

# 通往量子自旋液体的新路径 ——Kitaev 模型的材料实现

冉柯静<sup>1,2</sup> 王靖琨<sup>1,2</sup> 温锦生<sup>3,4,†</sup>

(1 上海科技大学物质科学与技术学院 上海 201210)

(2 上海科技大学 拓扑物理实验室 上海 201210)

(3 南京大学物理学院 固体微结构物理国家重点实验室 南京 210093)

(4 南京大学 人工微结构科学与技术协同创新中心 南京 210093)

2021-06-02收到

† email: jwen@nju.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20210702

## A new route to quantum spin liquids: material realization of the Kitaev model

RAN Ke-Jing<sup>1,2</sup> WANG Jing-Hui<sup>1,2</sup> WEN Jin-Sheng<sup>3,4,†</sup>

(1 School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

(2 ShanghaiTech Laboratory for Topological Physics, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

(3 National Laboratory of Solid State Microstructures & Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(4 Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**摘要** Kitaev 模型是一种建立在二维六角蜂窝状格子上的有效自旋为 1/2 的量子自旋液体模型。该模型可严格求解,具有拓扑序,分数化激发产生马约拉纳费米子与  $Z_2$  规范场,提供了对拓扑物理学与非易失性存储技术研究的新思路。区别于三角晶格与笼目格等材料中由于几何阻挫导致的量子自旋液体态, Kitaev 量子自旋液体的形成来源于自旋空间中各向异性的 Kitaev 相互作用。近年来,在真实材料体系中寻找这种相互作用成为了实现量子自旋液体的新途径。其中,具有六角蜂窝状结构的莫特绝缘体  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$  被认为是众多候选材料中最具潜力的一种。文章将从实验角度出发,以  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$  为主要代表体系,介绍近年来在 Kitaev 量子自旋液体实验研究方面的重要进展,特别是以中子散射为主要手段对材料中与 Kitaev 量子自旋液体态相关的自旋激发态研究的结果。

**关键词** 阻挫, 自旋轨道莫特绝缘体, Kitaev 量子自旋液体,  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$

**Abstract** The Kitaev model is a spin-1/2 model for a quantum spin liquid defined on a two-dimensional honeycomb lattice. It is an exactly solvable model, with topological order, fractionalized Majorana fermions and a  $Z_2$  gauge field, which provides a new direction for the study of topological physics, nonvolatile storage technology, and topological quantum computation. Different from the quantum spin liquid state induced by geometrical frustration in triangular and kagomé lattices, the Kitaev quantum spin liquid is a consequence of the bond-dependent anisotropic Kitaev interactions. In recent years, searching for such interactions in real materials has become a new route to realize quantum spin liquids. Among the candidate materials,  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ , a Mott insulator with a honeycomb lattice, is believed to be the most promising. In this article we present the

progress of experimental studies on Kitaev quantum spin liquids in recent years, with a focus on  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>. In particular, neutron scattering studies of the spin dynamics relevant to the Kitaev quantum spin liquid model will be highlighted.

**Keywords** frustration, spin-orbit assisted Mott insulator, Kitaev quantum spin liquid,  $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>

## 1 引言

对于传统磁性材料,系统温度的降低会使电子自旋逐步趋于有序排列以达到系统自由能最小状态。格点上的自旋之间通过海森伯作用 $J$ 相互关联, $J$ 的符号决定了系统形成铁磁还是反铁磁序。然而在三角晶格或笼目格(kagomé)中,反平行排列的相邻自旋单元存在相互竞争,使得格点上的自旋无法全部满足跟相邻自旋反平行排列,如图1(a),(b)所示。各单元无法同时进入能量最低态而导致系统表现为宏观无序态,这个现象被称为“阻挫”。由于这种阻挫是因几何构型导致的,又被称为“几何阻挫”。阻挫是实现量子自旋液体的关键要素。1973年,美国物理学家安德森在研究三角晶格中具有反铁磁海森伯相互作用的阻挫体系时,首次提出了量子自旋液体的概念,

并给出了一个用于描述该物质态的理论模型——共振价键(RVB)模型<sup>[1]</sup>,从量子化的角度阐明了该无序系统的基态为量子自旋液体,开辟了阻挫体系研究中极具价值的新方向。

量子自旋液体是一种自旋间高度纠缠的新奇无序量子态<sup>[2]</sup>。在量子自旋液体中,强量子涨落使得系统即使到绝对零度也无法形成磁有序。如果将自旋间无相互作用的顺磁态比作“气体”,磁有序态类比为“固体”,则量子自旋液体就像“液体”一样,自旋间虽存在强相互作用但不表现出磁有序。凝聚态系统中的物态转变可以由朗道对称性破缺与相变理论很好地解释,然而对于量子自旋液体来说,其相变过程中不存在自发对称性破缺,且无法用特定的局域序参量进行描述,因此量子自旋液体态是一种超越了朗道范式的存在。对量子自旋液体的研究有利于人们对量子相变理论的进一步理解。更有意思的是,量子自旋液体中存在服从非阿贝尔统计的任意子激发,这种元激发被预言能够实现量子退相干,防止量子位衰减,极大提升信息存储和计算能力。

量子自旋液体进一步引起研究者的关注是在1986年安德森首次提出利用RVB模型解释铜氧化物高温超导体的超导电性,认为其母体材料——莫特绝缘体La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>的基态是量子自旋液体<sup>[5, 6]</sup>。因此,通过掺杂量子自旋液体材料将有望实现高温超导,这为高温超导电性的研究提供了重要思路。为了验证量子自旋液

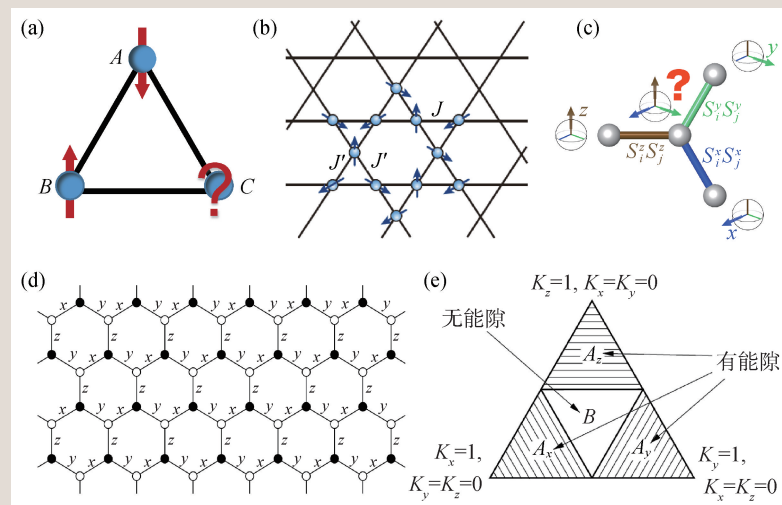


图1 几何阻挫与Kitaev模型 (a, b)基于三角晶格与kagomé晶格上的几何阻挫<sup>[2]</sup>; (c)自旋空间中由依赖于键的各向异性交换相互作用导致的阻挫<sup>[3]</sup>; (d)二维蜂窝状格子上的三种键; (e)严格求解后的Kitaev模型相图<sup>[4]</sup>

体的奇异性质,在真实材料体系中找到量子自旋液体是解决问题的关键。近年来,得益于广大研究者的不懈努力与实验技术的不断进步,涌现了一批量子自旋液体候选材料。具有三角晶格、kagomé 晶格等具有强几何阻挫的材料成为人们探索量子自旋液体的出发点:如具有三角晶格结构的有机材料  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2$ Cu $_2$ (CN) $_3$ <sup>[7]</sup>、EtMe $_3$ Sb[Pd(dmit) $_2$ ] $_2$ <sup>[8]</sup>、YbMgGaO $_4$ <sup>[9]</sup>、YbZnGaO $_4$ <sup>[10]</sup>、1T-TaS $_2$ <sup>[11]</sup>;具有 kagomé 结构的 ZnCu $_3$ (OH) $_6$ Cl $_2$ <sup>[12]</sup>、Cu $_3$ Zn(OH) $_6$ FBr<sup>[13]</sup>、Tm $_3$ Sb $_3$ Zn $_2$ O $_{14}$ <sup>[14]</sup>;具有超kagomé 结构的 Na $_4$ Ir $_3$ O $_8$ <sup>[15]</sup>、PbCuTe $_2$ O $_6$ <sup>[16]</sup>,以及具有扭曲 kagomé 结构的 Ca $_{10}$ Cr $_7$ O $_{28}$ <sup>[17]</sup>都是近年来较为热门的量子自旋液体候选材料。

在量子自旋液体大家族中,以上基于 RVB 模型的几何阻挫型量子自旋液体虽然存在诸多奇异的性质,却并不能被严格求解。2006 年,Kitaev 提出了一个建立在六角晶格上的严格可解的量子自旋液体模型——Kitaev 模型<sup>[4]</sup>。不同于几何阻挫下的 RVB 模型,Kitaev 模型的核心是其自旋的伊辛(Ising)型相互作用具有沿不同晶格方向的强各向异性,由此使得单个格点自旋本身存在量子阻挫。该模型可进行严格求解,其基态为有能隙或无能隙的量子自旋液体态,被称为 Kitaev 量子自旋液体。该模型在求解时可将由自旋构造的 Kitaev 模型转化为  $Z_2$  规范场中自由移动的马约拉纳费米子模型,因此存在含马约拉纳费米子和  $Z_2$  规范场的分数化激发<sup>[4]</sup>。这些独特的性质使得 Kitaev 量子自旋液体拥有极高的研究价值,尤其是近年来人们在具有自旋轨道耦合的莫特绝缘体材料中发现了可能实现 Kitaev 量子自旋液体的理论和实验证据后,对 Kitaev 量子自旋液体的讨论已成为凝聚态物理领域的新热点,寻找能实现 Kitaev 模型的材料也成为了寻找量子自旋液体的新途径。本文将聚焦近年来最为热门的 Kitaev 量子自旋液体候选材料  $\alpha$ -RuCl $_3$ ,具体讨论莫特绝缘体  $\alpha$ -RuCl $_3$  中与 Kitaev 模型相关的实验进展。

## 2 Kitaev 量子自旋液体

Kitaev 量子自旋液体作为量子自旋液体家族中重要的一员,具有区别于其他类量子自旋液体

的独特性质。本节内容将从 Kitaev 模型出发简单介绍 Kitaev 量子自旋液体,并阐述 Kitaev 相互作用如何在具有自旋轨道耦合作用的莫特绝缘体中实现。

### 2.1 Kitaev 量子自旋液体模型

Kitaev 模型是一种定义在二维六角蜂窝状格子上具有有效自旋 1/2 的模型<sup>[4]</sup>。如图 1(c), (d)所示,在六角晶格的每个顶角上有一个 1/2 自旋,顶角之间的连线表示自旋的伊辛耦合作用,一个格点近邻的三条线表示该格点受到的三种耦合作用,并且其耦合强度相比于其他类型的交换作用占主导地位。沿着  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三个方向的交换相互作用分别要求自旋沿着各自方向排列,造成单格点上自旋的阻挫。相比于几何阻挫,在自旋空间产生的量子阻挫更容易使系统进入到量子自旋液体态。这种自旋空间的各向异性相互作用是 Kitaev 模型的核心。对于一个纯 Kitaev 模型,其系统哈密顿量为

$$H = K_x \sum_{x\text{-bonds}} S_i^x S_j^x + K_y \sum_{y\text{-bonds}} S_i^y S_j^y + K_z \sum_{z\text{-bonds}} S_i^z S_j^z, \quad (1)$$

其中  $K_x$ 、 $K_y$ 、 $K_z$  为六角格子中沿着  $x$ 、 $y$ 、 $z$  三个方向的最近邻自旋耦合作用,表示自旋关联强度,被称为 Kitaev 相互作用。

Kitaev 模型可进行严格求解。在凝聚态物理中,可以进行严格求解甚至存在非平庸解的模型可以让我们对很多物理现象进行更深入的研究。在对 Kitaev 模型的求解中,可以利用 Jordan—Wigner 变换,将由自旋构造的 Kitaev 模型转化为  $Z_2$  场中可移动的自由马约拉纳费米子模型<sup>[18]</sup>。马约拉纳费米子是 1937 年意大利理论物理学家马约拉纳通过对狄拉克方程的改写而预言的一种神奇粒子<sup>[19]</sup>。这种粒子不带电,具有 1/2 自旋,且其反粒子为粒子本身,是最简单的满足非阿贝尔统计的任意子。马约拉纳费米子的出现进一步打开了拓扑量子计算的大门<sup>[20]</sup>,寻找马约拉纳费米子也是多年来无数粒子物理及凝聚态物理领域学者们孜孜以求的目标。这也让 Kitaev 量子自旋液体材料的探索变得更有意义。

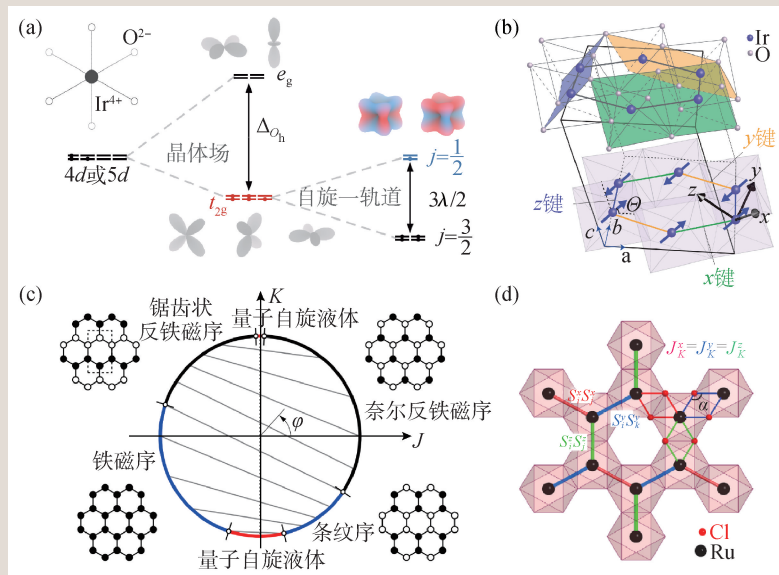


图2 (a)4d与5d轨道在晶体场、自旋轨道耦合和电子关联共同作用下形成有效自旋  $J_{\text{eff}} = 1/2$  示意图<sup>[24]</sup>; (b)  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  磁构型与x、y、z三类键能交换作用<sup>[25]</sup>; (c)  $K$ - $J$ 模型相图<sup>[26]</sup>; (d)  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ 中的x、y、z三类键能交换作用<sup>[27]</sup>

对 Kitaev 模型进行严格求解后得到的基态相图如图 1(e)所示, 包含有能隙和无能隙两种量子自旋液体相。三角形内每一个点到三条边的距离分别代表  $K_x$ 、 $K_y$ 、 $K_z$  的绝对值大小, 且定义  $|K_x| + |K_y| + |K_z| = 1$ 。如果三种相互作用中的一种占主导作用, 即当  $|K_{z(x,y)}| > |K_{x(y,z)}| + |K_{y(z,x)}|$  时, 系统将处于有能隙的 Kitaev 量子自旋液体区域, 即图 1(e)中  $A_x$ 、 $A_y$ 、 $A_z$  表示的阴影区域。 $B$  区域的三角形内则对应无能隙的 Kitaev 量子自旋液体态。相图中具有拓扑非平庸性质的区域位于无能隙的  $B$  区域内, 而无能隙的系统是不存在拓扑序的, 只有能隙打开, 系统才表现出拓扑序<sup>[21]</sup>。后来的理论研究发现, 当在 Kitaev 模型中引入磁场扰动后, 非阿贝尔区的能隙将会被打开<sup>[14, 22]</sup>, 这意味着磁场下的 Kitaev 量子自旋液体行为研究将是一个非常有意思的方向。

## 2.2 Kitaev 模型在具有强自旋轨道耦合的莫特绝缘体中的实现

虽然 Kitaev 量子自旋液体模型是一个简洁漂亮的模型, 但在一开始却被认为是一个玩具模

型, 原因在于对于纯自旋系统来说难以实现模型中各向异性的 Kitaev 相互作用。直到 2009 年, Jackli 等人在研究 Mott—Hubbard 系统中的磁相互作用时发现, 在考虑了莫特绝缘体中晶体场、自旋轨道耦合和电子关联的联合效应后, 可以实现 Kitaev 相互作用<sup>[23]</sup>, 为寻找 Kitaev 量子自旋液体材料开启了理论的大门。

按照经典能带论解释, 若单个晶体元胞有奇数个电子填充则体系应为导体, 但对于部分奇数电子填充的过渡金属氧化物, 实际却表现为绝缘体性质<sup>[28]</sup>。1937 年, 莫特与派尔斯在研究此类绝缘体时提出, 这种违反能带论

的性质来源于电子间的强相互作用, 电子间的这种关联效应将导致能带劈裂, 使得系统表现为绝缘体, 被称为莫特绝缘体<sup>[29]</sup>。在考虑轨道自由度后, 自旋与轨道之间的耦合作用通常会产生许多丰富的物理图像, 也能够产生莫特绝缘体, 这种具有自旋轨道耦合作用的莫特绝缘体也被称为自旋轨道莫特绝缘体<sup>[23]</sup>。

在具有 4d 或 5d 轨道电子的过渡金属氧化物中, 通常存在晶体场、自旋轨道耦合与电子关联作用<sup>[30]</sup>, 因此自旋轨道耦合莫特绝缘体通常出现在这类材料中, 比如具有 5d 轨道电子的铱氧化物与 4d 轨道电子的  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ 。图 2(a)为 4d/5d 轨道在晶体场、自旋轨道耦合作用下形成有效自旋 1/2 的电子填充示意图。最初被认为符合 Kitaev 模型的材料是具有 5d 轨道的铱氧化物  $A_2\text{IrO}_3$ , 其中  $A = \text{Na}, \text{Li}, \text{Cu}$ <sup>[23, 31]</sup>。以  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  为例, 材料中的  $\text{Na}^+$  与  $\text{Ir}^{4+}$  都处于  $\text{O}^{2-}$  的八面体晶场中,  $\text{Ir}^{4+}$  离子处于三维共用格点三角晶胞网络的格点上, 如图 2(b)所示。 $\text{Ir}^{4+}$  的电子组态为  $5d^5$ , 强八面体晶场将 5 个  $d$  轨道分裂成三重简并的  $t_{2g}$  能带和双重简并的  $e_g$  能带。由于 5d 电子的强自旋轨道耦合作用,  $t_{2g}$  态形成  $J_{\text{eff}} = 3/2$  和  $1/2$  带, 这两个能带是由自旋角动量



$S = 1/2$  和轨道角动量  $L = 1$  耦合产生。由此得到的  $J_{\text{eff}} = 1/2$  能带比原来的三重简并的  $t_{2g}$  能带窄, 适度的电子关联将打开一个间隙, 将这个能带分裂成上下两条哈伯德(Hubbard)带, 形成  $J_{\text{eff}} = 1/2$  的莫特绝缘体<sup>[32]</sup>。在这些体系中, 由于  $d$  轨道的空间各向异性和自旋轨道耦合的存在, 使得有效自旋的磁相互作用产生各向异性, 形成量子阻挫, 符合 Kitaev 模型的基本假设。

从实际材料角度出发, 铱氧化物虽然从自旋各向异性的磁构型上符合 Kitaev 模型假设, 但其基态并非纯 Kitaev 量子自旋液体, 而是具有锯齿状(zigzag)反铁磁序的磁有序态<sup>[33]</sup>。Jackeli 等人在铱氧化物中运用 Kitaev 模型时引入了海森伯交换作用项  $J$ , 用于解释系统在低温下出现的反铁磁相<sup>[23, 26]</sup>, 系统哈密顿量如下:

$$H = \sum_{i,j} (KS_i^m S_j^m + J S_i \cdot S_j), \quad (2)$$

这个模型被称为  $K-J$  (Kitaev—Heisenberg) 模型。该模型能有效地推导出铱氧化物中的锯齿状磁有序基态, 且 Kitaev 相互作用相比于各向同性海森伯交换作用占据主导地位<sup>[34]</sup>。图 2(c) 为基于  $K-J$  模型所构造的相图。从相图中可看出, Kitaev 相互作用  $K$  与海森伯相互作用  $J$  之间的相互竞争会使系统进入不同的相区, 存在如反铁磁序、条纹序、铁磁序、锯齿序与量子自旋液体等基态形式。在海森伯作用完全消失的位置, 系统进入量子自旋液体相, 可用纯 Kitaev 模型描述。然而, 该模型中量子自旋液体相仅存在于一个很小的范围内, 在实际材料体系中很难实现, 而锯齿状磁序在相图中的位置靠近量子自旋液体相, 因此在具有锯齿状磁有序的材料体系中, 可能找到量子自旋液体的一些端倪。

同样被认为是 Kitaev 量子自旋液体候选材料的还有与  $\text{Na}_2\text{IrO}_3$  具有相同蜂窝状晶体结构的  $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$  以及具有三维结构的  $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$  与  $\gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ <sup>[35]</sup>。随后, 人们将  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$  中的一个  $\text{Li}^+$  离子用  $\text{H}^+$ 、 $\text{Cu}^+$  或  $\text{Ag}^+$  离子替代, 得到新一类 Kitaev 量子自旋液体材料:  $B\text{LiIr}_2\text{O}_6$ , 其中  $B = \text{H}, \text{Cu}, \text{Ag}$ 。这类由  $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$  发展而来但具有不同堆叠结构的材料也被认为符合 Kitaev 量子自旋液体

特征<sup>[36]</sup>。

从实验上判断一个体系是否为量子自旋液体是极具挑战性的, 往往需要结合多种实验测量手段与理论结果才能得出有效结论<sup>[37]</sup>。在诸多磁性探测手段之中, 中子散射技术是最为强大的手段。中子衍射与弹性散射实验可以判断材料中的静态磁序情况, 对单晶样品进行非弹性中子散射实验可以获取到动量空间中的磁激发谱与能量色散关系, 这些倒空间的谱图信息反映了样品内的自旋动力学行为, 直接对应于系统哈密顿量中的各类交换作用能<sup>[38]</sup>。虽然有初步的实验与理论证明以上铱氧化物候选材料中存在 Kitaev 相互作用, 但由于其难以获得高质量的单晶, 且 Ir 强烈吸收中子, 使得难以对其进行中子散射实验以得到精确的磁交换相互作用方面的信息。因此, 近年来人们逐渐将目光转向了与铱氧化物类似的具有共边八面体构型的自旋轨道莫特绝缘体  $\alpha\text{-RuCl}_3$  (图 2(d))。

### 3 中子散射对 $\alpha\text{-RuCl}_3$ 自旋态的研究

长期以来, 人们一直在寻找实现 Kitaev 量子自旋液体所必需的 Kitaev 相互作用。得益于对铱氧化物中 Kitaev 相互作用的研究基础, 寻找 Kitaev 量子自旋液体材料初期主要有以下思路: (1) 材料具有六角晶体结构, 晶体结构中磁性原子位于非磁性原子组成的八面体晶场中, 且具有共边型特征; (2) 体系为具有强自旋轨道耦合作用的莫特绝缘体, 有效自旋为  $1/2$ 。2014 年, 加拿大多伦多大学 Young-June Kim 等人利用 X 射线吸收光谱学实验证实了具有  $4d$  轨道电子的准二维蜂窝状材料  $\alpha\text{-RuCl}_3$  是一个存在自旋轨道耦合作用的莫特绝缘体<sup>[39]</sup>, 打开了在  $\alpha\text{-RuCl}_3$  中寻找 Kitaev 相互作用的新思路。如图 3(a) 所示, Ru 原子在  $L_3$  吸收边 (对应  $2p_{3/2}$  到  $4d$  轨道的跃迁) 附近得到的 X 射线吸收谱有两个吸收峰, 表示  $2p_{3/2}$  壳层电子被激发到了  $t_{2g}$  与  $e_g$  空态, 而在高能  $L_2$  吸收边 (对应  $2p_{1/2}$  到  $4d$  轨道的跃迁) 附近, 由于总角动量  $J$  的选择定则,  $t_{2g}$  态所对应的峰消失, 表明  $t_{2g}$  空态呈现  $J = 5/2$  的

特征,证明体系中存在强电子轨道耦合作用。光谱实验与中子散射实验表明材料中自旋轨道耦合系数  $\lambda \sim 100\text{--}130\text{ meV}$ <sup>[40, 41]</sup>, 低于具有  $5d$  轨道电子的铌氧化物中的  $400\text{ meV}$ <sup>[42]</sup>。但由于其具有更理想的晶体结构,同时电子关联作用强使得能带较窄,因此也可以实现有效自旋  $J_{\text{eff}} = 1/2$  的莫特绝缘态<sup>[34, 39]</sup>。与铌氧化物中共边型的  $\text{IrO}_6$  八面体构型类似,  $\alpha\text{-RuCl}_3$  的最小单元  $\text{RuCl}_6$  中的磁性离子  $\text{Ru}^{3+}$  处于 6 个  $\text{Cl}^-$  组成的八面体晶座中,如图 2(d)所示。

2015 年, Young-June Kim 等人利用弹性中子散射实验研究  $\alpha\text{-RuCl}_3$  单晶时,发现材料中的低温磁有序为锯齿序<sup>[43]</sup>。后续对磁结构的进一步研究表明,其  $a\text{--}b$  面内为锯齿状磁有序结构,且与  $a$  轴存在一个  $35^\circ$  左右的夹角,如图 3(b)所示<sup>[44]</sup>。因此,与同样具有锯齿序的铌氧化物相似,虽然它的基态不是量子自旋液体态,但根据  $K\text{--}J$  模型所构造的相图,可以认为  $\alpha\text{-RuCl}_3$  在相空间中存在 Kitaev 相互作用,且靠近 Kitaev 量子自旋液体态。

相比于铌氧化物,  $\alpha\text{-RuCl}_3$  是研究 Kitaev 相关物理更为理想的材料,主要原因如下: (1) 具有更理想的键构型,由于  $\alpha\text{-RuCl}_3$  是一种准二维层状材料,更符合定义在二维六角格子上的 Kitaev 模型构型,且  $\text{RuCl}_6$  八面体几乎完全对称,不存在三角畸变; (2) 更容易生长出大尺寸单晶样品; (3) 不含对中子具有强吸收作用的铌元素,可进行非弹性中子散射实验,研究自旋动力学行为。因此,随后研究人员围绕如何在  $\alpha\text{-RuCl}_3$  中实现 Kitaev 模型开展了大量的实验。

2015 年, Young-June Kim 团队利用极化拉曼实验,发现  $\alpha\text{-RuCl}_3$  中存在与温度无依赖关系的非平庸磁连续谱激发<sup>[45]</sup>。如图 3(c)所示,该连续谱激发在能量上扩展到了  $25\text{ meV}$ , 温度上直到  $100\text{ K}$  仍然存在强度。次年,美国橡树岭国家实验室 Nagler 团队对  $\alpha\text{-RuCl}_3$  粉末进行了非弹性中子散射实验,得到如图 3(d)所示的磁激发谱,通过变温实验后发现  $7\text{ meV}$  附近的激发强度在  $T_N$  以上仍然存在<sup>[41]</sup>。这些在远高于磁有序温度以上仍然

存在的连续谱激发,符合量子自旋液体激发的特征。即使这些实验初步表明  $\alpha\text{-RuCl}_3$  可能靠近 Kitaev 量子自旋液体态,存在 Kitaev 相互作用,但直接性实验证据的缺乏使得难以有一个确切的结论:极化拉曼实验只能看到布里渊区中心位置的信息,粉末中子非弹性实验无法得到磁激发在动量空间的位置分布信息和强度信息,使得无法通过拟合得到具体的动力学参数。

为了探索  $\alpha\text{-RuCl}_3$  中的磁相互作用能,量化体系中的各交换作用,单晶的非弹性中子散射实验是关键。但是,  $\alpha\text{-RuCl}_3$  是一种准二维材料,层间靠弱范德瓦耳斯力耦合,这类材料很难生长出高品质的大质量单晶,即使单面面积不小,但厚度受限使得单块单

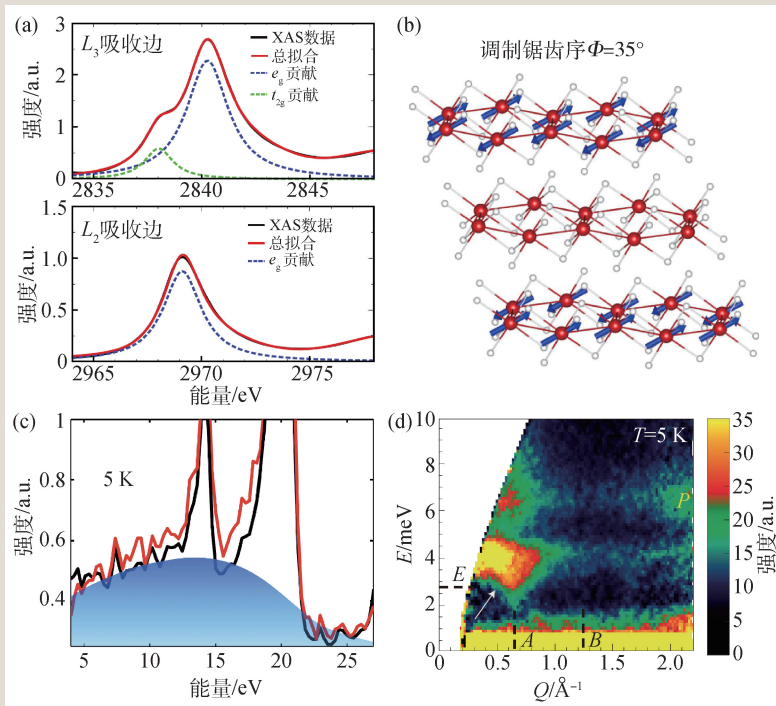


图3  $\alpha\text{-RuCl}_3$  中的有效自旋模型与连续谱激发 (a) Ru 原子  $L_3$  与  $L_2$  吸收边上测得的 X 射线吸收光谱图<sup>[39]</sup>; (b)  $\alpha\text{-RuCl}_3$  中的锯齿状磁结构<sup>[44]</sup>; (c) 5 K 时的极化拉曼光谱, 蓝色区域表示连续谱激发<sup>[45]</sup>; (d) 粉末非弹性中子散射得到的 5 K 时磁激发谱<sup>[41]</sup>

晶样品的重量远达不到非弹性中子散射实验的需求。因此，对 $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>单晶进行非弹性中子散射实验是一项具有挑战性的课题。2017年，南京大学温锦生团队利用气相输运法生长出了 $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>高品质大块单晶，利用劳埃背散射仪将几十块单晶定向后进行了非弹性中子散射实验，得到了动量空间的磁激发谱与能量色散关系<sup>[46]</sup>，如图4(b)、(d)和(e)所示。从能量色散图4(b)可以看出，在二维布里渊区高对称点 $M$ 点(0.5, 0, 0)附近，存在着能隙约为2 meV大小的自旋波激发。锯齿状磁有序态的出现表明系统可能存在Kitaev相互作用，因此对位于 $M$ 点附近的自旋波激发谱采用合适的有效自旋模型，用线性自旋波理论进行拟合将可以提供直接的证据。

从理论上寻找 $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>中有效自旋模型的过程中，为了更好地解释材料中的锯齿状磁有序基态，除Kitaev相互作用项 $K$ 以外，各向异性海森伯相互作用 $J$ ，非对角项 $\Gamma$ 被引入到哈密顿量中<sup>[23, 26, 43]</sup>。此外，人们还尝试加入一些更加长程的作用项，或者甚至用一个完全不同的准分子—轨道模型进行修正，使得系统哈密顿量变得愈加复杂。2017年，李建新团队针对 $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>材料提出了另一个有效自旋模型—— $K$ — $\Gamma$ 模型，其中 $\Gamma$ 为非对角交换作用项<sup>[47]</sup>。他们从五轨道哈伯德模型和微扰理论出发，在大哈伯德( $U$ )极限下导出了有效的自旋-1/2模型。基于第一性原理方法计算出的能带结构发现，有效模型可以进一步简化为包含铁磁最近邻Kitaev相互作用 $K$ 和非对角交换相互作用 $\Gamma$ 的 $K$ — $\Gamma$ 模型：

$$H = \sum_{\langle ij \rangle \in \alpha\beta(\gamma)} \left[ K S_i^\gamma S_j^\gamma + \Gamma (S_i^\alpha S_j^\beta + S_i^\beta S_j^\alpha) \right], \quad (3)$$

其中 $\alpha\beta(\gamma)$ 表示了一个键上以 $\alpha$ ， $\beta$ 与 $\gamma$ 标注的不同自旋取向。在这个模型中，Kitaev项 $K$ 与非

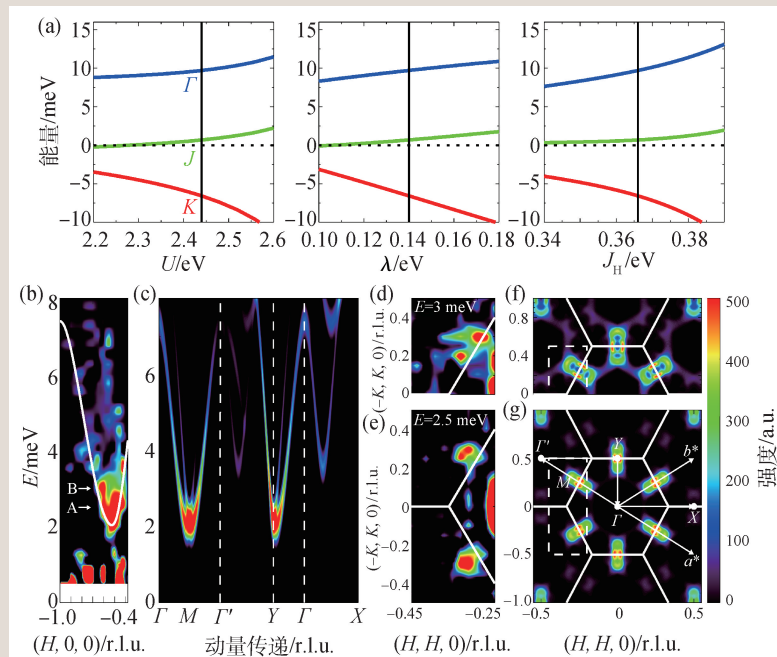


图4 (a) $\Gamma$ ， $J$ ， $K$ 各相互作用的理论计算参数与哈伯德能 $U$ 、自旋轨道耦合系数 $\lambda$ 和洪德耦合 $J_H$ 的关系；(b)沿着 $[H, 0, 0]$ 方向扫描得到的磁色散谱，白色实线为(c)中相应的理论计算曲线，A、B两箭头分别表示图(d)、(e)的能量切面位置；(c)沿二维布里渊区高对称路径的自旋波谱的理论计算图，虚线表示边界；(d, e)分别为在3 meV和2.5 meV时的等能切面；(f, g) $E=3$  meV和3.5 meV的等能切面理论计算图，虚线方框区域对应左边(d)和(e)的实验扫描区域。该图实验数据均由3 K数据减去25 K数据得到<sup>[46]</sup>

对角项 $\Gamma$ 占主导作用，海森伯项 $J$ 相比于前两项大小可忽略，如图4(a)所示。

为了求解 $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>中具体的动力学参数，温锦生团队与李建新团队合作，根据 $K$ — $\Gamma$ 模型，用线性自旋波理论计算了动力学自旋关联函数并对实验数据进行了拟合，拟合结果如图4(c)、(f)和(g)所示。拟合结果得到 $K=-6.8$  meV， $\Gamma=9.5$  meV，与此前从五轨道哈伯德模型与微扰论出发的计算结果 $K=-5.5$  meV， $\Gamma=7.6$  meV非常接近<sup>[47]</sup>，进一步证明了 $K$ — $\Gamma$ 模型对于描述 $\alpha$ -RuCl<sub>3</sub>中磁激发的合理性，以及占据主导地位的Kitaev相互作用可以在真实材料中实现。值得一提的是，这个模型与之前被广泛认为可以用来描述此类材料的 $K$ — $J$ 模型具有重要区别，突出表现为原来占重要地位的 $J$ 在描述其自旋激发谱时可忽略不计。此外，该工作所确立的占主导地位的铁磁Kitaev相互作用以及符号为正的 $\Gamma$ 项也为后续的实验所进一步



证实<sup>[27, 48]</sup>。

同年, 另外两个重要的 $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ 单晶非弹性中子散射工作也相继发表<sup>[27, 49]</sup>: (1)美国橡树岭国家实验室Nagler团队利用时间飞行谱仪得到了第一布里渊区范围内的磁激发谱, 发现布里渊区中心位置存在横跨大范围能量尺度的连续谱激发, 且在高温下仍然存在, 符合存在马约拉纳费米子的分数化激发特征<sup>[49]</sup>; (2)韩国浦项科技大学的Sungdae Ji团队结合磁熵与倒空间磁激发信息, 提供了 $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ 中存在马约拉纳费米子激发的证据<sup>[27]</sup>: 布里渊区中心附近高能位置呈沙漏状的连续谱激发, 比热的结果揭示了磁熵有两个释放阶段, 符合局域马约拉纳费米子与巡游马约拉纳费米子的特征。值得一提的是, 这两个工作虽然都提供了系统中存在马约拉纳费米子激发的证据, 但在描述Kitaev相互作用是铁磁还是反铁磁性方面存在差异, Nagler团队使用了反铁磁Kitaev相互作用对磁激发谱进行拟合, 而Sungdae Ji团队则认为Kitaev相互作用为铁磁性质, 与南京大学团队的结果一致<sup>[46]</sup>。2020年, Young-June Kim团队利用弹性X射线散射实验从磁结构方面证明了 $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$

中Kitaev相互作用 $K$ 与非对角相互作用 $I$ 的主导地位, 并进一步确认了 $K$ 为铁磁相互作用的结论<sup>[48]</sup>。

## 4 $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ 在磁场下的量子调控研究

对于纯Kitaev量子自旋液体, 其基态即使在绝对零度也无长程磁有序建立, 而 $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ 的基态却是锯齿状磁有序态, 描述该体系的动力学模型除了Kitaev相互作用以外还需要添加与磁有序基态相关的海森伯相互作用 $J$ 项或非对角项 $I$ , 这显然不满足纯Kitaev模型的要求。有意思的是,  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ 中磁性离子的磁矩大小只有约 $0.4 \mu_B$ <sup>[44]</sup>, 这样脆弱的磁序很容易通过施加外部压力或磁场将其完全抑制掉。然而, 对 $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ 的一系列加压实验虽然证明了磁序在一定压强下会消失, 但并没有得到磁序消失后的态为量子自旋液体的证据<sup>[50, 51]</sup>。除了外加压力破坏磁有序以外, 通过外加磁场对磁有序进行调控也是一种重要手段。相比于施加压力而言, 施加磁场对材料的破坏更小, 可研究的样品尺寸及样品量更大, 也更便于配合多种复杂测量手段。

2017年, 中国人民大学于伟强教授课题组与南京大学温锦生教授课题组合作, 对 $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ 单晶进行了磁场下的磁化、比热与核磁共振实验<sup>[53]</sup>。磁化率测量与比热测量实验结果显示, 当外加磁场平行于 $a-b$ 面时, 一个约7.5 T大小的磁场就能将磁有序完全抑制。核磁共振实验结果显示: 当磁场低于7.6 T时,  $^{35}\text{Cl}$ 核磁共振谱中展宽的静态谱线图反映了体系为反铁磁序; 当磁场高于7.6 T时, 静态谱出现了几个尖锐的峰, 反映体系中无长程磁有序建立。通过对奈特位移结果进行分析, 证明在高场下无结构相变且无磁序产生, 可能为无序的量子自旋液体相。此外, 自旋—晶格

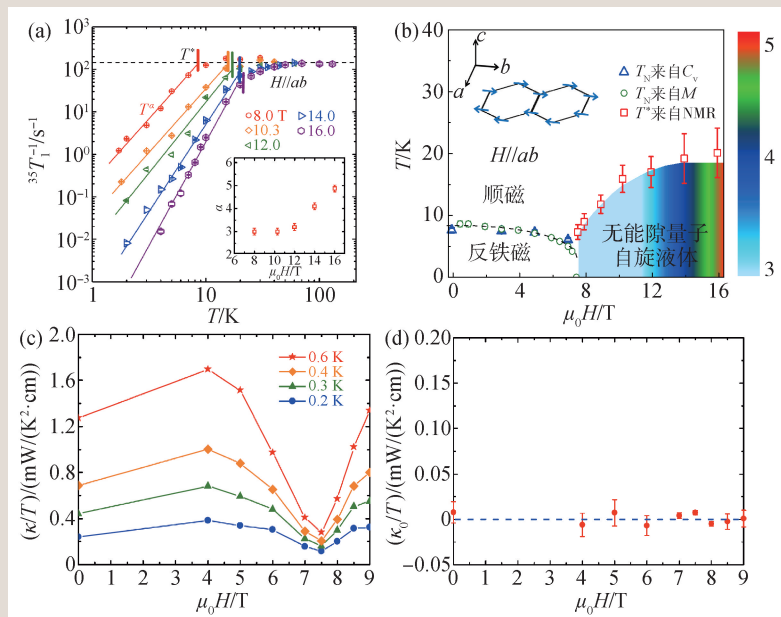


图5  $\alpha$ - $\text{RuCl}_3$ 在磁场下的相图研究 (a)高场下的自旋—晶格弛豫率曲线<sup>[53]</sup>; (b)磁化强度、比热与核磁共振测量获得的相图<sup>[53]</sup>; (c)不同温度下 $\kappa/T$ 随磁场关系曲线, 最小值处对应磁场大小为7.5 T, 即临界场 $B_c$ , 在 $B_c$ 以上, 锯齿状磁有序被完全抑制<sup>[52]</sup>; (d)不同磁场下的 $\kappa_0/T$ 与外加磁场关系曲线<sup>[52]</sup>



弛豫率  $1/^{35}\text{Tl}$  (对应  $^{35}\text{Cl}$  的自旋晶格弛豫) 在低温区间表现为指数形式  $1/^{35}\text{Tl} \sim T^\alpha$ ，当磁场大小在 8 T 到 16 T 范围内时，指数  $\alpha \approx 3$ ，如图 5(a) 所示。该特征证明在高场相中，体系中存在狄拉克型的磁激发。通过对以上数据进行整理分析，得到了如 5(b) 所示的相图。图中显示体系在低场下为锯齿状磁有序态， $B_c \approx 7.5$  T 处存在着量子临界点， $B_c$  之上进入存在狄拉克节点的无能隙量子自旋液体态。

2018 年，复旦大学李世燕课题组与南京大学温锦生课题组合作，对  $\alpha\text{-RuCl}_3$  单晶进行了磁场下的极低温热导测量，测量温度最低至 80 mK<sup>[52]</sup>。如图 5(c) 所示，外加磁场强度的不断增加导致  $\kappa/T$  在临界场  $B_c \approx 7.5$  T 处出现极小值，表明在  $B_c$  处存在量子临界点，与此前的实验结果一致。对各磁场下极低温热导数据进行拟合，得到的零温时剩余热导  $\kappa_0$  在整个磁场范围内几乎都为零，如图 5(d) 所示。如果高场相中的无能隙态实际上是动量空间内类似狄拉克型的有节点的量子自旋液体激发，那么热导测不到零温下的磁激发也是合理的。

对磁场下  $\alpha\text{-RuCl}_3$  中量子态的研究仍然存在诸多争议。迄今为止涌现了大量利用不同实验手段对磁场下  $\alpha\text{-RuCl}_3$  中可能出现的量子自旋液体相的探究工作，如磁化率<sup>[39]</sup>、比热<sup>[57]</sup>、磁介电<sup>[58]</sup>、中子散射<sup>[55, 59]</sup>、核磁共振<sup>[53]</sup>、磁扭矩<sup>[60]</sup>、热导<sup>[52]</sup>、太赫兹谱<sup>[61]</sup>和电子自旋共振<sup>[62]</sup>等。这些实验手段获得的相图存在一个共同点：相图存在两个相区，一个是低场下的锯齿状磁有序区，另一个是高场相量子自旋液体区，两区域间存在量子临界点。利用以上手段获得的代表性相图在综述文章<sup>[63]</sup>中有详细讨论。

随着对  $\alpha\text{-RuCl}_3$  在磁场下的磁性行为研究的不深入，出现了一些新的结论。2018 年，京都大

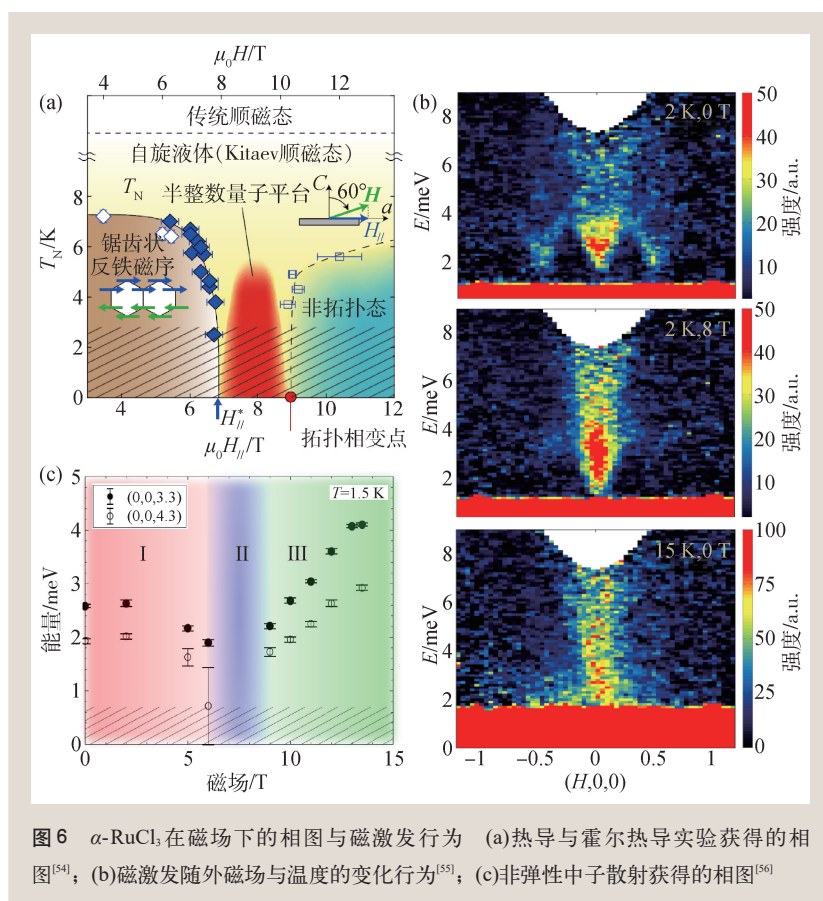


图6  $\alpha\text{-RuCl}_3$  在磁场下的相图与磁激发行为 (a) 热导与霍尔热导实验获得的相图<sup>[54]</sup>; (b) 磁激发随外磁场与温度的变化行为<sup>[55]</sup>; (c) 非弹性中子散射获得的相图<sup>[56]</sup>

学 Matsuda 团队对  $\alpha\text{-RuCl}_3$  单晶进行了霍尔热导实验，在临界场附近的一个区域内观测到了半整数量子霍尔平台，找到了马约拉纳费米子存在的有力证据<sup>[54]</sup>。不同于“两相区”相图，他们认为高场相为拓扑平庸态，在磁有序被抑制与新的高场相建立之间不存在量子临界点，而是一个区域，量子自旋液体相就处于这个区域内，如图 6(a) 所示。近期，普林斯顿大学 Ong 团队通过磁场下热导的测量，发现热导系数  $\kappa_{xx}$  在 7.3—11 T 的面内磁场下出现量子振荡，表明了量子自旋液体相的存在，得到了与 Matsuda 团队相似的“三相区”相图<sup>[64]</sup>。虽然霍尔热导中的半整数量子平台被认为是观测到马约拉纳费米子的直接证据，但热输运结果往往容易存在偶然与不确定性，使得结论存在争议。如此前关于量子自旋液体候选材料  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  中热导结果的争论：Matsuda 团队实验发现该材料中的热导在零温下存在残留线性项，表明了体系中巡游费米子的存在<sup>[65]</sup>，而此后复旦大学李世燕课题组<sup>[66]</sup>与 Taillefer 课题组<sup>[67]</sup>

分别对  $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$  中热导结果进行独立重复实验, 却并未发现 Matsuda 团队观测到的零温剩余热导值。

中子散射作为研究磁结构与磁激发最为强大的技术手段之一, 在量子自旋液体研究中扮演着重要角色。美国橡树岭国家实验室 Nagler 团队在 2018 年利用非弹性中子散射实验得到了随外磁场演变的磁激发谱。如图 6(b) 所示, 位于  $M$  点附近的反铁磁激发随着外加场的增大逐渐被抑制, 直到 8 T 左右磁激发强度完全消失, 符合磁场下自旋波激发特征。位于布里渊区中心  $\Gamma$  点附近的磁激发随着磁场的增加一直存在, 且呈连续谱特征, 该位置的能隙随着磁场的增加逐渐关闭, 直到临界场  $B_c$  以上又重新打开。这些行为特征与通过升温使得体系越过  $T_N$  以上相似。通过与理论计算结果进行对比, 认为高场相为量子自旋液体相。然而, 该团队在 2019 年进一步利用非弹性中子散射实验对  $\alpha\text{-RuCl}_3$  单晶中的磁激发进行了研究<sup>[56]</sup>, 结合磁热效应测量得到了与此前“两相区”相图不同的相图, 如图 6(c) 所示, 相图中量子自旋液体相处于临界场附近的一个区域内而非高场区, 该相图与霍尔热导实验结果获得的“三相区”相图相似。

## 5 结语与展望

Kitaev 量子自旋液体作为量子自旋液体家族中可进行严格求解的一类, 具有重要研究价值。其中可能存在无能隙型马约拉纳费米子激发或者有能隙的  $Z_2$  任意子激发等特征, 引发了凝聚态物理的研究热潮。自旋轨道莫特绝缘体中的各种电子关联效应为探索 Kitaev 相互作用打开了大门。在众多可能的 Kitaev 量子自旋液体候选材料中,  $\alpha\text{-RuCl}_3$  无疑是其中的明星材料, 众多理论与实验研究结果证明了它是迄今为止最有潜力的一种。理想的二维六角磁构型、锯齿状磁有序、占主导地位的 Kitaev 相互作用、布里渊区中心位置无温度依赖关系的连续谱激发、磁有序被

面内磁场抑制后的量子自旋液体特征等性质, 都使得  $\alpha\text{-RuCl}_3$  在 Kitaev 量子自旋液体材料探索中占据重要地位。

然而, 对  $\alpha\text{-RuCl}_3$  中量子自旋液体激发的研究在很多方面还存在争议, 例如: 迄今大部分实验研究都将  $\alpha\text{-RuCl}_3$  当作准二维材料考虑, 忽略了层间耦合作用的影响, 而中子散射实验证明, 在  $L$  方向上的磁激发实际是存在  $L$  依赖关系的<sup>[56]</sup>; 面内磁场抑制掉磁有序后产生的是否为量子自旋液体相, 如果是, 又是哪种量子自旋液体? 利用不同实验手段得到的相图存在差异; 温度和磁场都是破坏材料中磁有序的方式, 那么高温相与高场相是否等同? 材料中分数化的激发还有哪些可以直接观察的实验证据<sup>[68]</sup>? 这些问题都亟待进一步的理论与实验研究去解决。

在  $\alpha\text{-RuCl}_3$  的电学测量方面也有诸多值得探索的方向。2019 年, Sananda Biswas 等人从第一性原理出发提出将石墨烯与  $\alpha\text{-RuCl}_3$  制作成异质结构, 利用两者界面间的近邻效应使 Kitaev 相互作用得到增强<sup>[69]</sup>。2020 年, David Aasen 等人从理论上提出, 通过电学测量可以探测  $\alpha\text{-RuCl}_3$  中手性马约拉纳边缘态、任意子激发以及二者间的相互作用<sup>[70]</sup>。这些设想在实验方面也逐步开展了起来<sup>[71]</sup>。安德森曾提出铜基高温超导体的母体材料  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  的基态是可用 RVB 模型描述的量子自旋液体, 那么通过掺杂  $\alpha\text{-RuCl}_3$  是否能产生超导电性也是一个颇有意思的方向。

随着对  $\alpha\text{-RuCl}_3$  的系列理论与实验研究取得积极进展, 人们对寻找到 Kitaev 量子自旋液体材料的信心日益增加。受到  $\alpha\text{-RuCl}_3$  研究的启发, 越来越多可能实现 Kitaev 相互作用的材料被发掘, 如具有  $3d^7$  轨道电子的  $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{TeO}_6$  与  $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ <sup>[72]</sup>、 $S=1$  或  $3/2$  的高自旋体系<sup>[73]</sup>、基于稀土磁性离子的稀土族氧卤化物  $\text{REChX}$  ( $\text{RE}$ =稀土族元素;  $\text{Ch}$ =O, S, Se, Te;  $\text{X}$ =F, Cl, Br, I)<sup>[74]</sup>等。目前, 对 Kitaev 量子自旋液体材料的探索仍在继续, 相信在不久的将来能够找到理想的 Kitaev 量子自旋液体材料, 为最终实现拓扑量子计算奠定基础。

## 参考文献

- [1] Anderson P. Mater. Res. Bull., 1973, 8: 153
- [2] Balents L. Nature, 2010, 464: 199
- [3] Trebst S. 2017, arXiv: 1701. 07056
- [4] Kitaev A. Ann. Phys., 2006, 321: 2
- [5] Bednorz J G, Müller K A. Z. Phys. B, 1986, 64: 189
- [6] Anderson P W. Science, 1987, 235: 1196
- [7] Shimizu Y, Miyagawa K, Kanoda K *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 91: 107001
- [8] Itou T, Oyamada A, Maegawa S *et al.* Nat. Phys., 2010, 6: 673
- [9] Shen Y, Li Y D, Wo H *et al.* Nature, 2016, 540: 559
- [10] Ma Z, Wang J, Dong Z Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2018, 120: 087201
- [11] Ribak A, Silber I, Baines C *et al.* Phys. Rev. B, 2017, 96: 195131
- [12] Han T H, Helton J S, Chu S *et al.* Nature, 2012, 492: 406
- [13] Feng Z, Li Z, Meng X *et al.* Chin. Phys. Lett., 2017, 34: 077502
- [14] Ding Z F, Yang Y X, Zhang J *et al.* Phys. Rev. B, 2018, 98: 174404
- [15] Okamoto Y, Nohara M, Aruga-Katori H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 99: 137207
- [16] Koteswararao B, Kumar R, Khuntia P *et al.* Phys. Rev. B, 2014, 90: 035141
- [17] Balz C, Lake B, Reuther J *et al.* Nat. Phys., 2016, 12: 942
- [18] Feng X Y, Zhang G M, Xiang T. Phys. Rev. Lett., 2007, 98: 087204
- [19] Majorana E. Il Nuovo Cimento (1924-1942), 1937, 14: 171
- [20] Nayak C, Simon S H, Stern A *et al.* Rev. Mod. Phys., 2008, 80: 1083
- [21] Wen X G. Quantum Field Theory of Many-body Systems: From the Origin of Sound to an Origin of Light and Electrons. New York: Oxford U. Press, 2004
- [22] Yu Y. Nucl. Phys. B, 2008, 799: 345
- [23] Jackeli G, Khaliullin G. Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 017205
- [24] Rau J G, Lee E K H, Kee H Y. Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 2016, 7: 195
- [25] Hwan Chun S, Kim J W, Kim J *et al.* Nat. Phys., 2015, 11: 462
- [26] Chaloupka J, Jackeli G, Khaliullin G. Phys. Rev. Lett., 2013, 110: 097204
- [27] Do S H, Park S Y, Yoshitake J *et al.* Nat. Phys., 2017, 13: 1079
- [28] de Boer J H, Verwey E J W. Proc. Phys. Soc., 1937, 49: 59
- [29] Mott N F, Peierls R. Proc. Phys. Soc., 1937, 49: 72
- [30] Crawford M K, Subramanian M A, Harlow R L *et al.* Phys. Rev. B, 1994, 49: 9198
- [31] O'Malley M J, Verweij H, Woodward P M. J. Solid State Chem., 2008, 181: 1803
- [32] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G. Rev. Mod. Phys., 2006, 78: 17
- [33] Liu X, Berlijn T, Yin W G *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83: 220403
- [34] Kim H S, Shankar V V, Catuneanu A *et al.* Phys. Rev. B, 2015, 91: 241110
- [35] Kimchi I, Coldea R, Vishwanath A. Phys. Rev. B, 2015, 91: 245134
- [36] Kitagawa K, Takayama T, Matsumoto Y *et al.* Nature, 2018, 554: 341
- [37] Wen J, Yu S L, Li S *et al.* npj Quantum Mater., 2019, 4: 12
- [38] Avella A, Mancini F. Strongly Correlated Systems: Experimental Techniques. Springer Berlin Heidelberg, 2015
- [39] Plumb K W, Clancy J P, Sandilands L J *et al.* Phys. Rev. B, 2014, 90: 041112
- [40] Sandilands L J, Tian Y, Reijnders A A *et al.* Phys. Rev. B, 2016, 93: 075144
- [41] Banerjee A, Bridges C, Yan J *et al.* Nature. Mat., 2016, 15: 733
- [42] Gretarsson H, Clancy J P, Singh Y *et al.* Phys. Rev. B, 2013, 87: 220407
- [43] Sears J A, Songvilay M, Plumb K W *et al.* Phys. Rev. B, 2015, 91: 144420
- [44] Cao H B, Banerjee A, Yan J Q *et al.* Phys. Rev. B, 2016, 93: 134423
- [45] Sandilands L J, Tian Y, Plumb K W *et al.* Phys. Rev. Lett., 2015, 114: 147201
- [46] Ran K, Wang J, Wang W *et al.* Phys. Rev. Lett., 2017, 118: 107203
- [47] Wang W, Dong Z Y, Yu S L *et al.* Phys. Rev. B, 2017, 96: 115103
- [48] Sears J A, Chern L E, Kim S *et al.* Nat. Phys., 2020, 16: 837
- [49] Banerjee A, Yan J, Knolle J *et al.* Science, 2017, 356: 1055
- [50] Wang Z, Guo J, Tafti F F *et al.* Phys. Rev. B, 2018, 97: 245149
- [51] Cui Y, Zheng J, Ran K *et al.* Phys. Rev. B, 2017, 96: 205147
- [52] Yu Y J, Xu Y, Ran K J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2018, 120: 067202
- [53] Zheng J, Ran K, Li T *et al.* Phys. Rev. Lett., 2017, 119: 227208
- [54] Kasahara Y, Ohnishi T, Mizukami Y *et al.* Nature, 2018, 559: 227
- [55] Banerjee A, Lampen-Kelley P, Knolle J *et al.* npj Quantum Mater., 2018, 3: 8
- [56] Balz C, Lampen-Kelley P, Banerjee A *et al.* Phys. Rev. B, 2019, 100: 060405
- [57] Kubota Y, Tanaka H, Ono T *et al.* Phys. Rev. B, 2015, 91: 094422
- [58] Aoyama T, Hasegawa Y, Kimura S *et al.* Phys. Rev. B, 2017, 95: 245104
- [59] Sears J A, Zhao Y, Xu Z *et al.* Phys. Rev. B, 2017, 95: 180411
- [60] Leahy I A, Pocs C A, Siegfried P E *et al.* Phys. Rev. Lett., 2017, 118: 187203
- [61] Little A, Wu L, Lampen-Kelley P *et al.* Phys. Rev. Lett., 2017, 119: 227201
- [62] Ponomaryov A N, Schulze E, Wosnitza J *et al.* Phys. Rev. B, 2017, 96: 241107
- [63] Zhen M, Ran K, Wang J *et al.* Chin. Phys. B, 2018, 27: 106101
- [64] Czajka P, Gao T, Hirschberger M *et al.* Nat. Phys., DOI: 10. 1038/s41567-021-01243-x
- [65] Yamashita M, Nakata N, Senshu Y *et al.* Science, 2010, 328: 1246
- [66] Ni J M, Pan B L, Song B Q *et al.* Phys. Rev. Lett., 2019, 123: 247204
- [67] Bourgeois-Hope P, Laliberté F, Lefrançois E *et al.* Phys. Rev. X, 2019, 9: 041051
- [68] Li H, Qu D W, Zhang H K *et al.* Phys. Rev. Research, 2020, 2: 043015
- [69] Biswas S, Li Y, Winter S M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2019, 123: 237201
- [70] Aasen D, Mong R S K, Hunt B M *et al.* Phys. Rev. X, 2020, 10: 031014
- [71] Mashhadi S, Kim Y, Kim J *et al.* Nano Lett., 2019, 19: 4659
- [72] Liu H, Khaliullin G. Phys. Rev. B, 2018, 97: 014407
- [73] Sano R, Kato Y, Motome Y. Phys. Rev. B, 2018, 97: 014408
- [74] Ji J, Sun M, Cai Y *et al.* Chin. Phys. Lett., 2021, 38: 047502