

自旋超固态及其巨磁卡效应与极限制冷

李伟¹ 项俊森² 金文涛³ 孙培杰² 苏刚^{1,4,†}

(1 中国科学院理论物理研究所 北京 100190)

(2 中国科学院物理研究所 北京 100190)

(3 北京航空航天大学物理学院 北京 100191)

(4 中国科学院大学 卡弗里理论科学研究所 北京 100190)

2025-01-08 收到

† email: sugang@itp.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20250309

CSTR: 32040.14.wl20250309

Discovery of a spin supersolid and its giant magnetocaloric effect for extreme cooling

LI Wei¹ XIANG Jun-Sen² JIN Wen-Tao³ SUN Pei-Jie² SU Gang^{1,4,†}

(1 Institute of Theoretical Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(2 Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(3 School of Physics, Beihang University, Beijing 100191, China)

(4 Kavli Institute for Theoretical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

摘要 获得 1 K 以下温度并提供稳定冷量的极限制冷既是前沿科学课题，也是支撑众多领域发展的关键核心技术。近期在钴基三角晶格量子磁性材料 $\text{Na}_2\text{BaCo}(\text{PO}_4)_2$ 中，首次发现了一种兼具固体和超流体特性的新奇量子物态——自旋超固态。该物态可产生显著的巨磁卡效应，通过绝热去磁过程成功获得 94 mK 的极低温，实现了无氦-3 的极低温固态制冷突破，开辟了量子材料极低温制冷新途径。文章在简要介绍超固态的基础上，着重阐述在钴基三角晶格量子材料中发现的自旋超固态及其巨磁卡效应，以及极低温制冷。最后，结合最近在 Kitaev 量子自旋液体研究中提出的拓扑激发磁卡效应等进展，展望量子材料固态制冷的未来前景。

关键词 自旋超固态，阻挫磁性，量子相变，磁卡效应，极限制冷

Abstract The extremely low-temperature refrigeration technology that can achieve a temperature below 1 K and provide stable cooling capacity is not only a frontier scientific topic but also a key expertise supporting the development of many fields. Recently, we have, for the first time, discovered a novel quantum state that combines the properties of both solids and superfluids, namely the spin supersolid, in the cobalt-based triangular lattice quantum magnetic material $\text{Na}_2\text{BaCo}(\text{PO}_4)_2$. Further studies show that this quantum state can lead to a giant magnetocaloric effect. Through the adiabatic demagnetization process, a low temperature of 94 mK has been successfully achieved, marking a breakthrough in low-temperature solid-state refrigeration without helium-3, and opening up a new pathway for extreme cooling using quantum materials. After a brief introduction to the supersolidity, this paper will elaborate on discovery of the spin supersolid and its giant magnetocaloric effect in a cobalt-based triangular lattice quantum material, as well as the realization of extremely-low temperature refrigeration. In combination with the recent progress on the topological excitation magnetocaloric effect found in Kitaev quantum spin liquids, this paper also looks ahead to the future prospects of solid-state refrigeration using quantum materials.

Keywords spin supersolid, frustrated magnet, quantum phase transition, magnetocaloric effect, extreme cooling

1 引言

物质的基本形态有固态、液态、气态等，它们和人们的日常生活密切相关。在低温极端条件下，物质可能展现出超越经典物态的量子特性，诸如超导体的零电阻特性与超流体的无粘滞流动等宏观量子效应。其中，超固态——一种在接近绝对零度时涌现出的新奇量子物态，兼具固体和超流体这两个看似矛盾的特征，引发了科学家的极大兴趣和大量探索。自20世纪70年代作为理论猜测被提出以来，除了冷原子气的模拟实验外，人们尚未在固体物质中找到超固态存在的可靠实验证据。近年来，阻挫磁性材料因其独特的物理性质引起了广泛的研究兴趣，特别是三角晶格、笼目晶格以及Kitaev蜂巢晶格等特殊结构的材料，被认为有可能展现出新颖的量子物态。最近，通过理论与实验的紧密结合，作者团队针对三角晶格量子阻挫磁体开展了系统研究，首次在固体材料中发现了自旋超固态的存在。进一步，作者们揭示出自旋超固态在极低温下具有巨磁卡效应，并利用该效应通过绝热去磁过程实现了94 mK的极低温。自旋超固态及其巨磁卡效应的发现与极低温制冷的实现，既是基础研究的重要突破，也开辟了量子材料固态制冷的新途径。

2 超固态之问

固体物质能否同时具备超流性？这一凝聚态物理领域的重要命题由俄罗斯学者安德列也夫

(A. F. Andreev)与栗弗席兹(I. M. Lifshitz)^[1]、英国诺贝尔物理学奖得主列格特(A. Leggett)^[2]等科学家于20世纪中叶相继提出，并被《科学》杂志在2005年遴选为“125个重大科学问题”之一。

超固态是同时呈现出固体序和超流动性特征的新奇量子物态，源于对氦低温物相的探索。人们猜测，在接近绝对零度的极低温与特定压力条件下，氦可能同时呈现空间周期排列的固体序与无粘滞的超流动性——两种看似矛盾的特性，在量子物质中却可能实现共存。2004年，美国宾州州立大学研究团队通过观测固体氦扭摆实验中的周期异常偏移，宣称“很可能”发现了超固态存在的实验证据^[3]。然而，2012年该团队在改进实验设计、排除系统误差后，曾标志超固态存在的异常信号也随之消失了。迄今为止，单质氦体系中仍未获得确凿的超固态存在的实验证据。

与此同时，人们也基于冷原子体系来模拟超固态。例如，利用偶极量子液滴中中程相互作用与量子涨落的协同效应，研究者已在超冷原子气中实现了超固态序的人工调控。尽管如此，在真实固体材料中实现本征超固态并系统研究其物性特征，仍是量子物质领域面临的重要基础研究课题。

3 三角晶格超固态

2005年，国际上有多个课题组都在开展关于超固态的理论研究，并将各自的结果同期发表在4篇“背靠背”的《物理评论快报》上^[4-7]。在文中，他们对三角晶格硬核玻色子模型开展研究，得到了基态存在超固态的共同结论。在该模型中，每个格点上至多只能占据一个玻色子，硬核玻色子可以在不同格点间跳跃，且当两个近邻格点上均占据玻色子时，存在排斥相互作用。经过仔细的计算，人们发现在特定参数区间内，体系的基态将同时存在

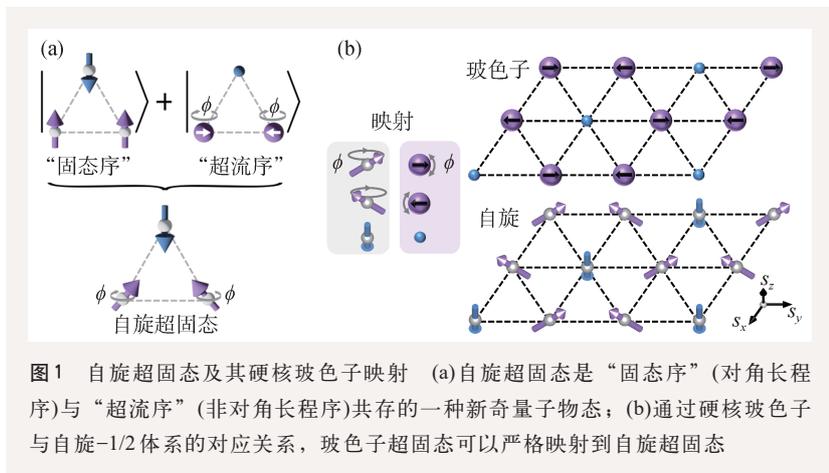


图1 自旋超固态及其硬核玻色子映射 (a)自旋超固态是“固态序”(对角长程序)与“超流序”(非对角长程序)共存的一种新奇量子物态；(b)通过硬核玻色子与自旋-1/2体系的对应关系，玻色子超固态可以严格映射到自旋超固态

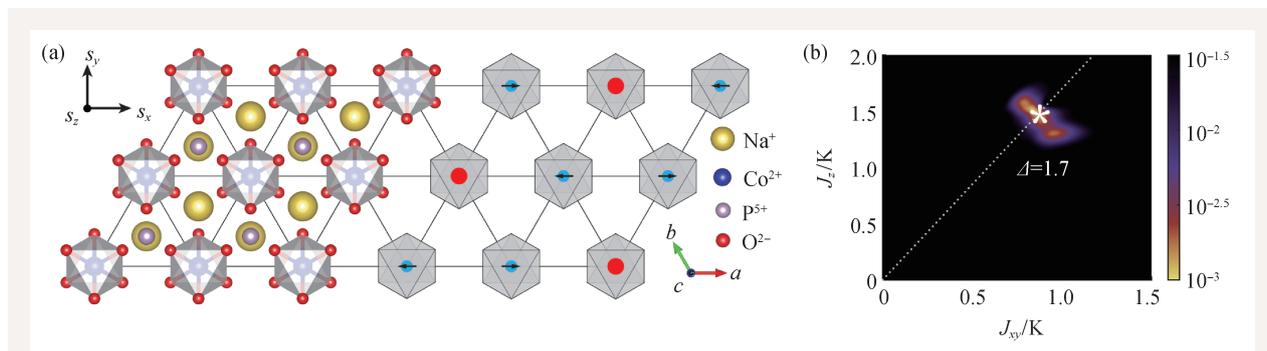


图2 $\text{Na}_2\text{BaCo}(\text{PO}_4)_2$ 的三角晶格结构与相互作用参数 (a)钴基三角晶格与基态自旋结构,不同离子用大小不同的球标识,与图1(a)对应,自旋位形中红色与蓝色圆圈表示面外分量,箭头表示面内分量^[9]; (b)比热、磁化率等热力学量的拟合损失函数等高图,右侧色条对应损失函数值,从中可以确定该磁性材料的微观自旋模型与具体耦合参数(白色星标记处)

破缺三角晶格平移对称性的固体序,以及破缺玻色子 $U(1)$ 规范相位对称性的超流序。这些理论研究为实现超固态提供了简洁可靠的模型。那么,接下来的问题是,什么样的物理体系能够实现这样的三角晶格超固态呢?尽管冷原子量子模拟是一个理想平台,然而,距离理论方案提出已经过去20年了,人们尚未模拟出三角晶格硬核玻色子超固态。

4 对角与非对角长程序

超导和超流是20世纪发现的重要量子现象。早在1962年,杨振宁先生提出引入非对角长程序(ODLRO)来刻画超流和超导等宏观量子态,以区别如原子有序排列的对角长程序(DLRO),为深入理解这类新奇量子物态奠定了理论基础^[8]。按照这一定义,超固态是对角长程序与非对角长程序共存的新奇量子物态,超固态的定义也因此可以推广到自旋系统。另一方面,由于硬核玻色子与自旋 $1/2$ 算符之间存在着严格的映射关系,硬核玻色子系统中的超固态一定有量子磁性的对应——自旋超固态(图1(a))。在这个映射中,自旋朝上对应玻色子占据,而自旋朝下对应玻色子空态,自旋面内分量的转角则对应玻色子的规范 $U(1)$ 相位。这样,硬核玻色子系统可以映射为自旋 $1/2$ 的各向异性海森伯反铁磁(XXZ)系统(图1(b))。在该系统中,自旋的面外分量可以破缺晶格平移对称性,对应于存在对角长程序,而面内分量可以自发破

缺自旋转动的 $U(1)$ 对称性,对应于存在非对角长程序,于是呈现出自旋超固态。

实现自旋超固态需要满足一定的参数条件。量子多体计算表明,当自旋的面外分量耦合参数强于面内分量耦合参数时,即对应着易轴三角晶格反铁磁情况,系统可以出现自旋超固态^[9]。然而,在很长的时间内,人们并没有获得符合这样理想参数条件的磁性材料。因此,在何种实际体系中可以发现自旋超固态,以及是否存在实验可测的超固态新颖量子效应,是有待探索的重要问题。

5 峰回路转——钴基三角晶格

近些年来,阻挫量子磁性的研究蓬勃发展,为寻找三角晶格超固态提供了重要平台。 $\text{Na}_2\text{BaCo}(\text{PO}_4)_2$ 是新近合成的钴基三角晶格量子反铁磁体,早期研究观察到材料中存在很强的低能自旋涨落,研究者提出可能实现了量子自旋液体态^[10]。结合晶体对称性分析(图2(a)),例如Co离子的 D_{3d} 位点对称性,可以写下被对称性允许的相互作用。针对 $\text{Na}_2\text{BaCo}(\text{PO}_4)_2$,这些对称许可的相互作用包括海森伯交换相互作用、自旋轨道耦合诱导的赝偶极相互作用以及对称非对角相互作用等。

利用有限温度张量网络量子多体计算方法,可以得到系统的热力学性质,并可与实验精确对比,从而确定出各项自旋耦合作用的大小。

所得结果表明，三角晶格 XXZ 模型可以非常精确地描述该钴基三角磁体(图 2(b))，其中 $J_z \approx 1.48 \text{ K}$ ， $J_{xy} \approx 0.88 \text{ K}$ ， $J_z/J_{xy} \approx 1.7$ ，属于易轴情况^[9]。通过热力学拟合所得到的参数，与自旋极化相的非弹性中子散射分析所得的参数高度一致^[11]，这从多体理论角度进一步肯定了对材料微观模型的正确认识。按照所确定的相互作用自旋模型，理论上表明该材料的基态并非量子自旋液体，而是长期寻找的自旋超固态(图 2(a))。

6 自旋超固态的谱学证据

为证实自旋超固态，作者们合成了高质量的单晶样品，开展了低温热力学测量、绝热去磁温变测量，以及中子散射等实验。在这些实验中，都观察到了基于三角晶格易轴 XXZ 模型的理论计算与实验测量的精确定量符合。通过理论与实验的通力合作，作者们得到了自旋超固态的可靠证据^[12, 13]。

这里主要介绍中子散射实验，它提供了 $\text{Na}_2\text{BaCo}(\text{PO}_4)_2$ 中存在自旋超固态的微观谱学证据，如表 1 所示，中子散射实验可以研究材料中

表 1 三角晶格自旋超固态的对角与非对角长程序及其谱学实验探测手段

	对角长程序	非对角长程序
类型	面外序	面内序
对称性	破缺分立的晶格平移对称性	破缺连续的转动对称性
实验证据	显著的(1/3, 1/3, L)中子衍射峰	无能隙戈德斯通模
手段	弹性中子散射	非弹性中子散射

的磁结构与磁激发^[13-15]。如图 3(a)所示，弹性中子散射揭示在布里渊区的 K 点处存在静态峰，进一步仔细分析表明这主要由面外磁矩贡献，提供了面外自旋“固态”序的证据。图 3(b)中的非弹性中子散射结果，在能量分辨率范围内观察到无能隙激发证据，与多体理论计算对比，证实了无能隙激发是自旋超流分量 $U(1)$ 相位涨落的戈德斯通模(图 3(c))。二者结合，提供了自旋超固态的谱学微观证据。进一步，理论计算还预言超固态相中存在赝戈德斯通模和旋子(roton)模，以及连续激发谱等新颖的磁激发^[13]，这些有待于对自旋超固态动力学性质开展进一步的实验研究和验证。

三角晶格自旋超固态的发现引起了人们的研究兴趣。很快，两个独立的国际实验组利用非弹性中子散射手段在另一个钴基三角晶格材料 $\text{K}_2\text{Co}(\text{SeO}_3)_2$ 中也发现了自旋超固态存在的证据^[16, 17]。瑞士洛桑联邦理工学院的 F. Mila 撰写评论文章，对在三角晶格易轴 XXZ 体系中自旋超固态的系列研究进行了点评，提出从诺奖得主安德森提出的共振价键态到自旋超固态，是三角晶格量子磁性物态研究的“长篇传奇”(saga)^[18]。

7 自旋超固态巨磁卡效应

磁卡效应是指磁性材料在磁场作用下产生的可逆温度变化现象：在绝热条件下，当环境磁场变化时，材料的温度将显著变化。利用自主研发的极低温高精度绝热温变测量器件，作者们定量

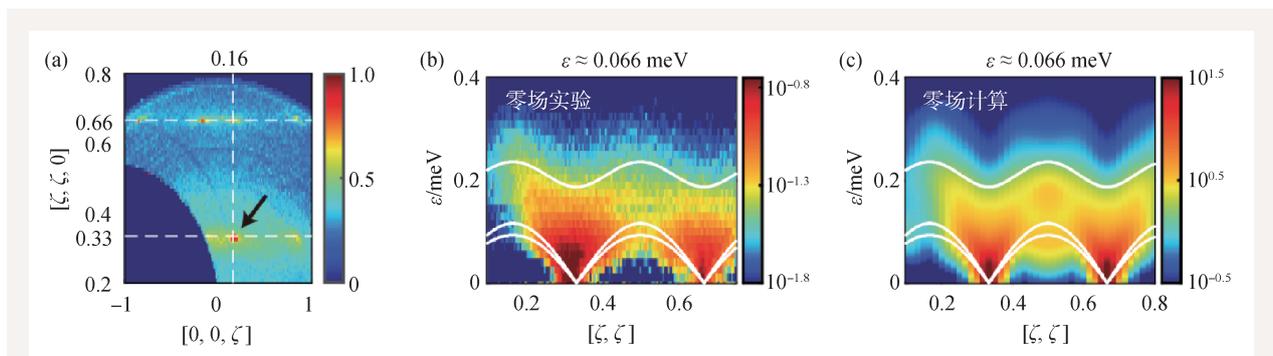


图 3 $\text{Na}_2\text{BaCo}(\text{PO}_4)_2$ 的极低温(55 mK)中子谱学结果与理论模拟 (a)弹性中子散射表明存在静态磁结构，对应自旋超固态序；(b)非弹性中子散射结果揭示无能隙激发；(c)基于易轴三角晶格的理论模拟戈德斯通模等磁激发，理论结果与相同分辨率实验结果符合很好。其中，(a, b)右侧色条对应实验中子散射强度，(c)右侧色条对应计算的自旋动力学结构因子值

表征了 $\text{Na}_2\text{BaCo}(\text{PO}_4)_2$ 材料的绝热温变, 并揭示了自旋超固态的巨磁卡效应。

自旋超固态是具有强烈自旋涨落和特殊熵效应的量子物态, 集中反应在其磁卡效应的测量结果中。如图 4(a) 所示, $\text{Na}_2\text{BaCo}(\text{PO}_4)_2$ 在自旋超固态量子相变点附近, 温度急剧下降, 到达 94 mK 的极低温, 实验测量与基于易轴三角晶格 XXZ 模型的等熵曲线计算结果精确符合。图 4(a) 插图中放大了自旋超固态量子相变点附近的情况, 考虑漏热修正后, 最低温度是 71 mK, 与理论曲线完全一致。图 4(b) 给出了绝热温变率(磁

格林艾森参数)的实验结果, 可以看出在量子相变点附近呈现很高的尖峰, 峰值高度是目前通用制冷工质 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 的 4 倍以上。此外, 在自旋超固态相中, $\text{Na}_2\text{BaCo}(\text{PO}_4)_2$ 由于强烈的自旋涨落可以保持在很低的制冷温度, 且不会很快回升, 这与其他常规磁有序物质形成鲜明对比。这些特性使钴基三角晶格自旋超固态材料成为具有应用价值的亚开尔文温区制冷的固体量子材料。自旋超固态巨磁卡效应为量子材料固态制冷开辟了新的路径。

除自旋超固态材料外, 其他阻挫量子磁性材料, 特别是自旋液体候选材料, 通常呈现出高度纠缠与强烈涨落的特性。在远低于相互作用能量尺度的低温条件下, 甚至直至零温, 体系并不形

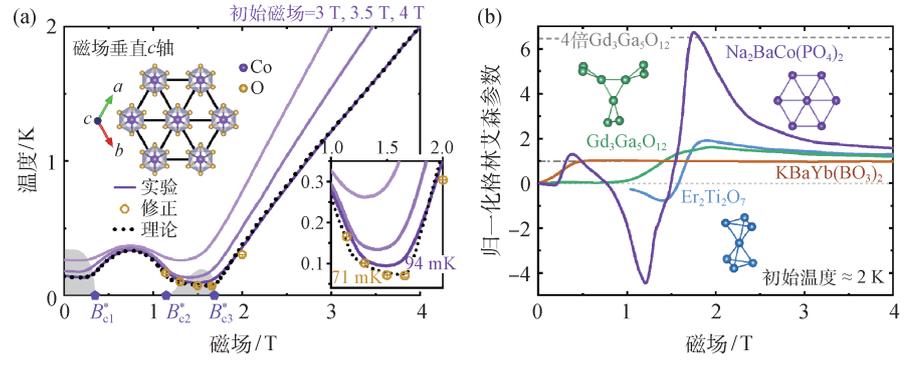


图 4 $\text{Na}_2\text{BaCo}(\text{PO}_4)_2$ 的实验测量数据 (a) 绝热退磁温变曲线中存在两个低温“谷”, 相对稳定地保持在极低温, 分别对应于两个自旋超固态相, 实验测量数据和理论计算结果高度一致。左上插图为材料的三角晶格结构, 右下插图是超固态量子相变点附近绝热温变曲线的放大情况; (b) 自旋超固态材料与其他几种制冷材料的归一化格林艾森参数, 前者具有显著的磁致冷峰值, 为商用材料 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 的 4 倍以上, 存在 1 K 以下(亚开)温区的巨磁卡效应

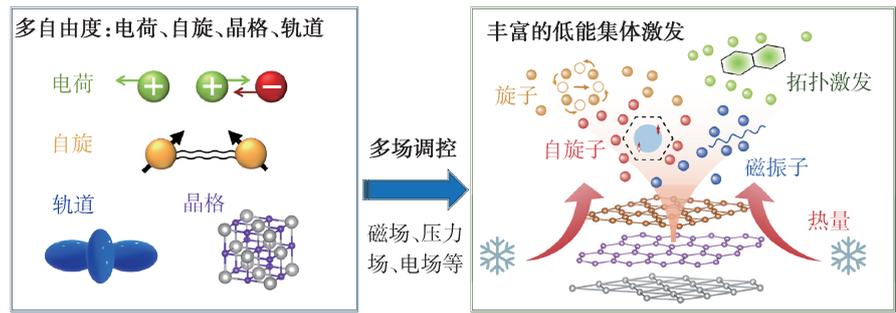


图 5 量子材料固态制冷。不同于传统低温物态会出现的自由度“冻结”, 量子材料中的新物态往往具有高度纠缠和强涨落的特征, 通过外场调控电荷、自旋、晶格、轨道等多自由度, 可精确操控材料中的量子物态与低能激发熵效应, 是获得极低温的新途径

成磁有序状态。通过磁场等外场手段对磁激发进行有效调控, 利用材料体系低能磁激发所携带的低熵, 可以实现极低温环境下的高效制冷。最近, 通过对一个典型的自旋液体体系——蜂巢晶格上的 Kitaev 模型——开展多体计算, 作者们从理论上给出了铁磁及反铁磁 Kitaev 蜂巢晶格阻挫模型的温度—磁场相图^[19]。研究发现, Kitaev 自旋液体系统在中间温度区间的分数液体相内也存在显著的磁卡效应。该效应源于自旋分数化所产生的近乎自由的量子化 \mathbb{Z}_2 涡旋激发(也称为 vison, 对应规范磁通激发)。利用 Kitaev 自旋液体中拓扑涡旋激发所携带的巨大低熵, 体系在磁场调控下进入分数液体区时, 可产生非常显著的拓扑激发磁卡效应。

8 总结与展望：量子材料固态制冷

传统磁制冷主要依赖水合顺磁盐工质，其中磁矩的相互作用很弱，近乎自由，磁场能够有效调控自旋所携带的磁熵，驱动磁熵变实现制冷。历史上，人们通过顺磁盐的绝热去磁制冷首次实现了显著低于1 K的极低温^[20]。然而水合顺磁盐中磁性离子分布稀疏，同时也具有磁熵密度小、材料稳定性较差、热导低、热弛豫时间长等固有不足，限制了其在量子科技、大科学装置等大冷量场景下的应用。

在阻挫量子磁体中，丰富的低能激发和强烈的自旋涨落现象为固态制冷提供了宝贵的资源。基于多体物理新机器的集体激发制冷与基于传统顺磁物理制冷相比，其微观机理与调控机制上有着本质区别。以自旋超固态材料为代表，阻挫量子磁性材料可以具有更大的磁熵密度和更低的制冷温度、更为丰富的调控手段，以及更加优良的热弛豫和热导等优势，能够有效地克服传统固态制冷的固有局限性。通过磁场调控进入具有强烈量子涨落的自旋超固态，可以大量产生戈德斯通激发、旋子激发等，并携带着显著的可调控低温熵，从而提供高效的固态制冷机

制(图5)。

综上，作者回顾了钴基三角晶格中自旋超固态及其巨磁卡效应的发现，并介绍了基于自旋超固态实现无液氦极低温制冷的最新研究进展。以自旋超固态巨磁卡效应为例，作者提出了一种全新的量子材料固态制冷路径(图5)：以量子多体系统为工质，结合磁场、压力、电场等多场手段，调控自旋、轨道、晶格、电荷等相互纠缠的多自由度，通过磁振子、自旋子、拓扑激发等的熵效应从环境中高效吸热，从而实现极低温制冷。在氦气，特别是氦-3气体全球供应短缺的情况下，利用量子多体效应，发展基于量子材料的高性能固态低温制冷技术，不仅具有量子物态基础研究的重要科学意义，也为量子磁性材料在低温物理与量子技术中的应用开辟了新方向，有助于突破极低温制冷对稀缺氦资源依赖的关键瓶颈。

致谢 衷心感谢文章写作过程中高源和李涵的有益讨论和帮助。本文介绍的研究进展是在国家自然科学基金委青年科学基金项目、专项、重点项目和面上项目，以及中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队项目等的资助下完成。

参考文献

- [1] Andreev A F, Lifshitz I M. *Sov. Phys. JETP*, 1969, 29(6): 1107
- [2] Leggett A J. *Phys. Rev. Lett.*, 1970, 25: 1543
- [3] Kim E, Chan M H W. *Nature*, 2004, 427: 225
- [4] Boninsegni M, Prokof'ev N. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95: 237204
- [5] Wessel S, Troyer M. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95: 127205
- [6] Heidarian D, Damle K. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95: 127206
- [7] Melko R G *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95: 127207
- [8] Yang C N. *Rev. Mod. Phys.*, 1962, 34: 694
- [9] Gao Y *et al.* *npj Quantum Mater.*, 2022, 7: 89
- [10] Zhong R, Guo S, Xu G *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2019, 116: 14505
- [11] Sheng J *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2022, 119: e2211193119
- [12] Xiang J *et al.* *Nature*, 2024, 625: 270
- [13] Gao Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 2024, 110: 214408
- [14] Sheng J *et al.* *The Innovation*, 2025, 6(4): 100769
- [15] Chi R *et al.* *Phys. Rev. B*, 2024, 110: L180404
- [16] Zhu M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2024, 133: 186704
- [17] Chen T *et al.* 2024, arXiv: 2402.15869
- [18] Mila F. From RVB to supersolidity: the saga of the Ising-Heisenberg model on the triangular lattice. DOI: 10.36471/JCCM_June_2024_03
- [19] Li H *et al.* *Nature Commun.*, 2024, 15: 7011
- [20] Giaque W F, MacDougall D P. *Phys. Rev.*, 1933, 43: 768