

专题: 超导及其应用

## 自旋涨落与非常规超导配对\*

李建新<sup>1)2)†</sup>

1) (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)

2) (南京大学, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2020年12月21日收到; 2021年1月3日收到修改稿)

铜氧化物高温超导、铁基高温超导、重费米子超导和 $\kappa$ -型层状有机超导等超导体的超导态都与磁性有序态相邻, 且超导能隙在动量空间一般存在变号. 因此, 这些超导体的超导机理被认为有别于常规BCS超导中的电子交换声子导致的各向同性 $s$ -波配对. 在这些非常规超导中, 自旋涨落被认为是导致电子形成库珀对的主要起源之一. 本文主要以铜基和铁基高温超导为例简要综述非常规超导中的自旋序和自旋涨落性质, 二维哈伯德模型中超导的起因及在解释铜基和铁基高温超导配对对称性的应用, 以及与非常规超导紧密相关的中子自旋共振模性质和理论解释. 我们认为, 尽管磁性和超导性的相互影响已经过多年研究, 但仍是当前一个富有挑战的活跃研究领域.

**关键词:** 非常规超导, 自旋激发, 超导配对对称性, 自旋共振模**PACS:** 74.20.Mn, 75.40.Gb, 74.20.Rp, 67.57.Lm**DOI:** 10.7498/aps.70.20202180

## 1 引言

常规超导通常指由BCS理论所描写的自旋和动量相反的电子经由交换声子产生有效吸引而形成具有各向同性 $s$ -波配对波函数的库珀对并凝聚而形成的量子态. 非常规超导一种说法是其库珀对不是由交换声子而是其他的元激发形成; 另一种说法是其超导配对波函数在动量空间存在不同于 $s$ -波的正负符号的变化. 就目前研究得最多的因交换自旋涨落而导致的非常规超导而言, 这两种说法表达同样的意思, 因为如本文中论述的——自旋涨落导致的非常规超导必然要求配对波函数在动量空间存在符号变化. 本综述将只集中于讨论这类由自旋涨落导致的非常规超导.

非常规超导的研究始于1979年Steglich等<sup>[1]</sup>发现的超导转变温度 $T_c = 0.6$  K的重费米子超导体 $CeCu_2Si_2$ . 1986年, Bednorz和Müller<sup>[2]</sup>发现了

铜氧化物高温超导体 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ , 这一发现使非常规超导的研究得到极大的发展, 直至今日仍然方兴未艾. 在此过程中, 多种非常规超导体被发现, 如铁基超导体<sup>[3,4]</sup>、层状有机超导体<sup>[5]</sup>、 $Sr_2RuO_4$ <sup>[6]</sup>和 $Na_xCoO_2 \cdot yH_2O$ 等<sup>[7]</sup>. 寻找更高超导转变温度的非常规超导材料一直是超导研究中的硬道理<sup>[8-11]</sup>, 理解其超导机理则依赖对其物理性质的全面深入研究. 目前, 研究揭示的这些非常规超导的普遍特征有<sup>[12-17]</sup>: 1) 通常都具有层状准二维的晶体结构(一些重费米子超导体除外), 其中参与正常态导电和超导配对的是 $d$ 或者 $f$ 电子(层状有机超导体除外); 2) 超导态与磁性有序态(反铁磁奈尔态或自旋密度波态)临近. 超导态被认为是通过掺杂或加压等破坏磁性长程序而来, 所以通常认为磁性有序态为超导态的母体; 3) 虽然掺杂或加压等破坏了磁性有序态, 但在超导区域存在自旋涨落; 4) 在铜氧化物高温超导体、铁基高温超导体和一类重费米超导体等目前能运用非弹性中子散射测量自旋激

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2016YFA0300401)和国家自然科学基金(批准号: 11774152)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jxli@nju.edu.cn

发谱的体系中, 在超导转变温度以下观察到自旋共振峰<sup>[18–20]</sup>.

由于 d 和 f 电子相比 s 电子具有更局域的特征, 这些非常规超导通常有较窄的电子能带, 因此其中存在比较强的电子关联效应. 一个最典型的例子就是铜氧化物高温超导体, 其未掺杂的母体如  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  中贡献导电电子的铜原子处于  $3d^9$  的组态, 这样每个晶格点上只有一个外层电子, 所以其能带为半满填充. 根据固体能带理论, 具有半满导带的材料是导体. 但是, 实验结果表明其母体是反铁磁绝缘体. 这是由于强的电子关联使两个自旋相反电子占据同一晶格点后系统的能量有一很强的升高, 所以实际上电子不能在晶格点间运动, 从而形成由于电子间强关联所导致的莫特绝缘体. 目前所知的其他非常规超导体中的电子关联效应没有铜氧化物高温超导那么强, 其磁性有序态不一定是莫特绝缘体, 但同样认为与关联效应有紧密关系, 如铁基超导体中的自旋密度波金属或绝缘态. 掺杂或加压 (如层状有机超导体的情形) 都能破坏磁性长程有序, 并使系统发生从绝缘态到金属态的转变, 从而在超导转变温度以下实现超导态. 所以, 这些非常规超导体具有类似的温度-掺杂浓度 (压力) 相图<sup>[14,16,21–24]</sup>. 因为超导态与磁性有序态临近, 而且当磁性长程序消失后体系依然存在自旋涨落, 所以一般认为自旋涨落与超导机理紧密相关. 同时, 前面提及的自旋共振峰只在超导态 (铜基超导体中包括赝能隙态) 被发现, 而且其峰的强度与超导能隙具有类似的温度依赖关系<sup>[19,25–28]</sup>, 这更进一步表明了自旋性质与超导性质的紧密关系. 另一方面, 基于第一性原理计算的电声子耦合强度都太弱<sup>[29,30]</sup>, 不能解释如铜氧化物高温超导体和铁基高温超导体中观察到的高超导临界转变温度  $T_c$ . 所以, 目前大多数研究者认为上述非常规超导体中自旋涨落是导致超导配对的主要因素.

自旋涨落对超导性质影响的理论研究最早开始于 Berk 和 Schrieffer<sup>[31]</sup> 在 1966 年的工作. 基于交换反铁磁自旋涨落而形成 d-波超导性的理论研究实际上早于铜氧化物高温超导的发现<sup>[32–34]</sup>. 我们知道, 描写电子强关联效应最简单的模型是哈伯德模型, 其中只考虑了两个电子占据同一个晶格点时强的库仑相互作用  $U$ . 在半满及大  $U$  极限下, 哈伯德模型的最小低能有效模型是海森堡模型, 描写最近邻格点间两个局域  $1/2$  自旋的相互作用. 这

时, 海森堡模型的交换耦合常数为正, 所以在四方晶格情形给出与实验相符的铜基超导体反铁磁奈尔序. 当半满的系统掺入电子或空穴后, 将随掺杂浓度的增加发生从莫特绝缘体到金属的相变. 此时, 大  $U$  极限下的低能有效模型是所谓的  $t$ - $J$  模型 (其中  $t$  项描写电子在晶格间的运动). 掺杂电子或空穴的运动将破坏磁性长程序, 但由于电子或空穴间依然有较强的关联, 所以会导致强的自旋涨落. 因此, 对自旋涨落与非常规超导物理的理论研究, 多数是基于哈伯德模型或  $t$ - $J$  模型以及它们的扩展版. 至此, 我们想了解的问题可能包括: 1) 哈伯德模型中电子间具有排斥相互作用, 具有排斥相互作用的两个电子如何形成束缚态即库珀对? 2) 交换自旋涨落导致的超导配对对称性主要决定于哪些物理量? 3) 交换自旋涨落形成的超导态有何特征性的物理后果, 因而可供实验检验? 4) 现在已发现的强关联非常规超导体是否可由自旋涨落超导机制解释?

在本简要综述中, 我们希望: 1) 总结两类典型非常规超导——铜氧化物高温超导体和铁基高温超导体的母体和掺杂后的自旋动力学性质; 2) 论述在弱耦合情形哈伯德模型中具有排斥相互作用的电子如何形成库珀对以及所导致的超导配对波函数与自旋激发特征的依赖关系; 3) 弱耦合自旋涨落配对理论在铜氧化物高温超导、铁基高温超导、 $\kappa$ -型层状有机超导体以及一类重费米子超导体中的应用; 4) 中子自旋共振模与非常规超导的关系. 根据本特刊组稿同仁的建议, 作者将本综述主要定位为面向研究生和青年科研工作者. 因为时间和篇幅所限, 主要集中在自选的有限的几个问题, 所以, 内容肯定不能覆盖自旋涨落与非常规超导这个已经过数年研究但仍然活跃的领域, 引用文章数量也很有限. 有兴趣了解更多的读者, 可以参考综述文献<sup>[12–17]</sup>.

## 2 反铁磁序与自旋涨落

本综述讨论的非常规超导的一个普遍特征是超导相与反铁磁相相邻, 如图 1 中所示的铜氧化物高温超导  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4/\text{Na}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 、铁基超导  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2/\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 、重费米子超导  $\text{CeCo}(\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x)_5$  和层状有机超导  $\kappa$ -(BEDT-TTF) $_2\text{X}$  的相图所示<sup>[14,16,23,24]</sup>. 而且在这些体系中, 除重费

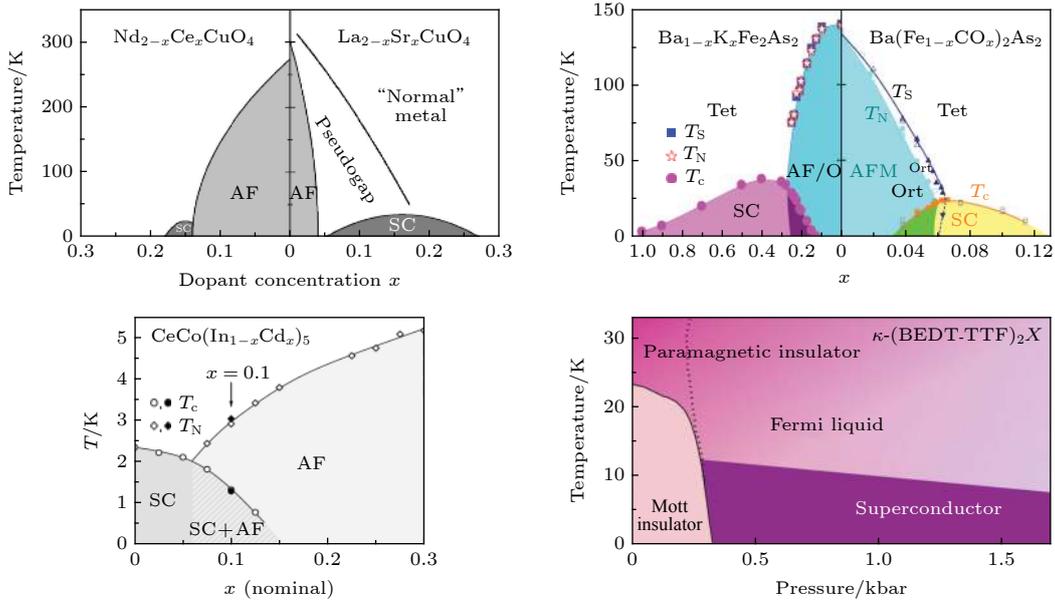


图 1 铜氧化物高温超导  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4/\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 、铁基超导  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2/\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 、重费米子超导  $\text{CeCo}(\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x)_5$  以及层状有机超导  $\kappa\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{X}$  (标记为 Mott insulator 的相区在这里表示反铁磁绝缘体) 的典型相图. 图分别来自文献 [14,16,23,24]

Fig. 1. Typical phase diagrams for high- $T_c$  cuprates, iron-based superconductors, heavy fermion superconductors and  $\kappa$ -typed layered organic superconductors. The figures are reproduced from Refs. [14,16,23,24].

米子外, 其他体系中参与磁性与超导的是同一种电子. 中子散射作为原则上可以直接给出全频率和全动量空间自旋结构因子 (自旋极化率) 的实验手段, 在非正规超导磁序和自旋动力学研究中得到最广泛应用. 下面限于介绍利用中子散射研究得最多的铜氧化物高温超导和铁基超导的磁序及自旋涨落性质.

## 2.1 铜氧化物高温超导自旋动力学性质

铜氧化物高温超导体的磁性和超导性来自具有正方形晶体结构的铜氧平面, 铜的  $3d^9$  电子组态中一个未配对电子在未掺杂时构成反铁磁长程序, 由此其磁结构的平移周期性相对于晶体结构的平移周期性扩大了二倍, 所以在所谓的反铁磁波矢  $(\pi, \pi)$  处出现公度的弹性中子散射峰. 在未掺杂的母体如  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  中, 非弹性中子散射测量得到的自旋激发谱如图 2 所示 [35,36]. 早期的工作发现 [35], 除最近邻海森堡反铁磁交换外, 包含至第三近邻的自旋交换作用和四个自旋的环形交换 (ring exchange) 作用, 线性自旋波理论计算所得结果 (图 2(a) 和图 2(b) 中实线所示) 可以很好地描写实验得到的自旋激发色散和中子散射强度 (图 2(a) 和图 2(b) 中的符号所示). 后来, 同一实验组利用更高质量的

样品和更大角探测范围的中子谱仪发现 [36], 尽管低能激发可以很好地由线性自旋波理论解释, 但靠近  $(0, \pi)$  处的高能自旋波强度明显被压制, 而且在自旋波能量以上还存在连续的谱特征 (图 2(c) 和图 2(d)). 这个结果表明, 铜氧化物高温超导母体的自旋激发不能完全由基于反铁磁奈尔序的自旋波 (即磁振子) 来描写. 最近, 在另一个虽然不超导, 但被认为是目前最好的实现了最近邻海森堡反铁磁交换 (即具有最小的次近邻等其他交换作用) 的体系  $\text{Cu}(\text{DCOO})_2 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$  中, 中子散射实验也在  $(0, \pi)$  附近观察到类似的反常 [37]. 一种观点认为这反常是由于  $(0, \pi)$  附近的磁振子 (自旋为 1) 部分分数化为两个自旋为  $1/2$  的自旋子所致 [36,37,38,39]. 但也有观点认为是由于超出线性自旋波近似的多磁振子的相互作用效应 [40–42]. 这表明, 即使是未掺杂的反铁磁母体也含有通常基于奈尔态出发的线性自旋波所没有包含的关联效应, 但是其低能磁激发确实能很好地由最近邻海森堡模型的自旋波理论描写.

一定浓度掺杂后, 反铁磁长程序消失, 但自旋涨落依然存在. 表现为自旋激发可以很好定义为一种集体激发, 也即自旋激发谱函数在其特征波矢处会呈现很好定义的洛伦兹型峰. 在超导态, 中子散射实验揭示出自旋激发谱具有普适色散关系, 通常

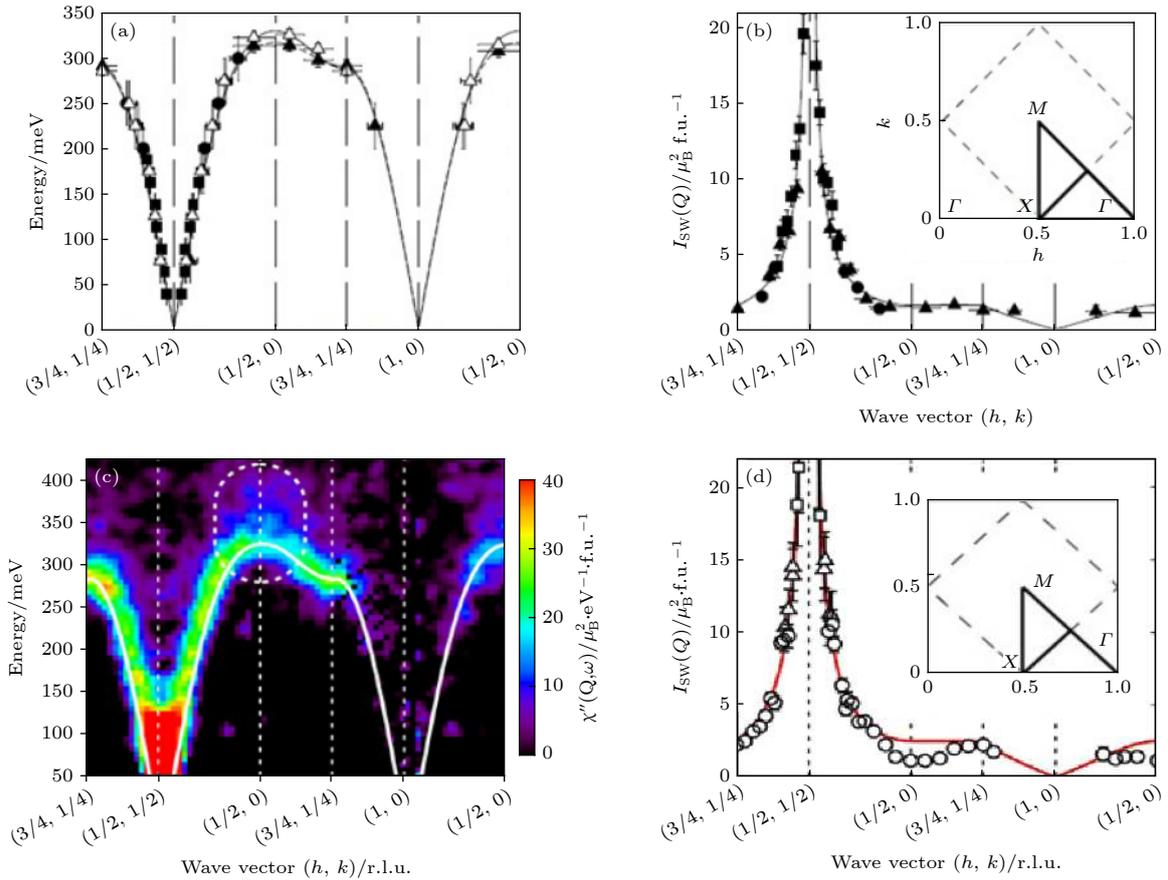


图 2 铜氧化物高温超导母体  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  的自旋波色散和自旋波强度与二维波矢的依赖关系, 波矢方向见插图. (a) 和 (c) 表示色散, (b) 和 (d) 表示自旋波强度. 其中的实线是线性自旋波理论的计算结果 (见文中介绍). 图 (a) 和图 (b) 来自文献 [35], 图 (c) 和图 (d) 来自文献 [36]

Fig. 2. (a), (c) Spin-wave dispersion in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  along high symmetry directions in the two dimensional Brillouin zone as indicated in the inset. (b), (d) Spin-wave intensity as a function of the wave vector. Line is the prediction of the linear spin-wave theory. Fig. (a) and Fig. (b) are reproduced from Ref. [35], Fig. (c) and Fig. (d) from Ref. [36].

称之为沙漏状 (hourglass) 色散, 如图 3 所示 [25]. 它的基本特征是: 在低能部分, 自旋激发色散开口向下; 在高能部分, 开口向上; 在  $(\pi, \pi)$  点两支色散交汇, 形成所谓的“自旋共振模” [18] (“自旋共振模”将在第 4 节中专门介绍). 如果自旋激发的特征波矢不在公度的  $(\pi, \pi)$ , 我们将这种自旋激发称之为非公度的. 所以, 沙漏状色散也可描述为: 自旋共振模能量以下, 随能量增加, 非公度量变小; 而自旋共振模能量以上, 则非公度量随能量增加. 尽管在低能和高能区自旋激发都是非公度的, 但是非公度峰在动量空间的分布却显著不同 [43,44]. 如图 4 所示, 在自旋共振模以下的低能区非公度峰沿轴向分布, 即  $(\pi, \pi \pm \delta\pi)$  和  $(\pi \pm \delta\pi, \pi)$ , 而高能区非公度峰沿对角线方向分布, 即  $(\pi \pm \delta\pi, \pi \pm \delta\pi)$ . 实验发现, 非公度量 ( $\delta$ ) 和掺杂浓度 ( $x$ ) 有关 [45,46]. 在欠掺杂区, 非公度量和掺杂浓度成正比, 即所谓的 Yamada

关系  $\delta = 2x$  [45]. 在最佳掺杂及过掺杂区, 非公度量缓慢增长并最终趋于常数 [45,46]. 在正常态, 虽然实验可以确认有自旋涨落存在, 但其激发相对超导态有较大的展宽, 实验也没有发现其具有普适的色散关系.

为了更好地理解上述掺杂体系的自旋激发性质, 可以与未掺杂母体做一比较. 图 3(b) 给出了 YBCO 中掺杂后的沙漏状色散与母体自旋激发的比较 [47], 其中的实线是母体的自旋波色散 (只画至 100 meV), 与图 2(a) 和图 2(c) 中给出的 LSCO 的结果一样. 可以看出, 如果将实线所表示的母体自旋波 (磁振子) 色散的斜率变小, 则可以与高能部分开口向上的实验数据符合. 这说明掺杂的一个效应是降低高能区自旋激发的速率 (由其色散的斜率给出). 如果高能区自旋激发仍可用通常的自旋波理论描述, 则这个效应容易理解, 因为掺杂使有效

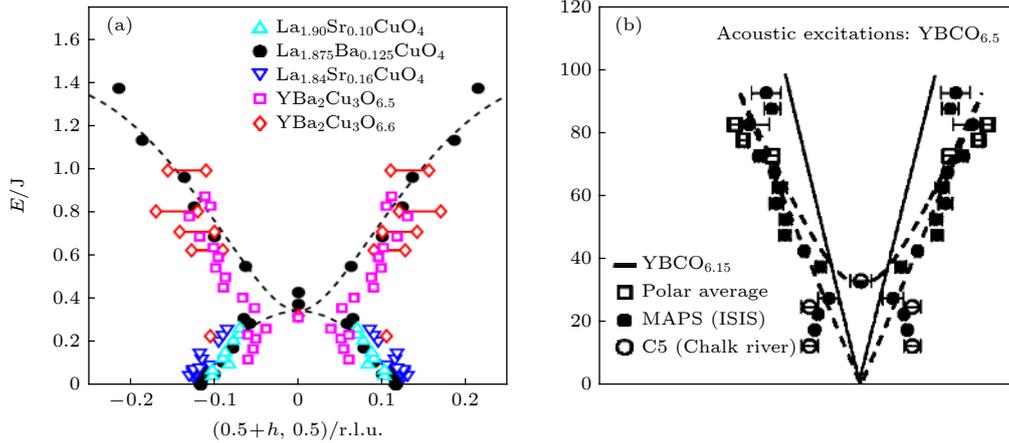


图 3 中子散射实验揭示的掺杂铜氧化物高温超导自旋激发普适色散——沙漏状色散. 图 (b) 用于比较掺杂和未掺杂体系自旋激发谱的变化, 其中的实线表示未掺杂体系的自旋激发色散 (纵轴的单位为 meV). 图 (a) 和图 (b) 分别来自文献 [25] 和文献 [47]  
 Fig. 3. The universality of the spin excitations in doped high- $T_c$  cuprates—the hourglass dispersion revealed by neutron scattering experiments. Figure (b) is shown for a comparison with the dispersion in the undoped system, which is represented schematically by the solid lines. The figures are reproduced from Ref. [25] and Ref. [47], respectively.

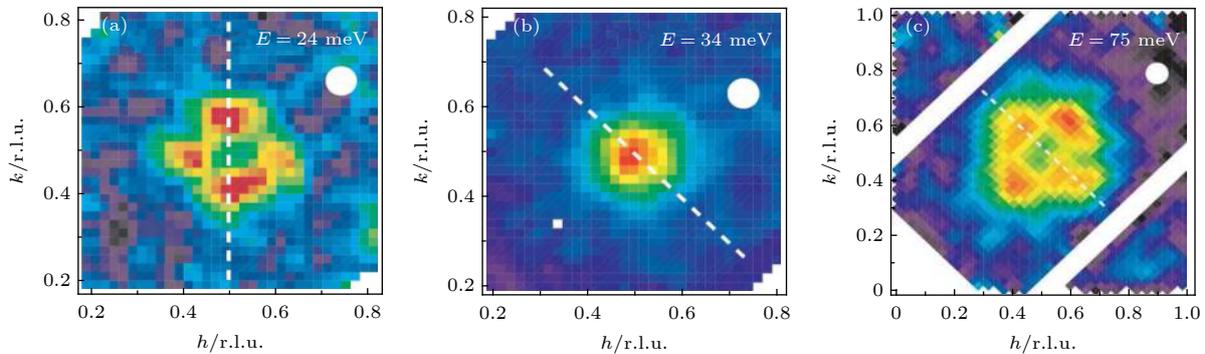


图 4 中子散射实验揭示的铜氧化物高温超导  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  自旋激发在动量空间的分布 (a) 激发能  $E = 24 \text{ meV}$ ; (b) 激发能  $E = 34 \text{ meV}$ ; (c) 激发能  $E = 75 \text{ meV}$ . 其中  $34 \text{ meV}$  对应于自旋共振模能量. 图来自文献 [43]  
 Fig. 4. Images of spin excitations in the momentum space for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  revealed by neutron scattering experiments, at different excitation energies: (a)  $E = 24 \text{ meV}$ ; (b)  $34 \text{ meV}$ ; (c)  $75 \text{ meV}$ .  $34 \text{ meV}$  is the energy of the spin resonance. Figures are reproduced from Reference [43].

自旋耦合常数降低. 另一效应则是掺杂定性改变了低能激发色散特征, 产生了一个完全不同于磁振子色散的开口向下的非公度自旋激发谱, 而且在低能开口向下色散的顶点  $(\pi, \pi)$  处出现了新的激发模——自旋共振模 [18]. 这一比较显示, 低能开口向下的自旋激发谱与掺杂效应的关系更大, 而高能区自旋激发与未掺杂体系的自旋波联系更紧密.

## 2.2 铜氧化物高温超导自旋动力学的理论研究

对上述中子散射实验得到的自旋激发性质已进行了众多的理论研究. 这些研究大体上可分为两类 [48]. 一类是条纹相模型: 该模型着眼于掺杂对反铁磁绝缘态的影响来理解掺杂系统的自旋动力学;

另一类是弱耦合模型: 着眼于掺杂后磁性长程序消失而系统具有金属型的正常态, 所以基于巡游电子的磁性理论.

所谓的条纹相是指空穴掺入母体后形成沿一个方向规则排列的一维电荷条纹, 这些电荷条纹将反铁磁母体分割成一块块周期相同的畴, 在畴内自旋仍然呈反铁磁排列, 但相邻两个畴的自旋排列方向相反 [49]. 比如,  $x = 1/8$  掺杂的系统, 如果形成电荷条纹相, 则反铁磁畴中含有三排与母体一样的反铁磁排列的自旋, 由于相邻两个畴的自旋反平行, 再加上其中两列一维的电荷条纹, 所以磁性序将为原有晶格平移对称性的 8 倍. 这样, 条纹相在磁畴中原有反铁磁序波矢  $(\pi, \pi)$  的基础上叠加一个调制波矢  $2\pi (1/8, 0)$ , 即磁性激发的波矢变为  $(\pi \pm 0.25\pi, \pi)$ .

这正好与 Yamada 关系  $\delta = 2x$ <sup>[45]</sup> 一致. 因此 Yamada 关系被认为是条纹相存在的直接证据. 当掺杂浓度不是正好在  $x = 1/8$  和  $1/10$  这样的可规整排出条纹序的情形时, 可以认为非公度峰相应于有序条纹态的涨落, 这样可以解释自旋共振模能量以下的非公度自旋激发. 而高能端的色散以及相对低能端旋转了  $45^\circ$  的非公度峰, 则可由反铁磁畴构成的近似自旋梯子的激发来说明<sup>[44]</sup>.

在弱耦合巡游电子磁性理论中, 反映自旋动力学性质的自旋极化率来自自旋翻转的粒子-空穴对激发. 因为单个粒子-空穴对激发经由相互作用可以诱导其他多个粒子-空穴对激发, 考虑到这一过程, 在无规相近似 (RPA) 下, 自旋极化率  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  可以写为<sup>[48]</sup>

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi_0(\mathbf{q}, \omega)}{1 + V_q \chi_0(\mathbf{q}, \omega)}, \quad (1)$$

其中,  $\chi_0(\mathbf{q}, \omega)$  表示单个粒子-空穴对激发导致的自旋极化率 (在多元理论中通常称为裸极化率, 而  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  称为重整极化率),  $V_q$  表示两个粒子-空穴对间的相互作用. 这种巡游电子磁性理论中的三个关键因素是: 准粒子能带结构, 超导能隙对称性及能隙大小与准粒子能带带宽之比, 以及 RPA 近似的相互作用  $V_q$ . 在此理论框架下, 低能端的非公度峰来自费米面 (在超导态是波戈留波夫准粒子等能面) 的套叠 (nesting), 即将其中一段等能面平移套叠波矢  $(\pi, \pi - \delta\pi)$  后与另一段等能面重合. 这时, 具有套叠波矢的粒子-空穴对激发将具有主要贡献, 从而导致在  $(\pi, \pi - \delta\pi)$  出现非公度峰<sup>[50]</sup>. 非公度量  $\delta$  与上述三个关键因素的前两个紧密相关, 所以要说明其与掺杂浓度的关系, 需要系统地考虑准粒子能带结构和超导能隙大小随掺杂浓度的变化. 基于  $t-t'-J$  模型的赝玻色子平均场理论, 可以自洽决定这些物理量与掺杂浓度的关系<sup>[4]</sup>. 据此的理论研究表明, 非公度量与掺杂浓度的 Yamada 关系在弱耦合理论也能得到, 且在略高于自旋共振模的不太高能区内, 非公度峰在共振模上下能量区也发生了与实验类似的  $45^\circ$  方向的转变<sup>[51]</sup>.

由上可见, 就普适的沙漏状色散而言, 条纹相模型和弱耦合巡游电子磁性理论都可以解释观察到的色散关系和非公度涨落的性质. 其中, 条纹相模型依赖的可调参数少, 当调制波矢由掺杂浓度确定后, 只需反铁磁耦合  $J$  一个参数. 而巡游磁性理

论强烈依赖费米面结构和超导能隙大小等多个参数. 同时, 普适的沙漏状色散中还有一个特殊点——两个不同开口方向色散交汇处的自旋峰, 实验上称之为自旋共振模<sup>[18]</sup>. 静态的有序条纹相不支持超导相, 也没有解释自旋共振模的起源. 而在巡游磁性理论中, 自旋共振模清楚地被解释为粒子-空穴对激发形成的自旋激子态或称为集体自旋激发模 (见第 4 节的专门介绍). 另外, 实验观察到的高能部分色散直至  $200 \text{ meV}$ <sup>[44]</sup> 或如图 3 所示的  $1.4J$ <sup>[25]</sup>, 这时巡游磁性理论给出的自旋涨落激发将由于强烈衰减而不复表现为很好定义的模式, 所以高能端的色散不能由之合理解释. 综合这些, 一个可能的全面解释实验结果的方案是两者结合, 即自旋激发模以上的高能部分主要由条纹相中磁畴区的类磁振子激发来描述, 而低能端的非公度自旋激发则主要由基于费米面特性和 d-波超导的巡游磁性理论来描述.

### 2.3 铁基高温超导自旋动力学性质

与铜氧化物高温超导体类似, 铁基高温超导体同样具有层状准二维电子结构, 尽管其二维性相对弱一些. 不同于铜氧化物高温超导的莫特反铁磁绝缘母体, 铁基超导母体是自旋密度波态<sup>[16,52,53]</sup>. 所以, 通常认为铁基高温超导中的电子关联比铜基高温超导弱. 铁基高温超导的导电层由铁原子和砷、硒或者碲构成, 再加上其具有二元至五元系的各类化学组份, 所以种类很多, 性质也有差异<sup>[15,52,53]</sup>. 在此, 我们将只对铁砷系自旋激发性质做一简要介绍 (其他体系的介绍可参考综述文章<sup>[15,16,52,53]</sup>).

这类铁基超导母体具有条纹 (也称之为共线) 反铁磁的自旋密度波基态<sup>[16,54]</sup>, 即其自旋沿平面内一个方向呈反铁磁排列, 在其垂直方向呈铁磁排列. 在含一个铁原子的扩展布里渊区中, 条纹反铁磁序的波矢为  $(0, \pi)$ . 因此, 其自旋波激发色散将从  $(0, \pi)$  发端, 并在低能时与波矢呈线性关系, 如图 5 所示. 这个色散关系也可以由局域磁矩的海森伯交换模型来描写, 如图 5 中的实线所示. 但与铜基超导最近邻耦合占主导的各向同性反铁磁交换模型有所不同的是, 这里的最近邻自旋交换具有强烈的各向异性, 且有相当大的次近邻交换耦合 (见图 5 说明文字中的拟合参数). 这样大的平面内各向异性磁耦合系数被认为可能是由于电子向列序的形成<sup>[55,56]</sup>. 相当大的次近邻自旋耦合以及前面讨

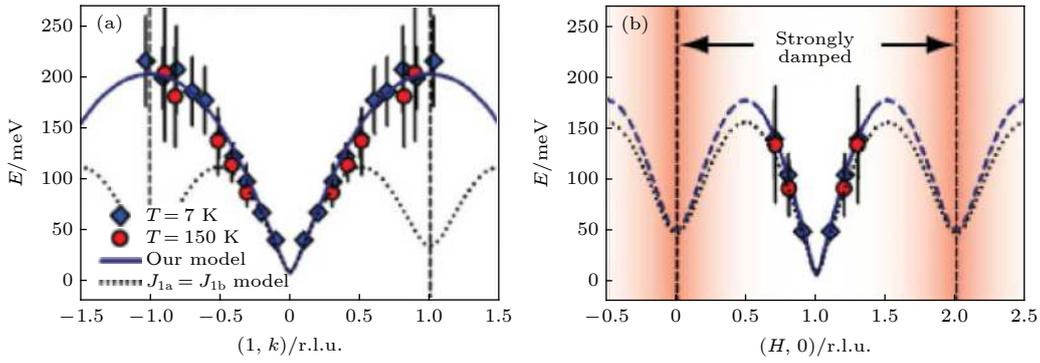


图 5 铁基高温超导体  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  沿着  $(\pi, q_y)$  和  $(q_x, 0)$  方向的自旋波色散。图 (a) 中的实线表示利用各向异性海森伯模型计算的结果，参数为  $SJ_{1a} = 59.2 \pm 2.0$ ,  $SJ_{1b} = -9.2 \pm 1.2$ ,  $SJ_2 = 13.6 \pm 1.0$ ,  $SJ_c = 1.8 \pm 0.3$  meV。图 (a) 中的虚线代表利用各向同性海森伯模型计算的结果，参数为  $SJ_{1a} = SJ_{1b} = 18.3 \pm 1.4$ ,  $SJ_2 = 28.7 \pm 0.5$ ,  $SJ_c = 1.8$  meV。其中  $S$  表示自旋。图来自文献 [55]

Fig. 5. Figures show spin wave dispersions in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  along the  $(\pi, q_y)$  and  $(q_x, 0)$  directions, respectively. In the panel (a), the solid line is a Heisenberg model calculation using anisotropic exchange couplings  $SJ_{1a} = 59.2 \pm 2.0$ ,  $SJ_{1b} = -9.2 \pm 1.2$ ,  $SJ_2 = 13.6 \pm 1.0$ ,  $SJ_c = 1.8 \pm 0.3$  meV, and the dotted line is that assuming isotropic exchange coupling  $SJ_{1a} = SJ_{1b} = 18.3 \pm 1.4$ ,  $SJ_2 = 28.7 \pm 0.5$ ,  $SJ_c = 1.8$  meV.  $S$  is the spin of the system. Figures are reproduced from Ref. [55].

论的铁基超导中电子关联没有铜基强等表明，巡游电子磁性在这个系统中的作用不应忽略。实际上，在这类铁基超导中存在围绕布里渊区中心  $\Gamma = (0, 0)$  点的空穴型费米面和围绕  $(0, \pm\pi)$  点的电子型费米面，这两组费米面的套叠同样可以形成波矢为  $(0, \pm\pi)$  的自旋密度波态 [54]。基于包含至第三近邻耦合的局域自旋模型，对所有不同磁性结构和相应的自旋交换耦合常数的理论研究也表明，不同铁基超导体磁性是局域和巡游磁性的复杂混合 [57]。

对系统进行掺杂等，会使条纹反铁磁长程序被压制，系统进入超导态，但自旋涨落依然存在 [15,16,25,52]。中子散射实验发现的自旋激发谱并没有呈现如铜基高温超导般的普适色散关系，以及动量空间中非公度自旋涨落随能量的变化关系 [15,16]。但是，实验发现，掺杂改变的主要是低能部分的自旋激发，而高能自旋激发几乎保持不变 [15,16]。因为掺杂（无论电子还是空穴）将使空穴和电子型费米面的相对大小发生变化，从而影响这两组费米面的套叠。所以这个结果表明，低能自旋激发可能主要来自巡游电子的贡献，而高能自旋激发则主要由局域磁矩决定。这个推论与前述的铜基高温超导情形类似。铁基超导中目前中子散射实验发现的一个普遍的现象是自旋共振峰 [16,19,58–60]。

### 3 反铁磁自旋涨落与非常规超导性

最早研究自旋涨落和超导性关系的理论工作发现 [31]，铁磁型的自旋涨落会在常规 s-波超导中

诱导排斥相互作用，因而对超导有破坏作用。实际上，铁磁型的自旋涨落本身更有利于形成自旋三重态的配对，如  $^3\text{He}$  超流中的 p-波配对 [61,62]。在不平坦能带或范·奇点等的通常晶格系统中，铁磁自旋涨落只出现在能带中电子填充度很低的情形，因为这时的费米面是围绕布里渊区中心的很小圆型口袋，导致出现波矢  $q \approx 0$  的铁磁自旋涨落。在此情形，电子能带可以很好地用连续模型描写，这正是 Berk 和 Schrieffer 工作 [31] 所依据的出发点。然而，如上所述，强关联效应起作用对应的是电子填充度接近半满的情形（比如通常所谓的掺杂浓度就是相对半满来定义的），这时候对应的是包含近一半布里渊区的大费米面，所以自旋激发表现为反铁磁自旋涨落，其特征波矢是公度  $Q$  或非公度  $Q \pm \delta Q$  的反铁磁有序波矢。1986 年基于交换反铁磁自旋涨落的理论工作表明，在通常的立方晶格上 d-波超导配对是能量上最有利的配对态 [32–34]。铜氧化物高温超导被发现后，自旋涨落配对机理被应用于解释其超导性 [63–65]。目前，这个机理已成为解释强关联非常规超导起源最普遍的理论之一。

#### 3.1 排斥哈伯德模型中的超导性

描写电子强关联效应最简单的模型是单带哈伯德模型，其中只考虑了两个电子处于同一格点时的库仑相互作用，且假定常数  $U > 0$ ,

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} c_{i, \sigma}^\dagger c_{j, \sigma} + U \sum_i n_{i, \uparrow} n_{i, \downarrow}, \quad (2)$$

其中， $n_{i, \sigma} = c_{i, \sigma}^\dagger c_{i, \sigma}$  为自旋为  $\sigma$  的电子在第  $i$  个格

点的占有数算符. 理论上, 可以采用两类方法来研究一个模型的超导性. 一类是常见的平均场方法, 该方法假设两个电子形成库珀对的平均场序参量, 这时表示电子-电子有效相互作用的四个电子算符相乘的项可以在平均场近似下退耦为两个算符相乘项, 从而可以对系统哈密顿量对角化, 再利用对角化后的本征态自恰求解超导序参量来判断是否进入超导态; 另一类是多体微扰理论方法. 我们知道, 超导库珀对失稳出现在总动量为零的粒子-粒子散射通道<sup>[66]</sup>, 所以从正常态两个电子的散射出发, 可以用微扰方法计算其散射的  $T$ -矩阵 (正比散射截面), 如果随参数的变化 (如温度降低或相互作用变强) 散射  $T$ -矩阵发散, 则意味着微扰方法失效, 系统将失稳进入两个电子形成束缚态 (库珀对) 的状态. 为了便于阐述自旋涨落诱导的电子配对, 在此我们采用微扰方法.

两个动量  $(\mathbf{k}, -\mathbf{k})$  和自旋相反的电子可以经由哈伯德库仑相互作用  $U$  散射至  $(\mathbf{k} + \mathbf{q}, -\mathbf{k} - \mathbf{q})$  同样自旋相反的两个电子态, 其最低级散射 (直接散射) 的费曼图由图 6(a) 等式右边第一个图表示, 其中的相互作用就是  $U$  (图中用虚线表示), 是排斥作用, 所以不会导致电子配对. 但是, 两个电子在散射过程中会不断激发其他的电子-空穴对. 当这个过程不断重复, 导致了可以用所谓梯型费曼图来表示的散射 (见图 6). 而电子-空穴对激发对应的正是巡游磁性中的自旋激发, 所以图 6(a) 表示的就是自旋单态通道的两个电子交换自旋涨落的散射. 自旋三重态通道的粒子-粒子散射涉及两个自

旋相同的电子, 其散射费曼图则由图 6 (b) 表示. 这时, 其最低级散射费曼图就已经包含了交换一个电子-空穴对, 如等式右边第一个图所示. 这是因为哈伯德相互作用项涉及两个相反自旋电子的相互作用, 而且在作用过程中每个电子自旋不翻转, 所以对于自旋三重态通道必须交换奇数个粒子-空穴对, 而自旋单态通道交换偶数个. 根据费曼图可计算出零频有效相互作用势在自旋单态通道为

$$V_s(\mathbf{q}) = U + \frac{U^2 \chi_0(\mathbf{q}, 0)}{1 - U \chi_0(\mathbf{q}, 0)} + \frac{U^3 \chi_0^2(\mathbf{q}, 0)}{1 - U^2 \chi_0^2(\mathbf{q}, 0)}, \quad (3)$$

在自旋三重态通道为

$$V_t(\mathbf{q}) = \frac{U^2 \chi_0(\mathbf{q}, 0)}{1 - U^2 \chi_0^2(\mathbf{q}, 0)}, \quad (4)$$

其中  $\chi_0(\mathbf{q}, 0)$  就是 (1) 式中  $\omega = 0$  的裸自旋极化率. 通常, 反铁磁自旋涨落有利于自旋单态配对, 所以我们将只考虑这种情形. (3) 式中的第一项  $U$  正是前面所述的图 6(a) 中第一个图的贡献, 它不会导致配对. 但由于不断交换自旋涨落, 电子的有效相互作用势  $V_s(\mathbf{q})$  现在具有了动量依赖关系. 那这时有可能导致吸引作用吗? 图 7(a) 给出了  $V_s(\mathbf{q})$  在空穴掺杂后的一个典型结果. 可以看出, 尽管这时的有效相互作用经由交换自旋涨落而获得了动量依赖, 但是它依然取正值 (排斥作用). 接下来的问题是这种依赖动量的排斥有效作用怎么能导致电子配对. 为回答这个问题, 让我们对  $V_s(\mathbf{q})$  做傅里叶变换来看它在实空间的分布, 结果如图 7(b) 所示. 这个结果表明, 当两个电子占据中心的同一格点时, 他们具有高达  $6.54t$  的排斥势, 所以如我们能想到的,

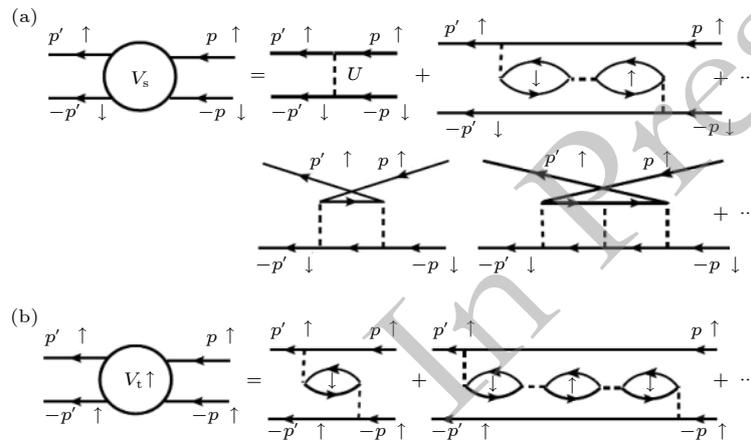


图 6 哈伯德相互作用导致的粒子-粒子通道散射梯型费曼图. 其中的虚线表示哈伯德库仑相互作用  $U$  (a) 自旋单态通道的散射; (b) 自旋三重态通道的散射. 图来自文献<sup>[67]</sup>

Fig. 6. Ladder Feynman diagram in the particle-particle channel coming from the Hubbard interaction, where the dotted lines denote the Hubbard interaction  $U$ : (a) The spin-singlet channel; (b) the spin-triplet channel. Figures are reproduced from Ref. <sup>[67]</sup>.

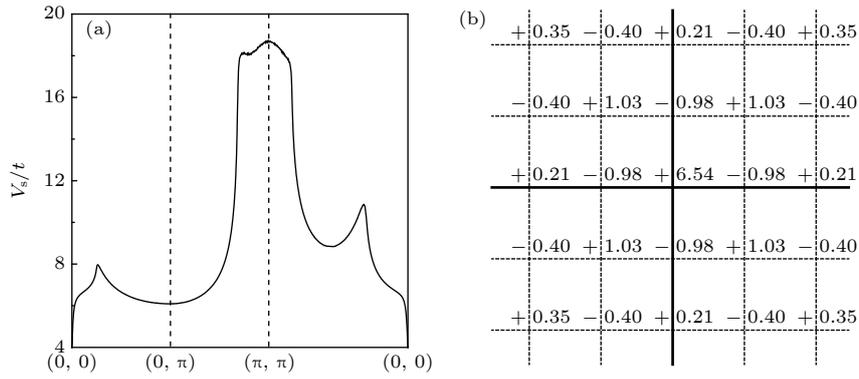


图 7 (a) 由 (3) 式计算的有效电子间相互作用势  $V_s(\mathbf{q})$  沿着四方晶格布里渊区高对称方向的分布. 计算参数为 12% 空穴掺杂, 并取次近邻跃迁参数  $t' = -0.3t$  和  $U = 2t$ ; (b)  $V_s(\mathbf{q})$  经傅里叶变换后在实空间的分布. 图 (b) 来自文献 [67]

Fig. 7. (a) Effective interaction  $V_s(\mathbf{q})$  between electrons arising from the exchanges of spin fluctuations along the high symmetry directions in the Brillouin zone, calculated by Eq.(3) with the next-nearest-neighbor hopping  $t' = -0.3t$ ,  $U = 2t$  and 12% hole doping; (b) Fourier transformation of  $V_s(\mathbf{q})$ . Figure (b) is reproduced from Ref. [67].

同一格点上的两个电子不能配对. 但是,  $V_s(\mathbf{q})$  在实空间呈现正负振荡的行为. 所以, 如果一个电子占据中心的格点, 而另一电子占据最近邻的格点, 则这两个电子之间存在的是吸引相互作用, 他们可以配对. 也就是说, 两个电子可以通过分布在空间不同的位置从而合理利用吸引相互作用实现配对. 这种实空间不同格点电子配对给出的超导序参量  $\Delta(\mathbf{k})$  将具有动量依赖关系, 因为  $\Delta(\mathbf{k}) = (1/2) \sum_{\delta} \Delta_{i,i+\delta} \exp(i\mathbf{k} \cdot \delta)$ , 其中  $\delta$  是中心到近邻配对电子沿各方向的位置矢量 (晶格常数取 1). 比如, 对于图 7(b) 中的最近邻配对,  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta(0)(\cos k_x + \cos k_y)$ , 如果  $\Delta_{i,i+\delta} = \Delta(0)$ ; 或者  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta(0)(\cos k_x - \cos k_y)$ , 如果  $\Delta_{i,i+\delta} = \Delta(0)$  (当  $\delta$  沿  $x$  方向) 或  $-\Delta(0)$  (当  $\delta$  沿  $y$  方向). 前者为扩展  $s$ -波配对, 后者为  $d_{x^2-y^2}$ -波配对, 它们都是非常规超导配对.

需要指出的是, 尽管铜氧化物高温超导体发现后不久, 单带哈伯德模型就被提出是描写其物理的微观模型 [68], 并引发了对这个模型以及描写铜氧化物超导的最小有效模型—— $t$ - $J$  模型 [69] 的广泛深入研究 [14]. 但因为其中存在多重序的竞争与可能的合作, 二维哈伯德模型及  $t$ - $J$  模型掺杂后是否严格具有超导基态目前仍是一个未完全解决的理论问题 [70–73]. 比如, 最近利用两个强有力数值计算方法通过对比研究其超导配对关联, 结果表明只包含最近邻跃迁的纯二维哈伯德模型在最佳空穴掺杂浓度附近其基态不具超导性 [70]. 利用大尺度密度矩阵重整化群的计算也表明纯二维哈伯德模型中超导关联随距离呈指数衰减, 但次近邻跃迁明显影响电荷序和超导序的竞争, 从而使超导

关联变为长程 [71].

### 3.2 铜基和铁基超导的自旋涨落配对理论

铜氧化物高温超导体和铁基高温超导体最重要的相似点是它们的超导态均由具有磁性长程序的母体经掺杂电子或空穴而来, 而且自旋涨落在超导区域依然存在 [15,16,25,52]. 所以, 人们普遍认为, 这两类超导配对来自交换自旋涨落. 因为两者都被认为是关联电子体系, 所以单带 (对铜基超导体) 或多带 (对铁基超导体) 哈伯德模型是描写它们的有效模型.

上节对哈伯德模型的分析表明, 只要两个电子合理选择实空间的位置从而有效利用吸引势就可以实现超导配对. 但这种选择有多种, 导致的超导配对函数也不同, 如四方晶格最近邻的配对就可以是扩展  $s$ -波或  $d_{x^2-y^2}$ -波配对. 那么如何来决定一个系统选择哪种配对呢? 这就是上节讨论的粒子-粒子散射  $T$ -矩阵发散, 即其分母等于零. 由此可得到如下 Eliashberg 方程:

$$\Delta(\mathbf{k}) = -\frac{T}{N} \sum_{\mathbf{k}', n} V_{s,t}(\mathbf{k}-\mathbf{k}') G(\mathbf{k}', -i\omega_n) G(-\mathbf{k}', i\omega_n) \Delta(\mathbf{k}'), \quad (5)$$

其中  $G(\mathbf{k}', -i\omega_n)$  是电子的单粒子虚频 (Matsubara frequency) 格林函数,  $i\omega_n = i2\pi(n+1)T$  与温度  $T$  有关 [66].  $V_{s,t}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')$  是两个电子的配对势, 在哈伯德模型情形由 (3) 式和 (4) 式给出. 所以, Eliashberg 方程 (5) 给出的是两个波矢分别为  $\mathbf{k}'$  和  $-\mathbf{k}'$  的电子, 经自旋涨落 (散射势  $V_{s,t}(\mathbf{k}-\mathbf{k}')$ ) 散射至  $\mathbf{k}$  和  $-\mathbf{k}$  时, 这两个电子形成束缚态 (库珀对) 的判

据. 进一步, 如果考虑电子是质量重整的准粒子, 则可以对方程 (5) 进行虚频求和, 在  $T = 0$  时得到更熟悉的 BCS 能隙方程,

$$\Delta(\mathbf{k}) = - \sum_{\mathbf{k}'} \frac{V_{s,t}(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{2E(\mathbf{k}')} \Delta(\mathbf{k}'), \quad (6)$$

其中,  $E(\mathbf{k}) > 0$  表示超导态的准粒子能量. 对于电声子机制的常规超导, 这时势  $V_s(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$  描述的是交换声子而产生的有效电子间吸引作用, 通常可以近似为常数  $-V_0$ . 这样, (6) 式的解近似为一个不依赖  $\mathbf{k}$  的常数, 即常规的 s-波配对. 对于交换反铁磁自旋涨落的超导配对, 其有效相互作用势通常会在自旋涨落的特征波矢附近表现为一个强峰. 如图 7(a) 所示, 对于四方晶格的哈伯德模型, 这个强峰围绕  $\mathbf{Q} = (\pi, \pi)$ . 所以, (6) 式可以近似为  $\Delta(\mathbf{k}) \approx -V_s(-\mathbf{Q}) \Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q})/2E(\mathbf{k} + \mathbf{Q})$ . 由于  $V_s(\mathbf{q})$  总是大于零的排斥势, 方程有解必然要求  $\Delta(\mathbf{k}) = -\Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q})$ . 根据这个要求, 我们可以理解铜氧化物超导的 d-波配对态和铁基超导中同时具有电子型和空穴型费米口袋系统中的  $s_{\pm}$ -波配对态.

掺杂后铜氧化物高温超导自旋涨落的特征波矢靠近反铁磁波矢  $(\pi, \pi)$ , 相应地自旋涨落导致的电子间有效相互作用势具有围绕  $(\pi, \pi)$  的峰, 如图 7(a) 所示. 而空穴掺杂铜氧化物超导的典型电子费米面如图 8 中的粗黑线所示, 由于靠近  $(0, \pi)$  和  $(\pi, 0)$  的费米面可以近似由  $(\pi, \pi)$  连接. 按照自旋涨落机制对能隙函数的要求, 围绕  $(0, \pi)$  和  $(\pi, 0)$  的能隙须反号, 所以给出的最有利的配对波函数是  $d_{x^2-y^2}$ -波, 其中能隙的节点 (能隙为零的点) 沿图中对角线方向. 图 8 所示是基于单带哈伯德模型将方程 (3) 代入方程 (5), 然后计算得到的对应最可能超导能隙在布里渊区的分布. 可以清楚看出, 表现为很好的  $d_{x^2-y^2}$ -波分布, 与上面的分析一致. 而扩展 s-波  $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta(0)(\cos k_x + \cos k_y)$  的能隙函数在  $k_x \pm k_y = \pm\pi$  四条线围成的一半布里渊区内取正号, 另一半取负号, 不满足由  $(\pi, \pi)$  连接的两片费米面变号的要求, 所以在能量上并不有利.

典型的铁基超导体具有两类费米面, 分别为空穴型费米面和电子型费米面, 它们之间存在一定的套叠, 所以自旋极化率会在套叠波矢  $\mathbf{Q}_{AF}$  处显示一个峰. 同理, 反铁磁涨落导致的电子配对要求由波矢  $\mathbf{Q}_{AF}$  连接的两片费米面上的能隙函数反号 [74]. 图 9 所示的是基于描写铁基超导的有效两带哈伯

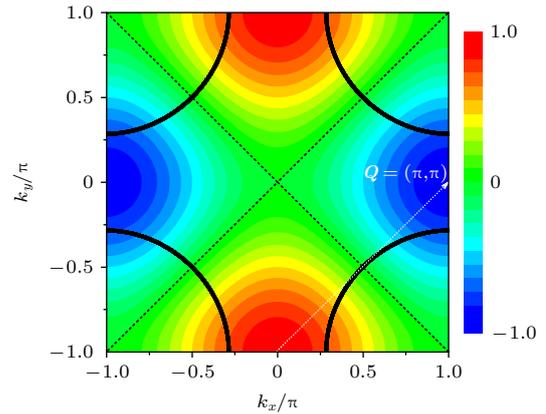


图 8 利用哈伯德模型的弱耦合计算方法 (方程 (3) 和方程 (5)) 得到的最有利能隙函数在布里渊区的分布. 其中的粗黑线表示电子费米面, 点线表示配对能隙函数的节点 (能隙为零的点). 计算参数基于对铜氧化物高温超导的近似描述, 具体见图 7 的说明文字. 图来自文献 [67]

Fig. 8. The most favorable pairing function obtained from the weak-coupling approach to the Hubbard model Eqs.(3) and (5). The solid lines denote the Fermi surface and dotted lines denote the gap nodes. The parameters are the same as those given in the caption of Fig. 7, which are thought to describe approximately high- $T_c$  cuprates. Figure is reproduced from Ref. [67].

德模型 [75] 计算所得结果 [76]. 图 9 (a) 所示的是自旋极化率  $\chi(\mathbf{q}, \omega = 0)$  在动量空间的分布, 可以看出它在  $(0, \pi)$  及其对称点存在峰. 这是由于围绕  $\Gamma$  点的空穴费米面与围绕  $M$  的电子费米面之间的套叠而形成, 如图 9(d) 所示, 其中  $\mathbf{Q}_{AF} = (0, \pi)$ . 这个结果对应于典型铁基超导体中的条纹反铁磁涨落 [16]. 由此可以计算这种反铁磁自旋涨落导致的超导配对对称性, 结果如图 9 (b) 和图 9 (c) 所示, 分别表示能隙函数在电子型费米面和空穴型费米面上的分布. 可以看出, 每个费米面上能隙符号不变且大小也变化很小, 但不同费米面上反号. 这种能隙现在普遍称之为  $s_{\pm}$ -波配对 [13,77]. 基于能更好描写铁基超导能带结构的五带哈伯德模型 [78], 弱耦合计算结果与上述的两带模型结果定性一致 [79,80]. 这反映出, 在自旋涨落机制中最主要的物理是空穴型与电子型费米面之间套叠产生的自旋涨落使这两个费米面上的超导能隙反号 [74]. 最后, 我们还想强调的是: 波矢为  $\mathbf{Q}_{AF} = (\pi, 0)$  的反铁磁自旋涨落作为“胶水”导致的电子配对并不是能带间电子配对而是带内配对. 即, 两个配对电子并不分别位于由  $\mathbf{Q}_{AF}$  连接的空穴型能带和电子型能带上, 而是要么都位于空穴带要么都位于电子带. 这是因为配对的

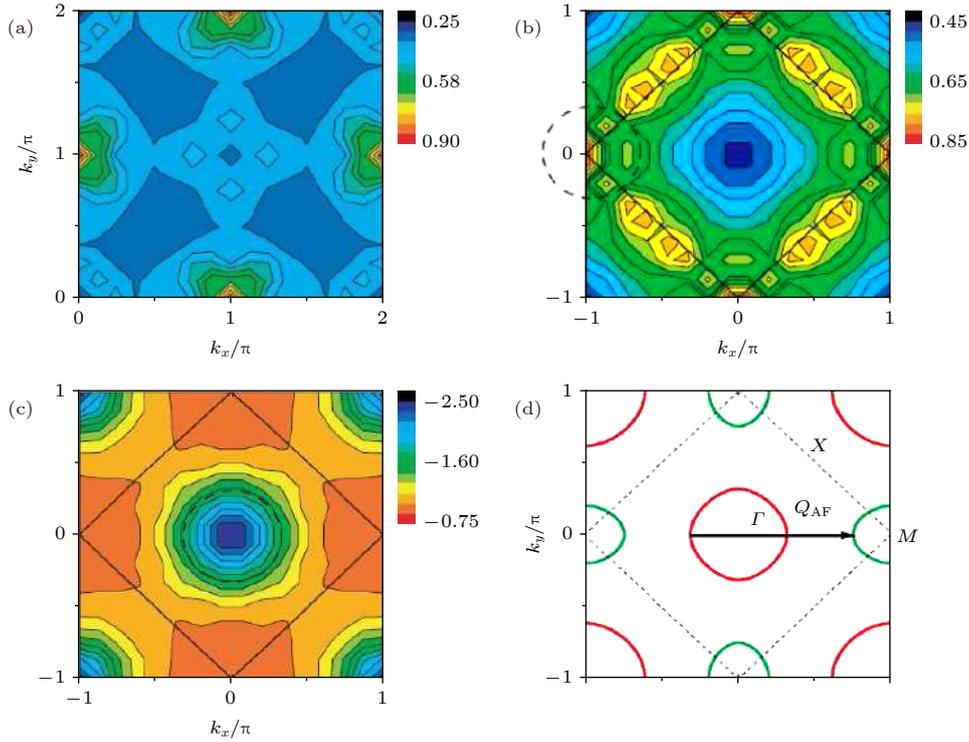


图9 (a) 自旋激发率  $\chi(\mathbf{q}, \omega = 0)$ , (b) 电子型能带和 (c) 空穴型能带上最有利配对函数在动量空间的分布. 这些结果基于对描写铁基超导最简单的两带哈伯德模型<sup>[75]</sup>的弱耦合理论计算<sup>[76]</sup>. (d) 费米面, 其中  $Q_{AF}$  表示围绕  $\Gamma$  的空穴费米面与围绕  $M$  的电子费米面之间的套叠波矢. 图来自文献<sup>[76]</sup>

Fig. 9. Momentum dependence of the spin susceptibility  $\chi(\mathbf{q}, \omega = 0)$  (a), the most favorable pairing functions on the electron Fermi pocket (b) and hole Fermi pocket (c). The results are obtained from the weak-coupling approach to the two-band Hubbard model<sup>[76]</sup>, which is thought to be the simplest model describing iron pnictides<sup>[75]</sup>. (d) The Fermi surface in which  $Q_{AF}$  denote the nesting wavevector between the hole pocket around  $\Gamma$  and electron pocket around  $M$ . Figures are reproduced from Ref. <sup>[76]</sup>.

两个电子如果一个位于空穴型能带另一个位于电子型能带(带间配对), 则无法满足分别具有  $\mathbf{k}$  和  $-\mathbf{k}$  的总动量为零的条件. 在这里, 自旋涨落作为“胶水”的作用体现为: 一对  $\mathbf{k}$  和  $-\mathbf{k}$  的位于空穴带(电子带)的电子, 经由波矢为  $Q_{AF}$  的自旋涨落被散射至电子带(空穴带), 这样的散射形成了束缚态, 即库珀对.

### 3.3 自旋涨落配对理论在其他非常规超导中的应用

$\kappa$ -型的层状有机超导  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>X (ET = BE-DT-TTF 分子, X 表示不同的阴离子) 因为与铜基超导的一些类似性而受到关注<sup>[81]</sup>. 这些材料的导电层由 ET 分子构成, 由于两个 ET 分子间强的相互作用, 形成一个二聚物(dimer). 研究表明, 把这个二聚物看成一个通常的晶格点, 系统可以用等边三角晶格上的多带哈伯德模型描写<sup>[82]</sup>. 相比铜基、铁基等超导性由对母体掺杂而来,  $\kappa$ -型有机超导是通过外加压力或者不同阴离子的化学压力而产生

的. 由于这些材料由有机分子构成, 压力能显著改变电子态的能带宽度, 所以这些系统中的莫特绝缘体-金属相变由能带宽度控制, 而不是像上述其他系统由掺杂导致. 基于两带哈伯德模型, 运用如 3.1 节介绍的弱耦合涨落-交换近似, 早期的理论研究表明<sup>[83]</sup>, 能带间粒子-空穴激发导致波矢为  $(\pi, \pi)$  (在扩展的矩形布里渊区) 的自旋涨落峰, 在对应的费米面结构情形导致  $d_{xy}$ -波的超导配对, 与前面介绍的铜基、铁基情形相似. 近期实验实现了对  $\kappa$ -型有机超导的载流子掺杂<sup>[84,85]</sup>, 利用包含次近邻库仑相互作用的扩展哈伯德模型的研究也表明, 空穴掺杂稳定反铁磁相并加强  $d_{xy}$ -波的超导配对, 而电子掺杂破坏反铁磁相并提升电荷关联从而诱导扩展  $s+d_{x^2-y^2}$  配对<sup>[86]</sup>.

重费米子超导的配对对称性及超导机理也一直是人们关注的重要研究方向. 重费米子超导体种类多样, 其中一类被认为与铜氧化物高温超导最相似的是  $CeMn_5$  (其中  $M$  代表 Co, Rh, Ir 等元素)<sup>[12]</sup>. 因为这一类材料同样具有准二维的晶体与

电子结构,且超导与反铁磁相邻.同时,几类实验也表明  $\text{CeCoIn}_5$  具有  $d_{x^2-y^2}$ -波的超导配对对称性 [87–90]. 利用描写反铁磁自旋涨落的唯象极化率表达式 [91], 并根据  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  和  $\text{CeIrIn}_5$  的中子散射实验数据确定唯象公式中的参数, 通过求解 Eliashberg 方程 (5) [92], 理论计算表明, 这些材料的超导性可以由自旋涨落导致, 且费米面嵌套有助于提高超导转变温度. 这类理论是原用于解释铜氧化物高温超导 d-波配对的唯象近反铁磁金属理论的推广 [64], 所以在此框架下, 重费米子超导与铜基超导具有同一起源. 但是, 需指出的是, 重费米子超导体不仅种类多样, 而且其结构和性质表现出较大差别, 其超导机理也可能不同. 我们在此只简要介绍了自旋涨落配对机制, 对其他理论和性质有兴趣的读者可以参考最近发表在《物理学报》的两篇综述文章 [93,94].

#### 4 自旋共振模与非常规超导

如前所述, 除铜氧化物高温超导外, 目前发现掺杂后铁基和重费米子超导都没有比较普适的自旋激发色散. 但这几类非常规超导的自旋激发具有一个共同特征——中子自旋共振峰.

自旋共振峰首先在最佳掺杂铜氧化物高温超导体  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$  中被发现 [18]. 利用中子散射实验, Rossat-Mignod 等 [18] 发现其自旋激发谱在反铁磁波矢  $(\pi, \pi)$  处能量 41 meV 附近存在一个峰, 如图 10(a) 所示. 由于这个峰的尖锐度在当时的实验测量中只受仪器分辨率限制, 所以被认为是一种自旋共振模. 自旋共振峰在正常态会消失 (见图 10), 尽管有实验表明在铜氧化物高温超导体的赝能隙

区也能观察到. 它的强度具有与超导能隙类似的温度依赖关系 (如图 11 所示), 因此被认为与超导紧密相关. 其后, 在铜基超导的其他体系包括空穴和电子掺杂体系 [95–97], 铁基超导的多个体系 [16,19,59,60], 以及重费米子超导中 [20,28] 都发现了自旋共振峰. 在一些体系中, 单纯从中子散射谱的能量依赖上来观察, 自旋共振模对应的峰并不很明显, 尤其是在过掺杂区域. 所以有一些实验是通过探测超导态与正常态中子散射谱的差别来观察某一能量处是否存在附加峰, 同时辅之以研究峰的强度是否与超导能隙具有类似的温度依赖关系来确定.

自旋共振峰普遍存在于这些典型的非常规超导体中也说明非常规超导机理应该与磁性有关, 但对其物理起源现在并没有统一认识. 大多数研究者认为铜氧化物高温超导体中的共振峰来自自旋激子态 (集体自旋激发模) [13,16,26,48]. 这个描述基于巡游磁性的弱耦合理论框架, 其中集体自旋激发模 (自旋激子态) 出现的条件是自旋为 1 的粒子-空穴对激发形成共振态, 对应于自旋极化率  $\chi(\mathbf{q}, \omega)$  在  $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_r$  (激子态出现的动量) 和  $\omega = E_r$  ( $E_r$  激子态能量) 时发散 [98–100]. 根据 2.2 节所介绍的 RPA 近似 (见方程 (1)),  $\chi$  发散要求

$$1 + V_q \text{Re} \chi_0(\mathbf{q}, \omega) = 0, \quad \text{Im} \chi_0(\mathbf{q}, \omega) \rightarrow 0. \quad (7)$$

方程 (7) 是严格意义上粒子-空穴对激发形成共振态的必要条件. 在铜氧化物高温超导体中, 自旋共振模出现于动量  $\mathbf{Q}_r = (\pi, \pi)$ , 由  $\mathbf{Q}_r$  连接的费米面附近的粒子-空穴对激发将分别位于  $(\pm\pi, 0)$  和  $(0, \pm\pi)$  附近, 这些动量点附近的电子态具有因范·霍夫奇异性导致的态密度显著增强, 从而使  $\text{Re} \chi_0$  在其自旋激发的阈值处发散 [98–100]. 这样, 使满足

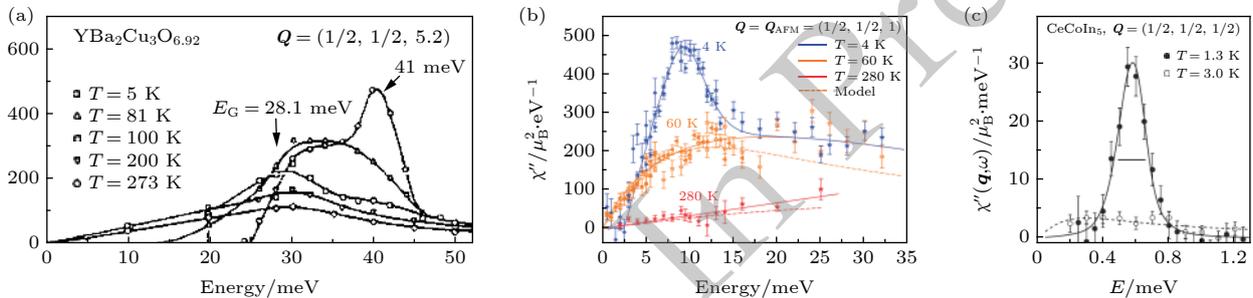


图 10 中子散射实验在 (a) 铜氧化物超导  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ , (b) 铁基超导  $\text{BaFe}_{1.85}\text{Co}_{0.15}\text{As}_2$  和 (c) 重费米子超导  $\text{CeCoIn}_5$  中测量的自旋极化率  $\text{Im} \chi(\mathbf{q}, \omega)$  与能量的依赖关系. 其中不同符号点标志的曲线表示不同温度的结果. 图来自文献 [18,59,20]

Fig. 10. Spin susceptibility  $\text{Im} \chi(\mathbf{q}, \omega)$  measured by neutron scattering on (a)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ , (b)  $\text{BaFe}_{1.85}\text{Co}_{0.15}\text{As}_2$  and (c)  $\text{CeCoIn}_5$  for different temperatures below and above the superconducting transition temperature. Figures are reproduced from Refs. [18, 59, 20], respectively.

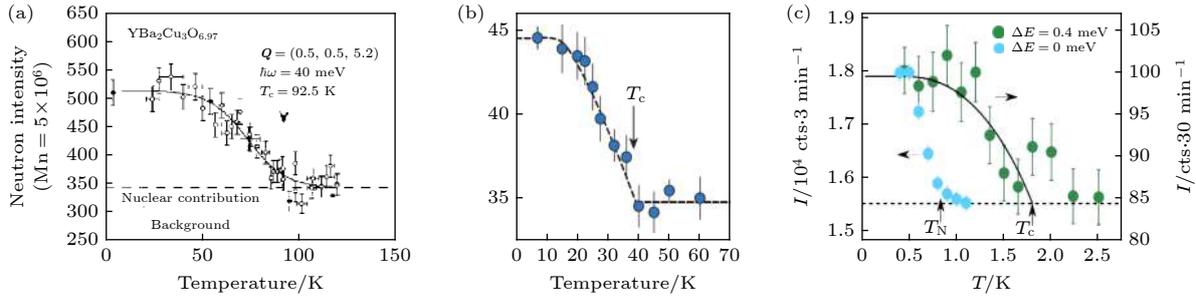


图 11 (a) 铜氧化物超导  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ , (b) 铁基超导  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  和 (c) 重费米子超导  $\text{Nd}_{0.05}\text{Ce}_{0.95}\text{CoIn}_5$  中自旋共振峰强度随温度的依赖关系. 图分别来自文献 [27, 19, 28]

Fig. 11. Temperature evolution of the neutron intensity around the spin resonance in (a) the high- $T_c$  cuprate  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.97}$ , (b) iron-based superconductor  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$  and (c) heavy fermion superconductor  $\text{Nd}_{0.05}\text{Ce}_{0.95}\text{CoIn}_5$ . Figures are reproduced from References [27, 19, 28], respectively.

$1 + V_q \text{Re}\chi_0(\mathbf{q}, \omega) = 0$  的能量 (也就是共振模能量) 落在自旋激发阈值以下的自旋能隙内, 从而形成没有衰减的 (即  $\text{Im}\chi_0 \rightarrow 0$ ) 的共振态. 由此得知,  $E_r$  小于且正比于自旋激发能隙. 因为粒子-空穴对激发的粒子态和空穴态都处于  $\mathbf{d}_{x^2-y^2}$ -波的反节点 ( $\pm\pi, 0$ ) 和  $(0, \pm\pi)$  附近, 所以自旋激发能隙约等于二倍的超导能隙, 这样有  $E_r \approx 2\Delta(0)$ , 这与文献 [101] 中所总结的铜基、铁基和重费米子超导等三类体系中的实验观察一致.

铜氧化物高温超导形成自旋激子态还有一充分条件是其具有  $\mathbf{d}_{x^2-y^2}$ -波非常规超导配对态. 由于超导态的准粒子激发涉及电子 (占有) 和空穴 (未占有) 态的相干叠加, 所以其跃迁几率相比正常态多了一个超导相干因子 [102]. 对于自旋极化率, 其超导相干因子为  $1 - \frac{\epsilon(\mathbf{k})\epsilon(\mathbf{k}+\mathbf{q}) + \Delta(\mathbf{k})\Delta(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{E(\mathbf{k})E(\mathbf{k}+\mathbf{q})}$ , 其中  $E(\mathbf{k}) = \sqrt{\epsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2(\mathbf{k})}$  表示超导态的准粒子能量,  $\epsilon(\mathbf{k})$  是从费米能级度量起的正常态电子能量. 因为自旋激发来自费米面附近的粒子-空穴对激发, 所以  $\epsilon(\mathbf{k}) \approx 0$ , 这样超导相干因子约等于  $1 - \frac{\Delta(\mathbf{k})\Delta(\mathbf{k}+\mathbf{q})}{|\Delta(\mathbf{k})||\Delta(\mathbf{k}+\mathbf{q})|}$ . 因此, 动量  $\mathbf{k}$  的超导能隙与动量  $\mathbf{k} + \mathbf{Q}_r$  的超导能隙必须相差一个负号才能使自旋极化率不为零 [95], 即  $\Delta(\mathbf{k}) = -\Delta(\mathbf{k} + \mathbf{Q}_r)$ . 对于铜氧化物高温超导体  $\mathbf{Q}_r = (\pi, \pi)$ , 结合其费米面形状, 有  $\Delta(\mathbf{k} = (0, \pm\pi)) = -\Delta(\mathbf{k} = (\pm\pi, 0))$ , 这正是  $\mathbf{d}_{x^2-y^2}$ -波超导配对态所满足的关系. 所以, 根据自旋激子态可以解释铜氧化物高温超导体中的自旋共振峰.

铁基超导中的自旋共振模同样被认为来源于自旋激子态 [103,104]. 在最佳掺杂附近, 铁基超导具有空穴型费米面和电子型费米面, 这两类费米面具

有一定的套叠, 产生了特征波矢为  $(0, \pi)$  的条纹型反铁磁涨落. 同时, 这种能带间的反铁磁涨落作为“胶水”诱导具有  $s_{\pm}$ -波的超导配对, 表现为超导序参量在空穴型费米面和电子型费米面上符号相反. 由此可以清楚看出, 它满足自旋激子形成的两个条件: 1) 由波矢  $(0, \pi)$  连接的空穴型和电子型费米面具有套叠, 而费米面套叠会导致裸自旋极化率  $\text{Im}\chi_0$  在自旋能隙边缘产生跃升; 2) 由波矢  $(0, \pi)$  连接的空穴型和电子型费米面上超导能隙反号. 当波矢从  $(0, \pi)$  离开后, 形成自旋激子的第二个条件依然满足, 但是费米面的套叠强烈依赖波矢. 理论计算发现 [103], 铁基超导中的自旋共振峰强烈限制在波矢  $\mathbf{Q}_r$ . 另外, 理论计算也表明 [103,104], 对于其他超导能隙, 如  $\mathbf{d}_{x^2-y^2}$ -波, 由特征波矢连接的部分费米面上的能隙处于  $\mathbf{d}_{x^2-y^2}$ -波的节点周围, 所以自旋能隙几近为零, 故不存在自旋共振模. 如果通过电子 (空穴) 掺杂使铁基超导体从最佳掺杂过渡至过掺杂区域, 则因为电子费米面的扩大 (缩小) 和空穴费米面的缩小 (扩大), 使得电子和空穴费米面之间的套叠相对最佳掺杂变差. 这时, 自旋共振峰的强度将变弱. 在实验上确实观察到了预期的变弱现象 [16,105–107], 与铁基超导自旋共振模来源于自旋激子态的图像一致.

自旋激子态的这个性质使中子散射实验可以运用于探测超导能隙的符号变化. 但由于其决定的只是由  $\mathbf{Q}_r$  联系的两个费米面部分区域的超导能隙符号变化, 所以对于比较复杂的多费米面结构的超导体只能提供部分符号变化信息. 由于通常的实验手段都很难反映能隙符号变化, 所以这个方法在非常规超导能隙的研究中发挥了重要作用. 如最近对铁基超导  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  的中子散射研究 [108]. 由于重度

空穴过掺杂,  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  中只有围绕  $\Gamma = (0, 0)$  点的空穴型费米面, 而电子型费米面已消失. 但是  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  依然具有超导性. 显然, 带间自旋涨落导致的  $s_{\pm}$  超导配对理论难以解释其超导性. 关于其超导能隙的对称性, 各种实验测量尚未取得一致的结论 [109–112]. 有意思的是, 中子散射发现  $\text{KFe}_2\text{As}_2$  存在自旋共振模, 表明位于布里渊区中心的两个空穴型费米面可能具有相反符号的  $s$ -波对称性 [108].

如 3.3 节所述,  $\text{CeCoIn}_5$  具有  $d_{x^2-y^2}$ -波的超导配对对称性 [87–90]. 在超导转变温度以下,  $\text{CeCoIn}_5$  和  $\text{Nd}_{0.05}\text{Ce}_{0.95}\text{CoIn}_5$  中观察到了自旋共振模 [20,28]. 依据对共振模的自旋激子起源解释, 自旋共振模的存在与  $d_{x^2-y^2}$ -波超导对称性相一致. 然而, 对于重费米子超导体中自旋共振模的起源, 理论上也提出不同于自旋激子的解释 [113]. 这项理论工作认为,  $\text{CeCoIn}_5$  中的自旋共振模在三维反铁磁波矢  $\mathbf{Q}_{\text{AF}}^{3\text{D}} = (\pi, \pi, \pi)$  处被观察到, 但他们的理论计算表明, 来自三维费米面的自旋激子很弱, 而如果是来自二维费米面, 则应该沿整个  $q_z$  方向即  $(\pi, \pi, q_z)$  ( $0 < q_z < \pi$ ) 都可见, 而不是只在  $\mathbf{Q}_{\text{AF}}^{3\text{D}}$ . 他们进而提出 [113],  $\text{CeCoIn}_5$  中的自旋共振模来自准局域  $f$  电子的磁振子型激发. 在正常态这些磁振子型激发由于与传导电子的相互作用而衰减得不可见, 进入超导态后二倍超导能隙以下衰减被遏止, 所以磁振子型激发得以显现. 最近也有中子散射实验支持这种磁振子型激发 [114]. 由于重费米子中自旋共振峰的研究还不多, 所以其性质及起源还有待进一步的研究.

## 5 讨论和展望

### 5.1 讨论

在本文结束前, 再对几个具体问题进行简单讨论:

1) 反铁磁和  $d$ -波超导序在铜氧化物高温超导的  $\text{SO}(5)$  理论中得到统一 [115]. 根据  $\text{SO}(5)$  对称性, 反铁磁序和  $d$ -波超导序可以形成一个五维的超矢量, 在这个五维空间中可以将反铁磁序转向  $d$ -波超导序, 反之亦然. 由于反铁磁序是一种粒子-空穴通道的序, 而超导是粒子-粒子通道的序, 所以这种相互旋转需要由一特殊的模式—— $\pi$  模来进行. 它对应于一个位于  $(\pi, \pi)$  的自旋三重态粒子-粒子通道的集体模 [116]. 由于中子耦合的是自旋为 1 的粒子-空穴激发, 所以在正常态  $\pi$  模并不会在中子散射中

出现. 因为超导态是粒子和空穴的相干叠加态, 所以, 进入超导态后通过粒子-空穴激发,  $\pi$  模将会在中子散射中体现为一个确定的集体模式, 解释了自旋共振模在超导态的出现.  $\text{SO}(5)$  理论把反铁磁和  $d$ -波超导序统一到一个五维的矢量空间, 理论上很有启发意义, 但是偏形式理论, 不容易与实验对比, 特别是难以被用来解释实验观察量与掺杂浓度的关系.

2) 自旋共振模的自旋激子起源解释展示了共振模与超导对称性的紧密相关性, 尤其直接关联了交换自旋涨落导致的非常规超导配对序参量的基本性质——动量空间中的符号改变. 所以, 自旋共振模被认为可以部分 (即只涉及由共振模波矢连接的那部分费米面上超导能隙的反号) 探测超导能隙的相位. 这个机制在铜氧化物高温超导和部分铁基超导中得到了广泛应用. 但重费米子超导中涉及到局域的  $f$  电子及其与巡游电子的耦合, 如果自旋共振模来自  $f$  电子的自旋波激发 [113], 则与超导态配对对称性没有关系, 超导态的效果只是因为打开了超导能隙, 从而减小了自旋波激发的衰减而使之显现. 另外,  $\kappa$ -型的层状有机超导因为实验的困难尚未有中子散射实验结果, 所以, 其中是否存在自旋共振峰尚不得知 [117]. 还有一个重要问题是, 现在所了解的自旋共振模与超导关系体现的是自旋共振模是超导形成的结果, 即因超导能隙使得在能隙内形成一个没有衰减的共振态. 但是, 自旋共振模是否是导致超导形成的诱因一直在研究中, 尽管有理论研究认为自旋共振模的谱权重不足以成为导致铜氧化物高温超导配对的“胶水” [118].

3)  $\kappa$ -型层状有机超导的实现来源于能带宽度控制的莫特绝缘体-金属 (超导) 相变, 所以与掺杂导致的这类相变对比研究将加深对莫特绝缘体-金属 (超导) 相变的认识, 但目前相关的实验研究有限. 关于其超导配对对称性, 现在的实验和理论都存在争议 [86,119]. 其他如类似铜氧化物高温超导的赝能隙现象的确定及理解 [24,120], 以及可能存在的量子自旋液体态的研究等 [121,122], 都值得期待.

4) 理论上, 基于电子相互作用的哈伯德模型, 研究自旋涨落诱导的超导配对对称性的研究近年来扩展到一些新兴体系, 如石墨烯型的蜂窝晶格和 Kagome 晶格等 [123–128]. 另外, 掺杂的量子自旋液体能否及如何转变为非常规超导也是持续引起人们兴趣的研究课题 [68,129–131], 尽管其与自旋涨落

诱导的超导看来相关度不大. 但量子自旋液体作为一种新的自旋态<sup>[132–135]</sup>, 其与超导的相关性同样是探究磁性与超导的重要内容.

## 5.2 展望

超导最初是在汞、铌等单元素材料中被发现的, 这些都是常规的BCS超导体. 上世纪80年代前后, 人们在二元和三元化合物中发现了重费米子超导, 如 $\text{UBe}_{13}$ ,  $\text{UPt}_3$  和  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  等, 随后在四元化合物  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  和  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  等中发现了铜基超导, 在五元化合物  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  等中发现了铁砷超导体. 考虑到多元化合物难以计数的元素组合方式和组分比 (尽管要考虑化学合成的可能), 这个历史启示我们, 应该还有不少的高温超导材料等待人们去发现. 而且, 其中含有过渡金属元素的体系可能因为具有强电子关联而表现出磁性与非常规超导性的紧密关系. 同时, 这些体系还可能由于多轨道的参与、自旋-轨道耦合以及它们与强关联效应的相互合作或竞争等而产生层展的与超导相关的新现象. 就目前所研究的非常规超导而言, 虽然多数研究者认为自旋涨落是导致非常规超导配对的主要因素, 但尚没有一个具体的理论得到广泛接受. 所以, 非常规超导材料、物理和机制的研究仍是当前一个富有金矿也富有挑战的前沿研究领域.

衷心感谢赵忠贤老师一直的关心和支持. 我听的第一个超导学术报告就是赵忠贤老师1987年10月在北京玉泉路中国科学院研究生院《物理学前沿进展》中所上的一课. 感谢北京高温超导论坛的各位同行 (因人数太多, 恕不一一列举), 起始于2002年的每年一次论坛提供了我向大家学习及与之交流的好机会, 使我受益良多. 感谢胡江平、温锦生和于顺利在写作过程中的讨论.

## 参考文献

- [1] Steglich F, Aarts J, Bredl C D, Lieke W, Meschede D, Franz W, Schaefer H 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1892
- [2] Bednorz J G, Müller K A 1986 *Z. Phys. B: Condens. Matter* **64** 189
- [3] Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, Kawamura R, Yanagi H, Kamiya T, Hosono H 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 10012
- [4] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [5] Kini A M, Geiser U, Wang H H, Carlson K D, Williams J M, Kwok W K, Vandervoort K G, Thompson J E, Stupka D, Jung D, Whangbo M H 1990 *Inorg. Chem.* **29** 2555
- [6] Maeno Y, Hashimoto H, Yoshida K, Nishizaki S, Fujita T, Bednorz J G, Lichtenberg F 1994 *Nature* **372** 532
- [7] Takada K, Sakurai H, Takayama-Muromachi E, Izumi F, Dilanian R A, Sasaki R 2003 *Nature* **422** 53
- [8] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, Hor P H, Meng R L, Gao L, Huang Z J, Wang Y Q, Chu C W 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 908
- [9] Zhao Z X, Chen L Q, Yang Q S, Huang Y H, Chen G H, Tang R M, Liu G R, Cui C G, Chen L, Wang L H, Guo S Q, Li S L, Bi J Q 1987 *Chin. Sci. Bull.* **32** 661
- [10] Chen X H, Wu T, Wu G, Liu R H, Chen H, Fang D F 2008 *Nature* **453** 761
- [11] Ren Z A, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X L, Zheng C, Che G C, Dong X L, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2215
- [12] Stewart G R 2017 *Adv. Phys.* **66** 75
- [13] Scalapino D J 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1383
- [14] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 17
- [15] Chen X H, Dai P, Feng D L, Xiang T, Zhang F C 2014 *Nat. Sci. Rev.* **1** 371
- [16] Dai P C 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 855
- [17] Si Q, Yu R, Abrahams E 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16017
- [18] Rossat-Mignod J, Regnault L P, Vettier C, Bourges C, Burlet C, Bossy J, Henry J Y, Lapertot G 1991 *Physica C* **185-189** 86
- [19] Christianson A D, Goremychkin E A, Osborn R, Rosenkranz S, Lumsden M D, Malliakas C D, Todorov I S, Claus H, Chung D Y, Kanatzidis M G, Bewley R I, Guidi T 2008 *Nature* **456** 930
- [20] Stock C, Broholm C, Hudis J, Kang H J, Petrovic C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 087001
- [21] Avci S, Chmaissem O, Chung D Y, Rosenkranz S, Goremychkin E A, Castellan J P, Todorov I S, Schlueter J A, Claus H, Daoud-Aladine A, Khalyavin D D, Kanatzidis M G, Osborn R 2012 *Phys. Rev. B* **85** 184507
- [22] Nandi S, Kim M G, Kreyssig A, Fernandes R M, Pratt D K, Thaler A, Ni N, Bud'ko S L, Canfield P C, Schmalian J, McQueeney R J, and Goldman A I 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 057006
- [23] Nicklas M, Stockert O, Park T, Habicht K, Kiefer K, Pham L D, Thompson J D, Fisk Z, Steglich F 2007 *Phys. Rev. B* **76** 052401
- [24] Nam M S, Ardavan A, Blundell S J, Schlueter J A 2007 *Nature* **449** 584
- [25] Tranquada J M 2007 *Handbook of High-Temperature Superconductivity: Theory and Experiment* (New York: Springer), also in arXiv: 0512115
- [26] Eschrig M 2006 *Adv. Phys.* **55** 47
- [27] Bourges P, Regnault L P, Sidis Y, Vettier C 1996 *Phys. Rev. B* **53** 876
- [28] Mazzone D G, Raymond S, Gavilano J L, Steffens P, Schneidewind A, Lapertot G, Kenzelmann M 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 187002
- [29] Savrasov S Y, Andersen O K 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 4430
- [30] Boeri L, Dolgov O V, Golubov A A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 026403
- [31] Berk N F, Schrieffer J R 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 433
- [32] Emery V J 1986 *Synth. Met.* **13** 21
- [33] Miyake K, Schmitt-Rink S, Varma C M 1986 *Phys. Rev. B* **34** 6554
- [34] Scalapino D J, Loh E, Hirsch J E 1986 *Phys. Rev. B* **34** 8190
- [35] Coldea R, Hayden S M, Aeppli G, Perring T G, Frost C D,

- Mason T E, Cheong S W, Fisk Z 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5377
- [36] Headings N S, Hayden S M, Coldea R, Perring T G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 247001
- [37] Piazza B D, Mourigal M, Christensen N B, Nilsen G J, Tregenna-Piggott P, Perring T G, Enderle M, McMorrow D F, Ivanov D A, Ronnow H M 2015 *Nat. Phys.* **11** 62
- [38] Shao H, Qin Y Q, Capponi S, Chesi S, Meng Z Y, Sandvik A W 2017 *Phys. Rev. X* **7** 041072
- [39] Yu S L, Wang W, Dong Z Y, Yao Z J, Li J X 2018 *Phys. Rev. B* **98** 134410
- [40] Singh R R P, Gelfand M P 1995 *Phys. Rev. B* **52** 15695
- [41] Sandvik A W, Singh R R P 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 528
- [42] Powalski M, Schmidt K P, Uhrig G S 2018 *SciPost Phys.* **4** 001
- [43] Hayden S M, Mook H A, Dai P, Perring T G, Dogan F 2004 *Nature* **429** 531
- [44] Tranquada J M, Woo H, Perring T G, Goka H, Gu G D, Xu G, Fujita M, Yamada K 2004 *Nature* **429** 534
- [45] Yamada K, Lee C H, Kurahashi K, Wada J, Wakimoto S, Ueki S, Kimura H, Endoh Y, Hosoya S, Shirane G, Birgeneau R J, Grevin M, Kastner M A, Kim Y J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 6165
- [46] Dai P, Mook H A, Hunt R D, Dogan F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 054525
- [47] Stock C, Buyers W J L, Cowley R A, Clegg P S, Coldea R, Frost C D, Liang R, Peets D, Bonn D, Hardy W N, Birgeneau R J 2005 *Phys. Rev. B* **71** 024522
- [48] Han R S, Xiang T, Wen H H 2009 *Experimental and Theoretical Studies on the High- $T_c$  Cuprates* (Beijing: Science Press) pp295–315 (in Chinese) [韩汝珊, 向涛, 闻海虎编 2009 铜氧化物高温超导电性实验与理论研究 (北京: 科学出版社) 第295—315页]
- [49] Kivelson S A, Bindloss I P, Fradkin E, Oganesyan V, Tranquada J M, Kapitulnik A, Howald C 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 1201
- [50] Brinkman J, Lee P A 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2915
- [51] Li J X, Gong C D 2002 *Phys. Rev. B* **66** 014506
- [52] Wen J S, Xu G Y, Gu G D, Tranquada J M, Birgeneau R J 2011 *Rep. Prog. Phys.* **74** 124503
- [53] Johnston D C 2010 *Adv. Phys.* **59** 803
- [54] Dong J, Zhang H J, Xu G, Li Z, Li G, Hu W Z, Wu D, Chen G F, Dai X, Luo J L, Fang Z, Wang N L 2008 *Europhys. Lett.* **83** 27006
- [55] Harriger L W, Luo H Q, Liu M S, Frost C, Hu J P, Norman M R, Dai P 2011 *Phys. Rev. B* **84** 054544
- [56] Zhao J, Adroja D T, Yao D X, Bewley R, Li S L, Wang X F, Wu G, Chen X H, Hu J P, Dai P 2009 *Nat. Phys.* **5** 555
- [57] Hu J P, Xu B, Liu W M, Hao N N, Wang Y P 2012 *Phys. Rev. B* **85** 144403
- [58] Qiu Y, Bao W, Zhao Y, Broholm C, Stanev V, Tesanovic Z, Gasparovic Y C, Chang S, Hu J, Qian B, Fang M, Mao Z 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 067008
- [59] Inosov D S, Park J T, Bourges P, Sun D L, Sidis Y, Schneidewind A, Hradil K, Haug D, Lin C T, Keimer B, Hinkov V 2010 *Nat. Phys.* **6** 178
- [60] Xie T, Gong D, Ghosh H, Ghosh A, Soda M, Masuda T, Itoh S, Bourdarot F, Regnault L P, Danilkin S, Li S, Luo H 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 137001
- [61] Brinkman W F, Serene J W, Anderson P W 1974 *Phys. Rev. A* **10** 2386
- [62] Leggett A J 1975 *Rev. Mod. Phys.* **47** 331
- [63] Bickers N E, Scalapino D J, Scalettar R T 1987 *Internat. J. Mod. Phys. B* **1** 687
- [64] Monthoux P, Balatsky A V, Pines D 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 3448
- [65] Moriya T, Ueda K 2003 *Rep. Prog. Phys.* **66** 1299
- [66] Abrikosov A A, GorKov L P, Dzyaloshinski I E 1963 *Method of Quantum Field Theory in Statistical Physics* (New York: Dover Publications, INC) pp280–291
- [67] Yu S L, Li J X 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087411
- [68] Anderson P W 1987 *Science* **235** 1196
- [69] Zhang F C, Rice T M 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3759
- [70] Qin M P, Chung C M, Shi H, Vitali E, Hubig C, Schollwock U, White S R, Devereaux T P 2020 *Phys. Rev. X* **10** 031016
- [71] Jiang H C, Devereaux T P 2019 *Science* **365** 1424
- [72] Gull E, Parcollet O, Millis A J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 216405
- [73] Shih C T, Chen Y C, Lin H Q, Lee T K 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 1294
- [74] Mazin I I, Singh D J, Johannes M D, Du M H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 057003
- [75] Raghu S, Qi X L, Liu C X, Scalapino D J, Zhang S C 2008 *Phys. Rev. B* **77** 220503
- [76] Yao Z J, Li J X, Wang Z D 2009 *New J. Phys.* **11** 025009
- [77] Ding H, Richard P, Nakayama K, Sugawara K, Arakane T, Sekiba Y, Takayama A, Souma S, Sato T, Takahashi T, Wang Z, Dai X, Fang Z, Chen G F, Luo J L, Wang N L 2008 *EPL* **83** 47001
- [78] Kuroki K, Onari S, Arita R, Usui H, Tanaka Y, Kontani H, Aoki H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 087004
- [79] Wang F, Zhai H, Ran Y, Vishwanath A, Lee D H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 047005
- [80] Graser S, Maier T A, Hirschfeld P J, Scalapino D J 2009 *New J. Phys.* **11** 025016
- [81] McKenzie R H 1997 *Science* **278** 820
- [82] Kino H, Fukuyama H 1995 *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 2726
- [83] Schmalian J 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 4232
- [84] Oike, H, Miyagawa K, Taniguchi H, Kanoda K 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 067002
- [85] Kawasugi Y, Seki K, Edagawa Y, Sato Y, Pu J, Takenobu T, Yunoki S, Yamamoto H M, Kato R 2016 *Nat. Commun.* **7** 12356
- [86] Watanabe H, Seo H, Yunoki S 2019 *Nat. Commun.* **10** 3167
- [87] Park W K, Sarrao J L, Thompson J D, Greene L H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 177001
- [88] Allan M P, Masee F, Morr D K, Van Dyke J, Rost A W, Mackenzie A P, Petrovic C, Davis J C 2013 *Nat. Phys.* **9** 468
- [89] Zhou B B, Misra S, da Silva Neto E H, Aynajian P, Baumbach R E, Thompson J D, Bauer E D, Yazdani A 2013 *Nat. Phys.* **9** 474
- [90] An K, Sakakibara T, Settai R, Onuki Y, Hiragi M, Chioka M, Machida K 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 037002
- [91] Monthoux P, Lonzarich G G 2001 *Phys. Rev. B* **63** 054529
- [92] Nishiyama S, Miyake K, Varma C M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 014510
- [93] Xie W, Shen B, Zhang Y J, Guo C Y, Xu J C, Lu X, Yuan H Q 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 177101 (in Chinese) [谢武, 沈斌, 张勇军, 郭春煜, 许嘉诚, 路欣, 袁辉球 2019 物理学报 **68** 177101]
- [94] Yang Y F, Li Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **64** 217401 (in Chinese) [杨义峰, 李宇 2019 物理学报 **64** 217401]
- [95] Fong H F, Keimer B, Anderson P W, Reznik D, Dogan F, Aksay I A 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 316
- [96] He H, Bourges P, Sidis Y, Ulrich C, Regnault L, Pailhes S,

- Berzigiarova N, Kolesnikov N, Keimer B 2002 *Science* **295** 1045
- [97] Wilson S D, Dai P, Li S, Chi S, Kang H J, Lynn J W 2006 *Nature* **442** 59
- [98] Blumberg G, Stojkovic B P, Klein M V 1995 *Phys. Rev. B* **52** 741
- [99] Liu D Z, Zha Y, Levin K 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4130
- [100] Li J X, Yin W G, Gong C D 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2895
- [101] Yu G, Li Y, Motoyama E M, Greven M 2009 *Nat. Phys.* **5** 873
- [102] Tinkham M 1992 *Introduction to Superconductivity* (2nd Edition) (New York: McGraw-Hill, Inc.) pp79–82
- [103] Korshunov M M, Eremin I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 140509(R)
- [104] Maier T A, Scalapino D J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 020514(R)
- [105] Matan K, Ibuka S, Morinaga R, Chi S, Lynn J W, Christianson A D, Lumsden M D, Sato T J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 054515
- [106] Castellán J P, Rosenkranz S, Goremychkin E A, Chung D Y, Todorov I S, Kanatzidis M G, Eremin I, Knolle J, Chubukov A V, Maiti S, Norman M R, Weber F, Claus H, Guidi T, Bewley R I, Osborn R 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 177003
- [107] Lee C H, Kihou K, Park J T, Horigane K, Fujita K, Wasser F, Qureshi N, Sidis Y, Akimitsu J, Braden M 2016 *Sci. Rep.* **6** 23424
- [108] Shen S D, Zhang X W, Wo H L, Shen Y, Feng Y, Schneidewind A, Cermák P, Wang W B, Zhao J 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 017001
- [109] Zhang Y, Yang L X, Xu M, Ye Z R, Chen F, He C, Xu H C, Jiang J, Xie B P, Ying J J, Wang X F, Chen X H, Hu J P, Matsunami M, Kimura S, Feng D L 2011 *Nat. Mater.* **10** 273
- [110] Dong J K, Zhou S Y, Guan T Y, Zhang H, Dai Y F, Qiu X, Wang X F, He Y, Chen X H, Li S Y 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 087005
- [111] Reid J H, Tanatar M A, Juneau-Fecteau A, Gordon R T, René de Cotret S, Doiron-Leyraud N, Saito T, Fukazawa H, Kohori Y, Kihou K, Lee C H, Iyo A, Eisaki H, Prozorov R, Taillefer L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 087001
- [112] Richard P, Qian T, Ding H 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 293203
- [113] Chubukov A V, Gor'kov L P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 147004
- [114] Song Y, Dyke J V, Lum I K, White B D, Jang S, Yazici D, Shu L, Schneidewind A, Cermák P, Qiu Y, Maple M B, Morr D K, Dai P 2016 *Nat. Commun.* **7** 12774
- [115] Zhang S C 1997 *Science* **275** 1089
- [116] Demler E, Zhang S C 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4126
- [117] Li J X 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 037002
- [118] Kee H Y, Kivelson S, Aeppli G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 257002
- [119] Ardavan A, Brown S, Kagoshima S, Kanoda K, Kuroki K, Mori H, Ogata, M, Uji S, Wosnitza J 2012 *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** 0111004
- [120] Kang J, Yu S L, Xiang T, Li J X 2011 *Phys. Rev. B* **84** 064520
- [121] Shimizu Y, Miyagawa K, Kanoda K, Maesato M, Saito G 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 107001
- [122] Yamashita S, Nakazawa Y, Oguni M, Oshima Y, Nojiri H, Shimizu Y, Miyagawa K, Kanoda K 2008 *Nat. Phys.* **4** 459
- [123] Uchoa B, Castro Neto A H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 146801
- [124] Honerkamp C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 146404
- [125] Nandkishore R, Levitov L S, Chubukov A V 2012 *Nat. Phys.* **8** 158
- [126] Wang W S, Xiang Y Y, Wang Q H, Wang F, Yang F, Lee D H 2012 *Phys. Rev. B* **85** 035414
- [127] Yu S L, Li J X 2012 *Phys. Rev. B* **85** 144402
- [128] Xu X Y, Wessel S, Meng Z Y 2016 *Phys. Rev. B* **94** 115105
- [129] Fradkin E, Kivelson S A, Tranquada J M 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 457
- [130] Jiang Y F, Jiang H C 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 157002
- [131] Jiang Y F, Yao H, Yang F 2020 *arXiv*: 2003.02850 (unpublished)
- [132] Anderson P W 1973 *Mater. Res. Bull.* **8** 153
- [133] Zhou Y, Kanoda K, Ng T K 2017 *Rev. Mod. Phys.* **89** 025003
- [134] Wen J S, Yu S L, Li S Y, Yu W Q, Li J X 2019 *NPJ Quantum Mater.* **4** 12
- [135] Broholm C, Cava R J, Kivelson S A, Nocera D G, Norman M R, Senthil T 2020 *Science* **367** 263

## SPECIAL TOPIC—Superconductivity and its applications

**Spin fluctuations and unconventional superconducting pairing\***Li Jian-Xin<sup>1)2)†</sup>1) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)2) (*Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

( Received 21 December 2020; revised manuscript received 3 January 2021 )

**Abstract**

High- $T_c$  cuprates, iron-based superconductors, heavy-fermion superconductors and  $\kappa$ -type layered organic superconductors share some common features - the proximity of the superconducting state to the magnetic ordered state and the non- $s$ -wave superconducting pairing function. It is generally believed that the Cooper pairings in these unconventional superconductors are mediated by spin fluctuations. In this paper, we present a brief overview on the spin dynamics and unconventional pairing, focusing on high- $T_c$  cuprates and iron-based superconductors. In particular, we will overview the properties of the neutron spin resonance and its possible origin, the pairing mechanism in Hubbard model within the weak-coupling framework and its application to the aforesaid unconventional superconductors. We point out that the interplay between magnetism and superconductivity is still an area of active research.

**Keywords:** unconventional superconductivity, spin excitation, superconducting pairing symmetry, spin resonance

**PACS:** 74.20.Mn, 75.40.Gb, 74.20.Rp, 67.57.Lm

**DOI:** [10.7498/aps.70.20202180](https://doi.org/10.7498/aps.70.20202180)

In Press

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2016YFA0300401) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11774152).

† Corresponding author. E-mail: [jxli@nju.edu.cn](mailto:jxli@nju.edu.cn)