

## 观点和展望

## 时间反演对称性破缺的笼目超导运输现象

杨硕颖<sup>†</sup> 殷嘉鑫

(南方科技大学物理系, 深圳 518055)

(2024年7月3日收到; 2024年7月29日收到修改稿)

近期对钒基笼目超导体 ( $AV_3Sb_5$ ,  $A = K, Cs, Rb$ ) 家族中三种材料的低温量子输运测量均显示出时间反演对称性破缺的超导态. 其中, 在  $Nb/K_{1-x}V_3Sb/Nb$  的约瑟夫森结和  $RbV_3Sb_5$  中, 超导转变温度以下的磁阻随磁场扫动方向存在磁滞现象;  $CsV_3Sb_5$  中存在零磁场下的超导二极管现象, 即正向和反向的超导临界电流大小不同. 首先, 本文讨论了这些实验现象的区别和联系. 然后, 讨论产生上述非常规超导运输现象的可能机理, 如手性超导序参量 ( $d+id$  或  $p+ip$ ), 以及由电荷密度波与常规超导态耦合产生的手性配对密度波.

**关键词:** 笼目超导体, 对称性破缺, 超导二极管**PACS:** 03.75.Lm, 74.25.Dw, 74.50.+r, 74.70.-b**DOI:** 10.7498/aps.73.20240917

## 1 引言

对称性对决定固体物理学性质有着无可比拟的作用<sup>[1]</sup>. 由于对称性破缺常常会诱导出新奇物态的出现, 因此实验上探测对称性破缺的方法至关重要. 一个著名的例子是霍尔效应, 它是指由纵向电流引起的横向电压. 大多数霍尔效应是由外加磁场或内禀磁序引起时间反演对称性 (time-reversal symmetry, TRS) 破缺导致的. 霍尔效应促使了一系列拓扑量子物态、分数量子化电荷的研究, 以及量子化电阻在国际单位制中的应用. 当一个体系保持 TRS 时, 它不再展现一阶的霍尔效应, 而如果空间反演对称性 (inversion symmetry, IS) 破缺, 则可以通过非线性霍尔效应, 即霍尔电压与驱动电流的非线性关系来表征<sup>[2]</sup>.

超导电性是近年来凝聚态物理中最活跃、影响最广泛深远的研究领域之一. 一方面, 科学界不断努力寻找更多的新型超导材料. 另一方面, 人们不断寻找非常规超导的证据, 例如 d 波超导体波函数振幅的空间分布像十字花瓣, 被认为支持高温超导; 承载 p 波的自旋三重态超导体集自旋信息与

超导特性为一体, 既可以产生无耗散的自旋流, 又是可以承载拓扑非平庸马约拉纳费米子的载体.

近年来, 钒基笼目超导体 ( $AV_3Sb_5$ ,  $A = K, Cs, Rb$ ) 中发现了一系列由拓扑、电子关联和磁性相互作用产生的新奇量子物态<sup>[3]</sup>. 研究发现,  $AV_3Sb_5$  家族的三种材料都表现出超导特性, 而钒基笼目超导体的超导配对机制是一个备受争议的科学问题<sup>[4]</sup>. 通常来讲, 三维体系中的超导出现在同时具有 TRS 和 IS 的系统中. 对于超导临界电流 ( $I_c$ ) 而言, IS 意味着  $|I_c^+(\Phi)| = |I_c^-(\Phi)|$  (其中  $I_c^+$  为正电流下的  $I_c$ ,  $I_c^-$  为负电流下的  $I_c$ ,  $\Phi$  表示磁通), TRS 要求  $|I_c^+(\Phi)| = |I_c^-(\Phi)|$ . 如果保持 IS 而打破 TRS, 体系会表现出  $|I_c^+(\Phi)| \neq |I_c^-(\Phi)|$ , 即磁阻依赖于磁场扫动的方向, 而不依赖于电流的极性; 如果保持 TRS 而打破 IS, 系统将表现出  $|I_c^+(\Phi)| \neq |I_c^-(\Phi)|$ , 即在外加磁场下,  $I_c$  的大小与电流的极性有关; 如果系统同时缺失 IS 和 TRS, 则会在零磁场下出现非互易超导态, 即  $|I_c^+(\Phi=0)| \neq |I_c^-(\Phi=0)|$ . 因此, 可以依据  $I_c$  随磁场或电流扫描方向上的回滞, 作为揭示超导态中对称性破缺的依据. 本文将重点介绍在  $K_{1-x}V_3Sb_5$ ,  $CsV_3Sb_5$  和  $RbV_3Sb_5$  中, 三个针对超导态中对称性破缺的低温量子输运实验.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: yangsy@sustech.edu.cn

## 2 钒基笼目超导体中的非常规超导输运现象

最早对钒基笼目超导态对称性破缺的输运研究由 Ali 等<sup>[5]</sup>在 Nb/ $K_{1-x}V_3Sb_5$ /Nb 的约瑟夫森结中展开. 这组样品由于化学配比不是严格的 1:3:5, 因此不是本征超导体. 然而, 将剥离的薄片样品上蒸镀 Nb 电极形成约瑟夫森结后, 样品在 0.93 K 以下会产生由近邻效应诱导的超导. 他们在近邻诱导的超导电性中发现了一系列有趣的特征. 首先, 超导转变温度以下的磁阻依赖于磁场扫动的方向, 而不依赖于电流扫描的方向, 意味着系统具有 IS, 而打破了 TRS. 其次, 约瑟夫森结中由于两个超导体波函数的叠加, 形成干涉效应产生的 Fraunhofer 图案表现出高度各向异性. 当施加面内磁场时, 器件展现出典型的 Fraunhofer 干涉图案, 而当施加面外磁场的时候, Fraunhofer 图案表现出非典型的性质, 即在零磁场附近的  $I_c$  最小. 这不仅意味着  $K_{1-x}V_3Sb_5$  的内禀磁场本来就存在各向异性, 还表明近邻产生的库珀对可能以自旋三重态的形式配对, 就像在半金属铁磁体  $CrO_2$  中所观察到的一样<sup>[6]</sup>. 最后, Fraunhofer 图案中还展现了一个随磁场快速振荡的周期, 类似于光学实验中的双缝干涉现象, 他们认为可能源自于空间中分离的拓扑表面态.

2024 年, 在西湖大学林效团队<sup>[7]</sup>一项较新的研究中, 发现在本征超导的  $CsV_3Sb_5$  薄片中, 存在零磁场下的超导二极管效应和磁通量子化形成的超导干涉图案. 这个实验第一个引人注目的结果, 是在单一超导器件中观察到零磁场下的超导二极管效应, 意味着  $I_c$  取决于电流流动的方向, 需要材料同时打破 IS 和 TRS<sup>[8]</sup>. 此外, 超导二极管的极性可以通过在略高于超导临界温度的热循环反转, 可能源自于超导畴随温度变化的调制. 第二个有趣的现象是在样品中观测到了双缝干涉形成的超导干涉图案. 由于这种干涉图案来源于单一超导样品, 因此其根源应不同于  $K_{1-x}V_3Sb_5$  中的约瑟夫森结. 他们将这种超导干涉图案的来源归结为超导体内部的磁通量子化——由于超流形成闭合环路产生的 Little-Parks 效应<sup>[9]</sup>, 即在连续变化的磁场中, 超导电子的动能会随外界磁场的增加呈周期性变化, 变化周期等于一个额外的磁通线进入材料体系时磁场的变化量, 最终表现为超导体的临界温度或  $I_c$  随

外磁场变化而周期性变化, 类似的特征在本征外尔超导体  $MoTe_2$  中也曾被报道<sup>[10]</sup>. 超导二极管效应和双缝干涉型超导干涉图案的结合暗示着  $CsV_3Sb_5$  中存在具有 TRS 和 IS 破缺的边界超电流.

近期, 深圳量子研究院的林本川团队<sup>[11]</sup>在  $RbV_3Sb_5$  中也观察到了非常规超导行为. 这其中的非常规性表现为以下两个方面. 首先, 超导态中的磁电阻存在磁滞现象, 这种磁滞现象仅存在于面内磁场下, 一旦磁场偏离面内方向就消失了, 表明系统内存在自发的 TRS 破缺. 值得一提的是, 由于这种磁滞行为仅在面内磁场下存在, 与 Nb/ $K_{1-x}V_3Sb_5$ /Nb<sub>5</sub> 约瑟夫森结中在面外磁场下更为明显的磁滞现象情况不一致<sup>[5]</sup>. 此外,  $RbV_3Sb_5$  的温度-磁场 ( $T$ - $B$ ) 相图中呈现了两个在面内磁场下不对称的超导穹顶, 这两个超导圆顶对面外磁场的敏感度不同, 表明它们可能有不同的来源, 而面内磁场可以将一种超导态演化成另一种超导态, 即超导随面内磁场呈现“重入”的超导性. 通过  $T$ - $B$  相图还可以发现, 在温度高于 600 mK 的情况下, 只有在施加面内磁场的情况下才会出现超导态, 这类似于在  $UTe_2$ <sup>[12]</sup> 和伯纳尔双层石墨烯中<sup>[13]</sup> 观察到的情况. 他们认为面内磁阻磁滞和“重入”的超导性是自旋极化自旋三重态超导的结果.

## 3 讨论与展望

表 1 总结了上述三篇输运实验的主要发现. 在这三种材料中,  $K_{1-x}V_3Sb_5$  表现出邻近诱导的超导电性, 而  $CsV_3Sb_5$  和  $RbV_3Sb_5$  都是本征的超导体. Nb/ $K_{1-x}V_3Sb_5$ /Nb 的约瑟夫森结和单一超导体  $CsV_3Sb_5$  都展现出了由于空间局域超电流引起的超导干涉图案. 三种材料的输运测量中仅有  $CsV_3Sb_5$  展现出了 IS 破缺, 而三种材料均展现出了 TRS 破缺, 其中, Nb/ $K_{1-x}V_3Sb_5$ /Nb 和  $RbV_3Sb_5$  中均观察到了磁阻磁滞, 但它们出现的磁场不一样.

可以看出,  $AV_3Sb_5$  三种材料体系的输运性质存在一定的共同点, 但也有明显的差异性. 从  $KV_3Sb_5$  的例子中, 我们了解到钒基笼目超导体的超导特性对样品的化学计量比高度敏感.  $CsV_3Sb_5$  的超导二极管测量展现出, 同一个样品的不同电极有不同的  $I_c$ , 且超导畴的范围和分布随不同的热循环变化, 存在很大的随机性, 这是否与样品的不均匀性有关, 样品的化学计量比在多大程度上影响了

表 1 不同钒基笼目超导体的超导输运性质比较  
 Table 1. Comparison of superconducting transport properties of different vanadium-based Kagome superconductors.

	Nb/K <sub>1-x</sub> V <sub>3</sub> Sb <sub>5</sub> /Nb [5]	CsV <sub>3</sub> Sb <sub>5</sub> [7]	RbV <sub>3</sub> Sb <sub>5</sub> [11]
器件类型	约瑟夫森结	本征超导体	本征超导体
空间局域超电流	√ 拓扑边界态	√ Little-Parks效应	—
空间反演对称破缺	—	√ 超导二极管效应	—
时间反演对称破缺	√ 面外磁滞	√ 超导二极管效应	√ 面内磁滞

钒基超导体中的不同量子相以及它们之间的竞争,如何在随机性中讨论内禀的物理机制,是一个值得考量的问题。

材料的厚度依赖也是有待进一步探究的问题。近期的研究发现,纳米薄片样品与块材的输运特征不同,在大约 20 nm 以下的样品中,磁阻在电荷密度波 (charge density wave, CDW) 转变温度之下表现为线性电阻,在 CDW 转变温度之上呈现与磁场平方的依赖关系,而当厚度大于 20 nm 时,低温的线性磁阻转变为次线性依赖关系 [4]。本征 135 体系的超导特性早在 2020 年就已经在体材料中被报道 [15-17],为什么非互易超导输运现象只出现在几十纳米的薄片中,厚度的改变会如何影响超导态中的对称性破缺,是值得进一步研究的问题。

除此之外,三个工作在材料的各向异性上也没有统一的结论。其中, Nb/K<sub>1-x</sub>V<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub>/Nb 和 CsV<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub> 在面外方向的磁场下展现出 TRS 破缺,而 RbV<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub> 在面内的磁场方向下展现出 TRS 破缺,为什么有这样的差异,这其中的各向异性源自哪里?除超导态中的各向异性外 [18,19],面内磁输运测量探测到 CsV<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub> 的非超导态也呈现出磁电阻与磁场方向各向异性 [20]。在这三种材料中,超导的各向异性与体系本身电阻、CDW 态之间的各向异性有何关联,起源有何不同,是需要进一步阐明的。

AV<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub> 家族的三种材料都展现出了 TRS 破缺,然而,超导态下 TRS 破缺的确切机制尚不清晰。到目前为止,理论提出了几种破坏 TRS 的可能性,包括手性磁通相 [21]、电荷键序 [22] 以及自旋密度波 [23] 等,而这些都是非超导态下的。除上述的电输运实验外,近期,研究人员还通过扫描隧道显微镜/谱 (STM/S) 在 CsV<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub> 中发现了与 CDW 共存的非常规超导态,其超导序参量存在周期性的空间调制,除晶格的布拉格周期和 CDW 贡献的周期外,还存在一个 4/3 倍的新周期 [24],并观察到超

导态中 V 形的超导能隙,预示着钒基笼目超导体中可能有新型配对密度波的形成。因此,超导相中的对称性破缺,其本质来源于手性超导序参量,如 d+id [25] 或 p+ip [11] 波配对,还是手性 CDW 与常规超导态耦合产生的手性配对密度波 [24],超导态和 CDW 的关系是彼此竞争还是互相促进都是在未来的研究中值得探索的问题。

笼目超导体具有极为丰富且复杂的有序态,这些态对费米能级附近的电子态十分敏感。由于其相图丰富、量子态竞争关系复杂,找到有效的方法来调控不同的有序态,例如通过化学或电学掺杂、应力和压力等方法,将有助于分离单一参数,以帮助理解复杂的相图。此外,目前对钒基超导体中非常规超导输运现象的存疑还有待进一步的验证和解析,这包括但不限于上述所讨论的厚度依赖、各向异性、CDW 与超导态的关系,以及空间和时间反演对称性的来源。其中,对厚度依赖的阐述可以通过系统地制备不一样厚度的器件,研究厚度的改变如何影响超导态中的对称性破缺;对各向异性的研究需要系统表征体系在不同晶向、不同磁场和量子态下的旋转对称性,分析它们之间的关联;对 CDW 与超导态之间关系的研究,可以借助 Ta 掺杂的 Cs(V<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub>, 过往的研究发现, Ta 掺杂的 Cs(V<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub> 存在比 CsV<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub> 更高的 T<sub>c</sub>, 而 CDW 相消失 [26], 对比 Cs(V<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub> 与 CsV<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub> 中的非互易输运,可以分析 CDW 是否是对称性破缺的必要条件。而揭示超导本征的序参量,则需要通过相敏实验,如在介观环上进行 Little-Parks 效应测量,厘清库珀对的电荷和自旋配对形式 [27],或结合传统的 s 波超导体制备 SQUID 器件,探索超导体波函数的配对对称性 [28]。

目前,对钒基笼目超导体中非常规超导特性的研究只揭示了冰山一角,我们期待在更完整的证据链下揭开其复杂现象的面纱。

参考文献

- [1] Landau L D 1965 *Collected Papers of LD Landau* (Oxford, New York: Pergamon Press)
- [2] Du Z, Lu H Z, Xie X 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 744
- [3] Jiang K, Wu T, Yin J X, Wang Z, Hasan M Z, Wilson S D, Chen X, Hu J 2023 *Nat. Sci. Rev.* **10** nwac199
- [4] Neupert T, Denner M M, Yin J X, Thomale R, Hasan M Z 2022 *Nat. Phys.* **18** 137
- [5] Wang Y J, Yang S Y, Sivakumar P K, Ortiz B R, Teicher S M, Wu H, Srivastava A K, Garg C, Liu D, Parkin S S, Toberer E S, McQueen T, Wilson S D, Ali M N 2023 *Sci. Adv.* **9** eadg7269
- [6] Keizer R S, Gönmenwein S T, Klapwijk T M, Miao G, Xiao G, Gupta A 2006 *Nature* **439** 825
- [7] Le T, Pan Z, Xu Z, Liu J, Wang J, Lou Z, Yang X, Wang Z, Yao Y, Wu C 2024 *Nature* **630** 64
- [8] Nadeem M, Fuhrer M S, Wang X 2023 *Nat. Rev. Phys.* **5** 558
- [9] Little W, Parks R 1962 *Phys. Rev. Lett.* **9** 9
- [10] Wang W, Kim S, Liu M, Cevallos F, Cava R, Ong N 2020 *Science* **368** 534
- [11] Wang S, Feng X, Fang J Z, et al. 2024 *arXiv: 2405.12592 [cond-mat.str-el]*
- [12] Ran S, Liu I L, Eo Y S, Campbell D J, Neves P M, Fuhrman W T, Saha S R, Eckberg C, Kim H, Graf D 2019 *Nat. Phys.* **15** 1250
- [13] Zhou H, Holleis L, Saito Y, Cohen L, Huynh W, Patterson C L, Yang F, Taniguchi T, Watanabe K, Young A F 2022 *Science* **375** 774
- [14] Wei X, Tian C, Cui H, Li Y, Liu S, Feng Y, Cui J, Song Y, Wang Z, Chen J H 2023 *2D Materials* **10** 015010
- [15] Ortiz B R, Teicher S M, Hu Y, Zuo J L, Sarte P M, Schueller E C, Abeykoon A M, Krogstad M J, Rosenkranz S, Osborn R 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 247002
- [16] Ortiz B R, Sarte P M, Kenney E M, Graf M J, Teicher S M, Seshadri R, Wilson S D 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 034801
- [17] Wang N, Chen K, Yin Q, Ma Y, Pan B, Yang X, Ji X, Wu S, Shan P, Xu S 2021 *Phys. Rev. Res.* **3** 043018
- [18] Mine A, Zhong Y, Liu J, Suzuki T, Najafzadeh S, Uchiyama T, Yin J X, Wu X, Shi X, Wang Z, Yao Y, Okazaki K 2024 *arXiv: 2404.18472 [cond-mat.supr-con]*
- [19] Ni S, Ma S, Zhang Y, Yuan J, Yang H, Lu Z, Wang N, Sun J, Zhao Z, Li D 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 057403
- [20] Wei X, Tian C, Cui H, Zhai Y, Li Y, Liu S, Song Y, Feng Y, Huang M, Wang Z 2024 *Nat. Commun.* **15** 5038
- [21] Feng X, Jiang K, Wang Z, Hu J 2021 *Sci. Bull.* **66** 1384
- [22] Denner M M, Thomale R, Neupert T 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 217601
- [23] Park T, Ye M, Balents L 2021 *Phys. Rev. B* **104** 035142
- [24] Chen H, Yang H, Hu B, Zhao Z, Yuan J, Xing Y, Qian G, Huang Z, Li G, Ye Y 2021 *Nature* **599** 222
- [25] Yu S L, Li J X 2012 *Phys. Rev. B* **85** 144402
- [26] Zhong Y, Liu J, Wu X, et al. 2023 *Nature* **617** 488
- [27] Ge J, Wang P, Xing Y, Yin Q, Wang A, Shen J, Lei H, Wang Z, Wang J 2024 *Phys. Rev. X* **14** 021025
- [28] Wollman D, Van Harlingen D, Lee W, Ginsberg D, Leggett A 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2134

VIEWS AND PERSPECTIVES

# Transport phenomena in time-reversal symmetry-breaking Kagome superconductors

Yang Shuo-Ying<sup>†</sup> Yin Jia-Xin

(Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

( Received 3 July 2024; revised manuscript received 29 July 2024 )

Abstract

Recent studies have found that all three materials within the vanadium-based Kagome superconductors ( $AV_3Sb_5$ ,  $A = K, Cs, Rb$ ) exhibit time-reversal symmetry-breaking behaviors in the superconducting states. Among the three, the Josephson junctions structured  $Nb/K_{1-x}V_3Sb_5/Nb$  and  $RbV_3Sb_5$  show magnetic hysteresis below the superconducting transition temperature. In  $CsV_3Sb_5$ , there exists a zero-field superconducting diode effect, meaning the magnitude of the positive and negative superconducting critical current are different. We first discuss the similarities and differences among the three above-mentioned experiments. Then, we discuss the possible mechanisms responsible for the unconventional superconducting transport phenomena: such as chiral superconducting order parameter ( $d+id$  or  $p+ip$ ), and chiral pair density waves arising from the coupling of the charge density waves and conventional superconducting states.

**Keywords:** Kagome superconductor, symmetry-breaking, superconducting diode

**PACS:** 03.75.Lm, 74.25.Dw, 74.50.+r, 74.70.-b

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240917

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: yangsy@sustech.edu.cn

## 时间反演对称性破缺的笼目超导输运现象

杨硕颖 殷嘉鑫

### Transport phenomena in time-reversal symmetry-breaking Kagome superconductors

Yang Shuo-Ying Yin Jia-Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 150301 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240917

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240917>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

钒基笼目超导体

Kagome superconductors

物理学报. 2022, 71(11): 118103 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220891>

一维超冷原子动量光晶格中的手征对称性破缺拓扑相

Topological phase in one-dimensional momentum space lattice of ultracold atoms without chiral symmetry

物理学报. 2024, 73(4): 040301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231566>

Kagome超导体 $AV_3Sb_5$  ( $A = K, Rb, Cs$ )的掺杂效应

Doping effects of Kagome superconductor  $AV_3Sb_5$  ( $A = K, Rb, Cs$ )

物理学报. 2024, 73(6): 067401 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231954>

二维磁性半导体笼目晶格 $Nb_3Cl_8$ 单层的磁性及自旋电子输运性质

Magnetism and spin transport properties of two-dimensional magnetic semiconductor kagome lattice  $Nb_3Cl_8$  monolayer

物理学报. 2023, 72(24): 247503 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231163>

高能电子激发比压阿尔芬本征模的全域模拟研究

Global simulations of energetic electron excitation of beta-induced Alfvén eigenmodes

物理学报. 2023, 72(21): 215216 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230794>

单层硅烯表面的CoPc分子吸附研究

Adsorption of CoPc molecules on silicene surface

物理学报. 2022, 71(4): 040501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211607>