

专题: 超导及其应用

重费米子超导理论和材料研究进展*

李宇¹⁾ 盛玉韬²⁾³⁾ 杨义峰^{2)3)4)†}

1) (中国科学院大学, 卡弗里理论科学研究所, 北京 100190)

2) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

3) (中国科学院大学, 北京 100049)

4) (松山湖材料实验室, 广东 523808)

(2020年8月27日收到; 2020年9月22日收到修改稿)

重费米子超导体是一类典型的强关联和非常规超导系统, 超导的产生与量子临界涨落有着紧密的关系. 在实际材料中, 不同结构体系的重费米子超导体往往表现出非常不同的竞争序和超导性质, 表明 f 电子的行为对材料的结构特征具有敏感依赖性. 特别是最近几年的超导实验研究, 表明具体材料的实际电子结构对重费米子超导的性质具有重要影响. 本文将简要介绍几类典型重费米子体系的最新研究进展, 并结合实际材料的强关联能带结构计算、唯象量子临界涨落特征和 Eliashberg 超导理论, 发展新的重费米子超导唯象理论框架, 为探索非常规超导的微观机理提供新的思路.

关键词: 重费米子超导, 竞争序, 量子临界涨落, 配对对称性

PACS: 74.70.Tx, 74.20.Mn, 67.25.dm, 74.20.Rp

DOI: 10.7498/aps.70.20201418

1 引言

重费米子体系特指这样一类固体金属材料, 其载流子(电子或空穴)在低温下可以表现出很大的有效质量, 甚至达到自由电子质量的 10^2 — 10^3 倍. 1975年, Andres 等^[1]在 CeAl_3 中首先发现重费米子现象. 低温下, CeAl_3 的电阻率和比热测量呈现出标准的 Landau 费米液体行为: $\Delta\rho(T) \propto T^2$, $C(T) = \gamma T$. 同时, 其比热系数 $\gamma = 1620 \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 高达普通金属的上千倍, 意味着准粒子的有效质量很大. 常见的重费米子材料主要是包含未填满的外壳层 f 电子的镧系、铷系元素的金属化合物(如 CeCu_2Si_2 , URu_2Si_2 等), 也有少量的 d 电子过渡金属化合物(如 LiV_2O_4 , $\text{CaCu}_3\text{Ir}_4\text{O}_{12}$ ^[2] 等). 这类体系

属于典型的强关联系统, 不仅 f 电子或 d 电子间具有较强的库仑相互作用, 同时还有巡游性较强的导带电子共存. 这两种性质完全不同的电子相互影响, 在低温下演生出丰富的量子物相, 如(反)铁磁序、非常规超导、重费米液体, 以及非费米液体、量子临界点、隐藏序等^[3]. 探寻这些现象背后的物理起源及不同现象之间的相互演变, 可以为理解强关联系统的物理本质和非常规超导的微观机理等提供重要借鉴. 同时, 重费米子系统也为凝聚态领域探寻新奇量子物相提供了一个特殊的平台^[4,5].

本文将重点介绍和讨论最近五年来重费米子超导在理论和实验上的重要进展: 第一章是大的背景, 介绍重费米子物理和重费米子超导的历史发展和基本性质; 第二章将简要介绍重费米子超导配对机制的基本图像和历史发展, 以及我们近三年发展的新的重费米子超导唯象理论框架; 第三章将针对

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2017YFA0303103)、国家自然科学基金(批准号: 11774401, 11974397)、中国科学院战略先导项目(批准号: XDB33010100)和中国博士后科学基金(批准号: 2020M670422)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yifeng@iphy.ac.cn

不同的重费米子超导材料类别, 分别介绍相关的最新实验和理论进展, 其中穿插介绍我们利用新的唯象理论对 CeCoIn₅, CeCu₂Si₂, YbRh₂Si₂, UTe₂ 等几种材料的研究结果; 第四章将在现有实验和理论进展的基础上, 探讨如何从对称性角度拓展我们新提出的唯象理论, 以发展更一般的重费米子超导配对对称性理论; 最后第五章是一个简单的总结和展望, 提出未来达到对重费米子超导统一认识的几点可能思路.

1.1 重费米子物理简介

重费米子发现的源流可以追溯到 20 世纪 30 年代对金属电阻率的测量研究. 当时, 科学家们在对金 (Au) 等金属的输运测量中发现, 电阻率在 10 K 左右存在一个极小值^[6,7], 如图 1 所示. 这与 1911 年在电阻测量中发现的零电阻现象 (即超导) 一起^[8], 成了许多物理学家困惑的固体物理学中的两大著名难题. 常规超导现象的微观解释最终在 1957 年由 Bardeen 等^[9] 完成, 即著名的 BCS 理论. 而电阻极小值现象也经过 30 多年的研究, 才最终确定与金属中磁性杂质的存在有直接关联, 并发现电阻在低温下呈现对数增长行为^[10,11]. 1964 年, 日本物理学家 Kondo^[12] 借助微扰论方法处理电子和磁性杂质的相互作用, 发现自旋翻转散射过程会对电阻率产生正比于 $-\log T$ 的贡献, 进而与声子散射的 T^5 贡献结合, 可以在理论上解释稀磁合金的电阻极小现象. 这一散射过程也被称为 Kondo 散射^[13,14]. 在微观图像上, 受到超导现象中自旋相反的电子配对形成 Cooper 对的启发, Yosida^[15] 首先提出导带电子与磁性杂质在低温下会形成自旋相反的束缚态, 后被称为 Kondo 单态 (Kondo singlet). Kondo 效应通常由一个特征温标来刻画, $T_K \sim \rho_0^{-1} e^{-1/J\rho_0}$, 简称 Kondo 温度, 其中 J 为磁性杂质与导带电子自旋的耦合强度, ρ_0 为费米面上的电子态密度^[16,17]. T_K 之下, 微扰论失效, 电阻率不再遵循 $-\log T$ 的行为. 形式上 T_K 对 J 的依赖与 BCS 理论中超导转变温度 (T_c) 对电子-声子耦合强度的依赖相似; 微观上这两种物理现象在特征温度之下都是量子多体问题, 需要考虑所有粒子间的相互作用: 超导是 T_c 之下 Cooper 对发生相干凝聚形成的宏观量子现象, 有明显的相变行为; 而 Kondo 效应在 T_K 之下导带电子与磁性杂质之间由弱耦合、非相干散射过渡到强耦合、相干散射, 没

有明显的相变行为. T_K 之下的强耦合物理过程, 在 1970 年 Anderson^[18] 提出重整化标度理论和 Wilson^[19] 提出非微扰的数值重整化群方法 后才得到彻底的理解. T_K 之下随着相干散射的增强, 导带电子海与局域自旋形成总自旋为零的多体 Kondo 单态, 局域自旋的磁矩被导带电子完全屏蔽, 如图 2(a) 所示. 此时电阻率在接近零温时以 $-T^2$ 趋于饱和, 形成局域费米液体 (local Fermi liquid)^[20], 如图 1 所示. 在此过程中, 相干散射过程具有最大散射相移, 局域 f 电子能级被重整化到费米能 E_F 附近, 态密度在 E_F 附近表现出展宽为 $k_B T_K$ 的共振峰, 这一现象也被称为 Abrikosov-Suhl 共振或 Kondo 共

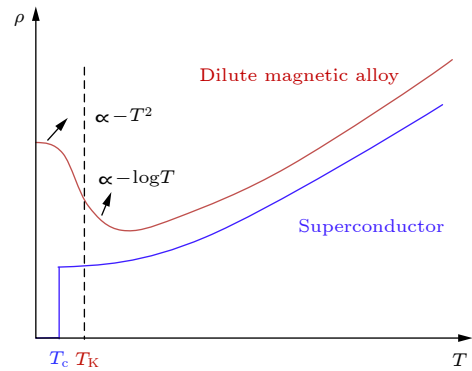


图 1 稀磁合金和常规超导体的电阻率随温度演化示意图. 稀磁合金中, 由于 Kondo 效应, 电阻率会在一定温度之下呈现 $-\log T$ 的行为, 而在 $T \rightarrow 0$ 时以 $-T^2$ 的方式趋于饱和; 超导中, 电阻率在 T_c 之下变为零

Fig. 1. Characteristic evolution of resistivity as a function of temperature for dilute magnetic alloys and superconductors. In dilute magnetic alloys, the resistivity shows $-\log T$ behavior within a certain range of temperature due to the Kondo effect and eventually saturates as $-T^2$ when $T \rightarrow 0$. In superconductors, resistivity becomes zero below T_c .

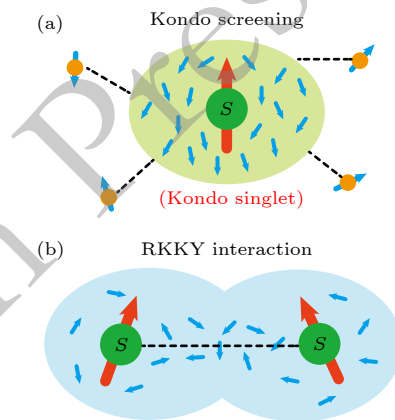


图 2 (a) Kondo 屏蔽和 (b) RKKY 相互作用示意图

Fig. 2. Sketch of the (a) Kondo screening and (b) RKKY interaction.

振 (Kondo resonance)^[16,21].

在稀磁合金中, 导带电子同时与多个磁性杂质耦合, 还会诱导杂质自旋之间的间接相互作用, 如图 2(b) 所示, 即 RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) 相互作用^[22–24]: $H_{\text{RKKY}} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{\text{RKKY}}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$. 其中 $J_{\text{RKKY}}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$ 是 \mathbf{R}_i 与 \mathbf{R}_j 处局域自旋间的有效交换耦合强度, 正比于 Kondo 耦合 J 的平方, 并随杂质间距而衰减, 呈现震荡行为. 在重费米子材料中, 晶格中局域的 f 电子自旋呈周期性排布, 导带电子与局域自旋的耦合可以通过一个 Kondo 晶格模型来描述, 其哈密顿量写为

$$H = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \alpha} (c_{i\alpha}^\dagger c_{j\alpha} + \text{h.c.}) + J \sum_i \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{s}_i, \quad (1)$$

其中 $c_{i\alpha}^\dagger (c_{i\alpha})$ 为导带电子的产生 (湮灭) 算符, t 为跃迁耦合系数, $\mathbf{s}_i = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} c_{i\alpha}^\dagger \boldsymbol{\sigma}_{\alpha\beta} c_{i\beta}$ 为导带电子的自旋密度算符, $\{\sigma^i\} (i = x, y, z)$ 为 Pauli 矩阵. 1977 年, Doniach^[25] 研究了更简化的所谓 Kondo 项链 (Kondo necklace) 模型, 利用变分波函数方法, 得到了反铁磁相到顺磁相转变的平均场图像. 同时提出, 通过比较两个特征温标——Kondo 温度 T_K 和 RKKY 温度 T_{RKKY} ($T_{\text{RKKY}} \propto J^2 \rho_0$), 可以理解 Kondo 晶格在零温下的基态演化, 如图 3 所示: 当 $J < J_c$ 时, $T_{\text{RKKY}} > T_K$, 局域自旋间的 RKKY 相互作用占主导, 体系倾向于形成磁有序基态 (如反铁磁); 当 $J > J_c$ 时, $T_{\text{RKKY}} < T_K$, 局域自旋被导带电子完全屏蔽, 得到非磁性的费米液体基态. 这一相图被称为 Doniach 相图, 是文献中常见的一种理解重费米子体系基态演化的简单图像.

对重费米子体系的理论研究早期也使用过许

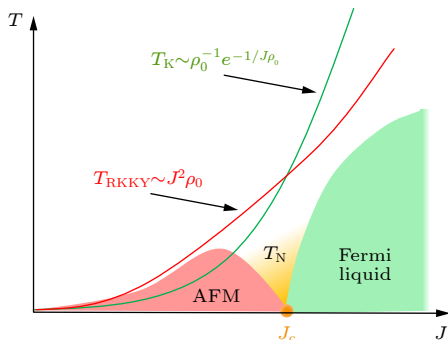


图 3 Doniach 相图. 其中 AFM 表示反铁磁, T_N 为反铁磁转变温度

Fig. 3. The Doniach phase diagram, where AFM denotes the antiferromagnetic phase and T_N is the AFM transition temperature.

多其他方法, 如隶玻色子方法 (slave-boson)^[26,27]、大 N 极限展开^[28–30]、Gutzwiller 变分波函数方法^[31–34] 等. 这些方法能很好地解释单杂质 Kondo 问题, 但对于 Kondo 晶格, 尤其是实际的重费米子体系, 只能在一定程度上定性解释非磁性区的重费米子行为. 其中最简单的平均场模型可以表示如下 (类似无库仑相互作用的周期性 Anderson 模型):

$$H_{\text{MF}} = \sum_{k, \alpha} \epsilon_k c_{k\alpha}^\dagger c_{k\alpha} + \epsilon_f \sum_{k, \alpha} f_{k\alpha}^\dagger f_{k\alpha} + \sum_{k, \alpha} V_k (c_{k\alpha}^\dagger f_{k\alpha} + \text{h.c.}), \quad (2)$$

其中 ϵ_k 是导带电子的色散, ϵ_f 为 f 电子的能级, V_k 为导带电子与 f 电子之间的杂化强度. 这些参数在不同方法或模型中的含义并不完全一致, 但都可以理解为相互作用导致的重整化参数. 通过对角化可以得到准粒子的能谱:

$$E_{\pm, k} = \frac{\epsilon_k + \epsilon_f}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\epsilon_k - \epsilon_f}{2}\right)^2 + V_k^2}. \quad (3)$$

如图 4 所示, 在高温下, 导带电子与 f 电子之间的杂化为零, f 电子可以认为仍然局域, 费米海只有导带电子填充 (“小”费米面); 低温下, f 电子能级被重整化到费米能附近, 导带电子与 f 电子发生能带杂化, 打开杂化能隙并导致新的平坦的重电子能带的形成. 能带越平, 意味着准粒子的有效质量越大. 当费米能穿过能带时, 费米海由导带电子和 f 电子共同参与构成 (“大”费米面), 形成重费米子金属; 当费米能处在能隙中时, 则形成 Kondo 绝缘体^[35]. 这一图像即为文献中常见的描述重费米子

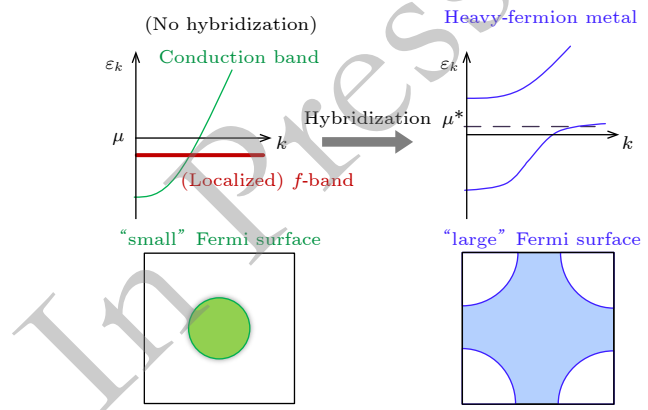


图 4 重费米子的平均场能带杂化图像及 “小” 费米面到 “大” 费米面的转变

Fig. 4. The mean-field hybridized band picture for heavy fermions and the associated transition from “small” to “large” Fermi surface.

体系中 f 电子从局域到巡游转变的杂化图像。

但是在以上简化图像中, Kondo 效应和 RKKY 效应被处理成两种相互竞争的、近似独立的效应, 而实际上两者均来自导带电子与局域自旋之间的耦合, 在体系中同时存在并发挥影响. 基于 T_K 和 T_{RKKY} 的微扰表达式的讨论在强耦合极限下 ($J \gg 1$) 也可能是失效的. 我们可以从唯象的角度考虑 Kondo 有效屏蔽长度 $\xi_K = \hbar v_F / T_K \propto a e^{\frac{1}{J\rho_0}}$ (其中 a 为晶格常数)^[36], 当 J 足够大 ($J > E_F$) 时, 低温下 Kondo 屏蔽效应先于 RKKY 效应发生, 由于屏蔽效应的有效范围通常足以包括邻近的局域自旋 ($\xi_K > a$), 此时整个自旋晶格的 RKKY 物理也应该参与进来, 但这一过程在 Doniach 图像中是看不到的. 类似地, 在通常的赝玻色子处理方法中, 由于 RKKY 效应是导带电子与局域自旋耦合的二阶效应, 对应大 N 近似中的量级为 $O(N^{-2})$, 所以 RKKY 的物理也完全丢失了, 必须额外引入^[37]. 实验上, 许多重费米子材料在反铁磁相一侧仍能看到 f 电子与导带电子杂化或“大”费米面的特征^[38,39], 暗示着实际的重费米子物理远不止上述平均场图像所描述的那么简单, 需要充分考虑磁性关联与杂化的动力学效应, 目前还缺乏统一的微观理论框架.

2008 年以来, 杨义峰和 Pines 等^[40-48] 分析了大量的重费米子实验数据, 发现众多的重费米子奇异现象都可以用一个唯象的二流体理论来解释, 为这一领域的发展提供了新的视角. 如图 5 所示, 在他们的理论中, 局域的 f 电子 (局域自旋) 在特征

温度 T^* 之下与导带电子海发生集体杂化, f 电子部分退局域化 (delocalization) 形成巡游重电子流体, 尚未杂化的 f 电子保持局域并因磁性关联形成自旋液体, 两种流体相互依存但又近似独立并发生竞争. 这里 T^* 是重费米子材料的一个重要特征温度, 常被称为相干温度 (T_{coh}), 在许多物理量上都有体现, 如低温电阻率在 T^* 处通常会出现极大值. 实验分析发现, T^* 与 T_{RKKY} 同样正比于 J^2 , 意味着集体杂化与格点间的自旋关联密切相关^[40], 表明 Kondo 晶格上的自旋屏蔽效应并非简单的单杂质 Kondo 效应, 而是格点间集体协作的结果.

二流体图像中, 巡游与局域两种流体的共存, 是 f 电子巡游与局域二重性的外在表现. 分析发现, T^* 之下巡游重电子的权重随温度满足普适的演化规律, 可以表示为 $f(T) = f_0(1 - T/T^*)^{3/2}$, 其中 f_0 为集体杂化的效率 (hybridization effectiveness), 反映了集体杂化的强弱^[41]. 类似地, 巡游重电子的有效质量和态密度也遵循普适的演化规律^[41]. 基于这些规律, 杨义峰等^[40,42-48] 系统地分析并解释了比热、磁化率、核磁共振奈特位移和自旋-晶格弛豫率、点接触谱、扫描隧道显微谱、霍尔系数、能斯特系数等众多物理量的温度演化规律^[40,42-48]. 在二流体图像中, 通过改变压力或掺杂浓度等调节体系本征的杂化效率 f_0 , 如图 5 所示, 可以得到不同的低温有序态: 当 $f_0 < 1$ 时, f 电子参与集体杂化较弱, 局域自旋液体占主导, 在 RKKY 磁性关联下倾向于形成自旋液体或磁性基态; 当 $f_0 > 1$ 时, f 电子在某个温度 T_L (退局域化温度) 之下完全参与集体杂化, 产生重费米液体基态; 在 $f_0 = 1$ 附近, 在磁性量子临界涨落诱导下, 重电子可能发生超导不稳定性, 形成重费米子超导^[49]. 超导的产生源自巡游重电子与量子临界涨落之间的相互作用, 因而受到 f_0 及其所决定的基态性质的调制, 形成拱顶 (dome) 结构. 对二流体理论感兴趣的读者可参考相关综述^[50-52]. 接下来将着重介绍重费米子超导及相关研究进展.

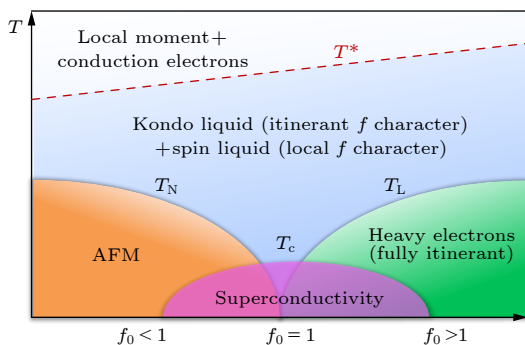


图 5 重费米子二流体模型基本相图. 其中 T^* , T_L 分别表示相干温度和退局域化温度, f_0 表示 f 电子与导带电子之间集体杂化的效率

Fig. 5. The basic phase diagram of the two-fluid model for heavy fermion systems. T^* and T_L are the coherence temperature and the delocalization temperature, respectively. And f_0 represents the effectiveness of the collective hybridization between f electrons and conduction electrons.

1.2 重费米子超简介

重费米子超导发现以前, 基于常规超导现象的经验总结和 Abrikosov-Gor'kov 理论^[53], 磁性与超导常常被认为是互相排斥的两种性质. Ce 元素在材料中通常表现为 +3 价, 原子最外层轨道上占据有一个 f 电子, 形成局域自旋. 1972 年, Maple 等^[54]

在常规超导材料 LaAl_2 中掺 Ce 时发现, 原本能形成超导的巡游电子受到 Kondo 屏蔽的束缚, 会导致比 Abrikosov-Gor'kov 理论预言更加剧烈的对 T_c 的抑制效应. 1975 年, 在重费米子金属 CeAl_3 发现之后^[1], 沿着“在金属中探索超导现象”的思路, 人们开始在重费米子材料中开展超导探索研究.

1975 年和 1978 年, 在对重费米子材料 UBe_{13} 和 CeCu_2Si_2 的研究中, 科学家们已经发现了超导的迹象, 但都被归结为非材料本征的原因^[55,56]. 直到 1979 年, Steglich 等^[57] 发现, CeCu_2Si_2 在 0.5 K 左右呈现出超导的确凿证据. 进入超导相之前, CeCu_2Si_2 的比热系数 γ 高达 $1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 如图 6 所示, 而 T_c 附近的比热跃变 $\Delta C/(\gamma T_c) \sim O(1)$, 意味着超导由重电子配对产生, 所以被称为重费米子超导. 材料中电子的费米温度 T_F ($\approx 10 \text{ K}$) 远小于声子的 Debye 温度 Θ_D ($\approx 200 \text{ K}$), 完全超出了 BCS 超导理论的框架, 而 T_c/T_F (≈ 0.05) 也远高于常规超导的比值, 所以是一种非常规的“高温超导”现象. 重费米子超导的发现打开了非常规超导研究的大门, 在超导的历史上具有重要意义.

CeCu_2Si_2 中超导的发现一开始并没有得到认可, 但在随后几年的研究中, UBe_{13} , UPt_3 ,

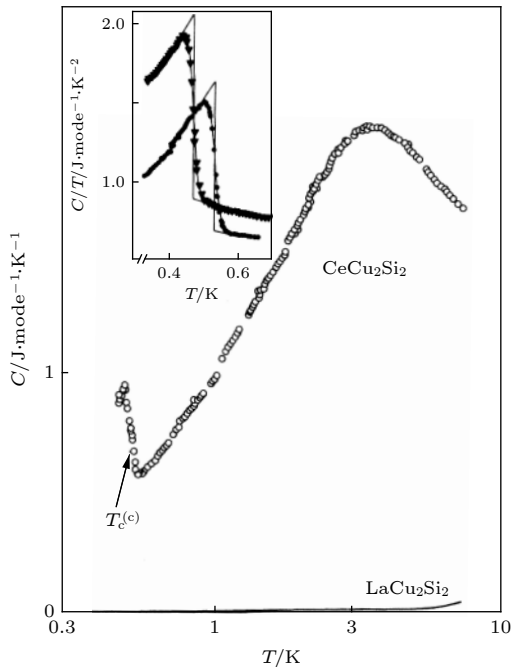


图 6 CeCu_2Si_2 中比热随温度的演化. 内插图为两个不同 CeCu_2Si_2 样品在 T_c 附近的比热系数 C/T ^[57]

Fig. 6. The specific heat (C) as a function of temperature (T) in CeCu_2Si_2 . The inset compares C/T near T_c in two different samples^[57].

URu_2Si_2 等重费米子材料中陆陆续续展现出超导现象^[58–60], 重费米子超导开始发展成为一个特殊的超导领域. 迄今已发现有近 50 种重费米子超导材料, 主要涉及 Ce, Yb, Pr, U, Pu, Np 等稀土元素的金属化合物. 表 1 总结了这些超导材料的基本性质.

重费米子超导的一些性质可以在常规超导理论框架内得到定性理解. 因为准粒子的有效质量 m^* 很大, 费米温度 T_F 很低, 所以 T_c 通常很低, 实验上在 2 mK—18.5 K 之间. T_c 附近的比热跃变 $\Delta C/(\gamma T_c) \approx 0.2—4.5$, 表明超导是由重电子配对形成. 许多其他物理量的性质也同样受到影响, 如上临界场斜率 $-dH_{c2}/dT$ 在 T_c 处较大. 此外, London 穿透深度 λ 很长, 而超导相干长度 ξ 很短, 使得 Ginzburg-Landau 参数 $\kappa = \lambda/\xi \gg 1/\sqrt{2}$, 因而重费米子超导体通常属于第二类超导体.

另一方面, 作为一类典型的非常规超导现象, 重费米子超导又表现出许多超越 BCS 超导理论的性质: 1) 重电子配对的参与度一般较高, $T_c/T_F \sim 0.05$, 远高于常规超导; 2) 重费米子超导通常在反铁磁、铁磁、电四极矩等低温有序态的边界附近产生, 此时体系往往表现出较强的量子涨落特征, 而超导的产生与这些量子临界涨落有重要联系, 不同于常规超导中由电子-声子耦合诱导配对的机制; 3) T_c 以下比热、热导、London 穿透深度、自旋-晶格弛豫率等众多物理量随温度的演化通常不再遵循简单的指数型依赖行为, 意味着超导配对通常不能用简单的 s 波对称性来描述.

重费米子超导体的特殊性还表现在这类材料丰富的相图中. 图 7 展示了几类典型重费米子材料的超导相图: 随着压力、磁场和掺杂等实验手段的调控, 不同材料体系中的重费米子超导与不同竞争序之间展现出微妙复杂的关系, 超导本身也出现如时间反演对称性破缺、多个超导相等复杂行为. 对重费米子超导材料的基本性质、典型相图和早期进展的具体介绍, 可参考文献^[65–68].

2 重费米子超导配对机制: 唯象量子临界涨落图像

2.1 非常规超导的自旋涨落机制简介

在常规超导的 BCS 理论中, 电子-声子耦合能够产生间接的有效电子-电子吸引相互作用, 可以

表 1 重费米子超导材料及基本性质
Table 1. Heavy fermion superconductors and their basic properties.

类别	材料	晶系(空间群)	T_c /K	γ /mJ·mol ⁻¹ ·K ²	节点	特殊性质
Ce基	CeCu ₂ Si ₂	四方(<i>I4/mmm</i>)	0.7	1000	无	超导与SDW相分离; 加压诱导第二个超导
	CeCu ₂ Ge ₂	四方(<i>I4/mmm</i>)	0.64 (10.1 GPa)	200	—	反铁磁竞争序; 加压诱导第二个超导
	CePd ₂ Si ₂	四方(<i>I4/mmm</i>)	0.43 (3 GPa)	65	—	反铁磁竞争序
	CeRh ₂ Si ₂	四方(<i>I4/mmm</i>)	0.42 (1.06 GPa)	23	—	反铁磁竞争序
	CeAg ₂ Si ₂ ^[61]	四方(<i>I4/mmm</i>)	1.25 (16 GPa)	—	—	反铁磁竞争序
	CeAu ₂ Si ₂	四方(<i>I4/mmm</i>)	2.5 (22.5 GPa)	—	—	反铁磁竞争序
	CeNi ₂ Ge ₂	四方(<i>I4/mmm</i>)	0.3	350	—	非费米液体正常态
	CeIn ₃	立方(<i>Pm3m</i>)	0.23 (2.45 GPa)	140	线	反铁磁竞争序
	CeIrIn ₅	四方(<i>P4/mmm</i>)	0.4	750	线	非费米液体正常态
	CeCoIn ₅	四方(<i>P4/mmm</i>)	2.3	250	线	自旋单态配对; 强磁场诱导Q相
	CeRhIn ₅	四方(<i>P4/mmm</i>)	2.4 (2.3 GPa)	430	—	压力和磁场诱导费米面突变; 强磁场诱导向列序
	CePt ₂ In ₇	四方(<i>I4/mmm</i>)	2.3 (3.1 GPa)	340	—	反铁磁竞争序
	Ce ₂ RhIn ₈	四方(<i>P4/mmm</i>)	2.0 (2.3 GPa)	400	—	反铁磁竞争序
	Ce ₂ PdIn ₈	四方(<i>P4/mmm</i>)	0.68	550	线	非费米液体正常态
	Ce ₂ CoIn ₈	四方(<i>P4/mmm</i>)	0.4	500	—	非费米液体正常态
	Ce ₃ PdIn ₁₁	四方(<i>P4/mmm</i>)	0.42	290	—	两个反铁磁序
	CePt ₃ Si	四方(<i>P4mm</i>)	0.75	390	线	反铁磁竞争序; 破缺中心反演; 混合宇称配对?
	CeIrSi ₃	四方(<i>I4mm</i>)	1.65 (2.5 GPa)	120	—	反铁磁竞争序; 破缺中心反演; 混合宇称配对?
	CeRhSi ₃	四方(<i>I4mm</i>)	1.0 (2.6 GPa)	120	—	反铁磁竞争序; 破缺中心反演; 混合宇称配对?
	CeCoGe ₃	四方(<i>I4mm</i>)	0.69 (6.5 GPa)	32	—	反铁磁竞争序; 破缺中心反演; 混合宇称配对?
	CeRhGe ₃ ^[62]	四方(<i>I4mm</i>)	1.3 (21.5 GPa)	—	—	反铁磁竞争序; 破缺中心反演; 混合宇称配对?
	CeIrGe ₃	四方(<i>I4mm</i>)	1.6 (24 GPa)	80	—	反铁磁竞争序; 破缺中心反演; 混合宇称配对?
	CeNiGe ₃	正交(<i>Cmmm</i>)	0.43 (6.8 GPa)	45	—	反铁磁竞争序; 加压诱导第二个超导
	Ce ₂ Rh ₃ Ge ₅	正交(<i>Ibam</i>)	0.26 (4.0 GPa)	90	—	反铁磁竞争序
	CePd ₅ Al ₂	四方(<i>I4/mmm</i>)	0.57 (10.8 GPa)	56	—	反铁磁竞争序
	Yb基	YbRh ₂ Si ₂	四方(<i>I4/mmm</i>)	0.002	—	—
β -YbAlB ₄		正交(<i>Cmmm</i>)	0.08	150	—	T/B 标度行为; 磁场诱导拓扑金属正常态?
U基	UGe ₂	正交(<i>Cmmm</i>)	0.8 (1.2 GPa)	34	线	铁磁竞争序; 等自旋三重态配对; 超导态破缺时间反演对称性
	UTe ₂ ^[63,64]	正交(<i>Immm</i>)	1.6	110	点	铁磁涨落; 自旋三重态配对; 磁场诱导多个超导相
	URhGe	正交(<i>Pnma</i>)	0.25	163	—	铁磁竞争序; 等自旋三重态配对; 磁场诱导两个超导相
	UCoGe	正交(<i>Pnma</i>)	0.8	57	点? 线?	等自旋三重态配对; 铁磁竞争序; 磁场诱导两个超导相
	UIr	单斜(<i>P2₁</i>)	0.15 (2.6 GPa)	49	—	多个铁磁相; 破缺中心反演; 混合宇称配对?
	U ₂ PtC ₂	四方(<i>I4/mmm</i>)	1.47	150	—	无磁有序; 自旋三重态配对; 铁磁涨落
	UPd ₂ Al ₃	六方(<i>P6/mmm</i>)	2.0	200	线	反铁磁竞争序; 自旋单态配对; 磁场调制FFLO?
	UNi ₂ Al ₃	六方(<i>P6/mmm</i>)	1.1	120	—	反铁磁竞争序; 自旋三重态配对; 超导与反铁磁共存
	UBe ₁₃	立方(<i>Fm3c</i>)	0.95	1000	无	非费米液体正常态; 自旋三重态配对; Th掺杂诱导多个超导相
	UPt ₃	六方(<i>P6₃/mmc</i>)	0.530, 0.480	440	线+点	自旋三重态配对; 多个超导相; 低温超导破缺时间反演对称性
	U ₆ Fe	四方(<i>I4/mcm</i>)	3.8	157	—	电荷密度波竞争序; 磁场调制FFLO?
	URu ₂ Si ₂	四方(<i>I4/mmm</i>)	1.53	70	线	隐藏序正常态; 自旋单态配对; 破缺时间反演对称性

表 1 (续) 重费米子超导材料及基本性质
Table 1 (continued). Heavy fermion superconductors and their basic properties

类别	材料	晶系(空间群)	T_c /K	γ /mJ·mol ⁻¹ ·K ²	节点	特殊性质
Pr基	PrOs ₄ Sb ₁₂	立方($Im\bar{3}$)	1.82, 1.74	500	点? 无?	磁场诱导反铁电四极矩序; 两个超导相; 低温超导破缺时间反演对称性
	PrIr ₂ Zn ₂₀	立方($Fd\bar{3}m$)	0.05	—	—	反铁电四极矩竞争序
	PrRh ₂ Zn ₂₀	立方($Fd\bar{3}m$)	0.06	—	—	反铁电四极矩竞争序
	PrV ₂ Al ₂₀	立方($Fd\bar{3}m$)	0.05	900	—	反铁电四极矩竞争序
	PrTi ₂ Al ₂₀	立方($Fd\bar{3}m$)	0.2	100	—	铁电四极矩竞争序
Pu基	PuCoGa ₅	四方($P4/mmm$)	18.5	77	线	混合价态; 价态涨落机制? 自旋涨落机制?
	PuCoIn ₅	四方($P4/mmm$)	2.5	200	线	混合价态; 自旋涨落机制
	PuRhGa ₅	四方($P4/mmm$)	8.7	70	线	混合价态; 自旋涨落机制
	PuRhIn ₅	四方($P4/mmm$)	1.6	350	线	混合价态; 价态涨落机制? 自旋涨落机制?
Np基	NpPd ₅ Al ₂	四方($I4/mmm$)	4.9	200	点	非费米液体正常态

*表格中 T_c 后有括号表明为压力下超导, “—”表示尚无相关实验, “?”表示还不确定或存在争议. 表中主要数据及特殊性质可参考文献[65-68].

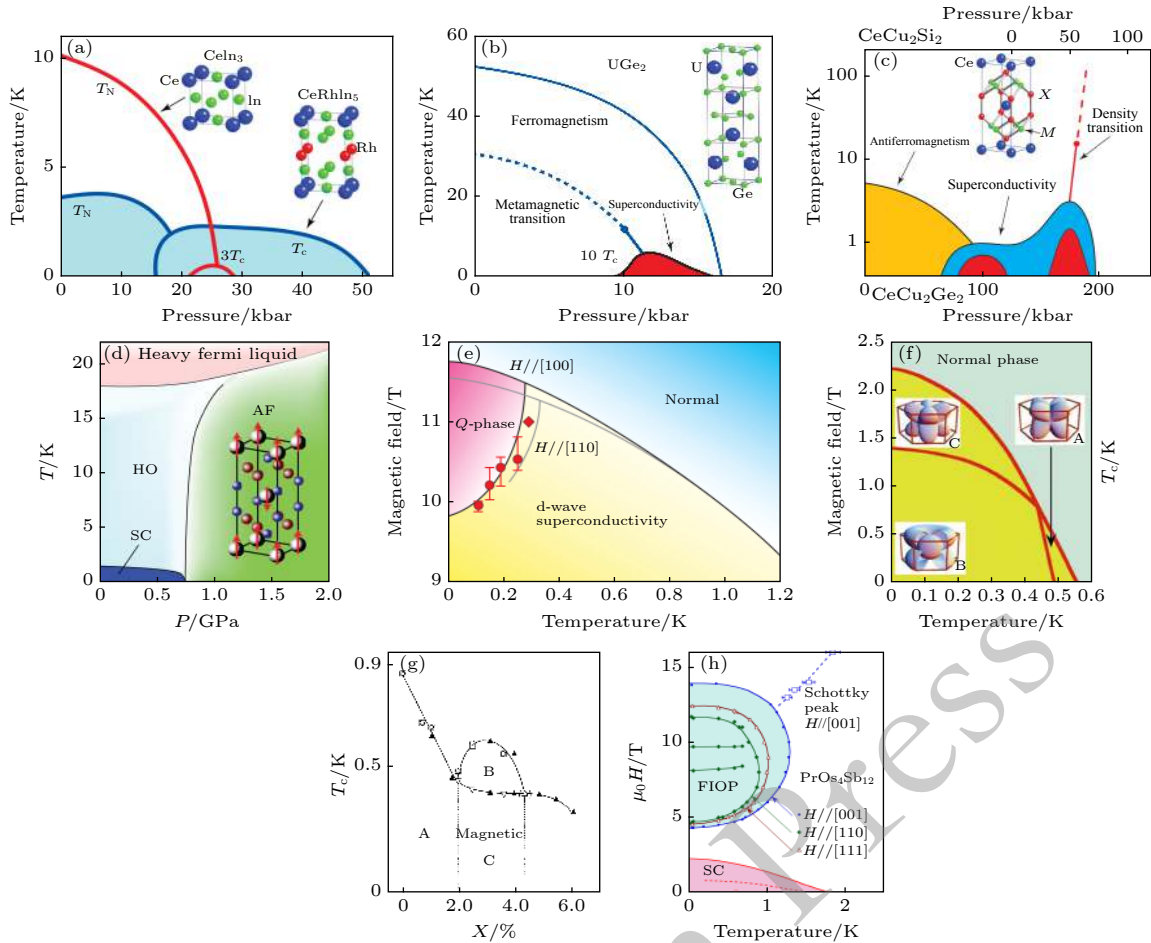


图 7 重费米子超导体的典型相图 (a) CeIn₃ 和 CeRhIn₅ 的温度-压力相图^[69]; (b) UGe₂ 的温度-压力相图^[69]; (c) CeCu₂Si₂ 和 CeCu₂Ge₂ 的温度-压力相图^[69]; (d) URu₂Si₂ 的温度-压力相图^[70], 其中 HO, SC, AF 分别代表隐藏序 (Hidden order)、超导和反铁磁; (e) CeCoIn₅ 的磁场-温度相图^[71]; (f) UPt₃ 的磁场-温度相图^[72], 其中 A, B, C 表示三种不同的超导序参量; (g) U_{1-x}Th_xBe₁₃ 的掺杂浓度-温度相图^[73]; (h) PrOs₄Sb₁₂ 的磁场-温度相图^[74], 其中 FIOP 表示磁场诱导的电四极矩相

Fig. 7. Typical phase diagrams of heavy fermion superconductors. The temperature-pressure phase diagrams for: (a) CeIn₃ and CeRhIn₅^[69]; (b) UGe₂^[69]; (c) CeCu₂Si₂ and CeCu₂Ge₂^[69]; (d) URu₂Si₂, in which HO, SC, AF refer to the hidden order, superconducting and antiferromagnetic phases^[70]. The magnetic field-temperature phase diagrams for: (e) CeCoIn₅^[71]; (f) UPt₃ (A, B, C denote three different superconducting states)^[72]; (g) U_{1-x}Th_xBe₁₃ as a function of Th doping^[73]. (h) PrOs₄Sb₁₂ (FIOP is a field-induced quadrupole phase)^[74].

克服排斥的库仑作用, 导致电子配对形成超导. 在非常规超导中, 配对则来源于电子-电子之间的库仑相互作用, 此时 BCS 机制虽然失效, 但其背后利用玻色子与费米子的耦合来调制费米子之间产生有效吸引势的想法却沿用至今, 成为非常规超导理论的一个重要图像. 在众多非常规超导理论中, 自旋涨落机制是最常使用的理论图像之一^[75].

理论上将超导机理与磁性结合起来的想法, 最早是由 Akhiezer 和 Pineranchuk^[76] 在 1959 年提出的. 他们在研究铁磁系统时, 将 BCS 理论中电子-声子耦合的思想推广到电子-磁振子耦合的情形, 发现电子通过交换虚拟的磁振子能够产生吸引相互作用, 并倾向于形成自旋三重态配对 (spin-triplet pairing). 但当时这一想法并没有产生太大的影响.

1965 年, Kohn 和 Luttinger^[77] 研究了无电子-声子耦合时排斥的电子-电子库仑相互作用产生超导的可能性. 他们发现, 当考虑金属中电荷的屏蔽效应时, 电子-电子相互作用呈现出 Friedel 振荡的形式, 在一定条件下会形成吸引相互作用, 产生轨道角动量大于 0 (非 s 波) 的超导配对. 虽然由此预言的超导 T_c 非常低, 但排斥相互作用也能诱导超导配对的想法对后续超导理论的发展有重要启示.

1966 年时, Berk 和 Schrieffer^[78] 在研究某些过渡族金属 (如 Pd) 中不存在超导的现象时, 考虑到这类金属中较强的铁磁自旋涨落, 分析了铁磁自旋涨落的集体激发, 即顺磁振子 (paramagnon) 诱导的电子-电子相互作用. 在随机相近似 (random phase approximation, RPA) 下, 当接近 Stoner 判据条件 ($1 - U\chi_0 = 0$, 其中 U 为库仑相互作用, χ_0 为无相互作用的磁化率) 时, 磁化率会趋于发散 ($\chi = \chi_0/(1 - U\chi_0)$), 自旋单态配对在此排斥相互作用下会受到明显抑制. 1971 年, Layzer 和 Fay^[79] 在研究氦-3 超流机制时发现, 铁磁涨落可以诱导出有效的电子-电子吸引相互作用, 产生自旋三重态 p 波配对. 氦-3 超流的微观机制探索^[80] 对理解后来发现的重费米子超导体 UBe_{13} 和 UPt_3 提供了重要的参考^[81,82], 为非常规超导自旋涨落机制的发展奠定了重要基础.

在重费米子超导体中, 正常态通常会表现出较强的自旋涨落特征. 1986 年, 有三个研究小组分别提出, 反铁磁 (铁磁) 自旋涨落能诱导电子配对, 形成自旋单态 (三重态) 超导, 其中反铁磁情形很有

可能诱导的是偶宇称 d 波超导配对^[83-85]. 同一年铜氧化物 Ba-La-Cu-O 体系中发现超导, T_c 高达 30 K^[86], 吸引了众多理论物理学家的关注, 人们认为相同的理论和配对对称性也适用于铜氧化物超导.

在自旋涨落理论中, 一个电子自旋 $\mathbf{s}(\mathbf{r}, t)$ 能对周围环境产生极化, 形成局域的有效磁场 $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = g\mathbf{s}(\mathbf{r}, t)$. 根据线性响应理论, 周围的电子环境在感受到这一有效磁场后, 会诱导出一个推迟的磁化强度 $\mathbf{M}(\mathbf{r}, t) = g \int d\mathbf{r}' dt' \mathbf{s}(\mathbf{r}', t') \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$, 进而通过新的有效磁场方式 ($\mathbf{H}'(\mathbf{r}, t) = g\mathbf{M}(\mathbf{r}, t)$) 反过来与电子的自旋发生耦合, 形成一个自旋涨落诱导的电子-电子自旋关联的有效作用量^[69]

$$S_{\text{eff}} = -\frac{g^2}{2} \int d\mathbf{r} dt \int d\mathbf{r}' dt' \chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{s}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{s}(\mathbf{r}', t'). \quad (4)$$

根据这一图像, 只要知道了体系的自旋涨落谱 $\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$, 就能理解其中自旋涨落诱导超导的性质.

1990 年, Millis 等^[87] 研究了铜氧化物超导中的核磁共振奈特位移和自旋-晶格弛豫率, 提出了一个唯象的磁化率公式 (MMP 磁化率)

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi_Q}{1 + \xi^2(\mathbf{q} - \mathbf{Q})^2 - i\omega/\omega_{\text{sf}}}, \quad (5)$$

其中 \mathbf{Q} 为反铁磁有序波矢, ξ 为反铁磁关联长度, ω_{sf} 为自旋涨落的特征能量, χ_Q 为 \mathbf{Q} 处的静态磁化率. 这一唯象磁化率公式不仅可以解释核磁共振实验中观测到的反常自旋动力学行为, 在后续的研究中, Pines 及其合作者^[88,89] 还结合弱耦合超导理论解释了当时铜氧化物超导 T_c 达到 90 K 的可能性. 随后, 他们又在强耦合理论的基础上结合 MMP 磁化率, 定量解释了铜氧化物超导的一系列性质, 如电导的温度依赖和光电导的频率依赖等^[90,91]. 这些研究在一定程度上支持了自旋涨落诱导超导配对的机制.

之后, Monthoux 和 Lonzarich 等^[92-94] 利用这一理论方法进行了一系列系统的模型研究. 他们发现: 1) 反铁磁涨落诱导出 d 波超导, 铁磁涨落诱导出 p 波超导, 在实际体系中前者比后者更稳定、也更容易实现; 2) 准二维的电子结构比三维情形更有利于超导; 3) 电子结构的各向异性比各向同

性更有利于超导等. 这些研究结论为重费米子超导的材料探索 (如 UGe_2 中超导的发现) 和现象理解 ($\text{Ce}_n\text{M}_m\text{X}_{3n+2m}$ 系列层状材料的 T_c 变化) 提供了重要理论参考.

近年来, 随着非常规超导材料的不断涌现和大量实验数据的积累, 研究者们发现, 在许多非常规超导材料中, T_c 随自旋涨落的特征温度基本遵循简单的线性关系, 如图 8 所示, 与理论预言定性一致 [67,75,95]. 这为实验上寻找高温超导材料提供了重要启示.

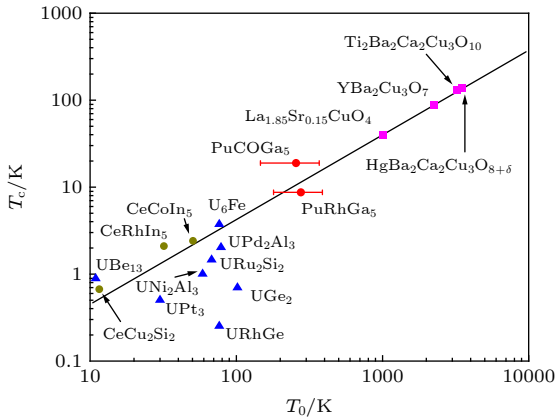


图 8 不同超导材料中 T_c 与自旋涨落特征温度 T_0 的关系 [67]
Fig. 8. T_c versus the characteristic spin-fluctuation temperature T_0 in different superconductors [67].

除了自旋涨落机制外, 为了理解铜氧化物高温超导的微观起源, 物理学家们在近三十年里提出了各种各样的模型和方法 [96,97]. 但在重费米子超导研究中, 虽然不同材料类别的超导性质有很大差异, 却基本上都与量子临界区域接近, 所以重费米子超导通常被认为是由量子临界涨落诱导产生的.

2.2 重费米子超导唯象理论

理论上, 重费米子体系既包含局域的 f 电子及其较强的在位库仑相互作用, 又有 f 电子与导带电子之间的杂化, 目前还没有统一的理论框架可以直接构造出严格的重费米子超导态. 过去几年间, 我们结合几种典型重费米子超导材料的最新实验结果, 探索提出了一个新的重费米子超导的唯象理论框架. 如图 9 所示, 我们仔细区分了重费米子态及重费米子超导的形成过程, 分解出三个近似独立的部分进行分析和处理, 即重费米子态的形成, 量子临界现象和重费米子超导配对. 接下来具体介绍重

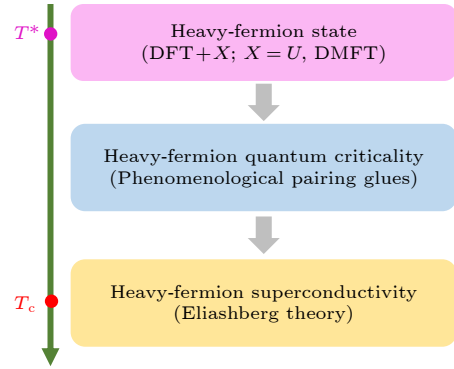


图 9 重费米子超导的唯象理论框架

Fig. 9. A phenomenological framework for heavy fermion superconductivity.

费米子超导唯象理论的这三个组成部分.

2.2.1 重费米子态及能带结构计算

虽然最近几年已有实验小组利用角分辨光电子谱 (ARPES) 研究低温下的重费米子行为 [39,98–102], 但对于重电子态的形成演化、f 电子从局域到巡游的转变背后的机理目前还缺乏统一认识. 重费米子体系是强关联系统, 实际的电子结构对材料的属性 (如化学组成、晶体结构) 有很大依赖, 往往不能简单通过密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 或直接构造紧束缚模型得到. 早期的 DFT 计算大都忽略了体系中的强关联效应, 将 f 电子进行完全巡游化或局域化处理, 无法解释实验上的重电子行为和在外场调控下的费米面变化. 此时, 将关联效应通过合理方式近似包含进来, 成了理论上处理重费米子态的常用手段, 可以将其通称为 $\text{DFT} + X$ ($X = U$, 重整化能带理论, 动力学平均场理论等) [103–106]. 在 $\text{DFT} + U$ (U 为 Hubbard 相互作用) 方法中, f 电子的关联效应通过 Hartree-Fock 近似等进行处理, 对能带发生重整化效应. DFT 计算中已经包含了 f 电子与导带电子的跃迁杂化过程, 加上关联引起的重整化, 可以近似得到重电子能带结构. 这一方法可以用于描述巡游重电子的物理, 但要更好地描述实际体系中 f 电子从局域到巡游的转化过程, 可能需要采用动力学平均场理论 (DMFT) 等更为复杂的方法 [107].

2.2.2 唯象量子临界涨落理论与配对胶水

在二流体图像中, T^* 之下 f 电子与导带电子发生相干杂化, 开始产生巡游重电子. 但通常重电子并不马上形成费米液体, 而是在一个有限的温度区

域中在热力学、输运性质上呈现出普适量子临界标度行为, 或非费米液体行为. 量子临界涨落的产生, 图像上通常与零温下的反铁磁等量子临界点有关. 微观上如何给出量子临界涨落的正确描述, 一直是重费米子领域的重要难题. 理论上, 随机相近似是处理关联效应修正无相互作用磁化率的常用方法. 但在得到重电子能带结构后再使用这一方法并不太合适, 可能会错误估计磁性关联的作用, 因为在得到重电子能带的过程中已经按特定方式考虑了 f 电子之间的关联. 此时, 对自旋涨落采用唯象的描述方式可能会让我们对这一体系有更一般性的理解.

上一小节介绍的自旋涨落机制主要是基于巡游磁性的自旋涨落, 或称为 SDW (spin density wave) 量子临界涨落^[108–110]. 在重费米子量子临界现象中, 理论上还提出了临界准粒子图像^[111–114]、局域量子临界图像^[115,116] 等等. 这些图像可理解为分别对应 f 电子处于完全巡游化、涨落修正的巡游化和完全局域化三种极限, 其中磁性涨落与杂化涨落呈现不同的相互作用形式^[117,118]. SDW 量子临界图像基于 Landau 费米液体理论, 能描述巡游重电子在接近费米面嵌套时的磁不稳定性, 如 CeCoIn₅^[119]; 临界准粒子图像将 Landau 的准粒子概念进行了推广, 此时量子临界涨落能够同时反馈并修正准粒子, 得到频率依赖的准粒子重整化因子, 能够产生反常的量子临界标度行为, 如 YbRh₂Si₂^[112,113]; 而在局域量子临界图像中, f 电子完全局域化形成反铁磁基态, 穿过反铁磁量子临界点后 f 电子与导带电子开始发生杂化, 从而产生从“小”费米面到“大”费米面的突变, 如 CeRhIn₅^[116].

对实际重费米子材料的量子临界涨落目前还没有广为接受的理论描述, 为了进行统一的唯象处理, 我们推广虚频下的 MMP 磁化率为

$$\chi(\mathbf{q}, i\nu_n) = \frac{\chi_Q}{1 + \xi^2(\mathbf{q} - \mathbf{Q})^2 + |\nu_n/\omega_{sf}|^\alpha}, \quad (6)$$

其中 $\nu_n = 2n\pi T$ (n 为整数) 为玻色型 Matsubara 频率, 磁有序波矢 \mathbf{Q} 、关联长度 ξ 和自旋涨落的特征频率 ω_{sf} 可以通过中子散射或核磁共振实验提取得到. 临界指数 α 在不同量子临界图像和不同空间维数下取不同的值. 对通常的 SDW 类型量子临界涨落, 如 (5) 式所示, 在变换到虚频时给出 $\alpha = 1$. 重费米子体系可以表现出更加复杂的量子临界行为. 在所谓局域量子临界理论中, 二维情形下 f 电

子的 Kondo 杂化受到完全抑制, EDMFT (extended dynamic mean-field theory) 计算给出临界指数 $\alpha \approx 0.75$; 但在三维情形时, Kondo 杂化无法被完全抑制, 体系在零温时仍然表现为 SDW 型量子临界行为^[115,116]. 在临界准粒子理论中, 磁化率中包含了相互作用对准粒子的重整化效应, 而重整化因子则随频率呈幂数关系^[113,114], 在考虑了自旋涨落的二阶效应 (即能量涨落) 的影响后, 二维情形时给出 $\alpha = 0.75$, 与局域量子临界图像得到的临界指数相同, 而在三维情形时则有 $\alpha = 0.5$. 利用上面统一的唯象公式, 可以研究不同量子临界图像下自旋涨落诱导重电子配对诱导的超导行为. 但在具体计算中发现, α 的数值只对 T_c 有定量影响, 并不会影响到超导的配对对称性, 后者主要依赖于动量依赖的具体形式.

2.2.3 Eliashberg 超导理论

在常规超导中, Migdal-Eliashberg 理论为超导提供了系统的微观描述^[120,121]. 这一理论主要适用于电子-声子耦合机制的超导, 并受限于 Migdal 定理, 即当声子的德拜频率 ω_D 与电子费米能 E_F 之间的比值 $\omega_D/E_F \ll 1$ 时, 格林函数中的顶点修正可以忽略. 在非规范超导中, 声子通常不再扮演重要角色, 基于自旋涨落机制构建的 Eliashberg 理论此时也不再具有 Migdal 定理的严格有效性保证. 不过, 从目前的研究看, Eliashberg 理论对非规范超导如铜氧化物超导、铁基超导、重费米子超导等都在一定程度上给出了物理上合理的定性描述^[122,123]. 从唯象的角度来理解, 超导转变温度 T_c 远小于反铁磁自旋涨落的特征温度, 这也为自旋涨落背景下构建超导理论提供了一定合理性.

基于这一图像, 我们将上述唯象磁化率公式推广到多带体系, $\chi(\mathbf{q}, \nu_n) \rightarrow \chi^{\mu\nu}(\mathbf{q}, \nu_n)$ (即 $\chi_Q \rightarrow \chi_Q^{\mu\nu}$), 对应的线性化 Eliashberg 方程可表示为^[124–126]:

$$Z_\mu(\mathbf{k}, i\omega_n) = 1 + \frac{\pi T}{\omega_n} \sum_{\nu, m} \oint_{\text{FS}_\nu} \frac{d\mathbf{k}'_{//}}{(2\pi)^3 v_{\nu, \mathbf{k}'_f}} \text{sgn}(\omega_m) \times V^{\mu\nu}(\mathbf{k} - \mathbf{k}', i\omega_n - i\omega_m), \quad (7)$$

$$\lambda\phi_\mu(\mathbf{k}, i\omega_n) = -C\pi T \sum_{\nu, m} \oint_{\text{FS}_\nu} \frac{d\mathbf{k}'_{//}}{(2\pi)^3 v_{\nu, \mathbf{k}'_f}} \times \frac{V^{\mu\nu}(\mathbf{k} - \mathbf{k}', i\omega_n - i\omega_m)}{|\omega_m Z_\nu(\mathbf{k}', i\omega_m)|} \phi_\nu(\mathbf{k}', i\omega_m), \quad (8)$$

其中 $V^{\mu\nu}(\mathbf{q}, i\nu_n) = g_{\text{eff}}^2 \chi^{\mu\nu}(\mathbf{q}, i\nu_n)$ 为自旋涨落诱导

的电子-电子间有效相互作用, g_{eff} 为准粒子与自旋涨落的有效耦合系数, Z_{μ} 和 ϕ_{μ} 分别表示能带 μ 上的重整化函数和反常自能, $\omega_n = (2n + 1)\pi T$ ($\nu_n = 2n\pi T$) 为费米型 (玻色型) Matsubara 频率, $C = 1$ ($-1/3$) 对应超导为自旋单态 (三重态) 配对, $\oint_{\text{FS}_{\mu}} (\dots)$ 表示能带 μ 上对费米面的积分. 方程 (7) 来源于准粒子的正常自能方程, 描述了量子临界涨落对重电子的重整化; 方程 (8) 描述了反常自能方程, 反映了自旋涨落诱导的超导配对 (超导能隙函数 $\Delta_{\mu} = \phi_{\mu}/Z_{\mu}$). 反常自能方程也可视为本征值方程, 其中 λ 对应右边方程中被积分式子的本征值. 在对称化的本征值方程中, 当 $T \rightarrow T_c$ 时, 最大本征值 $\lambda = 1$, 此时本征矢量揭示出能隙函数在费米面上的分布.

理论上, 上述反铁磁情形也可以推广到更一般的情形, 如铁磁涨落、电四极矩涨落、价态涨落等. 在这一理论框架下, 如图 9 所示, 巡游电子经历了两次重整化过程: 先是关联效应下 f 电子与导带电子发生杂化, 得到重整化后的重电子能带; 然后是量子临界涨落对准粒子进行了二次重整化, 在热力学、输运上形成普适的量子临界标度行为. 最后重整化后的重电子在量子涨落诱导下形成超导基态. 利用这一唯象理论框架, 我们研究了重费米子超导体 CeCoIn_5 ^[124], CeCu_2Si_2 ^[125], YbRh_2Si_2 ^[126], UTe_2 ^[127] 中的电子结构和奇异超导行为, 以及具有平带结构的魔角双层石墨烯中的超导^[128], 为相关实验提供了新的理论解释.

3 重费米子超导材料体系研究进展

如表 1 中所列, 现有的重费米子超导体大致可分为 Ce 基、Yb 基、U 基、Pr 基、Pu 基和 Np 基六类材料. 其中每类材料可以按照结构、性质再细分为几种材料体系. 接下来将针对典型的材料体系概述近年来实验和理论上关注的一些物理问题和发展瓶颈, 穿插介绍我们利用自己提出的新的唯象理论框架在 CeCoIn_5 ^[124], CeCu_2Si_2 ^[125], YbRh_2Si_2 ^[126] 和 UTe_2 ^[127] 等相关问题上的研究结果. 由于很多问题目前尚未有定论, 还处于发展变化之中, 下面将主要引出相关认识上尚存在的争议, 对细节感兴趣的读者可以进一步参考文中引用的文献.

3.1 Ce 基材料

这一体系的相图比较类似, 如图 7(a) 所示, 在

压力或掺杂下, 超导基本都在反铁磁序的边界附近产生, 同时超导与反铁磁存在一个交叠区域, 或微观共存或相分离. 根据最近几年来的研究结果, 我们主要介绍 CeM_2X_2 体系、 $\text{Ce}_n\text{M}_m\text{In}_{3n+2m}$ 体系和 Ce 基非中心对称超导体 (CePt_3Si , CeMX_3 体系) 的相关进展.

3.1.1 CeM_2X_2 ($M = \text{Cu, Rh, Pd, Ni, Ag, Au}$; $X = \text{Si, Ge}$)

在 CeM_2X_2 系列超导体中, CeCu_2Si_2 不仅是最早发现的重费米子超导体, 也是近年来备受关注的研究对象之一. 自 1979 年首次在其中发现超导以来, 实验和理论都认为其超导能隙为有节点的 d 波对称性^[129]. 2014 年, Kittaka 等^[130] 利用角分辨比热测量技术研究了高质量的 CeCu_2Si_2 单晶超导样品, 在温度低至几十 mK 时, 发现极低温下的比热系数随 T 不再满足 T_c 之下更高温区的幂数依赖关系, 而呈指数型衰减. 同时, 比热系数随磁场在 H 趋于零时呈现近似线性依赖关系, 而非其他幂数型关系. 按照非常规超导理论^[131], 这两点都意味着 CeCu_2Si_2 的超导是无节点的超导, 完全颠覆了这一材料自发现以来被认为是有节点的 d 波超导的认识^[130]. 随后几年里, 不同的研究小组进一步测量所得到的伦敦穿透深度、热导、磁场下的角分辨比热等结果, 都证实了超导是无节点的结论^[132–135], 这些实验及相关的扫描隧道显微镜研究还表明, 超导态存在两个能隙^[136]. 这些新的实验进展否定了三十多年的简化理论图像, 要求我们重新认识重费米子超导的复杂物理.

为了解 CeCu_2Si_2 的超导对称性, 我们利用 DFT + U 方法进行了第一性原理电子结构计算, $U = 5$ eV 时的能带结构及费米面如图 10 所示^[125]. 计算结果表明, 有两条能带穿过费米能, 其中平坦能带主要由 Ce 的 f 电子占据, 在 X 点附近形成一个波浪形的准二维的电子型费米面, 以及 Γ 点附近形成一个小的封闭环面; 另一条能带具有明显的 f 轨道、d 轨道混合特征, 在布里渊区中形成一个三维的空穴型费米面. 从费米速度 $v_{F,\mathbf{k}}$ 的分布来看, 空穴型费米面的 $v_{F,\mathbf{k}}$ 分布很不均匀, 但在 N 及 Z 点附近可以达到 10^4 m/s 量级, 电子型费米面上 $v_{F,\mathbf{k}}$ 甚至可以达到 10^3 m/s 量级, 反映出准粒子具有很大的有效质量. 我们计算得到的 CeCu_2Si_2 能带结构特征, 与其他研究小组的计算及重整化能带理论

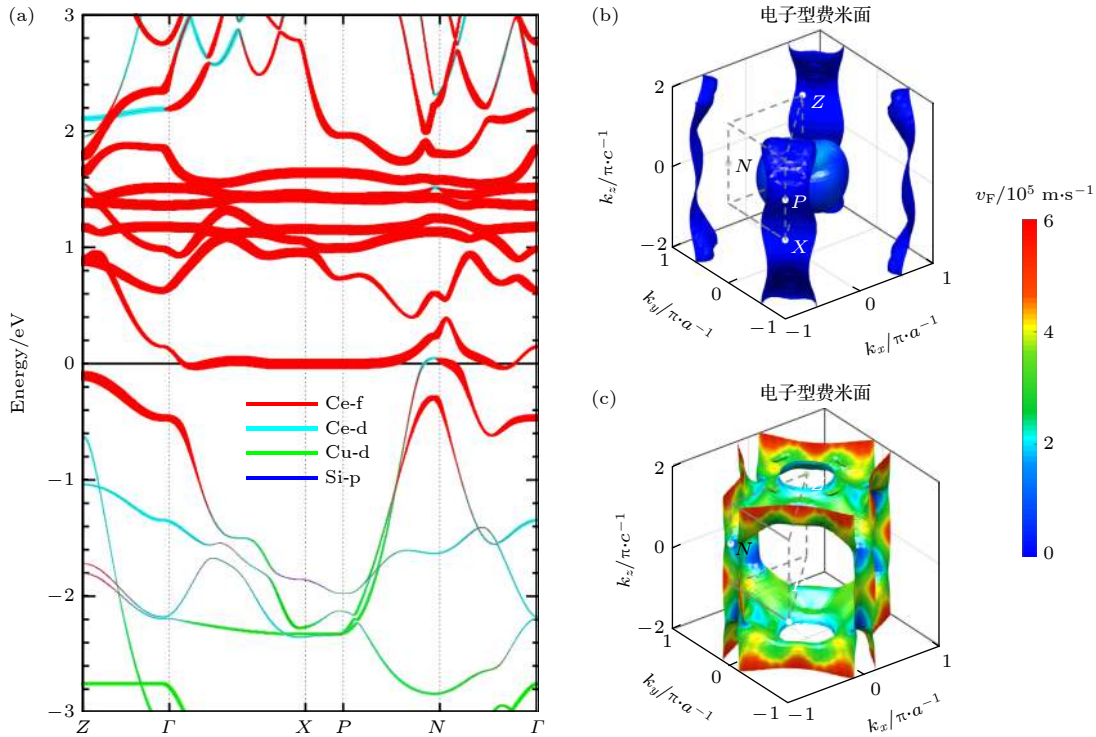


图 10 CeCu₂Si₂ 的能带结构和费米面^[125]. 费米面的颜色标记了费米速度的大小

Fig. 10. Band structures and Fermi surfaces of CeCu₂Si₂^[125]. The colors of the Fermi surfaces represent the Fermi velocity.

计算定性上是一致的^[137,138]. 不过, 这一材料的真实能带结构特征, 仅有早期 dHvA (de Haas-van Alphen) 效应和正电子湮灭技术的实验测量数据^[139–141]. 这些实验数据给出了一个较“轻”费米面的结构特征, 却没能给出重要的“重”费米面的信号, 无法理解实验上的重费米子行为. 期待未来的角分辨光电子谱和更精细的量子振荡测量, 能够给出准确的电子结构数据.

CeCu₂Si₂ 的热力学、输运测量和中子散射实验均表明, 这一材料低温下满足 SDW 的量子临界行为^[129]. CeCu₂Si₂ 在常压下的超导也因此被认为是由 SDW 量子临界涨落诱导产生. 我们基于这一配对图像, 利用上一章提到的唯象量子涨落理论框架, 结合中子散射实验提取得到的唯象参数^[142,143], 研究了 CeCu₂Si₂ 两带超导的配对对称性. 通过改变两条带之间唯象相互作用参数 $V_0^{\mu\nu}$ 的相对比值 $r^{11(12)} \equiv V_0^{11(12)}/V_0^{22}$, 得到了 CeCu₂Si₂ 随 r^{11} 和 r^{12} 变化的超导相图, 如图 11 所示. 计算共发现了三种典型的超导相: 1) 当 r^{11} 比较大时, 准二维的电子型费米面上的电子配对占主导, 此时费米面沿着 Q 矢量有较好的嵌套, 有利于线节点的 $d_{x^2-y^2}$ 波超导的形成, 与之前基于 RPA 的单带计算结果一

致^[138,144]; 2) 当 r^{11} 非常小及 r^{12} 较弱时, 三维空穴型费米面上的电子配对占主导, 形成有节点的 s 波, 与之前采用 Lindhard 磁化率的超导计算所得到的环形节点的 s^\pm 波定性上一致^[138]; 3) 当 r^{12} 较强时, 电子型费米面及空穴型费米面之间的带间相互作用比较强, Cooper 对在两个费米面之间的对跃迁 (pair hopping) 倾向于改变配对序参量的符号, 导致无节点的 s^\pm 波产生. 最后一种情况符合热力学、穿透深度等实验上发现的无节点两能隙超导的结论^[130,132,135], 也能解释中子散射实验观测到的自旋共振模式所要求的超导序参量的符号变化^[142], 为

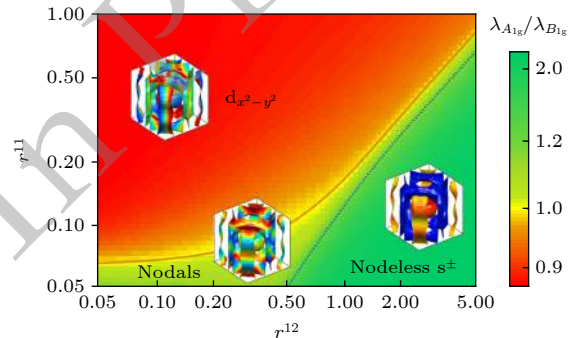


图 11 CeCu₂Si₂ 的超导相图^[125]

Fig. 11. The superconducting phase diagram of CeCu₂Si₂^[125].

理解 CeCu_2Si_2 超导提供了一个新的微观视角.

针对这一材料, 其他研究小组也提出了不同的理论想法, 如无节点 ($d+d$) 波超导^[132], s^{++} 波超导^[134], FFLO (Fulde-Ferrel-Larkin-Ovchinnikov) 超导^[145] 等, 我们也进行了分析, 目前都缺乏足够的微观理论支撑. 另一方面, 正如铁基超导中的 s^\pm 波超导一样^[146], 我们的计算表明, 要在 CeCu_2Si_2 中得到 s^\pm 波超导也需要较强的带间相互作用, 迄今仍有待直接的实验证实. 最近有研究小组从 CeCu_2Si_2 的 4f 电子晶体场轨道出发, 发现高阶的多极矩涨落可以诱导无节点的 s 波超导^[147,148], 但这些计算都忽略了 CeCu_2Si_2 实际电子结构的重要性. 相信未来结合 CeCu_2Si_2 f 电子的晶体场轨道特征和实际电子结构分析, 有望对 CeCu_2Si_2 的超导产生更深刻的认识. 但无论结果如何, 这些最新的进展已经表明, 重费米子超导可能具有复杂的多带特征, 并非如人们起初所想象的那么简单.

CeM_2X_2 系列材料的另一个受人关注的问题是高压下的超导相. 不同于常压超导, 高压下的超导已经远离了反铁磁序, 但却可以得到更高的 T_c , 如图 7(c) 所示. 其中 CeCu_2Si_2 的电阻率系数 A ($\Delta\rho = AT^2$) 在临界压力 P_V (≈ 4.5 GPa) 处发生陡降, 意味着有效质量变小 ($A \propto m^*$)^[149]. 按照强关联极限下的理论^[32], 重整化因子 $m^*/m = (1 - n_f/2)/(1 - n_f)$ (其中 m 表示无相互作用时的电子质量), 意味着此时 f 电子的占据数 n_f 减少. 基于价态转变图像外推得到的相变温度 T_{cr} 为负值, 可以理解实际材料中呈现出的价态连续过渡 (valence crossover) 特征, 而非明显的相变过程. 依据 Ce 中 f 电子占据数的变化, Miyake 等^[150–152] 发展了价态涨落理论. 在周期性 Anderson 模型中额外加上 f 电子与导带电子的库仑相互作用 $U_{fc}n_f n_c$ (其中 n_c 为导带电子占据数, U_{fc} 为 f 电子与导带电子间的库仑相互作用), 可以在理论上理解电阻率的反常以及 T_c 在 P_V 附近的极大值. 最近有实验结合这一理论分析总结也发现, CeM_2X_2 系列材料和其他几种 Ce 基材料中最高 T_c 与 T_{cr} 之间似乎存在普适的关联^[153]. 能带结构上, CeCu_2Si_2 在不同压力下的 DFT + DMFT 计算表明, 费米面结构和 f 电子的晶体场轨道占据在高压下会发生明显的变化^[154]. 将这一特征与价态涨落机制结合, 或能对 CeM_2X_2 等材料中的高压超导机理有更进一步的认识.

3.1.2 $\text{Ce}_n\text{M}_m\text{In}_{3n+2m}$ ($M = \text{Co, Ir, Rh, Pt, Pd}$; $n = 1, 2, 3$; $m = 0, 1, 2$)

$\text{Ce}_n\text{M}_m\text{In}_{3n+2m}$ 材料体系由 CeIn_3 和 MIn_2 层重复交叠构成. CeCoIn_5 是该系列中被研究最多的材料, 众多实验和理论均表明超导可能为自旋涨落诱导的 $d_{x^2-y^2}$ 波. 我们将二流体理论预言和自旋涨落机制进行了比较研究, 发现能得到相同形式的 T_c 公式, 进一步支持了这一图像^[46,124]. 其中 $d_{x^2-y^2}$ 波超导序参量中的符号变化, 通常被认为与中子散射实验观测到的自旋共振模式有直接关联^[155], 理论上由 T_c 以下产生自旋激子 (spin-exciton) 的假设导致^[156]. 然而, 最近有研究小组发现, 这一共振模式与自旋激发谱的“上翘”行为有关, 类似于磁振子 (magnon) 激发的行为, 不同于自旋激子理论的预言^[157,158]. 这一结果对 CeCoIn_5 的超导配对机理及可能的配对称性的影响, 还有待后续实验的深入研究. CeCoIn_5 的上临界场 $H_{c2}(0)$ 满足 Pauli 极限行为, 在面内磁场接近 10 T ($H_{c2}^{\parallel}(0) \approx 12$ T) 时, 热力学等测量表明超导相内存在另一种新的相, 被称为 Q 相^[159,160], 如图 7(e) 所示. 强磁场下发生 Zeeman 劈裂, 会破坏自旋简并, 相反自旋的电子可能形成有限动量的配对, 即 FFLO 态^[161,162]. 但 Q 相并非先前以为的 FFLO 态^[163,164], 而是超导与 SDW 的共存态, 两种相会同时受到强磁场的调制, 使得 Q 相的起源研究变得异常复杂. 此外, 还有人提出了单态和三重态共存的配对密度波 (pair-density wave) 理论^[165,166], 自旋激子凝聚理论^[167], 磁场调制的费米面嵌套理论^[168,169], 涡旋晶格 (vortex lattice) 理论^[170], FFLO 与 SDW 竞争理论^[171] 等解释, 尚有待更多的实验和理论研究来澄清.

不同于 CeCoIn_5 和 CeIrIn_5 , CeRhIn_5 在常压下为反铁磁, 加压才能产生超导. 如果在 CeRhIn_5 掺入 Ir, X 射线吸收谱实验发现 f 电子晶体场轨道基态 $\Gamma_7 = \alpha|\pm 5/2\rangle + \sqrt{1 - \alpha^2}|\mp 3/2\rangle$ 中 $|\pm 5/2\rangle$ 的权重 (α^2) 会显著增加, 明显高于 CeCoIn_5 和 CeIrIn_5 , 如图 12(a) 所示^[172]. f 轨道的各向异性揭示了 Ce-115 系列材料不同基态的一个可能的微观因素. 近年来, CeRhIn_5 在强磁场下的行为也较受关注. 强磁场下的量子振荡等实验表明, CeRhIn_5 在 $B^* \approx 30$ T 时会发生从“小”费米面到“大”费米面的转变^[173]; 同时, 磁场下各向异性电阻测量及磁致伸缩实验发现, B^* 处会出现电子型向列序 (nematicity)^[174,175]. 在最近的实验中, 如图 12(b) 中 CeRhIn_5 磁场-压

力-温度相图所示^[176], 向列序与超导并没有表现出直接的关联, 这一点不同于铁基超导. 但是, 此处向列序的起源可能与强磁场下 f 轨道的能级劈裂以及不同晶体场轨道混合有关^[175]. 从 f 电子的晶体场轨道出发, 理解 f 电子与导带电子间的各向异性杂化, 是微观上理解重费米子超导及其他复杂有序态的可能途径之一.

在 $Ce_nM_mIn_{3n+2m}$ 材料体系中, 生长不同 $CeIn_3$ 和 MIn_2 插层数目的单晶样品是探索调控磁性和超导性质的一个重要方向. 随着近年来分子束外延技术的进步, Matsuda 研究小组^[177,178] 现在已经可以灵活调控薄膜的生长层数, 将两种结构相似的材料堆叠生长, 获得 Kondo 超晶格 (Kondo superlattice) 体系. 这种体系便于研究材料的本征性质和反铁磁、超导、量子临界等现象对空间维度的依赖^[177,179].

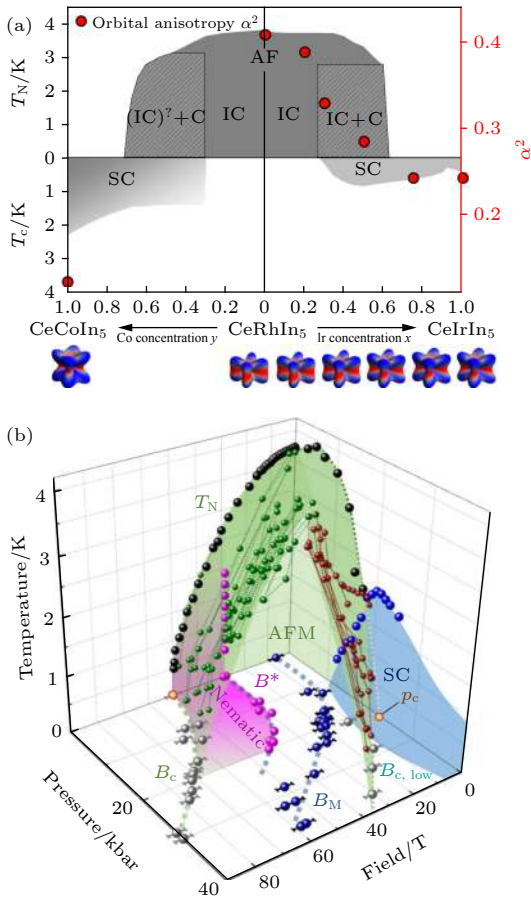


图 12 (a) $CeRh_{1-x}Ir_xIn_5$ 和 $CeCoIn_5$ 中轨道各向异性 α^2 与体系基态的关系, 其中 C (IC) 表示公度 (非公度) 反铁磁^[172]; (b) $CeRhIn_5$ 的磁场-压力-温度相图^[176]

Fig. 12. (a) Relation between the ground states of $CeRh_{1-x}Ir_xIn_5$ and $CeCoIn_5$ and the orbital anisotropy α^2 , where C (IC) denote commensurate (incommensurate) antiferromagnetism^[172]; (b) the magnetic field-pressure-temperature phase diagram of $CeRhIn_5$ ^[176].

同时界面破缺了空间反演对称性, 会导致反对称的自旋-轨道耦合效应, 此时超导配对具有自旋单态和自旋三重态混合的特征. Kondo超晶格界面处的超导性质, 也为探索二维超导、强关联拓扑超导等提供了新的平台^[178,180].

3.1.3 Ce 基非中心对称材料: $CePt_3Si$, $CeMX_3$ ($M = Ir, Rh, Co$; $X = Si, Ge$)

Ce 基非中心对称重费米子超导体主要有 $CePt_3Si$ 、 Si 和 $CeMX_3$ ($M = Ir, Rh, Co$; $X = Si, Ge$) 系列材料, 其超导也跟反铁磁竞争序有紧密的联系. 这类材料最显著的特点是破缺了中心反演对称性, 正如上一小节提到的 Kondo 超晶格一样, 反对称的自旋-轨道耦合会导致超导出现自旋单态和自旋三重态的混合. 然而, 实验上目前还没有单态-三重态混合配对的明确证据^[181-183]. 在 $CePt_3Si$ 中, 比热、热导、穿透深度等实验都表明超导具有线节点

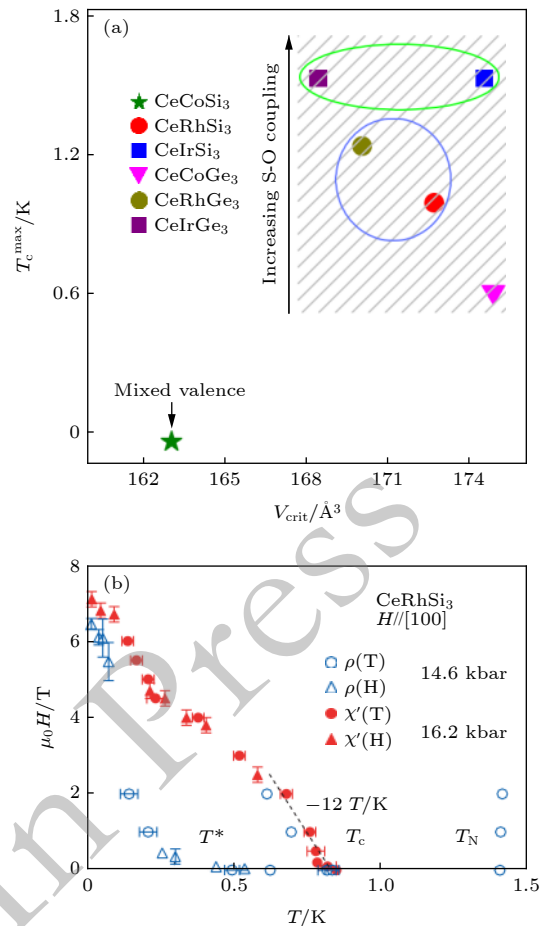


图 13 (a) $CeMX_3$ 超导体在加压下的最高 T_c 与相应原胞体积的关系图^[62]; (b) $CeRhSi_3$ 的磁场-温度相图^[187]

Fig. 13. (a) Relation between the highest T_c under pressure and the relative unit-cell volume of $CeMX_3$ ^[62]; (b) the magnetic field-temperature phase diagram of $CeRhSi_3$ ^[187].

的特征, 不过奈特位移在 T_c 上下沿各个方向都没有明显变化, 而上临界场在所有方向也都超过了 Pauli 极限, 这很难直接用单态-三重态配对混合来解释 [181,184,185]. $CeMX_3$ 材料常压下表现为反铁磁基态, 需要加压才能实现超导. 最近孙力玲研究小组 [62,186] 对这类材料的高压实验发现, 由 d 电子引起的自旋-轨道耦合效应可能对最高 T_c 的大小起到了重要作用, 如图 13(a) 所示. 这类体系中的高压超导除了具有较高的上临界场 H_{c2} 和较强的各向异性外, 在 $CeRhSi_3$ 中, 如图 13(b) 所示, 沿面内磁场方向的 $H_{c2}(T)$ 在低温区还存在反常的上升行为 [187]. 这种可能的单态-三重态混合配对在磁场下的特殊响应, 有助于理论上探索螺旋涡旋态 (helical vortex state)、FFLO 态、及其他新奇磁电效应 [183]. 此外, 基于反对称自旋-轨道耦合与强关联效应的结合, 这类超导体也为探索拓扑非平庸的强关联电子现象提供了新的材料基础, 有待理论和实验的深入研究.

3.2 Yb 基材料

Yb 基重费米子材料非常多, 很多在磁场、压力或掺杂调控下会呈现出量子临界行为, 但目前只在两个材料 $YbRh_2Si_2$ ($T_c = 2$ mK) [188] 和 β - $YbAlB_4$ ($T_c = 80$ mK) [189] 中发现了超导, 而且 T_c 都非常低.

3.2.1 $YbRh_2Si_2$

$YbRh_2Si_2$ 在常压下为反铁磁, 转变温度约 70 mK, 磁场下反铁磁被压制, 呈现出典型的非常规量子临界现象, 不同于常规 SDW 类型. 在量子临界点附近, 除了典型的非费米液体行为, 霍尔系数和磁阻出现反常跳跃, 磁化强度和磁致伸缩 (magnetostriction) 也表现反常 [190–192]. 对其量子临界行为的研究迄今已有二十余年, 但物理起源仍然存在很多争议, 主要在于反铁磁量子临界点处是否同时发生了 f 电子的完全退局域化: 一种观点认为此处是局域量子临界点或 Kondo 破坏 (breakdown) 量子临界点, 两边分别为局域 f 电子形成的反铁磁序 (“小”费米面) 及杂化形成的巡游重电子相 (“大”费米面) [116]; 另一种观点认为量子临界点附近的反常来源于临界准粒子的自旋翻转散射被冻结, 但巡游重电子依然存在, 即临界准粒子图像 [112,114]. 在最新的磁场下加压和掺杂实验中, 这一问题的争议依然存在 [193–195].

针对这一材料的超导机理目前还缺乏系统的

理论研究, 我们利用之前发展的唯象超导理论框架, 从电子结构计算和自旋涨落的普适特征入手, 对 $YbRh_2Si_2$ 的超导进行了细致的计算和分析, 预言了可能的配对对称性和超导相图 [126]. 图 14 是我们利用 DFT + U ($U = 8$ eV) 得到的 $YbRh_2Si_2$ 的能带结构和费米面 [126]. 穿过费米能的两条能带都有显著的 f 轨道特征, 一条在 X 点、P 点附近形成一个类似攀登架结构 (‘jungle-gym’) 的电子型费米面, 另一条围绕着 Z 点形成一个类似甜甜圈结构 (‘doughnut’) 的空穴型费米面. 我们的结果与其他理论小组得到的费米面结构定性一致 [105,196]. 实验上, 一方面 ARPES 发现 $YbRh_2Si_2$ 在所测温区 (1–90 K) 一直保持为“大”费米面特征, 费米面结构与 ‘doughnut’ 比较符合, 而 ‘jungle-gym’ 费米面信号缺失, 可能是被表面态信号覆盖 [39]; 另一方面, dHvA 实验除了看到 ‘doughnut’ 费米面的振荡模式外, 在 14 kT 处也发现了一个高频信号, 对应更大的有效质量, 可能是来自于 ‘jungle-gym’ 费米面 [197,198]. 这两个实验为我们计算的能带结果提供了支持.

$YbRh_2Si_2$ 发生超导的温度只有几个 mK, 目前相关实验还非常有限, 但我们依然可以从正常态获得关于超导的隐含信息. 多个实验如交流磁化率、磁化强度、自旋-晶格弛豫率和奈特位移等测量均表明, $YbRh_2Si_2$ 在 T_c 之上反铁磁区域和磁场诱导的量子临界点附近都存在较强的自旋涨落特征 [199–201]. 中子散射实验表明, 在反铁磁转变温度 ($T_N \approx 70$ mK) 之上, 随着温度从 30 K 降到 0.1 K, 体系从铁磁涨落过渡为非公度的反铁磁涨落 ($Q^{EXPT} = (0.14 \pm 0.04, 0.14 \pm 0.04, 0)$), 但自旋涨落谱类似巡游铁磁的量子标度行为, 费米面嵌套在其中可能扮演了重要角色 [202]. 抛开目前 $YbRh_2Si_2$ 中有量子临界点的争议, 我们可以从唯象的角度出发, 用上一章提到的唯象磁化率公式表征量子临界涨落, 来研究可能的超导配对对称性.

我们系统分析了超导配对对称性对反铁磁涨落波矢 Q 的依赖, 得到了图 15(a) 中所示的超导理论相图. 超导对 Q 在面外方向的分量很不敏感, 但对 Q 在面内方向的分量则非常敏感. 我们发现在实验参考值 Q^{EXPT} 处, 超导恰好位于 $d_{x^2-y^2}$ 波和 $p_x + ip_y$ 波的相边界附近. 这一结果跟 $YbRh_2Si_2$ 本身处于反铁磁与铁磁涨落的边界有着深层次的内在关联. 在结合实验分析的过程中, 我们发现除了

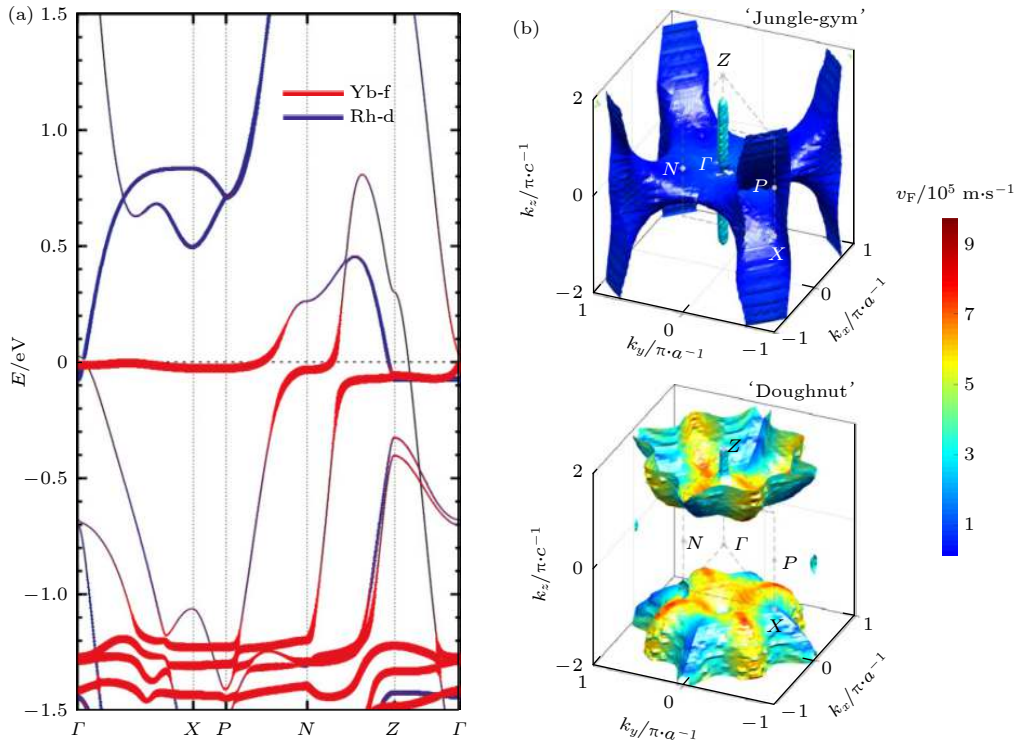


图 14 YbRh₂Si₂ 的能带结构和费米面^[126]

Fig. 14. Band structures and Fermi surfaces of YbRh₂Si₂.^[126]

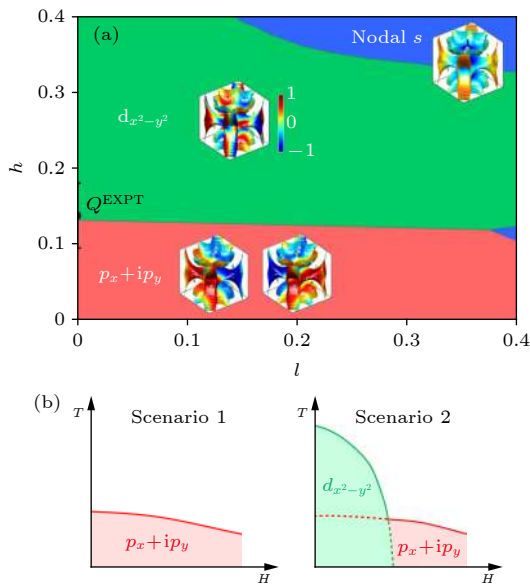


图 15 (a) 理论计算的 YbRh₂Si₂ 超导随反铁磁波矢 $\mathbf{Q} = (h, h, l)$ 变化的相图^[126], 其中 $\mathbf{Q}^{\text{EXPT}} = (0.14 \pm 0.04, 0.14 \pm 0.04, 0)$ 为中子散射实验得到的反铁磁波矢^[202]; (b) 理论预言的两种磁场-温度相图^[126]

Fig. 15. (a) The theoretical superconducting phase diagram of YbRh₂Si₂ depending on the antiferromagnetic wave vector $\mathbf{Q} = (h, h, l)$ ^[126], where $\mathbf{Q}^{\text{EXPT}} = (0.14 \pm 0.04, 0.14 \pm 0.04, 0)$ is the wave vector obtained from neutron scattering experiments^[202]; (b) two candidate scenarios for the magnetic field-temperature phase diagram^[126].

Steglich 实验小组^[188]得到的磁场-温度相图 ($T_c = 2$ mK) 外, 最近 Saunders 研究小组^[203,204]发现了比原来更高 T_c (6 mK) 的超导相, 得到了一个复杂的磁场-温度相图, 存在 2 与 6 mK 两个超导相. 通过分析两者的上临界场, 我们发现 2 mK 超导的上临界场近似为轨道极限的量级, 可能为自旋三重态配对, 对应我们计算的 $p_x + ip_y$ 波; 而 6 mK 超导的上临界场满足 Pauli 极限, 意味着是自旋单态配对, 可能对应于 $d_{x^2-y^2}$ 波. 由此, 我们提出了两个可能的磁场-温度相图, 超导相的具体实现则与体系所处的外部条件有关, 如图 15(b) 所示, 这就为未来进一步的实验提供了理论上的参照. 对 YbRh₂Si₂ 的超导研究表明重费米子超导敏感依赖于量子临界配对胶水的性质, 因而可以呈现出丰富多样的物理特性.

3.2.2 β -YbAlB₄

不同于 YbRh₂Si₂, β -YbAlB₄ 没有反铁磁等竞争序, 在低温下表现出非费米液体行为, 在弱磁场下转变为费米液体, 不同磁场下的磁化强度对温度的导数满足特殊的 T/B 标度关系^[205,206]: $-\partial M/\partial T = B^{-1/2}\phi(T/B)$, 如图 16 所示, 其中 ϕ 为标度函数. 根

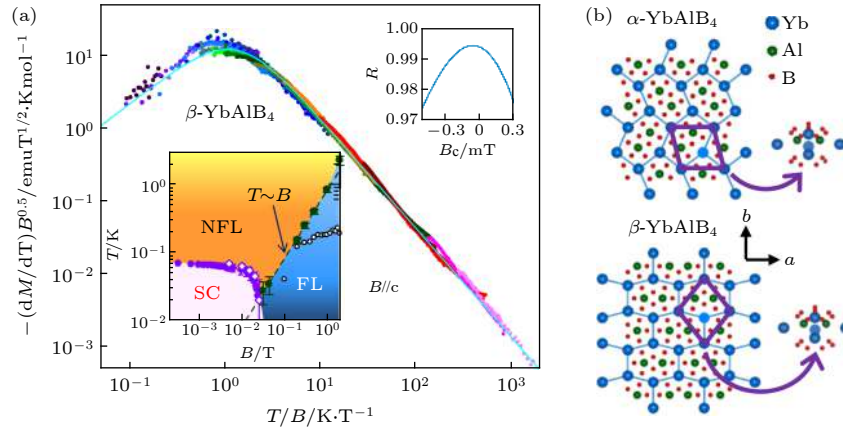


图 16 (a) β -YbAlB₄ 的磁化强度 M 对温度导数的 T/B 标度行为, 其中左下方的内插图图 β -YbAlB₄ 的磁场-温度相图, 右上方的内插图图 Pearson 关联系数 R (反映两个变量之间关联强度) 的拟合值^[206]; (b) α -YbAlB₄ 和 β -YbAlB₄ 的晶体结构图比较^[210]

Fig. 16. (a) T/B -scaling of the temperature derivatives of the magnetization M in β -YbAlB₄. The insets in the left-bottom and right-upper figures show the magnetic field-temperature phase diagram and the fitted Pearson coefficient (R), respectively. (b) comparison of the crystal structures of α -YbAlB₄ and β -YbAlB₄^[210].

据这一标度关系得到临界磁场 $B_c = -0.1 \pm 0.1$ mT, 表明量子临界点基本接近零场, 呈现出天然的量子临界现象 (natural quantum criticality)^[205]. 从晶体结构上看, β -YbAlB₄ 中 Yb 的近邻被七个 B 原子包围, 破坏了局域反演对称性, 得到 $|J = 7/2, j_z = \pm 5/2\rangle$ 晶体场轨道基态^[207]. 这一轨道在与导带电子的杂化中, 会形成各向异性的杂化能隙. 受对称性约束, 该能隙沿 c 轴方向为零, 意味着可能是有节点的杂化 (nodal hybridization)^[208], 但这一观点目前还存在争议. 基于这一特殊的杂化性质, 理论上可以理解材料中的 T/B 标度关系和 ARPES 实验观测到的杂化能带结构^[209], 甚至还预言可能出现磁场诱导的拓扑金属态^[208]. 最近的 X 射线光电谱实验还揭示出这一特性在理解同组分但不同结构的 α -YbAlB₄ (费米液体基态, 无超导) 的基态差异中扮演了重要角色^[210]. β -YbAlB₄ 还具有较强的价态涨落特征, 但其超导的微观机理目前研究的还不多.

3.3 U 基材料

大部分 Ce 基材料中 Ce³⁺ 上只有一个 4f 电子, 而在 U 基重费米子超导体中, U 通常为 +4 或 +3 价, 最外层有 2 或 3 个 f 电子. 这一多电子构型加上 5f 电子更显著的局域-巡游二重性, 导致了更加复杂的基态竞争序或超导性质. 近年来的进展主要体现在铁磁材料 (UX₂, UMG_e, 其中 $X = \text{Ge, Te}$; $M = \text{Rh, Co}$), 反铁磁材料 (UM₂Al₃, $M =$

Pd, Ni), 多超导相材料 (UBe₁₃ 和 UPt₃) 和隐藏序材料 (URu₂Si₂) 中, 接下来逐一介绍.

3.3.1 铁磁材料: UX₂ ($X = \text{Ge, Te}$), UMG_e ($M = \text{Rh, Co}$)

U 基铁磁超导材料在低温下一般呈现铁磁序或较强的铁磁涨落, 超导态的产生往往与铁磁涨落有紧密的联系, 并且都具有超出 Pauli 极限的各向异性的上临界场 H_{c2} ^[211–214], 实验一般支持自旋三重态配对. 在铁磁序内部出现的超导可能为奇宇称等自旋的配对 (odd-parity equal-spin pairing), 如图 7(b) 所示的 UGe₂ 超导相. UMG_e ($M = \text{Rh, Co}$) 中的超导相也是在铁磁转变温度之下产生的, 这一体系最显著的特征是磁场-温度相图中 T_c 随磁场演化的非单调行为^[211–216]: URhGe 中 T_c 先在磁场接近 2 T 时降为零, 然后在 10 T 时重新出现, 形成“reentrant” (重新进入) 的新奇超导现象, 最终在铁磁临界点附近消失; 在 UCoGe 中, 低场和高场两个超导相连接在一起形成连续过渡. 近年来, 拓扑超导成为凝聚态研究领域的一大热门方向, 重费米子铁磁超导体由于具有独特的超导配对性质, 是探索本征拓扑超导体的重要候选材料^[217].

2019 年, 人们首次发现 UTe₂ 在常压下即表现出超导行为 ($T_c = 1.6$ K)^[63,218]. 低温下的 μ SR (muon spin rotation/relaxation) 和核磁共振实验都表明 UTe₂ 中存在较强的铁磁涨落^[219,220], 奈特位移的测量支持自旋三重态配对^[63], 但体系并没有出现磁有序. 在压力下, UTe₂ 的超导转变温度 T_c 先下

降后上升, 比热测量显示存在两个超导相变. 更高压力下超导相被抑制后, 发生非连续的相变, 进入到另一个有序相, 目前普遍认为是磁有序, 但属于铁磁还是反铁磁仍存在争议 [221–225].

为了理解 UTe_2 特殊磁性的来源, 我们研究小组率先使用第一性原理计算方法研究了 UTe_2 的磁结构 [127]. 如图 17 所示, UTe_2 中 U 原子沿易磁化的 a 方向距离最近, 形成一维 U 链结构, c 方向相邻的两个 U 链形成梯子结构, 在重费米子体系中甚为少见. 通过计算四种磁构型的基态能量, 我们发现随着库仑相互作用 U 的增加, 体系的磁性基态由铁磁变为反铁磁. 仔细分析 U 链内和链间的铁磁、反铁磁交换作用的大小发现, 沿 c 方向的 U 链间磁交换 J_1 占主导, 且为铁磁型, 链内磁交换 J_2 和不同梯子之间的磁交换 J_3 为反铁磁型. 在

$U \geq 6$ eV 时, 体系为反铁磁基态, 但 J_2 和 J_3 非常接近, 梯子间呈现阻挫性质. 这种磁阻挫结构为 UTe_2 在常压下无磁有序态和加压和磁场下出现的丰富电子态提供了可能的基础, 也为构建相关微观模型提供了参考 [226].

在能带结构上, 早期的 DFT 计算表明 UTe_2 为绝缘体, 我们进行了系统的 DFT + U 和 DFT + DMFT 计算分析 [127], 发现在引入一定的库仑相互作用后, 可以得到金属型的能带结构, 如图 18 所示. 在费米能级附近, 能带具有明显的 f 轨道特征, 穿过费米能的两条能带沿 Γ - Z 方向几乎没有色散并且形成两个柱状的准二维费米面, DFT + DMFT 计算得到的费米面也具有类似结构. 实验上, ARPES 实验显示 UTe_2 具有两个相互垂直的准一维费米面, 在 Z 点附近有重电子口袋 [227,228], 与

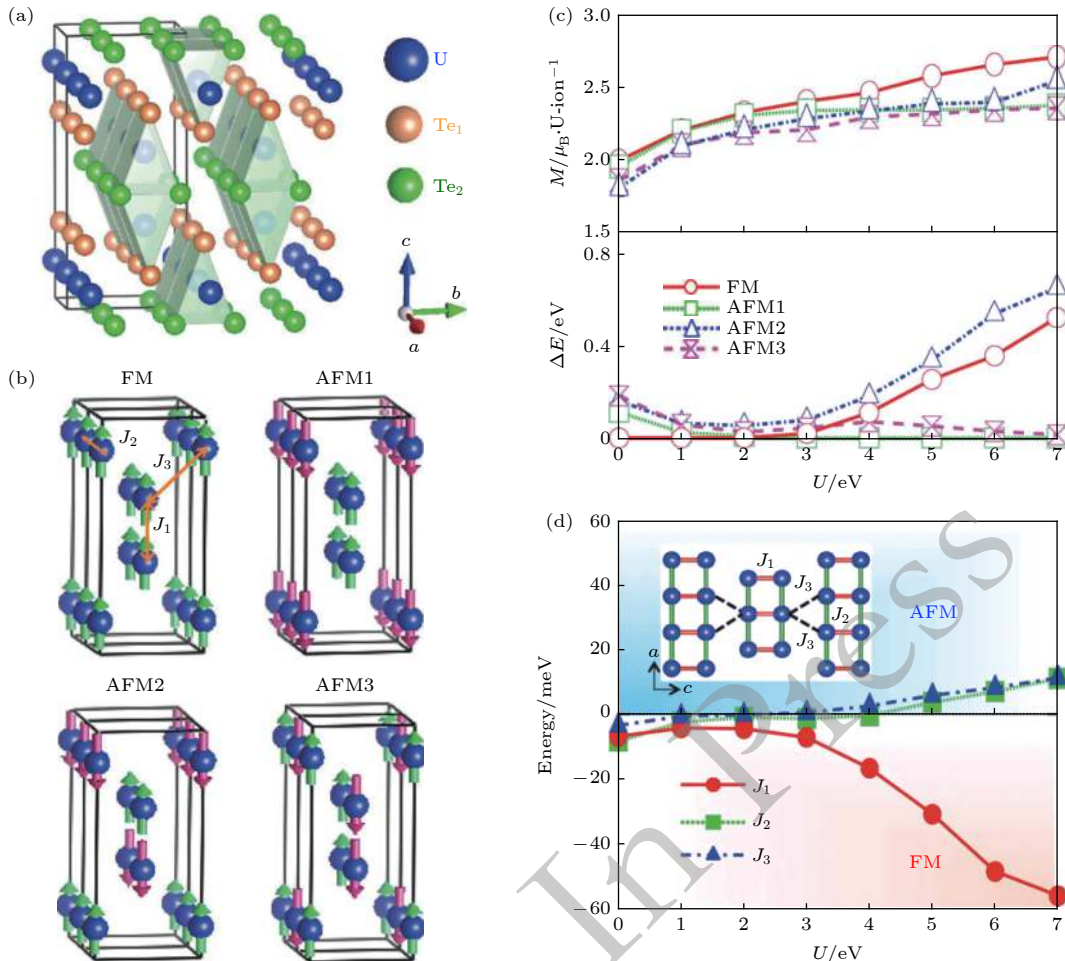


图 17 UTe_2 的 (a) 晶体结构和 (b) 四种可能的磁构型; (c) U 离子的磁矩和四种磁构型与基态的能量差值随库仑相互作用 U 的变化; (d) 计算得到的磁交换系数 J_i ($i = 1, 2, 3$) 随 U 的变化 [127]

Fig. 17. (a) Crystal structures and (b) four candidate magnetic configurations of UTe_2 ; (c) magnetic moments of U ion and the energy difference between the four magnetic orders and the ground state as a function of the Coulomb interaction U ; (d) calculated magnetic exchange interactions J_i ($i = 1, 2, 3$) as a function of U [127].

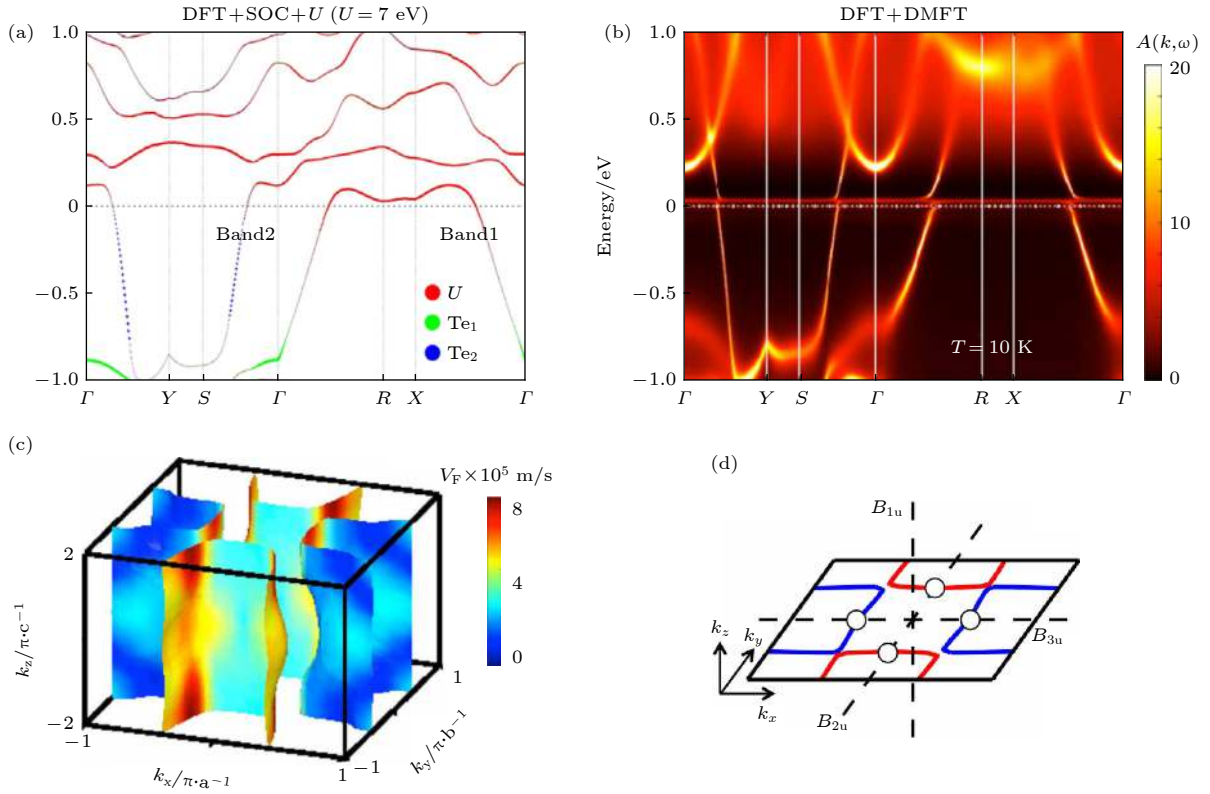


图 18 (a) DFT + U 和 (b) DFT + DMFT 计算得到的 UTe_2 能带结构; (c) UTe_2 的费米面结构及费米速度分布; (d) 三种超导不可约表示下节点在费米面上的分布

Fig. 18. Electronic band structures of UTe_2 obtained from (a) DFT + U and (b) DFT + DMFT calculations; (c) Fermi surface topology with colored Fermi velocities; (d) node distributions on the Fermi surfaces for three irreducible representations of superconductivity^[127].

我们的计算结果接近. 在 UTe_2 的超导态中, 比热、热导和 London 穿透深度测量表明其超导能隙存在点节点^[63,229], 转角比热实验支持节点在 a 轴方向上^[230]. 基于上述讨论得到的费米面结构, 从群论角度分析, 只有 B_{3u} 不可约表示可以解释费米面与 a 轴相交得到点节点, 这也被最近的转角比热测量所证实^[230], 不同于人们最初预期的等自旋配对. 不过, UTe_2 低温比热有很大的剩余 Sommerfeld 系数 $\gamma_0 = 55 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$, 约为正常态的一半, 且在 300 mK 以下还存在比热的反常上升, 而热导则在零温时趋近于零^[63,229], 所以对于电子如何参与 UTe_2 中的超导配对仍有争议, 目前倾向于认为低温的比热上翘来源于某种额外的散射效应. 在最近的实验中, 扫描隧道谱测量发现零场下的超导可能具有手性 p 波的特征^[231,232], 极化 Kerr 效应实验显示超导态破缺了时间反演对称性^[233], 同时考虑到压力下的比热测量呈现出两个超导转变^[221] 等特征, 要确定 UTe_2 中超导序参量可能还为时尚早, 有待于更加深入细致的实验和理论研究.

此外, UTe_2 中的超导态具有远高于 Pauli 极限的各向异性上临界场^[218], 并且表现出丰富的磁场-温度相图^[64,234], 如图 19 中磁场-转角相图所示^[64]. 在 $H//b$ 和大约 18 T 的强磁场下会出现“reentrant”超导, 在大约 34.8 T 的更高磁场下进入极化相. 在特定的 b - c 轴夹角的强磁场下, 在极化相内部会出现新的超导相, 上临界场可以达到 60 T , 被认为是外场驱动的超导相. 如何理解 UTe_2 在强磁场诱导

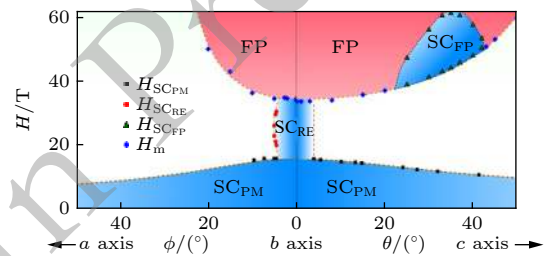


图 19 UTe_2 超导态的磁场-转角相图. 其中 SC_{PM} , SC_{RE} , SC_{FP} 表示三种不同的超导相, FP 表示磁场极化相^[64]

Fig. 19. The magnetic field-azimuthal angle phase diagram for superconducting UTe_2 , where SC_{PM} , SC_{RE} , SC_{FP} are three different superconducting phases, and FP denotes the field-polarized phase^[64].

下的丰富超导行为,是目前理论和实验研究的一大难点.

3.3.2 反铁磁材料: UM_2Al_3 ($M = Pd, Ni$)

UM_2Al_3 体系中, 超导都在反铁磁相内出现, 两者共存 [235,236]. 在 UPd_2Al_3 中, 自旋-晶格弛豫率 $1/T_1$ 与热导 κ 都表现出幂律温度依赖, 说明超导能隙具有线节点 [237,238], 2016 年角分辨热容实验进一步确定该线节点位于水平面上 [239]; 中子散射、隧穿谱和转角热导测量支持超导为自旋涨落诱导的单态配对, 可能具有 d 波对称性 [240–242]. 由于 U^{4+} 原子核外 5f 壳层的特殊性, UPd_2Al_3 中的 5f 电子具有局域和巡游的双重属性, 能同时呈现出局域磁矩和巡游重电子的物理 [240]. 基于 U 上 5f 轨道的晶体场集体激发假设, McHale 等 [243] 提出了磁激子诱导的超导理论. 这一材料虽然已有相关的电子结构研究, 但其费米面与超导配对之间的关系还不清楚. 此外, UPd_2Al_3 在 H_{c2} 附近的超导相具有空间非均匀性, 可能是 FFLO 态 [244], 有待进一步研究. 与 UPd_2Al_3 不同, UNi_2Al_3 中的反铁磁相更像是 SDW 类型, 而奈特位移测量支持自旋三重态配对 [245]. UM_2Al_3 体系的超导性质对 M 元素的敏感依赖性, 能否通过两种材料中 f 电子与导带电子的杂化差异体现出来, 是值得深入研究的问题.

3.3.3 多超导相材料: UBe_{13} 和 UPt_3

UBe_{13} 在低温没有明显竞争序, 超导转变温度为 $T_c = 0.95$ K [58], T_c 之上呈现非费米液体行为 ($\Delta\rho(T) \sim T^n$, $n \leq 1$) [246], 如图 20(a) 所示. 在进入超导态的过程中, 核磁共振奈特位移没有明显变

化, 支持自旋三重态的超导配对 [247,248]; 而 μSR 实验的奈特位移虽然出现明显下降, 但也有可能与体系的自旋-轨道耦合或者磁场相对三重态配对的 d 矢量的方向有关, 还有待进一步研究 [249]. 在超导能隙结构上, 早期的比热、穿透深度、自旋-晶格弛豫率和超声衰减 (ultrasound attenuation) 实验都支持点节点或线节点的超导能隙 [81,250–252], 然而近年来弱场下的转角比热测量发现, 超导态比热系数 $C(H)/T \propto H$ 与磁场方向无关, 对应无节点的能隙结构 [253]. UBe_{13} 的另一个显著的超导特征, 是在磁场-温度相图中 H_{c2} 在 T_c 附近有较大的上临界场斜率 ($-\partial H_{c2}/\partial T|_{T_c} \approx 42$ T/K), 并且 H_{c2} 在 $T_c/2$ 处有反常的上翘行为, 如图 20(b) 所示. 最近的实验研究了不同压力下 H_{c2} 随温度的变化, 发现 $H_{c2}(T, P)$ 可以很好地用无节点的自旋三重态模型来描述 [246,254]: 零场下的超导能隙属于 A_{1u} 不可约表示; 而在磁场调制下, 超导态是 A_{1u} 和 E_u 两种不可约表示的混合.

UPt_3 在 $T_N = 5$ K 以下为反铁磁 [255], 在更低温度下出现两个超导相: $T_{c1} = 0.53$ K (A 相) 和 $T_{c2} = 0.48$ K (B 相), 其中 B 相破缺了时间反演对称性 [72,256,257]. 如图 7(f) 所示, UPt_3 具有复杂的磁场-温度相图, 在强磁场下还存在第三个超导相 (C 相) [82,258–260]. 核磁共振奈特位移支持 UPt_3 中的超导为自旋三重态配对 [261,262]. 理论上认为多个超导相的序参量可以由二维不可约表示中两个分量的不同组合来表示, 但其所属的不可约表示仍存在争议 [263], 可能为: E_{2u} (奇宇称 f 波配对), E_{1g} (偶宇称 d 波配对) 或 E_{1u} (奇宇称 f 波配对). 有大量的实验支持 E_{2u} 表示 [260,261,264–269], 但也有部分实验支持 E_{1g} 表示 [270,271]. 近年来的转角热导实验发现 C 相中只有二重旋转

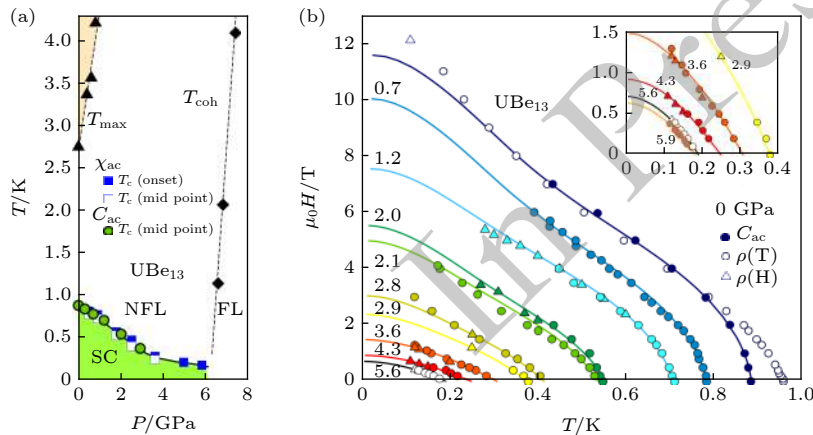


图 20 UBe_{13} 的 (a) 温度-压力相图和 (b) 磁场-温度相图 [246]

Fig. 20. (a) Temperature-pressure phase diagram and (b) magnetic field-temperature phase diagram of UBe_{13} [246].

对称性, 促使人们重新考虑 E_{1u} 表示的可能性^[272–274]. 但基于 f 电子多重态 (multiplet) 轨道的电子结构计算发现, E_{2u} 表示也可以解释热导的二重旋转对称性^[275]. 最近有理论认为 B 相超导可能为 Weyl 超导^[276,277], 也可能含有奇频 (odd-frequency) 超导成分^[278], 这些都有待理论和实验的进一步研究.

3.3.4 隐藏序材料: URu₂Si₂

URu₂Si₂ 在 $T_0 = 17.5$ K 通过一个非磁性二阶相变进入到有序态, 在更低温度 $T_c = 1.5$ K 下出现超导^[60,279]. T_0 下有序态的对称性及其序参量虽有大量讨论^[280–286], 但至今仍不清楚, 通常被称为隐藏序. 在温度-压力相图中, T_0 以上 URu₂Si₂ 表现出重费米液体行为, 如图 7(d) 所示^[70]. 在低温下加压, 隐藏序经过一阶相变进入到反铁磁相, 超导只存在于低温的隐藏序内, 且两相共存^[287,288]. 弹性电阻测量显示隐藏序序参量可能具有破缺旋转对称性的向列序特征^[289], 但后续实验并没有观察到这样的对称性破缺^[290], 因而和隐藏序相关的破缺对称性的问题仍未被解决. 对于超导态, 低温比热和自旋-晶格弛豫率测量都表明超导能隙具有线节点^[291,292], 极向 Kerr 效应和巨热磁响应实验显示超导态破缺了时间反演对称性^[293,294], 最近的核磁共振实验观测到了奈特位移在超导态内明显下降, 揭示其超导配对应该是自旋单态配对^[295]. 超导和隐藏序的关系目前尚不明了.

3.4 Pr 基材料

Pr 基重费米子超导体主要有 PrOs₄Sb₁₂ 和 PrT₂X₂₀ ($X = \text{Zn, Al}; T = \text{Ir, V, Ti}$) 系列, 其中 Pr³⁺ 的两个 4f 电子由于自旋-轨道耦合和晶体场劈裂, 通常占据非磁性的 non-Kramers 基态双重态, 表现为局域的电多极矩 (electric multipole) 特征. 此时, 将 Kondo 效应进行推广, 低温下可以得到多极矩与导带电子之间的多极矩 Kondo 效应. 超导往往在电四极矩序附近出现, 可能由电四极矩涨落诱导产生.

3.4.1 PrOs₄Sb₁₂

PrOs₄Sb₁₂ 具有典型的方钴矿结构, 其磁场-温度相图如图 7(h) 所示^[74], 在高场下超导完全消失后, 出现反铁型电四极矩序 (antiferro-quadrupole order). PrOs₄Sb₁₂ 在低温下有两个超导相^[296], 转角比热测量显示随着温度降低, 超导相从四次旋转

对称性 (A 相) 破缺到二重旋转对称性 (B 相)^[297]. μ 子奈特位移测量支持自旋三重态配对^[298]. μ SR 和极化 Kerr 效应实验确定 B 相破缺了时间反演对称性^[299,300]. PrOs₄Sb₁₂ 超导能隙的节点性质有较大争议, 核四极矩共振实验支持无节点超导^[301]; London 穿透深度实验对超流密度的拟合符合单轴上存在两个点节点的情况^[302]; 热导测量则在不同实验中有不同倾向的拟合结果^[303,304]; 理论上也有不同对称性的分析^[305–307].

3.4.2 PrT₂X₂₀ ($X = \text{Zn, Al}; T = \text{Ir, V, Ti}$)

PrT₂X₂₀ 为笼状化合物, 在低温下都表现出电四极矩序, 超导在电四极矩序内部产生并与其共存^[308–315]. PrTi₂Al₂₀ 在压力下出现超导态的增强, 在 $P = 8.7$ GPa 时超导转变温度达到最大值 $T_c = 1.1$ K, 同时临界磁场增加到 3.5 T^[316]. 这一系列材料的超导性质还有待进一步的研究, 其中电四极矩和传导电子的 Kondo 杂化导致的奇异重费米子性质也是一个重点方向^[317–320]. 最近在 PrV₂Al₂₀ 中观测到了磁场下的各向异性的巨磁阻效应^[321], 揭示出传导电子与各向异性轨道间的杂化效应.

3.5 Pu 基和 Np 基材料

Pu 基和 Np 基重费米子超导体主要为 PuMX₅ ($M = \text{Co, Rh}; X = \text{In, Ga}$) 和 NpPd₅Al₂, 都是四方结构, 与 Ce_nM_mIn_{3n+2m} 系列的晶体结构相似. NpPd₅Al₂ 在低温下没有竞争序, 呈现出与 CoCoIn₅ 相似的非费米液体行为. 近年来关于 NpPd₅Al₂ 超导研究的进展不多, 这里主要介绍 PuMX₅ 系列材料.

3.5.1 PuMX₅ ($M = \text{Co, Rh}; X = \text{In, Ga}$)

Pu 在实际化合物中往往为混合价态 (f^4, f^5, f^6 的混合), 外层有多个 5f 电子, 常常表现出价态涨落的性质. 近年来关于 PuMX₅ (尤其是 PuCoGa₅) 中超导起源于自旋涨落还是价态涨落一直存在争议^[322–324]. PuMX₅ 中自旋-晶格弛豫率和奈特位移在 T_c 之上都表现出明显的自旋涨落特征, 因此早期通常将这一体系的超导与自旋涨落机制联系起来, 如图 21(b) 所示. 最近关于 PuCoGa₅ 的核四极矩共振实验没有看到明显的价态涨落特征, 也支持这一图像^[325]. 然而, 超声谱 (ultrasound spectroscopy) 测量发现, 相比于 CeCoIn₅ 和 YBa₂Cu₃O_{6.6}, PuCoGa₅ 的体弹性模量在低温下发生反常软化, 具有明

显的价态涨落特征^[326]. 这一特征在 T_c 以下消失, 暗示超导与价态涨落有着直接的关联, 类似于 CeCu_2Si_2 的高压超导相, 如图 21(a) 所示. 最近, X 射线磁性圆二色性 (X-ray magnetic circular dichroism) 实验发现, 在 T_c 之下 5f 电子的弱的总磁矩依然呈现出温度无关行为, 与高温时一致, 但其自旋与轨道的分量都有显著的增加, 说明材料中的 5f 电子不能完全当做局域轨道或巡游电子处理^[327]. 有关 PuMX_5 超导的微观机理还有待实验和理论的进一步挖掘.

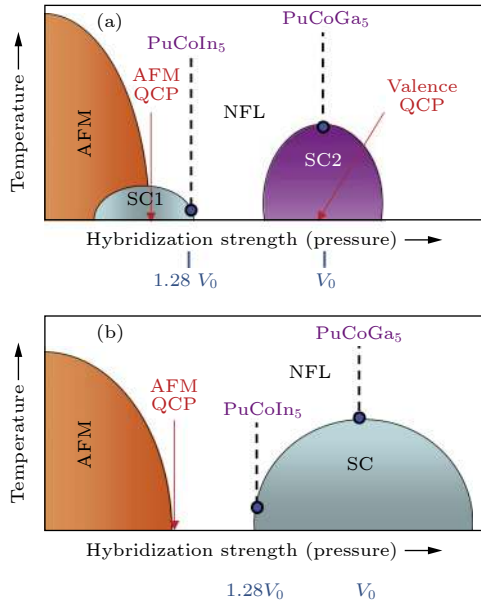


图 21 PuCoGa_5 超导机理的两种可能图像: (a) 价态涨落机制; (b) 自旋涨落机制^[322]

Fig. 21. Two possible scenarios for the pairing mechanism of PuCoGa_5 : (a) The valence-fluctuation mechanism; (b) the spin-fluctuation mechanism^[322].

4 重费米子超导配对对称性理论

在前面的材料系列介绍中已经看到, 不同于多数超导家族, 重费米子超导体的物性更为丰富, 具有各种不同的特殊电子态和非中心对称、非点式对称等特殊晶体结构, 以及有非公度磁性涨落、电四极矩涨落、轨道涨落、价态涨落等复杂量子临界涨落. 这些不同的性质都会对超导配对发生影响, 因而需要发展一个具有高度适应性的理论框架, 涵盖众多不同的电子和晶体结构、配对胶水和竞争序的可能性. 我们提出的唯象方法在之前的应用中已经表现出这种广泛的适应性: 在 CeCu_2Si_2 中提出了带间配对相互作用对无节点 s^\pm 超导的重要性, 在

YbRh_2Si_2 中发现了超导配对对反铁磁涨落波矢 Q 面内分量的敏感依赖性, 在 UTe_2 中发现了磁阻挫特征对相关磁和超导机理的影响. 这些问题和争议, 为进一步发展重费米子超导理论提供了启示. 在我们的理论框架中, 通过对电子结构的第一性原理计算与量子临界涨落的唯象近似, 充分考虑结构对称性与量子临界配对胶水的性质, 可以对实际材料中的超对称性进行分析或预言, 因此有希望发展成为一个更加普适的重费米子超导理论. 为了这一目的, 我们必须对重费米子体系的晶格和电子结构特征及其对称性进行更加深入细致的分析.

4.1 超导配对对称性理论简介

基于 Landau 相变理论, 有序相的出现通常伴随着对称性的自发破缺, 常规超导相变破缺了 $U(1)$ 规范对称性, 而非常规超导往往还会破缺晶体的点群对称性. 相应超导能隙函数的对称性决定了超导态的众多性质. 这里从推广的 BCS 理论出发, 简要介绍一下超导配对的对称性分析理论^[131,328–331].

首先考虑一般形式的超导配对相互作用

$$H_{\text{int}} = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}' s_1 s_2 s_3 s_4} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{s_1 s_2 s_3 s_4} c_{\mathbf{k} s_1}^\dagger c_{-\mathbf{k} s_2}^\dagger c_{-\mathbf{k}' s_3} c_{\mathbf{k}' s_4}, \quad (9)$$

其中 $s_i = \uparrow, \downarrow$ 为自旋. 平均场的能隙函数定义为 $\Delta^{s_1 s_2}(\mathbf{k}) = -\sum_{\mathbf{k}' s_3 s_4} V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{s_1 s_2 s_3 s_4} \langle c_{-\mathbf{k}' s_3} c_{\mathbf{k}' s_4} \rangle$, 可以写成矩阵形式, 并利用 Pauli 矩阵 $\sigma_i (i = x, y, z)$ 展开

$$\Delta(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} \Delta^{\uparrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta^{\uparrow\downarrow}(\mathbf{k}) \\ \Delta^{\downarrow\uparrow}(\mathbf{k}) & \Delta^{\downarrow\downarrow}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} = \begin{cases} i\psi(\mathbf{k})\sigma_y, & \text{自旋单态,} \\ i(\mathbf{d}(\mathbf{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma})\sigma_y, & \text{自旋三重态,} \end{cases} \quad (10)$$

其中标量函数 $\psi(\mathbf{k})$ 对应自旋单态, 具有偶宇称, 矢量函数 $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ 对应自旋三重态, 具有奇宇称. 三重态能隙函数在自旋空间的旋转与三维矢量的空间旋转相似, 因此可以用 \mathbf{d} 矢量来描述自旋三重态的能隙函数. 我们将直接称 $\psi(\mathbf{k})$ 和 $\mathbf{d}(\mathbf{k})$ 为自旋单态和三重态的能隙函数, 它们在对称性变换下的性质总结在表 2 中.

当考虑晶体点群时, 旋转对称性进一步减小, 能隙函数被分解到点群的不可约表示. 原则上每一不可约表示 Γ 都有其对应的转变温度 $T_c(\Gamma)$. 不考虑表示的混合与表示间的转变^[332,333], 可以假设其

表 2 超导能隙函数的对称性变换

Table 2. Symmetry transformation of the superconducting gap functions.

对称性变换	自旋单态	自旋三重态
费米子交换 P	$P\psi(\mathbf{k}) = \psi(-\mathbf{k}) = \psi(\mathbf{k})$	$P\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \mathbf{d}(-\mathbf{k}) = -\mathbf{d}(\mathbf{k})$
空间旋转 g	$g\psi(\mathbf{k}) = \psi(D(g)\mathbf{k})$	$g\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \mathbf{d}(D(g)\mathbf{k})$
自旋旋转 g_s	$g_s\psi(\mathbf{k}) = \psi(\mathbf{k})$	$g_s\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \bar{D}(g_s)\mathbf{d}(\mathbf{k})$ ¹
时间反演 θ	$\theta\psi(\mathbf{k}) = \psi^*(-\mathbf{k})$	$\theta\mathbf{d}(\mathbf{k}) = -\mathbf{d}^*(-\mathbf{k})$
空间反演 I	$I\psi(\mathbf{k}) = \psi(-\mathbf{k})$	$I\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \mathbf{d}(-\mathbf{k})$
$U(1)$ 规范 Φ	$\Phi\psi(\mathbf{k}) = e^{i\phi}\psi(\mathbf{k})$	$\Phi\mathbf{d}(\mathbf{k}) = e^{i\phi}\mathbf{d}(\mathbf{k})$

¹其中 $D(g)$ 为晶体点群 G 的表示矩阵, $\bar{D}(g_s)$ 为 $SU(2)$ 群的表示矩阵.

²存在自旋-轨道耦合时, 自旋的旋转与 \mathbf{k} 的旋转不再独立, 即 $g_s\mathbf{d}(\mathbf{k}) = \bar{D}(g_s)\mathbf{d}(\bar{D}(g_s)\mathbf{k})$.

中某一表示的 T_c 远大于其他表示, 其能隙函数具有 $\Delta(\Gamma; \mathbf{k}) = \sum_m \eta(\Gamma, m)\Delta(\Gamma, m; \mathbf{k})$ 的形式, 其中 η 为复数, $\Delta = \psi, \mathbf{d}$ 分别对应自旋单态和三重态, m 的求和遍历 Γ 表示的维度. 对于不同点群各个不可约表示, 能隙函数 $\Delta(\Gamma, m; \mathbf{k})$ 按 \mathbf{k} 展开的低阶项即为超导能隙基函数, 这些基函数具有超导能隙的全部平庸性质, 适用于对称性分析, 其详细讨论可以参考文献 [329]. 其中每个基函数对 \mathbf{k} 都是同阶的, 其阶数 $l = 0, 1, 2, \dots$, 即对应所谓的 s, p, d, \dots 波超导.

基于群论的超导配对对称性划分理论已经有了广泛的应用, 但早期主要是基于晶体点群下的分类. 针对一些重费米子超导体 (如 $U\text{Pt}_3$) 中非点式 (non-symmorphic) 空间群的特征, 基于构造 Cooper 对表示的诱导表示方法 [334], Norman 研究小组 [335, 336] 和 Yanase 研究小组 [337] 近年来研究了晶体空间群下的超导配对对称性分析, 发现了一些非点式空间群特有的性质, 例如奇宇称配对中由于螺旋轴和滑移面导致的对称性保护的超导能隙节点等.

4.2 重费米子超导对称性理论框架

要深入研究重费米子超导体中出现的各种奇异的超导配对对称性, 需要考虑到重费米子体系的特殊性. 由于 f 电子具有很强的自旋-轨道耦合, 轨道和自旋都不再是好量子数, 需要用总角动量子数来描述. 在考虑了自旋-轨道耦合导致的劈裂后, 多重态 (multiplet) 在晶体场环境中会发生劈裂形成晶体场轨道.

由于自旋与轨道自由度的纠缠, 简单的自旋单态和三重态也不再适合描述超导态的配对. 考虑到 f 电子的局域特性, 很多理论引入了多极子 (multipole) 的概念来研究重费米子体系中的低温有序行为. 接

下来简要介绍一下多极子的概念 [338–340].

通常, 外壳层的 d 电子或 f 电子会在离子实附近形成较局域的电场 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 或磁场 $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$, 它们可以通过球谐函数 $Y_{kq}(\hat{\mathbf{r}})$ 展开为

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) &= -\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} Q_{kq}(t) \nabla \frac{Y_{kq}(\hat{\mathbf{r}})}{r^{k+1}}, \\ \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) &= -\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} M_{kq}(t) \nabla \frac{Y_{kq}(\hat{\mathbf{r}})}{r^{k+1}}, \end{aligned} \quad (11)$$

其中 Q_{kq} 和 M_{kq} 分别为 k 阶的第 q 个电多极子和磁多极子, 这个过程称为多极子展开 (multipole expansion). 量化的多极子算符具有如下形式 [339]:

$$\begin{aligned} Q_{kq}(t) &= \int d\mathbf{r}' r'^k Y_{kq}^*(\hat{\mathbf{r}}') \rho_e(\mathbf{r}', t), \\ M_{kq}(t) &= \frac{-1}{c(k+1)} \int d\mathbf{r}' r'^k Y_{kq}^*(\hat{\mathbf{r}}') \nabla \cdot [\mathbf{r}' \times \mathbf{j}_e(\mathbf{r}', t)], \end{aligned} \quad (12)$$

其中 ρ_e 和 \mathbf{j}_e 分别为外壳层电子的电荷密度算符与电流密度算符, c 为光速. 在通常的多极子表述下, 如果外壳层有多个局域电子, 则需要考虑这些电子的总效果. 在中心对称的系统中, 只存在对称性允许的偶数阶电多极子和奇数阶磁多极子 [340]. 而非中心对称系统则没有对称性约束, 任意阶情况都可以是电多极子或磁多极子. 多极子算符在总角动表象下的具体矩阵可以通过等价张量算符的约化矩阵计算得到 [341]. 基于 f 电子特性的考虑和多极矩算符的形式, 我们进一步发展了之前提出的理论框架, 考虑超导配对由多极子涨落诱导的形式. 首先多极子算符可表达为 $\hat{O}_{\Gamma, \alpha}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{lm} Q_{lm}^{\Gamma, \alpha} c_{l, \mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{m, \mathbf{k}}$, 其中 c^\dagger, c 分别为多重态产生和湮灭算符, l 和 m 为总角动量的 j_z 分量, $Q^{\Gamma, \alpha}$ 为点群 Γ 表示中第 α 个多极子在总角动表象下的矩阵. 多极子涨落形式的

哈密顿量为

$$\begin{aligned}
 H_{\text{int}} &= \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\Gamma, \alpha, \beta} \chi(\mathbf{q}) g_{\alpha\beta}^{\Gamma} \hat{O}_{\Gamma, \alpha}^{\dagger}(\mathbf{q}) \hat{O}_{\Gamma, \beta}(\mathbf{q}) \\
 &= \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{k} \mathbf{k}'} \sum_{l m l' m'} \chi(\mathbf{q}) \sum_{\Gamma, \alpha, \beta} g_{\alpha\beta}^{\Gamma} Q_{ml}^{\Gamma, \alpha*} \\
 &\quad \times Q_{l'm'}^{\Gamma, \beta} c_{l, \mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\dagger} c_{m, \mathbf{k}} c_{l', \mathbf{k}'+\mathbf{q}} c_{m', \mathbf{k}'}, \quad (13)
 \end{aligned}$$

其中 $\chi(\mathbf{q})$ 为相互作用, 且 α 与 β 的选择并不是任意的, 需要使有效相互作用整体在对称性群操作下保持不变. 具体材料的计算则需要实验结果来确定相互作用函数 $\chi(\mathbf{q})$ 和参与涨落关联的多极子, 并对 Eliashberg 方程组进行适当推广, 在形式上可以统一处理自旋涨落、价态涨落、电四极矩涨落等量子临界涨落诱导的电子配对相互作用, 从而为重费米子超导的理论研究提供更一般性的框架. 另外, 还可以从空间群下有自旋-轨道耦合的单电子态出发, 通过计算多极子算符在空间群下的对称性分类, 来分析超导能隙的对称性, 以充分考虑空间群中存在的螺旋轴和滑移面对超导能隙的影响. 目前这项工作还在进行中.

5 总结和展望

重费米子超导涉及的能标较小, 实验需要极低温、高压等极端条件, 在一定程度上限制了早期的实验探索研究. 近十年来, 凝聚态物理在拓扑物态、高温超导等领域取得重大突破的同时, 也为重费米子超导的研究带来了新的契机: 一方面是实验探测精度的提高和新的实验手段的引入, 为重费米子超导的研究积累了更多的实验数据, 让我们重新认识了某些材料的奇异性质; 另一方面, 通过借鉴凝聚态物理其他领域的新概念和研究经验, 重费米子超导体为探索非常规量子临界现象、强关联拓扑物态、新奇超导相等提供了一个独特的平台.

近几年的众多实验表明, 重费米子超导的丰富物性已经远远超越了早期的简单理论描述, 需要考虑晶体对称性和电子结构的复杂多带特征及丰富的配对胶水性, 我们的工作为建立统一的重费米子超导理论提供了一个思路, 并在对 CeCoIn_5 ^[124], CeCu_2Si_2 ^[125], YbRh_2Si_2 ^[126], UTe_2 ^[127] 等体系的研究中得到了验证, 为从更加普适的角度涵盖更多的重费米子超导性质提供了基础. 从重费米子态到重费米子超导态, 我们对未来的重费米子超导研究作

出如下展望:

1) 理解重费米子态的形成机制, 是进一步探究重费米子超导机理的重要基础. 二流体理论从唯象层面揭示出了重费米子材料电子态演化的普适性质, 在解释实验上取得了重要的成功, 最近几年在数值模拟上也取得了一些突破^[342-346], 探寻合适的微观理论以正确描述 f 电子的局域和巡游二重性是一个重要的未来课题.

2) 无论在实验还是理论上, 重费米子超导的出现几乎都与特定的量子临界涨落有着密不可分的关联. 随着近期重费米子领域中阻挫量子临界点、铁磁量子临界点等新的实验发现^[347-350], 相信我们对量子临界现象与超导间关系的认识也会不断加深. 同时, 重费米子超导往往出现在非费米液体相内, 如何正确认识各种类型的量子临界涨落及其演生的非费米液体行为, 对于理解重费米子超导的微观机理也具有重要意义, 同时也能为其他高温超导体体系的研究提供启示.

3) 重费米子超导呈现出的许多“意料之外”的物理性质, 如同一材料体系对化学组分、晶体结构的敏感性, 多个磁性序或超导相, 强磁场调制的磁性和新奇超导行为等, 反映了从材料中 f 电子轨道及其与导带电子杂化的微观具体特征出发进行探索的重要性.

4) 基于以上特征, 以及 f 电子的强自旋-轨道耦合, 我们需要引入空间群的超导划分、多极子描述等, 并结合第一性原理的电子结构计算和强关联效应, 从更微观的角度理解重费米子超导, 并指导新奇超导态的实验探索.

参考文献

- [1] Andres K, Graebner J E, Ott H R 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 1779
- [2] Liu M, Xu Y, Hu D, Fu Z, Tong N, Chen X, Cheng J, Xie W, Yang Y F 2017 arXiv: 1705.00846
- [3] Yang Y F 2014 *Physics* **43** 80 (in Chinese) [杨义峰 2014 物理 **43** 80]
- [4] Li L 2020 *Physics* **49** 595 (in Chinese) [李璐 2020 物理 **49** 595]
- [5] Liu Y, Cao C, Wu F, Yuan H Q 2020 *Physics* **49** 602 (in Chinese) [刘洋, 曹超, 吴帆, 袁辉球 2020 物理 **49** 602]
- [6] Meissner W, Voigt B 1930 *Ann. Phys.* **399** 892
- [7] de Haas W J, de Boer J, van der Berg D 1934 *Physica* **1** 1115
- [8] Onnes H K 1911 *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **12** 120
- [9] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R 1957 *Phys. Rev.* **108** 1175

- [10] Alekseevskii N E, Gaidukow Y P 1957 *Sov. Phys. JETP* **4** 807
- [11] van den Berg G J 1964 *Prog. Low Temp. Phys.* **4** 194
- [12] Kondo J 1964 *Prog. Theor. Phys.* **32** 37
- [13] Li Z Z 1982 *Physics* **11** 101 (in Chinese) [李正中 1982 物理 **11** 101]
- [14] Zhang G M, Yu L 2007 *Physics* **36** 434 (in Chinese) [张广铭, 于录 2007 物理 **36** 434]
- [15] Yosida K 1966 *Phys. Rev.* **147** 223
- [16] Abrikosov A A 1965 *Physics Physique Fizika* **2** 5
- [17] Kondo J 1965 *Prog. Theor. Phys.* **34** 204
- [18] Anderson P W 1970 *J. Phys. C* **3** 2346
- [19] Wilson K G 1975 *Rev. Mod. Phys.* **47** 773
- [20] Nozières P 1974 *J. Low Temp. Phys.* **17** 31
- [21] Suhl H 1965 *Phys. Rev.* **138** 515
- [22] Ruderman M A, Kittel C 1954 *Phys. Rev.* **96** 99
- [23] Kasuya T 1956 *Prog. Theor. Phys.* **16** 58
- [24] Yosida K 1957 *Phys. Rev.* **106** 893
- [25] Doniach S 1977 *Physica B+C* **91** 231
- [26] Barnes S E 1976 *J. Phys. F* **6** 1375
- [27] Coleman P 1984 *Phys. Rev. B* **29** 3035
- [28] Read N, Newns D M 1983 *J. Phys. C* **16** 3273
- [29] Read N, Newns D M, Doniach S 1984 *Phys. Rev. B* **30** 3841
- [30] Bickers N E 1987 *Rev. Mod. Phys.* **59** 845
- [31] Rice T M, Ueda K 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 995
- [32] Rice T M, Ueda K 1986 *Phys. Rev. B* **34** 6420
- [33] Brandow B H 1986 *Phys. Rev. B* **33** 215
- [34] Fazekas P, Brandow B H 1987 *Phys. Scr.* **36** 809
- [35] Aeppli G, Fisk Z 1992 *Comments Condens. Matter Phys.* **16** 155
- [36] Fazekas P 1999 *Lecture Notes on Electron Correlation Magnetism* (Singapore: World Scientific) p650
- [37] Coleman P 2015 *Introduction to Many-Body Physics* (United Kingdom: Cambridge University Press) p668
- [38] Shirer K R, Shockley A C, Dioguardi A P, Crocker J, Lin C H, apRoberts-Warren N, Nisson D M, Klavins P, Cooley J C, Yang Y F, Curro N J 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 18249
- [39] Kummer K, Patil S, Chikina A, Güttler M, Höppner M, Generalov A, Danzenbächer S, Seiro S, Hannaske A, Krellner C, Kucherenko Y, Shi M, Radovic M, Rienks E, Zwickyagl G, Matho K, Allen J W, Laubschat C, Geibel C, Vyalikh D V 2015 *Phys. Rev. X* **5** 011028
- [40] Yang Y F, Fisk Z, Lee H O, Thompson J D, Pines D 2008 *Nature* **454** 611
- [41] Yang Y F, Pines D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 096404
- [42] Yang Y F, Urbano R, Curro N J, Pines D, Bauer E D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 197004
- [43] Yang Y F 2009 *Phys. Rev. B* **79** 241107(R)
- [44] Yang Y F, Pines D 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 18247
- [45] Yang Y F 2013 *Phys. Rev. B* **87** 045102
- [46] Yang Y F, Pines D 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 8398
- [47] Yang Y F 2015 *Phys. Rev. B* **92** 195131
- [48] Yang Y F 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 033105
- [49] Yang Y F, Pines D 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 18178
- [50] Yang Y F 2016 *Rep. Prog. Phys.* **79** 074501
- [51] Yang Y F, Xie N, Li Y 2015 *Prog. Phys.* **79** 074501 (in Chinese) [杨义峰, 谢能, 李宇 2015 物理学进展 **79** 074501]
- [52] Lonzarich G, Pines D, Yang Y F 2017 *Rep. Prog. Phys.* **80** 024501
- [53] Abrikosov A A, Gor'kov L P 1961 *Sov. Phys. JETP* **12** 1243
- [54] Maple M B, Fertig W A, Mota A C, de Long L E, Wohlleben D, Titzgerald R 1972 *Solid State Commun.* **11** 829
- [55] Bucher E, Maita J P, Hull G W, Fulton R C, Cooper A S 1975 *Phys. Rev. B* **11** 440
- [56] Franz W, Griefel A, Steglich F, Wohlleben D 1978 *Z. Phys. B* **31** 7
- [57] Steglich F, Aarts J, Bredl C D, Lieke W, Meschede D, Franz W, Schäfer H 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1892
- [58] Ott H R, Rudigier H, Fisk Z, Smith J L 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1595
- [59] Stewart G R, Fisk Z, Willis J O, Smith J L 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 679
- [60] Palstra T T M, Menovsky A A, van den Berg J, Dirkmaat A J, Kes P H, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2727
- [61] Scheerer G W, Ren Z, Lapertot G, Garbarino G, Jaccard D 2018 *Physica B* **536** 150
- [62] Wang H, Guo J, Bauer E D, Sidorov V A, Zhao H, Zhang J, Zhou Y, Wang Z, Cai S, Yang K, Li A, Li X, Li Y, Sun P, Yang Y F, Wu Q, Xiang T, Thompson J D, Sun L L 2018 *Phys. Rev. B* **97** 064514
- [63] Ran S, Eckberg C, Ding Q, Furukawa Y, Metz T, Saha S R, Liu I, Zic M, Kim H, Paglione J, Butch N P 2019 *Science* **365** 684
- [64] 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, Balakirev F, Singleton J, Paglione J, Butch N P 2019 *Nat. Phys.* **15** 1250
- [65] Yang Y F, Li Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 217401 (in Chinese) [杨义峰, 李宇 2015 物理学报 **64** 217401]
- [66] Pfeleiderer C 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 1551
- [67] White B D, Thompson J D, Maple M B 2015 *Physica C* **514** 246
- [68] 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, 徐嘉诚, 路欣, 袁辉球 2019 物理学报 **68** 177101]
- [69] Monthoux P, Pines D, Lonzarich G G 2007 *Nature* **450** 1177
- [70] Kasahara Y, Shishido H, Shibauchi T, Haga Y, Matsuda T D, Onuki Y, Matsuda Y 2009 *New. J. Phys.* **11** 055061
- [71] Kim D Y, Lin S Z, Weickert F, Kenzelmann M, Bauer E D, Ronning F, Thompson J D, Movshovich R 2016 *Phys. Rev. X* **6** 041059
- [72] Schemm E R, Gannon W J, Wishne C M, Halperin W P, Kapitulnik A 2014 *Science* **345** 190
- [73] Heffner R H, Smith J L, Willis J O, Birrer P, Baines C, Gygax F N, Hitti B, Lippelt E, Ott H R, Schenck A, Knetsch E A, Mydosh J A, MacLaughlin D E 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 2816
- [74] Aoki Y, Tayama T, Sakakibara T, Kuwahara K, Iwasa K, Kohgi M, Higemoto W, MacLaughlin D E, Sugawara H, Sato H 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 051006
- [75] Scalapino D J 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1383
- [76] Akhiezer A I, Pineranchuk I Y 1959 *Sov. Phys. JETP* **9** 605
- [77] Kohn W, Luttinger J 1965 *Phys. Rev. Lett.* **15** 524
- [78] Berk N F, Schrieffer J R 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 433
- [79] Layzer A, Fay D 1971 *Int. J. Magn.* **1** 135
- [80] Leggett A J 1975 *Rev. Mod. Phys.* **47** 331
- [81] Ott H R, Rudigier H, Rice T M, Ueda K, Fisk Z, Smith J L 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 1915
- [82] Stewart G R 1984 *Rev. Mod. Phys.* **56** 755

- [83] Béal-Monod M T, Bourbonnais C, Emery V J 1986 *Phys. Rev. B* **34** 7716
- [84] Miyake K, Schmitt-Rink S, Varma C M 1986 *Phys. Rev. B* **34** 6554
- [85] Scalapino D J, Loh E, Hirsch J E 1986 *Phys. Rev. B* **34** 8190
- [86] Bednorz J G, Müller K A 1986 *Z. Phys. B: Condens. Matter* **64** 189
- [87] Millis A J, Monien H, Pines D 1990 *Phys. Rev. B* **42** 167
- [88] Monthoux P, Balatsky A V, Pines D 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 3448
- [89] Monthoux P, Balatsky A V, Pines D 1992 *Phys. Rev. B* **46** 14803
- [90] Monthoux P, Pines D 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 961
- [91] Monthoux P, Pines D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 6069
- [92] Monthoux P, Lonzarich G G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 14598
- [93] Monthoux P, Lonzarich G G 2001 *Phys. Rev. B* **63** 054529
- [94] Monthoux P, Lonzarich G G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 224504
- [95] Moriya T, Ueda K 2003 *Rep. Prog. Phys.* **66** 1299
- [96] Robinson N J, Johnson P D, Rice T M, Tsvelik A M 2019 *Rep. Prog. Phys.* **82** 126501
- [97] Singh N 2020 arXiv: 2006.06335
- [98] Fujimori S 2016 *J. Phys. Condens. Matter* **28** 153002
- [99] Chen Q Y, Xu D F, Niu X H, Jiang J, Peng R, Xu H C, Wen C H P, Ding Z F, Huang K, Shu L, Zhang Y J, Lee H, Strocov V N, Shi M, Bisti F, Schmitt T, Huang Y B, Dudin P, Lai X C, Kirchner S, Yuan H Q, Feng D L 2017 *Phys. Rev. B* **96** 045107
- [100] Chen Q Y, Wen C H P, Yao Q, Huang K, Ding Z F, Shu L, Niu X H, Zhang Y, Lai X C, Huang Y B, Zhang G B, Kirchner S, Feng D L 2018 *Phys. Rev. B* **97** 075149
- [101] Chen Q Y, Xu D F, Niu X H, Peng R, Xu H C, Wen C H P, Liu X, Shu L, Tan S Y, Lai X C, Zhang Y J, Lee H, Strocov V N, Bisti F, Dudin P, Zhu J X, Yuan H Q, Kirchner S, Feng D L 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 066403
- [102] Zhang Y, Tan S Y, Chen Q Y 2020 *Physics* **49** 611 (in Chinese) [张云, 谭世勇, 陈秋云 2020 物理 **49** 611]
- [103] Anisimov V I, Aryasetiawan F, Lichtenstein A 1997 *J. Phys. Condens. Matter* **9** 767
- [104] Suzuki M T, Harima H 2010 *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 024705
- [105] Zwicky G 2016 *Rep. Prog. Phys.* **79** 124501
- [106] Georges A, Kotliar G, Krauth W, Rozenberg M J 1996 *Rev. Mod. Phys.* **68** 13
- [107] Shim J H, Haule K, Kotliar G 2007 *Science* **318** 1615
- [108] Hertz J A 1976 *Phys. Rev. B* **14** 1165
- [109] Millis A J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 7183
- [110] Moriya T, Takimoto T 1995 *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 960
- [111] Wölfle P, Abrahams E 2011 *Phys. Rev. B* **84** 041101(R)
- [112] Abrahams E, Wölfle P 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 3238
- [113] Abrahams E, Schmalian J, Wölfle P 2014 *Phys. Rev. B* **90** 045105
- [114] Wölfle P, Schmalian J, Abrahams E 2017 *Rep. Prog. Phys.* **80** 044501
- [115] Si Q, Rabello S, Ingersent K, Smith J L 2001 *Nature* **413** 804
- [116] Si Q, Pixley J H, Nica E, Yamamoto S J, Goswami P, Yu R, Kirchner S 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 061005
- [117] Yang Y F, Pines D, Lonzarich L 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **114** 6250
- [118] Yang Y F 2020 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **63** 117431
- [119] Van Dyke J, Masee F, Allan M P, Davis J C, Petrovic C, Morr D K 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 11663
- [120] Migdal A 1958 *Sov. Phys. JETP* **7** 996
- [121] Eliashberg G 1960 *Sov. Phys. JETP* **11** 696
- [122] Varma C M 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 052501
- [123] Umrinario G A 2013 *Emergent Phenomena in Condensed Matter* (Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH) p13.1–13.36
- [124] Li Y, Yang Y F 2017 *Chin. Sci. Bull.* **62** 4068 (in Chinese) [李宇, 杨义峰 2017 科学通报 **62** 4068]
- [125] Li Y, Liu M, Fu Z, Chen X, Yang F, Yang Y F 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 217001
- [126] Li Y, Wang Q, Xu Y, Xie W, Yang Y F 2019 *Phys. Rev. B* **100** 085132
- [127] Xu Y, Sheng Y, Yang Y F 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 217002
- [128] Liu Z, Li Y, Yang Y F 2019 *Chin. Phys. B* **28** 077103
- [129] Steglich F 2014 *Philos. Mag.* **94** 3259
- [130] Kittaka S, Aoki Y, Shimura Y, Sakakibara T, Seiro S, Geibel C, Steglich F, Ikeda H, Machida K 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 067002
- [131] Sigrist M 2005 *AIP Conf. Proc.* **789** 165
- [132] Pang G M, Smidman M, Zhang J L, Jiao L, Weng Z F, Nica E M, Chen Y, Jiang W B, Zhang Y J, Jeevan H S, Gegenwart P, Steglich F, Si Q, Yuan H Q 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **115** 5343
- [133] Takenaka T, Mizukami Y, Wilcox J A, Konczykowski M, Seiro S, Geibel C, Tokiwa Y, Kasahara Y, Putzke C, Matsuda Y, Carrington A, Shibauchi T 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 077001
- [134] Yamashita T, Takenaka T, Tokiwa Y, Wilcox J A, Mizukami Y, Terazawa D, Kasahara Y, Kittaka S, Sakakibara T, Konczykowski M, Seiro S, Jeevan H S, Geibel C, Putzke C, Onishi T, Ikeda H, Carrington A, Shibauchi T, Matsuda Y 2017 *Sci. Adv.* **3** e1601667
- [135] Kittaka S, Aoki Y, Shimura Y, Sakakibara T, Seiro S, Geibel C, Steglich F, Tsutsumi Y, Ikeda H, Machida K 2016 *Phys. Rev. B* **94** 054514
- [136] Enayat M, Sun Z, Maldonado A, Suderow H, Seiro S, Geibel C, Wirth S, Steglich F, Wahl P 2016 *Phys. Rev. B* **93** 045123
- [137] Zwicky G 1993 *Physica B* **186-188** 895
- [138] Ikeda H, Suzuki M T, Arita R 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 147003
- [139] Hunt M, Meeson P, Probst P A, Reinders P, Springford M, Assmus W, Sun W 1990 *J. Phys. Condens. Matter* **2** 6859
- [140] Hunt M, Meeson P, Probst P A, Reinders P, Springford M, Assmus W, Sun W 1990 *Physica B* **165-166** 323
- [141] Vasumathi D, Barbiellini B, Manuel A A, Hoffmann L, Jarlborg T, Modler R, Geibel C, Steglich F, Peter M 1997 *Phys. Rev. B* **55** 11714
- [142] Stockert O, Arndt J, Faulhaber E, Geibel C, Jeevan H S, Kirchner S, Loewenhaupt M, Schmalzl K, Schmidt W, Si Q, Steglich F 2011 *Nat. Phys.* **7** 119
- [143] Nishiyama S, Miyake K, Varma C M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 014510
- [144] Eremin I, Zwicky G, Thalmeier P, Fulde P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 187001
- [145] Kitagawa S, Nakamine G, Ishida K, Jeevan H S, Geibel C, Steglich F 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 157004
- [146] Bang Y, Stewart G R 2017 *J. Phys. Condens. Matter* **29** 123003
- [147] Tazai R, Kontani H 2018 *Phys. Rev. B* **98** 205107
- [148] Tazai R, Kontani H 2019 *J. Phys. Soc. Jpn.* **88** 063701
- [149] Holmes A T, Jaccard D, Miyake K 2004 *Phys. Rev. B* **69** 024508
- [150] Onishi Y, Miyake K 2000 *Physica B* **281** 191
- [151] Onishi Y, Miyake K 2000 *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** 3955

- [152] Miyake K, Watanabe S 2017 *Philos. Mag.* **97** 3495
- [153] Scheerer G W, Ren Z, Watanabe S, Lapertot G, Aoki D, Jaccard D, Miyake K 2018 *npj Quantum Materials* **3** 1
- [154] Pourovskii L V, Hansmann P, Ferrero M, Georges A 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 106407
- [155] Stock C, Broholm C, Hudis J, Kang H J, Petrovic C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 087001
- [156] Eschrig M 2006 *Adv. Phys.* **55** 47
- [157] Song Y, Wang W, Van Dyke J S, Pouse N, Ran S, Yazici D, Schneidewind A, Čermák P, Qiu Y, Maple M B, Morr D K, Dai P 2020 *Commun. Phys.* **3** 1
- [158] Chubukov A V, Gor'kov L P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 147004
- [159] Kenzelmann M, Strässle Th, Niedermayer C, Sigrist M, Padmanabhan B, Zolliker M, Bianchi A D, Movshovich R, Bauer E D, Sarrao J L, Thompson J D 2008 *Science* **321** 1652
- [160] Kenzelmann M 2017 *Rep. Prog. Phys.* **80** 034501
- [161] Fulde P, Ferrell R A 1964 *Phys. Rev.* **135** A550
- [162] Larkin A I, Ovchinnikov Y N 1965 *Sov. Phys. JETP* **20** 762
- [163] Yanase Y, Sigrist M 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 114715
- [164] Hosoya K I, Ikeda R 2017 *Phys. Rev. B* **95** 224513
- [165] Agterberg D F, Sigrist M, Tsunetsugu H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 207004
- [166] Aperis A, Varelogiannis G, Littlewood P B 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 216403
- [167] Michal V P, Mineev V P 2011 *Phys. Rev. B* **84** 052508
- [168] Kato Y, Batista C D, Vekhter I 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 096401
- [169] Martiny J H J, Gastiasoro M N, Vekhter I, Andersen B M 2015 *Phys. Rev. B* **92** 224510
- [170] Suzuki K M, Ichioka M, Machida K 2011 *Phys. Rev. B* **83** 140503(R)
- [171] Lin S Z, Kim D Y, Bauer E D, Ronning F, Thompson J D, Movshovich R 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 217001
- [172] Willers T, Strigari F, Hu Z, Sessi V, Brookes N B, Bauer E D, Sarro J L, Thomppson J D, Tanaka A, Wirth S, Tjeng L H, Severing A 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 2384
- [173] Jiao L, Chen Y, Kohama Y, Graf D, Bauer E D, Singleton J, Zhu J X, Weng Z, Pang G, Shang T, Zhang J, Lee H O, Park T, Jaime M, Thompson J D, Steglich F, Si Q, Yuan H Q 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 673
- [174] Ronning F, Helm T, Shirer K R, Bachmann M D, Balicas L, Chan M K, Ramshaw B J, McDonald R D, Balakirev F F, Jaime M, Bauer E D, Moll P J W 2017 *Nature* **548** 313
- [175] Rosa P F S, Thomas S M, Balakirev F F, Bauer E D, Fernandes R M, Thompson J D, Ronning F, Jaime M 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 016402
- [176] Helm T, Grockowiak A D, Balakirev F F, Singleton J, Betts J B, Shirer K R, König M, Förster T, Bauer E D, Ronning F, Tozer S W, Moll P J W 2020 *Nat. Commun.* **11** 3482
- [177] Shimozawa M, Goh S K, Endo R, Kobayashi R, Watashige T, Mizukami Y, Ikeda H, Shishido H, Yanase Y, Tereshima T, Shibauchi T, Matsuda Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 156404
- [178] Shimozawa M, Goh S K, Shibauchi T, Matsuda Y 2016 *Rep. Prog. Phys.* **79** 074503
- [179] Nakamine G, Yamanaka T, Kitagawa S, Naritsuka M, Ishii T, Shibauchi T, Terashima T, Kasahara Y, Matsuda Y, Ishida K 2019 *Phys. Rev. B* **99** 081115(R)
- [180] Yoshida T, Daido A, Yanase Y, Kawakami N 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 147001
- [181] Bauer E, Sigrist M 2012 *Non-centrosymmetric Superconductors: Introduction Overview* (Germany: Springer) pp35–80
- [182] Kneidinger F, Bauer E, Zeiringer I, Rogl P, Blaas-Schenner C, Reith D, Podloucky R 2015 *Physica C* **514** 388
- [183] Smidman M, Salamon M B, Yuan H Q, Agterberg D F 2017 *Rep. Prog. Phys.* **80** 036501
- [184] Yogi M, Mukuda H, Kitaoka Y, Hashimoto S, Yasuda T, Settai R, T D Matsuda, Haga Y, Ōnuki Y, Rogl P, Bauer E 2006 *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 013709
- [185] Yasuda T, Shishido H, Ueda T, Hashimoto S, Settai R, Takeuchi T, Matsuda T D, Haga Y, Ōnuki Y 2004 *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** 1657
- [186] Wang H, Guo J, Bauer E D, Sidorov V A, Zhao H, Zhang J, Zhou Y, Wang Z, Cai S, Yang K, Li A, Sun P, Yang Y F, Wu Q, Xiang T, Thompson J D, Sun L L 2019 *Phys. Rev. B* **99** 024504
- [187] Kimura N, Ito K, Saitoh K, Umeda Y, Aoki H, Terashima T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 247004
- [188] Schubert E, Tippmann M, Steinke L, Lausberg S, Steppke A, Brando M, Krellner C, Geibel C, Yu R, Si Q, Steglich F 2016 *Science* **351** 485
- [189] Nakatsui S, Kuga K, Machida Y, Tayama T, Sakakibara T, Karki Y, Ishimoto H, Yonezawa S, Maeno Y, Pearson E, Lonzarich G G, Balicas L, Lee H, Fisk Z 2008 *Nat. Phys.* **4** 603
- [190] Paschen S, Lühmann T, Wirth S, Gegenwart P, Trovarelli O, Geibel C, Steglich F, Coleman P, Si Q 2004 *Nature* **432** 881
- [191] Gegenwart P, Westerkamp T, Krellner C, Tokiwa Y, Paschen S, Geibel C, Steglich F, Abrahams E, Si Q 2007 *Science* **315** 969
- [192] Friedemann S, Oeschler N, Wirth S, Krellner C, Geibel C, Steglich F, Paschen S, Kirchner S, Si Q 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 14547
- [193] Schubert M H, Tokiwa Y, Hübner S H, Mchalwat M, Blumenröther E, Jeevan H S, Gegenwart P 2019 *Phys. Rev. Res.* **1** 032004(R)
- [194] Wirth S, Paschen S, Si Q, Steglich F 2019 *arXiv*: 1910.04108
- [195] Schubert M H, Tokiwa Y, Hübner S H, Mchalwat M, Blumenröther E, Jeevan H S, Gegenwart P 2020 *arXiv*: 2006.07049
- [196] Friedemann S, Wirth S, Oeschler N, Krellner C, Geibel C, Steglich F, MaQuilon S, Fisk Z, Paschen S, Zwickyagl G 2010 *Phys. Rev. B* **82** 035103
- [197] Rourke P M C, McCollam A, Lapertot G, Knebel G, Flouquet J, Julian S R 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 237205
- [198] Sutton A, Rourke P, Taufour V, McCollam A, Lapertot G, Knebel G, Flouquet J, Julian S 2010 *Phys. Status Solidi B* **247** 549
- [199] Trovarelli O, Geibel C, Mederle S, Langhammer C, Grosche F M, Gegenwart P, Lang M, Sparn G, Steglich F 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 626
- [200] Gegenwart P, Custers J, Geibel C, Neumaier K, Tayama T, Tenya K, Trovarelli O, Steglich F 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 056402
- [201] Ishida K, Okamoto K, Kawasaki Y, Kitaoka Y, Trovarelli O, Geibel C, Steglich F 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 107202
- [202] Stock C, Broholm C, Demmel F, Van Duijn J, Taylor J W, Kang H J, Hu R, Petrovic C 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 127201
- [203] Saunders J 2018 *Advanced School, Workshop on Correlations in Electron Systems: from Quantum Criticality to Topology Trieste, Italy, August 6–17, 2018*
- [204] Saunders J 2018 *The 12th International Conference on*

- Materials and Mechanisms of Superconductivity and High Temperature Superconductors (M²S-2018)* Beijing, China, August 19–24, 2018 p182
- [205] Matsumoto Y, Nakatsuji S, Kuga K, Karaki Y, Horie N, Shimura Y, Sakakibara T, Nevidomskyy A H, Coleman P 2011 *Science* **331** 316
- [206] Matsumoto Y, Nakatsuji S, Kuga K, Karaki Y, Shimura Y, Sakakibara T, Nevidomskyy A H, Coleman P 2012 *J. Phys. Conf. Ser.* **391** 012041
- [207] Nevidomskyy A H, Coleman P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 077202
- [208] Ramirez A, Coleman P, Nevidomskyy A H, Tselvik A M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 176404
- [209] Bareille C, Suzuki S, Nakayama M, Kuroda K, Nevidomskyy A H, Matsumoto Y, Nakatsuji S, Kondo T, Shin S 2018 *Phys. Rev. B* **97** 045112
- [210] Kuga K, Kanai Y, Fujiwara H, Yamagami K, Hamamoto S, Aoyama Y, Sekiyama A, Higashiya A, Kadono T, Imada S, Yamasaki A, Tanaka A, Tamasaku K, Yabashi M, Ishikawa T, Nakatsuji S, Kiss T 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 036404
- [211] Aoki D, Ishida K, Flouquet J 2019 *J. Phys. Soc. Jpn.* **88** 022001
- [212] Sheikin I, Huxley A, Braithwaite D, Brison J P, Watanabe S, Miyake K, Flouquet J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 220503
- [213] Hardy F, Huxley A D 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 247006
- [214] Huy N T, de Nijs D E, Huang Y K, de Visser A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 077002
- [215] Lévy F, Sheikin I, Grenier B, Huxley A D 2005 *Science* **309** 1343
- [216] Aoki D, Matsuda T D, Taufour V, Hassinger E, Knebel G, Flouquet J 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 113709
- [217] Daido A, Yoshida T, Yanase Y 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 227001
- [218] Aoki D, Nakamura A, Honda F, Li D, Homma Y, Shimizu Y, Sato Y J, Knebel G, Brison J, Pourret A, Braithwaite D, Lapertot G, Niu Q, Valiska M, Harima H, Flouquet J 2019 *J. Phys. Soc. Jpn.* **88** 043702
- [219] Sundar S, Gheidi S, Akintola K, Cote A M, Dunsiger S R, Ran S, Butch N P, Saha S R, Paglione J, Sonier J E 2019 *Phys. Rev. B* **100** 140502(R)
- [220] Tokunaga Y, Sakai H, Kambe S, Hattori T, Higa N, Nakamine Genki, Kitagawa S, Ishida K, Nakamura A, Shimizu Y, Homma Y, Li D, Honda F, Aoki D 2019 *J. Phys. Soc. Jpn.* **88** 073701
- [221] Braithwaite D, Valiska M, Knebel G, Lapertot G, Brison J P, Pourret A, Zhitomirsky M E, Flouquet J, Honda F, Aoki D 2019 *Commun. Phys.* **2** 147
- [222] Ran S, Kim H, Liu I L, Saha S R, Hayes I, Metz T, Eo Y S, Paglione J, Butch N P 2020 *Phys. Rev. B* **101** 140503(R)
- [223] Knebel G, Kimata M, Valiska M, Honda F, Li D, Braithwaite D, Lapertot G, Knafo W, Pourret A, Sato Y J, Shimizu Y, Kihara T, Brison J P, Flouquet J, Aoki D 2020 *J. Phys. Soc. Jpn.* **89** 053707
- [224] Aoki D, Honda F, Knebel G, Braithwaite D, Nakamura A, Li D, Homma Y, Shimizu Y, Sato Y J, Brison J P, Flouquet J 2020 *J. Phys. Soc. Jpn.* **89** 053705
- [225] Thomas S M, Santos F B, Christensen M H, Asaba T, Ronning F, Thompson J D, Bauer E D, Fernandes R M, Fabbri G, Rosa P F S 2020 *Sci. Adv.* **6** eabc8709
- [226] Shishidou T, Suh H G, Brydon P M R, Weinert M, Agterberg D F 2020 *arXiv*: 2008.04250
- [227] Fujimori S, Kawasaki I, Takeda Y, Yamagami H, Nakamura A, Homma Y, Aoki D 2019 *J. Phys. Soc. Jpn.* **88** 103701
- [228] Miao L, Liu S, Xu Y, Kotta E C, Kang C J, Ran S, Paglione J, Kotliar G, Butch N P, Denlinger J D, Wray L A 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 076401
- [229] Metz T, Bae S, Ran S, Liu I, Eo Y S, Fuhrman W T, Agterberg D F, Anlage S M, Butch N P, Paglione J 2019 *Phys. Rev. B* **100** 220504
- [230] Kittaka S, Shimizu Y, Sakakibara T, Nakamura A, Li D, Homma Y, Honda F, Aoki D, Machida K 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 032014(R)
- [231] Jiao L, Howard S, Ran S, Wang Z, Rodriguez J O, Sigrist M, Wang Z, Butch N P, Madhavan V 2020 *Nature* **579** 523
- [232] Jiao L 2020 *Physics* **49** 586 (in Chinese) [焦琳 2020 物理 **49** 586]
- [233] Hayes I M, Wei D S, Metz T, Zhang J, Eo Y S, Ran S, Saha S R, Collini J, Butch N P, Agterberg D F, Kapitulnik A, Paglione J 2020 *arXiv*: 2002.02539
- [234] Knebel G, Knafo W, Pourret A, Niu Q, Valiska M, Braithwaite D, Lapertot G, Nardone M, Zitouni A, Mishra S, Sheikin I, Seyfarth G, Brison J, Aoki D, Flouquet J 2019 *J. Phys. Soc. Jpn.* **88** 063707
- [235] Geibel C, Schank C, Thies S, Kitazawa H, Bredl C D, Böhm A, Rau M, Grauel A, Caspary R, Helfrich R, Ahlheim U, Weber G, Steglich F 1991 *Z. Phys. B* **84** 1
- [236] Geibel C, Thies S, Kaczorowski D, Mehner A, Grauel A, Seidel B, Ahlheim U, Helfrich R, Petersen K, Bredl C D, Steglich F 1991 *Z. Phys. B* **83** 305
- [237] Matsuda K, Kohori Y, Kohara T 1997 *Phys. Rev. B* **55** 15223
- [238] Hiroi M, Sera M, Kobayashi N, Haga Y, Yamamoto E, Ōnuki Y 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 1595
- [239] Shimizu Y, Kittaka S, Sakakibara T, Tsutsumi Y, Nomoto T, Ikeda H, Machida K, Homma Y, Aoki D 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 037001
- [240] Sato N K, Aso N, Miyake K, Shiina R, Thalmeier P, Varelogiannis G, Geibel C, Steglich F, Fulde P, Komatsubara T 2001 *Nature* **410** 340
- [241] Jourdan M, Huth M, Adrian H 1999 *Nature* **398** 47
- [242] Watanabe T, Izawa K, Kasahara Y, Haga Y, Ōnuki Y, Thalmeier P, Maki K, Matsuda Y 2004 *Phys. Rev. B* **70** 184502
- [243] McHale P, Fulde P, Thalmeier P 2004 *Phys. Rev. B* **70** 014513
- [244] Kitagawa S, Takaki R, Manago M, Ishida K, Sato N K 2018 *J. Phys. Soc. Jpn.* **87** 013701
- [245] Ishida K, Ozaki D, Kamatsuka T, Tou H, Kyogaku M, Kitaoka Y, Tateiwa N, Sato N K, Aso N, Geibel C, Steglich F 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 037002
- [246] Shimizu Y, Braithwaite D, Aoki D, Salce B, Brison J P 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 067001
- [247] Tien C, Jiang I M 1989 *Phys. Rev. B* **40** 229
- [248] Tou H, Tsugawa N, Sera M, Haga Y, Ōnuki Y 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 706
- [249] Sonier J E, Heffner R H, Morris G D, MacLaughlin D E, Bernal O O, Cooley J, Smith J L, Thompson J D 2003 *Physica B* **326** 414
- [250] Einzel D, Hirschfeld P J, Gross F, Chandrasekhar B S, Andres K, Ott H R, Beuers J, Fisk Z, Smith J L 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 2513
- [251] MacLaughlin D E, Tien C, Clark W G, Lan M D, Fisk Z, Smith J L, Ott H R 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 1833
- [252] Golding B, Bishop D J, Batlogg B, Haemmerle W H, Fisk Z, Smith J L, Ott H R 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2479
- [253] Shimizu Y, Kittaka S, Sakakibara T, Haga Y, Yamamoto E,

- Amitsuka H, Tsutsumi Y, Machida K 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 147002
- [254] Fomin I A, Brison J P 2000 *J. Low Temp. Phys.* **119** 627
- [255] Aeppli G, Bucher E, Broholm C, Kjems J K, Baumann J, Hufnagl J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 615
- [256] Strand J D, Harlingen D J V, Kycia J B, Halperin P W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 197002
- [257] Avers K E, Gannon W J, Kuhn S J, Halperin W P, Sauls J A, DeBeer-Schmitt L, Dewhurst C D, Gavilano J, Nagy G, Gasser U, Eskildsen M R 2020 *Nat. Phys.* **16** 531
- [258] Fisher R A, Kim S, Woodfield B F, Phillips N E, Taillefer L, Hasselbach K, Flouquet J, Giorgi A L, Smith J L 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1441
- [259] Bruls G, Weber D, Wolf B, Thalmeier P, Luthi B, de Visser A, Menovsky A 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 2294
- [260] Adenwalla S, Lin S W, Ran Q Z, Zhao Z, Ketterson J B, Sauls J A, Taillefer L, Hinks D G, Levy M, Sarma B K 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 2298
- [261] Shivaram B S, Rosenbaum T F, Hinks D G 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 1259
- [262] Tou H, Kitaoka Y, Asayama K, Kimura N, Onuki Y, Yamamoto E, Maezawa K 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1374
- [263] Joynt R, Taillefer L 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 235
- [264] Choi C H, Sauls J A 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 484
- [265] Sauls J A 1994 *Adv. Phys.* **43** 113
- [266] Taillefer L, Ellman B, Lussier B, Poirier M 1997 *Physica B* **230** 327
- [267] Graf M J, Yip S K, Sauls J A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 14393
- [268] Huxley A, Rodiere P, Paul D M K, Dijk N V, Cubitt R, Flouquet J 2000 *Nature* **406** 160
- [269] Strand J D, Bahrm D J, Harmlingen D J V, Davis J P, Gannon W J, Halperin W P 2010 *Science* **328** 1368
- [270] Machida K, Ozaki M A 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 3293
- [271] Machida K, Ohmi T, Ozaki M A 1993 *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** 3216
- [272] Machida Y, Itoh A, So Y, Izawa K, Haga Y, Yamamoto E, Kimura N, Onuki Y, Tsutsumi Y, Machida K 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 157002
- [273] Izawa K, Machida Y, Itoh A, So Y, Ota K, Haga Y, Yamamoto E, Kimura N, Onuki Y, Tsutsumi Y, Machida K 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 061013
- [274] Tsutsumi Y, Machida K, Ohmi T, MA Ozaki 2012 *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** 074717
- [275] Nomoto T, Ikeda H 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 217002
- [276] Goswami P, Nevidomskyy A H 2015 *Phys. Rev. B* **92** 214504
- [277] Yanase Y 2016 *Phys. Rev. B* **94** 174502
- [278] Triola C, Black-Schaffer A M 2018 *Phys. Rev. B* **97** 064505
- [279] Maple M B, Chen J W, Dalichaouch Y, Kohara T, Rossel C, Torikachvili M S, McElfresh M W, and Thompson J D 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 185
- [280] Mydosh J A, Oppeneer P M 2014 *Philos. Mag.* **94** 3642
- [281] Santini P, Amoretti G 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1027
- [282] Haule K, Kotliar G 2009 *Nat. Phys.* **5** 796
- [283] Elgazzar S, Ruzs J, Amft M, Oppeneer P M, Mydosh J A 2009 *Nat. Mater.* **8** 337
- [284] Chandra P, Coleman P, Mydosh J A, Tripathi V 2002 *Nature* **417** 831
- [285] Ikeda H, Suzuki M T, Arita R, Takimoto T, Shibauchi T, Matsuda Y 2012 *Nat. Phys.* **8** 528
- [286] Chandra P, Coleman P, Flint R 2013 *Nature* **493** 621
- [287] Broholm C, Kjems J K, Denmark W J L, Buyers, Matthews P, Palstra T T M, Menovsky A A, Mydosh J A 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 1467
- [288] Isaacs E D, McWhan D B, Kleiman R N, Bishop D J, Ice G E, Zschack P, Gaulin B D, Mason T E, Garrett D, Buyers W J L 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 3185
- [289] Riggs S C, Shapiro M C, Maharaj A V, Raghu S, Bauer E D, Baumbach R E, Giraldo-Gallo P, Wartenbe M, Fisher I R 2015 *Nat. Commun.* **6** 6425
- [290] Wang L, He M, Hardy F, Aoki D, Willa K, Flouquet J, Meingast C 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 257601
- [291] Fisher R A, Kim S, Wu Y, Phillips N E, McElfresh M W, Torikachvili M S, Maple M B 1990 *Physica B* **163** 419
- [292] Matsuda K, Kohori Y, Kohara T 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 679
- [293] Schemm E R, Baumbach R E, Tobash P H, Ronning F, Bauer E D, Kapitulnik A 2015 *Phys. Rev. B* **91** 140506
- [294] Yamashita T, Shimoyama Y, Haga Y, Matsuda T D, Yamamoto E, Onuki Y, Sumiyoshi H, Fujimoto S, Levchenko A, Shibauchi T, Matsuda Y 2014 *Nat. Phys.* **11** 17
- [295] Hattori T, Sakai H, Tokunaga Y, Kambe S, TD Matsuda, Haga Y 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 027001
- [296] Vollmer R, Faißt A, Pfeleiderer C, Lohneysen H v, Bauer E D, Ho P C, Zapf V, Maple M B 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 057001
- [297] Izawa K, Nakajima Y, Goryo J, Matsuda Y, Osaki S, Sugawara H, Sato H, Thalmeier P, Maki K 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 117001
- [298] Higemoto W, Saha S R, Koda A, Ohishi K, Kadono R, Aoki Y, Sugawara H, Sato H 2007 *Phys. Rev. B* **75** 020510(R)
- [299] Aoki Y, Tsuchiya A, Kanayama T, Saha S R, Sugawara H, Sato H, Higemoto W, Koda A, Ohishi K, Nishiyama K, Kadono R 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 067003
- [300] Levenson-Falk E M, Schemm E R, Aoki Y, Maple M B, Kapitulnik A 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 187004
- [301] Kotegawa H, Yogi M, Imamura Y, Kawasaki Y, Zheng G Q, Kitaoka Y, Ohsaki S, Sugawara H, Aoki Y, Sato H 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 027001
- [302] Chia E E M, Salamon M B, Sugawara H, Sato H 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 247003
- [303] Seyfarth G, Brison J P, Méasson M A, Braithwaite D, Lapertot G, Flouquet J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 236403
- [304] Hill R W, Shiyang Li, Maple M B, Louis Taillefer 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 237005
- [305] Ichioka M, Nakai N, Machida K 2003 *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** 1322
- [306] Miyake K 2003 *J. Phys. Condens. Matter* **15** L275
- [307] Setty C, Wang Y, Phillips P W 2017 *Phys. Rev. B* **96** 054508
- [308] Onimaru T, Kusunose H 2016 *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** 082002
- [309] Onimaru T, Matsumoto K T, Inoue Y F, Umeo K, Saiga Y, Matsushita Y, Tamura R, Nishimoto K, Ishii I, Suzuki T, Takabatake T 2010 *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 033704
- [310] Onimaru T, Matsumoto K T, Inoue Y F, Umeo K, Sakakibara T, Karaki Y, Kubota M, Takabatake T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 177001
- [311] Onimaru T, Nagasawa N, Matsumoto K T, Wakiya K, Umeo K, Kittaka S, Sakakibara T, Matsushita Y, Takabatake T 2012 *Phys. Rev. B* **86** 184426
- [312] Sakai A, Nakatsuji S 2011 *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** 063701
- [313] Tsujimoto M, Matsumoto Y, Tomita T, Sakai A, Nakatsuji S 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 267001
- [314] Sato T J, Ibuka S, Nambu Y, Yamazaki T, Hong T, Sakai A, Nakatsuji S 2012 *Phys. Rev. B* **86** 184419
- [315] Sakai A, Kuga K, Nakatsuji S 2012 *J. Phys. Soc. Jpn.* **81**

083702

- [316] Matsubayashi K, Tanaka T, Sakai A, Nakatsuji S, Kubo Y, Uwatoko Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 187004
- [317] Onimaru T, Izawa K, Matsumoto K T, Yoshida T, Machida Y, Ikeura T, Wakiya K, Umeo K, Kittaka S, Araki K, Sakakibara T, Takabatake T 2016 *Phys. Rev. B* **94** 075134
- [318] Yoshida T, Machida Y, Kizawa, Shimada Y, Nagasawa N, Onimaru T, Takabatake T, Gourgout A, Pourret A, Knebel G, Brison J P 2017 *J. Phys. Soc. Jpn.* **86** 044711
- [319] Yamada R J, Onimaru T, Uenishi K, Yamane Y, Wakiya K, Matsumoto K T, Umeo K, Takabatake T 2019 *J. Phys. Soc. Jpn.* **88** 054704
- [320] Fu M, Sakai A, Sogabe N, Tsujimoto M, Matsumoto Y, Nakatsuji S 2020 *J. Phys. Soc. Jpn.* **89** 013704
- [321] Shimura Y, Zhang Q, Zeng B, Rhodes D, Schönemann R, Tsujimoto M, Matsumoto Y, Sakai A, Sakakibara T, Araki K, Zheng W, Zhou Q, Balicas L, Nakatsuji S 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 256601
- [322] Bauer E D, Altarawneh M M, Tobash P H, Gofryk K, Ayala-Valenzuela O E, Mitchell J N, McDonald R D, Mielke C H, Ronning F, Griveau J C, Colineau E, Eloirdi R, Caciuffo R, Scott B L, Janka O, Kauzlarich S M, Thompson J D 2012 *J. Phys. Condens. Matter* **24** 052206
- [323] Sarrao J L, Bauer E D, Mitchell J N, Tobash P H, Thompson J D 2015 *Physica C* **514** 184
- [324] Bauer E D, Thompson J D 2015 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **6** 137
- [325] Koutroulakis G, Yasuoka H, Tobash P H, Mitchell J N, Bauer E D, Thompson J D 2016 *Phys. Rev. B* **94** 165115
- [326] Ramshaw B J, Shekhter A, McDonald R D, Betts J B, Mitchell J N, Tobash P H, Mielke C H, Bauer E D, Migliori A 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 3285
- [327] Magnani N, Eloirdi R, Wilhelm F, Colineau E, Griveau J C, Shick A B, Lander G H, Rogalev A, Caciuffo R 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 157204
- [328] Anderson P W 1984 *Phys. Rev. B* **30** 4000
- [329] Sigrist M, Ueda K 1991 *Rev. Mod. Phys.* **63** 239
- [330] Blount E I 1985 *Phys. Rev. B* **32** 2935
- [331] Yip S, Garg A 1993 *Phys. Rev. B* **48** 3304
- [332] Wenger F, Ostlund S 1993 *Phys. Rev. B* **47** 5977
- [333] Tsuei C C, Kirtley J R 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 969
- [334] Yarzhevsky V G, Murav'ev E N 1992 *J. Phys. Condens. Matter* **4** 3525
- [335] Micklitz T, Norman M R 2009 *Phys. Rev. B* **80** 100506(R)
- [336] Micklitz T, Norman M R 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 207001
- [337] Sumita S, Nomoto T, Shiozaki K, Yanase Y 2019 *Phys. Rev. B* **99** 134513
- [338] Kusunose H 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 064710
- [339] Santini P, Carretta S, Amoretti G 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 807
- [340] Watanabe H, Yanase Y 2018 *Phys. Rev. B* **98** 245129
- [341] Inui T, Tanabe Y, Onodera Y 1990 *Group Theory and Its Applications in Physics* (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag) pp259–290
- [342] Xie N, Yang Y F 2015 *Phys. Rev. B* **91** 195116
- [343] Wei L Y, Yang Y F 2017 *Sci. Rep.* **7** 46089
- [344] Khait I, Azaria P, Hubig C, Schollwöck U, Auerbach A 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **115** 5140
- [345] Hu D, Dong J J, Yang Y F 2019 *Phys. Rev. B* **100** 195133
- [346] Hu D, Tong N H, Yang Y F 2020 *Phys. Rev. Research* **2** 043407
- [347] Zhao H, Zhang J, Lyu M, Bachus S, Tokiwa Y, Gegenwart P, Zhang S, Cheng J, Yang Y F, Chen G, Isikawa Y, Si Q, Steglich F, Sun P 2019 *Nat. Phys.* **15** 1261
- [348] Sun P J, Zhao H C 2020 *Physics* **49** 579 (in Chinese) [孙培杰, 赵恒灿 2020 *物理* **49** 579]
- [349] Shen B, Zhang Y, Komijani Y, Nicklas M, Borth R, Wang A, Chen Y, Nie Z, Li R, Lu X, Lee H, Smidman M, Steglich F, Coleman P, Yuan H Q 2020 *Nature* **579** 51
- [350] Shen B, Yuan H Q 2020 *Physics* **49** 570 (in Chinese) [沈斌, 袁辉球 2020 *物理* **49** 570]

In Press

SPECIAL TOPIC—Superconductivity and its applications

Theoretical progress and material studies of heavy fermion superconductors*

Li Yu¹⁾ Sheng Yu-Tao²⁾³⁾ Yang Yi-Feng^{2)3)4)†}

1) (*Kavli Institute for Theoretical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

3) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

4) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Guangdong 523808, China*)

(Received 27 August 2020; revised manuscript received 22 September 2020)

Abstract

Heavy fermion superconductors belong to a special class of strongly correlated systems and unconventional superconductors. The emergence of superconductivity in these materials is closely associated with the presence of quantum critical fluctuations. Heavy fermion superconductors of different structures often exhibit distinct competing orders and superconducting phase diagrams, implying sensitive dependence of their electronic structures and pairing mechanism on the crystal symmetry. Here we give a brief introduction on recent theoretical and experimental progress in several different material families. We develop a new phenomenological framework of superconductivity combining the Eliashberg theory, a phenomenological form of quantum critical fluctuations, and strongly correlated band structure calculations for real materials. Our theory provides a unified way for systematic understanding of various heavy fermion superconductors.

Keywords: heavy fermion superconductivity, competing order, quantum critical fluctuation, pairing symmetry

PACS: 74.70.Tx, 74.20.Mn, 67.25.dm, 74.20.Rp

DOI: 10.7498/aps.70.20201418

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2017YFA0303103), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11774401, 11974397), the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. XDB33010100), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2020M670422).

† Corresponding author. E-mail: yifeng@iphy.ac.cn