

专题: 关联电子材料与散射谱学

关联电子材料与散射谱学专题编者按

DOI: 10.7498/aps.73.190101

CSTR: 32037.14.aps.73.190101

关联电子材料是凝聚态物理的基础前沿领域, 深刻体现了凝聚态物质中“多者异也 (more is different)”的特征. 由于材料内部自旋、轨道、电荷等多种自由度的相互耦合, 关联电子材料中蕴含了极其丰富的相互作用机制, 进而层展出一系列关联物态, 例如高温超导电性、重费米子、庞磁阻、量子自旋液体、量子相变、奇异金属、磁性关联拓扑等, 具有重大的材料学应用价值. 但是, 强关联特性意味着电子-电子间的相互作用已不可忽略, 传统的基于密度泛函的计算难以准确理解其机制或预言其关联物态特性, 因此关联电子材料的机理研究往往是由实验技术发展和实验观测结果所驱动的. 理解关联电子物态的关键在于明确材料中各个自由度的能量尺度、耦合方式和竞争关系. 散射谱学是关联电子材料非常重要的定量研究技术, 包括基于光子、电子、中子、缪子等为探测媒介的各类非弹性散射实验技术及方法学.

近年来, 我国学者在关联电子材料探索与谱学基础研究领域作出了重要的前沿性工作, 一批具有国际影响力的中青年科学家得以迅速成长. 一方面, 随着镍氧化物超导体、准二维铁基超导体、笼目结构材料、磁性拓扑材料、量子自旋液体材料、磁卡制冷材料等多个关联电子新材料家族不断涌现, 关联电子材料的物性和机理的谱学研究结果极大丰富了我们对其微观机理的认识. 另一方面, 我国在中子源、同步辐射光源、自由电子激光、缪子源等大科学装置平台上的散射谱仪建设也发展迅速.

为此, 受《物理学报》编辑部委托, 我们邀请了十余位国内外优秀的青年科学家, 组织了本期“关联电子材料与散射谱学”专题. 专题涵盖了多种新型关联电子材料的散射谱学最新研究结果, 亦涉及热电材料、压卡材料、磁卡材料等多种实用化的材料谱学研究. 同时, 还介绍了我国多个大科学装置上散射谱仪平台建设进展及其应用领域, 并以铁基超导体为例展示了单轴应变调控在不同散射谱学中的具体应用. 专题文章形式包括综述、观点评述等, 希望通过介绍关联电子材料与散射谱学领域的最新发展动态与学术思考, 推动关联电子物态相关研究的协同创新及多平台、多技术、多学科交叉合作, 在物质科学基础前沿领域抢占国际制高点.

(客座编辑: 罗会仟 中国科学院物理研究所;

彭莹莹 北京大学物理学院;

童欣 中国科学院高能物理研究所/中国散裂中子源)

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy

Preface to the special topic: Correlated electron materials
and scattering spectroscopy

DOI: 10.7498/aps.73.190101

CSTR: 32037.14.aps.73.190101

专题: 关联电子材料与散射谱学

合肥先进光源: 赋能关联电子系统研究

孙喆[†] 沈大伟 罗震林 闫文盛

(中国科学技术大学, 国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

(2024 年 7 月 8 日收到; 2024 年 8 月 13 日收到修改稿)

合肥先进光源是一个第四代衍射极限储存环光源, 计划于 2028 年投入运行, 凭借其高亮度和高相干性 X 射线, 将突破当前 X 射线技术研究关联电子系统所面临的时空分辨率瓶颈, 为理解这些材料中新奇物性的本质和微观起源提供关键信息. 本文介绍了合肥先进光源的主要科学目标和技术优势, 重点阐述了角分辨光电子能谱、磁圆二色、相干 X 射线散射和相干 X 射线成像等核心技术在量子材料和关联电子系统研究中的应用前景. 这些技术将能精细解析电子/自旋/轨道态的分布和动力学过程, 揭示各种新奇量子现象, 以及关联电子体系中各种序参量的涨落. 合肥先进光源的建成将为解码复杂量子态和非平衡演化行为提供先进的技术支持, 最终推动量子材料和关联电子系统在能源、信息等前沿领域的应用.

关键词: X 射线谱学, 相干 X 射线散射, 相干 X 射线成像, 关联电子系统

PACS: 07.85.Qe, 61.05.C-, 07.85.Tt, 71.27.+a

DOI: 10.7498/aps.73.20240943

CSTR: 32037.14.aps.73.20240943

1 引言

同步辐射是一种独特的电磁辐射, 由接近光速运动的带电粒子 (通常是电子) 在强磁场作用下被迫偏转时产生^[1,2]. 在同步辐射光源中, 电磁辐射覆盖了从红外到 X 射线的宽广波长范围, 并沿着电子束偏转的切线方向形成高度准直的强光束. 基于同步辐射与物质的相互作用后产生的电子或光子信号, 同步辐射装置发展出众多的谱学、散射和成像实验技术, 利用光子研究各种环境中的物质的微观结构、电子态、化学成分等, 为物理、化学、材料科学等领域的前沿研究提供有力支持. 由于加速器物理和技术的进步, 同步辐射的亮度已经提高了许多数量级. 与此同时, 利用同步辐射研究物质的新方法也不断发展, 从而产生了在实空间、倒易空间、能量、动量和时间尺度上表征物质属性的新技术, 使人们对物质世界的精细探测和分析能力得到

迅速进展. 这种进步不仅仅是渐进式的, 在某些情况下具有革命性的创新.

同步辐射实验能力的进步需要在空间、时间和能量分辨等关键参数的提升方面依赖于 X 射线的亮度和相干性指标. 正在全球范围内发生的第四代加速器性能变革得益于多弯铁消色散结构的应用, 各个建设或升级的储存环光源能够使水平电子发射度降低 1—2 个数量级. 这种加速器技术的变革实现了显著的光子亮度和相干性增益, 将光子发射度进一步降低至光的衍射极限——“辐射波长/ 4π ”, 使得同步辐射装置的各个实验站可以获得高度相干的 X 射线和更小的聚焦光斑, 推进了探测微观物质结构的时空分辨极限, 促进了 X 射线科学的跨越式进展^[3,4].

合肥先进光源 (HALF) 是一个第四代衍射极限储存环光源, 计划于 2028 年投入运行, 专注于从红外到硬 X 射线的能量范围. 与国际上在建和升级的四代光源相比, HALF 侧重在低能区范围的

[†] 通信作者. E-mail: zsun@ustc.edu.cn

真空紫外和软 X 射线的实验技术, 在解析电子态、磁性和化学价态等方面具有突出的优势, 将使其更适宜于研究量子材料和关联电子系统. 与同样侧重低能区实验技术的美国 Advanced Light Source 升级光源 (ALS-U) 相比, HALF 的亮度约高 15%, 高亮度直线节数量达到 35 个, 数倍于 ALS-U 的供光能力. HALF 的一期项目包括新建 10 条光束线, 其中 2 条光束线工作在真空紫外范围、6 条在软 X 射线范围、2 条在硬 X 射线范围. 这些束线配备了多种类型的实验站, 将为用户提供先进的谱学、成像和散射技术, 包括光电离质谱、角分辨光电子能谱、X 射线磁圆二色谱、光电子发射显微镜、近常压光电子能谱、共振 X 射线散射、相干 X 射线成像、X 射线吸收谱、X 射线发射谱、小角和广角 X 射线散射、X 射线光电子能谱等. 凭借高相干性和显著提升的空间、时间分辨率, 众多类型的 X 射线实验技术将拓展探索复杂非均匀体系、非平衡或工况状态下动态过程的能力.

关联电子系统由于电荷、自旋、轨道和晶格自由度之间的微妙耦合, 常常表现出极富变化的相图和复杂的不均匀性, 并产生多种多样的奇异物性, 如高温超导、庞磁阻、量子相变、金属绝缘相变、重费米子等. 这些体系中存在的相分离、相渗流等纳米尺度异质结构, 对宏观性质如电阻率、磁性、铁电等产生决定性影响. 当前 X 射线技术研究这些现象所面临的主要瓶颈在于缺乏足够的时空分辨率, 无法精细刻画相变过程、微结构和空间异质电子结构的微观细节.

HALF 极大提高了相干 X 射线通量, 为研究关联电子系统提供了全新的机遇. 利用相干衍射成像技术, HALF 能够揭示相变过程中相分离、渗流等细节, 深入洞察宏观输运性质的微观起源. X 射线光子相关谱可在时间域内探测快速动力学过程, 能够测量关联电子体系中各种序参量的涨落, 包括电荷序、自旋序、磁畴等, 研究其平衡态或非平衡态的动力学. 借助光源的高亮度和低发散度的优势, HALF 的谱学技术易于实现微米级甚至百纳米级的空间分辨, 有望在实空间直接映射出复杂不均匀性系统中微观尺度上发生的变化, 深入解析相分离、应力、量子限域、化学掺杂等因素对电子态、磁性、各种元激发的影响. 接下来, 本文将介绍 HALF 的实验技术在量子材料和关联电子系统研究中的应用.

2 角分辨光电子能谱

角分辨光电子能谱 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 作为一种具有动量分辨的实验技术, 在凝聚态物理领域, 特别是关联电子系统研究中扮演着不可或缺的角色^[5]. 它能够直接测量晶体材料的能带色散, 精确表征电子结构的多方面细节特征, 如电子态密度、费米面、能隙、电子-电子/电子-声子相互作用等, 为我们理解超导、重费米子、电荷/自旋密度波等奇异量子现象提供关键的实验数据. 然而, 随着人们对关联电子系统研究的不断深入、对新材料体系的不断探索, 传统 ARPES 技术在能量分辨率、空间分辨率和功能性方面显示出局限性.

在关联电子材料如铜基超导体、铁基超导体、多种过渡金属氧化物体系中, 基于成分、载流子浓度、应力等因素引起的电荷、自旋、轨道自发有序态常常表现出明显的空间分离行为, 导致出现纳米尺度的电荷/自旋条纹、电子相分离和电子液晶行为等丰富现象. 传统 ARPES 技术由于受到能量分辨率 (典型~5 meV) 和空间分辨率 (20—50 μm) 的限制, 难以精细刻画关联电子系统中微小的电子态变化和复杂的不均匀性. 第四代衍射极限光源 HALF 的出现突破了这一瓶颈, 利用其极高的亮度和相干性, 采用 Kirkpatrick-Baez (KB) 镜对入射 X 射线束进行二次聚焦可将光斑缩小至微米级, 随着 KB 镜加工技术的发展, 未来有望实现百纳米级光斑. 这使得 ARPES 线站能够在更高的能量分辨率和空间分辨率下运行, 同时保持足够的信号强度, 这将为揭示量子材料中复杂电子行为的本质提供新的机遇.

合肥先进光源将在真空紫外 (VUV) 和软 X 射线区域分别建立一条 ARPES 光束线. 在 VUV 光束线中, ARPES 将实现 1 meV 的能量分辨率和 3 μm 的空间分辨率. 在软 X 射线光束线中, 纳米 ARPES 终端站将使用波带片聚焦实现 100 nm 的空间分辨率, 常规软 X 射线 ARPES 终端站将达到 3 μm 的空间分辨率. 与全球类似设施相比, 这些技术指标带来了几个优势. 以超导为例, 关键症结在于电荷、自旋、轨道和晶格自由度之间的耦合. 基于 ARPES 测量, 研究者们观察到了能隙对称性、kink 行为、准粒子有效质量和散射率非平庸变

化等一系列现象,但由于分辨率的限制,仍然存在丰富的细节变化需要精确捕捉. HALF 的 ARPES 线站的高能量分辨率和高空间分辨率将使我们能够在非均质的材料中精确定位在某个均质区域内^[6-9],测量出电子结构的细节特征,如超导能隙的大小、对称性和各向异性,并呈现出由于掺杂、应力、温度等引起的相关参数的空间变化,进而揭示这些局域效应如何影响超导相变和临界行为.同时,由于能量和动量是典型的 ARPES 数据的两个维度,能量分辨率的提升也能够直接提高实验数据的动量分辨率.这些技术进步对确定超导微观机制至关重要.由于 HALF 的同步辐射具有优异的相干性,ARPES 可以与相干 X 射线衍射进行深度集成,实现对样品的多模态协同表征,获得更丰富的空间和时间尺度上的信息.

HALF 的 ARPES 线站还将配置自旋探测器,实现自旋分辨 ARPES (spin-ARPES) 能力.自旋是凝聚态物理中一个至关重要的自由度,在诸多量子材料中扮演着核心作用,测量和解析材料中电子的自旋态对于深刻认识和调控量子关联行为至关重要. Spin-ARPES 与具有更高空间分辨率的聚焦光斑相结合,能够精准对单一磁畴进行探测,更准确地测量材料的磁畴结构,尤其有利于微纳尺度材料的电子结构和磁性性质研究.

值得一提的是,ARPES 作为一种独特的电子结构表征技术,在量子材料与器件的设计-制备-表征范式中扮演着关键角色.理论计算为探索新材料和新现象提供指引,而 ARPES 则在实验层面直接反映出电子的行为,两者相互印证、相辅相成. HALF 的 ARPES 线站还将配备多种原位样品制备和调控手段,能够在线制备或处理样品与原型器件,实现应力、门电压、梯度成分等的原位和工况测量.这种集成化设计将材料的本征电子结构与宏观功能性质直接联系,为理论计算提供反馈并指导器件性能优化.

3 高灵敏时间空间分辨磁性材料表征

磁性是凝聚态物质中一种重要的性质,与材料的电子结构和晶体结构密切相关.近年来,随着对关联电子系统和量子材料研究的不断深入,研究者们越来越认识到磁性在这些体系中扮演着至关重要的角色.然而,由于关联电子系统和量子材料往

往具有复杂的磁性结构和动态行为,传统的磁性测量方法难以满足研究需求.宏观探针对材料性质的测量结果通常是整体平均值,无法直接获取关于磁性和微观结构不均匀性的关键信息.而这种本质上的磁性和结构的不均匀性,正是理解关联电子系统和量子材料内在物理机制的关键所在.因此,发展高空间分辨、高时间分辨、高灵敏的磁性研究技术对于理解这些体系的磁性本质至关重要. HALF 光源中将建设一条为磁性材料提供先进的磁性测量能力的线站.它将包括 X 射线磁圆二色性 (X-ray magnetic circular dichroism, XMCD)、铁磁共振 (ferromagnetic resonance, FMR) 和光电子发射显微镜 (photoemission electron microscopy, PEEM) 等磁性探测技术,配备可调控的温度和磁场环境,使我们能够从磁性的角度对关联电子系统的电荷、自旋、轨道和结构进行多模态的研究.

XMCD 利用 X 射线与磁性材料的相互作用,从具有不同 X 射线偏振或磁场方向的吸收谱的微小差异中获取材料的磁性信息^[10,11]. XMCD 能够同时测量元素的价态和磁矩信息,具有元素选择性.与传统的磁测量技术相比, XMCD 不仅可以获取总的平均磁矩信号,更可借助同步辐射源的高亮度和极化功能,对局域磁矩和各向异性进行高灵敏度探测. HALF 的 XMCD 实验站配置 9 T+2 T 的原位磁场和 4 K 低温环境,其独特之处在于利用两个分别产生左旋和右旋圆偏振 X 射线的波荡器作为光源 (图 1(a)). 如图 1(c) 所示,光束线将两束光子能量一致的 X 射线聚焦到样品上同一个点 ($200\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{ }\mu\text{m}$),在光路中使用斩波器进行左右旋圆偏振的高速切换,结合锁相放大技术,可以将对微弱磁性的检测灵敏度提高两个量级.这将使我们能够首次观测到一些极弱的磁性,如表面/界面处的缺陷磁矩,或探测在非磁性基质中的纳米磁性簇.与此同时,针对不同探测深度,该实验站配置了体相敏感的荧光探测模式、表面敏感的全电子产额探测模式,以及极表面敏感的部分电子产额探测模式.

FMR 是一种利用微波激发磁性材料内的自旋进动,检测其吸收谱信号来研究磁性动力学行为的手段^[12,13].它具有极高的时间分辨率,可用于观测快速的自旋弛豫和自旋波传播等动态过程.该技术依赖于同步辐射储存环的运行模式,以及微波激发与同步辐射 X 光脉冲的同步水平,理论上可以达

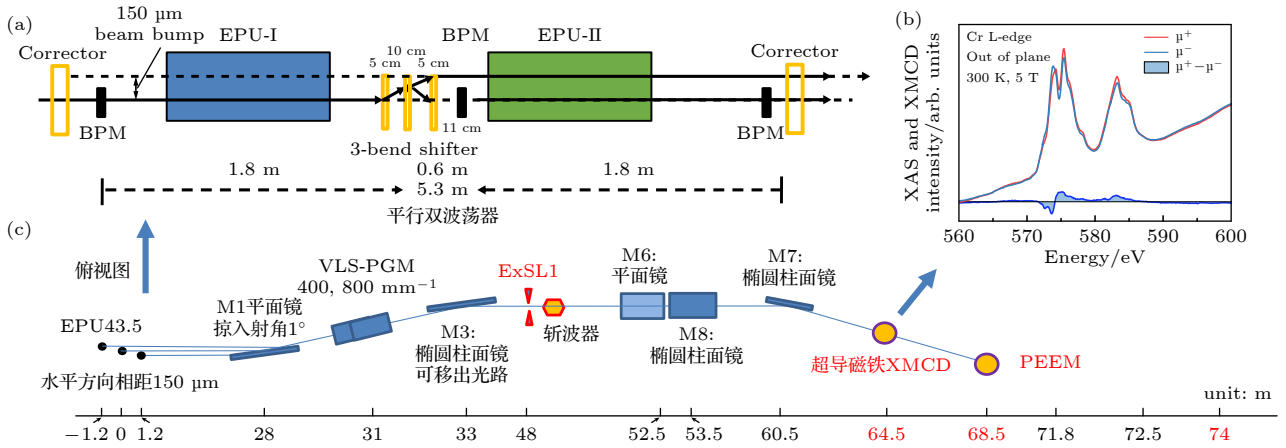


图 1 合肥先进光源 XMCD 线站配置 (a) 双波荡器光源示意图; (b) XMCD 谱; (c) 双光路设计的俯视图

Fig. 1. Configuration of the XMCD beamline at the Hefei Advanced Light Source: (a) Schematic diagram of the twin undulator sources; (b) XMCD spectrum; (c) top view of the dual beam path design.

到 10 ps 的时间分辨率; 同时, 该实验技术对信噪比有极高的要求, 需要能够分辨出 10 ps 甚至更高的自旋进动的变化. 在关联电子系统中, 自旋弛豫过程往往与电子之间的相互作用密切相关, 例如自旋-轨道耦合、自旋-晶格耦合等. 高时间分辨的 FMR 技术能够精确测量自旋弛豫时间, 从而帮助我们理解这些相互作用如何影响自旋动力学过程. FMR 实验站还配置有一个八极矢量电磁铁系统, 可产生高质量、可精细调控的三维任意方向 0.8 T 矢量磁场, 为模拟和调控磁性材料在复杂外场环境下的行为提供了有利条件.

PEEM 是用 X 射线照射样品表面产生光电子, 再用静电透镜成像, 从而研究材料表面和近表面区域的性质^[14]. PEEM 的空间分辨率约为 20 nm, 不仅能直接观测磁畴结构和自旋纹理的实空间分布, 更可以结合 X 射线脉冲的时间结构, 实现高时间分辨的磁畴/自旋动力学成像. 针对关联电子系统和量子材料研究的特点, HALF 的 PEEM 实验站的最低温度可以低于 20 K, 满足相当数量的关联电子体系的研究需求.

4 相干 X 射线散射

随着 X 射线相干性的大幅度提升, 相干 X 射线散射的优势变得越发显著, 它可以深入观测量子材料、能源材料、生物大分子等复杂凝聚态系统的微观结构和动力学行为. 凭借其极高的时空分辨率、元素选择性、无损伤探测等独特优势, 这项技术已在材料科学、生命科学等诸多领域展现出巨大

的应用价值. 在量子材料和关联电子体系的研究中, 相干 X 射线散射技术可以提供丰富的多尺度时间和空间信息, 我们可以直接观测到这些材料中电荷密度波等量子态在实空间的分布情况和时间尺度上的动态涨落行为.

一般来说, 非相干光照射到非周期性结构上会产生弥散的衍射光强分布, 无法对结构进行细致分析. 然而, 相干 X 射线照射在无序体系上将产生一种具有斑点状分布的散射图样, 被称为“散斑”. 这些散斑的强度分布和时空演化与样品的微观结构及其动力学密切相关^[15]. 散斑的空间分布与材料的微观结构相对应, 可以用于解析非周期结构, 并分析电子的密度分布、自旋与轨道的取向等. 图 2 展示了 LSAT 衬底上的 PrNiO_3 薄膜中的反铁磁畴的共振相干 X 射线衍射图案, 反映了在反铁磁相变阶段, 反铁磁畴的稀疏分布和大小随着温度的演化规律^[16].

另一方面, 利用 X 射线光子相关谱 (X-ray photon correlation spectroscopy, XPCS) 技术对散斑图案进行时间相关分析, 我们能获取样品内部各种尺度结构的动态信息^[17]. XPCS 技术的核心是测量散斑图案随时间的强度变化, 并计算不同时间延迟下散斑强度的相关函数. 该相关函数的形状和衰减速率能反映出样品内部各种结构动力学的特征时间尺度和行为模式. 利用这一技术, 我们可以追踪量子材料中的电子/自旋/晶格相关运动, 直接观测到诸如电荷/自旋密度波、电荷有序/无序转变等奇特量子现象^[18-20].

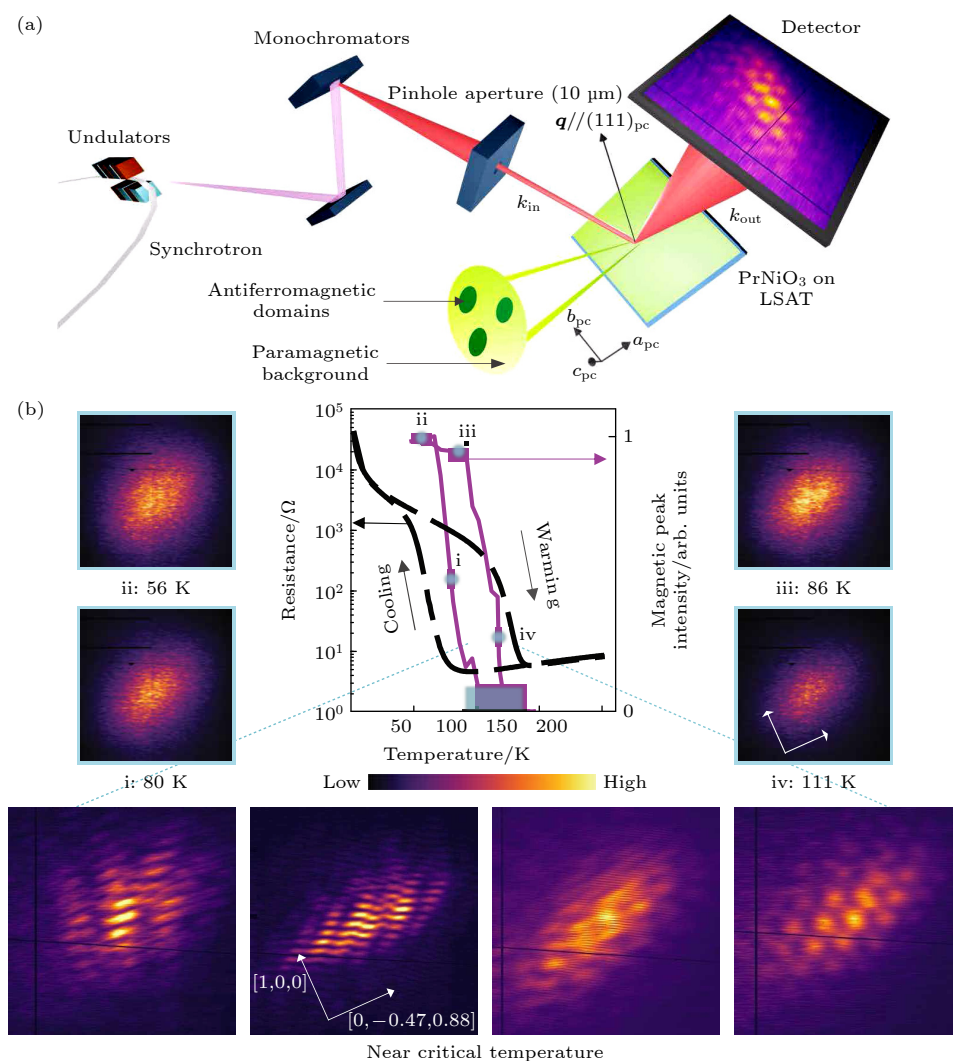


图2 相干X射线散射实验设置(a)和反铁磁衍射图案的演化(b) (得到文献[16]的授权重印, 版权归©2022美国科学促进协会所有)

Fig. 2. Coherent X-ray scattering experimental setup (a) and evolution of antiferromagnetic diffraction patterns (b) (Reproduced with permission of Ref. [16], Copyright of ©2022 The American Association for the Advancement of Science).

在第三代同步辐射光源上, 相干X射线散射技术已取得了一定的应用. 但由于光源相干性有限, XPCS 等技术在时间分辨率、信噪比和探测极限等方面都受到了一定的限制, 难以对一些快速动力学过程和微弱信号作深入研究. 随着新一代衍射极限储存环光源 HALF 的建成, 相干X射线散射的技术能力也将获得全方位的提升. 首先, HALF 光源极高的亮度意味着更高的相干X射线通量, 使得 XPCS 等技术的时间分辨率可以提高4—5个数量级, 从目前的微秒量级提升至几纳秒量级, 有望捕捉量子材料中一些快速的相变和关联电子动力学过程. 其次, HALF 的量子材料散射实验站将提供5 T 磁场和液氦低温环境, 这将有力推动对各种磁性相关量子态 (如斯格明子、自旋密度波) 的

深入研究. 此外, HALF 的低发射度和小光斑尺寸也将显著提高散射信号的信噪比, 特别是对于探测非常规晶体结构或无序样品数据尤为关键. 相干X射线散射还能够与X射线吸收谱、光电子能谱等多种谱学技术相结合, 同时获取能量、空间、时间等多维度的信息.

除了关联电子系统, 相干X射线散射技术在材料和生命科学领域也可以大显身手[19,21]. 在软凝聚态物理研究中, 这项技术被广泛应用于研究高分子材料、胶体等无定形系统的行为, 助力开发新型柔性功能材料. 相干X射线散射技术还可为生物医学研究提供全新视角, 追踪蛋白质折叠、生物大分子运动等行为. 在地质学和材料科学的交叉领域, 结合成像和谱学, 相干X射线散射技术可探索

矿物的溶解/沉淀行为及其与环境的相互作用。

5 相干 X 射线成像

成像技术是利用同步辐射光源研究物质科学的重要手段, 第四代光源的高亮度和低发射度将极

大地提升成像技术的能力. 相干 X 射线衍射成像是当代成像技术的一个重要变革. 传统的扫描透射 X 射线显微镜和全场透射 X 射线显微镜存在分辨率瓶颈, 而相干衍射成像方法则完全颠覆了这一格局, 它突破了传统 X 射线成像仪器的分辨率瓶颈, 可以实现纳米级的高分辨率成像. 该技术利用

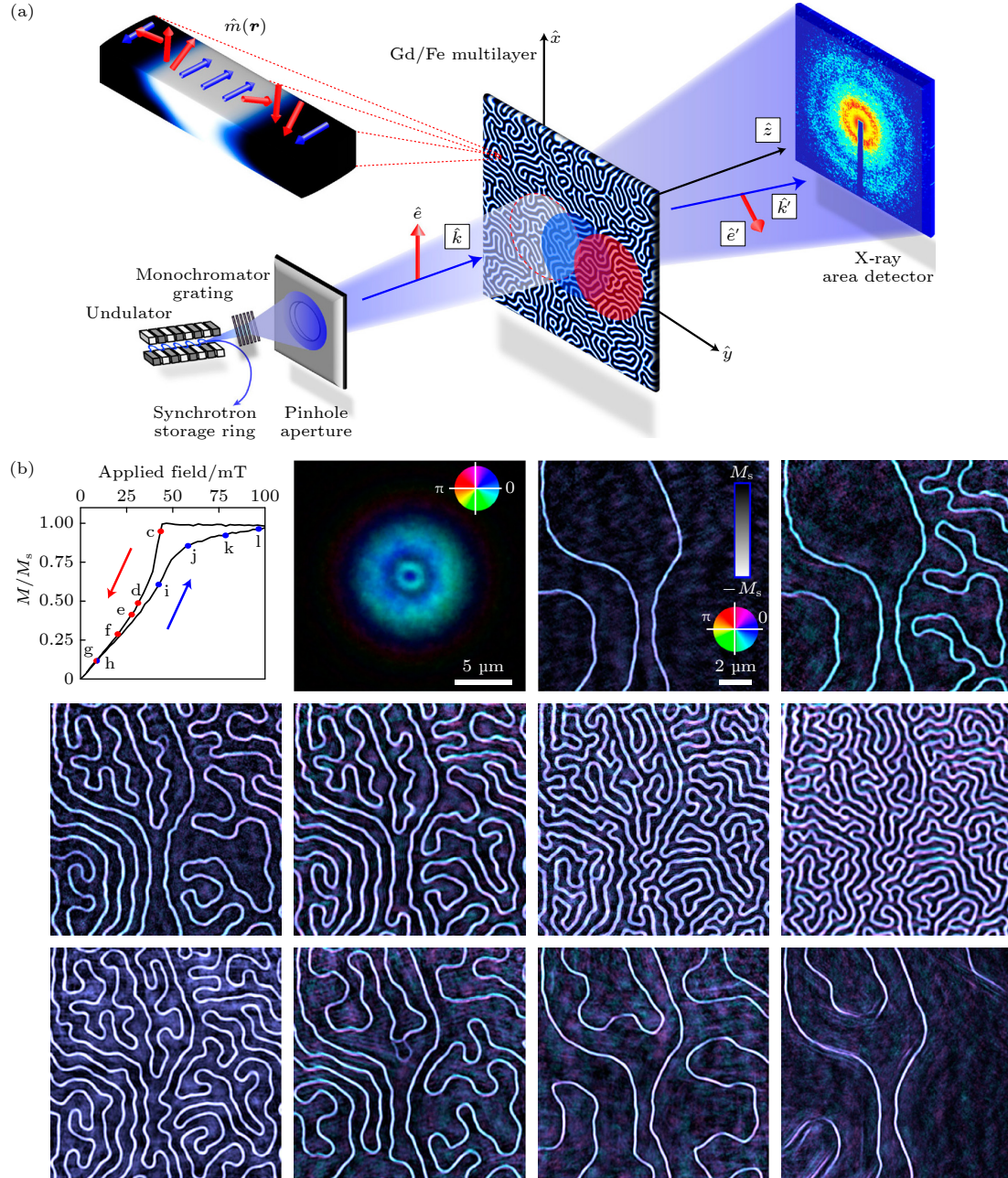


图 3 相干衍射成像技术对多层 Gd/Fe 薄膜中的铁磁畴的成像和原位磁场调控研究 (a) X 射线扫描相干 X 射线成像测量的示意图, 对比度主要来自 X 射线磁圆二色性 (XMCD) 效应, 在远场用 X 射线面探测器记录衍射图案; (b) 样品磁化强度随外加磁场变化时, 重建图像中 Gd 的磁构型演化 (得到文献 [25] 的授权重印, 版权归©2011 美国国家科学院所有)

Fig. 3. Coherent diffraction imaging of ferromagnetic domains in multilayer Gd/Fe thin films and their *in-situ* magnetic field manipulation study: (a) Schematic diagram of X-ray scanning coherent X-ray imaging measurement, where the contrast primarily arises from the XMCD effect, and diffraction patterns are recorded in the far-field using an X-ray area detector; (b) evolution of the Gd magnetic configuration in reconstructed images as the sample magnetization changes with the applied external magnetic field (Reproduced with permission of Ref. [25], Copyright of ©2011 National Academy of Sciences).

相干 X 射线束照射样品, 收集样品的远场衍射图样, 并利用相位恢复算法从衍射图样中重建出样品的相位信息, 最终得到样品的电子密度分布图像^[22-24]. 相干衍射成像的分辨率主要受限于相干 X 射线通量、波长和样品稳定性. 随着第四代同步辐射光源极大增强的相干 X 射线通量, 相干衍射成像技术展现出越来越广阔的应用前景, 尤其在研究量子材料和关联电子系统等量子效应显著的复杂体系中具有独特优势. 例如, 图 3 展示了利用与 Gd 元素的 M_5 吸收边匹配的光子能量, 从衍射图案中重建出 Gd/Fe 多层薄膜中的磁畴结构随外场调控的变化^[25].

量子材料和关联电子体系中存在丰富的相分离和畴结构等微纳尺度特征, 意味着宏观量子行为具有微妙的微观起源. 传统探测手段难以全面揭示这些量子态的本质和形成机制. HALF 的谱学技术虽然可以利用聚焦 X 射线获得一定的空间分辨率优势, 但是相干衍射成像技术凭借其优异的空间分辨率和元素选择性成像能力, 可以精细解析这些体系中复杂的化学成分、电子态和磁性分布, 厘清复杂相互作用和动力学行为, 为理解和调控关联电子系统及功能提供关键线索^[26,27].

软 X 射线相干衍射成像在研究拓扑磁性材料、铁电/铁磁多铁性材料以及强自旋轨道耦合体系等方面具有独特优势. 软 X 射线能区可以激发材料的内壳层电子, 根据其能量特征获得元素选择性的信息. HALF 的软 X 射线成像线站配置了椭圆偏振波荡器作为光源, 可以产生线偏振和圆偏振. 利用软 X 射线磁圆二色性和线二色性效应, 相干衍射成像可以高分辨地映射磁矩取向、畴结构、拓扑缺陷及其动态行为, 例如手性涡旋和磁畴壁运动, 为理解调控这些新型量子态的机理提供关键实验数据^[28]. 软 X 射线虽然对元素非常敏感, 但是存在穿透能力不足的问题. 为了弥补这方面的不足, HALF 还布局了一条硬 X 射线相干衍射成像线站, 能量范围为 2.1—10 keV, 在保证穿透性的同时, 还能够对 Fe\Co\Ni\Cu 等元素保持足够的敏感性.

不仅如此, 相干衍射成像还可实现三维成像, 从而揭示关联电子系统和量子材料的复杂三维几何结构和化学形貌. 对于调控一些非均质电子系统而言, 掌握它们的三维结构至关重要, 相干衍射成像的 3D 成像能力恰巧可以满足这方面的需求. 原位调控是研究材料性质和功能的关键手段, 可以实

时观察材料在不同环境条件下的结构和性质变化. 在量子材料研究中, 原位调控可以用来研究材料在不同温度、磁场、电场等条件下的相变、畴结构演变、拓扑缺陷形成等过程. 例如, 利用原位温度调控, 可以观察铁磁材料在不同温度下的磁畴结构演变, 利用原位电场调控, 可以研究材料在不同电场下的电荷分布、材料的电致相变过程. 相干衍射成像技术与原位调控手段的结合, 可以实现对材料的实时、动态、高分辨成像, 为理解材料的结构-性质关系和功能机制提供新的视角^[29].

总的来说, 软 X 射线和硬 X 射线相干衍射成像线站将成为当今量子物质研究的利器, 极大拓宽我们探索量子调控的视野. 凭借超高空间分辨率、元素及化学价态识别、快时间分辨和三维成像等优势, 必将助力于揭示关联电子系统和量子材料种种奥秘, 深化我们对量子调控机理的认识.

6 结 论

HALF 衍射极限储存环将作为全球一流的第四代同步辐射光源, 以其独特的高亮度、高相干性 X 射线为量子材料和关联电子系统的前沿科学研究带来了前所未有的机遇. 然而, 要充分释放先进光源的潜能, 实验线站面临着多项关键技术挑战, 包括高品质相干光的传输、样品定位的高精度与高稳定性、复杂的原位与工况样品环境集成、海量数据处理与分析等. 展望在量子材料和关联电子系统研究中的应用前景, HALF 的各个线站无疑将为解码复杂量子态和非平衡演化行为提供先进的技术支持. 高亮度将提高谱学技术的空间分辨率, 揭示更多新奇量子现象; 高相干性使相干衍射和成像的空间和时间分辨能力大幅提升, 可精细解析电子/自旋/轨道态的分布和动力学过程. 然而, 发挥 HALF 的潜能依赖于持续创新, 如开展实验技术的多模态集成, 配置物态精细调控的实验环境, 实现智能算法辅助等, 如此才能全面发挥 HALF 作为国际一流光源的独特优势.

参考文献

- [1] Als-Nielsen J, McMorrow D (translated by Feng D L) 2015 *Modern Elements of X-ray Physics* (Shanghai: Fudan University Press) (in Chinese) [Jens Als-Nielsen, Des McMorrow 著 (封东来 译) 2015 现代 X 光物理原理 (上海: 复

- 旦大学出版社]]
- [2] Mai Z H 2013 *Synchrotron Radiation Sources and Applications* (Vol. 1 and 2) (Beijing: Science Press) (in Chinese) [麦振洪 2013 同步辐射光源及其应用 (上卷和下卷) (北京: 科学出版社)]
- [3] Eberhardt W 2015 *J. Electron Spectrosc.* **200** 31
- [4] Eriksson M, van der Veen J F, Quitmann C 2014 *J. Synchrotron Radiat.* **21** 837
- [5] Sobota J A, He Y, Shen Z X 2021 *Rev. Mod. Phys.* **93** 025006
- [6] Iwasawa H 2020 *Electron. Struct.* **2** 043001
- [7] Lisi S, Lu X B, Benschop T, de Jong T A, Stepanov P, Duran J R, Margot F, Cucchi I, Cappelli E, Hunter A, Tamai A, Kandyba V, Giampietri A, Barinov A, Jobst J, Stalman V, Leeuwenhoek M, Watanabe K, Taniguchi T, Rademaker L, van der Molen S J, Allan M P, Efetov D K, Baumberger F 2021 *Nat. Phys.* **17** 189
- [8] Cattelan M, Fox N A 2018 *Nanomaterials-Basel* **8** 284
- [9] Mo S K 2017 *Nano Conver.* **4** 6
- [10] Chen C T, Sette F, Ma Y, Modesti S 1990 *Phys. Rev. B* **42** 7262
- [11] van der Laan G, Figueroa A I 2014 *Coord. Chem. Rev.* **277** 95
- [12] Klewe C, Qian L, Mengmeng Y, N'Diaye A T, Burn D M, Hesjedal T, Figueroa A I, Chanyong H, Jia L, Hicken R J, Shafer P, Arenholz E, van der Laan G, Qian Z 2020 *Synchrotron Radiat. News* **33** 12
- [13] Purbawati A, Coraux J, Vogel J, Hadj-Azzem A, Wu N J, Bendiab N, Jegouso D, Renard J, Marty L, Bouchiat V, Sulpice A, Aballe L, Foerster M, Genuzio F, Locatelli A, Montes T O, Han Z V, Sun X D, Núñez-Regueiro M, Rougemaille N 2020 *ACS Appl. Mater. Inter.* **12** 30702
- [14] Barinov A, Dudin P, Gregoratti L, Locatelli A, Montes T O, Niño M A, Kiskinova M 2009 *Nucl. Instrum. Meth. A* **601** 195
- [15] Sutton M, Mochrie S G J, Greytak T, Nagler S E, Berman L E, Held G A, et al. 1991 *Nature* **352** 608
- [16] Bluschke M, Basak R, Barbour A, Warner A N, Fürsich K, Wilkins S, Roy S, Lee J, Christiani G, Logvenov G, Minola M, Keimer B, Mazzoli C, Benckiser E, Frano A 2022 *Sci. Adv.* **8** eabn6882
- [17] Shpyrko O G 2014 *J. Synchrotron Radiat.* **21** 1057
- [18] Sandy A R, Zhang Q T, Lurio L B 2018 *Annu. Rev. Mater. Res.* **48** 167
- [19] Zhang Q T, Dufresne E M, Sandy A R 2018 *Curr. Opin. Solid St. M.* **22** 202
- [20] Shpyrko O G, Isaacs E D, Logan J M, Feng Y J, Aeppli G, Jaramillo R, Kim H C, Rosenbaum T F, Zschack P, Sprung M, Narayanan S, Sandy A R 2007 *Nature* **447** 68
- [21] Grübel G, Madsen A, Robert A 2008 *Soft Matter Characterization* (Dordrecht: Springer) p953
- [22] Fan J D, Jiang H D 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 218702 (in Chinese) [范家东, 江怀东 2012 物理学报 **61** 218702]
- [23] Miao J W, Ishikawa T, Robinson I K, Murnane M M 2015 *Science* **348** 530
- [24] Rau C 2017 *SRN* **30** 19
- [25] Tripathi A, Mohanty J, Dietze S H, Shpyrko O G, Shipton E, Fullerton E E, Kim S S, McNulty I 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108** 13393
- [26] Prosekov P A, Nosik V L, Blagov A E 2021 *Crystallogr. Rep.* **66** 867
- [27] Pfeiffer F 2018 *Nat. Photonics* **12** 9
- [28] Donnelly C, Scagnoli V 2020 *J. Phys. : Condens. Matter* **32** 213001
- [29] Lo Y H, Zhao L, Gallagher-Jones M, Rana A, Lodico J J, Xiao W, Regan B C, Miao J 2018 *Nat. Commun.* **9** 1826

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy

Hefei Advanced Light Facility: Empowering research of correlated electron systems

Sun Zhe[†] Shen Da-Wei Luo Zhen-Lin Yan Wen-Sheng

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

(Received 8 July 2024; revised manuscript received 13 August 2024)

Abstract

The Hefei Advanced Light Facility is the fourth-generation diffraction-limited storage ring light source, scheduled to begin operation in 2028. With its high-brightness and highly coherent X-rays, it will break through the current spatiotemporal resolution bottlenecks of X-ray techniques in studying correlated electron systems, providing crucial information for understanding the nature and microscopic origins of novel physical properties in these materials. This article introduces the main scientific goals and technical advantages of the Hefei Advanced Light Facility, focusing on the application perspectives of advanced technologies such as angle-resolved photoemission spectroscopy, magnetic circular dichroism, coherent X-ray scattering, and coherent X-ray imaging in researches of quantum materials and correlated electron systems. These techniques will enable the detailed analysis of the distribution and dynamics of electronic/spin/orbital states, reveal various novel quantum phenomena, and elucidate the fluctuations of order parameters in correlated electron systems. The completion of the Hefei Advanced Light Facility will provide advanced technical supports for decoding complex quantum states and non-equilibrium properties, ultimately promoting the application of quantum materials and correlated electron systems in frontier fields such as energy and information.

Keywords: X-ray spectroscopy, coherent X-ray scattering, coherent X-ray imaging, correlated electron systems

PACS: 07.85.Qe, 61.05.C-, 07.85.Tt, 71.27.+a

DOI: [10.7498/aps.73.20240943](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240943)

CSTR: [32037.14.aps.73.20240943](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20240943)

[†] Corresponding author. E-mail: zsun@ustc.edu.cn

专题: 关联电子材料与散射谱学

镍基超导体中电荷序的实验研究进展

沈瑶^{1)2)†}

1) (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)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

(2024 年 6 月 28 日收到; 2024 年 8 月 19 日收到修改稿)

镍基超导体目前分为一价镍氧化物超导体和高压镍基超导体两个家族, 其中电荷序的研究受到了广泛关注. 这是因为电荷序是强关联电子体系尤其是铜氧化物超导体的研究重点之一, 其不仅对于理解电子关联性有着重要意义, 与非常规超导电性也有着潜在的联系, 而镍基超导体的发现为电荷序与超导电性的研究提供了新的契机. 本文总结了镍基超导体电荷序的实验研究进展, 讨论了镍基超导体中电荷序的存在与否、具体构型以及微观性质等, 以期为进一步深入研究该主题提供新的思路.

关键词: 强关联电子体系, 镍基超导体, 电荷序, 共振 X 射线散射**PACS:** 71.27.+a, 74.90.+n, 71.45.Lr, 61.05.cf**DOI:** 10.7498/aps.73.20240898**CSTR:** 32037.14.aps.73.20240898

1 引言

2019 年无限层镍氧化物中超导电性的发现正式揭开了镍基超导体研究的序幕^[1], 其母体相具有名义上的 Ni^{1+} , 因此本文称其为一价镍氧化物超导体. 一价镍氧化物超导体没有顶点氧的 NiO_4 平面正方形组成了准二维的层状晶体结构, 化学式为 $\text{RE}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+2}$ (RE, 稀土元素; n 为相邻 NiO_2 面的层数). 当 $n = \infty$ 时, 便被称为无限层镍氧化物, 即 RENiO_2 . 通过载流子掺杂可以在无限层镍氧化物薄膜样品中实现超导, 目前尚未在块材 (多晶或者单晶) 中观测到超导电性^[2]. 一价镍氧化物中 Ni 3d 轨道电子数为 $3d^{9-\delta}$, 与空穴掺杂的铜氧化物超导体类似, 实验上也发现其费米面主要由 Ni $3d_{x^2-y^2}$ 贡献^[3,4], 因此研究者们认为它们可能具有相似电子结构和非常规超导机理. 2023 年, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 加入了镍基超导体家族^[5,6], 它们同属于层状正方格子的 Ruddlesden-Popper

(RP) 相. 与一价镍氧化物超导体不同, 这里镍的名义价态为 $\text{Ni}^{5/2+}$ 和 $\text{Ni}^{8/3+}$, 且需要在高压下方能实现超导, 因此本文称其为高压镍基超导体. 其中 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的超导转变温度 T_c 接近 80 K, 引起了广泛关注. 高压镍基超导体的有效模型还在争议中, 但普遍认为层间耦合对电子结构和超导电性起到了至关重要的作用^[5].

在强关联电子体系的研究中, 电荷序是个非常重要的研究内容, 其中两个非常主要的研究平台为铜氧化物超导体与二价镍氧化物如 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$, 两者的电荷序表现出诸多不同的行为. 譬如, 在铜氧化物中, 掺杂的载流子为了减少对反铁磁序的破坏, 形成了平行于 Cu—O 键的条纹电荷序, 对应面内波矢在 $Q_{//} \approx (1/4, 0)$ 附近 (为了行文统一, 本文中的波矢使用的都是单个 Ni/Cu 的晶胞, 即分别以两个互相垂直的最近邻 Ni—Ni/Cu—Cu 键为 a, b 轴的晶胞, 实际样品晶胞可能会有所不同), 系统普遍表现出金属行为^[7]; 然而在二价镍氧化物中, 载流子形成了与 Ni—O 键呈 45° 角的局域电荷

† 通信作者. E-mail: yshen@iphy.ac.cn

序, 导致系统呈现良好的绝缘性, 面内波矢在 $Q_{//} \approx (1/3, 1/3)$ 附近^[8,9]. 即便如此, 两者均表现出较强的电声相互作用, 且数值模拟证明, 电荷序是此类强关联体系天然的基态, 代表了电子关联性可以导致的一种奇异电子行为^[10,11]. 除此之外, 电荷序也和非常规超导电性有着潜在的联系. 在铜氧化物超导体中, 电荷序普遍存在, 且主导了相图中的欠掺杂区域, 甚至可以延伸到过掺杂区域, 而短程关联可以在较高的温度依然存在^[12]. 一部分研究表明电荷序和超导电性具有竞争关系; 而在另一些理论中, 电荷序可以协同实现配对密度波, 是非常规超导电性的重要组成部分^[13]. 由于电荷序的这一系列重要性, 在镍基超导体发现之初研究者们便开始探索里面的电荷序.

2 无限层镍氧化物超导体中的电荷序

电荷序的产生会改变电荷分布, 不可避免会引发晶格微小的畸变, 因此块材的电荷序可以通过 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 进行测量^[14]. 然而对于无限层镍氧化物, 目前只有在薄膜样品中观测到超导电性, 因此电荷序的研究只能通过共振 X 射线散射^① (resonant X-ray scattering, RXS) 进行, 这项技术能够直接探测电荷的周期性分布而不是电荷序导致的晶格畸变^[15].

无限层镍氧化物超导体中的电荷序由斯坦福大学的 Rossi 等^[16] 率先报道, 他们利用 RXS 在未掺杂以及欠掺杂的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 薄膜中观测到了面内波矢为 $Q_{//} \approx (1/3, 0)$ 的超结构有序峰. 并且该峰在 Ni 的 L_3 边共振加强, 说明来自于电荷序. 同时, 电荷序平行于 Ni—O 键的方向, 类似于铜氧化物超导体但具有不同的周期性. 在 $x = 0$ 的未掺杂样品中, 电荷序转变温度在室温之上, 随着掺杂的增加, 电荷序逐渐被压制, 表现为转变温度逐渐降低, 而在呈现超导电性的 $x = 0.15$ 样品中电荷序已经被完全压制.

紧随其后, 该发现被另外两个课题组独立报道^[17,18], 并提供了更多有关电荷序的信息. Tam 等^[17] 对 NdNiO_2 的测量表明, Ni L_3 边的 X 射线吸收谱

(X-ray absorption spectroscopy, XAS) 数据表现为双峰的结构, 其中右边的峰来自于常规 Ni L_3 边的共振吸收, 而左边的峰被认为来自于 Ni 3d 轨道和 RE 5d 轨道的杂化^[19]. 电荷序的峰不仅在 Ni L_3 边的主吸收峰共振加强, 也在 Ni 3d-RE 5d 的杂化峰共振加强, 说明稀土元素也参与到了电荷序的形成中. 如果用杂化峰的强度来表征 Ni 3d-RE 5d 的杂化强度, 会发现不同样品的杂化强度各不相同, 而电荷序和 Ni 3d-RE 5d 的杂化呈正相关. 在该工作中, 无限层镍氧化物的电荷序已经表现出一定的样品依赖性, 同样是 NdNiO_2 的化学配比, 其晶格常数、Ni 3d-RE 5d 的杂化强度和电荷序特征均有所不同, 这在 Krieger 等^[18] 的研究中表现得更为明显. 他们测量了两块不同的 NdNiO_2 样品, 其中一块在样品表面生长了 SrTiO_3 (STO) 保护层, 而另一块则没有. RXS 测量结果表明, 没有 STO 保护层的样品具有强 Ni 3d-RE 5d 杂化特征峰和 $Q_{//} \approx (1/3, 0)$ 的电荷序, 但是没有清晰的自旋激发, 而有 STO 保护层的样品 Ni 3d-RE 5d 杂化特征峰被大幅压制, 可以观测到清晰的自旋激发, 但是没有电荷序的迹象. 需要注意的是 Rossi 等^[16] 工作中的样品长有 STO 保护层, 而 Tam 等^[17] 工作中的样品没有 STO 保护层, 无论有没有 STO 保护层, 无限层镍氧化物都能实现超导电性, 并且相图高度相似^[20,21].

无限层镍氧化物超导体中电荷序的发现也激发了诸多理论上的关注^[22,23], 但是其样品依赖性成为它头顶上的一片乌云. 对无限层镍氧化物中电荷序样品依赖性的理解需要从样品的制备过程着手. 无限层镍氧化物的制备需要经历两个步骤, 首先是前驱体钙钛矿 RENiO_3 的制备 (Ni 名义上为 +3 价), 它由 NiO_6 八面体连接而成, 属于 $n = \infty$ 的 RP 相 (见图 1(a) 左图). 随后, 通过氢气或者 CaH_2 等进行还原反应可以将 NiO_6 八面体的顶点氧移除, 从而实现 $3d^{9-\delta}$ 电子态的无限层镍氧化物 (见图 1(a) 右图)^[1].

最新结合扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscope, STEM) 和 RXS 的研究表明^[24,25], 在 NdNiO_3 被最终还原成无限

① 共振 X 射线散射分为弹性 (resonant elastic X-ray scattering, REXS) 和非弹性 (resonant inelastic X-ray scattering, RIXS), 其中 RIXS 测量过程中也会包含弹性部分, 从而得到静态有序的相关信息. 如果使用的是软 X 射线波段, 也被称为共振软 X 射线散射 (resonant soft X-ray scattering, RSXS). 本文介绍的几项工作包含了 RIXS, REXS 和 RSXS 的内容, 因此我们使用 RXS 作为统称.

层 NdNiO_2 相之前, 会存在顶点氧被部分移除的中间态, 譬如 $\text{Nd}_3\text{Ni}_3\text{O}_8$ 和 $\text{Nd}_3\text{Ni}_3\text{O}_7$ (见图 1(a) 中间图). 在这些相中, 剩下的顶点氧会形成三倍周期的超晶格 (见图 1(c), (d)), 傅里叶变换之后的面内波矢 $Q_{//} \approx (1/3, 0)$ (见图 1(b)), 其各种特征都与之前观测到的电荷序相符: RXS 在 $\text{Ni } L_3$ 边和 $\text{Nd } M_5$ 边都可以看到 $Q_{//} \approx (1/3, 0)$ 的超结构峰 (见图 1(e), (f)), 且随入射 X 射线能量变化呈现出双峰的结构 (见图 1(g), (h)). 该发现也能解释之前观测到的样品依赖性: 不同的样品还原程度各不相同,

残留的顶点氧数目便不同, 即其钙钛矿相、无限层相和具有周期性顶点氧缺位的中间相比比例各不相同, 导致样品具有不同的晶格常数和不同强度的 $Q_{//} \approx (1/3, 0)$ 超结构峰 [17,18]; STO 保护层可以有效减少中间相的生成, 但不能完全避免 [16]. 如果果真如该研究成果所述, 由于现在普遍认为超导性来自于没有顶点氧的无限层 RENiO_2 结构, 残余顶点氧形成的超结构将与超导性没有任何关联, 有关无限层镍氧化物超导体中电荷序的研究将回到起点.

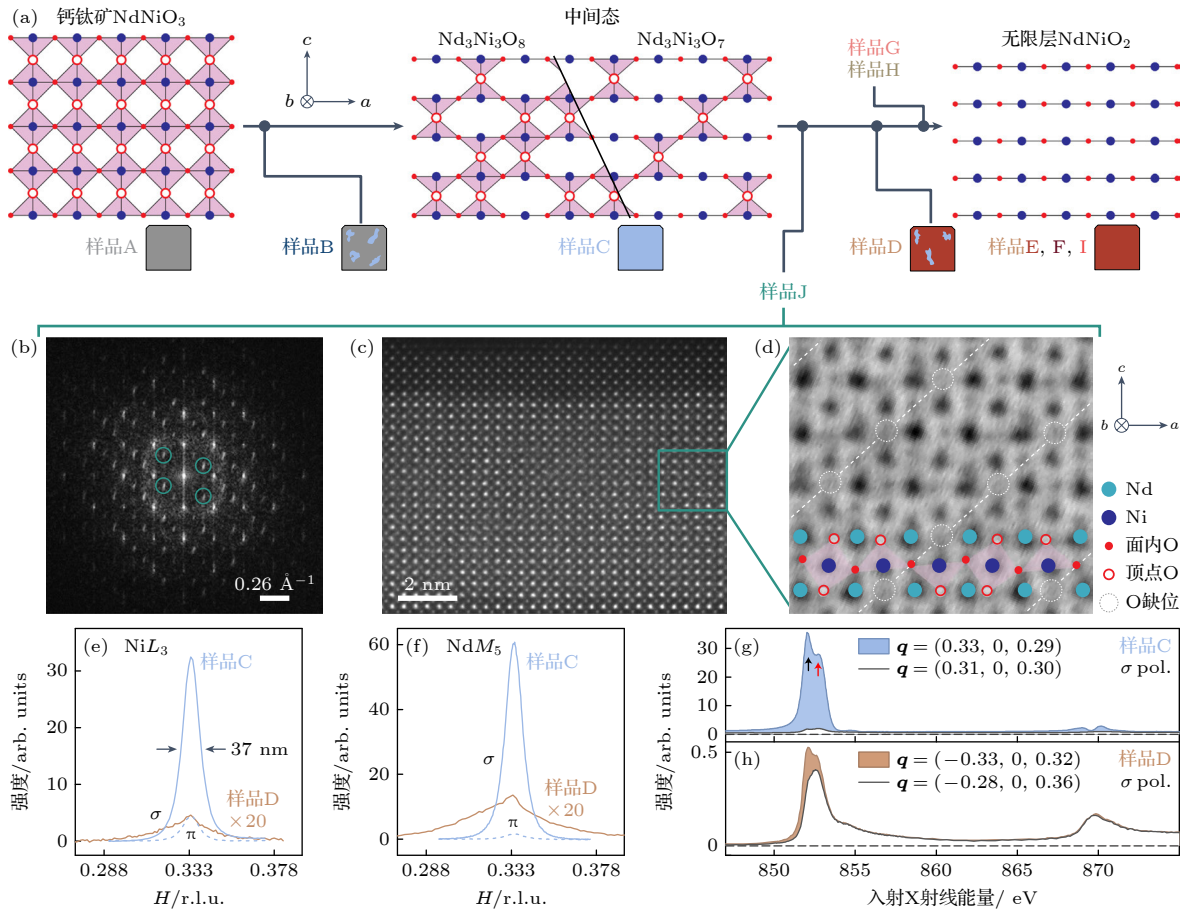


图 1 NdNiO_2 的电荷序 [24] (a) 无限层镍氧化物的还原过程示意图, 从前驱体钙钛矿 NdNiO_3 到无限层 NdNiO_2 之间存在许多中间态, 下方小方块灰色表示钙钛矿结构, 红色表示无限层结构, 蓝色表示具有超结构的中间态; (b)–(d) 样品 J 的 STEM 测量结果, 可以看到周期性的顶点氧空位 (d), 傅里叶变化之后对应 $Q_{//} \approx (1/3, 0)$ 的超结构 (b); (e) $Q_{//} \approx (1/3, 0)$ 附近 $\text{Ni } L_3$ 边的弹性 RXS 测量结果, 实线和虚线分别是 σ 偏振和 π 偏振的测量曲线, 样品 D 的数据强度乘了 20 倍; (f) $\text{Nd } M_5$ 边的弹性 RXS 测量结果; (g), (h) 样品 C 和样品 D 不同 Q 位置的 RXS 信号随入射 X 射线能量的变化, 阴影部分即电荷序信号, 黑色和红色箭头分别标识出了 $\text{Ni } 3d\text{-RE } 5d$ 杂化峰和 $\text{Ni } L_3$ 主峰; 样品 C 比样品 D 含有更多的中间相, 因此超结构峰更强

Fig. 1. Charge order in NdNiO_2 [24]: (a) Schematic of the reduction pathway from the perovskite NdNiO_3 (gray) to the infinite-layer NdNiO_2 (red) with various intermediate states (blue); (b)–(d) STEM results of sample J, apical oxygen vacancies can be distinguished in panel (d), leading to $Q_{//} \approx (1/3, 0)$ superlattice peaks in the Fourier transform image (b); (e) elastic RXS measurements at $\text{Ni } L_3$ edge around $Q_{//} \approx (1/3, 0)$, the solid and dashed lines are data with σ and π polarized incident X-ray, respectively; (f) RXS measurements at $\text{Nd } M_5$ edge; (g), (h) energy dependence of RXS signals with fixed wavevectors for samples C and D, the shaded region indicates the nominal charge order contributions. The black and red arrows highlight the $\text{Ni } 3d\text{-RE } 5d$ hybridized peak and the $\text{Ni } L_3$ main resonance, respectively, sample C has a larger volume of intermediate states than sample D, leading to stronger superlattice peaks.

3 过掺杂一价镍氧化物中的电荷序

虽然无限层镍氧化物中的电荷序受到了质疑, 但其他一价镍氧化物中的电荷序会为镍基超导体的研究带来重要启示. 其中受到较多关注的是三层构型的一价镍氧化物 $\text{RE}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$, 它同样具有没有顶点氧的层状结构 (见图 2(a)), 核外电子数为 $3d^{9-1/3}$, 电子结构与无限层镍氧化物的电子结构非常类似, 费米面由 $\text{Ni } 3d_{x^2-y^2}$ 轨道占主导 [26]. 然而它处于相图中的过掺杂区域, 因此不具有超导电性. 但是该材料可以实现单晶样品的制备, 因此可以深入研究其中的电荷序性质.

在镍基超导体发现之前, 研究人员便观测到 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 单晶中同时存在电荷序和反铁磁序 [27,28]. 电荷序面内波矢为 $Q_{//} = (1/3, 1/3)$, 与二价镍氧化物相似, 但磁有序具有不同的磁矩方向 (见图 2(a)). 伴随着电荷序和反铁磁序会发生半导体-绝缘体相变, 但是在同结构的 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 中没有发现电荷序的迹象 [29], 且系统到最低温都表现出金属行为. 值得一提的是, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 单晶的 XRD 研究没有发现残留顶点氧的迹象, 说明其电荷序完全存在于 NiO_2 面中, 是其本征的性质 [27].

后续的 RXS 实验也观测到了 $Q_{//} = (1/3, 1/3)$ 超结构峰和 100 K 附近的相变 (见图 2(b)) [30], 并且该峰在 $\text{Ni } L_2$ 边共振加强 (见图 2(c)), 说明来自

于电荷序而不是简单的晶格畸变. 对电荷序峰与入射 X 射线能量依赖关系的细致分析发现 (见图 2(c), (d)), $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 的电荷序具有多带特性, 主要由 $\text{Ni } 3d_{x^2-y^2}$ 贡献, 其次为 NiO_2 面内的 O 2p 轨道, $\text{Ni } 3d_{3z^2-r^2}$ 轨道也部分参与到了电荷序的形成中 [30]. 该发现和铜氧化物超导体不尽相同, 在铜氧化物超导体中, 普遍认为电荷序主要由 O 2p 轨道贡献, 而 $\text{Cu } 3d_{3z^2-r^2}$ 基本没有作用, 这可能和一价镍氧化物属于电荷转移绝缘体和莫特绝缘体的中间相, 而铜氧化物属于电荷转移绝缘体有关 [31].

4 高压镍基超导体中的电荷序

高压镍基超导体 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 为双层的 RP 相 (图 3(a)), 这里 Ni 的名义价态为 $\text{Ni}^{5/2+}$, 即每个 Ni 有 2.5 个空穴, 费米面由 $\text{Ni } 3d_{x^2-y^2}$ 主导构成了 α 和 β 两个能带 (也有其他轨道贡献), 而 $\text{Ni } 3d_{z^2}$ 构成的 γ 能带在费米面以下 [32]. 但是根据计算, 在加压之后它会穿过费米面, 对超导电性可能会起到重要的作用, 同时 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 之间会存在较强的洪特耦合 [33]. 这些都表明 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 具有一定的多带特性, 可能介于铜基和铁基超导体之间.

诸多输运测量均表明, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 常压下在低温形成了某种有序, 并且在外部压力下被逐渐压制 [5,34,35]. 更多的微观实验证据来自于 RXS 的测

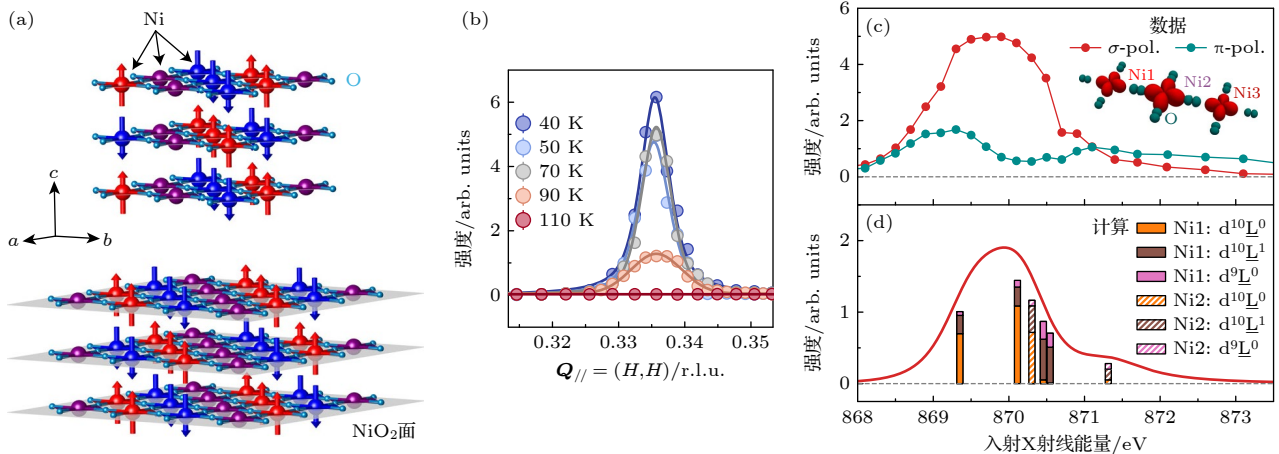


图 2 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 的电荷序 [30] (a) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 的 3 层结构和电荷序与磁有序示意图, 红色和蓝色分别代表自旋向上和向下的 $S = 1/2 \text{ Ni}^{1+}$ 离子, 紫色为 $S = 0 \text{ Ni}^{2+}$ 离子; (b) 不同温度下电荷序峰的 $\text{Ni } L_2$ 边 RXS 测量曲线; (c) 电荷序 RXS 信号强度随入射 X 射线能量的变化, 插图是电荷序在不同原子上的分布; (d) 计算得到的电荷序能量依赖关系, 柱状图显示了不同 RXS 中间态的贡献

Fig. 2. Charge order in $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ [30]: (a) Schematic of trilayer structure of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ and its charge and magnetic order, the red and blue spheres/arrows indicate $S = 1/2 \text{ Ni}^{1+}$ ions with spin up and spin down, respectively, while the purple ones indicate $S = 0 \text{ Ni}^{2+}$ ions; (b) incident energy dependence of the measured charge order RXS intensity at $\text{Ni } L_2$ edge, the inset shows the orbital distribution of the charge order modulation; (c) simulation of the energy dependence of the charge order RXS intensity, the vertical bars represent the weights of different configurations of the RXS intermediate states.

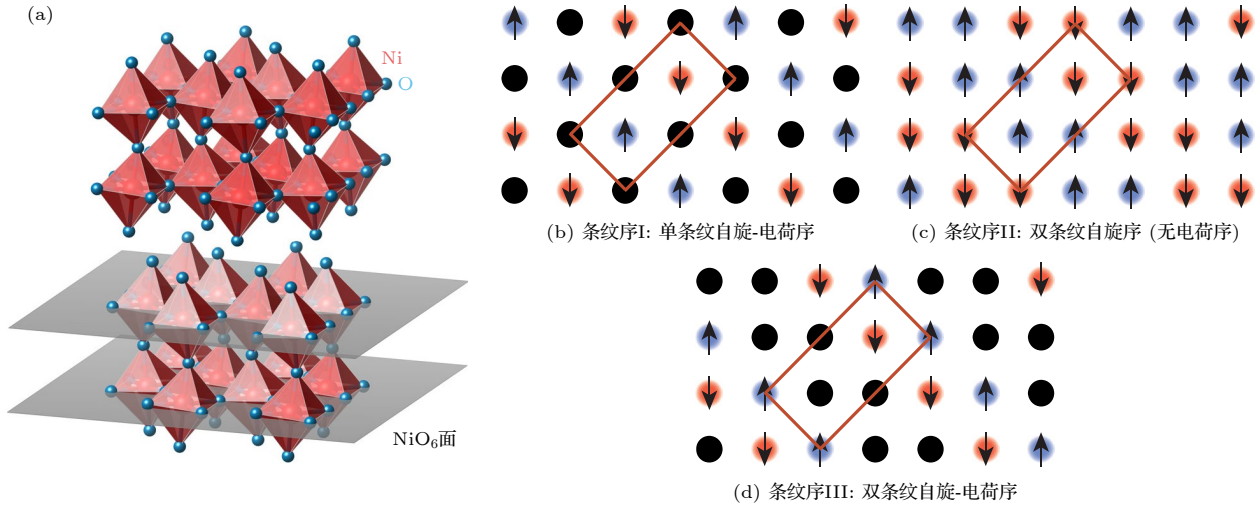


图 3 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的条纹序^[36] (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的双层晶体结构; (b)–(d) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 可能的 3 种条纹序构型, 红色、蓝色、黑色圆圈分别表示自旋向下、自旋向上和没有静态磁矩的电荷位置, 方框代表磁胞

Fig. 3. Stripe order in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ^[36]: (a) Schematic of the bilayer structure of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$; (b)–(d) different stripe order proposed for $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, the red, blue and black circles represent Ni sites with spin down, spin up, and charge with no static moment, the rectangles exhibit the magnetic unit cell.

量, 数据表明在低温出现了 $Q_{//} = (1/4, 1/4)$ 的磁有序峰, 并据此得到了 3 种可能的自旋-电荷序结构, 分别为单条纹自旋-电荷序 (条纹序 I)、双条纹自旋序 (条纹序 II) 和双条纹自旋-电荷序 (条纹序 III) (见图 3(b)–(d)), RXS 测量得到的自旋波符合条纹序 I 或者条纹序 II^[36]. 虽然粉末中子衍射没有观测到长程磁有序, 但是非弹性中子散射得到的磁激发与条纹序 I 或条纹序 II 相吻合^[37]. 缪子自旋弛豫 (muon spin relaxation, μSR) 观测到了静态磁有序, 结合中子结果认为可能是一种短程序, 数据符合条纹序 I 或条纹序 III^[38]. 核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 同样观测到了静态磁有序, 但是没有电荷序的迹象, 因此更偏向于条纹序 II^[39]. 综上所述, 目前的实验结果表明常压 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在低温下形成了磁有序, 但是否有电荷序还有争论. 同时不同实验工作得到的常压下相变温度分布在 120–155 K 的区间内^[5,34–41], 这可能是因为样品质量不一或者氧空位不同^[42,43], 也可能是由于同时具有自旋序和电荷序^[40], 它们甚至可以表现出不同的压力依赖关系^[41]. 另外, 有实验表明在高压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 会形成另一个有序相^[44].

为了解决以上分歧, 一方面需要更高质量的样品, 另一方面需要进行全面的 X 射线散射测量, 以确定有没有电荷序. 值得注意的是, 条纹序 II 没有电荷序, 条纹序 III 会在 $Q_{//} = (1/4, 1/4)$ 的位置

引入电荷序的峰, 而从 RXS 数据来看 $Q_{//} = (1/4, 1/4)$ 主要由磁有序贡献, 排除了这种可能, 也和磁激发测量结果吻合^[36]. 条纹序 I 的电荷序峰在 $Q_{//} = (1/2, 1/2)$, 这个位置 Ni 的 L 边无法达到^[36], 但是 Ni 的 K 边可以覆盖, 虽然不如 Ni 的 L 边敏感. 非共振的 XRD 也能对电荷序导致的晶格畸变进行测量, 但是信号可能比较弱, 需要对单晶样品进行同步辐射 XRD 的细致测量. 综上所述, $Q_{//} = (1/2, 1/2)$ 电荷序峰的存在与否将帮助人们确定 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的条纹序构型.

相比 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中电荷序的悬而未决, 常压下 $\text{RE}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的电荷序已经有较为明确的结论^[45]. $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 属于 3 层的 RP 相 (见图 4(a)), 在低温下形成了纠缠的非公度电荷序和磁有序, 即磁有序的周期是电荷序的两倍, 两者与 Ni–O 键呈 45° 角 (见图 4(b), (c)). 考虑到该材料的金属性, 研究人员认为 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 形成的是电荷密度波 (charge density wave, CDW) 和自旋密度波 (spin density wave, SDW). 一般来说, 相邻两层电荷序倾向于反相位排列, 从而减弱层间的库仑相互作用, 但是 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中相邻两层的电荷序相位一致 (见图 4(b)), 这可能与层间电子跃迁有关. 而磁有序更为奇异, 上下两层反相位, 中间层则没有磁有序 (见图 4(c)). 这些发现表明 $\text{RE}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的 3 层结构对其电子性质和磁性至关重要, 可能也会影响到高压下的超导

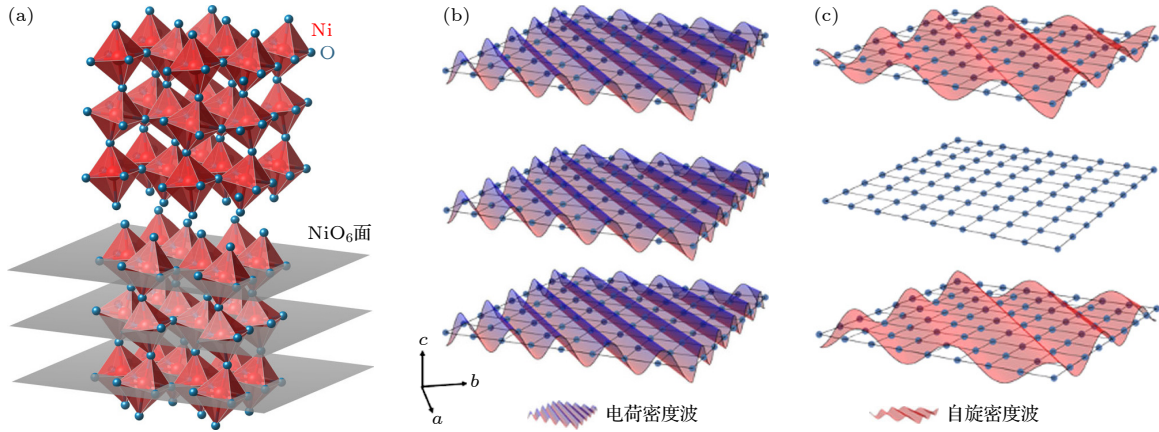


图 4 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的电荷序^[45] (a) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的 3 层晶体结构; (b), (c) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 一个单独的 3 层单元内的电荷密度波和自旋密度波示意图

Fig. 4. Charge order in $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ^[45]: (a) Schematic of the trilayer structure of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$; (b), (c) model for the charge density wave and spin density wave of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ in a trilayer unit.

电性. 角分辨光电子能谱 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 测量发现它的能带和 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 非常相似, 同样由 α , β 和 γ 能带构成, 但是因为层数不一样其劈裂情况不同^[46]. 值得注意的是 $\text{Ni } 3d_{x^2-y^2}$ 轨道在电荷序/磁有序相没有打开能隙, 但是 $\text{Ni } 3d_{z^2}$ 打开了能隙^[46], 说明了 d_{z^2} 的重要性.

5 总结与展望

虽然目前无限层镍氧化物 RENiO_2 中的电荷序受到了质疑, 但残余顶点氧的超结构之下依然可能存在本征的位于 NiO_2 面内的电荷序^[47], 解决这个问题需要建立在更高样品质量的基础上. 铜氧化物超导体经过长时间的研究才得到了高质量的样品, 镍基超导体也将经历这个过程, 尤其是目前仍然没有一价镍氧化物的超导块材, 制约了诸多测量, 普遍认为这也与样品质量息息相关. 现有的一价镍氧化物块材 $\text{RE}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 处于过掺杂的区域, 对其进行电子掺杂从而实现超导也是研究的方向之一. 虽然目前的掺杂尝试都以失败告终, 但依然有可能在不远的将来成功掺杂实现超导, 并观测到电荷序在掺杂过程中的演变.

另一方面, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中是否存在电荷序以及条纹序的具体构型需要更多的散射实验证据, 而 $\text{RE}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中电荷序的研究在过去只是零星的报道, 在高压超导电性被发现之后无疑会受到更多的关注. 但是这两个材料只有在高压下才能实现超导电性, 因此对电荷序的高压研究也势在必行, 尤其

是加压之后直到超导电性出现, 电荷序会如何变化, 它与超导电性又有什么关系, 也是亟需解决的问题. 这方面的需求也将激发高压测量手段的发展, 比如高压 RXS 等. 除此之外, 如果可以通过其他手段在常压实现超导, 可以大幅扩展研究手段, 对于电荷序的研究也将更加充分.

铜氧化物超导体中电荷序的研究持续了近三十年, 仍然有许多问题没有被解决, 尤其是电荷序和超导电性的关系, 虽然也诞生了配对密度波等相关理论, 但是对非常规超导机理的推进依然被质疑. 镍基超导体中初步发现的电荷序证据为该问题的研究提供了新的材料平台, 在未来几年中研究者们将逐渐研究清楚其是否真实存在以及其与超导有何关系.

参考文献

- [1] Li D, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [2] Wang B Y, Lee K, Goodge B H 2024 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **15** 305
- [3] Sun W J, Jiang Z C, Xia C L, Hao B, Li Y Y, Yan S J, Wang M S, Liu H Q, Ding J Y, Liu J Y, Liu Z Y, Liu J S, Chen H H, Shen D W, Nie Y F 2024 *arXiv*. 2403.07344v1 [cond-mat]
- [4] Ding X, Fan Y, Wang X X, Li C H, An Z T, Ye J H, Tang S L, Lei M Y N, Sun X T, Guo N, Chen Z H, Sangphet S, Wang Y L, Xu H C, Peng R, Feng D L 2024 *Natl. Sci. Rev.* **11** nwae194
- [5] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
- [6] Zhu Y H, Peng D, Zhang E K, Pan B Y, Chen X, Chen L X, Ren H F, Liu F Y, Hao Y Q, Li N N, Xing Z F, Lan F J, Han

- J Y, Wang J J, Jia D H, Wo H L, Gu Y Q, Gu Y M, Ji L, Wang W B, Gou H Y, Shen Y, Ying T P, Chen X L, Yang W G, Cao H B, Zheng C L, Zeng Q S, Guo J G, Zhao J 2024 *Nature* **631** 531
- [7] Hayden S M, Tranquada J M 2024 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **15** 215
- [8] Hotta T, Dagotto E 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 227201
- [9] Shen Y, Fabbri G, Miao H, Cao Y, Meyers D, Mazzone D G, Assefa T, Chen X M, Kisslinger K, Prabhakaran D, Boothroyd A T, Tranquada J M, Hu W, Barbour A M, Wilkins S B, Mazzoli C, Robinson I K, Dean M P M 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 177601
- [10] Zheng B X, Chung C M, Corboz P, Ehlers G, Qin M P, Noack R M, Shi H, White S R, Zhang S, Chan G K L 2017 *Science* **358** 1155
- [11] Huang E W, Mendl C B, Liu S, Johnston S, Jiang H C, Moritz B, Devereaux T P 2017 *Science* **358** 1161
- [12] Arpaia R, Ghiringhelli G 2021 *J. Phys. Soc. Jpn.* **90** 111005
- [13] Agterberg D F, Davis J C S, Edkins S D, Fradkin E, Van Harlingen D J, Kivelson S A, Lee P A, Radzihovsky L, Tranquada J M, Wang Y 2020 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **11** 231
- [14] Sears J, Shen Y, Krogstad M J, Miao H, Bozin E S, Robinson I K, Gu G D, Osborn R, Rosenkranz S, Tranquada J M, Dean M P M 2023 *Phys. Rev. B* **107** 115125
- [15] Ament L J P, van Veenendaal M, Devereaux T P, Hill J P, van den Brink J 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 705
- [16] Rossi M, Osada M, Choi J, Agrestini S, Jost D, Lee Y, Lu H, Wang B Y, Lee K, Nag A, Chuang Y D, Kuo C T, Lee S J, Moritz B, Devereaux T P, Shen Z X, Lee J S, Zhou K J, Hwang H Y, Lee W S 2022 *Nat. Phys.* **18** 869
- [17] Tam C C, Choi J, Ding X, Agrestini S, Nag A, Wu M, Huang B, Luo H, Gao P, García-Fernández M, Qiao L, Zhou K J 2022 *Nat. Mater.* **21** 1116
- [18] Krieger G, Martinelli L, Zeng S, Chow L E, Kummer K, Arpaia R, Moretti Sala M, Brookes N B, Ariando A, Viart N, Salluzzo M, Ghiringhelli G, Preziosi D 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 027002
- [19] Hepting M, Li D, Jia C J, Lu H, Paris E, Tseng Y, Feng X, Osada M, Been E, Hikita Y, Chuang Y D, Hussain Z, Zhou K J, Nag A, Garcia-Fernandez M, Rossi M, Huang H Y, Huang D J, Shen Z X, Schmitt T, Hwang H Y, Moritz B, Zaanen J, Devereaux T P, Lee W S 2020 *Nat. Mater.* **19** 381
- [20] Li D F, Wang B Y, Lee K, Harvey S P, Osada M, Goodge B H, Kourkoutis L F, Hwang H Y 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 027001
- [21] Osada M, Wang B Y, Lee K, Li D, Hwang H Y 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 121801.
- [22] Peng C, Jiang H C, Moritz B, Devereaux T P, Jia C J 2023 *Phys. Rev. B* **108** 245115
- [23] Chen H H, Yang Y F, Zhang G M, Liu H Q 2023 *Nat. Commun.* **14** 5477
- [24] Parzyck C T, Gupta N K, Wu Y, Anil V, Bhatt L, Bouliane M, Gong R, Gregory B Z, Luo A, Sutarto R, He F, Chuang Y D, Zhou T, Herranz G, Kourkoutis L F, Singer A, Schlom D G, Hawthorn D G, Shen K M 2024 *Nat. Mater.* **23** 486
- [25] Raji A, Krieger G, Viart N, Preziosi D, Rueff J P, Gloter A 2023 *Small* **19** 2304872
- [26] Li H, Hao P, Zhang J, Gordon K, Garrison Linn A, Chen X, Zheng H, Zhou X, Mitchell J F, Dessau D S 2023 *Sci. Adv.* **9** eade4418
- [27] Zhang J J, Chen Y S, Phelan D, Zheng H, Norman M R, Mitchell J F 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113** 8945
- [28] Zhang J J, Pajeroski D M, Botana A S, Zheng H, Harriger L, Rodriguez-Rivera J, Ruff J P C, Schreiber N J, Wang B, Chen Y S, Chen W C, Norman M R, Rosenkranz S, Mitchell J F, Phelan D 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 247201
- [29] Zhang J, Botana A S, Freeland J W, Phelan D, Zheng H, Pardo V, Norman M R, Mitchell J F 2017 *Nat. Phys.* **13** 864
- [30] Shen Y, Sears J, Fabbri G, Li J, Pellicciari J, Mitrano M, He W, Zhang J, Mitchell J F, Bisogni V, Norman M R, Johnston S, Dean M P M 2023 *Phys. Rev. X* **13** 011021
- [31] Shen Y, Sears J, Fabbri G, Li J, Pellicciari J, Jarrige I, He X, Božović I, Mitrano M, Zhang J, Mitchell J F, Botana A S, Bisogni V, Norman M R, Johnston S, Dean M P M 2022 *Phys. Rev. X* **12** 011055
- [32] Yang J G, Sun H L, Hu X W, Xie Y Y, Miao T M, Luo H L, Chen H, Liang B, Zhu W P, Qu G X, Chen C Q, Huo M W, Huang Y B, Zhang S J, Zhang F F, Yang F, Wang Z M, Peng Q J, Mao H Q, Liu G D, Xu Z Y, Qian T, Yao D X, Wang M, Zhao L, Zhou X J 2024 *Nat. Commun.* **15** 4373
- [33] Wang M, Wen H H, Wu T, Yao D X, Xiang T 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 077402
- [34] Wang G, Wang N N, Shen X L, Hou J, Ma L, Shi L F, Ren Z A, Gu Y D, Ma H M, Yang P T, Liu Z Y, Guo H Z, Sun J P, Zhang G M, Calder S, Yan J Q, Wang B S, Uwatoko Y, Cheng J G 2024 *Phys. Rev. X* **14** 011040
- [35] Zhang Y N, Su D J, Huang Y E, Shan Z Y, Sun H L, Huo M W, Ye K X, Zhang J W, Yang Z H, Xu Y K, Su Y, Li R, Smidman M, Wang M, Jiao L, Yuan H Q 2024 *Nat. Phys.* **20** 1269
- [36] Chen X Y, Choi J, Jiang Z C, Mei J, Jiang K, Li J, Agrestini S, Garcia-Fernandez M, Huang X, Sun H L, Shen D W, Wang M, Hu J P, Lu Y, Zhou K J, Feng D L 2024 *arXiv: 2401.12657v1 [cond-mat]*
- [37] Xie T, Huo M W, Ni X S, Shen F R, Huang X, Sun H L, Walker H C, Adroja D, Yu D H, Shen B, He L H, Cao K, Wang M 2024 *arXiv: 2401.12635v1 [cond-mat]*
- [38] Chen K W, Liu X Q, Jiao J C, Zou M Y, Jiang C Y, Li X, Luo Y X, Wu Q, Zhang N Y, Guo Y F, Shu L 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 256503
- [39] Dan Z, Zhou Y B, Huo M W, Wang Y, Nie L P, Wang M, Wu T, Chen X H 2024 *arXiv: 2402.03952v1 [cond-mat]*
- [40] Liu Z J, Sun H L, Huo M W, Ma X Y, Ji Y, Yi E K, Li L S, Liu H, Yu J, Zhang Z Y, Chen Z Q, Liang F X, Dong H L, Guo H J, Zhong D Y, Shen B, Li S L, Wang M 2023 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **66** 217411
- [41] Khasanov R, Hicken T J, Gawryluk D J, Pierre Sorel L, Bötzel S, Lechermann F, Eremin I M, Luetkens H, Guguchia Z 2024 *arXiv: 2402.10485v1 [cond-mat]*
- [42] Dong Z H, Huo M W, Li J, Li J Y, Li P C, Sun H L, Gu L, Lu Y, Wang M, Wang Y Y, Chen Z 2024 *Nature* **630** 847
- [43] Wang N N, Wang G, Shen X L, et al. 2024 *arXiv: 2407.05681v1 [cond-mat]*
- [44] Meng Y H, Yang Y, Sun H L, Zhang S S, Luo J L, Wang M, Hong F, Wang X B, Yu X H 2024 *arXiv: 2404.19678v1 [cond-mat]*
- [45] Zhang J J, Phelan D, Botana A S, Chen Y S, Zheng H, Krogstad M, Wang S G, Qiu Y, Rodriguez-Rivera J A, Osborn R, Rosenkranz S, Norman M R, Mitchell J F 2020 *Nat. Commun.* **11** 6003
- [46] Li H X, Zhou X Q, Nummy T, Zhang J J, Pardo V, Pickett W E, Mitchell J F, Dessau D S 2017 *Nat. Commun.* **8** 704
- [47] Ren X L, Sutarto R, Gao Q, Wang Q S, Li J R, Wang Y, Xiang T, Hu J P, Chang J, Comin R, Zhou X J, Zhu Z H 2023 *arXiv: 2303.02865v2 [cond-mat]*

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy

Experimental research progress of charge order of nickelate based superconductorsShen Yao ¹⁾²⁾†*1) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)**2) (School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

(Received 28 June 2024; revised manuscript received 19 August 2024)

Abstract

Ever since the discovery, nickelate superconductors have attracted great attention, declaring a “nickel age” of superconductivity. Currently, there are two types of nickelate superconductors: low-valence nickelate superconductors $\text{RE}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+2}$ (RE, rare earth; n , number of adjacent NiO_2 layers) and high-pressure nickelate superconductors $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. Charge order plays a crucial role in studying the strongly correlated systems, especially the cuprate superconductors, in which potential correlation between charge order and superconductivity has been indicated. Thus, great efforts have been made to explore the charge order in nickelate superconductors. In the infinite-layer nickelate RENiO_2 , the evidence of charge order with in-plane wavevector of $\mathbf{Q}_{//} \approx (1/3, 0)$ has been found in the undoped and underdoped regime but not in the superconducting samples. However, subsequent studies have indicated that this is not the true charge order inherent in the NiO_2 plane, which carries unconventional superconductivity, but rather originates from the ordered excess apical oxygen in the partially reduced impurity phases. On the other hand, the overdoped low-valence nickelate $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ shows well-defined intertwined charge and magnetic order, with an in-plane wavevector of $\mathbf{Q}_{//} = (1/3, 1/3)$. Resonant X-ray scattering study has found that nickel orbitals play the most important role in the multi-orbital contribution of charge order formation in this material, which is significantly different from the cuprates with oxygen orbitals dominating the charge modulation. Although the spin order in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ has been well established, there is still controversy over its spin structure and the existence of coexisting charge order. In $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, intertwined charge and spin density waves have been reported, the origin and characteristics of which remain unknown. Owing to the research on the nickelate superconductors just starting, many questions have not yet been answered, and the exploration of charge order in nickelate superconductors will still be the center of superconductor research.

Keywords: strongly correlated systems, nickelate superconductors, charge order, resonant X-ray scattering**PACS:** 71.27.+a, 74.90.+n, 71.45.Lr, 61.05.cf**DOI:** [10.7498/aps.73.20240898](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240898)**CSTR:** [32037.14.aps.73.20240898](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20240898)† Corresponding author. E-mail: yshen@iphy.ac.cn

专题: 关联电子材料与散射谱学

 μ SR 实验进展与缪子源发展趋势*王颖¹⁾ 艾蕾^{1)2)†}

1) (复旦大学物理学系, 应用表面物理国家重点实验室, 上海 200433)

2) (上海量子科学研究中心, 上海 201315)

(2024 年 7 月 8 日收到; 2024 年 8 月 30 日收到修改稿)

缪子自旋弛豫/旋转技术 (muon spin relaxation/rotation, μ SR) 是一种高度灵敏的原子尺度磁性探测手段. 随着 μ SR 技术的不断发展, 其在凝聚态物理研究中愈加重要. 本文简要介绍 μ SR 技术的优越性和独特性, 概述近期 μ SR 技术在凝聚态领域的几项重要进展和挑战, 包括镍基超导体 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $(\text{R}, \text{Sr})\text{NiO}_2$ 的磁性基态研究、笼目晶格超导体 AV_3Sb_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}$) 的电荷密度波研究、 NaYbSe_2 量子自旋液体“海洋”中沉浸的自旋“磁滴”和 Cr_2O_3 磁电表面附近磁单极子的研究, 并简单阐述了国际上缪子源的建设情况和升级进展.

关键词: 缪子自旋弛豫/旋转, 磁性, 超导, 量子自旋液体**PACS:** 76.75.+i, 74.25.-q, 75.30.Fv, 75.10.Kt**DOI:** 10.7498/aps.73.20240940**CSTR:** 32037.14.aps.73.20240940

1 引言

缪子作为一个基本粒子, 因为其产生相对容易且易衰变为正电子 (或负电子, 依据其所带电荷) 和中微子, 在粒子物理研究中有非常重要的作用. 自 20 世纪 90 年代以来, 利用缪子的特殊性质, 缪子自旋弛豫/旋转技术 (muon spin relaxation/rotation, μ SR) 被广泛地用来研究材料特性, 尤其是微观磁性, 开展了在凝聚态物理、材料科学、化学、生物大分子等领域的研究^[1].

μ SR 实验中, 自旋极化后的缪子被植入样品中, 在局域磁场的作用下发生自旋的拉莫尔进动, 衰变产生的正电子倾向于沿着缪子自旋的方向出射 (如图 1(a) 所示). 因此, 通过记录百万量级的出射的正电子信号, 可以得到缪子自旋方向随时间的演化, 从而分析得到样品内部的磁场信息. 与其他几种测量材料磁性的技术相比, μ SR 具有一定的优

越性、独特性和不可替代性. 首先, 缪子能被注入到各种复杂环境下 (高压、强的电磁场、高温或者极低温、光辐照、RF 脉冲等) 的几乎所有材料 (气体、液体、固体 (包含单晶、多晶和薄膜样品)) 中. 当研究的材料包含能强烈吸收中子的元素时, μ SR 技术相比于中子散射技术具有独特的优势. 其次, 作为局域磁性探针, 缪子具有极高的灵敏度, 可探测极低的磁场 ($\sim 10^{-5}$ T). 由于缪子能够探测材料内部的磁场分布, μ SR 技术不仅可以研究长程磁有序, 对无规则磁性或短程序也十分灵敏, 并且是唯一可以获得样品磁性体积占比的技术手段. 最后, μ SR 技术在探测动态磁场方面, 对频率有很宽的灵敏范围 (10^4 — 10^{12} Hz), 与其他技术手段互补 (见图 1(b)).

在凝聚态物理研究领域, μ SR 技术已被广泛应用于磁性、超导、自旋阻挫、巨磁阻、重费米子等体系; 在近年来重新成为热点的高温超导材料方面, μ SR 的研究成果格外令人瞩目^[2]. 本文将

* 国家自然科学基金 (批准号: 12174065) 和上海市市级科技重大专项 (批准号: 2019SHZDZX01) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: leishu@fudan.edu.cn

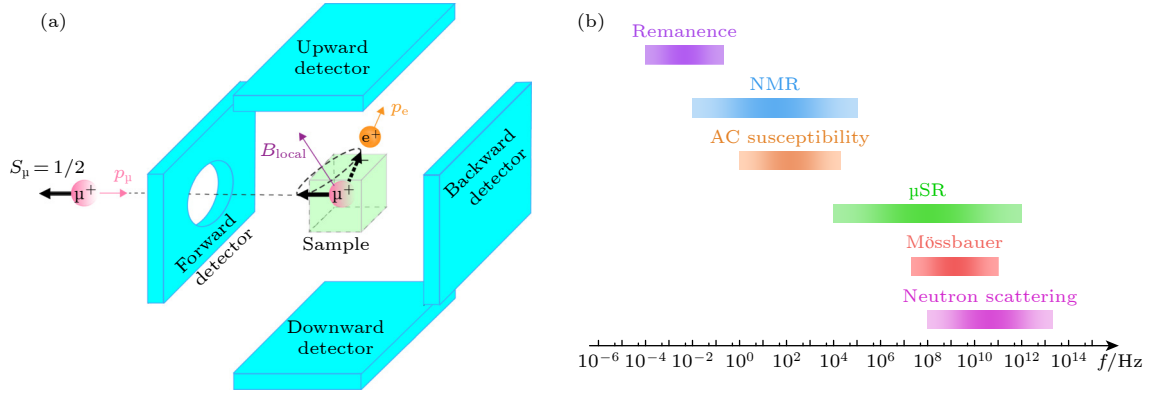


图 1 (a) μ SR 技术的原理示意图; (b) μ SR 技术填补了其他手段测量动态磁场的频率空白

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the principle of μ SR technique; (b) μ SR technique fills in the gap of magnetic fluctuation rate between multiple techniques.

举例概述近期凝聚态领域几项重要的 μ SR 实验进展, 随后结合国际上缪子源的建设与升级情况, 对我国建设高水平缪子源的重要性和紧迫性进行了讨论.

2 镍基超导体的磁性基态研究

自从 1986 年铜氧化物高温超导体问世以来^[3], 理解非常规超导机理, 进而发现更高超导转变温度的材料一直是凝聚态物理学中最具挑战性的问题之一. 近期, 在与铜氧化物具有相似的晶体和电子结构的镍氧化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中, 我国科研工作者在超过 14 GPa 压力下观察到了超导电性^[4,5], 其超导转变温度约为 80 K (-193°C), 是目前已知的第二个达到液氮温区的非常规超导体系.

高温超导电性往往发生在长程反铁磁有序附近, 如铜氧化物与铁基 122 高温超导体中^[6], 均具有反铁磁磁性基态. 因此, 对于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 这一新发现的高温超导体, 研究奇异超导电性的关键是探索其是否也具有磁性基态.

常压零场 μ SR 实验对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 多晶的实验结果显示缪子不对称性参数谱在 154 K 以下出现了明显的振荡衰减 (图 2(a))^[7], 该缪子自旋去极化方程表明样品内存在公度自旋密度波的静态磁性有序. 不同温度时的振荡频率给出序参量相图. 进一步地, 横场实验说明样品中磁性部分的体积百分比接近 100%, 样品具有本征磁性. 课题组结合第一性原理计算, 对材料内部自旋分布进行研究, 发现实验数据支持电荷与自旋密度波共存形式. 同时, 也发现了样品中普遍存在的氧缺位会影响样品内部的磁性, 从而为 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 高压下超导体积百

分比较小提供了可能的解释.

此项研究揭示了镍氧化物高温超导体 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 自旋密度波态的磁性基态, 为阐明镍氧化物高温超导机理提供了重要线索.

此前, 对于首个被发现的镍基超导体系——无限层镍氧超导体 $(\text{R}, \text{Sr})\text{NiO}_2$, 由于其块材不超导, 故需要使用低能 μ SR 技术研究薄膜单晶样品 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$), 其结果支持磁性与超导态的共存, 且表明该磁性主要源于镍的亚晶格^[8]. 由于其薄膜样品的厚度较薄 (不超过 10 nm), 且难以完全消除杂质, 低能 μ SR 实验暂时不能对其超导能隙对称性进行探测; 在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 方面, μ SR 技术受到较低加压压力上限的掣肘, 不能在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的超导态下进行实验, 因此无法探测其超导能隙对称性. 未来, 随着 μ SR 技术的不断发展, 希望通过创新加压方案、寻找其他加压材料, 进一步提高其加压上限.

3 笼目晶格超导体中的电荷密度波

笼目晶格因其特殊的电子结构而天然地具有狄拉克节点、平带和范霍夫奇点, 因而能够引入拓扑、磁性、失稳长程序等诸多奇异的性质^[9]. 2019 年, 新型准二维笼目结构拓扑超导体 AV_3Sb_5 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 被发现^[10], 为研究笼目超导材料中因几何组挫、拓扑性、强关联和超导之间的相互作用而涌现出的丰富量子现象提供了极佳的平台.

常压 μ SR 实验首次在 KV_3Sb_5 和 RbV_3Sb_5 单晶中发现时间反演对称破缺的电荷序态 (见图 2(b))^[11], 符合扫描隧道显微镜实验观察到的手性电荷序现象^[12]. 作为极少数可以在加压条件下测量超流密

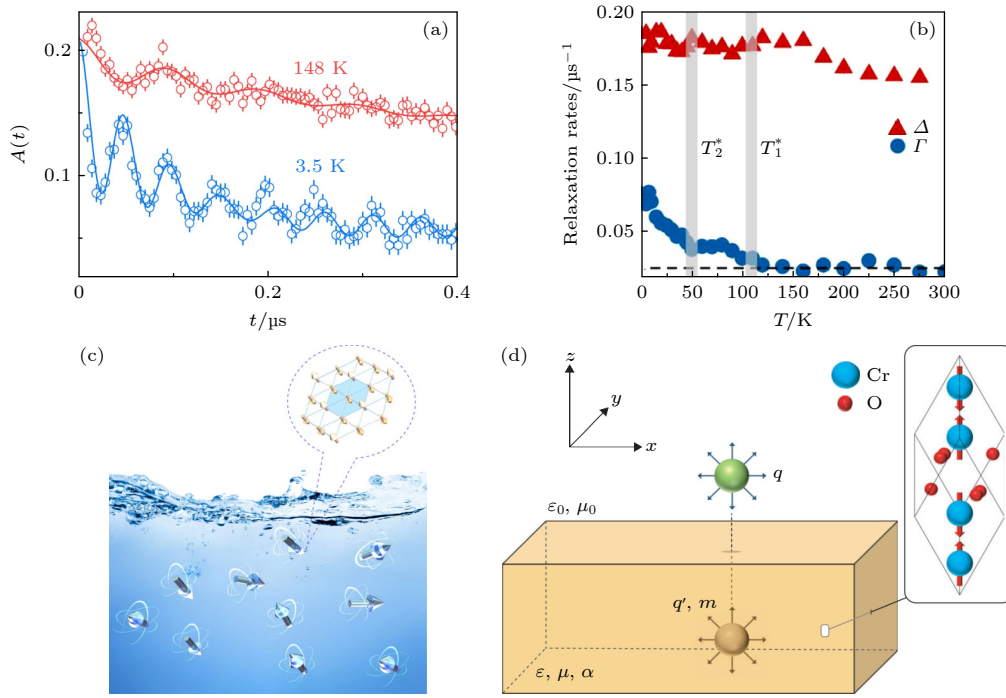


图 2 (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的缪子不对称性参数谱在 154 K 以下出现了明显的振荡衰减^[7]; (b) RbV_3Sb_5 中缪子自旋弛豫率 Γ 在 CDW 转变温度 T_1^* 和 T_2^* 处明显增强, 表明出现该转变打破时间反演对称^[11]; (c) 量子自旋液体“海洋”中沉浸的自旋磁滴^[15]; (d) 磁电材料 Cr_2O_3 表面上的单个电荷将诱导出表面下的镜像磁单极子, 这一镜像磁单极子又能在表面之上产生理想的单极磁场^[20]

Fig. 2. (a) Muon asymmetry spectrum in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ shows clear oscillations and damping below $T = 154$ K^[7]; (b) muon spin relaxation rate Γ , is strongly enhanced below $T = T_1^*, T_2^*$, suggesting the time reversal symmetry broken CDW in RbV_3Sb_5 ^[11]; (c) magnetic droplets immersed in a sea of quantum spin liquid^[15]; (d) a single charge above the surface of magnetoelectric materials, Cr_2O_3 , induces an image monopole beneath the surface, the image monopole then generates an ideal monopolar magnetic field above the surface^[20].

度并研究超导能隙对称性的技术手段之一, μSR 实验发现, 随着压力的增大, KV_3Sb_5 和 RbV_3Sb_5 电荷序被抑制, 超流密度则增大, 超导态从节点型逐渐演变为无节点型, 超导态能隙逐渐增大; 达到最佳超导时, 其超导配对态不仅具有完全的能隙, 还自发地破坏了时间反演对称性。

这一研究在笼目晶格超导体 KV_3Sb_5 和 RbV_3Sb_5 中首次观察到了压力可调控的节点型超导态与自发时间反演对称破缺电荷序之间的竞争. 该研究在拓扑体系中探索电荷序与超导态的相互作用, 将超导态与拓扑量子物理链接, 推进了拓扑量子物质的前沿研究, 也为探索非常规超导体机制提供了新的视角。

4 量子自旋液体“海洋”中的悬浮磁滴

量子自旋液体 (quantum spin liquid, QSL) 是一种直至零温自旋仍然具有涨落强烈、高度纠缠的无序状态^[13]. 在实验上, 人们已经发现了多种量

子自旋液体的候选材料, 涵盖了三角晶格、笼目晶格、烧绿石结构等几何阻挫构型, 以及具有竞争性相互作用的磁性系统等. 但非常理想、干净的材料系统尚未被寻获, 也缺少一锤定音的判定性实验或方案. 2017 年, 由稀土离子 Yb^{3+} 构成三角格子的磁性材料 NaYbSe_2 被重新合成和研究^[14], 该材料结构相对简单, 能规避诸多候选材料中存在的结构无序, 是一个较好的量子自旋液体候选者。

初步物性测量结果表明其在低温下没有形成磁有序或者磁冻结. 而能够探测极为微弱局域磁场的 μSR 实验, 发现低温下系统呈现“二分化”^[15]: 大量动态自旋和少量静态自旋共存, 其中动态成分即使在最低温时也不存在冻结的趋势. 该实验结果与核磁共振实验一致. 此外, 零场磁比热在低温下呈现线性的温度依赖关系. 这是典型的费米子形成费米面的信号, 而低温热导率的测量却表明该系统中缺乏巡游的、费米子型的磁激发。

综合所有实验结果, NaYbSe_2 的基态可被比喻为“散布着涨落的磁性颗粒的量子自旋液体海”。

洋”。样品中的大多数自旋保持着动态无序,形成量子自旋液体“海洋”;而少量自旋形成短程亚铁磁有序结构,如海洋中的冰滴一样缓慢地涨落,散布在整个体系中(图 2(c)). 下一步研究计划也许是在“量子海洋”中捞起或者过滤掉这些“冰块”,从而实现纯粹的量子自旋液体物态. 理论上,在这些实验的基础上建立量子自旋液体的“状态方程”变成具有实际物理意义的问题. 这为寻找和确证量子自旋液体提供了一条新的科学探索路线.

5 低能 μ SR 技术探测磁单极子

与电荷量子化相对应地,磁单极子是电磁理论中极为重要的概念. 磁单极子存在的证实,将为电与磁之间的对称性提供关键依据^[16]. 然而,对磁单极子的探索极具挑战性. 迄今为止,研究者们做出了许多努力,包括使用宇宙射线探测器搜索以及用对撞机实验尝试产生磁单极子等,但仍未确证磁单极子的存在^[17]. 此前,理论计算在线性磁电材料中预言了类磁单极子的现象:磁电表面上的单个电荷将诱导出表面下的镜像磁单极子——该镜像磁单极子又能在表面之上产生理想的单极磁场(图 2(d))^[18]. 典型的线性磁电材料 Cr_2O_3 具有高度温度依赖的磁电响应^[19],使得通过改变温度来研究单极磁场成为可能,因而成为研究此类磁单极子现象的理想材料.

研究人员在厚度为 500 nm 的 Cr_2O_3 薄膜上覆盖厚度为 150 nm 的固态氮气. 通过调控低能缪子的能量,使缪子停留在固态氮的不同深度,从而探测磁电材料表面附近的局域磁场分布^[20]. 实验结果表明, Cr_2O_3 磁电表面附近探测到的磁场分布与理论预测的单极子场一致. 这一工作还探讨了使用其他材料作为缪子停留层,从而进行变温实验的可能性. 观察该单极场是否存在和 Cr_2O_3 材料磁电响应一致的温度依赖特性,能够确认这一单极子场是否为磁电响应诱导产生.

低能 μ SR 技术使得在实空间探测和研究磁单极子成为可能. 此项研究不仅在线性磁电材料 Cr_2O_3 表面附近探测到类磁单极子的单极磁场,为磁单极子的存在提供了重要证据,也为模拟和研究磁单极子行为寻找到新的系统和平台. 同时,这一研究也体现了 μ SR 技术在基础物理研究中仍然存在着丰富多样的应用可能.

6 国际缪子源的建设与升级

国际上, μ SR 领域在 2004 年建立了合作机构 ISMS (International Society for MuSR Spectroscopy) 来促进 μ SR 技术的应用,至今已经召开了 15 届 MuSR 技术应用大会. 世界上已建成并稳定对用户开放的缪子源有 4 个,分别是英国卢瑟福·阿普尔顿实验室的 ISIS 中子和缪子源、瑞士保罗谢尔研究所 PSI 的 S_{μ}S 源、加拿大国家粒子与核物理实验室 TRIUMF 和日本大型质子加速器设施 J-PARC.

瑞士 PSI 的连续型缪子源 S_{μ}S 能够提供多种极端环境,包括 10 mK 的极低温、高至 9.5 T 的强磁场、最高 2.8 GPa 的压力. 其低能缪子束线 LEM 使用低温慢化技术,提供能量可调 (0.5—30 keV) 的低能缪子束,能够调控缪子的植入深度,以研究 300 nm 以内厚度的薄膜样品^[21]. 作为连续源, PSI 的缪子束具有较高的信号时间分辨率. PSI 还在尚未完工的灵活高级缪子自旋环境 (flexible advanced MuSR environment, FLAME) 项目中新设计了更加紧凑的探测器系统,能够将时间分辨率至少提高 5 倍^[22].

英国 ISIS 同样能够提供多样的测试环境,包括 30 mK 的极低温和高达 5 T 的强磁场. 作为脉冲型缪子源, ISIS 的实验效率较高,但其时间分辨率受到脉冲展宽的影响. ISIS 正在建设的下一代设施 Super MuSR,计划使用脉冲切束器将每个脉冲的时间展宽减小为原来的 1/10,将时间分辨率提高 10 倍; Super MuSR 还会将探测器数量提升至 600 个,将计数率提高 15—20 倍,大幅提升数据收集速率和统计质量^[23].

加拿大 TRIUMF 属于连续型缪子源. 其表面缪子束线 M20 由于可以使用特殊构造的样品托,能够将实验背景降至几乎为零. TRIUMF 还能够提供 20 mK 的极低温. 目前, TRIUMF 正在建设的衰变缪子束线 M9H,未来将能够对最高 2.5 GPa 压力下的样品进行 μ SR 实验. M9H 还将能够在高压 (< 0.6 GPa) 和高温 (< 1000 K) 下研究液体和气体样品,扩大了 μ SR 技术的应用范围^[24].

日本 J-PARC 提供目前世界上最高流强的脉冲缪子束流. J-PARC 能够提供 50 mK 的极低温,但目前暂不能提供强磁场或高压的测试条件^[25].

表 1 μ SR 设施的主要参数
Table 1. Main parameters of μ SR facilities.

主要参数	PSI	TRIUMF	ISIS	J-PARC	CSNS
质子功率/MW	1.4	0.07	0.14	1	0.02
表面缪子流强/s ⁻¹	10 ⁷ —10 ⁹	2×10 ⁶	10 ⁷ —10 ⁸	1.5×10 ⁷	10 ⁵
自旋极化率/%	> 95	> 90	> 90	> 95	95
重复频率/Hz	连续型	连续型	40	25	1—5
不对称性参数A ₀	0.3	0.28	0.28	0.25	0.32
计数率/(M·h ⁻¹ ·cm ⁻²)	~25	~15	~100*	~55	~20

注: * 100 M/(h·cm²)是ISIS现有谱仪EMU的计数率, 正在改建的Super-MuSR将会使计数率提高到约1400 M/(h·cm²).

目前, J-PARC 正在建设超慢缪子 μ SR 设施, 使用激光共振电离慢化表面缪子. 这一设施由于束流强度较低, 目前仍在调试中, 未来有望向用户开放 [26].

虽然以上 4 个缪子源在不断发展进步, 但国际上 μ SR 机时一直存在严重稀缺的问题. 随着国际与国内科研人员对 μ SR 机时的需求逐年增加, 2024 年 3 月, 中国散裂中子源 (China spallation neutron source, CSNS) 的二期建设工程于中国广东东莞启动 [27]. 该工程将包括建设我国首个缪子源 MELODY, 首期将建设一条表面缪子束线和一台 μ SR 谱仪, 并预留未来建设衰变缪子束线及负缪子束线的能力. 这将弥补中国 μ SR 探测手段的空白, 推动我国凝聚态物理研究的进一步发展.

此外, 中国科学院近代物理研究所也在讨论依托强流重离子加速器装置 HIAF、加速器驱动嬗变研究装置 CiADS 等大科学装置提供高品质缪子束的可行性; 基于上海光源装置加速器电子的缪子源研究也获准立项; 美国橡树岭国家实验室的散裂中子源 (spallation neutron source, SNS) 和韩国基础和应用物理研究加速器 (research accelerator for basic and applied sciences, RAON) 也正在计划建设缪子束线和 μ SR 实验终端 [28,29]; 瑞典的欧洲散裂源 (European spallation source, ESS) 是一个类似于美国 SNS 的中子源, 未来也有扩展建设缪子源的可能.

7 总结与展望

迄今为止, 缪子自旋弛豫/旋转技术这一高度磁敏感的微观技术手段已经在凝聚态物理中开展了诸多重要的实验. 未来, 随着世界各地 μ SR 设施的建设和升级, μ SR 技术将不断进步, 继续在凝聚态物理、材料科学、化学、生物大分子等领域的研

究中发挥独特的优势.

表 1 列举了目前国际上 4 个缪子源的主要参数以及 CSNS 的目标参数. CSNS 的缪子设施将具有较高的脉冲通量强度和当前世界上最大的探测器阵列粒度——3024 个探测器单元, 能够提供更大的正电子信号计数率, 预计能够达到 76 M/h 的计数率. CSNS 未来还有望将束流脉冲频率提升至 5 Hz, 使计数率提高至约 380 M/h, 从而达到更高的实验效率.

目前, 中国散裂中子源规划建设的中国第一个 μ SR 设施 MELODY, 将填补我国在 μ SR 设施方面的空白. 希望未来该 μ SR 设施能够在样品环境、低能缪子测量薄膜样品等方面也对标世界领先的缪子源. 同时, 希望中国科学院近代物理研究所和上海光源也早日建成高品质的缪子束流.

除了本文概述的凝聚态物理领域, 我国的缪子设施建成后, μ SR 技术还将在其他方面发挥重要作用, 例如在半导体材料方面, μ SR 技术能够研究稀磁半导体材料的磁有序态和磁动力学, 得到磁有序相的体积分数和微观磁结构 [30], 有望推动半导体技术的发展; 在储能材料中, μ SR 技术可以探测电荷载流子的扩散行为, 研究电池的界面电性及缺陷与杂质对能量存储的影响 [31], 帮助理解材料的储能机制. 此外, 缪子 X 射线元素探测技术是一种非破坏性的化学分析手段, 能够定量地得到样品不同深度的元素组成, 希望国内建设的缪子源未来也能够推动该技术的发展.

参考文献

- [1] Karlsson E B 2022 *Eur. Phys. J. H* **47** 4
- [2] Shu L, Ni X J, Pan Z W 2021 *Physics* **50** 257 [姜蕾, 倪晓杰, 潘子文 2021 物理 **50** 257]
- [3] Bednorz J G, Muller K A 1986 *Z. Phys. B Condens. Mat.* **64** 189

- [4] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
- [5] Zhang Y N, Su D J, Huang Y E, Shan Z Y, Sun H L, Huo M W, Ye K X, Zhang J W, Yang Z H, Xu Y K, Su Y, Li R, Smidman M, Wang M, Jiao L, Yuan H Q 2024 *Nat. Phys.* **20** 1269
- [6] Tohyama T 2012 *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** 10004
- [7] Chen K W, Liu X Q, Jiao J C, Zou M Y, Jiang C Y, Li X, Luo Y X, Wu Q, Zhang N Y, Guo Y F, Shu L 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 256503
- [8] Fowlie J, Hadjimichael M, Martins M M, Li D, Osada M, Wang B Y, Lee K, Lee Y, Salman Z, Prokscha T, Triscone J, Hwang H Y, Suter A 2022 *Nat. Phys.* **18** 1043
- [9] Yin J X, Lian B, Hasan M Z 2022 *Nature* **612** 647
- [10] Ortiz B R, Gomes L C, Morey J R, Winiarski M, Bordelon M, Mangum J S, Oswald L, Rodriguez-Rivera J A, Neilson J R, Wilson S D, Ertekin E, McQueen T M, Toberer E S 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 94407
- [11] Guguchia Z, Mielke C, Das D, Gupta R, Yin J X, Liu H, Yin Q, Christensen M H, Tu Z, Gong C, Shumiya N, Hossain M S, Gamsakhurdashvili T, Elender M, Dai P, Amato A, Shi Y, Lei H C, Fernandes R M, Hasan M Z, Luetkens H, Khasanov R 2023 *Nat. Commun.* **14** 153
- [12] Shumiya N, Hossain M S, Yin J, Jiang Y, Ortiz B R, Liu H, Shi Y, Yin Q, Le H, Zhan S S, Chang G, Zhang Q, Cochran T A, Multer D, Litskevich M, Cheng Z, Yang X P, Guguchia Z, Wilson S D, Hasan M Z 2021 *Phys. Rev. B* **104** 35131
- [13] Anderson P W 1973 *Mater. Res. Bull.* **8** 153
- [14] Liu W W, Zhang Z, Ji J T, Liu Y X, Li J Q, Wang X Q, Lei H C, Chen G, Zhang Q M 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 117501
- [15] Zhu Z H, Pan B L, Nie L P, Ni J M, Yang Y X, Chen C S, Jiang C Y, Huang Y Y, Cheng E J, Yu Y J, Miao J J, Hillier A D, Chen X H, Wu T, Zhou Y, Li S Y, Shu L 2023 *Innovation* **4** 100459
- [16] Dirac P 1931 *Proc. R. Soc. London Ser. A-Math. Phys.* **133** 60
- [17] Rajantie A 2016 *Phys. Today* **69** 40
- [18] Fechner M, Spaldin N A, Dzyaloshinskii I E 2014 *Phys. Rev. B* **89** 184415
- [19] Wiegmann H, Jansen A G M, Wyder P, Rivera J P, Schmid H 1994 *Ferroelectrics* **162** 141
- [20] Meier Q N, Fechner M, Nozaki T, Sahashi M, Salman Z, Prokscha T, Suter A, Schoenherr P, Lilienblum M, Borisov P, Dzyaloshinskii I E, Fiebig M, Luetkens H, Spaldin N A 2019 *Phys. Rev. X* **9** 11011
- [21] SpS Instruments. <https://www.psi.ch/en/smus/instruments> [2024-09-18]
- [22] FLexible Advanced MuSR Environment (FLAME) Project. <https://www.psi.ch/en/smus/flame-project> [2024-09-18]
- [23] Super-MuSR. <https://www.isis.stfc.ac.uk/Pages/Super-MuSR.aspx> [2024-09-18]
- [24] μ SR Beamlines at TRIUMF. <https://cmms.triumf.ca/equip/muSRbeamlines.html> [2024-09-18]
- [25] Muon Instruments at Materials and Life Science Experimental Facility. <https://j-parc.jp/researcher/MatLife/en/instrumentation/ms.html> [2024-09-18]
- [26] Kanda S, Teshima N, Adachi T, Ikeda Y, Miyake Y, Nagatani Y, Nakamura S, Oishi Y, Shimomura K, Strasser P, Umezawa T 2023 *The Ultra-Slow Muon Beamline at J-PARC: Present Status and Future Prospects* (Parma) p12030
- [27] Li Q, Pan Z W, Bao Y, Yang T, Cheng H, Li Y, Hu H, Liang H, Ye B 2023 *Design of the First μ SR Spectrometer at China Spallation Neutron Source* (Parma) p12022
- [28] Williams T J, MacDougall G J 2017 *Future Muon Source Possibilities at the SNS* (Oak Ridge, TN (United States): Office of Scientific and Technical Information (OSTI))
- [29] Choi S, Park J, Roh Y J 2015 *J. Korean Phys. Soc.* **66** 762
- [30] Peng Y, Zhao G Q, Deng Z, Jin C Q 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 017503 (in Chinese) [彭毅, 赵国强, 邓正, 靳常青 2024 物理学报 **73** 017503]
- [31] McClelland I, Johnston B, Baker P J, Amores M, Cussen E J, Corr S A (Clarke D R ed) 2020 *Muon Spectroscopy for Investigating Diffusion in Energy Storage Materials* p371

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy

μ SR experimental progress and trends of developing muon facilities^{*}

Wang Ying¹⁾ Shu Lei^{1)2)†}

1) (*State Key Laboratory of Surface Physics, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

2) (*Shanghai Research Center for Quantum Sciences, Shanghai 201315, China*)

(Received 8 July 2024; revised manuscript received 30 August 2024)

Abstract

Muon spin relaxation/rotation (μ SR) is a highly sensitive technique for investigating magnetic properties on an atomic scale. With the continuous development of this technique, the researches in condensed matter physics have been significantly promoted. Firstly, this article introduces the advantages and uniqueness of μ SR technique, followed by several recent progress contributed by μ SR in the field of condensed matter physics, including revealing the magnetic ground state of superconducting nickelates $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and $(R, \text{Sr})\text{NiO}_2$, the investigation into the charge density wave in kagome lattice superconductor AV_3Sb_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}$), identifying the magnetic droplets immersed in a sea of quantum spin liquid ground state in NaYbSe_2 , and the exploration of magnetic monopole near a magnetoelectric surface of Cr_2O_3 . Finally, this article summarizes the current construction status and upgrade plans of muon facilities in the world.

Keywords: muon spin relaxation /rotation, magnetism, superconductivity, quantum spin liquid

PACS: 76.75.+i, 74.25.-q, 75.30.Fv, 75.10.Kt

DOI: [10.7498/aps.73.20240940](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240940)

CSTR: [32037.14.aps.73.20240940](https://cstr.net.cn/detail/32037.14.aps.73.20240940)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12174065) and the Shanghai Municipal Science and Technology Major Project, China (Grant No. 2019SHZDZX01).

[†] Corresponding author. E-mail: leishu@fudan.edu.cn

专题: 关联电子材料与散射谱学

基于自由电子激光的散射技术及谱学方法进展

仲银鹏^{#†} 杨霞[#]

(深圳综合粒子设施研究院, 深圳 518107)

(2024 年 7 月 5 日收到; 2024 年 8 月 15 日收到修改稿)

自由电子激光 (free electron laser, FEL) 凭借高相干性、高亮度、覆盖远红外至 X 射线波段的连续可调性, 在基础科学研究、新材料、新能源、生物医学、环境监测等众多领域有着广泛的应用前景. 特别是 X 射线自由电子激光 (X-ray free-electron laser, XFEL) 以其独特的超高亮度、超短脉冲、极好相干性, 强力地推动了超快 X 射线散射和超快光谱学领域的发展. 基于 XFEL 的超快散射技术不仅实现了对晶格动力学、电荷和自旋序的超快时间和动量分辨研究, 还能够测量大动量转移范围的声子色散. 将基于 XFEL 的超快散射与光谱学手段相结合, 有望同时测量元激发能态变化及其相关的原子或序结构变化. 基于 XFEL 的光谱学正尝试充分利用自放大自发辐射模式 (self amplified spontaneous emission, SASE) 的全带宽, 以减少脉冲延展, 最终实现时间和能量分辨接近傅里叶变换极限的光谱测量. 基于 XFEL 的非线性光学技术为探测元激发开辟了新途径, 正在发展的新方法有望为探索表面和界面过程、手性、纳米尺度传输提供独特的机会, 并实现多维度芯能级光谱学.

关键词: 自由电子激光, 超快 X 射线散射, 超快 X 射线谱学, X 射线非线性光学

PACS: 41.60.Cr, 78.70.Ck, 75.78.Jp, 78.70.En, 78.47.je

DOI: 10.7498/aps.73.20240930

CSTR: 32037.14.aps.73.20240930

1 引言

2005 年, 世界上第一台短波长的自由电子激光 FLASH (free electron laser in Hamburg) 在德国电子加速中心 DESY (Deutsches Elektronen synchrotron) 建成, 其波长范围跨越极紫外 (extreme ultra-violet, EUV) 达到了软 X 射线波段^[1], 开创了 FEL 技术应用的新纪元. 2009 年, 美国的直线加速器相干光源 LCLS (Linac coherent light source) 投入使用^[2], 成为世界首台硬 XFEL 装置, 这标志着 XFEL 技术迈入了一个全新的发展阶段. 在此之后, 全球 FEL 进入密集建设期: 日本的 SACLA (Spring-8 angstrom compact free electron laser)^[3]、意大利的 FERMI (free electron laser radiation for

multidisciplinary investigations)^[4]、中国的 EUV-FEL 装置-大连相干光源 (Dalian coherent light source, DCLS)^[5]、韩国的浦项加速器实验室 X 射线自由电子激光 (Pohang Accelerator Laboratory X-ray Free Electron Laser, PAL-XFEL)^[6]、瑞士的 SwissFEL (Swiss X-ray free electron laser)^[7] 以及中国的上海软 X 射线自由电子激光装置 (Shanghai soft X-ray free electron laser, SXFEL)^[8]. 为增加实验效率, 新一代 FEL 基于超导加速技术实现了高重频脉冲输出. 其中 2017 年建成的 European XFEL 已经实现了每秒输出最高 27000 个脉冲^[9]. 其他装置有建设中的美国的 LCLS-II^[10]、中国上海的 SHINE (Shanghai high repetition rate XFEL and extreme light facility)^[11], 以及深圳筹建中的 S³FEL (Shenzhen superconducting soft X-

[#] 同等贡献作者.

[†] 通信作者. E-mail: zhongyp@mail.iasf.ac.cn

ray free electron laser). 这三大装置的目标均为实现 1 MHz 均匀时间间隔脉冲的输出。

历史上, 超快激光的诞生和时间分辨反射、吸收谱及非线性光学手段, 已经极大推进了量子关联材料的研究. 另一方面, 同步辐射技术的发展, 使得我们能够在原子、元素层面、大的动量转移空间以及突破光学波段禁止跃迁定则来清晰地捕捉量子关联材料体系中的元激发和集体激发态. 然而, 根据海森伯不确定性原理, 元激发和集体激发态的时间尺度 τ 与所涉及的特征能量尺度 E 符合关系式 $\tau = \hbar/E$. 具有典型能量百毫电子伏特 (meV) 的元激发或集体激发的寿命大概在百飞秒的时间尺度, 而同步辐射脉冲长度通常超过 50 ps, 无法进行元激发和集体激发的动态研究, 只能测量平均结果. XFEL 产生的飞秒 X 射线脉冲和高相干特性, 原则上可以将超快激光和同步辐射技术的上述优势结合在一起, 使之能够动态捕捉元激发或集体激发的非平衡态行为细节, 科学研究前景极为广阔. 然而, 新散射和谱学技术的开发不能简单地移植超快光学和同步辐射的技术, 而是需要融合和新的技术开发. 本文将从 XFEL 装置上十几年散射技术的发展视角出发着重介绍这些区别和发展. 希望这一总结能让读者对 XFEL 新散射和谱学方法得到一个大概的印象, 引起国内量子材料领域学者的兴趣, 对探索使用这些新工具进行交叉研究有所帮助. 当然, 本文由于作者的知识限制和篇幅限制, 无法涉及有关 XFEL 散射与谱学领域全部相关工作, 这些只能寄望于未来其他的论文予以总结提炼.

2 超快 X 射线散射技术发展

声子是凝聚态体系中最基本的研究对象和研究概念之一, 声子和电子-声子耦合的研究占据了量子关联材料研究的重要位置. 声学支声子的典型能量低于 10 meV. 要测量这类低能激发, 仪器装置需要非常高的能量分辨, 但目前最好的 X 射线谱仪也达不到这样的能量分辨. 近年来, 超快 X 射线散射 (ultrafast X-ray scattering, UXRS) 方法的出现, 部分地解决了声子研究中能量分辨能力不足的问题, 其根本优势在于能够在超快时间尺度内直接测量相干声子的原子位移振荡, 包括非平衡态下相干声子的动态行为^[12].

2.1 超快 X 射线衍射

超快 X 射线衍射 (ultrafast X-ray diffraction, UXRD) 是 UXRS 技术中最常用的方法, 其基本原理是使用时间延迟的 X 射线脉冲来探测经过飞秒泵浦光激发后的凝聚态物质中的原子运动, 实际上是 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 测量的时间分辨版本. 在 XRD 过程中, X 射线光子动量转移的强度与材料中电子密度的傅里叶变换成正比. 由于原子核内壳层电荷分布较为紧凑, 通常主导着材料中的电子密度, 因此 XRD 峰的形状主要反映了原子集体位置的关联函数. 因此, UXRD 可测量由原子运动引起的原子间关联性的变化, 非常适合用于凝聚态体系中非平衡态的超快结构相变和相干声学支声子动力学的研究. 相干声学支声子代表晶格间距的周期性变化, 从而使衍射峰的形状和位置发生变化 (计算常用 takagi-taupin 动力学衍射方法); 而相干光学支声子则会导致衍射峰强度的调制, 因为光学声子模式下, 平均晶格间距不改变, 随时间变化的是晶面之间原子的相关性.

在 FEL 出现之前, UXRD 测量的实现主要基于两种装置技术方案. 第一种是飞秒激光等离子体源 (fs laser plasmas source, fs-LPS), 通过飞秒激光打靶金属材料产生亚皮秒脉冲长度的 K_α 线发射^[13,14]. 实验室常见超快 X 射线源有钛丝靶产生 4.5 keV 和铜带产生 8 keV^[15]. 第二种技术是同步辐射飞秒激光切片 (laser slicing source, LSS), 通过激光将储存环中 50—100 ps 的电子脉冲切出约百飞秒的电子脉冲, 并利用波荡器产生百飞秒 X 射线脉冲. 基于这两种技术, 在凝聚态体系中实现了原子分辨的声子动力学研究、超快熔化现象观测以及相变过程的测量, 取得了一系列重要成果^[16–20]. 然而, 这两种装置较低的 X 射线脉冲光子数、大发散角和低调谐性限制了它们在更广泛科学问题上的应用. 在过去的十几年中, XFEL 的出现开启了一个新时代, 使得产生可调谐、高脉冲光子数、全相干和飞秒级超短时间的 X 射线脉冲成为可能. 与 fs-LPS 和 LSS 相比, FEL 在脉冲光子数、信噪比和时间分辨率上具有显著优势^[21]. XFEL 的每个脉冲中大概有 10^{12} — 10^{14} 个光子, 比 fs-LPS 和 LSS 高出数十亿倍, 能够更快速、更准确地收集衍射信号. XFEL 产生的脉冲宽度可达飞秒量级, 时间分辨率高且稳定, 优于 fs-LPS 并远超 LSS. 由于光子数的大幅增

加, 背景噪声相对较低, UXR D 技术的信噪比理论上提高了千倍. 此外, FEL 的高光子数使得可以设计更复杂的光束线系统 (图 1), 以实现更高的单色性、更小的聚焦光斑和更小的光束发散角, 从而显著地增强 UXR D 技术的信噪比、动量分辨率和空间分辨率. 这种进步使得对 X 射线扭摆曲线 (rocking curve) 上小角度变化的精细测量成为可能, 甚至能够进行背景漫散射的时间分辨测量.

值得指出的是, FEL 通常采用 SASE 模式作为其发光机制 (图 2)^[22]. 电子枪产生的电子束首先被直线加速器加速至接近光速, 随后进入波荡器做近似正弦振荡. 电子束沿其切线方向辐射光子, 光子与电子束相互作用, 导致在每个波荡器周期内电子束密度被自发辐射调制, 形成微聚束. 其中某些特定频率光子辐射强度得到增强, 又进一步调制电子束密度, 形成正反馈放大循环, 直至辐射强度趋于饱和得到 FEL^[23]. 由于 SASE 初始阶段依赖于电子束的固有噪声, 导致脉冲到达时间存在百飞秒级的抖动, 并且由于机器因素还会出现皮秒级的慢漂移, 这些因素都会直接影响 UXR D 的时间分辨.

为了解决这个问题, 斯坦福直线加速器中心 (Stanford linear accelerator center, SLAC) 的科学家在 LCLS 先期验证装置 SPPS (sub-picosecond pulse source) 上进行了铋单晶 (111) 面相干光声子动力学 UXR D 测量的原型实验^[24]. 为了获得低至飞秒级的时间测量精度, 该项研究使用了电光采

样 (electro-optic sampling, EOS) 技术作为时间工具 (timing tool), 测量电子束脉冲与泵浦激光之间的时间抖动 (率先在 FLASH 上开发成功). 通过对这些时间抖动进行索引和重新排序, 能够间接获得电子脉冲经电磁场产生的亚皮秒 X 射线脉冲与泵浦激光脉冲之间精确的时间对齐. 解决了时间抖动问题后, 研究人员清晰地观察到, 在泵浦激光作用下, 铋晶格中的派尔斯畸变在 200 fs 内得到了缓解及至超调, 进而触发了相干光声子振荡, 见图 3(a)^[24]. 铋原子间势能随载流子密度变化的函数也得到了系统的研究, 见图 3(b)^[24].

时间工具对时间分辨的 FEL 实验至关重要, 已经在 FEL 装置上得到了广泛应用和布局. 目前在 FEL 实验普遍使用的时间工具实际上基于 FEL 泵浦-飞秒激光探测. 这一方法的基本原理是利用半导体在受到 FEL 激发后, 电子和高能空穴经历一系列弛豫过程, 最终聚集在带隙附近, 从而改变半导体的光学性质. 通过飞秒探测激光捕捉这些光学性质的变化, 可以提取 FEL 和泵浦激光之间的时间抖动信息. 常用设置如图 4, 其中时间延迟的泵浦激光分束用来探测半导体 (常见 GaAs 和 SiN) 经 FEL 激发后的吸收或光谱变化, 从而获取时间抖动信息^[25].

除了时间工具之外, FEL 泵浦-探测实验还需要确定时间零点, 即泵浦光与 FEL 脉冲在样品上的时间重合点. 上述铋单晶的相干光声子 UXR D

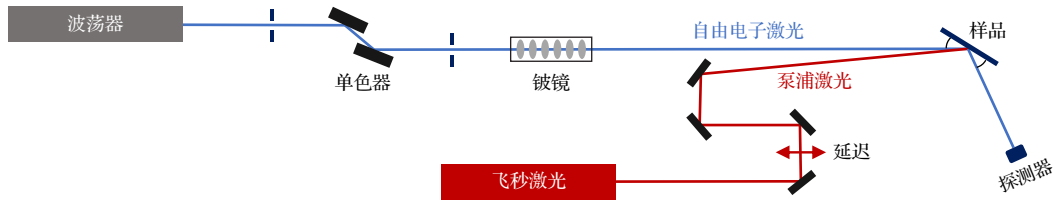


图 1 基于 FEL 的 UXR D 实验布局, 铍透镜组被用来实现 FEL 聚焦

Fig. 1. Schematic layout of UXR D set up based on FEL, a group of Be lens is used for focusing the FEL.

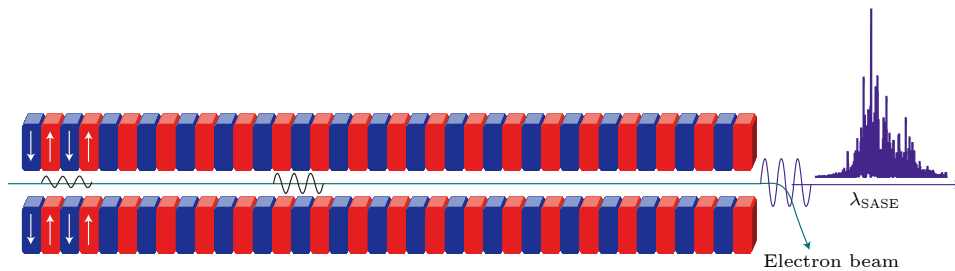


图 2 FEL 的 SASE 模式^[22]

Fig. 2. SASE mode of FEL^[22].

信号在时间零点之后几百飞秒内会出现显著的强度下降, 这一特性常被用于快速定位时间零点. 2010 年, 在美国 LCLS 硬 X 射线 FEL 装置的第一批实验中, 作者与所在马克斯-普朗克高等研究团队即采用了这一方法. 使用铋单晶超快熔化找到时间零点后再切换到待测样品, 但因为切换时仍会引进位置误差, 带来时间误差, 团队进一步开发了特殊的样品架和监测装置, 以保证待测样品与铋单晶切换时, 两者的泵浦-探测中心点能够严格保持在同一点.

然而, 这种时间零点确定方法不适用于劳厄几何构型 (透射衍射) 下的 UXRD 实验. 同时, 由于时间零点还会随机器运行漂移而变化, 因此必须进行持续监控. 为此, 我们设计了如图 5(a) 所示的实验设置, 利用劳厄构型下铋薄膜在泵浦激光作用下的超快熔化过程 (可短至百飞秒) 来进行 UXRD 测量, 从而确定时间零点^[26]. 具体来说, 这一设置

利用了铋超快熔化时 UXRD 衍射强度会有极大变化这一特性: 固态的衍射峰强度下降接近于零, 而液相的衍射环则快速升起, 如图 5(b) 所示. 该方法适用于不同泵浦激光波长, 因此对用户的泵浦激光波长需求比较友好. 在该实验设置中, 一个透射光栅用于对 FEL 脉冲进行分束, 将一阶衍射作用于半导体 GaAs 薄膜上. 然后, 利用泵浦激光的基频 (800 nm) 对薄膜的光学变化进行探测, 以确定时间零点, 这一原理与图 4 中的方法类似. 在确定时间零点后, 可以持续监控时间零点的漂移, 并对单个脉冲的时间进行索引.

UXRD 测量中, X 射线扭摆曲线上的角度对应动量空间, 因此角分辨的 UXRD 可以用来测量不同动量转移位置的相干声子动力学. 这一方法被发现可以用来间接反映材料中短程自旋序^[27]的动力学行为. 在铁磁相变过程中, 一般是长程自旋关联导致的连续宏观磁化相变引起声速持续变化.

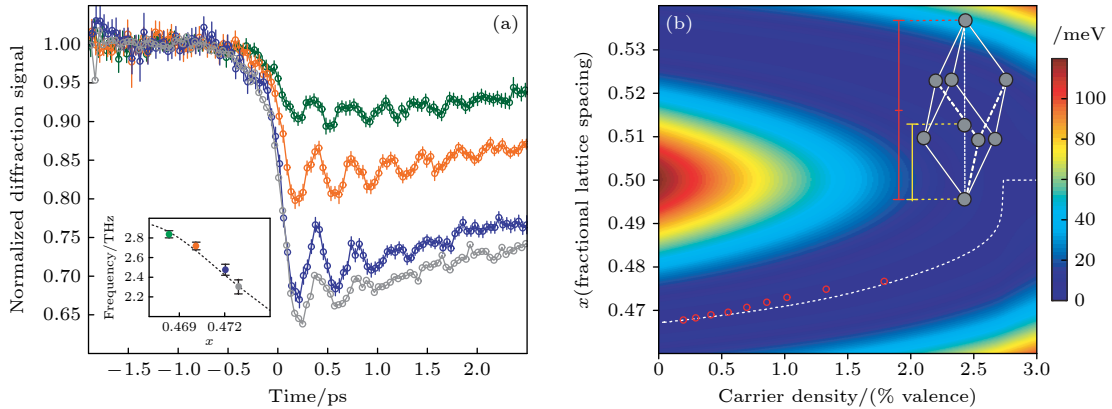


图 3 (a) 铋的相干光声子在高载流子密度下的频率软化^[24]; (b) 被激发电子百分比与原子间距的函数关系^[24]

Fig. 3. (a) Softening of the coherent phonon in Bi at high carrier densities^[24]; (b) percentage of excited electrons as a function of interatomic distance^[24].

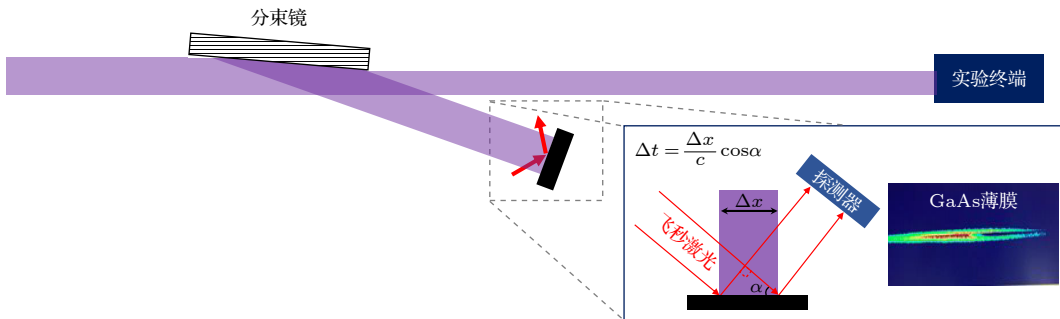


图 4 FEL 与飞秒激光到达时间的差表现为飞秒激光经 GaAs 反射后的光斑在空间上被调制. 小插图为本在 SACLA 装置上的单脉冲实测数据, 明亮区别即为 FEL 激发产生的飞秒激光反射斑的空间调制

Fig. 4. Time difference between the FEL and the femtosecond laser is manifested as a spatial modulation of the femtosecond laser spot reflected by GaAs. The inset shows single-shot experimental data from the SACLA facility, where the bright contrast represents the spatial modulation of the femtosecond laser reflection spot induced by FEL excitation.

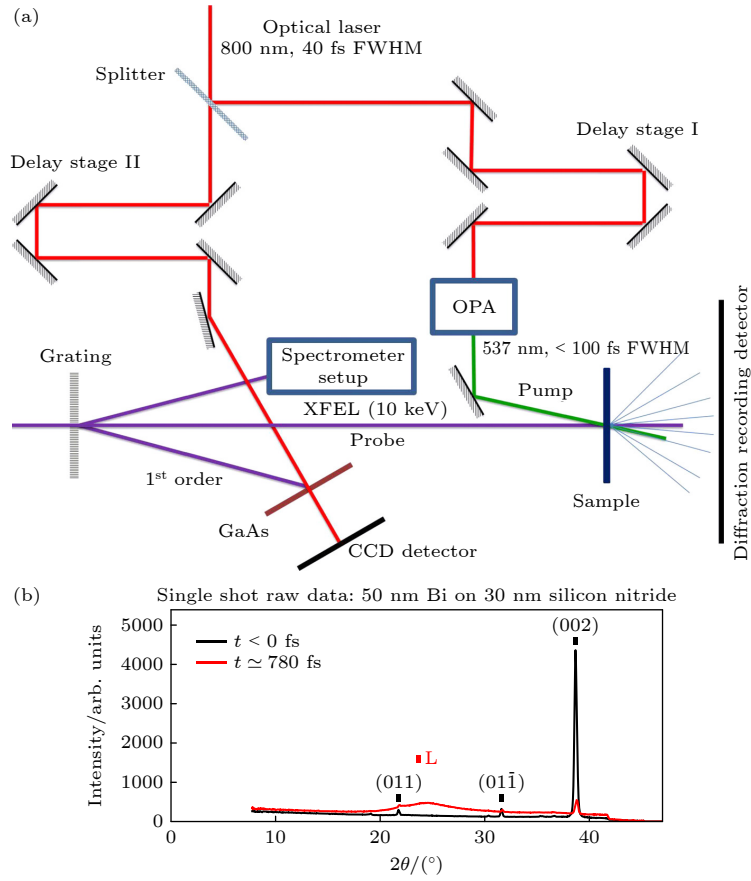


图 5 (a) 劳厄情形下时间零点的确定. FEL 经过透射光栅产生的 1 级衍射被用来做时间工具, 和用于实验的 0 级光自然同步^[26]. (b) 泵浦激光超快熔化 30 nm 铋薄膜, 引起固态铋 (002) X 射线衍射峰强度下降和产生新的液态铋衍射环 L^[26].

Fig. 5. (a) Determination of the time zero in the Laue geometry. The first-order diffraction of FEL light through a transmission grating is used as a timing tool, synchronized naturally with the zero-order light used for the experiment^[26]. (b) Pump laser induces ultrafast melting of a 30 nm Bi film, causing a decrease in the intensity of the solid Bi (002) X-ray diffraction peak and the formation of a new liquid Bi diffraction ring L^[26].

然而, Krasniqi 等^[27]通过对稀磁半导体 (Ga, Mn) As 的声子动力学测量 (图 6), 发现相干声子被散射的情况在居里温度附近达到了极值, 并在此之后产生了回落, 而不是随着连续铁磁相变而持续变化. 分析认为, 相干声子的散射应该主要是由短程自旋序导致的, 类似晶格缺陷对声子的散射. 这种由短程自旋序产生的缺陷随温度变化, 在相变点前达到极值. 其微观机制在于, 在居里相变温度之前, 随着温度下降, 短程自旋序持续增加, 直到紧邻相变点之前达到极值. 之后由于部分结成长程自旋序, 残余的短程自旋序数量开始减少. 因此, 短程自旋序数量在相变位置之前达到极值, 之后开始回落 (符合图 6(g) 小插图). 在 140 K 温度下, 即高于居里温度 50 K, 超导量子干涉仪的测量未观测到宏观磁化. 然而在这一温度下, 相干声子的强烈被调制已经暗示了大量局域短程自旋序的形成, 这表明 UXRD 方法对短程自旋关联具有很高的敏感性.

2.2 共振 X 射线弹性散射

量子材料中轨道、自旋和晶格等之间的强耦合不仅导致奇异的量子相, 而且量子相之间的竞争往往会导致不同类型的序参量的形成, 这些序参量描述了系统的对称性破缺情况. 常见的序包括自旋序 (spin order)、电荷序 (charge order) 和轨道序 (orbital order), 其空间上表现为纳米尺度的周期调制. 软 X 射线波长能够解析这些周期调制, 但经常由于软 X 射线吸收太强, 无法形成相干衍射. 但如果将软 X 射线的能量调到吸收边, 配合元素吸收边附近散射截面的共振增强, 则可以产生强度较高的相干散射信号, 这种散射技术叫做共振弹性 X 射线散射 (resonate elastic X-ray scattering, REXS).

图 7(a) 为 tr-REXS 测量设置^[28], 率先得到研究的是磁序在泵浦激光作用下的破坏, 由图 7(c)

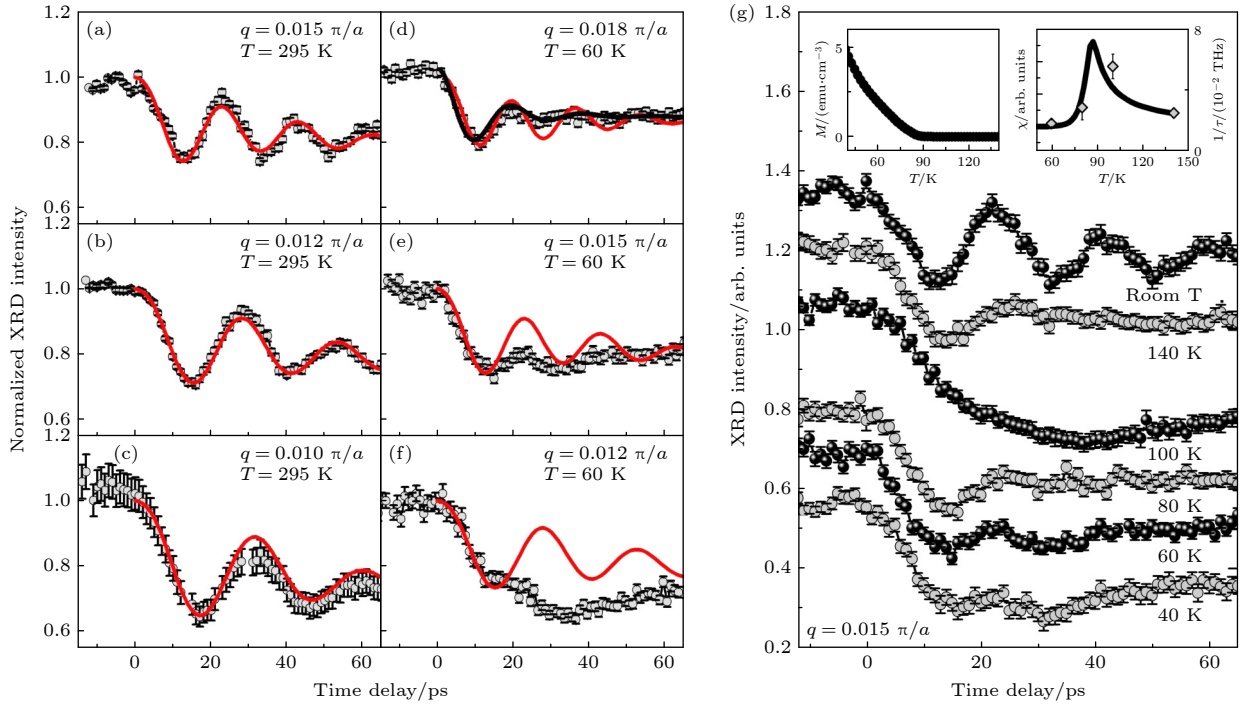


图 6 $\text{Ga}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{As}$ 样品在不同温度不同声子波长下测量 (实心圆) 和模拟 (实线) XRD 随时间变化^[27] (a)–(c) 室温; (d)–(f) 60 K; (g) 居里温度前后测量得到的 UXRD 信号, 小插图是自旋关联函数

Fig. 6. $\text{Ga}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{As}$ was measured (solid circles) and simulated (solid lines) using XRD over time at different temperatures and phonon wavelengths^[27]: (a)–(c) At room temperature; (d)–(f) at 60 K; (g) UXRD signals measured below and above the Curie temperature, and the inset shows the spin correlation function.

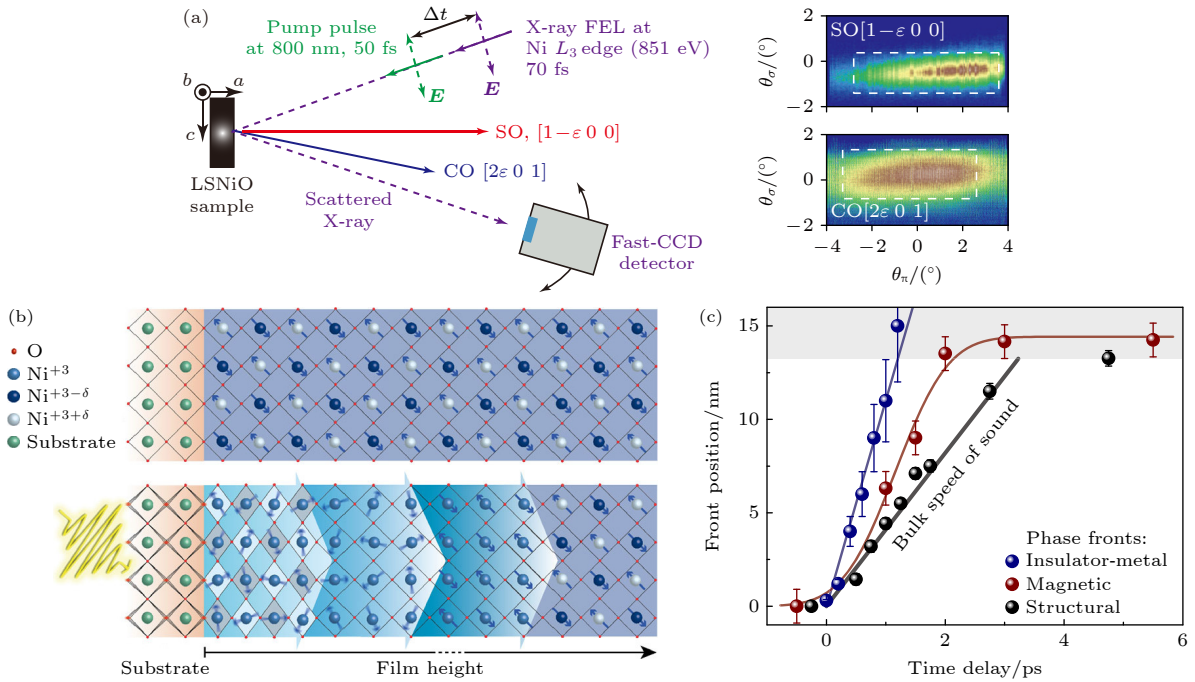


图 7 (a) 典型的时间分辨共振弹性 X 射线散射 (time resolved resonant elastic X-ray scattering, tr-REXS) 测量设置^[28]; (b) 在 $\text{LaAlO}_3/\text{NdNiO}_3$ 异质结构中飞秒中红外激发诱导的各相前沿传播的示意图^[29]; (c) 电荷激发 (绝缘体-金属相变)、磁有序的熔化 (tr-REXS 测量) 以及晶格变化 (UXRD) 在图 (b) 中薄膜的差异化传播速度^[29]

Fig. 7. (a) Typical tr-REXS measurement setup^[28]; (b) schematic of the propagation of various phase fronts induced by femto-second mid-infrared excitation in the $\text{LaAlO}_3/\text{NdNiO}_3$ heterostructure^[29]; (c) the different propagation speeds of electronic excitation (insulator to metal transition), magnetic order melting (tr-REXS measurement), and lattice changes (UXRD) in the film shown in panel (b)^[29].

可见, 磁序的“熔化”速度比晶格动力学速度要快, 揭示了其电驱动的本质, 而非被晶格动力学驱动^[29].

飞秒 tr-REXS^[30,31] 已经在 FEL 装置上实现, 成为了研究量子材料中序“准纳米结构”动力学的利器, 并且和时间分辨 UXRD 一样成为了 FEL 装置上研究量子材料的标准散射方法. 利用元素选择特性, 甚至可以用来研究深埋的界面层.

2.3 傅里叶变换 X 射线非弹性散射

近年来, 硬 XFEL 提供了超高亮度的飞秒 X 射线脉冲, 使得 UXRD 方法可用来测量时间与动量分辨的 X 射线漫散射 (X-ray diffuse scattering), 由于 X 射线光子能量高, 散射可测量的动量转移范围远超可见光和紫外波段, 使得通过对观察到的时间分辨的漫散射信号进行傅里叶变换, 即可

直接给出声子的色散, 甚至是非平衡态下的声子色散, 这种方法叫做傅里叶变换 X 射线非弹性散射 (Fourier transform inelastic X-ray scattering, FT-IXS)^[32]. 声子、磁振子都是低能激发, 能量尺度在 meV 量级, 共振非弹性散射 (resonate inelastic X-ray scattering, RIXS) 谱学的方法目前还难以达到这样的能量分辨. FT-IXS 可以部分解决这个问题, 通过测量相干声子的散射信号, 经过傅里叶变换就可以得到能量信息. 如果对非平衡态下振荡信号进行小波变换就可以得到非平衡态下随时间演化的声子色散. 2015 年, Zhu 等^[33] 通过 FT-IXS 技术, 对 Ge(100) 晶体的声子色散关系进行了重建. FT-IXS 实验的原理图示于图 8(a) 中, 而图 8(b) 则清晰地展示了相对散射强度随时间变化的趋势^[33]. 通过对这种时间依赖性的散射强度进行傅里叶变

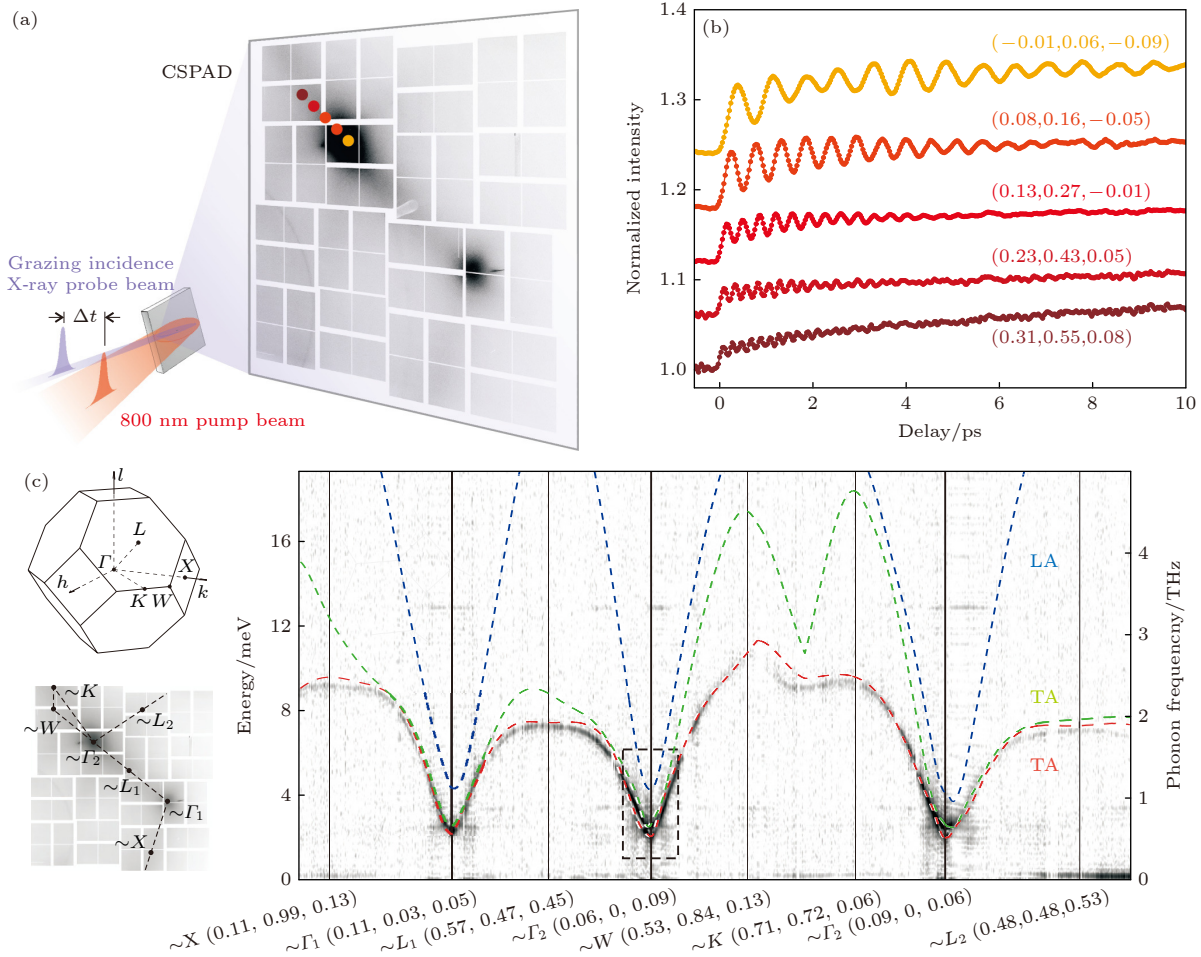


图 8 (a) 傅里叶变换 X 射线非弹性散射示意图. 灰度图像为多次平均的热漫散射图案^[33]; (b) 不同动量空间位置处声子强度随泵浦-探测延迟时间的演变^[33]; (c) 将图 (b) 测量曲线经傅里叶变换得到的声子色散关系^[33]

Fig. 8. (a) Schematic of FT-IXS. The grayscale image shows a multi-shot averaged thermal diffuse scattering pattern^[33]; (b) evolution of phonon intensity as a function of pump-probe delay time at different momentum space positions^[33]; (c) phonon dispersion relations obtained by performing a Fourier transform on the measurement curves from panel (b)^[33].

换处理, 能够直接且精确地测量出声子的频率分布, 如图 8(c) 所示^[33].

3 超快 X 射线谱学发展

在关联量子材料中, 带隙附近的占据态、元激发、集体激发非常重要. 时间分辨 X 射线吸收谱 (time resolved X-ray absorption spectroscopy, tr-XAS)、时间分辨 X 射线共振发射谱 (time resolved resonant X-ray emission spectroscopy, tr-RXES) 和时间分辨共振非弹性 X 射线散射谱 (time resolved resonant inelastic X-ray scattering, tr-RIXS) 是研究这些现象的有效手段. 此外, 电子和声子关联性也是核心研究课题之一. 利用散射方法对原子结构的高分辨能力, 结合谱学对电子结构的探测, 同时测量电子态和原子结构随时间的演变, 可以直接揭示两者之间的关联.

目前, 同步辐射装置上已普遍建立了 X 射线谱学技术, 但是由于元激发、集体激发态的能量和寿命满足海森伯不确定关系, 纳秒至皮秒级的脉冲宽度无法满足超快动力学、超快相变等领域的研究. 因此, 新 FEL 谱学技术正在追求时间分辨和能量分辨接近傅里叶变换极限, 技术开发也围绕这一目标展开.

3.1 时间分辨 X 射线吸收谱

XAS 的基本原理基于 X 射线与物质相互作用时, X 射线能量被精细调控以激发样品中特定元素的电子跃迁. 当 X 射线穿过材料时, 会因为吸收而

发生强度衰减, 这种衰减可以通过吸收系数来表示. 特定能量的 X 射线被物质中特定元素的原子吸收, 从而形成的吸收谱线来对物质进行定量或定性分析的方法. 另外, 通过调节入射光的偏振模式, 例如线偏振、圆偏振可以进一步表征轨道极化和磁性. 基于 XAS 结合泵浦-探测技术, 先利用激光脉冲激发样品, 随后在极短的时间内 (如纳秒、皮秒甚至飞秒量级) 用 X 射线脉冲探测样品中特定元素的电子结构变化, 即时 tr-XAS. 在 FEL 装置上已经广泛建立 tr-XAS, 可以在飞秒到皮秒尺度追踪元素价态、轨道和自旋杂化.

如上所述, FEL 常用的发光模式为 SASE 模式, 其光谱的强度和能量分布具有随机性. 使用单色器获得高能量分辨率, 会因为光谱波动, 而使得光通量的起伏更加显著, 叠加探测器非线性响应, 严重影响采谱归一化, 因此, 对于 FEL 上的 XAS 测量, 必须实施监测每一发入射光谱的强度. 此外, 也造成光子浪费. 由于单色器光栅引起的脉冲波前倾斜效应, 会显著拉长 FEL 的脉冲长度. 这种效应会随着光栅的刻线密度增加而加剧, 在高的光谱分辨率下尤其严重, 在 EUV-软 X 射线波段可达数皮秒, 直接破坏 tr-XAS 测量的时间分辨能力.

为了解决上述问题, 德国 FLASH 研制了时间分辨的 SASE 吸收谱仪^[34] (原理如图 9 所示). 具体来说, 利用样品表面反射测量折射率的实部, 通过 Kramers-Kronig 变换获得光谱吸收系数 (折射率的虚部), 实现时间分辨的 SASE 吸收谱的测量. 不同于使用单色光的 XAS 测量方法, MUSIX 装置是在样品与软 X 射线相互作用后进行光谱分析,

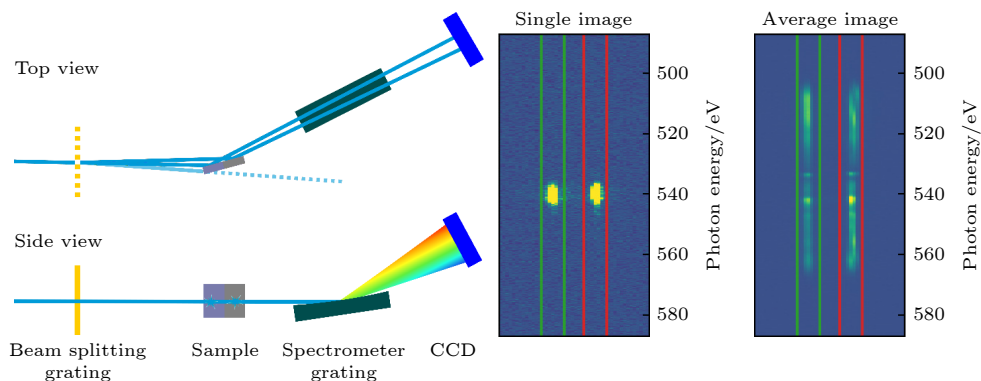


图 9 FLASH-MUSIX 装置上进行的时间分辨 SASE 吸收谱设置, 0 级光用来进行泵浦探测实验, 而 1 级衍射被用来做光谱信号归一化^[34]

Fig. 9. Time-resolved SASE XAS setup on the FLASH-MUSIX endstation: the 0th-order is used for pump-probe experiments, while the 1st-order diffraction is employed for spectral signal normalization^[34].

从而充分利用了整个 SASE 带宽. 由于反射光具有良好的指向性, 相对于收集 4π 立体角发散的荧光, 反射信号更容易探测. 为了实现泵浦-探测的光谱归一化, 该装置还使用了透射光栅作为分束器, 将 FEL 分成形状几乎相同的信号束和参考束. 这两个光束在与样品相互作用后, 通过相同的光谱仪并行能谱分析, 由于两个信号具有一致的 FEL 强度波动以及探测器的非线性响应, 一级衍射可对零级光做高质量的光谱归一化. 由于一级衍射的脉冲会有时间展宽, 因此泵浦激光作用于零级 FEL 光照射的位置.

3.2 时间分辨共振发射谱

量子材料、关联体系研究中, 带隙附近电子态, 以及原子结构变化 (相变、光声子等) 之间的耦合非常重要, 比如超导体中的电-声子耦合. 2017 年, 沈志勋等 [35] 利用时间分辨角分辨光电子能谱 (time- and angle-resolved photoemission spectroscopy, tr-ARPES) 和 UXRD 分别对 FeSe 材料的带隙附近电子态和光声子动力学进行了测量, 观测到了电子和声子之间的耦合关系, 这一方法的成功演示打开了电-声子耦合“直接测量”的大门.

上述方法的研究尚不能在同一实验腔体进行, 因此, 泵浦和探测环境也很难严格一致. 作者与当时所在马克斯-普朗克高等研究团队曾在 2012 年提出过一套方案, 可确保测量在同样的泵浦和探测环境下进行 (图 10) [36], 即在进行 UXRD 测量原子

结构动力学的同时, 用 tr-RXES 来同时测量带隙附近电子态的变化, 其中, tr-RXES 的原理如图 11 所示. FEL 光子能量的调节使得芯能级与带隙附近的能级之间发生共振跃迁, 泵浦激光则产生了带隙附近电子-空穴对的布居状态, 电子态和原子结构变化的耦合会对电子态布居状态和位置进行调制, 进而影响 X 射线的共振吸收, 最终通过 RXES 发射谱的变化来得到反映 [36]. 结合 UXRD 测量的原子结构动力学, 原则上就可以同时测量得到带隙附近电子态与原子结构变化的耦合.

2010—2011 年间, 作者与当时所在马克斯-普朗克高等研究团队在 LCLS-XPP 实验站进行了两次实验. 由于当时 FEL 装置上尚未建立硬 X 射线谱学装置, 实验使用了自带的 pnCCD 直接收集发射荧光, 并通过直方图操作 (Histogram) 获得光谱. 为了尽量避免较强的弹性散射信号, 收集方向与入射 FEL 呈 90° 夹角 (弹性散射截面是散射矢量与入射矢量点乘, 90° 夹角意味着散射截面为 0).

SASE 模式产生的 X 射线脉冲包含众多符合傅里叶变换极限的脉冲模式, 随机分布形成约 0.3%—1.0% 光子能量的光谱带宽, 实验使用的光子能量为 10.36 keV, 经过前置晶体单色器后能够达到约 10000 的分辨率, 对应单色能量约 eV 量级, 在带隙附近是相当大的能量尺度了, 这些都限制了实验的能量分辨率. 近年来, 在 XFEL 装置上逐渐建立了更加先进的硬 X 射线谱学装置, 典型的如 European XFEL 的高能量密度科学装置 (high

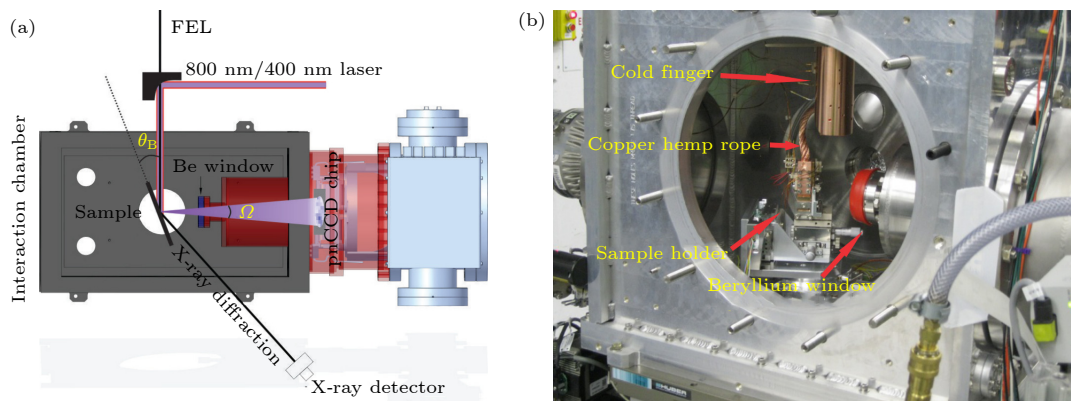


图 10 (a) UXRD 和 tr-RXES 测量装置. pnCCD 用来实现 tr-RXES 的采集, 铍窗用来隔开 pnCCD 与实验腔体的真空, 同时保持较高的 X 射线荧光透过率 [36]. (b) 实验腔体内部环境, 闭循环制冷指通过铜辫与样品架连接, 降温的同时隔振 [36].

Fig. 10. (a) The UXRD and tr-RXES measurement setup. The pnCCD is used for tr-RXES collection, and the Be window separates the pnCCD from the vacuum of the experimental chamber while maintaining a high X-ray fluorescence transmission rate [36]. (b) Internal environment of the experimental chamber: the closed-loop helium cooling system is connected to the sample holder via copper braids, providing cooling while also isolating vibrations [36].

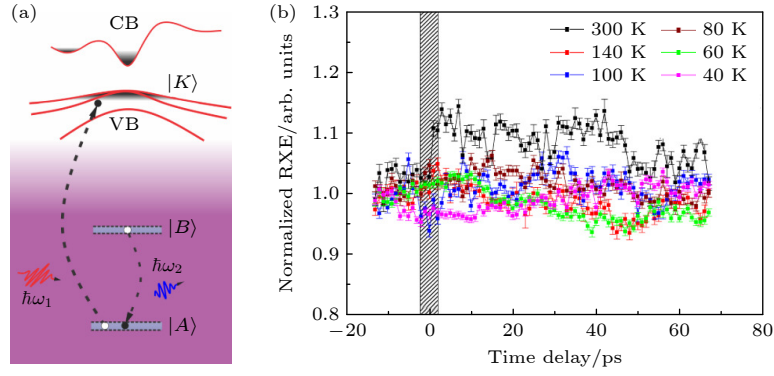


图 11 (a) tr-RXES 测量原理, 当能带被占据时, 跃迁 (红色脉冲) 是禁止的. 而当泵浦激光激发产生带隙跃迁后产生空穴, 则引起吸收增强. 随后产生从 B 能级到 A 跃迁的发射谱, B 能级的位置可以在内壳层, 也可以在带隙附近. (b) 实验观测的时间分辨 RXE 数据, 可见在时间零点之后的变化

Fig. 11. (a) Principle of tr-RXES measurement: when the valence band is occupied, transitions (represented by the red pulse) are forbidden. However, when pump laser excitation induces a bandgap transition and creates holes, it leads to enhanced absorption. This is followed by an emission spectrum resulting from the transition from energy level B to A. The B energy level can be in the inner shell or near the bandgap. (b) Experimental observation of RXE data showing changes after time zero.

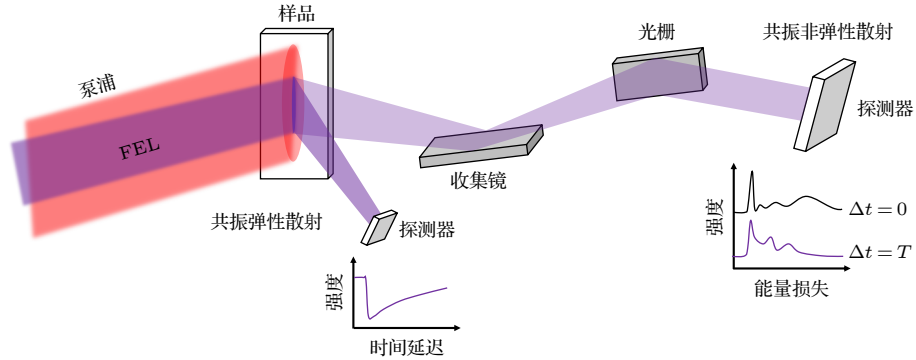


图 12 共振弹性散射和非弹性散射的同时测量设想

Fig. 12. Simultaneous measurement concept of resonant elastic scattering and inelastic scattering.

energy density, HED) 实验站. 其使用了两级硅晶体单色器, 分别实现 10^{-4} 和 10^{-6} 能量分辨^[37], 综合能量分辨在硬 X 射线波段可以达到 meV 量级, 其散射谱仪, 已经实现了综合能量分辨 44 meV^[38]. HED 可进行 UXRD 的测量, 其散射谱仪的能量分辨也已经达到或接近量子关联材料低能激发测量的要求, 我们期望未来可以看到期待目标的实现.

深圳正在筹建的 S³FEL 装置中, 设计了类似概念的时间分辨多维度散射装置 (multi-dimensional scattering instrument). 其基本功能如图 12 所示, 目标是实现序结构和序能态随时间变化的同时测量, 从而直接获得两者之间的关联性.

3.3 时间分辨共振非弹性散射谱

RIXS 技术基于 X 射线与物质相互作用时发生的非弹性散射过程. 在这个过程中, 调节入射的

X 射线光子与芯能级到价态或更高能级共振, 这个过程中, X 光子与物质中的激发态发生相互作用散射, 其中散射光子的能量有损失的叫做共振非弹性散射, 即 RIXS. 通过分析出射 RIXS 光子的能量和动量变化, 可以获取关于物质中激发态的能量、动量信息. 时间分辨 RIXS, 通常使用泵浦激光来对物质中的元激发、集体激发进行操作, 然后收集不同时间延迟下的 RIXS 信号, 可以简单认为是时间分辨的 RIXS 技术.

同步辐射上的 RIXS 装置主要是追求高能量分辨和动量转移分辨, 因此, 主要是建设长摆臂 RIXS. 目前, 在台湾光子源 (Taiwan photon source, TPS)、欧洲同步辐射装置 (European synchrotron radiation facility, ESRF)、英国钻石光源 (diamond light source, DLS) 和美国国家同步加速器光源 (national synchrotron light source II, NSLS

II) 装置上已经建成的谱仪尺寸达到 8—12 m 长, 装置能量分辨可达 20—50 meV.

X 射线 FEL 出现以来, 国际上开始开展时间分辨 RIXS 研究. 2016 年, 中国科学院物理研究所、美国布鲁克海文国家实验室、德国马克斯-普朗克物质的结构与动力学研究所等多个研究机构的科学家团队通过 XFEL 与 tr-RIXS 的结合, 首次在准二维体系 Sr_2IrO_4 中实现了对自旋关联超快时间演化的测量^[39]. 可以明显看到, 激光泵浦后, 磁有序布拉格峰的强度迅速降低, 表明三维磁长程有序被迅速破坏 (图 13(a))^[39]. 激光泵浦后恢复过程表明, 磁有序的恢复与材料的维度密切相关, 二维磁关联的恢复在皮秒量级的时间尺度, 三维磁长程有序的恢复在百皮秒量级的时间尺度 (图 13(b) 和图 13(c))^[39]. 这一研究成果不仅加深了我们对量子材料动态行为的理解, 也为未来的量子材料研究和应用开辟了新的方向.

国际上也正在建设一批基于软 X 射线 FEL 的 RIXS 装置, 鉴于 FEL 光束的稳定性远不如同步辐射, 这些装置在能量分辨率方面并未与现有的高分辨率同步辐射 RIXS 装置相竞争, 而是将重点放在时间分辨率的提升上. 这主要体现在单色器的设计上, 由于软 X 射线波段通常使用光栅单色器实现单色化, 存在光栅引起的波前倾斜, 导致单色化后的 FEL 脉冲长度变长. 为了缓解这一问题, 目前的光束线设计普遍采用低线密度光栅配合长的出射臂, 以实现较高的能量分辨同时实现较好的时间分辨率. 德国 European XFEL 的 Heisenberg-RIXS (h-RIXS) 装置即采用这种设计理念. 该谱仪在 Cu 的 L_3 共振边 (930 eV) 实现了 92 meV 的

整体能量分辨率, 同时还能达到约 150 fs 的时间分辨^[40].

FEL 装置造价高昂, 机时费用昂贵, 为了提高光子使用效率, 束线科学家们也设计了新的谱学方法. 其中, 对于单色器狭缝卡光造成的光子浪费问题, 2019 年瑞士 SwissFEL-Furka 实验站的设计借鉴了飞秒光学协方差谱学^[41], 计划通过实时检测单发 FEL 入射光谱和散射光谱, 并利用反卷积算法生成 2D 的 tr-RIXS 谱, 从而有效地利用 SASE 光谱带宽内光子. 2023 年, 斯德哥尔摩大学和德国 European XFEL 的 SQS (small quantum systems) 实验站合作建成了一台能直接实现 2D tr-RIXS 谱的装置, 名为 1D-imaging XUV spectrometer, 同样, 省去了前置单色器, 避免了 SASE 光谱浪费. SQS 的实验装置巧妙地利用了 X 射线透射吸收的特性, 即不同能量的光子在液体中可以到达的透射深度不同, 实现能量由低至高分布的长条形光斑, 再通过 Wolter 镜的广角成像能力, 实现了 2D-RIXS 谱的观测.

目前, 深圳正在筹建的 S^3FEL , 也布局了时间分辨的共振散射实验站. 其中 2D tr-RIXS 谱仪的建设目标是逼近傅里叶转换极限的时间分辨与能量分辨, 并充分利用 SASE 带宽内全光谱. 谱仪设计借鉴了 SwissFEL-Furka 装置和 European XFEL-SQS 实验站的 1D 谱仪, 主要区别在于该装置使用光束线单色器低线密度光栅来实现竖直方向能量色散, 但不关闭狭缝来卡光, 而是将一级衍射中所有 SASE 带宽光子都用于实验, 在样品上实现位置依赖的光子能量入射 (图 14). 再利用 Wolter 镜组将样品上不同位置处产生的 RIXS 信号成像于探

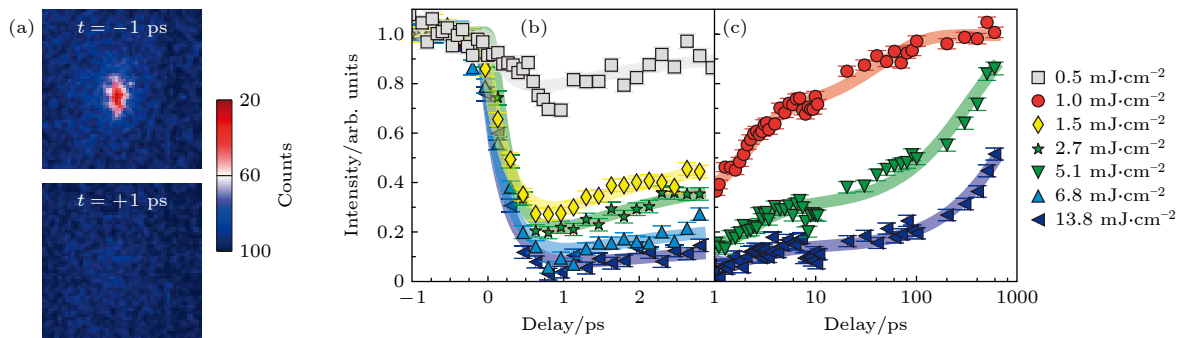


图 13 在激光泵浦作用下, Sr_2IrO_4 中三维磁有序的动态变化过程^[39] (a) 在激光泵浦前后 1 ps 时间内, $(-3, -2, 28)$ 磁有序布拉格峰的强度变化; (b), (c) 在不同强度的激光泵浦后, 磁有序布拉格峰强度随时间演化的过程

Fig. 13. Dynamic changes of three-dimensional magnetic ordering in Sr_2IrO_4 under laser pumping^[39]: (a) Intensity variation of the $(-3, -2, 28)$ magnetically ordered Bragg peak within 1 ps before and after laser pumping; (b), (c) the evolution of magnetic ordered Bragg peak intensity over time after laser pumping at different intensities.

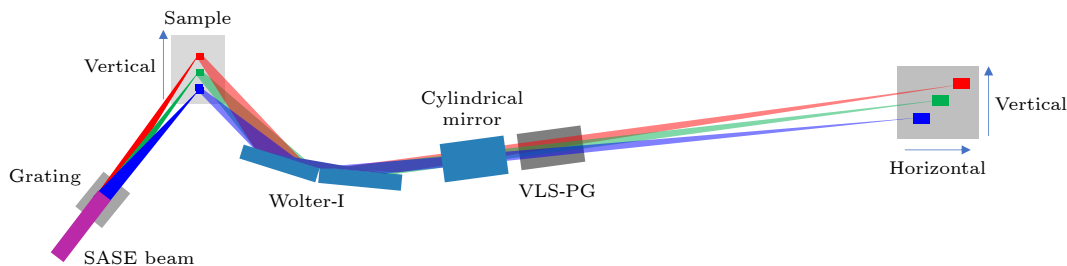


图 14 软 X 射线 2D-RIXS 装置光路示意图

Fig. 14. Schematic of the optical layout for a soft X-ray 2D-RIXS spectrometer.

测器上, 从而实现 2D-RIXS 谱的直接测量 (光路原理如图 14 所示). 前置单色器使用低线密度光栅, 使得 FEL 脉冲被拉长后仍然保持在 100 fs 以内, 2D 能量测量的覆盖范围约 20 eV, 能谱分辨率和前置光栅单色器分辨率保持一致, 在 900 eV 光子能量下可以达到 3000.

4 X 射线非线性光学及新谱学方法进展

20 世纪 60 年代激光器出现后, 随着激光技术的发展, 非线性光学得以诞生. 几十年来, 非线性光学已经成为表征量子关联材料中元激发、集体激发的重要工具. EUV 到 XFEL 的诞生, 促使了非线性光学扩展到 X 射线波段. X 射线的优势, 诸如元素分辨、原子尺度和飞秒时间尺度的分辨与非线性光学技术结合, 可预见将为量子材料的研究带来新的突破. 尽管该领域目前仍处于初级阶段, 但在过去十年里的一些原型实验已经得到了成功演示并取得重要成果. 例如, 几乎所有最基本的非线性光学方法都已在 EUV 和 XFEL 上得到初步的验证^[42].

4.1 X 射线三波混频: 谐波产生

二次谐波产生 (second harmonic generation, SHG) 是最常见的非线性光学三波混频过程, 具有与二阶极化率 $\chi^{(2)}$ 成正比的二阶光学易感性. 由于晶体的体对称性和倒置中心的存在等因素决定了二阶极化率是否为零, 近年来, SHG 被广泛用于量子材料对称性的探测, 谐波产生的角各向异性通常用于表征固体中的电子和磁序, 提供了超敏感的晶体对称性探测手段^[43-45]. 近年来, X 射线波段的 SHG 也因为高相干、高亮度 FEL 的出现而得以实现^[44,46,47], X 射线波段 SHG 可使用元素共振边吸收来增强谐波信号 (图 15), 同时元素选择性使得

X 射线 SHG 可用于界面研究.

4.2 X 射线三波混频: FEL 与光波段混频

X 射线波段非线性光学, 特别是和光波段混频产生 (sum-frequency generation, SFG), 半个世纪前就被提出作为光与物质相互作用的原子尺度探测方法. SFG 过程可理解为在进行 XRD 的同时使用光波段激光去扰动原子的电荷分布, 即 X 射线与光诱导的电荷振荡产生非弹性的散射. 与标准 XRD 探测基态下原子电荷关联性相似, 只是非弹散射强度与泵浦激光极化方向有关. 在硬 XFEL 出现之前, 尽管非线性 XRS 理论已经建立, 但实验观察主要局限于 RIXS 的自发过程, 随着 FEL 的出现, SFG 得以实现^[48]. 当 FEL 和飞秒激光同时施加的场共同驱动相干电子响应以产生 SFG 或差频 (difference frequency generation, DFG) 辐射时, 第二个场必须在由第一个场引起的极化消退之前去叠加极化, 意味着两个脉冲的时间重合要求很高, 这也再次明确在 FEL 超快实验中时间同步、时间工具和时间零点工具的关键性.

LCLS 进行的实验显示, XFEL 透过金刚石产生 X 射线散射的同时, 使用飞秒光波段激光激发, 使得散射中不仅包含弹性的衍射信号还包含了微弱的非弹性散射和频分量. 混合信号通过双晶单色器做能量分析后, 非弹性信号可以被区分出来 (图 16). 由于金刚石内的电荷极化被激光偏振调控, 因此非弹散射信号呈现与激光偏振方向的依赖.

4.3 X 射线四波混频: FEL 与光波段混频

FEL 与光波段混频也已经在 EUV-FEL 波段被实现, FLASH 进行了 FEL 光子与两个近红外光子的和频和差频的实验^[49] (图 17). 研究发现, 在共振散射情况下, 四波混频对 LiF 中的电子局域化非常敏感.

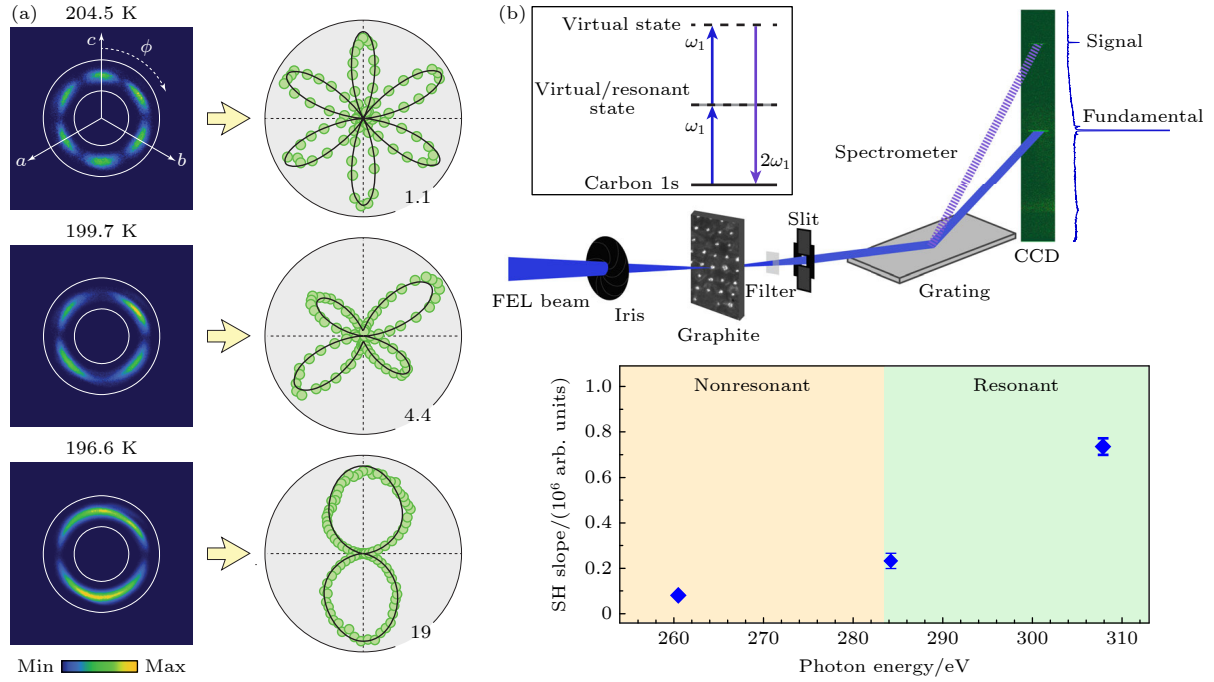


图 15 (a) 由 800 nm 激光在自旋轨道耦合金属 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 中产生的 SHG 信号, SHG 信号的角分布代表了材料中的极化方向^[43]; (b) 软 X 射线 FEL 作用于石墨产生 SHG(上图), 波长调至共振边使得 SHG 信号增强^[44]

Fig. 15. (a) SHG signal generated by the 800 nm laser in the spin-orbit coupled metal $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$, and the angular distribution of SHG represents the polarization direction in the material^[43]; (b) soft X-ray FEL is applied to the graphite generating SHG (above), and the resonance enhances the generated SHG signal^[44].

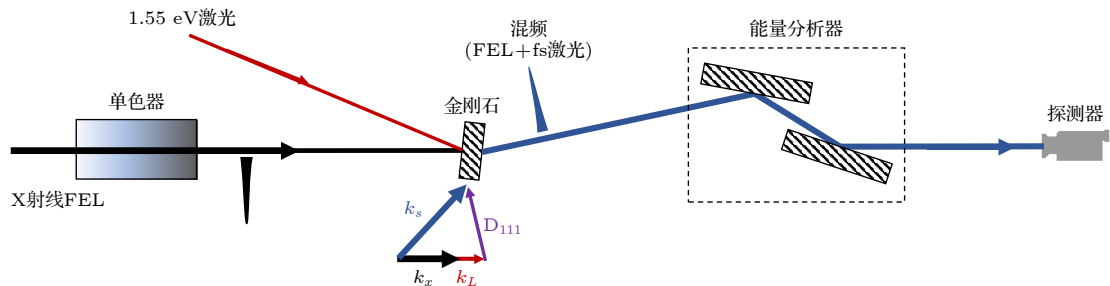


图 16 LCLS 实现硬 X 射线与光学波段混频的装置

Fig. 16. LCLS setup for hard X-ray and optical wave mixing.

4.4 X 射线四波混频: FEL 瞬态光栅技术

光学波段的瞬态光栅 (transient grating, TG) 技术是一种泵浦-探测方法. 首先使用两个短脉冲激光束在样品表面形成一个瞬态的干涉驻波 (瞬态光栅), 再使用延迟探测光去探测被“光栅”调制(激发)的样品动力学信息. TG 被广泛应用于获取有关输运和扩散过程、基态或激发态的振动、电荷及磁动力学的信息.

XFEL 的出现, 将瞬态光栅技术扩展到了 X 射线领域^[50], 突破了光学波段波长较长的限制, 达到了更极致的时间和空间分辨率 (亚飞秒至亚纳米级), X 射线短波长使得测量的动量转移范围大为

增加, 并带入元素选择特异性, X 射线较大的穿透能力也允许该技术用于材料块体性质的研究. 在过去的十年中, 人们已经付出了大量努力将这项技术扩展到 EUV 波段, 从而在固体中研究电荷输运、相干声子和自旋系统动力学等内在纳米空间和飞秒时间尺度上的现象^[50,51].

通常, 瞬态光栅需要复杂的分束和延迟线来实现^[52], 见图 18(a). 最近, 一种相对简单的新装置方法在 SwissFEL 上进行了原型实验, 该技术使用单个透射光栅在样品中产生瞬态激发图案^[53], 见图 18(b). 这些结果为将 X 射线瞬态光栅应用于半导体、纳米结构和量子关联材料的研究提供了可能.

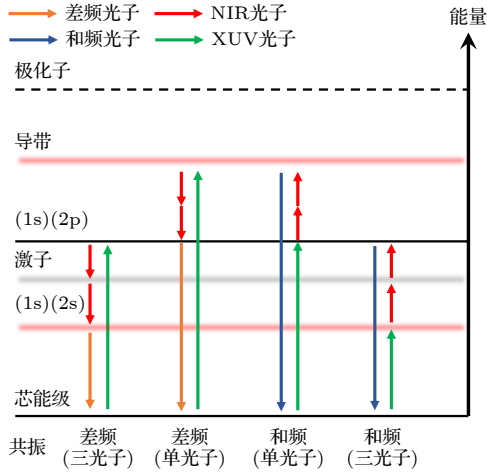


图 17 飞秒激光和 FEL 混频示意, 箭头代表激发和产生 SFG, DFG 的顺序^[49]

Fig. 17. Schematic view of the fs laser and FEL wave mixing, the arrows represent the sequence of excitation and generation of SFG and DFG^[49].

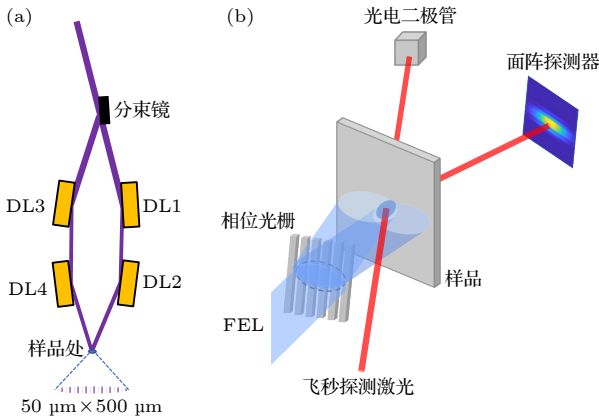


图 18 TG 装置原理 (a) 入射的 FEL 光经分束镜后由 DL1—4 镜组形成两束时间延迟可调的束线, 于样品表面重合形成 TG^[52]; (b) 入射的 FEL 脉冲 (蓝色部分) 被一个传输相位光栅衍射。衍射阶之间的干涉产生了周期结构。探测光脉冲 (红色) 被瞬态光栅衍射到面阵探测器上, 通过调节探测光的时间延迟来测量 TG 激发后样品上的动力学^[53]

Fig. 18. Schematic of the X-ray TG set-up: (a) The incident FEL light is split by a splitting mirror and then reflected by the DL1—4 mirror group to form two beams with adjustable time delays, which overlap on the sample surface to form the TG^[52]; (b) the incident FEL pulse (blue) is diffracted by a transmission phase grating. Interference between the diffraction orders creates a periodic structure. The probe pulse (red) is diffracted by the transient grating onto the area detector. By adjusting the time delay of the probe pulse, the dynamics of the sample following TG excitation can be measured^[53].

对上述章节芯能级非线性谱学方法的更深和更全面的理解, 是发展未来“多维度芯能级谱学”的要素。最终目标是实现可以实时监测不同原子中心

之间的电子串扰。这方面的理论框架已经建立^[42,49,53–57], 初期原型实验也在逐渐实现, 相信在不久的将来得以推广。

5 结 论

FEL 上的散射和谱学方法正在逐渐建立, 表现为超快激光和同步辐射技术的优势融合, 能够在原子层面捕捉量子材料体系中超快的非平衡态动力学的行为细节。由于脉冲强度稳定性、谱稳定性和较大的位置抖动, FEL 在能量分辨、空间分辨等一些极端分辨下, 尚无法与同步辐射散射与谱学技术竞争, 主要优势在于利用时间分辨和全相干特性的散射和谱学方法。FEL 上的散射和谱学方法的研究内容, 与超快光学散射和谱学方法更为相似, 甚至是拓展和传承关系, 尤其在 X 射线非线性光学领域, 基本的参量转换、三波和四波混频技术已经得到演示, 这正是传统超快光学研究领域, 而在同步辐射上则无法实现。FEL 的脉冲时间抖动使得散射和谱学发展要求进行单脉冲采集, 再使用时间工具进行索引重排, 这就要求脉冲光子数够高, 单脉冲散射探测的信噪比足够好。FEL 的脉冲高光子数已经使得散射的信噪比比实验室超快 X 射线源大幅提升, 诸多散射技术也已经能够实现单脉冲采集, 但是对于诸如 RIXS 这类重要的谱学方法上, 归咎于 RIXS 散射截面太低 (百万分之一产率), 且信号 4π 立体角发散而难以实现。目前, 光栅单色器导致脉冲展宽, 单色化造成大量光子浪费是直接面临的问题, 近年来, 起源于超快光学的协方差谱学及时间分辨 2D-RIXS 技术为这个问题的解决带来新的希望。此外, 人们寄希望于借助 FEL 的相干性开发非线性光学研究手段, 以代替包括 RIXS 在内的谱学方法来测量量子材料的元激发和集体激发态。比如产生受激 RIXS 相干过程, 使之产生确定的动量转移方向, 提高散射截面、简化信号采集。实验上出现了使用高光子通量来抑制俄歇复合, 产生受激 RIXS 的研究, 然而这些研究还有很多争议, 没有列入本文介绍。

随着国内外众多 FEL 的建成, 新散射和谱学实验装置的建设, 相信这一领域的技术会加速发展, 也期待更多科研工作者能贡献与本文互补的或者更进一步的认识, 以及去完善尚待填补的空白。

参考文献

- [1] Rossbach J, Schneider J R, Wurth W 2019 *Phys. Rep.* **808** 1
- [2] Emma P, Akre R, Arthur J, et al. 2010 *Nat. Photonics* **4** 641
- [3] Ishikawa T, Aoyagi H, Asaka T, et al. 2012 *Nat. Photonics* **6** 540
- [4] Allaria E, Castronovo D, Cinquegrana P, et al. 2013 *Nat. Photonics* **7** 913
- [5] Wang H L, Yu Y, Chang Y, et al. 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 124301
- [6] Kang H S, Min C K, Heo H, et al. 2017 *Nat. Photonics* **11** 708
- [7] Milne C J, Schietinger T, Aiba M, et al. 2017 *Appl. Sci.* **7** 720
- [8] Zhao Z T, Wang D, Gu Q, Yin L X, Fang G P, Gu M, Leng Y B, Zhou Q G, Liu B, Tang C X, Huang W H, Liu Z, Jiang H D 2017 *Synchrotron Radiat. News* **30** 29
- [9] Ball P 2017 *Nature* **548** 7669
- [10] Halavanau A, Decker F J, Emma C, Sheppard J, Pellegrini C 2019 *J. Synchrotron Radiat.* **26** 635
- [11] Zhu Z Y, Zhao Z T, Wang D, Liu Z, Li R X, Yin L X, Yang Z H 2017 *Proceedings of the 38th International Free-Electron Laser Conference* Santa Fe, NeW Mexico, August 20–25, MOP055
- [12] Sinnermacher M, Moreno Carrascosa A, E Henriksen N, B Möller K, Kirrander A 2019 *J. Chem. Phys.* **151** 174302
- [13] Reich C, Gibbon P, Uschmann I, Förster E 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4846
- [14] Corde S, Ta Phuoc K, Lambert G, Fitour R, Malka V, Rousse A, Beck A, Lefebvre E 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 1
- [15] Zamponi F, Ansari Z, V. Korff Schmising C, Rothhardt P, Zhavoronkov N, Woerner M, Elsaesser T, Bargheer M, Trobitzsch-Ryll T, Haschke M 2009 *Appl. Phys. A* **96** 51
- [16] Rose-Petruck C, Jimenez R, Guo T, Cavalleri A, Siders C W, Rksi F, Squier J A, Walker B C, Wilson K R, Barty C P J 1999 *Nature* **398** 310
- [17] Cavalleri A, Tóth C, Siders C W, Squier J A, Ráksi F, Forget P, Kieffer J C 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 237401
- [18] Sokolowski-Tinten K, Blome C, Blums J, Cavalleri A, Dietrich C, Tarasevitch A, Uschmann I, Förster E, Kammeler M, Horn-von-Hoegen M, Von der Linde D 2003 *Nature* **422** 287
- [19] Fabricius N, Hermes P, Von der Linde D, Pospieszczyk A, Stritzker B 1986 *Solid State Commun.* **58** 239
- [20] Rethfeld B, Sokolowski-Tinten K, Von der Linde D, Anisimov S I 2002 *Phys. Rev. B* **65** 092103
- [21] Huang N S, Deng H X, Liu B, Wang D, Zhao Z T 2021 *The Innovation* **2** 100097
- [22] Zhao Z T, Wang D, Chen J H, et al. 2012 *Nat. Photonics* **6** 360
- [23] Kondratenko A M, Saldin E L 1980 *Part. Accel.* **10** 207
- [24] Fritz D M, Reis D A, Adams B, et al. 2007 *Science* **315** 633
- [25] Harmand, M, Coffee R, Bionta M R, et al. 2013 *Nat. Photonics* **7** 215
- [26] Epp S W, Hada M, Zhong Y, et al. 2017 *Struct. Dyn.* **4** 054308
- [27] Krasniqi F S, Zhong Y, Epp S W, Foucar L, Trigo M, Chen J, Reis D A, Wang H L, Zhao J H, Lemke H T, Zhu D, Chollet M, Fritz D M, Hartmann R, Englert L, Strüder L, Schlichting I, Ullrich J 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 105501
- [28] Chuang Y D, Lee W S, Kung Y F, et al. 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 127404
- [29] Först M, Beyerlein K R, Mankowsky R, Hu W, Mattoni G, Catalano S, Gilbert M, Yefanov O, Clark J N, Frano A, Glownia J M, Chollet M, Lemke H, Moser B, Collins S P, Dhesi S S, Caviglia A D, Triscone J M, Cavalleri A 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 027401
- [30] Doering D, Chuang Y D, Andresen N, Chow K, Contarato D, Cummings C, Domning E, Joseph J, Pepper J S, Smith B, Zizka G, Ford C, Lee W S, Weaver M, Patthey L, Weizcorick J, Hussain Z, Denes P 2011 *Rev. Sci. Instrum.* **82** 073303
- [31] Jang H Y, Kim H D, Kim M, et al. 2020 *Rev. Sci. Instrum.* **91** 083904
- [32] Trigo M, Fuchs M, Chen J, et al. 2013 *Nat. Phys.* **9** 790
- [33] Zhu D L, Robert A, Henighan T, T. Lemke H, Chollet M, Glownia J M, A. Reis D, Trigo M 2015 *Phys. Rev. B* **92** 054303
- [34] Engel R Y, Miedema P S, Turenne D, Vaskivskyi I, Brenner G, Dziarzhytski S, Kuhlmann M, Schunck J O, Döring F, Styrvoyedov A, Parkin S S P, David C, Schöffler-Langeheine C, Dürr H A, Beye M 2020 *Appl. Sci.* **10** 6947
- [35] Gerber S, Yang S L, Zhu D, et al. 2017 *Science* **357** 71
- [36] Krasniqi F S, Zhong Y P, Reis D A, et al. 2012 *Research in Optical Sciences*, IW1D. 2
- [37] Zastrau U, Appel K, Baehtz C, et al. 2021 *J. Synchrotron Radiat.* **28** 1393
- [38] Wollenweber L, Preston T R, Descamps A, et al. 2021 *Rev. Sci. Instrum.* **92** 013101
- [39] Dean M P M, Cao Y, Liu X, et al. 2016 *Nat. Mater.* **15** 601
- [40] Gerasimova N, La Civita D, Samoylova L, et al. 2022 *J. Synchrotron Radiat.* **29** 1299
- [41] Tollerud J O, Sparapassi G, Montanaro A, Asban S, Glerean F, Giusti F, Marciniak A, Kourousias G, Billè F, Cilento F, Mukamel S, Fausti D 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* **116** 5383
- [42] Chergui M, Beye M, Mukamel S, Svetina C, Masciovecchio C 2023 *Nat. Rev. Phys.* **5** 578
- [43] Harter J W, Zhao Z Y, Yan J Q, Mandrus D G, Hsieh D 2017 *Science* **356** 295
- [44] Lam R K, Raj S L, Pascal T A, et al. 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 23901
- [45] Zhao L, Belvin C A, Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Armitage N P, Hsieh D 2017 *Nat. Phys.* **13** 250
- [46] Uzundal C B, Jannuch S, Berger E, et al. 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 237402
- [47] Patterson B D 2010 *SLAC Technical Note* SLAC-TN-10-026
- [48] Glover T E, Fritz D M, Cammarata M, et al. 2012 *Nature* **488** 603
- [49] Rottke H, Engel R Y, Schick D, Schunck J O, Miedema P S, Borchert M C, Kuhlmann M, Ekanayake N, Dziarzhytski S, Brenner G, Eichmann U, von Korff Schmising C, Beye M, Eisebitt S 2022 *Sci. Adv.* **8** 5127
- [50] Beye M 2021 *Nat. Photonics* **15** 490
- [51] Bencivenga F, Mincigrucci R, Capotondi F, et al. 2019 *Sci. Adv.* **5** 5805
- [52] Mincigrucci R, Foglia L, Naumenko D, et al. 2018 *Nucl. Instrum. Meth. A* **907** 132
- [53] Rouxel J R, Fainozzi D, Mankowsky R, et al. 2021 *Nat. Photonics* **15** 499
- [54] Jonnard P, André J M, Le Guen K, Le, Wu M Y, Principi E, Simoncig A, Gessini A, Mincigrucci R, Masciovecchio C, Peyrusse O 2017 *Struct. Dyn.* **4** 054306
- [55] Foglia L, Mincigrucci R, Maznev A A, et al. 2023 *Photoacoustics* **29** 100453
- [56] Sumi T, Horio M, Senoo T, et al. 2022 *E-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **20** 31
- [57] Robin Y E, Oliver A, Kaan A, et al. 2023 *Struct. Dyn.* **10** 054501

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy

Advances in free-electron-laser based scattering techniques and spectroscopic methodsZhong Yin-Peng ^{#†} Yang Xia [#]*(Institute of Advanced Science Facilities, Shenzhen 518107, China)*

(Received 5 July 2024; revised manuscript received 15 August 2024)

Abstract

In 2005, the FLASH soft X-ray free-electron laser (FEL) in Hamburg, Germany, achieved its first lasing, which began an intensive phase of global FEL construction. Subsequently, the United States, Japan, South Korea, China, Italy, and Switzerland all began building such photon facilities. Recently, the new generation of FEL has started to utilize superconducting acceleration technology to achieve high-repetition-rate pulse output, thereby improving experimental efficiency. Currently completed facility is the European XFEL, ongoing constructions are the LCLS-II in the United States and the SHINE facility in Shanghai, and the facility in preparation is the Shenzhen superconducting soft X-ray free-electron laser (S³FEL).

These FEL facilities generate coherent and tunable ultrashort pulses ranging from the extreme ultraviolet to hard X-ray spectrum, which advances the FEL-based scattering techniques such as ultrafast X-ray scattering, spectroscopy, and X-ray nonlinear optics, thereby transforming the way we study correlated quantum materials on an ultrafast timescale.

The self-amplified spontaneous emission (SASE) process in FEL leads to timing jitter between FEL pulses and the synchronized pump laser, influencing the accuracy of ultrafast time-resolved measurements. To address this issue, timing tools have been developed to measure these jitters and reindexed each pump-probe signal after measurement. This success enables ultrafast X-ray diffraction (UXRD) to be first realized, and a systematic study of Peierls distorted materials is demonstrated. In addition, the high flux of FEL pulses enables Fourier transform inelastic X-ray scattering (FT-IXS) method, which can extract the phonon dispersion curve of the entire Brillouin zone by performing the Fourier transform on the measured momentum dependent coherent phonon scattering signals, even when the system is in a non-equilibrium state.

The UXRD is typically used to study ultrafast lattice dynamics, which requires hard X-ray wavelengths. In contrast, time resolved resonant elastic X-ray scattering (tr-REXS) in the soft X-ray regime has become a standard method of investigating nano-sized charge and spin orders in correlated quantum materials on an ultrafast time scale.

In correlated quantum materials, the interplay between electron dynamics and lattice dynamics represents another important research direction. In addition to Zhi-Xun Shen's successful demonstration of the combined tr-ARPES and UXRD method at SLAC, this paper also reports the attempts to integrate UXRD with resonant X-ray emission spectroscopy (RXES) for the simultaneous measurement of electronic and lattice dynamics.

Resonant inelastic X-ray scattering (RIXS) is a powerful tool for studying elementary and collective excitations in correlated quantum materials. However, in FEL-based soft X-ray spectroscopy, the wavefront tilt introduced by the widely used grating monochromators inevitably stretches the FEL pulses, which degrades the time resolution. Therefore, the new design at FEL beamlines adopts low line density gratings with long exit arms to reduce pulse stretch and achieve relatively high energy resolution. For example, the Heisenberg-RIXS instrument at the European XFEL achieves an energy resolution of 92 meV at the Cu L_3 edge and

[#] These authors contributed equally.[†] Corresponding author. E-mail: zhongyp@mail.iasf.ac.cn

approximately 150 fs time resolution.

In recent years, scientists at SwissFEL's Furka station have drawn inspiration from femtosecond optical covariance spectroscopy to propose a new method of generating two-dimensional time-resolved resonant inelastic X-ray scattering (2D tr-RIXS) spectra. This method involves real-time detection of single-shot FEL incident and scattered spectra, followed by deconvolution calculation to avoid photon waste and wavefront tilt caused by monochromator slits. The SQS experimental station at European XFEL, built in 2023, features a 1D-XUV spectrometer that utilizes subtle variations in photon energy absorption across the sample to induce spatial energy dispersion. Using Wolter mirrors, it directly images spatially resolved fluorescence emission from the sample onto the detector to generate 2D tr-RIXS spectra without the need for deconvolution. However, this design is limited to specific samples. Currently, the S³FEL under designing has a novel 2D tr-RIXS instrument that uses an upstream low line density grating monochromator to generate spatial dispersion of the beam spot, allowing the full bandwidth of SASE to project spatially dispersed photon energy onto the sample. Subsequently, an optical design similar to the 1D-XUV spectrometer will be employed to achieve 2D tr-RIXS spectra, thereby expanding the applicability beyond specific liquid samples. These new instruments are designed to minimize pulse elongation by fully utilizing SASE's full bandwidth, approaching Fourier-transform-limited RIXS spectra in both time and energy resolution.

Nonlinear X-ray optical techniques, such as sum-frequency generation (SFG) and second-harmonic generation, are adapting to X-ray wavelengths and opening up new avenues for detecting elementary excitations. The X-ray transient grating spectroscopy extends its capabilities to studying charge transport and spin dynamics on an ultrafast timescale. The future development of these scattering methods provides unique opportunities for detecting dynamical events in various systems, including surface and interface processes, chirality, nanoscale transport, and so-called multidimensional core-level spectroscopy.

Keywords: free electron laser, ultrafast X-ray scattering, ultrafast X-ray spectroscopy, X-ray nonlinear optics

PACS: 41.60.Cr, 78.70.Ck, 75.78.Jp, 78.70.En, 78.47.je

DOI: [10.7498/aps.73.20240930](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240930)

CSTR: [32037.14.aps.73.20240930](https://cstr.net.cn/detail/32037.14.aps.73.20240930)

专题: 关联电子材料与散射谱学

铁基超导研究中的单轴应变调控方法*

李春熠 莫子夜 鲁兴业†

(北京师范大学物理与天文学院, 高等量子研究中心, 北京 100875)

(2024 年 8 月 2 日收到; 2024 年 9 月 1 日收到修改稿)

在超导和强关联电子材料的研究中, 通过引入压力和应变改变晶格参数和对称性, 是调控体系电子性质的有效实验手段. 在静水压和外延薄膜面内应变的调控中, 晶格参数的变化可以引起电子结构的显著改变, 进而诱导出新奇的物理现象. 相比这两种方法, 近年来开始被广泛采用的单轴应变调控方法, 除了可以改变晶格参数, 还可以直接破缺和调控体系的对称性, 影响体系的电子有序态乃至集体激发. 弹性单轴应变作为对称性破缺场, 可以作为电子向列相及其涨落的探针; 应变对超导和电子向列相的调控, 也可以为理解体系中电子态的微观机制提供实验依据. 本文将介绍单轴应变调控的基本概念、实验方法的发展, 以及采用这些方法调控铁基超导体中的超导和电子向列相等方面的一些研究进展, 并简单介绍单轴应变在其他量子材料中的应用.

关键词: 强关联电子, 铁基超导, 单轴应变, 弹性电阻系数

PACS: 71.27.+a, 74.70.-b, 75.30.Et, 74.25.F-

DOI: 10.7498/aps.73.20241080

CSTR: 32037.14.aps.73.20241080

1 引言

在超导研究领域, 当前有 4 类超导体受到了研究人员的广泛关注, 分别是铜氧化物高温超导^[1]、铁基高温超导^[2]、镍氧化物超导^[3-5]以及笼目晶格超导体^[6-8]. 这些材料都具有层状结构, 超导电性出现在其中的载流层 (如 CuO 面、FeAs/Se 层等). 在这些体系中, 前 3 个都属于 (近) 四方相 (tetragonal) 结构, 其单胞的结构对称性可以由 D_{4h} 点群进行描述; 第 4 个则为六方晶系 (hexagonal), 其单胞的结构对称性可以由 D_{6h} 点群进行描述.

在这些超导材料的物性研究中, 静水压 (hydrostatic pressure) 一直扮演着重要的角色^[4,5,9,10]. 通过压缩晶格间距, 静水压可以对体系的电子性质 (包括超导电性) 进行连续调控, 并可能在其中

诱导出新奇的量子现象和相变^[11]. 现代的静水压技术可以给样品施加超过 200 GPa 的压强, 在多种 (常压) 非超导的材料中诱导出具有较高超导转变温度 (T_c) 的超导电性^[4,5,12].

利用晶格失配, 通过单晶衬底对生长于其上的外延薄膜施加面内应变 (同时也可以带来 c 轴的晶格变化), 是另一种通过应变调控超导电子态的实验手段. 对于氧化物材料, 通常可以施加大小约为 -2% — $+2\%$ 的面内应变 (“+”和“-”分别表示拉伸和压缩)^[13,14].

对 D_{4h} 点群描述的体系, 任意弹性压强产生的应变, 均可以分解到其不可约表示 A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} 对应的应变上 ($\varepsilon_{A_{1g}}$, $\varepsilon_{B_{1g}}$, $\varepsilon_{B_{2g}}$). 如图 1 所示, $\varepsilon_{A_{1g},1} = 1/2(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})$ 和 $\varepsilon_{A_{1g},2} = \varepsilon_{zz}$ 分别表示 ab 面内的和沿 c 方向的未破缺体系对称性的应变^[15]. 在弹性压强范围内, 静水压、外延面内应变以及

* 中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2243300003)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2021YFA1400401) 和国家自然科学基金 (批准号: 12174029, 11922402) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luxy@bnu.edu.cn

c 方向单轴压, 均不改变体系对称性, 都可以分解为 $\varepsilon_{A_{1g,1}}$ 和 $\varepsilon_{A_{1g,2}}$. 因此, 虽然前两者都可以施加较大范围的压强或应变, 但本质上上述 3 种技术 (在弹性压强范围内) 无法对体系的对称性进行调控. 当体系中存在破缺对称性的序参量及其电子不稳定性时, $\varepsilon_{A_{1g}}$ 很难与之耦合并对其进行有效调控.

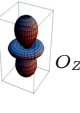
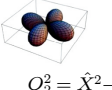
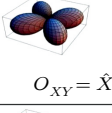
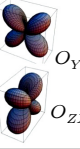
D_{4h} 4/ $m\bar{m}m$	Orbitals, quadrupoles	Elastic strain, deformation	Elastic constants
Γ_1		 $\varepsilon_{XX} + \varepsilon_{YY}$	$\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12})$
A_{1g}	 $O_{ZZ} = \hat{Z}^2$	 ε_{ZZ}	C_{33}
Γ_3 B_{1g}	 $O_x^2 = \hat{X}^2 - \hat{Y}^2$	 $\varepsilon_{XX} - \varepsilon_{YY}$	$C_E = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$
Γ_4 B_{2g}	 $O_{XY} = \hat{X}\hat{Y}$	 ε_{XY}	C_{66}
Γ_5 E_g	 $O_{YZ} = \hat{Y}\hat{Z}$ $O_{ZX} = \hat{Z}\hat{X}$	 ε_{YZ}  ε_{ZX}	C_{44}

图 1 D_{4h} 点群中 6 个不可约表示下的轨道、电四极子、弹性应变及其对应的弹性模量的示意图和表达式^[16]

Fig. 1. Schematic diagram and expression of the orbitals, quadrupoles, elastic strains and their corresponding elastic modulus classified into the six irreducible representation of point group D_{4h} ^[16].

与以上方法相比, (ab 面内的) 单轴压强和应变, 根据所施加的方向不同, 并考虑泊松效应, 可以分解为反对称的 $\varepsilon_{B_{1g}}$ 和 $\varepsilon_{B_{2g}}$ 以及对称的 $\varepsilon_{A_{1g}}$. 面内单轴应力和应变对体系电子态的调控, 进一步结合静水压或者 c 方向单轴压的调控效果, 可以将各不可约表示应变对体系性质的影响完全分解出来^[15]. 考虑到各不可约表示的应变影响的轨道不同, 以及体系中可能存在电子向列相等具有较低对称性的有序态 (或不稳定性), 各应变对电子性质的调控作用可以提供理解其中新奇电子态乃至超导微观机制的重要信息^[16].

单轴应力对超导的调控可以追溯到 1992 年, Welp 等^[17] 沿 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的 a, b, c 三个方向分别施加单轴压强, 发现单轴压对 T_c 有一定调控作用, T_c 在各方向的单轴压力下线性增大或减小. 在后

续的研究中, 研究者们发现在有些铜氧化物体系中, 单轴压力对 T_c 的调控更加显著^[18]. 单轴压强也常被用于对正交相铜氧化物单晶样品进行退孪晶^[19]. 在同一时期, 研究人员也开始使用压电陶瓷堆 (piezoelectric stack) 作为衬底给粘贴于其上的半导体材料施加单轴应变, 以对其电子结构和性质进行调控^[20].

在过去十几年中, 得益于铁基超导体中电子向列相相关的研究^[21–23], 以及钽氧化物超导体 Sr_2RuO_4 中超导微观配对机制的研究^[24,25], 采用单轴压强 (应力) 和应变对有序态进行调控的方法发展很快. 基于压电陶瓷堆的弹性电阻系数测量方法, 已经成为探测电子向列相及其极化率的标准方法^[26,27]; 由多个压电陶瓷堆构建的单轴应变装置, 已经商业化并成为一种容易获得的实验工具^[24,28,29].

在铁基超导的研究中, 从最初单轴压力退孪晶装置^[21], 到直接利用压电陶瓷产生可调微小应变测量向列极化率的装置^[26], 又进一步升级到多个压电陶瓷堆的单轴应力/应变的调控装置^[15], 研究人员已经能够利用这些技术和方法开展很多与超导、有序态 (如电子向列相)、磁激发相关的研究^[30–32]. 针对形态不同的样品, 还衍生出了通过衬底给晶体薄片 (thin flake) 施加应变的技术, 可以在衬底上吸附或粘贴样品, 利用衬底传导应变^[29]. 相关方法也被用于非弹性中子和 X 射线散射谱学技术, 实现了单轴应变下磁激发谱以及向列自旋关联的详细测量^[31,33].

本文将主要介绍铁基超导体中单轴应变下的测量和调控方法. 单轴应变技术一方面可以对样品退孪晶, 以揭开被孪晶结构掩盖的本征物理性质; 一方面可以作为“对称性破缺场”引入, 不可约表示应变可以调控铁基超导体中的各种交织序. 例如, 采用弹性电阻测量向列极化率, 可以研究电子向列相及其涨落乃至向列临界点等; 通过对超导样品施加单轴应变, 可以实现对其 T_c 、结构相变 (T_s)、反铁磁相变 (T_N)、电荷密度波相变 (T_{CDW}) 等的调控, 对其竞争和共存关系进行研究. 第 2 节介绍单轴应变相关的基础知识, 介绍刚度和柔度张量及其在旋转下的变换, 为介绍单轴应变技术的具体应用奠定基础. 第 3 节将对铁基超导体进行简单介绍, 并讨论单轴压强退孪晶技术的兴起和发展. 第 4 节将介绍基于压电陶瓷堆产生连续可调微小

应变技术发展起来的弹性电阻系数测量技术. 在朗道二级相变理论框架下, 该方法已经发展成测量电子向列相及其极化率的标准方法. 第 5 节将讨论采用单轴应变调控技术, 对铁基超导体中有序态(如电子向列相、超导)及其相互作用等方面的研究进展. 第 6 节将介绍铁基超导之外、适合开展单轴应变调控的材料体系. 第 7 节给出简单的总结和展望.

2 单轴应变和弹性模量

当一个物体(承受负载)受外力时, 它所经历形变可以由两个物理量来描述: 物体内部的应力(stress)和应变(strain). 这两个量都是物体内的张量场. 应力是以 N/m^2 (同 Pa) 为单位描述力在物体内部分布的量, 而应变用来衡量物体内部体积或长度的相对变化, 无量纲. 广义上来讲, 应力张量可以认为是压强, 应变张量可以看作是体积的变化. 因此, 应力和应变也是一对热力学共轭量. 如图 2 所示, 对于物体中任意给定的平面, 作用在该平面上的内力可以分解为一个法向分量, 称作正应力(σ), 对应正应变, 以及两个面内分量, 称作剪切应力(τ), 对应剪切应变^[34].

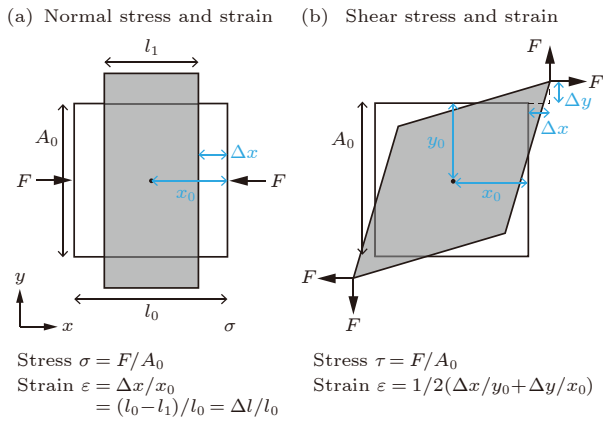


图 2 应力和应变的定义 (a) 正应力和正应变; (b) 剪切应力和剪切应变, x_0 和 y_0 是原始点的坐标, Δx 和 Δy 是该点的位移, l_0 是固体原本的长度, l_1 是固体产生形变后的长度, F 为对固体施加的应力, A_0 为受力面的面积

Fig. 2. Definitions of stress and strain: (a) Normal stress and normal strain; (b) shear stress and shear strain, x_0 and y_0 are the coordinates of the original point, and Δx and Δy are the displacements of the point. l_0 is the original length of the solid, and l_1 is the length of the strained solid. F is the stress applied to the solid, and A_0 is the area of the stressed surface.

在直角坐标系下, 应变张量可以写作:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{yx} & \varepsilon_{yy} & \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} & \varepsilon_{zy} & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix}. \quad (1)$$

其对角项为正应变, 非对角项为剪切应变, 如图 2 所示. 在弹性应力和应变的范围内, 弹性固体受到的单轴应力和应变呈线性关系, 即胡克定律 $\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{E}\boldsymbol{\varepsilon}$ ($\mathbf{E}$ 为材料的杨氏模量), 剪切应力和应变之间存在类似关系 $\boldsymbol{\tau} = \mathbf{G}\boldsymbol{\varepsilon}$ ($\mathbf{G}$ 为剪切模量). 在三维空间中, $\mathbf{E}$ 和 $\mathbf{G}$ 可以推广为一个四阶张量, 可以表示为 6×6 的矩阵 $\mathbf{C}$, 即刚度张量 (stiffness tensor):

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \mathbf{C} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ 2\varepsilon_{yz} \\ 2\varepsilon_{zx} \\ 2\varepsilon_{xy} \end{pmatrix}. \quad (2)$$

由于对称性, 刚度张量是一个转置矩阵, 最多有 21 个独立的元素. 如果材料具有进一步的对称性, 元素的个数会进一步减少. 对于四方晶系的材料, 其刚度张量只有 6 个独立的元素, 如 (3) 式所示:

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix}. \quad (3)$$

很明显, 正应力和正应变的子矩阵 $\mathbf{A}$, 与剪切应力和剪切模量的子矩阵 $\mathbf{D}$, 两者互相独立. 因此, 可以简单将刚度张量写为

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} \mathbf{A} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{D} \end{pmatrix}. \quad (4)$$

类似地, 通过应变和应力的关系还可以定义柔度张量 (compliance tensor) $\mathbf{S}$, $\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{S}\boldsymbol{\sigma}$ (注意此处采用的是 Voigt 符号, 剪切应变 $\gamma_{ij} = 2\varepsilon_{ij}$, $i \neq j$). 柔度张量是刚度张量的逆矩阵 $\mathbf{S} = \mathbf{C}^{-1}$. 由 (3) 式、(4) 式可以写出柔度张量的表达式:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \mathbf{A}^{-1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{D}^{-1} \end{pmatrix}, \quad (5)$$

其中,

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}{\det(\mathbf{A})} & \frac{C_{13}^2 - C_{12}C_{33}}{\det(\mathbf{A})} & \frac{(C_{12} - C_{11})C_{13}}{\det(\mathbf{A})} \\ \frac{C_{13}^2 - C_{12}C_{33}}{\det(\mathbf{A})} & \frac{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}{\det(\mathbf{A})} & \frac{(C_{12} - C_{11})C_{13}}{\det(\mathbf{A})} \\ \frac{(C_{12} - C_{11})C_{13}}{\det(\mathbf{A})} & \frac{(C_{12} - C_{11})C_{13}}{\det(\mathbf{A})} & \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{\det(\mathbf{A})} \end{pmatrix},$$

$$\det(\mathbf{A}) = (C_{11} - C_{12})[C_{33}(C_{11} + C_{12}) - 2C_{13}^2], \quad (6)$$

$$\mathbf{D}^{-1} = \begin{pmatrix} 1/C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 1/C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 1/C_{66} \end{pmatrix}. \quad (7)$$

对于铁基超导, 常用的单轴加压方向除了四方相的 [100] 外, 还有四方相的 [110] 方向, 亦即 Fe—Fe 键方向 (有时还会将 Fe—Fe 键方向定义为 a/b 轴). 在这种情况下利用刚度或柔度张量, 可以将矩阵绕 c 轴旋转 45° . 旋转后的应力矢量、应变矢量和柔度张量的关系为 $\boldsymbol{\varepsilon}' = \mathbf{S}'\boldsymbol{\sigma}'$, 其中 $\boldsymbol{\varepsilon}' = \mathbf{R}\boldsymbol{\varepsilon}$, $\boldsymbol{\sigma}' = \mathbf{R}\boldsymbol{\sigma}$, $\mathbf{R}$ 为旋转矩阵 (rotation matrix). 旋转后的柔度张量可表示为 $\mathbf{S}' = \mathbf{R} \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{R}^{-1}$.

对于任意旋转角度 θ , $\mathbf{R}_{6 \times 6}$ 的一般表达式为

$$\mathbf{R} = \begin{pmatrix} \cos^2 \theta & \sin^2 \theta & 0 & 0 & 0 & 2 \cos \theta \sin \theta \\ \sin^2 \theta & \cos^2 \theta & 0 & 0 & 0 & -2 \cos \theta \sin \theta \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ -\cos \theta \sin \theta & \cos \theta \sin \theta & 0 & 0 & 0 & \cos^2 \theta - \sin^2 \theta \end{pmatrix}, \quad (8)$$

旋转后的柔度张量的对称性保持不变:

$$\mathbf{S}' = \begin{pmatrix} S'_{11} & S'_{12} & S'_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S'_{12} & S'_{11} & S'_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S'_{13} & S'_{13} & S'_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S'_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S'_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S'_{66} \end{pmatrix}, \quad (9)$$

其非零矩阵元的表达式分别为

$$S'_{11} = \frac{(C_{11} - C_{12})C_{33}}{2 \det(\mathbf{A})} + \frac{1}{2C_{66}}, \quad (10)$$

$$S'_{12} = \frac{(C_{11} - C_{12})C_{33}}{2 \det(\mathbf{A})} - \frac{1}{2C_{66}}, \quad (11)$$

$$S'_{13} = \frac{(C_{12} - C_{11})C_{13}}{\det(\mathbf{A})}, \quad (12)$$

$$S'_{33} = \frac{C_{11}^2 - C_{12}^2}{\det(\mathbf{A})}, \quad (13)$$

$$S'_{44} = 1/C_{44}, \quad (14)$$

$$S'_{66} = 1/(C_{11} - C_{12}). \quad (15)$$

对于四方晶系, 杨氏模量 $\mathbf{E}$ 和剪切模量 $\mathbf{G}$ 依赖于方向, 3 个高对称性轴向的杨氏模量为 $E_x = \sigma_{xx}/\varepsilon_{xx}$

(y, z 轴类似), 三轴的垂直面内的剪切模量为 $G_{xy} = \sigma_{xy}/\varepsilon_{xy}$ (yz, zx 面类似). 由于泊松效应, 不同轴的正应变之间存在耦合, 存在非零的非对角矩阵元. 泊松比定义为 $\nu_{ij} = -\varepsilon_j/\varepsilon_i$, 意为当沿 i 轴的负载产生 ε_i 的应变时, 由于泊松效应, 在垂直的 j 轴会诱导出反向的应变 ε_j , 对于大多数材料, $0 < \nu < 0.5$. 柔度张量可以通过泊松比、杨氏模量、剪切模量来表示:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} \frac{1}{E_x} & -\frac{\nu_{xy}}{E_x} & -\frac{\nu_{xz}}{E_z} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{xy}}{E_x} & \frac{1}{E_x} & -\frac{\nu_{xz}}{E_z} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{xz}}{E_z} & -\frac{\nu_{xz}}{E_z} & \frac{1}{E_z} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{xy}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{yz}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{xy}} \end{pmatrix}. \quad (16)$$

在体系的刚度(柔度)张量已知的情况下,可以将泊松比计算出来.例如,泊松比 ν_{ab} (ν_{12})和 ν_{ac} (ν_{13})的表达式分别为

$$\nu_{12} = -\frac{S_{12}}{S_{11}} = \left| \frac{C_{13}^2 - C_{12}C_{33}}{C_{11}C_{13} - C_{13}^2} \right|, \quad (17)$$

$$\nu_{13} = -\frac{S_{13}}{S_{11}} = \left| \frac{(C_{12} - C_{11})C_{13}}{C_{11}C_{13} - C_{13}^2} \right|. \quad (18)$$

当沿四方相[110]方向施加单轴负载时,面内和面外泊松比也可以由 $\nu'_{12} = -\frac{S'_{12}}{S'_{11}}$ 和 $\nu'_{13} = -\frac{S'_{13}}{S'_{11}}$ 计算得到(参照(10)式—(12)式).由于 C_{13} 从实验上很难测得,泊松比难以精确计算,因此在实验上直接测量更为方便.在泊松比已知、应变精确可控的情况下,可以方便地将单轴压强产生的应变分解为 $\varepsilon_{A_{1g}}$, $\varepsilon_{B_{1g}}$ 和 $\varepsilon_{B_{2g}}$ (转换方法如图3所示).

此外,实验上很多时候是沿着四方相的[100]和[110]施加单轴压力或者拉力,这时需要通过相应的杨氏模量来进行分析和计算.由(16)式可知, $E_x = 1/S_{11}$.参照(6)式和(10)式,可以得到用刚度张量矩阵元表示的四方相[100]和[110]方向的杨氏模量:

$$Y_{[100]} = C_{11} + \frac{(2C_{12} - C_{11})C_{13}^2 - C_{12}^2C_{33}}{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}, \quad (19)$$

$$Y_{[110]} = 2 \left[\frac{1}{C_{66}} + \frac{1}{C_{11} + C_{12} - 2C_{13}^2/C_{33}} \right]^{-1}. \quad (20)$$

实验上发现 C_{66} 受到了电子向列相及其涨落(电子不稳定性)的强烈影响,其在超导转变附近也有明显的变化,通过测量 C_{66} 对掺杂和温度的依赖关系,可获得很多与电子向列相等有关的信息[35,36].实验上,由弹性模量和声速的关系为 $C = \rho v^2$,可以通过超声脉冲回波测量不同方向的声速,得到部分弹性模量[37].此外,通过基于电容变化的高精度膨胀计(capacitive dilatometer),可以直接监测 $Y_{[110]}$ 的演化[35].在铁基超导体中,(20)式中括号内的第2项一般比第1项小很多,因此可以通过 $Y_{[110]}$ 来反映 C_{66} .该方法在铁基超导体的相图和电子向列相的研究中发挥了重要作用[36].

电子有序态的序参量 ψ 与弹性应变 ε 之间存在两种耦合形式,一种是具有 $\psi\varepsilon$ 形式的双线性耦合(bilinear coupling),另一种是具有 $\psi^2\varepsilon$ 形式的磁致伸缩(磁弹性)耦合.由于这两种耦合都会导致晶体对称性的降低,因而弹性应变被称为“对称

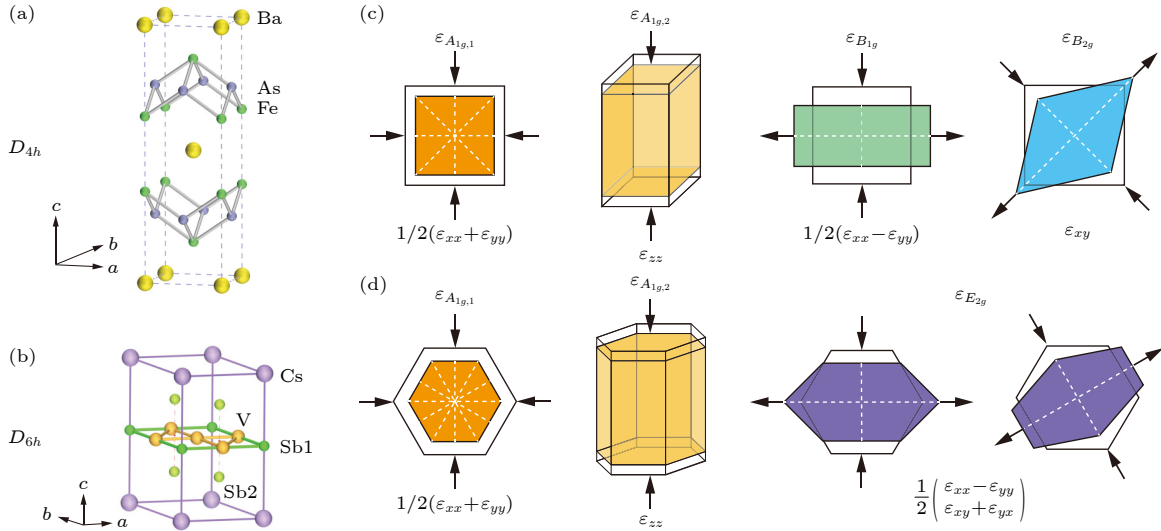


图3 D_{4h} 和 D_{6h} 点群固体在不同对称性通道中的应变模式 (a) BaFe₂As₂ 晶体的结构示意图; (b) CsV₃Sb₅ 晶体的结构示意图; (c) 四方晶系材料中的应变在不可约表示 $A_{1g,1}$, $A_{1g,2}$, B_{1g} 和 B_{2g} 对称性通道中的应变分解, A_{1g} 应变维持 C_4 旋转对称性, B_{1g} 和 B_{2g} 应变将 C_4 对称性降低到 C_2 ; (d) 六方晶系材料中的应变在不可约表示 $A_{1g,1}$, $A_{1g,2}$ 和 E_{2g} 对称性通道中的应变分解. A_{1g} 应变维持 C_6 旋转对称性, E_{2g} 应变将对称性降低到 C_2 旋转对称性, 白色虚线表示对称轴

Fig. 3. Irreducible strains of D_{4h} and D_{6h} point group: (a) Crystal structures of BaFe₂As₂; (b) crystal structures of CsV₃Sb₅; (c) in D_{4h} materials, strain can be decomposed into the irreducible strains in the $A_{1g,1}$, $A_{1g,2}$, B_{1g} and B_{2g} symmetry channels, the A_{1g} strain preserves the C_4 rotational symmetry, and the B_{1g} and B_{2g} strains lower the primary symmetry to the C_2 rotational symmetry; (d) in D_{6h} materials, strain can be decomposed into irreducible strains in the $A_{1g,1}$, $A_{1g,2}$ and E_{2g} symmetry channels, the A_{1g} strain preserves the C_6 rotational symmetry, and the E_{2g} strain lowers the symmetry to the C_2 rotational symmetry, the white dotted line indicates the axis of symmetry.

性破缺场”^[38]. 这使得向物体引入弹性应变, 成为研究其对称性破缺、电子各向同/异性、相变等的重要调控手段. 如前所述, 这也使得弹性模量的测量成为了一种探究电子有序态及其涨落的有力探针. 此外, 不可约表示下的弹性应变具有与特定电四极矩相同的对称性 (图 1). 它们可以与轨道自由度耦合起来, 提供轨道的相关信息. 综合弹性应变对固体产生的多种效应以及弹性响应的敏感性、测量微小响应的可操作性, 应变技术已经成为一种研究固体材料的重要实验手段.

3 铁基超导体和退孪晶

3.1 铁基超导体

从 2008 年 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 被发现以来, 多种铁基超导体相继被发现, 并引起了持续的研究热潮^[2,39,40]. 铁基超导体通常是层状化合物, 其核心组成单元是 FeAs/FeSe 层. 由于这种层状特征, 铁基超导电性表现出很强的面内面外各向异性. 根据化合物中的元素配比, 铁基超导可以分为“11” (FeSe , FeTe 等), “111” (NaFeAs 等), “1111” (LaOFeAs 等), “122” (BaFe_2As_2 等) 等多个体系. 根据 Fe 的配体元素不同, 铁基超导又可分为铁砷和铁硒基超导体.

铁基超导的母体 (如 BaFe_2As_2 , FeSe) 通常是多带 ($3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$) 反铁磁关联洪特金属 (Hund's metal). 对于很多铁砷超导体, 如掺杂的 BaFe_2As_2 体系, 母体在降温过程中会经历一个从高温四方相到低温正交相的结构相变 ($T_s \approx 138$ K), 以及条纹反铁磁相变 ($T_N \leq T_s$). 随着掺杂量的增大, T_s 和 T_N 逐渐被抑制, 超导电性逐渐出现并在正交相和反铁磁相消失的区域达到最佳 T_c ^[2] (图 4(a))^[41]. 由于在铁基超导的顺磁正交相区域发现了很强的两重旋转对称的电子各向异性, 这一区域又被称为电子向列相 (electronic nematic phase). 相对应地, T_s 也被称为向列相变 (nematic phase transition)^[23].

在 FeSe 体系中仅有一个结构相变, 在更低的温度下不存在反铁磁序, 而是存在一个 $T_c \approx 8$ K 的超导基态. 在 S 掺杂的 FeSe 体系 ($\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$) 中, 随着掺杂的增加, T_s 逐渐被抑制, 并在 $x \approx 0.17$ 达到一个电子向列相的量子临界点 (nematic quantum critical point, NQCP)^[42,43]. 在该体系中, 最佳超导出现在 $x \approx 0.08$ 而非向列相边缘 (图 4(b))^[44]. 由于

没有磁相变和存在 NQCP, $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 及相关体系被认为是研究电子向列相及其与超导关联的理想体系^[42]. 例如, 研究人员发现, $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 中的 NQCP 显著影响了体系的超导性质, 其两侧的超导配对对称性或超导能隙的结构可能有显著差别^[45–48]. 铁基超导相图中出现的与超导电性交织在一起, 或竞争、或共存的有序态 (交织序, intertwined order), 如反铁磁序、电子向列相, 它们与超导的相互作用是理解超导微观配对机制的关键^[40].

3.2 正交相孪晶和单轴压强退孪晶

由于体系中存在从四方相到正交相的结构相变 (母体的 T_s 一般在 90–200 K), 单晶样品在进入正交相时会产生方向相差 90° 的孪晶^[49]. 如图 4(c), (d) 所示, 不同方向孪晶的平均分布使得体系整体呈现出 C_4 对称性, 掩盖了体系的本征的 C_2 对称性^[21]. 为了揭示体系在正交相中的本征电子性质, 需要对单晶样品进行退孪晶. 由于铁基超导正交相的晶格参数 $a_0 > b_0$ (如 BaFe_2As_2 和 FeSe 的正交畸变 $\delta = (a - b)/(a + b)$ 最大在 0.3% 左右), 沿正交相的 a/b 方向施加单轴拉力或者压力, 可以有效地消除孪晶 (图 4(e), (f))^[21,50,51].

早在 1990 年代, 单轴压力已经证实可以有效消除正交相 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 中的孪晶^[19]. 2009 年, Tanatar 等^[49] 首先采用偏振光显微镜和高分辨 X 射线衍射对铁基超导体中的孪晶进行了观察, 并于 2010 年报道了单轴拉力机械退孪晶的方法. 采用该方法, Tanatar 等^[51] 发现退孪晶的铁基超导母体中, 存在很强的 a/b 电阻各向异性; 在微小的单轴拉力下, BaFe_2As_2 的电阻各向异性可以持续到 ~ 200 K.

同一时期, Chu 等^[21] 采用一种单轴压强机械装置给 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 退孪晶, 系统研究了该体系中在单轴压强下的面内电阻 (ρ_a, ρ_b) 各向异性, 发现正交相中 ρ_a 和 ρ_b 在欠掺杂区域 (2.5% 到 5%) 可以相差几倍, 甚至其随温度变化趋势定性不同 (ρ_a 整体呈现金属性, ρ_b 表现出类似绝缘体的电阻行为). 此外, 单轴压强约为 5 MPa 时, 在欠掺杂区域体系的电阻各向异性可以持续到明显高于 T_s 的温度. 而这种单轴压强下的电阻各向异性在过掺杂区域基本消失. 由于体系的正交晶格畸变很小且随掺杂单调减小, 而电阻各向异性很大且在超导边缘出现极大值, 加之上述的实验结果, 作者认为在体

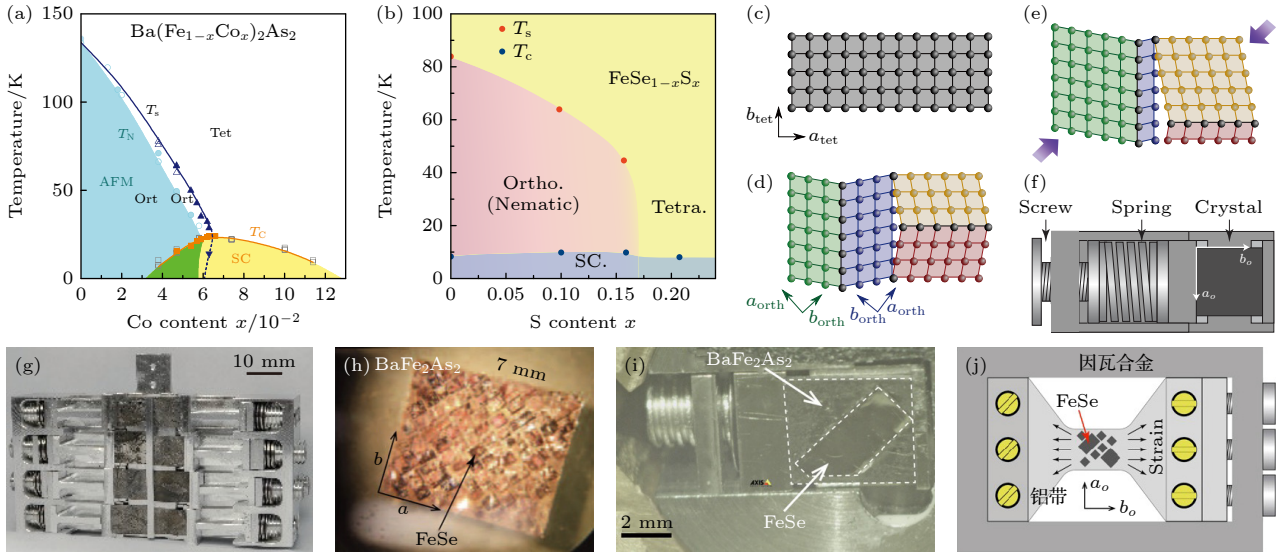


图 4 (a), (b) $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 和 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 的相图^[41,44]; (c)—(e) 正交相孪晶的形成和单轴压力退孪晶示意图^[50]; (f) 单晶样品的单轴加压装置示意图^[30], 适用于电阻、中子和 X 射线衍射测量; (g) 适用于多片 BaFe_2As_2 及类似单晶样品的退孪晶装置^[58]; (h) 表面粘满 FeSe 单晶样品的 BaFe_2As_2 单晶^[62]; (i) RIXS 实验中, 采用 BaFe_2As_2 作衬底退孪晶 FeSe 的装置示意图^[31]; (j) 采用因瓦合金固定铝带来施加各向异性应变进而退孪晶大量 FeSe 单晶的装置示意图^[33]

Fig. 4. (a), (b) Phase diagram of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ and $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ^[41,44]; (c)—(e) schematic diagrams of the formation of orthogonal twins and detwinning under uniaxial pressure^[50]; (f) schematic diagram of a uniaxial-pressure device^[30], suitable for resistance, neutron, and X-ray diffraction measurements; (g) a uniaxial-pressure device suitable for detwinning multiple pieces of BaFe_2As_2 ^[58]; (h) a BaFe_2As_2 single crystal with many pieces of FeSe single crystals glued on the surface^[62]; (i) a device used to detwin FeSe with a BaFe_2As_2 substrate in RIXS experiments^[31]; (j) schematic diagram of a device using invar alloy to fix an aluminum strip to apply anisotropic strain for detwinning large amounts of FeSe single crystals^[33].

系的正交相中存在电子向列相, 而单轴压力下 T_s 以上的电阻各向异性则是向列涨落区存在向列极化率的表现. 尽管理论上早有关于铁基超导体中向列相的假说, Chu 等^[21] 的实验结果是铁基超导体中向列相研究的开创性工作.

此后, 采用类似的单轴压力和拉力退孪晶的方法, 研究人员对各种体系中的电阻各向异性开展了研究, 发现这一现象普遍存在于铁基超导的大多数体系之中. 更进一步, 研究人员将单轴压力退孪晶的方法和角分辨光电子谱 (ARPES)^[52–54]、红外光谱^[55,56]、中子散射^[30,57,58]、X 射线散射等实验技术相结合^[51], 从电子结构、光电导、结构和磁相变、低能磁激发谱等方面, 为理解铁基超导体正交相中本征的电子性质、电荷和自旋动力学、电子向列相及其与超导关联提供了很多重要的实验证据^[23].

3.3 通过特定衬底退孪晶

虽然单轴压强退孪晶方法结合多种实验手段获得了巨大成功, 但是对有些铁基超导体体系, 如 FeSe 等, 样品通常很薄且非常脆弱, 常规的单轴加压方式很难对其退孪晶. 2016 年, Tanatar 等^[59] 采用其

发展的单轴拉力退孪晶方法, 对 FeSe 进行退孪晶并研究其电阻各向异性. 但是这种方法较难与其他实验手段进行结合.

受通过压电陶瓷作为衬底施加单轴应变的启发 (压电陶瓷作为衬底能够施加的应变约小于 0.1%, 不足以给 FeSe 等样品退孪晶), He 等^[60,61] 采用玻璃纤维增强的塑料片 (glass fiber reinforced plastic, GFRP) 作为衬底, 以及普通 PEEK 作为衬底结合在样品两端粘胶的方法, 对 BaFe_2As_2 和 FeSe 进行 (部分) 退孪晶. 在这种方法中, 借助了衬底在降温时会产生很强的 (各向异性) 收缩的特点, $\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$ 随温度变化, 在低温下可达 -0.6%—1%.

受该方法的启发, Chen 等^[62] 提出了采用 BaFe_2As_2 单晶作为衬底为粘贴在其上的 FeSe 进行退孪晶的方法 (图 4(g), (h)). BaFe_2As_2 的结构相变温度 $T_s \approx 138$ K. 在单轴压力下, BaFe_2As_2 在略低于 T_s 的温度即可产生 $(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \approx 0.7\%$ ($x//[110]_T$) 的各向异性应变. 相比之下, FeSe 的 $T_s \approx 90$ K, 正交晶格畸变 $\delta \approx 0.27\%$, 对应的各向异性应变为 $(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \approx 0.54\%$ ($x//[110]_T$). 因此, 该方法很快被用于 FeSe 的非弹性中子散射^[62]、

ARPES^[54]、共振非弹性 X 射线散射 (resonant inelastic X-ray scattering) 的研究中 (图 4(i))^[31]. Chen 等^[62] 采用非弹性中子散射得以研究退孪晶 FeSe 低能磁激发的对称性, 发现自旋共振峰只出现在反铁磁波矢 $Q = (1, 0)$ 处, 表明 FeSe 中的超导电性为自旋涨落驱动的 d_{yz} 轨道选择的电子配对. Yi 等^[54] 采用 ARPES 详细研究了退孪晶 FeSe 的本征电子结构, 为理解电子向列相和超导微观起源提供了实验基础. 我们采用 RIXS 研究了退孪晶 FeSe 中的向列自旋关联的强度和能量尺度, 及其随温度的演化, 相关结果表明电子向列相是自旋自由度驱动的^[31].

上述退孪晶方法虽然有很多优点, 但也有难以克服的缺点. 在退孪晶 FeSe 的非弹性中子散射研究中, 作为衬底的 BaFe_2As_2 本身也具有很强的磁激发信号, 且其在倒空间的分布区域与 FeSe 中的情况类似. 之所以能开展文献^[62] 中的研究是因为 BaFe_2As_2 的自旋波存在一个约 10 meV 的能隙, 而 FeSe 的自旋共振峰能量仅为 4 meV. 因此, 该方法无法用于高能磁激发的中子散射测量. 此外, BaFe_2As_2 的退孪晶装置由大量的铝合金制成, 其暴露在中子束线中, 极大增强了信号的背景. 在低温下, 这种情况还不是很明显, 当温度升高时, 背景散射将进一步增强. 因此, 该装置也无法用于较高温度如 T_s 附近磁激发的中子散射测量. 鲁兴业等^[31] 将该方法和 RIXS 结合起来, 在一定程度上克服了上述两个问题, 可以测量高能磁激发的各向异性 ($E \gtrsim 80$ meV), 及其在 T_s 附近的行为. 但该方法仍然存在一定缺陷, 例如, $\text{Fe-}L_3$ 吸收边的 RIXS 无法直接覆盖到磁激发最强的 3 个位置 $Q = (1, 0)$, $(0, 1)$ 和 $(1, 1)$, 因此无法直接研究其对称性. 为解决该问题, 本文作者利用不同金属 (因瓦合金和铝合金) 存在热膨胀系数差, 设计了因瓦合金外框上固定铝片的方法 (图 4(j)), 使铝片在低温下产生各向异性应变, 进一步通过无氢胶将应变传递给粘贴在上面的上千片 FeSe 单晶, 成功测量了退孪晶 FeSe 的完整的磁激发谱, 彻底澄清了其中各种磁激发的对称性及其随温度的演化^[33].

在具体的实验中, 我们发现上面的方法适用于退孪晶, 但无法给样品施加较大的各向异性应变 (样品较厚). 2018—2019 年, Sunko 等^[63] 发展了基于钛和铝合金热膨胀系数不同产生应变, 并采用钛片作为衬底对粘贴在其上的单晶样品施加应变的

实验方法. 采用适当的衬底、选择适当剪切模量和黏滞度的胶、控制胶的厚度和样品的厚度, 即可有效地给包括氧化物单晶在内的多种量子材料施加各向异性应变, 应变最大可达 $(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \sim 1\%$. Liu 等^[44] 采用类似的方法, 针对瑞士光源 ADRESS 光束线上的谱仪设计了基于钛合金、铝合金、因瓦合金的实验装置, 成功给一系列 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0 - 0.21$) 单晶施加了 $(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}) \sim -0.4\% - -0.8\%$ 的各向异性应变. 在该实验中, 观察到了各向异性应变能够对磁激发进行有效调控; 向列自旋关联广泛存在于 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 相图中, 并在 $x_c \approx 0.17$ 的 NQCP 处表现出增强. 该结果进一步显示向列涨落的本质是向列自旋涨落, 向列相及其量子临界都是由向列自旋涨落驱动.

4 电子向列相和向列极化率

4.1 电子向列相

向列相的概念来源于液晶的研究. 在棒状分子形成的液晶系统中, 如果棒状分子的位置和方向都随机分布, 此时体系具有平移和旋转对称性, 称为液相. 当棒状分子有规则地排列, 且基本指向同一个方向时, 体系同时破缺了平移对称性和旋转对称性, 称为近晶相. 而当棒状分子仅仅是大致指向同一方向但在位置上随机分布时, 就只破坏了旋转对称性而保留了长程取向序, 称为向列相 (nematic phase). 液晶中的相变可以很好地由 de Gennes 基于朗道连续相变范式发展出的理论进行描述^[64].

早在钨氧化物和铜氧化物的研究中, 研究人员就借助向列相来描述关联金属态中的电子旋转对称性破缺 (降低) 形成的各向异性电子态^[65-68]. 在铁基超导中, 向列相是指体系从四方相进入正交相后, 电子态由面内四重旋转对称 (C_4) 破缺为两重旋转对称 (C_2) 形成的 a/b 电子各向异性态^[22,23].

第 3 节已经提到, 单轴压力下的电阻各向异性暗示了 $\text{BaFe}_{1-x}\text{As}_2$ 中可能存在向列相及其涨落区域. 然而, 考虑到向列相变和结构相变耦合在一起, 如何判断向列相起源于某种电子自由度的不稳定性、还是单纯起源于结构相变 (如声子软化) 仍然是一个问题. 此外, 如何定量地对电子向列相及其涨落进行描述, 对于研究其起源及其与超导的关联十分关键.

前面已经提到, 液晶向列相变可以由朗道连续

相变范式来进行描述. 那么, 也可以考虑采用此理论方法来描述铁基超导中这种电子态的自发对称性破缺. Chu 等^[26,27]首先开展了此项工作, 并将其建立成为一种标准化的研究向列相及其涨落的实验和理论分析方法.

4.2 向列极化率

取电阻率各向异性 ψ 为向列序参量:

$$\psi = \frac{\rho_b - \rho_a}{\rho_b + \rho_a}, \quad (21)$$

其中 ρ_a 和 ρ_b 分别为沿着正交结构 a 和 b 方向 (即

Fe—Fe 键方向) 的电阻率. 2012 年, Chu 等^[26]利用原位可调应变技术 (将长条形单晶样品粘贴在压电陶瓷堆表面) 调控 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, 测量了其电阻率各向异性, 揭示了在恒定单轴应变 ($\varepsilon/[110]$) 下的本征电子向列响应 (图 5(a)). 从金兹堡-朗道自由能模型 ((22) 式) 出发, 可以推导得出, 如果恒定弹性应变下的向列响应 $d\psi/d\varepsilon$ 表现出 $1/T$ 的发散 ((23) 式), 则其只与电子向列相变有关, 而与结构相变无关, a 为仅与电子自由度有关的系数).

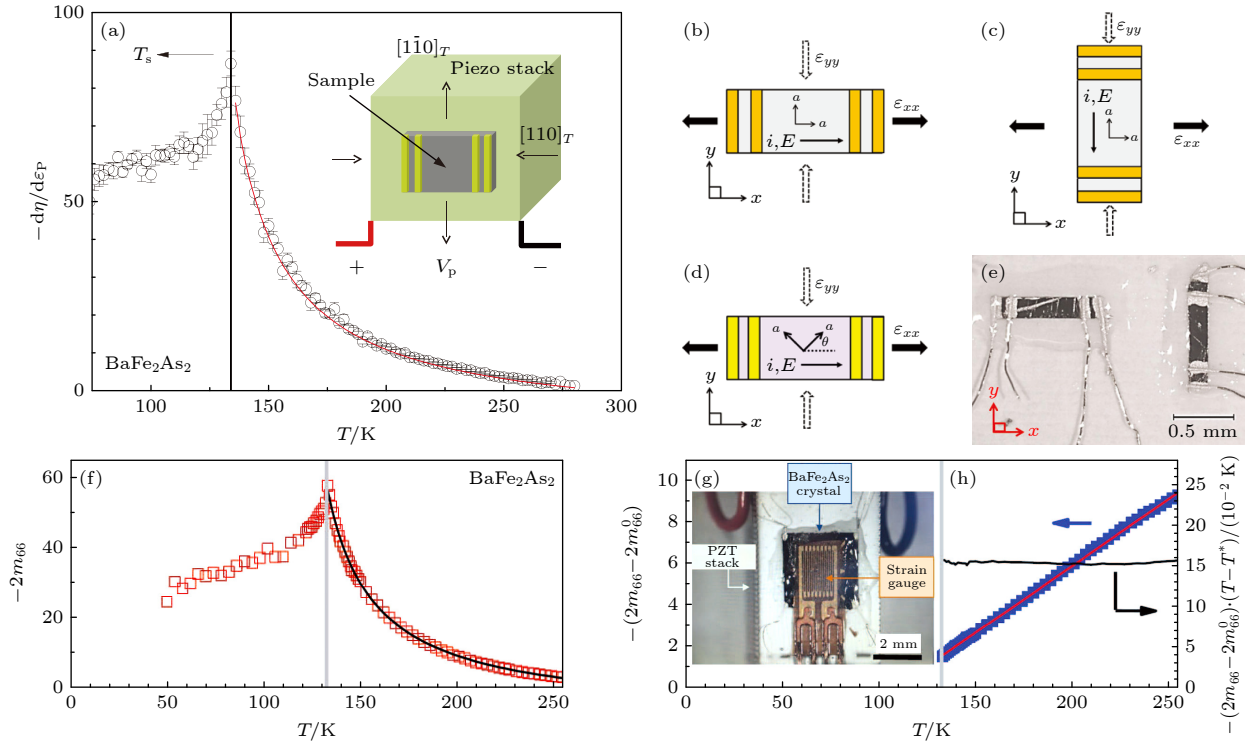


图 5 (a) BaFe_2As_2 中向列响应 $d\eta/d\varepsilon_P$ 的温度依赖性关系, 竖线表示结构相变温度 $T_s = 138$ K, 红线表示平均场模型拟合, 拟合公式为 $\frac{d\eta}{d\varepsilon} = \frac{\lambda}{a_0(T - T^*) + 3b\eta_0^2} + \chi_0$ ^[26]. (b)–(e) 弹性电阻测量示意图^[69] (b) 纵向弹性电阻测量 (I/ε_{xx}); (c) 横向弹性电阻测量 ($I \perp \varepsilon_{xx}$); (d) 四方相 [100] 与 ε_{xx} 成 θ 角的纵向弹性电阻测量示意图; (e) 两片单晶安装在压电陶瓷堆表面的照片, 用于同时测量纵向 (左) 和横向 (右) 弹性电阻; (f) BaFe_2As_2 中 B_{2g} 弹性电阻 $-2m_{66}$ (正比于向列极化率 $\chi_{N(B_{2g})}$) 的温度依赖性关系, 黑线表示居里-外斯拟合, 拟合公式为 $2m_{66} = \frac{\lambda}{a_0(T - T^*)} + 2m_{66}^0$; (g) 实验装置示意图; (h) 考虑逆极化率 $-(2m_{66} - 2m_{66}^0)^{-1}$ (左轴) 和居里常数 $-(2m_{66} - 2m_{66}^0)^{-1}(T - T^*)$ 可以更好地了解拟合质量^[27]

Fig. 5. (a) Temperature dependence of the nematic response $d\eta/d\varepsilon_P$ of BaFe_2As_2 , vertical line marks the structural transition temperature $T_s = 138$ K, red line shows fit to mean field model, the fitting formula is $\frac{d\eta}{d\varepsilon} = \frac{\lambda}{a_0(T - T^*) + 3b\eta_0^2} + \chi_0$ ^[26]; (b)–(e) schematic diagrams of elastoresistance measurement^[69], (b) longitudinal elastoresistance measurement (I/ε_{xx}); (c) transverse elastoresistance measurement ($I \perp \varepsilon_{xx}$); (d) longitudinal elastoresistance for ε_{xx} aligned along an arbitrary in-plane direction with an angle θ with respect to [100]; (e) a photograph of two crystals mounted on the surface of a PZT piezo stack for simultaneous measurement of the longitudinal (left) and transverse (right) elastoresistance; (f) temperature dependence of the B_{2g} elastoresistance $-2m_{66}$ which is proportional to the nematic susceptibility $\chi_{N(B_{2g})}$ of BaFe_2As_2 , the black line shows the Curie-Weiss fit, the fitting formula is $2m_{66} = \frac{\lambda}{a_0(T - T^*)} + 2m_{66}^0$; (g) schematic diagram of experimental setup; (h) the quality of fit can be better appreciated by considering the inverse susceptibility $-(2m_{66} - 2m_{66}^0)^{-1}$ (left axis) and the Curie constant $-(2m_{66} - 2m_{66}^0)^{-1}(T - T^*)$ (right axis)^[27].

$$F = \frac{a}{2}\psi^2 + \frac{b}{4}\psi^4 + \frac{c}{2}\varepsilon^2 + \frac{d}{4}\varepsilon^4 - \lambda\psi\varepsilon - h\varepsilon, \quad (22)$$

$$\frac{d\psi}{d\varepsilon} = \frac{\lambda}{a} = \frac{\lambda}{a_0(T - T^*)}. \quad (23)$$

因此, 可以通过实验测量得到 $d\psi/d\varepsilon$, 该量的居里-外斯发散行为的驱动力是真正的电子向列相涨落. 由于单轴应变是向列序参量的场, 所以物理量 $d\psi/d\varepsilon$ 被称作向列极化率 (nematic susceptibility).

严格来说, 要得到 ψ , 需要同时测得 a, b 方向的电阻率. 但在 Chu 等^[26]的工作中, 通过测得单一方向的电阻变化率 $\eta = \Delta\rho/\rho_0$ 来表征 ψ (容易证明 $d\eta/d\varepsilon \propto d\psi/d\varepsilon$). 结果如图 5(a) 所示, $d\eta/d\varepsilon$ 的温度依赖符合居里-外斯发散行为, 证明了 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 具有真正的电子向列不稳定性, 结构相变只是被动地遵循向列相.

除了通过单一方向的电阻变化率 η 来表征 ψ 以外, Kuo 等^[27,69]进一步从理论上推导出弹性电阻 (elastoresistance) 中特定的项与不同对称性通道中的向列极化率成正比, 并从实验上测得弹性电阻中特定的项 (m_{ik}) 与向列极化率一样具有居里-外斯发散行为. 材料的弹性电阻描述了弹性应变与电阻率变化之间的关系:

$$(\Delta\rho/\rho)_i = \sum_{k=1}^6 m_{ik}\varepsilon_k. \quad (24)$$

同刚度张量描述了应变与应力之间的关系 ((2) 式) 一样, 弹性电阻 $\mathbf{m}$ 也是一个四阶张量, 且对于具有相同对称性的材料, 弹性电阻张量与刚度张量具有完全相同的形式. 例如, D_{4h} 点群材料的弹性电阻系数张量可表示为

$$m_{ik} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & 0 & 0 & 0 \\ m_{12} & m_{11} & m_{13} & 0 & 0 & 0 \\ m_{13} & m_{13} & m_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & m_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & m_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & m_{66} \end{pmatrix}. \quad (25)$$

弹性电阻张量包含大量与有序态的对称性和涨落性质有关的信息. 此外, 由于电子驱动的相变通常强烈影响材料的导电性, 并且序参量必须与晶格耦合, 因此相对于简单金属, 强关联量子材料可能具有很大的弹性电阻值. 这使得弹性电阻的测量成为研究强关联体系中的有序态的一种有力工具.

如图 5(b)–(e) 所示, 在实验中沿不同方向切割样品, 将样品粘贴在压电陶瓷堆表面, 通过压电陶瓷堆衬底施加原位可调的应变. 以 BaFe_2As_2 四方相的 [100] 方向为参考, 纵向电阻测量得到 x 方向的电阻变化率, 横向电阻测量得到 y 方向的电阻变化率, 电阻变化率可以由弹性电阻和泊松比表示为

$$(\Delta\rho/\rho)_{xx} = \varepsilon_{xx}(m_{11} - \nu_p m_{12} - \nu_s m_{13}),$$

$$(\Delta\rho/\rho)_{yy} = \varepsilon_{xx}(m_{12} - \nu_p m_{11} - \nu_s m_{13}). \quad (26)$$

注意, 因为样品粘贴在压电陶瓷堆表面, 假定压电陶瓷堆的应变几乎完全转移给样品, 此时的面内泊松比为压电陶瓷堆产生应变时的泊松比, 即 $\nu_{12} = \nu_p$, ν_s 是由由此产生的面内面外泊松比. 由于向列相与四方 $\varepsilon_{[110]}$ 直接耦合, 因此还需沿四方相 [110] ([110]// x) 进行纵向电阻测量 (图 5(d)), 其对应于弹性电阻系数 m_{66} . 理论上, 将样品绕 $z(c)$ 轴旋转 θ 角 (x 轴与 [100] 夹角), 将得到新的弹性电阻张量 $\mathbf{m}'$ ((27) 式, $\mathbf{R}$ 为旋转矩阵 ((8) 式):

$$\mathbf{m}' = \mathbf{R}\mathbf{m}\mathbf{R}^{-1}. \quad (27)$$

根据变换 (并将剪切应变 $\gamma_{xy} = 2\varepsilon_{xy}$ 转换为实际应变 ε_{xy}), 得到绕 c 轴旋转 θ 前后, 弹性电阻张量矩阵元的关系:

$$m'_{11} = m_{11} - 2\Delta m \sin^2\theta \cos^2\theta,$$

$$m'_{12} = m_{12} + 2\Delta m \sin^2\theta \cos^2\theta, \quad (28)$$

其中, $\Delta m = m_{11} - m_{12} - 2m_{66}$. 进而得到旋转 θ 角后的电阻变化率:

$$\begin{aligned} (\Delta\rho/\rho)'_{xx} &= \varepsilon_{xx}(m'_{11} - \nu_p m'_{12} - \nu_s m'_{13}) \\ &= \varepsilon_{xx}[m_{11} - 2\Delta m \sin^2\theta \cos^2\theta \\ &\quad - \nu_p(m_{12} + 2\Delta m \sin^2\theta \cos^2\theta) - \nu_s m'_{13}], \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} (\Delta\rho/\rho)'_{yy} &= \varepsilon_{xx}(m'_{12} - \nu_p m'_{11} - \nu_s m'_{13}) \\ &= \varepsilon_{xx}[m_{12} + \Delta m \sin^2\theta \cos^2\theta \\ &\quad - \nu_p(m_{11} - \Delta m \sin^2\theta \cos^2\theta) - \nu_s m'_{13}]. \end{aligned} \quad (30)$$

在无限小应变的极限下, 可认为电子各向异性与向列相序参量 ψ 成正比, 因此可定义电阻率各向异性:

$$N = \frac{\rho_{xx} - \rho_{yy}}{(\rho_{xx} + \rho_{yy})} = c\psi. \quad (31)$$

对 N 进行泰勒展开, 其中第一项是线性的 (适用于实验中的情形):

$$N \sim [(\Delta\rho/\rho)_{xx} - (\Delta\rho/\rho)_{yy}]. \quad (32)$$

因此, 对于任意旋转角 θ , 电阻率各向异性为

$$\begin{aligned} N(\theta) &= [(\Delta\rho/\rho)_{xx} - (\Delta\rho/\rho)_{yy}] \\ &= \varepsilon_{xx} (1 + \nu_p) [(m_{11} - m_{12}) \\ &\quad - 4\Delta m \sin^2 \theta \cos^2 \theta]. \end{aligned} \quad (33)$$

可见, 与 z 方向应变相关的项 $\nu_s m_{13}$ 被抵消.

对于两种高对称方向: $\theta = 0$, 对应于应变 ε_{xx} 沿 $[100]$ 方向, 对应 B_{1g} 不可约表示; $\theta = \pi/4$, 对应于应变 ε_{xx} 沿 $[110]$ 方向, 对应 B_{2g} 不可约表示. 两者的表达式如下:

$$N(\theta = 0) = \varepsilon_{xx} (1 + \nu_p) (m_{11} - m_{12}), \quad (34)$$

$$N(\theta = \pi/4) = \varepsilon_{xx} (1 + \nu_p) 2m_{66}. \quad (35)$$

因此, 测量电阻率各向异性 N , 特别是斜率 $dN/d\varepsilon_{xx}$, 结合压电陶瓷堆的有效泊松比 ν_p , 可以直接得到样品的弹性电阻系数 $(m_{11} - m_{12})$ 和 $2m_{66}$. 并且由于 $N = c\psi$, 也可得到 B_{1g} 和 B_{2g} 对称性通道的向列极化率的关系:

$$\chi_{B_{1g}} = \left. \frac{d\psi_{B_{1g}}}{d(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})} \right|_{\varepsilon=0} \sim \frac{dN_0}{d\varepsilon_{xx}} = c(m_{11} - m_{12}), \quad (36)$$

$$\chi_{B_{2g}} = \left. \frac{d\psi_{B_{2g}}}{d\varepsilon_{xy}} \right|_{\varepsilon=0} \sim \frac{dN_{\pi/4}}{d\varepsilon_{xx}} = c'2m_{66}. \quad (37)$$

图 5(f) 为 BaFe_2As_2 的 B_{2g} 弹性电阻 $|2m_{66}|$ 的温度依赖关系, 它能够很好地由居里外斯公式描述. 这与预期的平均场理论框架下的向列极化率的温度依赖关系相吻合 [27].

如 (36) 式, (37) 式所示, 通过测量弹性电阻系数来表征向列极化率的方法建立后, 很快被广泛用于研究各种铁基超导体中的向列极化率, 如 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [27], $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ [27], $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ [43], $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ [45], $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [70], $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [71], $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ [72], $\text{BaNi}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ [73] 等, 研究结果为理解这些体系中的电子向列相提供了实验基础. 在铁砷超导体中, 一个标志性的工作多个体系最佳掺杂附近向列量子临界涨落的发现 [27]. Kuo 等 [27] 测量了多个体系的最佳掺杂样品的弹性电阻系数 $|2m_{66}|$, 发现这些体系中 $|2m_{66}|$ 均较大且具有居里外斯行为:

$$|2m_{66}| = 2m_{66}^0 + a/[\lambda(T - T^*)], \quad (38)$$

其中, T^* 为平均场向列临界温度. 这表明这些体系

中广泛存在很强的向列极化率 $\chi_{B_{2g}} = c \times 2m_{66}$. 更重要的是, 这些最佳掺杂样品中的 T^* 均接近 0, 表明这些体系的最佳掺杂组分可能都接近一个向列量子临界区域, 表明向列涨落 (nematic fluctuations) 很可能与超导配对相互作用有关 [27].

在 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 中, Hosoi 等 [43] 采用相同的方法揭示了体系中存在很强的向列极化率. 采用居里外斯公式 (38) 拟合得到的 T^* 随掺杂 x 单调降低并在 $x_c \approx 0.17$ 处到达 $T^* \approx 0$, 表明此处可能是向列量子临界点 NQCP. 该体系中向列量子临界区域, 与超导的最佳掺杂 $x \approx 0.08$ 并不重叠. 此外, 由于 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 中并不存在顺磁到条纹型反铁磁序的相变, 作者认为该量子临界性可能与磁涨落无关. 在后续的高磁场下的电输运研究中, Licciardello 等 [74] 通过对电阻曲线进行分析, 确认了在 $x_c \approx 0.17$ 存在 NQCP. 在对 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 的比热和扫描隧道显微谱学的研究中, 发现 NQCP 显著改变了体系中超导电性的配对对称性和能隙结构 [46–48].

弹性电阻的测量和分析方法也被扩展用于其他关联电子材料的研究. 例如, Rosenberg 等 [75] 测量了 4f–4d 金属间化合物, 电子向列相体系 YbRu_2Ge_2 的弹性电阻, 发现其 B_{1g} 向列极化率在接近向列相变时表现出发散行为; Mutch 等 [76] 利用应变调控的电阻率, 发现 ZrTe_5 中可能存在应变调控的拓扑相变; 以及多个研究组采用弹性电阻测量方法研究笼目晶格超导体 CsV_3Sb_5 中是否存在电子向列相等 [77–80].

4.3 D_{6h} 点群中的弹性电阻

笼目晶格材料中的弹性电阻系数张量值得进一步的讨论. 在 D_{6h} 点群中, 由于其具有 C_6 旋转对称性, 意味着绕 z 轴旋转 $\pi/3$, 其弹性电阻张量 $\mathbf{m}$ 保持不变, 由此得到 $m_{66} = (m_{11} - m_{12})/2$. 这使得 D_{6h} 点群的弹性电阻系数张量独立矩阵元 (相比于 D_{4h} 点群的 6 个) 减少到 5 个. 如图 3 所示, D_{6h} 点群中的不可约表示应变分别为 $\varepsilon_{A_{1g},1} = 1/2(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})$, $\varepsilon_{A_{1g},2} = \varepsilon_{zz}$, $\varepsilon_{E_{2g}} = (1/2(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}), \varepsilon_{xy})$.

在 D_{4h} 点群描述的铁基超导材料中, 晶轴 $[100]$ 绕 z ($z//c$) 轴旋转任意角度 θ , 其电阻率各向异性 $N(\theta)$ 将改变 ((33) 式—(35) 式). 因此破缺面内 C_4 对称性的 $\varepsilon_{B_{1g}}$ 和 $\varepsilon_{B_{2g}}$ 对应的弹性电阻系数不同. 实验发现通常是 $\varepsilon_{B_{2g}}$ 对应的 $|2m_{66}|$ 能够向列相耦合起来, 其直接证据是 (38) 式, 即该弹性电阻系

数表现出居里外斯行为. 在 D_{6h} 点群中, 只有 E_{2g} 不可约表示对应的应变 ($\varepsilon_{E_{2g}}$) 是破缺面内对称性的, 因此研究人员希望通过测量其对应的弹性电阻系数研究该体系中是否存在向列极化率乃至电子向列相^[77]. 由于 D_{6h} 点群下 $m_{66} = (m_{11} - m_{12})/2$, 从 (24) 式和 (25) 式出发推导弹性系数, 并采用 (33) 式进行计算, 会发现其面内两个互相垂直方向的电阻率各向异性与角度无关:

$$\begin{aligned} N(\theta) &= [(\Delta\rho/\rho)_{xx} - (\Delta\rho/\rho)_{yy}] \\ &= \varepsilon_{xx} (1 + \nu_p) [(m_{11} - m_{12}) \\ &\quad - 4(m_{11} - m_{12} - 2m_{66}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta] \\ &= \varepsilon_{xx} (1 + \nu_p) (m_{11} - m_{12}). \end{aligned} \quad (39)$$

进一步可以得到面内 $\varepsilon_{E_{2g}}$ 对应的弹性电阻系数以及可能存在的向列极化率:

$$\begin{aligned} m_{E_{2g}} &= \left. \frac{dN}{d(\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})} \right|_{\varepsilon=0} = m_{11} - m_{12}, \\ \frac{dN}{d\varepsilon_{xx}} &= (1 + \nu_p) (m_{11} - m_{12}). \end{aligned} \quad (40)$$

此外, 对不影响体系对称性的 $\varepsilon_{A_{1g}}$, 其弹性电阻为 $(\Delta\rho/\rho)_{A_{1g}} = 1/2[(\Delta\rho/\rho)_{xx} + (\Delta\rho/\rho)_{yy}]$. 通过弹性电阻系数矩阵的定义以及 (29) 式和 (30) 式, 可以推导出 $\varepsilon_{A_{1g}} = (1 - \nu_p)\varepsilon_{xx}$ 对应的弹性电阻系数:

$$m_{A_{1g}} = \frac{(\Delta\rho/\rho)_{A_{1g}}}{d\varepsilon_{A_{1g}}} = m_{11} + m_{12} - \frac{2\nu_s}{(1 - \nu_p)} m_{13}. \quad (41)$$

注意此处的 $\varepsilon_{A_{1g}}$ 只是面内的 $\varepsilon_{A_{1g,1}}$, 式中 m_{13} 来自于泊松效应产生的 c 方向的 $\varepsilon_{A_{1g,2}} = \varepsilon_{zz}$ 对电阻的影响.

Nie 等^[77] 首先测量了 CsV_3Sb_5 单晶样品的弹性电阻系数 ($m_{11} - m_{12}$), 认为其代表了 E_{2g} 对称性通道的向列极化率 $\chi_{N(E_{2g})}$. 实验发现, 在电荷密度波相变 T_{CDW} 以上, $(m_{11} - m_{12})$ 几乎与温度无关. 随着温度降低, $(m_{11} - m_{12})$ 在 T_{CDW} 处表现出剧烈的增长, 随后持续增长到 $T^* \sim 35$ K 处达到极大值, 接着突然减小. 结合其他实验证据, 作者认为这表明三维 CDW 序通过增强 E_{2g} 型向列涨落驱动了系统在 T^* 处的向列相变. 然而, 在其他研究组的后续报道中^[78-80], 研究人员采用类似的方法得到了 $m_{E_{2g}}$ 和 $m_{A_{1g}}$, 发现 $m_{E_{2g}}$ 一般很小, 仅在 T_{CDW} 处有一个较小的上升; 而 $m_{A_{1g}}$ 在 T_{CDW} 处出现一个很强的尖峰, 在 T_{CDW} 相变之下, $m_{A_{1g}}$ 是 $m_{E_{2g}}$ 的 2—5 倍. 两者均在某个温度表现出突然的下降, 但

是该温度在不同研究组的不同样品中很不相同.

弹性电阻系数对体系的相变和电子性质的变化是很敏感的, 但 $m_{E_{2g}}$ 是否可以反映向列极化率 ($\chi_{E_{2g}} \sim m_{E_{2g}}$), 目前仍然存在很多争论. 我们从上面的推导过程出发, 对该问题进行一些探讨.

需要注意的是, (31) 式中 $N = c\psi$ 成立的前提是: 在四方相中, 在未加应变时 $\rho_{xx} = \rho_{yy}$. 这也保证了在应变无限小的情况下可以对 (31) 式进行泰勒展开得到 (32) 式. 然后才能利用弹性电阻系数矩阵进行后续的讨论. 而在六方晶系中, 体系中并不存在 C_4 对称性能够保证 $\rho_{xx} = \rho_{yy}$ 在零应变下成立. 事实上在六方晶系中任意两个互相垂直的方向本身就不等价. 要利用 (31) 式, 就需要假定在某一较高温度下 $\rho_{xx} = \rho_{yy}$, 或者假定其差异只贡献不随温度变化的背景. 在实际测量中, 发现 CsV_3Sb_5 的 $m_{E_{2g}}$ 在 $T > T_{\text{CDW}}$ 不为零, 但基本上是不随温度变化的常数 (设为 N_0), 因此 $N - N_0 = c\psi$ 或许可以成立.

(39) 式进一步表明, $\varepsilon_{E_{2g}}$ 应变下的电阻各向异性 $N(\theta)$ 与 θ 无关. 意味着从任意面内两互相垂直的方向施加应变 ($\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}$) 和进行测量都是等价的. 这意味着 N 虽然是用于测量互相垂直的两个方向的电阻差异的 (靠应变产生 C_2 对称性), 其本身却具有 C_∞ 对称性. 电子向列相在面内是 C_2 对称, 一般来讲, 向列相的方向与晶格高对称方向相关或者被钉扎在特定方向. 从上述的理论出发, 自然会得出 N 无法与方向确定的电子向列相及其极化率耦合起来的结论, 否则 $N(\theta)$ 就与 θ 有关了, 而这与 (39) 式相悖.

如果体系中确实存在一种电子向列相, 任意方向的微小的 C_2 对称的应变即可将其排列到特定方向进而反映在 N 中, 由于体系微观上的晶格、轨道等自由度一般都具有离散的转动对称性, 则这种可能的应变诱导出的电子各向异性可能与微观上电子自由度无关, 而仅和巡游电子及费米面对应变的响应有关.

上面讨论了采用 N 来探测电子向列相及其极化率的可能性. 前面提到, 确定体系中某物理量是否可以作为向列序参量, 以及体系中是否存在电子向列性 (electronic nematicity), 关键在于该序参量在相变温度之上是否遵循类似 (38) 式的居里外斯行为并在平均场向列相变温度处发散^[26,27]. 显然, 这些在 CsV_3Sb_5 中都未观察到. 此外, 如果存在长程的向列相, 则通过比热等应该能够观察到相

变,但在目前的实验结果中尚未观察到^[79,80].

在之前的讨论中,假定应变会完全传递给样品,并认为电阻整体都会对应变有响应.然而,样品中可能有部分区域未能加上应变,或者电阻中有一部分(假定为 R_0)对应变不敏感(例如杂质、缺陷、晶界等对电阻的贡献).当电阻变化率很大时,是否扣除 R_0 会对弹性电阻系数的温度依赖关系产生很大影响. Frachet 等^[79]对 CsV_3Sb_5 弹性电阻的研究中,首先对 R_0 的存在及其影响进行了详细的讨论,证明该样品在低温下弹性电阻系数在 T^* 处的突然下降来自于 R_0 的影响.如果将剩余电阻拟合出来并从 R_{xx} 和 R_{yy} 中扣除,则这种下降的趋势将会消失.

这种情况在铁基超导体中也存在. Wiecki 等^[70]在研究重度空穴掺杂铁基超导体 AFe_2As_2 ($A = \text{K, Rb, Cs}$)中的弹性电阻系数随温度的演化时,首先考虑了这种效应,在拟合和扣除了 R_0 之后,实验结果进一步说明了在这些体系中 $m_{A_{1g}}$ 占主导地位,相比之下 $m_{B_{1g}}$ 和 $m_{B_{2g}}$ 的作用几乎可以忽略.这些结果更新了研究者们对空穴过掺杂 BaFe_2As_2 中电子向列相的认识.

5 有序态的应变调控

5.1 单轴应变调控装置

基于连续可调的微小应变($\varepsilon \sim 0.01\%$)下的电输运测量,研究人员建立了弹性电阻的测量方法,用于探测电子向列相的极化率.而在单轴压强($P \sim 5 \text{ MPa}$)下,研究人员很早就注意到铁基超导体中的 T_c , T_s ,乃至 T_N 都可以被单轴压力或应变所调控^[81,82].特定方向(如四方相 $[110]$)的单轴压强对相变温度的调控甚至表现出类似于载流子掺杂的效果,可以对相图的区域进行调控同时又不引入无序^[82,32].

传统的机械加压装置,能够施加的压强一般较小且无法原位调节.有些研究组进一步发展出了原位连续调控单轴压强的方法,如 Mirri 等^[55,56]采用氦气气泵给铁基超导单晶施加原位连续可调的单轴压力研究其红外光谱; Tam 等^[83,84]发展出了基于气泵的可编程控制的原位连续可调单轴加压实验装置,在电阻测量和中子散射方面取得了很多进展; Liu 等^[85-87]基于电压驱动可弯曲的压电陶瓷片发展出了原位单轴压强调控装置,在铁基超导有序

态的单轴压强调控方面获得了很多有意义的进展.

2014年, Hicks 等^[88-90]设计和发展了基于3个平行压电陶瓷堆可以给单晶样品施加连续可调单轴应变的实验装置(图6).在该装置中,外侧两个压电陶瓷堆为一组,中间的压电陶瓷堆独立为一组,通过电压控制两组压电陶瓷的相对运动,即可给样品施加连续可调的单轴应变.具体的装置中还内置有平行板电容器用于监测样品两固定端的相对位移或者样品上的力^[89].该实验装置设计的初衷是通过单轴应变对 T_c 的调控效应,结合 Sr_2RuO_4 中可能存在p波超导的理论假说,以判定其中的配对对称性^[24].此后几年, Hicks 等将这种装置及其后续版本推向了商业化.该类装置很快就被广泛用来研究铁基超导材料中的电子向列相、超导和其他有序态的应变调控等.除了电输运和互感测量(交流磁化率)^[34],该装置也被与各种实验手段相结合,例如比热^[91]、ARPES^[92]、中子散射^[93]、 μSR ^[93]、核磁共振(NMR)^[94]、高分辨X射线衍射^[95,96]、(R)IXS^[97,98]、弹性热效应(elastocaloric)^[99-101],广

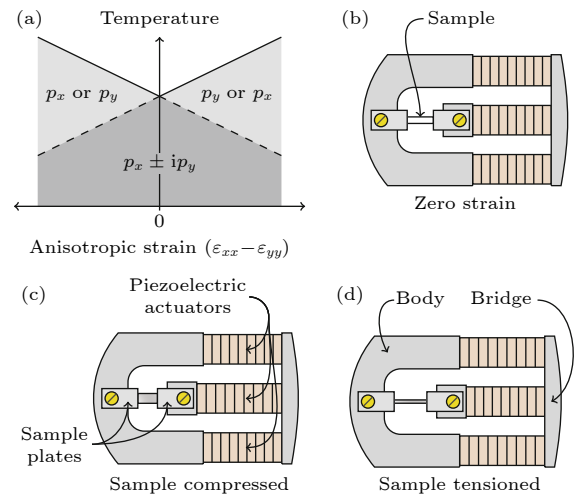


图6 (a) Sr_2RuO_4 中,理论上破缺对称性的应变($\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$)对 T_c 的调控效应及对应的配对对称性; (b)–(d)单轴应变装置的工作原理, (b)样品处于零应变的状态,此时压电陶瓷上的电压为0; (c)电压驱动中间的压电陶瓷堆伸长,样品受压应变; (d)电压驱动两端的压电陶瓷堆伸长,使得左侧的钛桥向外,样品受到拉应变. 图摘自文献^[34]

Fig. 6. (a) General phase diagram expected for $p_x \pm ip_y$ pairing symmetry in a tetragonal crystal subject to a small symmetry-breaking strain ($\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy}$) in Sr_2RuO_4 ; (b)–(d) working principle of the strain cell; (b) sample at zero strain; (c) the sample is compressed by extending the middle piezoelectric actuator; (d) the sample is tensioned by extending both outer actuators and pushing the bridge piece out. The figure is from Ref.^[34].

泛用于各类量子材料中相关问题的研究. 本节主要讨论铁基超导体中向列相和超导等有序态相变温度调控的相关内容.

5.2 相变温度调控

5.2.1 一般性原理

铁基超导体中的有序态包括电子向列相 (顺磁正交相)、条纹反铁磁相、超导态, 对应的相变分别为 T_s , T_N 和 T_c . 从对称性的角度出发, 我们可以讨论相变温度的应变调控 $\Delta T_{\text{cri}}(\varepsilon)$ 的函数形式^[15,28]. 前面已经详细介绍了 D_{4h} 点群下的不可约表示应变分别为 $\varepsilon_{A_{1g}}$, $\varepsilon_{B_{1g}}$ 和 $\varepsilon_{B_{2g}}$. 由于这些应变均为同一点群下的不可约表示应变, 因此对相变的影响 $\Delta T_{\text{cri}}(\varepsilon)$ 中, 不存在这些应变的交叉项的影响. 对于对称应变 $\varepsilon_{A_{1g}}$, 在较小的弹性应变范围内, $\Delta T_{\text{cri}}(\varepsilon_{A_{1g}})$ 对应变的响应为线性函数. 这一点已经由静水压 (只产生 $\varepsilon_{A_{1g,1}}$ 和 $\varepsilon_{A_{1g,2}}$) 下结构相变的调控实验所证实, 在该实验中, 实验发现二阶项 (包括 $\varepsilon_{A_{1g,1}}$ 和 $\varepsilon_{A_{1g,2}}$ 的交叉项) 的影响可以忽略. 对于反对称应变 $\varepsilon_{B_{1g}}$ 和 $\varepsilon_{B_{2g}}$, 正负应变对 $\Delta T_{\text{cri}}(\varepsilon)$ 的贡献相同, 因此 $\Delta T_{\text{cri}}(\varepsilon_{B_{1g}/B_{2g}})$ 只能是偶函数, 不存在线性项, 实验上只需要考虑二阶项 (更高阶项的影响可忽略)^[28].

在实验中, 沿 x 方向施加应变 ε_{xx} , 由于泊松效应, 同时会产生 $\varepsilon_{yy} = -\nu_{xy}\varepsilon_{xx}$ 和 $\varepsilon_{zz} = -\nu_{xz}\varepsilon_{xx}$. 如果 $x//[100]$, 此时样品中的应变可分解为 $\varepsilon_{A_{1g,1}} = (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy})/2$, $\varepsilon_{A_{1g,2}} = \varepsilon_{zz}$, $\varepsilon_{B_{1g}} = (\varepsilon_{xx} - \varepsilon_{yy})/2$. 相变温度变化量对应变的响应可以表达为

$$\Delta T_{\text{cri}}(\varepsilon_{A_{1g,1}}, \varepsilon_{A_{1g,2}}, \varepsilon_{B_{1g}}) = \sum_{i=1}^2 \lambda_{(A_{1g,i})} \varepsilon_{A_{1g,i}} + \lambda_{(B_{1g}, B_{1g})} \varepsilon_{B_{1g}}^2 + O(\varepsilon), \quad (42)$$

其中, $\lambda_{(a,b,\dots)} \equiv \partial^n T_{\text{cri}} / \partial \varepsilon_a \partial \varepsilon_b, \dots$.

在四方相中, $[110]$ 为电子向列相方向, $\varepsilon_{B_{2g}} = \varepsilon_{xy}$ 是直接和电子向列相耦合的应变. 然而, 在沿 $[100]$ 和 $[010]$ 方向切割的单晶样品中, 不容易施加 ε_{xy} . 更容易的做法是沿着 $[110]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 切割样品, 然后沿着 $[110]$ 方向施加单轴应变 $\varepsilon_{[110]}$, 此应变及其产生的 $\varepsilon_{[1\bar{1}0]} = -\nu' \varepsilon_{[110]}$ 和 $\varepsilon_{zz} = -\nu'' \varepsilon_{[110]}$ 可以分解为 $\varepsilon_{A_{1g,1}} = \frac{(1-\nu')}{2} \varepsilon_{[110]}$, $\varepsilon_{A_{1g,2}} = \varepsilon_{zz}$, $\varepsilon_{B_{2g}} = \frac{1+\nu'}{2} \varepsilon_{[110]}$, 其中, ν' 为面内泊松比、 ν'' 为面内面外泊松比. 这里 ν' 和 ν'' 的计算方法参见第 2 节. 当

施加静水压时, 产生的应变分别为 $\varepsilon_{A_{1g,1}}$ 和 $\varepsilon_{A_{1g,2}}$, 两者均为负值; 当沿 c 方向施加应变 ε_{zz} 时, 应变可分解为 $\varepsilon_{A_{1g,2}} = -|\varepsilon_{zz}|$ 和 $\varepsilon_{A_{1g,1}} = |-\nu_{zx}\varepsilon_{zz}|$, 其中 $\nu_{zx} = -S_{11}/S_{13}$.

在沿 $[100]$, $[110]$, $[001]$ 方向施加弹性应变 ε , 以及施加弹性静水压 P 时, 临界温度 T_{cri} 对外加应变的响应可以统一描述为

$$\Delta T_{\text{cri}}(\varepsilon_{A_{1g}}, \varepsilon_{B_{1g}}) = \sum_{i=1}^2 (a_i \varepsilon_{A_{1g,i}} + b_i \varepsilon_{B_{1g}}^2). \quad (43)$$

对于上述 4 种具体情况, $\Delta T_{\text{cri}}(\varepsilon)$ 分别可以写为

$$\Delta T_{\text{cri}}(\varepsilon_{[100]}) = \left(\frac{1-\nu_{xy}}{2} a_1 - \nu_{xz} a_2 \right) \varepsilon + \frac{1+\nu_{xy}}{2} b \varepsilon^2, \quad (44)$$

$$\Delta T_{\text{cri}}(\varepsilon_{[110]}) = \left(\frac{1-\nu'}{2} a_1 - \nu'' a_2 \right) \varepsilon + \frac{1+\nu'}{2} b \varepsilon^2, \quad (45)$$

$$\Delta T_{\text{cri}}(\varepsilon_{[001]}) = (a_1 \varepsilon - \nu_{zx} a_2) \varepsilon, \quad (46)$$

$$\Delta T_{\text{cri}}(P) = -P \left(a_1 \frac{1-\nu_{xy}}{E_x} - a_1 \frac{\nu_{xz}}{E_z} + a_2 \frac{1+2\nu_{xz}}{E_z} \right). \quad (47)$$

其中, 各泊松比 ν 和杨氏模量 E 的定义、关系和计算方法在第 2 节已详细介绍. 根据这些知识, 研究人员可以从实验和理论上得到弹性模量和泊松比的具体数值. 这也说明了体系的弹性模量和泊松比对完整理解相变温度的调控效应至关重要.

从 (44) 式—(47) 式可知, 通过将面内单轴应变和静水压或者 c 轴应变的调控效果相结合, 可以将各不可约表示应变的调控系数完全确定下来. 这里有一点需要注意, 由于结构相变 T_s 的特征容易受 $\varepsilon_{[110]}$ 的影响变成一个过渡区, 因此无法采用 $\varepsilon_{[110]}$ 调控结构相变.

此外, 在一些单轴应变调控的报道中, 有时简单地将面内单轴应变的调控写作:

$$T_{\text{cri}}(\varepsilon_{xx}) = T_0 + \alpha \varepsilon_{xx} + \beta \varepsilon_{xx}^2, \quad (48)$$

其中, 系数 $\alpha = dT_{\text{cri}}/d\varepsilon_{xx} \propto \partial T_s / \partial \varepsilon_{A_{1g}}$, $\beta = 1/2 \times d^2 T_{\text{cri}} / d\varepsilon_{xx}^2 \propto \partial^2 T_s / \partial \varepsilon_{B_{1g}}^2$ ($i = 1$ 或 2)^[28]. 与 (44) 式—(47) 式进行比较, 可知在如此应用时, 需注意 α, β 的演化中包含了除调控系数 a, b 之外的可能会随温度和掺杂等变化的量 (如泊松比 ν 是温度依赖的).

5.2.2 掺杂的 BaFe_2As_2 体系

2018 年, Ikeda 等^[15] 首先将上述方法完善, 并

采用该方法研究了 $\varepsilon_{A_{1g,1}}$, $\varepsilon_{A_{1g,2}}$, 和 $\varepsilon_{B_{1g}}$ 对向列相变的连续调控作用, 作者结合 $\varepsilon_{[100]}$ 和静水压进行测量, 验证了以上分析方法的正确性, 并完全确定了以上 3 种应变的调控系数. 2021 年, Worasaran 等^[28] 采用同样的方法, 以 $\varepsilon_{[100]}$ ($\varepsilon_{A_{1g}}$, $\varepsilon_{B_{1g}}$) 精确调控了 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 多个组分 ($x = 0.0\% - 2.5\%$, $4.8\% - 6.2\%$) 的结构/向列相变 T_s , T_s 的变化可以由 (48) 式很好地描述. 实验发现 α/T_0 和 β/T_0 在靠近最佳掺杂 ($x \approx 6.7\%$) 会呈现发散行为, 作者认为这可能是体系存在向列量子涨落的证据. 考虑在可能的量子临界涨落区域内, 有限温区相变温度受相关非热力学调控参量的影响会呈现幂律行为 $T_s = (g_C - g)^\theta$, 作者将该式与 (43) 式和 (48) 式进行比较并对数据进行分析, 发现结构相变温度受应变的调控在 $x = 4.8\% - 6.2\%$ 完美遵循这种幂律行为 (该区域为量子临界区), 而在更低的 $x = 0\% - 2.5\%$ 明显偏离幂律行为. 该研究结果为 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 中存在量子临界向列涨落提供了直接的实验证据.

2020 年, Malinowski 等^[102] 对 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 施加 B_{2g} 应变 ($\varepsilon_{[110]}$), 实现了对 T_c 的调控. 在欠掺杂和最佳掺杂样品中, 发现正负应变都对 T_c 有强烈的抑制作用. 在最佳掺杂 ($x = 0.071$) 样品中, 约 1% 的应变 $\varepsilon_{\text{disp}}$ 可将 T_c 降低为原始值的近 1/5 (图 7(a)); 在欠掺杂 ($x = 0.042$) 样品中, 约 0.5% 的 $\varepsilon_{[110]}$ 可以驱动体系的基态从超导态进入金属态. 通过采用 (48) 式对 $\Delta T_c(\varepsilon_{[110]})$ 进行拟合, 发现 B_{2g} 应变对超导电性的调控发挥了主导作用.

此后, 更多的研究组采用上述方法研究相关体系的有序态转变温度的单轴应变调控效应. Zhao 等^[32] 研究了一系列 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 样品中 T_N , T_s 和 T_c 等相变温度对不可约表示应变 $\varepsilon_{A_{1g}}$, $\varepsilon_{B_{1g}}$ 和 $\varepsilon_{B_{2g}}$ 的响应, 发现 $\varepsilon_{B_{2g}}$ 可以在很大范围内对各个相变温度进行调控, 其调控效应非常类似于 P 掺杂对相变温度的调控效果, 说明单轴应变是一种非常有效且相比于掺杂更干净的可以调控电子相图的实验手段. 实验发现, $\varepsilon_{A_{1g}}$ 对 T_c 的线性调控效应在最佳掺杂处会由正变负, 这可能是由于 $\varepsilon_{A_{1g}}$ 在微观上影响 FeAs 四面体的阴离子高度和 $\text{As}-\text{Fe}-\text{As}$ 的键角, 而这两者与 T_c 直接相关^[103,104].

5.2.3 FeSe 体系和通过衬底施加应变

掺杂的 BaFe_2As_2 体系在相变温度的单轴应变

调控研究方面取得了很大的成功, 其中一个原因是单晶样品易于制备, 且质地较硬, 很容易切割和解理成单轴应变装置所需要的形态. 相比之下, 有些体系或单晶很小, 或空气敏感, 或很容易分层甚至卷曲. 将这些样品直接制备成长条状固定在单轴应变装置上, 并在较大应变范围内进行电阻测量, 难度通常较大. 一个典型的例子是 FeSe 单晶的应变调控研究. FeSe 是范德瓦耳斯二维材料, 单晶质地较软, 层间耦合很弱, 很容易解理和弯曲, 这给测量带来了很大的困难. 在这种情况下, 仍然有一些组成功开展了 FeSe 等体系中的相关研究. 2021 年, Ghini 等^[105] 报道了 FeSe 单晶中超导和结构相变的单轴应变调控结果. 实验发现应变能够引起电阻的显著响应, 与文献^[59] 弹性电阻结果一致. 但是其能够施加的应变范围较小 ($\varepsilon \sim 0.1\%$), 在该范围内发现四方相下的 $\varepsilon_{[110]}$ 对 T_c 与 T_s 的调控均呈线性. 由于 FeSe 退孪晶所需要的应变约为 $|\varepsilon| \gtrsim 0.2\%$, 该研究中并未实现退孪晶, 因此调控效果不能显示 $\varepsilon_{B_{2g}}$ 与向列相的耦合, 也就无法研究向列相和超导的相互作用.

第 3 节最后提到, 可以通过合适的衬底给 FeSe 退孪晶和施加应变. Hicks 研究组将该方法和压电陶瓷驱动的单轴应变装置结合起来, 采用一种外宽内窄的桥型钛合金衬底 (图 7(c)) 对粘贴在上面的 FeSe 单晶施加应变, 对该体系中的弹性电阻、电子向列相和超导的应变调控进行了详细的研究^[29]. 研究表明 $|\varepsilon_{[110]}| \gtrsim 0.2\%$ 时结构相变在电阻上的特征消失, 在退孪晶的应变范围内 T_c 几乎呈线性变化 (图 7(d)), 超出该范围才会出现非线性调控效应. 此外, 该研究中也发现孪晶晶界贡献了 $\sim 10\%$ 的电阻, 在提取样品本征电阻时, 这部分应该扣除, 这与文献^[70] 中关于 R_0 的确定和扣除的讨论相一致. 同一时期, Park 等^[90] 进一步将通过衬底施加应变的方法规范化, 设计和测试了由不同材质制成的, 适用于脆弱单晶样品的桥型衬底, 该方法极大地促进了领域的发展.

该方法可以拓展用于 D_{6h} 点群描述的笼目晶格材料中. 图 7(e)–(g) 显示了 Yang 等^[106] 采用商业化单轴应变装置 (Razorbill FC100) 结合钛合金衬底, 对粘贴在上面的笼目晶格超导体 CsV_3Sb_5 单晶施加单轴应变并采用电阻和互感线圈测量交流磁化率的实验结果. 大尺寸高质量的 CsV_3Sb_5 单晶, 也可以直接制备出长条形薄片直接测量^[107],

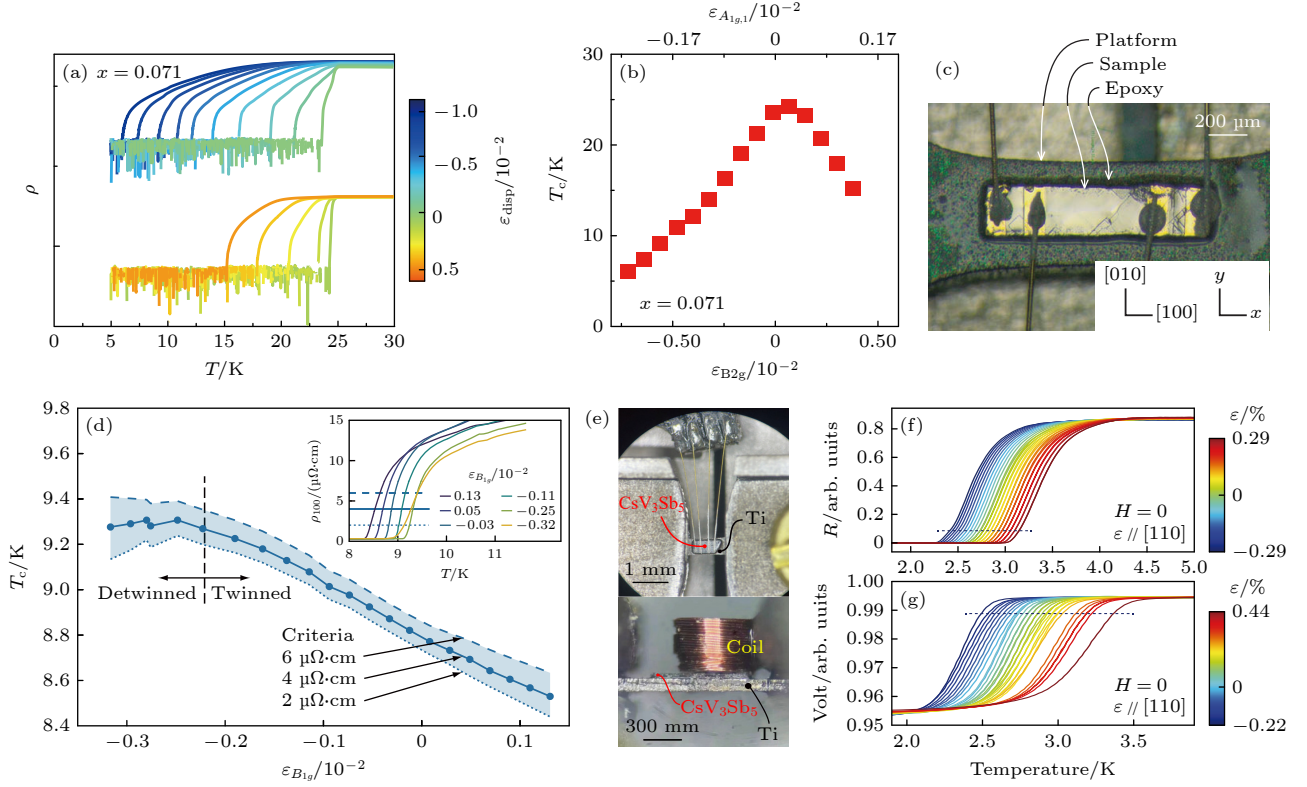


图 7 (a) 在单轴应变 $\varepsilon_{[110]}$ 调控下, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 最佳掺杂 ($x = 0.071$) 中电阻率作为温度的函数^[102]; (b) $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.071$) 超导相变温度 T_c 作为 $\varepsilon_{B_{2g}}$ (下轴) 和 $\varepsilon_{A_{1g,1}}$ (上轴) 的函数^[102]; (c) 粘贴在钛合金衬底表面的 FeSe 单晶, 上面做了电极以测量沿长度方向的电阻率^[102]; (d) FeSe 样品中 $\varepsilon_{B_{1g}}$ 对 T_c 的调控, T_c 定义为电阻与具体电阻值相交的温度 (右上角电阻曲线中的横线所示)^[29]; (e) CsV_3Sb_5 单晶粘贴在钛衬底上的照片, 用于测量单轴应变下的电阻率 (左图) 和互感信号 (交流磁化率实部 χ') (右图); (f) CsV_3Sb_5 沿 $[110]$ 方向单轴应变下的电阻率测量结果; (g) CsV_3Sb_5 沿 $[110]$ 方向单轴应变下的互感测量. 图 (f), (g) 中水平虚线表示用于跟踪 T_c 的相对变化的值^[106]

Fig. 7. (a) Resistivity as a function of temperature under uniaxial stress for optimally $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.071$)^[102]; (b) superconducting transition temperature T_c of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x = 0.071$) as a function of the two irreducible strain components $\varepsilon_{B_{2g}}$ (bottom axis) and $\varepsilon_{A_{1g,1}}$ (top axis)^[102]; (c) photograph of FeSe sample glued on a titanium bridge, with contacts attached for measuring resistivity^[29]; (d) $T_c(\varepsilon_{B_{1g}})$, determined as the temperature where the resistivity crosses specific values, as shown in the inset^[29]; (e) photos of the CsV_3Sb_5 single crystals attached on titanium platforms for the measurements of resistivity (left panel) and mutual inductance (ac χ') (right panel) under uniaxial strains^[106]; (f) resistivity measurements of CsV_3Sb_5 under the uniaxial strain along the $[110]$ direction; (g) mutual inductance of CsV_3Sb_5 (ac χ') under uniaxial strains along the $[110]$ direction, the horizontal dashed lines in (f), (g) mark the values used to track the relative change of T_c ^[106].

但采用衬底则可以降低对样品形态和尺寸的要求, 采用高灵敏度的互感线圈进一步降低了测量 T_c 的难度. 对该体系, Qian 等^[107] 利用压电陶瓷堆单轴应变装置沿 a 轴施加单轴应变, 研究了其中电荷密度波 (CDW) 和超导电性 (SC) 的竞争关系. 采用 5.2 节中的一般性分析方法, 揭示了 $\Delta T_c(\varepsilon_a)$ 和 $\Delta T_{\text{CDW}}(\varepsilon_a)$ 中线性项的主导作用, 表明调控效应主要来自于 $\varepsilon_{A_{1g}}$. ΔT_c 值与应变值呈正相关, 与 ΔT_{CDW} 的结果相反, 表明这两个序之间存在强烈的竞争. 通过将这些结果与静水压的调控效果相比较, 表明 T_{CDW} 和 T_c 的变化主要来自于 a 轴应变引起的 c 轴的变化. 之后, Yang 等^[106] 沿 CsV_3Sb_5 单晶的两个高对称方向 $[110]$ (a 轴) 和 $[100]$ (与 a 轴

的夹角为 30°) 施加单轴应变, 并进行了电阻率和交流磁化率的测量 (图 7(e)–(g)), 发现面内单轴应变 $\varepsilon_{[110]}$ 和 $\varepsilon_{[100]}$ 对 T_c 和 T_{CDW} 具有相似且线性的调控效应, 证明调控效应确实来自于 $\varepsilon_{A_{1g}}$.

5.3 向列相和超导的相互作用

在铁基超导材料中, 电子向列相区域一般比较容易确定. 通过向列相和超导的相对演化, 可以获得一些关于两者相互作用的信息. 而无论是否存在向列相, 都可以通过向列极化率来确定电子向列相涨落存在的区域及强度分布. 在此基础上, 通过单轴应变调控 T_c , 可以讨论电子向列性和超导的相互作用^[108]. 铁基超导体中, 最广为接受的配对对称

性是 $s\pm$. 然而, 理论上发现其他配对对称性, 如 d 波或者 $s + d$ 序参量, 其能量与 $s\pm$ 非常接近^[109].

实验上, Ghosh 等^[110] 采用单轴应变下的弹性热效应 (elastocaloric) 测量, 确实在 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 中发现了存在多组分超导态. 他们在接近最佳掺杂的欠掺杂区域发现可能存在与主导地位的 $s\pm$ 不稳定性相竞争的配对不稳定性, 导致在该区域可能存在 $s + d$ 和 $s + e^{i\phi}d$ 多组分超导态.

当体系中存在能量接近的 s 和 d 波配对不稳定性的时候, Fernandes 等^[108] 提出, 由于向列序性、 s 波、 d 波三者序参量存在线性耦合, 可以利用向列性与超导的调控效应来判断体系中是 s 波还是 d 波, 亦或是中间状态的 $s + d$ 波配对对称性. 具体实验中, 就需要在有电子向列性的体系中, 通过能够与电子向列性相耦合的单轴应变 (如 $\varepsilon_{B_{2g}}$) 调控电子向列性进而影响超导. 理论上发现, 当调控效果为 $\Delta T_c(\varepsilon) = -|b|\varepsilon^2$ 时, 体系由 $s\pm$ 主导, 这与掺杂的 BaFe_2As_2 中应变对超导的调控效应相一致^[32,102]; 当调控效果为 $\Delta T_c(\varepsilon) = |b|\varepsilon^2$, 体系可能处于 $s + d$ 的多组分超导态; 而当体系由 d 波主导时, $\Delta T_c(\varepsilon) = |a\varepsilon|$. 目前, 该方面的研究还比较缺乏, 可能存在配对对称性随掺杂演化的体系包括 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ^[50] 和 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 等^[45-47,109].

6 应变装置、适当衬底和准二维材料

采用机械方式, 通过 (拉伸或弯曲) 衬底给吸附/粘贴在上面的 (纳米) 薄片单晶样品施加均匀应变的方法由来已久^[111-113]. 对于一种单晶, 原则上只要能够制备成薄片 (thin flake), 就可能能够采用这种方法施加应变. 例如, 在柔性衬底上粘贴 50 nm 厚的 Fe_3GeTe_2 单晶薄片, 通过弯曲衬底可以给薄片施加均匀应变, 进而能够对体系的磁性、磁相变温度, 乃至磁化方向进行调控^[112].

单轴应变装置与衬底施加应变方法的结合, 使得人们可以采用原位连续可调的应变对这种薄片单晶样品的电子态和磁性进行调控. 对电子态的研究可以直接测量 (弹性) 电阻; 对磁性的测量可以通过互感线圈测量交流磁化率, 也可以采用电输运测量反常霍尔效应等. 为保证应变传递效率, 这里制成的薄片厚度一般应控制在 10 μm 量级 (具体厚度需根据实际情况确定)^[29,63].

有些层状关联电子材料, 层间关联很弱, 可以

比较方便地减薄到接近二维极限. 此时, 电子相互作用 (和宏观物性) 会发生显著变化. 再结合堆垛转角等操作构筑少层体系, 很多新奇的量子现象会衍生出来. 因此, 二维极限下的关联电子材料及相关体系的研究成为了凝聚态物理研究的热点. 这些材料包括可解理至少层的层状 (反) 铁磁性材料 (如 Fe_3GeTe_2 , CrI_3 等)、超导材料 (如 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, FeSe , CsV_3Sb_5 , NbSe_2 等) 以及拓扑材料等. 这些体系首先能够很容易地制备成薄片用于上段所述的研究. 目前, 研究人员也已经能够通过机械解理制备出这些体系的单层样品. 很多研究组也能够基于这些单层或少层样品, 构筑转角体系或异质结. 这些二维极限下的少层转角和异质结等体系, 其中的电子态、磁性和量子现象, 也能够通过单轴应变装置结合应变传递衬底来进行调控. 目前, 已经有研究组开展了这类 (准) 二维体系的单轴应变调控研究^[114,115].

此外, 自支撑氧化物外延薄膜是另一类特别适合进行应变调控的体系^[116-121]. 2020 年, Hong 等^[116] 成功制备了 10 nm 厚的自支撑 LaMnO_3 薄膜, 并在其中实现了 $>2\%$ 的张应变. 在该实验中, 自支撑薄膜被粘贴在聚酰亚胺 (polyimide, PI) 衬底上, 从 4 个对称的方向拉伸, 产生应变后将衬底直接用环氧树脂胶粘贴在陶瓷基底上. 该方法也可以用于给单晶薄片样品施加单轴或双轴应变^[118]. 在这两个实验中, 应变均通过数字图像关联算法来确定^[44]. 随着多种关联电子氧化物材料自支撑薄膜的成功制备^[117,119], 该类材料中各种新奇量子态的应变调控将会是重要的研究方向. 这里尤其值得一提的是最近镍氧化物薄膜超导体的自支撑超导薄膜的成功制备^[121,122], 其中超导态的应变调控将给镍基超导体的研究带来新的契机.

7 总 结

单轴应变技术在过去十年中经历了快速的发展, 相关的实验方法和理论框架也逐渐建立起来. 无论是传统的关联量子材料 (如非常规超导、阻挫磁性材料等) 还是近些年发展起来的 (准) 二维量子材料 (如范德瓦耳斯磁性材料、堆垛异质结等), 单轴应变调控技术, 作为一种额外的调控自由度, 都可以在其中发挥独特的作用. 相信随着关联量子材料领域的进一步发展, 以及单轴应变调控技术和

理论的进一步成熟, 单轴应变能够和更多先进实验技术相结合, 在新型关联量子材料的调控研究中发挥重要的作用。

参考文献

- [1] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, Uchida S, Zaanen J 2015 *Nature* **518** 179
- [2] Dai P C 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 855
- [3] Li D F, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Huang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [4] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
- [5] Zhu Y H, Peng D, Zhang E K, Pan B Y, Chen X, Chen L X, Ren H F, Liu F Y, Hao Y Q, Li N N, Xing Z F, Lan F J, Han J Y, Wang J J, Jia D H, Wo H L, Gu Y Q, Gu Y M, Ji L, Wang W B, Gou H Y, Shen Y, Ying T P, Chen X L, Yang W G, Cao H B, Zheng C L, Zeng Q S, Guo J G, Zhao J 2024 *Nature* **631** 531
- [6] Ortiz B R, Gomes L C, Morey J R, Winiarski M, Bordelon M, Mangum J S, Oswald L W H, Rodriguez-Rivera J A, Neilson J R, Wilson S D, Ertekin E, McQueen T M, Toberer E S 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 094407
- [7] Ortiz B R, Teicher S M L, Hu Y, Zuo J L, Sarte P M, Schueller E C, Abeykoon A M M, Krogstad M J, Rosenkranz S, Osborn R, Seshadri R, Balents L, He J F, Wilson S D 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 247002
- [8] Wilson S D, Ortiz B R 2024 *Nat. Rev. Mater.* **9** 420
- [9] Sun J P, Matsuura K, Ye G Z, Mizukami Y, Shimozawa M, Matsubayashi K, Yamashita M, Watashige T, Kasahara S, Matsuda Y, Yan J Q, Sales B C, Uwatoko Y, Cheng J G, Shibauchi T 2016 *Nat. Commun.* **7** 12146
- [10] Kothapalli K, Böhmer A E, Jayasekara W T, Ueland B G, Das P, Sapkota A, Taufour V, Xiao Y, Alp E, Bud'ko S L, Canfield P C, Kreyssig A, Goldman A I 2016 *Nat. Commun.* **7** 12728
- [11] Cui Y, Liu L, Lin H H, Wu K H, Hong W S, Liu X F, Li C, Hu Z, Xi N, Li S L, Yu R, Sandvik A W, Yu W Q 2023 *Science* **380** 1179
- [12] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S, Besedin S P, Kuzovnikov M A, Mozaffari S, Balicas L, Balakirev F F, Graf D E, Prakapenka V B, Greenberg E, Knyazev D A, Tkacz M, Erements M I 2019 *Nature* **569** 528
- [13] Yang J Y, Hao L, Meyers D, Dasa T, Xu L B, Horak L, Shafer P, Arenholz E, Fabbri G, Choi Y, Haskel D, Karapetrova J, Kim J, Ryan P J, Xu H X, Batista C D, Dean M P M, Liu J 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 177601
- [14] Paris E, Tseng Y, Pärschke E M, Zhang W L, Upton M H, Efimenko A, Rolfs K, McNally D E, Maurel L, Naamneh M, Caputo M, Strocov V N, Wang Z M, Casa D, Schneider C W, Pomjakushina E, Wohlfeld K, Radovic M, Schmitt T 2020 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **117** 24764
- [15] Ikeda M S, Worasaran T, Palmstrom J C, Straquadine J A W, Walmsley P, Fisher I R 2018 *Phys. Rev. B* **98** 245133
- [16] Simayi S, Sakano L, Takezawa H, Nakamura M, Kihou K, Nakajima M, Lee C, Iyo A, Eisaki H, Uchida S, Yoshizawa M 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 114604
- [17] Welp U, Grimsditch M, Fleshier S, Nessler W, Downey J, Crabtree G W, Guimpel J 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 2130
- [18] Takeshita N, Sasagawa T, Sugioka T, Tokura Y, Takagi H 2004 *J. Phys. Soc. Jpn* **73** 1123
- [19] Welp U, Grimsditch M, You H, Kwok W K, Fang M M, Crabtree G W, Liu J Z 1989 *Physica C: Superconductivity* **161** 1
- [20] Shayegan M, Karrai K, Shkolnikov Y P, Vakili K, Poortere E P D, Manus S 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 5235
- [21] Chu J H, Analytis J G, de Greve K, McMahon P L, Islam Z, Yamamoto Y, Fisher I R 2010 *Science* **329** 824
- [22] Fernandes R M, Chubukov A V, Schmalian J 2014 *Nat. Phys.* **10** 97
- [23] Böhmer A E, Chu J H, Lederer S, Yi M 2022 *Nat. Phys.* **18** 1412
- [24] Hicks C W, Brodsky D O, Yelland E A, Gibbs A S, Bruin J A N, Barber M E, Edkins S D, Nishimura K, Yonezawa S, Maeno Y, Mackenzie A P 2014 *Science* **344** 283
- [25] Pustogow A, Luo Y K, Chronister A, Su Y S, Sokolov D A, Jerzembeck F, Mackenzie A P, Hicks C W, Kikugawa N, Raghu S, Bauer E D, Brown S E 2019 *Nature* **574** 72
- [26] Chu J H, Kuo H H, Analytis J G, Fisher I R 2012 *Science* **337** 710
- [27] Kuo H H, Chu J H, Palmstrom J C, Kivelson S A, Fisher I R 2016 *Science* **352** 958
- [28] Worasaran T, Ikeda M S, Palmstrom J C, Straquadine J A W, Kivelson S A, Fisher I R 2021 *Science* **372** 973
- [29] Bartlett J M, Steppke A, Hosoi S, Noad H, Park J, Timm C, Shibauchi T, Mackenzie A P, Hicks C W 2021 *Phys. Rev. X* **11** 021038
- [30] Lu X Y, Park J T, Zhang R, Luo H Q, Nevidomskyy A H, Si Q M, Dai P C 2014 *Science* **345** 657
- [31] Lu X Y, Zhang W L, Tseng Y, Liu R X, Tao Z, Paris E, Liu P P, Chen T, Strocov V S, Song Y, Yu R, Si Q M, Dai P C, Schmitt T 2022 *Nat. Phys.* **18** 806
- [32] Zhao Z N, Hu D, Fu X, Zhou K J, Gu Y H, Tan G T, Lu X Y, Dai P C 2023 arXiv: 2305.04424 [cond-mat]
- [33] Liu R X, Stone M B, Gao S, Nakamura M, Kamazawa K, Krajewska A, Walker H C, Cheng P, Yu R, Si Q M, Dai P C, Lu X Y 2024 arXiv: 2401.05092 [cond-mat]
- [34] Barber M E 2018 *Ph. D. Dissertation* (St Andrews: University of St Andrews)
- [35] Böhmer A E, Burger P, Hardy F, Wolf T, Schweiss P, Fromknecht R, Reinecker M, Schranz W, Meingast C 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 047001
- [36] Böhmer A E, Meingast C 2016 *Comptes Rendus Phys.* **17** 90
- [37] Fujii C, Simayi S, Sakano K, Sasaki C, Nakamura M, Nakanishi Y, Kihou K, Nakajima M, Lee C H, Iyo A, Eisaki H, Uchida S, Yoshizawa M 2018 *J. Phys. Soc. Jpn* **87** 074710
- [38] Yoshizawa M, Simayi S 2012 *Mod. Phys. Lett. B* **26** 1230011
- [39] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [40] Fernandes R M, Coldea A I, Ding H, Fisher I R, Hirschfeld P J, Kotliar G 2022 *Nature* **601** 35
- [41] Nandi S, Kim M G, Kreyssig A, Fernandes R M, Pratt D K, Thaler A, Ni N, Bud'ko S L, Canfield P C, Schmalian J, McQueeney R J, Goldman A I 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 057006
- [42] Coldea A I 2021 *Front. Phys.* **8** 594500
- [43] Hosoi S, Matsuura K, Ishida K, Wang H, Mizukami Y, Watashige T, Kasahara S, Matsuda Y, Yamashita M, Shibauchi T 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113** 8139
- [44] Liu R X, Zhang W L, Wei Y, Tao Z, Asmara T C, Li Y, Strocov V N, Yu R, Si Q M, Schmitt T, Lu X Y 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 016501
- [45] Ishida K, Onishi Y, Tsujii M, Mukasa K, Qiu M W, Saito

- M, Sugimura Y, Matsuura K, Mizukami Y, Hashimoto K, Shibauchi T 2022 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **119** e2110501119
- [46] Sato Y, Kasahara S, Taniguchi T, Xing X Z, Kasahara Y, Tokiwa Y, Yamakawa Y, Kontani H, Shibauchi T, Matsuda Y 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **115** 1227
- [47] Hanaguri T, Iwaya K, Kohsaka Y, Machida T, Watashige T, Kasahara S, Shibauchi T, Matsuda Y 2018 *Sci. Adv.* **4** eaar6419
- [48] Matsuura K, Roppongi M, Qiu M W, Sheng Q, Cai Y P, Yamakawa K, Guguchia Z, Day R P, Kojima K M, Damascelli A, Sugimura Y, Saito M, Takenaka T, Ishihara K, Mizukami Y, Hashimoto K, Gu Y, Guo S L, Fu L C, Zhang Z N, Ning F L, Zhao G Q, Dai G Y, Jin C Q, Beare J W, Luke G M, Uemura Y J, Shibauchi T 2023 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **120** e2208276120
- [49] Tanatar M A, Kreyssig A, Nandi S, Ni N, Bud'ko S L, Canfield P C, Goldman A I, Prozorov R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 180508
- [50] Böhmer A E, Hardy F, Wang L, Wolf T, Schweiss P, Meingast C 2015 *Nat. Commun.* **6** 7911
- [51] Tanatar M A, Blomberg E C, Kreyssig A, Kim M G, Ni N, Thaler A, Bud'ko S L, Canfield P C, Goldman A I, Mazin I I, Prozorov R 2010 *Phys. Rev. B* **81** 184508
- [52] Yi M, Lu D H, Chu J H, Analytis J G., Sorini A P, Kemper A. F, Moritz B, Mo S K, Moore R G, Hashimoto M, Lee W S, Hussain Z, Devereaux T P, Fisher I R, Shen Z X 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 6878
- [53] Zhang Y, He C, Ye Z R, Jiang J, Chen F, Xu M, Ge Q Q, Xie B P, Wei J, Aeschlimann M, Cui X Y, Shi M, Hu J P, Feng D L 2012 *Phys. Rev. B* **85** 085121
- [54] Yi M, Pfau H, Zhang Y, He Y, Wu H, Chen T, Ye Z R, Hashimoto M, Yu R, Si Q, Lee D H, Dai P C, Shen Z X, Lu D H, Birgeneau R J 2019 *Phys. Rev. X* **9** 041049
- [55] Mirri C, Dusz A, Bastelberger S, Chinotti M, Degiorgi L, Chu J H, Kuo H H, Fisher I R 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 107001
- [56] Chinotti M, Pal A, Degiorgi L, Böhmer A E, Canfield P C 2017 *Phys. Rev. B* **96** 121112(R)
- [57] Dhital C, Yamani Z, Tian W, Zeretsky J, Sefat A S, Wang Z Q, Birgeneau R J, Wilson S D 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 087001
- [58] Lu X Y, Scherer D D, Tan D W, Zhang W L, Zhang R, Luo H Q, Harriger L W, Walker H C, Adroja D T, Andersen B M, Dai P C 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 067002
- [59] Tanatar M A, Böhmer A E, Timmons E I, Schütt M, Drachuck G, Taufour V, Kothapalli K, Kreyssig A, Bud'ko S L, Canfield P C, Fernandes R M, Prozorov R 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 127001
- [60] He M, Wang L, Ahn F, Hardy F, Wolf T, Adelman P, Schmalian J, Eremin I, Meingast C 2017 *Nat. Commun.* **8** 504
- [61] He M, Wang L, Hardy F, Xu L, Wolf T, Adelman P, Meingast C 2018 *Phys. Rev. B* **97** 104107
- [62] Chen T, Chen Y Z, Kreisel A, Lu X Y, Schneidewind A, Qiu Y M, Park J T, Perring T G, Stewart J R, Cao H B, Zhang R, Li Y, Rong Y, Wei Y, Andersen B M, Hirschfeld P J, Broholm C, Dai P C 2019 *Nat. Mater.* **18** 709
- [63] Sunko V, Morales E A, Marković I, Barber M E, Milosavljević D, Mazzola F, Sokolov D A, Kikugawa N, Cacho C, Dudin P, Rosner H, Hicks C W, King P D C, Mackenzie A P 2019 *npj Quantum Mater.* **4** 46
- [64] de Gennes P G, Prost J 1993 *The physics of liquid crystals* (Oxford: Oxford University Press)
- [65] Ando y, Segawa K, Komiya S, Lavrov A N 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 137005
- [66] Hinkov V, Haug D, Fauqué B, Bourges P, Sidis Y, Ivanov A, Bernhard C, Lin C T, Keimer B 2008 *Science* **319** 597
- [67] Borzi R A, Grigera S A, Farrell J, Perry R S, Lister S J S, Lee S L, Tennant D A, Maeno Y, Mackenzie A P 2007 *Science* **315** 214
- [68] Fradkin E, Kivelson S A, Lawler M J, Eisenstein J P, and Mackenzie A P 2010 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1** 153
- [69] Kuo H H, Shapiro M C, Riggs S C, Fisher I R 2013 *Phys. Rev. B* **88** 085113
- [70] Wiecki P, Frachet M, Haghighirad A A, Wolf T, Meingast C, Heid R, Böhmer A E 2021 *Nat. Commun.* **12** 4824
- [71] Ishida K, Tsujii M, Hosoi S, Mizukami Y, Ishida S, Iyo A, Eisaki H, Wolf T, Grube K, Löhneysen H v, Fernandes R M, Shibauchi T 2020 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **117** 6424
- [72] Hong X C, Cagliaris F, Kappenberger R, Wurmehl S, Aswartham S, Scaravaggi F, Lepucki P, Wolter A U B, Grafe H J, Büchner B, Hess C 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 067001
- [73] Frachet M, Wiecki P, Lacmann T, Souliou S M, Willa K, Meingast C, Merz M, Haghighirad A A, Le Tacon M, Böhmer A E 2022 *npj Quantum Mater.* **7** 115
- [74] Licciardello S, Buhot J, Lu J, Ayres J, Kasahara S, Matsuda Y, Shibauchi T, Hussey N E 2019 *Nature* **567** 213
- [75] Rosenberg E W, Chu J H, Ruff J P C, Hristov A T, Fisher I R 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **116** 7232
- [76] Mutch J, Chen W C, Went P, Qian T, Wilson I Z, Andreev A, Chen C C, Chu J H 2019 *Sci. Adv.* **5** eaav9771
- [77] Nie L P, Sun K, Ma W R, Song D W, Zheng L X, Liang Z W, Wu P, Yu F H, Li J, Shan M, Zhao D, Li S J, Kang B L, Wu Z M, Zhou Y B, Liu K, Xiang Z J, Ying J J, Wang Z Y, Wu T, Chen X H 2022 *Nature* **604** 59
- [78] Asaba T, Onishi A, Kageyama Y, Kiyosue T, Ohtsuka K, Suetsugu S, Kohsaka Y, Gaggli T, Kasahara Y, Murayama H, Hashimoto K, Tazai R, Kontani H, Ortiz B R, Wilson S D, Li Q, Wen H H, Shibauchi T, Matsuda Y 2024 *Nat. Phys.* **20** 40
- [79] Frachet M, Wang L R, Xia W, Guo Y F, He M Q, Maraytta N, Heid R, Haghighirad A A, Merz M, Meingast C, Hardy F 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 186001
- [80] Liu Z Y, Shi Y, Jiang Q N, Rosenberg E W, DeStefano J M, Liu J J, Hu C W, Zhao Y Z, Wang Z W, Yao Y G, David G, Dai P C, Yang J H, Xu X D, Chu J H 2024 *Phys. Rev. X* **14** 031015
- [81] Kuo H H, Analytis J G, Chu J H, Fernandes R M, Schmalian J, Fisher I R 2012 *Phys. Rev. B* **86** 134507
- [82] Meingast C, Hardy F, Heid R, Adelman P, Böhmer A, Burger P, Ernst D, Fromknecht R, Schweiss P, Wolf T 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 177004
- [83] Tam D W, Song Y, Man H R, Cheung S C, Yin Z P, Lu X Y, Wang W Y, Frandsen B A, Liu L, Gong Z Z, Ito T U, Cai Y P, Wilson M N, Guo S L, Koshiishi K, Tian W, Hitti B, Ivanov A, Zhao Y, Lynn J W, Luke G M, Berlin T, Maier T A, Uemura Y J, Dai P C 2017 *Phys. Rev. B* **95** 060505(R)
- [84] Tam D W, Wang W Y, Zhang L, Song Y, Zhang R, Carr S V, Walker H C, Perring T G, Adroja D T, Dai P C 2019 *Phys. Rev. B* **99** 134519
- [85] Liu Z Y, Gu Y H, Zhang W, Gong D L, Zhang W L, Xie T, Lu X Y, Ma X Y, Zhang X T, Zhang R, Zhu J, Ren C, Shan

- L, Qiu X G, Dai P C, Yang Y F, Luo H Q, Li S L 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 157002
- [86] Gu Y H, Liu Z Y, Xie T, Zhang W L, Gong D L, Hu D, Ma X Y, Li C H, Zhao L X, Lin L F, Xu Z, Tan G T, Chen G F, Meng Z Y, Yang Y F, Luo H Q, Li S L 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 157001
- [87] Liu Z Y, Gu Y H, Hong W S, Xie T, Gong D L, Ma X Y, Liu J, Hu C, Zhao L, Zhou X J, Fernandes R M, Yang Y F, Luo H Q, Li S L 2019 *Phys. Rev. Res.* **1** 033154
- [88] Hicks C W, Barber M E, Edkins S D, Brodsky D O, Mackenzie A P 2014 *Rev. Sci. Instrum.* **85** 065003
- [89] Barber M E, Steppke A, Mackenzie A P, Hicks C W 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 023904
- [90] Park J, Bartlett J M, Noad H M L, Stern A L, Barber M E, König M, Hosoi S, Shibauchi T, Mackenzie A P, Steppke A, Hicks C W 2020 *Rev. Sci. Instrum.* **91** 083902
- [91] Li Y S, Kikugawa N, Sokolov D A, Jerzembeck F, Gibbs A S, Maeno Y, Hicks C W, Schmalian J, Nicklas M, Mackenzie A P 2021 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **118** e2020492118
- [92] Pfau H, Chen S D, Yi M, Hashimoto M, Rotundu C R, Palmstrom J C, Chen T, Dai P C, Straquadine J, Hristov A, Birgeneau R J, Fisher I R, Lu D, Shen Z X 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 066402
- [93] Ghosh S, Brückner F, Nikitin A, Grinenko V, Elender M, Mackenzie A P, Luetkens H, Klauss H H, Hicks C W 2020 *Rev. Sci. Instrum.* **91** 103902
- [94] Kissikov T, Sarkar R, Lawson M, Bush B T, Timmons E I, Tanatar M A, Prozorov R, Bud'ko S L, Canfield P C, Fernandes R M, Curro N J 2018 *Nat. Commun.* **9** 1058
- [95] Kim J W, Chun S H, Choi Y, Kim B J, Upton M H, Ryan P J 2020 *Phys. Rev. B* **102** 054420
- [96] Sanchez J J, Malinowski P, Mutch J, Liu J, Kim J W, Ryan P J, Chu J H 2021 *Nat. Mater.* **20** 1519
- [97] Kim H H, Souliou S M, Barber M E, Lefrançois E, Minola M, Tortora M, Heid R, Nandi N, Borzi R A, Garbarino G, Bosak A, Porras J, Loew T, König M, Moll P M, Mackenzie A P, Keimer B, Hicks C W, Le Tacon M 2018 *Science* **362** 1040
- [98] Kim H H, Lefrançois E, Kummer K, Fumagalli R, Brookes N B, Betto D, Nakata S, Tortora M, Porras J, Loew T, Barber M E, Braicovich L, Mackenzie A P, Hicks C W, Keimer B, Minola M, Le Tacon M 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 037002
- [99] Ikeda M S, Worasaran T, Rosenberg E W, Palmstrom J C, Kivelson S A, Fisher I R 2021 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **118** e2105911118
- [100] Li Y S, Garst M, Schmalian J, Ghosh S, Kikugawa N, Sokolov D A, Hicks C W, Jerzembeck F, Ikeda M S, Hu Z, Ramshaw B J, Rost A W, Nicklas M, Mackenzie A P 2022 *Nature* **607** 276
- [101] Ye L, Sun Y, Sunko V, Rodriguez-Nieva J F, Ikeda M S, Worasaran T, Sorensen M E, Bachmann M D, Orenstein J, Fisher I R 2023 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **120** e2302800120
- [102] Malinowski P, Jiang Q N, Sanchez J J, Mutch J, Liu Z, Went P, Liu J Y, Ryan P J, Kim J W, Chu J H 2020 *Nat. Phys.* **16** 1189
- [103] Mizuguchi Y, Hara Y, Deguchi K, Tsuda S, Yamaguchi T, Takeda K, Kotegawa H, Tou H, Takano Y 2010 *Supercond. Sci. Technol.* **23** 054013
- [104] Lee C H, Kihou K, Iyo A, Kito H, Shirage P M, Eisaki H 2012 *Sol. Sta. Commun.* **152** 644
- [105] Ghini M, Bristow M, Prentice J C A, Sutherland S, Sanna S, Haghighirad A A, Coldea A I 2021 *Phys. Rev. B* **103** 205139
- [106] Yang X R, Tang Q, Zhou Q Y, Wang H P, Li Y, Fu X, Zhang J W, Song Y, Yuan H Q, Dai P C, Lu X Y 2023 *Chin. Phys. B* **32** 127101
- [107] Qian T M, Christensen M H, Hu C W, Saha A, Andersen B M, Fernandes R M, Birol T, Ni N 2021 *Phys. Rev. B* **104** 144506
- [108] Fernandes R M, Millis A J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 127001
- [109] Kang J, Chubukov A V, Fernandes R M 2018 *Phys. Rev. B* **98** 064508
- [110] Ghosh S, Ikeda M S, Chakraborty A R, Worasaran T, Theuss F, Peralta L B, Lozano P M, Kim J W, Ryan P J, Ye L, Kapitulnik A, Kivelson S A, Ramshaw B J, Fernandes R M, Fisher I R 2024 arXiv: 2402.17945 [cond-mat]
- [111] Li Z W, Lv Y, Ren L W, Li J, Kong L G, Zeng Y J, Tao Q Y, Wu R X, Ma H F, Zhao B, Wang D, Dang W Q, Chen K Q, Liao L, Duan X D, Duan X F, Liu Y 2020 *Nat. Commun.* **11** 1151
- [112] Wang Y, Wang C, Liang S J, Ma Z C, Xu K, Liu X W, Zhang L L, Admasu A S, Cheong S W, Wang L Z, Chen M Y, Liu Z L, Cheng B, Ji W, Miao F 2020 *Adv. Mater.* **32** 2004533
- [113] Kim J M, Haque M F, Hsieh E Y, Nahid S M, Zarin I, Jeong K Y, So J P, Park H G, Nam S W 2023 *Adv. Mater.* **35** 2107362
- [114] Cenker J, Sivakumar S, Xie K C, Miller A, Thijssen P, Liu Z Y, Dismukes A, Fonseca J, Anderson E, Zhu X Y, Roy X, Xiao D, Chu J H, Cao T, Xu X D 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 256
- [115] Liu Z Y, Ma X T, Cenker J, Cai J Q, Fei Z Y, Malinowski P, Mutch J, Zhao Y Z, Hwangbo K, Lin Z, Manna A, Yang J, Cobden D, Xu X D, Yankowitz M, Chu J H 2024 *J. Appl. Phys.* **135** 204306
- [116] Hong S S, Gu M, Verma M, Harbola V, Wang B Y, Lu D, Vailionis A, Hikita Y, Pentcheva R, Rondinelli J M, Hwang H Y 2020 *Science* **368** 71
- [117] Nie Y, Yang M 2022 *Physics* **52** 89 (in Chinese) [聂越峰, 刘明 2022 物理 **52** 89]
- [118] Gallo-Frantz A, Jacques V L R, Sinchenko A A, Ghoneim D, Ortega L, Godard P, Renault P O, Hadr-Azzem A, Lorenzo J E, Monceau P, Thiaudière D, Grigoriev P D, Bellec E, Le Bolloc'h D 2024 *Nat. Commun.* **15** 3667
- [119] Ji J H, Park S, Do H, Kum H S 2023 *Phys. Scr.* **98** 052002
- [120] Du D X, Hu J M, Kawasaki J K 2023 *Appl. Phys. Lett.* **122** 170501
- [121] Lee Y H, Wei X, Yu Y J, Bhatt L, Lee K, Goodge B H, Harvey S P, Wang B Y, Muller D A, Kourkoutis L F, Lee W S, Raghu S, Hwang H Y 2024 arXiv: 2402.05104 [cond-mat]
- [122] Yan S J, Mao W, Sun W J, Li Y Y, Sun H Y, Yang J F, Hao B, Guo W, Nian L Y, Gu Z B, Wang P, Nie Y F 2024 *Adv. Mater.* **36** 2402916

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy

Uniaxial-strain tuning method in study of
iron-based superconductors^{*}Li Chun-Yi Mo Zi-Ye Lu Xing-Ye[†]

(Center for Advanced Quantum Studies, School of Physics and Astronomy, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

(Received 2 August 2024; revised manuscript received 1 September 2024)

Abstract

In the study of quantum materials, introducing pressure and strain that can change lattice parameters and symmetry is an effective experimental method for manipulating the electronic properties of the system. In measurements under hydrostatic pressure or in-plane epitaxial strain, the changes in lattice parameters will lead to significant changes in the electronic structure, thereby triggering off novel quantum phenomena and phase transitions. By comparison, the in-plane uniaxial strain, which has been widely employed in recent years, not only changes lattice parameters, but also directly destroys and controls the symmetry of the system, thereby affecting the electronic ordering state and even collective excitation of the system. This article provides a comprehensive overview of the basic concepts of uniaxial strain, the development of experimental methods, and some research progress in using these methods to regulate superconductivity and electronic nematicity in iron-based superconductors. This review contains six sections. Section 1 focuses on a general introduction for the uniaxial strain technique and the arrangement of this paper. Section 2 is devoted to the basic concepts and formulas related to elastic moduli and the decomposition of uniaxial strain into irreducible symmetric channels under D_{4h} point group. Section 3 gives iron-based superconductors (FeSCs) and discusses the uniaxial-pressure detwinning method and related research progress. Section 4 introduces the establishment of the elastoresistance as a probe of the nematic susceptibility and discusses the key researches in this direction. Section 5 describes the research progress of the effects of uniaxial strain on superconductivity and nematicity. In sections 4 and 5, key experimental techniques, such as elastoresistance, are discussed in detail. Section 6 extends the discussion to several types of quantum materials suitable for uniaxial-strain tuning method beyond the FeSCs. Finally, we provide a brief summary and outlook on the uniaxial strain tuning technique. Overall, this review article provides valuable resources for the beginners in the field of FeSC and those who are interested in using uniaxial strain to modulate the electronic properties of quantum materials. By summarizing recent advancements and experimental techniques, this review hopes to inspire further research and innovation in studying electronic materials under uniaxial strain.

Keywords: strongly correlated electron, iron-based superconductors, spin excitations, uniaxial strain**PACS:** 71.27.+a, 74.70.-b, 75.30.Et, 74.25.F-**DOI:** 10.7498/aps.73.20241080**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241080

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 2243300003), the National Key Projects for Research and Development of China (Grant No. 2021YFA1400401), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174029, 11922402).

† Corresponding author. E-mail: luxy@bnu.edu.cn

专题: 关联电子材料与散射谱学

共振非弹性 X 射线散射在量子材料领域的应用

周克瑾[†]

(英国钻石同步辐射光源, 哈维尔园区, 迪德科特 OX11 0DE)

(2024 年 7 月 15 日收到; 2024 年 8 月 27 日收到修改稿)

共振非弹性 X 射线散射 (resonant inelastic X-ray scattering, RIXS) 是一种先进的基于同步辐射和自由电子激光光源的光进光出的谱学探测手段. 在过去的十几年, RIXS 的能量分辨不断被提高, 其对凝聚态物质的研究也从最初的晶体场分裂和电荷转移激发, 发展到产生于包括电荷、自旋、轨道、晶格 4 个量子自由度的集体激发行为及相关的序参量. 本文总结了近几年高分辨软 X 射线 RIXS 在量子材料领域, 如铜基和镍基高温超导材料等离子激发及磁激发的研究, 量子材料中的集体轨道激发、激子激发和高阶磁激发, 以及对磁性金属和拓扑磁性材料中磁激发的探测.

关键词: 共振非弹性 X 射线散射, 元激发, 高温超导, 一维量子自旋链, 拓扑磁性材料

PACS: 73.20.Mf, 74.72.-h, 75.30.Fv, 61.05.cf

DOI: 10.7498/aps.73.20241009

CSTR: 32037.14.aps.73.20241009

1 引言

在凝聚态物理领域, 量子材料最初只包括具有强电子关联效应的体系. 过去的几十年里实现的高温超导、巨磁阻材料、重费米子以及多铁材料等都是量子材料的典型代表^[1]. 随着凝聚态物理学的发展, 量子材料的概念也被延伸, 包含了不具备强电子关联效应但呈现反常量子效应的材料, 如拓扑绝缘体、狄拉克电子系统. 量子材料也可以“玩”出新花样. 通过把强电子关联、磁性及拓扑性质结合, 在具有笼目结构的一系列磁性拓扑材料中逐一实现了陈数和外尔拓扑磁性、平带多体关联性、非传统电荷密度波、超导等^[2]. 通过改变材料的形貌及维度, 量子材料衍生出了新的分支学科. 比如具备高强度和高电导率的石墨烯, 呈现超导态的碱金属掺杂富勒烯, 高强度及弹性模量的碳纳米管, 以及具备强关联性及超导的扭转双层石墨烯等^[3]. 新颖的量子材料或量子现象也可以在两种不同母体材

料的界面处衍生出来. 例如, 当把两个宽带且非磁性的绝缘体铝酸镧和钛酸锶结合在一起, 他们的界面呈现出诸如二维高导电率、超导、铁磁性、磁阻等现象^[4,5]. 比如生长在钛酸锶基底上的原子层厚度的硒化亚铁薄膜, 其超导转变温度与块状材料相比提高了将近一个量级^[6]. 可以说, 广义的量子材料包括了具备电子关联性和量子自由度及各种序参量耦合效应的凝聚态物理体系.

从实验的角度, 角分辨光电子能谱和扫描隧道显微镜对量子材料能带结构及费米子的探测做出了极其重要的贡献. X 射线谱和光谱可以帮助我们了解量子材料的磁学和光学性能. 非弹性中子散射为我们提供了体系集体磁激发的重要信息. 量子材料的奇异性质很多时候来自于各量子自由度 (如电荷、自旋、轨道、晶格) 间的耦合及各种序参量的竞争与合作. 实验上探测这些序参量及各自由度的集体激发将会是理解量子材料的关键步骤. 在过去的二十年, 同步辐射光源技术的发展使得共振非弹性 X 射线散射 (resonant inelastic X-ray scattering,

[†] 通信作者. E-mail: kejia.zhou@diamond.ac.uk

RIXS) 获得了长足进步^[7]. RIXS 是一种基于光进光出二次过程的探测手段. 通过调整入射光子能量到被研究材料的某个芯能级, 芯能级电子被共振激发到未占据态. 由于含有芯空穴中间态的不稳定性, 价带上电子退激发回芯能级, 并伴随着 X 射线发射. 如果将出射光子进行能量分辨, RIXS 谱包含了凝聚态体系的局域晶体场激发和电荷转移激发的信息. 随着能量分辨的提高以及动量分辨的实现, 一个里程碑式的工作是发现 RIXS 可以探测高温超导等材料的集体激发如自旋波或磁子激发^[8-11]. 后续对高温超导及其他量子材料的研究也发现 RIXS 可以探测自旋子激发^[12,13]、轨道子激发^[13-16]、电声子耦合^[17-19]、电荷密度波等^[20-24], 即 RIXS 逐渐成为研究量子材料体系中有序态和集体波色子激发的一个理想实验手段.

本文第 1 节讨论 RIXS 对铜氧超导中集体等离子激发的研究; 第 2 节总结了 RIXS 对量子材料中集体轨道激发和激子激发的研究进展; 第 3 节介绍近几年 RIXS 对新发现的镍基氧化物超导材料的探索; 第 4 节为磁性量子材料高阶磁激发的讨论; 第 5 节简要概括了 RIXS 在磁性金属及拓扑磁性材料领域的最新进展.

2 铜氧超导的等离子激发

铜氧化物高温超导在凝聚态物理及材料物理领域占据着极其重要的位置. 与传统 BCS 超导相比, 铜氧超导体通过电子或空穴掺杂, 其超导临界温度最高可达 160 K. 无论是对铜氧超导电子配对机制的基础研究, 还是对其在工业产业界的应用都是目前科学技术探索的前沿代表之一. 铜基包括镍基超导、铁基超导、重费米子等超导材料具有与传统 BCS 超导体显而易见的不同之处. 首先, 这类体系因未满壳层 d 或 f 电子而具有很强的电子关联性. 比如铜氧超导因较小的电荷转移能以及较强的铜 3d-氧 2p 电子轨道杂化, 形成了经典的能阐述铜氧超导配对对称性的 Zhang-Rice singlet 能带^[25]. 大量研究证明铜氧局域晶体场及配位结构与超导临界温度密不可分^[26,27]. 其次, 绝大多数这类超导体的母体为反铁磁材料. 由化学掺杂引入的电子或空穴, 一方面破坏了反铁磁有序态, 另一方面电荷及自旋往往会形成有序态 (如电荷及自旋密度波). 超导有序态与反铁磁涨落及电荷自旋有序

态息息相关, 是超导配对机制研究课题的一个重要组成部分^[28]. 最后, 绝大多数该类超导体内电子表现出低维度特征. 根据 Mermin-Wagner 理论, 量子涨落在低纬度空间变得很重要. 因此二维反铁磁自旋涨落被认为是高温超导机制的最佳候选.

理论研究预言, 被介电层分隔的周期性二维导电平面会呈现出一种特殊的等离子激发. 受导电层间未屏蔽的库仑相互作用影响, 等离子激发的色散关系会从类似于各项同性三维体系内的光学支变成声学支, 并同时沿着面内及面外方向色散, 呈现出明显的三维色散关系, 如图 1(b) 所示^[29]. 因铜氧超导体包含导电铜氧面及较差的层间库仑屏蔽, 类似的等离子激发被预测也存在于铜氧超导中. 有意思的是, 一些理论计算提议电子与声学支等离子体的相互作用对高温超导临界温度有大概 20% 的贡献^[29-31]. 虽然光学谱和透射模式的电子能量损失谱均观察到了等离子激发, 直到最近利用高分辨 RIXS 才在实验上完整地观察到电子掺杂铜氧超导 $\text{La}_{1.825}\text{Ce}_{0.175}\text{CuO}_4$ 和 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 中探测到了等离子激发的三维色散关系^[32,33]. 通过探测 $\text{La}_{1.825}\text{Ce}_{0.175}\text{CuO}_4$ 中铜 L 吸收边, 声学支的等离子激发沿着铜氧面内 h 方向及垂直于铜氧面 l 方向均表现出很强的色散 (文献 [32] 中图 2(a), (b)). 对于后者, 色散关系在 $l = 1.0$ 处达到最小值 (以与晶格相对应的 $2\pi/c$ 为单位) (文献 [32] 中图 3(a)). 如果以与铜氧面间距相对应的 $2\pi/d$ 为单位 ($d = c/2$, 见图 1(a)), 该动量转移对应于 $l^* = 0.5$. 对于空穴掺杂铜氧超导体, RIXS 也探测到相似的声学支等离子激发色散^[34,35]. 区别于电子掺杂铜氧超导, 等离子激发大部分的谱权重集中在氧 K 边, 暗示着氧 2p 电子轨道在空穴掺杂铜氧超导体的重要性. 有意思的是, 虽然空穴掺杂铜氧超导 $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ (LSCO) 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi2201) 具备完全不同的 c 轴晶格常数, 声学支等离子激发同时在 $l = 1.0$ 处呈现最小值, 见图 1(c), (d), (e), 与电子掺杂铜氧超导等离子激发行一致, 证明其普适的三维色散关系. RIXS 对 $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$ 研究发现声学支等离子激发在布里渊中心有 120 meV 的能隙, 为类声学行为^[36]. 导致能隙的原因因为铜氧面层间不可忽略的电子跃迁, 后者与超导正常态时 c 轴方向的输运行为、库珀对约瑟夫森隧穿以及超导临界温度或许有不可忽略的联系. 理论上来说, 弱关联作用的层间自由电子模型 (例如无规相近似, RPA) 和强关联作用模型

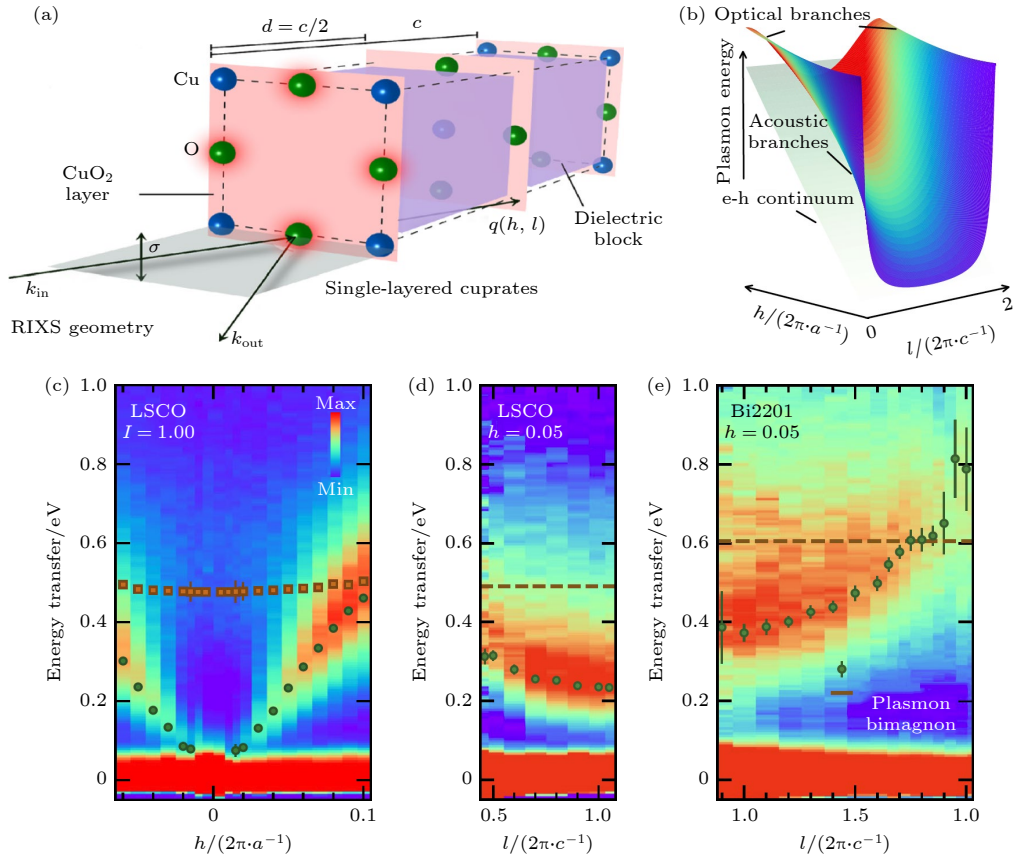


图 1 空穴掺杂铜氧超导体 $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+d}$ 中三维类声学支等离子激发^[32] (a) 单层铜氧化物的结构示意图及 RIXS 散射几何结构; (b) 单层铜氧化物的声学支等离子激发三维色散关系示意图; (c) 空穴掺杂铜氧超导体 $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ 中类声学支等离子激发在 $l = 1.0$ 时沿着 h 方向的色散关系, 其中绿色圆点和红色方块分别代表着等离子激发谱和双磁子激发谱的峰值; (d), (e) 空穴掺杂铜氧超导体 $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+d}$ 中类声学支等离子激发在 $h = 0.05$ 时沿着 l 方向的色散关系, 其中绿色圆点和红色虚线分别代表等离子激发谱和双磁子激发谱的峰值

Fig. 1. Three-dimensional acoustic-like plasmons in hole-doped cuprate superconductors $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+d}$ ^[32]: (a) Schematic crystal structure of a single-layered cuprate and the experimental geometry of RIXS; (b) the schematic view of three-dimensional acoustic-like plasmons in (E, q) -space in a single-layered cuprate superconductor; (c) the acoustic-like plasmon dispersion in the hole-doped $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ along h direction at a fixed $l = 1.0$, where green dots and red squares represent the peak positions of plasmons and bi-magnons respectively; (d), (e) the acoustic-like plasmon dispersion in the hole-doped $\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_{6+d}$ along l direction at a fixed $h = 0.05$, green dots and red dashed lines represent the peak positions of plasmons and bi-magnons respectively.

(如 t-J-V) 均被用来对声学支等离子激发进行过描述, 某种程度上让我们对这种双粒子电荷集体激发的理解造成了困扰. 最新的 RIXS 研究通过对比相同空穴 ($\text{La}_{1.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CuO}_4$) 和电子 ($\text{La}_{1.84}\text{Ce}_{0.16}\text{CuO}_4$) 掺杂浓度的铜氧超导, 发现两者的类声学支等离子呈现出不同的色散速度. 系统化的理论计算发现, 采用强关联作用的 t-J-V 模型可以很好地描述实验结果, 而 RPA 模型必须采用重整后的能带参数, 即额外考虑电子关联效应, 才可以准确地描述类声学支等离子激发. 该工作不但统一了两种研究等离子激发的理论模型, 且强调了电子关联即使在长波长的双粒子电荷激发中也起着重要作用^[37].

3 量子材料中的轨道激发和激子激发

在量子材料中, 不仅电子的电荷及自旋可以形成周期性的有序态, 电子所占据的轨道也能形成有序态. 这些微观的有序态往往耦合在一起, 与量子材料的宏观奇异性 (如超导、巨磁阻现象、金属绝缘转变) 密不可分. 理解这些现象及其背后的机理往往需要探测各个自由度的集体激发. 这其中集体电荷激发和集体自旋激发均已被 RIXS 谱学所探测到. 而对集体轨道激发的探索相对来说较少. 广义上, 轨道激发也可以被认为是激子的一种, 只不过激子中的空穴与电荷占据两个不同的电子轨道. 我们知道量子材料在低维度时往往具有很强的

量子涨落. 一个经典的例子是一维铜氧化物中的电子激发可以分解为自旋子 spinon 及空穴子 holon, 且这两种准粒子可以在一维体系中自由传输. 这种自旋-电子分离现象是粒子分数化的一个典型代表, 实验上也已被光电子能谱所证实^[38,39]. 如果自旋和电子可以分离, 那自旋与轨道是否也会有类似的分数量化行为呢? 2012 年, 高分辨 RIXS 对一维的自旋铜基材料 Sr_2CuO_3 进行研究, 发现铜 3d 电子轨道确实表现出自旋-轨道分离现象^[13]. 如图 2(a) 所示, 自旋激发一直延伸到 0.8 eV 且呈现出很强的色散行为, 其低能和高能部分分别具有 π 及 2π 的周期性. 这种自旋激发为双自旋子连续激发谱 (two-spinon continuum) 与中子非弹性散射所观察到的结果一致. 在 2—3 eV 能量范围内, RIXS 探测到轨道激发. 这些激发为从基态 $3d_{x^2-y^2}$ 到更高能级的 3d 轨道激发. 大多数过渡金属氧化物的 RIXS dd 激发一般不表现出色散行为, 且可以通过局部的晶体场或配位场理论进行解释. 而 Sr_2CuO_3 一维体系中的 dd 激发, 尤其是 d_{xz} 轨道, 表现出明显的色散即集体激发行为. 类似于双自旋子连续激发, d_{xz} 轨道激发低能部分和高能分支也呈现出 π 及 2π 的周期性. 通过建立自旋和轨道哈密顿量, 且引入自旋和轨道超交换作用, 理论计算可以很好

地描述实验结果. Sr_2CuO_3 一维体系所表现出的自旋与轨道的集体激发证明在一维量子材料中, 除分数化的自旋子与空穴子外, 体系内也存在着分数化的自旋-轨道分离, 即自旋子和轨道子^[13]. 在更高维度的体系内, 量子涨落减弱, 轨道子往往会与磁子相互影响从而减弱其色散行为. 有意思的是, 最新的高分辨 RIXS 研究发现轨道子存在于二维铜氧化物内^[40]. 图 2(b) 为无顶角配位氧的铜氧化物 CaCuO_2 RIXS 实验结果. 可以看出 d_{xy} 轨道和 d_{xz}/d_{yz} 轨道 dd 激发具有明显的色散. 图 2(c) 为二阶求导后的 d_{xy} 轨道 dd 激发, 沿着高对称 ($\pi, 0$) 及 (π, π) 方向能量色散达到 50 meV. 类似的集体轨道激发在另一个无顶角配位氧的铜氧化物 Nd_2CuO_4 中也被观察到^[40]. 理论上, 这类集体轨道激发也可以从自旋轨道模型来解释. 如图 2(d) 所示, 在二维铜晶格内, $3d_{xy}$ 轨道到最近邻的跃迁因会产生轨道子和磁子相互作用而被强烈限制. 而到次近邻的跃迁可以避免两个集体激发的相互影响. 图 2(d) 为 $3d_{xy}$ 轨道通过 t'_b 跃迁到次近邻铜离子并形成两个不同对称性的空穴轨道 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} . 最后 $d_{x^2-y^2}$ 空穴轨道通过 t'_a 跃迁回到初时的铜离子, 达到轨道的交换. 这个模型的特点是轨道激发的色散关系不涉及到磁激发, 是个纯粹的轨道超交换模型, 区别

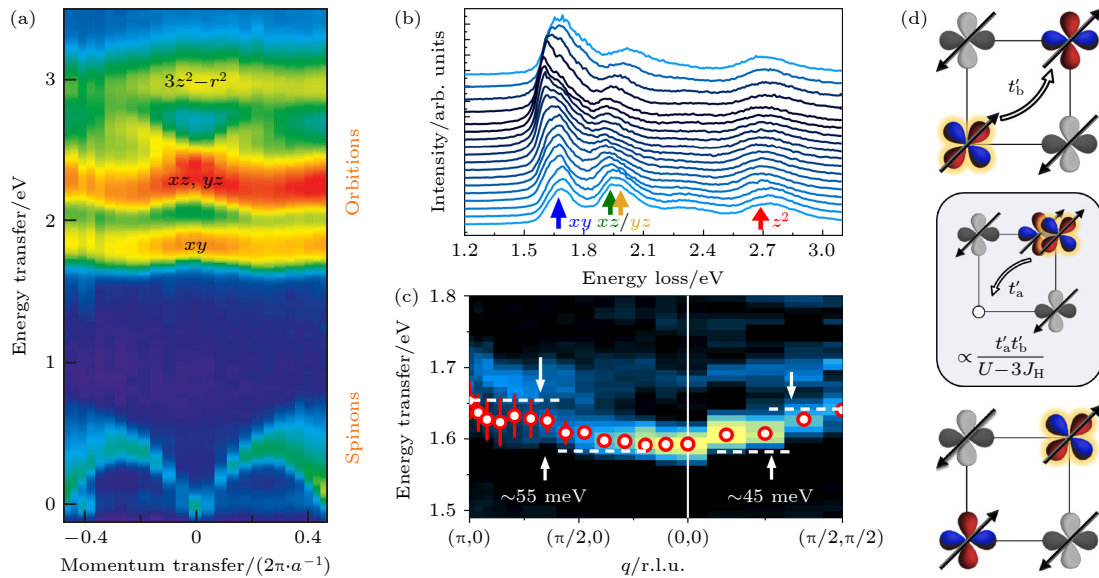


图 2 低维铜氧化物中的集体轨道激发 (a) 一维铜氧化物 Sr_2CuO_3 的 RIXS 实验谱, 0—0.8 eV 能量范围为双自旋子连续激发, 2—3 eV 为轨道子激发^[13]; (b) 二维铜氧化物 CaCuO_2 的 RIXS 实验谱, d_{xy} 和 d_{xz}/d_{yz} 轨道激发呈现色散行为^[40]; (c) 二维铜氧化物 CaCuO_2 的 RIXS 实验谱 (图 (b)) 二阶求导结果, d_{xy} 表现出 50 meV 左右的色散^[40]; (d) 二维铜晶格中纯粹轨道超交换机制^[40]

Fig. 2. Collective orbital excitations in the low-dimensional copper-oxides: (a) Representative RIXS spectrum of a one-dimensional cuprate Sr_2CuO_3 , the mode within 0–0.8 eV is the two-spinon continuum, the mode within 2–3 eV is the orbital^[13]; (b) RIXS spectra of two-dimensional cuprate CaCuO_2 in which d_{xy} and d_{xz}/d_{yz} orbitals disperse in (E, q) space^[40]; (c) the second derivative of CaCuO_2 RIXS spectra shown in panel (b), the bandwidth of the d_{xy} orbital dispersion is about 50 meV^[40]; (d) pure orbital superexchange mechanism in two-dimensional copper lattice^[40].

于一维的自旋-轨道超交换机制. 另外, 跃迁能量 t' 与电荷转移能也有关, 这也可以解释有顶角配位氧的 La_2CuO_4 铜氧化物因其较大的电荷转移能导致跃迁能量 t' 和轨道超交换减弱而使得轨道色散几乎不被实验所观察到^[40].

结合光致发光光谱、光吸收谱及高分辨 RIXS 的研究发现范德瓦耳斯反铁磁二维材料 NiPS_3 在 1.48 eV 附近及 50 K 以下呈现出超窄的激子激发^[41]. 该激子被理解为类似于从 Zhang-Rice 三重态 ($^3\text{A}_{2g}$ 对称性) 到 Zhang-Rice 单重态 ($^1\text{A}_{1g}$ 对称性) 的激发, 即自旋翻转激子激发. 最新的 RIXS 研究证明 NiPS_3 基态可以被 d^8 轨道占有态描述, 激子激发更多是受到原子洪特交换能的控制^[42]. 有意思的是, 自旋单重态的激子表现出一定程度的色散行为, 如图 3(a), (b) 所示^[42]. 换句话说, 虽然单重态激子受原子洪特交换能主导, 微观的非最近邻交换对其有显著的影响, 从而导致其在体系内传输形成集体激子激发. 类似的三重态到单重态的集体激子激发也在反铁磁镍基卤化物 NiX_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 中被观察到^[43]. 图 3(c) 中 RIXS 对 NiBr_2 的探测显示激子具有很明显的色散关系. RIXS 对系列的镍基卤化物研究发现, 类似于 NiPS_3 中的激子情况, 激子激发能量受原子洪特交换能控制. 然而金属-配位杂

化及共价对洪特能量有显著的屏蔽效应, 导致激子激发能量随着杂化/共价的增强而减小. 值得一提的是, RIXS 是目前研究集体激子激发在倒空间色散关系的唯一谱学手段, 且本开拓性工作为研究其他量子材料中的激子激发提供了重要的参考价值.

4 镍氧超导的 RIXS 研究

在过去的几十年, 超导领域研究的一个经典课题是如何在其他量子材料内复制出二维铜氧化物的电子结构以望实现高温超导. 在所有的候选者中正一价的镍氧化物因具备与铜氧化物相同的价电子数 $3d^9$ 被寄予厚望. 然而一价镍氧化物天然的不稳定性限制了块状材料的制备. 直到 2019 年, 基于钛酸锶衬底无限层结构的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 超导单晶薄膜 ($T_c \sim 9\text{--}15\text{ K}$) 被成功制备出^[44]. 结构上, 无限层镍氧化物与无限层铜氧化物相同, 且 CuO_2 和 NiO_2 为含有 $3d^9$ 价电子数的准二维平面. 然而它们的电子结构却不尽相同^[45]. 首先, 铜氧化物为典型的电荷转移型莫特绝缘体, 即电荷转移能 (Δ) 小于库仑相互作用力 (U). 理论计算和谱学研究均表明, 无限层镍氧化物中的 Δ 要比 U 大, 使得这个体系更适合用莫特-哈伯德模型来描述. 如图 4(a)

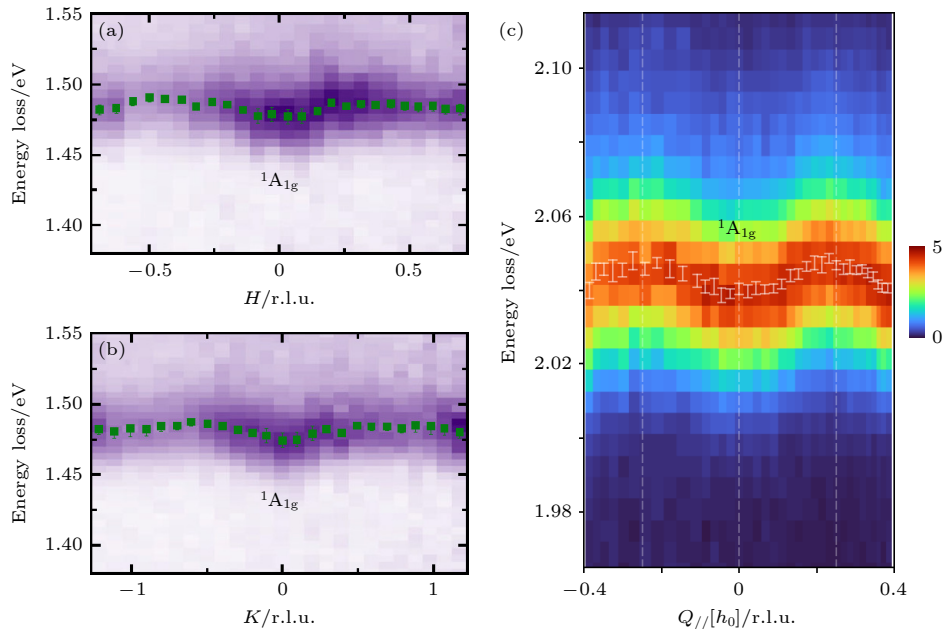


图 3 NiPS_3 和 NiBr_2 中集体激子激发 (a) NiPS_3 中自旋单重态激子激发 $^1\text{A}_{1g}$ 沿着 H 方向的色散行为^[42]; (b) NiPS_3 中自旋单重态激子激发 $^1\text{A}_{1g}$ 沿着 K 方向的色散行为^[42]; (c) NiBr_2 中自旋单重态激子激发 $^1\text{A}_{1g}$ 沿着 H 方向的色散行为^[43]

Fig. 3. Collective exciton excitations in NiPS_3 and NiBr_2 : (a) Dispersion behaviour of the spin-singlet exciton $^1\text{A}_{1g}$ in NiPS_3 along H direction^[42]; (b) the dispersion behaviour of the spin-singlet exciton $^1\text{A}_{1g}$ in NiPS_3 along K direction^[42]; (c) the dispersion behaviour of the spin-singlet exciton $^1\text{A}_{1g}$ in NiBr_2 along H direction^[43].

所示, 氧的占据态电子主峰离费米面大概 4 eV, 这与电荷转移型莫特绝缘体 NiO 或者负电荷转移型的钙钛矿镍氧化物 NdNiO_3 完全不同. 后者的氧占据态接近于甚至超过了费米面^[46,47]. 其次, 密度泛函理论计算表明无限层镍氧化物中稀土离子在 Γ 点有不可忽略的 5d 电子电荷态并呈现 $3d_{z^2}$ 轨道对称性^[45]. 图 4(b) 显示 NdNiO_2 的 RIXS 谱, 其中能量损失在 1 eV 的轨道激发和对角线的荧光激发与钙钛矿 NdNiO_3 的 RIXS 谱类似, 证明两者具有可比拟的晶体场 $t_{2g}-e_g$ 能级劈裂 ($10 D_q$) 及电子离域性^[46,47]. 有意思的是, NdNiO_2 除此之外在能量损失 0.6 eV 左右还有一个激发态. 相同能量的激发也呈现在 LaNiO_2 中. 多重态理论计算证明该激发态来源于镍 3d- 稀土 5d 杂化, 表明母体为自掺杂的复杂体系^[45]. 区别于无限层镍氧化物, 铜基氧化物中不存在类似的杂化态及自掺杂电子结构.

当铜氧化物掺入空穴电荷时, 受较小电荷转移

能的影响, 掺入的空穴大部分进入到配位氧离子中, 且空穴态自旋与铜离子局域电子自旋形成经典的 Zhang-Rice 自旋单重态. 那么无限层镍氧化物被空穴掺杂后形成的 $3d^8$ 自旋态情况如何呢? 图 4(c) 给出母体与掺杂超导体镍 L_3 边吸收谱的对比^[48], 可以看出掺杂超导体的吸收谱在共振峰后有强度增强. 将超导与母体的吸收谱做对比发现两者的差, 即空穴掺杂产生的 $3d^8$ 电子态呈现出各向异性. 图 4(d) 为 $3d^8$ 电子占据情况的两种不同自旋态示意图: 强晶体场劈裂导致的低自旋态 ($S = 0$), 或者强洪特交换能引起的高自旋态 ($S = 1$). 通过多重态理论模拟, 发现两种自旋态所引起的 $3d^8$ 镍 L_3 边吸收谱有显著差别, 且低自旋态与实验结果符合较好, 如图 4(e) 所示. 虽然低自旋态 $3d^8$ 镍基体系不常见, 但在低对称性体系如无顶角氧无限层镍基中, 因两个 e_g 轨道能量差较大, 体系优先选择低自旋态作为基态^[48].

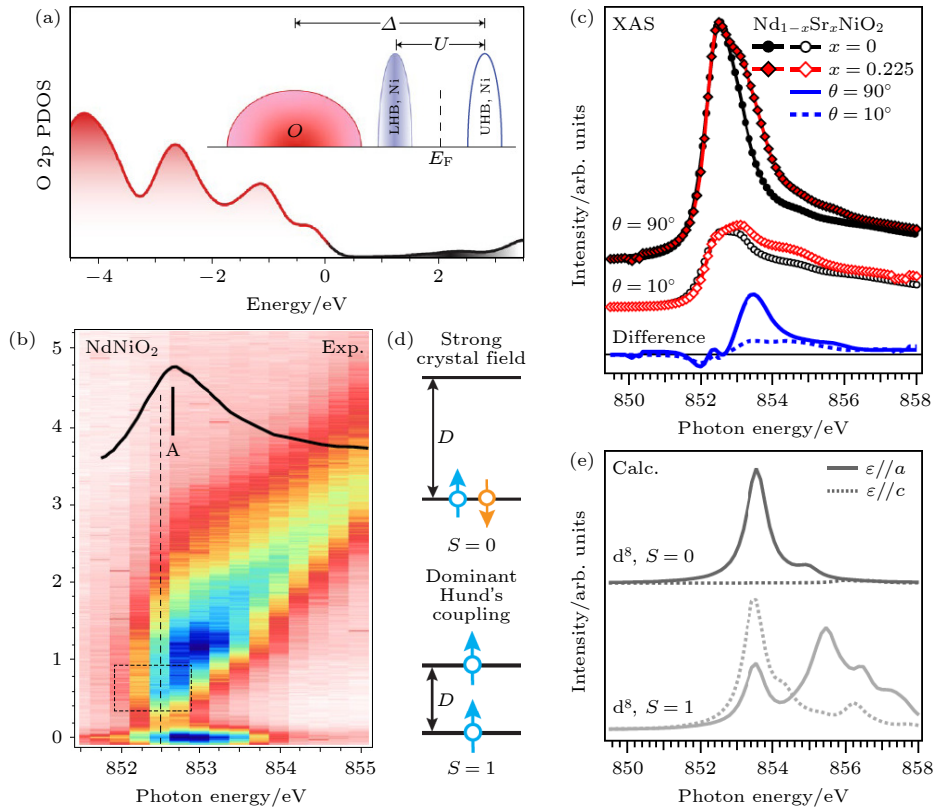


图 4 NdNiO_2 的电子结构 (a) NdNiO_2 的费米能级附近态密度示意图^[45]; (b) NdNiO_2 的 Ni L_3 -RIXS 实验谱, 黑线为 Ni L_3 -XAS 实验谱, 黑色虚线长方形标出 Ni 3d- Nd 5d 杂化 dd 峰^[45]; (c) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ ($x = 0, 0.225$) Ni L_3 -XAS 实验结果^[48]; (d) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 自旋单重态和自旋三重态示意图; (e) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 自旋单重态和自旋三重态理论计算结果^[48]

Fig. 4. Electronic structure of NdNiO_2 : (a) Schematic view of the density of states near Fermi level in NdNiO_2 ^[45]; (b) Ni L_3 -energy-dependent RIXS spectra. The black solid line represents Ni L_3 -XAS spectrum, and the black dashed rectangle highlights the hybridized dd peak between Ni 3d and Nd 5d orbitals^[45]; (c) the Ni L_3 -XAS experimental spectra of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ ($x = 0, 0.225$)^[48]; (d) schematic view of the spin-singlet and spin-triplet state in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$; (e) the theoretical calculation of the spin-singlet and spin-triplet XAS in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ ^[48].

无限层镍氧化物属于平面型镍基材料 $R_{n+1}Ni_nO_{2n+2}$ (R 为稀土元素, n 为 NiO_2 层数) 的一员. 除无限层镍基体系外, $Nd_6Ni_5O_{12}$ 被发现具有类似于最优掺杂铜基体系的电子数 ($3d^{8.8}$), 并能够产生 $T_c \sim 13$ K 的超导^[49]. 最近的氧 K 边 RIXS 谱学对比了 3 层体系 $La_4Ni_3O_8$ 和 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的电子结构. 结合多重态计算, 发现 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 的库仑作用力远大于其电荷转移能, 与之前的研究一致. 而这两个参数在 $La_4Ni_3O_8$ 体系内却相当 ($U = 6.5$ eV, $\Delta = 5.6$ eV). 该结果表明平面型镍基 $R_{n+1}Ni_nO_{2n+2}$ 的电子结构并不像最初的理解那样属于莫特-哈伯德模型, 而是介于电荷转移和莫特-哈伯德模型之间, 换句话说, 配位氧对费米面的贡献也不可忽略^[50].

包括铜氧化物在内的非传统高温超导体, 磁激发被认为是超导配对机制最潜在的候选者. 不同于反铁磁的铜基母体, 无限层镍氧化物母体不具备长程磁有序态^[51]. 探测其短程磁激发于是成为镍基超导研究一个很重要的课题. 由于非弹性中子散射无法对纳米厚度的薄膜样品进行探测, RIXS 成为唯一能研究这个体系磁激发的实验手段. 图 5(a) 为 RIXS 在 $NdNiO_2$ 母体镍 L_3 边探测到的低能磁激发沿着 3 个高对称方向的色散关系^[52]. 可以看到磁激发在整个被探测区域具有完整的峰型且色散明显, 从一定程度上反映了无限层镍氧化物较强的电子关联性. 通过对磁激发进行线性自旋波拟合, 我们可以获得最近邻反铁磁超交换能 $J_1 = 63.6$ meV, 次近邻铁磁超交换能 $J_2 = -10.3$ meV. 图 5(b) 给出了铜基母体 La_2CuO_4 的自旋波激发色散关系^[53,54]. 对比显示两者的磁激发色散关系相同. 这个结果有几个显著的意义: 1) 无限层镍基母体虽然不具备反铁磁长程序, 其短程磁涨落很强, 最近邻反铁磁超交换能为铜基的一半; 2) 类似于铜基, 无限层镍基母体趋向于 (π, π) 处形成反铁磁中心; 3) 反铁磁涨落或许为镍基超导配对的重要贡献.

对铜基氧化物, 电荷掺杂的引入一方面破坏了长程反铁磁有序态, 另一方面掺入的电荷也会形成中短程电荷有序态, 与超导有序态有着紧密的联系. 这个现象在铜基超导中普遍存在. 对于无限层镍基超导, 是否也有类似的电荷有序态呢? RIXS 研究发现, 在 $La_{1-x}Sr_xNiO_2$ 和 $NdNiO_2$ 镍基体系内接近 $(1/3, 0, 1/3)$ 波矢处存在着类似电荷有序态的平移对称性破缺^[55-57]. 扫描透射电子显微镜及

共振 X 射线散射声明该平移对称性破缺大部分来自于氧空穴的有序排列而非本征电荷有序态^[58]. 有意思的是, 最新的 RIXS 对系列 $RNiO_2$ ($R = La, Pr, Nd$) 研究发现只有 $LaNiO_2$ 显示电荷有序态特征, 证明电荷有序在无限层镍基氧化物内还是个需要继续探讨的课题^[59].

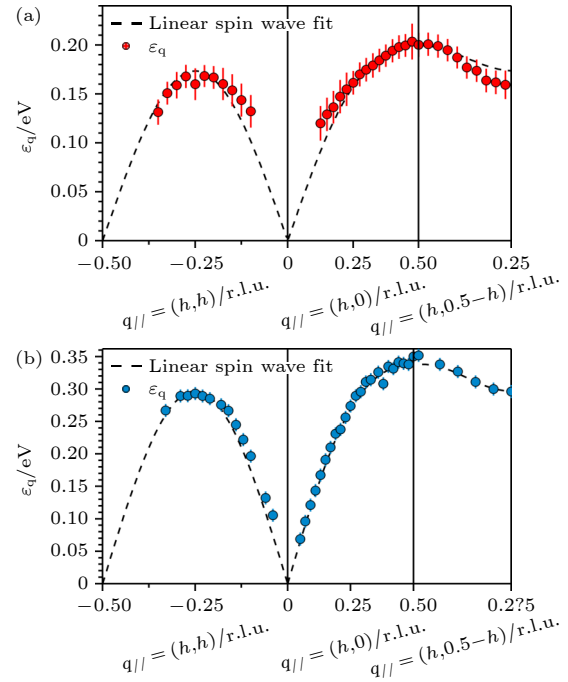


图 5 (a) $NdNiO_2$ 和 (b) La_2CuO_4 中集体磁激发沿着动量空间高对称线的色散关系, 其中红色和蓝色实心圆点为磁激发拟合峰值, 虚线为线性自旋波拟合结果, 磁激发拟合峰值数据来源于文献^[52,54]

Fig. 5. (a) $NdNiO_2$ and (b) La_2CuO_4 magnon dispersion along the high-symmetry direction in the momentum space. The red dots and blue dots represent the fitted peak positions of magnons. Dotted lines stand for the fitting result of the linear spin-wave theory^[52,54].

2023 年, 镍基超导研究掀起了另一个热点. 对双层镍氧化物 $La_3Ni_2O_7$ 加压到 14 GPa 左右, 研究者发现该体系呈现高达 80 K 的超导转变温度^[60]. 这是除铜氧化物外第一个达到液氮转变温度的高温超导体, 具有划时代的意义. $La_3Ni_2O_7$ 含有双层 NiO_2 面, 且层与层之间的两个 NiO_6 八面体共享顶角氧. 密度泛函理论表明双层镍 $3d_{z^2}$ 轨道之间因超强的电子杂化, 形成成键和反成键分子轨道. 后续众多的理论计算表明镍 $3d_{x^2-y^2}$ 以及 $3d_{z^2}$ 轨道对费米面均有贡献, 且成键分子轨道与超导机制密不可分^[61-63]. 另一方面, 核磁共振 (NMR) 与缪子自旋/弛豫/共振技术 (μSR) 发现 $La_3Ni_2O_7$ 在

150 K 左右形成自旋密度波^[64–67]. 进一步从谱学角度理解低能电子轨道激发以及磁激发对超导研究有举足轻重的作用. 图 6(a), (b) 给出了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的 O K 边以及 Ni L_3 边吸收谱^[68]. 如图 6(a) 所示, 在 O K 边的预吸收峰 528.5 eV 附近, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 呈现出与 NdNiO_3 类似但区别于 NiO 的谱型. 相同的情况也发生在 Ni L_3 边. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 NdNiO_3 在 852.4 eV 处均出现一个窄的共振吸收峰跟着一个较宽的卫星峰, 区别于 NiO. NdNiO_3 为负电荷转移体系 ($\Delta < 0$), 由此可以推断 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电荷转移能或许与之类比. 图 6(c), (d) 给出了略入射情况下 Ni L_3 RIXS 谱. 当入射能量调整到窄的共

振峰 852.4 eV 时, RIXS 弹性峰、70 meV 低能激发以及 1 eV 处的 dd 轨道激发均出现共振增强. 而当入射能量调整到较宽的卫星峰时, RIXS 谱中出现能带状的荧光激发. 与 NdNiO_3 RIXS 谱相似, 1 eV 的 dd 激发为典型的 $\text{Ni}^{2+} t_{2g}-e_g$ 能级局域轨道激发, 而荧光部分来自于相对离域的 $3d^8 L$ 和 $3d^7$ 电子态 (L 代表氧到镍的电荷转移). 如果入射光电场沿着 NiO_2 面外, 0.3 eV 及 1.6 eV 处出现 dd 激发且强度比沿着 NiO_2 面内激发要高, 暗示这两个激发或许与 $3d_{z^2}$ 轨道有关. 通过建立两个连体 NiO_6 八面体, 多重态计算给出 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电荷转移最优值介于 0—2 eV 之间. 图 6(b) 显示采用

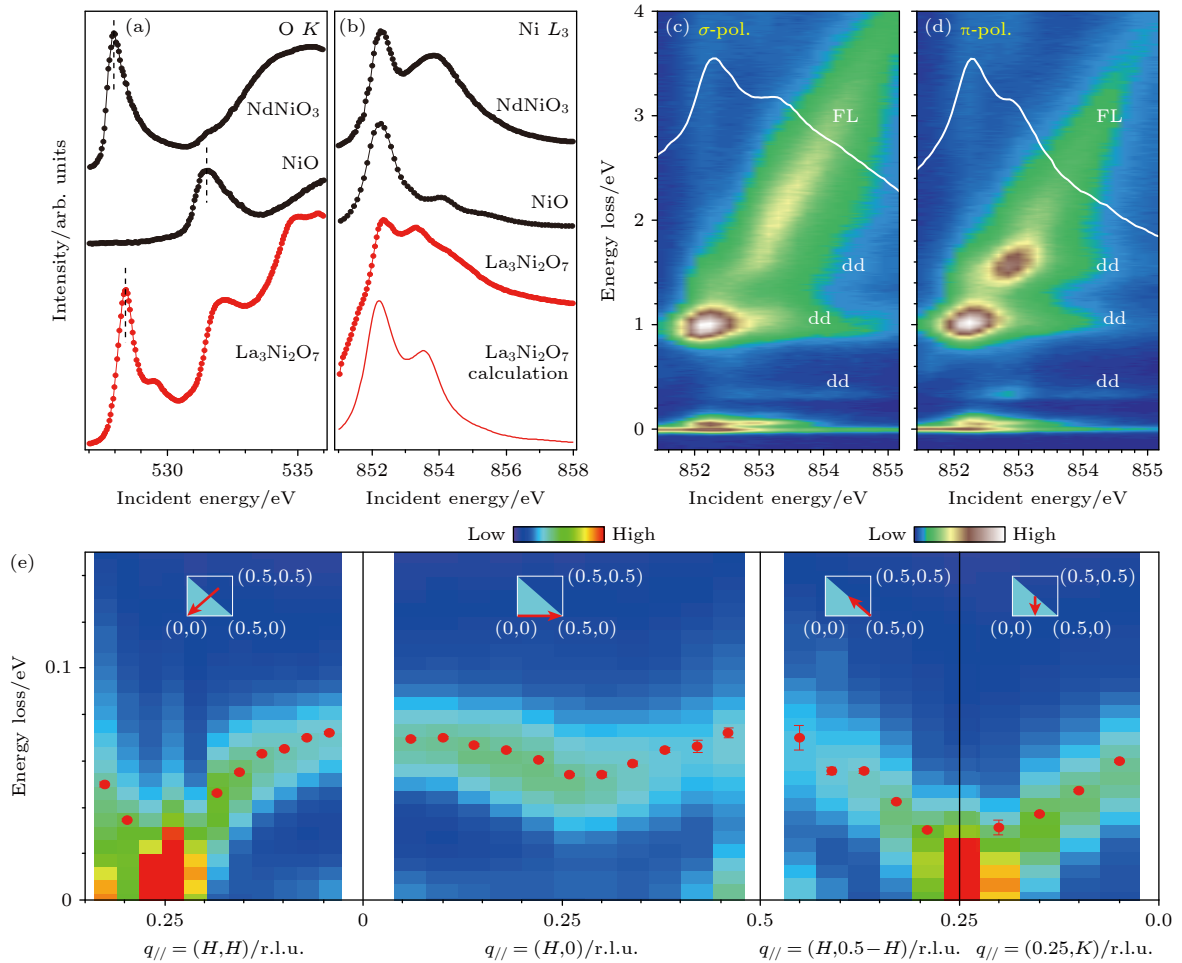


图 6 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的 XAS 和 RIXS 结果^[68]. (a), (b) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和参考样品 (NdNiO_3 , NiO) O K 边和 Ni L_3 边的 XAS 谱对比, 所有的吸收谱均采用了 σ 线偏振入射光; (c), (d) Ni L_3 边入射能量依赖的 RIXS 谱, 其中白色实线为对应线偏振模式下的 XAS 吸收谱; (e) Ni L_3 边 RIXS 集体磁激发沿着动量空间高对称线的色散关系, 插图中的红色箭头标出了动量空间的高对称线, 图中红色实心圆点为磁激发拟合峰值

Fig. 6. Experimental XAS and RIXS spectra of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ^[68]: (a), (b) The O K -XAS and Ni L_3 -RIXS of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ as well as those from the references, all XAS spectra were taken using polarized X-rays; (c), (d) the Ni L_3 -edge energy-dependent RIXS spectra using σ and π polarization, the white solid lines represent the XAS spectra taken by the corresponding linear polarization in each configuration; (e) Ni L_3 -RIXS magnon dispersion along the high-symmetry direction in the momentum space, the red arrows in the inset represent the scanning path, the red dots show the fitted peak positions of the magnons^[68].

$\Delta = 0.5$ eV 的 Ni L_3 边吸收谱计算结果. 理论发现当调整层间 $3d_{z^2}$ 电子跃迁强度时, 吸收谱和 0.4 eV dd 激发发生明显变化, 证明层间 $3d_{z^2}$ 成键分子轨道对电子结构起着重要作用^[68].

图 6(e) 为沿高对称方向的低能激发色散关系^[68]. 因磁激发和声子激发均会出现在 100 meV 内, 通过利用 RIXS 散射偏振装置对低能激发进行偏振分析, 得出低能区主要贡献为磁激发. 有意思的是, 磁激发在 $(1/4, 1/4)$ 处强烈软化并出现一个准弹性散射增强信号. 偏振分析发现准弹性散射为自旋密度波. 这个现象与半掺杂 ($\text{Ni}^{2.5+}$ 价态) $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NiO}_4$ 内靠近 $(1/4, 1/4)$ 的自旋密度波非

常相似. 该工作由此提出两种都满足磁激发色散关系的磁结构模型: 自旋-电荷条纹相 (图 7(a)) 和双自旋条纹相 (图 7(b)). 理论拟合结果显示两种情况下层间的自旋超交换 J_z 分别为 67 meV 和 73 meV, 而层内的超交换能 J_1 和 J_2 则小于 5 meV. 这也证明超强的层间相互作用, 与占主导地位的光学支磁激发一致. 对自旋密度波的进一步研究发现其面内相干长度有 27 nm, 而面外只有 0.2 nm, 说明其为准二维的有序态 (图 7(c)). 温度依赖显示其在 150 K 附近强度和相干长度有明显的降低, 如图 7(d), (e), 与文献 [64—67] 报道的 NMR 和 μSR 特征温度一致. 这个工作不仅研究清楚了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$

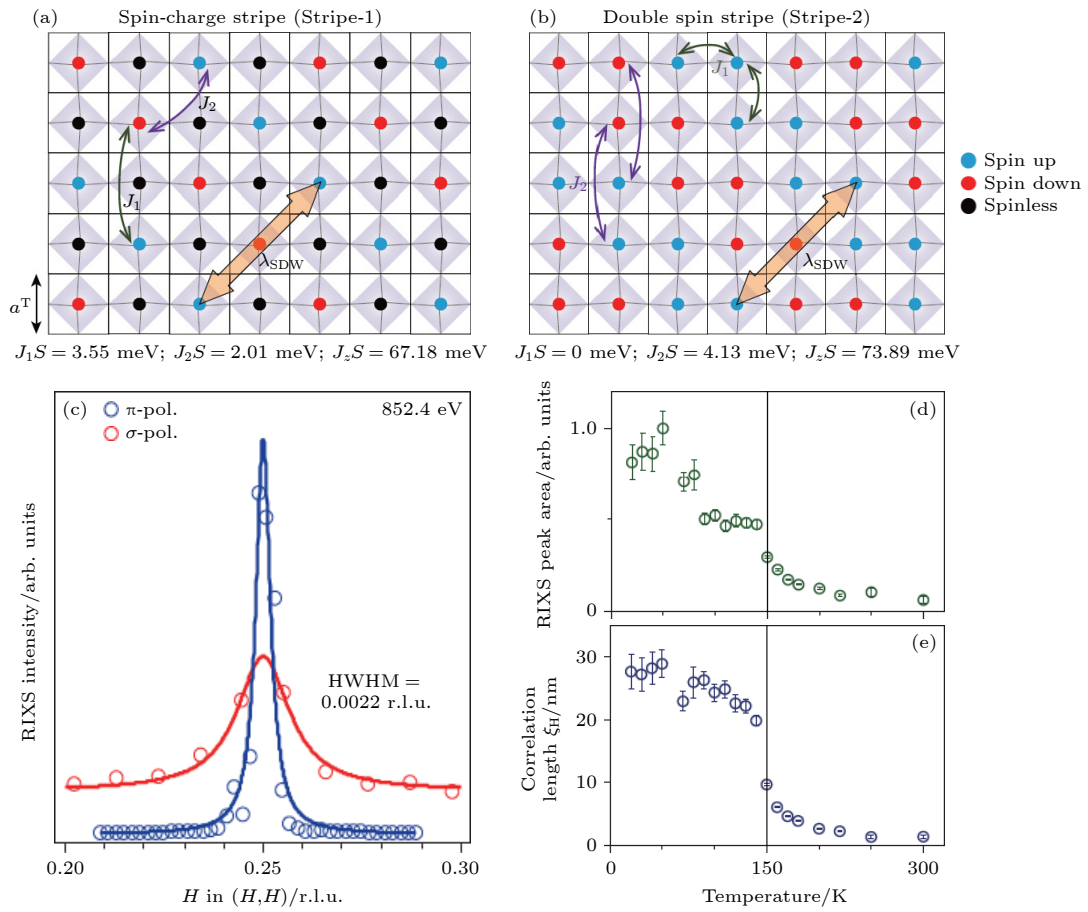


图 7 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的磁结构模型及自旋密度波^[68]: (a) 自旋-电荷条纹相模型; (b) 双自旋条纹相模型, 为简化模型, 示意图只显示了镍离子, 实线方格子为面内四方相晶格, 灰色立方体代表 NiO_6 八面体, 蓝色、红色、黑色圆点分别代表自旋向上 Ni^{2+} 、自旋向下 Ni^{2+} 以及 Ni^{3+} . 图中显示出的 J_1S , J_2S , J_zS (垂直于双 NiO_2 面的超交换作用) 为基于各个模型并结合 RIXS 磁激发的最佳拟合结果; (c) 自旋密度波倒空间沿着 (H, H) 方向在不同线偏振入射光下的散射结果; (d) 自旋密度波强度的温度依赖关系; (e) 自旋密度波面内相干长度的温度依赖关系

Fig. 7. Magnetic structure of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and the spin-density-wave (SDW) results^[68]: (a) Spin-charge stripe (Stripe-1); (b) double spin stripe (Stripe-2), to simplify the models, only Ni ions are shown in the schematic view, solid squares represent the in-plane tetragonal lattice, grey shaded cubes stand for NiO_6 octahedra, blue, red, and black dots represent spin-up Ni^{2+} , spin-down Ni^{2+} , and spinless Ni^{3+} , respectively, J_1S , J_2S , J_zS which is the superexchange interaction perpendicular to the layer are also shown in the figure following the optimized fitting to the experimental data; (c) SDW along (H, H) direction probed by σ and π linear polarized X-rays; (d) temperature dependence of SDW order parameter; (e) the correlation length of CDW as function of temperature.

常压下的基态波函数, 指出低能激发含有氧 2p, 镍 $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$ 多轨道贡献, 且层间的强电子耦合形成分子成键轨道 [68]. 后者与观察到的光学支磁激发息息相关. 其次, 磁激发色散给出了层间自旋超交换能. 结合自旋密度波的发现, 该研究为进一步理解 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 磁结构及超导机制理论探索提供了非常有用的实验数据.

5 磁性量子材料的高阶磁激发

包括高温超导体在内的磁性量子材料中的磁激发具有非常丰富的性质. 比如, 铜氧超导体可以形成两个偶极自旋激发但其总量子自旋翻转为零, 即所谓的双磁子. 双磁子的谱权重虽然比偶极磁子要低, 但它的激发能量更高且普遍存在于动量空间, 与高温超导机制或许有着紧密的关系. 在自旋为 $1/2$ 的一维量子链中, 研究发现偶极自旋激发只占据了全部磁激发的 70%—80%, 有相当部分的权重来自于多重自旋激发 [69,70]. 虽然非弹性中子散射对量子材料的磁激发作出了非常重要的贡献, 受其跃迁定则的限制, 中子绝大部分只探测偶极自旋激发. 多重自旋激发只在因磁相互作用下与偶极激发耦合时才能间接地被中子探测到. 最近 RIXS 研究自旋为 $1/2$ 的一维量子链 Sr_2CuO_3 发现在氧 K 边除了双自旋子连续激发谱外, 还探测到了四自旋子激发谱 (four-spinon) [71]. 该激发谱位于双自旋子连续激发谱区域外. 与中子原理不同的是, RIXS 并不依赖于多重自旋与偶极激发的关联作用, 而是因较长寿命的 RIXS 中间态和铜 3d-氧 2p 电子的交换跃迁而使得其可以探测多重自旋激发 [71]. 四自旋子激发最近在一维反铁磁量子链 SrCuO_2 中也被 RIXS 观察到 [72]. 图 8(a) 为 SrCuO_2 一维链示意图, 其中锯齿形的铜原子排列使得链间的相互作用忽略不计, 即主要自旋超交换来自于链内, 与 Sr_2CuO_3 类似. 图 8(b1) 显示在氧 K 边探测到的四自旋子激发谱与 Sr_2CuO_3 中的谱型一致, 呈现出以 $q = 0$ 为中心的球状激发. 有意思的是, 在铜 L_3 边经典的双自旋子连续激发谱区域外, 呈现出类似平带状的多重四自旋子激发, 如图 8(b2) 所示. 基于低能 t -J 模型和 RIXS 散射截面 Kramer-Heisenberg 公式, 氧 K 边和铜 L_3 边的双自旋子连续激发及四自旋子激发均被计算得出, 如图 8(b3), (b4). 与氧 K 边自旋翻转为零情况不同的是, 自旋

激发在铜 L_3 边可以来自于自旋守恒 (SC) 及自旋不守恒 (NSC) 两个通道. 图 8(c1), (c2) 为两个通道的自旋激发谱型. 可以看到, SC 通道四自旋子激发谱型与氧 K 边相似, 集中在 $q = 0$ 区域. 而 NSC 通道的四自旋子激发集中在偶极自旋激发的边缘且在 $q = 0$ 处权重几乎为零. 通过与实验结果对比, 发现 SC 通道与 NSC 通道四自旋子激发占比为 1.9:1, 如图 8(c3), (c4). 为进一步理解多重自旋激发的关联函数, 我们利用超短芯能级寿命近似 (UCL) 对自旋关联函数高阶项进行展开. 计算发现, 一阶的最近邻自旋关联主要引起偶极自旋激发, 如图 8(d1), (d2), 而四自旋子激发主要来自于二阶的次近邻自旋关联作用, 如图 8(d3), (d4). 这些工作表明 RIXS 在研究量子材料多重远程磁激发上的巨大潜力.

对于总自旋数大于 $1/2$ 的量子材料, 多重磁激发图像会更复杂些. 图 9(a) 为经典的 Haldane 自旋链镍氧化物 Y_2BaNiO_5 (YBNO, Ni^{2+} , $3d^8$, $S = 1$) RIXS 自旋激发谱 [73]. 其中, 谱权重最大的分支属于偶极磁激发色散, 激发谱型及强度分布与中子非弹性散射结果高度一致 [74]. 在高于偶极磁激发的能量范围, 一个相对较弱的呈 w 型色散的分支被 RIXS 探测到. 基于对一维铜氧化物的理解, 这部分的激发很可能为多重磁激发. 图 9(f) 给出了 Ni^{2+} ($3d^8$) 量子链自旋激发的微观图像. 蓝色 (红色) 箭头或圆球代表自旋向上 (向下) 的空穴. YBNO 链由镍氧八面体共享顶角氧组成. 对于单个镍氧八面体, $3d^8$ 的两个空穴因洪特交换能大于 e_g 轨道能量劈裂而形成高自旋态 ($S_z = 1$). 在量子链局域范围内, 体系呈现短程反铁磁有序态, 且反铁磁磁畴被量子缺陷 ($S_z = 0$) 隔开, 如图 9(f) 最上排所示的一维链. 当一个空穴的自旋被翻转时, 局域反铁磁交换变成铁磁三重态并在体系内传播形成集体激发, 即偶极磁激发 ($\Delta S_{\text{tot}} = 1$), 如图 9(f) 第二排一维链. 我们知道, RIXS 因中间态超强的自旋轨道耦合使得体系自旋自由度可以不守恒, 末态 $3d^8$ 产生从 $S_z = 1$ 到 $S_z = 0$ 的偶极自旋激发, 如图 9(e) 上. 有意思的是, 在 RIXS 中间态, 2p 与 3d 电子很强的交换能使得 2p 与 3d 电子的自旋态可以交换, 最终获得从 $S_z = 1$ 到 $S_z = -1$ 的四极自旋激发, 如图 9(e) 下 [75]. 在这种情况下, 局域反铁磁交换变成两个近邻的铁磁三重态激发并在一维链中传播 ($\Delta S_{\text{tot}} = 2$), 如图 9(f) 第三排一维链. 除了 $\Delta S_{\text{tot}} = 2$

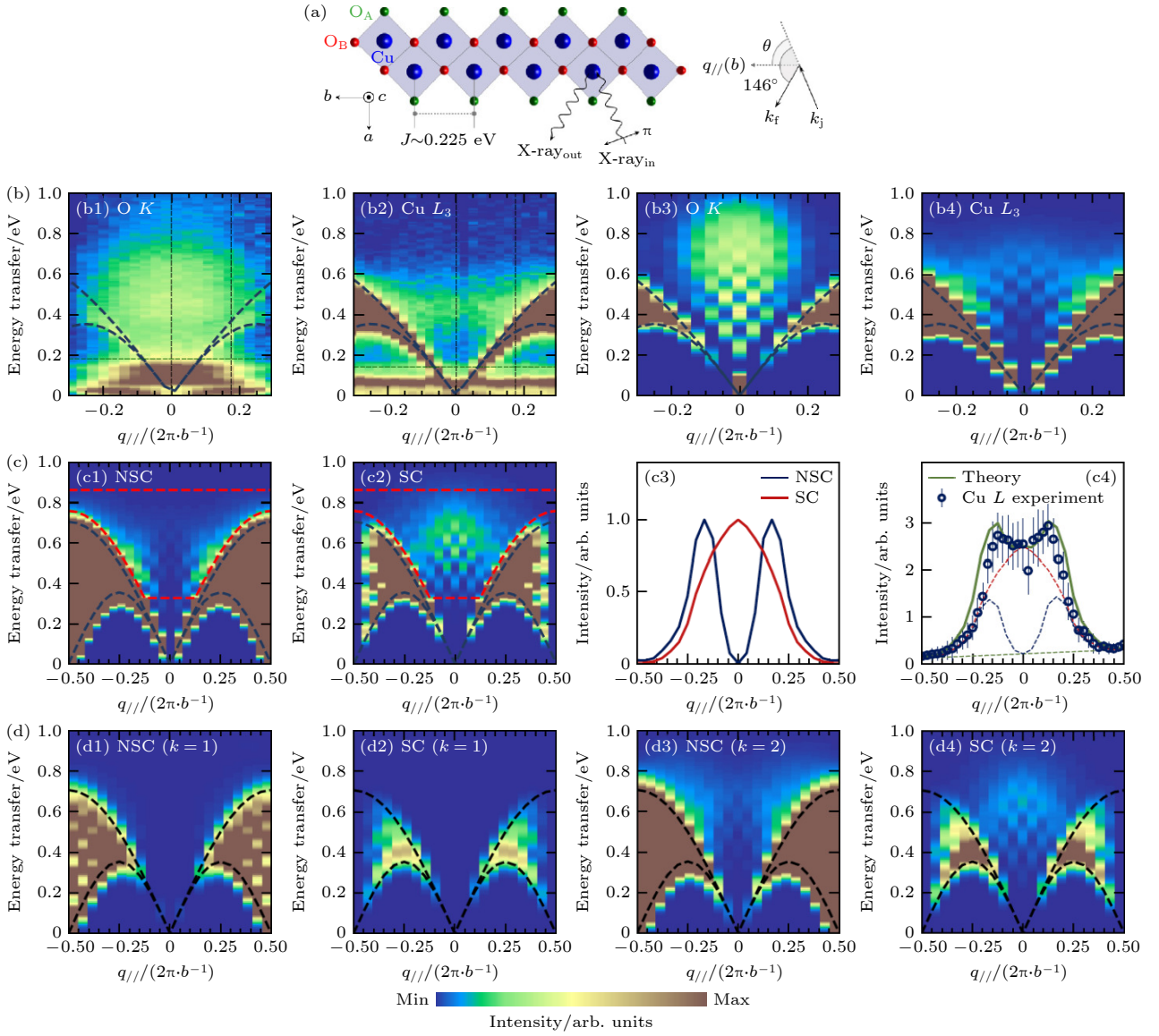


图 8 SrCuO₂ 一维自旋链 RIXS 磁激发^[72] (a) SrCuO₂ 一维自旋链的结构及 RIXS 实验示意图, 入射光采用 π 线偏振光, RIXS 散射角固定在 146°; (b1), (b2) 氧 K 边及铜 L₃ 边 RIXS 实验谱, (b3), (b4) 氧 K 边及铜 L₃ 边基于 t-J 哈密顿量和 RIXS Kramer-Heisenberg 散射截面理论计算结果; (c1), (c2) 铜 L₃ 边基于 t-J 哈密顿量和 RIXS Kramer-Heisenberg 散射截面理论得出的 SC 及 NSC 两个通道的磁激发结果, (c3) 对应的为多重磁激发积分谱权重 (图 (c1), (c2) 红色虚线部分为积分区域), (c4) NSC 和 SC 理论多重磁激发谱加权平均结果与实验对比; (d) 磁激发谱在 UCL 近似下展开后其一阶项 (d1), (d2) 和二阶项 (d3), (d4) 结果

Fig. 8. RIXS magnon results in the one-dimensional SrCuO₂^[72]: (a) Schematic view of the lattice structure of SrCuO₂ and RIXS experimental geometry. Incident X-rays are π linearly polarized. The scattering angle is fixed to 146°; (b1), (b2) O K- and Cu L₃-RIXS experimental spectra, (b3), (b4) theoretical calculations based on the Kramer-Heisenberg formula and t-J Hamiltonian; (c1), (c2) spin-conserving and Non-spin-conserving channels of calculated Cu L₃-RIXS spectra based on the Kramer-Heisenberg formula and t-J Hamiltonian, (c3) the spectral weight of multi-spinons in both SC and NSC channels integrated over the dotted red regions, (c4) the optimized sum of spectra weight with respect to the experimental data; (d) the first-order (d1), (d2) and the second-order (d3), (d4) component of the calculated spectra under the UCL approximation.

的四极磁激发外, 在镍基体系内也可以形成自旋翻转为零 ($\Delta S_{\text{tot}} = 0$) 的多重自旋激发, 图 9(f) 第四排一维链. 图 9(b)—(d) 为利用密度矩阵重整化群理论计算得出的 3 种自旋激发谱. 可以看到, 偶极磁激发 ΔS_1 完美符合实验结果. 而四级磁激发不仅含有高能的 w 型色散, 在低能区 Γ 点附近还有呈

现 V 型的连续谱. 仔细对比后我们发现实验谱在 Γ 区域确实存在着不属于偶极磁激发的四级磁激发 ΔS_2 . 进一步的温度变化及理论分析发现四级磁激发含有两种模式, 即高能部分拥有完整峰型的双三重态激发合为一个个体并导致相干集体激发, 低能部分的连续谱则来自于两个三重态单独传播形

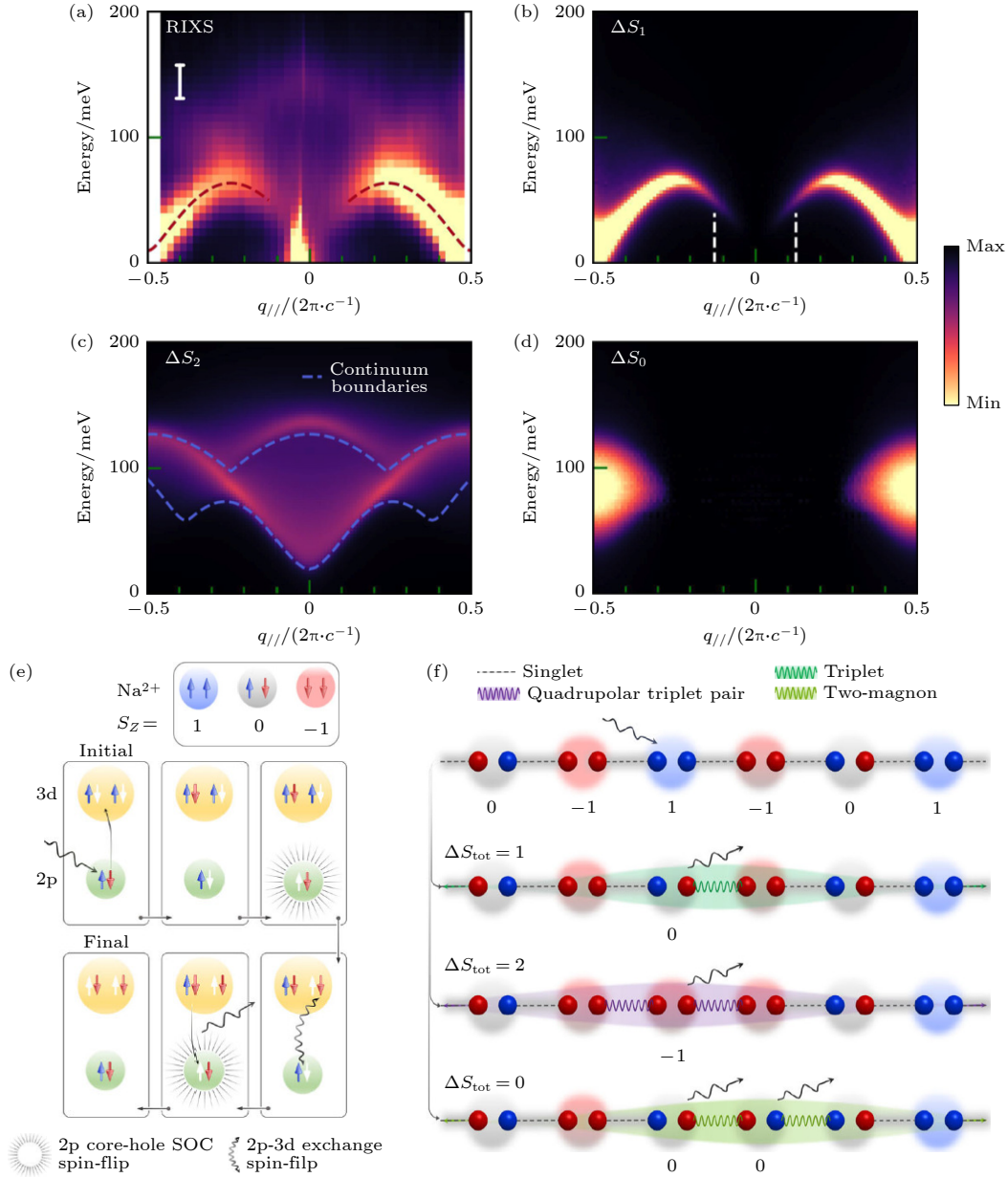


图 9 Y_2BaNiO_5 一维自旋链 RIXS 磁激发 [73] (a) Y_2BaNiO_5 一维自旋链沿着 c 轴链方向的 $\text{Ni } L_3$ 边 RIXS 磁激发实验谱, 入射光采用 π 线偏振光, RIXS 散射角固定在 154° , 虚线为偶极磁激发色散关系 $\omega^2(q_{//}) = \Delta_H^2 + v^2 \sin^2 q_{//} + \alpha^2 \cos^2(q_{//}/2)$, 其中 $J = 24 \text{ meV}$, $\Delta_H = 0.41 \text{ J}$, $v = 2.55 \text{ J}$, $\alpha = 1.1 \text{ J}$; (b)–(d) 分别为基于密度矩阵重整化群理论计算得出的偶极磁激发 ΔS_1 , 四极磁激发 ΔS_2 , 及自旋翻转为零多重磁激发 ΔS_0 , 其中 (c) 中的蓝色虚线标出了两个不相干的三重态激发的连续谱边界; (e) RIXS 偶极磁激发和四极磁激发的示意图; (f) 一维 Ni^{2+} 反铁磁自旋链的基态和偶极、四极、自旋翻转为零多重磁激发的示意图

Fig. 9. $\text{Ni } L_3$ -RIXS magnon in one-dimensional spin-chain compound Y_2BaNiO_5 [73]: (a) Momentum-dependent RIXS experimental spectra along the c -axis chain direction, incident X-rays are π polarized, RIXS scattering angle is fixed at 154° , dotted line represents the dipolar magnon with a dispersion relationship $\omega^2(q_{//}) = \Delta_H^2 + v^2 \sin^2 q_{//} + \alpha^2 \cos^2(q_{//}/2)$ in which $J = 24 \text{ meV}$, $\Delta_H = 0.41 \text{ J}$, $v = 2.55 \text{ J}$, $\alpha = 1.1 \text{ J}$; (b)–(d) the calculated dipolar-magnon spectra ΔS_1 , quadrupolar-magnon spectra ΔS_2 , and the multi-magnon spectra ΔS_0 , respectively, the blue dashed lines highlight the boundary of the two independent spin-triplet excitations; (e) the schematic view of the creation of dipolar and quadrupolar magnons in the RIXS process; (f) the schematic view of the ground state, the dipolar-magnon, the quadrupolar magnon, and the multiple magnon with net zero spin-flips in the one-dimensional Ni^{2+} antiferromagnetic spin chain.

成的集体激发. 而自旋翻转为零 ΔS_0 多重自旋激发显而易见与实验不符. 最近对 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 赤铁矿的研究发现 RIXS 甚至可以探测到一至五阶的多重

磁激发 [76,77]. 这些工作为我们揭开了量子材料中高阶磁激发丰富多彩的面貌, 且 RIXS 探测高阶磁激发及轨道激发的能力可以拓展到其他非传统的量

子体系, 如 Kitaev 自旋液体、自旋向列性和非共线磁性体等.

6 磁性金属及磁性拓扑材料中的磁激发

自发现锰氧化物中巨磁阻效应以来, 自旋电子学一直是凝聚态物理与电子电气工程重点研究的课题之一. 以自旋流作为信息载体, 其优势是无需电流的传输, 故不会产生电能损耗和焦耳热量. 原则上, 高自旋波频率对应快速的自旋流, 也意味着元器件效率的提升. 另一方面, 自旋流的寿命也会影响到实际的应用. 一般来说, 铁磁金属自旋流寿命较长但传输频率很低, 因而寻找寿命长且传输频率高的反铁磁性材料作为信息载体是目前前沿研究的中心. 图 10(a) 显示两种金属间化合物. 其中 CeCo_2P_2 中 Co 磁矩在 ab 层内平行于 c 轴方向呈铁磁排列且层间呈反铁磁排列. 体系的奈尔温度 T_N 约为 440 K, Co 磁矩约为 $0.94\mu_B$. 相同结构的 LaCo_2P_2 , 因更长的 c 轴晶格常数导致相对较弱的

层间耦合和更加二维的特征. 相应地, Co 磁矩平行于 ab 方向, 层内和层间均呈铁磁排列. 体系的居里温度 T_c 约为 135 K, Co 磁矩约为 $0.45\mu_B$. 对于铁磁金属, 当自旋波与自旋翻转的斯托纳激发 (Stoner excitation) 相互作用时, 自旋波会被斯托纳激发阻挫且寿命降低, 如图 10(b) 所示. 密度泛函理论显示在费米面附近, CeCo_2P_2 的态密度比 LaCo_2P_2 低很多, 且 CeCo_2P_2 超交换作用因较短 c 轴晶格常数也比 LaCo_2P_2 要大. 图 10(c) 显示 RIXS 探测到的两个体系低能激发谱 [78]. 可以看到, LaCo_2P_2 的磁激发能量要比 CeCo_2P_2 的低很多, 与它们的超交换作用的差别一致. 更重要的是, 前者的寿命 (正比于能量展宽倒数) 远低于后者. 这个结果从实验上验证了 CeCo_2P_2 在费米面的低态密度导致斯托纳激发的带隙增大, 进而降低斯托纳激发对自旋波展宽的影响 [78]. RIXS 在铁磁金属铁、镍薄膜材料中也观察到了自旋波以及在高动量转移处因与斯托纳激发相互作用而出现的展宽 [79]. 当把铁金属薄膜厚度降低到只有几个原子层时, RIXS 研究

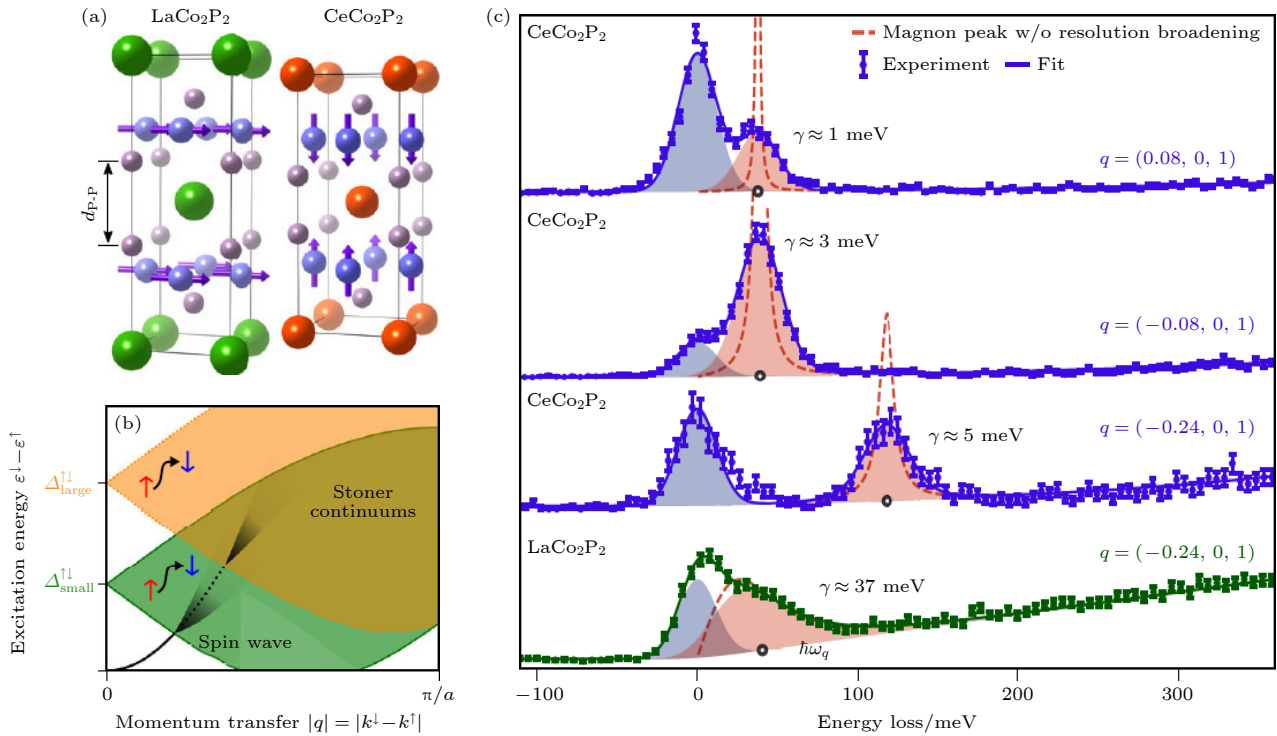


图 10 铁磁金属 LaCo_2P_2 和 CeCo_2P_2 中 Co L_3 边 RIXS 磁激发 [78] (a) 铁磁金属 LaCo_2P_2 和 CeCo_2P_2 的晶体结构示意图, 紫色箭头为自旋方向; (b) 铁磁金属中自旋波与自旋翻转的斯托纳激发在能量-动量空间的色散关系, 当自旋波与斯托纳激发相互作用时发生展宽; (c) LaCo_2P_2 和 CeCo_2P_2 有代表性的 RIXS 磁激发实验结果

Fig. 10. Co L_3 -RIXS magnon experimental spectra in ferromagnetic LaCo_2P_2 and CeCo_2P_2 [78]: (a) Schematic view of the crystal structure of ferromagnetic LaCo_2P_2 and CeCo_2P_2 , the purple arrows represent the spin direction; (b) spin-wave and the spin-flipped Stoner excitations in the energy-momentum space. Spin-wave becomes broadened when interacting with the Stoner excitations; (c) representative RIXS experimental spectra in LaCo_2P_2 and CeCo_2P_2 .

发现自旋波在 ab 面内还可以保持与块状材料中一致的谱型, 而面外或 c 方向的自旋波因损失了铁原子的成键而被调制到更低的能量 [80]. 从这些例子我们看到 RIXS 可以对自旋波在倒空间的行为进行非常细致的定量描述, 为自旋电子学研究提供了强有力的谱学手段.

在过去的十多年, 具有拓扑电子能带结构的量子材料 (如狄拉克和外尔半金属) 引起了人们广泛关注. 这些体系因库仑相互作用、洪特交换能、晶场及自旋轨道耦合之间的竞争而产生了非平庸的拓扑输运性质 [81]. 最新研究发现, 当这些体系与笼目晶格及磁性相结合时, 会产生诸如强关联效应、本征反常霍尔效应、磁性平带、非传统超导等奇异现象 [2]. 最近的谱学研究发现具有笼目晶格的 Fe_3Sn_2 , CoSn , $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 外尔半金属具有磁性

平带 [82–85]. 然而完整地磁性平带激发的谱学研究却很少. 图 11(a) 显示 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 半金属中 Co 六角晶格及其倒空间的示意图. $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 的铁磁居里温度 T_c 约为 175 K, 且磁矩平行于 c 轴方向排列. 密度泛函理论计算得出 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 在倒空间费米面附近 (-0.5 eV 和 0.1 eV) 有很清晰的自旋极化电子平带, 见图 11(b). 对于传统的巡游性磁性金属, 自旋极化的能带一般具有明显色散. 自旋翻转的电子空穴激发, 即斯托纳激发, 在动量与能量空间表现为很宽的没有峰形状的连续谱, 图 11(c), (d) 上. 对于具有自旋极化电子平带的 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 半金属来说, 其所对应的斯托纳激发会变窄并呈现出峰型, 图 11(c), (d) 下. 图 11(e), (f) 为沿着 h 和 l 方向的 RIXS 低能激发谱. 我们发现在 0.05 eV 处有一个类似平带的激发 [86]. 在更高的能量 0.35 eV 附

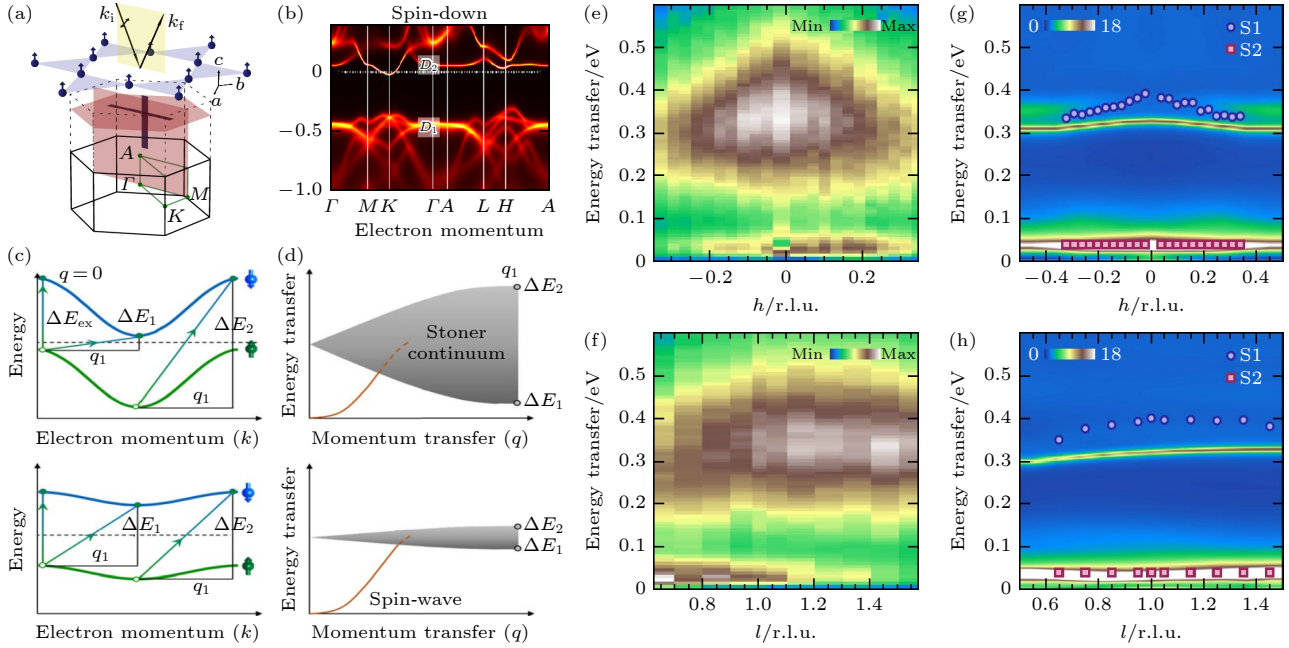


图 11 笼目晶格铁磁外尔半金属 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中 $\text{Co } L_3$ 边 RIXS 自旋翻转平带斯托纳激发 [86] (a) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中六角 CoSn 平面结构、倒空间及 RIXS 实验示意图, 箭头标注 Co 自旋方向, 加粗实线标注了 RIXS 在动量空间的扫描路径, 入射光采用 π 线偏振光; (b) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 基于密度泛函理论计算得出的自旋向下的能带结构; (c) 自旋极化能带及自旋翻转斯托纳激发过程; (d) 对应于图 (c) 中自旋极化能带的自旋波和自旋翻转斯托纳激发谱示意图, 当能带变得扁平时, 对应的斯托纳激发也相应变窄; (e), (f) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 中 $\text{Co } L_3$ 边 RIXS 自旋翻转平带斯托纳激发沿着 h 方向和 l 方向的色散关系; (g), (h) 对应于图 (e), (f) 的基于密度泛函和动力学平均场理论得出的动态自旋关联函数

Fig. 11. Near flat-band Stoner excitations probed by $\text{Co } L_3$ -RIXS in Kagome ferromagnetic Weyl metal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$: (a) The in-plane hexagonal CoSn structure, the corresponding reciprocal space, and the RIXS experimental geometry, the arrow on Co atoms represents the spin direction, the thick solid lines highlight the RIXS scanning path in the momentum space, the incident X-rays are π linearly polarized; (b) spin-down polarized band structure of $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ calculated by density functional theory; (c) schematic view of spin-polarized bands and the allowed spin-flip excitations in the momentum space; (d) the corresponding spin-flipped Stoner excitations, when the band becomes flat the corresponding Stoner excitations gets narrow; (e), (f) $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ $\text{Co } L_3$ -RIXS experimental near flat-band Stoner excitations along h and l directions, respectively; (g), (h) the theoretical spin-spin dynamical susceptibility (spin-spin correlation function) along h and l directions calculated based on density functional theory and dynamical mean-field theory.

近也出现一个稍宽但接近于平带的激发谱. 利用密度泛函和动力学平均场理论, 我们计算获得其动态自旋关联函数, 见图 11(g), (h). 可以看到, 计算得出的两条类平带激发谱色散关系与 RIXS 实验结果很相似. 该工作也系统计算了电荷关联函数, 以及不考虑电荷库仑相互作用下的自旋以及电荷关联函数, 发现它们均不符合 RIXS 观察到的实验结果. 基于这个比较, 我们认为 RIXS 探测到的低能激发为类平带的斯托纳激发^[86]. 进一步的温度依赖研究显示在居里温度以上高能斯托纳激发变得更宽并失去峰型. 这个工作证明在 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 体系的价带和导带均存在着电子平带, 且 RIXS 探测来自于电子平带的斯托纳激发. 这些斯托纳激发受电子关联作用影响, 具有明显的峰形状且与体系的电子结构及磁学性质息息相关^[86]. 该工作为未来高分辨 RIXS 拓广到其他磁性拓扑材料的研究打下了基础.

7 总结及展望

量子材料学科是个发展迅速的领域. 而共振非弹性 X 射线散射技术随着科学问题新诉求的提出及大科学工程技术的进步也在不断推陈出新. 本文有幸在两者的结合点, 管中窥豹地介绍了近几年高分辨软 X 射线 RIXS 对铜基集体电荷激发及对镍基超导的电子结构、磁激发、有序态研究进展. 随着能量分辨及探测效率的提高, RIXS 的研究范围也在拓展, 比如最新的对磁性金属和磁性拓扑材料中磁激发的研究就是最好的例子. 另外, RIXS 能量分辨和灵敏度的提升, 使得我们对激子激发和轨道子激发的集体行为有了更深入的理解. 在传统强关联的磁性量子材料中, RIXS 也发现了丰富多彩的高阶磁激发. 这些一点一滴的研究成果在不断改进着我们对 RIXS 实验手段的认识, 并推动着量子材料领域小小的进步. 因篇幅限制, 本文未能对自旋轨道耦合更强的 4d 和 5d 过渡金属氧化物进行介绍. 这部分研究不仅仅利用了软 X 射线 RIXS 探测到了低能激发^[87–96], 4d L 及 5d L 边 RIXS 对这部分的发展也起到了长足的推动作用^[96–105]. 另外, RIXS 对重费米子体系也有最新的研究成果^[106–109]. 对于 RIXS 在其他领域的进展可参考综述文献^[110]. 从本文介绍到的例子中, 我们也可以对 RIXS 理论计算窥探一二. 但总体来说, RIXS 理论是个极其

挑战的领域, 不同的研究课题其所需的理论方法也不尽相同.

提高 RIXS 的能量分辨率是未来重要的奋斗目标之一. 目前的高分辨实验装置在软 X 射线领域虽然有了很大进步, 但还局限在 20—30 meV, 限制了可研究的量子材料体系^[111–114]. 另外, 将 RIXS 聚焦光斑减小到纳米量级也会拓展 RIXS 对薄膜样品和基于器件样品的研究. 目前中国同步辐射光源和自由电子激光光源的建设如火如荼. 上海同步辐射光源在梦之线上已建设成一个高能量分辨 (< 50 meV) 的 RIXS 谱仪. 上海自由电子激光目前也在规划建设高能量分辨和时间分辨的 RIXS 谱仪. 另外, 在建的先进同步辐射光源也有建造超高能量分辨 RIXS 实验装置的基础. 我们有理由相信在不远的将来, RIXS 实验手段会如光电子能谱和非弹性中子散射一样, 在中国不断拓展并为量子材料科学及其他相关领域科学的发展作出重要的贡献.

参考文献

- [1] Tokura Y, Kawasaki M, Nagaosa N 2017 *Nat. Phys.* **13** 1056
- [2] Yin J X, Lian B, Zahid Hasan M 2022 *Nature* **612** 647
- [3] Dresselhaus M S 2011 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2** 1
- [4] Ohtomo A, Hwang H Y 2004 *Nature* **427** 423
- [5] Chen S F, Ning Y J, Tang C S, Dai L, Zeng S W, Han K, Zhou J, Yang M, Guo Y Q, Cai C B, Ariando A, Wee A T S, Yin X M 2024 *Adv. Electron. Mater.* **10** 2300730
- [6] Wang Q Y, Zhi L, Zhang W H 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [7] Ament L J P, van Veenendaal M, Devereaux T P 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 705
- [8] Braicovich L, van den Brink L, Bisogni V, Sala M M, Ament L J P, Brookes N B, De Luca G M, Salluzzo M, Schmitt T, Strocov V N, Ghiringhelli G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 077002
- [9] Le Tacon M, Ghiringhelli G, Chaloupka J, Sala M M, Hinkov V, Haverkort M W, Minola M, Bakr M, Zhou K J, Blanco-Canosa S, Monney C, Song Y T, Sun G L, Lin C T, De Luca G M, Salluzzo M, Khaliullin G, Schmitt T, Braicovich L, Keimer B 2011 *Nat. Phys.* **7** 725
- [10] Zhou K J, Huang Y B, Monney C, Dai X, Strocov V N, Wang N L, Chen Z G, Zhang C L, Dai P C, Patthey L, van den Brink J, Ding H, Schmitt T 2013 *Nat. Commun.* **4** 1470
- [11] Haverkort M W 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 167404
- [12] Glawion S, Heidler J, Haverkort M W, Duda L C, Schmitt T, Strocov V N, Monney C, Zhou K J, Ruff A, Sing M, Claessen R 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 107402
- [13] Schlappa J, Wohlfeld K, Zhou K J 2012 *Nature* **485** 82
- [14] Benckiser E, Fels L, Ghiringhelli G, Sala M M, Schmitt T, Schlappa J, Strocov V N, Mufti N, Blake G R, Nugroho A A, Palstra T T M, Haverkort M W, Wohlfeld K, Grüninger M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 205115
- [15] Nomura T, Harada Y, Niwa H, Ishii K, Ishikado M,

- Shamoto S, Jarrige I 2016 *Phys. Rev. B* **94** 035134
- [16] Wang R P, Hariki A, Sotnikov A, Frati F, Okamoto J, Huang H Y, Singh A, Huang D J, Tomiyasu K, Du C H, Kuneš J, de Groot F M F 2018 *Phys. Rev. B* **98** 035149
- [17] Moser S, Fatale S, Krüger P, Berger H, Bugnon P, Magrez A, Niwa H, Miyawaki J, Harada Y, Grioni M 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 096404
- [18] Ament L J P, van Veenendaal M, van den Brink J 2011 *Euro. Phys. Lett.* **95** 27008
- [19] Ueda H, Garcia-Fernandez M, Agrestini S, Romao C P, van den Brink J, Spaldin N A, Zhou K J, Staub U 2023 *Nature* **618** 946
- [20] Ghiringhelli G, Le Tacon M, Minola M, Blanco-Canosa S, Mazzoli C, Brookes N B, De Luca G M, Frano A, Hawthorn D G, He F, Loew T, Sala M M, Peets D C, Salluzzo M, Schierle E, Sutarto R, Sawatzky G A, Weschke E, Keimer B, Braicovich L 2012 *Science* **337** 821
- [21] Chaix L, Ghiringhelli G, Peng Y Y, Hashimoto M, Moritz B, Kummer K, Brookes N B, He Y, Chen S, Ishida S, Yoshida Y, Eisaki H, Salluzzo M, Braicovich L, Shen Z X, Devereaux T P, Lee W S 2017 *Nat. Phys.* **13** 952
- [22] Li J M, Nag A, Pellicciari J, Robarts H, Walters A, Garcia-Fernandez M, Eisaki H, Song D J, Ding H, Johnston S, Comin R, Zhou K J 2020 *PNAS* **117** 16219
- [23] Lee W S, Zhou K J, Hepting M, Li J, Nag A, Walters A C, Garcia-Fernandez M, Robarts H C, Hashimoto M, Lu H, Nosarzewski B, Song D, Eisaki H, Shen Z X, Moritz B, Zaanen J, Devereaux T P 2021 *Nat. Phys.* **17** 53
- [24] Comin R, Damascelli A 2016 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **7** 369
- [25] Zhang F C, Rice T M 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3759
- [26] Pavarini E, Gasgupta I, Saha-Dasgupta T, Andersen O K 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 047003
- [27] Sakakibara H, Usui H, Kuroki K, Arita R, Aoki H 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 057003
- [28] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, Uchida S, Zaanen J 2015 *Nature* **518** 179
- [29] Kresin V Z, Morwitz H 1988 *Phys. Rev. B* **37** 7854
- [30] Ishii Y, Ruvalds J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 3455
- [31] Bill A, Morawitz H, Kresin V Z 2003 *Phys. Rev. B* **68** 144519
- [32] Hepting M, Chaix L, Huang E W, Fumagalli R, Peng Y Y, Moritz B, Kummer K, Brookes N B, Lee W C, Hashimoto M, Sarkar T, He J F, Rotundu C R, Lee Y S, Greene R L, Braicovich L, Ghiringhelli G, Shen Z X, Devereaux T P, Lee W S 2018 *Nature* **563** 374
- [33] Lin J Q, Yuan J, Jin K, Yin Z P, Li G, Zhou K J, Lu X Y, Dantz M, Schmitt T, Ding H, Guo H Z, Dean M P M, Liu X R 2020 *npj Quantum Mater.* **5** 4
- [34] Nag A, Zhu M, Bejas M, Li J, Robarts H C, Yamase H, Petsch A N, Song D, Eisaki H, Walters A C, García-Fernández M, Greco A, Hayden S M, Zhou K J 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 257002
- [35] Singh A, Huang H Y, Lane C, Li J. H, Okamoto J, Komiya S, Markiewicz R S, Bansil A, Lee T K, Fujimori A, Chen C T, Huang D J 2022 *Phys. Rev. B* **105** 235105
- [36] Hepting M, Bejas M, Nag A, Yamase H, Coppola N, Betto D, Falter C, Garcia-Fernandez M, Agrestini S, Zhou K J, Minola M, Sacco C, Maritato L, Orgiani P, Wei H I, Shen K M, Schlom D G, Galdi A, Greco A, Keimer B 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 047001
- [37] Nag A, Zinni L, Choi J, Li J, Tu S J, Walters A. C, Agrestini S, Hayden S. M, Bejas M, Lin Z F, Yamase H, Jin K, García-Fernández M, Fink J, Greco A, Zhou K J 2024 [arXiv: 2407.15692 \[cond-mat.str-el\]](https://arxiv.org/abs/2407.15692)
- [38] Kim C, Matsuura A Y, Shen Z X, Motoyama N, Eisaki H, Uchida S, Tohyama T, Maekawa S 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 4054
- [39] Kim B J, Koh H, Rotenberg E, Oh S J, Eisaki H, Motoyama N, Uchida S, Tohyama T, Maekawa S, Shen Z X, Kim C 2006 *Nat. Phys.* **2** 397
- [40] Martinelli L, Wohlfeld K, Pellicciari J, Arpaia R, Brookes N B, Castro D D, Fernandez M G, Kang M G, Krockenberger Y, Kummer K, McNally D E, Paris E, Schmitt T, Yamamoto H, Walters A, Zhou K J, Braicovich L, Comin R, Sala M M, Devereaux T P, Daghofer M, Ghiringhelli G 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 066004
- [41] Kang S, Kim K, Kim B H, Kim J, Sim K I, Lee J U, Lee S, Park K, Yun S, Kim T, Nag A, Walters A, Garcia-Fernandez M, Li J M, Chapon L, Zhou K J, Son Y W, Kim J H, Cheong H, Park J G 2020 *Nature* **583** 785
- [42] He W, Shen Y, Wohlfeld K, Sears J, Li J, Pellicciari J, Walicki M, Johnston S, Baldini E, Bisogni V, Mitrano M, Dean M P M 2024 *Nat. Commun.* **15** 3496
- [43] Occhialini C A, Tseng Y, Elnaggar H, Song Q, Blei M, Tongay S A, Bisogni V, de Groot F M F, Pellicciari J, Comin R 2024 *Phys. Rev. X* **14** 031007
- [44] Li D, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [45] Hepting M, Li D, Jia C J, Lu H, Paris E, Tseng Y, Feng X, Osada M, Been E, Hikita Y, Chuang Y D, Hussain Z, Zhou K J, Nag A, Garcia-Fernandez M, Rossi M, Huang H Y, Huang D J, Shen Z X, Schmitt T, Hwang H Y, Moritz B, Zaanen J, Devereaux T P, Lee W S 2020 *Nat. Mater.* **19** 381
- [46] Bisogni V, Catalano S, Green R J, Gibert M, Scherwitzl R, Huang Y B, Strocov V N, Zubko P, Balandeh S, Triscone J M, Sawatzky G, Schmitt T 2016 *Nat. Commun.* **7** 13017
- [47] Lu Y, Betto D, Fürsich K, Suzuki H, Kim H H, Cristiani G, Logvenov G, Brookes N B, Benckiser E, Haverkort M W, Khaliullin G, Le Tacon M, Minola M, Keimer B 2018 *Phys. Rev. X* **8** 031014
- [48] Rossi M, Lu H, Nag A, Li D, Osada M, Lee K, Wang B Y, Agrestini S, Garcia-Fernandez M, Kas J J, Chuang Y D, Shen Z X, Hwang H Y, Moritz B, Zhou K J, Devereaux T P, Lee W S 2021 *Phys. Rev. B* **104** L220505
- [49] Pan G A, Segedin D F, LaBollita H, Song Q, Nica E M, Goodge B H, Pierce A T, Doyle S, Novakov S, Carrizales D C, N'Diaye A T, Shafer P, Paik H, Heron J T, Mason J A, Yacoby A, Kourkoutis L F, Erten O, Brooks C M, Botana A S, Mundy J A 2022 *Nat. Mater.* **21** 160
- [50] Shen Y, Sears J, Fabbris G, Li J, Pellicciari J, Jarrige I, He X, Božović I, Mitrano M, Zhang J J, Mitchell J F, Botana A S, Bisogni V, Norman M R, Johnston S, Dean M P M 2022 *Phys. Rev. X* **12** 011055
- [51] Ortiz R A, Puphal P, Klett M, Hotz F, Kremer R K, Trepka H, Hemmida M, von Nidda H A K, Isobe M, Khasanov R, Luetkens H, Hansmann P, Keimer B, Schäfer T, Hepting M 2022 *Phys. Rev. Res.* **4** 023093
- [52] Lu H, Rossi M, Nag A, Osada M, Li D F, Lee K, Wang B Y, Garcia-Fernandez M, Agrestini S, Shen Z X, Been E M, Moritz B, Devereaux T P, Zaanen J, Hwang H Y, Zhou K J, Lee W S 2021 *Science* **373** 213
- [53] Headings N S, Hayden S M, Coldea R, Perring T G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 247001
- [54] Robarts H C, Garcia-Fernandez M, Li J, Nag A, Walters A C, Headings N E, Hayden S M, Zhou K J 2021 *Phys. Rev. B*

103 224427

- [55] Tam C C, Choi J, Ding X, Agrestini S, Nag A, Wu M, Huang B, Luo H Q, Gao P, García-Fernández M, Qiao L, Zhou K J **2022** *Nat. Mater.* **21** 1116
- [56] Krieger G, Martinelli L, Zeng S, Chow L E, Kummer K, Arpaia R, Sala M M, Brookes N B, Ariando A, Viart N, Salluzzo M, Ghiringhelli G, Preziosi D **2022** *Phys. Rev. Lett.* **129** 027002
- [57] Rossi M, Osada M, Choi J, Agrestini S, Jost D, Lee Y, Lu H Y, Wang B Y, Lee K, Nag A, Chuang Y D, Kuo C T, Lee S J, Moritz B, Devereaux T P, Shen Z X, Lee J S, Zhou K J, Hwang H Y, Lee W S **2022** *Nat. Phys.* **18** 869
- [58] Parzyck C T, Gupta N K, Wu Y, Anil V, Bhatt L, Bouliane M, Gong R, Gregory B Z, Luo A, Sutarto R, He F, Chuang Y D, Zhou T, Herranz G, Kourkoutis L F, Singer A, Schlom D G, Hawthorn D G, Shen K M **2024** *Nat. Mater.* **23** 486
- [59] Rossi M, Lu H, Lee K, Goodge B H, Choi J, Osada M, Lee Y, Li D, Wang B Y, Jost D, Agrestini S, Garcia-Fernandez M, Shen Z X, Zhou K J, Been E, Moritz B, Kourkoutis L F, Devereaux T P, Hwang H Y, Lee W S **2024** *Phys. Rev. B* **109** 024512
- [60] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao D X, Zhang G M, Wang M **2023** *Nature* **621** 493
- [61] Luo Z H, Hu X W, Wang M, Wu W, Yao D X **2023** *Phys. Rev. Lett.* **131** 126001
- [62] Kaneko T, Sakakibara H, Ochi M, Kuroki K **2024** *Phys. Rev. B* **109** 045154
- [63] Yang Y F, Zhang G M, Zhang F C **2023** *Phys. Rev. B* **108** L201108
- [64] Kakoki M, Oi T, Ohshita Y, Yashima M, Kuroki K, Kato T, Takahashi H, Ishiwata S, Adachi Y, Hatada N, Uda T, Mukuda H **2024** *J. Phys. Soc. Jpn.* **93** 053702
- [65] Dan Z, Zhou Y B, Huo M W, Wang Y, Nie L P, Wang M, Wu T, Chen X H **2024** *arXiv: 2402.03952 [cond-mat.supr-con]*
- [66] Chen K W, Liu X Q, Jiao J C, Zou M Y, Jiang C Y, Li X, Luo Y X, Wu Q, Zhang N Y, Guo Y F, Shu L **2024** *Phys. Rev. Lett.* **132** 256503
- [67] Khasanov R, Hicken T J, Gawryluk D J, Sorel L P, Bötzel S, Lechermann F, Eremin I M, Luetkens H, Guguchia Z **2024** *arXiv: 2402.10485 [cond-mat.supr-con]*
- [68] Chen X Y, Choi J, Jiang Z C, Mei J, Jiang K, Li J, Agrestini S, Garcia-Fernandez M, Huang X, Sun H L, Shen D W, Wang M, Hu J P, Lu Y, Zhou K J, Feng D L **2024** *arXiv: 2401.12657 [cond-mat.supr-con]*
- [69] Walters A C, Perring T G, Caux J S, Savici A T, Gu G D, Lee C C, Ku W, Zaliznyak I A **2009** *Nat. Phys.* **5** 867
- [70] Mourigal M, Enderle M, Klöpperpieper A, Caux J S, Stunault A, Rønnow H M **2013** *Nat. Phys.* **9** 435
- [71] Schlappa J, Kumar U, Zhou K J, Singh S, Mourigal M, Strocov V N, Revcolevschi A, Patthey L, Rønnow H M, Johnston S, Schmitt T **2018** *Nat. Commun.* **9** 5394
- [72] Kumar U, Nag A, Li J M, Robarts H C, Walters A C, García-Fernández M, Saint-Martin R, Revcolevschi A, Schlappa J, Schmitt T, Johnston S, Zhou K J **2022** *Phys. Rev. B* **106** L060406
- [73] Nag A, Nocera A, Agrestini S, Garcia-Fernandez M, Walters A C, Cheong S W, Johnston S, Zhou K J **2022** *Nat. Commun.* **13** 2327
- [74] Xu G, Broholm C, Soh Y A, Aeppli G, DiTusa J F, Chen Y, Kenzelmann M, Frost C. D, Ito T, Oka K, Takagi H. **2007** *Science* **317** 1049
- [75] Nag A, Robarts H C, Wenzel F, Li J, Elnaggar H, Wang R P, Walters A C, García-Fernández M, de Groot F M F, Haverkort M W, Zhou K J **2020** *Phys. Rev. Lett.* **124** 067202
- [76] Li J M, Gu Y H, Takahashi Y, Higashi K, Kim T, Cheng Y, Yang F Y, Kuneš J, Pellicciari J, Hariki A, Bisogni V **2023** *Phys. Rev. X* **13** 011012
- [77] Elnaggar H, Nag A, Haverkort M W, Garcia-Fernandez M, Walters A, Wang R P, Zhou K J, de Groot F **2023** *Nat. Commun.* **14** 2749
- [78] Poelchen G, Hellwig J, Peters M, Usachov D Y, Kliemt K, Laubschat C, Echenique P M, Chulkov E V, Krellner C, Parkin S S P, Vyalikh D V, Ernst A, Kummer K **2023** *Nat. Commun.* **14** 5422
- [79] Brookes N B, Betto D, Cao K, Lu Y, Kummer K, Giustino F **2020** *Phys. Rev. B* **102** 064412
- [80] Pellicciari J, Lee S, Gilmore K, Li J M, Gu Y H, Barbour A, Jarrige I, Ahn C H, Walker F J, Bisogni V **2021** *Nat. Mater.* **20** 188
- [81] Bernevig B A, Felser C, Beldenkopf H **2022** *Nature* **603** 41
- [82] Lin Z Y, Choi J H, Zhang Q, Qin W, Yi S, Wang P D, Li L, Wang Y F, Zhang H, Sun Z, Wei L M, Zhang S B, Guo T F, Lu Q Y, Cho J H, Zeng C G, Zhang Z Y **2018** *Phys. Rev. Lett.* **121** 096401
- [83] Kang M G, Fang S A, Ye L D, Po H C, Denlinger J, Jozwiak C, Bostwick A, Rotenberg E, Kaxiras E, Checkelsky J G, Comin R **2020** *Nat. Commun.* **11** 4004
- [84] Liu Z H, Li M, Wang Q, Wang G W, Wen CH P, Jiang K, Lu X L, Yan S C, Huang Y B, Shen D W, Yin J X, Wang Z Q, Yin Z P, Lei H C, Wang S C **2020** *Nat. Commun.* **11** 4002
- [85] Yin J X, Zhang S S, Chang G, Wang Q, Tsirkin S S, Guguchia Z, Lian B, Zhou H B, Jiang K, Belopolski I, Shumiya N, Multer D, Litskevich M, Cochran T A, Lin H, Wang Z Q, Neupert T, Jia S, Lei H C, Hasan M Z **2019** *Nat. Phys.* **15** 443
- [86] Nag A, Peng Y R, Li J M, Agrestini S, Robarts H C, García-Fernández M, Walters A C, Wang Q, Yin Q W, Lei H C, Yin Z P, Zhou K J **2022** *Nat. Commun.* **13** 7317
- [87] Fatuzzo C G, Dantz M, Fatale S, Olalde-Velasco P, Shaik N E, Piazza B D, Toth S, Pellicciari J, Fittipaldi R, Vecchione A, Kikugawa N, Brooks J S, Rønnow H M, Grioni M, Rüegg Ch, Schmitt T, Chang J **2015** *Phys. Rev. B* **91** 155104
- [88] Das L, Forte F, Fittipaldi R, Fatuzzo C G, Granata V, Ivashko O, Horio M, Schindler F, Dantz M, Tseng Y, McNally D E, Rønnow H M, Wan W, Christensen N B, Pellicciari J, Olalde-Velasco P, Kikugawa N, Neupert T, Vecchione A, Schmitt T, Cuoco M, Chang J **2018** *Phys. Rev. X* **8** 011048
- [89] Lebert B W, Kim S, Bisogni V, Jarrige I, Barbour A M, Kim Y J **2020** *J. Phys. Condens. Matter.* **32** 144001
- [90] Occhialini C A, Bisogni V, You H, Barbour A, Jarrige I, Mitchell J F, Comin R, Jonathan Pellicciari **2021** *Phys. Rev. Res.* **3** 033214
- [91] von Arx K, Forte F, Horio M, Granata V, Wang Q, Das L, Sassa Y, Fittipaldi R, Fatuzzo C G, Ivashko O, Tseng Y, Paris E, Vecchione A, Schmitt T, Cuoco M, Chang J **2020** *Phys. Rev. B* **102** 235104
- [92] Lu X Y, Olalde-Velasco P, Huang Y B, Bisogni V, Pellicciari J, Fatale S, Dantz M, Vale J G, Hunter E C, Chang J, Strocov V N, Perry R S, Grioni M, McMorro D F, Rønnow H M, Schmitt T **2018** *Phys. Rev. B* **97** 041102
- [93] Ament L J P, Khaliullin van den Brink J **2011** *Phys. Rev. B* **84** 020403

- [94] Moretti Sala M, Rossi M, Boseggia S, Akimitsu J, Brookes N B, Isobe M, Minola M, Okabe H, Rønnow H M, Simonelli L, McMorrow D F, Monaco G **2014** *Phys. Rev. B* **89** 121101
- [95] Zimmermann V, Kuma Yogi A, Wong D, Schulz C, Bartkowiak M, Habicht K, Wang L C, Isobe M, Minola M, Khaliullin G, Keimer B, Hepting N **2023** *npj Quantum Mater.* **8** 53
- [96] Paris E, Tseng Y, Pärschke E M, Zhang W L, Upton M H, Efimenko A, Rolfs K, McNally D E, Maurel L, Naamneh M, Caputo M, Strocov V N, Wang Z M, Casa D, Schneider C W, Pomjakushina E, Wohlfeld K, Radovic M, Schmitt T **2020** *PNAS* **117** 24764
- [97] Suzuki H, Gretarsson H, Ishikawa H, Ueda K, Yang Z, Liu H, Kim H, Kukusta D, Yaresko A, Minola M, Sears J A, Francoual S, Wille H C, Nuss J, Takagi H, Kim B J, Khaliullin G, Yavaş H, Keimer B. **2019** *Nat. Mater.* **18** 563
- [98] Yang Z C, Wang L C, Zhao D, Luo M D, Laha S, Güth A, Taniguchi T, Watanabe K, Lotsch B V, Smet J H, Minola M, Gretarsson H, Keimer B **2023** *Phys. Rev. B* **108** L041406
- [99] Takahashi H, Suzuki H, Bertinshaw J, Bette S, Mühle C, Nuss J, Dinnebier R, Yaresko A, Khaliullin G, Gretarsson H, Takayama T, Takagi H, Keimer B **2021** *Phys. Rev. Lett.* **127** 227201
- [100] Qamar A, Braun P M, Walia S, Balendhran S, Rahman F, Kurmaev E Z, Moewes A **2022** *Phys. Rev. Mater.* **6** 074003
- [101] Kim J, Casa D, Upton M H, Gog T, Kim Y J, Mitchell J F, van Veenendaal M, Daghofer M, van den Brink J, Khaliullin G, Kim B J **2012** *Phys. Rev. Lett.* **108** 177003
- [102] Gretarsson H, Clancy J P, Liu X, Hill J P, Bozin E, Singh Y, Manni S, Gegenwart P, Kim J, Said A H, Casa D, Gog T, Upton M H, Kim H S, Yu J, Katukuri V M, Hozoi L, van den Brink J, Kim Y J **2013** *Phys. Rev. Lett.* **110** 076402
- [103] Kim J, Said A H, Casa D, Upton M H, Gog T, Daghofer M, Jackeli G, van den Brink J, Khaliullin G, Kim B J **2012** *Phys. Rev. Lett.* **109** 157402
- [104] Yuan B, Clancy J P, Cook A M, Thompson C M, Greedan J, Cao G, Jeon B C, Noh T W, Upton M H, Casa D, Gog T, Paramakanti A, Kim Y J **2017** *Phys. Rev. B* **95** 235114
- [105] Revelli A, Moretti Sala M, Monaco G, Becker P, Bohatý L, Hermanns M, Koethe T C, Fröhlich T, Warzanowski P, Lorenz T, Streltsov S V, van Loosdrecht P H M, Khomskii D I, van den Brink J, Grüninger M **2019** *Sci. Adv.* **5** aav4020
- [106] Amorese A, Stockert O, Kummer K, Brookes N B, Kim D J, Fisk Z, Haverkort M W, Thalmeier O, Tjeng L H, Severing A **2019** *Phys. Rev. B* **100** 241107
- [107] Amorese A, Hansmann P, Marino A, Körner P, Willers T, Walters A, Zhou K J, Kummer K, Brookes N B, Lin H J, Chen C T, Lejay P, Haverkort M W, Tjeng L H, Severing A **2023** *Phys. Rev. B* **107** 115164
- [108] Kvashnina K O, Butorin S M, Martin P, Glatzel P **2013** *Phys. Rev. Lett.* **111** 253002
- [109] Lander G H, Sundermann M, Springell R, Walters A C, Nag A, Garcia-Fernandez M, Zhou K J, van der Laan G, Caciuffo R **2021** *J. Phys. Condens. Matter.* **33** 06LT01
- [110] de Groot F M F, Haverkort M W, Elnaggar H **2024** *Nat. Rev. Methods Primers* **4** 45
- [111] Brookes N B, Yakhov-Harris F, Kummer K **2018** *NIMA* **903** 175
- [112] Zhou K J, Walters A, Garcia-Fernandez M **2022** *J. Synchrotron Radiat.* **29** 563
- [113] Dvorak J, Jarrige I, Bisogni V **2016** *Rev. Sci. Instrum.* **87** 115109
- [114] Singh A, Huang H Y, Chu Y Y **2021** *J. Synchrotron Radiat.* **28** 977

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy

Resonant inelastic X-ray scattering applications in quantum materials

Zhou Ke-Jin[†]*(Diamond Light Source, Harwell Campus, Didcot OX11 0DE, United Kingdom)*

(Received 15 July 2024; revised manuscript received 27 August 2024)

Abstract

The essence of quantum materials lies in the intricate coupling among charge, spin, orbital and lattice degrees of freedom. Although X-ray photoemission spectroscopy and inelastic neutron scattering have advantages in detecting fermionic single-particle spectral function and bosonic spin excitations in quantum materials, respectively, probing other bosonic collective excitations especially their coupling is not possible until the establishment of the advanced resonant inelastic X-ray scattering (RIXS). In the past decades, RIXS has flourished with continuously improved energy resolution which made a paradigm shift from measuring crystal-field splitting and the charge-transfer excitation, to probing collective excitations and the order parameters of all degrees of freedom. This review paper summarises the latest research progress of quantum materials studied by the soft X-ray RIXS. For instance, three-dimensional collective charge excitations, plasmons, were discovered experimentally by RIXS in both electron and hole doped cuprate superconductors. The collective orbital excitations and excitons were found in copper and nickel based quantum materials. For the newly discovered nickelate superconductors, RIXS has made substantial contributions to characterising their electronic and magnetic excitations and the related ordering phenomena critical for an in-depth understanding of the underlying superconducting mechanism. The RIXS is a unique tool in probing the higher-order spin excitations in quantum materials due to the strong spin-orbit coupling and the core-valence exchange interaction. The RIXS is also found to be superior in probing the Stoner magnetic excitations in magnetic metals and topological magnetic materials. Finally, the development of RIXS technology in Chinese large-scale research facilities is briefly prospected.

Keywords: resonant inelastic X-ray scattering, excitation, high temperature superconductor, one-dimensional quantum spin chains, topological magnetic materials

PACS: 73.20.Mf, 74.72.-h, 75.30.Fv, 61.05.cf

DOI: [10.7498/aps.73.20241009](https://doi.org/10.7498/aps.73.20241009)

CSTR: [32037.14.aps.73.20241009](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20241009)

[†] Corresponding author. E-mail: kejin.zhou@diamond.ac.uk

专题: 关联电子材料与散射谱学 • 封面文章

铜氧超导材料电荷密度波和元激发的
共振非弹性 X 射线散射研究*李齐治¹⁾²⁾ 张世龙¹⁾ 彭莹莹^{1)†}

1) (北京大学物理学院, 量子材料科学中心, 北京 100871)

2) (深圳平湖实验室, 深圳 518111)

(2024 年 7 月 15 日收到; 2024 年 8 月 27 日收到修改稿)

铜氧超导材料问世以来, 其高温超导的理论机制仍有待解决. 近年来, 铜氧超导领域的实验进展主要集中在利用新型表征手段探索微观机理, 其中同步辐射的建设推进了先进谱学技术的发展. 基于同步辐射的共振非弹性 X 射线散射技术, 因具有体测量、能量动量分辨及直接探测不同元激发色散关系的能力, 在铜氧超导材料研究中得到了广泛应用. 无论是 Bardeen-Cooper-Schrieffer 理论框架下粘合库珀对的声子, 还是强关联体系中 Hubbard 模型预测的磁涨落和竞争序, 都可以用共振非弹性 X 射线散射实验测量, 并研究它们之间的关联. 本文介绍了利用共振非弹性 X 射线散射测量铜氧超导材料电荷密度波及相关低能激发, 包括声子异常现象的研究进展, 还介绍了磁激发和超导最高转变温度的关系, 最后对未来的研究方向和面临的挑战进行展望.

关键词: 共振非弹性 X 射线散射, 铜氧超导, 电荷密度波, 声子, 磁激发**PACS:** 74.25.Dw, 61.05.cj, 71.45.Lr, 74.72.-h**DOI:** 10.7498/aps.73.20240983**CSTR:** 32037.14.aps.73.20240983

1 引言

铜氧超导材料的母体是强关联电子体系, 由于价电子之间的库仑相互作用, 这些电子局域在原位形成反铁磁莫特绝缘体. 通过掺杂可以实现丰富的相图, 包括赝能隙、电荷密度波、超导、奇异金属和费米液体等现象^[1]. 这些复杂的电子相之间具有竞争或协同的关系, 研究它们有助于进一步理解超导电性的产生机制. 共振 X 射线散射技术是基于同步辐射光源发展起来的一种先进的材料表征手段, 可以有效测量材料中微弱的周期性结构和元激发. X 射线散射是指将入射 X 光打在材料上并测量出射光的技术, 对应一个光子进光子出的二阶过程,

常见的包括 X 射线衍射和 X 射线拉曼散射等. 入射 X 光为单色光, 如果只发生弹性过程, 获得的是材料的结构信息; 如果发生了非弹性过程, 意味着 X 射线将能量传递给材料并使之处于激发态. 通过用光栅对出射光进行分光, 根据守恒律可以确定该动量下材料中元激发的强度和能量.

由于同步辐射光源可以连续调节 X 光能量, 在选定研究材料后, 可调节入射 X 光的能量到材料中某个元素的吸收边, 满足共振条件 (图 1(a))^[2]. 例如, 在铜氧超导材料中, 可以调节入射光能量为 930 eV, 对应 Cu 的 L 边, 从 Cu 2p 轨道到 Cu 3d 轨道的电子跃迁. 共振条件会带来更加复杂的散射过程, 提高非弹性散射的概率, 因此有机会观察到材料内不同种类的元激发.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11974029, 1237414)、科技部重点研发计划 (批准号: 2019YFA0308401, 2021YFA1401903) 和北京市自然科学基金 (批准号: JQ24001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yingying.peng@pku.edu.cn

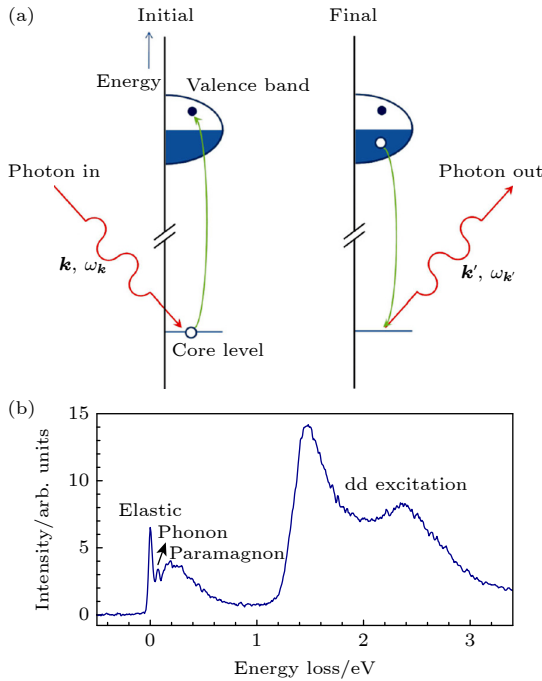


图 1 共振 X 射线散射过程与材料内的元激发 (a) 共振的 X 射线使内层电子跃迁至导带, 另一个占据态的外层电子返回内层能级, 材料末态为激发态^[2]; (b) RIXS 谱示例, 包含弹性峰、声子、磁激发和轨道激发等特征

Fig. 1. Resonant X-ray scattering and the excitations in the material: (a) The incoming X-rays excite an electron from a core level into the empty valence band, while another electron from the occupied states emits a photon and returns back to the core layer energy level^[2]; (b) example of a RIXS spectrum shows the features of an elastic peak, phonon, paramagnon, and dd excitations.

近年来, 研究人员将该技术应用于铜氧超导材料后发现了许多重要的物理现象, 这些现象总结出的规律为宏观的输运测量结果提供了微观的理解. 由于篇幅限制, 本文着重介绍利用共振非弹性 X 射线散射技术研究铜氧超导材料电荷密度波、声子与磁激发的研究进展.

2 铜氧材料电荷密度波与相关低能激发

在强关联电子材料中, 相同 d 或 f 轨道上两个电子之间的库仑斥力可以克服哈密顿量的动能部分, 诱导电子形成新的相以降低总能量, 通常伴随自发破缺晶格对称性, 这是强关联体系的独特标志. 研究发现, 在欠掺杂区域的铜氧化物中广泛存在电荷密度波, 但在输运曲线中没有对应电荷密度波相变的转折. 因此, 多采用扫描隧道显微镜、中子衍射和 X 射线散射等谱学方法进行观测^[3-9].

X 射线衍射实验显示, 欠掺杂铜氧材料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}$ 中的电荷密度波峰强度与布拉格峰 (002) 强度的比例为 10^{-7} ^[10]. 通过结构模型估算^[10], 电荷密度波对应的原子位移小于 $0.005 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), 因此铜氧超导体中的电荷密度波主要来源于价电子, 而不是由芯电子形成的新周期性结构.

共振 X 射线散射技术非常适合研究电荷密度波^[9]. 共振的入射 X 光可以放大价电子对散射振幅的贡献, 并且具有元素和化学环境选择性, 有助于确定电荷密度波的来源. 出射光子包含弹性和非弹性部分. 对出射光能量不加区分的测量手段称为能量积分的共振 X 射线散射 (REIXS), 利用光栅对出射光分光的测量手段称为共振非弹性 X 射线散射 (RIXS). 相对于 REIXS, 具有能量分辨的 RIXS 技术一方面可以避免其他元激发对弹性峰强度动量依赖的影响, 另一方面也可以研究电荷密度波与其他元激发的关联.

2.1 过掺杂铜氧化物中的电荷密度波

过掺杂区域一般被认为是传统的费米液体, 由于赭能隙已经消失^[11], 因此不受“对 Mott 绝缘体进行掺杂”这一图像的影响^[1]. 然而, 过掺杂超导区域的超流密度随掺杂和温度的变化偏离了标准的 BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) 理论, 表明依然存在相位涨落^[12]. 角分辨光电子能谱 (ARPES) 实验发现在超导转变温度 (T_c) 以上存在预配对^[13]. RIXS 实验观测到磁涨落一直延续到过掺杂金属区域, 且强度和欠掺杂区域相比没有明显变化^[14]. 另外, 在过掺杂的铜氧材料 $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi2201)^[15] 和超导拱形之外的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO)^[16] 中都发现了铁磁性, 这些实验结果意味着过掺杂区域依然存在较强的电子关联作用.

为研究过掺杂区域可能存在的涨落现象, 我们利用 O K 边 RIXS 技术测量了掺杂为 $x = 0.45$ 的 LSCO 薄膜^[17]. O K 边的共振激发对应于电子从 O $1s$ 到 O $2p$ 的跃迁, 相应的能量约为 530 eV . 铜氧超导体中 Cu $3d$ 和 O $2p$ 之间具有较强的杂化, 因此费米能级处会形成 Zhang-Rice Singlet (ZRS) 能带^[18]. 将入射 X 光的能量调节到吸收谱中 ZRS 峰上, 就可以实现共振散射的激发条件.

在 LSCO ($x = 0.45$) 薄膜 O K 边的 RIXS 结果中, 弹性部分沿着 $(H, 0)$ 和 $(-H, 0)$ 方向出现对称的峰, 峰的中心在 $(0.166, 0)$, 关联长度为 $21a_0$

(面内晶格常数), 而在 (H, H) 方向则没有峰出现 (图 2(a)). 偏振测量表明, 峰信号对 σ 偏振的入射 X 光更敏感 (图 2(b)), 根据散射截面的计算, 该信号来源于电荷散射而不是自旋散射^[9]. 变温实验表明, 250 K 以下峰信号没有明显的温度响应, 这与欠掺杂区域的电荷密度波行为不同, 却与没有温度依赖的电荷密度涨落表现类似^[19–21]. 改变入射 X 光的能量, 可以看到峰信号清晰的共振行为, 表明这是电荷密度调制的周期结构. 散射峰的共振能量相对于吸收谱有 0.3 eV 的偏移 (图 2(c)), 而在欠掺杂的电荷密度波也发现了类似的能量偏移现象^[8]. 这些结果表明过掺杂的 LSCO 薄膜中存在电荷序.

图 3(a) 显示了入射光能量分别为 Cu L 边和 O K 边时测量的 REIXS 结果, 在两个共振边沿着 $(0, -K)$ 方向都可以观测到电荷序, 且谱形十分相似, 表明电荷序信号来源于铜氧面. 另外, 沿着 H 和 K 两个方向都观察到了电荷序的峰. 在 Cu L 边改变偏振的测量中同样观测到 σ 偏振强于 π 偏振的结果 (图 3(b)). 图 3(c) 显示了在 Cu L 边附近改变入射光能量的测量结果, 由于 REIXS 较低的能量分辨率 (约 1.3 eV), 电荷序没有表现出明显的共振行为. 由于入射光能量为 930 eV 时电荷序的峰较为明显, 选择在此能量下测量电荷序的 L 依赖 (图 3(d)). 可以看到电荷序的强度在 $L = 1.1$ r.l.u. 时达到最大值, 更小的 L 值在共振 Cu L 边的实验条件下无法达到. 值得注意的是, $L = 1.1$ r.l.u. 接近整数, 这与欠掺杂 LSCO 中电荷序沿着 c 方向反相

位堆叠^[22], 从而在半整数达到最大值的行为不同^[5].

对欠掺杂铜氧材料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 的研究发现, 通过施加外磁场^[23,24]、单轴压^[25]或者光泵浦^[26]可以压制超导性, 从而增强电荷序. 有趣的是, 这些研究诱导出的电荷序具有三维特征, 并在整数 L 处观察到了峰. 此外, 外延生长的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 薄膜显示出了可维持到室温的整数 L 的电荷序^[27]. 外加调控影响产生的电荷序和过掺杂电荷序具有相似的整数 L 行为, 表明它们具有共同的层间关联. 同时, 这些实验中超导性均被抑制或消失, 暗示整数 L 的电荷序可能是正常态的普遍性质.

图 4(a)–(c) 显示了不同掺杂的 LSCO 薄膜低温 10 K 和室温的 REIXS 结果, 表明电荷序没有明显的温度依赖关系. 我们的 X 射线衍射测量显示 LSCO 薄膜的晶格参数与单晶相似^[17], 排除了应变诱导电荷序的可能性. 此外, 对 LSCO 薄膜进行的 ARPES 研究表明其电子结构与单晶类似^[28]. 这表明电荷序是 LSCO 的普遍特征, 而不局限于薄膜. 图 4(d) 总结了包含过掺杂电荷序的相图. 之前的 X 射线衍射实验结果表明, 在 LSCO 掺杂为 0.25 时不存在电荷序^[5,29]. 然而, 在过掺杂 LSCO 薄膜中, 电荷序重新出现, 因此中间区域是白色的. 超导区域处在反铁磁相^[30]和过掺杂电荷序的中间, 同时该区域也存在短程的自旋涨落和电荷涨落, 这暗示超导性和这两种涨落有关. 线性响应理论计算表明, 过掺杂电荷序的产生不符合费米面嵌套理论, 因此需要新的模型来提供解释 (图 4(e)).

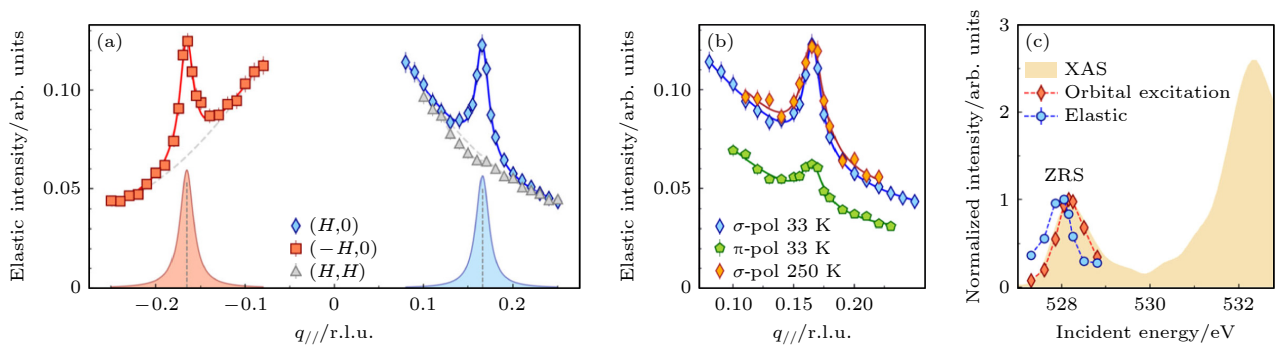


图 2 过掺杂 LSCO ($x = 0.45$) 薄膜中观测到电荷序关联^[17]: (a) 沿着 $(H, 0)$ 正负两个方向和 (H, H) 方向的弹性峰积分强度的动量依赖, 入射光为 σ 偏振. 红色和蓝色曲线为使用洛伦兹函数和一个多项式背景进行拟合的结果. (b) 在 33 K 和 250 K 两个温度下测量的入射光为 σ 和 π 偏振. (c) 在 ZRS 峰附近的 X 射线吸收谱, 入射光垂直样品表面且为 σ 偏振. 蓝色虚线和红色虚线分别为弹性峰和轨道激发积分强度的入射光能量依赖

Fig. 2. Charge order correlation in overdoped LSCO ($x = 0.45$) film^[17]: (a) Integrated intensity of elastic peaks for positive and negative $(H, 0)$ and (H, H) directions, using σ -polarization. Red and blue curves are Lorentzian peak fits to the data with a polynomial background. (b) Polarization measurements with σ - and π -polarized X-ray, collected at 33 K and 250 K. (c) XAS spectra near the ZRS absorption peak with σ polarization at normal incidence. The blue dashed line and the red dashed line correspond to the elastic peak and the orbital excitation, respectively.

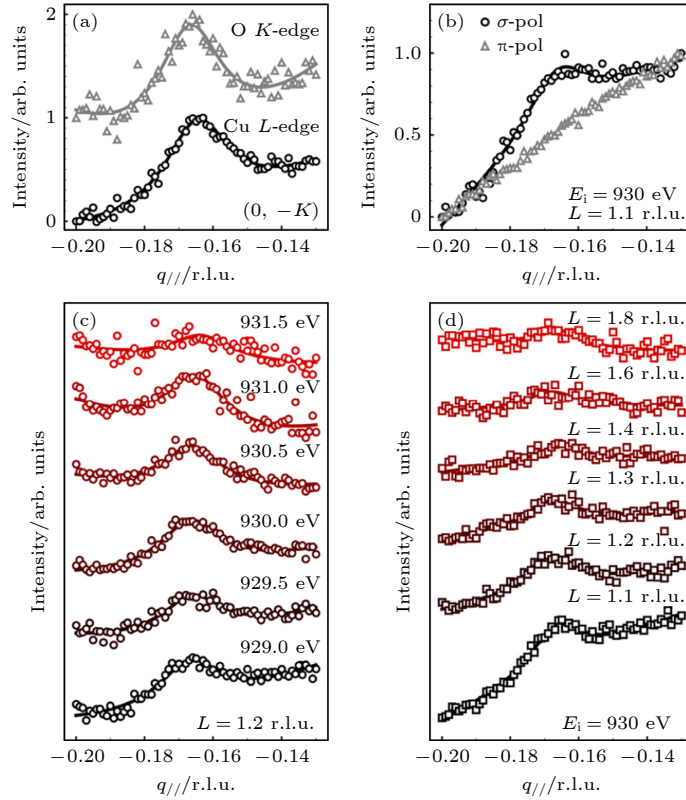


图3 LSCO ($x = 0.45$) 薄膜中电荷序关联的REIXS结果^[17] (a) 入射光为Cu L边和O K边时, 在 $(0, -K)$ 方向均观测到电荷序; (b) 电荷序峰的偏振依赖, 入射能量为930 eV, $L = 1.1$ r.l.u.; (c) 在Cu L边附近改变入射能量的测量; (d) 电荷序的 L 依赖, 入射光为 σ 偏振, 930 eV入射能量可实现的 L 范围为 $[1.1, 1.8]$ r.l.u.

Fig. 3. REIXS studies of charge order correlation in LSCO ($x = 0.45$) film^[17]: (a) Observation of charge order correlation along $(0, -K)$ direction at both Cu L edge and O K edge; (b) polarization dependence of the charge order peak, collected at 930 eV and $L = 1.1$ r.l.u.; (c) detuning measurements near the Cu L edge; (d) L dependence of charge order correlation within the accessible range of $[1.1, 1.8]$ r.l.u. at 930 eV, collected with σ polarization.

之前在过掺杂 Bi2201 单晶中也发现了电荷序^[31]. 与过掺杂 LSCO 类似, 这一电荷序同样是沿着 $(H, 0)$ 的方向, 在 (H, H) 方向消失 (图 5(a)), 并在 Cu L 边共振 (图 5(b)), 且没有明显的温度依赖 (图 5(c))^[31]. 相对于 Bi2201 欠掺杂区域的电荷序, Bi2201 过掺杂电荷序的波矢更小, 关联长度更长, 可达 $70a_0$. 随着掺杂从欠掺杂过渡到过掺杂, 电荷序先减弱至消失, 在 $p \approx 0.22$ 附近又再次出现. 通过 ARPES 的表征和理论分析, 表明过掺杂 Bi2201 中电荷序的出现可能与范霍夫奇点导致的平带有关. 然而, 类似的结论无法解释过掺杂 LSCO 的电荷序, 因为 LSCO 的范霍夫奇点 ($p \approx 0.2$) 小于过掺杂电荷序的掺杂浓度.

2.2 电荷密度波的对称性

电荷密度波是一种自发对称性破缺的现象, 探究其结构的对称性对于理解电荷密度波本身及其与其他量子序之间的关系有着重要意义. 散射实验

中电荷密度波在动量空间体现为主布拉格峰附近 $(H, 0)$ 与 $(0, K)$ 方向均存在的卫星峰, 这意味着其在实空间具有沿这两个互为 90° 方向的周期结构. 然而这两个方向上的周期是否具有关联, 则会带来两种不同的对称性可能. 一种可能性为电荷密度波具有二重旋转对称性, 仅具有一维方向的周期, 呈现条纹状, $(H, 0)$ 与 $(0, K)$ 方向卫星峰分别源自两种方向的电荷密度波, 彼此之间独立. 另一种可能为电荷密度波具有四重旋转对称性, 具有二维方向的周期, 呈现棋盘序, 此时两个方向卫星峰有一致的来源. 然而, 两种对称性的可能都可以解释在散射实验得到的 $(H, 0)$ 与 $(0, K)$ 方向卫星峰强, 因此铜基超导体中电荷密度的对称性是其中哪一种无法直接从峰强得到. 尽管在费米面嵌套理论和电声耦合理论下其对称性应为二重旋转对称性, 但 STM 图像又在实空间看出明显的棋盘序的图样^[32,33]. 这使得电荷密度波的对称性属于哪一种是一个充满争论的问题.

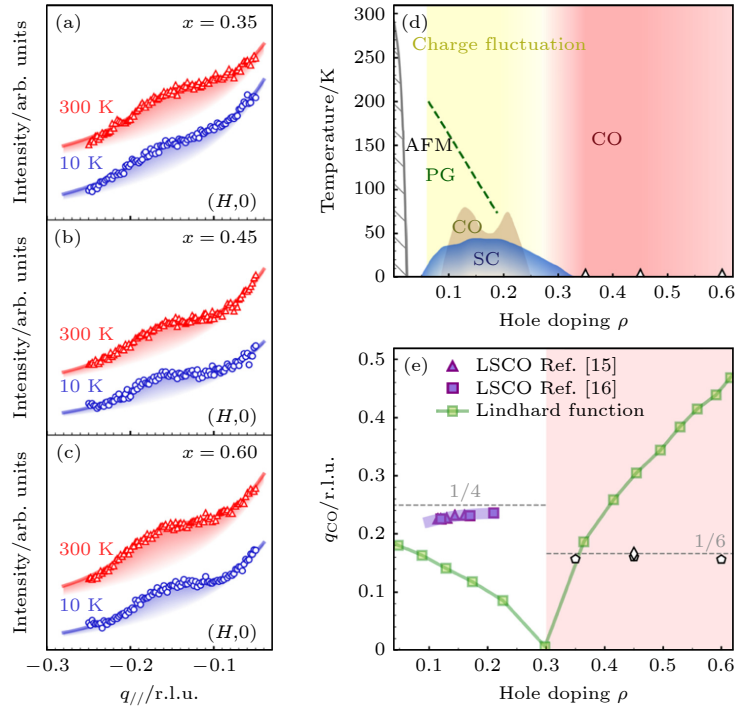


图4 过掺杂 LSCO 薄膜中电荷序的掺杂依赖与拓展相图^[17] (a)–(c) 在 LSCO ($x = 0.35, 0.45, 0.6$) 中由 Cu L 边 REIXS 测量的电荷序, L 被固定在 1.1 r.l.u., 电荷序在 300 K 未发生变化. (d) 铜氧化物的电荷序拓展相图, 显示了由临界温度 T_c 定义的超导拱形, 由 T_N 定义的反铁磁相^[30], 由 Nernst 系数定义的赝能隙^[11], 欠掺杂区域的电荷序和电荷涨落^[5,19,29]. (e) LSCO 中电荷序波矢的掺杂依赖和由线性响应理论计算得到的嵌套波矢

Fig. 4. Doping dependence of charge order correlation in overdoped LSCO film and the extended phase diagram^[17]: (a)–(c) Charge order peak profiles measured by Cu L edge REIXS in LSCO with ($x = 0.35, 0.45, 0.6$), respectively. L is fixed at 1.1 r.l.u. and the peak is nearly temperature independent up to 300 K. (d) The extended CO phase diagram of cuprates, showing superconducting dome defined by T_c , antiferromagnetism (AFM) defined by T_N ^[30], pseudogap determined from the Nernst coefficient^[11], underdoped charge order and charge fluctuation^[5,19,29], and overdoped charge order. (e) Doping dependence of the CO wave vector in LSCO and nesting vector obtained from Lindhard function.

为了解决这种争论, 周克瑾等^[34] 利用 RIXS 技术对不同掺杂的 Bi2201 单晶进行了测量. 得益于共振条件对费米面附近弱小信号的放大效应, 以及能量分辨下可以对其他来源信号剔除, RIXS 可以更精细地对 Bi2201 中电荷密度波卫星峰进行测量, 在其他铜氧化物中也有类似结果^[25,35–37].

如图 6(a) 所示, 通过在动量空间以不同方向扫过电荷密度波卫星峰, 可以获得电荷密度波附近动量空间的信息^[34]. 而进一步通过拟合所得的 RIXS 谱, 即可筛选提取出电荷密度波带来的纯弹性通道的信息在该方向的动量演化, 如图 6(b)–(e) 所示^[34]. 这样的动量演化行为可以通过二次背景上的高斯峰很好的拟合, 而高斯峰的半高全宽则可以反映出该电荷密度波在这个方向上对应的相干长度. 图 6(f)–(h) 展示了不同方向上电荷密度峰在动量空间的演化行为, 其具有不同的宽度表明相干长度具有各向异性, 对于 $(H, 0)$ 与 $(0, K)$ 方向上的两个卫星峰, 分别在 $(H, 0)$ 与 $(0, K)$ 的相干长度更长,

而在垂直方向上更短^[34]. 两个卫星峰对应的实空间具有较长相干长度的方向互成 90° , 这说明二者对应了不同的畴, 因此是独立的条纹序.

图 7 通过模拟图更好地展示了不同的可能性下实空间与倒空间的对应关系^[34]. 其中图 7(e) 与测量的动量空间中电荷密度波峰的形状一致, 其与图 7(a) 所示的实空间图样相对应. $(H, 0)$ 方向上的电荷密度波峰来自于周期沿 H 方向, 且在该方向相干长度更长的电荷序, 而 $(0, K)$ 方向上的电荷密度波在实空间形状则与之相差 90° , 二者的基本结构如图 7(a) 插图所示, 其对称性为二重旋转对称性. 相对地, 如果电荷密度波具有四重旋转对称性, 沿 H 方向具有更长相干长度的电荷密度波将在 $(H, 0)$ 与 $(0, K)$ 方向上都带来更宽的卫星峰, 与沿 K 方向更长程的电荷密度波叠加后, 将会在倒空间呈现四角星的形状, 如图 7(b) 和图 7(f) 所示. 而若电荷密度波的相干长度不具有各向异性, 两种对称性带来的峰型将不具有差异, 如图 7(c), (d), (g), (h)

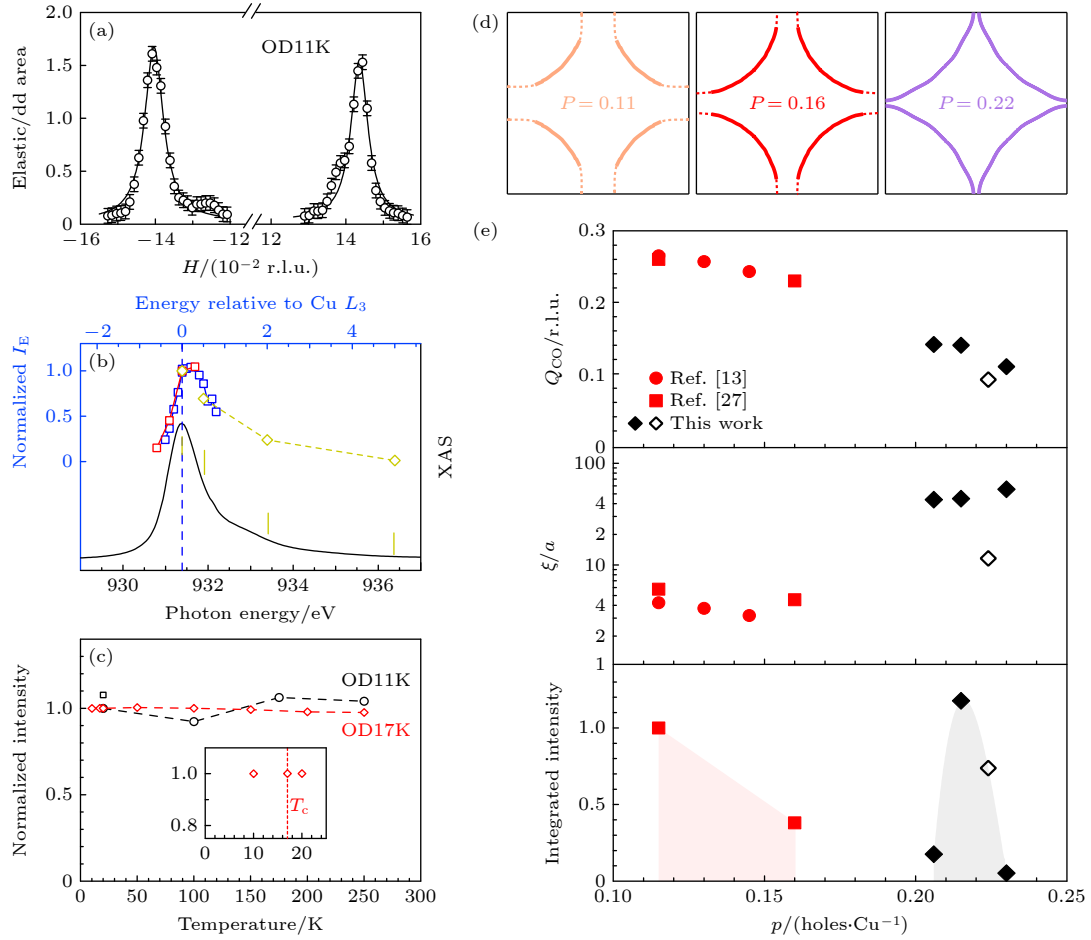


图 5 过掺杂 Bi2201 单晶中的电荷序^[31] (a) 在过掺杂 T_c 为 11 K 的 Bi2201 单晶中, 观测到了沿着 $(H, 0)$ 方向对称, 波矢约为 0.14 r.l.u. 的电荷序; (b) 电荷序在 Cu L 边具有共振行为; (c) 电荷序的积分强度随温度的变化; (d) 费米面随掺杂的变化, 在 $p \approx 0.22$ 时出现范霍夫奇点; (e) 电荷序的波矢、关联长度和强度随掺杂的变化

Fig. 5. Charge order in overdoped Bi2201 single crystal^[31]: (a) Charge order with a wave vector of 0.14 r.l.u. along $(H, 0)$ direction in $T_c = 11$ K Bi2201 single crystal; (b) charge order resonant at Cu L edge; (c) intensity of charge order is temperature independent; (d) doping dependence of Fermi surface, with the Lifshitz transition at $p \approx 0.22$; (e) doping dependence of the wave vector, coherence length and intensity of charge order.

所示. 无论哪种结果, 都可以在一些局部的区域呈现出棋盘序的结果, 因此 STM 局域观察到的棋盘状结构与其基本单元的二重旋转对称性之间并没有矛盾.

2.3 遍布相图的电荷密度涨落

铜氧材料欠掺杂区域的电荷密度波具有显著的温度依赖. 通过变温实验测量电荷密度波强度的变化, 可以确定电荷序的起始温度 (T_{CDW}). 通过测量不同掺杂的样品, 可以确定相图中电荷密度波的存在区域. 然而, 近期实验表明, 在 T_{CDW} 以上电荷密度波不会立即消失, 而是会以短程动态的电荷密度涨落形式继续存在.

Ghiringhelli 等^[19] 通过 RIXS 测量, 发现欠掺

杂的 $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (NBCO) 在高温仍然存在短程的电荷密度涨落, 关联长度仅为 $4a_0$. 这个短程的电荷密度涨落在倒空间中 $(H, 0)$ 方向形成宽峰, 与 (H, H) 方向背景谱形不同 (图 8(a) 和图 8(b)). 该宽峰不随温度变化, 在相图中覆盖广阔的区域 (图 8(c)). 通过利用高低温谱做差消除声子影响, 可以拟合出电荷密度涨落具有有限能量, 约为 15 meV (图 8(d))^[19].

微观的电荷密度涨落会影响宏观的输运性质. 欠掺杂区域的铜氧超导体在升温后, 超导性会消失, 进入奇异金属态. 电阻测量显示, 奇异金属态的电阻率与温度呈线性关系^[38]. 根据公式

$$\frac{1}{\tau_E} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |V_{if}|^2 \delta(E - E_f) \approx \frac{\pi}{\hbar} |V|^2 g_f^3 E^2, \quad (1)$$

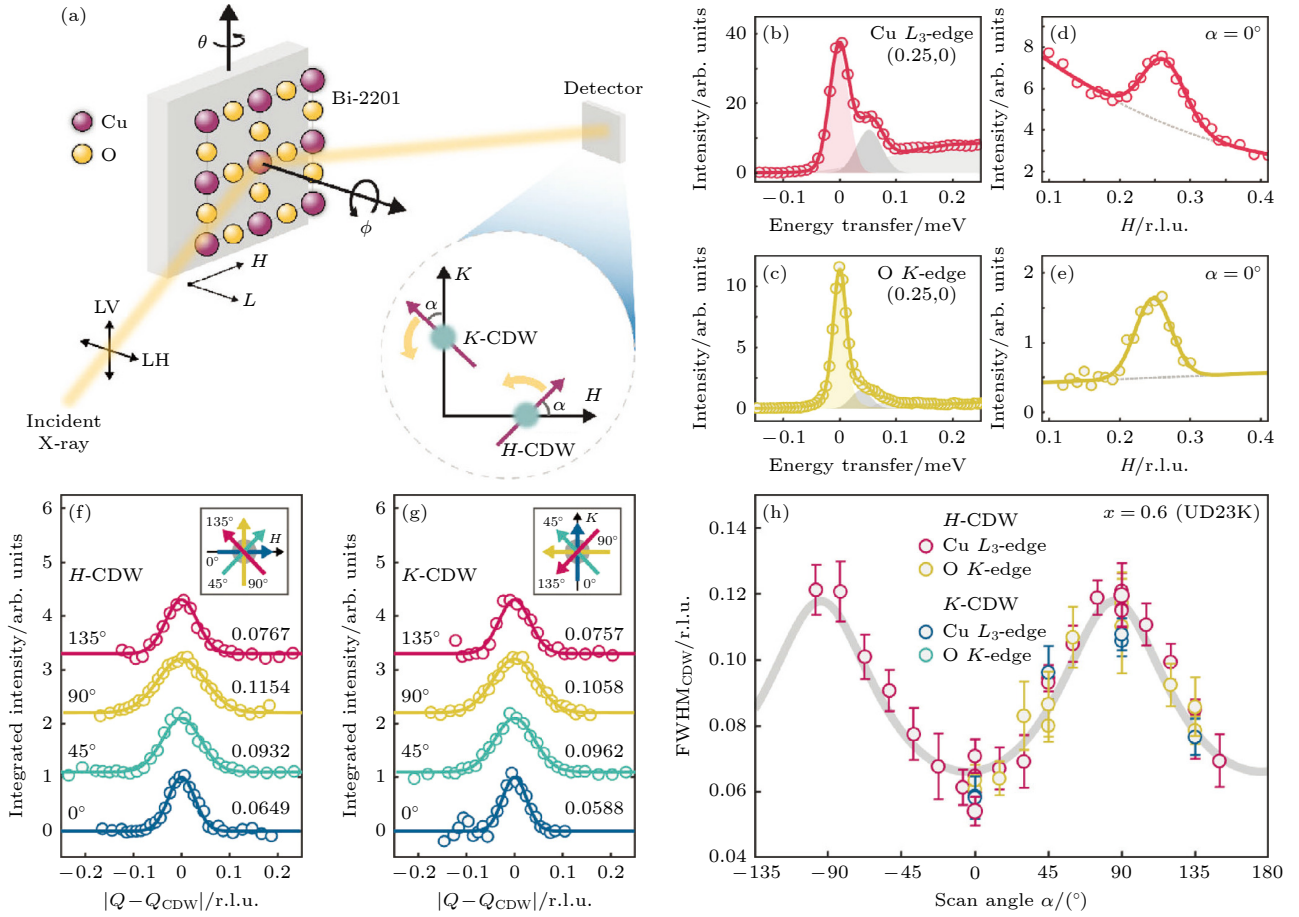


图 6 La-Bi2201 $x = 0.6$ (UD23 K) 单晶中电荷密度波相干长度各向异性^[34] (a) 实验构型图, 从不同方向切过电荷密度波卫星峰而获得特定方向的相干长度; (b), (c) Cu L 边与 O K 边在 $(0.25, 0)$ 的 RIXS 谱图, 可通过拟合提取出弹性峰强度; (d), (e) 沿 $(H, 0)$ 方向经过 $(0.25, 0)$ 所得弹性峰强度随动量的变化, 可以通过二次背景和高斯峰很好的拟合, 可见两个共振边给出一致的电荷密度波峰; (f), (g) 沿着不同方向经过电荷密度峰所得结果, 可见峰宽具有各向异性, 且在传播方向上更长程; (h) 电荷密度波峰沿不同方向的半高全宽, H -CDW 和 K -CDW 分别沿着传播方向更锐, 呈现 90° 对称, 且不同共振能量给出结果一致

Fig. 6. Anisotropic charge density wave (CDW) correlation in La-Bi2201 ($x = 0.6$ UD23 K) single crystal^[34]: (a) Schematic illustration of the experiment. Charge density wave coherence length in a specific direction can be obtained by cutting through the charge density wave peaks along that direction. (b), (c) RIXS spectra of Cu L and O K edge at $(0.25, 0)$, with elastic peak obtained by fitting. (d), (e) Momentum dependence of the intensity of elastic peak along $(H, 0)$ direction through $(0.25, 0)$, which can be well fitted by the Gaussian peaks and quadratic background. (f), (g) Results for different directions show anisotropic peak width and longer-range ordering in the direction of the wave vector. (h) FWHM of the charge density wave along different directions, H -CDW and K -CDW, respectively, are sharper along the propagation direction. And different resonant energies give consistent results.

可知费米面上的准粒子具有很长的寿命, 但当体系中存在涨落时, 运动的准粒子会对周围的准粒子产生较大的扰动, 从而增加散射率. Planckian 金属理论^[39] 和边缘费米液体理论^[40] 对此均有描述. 这自然引出一个问题: 电荷密度涨落能否给线性的电阻行为提供微观解释? 这要进一步验证.

通过改变衬底和膜厚可以对 YBCO 薄膜施加单轴压力, 从而调控薄膜内的电荷序. 实验发现, 对欠掺杂 YBCO 中沿着 a 方向的电荷序进行压制, 可恢复 b 方向电阻的线性温度关系^[41], 而在对应的温度区间里, 存在不随温度变化的电荷密度涨

落. 在这些基础上, Ghiringhelli 等^[42] 又使用 Cu L 边 RIXS 技术进一步测量了不同铜氧化物中电荷密度涨落的掺杂依赖. 掺杂范围覆盖了费能隙消失的临界掺杂 $p^* \approx 0.19$. 铜氧化物在该掺杂处会发生零温相变, 因此这个掺杂也被称为量子临界点. 理论预言在量子临界点附近会出现剧烈的量子涨落现象, 实验结果证明, 从低能 RIXS 谱中提取出的电荷密度涨落的强度确实在量子临界点达到了极大值, 给出了符合预期的结果 (图 9(a), (b))^[42]. 此外, 电荷密度涨落的能量在量子临界点为极小值 (图 9(c)). 将能量与玻尔兹曼常数的比值定义为

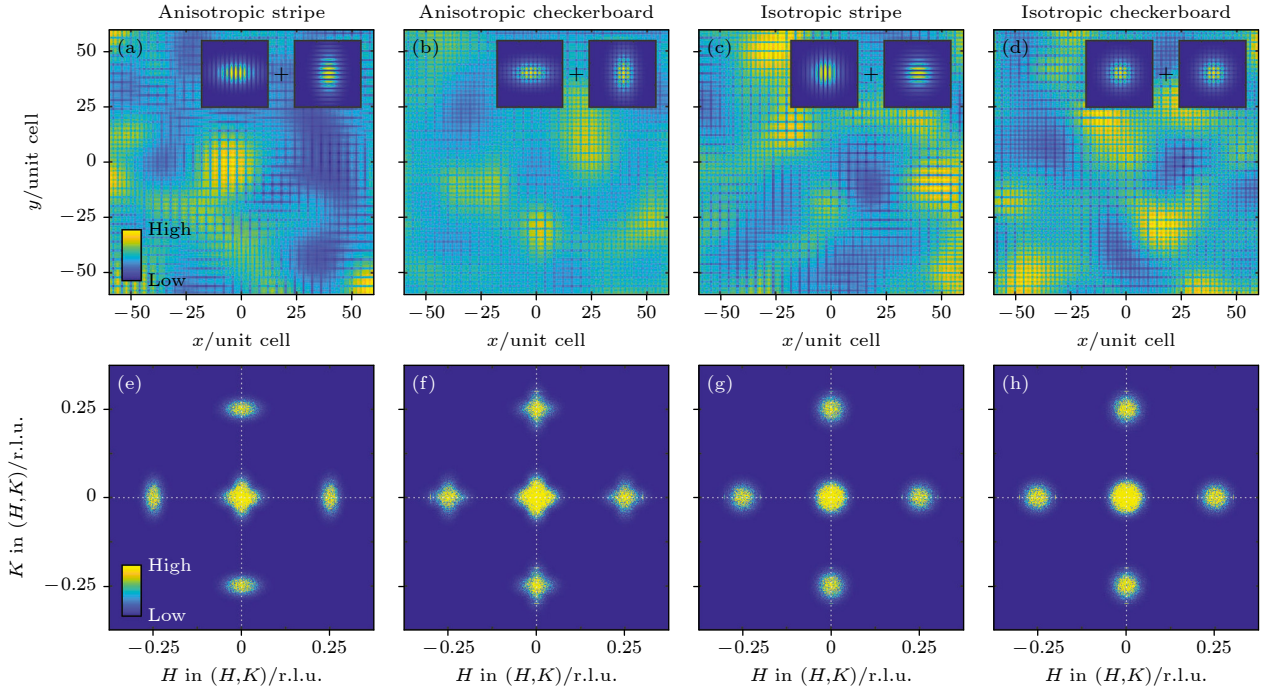


图 7 电荷密度波的基本单元对称性与其峰型形状对应关系^[34] (a)–(d) 对应具有二重旋转对称的条纹序或四重旋转对称性棋盘序, 实空间相干长度为各向同性或各向异性下的实空间模拟图像, 其中插图为基础单元的模式示意图; (e)–(h) 对实空间图进行傅里叶变换得到的动量空间形状

Fig. 7. Correspondence between the symmetry of charge density wave and the shape of peaks in reciprocal space^[34]: (a)–(d) Correspond to the real-space map under isotropy or anisotropy with a stripe modulation with twofold or fourfold rotational symmetry, and the illustration show the model diagram of basic unit; (e)–(h) correspond to charge density wave peak patterns in reciprocal space, obtained by direct Fourier transformation of panels (a)–(d), respectively.

涨落温度并绘制在相图中, 发现涨落温度与输运测量中的线性电阻温度区间相符合 (图 9(d))^[42]. 这些结果表明, 电荷密度涨落对于奇异金属态的重要影响.

2.4 电声耦合与声子异常现象

在传统电荷密度波材料中, 电声耦合可以导致电荷密度波的出现^[43,44], 而在铜氧化物中两者的关系还需进一步研究. 在铜氧超导体中 RIXS 测到的声子主要是 Bond-Buckling (BB) 声子和 Bond-Stretching (BS) 声子 (图 10(a)), 两者的能量大约为 30 和 65 meV^[45–47]. RIXS 不仅能测量声子的能量, 还可以探测电声耦合的强度. 当光子在 Cu L_3 边共振处吸收时, 会产生一个激发态, 该激发态具有一个 $2p_{3/2}$ 芯空穴和一个 3d 轨道上的额外电子. 由于芯空穴和受激电子之间的吸引力, 中间态的电荷分布具有激子特性. 从氧离子的角度看, 芯空穴被很好地屏蔽, 而减弱的 Cu–O 键将氧离子推向距离较远的平衡位置. 在中间态, 多个声子因此被激发. 当芯空穴被最初激发到价态的电子填满

并发射出一个光子 (辐射衰变) 时, 系统就回到原来的电子基态, 但一个或多个声子被留在了样品中^[48].

根据爱因斯坦模型, 零温下声子强度可表示为

$$I_{\text{ph}} \propto \frac{e^{-2g}}{g} \left| \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{g^n (n-g)}{n! [\Omega + i\Gamma + (g-n)\omega_0]} \right|, \quad (2)$$

其中 $g = (M/\omega_0)^2$ 是无量纲的电声耦合强度, Γ 是中间态的自然展宽, Ω 是相对于共振能量的偏移. 因此, 测量声子的共振依赖行为可以估算出电声耦合强度. 这个方法在 Cu L 边获得了较好的应用^[49,50]. 图 10(b) 和图 10(c) 为测得 $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ (LESCO) 中 RIXS 测量的 BS 声子, 结果显示在低温下存在电荷密度波时, 电声耦合强度更强^[49].

相对于 Cu L 边, O K 边的 RIXS 可以实现更高的能量分辨率, 更有利于测量低能声子. 我们研究组与 Ghiringhelli 研究组合作, 利用 O K 边进一步研究了铜氧超导材料的电声耦合相互作用^[51]. 图 11(a) 和图 11(b) 展示了 O K 边吸收谱和改变入射能量测量的 RIXS 谱, 图 11(c) 展示了声子的拟合结果, 图 11(d) 表明电声耦合随着掺杂的增加单调递减^[51]. 我们的研究发现, O K 边散射过程具

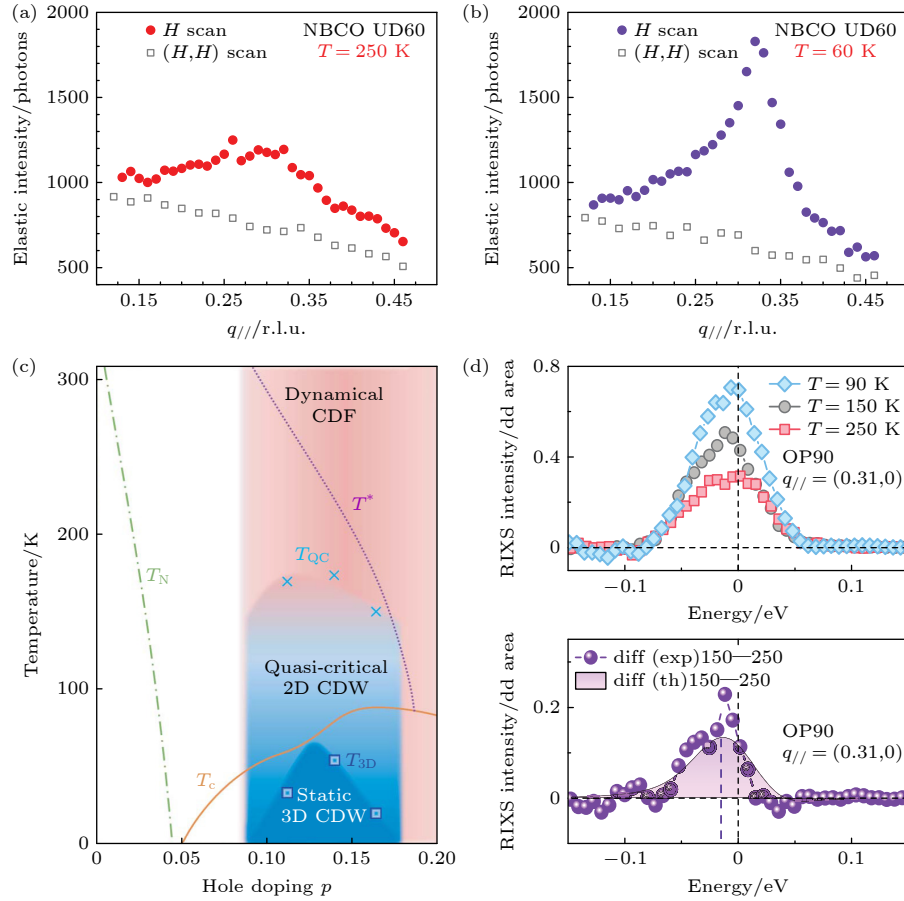


图 8 NBCO 中的电荷密度涨落与相图^[19] (a) 250 K 下弹性峰沿着 $(H, 0)$ 和 (H, H) 方向随动量的变化; (b) 60 K 下弹性峰沿着 $(H, 0)$ 和 (H, H) 方向随动量的变化; (c) NBCO 的相图; (d) 电荷密度涨落具有有限能量

Fig. 8. Charge density fluctuation (CDF) and phase diagram of NBCO^[19]: (a) Momentum dependence of elastic peak intensity along $(H, 0)$ and (H, H) directions at 250 K; (b) momentum dependence of elastic peak intensity along $(H, 0)$ and (H, H) direction at 60 K; (c) phase diagram of NBCO; (d) finite excitation energy of CDF.

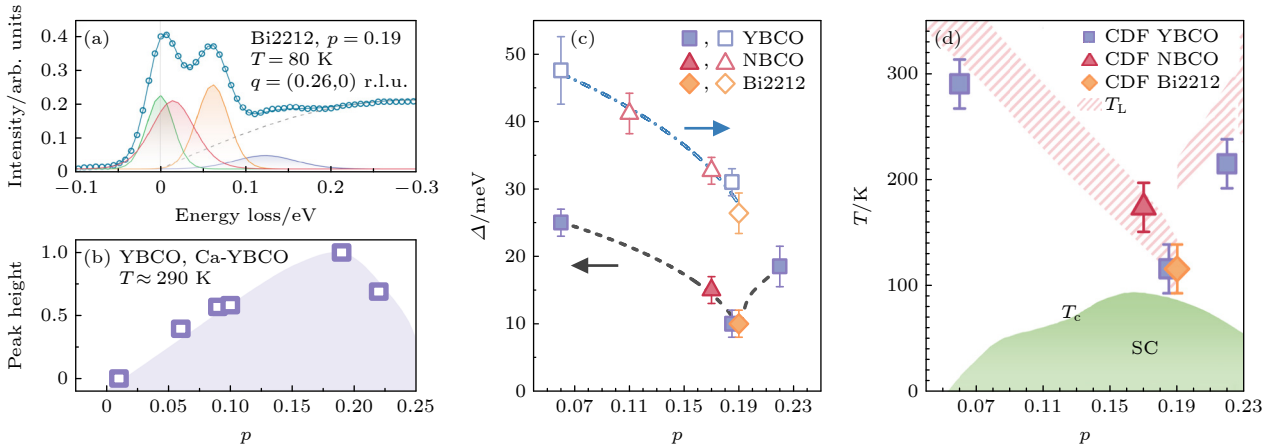


图 9 不同铜氧化合物中电荷密度涨落的掺杂依赖^[42] (a) Bi2212 的 RIXS 谱与低能区间拟合, 按照能量由低到高依次为弹性峰、电荷密度涨落、Bond-Stretching 声子、多声子与磁激发; (b) 电荷密度涨落的强度随掺杂的变化; (c) 电荷密度涨落的能量随掺杂的变化; (d) 电荷密度涨落的能量对应的温度与线性电阻的温度区间一致

Fig. 9. Doping dependence of charge density fluctuation (CDF) in different cuprate families^[42]: (a) RIXS spectrum of Bi2212 fitted with elastic peak, CDF peak, Bond-Stretching phonon, multi-phonon, and magnon; (b) doping dependence of the intensity of CDF; (c) doping dependence of the energy of CDF; (d) the energy of the CDF corresponds to a temperature that coincides with the temperature range of the linear resistance.

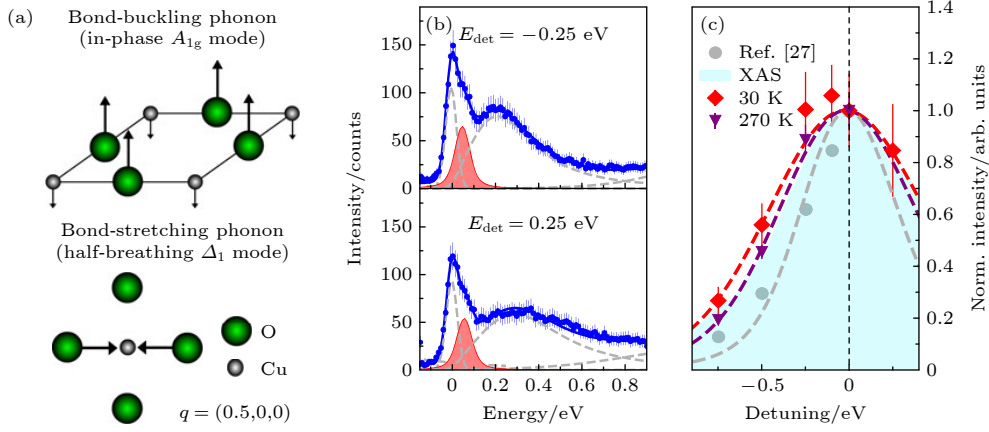


图 10 RIXS 在铜氧超导体中观测到的声子与电声耦合强度的测量方法 (a) Bond-Buckling (BB) 声子和 Bond-Stretching (BS) 声子的示意图, 均为 CuO₂ 面的振动模, 在 RIXS 实验中被广泛观测到^[45–47]; (b) 在 Cu L 附近测量的入射 X 光能量依赖的 RIXS 谱, 与拟合出的 BS 声子 (红色阴影部分), 其余虚线部分包括弹性峰、磁激发和轨道激发^[49]; (c) 利用声子的共振依赖估算电声耦合强度^[49]

Fig. 10. Electron-phonon coupling strength measured by RIXS in cuprate: (a) Schematic representation of Bond-Buckling (BB) phonons and Bond-Stretching (BS) phonons, both of which are vibrational modes of the CuO₂-plane and have been widely observed in the RIXS experiment^[45–47]; (b) RIXS spectra near Cu L edge. The red shaded peak is the BS phonon, and the remaining dashed lines are the elastic peaks, magnon and orbital excitation^[49]; (c) estimation of electron-phonon coupling strength using resonant behavior of phonon^[49].

有更长的中间态寿命, 这会导致微扰理论失效, 因此只能定性地描述电声耦合强度^[51].

Devereaux 等^[52]通过能带模型相关理论计算了 BB 和 BS 声子模的色散关系和声子强度随动量的变化: 当不存在电荷密度波时, BB 和 BS 声子的强度分别满足 $\cos^2(\pi H)$ 和 $\sin^2(\pi H)$ 的规律. 而电荷密度波出现后, 电声耦合将导致声子能量重整化^[53],

$$\tilde{\omega}(\mathbf{q})^2 = \omega(\mathbf{q})^2 + 2\omega(\mathbf{q})|g(\mathbf{q})|^2 \text{Re}[\chi(\mathbf{q}, \omega)], \quad (3)$$

其中 $g(\mathbf{q})$ 是电声耦合强度, $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ 是 Lindhard 线性响应函数. 在电荷密度波波矢附近, $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ 小于 0, 表示声子将能量传递给了费米面附近的电子, 因此会出现声子软化现象.

2021 年, Lee 研究组^[54]与 Huang 研究组^[47]通过 RIXS 实验发现声子能量会在电荷密度波的波矢 $\mathbf{q}_{\text{CDW}}$ 处软化, 晶格失稳进入电荷密度波态; 声子强度则会偏离三角函数的规律, 并在 $\mathbf{q}_{\text{CDW}}$ 附近被增强 (图 12(a) 和图 12(b)), 这来源于电荷激发或者电荷密度涨落激发与声子的波动干涉. 这些声子能量软化 (图 12(c)) 和强度增强被称为声子异常现象^[45,47,54].

电荷密度波 (图 12(d)) 和声子异常^[54]存在温度依赖. 随着温度的降低, 电荷密度波的强度先增强后减弱, 关联长度也是先增加后减小, 两者均在超导临界温度处达到极大值, 这表明进入超导态以

后, 电荷密度波和超导之间存在竞争关系. 而对于声子异常, 无论是能量软化还是强度增幅, 都随温度降低单调递增. 这些结果表明, 虽然声子异常与电荷密度波有关, 但是两者和超导的作用不同.

此外, 我们在过掺杂的 LSCO 薄膜中也观测到了声子异常现象^[17], 通过拟合可以识别出 14 meV 来自 La/Sr 的声学支声子, 45 meV 的 BB 声子和 75 meV 的 BS 声子. 强度分布曲线表明, 声学支声子 (图 13(f)) 和 BB 声子 (图 13(e)) 在 q_{CO} (图 13(g)) 附近被增强, 符合电荷序激发与多个声子支相干涉的图像. 对比之下, 沿着 (H, H) 方向没有电荷序的情况下, 没有发现声子的强度异常 (图 13(c) 和图 13(d)). 可以通过声子强度异常, 进一步估计出电荷序激发色散的群速度. 根据声子强度异常极大值对应的动量点为 $q_A = 0.14$ r.l.u., 可以计算出群速度约为 (1.4 ± 0.4) eV·Å, 与欠掺杂 Bi2201 中报道的电荷序群速度结果 (1.3 ± 0.3) eV·Å^[45] 相近.

3 铜氧超导材料磁激发与 $T_{\text{c,max}}$ 的关联

铜氧超导材料母体是莫特绝缘体, 其中 CuO₂ 面的 Cu 为 +2 价, 3d 轨道电子排布为 3d⁹, d_{x²-y²} 轨道中有一个未配对的电子, 且价电子总自旋为 1/2. 半满的能带本应属于导电的金属, 但由于铜氧化物是强关联体系, 电子之间存在不可忽略的

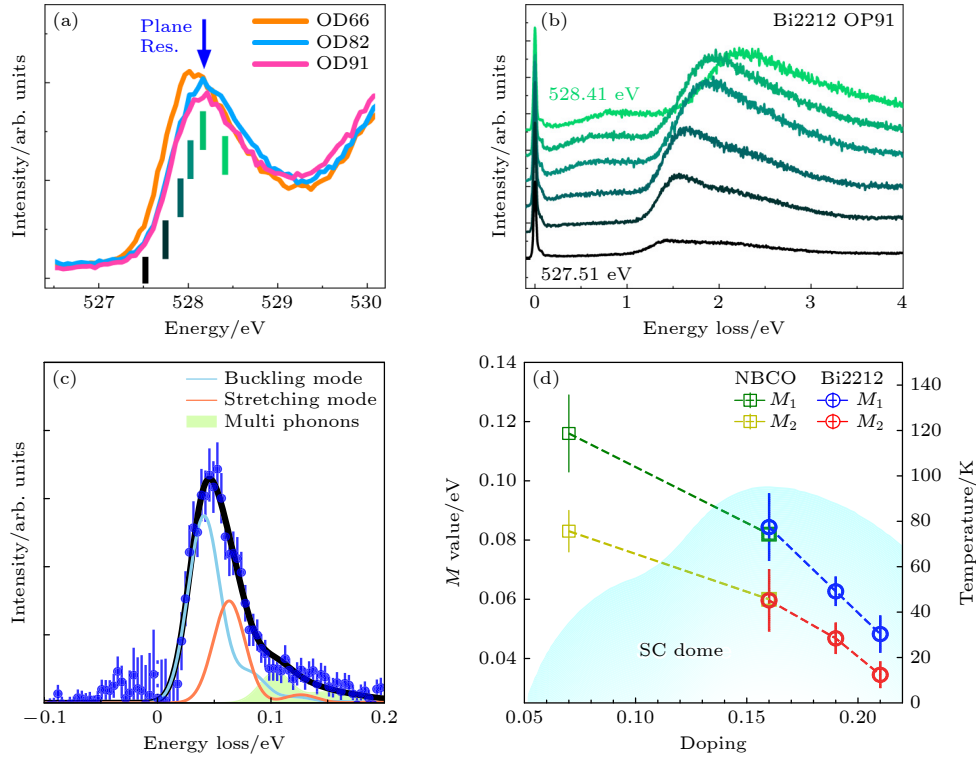


图 11 电声耦合的掺杂依赖^[51] (a) 不同掺杂的 Bi2212 的 O *K* 边 X 射线吸收谱; (b) OP Bi2212 中入射 X 光能量依赖的 RIXS 测量; (c) 低能区域利用双声子模型进行拟合, 获得电声耦合强度 (*M*); (d) 电声耦合的掺杂依赖

Fig. 11. Doping dependence of electron-phonon coupling strength^[51]: (a) O *K* edge XAS for Bi2212 with different dopings; (b) RIXS spectra of OP Bi2212 with different incidence photon energies; (c) electron-phonon coupling strength (*M*) was obtained by fitting the RIXS spectrum with a model of two phonons; (d) doping dependence of electron-phonon coupling strength.

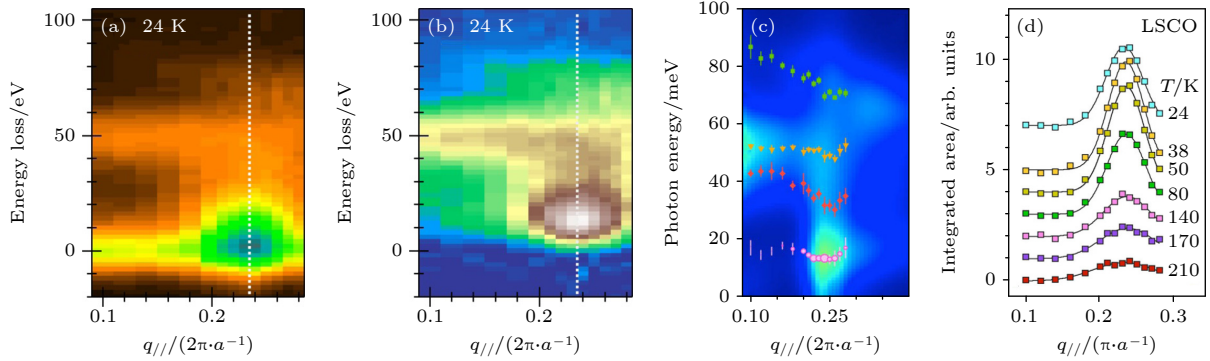


图 12 电荷密度波与声子异常^[47] (a) 低温下 LSCO 单晶的动量依赖 RIXS 谱; (b) 扣除弹性峰以后的低能谱, 声子与电荷激发相干涉; (c) 通过拟合得出的声子能量色散关系, 四个声子能量由低到高分别是 La/Sr 声学声子, B_{1g} , A_{1g} 和 Breathing 声子; (d) 电荷密度波随温度的变化

Fig. 12. Charge density wave and phonon anomaly^[47]: (a) Momentum dependence of RIXS spectra of LSCO at 24 K; (b) RIXS map obtained by subtracting the elastic peak from raw data, where the phonon interferes with the charge order; (c) phonon dispersion obtained by fitting. The four phonon energies from lowest to highest are the La/Sr acoustic phonon, B_{1g} , A_{1g} , and the breathing phonon; (d) temperature dependence of charge density wave peak.

库仑相互作用. 当库仑排斥能远大于能带带宽时, 导带劈裂成上、下 Hubbard 带, 电子跃迁到相邻位置需要克服巨大的排斥力, 导致所有的未配对电子都限制在 Cu 离子上无法移动, 从而形成绝缘体^[55]. 同时, 相邻自旋反向排布可以进一步降低能量, 形成反铁磁基态, T_N 为反铁磁相变转变温度^[30], 可

以通过中子散射在 (π, π) 动量点观测到磁峰^[56]. 随着掺杂的增加, 长程反铁磁序被快速抑制, 然而体系中依然存在着短程反铁磁涨落. 有观点认为反铁磁涨落参与了电子形成库珀对的过程, 与声子一样都是超导态出现的媒介, 并且反铁磁涨落的能量较高, 从而催生了更高的超导临界温度.

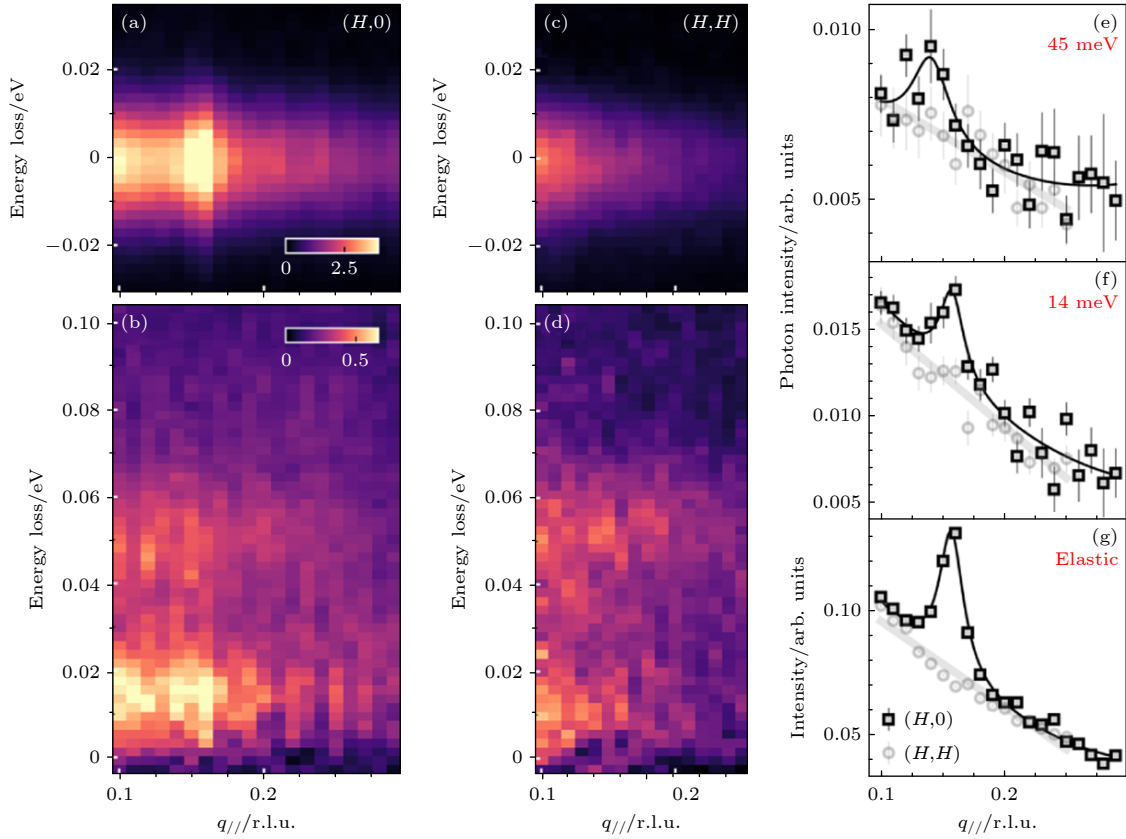


图 13 LSCO ($x = 0.45$) 薄膜中各向异性的声子强度和有色散的电荷激发^[17] (a), (c) 弹性强度二维图和 (b), (d) 非弹性强度二维图来比较沿着 $(H,0)$ 和 (H,H) 方向的电荷序和声子; (e)–(g) 沿着 $(H,0)$ 和 (H,H) 两个方向 BB 声子、La/Sr 的声学支声子和电荷序的强度积分

Fig. 13. Anisotropic momentum dependence of phonon intensity and dispersive charge order excitations in LSCO ($x = 0.45$) film^[17]: (a), (c) The elastic intensity map and (b), (d) the inelastic RIXS intensity map for visualizing the charge order correlation and phonon branches along $(H,0)$ direction and (H,H) direction, respectively; (e)–(g) integrated intensity for buckling phonon, acoustic phonon, and charge order correlation, respectively, along both directions.

磁激发是局域单个 Cu 自旋翻转引起的整个体系的集体磁激发, 利用 Cu L 边 RIXS 可以测量铜氧化物中的磁激发. 在共振非弹性散射过程中要求被激发的内层电子所在的轨道具有非零的自旋轨道耦合, 从而在共振中间态使内层电子发生自旋翻转, 这样才能在不违背泡利不相容原理的前提下实现末态的自旋翻转. 磁激发具有色散行为, 符合自旋 $1/2$ 最近邻相互作用 Heisenberg 模型确定的自旋密度波基态, 在磁布里渊区边界磁激发能量可以达到 250—400 meV, 与最近邻 Cu 原子中价电子的超交换作用 (J) 有关^[57]. RIXS 实验表明, 磁激发广泛存在于不同铜氧化物中^[58], 在相图中从母体区域到过掺杂区域 ($0 \leq x \leq 0.4$), 磁激发一直存在且谱重几乎保持不变, 只有半高半宽会变大^[14].

图 14(a) 展示了具有不同顶点氧结构的铜氧

化合物中沿着 $(H,0)$ 和 (H,H) 方向的磁激发 RIXS 谱^[59], 通过拟合可以提取出磁激发的能量从而获得色散曲线, 并且可以直接计算出磁布里渊区边界磁激发能量差 ΔE_{MBZB} :

$$\Delta E_{\text{MBZB}} = E\left(\frac{1}{2}, 0, L\right) - E\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, L\right). \quad (4)$$

图 14(b) 是利用三种模型来拟合磁激发的色散曲线, 分别只考虑了最近邻交换作用的 Heisenberg 模型、单带 Hubbard 模型和含有四个最近邻交换参数的线性自旋波 Heisenberg- $4J^{\text{eff}}$ 模型^[59]. 拟合效果最好的是 $4J^{\text{eff}}$ 模型, 后两个模型中均能推断出, 顶点氧远离 CuO_2 面会带来更大的 ΔE_{MBZB} 和更长程的交换作用 (例如 J_c , J_2^{eff} 和 J_3^{eff}). 通过拟合结果可以进一步定义交换作用常数 r_J 为

$$r_J = \left(\sqrt{|J_2^{\text{eff}}|} + \sqrt{J_3^{\text{eff}}} \right) / \sqrt{J_1^{\text{eff}}}. \quad (5)$$

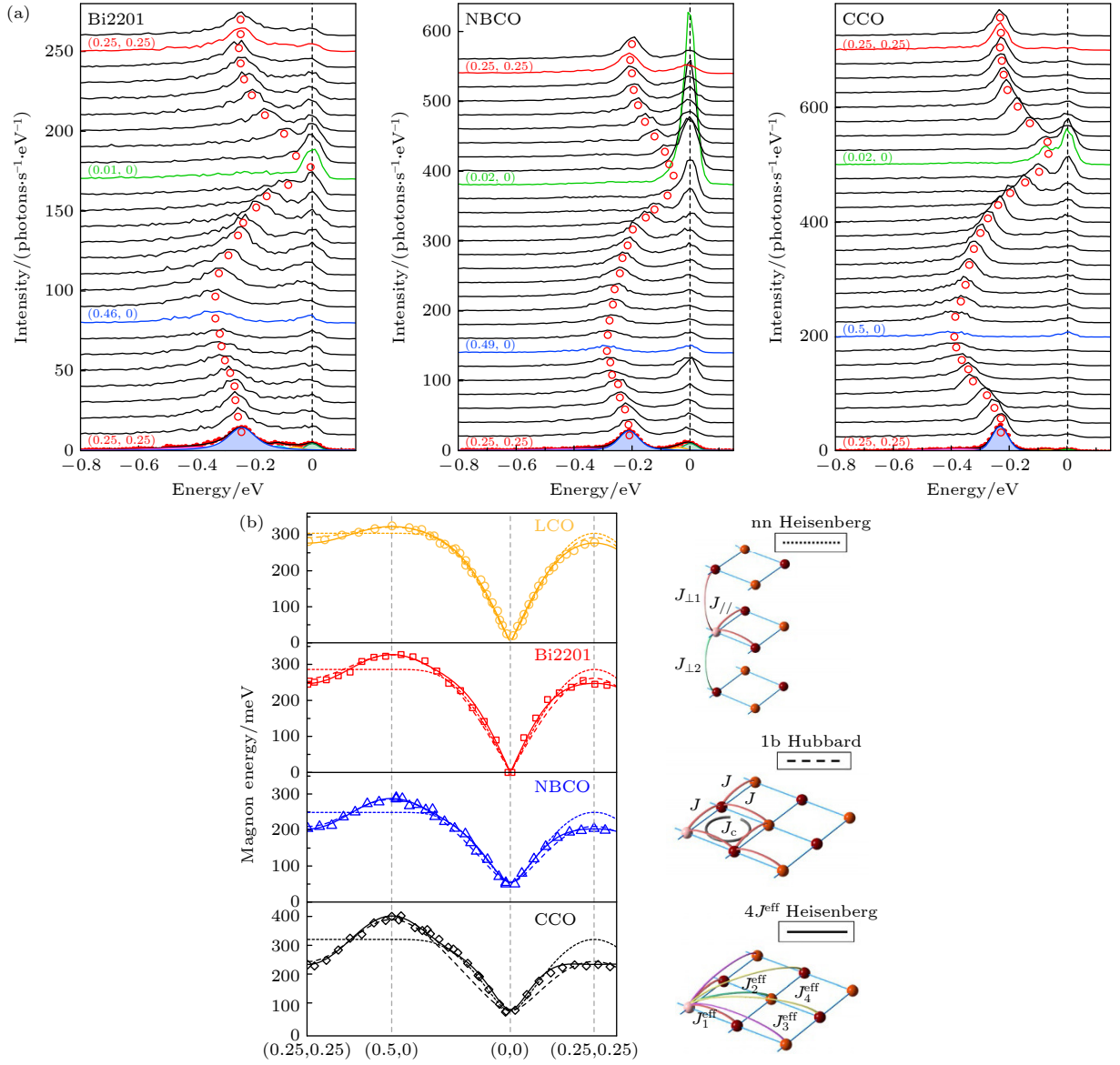


图 14 铜氧化合物中具有色散的磁激发与理论模型^[59] (a) 不同铜氧化合物中沿着 $(H, 0)$ 和 (H, H) 方向的磁激发 RIXS 谱 (CCO, CaCuO₂); (b) 最近邻 Heisenberg 模型 (点线)、单带 Hubbard 模型 (虚线) 和含有四个最近邻交换参数的线性自旋波 Heisenberg 模型 (实线) 对于磁激发色散曲线的拟合情况. 右边为不同模型的示意图

Fig. 14. Dispersive magnon in cuprate and the theoretical models^[59]: (a) RIXS spectra along $(H, 0)$ direction and (H, H) direction for different cuprate families (CCO, CaCuO₂); (b) fits of the nearest-neighbor Heisenberg model (dotted line), the single-band Hubbard model (dashed line), and the linear spin-wave Heisenberg model containing four nearest-neighbor exchange parameters (solid line) to the magnon dispersion curve. Schematic plot of the different models are shown on the right.

图 15(b) 显示 r_J 和 RIXS 谱中提取出的 d_{z^2} 能量均与 ΔE_{MBZB} 呈正相关, 这反映了顶点氧的关键作用^[59]. 顶点氧与 CuO₂ 的距离越远, 晶体场能级劈裂越显著, 则 RIXS 中测量到的 d_{z^2} 能量越高. 同时, 顶点氧的远离还会增加 CuO₂ 面内交换作用的作用范围, 导致更大的 r_J . 多轨道的 Hubbard 模型指出, 铜氧材料具有的交换作用范围越大, 费米面上 d_{z^2} 轨道占比越小, 越有利于提高空穴掺杂铜氧超导体的超导转变温度^[60]. 这解释了无限层

结构的 (Sr, Ca)CuO₂ 中高达 110 K 的超导临界温度^[61], 以及三层铜氧化合物中内层 CuO₂ 面不含顶点氧从而达到很高超导临界温度的现象.

不同铜氧化合物家族的 RIXS 实验表明了磁激发、顶点氧与超导的关联性. 我们进一步和李源研究组^[62] 合作, 发现同一家族中具有不同铜氧面层数的铜氧化合物中, 磁激发与 T_c 的关联更为直接. 图 16(a) 显示了汞系铜氧超导体单层铜氧面材料 HgBa₂CuO_{4+ δ} (Hg1201) 和双层铜氧面材

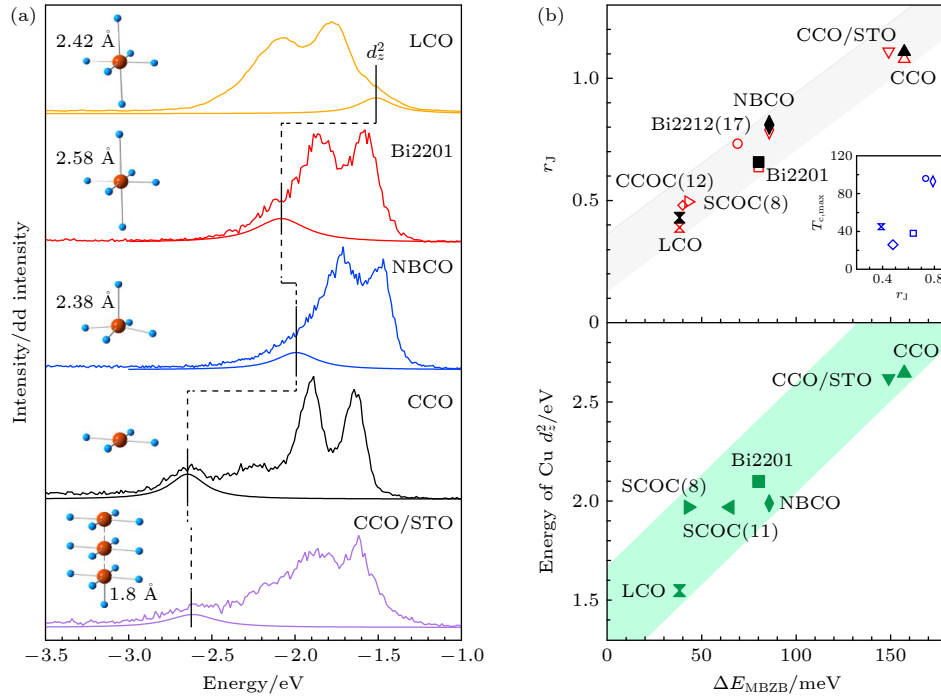


图 15 磁激发色散与轨道激发和交换作用常数的关联^[59] (a) 不同铜氧化物中 dd 激发谱; (b) r_J 和 d_{z^2} 能量与 ΔE_{MBZB} 的关联
Fig. 15. Correlations of the spin-wave dispersions, dd excitations and exchange range parameters^[59]. (a) The dd excitations of different cuprate families; (b) relationships between r_J , the energy of d_{z^2} and ΔE_{MBZB} .

料 $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (Hg1212) 中, 通过拟合提取出的磁激发测量结果, 在 Hg1212 中, 磁激发能量显著高于 Hg1201. 根据 Heisenberg 模型

$$\omega(H) = 2J\sqrt{1 - [\cos(2\pi H) + 1]^2/4}, \quad (6)$$

可以拟合出面内的最近邻交换作用 J .

图 16(c) 显示了在 T_c 较高的众多铜氧化物中, J 与 $T_{c,max}$ 呈正相关性, 而 T_c 较低的铜氧化物受材料本身特性如缺陷等影响, 偏离了线形规律. 汞系铜氧化物中磁激发与超导的关系还能通过 Raman 测量观测, 图 16(b) 展示了 Hg1201 和 Hg1212 两个样品的低温减高温的 Raman 谱测量结果, 两个峰分别是 pair-breaking 峰 (约 0.1 eV) 和双磁子峰 (约 0.24 eV). Hg1212 具有更高能量的 pair-breaking 峰, 因此具有更大的超导能隙, 同时具有能量更高的双磁子峰和更高的 T_c .

4 总结及展望

本文介绍了利用共振非弹性 X 射线散射技术对铜氧超导体中电荷密度波以及磁激发进行的一些研究. 近些年借助于该技术对费米面信息的放大及动量分辨, 人们对电荷密度波与磁激发得以进行系统及丰富的研究. 对于电荷密度波, 其普遍存

在于欠掺杂铜氧化物超导体中, 具有条纹序的对称性, 会在低温出现并且伴随着声子的软化. 即使温度超过转变温度, 也可能会留有电荷密度涨落, 影响铜氧化物的输运性质. 研究发现电荷序的强度在进入超导态以后被抑制, 通过外加磁场抑制超导以后, 电荷序的强度又得以恢复, 表明欠掺杂区域的电荷密度波与超导存在竞争关系. 另外, 施加强磁场抑制超导以后, 可以导致三维电荷序的出现. 过掺杂区域可能存在性质不同的电荷密度波, 其成因与性质仍需要进一步研究. 而磁激发是普遍存在于铜氧化物之中的集体激发, 并且对其研究表明自旋交换作用与超导转变温度之间有着较强的关联性. 这些工作使得人们对铜氧化物中的不同激发与量子序的性质以及他们互相之间的关联有了进一步的理解, 对解决高温超导的机理问题有着重要的影响. 为了进一步利用共振非弹性 X 射线散射研究高温超导机制问题, 未来的研究方向可有以下三个方面.

1) 基于现有研究方式方法的延续与推广. 如在铜基超导体更多掺杂区域进行研究, 理解这些量子序或准激发的演化方式, 以补充完整相图演化行为. 或将同样的方法推广到新的高温超导体系, 研究其性质的异同, 从而揭示出高温超导体具有的共有性质.

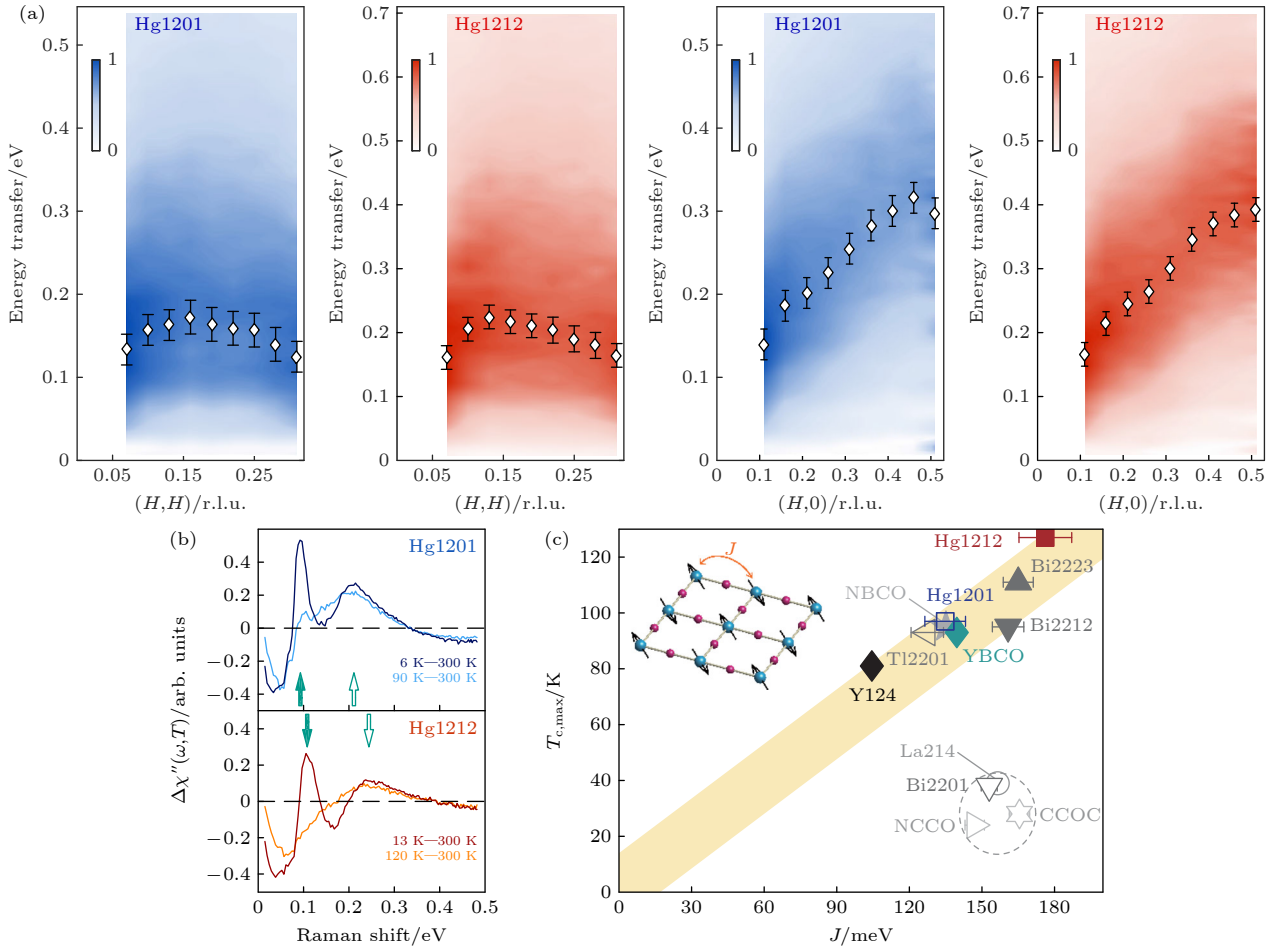


图 16 磁激发随层数的变化^[62] (a) 在 Hg1201 和 Hg1212 中沿着 (H, H) 和 $(H, 0)$ 方向的磁激发; (b) 两个样品的低温减高温的 Raman 谱测量结果; (c) 不同铜氧化合物的 $T_{c,max}$ 与交换作用 J 的关系

Fig. 16. Magnetic excitations in different layers cuprates^[62]: (a) Magnetic excitations of Hg1201 and Hg1212 along (H, H) direction and $(H, 0)$ direction; (b) high and low temperature differences in Raman spectra of the two samples; (c) relationship of $T_{c,max}$ and exchange interaction J for different cuprate families.

2) 借助该技术的优势, 开发新的研究范式与方法, 扩展与补充该技术在高温超导体研究中的应用场景. 该技术具有能动量分辨、共振带来的能带选择、对薄膜及小单晶的灵敏度足够高、可变频、可原位进行无损的探测等诸多特点, 借助这些特点进行其他技术手段无可替代的研究便有希望发现新的现象.

3) 精进与优化技术本身, 如将之与原位的调控相结合, 发挥其无损探测与共振元素选择的优势. 发展超快的共振非弹性 X 射线散射技术与研究方法, 对量子序与准激发的超快动力学过程进行研究.

与此同时, 进一步的发展与研究也面临很多挑战. 实验技术方面, 目前的共振非弹性 X 射线散射实验需要借助同步辐射线站等大型科学装置进行. 这需要更多同步辐射光源及配套线站的建设以及

小型化 X 射线源技术的发展, 较高的实验成本限制了该技术的普及与应用. 研究的材料方面, 目前主要集中在单晶和薄膜样品. 但是一些高温超导材料单晶没有被生长出来, 无法借助该技术进行研究. 因此, 需要探索高温超导化合物高质量单晶或单晶薄膜的生长方式, 或者发展微区非共振 X 射线散射的技术与研究方法. 理论分析方面, 尽管共振的条件放大了信号的强度, 但是也已经偏离了微扰的范围. 因此如何理解所获得的信号强度, 并提取出和强度有关的定量信息, 仍然需要进一步的理论研究.

参考文献

- [1] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, Uchida S, Zaanen J 2015 *Nature* **518** 179
- [2] Ament L J P, van Veenendaal M, Devereaux T P, Hill J P,

- van den Brink J 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 705
- [3] Ye S, Zou C, Yan H, Ji Y, Xu M, Dong Z, Chen Y, Zhou X, Wang Y 2023 *Nat. Phys.* **19** 1301
- [4] Cai P, Ruan W, Peng Y, Ye C, Li X, Hao Z, Zhou X, Lee D H, Wang Y 2016 *Nat. Phys.* **12** 1047
- [5] Miao H, Fabbris G, Koch R, Mazzone D G, Nelson C S, Acevedo-Estevés R, Gu G D, Li Y, Yilmaz T, Kaznatcheev K, Vescovo E 2021 *npj Quantum Mater.* **6** 31
- [6] Chang J, Blackburn E, Holmes A, Christensen N B, Larsen J, Mesot J, Liang R, Bonn D, Hardy W, Watenphul A, Zimmermann M V, Forgan E M, Hayden S M 2012 *Nat. Phys.* **8** 871
- [7] Tranquada J, Sternlieb B, Axe J, Nakamura Y, Uchida S 1995 *Nature* **375** 561
- [8] Abbamonte P, Rusydi A, Smadici S, Gu G, Sawatzky G, Feng D 2005 *Nat. Phys.* **1** 155
- [9] Ghiringhelli G, Le Tacon M, Minola M, Blanco-Canosa S, Mazzoli C, Brookes N B, De Luca G M, Frano A, Hawthorn D G, He F, Loew T, Sala M M, Peets D C, Salluzzo M, Schierle E, Sutarto R, Sawatzky G A, Weschke E, Keimer B, Braicovich L 2012 *Science* **337** 821
- [10] Forgan E M, Blackburn E, Holmes A T, Briffa A K R, Chang J, Bouchenoire L, Brown S D, Liang R, Bonn D, Hardy W N, Christensen N B, Zimmermann M V, Hücker M, Hayden S M 2015 *Nat. Commun.* **6** 10064
- [11] Wang Y, Li L, Ong N P 2006 *Phys. Rev. B* **73** 024510
- [12] Božović I, He X, Wu J, Bollinger A 2016 *Nature* **536** 309
- [13] He Y, Chen S D, Li Z X, Zhao D, Song D, Yoshida Y, Eisaki H, Wu T, Chen X H, Lu D H, Meingast C, Devereaux T P, Birgeneau R J, Hashimoto M, Lee D H, Shen Z X 2021 *Phys. Rev. X* **11** 031068
- [14] Dean M P M, Dellea G, Springell R S, Yakhov-Harris F, Kummer K, Brookes N B, Liu X, Sun Y J, Strle J, Schmitt T, Braicovich L, Ghiringhelli G, Božović I, Hill J P 2013 *Nat. Mater.* **12** 1019
- [15] Kurashima K, Adachi T, Suzuki K M, Fukunaga Y, Kawamata T, Noji T, Miyasaka H, Watanabe I, Miyazaki M, Koda A, Kadono R, Koike Y 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 057002
- [16] Sonier J, Kaiser C, Pacradouni V, Sabok-Sayr S, Cochrane C, MacLaughlin D, Komiya S, Hussey N 2010 *PNAS* **107** 17131
- [17] Li Q, Huang H Y, Ren T, Weschke E, Ju L, Zou C, Zhang S, Qiu Q, Liu J, Ding S, Singh A, Prokhnenko O, Huang D J, Esterlis I, Wang Y, Xie Y, Peng Y 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 116002
- [18] Zhang F C, Rice T M 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3759
- [19] Arpaia R, Caprara S, Fumagalli R, Vecchi G D, Peng Y Y, Andersson E, Betto D, Luca G M D, Brookes N B, Lombardi F, Salluzzo M, Braicovich L, Castro C D, Grilli M, Ghiringhelli G 2019 *Science* **365** 906
- [20] Miao H, Fumagalli R, Rossi M, Lorenzana J, Seibold G, Yakhov-Harris F, Kummer K, Brookes N B, Gu G D, Braicovich L, Ghiringhelli G, Dean M P M 2019 *Phys. Rev. X* **9** 031042
- [21] Miao H, Ishikawa D, Heid R, Le Tacon M, Fabbris G, Meyers D, Gu G D, Baron A Q R, Dean M P M 2018 *Phys. Rev. X* **8** 011008
- [22] Kimura H, Goka H, Fujita M, Noda Y, Yamada K, Ikeda N 2003 *Phys. Rev. B* **67** 140503
- [23] Gerber S, Jang H, Nojiri H, Matsuzawa S, Yasumura H, Bonn D A, Liang R, Hardy W N, Islam Z, Mehta A, Song S, Sikorski M, Stefanescu D, Feng Y, Kivelson S A, Devereaux T P, Shen Z X, Kao C C, Lee W S, Zhu D, Lee J S 2015 *Science* **350** 949
- [24] Wu T, Mayaffre H, Krämer S, Horvatić M, Berthier C, Hardy W N, Liang R, Bonn D A, Julien M H 2011 *Nature* **477** 191
- [25] Kim H H, Souliou S M, Barber M E, Lefrançois E, Minola M, Tortora M, Heid R, Nandi N, Borzi R A, Garbarino G, Bosak A, Porras J, Loew T, König M, Moll P J W, Mackenzie A P, Keimer B, Hicks C W, Tacon M L 2018 *Science* **362** 1040
- [26] Jang H, Song S, Kihara T, Liu Y, Lee S J, Park S Y, Kim M, Kim H D, Coslovich G, Nakata S, Kubota Y, Inoue I, Tamasaku K, Yabashi M, Lee H, Song C, Nojiri H, Keimer B, Kao C C, Lee J S 2022 *Science Advances* **8** eabk0832
- [27] Bluschke M, Frano A, Schierle E, Putzky D, Ghorbani F, Ortiz R, Suzuki H, Christiani G, Logvenov G, Weschke E, Birgeneau R J, da Silva Neto E H, Minola M, Blanco-Canosa S, Keimer B 2018 *Nat. Commun.* **9** 2978
- [28] Zhong Y, Chen Z, Chen S D, Xu K J, Hashimoto M, He Y, ichi Uchida S, Lu D, Mo S K, Shen Z X 2022 *PNAS* **119** e2204630119
- [29] Lin J Q, Miao H, Mazzone D G, Gu G D, Nag A, Walters A C, García-Fernández M, Barbour A, Pellicciari J, Jarrige I, Oda M, Kurosawa K, Momono N, Zhou K J, Bisogni V, Liu X, Dean M P M 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 207005
- [30] Yamada K, Lee C H, Kurahashi K, Wada J, Wakimoto S, Ueki S, Kimura H, Endoh Y, Hosoya S, Shirane G, Birgeneau R J, Greven M, Kastner M A, Kim Y J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 6165
- [31] Peng Y Y, Fumagalli R, Ding Y, Minola M, Caprara S, Betto D, Bluschke M, Luca G M D, Kummer K, Lefrançois E, Salluzzo M, Suzuki H, Tacon M L, Zhou X J, Brookes N B, Keimer B, Braicovich L, Grilli M, Ghiringhelli G 2018 *Nat. Mater.* **17** 697
- [32] Hoffman J E, Hudson E W, Lang K M, Madhavan V, Eisaki H, Uchida S, Davis J C 2002 *Science* **295** 466
- [33] Hanaguri T, Lupien C, Kohsaka Y, Lee D H, Azuma M, Takano M, Takagi H, Davis J C 2004 *Nature* **430** 1001
- [34] Choi J, Li J, Nag A, Pellicciari J, Robarts H, Tam C C, Walters A, Agrestini S, García-Fernández M, Song D, Eisaki H, Johnston S, Comin R, Ding H, Zhou K J 2024 *Adv. Mater.* **36** 2307515
- [35] Kohsaka Y, Taylor C, Fujita K, Schmidt A, Lupien C, Hanaguri T, Azuma M, Takano M, Eisaki H, Takagi H, Uchida S, Davis J C 2007 *Science* **315** 1380
- [36] Choi J, Wang Q, Jöhr S, Christensen N B, Küspert J, Bucher D, Biscette D, Fischer M H, Hücker M, Kurosawa T, Momono N, Oda M, Ivashko O, Zimmermann M v, Janoschek M, Chang J 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 207002
- [37] Comin R, Sutarto R, da Silva Neto E H, Chauviere L, Liang R, Hardy W N, Bonn D A, He F, Sawatzky G A, Damascelli A 2015 *Science* **347** 1335
- [38] Cooper R, Wang Y, Vignolle B, Lipscombe O, Hayden S M, Tanabe Y, Adachi T, Koike Y, Nohara M, Takagi H, Proust C, Hussey N 2009 *Science* **323** 603
- [39] Delacrétaz L V, Goutéraux B, Hartnoll S A, Karlsson A 2017 *SciPost Phys.* **3** 025
- [40] Caprara S, Castro C D, Mirarchi G, Seibold G, Grilli M 2022 *Commun. Phys.* **5** 10
- [41] Wahlberg E, Arpaia R, Seibold G, Rossi M, Fumagalli R, Trabaldo E, Brookes N B, Braicovich L, Caprara S, Gran U, Ghiringhelli G, Bauch T, Lombardi F 2021 *Science* **373** 1506
- [42] Arpaia R, Martinelli L, Sala M M, Caprara S, Nag A, Brookes N B, Camisa P, Li Q, Gao Q, Zhou X, García-Fernández M, Zhou K J, Schierle E, Bauch T, Peng Y Y, Castro C D, Grilli M, Lombardi F, Braicovich L, Ghiringhelli

- G 2023 *Nat. Commun.* **14** 7198
- [43] Borisenko S V, Kordyuk A A, Zabolotnyy V B, Inosov D S, Evtushinsky D, Büchner B, Yaresko A N, Varykhalov A, Follath R, Eberhardt W, Patthey L, Berger H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 166402
- [44] Weber F, Rosenkranz S, Castellán J P, Osborn R, Hott R, Heid R, Bohnen K P, Egami T, Said A H, Reznik D 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 107403
- [45] Li J, Nag A, Pellicciari J, Robarts H, Walters A, Garcia-Fernandez M, Eisaki H, Song D, Ding H, Johnston S, Comin R, Zhou K J 2020 *PNAS* **117** 16219
- [46] Chaix L, Ghiringhelli G, Peng Y Y, Hashimoto M, Moritz B, Kummer K, Brookes N B, He Y, Chen S, Ishida S, Yoshida Y, Eisaki H, Salluzzo M, Braicovich L, Shen Z X, Devereaux T P, Lee W S 2017 *Nat. Phys.* **13** 952
- [47] Huang H Y, Singh A, Mou C Y, Johnston S, Kemper A F, van den Brink J, Chen P J, Lee T K, Okamoto J, Chu Y Y, Li J H, Komiya S, Komarek A C, Fujimori A, Chen C T, Huang D J 2021 *Phys. Rev. X* **11** 041038
- [48] Braicovich L, Rossi M, Fumagalli R, Peng Y, Wang Y, Arpaia R, Betto D, De Luca G M, Di Castro D, Kummer K, Moretti Sala M, Pagetti M, Balestrino G, Brookes N B, Salluzzo M, Johnston S, van den Brink J, Ghiringhelli G 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 023231
- [49] Peng Y Y, Husain A A, Mitrano M, Sun S X L, Johnson T A, Zakrzewski A V, MacDougall G J, Barbour A, Jarrige I, Bisogni V, Abbamonte P 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 097002
- [50] Rossi M, Arpaia R, Fumagalli R, Moretti Sala M, Betto D, Kummer K, De Luca G M, van den Brink J, Salluzzo M, Brookes N B, Braicovich L, Ghiringhelli G 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 027001
- [51] Peng Y, Martinelli L, Li Q, Rossi M, Mitrano M, Arpaia R, Sala M M, Gao Q, Guo X, De Luca G M, Walters A, Nag A, Barbour A, Gu G, Pellicciari J, Brookes N B, Abbamonte P, Salluzzo M, Zhou X, Zhou K J, Bisogni V, Braicovich L, Johnston S, Ghiringhelli G 2022 *Phys. Rev. B* **105** 115105
- [52] Devereaux T P, Shvaika A M, Wu K, Wohlfeld K, Jia C J, Wang Y, Moritz B, Chaix L, Lee W S, Shen Z X, Ghiringhelli G, Braicovich L 2016 *Phys. Rev. X* **6** 041019
- [53] Kohn W 1959 *Phys. Rev. Lett.* **2** 393
- [54] Lee W S, Zhou K J, Hepting M, Li J, Nag A, Walters A C, Garcia-Fernandez M, Robarts H C, Hashimoto M, Lu H, Nosarzewski B, Song D, Eisaki H, Shen Z X, Moritz B, Zaanen J, Devereaux T P 2021 *Nat. Phys.* **17** 53
- [55] Anderson P W 1987 *Science* **235** 1196
- [56] Vaknin D, Sinha S K, Moncton D E, Johnston D C, Newsam J M, Safinya C R, King H E 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2802
- [57] Scalapino D J 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1383
- [58] Le Tacon M, Ghiringhelli G, Chaloupka J, Sala M M, Hinkov V, Haverkort M W, Minola M, Bakr M, Zhou K J, Blanco-Canosa S, Monney C, Song Y T, Sun G L, Lin C T, De Luca G M, Salluzzo M, Khaliullin G, Schmitt T, Braicovich L, Keimer B 2011 *Nat. Phys.* **7** 725
- [59] Peng Y Y, Dellea G, Minola M, Conni M, Amorese A, Castro D D, Luca G M D, Kummer K, Salluzzo M, Sun X, Zhou X J, Balestrino G, Tacon M L, Keimer B, Braicovich L, Brookes N B, Ghiringhelli G 2017 *Nat. Phys.* **13** 1201
- [60] Sakakibara H, Usui H, Kuroki K, Arita R, Aoki H 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 057003
- [61] Azuma M, Hiroi Z, Takano M, Bando Y, Takeda Y 1992 *Nature* **356** 775
- [62] Wang L, He G, Yang Z, Garcia-Fernandez M, Nag A, Zhou K, Minola M, Tacon M L, Keimer B, Peng Y, Li Y 2022 *Nat. Commun.* **13** 3163

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy • COVER ARTICLE

Resonant inelastic X-ray scattering study of charge density waves and elementary excitations in cuprate superconductors^{*}Li Qi-Zhi¹⁾²⁾ Zhang Shi-Long¹⁾ Peng Ying-Ying^{1)†}¹⁾ (*International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)²⁾ (*Shenzhen Pinghu Laboratory, Shenzhen 518111, China*)

(Received 15 July 2024; revised manuscript received 27 August 2024)

Abstract

In the 38 years since the discovery of cuprate superconductors, the theoretical mechanism of high-temperature superconductivity remains unresolved. Recent experimental progress has focused on exploring microscopic mechanisms by using novel characterization techniques. The development of synchrotron radiation has driven significant progress in spectroscopic methods. Resonant inelastic X-ray scattering (RIXS), based on synchrotron radiation, has been widely used to study cuprate superconductors due to its ability to perform bulk measurements, provide energy-momentum resolution, and directly probe various elemental excitations. The RIXS can measure phonons, which bind Cooper pairs in the BCS theory, and magnetic fluctuations and competing orders predicted by the Hubbard model in strongly correlated systems, allowing for the study of their interrelationships. This paper reviews the progress in using RIXS to measure charge density waves and related low-energy excitations, including phonon anomalies, in cuprate superconductors. It also examines the relationship between magnetic excitation and the highest superconducting transition temperature, and provides prospects for future research directions and challenges.

Keywords: resonant inelastic X-ray scattering, cuprate superconductor, charge density wave, phonon, magnetic excitation

PACS: 74.25.Dw, 61.05.cj, 71.45.Lr, 74.72.-h**DOI:** [10.7498/aps.73.20240983](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240983)**CSTR:** [32037.14.aps.73.20240983](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20240983)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11974029, 1237414), the Key Research and Development Program of Ministry of Science and Technology of China (Grant Nos. 2019YFA0308401, 2021YFA1401903), and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. JQ24001).

[†] Corresponding author. E-mail: yingying.peng@pku.edu.cn

专题: 关联电子材料与散射谱学

中国散裂中子源缪子谱仪及其应用展望*

李强¹⁾²⁾ 李样¹⁾²⁾ 吕游¹⁾²⁾ 潘子文³⁾ 鲍煜^{1)2)†}

1) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

2) (散裂中子源科学中心, 东莞 523803)

3) (中国科学技术大学, 核探测与核电子学国家重点实验室, 合肥 230026)

(2024 年 7 月 5 日收到; 2024 年 9 月 6 日收到修改稿)

中国散裂中子源二期升级工程包含建设缪子实验终端和一条表面缪子束线, 并规划未来建设负缪子束线和衰变缪子束线. 表面缪子束线预计 2029 年建成出束, 有望成为我国首个人造缪子源实验平台. 缪子自旋弛豫/旋转/共振谱学和负缪子 X 射线分析谱学是缪子源平台最重要的应用技术, 分别在材料磁性分析和元素成分无损测量方面具有独特优势, 在磁性、超导、新能源、科技考古等多学科领域取得了大量瞩目成果. 本文围绕中国散裂中子源缪子实验终端及其谱仪建设, 分别介绍了缪子自旋弛豫/旋转/共振谱学和负缪子 X 射线分析谱学的基本原理、特色优势, 以及基于缪子实验终端的谱仪物理设计和应用展望; 最后展望了该缪子实验终端未来的缪子束线规划和更多多样化的应用场景.

关键词: 中国散裂中子源, 缪子实验终端, 缪子自旋弛豫/旋转/共振谱学, 负缪子 X 射线分析谱学

PACS: 76.75.+i, 78.70.En, 14.60.Ef

DOI: 10.7498/aps.73.20240926

CSTR: 32037.14.aps.73.20240926

1 引言

缪子 (muon, μ^-/μ^+) 是宇宙中的基本粒子之一, 1936 年由 Neddermeyer 和 Anderson^[1] 在利用威尔逊云室观测宇宙射线时发现. 它与我们熟知的电子一样, 带有一个单位负电荷或正电荷 (反缪子), 自旋 1/2, 参与电磁和弱相互作用^[2]. 通常称带负电荷的缪子为负缪子, 带正电荷的缪子为正缪子. 缪子质量 $105.7 \text{ MeV}/c^2$ (c 为光速, $1 \text{ MeV}/c^2 = 1.783 \times 10^{-30} \text{ kg}$), 大约是电子质量的 207 倍, 因此其有时候也被称为“重电子”. 与电子不同的是, 缪子不是稳定粒子, 它的自由态寿命约为 $2.2 \mu\text{s}$ ^[3]. 以 μ^+ 为例, 符合粒子物理标准模型的缪子衰变方式和分支比如下^[4]:

$$\begin{cases} \mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu, & \sim 100\%, \\ \mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu + \gamma, & (1.4 \pm 0.4) \times 10^{-2}, \\ \mu^+ \rightarrow e^+ + \nu_e + \bar{\nu}_\mu + e^+ + e^-, & (3.4 \pm 0.4) \times 10^{-5}. \end{cases} \quad (1)$$

除此之外, 物理学家还预言了超出标准模型的衰变过程如 $\mu \rightarrow e\gamma$, $\mu \rightarrow eee$ 和 $\mu N \rightarrow eN$ (缪子在原子核附近变成电子) 等^[5-8]. 缪子物理实验还包括缪子反常磁矩和电偶极矩测量, 它们都预示了超出标准模型的新物理, 是当前国际研究热点之一^[9-13]. 除了前沿物理研究, 缪子在凝聚态物理、材料科学、化学、科技考古等多学科应用方面也很有价值. 目前国际上应用最广泛的缪子自旋弛豫/旋转/共振 (muon spin relaxation/rotation/resonance, μSR), 是利用极化 μ^+ 衰变产生正电子的空间分布不对称性, 研究物质微观磁性和判断是否磁铁有序的技术.

* 中国科学院基础前沿科学研究计划“从 0 到 1”原始创新项目 (批准号: ZDBS-LY-SLH009) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yubao@ihep.ac.cn

术^[14]. 缪子巨大的旋磁比 $\gamma_{\mu}/(2\pi) \approx 135.539$ MHz/T 使其在测量极弱磁性、超短程磁有序等方面具有不可替代的优势. 此外, 缪子能够在样品块体中随机停留, 使得 μ SR 能测量磁体积分数. 几十年来 μ SR 技术已被广泛应用于凝聚态物理、材料科学、化学、生物大分子等领域的研究, 尤其在磁性和超导方面涌现出大量令人瞩目的成果^[15-22]. μ SR 技术对于解释关联电子材料复杂的物理现象和机制有重要作用, 有力推动了凝聚态物理的发展^[23]. μ 易于被原子核束缚形成缪子原子, 其能级跃迁辐射的 X 射线能量远高于相对应的电子跃迁 X 射线, 这一现象最早由我国物理学家张文裕^[24] 于 1949 年发现. 负缪子 X 射线分析谱学 (muon-induced X-ray emission, MIXE) 相比于传统 X 射线荧光分析 (XRF) 有对碳、氮、氧、锂等轻元素特别敏感的独特优点, 在地外样品、科技考古、锂离子电池、功能材料等热门领域的元素成分无损测量方面发挥了重要作用^[25-31]. 缪子原子半径远小于普通原子, μ 与氦气形成束缚态原子可以大幅降低聚变反应温度. 因此 μ 还可被用于氦氘聚变反应的催化研究^[32].

缪子的来源可以分为两类. 一类是天然的宇宙射线缪子, 能量从 MeV 到 TeV 连续分布, 地表通量约 $10^4 \text{ m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$, 可被用于对小尺寸物体 (如核材料) 的散射成像和对大尺度物体 (如火山、历史遗址等) 的透射成像研究^[33]. 另一类是人造的加速器缪子源, 主要由高能质子 (或电子) 轰击靶产生 π 介子束 ($\pi^0/\pi^+/\pi^-$), $\pi^\pm$ 在约 26 ns 时间内衰变产生 $\mu^\pm$ 束, π^0 则衰变成两个 γ 光子. 全世界建成加速器缪子源的有加拿大粒子加速器中心 TRIUMF、瑞士保罗·谢勒研究所 PSI、英国中子与缪子源 ISIS、日本强流质子加速器研究设施 J-PARC 和日本大阪大学 MuSIC^[34-38]. TRIUMF, MuSIC 和 PSI 是连续缪子束, ISIS 和 J-PARC 是脉冲缪子束. 它们均以 μ SR 和 MIXE 技术应用为主, 其中 PSI 拥有世界上最丰富的 μ SR 谱仪样品环境和目前唯一可用的慢缪子束. 其他正在建设缪子源的机构有韩国稀有同位素科学研究所和中国散裂中子源等^[39,40]. 此外, 中国科学院近代物理研究所的加速器驱动嬗变研究装置 CiADS 和上海同步辐射光源的硬 X 射线自由电子激光装置 SHINE 也提出了建设缪子源的计划^[41,42].

我国过去没有建设缪子源的高功率质子加速器条件, 缪子相关应用研究无法在国内开展. μ SR

和 MIXE 谱仪用户只能申请在国际缪子源装置上开展实验, 束流时间竞争非常激烈, 极大制约了我国缪子应用研究领域的发展. 中国散裂中子源 (CSNS) 为我国建设缪子实验终端提供了首个平台. 自 2008 年 CSNS 项目建议书提出发展缪子科学以来, 相关科研人员做了大量缪子源实验终端设计和关键技术研究^[43,44]. CSNS 二期升级工程 (CSNS-II) 将缪子源实验终端纳入建设内容, 总体规划了表面缪子束、负缪子束和衰变缪子束 3 条束线 (其中表面缪子束线将在 CSNS-II 项目期间建设), 重点开展基于 μ SR 谱仪的材料微观磁性性质研究和基于 MIXE 谱仪的样品元素成分无损测量研究, 覆盖凝聚态物理、材料科学、科技考古、化学、生物大分子等多个学科领域. 缪子物理实验、缪子成像、缪子慢化、单粒子效应等探索性研究也将在实验终端上开展. 本文将重点介绍 μ SR 和 MIXE 技术的基本原理、特色优势, 以及基于 CSNS-II 的谱仪物理设计和应用展望. CSNS-II 缪子谱仪将为我国科学家和广大用户提供一个非常有国际竞争力的实验平台.

2 CSNS-II 缪子实验终端

CSNS 大科学装置整体布局如图 1 所示. 一期建成了负氢离子源、直线加速器、快循环同步加速器 (rapid cycling synchrotron, RCS)、中子靶站、多台中子谱仪和白光中子实验终端^[45,46]. 截至目前, CSNS 完成了国内外用户实验 1500 余项, 在新型超导、高强合金、新能源、先进功能材料等多个重点领域取得了创新成果^[47-49]. CSNS-II 于 2024 年 3 月启动, 建设周期 5 年 9 个月, 内容包括质子束功率从目前 160 kW 提升至 500 kW; 新增 10 余台中子谱仪; 建设高能质子束实验终端和缪子实验终端 (muon station for science technology and industry, MELODY). CSNS-II 脉冲质子束的质子能量 1.6 GeV, 脉冲频率 25 Hz, 并从 RCS 每秒引出 1 个脉冲输运至缪子实验终端打靶产生缪子束.

MELODY 规划了 1 个靶站和 3 条缪子束线, 如图 2 所示. CSNS-II 将建设完成靶站、终端大厅、表面缪子束线和 μ SR 谱仪, 同时开展负缪子束线、衰变缪子束线和 MIXE 谱仪的物理设计与关键技术研究. 高能质子脉冲打靶后进入废束站, 会在靶体和废束站产生大量 π 介子、中子、电子、伽

表 1 经人工智能优化算法模拟得到的不同束斑下 SMT1 和 SMT2 实验终端的缪子束流强度

Table 1. Muon beam intensity of SMT1 and SMT2 under different beam spots simulated by using artificial intelligence optimization algorithm.

束斑尺寸/mm	10	20	30	50	100
SMT1终端流强/(μs^{-1})	1.1×10^5	7.3×10^5	2×10^6	8.2×10^6	1.6×10^7
SMT2终端流强/(μs^{-1})	5.9×10^4	1.7×10^5	8.4×10^5	6.5×10^6	1.8×10^7

器 (surface muon Wien filter, SMWF) 筛选和去除束流中的带电粒子本底 (主要是正电子). 由于缪子脉冲是时间间隔 409 ns 的双束团结构, 冲击磁铁 (surface muon kicker, SMK) 和切割磁铁 (surface muon septum, SMSP) 将其中一个束团偏转 15° 传输至表面缪实验终端 (surface muon terminal, SMT) SMT2, 另一个束团经第 2 个偏转磁铁传输至 SMT1. 两个实验终端的束斑大小均可通过准直器组从直径 $\Phi 10\text{ mm}$ — $\Phi 100\text{ mm}$ 自由调节, 束流强度也随之变化, 如表 1 所列. MELODY 的表面缪子束极化率超过 95%, 主要用于建设一台通用 μSR 谱仪和一台特殊样品环境 (强场、高温、压力或射频等) 的 μSR 谱仪. 其中 SMT2 还将作为测试束线用于缪子物理实验、成像、缪子慢化等多学科的探索性研究.

负缪子束线通过 3 个聚焦螺线管从屏蔽墙中引出, 经扇形二极磁铁偏转至竖直方向, 后经两个聚焦螺线管传输至负缪子实验终端 (negative muon terminal, NMT). 一台 SMWF 在最后两个聚焦螺线管之间用以去除 π^- 介子、电子等本底. 由于与表面缪子束线共用收集螺线管和双向偏转二极磁铁, μ^- 动量被限制在 $28\text{ MeV}/c$ 左右不可调节, 将主要用于建设一台通用 MIXE 谱仪. 衰变缪子束通过一组三元四极磁铁收集 π^+/π^- 粒子, 经扇形二极磁铁偏转 30° 筛选出不同动量 (最高至 $220\text{ MeV}/c$) 的 π^+ 或 π^- 注入超导螺线管磁铁. 超导螺线管长 7 m 可使 π^+ 或 π^- 有足够时间衰变以得到高流强 μ^+ 或 μ^- 束. 3 台四极磁铁和 1 台二极磁铁对 μ^+ 或 μ^- 束流进行聚焦和偏转. 1 台冲击磁铁和 2 台切割磁铁将束流脉冲的 2 个束团分别传输至衰变缪实验终端 (decay muon terminal, DMT) DMT1 和 DMT2. 衰变缪子束将主要用于高穿透需求样品的 $\mu\text{SR}(\mu^+)$ 和 MIXE(μ^-) 实验, 并可以开展缪子成像、单粒子效应、探测器标定测试等多学科应用研究. MELODY 建成后将有希望是世界上单脉冲强度最高的缪子源 (相比于 ISIS 的 $\sim 3.3\times 10^3\ \mu^+/\text{pulse}$ 和 J-PARC 的 $\sim 4.4\times 10^4\ \mu^+/\text{pulse}$),

这为开展缪子应用研究提供了有力的竞争条件, 同时也为终端的 μSR 和 MIXE 谱仪建设带来挑战.

3 缪子自旋弛豫/旋转/共振谱仪 (μSR)

μ^+ 衰变产物正电子的动能从零到最大值 52.82 MeV 连续分布, 平均动能 36.9 MeV. 衰变符合弱相互作用宇称不守恒, 即正电子出射角度分布不是各向同性的, 其与正电子动能的关系由 Michel 公式描述 [52]:

$$d\Gamma = \frac{1}{4\pi\tau_\mu} 2\varepsilon^2 (3 - 2\varepsilon) \left[1 + \frac{2\varepsilon - 1}{3 - 2\varepsilon} \cos\theta \right] d\varepsilon d\Omega, \quad (2)$$

式中 $\varepsilon = E_{e^+}/E_{e^+, \max}$, 即正电子动能与最大动能的比值; θ 是正电子出射角度与缪子极化方向的夹角; $d\Omega$ 是空间立体角元. Michel 公式揭示了正电子动能越大, 沿缪子自旋方向出射的概率越大. 其中 $\alpha(\varepsilon) = (2\varepsilon - 1)/(3 - 2\varepsilon)$ 被称为非对称因子 (asymmetry, A), 是 μSR 技术的关键参数. 大量缪子衰变的全部能量正电子的平均 A 值为 $1/3$, 即正电子总体上沿着缪子自旋方向出射.

与所有自旋粒子一样, 缪子自旋磁矩在磁场作用下发生拉莫进动 (即缪子自旋方向绕着磁场为中心轴旋转), 进动角速度 $\omega = \gamma_\mu B$. 式中 B 是缪子所在位置磁场强度, $\gamma_\mu = g_\mu \frac{e}{2m_\mu} = 851.615\text{ MHz/T}$. 缪子自旋进动角速度与所处位置的磁场强度成正比, 即可以反映磁场大小.

缪子非对称衰变和磁场下的自旋拉莫进动是 μSR 技术的物理基础. μ^+ 注入样品约 10 ps 内完成电离、激发等能损过程达到热平衡态. 整个热化过程缪子动量方向可能经过上百次变化, 但极化方向不会受到影响.

3.1 μSR 技术基本原理

以 μ^+ 注入样品时刻为起点 (连续束由缪子探测器测得, 脉冲束由加速器提供), t 时刻位于某空间立体角的正电子探测器测到的正电子计数为

$$N(t) = N_0 \exp(-t/\tau_\mu) [1 + AP(t)] + B, \quad (3)$$

式中 N_0 是初始时刻的有效计数, A 是 (2) 式所述的非对称因子, B 是探测器本底. 考虑正电子探测效率、空间几何效率等实际因素, A 值一般小于平均值 $1/3$. 与 (2) 式不同, 由于样品磁场引起的缪子自旋方向变化, $P(t)$ 是时间关联的极化函数. 实验上通过沿 μ^+ 初始自旋方向前后放置两组对称探测器阵列, 测量其上正电子计数率之差 (除以两探测器阵列计数率之和) 获得非对称因子参数 A . 探测器阵列覆盖的 θ 角越大, A 值越小, 但可以提高正电子计数效率. 适当减少低能量正电子计数, 可以有效提高 A 值. 一次 μ SR 实验一般累积上百万个衰变事件. 图 3 和图 4(a) 给出了磁场 μ SR 技术基本原理及正电子计数随衰变时间变化的情况 [53]; 消除指数衰减项并归一化到 A , 得到极化函数 $P(t)$ 如图 4(b) 所示. $P(t)$ 正是反映样品磁性信息的所在: $P(t)$ 振荡周期反映 B_μ 磁场强度; 振幅衰减反映场强展宽分布; 振荡中心轴偏移还可以反映磁场空间占比或磁场方向等.

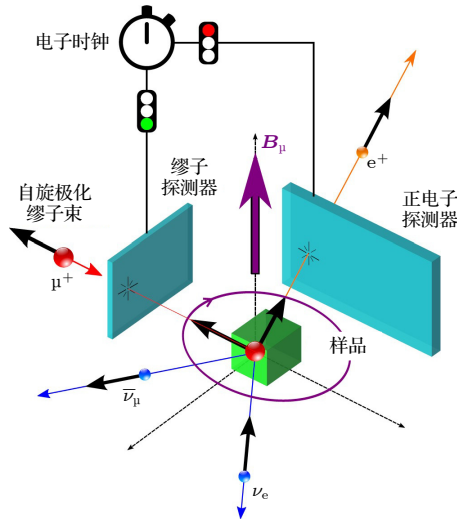


图 3 μ SR 技术基本原理 [53]

Fig. 3. Schematic diagram of the basic principles of the μ SR technology [53].

最简单的一类情况是强耦合磁性单晶, 缪子在样品内不同位置的自旋行为一致, 极化函数 $P(t)$ 满足如下公式:

$$P(t) = \cos^2\theta + \sin^2\theta \cos(\gamma_\mu B_\mu t) \quad (4)$$

式中, θ 是样品内部磁场方向与缪子初始极化方向的夹角. $\theta = \pi/2$ 时, 则 $P(t)$ 是以 A 为振幅 (这里 A 归一化为 1), 以 0 为中心轴的余弦振荡. $\theta \neq \pi/2$

时, 则 $P(t)$ 是以 $\cos^2\theta$ 为中心轴的余弦振荡. 例如, 反铁磁 Li_2CuO_2 样品中, 缪子自旋极化平行于 α 晶轴, 测得 A 振荡曲线如图 5 所示 [54]. 3 个振荡频率分别对应 3 种晶格点位的磁场强度. 将自旋极化调整为垂直于 α 晶轴则振荡消失, 即此时 $\theta = 0$.

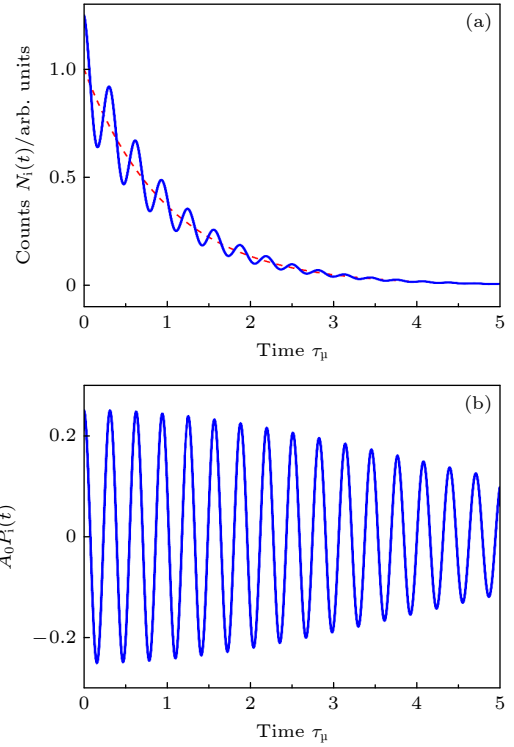


图 4 (a) 正电子计数随 μ^+ 衰变时间变化的原始谱; (b) 消除指数衰减项并归一化到 A 的极化函数谱 [53]

Fig. 4. (a) Original spectrum of positron counts measured by the detector as a function of μ^+ decay time; (b) the polarization function removed the exponential decay term and normalized to asymmetry A [53].

对于内部磁场强度一致、方向随机的多晶样品, 极化函数 $P(t)$ 变成:

$$P(t) = 1/3 + 2/3 \cos(\gamma_\mu B_\mu t), \quad (5)$$

式中 $1/3$ 可以理解为各向同性磁场在缪子自旋极化方向的投影分量, $2/3$ 为在垂直自旋极化方向平面上的投影分量. 若磁场强度略有展宽, 则不同位置的缪子自旋进动角速度不再完全一致. 自旋极化度随衰变时间逐渐减弱直至消失, 即 $P(t)$ 呈现去极化过程. 因为实际情况下磁场强度不可能完全一致, 所以 $P(t)$ 大多数时候被称为“去极化函数”. 以高斯展宽为例, $P(t)$ 可以表示为

$$P(t) = 1/3 + 2/3 \cos(\gamma_\mu \langle B_\mu \rangle t) \exp[-\sigma^2 t^2/2], \quad (6)$$

其中 $\langle B_\mu \rangle$ 是平均磁场强度, σ 是与高斯展宽程度关

联的去极化率参数. 如铁基高温超导体 LaFeAsO 中超导和磁性相互竞争, 因为有序磁矩很小 ($< 0.3\mu_B$) 导致很多技术手段无法测量. μSR 实验在其“1111”体系中测到了有序磁耦合, 在确定磁性方面发挥了重要作用 (图 6) [55].

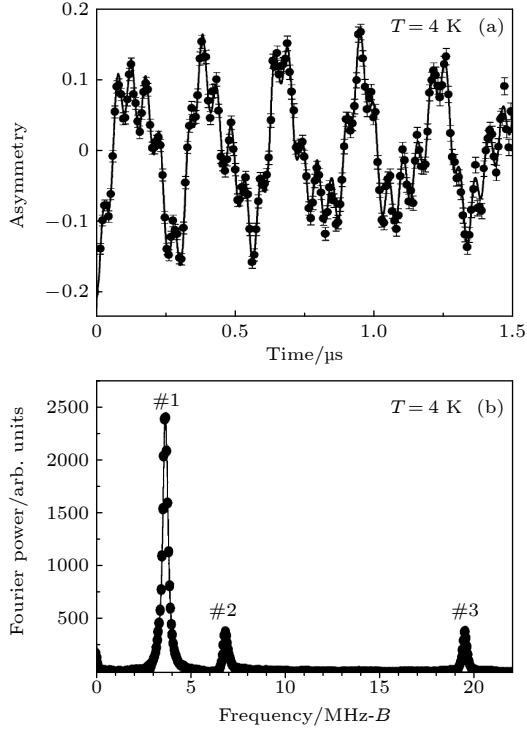


图 5 (a) 缪子自旋极化方向平行于反铁磁样品 Li_2CuO_2 测得的 μSR 谱; (b) 对 μSR 谱快速傅里叶变换, 3 个振荡频率清晰可见 [54].

Fig. 5. (a) μSR signal (here called “Asymmetry”) measured in the antiferromagnetic state of Li_2CuO_2 with the initial muon polarization is along the a -axis; (b) in the fast Fourier transform of the μSR signal, three spontaneous frequencies are seen [54].

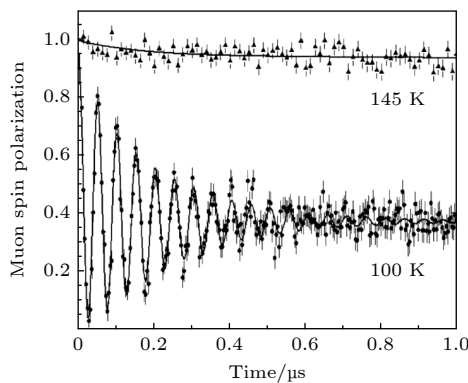


图 6 铁基高温超导体多晶样品 LaFeAsO 的 μSR 谱, 在 145 K 和 100 K 低温下分别表现出顺磁态和反铁磁态 [55].

Fig. 6. μSR signals recorded in a polycrystalline sample of LaFeAsO in the paramagnetic state (145 K) and in the antiferromagnetic state (100 K) [55].

更进一步, 对于磁场强度和方向都随机分布的情况 (如大多数顺磁态样品, 任意方向平均磁场为零), $P(t)$ 可以表示为 (7) 式或 (8) 式:

$$P^G(t) = 1/3 + 2/3(1 - \sigma^2 t^2) \exp[-\sigma^2 t^2/2], \quad (7)$$

$$P^L(t) = 1/3 + 2/3(1 - at) e^{-at}, \quad (8)$$

式中, $P^G(t)$ 和 $P^L(t)$ 分别为服从高斯分布和洛伦兹分布的去极化函数, σ 和 a 是与展宽程度关联的去极化率参数. 它们随衰变时间变化的 μSR 谱如图 7 所示 [53].

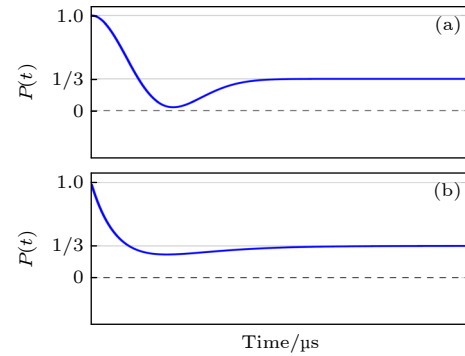


图 7 顺磁态磁场分布服从 (a) 高斯“Kubo-Toyabe”公式和 (b) 洛伦兹“Kubo-Toyabe”公式的缪子去极化函数 [53].

Fig. 7. Time evolution of the muon polarization $P(t)$ in a system where the magnetic moments are randomly oriented. The field distribution produces the so-called (a) Gaussian and (b) Lorentzian “Kubo-Toyabe” function [53].

(7) 式和 (8) 式就是著名的“Kubo-Toyabe”公式, 可以被理解为无数组磁场强度相同、方向随机的 $P(t)$ 函数叠加的结果. 利用去极化函数公式拟合实验测量数据, 可以定性或定量地分析样品内部磁性状态和分布等信息. 更多去极化函数公式还包括介于高斯和洛伦兹分布之间的情况以及考虑磁场涨落的情况等 [53].

3.2 μSR 技术应用

μSR 谱学和实验技术被广泛应用于磁性、超导、半导体、新能源等多学科研究领域, 其中磁性和超导两类用户量超过 80%. 近几年 μSR 用户量仍在快速增长. 在磁性方面, 缪子对磁场高灵敏性可使其测量极弱磁性、局域磁性、超短程磁相互作用、不同磁相竞争和共存等各类磁性质和行为; μSR 可测量的自旋涨落频率范围覆盖 10^5 — 10^{12} Hz, 是研究自旋玻璃、量子自旋液体等磁阻挫体系的有力手段; 对于强关联电子体系的巨磁阻材料, μSR 可

以给出重要的自旋动力学信息, 其中一个最重要发现就是导电铁磁性和绝缘铁磁性共存, 证实了巨磁阻材料可以被用于自旋电子学器件 (图 8(a))^[19].

在超导方面, 超导和磁性的微观相互作用是凝聚态理论和实验的核心问题. 越来越多的证据表明超导可以与铁磁或反铁磁性共存, 但目前没有统一的理论去解释. μ SR 可以测量超导样品中的弱磁相、超导相和磁相占比等 (图 8(b))^[56]. 零场 μ SR 技术通过测量库珀对十分微弱的自发局部磁有序来

研究超导体内部的时间反演对称性破缺 (图 8(c))^[57]. 时间反演对称性破缺的超导态非常稀少, 利用 μ SR 技术成功发现这一现象的非常规超导体还有钙钛矿 Sr_2RuO_4 、非中心对称 LaNiC_2 、方钴矿 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ 和 $\text{PrPt}_4\text{Ge}_{12}$ 等^[23]. 外加横向磁场 (垂直于缪子自旋极化方向) 的 μ SR 技术是研究超导体内部磁场分布的常用方法, 可以测量超导体的磁场穿透深度、超流密度、奈特位移, 从而给出超导配对对称性的重要信息^[58].

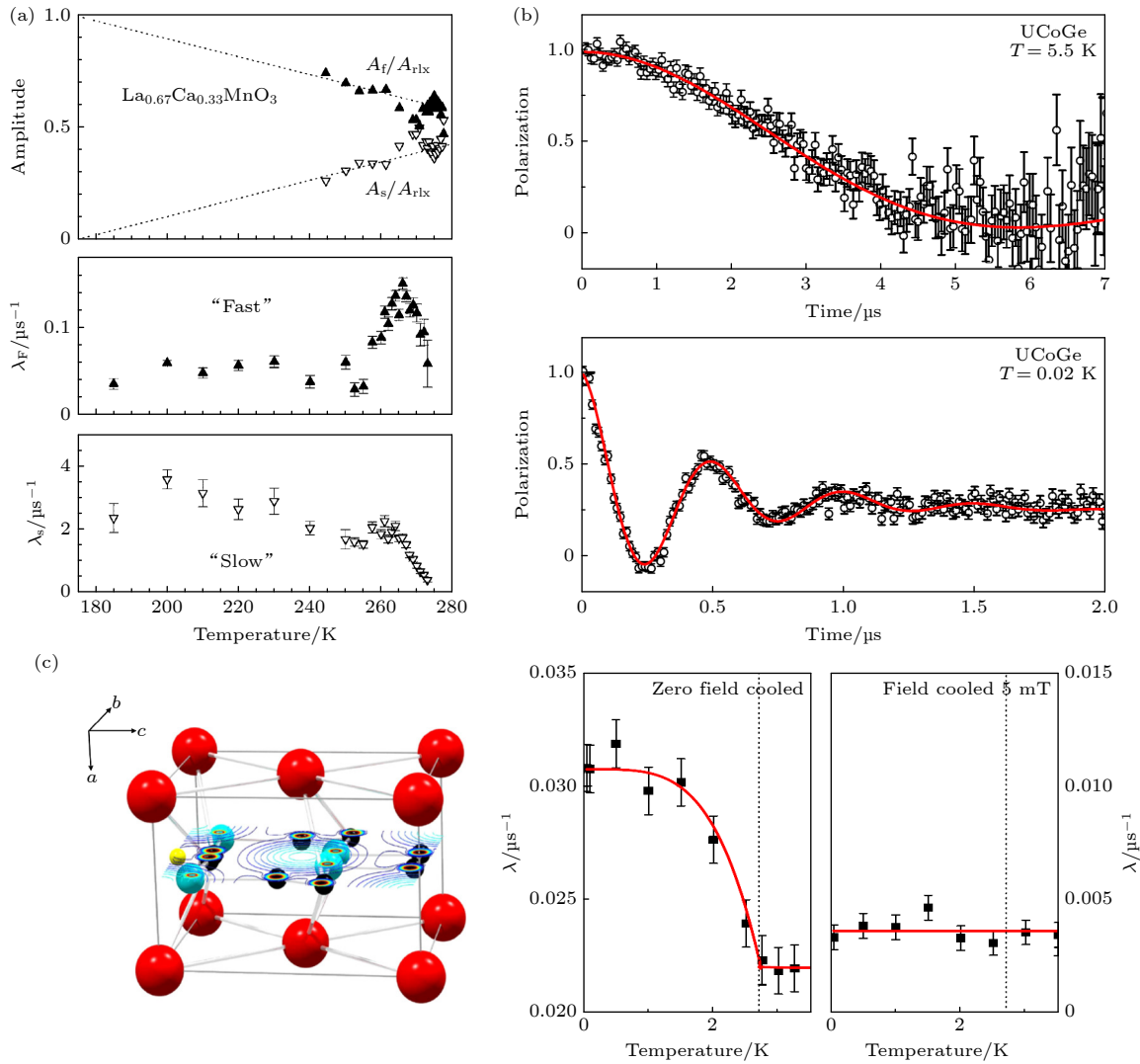


图 8 (a) ZF- μ SR 揭示了巨磁阻 $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ 中缪子自旋涨落存在快慢两个成分, 即存在两个空间分离区域具有非常不同的 Mn 离子自旋动力学; (b) μ SR 实验观察到超导体 UCoGe ($T_{\text{SC}} = 0.8$ K) 在 $T = 3$ K 以下出现长程磁有序, 与超导电性共存^[56]; (c) 非中心对称金属间超导体 LaNiC_2 的 μ SR 实验发现了超导性与自发磁性出现的温度一致, 意味着超导状态下时间反演对称性被打破^[57]

Fig. 8. (a) Two components of fast and slow muon spin fluctuation in $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ were revealed by ZF- μ SR, i.e., there are two separated regions with very different Mn spin kinetics; (b) in μ SR experiments, it was observed that the superconductor UCoGe ($T_{\text{SC}} = 0.8$ K) exhibited a long-range magnetic order below $T = 3$ K, which coexisted with superconductivity; (c) the μ SR experiments of the non-centrally symmetric intermetallic superconductor LaNiC_2 found that the occurrence of superconductivity coincided well with the appearance of spontaneous magnetism, which means that the time reversal symmetry was broken in its superconducting state^[57].

其他方面, μ SR 技术还可用于研究半导体载流子特性和稀磁半导体; 锂离子电池、太阳能电池等新能源; 量子扩散、离子迁移等输运过程; 化学反应动力学和氢同位素等. Yokoyama 等^[59] 利用 μ SR 谱测量了光激发锗半导体内部载流子寿命和迁移率的温度依赖性, 这是太阳能电池效率的关键品质因数, 而传统测量技术一般只能提供体积平均寿命.

μ SR 技术相比核磁共振 (NMR)、电子自旋共振 (EPR) 和中子散射技术等有独具特色之处.

1) 缪子是纯磁性探针, 无电四极矩影响, 数据分析相对简单清晰.

2) 可以测量任意磁性和磁场分布, 尤其中子散射技术难以测量的超短程磁有序和磁体积分数等.

3) 具有超高灵敏度, 静态磁矩测量下限 $0.001 \mu_B$, 甚至可测量核磁矩.

4) 可测量的磁性动态涨落频率范围弥补中子散射和核磁共振的间隙, 具有很好的互补作用, 如图 9 所示.

5) 对样品形态 (块材、粉末、液态、气态等) 和成分无特殊要求.

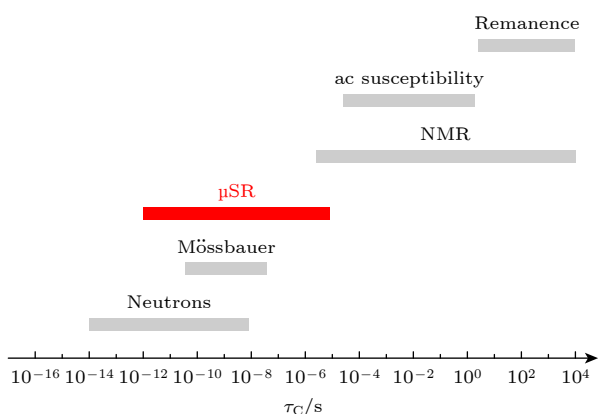


图 9 不同实验技术可测量的磁性涨落频率范围, $\tau_c = 1/\nu_c$ 是与磁涨落频率相关的特征涨落时间

Fig. 9. Dynamical ranges accessible to different techniques, the $\tau_c = 1/\nu_c$ is the characteristic fluctuation time associated with the magnetic fluctuations.

3.3 MELODY 终端 μ SR 谱仪

世界上总共有 5 家缪子源装置的几十台 μ SR 谱仪, 可以分为连续束谱仪和脉冲束谱仪两类. 连续束谱仪探测器结构简单, 时间分辨率高. 为了避免衰变事例堆积和正电子本底, 一般计数率不超过 10^4 s^{-1} , 衰变时间窗不超过 $10 \mu\text{s}$. 脉冲束上, 一个脉冲有大量缪子同时进入样品. 脉冲束谱仪探测

器需要高度阵列化以避免正电子事例堆积, 因此相对复杂. 脉冲宽度一般在十几至上百纳秒, 导致谱仪时间分辨率较差. 但其计数率没有限制, 可以达到 10^5 s^{-1} 以上水平. 脉冲束谱仪基本没有正电子本底, 衰变时间窗可以达到 $30 \mu\text{s}$ 以上. MELODY 缪子束流与 ISIS 和 J-PARC 相比, 具有重复频率低和单脉冲强度高的特点. μ SR 谱仪必须设计超过同类谱仪数倍的探测器通道数以探测每个脉冲的大量缪子衰变事件, 以达到同等计数率水平. 如图 10 所示, CSNS-II 表面缪子束 μ SR 谱仪主要包括低温恒温器、真空样品室、磁场设备和探测器阵列系统^[60].

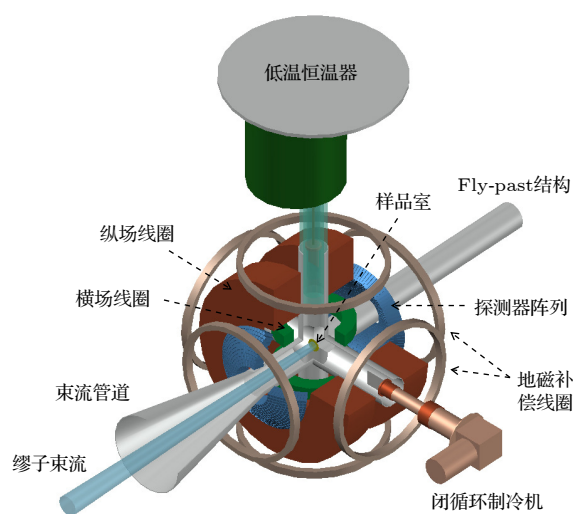


图 10 MELODY 表面缪子束 μ SR 谱仪结构^[60]

Fig. 10. Structure of the μ SR spectrometer on the surface muon line of the MELODY^[60].

绝大多数 μ SR 实验需要表征样品磁性在低温环境下的行为. 超导和量子磁性材料一般要求温度低于 4 K ; 多铁、稀磁半导体等功能材料需要 $2\text{—}300 \text{ K}$ 的变温条件; 电池类材料一般要求温度达到 600 K 以上. 因此, 我们使用一台低温恒温器提供 $2\text{—}300 \text{ K}$ 温度环境, 并设计了极低温插件接口保留扩展至 300 mK 以下的能力. 样品杆将样品送至低温恒温器尾部工作区, 并处于真空样品室中心. 尾部特殊设计了直径 50 mm 的多层镀铝聚酯薄膜窗, 以确保 μ^+ 可以穿透窗进入样品. 闭循环制冷机 (CCR) 通常可以覆盖 $10\text{—}600 \text{ K}$ 的温度范围. 谱仪真空样品室预留了 CCR 接口, 设计了低温恒温器和 CCR 交替运行模式. 真空样品室采用六通结构, 上游端口与束流管道相连, 下游端口采用 fly-past 结构使没有打在样品上的 μ^+ 在远处衰

变以降低本底. 其他端口连接低温恒温器、真空设备和预留连接 CCR 等样品环境. 缪子束方向管道被设计成喇叭口, 以保证 99% 的 μ^+ 通过.

磁场设备提供 3 种类型的磁场环境: 外加纵向场 (LF, 平行于缪子束初始极化方向)、外加横向场 (TF, 垂直于缪子束初始极化方向) 和零场 (ZF, 抵偿地磁场和环境磁场的影响). 由于缪子对磁场的高灵敏性, ZF 是 μ SR 实验的基本需求. LF 常被用于区分样品内的静态磁性和动态涨落磁性, 通常需要较高场强. 我们设计了 LF 工作范围 0—5000 G, 基本达到非超导磁铁上限. TF 常被用于测量磁场空间分布、转变温度, 以及超导样品的奈特位移、伦敦穿透深度和超导态相干长度等. 受限于 CSNS-II 缪子脉冲宽度 (~ 130 ns), TF 场强不需要太高. 我们设计了 TF 工作范围 0—400 G, 这与国际同类谱仪相当.

在真空样品室和磁场设备的空间约束下, 谱仪探测器阵列的 θ 角范围为 11° — 40° (前向) 和 140° — 169° (后向). 考虑空间限制和探测器阵列高通道数需求, 我们采用 $8\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 塑料闪烁体搭配 $6\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 硅光电倍增管 (silicon photomultiplier, SiPM) 作为谱仪探测器单元, 布置了前向和后向各 1512 个单元的球壳型探测器阵列以覆盖全部可能的立体角. 每个探测器单元都指向样品中心, 以有效抑制正电子散射和螺旋运动造成的多重计数. 电子学时间数字转换器 (timer digital converter, TDC) 接收加速器脉冲信号作为起始时间, 多通道探测器单元信号经前端电子学 (front-end electronics, FEE) 定时处理进入 TDC 作为终止时间. 基于现场可编程门阵列 (FPGA) 的多通道 TDC 将每个缪子衰变时间处理成可记录的数字信息. 以 20 mm 束斑为例, MELODY 表面缪子束的 μ SR 谱仪计数率大约为 80 Million/h, 固有非对称因子 A 达到 0.3 以上. 这是衡量 μ SR 谱仪性能的两个重要指标. 受脉冲频率限制, 计数率仅达到同类谱仪的较低水平. A 得益于探测器阵列 θ 角范围, 达到国际目前最好水平.

MELODY 表面缪子束 μ SR 谱仪预计 2029 年完成建设并向用户开放. 它拥有目前世界上最高的单脉冲强度和最多通道的探测器阵列, 在获得充足计数率的同时还可以满足用户小束斑、高 A 、弱弛豫测量等需求. 其将与世界上其他 μ SR 谱仪一起为磁性、超导、新能源、先进功能材料等多学科研

究提供支持.

4 负缪子 X 射线分析谱仪 (MIXE)

4.1 MIXE 技术基本原理

MIXE 是 MELODY 负缪子束重要应用之一. μ^- 容易被原子俘获形成缪子原子. 俘获过程一般发生在 10^{-9} s 以内, 并发射俄歇电子. Fermi 和 Teller^[61] 最早使用经典方法分析了缪子原子辐射 X 射线过程, 双元素体系中俘获概率与原子系数成正比. 被俘获的 μ^- 通常先进入主量子数 $n_\mu \approx 14$ 的轨道, 随后在 10^{-13} s 内发生级联跃迁至最低能级 $n_\mu = 1$, 放出能量几 keV 至几 MeV 的 μ -X 射线^[62,63]. 因为 μ^- 静止质量约为电子的 207 倍, 根据玻尔模型可知 μ -X 射线能量是电子 X 射线的 207 倍. 这一特征使得 MIXE 相对于传统 X 射线荧光分析 (XRF) 具有对轻元素敏感的最大优势.

图 11 是各种元素的缪子原子 K_α 能量, 即发生 $2p \rightarrow 1s$ 能级跃迁放出的 X 射线能量. 即使轻元素 Li, Be, C, N, O 等, 其外层跃迁能级也在几十 keV, 即为硬 X 射线而非普通原子的可见光至紫外线, 因而比较容易穿透样品被 X/ γ 射线探测器探测到. 由于 μ -X 射线能量与俘获原子相关, 原理类似于传统 XRF 技术, 因此可用于样品元素成分检测和定量分析. 它相对于 XRF 和其他分析技术的主要优势在于对轻元素非常敏感, 尤其是 Li, Be, C, N, O 等特征 X 射线能量太低很难被 XRF 检测的成分. μ^- 最终衰变, 或被原子核俘获放出中子和 γ 射线.

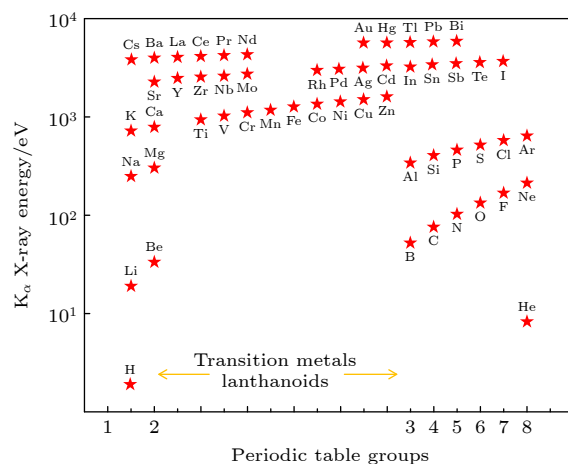


图 11 元素周期表中各元素 μ -X 射线的 K_α 射线能量

Fig. 11. K_α energies of the μ -X-rays for each element in the periodic table.

4.2 MIXE 技术应用

MIXE 技术最有特色的用途是地外样品分析和文物无损检测. 最近发表的日本“隼鸟 2 号”采集的小行星“龙宫”样品和陨石样品的元素成分对比

分析, 综合利用了 MIXE、同步辐射 XRF 和电子探针技术^[64]. 如图 12 所示, μ -X 射线谱中的碳氧元素特征峰清晰可见, 这在 XRF 谱中很难被检测到. 2021 年日本大阪大学使用 XRF 确认了一个江户时代末期的文物药瓶是含铅的玻璃材质,

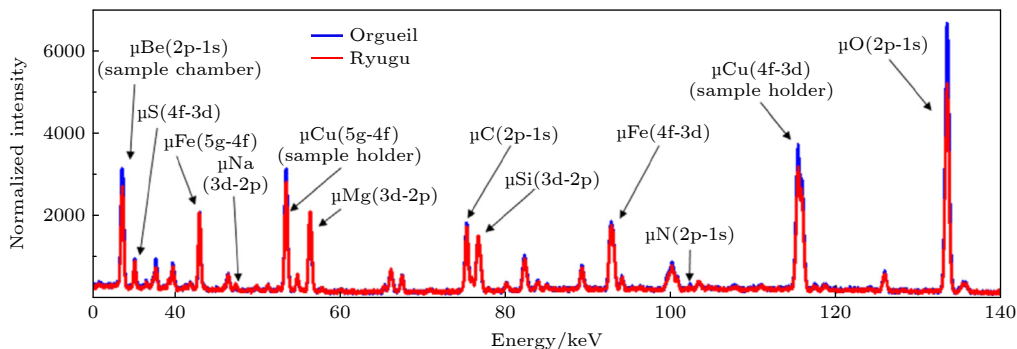


图 12 J-PARC 利用 MIXE 技术无损检测“龙宫”小行星样品 (红色线) 和 Orgueil 陨石样品 (蓝色线) 的 μ -X 射线谱^[64]

Fig. 12. The μ -X-ray spectra of the “Long Gong” asteroid sample (red line) and the Orgueil meteorite sample (blue line) were measured on the J-PARC μ^- beam line by using the MIXE technology^[64].

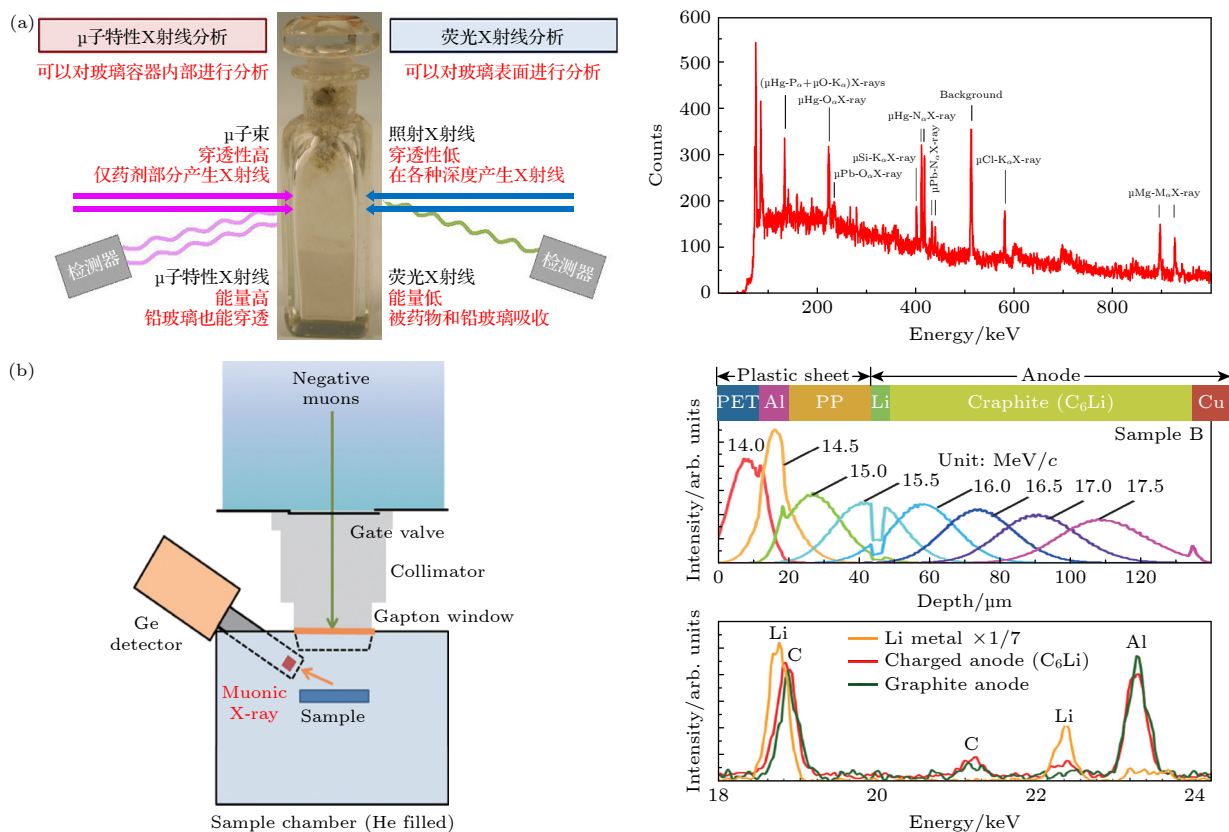


图 13 (a) MIXE 和 XRF 技术研究文物药瓶元素成分优势互补, MIXE 谱清晰检测到了汞和氯成分的存在, 而 XRF 谱检测到了铅、硅成分^[65]; (b) J-PARC 利用 MIXE 技术测量锂金属在锂离子电池阳极沉积的实验示意图, 他们调节缪子能量对样品进行深度分析, 观察到了锂金属层的存在^[31]

Fig. 13. (a) MIXE and XRF techniques were used to study the elemental composition of an antiquities vial, and the presence of Hg and Cl elements was detected by the MIXE, while Pb and Si elements were detected by the XRF^[65]; (b) J-PARC measured the deposition of Li metal at the anode of Li-ion batteries using the MIXE technique, and they adjusted the muon energy to perform a depth analysis of the sample and observed the presence of a Li metal layer^[31].

但 XRF 的 X 射线能量较低, 仅限于容器表面分析. 随后他们在不开封药瓶的情况下, 在 J-PARC 上使用 MIXE 确定了玻璃药瓶中的药剂成分含有汞和氯 (图 13(a))^[65]. XRF 和 MIXE 技术联合确认了铅、硅和氧来自瓶身, 汞和氯来自里面的药剂, 这与日本药典考证结果一致. 近年来该技术也向锂电池、功能材料和原子化学等领域发展^[66-68]. J-PARC 利用 MIXE 测量到了锂离子电池中锂金属在阳极的沉积 (图 13(b))^[31]. 意大利研究人员和英国 ISIS 缪子源合作发展了一套 γ , n , μ^- 联合无损分析技术, 辅以拉曼光谱和扫描电子显微镜综合研究了陨石的物理和化学特性^[69]. MIXE 与其他技术联合互补共同促成了很多重要成果的产出, 它在 J-PARC 和 ISIS 的脉冲缪子源上已成为一种常规实验方法^[70,71]. 相对于其他一些技术, MIXE 的特点如下. 1) 可测量的元素范围广, 从 Li 到 U, 可以同时甄别多种元素. 2) 样品尺寸限制较小, 可测量不同厚度或不同大小的样品. 3) 可对样品深度扫描, 加速器负缪子束动量可调 (10—120 MeV/c), 可测量样品内不同深度的元素分布. 4) 无损分析, 可实现样品非破坏性分析, 且基本没有剩余辐射.

4.3 MELODY 终端 MIXE 谱仪

MIXE 谱仪通常使用能量分辨率高达 0.1% (半高全宽 7.4 keV@ 6.0 MeV)^[72] 的高纯锗探测器, 其对 X, γ 射线探测效率可以达到 50% 以上. 图 14 是 J-PARC, ISIS, PSI 和 MuSIC 的负缪子实验终端 MIXE 谱仪, 它们都采用了高纯锗作为其探测器阵列^[30,73-75]. 连续束缪子源的 μ^- -X 射线事例堆积比例非常低, 仅需少量几台高纯锗探测器近距离放置在样品周围既可得到高达 10^3 — 10^4 s⁻¹ 的计数率, 且具有比脉冲束谱仪更好的信噪比. PSI 最近几年在该领域发展非常活跃, 他们把 MIXE 定位为低风险、高影响力的应用技术. 脉冲束缪子源的束团宽度一般在 100 ns 量级, 远小于高纯锗的死时间 (μ s 量级), 因此探测器在一个脉冲内只能有效探测一个 X 射线光子. 束团内 μ^- 事例一般大于 10^3 pulse⁻¹, 且一个 μ^- 打在样品上可产生多达 15 个光子, 很容易造成探测器事例堆积问题. 所以, 束流脉冲的重复频率和探测器单元数决定了 μ^- -X 射线的计数率, 且一般很难超过连续束谱仪. 为了提高脉冲束 MIXE 谱仪计数率, J-PARC 的 D2 终端已升级到 9 个高纯锗探测器且增大了探测

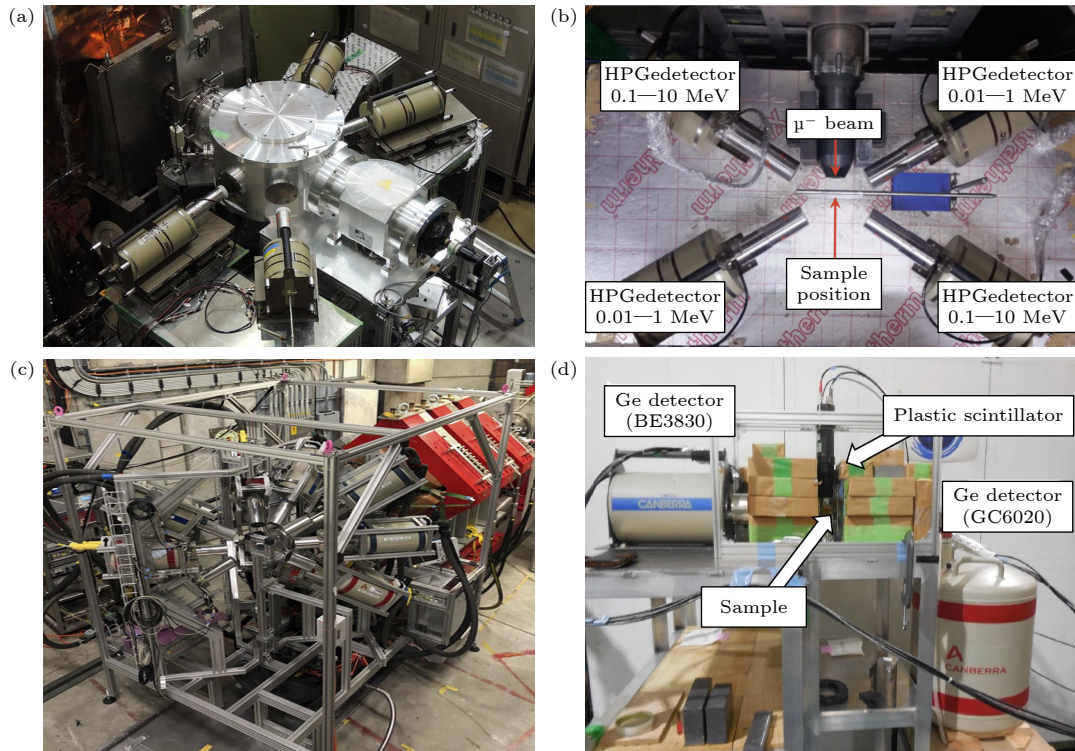


图 14 (a) J-PARC, (b) ISIS, (c) PSI 和 (d) MuSIC 负缪子束线上的基于高纯锗探测器阵列的 MIXE 谱仪^[30,73-75]

Fig. 14. MIXE spectrometer based on high-purity germanium detector array on the μ^- beam line of (a) J-PARC, (b) ISIS, (c) PSI and (d) MuSIC^[30,73-75].

立体角. ISIS 则通过在样品上下游使用不同能量分辨率的探测器组合, 以及调整探测器到样品的距离来提高计数率和避免事例堆积.

MELODY 负缪子束流的脉冲重复频率只有 1 Hz, 单脉冲流强在 20 mm 束斑下约 10^4 pulse⁻¹, 且束斑可调. 要达到与 J-PARC(25 Hz) 或 ISIS (40 Hz) 接近的 MIXE 实验效率, 需要超过 100 个高纯锗探测器单元. 目前清华大学团队正在针对脉冲束缪子源 MIXE 实验的瞬时高计数率情况, 研发分块式读出的高纯锗探测器, 有望提高 MELODY 的 MIXE 谱仪计数率. 此外, 碲化镉和碲锌镉探测器也可用于 μ -X 射线探测. 相比高纯锗它们的能量分辨略差, 但对 10—100 keV 的硬 X 射线探测效率高, 且可以制作成像素型或条型的二维空间分辨结构. 结合缪子束在样品中注入深度可调的特点, 碲化镉探测器可以实现对样品元素分布的三维分析. J-PARC 研究人员使用双面碲化镉条型探测器对多层样品进行了 μ -X 射线成像分析, 实现样品元素三维分布测量; 后续他们使用编码掩模成像方法将位置分辨率从 5 mm 提高到 2 mm^[76]. MELODY 团队计划开展基于像素型碲锌镉探测器的面向轻元素样品 MIXE 实验研究.

5 总结与展望

CSNS-II 建设我国首个缪子源 MELODY, 将实现国内缪子实验平台“从 0 到 1”的突破, 解决国内用户对缪子束流的迫切需求. μ SR 和中子相关谱仪在凝聚态物质的磁性测量方面形成重要互补; MIXE 和中子共振分析、中子俘获 X 射线分析等技术在元素成分测量和无损检测方面互补; MELODY 缪子束线和 CSNS 大气中子谱仪、反角白光中子束、伴生质子束共同提供综合辐照实验平台, 填补我国辐照效应领域的缪子源空白. MELODY 和 CSNS 中子相关终端将共同服务于广大用户需求, 支撑重要科研成果产出, 使这一国家重大科技基础设施可以更全面地服务国家重大需求和多学科领域的应用研究.

MELODY 表面缪子束线实验终端 SMT2, 除了建设复杂样品环境 (高压、激光、射频等) μ SR 谱仪满足用户特殊条件需求外, 还将作为测试束线开展缪子物理实验、缪子慢化等探索实验研究. 国际上一直致力于在缪子源上寻找超出标准模型的新

物理过程, 因为缪子物理过程不涉及强相互作用, 理论预言清晰且精度高. MELODY 团队正在开展正反缪子素转换 (正缪子素 μ^+e^- 转化成反缪子素 μ^-e^+) 过程的寻找实验研究, 测试束可用于实验方法和探测器设施的检验. 理论上, 足够的实验时间可以将国际当前测量精度推进至更高水平. 随着 MELODY 工程建设, 基于摩擦冷却的缪子慢化技术也正在展开, 并致力于建设面向用户的慢缪子束实验终端. 慢化后的缪子通过电场加速使其能量从几个 eV 至几十 keV 可调, 可用于样品表面/界面、薄膜和低维材料的 μ SR 或 MIXE 技术分析.

MELODY 负缪子束线除建设 MIXE 谱仪外, 还可以开展缪子单粒子效应、缪子催化等实验研究. 纳米级静态随机存储器 (static random access memory, SRAM) 是诸多电子系统核心部件, 是对辐射最敏感的器件之一. 近几年研究人员利用动量 13—40 MeV/c 的缪子束对不同尺寸的 SRAM 研究了单粒子翻转截面随器件尺寸、工作电压、缪子种类 (μ^+ 与 μ^-)、缪子能量的变化关系. μ^- 特有的俘获反应使单粒子效应翻转截面高于其他粒子, 其作用机制与中子和其他带电粒子有本质区别^[77].

未来衰变缪子束的缪子能量范围 15—120 MeV 可调, μ^+ 或 μ^- 可选, 主要用于建设 μ SR 和 MIXE 谱仪用于对容器密封样品和样品不同深度进行测量分析, 同时还可以兼顾缪子成像、探测器测试、单粒子效应等开放性实验研究. 束流缪子成像与宇宙线缪子成像相比具有流强高、成像时间短、束流能量单色性好、能量可控等优势, 其相比 X 射线成像具有更好的穿透性, 相比中子成像具有更好的位置分辨, 因此具有很好的发掘潜力. 成像技术和 MIXE 技术结合还可以提供被检测物更丰富的元素分布信息. 除此之外, MELODY 还将鼓励用户开展更多的应用探索和创新研究, 例如最近提出的基于负缪子寿命谱的元素无损分析方法^[78]、缪子能量损失成像等. 研究团队和用户将共同促进我国缪子科学的长足发展.

参考文献

- [1] Neddermeyer S H, Anderson C D 1937 *Phys. Rev.* **51** 884
- [2] Conversi M, Pancini E, Piccioni O 1947 *Phys. Rev.* **71** 209
- [3] Meyer S L, Anderson E W, Bleser E, Lederman I M, Rosen J L, Rothberg J, Wang I T 1963 *Phys. Rev.* **132** 2693
- [4] Tang J, Li L, Yuan Y 2021 *Physics* **50** 239 (in Chinese) [唐健, 李亮, 袁野 2021 物理 **50** 239]

- [5] Baldini A M, Bao Y, Baracchini E, et al. 2016 *Eur. Phys. J. C* **76** 434
- [6] Bellgardt U, Otter G, Eichler R, et al. 1988 *Nucl. Phys. B* **299** 1
- [7] Bertl W, Engfer R, Hermes E A, Kurz G, Kozlowski T, Kuth J, Otter G, Rosenbaum F, Ryskulov N M, van der Schaaf A, Wintz P, Zychor I (The SINDRUM II Collaboration) 2006 *Eur. Phys. J. C* **47** 337
- [8] Hincks E P, Pontecorvo B 1948 *Phys. Rev.* **73** 257
- [9] Aoyama T, Asmussen N, Benayoun M, et al. 2020 *Phys. Rep.* **887** 1
- [10] Abe M, Bae S, Beer G, et al. 2019 *Prog. Theor. Exp. Phys.* **2019** 053C02
- [11] Bennett G W, Bousquet B, Brown H N, et al. 2009 *Phys. Rev. D* **80** 52008
- [12] Bennett G W, Bousquet B, Brown H N, et al. 2006 *Phys. Rev. D* **73** 72003
- [13] Abi B, Albahri T, Al-Kilani S, et al. 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 141801
- [14] Hillier A D, Blundell S J, McKenzie I, Umegaki I, Shu L, Wright J A, Prokscha T, Bert F, Shimomura K, Berlie A, Alberto H, Watanabe I 2022 *Nat. Rev. Methods Primers* **2** 4
- [15] Tan C, Ding Z F, Zhang J, Zhu Z H, Bernal O O, Ho P C, Hillier A D, Koda A, Luetkens H, Morris G D, MacLaughlin D E, Shu L 2020 *Phys. Rev. B* **101** 195108
- [16] Shu L, MacLaughlin D E, Varma C M, Bernal O O, Ho P C, Fukuda R H, Shen X P, Maple M B 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 166401
- [17] Gheidi S, Akintola K, Akella K S, Côté A M, Dunsiger S R, Broholm C, Fuhrman W T, Saha S R, Paglione J, Sonier J E 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 197203
- [18] Tan C, Ying T P, Ding Z F, Zhang J, MacLaughlin D E, Bernal O O, Ho P C, Huang K, Watanabe I, Li S Y, Shu L 2018 *Phys. Rev. B* **97** 174524
- [19] Heffner R H, Sonier J E, MacLaughlin D E, Nieuwenhuys G J, Ehlers G, Mezei F, Cheong S W, Gardner J S, Röder H 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3285
- [20] Li Y, Adroja D, Biswas P K, Baker P J, Zhang Q, Liu J, Tsirlin A A, Gegenwart P, Zhang Q 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 97201
- [21] Khasanov R, Evtushinsky D V, Amato A, et al. 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 187005
- [22] Hillier A D, Quintanilla J, Mazidian B, Annett J F, Cywinski R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 97001
- [23] Shu L, Ni X J, Pan Z W 2021 *Physics* **50** 257 (in Chinese) [姜蕾, 倪晓杰, 潘子文 2021 *物理* **50** 257]
- [24] Chang W Y 1949 *Rev. Mod. Phys.* **21** 166
- [25] Terada K, Ninomiya K, Osawa T, Tachibana S, Miyake Y, Kubo M, Kawamura N, Higemoto W, Tsuchiyama A, Ebihara M, Uesugi M 2014 *Sci. Rep.* **4** 5072
- [26] Terada K, Sato A, Ninomiya K, Kawashima Y, Shimomura K, Yoshida G, Kawai Y, Osawa T, Tachibana S 2017 *Sci. Rep.* **7** 15478
- [27] Clemenza M, Bonesini M, Carpinelli M, et al. 2019 *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **322** 1357
- [28] Hampshire B V, Butcher K, Ishida K, Green G, Paul D M, Hillier A D 2019 *Heritage* **2** 400
- [29] Green G A, Ishida K, Hampshire B V, Butcher K, Pollard A M, Hillier A D 2021 *J. Archaeol. Sci.* **134** 105470
- [30] Cataldo M, Clemenza M, Ishida K, Hillier A D 2022 *Appl. Sci.* **12** 4237
- [31] Umegaki I, Higuchi Y, Kondo Y, Ninomiya K, Takeshita S, Tampo M, Nakano H, Oka H, Sugiyama J, Kubo M K, Miyake Y 2020 *Anal. Chem.* **92** 8194
- [32] Breunlich W H, Kammel P, Cohen J S, Leon M 1989 *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.* **39** 311
- [33] Morishima K, Kuno M, Nishio A, et al. 2017 *Nature* **552** 386
- [34] Shimomura K, Koda A, Pant A D, et al. 2024 *Interactions* **245** 31
- [35] Daum M 1982 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **192** 137
- [36] Thomason J W G 2019 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **917** 61
- [37] Cook S, D'Arcy R, Edmonds A, et al. 2017 *Phys. Rev. Accel. Beams* **20** 30101
- [38] Beveridge J L, Doornbos J, Garner D M 1986 *Hyperfine Interact.* **32** 907
- [39] Bao Y, Chen J, Chen C, et al. 2023 *J. Phys. Conf. Ser.* **2462** 12034
- [40] Kim J C, Jeong J Y, Pak K, Kim Y H, Park J, Lee J H, Kim Y K 2023 *Nucl. Eng. Technol.* **55** 3692
- [41] Cai H J, He Y, Liu S, Jia H, Qin Y, Wang Z, Wang F, Zhao L, Pu N, Niu J, Chen L, Sun Z, Zhao H, Zhan W 2024 *Phys. Rev. Accel. Beams* **27** 23403
- [42] Lü M, Wang J, Siang Khaw K 2023 *arXiv: 2307.01455 [physics. acc-ph]*
- [43] Tang J Y, Zhou L P, Hong Y 2020 *Physics* **49** 645 (in Chinese) [唐靖宇, 周路平, 洪杨 2020 *物理* **49** 645]
- [44] Tang J Y, Fu S N, Jing H T, Tang H Q, Wei J, Xia H H 2010 *Chinese Physics C* **34** 121
- [45] Chen H, Wang X L 2016 *Nat. Mater.* **15** 689
- [46] Fu S N, Chen H S, Chen Y B, Ma L, Wang F W 2018 *J. Phys. Conf. Ser.* **1021** 12002
- [47] Gao Z R, Yu H, Chen F J, et al. 2024 *Nature* **628** 99
- [48] Ren Q, Qi J, Yu D, Zhang Z, Song R, Song W, Yuan B, Wang T, Ren W, Zhang Z, Tong X, Li B 2022 *Nat. Commun.* **13** 2293
- [49] Pan F, Ni K, Xu T, Chen H, Wang Y, Gong K, Liu C, Li X, Lin M L, Li S, Wang X, Yan W, Yin W, Tan P H, Sun L, Yu D, Ruoff R S, Zhu Y 2023 *Nature* **614** 95
- [50] Liu L, Vassilopoulos N, Bao Y, Zhang G, Chen C, Tan Z, He N 2023 *J. Phys. Conf. Ser.* **2462** 012020
- [51] Liu L, Yu Q, Wang Z, Ell J, Huang M X, Ritchie R O 2020 *Science* **368** 1347
- [52] L Michel 1950 *Proc. Phys. Soc. A* **63** 514
- [53] Amato A, Morenzoni E 2024 *Introduction to Muon Spin Spectroscopy* (Vol. 1) (Cham: Springer Cham) pp66–131
- [54] Staub U, Roessli B, Amato A 2000 *Physica B Condens. Matter* **289–290** 299
- [55] Luetkens H, Klauss H H, Kraken M, et al. 2009 *Nat. Mater.* **8** 305
- [56] de Visser A, Huy N T, Gasparini A, de Nijs D E, Andreica D, Baines C, Amato A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 167003
- [57] Hillier A D, Quintanilla J, Cywinski R 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 117007
- [58] Sonier J E, Brewer J H, Kiefl R F 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 769
- [59] Yokoyama K, Lord J S, Mengyan P W, Goeks M R, Lichti R L 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 112101
- [60] Li Q, Pan Z, Bao Y, Yang T, Cheng H, Li Y, Hu H, Liang H, Ye B 2023 *J. Phys. Conf. Ser.* **2462** 012022
- [61] Fermi E, Teller E 1947 *Phys. Rev.* **72** 399
- [62] Mukhopadhyay N C 1977 *Phys. Rep.* **30** 1
- [63] Borie E, Rinker G A 1982 *Rev. Mod. Phys.* **54** 67
- [64] Nakamura T, Matsumoto M, Amano K, et al. 2023 *Science* **379** eabn8671
- [65] Shimada-Takaura K, Ninomiya K, Sato A, Ueda N, Tampo

- M, Takeshita S, Umegaki I, Miyake Y, Takahashi K 2021 *J. Nat. Med.* **75** 532
- [66] Brown K L, Stockdale C P J, Luo H, Zhao X, Li J F, Viehland D, Xu G, Gehring P M, Ishida K, Hillier A D, Stock C 2018 *J. Phys. : Condens. Matter* **30** 125703
- [67] Ninomiya K, Kajino M, Nambu A, Inagaki M, Kudo T, Sato A, Terada K, Shinohara A, Tomono D, Kawashima Y, Sakai Y, Takayama T 2022 *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **95** 1769
- [68] Aramini M, Milanese C, Hillier A D, Girella A, Horstmann C, Klassen T, Ishida K, Dornheim M, Pistidda C 2020 *Nanomaterials* **10** 1260
- [69] Rossini R, Di Martino D, Agoro T, et al. 2023 *J. Anal. At. Spectrom.* **38** 293
- [70] Ninomiya K, Nagatomo T, Kubo M K, Strasser P, Kawamura N, Shimomura K, Miyake Y, Saito T, Higemoto W 2010 *J. Phys. Conf. Ser.* **225** 12040
- [71] Hillier A D, Paul D McK, Ishida K 2016 *Microchem. J.* **125** 203
- [72] Mizuno R, Niikura M, Saito T Y, et al. 2024 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **1060** 169029
- [73] Terada K, Ninomiya K, Sato A, Tomono D, Kawashima Y, Inagaki M, Nambu A, Kudo T, Osawa T, Kubo M K 2024 *J. Anal. Sci. Technol.* **15** 28
- [74] Osawa T, Nagasawa S, Ninomiya K, et al. 2023 *ACS Earth Space Chem.* **7** 699
- [75] Gerchow L, Biswas S, Janka G, Vigo C, Knecht A, Vogiatzi S M, Ritjoh N, Prokscha T, Luetkens H, Amato A 2023 *Rev. Sci. Instrum.* **94** 045106
- [76] Sugiyama J, Umegaki I, Nozaki H, Higemoto W, Hamada K, Takeshita S, Koda A, Shimomura K, Ninomiya K, Kubo M K 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 87202
- [77] Kato T, Tampo M, Takeshita S, Tanaka H, Matsuyama H, Hashimoto M, Miyake Y 2021 *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **68** 1436
- [78] Ninomiya K, Kubo M K, Inagaki M, et al. 2024 *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **333** 3445

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy

Muon spectrometers on China Spallation Neutron Source and its application prospects*

Li Qiang¹⁾²⁾ Li Yang¹⁾²⁾ Lü You¹⁾²⁾ Pan Zi-Wen³⁾ Bao Yu^{1)2)†}

1) (*Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

2) (*Spallation Neutron Source Science Center, Dongguan 523803, China*)

3) (*State Key Laboratory of Particle Detection and Electronics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

(Received 5 July 2024; revised manuscript received 6 September 2024)

Abstract

The China Spallation Neutron Source Phase-II Project (CSNS-II) includes the construction of a muon source, namely “Muon station for sciEnce technoLOGY and inDustrY” (MELODY). A muon target station and a surface muon beam line will be completed as scheduled in 2029, making MELODY the first Chinese muon facility. This beam line mainly focuses on the application of muon spin relaxation/rotation/resonance (μ SR) spectroscopy. The MELODY also reserves the tunnels for building a negative muon beam line and a decay muon beam line in the future, thereby further expanding the research field to muon-induced X-ray emission (MIXE) elemental analysis and μ SR measurements in thick cells, respectively. The two types of material characterization technologies keep their uniqueness in multi-disciplinary researches, and also provide complementary insights for other techniques, such as neutron scattering, nuclear magnetic resonance, and X-ray fluorescence analysis.

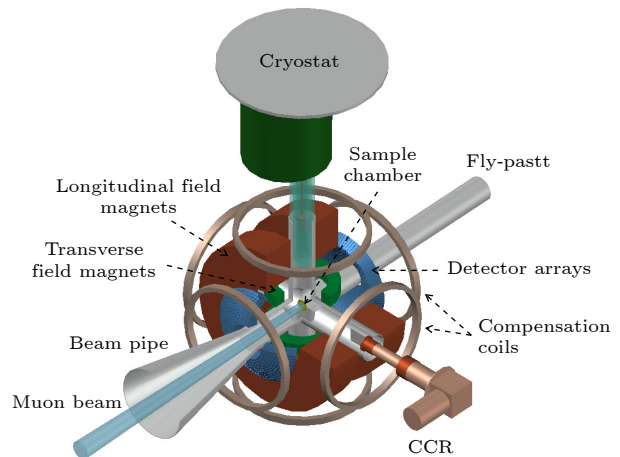
The μ SR spectroscopy is a mature technology for injecting highly spin polarized muon beams into various types of materials. The subsequent precession and relaxation of muon spin in its surrounding atomic environment reflect the static and dynamical properties of the material of interest, which are then measured by detecting the asymmetric emission of positrons from the decay of those muons, with an average lifetime of approximately 2.2 μ s. This enables μ SR to develop into a powerful quantum magnetic probe for investigating materials related to magnetism, superconductivity, and molecular dynamics. The combination of a positive muon and an electron is known as muonium, which is a unique and sensitive probe in studying semiconductors,

new energy materials, free radical chemistry, etc. As the production of muon beams strongly relies on proton accelerator, only five muon facilities in the world are available for μ SR experiments. This limits the large-scale application of muon related sciences. Especially, Chinese researchers face fierce competition and can only apply for precious and limited muon beam time from international muon sources to characterize the key properties of their materials.

The construction of the MELODY muon facility at CSNS-II aims to provide intense and pulsed muon beams for Chinese and international users to conduct their μ SR measurements with high quality data in a low repetition rate operation mode. To achieve this goal, as shown in Fig. 1, the μ SR spectrometer is designed with 1) over 3000 detector units to obtain a sufficient counting rate of 80 Million/h to significantly suppress statistical fluctuations in a short measuring time, 2) a high asymmetry of 0.3 to greatly amplify μ SR signals so as to further reduce statistical fluctuations, and 3) extendable low temperature devices to cover most μ SR applications and also fulfill experiments with extreme condition requirements.

The MIXE elemental analysis is a type of particle induced X-ray emission (PIXE) technology. Due to the heavier mass of negative muon, the energy of muonic X-ray is around 207 higher than that of X-ray or electron induced fluorescence X-ray. Thus, the MIXE technology is more sensitive to materials with low atomic numbers, and thick samples can be effectively studied without scratching their surfaces. Due to these advantages, the MIXE has been successfully applied to the elemental analysis of cultural heritages, meteorites, Li-ion batteries, etc. MELODY reserves tunnels for negative muon extractions and transport to a MIXE terminal. The MELODY research team is developing a new detection technology with high energy resolution and high counting capability to shorten the measuring time to an acceptable amount based on the 1-Hz repetition rate of muon pulses.

The μ SR spectroscopy and MIXE are the two most important application fields of accelerator muon beams. The MELODY muon facility aims to develop and promote these technologies in China by constructing dedicated muon beam lines in CSNS-II and in the future. In this overview, we introduce the principles and advantages of the μ SR and MIXE technologies, as well as the physical design and application prospects of the μ SR and MIXE spectrometers based on the CSNS-II muon source. Finally, discussions and expectations are made regarding the future upgrade of the CSNS-II muon source's muon beamline and its broader applications.



Keywords: China Spallation Neutron Source (CSNS), muon experimental terminal, muon spin relaxation/rotation/resonance spectroscopy, muon-induced X-ray emission

PACS: 76.75.+i, 78.70.En, 14.60.Ef

DOI: [10.7498/aps.73.20240926](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240926)

CSTR: [32037.14.aps.73.20240926](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20240926)

* Project supported by the Basic Frontier Scientific Research Program of the Chinese Academy of Sciences "From 0 to 1" Original Innovation Programm (Grant No. ZDBS-LY-SLH009).

† Corresponding author. E-mail: yubao@ihep.ac.cn

专题: 关联电子材料与散射谱学

非弹性中子散射谱仪及其应用*

胡泽^{1)2)#} 袁园^{1)2)#} 李历斯¹⁾²⁾ 任清勇¹⁾²⁾ 冯雨¹⁾²⁾沈俊英¹⁾²⁾ 罗伟^{1)2)†} 童欣^{1)2)‡}

1) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

2) (散裂中子源科学中心, 东莞 523803)

(2024 年 10 月 9 日收到; 2024 年 11 月 21 日收到修改稿)

非弹性中子散射谱是材料科学和物理学研究中的关键工具, 其通过观测中子与物质相互作用后的能量和动量变化, 揭示材料的微观动力学特性. 该技术为定量描述材料的声子色散和磁性激发提供了重要信息. 非弹性中子散射谱仪根据单色中子的选择方法, 可分为三轴谱仪和飞行时间谱仪. 三轴谱仪具有高信噪比、高灵活性, 并且对特定测量点能进行精确追踪; 而飞行时间谱仪则通过多种手段显著提升实验效率. 非弹性中子散射谱仪的应用范围相当广泛, 在磁性、超导、热电、催化等诸多材料的机理研究方面, 均体现出在推动前沿科学发展中的不可或缺性. 中国散裂中子源的高能非弹性谱仪是国内首台飞行时间中子非弹性谱仪, 凭借其创新的费米斩波器设计, 成功实现了高分辨率与多能量的共存, 同时实验可用的单束中子支数达到了国际领先水平.

关键词: 非弹性中子散射, 三轴中子散射谱仪, 飞行时间中子散射谱仪, 费米斩波器**PACS:** 25.40.Fq, 28.20.Cz, 29.30.Hs, 78.70.Nx**DOI:** 10.7498/aps.74.20241412**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241412

1 引言

中子的发现可以追溯到 20 世纪 20 年代, Rutherford^[1] 在研究原子核组成时提出了原子核中可能存在中性粒子的理论预测. 而中子的实验确认是在 1932 年由 Chadwick^[2] 完成的, 他也因此获得了 1935 年的诺贝尔物理学奖. 之后, Halban^[3]、Elsasser^[4] 和 Mitchell 等^[5] 证实了中子具有波动性, 并实现了中子衍射实验. 同时, Bloch^[6] 从理论上进一步提出中子的自旋为 $1/2$, 具有磁矩, 其大小与质子相当, 并于 1940 年从实验上测得了中子

的磁矩^[7], 20 世纪 40 年代末和 50 年代初中子衍射被成功应用于测定磁性材料的磁结构^[8]. 后来在物质结构、磁结构的探索中, 中子衍射是极其重要的研究手段.

在非弹性中子散射过程中, 中子与散射系统之间的能量和动量转移是表征材料内部动力学性质的重要指标. 自 1950 年前后首次用于研究固体材料的声子谱以来^[9], 随着实验技术和中子源的不断进步, 这项技术已被广泛应用于液体和非晶态材料的动力学性质研究^[10-13]. 进入 21 世纪后, 非弹性中子散射技术已成为多个研究领域不可或缺的工具, 尤其在超导声子谱和各种磁激发研究中发挥了

* 中山大学技术开发 (委托) 合同 (批准号: SYSU-74130-20191017-0001)、国家重点研发计划 (批准号: 2020YFA0406000) 和国家杰出青年科学基金 (批准号: 12425512) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: luowei@ihep.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: tongxin@ihep.ac.cn

关键作用^[14,15]. 本文主要介绍非弹性中子散射的原理、谱仪的发展及其在不同领域的应用.

2 非弹性中子散射理论

在中子散射实验中, 直接测量的是散射截面 $\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}$, 即单位时间内在立体角 $d\Omega$ 内、能量在 E' 到 $E' + dE'$ 之间的中子数. 通过这一散射截面, 可以确定样品的物理性质. 在玻恩近似条件下, 可以认为在样品内发生的入射束流和出射束流的折射、多次散射现象以及初级束流的消光等问题都可以忽略. 因此, 散射强度与样品物性之间的关系得以简化处理. 同时, 中子散射过程本质上是量子跃迁过程, 利用费米黄金定则可以推导出散射截面.

对于非弹性中子散射, 其本质是材料中声子在产生和湮灭过程中与中子之间能量和动量的转移. 在能量较低时, 通常由单声子散射过程主导, 此处仅考虑单声子散射过程. 相干单声子散射截面为^[16]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\text{pho}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \frac{1}{2M} e^{-2W} \times \sum_s \sum_{\tau} \frac{(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_s)^2}{\omega_s} [\langle n_s + 1 \rangle \delta(\omega - \omega_s) \times \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) + \langle n_s \rangle \delta(\omega + \omega_s) \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q} - \boldsymbol{\tau})],$$

其中, $\sigma_{\text{coh}} = 4\pi b^2$, b 为散射长度; v_0 为原胞体积; e^{-2W} 为 Debye-Waller 因子; $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$, $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}'$ 分别为入射中子和散射中子的波矢; $\mathbf{e}_s$ 为简正模式的极化矢量; $\omega = (E - E')/\hbar$, E 和 E' 分别为入射中子和散射中子的能量; $\boldsymbol{\tau}$ 为晶格的倒格矢. 只有在满足条件 $\omega = \omega_s$, $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} + \mathbf{q}$ 或 $\omega = -\omega_s$, $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} - \mathbf{q}$ 时, 散射才会发生. 前者的散射过程是散射系统从中子获得能量并激发出一个声子, 称为声子发射; 后者对应于散射系统湮灭一个声子并将能量转移给中子, 称为声子吸收. 因此, 通过非弹性散射的截面可以测量出发生散射时声子对应的能量和动量转移, 即材料中声子的色散谱.

在凝聚态物理研究中, 磁性材料在各个前沿领域扮演着重要角色. 为了深入了解这些材料的性质, 研究其自旋激发是必不可少的, 这也是非弹性中子散射实验的独特优势. 进一步考虑自旋的影响后, 散射截面为^[16]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\text{mag}} = (\gamma r_0)^2 \frac{k'}{k} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \frac{1}{2} S(1 + \hat{Q}_z^2) \left[\frac{1}{2} g F(\mathbf{Q})\right]^2 e^{-2W} \times \sum_{\tau, \mathbf{q}} [\langle n_{\mathbf{q}} + 1 \rangle \delta(\hbar\omega_{\mathbf{q}} - \hbar\omega) \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) + \langle n_{\mathbf{q}} \rangle \delta(\hbar\omega_{\mathbf{q}} + \hbar\omega) \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q} - \boldsymbol{\tau})],$$

其中 γ 为中子的旋磁比; $r_0 = \frac{\mu_0 e^2}{4\pi m_e}$; S 为原子自旋; g 为朗德 g 因子; $F(\mathbf{Q})$ 为磁形状因子. 与单声子散射过程类似, 散射只在满足条件 $\omega = \omega_{\mathbf{q}}$, $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} + \mathbf{q}$ 或 $\omega = -\omega_{\mathbf{q}}$, $\mathbf{Q} = \boldsymbol{\tau} - \mathbf{q}$ 时发生. 这两组条件分别对应磁振子的产生和湮灭. 因此, 通过非弹性中子散射可以测量材料中磁振子的能量和动量关系, 即自旋激发谱.

3 非弹性中子散射谱仪

3.1 三轴中子散射谱仪

三轴谱仪由加拿大 Chalk River 实验室的 Brockhouse 和 Stewart^[17] 在二轴中子衍射谱仪的基础上发展而来, 并与中子衍射共同获得了 1994 年诺贝尔奖, 表彰这一发现帮助解答了原子在做什么的问题, 至今仍然是各大反应堆源还广泛使用的非弹性中子散射谱仪. 三轴谱仪构造图如图 1(a) 所示, 具有单色器、样品台和分析器三个转动轴. 三轴谱仪运行的基本原理如下: 1) 采用单晶作为单色器, 利用布拉格定律将慢化器源的白光中子筛选为单色中子, 入射至样品, 入射中子波矢为 $\mathbf{k}_i$; 2) 将样品调整至测量的目标散射角度; 3) 调整分析器与样品轴之间的夹角, 筛选出射中子波矢 $\mathbf{k}_f$ 的方向和大小; 4) 探测器接收在该条件下中子散射信号强度. 根据实验的结果, 利用矢量运算法则计算入射和出射中子波矢产生的中子动量转移, 根据入射和出射中子波矢大小的变化计算中子能量转移, 从而获得样品在动量转移 $\mathbf{Q}$ 和能量转移 $\hbar\omega$ 下的中子散射强度. 通过不断调整三个轴的夹角, 可以测量样品在 $\mathbf{Q}$ 恒定下, 散射强度随 $\hbar\omega$ 的变化 (Constant $\mathbf{Q}$ 模式) 或在 $\hbar\omega$ 恒定下, 散射强度随 $\mathbf{Q}$ 的变化 (Constant E 模式), 从而获取样品的声子、磁色散关系等性质. 三轴谱仪的探测器单次测量中, 入射中子为固定能量中子束, 收集的出射中子也为单能中子的信号, 因此单次只能测量倒易空间

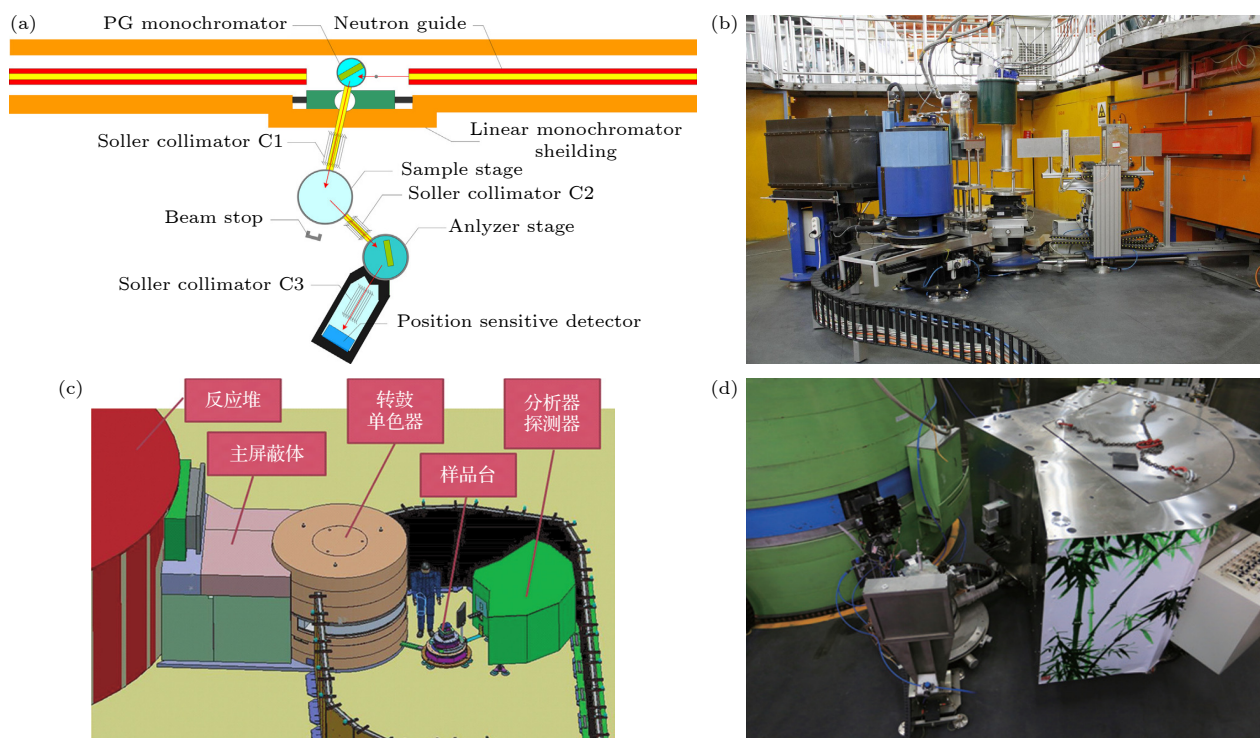


图 1 (a) 三轴谱仪平面图; (b) CMRR 的“鲲鹏”冷三轴谱仪^[30]; (c) “翠竹”热中子谱仪的构造图^[31]; (d) “翠竹”热中子谱仪的照片^[29]
Fig. 1. (a) Triple-axis spectrometer plane diagram; (b) the cold triple-axis spectrometer “Kunpeng” at CMRR^[30]; (c) construction diagram of the thermal triple-axis spectrometer IOP-CIAE^[31]; (d) photograph of the thermal triple-axis spectrometer IOP-CIAE^[29].

的一个点, 测量效率较低。然而, 三轴谱仪具有较强的束流强度和较高的信噪比, 其优势在于能够监测倒易空间某些特定位置的信号随温度或磁场等外部条件变化时的演化趋势。

三轴谱仪根据入射中子能量的范围可分为冷中子三轴谱仪和热中子三轴谱仪。冷中子三轴谱仪的入射能量范围一般为 0.1—10 meV, 热中子三轴谱仪的入射能量范围为 5—100 meV。三轴谱仪的能量测量范围由入射和出射中子能量差所决定, 由于三轴谱仪普遍采取的是能量损失模式来测量, 即 $E_i > E_f$, 在固定出射中子能量 E_f 情形下, 入射中子能量 E_i 决定了测量激发谱的最大能量转移值。人们根据研究的科学目标来建造特定入射能量的三轴谱仪, 如科学目标为研究量子材料中的低能磁激发、低能的声子激发等, 需要使用低能中子, 以提供较高的分辨率来测量该能量段的激发信号。在这种情况下, 应用低能慢化器可以将反应堆发射的高能中子慢化, 从而保证高低能中子通量。相应地, 当科学目标是研究较高能的磁激发、超导样品的高能激发或声子中的高能光学支时, 则需采用高能慢化器。

三轴谱仪的主要部件包括单色器、样品台、分

析器、准直器、探测器和屏蔽体等, 同时配备低温、高温和磁场等个性化样品环境以满足不同的实验需求。三轴谱仪一般采用热解石墨、锗、硅和铍等单晶作为单色器, 单色器通过布拉格衍射从白光中子中筛选出单色中子。由于高阶中子波长 ($\lambda_i/2$, $\lambda_i/3$ 等) 由布拉格衍射通过单色器, 因此通过适当添加各种滤波器, 例如较厚的热解石墨、低温下的铍或氧化铍等材料, 可以有效解决布拉格衍射时产生的高阶中子波长引起的干扰信号。分析器同样使用定向好的单晶, 利用布拉格衍射筛选出射中子的能量和动量。中子探测器包括闪烁体探测器和 ^3He 探测器等, 其中 ^3He 探测器对中子的探测效率更高。由于非弹性中子信号较弱, 一般非弹性中子谱仪都使用高压 ^3He 气体探测器, 以提高探测效率。在中子散射路径中放置具有一定间隙的中子吸收材料 (如涂硼或镉) 构成的平行板, 这种装置被称为准直器。准直器的作用是减小中子束流的发散度, 从而提高谱仪的动量分辨率。屏蔽体通常由吸收高能中子、减少背景辐射等作用的材料 (如硼或镉) 制成, 用于降低背景噪声。

目前在世界上的反应堆中子源中, 建设了多台三轴谱仪, 覆盖不同的入射能量, 如美国国家标准

局 (NIST) 建设了冷中子三轴谱仪 MACS^[18] 和热中子三轴谱仪 BT-7^[19], 以及橡树岭国家实验室 (ORNL) 的 HFIR 反应堆的冷中子三轴谱仪 CTAX 和热中子三轴谱仪 HB-3; 法国的郎之万研究所 (ILL) 建设了冷中子三轴谱仪 ThALES^[20] 和热中子三轴谱仪 IN8^[21]; 澳大利亚的核科学与技术组织 (ANSTO) 建设了冷中子三轴谱仪 Sika^[22] 和热中子三轴谱仪 Taipan^[23]; 日本的原子力科学研究所 (JRR-3) 建设了冷中子三轴谱仪 HER^[24] 和热中子三轴谱仪 GPTAS^[25]; 瑞士散裂中子源 (SINQ) 作为连续型中子源, 也建有冷中子三轴谱仪 TASP^[26] 和热中子三轴谱仪 EIGER^[27]. 我国建有中国先进研究堆 (CARR) 和中国绵阳研究堆 (CMRR) 两个反应堆中子源, 均建设有多台三轴中子散射谱仪. 它们是 CARR 上的“行知”冷中子三轴谱仪^[28]、“翠竹”热中子三轴谱仪和中德热中子三轴谱仪 SV30^[29], CMRR 上的“鲲鹏”冷中子三轴谱仪^[30] 和热中子三轴谱仪 TTAS. 其中“翠竹”谱仪独创地在单色器之前放置了一台速度选择器, 极大地降低了高能中子辐射和高阶波长中子背景噪声, 并且拓展了出射中子能量 E_f 的选择自由度, 使得测量的能量-动量范围得以最大化 (图 1(c) 和图 1(d))^[29,31].

三轴谱仪是最经典的非弹性中子散射谱仪 (以下简称“非弹谱仪”), 但它最大的不足在于实验效率, 每次实验只能测量一个入射能量、出射能量和散射角, 仅对应于倒易空间中的一个点. 因此三轴谱仪方便追踪小范围倒易空间内序参量随温度、磁场等环境变化的关系, 但无法高效获得材料完整的倒空间色散特征及与相关理论模拟进行对比.

为了提高谱仪的实验效率, 原理上可以从三个方面入手: 增加入射中子束的数量、增加出射中子束的数量以及增加散射角的数量. 由于采用单晶片作为单色器, 反应堆非弹谱仪通常不能输出多个入射中子能量, 但可以通过增加散射角通道和分析器单晶片的方式来提高实验效率, 这类谱仪称为广谱 (multiplexing) 中子谱仪^[32]. 国外的代表性谱仪有 NIST 的 MACS^[18], ILL 在三轴谱仪上增加了多通道分析部件 FlatCone^[33], 柏林 BER-II 的 MultiFLEX^[34], 德国莱布尼兹研究中心 MLZ 的冷中子三轴谱仪 PANDA^[35] 和热中子三轴谱仪 PUMA^[36], 日本在 JRR-3 最新建造的 HODACA 谱仪^[24] 等, 国内的代表谱仪有中国人民大学在 CARR 建造的“博雅”广谱谱仪^[37].

由于单晶片的排列需要一定的空间, 且穿透多层单晶后会出现衰减, 因此要进一步提高实验效率, 需要在原理上进行突破, 飞行时间谱仪因此应运而生.

3.2 直接几何飞行时间中子散射谱仪

这个原理上的突破就是飞行时间法^[38]. 飞行时间法是采用中子飞行时间来确定中子入射及出射能量的一种方法, 即固定中子飞行的距离, 测量中子飞行的时间, 从而计算中子速度及能量. 一般有两种构型, 第一种构型为采用单色中子入射样品, 通过二维探测器采集多方向、多能量出射中子的方法, 即单次测量中单色中子入射, 但收集多出射中子信号的方法, 可测量样品较大范围的倒易空间, 该方法称为直接几何法. 进一步, 通过采取先进的中子斩波技术, 还可以实现多个非连续的入射中子能量 (即多束不同的单色中子) 来实现直接几何飞行时间测量; 第二种构型为采用白光中子入射样品, 探测器采集确定能量大小和方向的出射中子, 即单次测量中入射中子呈连续能量分布, 出射中子为单能, 也可实现较大范围的测量倒易空间, 该方法称为逆几何法. 本文主要介绍采用直接几何法建造的谱仪.

在实验中, 通常通过安装在束线上的束流监控器或测量样品在探测器上的衍射峰位置来确定中子入射能量. 根据中子从样品到探测器的飞行时间, 可以确定出射能量, 从而计算能量转移. 二维探测器能够覆盖较大的立体角. 在二维探测器的特定位置上, 将与样品形成一个特定的夹角, 这样在该位置收集到的中子的出射波矢方向将由该夹角决定, 而出射波矢的大小则由中子从样品飞行到探测器的飞行时间决定. 通过这些参数, 可以计算出射波矢的大小和方向, 从而利用动量守恒定律计算样品的动量转移大小. 因此, 通过中子的飞行时间和夹角等参数, 可以得出散射中子的能量和动量转移信息, 从而获得样品的非弹性散射信号的分布.

图 2 展示了直接几何飞行时间谱仪的构造. 主要部件包括慢化器、屏蔽系统、真空系统、中子导管、斩波器、样品环境、样品腔、散射腔和探测器等, 数据采集和处理需要电子学系统和数据获取系统等设备. 慢化器用于降低打靶后中子的能量, 常采用的材料有液氢和水. 屏蔽系统包括位于谱仪外部的混凝土屏蔽墙, 用于吸收杂散中子, 降低对外

部环境的辐射. 进行中子散射实验时, 谱仪内部的各个部件也会对入射中子产生散射并被探测器收集, 由于非弹性中子散射的信号较弱, 这种杂散射的信号可能对样品的本征信号产生干扰. 因此谱仪内部也需要在部件表面等位置安装各种屏蔽材料(包括碳化硼、隔等吸收中子的材料), 以吸收这些背底信号. 中子散射需要在真空中进行, 减少空气等对中子的散射, 真空系统用于保持样品腔和散射腔的高真空状态, 主要用到的真空泵包括机械泵、分子泵、低温泵等.

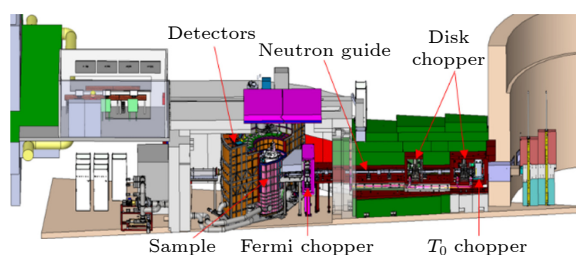


图 2 直接几何飞行时间谱仪的构造图

Fig. 2. Construction diagram of a direct geometry time-of-flight spectrometer.

直接几何飞行时间谱仪的分辨率受多种因素影响, 包括中子入射的能量、慢化器到单色斩波器的距离、单色斩波器到探测器的距离, 以及中子束流的时间宽度(这包括从慢化器发射的中子的时间宽度和经过单色斩波器后中子束流的时间宽度). 在中子散射实验中, 分辨率与样品处的中子束流强度通常无法同时达到最佳. 提高分辨率通常意味着束流强度的降低. 因此, 设计谱仪时需要考虑谱仪参数之间的平衡, 以及实验对分辨率和通量的需求, 以获得谱仪分辨率与通量之间的良好平衡.

飞行时间谱仪技术仍在不断发展中, 谱仪设计上也采取了多种方法以提高实验的效率, 包括增强中子源的打靶功率、优化导管设计以增加束流强度、采用多入射中子能量模式以及扩大探测器的立体角覆盖范围. 此外, 为了提高信噪比, 谱仪需采用碳化硼等材料来吸收杂散中子, 优化斩波器的设计和频率选择, 使用准直器去除杂散中子, 并通过调整狭缝大小来改变中子束流的面积, 以适应不同样品大小的需求. 为了拓展适用领域和实验多样性, 目前的发展方向包括扩大入射中子能量范围、建设更长谱仪以提高分辨率, 以及开发更多样的样品环境, 例如扩宽温区范围、使用超高磁场、增大均匀磁场面积和发展高压样品条件, 以满足样品测

量的需求.

由于散裂中子源产生脉冲白光中子, 利用飞行时间法可以在单周期内筛选白光或单色光进行实验. 此外, 可以通过带宽斩波器等手段将相邻周期的中子吸收, 从而降低相邻周期中子的污染, 最大限度地利用束流. 因此, 飞行时间法与散裂中子源的脉冲打靶获取脉冲中子束流的方法相得益彰. 直接几何飞行时间谱仪一般根据入射能量的范围分为高能非弹谱仪(入射能量范围为 10—2000 meV)、低能非弹谱仪(入射能量范围为 1—50 meV)以及准弹性中子散射谱仪(入射能量为 1 μ eV—5 meV). 入射能量的选择与其科学目标相关, 且与三轴谱仪的入射能量选择方式一致.

飞行时间谱仪搭配脉冲中子源采用中子的飞行时间来判定中子能量, 这一点和采用单晶片的三轴和广谱谱仪在原理上不同. 事实上飞行时间谱仪并不只在采用加速器的散裂中子源上建设, 国外一些反应堆中子源上也通过斩波器将时间连续的中子束流斩成脉冲模式, 例如澳大利亚 ANSTO 的 Pelican^[39], 法国 ILL 的 PANTHER^[40] 和 IN5^[41], 不过这样会牺牲反应堆连续源的通量优势.

目前, 世界上的散裂中子源中均建设有多台直接几何飞行时间谱仪, 覆盖不同的入射能量范围, 以满足不同的实验需求. 例如, 日本散裂中子源 J-PARC 建设了高能非弹谱仪 4SEASONS^[42] 和低能非弹谱仪 AMATERAS^[43]; 英国散裂中子源 ISIS 建设了高能非弹谱仪 MARI 和 MERLIN^[44,45] 以及低能非弹谱仪 LET^[46]; 美国散裂中子源 SNS 建设了高能非弹谱仪 ARCS^[47] 和低能非弹谱仪 CNCS^[48] 等.

3.3 中国散裂中子源高能非弹谱仪

中国散裂中子源(CSNS)是国内首个、世界上第四个脉冲型散裂中子源, 计划建设三台直接几何非弹性散射谱仪, 分别是高能非弹谱仪、冷中子非弹谱仪和极化非弹谱仪. 首台为高能非弹谱仪(HD), 从 2019 年开始和中山大学合作建设^[49]. 该谱仪于 2020 年完成物理设计, 目前已完成建设并转入调试阶段(图 3). 其设计入射中子能量范围为 10—1500 meV, 分辨率在 10—200 meV 范围内达到能量的 3%—5%; 在 200—1500 meV 范围内达到能量的 4%—10%, 探测器角度覆盖范围达到水平 -30° — 130° (前期 -30° — 60°), 竖直: -30° — 30° .

该谱仪的设计参考了当前国际上同类谱仪的设计经验,在此基础我们做了两点改进,一是突破了重复率倍增 (repetition-rate multiplication, RRM) 模式和高分辨模式在中低能量区域无法共存的原理禁区,得到最多 10 个可用的入射能量,这是目前国际上最多的;二是设计了更为便捷安全的单束模式. 表 1 为中国散裂中子源的高能非弹谱仪和其他同类谱仪的对比.



图 3 中国散裂中子源的高能直接几何飞行时间谱仪 HD 的外观图^[49]

Fig. 3. Photograph of the high-energy direct geometry time-of-flight spectrometer HD at the CSNS^[49].

表 1 各个非弹谱仪的参数对比. 其中 L_1 , L_2 和 L_3 分别为慢化器到费米斩波器的距离、样品到费米斩波器的距离和样品到探测器的距离

Table 1. Parameter comparison of various non-elastic spectrometers. Among them, L_1 , L_2 and L_3 are the distance from the moderator to the Fermi chopper, the distance from the sample to the Fermi chopper and the distance from the sample to the detector respectively.

谱仪	HRC	4SEASONS	SEQUOIA	ARCS	MERLIN	HD
中子源	J-PARC	J-PARC	SNS	SNS	ISIS	CSNS
慢化器	DHM	CHM	DWM	DWM	DWM	DWM
E_i/meV	1—2000	5—300	8—2000	10—1500	7—2000	10—1500
$Q/\text{\AA}^{-1}$	—	—	—	0.15—22	—	0.1—41.5
水平角度	$-31^\circ\text{--}62^\circ$	$-35^\circ\text{--}130^\circ$	$-30^\circ\text{--}60^\circ$	$-28^\circ\text{--}135^\circ$	$-45^\circ\text{--}135^\circ$	$-30^\circ\text{--}130^\circ$ 前期($-30^\circ\text{--}60^\circ$)
垂直角度	$20^\circ\text{--}20^\circ$	$-25^\circ\text{--}27^\circ$	$-18^\circ\text{--}18^\circ$	$-27^\circ\text{--}26^\circ$	$-30^\circ\text{--}30^\circ$	$-30^\circ\text{--}30^\circ$
分辨率	$>2\%$	$>5\%$	$1\%\text{--}5\%$	$3\%\text{--}5\%$	$4\%\text{--}7\%$	$3\%\text{--}10\%$
$L_1/L_2/L_3$	14/1/4	16.3/1.7/2.5	18/2/5.53	11.6/2/3—3.4	10/1.8/2.5	16/2/2.5
样品尺寸	5 cm×5 cm	4.5 cm×4.5 cm or 2 cm×2 cm	5 cm×5 cm	5 cm×5 cm	5 cm×5 cm	5 cm×5 cm or 3 cm×3 cm

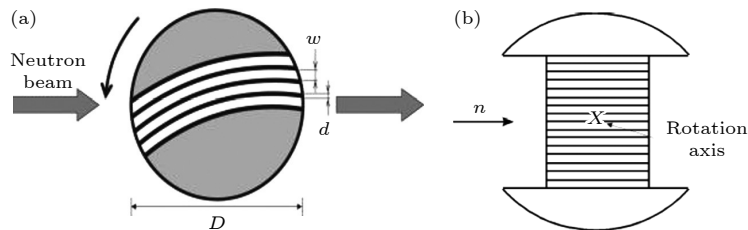


图 4 费米斩波器的构造 (a) Sloppy 斩波器; (b) 钆斩波器

Fig. 4. Construction of the Fermi chopper: (a) Sloppy chopper; (b) Gd chopper.

对于入射能量超过百毫电子伏特的飞行时间非弹性谱仪,通常采用费米斩波器作为单色器,以满足分辨率的要求.与常见的盘式斩波器相比,费米斩波器的物理机制更加复杂,同时也为我们提供了创新的机会.

费米斩波器由斩波器转轴和转子组成,如图 4 所示,图中狭缝堆积的结构就是转子,亦称为吸收包.左图为 Sloppy 斩波器,右图为钆斩波器,都是通道材料和吸收材料组成三明治结构.费米斩波器都能做成直通道和弯通道形式,在数学处理上,直通道可以看作是曲率半径无限大的弯通道.根据图 4,费米斩波器的几何参数包括狭缝长度 L 、狭缝宽度 w 、吸收层厚度 d 、狭缝曲率半径 R 和费米转速 f 等,另外通道材料通常为 Si 或 Al,吸收材料通常为 Gd 或 B.这些参数和材料,再加上费米斩波器前的束流特征和谱仪分辨率要求,共同决定了费米斩波器有波长依赖关系的各种参数指标,包括费米斩波器的开门时间和注量透过率函数等.为了覆盖不同的入射中子能量范围以满足不同实验模式,高能非弹谱仪一共配备了三个费米斩波器

吸收包, 此外, 还可以将费米斩波器移出束流实现白光模式.

对于速度为 ν 的入射中子, 相邻两支单色中子在费米斩波器处的时间差需要大于一定值, 以确保其能量转移覆盖范围在探测器上的重叠处于允许范围内. 通常, 在出射能量减小的情况下, 出射能量大约为入射能量的 $1/4$; 而在出射能量增加的情况下, 根据细致平衡原理, 能量获得模式的信号通常较弱. 当出射能量为入射能量的两倍时, 可以满足绝大多数测量要求.

对于相邻两支中的低能支, 其时间差为

$$\Delta t_a = \frac{L_3 (1/\sqrt{\alpha_{\text{loss}}} - 1/\sqrt{\alpha_{\text{gain}}}) L_1}{L_1 + L_2 + L_3/\sqrt{\alpha_{\text{gain}}}} \frac{1}{\nu},$$

其中 α_{gain} 为能量获得比例, 此处讨论时设为 2; α_{loss} 为能量丢失比例, 此处设为 0.25.

我们默认费米斩波器的开门时间间隔都按直通通道类型处理, 即转速加倍. 因此, 使用 RRM 模式, 费米斩波器的转速应满足以下关系:

$$1/2f > \Delta t_a.$$

不满足该关系的区域被称为费米斩波器的 RRM 模式禁区, 如图 5 中的红色区域所示. 由于费米斩波器的转速需要与 CSNS 的 25 Hz 加速器频率匹配, 因此可用的转速仅限于 25 的倍数. 图中虚线表示费米斩波器在不同转速下的能量分辨率, 上沿为 200 Hz, 下沿为 600 Hz. 可以看到, RRM 模式下的禁区主要出现在右下角, 即低能高分辨区域. 该区域具有丰富的物理应用, 是最受关注的部分. 为了突破这一原理上的禁区, 我们提出了一种弯通道费米斩波器的设计.

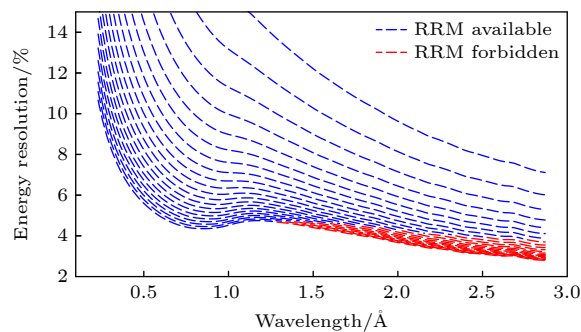


图 5 通过费米斩波器的中子飞行时间-距离图. 其中虚线表示相邻两支单色中子的能量分析区间存在重叠. 颜色的透明度代表费米斩波器在该能量的透过率

Fig. 5. The neutron flight time-distance diagram of the Fermi chopper. The dashed lines indicate that there is an overlap in the energy analysis ranges of two adjacent monochromatic neutrons. Transparency of the colors represents the transmission rate of the Fermi chopper at that energy.

如图 6 所示, 当费米斩波器的几何参数确定后, 对于不同能量的入射中子, 最高透过率存在差异. 最高透过率与中子波长的关系曲线称为费米斩波器的带宽曲线. 该曲线随着波长的增加最终会降至零, 这一波长被称为费米斩波器的截止波长. 带宽曲线和截止波长是费米斩波器与盘式斩波器之间的主要区别. 与直通通道相比, 弯曲通道的费米斩波器的带宽曲线分为两支, 其中一支的衰减速率更快, 称为前置零点; 另一支在某些波长范围内得到了增强. 前置零点对应的波长与费米转速呈正相关, 同时, 多束模式在中低能段的重叠程度也与费米转速呈正相关. 因此, 通过精心设计费米的几何参数, 可以确保在多束重叠发生时, 由于前置零点的出现, 减少一支单色束, 从而达到避开能量分析区间重叠的效果 (图 7). 与此同时, 由于另一支的带宽曲线增强, 显著提高了中低能区域的中子通量.

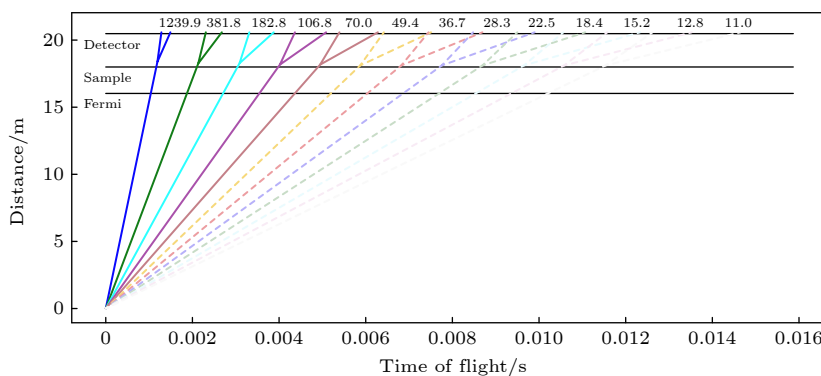


图 6 费米斩波器不同转速下能量分辨率随波长的变化. 其中红色区域为 RRM 模式禁区

Fig. 6. Energy resolution of the Fermi chopper varies with wavelength at different rotation speeds. The red area indicates the forbidden zone for the RRM mode.

针对能量转移超出设计范围的情况, 我们设计了更为便捷安全的单束模式. 国际上同类谱仪也具备单束模式, 通常通过两个带宽斩波器来实现, 这两个斩波器分别限制中子飞行时间窗口的两端. 然而, 由于移动两个带宽斩波器的相位, 存在长波泄漏的风险. 为此, 利用穷举法计算了所有费米转速和离散化入射能量的组合, 并调整了三个斩波器的位置和参数, 最终得到了第二带宽斩波器上 180° 位置的单束狭缝. 当在 RRM 模式下出现能量转移超出范围的情况时, 可以立即调整第二带宽斩波器的相位, 通过单束狭缝排除该干扰, 从而无需担心长波泄漏的风险.

目前, 该谱仪正处于调试阶段. 经实测, 能量分辨率等指标已达到设计要求, 单束模式也经过了束流验证. 预计该谱仪将在 2024 年底完成验收, 随后将面向全球开放中子束流实验申请.

4 非弹性中子散射谱仪的应用

非弹性中子散射是一种强大的实验技术, 可以提供材料中各种激发态的关键物理信息, 如声子、磁激发、自旋子、晶体场激发等, 在材料科学和物理学等领域有着广泛的应用.

非弹性中子散射实验可以用于研究材料中原子的振动模式, 包括晶格振动、声子谱和局域振动模式等. 这在了解材料的热性质、声子输运和热导率等方面具有重要意义. 例如, 在热电材料 SnS 和 SnSe 的晶格动力学行为与温度及各向异性相关的研究中 (如图 8 所示), 在 $Pnma$ 结构的 [100] 方向上观察到了 TAc 和 TOc 色散的大幅软化, 在 $Cmcm$ 相中则持续存在极为软化的 TAc 分支, 然而, 重整

化效应并不仅限于这些色散, 它在整个布里渊区内均显著存在, 导致强烈的重整化和明显的各向异性群速度变化 [50]. 非弹性中子散射能够精确给出完整的声子振动谱, 包括色散关系、谱权重分布以及随温度的演变行为等, 这是其他谱学手段难以实现的. 基于铍滤波器等技术, 非弹性中子散射可以一次性测量粉末样品的声子态密度分布, 是热电材料研究的重要手段.

非弹性中子散射是定量研究材料中磁性相互作用的关键实验手段, 在多种关联电子材料的研究中具有不可替代的作用. 例如, 非弹性中子散射技术被广泛应用于研究铜氧化物、铁基和镍氧化物等高温超导材料, 可以定量给出磁性相互作用参数、自旋共振模行为以及整体自旋涨落强度等关键信息 [51–54]. 高温超导材料具有广阔的应用前景, 已在信息技术、生物医学、科学仪器、电力和交通运输等多个领域展现出潜在的应用价值. 然而, 高温超导的微观机制仍然是前沿科学中悬而未决的一大难题, 其关键在于理解磁性相互作用在高温超导形成过程中的作用, 因此定量测量磁激发并探讨其与超导电性的关系是必不可少的. 科学家通过非弹性中子散射测量了具有条纹序的铜氧化物超导体 $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$, 发现其激发与 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}$ 极其相似, 该激发行为能够很好地被具有量子激发的条纹模型理解 [55], 这一结果表明在铜基高温超导体中, 条纹磁性关联有着极其重要的作用. 在铁基超导体中, 非弹性中子散射实验给出了能量尺度相近的次交换耦合参数、巡游与局域共存的磁性涨落行为, 以及普遍与超导共生的自旋共振模 [56–58]. 特别是自旋共振模的行为与铜氧化物超导体相似, 虽然细节上存在差异, 但说明两者的超导机制可能

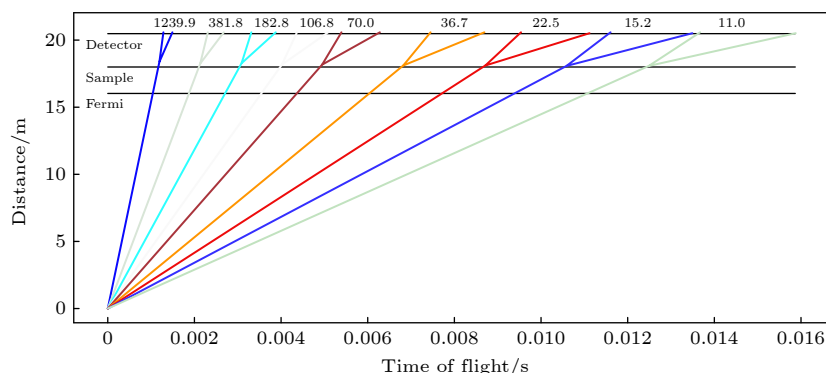


图 7 使用弯通道费米斩波器的中子飞行时间图

Fig. 7. The neutron time-of-flight diagram with a curved channel Fermi chopper.

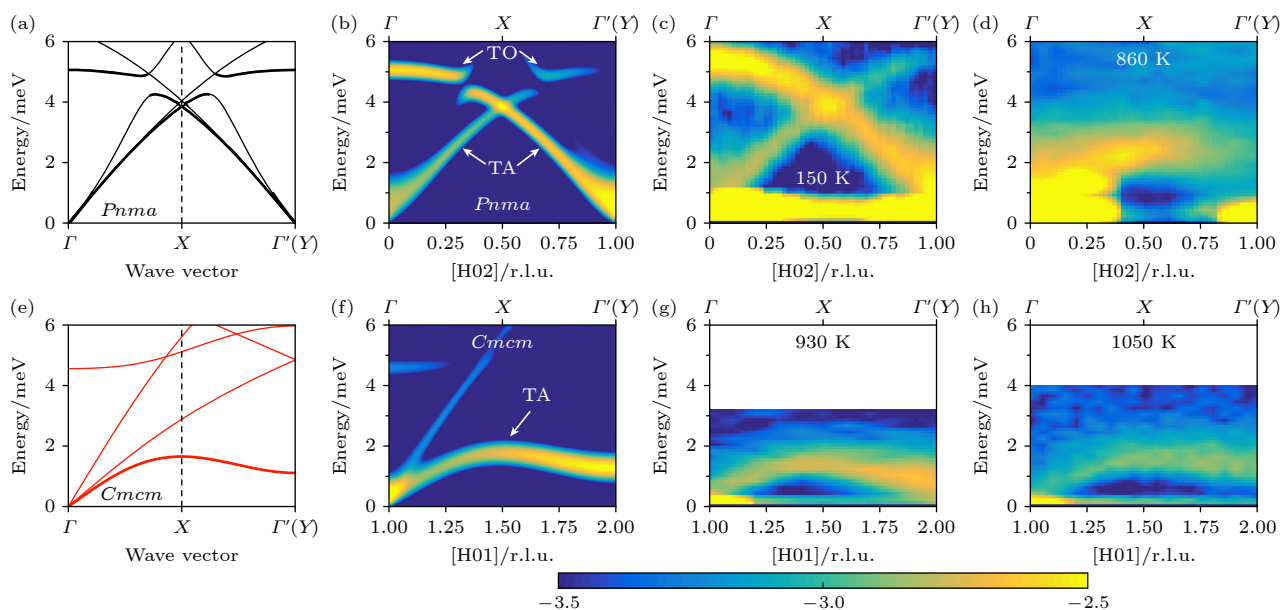


图 8 SnS 声子色散和动态磁化率 ($\chi''(Q, E)$) 随结构相变的演化 (a)–(d) *Pnma* 相; (e)–(h) *Cmc m* 相. 图 (a) 和图 (e) 分别为在 *Pnma* 相和 *Cmc m* 相中用谐波近似计算的低能色散^[50]

Fig. 8. The SnS phonon dispersion and dynamic magnetic susceptibility ($\chi''(Q, E)$) evolve with structural phase transitions: (a)–(d) The *Pnma* phase; (e)–(h) the *Cmc m* phase. The low-energy dispersion calculated using harmonic approximation in the *Pnma* phase and *Cmc m* phase are shown^[50] in panels (a) and (e).

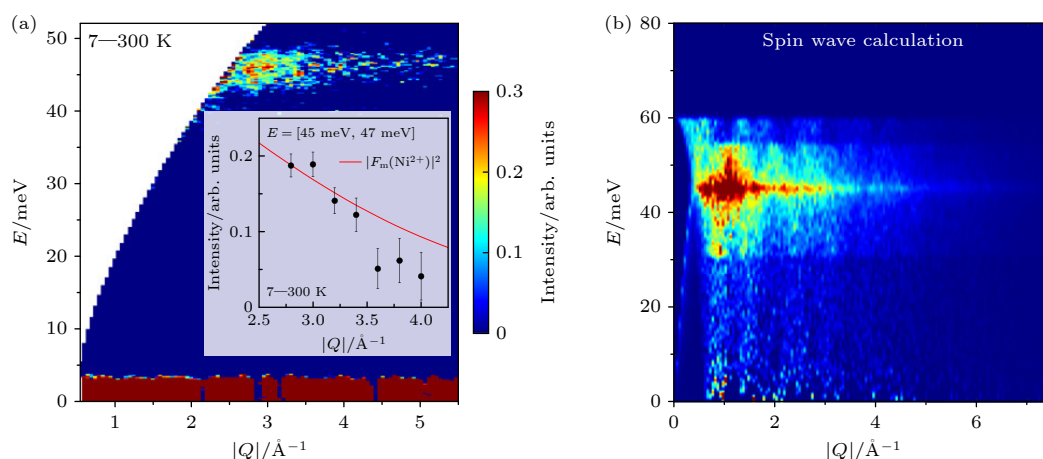


图 9 (a) 通过非弹性中子散射测量 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 的能谱, 强度为低温减去高温数据; (b) 通过自旋波计算得到的自旋激发谱^[54]

存在统一的物理图像^[59,60]. 近年来, 新一代镍氧化物高温超导体被发现^[61,62], 特别是双层镍酸盐 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 在高压下出现了 80 K 以上的超导性^[63,64], 这为高温超导机制的研究提供了一个新的平台. 理论预言镍基超导体将具有与铜氧化物超导体及铁基超导体相似的强自旋交换相互作用^[65], 但这亟需非弹性中子散射实验提供相关证据. 如图 9 所示, 在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 粉末样品的非弹性中子散射谱中观察到约 45 meV 处出现平坦的自旋涨落信号,

这一特征可理解为条纹型反铁磁在强层间和弱层内磁耦合的结果, 为理解高温超导机制提供了实验依据^[54].

量子自旋液体是凝聚态物理中一个热门的研究领域. 其基态是具有长程纠缠的无序态, 并且具有分数化的激发, 被视为发展量子计算的理想平台, 同时与高温超导也有着密切的联系. 因此, 探索量子自旋液体材料不仅在基础科学研究中具有重要的科学意义, 而且在量子技术和材料科学等领

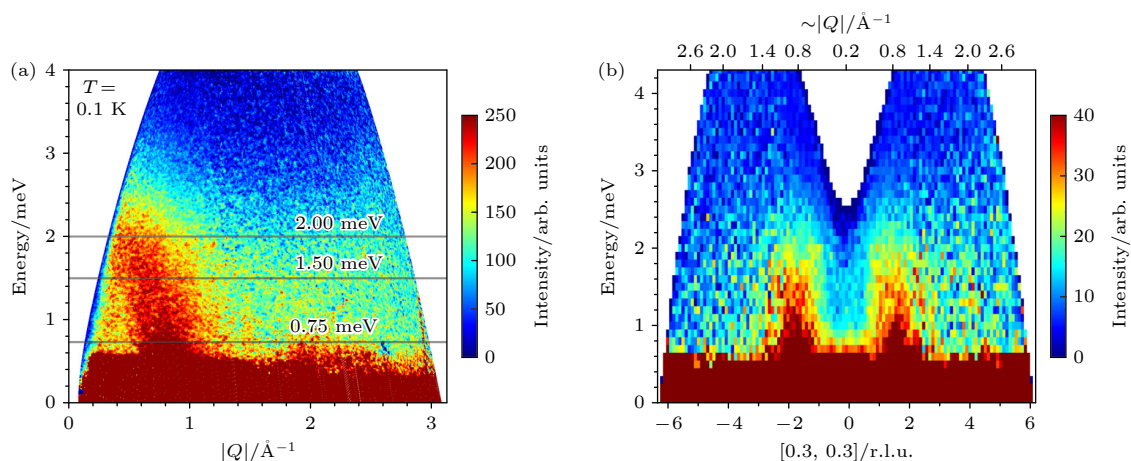


图 10 (a) 通过非弹性中子散射测量的 $\text{PbCuTe}_2\text{O}_6$ 粉末的磁激发; (b) $\text{PbCuTe}_2\text{O}_6$ 单晶的磁激发谱^[72]

Fig. 10. (a) Magnetic excitations of $\text{PbCuTe}_2\text{O}_6$ powder measured by inelastic neutron scattering; (b) magnetic excitation spectrum of $\text{PbCuTe}_2\text{O}_6$ single crystal^[72].

域也展现出广阔的前景. 其首要问题是如何判别量子自旋液体态, 在凝聚态物理研究中通常利用比热、磁化率、热导率和 μSR 等手段, 可以提供极低温下磁无序及强自旋涨落的证据^[66–70]. 但对于量子自旋液体的自旋子激发, 还没有一种实验手段能够进行直接测量, 目前比较常用的方法就是通过非弹性中子散射测量是否有连续激发谱进行判定. 在备受关注的自旋液体候选材料 YbMgGaO_4 和 $\alpha\text{-RuCl}_3$ 的研究中, 通过非弹性中子散射实验, 揭示了连续的磁激发谱的存在^[15,71], 这是量子自旋液体的重要实验标志. 随着该领域的深入研究, 更多的量子自旋液体候选材料被相继发现, 非弹性中子散射实验技术也得到广泛应用. 比如在三维阻挫晶格材料 $\text{PbCuTe}_2\text{O}_6$ 中, 通过粉末和单晶的非弹性中子散射实验均发现了如图 10 所示的连续谱磁激发, 并结合密度泛函理论计算表明其具有一个三维量子自旋液体基态^[72].

非弹性中子散射除了可以测量材料的声子谱和磁激发谱之外, 在许多其他领域也有广泛的应用. 如在磁电耦合材料研究中, 通过对原子结构和声子的综合测量, 为其机理研究提供帮助^[73]; 在热电、压卡、磁卡等应用材料中, 非弹性中子散射可以帮助厘清亚晶格、电荷、自旋等之间的关联作用^[74–76]; 非弹性中子散射也可以用于研究催化剂表面上的吸附分子与表面原子之间的相互作用, 了解催化反应机制和表面吸附动力学^[77]; 非弹性中子散射技术在研究生物大分子的动力学行为方面也取得了显著成果, 例如用于研究蛋白质在不同环

境条件下的动力学变化, 帮助理解蛋白质的功能和机制^[78,79].

非弹性中子散射谱仪具有高灵敏度、无损测量、高能量分辨率、能够提供关于材料中原子和分子的动态信息等优点, 在各个研究领域中具有独特的优势, 但也存在一些局限性, 这需要非弹谱仪的不断发展改进以满足不同研究领域的需求, 拓展其在材料科学、生命科学等领域的应用范围. 比如相较于弹性散射, 非弹性中子散射的信号强度通常较弱, 需要大量样品和长时间的测量来获取准确的数据, 针对这点, 一方面可以投资高强度的中子源, 使用更先进的加速器技术, 通过提高中子束流强度来提高信号强度和数据质量; 二是尽力降低本底以提高信噪比, 并开发和推广用户友好的数据处理和分析软件, 集成机器学习和高级统计方法, 提高结果的准确性, 同时降低使用门槛. 另外, 随着前沿科研的不断发展, 对样品的测量环境的要求也不断提高, 如极低温、强磁场、高压等, 这些都要求谱仪不断发展以扩大实验的适用范围和实验条件的可靠性, 对于促进材料科学和物理学的发展以及相关领域的研究具有重要意义.

5 总结和展望

非弹性中子散射作为一种强大的实验手段, 能够通过测量中子与物质相互作用时的能量和动量转移, 深入洞察材料的微观结构和动力学性质. 三轴谱仪和飞行时间谱仪的发展显著提高了非弹性

散射实验的效率和精度. 特别是中国散裂中子源的高能非弹谱仪, 采用创新的费米斩波器设计, 实现了在不同能量范围内的高分辨率和多能量测量, 为材料动力学性质的研究提供了新的实验平台.

尽管非弹性中子散射技术经过几十年的发展已经相当成熟, 但硬件上的提升需要一些原理上的突破, 因此仍具有巨大发展潜力. 数据分析方法的革新也将成为另一个重要的发展方向. 随着机器学习和人工智能技术的快速发展, 新算法能够在海量数据中快速识别有意义的物理信号, 并自动处理和分析实验数据. 这不仅提高了实验效率, 也使结果的准确性大大提升, 进一步推进材料研究的进展. 另外, 非弹性中子散射技术将在新型材料的研究中扮演关键角色. 由于新型材料独特的动力学性质, 通常难以通过其他手段进行深入研究. 非弹性中子散射可以提供这些材料微观机制的详细信息, 从而为理论模型提供实验证据. 随着前沿科学研究的不断深入, 非弹性中子散射技术正在逐步扩大其应用范围.

总之, 非弹性中子散射技术随着技术进步和研究领域的扩展, 预计未来将迎来更多重大突破与创新. 无论是在材料科学、物理学等基础科学领域, 还是在能源、环境等实际应用中, 非弹性中子散射技术将发挥越来越重要的作用, 为科学研究和社会发展提供强大的动力.

参考文献

- [1] Rutherford E 1920 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **97** 374
- [2] Chadwick J 1932 *Nature* **129** 312
- [3] Von Halban H 1936 *Acad. Sci. Paris* **203** 73
- [4] Elsasser W 1936 *CR Acad. Sci* **202** 1029
- [5] Mitchell D P, Powers P N 1936 *Phys. Rev.* **50** 486
- [6] Bloch F 1936 *Phys. Rev.* **50** 259
- [7] Alvarez L W, Bloch F 1940 *Phys. Rev.* **57** 111
- [8] Shull C G, Smart J S 1949 *Phys. Rev.* **76** 1256
- [9] Brockhouse B, Hurst D 1952 *Phys. Rev.* **88** 542
- [10] Brockhouse B 1958 *Il Nuovo Cimento (1955-1965)* **9** 45
- [11] Besnard M, Dianoux A J, Lalanne P, Lassegues J C 1977 *J. Phys.* **38** 1417
- [12] Janik J A 1982 *Adv. Liq. Cryst.* **5** 215
- [13] Gaskell P H, Saeed A, Chieux P, McKenzie D R 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 1286
- [14] Loong C K, Vashishta P, Kalia R K, Degani M H, Zheng Y 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 2628
- [15] Banerjee A, Yan J, Knolle J, Bridges C A, Stone M B, Lumsden M D, Mandrus D G, Tennant D A, Moessner R, Nagler S E 2017 *Science* **356** 1055
- [16] Squires G L, Lynn J W 1978 *Phys. Today* **32** 69
- [17] Brockhouse B, Stewart A 1955 *Phys. Rev.* **100** 756
- [18] Rodriguez J A, Adler D M, Brand P C, Broholm C, Cook J C, Brocker C, Hammond R, Huang Z, Hundertmark P, Lynn J W, Maliszewskyj N C, Moyer J, Orndorff J, Pierce D, Pike T D, Scharfstein G, Smee S A, Vilaseca R 2008 *Meas. Sci. Technol.* **19** 034023
- [19] Lynn J, Chen Y, Chang S, Zhao Y, Chi S, Ratcliff II W, Ueland B G, Erwin R W 2012 *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* **117** 61
- [20] Boehm M, Hiess A, Kulda J, Roux S, Saroun J 2008 *Meas. Sci. Technol.* **19** 034024
- [21] Jimenez-Ruiz M, Hiess A, Currat R, Kulda J, Bermejo F 2006 *Physica B* **385** 1086
- [22] Wu C M, Deng G, Gardner J, Vorderwisch P, Li W H, Yano S, Peng J C, Imamovic E 2016 *J. Instrum.* **11** P10009
- [23] Danilkin S A, Yethiraj M, Saerbeck T, Klose F, Ulrich C, Fujioka J, Miyasaka S, Tokura Y, Keimer B 2012 *J. Phys. Conf. Ser.* **340** 012003
- [24] Kikuchi H, Asai S, Sato T J, Nakajima T, Harriger L, Zaliznyak I, Masuda T 2024 *J. Phys. Soc. Japan* **93** 091004
- [25] Nawa K, Okuyama D, Wu H C, Murasaki R, Matsuzaka S, Kinjo K, Sato T J 2024 *J. Phys. Soc. Japan* **93** 091001
- [26] Fischer W 1997 *Physica B* **234** 1202
- [27] Stuhr U, Roessli B, Gvasaliya S, Rnnow H, Filges U, Graf D, Bollhalder A, Hohl D, Bürge R, Schild M, Holitzner L, C K, Keller P, Mühlebach T 2017 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **853** 16
- [28] Cheng P, Zhang H, Bao W, Schneidewind A, Link P, Grünwald A, Georgii R, Hao L, Liu Y 2016 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **821** 17
- [29] Li T F, Wu M M, Jiao X S, Sun K, Chen D F 2020 *Nucl. Phys. Rev.* **37** 364 (in Chinese) [李天富, 武梅梅, 焦学胜, 孙凯, 陈东风 2020 原子核物理评论 **37** 364]
- [30] Song J M, Luo W, Liu B Q, et al. 2020 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **968** 163929
- [31] Dai P C, Li S L 2011 *Physics* **40** 33 (in Chinese) [戴鹏程, 李世亮 2011 物理 **40** 33]
- [32] Demmel F, Fleischmann A, Gläser W 1998 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **416** 115
- [33] Kempa M, Janousova B, Saroun J, Flores P, Boehm M, Demmel F, Kulda J 2006 *Physica B* **385-386** 1080
- [34] Groitl F, Toft-Petersen R, Quintero-Castro D L, et al. 2017 *Sci. Rep.* **7** 13637
- [35] Utschick C, Skoulatos M, Schneidewind A, Böni P 2016 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **837** 88
- [36] Sobolev O, Hoffmann R, Gibhardt H, Jünke N, Knorr A, Meyer V, Eckold G 2015 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **772** 63
- [37] Wang J, Liu J, Xu D, Grünauer F, Hao L, Liu Y, Zhang H, Cheng P, Bao W 2024 *Chin. Phys. B* **33** 057801
- [38] Firk F 1979 *Nucl. Instrum. Methods* **162** 539
- [39] Yu D, Mole R, Noakes T, Kennedy S, Robinson R 2013 *J. Phys. Soc. Japan* **82** SA027
- [40] Cicognani G, Mutka H, Sacchetti F 2000 *Physica B* **276** 83
- [41] Ollivier J, Mutka H, Didier L 2010 *Neutron News* **21** 22
- [42] Kajimoto R, Yokoo T, Nakajima K, et al. 2007 *J. Neutron Res.* **15** 5
- [43] Nakajima K, Ohira-Kawamura S, Kikuchi T, Nakamura M, Kajimoto R, Inamura Y, Takahashi N, Aizawa K, Suzuya K, Shibata K, et al. 2011 *J. Phys. Soc. Japan* **80** SB028
- [44] Le M D, Guidi T, Bewley R, et al. 2023 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **1056** 168646
- [45] Bewley R, Eccleston R, McEwen K, Hayden S, Dove M, Bennington S, Treadgold J, Coleman R 2006 *Physica B* **385-**

386 1029

- [46] Bewley R, Taylor J, Bennington S 2011 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **637** 128
- [47] Abernathy D L, Stone M B, Loguillo M, Lucas M, Delaire O, Tang X, Lin J, Fultz B 2012 *Rev. Sci. Instrum.* **83** 015114
- [48] Ehlers G, Podlesnyak A A, Niedziela J L, Iverson E B, Sokol P E 2011 *Rev. Sci. Instrum.* **82** 085108
- [49] Luo W, Feng Y, Liu X, et al. 2023 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **1046** 167676
- [50] Lanigan-Atkins T, Yang S, Niedziela J L, Bansal D, Delaire O 2020 *Nat. Commun.* **11** 4430
- [51] Sidis Y, Pailhès S, Hinkov V, Fauquex B, Ulrich C, Capogna L, Ivanov A, Regnault L P, Keimer B, Bourges P 2007 *C. R. Phys.* **8** 745
- [52] Fujita M, Hiraka H, Matsuda M, Matsuura M, M Tranquada J, Wakimoto S, Xu G, Yamada K 2012 *J. Phys. Soc. Japan* **81** 011007
- [53] Dai P 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 855
- [54] Xie T, Huo M, Ni X, Shen F, Huang X, Sun H, Walker H C, Adroja D, Yu D, Shen B, He L, Cao K, Wang M 2024 *Sci. Bull.* **69** 3221
- [55] Tranquada J, Woo H, Perring T, Goka H, Gu G, Xu G, Fujita M, Yamada K 2004 *Nature* **429** 534
- [56] Dai P, Hu J, Dagotto E 2012 *Nat. Phys.* **8** 709
- [57] Si Q, Yu R, Abrahams E 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 1
- [58] Zhou X, Lee W S, Imada M, Trivedi N, Phillips P, Kee H Y, Törmä P, Eremets M 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 462
- [59] Wang M, Zhang C, Lu X, et al. 2013 *Nat. Commun.* **4** 2874
- [60] Hong W, Song L, Liu B, Li Z, Zeng Z, Li Y, Wu D, Sui Q, Xie T, Danilkin S, Ghosh H, Ghosh A, Hu J, Zhao L, Zhou X, Qiu X, Li S, Luo H 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 117002
- [61] Gu Q, Wen H H 2022 *Innovation* **3** 100202
- [62] Wang M, Wen H H, Wu T, Yao D X, Xiang T 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 077402
- [63] Sun H, Huo M, Hu X, et al. 2023 *Nature* **621** 493
- [64] Wang N, Wang G, Shen X, et al. 2024 *Nature* **634** 579
- [65] Wxu W, Luo Z, Yao D X, Wang M 2024 *Sci. China Phys. Mech.* **67** 117402
- [66] Zhou Y, Kanoda K, Ng T K 2017 *Rev. Mod. Phys.* **89** 025003
- [67] Zhu Z, Pan B, Nie L, et al. 2023 *Innovation* **4** 100459
- [68] Lin G, Ma J 2023 *Innovation* **4** 100484
- [69] Broholm C, Cava R J, Kivelson S A, Nocera D G, Norman M R, Senthil T 2020 *Science* **367** eaay0668
- [70] Wang Y, Shu L 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 197601 (in Chinese) [王颖, 受蕾 2024 物理学报 **73** 197601]
- [71] Paddison J A, Daum M, Dun Z, Ehlers G, Liu Y, Stone M B, Zhou H, Mourigal M 2017 *Nat. Phys.* **13** 117
- [72] Chillal S, Iqbal Y, Jeschke H O, Rodriguez-Rivera J A, Lake B 2020 *Nat. Commun.* **11** 2348
- [73] Bansal D, Niedziela J L, Sinclair R, Garlea V O, Abernathy D L, Chi S, Ren Y, Zhou H, Delaire O 2018 *Nat. Commun.* **9** 15
- [74] Wei B, Sun Q, Li C, Hong J 2021 *Sci. China Phys. Mech.* **64** 117001
- [75] Ren Q, Gupta M K, Jin M, et al. 2023 *Nat. Mater.* **22** 999
- [76] Han S, Dai S, Ma J, et al. 2023 *Nat. Phys.* **19** 1649
- [77] Kofu M, Hashimoto N, Akiba H, Kobayashi H, Kitagawa H, Iida K, Nakamura M, Yamamuro O 2017 *Phys. Rev. B* **96** 054304
- [78] Shrestha U R, Mamontov E, O'Neill H M, Zhang Q, Kolesnikov A I, Chu X 2022 *Innovation* **3** 100199
- [79] Hong L, Jain N, Cheng X, Bernal A, Tyagi M, Smith J C 2016 *Sci. Adv.* **2** e1600886

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy

Inelastic neutron scattering spectrometer and its applications^{*}

HU Ze^{1)2)#} YUAN Yuan^{1)2)#} LI Lisi¹⁾²⁾ REN Qingyong¹⁾²⁾ FENG Yu¹⁾²⁾
 SHEN Junying¹⁾²⁾ LUO Wei^{1)2)†} TONG Xin^{1)2)‡}

1) (*Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

2) (*China Spallation Neutron Source, Dongguan 523803, China*)

(Received 9 October 2024; revised manuscript received 21 November 2024)

Abstract

Inelastic neutron scattering is a pivotal technique in materials science and physics research, revealing the microscopic dynamic properties of materials by observing the changes in energy and momentum of neutrons interacting with matter. This technique provides important information for quantitatively describing the phonon dispersion and magnetic excitation of materials. Inelastic neutron scattering spectrometers can be divided into triple-axis spectrometers and time-of-flight spectrometers, according to the method of selecting monochromatic neutrons. The former has high signal-to-noise ratio, flexibility, and precise tracking capabilities for specific measurement points, while the latter significantly improves experimental efficiency through various measures. The application of inelastic neutron scattering spectrometers is quite extensive, playing an indispensable role in advancing frontier scientific research in the study of mechanisms in various materials such as magnetism, superconductivity, thermoelectrics, and catalysis. The high-energy inelastic spectrometer at the China Spallation Neutron Source is the first time-of-flight neutron inelastic spectrometer in China, achieving high resolution and multi-energy coexistence with its innovative Fermi chopper design. Additionally, the number of available single neutron beams in the experiment of this facility has reached the international leading level.

Keywords: inelastic neutron scattering, triple-axis neutron scattering spectrometer, time-of-flight neutron scattering spectrometer, Fermi chopper

PACS: 25.40.Fq, 28.20.Cz, 29.30.Hs, 78.70.Nx

DOI: 10.7498/aps.74.20241412

CSTR: 32037.14.aps.74.20241412

^{*} Project supported by the Sun Yat-sen University Technology Development (Commission) Contract, China (Grant No. SYSU-74130-20191017-0001), the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2020YFA0406000), and the National Science Fund for Distinguished Young Scholars of China (Grant No. 12425512).

[#] These authors contributed equally.

[†] Corresponding author. E-mail: luowei@ihep.ac.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: tongxin@ihep.ac.cn

专题: 关联电子材料与散射谱学

复杂晶格动力学与能源材料的中子散射研究*

任清勇^{1)2)3)†} 王建立⁴⁾ 李曷⁵⁾ 马杰⁶⁾ 童欣¹⁾²⁾³⁾

1) (散裂中子源科学中心, 东莞 523803)

2) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

3) (广东省极端条件重点实验室, 东莞 523803)

4) (东莞理工学院, 中子散射与先进光源科学技术中心, 东莞 523000)

5) (中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

6) (上海交通大学物理与天文学院, 上海 200240)

(2024 年 8 月 26 日收到; 2024 年 10 月 23 日收到修改稿)

晶格动力学是众多前沿能源材料的重要物理基础. 许多优秀的能源材料具有亚晶格嵌套结构, 其晶格动力学非常复杂, 这给理解材料的物理机制带来了巨大挑战. 中子散射技术兼具高的能量和动量分辨率, 可以同时表征物质结构和复杂晶格动力学, 近年来在研究能源材料物理机制方面发挥了重要作用. 本文首先详细介绍了能源材料研究中常用的几种中子散射技术, 包括中子衍射、中子全散射、准弹性中子散射以及非弹性中子散射等. 然后, 综述了近年来以中子散射为主要表征方法在能源材料领域所取得的一些重要研究进展, 包括超离子热电材料中的超低晶格热导率、固态电解质中的离子扩散机制、压卡材料中的塑晶态相变与构型熵、光伏材料中的晶格非谐性与载流子输运以及磁卡制冷材料中的一级磁-结构相变等. 在这些能源转换与存储材料中, 晶格动力学并不是独立起作用的, 它们在宏观物理性质中的作用总是通过不同自由度如亚晶格、电荷、自旋等的复杂关联作用或相互耦合来实现的. 通过这些典型实例, 希望为能源材料与晶格动力学的进一步深入研究提供参考.

关键词: 中子散射, 热电材料, 固态电解质, 热卡效应**PACS:** 28.20.Cz, 73.50.Lw, 66.30.H-, 75.30.Sg**DOI:** 10.7498/aps.74.20241178**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241178

1 引言

物质的微观结构是研究其宏观物理现象的基础, 然而许多物理现象无法仅通过晶体结构来完全解释. 根据量子力学与固体理论, 构成固态物质的原子、离子、分子等基元会在由周围其他基元构建的势场中进行振动, 且这些振动的能量具有量子化特征, 被称为声子准粒子; 而各基元之间形成的集体振动使声子的能量与动量呈现特定的依赖关系,

被称为声子色散谱或简称声子谱^[1]. 声子蕴含着基元的动能与势能信息, 是理解物质热学性质的重要基础, 包括内能、比热、相变、热传导、热膨胀等^[2]. 这些现象和性能构成了很多前沿能源材料的重要物理基础, 因此晶格动力学逐渐成为相变制冷与储能、热电转换、电池储能、光伏发电等能源材料的重要研究方向 (见图 1)^[3-6].

以半导体热电材料为例, 好的性能需要同时具备良好的电输运性能和尽可能低的晶格热导率^[7]. 在电输运方面, 影响载流子迁移率的多种散射势都

* 国家自然科学基金 (批准号: 12474024, 52101236)、广东省自然科学基金 (批准号: 2021B1515140014) 和广东省极端条件重点实验室 (批准号: 2023B1212010002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: renqy@ihep.ac.cn

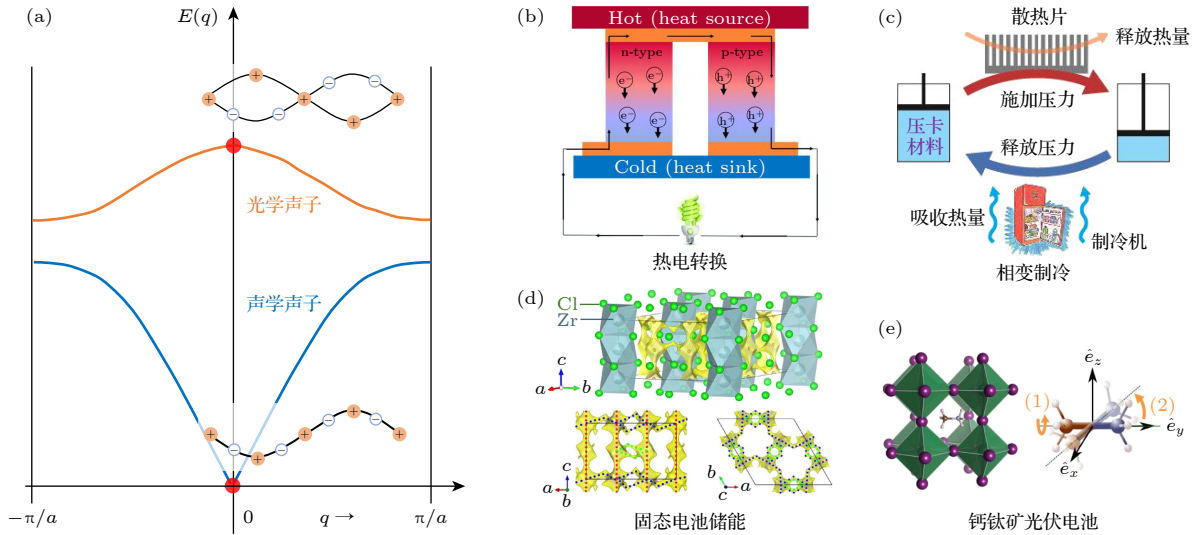


图1 晶格动力学与能源材料 (a) 声学声子振动、光学声子振动及声子色散谱; (b) 热电转换材料与输运性质^[5]; (c) 压卡相变制冷与相变熵^[6]; (d) 固态电池之固态电解质与离子扩散动力学^[4]; (e) 光伏电池与晶格振动^[3]

Fig. 1. Lattice dynamics and energy materials: (a) Lattice vibrations and phonon dispersion; (b) thermoelectric materials and transport properties^[5]; (c) barocaloric effect and phase transition entropy change^[6]; (d) solid-state electrolyte and ionic diffusion^[4]; (e) solar cell and lattice vibrations in perovskites^[3].

与晶格振动密切相关, 包括声学声子形变势、光学声子形变势、压电散射和极化光学声子散射等^[8]. 而在晶格热导方面, 声子是能量传输的载体, 其群速度、寿命或平均自由程以及态密度等因素决定了热导率的大小^[9-12]. 因此, 深入研究晶格动力学对于热电材料的发展至关重要.

近年来, 能源材料的研究逐渐转向复杂的晶体结构体系, 这些材料的晶格动力学也变得异常复杂^[12-16]. 大多数具有本征低热导的热电材料都具有非常复杂的晶体结构, 包括超大的晶胞^[17-19]、大量的有序或无序空位缺陷^[20,21]、局域畸变或无序^[22-24]、主客体原子或分子^[25,26]、铁电或化学失稳、嵌套亚晶格等特征^[27,28]. 与此同时, 晶体结构的复杂与多样化使得相关材料的声子谱也呈现出极端复杂性, 如具有超低的声学声子截止频率^[18]、或很强的非谐性^[29,30]、或明显的声子软化或过阻尼^[31,32]、或布里渊区中心光学声子软化的“瀑布现象”^[28,33]、或声学支与光学支之间的“避免交叉”等^[25,34]. 在超离子固态电解质中, 部分亚晶格中的离子具有长程扩散行为, 而这些扩散行为与其他亚晶格的热振动密切关联^[35-39]. 在光伏钙钛矿材料方面, 晶格中多面体表现出巨非谐性振动, 而有机分子则具有局域旋转运动行为, 这些复杂晶格动力学是驱动材料发生结构相变的重要物理基础, 同时也赋予相关材料高效的热载流子输运特性^[3,40,41]. 在相变制冷或储能

材料中, 晶格熵变是总熵变的一个重要贡献来源, 而分子的局域转动赋予晶格熵非常大的构型熵^[42].

复杂的晶体结构与晶格动力学构成了许多新型能源材料的重要物理基础, 但同时也给相关材料物理机制的理解带来了巨大的挑战. 作为第一个被引入物理学的元激发准粒子, 晶格振动声子已有90多年的研究历史^[43], 并发展了丰富的研究方法, 包括理论模拟和实验表征. 特别是在理论计算方面, 从密度泛函理论到机器学习分子动力学, 晶格动力学的模拟可以准确复现实验结果^[12]. 然而, 随着能源材料晶体结构与晶格动力学的复杂化, 通过理论模拟来理解晶格动力学的研究思路面临着巨大挑战. 这些挑战不仅来自于理论模型的构建, 更源自对相关微观物理图像的准确把握的不足. 面对这些挑战, 利用实验手段直接表征晶格动力学变得至关重要. 表征晶格动力学的实验方法有很多, 包括拉曼、布里渊散射和中子散射等. 其中, 中子散射同时具有高的能量与动量分辨率, 是研究物质结构与晶格动力学最有效的方法之一. 近20年来, 基于中子散射技术的晶格动力学研究为许多能源材料的深入理解和性能优化提供了丰富而准确的信息^[44,45].

本文就中子散射技术及其在能源材料微观结构与晶格动力学研究中取得的一些重要成果进行回顾和探讨. 首先介绍中子在功能材料微观结构解析、晶格动力学表征方面的关键技术优势; 然后

以超离子热电材料为例, 介绍中子散射技术在超低晶格热导率机制研究中取得的成功; 以固态电解质为例, 揭示离子扩散与晶格振动之间的关键作用机制; 以塑晶材料为例, 揭示塑晶态相变、构型熵与压卡制冷之间的内在关联; 最后介绍晶格振动与电荷、自旋等之间的相互作用, 为理解更多的能源材料提供基础。

2 晶格动力学的中子表征方法

2.1 中子基本特性

在物质结构和晶格动力学研究中, 中子散射技术之所以重要, 主要源于中子的特殊性质^[46,47]。

1) 中子为电中性粒子(图 2(a)), 穿透深度大, 可以表征物质内部或体态信息, 开展材料无损检测, 同时便于加载各种极端样品环境, 包括超低温、极高温、强磁场、压力等, 满足各种测量需求. 2) 中子主要与原子核发生散射作用, 不同于 X 射线或电子束, 后者主要与原子核外电子云相互作用(图 2(b)). 作用方式的不同决定了各元素的 X 射线或电子束

的散射截面与原子序数成正比, 而中子散射截面则与原子序数无关, 且在相邻元素之间变化很大. 如图 2(c)^[47,48]所示, 中子可以测量轻元素, 如 H, Li 等, 这些都是能源材料中比较重要的元素; 同时, 中子能够区分原子序数相邻的元素和同位素, 与 X 射线形成很好的互补. 3) 中子由一个上夸克和两个下夸克组成, 这种结构赋予中子一个自旋磁矩, 使其能够与核外未配对的电子发生磁散射, 在磁结构解析与自旋激发测量方面具有独特的优势. 4) 中子的质量很大(约为 1842 个电子质量), 波长为原子尺度(埃米量级)的中子比相应的 X 射线的能量低很多, 与物质中的元激发能量相当. 中子散射(相比光散射)可以覆盖大的能量与动量范围, 并拥有相对较高的能量与动量分辨率, 因此是同时表征物质结构和测量晶格动力学的最佳手段之一, 可以用来研究离子扩散、分子旋转、晶格集体振动(声子)、晶体场等多种晶格动力学行为(图 2(d))^[49], 为材料物理性能的理解提供更直观的物理图像^[44,45,50]; 这种低能量特性也使中子对物质的扰动接近于平衡态, 符合线性响应近似, 但在 X 射线散射实验中

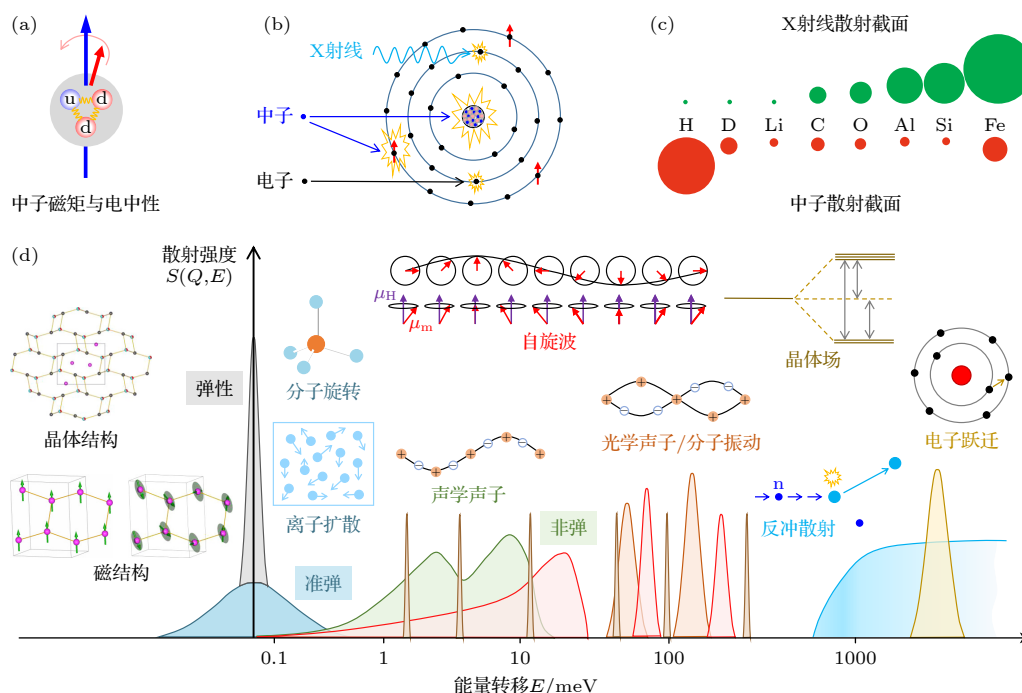


图 2 中子散射技术概述 (a) 由一个上夸克和两个下夸克组成的中子为电中性粒子, 并带一个磁矩; (b) 中子、电子和 X 射线与物质的作用方式; (c) 中子散射截面与 X 射线散射截面对比^[47,48]; (d) 弹性、准弹性和非弹性中子散射技术覆盖的能量范围以及可测量的物理内容^[49]

Fig. 2. Overview of neutron scattering technology: (a) Neutron is a neutral particle with a magnetic moment; (b) the interactions of neutrons, electrons and X-rays with matter; (c) neutron and X-ray cross sections for some typical elements^[47,48]; (d) the energy range spanned by the elastic, quasi-elastic and inelastic neutron scattering technologies and the typical physical contents in the energy range^[49].

这种近似并不总是成立的。

根据费米黄金定则, 由中子散射实验直接获得的信息为双微分散射截面:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{\sigma}{4\pi} \frac{k_f}{k_i} NS(\mathbf{Q}, \omega), \quad (1)$$

其中, σ 为样品中元素的中子散射截面, k_i 和 k_f 入射和散射中子波矢, N 为原子数. $S(\mathbf{Q}, \omega)$ 被称为动力学结构因子, 向内从底层统计理论方面可以表达为

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \iint G(\mathbf{r}, t) e^{i(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} d\mathbf{r} dt, \quad (2)$$

$$G(\mathbf{r}, t) = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)] \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(0)] \right\rangle, \quad (3)$$

式中, $G(\mathbf{r}, t)$ 为 van Hove 关联函数, 描述 $t = 0$ 时刻 $\mathbf{r}$ 位置的原子 j 与 t 时刻在 $\mathbf{r}' + \mathbf{r}$ 位置的原子 i 之间的关联, 这里包含了时间与空间的关联. 向外到凝聚态物理层级, $S(\mathbf{Q}, \omega)$ 可以描述为

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2NM} e^{-Q^2 \langle u^2 \rangle} \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\mathbf{Q} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}_j(\mathbf{q})|^2}{\omega_j(\mathbf{q})} \times [n(\omega) + 1/2 \pm 1/2] \times \delta(\mathbf{Q} \pm \mathbf{q} - \boldsymbol{\tau}) \times \delta[E_f - E_i \pm \hbar\omega(\mathbf{q})]. \quad (4)$$

该式表示中子与样品发生能量转移并在样品中产生 (+) 或湮灭 (-) 一个声子的过程. $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ 为散射矢量, $\boldsymbol{\tau}$ 为晶格倒格矢, $\mathbf{q}$ 和 $\hbar\omega(\mathbf{q})$ 为激发态准粒子的波矢与能量, 两个狄拉克 δ 函数分别对应 (3) 式中位置 $\mathbf{r}$ 与时间 t 的傅里叶变换, 并约束散射事件遵守动量守恒与能量守恒 [46,47,51]. $\boldsymbol{\varepsilon}_j(\mathbf{q})$ 为声子简正模的极化矢量, 在实验测量中可以用来区分横波声子和纵波声子; $e^{-Q^2 \langle u^2 \rangle}$ 为德拜-沃勒因子 (Debye-Waller factor).

根据中子与物质散射过程中是否发生能量转移, 即 (4) 式中 $\hbar\omega(\mathbf{q})$ 或 $E_f - E_i$ 是否为零, 中子散射可分为弹性散射 (elastic scattering) 和非弹性散射 (inelastic scattering) (图 2(d)), 对应不同类型的谱仪与测量信息. 其中弹性散射包括中子衍射 (diffraction)、全散射 (total scattering)、漫散射 (diffuse scattering)、小角中子散射 (small angle neutron scattering, SANS)、中子反射 (neutron reflection) 等, 而非弹类包括有准弹性 (quasi-elastic neutron scattering, QENS) 与非弹性 (inelastic neutron scattering, INS) 散射. 下面将介绍相关谱仪的结构、功能和优缺点.

2.2 弹性散射与微观结构表征

1) 中子衍射谱仪与原理. 中子衍射是弹性散射技术中最常用的方法. 与 X 射线衍射和电子衍射类似, 中子衍射也是表征物质晶体结构的常用手段, 均遵循布拉格衍射定律. 目前主流的中子源有两种, 一种是连续式中子源 (多为反应堆中子源, 如法国的 ILL、美国的 NIST 和 HFIR、德国的 FRM II、澳大利亚的 ANSTO 以及我国的 CMRR 和 CARR), 另一种为脉冲式中子源 (多为散裂中子源, 如日本的 J-PARC、美国的 SNS、英国的 ISIS 以及中国的 CSNS). 两种不同中子源的衍射谱仪结构和工作方式也有所不同. 反应堆中子源的衍射谱仪与传统 X 射线衍射谱仪类似, 采用单一波长的中子, 通过扫描不同的散射角 2θ , 依次测量不同的衍射峰 d_{hkl} (图 3(a)). 因此, 在这类固定波长的衍射实验中, 2θ 和 d_{hkl} 是布拉格公式中的两个主要变量 (图 3(b)). 脉冲式中子源的衍射谱仪则有不同结构, 该类衍射谱仪的探测器角度固定, 慢化器 (将高能质子打靶产生的高能中子的能量从 MeV 量级降低到 meV 量级的装置) 与探测器之间的中子飞行距离固定 (图 3(c)), 通过测量中子的飞行时间 (time of flight, *tof*), 可得到中子的速度或波长或能量 (图 3(d)). 利用每个脉冲中不同速度或一定带宽的中子, 可以逐一测得不同的衍射峰. 因此, 脉冲中子衍射谱仪测量过程中的两个变量为 *tof* 和 d_{hkl} (图 3(d)).

2) 中子衍射技术的优势. 在能源材料的研究中, 掺杂、缺陷、无序占位、短程序、超大晶胞、低对称性等都是在结构表征中经常遇到的难点. 与电子和 X 射线不同, 中子可以探测轻元素、区分临近元素和同位素, 在掺杂和缺陷分析中优势明显. 另一方面, 超大晶胞和低对称性意味着更多更密的布拉格衍射峰, 准确的表征需要高的谱仪分辨率. 通量低和聚焦难度大决定了中子衍射谱仪的分辨率无法与 X 射线衍射谱仪相媲美, 尤其是同步辐射 X 射线衍射谱仪, 如英国 Diamond 光源的 I11 衍射仪的最佳分辨率可达 $\Delta d/d \sim 10^{-5}$. 但近年来, 基于散裂中子源和退耦合慢化器技术的发展, 使得高分辨率中子衍射谱仪成为可能, 如日本 J-PARC 的 SuperHRPD 衍射谱仪的分辨率可以达到 $\Delta d/d \sim 10^{-4}$ 量级, 能够满足大多数大晶胞和复杂结构体系的测量需求.

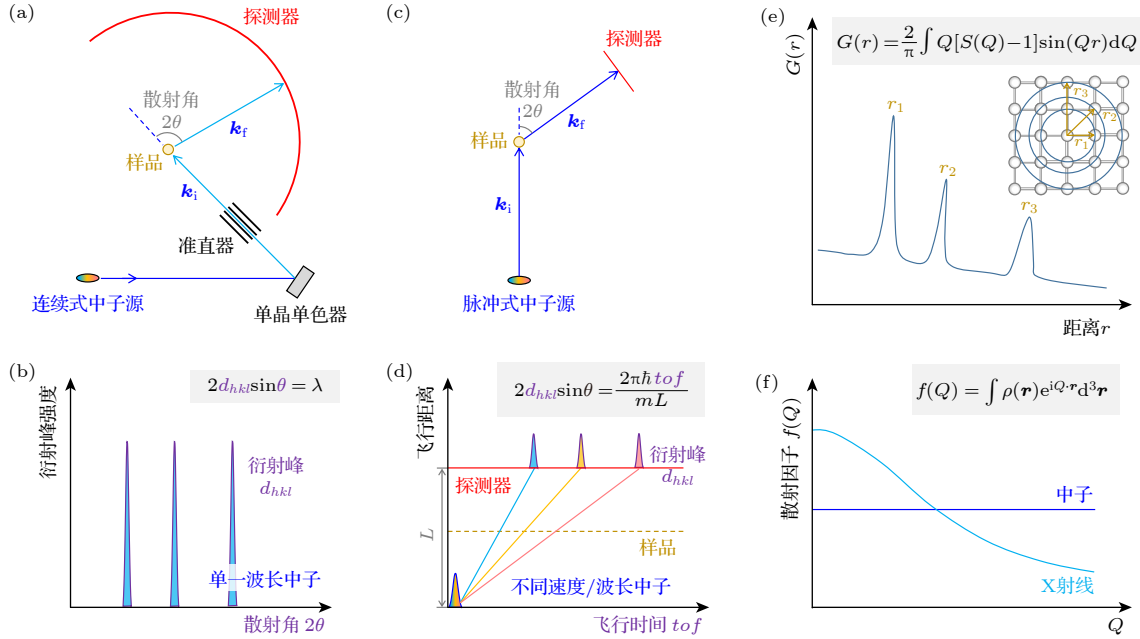


图 3 弹性中子散射谱仪 (a), (b) 基于连续式中子源的中子衍射谱仪结构及其测量原理. (c), (d) 基于脉冲式中子源的中子衍射谱仪结构及其“时间-距离飞行图”与测量原理. 两种不同类型衍射谱仪的布拉格公式中的变量不同, 由紫色字体给出, 图中蓝色线代表宽波段中子的飞行路线, 其他颜色代表单色中子飞行路线. (e) 中子全散射与对分布函数原理, 通过对结构因子 $S(Q)$ 进行傅里叶变换, 可以测量实空间的分布函数 $G(r)$. (f) 原子散射因子 $f(Q)$ 的对比, X 射线的 $f(Q)$ 随动量转移 Q 的增大迅速衰减, 而中子的几乎不变, 因此中子衍射更容易获得大 Q 处的布拉格衍射峰, 动量转移 $Q = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$, $\mathbf{k}_i$ 表示入射中子波矢, $\mathbf{k}_f$ 表示散射中子波矢.

Fig. 3. Neutron diffraction spectrometers: (a), (b) Structure and measurement principle of a neutron diffraction spectrometer based on a continuous neutron source. (c), (d) Structure of a neutron diffraction spectrometer based on a pulsed neutron source and its time-distance diagram or measurement principle, the formats of the Bragg function for these two kinds of diffractometers are different and their variables are marked with purple color. The blue line in the figure represents the flight path of broadband neutrons, and other colors represent the flight paths of monochromatic neutrons. (e) The neutron total scattering and pair distribution function principle, through the Fourier transform of the structure factor $S(Q)$, the real space distribution, $G(r)$, could be measured. (f) Comparison of atomic scattering factor, $f(Q)$, $f(Q)$ for X-ray decays rapidly with momentum transfer Q , while $f(Q)$ for neutron remains almost unchanged, so neutron diffraction is more easily to obtain Bragg diffraction peaks at large Q , the momentum transfer Q can be obtained by subtract scattered neutron wavevector $\mathbf{k}_f$ from the incident neutron wavevector $\mathbf{k}_i$, $Q = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$.

在晶体结构解析方面, 另一个重要参数是原子位移参数 (atomic displacement parameters, ADP) 或均方位移 (mean-square displacement, MSD), 对应 (4) 式中的 $\langle u^2 \rangle$, 在衍射谱学上表现为原子振动对散射因子的影响, 即布拉格衍射峰强随 Q 的增大而发生系统性减弱的现象. 高质量、大 Q 范围的衍射谱采集可以获得精准的三维 ADP, 为晶格动力学谱学的理解提供原子层级的实空间信息 [21]. 正如前面内容所介绍的, 脉冲中子衍射谱仪的分辨率相对较高, 且容易获取大 Q 范围的衍射峰, 是分析 ADP 的最佳手段之一.

3) 短程序与无序结构表征. 弹性中子散射也为无序结构和短程序结构的解析提供了很多解决方案. 其中应用最广的是中子全散射谱仪, 此类谱仪借助对分布函数 (pair distribution function, PDF) 技术, 通过对倒空间中的结构因子 $S(Q)$ 进行傅里

叶变换实现对正空间中原子有序性的测量 (图 3(e)), 为局域无序、晶格畸变、非常规振动等提供不同视角的信息 [22,52,53]. 脉冲中子衍射谱仪可以通过超宽带宽中子获得更大的 Q ($Q = 4\pi\sin\theta/\lambda$) 空间测量, 且中子的原子散射因子 (atomic form factor) 不随 Q 的增大而衰减 (图 3(f)), 因此在 $S(Q)$ 的傅里叶变换与 PDF 分析方面比 X 射线更具优势. 在固态电解质材料的离子分布与扩散通道分析中, 一种有效的方法是中子衍射结合最大熵法 (maximum entropy method, MEM). 这里应用信息熵最大化的基本原理, 可以克服传统晶体学的限制, 有效解析大范围内离子的无序排列 [31,39,54]. 中子漫散射谱仪也为短程序或无序的表征提供了另外一种方案 [55], 这种技术利用单晶样品, 可以观察到整个三维倒易空间中由短程序或无序引起的漫散信号, 进而利用逆蒙特卡罗方法还原实空间中原子的排列情况 [56]. 此

外, 单晶漫散射技术还衍生出了 3 维 PDF 技术^[57].

除中子衍射、全散射和漫散射等, 弹性中子散射还包括有小角中子散射、中子反射、中子成像等技术. 小角中子散射可以表征纳米或更大尺度的不均匀结构和尺寸分布等, 如孔洞、缺陷、颗粒、内表面^[58,59]; 中子反射谱仪可以用来分析薄膜的厚度、界面粗糙度、聚合物薄膜成分分布等信息^[60,61]; 而中子成像可以分析亚微观尺度的器件结构等^[62-64].

2.3 非弹性/准弹性散射与晶格动力学表征

1) 非弹性/准弹性中子散射谱仪与原理. 非弹性和准弹性中子散射过程同时涉及到动量和能量的转移, 并遵循动量与能量守恒定律. 动量转移 Q 决定于散射前后的中子波矢 k_i 和 k_f 以及二者之间的散射角 2θ , 而能量转移则取决于散射前后的能量差值 $E_i - E_f$. 散射角 2θ 由谱仪的几何结构所决定, 是较容易确定的参数. 但是, 中子探测器无法直接测量中子的能量, 需要借助其他方法. 中子能量的测定主要有两种方法. 第 1 种方法是利用布拉格衍射定律, 通过调整单晶衍射的角度, 来选择并确定中子的波长或能量. 这种方法常见于连续式中子源, 除了样品坐标上的转轴来确定散射角 2θ 外, 还需要在样品前后各放置一个转轴用来操作单色器单晶和分析器单晶的转角, 因此这类谱仪被称之为三轴谱仪 (triple axis spectrometer), 见图 4(a). 另外一种方法是利用固定距离 L 的中子飞行时间 tof 来确定中子的速度或能量, 这种方法常见于脉冲式中子源. 为了方便做能量减法, 需要 E_i 和 E_f 中的一个参数为单一数值. 具体的做法可以是在样品前放置一个单色斩波器使 E_i 变为单一数值, 也可以在样品后放置一个单色分析器, 使探测器测得的中子能量 E_f 为单一数值, 前者被称之为直接几何非弹谱仪 (direct geometry), 见图 4(c), (d), 后者被称之为间接几何或逆几何非弹谱仪 (indirect/inverted geometry), 见图 4(e), (f).

在色散谱的表征中, 三轴谱仪由于在样品前后都是单色能量, 因此需要沿着四维色散谱 (3 个动量维度和一个能量维度) 中的某一条线进行扫描, 一般采用固定动量扫能量 (constant- Q scanning) 和固定能量扫动量 (constant- E scanning) 两种方式. 而脉冲式的直接几何与间接几何谱仪由于只需单色化一端的能量, 借助广角探测器和单晶样品旋转, 可以直接测绘出完整的四维色散谱. 因此, 在

测量四维色散谱全谱方面, 脉冲式非弹谱仪比三轴谱仪的测试效率更高. 然而, 三轴谱仪可以沿着色散谱中某条固定的直线, 更加高效地追踪晶格动力学随温度场、磁场、应力场等的变化趋势^[44].

2) 能量分辨率. 能量分辨率是非弹性和准弹性中子散射谱仪的一个重要指标. 以直接几何谱仪为例, 能量分辨率与慢化器的能量展宽、慢化器到样品的距离、样品到探测器的距离、单色斩波器的频率、入射中子的能量、能量转移数值等相关^[65]. 中子散射谱仪的能量分辨率一般由弹性散射位置的能量展宽与入射中子能量之间的比值, 即 $\Delta E/E_i$, 来描述. 大多数直接几何谱仪的能量分辨率都在 3%—10% 之间, 少数冷中子能量段的谱仪分辨率可以达到 1% 左右. 以日本 J-PARC 的冷非弹直接几何谱仪 AMATERAS 为例, 3.134 meV 的入射中子能量的分辨率可以达到 $\sim 1.7\%$, 分辨率绝对值为 $\Delta E \sim 53 \mu\text{eV}$. 逆几何谱仪一般具有更长的中子飞行距离, 特别是样品到探测的飞行距离 (见图 4(e)), 可以提供更高的分辨率, 如美国 SNS 的 BASIS 谱仪的分辨率可以高达 $\sim 0.1\%$, 其绝对值大约在 $3.5 \mu\text{eV}$. 但是逆几何谱仪的探测器聚集于样品周围, 单位立体角内的覆盖面积很小, 以致其动量分辨率相较直接几何谱仪要低很多. 根据两种不同几何谱仪的分辨率特征, 直接几何谱仪一般用来测量声子色散谱与声子态密度, 而逆几何谱仪一般用来研究离子扩散、大分子振动等行为. 需要指出的是, 冷中子直接几何谱仪由于其较高的能量分辨率, 也经常被应用于离子扩散和大分子振动等动力学的测量.

3) 准弹性中子散射技术. 如图 2(d) 所示, QENS 本质上是 INS 的一种极限情况. 但是, 有别于 INS 用来测量晶格中能量偏离弹性峰较远且具有量子化特征的动力学行为, QENS 主要用来描述凝聚态物质中的扩散和旋转等非量子化的无序运动^[66,67]. 中子与物质中无序运动原子之间的小的能量转移会给弹性峰带来多普勒展宽, 因此 QENS 一般包含两部分, 由 δ 函数卷积谱仪分辨率来描述的弹性散射部分和由洛伦兹峰描述的、紧贴弹性峰两边的准弹性部分 (见图 5(a)). 在能源材料研究中, 参与无序运动较多的 H, Li, Cu 和 Ag 等元素都具有较大非相干散射截面 (incoherent cross-section)^[46], 因此相关的 QENS 信号主要为非相干散射过程, 对应晶格中基元的自运动而非集体运动. 如图 5(a) 所示, 弹性信号 $S(Q)$ 与原子振动的幅度 $\langle u^2 \rangle$ (即

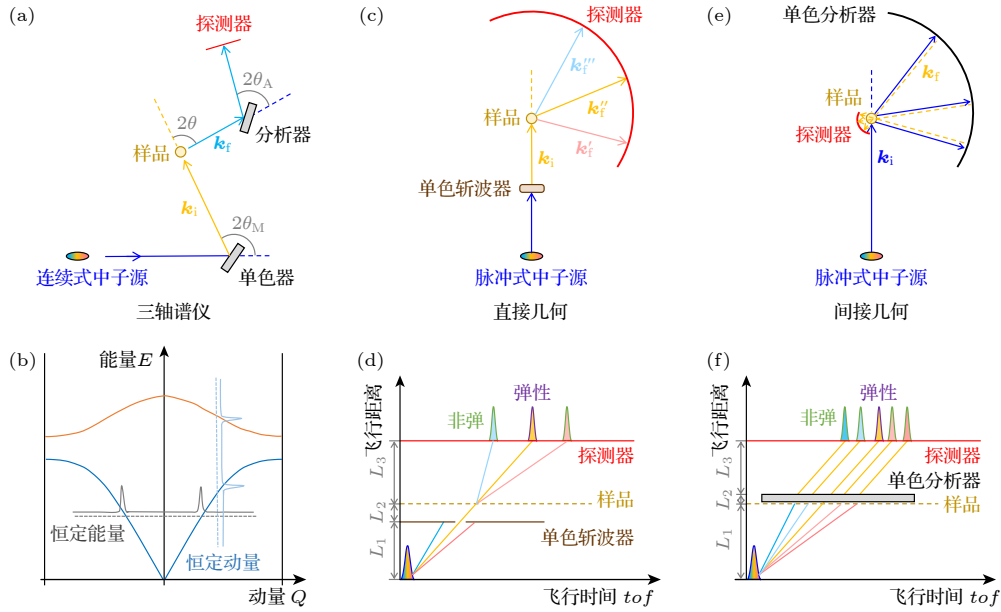


图4 非弹性中子散射谱仪 (a) 基于连续式中子源的三轴谱仪示意图, 具有3个可以独立转角的运动机构, 分别是单色器、样品台和分析器; (b) 三轴谱仪测量色散谱的两种方式, 恒定能量扫动量和恒定动量扫能量; (c) 基于脉冲式中子源的直接几何非弹性中子散射飞行时间谱仪 (简称直接几何) 示意图; (d) 直接几何非弹性谱仪的“时间-距离飞行图”与工作原理, 脉冲式白光中子通过单色斩波器选出单一能量中子, 该单色中子与样品发生非弹性散射后, 能量和速度发生增减, 通过中子通过样品和探测器之间固定距离的飞行时间可以确定散射后的中子能量, 结合散射中子的角度和散射前的中子能量, 便可确定非弹性散射过程中的能量转移和动量转移; (e) 基于脉冲式中子源的间接几何非弹性中子散射飞行时间谱仪 (简称间接几何或逆几何) 示意图; (f) 间接几何非弹性谱仪的“时间-距离飞行图”与工作原理, 该类型谱仪在样品前没有单色斩波器, 但在样品后放置单色分析器. 图中蓝色线代表宽波段中子的飞行路线, 其他颜色代表单色中子飞行路线

Fig. 4. Inelastic neutron scattering spectrometer: (a) Schematic diagram of a triple-axis spectrometer based on a continuous neutron source, which has three independently rotating axis, corresponding to the monochromator, the sample stage, and the analyzer. (b) Two methods for a three-axis spectrometer to scan a dispersion, constant-energy scan and constant-momentum scan. (c) Schematic diagram of a direct-geometry inelastic neutron scattering time-of-flight spectrometer based on a pulsed neutron source. (d) The time-distance diagram or measurement principle of a direct geometry inelastic spectrometer, a bunch of single-energy neutrons are selected by a monochromatic chopper from the pulsed white beam. Then the single-energy neutrons will be inelastically scattered by the sample and their energy and speed will become larger or smaller; the neutron energy after scattering can be determined by the neutron flight time through a fixed distance between the sample and the detector; combined with the angle of the scattered neutron and the neutron energy before scattering, the energy transfer and momentum transfer during the inelastic scattering process can be determined. (e) Schematic diagram of an indirect geometry inelastic neutron scattering time-of-flight spectrometer based on a pulsed neutron source. (f) The “time-distance flight diagram” and working principle of the indirect geometry inelastic spectrometer, this type of spectrometer does not have a monochromator before the sample, but a monochromator analyzer is placed after the sample; the blue line in the figure represents the flight path of broadband neutrons, and other colors represent the flight paths of monochromatic neutrons.

均方位移) 相关, 二者之间的具体关联可以由公式 $S(Q) \propto \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle / 3)$ 来描述^[68]. 准弹性峰的展宽 (half width at half maximum, HWHM) 反映无序运动的特征时间, 根据 HWHM 的动量依赖曲线可以确定离子扩散的不同方式, 如长距离扩散的 Fick 模型, 扩散距离为某一常数的 Chudley-Elliott 模型和扩散距离具有一定分布方式的 Hall-Ross 模型等 (图 5(b))^[69]. 而由弹性散射强度与总散射强度之间的比值构成的弹性非相干结构因子 (elastic incoherent structure factor, EISF) 则与扩散或分子转动的限域几何相关, 如铵基四面体沿

C_2/C_3 对称轴的旋转或在立方体的八个顶点之间旋转的 Cubic 模型等 (图 5(c))^[70].

4) 其他非弹性散射技术. 在四维色散表征方面, 除了中子散射技术, 还可以采用布里渊光散射 (Brillouin light scattering, BLS)^[71,72]、非弹性 X 射线散射 (inelastic X-ray scattering, IXS)^[73,74] 和四维电子损失谱散射 (four-dimensional electron energy-loss spectroscopy, 4D-EELS)^[75] 等. 在样品制备方面, 相比中子散射对大块单晶样品的要求, 以上这 3 种技术对样品量的需求很小, 有的甚至不需要单晶样品. 在晶格动力学表征内容方面, BLS

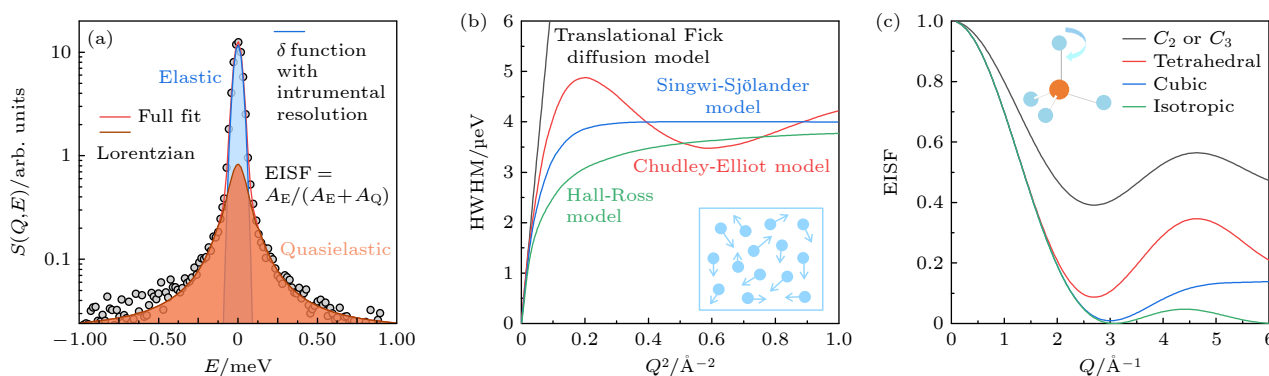


图5 准弹性中子散射数据分析方法 (a) 准弹性中子散射谱的拟合, 一般包括由 δ 函数卷积谱仪分辨率来描述的弹性散射部分和由洛伦兹峰描述的准弹性散射部分, 弹性峰面积 A_E 与总面积 $A_E + A_Q$ 之间的比例构成弹性非相干结构因子 EISF^[66]; (b) 准弹性散射的半高宽的动量依赖曲线可以用于研究不同的离子扩散模型^[69]; (c) EISF 与不同几何限域下的分子旋转模型^[70]

Fig. 5. Data analysis methods for QENS data: (a) A general decomposing of a QENS spectrum, comprising an elastic part described by a δ -function convoluted with instrumental resolution and a quasielastic part described with a Lorentzian profile, the ratio of the elastic area, A_E , to the total area, $A_E + A_Q$, defines the elastic incoherent structure factor (EISF)^[66]; (b) the Q -dependent width of QENS signal can be used to study different ionic diffusion models^[69]; (c) molecular rotation models under different geometric confinements and corresponding EISF profiles^[70].

只能测量声学声子, 且可覆盖的能量范围很小 (μeV 量级), 而 IXS 和 4D-EELS 则与 INS 一样可以测量比较完整的色散谱. 在能量分辨率方面, IXS 的分辨率一般在 meV 量级, 目前报道的最高值可以达到 $\sim 0.75 \text{ meV}$ 左右^[74], 但依然无法与 INS 媲美. 4D-EELS 的分辨率则更差, 一般在 $14\text{--}16 \text{ meV}$, 因此该技术主要应用于声子谱结构比较简单且能量很高的材料^[75]. 但是, 在这些非弹性散射技术中, 4D-EELS 具有最高的空间分辨率, 可以实现对薄膜、表界面、局域缺陷等的声子谱表征. BLS, IXS 和 4D-EELS 技术与三轴中子衍射谱仪类似, 在色散谱测量过程中都是沿着四维空间中的某一条线进行扫描的, 这与具有广角探测器的直接几何谱仪不同. 后者由于可以同时获得多个完整布里渊区的晶格动力学信息, 可以在使用粉末样品的情况下高效地获得带有中子权重 (不同的原子核散射截面导致的) 的声子态密度^[21,76].

3 超离子热电材料中的超低晶格热导率

基于塞贝克效应和帕尔贴效应的热电材料, 可以通过温度梯度将热能转换为电能, 在余热回收、固态制冷、深空探测等领域展现出重要的应用前景^[77,78]. 高性能的热电材料需要尽可能低的晶格热导率以保证器件在工作中能持续维系两端的温度梯度. 材料的晶格热导率可以由声子自由气模型

$\kappa_{\text{lat}} = 1/3cv^2\tau = 1/3cvl$ 描述, 其中 c , v , τ 和 l 分别代表比热、声子群速度、声子寿命和声子平均自由程^[79]. 在这些参数中, 声子群速和晶格比热与原子质量、化学键强弱和晶胞尺寸等有关, 是材料的本征属性, 调控难度较大. 在热电材料开发中, 常用的抑制晶格热导率的办法是通过引入不同的散射机制来缩短声子寿命或减小其平均自由程, 具体方法有声子非谐、电-声子相互作用、0 维点缺陷、1 维位错、2 维晶界散射和多尺度声子散射等^[9,79,80]. 近年来, 一些新的抑制晶格热导率的方法被提出, 包括晶格应力工程、高熵法和类液态声子行为等^[80-85]. 其中具有类液态声子行为的超离子 (superionic) 热电材料, 涉及到复杂晶体结构、离子迁移与结构稳定性、声子非谐以及横向声子模式的消失等问题, 是当下凝聚态物理和能源材料等领域的一个重要前沿研究.

在微观晶格结构上, 这类超离子材料是由稳定的刚性亚晶格和可迁移的类液态亚晶格组成 (图 6(a))^[85]. 在此类材料中, 刚性亚晶格可以保证良好的电学性能 (电子晶体), 而类液态亚晶格被认为可以有效抑制晶格热导率 (声子液体). 2012 年, Liu 等^[23] 提出了使用离子类液态行为来实现低晶格热导率的思路. 时至今日, 很多满足“声子液体-电子晶体”概念的超离子热电材料被发现和研究, 包 $\text{Cu}_{2-\delta}(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$, $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$, $(\text{Ag}, \text{Cu})\text{CrSe}_2$, Cu_5FeS_4 和硫银锗矿基材料等^[85]. 通过优化载流子浓度、控制晶格对称性、细化晶粒尺寸等方法, 这

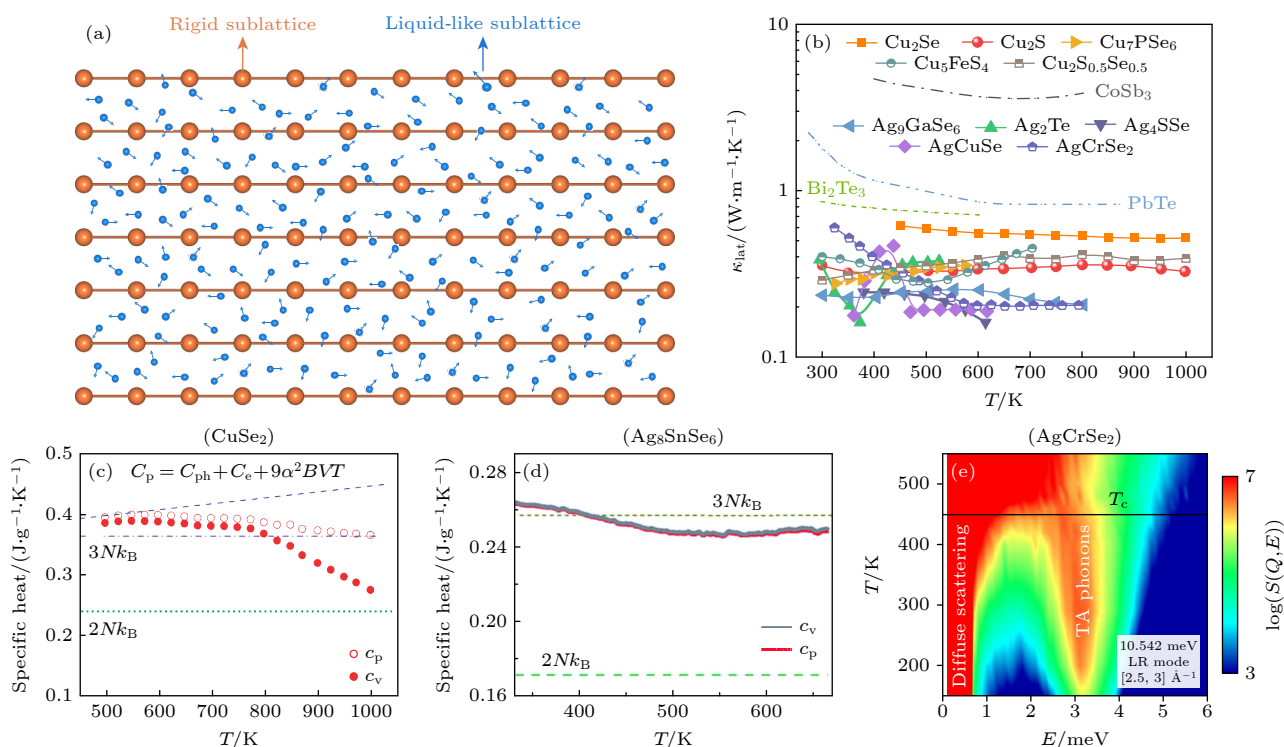


图6 超离子热电材料与超低晶格热导率 (a) 超离子热电材料的晶体结构示意图, 包括刚性亚晶格和类液态亚晶格^[85]; (b) 几种主要的超离子热电材料的晶格热导率及其与其他传统热电材料的对比^[85]; (c)–(e) 通过比热测量和粉末样品非弹性中子散射实验尝试说明类液态声子的有效性^[23,24,52]

Fig. 6. Superionic thermoelectric materials and ultra-low lattice thermal conductivity: (a) Schematic diagram of the crystal structure of superionic thermoelectric materials, comprising a rigid sublattice and a liquid-like sublattice^[85]; (b) lattice thermal conductivity of several main superionic thermoelectric materials and a comparison with that for other typical thermoelectric materials^[85]; (c)–(e) the attempts to demonstrate the validity of the liquid-phonon models for the ultralow lattice thermal conductivity through specific heat measurements and inelastic neutron scattering measurements on powder samples^[23,24,52].

类材料的热电优值可以被提高到 1.5 左右, 甚至 2.0 以上, 为热电材料的研究开辟了一个新的领域^[84,85].

相比传统热电材料, 超离子热电材料的最大优势是其具有极低的晶格热导率. 如图 6(b) 所示, 这类材料的晶格热导率一般都小于 1 W/(m·K), 甚至可以低到 0.1–0.2 W/(m·K), 这比传统热电材料的晶格热导率低 1–2 个数量级^[84,85]. 但是, 有关这类材料中超低晶格热导率的微观物理起源存在很大争议^[10,18,19,23,29,52,86–89].

一个流行的观点认为, 类液态亚晶格的振动没有剪切恢复力, 横向声子模式无法维系, 热量的有效传输通道减少, 从而导致材料的晶格热导率很低^[80]. Liu 等^[23,87]发现 Cu₂Se 和 Cu₃SnSe₆ 超离子材料中的高温等容热容小于杜隆-珀蒂极限, 并利用该现象尝试证明该类材料中存在类液态声子行为 (图 6(c), (d)). 2018 年, Li 等^[52]利用非弹性中子散射技术, 在 CuCrSe₂ 粉末样品中观测到 3.2 meV 左右的低频声子在超离子相变温度周围逐渐消失

的现象, 并将该行为归结为横向声学声子 (transverse acoustic phonon, TA) 的软化及其向漫散射信号的融入, 从而尝试佐证类液态声子在超低晶格热导率中的重要作用 (图 6(e)).

尽管如此, 类液态声子模型很快便受到了挑战. 离子的扩散是否影响声子振动模取决于二者之间的时间尺度对比. 如果液体中原子或离子在邻近平衡位置之间的跳跃时间短于晶格振动周期, 那么声子振动模便会被破坏. 相反, 如果原子或离子停留的时间大于振动周期的话, 声子振动与传输不会受到影响^[90]. 英国卢瑟福-阿普尔顿实验室的 Voneshen 等^[29]首先发起了挑战, 他们使用 QENS 技术发现 Cu₂Se 化合物中 Cu 的扩散跳跃时间尺度比一般 TA 声子的周期小很多, 只有 0.4 meV 以下的 TA 会被影响到. 2019 年, Xie 等^[91]借助扫描投射电子显微镜在实空间中观察到 AgCrSe₂ 中的 Ag 原子在超离子相变温度之上存在固态无序行为, 而非液态行为. 鉴于此, 涌现出很多新的有关

该类材料超低晶格热导率的解释, 包括低声子群速度^[92]、低声学声子截止频率^[18]、光学声子选择性破坏^[86]、声子非谐性散射^[29]以及晶格无序散射等^[91].

针对类液态声子模型是否是超离子化合物超低晶格热导率的物理起源的争议, 最简单直接的办法便是测量超离子相变前后的 TA 声子. 为此, Ren 等^[31]通过单晶样品生长和非弹性中子散射测量追踪了硫银锗矿基 Ag_8SnSe_6 样品在 (440) 布里渊区沿 [00 ℓ] 方向的 TA 声子的演化情况. 如图 7(a), (b) 所示, TA 声子在 300 K 和 450 K 都被很清晰地测量到, 超离子相变并没有有效抑制 TA 声子振动. 该结果直接从声子谱表征方面否定了离子扩散抑制 TA 声子热导的类液态声子模型. 为了揭示 Ag_8SnSe_6 中超低晶格热导率的主要原因, 我们使用日本 J-PARC 的冷非弹谱仪 AMATERAS (E_i 为 7.738 meV, $\Delta E \sim 0.223$ meV) 测量了 Ag_8SnSe_6

粉末样品在低温下的动力学结构因子 $S(Q, E)$. 在 8 K 极低温下, 2—4 meV 之间具有很多无色散特增的低频光学声子 (图 7(c)). 但这些低频声子随温度的升高发生快速的宽化, 表现出极大的声子非谐性行为 (图 7(d)—(f)). 声子非谐性散射随温度快速增强的行为与 Ag_8SnSe_6 样品晶格热导率从 20—50 K 快速降低的趋势一致^[31]. 微观晶格动力学与宏观输运性质高度一致, 这说明该材料中的极浅化学式能面与强声子非谐性是赋予该样品超低晶格热导率的主要物理机制^[31,93].

4 超离子相变与固态电解质新机理

在电池器件中, 电解质是一个重要的组成部分, 负责正负电极之间的离子传输, 从而使电池构成闭合的电流回路, 并有助于保持整个电池的电荷中性, 防止电荷失衡. 传统电池的电解质为液态材料,

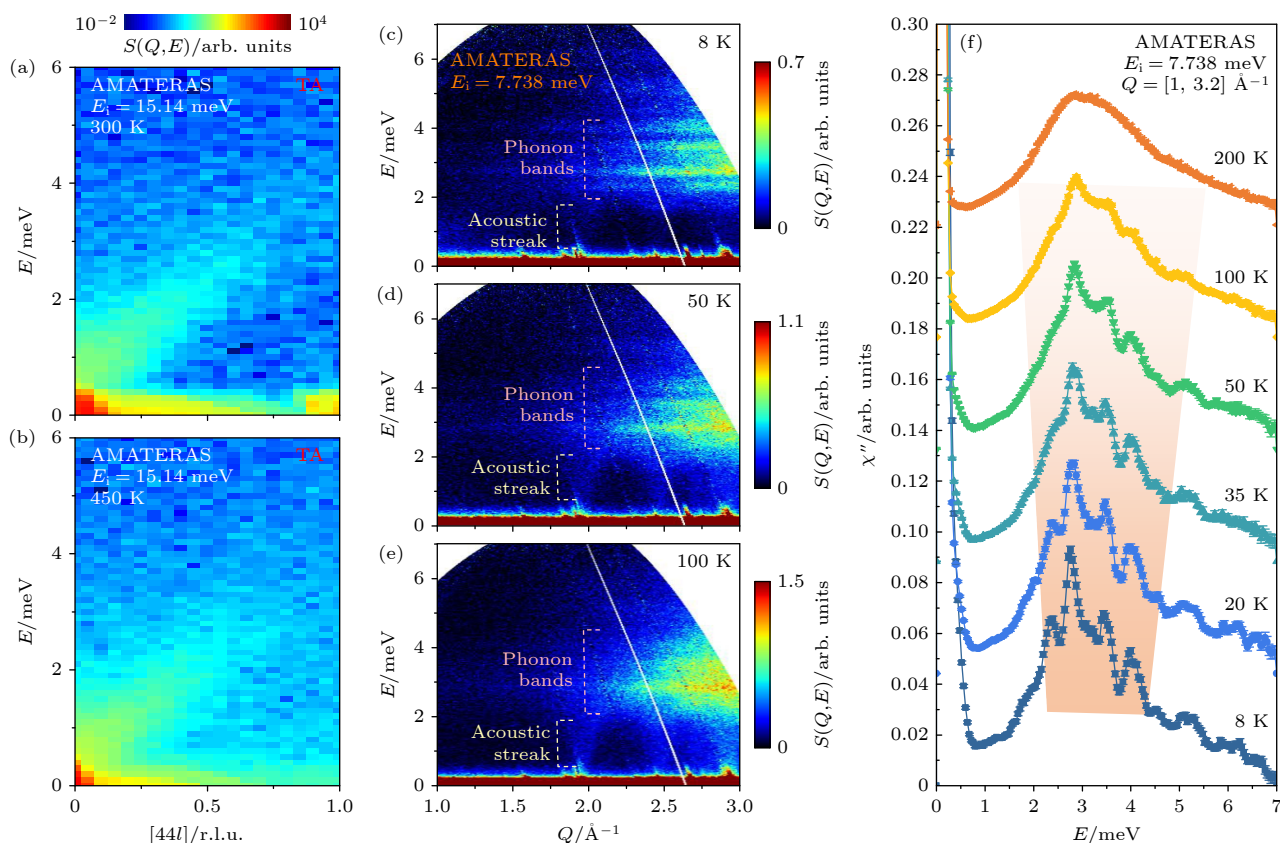


图 7 Ag_8SnSe_6 硫银锗矿化合物的晶格动力学与超低晶格热导率^[31] (a), (b) 300 K 和 450 K 温度下, 在日本 J-PARC 的冷非弹谱仪 AMATERAS 上测得的 Ag_8SnSe_6 单晶样品在 (440) 布里渊区沿 [00 ℓ] 方向的 TA 声子; (c)–(e) Ag_8SnSe_6 粉末样品在 8 K, 50 K 和 100 K 温度下的动力学结构因子 $S(Q, E)$; (f) 声子态密度峰形随温度升高而快速宽化

Fig. 7. Lattice dynamics and ultra-low lattice thermal conductivity of Ag_8SnSe_6 argyrodite compounds^[31]: (a), (b) TA phonons along the [00 ℓ] direction in the (440) Brillouin zone of the Ag_8SnSe_6 single crystal samples measured on the cold neutron spectrometer AMATERAS at J-PARC at 300 K and 450 K, respectively; (c)–(e) Dynamic structure factors $S(Q, E)$ of the Ag_8SnSe_6 powder samples at 8 K, 50 K and 100 K; (f) the peaks in the phonon density of states become broad quickly with increasing temperature.

存在泄漏、挥发和易燃等安全隐患. 为了克服这些缺点, 近年来固态电池概念被提出^[94,95], 其与传统电池的本质区别是将液态电解质更换为固态电解质. 固态电池具有更高的能量密度、更好的安全性、更宽的工作范围、更长的循环寿命等优点, 是离子电池研究的一个重要方向, 而发展具有高离子电导率的固态电解质是核心研究内容之一^[37]. 固态电解质的研究面临很多难点, 包括离子输运机理、电化学性质、机械性能等, 其中离子输运机理是最基本的科学问题^[36,37,96,97].

离子扩散通道与扩散势垒是目前理解不同固态电解质之间不同离子电导率的主要出发点, 如图 8(a)^[4,96,98]. 然而, 更加基础的物理理解需要同时考虑亚晶格之间的相互作用和晶格动力学行为. 2015 年, Wang 等^[99]指出阴离子亚晶格和运输离子的性能密切相关, 且体心立方阴离子框架结构允许锂离子在相邻四面体位点之间直接跳跃, 因此是实现高离子电导率的最理想模型. 2017 年, Kraft 等^[100]通过声速测量研究了 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 的晶格刚性 (lattice stiffness), 发现晶格软化

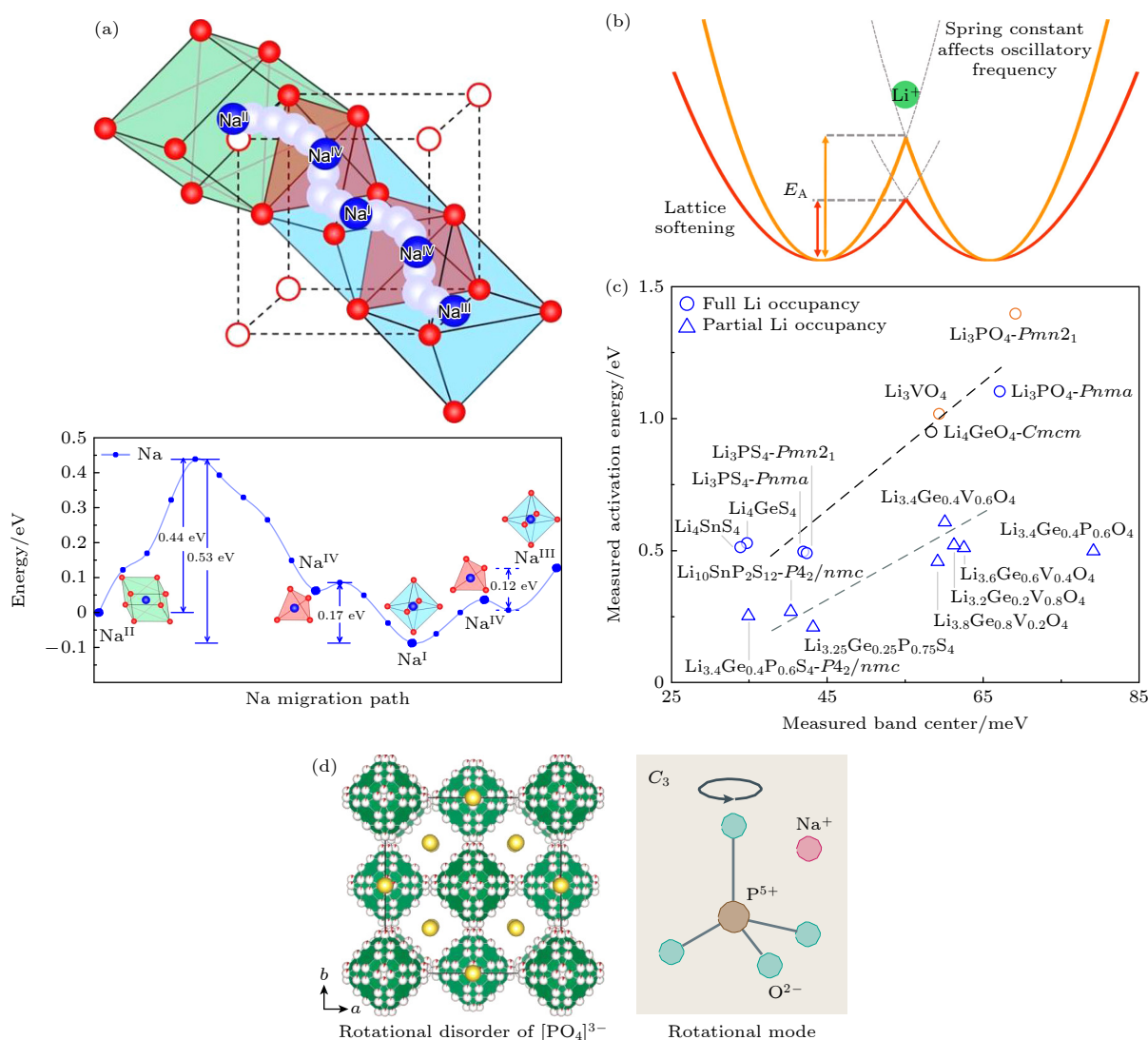


图 8 固态电解质的离子扩散与晶格振动 (a) 离子扩散通道与扩散势垒示意图^[98]; (b) 晶格软化对离子跳跃的影响示意图^[100]; (c) 通过 INS 测得的 LISICON 和橄榄石型固态电解质中低频声子中心能量与离子扩散激活能之间的关系^[15]; (d) $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ 化合物中 Na^+ 离子输运的桨轮模型, 即 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 聚阴离子四面体旋转带动 Na^+ 离子的迁移^[101]

Fig. 8. Ion diffusion and lattice dynamics of solid-state electrolytes: (a) Schematic diagram of ion diffusion channels and diffusion barriers in $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ^[98]; (b) schematic diagram of the effect of lattice softening on hopping of ions^[100]; (c) relationship between low-frequency phonon center energies measured by INS and ion diffusion activation energies in LISICON and olivine-type solid-state electrolytes^[15]; (d) paddle wheel model of Na^+ ion transport in $\gamma\text{-Na}_3\text{PO}_4$ compounds, i.e., the rotation of $[\text{PO}_4]^{3-}$ polyanion tetrahedron drives the migration of Na^+ ions^[101].

(lattice softening) 可以有效降低扩散势垒 (图 8(b)). 2018 年, Muy 等^[15] 通过非弹性中子散射实验进一步发现低频光学声子的能量越低, 离子扩散的激活能也越低 (图 8(c)). 更有趣的是, 在一些材料中存在阴离子基团旋转带动阳离子扩散的现象, 被称之为“桨轮模型”(paddle-wheel), 如图 8(d) 所示^[101]. 这些前期的研究工作说明晶体结构与晶格动力学表征是研究固态电解质离子运输机理的重要途径^[102].

尽管晶格动力学在离子运输过程中的重要作用逐渐得到了重视, 但前期的研究比较宏观, 缺乏对各原子具体作用的理解, 而深入晶胞内部的研究对材料设计将更有帮助. Ren 等^[31] 以 Ag_5SnSe_6 作为研究载体, 采用同步辐射 XRD、中子衍射、非弹性中子散射 INS 和准弹性中子散射 QENS 等技术, 结合分子动力学模拟, 深入分析了硫银锗矿基化合物在超离子相变过程中的晶体结构、晶格动力学和离子扩散动力学的演化细节. 晶格动力学数据显示, 在超离子相变温度之上, 声子存在明显的过阻尼行为 (phonon overdamping), 在色散谱上表现为声子峰与零能弹性峰之间的额外散射信号 (如图 9(a), (b) 中箭头所指), 而在多晶数据上表现为 ~ 3 meV 低频声子带的快速软化与宽化, 且其半高宽比声子中心能量还大 (见图 9(c)–(f)). 声子的这种过阻尼行为意味着某些晶格振动模不再需要任何能量便可被激活, 正好与代表离子扩散的 QENS 展宽同时出现, 说明在超离子相变过程中伴随着两个亚晶格之间关联作用的变化, 而这种协同变化可以被机器学习分子动力学模拟复现^[31].

为了进一步揭示刚性亚晶格和超离子亚晶格之间关联作用的细节, 我们全面对比了相变前后的晶体结构. 如图 9(g), (h) 所示, Ag 离子在超离子态下的分布变得更广, 同时 A 和 B 标记的 Se 原子发生了很大的位移, 但是由 C 标记的 $[\text{SnSe}_4]$ 四面体则在相变过程中变化不大 (A 对应低温相的 Se5 和高温相的 Se1, B 对应低温相的 Se4 和高温相的 Se2). 该行为预示着 A 位置与 B 位置的 Se 原子在相变过程中扮演着关键作用. 为了验证这个推断, 通过分析同步辐射 XRD 衍射谱, 在图 9(i) 中对比了不同位置 Se 原子的各向同性原子位移参数 U_{eq} 在相变过程中的变化. 与图 9(g), (h) 的期待一样, A 位置和 B 位置的 Se 原子在相变过程中的 U_{eq} 变化最大, 机器学习分子动力学模拟结果与该实验结

果一致. 相关结果说明了 A 位置和 B 位置的 Se 原子在亚晶格相互作用中扮演着核心角色, 是该类材料作为固态电解质时调控离子电导率的重要修饰位置, 同时也是其作为热电材料提高器件化学稳定性的重要参考因素.

5 塑晶态相变与压卡制冷中的构型熵

制冷在日常生活、工业生产过程中被广泛使用, 占全社会总能耗的 25% 以上^[103]. 目前, 广泛应用的制冷设备主要基于气体压缩制冷技术, 其能效较低且会产生温室气体和臭氧破坏等环境问题^[104,105]. 基于固态相变的热效应, 包括磁卡、电卡、弹卡和压卡效应等, 被认为是一类可以提高能效并降低环境影响的新型制冷技术^[106–113]. 这些热卡效应具有共同的物理基础, 即相变过程中的总焓变或总熵变, 包括晶格熵和磁熵等. 因此, 在热卡材料的机理研究方面, 晶体结构与晶格动力学的表征是一条重要的途径^[16,42,114,115].

压卡材料的研究是一个典型的例子. 压卡效应是通过压力来驱动相变并完成热能存储与释放的物理现象. 优秀的压卡材料需要尽可能大的相变熵、小的滞后损耗以及小的驱动压力. 在大相变熵的追求方面, 塑晶材料是一类优秀的候选材料^[116–120]. 塑晶材料是一种由弱的长程作用力组合在一起的分子晶体, 兼具长程有序和短程无序的特征^[16,101,121]. 与超离子材料中离子无序分布类型的平移对称性破缺不同, 塑晶材料中的短程无序为旋转对称性破缺, 即构成塑晶态料的分子基元的质心为长程有序, 但空间几何取向为无序. 分子的这种空间取向无序在相变过程中可以产生很大的构型熵, 是压卡制冷的理想载体.

研究塑晶态相变与压卡效应的常规方法有差示扫描量热法、XRD、原位拉曼等^[119,122,123], 但中子散射技术能够提供更加全面的信息^[42,120]. Li 等^[42] 在一系列塑晶材料中发现了比传统材料高一个数量级的巨压卡效应, 并使用中子散射技术研究了新戊二醇 (neopentylglycol, NPG) 塑晶化合物的晶格动力学行为. 通过声子峰随温度的宽化揭示出该材料具有很大的晶格非谐性, 且这种晶格非谐性可赋予该类很大的可压缩性 (compressibility). QENS 数据和 EISF 的分析指出在塑晶态下 NPG 分子作为整体表现出各向同性的取向旋转, 为该材料提供

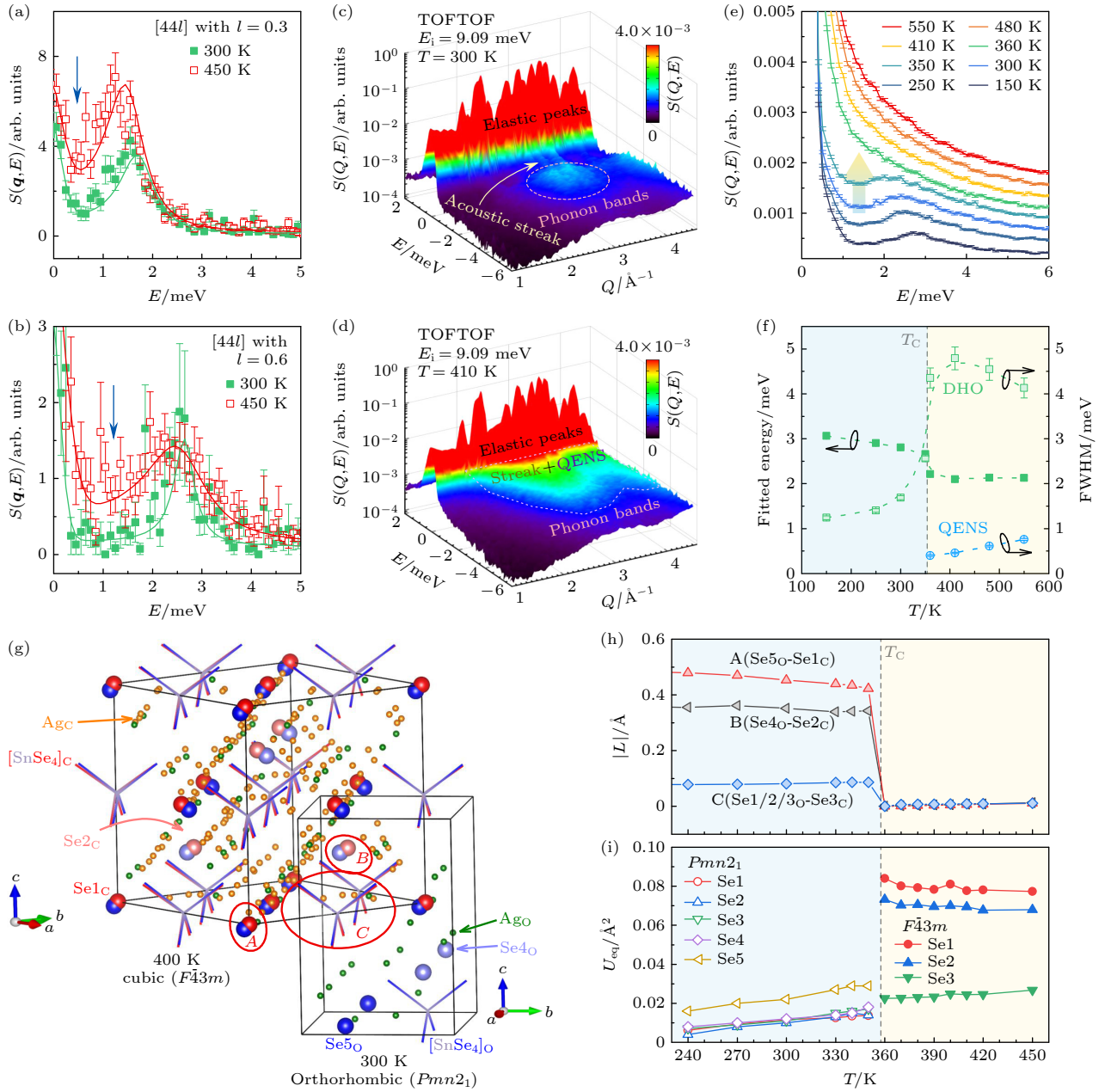


图 9 Ag_3SnSe_6 超离子相变过程中的晶格动力学与亚晶格耦合行为^[31] (a), (b) 在日本 J-PARC 中子源的 AMATERAS 谱仪测得的 300 K 和 450 K 温度下, $[4\ 4\ 0.3]$ 和 $[4\ 4\ 0.6]$ TA 声子模的实验数据; (c), (d) 在德国 FRM II 中子源的 TOFTOF 直接几何谱仪测得的 Ag_3SnSe_6 多晶样品在 300 K 和 410 K 的动力学结构因子 $S(Q, E)$; (e) 在 $[2.0, 2.4]\ \text{\AA}^{-1}$ 的动量 Q 范围内对 $S(Q, E)$ 进行积分获得的动力学结构因子曲线; (f) 通过对图 (e) 中的曲线进行阻尼谐振子模型和洛伦兹模型拟合获得的声子能量、半高宽和 QENS 信号展宽; (g) 法国 ILL 中子源 D9 单晶中子衍射谱仪上获得的 300 K 和 400 K 下的正交结构 (O) 和立方结构 (C) 的对比; (h), (i) 通过精修原位 XRD 衍射谱获得的 A, B, C 位置的 Se 原子在超离子相变过程中的原子坐标位移 $|L|$ 和各向同性原子位移参数 U_{eq} 的变化, A 对应低温相的 Se5 和高温相的 Se1, B 对应低温相的 Se4 和高温相的 Se2

Fig. 9. Lattice dynamics and coupling of sublattices during the superionic phase transition of Ag_3SnSe_6 ^[31]: (a), (b) Experimental data of $[4\ 4\ 0.3]$ and $[4\ 4\ 0.6]$ TA phonon modes at 300 K and 450 K measured on the AMATERAS spectrometer at the J-PARC spallation neutron source in Japan, respectively; (c), (d) dynamical structure factors, $S(Q, E)$, of Ag_3SnSe_6 polycrystalline samples at 300 K and 410 K, respectively, measured on the TOFTOF direct-geometry spectrometer at the FRM II neutron source in Germany; (e) dynamical structure factor curves obtained by integrating $S(Q, E)$ over the momentum Q range of $[2.0, 2.4]\ \text{\AA}^{-1}$; (f) phonon energy, phonon width and QENS broadening obtained by fitting the curve in panel (e) with the damped harmonic oscillator (DHO) and Lorentz profiles; (g) comparison of the orthorhombic structure (O) and cubic structure (C) at 300 K and 400 K obtained on the D9 single-crystal neutron diffractometer at the ILL neutron source in France; (h), (i) the changes in the atomic displacement $|L|$ and isotropic atomic displacement parameters, U_{eq} , of Se atoms at positions A, B, and C during the superionic phase transition obtained by analyzing *in situ* XRD patterns, A corresponds to Se5 in the low- T phase and Se1 in the high- T phase, and B corresponds to Se4 in the low- T phase and Se2 in the high- T phase, respectively.

极大的构型熵. 同时, 该研究工作利用原位加压 QENS 实验观测到了外加压力对分子取向旋转的抑制作用.

除了大的相变熵, 尽可能小的相变驱动压力也是压卡制冷的一个重要指标. Ren 等^[68]借助非弹性与准弹性中子散射技术系统研究了 NH_4I 巨压卡化合物的相变与晶格动力学行为. 如图 10(a), (b) 所示, 该化合物的动态结构因子 $S(Q, E)$ 随着温度的升高产生了明显的准弹性展宽, 说明 $[\text{NH}_4]^+$ 四面体在中温相和高温相中存在转动行为, 但展宽程度的不同预示着两个相中的转动行为并不相同. 与此同时, 光学声子也发生了明显的非谐性软化与宽化, 特别是在中-高温相变附近声子峰宽化到无法再辨识 (图 10(c)). 晶格振动与分子取向旋转之间的这种协同变化说明分子与晶格骨架之间存在明

显的耦合. ESIF 和对称性分析进一步指出, $[\text{NH}_4]^+$ 四面体在中温相中具有二重空间取向自由度, 而在高温相具有六重自由度, 相关的晶体结构由图 10(d) 给出. 这里 $[\text{NH}_4]^+$ 四面体分子空间取向自由度是指 (相对) 低对称的 $[\text{NH}_4]^+$ 四面体在 (相对) 高对称的 I 骨架亚晶格中由 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{I}$ 氢键的成键情况和相对对称性决定的 $[\text{NH}_4]^+$ 四面体的可以放置的、且能量简并的空间方位取向的数目. 在这里, 旋转几何的改变同时引起了 $[\text{NH}_4]^+$ 和 I 之间氢键数目的改变 ($1\leftrightarrow 4$), 而氢键数目的改变又进一步强化了晶格振动-分子取向旋转之间的耦合. 亚晶格之间的这种极强耦合使得 NH_4I 中的塑晶态相变具有非常强的压力敏感性, 相变温度的压力依赖系数高达 $|dT_t/dP| \sim 0.79 \text{ K}\cdot\text{MPa}^{-1}$, 同时也赋予 NH_4I 非常小的饱和和可逆驱动压力 ($\sim 40 \text{ MPa}$).

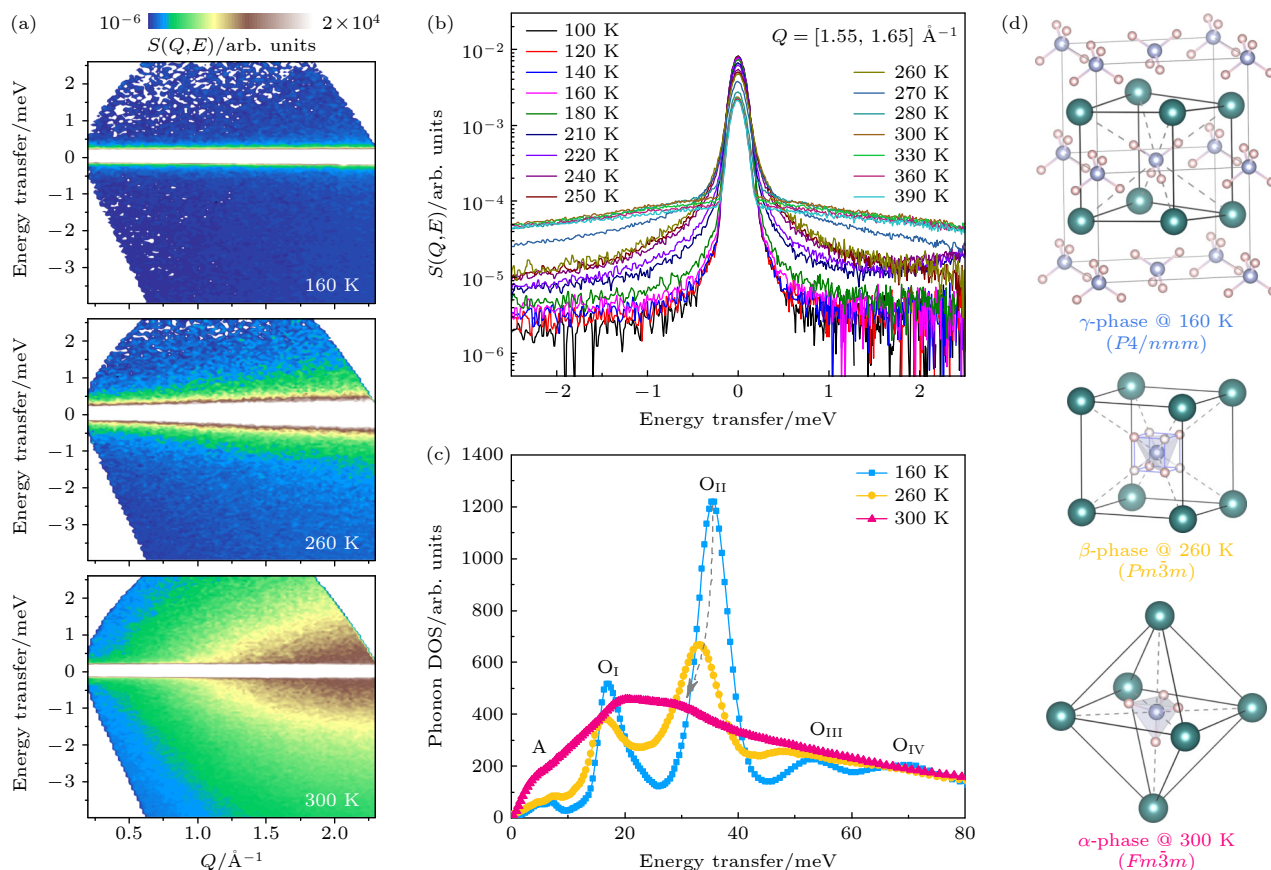


图 10 NH_4I 压卡材料中的塑晶态相变与晶格动力学行为^[68] (a) 有非弹性中子散射测量获得的三个不同相变区间的动力学结构因子 $S(Q, E)$; (b) 通过在一定 Q 范围内对图 (a) 中的 $S(Q, E)$ 进行积分, 可获得不同相变区间的准弹性展宽信息; (c) 声子态密度随温度的软化与宽化行为; (d) 不同相变区间对应的晶体结构和铵基 $[\text{NH}_4]^+$ 四面体的可能空间取向

Fig. 10. Plastic-crystal phase transition and lattice dynamics in NH_4I barocaloric material^[68]: (a) Dynamic structure factors, $S(Q, E)$, in three different phases measured by INS; (b) quasielastic broadening in different phases obtained by integrating $S(Q, E)$ in (a) over a certain Q range; (c) softening and broadening processes of the phonon DOSs with temperature; (d) crystal structures in the three different phases and possible orientations of the $[\text{NH}_4]^+$ tetrahedron.

6 晶格与电荷和自旋之间的耦合

以上对超离子热电材料、固态电解质以及塑晶态压卡材料的晶格动力学研究都聚焦于亚晶格之间的相互作用,但能源材料中的耦合效应远不止于此.在卤素钙钛矿光电材料中,晶格一般都有非常大的非谐性,表现为低的热导率、大的热膨胀系数和大的原子位移参数等^[124–126].Lanigan-Atkins等^[40]利用非弹性中子散射观测到CsPbBr₃单晶在三维倒易空间中形成连续的网络状漫散射棒状带

(图11(a)),这些漫散信号是由[PbBr₆]亚晶格主导的低能声子的阻尼行为引起的(图11(b)).进一步研究发现晶格的这种巨非谐性振动会改变电子-声子耦合作用,从而直接影响能隙的带边电子态并使该类材料中的热载流子有更长的寿命(图11(c))^[40,127].电子-声子相互作用在热电材料中也扮演着重要的角色.Ren等^[128]在ZrNiSn基半哈斯勒合金中发现,载流子浓度的升高可以有效屏蔽极化光学声子振动造成的极化电场,该极化电场可以提高纵波光学声子频率引起纵-横光学声子劈裂现象,并会散射载流子并引起迁移率的降低.载流子对极化光学

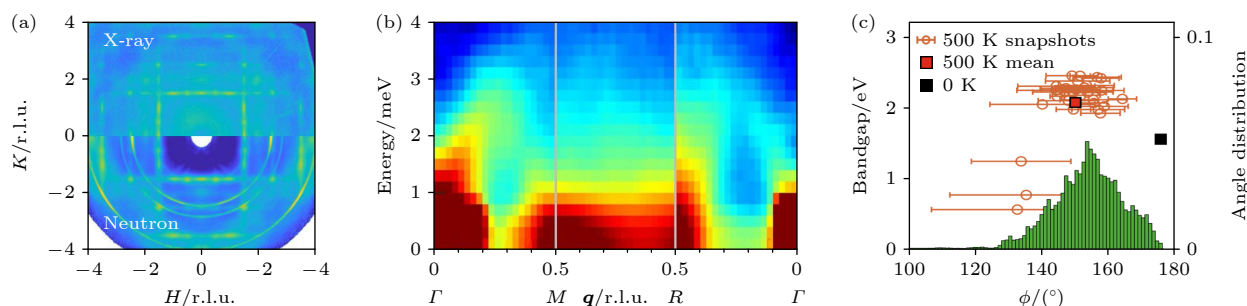


图 11 CsPbBr₃ 中晶格振动与能带之间的关系^[40] (a) 433 K 高温立方相中 ($H, K, L = 0.5$) 平面内的漫散射信号, 上半部分数据由 XRD 获得, 下半部分来自中子数据; (b) 419 K 高温相中 Γ -M-R- Γ 方向的 $S(Q, E)$, 其中声子在布里渊区边界沿着 M-R 方向上有过阻尼行为; (c) 由分子动力学模拟获得的 Pb-Br-Pb 夹角分布及其与能带带隙之间的关系

Fig. 11. Relationship between lattice vibration and energy band in CsPbBr₃^[40]: (a) Diffuse scattering signal in the ($H, K, L = 0.5$) plane in the high-temperature cubic phase at 433 K, the upper half of the data is obtained from XRD, and the lower half is from neutron data; (b) $S(Q, E)$ along the Γ -M-R- Γ direction in the high-temperature phase at 419 K, where the phonons have overdamping behavior along the M-R direction at the Brillouin zone boundary; (c) Pb-Br-Pb angle distribution obtained by molecular dynamics simulation and its relationship with the energy band gap.

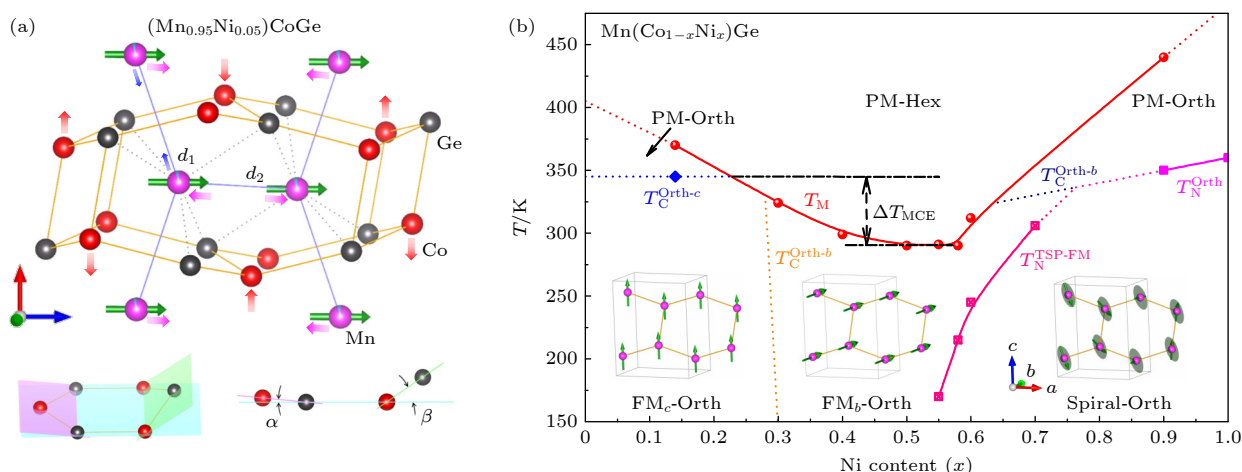


图 12 MnCoGe 基磁卡材料中的磁-结构相变 (a) 通过原位中子衍射实验分析得到的 Mn_{0.95}Ni_{0.05}CoGe 化合物中 Mn 磁性亚晶格和 Co-Ge 骨架亚晶格对外加磁场的响应^[138]; (b) 以 Ni 含量或价电子数目 (Co: 3d⁷4s², Ni: 3d⁸4s²) 和温度为参数的 Mn(Co_{1-x}Ni_x)Ge 化合物磁-结构相图^[139]

Fig. 12. Magneto-structural transitions in MnCoGe-based magnetocaloric materials: (a) Response of the Mn magnetic sublattice and Co-Ge skeleton sublattice in the Mn_{0.95}Ni_{0.05}CoGe compound to an applied magnetic field obtained by *in situ* neutron diffraction experiments^[138]; (b) magnetic structural phase diagram of the Mn(Co_{1-x}Ni_x)Ge compound with Ni content or valence electron number (Co: 3d⁷4s², Ni: 3d⁸4s²) and temperature^[139].

声子的这种屏蔽作用甚至可以在 NbFeSb 基合金中造成光学声子的明显软化, 从而引起晶格热导率的大幅降低^[34].

在磁卡制冷材料中, 一级磁-结构相变材料由于可以通过磁场同时诱发磁熵变和晶格熵变而备受关注^[129-132]. MnCoGe 基合金化合物具有相对稳定的磁相变温度和易调控的马氏体相变温度, 当磁相变与结构相变重合时会形成自旋-晶格耦合, 从而实现外场可驱动的磁-结构一级相变^[133-137]. 理解并调控材料的一级磁-结构相变是 MnCoGe 基磁卡材料研究的重点. Ren 等^[138]借助原位变温和原位磁场中子衍射技术揭示出 MnCoGe 化合物的晶格对磁场的响应是通过 Mn 磁性亚晶格沿 c 轴方向的拉长 (d_1) 和沿 a 轴方向的缩短 (d_2) 而引起 Co-Ge 亚晶格骨架乃至整个晶体结构的改变 (图 12(a)). 在 Co 位置通过 Ni 掺杂引入额外的价电子, 可以明显改变 MnCoGe 合金化合物的马氏体相变温度 T_M , 从 $x = 0.18$ 的 ~ 370 K 逐渐减小到 ~ 290 K, 然后在 $x = 0.55$ 处开始升高. Ni 的掺入同时影响着低温正交相的磁结构, 低掺杂区的 c 轴铁磁结构首先发生自旋重取向转变为 b 轴方向的铁磁结构, 然后在 $x = 0.55$ 处转变为非公度螺旋反铁磁结构 (图 12(b)). $x = 0.55$ 处的晶体结构和磁结构的协同变化可以通过价电子在 Mn 和 Co-Ge 亚晶格之间的转移与再分布得到很好的解释, 为调控此类合金化合物的自旋-晶格耦合和磁-结构相变提供新的思路^[139,140].

7 总结与展望

通过前面 5 个经典案例不难发现, 微观晶体结构与晶格动力学是理解能源材料复杂物理机制的基础, 而中子散射技术因其较高的动量与能量分辨率是表征这些信息的重要谱学手段. 在超离子热电材料中, 相较于超离子相变与类液态声子模型, 巨声子非谐性散射对晶格热导率的抑制作用更为重要. 在硫银锗矿基固态电解质的离子输运过程中, 阳离子与刚性骨架亚晶格之间耦合作用的减弱以及随之而来的阳离子亚晶格的过阻尼振动构成离子扩散的重要动力学行为. 在塑晶态压卡材料中, 晶格非谐性随温度的加强可以解耦铵基分子和晶格骨架之间的氢键, 从而完成塑晶相变并带来大的构型熵变. 另一方面, 晶格与电荷之间的相互作用

为提升光伏、热电材料的性能提供了可能, 而晶格与自旋之间的耦合则是设计磁卡制冷材料的重要思路. 可以看出, 晶格动力学在这些能源转换与存储材料中并不是独立存在的, 其在宏观物理性质中的复杂作用总是基于其特有的亚晶格嵌套结构, 结合与其他亚晶格、电荷、自旋等自由度之间的关联, 通过声子的非谐性演化来实现的.

尽管在能源材料复杂晶格动力学的中子散射研究方面已经取得了丰富的成果, 但仍有很多科学问题需要进一步深入认识. 如在超离子热电材料中, 非谐性声子散射是超低晶格热导率的主要物理起源已经逐渐成为共识^[29,31,86], 但非谐性散射是如何具体影响这类材料中的声子输运目前还未得到充分研究. 另外, 超低晶格热导率材料通常还表现出非常规的温度依赖性^[141-143]. 目前, 一种流行的解释是此类材料中的晶格热输运有两种通道, 一是常规声子波包的传输 (propagons), 二是不同声子支之间的随机扩散 (diffusons)^[144-147]. 理论上该双通道模型分别对应声子的对角矩阵元和非对角矩阵元^[146], 但是如何利用谱学技术从原子级动力学表征角度验证此模型, 目前尚无明确的方案. 在固态电解质离子扩散机制方面, 有理论分析指出多离子协同扩散模型中的扩散势垒比单离子扩散模型的要小^[96], 但目前多粒子协同扩散的实验研究还很少. 在塑晶态压卡材料研究中, 声子非谐性在促进塑晶态相变的同时也会降低热输运, 阻碍材料在实际器件中的应用. 是否有可能将塑晶态相变与热输运进行解耦是一个重要的科学议题. 在磁卡制冷材料方面, 一级磁-结构相变对相变熵的正向作用是基于相变过程中晶格熵变与磁熵变是同方向吸热或放热的, 但两种熵变在不同的材料中是否都有同方向的贡献、各自贡献的比例是多少等, 都是材料设计过程中需要考虑的问题^[115].

以上列举的能源材料物理机制研究中的一些新的科学问题, 对中子散射谱学技术与实验细节提出了新的挑战. 很多材料在结构上变得异常复杂, 存在超大晶胞、多重掺杂、高熵结构、有机-无机杂化、部分有序-部分无序、晶粒纳米化、微纳器件界面等情况. 这些材料体系往往难以获得大块单晶样品, 而在一些极端情况下即使能获得大块单晶也需要进行微区表征 (如晶粒纳米化和微纳化器件应用等), 但是在当下有限的中子通量情况下开展微小样品测量甚至微纳器件测量变得异常困难. 尽管

IXS 和 4D-EELS 可以对毫米量级甚至更小的单晶样品进行晶格动力学表征, 但是这些技术的能量分辨率在大部分情况下满足不了复杂晶格动力学的表征需求. 因此, 声子态密度的中子散射表征变成了为数不多的可选项, 但色散谱中的很多有效信息都在“粉末平均”中被丢失. 在固态电解质的离子扩散机制研究方面, 如何区分相干与非相干散射截面、不同运动行为之间的准弹性信号 (如离子扩散与聚阴离子旋转) 等, 不仅急需发展极化非弹性中子散射技术 (极化中子技术可以区分相干与非相干散射截面以及原子核与自旋磁矩散射), 同时对数据处理方法和物理模型分析提出了很高的挑战. 人工智能与机器学习可以自动发现隐藏在数据背后的规律, 据了解其在辅助电镜数据的处理与分析方面已经取得了明显的成功, 在复杂晶格动力学的中子散射数据分析方面引入人工智能与机器学习技术, 或许也可以为上述的测量与表征困难提供一些有效的解决路径.

如上所述, 中子散射技术特别是非弹性中子散射技术在功能材料的物理机理研究中具有重要的作用. 目前, 国内两个反应堆中子源 (CARR 和 CMRR) 以建成多台三轴谱仪, 散裂中子源 (CSNS) 建设有一台高能直接几乎非弹性中子散射飞行时间谱仪, 可以满足诸多科学研究需求. 尽管如此, 与国外中子源相比, 目前的谱仪布局还不够, 特别是在冷中子飞行时间谱仪方面目前尚属空白, 而该类谱仪因具有更高的能量分辨率, 在复杂晶格动力学谱学研究中被广泛使用. CSNS 计划在“十四五”二期项目中建设两台新的处于冷能量波段的飞行时间谱仪, 预计 2029 年左右建成, 届时可以弥补与国外中子源的差异. 在中子通量方面, 散裂源二期项目会将功率从目前的~160 kW 升级到~500 kW, 虽然还达不到 J-PARC 和 SNS 的功率水平, 但可以大幅提高实验效率. 在非弹性中子散射用户群方面, 目前国内在超导、量子磁性等领域已有多个非常专业的研究组, 但在能源材料与声子研究领域还很少. 借鉴国外经验, 定期举办非弹性中子散射技术与科学应用培训课程, 是快速扩大用户群体、提高用户专业水平、增加非弹性中子散射谱仪科研成果产生的重要途径. 期待经过 10—20 年的发展, 国内非弹性中子散射技术、用户群体和科研产出能够实现从“跟跑”欧美日到“并跑”的提升.

参考文献

- [1] Huang K, Han R Q 1988 *Solid State Physics* (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) [黄昆, 韩汝琦 1988 固体物理学 (北京: 高等教育出版社)]
- [2] Ashcroft N W, Mermin N D 1976 *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston)
- [3] Leguy A M, Frost J M, McMahon A P, Sakai V G, Kochehmann W, Law C, Li X, Foglia F, Walsh A, O'Regan B C, Nelson J, Cabral J T, Barnes P R 2015 *Nat. Commun.* **6** 7124
- [4] Wang K, Ren Q Y, Gu Z Q, Duan C M, Wang J Z, Zhu F, Fu Y Y, Hao J P, Zhu J F, He L H, Wang C W, Lu Y Y, Ma J, Ma C 2021 *Nat. Commun.* **12** 4410
- [5] Kortshagen Group *Thermoelectrics* <https://kortshagen.umn.edu/research/thermoelectrics>
- [6] Pressure Makes Best Cooling <https://j-parc.jp/en/topics/2019/190329.html> [2019-3-29]
- [7] He J, Tritt T M 2017 *Science* **357** 1369
- [8] Ye L X 2007 *Semiconductor Physics* (Beijing: Higher Education Press) (in Chinese) [叶良修 2007 半导体物理学 (北京: 高等教育出版社)]
- [9] Chen Z W, Zhang X Y, Pei Y Z 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705617
- [10] Qiu W, Xi L, Wei P, Ke X, Yang J, Zhang W 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **111** 15031
- [11] Fu C G, Wu H J, Liu Y T, He J Q, Zhao X B, Zhu T J 2016 *Adv. Sci.* **3** 1600035
- [12] Qian X, Zhou J W, Chen G 2021 *Nat. Mater.* **20** 1188
- [13] Wei B, Sun Q Y, Li C, Hong J W 2021 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **64** 117001
- [14] Akkerman Q A, Manna L 2020 *ACS Energy Lett.* **5** 604
- [15] Muy S, Bachman J C, Giordano L, Chang H H, Abernathy D L, Bansal D, Delaire O, Hori S, Kanno R, Maglia F, Lupart S, Lamp P, Shao-Horn Y 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 850
- [16] Cazorla C 2019 *Nature* **567** 470
- [17] Shen J J, Fang T, Fu T Z, Xin J Z, Zhao X B, Zhu T J 2019 *J. Inorg. Mater.* **34** 260 (in Chinese) [沈家骏, 方腾, 傅铁铮, 忻佳展, 赵新兵, 朱铁军 2019 无机材料学报 **34** 260]
- [18] Lin S Q, Li W, Li S S, Zhang X Y, Chen Z W, Xu Y D, Chen Y, Pei Y Z 2017 *Joule* **1** 816
- [19] Li W, Lin S Q, Weiss M, Chen Z W, Li J, Xu Y D, Zeier W G, Pei Y Z 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800030
- [20] Xia K Y, Hu C L, Fu C G, Zhao X B, Zhu T J 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 140503
- [21] Zhu J F, Ren Q Y, Chen C, Wang C, Shu M F, He M, Zhang C P, Le M D, Torri S, Wang C W, Wang J L, Cheng Z X, Li L S, Wang G H, Jiang Y X, Wu M Z, Qu Z, Tong X, Chen Y, Zhang Q, Ma J 2024 *Nat. Commun.* **15** 2618
- [22] Li X Y, Liu P F, Zhao E Y, Zhang Z G, Guidi T, Le M D, Avdeev M, Ikeda K, Otomo T, Kofu M, Nakajima K, Chen J, He L H, Ren Y, Wang X L, Wang B T, Ren Z F, Zhao H Z, Wang F W 2020 *Nat. Commun.* **11** 942
- [23] Liu H L, Shi X, Xu F F, Zhang L L, Zhang W Q, Chen L D, Li Q, Uher C, Day T, Snyder G J 2012 *Nat. Mater.* **11** 422
- [24] Li L, Liu Y, Dai J Y, Hong A J, Zeng M, Yan Z B, Xu J, Zhang D, Shan D, Liu S L, Ren Z F, Liu J M 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 5806
- [25] Christensen M, Abrahamsen A B, Christensen N B, Juranyi F, Andersen N H, Lefmann K, Andreasson J, Bahl C R, Iversen B B 2008 *Nat. Mater.* **7** 811
- [26] Koza M M, Johnson M R, Viennois R, Mutka H, Girard L,

- Ravot D 2008 *Nat. Mater.* **7** 805
- [27] Lee S, Esfarjani K, Luo T F, Zhou J W, Tian Z T, Chen G 2014 *Nat. Commun.* **5** 3525
- [28] Delaire O, Ma J, Marty K, May A F, McGuire M A, Du M H, Singh D J, Podlesnyak A, Ehlers G, Lumsden M D, Sales B C 2011 *Nat. Mater.* **10** 614
- [29] Voneshen D J, Walker H C, Refson K, Goff J P 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 145901
- [30] Li C W, Hong J, May A F, Bansal D, Chi S, Hong T, Ehlers G, Delaire O 2015 *Nat. Phys.* **11** 1063
- [31] Ren Q Y, Gupta M K, Jin M, Ding J, Wu J, Chen Z W, Lin S Q, Fabelo O, Rodríguez-Velamazán J A, Kofu M, Nakajima K, Wolf M, Zhu F, Wang J L, Cheng Z, Wang G, Tong X, Pei Y Z, Delaire O, Ma J 2023 *Nat. Mater.* **22** 999
- [32] Delaire O, Marty K, Stone M B, Kent P R C, Lucas M S, Abernathy D L, Mandrus D, Sales B C 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108** 4725
- [33] Li C W, Hellman O, Ma J, May A F, Cao H B, Chen X, Christianson A D, Ehlers G, Singh D J, Sales B C, Delaire O 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 175501
- [34] Han S, Dai S N, Ma J, Ren Q Y, Hu C L, Gao Z H, Duc Le M, Sheptyakov D, Miao P, Torii S, Kamiyama T, Felser C, Yang J, Fu C G, Zhu T J 2023 *Nat. Phys.* **19** 1649
- [35] Bachman J C, Muy S, Grimaud A, Chang H H, Pour N, Lux S F, Paschos O, Maglia F, Lupart S, Lamp P, Giordano L, Shao-Horn Y 2015 *Chem. Rev.* **116** 140
- [36] Gao Y R, Nolan A M, Du P, Wu Y F, Yang C, Chen Q L, Mo Y F, Bo S H 2020 *Chem. Rev.* **120** 5954
- [37] Famprikis T, Canepa P, Dawson J A, Islam M S, Masquelier C 2019 *Nat. Mater.* **18** 1278
- [38] Kamaya N, Homma K, Yamakawa Y, Hirayama M, Kanno R, Yonemura M, Kamiyama T, Kato Y, Hama S, Kawamoto K, Mitsui A 2011 *Nat. Mater.* **10** 682
- [39] Kato Y, Hori S, Saito T, Suzuki K, Hirayama M, Mitsui A, Yonemura M, Iba H, Kanno R 2016 *Nat. Energy* **1** 16030
- [40] Lanigan-Atkins T, He X, Krogstad M J, Pajeroski D M, Abernathy D L, Xu G, Xu Z, Chung D Y, Kanatzidis M G, Rosenkranz S, Osborn R, Delaire O 2021 *Nat. Mater.* **20** 977
- [41] Li B, Kawakita Y, Liu Y, Wang M, Matsuura M, Shibata K, Ohira-Kawamura S, Yamada T, Lin S Q, Nakajima K, Liu S F 2017 *Nat. Commun.* **8** 16086
- [42] Li B, Kawakita Y, Ohira-Kawamura S, Sugahara T, Wang H, Wang J L, Chen Y, Kawaguchi S I, Kawaguchi S, Ohara K, Li K, Yu D, Mole R, Hattori T, Kikuchi T, Yano S I, Zhang Z, Zhang Z, Ren W, Lin S Q, Sakata O, Nakajima K, Zhang Z 2019 *Nature* **567** 506
- [43] Xie M X, Ren J 2022 *Wuli* **51** 855 (in Chinese) [谢梦祥, 任捷 2022 物理 **51** 855]
- [44] Ren Q Y, Chen M N, Geng Y S, Ma J, Tong X 2021 *Sci. Sin. : Phys. Mech. Astron.* **51** 087332 (in Chinese) [任清勇, 陈闽楠, 耿艳胜, 马杰, 童欣 2021 中国科学: 物理学 力学 天文学 **51** 087332]
- [45] Ma J, Ren Q Y 2017 *J. Northwestern Uni. (Nat. Sci. Ed.)* **47** 783 (in Chinese) [马杰, 任清勇 2017 西北大学学报 (自然科学版) **47** 783]
- [46] Squires G L 1978 *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [47] Furrer A, Mesot J, Strässle T 2009 *Neutron Scattering in Condensed Matter Physics* (Vol. 4) (Singapore: World Scientific)
- [48] Sears V F 1992 *Neutron News* **3** 26
- [49] Berrod Q, Lagrené K, Ollivier J, Zanotti J M 2018 *EPJ Web Conf.* **188** 05001
- [50] Wang Y X, Gong W, Su Y H, Li B 2024 *Acta Metall. Sin.* **60** 1001 (in Chinese) [王延绪, 龚武, 苏玉华, 李昂 2024 金属学报 **60** 1001]
- [51] Delaire O A, Stassis C 2012 *Phonon Studies* (John Wiley & Sons)
- [52] Li B, Wang H, Kawakita Y, Zhang Q, Feyngenson M, Yu H L, Wu D, Ohara K, Kikuchi T, Shibata K, Yamada T, Ning X K, Chen Y, He J Q, Vaknin D, Wu R Q, Nakajima K, Kanatzidis M G 2018 *Nat. Mater.* **17** 226
- [53] Božin E S, Malliakas C D, Souvatzis P, Proffen T, Spaldin N A, Kanatzidis M G, Billinge S J L 2010 *Science* **330** 1660
- [54] Sakata M, Sato M 1990 *Acta Crystallogr. Sec. A* **46** 263
- [55] Keen D A, Goodwin A L 2015 *Nature* **521** 303
- [56] Neder R B, Proffen T 2008 *Diffuse Scattering and Defect Structure Simulations: A Cook Book Using the Program DISCUS* (Vol. 11) (OUP Oxford)
- [57] Weber T, Simonov A 2012 *Zeitschrift für Kristallographie* **227** 238
- [58] Cai G L, Li Y H, Fu Y, Yang H, Mei L, Nie Z Y, Li T F, Liu H, Ke Y B, Wang X L, Brédas J L, Tang M C, Chen X K, Zhan X W, Lu X H 2024 *Nat. Commun.* **15** 2784
- [59] Jeffries C M, Ilavsky J, Martel A, Hinrichs S, Meyer A, Pedersen J S, Sokolova A V, Svergun D I 2021 *Nature Reviews Methods Primers* **1** 70
- [60] Skoda M W A 2019 *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **42** 41
- [61] Combet S, Cousin F, Fadda G, Schirò G 2020 *EPJ Web Conf.* **236** 04001
- [62] Aswal D K, Sarkar P S, Kashyap Y S 2022 *Neutron Imaging: Basics, Techniques and Applications* (Springer)
- [63] Strobl M, Manke I, Kardjilov N, Hilger A, Dawson M, Banhart J 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 243001
- [64] Kardjilov N, Manke I, Hilger A, Strobl M, Banhart J 2011 *Mater. Today* **14** 248
- [65] Luo W, Feng Y, Liu X Z, Wang M, Zhu D H, Gao W, Geng Y S, Ren Q Y, Shen J Y, Sun Y, Zhang X Y, Xia Y G, Zuo T S, Zheng Y, Tong X 2023 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **1046** 167676
- [66] Embs J P, Juranyi F, Hempelmann R 2010 *Z. Phys. Chem.* **224** 5
- [67] Bee M 1988 *Quasielastic Neutron Scattering : Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology, and Materials Science* (Bristol, England; Philadelphia: Adam Hilger)
- [68] Ren Q Y, Qi J, Yu D H, Zhang Z, Song R Q, Song W L, Yuan B, Wang T H, Ren W J, Zhang Z D, Tong X, Li B 2022 *Nat. Commun.* **13** 2293
- [69] Jobic N, Theodorou D N 2007 *Microporous Mesoporous Mater.* **102** 21
- [70] Verdal N, Udovic T J, Rush J J, Skripov A V 2015 *J. Alloys Compd.* **645** S513
- [71] Merklein M, Kabakova I V, Zarifi A, Eggleton B J 2022 *Appl. Phys. Rev.* **9** 041306
- [72] Wolff C, Smith M J A, Stiller B, Poulton C G 2021 *J. Opt. Soc. Am. B* **38** 1243
- [73] Baron A Q 2015 arXiv: 1504.01098 [cond-mat.mtrl-sci]
- [74] Ishikawa D, Ellis D S, Uchiyama H, Baron A Q 2015 *J. Synchrotron. Radiat.* **22** 3
- [75] Wu M, Shi R C, Qi R S, Li Y H, Du J L, Gao P 2023 *Ultramicroscopy* **253** 113818
- [76] Delaire O, May A F, McGuire M A, Porter W D, Lucas M S, Stone M B, Abernathy D L, Ravi V A, Firdosy S A,

- Snyder G J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 184302
- [77] Shi X, He J 2021 *Science* **371** 343
- [78] Mao J, Chen G, Ren Z F 2021 *Nat. Mater.* **20** 454
- [79] Toberer E S, Zevalkink A, Snyder G J 2011 *J. Mater. Chem.* **21** 15843
- [80] Wei P C, Liao C N, Wu H J, Yang D, He J, Biesold-McGee G V, Liang S, Yen W T, Tang X, Yeh J W, Lin Z, He J H 2020 *Adv. Mater.* **32** e1906457
- [81] Hanus R, Agne M T, Rettie A J E, Chen Z W, Tan G, Chung D Y, Kanatzidis M G, Pei Y Z, Voorhees P W, Snyder G J 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900108
- [82] Wu Y X, Chen Z W, Nan P F, Xiong F, Lin S Q, Zhang X Y, Chen Y, Chen L D, Ge B H, Pei Y Z 2019 *Joule* **3** 1276
- [83] Jiang B B, Yu Y, Cui J, Liu X X, Xie L, Liao J C, Zhang Q H, Huang Y, Ning S C, Jia B H, Zhu B, Bai S Q, Chen L D, Pennycook S J, He J Q 2021 *Science* **371** 830
- [84] Zhang Z X, Zhao K P, Wei T R, Qiu P F, Chen L D, Shi X 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 3307
- [85] Zhao K P, Qiu P F, Shi X, Chen L D 2019 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1903867
- [86] Niedziela J L, Bansal D, May A F, Ding J, Lanigan-Atkins T, Ehlers G, Abernathy D L, Said A, Delaire O 2019 *Nat. Phys.* **15** 73
- [87] Jiang B B, Qiu P F, Eikeland E, Chen H Y, Song Q F, Ren D D, Zhang T S, Yang J, Iversen B B, Shi X, Chen L D 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 943
- [88] Ding J, Niedziela J L, Bansal D, Wang J L, He X, May A F, Ehlers G, Abernathy D L, Said A, Alatas A, Ren Y, Arya G, Delaire O 2020 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **117** 3930
- [89] Xie L, Feng J H, Li R, He J Q 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 245901
- [90] Trachenko K 2008 *Phys. Rev. B* **78** 104201
- [91] Xie L, Wu D, Yang H L, Yu Y, Wang Y F, He J Q 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 9263
- [92] Li W, Lin S Q, Ge B H, Yang J, Zhang W Q, Pei Y Z 2016 *Adv. Sci.* **3** 1600196
- [93] de Boissieu M 2023 *Nat. Mater.* **22** 931
- [94] Janek J, Zeier W G 2016 *Nat. Energy* **1** 16141
- [95] Zhao Q, Stalin S, Zhao C Z, Archer L A 2020 *Nat. Rev. Mater.* **5** 229
- [96] He X F, Zhu Y Z, Mo Y F 2017 *Nat. Commun.* **8** 15893
- [97] Zou Z Y, Li Y J, Lu Z H, Wang D, Cui Y H, Guo B K, Li Y J, Liang X M, Feng J W, Li H, Nan C W, Armand M, Chen L Q, Xu K, Shi S Q 2020 *Chem. Rev.* **120** 4169
- [98] Zhu L, Wang Y W, Chen J C, Li W L, Wang T T, Wu J, Han S Y, Xia Y H, Wu Y M, Wu M Q, Wang F W, Zheng Y, Peng L M, Liu J J, Chen L Q, Tang W P 2022 *Sci. Adv.* **8** eabj7698
- [99] Wang Y, Richards W D, Ong S P, Miara L J, Kim J C, Mo Y, Ceder G 2015 *Nat. Mater.* **14** 1026
- [100] Kraft M A, Culver S P, Calderon M, Böcher F, Krauskopf T, Senyshyn A, Dietrich C, Zevalkink A, Janek J, Zeier W G 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 10909
- [101] Zhang Z, Nazar L F 2022 *Nat. Rev. Mater.* **7** 389
- [102] Muy S, Schlem R, Shao-Horn Y, Zeier W G 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2002787
- [103] The Royal Society 2021 <https://royalsociety.org/topics>
- [104] United Nations Environmental Programme <https://ozone.unep.org/sites/default/files/2019> [2018-5]
- [105] Peters T 2018 *Technical Report*. <https://www.birmingham.ac.uk/Documents/college>
- [106] Hou H, Qian S, Takeuchi I 2022 *Nat. Rev. Mater.* **7** 633
- [107] Chen Y L, Wang Y, Sun W, Qian S X, Liu J 2022 *The Innovation* **3** 100205
- [108] Aprea C, Greco A, Maiorino A, Masselli C 2019 *Climate* **7** 115
- [109] Maier L M, Corhan P, Barcza A, Vieyra H A, Vogel C, Koenig J D, Schäfer-Welsen O, Wöllenstein J, Bartholomé K 2020 *Commun. Phys.* **3** 186
- [110] Aprea C, Greco A, Maiorino A, Masselli C 2020 *Energy* **190** 116404
- [111] Lloveras P, Zhang Z, Zeng M, Barrio M, Kawakita Y, Yu D, Lin S Q, Li K, Moya X, Tamarit J L, Li B 2023 *Colossal Barocaloric Plastic Crystals* (IOP Publishing) p7-1-7-30
- [112] Zhang K, Zhang Z, Pan H L, Wang H Y, Zhao X T, Qi J, Zhang Z, Song R Q, Yu C Y, Huang B H, Li X J, Chen H C, Yin W, Tan C L, Hu W J, Wübbenhorst M, Luo J S, Yu D H, Zhang Z D, Li B 2024 *The Innovation* **5** 100577
- [113] Li B, Zhang Z D 2021 *Sci. Sin. Phys. Mech. Astron.* **51** 067505 (in Chinese) [李昂, 张志东 2021 中国科学: 物理学 力学 天文学 **51** 067505]
- [114] Qian X, Han D, Zheng L, Chen J, Tyagi M, Li Q, Du F, Zheng S, Huang X, Zhang S, Shi J, Huang H, Shi X, Chen J, Qin H, Bernholc J, Chen X, Chen L Q, Hong L, Zhang Q M 2021 *Nature* **600** 664
- [115] Hao J Z, Hu F X, Wei Z B, Shen F R, Zhou H B, Gao Y H, Qiao K M, Liang W H, Zhang C, Wang J, Sun J R, Shen B G 2021 *Sci. Sin.: Phys. Mech. Astron.* **51** 067520 (in Chinese) [郝嘉政, 胡凤霞, 尉紫冰, 沈斐然, 周厚博, 高怡红, 乔凯明, 梁文会, 张丞, 王晶, 孙继荣, 沈保根 2021 中国科学: 物理学 力学 天文学 **51** 067520]
- [116] Aznar A, Lloveras P, Barrio M, Negrier P, Planes A, Manosa L, Mathur N D, Moya X, Tamarit J L 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 639
- [117] Li J, Dunstan D, Lou X, Planes A, Manosa L, Barrio M, Tamarit J L, Lloveras P 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 20354
- [118] Li F B, Li M, Xu X, Yang Z C, Xu H, Jia C K, Li K, He J, Li B, Wang H 2020 *Nat. Commun.* **11** 4190
- [119] Lloveras P, Aznar A, Barrio M, Negrier P, Popescu C, Planes A, Manosa L, Stern-Taulats E, Avramenko A, Mathur N D, Moya X, Tamarit J L 2019 *Nat. Commun.* **10** 1803
- [120] Zhang Z, Li K, Lin S Q, Song R, Yu D, Wang Y, Wang J L, Kawaguchi S, Zhang Z, Yu C, Li X, Chen J, He L, Mole R, Yuan B, Ren Q Y, Qian K, Cai Z, Yu J, Wang M, Zhao C, Tong X, Zhang Z, Li B 2023 *Sci. Adv.* **9** eadd0374
- [121] Staveley L A K 1962 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **13** 351
- [122] Seo J, Ukani R, Zheng J, Braun J D, Wang S, Chen F E, Kim H K, Zhang S, Thai C, McGillicuddy R D, Yan H, Vlassak J J, Mason J A 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 2736
- [123] Yu Z B, Zhou H B, Hu F X, Liu C, Yuan S K, Wang D H, Hao J Z, Gao Y H, Wang Y X, Wang B J, Tian Z Y, Lin Y, Zhang C, Yin Z, Wang J, Chen Y Z, Li Y L, Sun J R, Zhao T Y, Shen B G 2022 *NPG Asia Mater.* **14** 96
- [124] Sakata M, Harada J, Cooper M J, Rouse K D 1980 *Acta Crystallogr. Sec. A* **36** 7
- [125] Songvilay M, Giles-Donovan N, Bari M, Ye Z G, Minns J L, Green M A, Xu G, Gehring P M, Schmalzl K, Ratcliff W D, Brown C M, Chernyshov D, van Beek W, Cochran S, Stock C 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 093602
- [126] Lee W, Li H, Wong A B, Zhang D, Lai M, Yu Y, Kong Q, Lin E, Urban J J, Grossman J C, Yang P 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **114** 8693
- [127] Li W, Vasenko A S, Tang J, Prezhdov O V 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 6219
- [128] Ren Q Y, Fu C G, Qiu Q Y, Dai S N, Liu Z Y, Masuda T,

- Asai S, Hagihala M, Lee S, Torri S, Kamiyama T, He L H, Tong X, Felser C, Singh D J, Zhu T J, Yang J, Ma J 2020 *Nat. Commun.* **11** 3142
- [129] de Campos A, Rocco D L, Carvalho A M, Caron L, Coelho A A, Gama S, da Silva L M, Gandra F C, dos Santos A O, Cardoso L P, von Ranke P J, de Oliveira N A 2006 *Nat. Mater.* **5** 802
- [130] Krenke T, Duman E, Acet M, Wassermann E F, Moya X, Manosa L, Planes A 2005 *Nat. Mater.* **4** 450
- [131] Liu J, Gottschall T, Skokov K P, Moore J D, Gutfleisch O 2012 *Nat. Mater.* **11** 620
- [132] Choe W, Pecharsky V K, Pecharsky A O, Gschneidner Jr K A, Young Jr V G, Miller G J 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 4617
- [133] Ren Q Y, Hutchison W D, Wang J L, Cobas R, Cadogan J M, Campbell S J 2015 *Hyperfine Interactions* **231** 75
- [134] Ren Q Y, Hutchison W D, Wang J L, Studer A J, Campbell S J 2017 *J. Alloys Compd.* **693** 32
- [135] Ren Q Y, Hutchison W D, Wang J L, Studer A J, Din M F M, Pérez S M, Cadogan J M, Campbell S J 2016 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49** 175003
- [136] Ren Q Y, Hutchison W D, Wang J L, Muñoz Pérez S, Cadogan J M, Campbell S J 2014 *Phys. Status Solidi A* **211** 1101
- [137] Liu E K, Wang W H, Feng L, Zhu W, Li G J, Chen J L, Zhang H W, Wu G H, Jiang C B, Xu H B, de Boer F 2012 *Nat. Commun.* **3** 873
- [138] Ren Q Y, Hutchison W, Wang J L, Studer A, Wang G, Zhou H B, Ma J, Campbell S J 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 17531
- [139] Ren Q Y, Hutchison W D, Wang J L, Studer A J, Campbell S J 2018 *Chem. Mater.* **30** 1324
- [140] Landrum G A, Hoffmann R, Evers J, Boysen H 1998 *Inorg. Chem.* **37** 5754
- [141] Zhu Y F, Xia Y, Wang Y C, Sheng Y, Yang J, Fu C G, Li A R, Zhu T J, Luo J, Wolverton C, Snyder G J, Liu J J, Zhang W Q 2020 *Research* **2020** 4589786
- [142] Lin S Q, Li W, Pei Y Z 2021 *Mater. Today* **48** 198
- [143] Wang Y X, Lin R X, Zhu P C, Zheng Q H, Wang Q J, Li D Y, Zhu J 2018 *Nano Lett.* **18** 2772
- [144] Bernges T, Hanus R, Wankmiller B, Imasato K, Lin S Q, Ghidui M, Gerlitz M, Peterlechner M, Graham S, Hautier G, Pei Y Z, Hansen M R, Wilde G, Snyder G J, George J, Agne M T, Zeier W G 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 2200717
- [145] Luo Y X, Yang X L, Feng T L, Wang J Y, Ruan X L 2020 *Nat. Commun.* **11** 2554
- [146] Simoncelli M, Marzari N, Mauri F 2019 *Nat. Phys.* **15** 809
- [147] Mukhopadhyay S, Parker D S, Sales B C, Puzos A A, McGuire M A, Lindsay L 2018 *Science* **360** 1455

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy

Neutron scattering studies of complex lattice dynamics in energy materials*

REN Qingyong^{1)2)3)†} WANG Jianli⁴⁾ LI Bing⁵⁾ MA Jie⁶⁾ TONG Xin¹⁾²⁾³⁾¹⁾ (Spallation Neutron Source Science Center, Dongguan 523803, China)²⁾ (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)³⁾ (Guangdong Provincial Key Laboratory of Extreme Conditions, Dongguan 523803, China)⁴⁾ (Center for Neutron Scattering and Advanced Light Sources, Dongguan University of Technology, Dongguan 523000, China)⁵⁾ (Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)⁶⁾ (School of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(Received 26 August 2024; revised manuscript received 23 October 2024)

Abstract

Lattice dynamics play a crucial role in understanding the physical mechanisms of cutting-edge energy materials. Many excellent energy materials have complex multiple-sublattice structures, with intricate lattice dynamics, and the underlying mechanisms are difficult to understand. Neutron scattering technologies, which are known for their high energy and momentum resolution, are powerful tools for simultaneously characterizing material structure and complex lattice dynamics. In recent years, neutron scattering techniques have made significant contributions to the study of energy materials, shedding light on their physical mechanisms. Starting

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12474024, 52101236), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 2021B1515140014), and the Guangdong Provincial Key Laboratory of Extreme Conditions, China (Grant No. 2023B1212010002).

† Corresponding author. E-mail: renqy@ihep.ac.cn

from the basic properties of neutrons and double differential scattering cross sections, this review paper provides a detailed introduction to the working principles, spectrometer structures, and functions of several neutron scattering techniques commonly used in energy materials research, including neutron diffraction and neutron total scattering, which characterize material structures, and quasi-elastic neutron scattering and inelastic neutron scattering, which characterize lattice dynamics. Then, this review paper presents significant research progress in the field of energy materials utilizing neutron scattering as a primary characterization method.

1) In the case of Ag_8SnSe_6 superionic thermoelectric materials, single crystal inelastic neutron scattering experiments have revealed that the “liquid-like phonon model” is not the primary contributor to ultra-low lattice thermal conductivity. Instead, extreme phonon anharmonic scattering is identified as a key factor based on the special temperature dependence of phonon linewidth.

2) Analysis of quasi-elastic and inelastic neutron scattering spectra reveals the changes in the correlation between framework and Ag^+ sublattices during the superionic phase transition of Ag_8SnSe_6 compounds. Further investigations using neutron diffraction and molecular dynamics simulations reveal a new mechanism of superionic phase transition and ion diffusion, primarily governed by weakly bonded Se atoms.

3) Research on NH_4I compounds demonstrates a strong coupling between molecular orientation rotation and lattice vibration, and the strengthening of phonon anharmonicity with temperature rising can decouple this interaction and induce plastic phase transition. This phenomenon results in a significant configuration entropy change, showing its potential applications in barocaloric refrigeration.

4) In the CsPbBr_3 perovskite photovoltaic materials, inelastic neutron scattering uncovers low-energy phonon damping of the $[\text{PbBr}_6]$ sublattice, influencing electron-phonon coupling and the band edge electronic state. This special anharmonic vibration of the $[\text{PbBr}_6]$ sublattice prolongs the lifetime of hot carriers, affecting the material's electronic properties.

5) In MnCoGe magnetic refrigeration materials, *in-situ* neutron diffraction experiments highlight the role of valence electron transfer between sublattices in changing crystal structural stability and magnetic interactions. This process triggers a transformation from a ferromagnetic to an incommensurate spiral antiferromagnetic structure, expanding our understanding of magnetic phase transition regulation.

These examples underscore the interdependence between lattice dynamics and other degrees of freedom in energy conversion and storage materials, such as sublattices, charge, and spin. Through these typical examples, this review paper can provide a reference for further exploring and understanding the energy materials and lattice dynamics.

Keywords: neutron scattering, thermoelectric materials, solid-state electrolytes, Caloric effects

PACS: 28.20.Cz, 73.50.Lw, 66.30.H-, 75.30.Sg

DOI: [10.7498/aps.74.20241178](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241178)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241178](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241178)

专题: 关联电子材料与散射谱学

中子散射技术在 Zintl 相化合物热导率研究中的应用*

张翠萍¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ 朱金峰¹⁾ 沈晓玲¹⁾ 舒明方¹⁾⁴⁾ 任清勇²⁾³⁾⁴⁾ 马杰¹⁾⁴⁾†

1) (上海交通大学物理与天文学院, 上海 200240)

2) (散裂中子源科学中心, 东莞 523803)

3) (中国科学院高能物理研究所, 北京 100049)

4) (广东省极端条件重点实验室, 东莞 523803)

(2024 年 8 月 21 日收到; 2024 年 12 月 26 日收到修改稿)

Zintl 相化合物因为其独特的晶体结构和优异的输运性能, 在能源存储及转换领域尤其是热电材料应用中受到广泛关注. 为了理解 Zintl 相化合物优异热电性能起源, 科研工作者们利用中子散射技术结合分子动力学模拟, 对晶格热导和电声耦合效应展开研究, 取得了一系列成果. 本文系统总结了中子散射对一些 Zintl 相化合物的结构及其晶格动力学的相关研究工作, 按照零维 $A_{14}MPn_{11}$ 型化合物、一维链状化合物、二维层状 AB_2X_2 型化合物和其结构变体 AB_4X_3 型化合物, 层状 ZrBeSi 结构 Zintl 相化合物的顺序依次梳理了其低晶格热导率的物理起源. 通过中子衍射技术探讨了晶体结构、原子位移参数等信息; 围绕中子非弹性散射实验, 探讨了声子态密度的测量方法及其对 Zintl 相化合物动力学性质的研究. 在深入认识 Zintl 相化合物的同时, 揭示了其微观结构和优化材料性能, 以期对设计新型热电功能材料具有一些启发.

关键词: 热电效应, Zintl 相合金, 晶格热导率, 中子散射**PACS:** 73.50.Lw, 78.70.Nx**DOI:** 10.7498/aps.74.20241163**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241163

1 引言

自 20 世纪 80 年代以来, 由于日益增长的能源消耗和环境污染问题, 人类开始寻找新的清洁且可再生能源, 并努力提高现有能源利用率. 热电转换材料具有能够将热能转化为电能的技术, 显示了其废热收集应用的潜力. 热电材料性能可以由无量纲的热电优值 (ZT 值) 来描述, $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_L + \kappa_e)$, 其中 S 是塞贝克系数, σ 是电导率, T 是绝对温度, κ_L 是晶格热导率, κ_e 是电子热导率^[1]. 因此, 理想的热电材料需要具有优异的电学性能和低的热输运性质. 但是, 由于电子电导和热导具有强耦

合, 仅通过电子调控实现高热电性能十分困难. 从热导率角度来看, 电子和晶格的贡献可以很好地分离: 电子热导率可以通过维德曼-弗朗茨定律 $\kappa_e = L \sigma T$ (L 是洛伦兹常数) 估算得到, 而晶格热导率可以独立表示为 $\kappa_L = 1/3 c_v v_g l = 1/3 c_v v_g^2 \tau$, 其中 c_v 为定容热容, v_g 为声子群速度, l 为平均自由程, τ 为声子寿命. 由此可见, 降低晶格热导率是一种直接提高热电优值的有效办法.

随之而来, 科研工作者们提出了“电子晶体, 声子玻璃”思路^[2], 即将材料的电子相关输运和晶格相关输运分为两个功能区域, 为独立调控电、晶格性能提供了设计空间. 作为一类以离子键和共价键共存为主要特征的金属间化合物, Zintl 相化合

* 国家重点研发基金 (批准号: 2022YFA1402702)、国家自然科学基金 (批准号: U2032213, 12474024)、广东省极端条件重点实验室 (批准号: 2023B1212010002) 和广东省自然科学基金 (批准号: 2021B1515140014) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jma3@sjtu.edu.cn

物完美契合了这一概念^[3,4]. 一方面, 阳离子可以复合阴离子或金属体的共价键网络提供利于电子迁移的通道, 从而使其具有“电子晶体”的特征; 另一方面, 阳离子还作为声子散射中心, 扮演“声子玻璃”的角色. 经过多年的发展, Zintl 相化合物已经从二元相扩展到多元相, 而且相关的元素也从碱金属等扩充到过渡金属和稀土元素^[5]. 同时, 一系列“离子键+共价键”的新化合物被不断合成, 这种具有新结构类型和原子结合模式的广义 Zintl 展现出各种有趣的物理性能, 大大丰富了热电材料的范畴. 在这些具有潜在热电应用的 Zintl 相化合物中, 根据其共价键框架的晶体结构性质, 可从维度的角度分为零维、一维、二维和三维 Zintl 相化合物^[6-15]. 其中, 研究最广的材料主要有零维亚晶格的 $A_{14}MPn_{11}$ 型化合物 (如 $Yb_{14}MnSb_{11}$, $Yb_{14}MgSb_{11}$, $Ca_{14}AlSb_{11}$ 等)^[7]、一维链状 A_3BX_3 型化合物 (如 Sr_3GaSb_3 , Ga_3AlSb_3 , Sr_3AlSb_3 等)^[8]、二维层状 AB_2X_2 型化合物 (如 $CaMg_2Sb_2$, Mg_3Bi_2 , Mg_3Sb_2 等)^[9,10]. 这些研究不仅改善了 Zintl 相的 ZT 值, 优化了其稳定性, 还衍生出了一些新的科学探索, 例如熵工程^[9]、化学掺杂^[11]、能带工程^[13-15] 等.

作为热输运的主要贡献, 晶格热导率尽管是一个容易独立调控的物理量, 但受限于晶体生长和仪器测试技术, 与之密切相关的晶格动力学研究十分有限. 中子散射技术是研究晶体结构和晶格动力学的直接手段, 可以在全空间、全能量对结构及晶格动力学开展精细测量. 本文首先简要介绍中子散射技术的基本原理及其测试技术. 其次, 阐述中子散射技术在不同维度的 Zintl 相化合物研究中的应用实例, 对比中子散射技术和其他宏观物性测量的差别与联系, 并总结不同维度的 Zintl 相化合物低热导起源. 最后讨论目前 Zintl 相化合物研究存在的挑战和对未来发展的展望.

2 中子散射技术

本节首先介绍中子散射基本原理和散射截面的概念, 然后简要概述中子衍射和非弹性中子散射技术原理^[16-33].

2.1 中子散射基本原理

中子散射技术如图 1 所示, 入射中子的波矢为 $\mathbf{k}_i$, 与原子作用后的出射中子波矢为 $\mathbf{k}_f$, 散射矢

量为 $\mathbf{Q}$, 散射过程满足动量守恒和能量守恒定律:

$$\hbar\mathbf{Q} = \hbar\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f, \quad (1)$$

$$E = E_i - E_f. \quad (2)$$

如果散射前后中子能量没有变化, 则为弹性散射; 如果中子能量有变化, 则为非弹性散射.

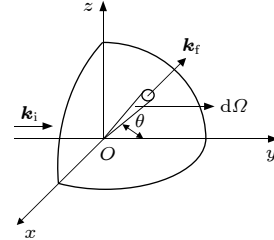


图 1 中子散射的三维示意图

Fig. 1. Three-dimensional schematic of neutron scattering.

散射过程中测试的物理量是微分散射截面, 即 $d^2\sigma/(d\Omega dE_f)$. 对应到中子散射实验中, 微分散射截面表示单位时间内探测器上接收到的中子数目, 探测器通过计算单位时间内散射到立体角 $d\Omega$ 内、能量在 E_f 到 $E_f + dE_f$ 之间的中子数量来测量 $d^2\sigma/(d\Omega dE_f)$. 另一方面, 微分散射截面可以通过量子力学计算确定, 微分散射截面的一般表达式由 van Hove 导出^[16], 称为 van Hove 散射函数或动态结构因子 $S(\mathbf{Q}, \omega)$:

$$A_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f} \left(\frac{\sigma}{4\pi} \right) S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE_f}, \quad (3)$$

其中, 因子 $A_{\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f}$ 依赖于 $\mathbf{k}_i$ 和 $\mathbf{k}_f$, 这给实验数据和理论计算的定量比较提供了很大的方便.

2.2 中子衍射

弹性中子散射也被称为中子衍射, 此时 $\mathbf{Q}$ 恰好为晶格倒格矢, 满足布拉格定律, 衍射图样中布拉格峰的强度取决于它的结构因子 $F(\mathbf{Q})$, 对于理想晶体:

$$F(\mathbf{Q}) = \sum_l \bar{b}_l \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{l}) \exp\langle U^2 \rangle, \quad (4)$$

其中 b 为散射长度, l 是对单胞内的原子坐标求和, $\bar{b}_l$ 为单胞内原子的散射长度的平均值, $\langle U^2 \rangle$ 是原子的均方位移. $\exp\langle U^2 \rangle = \exp\langle -2W \rangle$ 为德拜-沃勒 (Debye-Waller) 因子, 表示特定温度下, 由于原子热运动导致的弹性散射强度的衰减程度. 除了热运动, 原子振动通常也会受到晶格畸变与内应力的影

响, 原子位移参数 (atomic displacement parameter, ADP) 是量化原子位移大小的物理量, 反映材料内部的原子键合环境. 中子衍射不仅可以用于研究物质的晶体结构, 得到晶格参数、原子占位、热振动等信息, 还可以通过变温实验给出这些参数随温度的变化趋势, 从而评估非谐性.

2.3 非弹性中子散射

声子的能量和波矢之间的关系称为声子色散关系, 反映了晶格的动力学特征. 在晶体中, 中子的非弹性散射可视为中子与声子之间能量和动量交换的过程. 对于单晶样品, 能够提供声子色散谱的信息; 而在多晶样品中, 可以测量声子态密度. 在实验中, 可以通过分析声子色散关系的线宽来推导声子寿命, 并进一步判断声子谱的软化或硬化特性, 从而评估材料的非谐性. 结合理论计算, 解释与晶格动力学相关的物理现象.

3 中子散射技术在 Zintl 相化合物中的应用

Zintl 相化合物由电负性差异较大的阴离子和阳离子构成, 阴离子之间通过共价键连接, 形成复杂的亚结构. Zintl 相化合物的结构介于传统离子化合物和金属间化合物之间, 兼具离子键和共价键的特性. 这种独特结构使得 Zintl 相化合物符合“电子晶体-声子玻璃”概念: 阴离子基团通过共价键形成的亚结构, 有效提升了载流子的迁移率, 赋予其“电子晶体”特性; 阳离子基团则通过掺杂或元素替代来散射声子, 从而实现低晶格热导率的“声子玻璃”特性. 凭借这种结构优势, Zintl 相化合物在热电材料的研究与应用中展现出重要潜力. 从维度出发, 可以将 Zintl 相化合物划分成: 1) 零维孤立体系; 2) 一维链状体系; 3) 二维分层体系; 4) 三维块状体系. 下面将围绕不同维度分别开展论述, 并应用中子衍射和对分布函数等技术分析其微观结构, 非弹性中子散射技术探讨声子色散谱和态密度, 并结合宏观输运性质测量及理论计算, 研究不同维度的 Zintl 相化合物低晶格热导率的物理起源.

3.1 零维孤立体系

$\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$ 是首个被发现的零维亚晶格 Zintl 相化合物, 该体系的分子式为 $A_{14}MPn_{11}$. 通常 A 是较重的碱土或二价稀土元素 (Ca , Sr , Ba , Eu 或 Yb),

M 是主族元素或过渡金属 (Al , Mn , Zn , Ga , Nb , In 或 Cd), 而 Pn 是碳族元素 (P , As , Sb 或 Bi)^[34–42]. $A_{14}MPn_{11}$ 型 Zintl 相化合物有 3 种类似的结构, 通过 $[MPn_4]^9$ 四面体的连接方式区分. 第 1 种连接方式是 4 个 $[MPn_4]^9$ 四面体通过边缘连接形成一个孤立的 $[M_4Pn_{10}]^{22}$ 单元, 其中 4 个 M 原子在一条直线上^[35,36]. 第 2 种方式是两个 $[MPn_4]^9$ 四面体通过边缘连接形成 M_2Pn_6 单元, 然后两个 M_2Pn_6 单元通过一个额外的 Pn 与单元内的一个 Pn 相连, 形成 $Pn-Pn$ 键, 最终形成 $[M_4Pn_{12}]^{28}$ 单元^[37,38]. 第 3 种结构最常见, 它是在第 2 种连接类型中额外的 Pn 原子被另一个 M_4Pn_{11} 单元取代, 形成 $[M_8Pn_{22}]^{48}$ 聚合物, 两个 M_4Pn_{11} 单元间通过 $Pn-Pn$ 键连接^[39–42]. 与其他 Zintl 相结构类型相比, $A_{14}MPn_{11}$ 是一种非常稳定的结构类型, 具有很大的灵活性. 对热电材料而言, 可以在很宽的范围内调节元素种类, 调控载流子浓度等各种性质. 典型的 $A_{14}MPn_{11}$ 型 Zintl 相化合物包括 $\text{Ca}_{14}\text{AlSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14}\text{MgSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 等.

长期以来, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 是性能最好的 p 型热电 Zintl 相化合物之一, 其 ZT 值在 1200 K 时约达到 1.2^[43]. 如图 2(a) 所示, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的晶体结构 (空间群: $I4_1/acd$) 由 $[\text{MnSb}_4]^9$ 四面体和 $[\text{Sb}_3]^{7-}$ 线性单元以及 Sb^{3-} 阴离子和 Yb^{2+} 阳离子构成, 图 2(b) 为 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的粉末 X 射线衍射图谱^[44]. $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的晶胞内含有 104 个原子, 是一种大晶胞复杂结构材料, 室温下 κ_L 仅约为 0.8 W/(m·K), 热导率在 300—1200 K 之间几乎不依赖于温度^[42,43]. 这种低 κ_L 往往归因于重原子组成的大单元导致的结构复杂性, Wang 等^[45] 通过第一性原理计算了 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的声子谱, 表明低 κ_L 源于复杂晶体结构导致的强声子散射. 对热导率影响较大的低能区 (0—3.39 THz) 声子呈现出宽带, 这部分声子主要源于晶体结构中不同团簇的耦合. 此外, Mn 原子的局域振动在较高频率处形成 3 个孤立的峰, 这种局域化的振动模式进一步增强了声子的散射, 从而减小了声子的平均自由程, 导致 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的 κ_L 较低.

除了考虑晶体结构对声子散射的影响外, 还需综合电子结构的影响. 2020 年, He 等^[46] 通过 X 射线吸收光谱 (X-ray absorption near edge structure, XANES) 实验分析了 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 中 Yb 的价态, 实验结果表明, Yb 的价态为 2+ 和 3+ 之间的中间价态 (图 2(c)) (Yb^{2+} 的吸收峰低于 8940 eV, Yb^{3+}

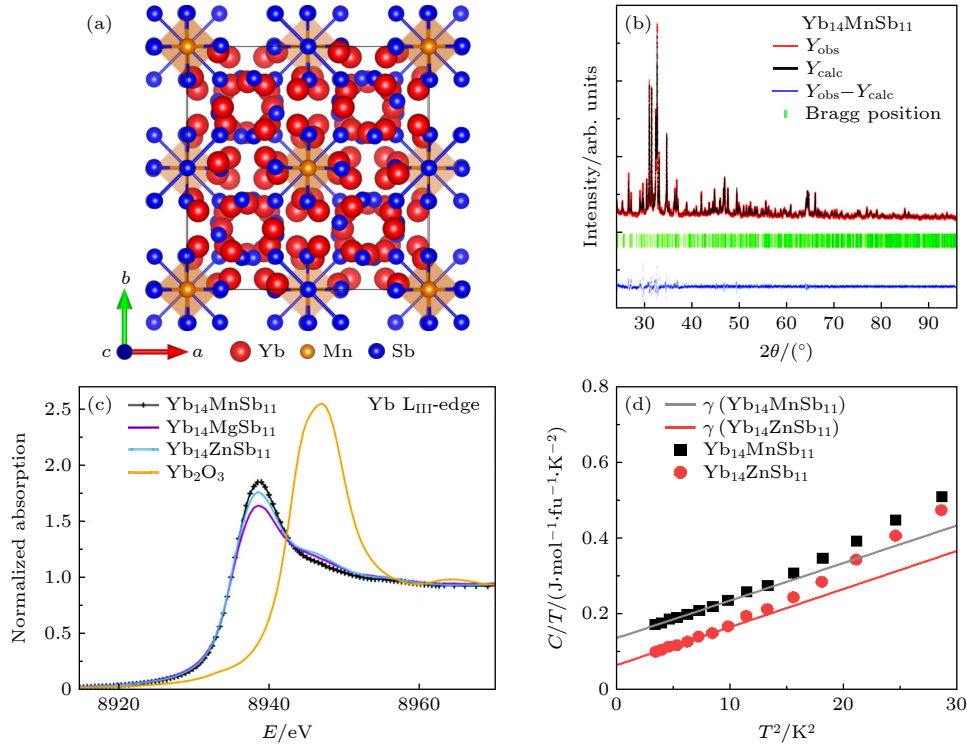


图 2 (a), (b) $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的晶体结构和粉末 X 射线衍射谱^[44]; (c) $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的 X 射线吸收光谱^[46]; (d) C_p/T 随 T^2 的变化^[46]
 Fig. 2. (a), (b) Crystal structure and rietveld refinement of powder X-ray diffraction of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ^[44]; (c) X-ray absorption near edge structure spectra of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ^[46]; (d) C_p/T vs. T^2 ^[46].

的吸收峰接近 8944 eV). 这种价态波动会引入额外的散射机制, 从而增强了声子散射. 此外, 用公式 $C/T = \gamma + AT^2$ 拟合低温比热数据 (图 2(d)), 以分离电子比热 (γT) 和晶格比热 (AT^3) 的贡献, 其中 γ 为电子比热的线性系数 (Sommerfeld 系数), 直接反映了电子态密度的变化. 低温下电子比热有显著贡献, 也表明材料的热性能 (低 κ_L) 与其 Yb 的价态波动密切相关.

2011 年, Mochel 等^[44] 利用非弹性中子散射技术直接测量声子谱, 从微观层面探讨了低声速是其低 κ_L 的重要原因. 为了检查变温后晶体结构变化的影响, 他们首先通过非弹性中子散射数据的弹性峰积分得到了中子衍射图, 没有观察到新的第二相衍射峰. 图 3(a), (b) 展示了非弹性中子散射的声子态密度数据, 所有的声子模式都低于 25 meV, 在 ~ 10 meV 处观察到一个相对尖锐的声子带, 在 12—20 meV 之间观察到一个宽频带. 在声子态密度的数据中可以观察到声子模式随温度的展宽 (图 3(c), (d)), 约化后的数据显示德拜能级 ($\lim_{E \rightarrow 0} [g(E)/E^2]$) 随着温度的升高而降低, 表明声速随温度的升高而增加 ($\nu_s^3 \sim 1 / \left\{ \lim_{E \rightarrow 0} [g(E)/E^2] \right\}$)^[47],

然而由于中子信号背底扣除和归一化的问题, 声速变化需要进一步实验分析. 为研究这种低能光学模式的起源, 有必要对特定元素的分波声子态密度 (partial phonon density-of-states, PDOS) 进行分析.

鉴于无法通过核非弹性散射 (nuclear inelastic scattering, NIS) 测量 Yb 的分波声子态密度, Mochel 等^[44] 采用等结构化合物 $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 中 Eu 的分波声子态密度作为替代, $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的德拜温度和 ^{121}Sb 的分波声子态密度相似 (图 4(a)), 证明了 Yb 与 Eu 的声子模式非常相似. 此外, Mn 原子质量较小, 声子模式处于较高的能量范围内, 且晶胞内 Mn 原子数量较少, 对晶格动力学的影响很小, 在此可忽略 Mn 对总声子态密度的贡献. 核非弹性散射测量的 Eu 的分波声子态密度分布 (图 4(b)) 在 20 meV 以下, 峰值在 8 meV, 表明低能光学模式主要与 $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 中的 Eu 和 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 中的 Yb 动力学有关. 结合理论计算^[48], 可以得到 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的声速为 1880 (50) m/s, 与 PbTe (1840 m/s)^[49] 和 Bi_2Te_3 (1770 m/s)^[50] 的声速范围相当, 比 Zn_4Sb_3 (2470 m/s) 等其他锑化物低, 表明 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的低 κ_L 与低声速有关. 根据非弹性中子散射技术测量到的声子谱, 声子模式分布在低能

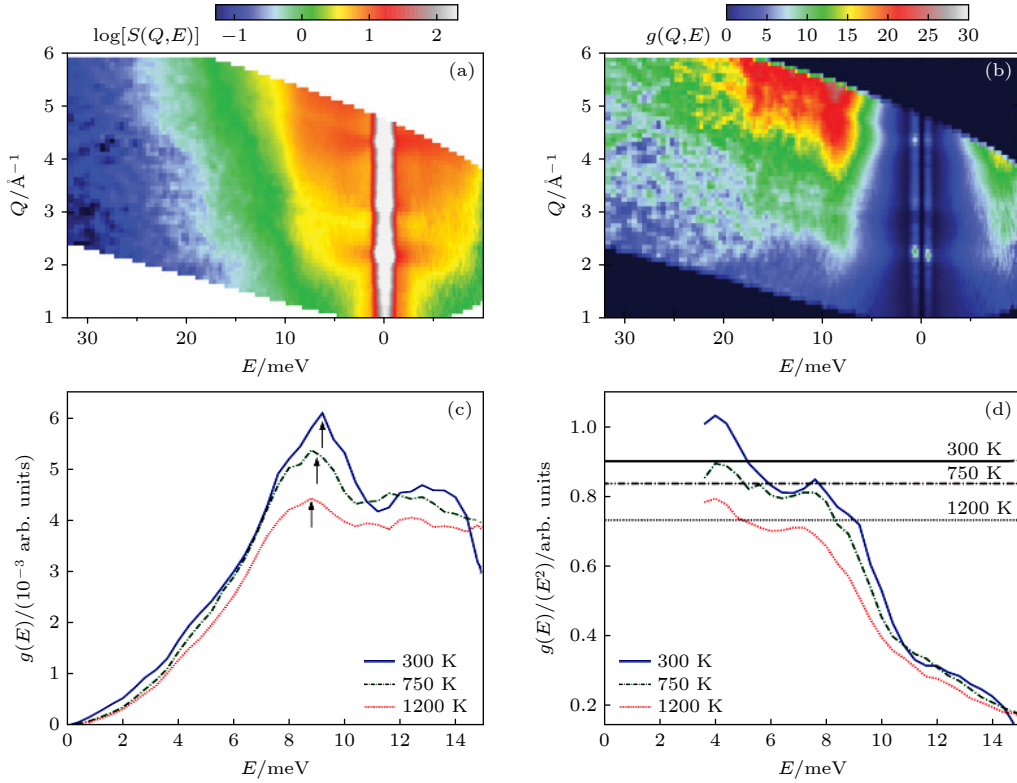


图 3 (a) $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的动态结构因子^[44]; (b) 将图 (a) 数据减去弹性峰并通过玻色-爱因斯坦因子修正后的动态结构因子^[44]; (c), (d) 声子态密度和约化声子态密度的温度依赖性^[44]

Fig. 3. (a) Dynamical structure factor of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ^[44]; (b) dynamical structure factor after subtracting the elastic line in panel (a) and correcting it by the Bose-Einstein factor^[44]; (c), (d) temperature dependence of the phonon density-of-states and reduced phonon density-of-states^[44].

量范围内 (图 3(a), (b)), 低声速应与较低的力常数和软的化学键有关. 从分波声子态密度可以得到 Sb 原子的平均力常数为 85 N/m, 显著低于其他锑化物 (如 Zn_4Sb_3 的 131 N/m), 表明 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的化学键较软. 因此, 原子间的软化学键以及较大的晶胞体积被认为是 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 具有低声速 (低 κ_L) 的重要原因.

虽然 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的低 κ_L 与低声速有关, 但这并不能解释热导率在高温时弱温度依赖性. 由于 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的热导率与玻璃在同一个数量级上, Hanus 等^[51] 认为 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 晶体在室温以上导热与非晶体材料类似. 通过非弹性中子散射技术和双通道晶格动力学计算 (同时考虑标准的声子气体通道和扩散子通道), 他们发现扩散子通道在 300 K 以上占主导地位, 从而揭示了热导率表现弱温度依赖性. 非弹性中子散射测量到的能量和动量传递的关系如图 5(a) 所示, 图 5(b) 显示了使用基于密度泛函理论的简谐振动模型模拟的中子散射强度. 结合理论计算, 在大约 3—17 meV 之间, 会出现许多能量非常接近的扁平分支. 在 20 meV 以

下, 加权声子态密度与模拟结果 (图 5(c), (d)) 非常吻合, 由此可见, 这种非常平坦的声子支确实是存在的. 图 5(e) 为 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的热导率测量与理论模拟图^[51-53], 这里对声子-声子散射率 (声子寿命 τ 的倒数) 采用了两种分析形式: $\tau_{pp}^{-1} = AT$ (图 5(e) 中的实线) 和 $\tau_{pp}^{-1} = A'\omega T$ (图 5(e) 中的虚线), 其中 A 和 A' 参数通过拟合实验数据获得. 由于存在许多能量相近的光学声子, 晶格热导率的 ω 依赖性很弱, 表明高阶力常数 (三阶和四阶) 的影响有限. 因此, 声子-声子散射率的解析形式应为 $\tau_{pp}^{-1} = AT$, 在室温以上扩散子通道占主导地位^[51].

为了进一步探究这种能量相近的声子模式对热导率的影响, 可以在保持晶体结构和力常数不变的前提下, 仅改变 Sb 位点上的原子质量 (将 Sb 位点上的原子替换为 As 和 Bi), 计算了 3 种材料的热导率. 结果表明, 增大 (减小) Sb 位点上的原子质量会降低 (增大) 这些声子模式的能量, 进而与 Yb 主导的声子模式有更大 (更小) 的重叠, 导致更高 (更低) 的热导率. 与只考虑声子气体通道的预期不同, 原子质量的增大通常会导致热导率的降

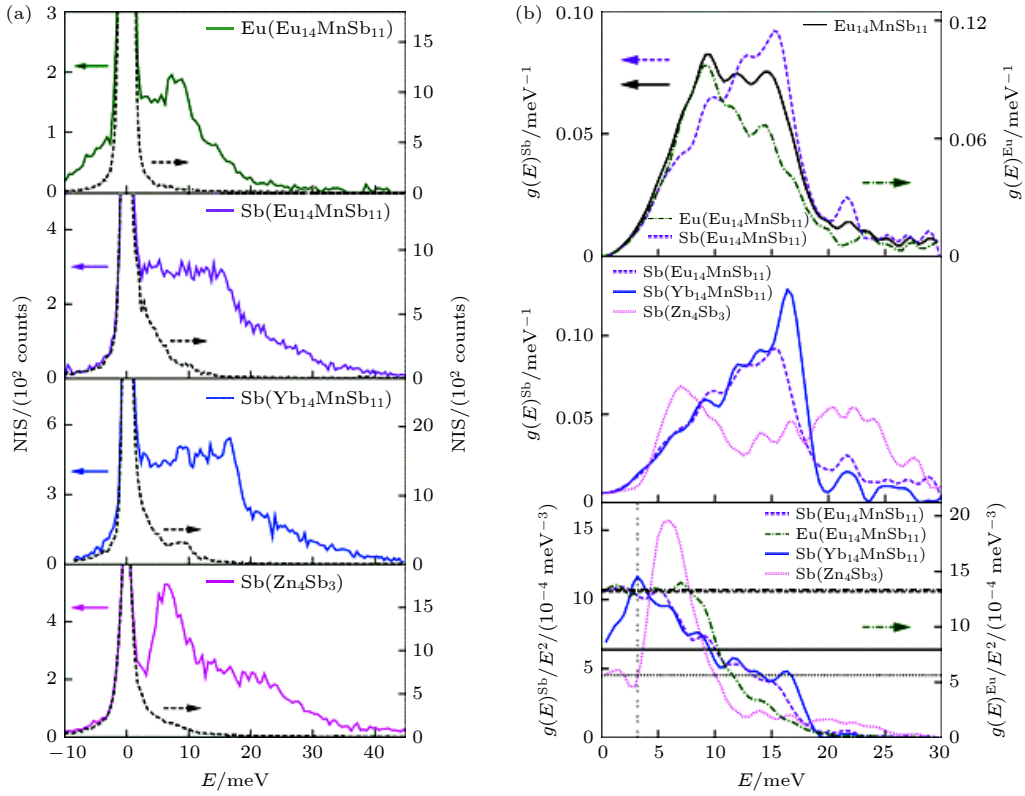


图 4 (a) $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 和 Zn_4Sb_3 的元素特定核非弹性散射光谱^[44]; (b) $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 中的分波和总声子态密度 (上), $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 和 Zn_4Sb_3 中 Sb 的分波声子态密度 (中) 及约化后的分波声子态密度 (下)^[44]

Fig. 4. (a) Element-specific nuclear inelastic scattering spectra measured in $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, and Zn_4Sb_3 ^[44]; (b) partial and total phonon density-of-states in $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$ (top), the partial phonon density-of-states (middle) and the reduced partial phonon density-of-states (bottom) in $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$, $\text{Eu}_{14}\text{MnSb}_{11}$, and Zn_4Sb_3 ^[44].

低, 因此这些大量能量相近声子模式导致了扩散子通道的显著作用, 从能量上将一个振动模式与其他模式隔离, 实现对热导率的调控。

如上所述, 零维 Zintl 相化合物具有复杂晶体结构, 这种结构特性限制了声子的传播, 显著缩短了声子的平均自由程. X 射线吸收光谱强调电子结构的变化 (价态混合) 引发了局域晶格无序, 间接降低热导率. 第一性原理计算和比热数据均量化了低声速和低声子温度, 中子散射实验不仅验证了低声速特性 (表现为大量低能平坦的声子模式), 还进一步揭示了低能区域中高度重叠的光学声子模式, 突出了扩散子通道的关键作用, 这种类似于非晶材料的导热机制是零维材料体系晶格热导率的特点。

3.2 一维链状体系

一维链状结构 Zintl 相化合物的化学式是 A_3MPn_3 , 由 MPn_4 四面体链连接构成, 其中 $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ 或 Ba ; $M = \text{Al}, \text{Ga}$ 或 In ; $Pn = \text{P}, \text{As}$ 或

Sb . 这类材料往往有大晶胞和复杂结构^[54–56], 本征晶格热导率较低, 具有较好的热电性能, 如 Ca_3AlSb_3 在 1050 K 时, κ_L 为 0.6 W/(m·K), ZT 约为 0.8^[55]; Sr_3GaSb_3 在 1000 K 时, κ_L 为 0.45 W/(m·K), ZT 约为 0.9^[56].

TlInTe_2 是一个典型的一维链状结构 Zintl 相化合物, 其空间群为 $I4/mcm$, 在结构上类似于 Ca_3AlSb_3 和 Sr_3GaSb_3 , 如图 6(b) 所示, In 原子与 4 个 Te 原子通过共价键形成 InTe_4 四面体并沿着 c 轴延伸, 形成链状结构^[57–59]. 相比于其他一维链状 Zintl 相化合物, 其晶体结构较简单, 具有极低的晶格热导率, 673 K 时的 κ_L 为 0.31 W/(m·K), 非常接近 Cahill 模型对 TlInTe_2 的晶格热导率理论最小值 (0.28 W/(m·K))^[60], 其超低晶格热导率的起源需要进一步探索。

Jana 等^[60] 率先通过粉末 X 射线衍射和太赫兹时域光谱技术研究了 Tl 原子的振动, 力图揭示低 κ_L 的起因. 从 X 射线衍射数据 (图 6(a)) 中提取的原子位移参数如图 6(c) 所示, Tl 原子存在

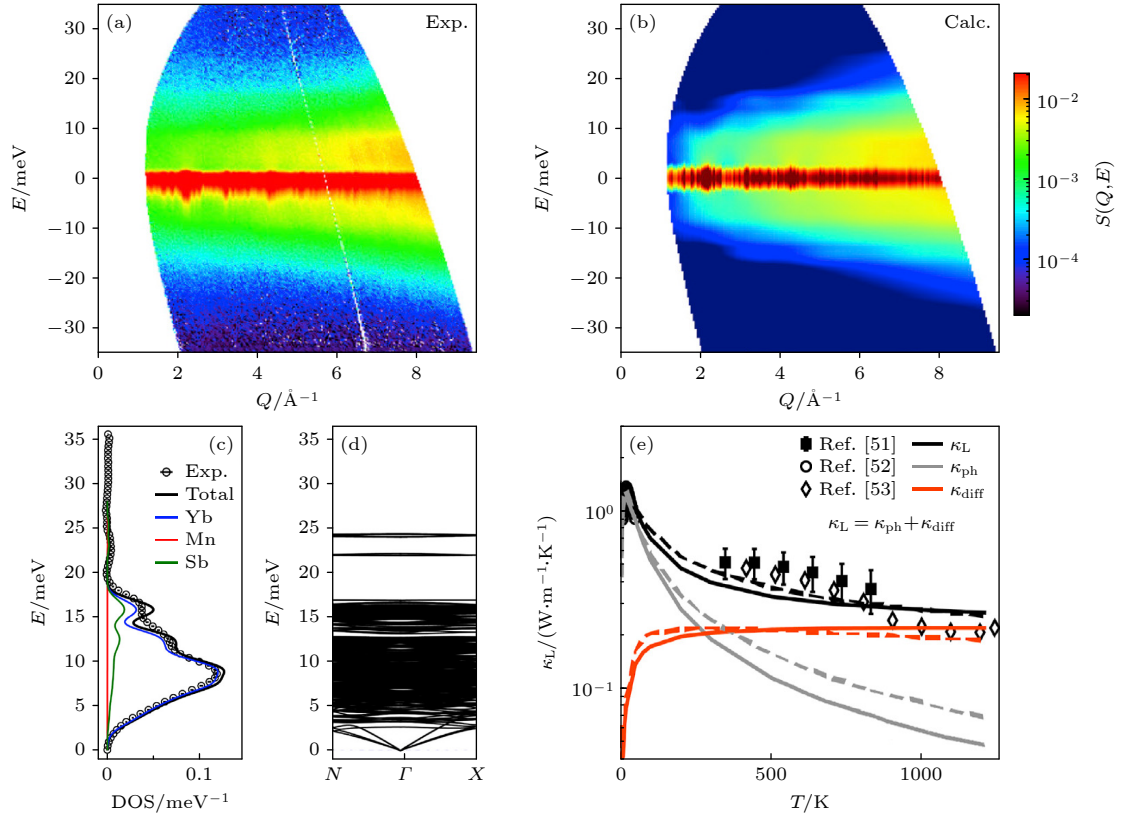


图 5 (a), (b) $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的动态结构因子^[51]; (c), (d) $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 加权声子态密度和声子能带结构^[51]; (e) $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 晶格热导率 κ_L 与双通道晶格动力学模拟值的比较^[51-53], 其中 κ_{ph} 和 κ_{diff} 分别为声子-气体通道、扩散子通道

Fig. 5. (a), (b) Dynamical structure factor of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ^[51]; (c), (d) phonon density-of-states and phonon band structure $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ^[51]; (e) comparison of the lattice thermal conductivity of $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ with the simulated values of dual channel lattice dynamics^[51-53], κ_{ph} , κ_{diff} represent phonon-gas and diffusion channel, respectively.

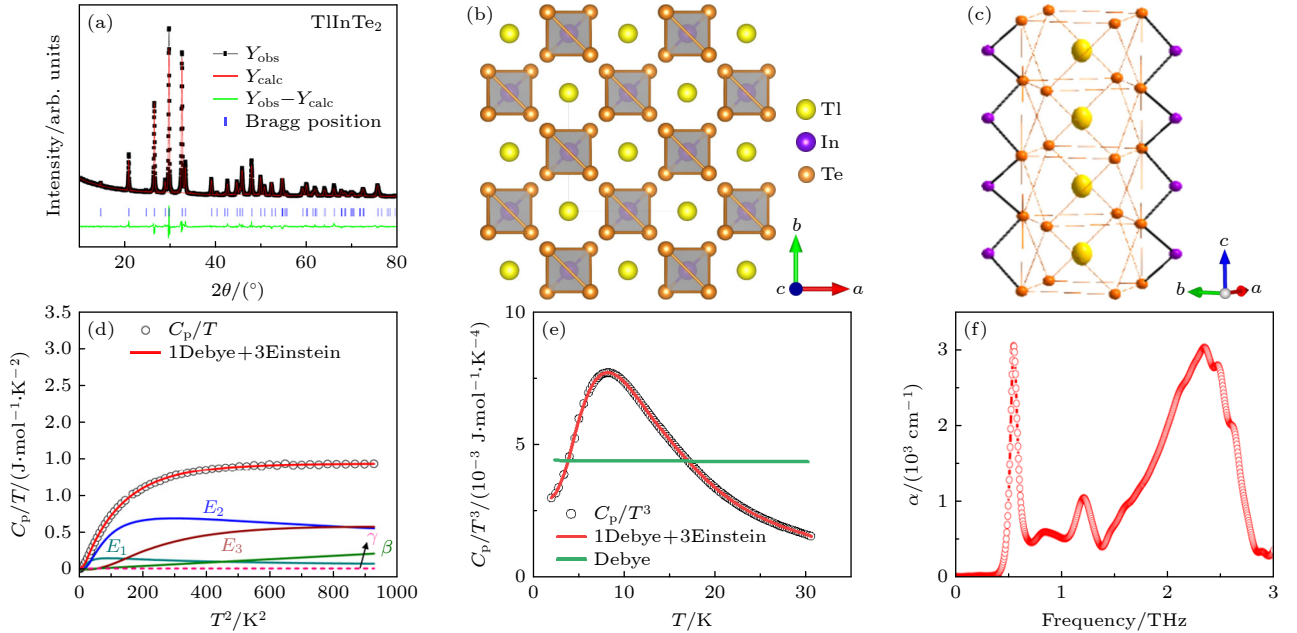


图 6 (a)–(c) TlInTe_2 的粉末 X 射线衍射分析和沿不同角度的晶体结构, 椭球尺寸代表所有原子的各向异性原子位移参数大小^[60]; (d) C_p/T 随 T^2 的变化^[60]; (e) C_p/T^3 随 T 的变化^[60]; (f) 吸收系数^[60]

Fig. 6. (a)–(c) Rietveld refinement of powder X-ray diffraction and crystal structure of TlInTe_2 , the anisotropic atomic displacement parameters of all the atoms plotted as ellipsoids^[60]; (d) C_p/T vs. T^2 ^[60]; (e) C_p/T^3 vs. T ^[60]; (f) absorption coefficient^[60].

很强的各向异性的振动 ($U_{11} = U_{22} = 0.027 \text{ \AA}^2$, $U_{33} = 0.074 \text{ \AA}^2$), 沿 c 轴的原子位移参数非常大, 这与其他一维链状 Zintl 相化合物中小各向同性的原子位移参数形成鲜明对比 (如 Ca_3AlSb_3 中 Ca 原子的各向同性原子位移参数约为 $0.0152 \text{ \AA}^2$ [61], 和 Sr_3GaSb_3 中 Sr 原子的各向同性原子位移参数约为 $0.0156 \text{ \AA}^2$ [62]). 使用德拜-爱因斯坦模型拟合 TlInTe_2 的比热数据 (图 6(d)), 需要 3 个爱因斯坦模式 (24.8, 44.5 和 79.8 K) 才能很好地拟合. 同时, 在比热数据中观察到了类玻璃态的玻色峰 (图 6(e)). 结合第一性原理计算, Tl 的原子振动产生的光学模式被认为是声子散射增强的原因, 继而导致了低 κ_L . 为了验证这种低频光学模式的存在, TlInTe_2 的太赫兹时域光谱实验测量了室温下的吸收系数 (图 6(f)): 在 1.5 THz 以下观察到 3 个与比热数据中的爱因斯坦模式一致的激发 (0.5, 0.9 和 1.2 THz) (偏差可能源于德拜-爱因斯坦模型未充分考虑晶格的非简谐性和实验分辨率的限制), 因此, Tl 原子的振动与低 κ_L 密切相关.

2021 年, Dutta 等 [63] 利用 X 射线对分布函数 (pair distribution function, PDF) 更详细地研究

了 TlInTe_2 中 Tl 原子的局域结构, 得到了不同于 Jana 等 [60] X 射线衍射的结果, 随着温度的升高, Tl 的振动由各向同性逐渐变为各向异性 [63]. 在 393 K 以上, Tl 原子在 a 和 b 方向上的振动比 c 方向更强烈 (图 7(a)), 并将此归因于热膨胀 (a 和 b 方向的热膨胀比 c 方向高) 导致 Tl 和 Te 之间的静电斥力减弱, 从而使 Tl 更容易沿 a 和 b 方向振动. 由于 PDF 分析同时使用了布拉格衍射和漫散射信号, 能够得到局域结构信息, 而 X 射线衍射数据仅能反映原子的平均振动. 因此, PDF 得出的结论引起了很大的关注. 于是 Dutta 等 [63] 在不同温度下开展了非弹性中子散射测试, 研究了与 Tl 原子振动直接相关的声子模式, 为低晶格热导率的来源提供了确切的证据. 如图 7(b) 所示, 加权声子态密度在 5 K 有 3 个独立的峰 (0.84, 1.35 和 2.31 THz), 随温度的升高, 这 3 个声子模式急剧展宽 (图 7(c)). 因此, TlInTe_2 低能的声子模式存在强烈的声子散射和高度的非谐性. 对比声子寿命 (图 7(d)), TlInTe_2 的数值远低于很多成熟的热电材料 (如 PbTe , $\tau \sim 2 \text{ ps}$; AgSbTe , $\tau \sim 2.6 \text{ ps}$) [64], 这也从另一方面表明了 TlInTe_2 的强烈非谐性.

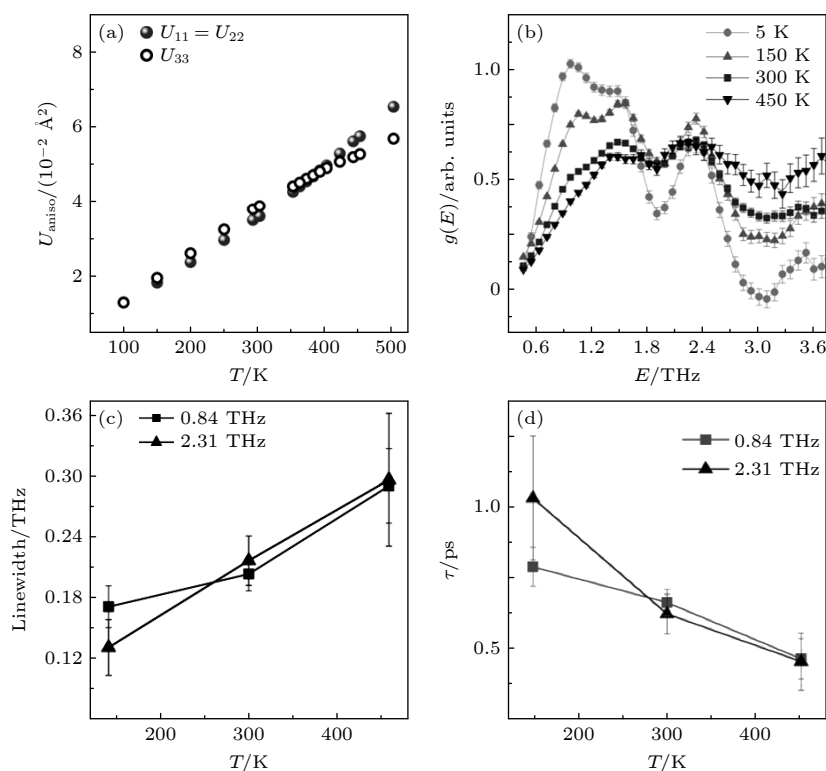


图 7 (a) Tl 原子的原子位移参数 [63]; (b)–(d) TlInTe_2 的加权声子态密度、声子线宽和声子寿命 [63]

Fig. 7. (a) Atomic displacement parameters of Tl [63]; (b)–(d) neutron-weighted phonon density-of-states, phonon linewidth, and phonon lifetime of TlInTe_2 [63].

由此可见, 一维 Zintl 相化合物结构相对来说较为简单, 原子键合较弱, X 射线衍射和对分布函数分析揭示了键长分布的显著变化 (体现为纵向声子) 以及原子大幅度的局域振动. 第一性原理计算和比热数据间接表明与其相关的低能量光学声子模式的存在, 而非弹性中子散射实验则直接观测到了这些低能光学声子模式, 低能光学声子与声学声子之间的强耦合显著增加了声子散射. 此外, 中子数据展示了随着温度的升高, 声子线宽急剧增大 (反映出高度的非谐性极大地抑制了声子寿命), 进一步验证了一维链状结构在该体系中起到了强烈声子散射中心的作用, 成为低热导率的关键.

3.3 二维层状体系

相较于结构复杂的零维体系和电子迁移路径受限于一维体系^[15], 二维层状结构材料不仅有利于电子在层内自由迁移, 有效提高电子迁移率和金属状电导率, 还可利用层间较弱的相互作用有效阻碍声子传播降低了晶格热导率. 因此, 二维共价键子结构 Zintl 相材料较其他类型表现出更好的热电性能, 例如, 二维掺杂的 Mg_3Sb_2 基材料在 773 K 时的 ZT 值 ~ 1.81 ^[65] 远高于零维化合物 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 的 ZT 值 ~ 1.2 (1175 K)^[43] 和一维链状化合物 Sr_3GaSb_3 的 ZT 值 ~ 0.9 (1000 K)^[56]. 目前, 二维层状 Zintl 相化合物作为具有较好的应用前景, 吸引了广大科研工作者的极大兴趣. 研究较多的二维层状结构 Zintl 体系主要有 AB_2X_2 型、 AB_4X_3 型和 ABX 型等, 下文将围绕这 3 类材料分别论述.

3.3.1 AB_2X_2 型

二维层状 AB_2X_2 型 Zintl 相化合物具有组成元素多样, 电、热输运性质可调的特点. 从元素组成角度看, 该类材料中, A 位是碱土或二价稀土元素, 如 Ca, Ba, Yb 或 Eu; B 位是 d^0 , d^5 或 d^{10} 族的过渡金属或主族元素, 如 Mn, Zn, Cd 或 Mg; X 位来自 IVA 或 VA 族, 如 Sb 或 Bi^[66,67]. 从晶体结构分析, 两种常见的化合物结构为: $I4/mmm$ (ThCr_2Si_2 型) 和 $P\bar{3}m1$ (CaAl_2Si_2 型)^[68]. 此外, 当 B 位被三价元素 (如 Ga) 时, 会形成完全不同的结构, 例如 BaGa_2Sb_2 , EuGa_2As_2 和 EuGa_2Sb_2 会形成三维阴离子框架, 其中 Ba 和 Eu 离子形成一个管道面^[68-72]. 由于 ThCr_2Si_2 型化合物具有的奇异磁性

和超导性^[73-76], 所以虽然该类化合物的热电性能相对较低^[77-81], 如 $\text{Ba}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{Cu}_2\text{S}_2$ 的 ZT 值为 0.30 (773 K)^[81], 但是仍引起了科研界的极大兴趣. 这里将主要关注三元 CaAl_2Si_2 结构材料和 $A = B$ 的二元化合物 Mg_3Sb_2 .

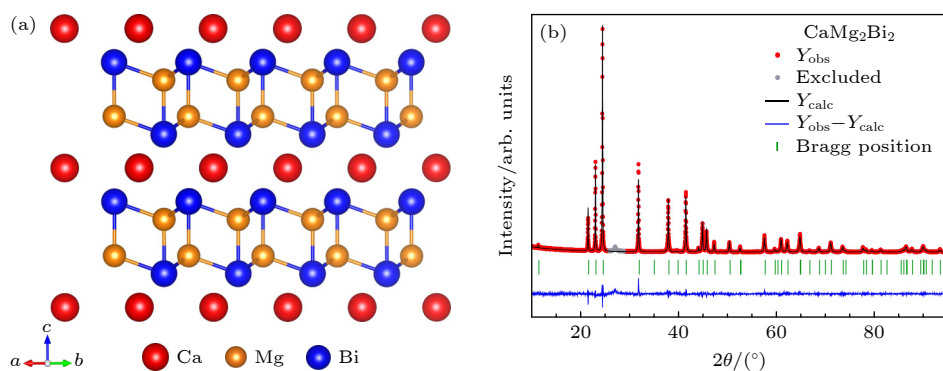
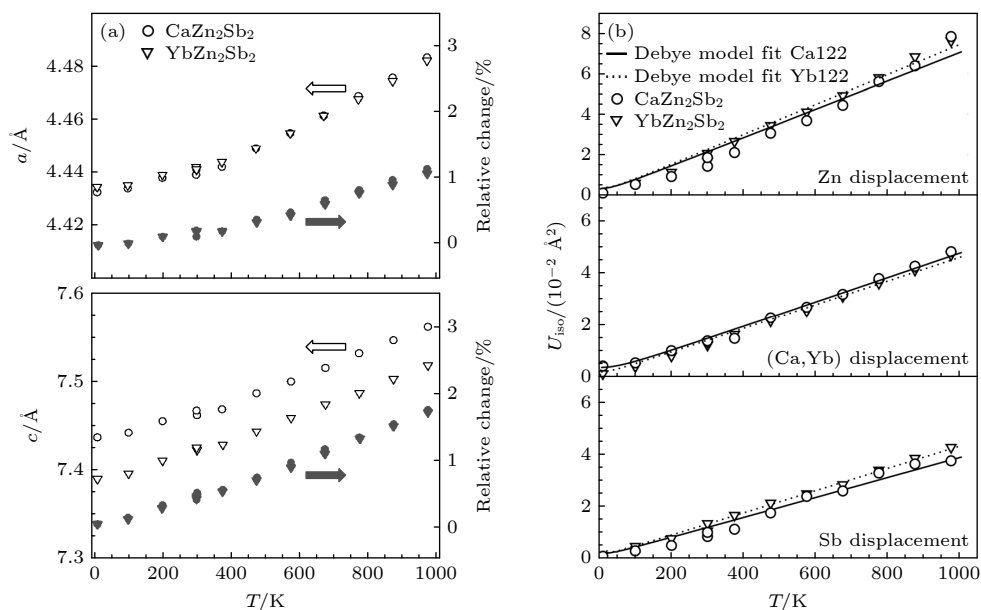
2005 年, Gascoin 等^[82] 合成了具有 CaAl_2Si_2 型结构的 Zintl 相化合物 $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$, 其 ZT 值高达约 0.56. 由此, 许多其他 CaAl_2Si_2 型 Zintl 相热电材料被逐一发现^[83-88]. 三元 CaAl_2Si_2 的晶体结构由 Ca^{2+} 阳离子层与 $[\text{Al}_2\text{Si}_2]^{2-}$ 阴离子层交替组成, 其中 Al 和 Si 由于电负性相近形成具有共价键的 $[\text{Al}_2\text{Si}_2]^{2-}$ 阴离子层, Al 原子与 Si 原子呈四面体配位, Ca 原子与 Si 原子呈八面体配位. 图 8 展示了 CaAl_2Si_2 型 Zintl 相化合物 CaMg_2Bi_2 的晶体结构和 X 射线衍射图谱^[83]. Bi 基 CaAl_2Si_2 型化合物对环境友好, 近年来备受瞩目. 其中, $(\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5})_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mg}_2\text{Bi}_2$ 的 ZT 高达 1.3 (873 K)^[87]. $\text{Ca}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Mg}_2\text{Bi}_2$, $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_2\text{Bi}_2$ 和 $\text{Eu}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Mg}_2\text{Bi}_2$ 的 ZT 值也高于 1^[87,88].

一般来说, 良好的热电材料需要较高的电导率, 所以调控 Zintl 相化合物中的载流子迁移率是非常重要的. Toberer 等^[89] 率先表征了 AZn_2Sb_2 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Yb}, \text{Eu}$) 的载流子迁移率, 发现 YbZn_2Sb_2 和 EuZn_2Sb_2 的载流子迁移率比 CaZn_2Sb_2 和 SrZn_2Sb_2 高. 拟合塞贝克系数与载流子浓度的依赖关系显示 AZn_2Sb_2 的有效质量相似 (约为 $0.56m_e$), 载流子迁移率差异主要归因于弛豫时间的变化. 随着温度升高, AZn_2Sb_2 的载流子迁移率均呈下降趋势, 进而推测这种下降主要由散射效应引起, 散射强度的差异可能与 A 位离子对原子键合的影响有关. 为了进一步探究这种迁移率与结构间的联系, May 等^[90] 利用粉末中子衍射技术研究了 YbZn_2Sb_2 和 CaZn_2Sb_2 的晶体结构, 发现随着温度升高, 尽管 c 轴的膨胀速度比 a 轴快 (图 9(a)), 但是各向同性原子位移参数 (U_{iso}) 非常相似 (图 9(b)). 通过德拜模型拟合 U_{iso} :

$$U_{\text{iso}} = \frac{3h^2}{4\pi^2 m k_B \theta_D} \left(\frac{T^2}{\theta_D^2} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx + \frac{1}{4} \right), \quad (5)$$

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left(\frac{3n N_A d}{4\pi M} \right)^{1/3} \nu_m, \quad (6)$$

其中, θ_D 是德拜温度, m 是原子质量, N_A 是阿伏伽德罗常数, d 是密度, ν_m 是平均声速, M 是分子

图 8 (a), (b) CaMg_2Bi_2 的晶体结构和粉末 X 射线衍射^[83]Fig. 8. (a), (b) Crystal structure and rietveld refinement of powder X-ray diffraction patterns of CaMg_2Bi_2 ^[83].图 9 (a), (b) CaZn_2Sb_2 和 YbZn_2Sb_2 的晶格常数及各向同性原子位移参数^[90]Fig. 9. (a), (b) Lattice constants and isotropic atomic displacements of CaZn_2Sb_2 and YbZn_2Sb_2 ^[90].

量. 一方面, 德拜模型很好地描述了 U_{iso} 的温度依赖性; 另一方面, 拟合结果表明 CaZn_2Sb_2 比 YbZn_2Sb_2 有更大的德拜温度. 虽然两种化合物的 m 变化比例相当大 (Ca 和 Yb 的原子质量相差超过 4 倍), 但 d/M 比值变化不到 5%, 仅凭原子质量的变化不足以解释 θ_D 的变化. 因为 θ_D 的变化代表了 v_m 的变化, 所以 CaZn_2Sb_2 的声子速度远大于 YbZn_2Sb_2 . 结合声速与键能的关系, May 等^[90] 认为本征缺陷是导致载流子迁移率降低的原因. 由此可见, 这种通过中子衍射实验将原子位移参数和迁移率关联了解局部键合的方法, 对理解材料的晶体结构和电子结构有很大的帮助.

近年来, CaAl_2Si_2 结构的 Mg_3Sb_2 作为一种极具应用前景的热电材料受到越来越多的关注. 对于

这种 $A = B$ 的二元化合物, 将 A 位 (八面体配位) 上的 Mg 原子称为 Mg(1), B 位 (四面体配位) 上的 Mg 原子称为 Mg(2), 如图 10(a) 所示^[91]. 图 10(b) 为 Mg_3Sb_2 的 X 射线衍射图谱^[91]. 通常, 这种层状化合物不具有低热导率, 但二元 Mg_3Sb_2 具有不同于三元 CaAl_2Si_2 化合物的输运性质: 其晶格热导率很低 (室温 $\kappa_L \sim 1\text{--}1.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 可与 PbTe 和 Bi_2Te_3 相比^[92-95]. 尽管 Mg_3Sb_2 的功率因数较差, 但是通过化学掺杂、能带工程和结构工程可在 700 K 左右实现 1.5 的 ZT 值^[96-99].

按照 Zintl 相的定义, 通常认为 Mg_3Sb_2 的阳离子层是通过离子键结合, 而阴离子层原子间通过共价键结合, 但 Zhang 等^[100] 通过电子密度的定量化学键分析发现 Mg_3Sb_2 拥有一个几乎各向同性

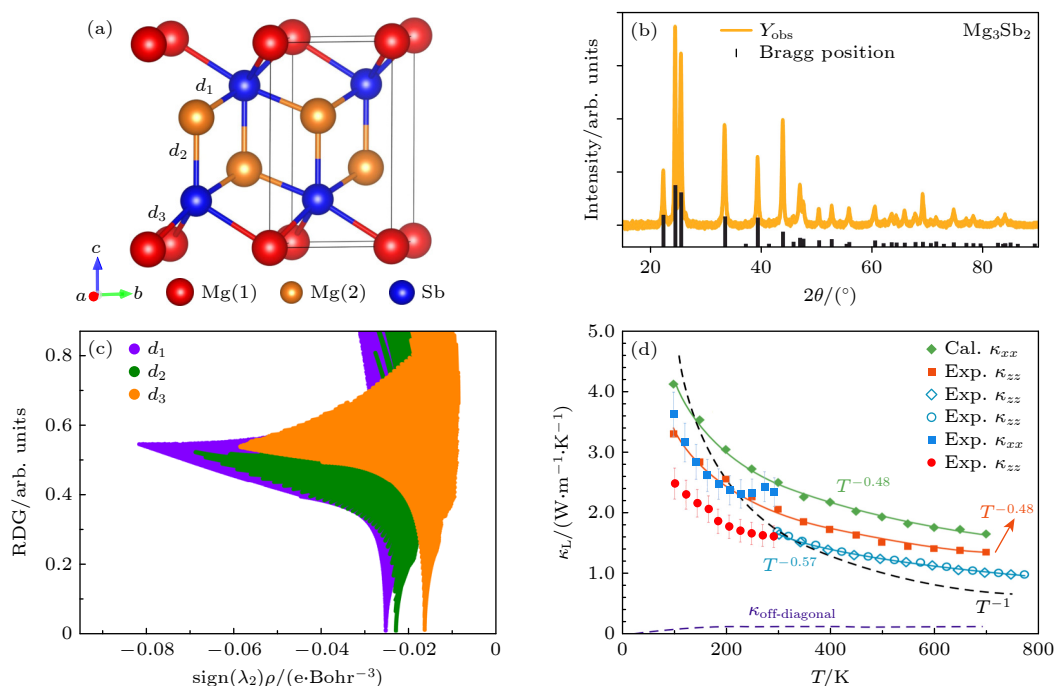


图 10 (a), (b) Mg_3Sb_2 的晶体结构和粉末 X 射线衍射^[91]; (c) Mg_3Sb_2 中 3 个化学键的约化密度梯度与 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 的函数关系^[100]; (d) 晶格热导率^[101,102]

Fig. 10. (a), (b) Crystal structure and powder X-ray diffraction of Mg_3Sb_2 ^[91]; (c) the noncovalent interaction analysis with reduced density gradient as a function of $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ for the chemical bonds in Mg_3Sb_2 ^[100]; (d) lattice thermal conductivity^[101,102].

的三维化学键网络, 层间相互作用主要是离子性 (也具有部分极性的共价键性质), 与层内相互作用相当. 3 个化学键的约化密度梯度 (reduced density gradient, RDG) 分布如图 10(c) 所示, 其中 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 是电子密度 Hessian 矩阵的第 2 个特征值的符号. 层间的 Mg(1)-Sb 相互作用 (d_3) 仅比倾斜的 Mg(2)-Sb 键 (d_1) 和垂直的 Mg(2)-Sb 键 (d_2) 略低. 对于层状材料而言, 层间散射效应更强, 往往层间的 κ_L 比层内更低. 然而图 10(d) 却清晰展示 Mg_3Sb_2 的层内 κ_L 略低于层间 κ_L ^[101,102]. 目前普遍认为 Mg_3Sb_2 独特的成键结构是低层间 κ_L 的原因, 但是这种特征挑战了 Zintl 相的定义, 目前仍存在争议, 需要更深入的研究.

已有多个研究小组报道了类似的 κ_L 值^[101–106], 证实了低层间 κ_L 是 Mg_3Sb_2 的一个固有特征. 这种本征的低晶格热导率引起了极大的关注, 下文从计算和实验两个方面讨论 Mg_3Sb_2 低晶格热导率的起源.

虽然大多数晶体材料在高温下的晶格热导率遵循 T^{-1} 温度依赖性的准则, 但 Mg_3Sb_2 中 κ_L 的温度依赖性比较弱. 理论计算得到的指数是 $T^{-0.48}$, 实验数据是 $T^{-0.57}$, 故该系统存在很强的声子非谐性^[102]. Maccioni 等^[103] 利用第一性原理计算

了 Mg_3Sb_2 的晶格热导率, 认为晶界散射在对晶格热导的影响很大, 而实验上测量的单晶和多晶 Mg_3Sb_2 晶格热导率仅发现 κ_L 的微小差异 ($\sim 15\%$)^[94,104–106]. 因此, 晶界散射在声子输运中没有起到显著作用, 是否由声子-声子散射引起的固有低热导率需要深入探讨, 还要考虑声子散射相空间的改变、四阶声子散射以及非对角线项的贡献^[102,107]. Peng 等^[108] 利用第一性原理计算了声子态密度, 将 Mg_3Sb_2 的反常热输运行为归因于 Mg 的原子尺寸太小 (Mg(1) 原子相较于八面体配位的其他离子太小). Pauling^[109] 提出的球型离子化合物成键模型中, 八面体配位的最小稳定阳离子与阴离子半径比为 0.414, Mg_3Sb_2 化合物的阳离子与阴离子半径比仅约为 0.32, 远低于稳定性极限, 所以认为不稳定性的结构是导致弱层间键合及强非谐性的起源.

为进一步研究 Mg_3Sb_2 晶体结构的不稳定性, Zhu 等^[102] 进行了分子动力学模拟, 发现所有原子的原子位移近似各向同性, 只有 Mg(2) 原子沿 z 方向的运动更剧烈, 并且这种不对称性随着温度的升高而增强. 最终 Mg(2) 原子各向异性的热运动决定了不对称的势能分布, 导致 κ_L 偏离 T^{-1} 温度依赖性.

尽管理论计算上已经表明 Mg_3Sb_2 的强非谐性导致了低 κ_L , 为了探究这种非谐性的起源, 还需要对该材料的晶体结构和声子模式进行详细的实验分析. Ding 等^[91] 利用非弹性中子散射技术测量了 Mg_3Sb_2 粉末样品及其类似化合物的声子态密度. 考虑到原子质量会直接改变声子频率, 在其他条件不变的情况下, 较重的原子应该表现出较低的声子能量, 但是当用 Ca 代替 Mg(1) 时, 在低于 12 meV 处观察到一个强烈的声子硬化 (图 11(a)—(c)), 这个现象在高 Q 处更明显, 表明 Mg(1) 的成键存在异常. 根据密度泛函理论计算出的分波声子态密度 (图 11(d)), Mg(2) 原子的贡献主要在 20 meV 以上, Sb 原子主要在 10 meV 以下, Mg(1) 原子在中间区域占主导地位. 当用 Ca 取代的 Mg(1) 时, 能量大于 20 meV 的 Mg(2) 模式在实验和模拟中都几乎没有受到影响 (图 11(e), (f)), 所以该两种化合物中 Mg(2) 的局部环境和成键相对没有变化. 相较而言, 低能的声子硬化反映了 Mg(1)-Sb 相互作用的强烈变化. 随着温度的升高, 无论是 Mg_3Sb_2 还是 CaMg_2Sb_2 整个谱线都表现出了一定的展宽, 同时与理论计算可以完美的对应上. 由于只有在 10—20 meV 范围内的激发相对于理论计算有显著的展宽 (图 10(e)), Mg(1) 的键合环境存在很强的

非谐性. 理论计算出的二阶力常数表明, d_3 键的二阶力常数的模比 d_1 和 d_2 小得多. 因此, 可以认为弱 Mg(1)—Sb 键导致了声子软化, 增强了声子散射, 显著抑制了 κ_L .

与前面介绍的强调声子-声子非谐性散射作用的观点不同, Kanno 等^[110] 通过 X 射线衍射和非弹性 X 射线散射技术测量, 认为 Mg_3Sb_2 存在大量的 Frenkel 缺陷, 并且这种额外的散射源是 Mg_3Sb_2 样品所特有的, 从而导致了低 κ_L . Frenkel 缺陷是指阳离子位点的负电荷的 Mg 空位和阳离子片附近的小四面体位点的正电荷的 Mg 间隙的成对缺陷, 这一缺陷模式在 Mg_3Sb_2 单晶 X 射线衍射数据分析中得到了证实. 在 X 射线衍射数据中没有观察到明显的漫散射信号, 进一步采用最大熵法分析 X 射线衍射数据, 在 Sb 原子附近发现了过剩电子密度, 证明间隙 Mg 原子的存在, 这表明 Mg_3Sb_2 单晶样品存在高浓度的缺陷. 相比之下, 没有在 CaMg_2Sb_2 中观察到任何间隙缺陷的痕迹. 为研究这种高浓度缺陷在 Mg_3Sb_2 中是如何稳定存在的, 微应变随温度的变化得到了进一步分析, 发现 Mg_3Sb_2 的微应变显著大于 CaMg_2Sb_2 , 并且表现出明显的各向异性, 表明缺陷导致的局部晶格畸变缓解了晶格不稳定性. 考虑到缺陷和局部晶格畸变

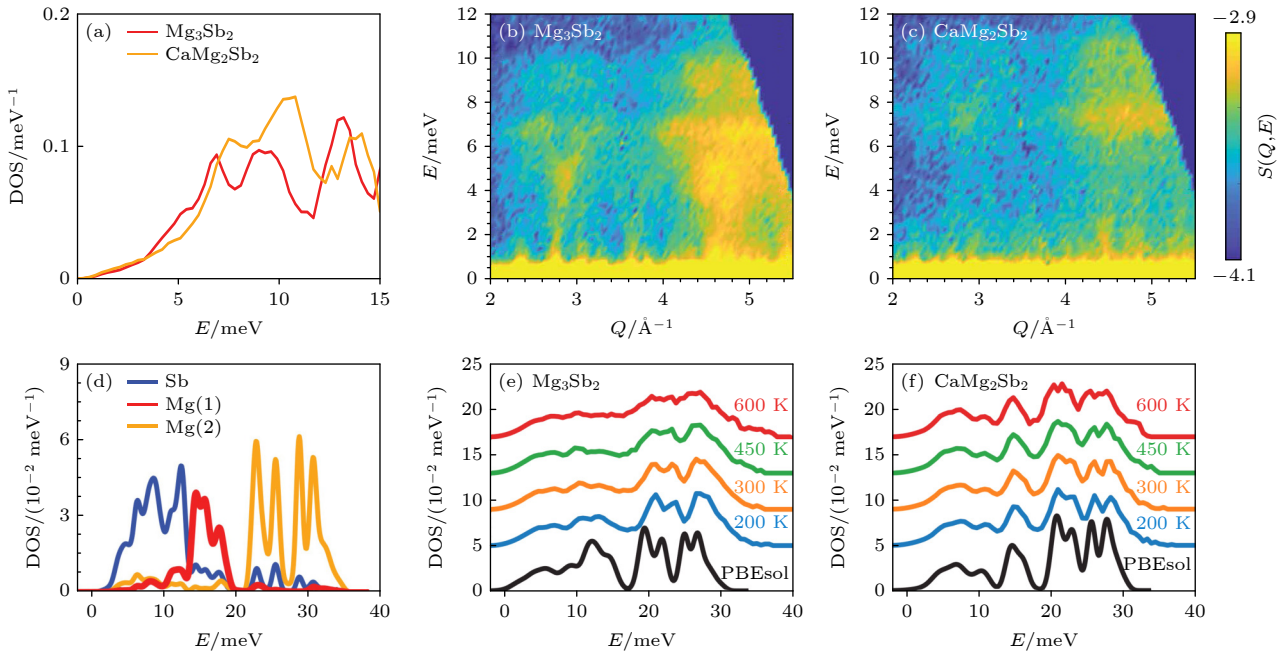


图 11 (a) Mg_3Sb_2 和 CaMg_2Sb_2 的声子态密度^[91]; (b), (c) 动态结构因子^[91]; (d) Mg_3Sb_2 的分波声子态密度^[91]; (e), (f) 声子态密度的温度依赖性, 并与计算结果 (黑色) 进行比较^[91]

Fig. 11. (a) Phonon density-of-states of Mg_3Sb_2 and CaMg_2Sb_2 ^[91]; (b), (c) neutron dynamical structure factor^[91]; (d) calculated partial phonon density-of-states of Mg_3Sb_2 ^[91]; (e), (f) temperature dependence of neutron density-of-states, and compared with the calculated results (black)^[91].

对声子散射的影响, Kanno 等^[110] 用非弹性 X 射线射测量了 Mg_3Sb_2 单晶的变温声子色散. 将实验数据与使用无缺陷晶体模型计算的声子色散对比, 两者基本一致, 表明缺陷并不会对声子能量产生影响. 而实验提取的纵向声学支的声子平均自由程与计算结果有显著差异 (实验值明显比理论值小), 表明缺陷造成的结构无序主要作用是增强声子散射, 抑制声子平均自由程, 从而抑制了 κ_L .

3.3.2 AB_4X_3 型

二维层状 AB_2X_2 型 Zintl 相化合物可以通过堆叠层的组合转化成各种层状化合物, 而 AB_4X_3 型 Zintl 相化合物则是通过从每两个 BX 层去除一个 A 离子层而得到的化合物, 例如 RbCd_4As_3 和 RbZn_4As_3 (图 12)^[111,112]. 其中 RbCd_4As_3 的合成过程中常伴随副产物生成, 由于副产物影响样品纯度, 难以获得高质量的 X 射线衍射数据^[111]. 与此同时, Na 和 Rb 的尺寸差异对晶体结构的影响很小, NaCd_4As_3 的 X 射线衍射图谱能很好地匹配 RbCd_4As_3 的模拟数据^[111], 故在此选择相同晶体结构且纯度更高的 NaCd_4As_3 的 X 射线衍射数

据作为替代. 根据 AB_2X_2 型晶体结构的不同, 可以产生不同的变化, 主要可以得到两种类型的晶体结构, 分别是由三角的 CaAl_2Si_2 型和四方的 ThCr_2Si_2 型结构衍生而来的 RbCd_4As_3 型 (空间群: $R\bar{3}m$) 结构和 KCu_4S_3 型 (空间群: $P4/mmm$) 结构^[111–114]. 如 KZn_4As_3 , CsZn_4As_3 , RbZn_4As_3 和 RbZn_4P_3 等化合物结晶于四方 KCu_4S_3 型, 而 NaZn_4Sb_3 , NaCd_4As_3 , KCd_4As_3 和 KCd_4P_3 等属于斜方 RbCd_4As_3 型晶体结构. 已经有研究小组报道了 AB_4X_3 型 Zintl 相化合物的热电性质^[114–119], 其中 NaZn_4As_3 在室温下的 ZT 为 0.067, $\kappa_L \sim 1.20\text{--}1.25 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[115]; NaZn_4Sb_3 在室温下的 ZT 为 1.4×10^{-3} , $\kappa_L \sim 0.9 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[117]. 由于 AB_4X_3 型化合物的晶体结构与 AB_2X_2 型化合物的晶体结构密切相关, 因此它们也表现出明显较低的晶格热导率, 有望成为一类新型的高性能热电材料.

Sangeeta 等^[120] 通过第一性原理研究了 RbZn_4P_3 的晶格热导率 (700 K 时为 $0.56 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 认为声子-声子非谐性散射在其中占主导作用. 由于计算出的声学声子与光学声子之间没有明显的能隙, 所以声学声子和光学声子之间可以存在较强

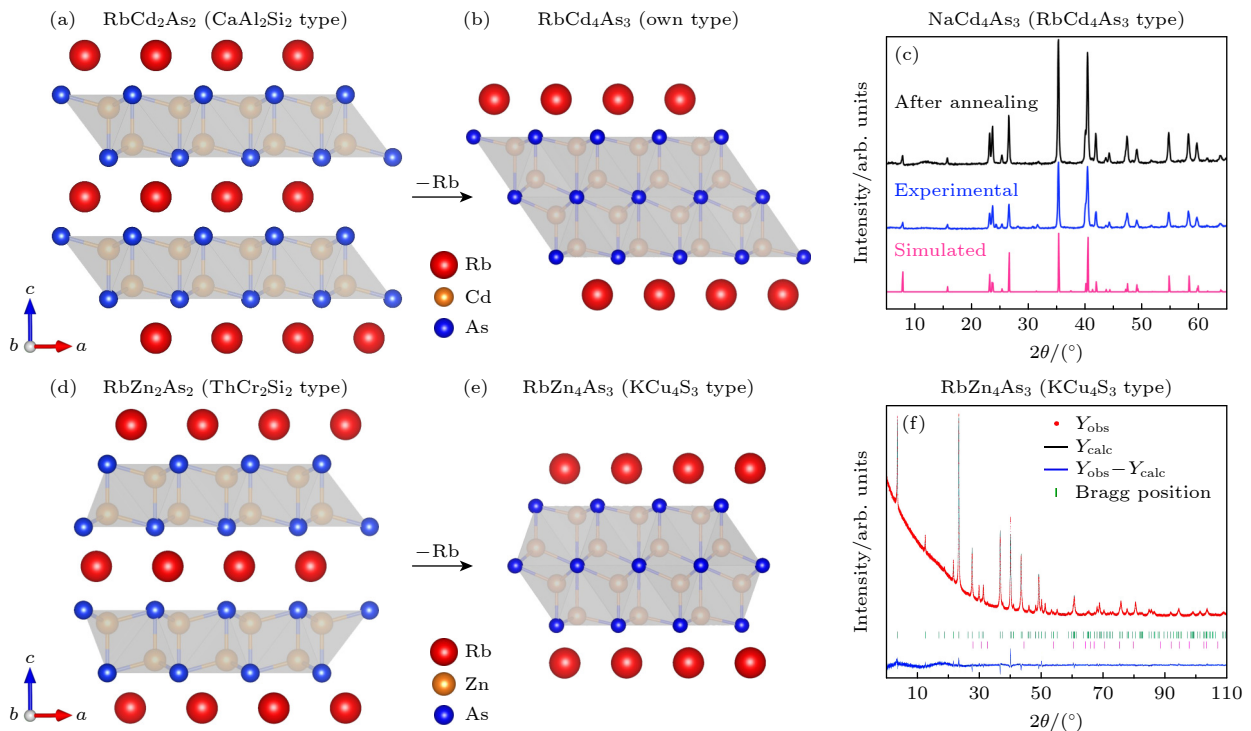


图 12 (a), (b) RbCd_2As_2 与 RbCd_4As_3 的晶体结构关系^[111]; (c) NaCd_4As_3 的粉末 X 射线衍射^[111]; (d), (e) RbZn_2As_2 与 RbZn_4As_3 的晶体结构关系^[111]; (f) RbZn_4As_3 的粉末 X 射线衍射^[112]

Fig. 12. (a), (b) Structural relationship between RbCd_2As_2 and RbCd_4As_3 ^[111]; (c) rietveld refinement of powder X-ray diffraction patterns of NaCd_4As_3 ^[111]; (d), (e) structural relationship between RbZn_2As_2 and RbZn_4As_3 ^[111]; (f) rietveld refinement of powder X-ray diffraction patterns of RbZn_4As_3 ^[112].

耦合. 同时, 格林内森常数 (1.42) 较高, 与 Bi_2Te_3 相当^[121], 表明 RbZn_4P_3 具有很强的非谐性, 这种非谐性会进一步增强声子散射并降低热导率.

前文的计算主要是从弹性模量这种宏观角度来说明材料的非谐性, Ono 等^[112]通过中子衍射分析揭示了 RbZn_4As_3 本征的低 κ_L (312 K 时为 $1.61 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 源于 Rb 原子的非简谐振动. 通过测量一系列 Cu 掺杂的 RbZn_4As_3 样品, 发现样品的晶格热导率几乎与掺杂无关 (图 13(a)), 因此低 κ_L 是材料的一种固有特性, 而不是由掺杂引起. 对未掺杂的 RbZn_4As_3 样品进行变温中子衍射测量, 图 13(b) 展示了各向同性原子位移参数: 在 106 K 时, 所有原子的原子位移相似; 随着温度升高, Zn 和 As 的原子位移参数以类似的速度增加, 而 Rb 的原子位移参数则以两倍的比例向上偏离. 尽管 Rb 原子的原子质量较大, 但它的原子位移参数却很大. 由此可见, Rb 原子存在很强的非简谐振动, 引起了强烈的声子散射, 最终导致本征的低 κ_L .

3.3.3 ABX 型

ZrBeSi 是一种半金属材料, 于 1954 年首次被发现^[122], 一直是六角体系的代表结构, 被称为 ZrBeSi 结构 (空间群: $P6_3/mmc$). ZrBeSi 晶体由 Zr 原子沿 c 轴连接的蜂窝状的 SiBe 层形成的六角形晶体, 其中 Si (Be) 原子由 6 个 Zr 原子和 3 个 Be (Si) 原子配位. 典型的 ZrBeSi 结构材料有 LaPdSb , SrCuSb , BaAgSb 和 EuCuSb 等, 图 14(a), (b) 为 SrCuSb 的晶体结构和 X 射线衍射图谱^[123]. ZrBeSi 结构最显著的特点是在金属位上容纳 50% 空位的能力, 由 Wilson 等^[124]在研究 A_2ZnX_2 ($\text{A} = \text{Sr}$ 或 Eu , $\text{X} = \text{P}$, As , Sb 或 Bi) 时首先注意到, 它们

应该被视为具有 ZrBeSi 结构类型的 ABX 型的缺陷变体 $\text{AB}_{0.5}\text{X}$, 通常写作 A_2BX_2 . 虽然这类材料的磁性和拓扑性质研究较多, 但近年来, 科研工作者们对 ZrBeSi 结构 Zintl 相的热电性能开展了大量研究^[124–129]. Sekimoto 等^[126]发现 LaPdSb 的电阻率 ($\sim 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$) 出乎意料的低, 而且室温时的 ZT 约为 0.26. Feng 等^[127]发现 KBaBi 具有良好的热电性能, 在 1000 K 时 ZT 最大值为 3. 这些研究揭示了 ABX 型 Zintl 相的热电输运性质, 丰富了其在热电材料领域的应用.

Zhang 等^[128]研究了 SrAgSb , EuAgSb 以及 EuCuSb 的热电性能, 发现 SrAgSb 的原子质量虽然较小, 但其 κ_L 最低. 为了阐明这种异常热导率的起源, Zhou 等^[129]利用第一性原理计算研究了 ACuSb ($\text{A} = \text{Ca}$, Sr 和 Ba) 化合物的晶格振动和声子输运性质, 发现弱的层间相互作用有利于降低 κ_L . 计算的晶格热导率表明用较轻的原子取代 A 位阳离子会产生较低的 κ_L , 室温下的格林内森常数 (图 14(c)) 随着 A 位阳离子原子质量的增加而降低, 因此 CaCuSb 较低的 κ_L 源于强非谐性. 进一步通过原子位移参数来评估这 3 种 ACuSb 化合物的非谐性强弱, 发现 Ca 的原子位移参数比 Sr 和 Ba 的高 (图 14(d)), 并且随着温度的升高而增大得更快, 反映了 Ca 原子的强烈热振动, 这意味着 CaCuSb 中较弱的层间相互作用导致 κ_L 反向的质量趋势.

上述 ABX 体系的 SrAgSb , EuAgSb 和 EuCuSb 的室温 κ_L 为 $2\text{--}4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[128], 远高于 A_2BX_2 体系的 Eu_2ZnSb_2 (室温 $\sim 0.4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[128], 其中不可忽略的因素是 A_2BX_2 晶体结构存在着大量的

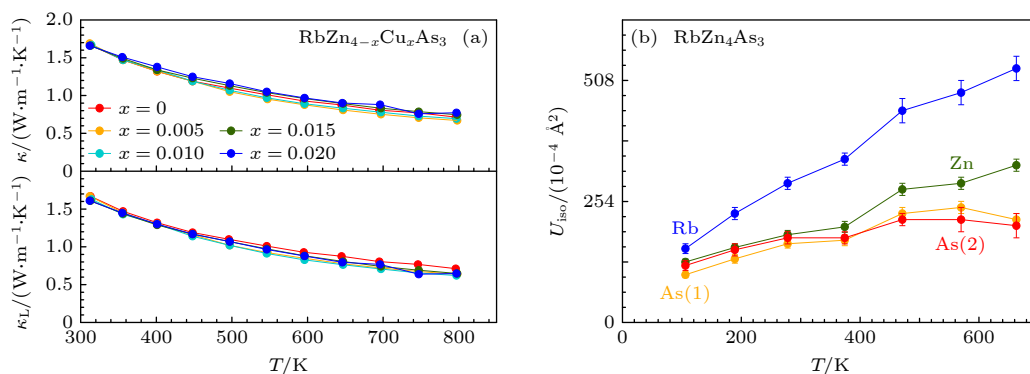


图 13 (a) $\text{RbZn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{As}_3$ 的总热导率和晶格热导率^[112]; (b) Rb, Zn, As(1) 和 As(2) 各向同性原子位移^[112]

Fig. 13. (a) Total thermal conductivity and lattice thermal conductivity of $\text{RbZn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{As}_3$ ^[112]; (b) the isotropic atomic displacements of Rb, Zn, As(1), and As(2)^[112].

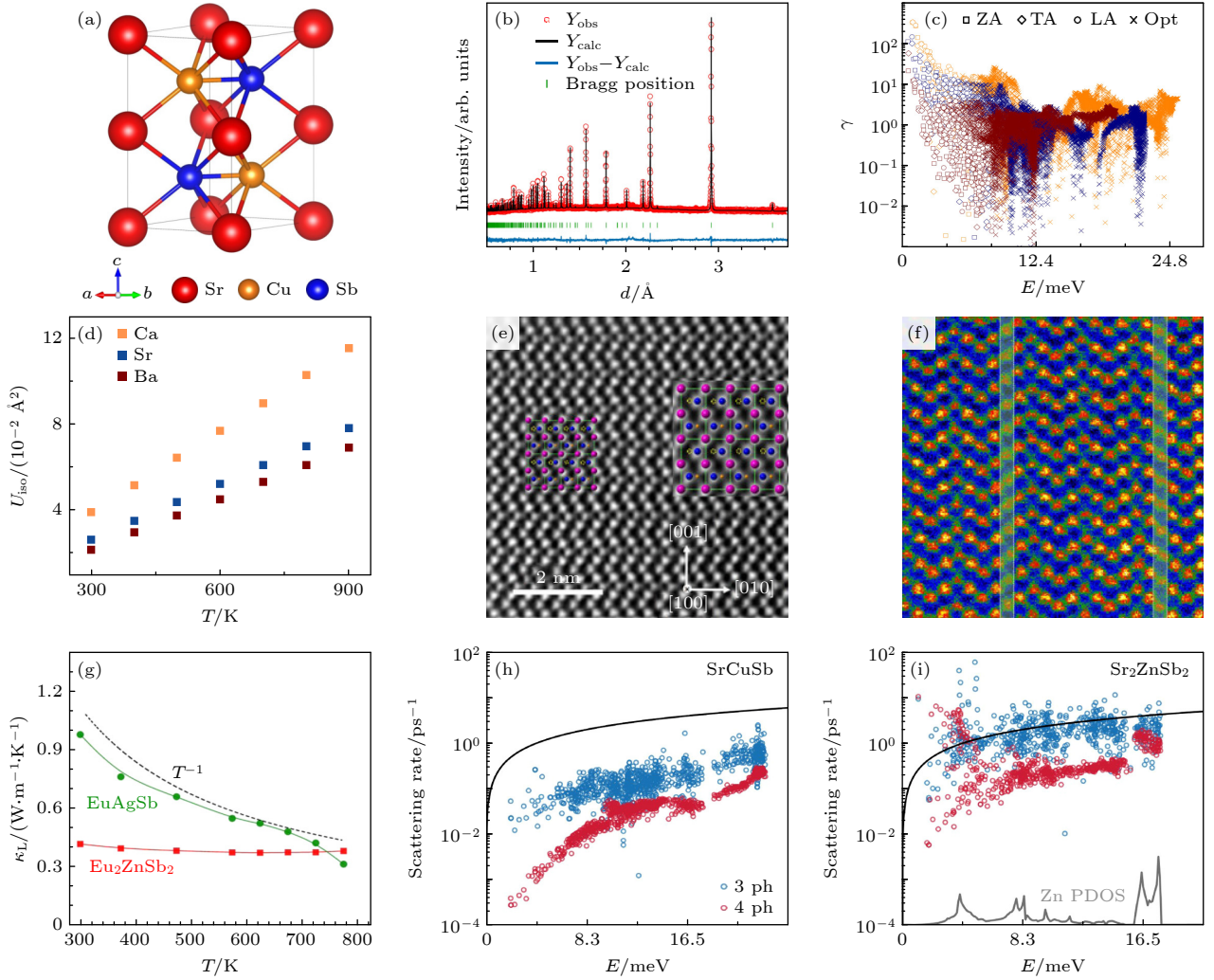


图 14 (a), (b) SrCuSb 的晶体结构和粉末中子衍射^[123]; (c) ACuSb 格林内森常数, 橙、深蓝和酒红色点分别代表 CaCuSb, SrCuSb 和 BaCuSb^[129]; (d) ACuSb 中 Ca, Sr 和 Ba 原子的各向同性原子位移参数^[129]; (e), (f) $\text{Eu}_2\text{Zn}_{0.98}\text{Sb}_2$ 沿 [103] 方向的高角环形暗场扫描透射电子显微镜图像, 紫色、蓝色和橙色球体分别代表 Eu, Sb 和 Zn^[130]; (g) Eu_2ZnSb_2 和 EuAgSb 的晶格热导率^[131]; (h), (i) SrCuSb 和 Sr_2ZnSb_2 的三声子和四声子散射率^[132]

Fig. 14. (a), (b) Crystal structure and rietveld refinement of neutron powder diffraction of SrCuSb^[123]; (c) Grüneisen parameter of ACuSb^[129], the orange, dark blue and burgundy dots represent CaCuSb, SrCuSb and BaCuSb, respectively; (d) isotropic atomic displacements of Ca, Sr, and Ba atoms in ACuSb^[129]; (e), (f) high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy image along the [103] direction of $\text{Eu}_2\text{Zn}_{0.98}\text{Sb}_2$ ^[130], the purple, blue and orange spheres represent Eu, Sb and Zn, respectively; (g) lattice thermal conductivity of Eu_2ZnSb_2 and EuAgSb ^[131]; (h), (i) calculated three- and four-phonon scattering rates of SrCuSb and Sr_2ZnSb_2 ^[132].

本征空位. Chen 等^[130]通过高角环形暗场扫描透射电子显微镜 (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM) 研究了 $\text{Eu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ 和 0.04) 的结构, 发现广泛分布的晶界平面缺陷是降低 Eu_2ZnSb_2 样品的 κ_L 主要因素. 图 14(e) 是 $\text{Eu}_2\text{Zn}_{0.98}\text{Sb}_2$ 沿 [103] 方向的高角环形暗场扫描透射电子显微镜图像, 其中一半的位置 (黄色圆圈) 没有被 Zn 原子占据, 证实了该晶体中 Zn 的占据率为 50%. 同时, 可以观察到反相畴晶界平面缺陷

的存在 (图 14(f)), 两个畴是通过边界处 Sb 位置的反转联系起来的. 使用实验测量的比热数据计算 $\text{Eu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Sb}_2$ 的热导率, 随着缺陷浓度的增加 (点缺陷散射增加), κ_L 随之降低.

考虑到 Eu_2ZnSb_2 中 Zn 的 50% 占据 (这种部分占据很可能意味着无序), Chen 等^[131]通过第一性原理计算发现部分有序 (Zn 位点局部有序, 大尺度上无序) 会形成本征纳米结构, 其纳米结构尺度可以有效散射声子降低热导率, 而不会影响电子输运. 实验测到的热导率数据显示, EuAgSb 的 κ_L 随

温度升高大幅下降 (图 14(g)). 相比之下, Eu_2ZnSb_2 在低温范围内 κ_L 几乎与温度无关 (图 14(g)), 表明除了声子-声子非谐性散射之外还有额外的散射, 计算结果揭示了 Zn 位点无序对平均自由程的影响. 此外, 与具有高度随机无序的情况相比, Eu_2ZnSb_2 保持了良好的迁移率.

从强调声子-声子非谐性散射作用的角度, Wang 等^[132]通过第一性原理计算研究 SrCuSb 和 Sr_2ZnSb_2 的晶格动力学和热输运性质, 揭示了 Zn 空位对 Sr_2ZnSb_2 的 κ_L 显著抑制. 考虑到声子重整化, 图 14(h), (i) 展示了 SrCuSb 和 Sr_2ZnSb_2 的三声子和四声子散射率, 显然 Sr_2ZnSb_2 中的声子散射率大得多, 所以其具有更强的晶格非谐性. 同时, 在 Zn 主导的频率区域, 四声子散射率与三声子散射率相当甚至更大 (图 14(i)), 表明 Zn 原子导致了强非谐散射. 进一步结合分子动力学模拟声子重整化和准随机结构模型近似分析 Zn 空位对 κ_L 的影响^[132], 表明高阶声子散射和 Zn 空位散射共同导致 Sr_2ZnSb_2 的 κ_L 降低.

综合实验测量和计算, 空位对抑制材料 κ_L 有重要影响, 还需进一步考虑不同空位浓度对 κ_L 的调控. Chanakian 等^[133]制备了不同空位浓度的 $\text{EuCu}_{1-x}\text{Zn}_{0.5x}\text{Sb}$ ($0 \leq x \leq 1$) 样品, 并进行了 X 射线 PDF 分析. 通过比较 PDF 分析提取的不同空位浓度样品的原子位移参数, 发现随着空位浓度的增大, 所有原子的热振动普遍增强, 其中 Sb 比 Cu/Zn 表现更明显. 另外, Cu/Zn 沿着 c 方向的热振动呈现出各向异性, 表明层间的键合环境发生了极大的变化. 此外, 基于 PDF 分析中提取的平均键长和晶胞体积随着 x 的增大而增大, 共振超声光谱探测了样品的弹性模量. 结果显示, x 的增大对杨氏模量、体积模量和剪切模量下降的效应远大于晶胞体积增大 2% 的预期, 这种软化源于空位引起的层间相互作用减弱, 晶格变软. 更进一步, 室温下的 κ_L 曲线随着 x 的增大趋于平缓, 表明缺陷散射逐渐占据主导. 由此可见, 通过调整空位浓度, 可以影响晶格软化和缺陷散射, 实现了对 κ_L 的连续性调节.

2024 年, Zhu 等^[123]进一步探讨了空位效应, 通过对 ZrBeSi 结构化合物 $\text{Sr}(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn})\text{Sb}$ 的研究, 发现了空位在抑制晶格热导率方面的作用. 他们利用中子粉末衍射和非弹性中子散射技术, 结合分子动力学模拟, 揭示了空位对层间相互作用的

弱化, 晶格非简谐性的增强, 从而导致 κ_L 的显著降低. 热输运测量表明, 尽管较重的 Ag 取代 Cu 后的 κ_L 下降了 $\sim 51\%$, 但是用 Zn 取代 Cu 而产生的大量空位反而会产生更大的抑制. 为了探索空位抑制 κ_L 的内在机制, 他们进一步分析了从中子粉末衍射数据提取的总体各向同性原子位移参数. 基于德拜-爱因斯坦模型拟合, 得到 SrCuSb , SrAgSb 和 Sr_2ZnSb_2 化合物的德拜温度分别为 279, 248 和 218 K, 表明 SrAgSb 和 Sr_2ZnSb_2 的晶格都表现出明显的软化. 随后, 用非弹性中子散射技术测量了 $\text{Sr}(\text{Cu}, \text{Ag})\text{Sb}$ 化合物的声子态密度, 以深入了解空位引起的软化对晶格动力学的影响. 图 15(a)—(c) 中粉色虚线标出的平坦声子带主要由远离布里渊区中心的声学支顶部和低能光学支组成, 其底部能量与弹性线 (黄色箭头) 之间有明显的间隙. 在 SrAgSb 和 Sr_2ZnSb_2 中, 该平带的能量较低, 其底部能量降至 ~ 3.5 meV, 表明 SrAgSb 和 Sr_2ZnSb_2 相对于 SrCuSb 都有很强的声子软化. 然而, 在 SrAgSb 化合物中可以清晰地追踪到 3 条尖锐的声子带, 低能声子带向较低能量的移动与中间声子带 (以 ~ 13 meV 为中心) 形成了更清晰的间隙. 相比之下, 所有声子带在 Sr_2ZnSb_2 化合物中变得相当宽, 并且难以彼此区分. Sr_2ZnSb_2 中的空位显著增强了晶格的非谐性, 导致整个声子谱大幅软化和宽化. 空位引起的声子非谐性, 加上缺陷散射, 使 Sr_2ZnSb_2 具有更小的 κ_L .

很显然, 存在空位缺陷的 Sr_2ZnSb_2 晶格动力学与 SrAgSb 和 SrCuSb 的晶格动力学不同. 为了解释 Sr_2ZnSb_2 的异常晶格动力学行为, Zhu 等^[123]计算了 $\text{Sr}(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn})\text{Sb}$ 化合物的差分电荷密度 (图 15(d)—(f)). 结果显示, $\text{Sr}(\text{Cu}, \text{Ag})\text{Sb}$ 中 Cu (Ag)-Sb 的共用电子对在 Sr_2ZnSb_2 中从 Zn 转移到了 Sb. 进一步量化 $\text{Sr}(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Zn})\text{Sb}$ 化合物的电荷转移, X 射线光电子能谱数据揭示了 Sr_2ZnSb_2 中阳离子层 Sr 的电荷转移量远小于另外两种化合物的层间离子键削弱效应. 图 15(g) 展示了各向异性原子位移参数, 与 Sr_2ZnSb_2 相比, SrAgSb 和 SrCuSb 的原子位移参数相近, Zn 原子和 Sb 原子沿 c 轴的热振动显著增大, 这与化学键分析一致, 进一步证实了由于空位的引入导致晶格软化和层间相互作用减弱, 从而非谐性增强.

对于二维 Zintl 相化合物, 第一性原理计算和电子密度分析表明, AB_2X_2 型化合物层间键的强

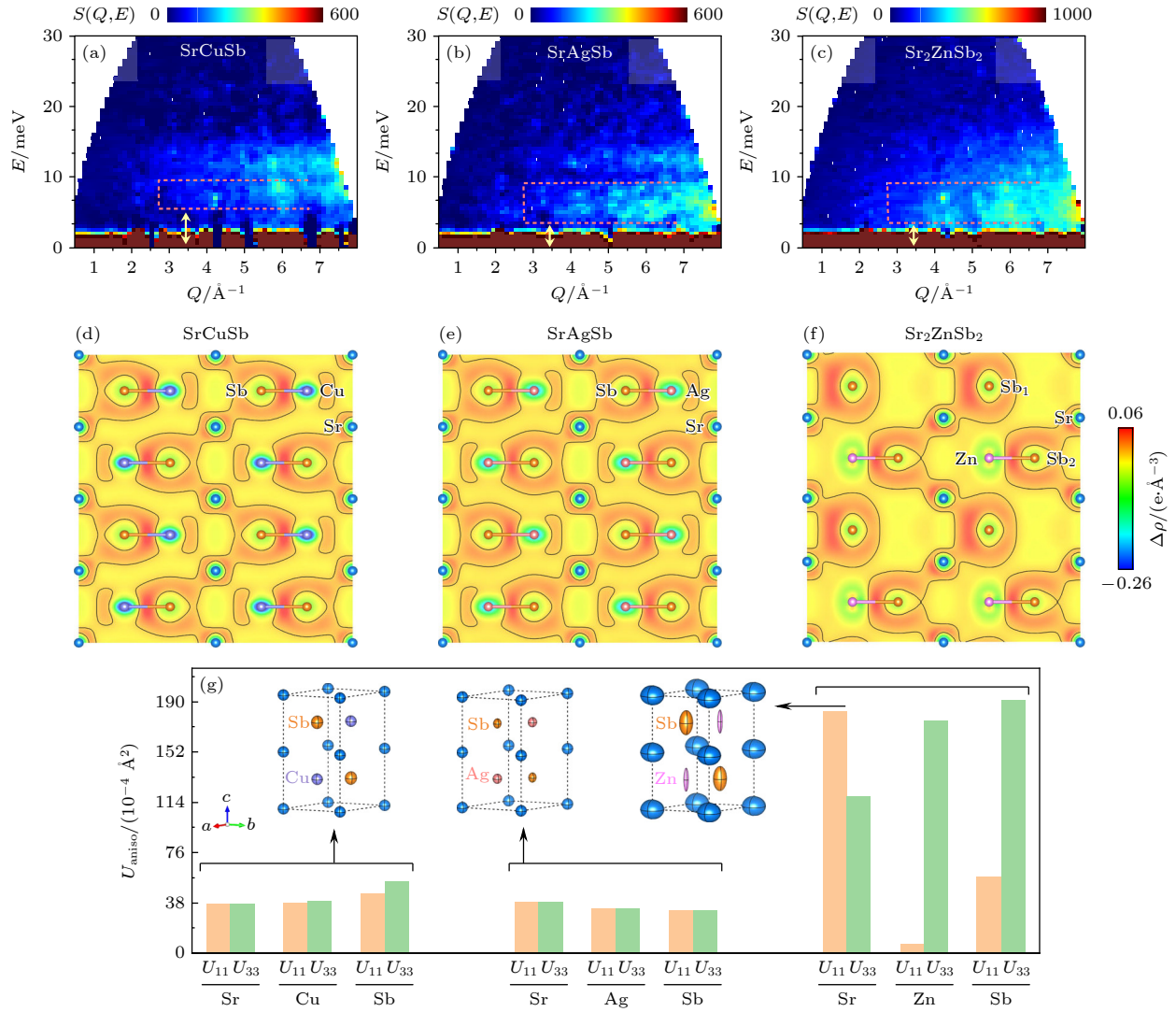


图 15 (a)–(c) $\text{Sr}(\text{Cu, Ag, Zn})\text{Sb}$ 的动态结构因子^[123]; (d)–(f) (110) 平面的差分电荷密度^[123]; (g) 各向异性原子位移参数, 插图 为 $\text{Sr}(\text{Cu, Ag, Zn})\text{Sb}$ 的晶体结构示意图, 椭圆体尺寸代表所有原子的各向异性原子位移参数大小^[123];
Fig. 15. (a)–(c) Dynamical structure factor of $\text{Sr}(\text{Cu, Ag, Zn})\text{Sb}$ ^[123]; (d)–(f) charge density differences projected in the (110) plane^[123]; (g) the anisotropic atomic displacement parameters, insets show the schematic crystal structures of $\text{Sr}(\text{Cu, Ag, Zn})\text{Sb}$ with anisotropic atomic displacement parameters ellipsoids^[123].

度较弱, 这导致声子模式的非简谐性, 热导率偏离了标准的 T^{-1} 温度依赖性. 而非弹性 X 射线散射强调缺陷引起的晶格无序性显著限制了声子传输, 降低了晶格热导. 在此基础上, 非弹性中子散射揭示了与层间键相关的平坦的横向声子支的存在, 增加了声子的散射相空间, 同时低能量声子的软化会降低声子的群速度, 从而抑制热导率. 对于 AB_4X_3 型化合物, 第一性原理计算从弹性模量这种宏观角度来说明材料的非谐性 (较高的格林内森常数), 通过中子衍射数据揭示了材料中不对称原子键的存在和原子非谐性振动的特征, 这为低热导率的物理起源提供了直接证据. 对于 ABX 化合物: 第一性原理计算发现弱的层间键合会显著增强晶格的非

谐性, 表现出强的四声子散射, 这种高阶声子散射机制进一步降低了晶格热导率; 结合高角环形暗场扫描透射电子显微镜的研究, 发现空位 (B 位置空位) 会引入局域结构无序性, 显示局部有序但整体无序的纳米结构特性, 这种局部无序显著增强声子的散射有助于降低热导率. 同时这种空位直接影响了晶格键合和振动特性, 非弹性中子散射数据揭示了整个声子谱的软化和展宽, 这些现象归因于空位引起的晶格键弱化, 是降低晶格热导的关键因素.

3.4 三维块状体系

三维 Zintl 相化合物 (如笼状化合物^[134] 和方钴矿^[135] 等) 具备独特的三维共价键网络框架, 在

这种三维网络中,电子和声子可以自由传导,使得三维 Zintl 相化合物表现出不同于低维 Zintl 相化合物的性质.与低维 Zintl 相化合物相比,三维 Zintl 相化合物的电子和声子传导机制更为复杂,通常涉及到更多的耦合和多样的散射途径.同时,由于这种复杂性,研究方法和热电性能优化策略也与低维 Zintl 相化合物有所区别.因此,三维 Zintl 相化合物已成为热电材料研究中一个独立且庞大的领域,拥有自己特定的研究体系和应用方向.出于篇幅限制以及内容聚焦的考量,本文主要关注零维、一维和二维等低维 Zintl 相化合物,详细探讨其结构特性、热电性能优化策略,而未涉及到三维 Zintl 相化合物.

4 结 论

本文总结了近年来利用中子散射技术研究低维 Zintl 相化合物的低晶格热导率物理起源方面的进展.文中梳理了零维 $A_{14}MPn_{11}$ 型化合物,一维链状化合物,二维层状 AB_2X_2 型化合物和其结构变体 AB_4X_3 型化合物,存在本征空位的 ABX 型和 A_2BX_2 型化合物的研究进展,还特别总结了 $A=B$ 的二元 AB_2X_2 型化合物 Mg_3Sb_2 的研究现状.综合分析,不同维度的 Zintl 相化合物低晶格热导率的物理起源主要体现在以下几个方面.

1) 零维 Zintl 相化合物的低热导率主要归因于复杂的晶体结构、强烈的声子散射以及局域晶格的无序性.复杂的晶体结构限制了声子的传播,显著缩短了声子自由程,同时使声子模式高度复杂化,从而增强了声子散射效应.与此同时,低能区域内高度重叠的光学声子模式突显了扩展子通道的作用,这种类似无定形材料的导热机制进一步降低了晶格热导率.此外,局域晶格的无序性则导致了价态波动和扩散子通道的增强,进一步加剧了材料热导率的下降.

2) 一维 Zintl 相化合物的低热导率源于较弱的原子键合和高度非谐性.由于原子键合较弱,导致原子表现出大幅度的局域振动,与之相关的低能光学声子模式与声学声子之间的强耦合,这种耦合显著增强了声子散射.此外,随着温度升高,声子模式展宽迅速加剧,反映出高度非谐性振动特征,这进一步增强了声子散射,降低了热导率.

3) 二维 Zintl 相化合物的低热导率主要源于

其较弱的层间键合、结构无序性和高度非谐性.较弱的层间键合导致了不对称原子键及原子非谐性振动,在声子谱上体现为平坦的横向声学支的和显著声子软化,增强了声子-声子非谐性散射.同时存在本征空位等晶格缺陷,使得晶格键合减弱和软化,这种结构的无序进一步影响了整个声子谱的软化和展宽,从而极大地增强了非谐性,共同抑制了热导率.

通过对低维 Zintl 相热电材料的研究发现,化学键合、声子散射和非谐性在降低热导率方面发挥了关键作用,为这类材料的研究提出展望: 1) 调控材料的键合强度,例如通过掺杂或结构调整优化键合层次性,引入弱键合离子或大质量差异的元素,结合中子衍射的键合分析,探索不同化学键组合对材料性能的调控作用,设计出更高性能的热电材料; 2) 调控材料的非谐性,例如引入缺陷和本征空位,优化晶体结构的复杂性,设计具有动态局域无序特性的材料,从而增强原子的局域振动和声子-声子非谐性散射,通过非弹性中子散射对声子谱的直接观测并结合理论计算,优化声子模式的重叠与光学声子-声学声子耦合,可进一步提升声子散射效率,设计出更低热导率的热电材料.

弹性中子散射技术,即中子衍射,不仅可以帮助理解材料的详细晶体结构信息,包括晶格常数、化学键、原子位移参数、原子占位与分布等等,还可以表征材料的无序和缺陷.这些异常通常在衍射谱中显示出来,例如晶体的无序性可能会表现为衍射峰的展宽或者出现大的鼓包;原子的振动位移增大可能导致高 Q 衍射峰的展宽和强度降低.非弹性中子散射技术可以通过测量声子及态密度,得到声子寿命、群速度等信息,相同的声子异常也可在声子色散关系和声子态密度上观察到.例如,声子散射的增强可能导致声子色散关系中声子分支的展宽和平带的出现,声子态密度中声子带的展宽.声子的非谐性增强可能表现为声子能量的降低,而观察到的漫射信号的出现可能是扩散效应带来的.另外,随温度的变化谱图为晶体结构和声子特性提供了重要见解,结合理论计算,可以从局域振动模式、晶格无序性等角度,确定材料的晶格动力学、缺陷散射、电声耦合、声子-声子相互作用等.

综上所述,中子散射技术结合理论计算对 Zintl 相化合物的深入研究,不仅帮助科研工作者们更深入地理解材料的性质和晶格动力学,对现

有 Zintl 相化合物的性能优化提供科学依据, 还可以为筛选具有特定晶体结构和低热导率的 Zintl 相化合物, 从而加速新型高性能 Zintl 相热电材料的设计与开发.

参考文献

- [1] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [2] Rowe D M 2006 *CRC Handbook of Thermoelectrics* (Boca Raton: CRC/Taylor & Francis)
- [3] Zintl E 1939 *Angew. Chem.* **52** 1
- [4] Laves F 1941 *Naturwissenschaften* **29** 244
- [5] Nesper R 1990 *Prog. Solid State Chem.* **20** 1
- [6] Shuai J, Mao J, Song S W, Zhang Q Y, Chen G, Ren Z F 2017 *Mater. Today Phys.* **1** 74
- [7] Toberer E S, May A F, Snyder G J 2010 *Chem. Mater.* **22** 624
- [8] Zevalkink A, Pomrehn G, Takagiwa Y, Swallow J, Snyder G Y 2013 *Chem. Sus. Chem.* **6** 2316
- [9] Shi X, Song S W, Gao G H, Ren Z F 2024 *Science* **384** 757
- [10] Kauzlarich S M, Brown S R, Snyder G J 2007 *Dalton Trans.* **21** 2099
- [11] Kazem N, Kauzlarich S M 2016 *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Vol. 50) (Holland: Elsevier) pp177–208
- [12] Liu K J, Zhang Z W, Chen C, Wei L H, He H L, Mao J, Zhang Q 2022 *Rare Met.* **41** 2998
- [13] Kauzlarich S M, Devlin K P, Perez C J 2021 *Thermoelectric Energy Conversion* (Cambridge: Woodhead Publishing) pp157–182
- [14] He J, Tritt T M 2017 *Science* **357** eaak9997
- [15] Liu K F, Xia S Q 2019 *J. Sol. State Chem.* **270** 252
- [16] Squires G L 2012 *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [17] Fritzsche H, Huot J, Fruchart D 2016 *Neutron Scattering and Othernuclear Techniques for Hydrogen in Materials* (Cham: SpringerInternational Publishing)
- [18] Wills B T M, Carlile C J 2009 *Experimental Neutron Scattering* (Oxford: Oxford University Press)
- [19] Yamani Z, Ryan D H 2010 *Can. J. Phys.* **88** 771
- [20] Bewley R I, Eccleston R S, McEwen K A, Hayden S M, Dove M T, Bennington S M, Treadgold J R, Coleman R L S 2006 *Physics B (Amsterdam, Neth.)* **385–386** 1029
- [21] Shirane G, Shapiro S M, Tranquada J M 2002 *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer: Basic Techniques* (Cambridge University Press)
- [22] Langel W 2023 *ChemTexts* **9** 12
- [23] Chen M N, Wu J T, Huang Q, Jiao J, Dun Z L, Wang G H, Chen Z W, Lin G T, Rathinam V, Li C J, Pei Y Z, Ye F, Zhou H D, Ma J 2021 *Front. Phys.* **9** 785801
- [24] Ren Q Y, Gupta M K, Jin M, Ding J X, Wu J T, Chen Z W, Lin S Q, Fabelo O, Velamazán J A R, Kofu M, Nakajima K, Wolf M, Zhu J F, Wang J L, Cheng Z X, Wang G H, Tong X, Pei Y Z, Delaire O, Ma J 2023 *Nat. Mater.* **22** 999
- [25] Wang G H, Jiao J L, Ma J 2019 *Physics* **48** 715 (in Chinese) [王国华, 焦金龙, 马杰 2019 物理 **48** 715]
- [26] Ma J, Ren Q Y 2017 *J. Northw. Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **47** 783 (in Chinese) [马杰, 任清勇 2017 西北大学学报 (自然科学版) **47** 783]
- [27] Ren Q Y, Chen M N, Geng Y S, Ma J, Tong X 2021 *Sci. Sin. Phys. Mech. Astron.* **51** 123 (in Chinese) [任清勇, 陈闽楠, 耿艳胜, 马杰, 童欣 2021 中国科学: 物理学 力学 天文学 **51** 123]
- [28] Ren Q Y, Qi J, Yu D H, Zhang Z, Song R Q, Song W L, Yuan B, Wang T H, Ren W J, Zhang Z D, Tong X, Li B 2022 *Nat. Commun.* **13** 2293
- [29] Ren Q Y, Fu C G, Qiu Q Y, Dai S N, Liu Z Y, Masuda T, Asai S, Hagihala M, Lee S, Torri S, Kamiyama T, He L H, Tong X, Felser C, Singh D J, Zhu T J, Yang J, Ma J 2020 *Nat. Commun.* **11** 3142
- [30] Ren Q Y, Wang J L, Li B, Ma J, Tong X 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 012801 (in Chinese) [任清勇, 王建立, 李晔, 马杰, 童欣 2025 物理学报 **74** 012801]
- [31] Chen X, Weathers A, Carreys J, Mukhopadhyay S, Delaire O, Stewart D A, Mingo N, Girard S N, Ma J, Abernathy D L, Yan J, Sheshka R, Sellan D P, Meng F, Jin S, Zhou J, Shi L 2015 *Nat. Commun.* **6** 6723
- [32] Wu J T, Lin Y F, Shu M F, Liu Y F, Ma Y P, Lin G T, Zhang C P, Jiao P F, Zhu F F, Wu Y, Ewings R A, Walker H C, Deng G C, Chi S X, Jiang S W, Baggioli M, Jin M, Wang H Z, Xie W W, Wei T R, Yang J, Shi X, Ma J 2024 *Nat. Commun.* **15** 6248
- [33] Zhu J F, Shen X L, Ma J 2024 *Innov. Energy* **1** 100049
- [34] Cordier G, Schäfer H, Stelter M 1984 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **519** 183
- [35] Holm A P, Olmstead M M, Kauzlarich S M 2003 *Inorg. Chem.* **42** 1973
- [36] Xia S Q, Bobev S 2007 *Inorg. Chem.* **46** 874
- [37] Xia S Q, Bobev S 2008 *Inorg. Chem.* **47** 1919
- [38] Suen N T, Wang Y, Bobev S 2015 *J. Sol. State Chem.* **227** 204
- [39] Kim H, Condon C L, Holm A P, Kauzlarich S M 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 10720
- [40] Hu Y F, Cerretti G, Wille E L K, Bux S K, Kauzlarich S M 2019 *J. Sol. State Chem.* **271** 88
- [41] Grebenkemper J H, Hu Y F, Barrett D, Gogna P, Huang C K, Bux S K, Kauzlarich S M 2015 *Chem. Mater.* **27** 5791
- [42] Toberer E S, Cox C A, Brown S R, Ikeda T, May A F, Kauzlarich S M, Snyder G J 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 2795
- [43] Justl A P, Ricci F, Pike A, Cerretti G, Bux S K, Hautier G, Kauzlarich S M 2022 *Sci. Adv.* **8** 3780
- [44] Mochel A, Sergueev I, Wille H C, Juranyi F, Schober H, Schweika W, Brown S R, Kauzlarich S M, Hermann R P 2011 *Phys. Rev. B* **84** 184303
- [45] Wang Y, Hu Y J, Firdosy S A, Star K E, Fleuriel J P, Ravi V A, Chen L Q, Shang S L, Liu Z K 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 045102
- [46] He A, Wille E L K, Moreau L M, Thomas S M, Lawrence J M, Bauer E D, Booth C H, Kauzlarich S M 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 114407
- [47] Hu M Y, Sturhahn W, Toellner T S, Mannheim P D, Brown D E, Zhao J Y, Alp E E 2003 *Phys. Rev. B* **67** 094304
- [48] Hermann R P, Grandjean F, Long G J 2005 *Am. J. Phys.* **73** 110
- [49] Ren F, Case E D, Sootsman J R, Kanatzidis M G, Kong H J, Uher C, Lara-Curzio E, Trejo R M 2008 *Acta Mater.* **56** 5954
- [50] Jenkins J O, Rayne J A, and Ure R W 1972 *Phys. Rev. B* **5** 3171
- [51] Hanus R, George J, Wood M, Bonkowski A, Cheng Y Q,

- Abernathy D L, Manley M E, Hautier G, Snyder G J, Hermann R P 2021 *Mater. Today Phys.* **18** 100344
- [52] Ribeiro R A, Hadano Y, Suekuni K, Avila M A, Takabatake T 2007 *J. Phys. : Condens. Matter* **19** 376211
- [53] Toberer E S, Brown S R, Ikeda T, Kauzlarich S M, Snyder G J 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 062110
- [54] Shi Q F, Yan Y L, Wang Y X 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 012104
- [55] Zevalkink A, Toberer E S, Zeier W G, Larsenb E F, Snyder G J 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 510
- [56] Zevalkink A, Zeier W G, Pomrehn G, Schechtel E, Tremelb W, Snyder G J 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 9121
- [57] Pal K, Xia Y, Wolverton C 2021 *npj Comp. Mater.* **7** 5
- [58] Wu M H, Huang Li 2019 *Phys. Rev. B* **100** 075207
- [59] Alekperov O Z, Nakhmedov E, Najafov A, Samedov O, Nadirova K, Gasymov V, Mahmudova G R 2020 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **53** 035103
- [60] Jana M K, Pal K, Warankar A, Mandal P, Waghmare U V, Biswas K 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 4350
- [61] Cordier G, Schäfer H, Stelter M 1984 *Zeitschrift für Naturforsch. B* **39** 727
- [62] Cordier G, Schäfer H, Stelter M 1987 *Zeitschrift für Naturforsch. B* **42** 1268
- [63] Dutta M, Samanta M, Ghosh T, Voneshen D J, Biswas K 2021 *Angew. Chem. Int. Ed.* **60** 4259
- [64] Lory P F, Pailhès S, Giordano V M, Euchner H, Nguyen H D, Ramlau R, Borrmann H, Schmidt M, Baitinger M, Ikeda M, Tomeš P, Mihalkovič M, Allio C, Johnson M R, Schober H, Sidis Y, Bourdarot F, Regnault L P, Ollivier J, Paschen S, Grin Y, Boissieu M D 2017 *Nat. Commun.* **8** 491
- [65] Chen X X, Zhu J B, Qin D D, Qu N, Xue W H, Wang Y M, Zhang Q, Cai W, Guo F K, Sui J H 2021 *Sci. China Mater.* **64** 1761
- [66] Xu Q, Zhao K P, Huang H R, Wang S, Ren Q Y, Hao X W, Wuliji H, Lei J D, Wei T R, Shi X 2024 *Acta Mater.* **274** 120040
- [67] Lei J D, Wuliji H, Ren Q Y, Hao X W, Chen H Y, Wei T R, Zhang J W, Qiu P F, Zhao K P, Shi X 2024 *Energy Environ. Sci.* **17** 1416
- [68] Luu S D N, Vaqueiro P 2016 *J. Materiomics* **2** 131
- [69] Aydemir U, Zevalkink A, Ormeci A, Gibbs Z M, Bux S, Snyder G J 2015 *Chem. Mater.* **27** 1622
- [70] Aydemir U, Zevalkink A, Ormeci A, Bux S, Snyder G J 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 1867
- [71] Chanakian S, Weber R, Aydemir U, Ormeci A, Fleurial J P, Bux S, Snyder G J 2017 *J. Electron. Mater.* **46** 4798
- [72] Kim S J, Kanatzidis M G 2001 *Inorg. Chem.* **40** 3781
- [73] Müller K H, Narozhnyi V N 2001 *Rep. Prog. Phys.* **64** 943
- [74] Canfield P C, Bud'ko S L 2010 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1** 27
- [75] Ivanovskii A L 2011 *Physics C* **471** 409
- [76] Tan X Y, Tener Z P, Shatruk M 2018 *Acc. Chem. Res.* **51** 230
- [77] Kurosaki K, Uneda H, Muta H, Yamanaka S 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 053705
- [78] Kurosaki K, Uneda H, Muta H, Yamanaka S 2005 *J. Alloys Compd.* **388** 122
- [79] Zhang H, Li S M, Li D D, Jin S F, Shen S J, Ying T P, Lin Z P, Li K K, Yuan D D, Zhao H Z 2015 *Mater. Lett.* **152** 117
- [80] Lehr G J, Morelli D T, Jin H, Heremans J P 2015 *J. Electron. Mater.* **44** 1663
- [81] Kunioka H, Kihou K, Kato D, Usui H, Iida T, Nishiata H, Kuroki K, Yamamoto A, Lee C H 2020 *Inorg. Chem.* **59** 5828
- [82] Gascoin F, Ottensmahn S, Stark D, Haile S M, Snyder G J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1860
- [83] May A F, McGuire M A, Singh D J, Custelcean R, Jellison G E 2011 *Inorg. Chem.* **50** 11127
- [84] Ang R, Khan A U, Tsujii N, Takai K, Nakamura R, Mori T 2015 *Angew. Chem.* **127** 13101
- [85] Cao Q G, Zheng J, Zhang K, Ma G 2016 *J. Alloys Compd.* **680** 278
- [86] Peng W Y, Chanakian S, Zevalkink A 2018 *Inorg. Chem. Front.* **5** 1744
- [87] Shuai J, Geng H Y, Lan Y C, Zhu Z, Wang C, Liu Z, Bao J M, Chu C W, Sui J H, Ren Z F 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* **113** E4125
- [88] Shuai J, Liu Z, Kim H S, Wang Y M, Mao J, He R, Sui J H, Ren Z F 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 4312
- [89] Toberer E S, May A F, Melot B C, Larsen E F, Snyder G J 2010 *Dalton Trans.* **39** 1046
- [90] May A F, McGuire M A, Ma J, Delaire O, Huq A, Custelcean R 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 033708
- [91] Ding J X, Lanigan-Atkins T, Calderón-Cueva M, Banerjee A, Abernathy D L, Said A, Zevalkink A, Delaire O 2021 *Sci. Adv.* **7** 1449
- [92] Xin H X, Qin X Y, Jia J H, Song C J, Zhang K X, Zhang J 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 165403
- [93] Zhang K X, Qin X Y, Xin H X, Zhang J 2009 *J. Alloys Compd.* **484** 498
- [94] Bhardwaj A, Rajput A, Shukla A K, Pulikkotil J J, Srivastava A K, Dhar A, Gupta G, Auluck S, Misra D K, Budhani R C 2013 *RSC Adv.* **3** 8504
- [95] Bhardwaj A, Misra D K 2014 *RSC Adv.* **4** 34552
- [96] Shuai J, Wang Y M, Kim H S, Liu Z, Sui J H, Chen S, Sui J H, Ren Z F 2015 *Acta Mater.* **93** 187
- [97] Tamaki H, Sato H K, Kanno T 2016 *Adv. Mater.* **28** 10182
- [98] Song L R, Zhang J W, Iversen B B 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 4932
- [99] Zhang J W, Song L R, Pedersen S H, Yin H, Hung L T, Iversen B B 2017 *Nat. Commun.* **8** 13901
- [100] Zhang J W, Song L R, Sist M, Tolborg K, Iversen B B 2018 *Nat. Commun.* **9** 4716
- [101] Li A, Hu C L, He B, Yao M Y, Fu C G, Wang Y C, Zhao X B, Felser C, Zhu T J 2021 *Nat Commun.* **12** 5408
- [102] Zhu Y F, Xia Y, Wang Y C, Sheng Y, Yang J, Fu C G, Li A R, Zhu T J, Luo J, Wolverton C, Snyder G J, Liu J J, Zhang W Q 2020 *Research* **2020** 4589786
- [103] Maccioni M B, Farris R, Fiorentini V 2018 *Phys. Rev. B* **98** 220301
- [104] Kim S H, Kim C M, Hong Y K, Sim K I, Kim J H, Onimaru T, Takabatake T, Jung M H 2015 *Mater. Res. Express* **2** 055903
- [105] Xin J, Li G, Auffermann G, Borrmann H, Schnelle W, Gooth J, Zhao X, Zhu T J, Felser C, Fu C G 2018 *Mater. Today Phys.* **7** 61
- [106] Jin M, Lin S Q, Li W, Zhang X Y, Pei Y Z 2021 *Mater. Today Phys.* **21** 100508
- [107] Zhang J W, Song L R, Iversen B B 2019 *npj Comp. Mater.* **5** 76
- [108] Peng W Y, Petretto G, Rignanese G M, Hautier G, Zevalkink A 2018 *Joule* **2** 1879
- [109] Pauling L 1960 *The Nature of the Chemical Bond* (Vol. 260) (Cornell University Press)
- [110] Kanno T, Tamaki H, Yoshiya M, Uchiyama H, Maki S,

- Takata M, Miyazaki Y 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2008469
- [111] He H, Tyson C, Bobev S 2011 *Inorg. Chem.* **50** 8375
- [112] Ono K, Kihou K, Ustui H, Kuroki K, Goto Y, Lee C H 2023 *ACS Omega* **8** 42900
- [113] Khatun M, Stoyko S S, Mar A 2013 *Inorg. Chem.* **52** 3148
- [114] Ishida J, Iimura S, Hosono H 2018 *Inorg. Chem.* **57** 4997
- [115] Yamashita A, Kihou K, Kunioka H, Nishiate H, Yamamoto A, Goto Y, Mizuguchi Y, Iida T, Takano Y, Lee C H 2020 *J. Sol. State Chem.* **291** 121588
- [116] Courteau B, Gvozdetzkyi V, Lee S, Cox T, Zaikina J V 2022 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **648** e202200095
- [117] Gvozdetzkyi V, Owens-Baird B, Hong S, Cox T, Bhaskar G, Harmer C, Sun Y, Zhang F, Wang C Z, Ho K M, Zaikina J V 2019 *Chem. Mater.* **31** 8695
- [118] Ovchinnikov A, Bobev S 2019 *J. Sol. State Chem.* **270** 346
- [119] Shuai J, Mao J, Song S W, Zhu Q, Sun J F, Wang Y M, He R, Zhou J W, Chen G, Singh D J, Ren Z F 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 799
- [120] Sangeeta, Kumar R, Singh M 2022 *J. Mater. Sci.* **57** 10691
- [121] Bessas D, Sergueev I, Wille H C, Person J, Ebling D, Hermann R P 2012 *Phys. Rev. B* **86** 224301
- [122] Nielsen J W, Baenziger N C 1954 *Acta Cryst.* **7** 132
- [123] Zhu J F, Ren Q Y, Chen C, Wang C, Shu M F, He M, Zhang C P, Le M D, Torri S, Wang C W, Wang J L, Cheng Z X, Li L S, Wang G H, Jiang Y X, Wu M Z, Qu Z, Tong X, Chen Y, Zhang Q, Ma J 2024 *Nat. Commun.* **15** 2618
- [124] Wilson D K, Saparov B, Bobev S 2011 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **637** 2018
- [125] Li Y H, Zhang T, Zeng Z Y, Chen X R, Geng H Y 2022 *J. Phys. : Condens. Matter* **34** 495701
- [126] Sekimoto T, Kurosaki K, Muta H, Yamanaka S 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 092108
- [127] Feng Z Z, Fu Y H, Zhang Y S, Singh D J 2021 *Phys. Rev. B* **103** 224101
- [128] Zhang W M, Chen C, Yao H H, Xue W H, Li S, Bai F X, Huang Y F, Li X F, Lin X, Cao F, Sui J H, Wang S F, Yu B, Wang Y M, Liu X J, Zhang Q 2020 *Chem. Mater.* **32** 6983
- [129] Zhou Z Z, Peng K L, Wu H X, Wang G Y, Zhou X Y 2021 *Phys. Rev. Appl.* **16** 064034
- [130] Chen C, Xue W H, Li S, Zhang Z W, Li X F, Wang X Y, Liu Y J, Sui J H, Liu X J, Cao F, Ren Z F, Chu C W, Wang Y M, Zhang Q 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A* **116** 2831
- [131] Chen C, Feng Z Z, Yao H H, Cao F, Lei B H, Wang Y M, Chen Y, Singh D J, Zhang Q 2021 *Nat. Commun.* **12** 5718
- [132] Wang C, Wang Q, Zhang Q, Chen C, Chen Y 2022 *Chem. Mater.* **34** 7837
- [133] Chanakian S, Peng W Y, Meschke V, Shawon A K M A, Adamczyk J, Petkov V, Toberer E, Zevalkink A 2023 *Angew. Chem. Int. Ed.* **62** e202301176
- [134] Dolyniuk J A, Owens-Baird B, Wang J, Zaikina J V, Kovnir K 2016 *Mater. Sci. Eng. R* **108** 1
- [135] Luo H, Krizan J W, Muechler L, Haldolaarachchige N, Klimczuk T, Xie W, Fuccillo M K, Felser C, Cava R J A 2015 *Nat. Commun.* **6** 6489

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy

Application of neutron scattering to studying low lattice thermal conductivity of Zintl phase compounds*

ZHANG Cuiping¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ ZHU Jinfeng¹⁾ SHEN Xiaoling¹⁾
 SHU Mingfang¹⁾⁴⁾ REN Qingyong²⁾³⁾⁴⁾ MA Jie^{1)4)†}

1) (School of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

2) (Spallation Neutron Source Science Center, Dongguan 523803, China)

3) (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

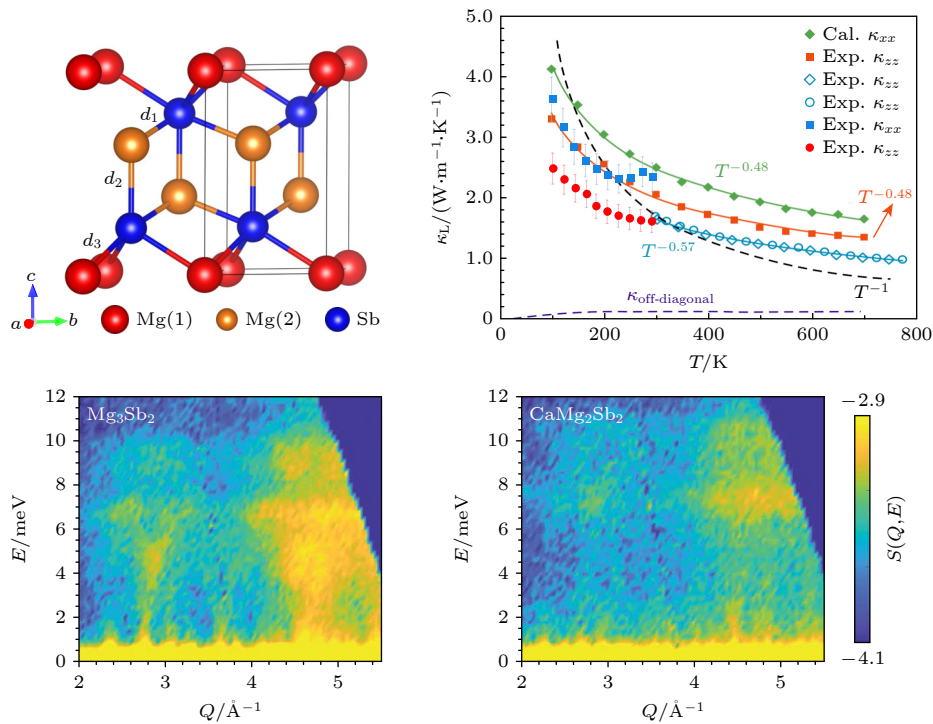
4) (Guangdong Provincial Key Laboratory of Extreme Conditions, Dongguan 523803, China)

(Received 21 August 2024; revised manuscript received 26 December 2024)

Abstract

Due to the unique crystal structures and excellent transport properties, the Zintl phase thermoelectric materials have aroused extensive interest in energy storage and conversion. To explore the origins of those excellent performances, a series of experimental and theoretical techniques have been applied, such as neutron scattering, thermal conductivity, and molecular dynamics simulations with machine learning. In this paper, the progress of neutron scattering research on the structure and dynamics of Zintl phase is summarized, for example $A_{14}MPn_{11}$ compounds with zero-dimensional (0D) substructures, 1D chains-based compounds, 2D layered

A_2BX_2 compounds (including the binary Mg_3Sb_2) and their structural variants, as well as AB_4X_3 , and ZrBeSi-type compounds. The underlying mechanisms of intrinsically low lattice thermal conductivity in those Zintl phase are discussed in detail. These compounds generally exhibit the following characteristics: 1) strong anharmonicity, which is characterized by strong atomic vibrations and anharmonic phonon-phonon scattering; 2) weak chemical bonding, which usually leads to low sound velocity and interatomic force constants, and corresponding to low-energy phonon branches; 3) intrinsic vacancy defect, which weakens the bond strengths, softens the lattice, and enhances anharmonic phonon-phonon scattering. Neutron diffraction is applied to studying crystal structures, lattice parameters, atomic occupancies, and atomic displacement parameters. Inelastic neutron scattering measures the lattice dynamics, and density of states, which are related to lattice thermal conductivity. Hence, the physical mechanisms of Zintl compounds are analyzed for optimizing material properties and designing new functional materials.



Keywords: thermoelectric effect, Zintl phase alloy, lattice thermal conductivity, neutron scattering

PACS: 73.50.Lw, 78.70.Nx

DOI: 10.7498/aps.74.20241163

CSTR: 32037.14.aps.74.20241163

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFA1402702), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U2032213, 12474024), the Guangdong Provincial Key Laboratory of Extreme Conditions (Grant No. 2023B1212010002), and the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 2021B1515140014).

† Corresponding author. E-mail: jma3@sjtu.edu.cn

专题: 关联电子材料与散射谱学

铁砷化物超导体的自旋激发谱*

李泽众¹⁾²⁾ 洪文山¹⁾ 谢涛³⁾ 刘畅¹⁾ 罗会仟^{1)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

3) (中山大学物理学院, 广州 510275)

(2024 年 11 月 1 日收到; 2024 年 11 月 20 日收到修改稿)

铁基超导体的多结构体系和丰富的磁性物理为理解非常规超导微观机理提供了广阔的平台, 其中自旋涨落被认为是超导配对的最可能媒介. 本文以铁砷化物超导体为例, 系统总结了铁基超导体自旋激发谱的非弹性中子散射研究结果, 并探讨了相关的普适规律; 重点介绍了铁砷化物超导体中低能自旋激发与超导电性的直接联系, 即中子自旋共振模的行为, 以及高能自旋激发谱的色散关系、强度分布、总体磁矩等特征, 并充分比较了与铜氧化物高温超导体的异同.

关键词: 铁基超导体, 高温超导, 非弹性中子散射, 自旋激发谱, 自旋涨落**PACS:** 74.70.Xa, 75.30.Gw, 78.70.Nx, 75.40.Gb**DOI:** 10.7498/aps.74.20241534**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241534

1 引言

作为典型的关联电子材料, 非常规超导体涉及丰富的关联量子物态, 是凝聚态物理基础前沿领域的重要研究对象^[1-3]. 常规超导体可基于声子为媒介的电子配对相干凝聚的 BCS 理论来描述, 其临界温度 (T_c) 甚至能借助第一性原理计算来准确预测^[4]. 尽管常压下常规超导体的 T_c 难以逾越 40 K 的麦克米兰极限, 借助极端高压环境, 金属氢化物超导体的 T_c 已经逐渐逼近室温^[5-11]. 然而, 由于非常规超导电性涉及更加复杂的量子关联多体物理, 传统的基于电子-声子耦合的 BCS 理论已基本失效, 非常规超导材料及其临界参数几乎无法从理论上准确预测, 其微观机理的研究往往是由实验观测所驱动^[12]. 目前发现的典型非常规超导材料有: 重费米子超导体、铜氧化物超导体、铁砷化物超导体、铁硒化物超导体^[1,13-18], 以及近十余年来发现的

铬基、锰基、镍基等过渡金属化合物超导体^[19-28]. 其中铜基和铁基超导体的 T_c 可以在常压下突破 40 K, 也被称为高温超导体^[3]. 近年来, 随着镍氧化物超导家族的不断壮大, 其 T_c 也能在高压下达到 80 K 以上, 且其宏观和微观物性更接近铜氧化物材料, 镍基超导体被认为是新一类非常规超导体或高温超导体^[23-32]. 铁基超导体是家族成员最丰富、晶体结构类型最多、磁构型最复杂的非常规超导体^[33], 一方面它展现出诸多类似铜氧化物超导体的性质, 例如反铁磁竞争序、强自旋涨落、电子向列相等^[33-37]; 另一方面它的母体通常具有金属导电性, 且电子关联强度适中, 意味着借助第一性原理计算可以较为准确地获得其电子能带结构、费米面乃至输运性质等信息^[38]. 因此, 铁基超导体可能是非常规超导微观机理研究的重要突破口, 特别是借助其庞大家族成员的优势, 可以在多个不同体

* 国家重点研发计划 (批准号: 2023YFA1406100, 2018YFA0704200) 和中国科学院战略性先导科技专项 (B 类) (批准号: XDB25000000, XDB33000000, GJTD-2020-01) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hqhuo@iphy.ac.cn

系中检验相关规律的普适性, 从而厘清关键因素, 建立统一的物理图像^[18].

虽然传统 BCS 理论并不适用于非常规超导体, 但电子配对、相干、凝聚的基本物理图像仍然成立, 即非常规超导电性的载体依旧是库珀电子对^[1]. 研究非常规超导机理的核心在于理解电子配对的起源, 包括电子配对的媒介、配对的能隙函数和相干凝聚的驱动力等三大要素. 与铜氧化物及重费米子超导体一样, 铁基超导电性的出现往往与磁性相互作用密切相关, 自旋涨落也被认为是非常规超导配对的最可能媒介^[34-40]. 部分铁基超导体母体为反铁磁金属, 在掺杂或压力作用下, 长程反铁磁序不断被抑制, 或转化为其他磁构型, 或蜕变成短程磁有序. 随着超导态的出现并增强, 静态磁有序在最佳掺杂点附近最终消失, 但动态自旋涨落在相图的绝大部分区域依旧存在, 且整体强度与母体的自旋波相当^[34]; 部分铁基超导体表现为化学计量比超导, 无需引入掺杂或压力就可以出现超导电性, 虽然静态磁有序并不存在, 但动态自旋涨落依旧很强, 在特定掺杂情形下静态磁有序也可能会重新出现^[41-50]. 无论是否具有磁有序态, 对于绝大部分铁基超导体来说, 强自旋涨落总是与超导电性共生^[33-38]. 特别是进入超导态之后, 其自旋激发谱的低能部分会出现中子自旋共振模——在特定的能量和动量位置出现自旋激发的增强, 且表现为超导序参量行为, 这被认为是自旋涨落参与超导配对的核心证据^[34]. 需要强调的是, 铁基超导体中磁性相互作用来自于 Fe 的局域磁矩和费米面附近巡游电子的贡献, 这种局域-巡游双重属性结合多带情形下的复杂自旋-轨道耦合导致它们的磁结构在不同体系中变化多端, 但不同体系的自旋激发谱仍存在许多共性^[38].

本文系统总结了利用非弹性中子散射研究铁基超导体自旋激发谱得到的一些基本规律, 并探讨其与非常规超导电性的关系. 由于篇幅所限, 本文主要关注铁砷化物超导体, 主要涉及材料体系有 122 体系、112 体系、111 体系、1144 体系、12442 体系、10-3-8 体系等. 其他体系如 1111 体系、22241 体系、10-4-8 体系等, 目前已发表的研究结果较少, 仅在一些普适规律的讨论中加以提及. 内容如下: 首先, 简要介绍铁砷化物超导体的基本磁结构、磁性相互作用组成及自旋激发的动量分布; 然后, 讲述低能自旋激发与超导电性的关系, 特别是中子自

旋共振模的典型特征; 继而, 详细介绍自旋激发谱的色散关系, 并横向对比不同材料体系自旋激发强度及其带宽; 最后, 对铁砷化物的自旋激发谱规律进行总结归纳, 讨论与铜氧化物的区别, 并展望未来仍待解决的科学问题.

2 磁性相互作用及自旋激发的动量分布

铁砷化物超导体的典型结构体系有: 1111 型 (如 LaFeAsO)^[51-53]、122 型 (如 BaFe_2As_2)^[54-57]、112 型 (如 CaFeAs_2)^[58-62]、1144 型 (如 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$, 可视为 CaFe_2As_2 和 KFe_2As_2 的交错堆垛)^[41-43]、12442 型 (如 $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$, 可视为 KFe_2As_2 和 CaFeAsF 的交错堆垛; 或 $\text{CsNd}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{O}_2$, 可视为 CsFe_2As_2 和 NdFeAsO 的交错堆垛)^[44-50]、22241 型 (如 $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$, 可视为 BaFe_2As_2 和 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ 的交错堆垛)^[49,63]、10-3-8 型 (如 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$)^[60,64-66] 和 10-4-8 型 (如 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$)^[64,67,68] 等. 除了 112 型和 10-3-8 型材料在低温下为对称性较差的三斜相之外^[61,64], 其他体系均在低温下为正交相或四方相, 并在高温可能存在正交-四方的结构相变^[33]. 但是, 如果只关注 Fe 离子的子晶格, 也就是体系的磁性晶胞, 就会发现铁砷化物中 Fe 离子基本上是正交/四方晶格^[35]. 在诸如 122, 1111, 111 等体系中低温正交晶格的 a 轴和 b 轴的差异并不大 (均大约为 $5.6 \text{ \AA}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$)^[51-57], 在 112 体系中 ab 轴键角 $\gamma = 89.92^\circ$ ^[60-62], 而在 10-3-8 体系中 Fe 的子晶格与 122 体系几乎类似^[60,64-66], 如此小的结构差异在需要大量样品的非弹性中子散射实验中是无法分辨的. 所以在铁砷化物的自旋激发谱研究中, 考虑到最近邻 Fe 离子为反铁磁关联, 大部分情况下可基于 Fe-Fe 较大的四方格子磁胞来讨论相关物理 (参照 122 体系母体的磁胞定义 a_M, b_M, c_M , 以及 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 其中面内磁晶格参数 a_M 为高温四方相晶格参数 a 的 $\sqrt{2}$ 倍), 不同体系的磁晶格参数会略有差异 (见图 1(a))^[35,38]. 在本文的所有讨论中均采纳该磁胞的定义.

尽管铁砷化物超导体的晶体结构有多种类型, 因其 Fe 磁胞基本类似, 它们呈现出的静态磁有序可统一用两分量的波矢来描述: $\mathbf{m}(\mathbf{R}) = \mathbf{M}_1 \cos(\mathbf{Q}_1 \cdot \mathbf{R}) + \mathbf{M}_2 \cos(\mathbf{Q}_2 \cdot \mathbf{R})$, 其中 $\mathbf{M}_{1,2}$ 是正交波矢 $\mathbf{Q}_{1,2}$ 的磁矩分量 ($\mathbf{Q}_1 = (\pi, 0)$, $\mathbf{Q}_2 = (0, \pi)$)^[69].

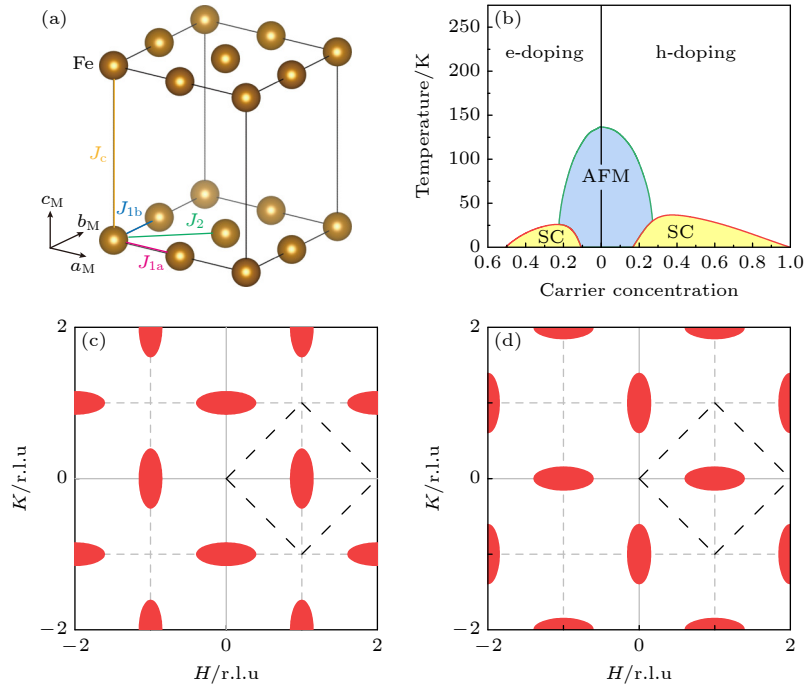


图 1 (a) Fe 离子构成的磁晶胞及交换耦合能; (b) 简明电子态相图; (c) 电子型掺杂体系的低能自旋激发的动量分布; (d) 空穴型掺杂体系的低能自旋激发的动量分布, 其中虚线为第一布里渊区

Fig. 1. (a) Magnetic unit cell and exchange couplings; (b) illustration of phase diagram; (c) low-energy spin excitations in electron-doped compounds, (d) low-energy spin excitations in hole-doped compounds, the dashed box is the first Brillouin zone.

铁砷化物超导体中两分量磁矩大小和方向的不同组合有 3 种结果^[34,35]: 1) $M_1 \neq 0$, $M_2 = 0$, 即磁矩在面内沿 Q_1 方向为反铁磁排列、 Q_2 方向为铁磁排列的共线型反铁磁结构 (具有 C_2 对称性), 主要在正交相的 1111, 111, 122, 112 等体系中出现^[35,52], 其中 112 体系磁矩方向与 Q_1 波矢呈 45° 夹角^[61], 其他体系磁矩方向与 Q_1 波矢一致^[34]; 2) $|M_1| = |M_2| \neq 0$, $M_1 // M_2$, 此时两分量磁矩大小相同、方向相反, 且沿着 c_M 方向, 这意味着在 $Q_1 + Q_2$ 点的磁矩会互相抵消, 体系在磁有序下任保持晶格的 C_4 对称性, 主要在空穴型四方相的 122 体系接近最佳掺杂点附近区域出现^[70-73]; 3) $|M_1| = |M_2| \neq 0$, $M_1 \perp M_2$, 此时两分量磁矩大小相同、方向垂直, 且保持在 ab 面内, 形成了非共线但共面的自旋涡旋序, 其中磁矩指向或反向四方格子的中心点, 晶格和磁构型都保持 C_4 对称性, 主要在电子掺杂后的四方相 1144 体系中出现^[43,74]. 根据金兹堡-朗道的相变唯象理论, 这三类磁有序结构在平均场相图中互为邻居, 至于哪一个成为基态则由相关的朗道参量及具体的自旋-轨道耦合方式所决定^[69]. 无论是以上何种磁构型, 磁布拉格峰都将在 $Q_1 = (\pi, 0)$ 出现 (对应高温四方相的晶格波矢 $Q = (\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2})$),

在 C_4 反铁磁序和自旋涡旋序中, 则会同时出现在 $Q_1 = (\pi, 0)$ 和 $Q_2 = (0, \pi)$ ^[34,35]. 即便是在具有四方-正交相变的体系中, 因为低温下孪晶的存在, 实际上磁峰和自旋激发信号也是在 Q_1 和 Q_2 附近均能观测到, 仅在退孪晶样品中出现在 Q_1 . 在铁砷化物材料中, 有一些体系无需掺杂空穴/电子, 在化学计量比下即呈现出超导电性, 且天然不存在长程磁有序, 例如 1144 体系、12442 体系、22241 体系等. 它们可视为是其他简单体系 (如 122 体系和 1111 体系) 的复合结构, 其中 1144 体系在掺杂电子后, 会复现出自旋涡旋序. 并且, 这些体系的自旋激发仍然由 Fe 磁胞所贡献, 自旋激发出现的波矢位置和有长程磁有序的体系并无区别.

在具有长程磁有序的铁砷化物材料中, 理论上其自旋波色散可大致用局域 Heisenberg 模型来描述, 主要的有效磁交换耦合能分别是面内的最近邻相互作用 J_{1a} , J_{1b} , 次近邻相互作用 J_2 和层间的相互作用 J_c (图 1(a))^[38]. 目前已测量得到的 AFe_2As_2 ($A = Ca, Sr, Ba$) 自旋波拟合结果表明 J_2 均为 20 meV 左右, 而 J_{1a} 和 J_{1b} 之间则总是存在很大的差异, 即面内磁相互作用是各向异性的, 对应着径向 (如 $[H, 0]$ 方向) 和横向 (如 $[1, K]$ 方向)

的自旋激发色散行为有所相同^[34-38]. 在晶格为正交相 ($a_M \neq b_M$) 的 122 体系尚可理解 J_{1a} 和 J_{1b} 的差异, 但是在许多晶格/磁胞保持四方相 ($a_M = b_M$) 的体系, 如 1144 和 12442 体系, 其径向和横向的自旋激发色散依旧存在明显差异^[75-78], 说明纯局域磁矩模型并不能很好地理解铁砷化物的自旋激发谱. 的确, 通过对几乎完全退孪晶的 BaFe_2As_2 的自旋波进行细致分析可以发现局域 Heisenberg 模型基本失效, 相反, 采用多轨道下的 Hubbard 模型 (即充分考虑电子关联效应的巡游模型) 能更准确地定量描述其色散关系、谱权重分布以及自旋向列涨落行为^[79]. 因此, 在理解铁砷化物自旋激发谱时, 从巡游磁性的图像出发更为合理.

以 122 铁基超导体 BaFe_2As_2 为例, 母体是共线型反铁磁基态的金属, 通过 Ba 掺杂 Na, K 等引入空穴, 或 Fe 位掺杂 Co, Ni 等引入电子, 或 As 位同价掺杂 P (实际上化学势的移动, 也相当于引入了电子载流子), 均能抑制其长程磁有序而出现超导电性 (图 1(b))^[80-88]. 自旋激发在低能段的动量分布通常与费米面拓扑密切相关, 具体表现为: 电子型掺杂材料中自旋激发是一个横向 (K 方向) 拉伸的椭圆 (图 1(c)), 而空穴型掺杂材料中自旋激发则是一个径向 (H 方向) 拉伸的椭圆 (图 1(d))^[34-36, 89-91]. 这是因为铁基超导体中自旋涨落存在轨道选择特征: 费米面并非由单一轨道占据, 而是不同动量位置有着不同的轨道占据, Γ 点的空穴费米面和 M 点的电子费米面的形状差异导致了自旋激发在动量空间的各向异性^[35]. 借助极化中子散射分析, 在单一 Q 点的自旋空间里, 也能观测到低能自旋激发的面内及面外的各向异性^[92-98]. 这意味着铁基超导体中自旋-轨道耦合效应对自旋激发谱有明显的影响.

下面重点介绍低能自旋激发与超导电性的关系, 以及高能自旋激发的色散关系和强度分布, 并分析不同材料体系之间的共性规律.

3 自旋激发与超导电性的关系

和其他非常规超导家族一样, 铁基超导体中的自旋激发与超导电性的形成存在非常密切的联系. 在进入超导态之后, 零能附近的自旋激发可能会被抑制甚至形成自旋能隙, 在特定能量附近的自旋激发强度会聚集增强形成一个“自旋共振模”^[34-36]. 定

义一个自旋共振模必须包括 3 个要素: 共振模出现的动量位置为母体反铁磁波矢 ($Q = (\pi, 0)$) 附近; 共振模集中出现的特定能量附近, 定义峰值能量为自旋共振能量 E_R ; 如果用低温超导态下激发强度减去高温正常态下的激发强度 ($\Delta S(Q, \omega) = S(Q, \omega)_S - S(Q, \omega)_N$), 就能得到一个清晰的“自旋共振峰”, 峰的积分强度随温度变化行为表现为典型的超导序参量, 即强度随温度下降并在 T_c 之上保持为零^[34-36]. 由于自旋共振模只能通过非弹性中子散射来直接观测, 又被称为“中子自旋共振模”. 自旋共振模早在铜氧化物高温超导体中就被普遍发现, 共振能量 E_R 与 T_c 呈简单的线性正比关系: $E_R = 5.8 k_B T_c$, 其中 k_B 为玻尔兹曼常数^[99-101]. 进一步, 结合重费米子超导体和部分铁基超导体的早期研究结果, 研究发现共振能量 E_R 与非常规超导体的拆对能隙 2Δ 也呈简单正比关系^[102]: $E_R/(2\Delta) = 0.64$. 理论上, 自旋共振模往往被认为是非常规超导体里库珀电子对在超导能隙限制之下的从自旋单态到三重态的一种集体激发, 对应于半导体中粒子-空穴对激发的激子物理图像, 该集体激发被称为“自旋激子”^[100]. 在目前发现的几乎所有铁基超导体中, 均观测到了自旋共振模的存在, 而且共振能量 E_R 也是和 T_c 呈线性正比: $E_R = 4.9 k_B T_c$ (图 2)^[34, 35, 68, 75, 78, 89, 103-118]. 毫无疑问, 自旋共振现象与非常规超导电性的直接正相关, 说明自旋相互作用在非常规超导配对中扮演的角色极其重要, 预示自旋涨落很可能是非常规超导配对的媒介. 不过, 关于自旋共振模与非常规超导之间孰因孰果仍有

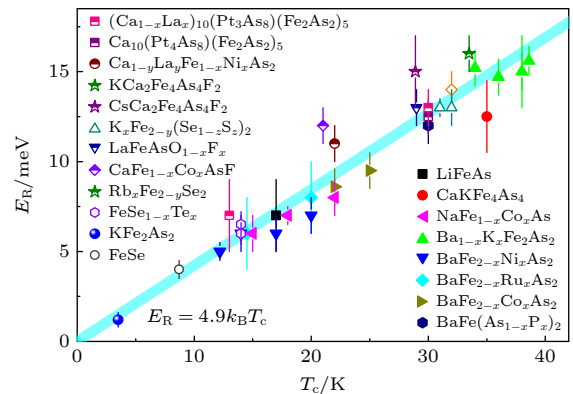


图 2 铁基超导体中自旋共振能量 E_R 与临界温度 T_c 的线性标度关系^[78]

Fig. 2. Linear scaling relationship between the resonance energy E_R and critical temperature T_c in iron-based superconductors^[78].

很大的争议, 回答这个问题关键在于需要建立自旋共振模与超导配对对称性 (即能隙结构) 之间的直接联系.

关于自旋共振模的理论图像有很多, 前文提及的“自旋激子”图像可以明确给出自旋共振模的色散关系^[100,101]. 该图像认为自旋共振现象来自于超导电子对的集体激发, 受到超导“能隙天花板”(即拆对能隙 2Δ) 的限制, 最终自旋共振色散会与能隙的动量空间分布密切相关. 例如在单带 d 波超导的铜氧化物材料中, 能隙随动量分布是有极大值和节点变化的“穹顶天花板”, 受限的自旋共振激发体现为反常的“朝下色散”行为, 与正常态下“朝上色散”的自旋激发一起, 构成了独特的“沙漏型”色散关系 (图 3(a), (d))^[101]. 那么, 在多带 s 波超导的铁基超导材料中, 能隙大小原则上并不随动量角度发生变化, 但不同费米面之间能隙大小存在差异, 我们可重新定义拆对能隙为 $\Delta_{\text{tot}} = |\Delta_{\mathbf{k}}| + |\Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{Q}}|$, 即连接散射波矢的两个费米面上能隙的绝对值之和. 在仅考虑一对费米面且均为 s 波能隙的情形下, Δ_{tot} 并没有动量依赖关系, 可以认为是“平顶天花板”. 在自旋激子图像下, 铁基超导体中将观测到“朝上色散”的自旋共振模, 且其斜率要比正常态自旋激发小得多 (因为带宽被能隙严重抑制) (图 3(b), (e))^[119-123].

自旋激子图像认为是弱耦合超导下的巡游电子自旋激发贡献了自旋共振模, 所以共振模的动量分布与费米面拓扑形貌相关, 能量分布与费米面的超导能隙相关. 这正是 $E_{\text{R}}/(2\Delta) = 0.64$ 关系的由来^[75,102], 说明自旋共振模是超导能隙限制之下的束缚态激发, 共振信号原则上不会出现在 2Δ 之上^[105].

无论是 d 波还是 s 波超导, 自旋共振模的出现意味着连接共振模波矢 $\mathbf{Q}_{\text{Res}}$ (注: 不一定严格是 $\mathbf{Q} = (\pi, 0)$, 亦可能出现在非公度位置 $\mathbf{Q} \pm \delta$) 的两个费米面的超导能隙必须反号, 否则其相干因子为零而无法在超导能隙之内形成激发态^[120-123]. 所以, 自旋共振模也被认为是铁基超导体中 $s_{\pm}$ 波配对的关键实验证据^[124]. 另一方面, 自旋共振模也可以基于强耦合超导下的局域自旋激发来解释. 自旋共振模强度的大部分来自于正常态自旋激发的重新分布, 因为在远离共振能 E_{R} 以下时, 自旋激发强度在超导态下反而会被抑制, 谱权重转移到了 E_{R} 附近, 对应的自旋共振模仍能保持正常态色散朝上的行为, 只是色散速率因阻尼的存在而变小了许多, 但色散速率与正常态磁激发之间存在定量关系^[125-128]. 在强耦合图像下, 自旋共振模的出现不一定被超导能隙所限制, 其行为可能与能隙有关. 此外, 在强耦合图像下还存在另一种可能性, 就是费米面的超

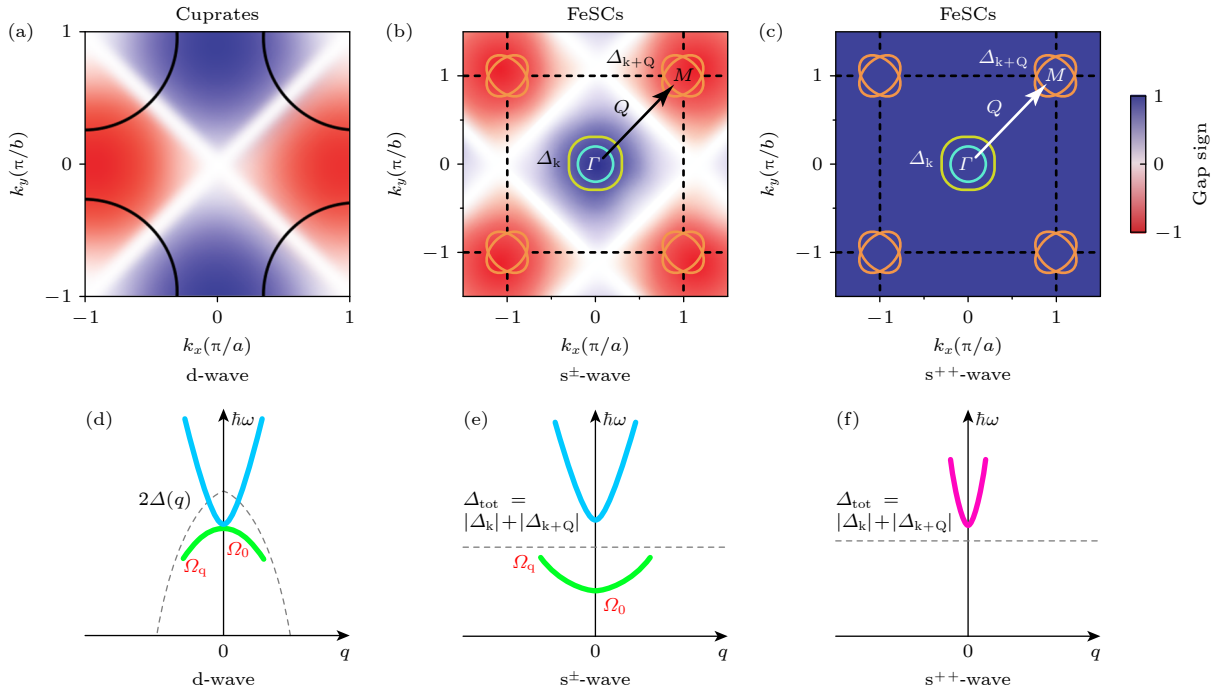


图 3 铜基和铁基超导体中自旋共振模面内色散与超导能隙的关系^[78]

Fig. 3. Relationship between the energy dispersion of the spin resonance mode and the superconducting gap in cuprates and iron-based superconductors^[78].

导能隙并不反号,而是常规的 $s++$ 波配对. 因为超导能隙 Δ_{tot} 之下没有电子态密度,所以 $s++$ 波超导态下低能自旋激发为 Δ_{tot} 之上的类自旋波色散,其强度相对正常态也会增强,但不会出现尖锐的共振峰,此时不存在自旋共振模 (图 3(c), (f))^[129–133]. 无论是弱耦合还是强耦合图像,铁基超导体中超导态下低能自旋激发的理论预期都是“朝上色散”的,目前绝大部分实验证据都支持铁基超导体属于 $s_{\pm}$ 波配对,能隙在费米面上分布会各有差异^[124].

实验上,铁基超导体中自旋共振模的行为要远远比理论预言的复杂得多. 早期的非弹性中子散射结果发现 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$, $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 的自旋共振模均具有“朝上色散”的特点^[108,134–136],基本符合理论预言. 但是近期在空穴型材料 $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ 体系发现了明显的非公度且“朝下色散”的自旋共振模^[78],结合 KFe_2As_2 中公度的自旋共振现象^[115],我们可以预期在 122 型空穴过掺杂样品中也可能存在类似“朝下色散”自旋共振模. 更令人惊讶的是, $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ 的自旋共振模整体都在超导总能隙 Δ_{tot} 之上,也就是说 $E_{\text{R}}/\Delta_{\text{tot}} > 1$,与其他非常规超导体明显不一致^[78]. 详细测量最佳掺杂 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的自旋共振色散,也可以发现有相当一部分信号是在 Δ_{tot} 之上的^[137]. 考虑到铁基超导体多能带、多轨道和多能隙的特征,连接散射波矢的两个费米面上的能隙组合其实可以有很多可能性. 即便我们仅考虑同轨道电子之间的散射占优,也会发现在不同费米面大小和不同能隙大小的情形下, Δ_{tot} 实际上存在一定的动量依赖关系,而不是真正的“平顶天花板”. 自旋共振模要么是所有超导能隙组合限制之下的一种集体激发态 (仅有一个共振峰),要么是各种费米面之间散射的多个激发模的叠加状态 (有多个共振峰). 实验结果更支持后者,因为大部分铁基超导体的共振模能量分布很宽^[34],部分体系如 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 等可以在同一 Q 点出现两个不同能量的共振模^[138,139].

在双层结构的 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 体系中,自旋共振模劈裂成为两类沿 c 方向正余弦平方调制的奇模和偶模,调制周期由最近邻 Fe-As 面间距所决定^[75]. 自旋共振模的奇偶调制行为与双层铜氧化物超导体的行为非常类似,而且后者奇偶模的能量差大致等于邻近 Cu-O 面之间的磁交换耦合能,这种层间耦合效应被认为是提升材料 T_c 的关键^[100]. 极化中

子散射分析表明,在铁砷化物的 3 种磁构型下,其自旋共振模在自旋空间总是存在普遍的 c 方向择优取向,即 c 方向的自旋激发更早出现且强度最强 (图 4)^[76,77,93–98,118]. 自旋共振模的各向异性可以很好地解释其能量展宽以及多个共振模的出现,同时预示着自旋-轨道耦合效应受到层间耦合的强烈影响,或者说层间自旋激发在超导配对中占据主导地位. 进一步,我们可以发现铁基超导体中层间耦合效应正是自旋共振模三维色散的根源. 如果定义共振模在 c 方向上的色散带宽为奇数层和偶数层的 E_{R} 之差 ($E_{\text{even}} - E_{\text{odd}}$),在除以 $k_{\text{B}}T_c$ 归一化之后,就建立了自旋共振三维色散与 Fe-As 面间距 d 的标度关系,其中 $d = 6.7 \text{ \AA}$ 为准二维和三维色散的临界点 (图 5)^[140]. 如果 Fe-As 层间距 d 减小,则意味着层间耦合加强,系统更倾向于形成静态的三维反铁磁序,即部分自旋激发会凝聚到零能,对超导电性的形成是不利的. 此时要获得更高的 T_c ,则需要提高掺杂浓度来抑制静态磁有序的形成. 这个图像很好地解释了铁基超导体相同结构体系中的 T_c 存在不同的掺杂浓度依赖关系,也说明仅靠增强层间耦合并不能有效地提升其 T_c . 的确,在铁砷化物超导体中,无论是增加 Fe-As 层的堆叠还是增强准二维特性, T_c 并不总是有所提升的^[17,33],这与铜氧化物超导体存在很大的区别^[81,141]. 依据图 5,我们也可以大致推测 1111 体系 ($d \approx 8.75 \text{ \AA}$) 应该具有准二维的自旋激发行为^[33,52],自旋共振模在 c 方向几乎没有色散 (目前尚无相关报道),和准二维的铜氧化物超导体比较类似^[100,101]. 另一个佐证是,1111 体系中磁交换耦合能比率 (J_c/J_{ab})

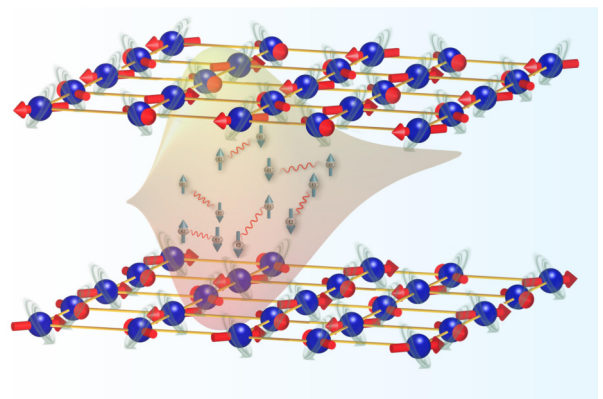


图 4 $\text{CaK}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{As}_4$ 中自旋涡旋涨落与 c 方向择优的自旋共振模^[77]

Fig. 4. Spin-vortex fluctuations and c -axis preferred spin resonance mode in $\text{CaK}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{As}_4$ ^[77].

大约是 122 体系的 1%，具有明显的准二维磁性关联效应，在不同稀土替换的 1111 体系中 T_c 从 26 K 到 55 K 不等. 这种准二维磁关联不一定就有助于提升 T_c ，而是要看具体情况. 我们最近在具有最大 FeAs 层间距的 22241 体系 ($\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$, $d = 13.7 \text{ \AA}$) 开展了非弹性中子散射的实验，观测到该体系的低能自旋激发呈准二维特征，且强度要比其他体系更弱. 该体系的 $T_c = 21 \text{ K}$ ，并不比其他铁砷化物超导体要高. 铁砷化物超导体的 T_c 至今未能突破液氮温区，或许正是因为层间耦合的关键影响，导致调节某个单一变量 (如化学掺杂或外部压力) 却带了多个复合效应，以至于不总是有利于超导 [17].

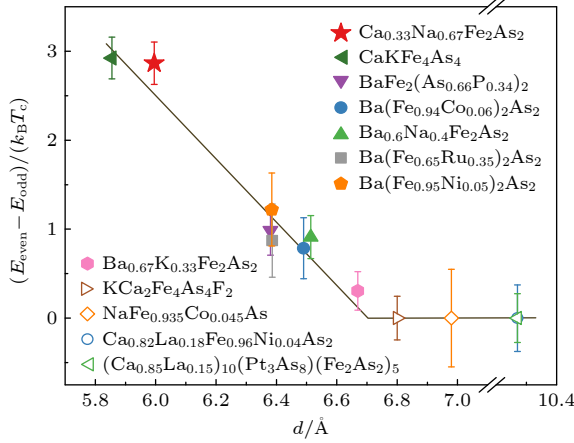


图 5 铁基超导体中自旋共振三维色散与 Fe-As 面间距 d 的标度关系 [140]

Fig. 5. Scaling relationship between the 3D energy dispersion of the spin resonance mode and the Fe-As interlayer distance d [140].

4 自旋激发的色散关系及强度分布

虽然非常规超导体中的自旋共振模出现在低能自旋激发区域，但并不意味着高能自旋激发就与超导电性无关. 实际上，可以认为高能自旋激发提供了足够的能量尺度，相当于局域 Heisenberg 模型中的有效磁交换耦合能 J ，它由自旋激发的色散和带宽所决定；而低能自旋激发则提供了超导电子配对凝聚所需要的磁性能量，即自旋激发在超导相变前后的强度变化，主要由自旋共振模所贡献 [90]. 借助公式 $\Delta E_{\text{ex}} = \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j} (\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle_S - \langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle_N)$ (其中 $J_{i,j}$ 为不同近邻位置的磁交换耦合能， $\langle \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \rangle_{S,N}$ 为超导态/正常态下的整体散射

截面，与动态磁化率虚部成正比)，可以估算超导态下磁性相互作用的能量变化，发现其强度是超导所需凝聚能的数倍，是完全支持自旋激发驱动的超导配对物理图像的 [90,136].

以 Xie 等 [142] 测量的 112 体系 $\text{Ca}_{0.82}\text{La}_{0.18}\text{Fe}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{As}_2$ 为例，简要介绍在不同能量窗口下铁砷化物超导体自旋激发谱的典型特征. 该体系为电子型掺杂，即电子口袋相对空穴口袋要大一些，所以第一布里渊区自旋激发在低能为横向 (即 $[\pm 1, K]$ 或 $[H, \pm 1]$ 方向) 拉伸的椭圆形状，同时出现在 $(\pi, 0)$ 和 $(0, \pi)$ 位置 (图 6(a)). 随能量的增大，自旋激发的椭圆会逐渐增大，并沿着横向方向的色散更明显，约在 80 meV 附近劈裂成两个峰 (图 6(b)–(e)). 在 100 meV 以上，自旋激发的信号逐渐向 $Q = (\pm 1, \pm 1)$ 靠拢，并与第二布里渊区信号汇合成较为弥散的圆形信号. 由于实验测量的统计效率差异，在 $Q = (-1, \pm 1)$ 和 $Q = (+1, \pm 1)$ 的信号强度会有所区别 (图 6(f)–(i)). 我们可与同样为电子型掺杂的 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 体系中的自旋激发谱比较，两者基本上是大同小异，即低能激发都是横向拉伸的椭圆，高能激发则朝着布里渊区边界 $Q = (\pm 1, \pm 1)$ 色散 [36,91,143]. 如果是空穴型掺杂体系，例如 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ， $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ ， NaFeAs 等，则低能磁激发应为纵向 (即 $[H, 0]$ 或 $[0, K]$ 方向) 拉伸的椭圆 [75,89,90,144]. 在完全过掺杂的 KFe_2As_2 中，低能自旋激发呈现出沿纵向的非公度行为 [34]. 在空穴型外费米面非常大的 $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ 材料中，亦可认为是重度空穴过掺杂体系，低能磁激发已是沿着纵向劈裂的两个非公度峰 [78]. 随能量的增大，空穴型铁砷化物的自旋激发不断色散，尽管低能部分为纵向拉伸甚至是非公度的，到了高能仍然要汇聚布里渊区边界 $Q = (\pm 1, \pm 1)$ 附近. 由此，可以预期某些重度空穴掺杂的铁砷化物里，自旋激发会呈现类似铜氧化物中的“沙漏型”行为，但二者的微观起源不一定相同.

从局域 Heisenberg 模型出发，可认为自旋激发在横向和纵向色散的差异来自于面内自旋交换相互作用的各向异性，即 $J_{1a} \neq J_{1b}$ ，以及它们的阻尼系数 (与准粒子寿命呈倒数关系) $\Gamma_a \neq \Gamma_b$. 假设 $J_{1a} = J_{1b}$ ，那么必然横向的色散带顶应该出现在 $Q = (\pm 1, \pm 0.5)$ ，而不是 $Q = (\pm 1, \pm 1)$ ，这与所有的实验事实均不符 [34,145–148]. 122 体系的母体基态为正交条纹反铁磁相，即晶格参数和磁矩取向都是面内 C_2 对称的，从这个角度来理解 $J_{1a} \neq J_{1b}$ 是完

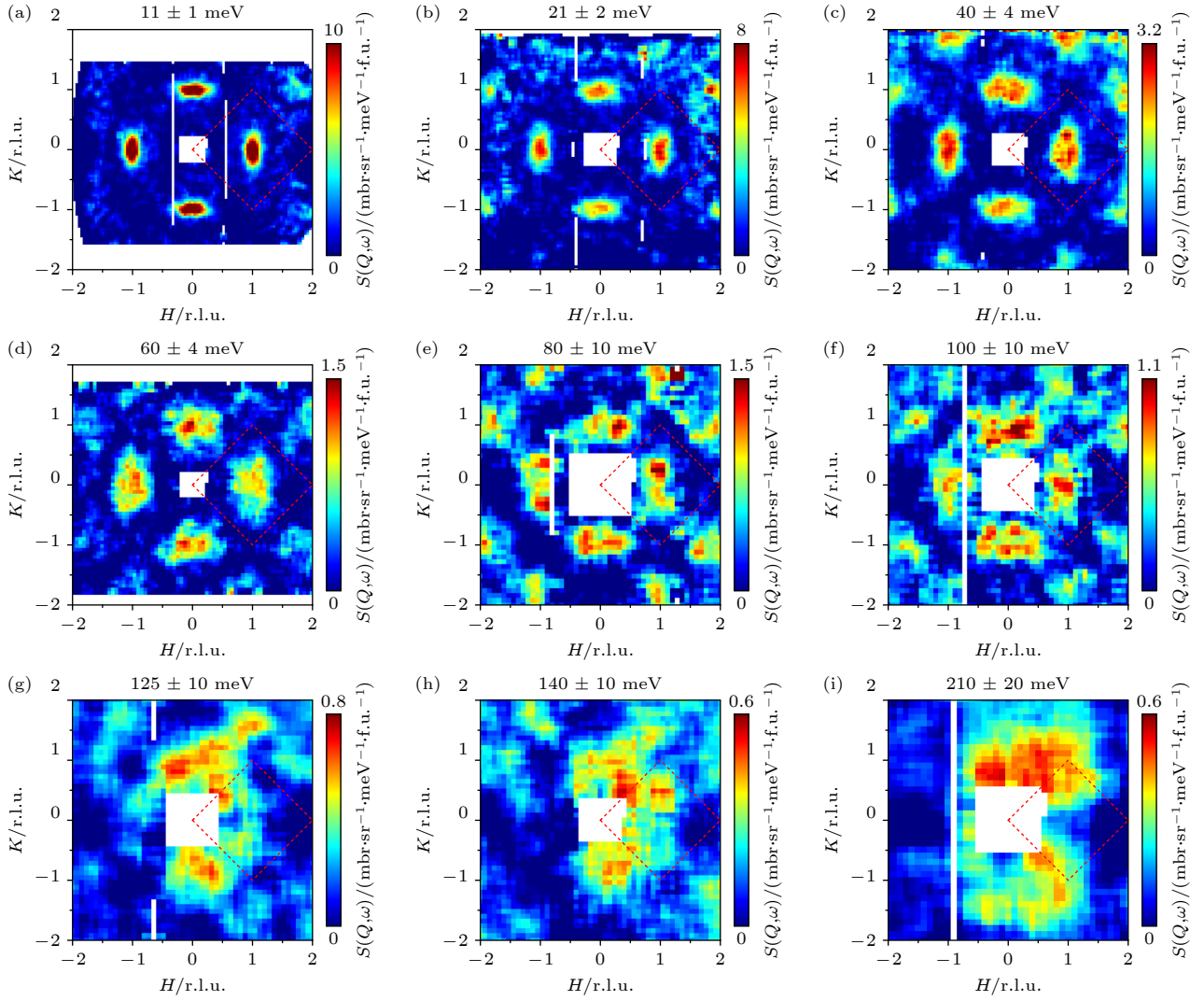

 图 6 $\text{Ca}_{0.82}\text{La}_{0.18}\text{Fe}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{As}_2$ 中不同能量窗口的自旋激发谱图^[142]

 Fig. 6. Energy slice of the spin excitations in $\text{Ca}_{0.82}\text{La}_{0.18}\text{Fe}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{As}_2$ at different energy windows^[142].

全合理的. 如果考虑 122 体系在最佳掺杂甚至过掺杂区域, 会发现这种低能自旋激发的面内各向异性分布依旧存在^[90,91,149]. 但是此时体系的结构相变或磁相变已非常微弱或几乎完全消失, 从对称性来说可以认为是 C_4 四重对称的, 原则上应满足 $J_{1a} = J_{1b}$. 我们似乎可以认为母体中面内各向异性的磁性关联并没有被掺杂破坏, 而是把“记忆”保留在了最佳掺杂甚至过掺杂的超导相中. 如果注意到一些天然是四方结构的 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 和 $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ 体系, 就会发现它们的低能自旋激发仍然是各向异性的椭圆分布^[75–78], 这似乎与晶格的四重对称性不符, 且很难从 $J_{1a} \neq J_{1b}$ 角度来理解 (此时 a 轴和 b 轴已无法区分). 但其实这种椭圆分布的自旋激发仍然满足 C_4 对称性, 理由是体系的旋转对称性是以 $Q = 0$ 的旋转轴来定义的, 而不是磁激发

出现的有限大小波矢位置 ($Q = (\pi, 0)$ 或 $(0, \pi)$).

如前所述, 虽然各向异性的局域 Heisenberg 模型能够基本描述 122 体系母体的自旋波, 但从巡游磁性的关联 Hubbard 模型出发, 能够更准确地描述退孪晶后的自旋波行为^[79]. 因此, 从巡游磁性角度来理解低能自旋激发的动量分布更为合理, 即由费米面上同轨道 (主要是 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道) 带间散射所贡献. 空穴型和电子型体系在低能自旋激发之所以分别为纵向和横向拉伸的椭圆, 是因为 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道在费米面的占据位置差异造成的. 在退孪晶的样品中可以清晰看到这种具有轨道选择特性的低能自旋激发, 即在 $(\pi, 0)$ 和 $(0, \pi)$ 处有明显强度差异, 甚至会造成自旋共振模的明显差异^[150–155]. 此外, 铁基超导体中自旋激发的局部能量分布并不受到谱仪分辨率限制, 而是在不同能量段具有一定

程度的能量展宽,这与铜基超导体中局域磁矩贡献的自旋波或量子自旋液体材料中自旋子贡献的连续型激发均有明显区别^[156–160],说明铁基超导体的磁性并不完全适合单纯用局域或长程纠缠自旋关联模型来描述。

目前为止,受到单晶样品的限制,利用非弹性中子散射获得完整自旋激发谱的铁砷化物体系还较少。图 7 比较了 3 个典型铁砷化物超导体系 (122 体系、111 体系和 112 体系) 的自旋激发色散及强度的能量依赖关系,其中 122 体系含 BaFe_2As_2 和 CaFe_2As_2 两个母体材料^[142,145,147]。可以发现 112 体系与 122 体系的色散关系十分接近,仅仅是在低能部分横向色散斜率更快,或者说低能激发的椭圆横向拉伸更长;高能激发部分则 112 体系的带顶要高一些,但考虑到谱仪能量分辨率,实际上两个体系的带顶基本上在 180—200 meV 之内 (图 7(a))。在 122 体系中,电子型掺杂主要抑制 80 meV 以下的低能磁激发,而高能磁激发强度和色散几乎不随掺杂演变,直到极度过掺杂不超导的 $\text{BaFe}_{1.7}\text{Ni}_{0.3}\text{As}_2$ 材料,50 meV 以下的低能自旋激发完全消失,形成了类似于母体三维自旋波的“自旋能隙”效应^[90,91]。空穴型掺杂则主要抑制高能自旋激发的强度,高能色散的带顶下移到 100—120 meV 附近,对应低能自旋激发有所增强 (如 NaFeAs 和 $\text{Ba}_{0.67}\text{K}_{0.33}\text{Fe}_2\text{As}_2$) (图 7(a), (b))^[90,152]。这意味着低能自旋激发的存在对超导电性的形成至关重要,定性理解了为什么

在 100% 空穴掺杂 KFe_2As_2 中依旧存在 3 K 左右的超导电性——该材料在 Γ 点和 M 点空穴费米面的带间散射波矢和能隙分布依旧可以用 $s_{\pm}$ 波来描述,对应在 1.2 meV 附近出现极其非公度自旋共振模^[115,161]。最近,我们也基于飞行时间技术的非弹性中子散射获得了其他铁砷化物体系 (如 $\text{CaK}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_4\text{As}_4$, $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$, $(\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x)_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$) 的完整自旋激发谱,相关结果与上文所述的定性特征完全一致,仅细节上略有不同。

非弹性中子散射实验数据可用钒的非相干散射截面来实现完全归一化,这样不同谱仪、不同样品、不同环境下测量的结果均可以归一化成为散射截面的绝对值,从而可以互相定向比较^[34]。如图 7(b) 所示,我们将获得的自旋激发谱信号在第一布里渊区积分,并归一化为单位 Fe 离子的动态磁化率虚部 χ'' ,代表了自旋涨落的绝对强度随能量的分布。与图 7(a) 比较接近的色散关系相比, $\chi''(E)$ 在不同体系中差异巨大。 $\chi''(E)$ 的特征可以粗略划分为高能的巨大鼓包和低能的小鼓包,前者由面内的局域磁性相互作用决定,峰值位置可定义为带宽,后者由费米面附近巡游电子的散射决定^[142]。特别注意的是,低能的小鼓包并不是自旋共振模 (它应该在更低能量出现,如 $\text{BaFe}_2(\text{As}, \text{P})_2$ 体系^[136])。对于巡游性更强的 112 体系,低能的小鼓包要更加明显,甚至与高能的大鼓包几乎相当^[142]。在 NaFeAs 中的自旋激发带顶下移导致两个鼓包合为一体无法区分^[144]。

进一步将 $\chi''(E)$ 沿能量再积分,就得到了系统整体自旋涨落强度的绝对值——涨落磁矩 $\langle m^2 \rangle$, 如 BaFe_2As_2 为 $\langle m^2 \rangle = 3.6\mu_B^2/\text{Fe}$, CaLa-112 体系为 $\langle m^2 \rangle = 4.6\mu_B^2/\text{Fe}$ ^[117,142]。考虑到 BaFe_2As_2 还有 $\langle m_0^2 \rangle = 0.76\mu_B^2/\text{Fe}$ 的静态磁矩^[54], 所以它的总磁矩应该为 $4.36\mu_B^2/\text{Fe}$ 。图 8(a) 给出了目前已有的涨落磁矩和静态磁矩数据的铁砷化物超导体系,可以看出它们总磁矩为 3— $5\mu_B^2/\text{Fe}$ 。因此,不同铁砷化物体系虽然 $\chi''(E)$ 行为差异很大,但总的涨落磁矩基本在 $4\mu_B^2/\text{Fe}$ 左右,这大约是铜氧化物超导体总涨落磁矩 ($\langle m^2 \rangle \approx 1.9\mu_B^2/\text{Cu}$) 的两倍^[156,157,162,163]。由 $\langle m^2 \rangle = (g\mu_B)^2 S(S+1)$ 可以推断 (其中朗德因子 $g=2$), 铁基超导体的有效自旋 S 接近 1/2。这显然不满足纯局域模型,因为 Fe^{2+} 为 $3d^6$ 占据,局域模型下 $S=2$, 得 $\langle m^2 \rangle = 24\mu_B^2/\text{Fe}$ 。再次印证了铁

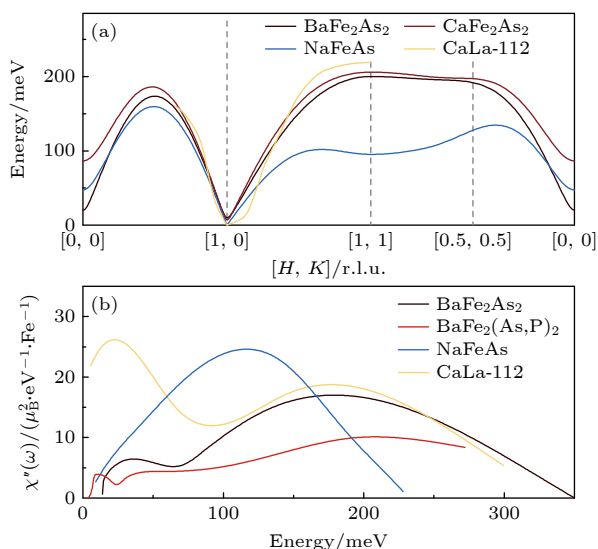


图 7 (a) 自旋激发谱色散关系; (b) 自旋激发强度的能量分布

Fig. 7. (a) Dispersion of spin excitations; (b) energy dependence of spin excitations.

砷化物超导体磁性更适合用中等关联的巡游模型来理解^[149]. 最后, 图 8(b) 中列出了不同材料的带宽 (即高能大鼓包的能量位置, 对应色散曲线顶部位置), 范围在 100—200 meV, 比铜氧化物超导体要低一些. 通过对同结构但不同掺杂材料的比较, 可以看出铁砷化物自旋激发带宽与 As 距离 Fe-Fe 平面的高度反相关. 这说明, As 的 4p 轨道与 Fe 的 3d 轨道存在一定的杂化效应, As 高度的降低有助于增强 Fe-Fe 面内磁关联, 导致带宽变大^[136,142,144]. 结合图 7(b), 我们发现带宽变大的同时伴随着高能自旋激发被抑制、低能自旋激发略微增强, 即巡游磁性涨落变强, 这可能对超导电性的形成有利.

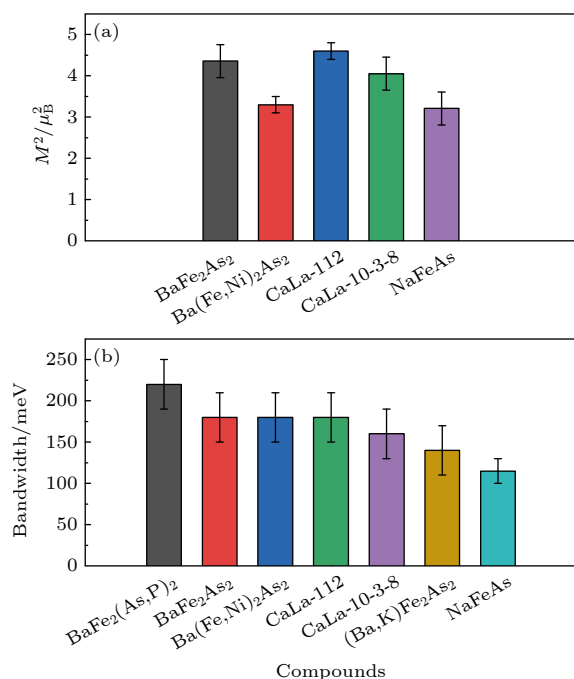


图 8 (a) 自旋激发谱积分强度; (b) 自旋激发谱的带宽对比
Fig. 8. (a) Total fluctuations strength of spin excitations; (b) band width of spin excitation in different compounds.

5 总结与展望

铁基超导体的多材料结构体系和复杂磁性相互作用为研究非常规超导的微观机理提供了绝佳平台, 特别是其自旋激发谱的行为既与铜氧化物超导体类似, 又在细节上有所不同. 结合两者在超导配对对称性等方面的差异, 有可能为建立高温超导统一磁性起源物理图像提供关键线索. 通过横向对比不同体系铁砷化物超导体中自旋激发谱, 我们可

以得出如下普适规律.

1) 无论铁砷化物的磁有序构型为哪种或是否存在静态磁有序, 其自旋激发出现的动量位置均在 $(\pi, 0)$ 和 $(0, \pi)$ 位置 (由 Fe 离子晶格的磁胞所定义).

2) 低能自旋激发在动量空间和自旋空间均存在明显的各向异性, 并与费米面的拓扑结构及轨道占据分布直接相关, 预示着不同自旋-轨道耦合下具有轨道选择特性的自旋激发.

3) 中子自旋共振模普遍存在于所有铁砷化物超体的超导态中, 其共振能量 E_R 与临界温度 T_c 呈简单线性正比关系: $E_R = 4.9k_B T_c$, 且具有普遍 c 方向择优特征. 自旋共振模的面内色散并不受到超导能隙所限制, 这与传统的自旋激子模型存在明显矛盾. 自旋共振模的面外色散则由 Fe-As 面间距所决定, 说明三维自旋关联效应不可忽略, 或许是厘清自旋涨落在超导电性中角色的关键.

4) 不同体系的自旋激发谱色散关系大同小异, 虽然局域的 Heisenberg 模型可以给出面内各向异性的最近邻有效交换相互作用和相似的次近邻有效交换相互作用, 但基于巡游磁性的关联 Hubbard 模型能够更准确地描述退孪晶后的自旋波行为, 而且从巡游磁性角度来理解不同体系中自旋激发的动量分布更为合理.

5) 自旋激发强度随能量的演化在不同体系中差异非常大, 表明巡游和局域磁性相互作用存在相互竞争关系. 然而其总磁矩大小基本在 $4\mu_B^2/\text{Fe}$ 左右, 说明有效自旋 $S = 1/2$ 更符合描述巡游特征占优的磁性相互作用. 自旋激发带宽范围在 100—200 meV, 或与 As 距离 Fe-Fe 平面的高度相关.

总之, 和准二维铜氧化物超导体中局域磁性贡献为主的自旋激发谱相比较, 铁基超导体的磁激发谱具有更加丰富的物理, 其中巡游磁性占据主导地位. 和铜氧化物超导体一样, 铁基超导体具有较强的自旋涨落强度、与超导相变直接相关的自旋共振模和体系差异较小的色散关系, 这为建立统一的自旋涨落驱动下的高温超导微观机理提供了实验数据支撑. 但同时需要特别注意, 在不同铁砷化物体系的自旋-轨道耦合作用下, 多轨道、多费米面、多能隙的变化导致其自旋激发出现多样性, 特别是三维自旋关联效应凸显, 这说明自旋相互作用驱动的层间配对和层内配对是同等重要的, 必须在相关的理论中给予充分的考虑. 我们注意到新近发现的镍

氧化物超导体, 其层间的超导配对可能占据主导, 这恰恰说明铁基超导体的微观机理可能介于铜基超导体和镍基超导体之间, 是重要的桥梁。

为了准确理解自旋相互作用在铁基超导电性的具体角色, 我们还需要给出更多自旋激发谱的细节特征, 特别是定量描述和多材料体系的互相印证十分重要. 我们希望在未来的研究中, 能够回答如下关键科学问题: 具体哪个轨道与自旋耦合强烈并能直接影响超导电性? 超导能隙的形成与自旋共振模出现及具体色散行为的因果关系是什么? 巡游磁性模型如何准确描述不同体系的自旋激发谱? 系统改变材料的微结构或掺杂方式会给自旋激发谱带来什么变化? 自旋激发的色散和整体强度与超导临界温度有什么定量联系? 我们期待铁基超导体自旋激发谱的系统深入研究, 最终能够为打开非常规超导机理的大门提供一把金钥匙。

参考文献

- [1] Stewart G R 2017 *Adv. Phys.* **66** 75
- [2] Norman M R 2011 *Science* **332** 196
- [3] Zhou X, Lee W S, Imada M, Trivedi N, Phillips P, Kee H Y, Torma P, Eremets M 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 462
- [4] Tran H, Vu T N 2023 *Phys. Rev. Materials* **7** 054805
- [5] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, Ksenofontov V, Shylin S I 2015 *Nature* **525** 73
- [6] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S, Besedin S P, Kuzovnikov M A, Mozaffari S, Balicas L, Balakirev F F, Graf D E, Prakapenka V B, Greenberg E, Knyazev D A, Tkacz M, Eremets E I 2019 *Nature* **569** 528
- [7] Zhong X, Tse J S, Hemley R J, Liu H 2022 *The Innovation* **3** 100226
- [8] Shan P F, Wang N N, Sun J P, Cheng J G 2021 *Physics* **50** 217 (in Chinese) [单鹏飞, 王宁宁, 孙建平, 程金光 2021 物理 **50** 217]
- [9] Sun Y, Liu H Y, Ma Y M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 017407 (in Chinese) [孙莹, 刘寒雨, 马琰铭 2021 物理学报 **70** 017407]
- [10] Li Z W, He X, Zhang C L, Lu K, Min B, Zhang J, Zhang S J, Zhao J F, Shi L C, Peng Y, Feng S M, Deng Z, Song J, Liu Q Q, Wang X C, Yu R C, Wang L H, Li Y Z, Bass J D, Prakapenka V, Chariton S, Liu H Z, Jin C Q 2023 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **66** 267411
- [11] Zhang K, Chen W, Zhang Y, Guo J, Chen S, Huang X, Cui T 2024 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **67** 238211
- [12] Gao M, Lu Z Y, Xiang T 2015 *Physics* **44** 421 (in Chinese) [高森, 卢仲毅, 向涛 2015 物理 **44** 421]
- [13] Stockert O, Steglich F 2011 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2** 79
- [14] Yang Y F 2014 *Physics* **43** 80 (in Chinese) [杨义峰 2014 物理 **43** 80]
- [15] White B D, Thompson J D, Maple M B 2015 *Physica C* **514** 246
- [16] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 17
- [17] Chen X H, Dai P C, Feng D L, Xiang T, Zhang F C 2014 *Nat. Sci. Rev.* **1** 371
- [18] Si Q M, Yu R, Abrahams E 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16017
- [19] Wu W, Cheng J G, Matsubayashi K, Kong P P, Lin F K, Jin C Q, Wang N L, Uwatoko Y, Luo J L 2014 *Nat. Commun.* **5** 5508
- [20] Cheng J G, Matsubayashi K, Wu W, Sun J P, Lin F K, Luo J L, Uwatoko Y 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 117001
- [21] Liu Z Y, Dong Q X, Yang P T, Shan P F, Wang B S, Sun J P, Dun Z L, Uwatoko Y, Chen G F, Dong X L, Zhao Z X, Chenget J G 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 187001
- [22] Yang P T, Dong Q X, Shan P F, Liu Z Y, Sun J P, Dun Z L, Uwatoko Y, Chen G F, Wang B S, Cheng J G 2022 *Chin. Phys. Lett.* **39** 067401
- [23] Li D F, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [24] Gu Q Q, Wen H H 2022 *The Innovation* **3** 100202
- [25] Ding X, Shen S C, Leng H Q, Xu M H, Zhao Y, Zhao J R, Sui X L, Wu X Q, Xiao H Y, Zu X T, Huang B, Luo H Q, Yu P, Qiao L 2022 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **65** 267411
- [26] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
- [27] Wang M, Wen H H, Wu T, Yao D X, Xiang T 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 077402
- [28] Luo H Q 2024 *Mod. Phys.* **36** 46 (in Chinese) [罗会仟 2024 现代物理知识 **36** 46]
- [29] Zhu Y H, Peng D, Zhang E K, Pan B Y, Chen X, Chen L X, Ren H F, Liu F Y, Hao Y Q, Li N, Xing Z F, Lan F J, Han J Y, Wang J J, Jia D H, Wo H L, Gu Y Q, Gu Y M, Ji L, Wang W B, Gou H Y, Shen Y, Ying T P, Chen X L, Yang W G, Cao H B, Zheng C L, Zeng Q S, Guo J G, Zhao J 2024 *Nature* **631** 531
- [30] Wang N N, Wang G, Shen X L, Hou J, Luo J, Ma X P, Yang H X, Shi L F, Dou J, Feng J, Yang J, Shi Y Q, Ren Z, Ma H M, Yang P T, Liu Z Y, Liu Y, Zhang H, Dong X L, Wang Y X, Jiang K, Hu J P, Nagasaki S, Kitagawa K, Calder S, Yan J Q, Sun J P, Wang B S, Zhou R, Uwatoko Y, Cheng J G 2024 *Nature* **634** 579
- [31] Zhang Y N, Su D J, Huang Y E, Shan Z Y, Sun H L, Huo M W, Ye K X, Zhang J W, Yang Z H, Xu Y K, Su Y, Li R, Smidman M, Wang M, Jiao L, Yuan H Q 2024 *Nat. Phys.* **20** 1269
- [32] Wu W, Luo Z, Yao D X, Wang M 2024 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **67** 117402
- [33] Stewart G R 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1589
- [34] Dai P C 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 855
- [35] Gong D L, Luo H Q 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 207407 (in Chinese) [龚冬良, 罗会仟 2018 物理学报 **67** 207407]
- [36] Luo H Q 2017 *Chin. Sci. Bull.* **62** 3955
- [37] Gong D L, Yi M, Wang M, Xie T, Zhang W L, Danilkin S, Deng G C, Liu X Z, Park J T, Ikeuchi K, Kamazawa K, Mo S K, Hashimoto M, Lu D H, Zhang R, Dai P C, Birgeneau R J, Li S L, Luo H Q 2022 *Front. Phys.* **10** 886459
- [38] Dai P C, Hu J P, Dagotto E 2012 *Nat. Phys.* **8** 709
- [39] Luo H Q, Zhang R, Laver M, Yamani Z, Wang M, Lu X Y, Wang M Y, Chen Y C, Li S L, Chang S, Lynn J W, Dai P C 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 247002
- [40] Lu X Y, Gretarsson H, Zhang R, Liu X R, Luo H Q, Tian W, Laver M, Yamani Z, Kim Y J, Nevidomskyy A H, Si Q M, Dai P C 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 257001
- [41] Iyo A, Kawashima K, Kinjo T, Nishio T, Ishida S Y, Fujihisa H, Gotoh Y, Kihou K, Eisaki H, Yoshida Y 2016 *J.*

- Am. Chem. Soc.* **138** 3410
- [42] Meier W R, Kong T, Bud'ko S L, Canfield P C 2017 *Phys. Rev. Materials* **1** 013401
- [43] Kreyssig A, Wilde J M, Böhmer A E, Tian W, Meier W R, Li B, Ueland B G, Xu M Y, Bud'ko S L, Canfield P C, McQueeney R J, Goldman A I 2018 *Phys. Rev. B* **97** 224521
- [44] Wang Z C, He C Y, Wu S Q, Tang Z T, Liu Y, Ablimit A, Feng C M, Cao G H 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 7856
- [45] Wang T, Chu J N, Jin H, Feng J X, Wang L L, Song Y K, Zhang C, Xu X G, Li W, Li Z J, Hu T, Jiang D, Peng W, Liu X S, Mu G 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 13925
- [46] Wang Z C, He C Y, Wu S Q, Tang Z T, Liu Y, Ablimit A, Tao Q, Feng C M, Xu Z A, Cao G H 2017 *J. Phys.: Condens. Matter* **29** 11LT01
- [47] Wang Z C, He C Y, Wu S Q, Tang Z T, Liu Y, Cao G H 2017 *Chem. Mater.* **29** 1805
- [48] Wu S Q, Wang Z C, He C Y, Tang Z T, Liu Y, Cao G H 2017 *Phys. Rev. Materials* **1** 044804
- [49] Sun Y L, Jiang H, Zhai H F, Bao J K, Jiao W H, Tao Q, Shen C Y, Zeng Y W, Xu Z A, Cao G H 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 12893
- [50] Zhang C, Wu Q Y, Hong W S, Liu H, Zhu S X, Song J J, Zhao Y Z, Wu F Y, Liu Z T, Liu S Y, Yuan Y H, Huang H, He J, Li S L, Liu H Y, Duan Y X, Luo H Q, Meng J Q 2022 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **65** 237411
- [51] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [52] de la Cruz C, Huang Q, Lynn J W, Li J Y, Ratcliff W II, Zarestky J L, Mook H A, Chen G F, Luo J L, Wang N L, Dai P C 2008 *Nature* **453** 899
- [53] Chen X H, Wu T, Wu G, Liu R H, Chen H, Fang D F 2008 *Nature* **453** 761
- [54] Huang Q, Qiu Y, Bao W, Green M A, Lynn J W, Gasparovic Y C, Wu T, Wu G, Chen X H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 257003
- [55] Rotter M, Tegel M, Johrendt D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107006
- [56] Luo H Q, Wang Z S, Yang H, Cheng P, Zhu X Y, Wen H H 2008 *Supercond. Sci. Technol.* **21** 125014
- [57] Chen Y C, Lu X Y, Wang M, Luo H Q, Li S L 2011 *Supercond. Sci. Technol.* **24** 065004
- [58] Katayama N, Kudo K, Onari S, Mizukami T, Sugawara K, Sugiyama Y, Kitahama Y, Iba K, Fujimura K, Nishimoto N, Nohara M, Sawa H 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 123702
- [59] Xie T, Gong D L, Zhang W L, Gu Y H, Huesges Z, Chen D F, Liu Y T, Hao L J, Meng S Q, Lu Z L, Li S L, Luo H Q 2017 *Supercond. Sci. Technol.* **30** 095002
- [60] Ni N, Straszheim W E, Williams D J, Tanatar M A, Prozorov R, Bauer E D, Ronning F, Thompson J D, Cava R J 2013 *Phys. Rev. B* **87** 060507
- [61] Jiang S, Liu C, Cao H B, Birol T, Allred J M, Tian W, Liu L, Cho K, Krogstad M J, Ma J, Taddei K M, Tanatar M A, Hoesch M, Prozorov R, Rosenkranz S, Uemura Y J, Kotliar G, Ni N 2016 *Phys. Rev. B* **93** 054522
- [62] Jiang S, Liu L, Schütt M, Hallas A M, Shen B, Tian W, Emmanouilidou E, Shi A S, Luke G M, Uemura Y J, Fernandes R M, Ni N 2016 *Phys. Rev. B* **93** 174513
- [63] Sun Y, Ablimit A, Bao J, Jiang H, Zhou J, Cao G H 2013 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **14** 055008
- [64] Ni N, Allred J M, Chan B C, Cava R J 2011 *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **108** E1019
- [65] Sapkota A, Tucker G S, Ramazanoglu M, Tian W, Ni N, Cava R J, McQueeney R J, Goldman A I, Kreyssig A 2014 *Phys. Rev. B* **90** 100504(R)
- [66] Wu Q Y, Zhang C, Li Z Z, Hong W S, Liu H, Song J J, Zhao Y Z, Yuan Y H, Meng J Q 2023 *Phys. Rev. B* **108** 205136
- [67] Sato M, Kawamata T, Kobayashi Y, Yasui Y, Iida T, Suzuki K, Itoh M, Moyoshi T, Motoya K, Kajimoto R, Nakamura M, Inamura Y, Arai M 2011 *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** 093709
- [68] Ikeuchi K, Kobayashi Y, Suzuki K, Itoh M, Kajimoto R, Bourges P, Christianson A D, Nakamura H, Machida M, Sato M 2014 *JPS Conf. Proc.* **3** 015043
- [69] Fernandes R M, Kivelson S A, Berg E 2016 *Phys. Rev. B* **93** 014511
- [70] Allred J M, Taddei K M, Bugaris D E, Krogstad M J, Lapidus S H, Chung D Y, Claus H, Kanatzidis M G, Brown D E, Kang J, Fernandes R M, Eremin I, Rosenkranz S, Chmaissem O, Osborn R 2016 *Nat. Phys.* **12** 493
- [71] Böhmer A E, Hardy F, Wang L, Wolf T, Schweiss P, Meingast C 2015 *Nat. Commun.* **6** 7911
- [72] Taddei K M, Allred J M, Bugaris D E, Lapidus S, Krogstad M, Claus H, Chung D Y, Kanatzidis M, Osborn R, Rosenkranz S, Chmaissem O 2017 *Phys. Rev. B* **95** 064508
- [73] Taddei K M, Allred J M, Bugaris D E, Lapidus S, Krogstad M J, Stadel R, Claus H, Chung D Y, Kanatzidis M G, Rosenkranz S, Osborn R, Chmaissem O 2016 *Phys. Rev. B* **93** 134510
- [74] Meier W R, Ding Q P, Kreyssig A, Bud'ko S L, Sapkota A, Kothapalli K, Borisov V, Valentí R, Batista C D, Orth P P, Fernandes R M, Goldman A I, Furukawa Y, Böhmer A E, Canfield P C 2018 *npj Quantum Mater.* **3** 5
- [75] Xie T, Wei Y, Gong D L, Fennell T, Stuhr U, Kajimoto R, Ikeuchi K, Li S L, Hu J P, Luo H Q 2008 *Phys. Rev. Lett.* **120** 267003
- [76] Xie T, Liu C, Bourdarot F, Regnault L P, Li S L, Luo H Q 2020 *Phys. Rev. Research* **2** 022018(R)
- [77] Liu C, Bourges P, Sidis Y, Xie T, He G H, Bourdarot F, Danilkin S, Ghosh H, Ghosh S, Ma X Y, Li S L, Li Y, Luo H Q 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 137003
- [78] Hong W S, Song L X, Liu B, Li Z Z, Zeng Z Y, Li Y, Wu D S, Sui Q T, Xie T, Danilkin S, Ghosh H, Ghosh A, Hu J P, Zhao L, Zhou X J, Qiu X G, Li S L, Luo H Q 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 117002
- [79] Lu X Y, Scherer D D, Tam D W, Zhang W L, Zhang R, Luo H Q, Harriger L W, Walker H C, Adroja D T, Andersen B M, Dai P C 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 067002
- [80] Canfield P C, Bud'ko S L 2010 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1** 27
- [81] Zhou H L, Zhang Y H, Li Y, Li S L, Hong W S, Luo H Q 2022 *Chin. Phys. B* **31** 117401
- [82] Wang L, Hardy F, Böhmer A E, Wolf T, Schweiss P, Meingast C 2016 *Phys. Rev. B* **93** 014514
- [83] Goko T, Aczel A A, Baggio-Saitovitch E, Bud'ko S L, Canfield P C, Carlo J P, Chen G F, Dai P C, Hamann A C, Hu W Z, Kageyama H, Luke G M, Luo J L, Nachumi B, Ni N, Reznik D, Sanchez-Candela D R, Savici A T, Sikes K J, Wang N L, Wiebe C R, Williams T J, Yamamoto T, Yu W, Uemura Y J 2009 *Phys. Rev. B* **80** 024508
- [84] Li L J, Luo Y K, Wang Q B, Chen H, Ren Z, Tao Q, Li Y K, Lin X, He M, Zhu Z W 2009 *New J. Phys.* **11** 025008
- [85] Ni N, Thaler A, Yan J Q, Kracher A, Colombier E, Bud'ko S L, Canfield P C, Hammahs S T 2010 *Phys. Rev. B* **82** 024519
- [86] Jiang S, Xing H, Xuan G F, Wang C, Ren Z, Feng C, Dai J

- H, Xu Z A, Cao G H 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 382203
- [87] Hu D, Lu X Y, Zhang W L, Luo H Q, Li S L, Wang P P, Chen G F, Han F, Banjara S R, Sapkota A, Kreyssig A, Goldman A I, Yamani Z, Niedermayer C, Skoulatos M, Georgii R, Keller T, Wang P, Yu W Q, Dai P C 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 157002
- [88] Kasahara S, Shibauchi T, Hashimoto K, Ikada K, Tonegawa S, Okazaki R, Ikeda H, Takeya H, Hirata K, Terashima T, Matsuda Y 2010 *Phys. Rev. B* **81** 184519
- [89] Zhang C L, Wang M, Luo H Q, Wang M Y, Liu M S, Zhao J, Abernathy D L, Maier T A, Marty K, Lumsden M D, Chi S X, Chang S, Rodriguez-Rivera J A, Lynn J W, Xiang T, Hu J P, Dai P C 2011 *Sci. Rep.* **1** 115
- [90] Wang M, Zhang C L, Lu X Y, Tan G T, Luo H Q, Song Y, Wang M Y, Zhang X T, Goremychkin E A, Perring T G, Maier T A, Yin Z P, Haule K, Kotliar G, Dai P C 2013 *Nat. Commun.* **4** 2874
- [91] Luo H Q, Lu X Y, Zhang R, Wang M, Goremychkin E A, Adroja D T, Danilkin S, Deng G C, Yamani Z, Dai P C 2013 *Phys. Rev. B* **88** 144516
- [92] Lipscombe O J, Harriger L W, Freeman P G, Enderle M, Zhang C L, Wang M Y, Egami T, Hu J P, Xiang T, Norman M R, Dai P C 2010 *Phys. Rev. B* **82** 064515
- [93] Steffens P, Lee C H, Qureshi N, Kihou K, Iyo A, Eisaki H, Braden M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 137001
- [94] Luo H Q, Wang M, Zhang C L, Lu X Y, Regnault L P, Zhang R, Li S L, Hu J P, Dai P C 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 107006
- [95] Zhang C L, Song Y, Regnault L P, Su Y X, Enderle M, Kulda J, Tan G T, Sims Z C, Egami T, Si Q M, Dai P C 2014 *Phys. Rev. B* **90** 140502(R)
- [96] Song Y, Wang W Y, Zhang C L, Gu Y H, Lu X Y, Tan G T, Su Y X, Bourdarot F, Christianson A D, Li S L, Dai P C 2017 *Phys. Rev. B* **96** 184512
- [97] Song Y, Man H R, Zhang R, Lu X Y, Zhang C L, Wang M, Tan G T, Regnault L P, Su Y X, Kang J, Fernandes R M, Dai P C 2016 *Phys. Rev. B* **94** 214516
- [98] Waßer F, Park J T, Aswartham S, Wurmehl S, Sidis Y, Steffens P, Schmalzl K, Büchner B, Braden M 2019 *npj Quantum Mater.* **4** 59
- [99] Rossat-Mignod J, Regnault L P, Vettier C, Bourges P, Burlet P, Bossy J, Henry J Y, Lapertot G 1991 *Phys. C: Supercond.* **185** 86
- [100] Scalapino D J 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1383
- [101] Sidis Y, Pailhès S, Hinkov V, Fauqué B, Ulrich C, Capogna L, Ivanov A, Regnault L P, Keimer B, Bourges P 2007 *C. R. Phys.* **8** 745
- [102] Yu G, Li Y, Motoyama E M, Greven M 2009 *Nat. Phys.* **5** 873
- [103] Xie T, Gong D L, Ghosh H, Ghosh A, Soda M, Masuda T, Itoh S, Bourdarot F, Regnault L P, Danilkin S, Li S L, Luo H Q 2008 *Phys. Rev. Lett.* **120** 137001
- [104] Adroja D T, Blundell S J, Lang F, Luo H Q, Wang Z C, Cao G H 2020 *J. Phys.: Condens. Matter* **32** 435603
- [105] Inosov D S, Park J T, Bourges P, Sun D L, Sidis Y, Schneidewind A, Hradil K, Haug D, Lin C T, Keimer B, Hinkov V 2010 *Nat. Phys.* **6** 178
- [106] Liu T J, Hu J, Qian B, Fobes D, Mao Z Q, Bao W, Reehuis M, Kimber S A J, Prokes K, Matas S, Argyriou D N, Hiess A, Rotaru A, Pham H, Spinu L, Qiu Y, Thampy V, Savici A T, Rodriguez J A, Broholm C 2010 *Nat. Mater.* **9** 718
- [107] Zhao J, Rotundu C R, Marty K, Matsuda M, Zhao Y, Setty C, Bourret-Courchesne E, Hu J, Birgeneau R J 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 147003
- [108] Zhang C L, Li H F, Song Y, Su Y X, Tan G T, Netherton T, Redding C, Carr S V, Sobolev O, Schneidewind A, Faulhaber E, Harriger L W, Li S L, Lu X Y, Yao D X, Das T, Balatsky A V, Brückel T, Lynn J W, Dai P C 2013 *Phys. Rev. B* **88** 064504
- [109] Wang Q, Shen Y, Pan B Y, Hao Y Q, Ma M W, Zhou F, Steffens P, Schmalzl K, Forrest T R, Abdel-Hafiez M, Chen X J, Chareev D A, Vasiliev A N, Bourges P, Sidis Y, Cao H B, Zhao J 2016 *Nat. Mater.* **15** 159
- [110] Ma M, Wang L, Bourges P, Sidis Y, Danilkin S, Li Y 2017 *Phys. Rev. B* **95** 100504(R)
- [111] Wang M, Luo H Q, Zhao J, Zhang C L, Wang M, Marty K, Chi S X, Lynn J W, Schneidewind A, Li S L, Dai P C 2010 *Phys. Rev. B* **81** 174524
- [112] Park J T, Inosov D S, Yaresko A, Graser S, Sun D L, Bourges Ph, Sidis Y, Li Y, Kim J H, Haug D, Ivanov A, Hradil K, Schneidewind A, Link P, Faulhaber E, Glavatsky I, Lin C T, Keimer B, Hinkov V 2010 *Phys. Rev. B* **82** 134503
- [113] Christianson A D, Goremychkin E A, Osborn R, Rosenkranz S, Lumsden M D, Malliakas C D, Todorov I S, Claus H, Chung D Y, Kanatzidis M G, Bewley R I, Guidi T 2008 *Nature* **456** 930
- [114] Qiu Y M, Bao W, Zhao Y, Broholm C, Stanev V, Tesanovic Z, Gasparovic Y C, Chang S, Hu J, Qian B, Fang M H, Mao Z Q 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 067008
- [115] Shen S D, Zhang X W, Wo H L, Shen Y, Feng Y, Schneidewind A, Čermák P, Wang W B, Zhao J 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 017001
- [116] Ma M W, Bourges P, Sidis Y, Ivanov A, Chen G F, Ren Z A, Li Y 2023 *Phys. Rev. B* **107** 184516
- [117] Harriger L W, Lipscombe O J, Zhang C L, Luo H Q, Wang M, Marty K, Lumsden M D, Dai P C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 054511
- [118] Guo J Q, Yue L, Iida K, Kamazawa K, Chen L, Han T T, Zhang Y, Li Y 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 017001
- [119] Chubukov A V, Efremov D V, Eremin I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134512
- [120] Maier T A, Scalapino D J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 020514(R)
- [121] Maier T A, Graser S, Scalapino D J, Hirschfeld P 2009 *Phys. Rev. B* **79** 134520
- [122] Das T, Balatsky A V 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 157004
- [123] Mazin I I, Schmalian J 2009 *Physica C* **469** 614
- [124] Richard P, Sato T, Nakayama K, Takahashi T, Ding H 2011 *Rep. Prog. Phys.* **74** 124512
- [125] Seo K, Bernevig B A, Hu J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 206404
- [126] Hirschfeld P J, Korshunov M M, Mazin I I 2011 *Rep. Prog. Phys.* **74** 124508
- [127] Wang F, Lee D H 2011 *Science* **332** 200
- [128] Parish M M, Hu J, Bernevig B A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 144514
- [129] Onari S, Kontani H, Sato M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 060504(R)
- [130] Onari S, Kontani H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 137001
- [131] Kontani H, Onari S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 157001
- [132] Takeuchi L, Yamakawa Y, Kontani H 2018 *Phys. Rev. B* **98** 165143
- [133] Kontani H, Tazai R, Yamakawa Y, Onari S 2021 *Adv. Phys.* **70** 355
- [134] Kim M G, Tucker G S, Pratt D K 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 177002

- [135] Zhang R, Wang W Y, Maier T A, Wang M, Stone M B, Chi S, Winn B, Dai P C 2018 *Phys. Rev. B* **98** 060502(R)
- [136] Hu D, Yin Z P, Zhang W L, Ewings R A, Ikeuchi K, Nakamura M, Roessli B, Wei Y, Zhao L X, Chen G F, Li S L, Luo H Q, Haule K 2016 *Phys. Rev. B* **94** 094504
- [137] Xie T, Liu C, Fennell T, Stuhr U, Li S L, Luo H Q 2020 *Chin. Phys. B* **30** 127402
- [138] Zhang C L, Yu R, Su Y X, Song Y, Wang M Y, Tan G T, Egami T, Fernandez-Baca JA, Faulhaber E, Si Q M, Dai P C 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 207002
- [139] Wang M, Yi M, Sun H L, Valdivia P, Kim M G, Xu Z J, Berlijn T, Christianson A D, Chi S X, Hashimoto M, Lu D H, Li X D, Bourret-Courchesne E, Dai P C 2016 *Phys. Rev. B* **93** 205149
- [140] Hong W S, Zhou H L, Li Z Z, Li Y, Stuhr U, Pokhriyal A, Ghosh H, Tao Z, Lu X Y, Hu J P, Li S L, Luo H Q 2023 *Phys. Rev. B* **107** 224514
- [141] Ye Z R, Zhang Y, Chen F, Xu M, Jiang J, Niu X H, Wen C H P, Xing L Y, Wang X C, Jin C Q, Xie B P, Feng D L 2014 *Phys. Rev. X* **4** 031041
- [142] Xie T, Liu C, Kajimoto R, Ikeuchi K, Li S L, Luo H Q 2022 *J. Phys.: Condens. Matter* **34** 474001
- [143] Luo H Q, Yamani Z, Chen Y C, Lu X Y, Wang M, Li S L, Maier T A, Danilkin S, Adroja D T, Dai P C 2012 *Phys. Rev. B* **86** 024508
- [144] Zhang C, Harriger L W, Yin Z P, Lü W C, Wang M, Tan G T, Song Y, Abernathy D L, Tian W, Egami T, Haule K, Kotliar G, Dai P C 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 217202
- [145] Zhao J, Adroja D T, Yao D X, Bewley R, Li S L, Wang X F, Wu G, Chen X H, Dai P C 2009 *Nat. Phys.* **5** 555
- [146] Zhao J, Ratcliff W, Lynn J W, Chen G F, Luo J L, Wang N L, Hu J P, Dai P C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 140504(R)
- [147] Harriger L W, Luo H Q, Liu M S, Frost C, Hu J P, Norman M R, Dai P C 2011 *Phys. Rev. B* **84** 054544
- [148] Harriger L W, Liu M S, Luo H Q, Ewings R A, Frost C D, Perring T G, Dai P C 2012 *Phys. Rev. B* **86** 140403(R)
- [149] Liu M S, Harriger L W, Luo H Q, Wang M, Ewings R A, Guidi T, Park H W, Haule K, Kotliar G, Hayden S M, Dai P C 2012 *Nat. Phys.* **8** 376
- [150] Lu X Y, Park J T, Zhang R, Luo H Q, Nevidomskyy A N, Si Q M, Dai P C 2014 *Science* **345** 657
- [151] Song Y, Lu X Y, Abernathy D L, Tam D W, Niedziela J L, Tian W, Luo H Q, Si Q M, Dai P C 2015 *Phys. Rev. B* **92** 180504(R)
- [152] Zhang C L, Park J T, Lu X Y, Yu R, Li Y, Zhang W L, Zhao Y, Lynn J W, Si Q M, Dai P C 2015 *Phys. Rev. B* **91** 104520
- [153] Zhang W L, Park J T, Lu X Y, Wei Y, Ma X Y, Hao L J, Dai P C, Meng Z Y, Yang Y F, Luo H Q, Li S L 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 227003
- [154] Tam D W, Yin Z P, Xie Y F, Wang W Y, Stone M B, Adroja D T, Walker H C, Yi M, Dai P C 2020 *Phys. Rev. B* **102** 054430
- [155] Tam D W, Wang W Y, Zhang L, Song Y, Zhang R, Carr S V, Walker H C, Perring T G, Adroja D T, Dai P C 2019 *Phys. Rev. B* **99** 134519
- [156] Tranquada J M, Xu G, Zalitznyak I A 2014 *J. Magn. Magn. Mater.* **350** 148
- [157] Fujita M, Hiraka H, Matsuda M, Matsuura M, Tranquada J M, Wakimoto S, Xu G, Yamada K 2012 *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** 011007
- [158] Zhu Z H, Pan B L, Nie L P, Ni J M, Yang Y X, Chen C S, Jiang C Y, Huang Y Y, Cheng E J, Yu Y J, Miao J J, Hillier A D, Chen X H, Wu T, Zhou Y, Li S Y, Shu L 2023 *The Innovation* **4** 100459
- [159] Zeng Z Y, Zhou C K, Zhou H L, Han L K, Chi R Z, Li K, Kofu M, Nakajima K, Wei Y, Zhang W L, Mazzone D G, Meng Z Y, Li S L 2024 *Nat. Phys.* **20** 1097
- [160] Sheng J M, Wang L, Jiang W R, Ge H, Zhao N, Li T T, Kofu M, Yu D H, Zhu W, Mei J W, Wang Z T, Wu L S 2024 arXiv: 2402.07730 [cond-mat.str-el]
- [161] Wu D S, Jia J J, Yang J G, Hong W S, Shu Y J, Miao T M, Yan H T, Rong H T, Ai P, Zhang X, Yin C H, Li C L, Zhang S J, Zhang F F, Yang F, Wang Z M, Zong N, Liu L J, Li R K, Wang X Y, Peng Q J, Mao H Q, Liu G D, Li S L, Luo H Q, Wu X X, Xu Z Y, Zhao L, Zhou X J 2024 *Nat. Phys.* **20** 571
- [162] Headings N S, Hayden S M, Coldea R, Perring T G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 247001
- [163] Hayden S M, Aeppli G, Mook H A, Perring T G, Mason T E, Cheong S W, Fisk Z 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1344

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy

Spin excitation spectra of iron pnictide superconductors^{*}LI Zezhong¹⁾²⁾ HONG Wenshan¹⁾ XIE Tao³⁾ LIU Chang¹⁾ LUO Huiqian^{1)†}¹⁾ (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)²⁾ (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)³⁾ (*School of Physics, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China*)

(Received 1 November 2024; revised manuscript received 20 November 2024)

Abstract

Spin fluctuations are often considered the most likely candidates for superconducting electron pairing media in unconventional superconductors. The iron-based superconductors provide a wide range of opportunities for studying the mechanism of unconventional superconductivity, as they have many systems with different structures and rich magnetisms. Taking the iron pnictide superconductors for example, this review summarizes the inelastic neutron scattering results of the spin excitation spectrum of iron-based superconductors, especially for their common features.

Firstly, we introduce the direct connection between the low-energy spin excitations and superconductivity, which is so called the neutron spin resonance mode. This mode widely exists in the superconducting states of all iron-based superconductors, where the resonance energy E_R is linearly proportional to the critical temperature T_c : $E_R = 4.9k_B T_c$, and it has a universal c -axis preferred characteristic. The in-plane dispersion of spin resonance mode is not limited by the superconducting energy gap, which is in contrast to the traditional spin exciton model. The out-of plane dispersion of spin resonance mode is determined by the Fe-As interplanar distance, indicating that the three-dimensional spin correlation effect cannot be ignored, which may be the key to clarifying the role of spin fluctuations in superconductivity.

Secondly, we summarize the energy dispersion, intensity distribution, and total fluctuating moment for high energy spin excitations. Although the Heisenberg model can roughly describe the similar dispersions in different systems based on the anisotropic in-plane nearest neighbor effective exchange couplings and the similar second nearest neighbor effective exchange coupling, the correlated Hubbard model based on itinerant magnetism can more accurately describe the spin wave behavior after degeneracy, thus the spin excitations are more likely to be understood from the perspective of itinerant magnetism. The spin excitation intensity varies greatly with energy in different systems, indicating a competitive relationship between itinerant and localized magnetic interactions. However, the total fluctuating moments are generally the same, indicating that the effective spin $S = 1/2$. The spin excitation bandwidth is in a range of 100–200 meV, probably is correlated with the height of As away from the Fe-Fe plane.

Finally, we make a comprehensive comparison of the spin excitations in iron-based superconductors and copper oxide superconductors. The spin excitation spectra of iron-based superconductors have much richer physics than cuprates, due to the complex physics of multiple orbitals, Fermi surfaces, and energy gaps. These phenomena lead to the diversity of spin excitations, especially the prominent three-dimensional spin correlation effect. This indicates that interlayer pairing and intra layer pairing driven by spin interactions are equally important and must be fully considered in microscopic theories of high- T_c superconductivity.

Keywords: iron-based superconductors, high temperature superconductivity, inelastic neutron scattering, spin excitation spectrum, spin fluctuations

PACS: 74.70.Xa, 75.30.Gw, 78.70.Nx, 75.40.Gb**DOI:** 10.7498/aps.74.20241534**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241534

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2023YFA1406100, 2018YFA0704200) and the Strategic Priority Research Program (B) of the Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. XDB25000000, XDB33000000, GJTD-2020-01).

[†] Corresponding author. E-mail: hqluo@iphy.ac.cn

专题: 关联电子材料与散射谱学

铜氧化物超导体电荷序的共振 X 射线散射研究进展*

陈莹 闫裕杰 武岳彤 王奇思†

(香港中文大学物理系, 香港 999077)

(2024 年 10 月 8 日收到; 2025 年 1 月 22 日收到修改稿)

非常规超导电性通常与一系列复杂的物质态相互竞争或共存. 在铜氧化物超导材料中, 存在自旋序、电荷序、赝能隙态和奇异金属相等多种物质态. 理解它们之间的关系是解决高温超导机理问题的基础. 最近的研究结果表明, 电荷序关联在铜氧化物体系中普遍存在, 并且覆盖了相图的广泛区域, 成为高温超导研究的重点. 本文总结了共振 X 射线散射对铜氧化物中电荷序的研究进展, 聚焦于具有能量分辨的非弹性散射实验, 着重介绍了关于高温动态电荷序关联的研究, 以及结合单轴应力对电荷序进行调控的工作. 基于这些结果, 讨论了铜氧化物电荷序的微观机制、结构和对称性, 以及电荷序对超导和正常态的可能影响, 并对未来的研究方向进行了展望.

关键词: 铜氧化物, 高温超导, 电荷序, 共振 X 射线散射**PACS:** 74.72.-h, 78.70.Ck, 71.45.Lr**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241402**DOI:** 10.7498/aps.74.20241402

1 引言

铜氧化物高温超导电性的发现至今已近四十年. 大量研究结果表明, 解决高温超导问题的关键之一在于对这一体系所呈现出的各种量子物态的表征和理解^[1]. 如图 1 所示, 铜氧化物超导体的母体化合物为具有反铁磁有序的莫特 (Mott) 绝缘体. 掺杂空穴或电子会抑制反铁磁序, 引发超导电性的出现. 随着载流子浓度的进一步增加, 体系会过渡到费米液体金属相. 在欠掺杂区域, 正常态中存在一个赝能隙态, 表现为电子态密度的部分损失. 在最佳掺杂和过掺杂的正常态中, 还存在奇异金属相, 其热力学及输运性质偏离费米液体行为. 此外, 铜氧化物超导体中还广泛存在电荷序关联 (charge-order correlation)^①, 其序参量在掺杂浓度 $p = 1/8$ 附近最强, 并与超导相存在竞争. 这些物质

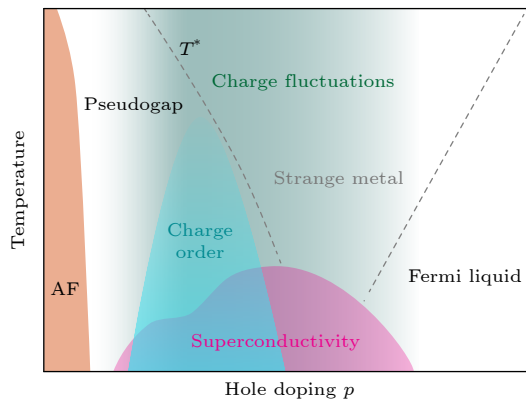


图 1 空穴型掺杂铜氧化物超导体的典型相图. 灰色长虚线标记赝能隙出现的温度 T^* . 灰色短虚线指示奇异金属和费米液体相的过渡区域. 灰绿色阴影示意电荷密度涨落出现的区域. AF 表示反铁磁有序

Fig. 1. Typical phase diagram for hole-doped cuprates. The gray dashed line marks the pseudogap onset temperature T^* . The gray dotted line indicates the crossover from the strange metal phase to the Fermi liquid state.

* 香港特别行政区研究拨款委员会 (批准号: ECS 24306223) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qwang@cuhk.edu.hk

态的共存反映了铜氧化物中晶格、电荷、自旋和轨道等多种自由度对其低能物理性质的复杂影响. 全面理解这些物质态的产生机制及其相互关系, 成为目前研究的热点, 也是揭示高温超导机制面临的重要任务.

近年来, 随着研究的不断深入, 尤其是得益于共振非弹性 X 射线散射实验技术的进步, 人们对铜氧化物中的电荷序有了很多新的认识. 其中包括发现覆盖相图广泛区域的短程电荷关联 (charge correlation)、电荷序的集体激发及与之相关的量子临界行为, 及电声耦合 (electron-phonon coupling) 与电荷序的关系等. 这些发现表明, 除了静态电荷序与超导相存在竞争之外, 电荷关联很可能与铜氧化物诸多奇特的正常态及超导态性质密切相关. 本文回顾了共振 X 射线散射对铜氧化物超导体中电荷序的研究进展, 尤其是基于具有能量分辨的非弹性散射相关的工作, 着重介绍了近年来对高温及动态电荷序关联的研究, 以及利用单轴应力对电荷序体系进行调控的实验探索. 最后, 总结了当前仍面临的主要问题, 并对未来的研究方向进行了展望.

2 电荷序及电荷密度波

2.1 电荷序的基本图像

一般来说, 电荷序是指材料中的价电荷产生了周期性的调制, 同时伴随着原子位置的扰动. 这种调制可以是公度的也可以是非公度的. 电荷序是一种基本的物理现象, 但其微观机制及特征具有很强的材料依赖性. 电荷序常见于低维金属材料中, 如准一维材料 NbSe_3 ^[2,3] 和 $(\text{TaSe}_4)_2\text{I}$ ^[4], 以及过渡金属二硫化物 NbSe_2 ^[5] 和 TaS_2 ^[6] 等二维层状材料. 在一维金属中, 费米面嵌套导致的电子不稳态可以驱动电荷密度产生新的周期性调制, 这种现象被称为电荷密度波 (charge density wave, CDW)^[7,8]. 该过程同时导致声子能量的软化和结构相变的发生. 在二维材料中, 上述电子态图像并不严格适用. 有研究认为, 具有动量依赖性的电声耦合对于电荷序的产生具有重要作用^[9]. 相比费米面嵌套, 电声相互作用涉及到晶格和电子间的非弹性散射, 也可能引发声子的重整化和结构相变^[10]. 在具有强电子关联的体系中, 存在多种相互作用的竞争, 电荷序的产生机制往往更为复杂. 本文关注的铜氧化物超导体就属于这类材料. 现有研究结果表明, 不同

于上述金属材料, 铜氧化物中电子间相互作用对电荷序的产生具有重要作用. 然而, 其他机制, 包括费米面嵌套和电声耦合在其中是否起到作用, 目前仍然没有确切答案. 无法用简单费米面嵌套理解的电荷序有时也被称为“非常规电荷序”. 除了铜氧化物这种涉及多种相互作用的情况外, 引发非常规电荷序的可能机制还包括激子绝缘体^[11] 和姜-泰勒效应 (Jahn-Teller effect)^[12] 等. 关于铜氧化物中电荷序产生机制的讨论将在本文后续部分详细介绍.

2.2 电荷序的实验探测

电荷序的出现通常伴随材料多种物理性质的变化, 因此多种实验手段可以对电荷序进行直接或间接探测. 但是, 每种手段都有各自的优缺点, 需要结合起来相互补充印证. 比如电荷序的产生有可能导致费米面重构以及输运性质的改变, 因此霍尔系数和热电势等物性可能在电荷序出现时发生变化^[13]. 通过输运性质的变化探测电荷序比较间接, 有时无法完全排除其他因素, 如自旋序、轨道序、拓扑序或结构相变的可能. 扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscopy, STM) 可以探测电荷序的实空间结构, 通过测量原子位置或局域电子态密度的空间调制给出电荷序的图像^[14,15]. STM 探测电荷序的主要局限在于其表面敏感性: 一方面, 样品表面的平整度要求比较高 (原子尺度平整); 另一方面, 难以区分测量结果是来自样品的体性质还是表面态. 核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 也可以在实空间探测电荷密度调制^[16,17], 对局域电子结构变化具有很高的灵敏度, 并且能够反映材料的体性质. 另外, NMR 测量的特征能量范围一般在微电子伏特 (μeV), 对静态有序更加敏感. NMR 的局限在于其测量需要在外加强磁场下进行, 可能引发物理性质的变化.

电荷序通常伴随周期性的晶格畸变. 基于这一特点, 可以利用 X 射线或中子衍射等手段探测晶格周期的变化, 在倒空间对电荷序进行研究. 另一方面, 利用共振 X 射线散射 (resonant X-ray scattering, RXS) 可以直接对电荷关联进行探测, 给出电荷密度空间调制的信息. 相比于非共振 X 射线散射, RXS 具有诸多优势, 尤其是对材料中的电子态关联有着极高的敏感性, 可以基于元素或轨道选择性增强特定电子态激发过程的散射截面. 简单

来说, 可以认为共振 X 射线散射探测电子态关联函数 (correlation function), 同时其散射强度由于共振响应而增强. 这一结论可以由共振 X 射线散射有效理论得到^[18], 同时也已被大量实验结果证实. 近年来, RXS 相关实验技术的快速发展也大力促进了关联电子体系的研究进展.

3 共振非弹性 X 射线散射

3.1 非弹性 X 射线散射基本原理

X 射线散射通过测量 X 光经样品散射后动量、能量和偏振的变化来探测材料内部的性质. 为了描述这一过程, 可以将体系的哈密顿量 H 展开为不考虑光子影响下的相互作用 H_0 和考虑光子-电子相互作用的微扰项 H' . 光子与样品相互作用较弱时, 仅考虑光子电场与电子间的相互作用, 忽略光子的磁矩, 由 N 个电子构成的体系和光子的相互作用产生的微扰近似为

$$H' = \sum_{j=1}^N \frac{1}{2m_e} [\mathbf{p}_j - e\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)]^2 - \frac{1}{2m_e} \mathbf{p}_j^2 = \sum_{j=1}^N \frac{e^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}_j)^2}{2m_e} - \frac{e\mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{p}_j}{m_e}, \quad (1)$$

其中 e 和 m_e 为电子电量和静止质量, $\mathbf{p}_j$ 和 $\mathbf{r}_j$ 为第 j 个电子的动量和坐标, $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ 为矢量势. 散射过程如图 2(a) 所示, 入射 (出射) 光子的能量、动量和偏振分别为 $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$, $\hbar\mathbf{k}$, ϵ ($\hbar\omega_{\mathbf{k}'}$, $\hbar\mathbf{k}'$, ϵ'). 根据能量、动量守恒, 散射前后光子转移给样品的能量和动量分别为 $\hbar\omega = \hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'}$ 和 $\hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k} - \hbar\mathbf{k}'$, 使样品从初态 $|g\rangle$ 变化到末态 $|f\rangle$. 考虑至二阶微扰, 该过程的微分散射截面为^[18]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\hbar\omega_{\mathbf{k}'}} \propto \sum_F \left| \langle F | H' | G \rangle + \sum_n \frac{\langle F | H' | n \rangle \langle n | H' | G \rangle}{E_G - E_n} \right|^2 \times \delta(E_G - E_F), \quad (2)$$

其中 $|G\rangle = |g\rangle \otimes |\mathbf{k}, \epsilon\rangle$, $|F\rangle = |f\rangle \otimes |\mathbf{k}', \epsilon'\rangle$ 和 $|n\rangle$ 分别代表样品-光子体系的初态、末态和中间态, 对应本征能量 $E_G = E_g + \hbar\omega_{\mathbf{k}}$, $E_F = E_f + \hbar\omega_{\mathbf{k}'}$ 和 E_n . 散射截面中的一阶项由 H' 中 $\mathbf{A}^2$ 项贡献, 对应非共振 X 射线散射 (non-resonant X-ray scattering, NXS). 当入射光能量远离材料共振吸收边 ($E_G = E_g + \hbar\omega_{\mathbf{k}} \not\approx E_n$) 时, 此过程占据主导, 微分散射截

面近似为

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\hbar\omega_{\mathbf{k}'}} \propto r_e^2 (\epsilon \cdot \epsilon')^2 \left(\frac{\omega_{\mathbf{k}'}}{\omega_{\mathbf{k}}} \right) \times \sum_{g,f} p_g \left| \langle f | \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} | g \rangle \right|^2 \delta(E_g - E_f + \hbar\omega), \quad (3)$$

其中 $r_e = e^2/(4\pi\epsilon_0 m_e c^2)$ 是经典电子半径, p_g 为初态为 $|g\rangle$ 的概率. 可以看到, NXS 的微分散射截面正比于动态结构因子 (dynamical structure factor) $S(\mathbf{q}, \omega)$, 即^[20]

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{g,f} p_g \left| \langle f | \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} | g \rangle \right|^2. \quad (4)$$

在弹性散射过程中, 即 $\hbar\omega = \hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'} = 0$ 时, 该过程贡献晶体的布拉格散射 (Bragg scattering).

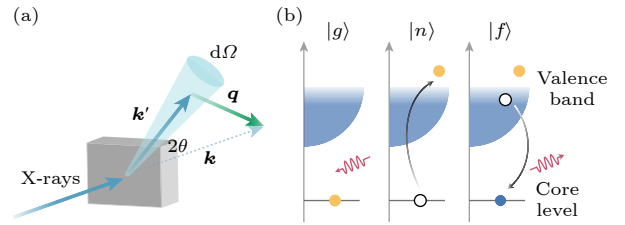


图 2 X 射线散射原理示意图 (a) 散射几何; (b) 共振 X 射线散射过程^[19]. 共振 X 射线将芯电子激发至价带未占据态, 使体系短暂处在具有芯空穴和激发价电子的中间态, 随后占据态的电子返回填充芯电子并发射出 X 射线

Fig. 2. Schematic illustration of the principle of X-ray scattering: (a) Scattering geometry; (b) the process of resonant X-ray scattering^[19]. Upon the absorption of an X-ray photon, a core electron is promoted to the valence state, creating a core hole and an excited valence electron in the intermediate state. In the final state, a valence electron fills the core hole, accompanied by the emission of an X-ray photon.

当入射光能量位于某个元素的共振吸收边, 即 $\hbar\omega_{\mathbf{k}} \approx E_n - E_g$ 时, $E_G - E_n \approx 0$. 此时, (2) 式中二阶项急剧增强并占据主导. 此过程由 H' 中相互作用的线性项 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}$ 项贡献, 称为共振非弹性 X 射线散射 (resonant inelastic X-ray scattering, RIXS), 其微分散射截面可以由 Kramers-Heisenberg 方程给出^[18]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\hbar\omega_{\mathbf{k}'}} \propto \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle f | T_{\mathbf{k}', \epsilon'}^\dagger | n \rangle \langle n | T_{\mathbf{k}, \epsilon} | g \rangle}{E_g - E_n + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\Gamma_n/2} \right|^2 \times \delta(E_g + \hbar\omega_{\mathbf{k}} - E_f - \hbar\omega_{\mathbf{k}'}), \quad (5)$$

其中 $T_{\mathbf{k}, \epsilon}(T_{\mathbf{k}', \epsilon'})$ 是依赖于波矢和偏振的跃迁算符

(transition operator), Γ_n 是中间态下芯 (内壳层) 空穴 (core hole) 寿命的倒数. $\langle n|T_{\mathbf{k},\epsilon}|g\rangle$ 和 $\langle f|T_{\mathbf{k}',\epsilon'}^\dagger|n\rangle$ 分别对应 X 光共振吸收 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) 和发射的过程. RIXS 过程如图 2(b) 所示. 随着入射光被共振吸收, 一个芯电子被激发到外壳层的未占据态, 使样品进入一个短暂的中间态, 此时芯空穴和激发态电子会使体系产生扰动. 随后, 价带占据态的电子退激发到芯空位, 同时发射出一个光子. RIXS 使样品产生价电子激发, 其动量 $\hbar\mathbf{q}$ 和能量 $\hbar\omega$ 可以通过对散射前后光子的分析确定. 根据中间态的不同, RIXS 可以分为直接和间接两种过程, 这两种过程对体系的扰动方式不同, 因而会发生不同的元激发. 简单来说, 直接 RIXS 过程由跃迁矩阵元主导, 而间接 RIXS 中的元激发则是由中间态的芯空穴, 或者激发态电子和价电子间的库仑相互作用导致. 上述 RIXS 过程均会产生价电子激发, 因此被称为价态 (valence) RIXS. 而当中间态的芯空穴在末态被更浅壳层的芯电子填充时, 此过程产生芯电子激发, 被称为芯态 (core) RIXS. 例如过渡金属的 $1s2p$ RIXS, 其中间态的 $1s$ 空穴被 $2p$ 电子填充, 末态存在一个 $2p$ 空穴. 关于 RIXS 理论更详细的介绍可以参考相关综述文章 [18].

目前, RIXS 散射截面的计算方法主要基于简化系统的严格数值计算, 或者通过对芯空穴中间态过程进行近似来获得有效的 RIXS 散射截面 [18], 不同方法有着各自的优缺点及适用范围. 例如基于团簇模型 (cluster model) 的严格对角化 (exact diagonalization) 计算可以有效描述局域 dd 及电荷转移激发, 提供电子结构的有关信息 [21]. 而有效 RIXS 理论, 包括快速碰撞近似 (fast-collision approximation) [22] 和费曼图 (Feynman diagram) 方法 [23], 将复杂的 RIXS 响应函数以关联函数 (乘以共振响应因子) 形式简化表示, 对描述体系中的集体激发更加有效.

3.2 共振非弹性 X 射线散射实验

RIXS 实验的关键因素包括光通量、能量和动量分辨率、探测效率以及样品环境等. RIXS 实验对光通量的需求很大, 依赖同步辐射或自由电子激光作为光源. 不同元素各个共振吸收边对谱仪工作能量范围的要求也有很大差别. 以过渡金属 L 边为例, $3d$ 元素在 1 keV 以下, 属于软 X 射线 (soft X-ray) 范围, $4d$ 元素如 Ru 的 L_3 边能量约为

2.8 keV , 属于柔 X 射线 (tender X-ray), 而 $5d$ 元素如 Ir 的 L_3 边能量约为 12.8 keV , 属于硬 X 射线 (hard X-ray) [25]. 相比硬 X 射线, 软 X 射线散射的应用存在一些局限, 比如覆盖倒空间范围较小 (光子能量 $\hbar\omega \approx 1\text{ keV}$, 对应波矢 $\mathbf{k} \approx 0.5\text{ \AA}^{-1}$). 另外, 软 X 射线的波长远大于晶体的晶面间距, 需要使用与波长相匹配的人工光栅作为单色器和能量分析器. 此外, 低能 X 射线的穿透性差 (X 射线在材料中的衰减大致反比于能量的三次方), 受空气散射严重, 因此软 X 射线谱仪的光路要求高真空环境. 共振软 X 射线散射也具有无法替代的优势, 比如对过渡金属及稀土氧化物体系电子态的探测和调控, 以及对薄膜材料和界面效应的研究. 本文所介绍的关于铜氧化物电荷序的 RIXS 研究工作基于 Cu- L_3 ($2p_{3/2} \rightarrow 3d$, $\sim 930\text{ eV}$), O- K ($1s \rightarrow 2p$, $\sim 530\text{ eV}$) 边, 两者均属于软 X 射线范围.

3.2.1 与非共振 X 射线散射对比

前文提到, 非共振 X 射线衍射可以通过测量晶格畸变来对电荷序的结构、周期、对称性以及相变特征等性质进行研究. (3) 式和 (4) 式告诉我们非共振 X 射线散射截面正比于结构因子, 电荷序在波矢 $\mathbf{Q}$ 处超结构衍射峰的幅度正比于 $N\mathbf{Q} \cdot \delta\mathbf{r}$, 其中 $\delta\mathbf{r}$ 为畸变离子的位移矢量, N 为该离子总电子数 [63]. 利用硬 X 射线可以覆盖多个布里渊区, 对各个方向的电荷序超结构峰进行测量, 从而给出晶格畸变的实空间结构. 然而, 这一手段的局限在于: 1) 难以区分超结构峰起源于电荷的调制还是应变场 [64]; 2) 电荷序引发的晶格畸变往往很小 ($|\delta\mathbf{r}| \sim 10^{-3}\text{ \AA}$) [63], 探测弱的超结构峰对仪器的信噪比和光通量要求很高; 3) 对于薄膜样品的超结构虽然可以通过掠入射进行测量 [65], 但是对实验条件要求苛刻. 相比之下, 共振 X 射线对电子态关联敏感, 可以依据信号对入射光是否共振响应来确定其起源于价电子还是晶格. 此外, 利用共振能量的依赖性还可以分辨不同元素, 甚至细化到价态和配位环境. 上述特点也赋予了共振 X 射线测量薄膜样品的独特优势: 一方面, 共振响应极大增强了散射截面; 另一方面, 元素选择性有效降低了来自衬底的背景.

3.2.2 与共振弹性 X 射线散射对比

共振弹性 X 射线散射 (resonant elastic X-ray scattering, REXS) 实验中不分析出射光能量, 因

此谱仪的设计更加灵活, 适合对弹性散射主导的过程进行高效探测^[66]. RIXS 对出射光进行能量分辨, 可以在能量-动量空间里对材料中包括晶格、电荷、自旋和轨道等多种自由度对应的元激发进行探测 (如图 3 示意). 原则上, 符合对称性要求的低能激发都可以通过 RIXS 产生, 其散射截面依赖于共振吸收边和偏振. 以测量铜氧化物常用的铜 L 边和氧 K 边为例, 铜 L 边对应的偶极跃迁可以直接探测 dd 激发. 另外, 其中间态的 $2p$ 芯空穴存在较强的自旋-轨道耦合 (约 20 eV^[67]), 自旋不再是好量子数, 因此可能产生单自旋翻转的磁激发^[68]. 而氧 K 边具有更长的芯空穴寿命, 基于电声耦合可以产生更强的 RIXS 声子激发. 同时这两者都可以探测电荷关联. 相比于 REXS, RIXS 可以区分弹性和非弹性散射过程, (在谱仪能量分辨率范围内) 分辨静态和动态关联, 因而对探测电子态有序更为敏感. 随着近年来能量分辨率的显著提高, RIXS 在铜氧化物电荷序的研究上发挥了重要作用, 包括发现电荷关联存在的普遍性, 以及和电荷序有关的电声耦合、集体电荷激发等动力学行为. 除了铜氧化物, RIXS 也被有效应用在其他体系的电荷序研究上^[69–72].

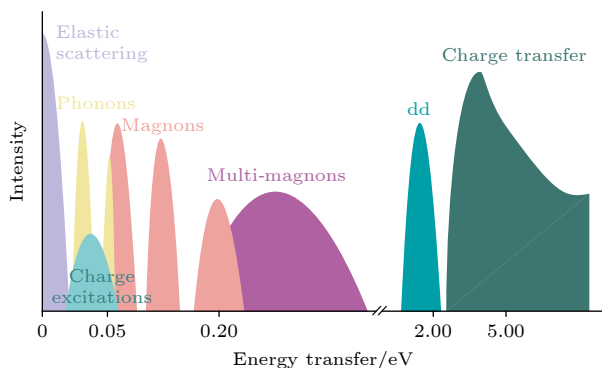


图 3 关联电子体系中元激发及其特征能量尺度示意图. 利用 RIXS 的能量分辨可以区分准弹性与非弹性散射贡献, 从而实现对电荷序的灵敏探测. 弹性散射的能量宽度取决于仪器的分辨率

Fig. 3. Schematic illustration of the energy scales of elementary excitations in correlated electron systems. The energy resolution of RIXS allows for the separation of elastic from inelastic scattering processes, enhancing the sensitivity in probing charge order. The energy width of the elastic line is determined by the instrumental energy resolution.

3.2.3 与中子散射对比

RIXS 与中子散射之间存在许多共性, 同时也具备各自的优缺点, 因此被视为互补的研究手段.

本文对两者进行简单对比, 更详尽的比较可以参考综述文章^[77].

1) 电子态探测种类: 中子与材料中的自旋存在相互作用, 但是对电荷及轨道序关联不敏感, 只能通过相应晶格的响应间接进行探测. 由于中间态的存在, RIXS 与电子的自旋、电荷及轨道自由度均可以产生耦合, 因此能够探测对应的关联函数.

2) 磁激发探测种类: 两者均可探测磁性, 包括磁有序和磁激发. 然而, 中子散射依赖偶极矩 (dipole-dipole) 相互作用, 无法探测高阶磁激发. 相比之下, RIXS 除了偶极磁激发外, 还可以探测多极 (multipolar) 磁激发.

3) 散射截面: 中子散射的散射截面可以进行严格的解析表达, 并且正比于自旋的动态结构因子 $S(\mathbf{q}, \omega)$. 如前文所述, RIXS 产生磁激发的散射截面不仅正比于动态结构因子, 还正比于一个共振响应因子. 共振过程极大增加了电子态激发的散射截面. 因此, RIXS 需要的样品量远小于中子散射. 通常非弹性中子散射实验需要几克甚至几十克样品, 而 RIXS 可以轻易测量不足 1 mm 尺寸的单晶样品, 还可以测量薄膜材料.

4) 穿透深度: RIXS 与中子散射都属于体探测手段. 中子的穿透深度可以超过 1 cm, 而 RIXS 的穿透深度在 0.1–10 μm .

5) 能量分辨率: 目前比较先进的软 X 射线 RIXS 谱仪在铜 L 边 (约 930 eV) 的能量分辨率可以达到 30 meV, 而中子散射的能量分辨率可达 1 meV 甚至更高.

3.2.4 与 STM, NMR 对比

STM, NMR 和 RIXS 作为探测电荷序的常用谱学手段, 具有各自的特点及局限性, 前文已有介绍, 这里再作一些补充对比. STM 和 NMR 属于局域探测手段, 能够给出局域电子结构的信息, 而 RIXS 测量结果则反映材料整体的关联性. 从本文后续的介绍可以看到, 通过分析 RIXS 散射结构因子, 也可以间接得到关于局域电子态密度的微观结构和对称性的信息. 在测量条件方面, STM 对样品表面平整度的要求很高, 因此实验集中在能够通过解理获得高平整度表面的铋系铜氧化物材料上. 相比之下, NMR 和 RIXS 作为体测量手段, 则被应用于大多数铜氧化物体系的研究.

4 铜氧化物中电荷序的研究背景

4.1 铜氧化物电荷序的发现

1995 年, Tranquada 等^[24]通过中子散射实验在 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (Nd-LSCO, $x = 0.12$) 中率先发现了电荷序存在的证据, 揭开了铜氧化物超导体电荷序研究的序幕. 如图 4 所示, 中子散射实验在 $Q_{\text{CO}} = (2, 2 \pm \delta_{\text{CO}}, 0)$ 和 $Q_{\text{SO}} = (0.5, 0.5 \pm \delta_{\text{SO}}, 0)$ 的位置分别测量到了电荷序 (引发的晶格畸变) 和自旋序对应的衍射峰. 两种有序的波矢非公度性 (incommensurability) 满足 $\delta_{\text{CO}} = 2\delta_{\text{SO}} \approx 0.25$, 分别对应约 4 和 8 倍晶格周期. 这一结果可以通过自旋-电荷条纹序 (spin-charge stripe order) 的耦合图像解释. 此外, 电荷序在 $p \approx 1/8$ 掺杂时达到最强的现象也和条纹序的图像符合. Abbamonte 等^[78]于 2005 年首次利用共振 X 射线散射测量了

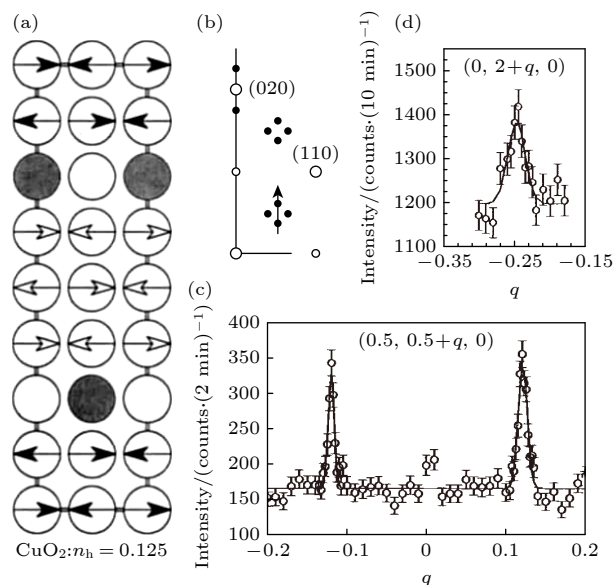


图 4 中子散射在 Nd-LSCO 中观测到的条纹序衍射峰^[24]

(a) CuO_2 平面内自旋-电荷条纹模型示意图, 圆圈表示铜的位置, 箭头代表铜上的自旋, 灰色圆圈指示空穴掺杂位置; (b) 倒空间 $(H, K, 0)$ 面内自旋和电荷序的衍射峰 (实心圆), 以及晶格的布拉格峰 (空心圆); 中子散射测量到的 (c) 自旋序和 (d) 电荷序衍射峰. 动量空间中的扫描方向如图 (b) 中箭头所示

Fig. 4. Neutron scattering observation of stripe-order reflections^[24]: (a) Schematic illustration of the stripe pattern in the CuO_2 plane. Circles denote the Cu sites. Arrows indicate the spins and gray circles indicate the doped holes. (b) Illustration of the $(H, K, 0)$ plane in the reciprocal space, where spin and charge diffraction peaks were scanned and displayed in (c) and (d), respectively.

$\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ 中的电荷序. 通过在 O K 边和 Cu L_3 边的测量, 该实验证实了 O 2p 和 Cu 3d 电子态存在空间上的调制.

2002 年, Hoffman 等^[15]利用 STM 在另一类铜氧化物材料 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi2212) 中也发现了电荷序. 他们发现在超导态下, 外加磁场在磁通涡旋处引发棋盘状的具有 4 倍晶格周期的电子态调制. 这一现象也反映了电荷序和超导的竞争. 随后, 零场下 STM 测量也观察到了类似的电子态调制^[79]. 共振 X 射线散射实验进一步确认了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Cu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (Bi2201)^[41] 以及 Bi2212^[44] 中电荷序的存在. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO) 中的电荷序最早由强磁场下的 NMR 实验发现^[17], 随后, RIXS 实验^[37]和高能 X 射线衍射实验^[36]分别在 YBCO 中发现了零场下非公度的二维电荷序. 此后, 共振 X 射线散射实验陆续在其他铜氧化物体系中发现了电荷序, 包括汞系材料 $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (Hg1201)^[50]、铊系材料 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Tl2201)^[80] 和电子掺杂体系 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO)^[81] 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (LCCO)^[82]. 这些实验结果揭示了电荷序普遍存在于铜氧化物超导体中.

4.2 微观机制: 条纹相、费米面嵌套与电声耦合

不同于铜系铜氧化物中的条纹序, 其他体系中并没有与电荷序共存的自旋序, 因而电荷序的微观图像仍未得出定论. 除了铜系铜氧化物外, 在其他空穴掺杂体系中, 电荷序波矢的大小随着空穴掺杂增加而减小, 在电子掺杂体系中随电子掺杂增加而增大 (见图 5). 这一趋势与费米面的变化相符合, 因此有理论认为电荷序起源于费米面嵌套, 对应的波矢连接费米面上的反节点^[83], 或者反铁磁布里渊区和费米面相交的“热点”^[84-86]. 然而, 对于电荷序和费米面拓扑结构的关系仍存在争论^[44,50,80,81,87]. 尽管 RXS 和角分辨光电子谱 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 的对比测量发现, Bi2201 体系中电荷序波矢对应费米能隙态下“费米弧”末梢的嵌套 (图 6)^[41], 电荷序的出现却没有在嵌套位置打开单粒子能隙. 另一方面, 欠掺杂 YBCO 和 Hg1201 等样品中观察到的量子振荡 (quantum oscillation) 表明, 在高场低温下, 其费米面发生了重构, 产生的电子型费米口袋大小与考虑电荷序导致的重构相符合^[50], 暗示电荷序是导

致费米面重构的原因. 然而, Hg1201 中电荷序的面内关联长度只有几个晶格常数^[50,88], 如此局域的关联难以从倒空间的图像来理解, 而后文将提到的高温动态电荷序关联的发现也与强耦合图像更加符合.

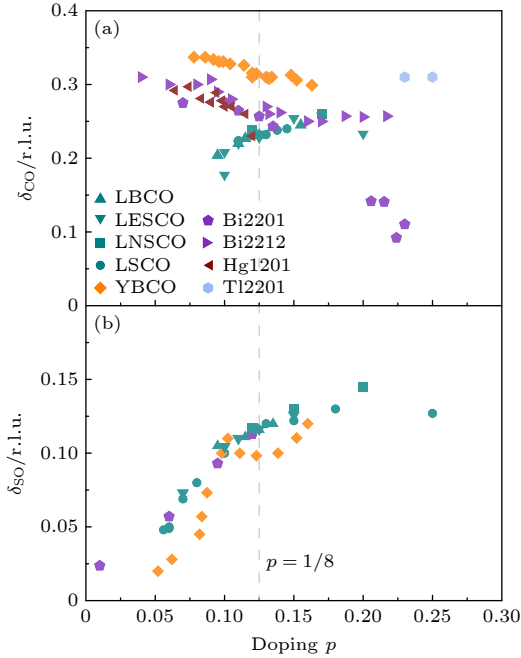


图 5 铜氧化物体系中电荷序 (a) 及低能自旋涨落或自旋序 (b) 波矢随掺杂演化关系. 数据来自 X 射线或中子散射的倒空间测量. 电荷序测量结果来自文献^[26–52]. 自旋序或低能自旋涨落测量结果来自文献^[24,26,29,53–62].

Fig. 5. Doping evolution of wave vectors associated with charge (a) and low-energy spin fluctuations (b) for hole-doped cuprates, determined from X-ray or neutron scattering experiments. Data in panel (a) are taken from Refs. ^[26–52]. Data in panel (b) are taken from Refs. ^[24,26,29,53–62].

虽然这些体系里没有磁有序, 但是存在类似的自旋激发, 并且电荷序都在 $p=1/8$ 掺杂附近最强. 基于这些类似条纹序的行为, 有理论提出了动态条纹序的图像^[89]. 然而, 这一图像也存在实验上难以解释的现象, 比如这些体系中自旋和电荷调制的波矢随掺杂的演化没有表现出与 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (LBCO) 中类似的关联^[39,90] (见图 5 总结). 另一方面, 对于电荷序局域结构的研究为理解这些现象提供了新的信息. 对 Bi2212 体系的 STM 测量表明其局域电荷密度调制是公度的, 具有 4 倍于晶格的周期^[91]. 同时, NMR 测量也表明 YBCO 中的电荷密度波具有公度的 3 倍于晶格周期的局域结构^[92]. 结合这些实验现象, 可以得到一个可能的统一图像: 电子间相互作用驱动体系产生局域公度的电荷

调制, 同时电子和晶格或电声相互作用起到锁定效应^[19], 而费米面嵌套以及相位滑移等效效应导致了电荷序在大尺度上的非公度性. 强耦合和弱耦合机制共同决定了这些体系中电荷序的性质.

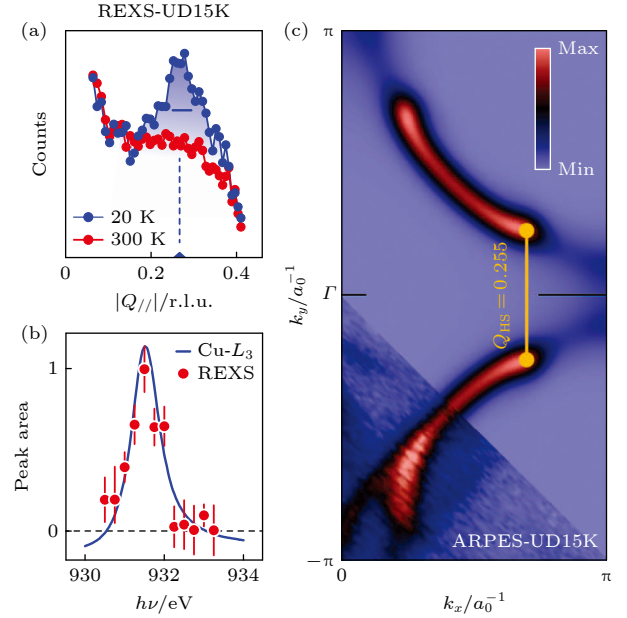


图 6 Bi2201 体系中电荷序和赝能隙态下“费米弧”的嵌套^[41] (a) Bi2201 中共振 X 射线测量得到的电荷序衍射峰; (b) 铜 L_3 边电荷序的共振行为; (c) ARPES 数据显示电荷序波矢连接费米弧尖端

Fig. 6. Charge order and nesting of Fermi arc tips in the pseudogap state of Bi2201^[41]: (a) Charge order peak in Bi2201 measured by REXS; (b) resonant behavior of charge order at the Cu L_3 -edge; (c) ARPES data showing charge ordering wave vector connects the Fermi arc-tips.

4.3 微观结构和对称性

关于铜氧化物中电荷序的晶胞间 (inter-unit-cell) 和晶胞内 (intra-unit-cell) 结构均存在争议. 前者涉及的问题是电荷序具有单向 (如条纹状) 还是双向 (如棋盘状) 结构, 后者则与电荷的局域分布及对称性相关. STM 对 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ (Na-CCOC) 和 Bi2212 材料的测量显示电荷序在局域上呈现单向性^[93], 具有 d 对称性的结构因子^[94,95]. 然而, 根据 Bi2201 的 STM 研究^[96] 及超声对 YBCO 的测量^[97] 可以认为电荷序具有双轴棋盘状结构. 高能 X 射线衍射对 YBCO 中电荷序引发晶格畸变的研究发现, 面内离子沿 c 方向畸变占据主导, 并且表现出 d 波结构因子^[63]. 基于对电荷序衍射峰动量空间各向异性的分析, RXS 实验指出 YBCO^[73] 和 Bi2201^[74] 中电荷序具有单向性的结构 (图 7).

由于 RXS 的结构因子受价电子局域对称性的影响, 通过分析散射强度还可以得到电荷序轨道对称性的信息 (图 8). 然而, 对 YBCO 的两项 RXS 实

验分别认为其电荷序具有 d 波^[98] 和 s 波轨道对称性^[76]. 对 LBCO 的 RXS 研究则表明其电荷序轨道对称性最符合 s' 波的描述^[75]. 电荷序的对称性可以

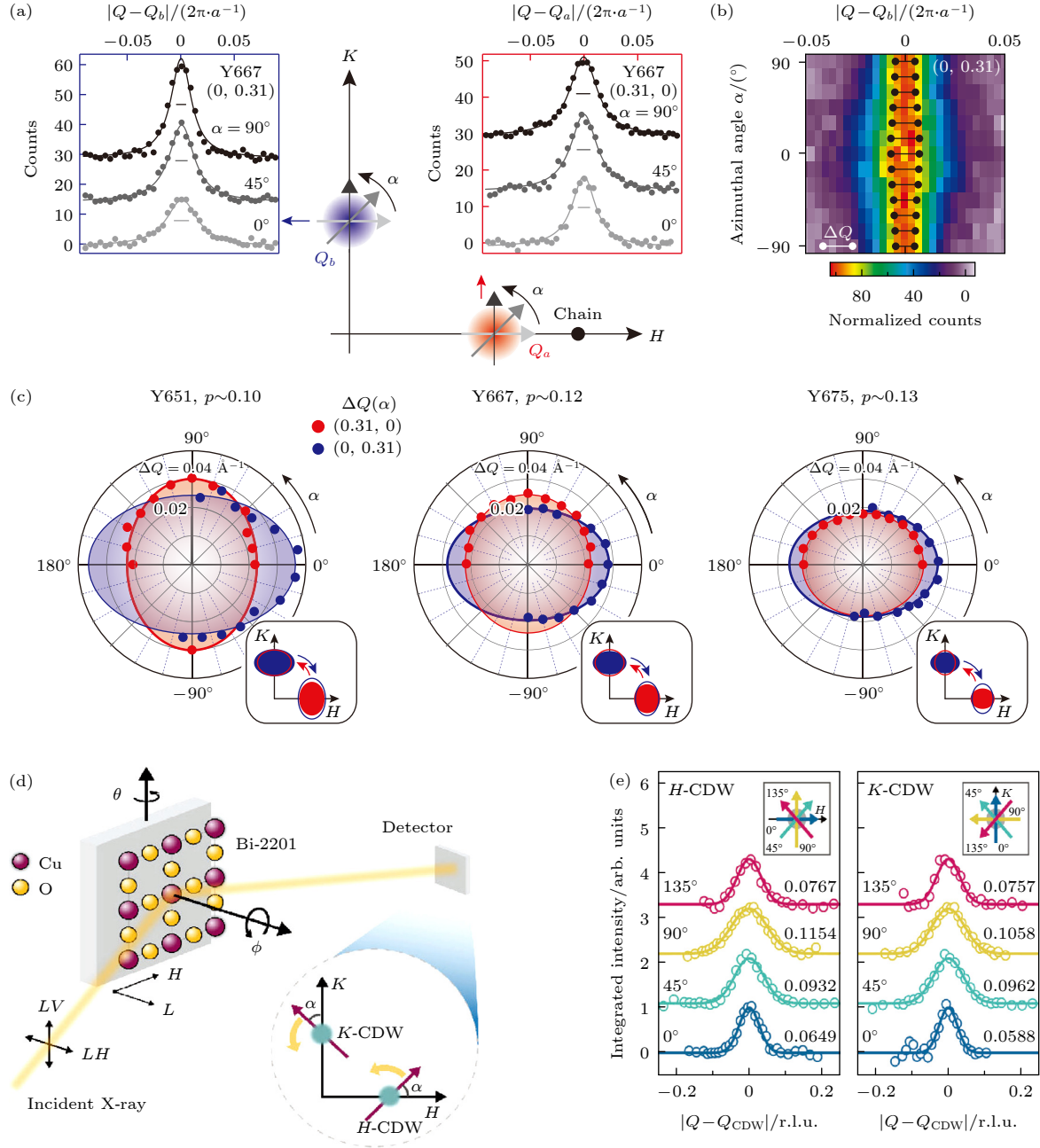


图 7 YBCO 和 Bi2201 中电荷序的单向结构^[73,74]: (a) YBCO 中电荷序的动量结构示意图, 左右插图分别展示了 H 和 K 方向上电荷序峰部分方位角下的 RXS 动量扫描; (b) K 方向电荷序峰强随方位角 α 的变化, 黑色横线表示峰宽 ΔQ ; (c) YBa₂Cu₃O_{6.51} (Y651), YBa₂Cu₃O_{6.67} (Y667) 和 YBa₂Cu₃O_{6.75} (Y675) 中 ΔQ 随方位角 α 变化的极坐标图^[73]; (d) Bi2201 的转角 RIXS 实验示意图, 通过改变样品面内转角 ϕ 和面外转角 θ 实现对电荷序峰从不同方位角 α 进行扫描; (e) 电荷序峰沿不同角度 α 的动量宽度表现出各向异性^[74]

Fig. 7. Unidirectional charge order in YBCO and Bi2201^[73,74]: (a) Schematic of the momentum structure of charge order in YBCO. Left and right insets display RXS momentum scans along H and K directions at selected azimuthal angles α , respectively. (b) Intensity of the charge order peak along K as a function of azimuthal angle. Black bars indicate the peak width ΔQ . (c) Polar plots of ΔQ versus α for YBa₂Cu₃O_{6.51} (Y651), YBa₂Cu₃O_{6.67} (Y667), and YBa₂Cu₃O_{6.75} (Y675)^[73]. (d) Schematic of the angular-dependent RIXS experiment on Bi2201. The charge order is scanned at different azimuthal angles α by varying the in-plane and out-of-plane sample rotation angle ϕ and θ . (e) Scans at different α reveal the anisotropic structure of the charge order peaks^[74].

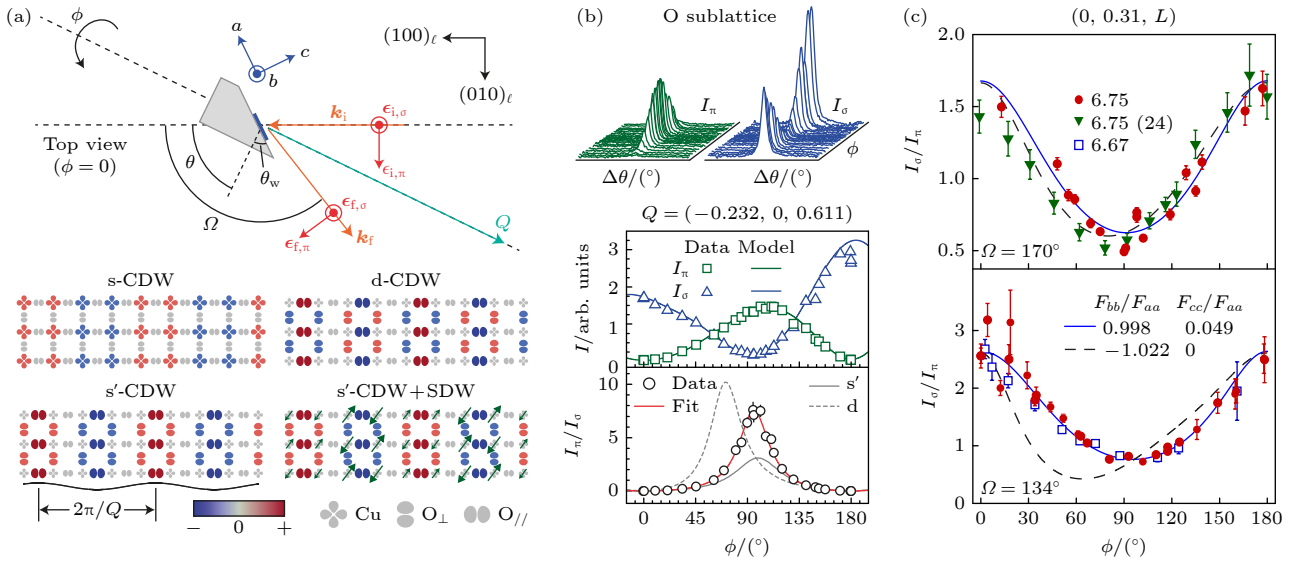


图 8 电荷序的轨道对称性^[75,76] (a) 共振 X 射线散射实验及电荷序不同轨道对称性示意图; (b) LSCO^[75] 与 (c) YBCO^[76] 中不同极化入射光下电荷序强度的方位角依赖及模型比较^[74]

Fig. 8. Orbital symmetry of charge order^[75,76]: (a) Schematics of the RXS geometry and different orbital symmetries of charge order; intensity of the charge order peak as a function of azimuthal angle ϕ using different incident light polarizations for (b) LSCO^[75] and (c) YBCO^[76].

反映电荷密度所处的价带轨道信息. 例如, d 或 s' 波结构意味着电荷密度分布在氧 2p 轨道, 而 s 波则表明电荷密度分布在铜 3d 轨道. 然而, 除了轨道对称性外, 电荷序的结构因子还可能受其他 (如晶格结构) 局域对称性的影响^[76]. 另外, 吸收边的选择也可能会影响电荷序结构因子的确定. 例如, 铜 L 边可能对 s 波的部分更敏感. 这些因素可能共同导致了上述实验不一致的结论. 不论如何, 通过实验确定电荷序的对称性对理解电荷序的产生机制及其与超导电性的关系有着重要意义. 有理论认为, 驱动电子配对的相互作用也可能参与电荷序的产生过程^[84,99]. 不难想象, 这种相互作用上的一致性会在两者序参量的对称性上有所体现.

4.4 电荷序与超导

在铜氧化物材料中, 电荷序和超导表现出竞争关系. 但两者是同一组相互作用下的不同基态, 还是一个复合序参量的不同表现, 仍然是一个争议性的问题. 在 LSCO $x = 1/8$ 中, 电荷序的竞争导致体超导转变温度 T_c 被强烈抑制. 然而电阻率各项异性的测量却揭示二维超导电性与自旋序共同出现在 40 K^[100,101]. 这种二维超导电性被认为是配对密度波 (pair-density-wave, PDW) 超导态的体现^[102]. PDW 超导波函数随着条纹序产生空间调制, 层间约瑟夫森耦合产生阻挫, 因此抑制了体超

导序. 在这种图像下, 电荷密度波和自旋密度波均是 PDW 的继承序.

铜氧化物中存在 PDW 的一项主要实验证据来自 STM 实验对 Bi2212 中磁通涡旋附近电子态密度调制研究^[103]. 其他实验手段对铜氧化物中 PDW 的探索结果仍然没有定论. 例如, 对 YBCO 的 NMR 测量没有发现与 CDW 两倍周期相对应的调制^[92]. 高能 X 射线衍射对 YBCO 的测量同样没有发现 PDW 存在的证据^[104]. 最近, REXS 实验在 Sr 掺杂的 LSCO 及 Fe 掺杂的 LSCO 中观察到在电荷序波矢一半的位置出现了具有共振依赖的弱衍射信号^[105], 对应周期为电荷序两倍的电子态调制, 并且出现在电输运和磁化率测量给出的二维超导转变温度之下. 这些结果与预期的 PDW 衍射特征相一致, 为其存在提供了可能的证据. 值得注意的是, 该 REXS 实验通过背景扣除之后得到的衍射峰信号仍然十分微弱. 这一结果值得利用探测灵敏度更高的 RIXS 来验证. 此外, RIXS 实验还可以进一步确定该信号来自准静态有序还是具有有限能量的动态关联.

除了序参量之间的耦合外, 电荷序的动力学行为也对超导具有潜在影响. 理论上, 电荷条纹序的横向涨落可以增强相邻条纹之间的约瑟夫森耦合, 导致超导的出现^[106]. 在此图像下, 条纹序涨落的能量尺度对体系的基态有着重要影响. 另一方面, 也

有基于弱耦合图像的理论指出铜氧化物中的电荷密度涨落可以提供 d 波配对所需相互作用, 从而增强超导电性^[107,108]. 如图 1 所示, 最高 T_c 可能对应着一个 CDW 的量子临界点, 其对应的电荷密度涨落不仅可能影响超导, 对载流子的散射机制也可能是导致奇异金属行为出现的原因^[109,110]. 由于缺乏直接探测手段, 此前对电荷序动力学的实验研究相对较少. 随着 RIXS 技术的发展, 近年来出现了一系列利用 RIXS 研究动态电荷关联的工作. 下一节将对此作具体介绍.

5 高温及动态电荷关联

在铜氧化物电荷序研究初期, 散射及 NMR 实验发现电荷序出现在赝能隙特征温度 T^* 之下, 并

且仅存在于 $p = 1/8$ 附近相图很小的范围 (如图 1 所示), 因此电荷序被认为是由驱动赝能隙的电子态所引发的次生相. 然而, 近年来得益于 RIXS 技术的进步, 尤其是 RIXS 分辨率的提高, 人们发现短程电荷关联广泛存在于铜氧化物中, 并且覆盖了温度-掺杂相图很大范围. 这一发现改写了此前对电荷序的认识, 引发了更多关于电荷涨落与超导配对^[88] 及正常态性质^[110,112,114] 之间内在关系的讨论.

在镧 214 体系中, 自旋涨落在磁有序温度之上仍然存在, 这一现象推动了动态条纹序有关理论观点的提出^[89]. 相比之下, 动态电荷关联的实验观测更加困难. 通过分析准弹性散射强度, RIXS 实验对 $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ 中电荷序的温度演化进行了研究^[115], 发现条纹相内同时存在短程电荷关联与长程序, 并且短程电荷关联在条纹序转变温度之上

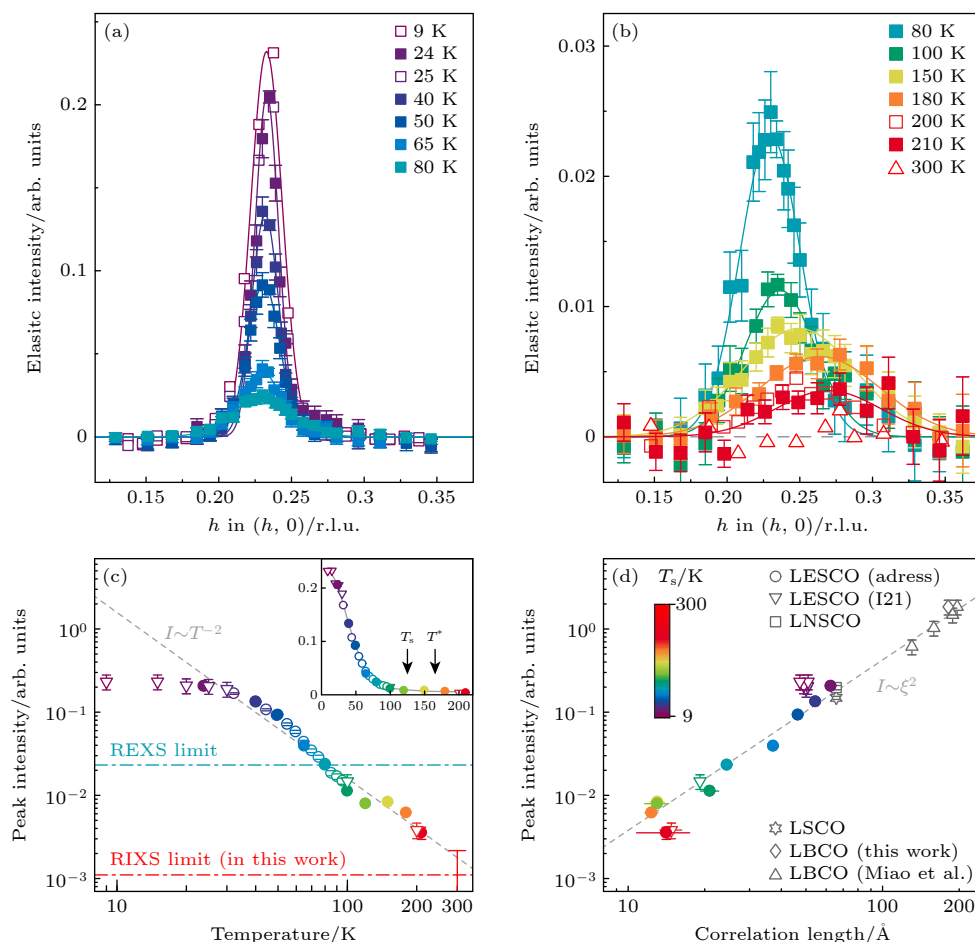


图 9 条纹序铜氧材料的高温电荷关联^[28]: (a), (b) RIXS 测量得到的 $1/8$ 空穴掺杂 Eu-LSCO 中不同温度下的电荷序峰; (c) Eu-LSCO 中电荷序峰强的温度依赖, 在 20 K 以上峰强正比于 T^{-2} (灰色虚线), 插图中 T_s 和 T^* 分别代表低温四方结构相和赝能隙态的起始温度; (d) 镧 214 体系中条纹电荷序峰强与关联长度的关系

Fig. 9. High-temperature charge correlations in stripe-ordered cuprates^[28]: (a), (b) Charge order peak in Eu-LSCO at various temperatures measured by RIXS; (c) temperature evolution of the charge order peak amplitude, which decays roughly as T^{-2} (gray dashed line); (d) relationship between charge order peak amplitude and correlation length in La-214 compounds.

已经存在. 对于 $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (Eu-LSCO, $x = 0.125$) 的 RIXS 实验发现短程电荷关联在赝能出现温度 T^* 之上仍然存在 [28], 表明条纹电荷关联表征了一种自发的对称性破缺趋势, 而不是赝能隙相关的次生相. 随着温度升高, 电荷关联的准弹性衍射峰逐渐变弱变宽, 直到实验测量的最高温度 210 K, 并且峰强 I 和关联长度 ξ 满足 $I \sim \xi^2$ (图 9). 这一关系表明衍射峰的积分强度 $I \cdot \xi^{-2}$ 几乎不随温度变化. 进一步分析表明其他条纹序材料 LBCO, Nd-LSCO 及 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.12$, LSCO) 中的电荷序准弹性衍射峰均满足此关系, 随后 REXS 实验在掺杂覆盖 $x = 0.1$ 至 $x = 0.2$ 的 Eu-LSCO 中也发现了 $I \sim \xi^2$ 的行为 [29]. 这些结果揭示了条纹电荷关联可能存在统一描述. 不同实验也对 LSCO 中的高温短程电荷关联进行了研究. REXS 实验发现赝能隙相内存在长程与短程电荷关联共存 [116], 而其他研究则在不存在赝能隙的过掺杂样品中也发现了长程电荷序 [117,118]. 更高分辨率 RIXS 实验发现, 具有明显温度依赖的长程电荷序在超导最佳掺杂附近消失 (图 10) [34], 而短程电荷关联则在过掺杂 $x = 0.2$ 的 LSCO 中仍然存在, 并且没有明显的温度依赖关系. 这些实验结果共同揭示了高温下动态条纹电荷关联的存在, 并覆盖了 T - p 相图的很大范围. 关于相图相悖的结论则可能源自不同能量

分辨率下探测时间尺度上的差别. X 射线光子关联谱 (X-ray photon correlation spectroscopy, XPCS) 相比非弹性散射可以在更长时间尺度上对电荷关联进行探测. 对掺杂 $x = 1/8$ 的 LBCO 的 XPCS 研究发现条纹电荷序的寿命在较长的时间尺度上 (约 2 h) 没有显著变化 [119], 说明的确存在静态电荷序. 而时间分辨的 RIXS (tr-RIXS) 则在 LBCO 中探测到了皮秒尺度的条纹电荷涨落 [120], 对应毫电子伏能量尺度, 与 $k_B T_c$ 相当, 表明条纹涨落可能对超导等低能物理性质产生影响.

原则上 RIXS 可以探测电荷涨落的动态结构因子 $S(\mathbf{Q}, \omega) = (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T})^{-1} \chi''(\mathbf{Q}, \omega)$, 从而得到其动态感应率的虚部 $\chi''(\mathbf{Q}, \omega)$. 然而由于 RIXS 散射截面包含多种激发过程的贡献, 对电荷序涨落的实验测量面临诸多挑战. 超高分辨率铜 L 边 RIXS 在具有短程电荷关联的 Bi2212 体系 $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 中发现声子在电荷序波矢附近出现异常 [45]. 其强度在略大于电荷序波矢处达到最大值, 并伴随能量的软化. 这一结果被解释为是具有色散的电荷激发与光学支声子相交时发生法诺共振 (Fano resonance) 的体现. 与此类似, RIXS 实验在一系列具有长程或短程电荷序体系中发现, 电荷序波矢附近的声子强度及色散出现了异常, 涉及到的体系包括 Eu-LSCO [19,121], Bi2201 [111]

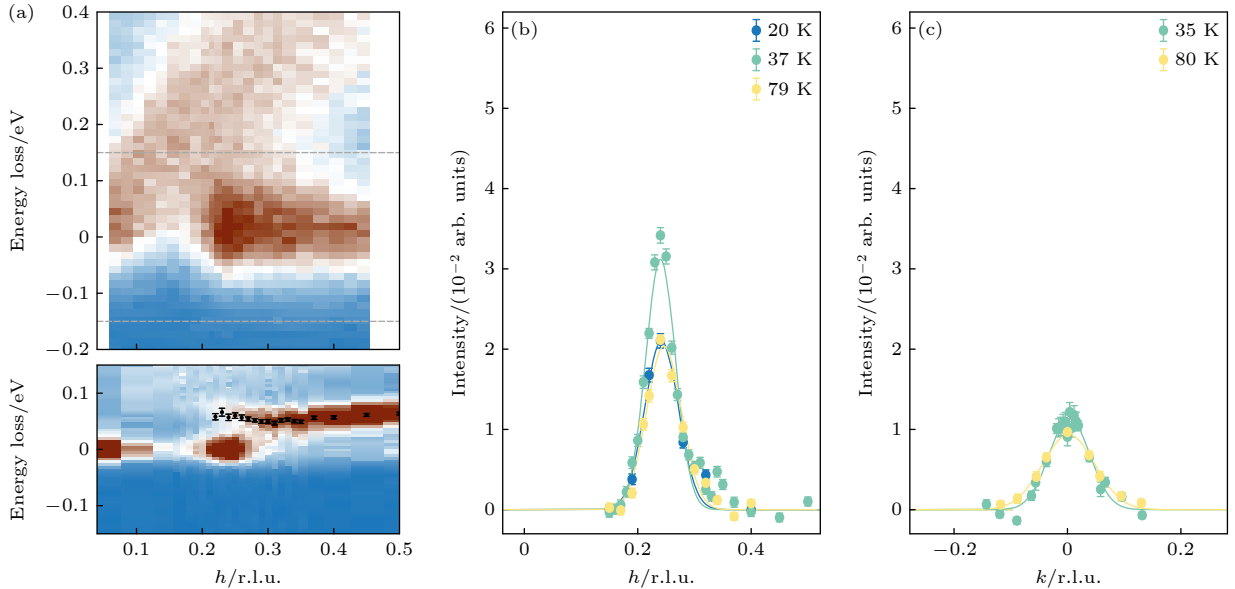


图 10 铜系铜氧材料中的短程电荷关联 [34] (a) 不同能量分辨率 RIXS 对 LSCO $x = 0.145$ 测量得到的能谱, 下图中更高的分辨率使得声子和电荷序的贡献得以区分; (b), (c) LSCO $x = 0.145$ 和 $x = 0.16$ 中电荷序的温度依赖

Fig. 10. Short-range charge correlations in La-based cuprates [34]: (a) RIXS spectra on LSCO $x = 0.145$ obtained with different energy resolutions. The improved resolution in panel (a) allows for resolving the phonon branch. (b), (c) Temperature dependence of charge order in LSCO $x = 0.145$ and $x = 0.16$.

和 Bi2212^[46] (见图 11). 由于 RIXS 声子散射截面与电声耦合强度有关, 对于声子强度异常的可能解释也包括电荷序相关的电声耦合强度变化^[28,121]. 为了对电荷涨落进行定量分析, 需要将声子及准弹性散射对 RIXS 散射截面的贡献与电荷激发分离开. 如图 12(a) 和图 12(b) 所示, 针对 YBCO, $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (NBCO) 及 Bi2212 的铜 L 边 RIXS 实验通过将 (H, H) 方向的信号作为背景从 $(H, 0)$ 方向减去, 以此对低能电荷激发进行分析, 发现其特征能量尺度随掺杂及温度演化趋势与奇异金属相一致^[112,122], 在相图上呈现一个楔形并在 $p = 0.19$ 处达到最低温度 (由能量尺度转化得到), 揭示了低能电荷激发与量子临界行为存在潜在联系. 对 LSCO 体系的超高分辨率氧 K 边 RIXS 实验^[113]

也发现其电荷密度激发具有类似的量子临界特征 (图 12(c) 和图 12(d)). 对 Hg1201 体系的 RIXS 实验则扣除了由多项式拟合的声子背景^[88], 发现电荷激发直到接近 200 meV 仍然存在. 这一能量尺度与体系中顺磁振子的能量尺度相当, 暗示电荷涨落对铜氧化物体系的性质可能有着更加深刻的影响.

由于受到声子散射截面的干扰, 上述实验中没有定量给出电荷密度涨落的色散关系. 事实上, 基于能带模型计算得到的 RIXS 声子谱与实验结果符合程度很高^[23,123]. 后续研究可以将 RIXS 实验与计算相结合, 通过区分声子贡献得到电荷密度涨落的完整色散关系. 相应结果将帮助我们建立起关于电荷密度激发的微观描述, 明确其对铜氧化物低能物理性质的影响.

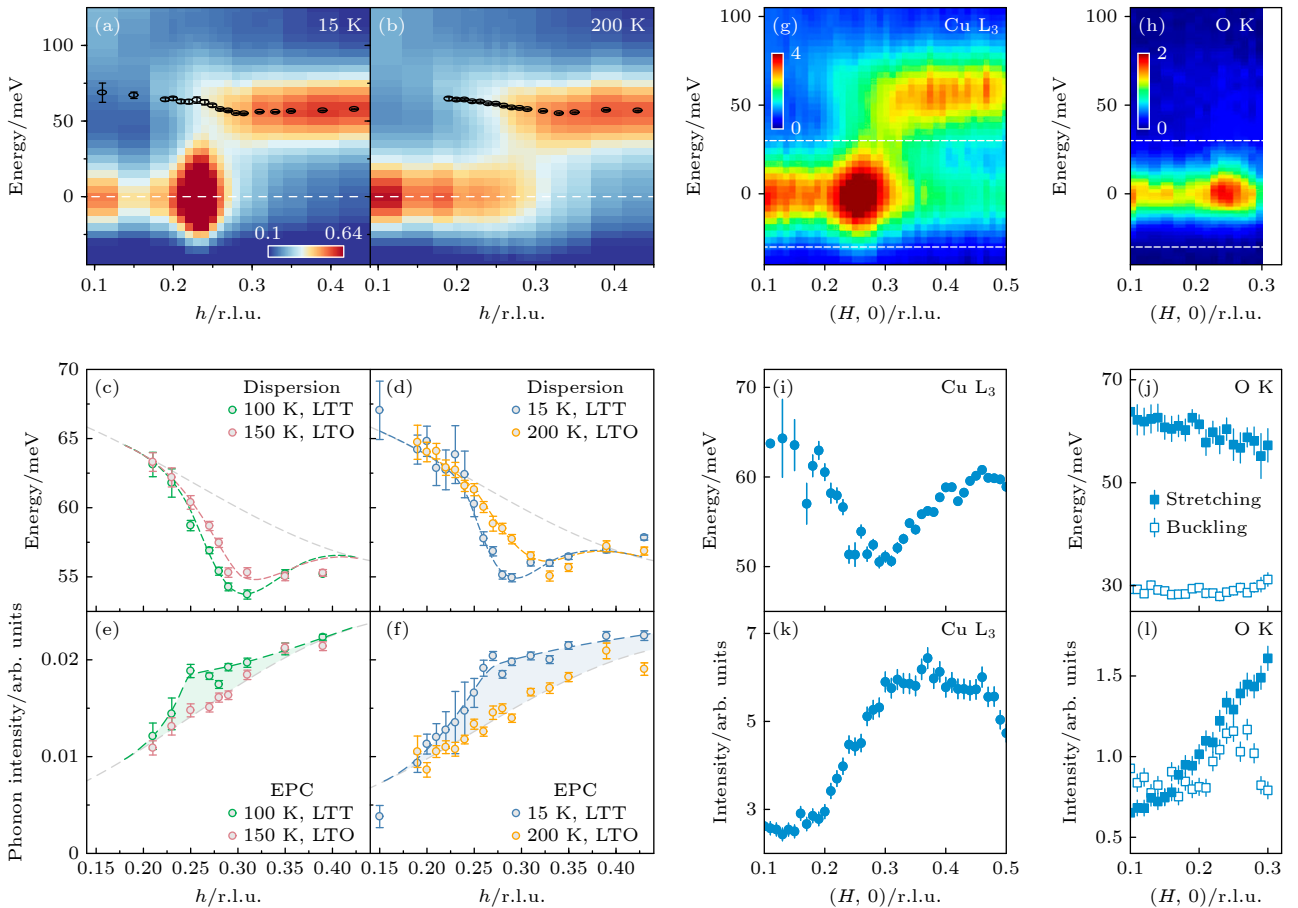


图 11 电荷序有关的 RIXS 声子异常^[19,111] (a), (b) Eu-LSCO 中 15 K 和 200 K 时电荷序波矢附近的 RIXS 能谱, 低温下零能量附近的信号峰来自电荷序, 黑色圆圈标记了键伸缩 (bond-stretching) 声子位置; (c)–(f) Eu-LSCO 中电荷序波矢附近的 RIXS 声子软化及强度增强^[19]; (g), (h) Bi2201 中电荷序波矢附近的铜 L 边和氧 K 边 RIXS 能谱, 氧 K 边具有更高能量分辨率, 因此可以分辨键伸缩和更低能量的键屈曲 (bond-buckling) 声子, 但是能覆盖的动量范围更小; (i)–(l) Bi2201 中的 RIXS 声子软化及强度异常^[111]

Fig. 11. RIXS phonon anomaly associated with charge order^[19,111]: (a), (b) RIXS spectra around the charge ordering wave vector in Eu-LSCO at 15 K and 200 K. The intense elastic peak at low temperature originates from charge order. Black dots mark the bond-stretching phonon position. (c)–(f) RIXS phonon energy softening and intensity enhancement near the charge ordering wave vector in Eu-LSCO^[19]. (g), (h) Cu L -edge and O K -edge RIXS spectra around the charge ordering wave vector in Bi2201. (i)–(l) RIXS phonon softening and intensity anomaly in Bi2201^[111].

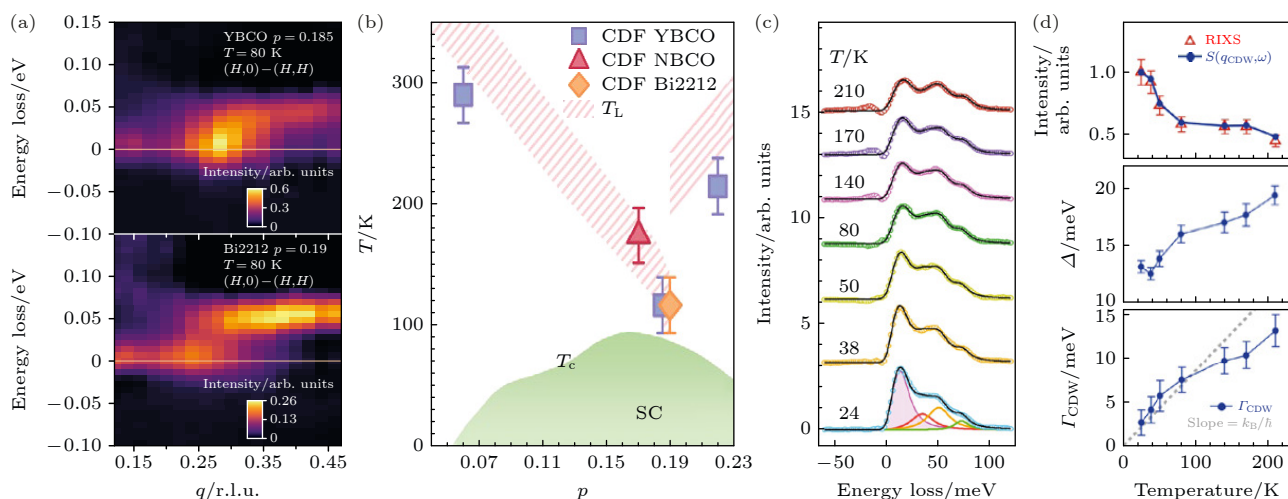


图 12 电荷密度涨落^[112,113] (a) YBCO 和 Bi2212 中 $(H, 0)$ 和 (H, H) 方向 RIXS 信号作差; (b) 总结 YBCO, NBCO 及 Bi2212 体系中 RIXS 结果得到的电荷密度涨落的特征温度与空穴掺杂量的关系^[112]; (c) LSCO $x = 0.15$ 中电荷序波矢附近不同温度下的 RIXS 能谱, 100 meV 以下可以分辨三支声子及更低能量的电荷激发模式; (d) LSCO $x = 0.15$ 中电荷激发的强度、特征能量及寿命倒数的温度依赖^[113]

Fig. 12. Charge density fluctuations^[112,113]: (a) Intensity difference between RIXS spectra taken along $(H, 0)$ and (H, H) directions in YBCO and Bi2212; (b) doping evolution of the characteristic temperature of charge density fluctuations obtained from RIXS data on YBCO, NBCO, and Bi2212^[112]; (c) RIXS spectra around the charge ordering wave vector in LSCO $x = 0.15$ at different temperatures; (d) the intensity, characteristic energy, and inverse lifetime of the charge excitation as a function of temperature in LSCO $x = 0.15$ ^[113].

6 电荷序的单轴应力调控

单轴应力作为一种有效的调控手段被广泛应用于量子材料的研究中. 由于软 X 射线散射往往需要考虑光路变化及样品解理的需求, 施加单轴应力面临更多技术问题. 近年来, 多个研究组致力于发展与软 X 射线散射相兼容的单轴应力样品环境 (部分设计见图 13), 并成功运用在铜氧化物材料的研究上.

单轴应力的一个常见效用是消除多畴的影响. 如前文所述, 铜氧化物电荷序的对称性是一个长期存在争议的问题. 在多畴的可能影响下, 具有二度旋转对称性的单轴 (如条纹序) 和四度旋转对称性的双轴 (如棋盘状) 电荷序都可以在 $(H, 0)$ 和 $(0, K)$ 方向上产生 X 射线衍射峰, 因此难以区分. RIXS 实验结合基于压电陶瓷的单轴应力装置 (图 13(a)) 对 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ 中的电荷密度波序展开了研究^[124]. 相比此前单轴压下的 NXS 实验^[125], RIXS 实验通过选择共振能量可以避免 Cu—O 链上的氧超结构序的影响. 如图 14 所示, 对面内二维电荷密度波的测量发现, 沿着晶体 a 方向加压会增大 b 方向电荷密度波的强度和关联长度, 而 a 方向的电荷密度波几乎不受影响. 沿着晶体 b 方向加压有着类似的

效果, 表明两个方向的电荷密度波有着各自独立的序参量, 与棋盘状结构的描述不符.

除 YBCO 外, 单轴应力实验还集中在镧 214 体系上. 通过对 LSCO $x = 0.12$ 单晶在铜氧面内施加沿 Cu—O 键方向的单轴应力, 高能 X 射线衍射实验发现沿着 $(K, 0)$ 方向的电荷序衍射峰被抑制消失, 而 $(H, 0)$ 方向的衍射峰强度增大了一倍^[128]. 这一结果表明波矢方向相垂直的电荷序衍射峰源自于条纹序不同的畴, 而单轴应力有效消除了电荷序的多畴结构. 随后中子散射实验也确认了单轴压下可以产生单畴自旋序, 进一步确认了自旋-电荷相耦合的条纹序的微观图像^[129].

单轴应力还可以通过电荷序与晶格的耦合对两者进行调控. 在镧 214 体系中, 晶格在低温四方 (low-temperature tetragonal, LTT) 相内, 铜氧八面体以面内 Cu—O 键方向为轴产生旋转畸变 (如图 15(a)), 打破铜氧面四重旋转对称性的趋势与条纹序一致, 被认为起到了稳定条纹相的作用^[24]. 实验上的确在具有 LTT 相的 LBCO, Nd-LSCO 和 Eu-LSCO $x = 1/8$ 中观察到较强的静态条纹序. 而 LSCO $x = 1/8$ 在低温下保持低温正交 (low-temperature orthorhombic, LTO) 相结构, 其铜氧八面体旋转畸变以面内 Cu—Cu 连线方向为轴

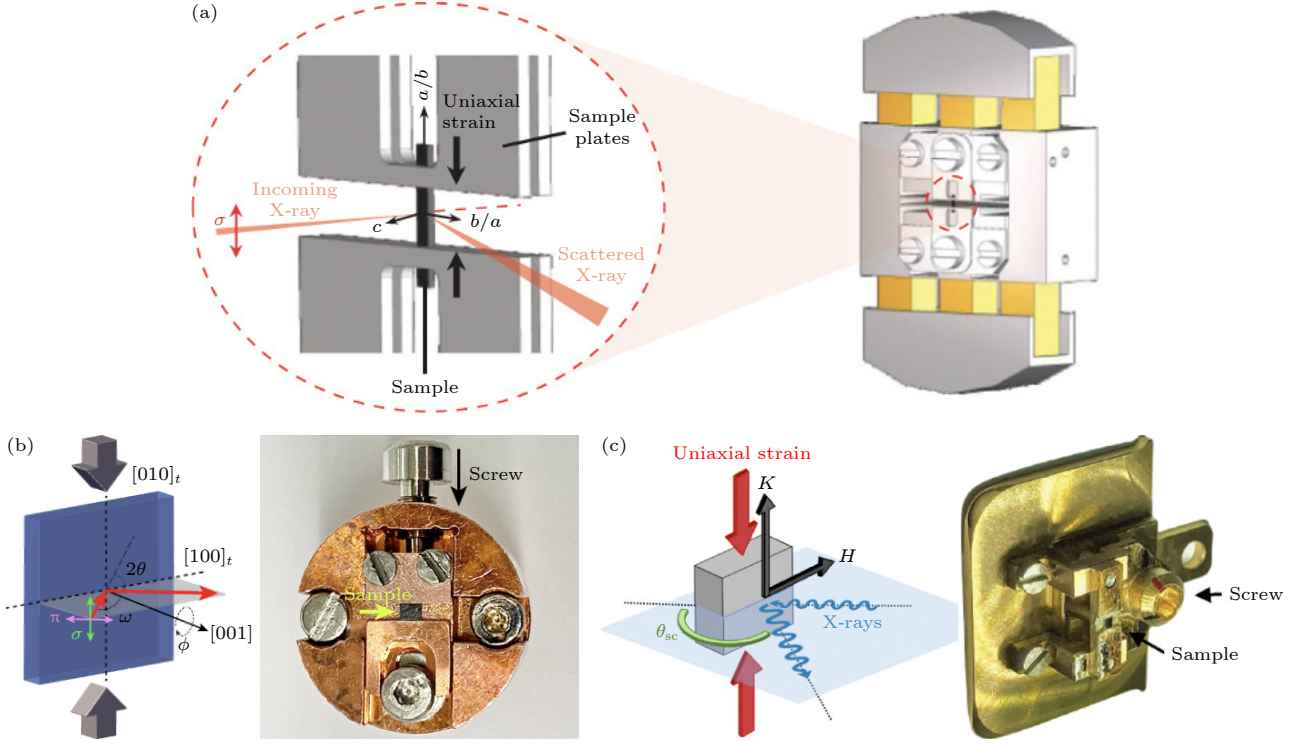


图 13 共振 X 射线散射用到的单轴应力装置, 基于 (a) 压电陶瓷^[124] 和 (b), (c) 机械螺丝^[126,127] 的不同设计均可以原位施加单轴应力
Fig. 13. Uniaxial strain devices used in resonant X-ray scattering experiments. Both (a) the piezoelectric-based^[124] and (b), (c) the screw-based^[126,127] devices can apply uniaxial strain *in-situ*.

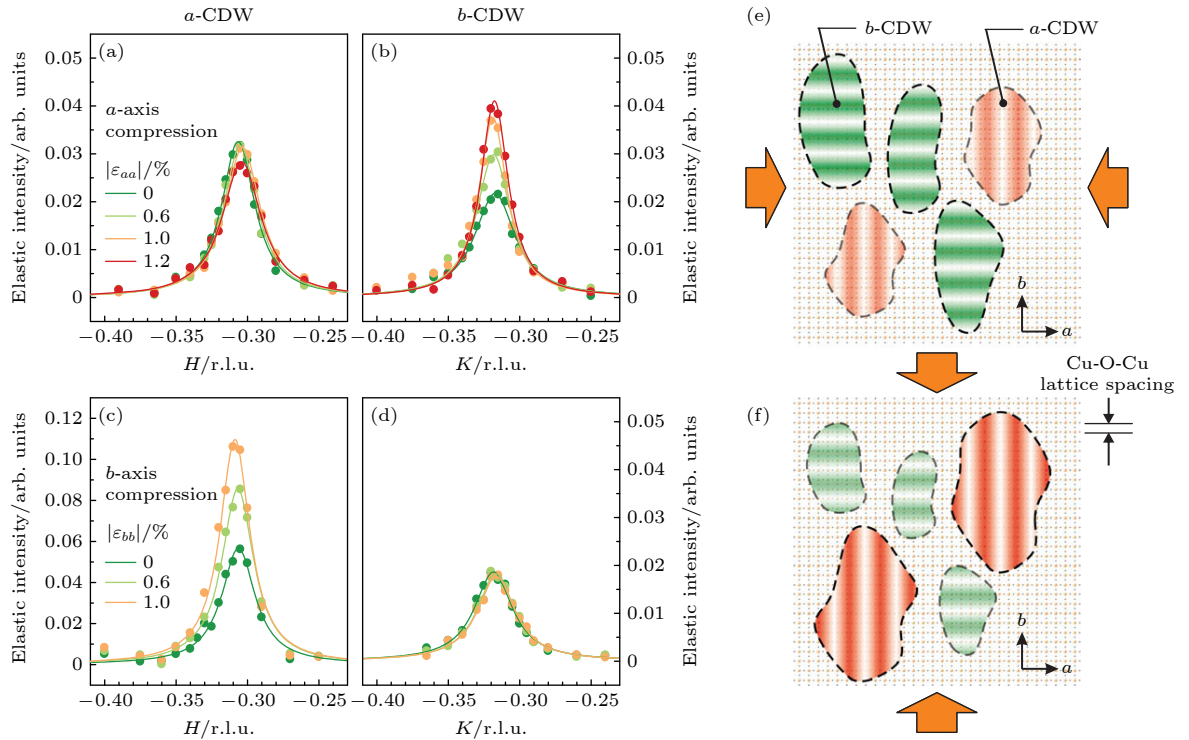


图 14 YBCO 中二维电荷序的应力响应^[124] (a) H 和 (b) K 方向电荷序对沿 a 方向施加应力的响应; (c) H 和 (d) K 方向电荷序对沿 b 方向施加应力的响应; (e), (f) 单轴应力下电荷序畴的实空间示意图

Fig. 14. Strain response of the 2D charge order in YBCO^[124]: (a), (b) Evolution of the charge order peaks along (a) H and (b) K directions under the a -axis compression; (c), (d) the charge order peaks along (c) H and (d) K directions under the b -axis compression. (e), (f) Schematics of the real-space charge order domains under uniaxial strain.

(图 15(a)), 与条纹序对称性破缺的方向不一致. 因此 LSCO 中的条纹相更有可能克服由晶格耦合带来的钉扎效应, 产生条纹相涨落. 事实上, 共振及非共振 X 射线散射测量均发现 LSCO 中的电荷序衍射峰沿横向发生劈裂^[126,132], 峰值出现在非公度波矢 $\delta_{\perp} \approx 0.011$ r.l.u. 的位置 (图 15), 远远超过了由 LTO 相变效应可能导致的劈裂程度^[132]. 因此这一现象需要从条纹序自身结构来理解. 在强耦合图像下, 电荷条纹序在局域范围是公度的, 但可能存在相位的跳跃. 其横向的非公度性可以理解为横向的相位跳跃有序排列^[126], 等效使得电荷条纹偏离晶轴发生了转动, 条纹序横向涨落通过这种相位跳跃实现. 有理论认为这种横向条纹涨落可以增强条纹间的约瑟夫森耦合从而促进超导电性^[89].

LTT 和 LTO 正交结构分别可以视为对四重对称的铜氧面施加内在 B_{1g} 和 B_{2g} 应力. 因此, 对 LSCO 外加 B_{1g} 单轴应力有可能通过增强与晶格间的耦合实现对条纹序的调控. 基于这一构想, 结合图 13(b) 中的装置, RIXS 实验研究了 LSCO $x = 0.12$ 中电荷序对单轴压的响应^[126]. 测量发现沿晶体 b (平行于面内 Cu—O 键) 方向施加微小应力 ($\epsilon < 0.04\%$) 即可以使电荷序的横向非公度性

$\delta_{\perp}$ 逐渐减小到零, 此过程中 H 和 K 方向上的电荷序衍射峰保持对称. 微小应力即可以“锁定”条纹相的实验现象表明条纹序和晶格之间存在的耦合较弱, 产生条纹涨落需要克服的能量尺度比较低. 这一结论也与 tr-RIXS 观测到毫电子伏尺度的横向条纹涨落的实验结果相一致^[120].

LTT 结构中, 相邻两层铜氧八面体旋转方向交替变化, 条纹排列的方向也互相垂直, 因此对其施加单轴应力可能会与在 LTO 结构中产生不同效果. REXS 实验发现, 对 LTT 结构的 Nd-LSCO $x = 0.125$ 施加沿面内 Cu—O 键方向的单轴拉伸应力会抑制 LTT 结构和电荷条纹序^[130]. 如图 16(a) 和图 16(b) 所示, 在 $\epsilon \approx (0.046 \pm 0.026)\%$ 的单轴拉伸应力作用下两者的相变温度分别降低了约 50 K 和 29 K. 两者相变温度对应力的不同响应可能源自其他竞争序 (如超导) 的影响. 然而, 另一项 REXS 实验中, 对 Nd-LSCO $x = 0.125$ 施加沿面内 Cu—O 键方向的单轴压缩应力则没有观察到 LTT 和电荷序相变温度的变化^[131]. 如图 16(c)—(f), 沿 H 方向施加压缩应力会使该方向的电荷序衍射峰强度减小约一半, 而 K 方向的信号则几乎不受影响. 这一结果不同于 LSCO 中观察到的电荷序退耦晶的效应.

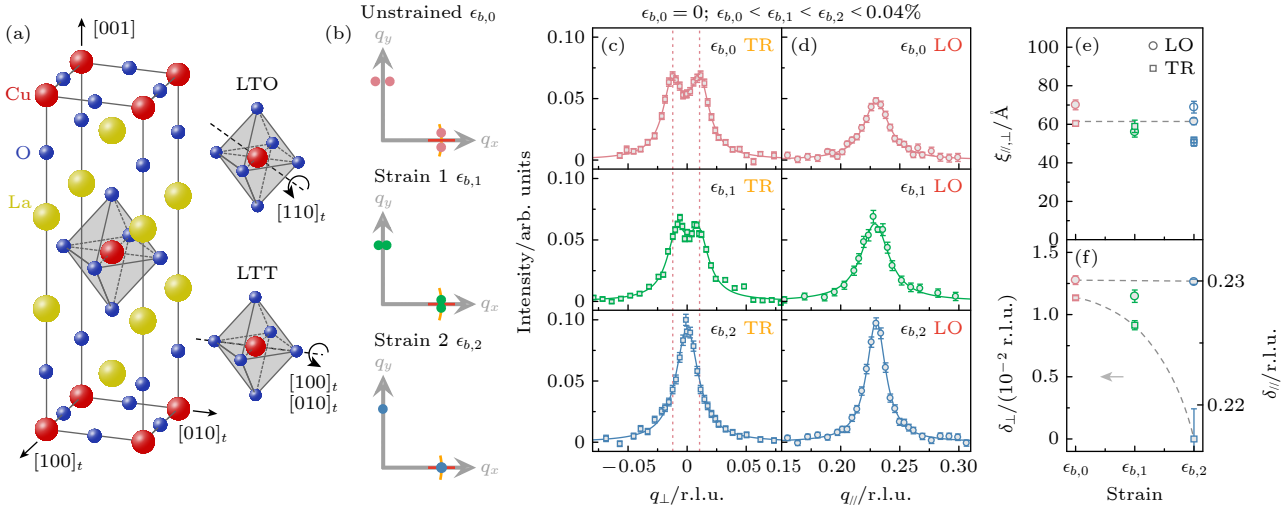


图 15 LSCO 中应力引发的条纹序旋转^[126] (a) 镧 214 铜氧材料结构示意图^[28], 左图为高温四方 (HTT) 相结构, 右图示意 LTO 与 LTT 相内铜氧八面体的旋转畸变; (b) 常压及单轴压下 LSCO 中电荷序的动量结构示意图, 橙色和红色实线分别示意图 (c) 和 (d) 中动量空间扫描方向; (c), (d) 电荷序峰的 (c) 横向与 (d) 纵向动量依赖随外加应力的变化; (e) 电荷序关联长度和 (f) 非公度波矢随外加应力的变化关系

Fig. 15. Strain-induced stripe order rotation in LSCO^[126]: (a) Schematic illustration of the crystal structure of La-based cuprates^[28]. Left: structure of the HTT phase; right: distortion of the CuO₆ octahedra in the LTO and LTT phases. (b) Momentum structure of the charge order peak in LSCO under ambient and compressive strain. The orange and red solid lines indicate the momentum scan directions in (c) and (d), respectively. (c), (d) Strain evolution of the (c) transverse and (d) longitudinal momentum scans of charge order peak. (e) Correlation length and (f) incommensurability of charge order as a function of applied strain.

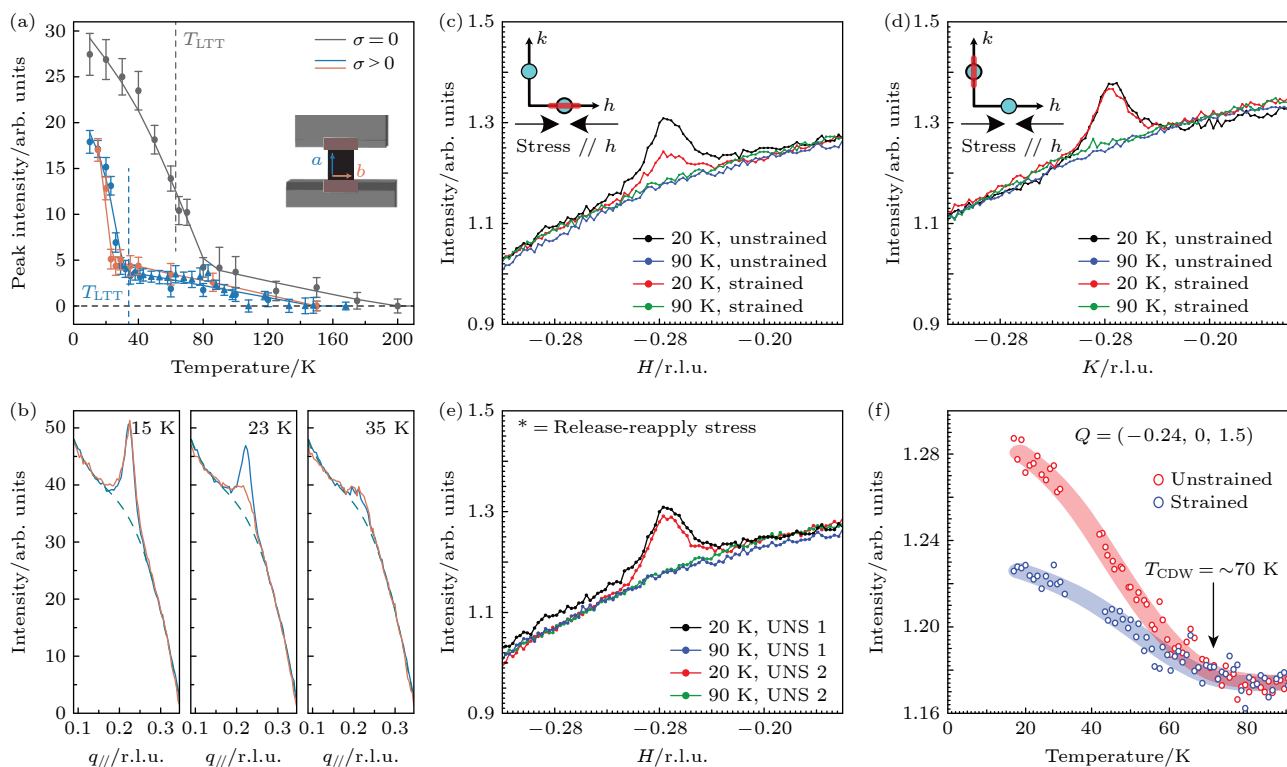


图 16 LTT 结构中条纹电荷序对单轴应力的响应^[130,131] (a), (b) 对 Nd-LSCO 沿面内 Cu—O 键方向施加拉伸应力时 LTT 结构相变及电荷序的变化^[130]; (c)–(f) 沿面内 Cu—O 键方向施加压缩应力时 Nd-LSCO 中电荷序的变化^[131]

Fig. 16. Response of charge-stripe order to uniaxial strain applied in the LTT structure^[130,131]: (a), (b) Evolution of charge order and LTT phase in Nd-LSCO upon the application of tensile strain along the in-plane Cu—O bond direction^[130]; (c)–(f) response of charge order in Nd-LSCO to compressive strain applied along the Cu—O bond direction^[131].

一个可能的解释是单轴压力作用下铜氧面内电子态的各项异性发生了改变, 整体表现为对电荷序的抑制. 对 Nd-LSCO 两项实验的不同结果有可能来自于拉伸和压缩应力效果的区别, 也可能和施加应力的有关. 不论如何, 上述实验共同表明利用单轴应力可以实现对电荷序的有效调控.

前文提到, RIXS 实验观察到电荷序波矢附近存在电荷密度涨落, 以及声子色散的异常. 这些现象的微观机制及其与电荷序之间的关系尚未明确. 为了回答这些问题, RIXS 实验进一步研究了单轴应力作用下非弹性散射的响应 (应力装置见图 13(c)). 通过对 LSCO $x = 1/8$ 沿面内 Cu—O 键方向施加压缩应力, 高分辨的铜 L 边和氧 K 边的 RIXS 测量确认了电荷序在面内具有二重对称^[127], 与此前高能 X 射线衍射的结果相一致^[128]. 与此同时, 低能电荷激发和声子激发没有发生明显变化. 如图 17 所示, 在应力引发电荷序 H 和 K 方向出现明显各向异性的同时, 低能电荷激发仍保持四重对称, 而 H 和 K 方向的声子也基本一致, 70 meV 附近的光学支声子在两个方向都出现色散的软化. 这些结果

表明该体系中声子的异常并非由弹性电荷序引发, 支持条纹序主要起源于电子关联效应的观点.

除 RIXS 之外, 单轴应力还可以与其他谱学测量手段相结合, 如 STM 和 ARPES, 以研究电子态对外场的响应^[133,134]. 最近的一项 ARPES 实验揭示, 在过掺杂的 Pb-Bi2212 中施加沿 Cu—O 键方向的单轴应力可以引发相列序^[135]. 这种电子态旋转对称性的破缺被认为有可能来源于电荷序涨落^[136]. 然而, 目前仍缺乏这些手段对铜氧化物中电荷序应力响应的直接测量. 未来相关实验的开展将有助于我们明确电荷序与外场耦合的微观机制.

7 总结和展望

随着同步辐射实验技术的发展, 共振 X 射线散射在量子材料研究领域展现出日益重要的作用. 尤其是近年来 RIXS 能量分辨率的大幅提高, 使我们得以对多种量子物态以及相应的元激发进行更精确的探测^[137]. 本文以铜氧化物中的电荷序为代表, 介绍了近期相关的共振 X 射线散射研究进展,

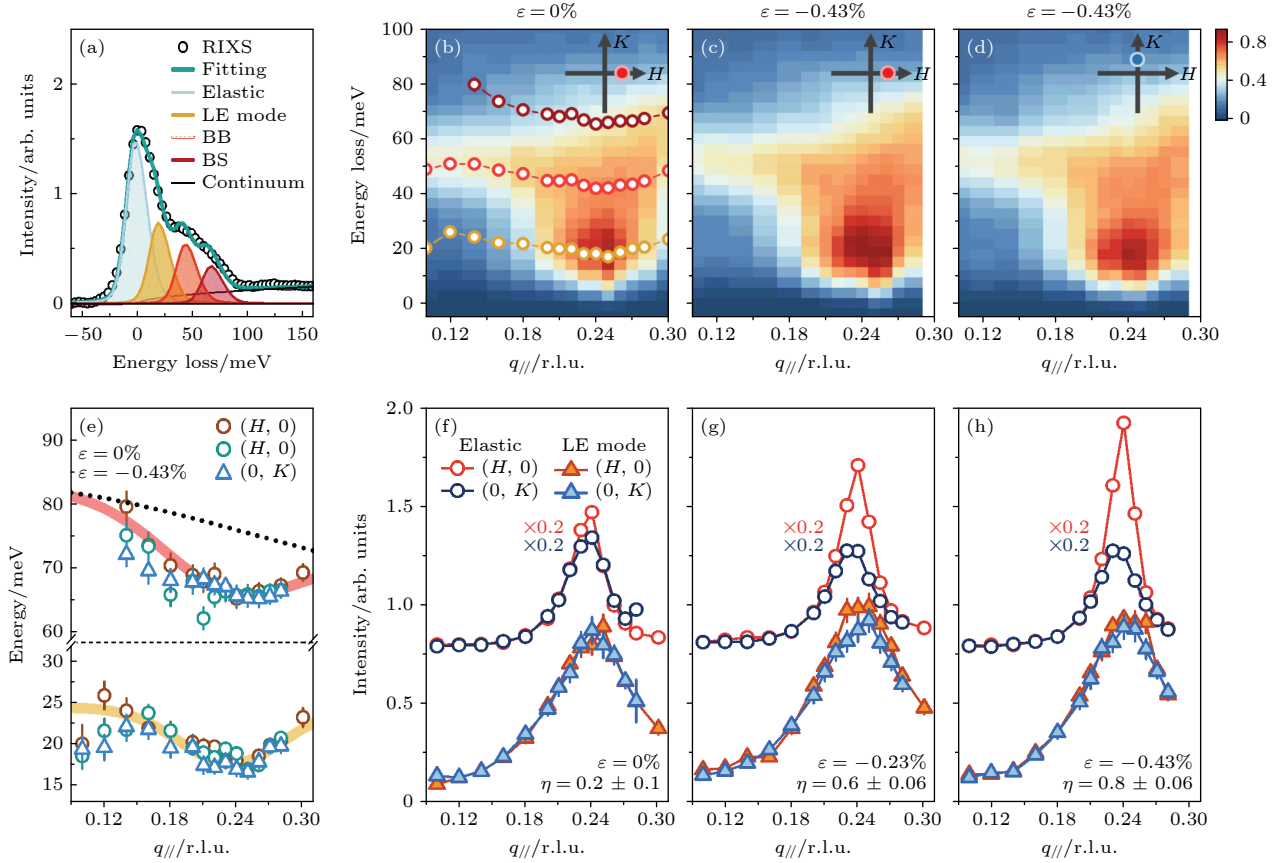


图 17 LSCO 中电荷序及低能激发的应力响应^[127] (a) 代表性氧 K 边 RIXS 谱及拟合; (b) 未施加应力时的动量依赖 RIXS 激发谱; (c), (d) 外加面内 Cu—O 键方向压缩应力时沿 (c) H (垂直于应力) 及 (d) K (平行于应力) 方向的动量依赖 RIXS 激发谱; (e) 键伸缩声子和低能电荷激发模式的色散关系的应力依赖; (f)–(h) 电荷序峰及低能电荷激发强度的应力依赖. 其中图 (b)–(d) 中已减去拟合得到的弹性散射信号

Fig. 17. Strain response of charge order and low-energy excitations in LSCO^[127]: (a) Representative RIXS spectrum fitting; (b) momentum-dependent RIXS excitations without strain application; (c), (d) RIXS excitation spectra along (c) H (perpendicular to strain) and K (parallel to strain) directions under compressive strain applied along the in-plane Cu—O bond direction; (e) strain dependence of the bond-stretching phonon and low-energy charge excitation dispersion; (f)–(h) strain dependence of the charge order and charge excitation intensities. The fitted elastic signal has been removed in panels (b)–(d).

包括针对准弹电荷关联、电声耦合与集体激发态的研究, 以及结合单轴应力进行调控的工作. 这些研究结果也指出了需要进一步解决的问题, 主要围绕以下几个方面: 1) 描述铜氧化物中电荷序的统一图像; 2) 电荷序和赝能隙态、超导态之间的关系; 3) 电荷密度涨落的能量尺度、色散关系及其对正常态和超导态的影响. 理解这些问题需要对电荷序的相图进行更加细致的表征. 例如, 利用更高分辨 RIXS 将电荷序与电荷密度涨落的贡献相区分, 从而明确两者各自的演化关系. 此外, 还可以利用外场调控来拓展电荷序相图的维度. 比如, 沿垂直于铜氧面方向施加应力可以影响顶点氧的高度, 进而调节电荷序与超导之间的竞争^[138]. 另外, 外加磁场也可以抑制超导, 增强电荷序. 随着技术难题的突破, 这些原位调控手段正逐步与共振 X 射线散射

相结合, 而 RIXS 谱仪的能量分辨率也在持续提高, 这些实验技术的进步将为量子材料的研究打开更多新的视角.

除了铜氧化物外, 电荷序也是其他强关联电子体系的重要研究内容. 例如, 近年来新发现的镍基超导体中也有关于电荷序存在的实验报道. 在无限层镍氧化物薄膜材料中, 共振 X 射线散射观察到沿着 Ni—O 键方向的电荷周期性调制迹象^[69–71,139]. 然而, 进一步的研究表明, 该现象具有样品依赖性, 是否源于材料本征性质仍然存在争议^[140]. 具有双层和三层 ruddlesden-popper (RP) 结构的镍氧化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在高压下分别展现出转变温度高达 80 K 和 30 K 的超导电性^[141,142], 吸引了广泛关注. 现有的输运、缪子自旋弛豫、NMR 以及 RIXS 等实验结果表明, 常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在低温

下具有磁有序, 但是否有电荷序尚未明确^[143-146]. 而在 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中, X 射线及中子散射研究表明, 常压下存在相互交织的自旋和电荷序^[147]. 考虑到 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的金属性, 其自旋和电荷序很可能起源于费米面嵌套, 与铜氧化物中的条纹序有着显著区别. 镍基超导家族的发现为高温超导研究提供了新的机遇, 通过与铜氧化物研究结果进行对比将帮助我们建立起对非常规超导更加全面的认识. 接下来的研究需要明确无限层和 RP 相镍氧化物中是否具有本征电荷序, 并确定其微观结构和对称性, 在此基础上开展高压下的研究. 另外, 最近在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{2.85}\text{Pr}_{2.15}\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜中观察到了常压下 T_c 超过 40 K 的超导电性^[148,149], 为研究镍基超导和密度波有序的关系提供了更加理想的平台.

理论计算方面, 由于共振 X 射线散射所涉及的高阶过程更加复杂, 如何定量描述各种 RIXS 激发过程仍然是一个充满挑战的问题. 现有计算方法有着各自明显的局限性. 例如, 团簇模型的严格数值计算往往受限于计算上的复杂性, 而基于有效 RIXS 理论得到的响应函数与关联函数的对应关系也存在疑问. 未来需要将 RIXS 实验测量与理论计算更加紧密结合, 促进两者共同发展.

参考文献

- [1] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, Uchida S, Zaanen J 2015 *Nature* **518** 179
- [2] Chaussey J, Haen P, Lasjaunias J C, Monceau P, Waysand G, Waintal A, Meerschaut A, Molinié P, Rouxel J 1976 *Solid State Commun.* **20** 759
- [3] Grüner G 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 1129
- [4] Gressier P, Guemas L, Meerschaut A 1982 *Acta Cryst. B* **38** 2877
- [5] Weber F, Rosenkranz S, Castellani J P, Osborn R, Hott R, Heid R, Bohnen K P, Egami T, Said A H, Reznik D 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 107403
- [6] Harper J M E, Geballe T H, DiSalvo F J 1977 *Phys. Rev. B* **15** 2943
- [7] Peierls R E 1994 *Quantum Theory of Solids* (Oxford: Oxford University Press)
- [8] Grüner G 1994 *Density Waves in Solids* (Reading: Addison-Wesley)
- [9] Johannes M D, Mazin I I 2008 *Phys. Rev. B* **77** 165135
- [10] Zhu X, Cao Y, Zhang J, Plummer E W, Guo J 2015 *PNAS* **112** 2367
- [11] Jérôme D, Rice T M, Kohn W 1967 *Phys. Rev.* **158** 462
- [12] Rosnagel K, Kipp L, Skibowski M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 235101
- [13] Bel R, Behnia K, Berger H 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 066602
- [14] Hwang J, Ruan W, Chen Y, Tang S, Crommie M F, Shen Z X, Mo S K 2024 *Rep. Prog. Phys.* **87** 044502
- [15] Hoffman J E, Hudson E W, Lang K M, Madhavan V, Eisaki H, Uchida S, Davis J C 2002 *Science* **295** 466
- [16] Blinc R 1981 *Phys. Rep.* **79** 331
- [17] Wu T, Mayaffre H, Krämer S, Horvatic M, Berthier C, Hardy W N, Liang R, Bonn D A, Julien M 2011 *Nature* **477** 191
- [18] Ament L J P, van Veenendaal M, Devereaux T P, Hill J P, van den Brink J 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 705
- [19] Wang Q, von Arx K, Horio M, Mukkattukavil D J, Küspert J, Sassa Y, Schmitt T, Nag A, Pyon S, Takayama T, Takagi H, Garcia-Fernandez M, Zhou K J, Chang J 2021 *Sci. Adv.* **7** eabg7394
- [20] Schülke W 2007 *Electron Dynamics by Inelastic X-ray Scattering* (Oxford: Oxford University Press)
- [21] Moretti Sala M, Bisogni V, Aruta C, Balestrino G, Berger H, Brookes N B, Luca G M d, Di Castro D, Grioni M, Guarise M, Medaglia P G, Miletto Granozio F, Minola M, Perna P, Radovic M, Salluzzo M, Schmitt T, Zhou K J, Braicovich L, Ghiringhelli G 2011 *New J. Phys.* **13** 043026
- [22] Brink J V D, Veenendaal M V 2006 *Europhys. Lett.* **73** 121
- [23] Devereaux T P, Shvaika A M, Wu K, Wohlfeld K, Jia C J, Wang Y, Moritz B, Chaix L, Lee W S, Shen Z X, Ghiringhelli G, Braicovich L 2016 *Phys. Rev. X* **6** 041019
- [24] Tranquada J M, Sternlieb B J, Axe J D, Nakamura Y, Uchida S 1995 *Nature* **375** 561
- [25] de Groot F M F, Haverkort M W, Elnaggar H, Juhin A, Zhou K J, Glatzel P 2024 *Nat. Rev. Methods Primers* **4** 45
- [26] Hücker M, V Zimmermann M, Gu G D, Xu Z J, Wen J S, Xu G, Kang H J, Zheludev A, Tranquada J M 2011 *Phys. Rev. B* **83** 104506
- [27] Fink J, Soltwisch V, Geck J, Schierle E, Weschke E, Büchner B 2011 *Phys. Rev. B* **83** 092503
- [28] Wang Q, Horio M, von Arx K, Shen Y, John Mukkattukavil D, Sassa Y, Ivashko O, Matt C E, Pyon S, Takayama T, Takagi H, Kurosawa T, Momono N, Oda M, Adachi T, Haidar S M, Koike Y, Tseng Y, Zhang W, Zhao J, Kummer K, Garcia-Fernandez M, Zhou K J, Christensen N B, Rønnow H M, Schmitt T, Chang J 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 187002
- [29] Lee S, Huang E W, Johnson T A, Guo X, Husain A A, Mitrano M, Lu K, Zakrzewski A V, de la Peña G A, Peng Y, Huang H, Lee S J, Jang H, Lee J S, Joe Y I, Doriese W B, Szypryt P, Swetz D S, Chi S, Aczel A A, MacDougall G J, Kivelson S A, Fradkin E, Abbamonte P 2022 *PNAS* **119** e2119429119
- [30] Wilkins S B, Dean M P M, Fink J, Hücker M, Geck J, Soltwisch V, Schierle E, Weschke E, Gu G, Uchida S, Ichikawa N, Tranquada J M, Hill J P 2011 *Phys. Rev. B* **84** 195101
- [31] Gupta N K, McMahon C, Sutarto R, Shi T, Gong R, Wei H I, Shen K M, He F, Ma Q, Dragomir M, Gaulin B D, Hawthorn D G 2021 *PNAS* **118** e2106881118
- [32] Christensen N B, Chang J, Larsen J, Fujita M, Oda M, Ido M, Momono N, Forgan E M, Holmes A T, Mesot J, Huecker M, Zimmermann M v 2014 *arXiv: 1404.3192 [cond-mat.supr-con]*
- [33] Croft T P, Lester C, Senn M S, Bombardi A, Hayden S M 2014 *Phys. Rev. B* **89** 224513
- [34] von Arx K, Wang Q, Mustafi S, Mazzone D G, Horio M, Mukkattukavil D J, Pomjakushina E, Pyon S, Takayama T, Takagi H, Kurosawa T, Momono N, Oda M, Brookes N B, Betto D, Zhang W, Asmara T C, Tseng Y, Schmitt T, Sassa Y, Chang J 2023 *npj Quantum Mater.* **8** 7
- [35] Achkar A J, Sutarto R, Mao X, He F, Frano A, Blanco-

- Canosa S, Le Tacon M, Ghiringhelli G, Braicovich L, Minola M, Moretti Sala M, Mazzoli C, Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Keimer B, Sawatzky G A, Hawthorn D G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 167001
- [36] Chang J, Blackburn E, Holmes A T, Christensen N B, Larsen J, Mesot J, Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Watenphul A, Zimmermann M v, Forgan E M, Hayden S M 2012 *Nat. Phys.* **8** 871
- [37] Ghiringhelli G, Tacon M L, Minola M, Blanco-Canosa S, Mazzoli C, Brookes N B, Luca G M D, Frano A, Hawthorn D G, He F, Loew T, Sala M M, Peets D C, Salluzzo M, Schierle E, Sutarto R, Sawatzky G A, Weschke E, Keimer B, Braicovich L 2012 *Science* **337** 821
- [38] Hücker M, Christensen N B, Holmes A T, Blackburn E, Forgan E M, Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Gutowski O, Zimmermann M V, Hayden S M, Chang J 2014 *Phys. Rev. B* **90** 054514
- [39] Blackburn E, Chang J, Hücker M, Holmes A T, Christensen N B, Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Rütt U, Gutowski O, Zimmermann M V, Forgan E M, Hayden S M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 137004
- [40] Blanco-Canosa S, Frano A, Schierle E, Porras J, Loew T, Minola M, Bluschke M, Weschke E, Keimer B, Le Tacon M 2014 *Phys. Rev. B* **90** 054513
- [41] Comin R, Frano A, Yee M M, Yoshida Y, Eisaki H, Schierle E, Weschke E, Sutarto R, He F, Soumyanarayanan A, He Y, Le Tacon M, Elfmov I S, Hoffman J E, Sawatzky G A, Keimer B, Damascelli A 2014 *Science* **343** 390
- [42] Peng Y Y, Fumagalli R, Ding Y, Minola M, Caprara S, Betto D, Bluschke M, De Luca G M, Kummer K, Lefrançois E, Salluzzo M, Suzuki H, Le Tacon M, Zhou X J, Brookes N B, Keimer B, Braicovich L, Grilli M, Ghiringhelli G 2018 *Nat. Mater.* **17** 697
- [43] Zhang S, Li Q, Zou C, Huang H Y, Singh A, Yan H, Zhou X, Huang D J, Peng Y 2024 *Phys. Rev. B* **110** 125108
- [44] da Silva Neto E H, Aynajian P, Frano A, Comin R, Schierle E, Weschke E, Gyeonis A, Wen J, Schneeloch J, Xu Z, Ono S, Gu G, Le Tacon M, Yazdani A 2014 *Science* **343** 393
- [45] Chaix L, Ghiringhelli G, Peng Y Y, Hashimoto M, Moritz B, Kummer K, Brookes N B, He Y, Chen S, Ishida S, Yoshida Y, Eisaki H, Salluzzo M, Braicovich L, Shen Z X, Devereaux T P, Lee W S 2017 *Nat. Phys.* **13** 952
- [46] Lee W S, Zhou K J, Hepting M, Li J, Nag A, Walters A C, Garcia-Fernandez M, Robarts H C, Hashimoto M, Lu H, Nosarzewski B, Song D, Eisaki H, Shen Z X, Moritz B, Zaanen J, Devereaux T P 2020 *Nat. Phys.* **17** 53
- [47] Boschini F, Minola M, Sutarto R, Schierle E, Bluschke M, Das S, Yang Y, Michiardi M, Shao Y C, Feng X, Ono S, Zhong R D, Schneeloch J A, Gu G D, Weschke E, He F, Chuang Y D, Keimer B, Damascelli A, Frano A, da Silva Neto E H 2021 *Nat. Commun.* **12** 597
- [48] Lu H, Hashimoto M, Chen S D, Ishida S, Song D, Eisaki H, Nag A, Garcia-Fernandez M, Arpaia R, Ghiringhelli G, Braicovich L, Zaanen J, Moritz B, Kummer K, Brookes N B, Zhou K J, Shen Z X, Devereaux T P, Lee W S 2022 *Phys. Rev. B* **106** 155109
- [49] Zou C, Choi J, Li Q, Ye S, Yin C, Garcia-Fernandez M, Agrestini S, Qiu Q, Cai X, Xiao Q, Zhou X, Zhou K J, Wang Y, Peng Y 2024 *Nat. Commun.* **15** 7739
- [50] Tabis W, Li Y, Tacon M L, Braicovich L, Kreyssig A, Minola M, Dellea G, Weschke E, Veit M J, Ramazanoglu M, Goldman A I, Schmitt T, Ghiringhelli G, Barišić N, Chan M K, Dorow C J, Yu G, Zhao X, Keimer B, Greven M 2014 *Nat. Commun.* **5** 5875
- [51] Campi G, Bianconi A, Poccia N, Bianconi G, Barba L, Arrighetti G, Innocenti D, Karpinski J, Zhigadlo N D, Kazakov S M, Burghammer M, Zimmermann M v, Sprung M, Ricci A 2015 *Nature* **525** 359
- [52] Tabis W, Yu B, Bialo I, Bluschke M, Kolodziej T, Kozłowski A, Blackburn E, Sen K, Forgan E M, Zimmermann M v, Tang Y, Weschke E, Vignolle B, Hepting M, Gretarsson H, Sutarto R, He F, Le Tacon M, Barišić N, Yu G, Greven M 2017 *Phys. Rev. B* **96** 134510
- [53] Tranquada J M, Axe J D, Ichikawa N, Moodenbaugh A R, Nakamura Y, Uchida S 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 338
- [54] Yamada K, Lee C H, Kurahashi K, Wada J, Wakimoto S, Ueki S, Kimura H, Endoh Y, Hosoya S, Shirane G, Birgeneau R J, Greven M, Kastner M A, Kim Y J 1998 *Phys. Rev. B* **57** 6165
- [55] Fujita M, Yamada K, Hiraka H, Gehring P M, Lee S H, Wakimoto S, Shirane G 2002 *Phys. Rev. B* **65** 064505
- [56] Matsushita H, Kimura H, Fujita M, Yamada K, Hirota K, Endoh Y 1999 *J. Phys. Chem. Solids* **60** 1071
- [57] Dai P, Mook H A, Hunt R D, Doğan F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 054525
- [58] Arai M, Nishijima T, Endoh Y, Egami T, Tajima S, Tomimoto K, Shiohara Y, Takahashi M, Garrett A, Bennington S M 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 608
- [59] Bourges P, Sidis Y, Fong H F, Regnault L P, Bossy J, Ivanov A, Keimer B 2000 *Science* **288** 1234
- [60] Headings N S, Hayden S M, Kulda J, Babu N H, Cardwell D A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 104513
- [61] Haug D, Hinkov V, Sidis Y, Bourges P, Christensen N B, Ivanov A, Keller T, Lin C T, Keimer B 2010 *New J. Phys.* **12** 105006
- [62] Enoki M, Fujita M, Nishizaki T, Iikubo S, Singh D K, Chang S, Tranquada J M, Yamada K 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 017004
- [63] Forgan E M, Blackburn E, Holmes A T, Briffa A K R, Chang J, Bouchenoire L, Brown S D, Liang R, Bonn D, Hardy W N, Christensen N B, Zimmermann M V, Hücker M, Hayden S M 2015 *Nat. Commun.* **6** 10064
- [64] Abbamonte P 2006 *Phys. Rev. B* **74** 195113
- [65] Oppliger J, Küspert J, Dippel A C, Zimmermann M v, Gutowski O, Ren X, Zhou X, Zhu Z, Frison R, Wang Q, Martinelli L, Bialo I, Chang J 2025 *Commun. Mater.* **6** 3
- [66] Comin R, Damascelli A 2016 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **7** 369
- [67] de Groot F, Kotani A 2008 *Core Level Spectroscopy of Solids* (Boca Raton: CRC Press)
- [68] Wang Q, Mustafi S, Fogh E, Astrakhansev N, He Z, Bialo I, Chan Y, Martinelli L, Horio M, Ivashko O, Shaik N E, von Arx K, Sassa Y, Paris E, Fischer M H, Tseng Y, Christensen N B, Galdi A, Schlom D G, Shen K M, Schmitt T, Rønnow H M, Chang J 2024 *Nat. Commun.* **15** 5348
- [69] Rossi M, Osada M, Choi J, Agrestini S, Jost D, Lee Y, Lu H, Wang B Y, Lee K, Nag A, Chuang Y D, Kuo C T, Lee S J, Moritz B, Devereaux T P, Shen Z X, Lee J S, Zhou K J, Hwang H Y, Lee W S 2022 *Nat. Phys.* **18** 869
- [70] Tam C C, Choi J, Ding X, Agrestini S, Nag A, Wu M, Huang B, Luo H, Gao P, García-Fernández M, Qiao L, Zhou K J 2022 *Nat. Mater.* **21** 1116
- [71] Krieger G, Martinelli L, Zeng S, Chow L E, Kummer K, Arpaia R, Moretti Sala M, Brookes N B, Ariando A, Viart N, Salluzzo M, Ghiringhelli G, Preziosi D 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 027002

- [72] Liu R, Zhang W, Wei Y, Tao Z, Asmara T C, Strocov V N, Schmitt T, Lu X 2023 [arXiv: 2312.12749 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [73] Comin R, Sutarto R, da Silva Neto E H, Chauviere L, Liang R, Hardy W N, Bonn D A, He F, Sawatzky G A, Damascelli A 2015 *Science* **347** 1335
- [74] Choi J, Li J, Nag A, Pellicciari J, Robarts H, Tam C C, Walters A, Agrestini S, García-Fernández M, Song D, Eisaki H, Johnston S, Comin R, Ding H, Zhou K 2023 *Adv. Mater.* **36** 2307515
- [75] Achkar A J, He F, Sutarto R, McMahon C, Zwiebler M, Hücker M, Gu G D, Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Geck J, Hawthorn D G 2016 *Nat. Mater.* **15** 616
- [76] McMahon C, Achkar A J, da Silva Neto E H, Djianto I, Menard J, He F, Sutarto R, Comin R, Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Damascelli A, Hawthorn D G 2020 *Sci. Adv.* **6** eaay0345
- [77] Ruixian L, Qi T, Xingye L 2022 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **52** 270005
- [78] Abbamonte P, Rusydi A, Smadici S, Gu G D, Sawatzky G A, Feng D L 2005 *Nat. Phys.* **1** 155
- [79] Howald C, Eisaki H, Kaneko N, Greven M, Kapitulnik A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 014533
- [80] Tam C C, Zhu M, Ayres J, Kummer K, Yakhov-Harris F, Cooper J R, Carrington A, Hayden S M 2022 *Nat. Commun.* **13** 570
- [81] da Silva Neto E H, Comin R, He F, Sutarto R, Jiang Y, Greene R L, Sawatzky G A, Damascelli A 2015 *Science* **347** 282
- [82] da Silva Neto E H, Yu B, Minola M, Sutarto R, Schierle E, Boschini F, Zonno M, Bluschke M, Higgins J, Li Y, Yu G, Weschke E, He F, Le Tacon M, Greene R L, Greven M, Sawatzky G A, Keimer B, Damascelli A 2016 *Sci. Adv.* **2** e1600782
- [83] Atkinson W A, Kampf A P, Bulut S 2015 *New J. Phys.* **17** 013025
- [84] Sachdev S, La Placa R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 027202
- [85] Efetov K B, Meier H, Pépin C 2013 *Nat. Phys.* **9** 442
- [86] Pépin C, de Carvalho V S, Kloss T, Montiel X 2014 *Phys. Rev. B* **90** 195207
- [87] Jang H, Asano S, Fujita M, Hashimoto M, Lu D H, Burns C A, Kao C C, Lee J S 2017 *Phys. Rev. X* **7** 041066
- [88] Yu B, Tabis W, Bialo I, Yakhov F, Brookes N B, Anderson Z, Tang Y, Yu G, Greven M 2020 *Phys. Rev. X* **10** 021059
- [89] Kivelson S A, Bindloss I P, Fradkin E, Oganessian V, Tranquada J M, Kapitulnik A, Howald C 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 1201
- [90] Hayden S M, Tranquada J M 2024 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **15** 215
- [91] Mesaros A, Fujita K, Edkins S D, Hamidian M H, Eisaki H, Uchida S i, Davis J C S, Lawler M J, Kim E A 2016 *PNAS* **113** 12661
- [92] Vinograd I, Zhou R, Hirata M, Wu T, Mayaffre H, Krämer S, Liang R, Hardy W N, Bonn D A, Julien M H 2021 *Nat. Commun.* **12** 3274
- [93] Kohsaka Y, Taylor C, Fujita K, Schmidt A, Lupien C, Hanaguri T, Azuma M, Takano M, Eisaki H, Takagi H, Uchida S, Davis J C 2007 *Science* **315** 1380
- [94] Fujita K, Hamidian M H, Edkins S D, Kim C K, Kohsaka Y, Azuma M, Takano M, Takagi H, Eisaki H, Uchida S i, Allais A, Lawler M J, Kim E A, Sachdev S, Davis J C S 2014 *PNAS* **111** E3026
- [95] Hamidian M H, Edkins S D, Kim C K, Davis J C, Mackenzie A P, Eisaki H, Uchida S, Lawler M J, Kim E A, Sachdev S, Fujita K 2015 *Nat. Phys.* **12** 150
- [96] Wise W D, Boyer M C, Chatterjee K, Kondo T, Takeuchi T, Ikuta H, Wang Y, Hudson E W 2008 *Nat. Phys.* **4** 696
- [97] LeBoeuf D, Krämer S, Hardy W N, Liang R, Bonn D A, Proust C 2012 *Nat. Phys.* **9** 79
- [98] Comin R, Sutarto R, He F, da Silva Neto E H, Chauviere L, Fraño A, Liang R, Hardy W N, Bonn D A, Yoshida Y, Eisaki H, Achkar A J, Hawthorn D G, Keimer B, Sawatzky G A, Damascelli A 2015 *Nat. Mater.* **14** 796
- [99] Vojta M, Rösch O 2008 *Phys. Rev. B* **77** 094504
- [100] Li Q, Hücker M, Gu G D, Tsvelik A M, Tranquada J M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 067001
- [101] Tranquada J M, Gu G D, Hücker M, Jie Q, Kang H J, Klingeler R, Li Q, Tristan N, Wen J S, Xu G Y, Xu Z J, Zhou J, Zimmermann M v 2008 *Phys. Rev. B* **78** 174529
- [102] Agterberg D F, Davis J C S, Edkins S D, Fradkin E, Van Harlingen D J, Kivelson S A, Lee P A, Radzihovsky L, Tranquada J M, Wang Y 2020 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **11** 231
- [103] Edkins S D, Kostin A, Fujita K, Mackenzie A P, Eisaki H, Uchida S, Sachdev S, Lawler M J, Kim E A, Séamus Davis J C, Hamidian M H 2019 *Science* **364** 976
- [104] Blackburn E, Ivashko O, Campillo E, von Zimmermann M, Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Chang J, Forgan E M, Hayden S M 2023 [arXiv: 2310.18302 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [105] Lee J S, Kivelson S A, Wang T, Ikeda Y, Taniguchi T, Fujita M, Kao C C 2023 [arXiv: 2310.19907 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [106] Kivelson S A, Fradkin E, Emery V J 1998 *Nature* **393** 550
- [107] Wang Y, Chubukov A V 2015 *Phys. Rev. B* **92** 125108
- [108] Castellani C, Di Castro C, Grilli M 1996 *Z. Phys. B* **103** 137
- [109] Castellani C, Di Castro C, Grilli M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4650
- [110] Seibold G, Arpaia R, Peng Y Y, Fumagalli R, Braicovich L, Di Castro C, Grilli M, Ghiringhelli G C, Caprara S 2021 *Commun. Phys.* **4** 7
- [111] Li J, Nag A, Pellicciari J, Robarts H, Walters A, Garcia-Fernandez M, Eisaki H, Song D, Ding H, Johnston S, Comin R, Zhou K J 2020 *PNAS* **117** 16219
- [112] Arpaia R, Martinelli L, Sala M M, Caprara S, Nag A, Brookes N B, Camisa P, Li Q, Gao Q, Zhou X, Garcia-Fernandez M, Zhou K J, Schierle E, Bauch T, Peng Y Y, Di Castro C, Grilli M, Lombardi F, Braicovich L, Ghiringhelli G 2023 *Nat. Commun.* **14** 7198
- [113] Huang H Y, Singh A, Mou C Y, Johnston S, Kemper A F, van den Brink J, Chen P J, Lee T K, Okamoto J, Chu Y Y, Li J H, Komiya S, Komarek A C, Fujimori A, Chen C T, Huang D J 2021 *Phys. Rev. X* **11** 041038
- [114] Caprara S, Castro C D, Mirarchi G, Seibold G, Grilli M 2022 *Commun. Phys.* **5** 10
- [115] Miao H, Lorenzana J, Seibold G, Peng Y Y, Amorese A, Yakhov-Harris F, Kummer K, Brookes N B, Konik R M, Thampy V, Gu G D, Ghiringhelli G, Braicovich L, Dean M P M 2017 *PNAS* **114** 12430
- [116] Wen J J, Huang H, Lee S J, Jang H, Knight J, Lee Y S, Fujita M, Suzuki K M, Asano S, Kivelson S A, Kao C C, Lee J S 2019 *Nat. Commun.* **10** 3269
- [117] Lin J Q, Miao H, Mazzone D G, Gu G D, Nag A, Walters A C, García-Fernández M, Barbour A, Pellicciari J, Jarrige I, Oda M, Kurosawa K, Momono N, Zhou K J, Bisogni V, Liu X, Dean M P M 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 207005
- [118] Miao H, Fabbris G, Koch R J, Mazzone D G, Nelson C S,

- Acevedo-Esteves R, Gu G D, Li Y, Yilimaz T, Kaznatcheev K, Vescovo E, Oda M, Kurosawa T, Momono N, Assefa T, Robinson I K, Bozin E S, Tranquada J M, Johnson P D, Dean M P M **2021** *npj Quantum Mater.* **6** 31
- [119] Chen X M, Thampy V, Mazzoli C, Barbour A M, Miao H, Gu G D, Cao Y, Tranquada J M, Dean M P M, Wilkins S B **2016** *Phys. Rev. Lett.* **117** 167001
- [120] Mitrano M, Lee S, Husain A A, Delacretaz L, Zhu M, de la Peña Munoz G, Sun S X L, Joe Y I, Reid A H, Wandel S F, Coslovich G, Schlotter W, van Driel T, Schneeloch J, Gu G D, Hartnoll S, Goldenfeld N, Abbamonte P **2019** *Sci. Adv.* **5** eaax3346
- [121] Peng Y Y, Husain A A, Mitrano M, Sun S X L, Johnson T A, Zakrzewski A V, MacDougall G J, Barbour A, Jarrige I, Bisogni V, Abbamonte P **2020** *Phys. Rev. Lett.* **125** 097002
- [122] Arpaia R, Caprara S, Fumagalli R, De Vecchi G, Peng Y Y, Andersson E, Betto D, De Luca G M, Brookes N B, Lombardi F, Salluzzo M, Braicovich L, Di Castro C, Grilli M, Ghiringhelli G **2019** *Science* **365** 906
- [123] Rossi M, Arpaia R, Fumagalli R, Moretti Sala M, Betto D, Kummer K, De Luca G M, van den Brink J, Salluzzo M, Brookes N B, Braicovich L, Ghiringhelli G **2019** *Phys. Rev. Lett.* **123** 027001
- [124] Kim H H, Lefrançois E, Kummer K, Fumagalli R, Brookes N B, Betto D, Nakata S, Tortora M, Porras J, Loew T, Barber M E, Braicovich L, Mackenzie A P, Hicks C W, Keimer B, Minola M, Le Tacon M **2021** *Phys. Rev. Lett.* **126** 037002
- [125] Kim H H, Souliou S M, Barber M E, Lefrançois E, Minola M, Tortora M, Heid R, Nandi N, Borzi R A, Garbarino G, Bosak A, Porras J, Loew T, König M, Moll P J W, Mackenzie A P, Keimer B, Hicks C W, Le Tacon M **2018** *Science* **362** 1040
- [126] Wang Q, von Arx K, Mazzone D G, Mustafi S, Horio M, Kúspert J, Choi J, Bucher D, Wo H, Zhao J, Zhang W, Asmara T C, Sassa Y, Månsson M, Christensen N B, Janoschek M, Kurosawa T, Momono N, Oda M, Fischer M H, Schmitt T, Chang J **2022** *Nat. Commun.* **13** 1795
- [127] Martinelli L, Bialo I, Hong X, Oppliger J, Lin C, Schaller T, Kúspert J, Fischer M H, Kurosawa T, Momono N, Oda M, Choi J, Agrestini S, Garcia-Fernandez M, Zhou K J, Wang Q, Chang J **2024** *arXiv: 2406.15062 [cond-mat.str-el]*
- [128] Choi J, Wang Q, Jöhr S, Christensen N B, Kúspert J, Bucher D, Biscette D, Fischer M H, Hücker M, Kurosawa T, Momono N, Oda M, Ivashko O, Zimmermann M v, Janoschek M, Chang J **2022** *Phys. Rev. Lett.* **128** 207002
- [129] Simutis G, Kúspert J, Wang Q, Choi J, Bucher D, Boehm M, Bourdarot F, Bertelsen M, Wang C N, Kurosawa T, Momono N, Oda M, Månsson M, Sassa Y, Janoschek M, Christensen N B, Chang J, Mazzone D G **2022** *Commun. Phys.* **5** 296
- [130] Boyle T J, Walker M, Ruiz A, Schierle E, Zhao Z, Boschini F, Sutarto R, Boyko T D, Moore W, Tamura N, He F, Weschke E, Gozar A, Peng W, Komarek A C, Damascelli A, Schüffler-Langeheine C, Frano A, da Silva Neto E H, Blanco-Canosa S **2021** *Phys. Rev. Res.* **3** L022004
- [131] Gupta N K, Sutarto R, Gong R, Idziak S H J, Hale H, Kim Y J, Hawthorn D G **2023** *Phys. Rev. B* **108** L121113
- [132] Thampy V, Dean M P M, Christensen N B, Steinke L, Islam Z, Oda M, Ido M, Momono N, Wilkins S B, Hill J P **2014** *Phys. Rev. B* **90** 100510
- [133] Jo N H, Gati E, Pfau H **2024** *Front. Electron. Mater.* **4** 1392760
- [134] Yim C M, Panja S N, Trainer C, Topping C, Heil C, Gibbs A S, Magdysyuk O V, Tsurkan V, Loidl A, Rost A W, Wahl P **2021** *Nano Lett.* **21** 2786
- [135] Nakata S, Horio M, Koshiishi K, Hagiwara K, Lin C, Suzuki M, Ideta S, Tanaka K, Song D, Yoshida Y, Eisaki H, Fujimori A **2021** *npj Quantum Mater.* **6** 86
- [136] Nie L, Tarjus G, Kivelson S A **2014** *PNAS* **111** 7980
- [137] Zhou K J **2024** *Acta Phys. Sin.* **73** 197301
- [138] Kúspert J, Bialo I, Frison R, Morawietz A, Martinelli L, Choi J, Bucher D, Ivashko O, Zimmermann M V, Christensen N B, Mazzone D G, Simutis G, Turrini A A, Thomarat L, Tam D W, Janoschek M, Kurosawa T, Momono N, Oda M, Wang Q, Chang J **2024** *Commun. Phys.* **7** 225
- [139] Ren X, Sutarto R, Gao Q, Wang Q, Li J, Wang Y, Xiang T, Hu J, Chang J, Comin R, Zhou X J, Zhu Z **2024** *Chin. Phys. Lett.* **41** 117404
- [140] Parzyck C T, Gupta N K, Wu Y, Anil V, Bhatt L, Bouliane M, Gong R, Gregory B Z, Luo A, Sutarto R, He F, Chuang Y D, Zhou T, Herranz G, Kourkoutis L F, Singer A, Schlom D G, Hawthorn D G, Shen K M **2024** *Nat. Mater.* **23** 486
- [141] Sun H, Huo M, Hu X, Li J, Liu Z, Han Y, Tang L, Mao Z, Yang P, Wang B, Cheng J, Yao D X, Zhang G M, Wang M **2023** *Nature* **621** 493
- [142] Zhu Y, Peng D, Zhang E, Pan B, Chen X, Chen L, Ren H, Liu F, Hao Y, Li N, Xing Z, Lan F, Han J, Wang J, Jia D, Wo H, Gu Y, Gu Y, Ji L, Wang W, Gou H, Shen Y, Ying T, Chen X, Yang W, Cao H, Zheng C, Zeng Q, Guo J G, Zhao J **2024** *Nature* **631** 531
- [143] Liu Z, Sun H, Huo M, Ma X, Ji Y, Yi E, Li L, Liu H, Yu J, Zhang Z, Chen Z, Liang F, Dong H, Guo H, Zhong D, Shen B, Li S, Wang M **2022** *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **66** 217411
- [144] Chen K, Liu X, Jiao J, Zou M, Jiang C, Li X, Luo Y, Wu Q, Zhang N, Guo Y, Shu L **2024** *Phys. Rev. Lett.* **132** 256503
- [145] Dan Z, Zhou Y, Huo M, Wang Y, Nie L, Wang M, Wu T, Chen X **2024** *arXiv: 2402.03952 [cond-mat.supr-con]*
- [146] Chen X, Choi J, Jiang Z, Mei J, Jiang K, Li J, Agrestini S, Garcia-Fernandez M, Sun H, Huang X, Shen D, Wang M, Hu J, Lu Y, Zhou K J, Feng D **2024** *Nat. Commun.* **15** 9597
- [147] Zhang J, Phelan D, Botana A S, Chen Y S, Zheng H, Krogstad M, Wang S G, Qiu Y, Rodriguez-Rivera J A, Osborn R, Rosenkranz S, Norman M R, Mitchell J F **2020** *Nat. Commun.* **11** 6003
- [148] Ko E K, Yu Y, Liu Y, Bhatt L, Li J, Thampy V, Kuo C T, Wang B Y, Lee Y, Lee K, Lee J S, Goodge B H, Muller D A, Hwang H Y **2024** *Nature* **638** 935
- [149] Zhou G, Lv W, Wang H, Nie Z, Chen Y, Li Y, Huang H, Chen W, Sun Y, Xue Q K, Chen Z **2024** *arXiv: 2412.16622 [cond-mat.supr-con]*

SPECIAL TOPIC—Correlated electron materials and scattering spectroscopy

Research progress of resonant X-ray scattering of charge order in cuprate superconductors^{*}

CHAN Ying YAN Yujie WU Yuetong WANG Qisi[†]*(Department of Physics, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)*

(Received 8 October 2024; revised manuscript received 22 January 2025)

Abstract

Unconventional superconductivity often competes or coexists with a variety of complex material states. In cuprate superconductors, there exist states including spin order, charge order, the pseudogap state, and the strange metal phase. A comprehensive understanding of their relationship is fundamental to establishing the mechanism of high-temperature superconductivity. Spin dynamics in cuprates has been extensively investigated using inelastic neutron scattering, but charge correlations remain far less understood. The latest development of resonant X-ray scattering (RXS) has been able to detect charge correlations with unprecedented sensitivity. A series of RXS studies have revealed that there universally exist the charge correlations in cuprate materials, which covers a wide range of the phase diagram. Resonant inelastic X-ray scattering (RIXS) experiments further show the dynamical behaviors of charge order. These findings highlight the important influence of charge correlations on the properties of cuprates. In this paper, we review the latest research progress in the charge order in cuprates by using RXS, with a particular emphasis on RIXS experiments. Our focus is placed on recent works on dynamical charge correlations at high temperatures as well as uniaxial strain tuning of charge order. We discuss topics including the underlying interactions, microscopic structure and symmetries, and the possible influence of charge order on both the superconducting and normal states.

Keywords: cuprates, high-temperature superconductivity, charge order, resonant X-ray scattering**PACS:** 74.72.-h, 78.70.Ck, 71.45.Lr**DOI:** [10.7498/aps.74.20241402](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241402)**CSTR:** [32037.14.aps.74.20241402](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241402)

^{*} Project supported by the Research Grants Council of Hong Kong, China (Grant No. ECS 24306223).

[†] Corresponding author. E-mail: qwang@cuhk.edu.hk