

Li_2C_2 中电声耦合及超导电性的第一性原理计算研究

高淼 孔鑫 卢仲毅 向涛

First-principles study of electron-phonon coupling and superconductivity in compound Li_2C_2

Gao Miao Kong Xin Lu Zhong-Yi Xiang Tao

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica 64, 214701 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.214701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.214701>

当期内容 View Table of Contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/volumn/home.shtml>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

有限深抛物势量子盘中极化子的激发态性质

Properties of excited state of polaron in quantum disk in finite depth parabolic potential well

物理学报.2015, 64(18): 186301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.186301>

$\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ 量子阱中电子-LO 声子的散射率

Electron-LO phonon scattering in $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}_y\text{As}_{1-y}/\text{GaAs}$ quantum well

物理学报.2013, 62(22): 226301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.226301>

球壳量子点中极化子和量子比特的声子效应

The phonon effect of polaron and qubit in spherical shell quantum dot

物理学报.2012, 61(18): 186301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.186301>

Fe/Si 薄膜中相干声学声子的光激发研究

Photoinduced coherent acoustic-phonons in Fe/Si film

物理学报.2012, 61(9): 097401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.097401>

专题: 超导和关联体系研究进展

编者按 超导电性作为一种宏观量子现象, 自1911年被发现以来, 一直是凝聚态物理研究的前沿课题. 与超导相关的研究已产生5次诺贝尔物理学奖. 超导相关的基础研究主要沿着两个方向发展: 一方面是不断探索具有更高超导温度或奇异特性的新的超导体, 另一方面是理解超导电性相关的物理和机理. 1986年铜氧化物高温超导体的发现, 对凝聚态物理中两个成功的经典理论——描述金属行为的朗道费米液体理论和描述传统超导电性的BCS理论提出了挑战, 揭开了对关联电子体系研究的全新篇章. 关联电子体系的研究, 是要探测材料中的电荷、自旋、轨道及晶格振动及其相互作用, 进而理解电荷密度波、自旋密度波、轨道序、超导序及磁有序等多种量子相的共存与竞争如何导致极端和奇异的宏观物理性质, 如高温超导电性和庞磁电阻特性等. 对超导和关联体系的研究, 为发现新材料、新效应和新物态, 建立新的多体量子理论提供了契机, 充满着惊奇、机遇和挑战.

本刊特组织“超导和关联体系研究进展”专题, 从材料、实验和理论三方面, 汇集了对传统超导体、铜氧化物高温超导体、铁基超导体、重费米子超导体以及其它一些关联电子体系的研究成果和综述, 以帮助读者了解这个领域的最新进展, 推动对超导和关联电子体系研究的进一步深入.

(客座编辑: 中国科学院物理研究所 周兴江)

Li_2C_2 中电声耦合及超导电性的 第一性原理计算研究*

高淼^{1)2)†} 孔鑫¹⁾ 卢仲毅²⁾ 向涛¹⁾³⁾

1) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

2) (中国人民大学物理系, 北京 100872)

3) (北京量子物质协同创新中心, 北京 100190)

(2015年7月15日收到; 2015年8月19日收到修改稿)

通过第一性原理密度泛函和超导 Eliashberg 理论计算, 我们研究了 Li_2C_2 在 $Cmcm$ 相的电子结构和电声耦合特性, 预言这种材料在常压和 5 GPa 下是由电声耦合导致的转变温度分别为 13.2 K 和 9.8 K 的超导体, 为实验上探索包含一维碳原子链的材料中是否可能存在超导电性、发现新的超导体提供了理论依据. 如果理论所预言的 Li_2C_2 超导电性得到实验的证实, 这将是锂碳化物中转变温度最高的超导体, 高于实验观测到的 LiC_2 的 1.9 K 和理论预言的单层 LiC_6 的 8.1 K 超导转变温度.

关键词: 电声耦合, 超导电性, 第一性原理计算

PACS: 74.25.Kc, 63.20.kd, 74.20.Pq, 74.70.Dd

DOI: 10.7498/aps.64.214701

1 引言

探索和发现新的高温超导体, 是凝聚态与材料物理研究的一个重要目标. 根据 McMillan-Allen-

Dynes 公式^[1], 提高电声耦合超导转变温度有两个关键因素, 一是要增大电声耦合常数 λ , 二是要提高声子振动频率 ω_{log} . 声子振动频率和元素质量的平方根成反比, 因此质量越轻的元素, 振动频率越高. 但是轻元素形成的单质或化合物, 例如氢气、

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00112)、国家自然科学基金 (批准号: 11190024, 11404383) 和中国博士后科学基金资助项目 (批准号: 2014M561084).

金刚石等,一般不导电.要实现超导,一个前提就是首先要将这些由轻元素形成的单质或者化合物金属化. McMahan与合作者通过理论计算预言在500 GPa以上的压强下,氢气将形成金属化的固态氢^[2],并产生超导,超导转变温度(T_c)为315 K^[3].但由于压强太高,到目前为止,实验上还未能将氢气金属化.为了避免这个困难,研究人员将注意力转移到了金属化所需压强较低的富氢材料中,其中的一个例子就是最近实验上报道的,超导温度可能达190 K的硫化氢超导体^[4,5].此外,我们建议通过将材料中的 σ 能带金属化也可以有效提高电声耦合常数 λ 以及 T_c ,并在此基础上,预言了 $\text{Li}_3\text{B}_4\text{C}_2$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_3\text{C}$ 是两个转变温度超过50 K的超导体^[6].

碳元素以其多种成键形式和相对较轻的质量,在电声耦合超导体的研究中占据重要的一席.碳原子可以形成多种杂化轨道结构,比如,金刚石中的 sp^3 、石墨和石墨烯中的 sp^2 、乙炔分子(C_2H_2)和二氧化碳分子(CO_2)中的 sp 杂化轨道等.2004年,Ekimov和合作者首次发现2.8%硼掺杂的金刚石是转变温度为4 K的超导体^[7].随后Takano等人将金刚石薄膜中的硼含量提高到了5%,超导转变温度也随之升至11 K^[8].密度泛函理论计算预言,如果金刚石中硼含量能够达到20%—30%,其超导温度就有可能接近55 K^[9].但这么高浓度的硼掺杂,目前实验上还做不到^[10].石墨插层材料另一类基于碳的超导体材料,典型的例子包括 KC_8 ^[11]和 CaC_6 ^[12,13],它们的超导转变温度分别是0.55 K和11.4 K.石墨烯是单层石墨,2012年,Profeta与合作者通过第一性原理计算预言,将锂原子覆盖在石墨烯的表面形成的单层 LiC_6 超导转变温度为8.1 K^[14],但是还没有得到实验的证实.而且体相的 LiC_6 并不超导^[15],单层的 LiC_6 之所以可能超导,其中起主要作用的声子是原来在体相 LiC_6 中并不活跃的碳原子沿 z 轴方向的振动模式以及锂原子的低能振动模式.除此之外,基于碳的超导家族中还有碱金属掺杂的富勒烯 K_3C_{60} 、 Rb_3C_{60} ^[16,17].这些碳基超导体按照碳原子形成的晶体结构划分,有三维材料(硼掺杂金刚石),二维材料(碱金属/碱土金属插层的石墨/石墨烯)和零维材料(碱金属掺杂富勒烯),但是没有一维碳原子链超导电性的报道.

包含一维碳原子链的材料能具有特殊的光学、电学或者力学特性,但是一维碳原子链中的悬挂键很难被饱和,制备这类材料有很大的挑战

性.锂和碳两种元素在常压下形成的固体,除了前面提到的 LiC_6 ,还有可能是包含 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键的 Li_2C_2 ^[18,19].2010年,Chen等通过第一性原理计算,预言 Li_2C_2 在5 GPa的压强下,碳原子在锂六角笼子中可以形成锯齿形的一维金属性的碳原子链(空间群 $Cmcm$),并对这种材料的电子结构和压力下的相变进行了研究^[20].我们的这项工作,主要是要探讨 Li_2C_2 材料中发现超导电性的可能性.根据密度泛函和超导的Eliashberg理论,我们对 $Cmcm\text{-Li}_2\text{C}_2$ 的电子和声子的能带结构、以及它们之间的相互作用做了详细的计算,发现 $Cmcm\text{-Li}_2\text{C}_2$ 在常压和5 GPa下的电声耦合常数 λ 分别为0.63和0.56,超导转变温度 T_c 分别为13.2 K和9.8 K,高于实验已经观测到的高压下 LiC_2 中1.9 K的超导转变温度^[21].

2 计算方法

我们的密度泛函理论第一性原理电子结构计算以平面波为基矢^[22].计算中我们采用了Perdew-Burke-Ernzerhof交换关联泛函形式的广义梯度近似(GGA)^[23],并用超软赝势模拟电子和离子实之间的相互作用^[24].经过收敛测试后,平面波基矢对于动能和电荷密度的截断分别选取为816.3 eV (60 Ry)和8163 eV (600 Ry).由于 $Cmcm\text{-Li}_2\text{C}_2$ 是一个金属材料,我们采用了高斯展宽技术以使计算更好的收敛,展宽宽度为0.27 eV (0.02 Ry).我们在布里渊区中分别用 $24 \times 24 \times 36$ 和 $12 \times 12 \times 18$ 的密集网格来计算费米面和自洽电荷密度.运用密度泛函微扰理论^[25]和Eliashberg方程^[26],我们在布里渊区的 $4 \times 4 \times 6$ 的网格上,计算了声子的动力学矩阵以及电声耦合矩阵元.以上三组动量网格在不可约布里渊区中分别有2983, 430和28个波矢点.由于电声相互作用计算中要对双 δ 函数在动量空间积分,密集的布里渊区网格对于得到收敛的电声耦合常数是必要的.整个计算过程中,我们采用完全弛豫后的晶格常数.

要计算电声耦合常数,首先要计算电声耦合矩阵元 $g_{\mathbf{k},\mathbf{q}\nu}^{ij}$.这个矩阵元描述的是电子被动量为 $\mathbf{q}$ 的声子散射的概率幅^[1,27],由以下公式给出,

$$g_{\mathbf{k},\mathbf{q}\nu}^{ij} = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{\mathbf{q}\nu}} \right)^{1/2} \langle \psi_{i,\mathbf{k}} | \frac{dV_{\text{SCF}}}{d\hat{u}_{\mathbf{q}\nu}} \cdot \hat{e}_{\mathbf{q}\nu} | \psi_{j,\mathbf{k}+\mathbf{q}} \rangle, \quad (1)$$

式中 M 是原子质量, $\mathbf{q}$ 和 $\mathbf{k}$ 分别是声子和电子的波矢, i, j 和 ν 分别代表电子的能带指标和声子的

模式指标. $\omega_{q\nu}$ 和 $\hat{e}_{q\nu}$ 表示第 ν 支声子在波矢 $\mathbf{q}$ 处的振动频率及其振动的本征矢量. $dV_{\text{SCF}}/d\hat{u}_{q\nu}$ 描述的则是由于原子振动带来的自洽势的改变量. $\psi_{i,\mathbf{k}}$ 和 $\psi_{j,\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ 是 Kohn-Sham 轨道.

通过 $g_{\mathbf{k},\mathbf{q}\nu}^{ij}$ 在布里渊区的积分, 我们可以算出声子的线宽 $\gamma_{q\nu}$ [1,27] 为

$$\gamma_{q\nu} = \frac{2\pi\omega_{q\nu}}{\Omega_{\text{BZ}}} \sum_{ij} \int d^3k |g_{\mathbf{k},\mathbf{q}\nu}^{ij}|^2 \times \delta(\varepsilon_{\mathbf{k},i} - \varepsilon_{\text{F}}) \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q},j} - \varepsilon_{\text{F}}), \quad (2)$$

其中 $\varepsilon_{\mathbf{k},i}$ 代表 Kohn-Sham 轨道在给定能带和波矢处的能量值, ε_{F} 是费米能级. Eliashberg 谱函数可以表示为 [1,27]

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2\pi N(\varepsilon_{\text{F}})} \sum_{q\nu} \delta(\omega - \omega_{q\nu}) \frac{\gamma_{q\nu}}{\hbar\omega_{q\nu}}, \quad (3)$$

$N(\varepsilon_{\text{F}})$ 是费米能级处的态密度.

电声耦合常数 λ 可以通过布里渊区的求和或 Eliashberg 谱函数在频率空间的积分而获得 [1,27]

$$\lambda = \sum_{q\nu} \lambda_{q\nu} = 2 \int \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (4)$$

其中第 ν 支声子在波矢 $\mathbf{q}$ 处所诱导的电声耦合 $\lambda_{q\nu}$ 定义为 [1,27]

$$\lambda_{q\nu} = \frac{\gamma_{q\nu}}{\pi\hbar N(\varepsilon_{\text{F}})\omega_{q\nu}^2}. \quad (5)$$

将上式代入 (3) 式中, 可以得到 Eliashberg 谱函数的另一表达式,

$$\alpha^2 F(\omega) = \frac{1}{2} \sum_{q\nu} \delta(\omega - \omega_{q\nu}) \lambda_{q\nu} \omega_{q\nu}. \quad (6)$$

在实际计算中, 通常是利用这一公式计算 Eliashberg 谱函数.

在求得电声耦合常数 λ 之后, 我们可以通过 McMillan-Allen-Dynes 公式计算由于电声耦合所

导致的超导转变温度 [1,27],

$$T_c = \frac{\omega_{\log}}{1.2} \exp \left[\frac{-1.04(1+\lambda)}{\lambda(1-0.62\mu^*) - \mu^*} \right], \quad (7)$$

其中 μ^* 是有效屏蔽的库仑排斥常数, 它很难通过计算精确确定, 但经验上 μ^* 的取值位于 0.1 和 0.15 之间 [28,29]. $\omega_{\log}$ 是声子频率的对数平均, 可以由以下公式求得:

$$\omega_{\log} = \exp \left[\frac{2}{\lambda} \int \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \log \omega \right]. \quad (8)$$

3 计算结果和分析

常压下 Li_2C_2 的晶体结构中含有 $\text{C}\equiv\text{C}$ 三键, 其晶体空间群为 $Immm$ (No. 71). 理论预言在压强为 5 GPa 至 215 GPa 时, Li_2C_2 处于 $Cmcm$ 相 (No. 63), $Cmcm$ 相含有一维锯齿形的碳原子链. 当压强大于 215 GPa 时, Li_2C_2 变为 $I2_13$ 相 (No. 199) [20]. 图 1 给出了 Li_2C_2 空间群为 $Cmcm$ 情况下的晶体结构示意图. 从图 1(a) 和 (b) 所示的底心正交原胞中, 可以清晰看到相互平行排列的锯齿型的一维碳原子链. 图 1(c) 是其初基原胞, 三个晶格基矢可以取为 $(a/2, b/2, 0)$, $(-a/2, b/2, 0)$ 和 $(0, 0, c)$. 表 1 是经过晶体结构优化计算后, 原子所占据的 Wyckoff 坐标和晶格常数. $Cmcm\text{-Li}_2\text{C}_2$ 在 5 GPa 的晶格常数相对于常压下的值均有一定程度的收缩, 其中 a , b , c 轴分别收缩了 2.1%, 2.8% 和 0.6%. a 和 b 轴的压缩率较 c 轴要大很多, 主要是由于 c 轴方向相邻碳原子之间会形成很强的共价键, 使其较难压缩所致. 我们计算得到的 $Cmcm\text{-Li}_2\text{C}_2$ 在 5 GPa 下的晶格常数与 Chen 和合作者的计算结果一致 [20].

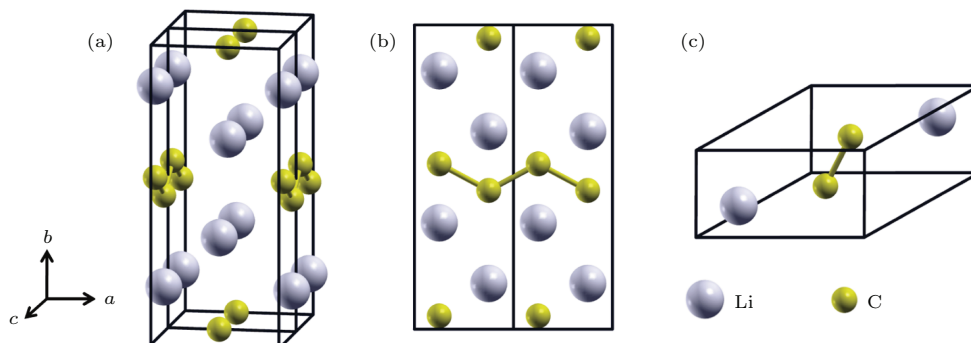


图 1 $Cmcm\text{-Li}_2\text{C}_2$ 的晶体结构 (a) 底心正交原胞, 其中 a , b , c 轴标记在其左下角; (b) 底心正交原胞沿 a 轴 [100] 方向的透视图; (c) 最简原胞

Fig. 1. Crystal structure of $Cmcm\text{-Li}_2\text{C}_2$: (a) Base-centred orthorhombic cell, the crystal axes a , b , and c are schematically shown on the lower left corner; (b) side view of base-centred orthorhombic cell along a axis; (c) primitive unit cell.

表1 不同压强下 $Cmcm$ - Li_2C_2 晶格常数和 Wyckoff 坐标Table 1. Lattice parameters and Wyckoff positions of $Cmcm$ - Li_2C_2 under different pressures.

Pressure	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Li Wyckoff	C Wyckoff
Ambient pressure	3.3477	7.7891	2.5501	4c(0,0.1504,1/4)	4c(0,0.4563,1/4)
5 GPa	3.2771	7.5681	2.5345	4c(0,0.1512,1/4)	4c(0,0.4547,1/4)

图2给出了 $Cmcm$ - Li_2C_2 在常压和5 GPa压强下的能带结构, 以及常压下的费米面. 在常压下, 有两条能带穿过费米能级, 分别给出两部分费米面. 第一部分是布里渊区左右两侧的电子型费米面, 第二部分是坐落在布里渊区角落里的空穴型费米口袋. 5 GPa下 $Cmcm$ - Li_2C_2 的能带与常压下相比占据态几乎没有任何变化, 仅仅是5 eV以上的非占据态有一些轻微的上移.

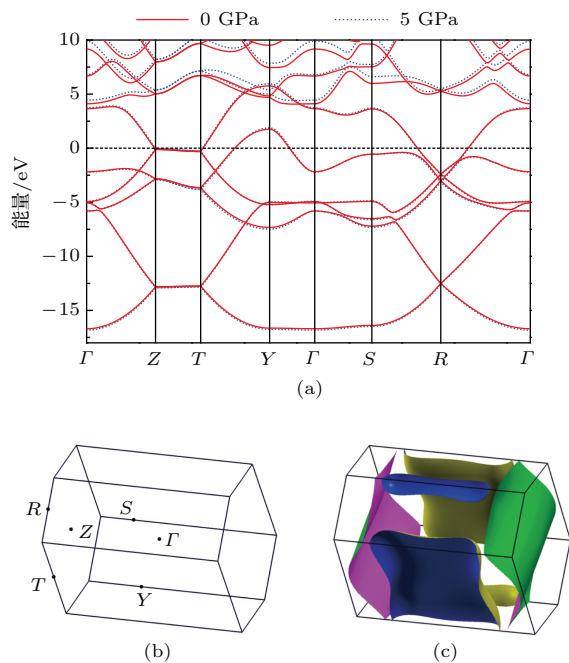


图2 (a) $Cmcm$ - Li_2C_2 在常压和5 GPa下的能带图, 其中费米能级设为能量零点; (b) 布里渊区和高对称点, 其中高对称点相对倒格矢的坐标分别为: $Z(0, 0, 1/2)$, $T(1/2, 1/2, 1/2)$, $Y(1/2, 1/2, 0)$, $S(0, 1/2, 0)$ 和 $R(0, 1/2, 1/2)$; (c) $Cmcm$ - Li_2C_2 在常压下的费米面

Fig. 2. Band structures and Fermi surfaces of $Cmcm$ - Li_2C_2 : (a) Band structures under ambient pressure and 5 GPa, respectively, and the Fermi level is set to zero; (b) the Brillouin zone and high-symmetry points; (c) the Fermi surfaces under ambient pressure.

在常压下 $Cmcm$ - Li_2C_2 完全弛豫的晶体结构中, 一维碳原子链的键角为 123.8° , 与石墨中 sp^2 杂化的 120° 键角接近. 如果在 $Cmcm$ - Li_2C_2 中存在碳原子 sp^2 杂化, 这些杂化轨道将分别由碳原子的 $2s$, $2p_z$, $2p_y$ 轨道构成. 但是由于碳原子链上每个

碳原子只有两个最近邻, 这势必导致三个 sp^2 杂化轨道中只有沿锯齿型碳原子链方向的两个杂化轨道可以与其近邻交叠形成 σ 能带, 而第三个 sp^2 杂化轨道则位于 y - z 平面内, 平行于 y 轴, 且垂直于锯齿形的碳原子链. 为了表述方便我们将这一轨道简记为 sp_y^2 . sp_y^2 将会和近邻碳原子的 sp_y^2 轨道交叠形成 π 和 π^* 能带. 同样垂直于锯齿形碳原子链所在平面的碳原子的 $2p_x$ 轨道也会相互交叠形成 π 和 π^* 能带. 为了进一步阐明 $Cmcm$ - Li_2C_2 的成键特性, 验证上述猜测, 我们对能带图进行了原子轨道分辨的投影(图3). 图3(a), (b), (c) 分别展示了沿锯齿型碳原子链方向的两个 sp^2 杂化轨道、 sp_y^2 和碳原子 $2p_x$ 轨道对指定 k 点和能带的布洛赫态的贡献. 从图3(a)中可以看出, -18 eV 到 -5 eV 范围内的能带主要贡献来自两个 sp^2 杂化轨道, 这些 σ 能带已经被填满, 且远离费米能级. 杂化轨道 sp_y^2 与碳原子的 $2p_x$ 轨道有很大的相似性, 两者能带的走势相近, 且均在布里渊区的 R 点呈现出狄拉克锥型的色散关系, 费米能级位于狄拉克点上方. 这些很好的验证了前面的猜测, 同时也说明图2(c)中的电子型费米面主要来自碳原子 $2p_x$ 形成的 π^* 能带, 空穴型的费米面来自杂化轨道 sp_y^2 形成的 π^* 能带. 从图3(d)图上可以看出, 费米能级以下 -10 eV 到费米能级以上 4 eV 的范围内, 态密度的主要贡献来自碳原子的 $2p$ 轨道形成的能带. 而碳 $2p_z$ 在 -5 eV 处已经填满(图3(e)), 与 sp^2 杂化的 σ 能带填满相一致, 也与 Chen 等的结果一致^[20].

图4(a)给出了 $Cmcm$ - Li_2C_2 在常压下的声子谱, 声子的振动频率在所计算的布里渊区 $4 \times 4 \times 6$ 网格点处和傅里叶插值的高对称线上都是没有虚频的, 这说明虽然 $Cmcm$ 相在5 GPa以上才是 Li_2C_2 的基态结构, 但它在常压下已经是一个亚稳态, 也有可能稳定存在. 我们把高对称点处 $\lambda_{q\nu}$ 的相对强度用红色圆点表示在声子谱上, 我们发现 Γ 点的 B_{1g} 和 A_g 声子模式与电子有很强的耦合. 常压下 $Cmcm$ - Li_2C_2 的 Eliashberg 谱函数峰值出现在 55 meV 附近, 而不是 Γ 点 B_{1g} 声子模式所在的 40 meV 处(图4(b)), 这有如下两方面原因. 一方面

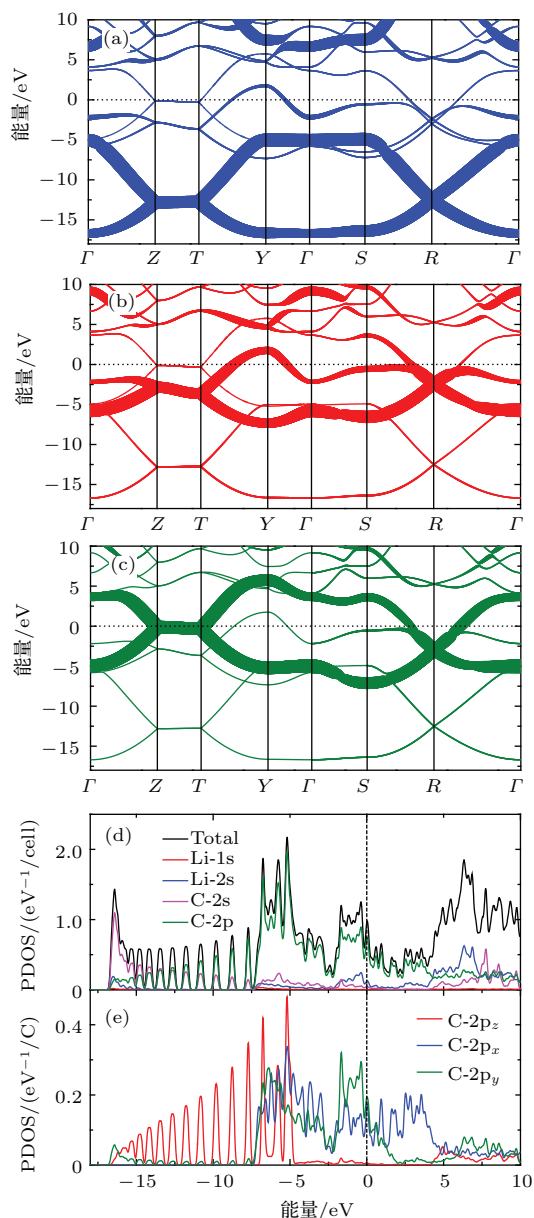


图3 常压下 $Cmc-Li_2C_2$ 的轨道分辨的能带图和分波态密度 (a) 碳原子 $2s$, $2p_z$, $2p_y$ 构成的, 沿锯齿型碳原子链方向的两个 sp^2 杂化轨道对指定 k 和能带处的布洛赫态的贡献; (b) 杂化轨道 sp_y^2 对指定 k 和能带处的布洛赫态的贡献; (c) 碳原子 $2p_x$ 轨道对指定 k 和能带处的布洛赫态的贡献; (d) 原子轨道分辨的分波态密度; (e) 原子轨道分辨的单个碳原子上的分波态密度. 实线的粗细代表指定的原子或杂化轨道的权重

Fig. 3. Orbital-resolved band structures and partial density of states in $Cmc-Li_2C_2$ under ambient pressure: (a) Contribution of two sp^2 -hybridized orbitals along zigzag carbon chain to Bloch states at given k and energy band index; (b) contribution of hybridized sp_y^2 orbital to Bloch states at given k and energy band index; (c) contribution of $2p_x$ orbitals of carbon atoms to Bloch states at given k and energy band index; (d) atomic orbital-resolved partial density of states per formula; (e) partial density of states projected onto single carbon atom. The energy bands are represented by solid lines, whose thicknesses denote the weights of corresponding hybridized or atomic orbitals.

除 Γ 点外, 其他波矢点在 55 meV 附近存在与电子有着一定耦合强度的声子模式, 例如 Z 点、 T 点、 Y 点等. 由于 Eliashberg 谱函数需要在整个布里渊区中求和 (见 (6) 式), 求和之后这些 55 meV 附近的声子与电子耦合强度之和是 Γ 点 B_{1g} 声子模式对电声耦合贡献的两倍左右. 另一方面, Eliashberg 谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ 与声子振动频率 $\omega_{q\nu}$ 成正比 (见 (6) 式), 说明在电声耦合强度 $\lambda_{q\nu}$ 相当的情况下, 55 meV 处的 $\alpha^2F(\omega)$ 约是 40 meV 处的 1.38 倍左右. 我们同样计算了 5 GPa 下 $Cmc-Li_2C_2$ 的声子谱、谱密度、Eliashberg 谱函数. 5 GPa 下声子的振动频率无论声学支还是光学支都有小幅度的增大 (图 4(c)), 这是由于加压后晶格常数变小, 原子之间的力常数变大的缘故. 声子谱密度和 Eliashberg 谱函数相比于常压下其形貌变化不大, 但是均呈现出一定程度的蓝移 (图 4(d)).

计算电声耦合常数 λ 时, (2) 式中的双 δ 函数在费米面上的积分会收敛得很慢 [30]. 为了精确计算这一积分, 电子和声子在布里渊区中所划分的网格要做到足够密集, 从而使得我们可以用一定展宽宽度的高斯函数代替 δ 函数. 我们计算了 λ 随着高斯函数展宽宽度从 0.005 Ry 到 0.05 Ry 的变化, 并取展宽变化间隔为 0.005 Ry. 当相邻两个高斯展宽宽度给出的 λ 之差小于 0.001 时, 我们认为 λ 已经收敛. 在计算中我们选取高斯展宽宽度为 0.035 Ry. $Cmc-Li_2C_2$ 在常压下电声耦合强度 λ 和声子频率的对数平均 ω_{log} 分别为: $\lambda = 0.63$, $\omega_{log} = 53.8$ meV. 而在 5 GPa 下分别为: $\lambda = 0.56$, $\omega_{log} = 58.2$ meV. 将这两个参数代入 McMillan-Allen-Dynes 公式 [1], 便可计算得到由于电声耦合所导致的超导转变温度. 计算发现常压下 $T_c = 13.2$ K, 5 GPa 下 $T_c = 9.8$ K (取 $\mu^* = 0.12$). 之所以加压之后超导温度下降, 是因为超导转变温度是 λ 与 ω_{log} 相互竞争的结果. 虽然加压后振动频率 ω_{log} 升高, 但 $\lambda_{q\nu}$ 以反比于 $\omega_{q\nu}^2$ 的方式更快地下降 ((5) 式), 从而使超导转变温度在一定程度上被压制.

为了澄清 Γ 点的 B_{1g} 和 A_g 声子模式与哪些电子存在强耦合, 我们将 B_{1g} 和 A_g 声子模式所对应的, 原子在实空间的振动图样分别表示在图 5(a) 和 (b) 中. B_{1g} 模式对应的是垂直于锯齿形碳原子链所在 $y-z$ 平面, 锂、碳原子沿 x 方向的振动. 且锂原子振动幅度较碳原子幅度大 (图 5(a)), 说明锂原子的振动在 B_{1g} 声子模式中较为重要. A_g 模式对应

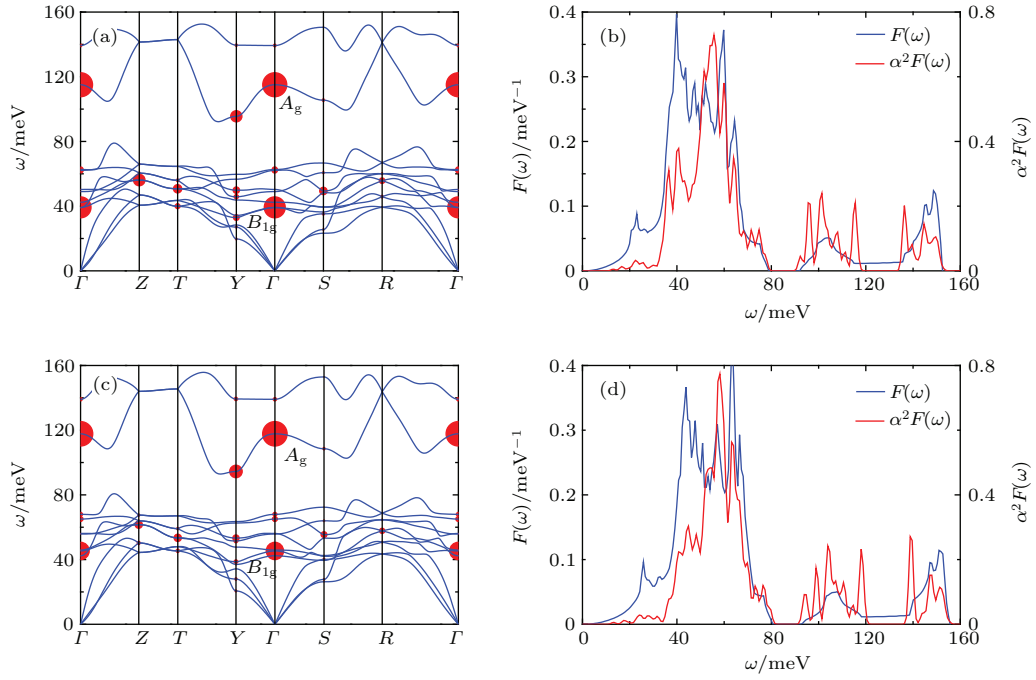


图4 $\text{Cmcm-Li}_2\text{C}_2$ 的晶格动力学和电声耦合特性 (a) 常压下声子谱和指定波矢、声子模式处的电声耦合常数 $\lambda_{q\nu}$; (b) 常压下声子谱密度 $F(\omega)$ 和 Eliashberg 谱函数 $\alpha^2 F(\omega)$; (c) 5 GPa 下声子谱和指定波矢、声子模式处的电声耦合常数 $\lambda_{q\nu}$; (d) 5 GPa 下声子谱密度 $F(\omega)$ 和 Eliashberg 谱函数 $\alpha^2 F(\omega)$.

Fig. 4. Lattice dynamics and electron-phonon coupling in $\text{Cmcm-Li}_2\text{C}_2$: (a) Phonon spectrum and electron-phonon coupling constant $\lambda_{q\nu}$ at give wave vector $\mathbf{q}$ and phonon index ν under ambient pressure; (b) phonon density of states and Eliashberg spectral function $\alpha^2 F(\omega)$ under ambient pressure; (c) phonon spectrum and electron-phonon coupling constant $\lambda_{q\nu}$ at give wave vector $\mathbf{q}$ and phonon index ν under 5 GPa; (d) phonon density of states and Eliashberg spectral function $\alpha^2 F(\omega)$ under 5 GPa.

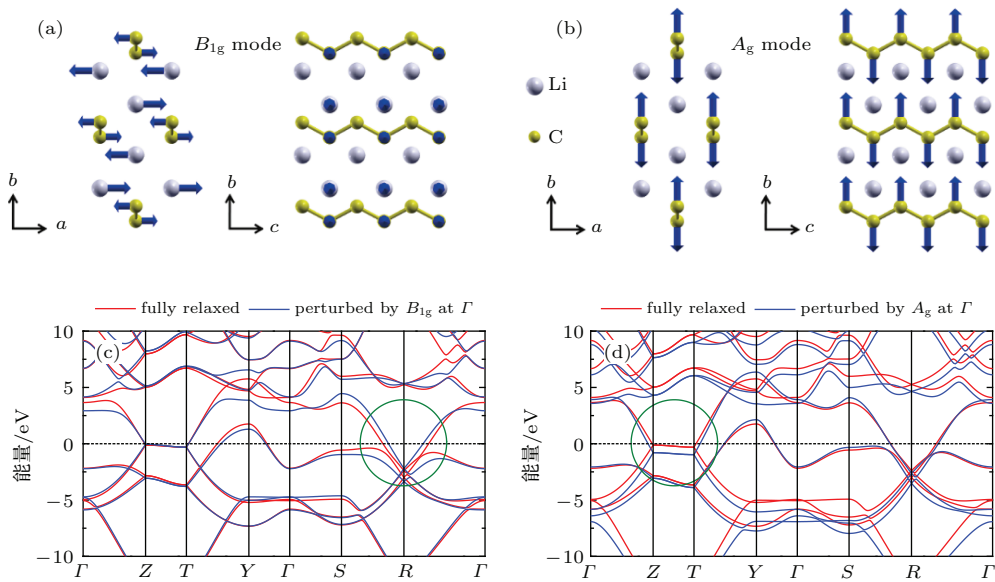


图5 常压下 $\text{Cmcm-Li}_2\text{C}_2$ 中 Γ 点处的 B_{1g} 和 A_g 声子模式的振动图样以及它们带来的能带结构的改变 (a) Γ 点 B_{1g} 模式的振动图样, 箭头长度代表振幅的相对大小; (b) Γ 点 A_g 模式的振动图样; (c) B_{1g} 模式对能带结构的影响; (d) A_g 模式对能带结构的影响

Fig. 5. Vibrational patterns for B_{1g} and A_g phonon modes at Γ point and their influences on the band structures under ambient pressure: (a) Vibrational pattern for B_{1g} phonon mode at Γ point, and the lengths of arrows represent the relative amplitudes for each atom; (b) vibrational pattern for A_g phonon mode at Γ point; (c) the influence of B_{1g} phonon on the band structures; (d) the influence of A_g phonon on the band structures.

的是垂直于锯齿形碳原子链沿 y 轴方向的原子振动. 在 A_g 模式中仅有碳原子参与, 锂原子的相对振动幅度可以忽略(图 5(b)). 我们进一步研究了这两种声子模式带来的能带结构的变化. 为了得到清晰的对比, 我们选取 B_{1g} 和 A_g 声子的振幅分别为 $0.3 \text{ \AA}$ 和 $0.1 \text{ \AA}$. B_{1g} 和 A_g 声子振动前后能带图的主要差异分别在图 5(c) 和 (d) 中用绿色的圆圈标出. 结合图 2 可以看出, B_{1g} 带来的能带图的变化主要集中于杂化轨道 sp_y^2 、碳 $2p_x$ 轨道各自形成的 π^* 能带上, 对 sp^2 杂化形成的 σ 能带的影响几乎为零. 这说明 B_{1g} 模式与杂化轨道 sp_y^2 、碳 $2p_x$ 轨道各自形成的 π^* 能带电子之间有很强的耦合. 而 A_g 声子模式对杂化轨道 sp_y^2 影响不大, 在费米能级附近主要与碳 $2p_x$ 轨道形成的 π^* 能带电子之间存在强耦合. 除此之外, A_g 声子模式对费米能级以下 -6 eV 处的 sp^2 杂化形成的 σ 能带影响剧烈. 这是因为 A_g 声子模式对应的是键的拉伸模式, 这种振动会显著改变相邻原子间杂化轨道的交叠大小, 势必会对 σ 能带产生很大影响, 这一点与 $Li_3B_4C_2$ [6] 以及 MgB_2 [31] 中的情形都极为类似. 但是由于对超导电性发挥作用的电声耦合主要来自费米能级附近的电子((2)式), 因此 σ 能带的变化对体系的超导电性没有直接的贡献.

4 结 论

我们基于密度泛函及相应的微扰理论和 Eliashberg 方程, 对 $Cmcm$ (No. 63) 空间群结构的 Li_2C_2 的电子结构、晶格动力学和电声耦合进行了理论计算研究, 预言了在常压和 5 GPa 下 $Cmcm$ - Li_2C_2 分别是转变温度为 13.2 K 和 9.8 K 的电声耦合超导体. 这是理论上首次预言一维锯齿型碳原子链中可能存在超导电性. 并且其超导转变温度与 CaC_6 的 11.4 K 相当. 这一预言如果被实验证实, $Cmcm$ - Li_2C_2 将会成为锂碳化物材料中转变温度最高的超导体.

参考文献

- [1] Allen P B, Dynes R C 1975 *Phys. Rev. B* **12** 905
- [2] McMahon J M, Ceperley D M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 165302
- [3] McMahon J M, Ceperley D M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 144515
- [4] Drozdov A P, Erements M I, Troyan I A 2014 *arXiv*:1412.0460
- [5] Duan D et al. 2014 *Sci. Reports* **4** 6968
- [6] Gao M, Lu Z Y, Xiang T 2015 *Phys. Rev. B* **91** 045132
- [7] Ekimov E A et al. 2004 *Nature* **428** 542
- [8] Takano Y et al. 2007 *Diamond Relat. Mater.* **16** 911
- [9] Moussa J E, Cohen M L 2008 *Phys. Rev. B* **77** 064518
- [10] Solozhenko V L, Kurakevych O O, Andrault D, Godec Y Le, Mezouar M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 015506
- [11] Hannay N B, Geballe T H, Matthias B T, Andres K, Schmidt P, MacNair D 1965 *Phys. Rev. Lett.* **14** 225
- [12] Weller T E, Ellerby M, Saxena S S, Smith R P, Skipper N T 2005 *Nature Phys.* **1** 39
- [13] Emery N et al. 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 087003
- [14] Profeta G, Calandra M, Mauri F 2012 *Nature Phys.* **8** 131
- [15] Pan Z H, Camacho J, Upton M H, Fedorov A V, Howard C A, Ellerby M, Valla T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 187002
- [16] Hebard A F et al. 1991 *Nature* **350** 600
- [17] Varma C M, Zaanen J, Raghavachari K 1991 *Science* **254** 989
- [18] Juza R, Wehle V, Schuster H U 1967 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **352** 252
- [19] Ruschewitz U, Pöttgen R 1999 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** 1599
- [20] Chen X Q, Fu C L, Franchini C 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 292201
- [21] Belash I T, Bronnikov A D, Zharikov O V, Pal'nichenko A V 1989 *Solid State Commun.* **69** 921
- [22] Giannozzi P et al. 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 395502
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Rappe A M, Rabe K M, Kaxiras E, Joannopoulos J D 1990 *Phys. Rev. B* **41** 1227
- [25] Baroni S, de Gironcoli S, Corso A Dal, Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [26] Eliashberg G M 1960 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **38** 966
- [27] Allen P B 1972 *Phys. Rev. B* **6** 2577
- [28] Richardson C F, Ashcroft N W 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 118
- [29] Lee K H, Chang K J, Cohen M L 1995 *Phys. Rev. B* **52** 1425
- [30] Wierzbowska M, Gironcoli S de, Giannozzi P 2005 *arXiv:cond-mat* 0504077
- [31] An J M, Pickett W E 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4366

First-principles study of electron-phonon coupling and superconductivity in compound Li_2C_2 *

Gao Miao^{1)2)†} Kong Xin¹⁾ Lu Zhong-Yi²⁾ Xiang Tao¹⁾³⁾

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

2) (Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

3) (Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100190, China)

(Received 15 July 2015; revised manuscript received 19 August 2015)

Abstract

One-dimensional carbon chains are expected to show outstanding optical and mechanical properties. But synthesis of the compounds containing one-dimensional carbon chains is a challenging work, because of the difficulty in saturating the dangling bonds of carbon atoms. Recently, the transition from the *Immm* phase to the *Cmcm* one at a transition pressure 5 GPa has been predicted for Li_2C_2 by density-functional theory calculations. In *Cmcm*- Li_2C_2 , there are one-dimensional zigzag carbon chains caged by lithium atoms. Under ambient pressure, the electronic structure of *Cmcm*- Li_2C_2 is as follows: The hybridization among 2s, $2p_y$, and $2p_z$ orbitals of carbon atoms results in three sp^2 -hybridized orbitals that are coplanar with the zigzag chains of these carbon atoms, denoted as the y - z plane. The sp^2 -hybridized orbitals along y -axis (perpendicular to the zigzag chain) overlap with each other and form one π -bonding band and one π^* -antibonding band. Likewise, the $2p_x$ orbitals of carbon atoms will provide also one π -bonding band and one π^* -antibonding band. These two π^* -antibonding bands cross the Fermi level and contribute to the metallicity of *Cmcm*- Li_2C_2 . The other two sp^2 -hybridized orbitals will give two σ -bonding bands, whose band tops are about 5 eV below the Fermi energy level. These two fully occupied σ bands are the framework of the zigzag carbon chains. The changes in electronic structure of *Cmcm*- Li_2C_2 under 5 GPa are negligible, compared with that in case of ambient pressure. To our best knowledge, there is no report upon the superconductivity for compounds containing one dimensional carbon chains. We choose *Cmcm*- Li_2C_2 as a model system to investigate its electron-phonon coupling and phonon-mediated superconductivity. To determine the phonon-mediated superconductivity, the electron-phonon coupling constant λ and logarithmic average frequency $\omega_{\log}$ are calculated based on density functional perturbation theory and Eliashberg equations. We find that λ and $\omega_{\log}$ are equal to 0.63 and 53.8 meV respectively at ambient pressure for *Cmcm*- Li_2C_2 . In comparison, both the phonon density of states and the Eliashberg spectral function $\alpha^2F(\omega)$ are slightly blue-shifted at a pressure of 5 GPa. Correspondingly, λ and $\omega_{\log}$ are calculated to be 0.56 and 58.2 meV at 5 GPa. Utilizing McMillian-Allen-Dynes formula, we find that the superconducting transition temperatures (T_c) for *Cmcm*- Li_2C_2 are 13.2 K and 9.8 K, respectively, at ambient pressure and 5 GPa. We also find that two phonon modes B_{1g} and A_g at Γ point have strong coupling with π^* electrons. Among lithium carbide compounds, the superconductivity is only observed in LiC_2 below 1.9 K. Besides LiC_2 , theoretical calculations also predicted superconductivity in mono-layer LiC_6 , with T_c being 8.1 K. So if the superconductivity of *Cmcm*- Li_2C_2 is confirmed by experiment, it will be the first superconducting compound containing one dimensional carbon chains and its T_c will be the highest one among lithium carbide compounds. Thus experimental research to explore the possible superconductivity in *Cmcm*- Li_2C_2 is called for.

Keywords: electron-phonon coupling, superconductivity, first-principles calculation

PACS: 74.25.Kc, 63.20.kd, 74.20.Pq, 74.70.Dd

DOI: 10.7498/aps.64.214701

* Project supported by the National Program for Basic Research of MOST of China (Grant No. 2011CBA00112), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11190024, 11404383), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2014M561084).

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

Hubbard 模型中的相位弦效应与交互 Chern-Simons 理论

张龙 翁征宇

Phase string effect and mutual Chern-Simons theory of Hubbard model

Zhang Long Weng Zheng-Yu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 217101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一维扩展离子 Hubbard 模型的相图研究

Phase diagram of the one-dimensional extended ionic Hubbard model

物理学报.2015, 64(10): 107101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107101>

Researches on the electrical properties of vanadium oxide thin films on Si substrates

物理学报.2015, 64(1): 017102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017102>

在半导体-金属相变温度附近氧化钒 ϵ 的异常变化

Abnormal variation of optical properties of vanadium oxide thin film at semiconductor-metal transition

物理学报.2014, 63(10): 107104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107104>

两种扩展 Harper 模型的波包动力学

Wave packet dynamics of two extended Harper models

物理学报.2011, 60(9): 097104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.097104>

专题: 超导和关联体系研究进展

Hubbard模型中的相位弦效应与交互
Chern-Simons理论*

张龙 翁征宇†

(清华大学高等研究院, 北京 100084)

(2015年5月26日收到; 2015年6月30日收到修改稿)

费米子符号在费米液体理论中至关重要. 然而, 在 Mott 绝缘体中, 很强的电子 Coulomb 相互作用抑制了体系的电荷涨落并消除了电子交换带来的费米子符号问题. 本文首先回顾二分晶格上 Hubbard 模型的相位弦理论, 从弱关联的费米液体到强关联的反铁磁 Mott 绝缘体的转变可以由此得到统一理解. 在任意 Coulomb 作用强度 U 下, 我们首先导出 Hubbard 模型的严格的符号结构. 在小 U 极限下, 它回到通常的费米子符号; 在大 U 极限下, 它给出了 t - J 模型的相位弦符号. 在半满情形下, 我们构造了一种电子分数化的表象, 其中, 电荷子与自旋子通过演生的交互 Chern-Simons 规范场相互耦合. 由此导出的基态波函数拟设与低能有效理论可以定性刻画 Hubbard 模型的基态相图. 在弱关联区域, 费米液体的准粒子由电荷子与自旋子的束缚态构成, 其长程相位相干性取决于背景自旋的关联性质. 体系的 Mott 转变可以通过电荷子打开能隙或是通过自旋子玻色凝聚来实现.

关键词: Hubbard 模型, Mott 转变, 相图, 符号结构

PACS: 71.10.Fd, 71.10.Hf, 71.30.+h, 75.10.Kt

DOI: 10.7498/aps.64.217101

1 引言

能带理论与费米液体图像是传统凝聚态物理的基石. 在固体晶格的周期势场中, 无相互作用电子的能级形成能带, 电子自能带底向上填充至材料的化学势 (费米能). 根据能带填充的情况, 材料可以分成绝缘体 (只有完全填满和未填充的能带, 电子的激发要跨越有限的带隙) 和金属 (存在未填满的能带, 费米面附近的电子激发无能隙), 其中, 金属的低能激发态为费米面附近的电子-空穴对. 电子间的相互作用只会定量地修改无相互作用电子气的结果, 可以用微扰论处理. 尤其重要的是, 材料中的准粒子激发态与电子气中的单电子态一一对应. 能带理论可以解释很多固体材料的物理性质.

然而, 一些过渡金属化合物, 如 MnO, FeO, CoO, NiO 等却不符合能带理论的预言. 根据能带理论, 这些材料都有未填满的能带, 应该是金属; 实验却发现它们在低温下是绝缘体. 1949 年, Mott 指出, 这是电子间的相互作用导致的^[1]. 因此, 这类材料被称为 Mott 绝缘体. 考虑到电子相互作用, 最简单的模型是 Hubbard 模型^[2]:

$$H = -t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \text{H.c.} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow}, \quad (1)$$

其中 $c_{i\sigma}$ 为电子算符, $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ 为电子数算符, H.c. 代表算符的 Hermite 共轭. (1) 式的第一项描写电子在格点间的跃迁, 来自近邻格点上的电子波函数的交叠积分; 第二项描写电子的相互作用, 来自电子的 Coulomb 排斥势. 两个电子占据同一个格点时要消耗额外的能量 U . 在半满情形, 即平均每个格点有一个电子时, 由于过渡金属离子的 d 电子

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB923003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: weng@tsinghua.edu.cn

轨道非常局域, 格点间的轨道交叠积分 $t \ll U$, (1) 式中的相互作用项占主导, 任何格点上都不允许占据两个电子. 为了满足这样的单占据约束, 电子被分别局域在每个离子格点上, 不能在格点间自由跃迁, 因此材料在低温下成为绝缘体*. 电子在近邻格点间的虚跃迁过程导致格点上的局域自旋磁矩之间有反铁磁交换作用, 使得材料在低温下形成长程反铁磁序, 这被中子衍射实验证实^[3]. $U \ll t$ 时, (1) 式回到无相互作用电子的紧束缚模型, 在半满情形下成为金属态. 因此, 减小哈密顿量中的 U/t 会在 Mott 绝缘体中具有反铁磁关联的局域自旋背景上逐渐引入电荷涨落, 并最终导致 Mott 绝缘体到金属的转变. 如图 1 所示. 如何描写这种电荷涨落的效应, 从而理解任意耦合强度的 Hubbard 模型的物理性质并刻画 Mott 转变点附近的物理性质是凝聚态理论的重要问题.

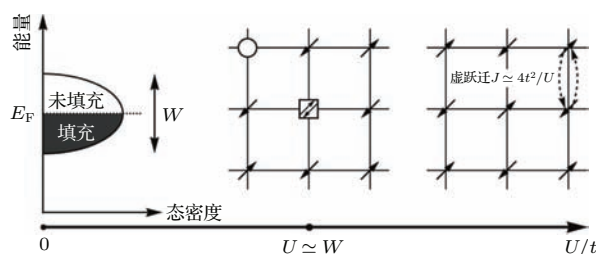


图 1 半满 Hubbard 模型的示意相图. $U/t \rightarrow 0$ 时, 能带半填满, 系统处于金属态; $U/t \gg 1$ 时, 系统为反铁磁 Mott 绝缘体; $U \simeq W$ (W 为能带宽度) 时, 电荷涨落导致系统发生 Mott 转变

Fig. 1. Schematic phase diagram of half-filled Hubbard model. As $U/t \rightarrow 0$, the energy band is half-filled and the system is metallic. As $U/t \gg 1$, the system is an antiferromagnetic Mott insulator. When $U \simeq W$ (W is the band width), charge fluctuations lead to Mott transition.

传统费米液体理论中巡游的电子准粒子图像不能刻画(掺杂)Mott 绝缘体中的局域自旋. 理论上一种常用的图像是自旋—电荷分离, 认为系统的低能激发是不带电荷的自旋子 (spinon) 与不带自旋的电荷子 (chargon)^[4,5]. 二者均为非局域的电子集体激发, 但它们携带的守恒量子数只相当于电子的一部分, 因此, 这一图像也称为“电子分数化”. 数学上, 电子分数化通常用辅助粒子 (slave particle) 技术引入^[5]: 将电子算符分解为自旋子算符与电荷子算符的乘积, 电子的态空间也相应地扩大为自旋子与电荷子的态空间, 而物理的态空间通过投影算

符得到. 然而, 电子算符的辅助粒子分解形式并不唯一, 自旋子与电荷子的量子统计性质在不同分解形式中也可以完全不同. 每种电子分数化方案都给出不同的平均场解, 只有通过投影算符引入规范涨落才能使之成为物理态, 然而, 这种规范涨落可能是不可控的, 可能破坏平均场基态的稳定性. 因此, 为了研究多体系统的基态性质, 我们需要找到合适的电子分数化方案.

大 U/t 极限下, 对于掺杂的 (即非半满的) Mott 绝缘体, Hubbard 模型约化为 t - J 模型. 在二分 (bipartite) 晶格上, 吴恺等^[6] 证明了 t - J 模型哈密顿量的符号结构 (sign structure) 与无相互作用的电子气完全不同: 单占据约束大大地“稀释”了电子气的费米子符号, 系统的符号问题主要来自相位弦效应, 即电荷子与自旋子交换引起的符号. 考虑到这个效应, 相位弦理论构造了恰当的电子分数化方案^[7-9]. 半满情况下, 电荷涨落被完全抑制, 电子的费米子符号完全不起作用, 哈密顿量没有符号问题. Heisenberg 模型的基态可以用 Schwinger 玻色子平均场理论刻画^[10,11]. 这表明, 在多体系统中, 恰当的电子分数化形式与相互作用哈密顿量的符号结构有密切的联系.

对于任意相互作用强度 U/t 的 Hubbard 模型, 我们在文献^[12] 文中研究了它的符号结构, 发现相应的符号结构可以严格表达为电子分数化得到的电荷子与自旋子之间的交互统计. 据此, 我们提出了一种电子分数化表象, 其中的基态波函数拟设可以描写任意 U/t 下的物理性质.

2 Hubbard 模型的符号结构

在研究一般情形之前, 我们先来考察 Hubbard 模型在半满情形下的大 U/t 极限, 即 Heisenberg 模型, 由此我们可以深入理解“符号结构”的涵义.

2.1 Heisenberg 模型的符号结构

电子半填满且 $U/t \gg 1$ 时, 每个格点都有且仅有一个电子, 相应的自旋是仅有的低能自由度. 电子的虚跃迁过程导致自旋的反铁磁 Heisenberg 交换作用:

$$H_J = J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (2)$$

*MnO 等材料中, 平均每个格点上有 (整数) 多个电子. 格点上额外占据一个电子消耗的排斥能远大于电子在格点间的跃迁能, 材料也成为 Mott 绝缘体.

其中, 交换作用的强度 $J = 4t^2/U$.

Schwinger 玻色子 (Schwinger boson, SB) 与 Schwinger 费米子 (Schwinger Fermion, SF) 是两种常用的自旋表象. 在 SB(SF) 表象中, $\mathbf{S}_i = \frac{1}{2}b_i^\dagger \boldsymbol{\sigma} b_i$, $b_i = (b_{i\uparrow}, b_{i\downarrow})^T$ 为玻色型 (费米型) 自旋子算符, $\boldsymbol{\sigma}$ 为 Pauli 矩阵. 在单占据约束下, 两种表象都严格给出自旋算符的代数关系.

然而, 两种表象得到的平均场态有很大不同. 在二分晶格上, Schwinger 玻色子平均场基态有长程反铁磁序, 可以很好地描写 H_J 基态的自旋关联性质^[11,10,13,14]. Schwinger 费米子平均场理论给出 π -磁通态^[15,16], 它的自旋关联函数随距离增加而幂次衰减. 只有考虑到单占据约束引入的规范涨落后, 交错 (staggered) 自旋关联结构因子才会发散^[17].

为什么两种表象下平均场基态的自旋关联如此不同呢? 单占据投影去除了每种表象下的非物理的态, 那么, 为什么在费米子表象下投影作用如此重要, 而玻色子表象下则显得不太重要呢?

在二分晶格上, 我们采用 Schwinger 玻色子表象下的旋转 Ising 基^[18]: $b_{i\sigma} \mapsto (-\sigma)^i b_{i\sigma}$. 其中, $i \in A$ 子格时, $(-\sigma)^i = 1$, $i \in B$ 子格时, $(-\sigma)^i = -\sigma$. 在这组基下, Heisenberg 模型⁽²⁾ 表示为

$$H_J = -\frac{1}{2}J \sum_{\langle ij \rangle} (b_{i\uparrow}^\dagger b_{j\downarrow}^\dagger b_{i\downarrow} b_{j\uparrow} + b_{i\downarrow}^\dagger b_{j\uparrow}^\dagger b_{i\uparrow} b_{j\downarrow}) + H_{\text{dt}} \\ \equiv H_{\uparrow\downarrow} + H_{\text{dt}}. \quad (3)$$

H_{dt} 表示 Ising 基 $\{|\alpha\rangle = b_{i_1\uparrow}^\dagger \cdots b_{i_M\uparrow}^\dagger b_{j_1\downarrow}^\dagger \cdots b_{j_{N-M}\downarrow}^\dagger |0\rangle\}$ 下的对角项. 其中, M 表示上自旋总数, N 为格点总数. 对配分函数做高温展开到无穷多阶, 并插入利用 Ising 基构造的单位算符 $\sum_\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha|$, 得到^[6]

$$\mathcal{Z} = \text{tre}^{-\beta H_J} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta^n}{n!} \sum_{\alpha_i} \prod_{i=0}^{n-1} \langle \alpha_{i+1} | (-H_J) | \alpha_i \rangle, \quad (4)$$

其中, $|\alpha_n\rangle = |\alpha_0\rangle$, 即所有粒子的运动都必须构成闭合路径. 配分函数成为关于这些回路 c 的求和:

$$\mathcal{Z} = \sum_c W_J[c], \quad W_J[c] \geq 0. \quad (5)$$

(5) 式中每一项的贡献都是正的, 这是因为哈密顿量⁽³⁾ 中所有的非对角项都是负的, 而对角项不会影响符号结构 (严格证明见文献^[12]).

在费米子表象下, 可以导出类似的表达式

$$\mathcal{Z} = \sum_{\{c\}} (-1)^{P_\uparrow[c] + P_\downarrow[c]} W_J[c], \quad W_J[c] \geq 0. \quad (6)$$

其中, $P_\sigma[c]$ 是自旋为 σ 的电子在闭合回路 c 中置换的奇偶性, 它来源于该表象的费米子符号. $W_J[c]$ 与玻色子表象下的⁽⁵⁾ 式相同.

平均场理论取消了严格的单占据约束, 代之以平均粒子数的限制, 因此扩大了态空间. 这种情况下, (5) 式与 (6) 式的符号结构有很大不同. (6) 式中的费米子符号造成不同粒子路径之间的相消干涉, 因此, 平均场基态的自旋结构因子不发散. 在玻色子表象下, 没有费米子符号问题, 所有闭合路径都相长干涉, 这导致自旋结构因子发散, 基态具有长程反铁磁序.

然而, 在严格的单占据约束下, 粒子的置换只能通过逐对交换实现. 因此, 每个闭合路径中粒子置换的奇偶性与总交换次数的奇偶性相同: $(-1)^{S_{\uparrow\downarrow}[c]} = (-1)^{P_\uparrow[c] + P_\downarrow[c]}$. 其中, $S_{\uparrow\downarrow}[c]$ 表示上自旋与下自旋之间的交换次数. 在二分晶格上, 每次交换都会使一个子格上的上自旋总数增减 1, 因此, 一个闭合路径完成后, 必须满足 $S_{\uparrow\downarrow}[c] \equiv 0 \pmod{2}$. 所以, 所有闭合路径的贡献都是正的. 因此, Schwinger 玻色子表象与严格投影条件下的符号结构是一致的. 自旋子在基态玻色凝聚, 具有长程反铁磁序^[13,14].

通过考察 Heisenberg 模型中的两种表象, 我们看到, 态空间的投影可以引起粒子的统计嬗变, 与基态性质相符的粒子统计可能与采用的辅助粒子表象不一致. 尽管 Schwinger 玻色子与费米子两种表象在严格的单占据约束下等价, 在扩大的平均场态空间中, 它们却给出不同的平均场基态. 因此, 为了正确刻画系统基态的物理性质, 我们应选择合适电子分数化方案, 这要求我们仔细研究系统的符号结构.

2.2 Hubbard 模型的符号结构

我们接下来导出任意耦合强度的 Hubbard 模型的符号结构, 其物理涵义将在第 3 节中讨论. 下文中, 我们采用辅助费米子表象^[19]. 辅助玻色子表象也可以导出同样的符号结构^[12], 因此符号结构是与表象无关的系统的内禀性质.

在辅助费米子表象中, 单占据格点以自旋子表示, 双占据格点与无占据格点分别以双占据态

(doublon) 与空穴子 (holon) 表示 [二者统称为电荷子 (chargon)]:

$$c_{i\uparrow}^\dagger|0\rangle \mapsto (-1)^i b_{i\uparrow}^\dagger|0\rangle, \quad c_{i\downarrow}^\dagger|0\rangle \mapsto b_{i\downarrow}^\dagger|0\rangle, \quad (7)$$

$$c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}^\dagger|0\rangle \mapsto (-1)^i d_i^\dagger|0\rangle, \quad |0\rangle \mapsto h_i^\dagger|0\rangle. \quad (8)$$

电子算符表示为

$$c_{i\sigma} = (-\sigma)^i (h_i^\dagger b_{i\sigma} + \sigma b_{i-\sigma}^\dagger d_i). \quad (9)$$

费米型的电荷子 d_i 与 h_i 与玻色型的自旋子 $b_{i\sigma}$ 在如下粒子数约束下,

$$\sum_{\sigma} b_{i\sigma}^\dagger b_{i\sigma} + d_i^\dagger d_i + h_i^\dagger h_i = 1, \quad (10)$$

给出的 $c_{i\sigma}$ 满足电子的费米子代数. (9) 式中, $(-1)^i$ 为二分晶格上的 Marshall 符号 [18].

将 (9) 式代入哈密顿量 (1) 中, 得到

$$\begin{aligned} H_t = & -t \sum_{\langle ij \rangle} \left[\sum_{\sigma} (b_{i\sigma}^\dagger b_{j-\sigma}^\dagger h_i d_j + b_{j\sigma}^\dagger b_{i-\sigma}^\dagger h_j d_i) \right. \\ & + (b_{i\uparrow}^\dagger b_{j\uparrow}^\dagger d_j^\dagger d_i + b_{i\uparrow}^\dagger b_{j\uparrow}^\dagger h_j^\dagger h_i) \\ & \left. - (b_{i\downarrow}^\dagger b_{j\downarrow}^\dagger d_j^\dagger d_i + b_{i\downarrow}^\dagger b_{j\downarrow}^\dagger h_j^\dagger h_i) \right] + \text{H.c.} \\ \equiv & -t \sum_{\langle ij \rangle} (P_{ij} + E_{ij}^\uparrow - E_{ij}^\downarrow) + \text{H.c.} \end{aligned} \quad (11)$$

其中, P_{ij} 项湮没一对电荷子并产生一对自旋子, E_{ij}^σ 项将一个自旋 σ 的自旋子与其最近邻格点上的电荷子交换 (如图 2 所示). U 项表示为

$$\begin{aligned} H_U = & U \sum_i d_i^\dagger d_i \\ = & \frac{1}{2} U \sum_i (d_i^\dagger d_i + h_i^\dagger h_i) + \frac{1}{2} U (N_e - N). \end{aligned} \quad (12)$$

其中, N_e 代表电子总数, N 为格点数,

$$N_e - N = \sum_i (d_i^\dagger d_i - h_i^\dagger h_i). \quad (13)$$

H_U 在用粒子占据数标记的基

$$\left\{ d_{l_1}^\dagger \cdots h_{m_1}^\dagger \cdots b_{i_1\uparrow}^\dagger \cdots b_{j_1\downarrow}^\dagger \cdots |0\rangle \right\} \quad (14)$$

下是对角项, H_t 为非对角项.

用第 2.1 节中的推导方法, 将配分函数展开成关于粒子闭合路径的求和. 展开式中每项的负号来自非对角项 $-tE_{ij}^\downarrow$ 以及双占据态与空穴子的费米子符号. 配分函数可以表示为

$$\mathcal{Z} = \sum_c (-1)^{N[c]} W_H[c], \quad W_H[c] \geq 0. \quad (15)$$

符号因子为

$$(-1)^{N[c]} = (-1)^{P_d[c] + P_h[c] + S_{d\downarrow}[c] + S_{h\downarrow}[c]}. \quad (16)$$

其中, $P_{d(h)}[c]$ 表示双占据态 (空穴子) 之间置换的奇偶性, 来源于它们的费米统计; $S_{d(h)\downarrow}[c]$ 代表双占据态 (空穴子) 与自旋向下的自旋子之间的交换次数, 来源于 $-tE_{ij}^\downarrow$ 项. 在闭合路径中, 空穴子与双占据态之间的交换数总是偶数, 因此不会影响 (16) 式中的符号.

(15) 式中, 每个闭合路径 c 贡献的求和权重为

$$W_H[c] = (\beta t)^{N_t[c]} F_{N_t[c]} (-n_0 \beta U, -n_1 \beta U, \dots, -n_{N_t[c]} \beta U). \quad (17)$$

其中, $N_t[c]$ 是 H_t 作用的总次数. F_k 是一个正定的多变量函数, 代表来自对角项 H_U 的贡献. $n_i (i = 0, 1, \dots, N_t[c])$ 是 $|\alpha_i\rangle$ 中双占据态的数目.

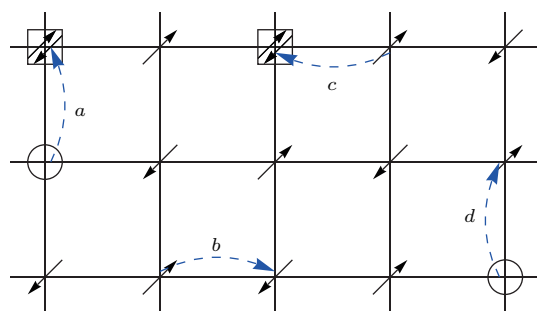


图 2 哈密顿量的动能项 (11) 表示的粒子运动. 虚线箭头代表电子的跃迁. (a, b) H_t 产生或消灭一对电荷子; (c, d) H_t 引起一个双占据或一个空穴子的跃迁

Fig. 2. The elementary processes introduced by the kinetic term in Eq. (11). The dashed arrows indicate the hopping of electrons. (a, b) H_t creates or annihilates a chargin pair. (c, d) H_t moves a doublon or a holon.

2.2.1 大 U/t 极限

半满情形 半满情况下, $N_e = N$, $\sum_i (d_i^\dagger d_i - h_i^\dagger h_i) = 0$. $U/t \gg 1$ 时, 由于双占据态消耗很大的能量, $\sum_i (d_i^\dagger d_i + h_i^\dagger h_i) \rightarrow 0$. 因此, 配分函数 (15) 中, 包含了空穴子或双占据态的闭合路径的权重 $W_H[c]$ 趋于零. 具有非零权重的路径都满足

$$N[c] = P_d[c] + P_h[c] + S_{d\downarrow}[c] + S_{h\downarrow}[c] = 0. \quad (18)$$

因此, 我们回到了第 2.1 节所证明的 Heisenberg 模型没有符号问题的结论.

有限掺杂的情形 由于粒子—空穴对称性, 我们只需讨论空穴掺杂的情形. $U/t \gg 1$ 时, 系统中没有双占据态, $\sum_i d_i^\dagger d_i \rightarrow 0$, 符号结构简化为

$$N[c] = P_h[c] + S_{h\downarrow}[c]. \quad (19)$$

这正是 t - J 模型的符号结构 [6]. 电子掺杂的体系中, 只要在 (19) 式中将下标 h 换为 d 即可.

单空穴掺杂的情形 t - J 模型中, 只有一个空穴时, 符号结构 (19) 进一步简化为

$$N[c] = S_{h\downarrow}[c]. \quad (20)$$

由此看出, 空穴在自旋背景下跃迁时会产生一串正负号的相位“尾迹”, 称为相位弦. 这些符号是由自旋位形决定的. 系统有长程反铁磁序时, 低能自旋激发使得自旋翻转很容易发生, 空穴子不同的跃迁路径的相消干涉导致它的准粒子权重为零 [7,8], 系统基态是非费米液体. 相位弦理论预言掺入的空穴会自发局域化 (self-localized) [20]. 朱征等用密度矩阵重整化群 (density matrix renormalization group, DMRG) 数值计算验证了单空穴掺杂的 t - J 模型中的电荷局域化 [21]. 在偶数条链的准一维格子上, t - J 模型有非零的自旋能隙, DMRG 计算仍然得到了电荷局域化的行为. 这表明, 即使在自旋能隙有限的情形, 相位弦效应也会通过粒子路径的相消干涉影响长距离的低能物理性质.

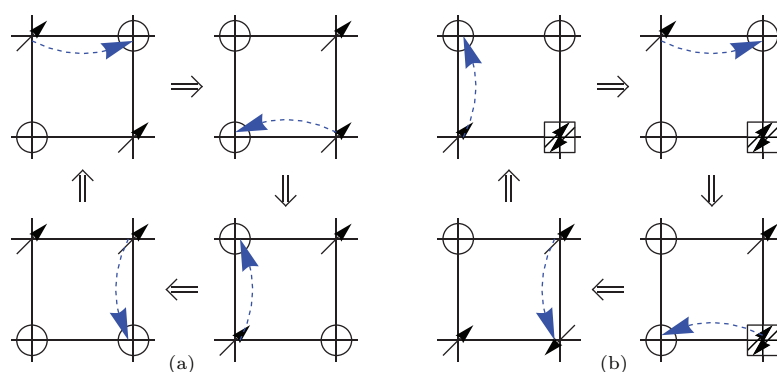


图3 (a) 两个自旋向上的电子的置换导致了两个空穴的置换. 因此, $P_{\uparrow}^e[c] = P_h[c] = 1$; (b) 在辅助费米子表象中, 该过程包含了两个空穴子的置换, $P_h[c] = 1$. 在电子表象中, $P_{\uparrow}^e[c] = 1$

Fig. 3. (a) The exchange of two spin- $\uparrow$ electrons induces the exchange of two holes, thus $P_{\uparrow}^e[c] = P_h[c] = 1$; (b) in terms of partons, the process involves the exchange of two holons, $P_h[c] = 1$, while in terms of electrons, $P_{\uparrow}^e[c] = 1$.

因此, 弱耦合情形下, 利用 (21) 式, 我们自然地得到了电子表象中的费米子符号结构. 在 $U/t \gg 1$ 的强耦合极限下, 由于单占据约束, (19) 式表述的符号结构是不可约的. 半满时, 它进一步退化到没有符号问题. 这个形式与弱耦合区域的费米子符号 (21) 有很大区别: 这种情形下, 费米子符号完全变成非物理的, 应通过严格的单占据投影消除掉. 换句话说, 在大 U/t 极限下, 如果采用电子表象, 非物理的费米子符号就会导致极大的困难. 在 U/t 中等大小的 Hubbard 模型中, 如何构造合适的电子分数化方案也与恰当地处理符号结构 (16) 紧密联系在

2.2.2 小 U/t 极限

小 U/t 极限下, 弱耦合的电子系统形成费米液体, 其符号结构应该等价于通常的费米子符号. 这种情况下, 电子-空穴对没有能隙, 可以大量地产生和湮没, 因此, 电子表象没有辅助费米子表象下的非物理态, 显得更加方便. 可以证明, (16) 式的符号结构等价于电子表象中的费米子符号 [12]

$$(-1)^{N[c]} = (-1)^{P_{\uparrow}^e[c] + P_{\downarrow}^e[c]}. \quad (21)$$

其中, $P_{\sigma}^e[c]$ 是自旋 σ 的电子之间的置换的奇偶性, 为通常的费米子符号. (21) 式的严格证明参见文献 [12], 这里我们举两个例子来直观说明. 图 3(a) 为两个自旋向上的电子的置换. 图 3(b) 包含了自旋子的跃迁以及空穴子—双占据态对的产生与湮没的过程, 在电子表象中, 则可以方便地用两个电子置换的费米子符号来表达. 两个过程中, (21) 式两端用两种表象得到的正负号都是一致的.

一起, 这是我们接下来要研究的问题.

3 基态波函数拟设

Hubbard 模型的符号结构 (16) 随 U/t 增大逐渐偏离无相互作用的费米子符号, 变得更加稀疏. 在半满情形的大 U/t 极限下, 电荷涨落被完全抑制, 费米子符号问题完全消失, 其基态波函数可以用 Schwinger 玻色子平均场基态刻画. 我们在本节中研究在任意的 U/t 下如何利用符号结构来构造恰当的基态波函数拟设.

3.1 基态波函数的符号结构

基态波函数 $|\Psi_G\rangle$ 与符号结构有密切的联系. 首先, 我们可以证明^[6]:

$$\begin{aligned} & \langle \alpha | \Psi_G \rangle \langle \Psi_G | \alpha \rangle \\ & \propto \sum_{c(\alpha, \alpha')} (-1)^{N[c(\alpha, \alpha')]} W[c(\alpha, \alpha')], \\ & W[c(\alpha, \alpha')] \geq 0. \end{aligned} \quad (22)$$

其中, $|\alpha\rangle$ 态是一个任意的粒子位形, 求和包括所有从 $|\alpha\rangle$ 态出发的闭合路径 $c(\alpha, \alpha')$.

任取两个态 $|\alpha\rangle$ 与 $|\alpha'\rangle$, 利用高温展开得到

$$\begin{aligned} & \langle \alpha' | e^{-\beta H} | \alpha \rangle \\ & = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta^n}{n!} \sum_{\alpha_i} \prod_{i=0}^{n-1} \langle \alpha_{i+1} | (-H) | \alpha_i \rangle \\ & = \sum_{c(\alpha, \alpha')} (-1)^{N[c(\alpha, \alpha')]} W[c(\alpha, \alpha')]. \end{aligned} \quad (23)$$

其中, $W[c(\alpha, \alpha')] \geq 0$, $|\alpha_0\rangle = |\alpha\rangle$, $|\alpha_n\rangle = |\alpha'\rangle$. (23) 式中的符号定义为

$$\begin{aligned} & (-1)^{N[c(\alpha, \alpha')]} \\ & \equiv \text{sgn}(\langle \alpha_n | (-H_t) | \alpha_{n-1} \rangle \cdots \langle \alpha_1 | (-H_t) | \alpha_0 \rangle). \end{aligned} \quad (24)$$

$\beta \rightarrow \infty$ 时, (23) 式左边化为

$$\langle \alpha' | e^{-\beta H} | \alpha \rangle \rightarrow e^{-\beta E_G} \langle \alpha' | \Psi_G \rangle \langle \Psi_G | \alpha \rangle. \quad (25)$$

其中, E_G 为基态能量. 由此得到

$$\begin{aligned} & \langle \alpha' | \Psi_G \rangle \langle \Psi_G | \alpha \rangle \rightarrow \\ & e^{\beta E_G} \sum_{c(\alpha, \alpha')} (-1)^{N[c(\alpha, \alpha')]} W[c(\alpha, \alpha')]. \end{aligned} \quad (26)$$

取 $|\alpha'\rangle = |\alpha\rangle$, 就得到了 (22) 式.

因此, Hubbard 模型的符号结构 $(-1)^{N[c]}$ 出现在基态波函数的表达式 (26) 中. 用类似的方法, 我们可以证明它也出现在系统的各种关联函数中, 造成不同路径间的相消干涉. 当 $|\alpha\rangle$ 态中的粒子沿闭合路径 $c(\alpha, \alpha)$ 运动时, (22) 式中的符号因子与时间无关, 因此可以看作一种 Berry 相位. $N[c]$ 只与自旋子和电荷子的交换次数的奇偶性有关, 因此, 符号结构不是依赖于路径的几何相位, 而是一个拓扑相位, 反映了自旋子与电荷子之间的演生的量子统计. 由于统计相位的奇异性, 与费米液体中的费米子符号一样, 它不能用微扰论处理, 必须作为构造波函数拟设所需满足的前提条件加以考虑.

3.2 半满情形的波函数拟设

强耦合极限下, 半满的 Hubbard 模型约化为 Heisenberg 模型, 系统基态可以由 Liang-Doucot-Anderson 玻色共振价键态 (resonating valence bond, RVB)^[22] 刻画. 在 Schwinger 玻色子表象下, 玻色 RVB 态 $|b\text{-RVB}\rangle$ 表示为

$$|b\text{-RVB}\rangle = \hat{P}_s |\Phi_b\rangle. \quad (27)$$

其中,

$$|\Phi_b\rangle = \exp\left(\sum_{ij} W_{ij} b_{i\uparrow}^\dagger b_{j\downarrow}^\dagger\right) |0\rangle, \quad (28)$$

代表 b -自旋子形成单态配对, 配对振幅为 W_{ij} . 投影算符 $\hat{P}_s$ 保证单占据条件: $\sum_{\sigma} b_{i\sigma}^\dagger b_{i\sigma} = 1$. $|\Phi_b\rangle$ 可以看作 Schwinger 玻色子的平均场基态. i 和 j 属于不同的子格时, $W_{ij} \propto |i-j|^{-3}$; 否则, $W_{ij} = 0$. $|b\text{-RVB}\rangle$ 可以精确描写 Heisenberg 模型的基态^[22]. $|b\text{-RVB}\rangle$ 也可以用电子算符表示^[9]:

$$|b\text{-RVB}\rangle = \sum_{\{\sigma_s\}} \Phi_{\text{RVB}}(\{\sigma_s\}) c_{1\sigma_1}^\dagger c_{2\sigma_2}^\dagger \cdots c_{N\sigma_N}^\dagger |0\rangle. \quad (29)$$

其中, 对于给定的自旋构型 $\{\sigma_s\} = \sigma_1, \sigma_2, \cdots, \sigma_N$, $\Phi_{\text{RVB}}(\{\sigma_s\}) = \sum \prod_{(ij)} (-1)^i W_{ij}$. (29) 式中的求和包括格子上所有的 RVB 构型.

$b_{i\sigma}^\dagger$ 为玻色子算符, Marshall 符号 $(-1)^i$ 在闭合路径中没有贡献, 因此, $|b\text{-RVB}\rangle$ 不包含统计符号. 对于 t - J 模型, 翁征宇构造了满足其符号结构的基态波函数拟设^[9]. 我们考虑将其推广到任意 U/t 的 Hubbard 模型, 构造相应的波函数拟设.

对半满的 Hubbard 模型, 我们构造如下的基态拟设:

$$|\Psi_G\rangle = C e^{\hat{D}} |b\text{-RVB}\rangle. \quad (30)$$

其中, C 是归一化因子, $\hat{D}$ 代表电荷涨落产生的双占据态—空穴子对, 它保证了半满情形的电中性:

$$\hat{D} = \sum_{ij, \sigma} D_{ij} (\hat{c}_{i\sigma}^\dagger)_d (\hat{c}_{j\sigma})_h e^{i(\Omega_i - \Omega_j)}. \quad (31)$$

投影电子算符 $(\hat{c}_{i\sigma}^\dagger)_d$ 与 $(\hat{c}_{j\sigma})_h$ 作用在自旋 RVB 背景 $|b\text{-RVB}\rangle$ 上分别产生双占据与空穴态:

$$(\hat{c}_{i\sigma}^\dagger)_d |b\text{-RVB}\rangle = c_{i\sigma}^\dagger |b\text{-RVB}\rangle, \quad (32)$$

$$(\hat{c}_{i\sigma}^\dagger)_d |\text{非单占据态}\rangle = 0; \quad (33)$$

$$(\hat{c}_{j\sigma})_h |b\text{-RVB}\rangle = c_{j\sigma} |b\text{-RVB}\rangle, \quad (34)$$

$$(\hat{c}_{j\sigma})_h |\text{非单占据态}\rangle = 0. \quad (35)$$

$(\hat{c}_{i\sigma}^\dagger)_d$ 与 $(\hat{c}_{j\sigma})_h$ 反对易: $\{(\hat{c}_{i\sigma}^\dagger)_d, (\hat{c}_{j\sigma})_h\} = \{(\hat{c}_{i\sigma}^\dagger)_d, (\hat{c}_{j\sigma})_d\} = \{(\hat{c}_{i\sigma}^\dagger)_h, (\hat{c}_{j\sigma})_h\} = 0$. 因此, 电荷子之间的交换产生相应的费米子符号: $(-1)^{P_d[c] + P_h[c]}$.

(31) 式中, 符号结构中最奇异的相位弦符号体现在电荷涨落引入的相移因子 $e^{i(\hat{\Omega}_i - \hat{\Omega}_j)}$ 中. 它的定义为

$$\hat{\Omega}_i = \frac{1}{2} \sum_{l \neq i} \theta_i(l) (n_{l\uparrow}^b - n_{l\downarrow}^b - 1). \quad (36)$$

其中, $\theta_i(l) = \arg(z_i - z_l)$, 表示从 l 格点到 i 格点的矢量的极角. 由于 $|b\text{-RVB}\rangle$ 是半满的波函数, $n_{i\uparrow}^b - n_{i\downarrow}^b - 1 = -2n_{i\downarrow}^b$. 一个电荷子从 i 移动到 i' 时, 相位因子 $\hat{\Omega}_i$ 增加 $-\sum_l n_{l\downarrow}^b (\theta_i(l) - \theta_{i'}(l))$. 其中, 每个自旋向下的格点 l 贡献 $\theta_{i'}(l) - \theta_i(l)$, 即电荷子运动时, 从 l 到 i 的矢量扫过的角度. 电荷子走过一个闭合回路时, 位于回路外的自旋向下的格点贡献相移为 0, 位于回路内的自旋向下的格点贡献为 2π , 都没有物理效应. 然而, 当一个自旋向下的格点位于回路上时, 它与电荷子发生交换, 贡献为 $\pm\pi$. 因此, 计算 $e^{i(\hat{\Omega}_i - \hat{\Omega}_j)}$ 中的 Berry 相位就可以得到符号结构 (16) 中的相位弦因子 $(-1)^{S_{d\downarrow}[c] + S_{h\downarrow}[c]}$. 所以, 基态波函数拟设 (30) 严格满足 Hubbard 模型的符号结构.

波函数拟设 (30) 可以看作 Hubbard 模型的一类变分波函数. 电荷涨落的幅度 D_{ij} 与 RVB 配对的幅度 W_{ij} 是变分参数. 由于符号结构中最奇异的相位已经用 (31) 式中的相移因子表达, 上述变分参数是光滑的函数, 适合做变分计算.

在强耦合区域, 空穴子—双占据态对是虚激发. 每对中的电荷子都被禁闭在短距离内, 体系是 Mott 绝缘体. 电荷涨落的幅值 D_{ij} 随距离 $|i - j|$ 指数衰减. 长波极限下, $e^{\hat{D}} \sim 1$, $|\Psi_G\rangle \sim |b\text{-RVB}\rangle$. 因此, 电荷涨落对 $|b\text{-RVB}\rangle$ 中的自旋关联影响很小, 系统仍然有长程反铁磁序.

$U/t \rightarrow 0$ 时, 电荷涨落大量产生, 并在空间中相互交叠. 空穴子—双占据态对可以分解为单独的电荷激发: 长程下, 电荷涨落的幅值 $D_{ij} \sim g_i g_j$, 空穴子与双占据态成为良好的费米型单粒子激发. 与此同时, b -自旋子形成短程 RVB 态, 自旋激发产生能隙. 在远大于 RVB 配对的尺度上, 相移因子 $\hat{\Omega}_i$ 相互抵消, $e^{i\hat{\Omega}_i} \sim O(1)$, 费米型的电荷激发可以相位相干地传播, 成为巡游电子, 系统成为巡游的费米液体. 在某些晶格上, 费米面可能发生嵌套

(nesting) 而在相互作用下失稳, 所以 D_{ij} 也可能代表自旋密度波态 (Spin Density Wave, SDW).

4 电子分数化与演生规范场

在基态波函数拟设 (30) 中, 自旋关联由背景 RVB 态 $|b\text{-RVB}\rangle$ 决定. 自旋磁矩形成从 A 子格到 B 子格的自旋单态. 然而, 电荷子跃迁时, 必须有一个自旋子反向跃迁到原格点, 因此, 自旋关联也受到电荷子运动的影响, 这一效应并未包含在 $|b\text{-RVB}\rangle$ 拟设中. 另一方面, 为了表达相位弦相位, 拟设 (30) 中的相移因子 $\hat{\Omega}_i$ 要求区分背景 RVB 中的自旋关联与电荷涨落引起的自旋关联. 因此, 我们引入一种“回流”(backflow) 自旋子 $a_{i\sigma}^\dagger$. a -自旋子位于电荷子的格点上, 与电荷子一起跃迁, 它的自旋量子数与同一格点上的背景 b -自旋子相反, 从而保证该格点上的总自旋为零. 对于 t - J 模型, 文献 [9] 中证明了如此引入的回流自旋子具有费米统计. 这样一来, 自旋的 RVB 配对与回流运动分别体现在两种自旋子的关联中. 这种电子分数化方案是 Hubbard 模型中奇异的符号结构要求的.

4.1 电子分数化表象

在 (32)—(35) 式中, 引入投影电子算符的分解形式:

$$(\hat{c}_{i\sigma}^\dagger)_d = \hat{P} \sigma d_i^\dagger a_{i\sigma}^\dagger e^{-i\hat{\Omega}_i} (-\sigma)^i, \quad (37)$$

$$(\hat{c}_{i\sigma})_h = \hat{P} h_i^\dagger a_{i-\sigma}^\dagger e^{i\hat{\Omega}_i} (-\sigma)^i. \quad (38)$$

它们作用在背景 RVB 态 $|b\text{-RVB}\rangle$ 上. 其中, $d_i^\dagger$ ($h_i^\dagger$) 为玻色型的双占据态(空穴子)产生算符, $a_{i\sigma}^\dagger$ 为费米型的自旋子产生算符. $a_{i\sigma}^\dagger$ 的自旋总是与该格点上的 b -自旋子相反, 保证电荷子格点为总自旋单态 [9]. (37) 与 (38) 式中引入了投影算符 $\hat{P}$ 来保证 (33) 与 (35) 式中的粒子数约束, 其精确定义将在后文中给出. 因子 $(-\sigma)^i$ 来源于 $|b\text{-RVB}\rangle$ 中的 Marshall 符号.

利用这个分解形式, 波函数拟设 (30) 中的相移因子被抵消, 成为三种粒子的直积态的投影:

$$|\Psi_G\rangle = \hat{P} |\Phi_c\rangle \otimes |\Phi_a\rangle \otimes |\Phi_b\rangle. \quad (39)$$

$|\Phi_c\rangle$ 为电荷子的波函数, 描写电荷子成对产生的过程:

$$|\Phi_c\rangle = e^{\sum_{ij} G_{ij} h_i^\dagger d_j^\dagger} |0\rangle. \quad (40)$$

相应地, 回流自旋子 $a_{i\sigma}$ 也成对产生:

$$|\Phi_a\rangle = e^{\sum_{ij\sigma} g_{ij} a_{i\sigma}^\dagger a_{j-\sigma}^\dagger} |0\rangle. \quad (41)$$

其中, $D_{ij} = G_{ij}g_{ij}$. 背景自旋子形成玻色 RVB 态, 即 (28) 式中的 $|\Phi_b\rangle$.

投影算符定义为 $\hat{P} = \hat{P}_B \hat{P}_s$. 其中, $\hat{P}_s$ 保证背景 RVB 态的单占据约束: $\sum_{\sigma} n_{i\sigma}^b = 1$; $\hat{P}_B$ 保证每个电荷子格点上的 a -自旋子与 b -自旋子的自旋总是相互抵消:

$$n_{i\sigma}^a = n_{i-\sigma}^c, \quad (42)$$

其中, $n_{i\sigma}^a = a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}$, $n_i^c = n_i^h + n_i^d$ 为电荷子总数.

原来的波函数拟设 (30) 中出现的奇异的相因子在新的电子分数化表象中被吸收到了回流自旋子 $a_{i\sigma}$ 的定义中. 波函数拟设成为三个子体系, 即电荷子, 回流自旋子 $a_{i\sigma}$ 与背景自旋子 $b_{i\sigma}$ 态的直积, 每一个子体系都更容易理解. 波函数拟设中包含三组参数: G_{ij} , g_{ij} 与 W_{ij} , 可以用变分计算或平均场近似得到.

4.2 符号结构与演生规范场

本小节中, 我们将从辅助费米子表象出发导出第 4.1 节中的电子分数化表象. 由此, 我们可以证明, 尽管波函数中没有显式出现奇异相因子 $e^{i\hat{\Omega}_i}$, 相位弦效应仍然会影响每个子体系的动力学, 以演生规范势的形式出现在子体系有效哈密顿量中.

在辅助费米子表象中, 相位弦效应可以追溯到 Hubbard 模型 (11) 中 $E_{ij}^\dagger$ 项前面的负号. 类似 t - J 模型中的做法 [8], 进行如下的么正变换:

$$\hat{O} \mapsto e^{i\hat{\Theta}} \hat{O} e^{-i\hat{\Theta}}, \quad \hat{\Theta} \equiv \sum_{i,l} (n_i^h - n_i^d) \theta_i(l) n_{l\downarrow}^b. \quad (43)$$

变换后的哈密顿量为

$$\begin{aligned} e^{i\hat{\Theta}} H_t e^{-i\hat{\Theta}} &= H_t^0 + H_t^1, \\ e^{i\hat{\Theta}} H_U e^{-i\hat{\Theta}} &= U \sum_i d_i^\dagger d_i. \end{aligned} \quad (44)$$

H_t^0 项的定义是

$$H_t^0 = -t \sum_{\langle ij \rangle} \left(\hat{\Delta}_{ij}^s \right)^\dagger \hat{\Delta}_{ij}^c + \text{H.c.} \quad (45)$$

它包含了 b -自旋子与电荷子对的产生与消灭过程. 其中,

$$\hat{\Delta}_{ij}^s \equiv \sum_{\sigma} e^{-i\sigma A_{ij}^c} b_{i\sigma} b_{j-\sigma}, \quad (46)$$

$$\hat{\Delta}_{ij}^c \equiv e^{-i(A_{ij}^s - \phi_{ij}^0)} h_i d_j + e^{i(A_{ij}^s - \phi_{ij}^0)} h_j d_i. \quad (47)$$

三个键变量 A_{ij}^c , A_{ij}^s 与 ϕ_{ij}^0 分别定义为

$$A_{ij}^c = \frac{1}{2} \sum_{l \neq i,j} (\theta_i(l) - \theta_j(l)) (n_l^h - n_l^d), \quad (48)$$

$$A_{ij}^s = \frac{1}{2} \sum_{l \neq i,j} (\theta_i(l) - \theta_j(l)) (n_{l\uparrow}^b - n_{l\downarrow}^b), \quad (49)$$

$$\phi_{ij}^0 = \frac{1}{2} \sum_{l \neq ij} (\theta_i(l) - \theta_j(l)). \quad (50)$$

(45) 与 (66) 式中的电荷子算符已经利用 Jordan-Wigner 变换玻色化:

$$\begin{aligned} h_i e^{-i \sum_{l \neq i} \theta_l(i) n_l^h} &\mapsto h_i, \\ e^{i \sum_{l \neq i} \theta_l(i) n_l^h} h_i^\dagger &\mapsto h_i^\dagger; \end{aligned} \quad (51)$$

$$\begin{aligned} d_i e^{i \sum_{l \neq i} \theta_l(i) n_l^d} &\mapsto d_i, \\ e^{-i \sum_{l \neq i} \theta_l(i) n_l^d} d_i^\dagger &\mapsto d_i^\dagger. \end{aligned} \quad (52)$$

新定义的电荷子算符满足如下的对易关系 ($i \neq j$):

$$[h_i, h_j] = [h_i^\dagger, h_j^\dagger] = [h_i, h_j^\dagger] = 0, \quad (53)$$

$$[d_i, d_j] = [d_i^\dagger, d_j^\dagger] = [d_i, d_j^\dagger] = 0, \quad (54)$$

$$\begin{aligned} \{h_i, d_j\} &= \{h_i, d_j^\dagger\} = \{h_i^\dagger, d_j\} \\ &= \{h_i^\dagger, d_j^\dagger\} = 0. \end{aligned} \quad (55)$$

H_t^1 项包含电荷子的跃迁过程:

$$\begin{aligned} H_t^1 &= -t \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} b_{i\sigma}^\dagger b_{j\sigma} e^{i\sigma A_{ij}^c} \\ &\times \left(h_j^\dagger h_i e^{i(A_{ji}^s - \phi_{ji}^0)} + d_j^\dagger d_i e^{-i(A_{ji}^s - \phi_{ji}^0)} \right) \\ &+ \text{H.c.} \end{aligned} \quad (56)$$

在大 U/t 区域, 积掉 H_t^0 项中的电荷涨落过程可以得到 b -自旋子的反铁磁交换作用, 描写体系的反铁磁关联; H_t^1 项描写电荷子的跃迁过程, 它倾向于形成巡游电子态. 大 U/t 极限下, H_t^0 表示的反铁磁交换作用与 H_t^1 表示的电荷巡游性之间的竞争是研究 t - J 模型的主要困难. 当 U/t 减小时, 即使在半满情况下, 由于电荷涨落, 二者的竞争也愈加重要. 因此, 类似在 t - J 模型中采用的方法 [9], 在扩大的态空间中引入 a -自旋子算符:

$$a_{i\sigma}^\dagger e^{-i\sigma \sum_{l \neq i} \theta_l(i) n_l^a} \leftrightarrow b_{i-\sigma} (n_i^h + n_i^d). \quad (57)$$

同时, 电荷子算符被映射为

$$h_i \mapsto h_i e^{-i \sum_{l \neq i} \theta_l(i) n_l^d \sum_{\sigma} \sigma n_{i\sigma}^a}, \quad (58)$$

$$d_i \mapsto d_i e^{i \sum_{l \neq i} \theta_l(i) n_l^h \sum_{\sigma} \sigma n_{i\sigma}^a}. \quad (59)$$

这样一来, (55) 式中的反对易关系变成了对易关系, 电荷子算符被完全玻色化了. 另一方面, a -自旋子

的产生算符 $a_{i\sigma}^\dagger$ 是费米算符, 其作用等价于在电荷子格点上消灭一个自旋为 $-\sigma$ 的 b -自旋子. 在扩大的态空间中, 每个格点上都有一个 b -自旋子, 在原来的态空间中消灭一个 b -自旋子等价于在新的态空间中同一格点上产生一个自旋相反的 a -自旋子, 使得总自旋

$$\mathbf{S}_i = \mathbf{S}_i^b + \mathbf{S}_i^a = 0. \quad (60)$$

其中, a -自旋子携带的自旋 $\mathbf{S}_i^a = -n_i^c \mathbf{S}_i^b$. b -自旋算符为

$$S_b^z = \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} \sigma b_{i\sigma}^\dagger b_{i\sigma}, \quad (61)$$

$$\begin{aligned} S_b^+ &= \sum_i (-1)^i b_{i\uparrow}^\dagger b_{i\downarrow} e^{i \sum_{l \neq i} \theta_i(l)(n_l^h - n_l^d)} \\ &= (S_b^-)^\dagger. \end{aligned} \quad (62)$$

a -自旋算符为

$$S_a^z = \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} \sigma a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}, \quad (63)$$

$$S_a^+ = \sum_i (-1)^i a_{i\uparrow}^\dagger a_{i\downarrow} = (S_a^-)^\dagger. \quad (64)$$

投影电子算符 $\hat{c}_{i\sigma}$ 作用在背景 $|b\text{-RVB}\rangle$ 上可以产生或消灭电荷子与 a -自旋子, 它是 (37) 与 (38) 式的组合:

$$\hat{c}_{i\sigma} = \hat{P}(h_i^\dagger a_{i-\sigma}^\dagger + \sigma d_i a_{i\sigma}) e^{i\hat{\Omega}_i} (-\sigma)^i. \quad (65)$$

在粒子数约束 (42) 下, 跃迁项 H_t^1 可以用 a -自旋子与电荷子的跃迁项表达:

$$\begin{aligned} H_t^1 &= -t \sum_{\langle ij \rangle} \sum_{\sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} \left(h_i^\dagger h_j e^{i(A_{ij}^s - \phi_{ij}^0)} \right. \\ &\quad \left. + d_i^\dagger d_j e^{-i(A_{ij}^s - \phi_{ij}^0)} \right) + \text{H.c.} \end{aligned} \quad (66)$$

其中, b -自旋子的跃迁已经用 a -自旋子的回流过程代替. (45) 与 (66) 式中的 $H_t^{0,1}$ 两项以及 (12) 式中的 H_U 项构成了扩大的态空间中 Hubbard 模型的严格表示, 可以用来研究波函数拟设 (39) 在半满或任意掺杂浓度下任意耦合强度 U/t 下的性质. Hubbard 模型内禀的符号结构在这个表象下以 (48)–(50) 式中定义的键变量出现在哈密顿量中.

4.3 演生规范场的直观理解

我们为 Hubbard 模型的符号结构与电子分数化表象中的演生规范场 $A_{ij}^{s,c}$ 与 ϕ_{ij}^0 的关系提供一个直观的理解. 符号结构中的 $(-1)^{S_{a(h)\downarrow}[c]}$ 代表电荷子与下自旋交换的次数. 它可以看作绑定在

下自旋格点上由电荷子感受到的 -2π 磁通产生的 Aharonov-Bohm (AB) 相位. 这一磁通绑定效应体现为在 b -RVB 态上产生电荷子造成的整体相移 $e^{i\hat{\Omega}_i}$. 令每个格点占据一个 b -自旋子, 上述绑定的磁通可以分为两部分: 每个格点上绑定的 $-\pi$ 的静磁通与每个自旋为 σ 的格点上绑定的 $\sigma\pi$ 磁通, 相应的规范势分别记作 ϕ_{ij}^0 与 A_{ij}^s . 在任意空间回路 C 包围的面积 Ω 上, ϕ_{ij}^0 与 A_{ij}^s 满足如下的拓扑约束:

$$\sum_{\langle ij \rangle \in C} \phi_{ij}^0 = \pi \sum_{l \in \Omega} 1 \bmod 2\pi. \quad (67)$$

$$\sum_{\langle ij \rangle \in C} A_{ij}^s = \pi \sum_{l \in \Omega} (n_{l\uparrow}^b - n_{l\downarrow}^b) \bmod 2\pi. \quad (68)$$

双占据态与空穴子分别携带规范场 A_{ij}^s 的 $+1$ 与 -1 的规范荷. 另一方面, 利用电荷与磁通的对偶关系, 电荷子也绑定 $\pm\pi$ 的磁通, 被 b -自旋子感受到, 这一磁通的规范势 A_{ij}^c 满足

$$\sum_{\langle ij \rangle \in C} A_{ij}^c = \pi \sum_{l \in \Omega} (n_l^h - n_l^d) \bmod 2\pi. \quad (69)$$

(67) 与 (69) 式表明, b -自旋子与电荷子具有交互半子统计 [8], 这种统计相互作用可以用交互 Chern-Simons 规范理论来刻画 [23–25].

(65) 式中的 (投影) 电子算符的形式也可以直观地理解. 电子算符在 b -自旋子的 RVB 背景上作用会产生或湮没一个格点上的电荷子与 a -自旋子. 由于电荷子上绑定 $\pm\pi$ 磁通, 插入电荷子会使背景的 b -自旋子的角动量增减 $1/2$, 这与分数量子 Hall 效应中插入磁通产生准空穴的效应类似 [26]. 因此, 电子算符的形式是电荷子算符, a -自旋子算符与相移因子 $e^{i\hat{\Omega}_i}$ 的乘积. 相移因子 $e^{i\hat{\Omega}_i}$ (36) 将每个自旋 σ 的 b -自旋子的角动量改变 $\sigma/2$, 从而改变了多体波函数的相对相位. 另外, 它也保证了电子算符 $\hat{c}_{i\sigma}$ 在如下规范变换下不变: $h_i \mapsto h_i e^{-i\theta_i}$, $d_i \mapsto d_i e^{i\theta_i}$, $A_{ij}^s \mapsto A_{ij}^s - \theta_i + \theta_j$, $\hat{\Omega}_i \mapsto \hat{\Omega}_i - \theta_i$. 因此, $\hat{c}_{i\sigma}$ 不携带演生规范场 A_{ij}^s 规范荷.

电子算符 (9) 在如下的规范变换下也保持不变: $h_i \mapsto h_i e^{i\theta_i}$, $d_i \mapsto d_i e^{i\theta_i}$, $a_{i\sigma} \mapsto a_{i\sigma} e^{-i\theta_i}$. 这一规范不变性来源于每个格点上的粒子数约束: $\sum_{\alpha} n_{i\alpha}^h = \sum_{\sigma} n_{i\sigma}^a$. 这表明, 低能下, 电荷子与 a -自旋子会耦合到另一个演生的 $U(1)$ 规范场. 然而, H_t^0 中电荷子成对产生的过程破坏了连续的 $U(1)$ 规范不变性, 代之以 $\mathbb{Z}_2$ 的规范不变性, 规范涨落打开能隙. 因此, 我们期待平均场态在粒子数约束的规范涨落下是稳定的.

4.4 交互 Chern-Simons 规范理论

在 H_t^0 中, 引入 b -自旋子的短程 RVB 序参量 $\Delta_s = \langle \hat{\Delta}_{ij}^s \rangle$ 与电荷子的配对序参量 $\Delta_c = \langle \hat{\Delta}_{ij}^c \rangle$, 得到 b -自旋子的平均场哈密顿量:

$$H_b = -J_s \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} e^{i\sigma A_{ij}^c} b_{i\sigma}^\dagger b_{j-\sigma}^\dagger + \text{H.c.} - \mu_b \sum_{i, \sigma} b_{i\sigma}^\dagger b_{i\sigma}. \quad (70)$$

其中, $J_s \equiv t\Delta_c$, μ_b 是 b -自旋子的化学势. b -自旋子的有效哈密顿(70)在 A_{ij}^c 的规范变换下保持不变: $b_{i\sigma}^\dagger \mapsto b_{i\sigma}^\dagger e^{i\sigma\theta_i}$, $A_{ij}^c \mapsto A_{ij}^c - \theta_i + \theta_j$.

在 H_t^1 中, 引入平均场参数 $\chi_c = \langle \hat{\chi}_{ij}^c \rangle$ 与 $\chi_a = \langle \hat{\chi}_{ij}^a \rangle$, 它们分别描写电荷子与 a -自旋子的跃迁过程, 得到 H_t^1 的平均场分解. 考虑到 H_t^0 分解得到的电荷子配对项以及 $H_U = \frac{1}{2}U \sum_i (h_i^\dagger h_i + d_i^\dagger d_i)$, 电荷子与 a -自旋子的有效哈密顿量为

$$\begin{aligned} H_c = & -t_c \sum_{\langle ij \rangle} (e^{i(A_{ij}^s - \phi_{ij}^0)} h_i^\dagger h_j \\ & + e^{-i(A_{ij}^s - \phi_{ij}^0)} d_i^\dagger d_j) + \text{H.c.} \\ & - J_c \sum_{\langle ij \rangle} (e^{i(A_{ij}^s - \phi_{ij}^0)} h_i^\dagger d_j^\dagger \\ & + e^{i(A_{ji}^s - \phi_{ji}^0)} h_j^\dagger d_i^\dagger) + \text{H.c.} \\ & + (U/2 - \mu_c) \sum_i (h_i^\dagger h_i + d_i^\dagger d_i), \end{aligned} \quad (71)$$

$$H_a = -t_a \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{j\sigma} - \mu_a \sum_{i, \sigma} a_{i\sigma}^\dagger a_{i\sigma}. \quad (72)$$

其中, $t_{c,a} \equiv t\chi_{a,c}$, $J_c \equiv t\Delta_s$, $\mu_{c,a}$ 为电荷子与 a -自旋子的化学势.

b -自旋子的低能有效理论可以从有效哈密顿量(70)导出. 利用玻色子的相干态路径积分, 得到 b -自旋子的格点拉氏量 (Lagrangian):

$$\begin{aligned} L_b = & \sum_{i, \sigma} b_{i\sigma}^\dagger \partial_\tau b_{i\sigma} - t \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} \Delta_{ij}^c e^{i\sigma A_{ij}^c} b_{i\sigma}^\dagger b_{j-\sigma}^\dagger + \text{H.c.} \\ & - \sum_i \mu_b(i) \left(\sum_\sigma b_{i\sigma}^\dagger b_{i\sigma} - 1 \right) \\ & - i \sum_i A_0^c(i) \left(\sum_\sigma \sigma b_{i\sigma}^\dagger b_{i\sigma} - \frac{1}{\pi} \epsilon_{\alpha\beta} \Delta_\alpha A_\beta^s(i) \right). \end{aligned} \quad (73)$$

其中, $\epsilon_{\alpha\beta} \Delta_\alpha A_\beta^s(i)$ 是 A_{ij}^s 在 i 格点周围的 (离散形式的) 旋度. 拉氏乘子 $\mu_b(i)$ 与 $A_0^c(i)$ 分别保证 b -自旋子的单占据约束以及 (68) 式中关于 A_{ij}^s 的拓扑约束, 后者包含在后文中讨论的 A_{ij}^c 与 A_{ij}^s 的交互 Chern-Simons 拓扑项中 [23–25]. 只考虑 $\mu_b(i)$ 与

Δ_{ij}^c 中的低能相位涨落, $\mu_b(i) = \mu_b + i(-1)^i A_0(i)$, $\Delta_{ij}^c = \Delta_c e^{iA_{ij}}$ ($i \in A, j \in B$), 得到

$$\begin{aligned} L_b = & \sum_{i, \sigma} b_{i\sigma}^\dagger (\partial_\tau - i(-1)^i A_0(i) - i\sigma A_0^c(i) - \mu_b) b_{i\sigma} \\ & - J_s \sum_{\langle ij \rangle, \sigma} b_{i\sigma}^\dagger e^{i(A_{ij} + \sigma A_{ij}^c)} b_{j-\sigma}^\dagger + \text{H.c.} \end{aligned} \quad (74)$$

其中, $J_s \equiv t\Delta_c$. 由于 μ_b 是玻色场的化学势, 一般有 $\mu_b \leq 0$.

有效拉氏量(74)具有如下的规范不变性:

$$\begin{aligned} b_{i\sigma}^\dagger & \mapsto b_{i\sigma}^\dagger e^{i\theta_i}, \\ b_{j\sigma}^\dagger & \mapsto b_{j\sigma}^\dagger e^{-i\theta_j}, \\ A_{ij} & \mapsto A_{ij} - \theta_i + \theta_j, \\ A_0(i) & \mapsto A_0(i) - \partial_\tau \theta_i. \end{aligned} \quad (75)$$

其中, $i \in A, j \in B$. 这表明 A_{ij} 是演生的 U(1) 规范场, 与 b -自旋子场耦合. 由于如下类似的规范不变性:

$$\begin{aligned} b_{i\sigma}^\dagger & \mapsto b_{i\sigma}^\dagger e^{i\sigma\theta_i}, \\ A_{ij}^c & \mapsto A_{ij}^c - \theta_i + \theta_j, \\ A_0^c(i) & \mapsto A_0^c(i) - \partial_\tau \theta_i. \end{aligned} \quad (76)$$

A_{ij}^c 也是演生的 U(1) 规范场, 并与 b -自旋子场耦合.

我们接下来导出 b -自旋子的连续场论拉氏量. 在 A, B 两套子格上分别定义连续场 $\chi_{A/B, \sigma}(r)$, $b_{i\sigma} = \chi_{A\sigma}(r)$ ($i \in A$), $b_{i\sigma} = \chi_{B-\sigma}^*(r)$ ($i \in B$), 再将其分解为两个分量: $\chi_{A/B, \sigma}(r) = z_\sigma(r) \pm Z_\sigma(r)$. 在连续性极限下,

$$\begin{aligned} L_b \simeq & \sum_\sigma \int \frac{d^2r}{V} \left[(z_\sigma^* + Z_\sigma^*)(\partial_\tau - iA_0 - i\sigma A_0^c - \mu_b) \right. \\ & (z_\sigma + Z_\sigma) + (z_\sigma - Z_\sigma)(\partial_\tau + iA_0 + i\sigma A_0^c - \mu_b) \\ & (z_\sigma^* - Z_\sigma^*) - J_s (z_\sigma^* + Z_\sigma^*) \sum_{\mathbf{a}_s} \left(1 - i\mathbf{a}_s \cdot \mathbf{A} \right. \\ & \left. - i\sigma \mathbf{a}_s \cdot \mathbf{A}^c - \frac{1}{2} (\vec{a}_s \cdot \mathbf{A} + \sigma \vec{a}_s \cdot \vec{A}^c)^2 \right) \\ & \left. \times \left(1 + \mathbf{a}_s \cdot \boldsymbol{\partial} + \frac{1}{2} (\mathbf{a}_s \cdot \boldsymbol{\partial})^2 \right) (z_\sigma - Z_\sigma) + \text{H.c.} \right] \\ = & 2 \sum_\sigma \int \frac{d^2r}{V} \left[z_\sigma^* (\partial_\tau - iA_0 - i\sigma A_0^c) Z_\sigma + Z_\sigma^* (\partial_\tau \right. \\ & \left. - iA_0 - i\sigma A_0^c) z_\sigma - \mu_b (z_\sigma^* z_\sigma + Z_\sigma^* Z_\sigma) \right. \\ & \left. - J_s z_\sigma^* (g + \tilde{V}(\boldsymbol{\partial} - i\mathbf{A} - i\sigma \mathbf{A}^c)^2) z_\sigma \right. \\ & \left. + J_s Z_\sigma^* (g + \tilde{V}(\boldsymbol{\partial} - i\mathbf{A} - i\sigma \mathbf{A}^c)^2) Z_\sigma \right]. \end{aligned} \quad (77)$$

其中, V 为包含两个格点 (扩大的原胞) 的面积, $\mathbf{a}_s$ 为 i 格点到其最近邻格点的向量. g 是格子的配

位数, 即每个格点有几个最近邻格点, $\tilde{V}$ 定义为 $(\vec{a}_s \cdot \vec{\partial})^2/2 = \tilde{V}\nabla^2$. Z_σ 总是有能隙, 可以积掉, 得到

$$L_b = 2 \sum_{\sigma} \int \frac{d^2r}{V} \left[\frac{1}{-\mu_b + gJ_s} |(\partial_\tau - iA_0 - i\sigma A_0^c)z_\sigma|^2 + J_s \tilde{V} |(\partial - iA - i\sigma A_0^c)z_\sigma|^2 + (-\mu_b - gJ_s) |z_\sigma|^2 \right]. \quad (78)$$

对时空长度取合适的重新标度, b -自旋子的低能拉氏量为

$$L_b \propto \sum_{\sigma} |(\partial_\mu - iA_\mu - i\sigma A_\mu^c)z_\sigma|^2 + m_b^2 \sum_{\sigma} |z_\sigma|^2. \quad (79)$$

其中, $\mu = x, y, t$. 质量平方 m_b^2 的正负决定了 b -自旋子在基态是否凝聚. 用文献 [23] 中的方法, 可以证明有效拉氏量 (79) 在 $SU(2)$ 自旋旋转下的不变性.

用类似的方法可以导出电荷子的低能有效拉氏量. 引入连续场 $h = \phi_+$ 与 $d = \phi_-^*$, 以及 $\phi_\pm = \phi \pm \Phi$, 积掉有能隙的 Φ 分量, 可以得到电荷子的低能拉氏量:

$$L_c \propto |(\partial_\mu - iA_\mu^s)\phi|^2 + m_c^2 |\phi|^2. \quad (80)$$

质量平方项 m_c^2 的符号决定了电荷子在基态是否凝聚.

a -自旋子的有效哈密顿量 (72) 表明, a -自旋子通常会形成费米面. 它的有效拉氏量为

$$L_a \propto \sum_{\sigma} a_{\sigma}^{\dagger} \partial_{\tau} a_{\sigma} + \frac{1}{2m_a} |\partial_i a_{\sigma}|^2 - \mu_a a_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma}. \quad (81)$$

我们将在第 5.3 节中讨论 a -自旋子形成配对的可能性及其影响.

b -自旋子与电荷子之间的交互磁通绑定效体现在交互 Chern-Simons 项中 [23–25]

$$L_{MCS} = \frac{i}{\pi} \epsilon_{\mu\nu\lambda} A_{\mu}^c \partial_{\nu} A_{\lambda}^s. \quad (82)$$

其中, $\epsilon_{\mu\nu\lambda}$ 是三阶全反对称张量. 在拉氏量 (79) 与 (82) 中, 对 A_{μ}^c 取泛函微分, 得到 $\epsilon_{\mu\nu\lambda} \partial_{\nu} A_{\lambda}^s = \pi \sum_{\sigma} \sigma J_{\sigma\mu}^s$. 其中, $J_{\sigma\mu}^s$ 是 b -自旋子的流密度. 这表明 b -自旋子总是与 A_{μ}^s 的 $\pm\pi$ 磁通一起运动, 代表磁通绑定效应. 用类似的方法, 对 A_{μ}^s 取泛函微分, 可以证明电荷子绑定 $\pm\pi$ 的 A_{μ}^c 磁通. 交互 Chern-Simons 项也用于研究其他的强关联电子体系, 如 $\mathbb{Z}_2$ 规范理论 [27], $\mathbb{Z}_2$ 自旋液体 [28] 以及拓扑自旋 Hall 态 [29,30] 等.

5 半满 Hubbard 模型的整体相图

第 3.2 与 4 节中引入的 Hubbard 模型的基态波函数拟设与电子分数化表象可以正确描述弱耦合区域的巡游电子态以及强耦合区域的长程反铁磁态. 本节中, 我们将用有效场论来刻画 Hubbard 模型的整体相图以及每个相的低能激发.

5.1 巡游电子态

根据分数化表象下的电子算符形式 (65), 电子的格林函数中包含相移因子的关联: $G(i, j; t) \equiv \langle \hat{c}_{i\sigma}(t) \hat{c}_{j\sigma}^{\dagger}(0) \rangle \propto \langle e^{i\hat{\Omega}_i(t)} e^{-i\hat{\Omega}_j(0)} \rangle$. 相移因子的关联函数的长程渐近行为取决于 b -自旋子的长程关联, $n_s(r) = (-1)^r \langle (n_{r\uparrow}^b - n_{r\downarrow}^b) :: (n_{0\uparrow}^b - n_{0\downarrow}^b) :: \rangle$. 对于相移因子的等时关联, 我们解析得到如下结果 [31]:

$$- \ln \langle e^{i\hat{\Omega}_i} e^{-i\hat{\Omega}_j} \rangle \propto \begin{cases} |i-j|^{2-\alpha}, & n_s(r) \sim r^{-\alpha}, \alpha < 2; \\ \ln |i-j|, & \alpha = 2; \\ \text{常数}, & \alpha > 2 \end{cases} \quad (83)$$

or $n_s(r) \sim e^{-r/\xi}$.

因此, 如果 b -自旋子形成玻色凝聚, $\alpha \simeq 1$, 则电子的关联函数指数衰减, 这是由于无能隙的自旋子激发引起了 $e^{i\hat{\Omega}_i}$ 中强烈的相位涨落, 导致电子的长程传播因不同路径的相消干涉受到抑制. 反之, 如果 b -自旋子有能隙, 它的关联函数指数衰减, $n_s(r) \sim e^{-r/\xi}$, 那么相移因子就有长程的相位关联: $Z_{\Omega} \equiv \lim_{|i-j| \rightarrow \infty} \langle e^{i\hat{\Omega}_i} e^{-i\hat{\Omega}_j} \rangle > 0$. 这反映了 Hubbard 模型中电荷与自旋自由度的对偶性质.

在弱耦合极限下, 空穴子—双占据态没有能隙. 因此, 电荷子玻色凝聚, 电荷子的传播子在长程下正比于超流密度: $\langle h_{i\alpha}^{\dagger} h_{j\alpha} \rangle \simeq Z_h, |i-j| \rightarrow \infty$. 另一方面, b -自旋子的长程 RVB 配对被打断, b -自旋子产生能隙, 由于电荷子激发导致的 A_{μ}^c 磁通的涨落而被禁闭. 因此, 根据 (83) 式, $Z_{\Omega} > 0$.

在单电子格林函数的 RPA 近似下, 哈密顿量中的 H_t^1 项可以使电荷子与 a -自旋子形成束缚态, 成为巡游电子态中的准粒子. 首先, 根据 (65) 式, 电子传播子为

$$\begin{aligned}
 G(i, j; t) &= \langle \hat{c}_{i\sigma}(t) \hat{c}_{j\sigma}^\dagger(0) \rangle \propto \langle (h_i^\dagger a_{i-\sigma}^\dagger e^{i\hat{\Omega}_i}(t) \\
 &\quad \times e^{-i\hat{\Omega}_j} a_{j-\sigma} h_j(0)) \\
 &\quad + \langle d_i a_{i\sigma} e^{i\hat{\Omega}_i}(t) e^{-i\hat{\Omega}_j} a_{j-\sigma}^\dagger d_j^\dagger(0) \rangle. \quad (84)
 \end{aligned}$$

将电荷子传播子与相移因子关联的长程渐近形式代入, 得到

$$\begin{aligned}
 G^0(i, j; t) &\simeq \langle e^{i\hat{\Omega}_i(j)}(t) e^{-i\hat{\Omega}_j(i)}(0) \rangle \left(\langle h_i^\dagger h_j \rangle \langle a_{i-\sigma}^\dagger(t) a_{j-\sigma}(0) \right. \\
 &\quad \times e^{-i[\theta_i(j)n_{j\downarrow}^b - \theta_j(i)n_{i\downarrow}^b]} + \langle d_i d_j^\dagger \rangle \langle a_{i\sigma}(t) a_{j\sigma}^\dagger(0) \\
 &\quad \left. e^{-i[\theta_i(j)n_{j\downarrow}^b - \theta_j(i)n_{i\downarrow}^b]} \right) \\
 &\simeq Z_h Z_\Omega (\langle a_{i-\sigma}^\dagger(t) a_{j-\sigma}(0) \rangle - \langle a_{i\sigma}(t) a_{j\sigma}^\dagger(0) \rangle), \quad (85)
 \end{aligned}$$

其中, $\hat{\Omega}_i(j) \equiv \sum_{l \neq i, j} \theta_i(l) (\sum_\sigma \sigma n_{l\sigma}^b - 1)$. 因此, 电子传播子的首阶为

$$G_k^0(\omega) \simeq \frac{Z_h Z_\Omega}{\omega - \xi_k^a}. \quad (86)$$

在方格子上, $\xi_k^a \equiv -2t_a(\cos k_x + \cos k_y) - \mu_a$ 是 a -自旋子的能谱. 下面考虑跃迁项 H_t^1 的影响. 如图 4 所示, H_t^1 对电子传播子的 RPA 修正为

$$\begin{aligned}
 G_k^{\text{coh.}}(\omega) &\simeq \frac{G_k^0(\omega)}{1 - G_k^0(\omega)\epsilon_k} \\
 &= \frac{Z}{\omega - \xi_k^a - Z_h Z_\Omega \epsilon_k}, \quad (87)
 \end{aligned}$$

其中, $\epsilon_k = -2t(\cos k_x + \cos k_y)$ 是 H_t^1 项引入的相互作用顶角. $Z \equiv Z_h Z_\Omega$ 是准粒子权重. 这表明, 可以有两种不同的方式破坏准粒子的相干性: 电荷子产生能隙, 从而 $Z_h \rightarrow 0$, 或者 b -自旋子凝聚, 从而相移因子的关联 $Z_\Omega \rightarrow 0$. 这两种机理都使巡游电子态发生 Mott 转变, 成为 Mott 绝缘体. 在巡游电子相中, b -自旋子的禁闭表明体系没有拓扑序, 满足 Luttinger 定理^[32]. 因此, 在弱耦合极限下, 体系成为通常的费米液体态.

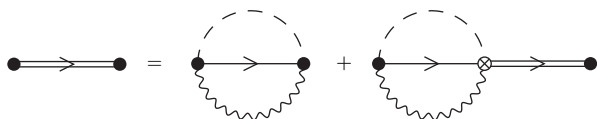


图 4 H_t^1 对电子传播子的 RPA 修正. 单线, 双线, 虚线以及波浪线分别代表 a -自旋子, 电子与电荷子的传播子以及相移因子的关联函数

Fig. 4. RPA correction to the electron propagator introduced by H_t^1 term. The solid lines, double lines and wavy lines represent the a -spinon propagators, the electron propagators and the correlation function of the phase factor, respectively.

5.2 长程反铁磁序

在强耦合区域, U 项升高了电荷子的化学势, 电荷子产生能隙. 当 b -自旋子凝聚时, 低能拉氏量 (79) 中的 z_σ 场获得非零的真空期望值, $\bar{z}_\sigma$ 可以参数化: $z \equiv (\bar{z}_\uparrow, \bar{z}_\downarrow) = \bar{z} e^{i\Theta} (\cos(\alpha/2) e^{i\theta/2}, \sin(\alpha/2) e^{-i\theta/2})$. z_σ 场与反铁磁序参量 $\vec{n} = \vec{S}_A - \vec{S}_B$ 的关系为: $\vec{n} \simeq z^\dagger(r) \vec{\sigma} z(r)$. 模值 $\bar{z}$ 的涨落有能隙, 而相角 α, Θ 与 θ 的涨落没有能隙, 是玻色凝聚体中潜在的 (would-be) Goldstone 模式. 由于 z_σ 场与规范场耦合, 通过 Higgs 机制, Θ 与 θ 模式分别被两个规范场 A_μ 和 A_μ^c 吸收为有能隙的纵向分量, 只有 α 模式成为真正的无能隙的 Goldstone 模式. 由于电荷子有能隙, 在交互 Chern-Simons 项中积掉 A_μ^c 场, 得到 A_μ^s 的 Maxwell 项. b -自旋子与 A_μ^s 之间的磁通绑定效应导致 $\epsilon_{\mu\nu\lambda} \partial_\nu A_\lambda^s \sim \partial_\mu \theta$. 换句话说, A_μ^s 的 Maxwell 形式的涨落等价于 θ 模式的无能隙涨落. 因此, 强耦合区域中有两支无能隙的 Goldstone 模式, α 与 A_μ^s , 与长程反铁磁序的低能激发一致.

5.3 弱 Mott 绝缘区域

我们接下来考虑中等耦合区域, 尤其是 Mott 转变点附近可能的量子相图. 第一种可能性是直接由巡游电子态到长程反铁磁序的量子相变, 如图 5(a) 所示. 当 U/t 增加到量子临界点时, 电荷子打开能隙, b -自旋子的能隙关闭. 由于二者的交互统计, 这两个过程可以在解禁闭的量子临界点同时发生^[33,34], 这可以是连续相变. Herbut 等指出六角晶格上的 Hubbard 模型的半金属-反铁磁转变由 Gross-Neveu 模型描写^[35-37], 其中, 长程的反铁磁涨落与 Dirac 电子的耦合导致电子打开能隙并形成反铁磁序. 在我们提出的交互 Chern-Simons 理论与解禁闭的临界点图像中, 反铁磁相的局域自旋磁矩由电子分数化得到的 b -自旋子描写, 这与上述弱耦合图像有很大区别^[38-40].

另一种可能性是解禁闭的临界点扩展为一个有限的区域, 形成一个稳定的量子相. 在这个相中, b -自旋子与电荷子都解禁闭并形成玻色凝聚, 如图 5(b) 所示. b 自旋算符 (64) 中的相位因子 $e^{i\Phi_i^c} \equiv e^{i \sum_{l \neq i} \theta_i(l) (n_l^d - n_l^h)}$ 的关联函数的渐近形式与 (83) 式中的结果相似, 只是电荷子与自旋子的位置对调. 因此, 电荷子的凝聚体破坏了自旋的长程相位相干性, 体系没有长程反铁磁序. 从有效场论

来看, 电荷子的凝聚体通过 Higgs 机理使 A_μ^s 产生能隙, 因此, 体系中只留下一支无能隙的自旋激发模式 α , 它代表局域的自旋涨落.

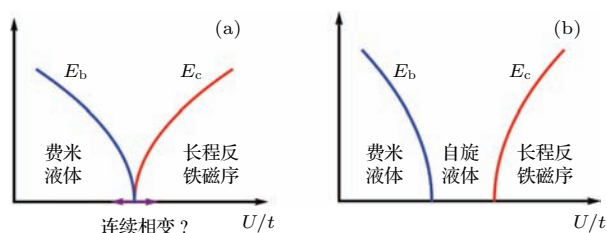


图5 由交互 Chern-Simons 理论得到的整体量子相图. E_b 与 E_c 分别表示 b -自旋子与电荷子的能隙. (a) 巡游电子态与长程反铁磁序之间可以通过解禁闭的量子临界点发生连续相变; (b) 量子临界点扩展为有限的区域, 在这个相中, 两种粒子都发生玻色凝聚, 体系具有无能隙的自旋涨落

Fig. 5. The global quantum phase diagram from the mutual Chern-Simons theory. E_b and E_c stand for the energy gaps of b -spinons and chagrions, respectively. (a) A continuous phase transition between the itinerant electron state and the long range antiferromagnetic order via a deconfined quantum critical point; (b) The critical point extends to a finite region, in which both particle species are Bose condensed and there are gapless spin fluctuations.

除了电荷子与 b -自旋子的低能激发外, a -自旋子的费米面会贡献有限的低能态密度, 影响低能的磁化率 χ , 比热 C_V 与热导率 κ 等热力学性质. 在低温下, χ , C_V/T , κ/T 趋于常数. 因此, 这个自旋液体态可以定性地解释有机材料 κ - $\text{Et}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ 与 $\text{EtMe}_3\text{Sb}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ 中的反常实验现象^[41–45].

由于 a -自旋子与 b -自旋子的耦合, b -自旋子的 RVB 配对也可能造成 a -自旋子的配对. 如果 a -自旋子配对导致它的费米面打开能隙, 则上述自旋液体态在低温下会发生相变, 成为有能隙的 $\mathbb{Z}_2$ 自旋液体, 其中, $\mathbb{Z}_2$ 是指第 4.3 节中提到的 $\mathbb{Z}_2$ 的规范涨落. 这个相变可能与 κ - $\text{Et}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ 材料中 5K 左右打开能隙的现象有关^[45–49].

6 结论与讨论

本文首先回顾了文献^[12]中给出的 Hubbard 模型的相位弦理论. 这一理论的出发点是 Hubbard 模型的严格的符号结构. 在 Mott 绝缘体中, 电子间的局域排斥作用完全抑制电荷涨落后, 电子置换带来的费米子符号问题被完全消除. 然而, 相互作用减弱时, 电荷运动会引起配分函数与关联函数中的

量子相位干涉. 这体现了自旋与电荷自由度之间的量子阻挫, 其精确涵义可以用哈密顿量的符号结构来表述. 利用严格的么正变换, 我们将其表达为自旋子与电荷子之间的交互统计, 即二者各自绑定演生的规范磁通, 被另一种粒子感受到. 我们据此构造了一种恰当的电子分数化表象及相应的基态波函数拟设, 可以刻画 Hubbard 模型的整体相图, 包括强耦合情形的长程反铁磁序相, 弱耦合情形的费米液体相以及 Mott 转变附近可能存在的自旋液体相.

从理论角度看, Mott 绝缘体中的相位弦效应与电子分数化表象体现了关联电子体系在相互作用下的演生 (emergence) 现象. 在较强的局域 Coulomb 相互作用下, 费米液体理论中微扰的电子准粒子不再能描述电子体系的低能激发, 而电子分数化的表象成为合适的理论出发点. 电子的费米统计在低能有效理论中让位于分数化的自旋子与电荷子之间的交互统计. 本文表明, Hubbard 模型在低能下的电子分数化与交互统计的性质完全取决于哈密顿量的符号结构. 因此, 我们也可以尝试将符号结构的观点推广到其他相互作用的电子模型中, 考察这些体系中是否有演生的粒子统计性质, 以此研究其基态与低能激发态的物理性质.

参考文献

- [1] Mott N F 1949 *Proc. Phys. Soc. A* **62** 416
- [2] Hubbard J 1963 *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **276** 238
- [3] Roth W 1958 *Phys. Rev.* **110** 1333
- [4] Anderson P W 1987 *Science* **235** 1196
- [5] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 17
- [6] Wu K, Weng Z Y, Zaanen J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 155102
- [7] Sheng D N, Chen Y C, Weng Z Y 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 5102
- [8] Weng Z Y, Sheng D N, Chen Y C, Ting C S 1997 *Phys. Rev. B* **55** 3894
- [9] Weng Z Y 2011 *New J. Phys.* **13** 103039
- [10] Arovas D P, Auerbach A 1988 *Phys. Rev. B* **38** 316
- [11] Auerbach A, Arovas D P 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 617
- [12] Zhang L, Weng Z Y 2014 *Phys. Rev. B* **90** 165120
- [13] Yoshioka D 1989 *J. Phys. Soc. Japan* **58** 32
- [14] Sarker S, Jayaprakash C, Krishnamurthy H R, Ma M 1989 *Phys. Rev. B* **40** 5028
- [15] Affleck I, Marston J B 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3774
- [16] Marston J B, Affleck I 1989 *Phys. Rev. B* **39** 11538
- [17] Rantner W, Wen X G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 144501
- [18] Marshall W 1955 *Proc. R. Soc. London A* **232** 48

- [19] Yoshioka D 1989 *J. Phys. Soc. Japan* **58** 1516
- [20] Weng Z Y, Muthukumar V N, Sheng D N, Ting C S 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075102
- [21] Zhu Z, Jiang H C, Qi Y, Tian C, Weng Z Y 2013 *Sci. Rep.* **3** 2586
- [22] Liang S, Doucot B, Anderson P W 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 365
- [23] Kou S P, Qi X L, Weng Z Y 2005 *Phys. Rev. B* **71** 235102
- [24] Ye P, Tian C S, Qi X L, Weng Z Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 147002
- [25] Ye P, Tian C S, Qi X L, Weng Z Y 2012 *Nucl. Phys. B* **854** 815
- [26] Laughlin R B 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1395
- [27] Kou S P, Levin M, Wen X G 2008 *Phys. Rev. B* **78** 155134
- [28] Xu C, Sachdev S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 064405
- [29] Grover T, Senthil T 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 156804
- [30] Xu C, Sachdev S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 057201
- [31] Zhang L, Weng Z Y 2015 *unpublished*
- [32] Oshikawa M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 3370
- [33] Senthil T, Vishwanath A, Balents L, Sachdev S, Fisher M P A 2004 *Science* **303** 1490
- [34] Senthil T, Balents L, Sachdev S, Vishwanath A, Fisher M P A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 144407
- [35] Herbut I F 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 146401
- [36] Herbut I F, Jurić V, Roy B 2009 *Phys. Rev. B* **79** 085116
- [37] Assaad F F, Herbut I F 2013 *Phys. Rev. X* **3** 031010
- [38] Anderson P W 1997 *The theory of superconductivity in the high-T_c cuprate superconductors* (NJ: Princeton University Press)
- [39] Moukouri S, Jarrell M 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 167010
- [40] Schäfer T, Geles F, Rost D, Rohringer G, Arrigoni E, Held K, Blümer N, Aichhorn M, Toschi A 2014 *Phys. Rev. B* **91** 125109
- [41] Itou T, Oyamada A, Maegawa S, Tamura M, Kato R 2008 *Phys. Rev. B* **77** 104413
- [42] Yamashita M, Nakata N, Senshu Y, Nagata M, Yamamoto H M, Kato R, Shibauchi T, Matsuda Y 2010 *Science* **328** 1246
- [43] Yamashita S, Yamamoto T, Nakazawa Y, Tamura M, Kato R 2011 *Nat. Commun.* **2** 275
- [44] Watanabe D, Yamashita M, Tonegawa S, Oshima Y, Yamamoto H M, Kato R, Sheikin I, Behnia K, Terashima T, Uji S, Shibauchi T, Matsuda Y 2012 *Nat. Commun.* **3** 1090
- [45] Kanoda K, Kato R 2011 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2** 167
- [46] Shimizu Y, Miyagawa K, Kanoda K, Maesato M, Saito G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 140407
- [47] Yamashita S, Nakazawa Y, Oguni M, Oshima Y, Nojiri H, Shimizu Y, Miyagawa K, Kanoda K 2008 *Nat. Phys.* **4** 459
- [48] Yamashita M, Nakata N, Kasahara Y, Sasaki T, Yoneyama N, Kobayashi N, Fujimoto S, Shibauchi T, Matsuda Y 2009 *Nat. Phys.* **5** 44
- [49] Manna R S, de Souza M, Brühl A, Schlueter J A, Lang M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 016403

SPECIAL ISSUE—Progress in research of superconductivity and correlated systems

Phase string effect and mutual Chern-Simons theory of Hubbard model*

Zhang Long Weng Zheng-Yu[†]

(Institute for Advanced Study, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 26 May 2015; revised manuscript received 30 June 2015)

Abstract

The fermion sign plays a dominant role in Fermi liquid theory. However, in Mott insulators, the strong Coulomb interaction suppresses the charge fluctuations and eliminates the fermion signs due to electron permutation. In this article, we first review the phase string theory of the Hubbard model for a bipartite lattice, which unifies the Fermi liquid at weak coupling and the antiferromagnetic Mott insulator at strong coupling. We first derive the exact sign structure of the Hubbard model for an arbitrary Coulomb interaction U . In small U limit, the conventional fermion sign is restored, while at large U limit, it leads to the phase string sign structure of the t - J model. For half filling, we construct an electron fractionalization representation, in which chargons and spinons are coupled to each other via emergent mutual Chern-Simons gauge fields. The corresponding ground state ansatz and low energy effective theory capture the ground state phase diagram of the Hubbard model qualitatively. For weak coupling regime, the Fermi liquid quasiparticle is formed by the bound state of a chargin and a spinon, and the long range phase coherence is determined by the background spin correlation. The Mott transition can be realized either by forming the chargin gap or by condensing the background spinons.

Keywords: Hubbard model, Mott transition, phase diagram, sign structure**PACS:** 71.10.Fd, 71.10.Hf, 71.30.+h, 75.10.Kt**DOI:** 10.7498/aps.64.217101

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2010CB923003).

[†] Corresponding author. E-mail: weng@tsinghua.edu.cn

铁基超导体多轨道模型中的电子关联与轨道选择

俞榕

Electron correlations and orbital selectivities in multiorbital models for iron-based superconductors

Yu Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 217102 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217102

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217102>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

一维扩展 t-J 模型中密度-自旋相互作用诱导的相分离

Phase separation induced by density-spin interaction in one-dimensional extended t-J model

物理学报.2015, 64(18): 187105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187105>

一维扩展离子 Hubbard 模型的相图研究

Phase diagram of the one-dimensional extended ionic Hubbard model

物理学报.2015, 64(10): 107101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.107101>

硅基二氧化钒相变薄膜电学特性研究

Researches on the electrical properties of vanadium oxide thin films on Si substrates

物理学报.2015, 64(1): 017102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.017102>

在半导体-金属相变温度附近氧化钒 $\square \wedge$ 度 $\square$ 灾实囊斐 1 潤

Abnormal variation of optical properties of vanadium oxide thin film at semiconductor-metal transition

物理学报.2014, 63(10): 107104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.107104>

两种扩展 Harper 模型的波包动力学

Wave packet dynamics of two extended Harper models

物理学报.2011, 60(9): 097104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.097104>

专题: 超导和关联体系研究进展

铁基超导体多轨道模型中的电子关联与轨道选择*

俞榕†

(中国人民大学物理系, 光电功能材料与微纳器件北京市重点实验室, 北京 100872)

(2015年10月22日收到; 2015年10月28日收到修改稿)

大部分铁基超导体的正常态呈现坏金属行为, 这表明体系中存在较强的电子关联效应. 最近的实验与理论研究显示, 铁基超导体中的电子关联具有多轨道的特征. 本文介绍与评论铁基超导体多轨道哈伯德模型中电子关联方面理论研究的最新进展; 着重讨论以自旋技术为代表的一系列量子多体计算方法在研究多轨道系统中金属绝缘体相变的应用. 理论计算给出了铁基超导体多轨道哈伯德模型基于电子关联的基态相图. 在对应母体化合物的电子填充数时, 基态存在从金属到绝缘体的莫特转变. 临近莫特转变, 体系呈现坏金属行为; 其电子性质存在较强的轨道选择性. 轨道选择性的强弱与体系中的洪德耦合和轨道的晶体场劈裂密切相关. 对钾铁硒系统, 研究发现其基态相图存在轨道选择莫特相: 其中铁的 3d xy 轨道已被莫特局域化, 但其他 3d 轨道电子仍具有巡游性. 这一新相的发现, 对理解以钾铁硒为代表的一大类铁基超导体正常态与超导之间的联系提供了重要线索.

关键词: 铁基超导体, 多轨道哈伯德模型, 莫特转变, 轨道选择

PACS: 71.30.+h, 74.70.Xa, 71.10.Hf, 71.27.+a

DOI: 10.7498/aps.64.217102

1 引言

2008年实验发现在氟(F)掺杂的镧氧铁砷(LaOFeAs)化合物中存在转变温度(T_c)为26 K的超导电性^[1]. 这一发现开创了铁基高温超导电性这一凝聚态物理中新兴的研究领域, 并迅速引起了物理学家广泛的研究兴趣. 通过保留化合物中的FeAs层而改变其他组分的方法, 超导转变温度在数月内被提高到56 K^[2]. 在之后的几年内, 又陆续发现铁硒(FeSe)、钾铁硒($K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$)等铁硒类超导体^[3-5]. 最近在SrTiO₃衬底上生长的单层FeSe薄膜中发现 T_c 可高达60 K^[6-9]. 最新的电子输运性质测量报道 T_c 可能达到109 K^[10]. 这些实验发现使得铁基超导体成为转变温度仅次于铜氧化物超导体的高温超导体. 同时, 铁基超导材料所包含的丰富的超导态和正常态物理性质与现象背后

所隐藏的物理机理成为近年来凝聚态物理学家们研究的主要内容.

实验发现相当一部分铁基超导体转变温度高于40 K, 已经超过常规电声子耦合机理给出的转变温度的上限. 因此, 普遍认为铁基超导体与铜氧化物超导体一样, 是一类非常规超导体, 其超导微观机理不同于常规的Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)电声子耦合理论^[11]. 更有趣的是, 对比铁基超导体与铜氧化物超导体的相图, 两个体系中的超导相都能通过对母体化合物掺杂得到^[12]; 而母体化合物的基态分别具有(不同的)反铁磁序^[13]. 这种相图上超导与反铁磁相的临近, 暗示了磁性超导微观机理之间的密切联系. 同时, 这也产生了一个问题, 即铁基超导体与铜氧化物超导体是否有相似(甚至相同)的超导微观机理? 然而, 考察铁基超导体与铜氧化物的母体化合物性质, 发现它们有很大差别. 首先, 铜氧化物超导体的母体是反铁磁莫

* 国家自然科学基金(批准号: 11374361)和中央高校基本科研业务费(中国人民大学科学研究基金, 批准号: 2014030193)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: rong.yu@ruc.edu.cn

特绝缘体, 而铁基超导体的母体化合物是反铁磁金属^[1], 在电子结构上存在空穴与电子型费米面^[14]. 这一差别使得大家对是否可以将铁基超导体 (及其母体化合物) 视作强关联电子体系产生了疑问. 其次, 在讨论铜氧化物性质时, 通常仅需考虑包含铜 $3d\ x^2-y^2$ 轨道的单轨道模型. 但在铁基超导体的母体化合物中, 铁离子价态表现为 +2 价, 对应为在铁的 5 个 $3d$ 电子轨道上占据 6 个电子. 实验与理论计算发现, 铁基超导体中晶体场劈裂远小于能带宽度. 这说明在铁基超导体中必须考虑多个轨道对能带结构以及其他物理性质的影响. 在理论处理上, 如何避免多轨道结构带来的巨大的复杂性成为困扰理论工作者的一个现实的难题.

铁基超导体区别于铜氧化物超导体的独特物理性质给研究带来了挑战, 也带来了机遇. 仔细考察铁基超导体及其母体的性质, 发现它们在正常态呈现坏金属行为. 在室温下, 铁基超导体通常是顺磁金属, 但其电阻率很大, 超过 Mott-Ioffe-Regel 极限^[15]. 这表明体系中电子平均自由程 (l) 很短, 接近平均粒子间距. 平均自由程与费米波矢 (k_F) 的乘积 $k_F l \sim 1$. 如此小的电子平均自由程暗示体系中有相当强的电子-电子相互作用. 此外, 实验上还发现钡铁砷 ($BaFe_2As_2$) 光电导的 Drude 峰值与基于非相互作用电子能带理论的预言值相比较下降了约 70%^[16]; 角分辨光电子谱 (ARPES) 实验发现电子能带有效质量比能带理论预言值增大 3 倍^[14]; 同时, 中子散射结果显示自旋激发谱在非弹性部分有很大谱权重, 表明每个铁离子存在约 $1\ \mu_B$ 的局域磁矩^[17]. 以上实验结果说明虽然铁基超导体母体化合物并非莫特绝缘体, 但体系中表现出较强的电子关联, 在相图上临近金属绝缘体的莫特转变. 这一观点也被铁硒系统中的实验现象所支持: 在铁硒系统中, ARPES 得到的能带有效质量增加可高达约 20 倍^[18-20]; 并且在 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 中, 在特定组分下可得到反铁磁绝缘体等^[5,21].

虽然铁基超导体的多轨道电子结构很早就被注意到, 但多轨道结构对电子关联的影响却是最近才讨论得比较清楚的问题. 铁基超导体顺磁相具有四方晶格结构, 对称性上要求只有 $3d\ xz$ 与 yz 轨道是简并的. 这样, 不同轨道组成的能带具有不同带宽和电子填充数. 因此研究电子关联的轨道选择性非常自然, 同时也非常重要. 为研究电子关联的轨道选择性, 近年来在理论上发展了以隶自旋技术为

代表的适用于多轨道体系新的量子多体计算技术.

本文报道铁基超导体多轨道哈伯德模型中电子关联方面理论研究的最新进展; 着重讨论隶自旋技术这一量子多体计算方法在研究多轨道系统中金属绝缘体相变的应用. 我们通过理论计算给出铁基超导体多轨道哈伯德模型基于电子关联的基态相图. 在对应母体化合物的电子填充数时 (每个铁离子上电子数 $N = 6$), 基态存在从金属到绝缘体的莫特转变. 临近莫特转变时, 体系呈现坏金属行为, 其电子性质存在较强的轨道选择性. 轨道选择性的强弱与体系中的洪德耦合和轨道的晶体场劈裂均密切相关. 我们发现对 $LaOFeAs$ 与 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 系统, 其母体化合物具有相似的基态相图, 揭示电子关联性质在铁砷与铁硒系统中的普适性. 另外, 针对 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 系统的研究发现, 其基态存在一个轨道选择莫特相: 其中铁的 $3d\ xy$ 轨道已被莫特局域化, 但其他 $3d$ 轨道上电子仍具有巡游性. 这一新相的发现, 对理解以钾铁硒为代表的一大类铁基超导体正常态性质及其与超导电性之间的联系提供了重要线索.

本文余下部分的结构安排如下: 在第 2 节中将会简要介绍针对铁基超导体的多轨道哈伯德模型和研究这一模型中金属绝缘体相变的隶自旋方法; 在第 3 节中, 给出基于隶自旋方法的 $LaOFeAs$ 系统的基态相图, 并讨论其中的金属绝缘体莫特转变; 第 4 节介绍 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 系统中的电子关联, 重点讨论其中的轨道选择莫特相 (orbital-selective Mott phase, OSMF) 的理论与实验研究结果; 第 5 节包括对一些结果的深入分析与讨论; 最后在第 6 节对现有的研究工作做一总结, 并展望未来研究的方向.

2 铁基超导体的多轨道哈伯德模型与隶自旋方法

为研究铁基超导体中的多轨道性质, 我们考虑一个多轨道的哈伯德模型. 其哈密顿量包括如下两部分:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{\text{int}}, \quad (1)$$

其中, $\mathbf{H}_0$ 是描述包含铁 $3d$ 电子轨道的紧束缚模型, $\mathbf{H}_{\text{int}}$ 描述每个晶格格点上的电子哈伯德相互作用. 它们又分别具有如下形式:

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{ij\alpha\beta\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{j\beta\sigma} + \sum_{i\alpha\sigma} (\varepsilon_\alpha - \mu) d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma}, \quad (2)$$

$$H_{\text{int}} = \frac{U}{2} \sum_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\bar{\sigma}} + \sum_{i,\alpha<\beta,\sigma} \left[U' n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} + (U' - J) n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\bar{\sigma}} - J (d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\bar{\sigma}} d_{i\beta\bar{\sigma}}^\dagger d_{i\beta\sigma} - d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\bar{\sigma}} d_{i\beta\sigma}^\dagger d_{i\beta\bar{\sigma}}) \right], \quad (3)$$

其中, $d_{i\alpha\sigma}^\dagger$ 表示在第 i 格点第 α 轨道产生一个自旋方向为 σ 的电子, $n_{i\alpha\sigma} = d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma}$; ε_α 是晶体场劈裂所对应的在位能; μ 是化学势; $t_{ij}^{\alpha\beta}$ 是紧束缚模型中的电子重叠积分; U , U' 分别是轨道内与轨道间的库仑排斥能, J 是洪德耦合, 它们之间满足关系 $U' = U - 2J$ [22].

对单轨道哈伯德模型中的金属绝缘体相变, Kotliar-Ruckenstein 的赝玻色子方法 [23] 给出令人满意的结果. 但将这一方法直接推广到多轨道的情形会遇到引入的辅助玻色子场 Hilbert 空间过大的困难. 近年来理论上发展出其他一些处理多轨道哈伯德模型中金属绝缘体相变的方法, 如赝旋子与赝自旋方法等 [24–27]. 它们可以看作赝玻色子方法在多轨道模型中的推广. 这里我们介绍赝自旋方法. 在这一方法中 [27], 在每一个格点将电子产生算符写作 $d_{i\alpha\sigma}^\dagger = S_{i\alpha\sigma}^+ f_{i\alpha\sigma}^\dagger$, 其中 $S_{i\alpha\sigma}^+$ 是一个自旋 $1/2$ 的赝自旋升算符, $f_{i\alpha\sigma}^\dagger$ 是一个辅助费米子 (自旋子) 场的产生算符. 这样赝自旋与自旋子将分别携带电子的电荷与自旋自由度. 它们之间通过约束条件 $S_{i\alpha\sigma}^z = f_{i\alpha\sigma}^\dagger f_{i\alpha\sigma} - 1/2$ 来联系. 用赝自旋与自旋子算符将 (2), (3) 式中的哈密顿量重写, 并按自旋电荷分离的精神将赝自旋算符与自旋子算符的耦合项作平均场分解, 再考虑体系具有平移对称性, 即可得到描写顺磁相的赝自旋平均场哈密顿量:

$$H_f^{\text{mf}} = \sum_{k\alpha\beta} [\xi_k^{\alpha\beta} \langle O_\alpha^\dagger \rangle \langle O_\beta \rangle + \delta_{\alpha\beta} (\varepsilon_\alpha - \lambda_\alpha + \tilde{\mu}_\alpha - \mu)] f_{k\alpha\beta}^\dagger f_{k\alpha\beta}, \quad (4)$$

$$H_S^{\text{mf}} = \sum_{\alpha\beta} [\xi_k^{\alpha\beta} (\langle O_\alpha^\dagger \rangle O_\beta + \langle O_\beta \rangle O_\alpha^\dagger) + \delta_{\alpha\beta} \lambda_\alpha S_\alpha^z] + H_{\text{int}}(S). \quad (5)$$

在上面公式中, 我们已经省略了自旋指标 σ . 公式中,

$$\xi_k^{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{ij} t_{ij}^{\alpha\beta} e^{ik(r_i - r_j)},$$

$$\xi_k^{\alpha\beta} = \sum_{ij\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} \langle f_{i\alpha\sigma}^\dagger f_{j\beta\sigma} \rangle / 2,$$

$\delta_{\alpha\beta}$ 是 Kronecker δ 函数, λ_α 是为处理约束条件而引入的拉格朗日乘子, $\tilde{\mu}_\alpha$ 是为得到正确的非相互作用极限结果而引入的等效化学势. 方程 (5) 中 $H_{\text{int}}(S)$ 代表用赝自旋算符表示的 (3) 式中的相互作用哈密顿量, $O_\alpha^\dagger = \langle P_\alpha^+ \rangle S_\alpha^+ \langle P_\alpha^- \rangle$, 其中 $P_\alpha^\pm = 1/\sqrt{1/2 + \delta \pm S_\alpha^z}$, δ 是为消除 $P_\alpha^\pm$ 奇异性而引入的无穷小正数.

通过赝自旋算符, 可定义与轨道 α 相联系的准粒子谱权重因子 $Z_\alpha = |\langle O_\alpha \rangle|^2$. 它可以作为描述多轨道体系中金属-绝缘体相变的参量. 金属相对应赝自旋形成长程磁序. 这时 $Z > 0$, 存在费米面, 电荷激发是无能隙的. 莫特绝缘体相对应赝自旋为量子无序, $Z = 0$. 这时电荷激发是有能隙的, 但自旋激发仍无能隙, 即自旋子存在费米面. 另一可能的绝缘体是能带绝缘体. 这时 $Z > 0$, 但电荷激发有能隙, 不存在费米面.

3 铁砷系统中的金属绝缘体相变

铁基超导体电子关联效应中一个重要的问题是其母体化合物模型中的金属绝缘体相变. 第 1 节引言部分已经介绍过, 铁基超导体的母体化合物中, 铁离子价态表现为 +2 价, 对应为在铁的 5 个 3d 电子轨道上占据 6 个电子. 对偶数电子填充的情形, 一般情况下系统的绝缘态既可能是莫特绝缘体, 也可能是能带绝缘体. 因此首要的问题是确定铁基超导多轨道哈伯德模型在偶数电子填充时是否存在金属莫特绝缘体相变. 我们以 LaOFeAs 体系为例, 应用赝自旋方法对这一问题进行了系统的研究. 我们发现, 在具有四方对称的顺磁相, 电子间的库仑相互作用总会使系统经历金属到莫特绝缘体的转变, 而系统不会成为能带绝缘体. 这是体系对称性的结果. 由于四方相具有晶格四重旋转对称性, 晶体场劈裂的结果是铁 3d xz 轨道与 yz 轨道简并而且处于部分被电子填充的状态. 体现在能带结构上, 如图 1 所示, 在布里渊区边界上 M 点 (波矢 $\mathbf{k} = (\pi, 0)/(0, \pi)$), 电子型能带底与空穴型能带顶因分别具有 xz 与 yz 轨道特征而简并. 电子间的库仑相互作用可以使能带宽度变窄, 但不能使简并解除. 因此, 相互作用无法打开能隙, 使体系成为能带绝缘体. 然而, 足够强的相互作用可以使准粒子失去相干性, 其谱权重因子 $Z = 0$. 这时体系成为莫特绝缘体.

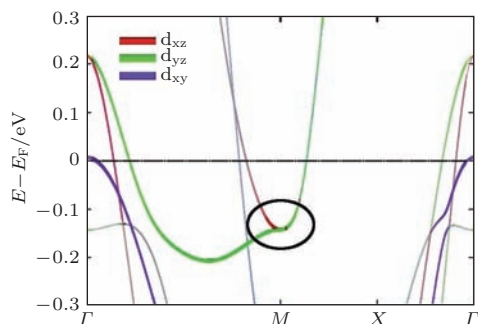


图1 LaOFeAs的5轨道紧束缚模型的能带结构. 图中红、绿、蓝色分别代表能带具有铁3d xz , yz , xy 轨道特征. 图中椭圆区域内具有 xz 轨道特征的电子型能带与具有 yz 轨道特征的电子型能带在 M 点简并, 见文中的讨论

Fig. 1. Band structure of the five-orbital tight-binding model for LaOFeAs. The red, green, and blue colors stand for the Fe 3d xz , yz , and xy orbital characters of the bands. The ellipse regime highlights the degeneracy at M point between the electron and hole like bands with xz and yz orbital characters, respectively. See detailed discussions in the text.

我们应用隶自旋方法, 得到了针对LaOFeAs的5轨道哈伯德模型的基态相图, 如图2所示. 当

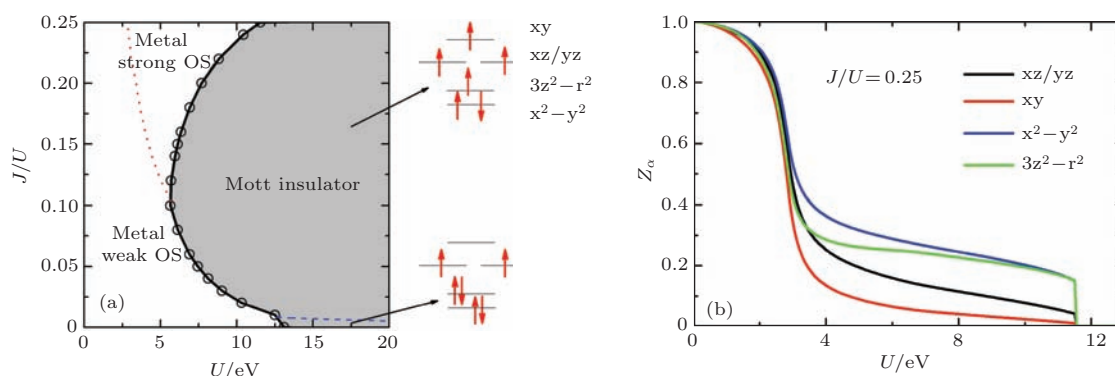


图2 (a) 隶自旋方法得到的LaOFeAs的5轨道哈伯德模型的基态相图. 图中阴影区为莫特绝缘体, 空白区为金属, 黑色实线代表莫特绝缘体与金属相的边界, 对应莫特转变的临界值 U_c . 阴影区中蓝色虚线上下区域分别为高自旋 ($S = 2$) 与低自旋 ($S = 1$) 莫特绝缘体. 空白区中红色点线 U^* 区分金属相中强轨道选择 (strong OS) 与弱轨道选择 (weak OS) 区. (b) 在 $J/U = 0.25$ 时, 投影到各轨道的准粒子谱权重 Z_α 随 U 的变化, 在 $U^* < U < U_c$ 时表现出很强的轨道依赖性^[27]

Fig. 2. (a) Ground state phase diagram of the five-orbital Hubbard model for LaOFeAs, calculated by slave-spin method. The black curve with circles is the phase boundary between the metal and Mott insulator (shaded regime). The dashed blue line separates the regimes of low- and high-spin Mott insulators. The dotted red line separates the regimes in the metallic phase with weak and strong orbital selectivity (OS), respectively. (b) Evolution of the orbital dependent quasiparticle spectral weights, Z_α , with U at $J/U = 0.25$. Strong orbital selectivity is found in the regime $U^* < U < U_c$. Adapted from Ref. [27]

4 $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 体系中的莫特局域化与轨道选择莫特相

最近实验上发现的铁硒类超导体, 如 $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 与 SrTiO_3 衬底上的 FeSe 单层膜等引

起了研究者极大的兴趣. 这些超导体与通常的铁砷类超导体最大的不同在于它们的正常态电子结构仅存在电子型费米面, 而不存在空穴型费米面. 但是这类体系的超导转变温度甚至超过通常的铁砷类超导体的 T_c . 其中 $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 体系的性质尤其引人关注. 在特定组分 $K_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 下 (又称 245 体

起了研究者极大的兴趣. 这些超导体与通常的铁砷类超导体最大的不同在于它们的正常态电子结构仅存在电子型费米面, 而不存在空穴型费米面. 但是这类体系的超导转变温度甚至超过通常的铁砷类超导体的 T_c . 其中 $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 体系的性质尤其引人关注. 在特定组分 $K_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 下 (又称 245 体

系), 体系电阻呈现绝缘体行为^[5], 且基态是反铁磁的, 有序化的磁矩高达 $3.3 \mu_B$. 基态的磁结构与体系中空间有序的铁空位结构密切相关^[21]. 这里几个值得探索的问题是: 1) 245 体系绝缘相的物理机理是什么? 245 相与 $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 体系中的超导电性之间有什么联系?

我们应用隶自旋方法研究了针对 $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 体系的 5 轨道哈伯德模型在电子填充数为 6 时的金属-绝缘体相变. 我们分别对空位无序与 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 空位有序两种情形给出了体系基态相图, 如图 3 所示^[28]. 二者在定性上相似: 都存在金属莫特绝缘

体相变. 但定量比较, 通过对比图 3(b) 和图 3(d), 发现对相同的 J/U 值, 空位有序时的莫特转变发生在更小的 U 值. 这是因为空位有序的结构使得体系等效原胞变大, 对应动能减小, 造成能带宽度变窄, 更有利于莫特绝缘体相的稳定^[29,30]. 通过与 ARPES 实验的对比, 我们估算了实际体系中的 J 与 U 的值, 标注在相图上 (星形标记). 由于上述空位有序造成的能带变窄机理, 星形标记对应参数的基态已经从空位无序时的金属态进入空位有序时的莫特绝缘体态. 这很好地解释了 245 体系反铁磁绝缘态的起源.

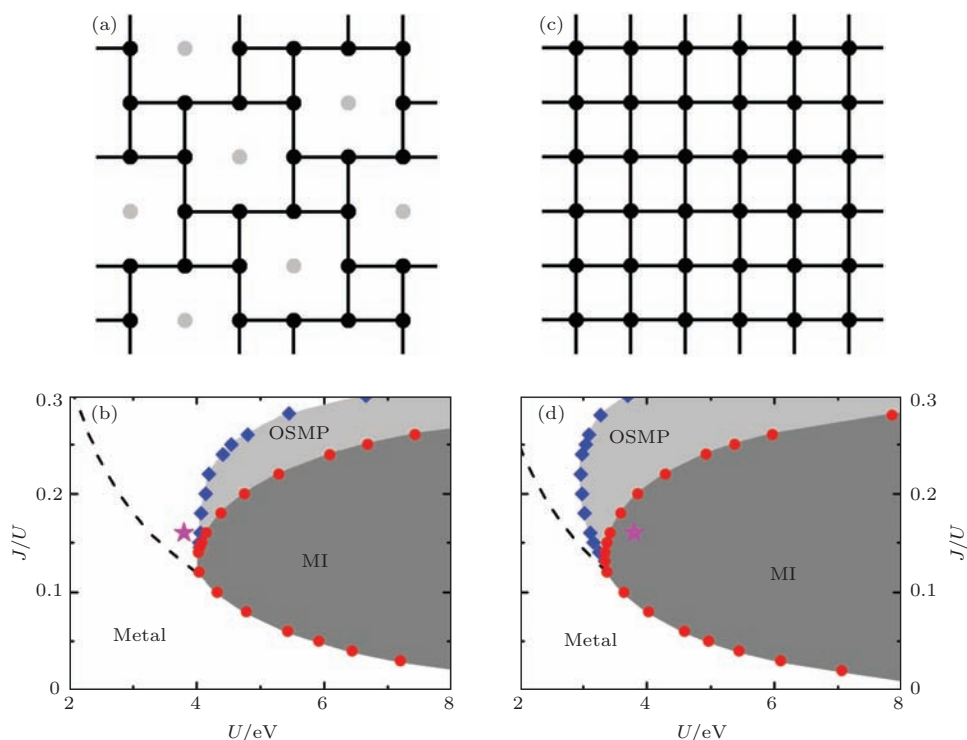


图 3 $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 中铁空位无序与空位有序时的格点模型与相应基态相图. (a), (b) 分别是空位无序时的格点与相图; (c), (d) 是 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 空位有序时的格点与相图. 相图中深色阴影区是莫特绝缘体相 (MI), 浅色阴影区是轨道选择莫特相 (OSMP), 空白区是金属相. 红色圆形与蓝色菱形标记分别是它们的相边界. 黑色虚线区分金属相内强与弱轨道选择的区域. 粉色星形标记是通过对比 ARPES 实验结果估算出的实际材料中 J 与 U 的取值^[28]

Fig. 3. The lattices corresponding to $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ with disordered (in (a)) and $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ ordered (in (c)) iron vacancies. (b) and (d) are corresponding ground-state phase diagrams of the 5-orbital Hubbard model. Dark and light shaded regimes are Mott insulator (MI) and orbital-selective Mott phase (OSMP), respectively. The red circles and blue diamonds are corresponding phase boundaries. The black dashed line shows the crossover in the metallic phase between the regimes with strong and weak orbital selectivity. The magenta star shows the estimated values of J and U in $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ by fitting the theoretical results to ARPES ones. Adapted from Ref. [28].

另外, 将相图与 LaOFeAs 模型的相图对比, 二者定性上也相似, 如金属相都存在从弱轨道选择到强轨道选择区的过渡 (U^*). 它们明显的不同在于, 在 $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 相图中还存在一个新的轨道选择莫特相 (OSMP). 由图 4 所示, 在这相中, 铁的 3d

xy 轨道电子半满填充, 且 $Z = 0$, 即已经被莫特局域化; 但其他 3d 电子轨道上电子仍然处于巡游状态 ($Z > 0$). xy 轨道被莫特局域化的原因是多方面的^[28]: 一方面因为在无相互作用极限下, 投影到 xy 轨道的带宽最窄; 另一方面因为晶体场劈裂使

得xy轨道在位能最高, 最接近半满填充; 除此之外, 较强的洪德耦合减弱了轨道间的涨落, 这效应对非简并的xy轨道更显著.

注意到这里的轨道选择莫特相是铁砷系统中存在的强轨道选择金属态的极端情形, 即部分轨道已完全被局域化. 值得注意的是, 虽然莫特绝缘相只能存在于整数电子填充的系统, 轨道选择莫特相却可以存在于非公度填充的掺杂系统中. 最近的ARPES实验已经证实, 通过调节温度, 可以使 $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 以及 SrTiO_3 上FeSe单层膜等多个铁硒系统从正常金属相过渡到轨道选择莫特相^[19,20].

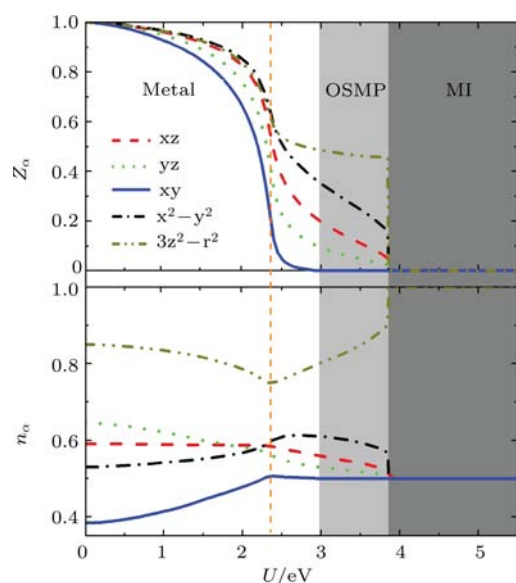


图4 空位有序的 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 模型中准粒子谱权重因子 Z_α 与电子填充数密度 n_α 随 U 的变化, 其中 $J/U = 0.2$ ^[28]

Fig. 4. The evolution of orbital resolved quasiparticle spectral weights and average electron filling per Fe with U at $J/U = 0.2$ in the 5-orbital model for the $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ vacancy ordered $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$. Adapted from Ref. [28].

5 讨论

5.1 轨道选择性对超导的影响

以上各节的讨论都针对超导体及其母体化合物的正常态中的电子关联性质. 一个自然的问题是电子关联, 尤其是轨道选择的电子关联会对体系的超导态性质产生什么影响.

我们通过强耦合方法研究了这一问题. 在强耦合方法中, 电子超导配对序参量自然以各轨道为基定义, 方便考察轨道选择效应. 具体来说, 考察一个多轨道的 t - J_1 - J_2 模型^[31,32]. 当最近邻交换相互作用 J_1 占主导时, 超导序参量具有d波 B_{1g} 对称性;

当次近邻交换相互作用 J_2 占主导时, 超导序参量具有s波 A_{1g} 对称性. 由铁砷超导体母体的磁性分析, J_2 占主导, 即通常超导序参量具有s波 A_{1g} 对称性. 当这一序参量占主导时, 足够强的轨道选择性可以导致电子型费米面处超导能隙的各向异性以及超导态自旋共振峰的分裂^[33]. 这些效应已被ARPES与非弹性中子散射实验证实^[34,35]. 当 $J_1 \approx J_2$ 时, s波 A_{1g} 与d波 B_{1g} 两个超导配对通道近似简并. 这时足够强的轨道选择性可以使超导配对态同时具有s波与d波的部分性质: 配对态的对称性是 B_{1g} , 但形式因子(即超导序参量在动量空间分布)具有s波的形式, 即 $\cos k_x \cos k_y$ ^[36]. 这一新颖的超导配对模式可以解释 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 体系中发现的费米面处完全的超导能隙与在波矢 $\mathbf{k} = (\pi, \pi/2)$ 处的自旋共振峰^[37-41].

5.2 极端空穴掺杂的 AFe_2As_2 系统($A = \text{K, Rb, Cs}$)中的电子关联

以 KFe_2As_2 为代表的 AFe_2As_2 体系($A = \text{K, Rb, Cs}$)是另一类具有丰富物理的铁基超导体. 这类体系中铁的价态为+2.5, 即每个铁离子上电子填充数为5.5. 实验上发现 KFe_2As_2 体系只存在空穴型费米面^[42]. 虽然超导转变温度 T_c 只有3.5 K, 但有实验证据显示超导可能是非常规的^[43-46]. 其超导正常态表现出较强的电子关联^[47-50]. 对这类体系电子关联性质的研究可以帮助我们理解多轨道体系在电子填充数 $N = 6$ 与 $N = 5$ 基态间的联系, 例如轨道选择性如何从 $N = 6$ 向 $N = 5$ 的情形演化.

最近对 AFe_2As_2 体系的研究显示某些轨道(如xy轨道等)可能临近莫特转变, 即体系可能临近轨道选择的莫特相. 这些轨道中电子表现出强烈的局域化趋势, 可以解释实验上观测到的增强的自旋关联与异常增大的电子比热系数^[49,50]. 这些实验结果^[49,50]还建议体系可能临近一反铁磁量子临界点. 如何解释这一反铁磁量子临界点的起源, 它与轨道选择以及体系超导之间有什么联系尚需理论和实验上继续探索.

6 总结与展望

最近几年对铁基超导体的实验与理论研究使得我们对铁基超导体的物理性质与其背后的微观

机理有了深入的认识. 体系超导态与正常态之间有紧密的联系, 认识铁基超导体正常态的电子关联性质是理解体系非常规超导电性的重要一步. 铁基超导体正常态表现出坏金属行为, 体现在室温下异常大的直流电阻率、减弱的光电导 Drude 峰、ARPES 中增大的电子有效质量、中子散射中发现的局域磁矩的证据等. 这些实验现象揭示了铁基 (包括铁砷与铁硒类) 超导体系具有较强的电子关联, 临近金属-莫特绝缘体相变. 理论上通过应用赝自旋方法对铁基超导体多轨道哈伯德模型金属-绝缘体相变的研究, 得到了体系基于电子关联的基态相图, 印证了从实验得到的推论. 分析理论相图帮助我们理解电子关联的多轨道效应. 其中对铁基超导体系最为重要的是轨道选择性, 即部分轨道 (在铁基超导体系中通常是铁的 3d xy 轨道) 上电子处于莫特局域化态, 其他轨道电子处于巡游态. 轨道选择性在铁基超导相图中是普遍的, 它源自洪德耦合与体系晶体场劈裂的共同作用. 它尤其重要地影响铁硒类 (如 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 系统) 超导体正常态的性质. 实验与理论研究表明铁硒类超导体基态临近轨道选择的莫特转变.

电子关联除影响铁基超导体正常态的性质外, 也对超导态的性质有重要影响. 根据体系中电子关联的强弱可以判断某一理论适用于真实系统的程度. 从铁基超导体临近莫特转变可以推断出磁性在超导微观机理上扮演重要角色. 从大部分铁基超导体超导配对对称性符合扩展的 s 波 (即在电子型与空穴型费米面处超导序参量改变符号) 对称性来看, 电子自旋次近邻交换作用 J_2 起到了主导作用, 而电子费米面的几何拓扑性质的作用是次要的. 另外, 电子关联的轨道选择效应也直接影响到体系超导态的性质, 包括在 s 波配对态引起电子费米面处超导能隙的各向异性与使基态具有新的 s 波 B_{1g} 超导配对对称性等方面.

目前对铁基超导体电子关联的理论研究大多集中于正常态的四方顺磁相中. 这一方面是为了集中研究电子关联的效应而作的简化, 另一方面也是因为缺乏研究对称性破缺相内电子关联效应的理论工具. 但是在铁基超导体系, 电子的反铁磁相与顺磁向列相和电子关联效应之间的关系是一个重要而尚未完全研究清楚的问题. 在未来的研究中, 将会发展现有的赝自旋技术等理论工具, 进一步探索电子关联, 特别是轨道选择性与对称性破缺相之

间的关系.

感谢美国莱斯大学物理系斯其苗教授、洛斯阿拉莫斯国家实验室的朱建新博士的合作以及加州大学伯克利分校物理系李东海教授的讨论.

参考文献

- [1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [2] Ren Z A, Lu W, Yang J, *et al.* 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2215
- [3] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, *et al.* 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 14262
- [4] Guo J, Jin S, Wang G, *et al.* 2010 *Phys. Rev. B* **82** 180520
- [5] Fang M, Wang H D, Dong C H, *et al.* 2011 *Europhys. Lett.* **94** 27009
- [6] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, *et al.* 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [7] He S, He J, Zhang W, *et al.* 2013 *Nat. Mater.* **12** 605
- [8] Lee J J, Schmitt F T, Moore R G, *et al.* 2014 *Nature* **515** 245
- [9] Zhang Z, Wang Y, Song Q, *et al.* 2015 *Sci. Bull.* **60** 1301
- [10] Ge J F, Liu Z L, Liu C, *et al.* 2015 *Nat. Mater.* **14** 285
- [11] Bardeen J, Cooper L, Schrieffer J R 1957 *Phys. Rev.* **106** 162
- [12] Cho A 2010 *Science* **327** 1320
- [13] de la Cruz C, Huang Q, Lynn J W, *et al.* 2008 *Nature* **453** 899
- [14] Yi M, Lu D H, Analytis J G, *et al.* 2009 *Phys. Rev. B* **80** 024515
- [15] Hussey N E, Takenaka K, Takagi H 2004 *Philoso. Mag.* **84** 2847
- [16] Qazilbash M, Hamlin J J, Baumbach R E, *et al.* 2009 *Nat. Phys.* **5** 647
- [17] Liu M, Harriger L W, Luo H, *et al.* 2012 *Nat. Phys.* **8** 376
- [18] Tamai A, Ganin A Y, Rozbicki E, *et al.* 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 097002
- [19] Yi M, Lu D H, Yu R, *et al.* 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 067003
- [20] Yi M, Liu Z K, Zhang Y, *et al.* 2015 *Nat. Commun.* **6** 7777
- [21] Bao W, Huang Q Z, Chen G F, *et al.* 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 086104
- [22] Castellani C, Natoli C R, Ranninger J 1978 *Phys. Rev. B* **18** 4945
- [23] Kotliar G, Ruckenstein A E 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 1362
- [24] Florens S, Georges A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 035114
- [25] de'Medici, L Georges A, Biermann S 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205124
- [26] Hassan S R, de'Medici L 2010 *Phys. Rev. B* **81** 035106

- [27] Yu R, Si Q 2012 *Phys. Rev. B* **86** 085104
- [28] Yu R, Si Q 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 146402
- [29] Zhu J X, Yu R, Wang H, *et al.* 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 216405
- [30] Yu R, Zhu J X, Si Q 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 186401
- [31] Goswami P, Nikolic P, Si Q 2010 *Europhys. Lett.* **91** 37006
- [32] Yu R, Goswami P, Si Q, Nikolic P, Zhu J X 2013 *Nat. Commun.* **4** 2783
- [33] Yu R, Zhu J X, Si Q 2014 *Phys. Rev. B* **89** 024509
- [34] Ge Q Q, Ye Z R, Xu M, *et al.* 2013 *Phys. Rev. X* **3** 011020
- [35] Zhang C, Yu R, Su Y, *et al.* 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 207002
- [36] Nica E, Yu R, Si Q 2015 arXiv:1505.04170
- [37] Mou D, Liu S, Jia X, *et al.* 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 107001
- [38] Wang X P, Qian T, Richard P, *et al.* 2011 *Europhys. Lett.* **93** 57001
- [39] Wang X P, Richard P, Shi X, *et al.* 2012 *Europhys. Lett.* **99** 67001
- [40] Park J T, Friemel G, Li Y, *et al.* 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 177005
- [41] Friemel G, Park J T, Maier T A, *et al.* 2012 *Phys. Rev. B* **85** 140511
- [42] Sato T, Nakayama K, Sekiba Y, *et al.* 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 047002
- [43] Reid J-Ph, Tanatar M A, Juneau-Fecteau A, *et al.* 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 087001
- [44] Okazaki K, Ota Y, Kotani Y, *et al.* 2012 *Science* **337** 1314
- [45] Hong X C, Li X L, Pan B Y, *et al.* 2013 *Phys. Rev. B* **87** 144502
- [46] Zhang Z, Wang A F, Hong X C, *et al.* 2015 *Phys. Rev. B* **91** 024502
- [47] Hardy F, Böhmer A E, Aoki D, *et al.* 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 027002
- [48] Wang A F, Pan B Y, Luo X G, *et al.* 2013 *Phys. Rev. B* **87** 214509
- [49] Wang P, Zhou P, Dai J, *et al.* 2015 arXiv:1503.08298
- [50] Eilers F, Grube K, Zocco D A, *et al.* 2015 arXiv:1510.01857

SPECIAL ISSUE—Progress in research of superconductivity and correlated systems

Electron correlations and orbital selectivities in multiorbital models for iron-based superconductors*

Yu Rong[†]

(Beijing Key Laboratory of Opto-electronic Functional Materials & Micro-nano Devices, Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

(Received 22 October 2015; revised manuscript received 28 October 2015)

Abstract

We review the recent theoretical progress of the multiorbital effects on the electron correlations in iron-based superconductors. Studying the metal-to-insulator transitions of the multiorbital Hubbard models for parent compounds of iron-based superconductors, a Mott transition is generally realized. The natures of both the Mott insulating and the metallic phases are affected by the Hund's rule coupling. In alkaline iron selenides, Hund's rule coupling stabilizes a novel orbital-selective Mott phase, in which the iron 3d xy orbital is Mott localized, while other 3d orbitals are still itinerant. We discuss the effects of the orbital selectivity on normal state properties and the superconductivity of the iron-based systems.

Keywords: iron-based superconductors, multiorbital Hubbard model, Mott transition, orbital selectivity

PACS: 71.30.+h, 74.70.Xa, 71.10.Hf, 71.27.+a

DOI: 10.7498/aps.64.217102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11374361) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (the Research Funds of Remnin University of China, Grant No. 2014030193).

† Corresponding author. E-mail: rong.yu@ruc.edu.cn

重费米子超导与竞争序

杨义峰 李宇

Heavy-fermion superconductivity and competing orders

Yang Yi-Feng Li Yu

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 217401 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

介观薄圆环中的间隙性超导

[Intermittent superconductivity in mesoscopic thin-film rings](#)

物理学报.2012, 61(15): 157401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157401>

铜氧化物超导体两能隙问题的电子拉曼散射理论研究

[Theoretical research on two gaps in cuprate superconductors: an electronic Raman scattering study](#)

物理学报.2011, 60(3): 037402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.037402>

专题: 超导和关联体系研究进展

重费米子超导与竞争序*

杨义峰^{1)2)†} 李宇¹⁾

1) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

2) (量子物质科学协同创新中心, 北京 100190)

(2015年5月14日收到; 2015年6月15日收到修改稿)

与其他非常规超导系列相比, 重费米子超导体往往具有丰富多样的竞争序, 超导与各种竞争序相伴而生, 电子配对与反铁磁涨落、铁磁涨落、价态涨落、电四极矩涨落等量子临界涨落密切相关, 扩充了非常规超导的研究内容. 重费米子材料中的f电子往往同时参与超导与各种竞争序的形成, 表现出局域与巡游的二重性. 重费米子二流体理论为理解重费米子超导与竞争序的关系提供了新的思路.

关键词: 重费米子超导, 竞争序, 量子临界涨落, 二流体

PACS: 74.70.Tx, 74.25.Dw, 74.20.Mn, 74.20.Rp

DOI: 10.7498/aps.64.217401

1 重费米子超导简介

重费米子材料大多为包含 Ce, Yb, U 等稀土或铜系元素的金属化合物, 也有极个别的 d 电子材料, 其中准粒子的有效质量可以达到自由电子质量数百倍, 因而被称为重费米子材料或重电子材料.

重费米子超导是最早发现的非常规超导, 迄今已经有四十多种材料^[1,2](见表 1). 与铜氧化物、铁基等其他非常规超导系列相比, 重费米子超导材料往往具有丰富多样的竞争序, 如反铁磁序、铁磁序、电四极矩序. 材料中 f 电子的自旋、电荷和轨道自由度相互耦合又彼此竞争, 导致了众多形态各异的低温有序态. 在外界调控(如压力^[3]、磁场、化学替代)下, 体系的基态发生改变, 相变处强烈的量子涨落为超导配对提供了天然媒介, 超导往往出现在这些有序态的边界上.

重费米子超导的发现起源于对超导和磁的关系的长期探索. 1958 年, Matthias 等^[4]在(常规)超导金属 La 中掺入其他镧系元素(f 电子未满壳层),

发现超导受到了这些磁性杂质的抑制, 杂质的局域自旋越大, 超导转变温度受到的抑制就越强. 但是 Ce 掺杂与其邻近元素相比, 对超导有着更为显著的破坏作用.

理论上, 低浓度的非磁性杂质不会对超导转变温度产生明显影响(1959 年, Anderson 定理^[5]), 而磁性杂质则会使周围的导带电子发生自旋极化, 破坏超导配对. 1961 年, Abrikosov 和 Gor'kov^[6]研究了磁性杂质对超导的影响, 建立起著名的 Abrikosov-Gor'kov (AG) 理论, 能够很好地解释 Gd 等掺杂对超导的抑制现象(如 $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$ ^[7]).

1972 年, Maple 等^[8]研究了 Ce 掺杂对超导材料 LaAl_2 的影响(图 1), 发现 Ce 掺杂对 T_c 的抑制比 AG 理论的预言更剧烈, 特别是在高掺杂浓度区表现出奇异的行为: 随温度下降, 体系先进入超导相, 但是在更低温度下又退出超导相. 由于 Ce 上的局域 f 电子受到导带电子的自旋翻转散射, 在低温下产生相干性形成自旋屏蔽(Kondo 效应)^[9,10], 这一结果表明 Kondo 散射会加强磁性杂质对 Cooper 对的破坏作用, 从而抑制了低温下的

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB921303)、国家自然科学基金(批准号: 11174339)、中国科学院 B 类战略性先导科技专项(批准号: XDB07020200)和“百人计划”资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yifeng@iphy.ac.cn

超导态^[11].

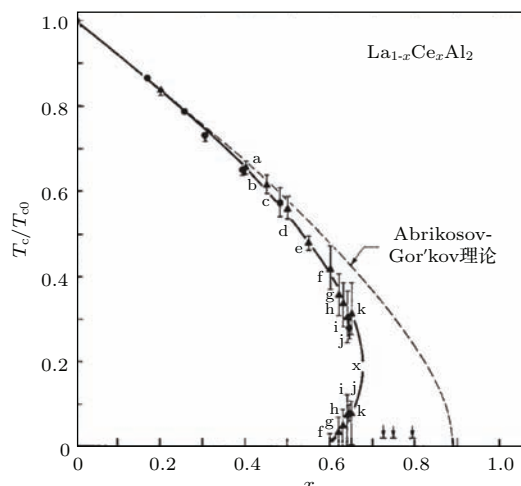


图1 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_2$ 超导转变温度随 Ce 掺杂浓度的变化 (T_{c0} 是 LaAl_2 的超导转变温度, 图中虚线是 Abrikosov-Gor'kov 理论的预言^[8])

Fig. 1. Superconducting transition temperature as a function of the Ce-concentration for $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Al}_2$. T_{c0} is the superconducting transition temperature of LaAl_2 ; the dashed line is the prediction of the Abrikosov-Gor'kov theory^[8].

然而令人惊讶的是, 正是在 Ce 元素的金属化合物中, 诞生了最早的不同于常规 BCS 超导的全新超导现象. 1975 年, Andres 等^[12] 在研究金属化合物 CeAl_3 时发现, 尽管在低温下电阻率仍呈现费米液体行为 ($\sim T^2$), 但比热系数却达到常规金属的 1000 多倍 ($\gamma \approx 1600 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 铜的比热系数为 $0.7 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$). 根据 Landau 的费米液体理论, 比热系数正比于准粒子的有效质量, 这意味着 CeAl_3 中电子的有效质量是一般金属中电子的有效质量的上千倍, 几乎达到了质子的质量. CeAl_3 是实验上发现的第一个重费米子材料.

1979 年, 德国科学家 Steglich 等^[13] 在重费米子材料 CeCu_2Si_2 中首次发现重费米子超导, 超导转变温度为 0.6 K, 远小于电子的费米温度 $T_F \approx 10 \text{ K}$ 与声子的 Debye 温度 $\Theta_D \approx 200 \text{ K}$, 超越了常规电-声耦合超导的框架 ($\Theta_D < T_F$), 无法用 BCS 理论^[14] 解释. 类似的非常规超导现象也很快地在 UBe_{13} ^[15], UPt_3 ^[16], URu_2Si_2 ^[17] 等重费米子材料中被发现, 开启了重费米子超导这一全新研究领域. 在这之前的 1975 年和 1978 年, 已经有人在 UBe_{13} ^[18] 和 CeCu_2Si_2 ^[19] 中看到了超导的迹象, 但却认为是非本征性的现象, 错过了这一重要历史发现.

从表 1 中可以看出, 重费米子超导体主要为包含 f 电子的 Ce, U, Pr, Pu, Np 和 Yb 等稀土或锕系元素的金属间化合物. 这些离子在重费米子材料中的间距往往超过了所谓 Hill 极限^[77], 相邻离子上 f 电子的波函数几乎没有重叠, 因而 f 电子相对局域, 并且具有较强的局域库仑相互作用. 这些比较局域的 f 电子之间存在间接的自旋交换作用, 并与巡游的导带电子 (通常为 p 或 d 电子) 发生集体杂化, 两种效应的相互影响和竞争导致了重费米子材料正常态下不同于常规金属的非费米液体现象, 以及其他复杂多样的奇异量子态和非常规超导. 与常规超导显著不同, 重费米子超导通常具有如下性质^[2]:

(i) 超导转变温度在几 mK 到十几 K 之间 (如表 1 所示), 但费米温度 T_F 只有 10—100 K, 因而具有较大的 T_c/T_F 比率 (~ 0.05), 甚至超过铜氧化物高温超导.

(ii) 超导转变处比热跳变 $\Delta C/C \sim 0.2—4.5$ (常规超导中约为 1.43), 一般认为准粒子的配对机理为强耦合, 不同于弱耦合的电-声配对机理.

(iii) 具有较大的 London 穿透深度 λ_L 和较短的相干长度 ξ , 满足 $\lambda_L/\xi \gg \sqrt{2}$, 通常是第 II 类超导体.

(iv) 低温下比热、热导、自旋-晶格弛豫率、穿透深度等随温度都呈现幂数依赖关系, 不同于常规超导中的指数型衰减, 表明其超导能隙上存在节点 (node), 具有非 s 波的配对对称性.

(v) 较大的上临界场 $H_{c2}(0)$ 和斜率 $(dH_{c2}/dT)_{T_c}$.

很多重费米子超导体都具有长程反铁磁序, 一般认为超导配对源自反铁磁量子临界涨落, 不同于传统 BCS 理论的电-声耦合机理. 而在其他一些重费米子超导体中, 铁磁或其他非磁性量子涨落也可能扮演了关键角色, 如 CeCu_2Si_2 高压超导相可能与临近的 f 电子价态涨落有关^[78], 而 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ 中超导则可能源自反铁电四极矩 (antiferroquadrupolar) 涨落等^[65] 等. 在这些材料中, 超导和其他有序态都来源于周期性排布的磁性离子如 Ce^{3+} 上的 f 电子, 超导的出现在很多时候既依赖于这些有序态或其引起的量子临界涨落, 又往往表现出复杂的竞争关系, f 电子也同时呈现局域和巡游的二重性, 理论描述非常困难.

表1 目前已知的重费米子超导体及其基本性质
Table 1. A list of existing heavy fermion superconductors and some of their properties.

类别	化合物	T_c /K	γ	节点	超导与竞争序的关系
CeM_2X_2	CeCu ₂ Si ₂	0.6—0.7	1000	?	SC 出现在 AFM 边界 [20–27]
	CeCu ₂ Ge ₂	0.64(10.1 GPa)	200	—	
	CePd ₂ Si ₂	0.43 (3 GPa)	65	—	
	CeRh ₂ Si ₂	0.42 (1.06 GPa)	23	—	
	CeAu ₂ Si ₂	2.5 K(22.5 GPa)	—	—	
	CeNi ₂ Ge ₂	0.3	350	—	NFL, 未发现磁性长程序 [28]
$Ce_nM_mIn_{3n+2m}$	CeIn ₃	0.23 (2.46 GPa)	140	线	SC 出现在 AFM 边界; 两者可共存 [29–37]
	CeIrIn ₅	0.4	750	线	
	CeCoIn ₅	2.3	250	线	
	CeRhIn ₅	2.4 (2.3 GPa)	430	—	
	CePt ₂ In ₇	2.3 (3.1 GPa)	340	—	
	Ce ₂ RhIn ₈	2.0 (2.3 GPa)	400	—	NFL, 未发现磁性长程序 [38–41]
	Ce ₂ PdIn ₈	0.68	550	线	
	Ce ₂ CoIn ₈	0.4	500	—	
Ce 基非中心对称反铁磁超导体	Ce ₃ PdIn ₁₁	0.42	290	—	常压下有 AFM(1.49 K), 两相共存 [42]
	CePt ₃ Si	0.75	390	线	SC 出现在 AFM 边界, 共存 [43]
	CeIrSi ₃	1.65 (2.5 GPa)	120	—	SC 出现在 AFM 边界 [44–46]
	CeRhSi ₃	1.0 (2.6 GPa)	120	—	
其他 Ce 基反铁磁超导体	CeCoGe ₃	0.69 (6.5 GPa)	32	—	SC 出现在 AFM 边界 [47–49]
	CeNiGe ₃	0.43 (6.8 GPa)	45	—	
	Ce ₂ Ni ₃ Ge ₅	0.26 (4.0 GPa)	90	—	
	CePd ₅ Al ₂	0.57 (10.8 GPa)	56	—	
Yb 基反铁磁超导体	YbRh ₂ Si ₂	0.002	—	—	SC 位于 AFM 相之下, 但可能源自核自旋涨落 [50]
U 基反铁磁超导体	UPd ₂ Al ₃	2.0	210	线	SC 与 AFM 共存 [51,52]
	UNi ₂ Al ₃	1.06	120	—	
	UBe ₁₃	0.95	1000	?	Th 掺杂下低温 SC 相有磁性 [53]
	U ₆ Fe	3.8	157	—	—
	UPt ₃	0.53, 0.48	440	线, 点	SC 出现在 AFM 内部, 但可能源自铁磁涨落 [54,55]
U 基铁磁超导体	UGe ₂	0.8 (~1.2 GPa)	34	线	SC 在 FM 内部, 两者共存 [56,57]
	URhGe	0.3	164	—	
	UCoGe	0.6	57	点	SC 在 FM 边界, 可共存 [58,59]
	UIr	0.15 (~2.6 GPa)	49	—	SC 出现在 FM 边界 [60]
	U ₂ PtC ₂	1.47	150	—	存在 FM 涨落 [61]
U 基隐藏序	URu ₂ Si ₂	1.53	70	线	SC 位于 HO 内, 两者共存 [62,63]
Pr 基电四极矩超导体	PrOs ₄ Sb ₁₂	1.85	500	点	磁场下诱导出 AFQ, 和 SC 相不重叠 [64,65]
	PrTi ₂ Al ₂₀	0.2, 1.1(8.7 GPa)	100	—	SC 出现在 FQ(2.0 K) 下 [66,67]
	PrV ₂ Al ₂₀	0.05	90	—	SC 出现在 AFQ(0.6 K) 下 [66,68]
Pu-115 超导体	PuCoGa ₅	18.5	77	线	未发现磁性序; 价态或磁涨落诱导 SC [69,73]
	PuCoIn ₅	2.5	200	线	
	PuRhGa ₅	8.7	70	线	
	PuRhIn ₅	1.6	350	线	
Np 基超导体	NpPd ₅ Al ₂	4.9	200	点	NFL, 未发现磁性序 [74]
Yb 基超导体	β -YbAlB ₄	0.08	150	—	未发现磁性序; 价态涨落诱导 SC? [75,76]

注: 表中 γ 是常压下的比热系数 ($\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$), SC 表示超导, AFM 表示反铁磁序, FM 表示铁磁序, AFQ 表示反铁电四极矩 (antiferroquadrupolar) 序, FQ 表示铁电四极矩 (ferroquadrupolar) 序, HO 表示隐藏序 (Hidden order), NFL 表示非费米液体, T_c 为超导转变温度, “—” 表示目前尚不清楚, “?” 表示目前实验上还存在争议. 表中的 T_c , γ 和节点数据主要来源于文献 [1,2] 及其中的引文.

近几年来,人们又发现了很多新的重费米子超导体,如Ce-122系列中的CeAu₂Si₂ [27], Ce_nM_mIn_{3n+2n}系列中的CePt₂In₇ [79]和Ce₃PdIn₁₁ [42], Pr-1-2-20系列材料 [66–68],以及Yb基材料β-YbAlB₄等 [75]. 对许多材料中的超导态的性质也有了更深入的认识,如扫描隧道显微镜 (STM) 开始应用于重费米子物理的研究并证实了CeCoIn₅的 $d_{x^2-y^2}$ 波超导对称性 [80,81],而在Ce_{1-x}Yb_xCoIn₅中,实验发现Yb掺杂会抑制反铁磁自旋涨落引起的超导配对,使得体系的超导态的性质发生改变 [82];在CeIrIn₅中,Cd掺杂的实验相图支持其超导配对可能源自反铁磁自旋涨落,而非早先以为的价态涨落 [83];在UPt₃和URu₂Si₂中,极向 (polar) Kerr 实验 [84,85] 表明超导态中时间反演对称性可能发生了破缺等等. 此外,一些最新实验也得到了与先前不同的发现,如CeCu₂Si₂在磁场下的最新比热测量发现其超导态可能不存在节点 [86], UBe₁₃中超导转角比热对磁场的依赖也表现出无节点的特征 [87], 这些新的结果都与早期实验 [88–93] 矛盾,有待更进一步的实验来解决争议.

结合这些新材料和新现象,进一步理解超导与各种竞争序的关系,建立起非常规超导的理论图像,是重费米子超导研究的核心问题.

2 超导与竞争序

重费米子材料中超导出现在相图中大致有三种情况 (图2): 图2(a) 超导出现在其他有序态的边界,两者可以共存,也可以相互排斥;图2(b) 超导在其他有序态内部产生,往往表现为两相共存;图2(c) 没有明显的竞争序. 下面我们从超导与反铁磁序,超导与铁磁序,超导与其他竞争序三个方面分别介绍目前已知的重费米子超导材料.

2.1 超导与反铁磁序

这类材料中超导位于反铁磁边界的有CeM₂X₂系列 [20–27], Ce_nM_mIn_{3n+2m}系列 [29,32–37], Ce基非中心对称超导体CePt₃Si [43]和CeMX₃系列 [44–46], 其他Ce基反铁磁超导体CeNiGe₃ [47], Ce₂Ni₃Ge₅ [48], CePd₅Al₂ [49], 以及最近在反铁磁相内发现超导的YbRh₂Si₂ [50]; 超

导出现在反铁磁内部的有UX₂Al₃系列 [51,52]和UPt₃ [54,55]; 此外, U₆Fe和UBe₁₃中超导与反铁磁的关系尚不明朗.

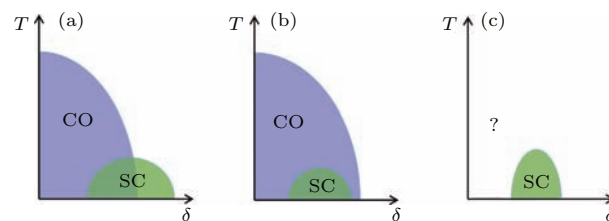


图2 超导 (SC) 与竞争序 (CO) 的相图 (a) 超导在竞争序的边界处产生; (b) 超导在竞争序的内部产生; (c) 没有明显的竞争序 (如CeCu₂Si₂中的高压超导相), 附近可能存在一阶相变. δ 是控制参数 (如压力、磁场、化学替代等)

Fig. 2. Schematic phase diagrams of superconductivity (SC) and competing orders (CO): (a) SC at the border of CO; (b) SC inside the CO phase; (c) No CO (e.g. high-pressure SC in CeCu₂Si₂), probably near a first order phase transition. δ is the control parameter (pressure, magnetic field, chemical substitution etc.)

2.1.1 CeM₂X₂ ($M = \text{Ni, Cu, Rh, Pd, Au; } X = \text{Si, Ge}$)

在Ce-122系列中,CeCu₂Si₂是最早发现的重费米子超导体,常压下 $T_c \approx 0.6 \text{ K}$ [13]; CeCu₂Ge₂, CePd₂Si₂, CeRh₂Si₂和CeAu₂Si₂在常压下为反铁磁体,外加压力下在反铁磁相边界出现超导 [23–27]; CeNi₂Ge₂在低温下为非费米液体,目前实验上没有发现反铁磁序,0.3 K以下成为超导 [28].

如图3所示,借助压力和Ge掺杂,CeCu₂(Si_{1-x}Ge_x)₂中呈现两个超导区 [78]. 其中低压超导相位于反铁磁的边界,可能由反铁磁自旋涨落诱导产生. 早期认为此超导相具有d波对称性,最新实验 [86] 发现 $T < 0.06 \text{ K}$ 时CeCu₂Si₂的比热不遵循幂数温度依赖关系,需要两个无节点的能隙才能拟合,第一性原理计算认为超导可能具有 $s^{\pm}$ 波对称性 [94]. 高压超导相早期研究认为源自f电子的价态涨落,最近有人认为可能与f电子的轨道转变有关 [95,96],但这一问题仍有争议 [97].

CeCu₂Si₂在外磁场调制下也有丰富的相图 (图3(b)) [98]. 中子散射实验表明,在超导被破坏后,先出现的低磁场态 (A相) 具有自旋密度波 (SDW) 的特征 [22,99],而强磁场态 (B相) 的磁性特征目前还不清楚.

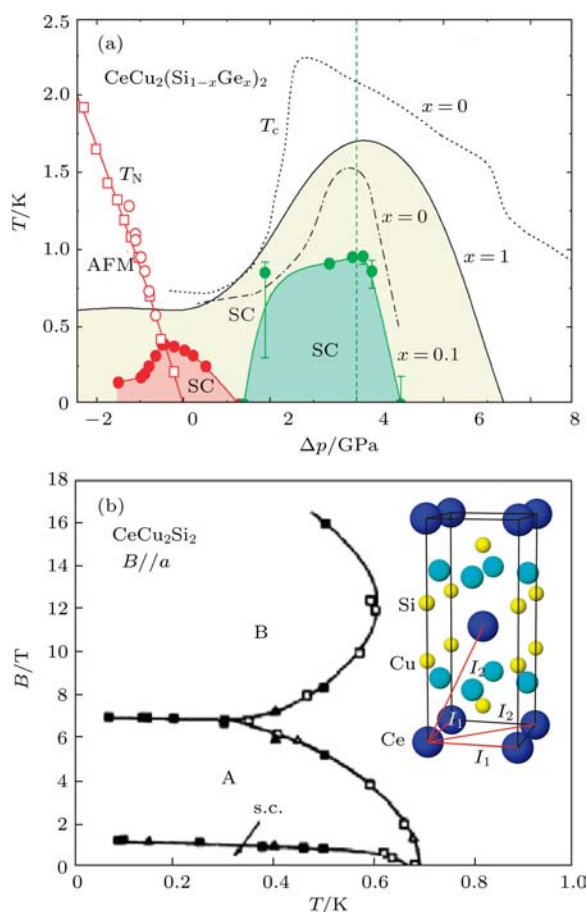


图3 (a) $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$ 的压力-温度相图(不同 x 下横轴压力有相对平移. T_N 是反铁磁转变温度, T_c 是超导转变温度. 其中点线和点划线是不同实验组测得的 $x = 0$ 时的 T_c 曲线, 红线和绿线是 $x = 0.1$ 时的 T_c 曲线, 黑实线是 $x = 1$ 时测得的 T_c 曲线[78]); (b) CeCu_2Si_2 的磁场-温度相图与晶体结构(A, B, C 分别标记三种不同的序, s.c. 表示超导[98])

Fig. 3. (a) Pressure-temperature phase diagram of $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$. Δp is the relative pressure shifted for each doping. T_N is the AFM transition temperature and T_c is the SC transition temperature. The dotted and dash-dotted lines are experimental data at $x = 0$ from different groups; the red and green lines indicate T_c at $x = 0.1$; the black solid line is for $x = 1$ [78]; (b) temperature-magnetic field phase diagram and crystal structure of CeCu_2Si_2 . A, B, C denote different phases, and s.c. denotes superconductivity[98].

2.1.2 $\text{Ce}_n\text{M}_m\text{In}_{3n+2m}$ ($M=\text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Pd}$)

在这一系列材料中 CeIn_3 被发现的最早[25], 常压下为反铁磁体($T_N = 10.2$ K), 外加压力到 2.2 GPa 时出现超导, 核四极矩共振(NQR)实验表明超导与反铁磁共存[29], 进一步加压到 2.46 GPa 时反铁磁消失(一阶相变), 超导转变温度 T_c 在相变点附近达到最大值(~ 0.23 K). 通过在立方结构的 CeIn_3 中插入中间层 MIn_2 (如图4所示)[100], 可以

得到准二维的系列材料 $\text{Ce}_n\text{M}_m\text{In}_{3n+2m}$. 从 CeIn_3 ($T_c \sim 0.2$ K) 到 Ce-218 ($T_c \sim 1$ K), 再到 Ce-115 材料(最高 $T_c \sim 2.3$ K) 和 Ce-127 材料($T_c \sim 2.2$ K), 电子结构愈发二维化, T_c 有明显增强, 符合自旋涨落诱导配对理论的预期[101]. 最近几年, 分子束外延技术(MBE)也被应用于这一体系[102], 研究空间维度对超导或反铁磁序的影响.

这一系列材料中最重要的一个实验现象是低温下非常规超导相与反铁磁相的微观共存. 图5是 CeRhIn_5 的压力-温度相图[35]: 高压下($P > P_1 \sim 1.68$ GPa), 超导相具有非常规的 d 波对称性; $P < P_1$ 时超导出现在反铁磁相内部, NQR 实验证实超导与反铁磁微观共存[103,104]. 因此一般认为 CeRhIn_5 中超导的 d 波对称性源自反铁磁量子临界涨落诱导的电子配对[35]. 在反铁磁量子临界点($P = P_2 \sim 2.3$ GPa)附近, 强磁场下的 de Haas-van Alphen(dHvA) 实验[105] 显示费米面发生突变, 因而量子临界点附近的低能激发不仅包含反铁磁序参量的涨落, 还必须考虑费米子自由度的贡献, 目前尚缺乏较好的理论描述. T_c 以上, 电阻随温度呈独特的亚线性依赖关系, 不同于一般非费米液体的线性温度依赖[106]. 如何理解 CeRhIn_5 在压力或磁场下的奇异量子临界行为[107], 是一个重要理论问题. 类似的相图也出现在 CePt_2In_7 中, 但是 CePt_2In_7 中费米面的突变与反铁磁的消失可能不在同一压力处[36,108], 还有待进一步实验研究.

该系列中的另外一个材料, CeCoIn_5 , 在所有的 Ce 基重费米子超导中具有最高 T_c (~ 2.3 K)[109]. 借助于 Cd 掺杂(近似相当于施加负压)和加压可以得到与 CeRhIn_5 类似的相图[33,34]. CeCoIn_5 的单晶非常干净, 因而得到了大量研究, 包括转角热导[110] 和转角比热[111] 测量(发现 4 重对称性, 极低温下热导 $\kappa(T) \propto T^3$ 和比热 $C(T) \propto T^2$), 核磁/四极矩共振测量(NMR/NQR)[30] (T_c 以下 $1/T_1 \propto T^3$), 中子散射实验[112] (T_c 以下出现磁共振峰), 点接触谱(PCS)实验[113](发现 Andreev 束缚态), 扫描隧道显微镜(STM)和准粒子干涉实验[80,81](得到 d 波超导能隙). 超导对称性一般认为是 $d_{x^2-y^2}$, 也得到了磁性涨落超导理论计算的支持[114]. 正常态在 20 K 以下表现出典型的非费米液体行为[115]: $\Delta\rho(T) \propto T$, $C/T \propto -\ln T$, 其量子临界涨落可能是 SDW 类型. 最近的 STM 实验发现 CeCoIn_5 在 T_c 以上可能存在赝能隙(pseudo-gap)[80], 类似于高温超导铜氧化物.

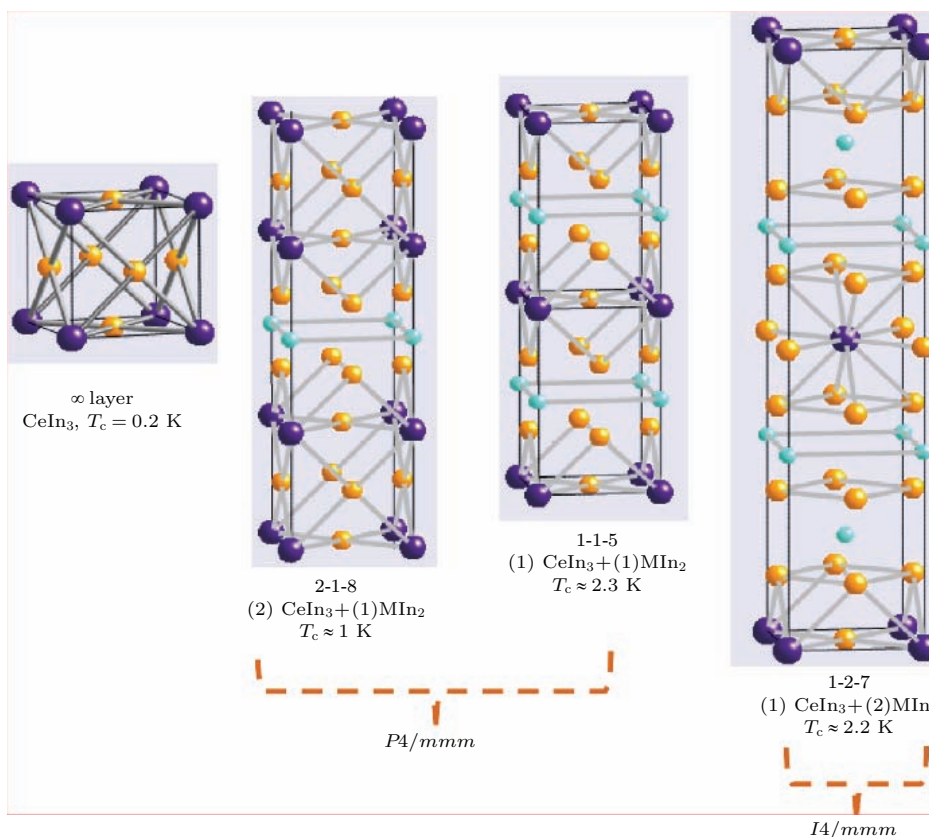

 图4 CeIn_3 , Ce_2MIn_8 , CeMIn_5 和 CeM_2In_7 的晶体结构和 T_c [100]

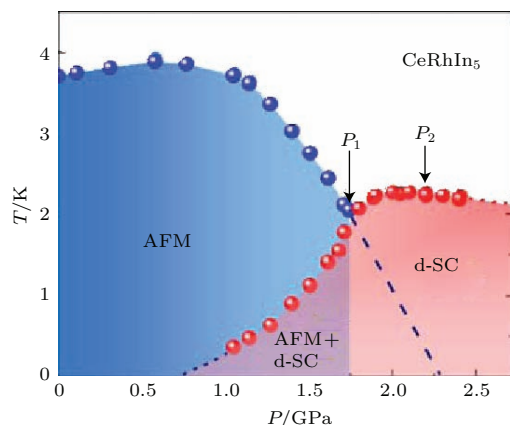
 Fig. 4. Crystal structures and T_c of CeIn_3 , Ce_2MIn_8 , CeMIn_5 and CeM_2In_7 [100].

 图5 CeRhIn_5 的压力-温度相图 (其中 d-SC 表示 d 波超导 [35,100])

 Fig. 5. Pressure-temperature phase diagram of CeRhIn_5 . d-SC denotes d-wave superconductivity [35,100].

CeCoIn_5 中的一个重要现象是在强磁场下出现的所谓 Q-相 [116], 图 6 为其磁场-温度相图. 早期中子散射研究认为此强磁场相可能是先前理论预言的 Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) 态 [117], 最近研究认为 Q 相内可能存在具有 p 波对称性的配对密度波 (PDW) [118]. 如何解释这一强

磁场相, 以及 FFLO 态是否存在, 都是理论和实验研究的热点问题.

此外, $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ 中的超导行为最近几年也引起了众多关注 [82,119,120]: $\text{Ce}^{3+}(4f^1)$ 和 $\text{Yb}^{3+}(4f^{13})$ 上分别有一个电子和一个空穴, Yb 部分替代 Ce 后两种离子如何相互作用, 对重电子态和超导态会产生什么影响, 都值得深入研究.

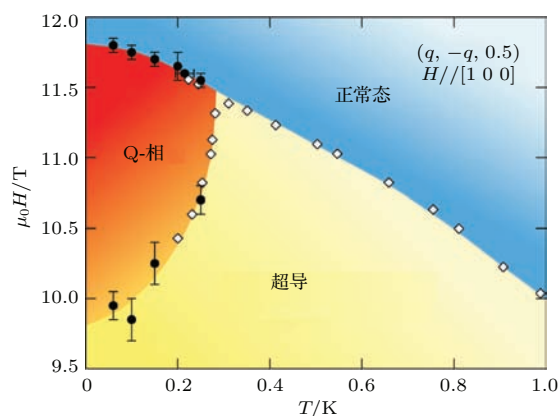

 图6 CeCoIn_5 的磁场-温度相图 [116]

 Fig. 6. Magnetic field-temperature phase diagram of CeCoIn_5 [116].

与以上两种材料略有不同, 同属 Ce-115 家族的 CeIrIn₅ 虽然有相同的晶体结构, 但 T_c 却只有 0.4 K^[121], 有可能是受到了 Ir 上的强自旋-轨道耦合效应的影响^[122]. 与 CeCoIn₅ 相似, CeIrIn₅ 在常压下无磁性长程序, 用 Rh 部分替代 Ir 会抑制其超导态^[32], 但是随后会出现一个新的超导相, 继续增加 Rh 的浓度则会出现反铁磁与超导的共存区. 早期认为 CeIrIn₅ 中超导可能由价态涨落引起^[123], 最近实验上利用 Hg, Sn, Pt, Cd 等掺杂研究发现 CeIrIn₅ 中的超导态位于反铁磁边界上, 其电子配对可能起源于反铁磁涨落^[83,124].

Ce-218 体系目前只有 Ce₂RhIn₈, Ce₂CoIn₈ 和 Ce₂PdIn₈ 三个超导材料. 其中 Ce₂CoIn₈ ($T_c = 0.4$ K)^[39] 和 Ce₂PdIn₈ ($T_c = 0.68$ K)^[2,125] 是常压超导体, 实验上没有发现明显的竞争序, 但是 Ce₂RhIn₈ 在常压下为反铁磁, 压力诱导下出现超导 (2.3 GPa 时 $T_c = 2.0$ K)^[37], 在一定压力范围内与反铁磁共存, 因此这一类材料中的超导可能也是起源于反铁磁自旋涨落. Ce₂PdIn₈ 在 T_c 以上具有与类似 CeCoIn₅ 的非费米液体行为^[126], T_c 以下 NQR 实验^[38] 显示 $1/T_1 \propto T^3$, 表明超导能隙具有线节点, 与 CeCoIn₅ 一致. 这一材料在强磁场下是否也会出

现和 CeCoIn₅ 中类似的 Q 相, 还需要进一步的实验观测.

Ce₃PdIn₁₁ 是最近新发现的重费米子超导材料^[42], 比热测量显示低温下有两个反铁磁转变: 非公度反铁磁转变 (1.63 K) 和公度反铁磁转变 (1.49 K); 超导出现在反铁磁相内, $T_c = 0.42$ K. 分析表明, 4f 电子有可能同时参与了反铁磁长程序与超导配对, 具有局域和巡游的双重特征.

2.1.3 Ce 基反铁磁非中心对称超导体: CePt₃Si, CeMX₃ 系列

如图 7 中插图显示的晶体结构所示, 这类材料的结构缺乏反演中心, 因而理论预言超导配对为非常规的、自旋单态和三重态的混合, 是近年来非常规超导研究的热点之一^[127]. Ce 基非中心对称超导体主要有^[127] CePt₃Si, CeRhSi₃, CeIrSi₃ 和 CeCoGe₃. CePt₃Si 在常压下同时表现出超导和反铁磁, 相图如图 8 (a) 所示^[128]; CeMX₃ 系列只在外加压力下出现超导, 图 8 (b) 为 CeIrSi₃ 的压力-温度相图^[44], 超导位于反铁磁相的边界. 这几种材料都有非常大的上临界场, 远远超过了相应的 Pauli 极限^[2,127].

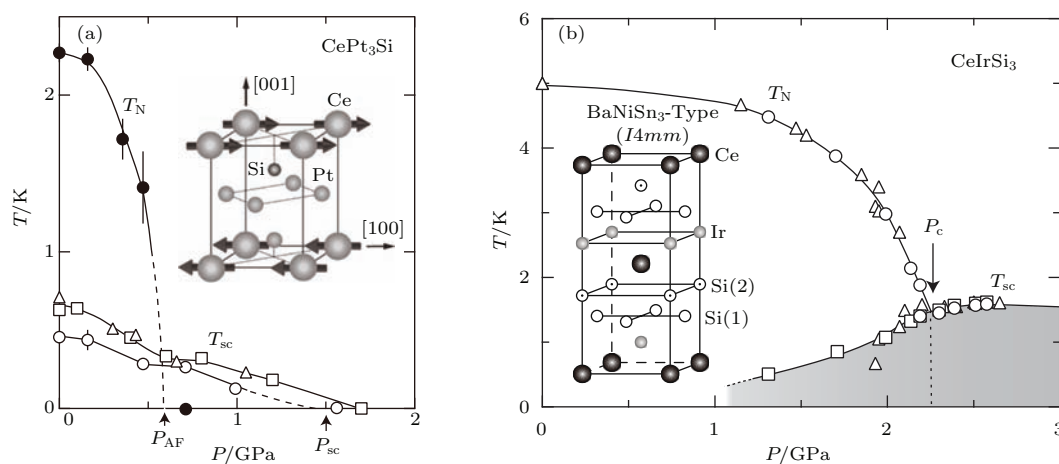


图 7 (a) CePt₃Si 和 (b) CeIrSi₃ 的压力-温度相图和晶体结构^[44,128]

Fig. 7. Temperature-pressure phase diagrams and crystal structure of (a) CePt₃Si and (b) CeIrSi₃^[44,128].

2.1.4 其他 Ce 基反铁磁超导体: CeNiGe₃, Ce₂Ni₃Ge₅, CePd₅Al₂

CeNiGe₃, Ce₂Ni₃Ge₅ 和 CePd₅Al₂ 的超导都出现在反铁磁边界处^[47-49], 其基本性质见表 1. 由于篇幅所限, 这里不再作详细介绍, 具体细节可参考文献^[1,2].

2.1.5 Yb 基反铁磁超导体: YbRh₂Si₂

YbRh₂Si₂ 常压为反铁磁体 ($T_N = 0.07$ K), 在很小磁场下反铁磁被抑制, 呈现独特的局域量子临界行为^[129,130]. 最近实验发现^[50], YbRh₂Si₂ 在 2 mK 以下出现超导. 有人猜测其超导配对源自原子核自旋的磁性量子涨落^[50].

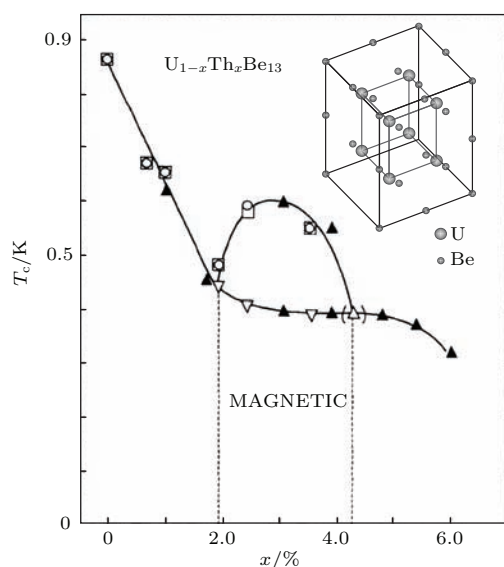


图8 $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ 中 T_c 随掺杂浓度 x 变化图 ($2\% < x < 4\%$ 时体系在低温下存在两个超导转变^[53], 插图是 UBe_{13} 的晶体结构)

Fig. 8. T_c as a function of Th-concentration x , for $U_{1-x}Th_xBe_{13}$. There exist two SC phases for $2\% < x < 4\%$ ^[53]. The inset shows the crystal structure of UBe_{13} .

2.1.6 U 基反铁磁超导体: UM_2Al_3 , UPt_3 , UBe_{13} , U_6Fe

UM_2Al_3 体系中重费米子超导包括 UPd_2Al_3 ($T_N = 14$ K, $T_c = 2.0$ K)^[51] 和 UNi_2Al_3 ($T_N = 4.6$ K, $T_c = 1.06$ K)^[52], 实验显示超导与反铁磁共存^[51,52], 其中 5f 电子同时表现出局域和巡游双重属性^[1,131]. 这两种材料虽然晶体结构相同, 但却具有不同的超导配对对称性. 转角磁热输运测量^[132] 和隧穿谱^[133] 表明 UPd_2Al_3 为自旋单态 d 波超导, T_c 以下自旋-晶格弛豫率 $1/T_1 \propto T^3$ ^[134], 同时热导呈现幂数温度依赖行为^[135], 能隙具有线节点结构. 而在 UNi_2Al_3 中, NMR 奈特位移测量^[136] 证明其超导为自旋三重态. 晶体场效应对这类超导体可能有着重要影响^[137,138].

UBe_{13} 常压下的超导转变温度为 0.95 K^[15]. 早期的比热^[90] 和穿透深度^[91] 测量推断超导为 p 波对称性, 其能隙具有点节点, 但 NMR^[92] 和超声衰减^[93] 实验却认为超导能隙为线节点. 最近磁场下的转角比热测量^[87] 显示 UBe_{13} 在弱磁场环境 (~ 1 T) 下, $T < T_c$ 时比热 $C(H)/T \propto H$, 并且与磁场方向无关, 因而能隙上不应该有节点; 同时强磁场环境 ($\sim 2-4$ T) 下比热随磁场方向各向异性行为可以用三能带各向同性能隙模型解释^[87].

利用 Th 替代 U, 当 Th 的浓度为 $2\% < x < 4\%$ 时, 低温比热测量^[139] 显示有两个超导转变, 如图 8 所示^[53], 其中低温超导相具有弱磁性的特征, 超导与磁的关系有待更多实验研究. U_6Fe 研究较少, 我们不再具体介绍.

UPt_3 由于其独特的超导对称性和复杂相图一直是该领域的研究热点^[140], 其正常态呈现重费米液体行为 ($\gamma = 440$ mJ·mol⁻¹·K⁻²), 在 0.53 K 和 0.48 K 处有两个超导转变^[141], 中子散射实验^[54] 表明 5 K 以下为公度反铁磁序, 但是 NMR 实验^[142] 显示超导为自旋三重态, Pd 掺杂研究表明此超导相可能源自低温下的铁磁自旋涨落^[143]. 图 9 (b) 为外加磁场下的相图^[144], 其中三个超导区域分别具有不同的能隙结构, 压力下的测量^[145] 表明多个超导相的存在可能与反铁磁的耦合^[55] 有关. 其中 B 相的超导对称性目前还存在争议^[146]: 大量实验支持奇宇称 f 波配对 (E_{2u} 对称性)^[147-150], 也有实验认为超导具有偶宇称 d 波结构 (E_{1g} 对称性)^[140], 最近还有人提出了符合 E_{1u} 对称性的奇宇称 f 波模型^[151,152]. 这几种理论在解释实验上都存在一定的局限性. 前两种观点中的超导态具有手征性, 与 Josephson 隧穿^[153] 和极向 Kerr 效应^[84] 的实验结果一致. UPt_3 中的超导态或许会具有某种拓扑性质, 值得深入研究^[154].

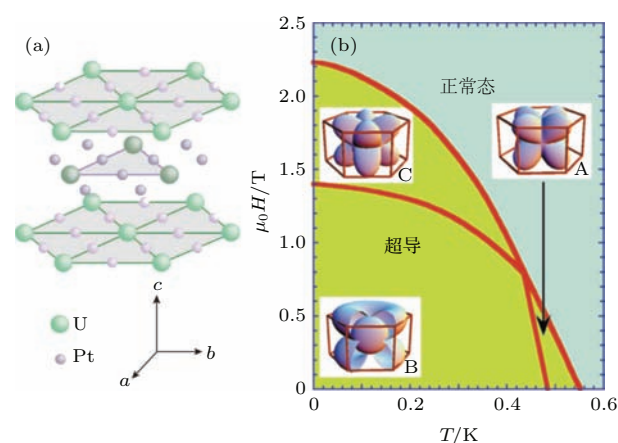


图9 (a) UPt_3 的晶体结构; (b) 磁场-温度相图 (其中 A, B, C 三个超导相具有不同的能隙结构, 图中给出了基于 E_{2u} 对称性的能隙结构示意图^[144])

Fig. 9. (a) Crystal structure and (b) magnetic field-temperature phase diagram of UPt_3 . A, B, C represent three SC phases with different gap structures. The insets of (b) illustrates the gap structures with E_{2u} symmetry^[144].

2.2 超导与铁磁序

目前发现的铁磁性重费米子超导体主要是U基材料: UGe_2 , URhGe , UCoGe , UIr 和 U_2PtC_2 . 其中 UGe_2 和 URhGe 中超导出现在铁磁相内部, 两者共存^[56,57]; UCoGe 和 UIr 中超导出现在铁磁相的边界^[58–60]. 这类材料一般具有很大的上临界场 H_{c2} (超过了Pauli极限), 并且居里温度 T_C 高于超导转变温度 T_c ^[155].

2.2.1 UGe_2 , URhGe , UCoGe

图10是 UGe_2 的晶体结构和压力-温度相图^[156,157], 低温下存在两个铁磁相: FM1(小磁矩相)和FM2(大磁矩相). 低温下, 铁磁相被抑制; $p \sim 1.2$ GPa时FM1通过一阶相变进入到FM2相, 超导转变温度的最大值为0.8 K^[156]; $p \sim 1.6$ GPa时FM1被完全抑制, 超导态同时消失. 从相图看, 超导完全处于铁磁相内部, 依赖于铁磁相的存在. 理论预言 UGe_2 中的超导为奇宇称等自旋 (odd-parity equal-spin) 的三重态配对^[1].

URhGe 的超导相 ($T_c \approx 0.3$ K) 也出现在铁磁相中^[57], 但与 UGe_2 不同, 其居里温度随外加压力的增大而上升, 超导态在 ~ 4 GPa处消失. 图11(a)是 URhGe 的磁场-温度相图^[157], 随着磁

场增加, 超导先被抑制, 在强磁场下可能受到铁磁量子临界涨落的影响, 又出现了一个新的超导相.

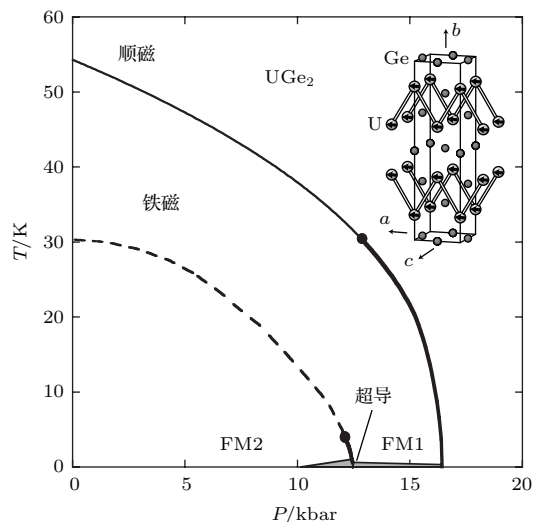


图10 UGe_2 的压力-温度相图 (FM1, FM2为两种不同的铁磁态. 相图中粗实线表示一阶相变, 细实线表示二阶相变, 虚线为过渡, 阴影区域为超导态, 插图为 UGe_2 的晶体结构^[156,157])

Fig. 10. Pressure-temperature phase diagram of UGe_2 . FM1 and FM2 denote two different ferromagnetic phases. Thick lines indicate a first order phase transition, the thin line indicates a second order transition, the dashed line indicates a crossover, and the shadow area indicates the SC dome. The inset gives the crystal structure of UGe_2 ^[156,157].

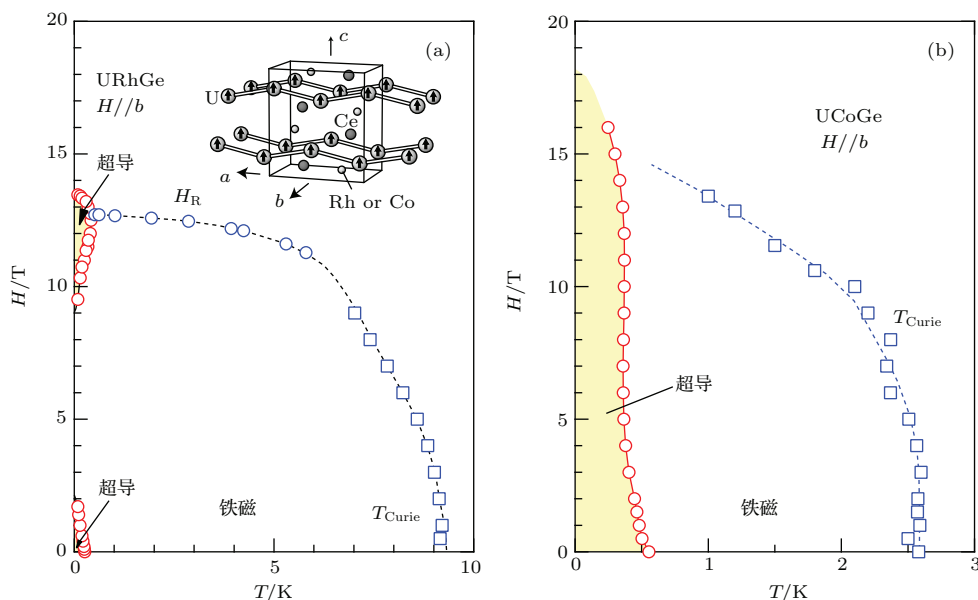


图11 (a) URhGe 和 (b) UCoGe 的磁场-温度实验相图与晶体结构 (其中 H_R 是由电阻率 $\rho(H)$ 峰值估计的临界磁场, T_{Curie} 是铁磁转变温度^[157])

Fig. 11. Magnetic field-temperature phase diagram and crystal structure of (a) URhGe and (b) UCoGe . H_R is estimated from the maximum of $\rho(H)$, and T_{Curie} is the Curie temperature for the FM phase^[157].

图 11 (b) 是 UCoGe 的磁场-温度相图^[157], 与 URhGe 不同, 低场与强场的超导态发生重叠. 在外加压力下 ($p < p_c = 1.4$ GPa), UCoGe 中的超导相 ($T_c \approx 0.6$ K) 与弱巡游铁磁序共存^[58]. 极低温下的上临界场^[158] 在 a 轴和 b 轴方向非常接近 ($H_{c2}^a(0) \approx H_{c2}^b(0) \approx 5$ T), 超出了 Pauli 极限 ($H_{c2}^{\text{Pauli}} \approx 1.84T_c \approx 1.5$ T), 并且远大于 c 轴方向 ($H_{c2}^c(0) \approx 0.5$ T), 支持等自旋三重态的超导配对. 中子散射实验^[159] 表明 c 轴方向为超导能隙的节点方向. 转角 NMR 实验^[160] 和 Meissner 效应实验^[161] 显示 UCoGe 中的超导电子配对可能来源于纵向铁磁涨落.

2.2.2 UIr

UIr 是非中心对称的重费米子超导体, 其结构和压力-温度相图如图 12 所示^[162], 在压力下有三个不同的铁磁相 (FM1, FM2, FM3), 超导出现在 FM3 的边界^[60]. 实验认为 FM1 和 FM3 是 Ising 铁磁相^[162,1], 与超导相的关系还有待进一步研究.

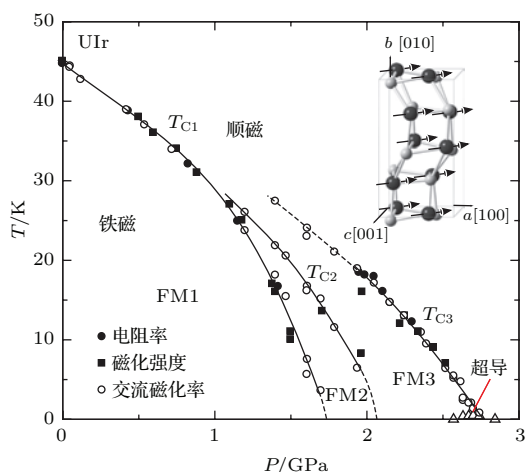


图 12 UIr 的和压力-温度相图与晶体结构 (低温下 UIr 有三个铁磁相 (FM1, FM2, FM3), 超导 (SC) 出现在 FM3 的边界处^[162])

Fig. 12. Pressure-temperature phase diagram and crystal structure of UIr. FM1, FM2, FM3 denote three different FM phases; SC occurs at the border of FM3^[162].

2.2.3 U₂PtC₂

U₂PtC₂ 的超导转变温度为 1.47 K^[163], 具有较大的上临界场 ($H_{c2}^c(0) \approx 7.8$ T, $H_{c2}^{ab}(0) \approx 9.2$ T)^[61], 远高于 Pauli 极限, 低温下自旋-晶格弛豫率具有明显的铁磁性特征, T_c 以下奈特位移不随温度变化, 因此超导为自旋三重态配对, 具体细节有待更多的实验研究.

2.3 超导与其他竞争序

这类材料包括 URu₂Si₂ (隐藏序), Pr 基超导体 (PrOs₄Sb₁₂ 和 PrT₂X₂₀ 体系; 电四极矩序), 以及尚未发现明显竞争序的 Pu 基 (Pu-115 系列), Np 基 (NpPd₅Al₂) 和 Yb 基 (β -YbAlB₄) 超导材料.

2.3.1 URu₂Si₂

URu₂Si₂ 在 $T_0 = 17.5$ K 有一个明显的相变, 超导出现在更低温度下 ($T_c = 1.53$ K)^[2,17], 图 13 (a) 给出了比热的实验数据^[17]. T_0 以下有序态的破缺对称性及其对应的序参量迄今无法确定, 因此被称作“隐藏序”, 多年来一直是理论和实验研究的热点^[164]. 图 13 (b) 为实验测得的压力-温度相图^[165], 在 T_0 以上 URu₂Si₂ 表现出重费米液体行为, 在低温下加压, 隐藏序经过一阶相变进入到反铁磁相, 超导只存在于隐藏序内, 两者共存^[62,63]. 低温比热^[166] 和自旋-晶格弛豫率^[167] 测量表明

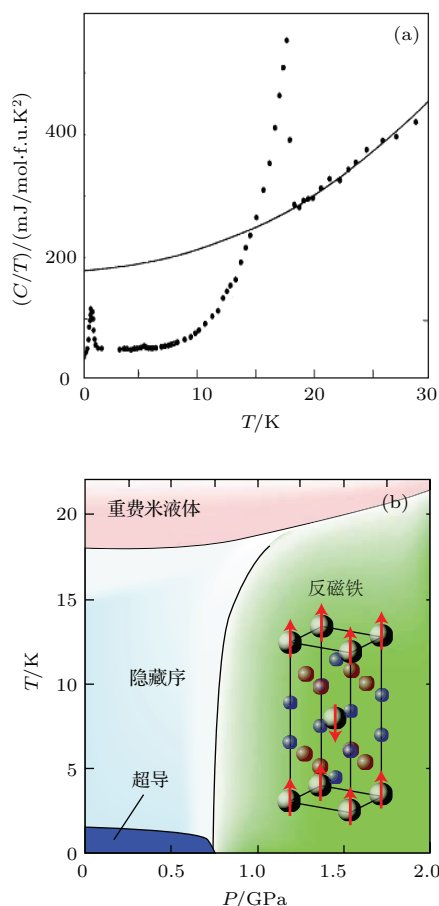


图 13 (a) URu₂Si₂ 的比热系数随温度的变化^[17]; (b) 压力-温度相图^[165]

Fig. 13. (a) Specific heat coefficient as a function of temperature for URu₂Si₂^[17]; (b) temperature-pressure phase diagram of URu₂Si₂^[165].

URu₂Si₂ 的低温超导能隙具有线节点, 理论上认为可能是两能带手征d波配对. 最近的极向Kerr效应^[85]和巨热磁响应(colossal thermomagnetic response)等^[168]实验都显示超导态破缺了时间反演对称性, 但是隐藏序是否也存在时间反演对称性破缺目前尚存争议^[164], 有待更多的实验研究.

2.3.2 Pr 基电四极矩序材料: PrOs₄Sb₁₂, PrX₂M₂₀ 系列

由于晶体场效应, 这类材料中的Pr通常具有非磁性的non-Kramer基态, 超导通常认为与Pr离子上f电子的电四极矩涨落有关^[65,66].

PrOs₄Sb₁₂ 为稀土金属填充的方钴矿结构(skutterudite), 是最早发现的Pr基重费米子超导体($T_c = 1.85$ K)^[64]. 图14为其磁场-温度相图^[65], 其中强磁场诱导出现的有序相(FIOP)具有反铁电四极矩序的特征, 并且超导态存在时间反演对称性破缺. 由于超导处在反铁电四极矩量子临界点附近, 一般认为电子配对源于电四极矩涨落.

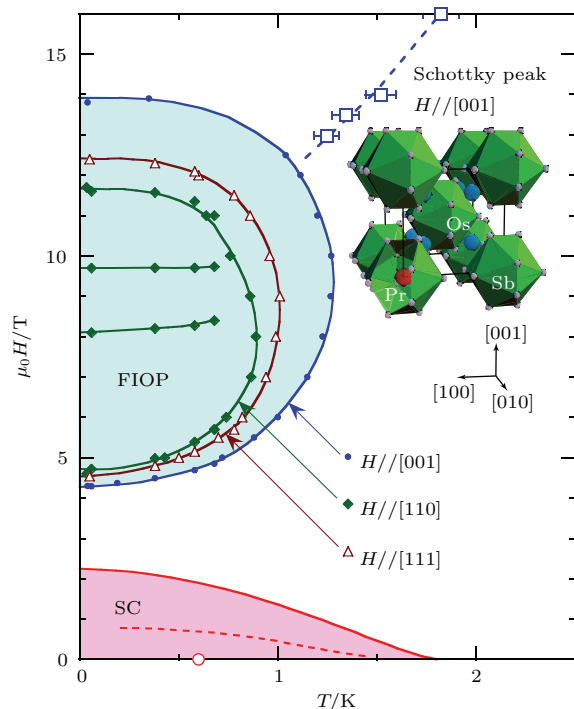


图14 PrOs₄Sb₁₂ 的磁场-温度相图和晶体结构(相图中FIOP表示磁场诱导的有序态, 实验显示其具有反铁电四极矩序的特征^[65])

Fig. 14. Magnetic field-temperature phase diagram and crystal structure of PrOs₄Sb₁₂. FIOP denotes a field-induced ordered phase, which experiment suggests being of antiferroquadrupolar order^[65].

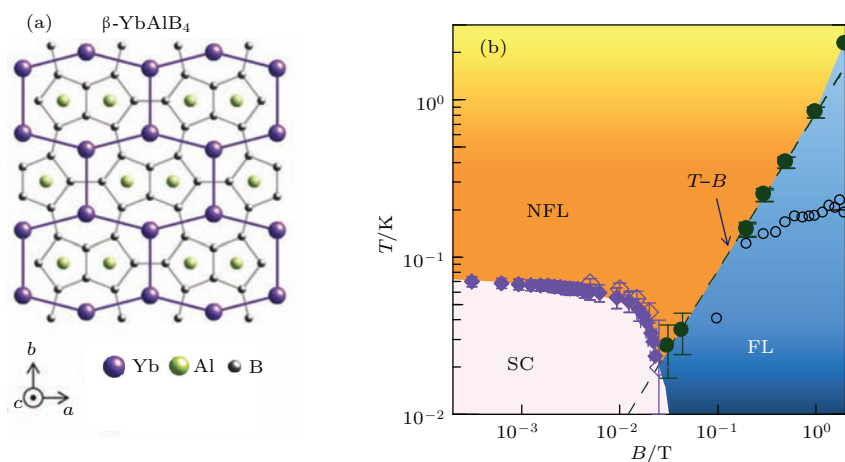
PrT₂X₂₀ 是近几年新发现的重费米子体系^[66–68], T 为过渡族金属(Ti, V, Ir, Rh等), X 为普通金属(Al, Zn等), 目前确认为重费米子超导体的有PrTi₂Al₂₀ ($T_c = 0.2$ K)^[67]和PrV₂Al₂₀ ($T_c = 0.05$ K)^[68]. 这一体系具有非磁性基态, 低温下由于轨道自由度的影响导致了许多新奇现象^[68], 如电四极矩序, 多通道Kondo效应等. 两种材料的电四极矩序转变温度 T_Q 分别为2.0 K (PrTi₂Al₂₀)和0.6 K (PrV₂Al₂₀)^[66–68], 超导态都出现在电四极矩序内, 可能与电四极矩涨落有关^[66].

2.3.3 Pu-115 系列, NpPd₅Al₂, β -YbAlB₄

Pu-115 超导材料^[70,169] 目前有PuCoGa₅ ($T_c = 18.5$ K), PuRhGa₅ ($T_c = 8.7$ K), PuCoIn₅ ($T_c = 2.5$ K)和PuRhIn₅ ($T_c = 1.6$ K). 其中PuCoGa₅ 在目前所有的重费米子超导体中具有最高的 T_c ^[170]. NQR实验^[67,68] 结果显示 T_c 以下自旋-晶格弛豫率 $1/T_1 \propto T^3$, 表明超导能隙具有线节点结构. Pu-115体系结果与Ce-115体系晶体结构相似, 但是Pu具有多重价态($\text{Pu}^{4+} \rightarrow \text{Pu}^{6+}$), 因而Pu-115体系通常呈现出不同的物理性质. 早期研究^[71]发现PuCoGa₅在超导转变温度之上磁化率呈现居里-外斯行为, 低温下5f电子从局域磁矩的状态直接进入超导, 后来又有测量^[72]发现类似Pauli顺磁的行为, 目前认为是与Pu的多重价态性质有关^[169]. 此类材料中的超导配对机理可能与磁性涨落或Pu的价态涨落有关^[70,73].

NpPd₅Al₂在低温下并不表现出磁性特征, 超导出现在4.9 K^[74], 比热 $C(T) \propto T^3$, 表明超导能隙存在点节点. NpPd₅Al₂的正常态^[74]与CeCoIn₅有着相似的非费米液体行为, 其超导对称性还有待实验测量.

β -YbAlB₄中的超导转变温度约为80 mK^[75], 对晶体的质量要求很高($\text{RRR} > 100$), 图15为其晶体结构和磁场-温度相图^[171,76]. β -YbAlB₄正常态具有特殊的非费米液体行为^[75]: 低温下 $\Delta\rho(T) \propto T^{3/2}$, $\chi(T) \propto T^{-1/2}$, 外加很小磁场下即呈现费米液体行为, 被认为是无需外场调控即天然位于量子临界点附近^[76]. 超导的起源还有待进一步探索, 但是实验上发现改体系中存在很强的价态涨落^[172].

图 15 β -YbAlB₄ 的 (a) 晶体结构图和 (b) 磁场温度相图 [171,76]Fig. 15. (a) Crystal structure and (b) magnetic field-temperature phase diagram of β -YbAlB₄ [171,76].

3 重费米子超导的理论研究

3.1 重费米子超导理论简介

重费米子超导现象一经实验确认就很快引起了理论学家的兴趣. 1985年, Volovik 和 Gor'kov 等 [173] 基于群论方法对几种重费米子超导体的能隙对称性进行了分类, 对非常规超导对称性理论的系统论述参见 Sigrist 和 Ueda 的综述文章 [174]. 同年, Hirsch 等 [175] 在早期氦-3 超流理论研究 [176] 的基础上提出, 在较强的在位 (on-site) 库仑排斥相互作用下, 反铁磁自旋涨落可以诱导各向异性的单态配对; 在此基础上, Monod 等 [177], Scalapino 等 [178], 和 Miyake 等 [179] 三个小组逐渐建立起自旋涨落诱导超导配对的理论, 为随后的铜氧化物高温超导研究提供了理论准备 [180]. 1991年, Monthoux, Bakatsky 和 Pines [181] 基于自旋涨落的图像, 采用唯象方法, 结合实验测量的动力学磁化率, 解释了铜基超导的非常规 d 波配对和较高的超导转变温度; 随后 Monthoux 和 Lonzarich 推广了这一工作 [101,182,183], 发现准二维体系中反铁磁涨落诱导的 d 波超导具有更高的 T_c , 解释了从 CeIn₃ (~ 0.4 K) 到 CeMIn₅ (~ 2.3 K) 的 T_c 变化, 还预言了具有自旋-轨道耦合或磁各向异性的巡游铁磁系统中有更大机会出现自旋三重态配对, 刺激了 UGe₂ 等铁磁性材料中超导的发现 [56]. 最近, Nishiyama 等 [184] 也基于以上方法研究了 CeCu₂Si₂ 和 CeIrIn₅ 中的超导态, 发现费米面嵌套有助于提高超导转变温度.

但是如前所述, 许多重费米子金属 (如 CeCu_{6-x}Au_x, YbRh₂Si₂, CeRhIn₅ 等 [129]) 表现出不同于自旋密度波 (SDW) 图像 [185–187] (如 CeCu₂Si₂ 等 [130]) 的非常规的量子临界涨落行为, 这些新型的量子临界涨落能否诱导超导, 是一个非常有趣的理论问题. 例如在 YbRh₂Si₂ 中, Si 等 [188,189] 提出了所谓的局域量子临界理论, 认为在靠近临界点时, 不但反铁磁相被抑制, 局域自旋的 Kondo 屏蔽也同时消失, 从而其低能激发表现为实空间局域的量子涨落; 他们最近研究发现在局域量子临界点附近, 单态配对的关联强度会得到明显增强 [190]. 为了解释 CeCu₂Si₂ 和 CeCu₂Ge₂ [191] 中高压下的价态转变和超导相, Miyake 等 [192] 考虑了 f 电子与导带电子之间的库仑相互作用, 发现可以诱导 Ce 的价态转变; 在此基础上, 他们进而发展了价态涨落诱导的超导配对理论 [193–196], 但该理论能否解释 CeCu₂Si₂ 的高压超导相 [78,197] 还有待更多理论和实验研究. 而在 UPd₂Al₃ 中, McHale 等 [198] 提出 $5f$ 电子可以通过交换磁激子 (不同晶体场态之间形成的集体激发) 形成配对. 针对 PrOs₄Sb₁₂, Thalmeier 等 [199,200] 则提出了电四极矩激子 (晶体场集体激发) 诱导的超导配对机理, 并得到了最近的缪子自旋弛豫 (μ SR) 实验 [201,202] 的支撑. 为了解释 NpPd₅Al₂ 中实验发现的 f 电子从局域磁矩直接进入超导 [74], Flint 和 Coleman 等 [203] 提出复合配对 (composite pairing) 理论 [204,205], 认为局域自旋与导带电子对直接耦合形成束缚态发生超导凝聚, 这一理论也有可能为 Ce_{1-x}Yb_xCoIn₅ 中超导随掺杂的变化给出

解释^[206]. 除此之外, 还有分数化(fractionalized)超导理论^[207,208], 短程反铁磁涨落诱导超导配对的理论等^[209–212]等, 限于篇幅, 我们不再一一具体介绍.

针对重费米子的数值计算近年来也有不少发展. 与材料紧密结合的第一性原理计算, 为理解实验观测到的能带、费米面等性质提供了重要的帮助^[213–216], 强关联数值模拟方法如密度矩阵重整化群(DMRG)^[217,218], 变分蒙特卡罗(QMC)^[219,220], 动力学平均场理论(DMFT)^[221], 团簇动力学近似(DCA)等^[222]在重费米子超导现象的研究中也已有不少尝试, 但是如何将具体材料与f电子的强关联行为结合起来, 深入理解重费米子超导与各种竞争序之间的关系, 目前仍存在很大困难.

考虑到强关联f电子的局域和巡游的二重性, Yang和Pines等^[223–226]近年来发展了重费米子的二流体理论, 并应用于重费米子超导态的研究. 以Ce-115为例, 借助于二流体唯象分析^[226–228], 他们发现NMR自旋-晶格弛豫率中隐藏着重电子的量子临界涨落, 从而支持该类材料中自旋涨落诱导超导配对的理论图像. 在此基础上, 他们推广了Monthoux等的工作^[181], 提出了重费米子超导转变温度的类BCS公式, 结合重费米子二流体理论定量解释了Ce-115等材料中超导 T_c 随压力或掺杂的穹顶(dome)结构及反铁磁的演化. 接下来, 我们将简要介绍相关的研究工作.

3.2 二流体理论简介

在重费米子材料中, f电子在高温下处于局域状态, 在相干温度 T^* 以下开始与导带电子发生集体杂化, 随温度降低逐渐由局域磁矩转化为巡游重电子^[229,230]. 这一渐进的转变过程可以唯象地描述为两种共存的流体(如图16所示): 一种是由集体杂化产生的巡游重电子, 称为Kondo液体(权重为 $f(T)$), 另一种是由尚未杂化的f电子局域磁矩形成的自旋液体(权重为 $1 - f(T)$). 基于实验分析, $f(T)$ 为温度的普适函数^[224]:

$$f(T) = f_0 (1 - T/T^*)^{3/2}, \quad (1)$$

f_0 刻画f电子与导带电子之间发生集体杂化的效率. 这一唯象的二流体图像系统地解释了重费米子材料中的众多反常行为^[225,231], 定量解释了磁熵、

比热、自旋-晶格弛豫率、奈特位移、霍尔系数等物理量随温度的演化.

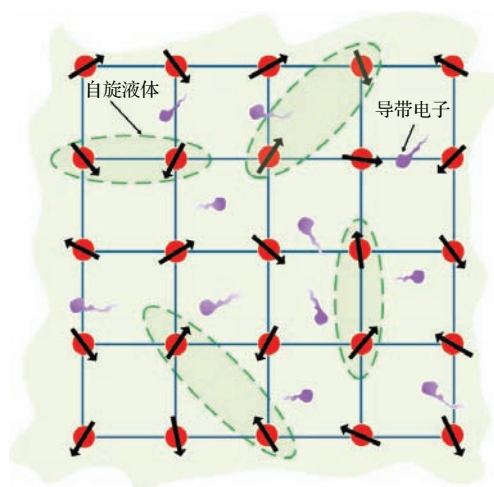


图16 重费米子二维结构示意图

Fig. 16. Schematic plot of the 2D structure for heavy fermion materials.

在这一图像下, 体系的低温有序态来源于两种流体的相互竞争及其不稳定性: 自旋液体的不稳定性可能会导致局域反铁磁或其他磁性序, 而重电子的不稳定性则会导致超导、巡游磁性序等奇异量子态. 由此, 二流体模型自然地解释了Ce-115等材料中的超导和反铁磁相的微观共存, 并预言了图17所示的相图^[227], 与实验基本符合. 这一相图的基本内容可概括为^[225,232]:

(i) $f_0 > 1$ 时, 杂化较强, 在低温下所有的f电子都能通过集体杂化退局域化, 此时费米面包含了所有的f电子, 完全退局域化温度 T_L 为

$$T_L(p) = T^*(p) [1 - f_0(p)]^{-2/3}. \quad (2)$$

T_L 以下, 自旋液体消失, 只存在重电子Kondo液体, 由于临界自旋涨落的影响, 只在更低的温度 $T_{FL} (< T_L)$ 才表现出Landau费米液体的行为.

(ii) $f_0 < 1$ 时, 杂化较弱, 即使在零温下f电子也不能完全杂化, 未参与杂化的f电子在低温下(T_N 以下)有序排列形成反铁磁序, 与剩余的Kondo液体共存. 因而即使在反铁磁相内f电子也可以有较大的比热系数, 并形成超导.

(iii) $f_0 = 1$ 处, 退局域温度 T_L 与反铁磁转变温度 T_N 都为零, 此处对应反铁磁量子临界点, 且费米面发生突变(图17中的 p_{QC}). 在临界点附近, 磁性涨落可能诱导重电子配对形成超导.

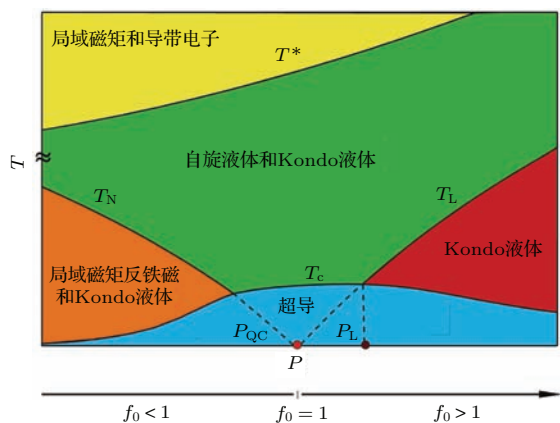


图 17 重费米子超导的二流体相图 (压强调节杂化效率 f_0 ; T^* 和 T_L 分别表示相干温度和退局域化温度, 临界压强 p_{QC} 标记了磁性量子临界点, p_L 处 T_L 和 T_c 相交, 对应 T_c 的最大值 [227])

Fig. 17. Predicted phase diagram for heavy-fermion superconductors in the two-fluid model. Pressure provides a tuning of the hybridization effectiveness f_0 ; T^* and T_L mark the coherence temperature and the delocalization temperature, respectively. p_{QC} is the magnetic quantum critical point, and p_L denotes the intersection of T_L and T_c , where T_c has its maximum value [227].

3.3 重电子的演化与量子临界涨落

二流体理论预言, T^* 之下出现的重电子的态密度遵循普适的标度律:

$$\rho(T) \propto f_0 \left(1 - \frac{T}{T^*}\right)^{3/2} \left(1 + \ln \frac{T^*}{T}\right), \quad (3)$$

其中 $1 + \ln(T^*/T)$ 源自重电子的有效质量. 这一普适的温度演化规律最明显的体现是 NMR 实验中的奈特位移反常.

在二流体理论中, 磁化率和奈特位移可以写成两部分之和 [224, 226]:

$$\chi = f(T)\chi_{KL} + [1 - f(T)]\chi_{SL} \quad (4)$$

和

$$K - K_0 = Af(T)\chi_{KL} + B[1 - f(T)]\chi_{SL}, \quad (5)$$

其中 χ_{KL} 是 Kondo 液体的磁化率, χ_{SL} 是自旋液体的磁化率, A 和 B 是两种流体与核自旋的超精细耦合系数. 由于 T^* 以上 f 电子全部为孤立的局域磁矩, 奈特位移与磁化率满足线性关系

$$K = K_0 + B\chi. \quad (6)$$

在 T^* 以下, 重电子的出现引入了新的分量, 使得 K 和 χ 偏离了 (6) 式中的线性关系, 偏离的大小即为

奈特位移反常

$$K_{\text{anom}} = K - K_0 - B\chi = (A - B)f(T)\chi_{KL}. \quad (7)$$

可见, 奈特位移反常正比于巡游重电子对磁化率 (亦即态密度) 的贡献. 以 CeCoIn_5 为例 (图 18 (a)) [226], 在 T_c 以上, 不同核处测量的 K_{anom} 完全一致, 符合二流体理论预言的态密度普适公式; 而在 T_c 之下, 奈特位移反常符合 BCS 理论对 d 波超导的预期, 支持超导源自二流体中 Kondo 液体的配对凝聚.

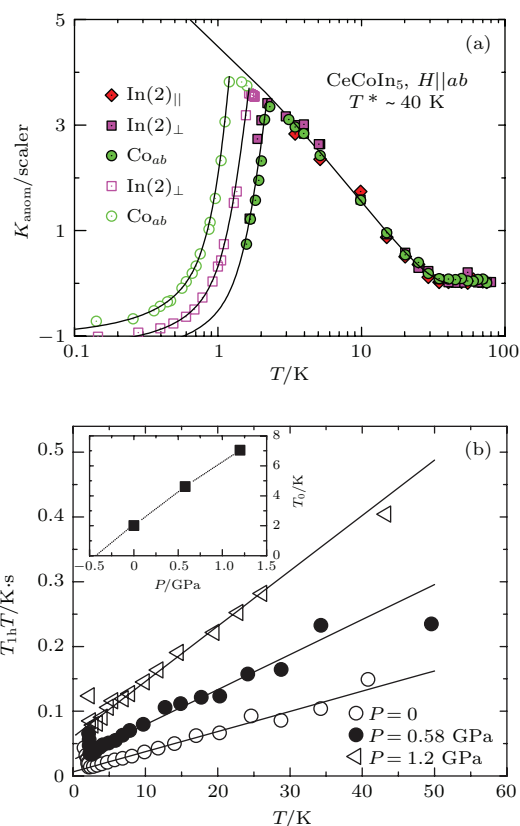


图 18 (a) CeCoIn_5 中不同核上 (对应不同测量磁场) 奈特位移反常 K_{anom} 随温度的变化 (实线为理论拟合); (b) CeCoIn_5 在不同压力下的 $T_1^{\text{KL}}T$ 随温度演化的实验分析结果 (点) 和理论拟合 (实线), 插图给出了 T_0 随压力的变化 [226]

Fig. 18. (a) The Knight shift anomaly measured at different nuclei and magnetic fields for CeCoIn_5 . The solid lines are theoretical fit. (b) Comparison of the predicted (solid lines) and experimental $T_1^{\text{KL}}T$ as a function of temperature for CeCoIn_5 at different pressures. The inset plots the derived T_0 as a function of pressure [226].

核磁共振实验中的自旋-晶格弛豫率为理解体系中的自旋涨落提供了重要信息. 二流体理论中, T^* 以下的自旋-晶格弛豫率也具有二分量的形

式 [226]

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1 - f(T)}{T_1^{\text{SL}}} + \frac{f(T)}{T_1^{\text{KL}}}, \quad (8)$$

其中 $1/T_1^{\text{SL}}$ 和 $1/T_1^{\text{KL}}$ 是局域自旋液体和巡游 Kondo 液体的内禀自旋-晶格弛豫率 (假设与温度无关). 分析表明 (如图 18 (b) 所示 [226]), 重电子的贡献在 T^* 以下满足 $T_1^{\text{KL}} T \propto (T + T_0)$, 为典型的二维磁性量子临界涨落, 与铜基超导类似 [233]. 其中 T_0 是常数, 反映了体系偏离磁性量子临界点的距离.

以上二流体分析表明 CeCoIn₅ 中的超导源自重电子 Kondo 液体在自身量子临界涨落下诱导的配对, 因而超导转变温度 T_c 与决定重电子产生的相干温度 T^* 之间可能存在关联. 对十多种重费米子材料的分析发现, T^* 源自近邻 f 电子磁矩之间的交换相互作用 J_{ex} [223]. 图 19 对比了二十多种铜基、铁基和重费米子超导材料的 T_c 与 J_{ex} , 发现两者之间确实存在近似的关联 [234], 因而这些材料中磁性涨落可能确实对超导配对起着诱导作用, T^* 是决定重费米子超导 T_c 的重要温标.

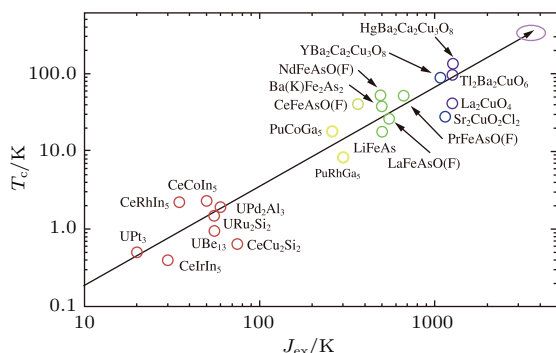


图 19 一些重费米子、铜氧化物和铁基超导材料中超导转变温度 T_c 和反铁磁交换作用强度 J_{ex} 的比较, 直线示意两者之间存在关联 [234]

Fig. 19. Comparison of the superconducting transition temperature, T_c , and the AFM exchange interaction, J_{ex} for a number of heavy fermion, cuprates and iron-pnictides superconductors. The arrow is a guide showing a connection between the two quantities for all these materials [234].

3.4 重费米子超导与反铁磁的二流体唯象理论

为了理解反铁磁自旋涨落诱导的重电子配对, 我们推广了 Pines 等提出的铜氧化物超导模型, 假设引起超导配对的有效吸引相互作用为

$$V(\mathbf{q}, \omega) = g^2 \chi'(\mathbf{q}, \omega), \quad (9)$$

其中 g 是自旋涨落与准粒子的耦合强度, $\chi'(\mathbf{q}, \omega)$ 是动力学磁化率的实部, 具有 Millis-Monien-Pines (MMP) 形式 [235]

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\chi_{\mathbf{Q}}}{1 - (\mathbf{q} - \mathbf{Q})^2 \xi^2 - i \frac{\omega}{\omega_{\text{SF}}}}, \quad (10)$$

其中 $\mathbf{Q}$ 是反铁磁涨落的波矢, $\chi_{\mathbf{Q}}$ 是 $\mathbf{Q}$ 处的磁化率, ξ 是反铁磁关联长度, ω_{SF} 是自旋涨落的特征能标. 计算发现重费米子超导 T_c 具有类似 BCS 公式的形式

$$T_c = \lambda_1 \omega_{\text{SF}} \left(\frac{\xi}{a} \right)^2 \exp \left[-\frac{1}{\lambda_2 g N_F(T_c)} \right], \quad (11)$$

其中 λ_1 和 λ_2 是量级为 1 的常数, $N_F(T_c)$ 为 T_c 处的准粒子态密度. 考虑到 T^* 起源于自旋交换相互作用, 决定了重电子的温度演化, 并且与 T_c 之间存在关联 (图 19), 可以假设自旋涨落特征能标 $(\xi/a)^2 \omega_{\text{SF}}$ 正比于最大 T_c 处的 T^* , 同时准粒子与自旋涨落的耦合系数 g 也正比于 T^* , 上式转化为

$$\begin{aligned} T_c(p) &= 0.14 T_m^* \exp \left[-\frac{1}{N_F(p, T_c) V(p)} \right] \\ &= 0.14 T_m^* \exp \left[-\frac{1}{\eta \kappa(p)} \right], \end{aligned} \quad (12)$$

其中 T_m^* 是对应 T_c 最大的压强 p_L 处的相干温度, η 衡量具体材料中自旋涨落诱导超导配对的强弱, $\kappa(p) = N_F(p, T_c) k_B T^*(p)$ 为无量纲的耦合强度, 系数 0.14 来自实验拟合. 上述公式中相干温度 $T^*(p)$ 可以通过电阻等实验测量获得, 重电子的态密度 $N_F(p, T)$ 满足 (3) 式中的普适温度演化关系, 其对数发散在不同超导区域具有不同的截断温度 (见图 17):

(i) 对 $f_0 > 1$ 且 $T < T_L$, f 电子完全退局域化, $f(T) = 1$, 截断温度为 T_L ;

(ii) 对 $f_0 < 1$ 且 $T < T_N$, 部分巡游重电子在反铁磁转变之上 T_0 处会重新局域化 [225, 236], 因而态密度的截断温度可以近似为 T_0 , 在这个区域, 反铁磁转变温度也可以通过二流体理论近似求得 [225]:

$$T_N(p) = T^*(p) [1 - f(T_N, p)]; \quad (13)$$

(iii) 在 $T > T_N$ 且 $T > T_L$ 区域 ($f_0 = 1$ 附近), 截断温度为 T_c , 需自洽求解.

图 20 给出了 CeCoIn₅ 和 CeRhIn₅ 两个材料中反铁磁和超导转变温度随压力或掺杂的理论和实验对比 [228]. 可以看到, 二流体理论对于两者均给出了定量正确的解释. 一般认为, 重费米子体系作为强关联电子系统, 其准粒子和量子临界自旋涨落

之间存在很强的耦合, 无法简单处理. 以上唯象分析表明, 有可能将强关联效应引起的f电子奇异行为与导致电子配对的量子临界涨落分开处理, 近似描述重费米子超导和反铁磁等竞争序的物理性质.

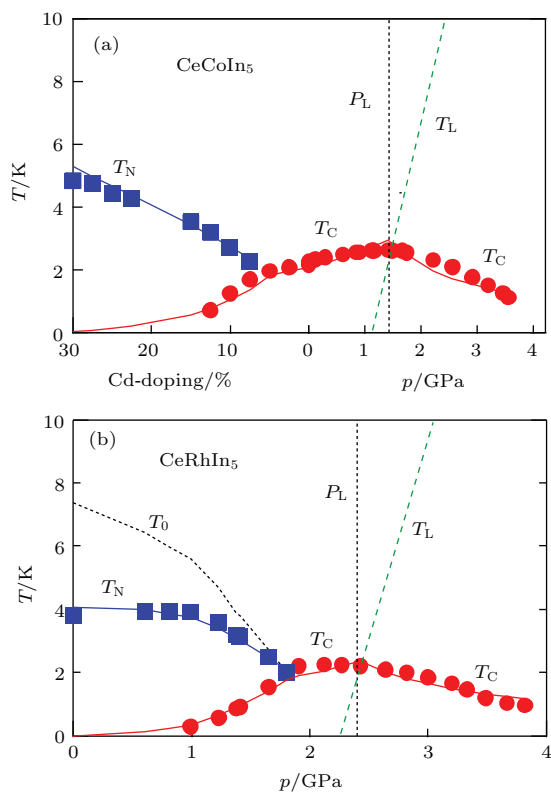


图20 (a) $\text{CeCo}(\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x)_5$ 和 CeCoIn_5 中 T_c 和 T_N 的实验值和理论值 (实线) 的比较; (b) CeRhIn_5 中 T_c 和 T_N 的实验值和理论值 (实线) 的比较 [228]

Fig. 20. Comparison of the experimental data and the theoretic predictions (solid lines) of T_c and T_N for (a) $\text{CeCo}(\text{In}_{1-x}\text{Cd}_x)_5$ and CeCoIn_5 , and (b) CeRhIn_5 [228].

基于自旋涨落理论的进一步计算表明, 重费米子超导转变温度 T_c 的大小取决于量子涨落谱与重电子费米面的匹配. 如本文第2章所述, 重费米子材料中存在着各种各样的奇异态, 超导往往出现在这些竞争态的边缘. 因此, 考虑到材料电子结构的不同, 结合二流体理论与实验发现的各种量子临界涨落行为 (如常规的SDW涨落 [185–187], 局域量子临界涨落 [188,189]、价态涨落 [195]、电四极矩涨落等 [198]), 或许有可能将以上分析推广到其他重费米子超导材料, 对重费米子超导进行较为系统的分类描述, 为理解超导与各种竞争序的相互竞争和相互影响提供一般性的理论框架.

4 结 论

由于篇幅与作者学识所限, 本文只简要介绍了部分重费米子超导材料中的超导和竞争序. 大多数的重费米子超导都与f电子自旋的磁性量子临界涨落有关 (如大部分Ce基超导), 少数重费米子超导体中的电子配对则可能来源于f电子的价态涨落 (如Pu基和Yb基超导), 电四极矩涨落 (如Pr基超导), 或其他更为复杂的情况 (如 URu_2Si_2 , UBe_{13}). 电子的自旋、轨道、电荷自由度对重费米子超导的出现都可能具有重要影响 [237], 因而研究多自由度的相互耦合, 以及由此导致的低温奇异量子态, 和相变附近的量子临界涨落, 是理解重费米子超导物理的关键. 二流体理论成功描述了f电子的局域和巡游二重性, 解释了Ce-115体系中超导与反铁磁相的微观共存, 目前看来是一个颇有潜力的理论方向.

重费米子超导的研究受到仪器条件、样品质量、测量精度等多方面的限制. 随着实验技术的进步和测量精度的提高, 各种实验手段 (如ARPES [215,238,239], STM [80,81], PCS [3,113], MBE [102]、压力等 [3]) 逐步应用于重费米子领域, 极大地推动了重费米子超导研究的发展, 改变着我们的传统认识 (如 UBe_{13} [87] 和 CeCu_2Si_2 [86] 中的超导能隙结构等). 新型重费米子超导材料的发现, 以及对超导和各种低温奇异态的研究, 极大地扩展了非常规超导的研究领域. 此外, 重费米子超导研究还揭示了一些影响 T_c 的重要因素 (如反铁磁耦合强度、结构各向异性、f电子波函数构型等 [240]), 也为理解非常规超导的机理, 探索和设计新的超导材料提供了重要的参考.

参考文献

- [1] Pfleiderer C 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 1551
- [2] White B D, Thompson J D, Maple M B 2015 *Physica C* **514** 246
- [3] Lu X 2013 *Physics* **42** 378 (in Chinese) [路欣 2013 物理 **42** 378]
- [4] Matthias B T, Suhl H, Corenzwit E 1958 *Phys. Rev. Lett.* **1** 92
- [5] Anderson P W 1959 *J. Phys. Chem. Solids* **11** 26
- [6] Abrikosov A A, Gor'kov L P 1961 *Sov. Phys. JETP* **12** 1243
- [7] Maple M B 1968 *Phys. Lett. A* **26** 513

- [8] Maple M B, Fertig W A, Mota A C, de Long L E, Wohlleben D, Titzgerald R 1972 *Solid State Commun.* **11** 829
- [9] Kondo J 1964 *Prog. Theor. Phys.* **32** 37
- [10] Zhang G M, Yu L 2007 *Physics* **36** 434 (in Chinese) [张广铭, 于禄 2007 物理 **36** 434]
- [11] Maple M B 2005 *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 222
- [12] Andres K, Graebner J E, Ott H R 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 1779
- [13] Steglich F, Aarts J, Bredl C D, Lieke W, Meschede D, Franz W, Schäfer H 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1892
- [14] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R 1957 *Phys. Rev.* **108** 1175
- [15] Ott H R, Rudigier H, Fisk Z, Smith J L 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1595
- [16] Stewart G R, Fisk Z, Willis J O, Smith J L 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 679
- [17] Palstra T T M, Menovsky A A, van den Berg J, Dirkmaat A J, Kes P H, Nieuwenhuys G J, Mydosh J A 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2727
- [18] Bucher E, Maita J P, Hull G W, Fulton R C, Cooper A S 1975 *Phys. Rev. B* **11** 440
- [19] Franz W, Griebel A, Steglich F, Vohllleben D 1978 *Z. Physik B* **31** 7
- [20] Trovarelli O, Weiden M, Müller-Reisener R, Gómez-Berisso M, Gegenwart P, Deppe M, Geibel C, Sereni J G, Steglich F 1997 *Phys. Rev. B* **56** 678
- [21] Bruls G, Wolf B, Finsterbusch D, Thalmeier P, Kouroudis I, Sun W, Assmus W, Lüthi B 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 1754
- [22] Steglich F 2005 *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 167
- [23] Jaccard D, Behnia, Sierro J 1992 *Phys. Lett. A* **163** 475
- [24] Grosche F M, Julian S R, Mathur N D, Lonzarich G G 1996 *Physica B* **223-224** 50
- [25] Mathur N D, Grosche F M, Julian S R, Walker I R, Freye D M, Haselwimmer R K W, Lonzarich G G 1998 *Nature* **394** 39
- [26] Movshovich R, Graf T, Mandrus D, Thompson J D, Smith J L, Fisk Z 1996 *Phys. Rev. B* **53** 8241
- [27] Ren Z, Pourovskii L V, Girit G, Lapertot G, Georges A, Jaccard D 2014 *Phys. Rev. X* **4** 031055
- [28] Grosche F M, Lister S J S, Carter F V, Saxena S S, Haselwimmer R K W, Mathur N D, Julian S R, Lonzarich G G 1997 *Physica B* **239** 62
- [29] Kawasaki S, Yashima M, Kitaoka Y, Takeda K, Shimizu K, Oishi Y, Takata M, Kobayashi T C, Harima H, Araki S, Shishido H, Settai R, Ōnuki Y 2008 *Phys. Rev. B* **77** 064508
- [30] Kohori Y, Yamato Y, Iwamoto Y, Kohara T, Bauer E D, Maple M B, Sarrao J L 2001 *Phys. Rev. B* **64** 134526
- [31] Zheng G Q, Tanabe K, Mito T, Kawasaki S, Kitaoka Y, Aoki D, Haga Y, Onuki Y 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4664
- [32] Pagliuso P G, Petrovic C, Movshovich R, Hall D, Hundley M F, Sarrao J L, Thompson J D, Fisk Z 2001 *Phys. Rev. B* **64** 100503
- [33] Urbano R R, Young B L, Curro N J, Thompson J D, Pham L D, Fisk Z 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 146402
- [34] Nair S, Stockert O, Witte U, Nicklas M, Schedler R, Kiefer K, Thompson J D, Bianchi A D, Fisk Z, Wirth S, Steglich F 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 9537
- [35] Park T, Ronning F, Yuan H Q, Salamon M B, Movshovich R, Sarrao J L, Thompson J D 2006 *Nature* **440** 65
- [36] Sidorov V A, Lu X, Park T, Lee H, Tobash P H, Baumbach R E, Ronning F, Bauer E D, Thompson J D 2013 *Phys. Rev. B* **88** 020503
- [37] Nicklas M, Sidorov V A, Borges H A, Pagliuso P G, Petrovic C, Fisk Z, Sarrao J L, Thompson J D 2003 *Phys. Rev. B* **67** 020506
- [38] Fukazawa H, Nagashima R, Shimatani S, Kohori Y 2012 *Phys. Rev. B* **86** 094508
- [39] Uhlířová K, Prokleška J, Sechovský V 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 059701
- [40] Chen G F, Ohara S, Hedo M, Uwatoko Y, Satio K, Sorai M, Sakamoto I 2002 *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** 2836
- [41] Yamashita a T, Ohara S, Aoki Y, Miyazaki R, Sakamoto I 2010 *Physica C* **470** S556
- [42] Kratochvířlová M, Prokleška J, Uhlířlová K, Dušek M, Sechovský, Custers J 2014 *arXiv: 1403.7010 [cond-mat.str-el]*
- [43] Amato A, Bauer E, Baines C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 092501
- [44] Tateiwa N, Haga Y, Matsuda T D, Ikeda S, Yamamoto E, Okuda Y, Miyauchi Y, Settai R, Ōnuki Y 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 083706
- [45] Kimura N, Ito K, Saitoh K, Umeda Y, Aoki H, Terashima T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 247004
- [46] Settai R, Sugitani I, Okuda Y, Thamizhavel A, Nakashima M, Ōnuki Y, Harima H 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **310** 844
- [47] Nakashima M, Tabata K, Thamizhavel A, Kobayashi T C, Hedo M, Uwatoko Y, Shimizu K, Settai R, Ōnuki Y 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** L255
- [48] Nakashima M, Kohara H, Thamizhavel A, Matsuda T D, Haga Y, Hedo M, Uwatoko Y, Settai R, Ōnuki Y 2006 *Physica B* **378-380** 402
- [49] Honda F, Measson M A, Nakano Y, Yoshitani N, Yamamoto E, Haga Y, Takeuchi T, Yamagami H, Shimizu K, Settai R, Ōnuki Y 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 043701
- [50] Schuberth E, Tippmann, Steinke L, Lausberg S, Steppke A, Brando M, Krellner C, Geibel C, Yu R, Si Q, Steglich F (unpublished)
- [51] Geibel C, Schank C, Thies S, Kitazawa H, Bredl C D, Böhm A, Rau M, Grauel A, Caspary R, Helfrich R, Ahlheim U, Weber G, Steglich F 1991 *Z. Phys. B* **84** 1
- [52] Geibel C, Thies S, Kaczorowski D, Mehner A, Mehner A, Grauel A, Seidel B, Ahlheim U, Helfrich R, Petersen K, Bredl C D, Steglich F 1991 *Z. Phys. B* **83** 305
- [53] Heffner R H, Smith J L, Willis J O, Birrer P, Baines C, Gyax F N, Hitti B, Lippelt E, Ott H R, Schenck A, Knetsch E A, Mydosh J A, MacLaughlin D E 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 2816
- [54] Aeppli G, Bucher E, Broholm C, Kjems J K, Baumann J, Hufnagl J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 615

- [55] Hayden S M, Taillefer L, Vettier C, Flouquet J 1992 *Phys. Rev. B* **46** 8675
- [56] Saxena S S, Agarwal P, Ahilan K, Grosche F M, Haselwimmer R K W, Steiner M J, Pugh E, Walker I R, Julian S R, Monthoux P, Lonzarich G G, Huxley A, Sheikin I, Braithwaite D, Flouquet J 2000 *Nature* **406** 587
- [57] Aoki D, Huxley A, Ressouche E, Braithwaite D, Flouquet J, Brison J P, Lhotel E, Paulsen C 2001 *Nature* **413** 613
- [58] Huy N T, Gasparini A, de Nijs D E, Huang Y, Klaasse J C P, Gortemulder T, de Visser A, Hamann A, Görlach T, Löhneysen H v 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 067006
- [59] Ohta T, Hattori T, Ishida K, Nakai Y, Osaki E, Deguchi K, Sato N K, Satoh I 2010 *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** 023707
- [60] Akazawa T, Hidaka H, Fujiwara T, Kobayashi T C, Yamamoto E, Haga Y, Settai R, Onuki Y 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** L29
- [61] Mounce A M, Yasuoka H, Koutroulakis G, Ni N, Bauer E D, Ronning F, Thompson J D 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 127001
- [62] Broholm C, Kjems J K, Buyers W J L, Matthews P, Palstra T T M, Menovsky A A, Mydosh J A 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 1467
- [63] Isaacs E D, McWhan D B, Kleiman R N, Bishop D J, Ice G E, Zschack P, Gaulin B D, Mason T E, Garrett J D, Buyers W J L 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 3185
- [64] Bauer E D, Frederick N A, Ho P C, Zapf V S, Maple M B 2002 *Phys. Rev. B* **65** 100506
- [65] Aoki Y, Tayama T, Sakakibara T, Kuwahara K, Iwasa K, Kohgi M, Higemoto W, MacLaughlin D E, Sugawara H, Sato H 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 051006
- [66] Sakai A, Nakatsuji S 2011 *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** 063701
- [67] Sakai A, Kuga K, Nakatsuji S 2012 *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** 083702
- [68] Tsujimoto M, Matsumoto Y, Tomita T, Sakai A, Nakatsuji S 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 267001
- [69] Koutroulakis G, Yasuoka H, Chudo H, Tobash P H, Mitchell J N, Bauer E D, Thompson J D 2014 *New J. Phys.* **16** 063019
- [70] Bauer E D, Thompson J D 2015 *Ann. Rev. Condens. Matter Phys.* **6** 137
- [71] Sarrao J L, Morales J A, Thompson J D, Scott B L, Stewart G R, Wastin F, Rebizant J, Boulet P, Colineau E, Lander G H 2002 *Nature* **420** 297
- [72] Hiess A, Stunault, Colineau E, Rebizant J, Wastin F, Caciuffo R, Lander G H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 076403
- [73] Ramshaw B J, Shekhter A, McDonald R D, Betts J B, Mitchell J N, Tobash P H, Mielke C H, Bauer E D, Migliori A 2015 *Proc. Natl. Acad. USA* **112** 3285
- [74] Aoki D, Haga Y, Matsuda D, Tateiwa N, Ikeda S, Homma Y, Sakai H, Shiokawa Y, Yamamoto E, Nakamura A, Settai R, Onuki Y 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 063701
- [75] Nakatsuji S, Kuga K, Machida Y, Tayama T, Sakakibara T, Karaki Y, Ishimoto H, Yonezawa S, Maeno Y, Pearson E, Lonzarich G G, Balicas L, Lee H, Fisk Z 2008 *Nature Physics* **4** 603
- [76] Matsumoto Y, Nakatsuji S, Kuga K, Karaki Y, Horie N, Shimura Y, Sakakibara T, Nevidomskyy A H, Coleman P 2011 *Science* **331** 316
- [77] Hill H H 1970 in *Plutonium 1970 and Other Actinides AIME*, edited by Miner W H (New York: The Metallurgical Society of the AIME)
- [78] Yuan H Q, Grosche F M, Deppe M, Geibel C, Sparn G, Steglich F 2003 *Science* **302** 2104
- [79] Bauer E D, Lee H O, Sidorov V A, Kurita N, Gofryk K, Zhu J X, Ronning F, Movshovich R, Thompson J D, Park T 2010 *Phys. Rev. B* **81** 180507
- [80] Zhou B B, Misra S, da Solva Neto E H, Aynajian P, Baumbach R E, Thompson J D, Bauer E D, Yazdani A 2013 *Nature Physics* **9** 474
- [81] Allan M P, Massee F, Morr D K, Van Dyke J, Rost A W, Mackenzie A P, Petrovic C, Davis J C 2013 *Nature Physics* **9** 468
- [82] Hu T, Singh Y P, Shu L, Janoschek M, Dzero M, Maple M B, Almasan C C 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 7160
- [83] Chen Y, Jiang W B, Guo C Y, Ronning F, Bauer E D, Park T, Yuan H Q, Fisk Z, Thompson J D, Lu X 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 146403
- [84] Schemm E R, Gannon W J, Wishne C M, Halperin W P, Kapitulnik A 2014 *Science* **345** 190
- [85] Schemm E R, Baumbach R E, Tobash P H, Ronning F, Bauer E D, Kapitulnik 2015 *Phys. Rev. B* **91** 140506
- [86] Kittaka S, Aoki Y, Shimura Y, Sakakibara T, Seiro S, Geibel C, Steglich F, Ikeda H, Machida K 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 067002
- [87] Shimizu Y, Kittaka S, Sakakibara T, Haga Y, Yamamoto E, Amitsuka H, Tsutsumi Y, Machida K 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 147002
- [88] Fujiwara K, Hatai Y, Kobayashi K, Miyoshi K, Takeuchi J, Shimaoka Y, Kotegawa H, Kobayashi T C, Geibel C, Steglich F 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 123711
- [89] Arndt J, Stockert O, Schmalzl K, Faulhaber E, Jeevan H S, Geibel C, Schmidt W, Loewenhaupt M, Steglich F 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 246401
- [90] Ott H R, Rudigier H, Rice T M, Ueda K, Fisk Z, Smith J L 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 1915
- [91] Einzel D, Hirschfeld P J, Gross F, Chandrasekhar B S, Andres K, Ott H R, Beuers J, Fisk Z, Smith J L 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 2513
- [92] MacLaughlin D E, Tien C, Clark W G, Lan M D, Fisk Z, Smith J L, Ott H R 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 1833
- [93] Golding B, Bishop D J, Batlogg B, Haemmerle W H, Fisk Z, Smith J L, Ott H R 1985 *Phys. Rev. Lett.* **55** 2479
- [94] Ikeda H, Suzuki M, Arita R 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 147003
- [95] Yamaoka H, Ikeda Y, Jarrige I, Tsujii N, Zekko Y, Yamamoto Y, Mizuki J, Lin J F, Hiraoka N, Ishii H, Tsuei K D, Kobayashi T C, Honda F, Onuki Y 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 086403
- [96] Pourovskii L V, Hansmann P, Ferrero M, Georges A 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 106407

- [97] Rueff J P, Ablett J M, Striigari F, Deppe M, Haverkort M W, Tjeng L H, Severing A 2015 *Phys. Rev. B* **91** 201108
- [98] Bruls G, Wolf B, Finsterbusch D, Thalmeier P, Kouroudis I, Sun W, Assmus W, Lüthi B 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 1754
- [99] Stockert O, Faulhaber E, Zwignagl G, Stüßer N, Jeevan H S, Deppe M, Borth R, Küchler, Loewenhaupt M, Geibel C, Steglich F 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 136401
- [100] Thompson J D 2014 talks in *KITP Conference: Strong Correlations and Unconventional Superconductivity: Towards a Conceptual Framework* (<http://online.kitp.ucsb.edu/online/ironic-c14/thompson/>)
- [101] Monthoux P, Lonzarich G G 2001 *Phys. Rev. B* **63** 054529
- [102] Shishido H, Shibauchi T, Yasu K, Kato T, Kontani H, Terashima T, Matsuda Y 2010 *Science* **19** 980
- [103] Kawasaki S, Mito T, Kawasaki Y, Zheng G Q, Kitaoka Y, Aoki D, Haga Y, Ōnuki Y 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 137001
- [104] Sarrao J L, Thompson J D 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 051013
- [105] Shishido H, Settai R, Harima H, Ōnuki Y 2005 *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 1103
- [106] Park T, Sidorov V A, Ronning F, Zhu J X, Tokiwa Y, Lee H, Bauer E D, Movshovich R, Sarrao J L, Thompson J D 2008 *Nature* **456** 366
- [107] Jiao L, Chen Y, Kohama Y, Graf D, Bauer E D, Singleton J, Zhu J X, Weng Z, Pang G, Shang T, Zhang J, Lee H, Park T, Jaime M, Thompson J D, Steglich F, Si Q, Yuan H Q 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 673
- [108] Sakai H, Tokunaga Y, Kambe S, Ronning F, Bauer E D, Thompson J D 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 206401
- [109] Petrovic C, Pagliuso P G, Hundley M F, Movshovich R, Sarrao J L, Thompson J D, Fisk Z, Monthoux P 2001 *J. Phys.: Condens. Matter* **13** L337
- [110] Izawa K, Yamaguchi H, Matsuda Y, Shishido H, Settai R, Onuki Y 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 057002
- [111] An K, Sakakibara T, Settai R, Onuki Y, Hiragi M, Ichioka M, Machida K 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 037002
- [112] Stock C, Broholm C, Hudis J, Kang H J, Petrovic C 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 087001
- [113] Park W K, Sarrao J L, Thompson J D, Greene L H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 177001
- [114] Van Dyke J, Massee F, Allan M P, Davis J C, Petrovic C, Morr D K 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 11663
- [115] Sidorov V A, Nicklas M, Pagliuso P G, Sarrao J L, Bang Y, Balatsky A V, Thompson J D 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 157004
- [116] Kenzelmann M, Strässle Th, Niedermayer C, Sigrist M, Padmanabhan B, Zolliker M, Bianchi A D, Movshovich R, Bauer E D, Sarrao J L, Thompson J D 2008 *Science* **321** 1652
- [117] Bianchi A, Movshovich R, Vekhter I, Pagliuso P G, Sarrao J L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 257001
- [118] Gerber S, Bartkowiak M, Gavilano J L, Ressouche E, Egetenmeyer N, Niedermayer C, Bianchi A D, Movshovich R, Bauer E D, Thompson J D, Kenzelmann M 2014 *Nature Physics* **10** 126
- [119] Singh Y P, Haney D J, Lum I K, White B D, Maple M B, Dzero M, Almasan C C 2015 *J. Phys.: Conf. Ser.* **592** 012078
- [120] Kim H, Tanatar M A, Flint R, Petrovic C, Hu R, White B D, Lum I K, Maple M B, Prozorov R 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 027003
- [121] Petrovic C, Movshovich R, Jaime M, Pagliuso P G, Hundley M F, Sarrao J L, Fisk Z, Thompson J D 2001 *Europhys. Lett.* **53** 354
- [122] Willers T, Strigari F, Hu Z, Sessi V, Brookes N B, Bauer E D, Sarrao J L, Thompson J D, Tanaka A, Wirth S, Tjeng L H, Severing A 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 2384
- [123] Yashima M, Tagami N, Taniguchi S, Unemori T, Uematsu K, Mukuda H, Kitaoka Y, Ōta Y, Honda F, Settai R, Ōnuki Y 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 117001
- [124] Shang T, Baumbach R E, Gofryk K, Ronning F, Weng Z F, Zhang J L, Lu X, Bauer E D 2014 *Phys. Rev. B* **89** 041101(R)
- [125] Kaczorowski D, Gnida D, Pikul A P, Tran V H 2010 *Solid State Comm.* **150** 411
- [126] Tokiwa Y, Gegenwart P, Gnida D, Kaczorowski D 2011 *Phys. Rev. B* **84** 140507
- [127] Kimura N, Bonalde I 2012 in *Non-Centrosymmetric Superconductors: Introduction and Overview, Lecture Notes in Physics 847*, edited by Bauer E, Sigrist M (Berlin Heidelberg: Springer-Verlag) Chapter 2
- [128] Tateiwa N, Haga Y, Matsuda T D, Ikeda S, Yasuda T, Takeuchi T, Settai R, Ōnuki Y 2005 *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 1903
- [129] Stockert O, Steglich F 2011 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2** 79
- [130] Steglich F 2014 *Phil. Mag.* **94** 3259
- [131] Bernhoeft N, Sato N, Roessler B, Aso N, Hiess A, Lander G H, Endoh Y, Komatsubara T 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 4244
- [132] Watanabe T, Izawa K, Kasahara Y, Haga Y, Onuki Y, Thalmeier P, Maki K, Matsuda Y 2004 *Phys. Rev. B* **70** 184502
- [133] Jourdan M, Huth M, Adrian H 1999 *Nature* **398** 47
- [134] Matsuda K, Kohori Y, Kohara T 1997 *Phys. Rev. B* **55** 15223
- [135] Hiroi M, Sera M, Kobayashi N, Haga Y, Yamamoto E, Ōnuki Y 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 1595
- [136] Ishida K, Ozaki D, Kamatsuka T, Tou H, Kyogaku M, Kitaoka Y, Tateiwa N, Sato N K, Aso N, Geibel C, Steglich F 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 037002
- [137] Rueff J P, Raymond S, Yaresko A, Braithwaite D, Leininger P, Vankó G, Huxley A, Rebizani J, Sato N 2007 *Phys. Rev. B* **76** 085113
- [138] Narlikar A V 2014 *Superconductors* (United Kingdom: Oxford University Press) p212
- [139] Ott H R, Rudigier H, Fisk Z, Smith J L 1985 *Phys. Rev. B* **31** 1651
- [140] Joynt R, Taillefer L 2002 *Rev. Mod. Phys.* **74** 235

- [141] Fisher R A, Kim S, Woodfield B F, Phillips N E, Taillefer L, Hasselbach K, Flouquet J, Giorgi A L, Smith J L 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1411
- [142] Tou H, Kitaoka Y, Asayama K, Kimura N, Ōnuki Y, Yamamoto E, Maezawa K 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 1374
- [143] de Visser A, Graf M J, Estrela P, Amato A, Baines C, Andreica D, Gygax F N, Schenck A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 3005
- [144] Huxley A, Rodière P, Paul D M, van Dijk N, Cubitt R, Flouquet J 2000 *Nature* **406** 160
- [145] Hayden S M, Taillefer L, Vettier C, Flouquet J 2002 *Phys. Rev. B* **46** 8675
- [146] Gannon W J, Halperin W P, Rastovski C, Schlesinger K J, Hlevyack J, Eskildsen M R, Vorontsov A B, Gavilano J, Gasser U, Nagy G 2015 *New J. Phys.* **17** 023041
- [147] Lussier B, Ellman B, Taillefer L 1996 *Phys. Rev. B* **53** 5145
- [148] Ellman B, Taillefer L, Poirier M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 9043
- [149] Huxley A, Rodière P, Paul D M K, Dijk N v, Cubitt R, Flouquet J 2000 *Nature* **406** 160
- [150] Strand J D, Bahr D J, Harlingen D J V, Davis J P, Gannon W J, Halperin W P 2010 *Science* **328** 1368
- [151] Tsutsumi Y, Machida K, Ohmi T, Ozake M 2012 *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** 074717
- [152] Izawa K, Machida Y, Itoh A, So Y, Ota K, Haga Y, Yamamoto E, Kimura N, Ōnuki Y, Tsutsumi Y, Machida K 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 061013
- [153] Strand J D, Harlingen D J V, Kycia J B, Halperin W P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 197002
- [154] Tsutsumi Y, Ishikawa M, Kawakami T, Mizushima T, Sato M, Ichioka M, Michida K 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 113707
- [155] Huxley A D 2015 *Physica C* **514** 368
- [156] Huxley A, Ressouche E, Grenier B, Aoki D, Flouquet J, Pfléiderer C 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** S1945
- [157] Aoki D, Flouquet J 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 061011
- [158] Huy N T, de Nijs D E, Huang Y K, de Visser A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 077002
- [159] Stock C, Sokolov D A, Bourges P, Tobash P H, Gofryk K, Ronning F, Bauer E D, Rule K C, Huxley A D 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 187202
- [160] Ihara Y, Hattori T, Oshida K, Nakai Y, Osaki E, Deguchi K, Sato N K, Satoh I 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 206403
- [161] Hattori T, Ihara Y, Nakai Y, Ishida K, Tada Y, Fujimoto S, Kawakami N, Osaki E, Deguchi K, Sato N K, Satoh I 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 066403
- [162] Kobayashi T C, Hori A, Fukushima S, Hidaka H, Kote-gawa H, Akazawa T, Takeda K, Ohishi Y, Yamamoto E 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 051007
- [163] Meisner G P, Giorgi A L, Lawson A C, Stewart G R, Willis J O, Wire M S, Smith J L 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 1829
- [164] Mydosh J A, Oppeneer P M 2014 *Phil. Mag.* **94** 3642
- [165] Kasahara Y, Shishido H, Shibauchi T, Haga Y, Matsuda T D, Onuki Y, Matsuda Y 2009 *New J. Phys.* **11** 055061
- [166] Fisher R A, Kim S, Wu Y, Phillips N E, McElfresh M W, Torikachvili M S, Maple M B 1990 *Physica B* **163** 419
- [167] Matsuda K, Kohori Y, Kohara T 1996 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 679
- [168] Yamashita T, Shimoyama Y, Haga Y, Matsuda T D, Yamamoto E, Onuki Y, Sumiyoshi H, Fujimoto S, Levchenko A, Shibauchi T, Matsuda Y 2014 *Nature Physics* **11** 17
- [169] Sarrao J L, Bauer E D, Mitchell J N, Tobash P H, Thompson J D 2015 *Physica C* **514** 184
- [170] Curro N J, Caldwell T, Bauer E D, Morales L A, Graf M J, Bang Y, Balatsky A V, Thompson J D, Sarrao J L 2005 *Nature* **434** 622
- [171] Matsumoto Y, Nakatsuji S, Kuga K, Karaki Y, Shimura Y, Sakakibara T, Nevidomskyy A H, Coleman P 2012 *J. Phys.: Conf. Ser.* **391** 012041
- [172] Okawa M, Matsunami M, Ishizaka K, Eguchi R, Taguchi M, Chainani A, Takata Y, Yabashi M, Tamasaku K, Nishino Y, Ishikawa T, Kuga K, Horie N, Nakatsuji S, Shin S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 247201
- [173] Volovik G E, Gorkov L P 1985 *JETP* **61** 843
- [174] Sigrist M, Ueda K 1991 *Rev. Mod. Phys.* **63** 239
- [175] Hirsch J E 1985 *Phys. Rev. Lett.* **54** 1317
- [176] Leggett A J 1975 *Rev. Mod. Phys.* **47** 331
- [177] Béal-Monod M T, Bourbonnais C, Emery V J 1986 *Phys. Rev. B* **34** 7716
- [178] Scalapino D J, Loh E, Hirsch J E 1986 *Phys. Rev. B* **34** 8190
- [179] Miyake K, Schmitt-Rink S, Varma C M 1986 *Phys. Rev. B* **34** 6554
- [180] Bednorz J G, Müller K A 1986 *Z. Phys. B* **63** 189
- [181] Monthoux P, Balatsky A V, Pines D 1991 *Phys. Rev. Lett.* **67** 3448
- [182] Monthoux P, Lonzarich G G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 14598
- [183] Monthoux P, Lonzarich G G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 224504
- [184] Nishiyama S, Miyake K, Varma C M 2013 *Phys. Rev. B* **88** 014510
- [185] Hertz J A 1976 *Phys. Rev. B* **14** 1165
- [186] Millis A J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 7183
- [187] Moriya T 1985 *Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism*, Springer Series in Solid State Physics (Berlin: Springer-Verlag)
- [188] Si Q, Rabello S, Ingersent K, Smith J L 2001 *Nature* **413** 804
- [189] Si Q, Pixley J H, Nica E, Yamamoto S J, Goswami P, Yu R, Kirchner S 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 061005
- [190] Pixley J H, Cai A, Si Q M 2015 *Phys. Rev. B* **91** 125127
- [191] Jaccard D, Wilhelm H, Yadri K A, Vargoz E 1999 *Physica B* **259-261** 1
- [192] Onishi Y, Miyake K 2000 *Physica B* **281** 191
- [193] Onishi Y, Miyake K 2000 *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** 3955
- [194] Holmes A T, Jaccard D, Miyake K 2004 *Phys. Rev. B* **69** 024508
- [195] Watanabe S, Imada M, Miyake K 2006 *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 043710
- [196] Miyake K, Watanabe S 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 061006

- [197] Seyfarth G, Rüetschi A S, Sengupta K, Georges A, Jac-card D, Watanabe S, Miyake K 2012 *Phys. Rev. B* **85** 205105
- [198] McHale P, Fulde P, Thalmeier 2004 *Phys. Rev. B* **70** 014513
- [199] Thalmeier P, Maki K, Yuan Q 2004 *Physica C* **408-410** 177
- [200] Thalmeier P 2006 *Physica B* **378-380** 261
- [201] Shu L, Higemoto W, Aoki Y, Hillier A D, Ohishi K, Ishida K, Kadono R, Koda A, Bernal O, MacLaughlin D E, Tunashima Y, Yonezawa Y, Sanada S, Kikuchi D, Sato H, Sugawara H, Ito T U, Maple M B 2011 *Phys. Rev. B* **83** 100504
- [202] Ho P C, MacLaughlin D E, Shu L, Bernal O O, Zhao S R, Dooraghi A A, Yanagisawa T, Maple M B, Fukuda R H 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235111
- [203] Flint R, Dzero M, Coleman P 2008 *Nature Physics* **4** 643
- [204] Flint R, Coleman P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 246404
- [205] Flint R, Nevidomskyy A H, Coleman P 2011 *Phys. Rev. B* **84** 064514
- [206] Erten O, Flint R, Coleman P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 027002
- [207] Senthil T, Sachdev S, Vojta M 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 216403
- [208] Senthil T, Fisher M P A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 7850
- [209] Coleman P, Andrei N 1989 *J. Phys. : Condens. Matter* **1** 4057
- [210] Andrei N, Coleman P 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 595
- [211] Liu Y, Li H, Zhang G M, Yu L 2012 *Phys. Rev. B* **86** 024526
- [212] Liu Y, Zhang G M, Yu L 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 087102
- [213] Zwignagl G, Pulst U 1993 *Physica B* **186-188** 895
- [214] Eremin I, Zwignagl G, Thalmeier P, Fulde P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 187001
- [215] Ito T, Kumigashira H, Kim H D, Takahashi T, Kimura N, Haga Y, Yamamoto E, Ōnuki Y, Harima H 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8923
- [216] Sugawara H, Osaki S, Saha S R, Aoki Y, Sato H, Inada Y, Shishido H, Settai R, Ōnuki Y, Harima H, Oikawa K 2002 *Phys. Rev. B* **66** 220504
- [217] Xavier J C 2003 *Phys. Rev. B* **68** 134422
- [218] Xavier J C, Dagotto E 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 146403
- [219] Asadzadeh M Z, Becca F, Fabrizio M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 205144
- [220] Asadzadeh M Z, Fabrizio M, Becca F 2014 *Phys. Rev. B* **90** 205113
- [221] Bodensiek O, Zitko R, Vojta M, Jarrell M, Pruschke T 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 146406
- [222] Wu W, Tremblay A M S 2015 *Phys. Rev. X* **5** 011019
- [223] Yang Y F, Fisk Z, Lee H O, Thompson J D, Pines D 2008 *Nature* **454** 611
- [224] Yang Y F, Pines D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 096404
- [225] Yang Y F, Pines D 2012 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **109** E3060
- [226] Yang Y F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 197004
- [227] Yang Y F, Pines D, Curro N J 2014 arXiv: 1410.0452 [cond-mat.supr-con]
- [228] Yang Y F, Pines D 2014 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **111** 18178
- [229] Nakatsuji S, Pines D, Fisk Z 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 016401
- [230] Curro N J, Young B L, Schmalian J, Pines D 2004 *Phys. Rev. B* **70** 235117
- [231] Yang Y F 2013 *Phys. Rev. B* **87** 045102
- [232] Yang Y F, Pines D 2014 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **111** 8398
- [233] Barzykin V, Pines D 2009 *Adv. Phys.* **58** 1
- [234] Yang Y F 2014 *Physics* **43** 80
- [235] Millis A J, Monien H, Pines D 1990 *Phys. Rev. B* **42** 167
- [236] Shirer K R, Shickley A C, Dioguardi A P, Crocker J, Lin C H, apRoberts-Warren N, Nisson D M, Klavins P, Cooley J C, Yang Y F, Curro N J 2012 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **109** E3067
- [237] Thompson J D 2014 *JPS Conf. Proc.* **3** 010001
- [238] Fujimori S, Kawasaki I, Yasui A, Takeda Y, Okane T, Saitoh Y, Fujimori A, Yamagami H, Haga Y, Yamamoto E, Ōnuki Y 2014 *JPS Conf. Proc.* **3** 011072
- [239] Jiang R, Mou D X, Liu C, Zhao X, Yao Y X, Ryu H, Petrovic C, Ho K M, Kaminski A 2015 *Phys. Rev. B* **91** 165101
- [240] Sarrao J L, Ronning F, Bauer E D, Batista C D, Zhu J X, Thompson J D 2015 *APL Mater.* **3** 041512

SPECIAL ISSUE—Progress in research of superconductivity and correlated systems

Heavy-fermion superconductivity and competing orders*

Yang Yi-Feng^{1)2)†} Li Yu¹⁾

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

2) (Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100190, China)

(Received 14 May 2015; revised manuscript received 15 June 2015)

Abstract

One of the most salient features of heavy fermion superconductivity is its coexistence with various competing orders. Superconductivity often emerges near or at the border of these exotic orders and their interplay may give rise to many interesting quantum phenomena. In this paper, we give a brief review of the various heavy fermion superconductors discovered so far and show there may exist an intimate connection between their superconducting pairing and quantum critical spin/charge/orbital fluctuations. We classify these superconductors into three categories:

(A) CeM_2X_2 , $\text{Ce}_n\text{M}_m\text{In}_{3n+2m}$, CePt_3Si , CeMX_3 , CeNiGe_3 , $\text{Ce}_2\text{Ni}_3\text{Ge}_5$ and CePd_5Al_2 , in which superconductivity emerges at the border of antiferromagnetic phase; YbRh_2Si_2 , in which superconductivity was very recently found inside the antiferromagnetic phase at 2 mK; UX_2Al_3 and UPt_3 , in which superconductivity occurs inside the antiferromagnetic phase; and UBe_{13} and U_6Fe , in which the connection between magnetism and superconductivity is not yet clear. Among them, CePt_3Si and CeMX_3 are noncentrosymmetric, while UPt_3 exhibits spin triplet pairing inside an antiferromagnetic phase.

(B) UGe_2 , URhGe , UCoGe , UIr and U_2PtC_2 , are spin triplet superconductors under the influence of ferromagnetic order or fluctuations.

(C) URu_2Si_2 , $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{PrT}_2\text{X}_{20}$, Pu-115 , NpPd_5Al_2 and $\beta\text{-YbAlB}_4$, in which superconductivity may be related to other exotic quantum states or fluctuations such as hidden order, valence fluctuations and quadrupolar fluctuations.

In these compounds, f-electrons may participate in both superconductivity and other competing orders and often behave simultaneously itinerant and localized. These could be described by a phenomenological two-fluid theory, in which two coexisting fluids—an itinerant heavy electron fluid (the Kondo liquid) and a spin liquid of unhybridized local f-moments—compete to give rise to the various low temperature orders as well as superconductivity. Combining the two-fluid picture and the idea of spin-fluctuation-induced superconducting pairing, a BCS-like formula is proposed for calculating the superconducting transition temperature, and the results are found to be in good agreement with the experimental data for Ce-115. This model can explain naturally the microscopic coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in these materials, and provides a promising guidance to other heavy fermion superconductors to achieve a systematic examination of the interplay between superconductivity and other exotic orders.

Keywords: heavy-fermion superconductivity, competing order, quantum critical fluctuation, two-fluid model

PACS: 74.70.Tx, 74.25.Dw, 74.20.Mn, 74.20.Rp

DOI: 10.7498/aps.64.217401

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2015CB921303), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11174339), the Strategic Priority Research Program (B) (Grant No. XDB07020200), and the “Hundred Talents Program” of the Chinese Academy of Sciences.

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

浅析电子型掺杂铜氧化物超导体的退火过程

贾艳丽 杨桦 袁洁 于和善 冯中沛 夏海亮 石玉君 何格 胡卫 龙有文 朱北沂 金魁

A brief analysis of annealing process for electron-doped cuprate superconductors

Jia Yan-Li Yang Hua Yuan Jie Yu He-Shan Feng Zhong-Pei Xia Hai-Liang Shi Yu-Jun He Ge
Hu Wei Long You-Wen Zhu Bei-Yi Jin Kui

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 217402 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217402

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217402>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

晶粒细化对 MgB_2 超导临界电流密度的作用

Grain refinement influence on the critical current density of the MgB_2 superconductor sample

物理学报.2014, 63(6): 067401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067401>

介观薄圆环中的间隙性超导

Intermittent superconductivity in mesoscopic thin-film rings

物理学报.2012, 61(15): 157401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.157401>

铜氧化物超导体两能隙问题的电子拉曼散射理论研究

Theoretical research on two gaps in cuprate superconductors: an electronic Raman scattering study

物理学报.2011, 60(3): 037402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.037402>

专题: 超导和关联体系研究进展

浅析电子型掺杂铜氧化物超导体的退火过程*

贾艳丽 杨桦 袁洁 于和善 冯中沛 夏海亮 石玉君 何格 胡卫
龙有文 朱北沂 金魁†

(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态国家实验室, 北京 100190)

(2015年3月11日收到; 2015年5月6日收到修改稿)

铜氧化物高温超导体的发现, 打破了基于电声子相互作用BCS理论所预言的超导转变温度极限, 掀开了高温超导材料探索 and 高温超导机理研究的序幕. 根据掺杂类型的不同, 铜氧化物超导材料可以分为空穴型掺杂和电子型掺杂两类. 受限于样品, 对电子型掺杂铜氧化物的研究工作远少于空穴型掺杂体系. 本文简要回顾有关电子型掺杂铜氧化物超导体近期研究成果, 通过对比电子型掺杂和空穴型掺杂铜氧化物的相图来阐明电子型掺杂铜氧化物的研究对探索高温超导机理的必要性, 并特别针对电子型掺杂样品制备中的关键因素“退火过程”展开讨论. 结合课题组最新实验结果和相关实验报道我们发现电子型掺杂铜氧化物超导体在制备过程中除受到温度和氧分压的影响外, 退火效果还受到界面应力的强烈调制. 在综合考虑样品生长过程中温度、气氛及应力等多种因素的基础上, 探讨了“保护退火”方法导致电子型体系化学掺杂相图变化的起因.

关键词: 高温超导薄膜, 铜氧化物超导体, 电子型掺杂, 退火**PACS:** 74.78.Bz, 74.72.-h, 74.25.Dw, 81.40.Ef**DOI:** 10.7498/aps.64.217402

1 引言

“没有合适的高质量样品, 先进的表征设备不能体现其价值”^[1]. 纵观超导领域100多年的发展^[2], 其间伴随着先进技术手段的发明和应用, 新奇现象的发现和认识, 理论框架的建立与完善, 但最振奋人心的是新材料的不断涌现和样品质量的持续提升^[3]. 1986年瑞士苏黎世IBM实验室的两位科学家Bednorz和Müller^[4]发现了转变温度35 K的钙钛矿结构镧钡铜氧超导体, 掀开了高温超导的研究序幕.

在Bednorz和Müller划时代工作之后很短的时间里, 科学家们不断地刷新发生超导转变最高温度的记录. 1987年美国Houston大学的朱经武等^[5]在高压下测试镧钡铜氧体系时发现起始转变温度达到52 K, 中国科学院物理所赵忠贤、陈立泉等在镧钡铜氧体系中观察到了48.6 K的超导转变

温度^[6]. 不久, 这两个研究团队^[6,7]分别独立地用Y代替La得到了 T_c 超过90 K的钇钡铜氧高温超导体, 实现了液氮温区的超导电性. 同年, Maeda等^[8]在不含稀土元素的铋锶钙铜氧体系中发现了 T_c 达110 K的超导体. 1988年Sheng等^[9]在不含稀土元素的铊钡钙铜氧体系中获得125 K的超导转变温度. 1993年, Schinling等^[10]合成汞钡钙铜氧超导体, 其中 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 的临界温度达到134 K, 是目前在常压下超导转变温度最高的超导体, 而在高压下的 T_c 达164 K^[11](见图1).

以上提及的体系都是空穴型掺杂铜氧化物超导体. 因为是低价态的阳离子置换高价态的阳离子(譬如 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) 体系中用 Sr^{2+} 替换 La^{3+}), 抑或是通过增加阴离子(譬如 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (YBCO) 中调节氧含量), 从化学式来看是引入了多余空穴. 1989年Tokura等^[12]用 Ce^{4+} 离子取代 Nd^{3+} 离子, 在掺杂铜氧化物超导体

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB921000)和国家自然科学基金(批准号: 11474338)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kuijin@iphy.ac.cn

$\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO)中获得 24 K 的超导转变温度($x = 0.15$). 依照化学式来看, 这种替代方式引入了多余电子. 与拥有众多成员的空穴型掺杂家族相比, 电子型掺杂铜氧化物仅有两类成员, 即 214 型(点群 D_{4h}^{17} , 空间群 $I4/mmm$) 和无限铜氧层体系(点群 D_{4h}^1 , 空间群 $P4/mmm$). 尽管只有两类成员而且发现的时间并不比空穴型掺杂体系晚, 但

迄今对电子型掺杂铜氧化物的认识远不如空穴型掺杂体系清楚. 主要原因是由于很难获得高质量电子型掺杂体系样品^[13]. 例如, 需要通过退火来精确调控样品中的氧原子等. 然而, 空穴型掺杂体系由于某些局限性, 必须通过研究相应的电子型掺杂体系来全面认识高温超导特性, 而且最新的研究进展表明电子型掺杂体系还有更多本征性质等待挖掘

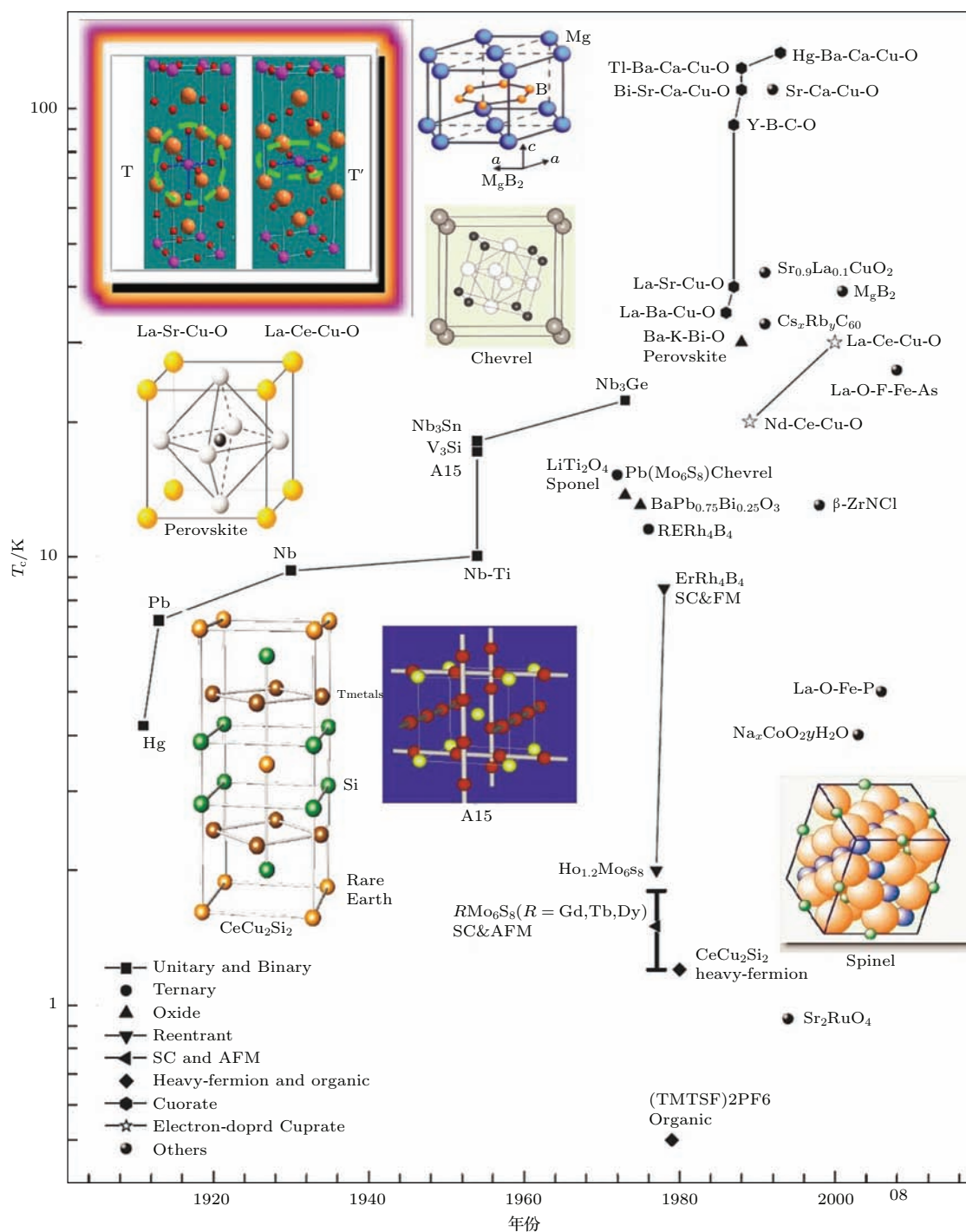


图1 不同超导体系发现年代及 T_c , 图中也给出不同材料体系的结构图^[14]

Fig. 1. An illustration of the history of discovery of various superconducting materials^[14].

(见后文). 本文以214型电子型掺杂铜氧化物的样品制备中的退火过程为核心内容来研究制备过程中影响样品物性的因素. 首先简要对比了空穴型掺杂和电子型掺杂体系的部分最新研究成果(第二部分)点明研究退火过程的必要性, 并进一步探讨电子型掺杂铜氧化物中退火过程与超导的关系, 发现退火过程中除了温度和气氛, 界面应力也扮演重要的角色(第三部分). 最后(第四部分), 在综合考虑了退火过程的诸多关键因素基础上, 探讨了近期报道的电子型掺杂母体超导的起因. 因篇幅所限, 关于电子型掺杂铜氧化物的全面综述请参考文献[13].

2 电子型掺杂铜氧化物研究背景

2.1 相图概述

对高温超导电子配对机理、序参量对称性、以及理论模型的研究过程加深了人们对铜氧化物超导体的认识, 并为进一步提高转变温度或者发现新高温超导材料提供线索. 通过对高温超导体的Josephson效应[15], Andreev反射[16], Little-Parks振荡[17,18]以及电子-空穴混合(particle-hole mixing)[19]等一系列的实验研究证明其超导电子对的存在. 高温超导相变依然是电子库珀对在低温下的凝聚. 进一步的NMR实验[20]证明电子配对具有自旋单态配对性. 对空穴型掺杂高温超导体, 角分辨光电子谱(ARPES)[21]、三晶结实验[22]以及对穿透深度[23]、比热[24]和热导[25]等测量表明其超导能隙具有 $d_{x^2-y^2}$ 对称性.

尽管我们对高温超导序参量有了初步认识, 但是对其配对机理还没有统一的结论. 金属及其简单化合物等常规超导体可以纳入基于电声相互作用的BCS理论框架内, 而对于钙钛矿铜氧化物等非常规超导体, 越来越多的实验表明自旋/电荷/轨道相关序的破坏有利于超导的出现[26,27]. 因此利用化学掺杂、压力、磁场、电场和维度等手段来调控超导基态与其他基态间的相互转换, 将为探索超导体正常态电子信息和建立电子态相图提供帮助.

经过近30年的研究积累, 人们已获得比较完整的铜氧化物高温超导体相图. 如图2所示, 电子型和空穴体系的超导区域都是穹顶(dome)构型, 随着掺杂的增加, 超导转变温度先升高, 到达一个最大值后下降. 通常把最高超导转变温度区域称为最

佳掺杂, 掺杂低于和高于该最佳组分的情形分别称为欠掺杂和过掺杂. 在化学掺杂的相图中, 无论是空穴型还是电子型掺杂, 随着掺杂浓度从低到高的增加, 超导体依次经历反铁磁绝缘相, 超导相和过掺杂费米液体相. 空穴型与电子型掺杂超导体的不同之处在于:

1) 电子型掺杂铜氧化物的反铁磁奈尔温度(T_N)下降比空穴型要缓慢得多, 其反铁磁相区也较宽, 紧邻超导区.

2) 空穴型掺杂相图中低掺杂高温区域有一条表征赝能隙打开的温度曲线, 其起源还有待进一步研究[28]. 而电子型掺杂的高温区域则由短程反铁磁序或涨落占据主导, 与早期提出的由于费米面附近部分态密度损失导致赝能隙的理解不同, 因此相图中没有类似的赝能隙边界.

3) 以往认为空穴型掺杂铜氧化物中的赝能隙边界和费米液体边界的延长线在绝对零度时交于超导区域中的某一点, 该点具有量子临界特性, 被称为量子临界点. 在该点零温以上存在一正常态区域, 其电阻行为由量子涨落主导并随温度降低线性下降, 这个有限区域被称为奇异金属(strange metal)区域. 最新的研究工作表明在空穴型掺杂体系中真正费米液体的边界更加趋于高掺杂区域, 与赝能隙边界无交点, 但与超导边界是否交叠尚没有定论[29]. 电子型掺杂的费米液体边界已经得到确定, 即在零磁场条件下, 超导消失伴随着费米液体行为的恢复[30], 且该边界随磁场的增加向低掺杂移动[31].

除此之外, 两者的晶体结构亦有明显区别. 下面我们将进一步分区域简要描述电子型和空穴型铜氧化物超导体的电子态结构差异.

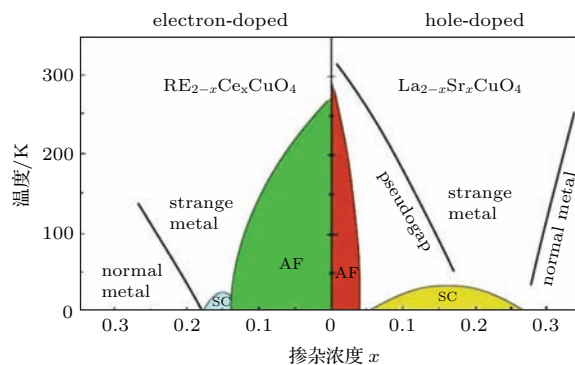


图2 电子型掺杂和空穴型掺杂214结构铜氧化物超导体相图[26]

Fig. 2. Phase diagram of electron- and hole-doped cuprates[26].

2.2 欠掺杂区域对比

如上所述, 空穴型掺杂铜氧化物的反铁磁区域比电子型掺杂的要窄. 有观点认为掺入铜氧面的空穴进入氧原子位的 2p 轨道后, 与最近邻的两个 Cu^{2+} 的 1/2 自旋分别形成自旋单重态, 从而使两个 Cu^{2+} 自旋平行排列, 局部破坏了铜氧面格子的反铁磁长程序, 导致了显著的自旋涨落, T_N 迅速降低. 而掺入铜氧面的电子, 占据了铜原子的 3d 轨道, 使该格点处的 Cu^+ 成为无自旋的, 其效果仅仅是“稀释”了 Cu^{2+} 自旋, 对 Cu^{2+} - Cu^{2+} 长程反铁磁耦合的破坏性小, 并不产生强的自旋涨落. 因而电子型掺杂铜氧化物体系中的反铁磁长程序可以在很大的掺杂范围内存在.

最近, 日本有一个研究小组利用两步退火将欠掺杂的电子型掺杂铜氧化物及其母体变为超导, 暗示电子型掺杂铜氧化物从母体就开始超导, 不再呈现 dome 构型^[32,33]. 如果新的相图得到重复和公认, 将颠覆传统理解, 进一步推动对高温超导机理的认识. 但是, 若空穴型掺杂铜氧化物的母体 La_2CuO_4 在富氧情况下发生相分离, 同样可以获得超导相^[34]. 电子型掺杂铜氧化物母体的超导电性是本征行为还是出现了相分离, 抑或是由于氧的变化引入了载流子目前尚无定论.

近年来研究发现, 对于空穴型掺杂铜氧化物, 如 YBCO 体系, 其超导区可能是由两个超导 dome 叠加形成, 最高 T_c 分别与自旋条纹相边界以及电荷密度波边界相邻^[35,36]. 对于电子型掺杂铜氧化物, 其欠掺杂区域高温部分由反铁磁自旋涨落主导, 但最新的工作表明也可能存在一个与反铁磁伴生的电荷有序 (charge ordering) 区域^[37].

另一个重要的发现是在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 体系的欠掺杂区域, 强磁场下 c 轴方向的电输运 (电阻和 Hall 电阻) 均有 Shubnikov-de Haas 振荡出现^[38,39], 说明该区域存在完整的费米口袋. 无独有偶, 在电子型掺杂铜氧化物 NCCO 体系中, Helm 等也发现了 c 轴输运存在量子振荡. 量子振荡的出现意味着在磁场背景下欠掺杂区域的费米口袋和过掺杂区域的完整费米面之间经历了费米面重构^[36].

对于电子型铜氧化物, ARPES 报道 NCCO 随着 Ce 含量的增加, 在欠掺杂 $(\pi, 0)$, 最佳掺杂 $(\pi, 0)$ 附近的电子型口袋和 $(\pi/2, \pi/2)$ 附近的空穴型

口袋同时存在^[40]. Helm 等观察到的振荡频率突变 (意味着费米面重构), 最早认为是发生在稍过掺杂刚开始发生的区域^[41], 但进一步结合转角磁阻振荡实验推断该转变点更像是发生在超导边界处^[42].

有关空穴型掺杂铜氧化物费米能隙的起源以及电子型掺杂铜氧化物电荷有序的问题本文不予讨论.

2.3 最佳掺杂区域对比

在空穴型掺杂铜氧化物欠掺杂区域, 量子振荡实验观测到负 Hall 系数, 这种电子载流子的起源以及相应费米面在动量空间的位置还处于争议之中. 最新的观点认为由于电荷有序 (非公度电荷密度波) 造成的费米面重构^[43], 但也有报道认为负的 Hall 系数可能来源于磁通的贡献^[44].

对于电子型掺杂铜氧化物, 早在 1994 年 Jiang 等^[45] 就通过测量不同氧含量最佳 Ce 掺杂 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$ 样品的 Hall 电阻、热电势和 Nernst 效应, 发现单能带模型不能很好地理解他们的实验结果. 而前面提到 ARPES 观测到最佳掺杂 NCCO 在 $(\pi, 0)$ 附近的电子型口袋和 $(\pi/2, \pi/2)$ 附近的空穴型口袋同时存在^[40], 则是对输运测量结果的进一步证实. 理论工作对电子、空穴能带的起源持有两种观点. 一种观点认为由于反铁磁序的存在, 实空间两个晶格原胞构成一个磁原胞, 因而其布里渊区减半, 造成费米面的重构. 具体操作是以 $(\pm\pi, \pm\pi)$ 为中心的空穴型完整费米面按 (π, π) 矢量平移, 费米面交叠失稳导致重构, 在一个布里渊区形成两个电子费米口袋和一个空穴型费米口袋^[46]. 另一种观点强调同位库仑排斥力 (U) 的作用, 在母体中 Cu 的 $d_{x^2-y^2}$ 能带因强关联效应劈裂为上、下 Hubbard 能带, 在上 Hubbard 带和下 Hubbard 带之间存在 $\text{Cu}_{3d}\text{O}_{2p}$ 杂化轨道, 该能带与上 Hubbard 带的能隙大约为 1—2 eV (电荷转移能隙)^[21]. 随着 Ce 掺杂的增加, 电子进入上 Hubbard 能带同时拉动费米面以下的杂化能带向费米面靠近. 在最佳掺杂附近电子和空穴带都经过费米能级^[47].

上面提到的是阳离子化学掺杂引起的费米面演变, 对于电子型掺杂铜氧化物通过改变氧含量也会造成同样的变化. Jiang 等发现对于最佳掺杂 NCCO ($x = 0.15$) 通过退火调节样品中的氧含量, 获得的 Hall 系数会随着氧含量的降低从负值

逐渐转变为正值^[45]. 在YBCO体系中, 氧含量的降低会导致空穴浓度的降低. 在电子型掺杂体系中, 如果退火造成同样变化, 我们应得到与实验相反的结果, 即随着样品真空退火时间增加(见后文, 对应氧含量降低), 其Hall系数不应该变为正值. 最新的ARPES研究发现在 $(\text{Pr}, \text{La})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (PLCCO)体系($x = 0.10$)中, 原位生长的样品仅有电子口袋出现在费米面上, 退火处理(annealing)使得费米能级处空穴口袋逐步显现^[48]. 因此, 在电子型掺杂铜氧化物中氧含量调节超导相, 即退火过程是一个十分有价值的研究课题.

2.4 过掺杂区域对比

从相图上看, 过掺杂使得铜氧化物体系从超导区域过渡到了费米液体区域. 在费米液体区域, 样品的电阻率与温度的平方呈线性关系, 满足 $\rho = \rho_0 + AT^2$. 其中 ρ_0 是零温时的剩余电阻率, 与杂质散射相关; 系数 A 反映的是电子-电子散射截面, 与有效质量的平方成正比. 对于费米液体而言, 由于Pauli不相容原理电子散射后占据空能级, 因为只有费米能级附近 $k_B T$ 能量范围内的电子参与散射, 所以电阻率 ρ 满足温度平方依赖关系. 前面提到的奇异金属的电阻随温度线性变化, 所以不符合费米液体行为. 高温超导体发现后的第二年, 就发现最佳组分YBCO, LSCO的电阻在很宽的温度范围内随温度降低线性下降^[49]. 通常情况下, 常规金属线性电阻行为可以在高于德拜温度 T_θ 出现, 由能量均分定理决定. 但是在低于 T_θ , 需要考虑贡献声子数和色散关系, 三维情况下电阻应该随温度的五次方下降. 高温超导体的 T_θ 接近室温, 很难想象在几个K, 甚至几十个mK还能出现线性电阻^[30] (见图3). 基于反铁磁量子临界现象, Moriya和Ueda给出理想二维体系^[50]在反铁磁量子临界点处呈现线性电阻行为且能延续至零温; Rösch研究了存在无序(disorder)的三维体系, 发现少量的无序能够导致线性电阻区域^[51].

尽管在有机超导体、重费米子超导体、铜氧化物超导体、铁基超导体中都发现了这种线性电阻, 但迄今还没有任何微观理论可以解释奇异金属线性电阻行为. 一个主流的观点认为它是由于反铁磁涨落造成的, 是量子临界点的一个典型特征. 需要指出的是, 2009年Cooper等重新研究了LSCO体系^[29], 在60 T的脉冲磁场下超导被压制并获得

1 K量级的低温正常态, 发现正常态电阻总是含有线性电阻项, 该线性电阻项和超导是伴生的, 即线性电阻消失进入费米液体区域后, 也同时失去超导电性. 后来Taillefer总结发现多类非常规超导体, 如有机超导体^[52]、空穴型掺杂铜氧化物等体系的超导转变温度和线性项的系数呈单调关系, 进一步指出自旋涨落做为电子配对的媒介^[53].

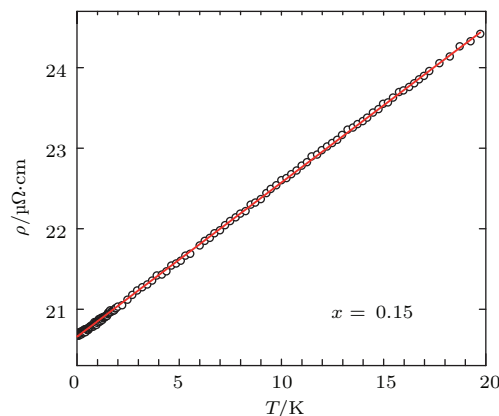


图3 $x = 0.15$ 掺杂的LSCO薄膜用7.5 T磁场压制超导后正常态的电阻(ρ)-温度(T)曲线(从20 K到20 mK呈线性电阻关系, 跨越3个温度量级)^[30]

Fig. 3. $\rho(T)$ of $x = 0.15$ LSCO films in a perpendicular magnetic field where the superconductivity is just suppressed that is at 7.5 T. The linearity of the resistivity of $x = 0.15$ persists from 20 K down to 20 mK spanning over three decades in temperature^[30].

从上面的讨论来看, 低温正常态的电子态信息对于理解铜氧化物超导机理有重要帮助. 然而, 对空穴型掺杂铜氧化物低温正常态的研究面临如下几个难题:

1) 越低的温度越能反映真实的基态信息. 空穴型铜氧化物超导体的上临界磁场高(> 50 T), 需要脉冲磁场来压制其超导电性, 给测量造成极大不便. LSCO体系的实验测量获得了1 K量级的正常态信息, 但随着温度的进一步下降, 目前提供的脉冲磁场也不足以完全压制超导.

2) 大的磁场(10 T, 1 meV)可能会引起基态的变化. 脉冲磁场环境下的测量信噪比要远大于静态磁场环境, 容易掩盖基态随磁场演变的信息.

3) 紧邻线性电阻区域的是赝能隙区域, 它的起源还处于争议之中, 因而不利于探讨线性电阻微观机理.

与空穴型掺杂铜氧化物体系相比, 电子型掺杂铜氧化物超导体最高上临界磁场只有10 T左右, 很容易在商业化测试平台上利用静态磁场获得低至

mK 级别的正常态电子信息, 并且具有良好的信噪比, 适合研究基态随磁场更精细的演化规律. 事实上, 电子型掺杂铜氧化物 ($\text{La,Ce})_2\text{CuO}_4$ (LCCO) 体系在极低温正常态的研究表明, 磁场确实可以驱使线性电阻行为过渡到费米液体行为^[31].

对第二部分内容做个小结: 参照电子型掺杂和空穴型掺杂铜氧化物的相图, 我们概述了两者的异同之处, 并简要回顾了最近的部分研究成果, 阐明电子型掺杂铜氧化物的研究对理解高温超导机理的重要性. 电子型掺杂铜氧化物体系样品的质量近些年有了很大的提升, 允许开展更加深入细致的研究工作. 但样品的质量与制备过程中复杂的退火过程息息相关, 后面的讨论将重点探讨退火对超导的影响.

3 电子型掺杂铜氧化物的退火过程

3.1 T相与T'相

以上的回顾与讨论都是从电子结构相图出发, 实际上电子型掺杂和空穴型掺杂铜氧化物超导体在晶体结构上也有着相同点和不同点. 铜氧化物高温超导体具有钙钛矿结构 (perovskite), 但普遍存在畸变或结构衍生, 通常含有一层或多层的铜氧导电层, 超导就发生在这种铜氧面上. 铜氧导电层被绝缘层隔开, 形成本征的层状结构. 绝缘层也被称为载流子库层. 载流子库层由于结构不完整性如阳离子缺陷、阴离子缺陷、化学替代、氧含量变化等, 而产生额外的载流子, 并扩散至铜氧面层, 形成超导电性^[54]. 常见的空穴型掺杂超导体如 LSCO 和电子型掺杂超导体 LCCO 具有相同的 $R_2\text{CuO}_4$ -214 结构, 但从图 1 左上角的插图可以看到, 两类材料铜氧面外氧原子的相对位置存在差异. 空穴型掺杂的 LSCO 中, 每个 Cu 原子近邻有 6 个氧原子, 构成一个铜氧八面配位体, 而电子型掺杂的 LCCO 中, 每个 Cu 原子近邻只有 4 个处在同一平面上的氧原子, 铜上、下方的氧原子更加靠近稀土元素原子层, 转移至单胞面上. 这两种结构被更加细致地区分为 214 结构的 T 相和 T' 相.

3.2 容忍因子

晶体内部的晶格结构决定了 T 相和 T' 相谁更加稳定. 只有当阴、阳离子半径之间满足一定的几

何关系时, 才能形成稳定的结构. Bringley 等^[55] 和 Manthriam 等^[56] 从晶体化学角度出发, 提出用钙钛矿结构的容忍因子 t 作为相结构稳定性判据, 其定义为

$$t = \frac{r_i(\text{Ln}^{3+}) + r_i(\text{O}^{2-})}{\sqrt{2}(r_i(\text{Cu}^{2+}) + r_i(\text{O}^{2-}))},$$

其中, $r_i(\text{Ln}^{3+})$, $r_i(\text{Cu}^{2+})$ 和 $r_i(\text{O}^{2-})$ 是室温下得到的经验离子半径. t 反映了晶格中 Ln-O 层和 Cu-O 层失配程度, 也就是 Ln-O 和铜氧层间应力的强弱. 对于完全理想的钙钛矿结构, $t = 1$. t 值减小, 则畸变增加. 在 La_2CuO_4 体系中, 采用其他 Ln^{3+} 离子部分取代 La^{3+} 的方式, 可改变平均离子半径, 因而通过调节掺杂浓度可获得连续变化的 t . Bringley 等对 $\text{La}_{2-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_4$ 的系统研究发现, 仅当 $0.87 < t < 0.99$ 时, T-214 结构稳定; 当 $0.83 < t < 0.86$ 时, T'-214 结构才稳定; 当 $t < 0.83$ 时, T' 与 T 相结构都不存在. 研究表明 T 相与 T' 相临界容忍因子在 $t = 0.865$ 附近. 通常可作如下解释: 当 t 从 1 开始减少时, 晶格畸变产生的张应力通过 T 相中 CuO_6 八面体的扭转得以缓解. 当 $t < 0.86$ 时, 累积的应力超过容忍极限, 导致 T' 相出现, T' 相结构中铜氧面之外没有 O 和 Cu 成键, 不再有 CuO_6 八面体.

大量的实验表明, 电子型掺杂铜氧化物中超导电性只存在于 T' 相结构中, 因此需要尽可能地稳定 T' 相. 相较于 La^{3+} , 从 Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} 或 Eu^{3+} 等离子半径较小的稀土元素出发更容易得到较小的 t , 从而更有利于得到稳定超导的 T' 相. 但是受固溶度的限制, 从 $R_2\text{CuO}_4$ -214 (其中 R 是稀土元素 Pr, Nd, Sm 或 Eu) 的母体出发, 无法得到完整的过掺杂相图来研究超导边界相关的相变. 而从 La_2CuO_4 母体出发, 采用 Ce 替代 La 能够覆盖从欠掺杂, 最佳掺杂到过掺杂费米液体区域. 从超导电性来看, T_c 随 Ln^{3+} 半径增大而升高^[57]. La^{3+} 半径最大, 可以预料到它的 T_c 最高, 因此是一个值得优先考虑的研究体系.

不幸的是 La_2CuO_4 的容忍因子是 $t = 0.868$, 处于 T 相范围. 尽管用离子半径较小的 Ce^{4+} 部分取代 La^{3+} 可以减小 t , 使 T 相出现温度上移, 但实验发现 LCCO 在 $x = 0.15$ 时, 合成温度约为 600°C . 用固态反应烧结法制备 LCCO 块材时, 要得到结晶性好的样品合成温度大约在 $900\text{--}980^\circ\text{C}$ 之间, 显然生成的是 T 相. 1990 年, Muromachi

等 [59] 制备了 T' 相的 $\text{La}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, 但是未能获得超导电性. 直到 1994 年, Yamada 等 [60] 才宣布合成出超导的 T' 单相 LCCO, 但由于合成温度低, 样品结晶性不好, 超导转变很宽. 虽然超导起始转变温度为 30 K, 是 T' 相结构中最高的, 但是完全达到零电阻温度仅 17 K, 杂乱取向的多晶样品不利于深入研究其物性. 2003 年 Oka 等 [61] 用熔剂浮区 (TSFZ) 法生长 LCCO 单晶, 但只得到非超导的 T 相, 这与以上的相结构分析是一致的. 相对体材料合成而言, 薄膜的合成温度可以低很多, 而且薄膜的生长多数远离平衡条件, 有可能使难以合成的体材料以亚稳相形态存在. 取向性良好的外延薄膜完全可以媲美高质量单晶深入开展物性测量.

表 1 不同 Ln^{3+} 离子的经验半径以及相应的 t 因子计算结果 [58]

Table 1. values of t factor in accordance with empirical radii of various Ln^{3+} ions [58].

Ln^{3+}	$r_i (\text{Ln}^{3+}(\text{IX}))/\text{\AA}$	Tolerance factor t
La^{3+}	1.216	0.8685
Ce^{3+}	1.196	0.8618
Pr^{3+}	1.179	0.8562
Nd^{3+}	1.163	0.8509
Pm^{3+}	1.144	0.8445
Sm^{3+}	1.132	0.8406
Eu^{3+}	1.120	0.8366
Gd^{3+}	1.107	0.8323
Tb^{3+}	1.095	0.8283
Dy^{3+}	1.083	0.8243
Ho^{3+}	1.072	0.8206
Er^{3+}	1.062	0.8173
Tm^{3+}	1.052	0.8140
Yb^{3+}	1.042	0.8107
Lu^{3+}	1.032	0.8074
Y^{3+}	1.075	0.8216

Manthriam 和 Goodenough [62] 考虑到键长随温度的变化, $\text{Ln}-\text{O}$ 键和 $\text{Cu}-\text{O}$ 键有着不同的热膨胀系数, 离子性 $\text{Ln}-\text{O}$ 键的热膨胀系数比共价性 $\text{Cu}-\text{O}$ 键的大, 导致 t 因子随温度升高而增加. 于是可通过控制合成温度来实现 T/T' 相的控制. 图 4 展示了不同沉积温度下, 在 (00l)- SrTiO_3 衬底上制备的电子型掺杂铜氧化物 LCCO($x = 0.1$) 薄

膜的 θ -2 θ 扫描数据. 从图中可以看到, 在较高的沉积温度 780 °C 下生长的 LCCO 薄膜中存在明显的 T 相 (00l) 峰, 其强度可与 T' 相 (00l) 峰比拟. 随着沉积温度降低, T 相 (00l) 峰的强度逐渐降低, 说明薄膜中 T 相的比例随着沉积温度降低而下降. 在沉积温度低于 680 °C 时, 已经观测不到 T 相峰. 因此, 在保证结晶的基础上, 选择较低的生长温度将有助于获得更纯的 T' 相样品. 但同时也应注意到, 低温虽然有利于 T' 相的形成, 但过低的温度也会导致 T' 相 (103) 取向的出现.

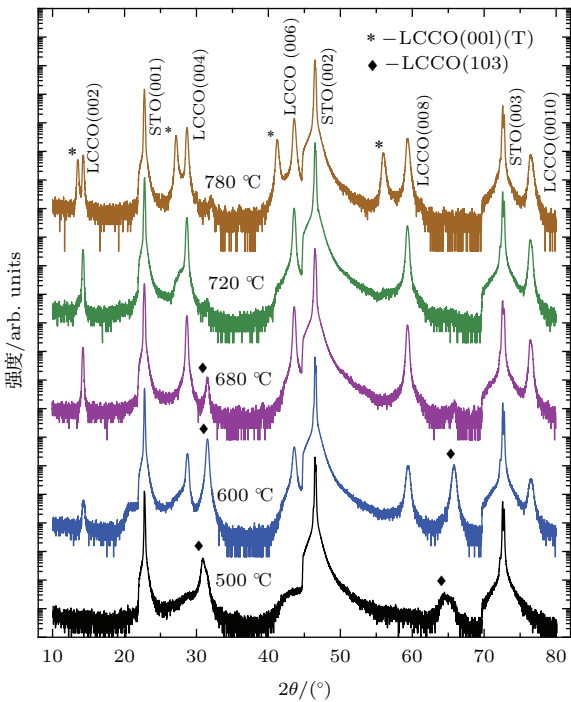


图 4 不同沉积温度下, 在 (00l)- SrTiO_3 衬底上制备的电子型掺杂铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.1$) 薄膜的 XRD 的 θ -2 θ 扫描数据

Fig. 4. X-ray diffraction patterns for $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.1$) films grown under temperature ranging from 500 °C to 780 °C.

3.3 退火对超导的影响

在背景介绍里已经提到, 对于电子型掺杂铜氧化物超导体的研究远少于空穴型掺杂超导体, 一个重要的原因就在于难以制备高质量的样品. 无论用什么手段合成电子型掺杂铜氧化物样品 (多晶、单晶、薄膜), 要获得超导的 T' 相总是需要在真空环境下 (等效于低氧分压) 下退火. 热重分析结果显示退火移除了样品中的部分氧, 整个过程中样品的氧含量会减少 0.1%—2% [63]. 虽然只去掉很少一部分氧, 但带来物性变化却是十分显著的.

例如, 实验发现退火去氧过程能够将样品从反铁磁莫特绝缘体连续地调节到超导态^[64], 并且超导转变温度的变化还存在着一定的弛豫^[65]. 通过退火调节最佳掺杂样品中的氧含量, 获得的 Hall 系数会随着氧含量的降低从负值逐渐转变为正值, 等效于增加 Ce 掺杂含量^[66]. Higgins 等发现去氧退火过程并不是简单地类比为增加 Ce, 还会引入无序^[67]. Yu 等研究了 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (PCCO, $x = 0.15$) 样品的面内磁阻, 发现其四重对称性会随去氧退火而减弱, 暗示短程反铁磁序的减弱^[68]. 最新的 ARPES 研究结果表明退火处理能够使低于费米面的空穴能带逐步靠近并穿越费米能级^[48]. 那么退火过程中究竟发生了什么? 一些研究组围绕这个问题展开了研究, 代表性的观点如下:

1) Kang 等^[69]从严格名义化学配比的 PLCCO 样品出发, 发现退火前不超导样品中 Cu 的化合价为 1.73, 而退火后超导样品中这个值变为 1.66, 这种退火处理引起的 Cu 价键数变化趋势与 LCCO 薄膜中 X 射线光电能谱 (XPS) 给出的结果一致^[70]. Kang 等认为未经退火处理的样品由于 Cu 缺失, 多出的氧原子降低了 Ce 掺杂的效果, 所以样品不超导. 这些缺失的 Cu 原子在退火过程中由于 R_2O_3 寄生相的出现而得到补全.

2) Fournier 等^[71]在制备样品时引入稍微过量的 Cu, 以此来避免样品生长过程中产生 Cu 缺陷, 但实验表明, 即使没有 Cu 缺陷, 样品仍需要通过去氧退火处理才能获得超导电性. 他们认为未经退火处理的样品中存在少量的 T 相, 多出的顶点氧成为强散射中心并破坏了库珀对的形成, 退火的作用是去除 T 相中 CuO_6 八面体中的顶点氧 (apical O), 即铜氧面上下的氧原子, 从而得到更多的 T' 相^[72]. Radaell 等^[73]对 Nd_2CuO_4 母体退火前后的中子束衍射实验的结果表明退火把顶点氧含量从 0.1 降到 0.04. Schultz 等^[74]对 NCCO 的中子束衍射结果也与去顶点氧的结论一致. 但是从化学式上来看, 电子型掺杂铜氧化物中非超导 T 相和超导 T' 相的原子配比是一致的 (化学式都是四个氧原子). 如何理解从 T 相到 T' 相的转变需要去除一部分氧? 我们可以分析容忍因子 t , 因为它实际上反映的是 R-O 层和 Cu-O 层间的应力. 相同组分的 T 相和 T' 相单胞的晶格常数不同^[75]. 当外界环境有利于形成 T' 相时, T 相做为少许杂质相, 退火过程可以逐渐将 T 相中的顶点 O 从 CuO_6 八面体中去掉, 所以通常

情况下退火后的电子型掺杂铜氧化物的化学式写作 $(\text{R}, \text{Ce})_2\text{CuO}_{4-\delta}$.

3) 另一观点认为去氧退火过程去掉的不是 T 相 CuO_6 八面体中的顶点氧. Richard 等研究了 PCCO 单晶和薄膜的红外透射谱, 他们发现退火并未改变材料中顶点氧的数量, 在这一个过程中改变的是 T' 相原胞中的氧: 在低掺杂区除去 O(2) 位置的氧 (见图 5), 在高掺杂区除去 O(1) 位置的氧. 他们认为这样一个过程在 T' 相的铜氧面内引入了氧空位, 破坏了正常态的长程反铁磁序, 从而有利于超导电性的出现^[76].

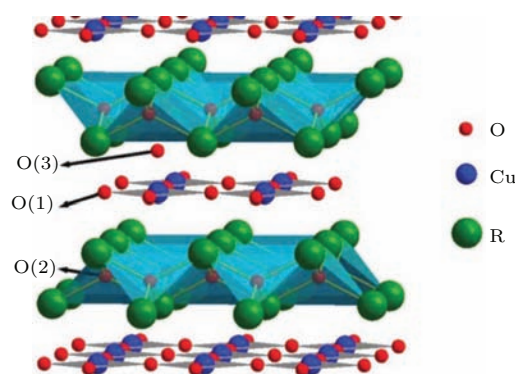


图 5 $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 晶体结构示意图^[77]

Fig. 5. Crystal structure of $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ^[77].

以上几类观点虽然各异, 但都没有否认退火过程会影响氧含量. 值得思考的一个问题是除了调节氧含量, 还有没有其他的关键因素会导致 T 与 T' 相间的转变. Rotundu 等利用金刚石顶针将 PCCO 超导的 T' 相驱动到 T 相, 这个过程没有对应氧的去除, 但实现了氧在八面体顶点和单胞面间的转移^[75].

最近, 我们在 (00 l) 的 SrTiO_3 (STO) 衬底上, 生长了最佳掺杂 LCCO 与 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (SCO) 的超晶格, 即 $[\text{LCCO}/\text{SCO}]_N$. 前文讨论了不同的生长温度可以导致 LCCO 体系中 T' 与 T 相的竞争. 原则上选取 T' 相的最佳生长温度 720 °C, 通过退火应该同样可以在超晶格结构中得到 T' 相. 我们在保持薄膜总厚度为 100 nm 的情况下, 调制超晶格的周期数 N , 即改变每层 LCCO 和 SCO 的厚度, 随着周期数 N 的增大 LCCO 薄膜中 T 相比比例逐渐增大. 当 N 超过 3 时, 尽管尝试了不同的退火条件, 所得到的 LCCO 薄膜中只观测到 T 相 (见图 6). 这意味着去氧退火过程对于 T/T' 相的调节能力存在着一个上限. SCO 层的等效晶格常数为 $a = 3.82 \text{ \AA}$ ^[78],

小于STO (3.91 Å) 和LCCO (3.99 Å) 相应的值. 在不改变LCCO和SCO薄膜总厚度的情况下, 增加周期数相当于增加界面数, 导致LCCO受到SCO带来的面内压应力增强. 实验结果表明, 当LCCO受到的面内压应力超过一定值后, 去氧退火过程已经不能驱动T相向T'相转变. 因此, 对退火微观过程的研究还需要考虑到更多的因素, 如这里提到的应力效果.

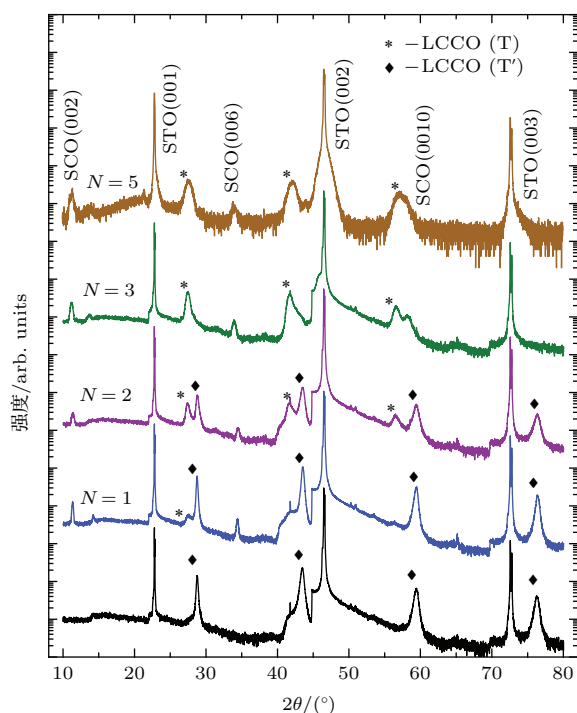


图6 (LCCO/SCO)_N 超晶格随周期数变化的XRD θ — 2θ 扫描数据

Fig. 6. X-ray diffraction patterns (XRD) for the (LCCO/SCO)_N superlattices.

4 “保护退火”引起的相图变化

4.1 母体中的超导现象

上文提到电子型掺杂铜氧化物必须经过还原退火获得超导电性. 对于单晶样品, 一般在800 °C到900 °C, 高真空或在惰性气体气氛下退火, 所需时间长达十几个小时甚至几天. 而对于薄膜样品, 由于其厚度通常只有10到500 nm, 在退火时退氧往往更充分, 所需时间也短(以分钟计甚至更短). 为方便起见, 将这种一步还原退火过程称为电子型掺杂铜氧化物的传统退火.

Brinkmann等^[79]采取与上述不同的退火条件处理PCCO样品. 他们采用更高的退火温度(1080 °C)和更长的退火时间(三天), 获得的相图

与以前得到的有很大区别. 从图7可以看出超导相延伸到掺杂更低的区域, 并且该区域的超导转变温度比传统相图的最高转变温度还要高, 相图中整个超导区域从以往的dome形状变为一个单调曲线(随掺杂增加单调下降). 那么能否通过退火将超导区域向低掺杂进一步延伸呢?

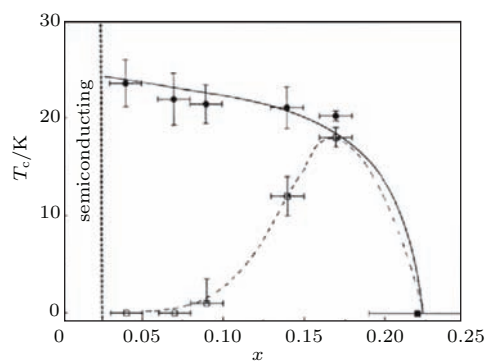


图7 T_c - x 相图实心球为Brinkmann等在PCCO上的退火实验结果, 空心球为传统退火结果^[79]

Fig. 7. T_c - x phase diagram superconducting transition temperatures vs Ce concentration for PCCO single crystals^[79].

2008年, Matsumoto等^[32]运用MOD(metal-organic decomposition)薄膜技术采用两步退火过程(又被称作保护退火法, protect annealing)合成电子型掺杂铜氧化物的母体(T'相 $R_2\text{CuO}_4$, $R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$ 和 Gd), 发现通过调节退火条件使得母体材料超导($T_c \approx 30$ K). 与传统的一步退火方法相比, Matsumoto等采取两步退火, 包括1) 800—900 °C 充入部分氧, 2) 400—500 °C 真空退火. 其实验的最佳条件第一步为850 °C, 0.152 Torr (1 Torr = 1.33×10^2 Pa) 氧气压, 第二步为450 °C, 真空 $< 10^{-4}$ Torr.

Krockenberger等^[33]利用氧化物分子束外延技术, 借鉴两步退火法同样获得了PCCO的母体 Pr_2CuO_4 超导薄膜. 过程如下: 先在750—850 °C, 7.6×10^{-2} Torr的氧压下进行第一步退火, 然后在高真空环境中, 450 °C到700 °C温度范围进行第二步退火, 这样获得的样品最高 T_c 可达26 K, 随后采用同样方法, 他们首次成功获得超导的T'相 La_2CuO_4 ^[80]. 类似的尝试也在体材料母体中进行过, 获得了T'相的 La_2CuO_4 , 但目前还未得到超导的样品^[81], 这说明衬底作用对于稳定214结构母体的超导T'相至关重要.

至此, 所有的电子型铜氧化物母体都出现了超导电性, 结合Brinkmann等的结果, 电子型掺杂铜

氧化物从母体到最佳掺杂 T_c 有较小的降低, 过了最佳掺杂组分后 T_c 迅速下降. Weber 等^[82] 通过局域密度泛函加动态平均场近似 (LDA+DMFT) 计算发现, 电子型掺杂铜氧化物的母体有两个可选择基态, Mott 反铁磁态和顺磁态. 他们认为电子型掺杂铜氧化物中的反铁磁并不是 Mott 绝缘态导致的, 如果 T' 相母体中的超导不是类似于 T 相母体 (相分离诱发超导), 其起因可能与 Mott 绝缘背景没有太大的关系. Horio 等^[48] 的 ARPES 实验在两步退火获得的样品中没有看到反铁磁的涨落或赝能隙迹象, 但是在反节点处有散射增强. 如果两步退火法获得的电子型掺杂铜氧化物新相图能够被重复和公认, 将极大地推动对铜氧化物超导机理的深层次认识.

但是, 在进一步分析新的退火方法获得的样品电子态信息之前, 还得清楚为什么两步退火可以诱发母体超导. 我们希望能够从退火的微观过程出发找到一些线索.

4.2 退火微观过程分析

无论是一步还原的传统退火方法, 还是两步退火法, 都是通过调节温度和氧分压将所制备的样品最终调节成超导的 T' 相样品.

上面提到两步退火法比传统的一步退火法更加有效, 可能是因为这样得到的样品有利于降低所制备样品中的铜氧面内氧缺陷. 对于欠掺杂铜氧化

物薄膜样品, 无论是否经过传统退火处理, 在保存过程中, 随着时间的增长其电阻逐渐变大, X 射线衍射 (XRD) 峰也逐渐减弱; 但是最佳掺杂和过掺杂样品不存在这种情况. 这说明欠掺杂样品本身结构并不稳定, 最佳掺杂和过掺杂样品相对来说更加稳定. 此外, 欠掺杂样品的超导含量相对较低^[83], 表明所制备的欠掺杂样品的铜氧面内可能存在氧缺陷.

通常情况下, 铜氧面内的氧应该比顶点氧更难调节^[33]. Krockenberger 等认为在两步退火过程中第一步是将铜氧面的少许氧移出样品, 第二步将顶点氧转移以弥补铜氧面内氧缺陷, 此结论主要是基于第一步退火后电阻增大的测量事实 (图 8). 当然, 面内氧缺陷会造成电阻增大, 但是如果第一步能够将面内氧移出, 那么值得怀疑的是顶点氧为什么不能被移除. 前面提到欠掺杂样品的铜氧面内可能有天生的氧缺陷, 因而更合理的解释是第一步在 850 °C 的高温退火, 铜氧面内的天生氧缺陷将被填补, 但同时也引入少许随机分布的顶点氧; 第二步高真空 450 °C 退掉了多余的顶点氧, 从而使样品超导 (见图 9 所示). 在第一步中引入的少许顶点氧会增大样品电阻, 同样可以解释 Krockenberger 等的实验数据. 通过检测第一步退火后反铁磁序是增强还是减弱可以验证这两种观点: 移出面内氧会破坏反铁磁序, 而引入顶点氧会增强反铁磁序. 相关的工作正在进行中.

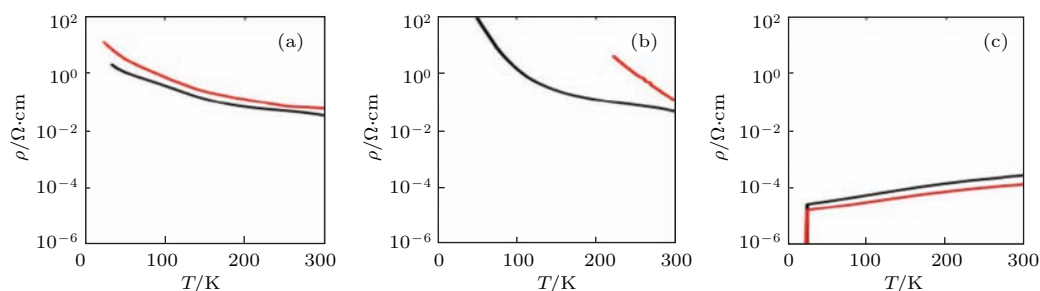


图 8 Krockenberger 等^[33] 报道的电输运数据和 c_0 结果, 从左到右依次为: (a) 对应 as-grown 样品; (b) 对应第一次退火后的样品; (c) 对应第二次退火后的样品^[33]

Fig. 8. The electric transport data of T' - Pr_2CuO_4 thin films in cases of (a) as grown, (b) first-step annealing and (c) second-step annealing. The as-grown sample is (a) insulating and the optimally reduced film (after step II) is superconducting (c). The films just after high temperature annealing (first step) are less conductive than the as-grown ones^[33].

Jin 等^[84] 在 STO 基片上制备了 RCCO ($R = \text{La, Pr}$) 超晶格 (即交替生长过掺杂、欠掺杂 RCCO 层), 发现欠掺杂层的 T_c 显著增强. 如果欠掺杂样品因为天然的面内氧缺陷而失去超导电性, 那么该

工作中观测到的超导电性增强则不难解释. LCCO 的面内晶格常数几乎不随 Ce 的增加而变化. 在生长超晶格时, 欠掺杂样品生长在面内晶格常数几乎一致的过掺杂样品上, T' 相可以更好地稳固, 进而

有效控制铜氧面内氧缺陷, 使 T_c 增高. 这进一步说明超晶格中, 界面作用下的传统一步退火法和单层膜中“保护性的”两步退火法有异曲同工之妙.

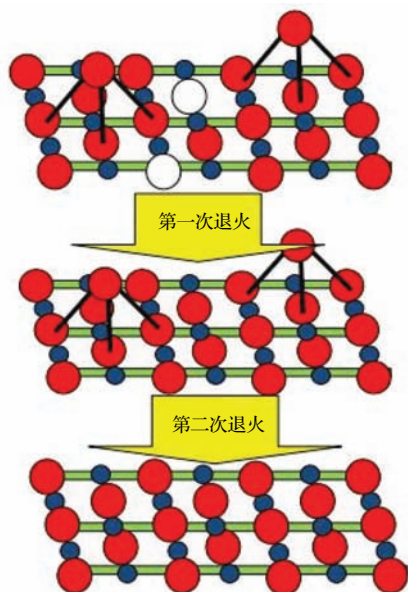


图9 两步退火微观过程示意图, 红色实心球代表氧, 空心代表氧缺陷, 蓝色球代表铜原子

Fig. 9. Schematic and simplified copper-oxygen configurations of the CuO_2 planes in Pr_2CuO_4 (square planar coordinated cuprates).

Gozar 等^[85]在制备欠掺杂与过掺杂 LSCO 双层膜样品时发现, 衬底上先长过掺杂样品后长欠掺杂样品获得的 T_c 比反过来要高. 尽管空穴型掺杂铜氧化物的退火环境不同于电子型掺杂体系, 但是因为过掺杂层比较稳定、缺陷较少, 起到稳定欠掺杂层的效果, 进而增强超导电性. 这个问题值得进一步探讨.

电子型掺杂铜氧化物样品制备困难, 尤其是欠掺杂样品的不稳定是一个长期令人困扰的问题. 基于上面的讨论我们可以做个大胆的设想: 欠掺杂电子型铜氧化物样品不稳定是由于铜氧面内氧缺陷所致. 采取传统的一步退火法, 仅仅通过控温和调氧是不够的, 需要考虑如何引入界面稳定 T' 相, 如双层膜、超晶格等人工结构; 亦可以通过两步退火来减少面内缺陷, 修复铜氧面缺陷后再移除顶点氧.

总之, 影响退火的因素除了温度、氧压之外, 还有本文提到的应力. 如何综合利用这些因素提高退火的效果值得进一步深入研究. 另一方面, 如果两步退火法获得的电子型掺杂铜氧化物新相图能够得到进一步证实, 将会引发电子型掺杂铜氧化物研

究的又一波热潮.

参考文献

- [1] Pomjakushina E 2014 *Supercond. Sci. Technol.* **27** 120501
- [2] Onnes H K 1911 *Proceedings of the Koninklijke Akademie Van Wetenschappen Te Amsterdam* **14** 113
- [3] Schrieffer J R, Brooks J S, 2007 *Handbook of high-temperature superconductivity* (Springer Science+ Business Media, LLC)
- [4] Bednorz J G, Müller K A 1986 *Z. Phys. B Con. Mat.* **64** 189
- [5] Chu C W, Hor P H, Meng R L, Gao L, Huang Z J 1987 *Science* **235** 567
- [6] Zhao Z X, Chen L Q, Cui C G, Huang Y Z, Liu J X, Chen G H, Li S L, Guo S Q, He Y Y 1987 *Chin. Sci. Bull.* **32** 177 (in Chinese) [赵忠贤, 陈立泉, 崔长庚, 黄玉珍, 刘金湘, 陈庚华, 李山林, 郭树权, 何业治 1987 科学通报 **32** 177]
- [7] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, Hor P H, Meng R L, Gao L, Huang Z J, Wang Y Q, Chu C W 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 908
- [8] Maeda H, Tanaka Y, Fukutomi M, Asano T 1988 *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** L209
- [9] Sheng Z Z, Hermann A M 1988 *Nature* **332** 55
- [10] Schilling A, Cantoni M, Guo J D, Ott H R 1993 *Nature* **363** 56
- [11] Gao L, Xue Y Y, Chen F, Xiong Q, Meng R L, Ramirez D, Chu C W, Eggert J H, Mao H K 1994 *Phys. Rev. B* **50** 4260
- [12] Tokura Y, Takagi H, Uchida S 1989 *Nature* **337** 345
- [13] Armitage N P, Fournier P, Greene R L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 2421
- [14] Jin K 2008 *Ph. D. Dissertation* (Beijing: Institute of Physics, CAS) (in Chinese) [金魁 2008 博士学位论文 (北京: 中国科学院物理研究所)]
- [15] Witt T J 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 1423
- [16] Vanbentum P J M, Hoevers H F C, Vankempen H, Vandeleemput L E C, Denivelle M J M F, Schreurs L W M, Smokers R T M, Teunissen P A A 1988 *Physica C* **153** 1718
- [17] Gammel P L, Polakos P A, Rice C E, Harriott L R, Bishop D J 1990 *Phys. Rev. B* **41** 2593
- [18] Gough C E, Colclough M S, Forgan E M, Jordan R G, Keene M, Muirhead C M, Rae A I M, Thomas N, Abell J S, Sutton S 1987 *Nature* **326** 855
- [19] Campuzano J C, Ding H, Norman M R, Randeira M, Bellman A F, Mochiku T, Kadowaki K 1996 *Phys. Rev. B* **53** 14737
- [20] Takigawa M, Hammel P C, Heffner R H, Fisk Z 1989 *Phys. Rev. B* **39** 7371
- [21] Damascelli A, Hussain Z, Shen Z X 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 473
- [22] Tsuei C C, Kirtley J R 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 969

- [23] Hardy W N, Bonn D A, Morgan D C, Liang R X, Zhang K 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 3999
- [24] Wright D A, Emerson J P, Woodfield B F, Gordon J E, Fisher R A, Phillips N E 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 1550
- [25] Sutherland M, Hawthorn D G, Hill R W, Ronning F, Wakimoto S, Zhang H, Proust C, Boaknin E, Lupien C, Taillefer L, Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Gagnon R, Hussey N E, Kimura T, Nohara M, Takagi H 2003 *Phys. Rev. B* **67** 174520
- [26] Scalapino D J 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1383
- [27] Paglione J, Greene R L 2010 *Nat. Phys.* **6** 645
- [28] Norman M R 2011 *Science* **332** 196
- [29] Cooper R A, Wang Y, Vignolle B, Lipscombe O J, Hayden S M, Tanabe Y, Adachi T, Koike Y, Nohara M, Takagi H, Proust C, Hussey N E 2009 *Science* **323** 603
- [30] Jin K, Butch N P, Kirshenbaum K, Paglione J, Greene R L 2011 *Nature* **476** 73
- [31] Butch N P, Jin K, Kirshenbaum K, Greene R L, Paglione J 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109** 8440
- [32] Matsumoto O, Utsuki A, Tsukada A, Yamamoto H, Manabe T, Naito M 2008 *Physica C* **468** 1148
- [33] Krockenberger Y, Irie H, Matsumoto O, Yamagami K, Mitsuhashi M, Tsukada A, Naito M, Yamamoto H 2013 *Sci. Rep.* **3** 02235
- [34] Tranquada J M, Sternlieb B J, Axe J D, Nakamura Y, Uchida S 1995 *Nature* **375** 561
- [35] Taillefer L 2010 *Annu. Rev. Cond. Matter Phys.* **1** 51
- [36] LeBoeuf D, Doiron-Leyraud N, Vignolle B, Sutherland M, Ramshaw B J, Levallois J, Daou R, Laliberté F, Cyr-Choinière O, Chang J, Jo Y J, Balicas L, Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Proust C, Taillefer L 2011 *Phys. Rev. B* **83** 054506
- [37] 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
- [38] LeBoeuf D, Doiron-Leyraud N, Levallois J, Daou R, Bonnemaïson J B, Hussey N E, Balicas L, Ramshaw B J, Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Adachi S, Proust C, Taillefer L 2007 *Nature* **450** 533
- [39] Barisic N, Badoux S, Chan M K, Dorow C, Tabis W, Vignolle B, Yu G, Beard J, Zhao X, Proust C, Greven M 2013 *Nat. Phys.* **9** 761
- [40] Armitage N P, Ronning F, Lu D H, Kim C, Damascelli A, Shen K M, Feng D L, Eisaki H, Shen Z X, Mang P K, Kaneko N, Greven M, Onose Y, Taguchi Y, Tokura Y 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 257001
- [41] Helm T, Kartsovnik M V, Bartkowiak M, Bittner N, Lambacher M, Erb A, Wosnitza J, Gross R 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 157002
- [42] Helm T, Kartsovnik M V, Sheikin I, Bartkowiak M, Wolff-Fabris F, Bittner N, Biberacher W, Lambacher M, Erb A, Wosnitza J, Gross R 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 247002
- [43] Sebastian S E, Harrison N, Balakirev F F, Altarawneh M M, Goddard P A, Liang R X, Bonn D A, Hardy W N, Lonzarich G G 2014 *Nature* **511** 61
- [44] Riggs S C, Vafeek O, Kemper J B, Betts J B, Migliori A, Balakirev F F, Hardy W N, Liang R X, Bonn D A, Boebinger G S 2011 *Nat. Phys.* **7** 332
- [45] Jiang W, Mao S, Xi X, Jiang X, Peng J, Venkatesan T, Lobb C, Greene R 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1291
- [46] Lin J, Millis A J 2005 *Phys. Rev. B* **72** 214506
- [47] Xiang T, Luo H G, Lu D H, Shen K M, Shen Z X 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014524
- [48] Horio M, Adachi T, Mori Y, Takahashi A, Yoshida T, Suzuki H, Ambolode II L C C, Okazaki K, Ono K, Kumigashira H, Anzai H, Arita M, Namatame H, Taniguchi M, Ootsuki D, Sawada K, Takahashi M, Mizokawa T, Koike Y, Fujimori A 2015 arXiv:1502.03395 cond-mat
- [49] Gurvitch M, Fiory A T 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 1337
- [50] Moriya T, Ueda K 2000 *Adv. Phys.* **49** 555
- [51] Rosch A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 4945
- [52] Doiron-Leyraud N, Auban-Senzier P, de Cotret S R, Bourbonnais C, Jerome D, Bechgaard K, Taillefer L 2009 *Phys. Rev. B* **80** 214531
- [53] Taillefer L 2010 *Annual Review of Condensed Matter Physics, Vol 1* 51
- [54] Zhou W Z, Liang W Y 1999 *Basic Research on High Temperature Superconductivity* (Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers) [周午纵, 梁维耀 1999 高温超导基础研究 (上海: 上海科学技术出版社)]
- [55] Bringley J F, Trail S S, Scott B A 1990 *J. Solid State Chem.* **86** 310
- [56] Manthiram A, Goodenough J B 1990 *J. Solid State Chem.* **87** 402
- [57] Naito M, Hepp M 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L485
- [58] Naito M, Tsukada A, Greibe T, Sato H 2002 *Superconducting and Related Oxides: Physics and Nanoengineering V* **4811** 140
- [59] Takayamamuro-machi E, Uchida Y, Kato K 1990 *Physica C* **165** 147
- [60] Yamada T, Kinoshita K, Shibata H 1994 *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** L168
- [61] Oka K, Shibata H, Kashiwaya S, Eisaki H 2003 *Physica C* **388** 389
- [62] Manthiram A, Goodenough J B 1991 *J. Solid State Chem.* **92** 231
- [63] Kim J S, Gaskell D R 1993 *Physica. C* **209** 381
- [64] Jiang W, Peng J L, Li Z Y, Greene R L 1993 *Phys. Rev. B* **47** 8151
- [65] Wang Y L, Huang Y, Shan L, Li S L, Dai P C, Ren C, Wen H H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 094513
- [66] Jiang W, Mao S N, Xi X X, Jiang X G, Peng J L, Venkatesan T, Lobb C J, Greene R L 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1291
- [67] Higgins J S, Dagan Y, Barr M C, Weaver B D, Greene R L 2006 *Phys. Rev. B* **73** 104510
- [68] Yu W, Higgins J S, Bach P, Greene R L 2007 *Phys. Rev. B* **76** 020503
- [69] Kang H J, Dai P, Campbell B J, Chupas P J, Rosenkranz S, Lee P L, Huang Q, Li S, Komiya S, Ando Y 2007 *Nature Mater.* **6** 224

- [70] Jin K, Yuan J, Zhao L, Wu H, Qi X, Zhu B, Cao L, Qiu X, Xu B, Duan X, Zhao B 2006 *Phys. Rev. B* **74** 094518
- [71] Roberge G, Charpentier S, Godin-Proulx S, Rauwel P, Truong K D, Fournier P 2009 *J. Cryst. Growth* **311** 1340
- [72] Xu X Q, Mao S N, Jiang W, Peng J L, Greene R L 1996 *Phys. Rev. B* **53** 871
- [73] Radaelli P G, Jorgensen J D, Schultz A J, Peng J L, Greene R L 1994 *Phys. Rev. B* **49** 15322
- [74] Schultz A J, Jorgensen J D, Peng J L, Greene R L 1996 *Phys. Rev. B* **53** 5157
- [75] Rotundu C R, Struzhkin V V, Somayazulu M S, Sino-geikin S, Hemley R J, Greene R L 2013 *Phys. Rev. B* **87** 024506
- [76] Riou G, Richard P, Jandl S, Poirier M, Fournier P, Nek-vasil V, Barilo S N, Kurnevich L A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 024511
- [77] Wang Y L, Huang Y, Shan L, Li S L, Dai P C, Ren C, Wen H H 2009 *Physical Review B* **80** 094513
- [78] Long Y W, Kaneko Y, Ishiwata S, Taguchi Y, Tokura Y 2011 *J. Phys-condens. Mater.* **23** 245601
- [79] Brinkmann M, Rex T, Bach H, Westerholt K 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4927
- [80] Kojima K M, Krockenberger Y, Yamauchi I, Miyazaki M, Hiraishi M, Koda A, Kadono R, Kumai R, Yamamoto H, Ikeda A, Naito M 2014 *Phys. Rev. B* **89** 180508
- [81] Hord R, Luetkens H, Pascua G, Buckow A, Hofmann K, Krockenberger Y, Kurian J, Maeter H, Klauss H H, Pomjakushin V, Suter A, Albert B, Alff L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 180508(R)
- [82] Weber C, Haule K, Kotliar G 2010 *Nat. Phys.* **6** 574
- [83] Sawa A, Kawasaki M, Takagi H, Tokura Y 2002 *Phys. Rev. B* **66** 014531
- [84] Jin K, Bach P, Zhang X H, Grupel U, Zohar E, Diamant I, Dagan Y, Smadici S, Abbamonte P, Greene R L 2011 *Phys. Rev. B* **83** 060511
- [85] Gozar A, Logvenov G, Kourkoutis L F, Bollinger A T, Giannuzzi L A, Muller D A, Bozovic I 2008 *Nature* **455** 782

SPECIAL ISSUE—Progress in research of superconductivity and correlated systems

A brief analysis of annealing process for electron-doped cuprate superconductors^{*}

Jia Yan-Li Yang Hua Yuan Jie Yu He-Shan Feng Zhong-Pei Xia Hai-Liang
Shi Yu-Jun He Ge Hu Wei Long You-Wen Zhu Bei-Yi Jin Kui[†]

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

(Received 11 March 2015; revised manuscript received 6 May 2015)

Abstract

The high- T_c copper-oxide superconductors (cuprates) break the limit of superconducting transition temperature predicted by the BCS theory based on electron-phonon coupling, and thus it opens a new chapter in the superconductivity field. According to the valence of substituents, the cuprates could be categorized into electron- and hole-doped types. So far, an enormous number of high- T_c cuprate superconductors have been intensively studied, most of them are hole-doped. In comparison with the hole-doped cuprates, the advantages of electron-doped cuprates (e.g. lower upper critical field, less-debated origin of “pseudogap”, etc.) make this family of compounds more suitable for unveiling the ground states. However, the difficulties in sample syntheses prevent a profound research in last several decades, in which the role of annealing process during sample preparation has been a big challenge. In this review article, a brief comparison between the electron-doped cuprates and the hole-doped counterparts is made from the aspect of electronic phase diagram, so as to point out the necessity of intensive work on the electron-doped cuprates. Since the electronic properties are highly sensitive to the oxygen content of the sample, the annealing process in sample preparation, which varies the oxygen content, turns out to be a key issue in constructing the phase diagram. Meanwhile, the distinction between electron- and hole-doped cuprates is also manifested in their lattice structures. It has been approved that the stability of the superconducting phase of electron-doped cuprates depends on the tolerance factor t (affected by dopants) doping concentration, temperature, and oxygen position. Yet it is known that the annealing process can vary the oxygen content as well as its position, the details how to adjust oxygen remain unclear. Recently, the experiment on $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ suggests that the oxygen position can be tuned by pressure. And, our new results on $[\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-\delta}/\text{SrCoO}_{3-\delta}]_N$ superlattices indicate that more factors, like strain, should be taken into account. In addition, the superconductivity in the parent compounds of electron-doped cuprates has emerged by employing a so-called “protective annealing” process. Compared to the traditional one-step annealing process, this new procedure contains an extra annealing step at higher temperature at partial oxygen pressure. In consideration of the new discoveries, as well as the T_c enhancement observed in multilayered structures of electron-doped cuprates by traditional annealing, a promising explanation based on the idea of repairing the oxygen defects in copper oxide planes is proposed for the superconductivity in parent compounds. Finally, we expect a comprehensive understanding of the annealing process, especially the factors such as atmosphere, temperature, and strain, which are not only related to the sample quality, but also to a precise phase diagram of the electron-doped cuprates.

Keywords: high- T_c film, cuprate superconductor, electron-doped, annealing

PACS: 74.78.Bz, 74.72.-h, 74.25.Dw, 81.40.Ef

DOI: 10.7498/aps.64.217402

^{*} Project supported by the National Key Basic Research program of China (Grant No 2015CB921000) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No 11474338)

[†] Corresponding author. E-mail: kuijin@iphy.ac.cn

非中心对称超导序参量研究

张警蕾 焦琳 庞贵明 袁辉球

Order parameters of non-centrosymmetric superconductors

Zhang Jing-Lei Jiao Lin Pang Gui-Ming Yuan Hui-Qiu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 217403 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217403

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217403>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

重费米子超导与竞争序

Heavy-fermion superconductivity and competing orders

物理学报.2015, 64(21): 217401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217401>

强自旋轨道耦合化合物 $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$ 的掺杂和拉曼谱学

Doping and Raman scattering of strong spin-orbit-coupling compound $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$

物理学报.2015, 64(20): 207103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207103>

金属表面 Rashba 自旋轨道耦合作用研究进展

Recent progress in Rashba spin orbit coupling on metal surface

物理学报.2015, 64(18): 187103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187103>

HF^+ 离子在旋轨耦合作用下电子态的特性

The characteristics of excited states for HF^+ ion under spin-orbit coupling

物理学报.2014, 63(12): 127102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.127102>

钛离子辐照对 MgB_2 超导薄膜的载流能力和磁通钉扎能力的影响

The effects of Ti ion-irradiation on critical current and flux pinning in MgB_2 thin film

物理学报.2012, 61(19): 197401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.197401>

专题: 超导和关联体系研究进展

非中心对称超导序参量研究*

张警蕾¹⁾ 焦琳²⁾³⁾ 庞贵明²⁾³⁾ 袁辉球^{2)3)†}

1) (中国科学院强磁场科学中心, 合肥 230031)

2) (浙江大学关联物质研究中心, 杭州 310058)

3) (浙江大学物理系, 杭州 310027)

(2015年6月18日收到; 2015年7月3日收到修改稿)

非中心对称超导体是近年发现的一类新型超导材料. 在这类材料中, 非中心对称的晶体势场产生一个有效的反对称自旋-轨道耦合 (ASOC) 并导致自旋简并的能级发生分裂, 从而在超导配对态中允许自旋单态和自旋三重态混合. 这一性质有别于先前研究的大部分超导体, 需要从概念上突破BCS理论框架. 此外, 理论研究还表明非中心对称超导可能还是一类潜在的拓扑超导材料. 这些独特的物理性质已激发了广泛的研究兴趣, 并且越来越受到关注.

超导序参量的对称性是认识和理解超导形成机理的一个重要物理量. 本文将介绍基于隧道二极管的伦敦穿透深度测量技术, 并简要综述非中心对称超导的研究现状以及穿透深度测量在非中心对称超导序参量研究中的应用. 通过对比研究具有不同反对称自旋-轨道耦合强度的非中心对称超导材料, 我们发现其混合超导配对态与反对称自旋-轨道耦合强度缺乏简单的对应关系, 但与能带劈裂 (E_{ASOC}) 相对于超导转变温度 (T_c) 的比值 ($E_r = E_{\text{ASOC}}/T_c$) 紧密相关.

关键词: 非中心对称超导体, 超导序参量, 反对称自旋-轨道耦合, 伦敦穿透深度

PACS: 74.70.Ad, 74.70.Tx, 74.20.Rp, 71.70.Ej

DOI: 10.7498/aps.64.217403

1 引言

在目前已知的超导化合物中, 大部分材料的晶体结构具有镜面对称, 存在对称中心. 受泡利不相容原理和宇称交换反对称性的限制, 超导电子对的波函数要么是自旋单态, 要么是自旋三重态^[1]. 而当超导体的中心对称破缺后, 其非对称的晶体势场会产生一种反对称的自旋-轨道耦合 (antisymmetric spin-orbit coupling, ASOC)^[2-4]. 这种反对称的自旋-轨道耦合作用可以看成是电子在外加磁场为零的情况下, 由晶体势场产生的一个等效磁场与电子自旋耦合而产生的塞曼能. 这种反对称自旋-轨道耦合将导致费米面发生劈裂,

使得来自自旋简并的能级劈裂成为两条自旋取向相反的能带. 此时, 超导配对波函数可以是偶宇称/自旋单态与奇宇称/自旋三重态的叠加^[2,3], 即 $\Delta_{\pm}(\mathbf{k}) = \psi \pm t|\mathbf{g}(\mathbf{k})|$, 其中 ψ 和 $t|\mathbf{g}(\mathbf{k})|$ 分别代表自旋单态和自旋三重态的贡献. 在这种情况下, 即使是常规的电-声子配对机理, 也可能产生非常规的超导性质: 如存在拓扑保护的能隙节点^[2]以及在外磁场中可能存在 Helical 相^[5,6]. 最近, 理论上还预言, 非中心对称超导还是一类潜在的拓扑超导体^[7-9]. 此外, 中心对称破缺还可能对正常态性质产生深远的影响, 并导致一些新颖的量子态或者量子现象, 如导致奇异霍尔效应、自旋电流以及磁电效应等^[4].

早在非中心对称超导材料发现之前, 人们已

* 国家自然科学基金 (批准号: 11474251)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00103) 和中央高校基本科研业务费资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hqyuan@zju.edu.cn

在界面超导、无序超导等体系中开展了中心对称破缺对超导性质影响等方面的理论探讨. 2004年, 奥地利科学家Bauer首次在非中心对称重费米子化合物 CePt_3Si 中发现超导^[10]. 随后的理论与实验研究表明, 由于ASOC作用的影响, 该材料可能表现出自旋单态和自旋三重态相混合的性质^[2]. 这些发现极大地促进了非中心对称超导及相关物理性质的研究. 继 CePt_3Si 后, 新的非中心对称重费米子超导先后被发现, 包括压力诱导的重费米子超导体 UIr ^[11]以及 CeTX_3 ($T = \text{Rh, Ir, Co}$; $X = \text{Si, Ge}$)^[12–14]等. 在非中心对称重费米子超导体中, 电子关联效应, 例如自旋涨落, 常可导致非常规超导性质, 因而很难将中心对称破缺与电子关联效应区分开来. 为了研究中心对称破缺对超导性质的影响, 科学家们还发现并研究了一系列具有弱电子关联效应的非中心对称超导体, 包括三元金属间化合物 AMSi_3 ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$, $M = \text{Pt, Ir}$)^[15,16], $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ ^[17,18], $\text{Mg}_{10}\text{Ir}_{19}\text{B}_{16}$ ^[19,20], $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ ^[21]等, 以及二元金属间化合物 T_2Ga_9 ($T = \text{Rh, Ir}$)^[22], BiPd ^[23], R_2C_3 ($R = \text{La, Y}$)^[24–26], Re_3W ^[27], Ru_7B_3 ^[28], $\text{Nb}_x\text{Re}_{1-x}$ ^[29]等. 这些材料缺乏磁性, 不具有强关联电子效应, 因而其非常规超导性质应该源于中心对称破缺而产生的ASOC效应. 在比较经典的 $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ 化合物中, 随着Pt含量的增加, ASOC强度增加, 其超导转变温度 T_c 单调减少, 而超导序参量的对称性却发生显著变化^[30–34]: $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 表现出s波超导的性质, 而 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 却表现出自旋三重态的性质^[30,32]. 这一结果表明, 在非中心对称超导中, 自旋单态和自旋三重态的混合程度可由ASOC的强度来调控^[30]. 然而, 随着研究的深入, 人们发现非中心对称超导体的超导配对机理可能更复杂, 并非由ASOC进行单一调控^[35]. 本文将介绍研究超导序参量对称性的重要实验手段-伦敦穿透深度-的测量方法, 并简要综述非中心对称超导序参量研究的最新进展.

2 磁场穿透深度测量

磁场穿透深度是表征超导电性的重要参量. 早期人们通过测量尺寸细小的超导颗粒样品的磁化率来确定其穿透深度随温度的依赖关系. 随着实验技术的不断发展, 目前已有多种穿透深度的测量

方法. 可以获取穿透深度绝对值的实验方法包括 μ 介子自旋共振技术^[36]、磁力显微镜或者SQUID显微镜^[37]、下临界磁场测量^[38]等. 然而, 在这些测量方法中, 人们通常只能选取有限的温度点进行测量, 因而所得到的穿透深度或者超流密度随温度的变化比较粗糙, 不易确定其精确的温度依赖关系. 此外, μ 介子自旋共振等技术还需要外加磁场, 很难保证样品处于Meissner态, 所得到的磁场穿透深度一般被称有效穿透深度, 并非伦敦穿透深度. 为了能够直接表征样品的伦敦穿透深度, 并精确测量其随温度的变化, 近年来人们开发了一系列新的测量方法, 主要包括微波谐振腔法(主要针对高温超导)^[39]、互感法(主要针对薄膜样品)^[40]以及本文将重点介绍的基于隧道二极管(tunnel diode oscillator, TDO)的LC谐振法^[41]. 虽然这些方法很难直接测量穿透深度的绝对值, 但却能给出精确的温度依赖关系, 因而正成为超导能隙结构研究的重要实验手段. 与角分辨光电子能谱(ARPES)相比, 上述方法可应用于极低温测量, 对超导转变温度较低的材料, 例如重费米子超导等, 具有独特的优势. 另外, TDO等穿透深度测量方法对样品表面的要求没有ARPES和STM严格, 可适用于测量那些不易解理的样品, 并更能反应材料的体性质.

下面重点介绍一下我们实验室发展的基于TDO的LC谐振方法. 由于电磁频率测量的高精度以及高灵敏性, 基于频率测量的实验方法正受到越来越多的青睐. 原则上, 一组并联的电容和电感就可以构成一个LC共振回路. 通过合理的设计, 使得待测物性(如磁化率, 穿透深度等)与LC回路中的电感耦合在一起, 通过测量共振频率的变化就可以研究相应的物性.

在我们的TDO测量中, 待测样品置于LC谐振回路的线圈之中. 若样品的穿透深度或者趋肤深度随温度变化时, 线圈的等效电感会发生改变, 进而引起共振频率的变化. 对于超导材料, 当温度冷却至 T_c 以下时, 由于Meissner效应, 磁场只能穿透样品表面有限的深度, 用穿透深度 $\lambda(T)$ 来描述. 在这种情况下, 线圈等效电感的改变主要由样品的磁场穿透深度来决定, 如图1(a)中的阴影部分所示. 对于一块宽度为 2ω , 高度为 $2d$, 体积为 V_s 的平板形样品($2d \ll 2\omega$), LC回路频率的随温度的变化满足如下关系:

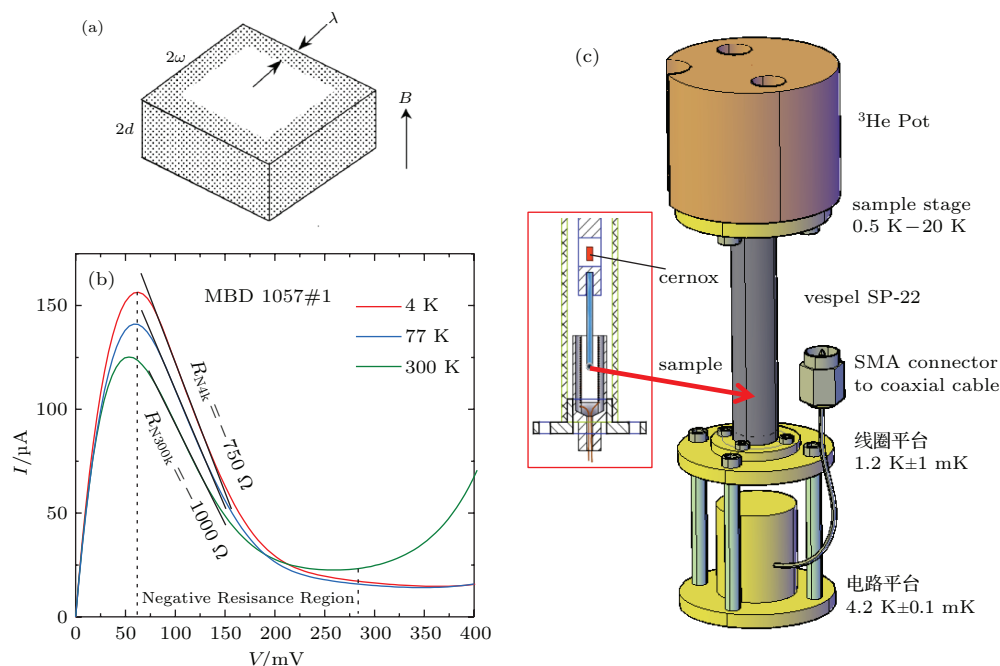


图1 (网刊彩色)(a) 磁穿透深度示意图, 阴影部分为磁场穿透样品的区域; (b) 隧道二极管 (型号 MBD1057) 不同温度下的 I - V 曲线; (c) 隧道二极管共振器示意图

Fig. 1. (color online) (a) Schematic description of the magnetic penetration depth in a superconductor; (b) the I - V curve of a tunnel diodes (model MBD-1057) at different temperatures; (c) schematic setup of our TDO-based measurements of London penetration depth.

$$\frac{\Delta f(T)}{f_0} = \frac{f_s(T) - f_s(T=0)}{f_0} = -\frac{\Delta\lambda(T)V_s}{2R_{3D}(1-N)V_c}, \quad (1)$$

其中 f_0 和 f_s 分别为线圈空载和插入样品的共振频率, V_s 和 V_c 分别为样品和感应线圈的体积,

$$R_{3D} = \omega/2(1 + [1 + (2d/\omega)^2] \times \arctan(\omega/2d) - 2d/\omega).$$

因此, 伦敦穿透深度的改变与 LC 回路共振频率的变化成正比, 即 $\Delta\lambda(T) = G\Delta f(T)$, 其中几何因子

$$G = -\frac{2R_{3D}(1-N)}{V_s} \frac{V_c}{f_0},$$

其大小由样品和线圈的几何尺寸决定^[42,43].

TDO 穿透深度测量系统中的核心器件是一个并联的 LC 回路. 利用隧道二极管的负电阻特性 (如图 1(b)), 我们可以对 LC 谐振回路的功率损耗进行补偿, 使之形成稳定的周期振荡^[41]. 图 1(c) 为适用于氦 3 恒温器上的穿透深度测量系统示意图, 主要由指形样品杆、线圈平台以及电路平台三部分组成. 指形样品杆的主体部分由高导电无氧铜制成, 上面安装有温度计和加热电阻, 其顶端与

氦 3 恒温器的壶底连接并保证良好的热接触, 底端通过低温胶与蓝宝石圆棒相连, 待测样品通过蓝宝石圆棒而置于电感线圈的中心. 由于蓝宝石在低温几乎不具有磁性, 具有很弱的背景信号. 在测量过程中, 我们需将电感线圈和低温电子线路通过热沉而恒定在某一个合适的温度, 从而减少测量过程中的频率漂移. 我们所使用的 TDO 装置的工作频率约为 7 MHz, 线圈所产生的磁场约为 20 mOe (1 Oe = 79.5775 A/m), 远低于一般超导体的下临界磁场, 从而保证测量时样品处于超导的 Meissner 态.

表 1 不同物理量的温度依赖关系及其所对应的能隙结构
Table 1. Characterizations of the superconducting gap structure by the temperature dependence of various physical quantities, assuming a spherical Fermi surface.

	无节点	三维节点	三维线节点
穿透深度 λ	$\exp(-\Delta/T)$	T^2	T
电子比热 C_{es}	$\exp(-\Delta/T)$	T^3	T^2
核磁共振自旋弛豫比 $1/T_1$	$\exp(-\Delta/T)$	T^5	T^3

除了伦敦穿透深度以外,其他热力学量如电子比热 $C_{\text{es}}(T)$ 、热导 $\kappa(T)$ 以及核磁共振自旋弛豫时间比 $1/T_1T$ 等随温度的变化关系也是研究超导能隙结构的重要实验方法. 需要指出的是,不同实验方法具有不同的特点和分辨率,综合不同的研究手段将有助于正确地认识超导态. 在表 1 中,我们总结了不同物理性质的温度依赖关系所对应的超导能隙结构.

3 重费米子超导体

1979 年, Steglich 等在重费米子化合物 CeCu_2Si_2 中发现了超导电性^[44],从而开启了非常规超导研究时代. 重费米子一般存在于 f 电子壳层尚未完全填满的镧系和锆系金属间化合物. 在这些材料中,局域的 f 电子与传导电子通过近藤效应杂化而导致准粒子的有效质量显著增加,重费米子因此而得名. 在重费米子超导体中,通常情况下相同的 f 电子既参与超导的形成,又对磁性有贡献,超导和磁性既可以共存也可能相互竞争. 超导与其他序参量的相互作用可以通过掺杂、压力或者磁场来进行有效调控,因而重费米子化合物是研究非常规超导和量子相变等相关物理的理想体系.

2004 年,奥地利科学家 Bauer 在非中心对称化合物 CePt_3Si 中发现了超导电性^[10]. CePt_3Si 具有 $P4mm$ (No. 99) 型四方晶格,其中 Pt(2) 和 Si 分别占据非中心对称的位置,沿 z 轴的镜像对称操作破缺,如图 2 所示. 由于 Pt 具有较大的原子序数,可

产生较强的 ASOC 效应,从而导致一些独特的物理行为. 比热测量结果还表明, CePt_3Si 正常态的索莫菲尔德系数高达 $400 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$,表现出典型的重费米子行为^[10].

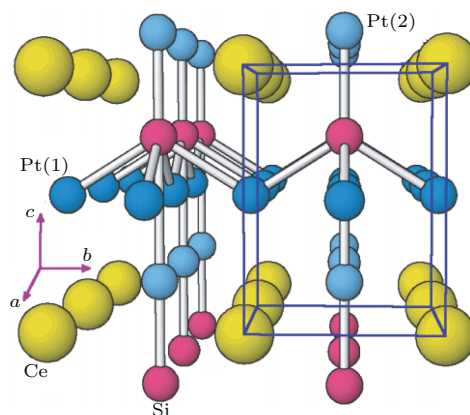


图 2 CePt_3Si 的晶体结构^[10]

Fig. 2. Crystal structure of CePt_3Si ^[10].

自 CePt_3Si 发现以来,其超导序参量及强关联效应立刻引起了学界的广泛关注. 多种实验测量方法表明, CePt_3Si 既具有非常规超导的性质,又表现出常规超导的一些特征. 比如,低温穿透深度 $\lambda(T)$ 与温度成线性关系^[45,46](图 3(a)), NMR 自旋晶格弛豫率 $1/T_1T$ 在 T_c 以下与温度呈幂指数依赖关系^[47](图 3(b)),零场下的热导率 $\kappa(T)/T$ 在低温下成线性温度变化关系^[48],这些实验都表明 CePt_3Si 的超导能隙存在线节点. 此外, CePt_3Si 的上临界磁场远高于泡利极限 (Pauli limit)(图 4(a)),

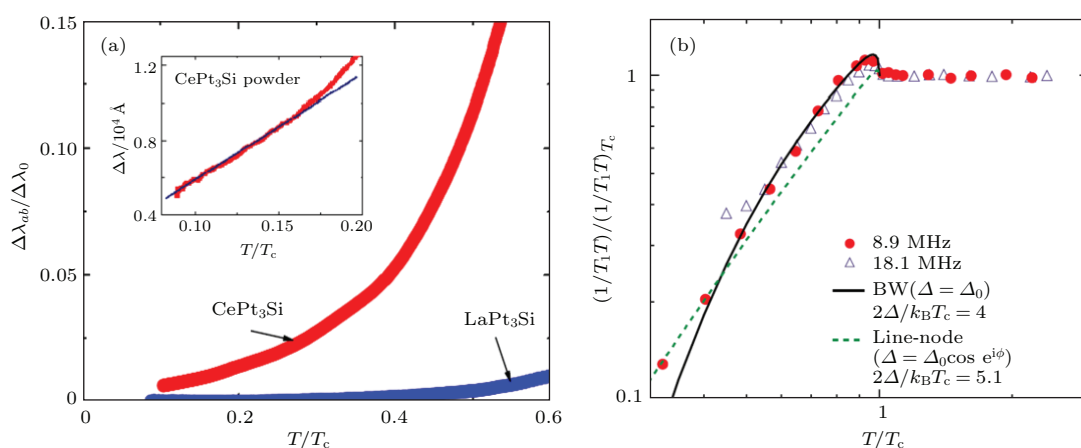


图 3 (a) CePt_3Si 和 LaPt_3Si 的低温伦敦穿透深度 $\Delta\lambda(T)$ ^[45,51], 插图为 CePt_3Si 的低温放大部分; (b) CePt_3Si 的自旋弛豫率 $1/TT_1$ 随温度的变化关系^[47]

Fig. 3. (a) Temperature dependence of the London penetration depth $\Delta\lambda(T)$ for CePt_3Si and LaPt_3Si ^[45,51], the inset expands the low temperature part of CePt_3Si ; (b) temperature dependence of the spin relaxation ratio $1/TT_1$ for CePt_3Si ^[47].

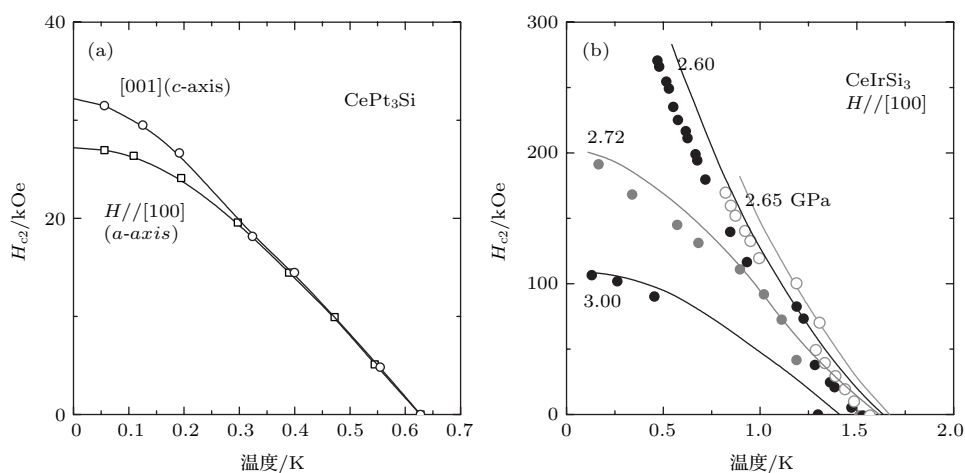

 图4 CePt₃Si (a) 和 CeIrSi₃ (b) 的上临界磁场 $\mu_0 H_{c2}(T)$ [10,52]

 Fig. 4. The upper critical field $\mu_0 H_{c2}(T)$ for (a) CePt₃Si [10] and (b) CeIrSi₃ [52].

这通常属于 p 波等自旋三重态超导的特征. 另一方面, NMR 实验中的 $1/T_1T$ 在 T_c 以下表现出明显的相干峰 (coherence peak) (图 3(b)), 这一般认为是 s 波超导的特征 [47]. 上述看似矛盾的实验结果表明, 该化合物中可能具有自旋单态和自旋三重态混合的性质 [2]. 考虑 ASOC 效应后, Sigrist 等从理论上计算了 CePt₃Si 的超流密度随温度的变化关系 [49], 发现当自旋单态的贡献和自旋三重态的贡献比例为 0.6 时 ($\psi/t = 0.6$), 计算的结果和实验结果比较接近. 这进一步表明 CePt₃Si 的超导态不仅是自旋单态和自旋三重态的混合, 而且这两种成分的贡献相当, 与 CePt₃Si 具有较强的 ASOC 相一致. 这些结果表明, 在 CePt₃Si 中, 中心对称破缺导致了一些奇特的超导性质, 从而激发了人们的研究兴趣.

LaPt₃Si 具有与 CePt₃Si 相同的晶格结构, 其超导转变温度为 $T_c = 0.64$ K [50]. 由于 La 不含 f 电

子, 因此 LaPt₃Si 中不存在 Kondo 效应或者 RKKY 相互作用引起的自旋关联效应. 与 CePt₃Si 不同, LaPt₃Si 的伦敦穿透深度在低温变平 (如图 3(a)), 在超导能隙中不存在节点, 表现出 s 波超导体的性质 [51]. LaPt₃Si 与 CePt₃Si 这种超导性质的差异应该与电子关联效应有关. 因此, 有效地将 ASOC 效应与电子关联效应区分开来将有助于研究中心对称破缺对超导性质的影响.

除了 CePt₃Si 之外, 人们还在非中心对称重费米子化合物 UIr [12–14], CeTX₃ ($T = \text{Rh, Ir, Co}$; $X = \text{Si, Ge}$) 中也发现了超导电性 [12–14]. 在常压下, 这些化合物在低温都表现出长程磁有序. 在外加压力下, 磁有序态被逐渐抑制, 超导出现在铁磁 (UIr) 或者反铁磁 (CeTX₃) 量子临界点附近, 见图 5. 这些非中心对称重费米子超导体的相图与其

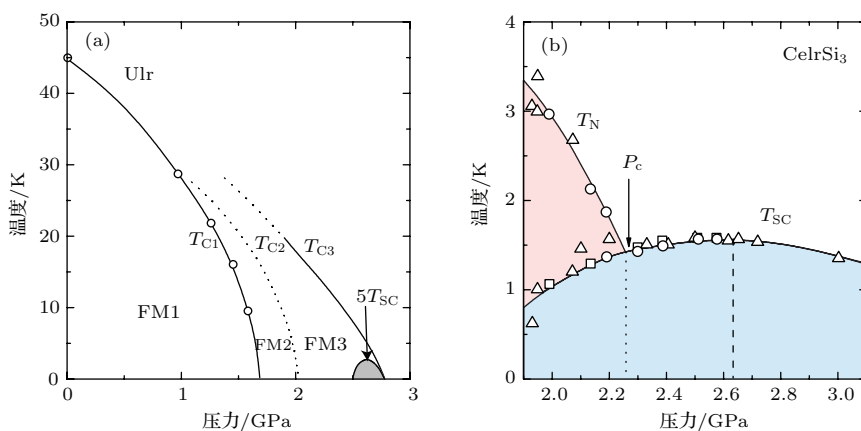

 图5 (a) UIr [11] 和 (b) CeIrSi₃ 的压力-温度相图 [12]

 Fig. 5. Temperature-pressure phase diagram for (a) UIr [11] and (b) CeIrSi₃ [12].

他重费米子超导体以及铜氧化物高温超导体和铁基超导体类似, 表明这些化合物可能具有共同的配对机理, 超导的出现与磁性紧密相关. 此外, CeTX_3 的上临界磁场 $\mu_0 H_{c2}(0)$ 都很高, 并且表现出很强的各向异性. 如图 4(b) 所示, CeIrSi_3 在 $p = 2.6$ GPa 时, $T_c = 1.5$ K, 但沿 c 方向的 $\mu_0 H_{c2}(0)$ 却高达 45 T [52], 远高于 BCS 理论给出的泡利顺磁极限. 一般认为, 随着 ASOC 的增加, 超导配对波函数中的自旋三重态比重将增加, 从而提升上临界磁场. 但需要指出的是, 由于这些化合物在压力下才表现出超导电性, 这使得其超导序参数的研究受到很大限制, 目前还缺乏相关方面的具体信息.

4 弱关联非中心对称超导体

在非中心对称重费米子化合物中, 电子的强关联效应和自旋涨落都可以导致非常规超导性质, 例如能隙节点的出现, 因而很难区分中心反演对称破缺对超导性质的影响. 继强关联电子体系 CePt_3Si 和 CeTX_3 发现以来, 科学家一直在探索电子关联效应弱、缺乏磁性的非中心对称超导材料, 以便研究由中心对称破缺而产生的 ASOC 效应对超导态的影响. 理论上讲, 自旋-轨道耦合的强度是调控自旋单态和自旋三重态混合比例的一个重要参量. 在本节中, 我们将重点介绍本实验室所研究的几类具有不同 ASOC 强度的非中心对称超导材料的超导能隙结构, 并试图寻找超导配对态与自旋

-轨道耦合强度间的一些内在联系.

4.1 $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$

非中心对称超导体 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 和 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 具有相同的晶体结构, 没有磁性相变, 属于电子关联效应较弱的简单金属超导体 [17,18], 超导转变温度分别为 $T_c^{\text{Pd}} = 7$ K, $T_c^{\text{Pt}} = 2.5$ K, 并且 T_c 随着 Pt 含量的增加而单调下降 [33]. 相比非中心对称的重费米子超导体, $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ 的上临界磁场 $\mu_0 H_{c2}(0)$ 较小, 对于不同 Pt 含量的样品, 其上临界磁场曲线表现出相似的温度依赖关系, 可由相应的 T_c 进行标度 [53]. 另一方面, 由于 Pt, Pd 为同族元素并且 Pt 的原子序数比 Pd 的大, 因而随着 Pt 含量的增加, 其自旋-轨道耦合强度也相应增加. 能带结构计算进一步表明, 考虑自旋-轨道耦合后, 来自旋简并的能级发生劈裂, 其值分别为 $E_{\text{ASOC}}^{\text{Pd}} \approx 30$ meV, $E_{\text{ASOC}}^{\text{Pt}} \approx 200$ meV, 后者与 CePt_3Si 等重费米子材料的能带劈裂基本相当 [54]. 因此, $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ 被认为是研究中心反演对称破缺对超导态影响的一个理想体系 [30,31].

图 6(a) 给出了 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 和 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 这两个化合物的伦敦穿透深度随温度的变化 $\Delta\lambda(T)$; 插图为超导转变温度附近的磁化强度随温度的变化 [30]. 从图可以看出, 这两类化合物的伦敦穿透深度在低温的行为表现出明显不同: $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 的伦敦穿透深度为 BCS 类型的 e 指数关系, 而 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 则呈现出明显的线性关系. 这些实验结果表明, $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 的超导能隙是完全打开的, 而 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 的能隙存在线

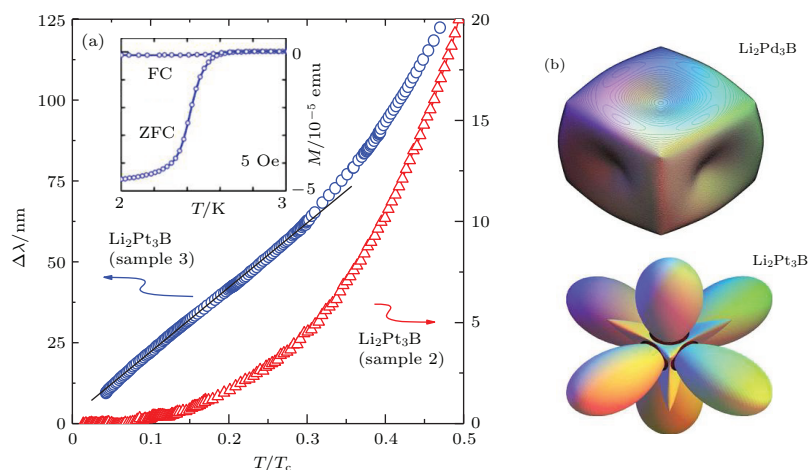


图 6 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 和 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 的 (a) 低温伦敦穿透深度 $\Delta\lambda(T)$ 和 (b) 能隙结构 $\Delta_1(\mathbf{k})$ [30]

Fig. 6. (a) Temperature dependence of the London penetration depth and (b) the 3 D polar plot of the gap function for $\Delta_1(\mathbf{k})$ for $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ and $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ [30].

节点. 这一结论被随后的NMR实验进一步证实^[32]. 此外, NMR实验还发现, $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 的Knight位移随温度降低而逐渐增加, 由于负的超交换相互作用, 其自旋磁化率 χ_s 在 T_c 以下随温度降低而减小, 说明超导态为自旋单态; 而 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 的Knight位移则在经历超导转变后几乎不发生变化, 表现出自旋三重态的性质^[32].

$\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 和 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 表现出的这种独特行为很难由通常的超导理论来解释. 由于这两个化合物都是弱关联电子体系, 并且具有相同的电子结构, $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 所呈现出来的非常规超导性质应该与通常的重费米子超导具有不同的起源, 不太可能通过电子相互作用产生. 考虑到 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 和 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 的中心反演对称性破缺, $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 的ASOC强度远大于 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$, 因而其穿透深度温度依赖关系的差异可能源于中心对称破缺所导致的混合配对波函数. 基于考虑了ASOC效应的能带计算结果, 我们可以给出混合配对波函数中的 $g(\mathbf{k})$ 因子, 进而计算其穿透深度和超流密度^[30]. 通过与实验数据进行最佳比对, 我们可以获取相应的能隙结构参数. 我们发现, 当自旋单态和自旋三重态的比例分别为 $\psi/t_{\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}} = 4$, $\psi/t_{\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}} = 0.6$ 时, 实验所给出的超流密度与理论计算一致, 所得的能隙结构 $\Delta_-(\mathbf{k})$ 如图6(b)所示. 可以看出, 由于 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 的自旋三重态的成分较少, s波超导态占主导, 超导能隙完全打开; 另一方面, 对于ASOC效应较强的 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$, 自旋三重态在其超导配对中起主导作用, 在其中一个自旋分裂的能带上出现了节点. 该研究表明, 非中心对称超导体中的ASOC强度可能是调节自旋三重态和自旋单态比例的一个重要物理参量^[30]. 当ASOC效应足够强时, 体系可以呈现出自旋三重态的性质. 这一发现还表明, 在非中心对称的超导材料中, 即使是常规的电-声子耦合机理, ASOC效应也可以诱导出非常规的超导性质, 进一步激发了人们对非中心对称超导研究的兴趣.

4.2 Y_2C_3

过渡金属-碳二元合金 $M_2\text{C}_3$ 是一类典型的非中心对称超导体, 具有体心立方 Pu_2C_3 型晶体结构, 空间群为 $I\bar{4}3d(\text{No. } 220)$. 在目前发现的非中心对称超导体中, Y_2C_3 具有最高的超导转变温度($T_c \sim 18 \text{ K}$)^[24]. 与 $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ 体系相似, $M_2\text{C}_3$ 同样不具有强电子关联效应或者磁

性涨落^[25,26], 然而其超导配对对称性仍存在争议^[55–57].

利用TDO测量方法, 我们研究了 Y_2C_3 的伦敦穿透深度^[58]. 图7的插图(a)给出了 Y_2C_3 的伦敦穿透深度随温度的变化关系 $\Delta\lambda(T)$. 当 $T \rightarrow 0$ 时, $\Delta\lambda(T)$ 随温度线性变化, 与 $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ ($x \geq 0.3$)体系类似^[30], 其行为偏离常规BCS超导的e指数关系, 表明 Y_2C_3 的超导能隙可能存在线节点.

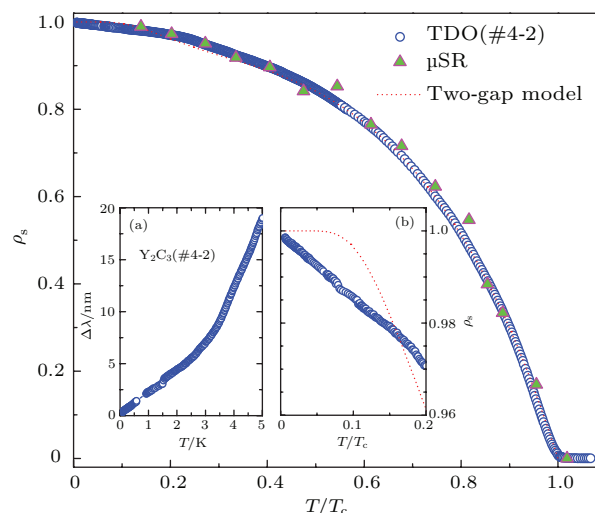


图7 Y_2C_3 的超流密度随温度的变化关系 $\rho_s(T)$. 插图(a) Y_2C_3 的穿透深度随温度的变化 $\Delta\lambda(T)$; (b)低温区间超流密度与温度的依赖关系^[58].

Fig. 7. The normalized superfluid density $\rho_s(T)$ versus temperature for Y_2C_3 . Inset (a) Temperature dependence of the penetration depth $\Delta\lambda(T)$ at low temperatures; (b) the superfluid density $\rho_s(T)$ in the low-temperature region^[58].

图7(主图)给出了 Y_2C_3 超流密度在全温区随温度的变化 $\rho_s(T)$, 其结果与 μSR 的测量结果基本重合^[55,58]. 分析表明, Y_2C_3 在全温区的超流密度可以用唯象的两能带BCS模型进行拟合, 所得的超导能隙大小分别为 $\Delta_0^1 = 2.45k_B T_c$, $\Delta_0^2 = 0.55k_B T_c$, 其中大能隙所占的比重为86%. 这些结果与NMR, μSR 实验的拟合结果相互符合^[55,57]. 由于TDO技术能够精确测量伦敦穿透深度随温度的依赖关系, 因而可以反映出更多的细节特点. 在低温区间($T \leq 0.4T_c$), 超流密度明显偏离了两能带BCS模型的拟合结果. 如图7(插图)(b)所示, $\rho_s(T)$ 在低温表现出线性温度依赖关系, 表明 Y_2C_3 的超导能隙在低温出现节点. 此外, 自旋晶格弛豫率随温度的变化在低温区间($T \leq 3 \text{ K}$)遵循幂指数的温度关系, 即 $1/T_1 \sim T^3$, 进一步支持

Y_2C_3 超导能隙可能存在节点^[57,58]. 由于 Y_2C_3 的 ASOC 较小, 自旋三重态的贡献应该不占主导, 因而在该化合物中观察到超导能隙节点比较奇特, 其物理起源仍不太清楚.

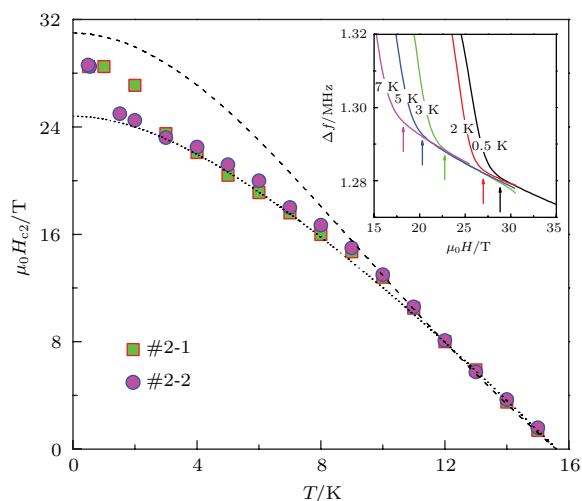


图8 Y_2C_3 的上临界磁场随温度的变化 $\mu_0 H_{c2}(T)$, 图中实线、虚线分别代表使用弱耦合的 WHH 理论和 Ginzburg-Landau 理论的最佳拟合结果^[58] (插图: 响应频率随磁场强度的变化关系, 不同温度所对应的上临界磁性如箭头所示)

Fig. 8. The upper critical field versus temperature for Y_2C_3 . The dotted and the dashed lines are fits to the weak-coupling Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) method and the Ginzburg-Landau (GL) theory, respectively^[58]. The inset shows the magnetic field dependence of the frequency shift $\Delta f(B)$ at various temperatures; the arrows mark the upper critical field.

上临界磁场是表征超导态的另一个重要物理参量. 与 $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ 体系不同, Y_2C_3 拥有较高的上临界磁场 $\mu_0 H_{c2}(0)$ ^[58]. 利用脉冲强磁场下的 TDO 测量方法, 我们得到了不同温度点的上临界磁场 $\mu_0 H(T)$, 如图 8 所示. 该测量方法给出的超导转变温度、上临界磁场 $\mu_0 H(T)$ 在 T_c 附近的斜率分别为 $T_c = 15.5$ K, $(d\mu_0 H_{c2}/dT)_{T=T_c} = -2.3$ T/K. 从图还可以看出, 零温的上临界磁场为 $\mu_0 H_{c2}(0) \approx 29$ T, 高于 Y_2C_3 的轨道极限场 $\mu_0 H_{c2}^{\text{orb}}(0) = 24.5$ T, 但与 Pauli 顺磁极限 $\mu_0 H_{c2}^{\text{P}}(0) = 28.8$ T 相当. 另一方面, 上临界磁场 $\mu_0 H_{c2}(T)$ 曲线在极低温下有上翘行为, 不能由 WHH 理论 (点线)^[59] 或者 Ginzburg-Landau (GL) 理论 (虚线)^[60] 来解释. 我们注意到 CePt_3Si 和 CeTX_3 等 ASOC 较强的重费米子超导体都具有较高的上临界磁场 $\mu_0 H_{c2}(0)$, 同时它们的 $\mu_0 H_{c2}(T)$ 曲线在低温区间也明显上翘. 一般认为, 上临界磁场的这些特征可能是自旋三重态配对所

导致的.

由于 Y_2C_3 是一个简单的金属超导, 缺乏强关联效应, 也没能观察到任何临界行为, 因而其超导配对机理应该属于电-声子相互作用. 在这种情况下, 导致超导能隙节点存在的可能性包括^[58]: 1) 多能带体系中不同费米面之间通过“瓶颈”相互连接, 从而出现能隙节点^[61]. 然而, 在这种情况下体系的时间反演对称性通常是破缺的, 超导相变往往伴随着磁有序的出现. 能带结构计算表明, 由于 Y-4d 电子与 C-2 $p\pi^*$ 电子之间的杂化, Y_2C_3 形成了由三条空穴型能带和一条电子型能带组成的多能带体系^[62]. 由于空穴型能带和电子型能带之间的态密度和费米速度不同, 相应的两个超导能隙可以在费米面的不同位置打开, 但是该体系中尚未发现磁有序的实验证据, 从而可以排除这种可能性. 2) 由于 Y_2C_3 为非中心对称超导体, 其 ASOC 效应产生的能带劈裂 E_{ASOC} 与超导能隙的大小相当^[2,30]. 在这种情况下, 自旋三重态的贡献有可能对超导态产生比较重要的影响, 从而导致能隙的各向异性和节点的存在, 并提升上临界磁场 $\mu_0 H_{c2}(0)$, 与现有实验结果基本相符, 但这也还需要进一步的实验来验证.

4.3 LaNiC_2

LaNiC_2 属于三元化合物 RNiC_2 体系, 具有 CeNiC_2 型晶体结构, 空间群为 $Amm2$, 缺乏对称中心^[63,64]. 由于其独特的性质, LaNiC_2 最近受到了比较广泛的关注. 零磁场的 μSR 实验表明^[65], LaNiC_2 在超导转变温度以下表现出时间反演对称性破缺. 基于 LaNiC_2 的晶体结构并结合群论分析, Quintanilla 等最近指出, 虽然 LaNiC_2 不具有铁磁性, 但是其 Cooper 电子对的自旋能够相互平行、定向排列, 形成反么正对称的自旋三重态^[66]. 稍后, 他们还在具有中心对称的 LaNiGa_2 等超导材料推广了类似的想法^[67]. 该理论仍与许多实验相悖, 目前对 LaNiC_2 和 LaNiGa_2 等材料的超导态的理解尚不清楚. 早期的穿透深度测量表明 LaNiC_2 的超导能隙可能存在节点^[68], 然而比热以及 NQR 等实验则表明该材料是一类传统的 BCS 超导体^[69,70].

为了澄清这些有争议的问题, 我们最近系统地研究了 LaNiC_2 的低温物理性质, 发现该材料为一个多能带 BCS 超导体^[71]. 图 9 给出了 LaNiC_2 的伦敦穿透深度随温度的变化 $\Delta\lambda(T)$. 从左边的

插图可以看出, TDO 测量给出的超导转变温度为 $T_c \approx 2.85$ K, 超导转变宽度相对较窄. 另外, LaNiC_2 的穿透深度遵循 $\Delta\lambda(T)-T^{3.7}$, 明显偏离有节点的情况以及常规的单能带 BCS 超导行为. 仔细分析发现, 其低温穿透深度可以由两能带 BCS 模型较好拟合, 能隙大小分别为 $\Delta_0^1 = 2.0k_B T_c$, $\Delta_0^2 = 1.1k_B T_c$, 其中大能隙所占比例约为 72%. 图 9(b) 给出了相应的超流密度 $\rho_s(T)$ 随温度的变化关系, 其结果也能用两能带 BCS 模型进行

拟合, 拟合参数与穿透深度 $\Delta\lambda(T)$ 所给出的结果一致 [71].

除了穿透深度以外, 我们还测量了低温比热、上临界磁场等物理量, 一致表明 LaNiC_2 为多能带 BCS 超导 [71]. 例如, LaNiC_2 的上临界磁场 $\mu_0 H(T)$ 随温度的变化在低温表现出明显的上翘行为, 其电子比热随温度的依赖关系可以用两能带模型描述, 并且所得的能隙大小与穿透深度 (超流密度) 的分析结果一致.

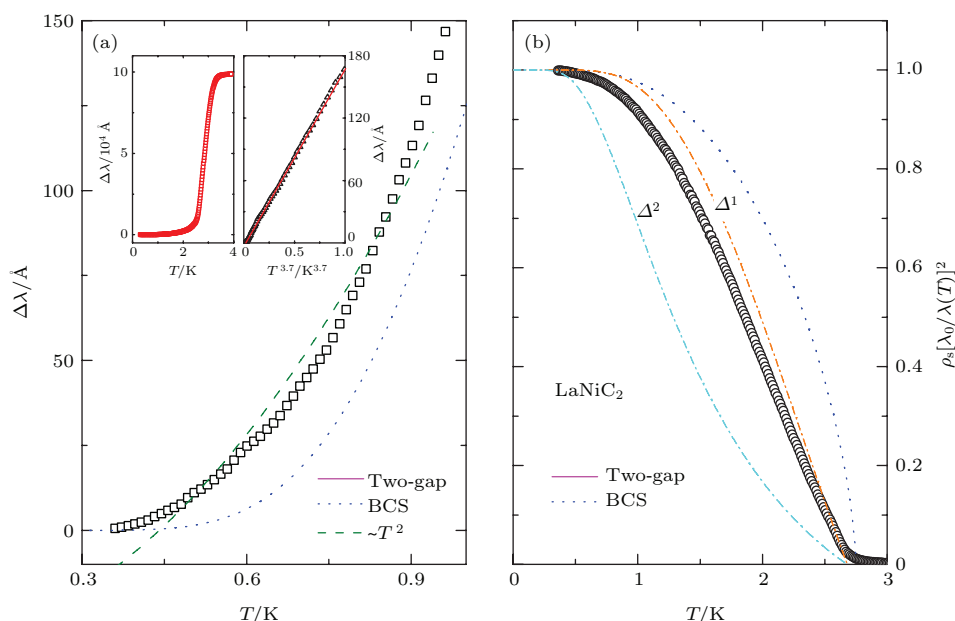


图 9 (a) LaNiC_2 的伦敦穿透深度在低温区间随温度的依赖关系; (b) LaNiC_2 的超流密度随温度的变化关系 [71]
Fig. 9. Temperature dependence of (a) the London penetration depth $\Delta\lambda(T)$ at low temperatures and (b) the superfluid density $\rho_s(T)$ for LaNiC_2 [71].

在非中心对称超导体中, 自旋简并的能级会因为 ASOC 效应而产生劈裂, 进而表现出多能带超导的行为. 基于线性缀加平面波方法的能带计算给出, LaNiC_2 的能带劈裂 $E_{\text{ASOC}} = 3.1$ mRy [72], 远小于 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 和 CePt_3Si 等非中心对称超导体的值. 在这种情况下, ASOC 效应对超导配对的影响应该较小, 但自旋单态和自旋三重态的混合仍可导致多能带效应. 另一方面, 基于 μSR 实验的理论分析指出, 由于 LaNiC_2 同时缺乏时间反演对称性和晶体结构中心反演对称性, 其超导态只能形成反么正对称的自旋三重态 [66]. 在这种情况下, 自旋向上和自旋向下的能带在 T_c 处自发形成不同的配对势和不同的超导能隙, 从而表现出类似两能带超导的行为. 然而, 如果 LaNiC_2 是单纯的自旋三重态超导体, 那么将很难解释 NQR- $1/T_1$ 实验中观测到的超导相干峰 [73], 所以 LaNiC_2 中两能带超导的起

源仍然不清楚, 有待进一步研究.

4.4 BiPd

BiPd 是最近发现的一类弱关联非中心对称超导体. 点接触安德烈反射谱 (point contact Andreev reflection, PCAR) 指出 BiPd 拥有多个超导能隙, 并且在该实验中还观测到了零偏压导电峰 (zero bias conductance peak) [74]. 此外, 核四极矩共振 (NQR) 实验没能在 T_c 以下发现相干峰 [75]. 这些研究结果表明, 由于中心对称破缺所导致的 ASOC 效应, BiPd 可能表现出非常复杂的超导能隙结构. 此外, BiPd 单晶样品的质量远远高于先前研究的非中心对称超导体, 为我们研究非中心对称超导特殊的能隙结构提供了新的机会. 最新的实验表明, 该材料可能还是一类新型拓扑超导体 [76].

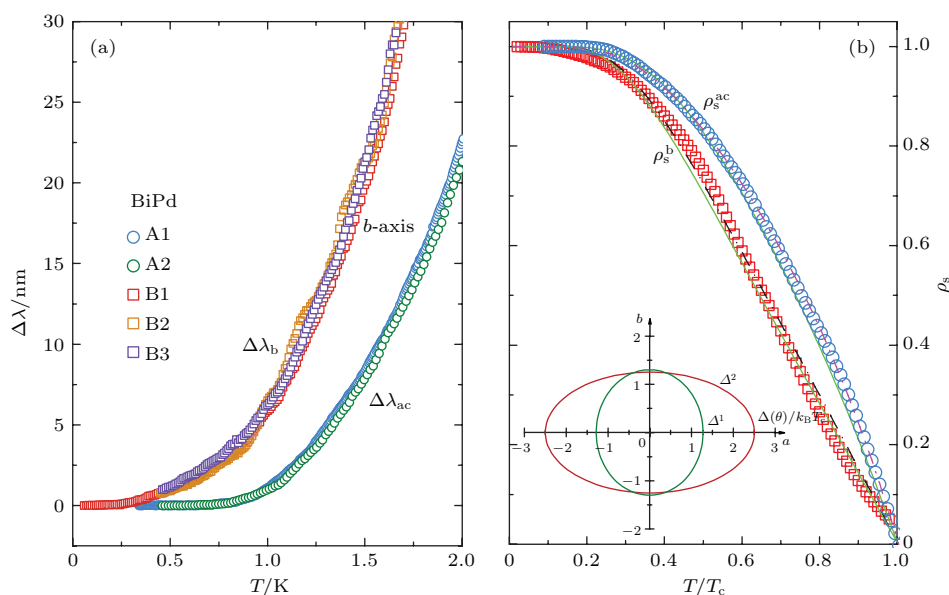


图 10 BiPd 沿不同方向的 (a) 伦敦穿透深度和 (b) 超流密度随温度的依赖关系 (插图给出了所得的能隙 $\Delta^1(0)$ 和 $\Delta^2(0)$ 在 ab 平面内的横截面 [35])

Fig. 10. Temperature dependence of (a) the London penetration depth and (b) the superfluid density for BiPd along two different orientations. The inset shows the cross section of the two energy gaps, $\Delta^1(0)$ and $\Delta^2(0)$, in the ab plane [35].

利用 TDO 方法, 我们测量了 BiPd 的低温穿透深度 $\Delta\lambda(T)$ 并详细分析了超流密度随温度的依赖关系 [35]. 如图 10(a) 所示, BiPd 的穿透深度 $\Delta\lambda(T)$ 在 ac 面内和沿 b 轴方向表现出明显的各向异性, 说明其费米面或者能隙结构并非简单的球形对称. 考虑到 PCAR 实验发现 BiPd 有两个超导能隙, 而我们的穿透深度又表现出各向异性, 在我们的超流密度分析中, 我们仍然采用两能带 BCS 模型 [35], 能隙具有三维椭球状结构, 即 $\Delta(T, \theta) = \frac{\Delta_{ac}(T)}{\sqrt{1 - \eta z^2}}$, 其中 $z = \cos \theta$ 为有向线段与 b 轴的夹角, 参数 η ($-\infty \leq \eta \leq 1$) 为椭球偏心率的平方根. 另一方面, PCAR 实验还指出其中一个能隙的各向异性较小 [74], 为简化分析, 我们假设其中一个能隙 (Δ^1) 为各向同性 ($\eta_1 = 0$), 而另一个能隙 (Δ^2) 表现出各向异性. 通过同时拟合不同方向的超流密度 $\rho_s^{ac}(T)$ 和 $\rho_s^b(T)$, 我们可以获取能隙参数. 图 10(b) 中的实线为最佳拟合结果, 所得到的两个能隙 ($T = 0$) 在 ab 平面的截面如图 10(b) 插图所示, 拟合参量分别为 $\eta_2 = -3$, $\Delta_{ac}^1(0) = 1.3k_B T_c$ 和 $\Delta_{ac}^2(0) = 2.5k_B T_c$, 其中小能隙所占比重约为 20%, 这些拟合参数与先前点接触能谱实验结论基本一致 [74]. 考虑到 BiPd 的晶体结构缺乏中心对称, BiPd 的这种各向异性的两能带超导可能源自

中心对称破缺所产生的反对称自旋-轨道耦合 [35].

4.5 $\text{Nb}_x\text{Re}_{1-x}$

二元金属间化合物 $\text{Nb}_x\text{Re}_{1-x}$ ($0.13 \leq x \leq 0.38$) 具有 $\text{Ti}_5\text{Re}_{24}$ 型的立方晶系结构, 空间群 $I-43m$ (No. 217), 在 Nb(24 g) 和 Re(24 g) 位置中心反演对称性破缺 [29]. 由于 Nb, Re 原子序数相差较大 (41 : 75), 一般认为 $\text{Nb}_x\text{Re}_{1-x}$ 系列化合物的 ASOC 效应会随着 Nb/Re 组分的改变而变化.

$\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.82}$ 接近 $\text{Ti}_5\text{Re}_{24}$ 型结构的化学计量配比, 而当 Nb 的组分介于 $0.13 \leq x \leq 0.38$, 该化合物仍保持相同的晶体结构, 但可能存在 Nb/Re 位置交换或者其他缺陷. 图 11 的插图给出了低温下 ($T \leq 4$ K) 的伦敦穿透深度随温度的依赖关系 [77]. 可以看出, $\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.82}$ 的伦敦穿透深度在 1.5 K 以下基本不随温度变化, 可以用单能带 BCS 模型很好拟合. 相应地, 其超流密度随温度的变化 $\rho_s(T)$ 也可以由单能带 BCS 模型拟合 (实线). 由伦敦穿透深度和超流密度的最佳拟合给出的能隙参数 $\Delta(0) = 1.91k_B T_c$, 与比热实验结果一致 [78], 表明 $\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.82}$ 是一类强耦合的 BCS 超导体.

除了伦敦穿透深度的测量外, 我们的比热结果也表明 $\text{Nb}_x\text{Re}_{1-x}$ 系列超导材料都具有相似的 s 波超导电性 [77], 其上临界磁场 $\mu_0 H_{c2}(T)$ 也可以

通过相应的 T_c 来进行标度. 我们还注意到, 除了 $\text{Nb}_x\text{Re}_{1-x}$ 之外, Ir_2Ga_9 [22] 和 Re_3W 等 [27] 化合物也包含原子序数较大的原子, 但它们同样表现出 BCS 类型超导. 这些现象表明, 非中心对称超导材料中的 ASOC 与超导序参量缺乏简单的对应关系, ASOC 在超导配对态中的作用仍是一个重要的科学问题, 有待我们进一步的研究.

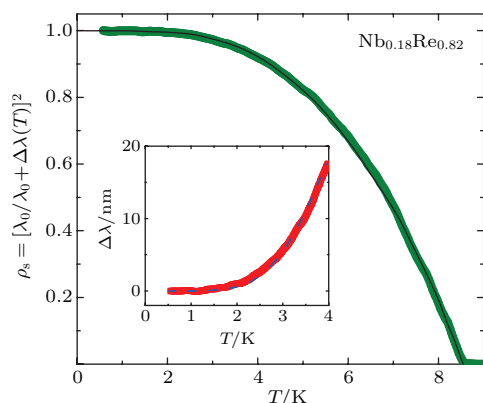


图 11 $\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.82}$ 的超流密度随温度的变化 $\rho_s(T)$ (插图: 低温下伦敦穿透深度随温度的变化 $\Delta\lambda(T)$) [77]

Fig. 11. Temperature dependence of the superfluid density $\rho_s(T)$ for $\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.82}$. The inset shows the London penetration depth $\lambda(T)$ at low temperatures [77].

5 结论与展望

如前所述, 当超导体缺乏中心反演对称时, 其超导序参量允许自旋单态和自旋三重态混合, 从而导致一些独特的物理现象, 如能隙节点的出现以及上临界磁场 $\mu_0 H_{c2}(0)$ 的增加. 先前的理论指出, ASOC 是调控自旋单态与自旋三重态在超导态所占比重的重要参量 [2]. 当 ASOC 足够强时, 自旋三重态在超导序参量中可能起主导作用. 为了总结 ASOC 效应在非中心对称超导中的作用, 表 2 中列出了部分非中心对称超导体的超导转变温度 T_c 、上临界磁场 $\mu_0 H_{c2}(0)$, ASOC 效应导致的能级分裂 E_{ASOC} 以及可能的超导配对态 (注: 部分非中心对称超导体尚缺乏 E_{ASOC} 或者序参量方面的信息, 在此没有列出).

非中心对称重费米子超导体通常存在能隙节点, ASOC 效应很强, 其库珀电子对的形成很有可能源于磁相互作用, 难以区分其非常规的超导性质主要来自电子关联效应还是 ASOC 效应. 另一方面, 在 CePt_3Si 的 NMR 实验中所观察到的相

干峰却清楚表明其超导配对态中应该存在 s 波的成分 [47].

弱关联非中心对称超导体一般不呈现长程磁有序, 电子关联效应通常可以忽略, 因而其超导电子配对应该源于电子声子相互作用, 所观察到的非常规超导性质应该起因于中心对称破缺所产生的 ASOC 效应. 从目前所得到的研究结果来看, ASOC 与超导序参量之间尚缺乏简单的对应关系. 在 $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ 体系中, 我们发现 ASOC 强度可以有效地调控其超导序参量, 从 s 波类型的 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 到 p 波类型的 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ [30,31], 但其上临界磁场却表现出类似的性质并且 $\mu_0 H_{c2}(0)$ 的值都不大. 而在很多其他的弱关联非中心对称超导体中, 即使这些材料具有较强的 ASOC, 其超导态仍表现出简单 BCS 类型超导性质. 相反地, Y_2C_3 的 ASOC 较弱, 但却在低温出现能隙节点并且上临界磁场也很大. 具有中等 ASOC 强度的 LaNiC_2 表现出两能带超导的性质, 但 μSR 实验中却观察到了时间反演对称破缺. 这些发散的物理行为很难基于现有的非中心对称超导理论来解释, ASOC 在超导态中的作用尚不明朗, 需要进一步的实验和理论工作来澄清. 目前也有理论指出, ASOC 效应在强关联电子体系中将得到增强. 但如前所述, 这两种效应纠缠在一起将使得研究更加复杂化. 通过对比表 2 中不同体系的物理性质, 我们发现相对能带劈裂强度 $E_r = E_{\text{ASOC}}/k_B T_c$ 也许是表征非中心对称超导态的一个有效物理参量 [35]. 不难看出, 对于目前研究的大部分非中心对称超导体, 基本上遵循如下规则: E_r 值越大, 自旋三重态在超导配对态中所占比例越大, 反之亦然. 对于 E_r 值最大的 CePt_3Si 和 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$, 其自旋三重态占主导作用, 超导能隙存在线节点. BiPd 和 LaNiC_2 等体系的相对能带劈裂强度 E_r 虽然小于 CePt_3Si 和 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$, 但强于 BCS 类型的 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 和 La_2C_3 . 在这些体系中, 其自旋单态和自旋三重态可能都对超导态有影响, 从而形成两个各向异性、大小不同的能隙, 表现出类似多能带超导的行为.

为了进一步澄清非中心对称超导体中的许多独特性质, 探索 ASOC 效应对超导态的影响, 揭示非中心对称超导态序参量的一些普适特征, 我们还需从新材料开发、单晶样品制备以及其他物性测量, 包括谱学测量, 并结合理论模拟, 进行深入而系统的研究. 目前所研究的非中心对称超导材料

大多数为多晶样品, 有的在空气中还很不稳定, 如 $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$. 若能制备出高品质的单晶样品, 这将有助于通过谱学的方法来研究这些材料中的

超导能隙、能级分裂以及两者的关系, 同时也有助于研究这些材料中可能出现的拓扑性质, 例如拓扑超导等^[7-9].

表2 不同非中心对称超导体的超导配对态与能带劈裂值 E_{ASOC} 以及其他超导参量^[35]

Table 2. Pairing states, band splitting energies and other parameters for non-centrosymmetric superconductors. (Since the ASOC strength is expected to be proportional to the square of the atomic numbers of the atoms on the NCS crystalline sites, we assign the band splitting E_{ASOC} with “large” or “small” by their atomic numbers in case that their band structure calculations are unavailable)^[35].

Compounds	T_c/K	$\mu_0 H(0)(\text{T})$	$E_{\text{ASOC}}/\text{meV}$	E_r	Pairing state
CePt ₃ Si	0.75	3.2//c 2.7 $\perp$ c	200	3093	s+p
CeIrSi ₃	1.6	45//c, 11 $\perp$ c	4	10	triplet
CeRhSi ₃	1.05	30, 7	10	25	triplet
Li ₂ Pt ₃ B	2.6	1.9	200	892	triplet
BiPd	3.7	0.8//b	50	157	two-gap
LaNiC ₂	2.75	1.67	42	177	two-gap
Mg ₁₀ Ir ₁₉ B ₁₆	5	0.77	large	—	two-gap
Li ₂ Pd ₃ B	7.6	6.2	30	46	s-wave
La ₂ C ₃	13.2	19	30	26	s-wave
Y ₂ C ₃	16	29	15	11	two-gap
Nb _{0.18} Re _{0.82}	8.7	23	large	—	s-wave
Re ₃ W	7.8	12.5	large	—	s-wave
BaPtSi ₃	2.25	0.05	Large	—	s-wave
Mo ₃ Al ₂ C	9	1.7, 1.6	small	—	s-wave

参考文献

- [1] Anderson P W 1958 *J. Phys. Chem. Solids* **11** 26
- [2] Frigeri P A, Agterberg D F, Koga A, Sigrist M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 097001
- [3] Gor'kov L P, Rashba E I 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 037004
- [4] Bauer E, Sigrist M 2012 *Non-Centrosymmetric Superconductors: Introduction and Overview* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg)
- [5] Kaur R P, Agterberg D F, Sigrist M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 137002
- [6] Agterberg D F, Kaur R P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 064511
- [7] Sato M, Fujimoto S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 094504
- [8] Chadov S, Qi X, Kbler J, Fecher G H, Felser C, Zhang S C 2010 *Nat. Mater.* **9** 541
- [9] Lin H, Wray L A, Xia Y, Xu S, Jia S, Cava R J, Bansil A, Hasan M Z 2010 *Nat. Mater.* **9** 546
- [10] Bauer E, Hilscher G, Michor H, Paul Ch, Scheidt E W, Gribanov A, Seropegin Yu, Noël H, Sigrist M, Rogl R 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 027003
- [11] Akazawa T, Hidaka H, Fujiwara T, Kobayashi T C, Yamamoto E, Haga Y, Settai R, Ōnuki Y 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** L29
- [12] Sugitani I, Okuda Y, Shishido H, Yamada T, Thamizhavel A, Yamamoto E, Matsuda T D, Haga Y, Takeuchi T, Settai R, Ōnuki Y 2006 *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 043703
- [13] Kimura N, Ito K, Saitoh K, Umeda Y, Aoki H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 247004
- [14] Kawai T, Muranaka H, Measson M A, Shimoda T, Doi Y, Matsuda T D, Haga Y, Knebel G, Lapertot G, Aoki D, Flouquet J, Takeuchi T, Settai R, Onuki Y 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 064716
- [15] Bauer E, Khan R T, Michor H, Royanian E, Grytsiv A, Koblyuk N M, Rogl P, Reith D, Podloucky R, Scheidt R W, Wolf W, Marsman 2009 *Phys. Rev. B* **80** 064504
- [16] Eguchi G, Wadati H, Sugiyama T, Ikenaga E, Yonezawa S, Maeno Y 2012 *Phys. Rev. B* **86** 184510
- [17] Togano K, Badica P, Nakamori Y, Orimo S, Takeya H, Hirata K 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 247004
- [18] Badica P, Kondo T, Togano K 2005 *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 1014
- [19] Klimczuk T, Ronning F, Sidorov V, Cava R J, Thompson J D 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 257004
- [20] Bonalde I, Ribeiro R L, Brämer-Escamilla W, Mu G, Wen H H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 052506

- [21] Bauer E, Rogl G, Chen X G, Khan R T, Michor H, Hilscher G, Royanian E, Kumagai K, Li D Z, Li Y Y, Podloucky R, Rogl R 2010 *Phys. Rev. B* **82** 064511
- [22] Wakui W, Akutagawa S, Kase N, Kawashima K, Muranaka T, Iwahori Y, ABE J, Akimitsu J 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 034710
- [23] Joshi B, Thamizhavel A, Ramakrishnan S 2011 *Phys. Rev. B* **84** 064518
- [24] Krupka M C, Giorgi A L, Krikorian N H, Szklarz E G 1969 *J. Less-Common Met.* **17** 91
- [25] Mochiku T, Nakane T, Kito H, Takeya H, Harjo S, Ishigaki T, Kamiyama T, Wada T, Hirata K 2005 *Physica C* **421** 426
- [26] Amano G, Akutagawa S, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu 2004 *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** 530
- [27] Zuev Y L, Kuznetsova V A, Prozorov R, Vannette M D, Lobanov M V, Christen D K, Thompson J R 2007 *Phys. Rev. B* **76** 132508
- [28] Kase N, Akimitsu J 2009 *J. Phys. Soc. Jpn* **78** 044710
- [29] Knapton A G 1959 *J. Less-Common Met.* **1** 480
- [30] Yuan H Q, Agterberg D F, Hayashi N, Badica P, Vandervelde D, Togano K, Sigrist M, Salamon M B 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 017006
- [31] Yuan H Q, Salamon M B, Badica P, Togano K 2008 *Physica B* **403** 1138
- [32] Nishiyama M, Inada Y, Zheng G Q 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 047002
- [33] Takeya H, ElMassalami M, Kasahara S, Hirata K 2007 *Phys. Rev. B.* **76** 104506
- [34] Harada S, Zhou J J, Yao Y G, Inada Y, Zheng G Q 2012 *Phys. Rev. B* **86** 220502
- [35] Jiao L, Zhang J L, Chen Y, Weng Z F, Shao Y M, Feng J Y, Joshi B, Thamizhavel A, Ramakrishnan S, Lu X, Yuan H Q 2014 *Phys. Rev. B* **89** 060507
- [36] Sonier J, Brewer J, Kiefl R 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 769
- [37] Luan L, Lippman, Clifford T M, Hicks W, Bert J A, Auslaender O M, Chu J H, Analytis J G, Fisher I R, Moler K A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 067001
- [38] Okazaki R, Konczykowski M, van der Beek C J, Kato T, Hashimoto K, Shimozaawa M, Shishido H, Yamashita M, Ishikado M, Kito H, Iyo A, Eisaki H, Shamoto S, Shibauchi T, Matsuda Y. 2009 *Phys. Rev. B* **79** 064520
- [39] Hashimoto K, Shibauchi T, Kasahara S, Ikada K, Tonegawa S, Kato T, Okazaki R, van der Beek C J, Konczykowski M, Takeya H, Hirata K, Terashima T, Matsuda Y 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 207001
- [40] Fiory A T, Hebard A F, Mankiewich P M, Howard R E 1988 *Appl. Phys. Lett.* **52** 2165
- [41] Van Degrift C T 1975 *Rev. Sci. Instrum.* **46** 599
- [42] Prozorov R, Giannetta R W 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **19** R41
- [43] Zhang J L 2014 *Ph. D. Dissertation* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese) [张警蕾 2014 博士学位论文 (浙江大学)]
- [44] Steglich F, Aarts J, Bredl C D, Lieke W, Meschede D, Franz W, Schäfer H 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1892
- [45] Bonalde I, Brämer-Escamilla W, Bauer E 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 207002
- [46] Ribeiro R L, I. Bonalde I, Haga Y, Settai R, Onuki Y 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 115002
- [47] Yogi M, Kitaoka Y, Hashimoto S, Yasuda T, Settai R, Matsuda T D, Haga Y, Ōnuki Y, Rogl P, Bauer E 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 027003
- [48] Izawa K, Kasahara Y, Matsuda Y, Behnia K, Yasuda T, Settai R, Ōnuki Y 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 197002
- [49] Hayashi N, Wakabayashi K, Frigeri P A, Sigrist M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 024504
- [50] Bauer E, Lackner R, Hilscher G, Michor H, Sieberer M, Eichler A, Gribanov A, Seropegin Y, Rogl P 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 1877
- [51] Ribeiro R L, I. Bonalde I, Haga Y, Settai R, Onuki Y 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 115002
- [52] Settai R, Miyauchi Y, Takeuchi T, Lévy F, Sheikin I and Ōnuki Y 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 073705
- [53] Peets D C, Eguchi G, Kriener M, Harada, Shamsuzzamen S K, Inada Y, Zheng G Q, Maeno Y 2011 *Phys. Rev. B* **84** 054521
- [54] Lee K W, Pickett W E 2005 *Phys. Rev. B* **72** 174505
- [55] Kuroiwa S, Saura Y, Akimitsu J, Hiyaishi M, Miyazaki M, Satoh K H, Takeshita S, Kadono R 2009 *Phys. Rev. Lett.* **100** 097002
- [56] Akutagawa S, Akimitsu J 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 024713
- [57] Harada A, Akutagawa S, Miyamichi Y, Mukuda H, Kitaoka Y, Akimitsu J 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 023704
- [58] Chen J, Salamon M B, Akutagawa S, Akimitsu J, Singleton J, Zhang J L, Jiao L, Yuan H Q 2011 *Phys. Rev. B* **83** 144529
- [59] Werthamer N R, Helfand E, Hohenberg P C 1966 *Phys. Rev.* **147** 295
- [60] Tinkham M 1975 *Introduction to Superconductivity*, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida.
- [61] Agterberg D F, Barzykin V, Gor'kov L P 1999 *Phys. Rev. B* **60** 14868
- [62] Nishikayama Y, Shishidou T, Oguchi T 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 064714
- [63] Bodak O I, Marusin E P 1979 *DoklAkad. NaukUkr. SSR Ser. A* **12** 1048
- [64] Kotsanidis P, Jakinthos J K, Gamari-Seale E 1989 *J. Less-Common Met.* **152** 287
- [65] Hillier A D, Quintanilla J, Cywinski R 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 117007
- [66] Quintanilla J, Hillier A D, Annett J F, Cywinski R 2010 *Phys. Rev. B* **82** 174511
- [67] Hillier A D, Quintanilla J, Mazidian B, Annett J F, Cywinski R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 097001
- [68] Bonalde I, Ribeiro R L, Syu K J, Sung H H, Lee W H 2011 *New J. Phys.* **13** 123022
- [69] Pecharsky V K, Miller L L, Gschneidner K A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 497
- [70] Iwamoto Y, Iwasaki Y, Ueda K, Kohara T 1998 *Phys. Lett. A* **250** 439
- [71] Chen J, Jiao L, Zhang J L, Chen Y, Yang L, Nicklas M, Steglich F, Yuan H Q 2013 *New J. Phys.* **15** 053005
- [72] Hase I, Yanagisawa T 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 084724

- [73] Iwamoto Y, Iwasaki Y, Ueda K, Kohara T 1998 *Phys. Lett. A* **250** 439
- [74] Mondal M, Joshi B, Kumar S, Kamlapure A, Ganguli S C, Thamizhavel A, Mandal S, Ramakrishnan S, Raychaudhuri P 2012 *Phys. Rev. B* **86** 094520
- [75] Matano K, Maeda S, Sawaoka H, Muro Y, Takabatake T, Joshi B, Ramakrishnan S, Kawashima S K, Akimitsu J, Zheng G Q 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 084711
- [76] Sun Z X, Enayat M, Maldonado A, Lithgow C, Yelland E, Peets D C, Yaresko A, Schnyder A P, Wahl P 2015 *Nat. Commun.* **6** 6633
- [77] Chen J, Jiao L, Zhang J L, Chen Y, Yang L, Nicklas M, Steglich F, Yuan H Q 2012 *Phys. Rev. B* **88** 144510
- [78] Karki A B, Xiong Y M, Haldolaarachchige N, Stadler S, Vekhter I, Adams P W, Young D P, Phelan W A, Chan J Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 144525

SPECIAL ISSUE—Progress in research of superconductivity and correlated systems

Order parameters of non-centrosymmetric superconductors*

Zhang Jing-Lei¹⁾ Jiao Lin²⁾³⁾ Pang Gui-Ming²⁾³⁾ Yuan Hui-Qiu²⁾³⁾†

1) (High Magnetic Field Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

2) (Center for Correlated Matter, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

3) (Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 18 June 2015; revised manuscript received 3 July 2015)

Abstract

The non-centrosymmetric (NCS) superconductors (SCs), a class of novel superconducting materials, have recently attracted considerable interests. As a result of antisymmetric spin-orbital coupling (ASOC) arising from the absence of inversion symmetry, the superconducting pairing state of these compounds allows the admixture of spin-singlet and spin-triplet components. This is in contrast to other previously studied superconductors, which usually possess an inversion symmetry in their crystal structure, and therefore their pairing state is of either spin-singlet/even parity or the spin-triplet/odd parity due to the restrictions of the Pauli principles and parity conservation.

Determination of the gap structure is crucial for unveiling the pairing state of NCS SCs. In this article, we first describe a method of measuring the precise temperature dependence of the changes in the London penetration depth using the tunnel-diode-oscillator (TDO), which provides an important evidence for the superconducting gap structures. Then the pairing states of NCS SCs are briefly reviewed, putting the emphasis on a few compounds with different ASOC strengths. It is proposed that the ASOC may tune the ratio of the spin-triplet to the spin-singlet component and, therefore, the spin-triplet state may become dominant while the ASOC effect is sufficiently strong in NCS SCs. However, our investigations demonstrate that the actual case is more complicated and there is no simple correspondence between the ASOC size and the pairing states. Instead, it is found that the band splitting due to the ASOC effect divided by the superconducting transition temperature T_c may better characterize of the superconducting pairing states in NCS SCs.

Keywords: non-centrosymmetric superconductor, order parameter, antisymmetric spin-orbit coupling, London penetration depth

PACS: 74.70.Ad, 74.70.Tx, 74.20.Rp, 71.70.Ej

DOI: 10.7498/aps.64.217403

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11474251), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CBA00103), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities.

† Corresponding author. E-mail: hqyuan@zju.edu.cn

铁基超导体的量子临界行为

李政 周睿 郑国庆

Quantum criticalities in carrier-doped iron-based superconductors

Li Zheng Zhou Rui Zheng Guo-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 217404 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217404

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217404>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铁基超导体 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 表面隧道谱的研究

Investigation of scanning tunneling spectra on iron-based superconductor $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$

物理学报.2015, 64(9): 097401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.097401>

量子线/铁基超导隧道结中隧道谱的研究

Tunneling spectra for quantum wire/iron-based superconductor junction

物理学报.2015, 64(5): 057401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.057401>

典型荷载条件下淤泥孔径分布特征核磁共振试验研究

Nuclear magnetic resonance experimental study on the characteristics of pore-size distribution in muck under several typical loading cases

物理学报.2014, 63(5): 057401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.057401>

$\text{K}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 晶体 c 轴向载流子输运特性的研究

Investigation of carrier transport properties along the c-axis in $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$ superconducting crystals

物理学报.2014, 63(3): 037401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.037401>

专题: 超导和关联体系研究进展

铁基超导体的量子临界行为*

李政 周睿 郑国庆†

(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

(2015年9月6日收到; 2015年10月14日收到修改稿)

铁基超导体呈现丰富的电子相图, 各种有序态相互交叠. 本文主要介绍利用核磁共振手段在空穴型和电子型掺杂的 BaFe_2As_2 以及 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 这三种具有代表性的铁基超导体中探测到的反铁磁序与超导序的微观共存、量子临界点和量子临界行为. 实验发现, 无论在空穴型还是电子型掺杂的铁基超导体中, 反铁磁相变温度都随着掺杂被抑制, 并最终在某个掺杂量降到零温而形成量子临界点. 在反铁磁转变温度之上存在结构相变, 其转变温度也随着掺杂而降低. 核磁共振谱证实结构相变也形成一个量子临界点. 本文介绍核磁共振及输运测量揭示的这两种量子临界点附近存在的量子临界行为, 共存态下奇异的超导性质等.

关键词: 核磁共振, 铁基超导体, 自旋涨落, 量子临界性

PACS: 74.25.nj, 74.70.Xa, 74.40.Kb, 74.25.Op

DOI: 10.7498/aps.64.217404

1 引言

量子临界点是相图中某个序参量被完全压制的点. 它发生在零温, 但却影响着有限温度范围的物理性质, 在量子临界点附近通常会出现新的物态. 在铜氧化物^[1]和重费米子^[2]超导体中, 正常态的行为不遵从朗道费米液体理论, 这种反常行为经常被归因于量子临界涨落^[3,4]. 量子临界涨落和超导电性的关系是凝聚态物理中的一个中心问题^[5]. 在近年发现的铁基超导体中^[6,7], 反铁磁转变温度 T_N 随着掺杂逐渐降低. 因此, 这类新物质中可能出现的量子临界性成为一个重要的研究课题.

特别是, 在铁基超导体中反铁磁有序和超导态相互交叠, 因此反铁磁的量子临界点与超导电性的关系备受关注. 而要在超导态形成一个量子临界点的前提是两种有序态能够微观共存. 此外通过共存问题的研究还可以为超导能隙对称性的研究提供线索, 因为理论研究认为传统的 s^{++} 超导态无法与反铁磁态共存, 而 s^{+-} 态可以^[8].

序参量的量子临界涨落不仅发生在空间域, 而且还会发生在时域^[9,10], 相关时间 τ_0 和相关长度 ξ 可以通过动态指数 z 相联系, $\tau_0 = \xi^z$. 很多物理量会受相关时间或相关长度的调制, 例如电阻率和自旋晶格弛豫率 ($1/T_1$), 它们可以用来探测量子临界行为. 电阻率可标度为 $\rho \propto T^n$. 在二维反铁磁自旋密度波 (spin density wave, SDW) 量子临界点, 指数 $n = 1$; 而对于 $q = (0, 0)$ 的二维有序系统的量子临界点, $n = 4/3$ ^[11,12]. 在量子临界点附近, $1/T_1$ 同样也呈现出温度的标度行为^[11].

本文介绍利用核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 以及电阻率测量对空穴型和电子型掺杂的 BaFe_2As_2 以及 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 这三种最具代表性的材料的研究结果. 着重讨论反铁磁与超导的共存、量子临界点以及相伴随的量子临界行为等问题. 铁基超导体已经形成了庞大的体系, 各种研究的成果已经有了很多的积累. 对其他体系感兴趣的读者, 建议参考最新的综述文章及其所引用的参考文献^[13].

* 中科院先导 B 项目 (批准号: XDB07020200)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB821402, 2015CB921304) 和国家自然科学基金 (批准号: 11104336) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gqzheng@iphy.ac.cn

2 磁性量子临界点与量子临界性

研究反铁磁量子临界点与超导的关系时, 首先要解决的问题是两种有序态是否微观共存. 此外, 在超导与反铁磁共存的情况下, 超导电子配对对称性会受到限制. 所以, 共存态的研究可以为判断超导的对称性提供帮助.

BaFe₂As₂ 体系 (简称 122) 是最被广泛研究

的物质, 因为它既可以进行空穴型掺杂, 如 Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ [14], 又可以进行电子型掺杂, 如 BaFe_{2-x}Ni_xAs₂ [15]. 我们得到的电子相图如图 1 所示. 从图 1 可见, 空穴型和电子型 BaFe₂As₂ 中都存在反铁磁与超导交叠的区域. 122 体系有较高的超导温度, 最高 T_c 达 38.5 K, 仅次于 RFeAsO_{1-x}F_x (R 为稀土元素) 体系. 而且 122 体系则能够生长出高质量的单晶, 可以进行更为精细的研究.

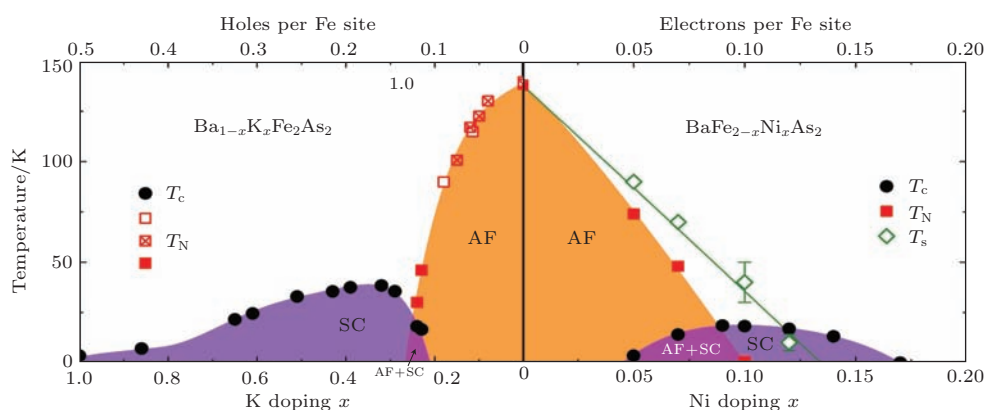


图 1 空穴型和电子型掺杂 BaFe₂As₂ 相图, AF 和 SC 分别代表反铁磁态和超导态. T_s 是向列相的转变温度

Fig. 1. Phase diagram of BaFe₂As₂ with hole and electron doping. AF and SC represent antiferromagnetically ordered and superconducting states, respectively. T_s is the nematic structural phase transition temperature.

2.1 空穴型 Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ 中的反铁磁与超导共存

早期对 Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ 研究的实验结果显示, 反铁磁和超导虽然发生在同一个样品中, 却发生在样品的不同区域, 是相分离的 [16,17]. 虽然之后的研究声称 BaFe₂As₂ 被不同元素替代, 如 Ca, K 替代 Ba [18–21], Co 替代 Fe [16,22], 以及 Sm-FeAsO_{1-x}F_x [23] 中观测到反铁磁与超导共存, 但对超导转变的判据都是磁化率这种宏观测量, 而非微观测量手段, 所以仍然无法区分相分离与微观共存. 对于共存问题的研究既需要高质量的样品, 又需要能够同时测量反铁磁有序和超导有序的微观测量手段.

核磁共振作为一种局域测量手段, 非常适合共存问题的研究. 它既对磁性敏感, 同时又能探测超导有序引起的态密度的变化. 本工作所用的 Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ 单晶用自助溶剂法生长, K 含量由能量色散 X 射线光谱 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 确定 [24]. 样品的 T_N 和 T_c 总结在图 2 的相图中, AF 表示反铁磁相, SC 表示超导相. 由图可见 $x = 0.23$ 的样品处在欠掺杂区域, 因

此适合于研究共存问题 [25].

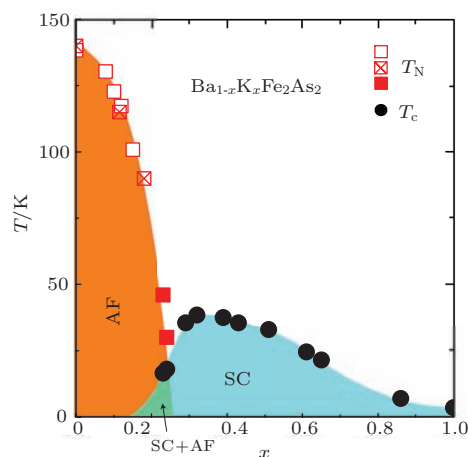


图 2 Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ 相图. 实心方块代表由 NMR 测得的奈尔温度 T_N , 其他数据点从文献 [14,26] 中得到. 圆圈代表由磁化率测得的超导转变温度 T_c , AF 和 SC 分别代表反铁磁态和超导态

Fig. 2. Phase diagram of Ba_{1-x}K_xFe₂As₂. The solid squares designate the Neel temperature T_N determined by NMR measurements, and the other data points for T_N are from Ref. [14] and [26]. The circles indicate superconducting transition temperature T_c determined from susceptibility measurements. AF and SC represent antiferromagnetically ordered and superconducting states, respectively.

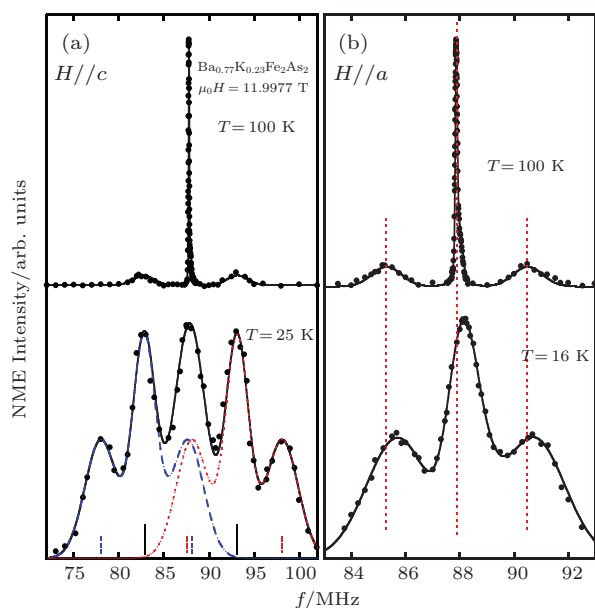


图3 T_N 之上和 T_N 之下的 ^{75}As 核磁共振谱, 磁场方向分别为 (a) $H//c$ 和 (b) $H//a$, 为了便于区分, $T = 100\text{ K}$ 的谱被向上平移. (a) 蓝色虚线和红色点线拟合了内部磁场的存在引起劈裂后的两套谱, 黑色曲线是叠加后的谱形. 短线标明了峰的位置; (b) 直虚线标明了 $T = 100\text{ K}$ 谱的峰位

Fig. 3. ^{75}As NMR spectra above and below T_N for (a) $H//c$ and (b) $H//a$, respectively. The vertical axis for the $T = 100\text{ K}$ spectra is offset for clarity. (a) The blue dashed curve and the red dotted curve are the simulated two sets of spectra that are split by the internal magnetic field, and the black curve is the sum of the two sets of spectra. The short lines designate peak positions. (b) The straight dashed lines designate peak positions of the $T = 100\text{ K}$ spectrum.

图3是 $\text{Ba}_{0.77}\text{K}_{0.23}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的核磁共振谱, 图3(a)为磁场 $H//c$ 方向, 图3(b)为磁场 $H//ab$ 面. 在 100 K 时样品处于顺磁态, 它的谱包含一个非常尖锐的中心峰和两侧的卫星峰. 卫星峰是

由于核四级矩相互作用引起, 可由卫星峰间距得到核四级矩频率为 5.06 MHz , 这个值略小于最佳掺杂样品的 5.1 MHz [27]. 在 $T_N = 46\text{ K}$ 以下, 核磁共振谱发生了明显的变化. 在反铁磁有序态, 中子散射实验已经证实 Fe 磁矩排列在 ab 平面, 形成条纹相 [28]. As 原子有两个位置, 分别位于 Fe 平面的上和, 如图4所示, 所以 Fe 原子磁矩在 As 原子处产生的内部磁场分别为平行或反平行于 c 方向. 当外加磁场 $H//c$ 时, 在两个 As 原子处的有效磁场分别为 $H_c^{\text{eff}} = H_0 \pm H_{\text{int}}$, 这将导致谱劈裂成两套. 每一套都包含一个中心峰和两个卫星峰, 其中一套向高频移动, 对应处在 Fe 平面之上的 As 原子, 另一套向低频移动, 对应处在 Fe 平面之下的 As 原子. 而当 $H//a$ 时, $H_a^{\text{eff}} = \sqrt{H_0^2 + H_{\text{int}}^2}$ 将导致频谱整体向高频发生移动 [29]. 图3中所示的谱正如理论上预测的, 对于 $H//c$ 方向, 中心峰和两个卫星峰都发生了劈裂, 红色和蓝色虚线分别为两套拟合曲线, 由于谱的交叠最终形成5个峰; 对于 $H//ab$ 面, 三个峰向高频移动. 这表明在 $T_N = 46\text{ K}$ 以下, As 原子确实感受到了内部磁场.

通过 $H//a$ 方向谱的移动或 $H//c$ 方向谱的劈裂可以计算内部磁场的大小, 其温度依赖关系画在图5中. 在 T_N 以下内部磁场迅速增大, 在 9 K 时趋于饱和, 达到 0.8 T , 约为母体的一半, 母体 $T_N \sim 140\text{ K}$, $H_{\text{int}} = 1.5\text{ T}$. 内部磁场与 Fe 磁矩成正比, $H_{\text{int}} = A_{\text{hf}} \cdot m$, 其中 m 为 Fe 的磁矩, A_{hf} 是超精细耦合常数. 假设 A_{hf} 与母体相同 [29], 则可计算 Fe 的磁矩, 见图5右侧坐标. 在 9 K 时为 $0.45\mu_B$, 也只有母体的一半.

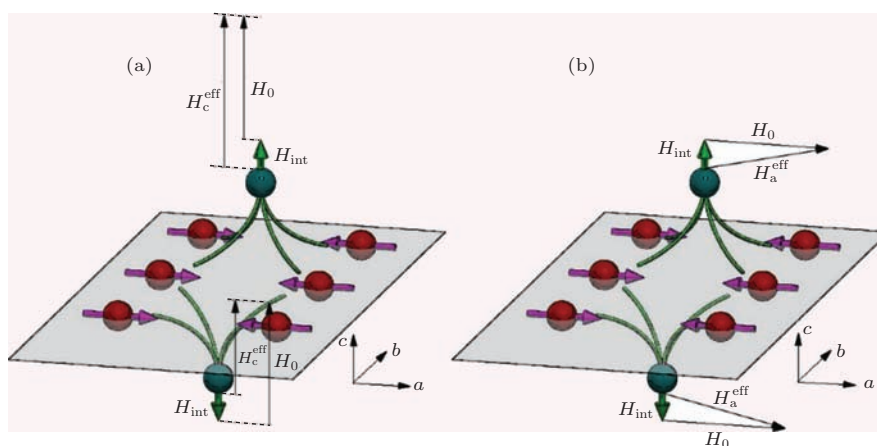


图4 As 位置处的有效磁场 (a) 外加磁场沿 c 轴; (b) 外加磁场沿 a 轴

Fig. 4. The effective magnetic field (H^{eff}) at the As-sites, with the external field (H_0) applied along the c -axis (a) and the a -axis (b), respectively.

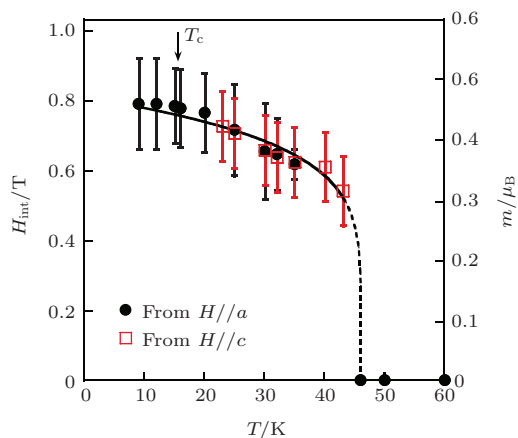


图5 内部磁场 H_{int} (左侧坐标) 和磁矩 (右侧坐标) 的温度依赖关系. 圆点和方点分别由 $H//a$ 和 $H//c$ 计算得到, 曲线为示意

Fig. 5. Temperature dependence of the internal magnetic field H_{int} (left axis) and the ordered magnetic moment (right axis). The circles and open squares are deduced from the spectra with $H//a$ and $H//c$, respectively. The curve is a guide to the eyes.

至此, 已经证明了样品存在反铁磁相变, 并得到了内部磁场和磁矩的值. 对于共存问题的研究, 接下来的工作是在反铁磁相中探测超导相变. 判断样品是否进入超导态较常用的方法是测量磁化率, 由抗磁性大小推算超导体积百分数. 然而在研究共存问题时, 磁化率的测量并不能区分相分离与微观共存. 核磁共振测量的自旋晶格弛豫率 $1/T_1$ 与态密度成正比, 因此会在超导相变处发生突变. 并且如果样品存在多种相时, 可以通过频率来选择仅测量其中一种相的 T_1 , 因此可以避免不同相之间的干扰. 当发生反铁磁相变时, $H//a$ 方向的频谱会向高频移动, 选取在反铁磁相对应的频率位置探测时, 所得到的必然是反铁磁相的 T_1 .

图6是在 $H//a$ 的中心峰测得的 $1/T_1$ 的温度依赖关系. 随着降温, $1/T_1$ 先上升, 在 $T_N = 46$ K 处形成一个峰, 是由于磁矩的临界慢化 (critical slowing-down) 引起的. 在 T_N 以下 $1/T_1$ 减小并趋于与温度呈线性关系, 在 $T_c(12 \text{ T}) = 16$ K 以下, $1/T_1$ 出现另一个更加迅速的下降, 呈现 T^3 关系, 在更低温度则趋缓. 因为在 T_N 以下 $1/T_1$ 的测量是在发生移动后的峰位测得, 该频率位置对应反铁磁相, 所以在 T_c 以下 $1/T_1$ 的减小说明与原子核耦合的电子既形成磁有序又产生超导电性. 以上的结果直接证明了反铁磁有序与超导是微观共存的. 这种大磁矩和超导的共存和含 Ce 的重费米子体系中的情形不同. 那里, 共存态下的磁矩非常小, 不到

$0.1 \mu_B$ [30]. 两者的不同可以理解成能带结构的差异. 含 Ce 的重费米子体系是单带体系, 而铁基超导体是多能带体系 [31]. 可以认为, $\text{Ba}_{0.77}\text{K}_{0.23}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 共存态下的磁矩起源于局域性较强的轨道, 而超导则主要由巡游性较强的 d 轨道电子负责的. 当然, 所谓局域性较强的电子和巡游性较强的电子是相对而言的, 他们是强耦合在一起的.

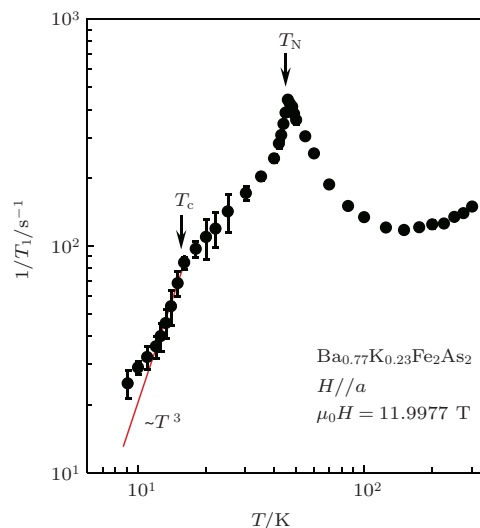


图6 自旋晶格弛豫率 $1/T_1$ 的温度依赖关系, 直线表示 $1/T_1 \sim T^3$ 的关系.

Fig. 6. The temperature dependence of the spin-lattice relaxation rate $1/T_1$. The straight line indicates the $1/T_1 \sim T^3$ relation.

2.2 电子型 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 中的反铁磁与超导共存

反铁磁与超导共存并非空穴型掺杂所独有, 在电子型掺杂相图中同样也存在反铁磁与超导微观共存区域 [32]. 探测的方法与空穴型掺杂样品的实验相同, 首先通过扫描频率得到 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 的核磁共振谱, 如图7所示. (a), (b) 分别为 $x = 0.05$ 和 $x = 0.07$ 两个样品的频谱, 反铁磁转变温度 T_N 以上中心峰很窄, 证明样品质量很好. 对于 $x = 0.05$ 样品, 当进入磁有序态之后, 与空穴型样品相似, 谱劈裂成两套如图7(a)中直线标记的位置. 但是由于 Ni 掺杂在 Fe 位, 会导致内部磁场 H_{int} 有一定的分布, 所以谱展宽成两个鼓包. 随着掺杂, H_{int} 减小并且分布范围更宽, 使 $x = 0.07$ 的频谱在 $T_N = 48$ K 以下形成一个非常宽的峰. 对于两个样品的谱, 可以假设 H_{int} 为高斯分布进行拟合, 如图中红色曲线所示. 拟合得到的内部磁场

平均值在 $T = 15$ K, $x = 0.05$ 为 $\langle H_{\text{int}} \rangle = 0.75$ T; $T = 25$ K, $x = 0.07$ 为 $\langle H_{\text{int}} \rangle = 0.39$ T. 使用母体的超精细耦合常数可以得到磁矩平均值 $\langle S \rangle$, 如图 8 所示, 磁矩在 T_N 以下持续增大, 符合二级相变的特征. $x = 0.05$ 样品的磁矩饱和值为 $0.43 \mu_B$, $x = 0.07$ 样品的磁矩为 $0.24 \mu_B$. 磁矩小于空穴掺杂的 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, 这可能是由于 Ni 直接进入 Fe 原子位置, 所以更有效地抑制了磁有序. 进一步掺杂, 达到 $x = 0.09$ 和 $x = 0.10$ 时, 没有观测到反

铁磁相变的迹象, 如图 7(c) 所示, 既没有劈裂也没有展宽.

磁有序开始的温度也可以由自旋晶格弛豫率得到. 图 7(d) 展示 $x = 0.07$ 的 $1/T_1$, 它是在图 7(b) 中箭头标明的频率进行的测量, 目的是为了避开顺磁态的信号位置, 即便有顺磁态信号残留也不会影响测量. 可以看到在 $T_N = 48$ K 处有一个明显的峰, 这是由磁矩的临界慢化引起的. 在 T_N 以下, $1/T_1$ 减小, 在 T_c 以下 $1/T_1$ 进一步地快速减小, 直

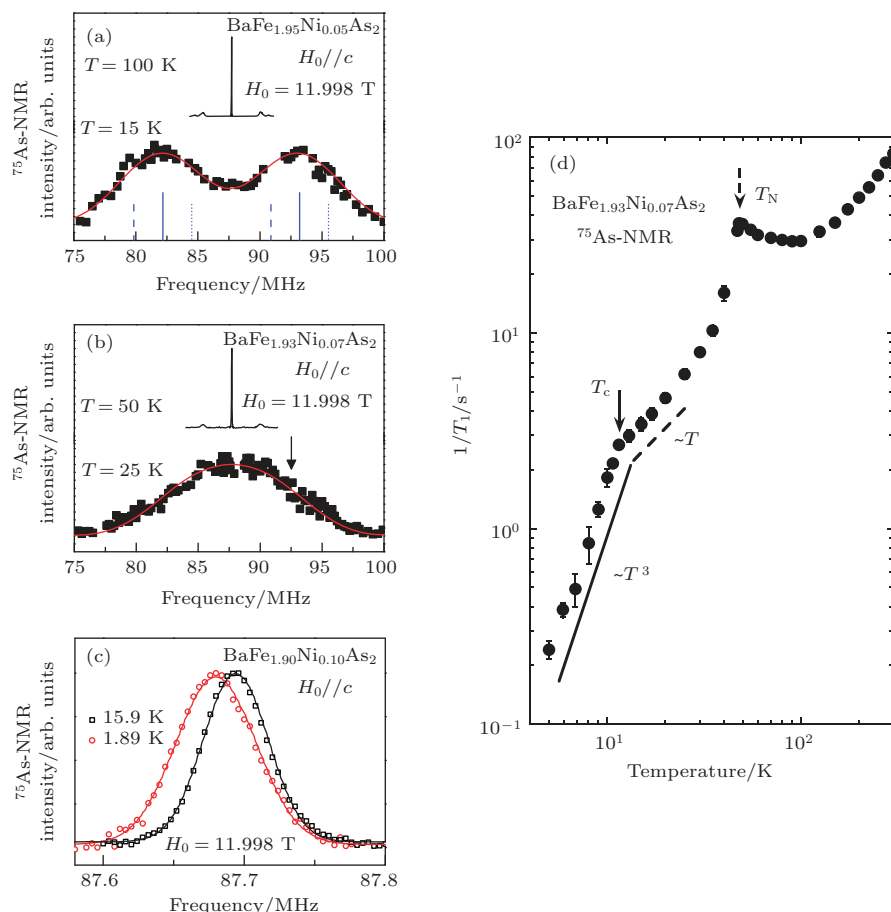


图 7 核磁共振谱和 $1/T_1$ 温度依赖关系, ^{75}As 核磁共振谱为磁场 $H_0 = 11.998$ T 沿 c 方向 (a) $x = 0.05$ 样品在 $T_N = 74$ K 上下的谱, 实线、虚线和点线分别标记在内部磁场形成后的中心峰、左卫星峰和右卫星峰的位置; (b) $x = 0.07$ 样品在 $T_N = 48$ K 上下的谱, 红色的曲线代表使用高斯分布的内部磁场拟合结果, 黑色箭头指明在 T_N 以下 T_1 测量的频率位置; (c) $x = 0.10$ 样品在 T_c 上下的中心峰, 谱在 $T = 1.89$ K 的移动是由于奈特位移在超导态减小; (d) $x = 0.07$ 的 $1/T_1$ 温度依赖关系, 实线和虚线分别是 T^3 和 T 的温度关系. 实线和虚线箭头指明 T_c 和 T_N , $1/T_1$ 的误差棒为拟合恢复曲线的标准方差.

Fig. 7. NMR spectra with different doping and temperature dependence of $1/T_1$. ^{75}As -NMR spectra were obtained by sweeping the frequency at a fixed external field $H_0 = 11.998$ T applied along the c axis. (a) The spectra above and below $T_N = 74$ K for $x = 0.05$. Solid, dashed and dotted lines indicate the position of the central transition, left- and right-satellites, respectively, when an internal magnetic field develops; (b) the spectra above and below $T_N = 48$ K for $x = 0.07$. The red curve represents the simulations by assuming a Gaussian distribution of the internal magnetic field. The black arrow indicates the position at which T_1 was measured below T_N ; (c) the central transition line at and below T_c for $x = 0.10$. The spectrum shift at $T = 1.89$ K is due to a reduction of the Knight shift in the superconducting state; (d) the temperature dependence of $1/T_1$ for $x = 0.07$. The solid and dashed lines show the T^3 - and T -variation, respectively. The solid and dashed arrows indicate T_c and T_N , respectively. The error bar in $1/T_1$ is the standard deviation in fitting the nuclear magnetization recovery curve.

到 5 K 都呈现 T^3 温度依赖关系. 这个显著的减小是由于超导能隙在反铁磁有序态打开. 与空穴掺杂的一样, 这是超导与反铁磁有序微观共存的有力证据.

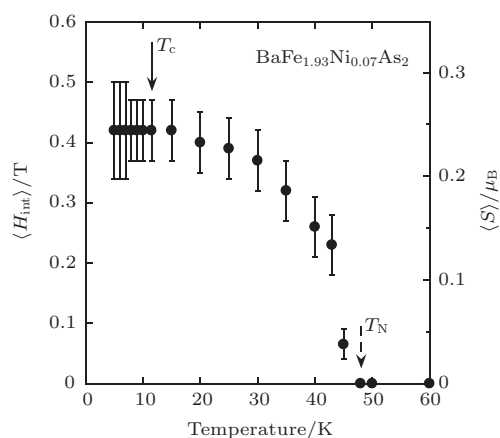


图 8 $x = 0.07$ 内部磁场的温度依赖关系. 内部磁场平均值 $\langle H_{\text{int}} \rangle$ 标在左侧坐标轴, 磁矩平均值 $\langle S \rangle$ 标在右侧坐标轴. 实线和虚线箭头分别标记 T_c 和 T_N . 误差棒表示能够拟合谱线的最大和最小值

Fig. 8. Temperature dependence of the averaged internal magnetic field $\langle H_{\text{int}} \rangle$ (left vertical axis) and the averaged ordered moment $\langle S \rangle$ (right vertical axis) for $x = 0.07$. The solid and dashed arrows indicate T_c and T_N , respectively. The error bar represents the absolute maxima (minima) that can fit a spectrum.

2.3 共存态下的奇异超导性质

在共存区域的超导电性与普通超导态的性质不同. 最佳掺杂样品 $\text{Ba}_{0.68}\text{K}_{0.32}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的 $1/T_1$ 在 T_c 以下呈现 e 指数的温度依赖关系, 如图 9 所示. 而共存区样品的 $1/T_1$ 在 T_c 以下温度依赖关系则较弱, 如图 6 所示. 这种差异很难用杂质散射来解释, 因为两个样品的谱宽都很窄, 约为 83 kHz, 说明两个样品纯净度相同. 一种可能性是在共存区域磁矩的涨落对超导态 $1/T_1$ 贡献很大, 以前并未有相关的探索. 另一种可能的解释包含两种理论: 其一是奇频率的超导态, 它是无能隙的, 这种态是在临界点附近的重费米子中被提出 [33]; 另一种可能性是, 有理论认为在与磁有序共存的超导态, 具有节点的超导能隙更稳定 [34].

尽管共存态下的奇异超导电性的根源还不清楚, 仍需今后更多的研究工作探讨. 但是磁有序与超导共存这一事实, 对超导配对的对称性有了制约, 它可以为判断超导能隙对称性提供判据. 理

论研究发现, 传统的 s^{++} 波超导态无法与反铁磁有序共存, 而不同能带间具有相反相位的 s^{+-} 波超导态可以与反铁磁共存 [18]. 因此在铁基超导体欠掺杂区域发现共存态, 说明至少在欠掺杂区域超导电子是 s^{+-} 波配对.

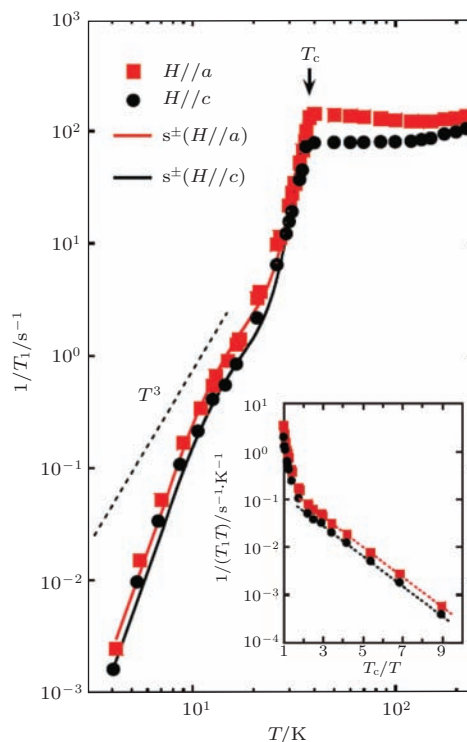


图 9 最佳掺杂样品 $\text{Ba}_{0.68}\text{K}_{0.32}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的 $1/T_1$ 随温度的变化

Fig. 9. The temperature dependence of $1/T_1$ for the optimal doped $\text{Ba}_{0.68}\text{K}_{0.32}\text{Fe}_2\text{As}_2$.

2.4 电子型和空穴型 122 体系中的磁量子临界性

对量子临界点与量子临界行为的讨论将结合电阻和核磁共振两种测量手段. 图 10 为 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 的面内电阻率, 拟合曲线形式为 $\rho = \rho_0 + AT^n$. 对于具有费米液体行为的正常金属, 指数 $n = 2$. 但是在 $0.09 < x < 0.14$ 样品中发现, $n < 1.5$, 这是明显的非费米液体行为. 更明显的是, 在 $x_{c1} = 0.10$ 处呈现温度的线性行为 ($n = 1$), 而在 $x_{c2} = 0.14$ 处出现另一个极小值 $n = 1.1$. 有趣的是在这两点剩余电阻率 ρ_0 和系数 A 出现极大值, 如图 11 (a) 所示. 指数 n 随掺杂及温度的变化画在图 11 (b) 中.

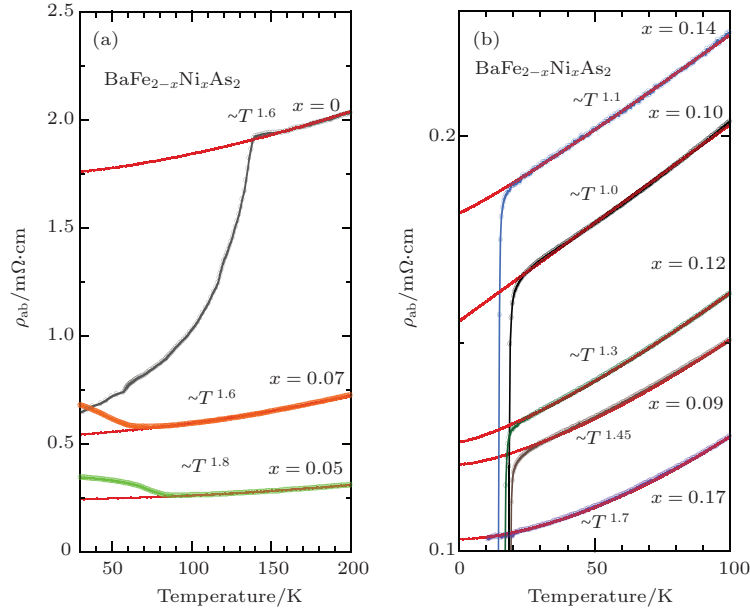

 图 10 面内电阻率, 拟合曲线为 $\rho = \rho_0 + AT^n$

Fig. 10. The in-plane electrical resistivity. The data in the normal state are fitted by the equation $\rho = \rho_0 + AT^n$.

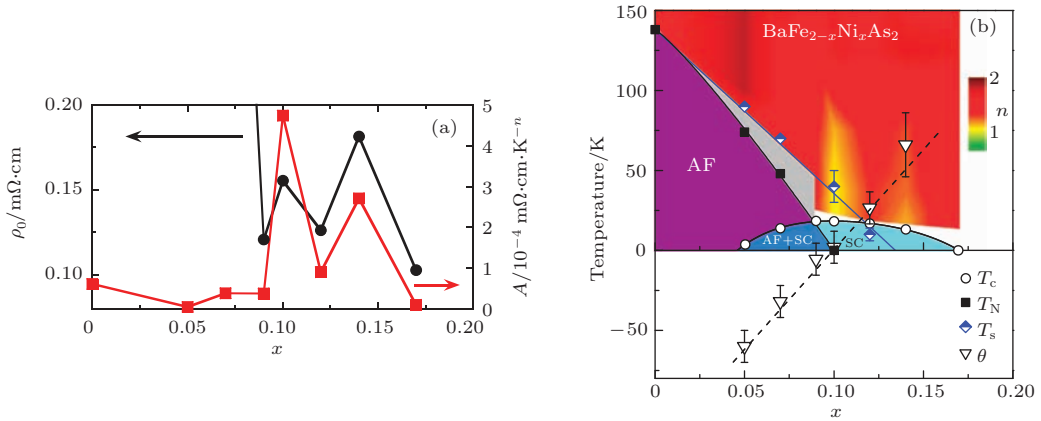


图 11 (a) 剩余电阻率 ρ_0 和系数 A 随 Ni 掺杂的变化; (b) $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 的相图. T_N 和 θ 分别从核磁共振谱和 $1/(T_1T)$ 得到. AF 和 SC 分别用来标记反铁磁有序和超导态. 正常态的颜色代表指数电阻拟合公式 $\rho = \rho_0 + AT^n$ 中的 n . 在 $x = 0.10$ 的黄色范围为线性行为. θ 的误差是拟合 $1/(T_1T)$ 时的标准方差, T_s 的误差为核磁共振谱测量时的温度间隔

Fig. 11. (a) The residual resistivity ρ_0 and the coefficient A as a function of Ni-doping content x ; (b) the phase diagram of $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. The T_N and θ are obtained from NMR spectra and $1/(T_1T)$, respectively. AF and SC denote the antiferromagnetically ordered and the superconducting states, respectively. The solid and dashed lines are the guides to the eyes. Colors in the normal state represent the evolution of the exponent n in the resistivity fitted by $\rho = \rho_0 + AT^n$. The light yellow region at $x = 0.10$ shows that the resistivity is T -linear. The error bar for θ is the standard deviation in the fitting of $1/(T_1T)$. The error bar for T_s represents the temperature interval in measuring the NMR spectra.

图 12 是 $0.05 < x < 0.14$ 样品的 $1/(T_1T)$ 结果. $1/(T_1T)$ 先随着温度下降而减小, 到 150 K 左右开始随温度下降而上升, 直到 T_c 或 T_N . 低温部分的增大是因为反铁磁自旋涨落 ($[1/(T_1T)]_{\text{AF}}$), 高温部分的减小是因为能带内影响 ($[1/(T_1T)]_{\text{intra}}$), 即 $\frac{1}{T_1T} = \left(\frac{1}{T_1T}\right)_{\text{AF}} + \left(\frac{1}{T_1T}\right)_{\text{intra}}$. 同样的行为也在 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ 中观察到^[35]. 二维巡游电子系统在量子临界点附近可以用自洽的重整

化理论描述^[16], 它描述的 $1/(T_1T)$ 与交错磁化率 $\chi''(Q)$ 成比例. 因为 $\chi''(Q)$ 符合居里外斯定律, 所以 $[1/(T_1T)]_{\text{AF}} = a/(T + \theta)$. 能带内贡献来自费米面附近的态密度, 它与奈特位移 K_s 符合科林加定则 $K_s^2 T_1 T = \text{constant}$. 而奈特位移与温度的关系为 $K = K_0 + K_s \exp[-E_g/(k_B T)]$, 如图 12(b) 所示, 其中 K_0 是不随温度变化的, 而第二项是由下沉到费米面以下的能带通过热激活

激发到费米面之上所贡献的, 通过拟合奈特位移就可以得到 E_g . 相应地, 这部分贡献所对应的 $[1/(T_1 T)]_{\text{intra}} = b + c \times \exp[-2E_g/(k_B T)]$. 于是我们就可以通过拟合 $1/(T_1 T)$ 得到 θ , 并将所得到的结果画入了图 11 (b) 中. 我们发现在 $1/T_1$ 处 T_c 为 0. 而且如图 13 所示, $1/T_1$ 在此处 T_c 以上几乎为常数的行为也印证了这点. $\theta = 0$ 意味着交错磁化率在 $T = 0$ 处发散, 说明 $x = 0.10$ 是一个磁性量子临界点. 因此, 电阻率中指数 $n = 1$ 正是由量子临界点引起.

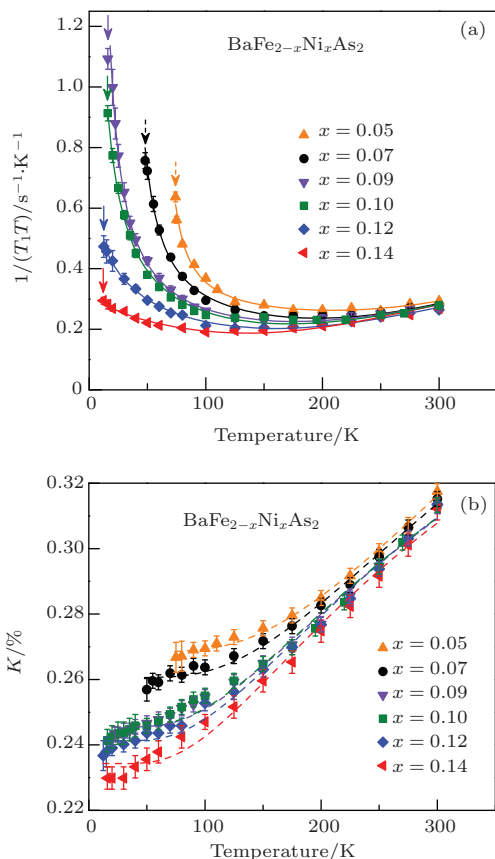


图 12 (a) $1/(T_1 T)$ 的温度依赖关系; (b) 不同掺杂 x 的奈特位移 K . 实线是拟合曲线, 形式为 $1/(T_1 T) = a/(T + \theta) + b + c \times \exp[-2E_g/(k_B T)]$. 虚线拟合公式为 $K = K_0 + K_s \times \exp[-E_g/(k_B T)]$. 实线和虚线箭头分别指示 T_c 和 T_N . $1/(T_1 T)$ 的误差棒为拟合恢复曲线的标准方差, K 的误差棒为核磁共振谱测量点的间隔

Fig. 12. (a) Temperature dependence of $1/(T_1 T)$ and (b) the Knight shift K for various x . The solid line is a fitting of $1/(T_1 T) = a/(T + \theta) + b + c \times \exp[-2E_g/(k_B T)]$. The dashed curve is a fit to $K = K_0 + K_s \times \exp[-E_g/(k_B T)]$. The solid and dashed arrows indicate T_c and T_N , respectively. The error bar for $1/(T_1 T)$ is the standard deviation in fitting the nuclear magnetization recovery curve. The error bar for K is estimated by assuming that the spectrum peak uncertainty equals the point (frequency) interval in measuring the NMR spectra.

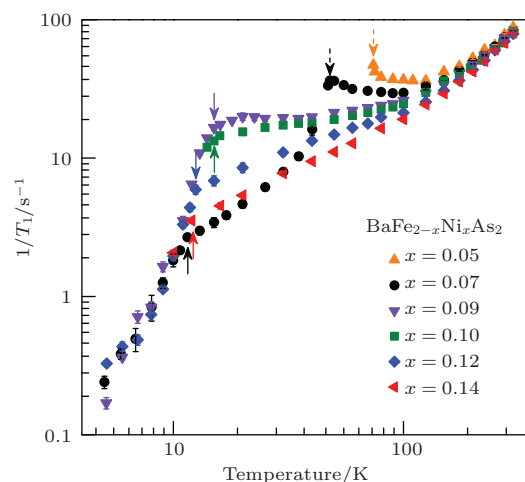


图 13 不同组分 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 的自旋晶格弛豫率 $1/T_1$ 温度依赖关系. 实线和虚线箭头分别指示 T_c 和 T_N . 误差棒是拟合核磁化恢复曲线的标准方差

Fig. 13. The temperature dependence of the spin-lattice relaxation rate $1/T_1$ for various x of $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. The solid and dashed arrows indicate T_c and T_N , respectively. The error bar is the standard deviation in fitting the nuclear magnetization recovery curve.

不仅在电子型掺杂 BaFe_2As_2 中存在量子临界行为, 在空穴型掺杂样品中也是如此. 但是由于存在两种载流子, 其中一种电阻不随温度变化, 导致电阻在高温出现饱和趋势, 掩盖了电阻的线性行为^[36], 所以无法利用电阻判断量子临界点. 而核磁共振测量的 $1/T_1$ 并不会受此影响, 因此可以判断量子临界行为. 图 9 为最佳掺杂样品 $\text{Ba}_{0.68}\text{K}_{0.32}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的 $1/T_1$ 温度依赖关系. 在 150 K 以下, $1/T_1$ 几乎不随温度变化, 按照前面使用过的居里外斯公式 $1/(T_1 T) = a/(T + \theta)$ 可知 $\theta = 0$, 说明在最佳掺杂处也存在一个量子临界点. 在电子型和空穴型的最佳掺杂位置都存在量子临界点, 这暗示着超导电性与量子临界点存在着紧密的联系.

在 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 和 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 体系中, 调控的参数是载流子浓度. 除此之外, 曾经发现调控化学压力也可实现量子临界点^[37,38]. 在 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 中用 P 替换 As 可实现磁量子临界点. 所以, 量子临界现象在 122 体系中是非常普适的.

2.5 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 中的磁量子临界性

$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 是最早发现的铁基超导体, 其相图如图 14 所示. 它从属的 $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (R 为稀土元素) 体系保持着铁基超导体的最高超导温度

的记录. 但由于无法生长宏观尺度的单晶样品, 实验样品主要以多晶为主, 因此该体系的研究工作相对于122体系而言较少.

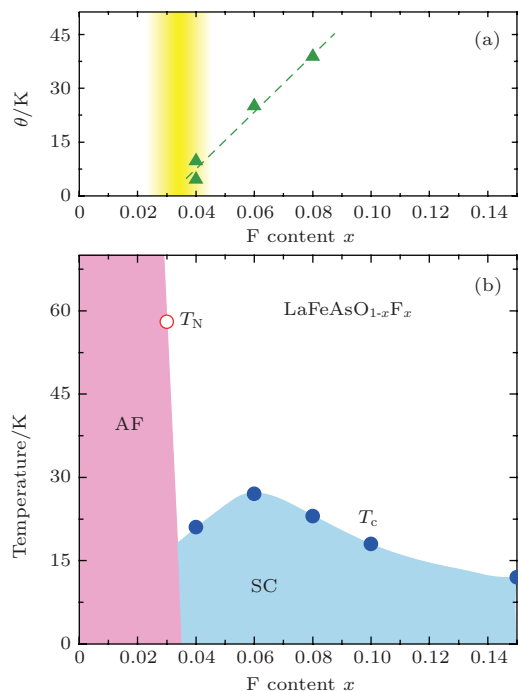


图14 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 的相图, AF 和 SC 分别代表反铁磁态和超导态 (a) θ 随 x 的变化, 虚线是示意线; (b) 由 NQR 测量得到的 T_N 和 T_c 随 x 的变化

Fig. 14. Phase diagram of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (AF and SC represent antiferromagnetically ordered and superconducting states, respectively): (a) x dependence of θ , and the dotted line is a guide to the eyes; (b) x dependence of T_N and T_c determined by NQR measurements.

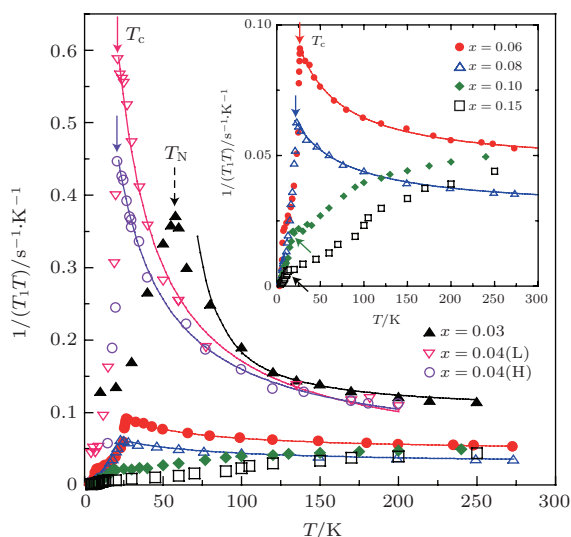


图15 不同 x 的 $1/(T_1 T)$ 温度依赖关系. T_N 或 T_c 以上的曲线是按 AFSF 理论拟合的, 插图是 $0.06 \leq x \leq 0.15$ 样品的放大部分

Fig. 15. Temperature dependence of $1/(T_1 T)$ for various x . The curves above T_N or T_c are fits to the antiferromagnetic spin fluctuations theory. The inset is the enlarged part for $0.06 \leq x \leq 0.15$.

铁基超导体发现之初, 实验给出的 $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 相图中 T_N 随掺杂逐渐减小, 但到某个掺杂量时突然消失, 因此不会形成量子临界点^[39]. 通过选取高质量的样品和精细的测量, 核磁共振实验证明, 在 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 中也存在量子临界点^[40]. 所使用的实验方法与之前讨论的空穴掺杂和电子掺杂 BaFe_2As_2 相似, 可以通过正常态的行为判断量子临界点, 不再赘述. 图15为不同掺杂样品 $1/(T_1 T)$ 的温度依赖关系, 利用居里外斯公式 $[1/(T_1 T)]_{\text{AF}} = a/(T + \theta)$ 拟合得到 θ 画于图14(a)中. 由于 $x = 0.03$ 样品存在结构相变, 所以在接近 T_N 时不能很好拟合, 而其他成分的样品不存在结构相变, 因此可以很好得拟合. 可见 θ 在 $x = 0.035$ 处趋于0, 所以该点应该是反铁磁的量子临界点.

3 向列量子临界点

铁基超导体母体除了反铁磁相变, 还存在一个从四方相到正交相的结构相变. 随着掺杂, 这种结构相变如何演化并没有深入的研究. 在 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ 中低掺杂区域曾有结构相变被观测到, 但高掺杂区域相变温度如何变化却不清楚. 在 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 中, 核磁共振测量发现结构相变温度 T_s 随着掺杂逐渐减小, 并最终趋于0形成一个结构相变的量子临界点^[30]. 核磁共振之所以能够探测结构相变, 是因为 ^{75}As 原子核具有核四极矩, 它与电场梯度 $V_{\alpha\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) 耦合, 而结构相变会明显改变电场梯度, 所以 ^{75}As 谱对结构相变非常敏感. 这种变化在母体 BaFe_2As_2 ^[27] 中曾被证实.

当外加磁场 H_0 平行于 ab 平面时, 核磁共振频率可表示为

$$f_{m \leftrightarrow m-1}(\varphi, \eta) = f_0 + \frac{1}{2} \nu_Q \left(m - \frac{1}{2} \right) [\eta \cdot \cos(2\varphi - 1)], \quad (1)$$

其中 $m = 3/2, 1/2, -1/2$, φ 是磁场与 a 轴的夹角, ν_Q 是核四极矩共振频率, 它正比于电场梯度, $\eta \equiv |V_{xx} - V_{yy}|/V_{zz}$. 对于四方结构, $\eta = 0$, 而对正交结构 a 轴和 b 轴不等价, 导致电场梯度各向异性, $\eta > 0$. 因此, 对于孪晶, 当磁场 $H_0//a$ 时 ($\varphi = 0^\circ$) 和 $H_0//b$ 时 ($\varphi = 90^\circ$) 将给出不同的 $f_{m \leftrightarrow m-1}(\varphi, \eta)$, 导致卫星峰劈裂, 示意图16给出了谱劈裂的方式. 同样对于电子向列序也是如此, 例如轨道有序, 电场梯度也易受电子轨道占据的变化.

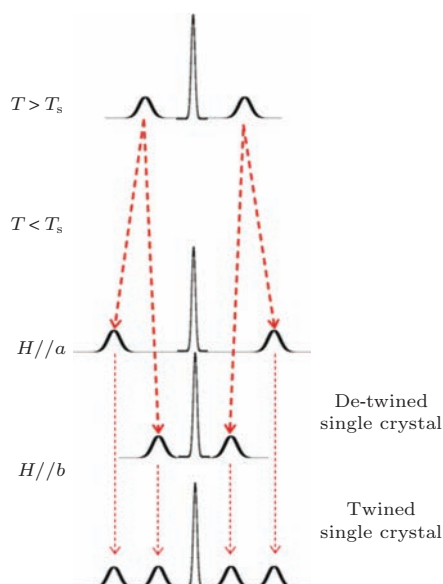


图 16 向列序形成后的谱的示意图. 形成向列序后, $H//a$ 与 $H//b$ 卫星峰位不同, 在孪晶中二者叠加而形成 4 个卫星峰

Fig. 16. Schematic of NMR spectra in the nematic state. The satellite peaks for $H//a$ and $H//b$ become un-identical. For a twined single crystal, two sets of satellite peaks will be observed.

如图 17 所示, 对于 $x = 0.05$ 和 0.07 在高温只有一对卫星峰, 在 T_s 以下, 卫星峰劈裂. 这证明有结构相变发生, 核磁共振谱劈裂反映出孪生的正交相的形成. 通过谱劈裂的大小可以得到 η , 总结在图 18 中, 可见 η 在 T_s 以下迅速增大并趋于饱和. 相变温度对于 $x = 0.05$ 为 $T_s = 90$ K, 对于 $x = 0.07$ 为 $T_s = 70$ K, 这与电阻的上翘温度一致, 如图 19 所示. 这一特征持续到 $x = 0.10$ 和 $x = 0.12$. 对于最佳掺杂 $x = 0.10$, 谱在 $40 \text{ K} \leq T \leq 60 \text{ K}$ 几乎无变化, 但是突然在 20 K 变化. 这说明结构相变发生在 $T_s \sim 40 \text{ K}$. 对于 $x = 0.12$, 两个卫星峰在高温不变, 在 10 K 以下朝相反的方向平移. 在 6 K , 每一个展宽的峰都可以用两个峰的叠加来拟合. 这是首次在 T_c 以下观测到结构相变. 对于 $x = 0.14$, 直到 4.5 K 也没有观测到谱的展宽, 由于奈特位移在超导态的减小, 谱同向移动. 这说明在 $x_{c2} = 0.14$ 时, $T_s = 0$. 由核磁共振得到的 T_s 总结在图 11 (b) 的相图中.

因此, 电阻率的指数在 x_{c2} 的极小值 $n = 1.1$ 暗示着与结构量子临界点相伴的量子临界涨落. 由二维 $q = (0, 0)$ 主导的涨落将给出 $n = 4/3$, 此处 $n = 1.1$ 小于该值. 所以在 x_{c2} 处的涨落是无法用现有的理论解释的. 这预示着 x_{c2} 是个新颖的量子临界点.

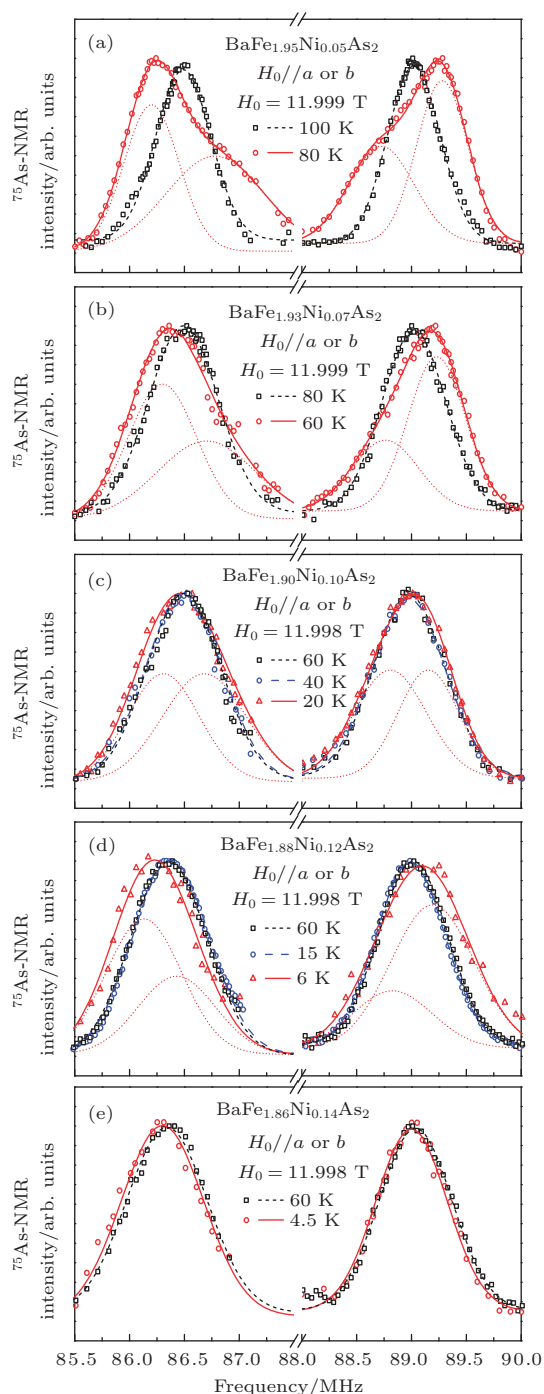


图 17 (a)–(d) $x = 0.05, 0.07, 0.10$ 和 0.12 样品, 外加磁场 H_0 平行于 a 轴或 b 轴方向时 T_s 之上和之下的卫星峰. 峰在 T_s 以下由于电场梯度的变化而劈裂. 所有 T_s 之上的谱用单一的高斯函数拟合, 但是 T_s 之下要用两个高斯函数拟合. (e) $x = 0.14$ 的卫星峰, 它向低频移动, 这是由于奈特位移的减小所至, 参见图 7 (c)

Fig. 17. (a)–(d) The satellite peaks with the external field H_0 applied along the a axis or b axis above and below T_s for $x = 0.05, 0.07, 0.10$ and 0.12 . The peaks split below T_s due to a change in EFG. All the spectra are fitted by a single Gaussian function above T_s , but by two Gaussian functions below T_s . (e) The satellite peaks for $x = 0.14$, which only shift to the same direction due to a reduction of the Knight shift as in Fig. 7 (c).

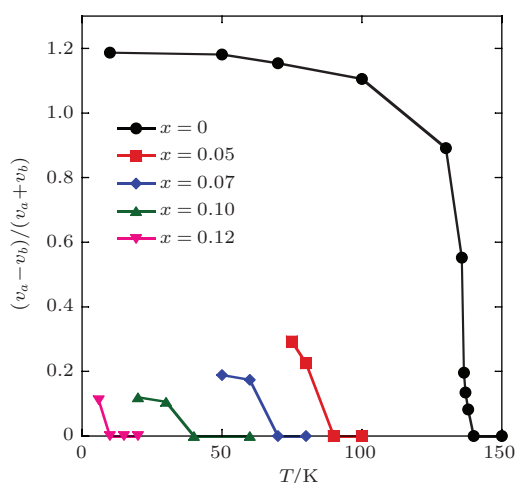


图 18 不同掺杂 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 的各向异性 η 温度依赖关系

Fig. 18. Temperature dependence of the EFG asymmetry parameter η for $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$.

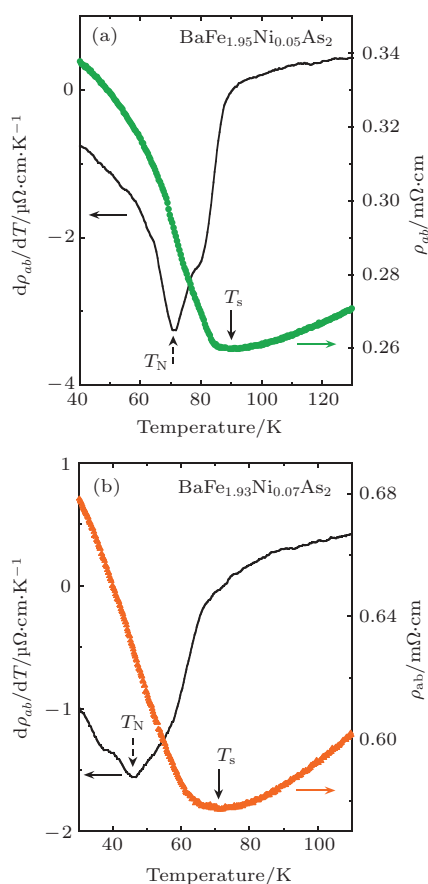


图 19 面内电阻率 ρ_{ab} (右侧坐标轴) 和其导数 (左侧坐标轴) (a) $x = 0.05$ 和 (b) $x = 0.07$. 实线和虚线箭头分别指示由核磁共振测得的结构相变温度 T_s 和反铁磁相变温度 T_N

Fig. 19. Enlarged part of the in-plane electrical resistivity ρ_{ab} (right vertical axis) and its derivative (left vertical axis) for (a) $x = 0.05$ and (b) $x = 0.07$. The solid and dashed arrows indicate the structural transition temperature T_s and the antiferromagnetic transition temperature T_N determined by NMR, respectively.

铁基超导体的超导机理尚未确定. 有理论认为其超导由磁涨落^[41–43]引起. 也有理论认为超导由结构/轨道涨落^[44]引起. $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 中, T_c 的最高值出现在 x_{c1} 处, 似乎暗示反铁磁量子临界涨落对 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 的超导起了更大的作用. 值得指出的是, 在 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 中发现的新的量子临界点以及与之相伴的量子临界现象到目前为止探索较少, 需要进一步的研究.

4 结束语

本文介绍了利用核磁共振法对几种铁基超导体中的量子临界现象研究. 在空穴型和电子型掺杂铁基超导体中均得到了反铁磁与超导微观共存的证据, 确认了在相图中超导与反铁磁交界区域里, 两序微观共存. 配合输运测量观测到反铁磁和结构相变两个量子临界点, 一个是磁量子临界点, 另一个是向列量子临界点. 目前人们对后者的认识尚浅, 与其相关的临界现象以及和超导的关系需深入研究.

参考文献

- [1] Cooper R A, Wang Y, Vignolle B, Lipscombe O J, Hayden S M, Tanabe Y, Adachi T, Koike Y, Nohara M, Takagi H, Proust C, Hussey N E 2009 *Science* **323** 603
- [2] Mathur N D, Grosche F M, Julian S R, Walker I R, Freye D M, Haselwimmer R K W, Lonzarich G G 1998 *Nature* **394** 39
- [3] Gegenwart P, Si Q, Steglich F 2008 *Nat. Phys.* **4** 186
- [4] Coleman P, Schofield A J 2005 *Nature* **433** 226
- [5] Sachdev S, Keimer B 2011 *Phys. Today* **64** 29
- [6] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [7] Ren Z A, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X L, Li Z C, Che G C, Dong X L, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2215
- [8] Fernandes R, Schmalian J 2010 *Phys. Rev. B* **82** 014521
- [9] Hertz J A 1976 *Phys. Rev. B* **14** 1165
- [10] Chakravarty S, Halperin B I, Nelson D R 1989 *Phys. Rev. B* **39** 2344
- [11] Moriya T 1991 *J. Mag. Mag. Mat.* **100** 261
- [12] Xu C, Müller M, Sachdev S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 020501
- [13] Chubukov A V, Hirschfeld P J 2015 *Phys. Today* **68** 46
- [14] Rotter M, Pangerl M, Tegel M, Johrendt D 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 7949
- [15] 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, Cao G H, Xu Z A 2009 *New. J. Phys.* **11** 025008

- [16] Julien M H, Mayaffre H, Horvatic M, Berthier C, Zhang X D, Wu W, Chen G F, Wang N L, Luo J L 2009 *Europhys. Lett.* **87** 37001
- [17] Park J T, Inosov D S, Niedermayer C, Sun G L, Haug D, Christensen N B, Dinnebier R, Boris A V, Drew A J, Schulz L, Shapoval T, Wolff U, Neu V, Yang X, Lin C T, Keimer B, Hinkov V 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 117006
- [18] Baek S H, Lee H, Brown S E, Curro N J, Bauer E D, Ronning F, Park T, Thompson J D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 227601
- [19] Urbano R R, Green E L, Moulton W G, Reyes A P, Kuhns P L, Bittar E M, Adriano C, Garitezi T M, Bufaical L, Pagliuso P G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 107001
- [20] Wiesenmayer E, Luetkens H, Pascua G, Khasanov R, Amato A, Potts H, Banusch B, Klauss H H, Johrendt D 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 237001
- [21] Avci S, Chmaissem O, Goremychkin E A, Rosenkranz S, Castellán J P, Chung D Y, Todorov I S, Schlueter J A, Claus H, Kanatzidis M G, Daoud-Aladine A, Khalyavin D, Osborn R 2011 *Phys. Rev. B* **83** 172503
- [22] Laplace Y, Bobroff J, Rullier-Albenque F, Colson D, Forget A 2009 *Phys. Rev. B* **80** 140501
- [23] Sanna S, De Renzi R, Lamura G, Ferdeghini C, Palenzona A, Putti M, Tropeano M, Shiroka T 2009 *Phys. Rev. B* **80** 052503
- [24] Sun G L, Sun D L, Konuma M, Popovich P, Boris A, Peng J B, Choi K Y, Lemmens P, Lin C T 2011 *J. Supercond. Nov. Magn.* **24** 1773
- [25] Li Z, Zhou R, Liu Y, Sun D L, Yang J, Lin C T, Zheng G Q 2012 *Phys. Rev. B* **86** 180501
- [26] Shen B, Yang H, Wang Z S, Han F, Zeng B, Shan L, Ren C, Wen H H 2011 *Phys. Rev. B* **84** 184512
- [27] Li Z, Sun D L, Lin C T, Su Y H, Hu J P, Zheng G Q 2011 *Phys. Rev. B* **83** 140506
- [28] 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
- [29] Kitagawa K, Katayama N, Ohgushi K, Yoshida M, Takigawa M 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 114709
- [30] Kawasaki S, Mito T, Kawasaki Y, Zheng G Q, Kitaoka Y, Aoki D, Haga Y, Onuki Y 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 137001
- [31] Ma F J, Lu Z Y, Xiang T 2010 *Front. Phys. China* **5** 150
- [32] Zhou R, Li Z, Yang J, Sun D L, Lin C T, Zheng G Q 2013 *Nat. Commun.* **4** 2265
- [33] Fuseya Y, Kohno H, Miyake K 2003 *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** 2914
- [34] Maiti S, Fernandes R M, Chubukov A V 2012 *Phys. Rev. B* **85** 144527
- [35] Ning F L, Ahilan K, Imai T, Sefat A S, McGuire M A, Sales B C, Mandrus D, Cheng P, Shen B, Wen H H 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 037001
- [36] Dai Y M, Xu B, Shen B, Xiao H, Wen H H, Qiu X G, Homes C C, Lobo R P S M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 117001
- [37] Nakai Y, Iye T, Kitagawa S, Ishida K, Ikeda H, Kasahara S, Shishido H, Shibauchi T, Matsuda Y, Terashima T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 107003
- [38] Hashimoto K, Cho K, Shibauchi T, Kasahara S, Mizukami Y, Katsumata R, Tsuruhara Y, Terashima T, Ikeda H, Tanatar M A, Kitano H, Salovich N, Giannetta R W, Walmsley P, Carrington A, Prozorov R, Matsuda Y 2012 *Science* **336** 1554
- [39] Luetkens H, Klauss H H, Kraken M, Litterst F J, Dellmann T, Klingeler R, Hess C, Khasanov R, Amato A, Baines C, Kosmala M, Schumann O J, Braden M, Hamann-Borrero J, Leps N, Kondrat A, Behr G, Werner J, Buchner B 2009 *Nat. Mater.* **8** 305
- [40] Oka T, Li Z, Kawasaki S, Chen G F, Wang N L, Zheng G Q 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 047001
- [41] Mazin I I, Singh D J, Johannes M D, Du M H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 057003
- [42] Kuroki K, Onari S, Arita R, Usui H, Tanaka Y, Kontani H, Aoki H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 087004
- [43] Graser S, Maier T A, Hirschfeld P J, Scalapino D J 2009 *New. J. Phys.* **11** 025016
- [44] Kontani H, Onari S 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 157001

SPECIAL ISSUE—Progress in research of superconductivity and correlated systems

Quantum criticalities in carrier-doped iron-based superconductors*

Li Zheng Zhou Rui Zheng Guo-Qing†

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

(Received 6 September 2015; revised manuscript received 14 October 2015)

Abstract

In the past several decades, quantum phase transition and the associated fluctuations have emerged as a major challenge to our understanding of condensed matter. Such transition is tuned by an external parameter such as pressure, chemical doping or magnetic field. The transition point, called quantum critical point (QCP), is only present at absolute zero temperature (T), but its influence (quantum criticality) is spread to nonzero temperature region. Quite often, new stable orders of matter, such as superconductivity, emerge around the QCP, whose relationship to the quantum fluctuations is one of the most important issues.

Iron-pnictide superconductors are the second class of high-temperature-superconductor family whose phase diagram is very similar to the first class, the copper-oxides. Superconductivity emerges in the vicinity of exotic orders, such as antiferromagnetic, structural or nematic order. Therefore, iron-pnictides provide us a very good opportunity to study quantum criticality. Here we review nuclear magnetic resonance (NMR) study on the coexistence of states and quantum critical phenomena in both hole-doped system $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ as well as electron-doped systems $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ and $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. Firstly, we found that the ^{75}As NMR spectra split or are broadened for $H//c$ -axis, and shift to a higher frequency for $H//ab$ -plane below a certain temperature in the underdoped region of both hole-doped $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ and electron-doped $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$, which indicate that an internal magnetic field develops along the c -axis due to an antiferromagnetic order. Upon further cooling, the spin-lattice relaxation rate $1/T_1$ measured at the shifted peak shows a distinct decrease below the superconducting critical temperature T_c . These results show unambiguously that the antiferromagnetic order and superconductivity coexist microscopically, which is the essential condition for a magnetic QCP. Moreover, the much weaker T -dependence of $1/T_1$ in the superconducting state compared with the optimal doping sample suggests that the coexisting region is an unusual state and deserves further investigation. Secondly, we conducted transport measurements in electron-doped $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ system, and found a T -linear resistivity at two critical points. One is at the optimal doping $x_{c1} = 0.10$, while the other is in the overdoped region $x_{c2} = 0.14$. We found that $1/T_1$ is nearly T -independent above T_c at x_{c1} where $T_N = 0$, which indicates that x_{c1} is a magnetic QCP and the observed T -linear resistivity is due to the quantum fluctuation. We find that $1/T_1$ close to the optimal doping in both $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ and $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ also shows a similar behavior as in $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. The results suggest that superconductivity in these compounds is strongly tied to the quantum antiferromagnetic spin fluctuation. We further studied the structural

* Project supported by the CAS Strategic Priority Research Program, China (Grant No. XDB07020200), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2012CB821402, 2015CB921304), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11104336).

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

transition in $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ by NMR. Since the a -axis and b -axis are not identical below the nematic structural transition temperature T_s , the electric field-gradient becomes asymmetric. Therefore the NMR satellite peaks associated with nuclear spin $I = 3/2$ of ^{75}As split for a twinned single crystal, when the external magnetic field is applied along a - or b -axis. We were able to track the nematic structural transition up to $x = 0.12$. The T_s extrapolates to zero at $x = 0.14$ which suggests that x_{c2} is a QCP associated with a nematic structural phase transition and the T -linear resistivity at x_{c2} is therefore due to the QCP. No existing theories can explain such behavior of the resistivity and we call for theoretical investigations in this regard.

Keywords: nuclear magnetic resonance, iron-based superconductor, spin fluctuations, quantum critical phenomena

PACS: 74.25.nj, 74.70.Xa, 74.40.Kb, 74.25.Op

DOI: [10.7498/aps.64.217404](https://doi.org/10.7498/aps.64.217404)

低维超导的实验进展

张玺 刘超飞 王健

Recent experimental progress in low-dimensional superconductors

Zhang Xi Liu Chao-Fei Wang Jian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 217405 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217405

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217405>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$K_{0.8}Fe_2Se_2$ 晶体 c 轴向载流子输运特性的研究

Investigation of carrier transport properties along the c-axis in $K_{0.8}Fe_2Se_2$ superconducting crystals

物理学报.2014, 63(3): 037401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.037401>

热处理对爆轰合成的纳米 TiO_2 混晶的结构相变的影响

Effect of thermal treatment on the structural phase transformation of the detonation-prepared TiO_2 mixed crystal nanoparticles

物理学报.2014, 63(3): 037301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.037301>

$SrTiO_3(001)$ 衬底上单层 $FeSe$ 超导薄膜的分子束外延生长

Molecular beam epitaxy of single unit-cell $FeSe$ superconducting films on $SrTiO_3(001)$

物理学报.2014, 63(2): 027401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.027401>

掺杂 Y_2O_3 和 $BaCeO_3$ 提高 MOD-YBCO 超导性能的研究

Enhanced flux pinning in MOD-YBCO films with co-doping of $BaCeO_3$ and Y_2O_3 nanoparticles

物理学报.2013, 62(13): 137401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.137401>

$MgO(111)$ 衬底 MgB_2 超薄膜的制备和性质研究

Properties of MgB_2 ultra-thin films fabricated on $MgO(111)$ substrate by hybrid physical-chemical vapor deposition

物理学报.2013, 62(12): 127401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.127401>

专题: 超导和关联体系研究进展

低维超导的实验进展*

张玺¹⁾ 刘超飞¹⁾ 王健^{1)2)†}¹⁾(北京大学物理学院, 量子材料科学中心, 北京 100871)²⁾(量子物质科学协同创新中心, 北京 100871)

(2015年8月14日收到; 2015年10月21日收到修改稿)

超导自发现以来, 已成为凝聚态物理领域最重要的方向之一. 近年来, 低维材料制备技术的进步使得一维或二维的超导特性实验研究成为可能. 本文在简要介绍超导现象的基础上, 重点回顾了近些年二维超导薄膜和一维超导纳米线的制备和电输运研究, 以及在低维超导体中发现的相移、近邻效应、铁磁超导相互作用和高温超导等新奇的现象, 并对该领域的进一步发展做出了展望.

关键词: 低维超导, 电输运, 薄膜, 纳米线

PACS: 74.25.F-, 73.63.Bd, 74.78.-w, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.64.217405

1 引言

超导现象是20世纪最伟大的物理发现之一. 1911年, 荷兰科学家昂内斯观测到汞(Hg)在温度降低至4.2 K以下时, 电阻骤降为零. 在排除了仪器和其他可能的干扰情况下, 昂内斯将其归因于汞在该温度下电阻突然消失, 并首次在实验笔记中给这种现象命名为超导. 超导现象的发现很大程度上得益于低温技术的发展, 比如氦的液化. 昂内斯因其对低温领域的贡献, 获得了1913年的诺贝尔奖.

超导体还有另一个非常重要的性质——迈斯纳效应(Meissner effect)^[1], 即超导体在进入超导态之后会具有完全的抗磁性, 最初是在1933年, 迈斯纳研究超导体的磁性性质时发现. 迈斯纳效应引起的磁悬浮现象在工程技术中有着非常重要的应用.

从1913年到2003年, 超导及其相关现象共获得五次诺贝尔物理学奖, 分别为1913年颁给Heike Kamerlingh Onnes表彰其在氦气的液化和超导领域的贡献; 1972年授予John Bardeen, Leon Neil Cooper和John Robert Schrieffer以表彰他们所提出的Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)理论在解释超导起源上获得巨大的成功; 1973年颁给Leo

Esaki, Ivar Giaever和Brian David Josephson以纪念他们在隧道现象和约瑟夫森结领域做出的贡献; 1987年J. Georg Bednorz和K. Alexander Müller因为在高温超导领域的贡献获得当年诺贝尔物理学奖; 2003年颁发给Alexei A. Abrikosov, Vitaly L. Ginzburg和Anthony J. Leggett以表彰他们在超导和超流理论方面做出的巨大贡献. 2008年, 随着铁基超导作为新一类高温超导体的发现, 由于其对传统观点认为磁性元素会破坏超导这一说法的挑战, 超导又一次在国际上引起了广泛关注.

对于超导体, 临界温度(T_c)、临界磁场(H_c)和临界电流(I_c)是三个重要的参数, 它们分别表示能够破坏超导态, 使其转变为正常态的温度、磁场强度和电流值. 不断提高超导材料的 T_c , 使其在更高温度下保持超导特性, 是超导领域, 尤其是高温超导领域最重要的工作之一. 截至目前, 超导温度常压下的最高纪录是由汞钡钙铜氧创造的135 K.

2 金兹堡-朗道(Ginzburg-Landau)理论和低维超导体

目前被广泛接受的描述常规超导体的超导微观理论是BCS理论^[2]. 1957年提出的BCS理论指

* 国家重大科学研究计划(批准号: 2013CB934600, 2012CB921300)、国家自然科学基金(批准号: 11222434, 11174007)和高等学校博士学科点专项科研基金资助的课题.

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

出, 在超导体中, 电子间除了库仑相互作用之外, 还会通过晶格振动(声子)彼此吸引, 组成库珀对(Cooper pair), 进而实现超导物性.

Ginzburg-Landau(GL)理论^[2,3]是BCS理论的极限形式, 只在 T_c 附近成立, 其中 ψ 正比于超导能隙 Δ . 从物理上讲, ψ 可以被认为是库珀对质心的波函数. $\psi(r) = |\psi(r)| \exp(i\phi)$, $|\psi(r)|$ 的平方代表局域超导电子密度, ψ 作为复序参量被引入. 由于零磁场下的超导转变是二级相变, 当温度趋近于超导转变温度的时候, 超导电子密度趋于零, 因此在转变点附近 ψ 应为小量, 按照朗道的二级相变理论, 可以将自由能展开为序参量的幂级数, 再考虑磁场的影响, 利用自由能泛函的极小即可确定空间各点的序参量方程和电流密度方程(GL方程), 这是GL理论的基本精神.

对于零磁场下的非均匀导体, r 点的自由能密度方程为

$$g_s(T) = g_n(T) + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\nabla\psi(r)|^2 + \alpha(T) |\psi(r)|^2 + \frac{1}{2} \beta(T) |\psi(r)|^4,$$

即序参量 ψ 随位置 r 变化, 系统在某点的自由能密度可以表示成上式. 在特殊的一维情况下, 对于金属而言, 取边界条件 $\psi(0) = 0$, 可以解出序参量 ψ 为

$$\psi(x) = \psi_0 \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi(T)}\right),$$

其中, ψ_0 是序参量在超导体内部, 远离边界处的值; 参数 $\xi(T)$ 具有长度的量纲, 它衡量了序参量在界面处变化的特征长度, 被称为GL相干长度(superconducting coherence length), 即对应BCS理论中库珀对相干长度. 当超导体的空间维度小于其库珀对的相干长度时, 库珀对在该方向的传导受到约束, 形成低维超导体.

材料在一、二或三个维度小于相干长度 ξ 的超导体分别处于准二维、准一维或准零维状态. 对多数常规超导体, ξ 是百纳米或微米尺度^[2,4,5], 因此, 低维超导体通常对应为纳米尺度下的超导结构. 在该尺度下, 超导体可以表现出与宏观体材料不同的超导物性.

在超导态下, 超导序参量的相位是空间相干的, 但热效应或量子效应引起的涨落会破坏相位的相干性, 在相位相干性被破坏的地方会引起局部暂时性的失超, 失超的空间尺度由超导相干长度 ξ 所

决定, 这种现象被称为相移(phase slips), 在超导体中每时每刻都在发生. 对于三维超导体, 这些失超区域对电输运性质的测量几乎没有影响, 因为材料尺寸大于超导相干长度, 库珀对可以绕行过失超区域. 但对于低维超导体, 如一维超导, 失超区域会阻断超导库珀对的输运, 使得材料的超导性降低. 这些失超区域被称为相移中心(phase slips center). 相应的电输运结果主要有两种表现形式: 一是超导转变区域展宽; 二是样品进入超导态后依然会存在剩余电阻.

根据Hohenberg-Mermin-Wagner理论, 在低维体系中, 量子涨落或热涨落会起主导作用, 因此即使是在低温下涨落效应也会破坏低维的超导长程序. 然而在二维体系中, 涡旋(vortex)和反涡旋(antivortex)在低温下可以配对, 使得超导序可以有准长程的关联性, 进而得以存在, 这就是Berezinski-Kosterlitz-Thousless(BKT)相变^[6]. 二维超导的研究已引起超导领域的广泛关注. 而相对于二维超导体, 一维超导体的存在、极限和机理方面的研究仍有待进一步加强. 幸运的是, 诸如电子束刻蚀等新兴材料制备技术的出现, 使得科学家对一维超导的系统实验研究成为可能.

3 低维超导材料的制备

低维超导体的研究依赖于低维材料制备方法的发展, 目前常用的低维超导材料生长方法有电化学方法、微纳米刻蚀法、化学气相沉积(CVD)、分子束外延(MBE)等.

3.1 电化学方法

电化学方法多用来合成溶液中可以析出的导电材料, 如金属锌(Zn)、铅(Pb)、半金属铋(Bi)等, 是一种价格低廉且通用的技术. 这种方法属于自下而上(bottom-up)的纳米材料制作方法^[7], 实验中常用高分子聚合材料或者氧化铝(anodic aluminum oxide, AAO)薄膜作为模板. 模板上纳米尺寸的孔穴一般通过两种方法制得, 一是利用高能重离子射线照射, 另一种是浸泡在酸性溶解液中利用阳极金属电离的方法制备^[8]. 孔穴之间互相平行, 均垂直于模板表面, 实验时会先利用热蒸镀的方法, 在模板的一侧镀上银或金, 一方面作为电极端连入外电路, 另一方面作为孔穴底端, 是纳米材料的起始生长位置. 将镀好的模板放入目标材料的电

解质溶液中, 通过调节加在电极上的电压, 控制电解液中金属阳离子移动到孔穴底端得到电子, 变成金属晶态. 当孔穴中填满了金属材料, 电化学沉积过程结束, 最终实验制得的纳米材料的尺寸取决于孔穴的直径和深度. 电化学方法的优势是可以制备出尺寸可控的纳米结构, 但缺陷是只能生长导电性较好的材料.

3.2 微纳米刻蚀法

我们可以通过纳米微加工刻蚀的方法制备精细的纳米结构, 具体包括聚焦离子束 (FIB)、电子束曝光 (EBL) 和紫外光刻蚀三种实验手段. 这些方法属于“自上而下” (top-down) 的纳米结构制备方法. 其中紫外光刻价格相对低廉, 已应用于半导体芯片合成, 但分辨率通常在微米量级; EBL 价格相对昂贵, 但是分辨率高, 能达到几个纳米, 目前已成为实验室最重要的纳米微加工手段之一.

EBL 的原理是先在样品上覆盖一层均匀的阻剂 (resist), 根据实验的需求设计好纳米结构, 在不同区域利用高能电子束照射, 改变阻剂的性质, 通过显影将照射过部分洗掉, 显示出设计好的图案, 将所需材料沉积到相应位置后, 溶解掉剩余阻剂, 就可以得到干净的纳米结构.

FIB 是一种简单快捷的纳米结构制备方法, 相对于 EBL 更加便宜, 但样品会被污染, 目前也是实验室中重要的纳米微加工手段. 它的原理是将液态金属 (Ga) 离子源产生的离子束经过离子枪加速, 聚焦后按照预先设计好的图案照射于样品表面, 加热金属源 (如 Pt, W 等) 形成气体, 在 Ga 离子的作用下发生化学反应, 使得金属在预先设计好的图案处沉积, 进而得到预期的纳米结构.

3.3 分子束外延

分子束外延是在超高真空环境下的一种原子级可控的薄膜制备方法. 在超高真空腔中, 处于源炉中的物质, 通过热蒸发以定向的原子或分子束的形式沉积在衬底上. 分子束外延和普通热蒸发沉积法不同点在于这种形式的沉积是极为缓慢的, 可以实现在相应衬底上的一层原子一层原子的晶格外延生长, 进而制备出高质量的单晶样品. 由于其所要求的生长条件极为苛刻, MBE 腔体内部结构非常复杂且造价昂贵, 但这种方法可以精确控制成分配比并可以得到原子级平整的样品, 通常用于制

备高质量的薄膜, 通过对衬底的调制也可以合成纳米线.

4 一维超导的实验进展

超导纳米线及准一维超导结构的研究随着材料生长技术和测量技术的不断发展逐渐展开, 已经成为超导物理中不可忽视的重要组成部分. 对于超导材料, 如前文所讨论的那样, 样品尺寸的变化会导致量子涨落、热涨落等现象, 进而引起超导态出现量子相移等诸多不同于块材超导体的特性. 在我们的前期工作中, 对铋 (Bi) 纳米线, 准一维超导的钨 (W)、铅 (Pb) 纳米带等体系进行了系统的电输运性质的测量, 并且对于一维体系中不同材料间的超导近邻效应 (如超导-铁磁等) 做了详细的研究.

4.1 铋单晶纳米线

4.1.1 铋单晶纳米线中奇异的超导特性

半金属 Bi 拥有较低的载流子浓度 (2 K 时约为 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$), 其载流子拥有较低的有效质量 ($m_e^* < 0.003m_0$) 和比较长的平均自由程 (室温下在 $2 \mu\text{m}$ 以上)^[9], 因此特别适合量子现象的研究. 长期以来人们普遍认为, 常压下, 至少温度降至 50 mK 时 Bi 体材料仍为半金属^[10–12]. 另一方面, 有理论预测, 直径低于某临界值时 Bi 纳米线为半导体^[13]. 然而, 越来越多的实验指出, Bi 中存在许多新奇的物理现象. 例如, Bi 晶体 (114) 面显现准一维拓扑金属态^[14]; 表面效应在 Bi 纳米线的输运行为中起主导作用^[15]等. 此外, Bi 为当前新兴的量子材料三维 (3D) 拓扑绝缘体的重要组成元素^[16–22], 而且双原子层的 Bi 薄膜可能是一种拓扑绝缘体. 因此, 对 Bi 纳米单晶的研究有着重要的科学价值.

我们在实验中利用电化学沉积的方法, 制得了直径为 72 nm 的单晶 Bi 纳米线^[23], 并且利用 FIB 技术分别沉积了 4 个宽和厚均为 100 nm 的铂电极^[24]. 图 1 展示的是 Bi 纳米线的电阻与温度的曲线, 主要集中在低温区间. 样品 N1 和 N4 均为直径相同的 Bi 纳米线, 不同的是 N1 样品的两个电压极之间的距离为 $2.35 \mu\text{m}$, 而 N4 样品的电压极间距为 $4.9 \mu\text{m}$. 插图是利用对数坐标画出的从室温到低温的电阻随温度的变化关系. 从图中我们不难发现, 在从室温降低至 40 K 之前, Bi 纳米线的电阻-温度曲线表现出类似于半导体的特征, 并且 N1 和 N4 样

品的电阻率(582和814 $\Omega\cdot\text{cm}$) 分别是体材料的5.5和7.7倍. 当温度降低到1.3 K以下时, 电阻出现明显的降低, 并且在下降过程中均在0.67 K的地方出现一个拐点. 当外界施加垂直于样品方向磁场时, 电阻-温度曲线发生偏移, 当磁场强度在10 kOe (1 Oe = 79.5775 A/m) 以上时, 电阻在之前降低过程中出现的拐点被明显抑制, 当磁场继续增强至40(45) kOe时, 超导态被破坏.

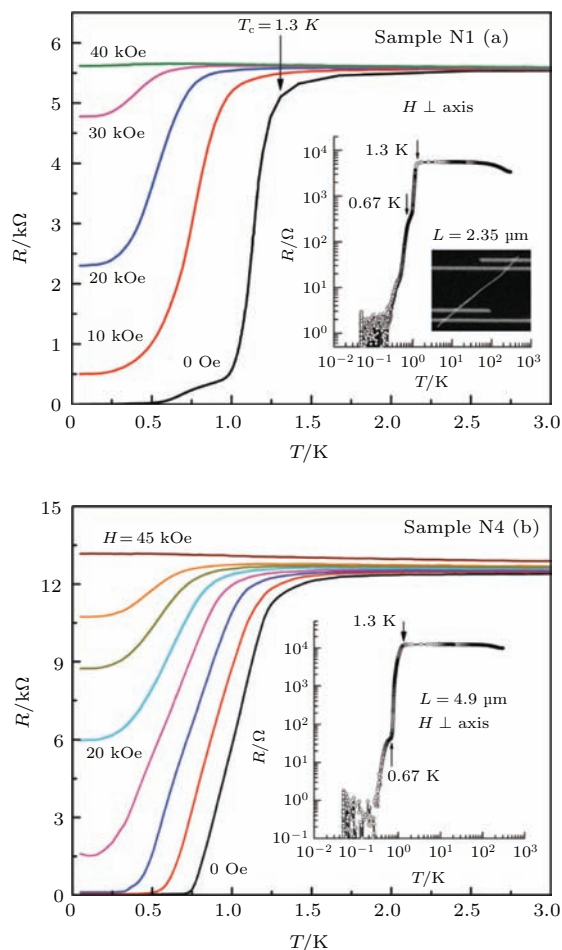


图1 (a) 垂直磁场下Bi纳米线(样品N1)电阻与温度关系; (b) 垂直场下Bi纳米线(样品N4)电阻与温度关系^[23]
Fig. 1. (a) The resistance of Bi nanowire versus temperature under perpendicular magnetic field (Sample N1); (b) the resistance of Bi nanowire versus temperature under perpendicular magnetic field (Sample N4)^[23].

值得注意的是, 在0.67 K发现的这个电阻降低拐点可能是Bi纳米线的另外一个超导相, 也曾出现在其他组的实验中发现. 例如Ye等^[25]报道发现, 他们的单晶Bi纳米线的电阻阻值在0.64 K时下降至正常态阻值的30%, 是超导的迹象.

4.1.2 铋纳米线在磁场下的振荡行为

图2是外界磁场分别沿着Bi纳米线的平行方向和垂直方向施加时, 在不同的温度下, 改变磁

场大小得到的材料磁阻曲线(为了研究磁阻振荡, 图2中磁阻的背底均被扣除)^[23].

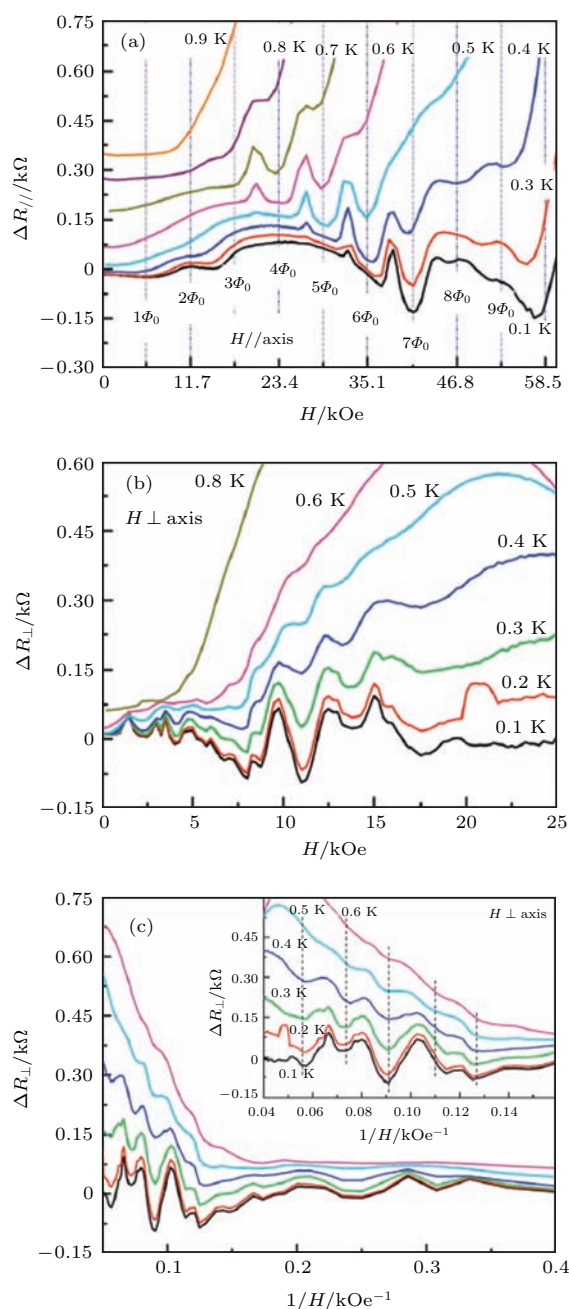


图2 (a) 平行场下电阻与磁场的振荡关系; (b) 垂直场下电阻与磁场的关系; (c) 垂直场下电阻与磁场倒数的关系^[23]

Fig. 2. (a) The R - H curve under parallel magnetic field; (b) the R - H curve under perpendicular magnetic field; (c) the R - $1/H$ curve under perpendicular magnetic field^[23].

从图2(a)可以看到, 在 T_c 以下, 剩余电阻随着平行磁场的变化表现出周期性的振荡, 我们用竖直虚线标定其振荡周期, 为5.85 kOe, 周期满足 $H\pi d^2/4 = \Phi_0$. 这个现象的原因可能是Bi纳米线

及其表面氧化层的界面处构成类似于超导纳米管的结构, 载流子在沿着其中不同封闭的路径运动时会产生一个相位差, 附加相位则会带来 Little-Parks(L-P) 振荡^[26-32].

而对于磁场垂直于纳米线的情况(图2(b)和图2(c)), 可以看到磁电阻没有随着垂直磁场的变化显示出明显的周期, 却随着磁场的倒数呈现周期性振荡关系. 图2(c)插图中的划线标示出振荡周期为 0.0176 kOe^{-1} , 是典型的 Shubnikov-de Haas (SdH) 型振荡^[12,33-35], 表现出费米子体系的特征. SdH 振荡是在足够低的温度下和足够强的外加磁场下, 金属、半金属或窄带隙半导体的导带电子表现出类似简谐振子的行为. 其可能的机理是电子在磁场中处于一系列高度简并的分立能级——Landau 能级中, 每一个 Landau 能级中, 回旋频率、Zeeman 能和电子态数(eB/h)均随磁场的增加线性增加. 因此, 随着磁场的增加, Landau 能级移向更高能量. 当每个 Landau 能级经过 Fermi 能级时, 对应材料的电导出现极值, 进而引起 SdH 振荡.

这些结果表明 Bi 纳米线中 T_c 以下可能存在着非常奇特的超导态和金属态共存的现象.

4.1.3 半金属铋纳米线中的表面超导电性

我们研究了直径为 20 和 32 nm 的超细单晶 Bi 纳米线的运输性质^[36], 发现了半金属 Bi 纳米线中新奇的表面超导电性.

Bi 纳米线是通过电化学方法在多孔阳极氧化铝薄膜中沉积制备得到. 高分辨透射电子显微镜(TEM)图像显示, 所制备的 Bi 纳米线为高质量单晶. 同时, 高分辨 TEM 清晰显示纳米线表面的氧化层厚度为 $3.5 \text{ nm} \pm 0.5 \text{ nm}$. 因此, 实验中使用的直径实际为排除氧化层后 Bi 纳米线的内芯直径. 我们对直径为 20 和 32 nm 的 Bi 纳米线, 通过聚焦离子束(FIB)技术沉积铂(Pt)电极($w \times d = 100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$), 采用标准四电极法测量单根 Bi 纳米线. 如图3(a)所示, 零磁场下的电阻-温度曲线显示 20, 32, 72 nm 的 Bi 纳米线均在 1.3 K 出现电阻突降^[36]. 然而, 0.67 K 附近, 72 nm 纳米线的“肩”形电阻停滞现象并未在 20, 32 nm 纳米线中发现. 此外, 20, 32 nm 纳米线在极低温下存在与温度无关的剩余电阻, 或来源于 Pt 电极对超导电性的抑制.

我们对 20, 32 nm 纳米线进行了不同温度下的磁阻测量. 如图3(b)、图3(c)、图4(a)和图4(b)所示, 纳米线磁阻表现出明显的各向异性^[36]. 定

义临界磁场 H_c 为电阻达正常态阻值 97.5% 时对应的磁场. 可以得到, 0.1 K、磁场垂直于纳米线轴向时 20 和 32 nm 纳米线的临界磁场 H_{ct} 分别为 33 和 27.6 kOe, 与 72 nm 纳米线 H_{ct} 约为 34 kOe 量级相同. 平行场情形, 临界磁场 H_{cp} 分别为 56 和 33.4 kOe, 明显低于 72 nm 纳米线 $H_{cp} = 67 \text{ kOe}$, 显然与通常纳米线中临界磁场随直径的变化行为不符. 同时, 我们得到三根纳米线的临界电流密度 J_c 分别为 1.7×10^4 , 2.2×10^4 , $0.34 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$.

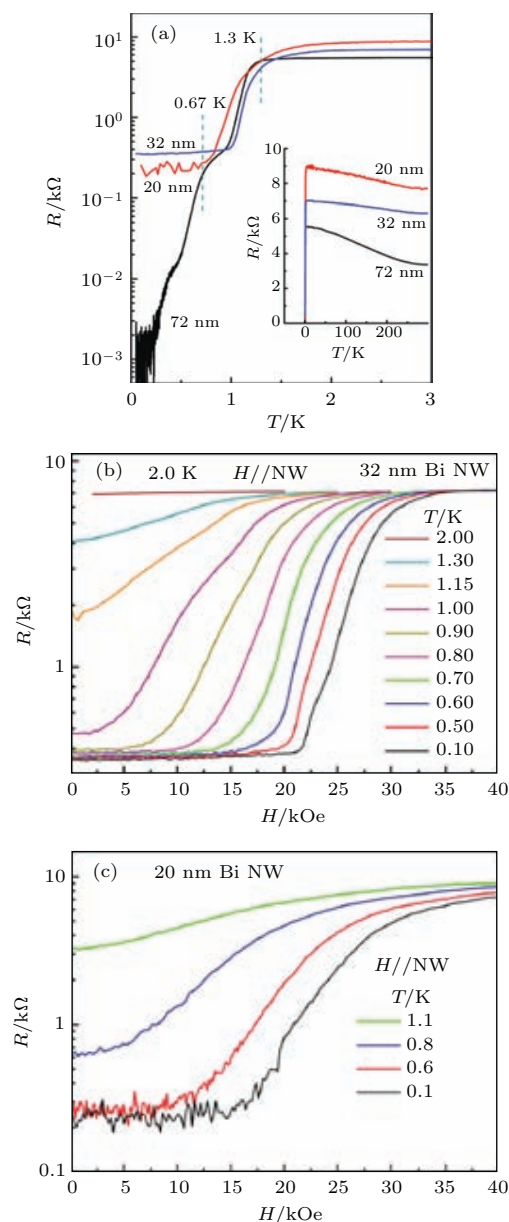


图3 (a) 不同直径的纳米线的 R - T 特性曲线; (b) 和 (c) 分别为不同温度下、磁场平行于纳米线轴向时 20 和 32 nm 纳米线的 R - H 曲线^[36]

Fig. 3. (a) The R - T curve of nanowires of various diameters. Under different temperatures and magnetic field parallel to the axis, panels (b) and (c) are the R - H curves of the nanowires with diameters of 20 and 32 nm, respectively^[36].

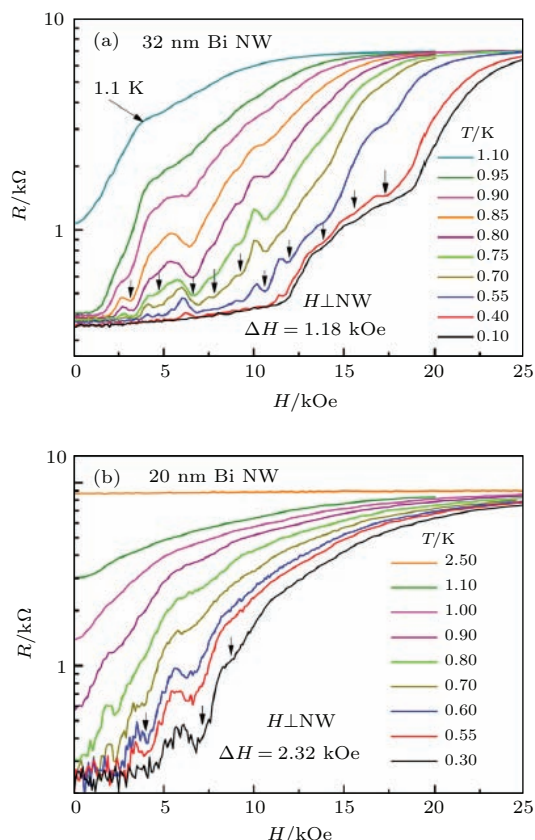


图4 (a)和(b)分别为不同温度下、磁场垂直于纳米线轴向时20和32 nm纳米线的 R - H 曲线,箭头指出振荡的极小值[36]

Fig. 4. Under different temperatures and magnetic field perpendicular to the axis, panels (a) and (b) are the R - H curves of the nanowires with diameters of 20 and 32 nm, respectively. The arrows indicate the minimum of the oscillations [36].

有理论文章指出直径低于65 nm的Bi线由于尺寸限制效应应当表现出绝缘特性[13],因此超导转变温度 T_c 以上Bi纳米线的电导率应来自金属表面态,Bi纳米线中的奇异超导特性可能起源于表面超导层.圆柱形超导壳层厚度可以从

$$t_2 = \frac{H_{cp1}}{H_{cp2}} t_1$$

中估算给出,其中, H_{cp1} , H_{cp2} 分别为72和20(或32) nm纳米线平行临界磁场, t_1 , t_2 为相应的超导壳层厚度.72 nm纳米线中估算的表面超导层厚 t_1 为2.5 nm[23],由此我们可以得到20和32 nm纳米线中 t_2 分别为5和3 nm.基于以上分析,我们经修正最终得到20,32,72 nm纳米线 J_c 分别为 4.4×10^4 , 5.2×10^4 , 2.7×10^4 A/cm²,处于相同量级.因此, H_{cp} 和 J_c 的分析结果均表明半金属Bi纳米线中超导特性应起源于表面超导层.

平行场 $H_{//}$ 下20和32 nm Bi纳米线的 R - H 行为没有出现类LP振荡.根据 $\Delta H(\pi d^2/4) = \Phi_0$ (其

中 $\Phi_0 = 2.07 \times 10^7$ G·cm², d 为内芯直径), $H_{//}$ 下20和32 nm纳米线中LP振荡周期 ΔH 分别为134.5和54.5 kOe,显然大于相应的平行临界磁场 H_{cp} (56和33.4 kOe).没有观测到类LP振荡可由此得到解释.

不同于平行场的结果,如图4所示,垂直场下20和32 nm R - H 曲线呈明显的准周期性振荡行为,但并未发现72 nm纳米线中观测到的SdH振荡.图中箭头粗略给出20和32 nm纳米线的振荡周期分别为2.32和1.18 kOe. SdH振荡未能在垂直场 $H_{\perp}$ 下观测到的可能原因是,量子极限下Bi的磁长度约为10 nm,与20和32 nm纳米线的直径处同一量级.

通过系统的实验和分析,我们发现在超导转变温度以下Bi纳米线中存在着超导态和金属态共存现象,并且在实验上证实Bi纳米线的超导特性来自其表面层.加上其特殊的磁振荡行为,值得未来进一步的理论分析.

4.2 Pb纳米带的研究

和其他常规超导体相比,铅(Pb)的体材料具有相对较高的转变温度(T_c 约为7.2 K),这使得Pb在电子器件制造领域有着潜在的应用价值.此外,Pb是种重元素,其中自旋轨道耦合比较大,是强耦合的BCS超导体,能表现出一些与传统超导体不太一样的超导特性.因此,研究单晶Pb在纳米尺度下的超导特性,不仅有着重要学术价值,也在超导电子学的应用领域有着重要意义.

4.2.1 Pb纳米带准一维超导电性

实验中我们利用超高真空MBE系统在Si(111)- 7×7 衬底上制备厚度约为28个原子层(ML)的Pb薄膜,并且利用聚焦离子束(FIB)技术刻蚀出铅纳米带,长10 μ m,宽285 nm,厚度为8 nm[37].图5(a)是生长在硅(111)表面的铅薄膜的STM图像,表面沉积4个原子层厚的金膜作为保护层.图5(b)展示的是电输运测试实验的示意图,可以利用FIB将铅薄膜刻蚀成准一维的纳米带,并采用标准四极法进行测量.图5(c)是用扫描电子显微镜拍摄的样品实物图.

虽然Pb纳米带的宽度285 nm大于Pb的库珀对相干长度,但因其厚度不到10 nm,根据有效截面积算得等效直径小于或与Pb的相干长度可比.因此Pb纳米带可以被看作介于二维与一维之间的准一维超导[38-41].

图6(a)表示的是Pb薄膜和Pb纳米带的 R - T 曲线,两种材料都展现出理想的超导转变曲线和近乎于0的剩余电阻.值得注意的是Pb纳米带的超导转变起始温度 T_{onset} 是6.9 K,略高于Pb薄膜的 T_{onset} (6.3 K).有意思的是,体态Pb超导温度是7.2 K,而二维Pb超导薄膜的超导转变温度有所下降(6.3 K)^[42-44],但在准一维纳米带中 T_{onset} 又有所增强(6.9 K)^[37,45].有一种说法是 T_c 的增强得益于表面电子散射的增强.但纳米带相较于纳米薄膜而言,表面积只有0.2%的增强,无法很好地解释转变温度为何会有9%的提高.图6(b)展示的是23ML纳米带 R - T 曲线,在对数坐标下可以看出在 T_c 以下,有热及量子“相移”引起的剩余电阻“尾巴”.

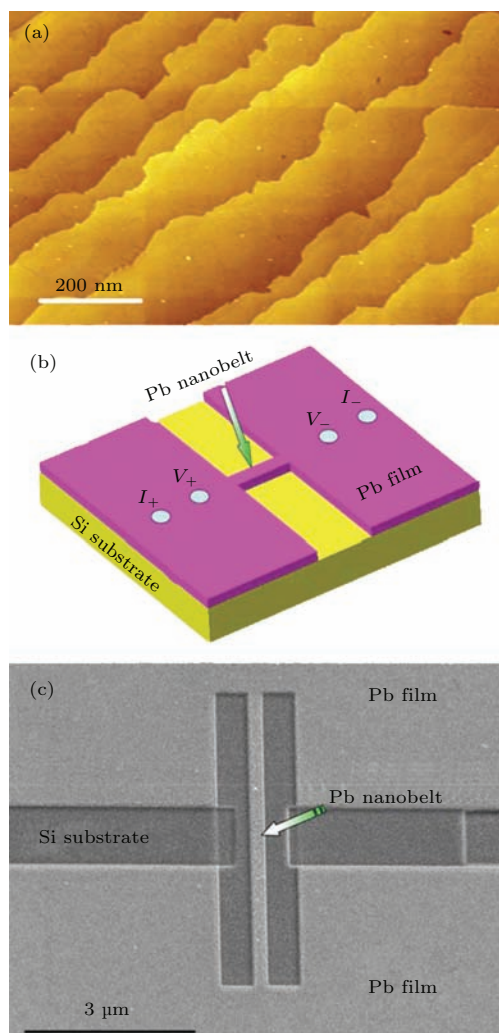


图5 (a) Pb薄膜的STM图像; (b) 用四极法测量Pb纳米带示意图; (c) SEM拍摄的实物图^[37]

Fig. 5. (a) The STM image of Pb thin film; (b) the four-electrode measurement of Pb nano-ribbon; (c) the SEM image^[37].

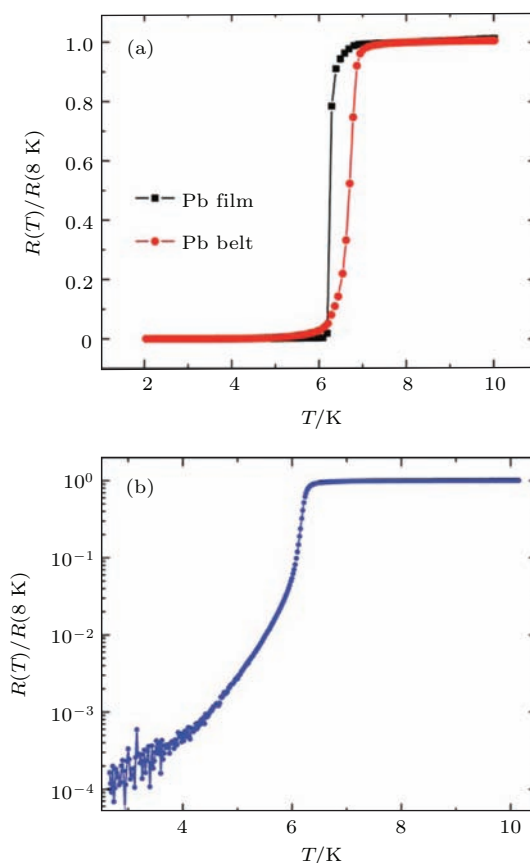


图6 (a) Pb薄膜与纳米带的 R - T 曲线; (b) Pb纳米带的对数坐标表示的剩余阻值与温度曲线^[37]

Fig. 6. (a) The R - T curves of Pb thin film and nano-ribbon; (b) the residue resistivity of Pb nano-ribbon versus temperature^[37].

我们在垂直于样品平面的方向施加磁场,图7是所获得的实验结果.图7(a)显示,对于Pb纳米膜,在高磁场下失超进入正常态后,电阻只有15 Ω ,并且在临界磁场附近,电阻变化非常剧烈.与之形成鲜明对比的Pb纳米带在同样的磁场下,如图7(b)所示,正常态电阻高达1.6 k Ω ,并且电阻随磁场的转变有一定展宽.将图7(b)中小磁场部分放大得到图7(c),此时样品温度为2 K,处于超导态,纳米带的磁电阻随垂直磁场的增加出现了明显的振荡行为,这一点在Pb纳米薄膜中是没有发现的.为了确认该现象不是由于系统噪声引起,我们施加正负方向磁场,如图7(d)所示,纳米带的磁电阻在正负扫场中对称出现,证明这是由于样品从二维变为准一维后的本征性质.图7(c)中显示,在零磁场下,磁电阻的大小约为0,随着磁场从0 kOe增大到5 kOe,磁阻变化出现了A—F六个磁电阻峰,周期约为0.6 kOe,这可能是因为Pb纳米带中存在着类似于环状超导的结构,从而在磁场中引起的LP型周期性磁阻振荡.

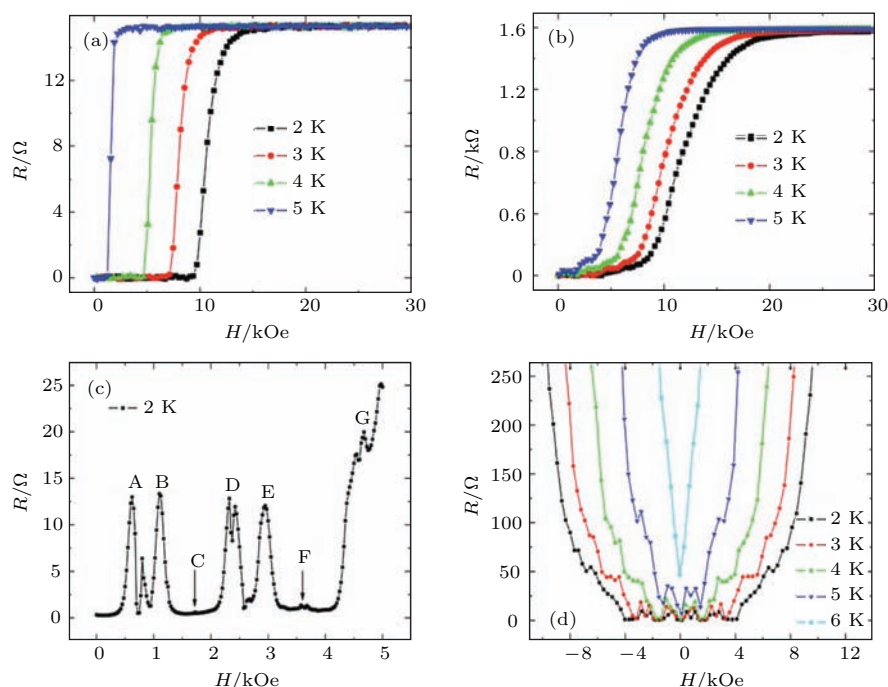


图7 (a) 2, 3, 4 和 5 K 下 Pb 薄膜的 R - H 曲线; (b) 2, 3, 4, 5 K 下 Pb 纳米带的 R - H 曲线; (c) 较低磁场范围内, 2 K 时 Pb 纳米带 R - H 曲线的细节; (d) Pb 纳米带在不同温度下正负磁场的 R - H 曲线^[37]

Fig. 7. (a) The R - H curves of Pb thin film under 2, 3, 4 and 5 K; (b) the R - H curves of Pb nano-ribbon under 2, 3, 4 and 5 K; (c) the details of R - H curve of Pb nano-ribbon under 2 K and low magnetic fields; (d) the R - H curves of Pb nano-ribbon under various temperatures^[37].

4.2.2 超导晶体纳米线中的“相移”(phase slip)

超导态下相位 ϕ 具有空间相干性. 这意味着如果某点的相位已知, 那么其他任意一点的相位可以被预测. 而涨落 (包括热涨落和量子涨落) 效应会随时破坏超导的相位相干性, 失去相干性的超导区域因此变为正常态, 该正常态区域的空间扩展尺度是 ξ . 这就是低维超导的相移现象.

相移情形中, 系统本质上是从相差为 $\Delta\phi$ 的超导态到相差与之前变化 $\Delta\phi+2\pi$ 的超导态的转变. 在不同态之间转变, 系统需要越过势垒. 越过势垒所需的能量可以由热能 (热激发相移) 或量子涨落 (量子相移) 提供.

在特定电流和温度范围内, 一系列孤立、空间局域化且本质上类似的单元, 形成相移中心, 在相移中心因相位的翻转会产生电压降, 导致一维超导体中超导的破坏.

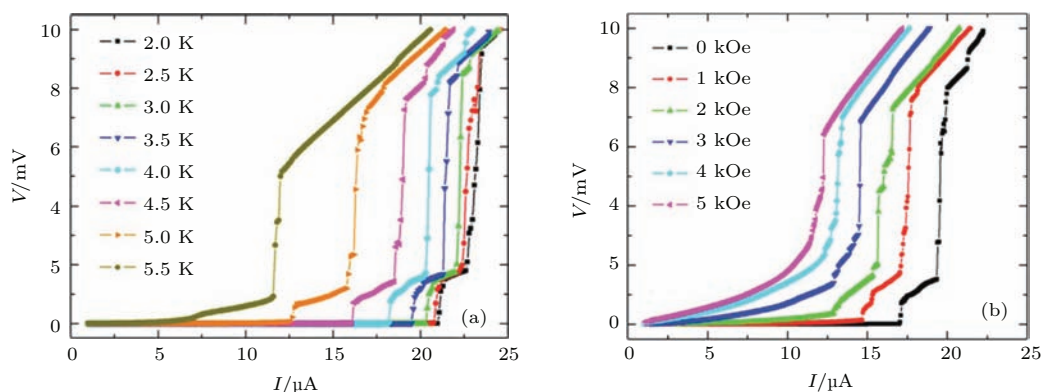


图8 (a) 用线性坐标表示的 Pb 纳米桥在不同温度下的 V - I 曲线; (b) Pb 纳米桥在温度为 4.3 K, 不同磁场强度下的 V - I 曲线^[45]

Fig. 8. (a) The V - I curves of Pb nano-bridge under different temperatures; (b) the V - I curves of Pb nano-bridge under 4.3 K and different magnetic fields^[45].

我们在30ML厚(约8.6 nm)、350 nm宽、2 μm 长的Pb纳米桥结构中发现了类似相移中心引起的电压台阶[45].

从图8(a)可以看到,在纳米桥随着电流的增加从超导态转变到正常态的过程中出现了几个电压台阶,这种现象在准一维超导纳米线中普遍存在[46,47].当固定温度为4.3 K,改变施加的垂直方向磁场测量时,依然发现随着电流的增加, V - I 曲线出现了电压台阶.这种现象可以用样品的缺陷引起的空间局域相移解释.由于样品具有准一维特性,局部的相移中心会造成局部失超,当电流达到局域相移的临界电流后,一个电压台阶便产生了.

4.3 无定型钨纳米带

随着聚焦离子束诱导沉积(focused ion beam induced deposition, IBID)方法的发展,在实验室中可以成功制备多种材料的低维器件[48–53].有报道指出用IBID方法制作的无定型钨化合物材料的纳米结构可以在5.2 K[48]时进入超导态,这比之前报道的钨单晶体材料的临界温度12 mK[54]高了许多.

4.3.1 W纳米带的超导电性

我们在实验中利用FIB系统制备了W化合物的纳米带结构,并在不同温度和磁场下对W纳米带的电输运性质做了系统研究[55].

图9(a)中插图样品的电镜照片,实验中所用样品利用能量散失光谱(energy dispersive spectrum, EDS)分析得出其成分为W, C和Ga,比例分别为40%, 40%, 20%,样品厚度为50 nm.图9(a)为样品在零磁场下的电阻-温度特性曲线,从图中可以看到明显的超导转变,临界温度在4.8 K左右.并且在正常态下,电阻在温度从300 K降低至8 K的过程中,增加了10%.这种奇异的非金属性可能与W纳米带中掺入的C, Ga和其他氧化物杂质有关.为了更好地研究在临近温度附近的超导特性,我们缩小温度区间为2–6 K,通过变换不同的外磁场的大小测得样品的电阻-温度曲线(图9(b)).在零磁场下,W纳米带的超导转变起始温度(onset T_c)为4.9 K,超导转变区域宽度约为0.2 K.固定磁场方向垂直于样品,增加磁场大小使得样品的超导转变起始温度逐渐降低,并且使转变区域增宽.图9(c)为不同温度下的电阻-磁场曲线,在2 K下超导转变临界磁场为8 T,但随着温度的升高,转变磁场逐渐降低.当温度达到6.0 K时,几乎观察不到超导转变的存在.

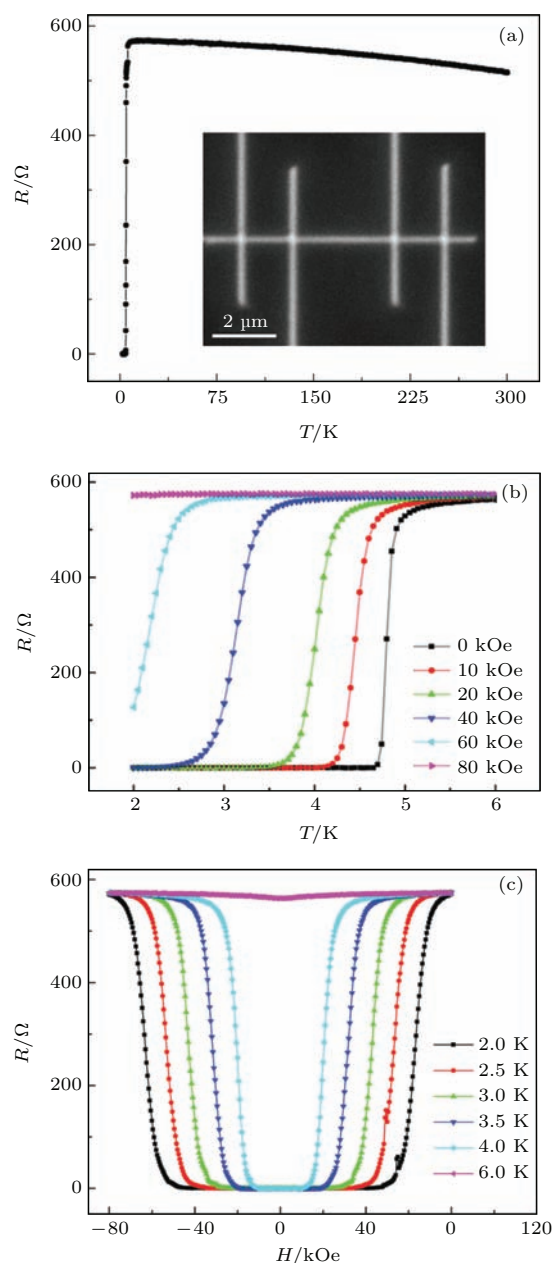


图9 (a) 钨纳米带 R - T 特性曲线, 右下插图为样品的实际 SEM 图像; (b) W 纳米带在不同磁场下的 R - T 特性曲线; (c) W 纳米带在不同温度下的 R - H 曲线[55]

Fig. 9. (a) The R - T curve of W nano-ribbon (The inset shows the actual SEM image); (b) the R - T curves of W nano-ribbon under different magnetic fields; (c) the R - H curves of W nano-ribbon under different temperatures[55].

4.3.2 W纳米带中的涡旋玻璃态相变(vortex glass transition)

超导体中涡旋(vortices)的产生和演化是超导物理的重要研究方向之一,高温超导体极强的各向异性和热涨落等特点为进一步深入研究涡旋提供了有利条件[56–62].涡旋可以形成玻璃态(vortex glass, VG)、晶体态(vortex crystal, VC)和液体态

(vortex liquid, VL), 其中零电阻态对应着涡旋的玻璃态, 而随着温度的上升, VG 态逐渐“融化”, 最终体系变为 VL 态. 在 VL 态, 由于引入了新的散射机理, 电阻将不会降为零, 而是一个有限值 [57,63].

尽管 W 的体材料是典型第一类超导体, 但在我们的实验中, W 纳米带由于其较小的尺寸, 展现出了第二类超导体的特点. 以典型的第二类超导材料铌(Nb)为例 [64–66], 在给定外磁场下, 其电场-电流密度曲线 (E - J curve) 在 VG 相变温度 (T_g) 上下表现出不同的性质, 在 T_g 附近, E - J 曲线满足指数关系. 当温度大于 T_g 时, E - J 曲线表现出欧姆特点, 并且在小电流下, 电阻是一个有限值. 而当

温度小于 T_g 时, 满足 $E \sim \exp(-J/J^u)$ 的指数关系, 这是材料进入 VG 相的标志. 根据 VG 相变理论, 在 T_g 附近的温度, V - I 曲线满足两种不同的标度律.

图 10 (a)–(c) 就是我们实验给出的 W 纳米带在磁场分别为 0, 10, 20 kOe 时, 不同温度下的 V - I 曲线, 沿着红色箭头的方向, 温度从 2 K 变化至 6 K. 在零磁场下, 电压在临界电流之下均为零, 当电流增加到临界电流值时, 电压突然增大, 材料发生从超导态到正常态的转变, 然后电压随电流线性增加, 表明材料处于正常态, 满足欧姆定律. 但在 10 kOe 下, 不同温度的 V - I 曲线展现出不同的

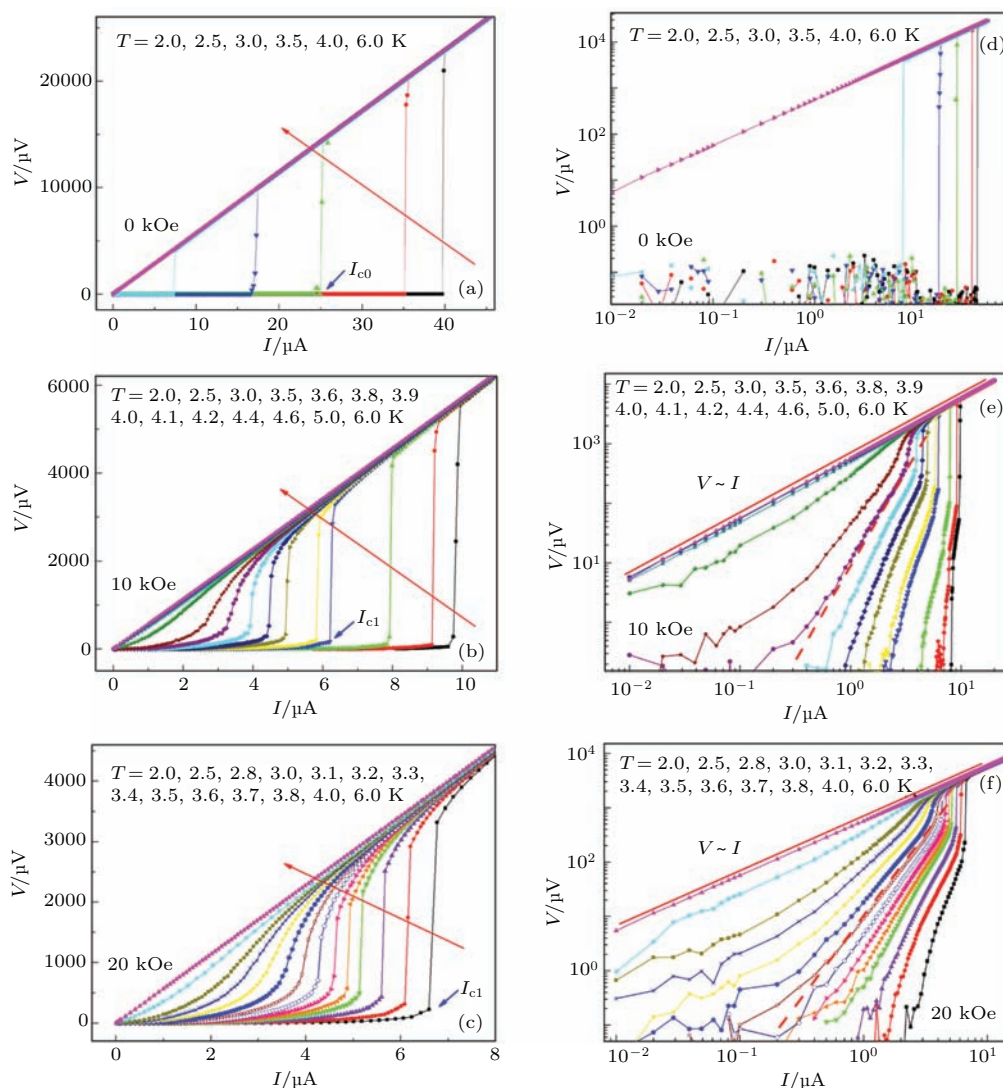


图 10 (a), (b), (c) 分别为样品在外加磁场为 0, 10, 20 kOe 时, 从 2 K 到 6 K 之间不同温度下的 V - I 曲线, 红色箭头指向为温度逐渐升高的方向. (d), (e), (f) 分别为 (a), (b), (c) 图取对数坐标后的 V - I 曲线. (e), (f) 图中划线表示在相变温度时 (对应于磁场分别为 10 和 20 kOe, 相变温度分别为 4.05 和 3.4 K) 的 V - I 指数关系 [55].

Fig. 10. Panels (a), (b), (c) are the V - I curves under different temperatures from 2 K to 6 K at magnetic field of 0, 10 and 20 kOe, respectively. The red arrow indicates the direction where the temperature increases. Panels (d), (e), (f) are the same figures with panels (a), (b), (c) in the logarithm coordinate [55].

性质: 在温度小于 T_g 的情况下, 在外加电流小于临界电流时, 电压也会缓慢增长. 当电流继续增大到临界电流值时, 电压发生跃变, 随后样品进入正常态, 电压电流关系满足欧姆定律; 而当温度大于 T_g 时, 在临界电流附近, 电压不再发生跃变, 而是以 sigmoid 函数的形式连续变化, 并且曲线斜率的最大值随着温度增加而降低. 这种现象在 20 kOe 的磁场下表现的尤为明显.

为了更好地观察到小电流下 $V-I$ 曲线的细节, 我们分别对图 10 (a)—(c) 的数据用对数坐标画图, 得到图 10 (d)—(f). 图 10 (d) 清楚地展示了零磁场下, 在临界电流附近, 电压从超导态的零突变至正常态的欧姆型增长. 图 10 (e) 和图 10 (f) 表明在垂直磁场下, 当外加电流低于临界电流时, $V-I$ 曲线随着温度上升, 会从凸型变到凹型. 不同斜率的曲线可以被一个指数形式的分界线分隔, 分界线在图中用红色划线标出. 分界线对应的温度为 VG 变化至 VL 的相变温度 T_g , 在相变温度以下材料为 VG 相, 电压随电流变化明显并且在起始转变电流 I_{c0} 以下为零, 在相变温度 T_g 以上, 电压随电流变化缓慢, 即使在小电流下电压依然为一有限值. 通过参数拟合, 我们给出了分界线的指数关系—— $V \sim I^\alpha$, 在磁场分别为 10, 20 kOe 下, α 分别对应 3.15, 3.16.

我们系统研究了 W 纳米带在不同磁场和温度下的 $V-I$ 特性, 发现在低于临界电流时, $V-I$ 曲线遵从准三维的 VG 相变理论 [55]. 但当 W 纳米带的有效截面积足够小时, 准三维的 VG 相变拟合变得偏差较大, 可能是准一维特性的影响.

4.4 一维体系中的超导近邻效应

正常态金属 (Au)、半导体甚至磁性 (Co 和 Ni) 纳米线与超导电极接触时, 纳米线因近邻效应 [67] 会具有超导性, 同时界面附近超导电极的超导性在某种程度上会被削弱. 这是由于超导 Cooper 对在界面附近非超导材料中的扩散引起的.

4.4.1 钴纳米线和铁磁性材料异质结构与近邻效应

在铁磁体金属中存在着强烈的电子自旋极化, 从而很难构成自旋向上和向下的超导 Cooper 对. 所以对于铁磁-超导结构, 通常认为超导体中的电子对只会渗入铁磁体中几个纳米的深度. 这种短程的近邻效应已经在 (Fe, Ni)-In [68] 结和亚微米尺

寸的 (Fe, Ni)-Al [69] 体系中观察得到. 但我们却在利用超导 W 电极研究单晶铁磁钴 (Co) 纳米线的电输运性质实验中 [70], 意外发现在 3.5 K 下, Co 纳米线中超导态所占据的空间尺度可以达到惊人的 300 nm.

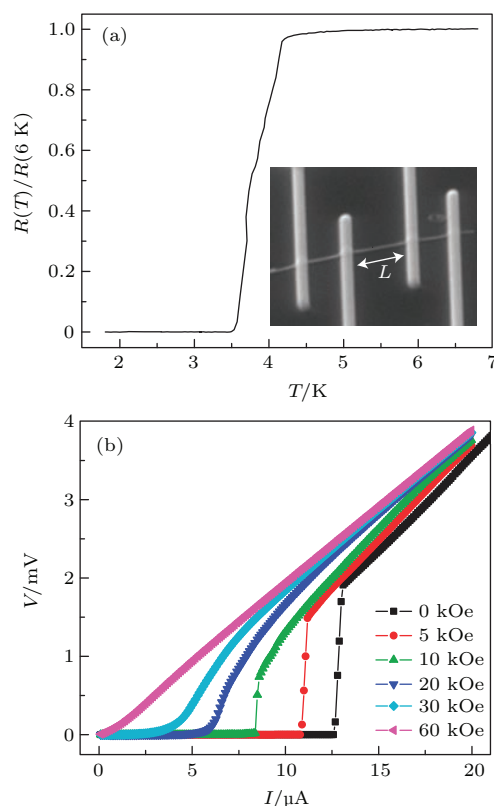


图 11 (a) 直径为 40 nm, L 为 600 nm 的 Co 纳米线的 $R-T$ 曲线, 插图为样品的 SEM 图; (b) 1.8 K 下, 样品在不同磁场下的 $V-I$ 曲线 [70]

Fig. 11. (a) The $R-T$ curve of Co nanowire of diameter 40 nm and length 600 nm (The inset is an SEM image of the sample); (b) the $V-I$ curves of the sample under 1.8 K and different magnetic fields [70].

我们采用标准四电极法对单晶 Co 纳米线展开电输运测量 [70]. 四个超导 W 电极宽 250 nm, 厚 100 nm. 图 11 (a) 中的插图是样品的 SEM 形貌图. Co 纳米线的直径为 40 nm, 我们定义两个电压极之间的间距为 L (600 nm). 我们用标准四极法对 Co 纳米线进行电输运测量时发现, 4.2 K 时发生超导转变, 这一温度稍稍低于 W 电极的超导转变温度, 而当温度降低至 3.5 K 后电阻降为零. 这个结果表明 W 电极近邻效应所引起的 Co 纳米线中的超导尺度至少是 300 nm. 图 11 (b) 表示的是在不同磁场下样品的 $V-I$ 特性曲线, 从图中我们可以看出随着磁场的增加, 临界电流不断降低. 零磁场下, 临界电流的大小为 12.5 μ A, 这一数值接近于相同半径的 Sn 纳米线的临界电流数值 [68].

为了进一步探究W电极所引起的近邻效应长度,我们增加电压极间距 L 至 $1.5\ \mu\text{m}$,并且为了同时研究纳米线的粗细程度对近邻效应的影响,实验中准备了直径分别为40和80 nm的两条Co纳米线.依然采用标准四极法进行电性质输运测量,在垂直样品方向上施加磁场,图12(a)和图12(b)分别是直径为40和80 nm的两条纳米线在不同磁场下的 R - T 特性曲线.在实验能达到的最低温度1.8 K时,两条纳米线都进入超导态,剩余电阻分别在11%和50%左右,这表示近邻效应在较细的纳米线中延伸长度更长.

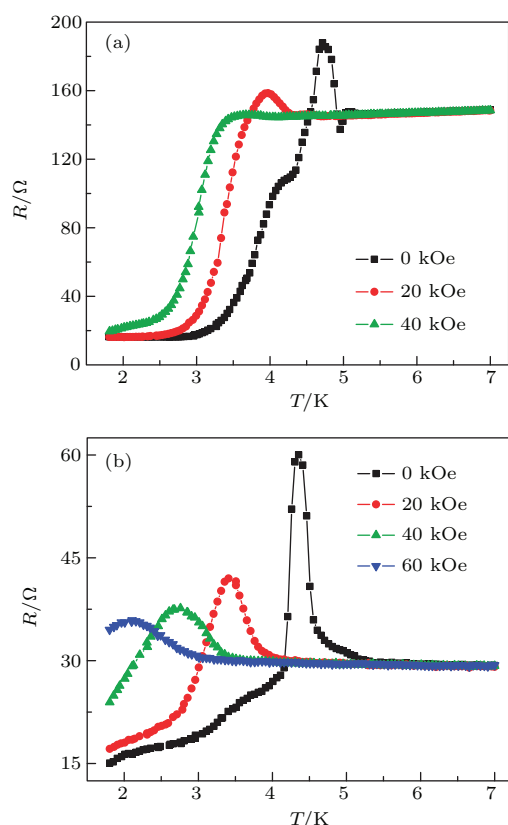


图12 (a) 电压极间距为 $1.5\ \mu\text{m}$, 直径为40 nm的Co纳米线在不同磁场下的 R - T 特性曲线; (b) 电压极间距为 $1.5\ \mu\text{m}$, 直径为80 nm的Co纳米线在不同磁场下的 R - T 特性曲线^[70]

Fig. 12. (a) The R - T curves of Co nanowire with diameter 40 nm and voltage-electrode distance $1.5\ \mu\text{m}$ under different magnetic fields; (b) the R - T curves of Co nanowire with diameter 80 nm and voltage-electrode distance $1.5\ \mu\text{m}$ under different magnetic fields^[70].

实验中同时发现当温度在4.5—5 K之间,即稍高于电阻突降的温度时,电阻出现一个峰值,40 nm纳米线的电阻峰比正常态电阻增强25%,而80 nm纳米线则表现出100%的电阻增强.随着磁场增大,两根纳米线中的电阻峰都会被抑制,并且向低温端移动.不同的是,在40 nm纳米线的电阻峰高温端

的一侧会出现一个较小的电压低谷,这在80 nm纳米线中没有发现.和直径为70 nm的单晶金纳米线在同样的钨电极四极法输运性质测量的结果比较^[71],钨电极电压极间距分别为1, 1.2和 $1.9\ \mu\text{m}$,考虑到钨电极在金纳米线中引起的近邻效应空间尺度在600和950 nm之间,而在Co纳米线中减为300 nm,表明近邻效应在空间上的延伸尺度对于铁磁单晶明显小于普通金属单晶.但由于在金纳米线中并没有发现电阻峰的存在,我们认为电阻峰是铁磁性材料中超导近邻效应产生时超导和铁磁相互作用的一个特殊现象.

为了进一步验证超导电极在近邻效应中的重要作用,我们更换了40 nm Co纳米线上的两个电压极,从超导电极W变为普通电极铂(Pt).图13(a)为更换电极后的样品 R - T 曲线,插图为样品的SEM图像,电流极与电压极间距为 $0.8\ \mu\text{m}$,电压极间距为 $2.4\ \mu\text{m}$.从图中看出样品依然存在电阻峰,并且在电阻峰高温端依然会有一个较小的电阻低谷,但电阻的峰值和谷值都变得非常微小,约为正常电阻的0.1%量级.并且在低温区,2.4 K左右电阻又出现上翘.在之前关于Co-Al结构的报道中^[72,73]也出现了类似的电阻上翘,不过都没有给出明确的解释.这种电阻的上翘有可能在很多材料中都存在,但很可能被电阻的骤降所掩盖,难以被发现.此时样品在低温下的剩余电阻达125.9 Ω ,并没有进入超导态.

在两个Pt电极之间利用FIB技术在Co纳米线上沉积一条W带,然后在相同条件下重新利用四极法测量Co纳米线的输运性质.图13(b)内插图为样品的SEM图像,W带与其他电极之间没有直接连接.输运结果显示样品的电阻峰从没有W带的 $0.2\ \Omega$ 变为几十欧姆,证实了样品的电阻峰是由于超导材料W诱导所致,侧面证明了Co纳米线的超导电性与W的近邻效应有关.

为了探究其他铁磁性材料是否会有类似的实验结果,我们用电化学方法还制作了直径为60 nm的铁磁镍(Ni)纳米线,电极依然采用超导的W电极.图13(c)为Ni纳米线在不同磁场下的 R - T 曲线.和Co纳米线类似的是,我们在Ni纳米线里也发现了电阻临界峰,并且由于实验中最低温度的限制,只能观测到不完整的电阻下降,在1.9 K下,剩余电阻为97.8 Ω ,是正常态电阻(187.7 Ω , 6 K)的52%,这暗示着在Ni纳米线中近邻效应的空间尺度也能达到几百纳米的尺度.

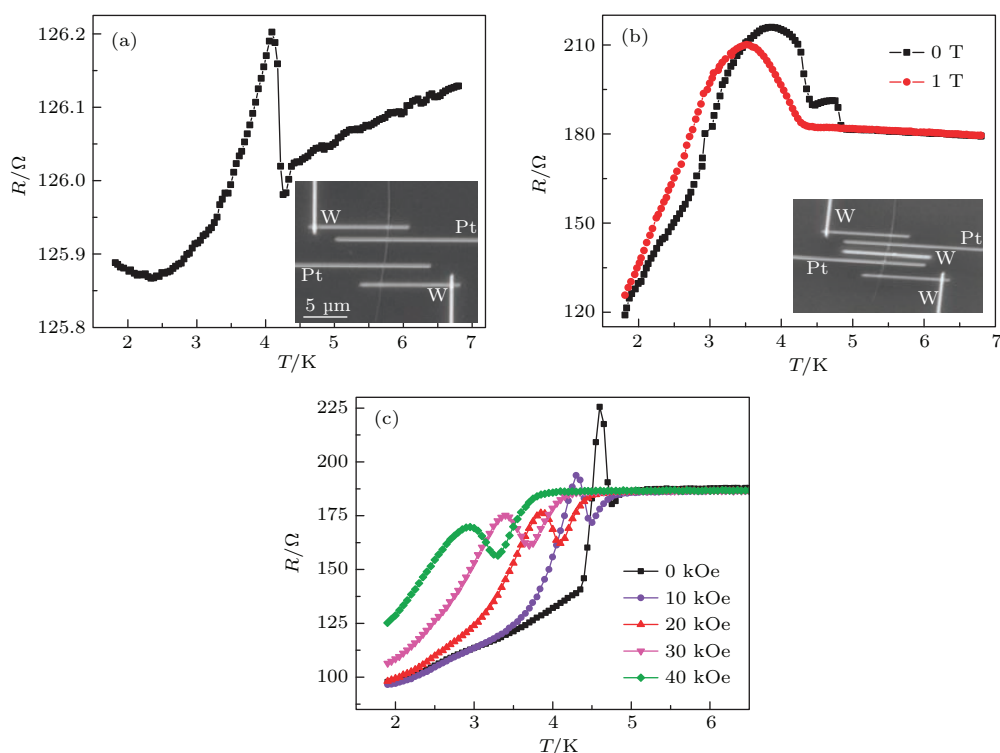


图 13 (a) 电流极为 W 电极, 电压极为 Pt 电极, 直径为 40 nm 的 Co 纳米线 R - T 特性曲线; (b) 电流极为 W 电极, 电压极为 Pt 电极, 中间沉积一条 W 带的 Co 纳米线在不同磁场下的 R - T 特性曲线; (c) 电压和电流极均为 W 电极, 直径为 40 nm, L 为 3 μm 的铁磁性 Ni 纳米线在不同磁场下的 R - T 特性曲线^[70]

Fig. 13. (a) The R - T curve of Co nanowire of diameter 40 nm. The current electrodes are W and the voltage electrodes are Pt. (b) The R - T curves of Co nanowire under different magnetic fields. The current electrodes are W and the voltage electrodes are Pt. A W ribbon is deposited in the middle. (c) The R - T curves of ferromagnetic Ni nanowire of diameter 40 nm and length 3 μm under different magnetic fields with four W electrodes^[70].

4.4.2 单晶金纳米线与超导电极的近邻效应

我们利用电化学沉积的方法制作了直径为 70 nm 的单晶常规金属金纳米线, 为了避免衬底对金纳米线电输运性质的影响, 实验中采用的硅衬底上覆盖了一层厚度为 1 μm 的氮化硅绝缘层^[71]. 利用 FIB 技术在金纳米线上沉积超导的钨电极, 控制不同样品的电压极间距 L 分别为 1.0, 1.2 和 1.9 μm , 图 14(a) 插图 of 实际样品的 SEM 图像. 利用四极法在综合物性测试平台 (PPMS) 上测得样品的 R - T 曲线如图 14(a) 所示. 三个样品均在温度为 4.5 K 附近都发生超导转变, 小于电极材料 W 的超导转变温度 5.1 K. 这是因为近邻效应会在界面处降低钨电极的超导性^[71]. 不同的是 $L = 1.0 \mu\text{m}$ 的样品在 4.5 K 附近出现陡峭的电阻转变, 并且可以达到零电阻, L 为 1.2 μm 的样品会出现两个电阻突降, 并且在 3.4 K 时才达到零电阻, 这可能是由于 W 电极通过近邻效应在 Au 纳米线中诱导的窄带隙超导态所致. 而对于 $L = 1.9 \mu\text{m}$ 的纳米线, 在温度降低至 2 K 时依然有剩余电阻, 这说明超导电极的近邻效应是有空间长度的, 不足以使 1.9 μm 长的 Au 纳

米线变为完全超导.

我们在不同温度下测得三根纳米线的 R - H 曲线, 如图 14(b)–(d) 所示, 都发现了明显的超导-正常态转变, 不同的是在 L 为 1.2 和 1.9 μm 的样品中发现了奇异的磁电阻谷, 这一点在 L 为 1.0 μm 的样品中没有发现. 对于 1.2 μm 的样品, 2 和 2.5 K 下 R - H 曲线走向趋势与 1.0 μm 样品相同, 但在 3 和 3.5 K 时, 在小磁场下 ($-3 \text{ kOe} < H < 3 \text{ kOe}$) 出现磁电阻谷. 我们在小磁场下进行精确测量 (图 14(e)) 发现, 在温度为 2.4 K 时, Au 纳米线电阻比较平滑, 磁电阻值为零; 2.5 K 时, 磁电阻在 2.5 kOe 附近对称发生突变, 形成磁电阻峰; 在 2.6 K 下, 当磁场小于 2.5 kOe 时磁阻稳定为零, 但随着磁场增强, 磁电阻出现突变, 并且在磁电阻峰两侧对称振荡, 继续升高温度 (2.7–3.5 K) 发现磁电阻峰和振荡先变剧烈, 后逐渐变小成谷状, 直到 4 K 时完全消失 (如图 14(c) 中蓝色曲线). 这种行为类似于超导转变的临界磁场现象, 也是由于超导电极 W 对 Au 纳米线的近邻效应诱导所引起的.

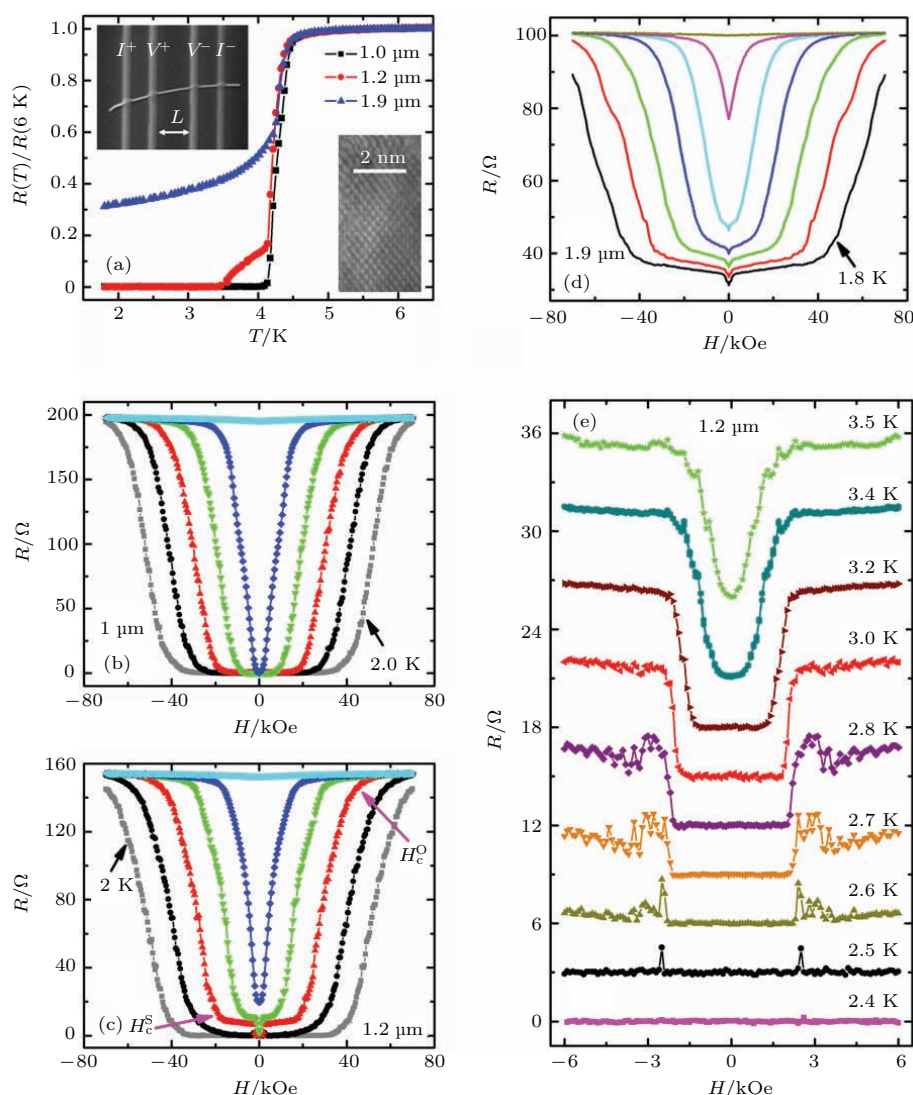


图 14 (a) 电压极间距分别为 1.0, 1.2 和 1.9 μm 的 Au 纳米线的 R - T 曲线, 左上插图为样品实际 SEM 图像, 右下插图为 Au 纳米线的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM); (b), (c) 直径分别为 1 和 1.2 μm 的样品在不同温度下的 R - H 特性曲线, 自下而上, 温度分别为 2.0 K (灰色)、2.5 K (黑色)、3.0 K (红色)、3.5 K (绿色)、4.0 K (蓝色)、5.5 K (天蓝色), 磁场方向与纳米线晶轴方向垂直; (d) 直径为 1.9 μm 的样品在不同温度下的 R - H 特性曲线, 自下而上, 温度分别为 1.8 K (黑色)、2.3 K (红色)、2.8 K (绿色)、3.3 K (蓝色)、3.8 K (天蓝色)、4.3 K (品红色)、5.8 K (深黄); (e) 为 1.2 μm 纳米线零磁场附近下磁阻放大图像, 为方便区分把不同温度下曲线沿纵轴平移分开, 除 3.5 K, 其他曲线在零磁场处磁电阻都为零^[71]

Fig. 14. (a) The R - T curves of Au nanowire with voltage-electrode-distance of 1.0, 1.2 and 1.9 μm . Inset on the left: the actual SEM image of the sample. Inset on the right: the HRTEM image of the Au nanowire. (b), (c) The R - H curves of two different samples under different temperatures and magnetic fields perpendicular to their crystal axis, from bottom to top, at 2.0 K (gray), 2.5 K (black), 3.0 K (red), 3.5 K (green), 4.0 K (blue), and 5.5 K (cyan). (d) The R - H curve of 1.9 μm sample under different temperature and magnetic fields perpendicular to its crystal axis, from bottom to top, at 1.8 K (black), 2.3 K (red), 2.8 K (green), 3.3 K (blue), 3.8 K (cyan), 4.3 K (magenta), and 5.8 K (dark yellow). (e) A detailed graph of the magnetoresistance of the 1.2 μm nanowire near zero field. Except at 3.5 K, the magnetoresistance of the curves all reach zero at zero magnetic fields^[71].

4.4.3 超导 Pb 纳米线与普通金属电极的超导近邻效应

实验中我们还利用电化学沉积的方法制作了直径分别为 55 和 70 nm 的超导单晶 Pb 纳米线, 利

用 FIB 技术在纳米线上沉积了普通电极铂 (Pt), 使用标准四极法研究 Pb 纳米线的输运性质.

图 15 显示了单晶超导 Pb 纳米线在不同磁场下的电阻对于温度的依赖关系^[74]. 从图中能看到

随着温度降低, 电阻发生多处突降, 并且超导转变温度随着磁场增强而逐渐变低. 以 55 nm 纳米线为例, 随着磁场增加, T_c 从 7.0 K 逐渐降低, 当磁场到达 30 kOe 时没有观测到明显的电阻突降. 而在零场下, 电阻分别在 7.0 和 4.9 K 附近出现两个明显的电阻突降, 目前我们认为这是由于超导近邻效应会使得超导纳米线与普通电极接触附近超导纳米线中的超导减弱, 并且在 FIB 沉积电极过程中, 也会在纳米线与电极连接处引起损伤. 类似的台阶结构在之前金、铜、铌连接的超导 Sn 须微结构中也有过发现 [75].

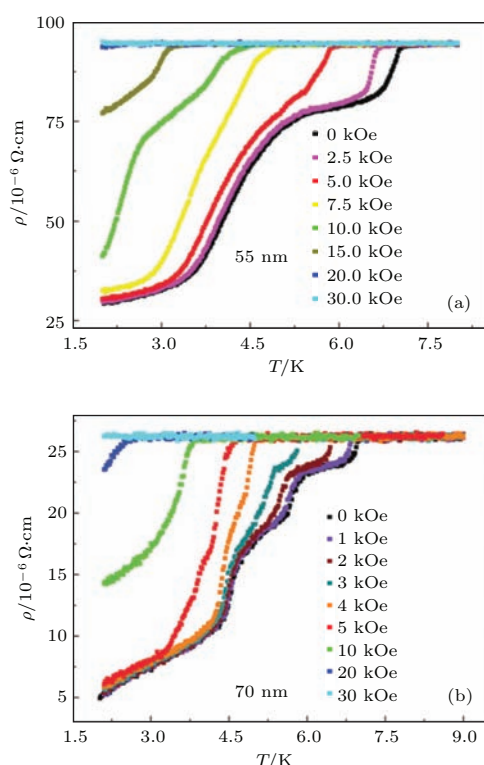


图 15 (a), (b) 分别为直径为 55 和 70 nm 的 Pb 纳米线在不同磁场下的 R - T 特性曲线 [74]

Fig. 15. Under different magnetic fields, panels (a), (b) are the R - T curves of Pb nanowires with diameters of 55, 70 nm, respectively [74].

有趣的是, 我们发现在 Pb 纳米线由超导态向正常态转变的过程中, R 随着磁场和电流的增大都出现了类似的台阶行为. 并且即使在 2 K 下, 超导纳米线都保留着较大的剩余电阻. 我们归结为由于近邻效应的影响, Pb 纳米线部分超导性被正常金属电极 Pt 抑制了. 这一工作可能是实验上首次系统研究标准四极法中正常金属电极对单晶超导纳米线超导性质的影响.

研究超导材料与其他材料的接触具有十分重大的意义. 例如研究超导电极对普通金属纳米线影

响的实验中, 所观测到的由于近邻效应引起的超导特性取决于超导电极和纳米线的双重特性, 这就为将来实现物性可控的一维超导体提供了一个崭新的思路. 通常第一类超导体为 s 波超导体, 当与铁磁体接触并在结点处形成磁无序状态, 并且接触电阻极小时会在界面处形成 p 波配对, 这可能是产生铁磁体内长程近邻效应的原因 [72]. 此时电子处于自旋三重态, 库珀对可以由自旋极化的电子构成, 超导不再和铁磁冲突. 因此, 超导体和磁性材料的相互作用研究极有可能开拓一个新的研究领域, 超导自旋电子学. 而拓扑绝缘体与超导体的相互作用 (如拓扑绝缘体纳米带与薄膜加超导电极 [76,77]), 则有可能产生拓扑超导这一奇妙的物理现象, 并诱导出人们长期探寻的 Majorana 费米子.

5 二维超导实验进展

2015 年的 Buckley 凝聚态物理学奖颁发给了 Aharon Kapitulnik, Allen Goldman, Arthur Hebard 和 Matthew Fisher 以表彰他们在超导-绝缘体转变 (superconductor-insulator transition, SIT) 这一领域所作出的巨大贡献. 这是美国凝聚态物理学领域里的最高奖项, 由此可见 SIT 具有十分重要的意义. 在二维超导中, SIT 是量子相变 (quantum phase transition, QPT) 的范例. QPT 不同于普通热学相变. 所谓量子相变, 是指在绝对零度下系统处于量子基态时随着参数变化而发生的相变. 实验中可以通过调节外磁场、杂质掺杂、电荷密度等条件在薄膜材料中观测 SIT.

除了 SIT, 二维超导中另一有趣的现象是界面超导 (interface superconductivity), 它是指在两个不同的材料 (包括非超导材料如金属、绝缘体、半导体等) 界面处出现超导. 有实验证实界面可以有效地增强超导, 临界温度会有明显提升. 通常情况下我们认为界面超导是二维超导, 因为超导层的厚度接近甚至低于材料的超导相干长度.

5.1 单晶 Pb 薄膜超导

我们实验中利用 MBE 在 Si(111) 表面生长单晶的 Pb 薄膜, 利用 STM 进行原位测量以检验材料生长的质量, 输运性质在 PPMS 中用四线法测量. 我们通过改变温度, 测得不同厚度样品的 R - T 曲线. 通过实验发现样品的性质与厚度有着明显的依

赖关系, 当厚度为3ML时, 样品在0.29 K时依然表现出绝缘体性质. 当样品厚度为4ML—9ML时, 样品会随着温度降低进入超导态, 厚度越大的样品, 正常态电阻越小, 并且超导转变温度越高.

5.2 不规则Pb薄膜超导

我们对表面不规则的Pb薄膜进行研究, 实验中利用超高真空MBE系统在Si(111)- 7×7 衬底上制备出厚度为6.6 nm, 约为23个原子层(ML)的Pb薄膜, 由图16(a)可以看到Pb薄膜光滑的表面^[42]. 为防止在运输测量时Pb会氧化, 在拿出真空腔之前, 需在表面沉积4ML的金作为保护层. 在室温下, 放置在空气中暴露48 h之后, Pb薄膜表面出现不规则的碎片状结构, 如图16(c)所示. 将两种形态的Pb薄膜都用四极法在PPMS对其电输运性质进行测量, 得到如图16(b)和图16(d)所示的 R - T 曲线. 对于表面较为光滑平整的样品, 当温度降为6.1 K时, 电阻突然降为0, 样品进入超导态. 但对于表面不平整的样品, 在10 K以下随着温度

的下降, 其电阻先是有少许的上升, 直至7 K时达到最大值, 然后迅速下降, 在5.4 K时到达最小值, 随着温度继续下降, 电阻以指数形式上升. 由此可见, 表面不平整的Pb薄膜在进入超导转变区域后剩余电阻相较于之前有了很大的改变, 其中一种解释是不规则的膜表面会增强电声子散射效应所致.

我们还对样品施加一个垂直于薄膜方向的磁场, 分别在2和3 K下对表面不平整和表面平整的样品测量其磁阻的变化. 表面不平整的样品其磁阻特性如图17(a)所示随着磁场从0开始增加至2.5 kOe, 样品出现负磁阻现象, 即电阻随着磁场增加而减小. 继续增大磁场直至30 kOe, 磁阻一直在增加, 但是却在16.9和21.5 kOe处出现两个台阶. 与之相对的是, 平整表面Pb薄膜的磁阻呈现出典型的超导特性, 即在临界磁场 $H_c = 7$ kOe以下, 样品处于超导态, 电阻为0. 当外磁场大于临界磁场时, 电阻为正常态电阻. 对于这种由于表面平整度而引起的磁阻的差异, 我们认为一种可能的原因是

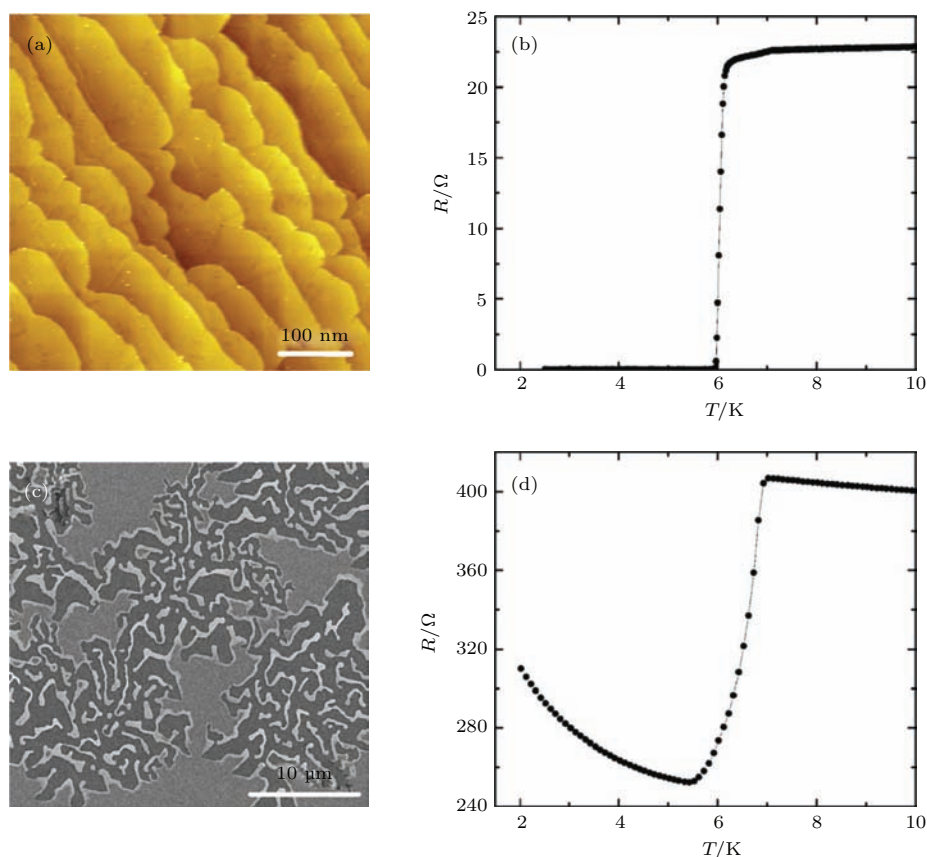


图16 (a) STM拍摄的平整Pb薄膜表面; (b) 四极法测量的平整Pb薄膜 R - T 曲线; (c) 暴露后不规则的Pb薄膜SEM图; (d) 不规则Pb薄膜 R - T 曲线^[42]

Fig. 16. (a) The STM image of smooth surface of Pb thin film; (b) the R - T curve of smooth Pb thin film measured by four-electrode method; (c) the SEM image of exposed rough surface of Pb thin film; (d) the R - T curve of irregular Pb thin film^[42].

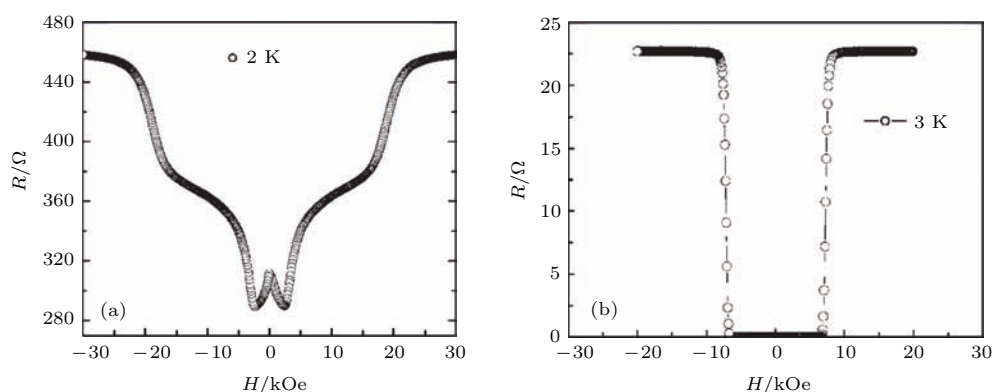

 图 17 (a) 2 K 下表面不平整样品的 R - H 曲线; (b) 3 K 下表面平整的样品 R - H 曲线 [42]

Fig. 17. (a) The R - H curve of rough-surface sample under 2 K; (b) the R - H curve of smooth-surface sample under 3 K [42].

不规则的表面使得样品薄厚不均匀, 导致厚的区域和薄的区域形成了两种不同超导相, 而两个台阶所对应的磁场分别是两种相的临界磁场. 而负磁阻的来源很可能是由于临近的超导区域之间存在着电子的隧穿.

5.3 Ga 薄膜中的超导探测

近期在 Si(111) 衬底上生长的单原子层 Pb 和 In 薄膜 [38,78–82], SrTiO₃/LaAlO₃ 界面 [83] 以

及 SrTiO₃ 衬底上生长的单层 FeSe 薄膜 [84,85] 中相继发现超导相, 引起人们对二维极限下超导特性的广泛关注.

我们采用 MBE 在半导体 GaN(0001) 衬底上生长了覆有 80 nm 厚颗粒 Ag 保护膜的两个原子单层 (2ML) Ga 超薄膜. 通过原位扫描隧道谱 (STS) 测量和非原位电磁输运测量, 得到 2ML Ga 薄膜具有良好的六角晶格结构并表现出 T_c 高至 5.4 K 的二维超导特性 [86].

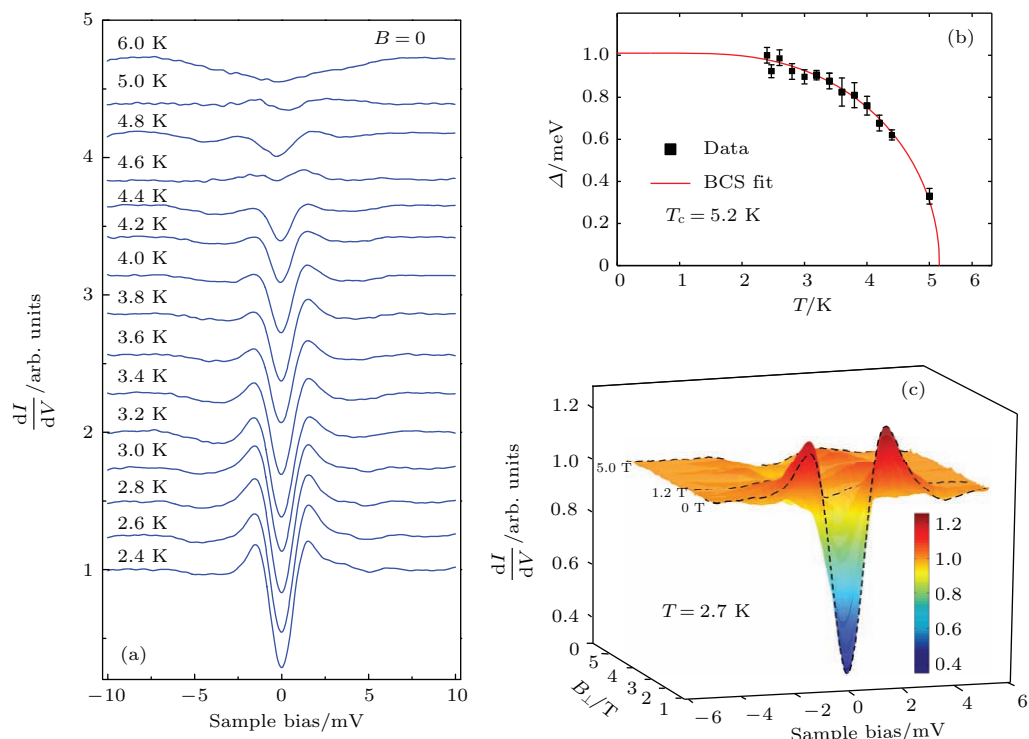


图 18 (a) 不同温度下的微分隧穿电导谱 (10 mV, 0.1 nA), 其中已参考 10 K 时的正常电导谱为标准做归一化; (b) 2ML Ga 薄膜的超导能隙 Δ (黑色方块) 和温度的函数关系及根据 BCS 能隙函数的拟合曲线 (红线); (c) 2.7 K 时不同磁场下隧穿电导的三维图谱 [86]

Fig. 18. (a) The differential conductance tunneling spectroscopy under different temperatures, which are normalized by normal conductance spectroscopy under 10 K; (b) the superconducting gap of 2ML Ga thin film versus temperature and the fitted (red) line according to BCS gap function; (c) the 3D graph of tunneling conductance under 2.7 K and different magnetic fields [86].

原位扫描隧道显微镜 (STM) 和非原位透射电子显微镜 (TEM) 图像显示, GaN(0001) 衬底上生长的 Ga 薄膜具有原子尺度上的平整表面和原子分辨的 Ga/GaN(0001) 清晰界面. 同时, Ga 薄膜具有晶格常数为 $3.18 \text{ \AA}$ 的六角晶格结构且厚度为 2ML.

通过测量 2ML Ga 薄膜在 2.4—6 K 温区不同温度的微分电导 dI/dV 谱, 我们观测到了随温度变化的超导能隙和在偏压为 $\pm 1.6 \text{ meV}$ 处两个清晰的相干峰. 能隙值和 BCS 理论 s 波 Dynes 函数符合得很好 [87]. 如图 18 (b) 所示, 根据 BCS 能隙函数 [88] 拟合得到 $\Delta(0) = 1.01 \text{ meV} \pm 0.05 \text{ meV}$, $T_c \sim 5.2 \text{ K}$, BCS 比率 (BCS ratio) $2\Delta/(k_B T_c) = 4.5 \pm 0.2 (k_B$

是 Boltzmann 常数), 表明 2ML Ga/GaN(0001) 是强耦合超导体 [89]. 图 18 (c) 是 dI/dV 谱和垂直样品表面磁场 ($B_\perp$) 的函数关系. 随着 $B_\perp$ 的增加, 零偏压电导逐渐增加, 同时超导相干峰逐渐消失, 表明 2ML Ga 薄膜具有超导电性. 值得一提的是, Ga 薄膜 T_c 超过 5 K, 是稳定的 α -Ga 体材料超导转变温度 (1.08 K) 的 5 倍.

本文系统输运测量进一步证实了 2ML Ga/GaN(0001) 的超导特性. 图 19 (a) 显示零场下样品薄片电阻 R_{sheet} 和温度的函数关系, 可以看到明显的超导转变, 其中 $T_c^{\text{zero}} = 5.4 \text{ K}$, 和 STS 测量结果相符; 3.8 K 以下, 在仪器分辨率内,

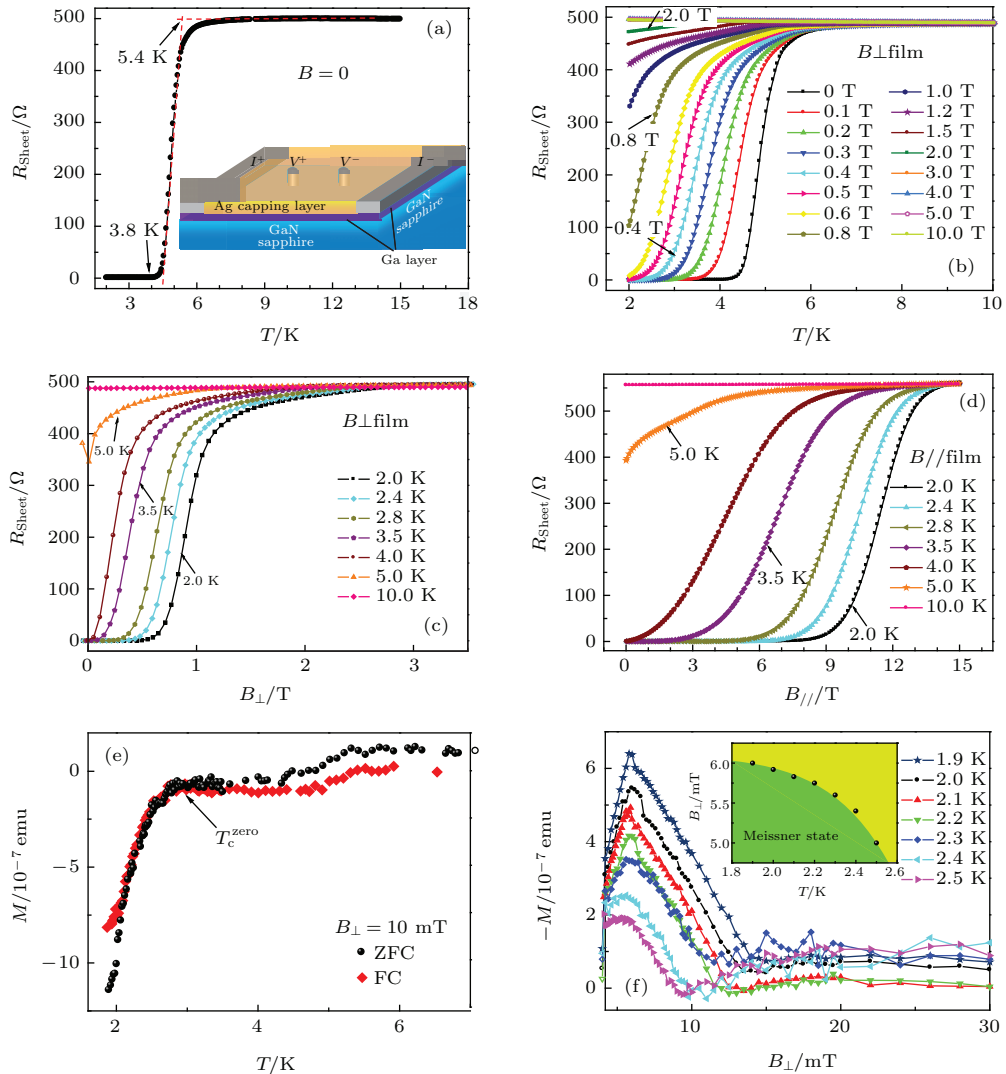


图 19 (a) 零场下的 $R_{\text{sheet}}-T$ 曲线; (b) 不同 $B_\perp$ 下的 $R_{\text{sheet}}-T$ 曲线; 2.0—10 K 温区不同温度下的 (c) $R_{\text{sheet}}-B_\perp$ 和 (d) $R_{\text{sheet}}-B_\parallel$ 曲线; (e) 垂直样品表面 10 mT 磁场下的磁化强度和温度的函数关系, 显示样品出现 Meissner 效应; (f) 1.9—2.5 K 温区不同温度下的低场 $M(B_\perp)$, 插图给出 B_{c1} 和温度的函数关系 [86]

Fig. 19. (a) The $R_{\text{sheet}}-T$ curve under zero field; (b) the $R_{\text{sheet}}-T$ curves under different $B_\perp$; (c) $R_{\text{sheet}}-B_\perp$ and (d) $R_{\text{sheet}}-B_\parallel$ curves; (e) the magnetization versus temperature under 10 mT magnetic field perpendicular to the surface of the sample, showing Meissner effect; (f) different low field $M(B_\perp)$ between 1.9 and 2.5 K (Inset: B_{c1} versus temperature) [86].

样品电阻降为零. 图 19(b) 是不同 $B_{\perp}$ 下的 R_{sheet} 和温度的函数关系. 可以看出, 随着垂直磁场强度的增加, 超导转变区间变宽并向低温区移动, 是超导的典型特征. 图 19(c) 和图 19(d) 给出 2.0—10 K 温区不同温度下, 分别施加垂直和平行样品表面磁场的电输运测量结果. 可以明显看出, R_{sheet} 随 $B_{\perp}$ 和 $B_{\parallel}$ 的变化趋势类似, 但在平行场下, 样品的超导转变区域更宽, 且临界磁场较大, 但垂直和平行场下的临界场均显著大于 α -Ga 体材料 $B_c = 5.83$ mT [90]. 临界场的各向异性提供了 2ML Ga/GaN(0001) 典型二维超导行为的第一条直接证据. 图 19(e) 抗磁性测量给出零场冷却 (ZFC) 和 $B_{\perp} = 10$ mT 的加场冷却 (FC) 过程中直流磁化强度和温度的函数关系, 3.0 K 下 $M(B_{\perp})$ 的突降显示样品出现 Meissner 效应, 进一步证实了 Ga 薄膜中存在超导转变. 图 19(f) 是 1.9—2.5 K 温区不同温度下的 $M(B_{\perp})$. 和预期相同, 低场 (≤ 5 mT) 下 M

随 $B_{\perp}$ 变化呈线性. B_{c1} (低临界场) 附近, M 随 $B_{\perp}$ 变化偏离线性. 以上所有的实验结果均有力证实了 2ML Ga/GaN(0001) 中超导相的存在.

通过 Berezinski-Kosterlitz-Thouless (BKT) 相变的分析, 我们给出了 2ML Ga 薄膜是二维超导体更确切的证据. 如图 20(b) 所示, 参数 α 随温度增加而下降, 和 BKT 相变相符. 从 $V(I)$ 特性曲线拟合得到 $\alpha = 3$ 时, 对应 $T_{\text{BKT}} = 4.4$ K. 同时根据 $R(T) = R_0 \exp[-b(T/T_{\text{BKT}} - 1)^{-1/2}]$, 如图 20(c), 拟合得到 $T_{\text{BKT}} = 4.6$ K, 与 $V-I^{\alpha}$ 分析结果相符.

关于 2 ML Ga/GaN(0001) 中高 T_c 超导的物理机理, 尺寸效应或许起到一定作用. 但是, 根据之前的研究, 超导体变薄超导将被强烈抑制 [91,92]. 类比近期的研究 [79,84,85], 我们认为这里观测到的超导或起源于 Ga 和 GaN 的界面增强效应. 另一方面, GaN 具有非中心对称的晶体结构, 可以诱导较强的极化效应 [93], 也可能提高 Ga/GaN 界面的超导.

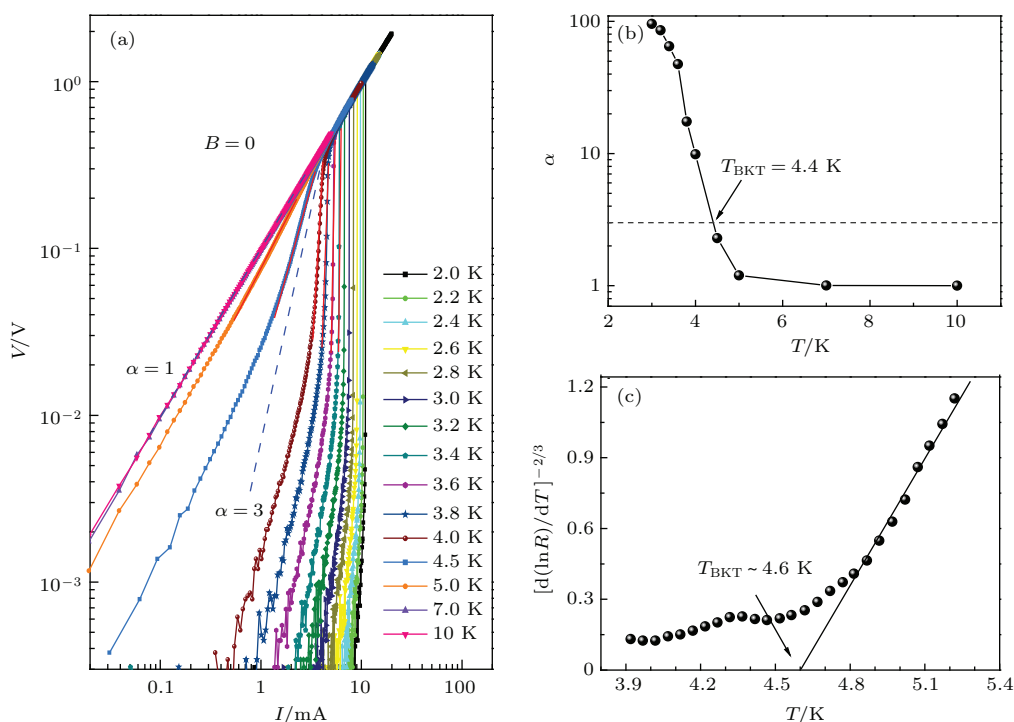


图 20 (a) $B = 0$ T 时, 不同温度下对数标度 (logarithmic scale) 的 $V(I)$ 特性曲线; (b) 指数 α 和温度的函数关系, 其中 α 是从 (a) 中按幂次定律 (power-law) 拟合得到; (c) $[d(\ln R)/dT]^{-2/3}$ 标度的 $R(T)$ 曲线 [86]

Fig. 20. (a) The $V-I$ curves under different temperatures; (b) the function between the index α and the temperature, where the α is fitted from the power law; (c) the $R-T$ curve using the $[d(\ln R)/dT]^{-2/3}$ scale [86].

5.4 单层 FeSe 薄膜中高温超导

基于异质结构的界面调控是寻找新型超导材料和提高超导转变温度 T_c 的有效手段. 先前的工作中, 原位扫描隧道谱显示, Nb 掺杂的 SrTiO_3

(STO) 衬底上生长的单层 FeSe 薄膜具有最高可达 20 mV 的类超导能隙 [84]. 2012 年, 在薛其坤院士的带领下, 实验室利用 MBE 技术在 STO(001) 衬底制备了小于 1 nm 的 FeSe 薄膜 [84], 通过原位 STM 研究发现其中的类超导能隙比体材料时的超导能隙

大了一个数量级, 考虑到FeSe体材料的超导转变温度只有8—9 K, 这种单层FeSe的界面超导有可能到液氮温度. 此后, 中国科学院的周兴江老师利用ARPES研究单层FeSe薄膜, 也发现类似的超导能隙, 其消失的温度为55 K左右, 有可能对应超导转变温度^[94]. 随后的ARPES实验研究进一步表明单层FeSe中的类超导能隙可存活至65 K^[94–96]. 随后, 我们研究团队首次给出单层FeSe薄膜40 K以上高温超导的输运证据. 由于大尺度单层FeSe薄膜的生长很难实现且其在大气环境中不易存活, 这样关于该体系的输运研究就成为难题. 我们采用MBE在绝缘STO(001)衬底上成功制备出覆盖有非超导FeTe保护层的单层FeSe薄膜, 使其非原位的输运测量成为可能, 给出了单层FeSe高温超导的直接证据(电输运和迈斯纳效应证据)^[85].

高分辨率扫描透射电子显微镜(STEM)和X射线能谱(EDS)测量结果显示, FeTe/FeSe/STO异质结中FeSe/STO, FeTe/FeSe具有原子分辨的清晰界面. 同时显示, 单层FeSe薄膜的厚度为0.55 nm, 与FeSe体材料晶格常数一致.

图21(a)是零场下样品关于温度的函数关系 $R(T)$, 其中激励电流为500 nA. 54.5 K时样品电阻开始下降, 23.5 K(T_c^{zero})时在仪器分辨率内完全降为零. 通过外推正常电阻和超导转变曲线(图21(a)), 我们得到 $T_c^{\text{onset}} > 40$ K, 远高于Fe体材料 $T_c \sim 8$ K^[97].

我们采用自搭建的两线圈互感系统测量单层FeSe薄膜的抗磁性响应^[98]. 如图21(b), 相内(in-phase)和相外(out-of-phase)的测量信号在 $T_c \sim 21$ K的突然改变表明抗磁屏蔽的出现, 与零电阻转变温度相符. 同时, 我们用MPMS-SQUID也发现迈斯纳效应引起抗磁性, 如图21(c)所示. 因此, 以上输运测量和抗磁性测量证实了单层FeSe薄膜中的高温超导电性.

图22是垂直场和平行场下的磁输运结果. 可以看出, 垂直场下, 除在超导转变温区外, 在低温下即便在52 T时电阻仍明显低于正常态. 1.4 K时, 样品保持零电阻至40 T, 直到52 T时电阻依然远低于正常态电阻. 对比FeSe体材料时的上临界场 H_{c2} 值, 单层FeSe的上临界磁场得到明显增强. 平行场下, 在10 K和52 T磁场下, 样品仍然呈现零电阻, 因此 H_{c2} 明显高于垂直场情况, 与典型的二维

超导行为相符.

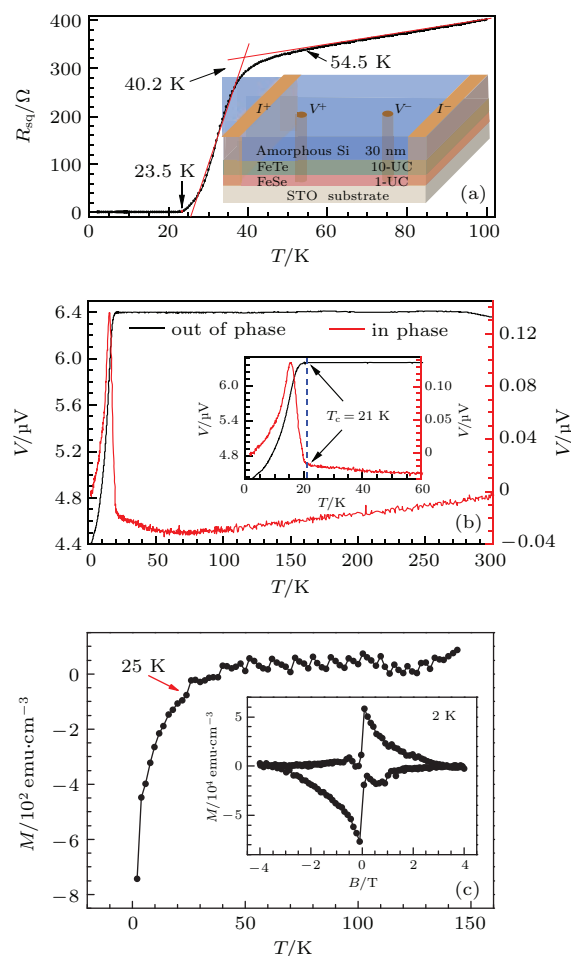


图21 绝缘SrTiO₃(001)衬底上生长的单层FeSe薄膜的输运和抗磁性测量结果 (a) 零场下电阻关于温度的函数关系, 显示 $T_c^{\text{onset}} = 40.2$ K, $T_c^{\text{zero}} = 23.5$ K, 插图为30 nm非晶Si/(10-UC) FeTe/(1-UC) FeSe/STO异质结示意图; (b) 自搭建的两线圈互感系统测量的抗磁性响应, 插图为超导转变附近的放大图数据, 显示21 K时出现抗磁屏蔽; (c) 用磁学性质测量系统(MPMS-SQUID-VSM联合系统)测量单原子层FeSe在1000 Oe平行场下磁化率与温度的关系曲线, 插图为单原子层FeSe在2 K下的磁化曲线^[85]

Fig. 21. The transport studies and diamagnetic measurements of 1-UC FeSe thin film grown on insulating SrTiO₃(001) substrate. Panel (a) is the R - T curve under zero magnetic field, showing $T_c^{\text{onset}} = 40.2$ K, $T_c^{\text{zero}} = 23.5$ K. Inset: the 30 nm amorphous Si/(10-UC) FeTe/(1-UC) FeSe/STO heterostructure. Panel (b) is the diamagnetic response measured by a home-built two-coil mutual-inductance system. Inset: details in the vicinity of superconductivity, indicating a diamagnetic screening at 21 K. Panel (c) is the magnetic susceptibility of 1 UC-FeSe under 1000 Oe parallel field measured by MPMS-SQUID-VSM system. Inset: the magnetization curve of 1 UC-FeSe under 2 K^[85].

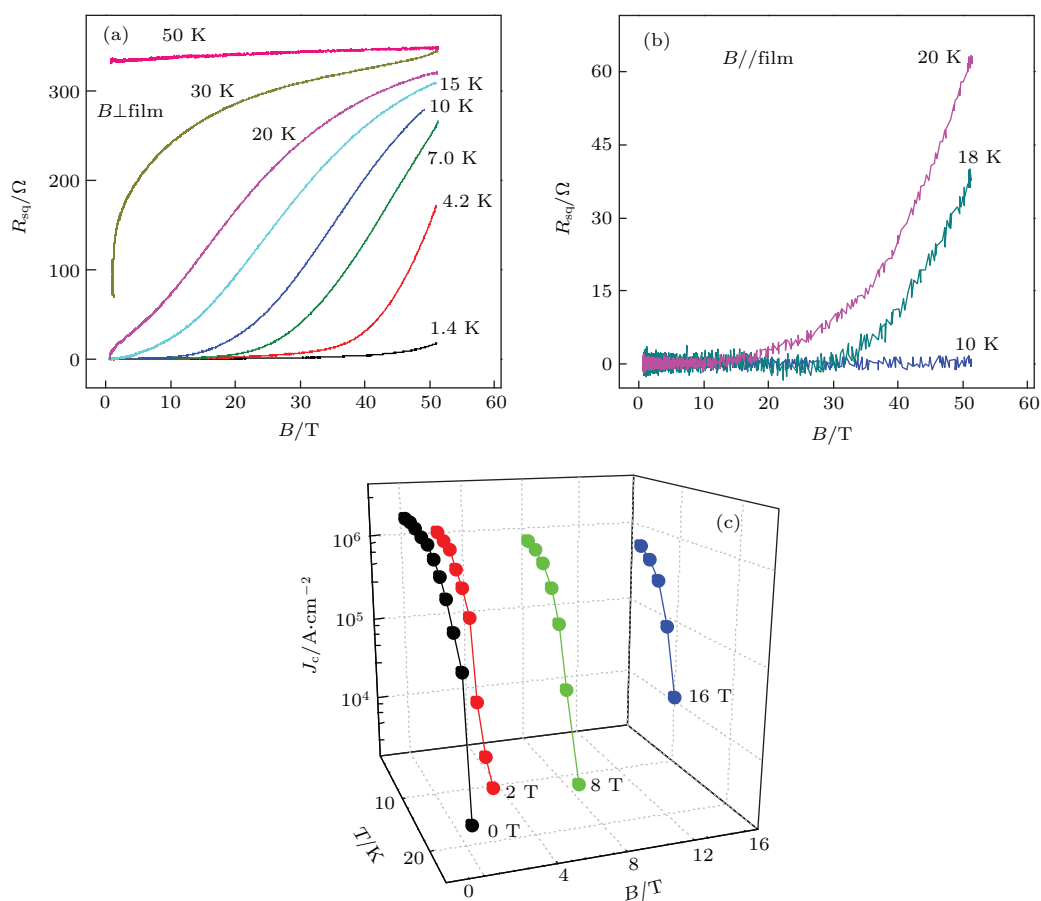


图 22 绝缘 $\text{SrTiO}_3(001)$ 衬底上生长的单层 FeSe 薄膜的磁阻测量结果 (a) 采用最高达 52 T 的垂直脉冲场测得的磁阻; (b) 平行场下测得的磁阻; (c) 在垂直场下, 利用临界电流 I_c 计算出的临界电流密度 J_c 与温度的关系曲线 [85]
Fig. 22. The magnetoresistance measurement of 1-UC FeSe thin film grown on insulating $\text{SrTiO}_3(001)$ substrate: (a) The magnetoresistance under perpendicular pulse field up to 52 T; (b) the magnetoresistance under parallel fields; (c) the J_c - T curves under perpendicular fields calculated from I_c [85].

为进一步证实单层 FeSe 的超导特性局限在 0.55 nm 厚的 FeSe 单层中, 我们对 STO 衬底以及 FeTe 保护层等进行了扫描隧道谱测量和输运测量. 结果显示, 保护层和衬底并不会因着超导近邻效应而变得超导, 因此超导层为 0.55 nm 厚的单层 FeSe 薄膜. 利用超导层的尺寸和实验测得的临界电流 I_c 可以计算出超导层的临界电流密度 J_c , 图 22(c) 所示为在施加不同大小的垂直方向磁场时, 临界电流密度随着温度的变化曲线. 当外磁场为零时, 我们发现在 12 K 以下, 临界电流密度始终大于 $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$, 在 2 K 时达到 $1.7 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$. 即使在 16 T 的垂直磁场下, 当温度在 8 K 以下时, 临界电流密度依然在 10^5 A/cm^2 量级. 如此大的临界电流密度值甚至可以和金属硫化物覆盖的导体 [99] 以及具有某种特定结构的 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [100] 相媲美.

理论指出在二维超导体中会出现 Berezinski-

Kosterlitz-Thouless(BKT) 相变 [83,101], 对应涡旋和反涡旋的配对与解对, 进而表现出超导和非超导的相变行为. 如图 23(a) 和图 23(b) 所示, 我们对测量结果进行了 BKT 拟合. $V(I)$ 特性曲线的拟合结果表明, $\alpha = 3$ 时, 对应 $T_{\text{BKT}} = 23.1 \text{ K}$, 几乎和 $T_c^{\text{zero}}(23.5 \text{ K})$ 相同. 值得一提的是, 如图 23(b) 所示, $\alpha = 3$ 时曲线变化并不尖锐, 因此只能称为类 BKT 相变. 这一现象还有待进一步的深入研究. 同时根据 $R(T) = R_0 \exp[-b(T/T_{\text{BKT}} - 1)^{-1/2}]$ [102], 如图 23(c), 拟合得到 $T_{\text{BKT}} = 23.0 \text{ K}$, 这与 $V-I^\alpha$ 的拟合分析结果 (23.1 K) 自洽.

通过输运测量和 Meissner 效应测量, 我们首次给出了外延生长在 STO 衬底上的单层 FeSe 薄膜中界面增强高温超导的直接证据. 我们的发现指出, 通过界面工程可以在半导体-金属界面或陶瓷-金属界面探索新的二维超导体, 尤其是高温超导体.

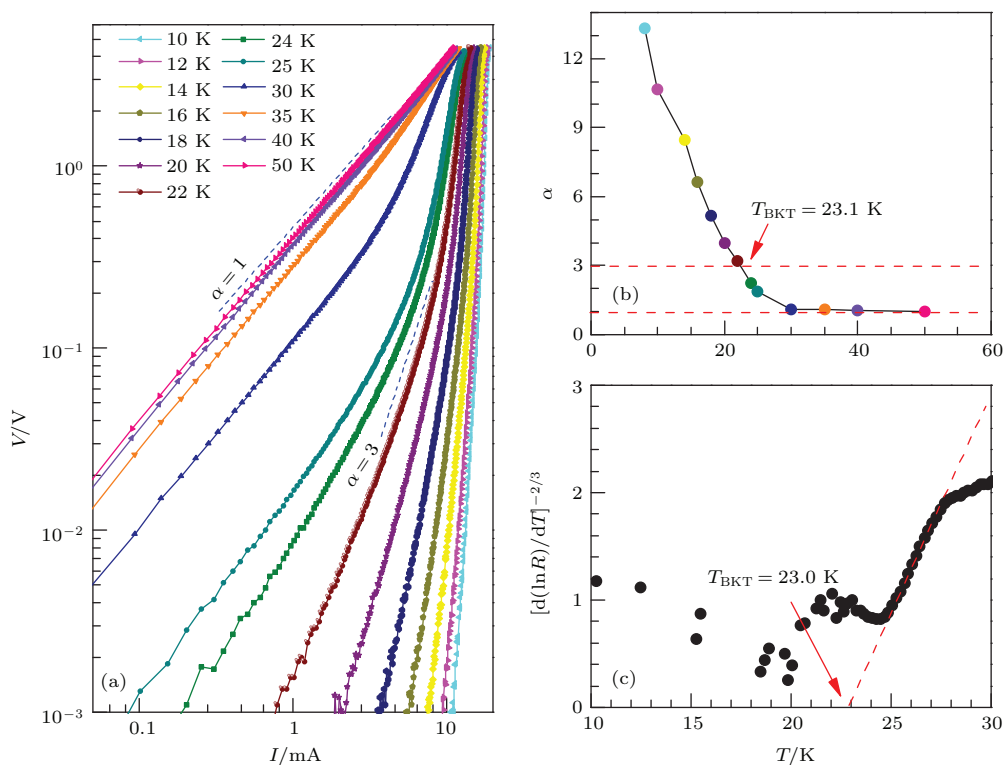


图 23 绝缘 $\text{SrTiO}_3(001)$ 衬底上生长的单层 FeSe 薄膜的类 BKT 相变 (a) 不同温度下对数标度 (logarithmic scale) 的 $V(I)$ 特性曲线; (b) 指数 α 和温度的函数关系, 其中 α 从 (a) 中按幂次定律 (power-law) 拟合得到; (c) $[d(\ln R)/dT]^{-2/3}$ 标度的 $R(T)$ 曲线 [85]

Fig. 23. The BKT-like phase transition of 1-UC FeSe thin film grown on insulating $\text{SrTiO}_3(001)$ substrate: (a) The $V-I$ curves under different temperatures; (b) the function between the index α and the temperature, where the α is fitted from the power law; (c) the $R-T$ curve using the $[d(\ln R)/dT]^{-2/3}$ scale [85].

6 总结与展望

本文结合我们研究组具体工作, 对近年来低维超导领域的进展进行了系统阐述. 文章首先简要介绍了超导领域理论研究的重要成果, 通过 BCS 理论, GL 理论和 BKT 相变等理论的分析, 给出了低维超导的理论框架. 随后, 本文介绍了当前纳米材料结构制备的几种主要方法, 包括电化学方法、微纳米刻蚀法和分子束外延生长方法. 在一维超导方面, 我们重点介绍了 Bi 纳米线在垂直和平行磁场下的电阻振荡行为, 证实了其超导来自于纳米线的表面; 还介绍了 Pb 纳米带和纳米桥以及无定型 W 纳米带的电输运特性, 揭示了热相移和量子相移对于准一维超导材料电输运特性的影响; 金属、铁磁性材料、拓扑绝缘体等与超导体构成的异质结构中, 超导近邻效应会诱导很多新奇的现象, 本文对这一方向的实验进展进行了系统的综述. 在二维超导领域, 本文讨论了单晶 Pb 薄膜的超导特性、新的二维极限下的超导体——双原子层类石墨烯结构的 Ga 膜超导, 以及最近报道的单原子层 FeSe 薄膜高温

超导的实验证据等.

超导是凝聚态物理领域的重要研究方向. 近年来, 随着材料制备技术, 尤其是 MBE 和 EBL 等技术的不断发展和成熟, 低维超导的实验研究取得了长足进展. 我们研究组通过电输运测量方法系统的研究超导薄膜, 发现可以通过界面的调制有效提高二维超导材料的转变温度, 使之远大于体材料 T_c . 不同于传统铜基超导, 铁基超薄膜的研究和微加工工作还处于起步阶段, 但已经展示出了巨大的发展潜力和应用价值. 结合界面调制技术, 通过选取不同薄膜和衬底 (如半导体或陶瓷衬底与金属薄膜), 将有可能发现更高转变温度的超导体, 甚至室温超导体, 这为超导技术更为广泛的应用提供了可能.

如前文所述, 超导近邻效应是一维超导研究领域的重要方向. 时下, 随着新的量子材料拓扑绝缘体的兴起, 拓扑与超导的结合成为当前凝聚态物理领域的重要科学议题. 超导近邻效应, 尤其是一维体系中的近邻效应, 已成为寻找拓扑超导或 Majorana 费米子 [103] 的重要实验手段. 比如二维拓扑绝缘体或量子反常霍尔效应体系的一维边界态, 如果利用超导近邻效应变得超导, 就会得到拓

扑超导态。此外, 因器件尺寸的不断减小、集成度的不断提高, 发热问题成为制约集成电路进一步发展的瓶颈。无耗散或低耗散的一维超导以及超导近邻效应的研究也为解决当下集成电路的这一关键问题提供了新的思路。

感谢单君翌在本文写作过程中给予的极大帮助, 也借此机会感谢文章所述工作的所有合作者。

参考文献

- [1] Meissner W, Ochsenfeld R 1933 *Naturwissenschaften* **21** 787
- [2] Tinkham M 1996 *Introduction to Superconductivity* (2nd Ed.) (New York: McGraw-Hill Inc.) pp43–108
- [3] Landau L D, Ginzburg V I 1950 *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **20** 546
- [4] Singh M, Wang J, Tian M L, Mallouk T E, Chan M H W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 220506
- [5] Singh M, Wang J, Tian M L, Zhang Q, Pereira A, Kumar N, Mallouk T E, Chan M H W 2009 *Chem. Mater.* **21** 5557
- [6] Jose V J V 2013 *40 Years of Berezinskii-Kosterlitz-Thouless Theory* (Singapore: World Scientific)
- [7] Bera D, Kuiry S C, Seal S 2004 *Jom* **56** 49
- [8] Lee W, Ji R, Gösele U, Nielsch K 2006 *Nature Mater.* **5** 741
- [9] Liu Y, Allen R E 1995 *Phys. Rev. B* **52** 1566
- [10] Overcash D R, Ratnam B A, Skove M J, Stillwell E P 1980 *Phys. Rev. Lett.* **44** 1348
- [11] Hoffman R A, Frankl D R 1971 *Phys. Rev. B* **3** 1825
- [12] Yang F Y, Liu K, Hong K, Reich D H, Searson P C, Chien C L 1999 *Science* **284** 1335
- [13] Zhang Z, Sun X, Dresselhaus M S, Ying J Y, Heremans J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 4850
- [14] Wells J W, Dil J H, Meier F, Lobo-Checa J, Petrov V N, Osterwalder J, Ugeda M M, Fernandez-Torrente I, Pascual J I, Rienks E D L, Jensen M F, Hofmann Ph 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 096802
- [15] Nikolaeva A, Gitsu D, Konopko L, Graf M J, Huber T E 2008 *Phys. Rev. B* **77** 075332
- [16] Hasan M Z, Kane C L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045
- [17] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057
- [18] Zhang H, Liu C X, Qi X L, Dai X, Fang Z, Zhang S C 2009 *Nature Phys.* **5** 438
- [19] Zeng Z, Morgan T A, Fan D, Li C, Hirono Y, Hu X, Zhao Y, Lee J S, Wang J, Wang Z M, Yu S, Hawkrigide M E, Benamara M, Salamo G J 2013 *AIP Adv.* **3** 072112
- [20] Wang J, DaSilva A M, Chang C Z, He K, Jain J K, Samarth N, Ma X C, Xue Q K, Chan M H W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245438
- [21] Wang H, Liu H, Chang C Z, Zuo H, Zhao Y, Sun Y, Xia Z, He K, Ma X, Xie X C, Xue Q K, Wang J 2014 *Sci. Rep.* **4** 5817
- [22] Zhao Y, Chang C Z, Jiang Y, DaSilva A, Sun Y, Wang H, Xing Y, Wang Y, He K, Ma X, Xue Q K, Wang J 2013 *Sci. Rep.* **3** 3060
- [23] Tian M, Wang J, Zhang Q, Kumar N, Mallouk T E, Chan M H 2009 *Nano Lett.* **9** 3196
- [24] Valizadeh S, Abid M, Hjort K 2006 *Nanotechnology* **17** 1134
- [25] Ye Z, Zhang H, Liu H, Wu W, Luo Z 2008 *Nanotechnology* **19** 085709
- [26] Little W A, Parks R D 1962 *Phys. Rev. Lett.* **9** 9
- [27] Parks R D, Little W A 1964 *Phys. Rev.* **133** A97
- [28] Buisson O, Gandit P, Rammal R, Wang Y Y, Pannetier B 1990 *Phys. Lett. A* **150** 36
- [29] Bezryadin A, Ovchinnikov Y N, Pannetier B 1996 *Phys. Rev. B* **53** 8553
- [30] Moshchalkov V V, Gielen L, Strunk C, Jonckheere R, Qiu X, Van Haesendonck C, Bruynseraede Y 1995 *Nature* **373** 319
- [31] Geim A K, Grigorieva I V, Dubonos S V, Lok J G S, Maan J C, Filippov A E, Peeters F M 1997 *Nature* **390** 259
- [32] Kanda A, Baelus B J, Peeters F M, Kadowaki K, Ootuka Y 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 257002
- [33] Yang F Y, Liu K, Chien C L, Searson P C 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3328
- [34] Yang F Y, Liu K, Hong K, Reich D H, Searson P C, Chien C L, Leprince-Wang Y, Yu-Zhang K, Han K 2000 *Phys. Rev. B* **61** 6631
- [35] Brown III R D 1970 *Phys. Rev. B* **2** 928
- [36] Tian M, Wang J, Ning W, Mallouk T E, Chan M H W 2015 *Nano Lett.* **15** 1487
- [37] Wang J, Ma X C, Lu L, Jin A Z, Gu C Z, Xie X C, Jia J F, Chen X, Xue Q K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 233119
- [38] Likharev K K 1979 *Rev. Mod. Phys.* **51** 101
- [39] Guo Y, Zhang Y F, Bao X Y, Han T Z, Tang Z, Zhang L X, Zhu W G, Wang E G, Niu Q, Qiu Z Q, Jia J F, Zhao Z X, Xue Q K 2004 *Science* **306** 1915
- [40] Gray A, Liu Y, Hong H, Chiang T C 2013 *Phys. Rev. B* **87** 195415
- [41] Zhang Y F, Jia J F, Han T Z, Tang Z, Shen Q T, Guo Y, Qiu Z Q, Xue Q K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 096802
- [42] Özer M M, Thompson J R, Weitering H H 2006 *Nature Phys.* **2** 173
- [43] Wang J, Ma X C, Qi Y, Fu Y S, Ji S H, Lu L, Jia J F, Xue Q K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 113109
- [44] Eom D, Qin S, Chou M Y, Shih C K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 027005
- [45] Wang J, Ma X C, Qi Y, Ji S H, Fu Y S, Lu L, Jin A Z, Gu C Z, Xie X C, Tian M L, Jia J F, Xue Q K 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 034301
- [46] Tian M, Wang J, Kurtz J S, Liu Y, Chan M H W, Mayer T S, Mallouk T E 2005 *Phys. Rev. B* **71** 104521
- [47] Rogachev A, Bezryadin A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 512
- [48] Sadki E S, Ooi S, Hirata K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6206
- [49] Jenkins D W K, Allen G C, Prewett P D, Heard P J 1991 *J. Phys.: Condens. Matter* **3** S199
- [50] Langfischer H, Basnar B, Hutter H, Bertagnolli E 2002 *J. Vac. Sci. Techno. A* **20** 1408

- [51] Gross M E, Harriott L R, Opila Jr R L 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 4820
- [52] Horváth E, Neumann P L, Tóth A L, Horváth Z E, Biró L P 2007 *Microelectron. Eng.* **84** 837
- [53] Li W, Fenton J C, Wang Y, McComb D W, Warburton P A 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 093913
- [54] Gibson J W, Hein R A 1964 *Phys. Rev. Lett.* **12** 688
- [55] Sun Y, Wang J, Zhao W, Tian M, Singh M, Chan M H 2013 *Sci. Rep.* **3** 2307
- [56] Koch R H, Foglietti V, Gallagher W J, Koren G, Gupta A, Fisher M P A 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 1511
- [57] Fisher M P A 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1415
- [58] Jiang W, Yeh N C, Reed D S, Kriplani U, Tombrello T A, Rice A P, Holtzberg F 1993 *Phys. Rev. B* **47** 8308
- [59] Yamasaki H, Endo K, Kosaka S, Umeda M, Yoshida S, Kajimura K 1994 *Phys. Rev. B* **50** 12959
- [60] Zhang Y Q, Ding J F, Xiang X Q, Li X G, Chen Q H 2009 *Supercond. Sci. Tech.* **22** 085010
- [61] Zhang Y Z, Deltour R, De Marneffe J F, Wen H H, Qin Y L, Dong C, Li L, Zhao Z X 2000 *Phys. Rev. B* **62** 11373
- [62] Sullivan M C, Isaacs R A, Salvaggio M F, Sousa J, Stathis C G, Olson J B 2010 *Phys. Rev. B* **81** 134502
- [63] Fisher D S, Huse D A 1991 *Phys. Rev. B* **43** 130
- [64] Ando Y, Kubota H, Tanaka S 1993 *Phys. Rev. B* **48** 7716
- [65] Villegas J E, Gonzalez E M, Sefrioui Z, Santamaria J, Vicent J L 2005 *Phys. Rev. B* **72** 174512
- [66] Villegas J E, Vicent J L 2005 *Phys. Rev. B* **71** 144522
- [67] De Gennes P G 1964 *Rev. Mod. Phys.* **36** 225
- [68] Chiang Y N, Shevchenko O G, Kolenov R N 2007 *Low Temp. Phys.* **33** 314
- [69] Aumentado J, Chandrasekhar V 2001 *Phys. Rev. B* **64** 054505
- [70] Wang J, Singh M, Tian M, Kumar N, Liu B, Shi C, Jain J K, Samarth N, Mallouk T E, Chan M H W 2010 *Nature Phys.* **6** 389
- [71] Wang J, Shi C, Tian M, Zhang Q, Kumar N, Jain J K, Mallouk T E, Chan M H W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 247003
- [72] Bergeret F S, Volkov A F, Efetov K B 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 1321
- [73] Giroud M, Courtois H, Hasselbach K, Pannetier B 1998 *Phys. Rev. B* **58** R11872
- [74] Wang J, Sun Y, Tian M, Liu B, Singh M, Chan M H W 2012 *Phys. Rev. B* **86** 035439
- [75] Arutyunov K Y, Ryyänen T V, Pekola J P, Pavolotski A B 2001 *Phys. Rev. B* **63** 092506
- [76] Zhang D, Wang J, DaSilva A M, Lee J S, Gutierrez H R, Chan M H W, Jain J, Samarth N 2011 *Phys. Rev. B* **84** 165120
- [77] Wang J, Chang C Z, Li H, He K, Zhang D, Singh M, Ma X C, Samarth N, Xie M, Xue Q K, Chan M H W 2012 *Phys. Rev. B* **85** 045415
- [78] Qin S, Kim J, Niu Q, Shih C K 2009 *Science* **324** 1314
- [79] Zhang T, Cheng P, Li W J, Sun Y J, Wang G, Zhu X G, He K, Wang L, Ma X, Chen X, Wang Y, Liu Y, Lin H Q, Jia J F, Xue Q K 2010 *Nature Phys.* **6** 104
- [80] Brun C, Cren T, Cherkez V, Debontridder F, Pons S, Fokin D, Tringides M C, Bozhjo S, Loffe L B, Altschuler B L, Roditchev D 2014 *Nature Phys.* **10** 444
- [81] Uchihashi T, Mishra P, Aono M, Nakayama T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 207001
- [82] Yamada M, Hirahara T, Hasegawa S 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 237001
- [83] Reyren N, Thiel S, Caviglia A D, Kourkoutis L F, Hammerl G, Richter C, Schneider C W, Kopp T, Ruetschi A S, Jaccard D, Gabay M, Muller D A, Triscone J M, Mannhart J 2007 *Science* **317** 1196
- [84] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, Zhang Z C, Zhang J S, Li W, Ding H, Ou Y B, Deng P, Chang K, Wen J, Song C L, He K, Jia J F, Ji S H, Wang Y Y, Wang L L, Chen X, Ma X C, Xue Q K 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [85] Zhang W H, Sun Y, Zhang J S, Li F S, Guo M H, Zhao Y F, Zhang H M, Peng J P, Xing Y, Wang H C, Takeshi F, Akihiko H, Li Z, Ding H, Tang C J, Wang M, Wang Q Y, He K, Ji S H, Chen X, Wang J F, Xia Z C, Li L, Wang Y Y, Wang J, Wang L L, Chen M W, Xue Q K, Ma X C 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 017401
- [86] Zhang H M, Sun Y, Li W, Peng J P, Song C L, Xing Y, Zhang Q H, Guan J Q, Li Z, Zhao Y F, Ji S H, Wang L, He K, Chen X, Gu L, Ling L, Tian M, Li L, Xie X C, Liu J P, Yang H, Xue Q K, Wang J, Ma X C 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 107003
- [87] Dynes R C, Narayanamurti V, Garno J P 1978 *Phys. Rev. Lett.* **41** 1509
- [88] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R 1957 *Phys. Rev.* **108** 1175
- [89] Gregory W D, Sheahen T P, Cochran J F 1966 *Phys. Rev.* **150** 315
- [90] Berger L I, Roberts B W *Handbook of Chemistry and Physics* (London: CRC Press)
- [91] Brun C, Hong I P, Pattthey F, Sklyadneva I Y, Heid R, Echenique P M, Bohner K P, Chulkov E V, Schneider W D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 207002
- [92] Song C L, Wang Y L, Jiang Y P, Li Z, Wang L, He K, Chen X, Ma X, Xue Q 2011 *Phys. Rev. B* **84** 020503
- [93] Bernardini F, Fiorentini V, Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* **56** R10024
- [94] Liu D, Zhang W, Mou D, He J, Ou Y B, Wang Q Y, Li Z, Wang L, Zhao L, He S, Peng Y, Liu X, Chen C, Yu L, Liu G, Dong X, Zhang J, Chen C, Xu Z, Hu J, Chen X, Ma X, Xue Q, Zhou X J 2012 *Nature Commun.* **3** 931
- [95] He S, He J, Zhang W, Zhao L, Liu D, Liu X, Mou D, Ou Y B, Wang Q Y, Li Z, Wang L, Peng Y, Liu Y, Chen C, Yu L, Liu G, Dong X, Zhang J, Chen C, Xu Z, Chen X, Ma X, Xue Q, Zhou X J 2013 *Nature Mater.* **12** 605
- [96] Zhang Y, Yang L X, Xu M, Ye Z R, Chen F, He C, Xu H C, Jiang J, Xie B P, Ying J J, Wang X F, Chen X H, Hu J P, Matsunami M, Kimura S, Feng D L 2011 *Nature Mater.* **10** 273
- [97] Lei H, Hu R, Petrovic C 2011 *Phys. Rev. B* **84** 014520
- [98] Claassen J H, Reeves M E, Soulen Jr R J 1991 *Rev. Sci. Instrum.* **62** 996
- [99] Si W, Han S J, Shi X, Ehrlich S N, Jaroszynski J, Goyal A, Li Q 2013 *Nature Commun.* **4** 1347

- [100] Gao Z, Ma Y, Yao C, Zhang X, Wang C, Wang D, Awaji S, Watanabe K 2012 *Sci. Rep.* **2** 998
- [101] Kosterlitz J M, Thouless D J 1973 *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **6** 1181
- [102] Halperin B I, Nelson D R 1979 *J. Low Temp. Phys.* **36** 599
- [103] Xing Y, Sun Y, Singh M, Zhao Y F, Chan M HW, Wang J 2013 *Front. Phys.* **8** 491

SPECIAL ISSUE—Progress in research of superconductivity and correlated systems

Recent experimental progress in low-dimensional superconductors*

Zhang Xi¹⁾ Liu Chao-Fei¹⁾ Wang Jian^{1)2)†}

1) (International Center for Quantum Material, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871, China)

(Received 14 August 2015; revised manuscript received 21 October 2015)

Abstract

Superconductivity is one of the most important research fields in condensed matter physics. The rapid development of material preparation technology in last few years has made the experimental study of low-dimensional physical superconducting properties feasible. This article gives a brief introduction on superconductivity and technology of low-dimensional material fabrication, and mainly focuses on the experimental progress in electrical transport studies on one- and two-dimensional superconductors, especially the results from our group. As for one-dimensional superconductivity, we review the superconductivities in single crystal Bi nanowires, crystalline Pb nano-belts, and amorphous W nanobelts, and the proximity effects in superconducting nanowires, metallic nanowires, and ferromagnetic nanowires. Surface superconductivity is revealed for crystalline Bi nanowire. The step-like voltage platforms in V - I curves are observed in Pb nano-belts and may be attributed to phase slip centers. Besides, vortex glass (VG) phase transition is discovered in amorphous W nano-belts. Inverse proximity effect is detected in crystalline Pb nanowires with normal electrodes, and proximity induced mini-gap is found in crystalline Au nanowire with superconducting electrodes. Furthermore, in crystalline ferromagnetic Co nanowire contacted by superconducting electrodes, unconventional long range proximity effect is observed. As for two-dimensional superconductivity, we review the superconductivities in Pb thin films on Si substrates, 2 atomic layer Ga films on GaN substrates, and one-unit-cell thick FeSe film on STO substrates grown by molecular beam epitaxy (MBE) method. By both *in situ* scanning tunneling microscopy/spectroscopy and *ex situ* transport and magnetization measurements, the two-atomic-layer Ga film with graphene-like structure on wide band-gap semiconductor GaN is found to be superconducting with T_c up to 5.4 K. By direct transport and magnetic measurements, the strong evidences for high temperature superconductivities in the 1-UC FeSe films on insulating STO substrates with the onset T_c and critical current density much higher than those for bulk FeSe are revealed. Finally, we give a summary and present a perspective on the future of low dimensional superconductors.

Keywords: low dimensional superconductivity, electrical transport, thin film, nanowire

PACS: 74.25.F-, 73.63.Bd, 74.78.-w, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.64.217405

* Project supported by the National Basic Program of China (Grant Nos. 2013CB934600, 2012CB921300), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11222434, 11174007), and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (RFDP) of China.

† Corresponding author. E-mail: jianwangphysics@pku.edu.cn

压力下碱金属铁硒基超导体中的现象与物理

郭静 孙力玲

Phenomena and findings in pressurized alkaline iron selenide superconductors

Guo Jing Sun Li-Ling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 217406 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217406

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217406>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{MnP}_{0.8}\text{B}_{0.2}$ 单晶样品的低温物性研究

Low-temperature physical properties of $\text{MnP}_{0.8}\text{B}_{0.2}$ single crystals

物理学报.2014, 64(15):157402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.157402>

高压下 $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 弹性性质、电子结构和热力学性质的第一性原理研究

First-principles study on the elastic electronic and thermodynamic properties of $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ under high pressure

物理学报.2013, 62(10): 107402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.107402>

LiFeAs 超导体中磁性与声子软化

Magnetism and phonon softening of LiFeAs superconductors

物理学报.2011, 60(7): 077402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.077402>

专题: 超导和关联体系研究进展

压力下碱金属铁硒基超导体中的现象与物理*

郭静 孙力玲†

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2015年10月12日收到; 2015年10月23日收到修改稿)

在凝聚态物理研究中, 压力作为对物质状态调控的独立变量得到了广泛的应用. 压力对发现物质的新现象、新规律及对其形成机理的理解和对相关理论的验证起到了重要的作用, 尤其在超导电性的研究中取得了巨大的成功. 文章简要的介绍了通过利用压力手段对具有相分离结构的碱金属铁硒基超导体 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl/Rb}$) 开展的系列研究所取得的实验结果, 以及其他一些文献中报道的在此方面的主要实验与理论研究工作, 包括压力导致的超导再进入现象和其产生的量子临界机理、其特有的反铁磁绝缘体相在该类超导体实现超导电性中的作用、化学负压力对超导电性的影响、构成该类超导体的反铁磁序与其寄居的超晶格的关系等.

关键词: 高压, 铁硒基超导体, 量子相变, 反铁磁

PACS: 74.70.Xa, 74.62.Fj

DOI: 10.7498/aps.64.217406

1 引言

超导转变温度为 32 K 的铁硒基超导体 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl/K}, \text{Tl/Rb}$) 的发现为非常规超导体的研究探索开辟了新的研究方向^[1-4]. 这类超导体的组织结构特点是具有微观尺度上的相分离, 其常态的基本组织特征为具有组分为 $\text{A}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 的绝缘相和导电相^[5-13], 这与其他类铁基超导体有明显的区别^[14-19]. 这类铁硒基超导体的绝缘相具有很强的反铁磁磁矩, 反铁磁序寄居于棋盘型铁离子格子中存在的由铁离子有规律的缺位形成的 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 超晶格结构中(如图 1 所示)^[20,21]. 因而, 通常也称其为 245 超导体. 对于该类超导体, 为何如此高的超导临界温度能够在这样强的磁背景下存在, 以及反铁磁及铁离子有规律的缺位如何对超导电性产生影响等问题倍受关注^[22-24]. 大量理论和实验研究结果表明, 关联电子系统中的超导电性是由其晶体结构、电荷、轨道及自旋的状态及其相互作用所决定的, 这些因素可

以通过压力、磁场和化学成分等控制参量来进行调控^[25-28]. 其中压力是一种“干净”和有效的调控方法, 它的独特之处在于无需改变研究系统的化学构成就能实现对系统的电子结构和晶体结构的有效调控, 从而产生丰富的物理现象, 同时为揭示其内在的物理机理提供有价值的实验结果.

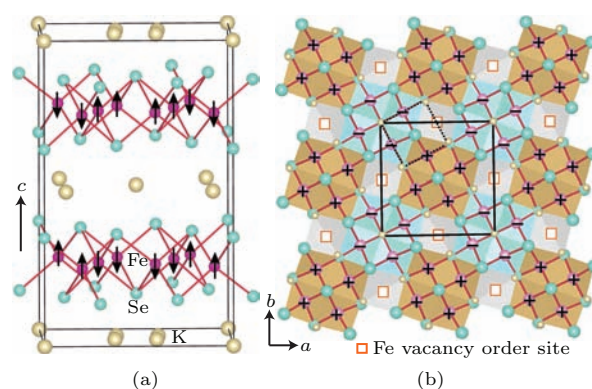


图 1 (a) $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 的晶体结构和磁结构及 (b) 铁硒层内的铁离子缺位超晶格^[21]

Fig. 1. (a) Crystal and magnetic structure of $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ in the low-temperature $I4/m$ unit cell; (b) top view of the top Fe-Se layer, shows the superstructure of Fe ion vacancies in a Fe-Se layer^[21].

* 国家自然科学基金(批准号: 91321207, 11427805)和中国科学院 B 类先导项目(批准号: XDB07020300) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: llsun@iphy.ac.cn

本文的目的在于能为读者对这类超导体高压行为的了解勾画出一个粗略的轮廓,更希望能为理论和实验上对其开展更加深入的研究提供一组较为系统的关于压力下行为的实验结果,进而为非常规超导机理的破解提供有用的信息.

2 压力诱导的超导再进入现象

铁硒基超导体与铁砷基超导体一样均对压力非常敏感. 孙力玲等在对 $\text{Ti}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_{1.67}\text{Se}_2$ 单晶

样品进行的高压电阻测量中发现,这类超导体的超导转变温度(T_c)在压力小于 10 GPa 时随着压力的升高而逐渐降低,直至消失(图 2(a));而当压力高于 10 GPa,系统出乎意料地进入了一个新的超导态(图 2(b)). 高压原位交流磁化率测量结果进一步确认了 $\text{Ti}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_{1.67}\text{Se}_2$ 在压力下存在两个超导相(图 2(c)和图 2(d)).

在对 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$ 和 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.78}\text{Se}_2$ 单晶样品的高压研究中也得到了类似的结果. 将由 $\text{Ti}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_{1.67}\text{Se}_2$, $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$ 和 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.78}\text{Se}_2$ 单晶样品中

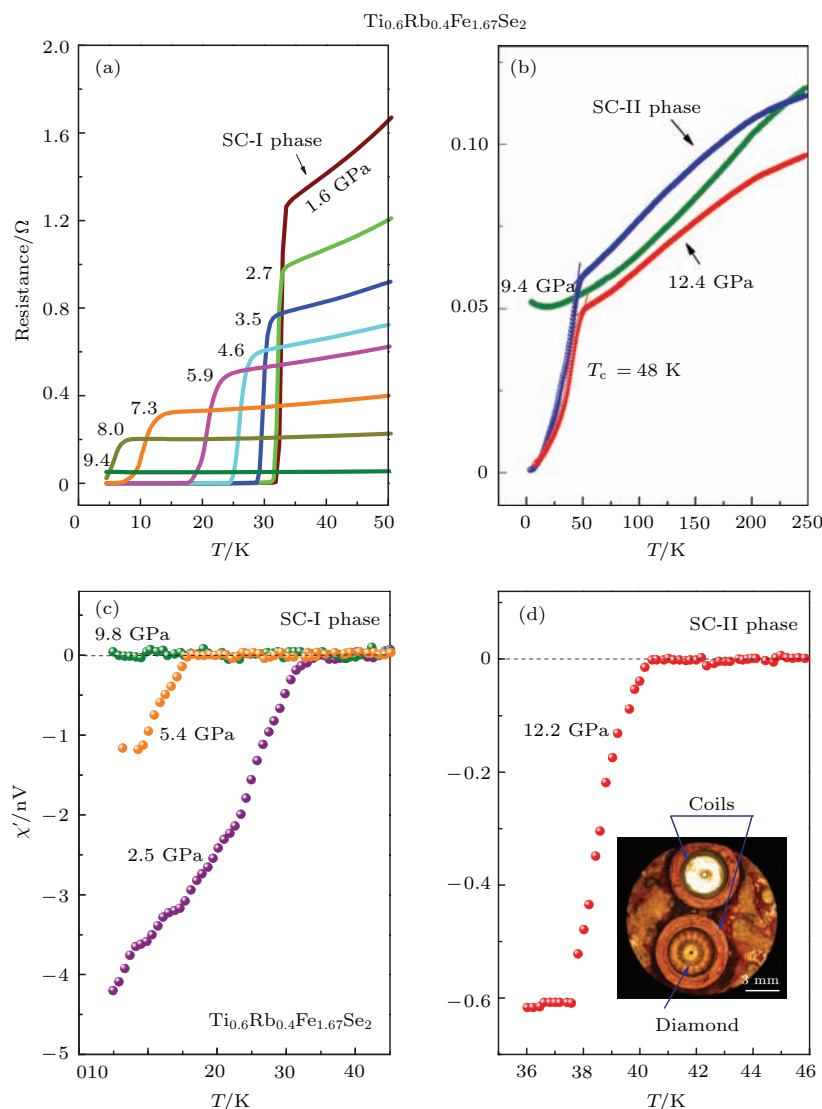


图2 (a) 不同压力下第一个超导相(SC-I)的电阻-温度曲线; (b) 更高压力下的电阻-温度曲线呈现的新超导相(SC-II); (c) SC-I相区域的交流磁化率实部随温度变化曲线; (d) 12.2 GPa 压力下即 SC-II 相区域的交流磁化率实部-温度曲线, 其中, 插图为用于高压交流磁化率测量的微小线圈在高压核中的布置

Fig. 2. (a) Resistance-temperature curves in the ambient superconducting phase (SC-I) up to 9.4 GPa; (b) electrical resistance curves for the same single crystal at higher pressures, where a new superconducting state emerges; (c) superconducting transitions observed in the real susceptibility component of the sample at pressures in SC-I; (d) the real component of the susceptibility versus temperature for the crystal in SC-II at a pressure of 12.2 GPa. The inset shows the set-up of alternating-current susceptibility measurements in a diamond-anvil cell with a signal coil around the diamond anvils and a compensating coil.

所得到的不同压力下的 T_c 总结到一个相图中(如图3所示),可见在本研究的压力范围内存在两个完全独立的超导区域: 初始的常压超导相(超导I相)和由压力诱导的超导相(超导II相). 在超导I相区域, T_c 随着压力的增大而被连续抑制, 在临界压力点(在9.2—9.8 GPa 范围内) T_c 消失. 在更高的压力下超导II相出现. 从图中看出, 超导II相的 T_c 高于超导I相的 T_c 的最大值. $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 中由压力导致的 T_c 最高达到48.7 K, $Ti_{0.6}Rb_{0.4}Fe_{1.67}Se_2$ 的 T_c 最高达到48 K, 这是已有报道的块体铁硒基超导体的最高 T_c 值[29].

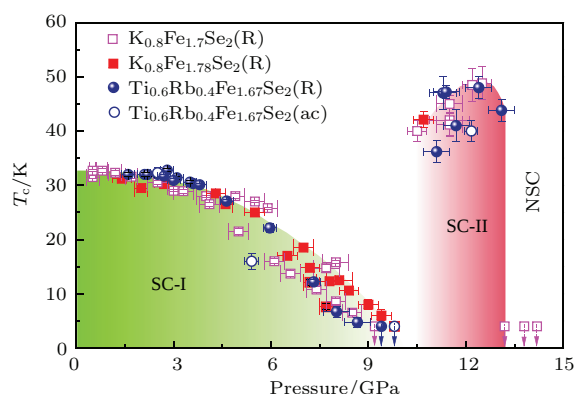


图3 铁硒基超导体 $Ti_{0.6}Rb_{0.4}Fe_{1.67}Se_2$, $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 和 $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$ 的压力-温度相图. 图中展示了两个超导相的超导转变温度对压力的依赖关系. 所有的样品在压力下均呈现两个分离的超导相区域 (SC-I 相和 SC-II 相). NSC 代表非超导相区域

Fig. 3. Pressure dependence of the T_c for $Ti_{0.6}Rb_{0.4}Fe_{1.67}Se_2$, $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ and $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$. All samples show two superconducting regions (SC-I and SC-II) separated by a critical pressure point at around 10 GPa. NSC, the non-superconducting region.

3 压力驱动量子临界相变

对于很多强关联电子体系, 如铜氧化物[26,28,30,31]、重费米子[25,32]、有机超导体[27,33]及铁砷化合物等[34–36], 通常认为其超导电性与量子临界转变有着非常密切的关系. 郭静等[37]对铁硒基超导体 $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 进行了高压下的电阻测量, 发现这类超导体电阻曲线上的“驼峰”(其最大电阻值对应的温度为 T_H)随着压力的升高被不断抑制(图4(a)), 同时超导转变温度 T_c 也随着压力的升高持续下降(图4(b)). 有趣的是在电阻曲线上的驼峰被完全抑制的压力下, 其 T_c 也同时消失. 这一结果表明这两种现象之间可能存在内在的联系.

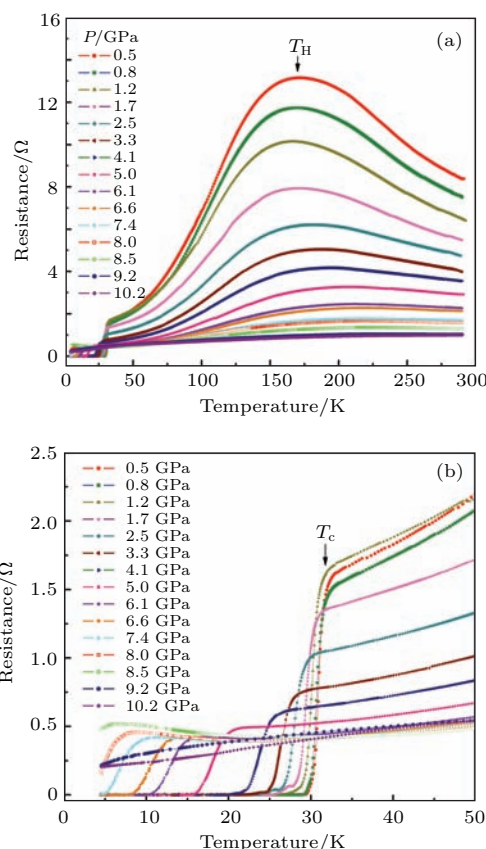


图4 $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 单晶样品在不同压力下的电阻-温度曲线. (a) T_H 为驼峰出现的温度, 呈现了系统从高温非金属行为向低温金属行为的转变; (b) T_c 代表超导转变温度. Fig. 4. Temperature dependence of the electrical resistance of a $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ single crystal measured at different pressures. The arrow in (a) shows the transition temperature T_H of the resistance hump crossing from its high-temperature semiconducting behavior to low-temperature metallic behavior. The arrow in (b) denotes the superconducting transition temperature T_c .

为了进一步研究所观察到的这一物理现象, 对正常态电阻曲线低于 T_H 的部分用公式 $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$ 进行了拟合, 并对样品进行了高压同步辐射 X 射线衍射测量(如图5所示). 结果表明对于 $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 和 $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$ 两种超导体, 其 α 值随着压力的增大而下降, 在 T_c 消失的压力点 ~10 GPa, $\alpha = 1$ (图5(a)). 电阻率对压力的这种响应行为表明: 该体系在压力的驱动下产生了从费米液体行为向非费米液体行为的转变, 同时也相应的从超导态转变为非超导态. 高压原位 XRD 实验结果表明, 在临界压力点处, 代表铁缺位的超晶格峰消失(图5(b), 图5(c)), 揭示了样品在临界压力点以上寄居于超晶格的反铁磁已不存在了, 即经历了从反铁磁态向顺磁态的转变. 这些实验结果说明该体系在9.2—10.3 GPa 的压力范围内出现了压力驱

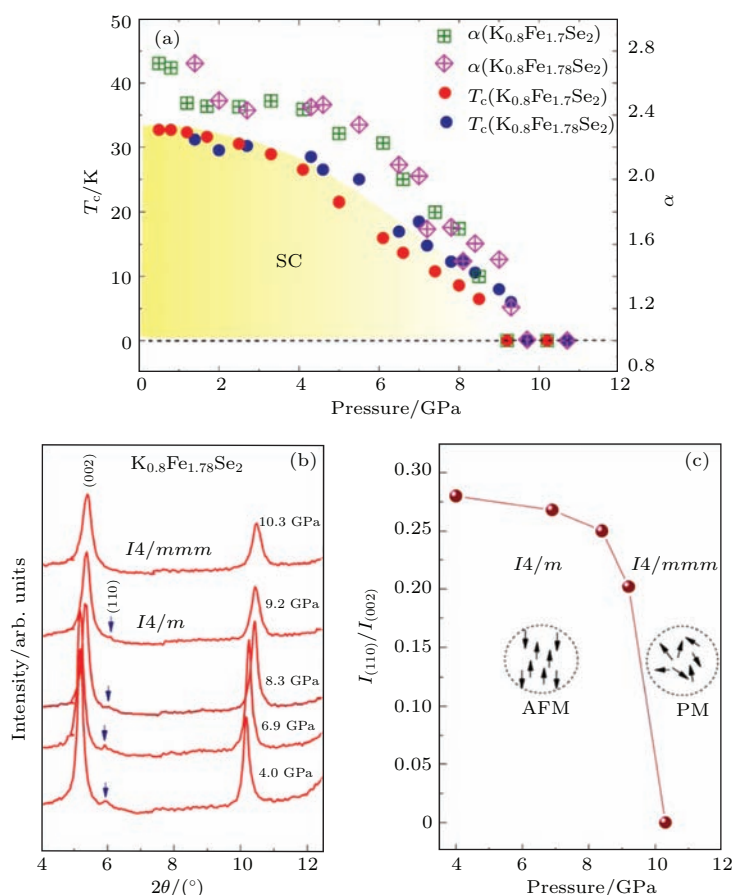


图5 (a) $K_{0.8}Fe_xSe_2$ ($x = 1.7, 1.78$) 单晶样品的 T_c 和 α 值随压力的变化; (b) $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$ 在压力下的 XRD 图谱; (c) $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$ 样品中代表 Fe 缺位有序结构的超晶格峰强度随压力的变化

Fig. 5. (a) Pressure dependence of the superconducting transition temperature T_c and power α obtained from fits with $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$ for $K_{0.8}Fe_xSe_2$ ($x = 1.7$ and 1.78) single crystals; (b) the X-ray diffraction patterns of $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$; (c) intensity of the superstructure peak (110) of Fe vacancies as a function of pressure.

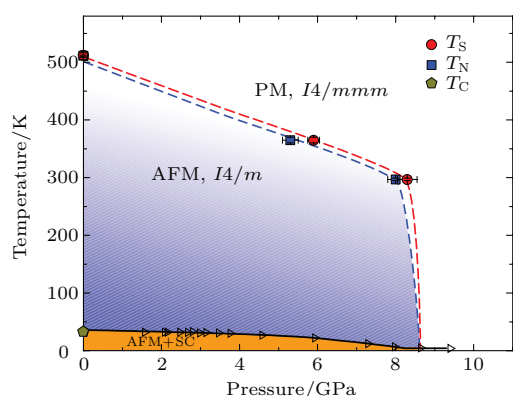


图6 铁硒基超导体 $(Tl,Rb)_2Fe_4Se_5$ 的压力温度相图^[38]. 红色圆点代表向 Fe 缺位有序转变的温度, 蓝色方格代表 AFM 转变温度. 棕色五角形为磁测量得到的常压下的超导转变温度. 三角形代表该样品高压下的 T_c , 该数据引自参考文献^[29]

Fig. 6. Pressure-temperature phase diagram of $(Tl,Rb)_2Fe_4Se_5$ ^[38]. Red circles denote the transition to the $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ vacancy order of Fe ions, and blue squares denote the block AFM order. The brown pentagon from the magnetization measurement denotes the superconducting transition at $P = 0$. T_c at high pressure, which is adopted from Ref. [29].

动的量子临界转变. 低于量子临界压力点, 样品处于反铁磁与超导态的共存, 并在常压下表现出费米液体行为. 高于量子临界压力点, 样品处于顺磁态, 具有非费米液体行为. 由此, 揭示出在量子相变点附近所观察到的压力诱导的超导再进入现象很可能是由这一量子临界转变所驱动的. 叶峰等^[38]近期的高压中子衍射实验结果表明 $(Tl,Rb)_2Fe_4Se_5$ 超导体在大约 9 GPa 的压力以下, 其超导电性与反铁磁相共存, 而当压力升高到 9 GPa 以上, 其超导电性与反铁磁相同时消失(图 6), 这与上述高压输运获得的实验结果是一致的, 同时也支持了在 9 GPa 以上存在量子相变的实验发现.

4 压力研究揭示的 245 绝缘相对超导电性的作用

由于铁硒基超导体微观结构中的相分离, 其 245

绝缘相对产生超导电性的作用是这类超导体超导机理研究的核心问题. 虽然在纯的245绝缘相中掺杂适量的铁能够导致其超导 [3,39], 但同时也不可避免的产生了相分离. 因此, 采用化学掺杂的方法来

研究245绝缘相在实现超导电性中的作用, 由于引入的化学和结构组成的复杂性, 使其非常不易实现. 而压力作为一种“非化学”的调控手段, 可以为回答这些问题提供一些重要的实验依据.

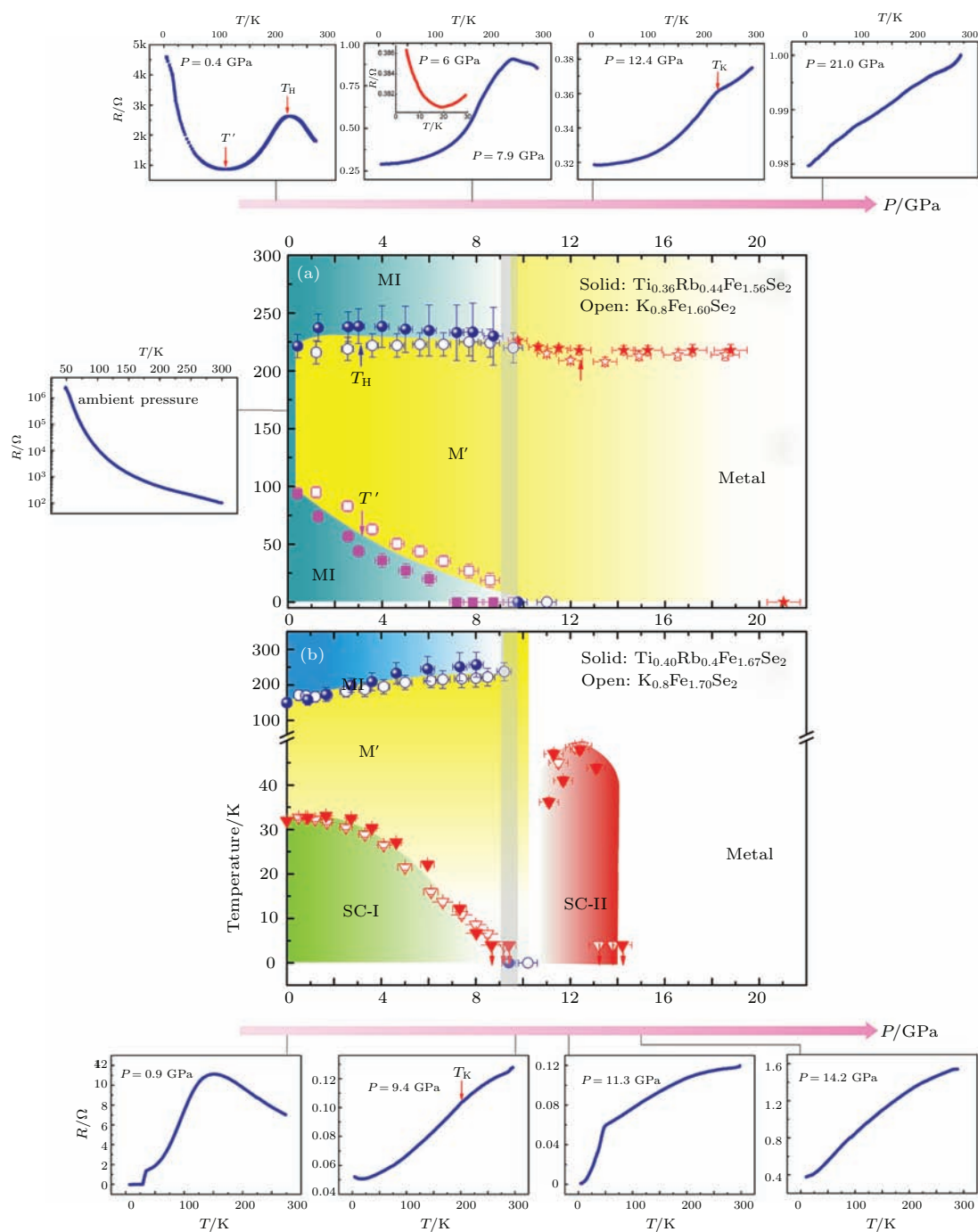


图7 (a) $\text{Ti}_{0.36}\text{Rb}_{0.44}\text{Fe}_{1.56}\text{Se}_2$ 和 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.60}\text{Se}_2$ 绝缘体样品的压力-温度相图; (b) $\text{Ti}_{0.40}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_{1.67}\text{Se}_2$ 和 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.70}\text{Se}_2$ 超导样品的压力-温度相图, 呈现了两个超导区间 (SC-I 和 SC-II). 其中, 代表电阻曲线上驼峰温度的实心点引自文献 [37]. 代表 T_c 的空心三角引自文献 [29], 灰色宽线表示铁缺陷有序被完全抑制的压力

Fig. 7. (a) The pressure-temperature phase diagram for the pure insulating 245 phase with compositions of $\text{Ti}_{0.36}\text{Rb}_{0.44}\text{Fe}_{1.56}\text{Se}_2$ and $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.60}\text{Se}_2$; (b) pressure-temperature phase diagram obtained from resistance measurements for the superconducting biphasic samples with composition of $\text{Ti}_{0.40}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_{1.67}\text{Se}_2$ and $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.70}\text{Se}_2$, which shows two superconducting regions (SC-I and SC-II) at low temperature. The circle represents hump temperature adopted from Ref. [37]. The triangle represents T_c (adopted from Ref. [29]). The gray region marks the pressure at which the vacancy order is fully suppressed.

高佩雯等^[40]分别对纯245绝缘相和超导相样品进行了电阻测量,并研究了其结构和输运性能在压力下的演化过程.发现纯的245绝缘相在0—21 GPa的压力下没有超导迹象.但是发现,在很小的压力下245相在225 K附近经历了从Mott绝缘态到中间态(M')的转变,如图7(a)所示.在0.4—8 GPa的压力范围内,随着温度的降低,电阻曲线在低温端重新升高,说明在此温度区间发生了绝缘相(MI)再进入现象,绝缘相再进入的温度 T' 随着压力的升高向低温方向移动.说明在不同的压力和温度环境下样品中的MI相和M'相处于动态的竞争.

为了与铁硒基超导体进行对比研究,在图7(b)中给出了相应的铁硒基超导体(具有两相共存结构)的温度-压力相图.可以看到,虽然二者在常压下的物理性质迥异,但是无论是纯的245绝缘相样品,还是超导样品,M'态在相当大的压力范围内都是存在的,并且主导了其中段温区的电阻行为.同时,可以看到超导样品中的超导(SC-I)相和纯的245绝缘样品中的MI态存在压力区间重叠.在~8 GPa时,MI相被M'相完全取代,其对应的超导样品中的SC-I相消失,这表明SC-I相和绝缘的245相是共存的.在高达21 GPa的压力范围内在纯的245绝缘相中未观测到超导电性,说明纯的245绝缘相不是SC-II相的母相.

从微观物理角度来看,在铁硒基超导体中,特定压力范围内电阻-温度曲线上的驼峰和拐点特征以及铁缺位的有序度由高到无序的演化反映了体系中的巡游电子和局域电子的共存与竞争,这一现象可以用Mott相的轨道选择(Orbital Selected Mott Phase)来解释^[41–45],理论计算支持了这种观点^[40].

5 化学负压力对超导电性的影响

如前所述,在对 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Tl/Rb}$)的研究中发现其 T_c 在压力下逐渐被抑制^[29,37]. Ying等^[46]在对 $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 的研究中也发现对于最佳掺杂的样品,其 T_c 随压力升高而下降,对于 $\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$,其 T_c 则随压力的升高经缓慢的上升后下降.雷和畅等^[47]研究了利用同价态具有小半径的S代替Se产生的化学正压力实现对 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的超导性质的影响,发现其 T_c 随着S掺杂量的升

高而下降,直至消失.这表明无论是物理压力和化学压力对该类超导体的常压超导电性都是有抑制作用的.为了探索实现更高的 T_c ,谷大春等^[48]通过利用具有大离子半径的同价态Te替代Se在 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$ 单晶样品中产生化学负压力,尝试以此来增加该超导体的超导临界转变温度.如图8所示,随着Te含量的增加,化学负压力升高,但其超导转变温度是下降的.在Te掺杂的 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$ 系列单晶中,超导电性对于负压力的响应和S掺杂的 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 以及高压下对 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$ 的研究中超导电性对于外部压力的响应是相似的^[37,47].图8给出了S掺杂和Te掺杂的样品中 T_c 与晶胞体积随压力的变化关系.发现,无论是正压力还是负压力都是抑制超导电性的,而没有施加压力的超导样品的结构是具有最佳超导电性的.

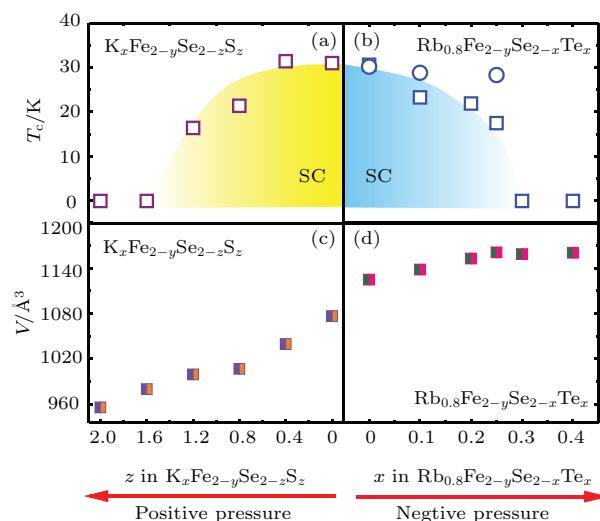


图8 (a)和(c) $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 中 T_c 和晶胞体积随S掺杂的变化,数据引自文献^[47]. (b)和(d)是 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$ 系列单晶样品中 T_c 和晶胞体积随Te掺杂的变化.其中图(b)中方格子点表示的 T_c 是电阻曲线中电阻为零时的温度,圆形点表示的 T_c 是磁化率测量曲线中出现抗磁性的温度

Fig. 8. (a) and (c) The T_c and volume as a function of sulfur (S) concentration in $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$, data in (a) and (c) are adopted from Ref. ^[47]. (b) and (d) T_c and volume as a function of Te concentration in $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$. The squares in (b) represent the T_c determined by resistance measurements, and the circles represent the T_c determined by dc susceptibility measurements. Here, the T_c (square) is defined by the temperature where the resistance equals to zero, and the T_c (circle) is defined by the temperature where the sample is diamagnetic.

之前的研究表明铁磷族超导体的超导电性对晶格畸变非常敏感^[49]. 晶格畸变包括As-Fe-As角^[50]和阴离子高度等^[51]特征参数的变化, 这些都是可以通过化学和物理压力来调节的^[47,52]. 为了研究晶格畸变对于 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$ 超导电性的影响, 对所测得的XRD数据精修得到了其阴离子高度. 并将其 T_c 对阴离子高度的依赖关系添加到铁磷族超导体的 T_c 随阴离子高度变化的经验

图中(图9), 同时将未掺杂的 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, (Tl,K) $\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 以及S和Te掺杂的 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的相关数据也放在该图中^[1,3,47,53,54]. 可以看出, 对于245超导体, 其阴离子高度与 T_c 的关系并不遵循铁磷族超导体的规律^[51]. 245超导体的最佳阴离子高度值较铁磷族超导体(1.38 Å)的大, 为1.45 Å. 这也表明这类超导体是一个既不同于铁磷族超导体, 也不同于FeSe超导体的新超导家族.

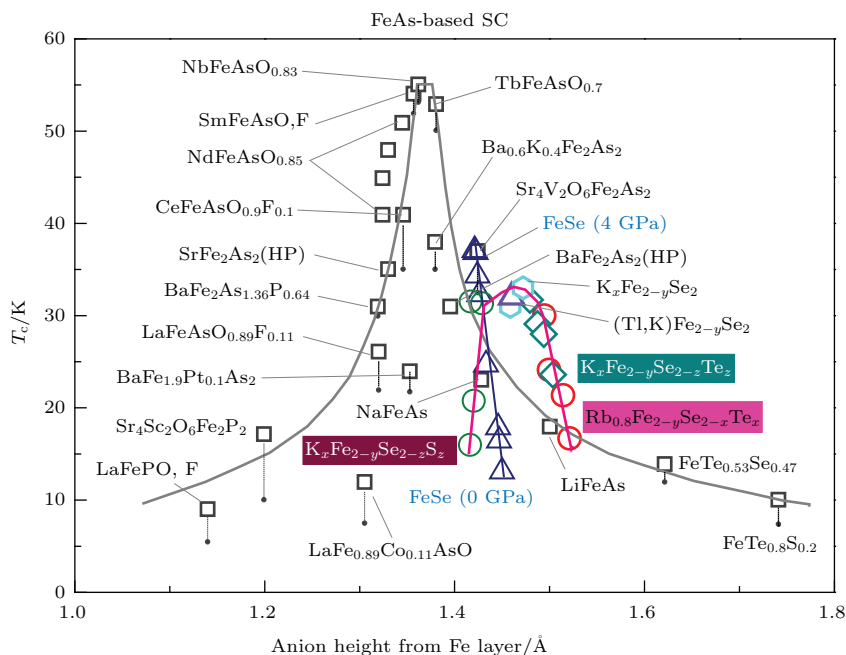


图9 铁磷族及铁硒基超导体中超导转变温度随阴离子高度的变化

Fig. 9. Anion height dependence of T_c for the typical iron pnictide and alkaline iron selenide superconductors.

6 化学掺杂与物理压力的双重调控效应及超晶格与磁性的关系

如前所述, 在 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Tl/Rb}$) 超导体的高压研究中发现了压力诱导的二次超导相, 并且揭示了二次超导相的出现很可能与压力诱导的量子相变相关^[29,37]. 但究竟二次超导相和常压超导相之间存在什么关系, 以及反铁磁序或是Fe缺位超晶格在其中所起的作用是值得深入研究的问题.

谷大春等^[55]通过对 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 样品进行物理压力和化学掺杂的双重调控, 研究了二次超导相在化学掺杂影响下的变化, 以及通过高压X射线衍射研究在此过程中Fe缺位超晶格所起的作用. 图10为温度-掺杂-压力的三维电子相图. 可以看

出, 在压力作用下无Te掺杂的 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 超导体如同其他 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 超导材料一样, 在常压超导相(SC-I)消失之后, 出现压力诱导的二次超导相(SC-II). 对经Te化学掺杂($x = 0.19, 0.28$)的样品, 其常压超导相同样会不断被抑制, 而且在压力下同样出现了二次超导相, 表现出完全与非掺杂样品类似的行为. 此外, 不同Te掺杂样品的二次超导相出现的压力范围基本没有变化. 说明245铁硒基超导体的压致二次超导行为对这类超导体是具有共性的. 当Te掺杂达到 $x = 0.4$ 时, 常压超导相和二次超导相同时消失. 这表明一次超导相和二次超导相之间可能存在内在的关联性.

图11给出了 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$ 系列样品原位高压XRD图谱, 结果显示体系中代表铁有序缺位的超晶格峰在压力下具有相似的变化规律, 对于掺杂量为 $x = 0.4$ 的不超导的样品其超晶格峰也是

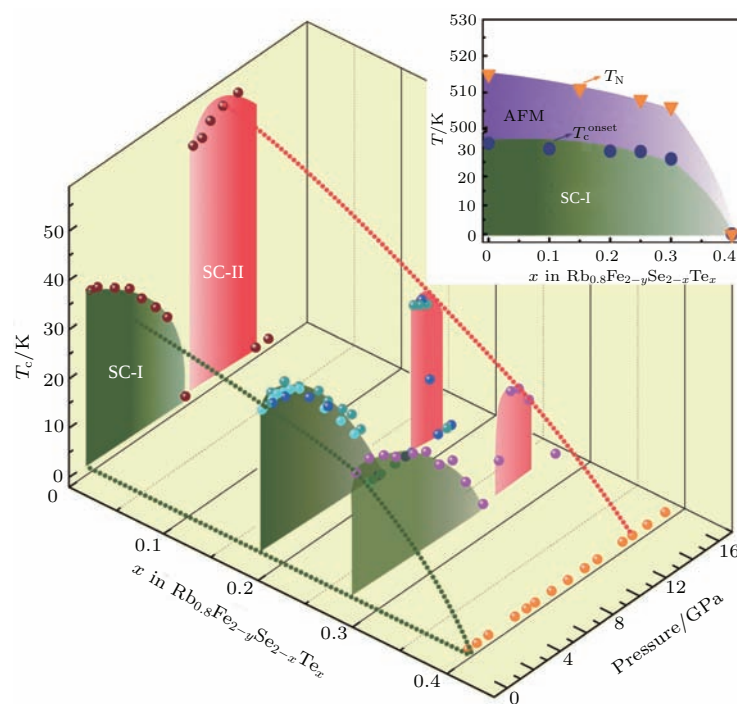


图10 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$ 单晶的温度-掺杂-压力三维相图。Te 掺杂抑制了常压超导相和二次超导相，当掺杂达到 0.4 时，常压超导相和二次超导相同时消失，表明常压超导相和二次超导相之间存在内在的联系。其中插图引自文献 [48]，表明在常压下，Te 掺杂对于体系超导电性和反铁磁的影响

Fig. 10. Temperature-doping-pressure phase diagram of Rb-245 superconductors. Te doping suppresses the superconductivity of SC-I and SC-II phases. As the doping level reaches 0.4, SC-I and SC-II disappear together in the pressure range investigated, demonstrating an intrinsic connection between the two superconducting phases. The data of upper right panel is taken from Ref. [48].

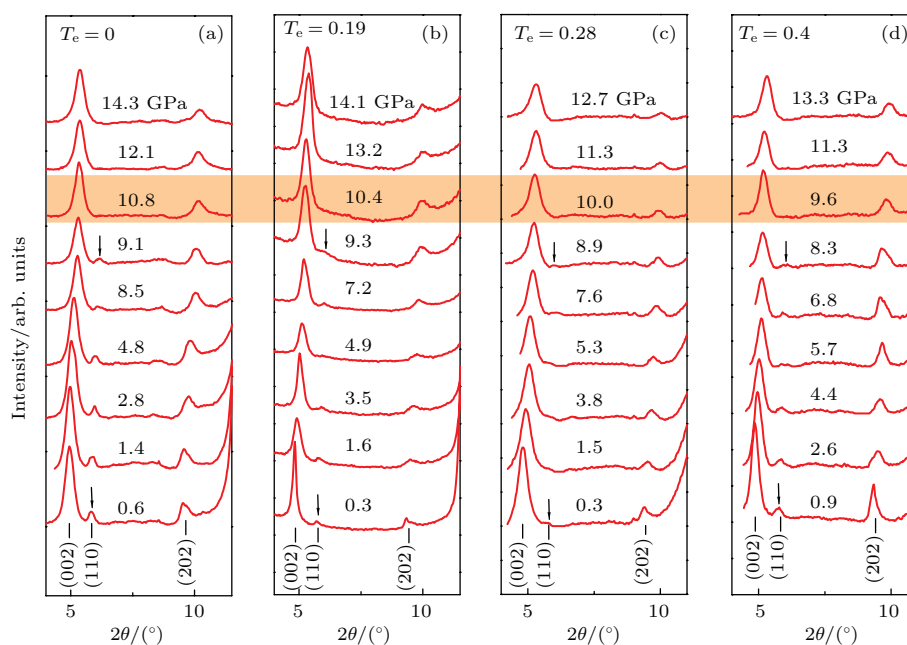


图11 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$ ($x = 0, 0.19, 0.28, 0.4$) 系列样品高压 X 射线衍射图谱，表明代表 Fe 的 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 超晶格结构峰 (110) 在 ~ 10 GPa 以下存在于所有研究的样品中

Fig. 11. X-ray powder diffraction patterns of $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$ ($x = 0, 0.19, 0.28$ and 0.4) samples at various pressures. The peak (110) resulted from superlattice structure of $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ arrangement of ordered Fe vacancies exists below ~ 10 GPa for all samples.

会被压力逐渐抑制,并在9 GPa左右超晶格峰消失. 高压XRD的实验结果揭示出:化学掺杂可以破坏反铁磁长程序,而无法彻底破坏Fe缺位的超晶格;而物理压力是通过摧毁Fe缺位超晶格来破坏其反铁磁序. 结合上述对 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$ 的常压研究结果^[48],可知一次超导相与245超晶格相所确定的反铁磁相密切相关(如图10插图所示),而二次超导相是由反铁磁被抑制后所产生的反铁磁的量子涨落驱动的. 可见,常压下超晶格及反铁磁的存在是常压超导相和高压超导相存在的必要条件^[55].

7 结束语

本文介绍的系列实验结果表明 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 超导体在高压下表现出了丰富的物理现象,已发表的高压实验发现的主要物理现象和揭示的相关物理问题包括:

1) 首次在高温超导体中发现了压力导致的二次超导现象,其超导转变温度高达48.7 K,是该类245超导体的最高超导转变温度.

2) 245超晶格相是反铁磁相的寄居处,无论由掺杂产生的化学正压力或负压力都会降低该类超导体的超导转变温度,其原因在于破坏了超晶格的完美度,进而抑制了反铁磁对超导电性的有利作用;在外部压力下,如超晶格被彻底破坏,则反铁磁序不复存在,但掺杂Te可彻底破坏反铁磁序而保留超晶格结构.

3) 常压下超导相的超导机理可能与245相中铁3d电子的轨道选择有关,而产生二次超导的可能机理是量子相变;相应的,常压下的超导电性取决于245超晶格相的完美度和由其所确定的反铁磁性,压致超导相的超导电性是由反铁磁长程序被抑制后产生的反铁磁量子涨落所驱动的. 可见,常压下该类超导体绝缘相的超晶格及相应的反铁磁的存在是常压超导电性和高压超导电性存在的必要条件.

4) 245铁硒基超导体在常压存在的反铁磁相与超导相的共存和高压下呈现的由反铁磁费米液体到顺磁非费米液体的量子相变为更深入、全面的理解非常规超导体的磁性与其超导电性的关系提供了新的实验范例和研究内容,同时,也为探索新的具有相分离结构的高温超导材料提供了值得进一步探讨的研究思路.

感谢赵忠贤院士,毛河光院士,向涛院士,陈晓嘉教授,陈小龙研究员,方明虎教授,吴奇研究员,陈根富研究员,戴希研究员,方忠研究员,李建奇研究员,鲍威教授,董晓莉研究员,戴建辉教授,黄清镇教授,俞榕教授,斯其苗教授,杨科研究员,李爱国研究员,蒋升研究员,刘景研究员,李延春研究员,李晓东研究员等在与本综述相关的研究中做出的贡献和给予的帮助.

参考文献

- [1] Guo J G, Jin S F, Wang G, Wang S C, Zhu K X, Zhou T T, He M, Chen X L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 180520
- [2] Wang A F, Ying J J, Yan Y J, Liu R H, Luo X G, Li Z Y, Wang X F, Zhang M, Ye G J, Cheng P, Xiang Z J, Chen X H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 060512
- [3] Fang M H, Wang H D, Dong C H, Li Z J, Feng C M, Chen J, Yuan H Q 2011 *EPL* **94** 27009
- [4] Wang H D, Dong C H, Li Z J, Mao Q H, Zhu S S, Feng C M, Yuan H Q, Fang M H 2011 *EPL* **93** 47004
- [5] Cao C, Dai J H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 193104
- [6] Yan X W, Gao M, Lu Z Y, Xiang T 2011 *Phys. Rev. B* **83** 233205
- [7] Ricci A, Poccia N, Campi G, Joseph B, Arrighetti G, Barba L, Reynolds M, Burghammer M, Takeya H, Mizuguchi Y, Takano Y, Colapietro M, Saini N L, Bianconi A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 060511
- [8] Wang Z, Song Y J, Shi H L, Wang Z W, Chen Z, Tian H F, Chen G F, Guo J G, Yang H X, Li J Q 2011 *Phys. Rev. B* **83** 140505
- [9] Chen F, Xu M, Ge Q Q, Zhang Y, Ye Z R, Yang L X, Jiang J, Xie B P, Che R C, Zhang M, Wang A F, Chen X H, Shen D W, Hu J P, Feng D L 2011 *Phys. Rev. X* **1** 021020
- [10] Wang C N, Marsik P, Schuster R, Dubroka A, Rössle M, Niedermayer Ch, Varma G D, Wang A F, Chen X H, Wolf T, Bernhard C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 214503
- [11] Yuan R. H, Dong T, Song Y J, Zheng P, Chen G F, Hu J P, Li J Q, Wang N L 2012 *Sci. Rep.* **2** 221
- [12] Li W, Ding H, Li Z, Deng P, Chang K, He K, Ji S H, Wang L L, Ma X C, Hu J P, Chen X, Xue Q K 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 057003
- [13] Ding X X, Fang D L, Wang Z Y, Yang H, Liu J Z, Deng Q, Ma G B, Meng C, Hu Y H, Wen H H 2013 *Nat. Commun.* **4** 1897
- [14] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [15] Ren Z A, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X L, Li Z C, Che G C, Dong X L, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2215
- [16] Mazin I I 2010 *Nature* **464** 183
- [17] Ni N, Thaler A, Yan J Q, Kracher A, Colombier E, Bud'ko S L, Canfield P C 2010 *Phys. Rev. B* **82** 024519
- [18] Dai P C, Hu J P, Dagotto E 2012 *Nat. Phys.* **8** 709
- [19] Sefat A S 2011 *Rep. Prog. Phys.* **74** 124502

- [20] Ye F, Chi S, Bao W, Wang X F, Ying J J, Chen X H, Wang H D, Dong C H, Fang M H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 137003
- [21] Bao W, Huang Q Z, Chen G F, Green M A, Wang D M, He J B, Qiu Y M 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 086104
- [22] Mazin I I 2011 *Physics* **4** 26
- [23] Bao W 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 023201
- [24] Bao W 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087405
- [25] Yuan H Q, Grosche F M, Deppe M, Geibel C, Sparn G, Steglich F 2003 *Science* **302** 2104
- [26] Chen X J, Struzhkin V V, Yu Y, Goncharov A F, Lin C T, Mao H K, Hemley R J 2010 *Nature* **466** 950
- [27] Uji S, Shinagawa H, Terashima T, Yakabe T, Terai Y, Tokumoto M, Kobayashi A, Tanaka H, Kobayashi H 2001 *Nature* **410** 908
- [28] Jin K, Butch N P, Kirshenbaum K, Paglione J, Greene R L 2011 *Nature* **476** 73
- [29] Sun LL, Chen X J, Guo J, Gao P W, Huang Q Z, Wang H D, Fang M H, Chen X L, Chen G F, Wu Q, Zhang C, Gu D C, Dong X L, Wang L, Yang K, Li A G, Dai X, Mao H K, Zhao Z X 2012 *Nature* **483** 67
- [30] Valla T, Fedorov A V, Johnson P D, Wells B O, Hulbert S L, Li Q, Gu G D, Koshizuka N 1999 *Science* **285** 2110
- [31] van der Marel D, Molegraaf H J A, Zaanen J, Nussinov Z, Carbone F, Damascelli A, Eisaki H, Greven M, Kes P H, Li M 2003 *Nature* **425** 271
- [32] Mathur N D, Grosche F M, Julian S R, Walker I R, Freye D M, Haselwimmer R K W, Lonzarich G G 1998 *Nature* **394** 39
- [33] Okuhata T, Nagai T, Taniguchi H, Satoh K, Hedo M, Uwatoko Y 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 188
- [34] Nakai Y, Iye T, Kitagawa S, Ishida K, Ikeda H, Kasahara S, Shishido H, Shibauchi T, Matsuda Y, Terashima T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 107003
- [35] Dai J H, Si Q, Zhu J X, Abrahams E 2009 *PNAS* **106** 4118
- [36] Dong J K, Zhou S Y, Guan T Y, Zhang H, Dai Y F, Qiu X, Wang X F, He Y, Chen X H, Li S Y 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 087005
- [37] Guo J, Chen X J, Dai J H, Zhang C, Guo J G, Chen X L, Wu Q, Gu D C, Gao P W, Yang L H, Yang K, Dai X, Mao H K, Sun L L, Zhao Z X 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 197001
- [38] Ye F, Bao W, Chi S X, Antonio M dos S, Jamie J M, Fang M H, Wang H D, Mao Q H, Wang J C, Liu J J, Sheng J M 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 127401
- [39] Yan Y J, Zhang M, Wang A F, Ying J J, Li Z Y, Qin W, Luo X G, Li J Q, Hu J P, Chen X H 2012 *Sci. Rep.* **2** 212
- [40] Gao P W, Yu R, Sun L L, Wang H D, Wang Z, Wu Q, Fang M H, Chen G F, Guo J, Zhang C, Gu D C, Tian H F, Li J Q, Liu J, Li Y C, Li X D, Jiang S, Yang K, Li A G, Si Q, Zhao Z X 2014 *Phys. Rev. B* **89** 094514
- [41] Yu R, Si Q 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 146402
- [42] Yi M, Lu D H, Yu R, Riggs S C, Chu J H, Lv B, Liu Z K, Lu M, Cui Y T, Hashimoto M, Mo S K, Hussain Z, Chu C W, Fisher I R, Si Q, Shen Z X 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 067003
- [43] Anisimov V I, Nekrasov I A, Kondakov D E, Rice T M, Sigrist M. 2002 *Eur. Phys. J. B* **25** 191
- [44] Neupane M, Richard P, Pan Z H, Xu Y M, Jin R, Mandrus D, Dai X, Fang Z, Wang Z, Ding H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 097001
- [45] de'Medici L, Hassan S R, Capone M, Dai X 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 126401
- [46] Ying J J, Wang X F, Luo X G, Li Z Y, Yan Y J, Zhang M, Wang A F, Cheng P, Ye G J, Xiang Z J, Liu R H, Chen X H 2011 *New J. Phys.* **13** 033008
- [47] Lei H C, Abeykoon M, Bozin E S, Wang K F, Warren J B, Petrovic C 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 137002
- [48] Gu D C, Sun L L, Wu Q, Zhang C, Guo J, Gao P W, Wu Y, Dong X L, Dai X, Zhao Z X 2012 *Phys. Rev. B* **85** 174523
- [49] Zhao J, Huang Q, de la Cruz C, Li S L, Lynn J W, Chen Y, Green M A, Chen G F, Li G, Li Z, Luo J L, Wang N L, Dai P C 2008 *Nat. Mater.* **7** 953
- [50] Lee C H, Iyo A, Eisaki H, Kito H, Fernandez-Diaz M T, Ito T, Kihou K, Matsuhata H, Braden M, Yamada K 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 083704
- [51] Mizuguchi Y, Hara Y, Deguchi K, Tsuda S, Yamaguchi T, Takeda K, Kotegawa H, Tou H, Takano Y 2010 *Supercond. Sci. Technol.* **23** 054013
- [52] Yeh K W, Huang T W, Huang Y L, Chen T K, Hsu F C, Wu P M, Lee Y C, Chu Y Y, Chen C L, Luo J Y, Yan D C, Wu M K 2008 *EPL* **84** 37002
- [53] Mizuguchi Y, Takeya H, Kawasaki Y, Ozaki T, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 042511
- [54] Liu W P, Li M T, Lin C T 2014 *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** 2419
- [55] Gu D C, Wu Q, Zhou Y Z, Gao P W, Guo J, Zhang C, Zhang S, Jiang S, Yang K, Li A G, Sun L L, Zhao Z X 2015 *New J. Phys.* **17** 073021

SPECIAL ISSUE—Progress in research of superconductivity and correlated systems

Phenomena and findings in pressurized alkaline iron selenide superconductors^{*}

Guo Jing Sun Li-Ling[†]

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

(Received 12 October 2015; revised manuscript received 23 October 2015)

Abstract

In the frontiers of condensed matter physics, pressure is widely adopted as an independent control parameter for tuning states of matters and plays an important role in finding new phenomena and corresponding physics, as well as in testing the relevant theories. Remarkably, a great deal of success has been achieved in searching for new superconductors and uncovering the microphysics for known superconductors. In this brief review, we attempt to describe the progress in high pressure studies of alkaline selenide superconductors $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl/Rb}$).

The high-pressure studies of $\text{Tl}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_{1.67}\text{Se}_2$, $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$ and $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.78}\text{Se}_2$ superconductors show that after the ambient-pressure superconducting phase is completely suppressed under about 9 GPa, the reemergence of a pressure-induced superconductivity with a maximum T_c of 48.7 K is observed at ~ 11 GPa, which is the highest T_c in this kind of superconductor. The systematic investigations on transport and structural properties for $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_y\text{Se}_2$ ($y = 1.7$ and 1.78) reveal that a pressure-induced quantum phase transition occurs at pressure between 9.2 GPa and 10.3 GPa, where the antiferromagnetic state with Fermi liquid behavior converts into the paramagnetic state with non-Fermi liquid behavior. Therefore, it is proposed that the observed reemergence of superconductivity at high pressure is probably driven by the quantum critical transition.

In addition, some intriguing puzzles on these superconductors and corresponding possible answers are also reviewed from the perspective of high-pressure studies, including the roles of the insulating magnetic phase in developing/stabilizing ambient-pressure and high-pressure superconducting phases and the significance of the pressure-induced antiferromagnetic fluctuation state for the emergency of superconductivity in the high-pressure superconducting phase.

Keywords: iron selenide superconductors, high pressure, quantum phase transition, antiferromagnetism

PACS: 74.70.Xa, 74.62.Fj

DOI: 10.7498/aps.64.217406

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91321207, 11427805) and the Strategic Priority Research Program (B) of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB07020300).

[†] Corresponding author. E-mail: llsun@iphy.ac.cn

K₂NiF₄ 型 Sr₂CrO₄ 的磁电性质研究

曹立朋 望贤成 刘青青 潘礼庆 顾长志 靳常青

Magnetic and electrical properties of K₂NiF₄-type Sr₂CrO₄

Cao Li-Peng Wang Xian-Cheng Liu Qing-Qing Pan Li-Qing Gu Chang-Zhi Jin Chang-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 217502 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217502

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217502>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

电子自旋共振研究 Bi_{0.2}Ca_{0.8}MnO₃ 纳米晶粒的电荷有序和自旋有序

Electron spin resonance study on charge ordering and spin ordering in nanocrystalline Bi_{0.2}Ca_{0.8}MnO₃

物理学报.2015, 64(18): 187501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187501>

钙钛矿锰氧化物 (La_{1-x}Gd_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x=0 0.025) 磁性和输运性质研究

Magnetic and transport properties of perovskite manganites (La_{1-x}Gd_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x=0 0.025) polycrystalline samples

物理学报.2015, 64(6): 067501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.067501>

(Fe_{1-x}Co_x)₃BO₅ 纳米棒磁性的研究

Magnetic properties of (Fe_{1-x}Co_x)₃BO₅ nanorods

物理学报.2015, 64(5): 057501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.057501>

双层钙钛矿 (La_{1-x}Gd_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x=0 0.05) 的相分离

Phase separation of bilayered perovskite manganite (La_{1-x}Gd_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x=0 0.05)

物理学报.2014, 63(15): 157501 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.157501>

钙钛矿锰氧化物 (La_{1-x}Eu_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x=0 0.15) 的磁性和电性研究

Magnetic and transport properties of layered perovskite manganites (La_{1-x}Eu_x)_{4/3}Sr_{5/3}Mn₂O₇ (x=0 0.15)

物理学报.2014, 63(14): 147503 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147503>

专题: 超导和关联体系研究进展

 K_2NiF_4 型 Sr_2CrO_4 的磁电性质研究曹立朋¹⁾²⁾ 望贤成²⁾ 刘青青²⁾ 潘礼庆³⁾ 顾长志²⁾ 靳常青^{2)†}

1) (北京科技大学数理学院物理系, 北京 100083)

2) (中国科学院物理研究所, 极端条件物理重点实验室, 北京 100190)

3) (三峡大学理学院, 磁电子与纳磁探测研究所, 宜昌 443002)

(2015年6月30日收到; 2015年7月27日收到修改稿)

以SrO和CrO₂为原料, 在高温高压的条件下直接反应生成纯相的 K_2NiF_4 结构的 Sr_2CrO_4 多晶样品. 结构用粉末X射线衍射及GSAS精修表征. 磁化率测试显示样品存在一个弱的反铁磁相变, 奈尔温度为 $T_N = 95$ K. 在奈尔温度以上, 磁化率随温度的变化遵循居里-外斯定律. 对样品进行了电阻测试, 结果显示了样品的绝缘特性.

关键词: K_2NiF_4 结构, 高压, Mott-Hubbard 绝缘体

PACS: 75.25.Dk, 75.47.Lx, 75.50.Ee

DOI: 10.7498/aps.64.217502

1 引言

K_2NiF_4 结构的钙钛矿化合物结构简单, 物性丰富, 引起了大家极大的兴趣, 也得到了广泛的研究. 例如 Sr_2RuO_4 超导体和以 La_2CuO_4 为母体相的铜基高温超导都属于该结构的化合物^[1-3]. 同构的 Sr_2VO_4 是反铁磁绝缘体, 并且与铜氧化物高温超导体母体相 La_2CuO_4 具有一定的相似性, 如 V^{4+} 离子只有一个3d电子, 而 Cu^{2+} 离子在3d轨道仅有一个空穴, V^{4+} 的电子位于简并的 d_{xz}/d_{yz} 轨道, 而 Cu^{2+} 的空穴位于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道. 基于上述相似性, 有计算认为在 Sr_2VO_4 的 c 轴方向施加单轴压力可以产生压力诱导的潜在超导体^[4,5]. 而有3d²电子构型(V^{3+})的 $LaSrVO_4$ 同样为 K_2NiF_4 结构, 可能是罕见的 t_{2g} 电子相关的自旋轨道液体^[6]. 但是对于一部分过渡金属氧化物却由于合成方面的困难导致对其研究并不充分. 含有 Cr^{4+} 离子八面体配位的化合物的合成需要高温高压的条件, 这限制了对该体系的研究, 甚至得出的部分结论是互相矛盾的. $SrCrO_3$ 是顺磁的简单立方钙钛矿, 近来的

一些研究认为部分样品在低温下会转变为反铁磁的四方结构, 导致两相共存^[7,8]. 对于其输运性质, 则有两种不同看法, 一种认为是金属性; 另一种则认为是绝缘性, 在压力诱导下会发生绝缘—金属转变^[8-11]. Sr_2CrO_4 有两个相: 高压相 α - Sr_2CrO_4 和常压相 β - Sr_2CrO_4 . 常压相是 Cr^{4+} 四面体配位结构, 在3.2 K以下显示反铁磁序^[12]. 前期尝试以SrO和CrO₂为原料合成高压相的 Sr_2CrO_4 , 但是没有得到纯相的样品^[13]. Matsuno等通过光学方法研究了脉冲激光沉积得到的单晶薄膜样品的电子结构, 结果显示 Sr_2CrO_4 是光学能隙为0.3 eV的Mott-Hubbard绝缘体^[14]. Baikie等报道了常压下合成的有部分杂相的 K_2NiF_4 结构的 Sr_2CrO_4 样品, 磁性测试没有发现磁相变, 居里-外斯定律给出外斯常数 $\theta = -376$ K, 有效磁矩 $3.12 \mu_B$, X射线光电子谱测试表明样品中Cr的氧化态为 Cr^{3+} 和 Cr^{5+} 的混合态^[15]. α - Sr_2CrO_4 也可以通过 β - Sr_2CrO_4 在合适的高温高压下转化得到, 产物对合成条件较为敏感. 得到的样品为反铁磁绝缘体, 奈尔温度 $T_N = 112$ K, 电阻测试拟合得到能隙约

* 国家自然科学基金重大研究计划项目(批准号: 91122035)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: Jin@iphy.ac.cn

1150 K, 另外在磁化率和比热测试中在 140 K 均出现一个机理尚不明确的转变^[16]. 采用广义梯度近似(GGA)和GGA+ U 的方法进行了第一性原理计算, 但是并不能给出正确的磁基态, 仅当 U 大于临界值的时候得到交错的面内反铁磁序^[17].

目前对 α - Sr_2CrO_4 的研究还没有得出统一的结论, 合成条件的不同可能导致样品的微观结构和物性的差异. 本文以SrO和 CrO_2 为原料, 在高温高压条件下直接合成了纯相的 α - Sr_2CrO_4 样品, 研究了样品的磁性与电输运性质.

2 实验

以SrO和 CrO_2 为原料, 按照化学配比称量的原料在充氩气的手套箱中充分混合均匀, 压成直径6 mm, 厚约2 mm的片, 外面包上金箔. 使用六面顶大压机, 在约5.5 GPa和1000 °C的条件下反应30 min, 剥开金箔, 即可得到纯相的 α - Sr_2CrO_4 样品. 对样品进行了室温粉末X射线衍射(XRD)测试, 粉末XRD数据使用GSAS软件做了精修. 磁性测试使用超导量子干涉仪的振动样品磁强计组件(SQUID-VSM). 块体样品电阻采用四引线法, 在物性测试系统(PPMS)上进行测试.

3 结果与讨论

粉末XRD与精修结果如图1所示, 其中黑色实线为测试结果, 红色空心圆为计算结果, 所有峰都可以指标化. α - Sr_2CrO_4 为四方结构, 空间群 $I4/mmm$, 晶格参数 $a = 3.8191 \text{ \AA}$, $c = 12.5046 \text{ \AA}$, 与之前的文献报道接近^[16]. 有两个氧的位置, 分别为 CrO_6 八面体顶角的 O_1 和 ab 面内的 O_2 , 如图1中晶体结构示意图所示. 精修得到的键长 $\text{Cr}-\text{O}_1$ 为 $1.9180 \text{ \AA}$, $\text{Cr}-\text{O}_2$ 为 $1.9096 \text{ \AA}$, 表明 $\text{Cr}-\text{O}_6$ 八面体沿 c 轴方向轻微拉长, 这会导致 Cr^{4+} 离子的三个 t_{2g} 轨道在晶场的作用下进一步劈裂为能量较高的 d_{xy} 轨道和能量较低的二重简并的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道.

磁化率随温度变化(M - T)曲线如图2(a)所示, 所加外场为1 T. 在2—300 K温区内零场降温(ZFC)曲线和加场降温(FC)曲线完全重合, 在95 K处可以看到一个弱的反铁磁转变. 插图为95 K以上的居里-外斯拟合, 拟合给出外斯常数 $\theta = -364 \text{ K}$, 有效磁矩为 $\mu_{\text{eff}} = 2.9 \mu_B$, 这与含有两个d电子的局域 Cr^{4+} 离子理论值 $2.83 \mu_B$ 符合

的很好, 说明了样品中的局域电子态. 图2(b)为 M - H 曲线, 所测得温度中均未出现磁滞. 这里得到的磁性之前文献的报道有所不同^[15,16], 其原因应该由于合成方法的不同导致样品的差异. 但本文中 $T_N = 95 \text{ K}$ 的反铁磁转变机理与Sakurai等报道的112 K的反铁磁转变相似^[16].

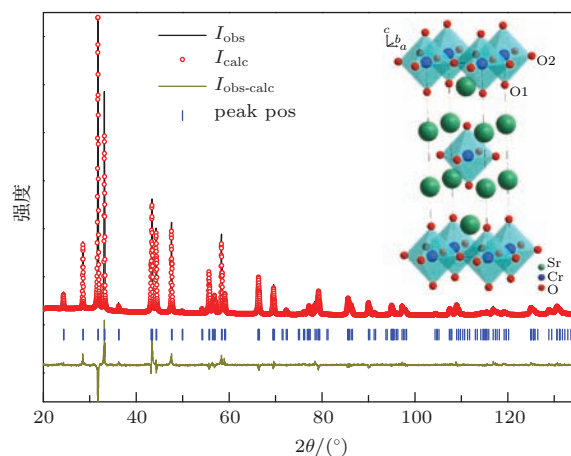


图1 粉末XRD与精修结果, 插图为 α - Sr_2CrO_4 结构示意图
Fig. 1. Powder XRD and Rietveld refinement result, the inset is sketch map of α - Sr_2CrO_4 .

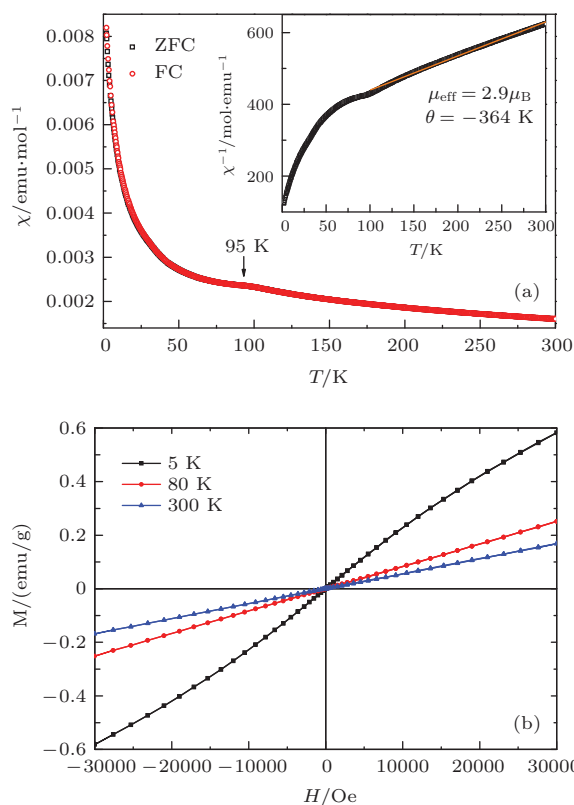


图2 多晶 α - Sr_2CrO_4 的MT(a)和MH(b)曲线; (a)的插图为居里-外斯拟合结果(1 Oe = 79.5775 A/m)
Fig. 2. MT(a) and MH(b) curves of polycrystalline α - Sr_2CrO_4 . The inset of (a) shows the result of Curie-Weiss fit.

块体样品的电阻率随温度的变化曲线如图3所示, 分别测试了零场和5 T外场下的数据, 150 K以下的的数据由于超量程未能显示. 不同外场下的曲线几乎重合, 没有明显的磁电阻. 插图中显示的是用公式 $\rho \propto \exp(\Delta/k_B T)$ 拟合得到的激活能 Δ , 其中 ρ 为电阻率, k_B 为玻尔兹曼常数. 以温度的倒数为横坐标, 电阻率的对数为纵坐标, 在200 K有一个明显的拐点, 低温区150—200 K和高温区200—300 K线性拟合都很好, 分别给出激活能 $\Delta_L = 0.134$ eV和 $\Delta_H = 0.168$ eV. 绝缘行为与之前的理论计算和实验相符合^[14,16,17], 由于二维的晶体结构而致能带的窄化和由于 Cr^{4+} 离子的两个d电子倾向占据简并的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道导致轨道自由度的抑制可能是绝缘性的起因. 在磁化率和电阻随温度变化的曲线中均未发现200 K附近有转变, 上述线性拟合中出现的拐点起因还不明确. 根据Matsuno等对生长在 $\text{LaSrAlO}_4(100)$ 衬底上的 Sr_2CrO_4 薄膜样品测试的光电导谱可知, 在 b 方向(即 ab 面内)相邻 Cr^{4+} 离子的d电子跃迁给出Mott-Hubbard能隙约0.3 eV, 而O的2p带到相邻Cr的3d带跃迁给出的电荷转移(charge-transfer)能隙则大于1.5 eV; 在 c 方向, 由于 Cr^{4+} 离子之间 SrO 层的存在, 相应的Mott-Hubbard转移几乎没有, charge-transfer能也由于层状结构导致的 c 方向3d电子带分布少, 而比 ab 面内大了约0.5 eV. 因此, Sr_2CrO_4 是 ab 面内d电子跃迁决定的Mott-Hubbard绝缘体, 具有明显的各向异性^[14]. 根据该导电机理, ab 面内的电阻率应该远小于沿 c 轴方向的电阻率, 要从电输运测试上验证导电机理, 需要制备高质量的单晶样品, 并对单晶不同方向的电阻率进行测试.

与 Sr_2CrO_4 相比, Sr_2VO_4 具有相似的结构, V^{4+} 离子有一个d电子, VO_6 八面体也是沿 c 轴拉长. 磁性测试显示105 K附近有转变, 前期的研究认为这是伴随晶格突变出现的反铁磁相变, 但后来的 $\mu^+\text{SR}$ 研究发现静态反铁磁序在8 K以下才出现, 105 K的转变是起源于电子或结构相变^[5,17,18]. 尽管 Sr_2VO_4 中 V^{4+} 只有一个d电子占据简并的 d_{xz}/d_{yz} 轨道, 不存在原位库仑排斥作用, 理论上讲可能是导体, 但实验上 Sr_2VO_4 却表现为绝缘体性质, Imai等认为其中存在一种自旋和轨道有序^[19]. LaSrVO_4 中 V^{3+} 离子有两个d电子和相同的氧八面体配位, 氧八面体沿 c 轴方向拉长,

电子构型和轨道占据与 Sr_2CrO_4 相似, 也是绝缘体, 但温度降至0.35 K都没有出现长程磁有序, 只在低温出现了短程磁涨落, 被认为是可能的 t_{2g} 电子相关的自旋轨道液体^[6]. $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CrO}_3$ 系列样品是用高温高压合成的有 Cr^{4+} 八面体配位的钙钛矿, 经历了从立方顺磁的 SrCrO_3 到正交畸变的反铁磁 CaCrO_3 , 中间的样品也有类似 Sr_2CrO_4 中弱的反铁磁转变, 该系列样品被认为是处在局域和巡游电子态的临界位置, 存在较强的pd杂化, 可能是Mott-Hubbard和charge-transfer混合导电机理^[9,10,20–23]. 与之相比, Sr_2CrO_4 的电阻远大于 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CrO}_3$ 体系, 应该主要由于二维晶体结构引起带宽变窄所致, 这种情况与 Sr_2VO_4 为绝缘体而 SrVO_3 为金属相似^[14].

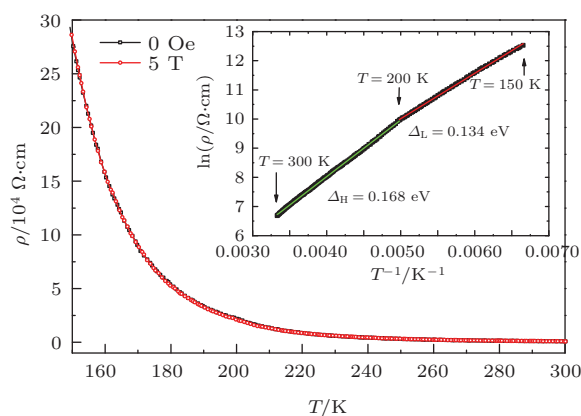


图3 零场和5 T外场下电阻率随温度变化曲线; 插图为用 $\rho \propto \exp(\Delta/k_B T)$ 拟合的激活能 Δ

Fig. 3. The temperature dependence of resistivity under 0 and 5 T applied field. The inset shows the activation energy Δ estimated by $\rho \propto \exp(\Delta/k_B T)$.

4 结 论

在高温高压条件下用 SrO 和 CrO_2 作为原料直接反应生成了纯相的 $\alpha\text{-Sr}_2\text{CrO}_4$ 样品. XRD精修得到样品为四方结构, CrO_6 八面体沿 c 轴方向伸长. 磁化率随温度变化测量表明在 $T_N = 95$ K有一个弱的反铁磁相变, T_N 以上符合居里-外斯定律, 拟合得出外斯常数 $\theta = -364$ K, 有效磁矩为 $\mu_{\text{eff}} = 2.9 \mu_B$, 这与有两个d电子局域 Cr^{4+} 离子的理论值符合的很好, 显示了样品的局域电子态, 与电阻的绝缘行为相符. 电阻测试显示样品为绝缘体, 与 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CrO}_3$ 体系相比, Sr_2CrO_4 大的电阻和激活能源于二维晶体结构导致能带的窄化.

参考文献

- [1] Maeno Y, Hashimoto H, Yoshida K, Nishizaki S, Fujita T, Bednorz J G, Lichtenberg F 1994 *Nature* **372** 532
- [2] Chu C W, Hor P H, Meng R L, Gao L, Huang Z J, Wang Y Q 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 405
- [3] Liu Q Q, Yang H, Qin X M, Yu Y, Yang L X, Li F Y, Yu R C, Jin C Q, Uchida S 2006 *Phys. Rev. B* **74** 100506
- [4] Arita R, Yamasaki A, Held K, Matsuno J, Kuroki K 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174521
- [5] Zhou H D, Conner B S, Balicas L, Wiebe C R 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 136403
- [6] Dun Z L, Garlea V O, Yu C, Ren Y, Choi E S, Zhang H M, Dong S, Zhou H D 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235131
- [7] Ortega-San-Martin L, Williams A J, Rodgers J, Attfield J P, Heymann G, Huppertz H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 255701
- [8] Komarek A C, Moller T, Isobe M, Drees Y, Ulbrich H, Azuma M, Fernandez-Diaz M T, Senyshyn A, Hoelzel M, Andre G, Ueda Y, Gruninger M, Braden M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 125114
- [9] Zhou J S, Jin C Q, Long Y W, Yang L X, Goodenough J B 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 046408
- [10] Long Y W, Yang L X, Lv Y X, Liu Q Q, Jin C Q, Zhou J S, Goodenough J B 2011 *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 355601
- [11] Yang L X, Long Y W, Jin C Q, Yu R C, Zhou J S, Goodenough J B, Liu H Z, Shen G Y, Mao H K 2008 *Joint 21st Airapt and 45th Ehprg International Conference on High Pressure Science and Technology* **121** 022017
- [12] Rani M, Sakurai H, Okubo S, Takamoto K, Nakata R, Sakurai T, Ohta H, Matsuo A, Kohama Y, Kindo K, Ahmad J 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 226001
- [13] Castillo-Martinez E, Alario-Franco M A 2007 *Solid State Sciences* **9** 564
- [14] Matsuno J, Okimoto Y, Kawasaki M, Tokura Y 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 176404
- [15] Baikie T, Ahmad Z, Srinivasan M, Maignan A, Pramana S S, White T J 2007 *J. Solid State Chem.* **180** 1538
- [16] Sakurai H 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 123701
- [17] Weng H M, Kawazoe Y, Wan X G, Dong J M 2006 *Phys. Rev. B* **74** 205112
- [18] Sugiyama J, Nozaki H, Umegaki I, Higemoto W, Ansaldo E J, Brewer J H, Sakurai H, Kao T H, Yang H D, Mansson M 2014 *Phys. Rev. B* **89** 020402
- [19] Imai Y, Soloviyev I, Imada M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 176405
- [20] Castillo-Martinez E, Duran A, Alario-Franco M A 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 895
- [21] Komarek A C, Streltsov S V, Isobe M, Moller T, Hoelzel M, Senyshyn A, Trots D, Fernandez-Diaz M T, Hansen T, Gotou H, Yagi T, Ueda Y, Anisimov V I, Gruninger M, Khomskii D I, Braden M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 167204
- [22] Streltsov S V, Korotin M A, Anisimov V I, Khomskii D I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 054425
- [23] Bhobe P A, Chainani A, Taguchi M, Eguchi R, Matsunami M, Ohtsuki T, Ishizaka K, Okawa M, Oura M, Senba Y, Ohashi H, Isobe M, Ueda Y, Shin S 2011 *Phys. Rev. B* **83** 165132

SPECIAL ISSUE—Progress in research of superconductivity and correlated systems

Magnetic and electrical properties of K_2NiF_4 -type Sr_2CrO_4 *

Cao Li-Peng¹⁾²⁾ Wang Xian-Cheng²⁾ Liu Qing-Qing²⁾ Pan Li-Qing³⁾
Gu Chang-Zhi²⁾ Jin Chang-Qing^{2)†}

1) (Department of Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (Key Laboratory of Extreme Conditions Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (College of Science and Research Institute for New Energy, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

(Received 30 June 2015; revised manuscript received 27 July 2015)

Abstract

Sr_2CrO_4 with a K_2NiF_4 structure can be synthesized by different methods under ambient pressure and high pressure, while the properties reported are quite different. In this paper, pure phase Sr_2CrO_4 with K_2NiF_4 structure is obtained by one-step solid state reaction under high pressure and high temperature. Powders of SrO and CrO_2 are used as the starting materials. The Sr_2CrO_4 structure at room temperature is determined by powder XRD measurement and GSAS Rietveld refinement. Sr_2CrO_4 crystal is of tetragonal symmetry with space group $I4/mmm$ and its lattice parameters $a = 3.8191 \text{ \AA}$ and $c = 12.5046 \text{ \AA}$. There are two oxygen sites, apical O_1 and equatorial O_2 . The CrO_6 octahedron is slightly elongated along the c -axis, forming a longer bond $\text{Cr}-\text{O}_1 = 1.9180 \text{ \AA}$ and a shorter bond $\text{Cr}-\text{O}_2 = 1.9096 \text{ \AA}$. Temperature dependence of the magnetic susceptibility is measured in the temperature range of 2–300 K under the magnetic field 1 T. A weak antiferromagnetic transition can be seen at $T_N = 95 \text{ K}$. Above T_N , the susceptibility obeys Curie-Weiss law. The Curie-Weiss fitting gives the Weiss constant $\theta = -364 \text{ K}$ and the effective magnetic moment $\mu_{\text{eff}} = 2.9 \mu_B$, in good agreement with the theoretical value of localized Cr^{4+} , indicating the localized electronic state. Field dependence of susceptibility has been measured at different temperatures. The magnetic properties here are different from those in the previous reports, and this discrepancy is attributed to the quite different sample synthesis methods. Temperature dependence of electrical resistivity of Sr_2CrO_4 shows insulating behavior. Activation energy Δ is estimated by the relation $\rho \propto \exp(\Delta/k_B T)$ at temperature range 150–300 K. In the temperature range 150–200 K and 200–300 K the activation energies are $\Delta_L = 0.134 \text{ eV}$ and $\Delta_H = 0.168 \text{ eV}$, respectively. The insulating behavior is consistent with the previous experiment reports and the theoretical calculation, which is possibly attributed to the suppression of orbital degree of freedom, resulting from the elongation of CrO_6 octahedron and the narrow band width induced by the two-dimensional crystal structure.

Keywords: K_2NiF_4 structure, high pressure, Mott-Hubbard insulator

PACS: 75.25.Dk, 75.47.Lx, 75.50.Ee

DOI: 10.7498/aps.64.217502

* Project by the Major Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91122035).

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