

钒基笼目超导体

奉熙林 蒋坤 胡江平

Kagome superconductors

Feng Xi-Lin Jiang Kun Hu Jiang-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 118103 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220891

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220891>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

铁基超导体的输运性质

The transport properties of iron-based superconductors

物理学报. 2021, 70(1): 017404 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201836>

利用单轴压强下的电阻变化研究铁基超导体中的向列涨落

Nematic fluctuations in iron-based superconductors studied by resistivity change under uniaxial pressure

物理学报. 2018, 67(12): 127401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180627>

高质量FeSe单晶薄膜的制备及相关性能表征

Preparation and characterization of high-quality FeSe single crystal thin films

物理学报. 2018, 67(20): 207416 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180940>

铁基超导体的扫描隧道显微镜研究进展

Studies of scanning tunneling spectroscopy on iron-based superconductors

物理学报. 2018, 67(20): 207401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181818>

FeSe基超导体的探索与物性研究

Exploration and physical investigation of FeSe-based superconductors

物理学报. 2018, 67(20): 207408 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181496>

高压下的铁基超导体:现象与物理

Pressure-induced phenomena and physics in iron-based superconductors

物理学报. 2018, 67(20): 207409 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181651>

钒基笼目超导体

奉熙林¹⁾²⁾ 蒋坤¹⁾³⁾ 胡江平^{1)3)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2022 年 5 月 6 日收到; 2022 年 6 月 4 日收到修改稿)

钒基笼目超导体的发现为研究拓扑物态、超导以及几何阻挫等物理特性提供了全新平台. 自发现钒基笼目超导体以来, 国内很多研究组对其超导、电荷密度波、配对密度波、电子向列相以及时间反演对称性破缺多方面特性进行了研究, 并取得了重要进展, 引发了极大的关注. 这些新进展展示了钒基笼目超导体有极其丰富的基本物理机制. 本文简略讨论国内研究组取得的进展及其对理解钒基笼目超导体性质的意义, 并介绍目前领域内值得关注的重要问题.

关键词: 超导, 电荷密度波, 时间反演破缺, 电子向列相, 配对密度波

PACS: 81.05.Lg, 71.45.Lr, 74.25.Dw, 71.90.+q

DOI: 10.7498/aps.71.20220891

1 引言

在物理学研究中, 人们往往喜欢从简单体系出发来揭示一些深刻的物理规律. 例如, 正方晶格二维伊辛模型的 Onsager 严格解揭示了相变背后的物理^[1]. 受 Onsager 的启发, 日本物理学家 Syozi^[2]首先引入笼目晶格 (Kagome). 如何利用这一简单晶格实现更多非平庸的物理, 目前成为凝聚态物理学中广受关注的问题. 2020 年末, 加州大学 Wilson 研究组^[3]首次发现笼目超导体 CsV_3Sb_5 , 很快掀起了一波研究笼目结构材料电子物性的热潮, 使笼目晶格的研究迈向一个新的台阶. 在钒基笼目超导研究方面, 国内很多优秀研究组在其超导、电荷密度波 (charge density wave, CDW)、时间反演破缺和配对密度波 (pair density wave, PDW) 等方面取得许多重要进展. 本文将简略介绍笼目超导体的研究现状, 并着重讨论国内研究组取得的研究进展.

笼目结构如图 1(a) 所示, 由平面内的三角形和六边形组成, 蓝色代表原子所处的位置. 最近发现的系列笼目超导体 AV_3Sb_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 中的物理特性, 主要来源于 V 原子和 Sb 原子构成的笼目层. 其中 V 原子形成一个典型的笼目结构, 面内的 Sb 原子正好坐落在笼目结构六边形的中心, 面外的 Sb 原子位于笼目晶格正三角形中心的正上方, Cs 原子位于面内 Sb 原子的正上方, 如图 1(b) 所示^[4]. 该材料在电子能谱、输运性质等方面表现出了很强的二维特征, 并且人们通过第一性原理计算的方法发现二维平面内 V 原子的 3d 轨道和平面内 Sb 原子的 5p 轨道在费米面附近贡献较大, 所以通常认为该材料的很多性质都与其二维平面内的笼目结构有关. 如果在笼目晶格上仅考虑最近邻原子之间的电子跃迁, 可以得到其电子能谱, 如图 1(c) 所示, 并且可以发现其能谱同时具有平带、狄拉克点、范霍夫奇点等一系列不平凡的电子结构. 如何利用这些不平凡的电子结构实现更多的不平凡物性, 正是凝聚态物理学长期追寻的目标.

† 通信作者. E-mail: jphu@iphy.ac.cn

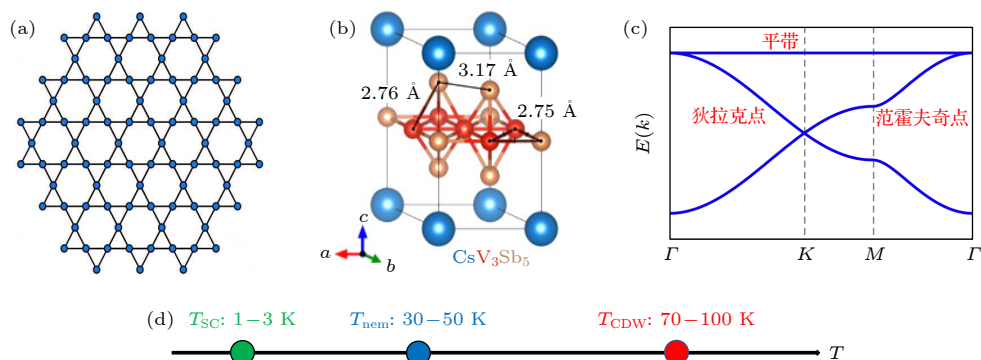


图 1 (a) 笼目结构示意图; (b) CsV_3Sb_5 元胞结构示意图^[4]; (c) 仅考虑最近邻原子间电子跃迁时, 笼目晶格的电子能谱; (d) 常压下笼目超导体随温度变化的相图

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the Kagome lattice structure; (b) schematic diagram of the primitive unit cell structure of CsV_3Sb_5 ^[4]; (c) the electronic energy spectrum of the Kagome lattice when electrons hop between the nearest neighbor atoms; (d) the Kagome superconductor's phase diagram as a function of temperature under ambient pressure.

笼目超导体 AV_3Sb_5 正好与系统的范霍夫奇点有着直接联系, 成为其不平凡物性的关键。

笼目超导体在常压下随温度变化的相图大致如图 1(d) 所示, 随着材料不同, 转变温度也略有不同. 从高温到低温, 笼目超导体先发生 CDW 相变, 转变温度 T_{CDW} 大约在 70—100 K; 紧接着在 T_{CDW} 下, 电子结构还发生破坏 C_6 旋转对称性的电子向列相转变, 转变温度 T_{nem} 大约在 30—50 K; 最后在低温下, AV_3Sb_5 发生了超导相变, 超导转变温度 T_{SC} 大约在 1—3 K. 另外, 笼目超导体中还发现了时间反演对称性破缺和 PDW 的迹象, 引发人们更加广泛的研究兴趣. 接下来将按照从高温到

低温各相的顺序, 依次讨论笼目超导体研究中取得的进展。

2 奇异的正常态

随着温度变化, CsV_3Sb_5 材料电子的比热在 94 K 附近出现了不连续的跳变, 如图 2(a) 所示, 这意味着在该温度下发生了一级相变^[4]. 经过扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 实验进一步探测, 人们发现这一相变与空间调制的 CDW 有关, 即该材料的电荷分布在空间上不再具有原来晶格的平移对称性^[5]. 如图 2(b) 所示, 面内电荷分布被扩大成了原来的 2×2 倍 (3 种材料均有

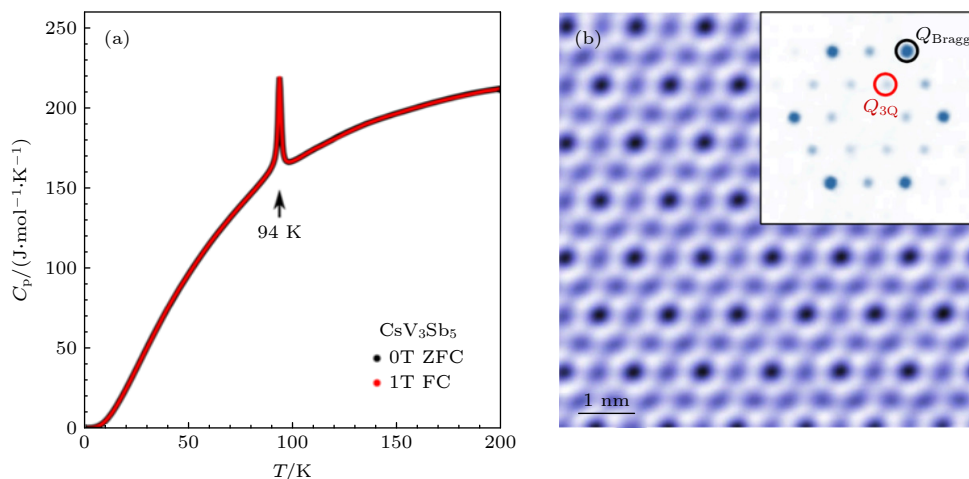


图 2 (a) CsV_3Sb_5 比热随温度的变化^[4], 其中 ZFC 代表零场条件, FC 代表有场条件; (b) STM 下 KV_3Sb_5 的电荷密度分布图, 内嵌图为其傅里叶变换的结果表现出 2×2 有序的特性^[5]

Fig. 2. (a) The specific heat of CsV_3Sb_5 varies with temperature^[4], ZFC means zero field case, and FC means finite field case; (b) the charge density distribution of KV_3Sb_5 observed by STM, the inset image is the result of Fourier transform which shows the characteristic of 2×2 order^[5].

此现象,只是相变温度稍有差异)^[5].在该工作中研究者还发现对 KV_3Sb_5 施加大小相同方向相反的外磁场时,空间调制的 CDW 呈现出完全不同的特征^[5].这一现象违反了具有时间反演对称性系统的 Onsager 倒易关系,初步表明笼目超导体的 CDW 序可能具有时间反演对称性破缺的现象.

为了进一步验证时间反演对称性破缺的现象,中国科学院物理研究所赵忠贤院士研究团队^[6]对 CsV_3Sb_5 进行了零场 μ 子自旋弛豫 (μ SR) 测量. μ SR 测量和光学二次谐波测量 (SHG) 结果如图 3 所示, μ SR 信号在 70 K 和 30 K 处有明显的升高,直接体现了该体系时间反演对称性破缺的性质.随着温度降低到 T_{CDW} 之后, μ 子自旋弛豫率出现明显的变化,表明 μ 子感受到一个内禀磁场.该内禀磁场的出现说明对于非磁 CsV_3Sb_5 中可能存在时间反演破缺的现象.该实验为 CsV_3Sb_5 中的 CDW 破坏时间反演对称性提供了直接证据.除了 CsV_3Sb_5 , μ SR 测量在 KV_3Sb_5 和 RbV_3Sb_5 材料中也发现了时间反演破缺现象^[7,8].此外,中国科学技术大学陈仙辉院士团队^[9]对该材料进行了霍尔电导的测量,并且在 CDW 相变温度以下发现了反常量子霍尔效应.出现反常量子霍尔效应的转变温度与 CDW 的相变温度相近,该反常量子霍尔效应可能与材料的时间反演破缺存在直接联系.

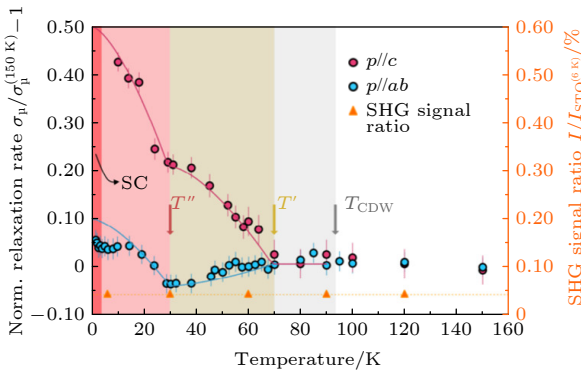


图 3 μ SR 测量和光学 SHG 结果^[6]

Fig. 3. μ SR measurement and optical SHG results^[6].

虽然时间反演对称性破缺在固体材料中并不是罕见的现象,但是绝大多数情况下与电子自旋磁矩有关.然而根据弹性中子散射实验的结果^[3],这类笼目超导体中并不存在长程磁序.在没有磁序的材料中如何产生时间反演对称性破缺的态成为一

个饶有兴趣的问题.为了解释与系列笼目超导体中观测到的时间反演对称性破缺的 CDW 相关的一系列现象,我们提出了手性磁通相 (chiral flux phase, CFP) 理论,如图 4(a) 所示^[10,11].这种具有局域非零轨道磁矩的量子物态同时破坏了时间反演对称性和原有晶格的面内的平移对称性 (变为原来的 2×2 倍),并且这种物态还会引起面内电荷分布的平移对称性破缺,图 4(b) 中各点的球体大小对应该点上的电荷密度,与实验观测结果相符^[10].

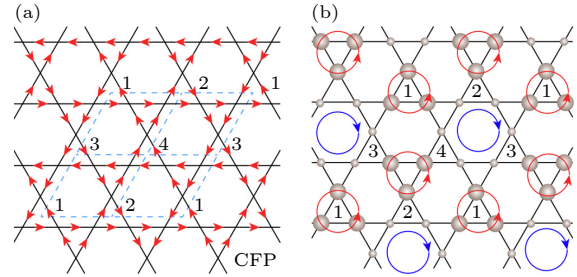


图 4 (a) CFP 实空间示意图^[10,11]; (b) CFP 的局域轨道磁矩分布及电荷分布^[10]

Fig. 4. (a) Schematic diagram of CFP in real space^[10,11]; (b) local orbital magnetic moment distribution and charge distribution of CFP^[10].

3 电子向列相转变

笼目超导体中除了 CDW 转变之外,另一个值得关注的转变点发生在 30—50 K 附近.虽然从电子比热的测量上并未发现明显的变化信号,但是从零场 μ SR 测量的结果来看,在 30 K 附近 μ SR 信号有明显的转变^[6],如图 3 所示.另外笼目超导体的输运行为^[9]在 30 K 附近也有明显的转变,那么在 30 K 附近是否存在新的物相?为探究这一问题,中国科学技术大学陈仙辉院士、吴涛和王震宇团队^[12]结合 STM、核磁共振以及弹性电阻测量等手段,对 30 K 附近的 CsV_3Sb_5 性质进行了细致的探索.结果发现在 35 K 左右,笼目超导体的 CDW 会进一步演化成为一种电子向列相^[12].如图 5 所示,在 T_{CDW} 以下体系的空间平移对称性和晶体结构的 C_6 旋转对称性被破坏,随着温度降低,电子向列相会进一步破坏原有的 C_6 旋转对称性,使得电子向列相转变温度 T_{nem} 以下体系的电子结构只剩下二度旋转对称性^[12].目前笼目超导体电子向列相理论并不完善,还需要更深入研究其产生的物理机理.

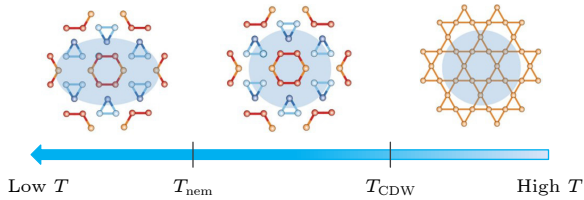


图 5 由核磁共振结果分析得出的笼目超导体各相的相变示意图, 浅蓝色代表电子结构^[12]

Fig. 5. Schematic diagram of phase transition of each phase of Kagome superconductor obtained from the analysis of NMR results. Light blue represents the electronic structure^[12].

4 超导特性

为了探索笼目结构材料的超导特性, 国内许多研究组对笼目超导体的超导性质进行了全面的测量. 中国科学院物理所赵忠贤院士研究组^[6]首先利用光学二次谐波产生技术发现探测系统的空间反演对称性. 如图 3 所示, 随着温度降低, 二次谐波产生几乎为零^[6], 而晶体中出现光二次谐波的条件就是破坏空间反演. 二次谐波等于零的现象表明 CsV_3Sb_5 始终具有空间反演对称性. 在空间反演对称性下, 为了满足交换反对易关系, 库珀对波函数的空间部分和自旋部分必须满足以下条件: 当空间部分反对称时, 自旋部分便构成两电子的自旋三重态配对, 而当空间部分对称时, 自旋部分便构成两电子的自旋单态配对.

为了判别配对性质, 中国科学院物理所维建林团队^[13]利用核磁共振测量证明 CsV_3Sb_5 的奈特位移在发生超导转变后在各个方向都不断下降, 而核磁共振的奈特位移正比于自旋磁化率. 结果如图 6(a) 所示, 奈特位移在超导转变后各个方向下降是典型自旋单态配对超导体的特征. 结合上述两个实验的结果, 可以看出该超导体一定是自旋单态

配对超导体.

同时, 维建林研究组^[13]对自旋晶格弛豫率进行了测量, 并且在超导相变温度附近观测到了 Hebel-Slichter 共振峰, 如图 6(b) 所示. 这是典型的常规 s-波超导体具有的特征. 另外, 浙江大学袁辉球研究组^[14]通过对超流密度随温度变化关系以及电子比热随温度变化关系的测量及分析, 也得出了笼目超导体具有常规 s-波超导体特征的结论. 中国科学技术大学封东来院士研究组通过对该材料中杂质散射行为的测量, 发现笼目超导体对非磁性杂质的散射并不敏感, 这也是典型的 s-波超导体的特征. 中国科学院物理研究所周兴江研究组通过角分辨光电子能谱技术, 对 KV_3Sb_5 的电子能谱进行了测量. 与第一性原理计算的结果对比, 他们发现角分辨光电子能谱和能带计算符合度非常高, 这意味着该体系是一个弱关联多带体系. 此外, 他们还在实验测得的电子能谱上发现了电声耦合导致的能带转折. 这些结论进一步指出笼目超导体属于常规 s-波超导体^[15].

尽管从目前的实验证据来看, 笼目超导体属于常规 s-波超导体, 描述它的理论自然也包含在常规 BCS 理论的范畴之内, 超导本身并没有什么非常规的性质, 但是考虑到同一体系中 CFP 这类破坏时间反演对称性的新物态的存在, 当常规的超导与这类新的物态之间有耦合之后是否会导致一些非平庸的效应出现呢? 这有待理论和实验工作者的进一步研究.

笼目超导体虽然属于常规 s-波超导体, 但其中还是有一些新奇现象. 通常而言, 超导体的电子配对方式为自旋和动量均相反的两电子配对, 库珀对的总动量为零, 如图 7(a) 所示. 但是在一些特殊的

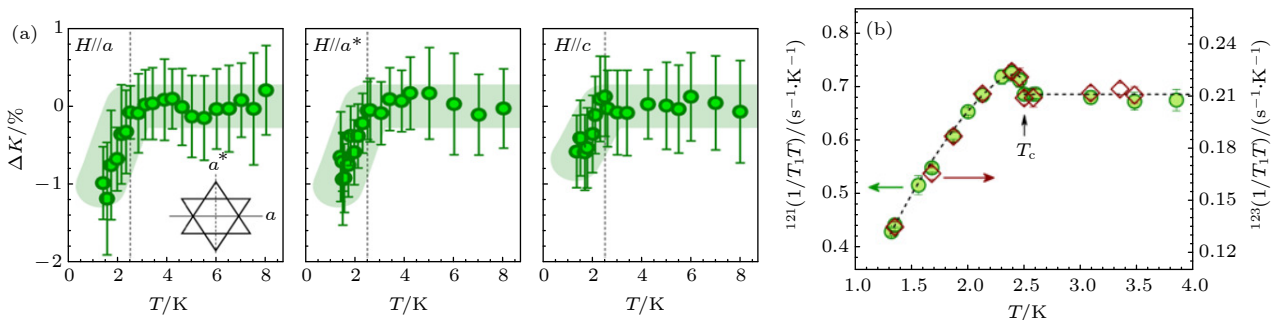


图 6 (a) CsV_3Sb_5 材料在各方向的奈特位移随温度的变化; (b) 超导转变温度附近自旋晶格弛豫率的 Hebel-Slichter 共振峰^[13]

Fig. 6. (a) The Knight shift of CsV_3Sb_5 material in all directions as a function of temperature; (b) Hebel-Slichter resonance peak of the spin lattice relaxation rate near the superconducting transition temperature^[13].

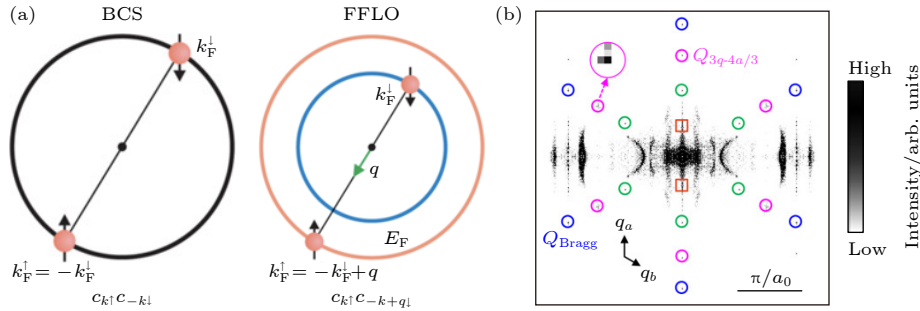


图 7 (a) BCS 超导电子配对示意图(左)与 FFLO 态配对示意图(右); (b) CsV_3Sb_5 的零场 STM 结果快速傅里叶变换图, 绿色圈中的峰对应于 2×2 的 CDW 相, 粉色圈中的峰对应于 PDW 相^[16]

Fig. 7. (a) Cooper pair for BCS superconductor (left) and for FFLO state (right); (b) Fourier transform of the STM diagram of CsV_3Sb_5 under zero field, the green cycle shows the 2×2 CDW phase, the pink cycle shows the PDW phase^[16].

情形下, 也可以出现非零动量的库珀对, 其中最为著名的现象便是在磁场作用下的有限动量配对超导态, 即 FFLO 态, 见图 7(a). 具有有限动量的库珀对会导致体系出现电子 PDW, 引起超导序参量的空间调制. 中国科学院物理所高鸿钧院士团队^[16]利用 STM 对 CsV_3Sb_5 的超导态进行了进一步探测, 发现了笼目超导体的序参量存在周期性空间调制现象. 如图 7(b) 所示, 通过对 STM 结果的快速傅里叶变换发现, 超导态的空间调制除了 CDW 周期和晶格的布拉格周期外, 还存在一个晶格周期的 $4/3$ 倍的新周期^[16]. 该新周期的发现为笼目超导体新奇的 PDW 态提供了一个坚实的证据.

值得注意的是, 在铜氧化物超导体中也发现了 PDW 迹象^[17,18]. 但是铜基超导体属于强关联电子系统, 其母体化合物为反铁磁绝缘体, 而这里的笼目超导体属于弱关联多带体系, 二者的超导配对机理是不同的. 为何二者均出现了 PDW? 二者 PDW 的产生机理是否有相似之处? 笼目超导体中 PDW 的出现是否与 CFP 与超导的耦合有关? 这一系列问题都有待实验和理论的进一步研究.

5 总结与展望

对于笼目超导体, 国内许多科研组都取得了非常突出的成果, 这些成果也在国内外引起了极大的关注. 虽然目前人们对笼目超导体的很多性质都进行了深入研究, 但仍然有很多未解之谜, 例如 PDW 产生的机理、PDW 与超导的竞争关系、CFP 与超导如何耦合, 以及电子向列相的物理起源等. 解决

这些问题对于理解笼目超导材料的性质都是必不可少的, 而理解笼目超导体对于探索更加复杂的强关联电子体系中的 PDW 及 CDW 具有重要指导意义. 笼目超导体也提供了一个能够同时研究拓扑物态、超导以及几何阻挫的全新平台. 探索笼目超导体对于发现新的物理现象, 加深人们对超导、拓扑物态等基本物理现象的理解有着重大意义.

参考文献

- [1] Onsager L 1944 *Phys. Rev.* **65** 117
- [2] Syozi I 1951 *Prog. Theor. Phys.* **6** 306
- [3] Ortiz B R, Gomes L C, Morey J R, et al. 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 094407
- [4] Ortiz B R, Teicher S M L, Hu Y, et al. 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 247002
- [5] Jiang Y X, Yin J X, Denner M M, et al. 2021 *Nat. Mater.* **20** 1353
- [6] Yu L, Wang C, Zhang Y, et al. arXiv: 2107.10714
- [7] Mielke III C, Das D, Yin J X, et al. 2022 *Nature* **602** 245
- [8] Guguchia Z, Mielke III C, Das D, et al. arXiv: 2202.07713
- [9] Yu F H, Wu T, Wang Z Y, Lei B, Zhuo W Z, Ying J J, Chen X H 2021 *Phys. Rev. B* **104** L041103
- [10] Feng X, Jiang K, Wang Z, Hu J 2021 *Sci. Bull.* **66** 1384
- [11] Feng X, Zhang Y, Jiang K, Hu J 2021 *Phys. Rev. B* **104** 165136
- [12] Nie L, Sun K, Ma W, et al. 2022 *Nature* **604** 59
- [13] Mu C, Yin Q, Tu Z, Gong C, Lei H, Li Z, Luo J 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 077402
- [14] Duan W, Nie Z, Luo S, et al. 2021 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **64** 107462
- [15] Luo H, Gao Q, Liu H, et al. 2022 *Nat Commun* **13** 273
- [16] Chen H, Yang H, Hu B, et al. 2021 *Nature* **599** 222
- [17] Hamidian M H, Edkins S D, Joo S H, Kostin A, Eisaki H, Uchida S, Lawler M J, Kim E A, Mackenzie A P, Fujita K, Lee J, Davis J C S 2016 *Nature* **532** 343
- [18] Edkins S D, Kostin A, Fujita K, Mackenzie A P, Eisaki H, Uchida S, Sachdev S, Lawler M J, Kim E A, Davis J C S, Hamidian M H 2019 *Science* **364** 976

VIEWS AND PERSPECTIVES

Kagome superconductors

Feng Xi-Lin¹⁾²⁾ Jiang Kun¹⁾³⁾ Hu Jiang-Ping¹⁾³⁾[†]

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

²⁾ (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

³⁾ (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 6 May 2022; revised manuscript received 4 June 2022)

Abstract

The newly discovered Kagome superconductors AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$) provide a platform to investigate the interplay of the topological property, superconductivity and geometrical frustration. Since their discovery, many research groups, especially many groups in China, have made tremendous progress in this field, including time-reversal-symmetry-breaking (TRSB), charge density wave (CDW), electronic nematicity, superconductivity properties and pair density wave (PDW). In this paper, we introduce the AV_3Sb_5 properties, discuss the recent research progress and highlight the future focus of this Kagome superconductor.

The paper is organized as follows. We start from the exotic normal states of AV_3Sb_5 , where a CDW emerges at the temperature around 70–100 K depending on A . This CDW enlarges the unit cell size to 2×2 with additional c -direction modulation as observed by scanning tunneling microscope (STM) and X-ray scattering experiments. Interestingly, this CDW behaves differently under opposite magnetic fields. Namely, this CDW may break the time reversal symmetry. To confirm this property, the zero field muon spin relaxation (ZF μ SR) experiment is performed with increasing relaxation rates after the CDW transition. Additionally, the intrinsic anomalous Hall effect is also observed, which may relate to this time reversal symmetry breaking (TRSB). Since there are no long-range magnetic orders observed in the elastic neutron scattering experiment and μ SR, the TRSB is not related to the electron spin degree of freedom. To explain the TRSB, the chiral flux phase (CFP) with orbital magnetism is theoretically proposed. Moreover, the electronic nematicity is also observed at about 30–50 K below the CDW transition temperature. This phase breaks the C_6 rotation symmetry of the Kagome lattice as confirmed by STM and nuclear magnetic resonance (NMR). What is the microscopic origin of this nematicity is still under investigation.

Then, we move to the superconducting properties of AV_3Sb_5 . Combining the inversion symmetry property found in optical measurement and decreasing of the spin susceptibility found in NMR, the AV_3Sb_5 superconductor is proven to be a spin-singlet superconductor. Experiments in NMR, angle-resolved photoemission, superfluid density and specific heat further confirm the superconductivity in Kagome superconductors is a conventional s-wave superconductor. Although this superconductor is conventional, AV_3Sb_5 also contains the unconventional property. Importantly, a PDW is observed in CsV_3Sb_5 by high-resolution STM. What is the PDW origin or microscopic mechanism is still an open question. These new progress reveal the intriguing physical properties behind the Kagome superconductors and also bring many unsolved questions, which calls for further investigations.

Keywords: superconductivity, charge density waves, time-reversal symmetry breaking, electron nematic phases, paired density waves

PACS: 81.05.Lg, 71.45.Lr, 74.25.Dw, 71.90.+q

DOI: 10.7498/aps.71.20220891

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