

# 非常规超导体及其物性

罗习刚<sup>1,2,3,4</sup> 吴涛<sup>1,3,4</sup> 陈仙辉<sup>1,2,3,4,†</sup>

(1 中国科学技术大学 中国科学院强耦合量子材料物理重点实验室 合肥 230026)

(2 中国科学技术大学物理系 合肥 230026)

(3 中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家实验室 合肥 230026)

(4 南京大学 人工微结构科学与技术协同创新中心 南京 210093)

2017-07-10收到

† email: chenxh@ustc.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20170802

## Unconventional superconductors and their physical properties

LUO Xi-Gang<sup>1,2,3,4</sup> WU Tao<sup>1,3,4</sup> CHEN Xian-Hui<sup>1,2,3,4,†</sup>

(1 Key Laboratory of Strongly-Coupled Quantum Matter Physics, Chinese Academy of Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(2 Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(3 Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(4 Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

**摘要** 1986年高温铜氧化物超导体的发现开辟了超导研究的新纪元，人们开始大量探索具有非常规超导机制的新型超导材料，以期发现具有更高超导转变温度的超导体。文章将结合作者多年来的研究，简要介绍具有代表性的非常规超导体材料家族及其物性，以及对非常规超导体材料研究的未来展望。

**关键词** 非常规超导体，铜氧化物超导体，铁基超导体，有机超导体，重费米子超导体，二维超导电性

**Abstract** The discovery of high- $T_c$  cuprates superconductors is the beginning of an era for studying superconductivity. In order to obtain superconductors with even higher superconducting transition temperature, people starts to widely search new superconducting materials with unconventional mechanism. Here, we will introduce some representative superconducting material families and their basic physical properties. Finally, we will also make a prospect for the future of exploring new unconventional superconductors.

**Keywords** unconventional superconducting materials, cuprates superconductors, Fe-based superconductors, organic superconductors, heavy fermion superconductors, two-dimensional superconductivity

## 1 常规与非常规超导电性

超导电性是一种宏观量子物态，从1911年昂纳斯(Heike Kamerlingh Onnes)在汞中发现超导电性起就一直一直是凝聚态物理的一个核心研究领域<sup>[1]</sup>。

经过近半个世纪的努力，1957年，巴丁(Bardeen)、库珀(Cooper)和施里弗(Schrieffer)开创性地提出了著名的BCS理论<sup>[2]</sup>，对超导电性的形成提出了一套完整的超导理论。虽然这一理论对超导体中的超导电性机理给予了完美的解释，但是人们对超

导体的研究和认识并没有就此终结。多年来,人们一直在试图探索具有更高转变温度( $T_c$ )的超导材料,希望超导体可以在应用中发挥更大的作用。在新超导体材料探索这一过程中,人们不仅发现了许多新的超导材料,并且意识到在其中一些材料中的超导电性其实并不能被BCS理论所理解。通常,满足BCS理论的超导体称之为常规超导体,而这些无法被BCS理论所理解的超导体则称为非常规超导体。

首先,我们来简单回顾一下常规超导体的基本特性。超导体在超导转变温度以下不仅是完美的导体(零电阻),而且具有所谓的迈斯纳效应(Meissner effect),即磁通线全部从超导体内排出到体外使得超导体内的磁化强度( $B$ )为零<sup>[3]</sup>。弗里茨·伦敦(F. London)指出以上两个超导体的基本特征意味着超导体中电子的行为是以集体运动的方式来呈现<sup>[4]</sup>。具有整数自旋量子数的玻色子就可以具有类似的集体运动方式,例如玻色—爱因斯坦凝聚,但是对于具有半整数自旋量子数的费米子,这一行为是很难理解的。1956年,里奥·库珀(Leo Cooper)通过引入库珀对(Cooper pair)的概念成功解决了这一难题<sup>[5]</sup>。他证明固体中的电子之间只要存在任意小的吸引力就会使得电子形成配对。由于库珀对是由两个电子所组成,可以有效地看成一个复合的玻色子,因而可以呈现出类似于玻色—爱因斯坦凝聚体的量子物态。在中心反演对称下,库珀对可以分为两类:一类是具有空间波函数为偶宇称的自旋单重态配对,另一类是具有空间波函数为奇宇称的自旋三重态配对。

在常规超导体中,超导波函数往往是具有各向同性的空间波函数的自旋单重态(s波)<sup>[2]</sup>,其电子配对的主要动力来自于电子—声子相互作用。这种机制在晶格动力学相比于电子运动较慢时成立,这是晶格中的离子实比电子重得多这一事实导致的结果。即使电子因为库仑作用相互排斥,在低能区,电子—声子相互作用也同样可以导致有效的吸引作用。但是电子之间的库仑(排斥)相互作用会使得更短时间上相互作用成为排斥力,而这种阻滞就会起到限制 $T_c$ 的作用<sup>[6]</sup>。一直到铜

氧化物超导体的发现,常规超导体最高 $T_c$ 仅仅在23 K左右。

相对于以上所描述的常规超导体的基本特性,非常规超导体也同样在超导转变温度以下具有零电阻和迈斯纳效应,但是其库珀对的形成机制以及超导波函数的对称性都与常规超导体存在很大的区别。例如在铜氧化物超导体中,其超导对称性表现为d波对称性,其库珀对的形成并不是由电子—声子相互作用所产生,而是被认为与磁性涨落有着密切关联。不同于常规超导体,电子—电子之间的相互作用在非常规超导体中可能是影响超导电子配对的一个关键,同时它也给非常规超导体带来了一系列前所未有的新奇物理现象。下面将结合我们多年来积累的研究,简要介绍一些具有代表性的非常规超导体材料家族及其相关的物性研究。

## 2 有机超导体

有机化合物是一类含有碳或碳氢元素的化合物。早在BCS理论提出之前,美国物理学家利特尔(William Little)就提出了交换激子产生高温超导的机制,并具体设想出了一种特殊结构的有机分子,且预言其超导转变温度可高达2200 K<sup>[1]</sup>,如图1(a)所示,遗憾的是,这种结构的有机分子在实验上无法被合成出来<sup>[7]</sup>。在实验上,第一个被发现的有机超导体是Bechgaard盐,化学式为 $(TMTSF)_2X$  ( $X=PF_6, ClO_4$ 等),其超导转变温度不足1 K<sup>[8]</sup>。随后,与其十分类似的准二维金属有机化合物 $(BEDT-TTF)_2X$ 也被发现具有超导电性,在这一超导家族中,常压下超导转变温度最高的是 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(N[CN]<sub>2</sub>)Br,其超导转变温度可达到12.4 K<sup>[9]</sup>。这一类超导体通常由有机电子施主分子(BEDT-TTF)和无机电子受主( $X$ )组成(图1(b)),大多数情况下两个有机施主分子BEDT-TTF会转移一个电子到无机受主 $X$ 中。虽然这一类超导体的超导转变温度并不高,但也被认为有可能是非常规超导体。以 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(N[CN]<sub>2</sub>)Cl为例,在常压下, $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(N[CN]<sub>2</sub>)Cl为

反铁磁绝缘体，当施加外压时，绝缘体行为逐渐被压制并出现金属行为，随着压力的进一步增加，最终在 0.3 kbar 的静水压下， $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(N[CN]<sub>2</sub>)Cl 展现出超导电性，超导转变温度为 12.6 K<sup>[10]</sup>。这一随外界压力，由一个反铁磁绝缘体转变为超导体的转变过程与铜氧化物通过化学掺杂，由一个莫特绝缘体最终变为超导体的过程十分类似，符合非常规超导的特性。尽管如此，这一类材料的配对机制和对称性仍然存在很多争议。比热和穿透深度测量结果表明 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X 的超导配对对称性为各向同性的 s 波。但核磁共振的结果却发现 $\kappa$ -(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X 的能隙有节点，支持其对称性为 d 波<sup>[11]</sup>。因此，对于这一类材料，仍有许多谜团亟待后续的研究。

虽然之前科学家对于有机超导已经有了一定的研究，但真正使得这一领域成为整个超导研究的热点应归功于碱金属掺杂富勒烯(A<sub>x</sub>C<sub>60</sub>)超导电性的发现(图 2)。富勒烯是一种完全由碳组成的中空分子，呈球型，最早由科学家在激光汽化的石墨中发现。在富勒烯 C<sub>60</sub> 能够被大规模制备后，很快 Hebard 等人发现钾掺杂的 C<sub>60</sub> 在 18 K 时存在超导转变<sup>[12]</sup>，随后一系列的金属掺杂 C<sub>60</sub> 的超导体被发现，目前，金属掺杂的 C<sub>60</sub> 超导转变温度最高达到了 33 K (RbCs<sub>2</sub>C<sub>60</sub>)<sup>[13]</sup>。值得一提的是，我们小组曾在这一领域做出过重要工作，例如，我们发现了在 Sm 掺

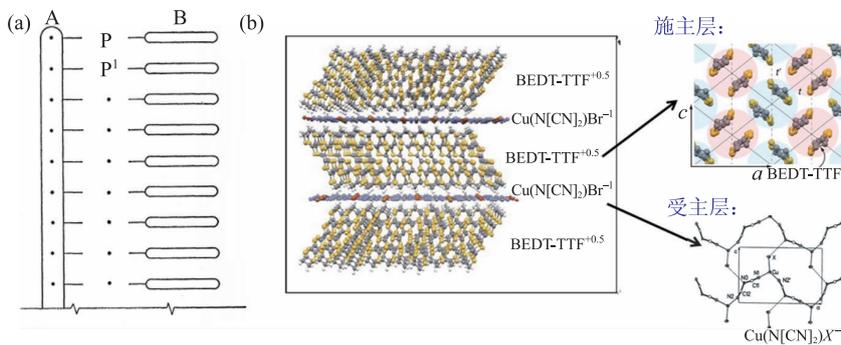


图 1 (a)William Little 预言的可能实现高温超导的有机分子结构<sup>[7]</sup>；(b)准二维有机金属有机化合物(BEDT-TTF)<sub>2</sub>X 的典型晶体结构，由有机电子施主分子(BEDT-TTF)和无机电子受主(X)组成

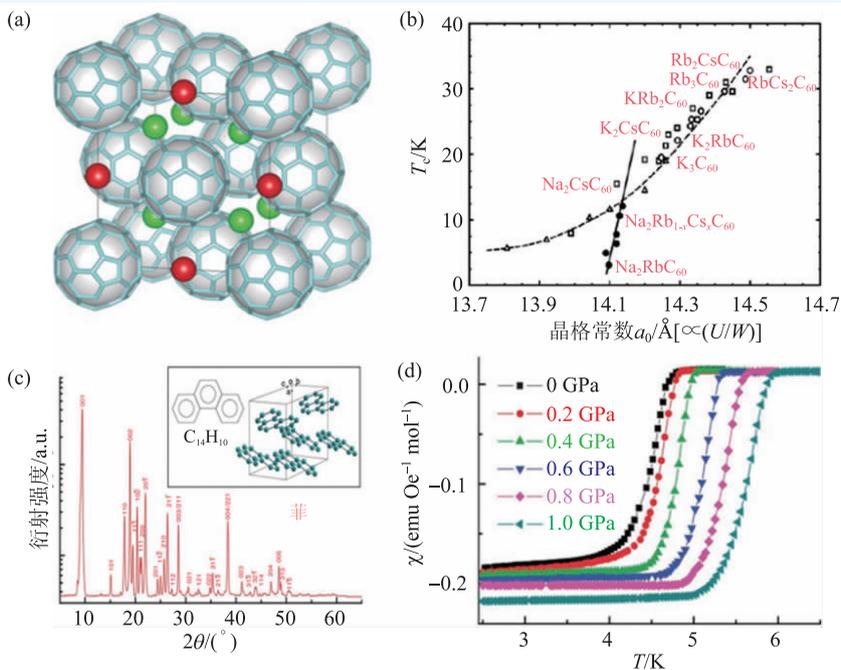


图 2 (a)碱金属掺杂的 C<sub>60</sub> 晶体结构图，晶体结构为面心立方<sup>[16]</sup>；(b)金属掺杂的 C<sub>60</sub> 的超导转变温度随晶胞参数的变化关系<sup>[20]</sup>；(c)金属钾掺杂非的 X 射线衍射(XRD)图谱，插图是非的晶体结构<sup>[18]</sup>；(d)金属钾掺杂非的超导转变温度随压力的变化关系，当压力达到 1 GPa 时，超导温度提高了 20%

杂的 C<sub>60</sub> 中存在超导电性，其结构为空位有序的超晶格<sup>[14]</sup>。另外，我们还最先合成了 Ba 和 Sm 掺杂的 C<sub>70</sub>，并对其进行了相应的物性研究<sup>[15]</sup>。一直以来，对于金属掺杂的 C<sub>60</sub> 是否属于非常规超导体的争论从未停止。一方面的观点认为，金属掺杂的 C<sub>60</sub> 的电子相图与铜氧化物十分类似，都是由一个反铁磁的莫特绝缘相通过掺杂引发超导，并且由于其相对较高的超导转变温度，因此有可能是非

常规超导体；持有不同观点的人认为，金属掺杂的C<sub>60</sub>的超导转变温度T<sub>c</sub>与晶胞参数的变化规律能够很好地用BCS理论来解释，且目前的实验证据表明这一类超导体的配对对称性为各向同性的s波<sup>[16]</sup>。

2010年，日本科学家久保本义博(Y. Kubozono)研究组在K掺杂蒽(picene)中发现了超导温度为7 K和18 K的超导电性，开辟了一个新的有机超导体系：稠环化合物有机超导体<sup>[17]</sup>。Picene是只含C和H的有机分子，是由5个苯环通过zig-zag形式连接而成。K掺杂picene存在两个超导相，一个为7 K，另一个为18 K，两个超导相的超导屏蔽分数都很小，7 K和18 K超导相的最大超导屏蔽分数为15%和1.2%。随后，我们小组在K掺杂3个苯环的非中发现了约5 K的超导电性，同时还发现，通过施加1 GPa的外界压力，可以使超导转变温度提高20%<sup>[18]</sup>。这些结果表明，这种新发现的超导体可能具有非常规的超导电性。随后中国人民大学的陈根富研究组在K掺杂7个苯环的1, 2: 8, 9-dibenzopentacene(C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>)中发现了超导温度为33 K的超导电性<sup>[19]</sup>。这一系列发现似乎表明了稠环化合物有机超导体中，超导转变温度会随着苯环的增加而增加。应该指出的是，这类有机超导体的超导体积分数较低，超导相的结构没有确定，受到一定的争议，还需科学家进一步研究，确定其超导相。

### 3 重费米子超导体

重费米子系统也称为重电子金属，是从20世纪70年代开始研究的一类强关联电子系统。重费米子材料是通常含有镧系(Ce, Yb, Sm等元素)和锕系(U, Pu等元素)元素的金属化合物，少部分是含有d电子的化合物。此类材料在低温下的电子比热系数 $\gamma=C/T$ 通常是普通金属中的成百上千倍，根据著名的朗道费米液体理论，电子比热系数正比于电子的有效质量 $m^*$ ，因此低温下该类材料中电子的有效质量 $m^*$ 比普通金属中大2—3个数量级，“重费米子”的名称由此而来。重费米子材料中如此大的电子有效质量来源于周期性排列的4f或5f电子形成的局域磁矩阵列与巡游电子之间的集体杂化作用，即所谓的近藤相互作用(Kondo effect)，形象的说就是巡游的导带电子与周期性排列的局域磁矩相互作用后自身的运动变得“迟缓”，形成“重”的电子。一般来说，在重费米子材料中存在着两种类型的相互作用，既有局域磁矩之间的所谓的Ruderman—Kittel—Kasuya—Yosida(RKKY)磁性交换相互作用，又有局域磁矩与巡游电子之间的Kondo相互作用，正是这两种相互作用之间的竞争使得重费米材料在低温下表现出各种新奇的量子态，比如量子临界、隐藏序、磁有序、非费米液体行为，甚至出现非常规的超导电性等等<sup>[20]</sup>。

1979年，德国科学家弗兰克·斯蒂格利兹(F. Steglich)等发现了第一个重费米子超导体CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>，它具有ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的晶体结构<sup>[21]</sup>。

CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>在低温下的电子比热系数 $\gamma \approx 1000 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ，比一般的金属材料大3个数量级。其超导转变温度T<sub>c</sub>约为0.6 K，远小于电子的费米温度T<sub>F</sub> ≈ 10 K和声子的德拜温度 $\Theta_D \approx 200 \text{ K}$ ，这不符合传统超导体中的电子—声子耦合框架( $\Theta_D < T_F$ )，无法用BCS理论进行解释，因此CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中的超导电性是非常规的。一般来说，重费米子超导体一个共同特征是巨

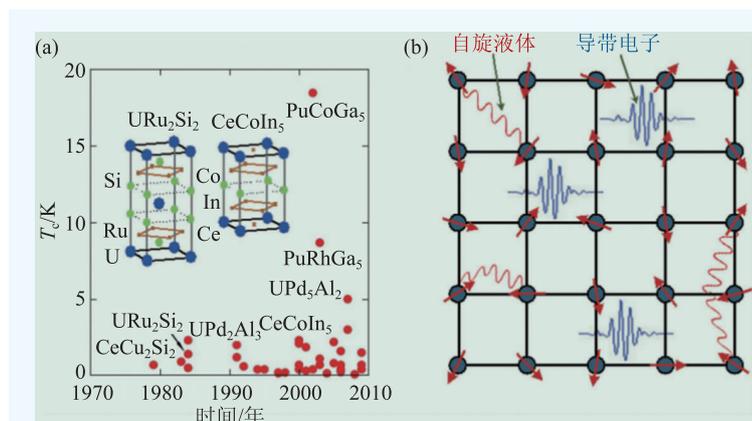


图3 (a)重费米子超导材料的晶体结构示意图和发现的年份<sup>[22, 38]</sup>；(b)近藤晶格的示意图，未完全杂化的局域磁矩形自旋液体<sup>[38]</sup>

大的电子比热系数  $\gamma$ ，其数量级为数百乃至数千  $\text{mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ，表明重电子参与超导配对。类似的重费米超导材料随后在更多的体系中被发现，图 3(a)中的每个红点代表了一个新的重费米子超导材料的发现，重费米超导材料主要集中于 Ce 基和 U 基材料<sup>[22]</sup>。如今，重费米子超导体与后来发现的铜氧化物高温超导体、铁基超导体和一些有机超导体一起构成了庞大的非常规超导体家族。

在重费米子超导体中，超导与其他有序相之间的合作与竞争一直是研究的重点。其中的非常规超导往往出现在其他有序相的边缘，既可以与之微观共存，也可以与之相互竞争排斥；超导也可以出现在其他有序相的内部，两相共存；也有少部分超导相没有与之竞争的有序相<sup>[23]</sup>。因此重费米子超导体往往有着复杂的相图，表现出丰富的物理现象。其中超导与磁性的关系是研究的热点问题，很多的重费米子超导体中超导相都靠近长程的反铁磁序，不同于传统超导体中 BCS 理论所描述的电子-声子耦合机制，在重费米子超导体中一般认为其超导配对源自反铁磁型的量子临界涨落。比如在  $\text{CeRhIn}_5$  中超导和磁性是可以微观共存的。如图 4(a)所示，该系统在不加压力时低温为反铁磁有序，当压力大于 1 GPa 后在反铁磁转变温度以下体系会进入超导态，随后的 NQR 实验证实此时的超导和反铁磁是微观共存的<sup>[24, 25]</sup>。因此一般认为  $\text{CeRhIn}_5$  中的超导配对来自于反铁磁量子临界涨落，并且配对对称性是 d 波对称性。同样在  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  中，如图 4(b)所示，随着压力  $p$  的增加，体系呈现两个超导区域，其中低压的超导相靠近反铁磁

区间，超导可能与反铁磁涨落有关联<sup>[26]</sup>。一直以来，都认为其中的超导配对对称性为 d 波配对。而最近的低温比热实验表明在 60 mK 以下，比热曲线偏离有节点的幂率温度依赖关系，表明能隙当中无节点，理论计算表明超导态可能具有  $s^+$  波的配对对称性，关于  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  中的超导配对对称性仍需要更多的理论和实验研究<sup>[27, 28]</sup>。有意思的是，仍有少部分重费米子超导材料中铁磁涨落、价态涨落等机制在超导配对中扮演了重要的作用。例如超导还可以出现在铁磁序边缘，目前发现的铁磁性重费米子超导体主要是 U 基材料。比如， $\text{UGe}_2$  和  $\text{URhGe}$  中超导出现在铁磁相内部<sup>[29, 30]</sup>，两相共存； $\text{UCoGe}$  和  $\text{UIr}$  中超导出现在铁磁边缘<sup>[31-33]</sup>。 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  中高压的超导相，一般认为是由 Ce 离子的价态涨落导致的电子配对所引起的<sup>[26]</sup>。此外，在重费米超导材料中也经常出现

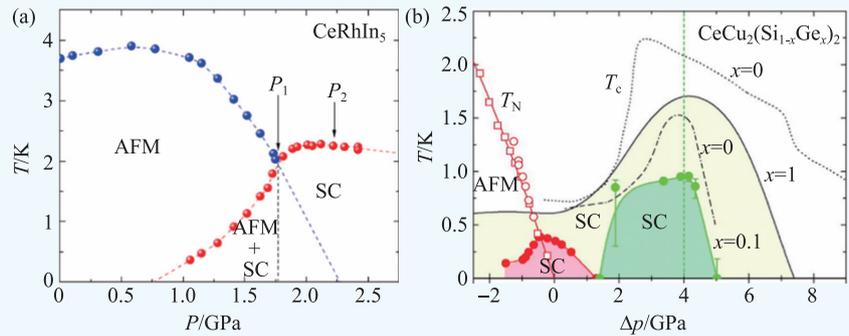


图 4 (a)  $\text{CeRhIn}_5$  的压力-温度相图<sup>[24]</sup>；(b)  $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  的压力-温度相图 ( $T_N$  代表反铁磁转变温度， $T_c$  为超导转变温度。其中点线和点划线是不同实验组测得的  $x=0$  时的  $T_c$  曲线，红线和绿线是  $x=0.1$  时的  $T_c$  曲线，黑实线代表  $x=1$  时的  $T_c$  曲线)<sup>[26]</sup>

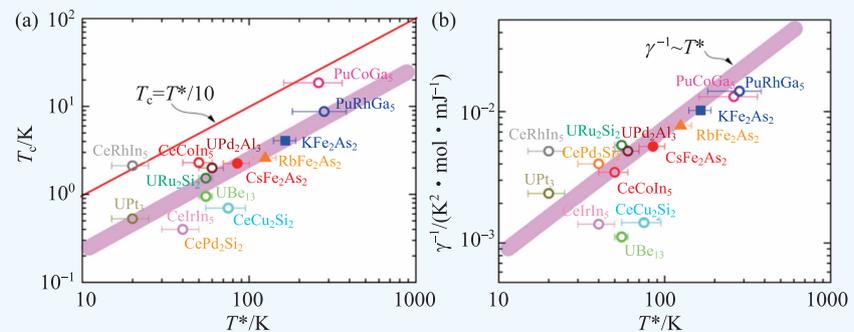


图 5 (a) 重费米子超导材料中的特征温度  $T^*$  与超导转变温度  $T_c$  之间的关系，可以看到  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 系列超导体满足重费米子超导材料中的普适规律<sup>[37]</sup>；(b) 重费米子超导体中的电子比热系数  $\gamma$  与  $T^*$  之间的关系，可以看到  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 系列超导体同样满足重费米子超导材料中的普适规律<sup>[37]</sup>

新奇的费米液体行为、量子临界等等丰富的物理现象，在此不一一展开。

在重费米子材料中，f电子在高温是局域的，在相干温度  $T^*$  以下与导带的电子发生集体的杂化作用，随着温度降低逐渐由局域磁矩转化为巡游重电子。这一过程被 Yang 和 Pines 等用唯象的二流体理论来描述<sup>[34-36]</sup>。如图 5(b)所示，二流体分别为由巡游重电子构成的 Kondo 液体和由尚未杂化的局域磁矩产生的自旋液体构成。其中的相干温度  $T^* = cJ^2\rho$ ， $J$ 代表了相邻局域磁矩之间的交换相互作用。Yang 等分析了许多重费米子超导体中  $T_c$  和  $T^*$  的关系，如图 5(a)所示，确实表明  $T_c$  和  $T^*$  存在着某种近似的关联，这应该是重费米子超导体中普遍存在的规律<sup>[34-36]</sup>。

之前发现的重费米子超导体基本都集中于 4f 或 5f 电子系统中，而在 d 电子系统中很少被提及。最近，我们小组报道了在 3d 电子系统中的重费米子超导行为。通过核磁共振(NMR)的实验手段，测量奈特位移和自旋晶格弛豫率，观测到了  $A\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 超导体从非相干到相干的渡越行为，并且确定了渡越的特征温度  $T^*$ 。如图 5(a), (b)所示，我们把  $A\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 中  $T_c$ ， $T^*$ ， $\gamma$  与 f 电子重费米子系统中的相应参数比较，发现  $A\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) 确实符合重费米子超导材料所满足的普适行为<sup>[37]</sup>。从图 5(a)中可以看出越高的  $T^*$  对应于更高的  $T_c$ ，也就是说在强

的反铁磁交换作用的体系中更有可能得到更高的超导转变温度<sup>[38]</sup>，这为进一步探索新的高温超导材料提供了重要线索。

## 4 铜氧化物超导体

1986年，IBM实验室的瑞士物理学家贝德诺尔茨(Johannes Georg Bednorz)和米勒(K. Alex Müller)首次发现具有钙钛矿结构的铜氧化物高温超导材料  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ，其超导转变温度远高于当时已知的常规超导体的最高超导转变温度<sup>[39]</sup>，自此人类研究和探索高温超导材料的大门被完全打开。随后大量具有类似化学成分和晶格结构的高温铜氧化物超导材料被相继发现，最高超导转变温度  $T_c$  也被不断刷新，高潮迭起(图6)。1987年，具有 90 K 以上的超导电性在  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  中被发现<sup>[40]</sup>。此后，在高压下的  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ，其超导转变温度更是达到了 164 K<sup>[41]</sup>，这个温度是液氮温度的两倍多，几乎比之前发现的所有常规超导材料高出了一个数量级。这意味着更加廉价的液氮可以取代相对昂贵的液氦用来冷却材料以获得超导电性，使超导材料被更加广泛的应用于人类的生产和生活中成为可能，更重要的是这让人们看到了实现室温超导的曙光。为了表彰这一突破性的发现，次年贝德诺尔茨和米勒被共同授予诺贝尔物理学奖。铜氧化物高温超导体的发现无疑是 20 世纪标志性的科学事件之一。

铜氧化物高温超导材料具有与钙钛矿非常相似的结构，通常被描述为扭曲的氧缺失的多层钙钛矿结构，主要由发生超导的基本导电单元  $\text{CuO}_2$  层和提供载流子的库层相互堆垛而成(图7)。通常，铜氧化物超导体的临界温度与材料的层间阳离子种类、 $\text{CuO}_2$  面层数及氧空位的含量有密切的关系。根据载流子类型可将其分为空穴型和电子型超导体两大类。但研究相对较多的是空穴型超导体，且空穴型超导体种类也更加丰富，根据层间原子的不同，空穴型的铜氧化物高温超导体又可以分为 La 系、Y 系、Bi 系、Tl 系和 Hg 系等具有代表性的几大类体系。进一步地，根据单胞内

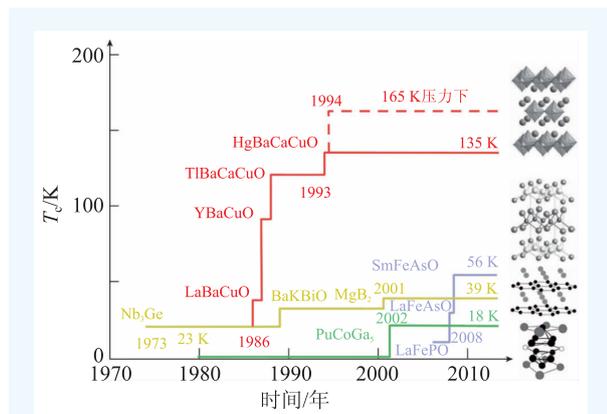


图6 几类典型的超导材料体系其超导  $T_c$  和对应的发现时间，以及代表性的晶格结构示意图，可以看到铜氧化物高温超导材料的  $T_c$  始终远远高于传统的金属型超导材料的  $T_c$ <sup>[42]</sup>

CuO<sub>2</sub> 面的层数又可以分为单层、双层以及多层。大量的研究表明，铜氧化物高温超导体的主要性质几乎全部由 CuO<sub>2</sub> 面决定，对于同一体系的超导材料，其超导转变温度与 CuO<sub>2</sub> 面层数存在正相关。1993 年，我们小组也提出了通过改变铜氧面层间距来观察铜氧面层间耦合对超导电性的影响，并发现了 Bi-12n2 体系的新超导体，通过系统地改变  $n$  来调控铜氧面的层间距，使  $T_c$  从 68 K 降到 20 K，给出了铜氧面层间耦合对超导电性影响的一个直接证据<sup>[43, 44]</sup>。

铜氧化物高温超导体不但具有高温超导电性，而且还有一个由电子-电子关联效应导致的非常丰富的随载流子浓度变化的电子相图，如图 8 所示。在整个电子相图中存在众多复杂的电子态，如何理解这样复杂的电子相图以及相图中各种复杂电子态与超导态之间的关联，被认为是理解高温超导电性机理的一个关键，下面我们将根据电子相图对其进行更进一步的介绍。

铜氧化物超导体母体(图 8, 零掺杂), 作为一类“莫特绝缘体”<sup>[45]</sup>, 具有很强的电子关联性。由于在位的库仑排斥作用  $U$  很强, 其 CuO<sub>2</sub> 面内的载流子高度局域化。在一定温度下( $T_N$ ) 零掺杂或者轻掺杂的超导体母体会进入简单的 Neel-反铁磁有序态, 其最近邻的 Cu 格点上静态磁矩排列方向相反<sup>[46, 47]</sup>。通过改变 CuO<sub>2</sub> 面间库电层可以实现对 CuO<sub>2</sub> 面的掺杂(空穴掺杂和电子掺杂), 由于篇幅所限这里主要介绍空穴型掺杂。如图 8 所示, 随着空穴掺杂浓度  $p$  的提高, 反铁磁有序很快被抑制并出现超导, 并在最佳掺杂  $p_{opt}$  ( $T_c$  最高的掺杂浓度) 处达到最佳超导, 在最大掺杂量  $p_{max}$  处超导消失, 最终形成如图 8 中绿色区域所示的拱形超导区域。角分辨光电子能谱(ARPES)、扫描隧道显微镜(STM)、NMR 以及三晶结等实验都表明其配对对称性是 d 波<sup>[48, 49]</sup>, 这与传统的 s 波超导体不

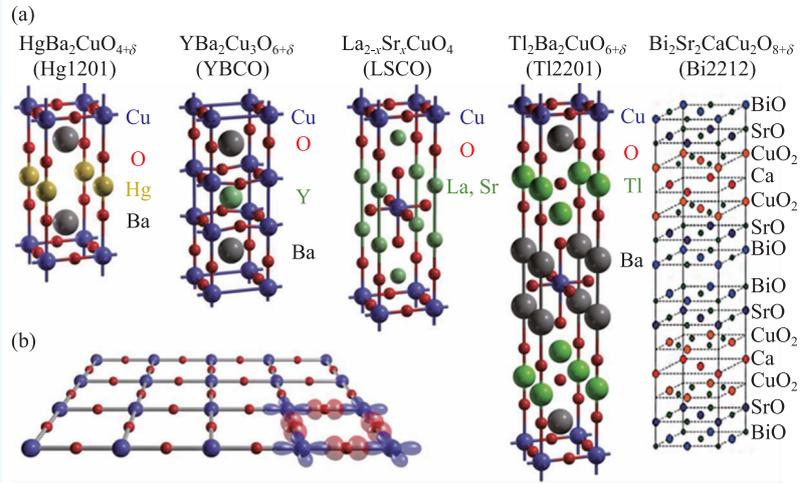


图 7 (a)几类典型的铜氧化物高温超导体的空间晶格结构, 这些材料体系都包含有 CuO<sub>2</sub> 面; (b)CuO<sub>2</sub> 面中 Cu 格点的 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 轨道与 O 上的 2p<sub>x</sub> 和 2p<sub>y</sub> 轨道之间的杂化<sup>[14]</sup>

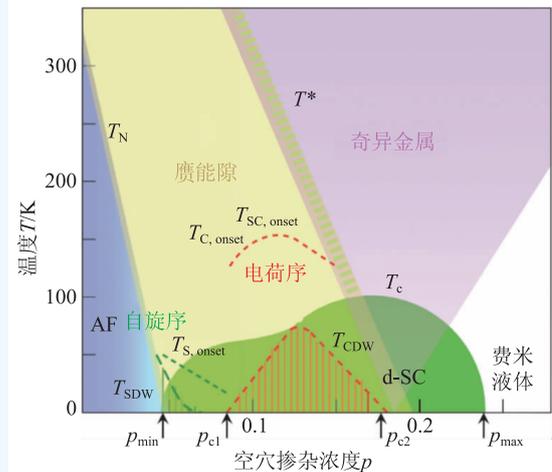


图 8 空穴型铜氧化物超导材料的相图<sup>[42]</sup>

同。这里需要指出的是，即使在最佳掺杂的超导体中，电子间的库仑排斥相互作用仍扮演了重要的角色。因此，这些材料中的电子液体仍然是“高度相互关联的”，这不同于普通金属中的费米液体行为。在该相图区域内(图 8 紫色区域所示), 电阻率与温度呈现出线性的依赖关系, 并且该线性的电阻率一直延伸到测量的最高温度, 这不同于普通金属<sup>[50]</sup>。在铜氧化物的相图中, 奇异金属区域一直被认为是最为难以理解的区域之一。尽管如此, 在某些情况下, 当考虑强的电子关联相时, 材料在低温下也会衍生出费米液体行为<sup>[51]</sup>, 尤其

是在过掺杂区域表现得更为明显，如图8中白色区域所示。铜氧化物高温超导材料更为独特的是，在欠掺杂区，紧接着 $T_c$ 之上一定温度范围内很多实验手段都观察到被称为“赝能隙”的行为，并且赝能隙区间从母体一直延伸到超导区域，如图8中的黄色区域所示。其主要特征就是低能态的电子态密度被明显的抑制<sup>[52-55]</sup>，但却不能简单的归因于对称性破缺。对于电子型的体系，目前还没有确切的证据表明有赝能隙现象。对于赝能隙的起源一般有两种不同的观点，但实验上仍不能确定哪种物理图像是正确的。第一种观点认为赝能隙由所谓的超导的预配对所形成。另一种观点认为赝能隙和超导是没有关系的，而是与另外的对称性破缺机制有关，比如可能是CDW、SDW等。

尽管对于赝能隙的形成机制仍然不是很清楚，但有意思的是越来越多的实验证据表明体系在赝能隙区域除了向超导演化外，同时还有形成其他多种有序相的趋势。这些有序相包括特定的电荷、自旋条纹相<sup>[56, 57]</sup>以及空间调制的电荷有序相<sup>[58, 59]</sup>，即形成所谓的“电子晶格”，而在一些体系中电子还可以形成新奇的量子液体相<sup>[60-62]</sup>。20世纪90年代中期中子散射实验就已在空穴掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO)类超导体中发现了导电的电荷条纹相，这不同于传统的掺杂莫特绝缘体中的绝缘条纹相<sup>[57]</sup>，该导电的电荷条纹相甚至可以在低温下超导。最近已有实验指出具有静态条纹相的体系在超导态可能形成所谓的“配对密度波”相：相位在电荷条纹之间一正一反的调制<sup>[63]</sup>。早

期观测到的静态的条纹相仅限于LSCO类，而最近的高磁场下的核磁共振实验揭示了YBCO类铜氧化物超导体中同样存在着电荷有序相，其结果随后被高分辨X射线散射实验进一步确认。类似的电荷有序在Bi基、Hg基铜氧化物超导体中也被探测到<sup>[64, 65]</sup>。此外，近期通过输运、非弹性中子散射、扫描隧道谱等实验测量发现，在赝能隙区间可能存在一种破缺了点群对称性但保留了平移对称性的量子液晶相<sup>[61, 62, 66]</sup>。目前，也有一些实验和理论暗示在赝能隙区间可能存在其他新奇的有序相，例如轨道环形电流有序和所谓的“配对密度波”等，但对于这些新奇的物理现象仍需更加深入的研究<sup>[56]</sup>。总之，在赝能隙区间向超导演化的过程中，存在着各种相互竞争、合作的序，展现出丰富的物理现象，这个区域是目前铜氧化物超导体研究的热点之一。

## 5 铁基超导体

2008年初，日本东京工业大学的细野秀雄(H. Hosono)教授小组在 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 中发现了26 K的超导电性，立即引起超导界的广泛关注，时隔20年后掀起了新一轮高温超导研究热潮<sup>[68]</sup>。随后，Hosono研究组又通过加压，把 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 的超导转变温度提高到43 K<sup>[69]</sup>；3月25日，我们小组通过采用离子半径较小的 $\text{Sm}^{3+}$ 离子取代 $\text{La}^{3+}$ 离子，得到了常压下超导温度为43 K的 $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ ，突破传统超导理论的麦克米兰极限<sup>[70]</sup>；之后，科学家们陆续发现了一系列具有高转变温度的铁基超导体材料<sup>[71-75]</sup>，目前铁基块材最高超导转变温度为56 K，是由中国科学院物理研究所赵忠贤小组保持<sup>[72]</sup>。这些工作充分地证明了铁基超导体是继铜氧化物之后的第二类高温超导体家族。值得一提的是，虽然铁基超导体的超导机理可能是非常规的，但是我们依然在铁基超导体中发现了显著的同位素效应<sup>[76]</sup>，这一结果表明该体系电子与晶格之间仍然存在着非常重要的

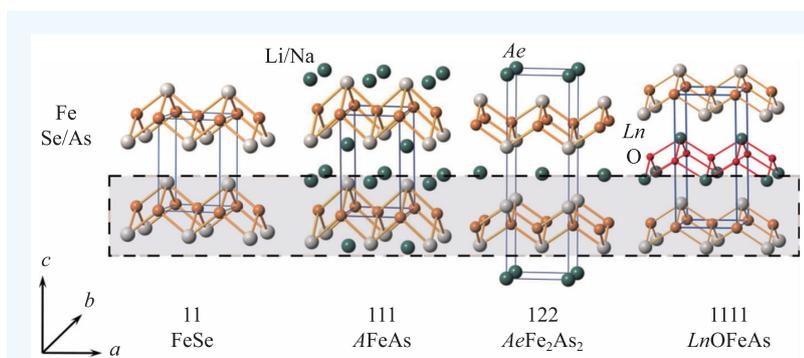


图9 铁基超导体的几种主要结构示意图(从左向右依次为11、111、122、1111体系)<sup>[67]</sup>

耦合作用，它对于理解铁基超导的机理具有非常重要的作用。如图9所示，目前已经发现的所有铁基超导体都具有一个相同的结构单元——反PbO结构的FeAs或FeSe层。所谓反PbO结构，是指相对PbO结构中的阴阳离子调换位置，即Fe占据PbO结构中的O位，As/Se占据Pb位。按照结构和化学式可以分为1111、122、111、11和其他复杂结构的化合物，最高超导

转变温度分别为56 K、38 K、25 K和15 K<sup>[72, 77-79]</sup>。这些新发现的铁基超导体为研究高温超导电性提供了一个全新的材料平台。

作为现有的两类高温超导体家族，人们会很自然地把铜氧化物超导体和铁基超导体放在一起比较，从而总结出高温超导的共性。如图10所示，铜氧化物超导体的母体是反铁磁莫特绝缘体，通过电子或空穴掺杂，反铁磁逐渐被压制，在一定的掺杂浓度范围内出现一个圆拱型的超导区域，在空穴掺杂时还表现出反常的赝能隙行为；而铁基超导体的母体为反铁磁半金属，与铜氧化物超导体的相图类似，通过掺杂或加压，反铁磁温度会逐渐被压制，在一定浓度范围内同样会出现圆拱形超导区域。如此相似的相图暗示在铜氧化物超导体和铁基超导体中可能存在相同的超导机制，这将帮助人们从两者的共性中探寻出高温超导的机理。尽管两者相图具有很高的相似性，但还是存在一些区别。例如，空穴型铜氧化物的反铁磁性在超导出现之前已经被完全压制(除了一些玻璃态的磁性)，反铁磁类型的磁有序和超导序不存在共存区间。而在铁基超导体相图中，磁有序和超导序是可以共存的<sup>[80, 81]</sup>，并且实验表明该种共存是一种微观尺度上的共存现象<sup>[82-85]</sup>；铜氧化物超导体在相图的很大一个区域存在赝能隙行为，而且在赝能隙温度之上很宽的温度范围内正常态电阻随温度变化呈现出线性依赖关系，而在铁基超导体中，目前还没有观察到确切的赝能隙证据，并且在反铁磁温度以上很宽的温度范

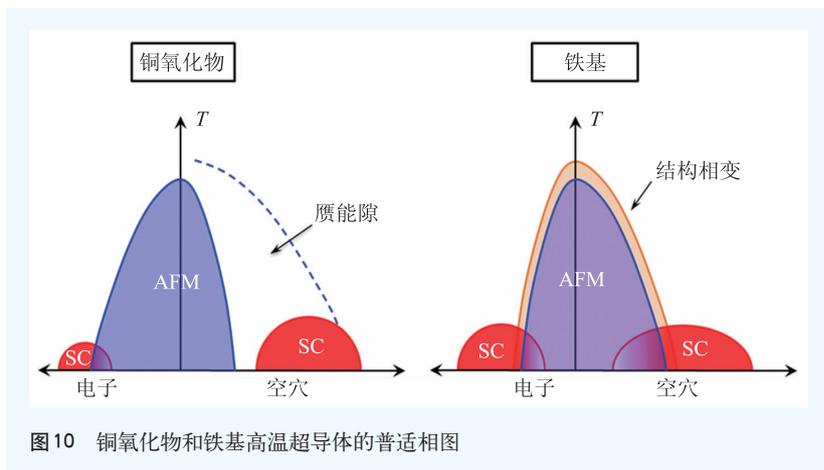


图10 铜氧化物和铁基高温超导体的普适相图

围内，磁化率随温度变化会呈现出反常的线性依赖关系<sup>[86]</sup>，而这也与铜氧化物超导体不同；在掺杂效应上，两者也显著不同。铜氧化物超导体只能在导电面外掺杂形成超导，超导电性对掺杂的电子或空穴浓度非常敏感。而铁基超导体中，无论导电面内掺杂还是导电面外掺杂，甚至是等价掺杂或非等价掺杂，甚至在母体中直接通过施加外加压力，这些都可以在铁基超导体中引入超导电性；铜氧化物超导体是单带超导体，超导对称性为d波。而铁基超导体则是多带超导体，配对机制相对比较复杂，配对对称性随体系甚至掺杂的不同而不同，可能的配对机制有 $s^+$ 、 $s^{++}$ 、d波等<sup>[87]</sup>。另外，两者最难理解的一个区别可能还是母体材料的关联性。铜氧化物的母体为莫特绝缘体，而铁基材料的母体则是半金属。虽然有理论学家认为铁基超导也属于强关联体系，但是实验表明在母体材料中关联相对较弱<sup>[88]</sup>，与铜基超导体的母体形成了鲜明的反差。最近，我们和其他小组的实验都表明在重空穴掺杂的铁基超导体相图区间<sup>[89, 37]</sup>，铁基超导体可能进入了一个关联较强的区域，这为研究铁基超导体中的关联效应开辟了一个新的思路，有可能可以统一理解铁基和铜基超导体中的关联效应。

近几年来，人们对铁基超导体的关注主要集中在FeSe类铁基超导体的研究。2012年，清华大学薛其坤小组率先报道了在单层FeSe薄膜中发现可能高达65 K的超导电性<sup>[90]</sup>，这一重要发现极大地激发了人们对FeSe类铁基超导体的研究热情，

如何理解FeSe单层薄膜中的高温超导电性以及如何进一步提升超导转变温度也成为了该领域的热点之一。2015年，我们小组利用水热合成法，成功制得一种新型的FeSe类高温超导体(Li, Fe)OHFeSe<sup>[91]</sup>。该超导体具有43 K的超导转变温度，且较之前的其他FeSe类高温超导体(例如K<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>)，该新型超导体具有良好的单相性、均

匀性和稳定性，对于机理研究具有重要的意义。之后，中国科学院物理研究所赵忠贤和董晓莉小组利用离子交换法成功制得大尺寸的(Li, Fe)OHFeSe单晶材料<sup>[92, 93]</sup>，进一步为相关物性研究铺平道路。在随后的电子能带结构的研究中，人们发现(Li, Fe)OHFeSe超导体具有与单层FeSe类似的费米面结构，表明它们具有一个相同的高温超导相。通过霍尔系数测量发现，在(Li, Fe)OHFeSe中其主要载流子为电子型<sup>[94]</sup>，因而可以推测(Li, Fe)OH作为库电层向FeSe层进行电子注入可能是形成高温超导相的一个主要原因(图11)。为了进一步证实这一想法，我们小组又利用离子液体门电压技术，对FeSe薄层材料进行了载流子调控研究。研究表明，通过门电压增加电子型载流子的确可以在FeSe薄层材料中实现高温超导相，其超导转变温度可以达到48 K<sup>[95]</sup>。这一结果不但可以解释各种FeSe类高温超导块体材料中的高温超导相，而且对于理解FeSe单层薄膜中的高温超导电性也具有重要的意义。目前，对于FeSe类高温超导块体材料，其超导转变温度是否已经达到极限尚不清楚，我们小组也仍在继续探索提高其超导转变温度的可能性。

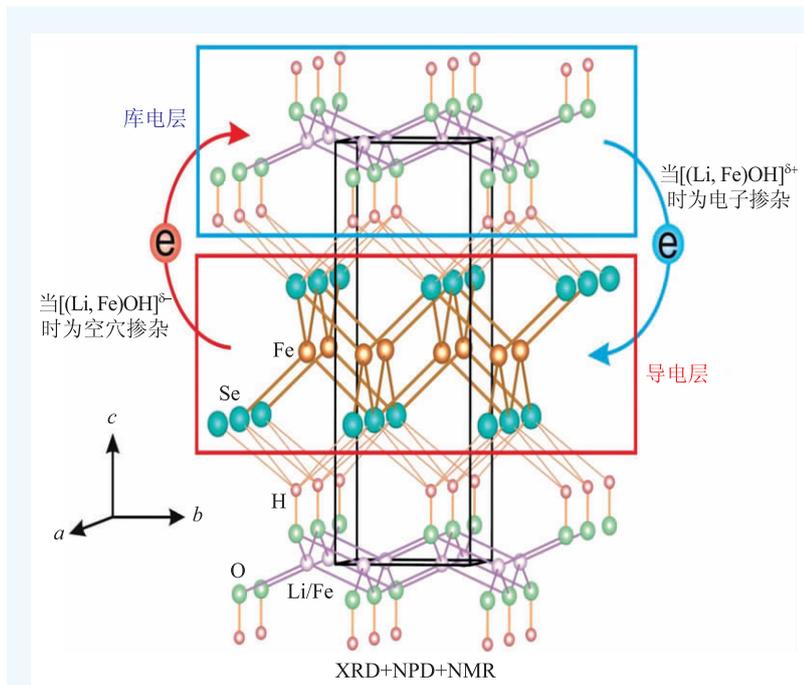


图11 (Li, Fe)OHFeSe的结构和相关电荷转移示意图，该结构是通过结合X射线衍射、中子散射和核磁共振3种手段而确定的。FeSe层为导电层，(Li,Fe)OH层为库电层<sup>[91]</sup>

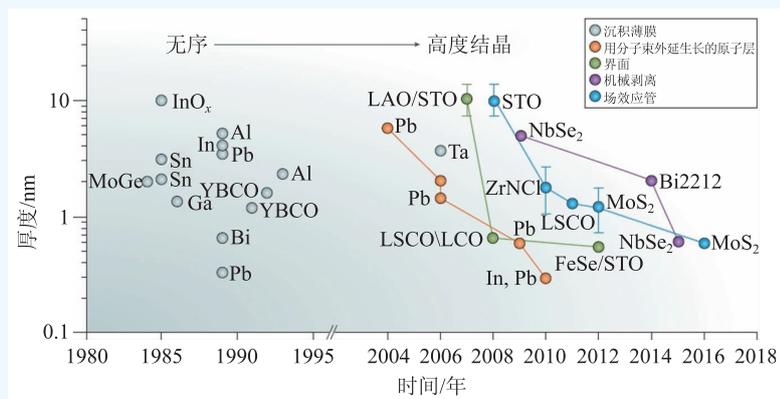


图12 1980年以来二维超导材料的发展过程。20世纪，大部分二维超导材料都是沉积的金属薄膜，材料本身有非常多的无序。21世纪以后，分子束外延、机械剥离以及场效应管等新技术的应用极大地提高了二维超导材料的质量，拓展了二维超导材料的范围<sup>[103]</sup>

通过霍尔系数测量发现，在(Li, Fe)OHFeSe中其主要载流子为电子型<sup>[94]</sup>，因而可以推测(Li, Fe)OH作为库电层向FeSe层进行电子注入可能是形成高温超导相的一个主要原因(图11)。为了进一步证实这一想法，我们小组又利用离子液体门电压技术，对FeSe薄层材料进行了载流子调控研究。研究表明，通过门电压增加电子型载流子的确可以在FeSe薄层材料中实现高温超导相，其超导转变温度可以达到48 K<sup>[95]</sup>。这一结果不但可以解释各种FeSe类高温超导块体材料中的高温超导相，而且对于理解FeSe单层薄膜中的高温超导电性也具有重要的意义。目前，对于FeSe类高温超导块体材料，其超导转变温度是否已经达到极限尚不清楚，我们小组也仍在继续探索提高其超导转变温度的可能性。

## 6 二维超导体

长期以来，二维超导电性的研究都是备受大家关注的超导前沿领域。早在1991年，人们就实现了单层的铜氧化物超导体的制备<sup>[96]</sup>。随着技术的不断进步，分子束外延<sup>[97, 98]</sup>、机械剥离<sup>[99, 100]</sup>、以及场效应管<sup>[101, 102]</sup>等实验技术相继被运用到二维超导电性的研究当中

(图 12)<sup>[103]</sup>。由此，二维超导材料的晶体质量得以大幅度地提高，并且可以实现原子级厚度的二维超导材料，从而极大地推动了二维超导电性的研究。相比于三维的超导材料，二维超导材料没有层间的耦合作用，因而其物理性质会较三维超导材料发生变化，例如人们对层状化合物 NbSe<sub>2</sub> 超导体的研究表明，随着材料厚度减薄，超导临界温度会逐渐降低<sup>[104]</sup>。另外，对于生长于衬底上的二维超导材料，由于界面效应，材料的性质与对应的三维材料也会有很大的差异。2007 年，瑞士日内瓦大学的约亨·曼哈特(Jochen Mannhart)小组成功地在由两种不同绝缘体材料 LaAlO<sub>3</sub> 和 SrTiO<sub>3</sub> 组成的界面上，观察到界面超导现象(图 13)<sup>[105]</sup>。2008 年，美国布鲁克海文国家实验室的伊万·博佐维奇(I. Bozovic)小组在由铜氧化物组成的界面 (La<sub>1.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>CuO<sub>4</sub>/ La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>) 观察到超导转变温度高达 50 K 的界面超导现象(图 14)<sup>[106]</sup>，而 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 块体单晶最高超导转变温度为 38 K。2012 年，清华大学的薛其坤小组发现 SrTiO<sub>3</sub> 衬底上的单层 FeSe 薄膜的超导能隙打开的温度可达 65 K，而 FeSe 块材的超导临界温度则只有 8 K<sup>[90, 107]</sup>。其主要原因被认为是 STO 衬底为 FeSe 薄膜提供了额外的电子注入并且增强了界面的电子—声子相互作用，从而改变了 FeSe 原本的电子结构，进而提高了界面处的超导转变温度。

随着技术日趋成熟，人们对二维超导电性的研究已经不再局限于单纯的研究材料厚度对于其超导电性的影响，而是将越来越多的注意力放在对二维超导材料的调控上。比如上面提到的 STO 衬底上生长 FeSe 薄膜的同时，利用衬底向 FeSe 中注入电子<sup>[108]</sup>。二维超导材料相比于三维体材料对外界的调控敏感得多，因为对于二维超导材料来说，所有的原子都暴露在表面上，没有被藏起来的“体”的部分。

场效应管是对二维超导材料进行载流子调控的一种传统的方式，其优点是只会向材料中引入载流子，而不会带入杂质原子，因此也不会向材料中引入无序，是一种非常“干净”的调控手段，对于探索材料的超导机理非常有利。但是传

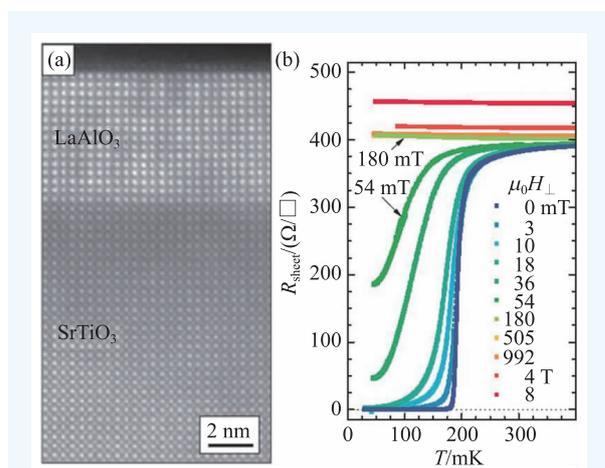


图 13 LAO/STO 界面超导 (a) LAO/STO 界面的投射电镜照片；(b) LAO/STO 界面的超导电阻转变<sup>[105]</sup>

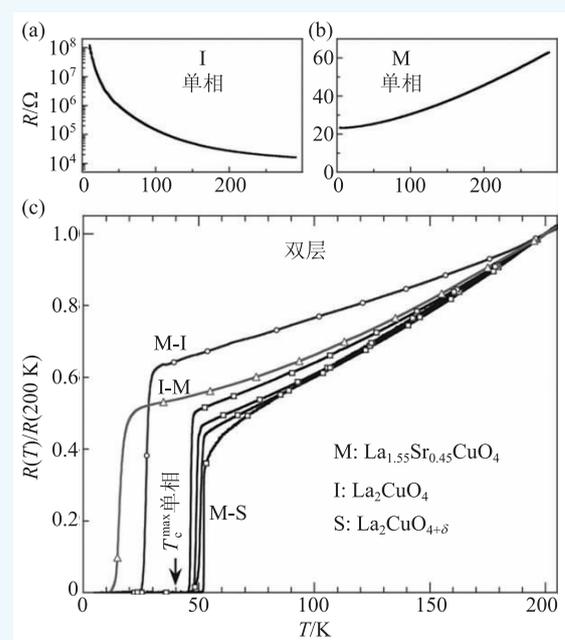


图 14 铜氧化物界面高温超导 (a) 绝缘相 La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 的电阻随温度变化曲线；(b) 金属相 La<sub>1.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>CuO<sub>4</sub> 的电阻随温度变化曲线；(c) 各种不同相所组成的界面超导，M 相：La<sub>1.55</sub>Sr<sub>0.45</sub>CuO<sub>4</sub>，I 相：La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>，S 相：La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub>。其中由 M 和 S 相组成的界面具有比单 S 相更高的超导转变温度<sup>[106]</sup>

统的场效应管对载流子的调控能力非常有限，不足以将一般的绝缘材料调出超导电性，更不要说进一步调控材料的超导临界温度的高低。为了克服这一局限性，双电层液体离子场效应管应运而生(图 15)<sup>[109]</sup>。这种新型的场效应管对二维材料中的载流子浓度的调控可高达 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>，并且成功地在绝缘的 SrTiO<sub>3</sub> 调出了超导性质<sup>[101]</sup>。

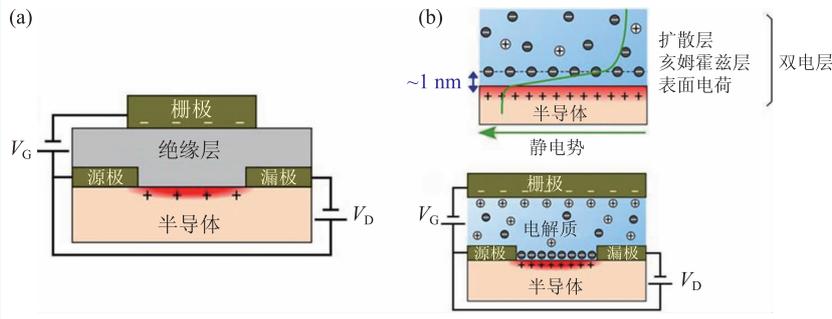


图 15 (a)传统的场效应管,在栅极加上电压可以改变源极与漏极之间的薄层的载流子浓度;(b)双电层场效应管,将原先的绝缘电介质换成含有正负离子基团的离子液体,施加栅极电压之后,离子基团在电场作用下富集在样品表面,吸引相反电性的载流子进入样品,达到载流子调控的目的。样品表面富集的离子基团与样品中载流子形成平行板电容器的结构,由于两平行板之间距离很小,因此可以很大程度地调控样品中的载流子浓度<sup>[109]</sup>

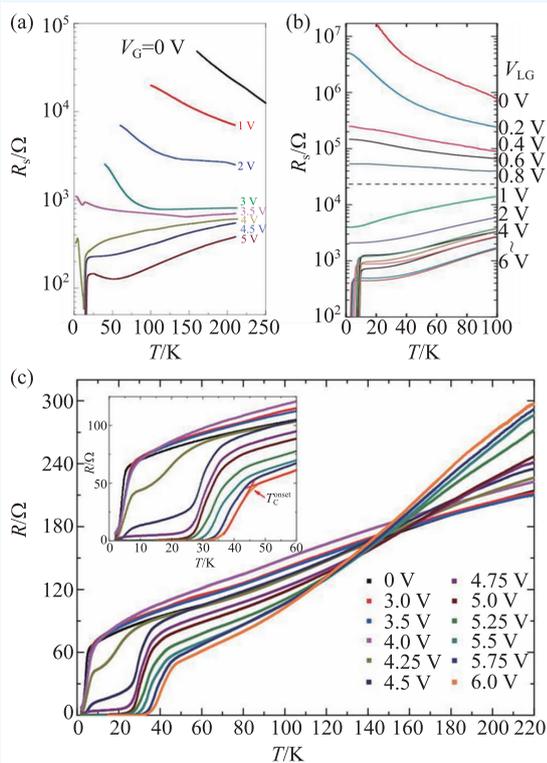


图 16 (a), (b), (c)分别是ZrNCI<sup>[102]</sup>, MoS<sub>2</sub><sup>[110]</sup>, FeSe<sup>[95]</sup>在不同门电压下的电阻—温度曲线,均为随着电压增大,超导行为出现或者超导临界温度提高

利用这种双电层场效应管,人们详细研究了ZrNCI<sup>[102]</sup>, MoS<sub>2</sub><sup>[110]</sup>, FeSe<sup>[95]</sup>的薄层材料的输运性质,得到在不同栅极电压(即不同载流子浓度掺杂)下薄层材料的超导临界温度(图16)。在这种离子液体调控的基础上,不同的离子液体调控的技术也逐渐被开发出来,其中LiClO<sub>4</sub>-PEO这一类以

碱金属离子插层的手段来引入电子的离子液体调控技术能够实现比双电层场效应管更高的载流子掺杂,同时其对准二维薄层材料的调控也不再局限于表面,能够对其整体进行调控,获得更丰富的相图<sup>[111]</sup>。更进一步地,利用固体离子导体取代离子液体的调控技术则克服了离子液体容易与薄层样品反应和无法开展相关物理测量等缺点,使得离子调控的技术有了

更广泛的应用空间。例如,利用固体离子导体调控的技术,我们小组实现了对FeSe薄层的超导性质更大范围的调控,在原先的双电层调控的基础上,又发现了从超导相到绝缘相的转变<sup>[112]</sup>。另外,固体离子导体的另一个优势在于其解放了被离子液体覆盖的样品表面,使得许多表面测量的实验手段得以实施,这将有助于我们在调控的过程当中对样品进行原位测量,从而更好地理解其超导性质调控的细节。

二维超导研究对于我们发现新的高温超导材料也有非常重要的意义。到目前为止,人们在越来越多的二维超导材料中发现了比三维块体超导材料更高的超导转变温度,更有甚者,可以通过场效应调控技术在非超导材料中实现可调的超导电性。这些显著的优势都体现出二维超导材料广阔的研究和应用前景,尤其是器件的应用。

## 7 展望

探索具有更高转变温度的非常规超导体是超导物理学家梦寐以求的目标,那么下一个高温超导体是什么材料呢?在以往的新超导体探索过程中,理论的预言似乎并没有发挥出预计应有的作用。然而,随着越来越多非常规超导体的发现,特别是铁基超导体的发现,人们对非常规超导电性的理解越来越系统化,一些共性的认识逐渐被提炼出来。例如,中国科学院物理研究所胡

江平及其合作者基于铜基和铁基超导体的共性,提出了探索新型高温超导体基因的概念及基本原则,通过理论预言来探索高温超导体<sup>[13]</sup>。与此同时,美国理论物理学家伊戈尔·马津(Igor I. Mazin)也通过对比铜基和铁基两类高温超导体总结出了所谓的“21世纪的Matthias定律”<sup>[87]</sup>:(1)层状结构;(2)载流子密度不能太高;(3)含有3d过渡金属;(4)必须有磁性;(5)必须有合适的费米面形状;(6)寻求理论物理学家的帮助,至少可以用来帮助算费米面<sup>[28]</sup>。无论是胡江平等人提出的基本原则还是伊戈尔·马津提出的所谓“21世纪的Matthias定律”,这些理论的帮助可能会改变超导体材料探索的原有格局,给领域带来新的气象,但这是否能真正在实际超导材料的探索中发挥作用还有待实验进一步的验证。另外一方面,从实验物理学角度来看,二维超导研究的兴起特别是

界面高温超导的发现,为超导探索带来了新的方向<sup>[90]</sup>。人们将可以通过界面人工调控技术,实现对界面电子结构以及超导电性等性能的精准调控,再利用离子液体门电压技术或固体离子门电压技术,人们将可以实现一个大范围的多参量调控,从而可充分探索超导电性可能的存在。二维超导领域的发展将为探索高温超导电性带来一个新的思路,但这也需要有更多新的界面制备和表征技术的发展。从材料的角度考虑,现有非常规超导体分为两类,即无机材料的非常规超导体和有机材料的非常规超导体,无机和有机杂化材料可能是探索非常规高温超导体的一个重要和潜在的方向。我们有理由相信,理论与实验的结合,加之技术的发展和经验的积累,大家一起共同努力,下一个高温超导体在不久的将来被发现。

## 参考文献

- [1] Onnes H K. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden., 1911, 120b, 122b, 124c
- [2] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. Phys. Rev., 1957, 108: 1175
- [3] Meissner W, Ochsenfeld R. Naturwissenschaften, 1933, 21: 787
- [4] London F. Superfluids. New York: Wiley, 1950, Vol. 1
- [5] Cooper L N. Phys. Rev., 1956, 104: 1189
- [6] Morel P, Anderson P W. Phys. Rev., 1962, 125: 1263
- [7] Little W A. Phys. Rev., 1964, 134: A1416
- [8] Jérôme D, Mazaud A, Ribault M *et al.* J. Physique Lett., 1980, 41: 95
- [9] Kini A K, Geiser U, Wang H H *et al.* Inorg. Chem., 1990, 29: 2555
- [10] Ito H, Ishiguro T, Kubota M *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 1996, 65: 2987
- [11] Saito G, Yamochi H, Nakamura T *et al.* Physica B, 1991, 169: 372
- [12] Hebard A F, Rosseinsky M J, Hsddon R C *et al.* Nature, 1991, 350: 600
- [13] Tanigaki K, Ebbesen T W, Saito S *et al.* Nature, 1991, 352: 222
- [14] Chen X H, Roth S. Phys. Rev. B, 1995, 52: 15534
- [15] Chen X H, Liu Z S, Sun Z *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2000, 122: 5729
- [16] Takabayashi Y, Prassides K. Struct. Bond., 2017, 172: 119
- [17] Mitsuhashi R, Suzuki Y, Yamanari Y *et al.* Nature, 2010, 464: 76
- [18] Wang X F, Liu R H, Gui Z *et al.* Nat. Commun., 2011, 2: 507
- [19] Xue M Q, Cao T B, Wang D M *et al.* Sci. Rep., 2012, 2: 389
- [20] Doniach S. Physica B, 1977, 91: 231
- [21] Steglich F, Aarts J, Bredl C D *et al.* Phys. Rev. Lett., 1979, 43 (25): 1892
- [22] Pfleiderer C. Rev. Mod. Phys., 2009, 81(4): 1551
- [23] 杨义峰, 李宇. 物理学报, 2012, 64(21): 217401
- [24] Kawasaki S, Mito T, Kawasaki Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2003, 91 (13): 137001
- [25] Park T, Ronning F, Yuan H Q *et al.* Nature, 2006, 440(7080): 65
- [26] Yuan H Q, Grosche F M, Deppe M *et al.* Science, 2003, 302 (5653): 2104
- [27] Kittaka S, Aoki Y, Shimura Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2014, 112 (6): 067002
- [28] Ikeda H, Suzuki M T, Arita R. Phys. Rev. Lett., 2015, 114(14): 147003
- [29] Saxena S S, Agarwal P, Ahilan K *et al.* Nature, 2000, 406 (6796): 587
- [30] Aoki D, Huxley A, Ressouche E *et al.* Nature, 2001, 413(6856): 613
- [31] Huy N T, Gasparini A, De Nijs D E *et al.* Phys. Rev. Lett., 2007, 99(6): 067006
- [32] Ohta T, Hattori T, Ishida K *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 2010, 79(2): 023707
- [33] Akazawa T, Hidaka H, Fujiwara T *et al.* J. Phys. Condens. Matter, 2004, 16(4): L29

- [34] Yang Y, Fisk Z, Lee H O *et al.* *Nature*, 2008, 454(7204):611
- [35] Yang Y, Pines D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2012, 109(45): E3060
- [36] Yang Y, Pines D. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100(9):096404
- [37] Wu Y P, Zhao D, Wang A F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 116(14):147001
- [38] 杨义峰. *物理*, 2014, 43(02):80
- [39] Bednorz J G, Müller K A. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1986, 64(2): 189
- [40] 赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声 等. *科学通报*, 1987, 6(412): 14; Wu M K, Ashburn J R, Torng C J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58(9):908
- [41] Gao L, Xue Y Y, Chen F *et al.* *Phys. Rev. B*, 1994, 50(6):4260
- [42] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R *et al.* *Nature*, 2015, 518(7538):179
- [43] Chen X H, Ding Z F, Qian Y T *et al.* *Phys. Rev. B*, 1993, 48(13): 9799
- [44] Chen X H, Chen H, Cao L Z *et al.* *Physica C: Superconductivity*, 1993, 217(3-4):342
- [45] Anderson P W. *Science*, 1987, 235: 1196
- [46] Vakhnin D, Sinha S K, Moncton D E *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58(26):2802
- [47] Chakravarty S, Halperin B I, Nelson D R. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 60(11):1057
- [48] Fischer Ø, Kugler M, Maggio-Aprile I *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 2007, 79(1):353
- [49] Tsuei C C, Kirtley J R. *Rev. Mod. Phys.*, 2000, 72(4):969
- [50] Martin S, Fiory A T, Fleming R M *et al.* *Phys. Rev. B*, 1990, 41(1):846
- [51] Sebastian S E, Harrison N, Balakirev F F *et al.* *Nature*, 2014, 511(7507):61
- [52] Warren Jr W W, Walstedt R E, Brennert G F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1989, 62(10):1193
- [53] Alloul H, Ohno T, Mendels P. *Phys. Rev. Lett.*, 1989, 63(16): 1700
- [54] Homes C C, Timusk T, Liang R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 71(10):1645
- [55] Bucher B, Steiner P, Karpinski J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1993, 70(13):2012
- [56] Fradkin E, Kivelson S A, Tranquada J M. *Rev. Mod. Phys.*, 2015, 87(2):457
- [57] Tranquada J M, Sternlieb B J, Axe J D *et al.* *Nature*, 1995, 375(6532):561
- [58] Wu T, Mayaffre H, Krämer S *et al.* *Nature*, 2011, 477(7363):191
- [59] Tabis W, Li Y, Tacon M L *et al.* *arXiv: 1404. 7658*, 2014
- [60] Kivelson S A, Fradkin E, Emery V J. *Nature*, 1998, 393(6685): 550
- [61] Ando Y, Segawa K, Komiya S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 88(13):137005
- [62] Daou R, Chang J, LeBoeuf D *et al.* *Nature*, 2010, 463(7280):519
- [63] Corboz P, Rice T M, Troyer M. *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 113(4): 046402
- [64] Ghiringhelli G, Tacon M L, Minola M *et al.* *arXiv: 1207. 0915*, 2012
- [65] Chang J, Blackburn E, Holmes A T *et al.* *Nature Physics*, 2012, 8(12):871
- [66] Hinkov V, Haug D, Fauqué B *et al.* *Science*, 2008, 319(5863): 597
- [67] Chen X, Dai P, Feng D *et al.* *National Science Review*, 2014, 1(3):371
- [68] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(11):3296
- [69] Takahashi H, Igawa K, Arii K *et al.* *Nature*, 2008, 453(7193): 376
- [70] Chen X H, Wu T, Wu G *et al.* *Nature*, 2008, 453(7196):761
- [71] Chen G F, Li Z, Wu D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100(24): 247002
- [72] Ren Z A, Lu W, Yang J *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2008, 25:2215
- [73] Ren Z A, Yang J, Lu W *et al.* *Europhys. Lett.*, 2008, 82(5):57002
- [74] Ren Z A, Yang J, Lu W *et al.* *Mater. Res. Innovations*, 2008, 12(3):105
- [75] Wang C, Li L, Chi S *et al.* *Europhys. Lett.*, 2008, 83(6):67006
- [76] Liu R H, Wu T, Wu G *et al.* *Nature*, 2009, 459(7243):64
- [77] Rotter M, Tegel M, Johrendt D. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101(10): 107006
- [78] Parker D R, Pitcher M J, Baker P J *et al.* *Chem. Commun.*, 2009, (16):2189
- [79] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2008, 105(38):14262
- [80] Liu R H, Wu G, Wu T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101(8):087001
- [81] Chen H, Ren Y, Qiu Y *et al.* *Europhys. Lett.*, 2009, 85(1):17006
- [82] Julien M H, Mayaffre H, Horvatić M *et al.* *Europhys. Lett.*, 2009, 87(3):37001
- [83] Laplace Y, Bobroff J, Rullier-Albenque F *et al.* *Phys. Rev. B*, 2009, 80(14):140501
- [84] Li Z, Zhou R, Liu Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 2012, 86(18):180501
- [85] Ma L, Ji G F, Dai J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109(19):197002
- [86] Wang X F, Wu T, Wu G *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102(11): 117005
- [87] Mazin I I. *Nature*, 2010, 464(7286):183
- [88] Qazilbash M M, Hamlin J J, Baumbach R E *et al.* *Nature Physics*, 2009, 5(9):647
- [89] Hardy F, Böhmer A E, Aoki D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 111(2):027002

- [90] Wang Q Y *et al.* Chin. Phys. Lett., 2012, 29: 037402
- [91] Lu X F, Wang N Z, Wu H *et al.* Nature Materials, 2015, 14(3): 325
- [92] Dong X, Jin K, Yuan D *et al.* Phys. Rev. B, 2015, 92 (6): 064515
- [93] Dong X, Zhou H, Yang H *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2014, 137(1): 66
- [94] Lei B, Xiang Z J, Lu X F *et al.* Phys. Rev. B, 2016, 93 (6): 060501
- [95] Lei B, Cui J H, Xiang Z J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2016, 116(7): 077002
- [96] Terashima T, Shimura K, Bando Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 1991, 67(10): 1362
- [97] Qin S, Kim J, Niu Q *et al.* Science, 2009, 324(5932): 1314
- [98] Zhang T, Cheng P, Li W J *et al.* Nature Physics, 2010, 6(2): 104
- [99] Jiang D, Hu T, You L *et al.* Nature Communications, 2014, 5: 5708
- [100] Cao Y, Mishchenko A, Yu G L *et al.* Nano Letters, 2015, 15(8): 4914
- [101] Ueno K, Nakamura S, Shimotani H *et al.* Nature Materials, 2008, 7(11): 855
- [102] Ye J T, Inoue S, Kobayashi K *et al.* Nature Materials, 2010, 9(2): 125
- [103] Saito Y, Nojima T, Iwasa Y. Nature Reviews Materials, 2016, 2: 16094
- [104] Xi X, Wang Z, Zhao W *et al.* Nature Physics, 2016, 12(2): 139
- [105] Reyren N *et al.* Science, 2007, 317: 1196
- [106] Gozar A *et al.* Nature, 2008, 455: 782
- [107] He S, He J, Zhang W *et al.* Nature Materials, 2013, 12(7): 605
- [108] Zhang Z, Wang Y H, Song Q *et al.* Science Bulletin, 2015, 60(14): 1301
- [109] Ueno K, Shimotani H, Yuan H *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 2014, 83(3): 032001
- [110] Ye J T, Zhang Y J, Akashi R *et al.* Science, 2012, 338(6111): 1193
- [111] Yu Y, Yang F, Lu X F *et al.* Nature Nanotechnology, 2015, 10(3): 270
- [112] Lei B, Wang N Z, Shang C *et al.* Phys. Rev. B, 2017, 95(2): 020503
- [113] Hu J P. Sci. Bull., 2016, 61: 561
- [114] Barišić N, Chan M K, Li Y *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci., 2013, 110(30): 12235; Zeljkovic I, Main E J, Williams T L *et al.* Nat. Mater., 2012, 11: 585

# 19<sup>th</sup>

## 中国国际光电博览会

CHINA INTERNATIONAL  
**OPTOELECTRONIC**  
EXPO



UBM



### 精密光学展

### 镜头及摄像模组展

Precision Optics, Lens Expo & Camera Module Expo

特设“手机摄像头/生物识别展区”&“3D玻璃/陶瓷加工展区”



## 光连世界 触摸未来

# 2017.9.6-9

## 深圳会展中心

**同期展会:**



光通信展  
Optical Communications Expo



LED技术及  
半导体制程设备展  
LED & Semiconductor Expo



红外技术及应用展  
Infrared Application Expo



CIOE光电子  
技术创新馆  
Photonics Innovation Pavilion



激光技术及  
智能制造展  
Lasers Technology &  
Intelligent Manufacturing Expo



中国蓝宝石技术  
及触摸屏展  
China Sapphire Technology  
& Touch Screen Expo



预登记  
有礼!



扫描二维码  
马上预登记

# WWW.CIOE.CN