

# 重费米子超导

焦琳<sup>†</sup>

(美国国家强磁场实验室及佛罗里达州立大学 塔拉哈西 佛罗里达州 32310)

2020-07-29收到

† email: lin.jiao@magnet.fsu.edu

DOI: 10.7693/wl20200903

## Heavy fermion superconductors

JIAO Lin<sup>†</sup>

(National High Magnetic Field Laboratory and Florida State University, Tallahassee, FL 32310, America)

**摘要** 重费米子材料作为典型的强关联电子体系,具有丰富的物理内涵。重费米子超导也因复杂的电子间相互作用而具有多种不同的超导配对机理。文章以几个典型的重费米子超导体( $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ 、 $\text{CeMn}_5$ 、 $\text{UTe}_2$ )为例,介绍其基本物理性质,其中重点讨论超导与反铁磁、铁磁之间密不可分的竞争/共存关系。另外,文章还讨论空间反演中心/时间反演对称性破缺对重费米子超导体序参量的影响。最后,简单介绍了几种比较特殊的竞争序诱导的重费米子超导态。

**关键词** 重费米子超导,非常规超导,量子临界,铁磁超导

**Abstract** As typical examples of prototype strongly correlated electron systems, heavy fermion materials exhibit rich physical properties. Due to the complicated interactions between electrons, the superconducting pairing mechanisms in heavy fermion superconductors can be extraordinarily diverse. In this paper we will discuss the basic and exotic properties of heavy fermion superconductors by taking  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ ,  $\text{CeMn}_5$ , and  $\text{UTe}_2$  as examples, while focusing on the close interplay between superconductivity and antiferromagnetism/ferromagnetism. In addition, we will review the impact of broken time/spatial symmetry on the superconducting order parameter. At the end, we will briefly list a few novel competing orders induced superconducting states in heavy fermion materials.

**Keywords** heavy fermion superconductor, unconventional superconductor, quantum criticality, ferromagnetic superconductor

## 1 非常规超导简介

在极低的温度下,一些简单金属及其合金材料会呈现出零电阻及完全抗磁性这两种特性,我们称之为超导电性。1950年代发展起来的BCS(Bardeen—Cooper—Schrieffer)理论成功地描绘了上述超导体(常规超导体)中的微观图像<sup>[1]</sup>:动量和自旋相反的电子通过与晶格振动产生净吸引势(即交换声子)并形成电子对,即库珀对。配对的电子可以凝聚,形成一个相位相干的宏观量子态。从

这一图像出发,可以预见常规超导体存在一些共性,比如:(1)受限于常规材料中较弱的电声子耦合强度,超导转变温度( $T_c$ )普遍较低;(2)超导态的序参量(超流电子密度)的对称性和晶格保持一致(理论而言,常规超导态只破坏规范对称性)。超导态的性质虽然有诸多诱人的应用前景,但是较低的 $T_c$ 成了利用它的最大障碍。要提高 $T_c$ ,就得从电子配对的方式上另辟蹊径。多年来,对非常规超导体——尤其是重费米子超导体——的研究表明,电子确实可以通过多种关联效应引起的临

界涨落配对，比如自旋涨落、电荷密度涨落、价态涨落、电四极矩涨落等(其中自旋涨落是产生非常规超导/高温超导的主要因素)<sup>[2]</sup>。当这些序参量的涨落足够强时，也可以像声子一样在电子对之间产生净吸引效应，从而克服电子之间的库仑排斥力并产生超导现象。通过这一简单图像，我们可以联想到：(1)非声子诱导的超导态的序参量对称性可能低于晶格对称性；(2)低温下，足够强的量子涨落除了能诱导超导相变，同时也能驱动其他量子相变。大量的实验数据也证实，无论是从能量尺度还是从对称性角度，非常规超导和量子相变往往是相生相伴的。

在非常规超导体中，重费米子超导体是一类特殊的存在。重费米子超导体的超导转变温度虽然普遍偏低，却是研究非常规超导的理想对象。首先，作为典型的强关联电子体系，重费米子材料以特殊的近藤晶格为框架，为关联电子提供了一个独特的竞技场，有利于产生新颖的超导配对机制和量子临界点；其次，重费米子材料的几种相互作用的能量尺度不仅接近而且较低，如晶体场效应、近藤效应、非局域磁交换作用、自旋—轨道耦合等等，因此材料很容易被压力、磁场、化学替代等实验手段所调控，形成比其他超导体系更丰富的低温相图。接下来，本文将围绕磁性与非超导的关系这一主线展开，以Ce基反铁磁超导体、U基铁磁超导体、非中心对称超导体为主要对象，介绍重费米子材料中丰富的非常规超导配对形式及序参量的对称性。

## 2 重费米子超导中的共性

CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>是第一个被证实的非常规超导体。该材料的超导电性最早由德国科学家F. Steglich在1979年发现<sup>[3]</sup>。虽然CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导转变温度低得平淡无奇(仅0.6 K)，但是它的独特“气质”却与BCS理论格格不入。首先，在超导转变温度之上，CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的电子比热系数就接近1 J/(mol·K<sup>2</sup>)，同时在超导转变温度处的比热可以跳变到约2 J/(mol·K<sup>2</sup>)。这些参数是简单金属的上千倍，如此巨大的熵变不可能是近自由的传导电子配对引

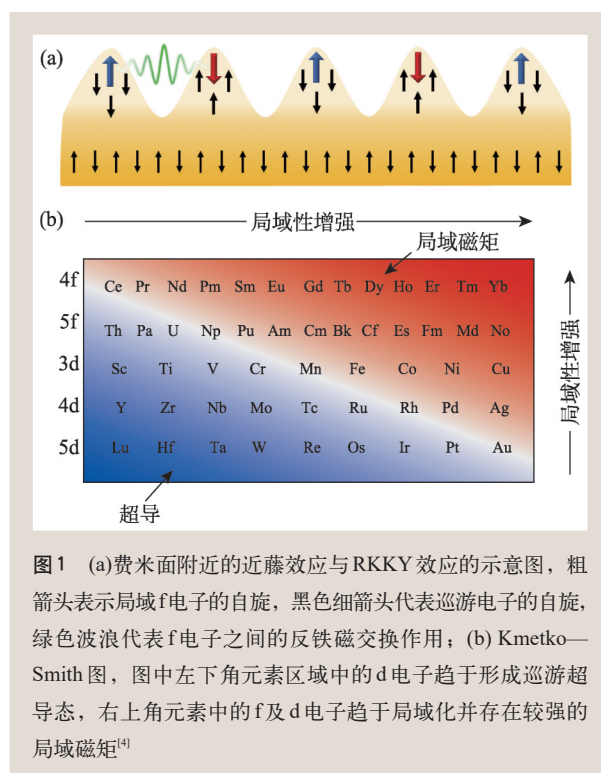


图1 (a)费米面附近的近藤效应与RKKY效应的示意图，粗箭头表示局域f电子的自旋，黑色细箭头代表巡游电子的自旋，绿色波浪代表f电子之间的反铁磁交换作用；(b) Kmetko—Smith图，图中左下角元素区域中的d电子趋于形成巡游超导态，右上角元素中的f及d电子趋于局域化并存在较强的局域磁矩<sup>[4]</sup>

起的，必然是“重电子”参与的结果。其次，CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的费米温度 $T_F$ 仅为10 K，而声子的Debye温度 $\Theta_D \sim 200$  K，所以这些参与超导配对的电子不仅重，而且跑得太慢，以至于完全无法用BCS理论描绘的电声子耦合图像来理解；此外，CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的 $T_c$ 约为 $0.05T_F$ ，反而比常规超导体中 $T_c \sim 0.001T_F$ 要高很多。因此，从电子费米能的角度出发，CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>反而可以称得上是“高温”超导体；另外，CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的基态对杂质异常敏感，稍微改变Cu/Si的比例，它就可以表现出完全不同的基态：超导态(S态)，反铁磁态(A态)，甚至反铁磁和超导相互竞争的态(A/S态)。在相当长的一段时间，CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导电性是否本征都一直存在争议。但是它的发现确实将超导的研究引入了另一条道路，而且这一路风景异常精彩。在CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>被发现至今的40年里，已经有40多个重费米子材料被发现。它们大多具有与CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>类似的非常规超导“共性”，但往往又存在非常独特的“个性”。

上述共性主要来自于重费米子材料中的两种特征相互作用：近藤效应与Ruderman—Kittel—Kasuya—Yosida (RKKY)交换相互作用。前者导致

材料形成“相干共振”且无磁序的重费米子液体基态，后者则会诱导长程磁有序基态。两者之间的竞争是材料基态的主要决定因素<sup>[5]</sup>。当两种相互作用强度接近，整个系统处于量子临界区域。随着外界调控，材料的基态可以连续经历从磁有序态到无序态的量子相变。实验发现，含有Ce的重费米子材料经常存在反铁磁量子临界点，而这一临界点的附近往往伴随着很强的反铁磁类型的自旋涨落。从自旋取向角度考虑，反铁磁交换作用天然喜欢倾向于单态配对，如图1(a)所示。相比之下，5f电子的局域性稍弱于4f电子，U基材料可以存在铁磁或者反铁磁涨落/长程序。因此，U基材料中的超导也更加多元化，既有自旋单态也有自旋三重态配对形式。图1(b)所示的Kmetko—Smith图中，位于对角线附近的元素处在f电子局域和巡游交界区域，表现出很强的自旋涨落，容易形成非常规超导体。关于重费米子材料及重费米子超导的专业综述较多，这里主要以重费米子超导体的独特“个性”为重点，展示重费米子超导体中异常丰富的物理内涵。

### 3 重费米子超导与磁性

#### 3.1 超导与反铁磁的竞争与共存

重费米子超导的一个重要研究价值在于它们丰富的相图，如图2所示。其中，大部分材料的低温相图与铜氧化物、铁基高温超导体又非常类

似，如图2(c)所示。这些材料中的一个核心问题是超导与反铁磁的关系。CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导电性已经发现40年了，但是一些基本问题还存在争议。从CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的相图来看，材料中的超导与反铁磁序是竞争而非共存的。这可以简单地理解为Ce原子仅有的一个f电子很难同时参与反铁磁长程序与超导序，但是，这并不妨碍反铁磁涨落与超导的共存关系。然而由于实验的极大挑战，直到2011年，O. Stockert等人才通过非弹性中子散射实验给出了反铁磁涨落驱动CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>超导的明确证据<sup>[6]</sup>。在超导态，他们在自旋激发能谱中看到了清晰的能隙，这是由于磁交换能部分转变成了库珀电子对的凝聚能。类似的行为在铜氧化物超导体、铁基超导体中都有实验报道。除CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>外，CeCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>、CePd<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、CeAu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、CeNiGe<sub>3</sub>、CePd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>等材料都在高压下、反铁磁消失的边界区域出现超导相，暗示了超导与反铁磁相的竞争关系<sup>[2, 7]</sup>。

2000年前后，CeMIn<sub>5</sub>(M=Co, Rh, Ir)体系的发现极大地拓展了我们对重费米子超导以及反铁磁量子临界行为的认识<sup>[8]</sup>。CeMIn<sub>5</sub>体系在晶格结构上看是由CeIn<sub>3</sub>中间插入MIn<sub>2</sub>层形成的，它们在化学性质上的一个主要特点是Co、Rh、Ir这三种金属元素可以相互替代，并获得连续可调的反铁磁态及超导态，同时超导和反铁磁相可以在微观共存。这一家族的三个化合物中CeCoIn<sub>5</sub>的超导性质研究得最深入。一方面它恰好位于量子临界点附近，超导转变温度在常压下即达到2.3 K，这也是Ce基超导体的最高值。另一方面，该化合物容易制备出大块的高质量单晶，方便多种实验测量。目前大量的实验及理论结果都支持其超导序参量对称性满足d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>形式，符合反铁磁涨落诱导超导的理论预期<sup>[9]</sup>。这也是除铜氧化物之外，另一个被广泛认可的d-波超导体。比CeCoIn<sub>5</sub>的物理内涵更丰富的是CeRhIn<sub>5</sub>。在这一材料中，电子的自旋和电荷自由度通过近藤效应和RKKY相互作用

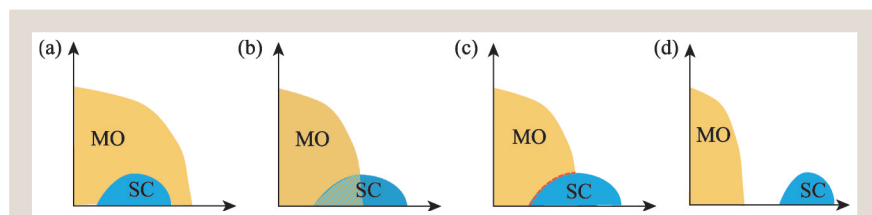


图2 重费米子超导体中超导相(SC)与磁有序相(MO)的竞争/共存相图，横坐标为化学掺杂/替代、压力、偏压等调控手段，纵坐标为温度。(a)代表超导态完全处于磁有序相内部，如UGe<sub>3</sub>、YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>等；(b)和(c)代表超导相从磁有序区域延伸到无磁性区域，但是(b)中超导与磁性可以在微观共存，如CeRhIn<sub>5</sub>、CePt<sub>3</sub>Si、URhGe、UCoGe、(Ba, K)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>、Ba(Fe, Co)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>等，而很多的Ce基、铜氧化物、铁基超导体的相图与(c)一致；(d)代表远离磁有序相以后材料才会出现超导态，比如Pu-基超导体、CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的高压超导相、β-YbAlB<sub>4</sub>等，价态涨落可能与这些材料的超导有关

物容易制备出大块的高质量单晶，方便多种实验测量。目前大量的实验及理论结果都支持其超导序参量对称性满足d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>形式，符合反铁磁涨落诱导超导的理论预期<sup>[9]</sup>。这也是除铜氧化物之外，另一个被广泛认可的d-波超导体。比CeCoIn<sub>5</sub>的物理内涵更丰富的是CeRhIn<sub>5</sub>。在这一材料中，电子的自旋和电荷自由度通过近藤效应和RKKY相互作用



更加紧密地联系在一起<sup>[12]</sup>，这一点在 CeRhIn<sub>5</sub> 的温度—压力—磁场相图中很好地反应了出来(图3)。在较小的压力和磁场下，CeRhIn<sub>5</sub> 就可以产生更复杂的磁有序相或者超导/磁有序共存的图像。CeRhIn<sub>5</sub> 在常压下的基态是反铁磁态，较低的压力就可以诱导出超导相，尤其特殊的是，大量实验表明，在 CeRhIn<sub>5</sub> 中长程磁有序和超导序可以在微观共存。这种超导与长程磁有序共存的现象是比较罕见的，尤其是在 Ce-基材料中，如何理解同一个 f 电子同时参与两种相互竞争的有序态还不清楚。一个比较可能的解释是条纹相<sup>[13]</sup>：超导和反铁磁由不同的磁结构波矢  $Q_1$  和  $Q_2$  诱导，两种物相以相间的条纹形式在空间中交替共存。这一现象看似简单，但是它反映了电子的自旋与电荷自由度竞争共存的一种最极端的情况。人们在其他重费米子超导体、铜氧化物超导体、铁基超导体中也观测到了类似的性质。近年来，相关研究逐渐明确了“配对密度波”(PDW)这一行为可能是这些现象背后的本质<sup>[14]</sup>。无独有偶，强磁场下 CeCoIn<sub>5</sub> 存在一个有名的“Q-相”。早期认为这个相是所谓的 Fulde—Ferrell—Larkin—Ovchinnikov (FFLO) 态<sup>[15]</sup>，而近期的研究则认为该相可能也存在“配对密度波”(PDW)<sup>[16]</sup>。PDW 是本来已经在动量和自旋维度上配对的电子，再在实空间中进一步调制的结果。目前，配对密度波在铜氧化合物中已经得到了越来越多的实验证据，这种奇异的超导基态可能广泛存在于多种强关联电子体系中<sup>[14]</sup>。

CeMIn<sub>5</sub> 体系除了容易被压力或者磁场调控以外，也非常有利于化学掺杂的研究。这一体系的晶格中，几乎任意一个原子位置都可以进行化学掺杂或者元素替代，这无疑让材料的调控更加多元。以 CeIrIn<sub>5</sub> 为例，通过少量的 Hg 或 Cd 替代 In，即可连续调控材料从超导到反铁磁基态，而用少量 Sn(Pt) 替代 In(Ir) 则可以诱导材料从超导基态到重费米液体金属态<sup>[17, 18]</sup>。这些研究对理解量

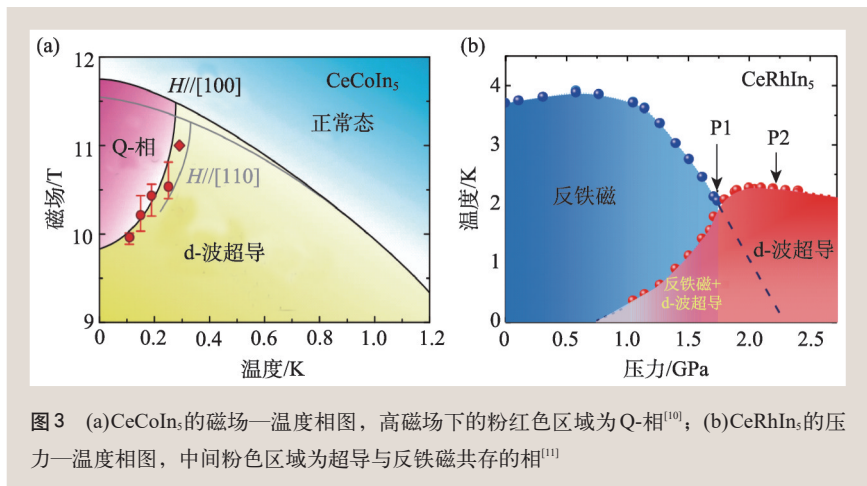


图3 (a) CeCoIn<sub>5</sub> 的磁场—温度相图，高磁场下的粉红色区域为 Q-相<sup>[10]</sup>；(b) CeRhIn<sub>5</sub> 的压力—温度相图，中间粉色区域为超导与反铁磁共存的相<sup>[11]</sup>

子临界与非常规超导中的杂质、化学压、载流子浓度的影响都很有价值<sup>[19]</sup>。

Ce 基超导体的超导相往往出现在反铁磁相的边界，部分 U 基超导体也具有相似的相图，比如 UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、UBe<sub>13</sub> 等。这些材料从 20 世纪 80 年代开始陆续被发现，但是受限于材料来源少、晶体质量差、 $T_c$  较低等因素，目前的研究都还不够深入。除此之外，UPt<sub>3</sub>(YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>) 的超导虽然都出现在反铁磁态内，但是超导却被认为是来自于铁磁(核自旋)涨落，将在后文进一步讨论。而 URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 的超导出现在复杂的“隐藏序”内部，该超导相甚至可能破坏了时间反演对称性。

### 3.2 超导和铁磁的竞争与共存

铁磁超导体在重费米子超导体中是最为特殊的一类材料。这一类材料主要是含 U 的化合物，包括 UGe<sub>2</sub>、URhGe、UCoGe、UIr、U<sub>2</sub>PtC<sub>2</sub> 以及最新发现的 UTe<sub>2</sub>。与含 4f 电子的重费米子超导体相比，5f 电子更加巡游。在这些材料中，5f 电子可以同时参与铁磁耦合、近藤晶格以及库珀对的形成。5f 电子的参与使得这些材料表现出一些独特的性质，比如费米面附近的准粒子有效质量普遍较高 (~20 $m_0$ )，材料中的铁磁耦合来源于巡游 f 电子，铁磁序具有 Ising 类型等。基于这些特性，此类材料的超导性质也非常特别，比如，超导与铁磁涨落关系密切甚至可以与铁磁序共存，上临界磁场很大且具有很强的各向异性(图4)。自 2000

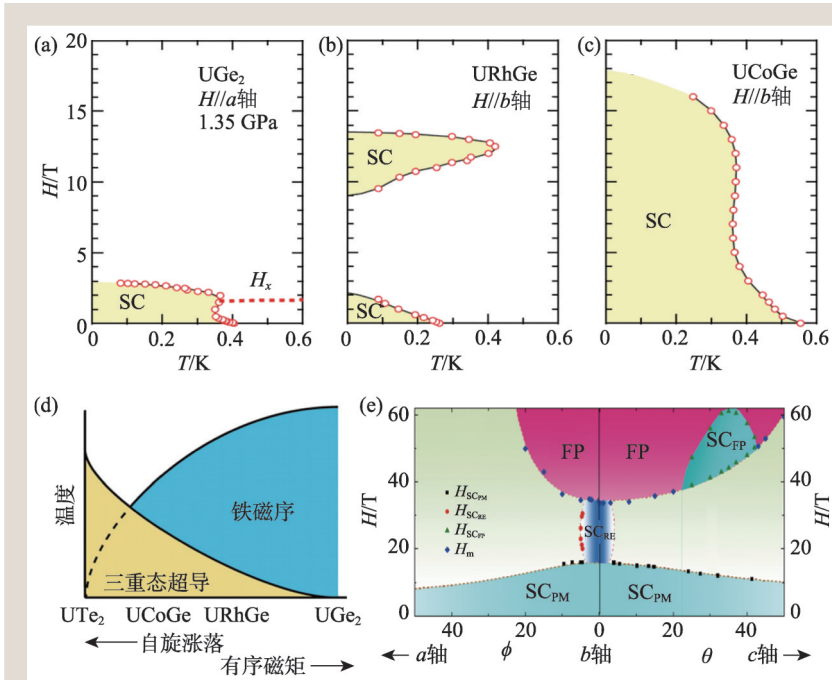


图4 (a)–(c)  $\text{UGe}_2$ 、 $\text{URhGe}$  及  $\text{UCoGe}$  的上临界磁场, 可以看到强磁场下超导增强甚至再入的现象<sup>[20]</sup>; (d) 几个铁磁超导体与铁磁序的关系, 相图右侧趋于形成铁磁序, 左侧铁磁涨落较强, 趋于形成超导<sup>[21]</sup>; (e)  $\text{UTe}_2$  的超导随强磁场方向变化的相图, 可以看到随着磁场的增强, 材料存在三个超导区域, 分别是顺磁超导区  $\text{SC}_{\text{PM}}$ , 超导再入区  $\text{SC}_{\text{RE}}$  及磁场极化超导区  $\text{SC}_{\text{FP}}$ <sup>[22]</sup>

表1 几个铁磁超导体的基本超导及铁磁性质的参数

材料	磁化易轴	居里温度/K	磁矩/ $\mu_{\text{B}}$	索末菲尔德系数 $/(m\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2})$	临界压力/GPa	$T_c(p=0)/\text{K}$
$\text{UGe}_2$	$a$	52	1.48	34	1.6	0.8 ( $p=p_c$ )
$\text{URhGe}$	$c$	9.5	0.4	163	>13	0.25
$\text{UCoGe}$	$c$	2.7	0.06	57	~1	0.8
$\text{UTe}_2$	$a$	—	—	120	~1.4	1.65

年以来, 这些材料被相继发现以后, 它们在强磁场下的行为就引起了极大的关注, 这也是研究它们超导电性的一个切入点。我们知道, 当磁场强到将电子自旋极化到一个方向时, 自旋单态的配对模式就难以发生, 经验值为  $1.86T_c$ , 也称为泡利极限。但是很明显, 这一机理对自旋方向平行排列的自旋三重态超导体不成立。这些U基材料可以在远高于泡利极限的磁场下依然保持超导, 这一现象成为了自旋三重态配对的一个最直观的证据。随后的NMR实验也基本佐证了这一观点<sup>[20]</sup>。但是受限于材料的  $T_c$ , 对这些材料的超导序参量的研究一直没有定论。可以确定的是, 虽

然铁磁长程序会抑制超导, 但是铁磁涨落会明显促进超导配对, 这一点在  $\text{UCoGe}$  中表现地尤为明显。强磁场下, 除了  $T_c$ ,  $\text{UCoGe}$  的电子有效质量  $m^*$  也具有和  $T_c$  一致的各向异性甚至磁场依赖关系<sup>[20]</sup>。这些依赖关系深刻地表明了近藤晶格中的量子临界行为对超导的促进作用, 表1直观地反映出了这一点。基于这一关系, 一个很自然的假设就是, 如果一个U基材料恰好位于铁磁量子临界点上, 那么其居里温度降到绝对零度附近, 铁磁涨落得到增强, 最终导致  $T_c$  和  $m^*$  都增加。这一方向成了研究铁磁超导的一个努力目标。最终, 2018年马里兰大学的冉升及 Nicholas Butch 等人观察到了  $\text{UTe}_2$  同时具有铁磁量子临界点及超导电性<sup>[21]</sup>, 而且  $T_c$  达到了 1.65 K, 如图4(d)所示。由于  $\text{UTe}_2$  具有铁磁超导体的几乎所有独特性质, 并且每个性质都表现得很抢眼, 因此下面以  $\text{UTe}_2$  为例, 进一步讨论U基铁磁超导体的魅力。

如上所述,  $\text{UTe}_2$  第一个吸引人的性质是其  $T_c$  明显高于其他U基铁磁超导体, 同时没有长程磁有序, 说明材料可能恰好位于量子临界点附近。其次, 核磁共振、上临界磁场、比热、热导等多种测量都暗示了自旋三重态超导配对形式。尤其是在强磁场下,  $\text{UTe}_2$  有两个磁场诱导的超导相, 如图4(e)所示。此外,  $\text{UTe}_2$  的超导态还能被外加压力轻松调控, 加压以后出现两个超导转变温度<sup>[24]</sup>。进一步加压可以迅速抑制超导相并获得一个磁有序相。压力—温度相图表明  $\text{UTe}_2$  确实处于一个磁不稳定区域, 具有典型的量子临界特征。就理论而言, 铁磁涨落诱导的自旋三重态超导体很可能破

坏时间反演对称性，从而具有非平庸的拓扑激发，即所谓的拓扑超导。而拓扑超导则是实现容错拓扑量子计算的基石。如此一来，通过 $\text{UTe}_2$ 就把当前最热门的拓扑材料，量子计算与非常规超导联系起来。因此， $\text{UTe}_2$ 的发现立刻引起了广泛的关注。笔者通过极低温扫描隧道显微镜，在 $\text{UTe}_2$ 的超导态中观测到了两个新的现象<sup>[23]</sup>。首先，局域态密度的测量发现了在一个原胞内， $\text{UTe}_2$ 的近藤效应和超导都存在周期性的调制，而且两者的调制相位差了 $180^\circ$ ，如图5(a—c)所示。与近藤效应相关的法诺共振峰(能量位于 $-6\text{ mV}$ )最强时，超导能隙最小( $0\text{ mV}$ 附近的态密度最大)。从实验结果来看，在 $\text{UTe}_2$ 的表面上可以直接观测近藤效应、铁磁/反铁磁涨落、超导在空间中的竞争/共存关系。另外， $\text{UTe}_2$ 在台阶处的微分电导谱上观察到了很强的反对称间隙态，而且这些间隙态相对于费米能级( $E_F$ )的位置只与台阶的方向有关(图5(d), (e))，要么高于 $E_F$ ，要么低于 $E_F$ 。这一现象仅出现在超导态内，且带有明显的手性对称特征，因此我们认为该材料属于手性自旋三重态超导体。如果是这样，那么台阶上观测到的间隙态就来源于Majorana费米子。在时间反演和平移对称性破坏的台阶上，Majorana费米子作为一种拓扑激发态，沿着台阶单向运动。最近Kerr效应的测量发现了时间反演对称性破缺的进一步证据<sup>[25]</sup>。以上的实验观测说明了 $\text{UTe}_2$ 很可能是继 $^3\text{He}$ 之后，另一个手性自旋三重态配对的超导/超流材料，有助于实现Majorana费米子的操控甚至拓扑量子计算。由于 $\text{UTe}_2$ 的晶格对称性较低，关联效应复杂，目前的理论研究还有较多争议，尤其是超导能隙的具体形式还不够明确，需要进一步的研究。但是由此可以看到U基铁磁超导体的丰富物理内涵，我们也可以预见这类材料中还

存在更奇特的物理图像。

## 4 特殊的序参量对称性

### 4.1 空间反演中心破缺

大多数超导体的序参量对称性都符合一些简单的形式，比如s-波、d-波或者 $s_{\pm}$ -波等。重费米子超导的序参量则可能具有非常复杂的对称性。上面我们已经阐述了库珀对与磁性交换作用在实空间中的纠缠，现在我们将目光转到动量空间，分析库珀对在动量空间中复杂且新奇的对称性。我们知道，库珀对的对称性是由晶格点群和时间反演对称性直接决定的。在重费米子超导体中，空间对称性降低及时间反演对称性破缺的例子都很多。以晶格对称性为例，非中心对称超导体就是首先在重费米子材料中发现并引起关注的。由于缺乏空间反演中心，材料的晶体势场产生一个有效的反对称自旋—轨道耦合并导致自旋简并能级发生分裂，从而在超导配对态中允许自旋单态和自旋三重态混合。2004年，E. Bauer等人在非中心对称重费米子化合物 $\text{CePt}_3\text{Si}$ 中观测到了超导现象，从此开启了非中心对称超导的研究<sup>[26]</sup>。多种实验测量发现， $\text{CePt}_3\text{Si}$ 同时具有自旋

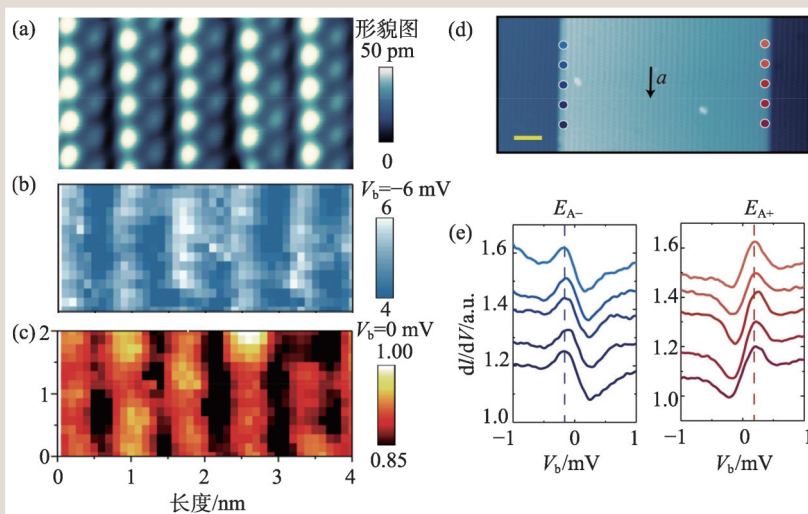


图5 在同一区域， $\text{UTe}_2$ 表面的原子形貌结构(a)以及在偏压为 $-6\text{ mV}$ (b)及 $0\text{ mV}$ (c)时的局域态密度强度变化；存在天然平台的 $\text{UTe}_2$ 表面图样(d)及左右台阶上的微分电导谱(e)<sup>[23]</sup>



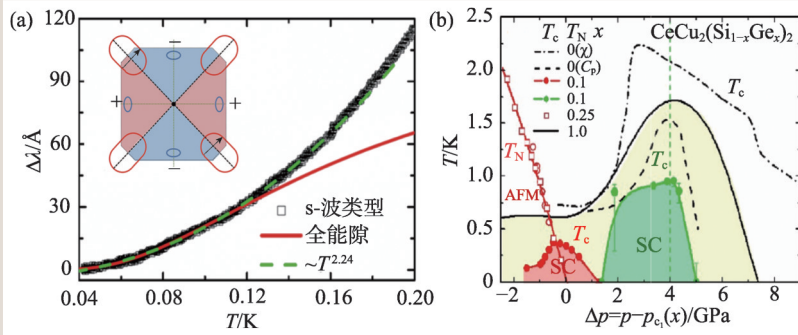


图6 (a)  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ 在极低温下的磁场穿透深度<sup>[31]</sup>, 插图为动量空间中d+d波配对的示意图; (b) 掺杂/加压下,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ 的双超导相图<sup>[32]</sup>

单态和自旋三重态超导的特征, 比如NMR实验中的 $1/T_1T$ 在 $T_c$ 以下表现出明显的相干峰, 这一般认为是s-波自旋单态超导的特征; 但是其上临界磁场远高于泡利极限, 同时磁场穿透深度及比热的测量都表明 $\text{CePt}_3\text{Si}$ 的超导能隙存在线节点, 这些现象又符合p-波自旋三重态超导的特征。理论预言, 这类超导体还可能是潜在的拓扑超导体。除 $\text{CePt}_3\text{Si}$ 外, 重费米子材料 $\text{UIr}$ 、 $\text{CeTX}_3$ ( $T=\text{Rh, Ir, Co}$ ;  $X=\text{Si, Ge}$ )也都是典型的非中心对称超导体(参考综述文章[27, 28])。在常压下, 这些材料都有磁有序的基态; 加压以后, 磁有序态被逐渐抑制, 超导出现在铁磁( $\text{UIr}$ )或者反铁磁( $\text{CeTX}_3$ )量子临界点附近。而 $\text{CeTX}_3$ 材料最奇特的性质在于其上临界磁场非常高, 并且表现出很强的各向异性, 这又与上文提到的自旋三重态配对的铁磁超导体非常类似, 再次表明了这类材料的“混合”配对性质。但是由于这些化合物在压力下才表现出超导电性且 $T_c$ 很低, 相关研究还不够深入。相比之下, 大量弱关联的非中心对称超导体及其拓扑性质受到了更多的关注<sup>[27, 28]</sup>。

## 4.2 时间反演对称性破缺

时间反演对称性破缺的超导体并不多, 主要包含一些U基铁磁超导体、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ 、 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ 及一些弱关联的合金材料。这里简要介绍重费米子体系。在超导体中, 时间反演对称性的破缺意味着材料内部会形成一个自发的磁场, 这一磁场会直接作用于库珀对并改变超导序参量的对称性<sup>[29]</sup>。

通常, 这类材料的超导序参量具有多个简并的分量, 不同分量之间还有一个非平凡的相位差, 如 $p_x + ip_y$ ,  $d + id$ 等。U基材料中,  $(\text{U, Th})\text{Be}_{13}$ 、 $\text{UPt}_3$ 、 $\text{URu}_2\text{Si}_2$ 和 $\text{UTe}_2$ 都被缪子自旋共振或者光学克尔效应等技术观测到了时间反演对称性的破缺。因此, 这些材料的超导对称性也非常复杂。比如 $\text{UPt}_3$ 就存在三个不同的超导相, A、B和C相<sup>[30]</sup>。

零磁场下, 多项测量表明 $\text{UPt}_3$ 的超导能隙具有线型节点, 因此其A/B相可能具有f-波对称性( $E_{2u}$ 形式)。当然, 实际情况中, 考虑到材料的晶格对称性、费米面形状等因素,  $\text{UPt}_3$ 的超导能隙很可能具有比简单的f-波更复杂的形式。如上所述,  $\text{UTe}_2$ 中也观察到了时间反演对称破缺的现象及非常类似的多超导相的相图<sup>[23, 25]</sup>。

## 4.3 多能带效应

除空间/时间对称性破缺以外, 多能带结构也能导致意想不到的超导能隙对称性。比如,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ 的超导电性与反铁磁涨落密切相关, 人们也自然而然地认为 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ 的超导配对对称性与铜氧化物超导体一样, 都满足d-波对称同时超导能隙存在线形节点。早期的众多实验证据也基本支持这一观点。然而近期的极低温比热与伦敦穿透深度的测量却给出了大相径庭的结果(图6(a)): 在60 mK以下,  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ 的超导能隙是完全打开的, 不存在节点。这一新发现在理论和实验上都引起了很大的关注。目前一部分研究者认为 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ 实际上是s-波多能带超导体<sup>[33, 34]</sup>, 而以浙江大学及美国Rice大学牵头的团队则是开创性地提出了d+d波模型, 成功地解释了诸多看似矛盾的实验事实<sup>[31]</sup>。在d+d配对模型中, 总的能隙函数包含两个部分, 一个是由带内相互作用决定, 具有 $d_{x^2-y^2}$ 对称性, 沿 $\phi = \pi/4$ 处存在能隙节点; 另一个则是由带间相互作用决定, 具有 $d_{xy}$ 对称

性,  $\phi=0$  和  $\pi/4$  处存在能隙节点。虽然两种超导能隙都具有节点, 但是由于它们的线节点方向存在  $\pi/4$  的角度差, 因此总的超导能隙反而不再具有节点, 除了布里渊区的中心  $\Gamma$  点。由此可见, 即使是第一个非常规超导体, 人们对它的一些最基本性质都理解得不够深入, 而直到最近实验技术的进一步发展, 我们才能逐渐获得更本征的图像。

## 5 重费米子超导与其他竞争序

量子临界行为是零点能的涨落在时间和/或空间维度上关联长度的发散, 而超导态中库珀对在空间上存在宏观的相位相干性。因此, 在量子临界点的区域, 零点能的涨落有机会诱导超导。上面主要讨论自旋涨落与超导的关系, 实际上多种其他相互作用形式也可以导致临界行为及超导凝聚:

### (1) 价态涨落

通常情况下, 重费米子金属的最高  $T_c$  是在量子临界点附近, 这来源于前文所述的临界自旋涨落诱导的配对。然而  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  在压力下的相图却不是这么简单。2003年, 袁辉球等人发现, 虽然  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  的反铁磁量子临界点正好是在常压, 但是最高  $T_c$  却远离这个反铁磁量子临界点, 如图6(b)所示<sup>[32]</sup>。Onishi 和 Miyake 指出 f 电子和传导电子之间的局域库仑排斥作用会导致价态转变, 而超导态可能源自于价态涨落<sup>[35]</sup>。价态涨落的理论不仅被用来解释  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  在高压区域的新超导相, 近年来也被用于解释压力诱导的  $\text{CeAg}_3\text{Si}_2$ 、 $\text{CeAu}_2\text{Si}_2$ , 甚至  $\text{CeRhIn}_5$  的超导相<sup>[36]</sup>。这一理论也为上述材料的磁性在高压下突然消失的现象提供了一个新的理论框架。除了 Ce 基材料外, 一般认为 Pu115 体系 (如  $\text{PuMGa}_5$  ( $M=\text{Co}, \text{Rh}$ )) 的价态不稳定性对超导也起到了重要的作用。

### (2) 电四极矩

以  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  为代表的填充笼状化合物是一大类结构复杂的材料。 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  中的 Pr 原子 (及其 4f 电子) 被束缚 (局域) 在 Sb 原子构成的二十面体中。填充原子在晶格中的扰动不仅对声子产生强烈的

散射, 同时 4f 电子也受到了很强的晶体场效应。1.85 K 以下,  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  的重电子形成超导配对, 同时中子测量观测到了磁场诱导的“反铁磁型—电四极矩”相<sup>[37]</sup>。因此, 有理论认为, 在  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  中, “电四极矩激子”是诱导超导配对的一种集体激发<sup>[38]</sup>。更有意思的是, 最近的缪子自旋弛豫实验发现了时间反演对称性破缺的证据<sup>[39]</sup>。这一发现不仅支持了上述假设, 更暗示了  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  可能是一个手性 p-波超导态。

### (3) 核自旋

Yb-基重费米子材料比较多, 但是具有超导电性的却只有  $\beta\text{-YbAlB}_4$  和  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$ , 这两者都是研究量子临界的典型材料, 尤其是后者。通过对  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  的研究, 人们发现了显著的反铁磁量子临界行为, 发展了如局域量子临界理论<sup>[40]</sup>、临界准粒子理论<sup>[41]</sup>等非常规量子临界理论。近期的研究将  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  冷却到了 2 mK 以下, 并在如此低的温度观测到了重费米子超导相。虽然  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  的超导出现在反铁磁相内部<sup>[42]</sup>, 但其超导转变也同时伴随着原子核反铁磁序的形成。因此, 理论上也指出  $\text{YbRh}_2\text{Si}_2$  的超导可能来自于核自旋的涨落。这也是第一个关于核自旋诱导超导的例子。

## 6 展望

虽然重费米子超导体的  $T_c$  往往很低, 但是这类材料却是多种强关联效应的天然竞技场。这些效应的竞争往往可以促成电子的超导凝聚, 为非常规超导的研究提供了多样化的平台。对重费米子材料中非常规超导体的测量、调控及理论理解, 不仅丰富了强关联物理的内涵, 还有利于我们寻找并利用高温超导效应。比如杨义峰等人总结了重费米子超导体、铁基超导体及铜氧化物超导体中的反铁磁交换作用  $J_{ex}$  与  $T_c$  的关系, 发现了比较一致的比例关系, 说明了反铁磁交换作用强度对  $T_c$  有决定作用<sup>[43]</sup>。斯其苗等人在铁基超导体中提出的轨道选择配对理论, 也符合  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  的行为<sup>[31]</sup>。但是由于重费米子材料中相互作用的复



杂度较高, 还远远没有形成一个普适的模型。目前主要有唯象自旋涨落理论、涨落交换近似理论、轨道选择理论、自洽重整化理论、二流体模型等多种理解思路<sup>[43]</sup>。实验方面, 随着扫描隧道显微镜、角分辨光电子谱、中子散射等实验技术趋于获得更低的温度和更高的精度, 重费米子超导体的各种谱学性质也被越来越多地报道出来<sup>[44]</sup>,

结合输运/热力学性质的测量, 我们现在可以对重费米子材料有更全面的认识。此外, 一个更重要的现象是, 重费米子体系存在很多潜在的拓扑超导体, 比如 $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{URu}_2\text{Si}_2$ 、 $\text{UPt}_3$ 、 $\text{UBe}_{13}$ 、 $\text{UTe}_2$ 等。因此在拓扑超导、拓扑量子计算领域, 重费米子材料有很高的研究和应用价值。

## 参考文献

- [1] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. *Phys. Rev.*, 1957, 108: 1175
- [2] 谢武, 沈斌, 张勇军等. *物理学报*, 2019, 68(17): 177101
- [3] Steglich F, Aarts J, Bredl C D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1979, 43: 1892
- [4] Smith J L, Kmetko E A. *Journal of the Less-Common Metals*, 1983, 90: 83
- [5] Doniach S. *Physica B+C*, 1977, 91: 231
- [6] Stocker O, Arndt J, Faulhaber E *et al.* *Nat. Phys.*, 2011, 7: 119
- [7] 杨义峰, 李宇. *物理学报*, 2012, 64(21): 217401
- [8] Petrovic C, Pagliuso P G, Hundley M F *et al.* *J. Phys.: Condens. Matter*, 2011, 13: 337
- [9] Thompson J D, Fisk Z. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2012, 81: 011002
- [10] Kim D Y, Lin S Y, Weickert F *et al.* *Phys. Rev. X*, 2016, 6: 041059
- [11] Park T, Ronning F, Yuan H Q *et al.* *Nature*, 2006, 440: 65
- [12] Fobes D M, Zhang S, Lin S Z *et al.* *Nat. Phys.*, 2018, 14: 456
- [13] Park T, Lee H, Martin I *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 108: 077003
- [14] Agterberg D F, Davis J C S, Edkins S D *et al.* *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2020, 11: 231
- [15] Bianchi A, Movshovich R, Vekhter I *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91: 257001
- [16] Gerber S, Bartkowiak M, Gavilano J L *et al.* *Nat. Phys.*, 2014, 10: 126
- [17] Shang T, Baumbach R E, Gofryk K *et al.* *Phys. Rev. B*, 2014, 89 (4): 041101
- [18] Chen Y, Jiang W B, Guo C Y *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 114 (14): 146403
- [19] Seo S, Lu X, Zhu J X *et al.* *Nat. Phys.*, 2014, 10: 120
- [20] Aoki D, Ishida K, Flouquet J. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2019, 88: 022001
- [21] Ran S, Eckberg C, Ding Q P *et al.* *Science*, 2019, 365 (6454): 684
- [22] Ran S, Liu I L, Eo Y S *et al.* *Nat. Phys.*, 2019, 15(12): 1250
- [23] Jiao L, Howard S, Ran S *et al.* *Nature*, 2020, 579 (7800): 523
- [24] Ran S, Kim H, Liu I L *et al.* *Phys. Rev. B*, 2020, 101 (14): 140503
- [25] Hayes I M, Wei D S, Metz T *et al.* *Weyl Superconductivity in  $\text{UTe}_2$* . arXiv: 2002.02539, 2020
- [26] Bauer E, Hilscher G, Michor H *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92: 027003
- [27] Smidman M, Salamon M B, Yuan H Q *et al.* *Rep. Prog. Phys.*, 2017, 80: 036501
- [28] 张警蕾, 焦琳, 庞贵明等. *物理学报*, 2015, 64(21): 217403
- [29] Ghosh S K, Smidman M, Shang T *et al.* *Recent progress on superconductors with time-reversal symmetry breaking*. arXiv: 2003.04357, 2020
- [30] Huxley A, Rodière P, Paul D M *et al.* *Nature*, 2000, 406: 160
- [31] Pang G M, Smidman M, Zhang J L *et al.* *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 2018, 115: 5343
- [32] Yuan H Q, Grosche F M, Deppe M *et al.* *Science*, 2003, 302: 2104
- [33] Kittaka S, Aoki Y, Shimura Y *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 112: 067002
- [34] Li Y, Liu M, Fu Z *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2018, 120: 217001
- [35] Onishi Y, Miyake K. *Physica B*, 2000, 281: 191
- [36] Scheerer G W, Ren Z, Watanabe S *et al.* *npj Quantum Materials*, 2018, 3: 41
- [37] Aoki Y, Tayama T, Sakakibara T *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2007, 76(5): 051006
- [38] Thalmeier P, Maki K, Yuan Q. *Physica C*, 2004, 177: 408
- [39] Shu L, Higemoto W, Aoki Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 2011, 83: 100504
- [40] Si Q, Rabello S, Ingersent K *et al.* *Nature*, 2001, 413: 804
- [41] Wolfe P, Abrahams E. *Phys. Rev. B*, 2011, 84: 041101
- [42] Schuberth E, Tippmann M, Steinke L *et al.* *Science*, 2016, 351 (6272): 485
- [43] 杨义峰. *物理*, 2014, 43(2): 80
- [44] Kirchner S, Paschen S, Chen Q Y *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 2020, 92(1): 011002