

强关联铬基笼目超导体 CsCr_3Sb_5 *刘 艺^{1,2} 程金光^{3,†} 曹光早^{1,††}

(1 浙江大学物理学院 杭州 310058)

(2 浙江工业大学物理学院 杭州 310023)

(3 中国科学院物理研究所 北京 100190)

2024-09-06收到

† email: jgcheng@iphy.ac.cn

†† email: ghcao@zju.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20240906

超导研究历经百余年仍长盛不衰^[1-6]。早年发现,很多非磁元素金属单质及合金在低温下都是超导体(后来被称为常规超导体)。常规超导的微观机制来源于电子-声子耦合:超导体中传导电子借助晶格振动产生的声子形成有效吸引相互作用,从而发生两两配对;配对电子(又称“库珀对”)同时发生相位相干和量子凝聚,形成一种稳定的宏观量子态——超导态。描述常规超导体的微观理论被称为BCS理论^[2]。由于磁性元素往往倾向于拆散库珀对,因而强磁性元素及其合金一般不会出现超导电性。20世纪70年代末至80年代,超导研究进入新的阶段,人们在含有稀土磁性元素的“重费米子”化合物体系和含有 Cu^{2+} 离子(自旋 $S=1/2$)的层状铜氧化物中观察到超导电性^[3, 4]。而且铜氧化物超导体具有比常规超导体高得多的超导临界温度(T_c),因此被称为“铜氧化物高温超导体”^[4]。2008年,人们又在含磁性铁元素的层状材料中发现了高温超导电性,它们被称

为“铁基高温超导体”^[5],由于这类“高温超导体”中的电子配对不能用传统的电子-声子耦合机制来解释,因而被称为“非常规超导体”,目前普遍认为其中的电子关联磁性相互作用可能在超导形成过程中发挥了关键作用。然而,非常规超导体中的传导电子究竟是如何配对、相干、凝聚,从而产生超导电性的呢?该问题至今没有一致的答案,这也是当今凝聚态物理领域的重大研究课题之一^[6]。通过丰富非常规超导体的种类,可以为理解非常规超导机理提供更多的视角。

以重费米子、铜基和铁基为代表的非常规超导体体系的结构大部分为四方晶格,在三角或六角晶格中寻找非常规超导电性也一直是人们的研究目标。理论预言,在强关联笼目晶格材料体系上可能实现非常规超导电性^[7-10]。二维笼目结构材料具有独特的三角形共用顶点形成的二维网格,从而呈现几何阻挫、拓扑能带以及量子干涉效应等特征,孕育了丰富的量子物态^[7, 11]。2019

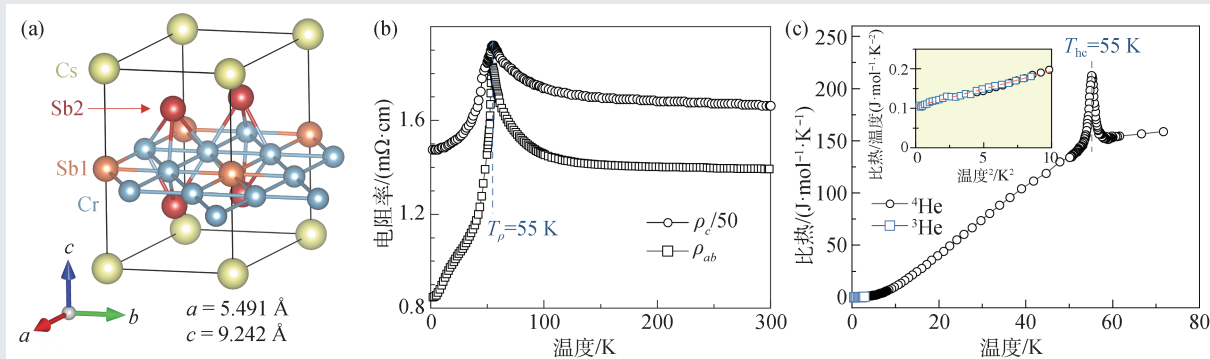


图1 (a) CsCr_3Sb_5 的晶体结构, a 和 c 分别为室温下的晶胞参数; (b)各向异性电阻率与温度的依赖关系, ρ_{ab} 和 ρ_c 分别代表电流沿 ab 面和 c 方向时的电阻率; (c)比热随温度的变化, ^4He 与 ^3He 代表采用两个不同恒温器所测量的、在不同温区的数据

* 国家自然科学基金(批准号: 12050003; 12004337; 12025408)、国家重点研发计划(批准号: 2022YFA1403202; 2023YFA1406100; 2022YFA1403402)资助项目, 浙江省重点研发计划项目(批准号: 2021C01002)、中国科学院先导B专项(批准号: XDB33000000)和青年创新促进会项目

年, 钒基笼目晶格材料 AV_3Sb_5 ($A=K, Rb, Cs$) 的发现掀起了相关研究热潮^[12]。 AV_3Sb_5 体系不仅具有超导电性, 还展现出手性电荷密度波、反常霍尔效应、配对密度波、电子向列序和时间反演对称性破缺等令人眼花缭乱的现象^[13, 14]。然而, 该体系中的钒元素没有磁性, 电子关联较弱, 一般认为其超导电性仍然来源于常规的电子-声子相互作用^[14]。

为了在笼目结构中实现非常规超导, 在 AV_3Sb_5 体系中引入磁性元素是比较自然的想法。当在其中掺入少量 Cr 元素时, 超导以及电荷密度波同时被压制^[15]。我们经过长期实验探索, 发现可以将几乎全部 V 替换为 Cr。在上百次的尝试后, 终于成功生长出铬基笼目结构化合物 $CsCr_3Sb_5$ 单晶。结构解析表明, 室温下 $CsCr_3Sb_5$ 具有与 AV_3Sb_5 相同的晶体结构: 可以看成是由 $[Cr_3Sb_5]^-$ 块层和 Cs^+ 离子沿 c 方向交替堆叠而成, 如图 1(a) 所示。 $[Cr_3Sb_5]^-$ 的中间“夹心”层中, Cr 原子组成笼目晶格, Sb1 位于笼目晶格的正六边形中心, 中间层的两侧则是由 Sb2 构成的蜂窝结构层。

不同于 AV_3Sb_5 的良好导电性, $CsCr_3Sb_5$ 的电阻率相对较大。在 55 K 以上时, 电阻率随温度降低逐渐增大, 表现出“坏金属”行为, 55 K 发生相变后呈现出金属化, 如图 1(b) 所示, 该相变在比热和磁化率测量中也得到印证。低温比热数据显示其电子比热系数达到 $105 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 如图 1(c) 插图所示。该值比 CsV_3Sb_5 (或 $CsCr_3Sb_5$ 的理论

计算值) 大 4 倍, 表明存在很强的电子关联作用。图 2(a), (b) 所示的各向异性磁化率的测量表明, Cr 原子的有效磁矩约为 $1.26 \mu_B$, 磁矩间存在较强的反铁磁相互作用。核磁共振测量表明, 在 55 K 以下存在反铁磁自旋密度波有序(SDW), 如图 2(c) 所示。

除了磁有序以外, 低温单晶 X 射线衍射测量揭示, 相变温度以下出现结构畸变以及 $4a_0$ 的结构调制, 晶体对称性从六方降低到单斜。由于结构调制往往伴随着电荷密度波(CDW)序的形成, 因此该新材料中 CDW 和 SDW 呈现交织共存。第一性原理计算显示, $CsCr_3Sb_5$ 的费米能非常靠近笼目晶格的特征平带, 而平带被认为与电子关联和磁性有着密切的联系, 这是 $CsCr_3Sb_5$ 与 CsV_3Sb_5 性质迥异的根本原因。

一般来说, 通过化学掺杂、压力、电场等参量调节来压制长程磁有序是实现非常规超导的主要途径, 其中物理压力是一种干净且有效的调控手段。图 3(a) 显示了 $CsCr_3Sb_5$ 单晶在压力下的电阻测量结果。导致电阻显著增加的可能是 CDW 转变, 它随压力变化抑制较慢, 而 SDW 相变则对应电阻上较低温度的鼓包, 受压力的抑制更为明显。在 3.65 GPa 下, 超导转变开始出现, 且 T_c 随压力增加逐渐升高, 并在 4.2 GPa 时达到最高的 6.4 K, 此后 T_c 随压力的增加而逐渐降低。通过对 SDW 相变温度随压力变化的线性外推, 该压力对应的磁有序恰好被抑制到 0 K 附近, 即量子临界点, 如图 3(b) 所示。此时, 不仅超导的上临界

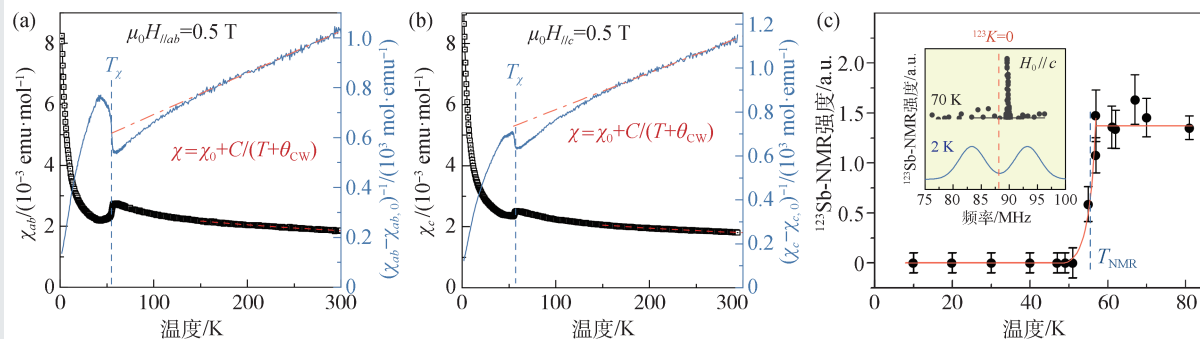


图2 (a, b) $CsCr_3Sb_5$ 磁化率 χ_{ab} 和 χ_c 的温度依赖关系, 右侧纵轴为磁化率的倒数, 图中的虚线为公式拟合结果, 由拟合得到的 C 值可推出其有效磁矩为 $1.26 \mu_B$; (c) $CsCr_3Sb_5$ 的 ^{123}Sb 核磁共振信号随温度的变化, 表明在 T_{NMR} 处发生磁转变。内插图分别为 2 K 和 70 K 时的核磁共振谱, 谱线劈裂表明存在反铁磁有序, ^{123}K 是指奈特位移

场超过泡利顺磁极限, T_c 以上正常态的电阻随温度变化也表现出非费米液体(或奇异金属)行为。因此, 该体系的温度—压力电子相图与以往发现的铁基超导材料体系的相图非常相似^[16]。

相比于铜基和铁基等非常规超导体, 在压力下 CsCr_3Sb_5 呈现的 T_c 并不高。事实上, 并非所有非常规超导体都有较高的转变温度, 但其转变温度和费米温度的比值, 即 T_c/T_F (T_F 为费米温度) 往往较大^[16]。的确, CsCr_3Sb_5 中的 T_c/T_F 估算值与典型的非常规超导体相当。

总之, 铬基笼目超导体 CsCr_3Sb_5 的发现为笼目材料家族增添了一位新成员, 其丰富的物理性质、强关联和多轨道特性, 为研究平带物理提供了独特的平台。 CsCr_3Sb_5 体系所展现出的非常规超导体共性为深入研究非常规超导机

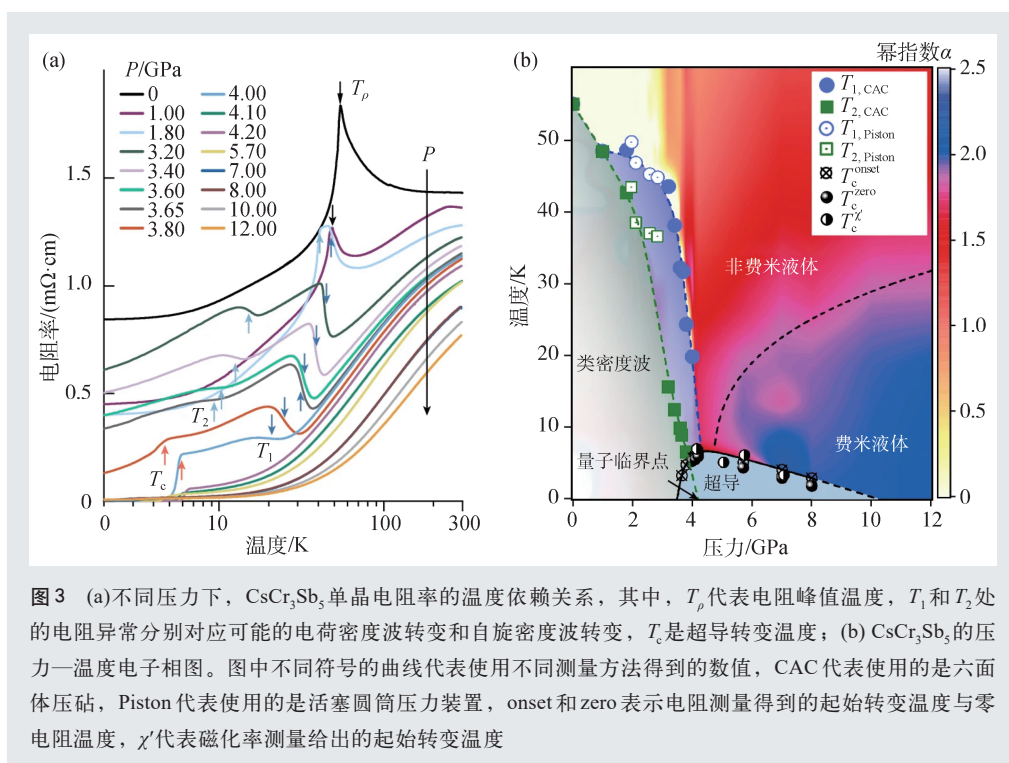


图3 (a)不同压力下, CsCr_3Sb_5 单晶电阻率的温度依赖关系, 其中, T_ρ 代表电阻峰值温度, T_1 和 T_2 处的电阻异常分别对应可能的电荷密度波转变和自旋密度波转变, T_c 是超导转变温度; (b) CsCr_3Sb_5 的压力—温度电子相图。图中不同符号的曲线代表使用不同测量方法得到的数值, CAC 代表使用的是六面体压砧, Piston 代表使用的是活塞圆筒压力装置, onset 和 zero 表示电阻测量得到的起始转变温度与零电阻温度, χ' 代表磁化率测量给出的起始转变温度

理提供了新的契机。相关研究成果近期发表在 *Nature*^[17] 上。

致谢 感谢中国科学院物理研究所刘子儀研究员、杭州师范大学/上海大学鲍金副教授、中国科学院物理研究所周睿研究员等合作者对研究工作的贡献。该工作的高场核磁共振实验和高压物性测量是在国家重大科技基础设施——综合极端条件实验装置(SECUF)上完成的。

参考文献

- [1] Onnes H K. Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 1911, 12: 120
- [2] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. Phys. Rev., 1957, 108: 1175
- [3] Steglich F, Aarts J, Bredl C D *et al.* Phys. Rev. Lett., 1979, 43: 1892
- [4] Bednorz J G, Müller K A. Zeitschrift für Physik B (Condensed Matter), 1986, 64: 189
- [5] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M *et al.* Journal of the American Chemical Society, 2008, 130: 3296
- [6] Scalapino D J. Rev. Mod. Phys., 2012, 84: 1383
- [7] Zhou Y, Kanoda K, Ng T K. Reviews of Modern Physics, 2017, 89: 025003
- [8] Ko W H, Lee P A, Wen X G. Phys. Rev. B, 2009, 79: 214502
- [9] Yu S L, Li J X. Phys. Rev. B, 2012, 85: 144402
- [10] Wang W S, Li Z Z, Xiang Y Y *et al.* Phys. Rev. B, 2013, 87: 115135
- [11] Yin J X, Lian B, Hasan M Z. Nature, 2022, 612: 647
- [12] Ortiz B R, Gomes L C, Morey J R *et al.* Phys. Rev. Mater., 2019, 3: 094407
- [13] Wilson S D, Ortiz B R. Nature Reviews Materials, 2024, 9: 420
- [14] Jiang K, Wu T, Yin J X *et al.* National Science Review, 2023, 10 (2): nwac199
- [15] Ding G, Wo H, Gu Y *et al.* Phys. Rev. B, 2022, 106: 235151
- [16] Shibauchi T, Carrington A, Matsuda Y *et al.* Annual Review of Condensed Matter Physics, 2014, 5: 113
- [17] Liu Y, Liu Z Y, Bao J K *et al.* Nature, 2024, 632: 1032