

# 钒基笼目晶格超导体中非常规配对密度波的发现

胡彬<sup>1,2</sup> 陈辉<sup>1,2,3,†</sup> 高鸿钧<sup>1,2,3,††</sup>

(1 中国科学院物理研究所 纳米物理与器件实验室 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)

2021-10-27 收到

† email: hchemn04@iphy.ac.cn

†† email: hjgao@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20211206

作为费米子的电子无法满足玻色—爱因斯坦凝聚，但两个电子通过配对形成的库珀对(Cooper pair)则可以表现出玻色子的行为，进而诱导出超导电性。经典的 Bardeen—Cooper—Schrieffer(BCS)理论认为超导电性是一种宏观的量子相干态，库珀对在形成的同时会发生  $U(1)$  对称性破缺，从而使所有的库珀对获得统一的相位。虽然 BCS 理论能很好地解释许多材料的超导电性，但高温超导体及越来越多被发现具有超导电性的强关联材料并不能用简单的 BCS 理论来解释。因此，寻找库珀对在非 BCS 理论下的行为对于理解非常规超导的机理有着非常重要的意义。

对于具有自旋单态电子配对形式的超导体，当施加一个小于上临界场的外磁场时，原本重叠的自旋向上的电子和自旋向下的电子的费米面会分开，此时不同自旋取向的电子之间的配对会携

带一个动量，在实空间的表现则为周期性空间调制的库珀对密度波，这就是著名的 FFLO 态(由 4 位理论学家 Fulde, Ferrell, Larkin 和 Ovchinnikov 于 1964 年提出<sup>[1]</sup>(图 1(a))。简单的讲，配对密度波(pair density wave, PDW)可以看作是没有外磁场情况下的 FFLO 态(图 1(b))，但目前对于 PDW 微观机理的理解仍是一个开放性问题<sup>[1]</sup>。在铜基超导体中，普遍认为 PDW 对应着赝能隙，库珀对的形成和相干不是同时发生的，在进入超导相之前会先形成 PDW。但是铜基超导的临界温度和临界磁场都比较高，很难通过微观的手段去研究 PDW 在非超导相下的行为<sup>[1-3]</sup>。

另一方面，笼目晶格在实空间具有几何阻挫，在动量空间具有平带、狄拉克费米子、范霍夫奇异点等性质，是研究几何、拓扑及关联物理的综合性平台<sup>[4-6]</sup>。过去的几年中，对笼目晶格的研究主要集中在其磁性和拓扑性质等方面。如果笼目晶格与超导性质结合，会碰撞出什么火花呢？2019 年，美国加州大学圣塔芭芭拉分校的研究团队发现了一种具有超导电性的层状笼目晶格材料， $AV_3Sb_5$  ( $A$  是碱金属元素 K, Rb 或者 Cs)<sup>[7]</sup>。由于这种笼目晶格超导体的范霍夫奇异点非常靠近费米面，且表现出很多新奇的性质，有关该类材料的研究在今年如雨后春笋般涌现。其中，研究表明该材料体系具有非

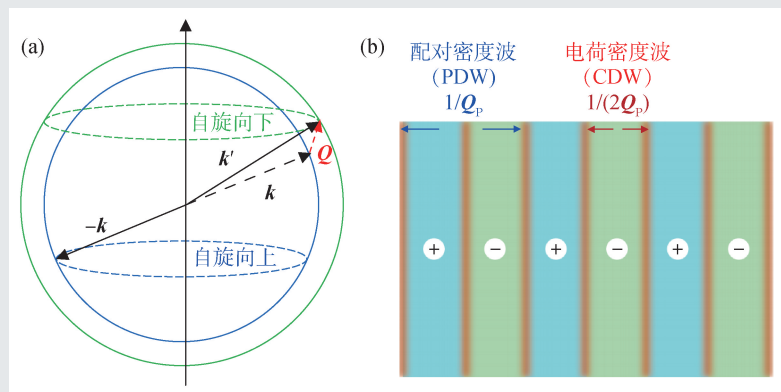


图1 (a)FFLO态示意图。外磁场下，自旋向下的电子和自旋向上电子的费米面会分离，此时具有动量 $-k$ 和 $k$ 的电子之间配对产生的库珀对会携带动量 $Q$ ；(b)零磁场下，一维PDW态与其产生CDW态的示意图。超导序参量在空间周期为 $Q_p$ 调制的PDW母态会产生一个 $2Q_p$ 的CDW态

的研究主要集中在其磁性和拓扑性质等方面。如果笼目晶格与超导性质结合，会碰撞出什么火花呢？2019年，美国加州大学圣塔芭芭拉分校的研究团队发现了一种具有超导电性的层状笼目晶格材料， $AV_3Sb_5$  ( $A$  是碱金属元素 K, Rb 或者 Cs)<sup>[7]</sup>。由于这种笼目晶格超导体的范霍夫奇异点非常靠近费米面，且表现出很多新奇的性质，有关该类材料的研究在今年如雨后春笋般涌现。其中，研究表明该材料体系具有非

常规超导性以及响应磁场的反常手性电荷密度波 (charge density wave, CDW), 这两者的同时出现预示着这类笼目晶格超导体可能是配对密度波出现的理想载体。

我们利用极低温强磁场的扫描隧道显微镜对笼目超导体  $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$  开展了精确和系统研究, 并首次在这种新型的钒基笼目晶格超导体中发现了非常规配对密度波。

首先, 为了验证钒基超导体 ( $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$ ) 的超导电性, 我们在极低温条件下研究了超导针尖和样品之间的约瑟夫森效应, 测得的微分电导谱图给出了样品超导电性的直接证据, 同宏观输运测量的结果一致。随后, 利用非超导针尖测得样品的超导能隙  $\Delta$  大约为 0.52 meV (图 2(a)), 超导临界温度  $T_c$  约为 2.3 K (图 2(b)), 得到  $2\Delta/k_B T_c \sim 5 > 3.53$ , 这表明样品的超导电性处于强耦合区域 (与 BCS 的弱耦合形成对比)。同时, 理论合作者通过密度泛函理论 (density functional theory) 计算表明, 由声子调控的吸引相互作用参数  $\lambda \sim 0.25 < 1$ <sup>[8]</sup>, 说明样品的超导电性是不同于由声子调制主导的 BCS 超导。从图 2(a) 中还可以看到, 在电子温度为 300 mK 的条件下, Cs 解理面和 Sb 解理面上的微分电导谱都显示出了明显的零能剩余态, 该特征无法通过 300 mK 的温度展宽得到, 这表明  $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$  样品的超导性具有无能隙的特征。之后, 我们进一步对  $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$  中的有序 (电子) 结构进行研究, 并与美国波士顿学院的课题组<sup>[9]</sup>同时独立发现在低于超导临界温度时, 具有破缺了晶格平移对称性的  $2a_0 \times 2a_0$  的 CDW ( $a_0$  为晶格常数, 图 2(c) 中绿色圆圈标记), 以及同时破缺了晶格旋转对称性的单向 CDW, 其周期为  $4a_0$  (图 2(c) 中红色正方形标记)。在超导态下, CDW 的序参量会对超导的序参量进行调制, 借鉴液晶研究领域的术语,  $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$  的超导电性可以看作是一种层列型 (smectic) 超导相<sup>[10]</sup>。

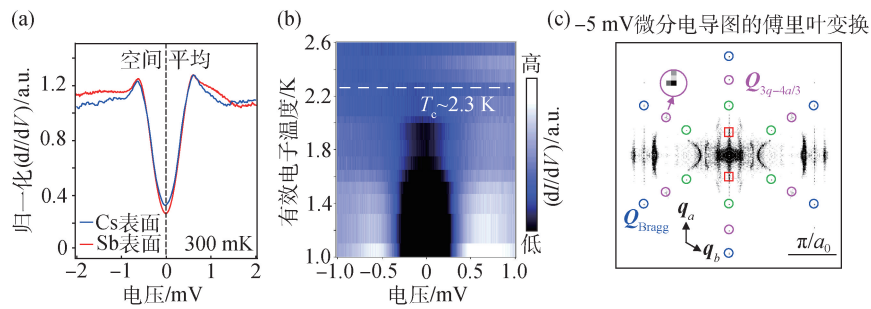


图 2 通过扫描隧穿谱得到的“V”形超导能隙, 在零能位置 (虚线) 的电子态密度不为零 (a) 以及超导转变温度  $T_c \sim 2.3$  K (b), 确认了  $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$  的强耦合超导电性; (c) 在  $-5$  mV 样品微分电导图的傅里叶变换中, 观测到  $3/4 \mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$  的 PDW 波矢。其中蓝色圈标注的是  $\mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$ , 绿色圈标注为破缺了晶格平移对称性的  $2a_0 \times 2a_0$  的 CDW, 红色正方形为破缺了晶格旋转对称性的单向的  $4a_0$  CDW, 粉色圈标注的则是发现的大小为  $3/4 \mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$  的 PDW 波矢

除了 CDW 外, 低能量区间出现了一个在波矢为  $3/4 \mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$  ( $\mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$  为晶格在倒空间的基矢) 的新周期序 (图 2(c) 中粉色圆圈标记)。这一电荷序不同于 CDW, 它只能存在于低能态, 且表现出无色散的行为, 预示着这种新出现的密度波可能对应着 PDW。根据金兹堡-朗道理论, 在超导相中, 超导序参量会和 PDW 序参量耦合在一起, 从而导致超导能隙在空间上的周期性调制, 正如在铜基高温超导体中观测到的那样<sup>[2]</sup>。进一步地, 沿着  $4a_0$  条带 (可以避免  $4a_0$  的调制) 的方向测量了超导能隙的变化  $\Delta(r)$ , 主要结果如图 3(a) 所示。进一步对  $\Delta(r)$  进行傅里叶变换, 变换谱中可以清晰地看到  $3/4 \mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$  的峰, 同时二维空间的超导能隙分布也显示出了明显的  $3/4 \mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$  的峰<sup>[10]</sup>, 证明了在空间上存在超导能隙调制, 也就是证明了 PDW 的存在。另外, 在沿  $4a_0$  条带的超导谱中 (图 3(a)), 我们发现超导相干峰处和零能处的微分电导 (电子态密度) 强度显示出明显的反关联性。通过过滤掉晶格布拉格点的调制, 发现  $3/4 \mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$  的空间调制表现出明显的主导地位。这里看到的 PDW 实际上表现出了旋子 (roton) 的行为, 这些旋子在空间中是一对一对的由 PDW 序参量的相位组成的涡旋-反涡旋对<sup>[11]</sup> (图 3(b)), 在旋子存在的区域内 PDW 占主导地位 (零能电导峰增强), 在其他的区域内超导电性占主导地位 (超导相干峰增强)。这种旋子在笼目晶格中正好展现出  $4/3 a_0$  的空间调制, 因此, 我们将  $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$  中的 PDW 称作为旋子-PDW<sup>[10]</sup>。

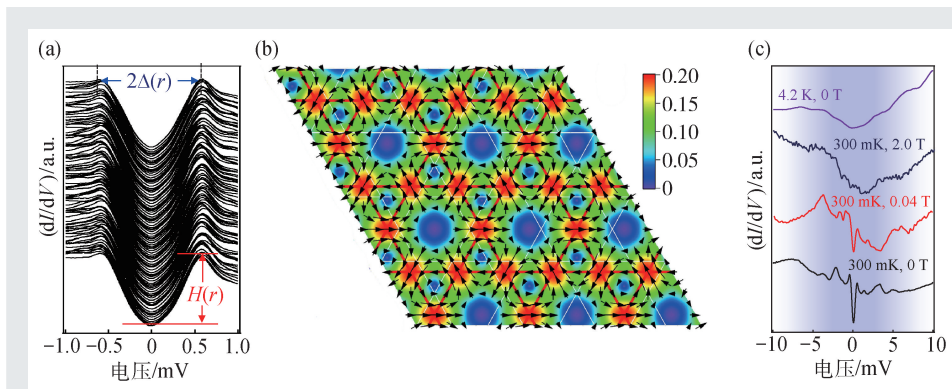


图3 (a)波矢为 $3/4 \mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$ 配对密度波态的进一步确认；(b)旋子配对密度波产生的涡旋(红色)与反涡旋(蓝色)对的示意图<sup>[11]</sup>；(c)不同温度与磁场条件下空间平均的微分电导谱，展示出低能隙的存在

最后，我们利用扫描隧道谱发现 $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$ 中PDW对应的能隙大约为5 meV(图3(c))，并且该能隙的大小也在空间中显示出了明显的周期性调制。至此，我们找到了PDW存在的又一强力证据。通过施加磁场找到了磁通涡旋，而在磁通涡旋附近的晕轮中超导电性减弱<sup>[12]</sup>，PDW增强，我们依旧可以在微分电导图的傅里叶变换中看到 $3/4 \mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$ 的存在。增加磁场强度至超过上临界场或者升高温度至超过临界温度，超导性消失，但 $3/4 \mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$ 仍旧存在。这表明，看到的PDW确实对应着能隙，正如铜基高温超导体中发现的那样。实际上，从金兹堡-朗道理论的角度来看，可以发现 $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$ 中的PDW能作为“母相”来生成作为“子相”的CDW(图1(b))。PDW序参量沿着同一波矢方向和自身进行耦合，可以生成2倍的 $3/4 \mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$ ，也就是第二布里渊区的 $2a_0 \times 2a_0$

## 参考文献

- [1] Agterberg D F, Davis J C S, Edkins S D *et al.* *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2020, 11: 231
- [2] Du Z, Li H, Joo S H *et al.* *Nature*, 2020, 580: 65
- [3] Hamidian M H, Edkins S D, Joo S H *et al.* *Nature*, 2016, 532: 343
- [4] Balents L. *Nature*, 2010, 464: 199
- [5] Han T H, Helton J S, Chu S *et al.* *Nature*, 2012, 492: 406
- [6] Fu M, Imai T, Han T H *et al.* *Science*, 2015, 350: 655

从微观的角度证实钒基笼目晶格超导体的超导电性。结合CDW的存在，该超导电性为层列超导相，同时破缺了相对于晶格的旋转对称性和平移对称性。更重要的是，进一步极低温强磁场扫描隧道显微镜的研究发现了 $\text{CsV}_3\text{Sb}_5$ 中PDW存在的实验证据。这一PDW可以用旋子激发产生的涡旋与反涡旋的行为定性解释，且这一PDW对应着能隙，还可以作为“母相”生成次级的CDW。此研究成果不仅首次在原子尺度揭示了 $\text{AV}_3\text{Sb}_5$ 的非常规超导态的独特性质，也是实验上首次在铜基超导体外的超导体系中发现非常规配对密度波，对研究配对密度波的形成机制以及揭示其和非常规超导体超导机理的关联有着重大的意义。此外，这些结果有助于进一步理解高温超导机理，同时也为发现新型非常规超导材料提供了思路。该成果已于近期在*Nature*上发表<sup>[10]</sup>。

- [7] Qrtiz B R, Gomes L C, Morey J R *et al.* *Phys. Rev. Mater.*, 2019, 3: 094407
- [8] Tan H, Liu Y, Wang Z *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2021, 127: 046401
- [9] Zhao H, Li H, Ortiz B R *et al.* *Nature*, 2021, 599: 216
- [10] Chen H, Yang H, Hu B *et al.* *Nature*, 2021, 599: 222
- [11] Zhou S, Wang Z. 2021, arXiv: 2110.06266
- [12] Edkins S D, Kostin A, Fujita K *et al.* *Science*, 2019, 364: 976

CDW；由于六角格子的对称性，PDW序参量沿着不同波矢方向和自身进行耦合，还可以生成第三个波矢在 $3/4 \mathbf{Q}_{\text{Bragg}}$ 处且与PDW重合的CDW，也就是在扫描隧道实验中观察到的结果。

综上，我们利用扫描隧道显微镜技术