高温超导体的核磁共振最新研究进展

周睿^{1,4*}, 吴涛^{2,3*}

1. 中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190;
2. 中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026;
3. 中国科学技术大学物理系, 中国科学院强耦合量子材料物理重点实验室, 合肥 230026;
4. 松山湖材料实验室, 东莞 523808
*联系人, 周睿, E-mail: rzhou@iphy.ac.cn; 吴涛, E-mail: wutao@ustc.edu.cn

收稿日期: 2020-10-09; 接受日期: 2020-12-31; 网络出版日期: 2021-03-18

科技部国家重点研发计划(编号: 2016YFA0300201, 2017YFA0303000, 2017YFA0302904, 2016YFA0300502)、国家自然科学基金(编号: 11522434, 11974405, 11674377, 11634015)和中国科学院战略性先导科技专项(B类)(编号: XDB25000000, XDB33010100)资助

摘要 核磁共振作为一种重要的谱学研究手段, 在高温超导体的机理研究中发挥了极其重要的作用. 近年来, 随着新型铁基高温超导材料家族的发现以及基于强磁场下核磁共振技术的发展, 相关高温超导方面的核磁共振研究也有了許多新的进展, 这些工作对高温超导电性的机理研究起到了积极的推动作用. 本文将就核磁共振技术在铜氧化物高温超导体和铁基高温超导体这两大类高温超导材料中的若干最新研究进展进行一个有针对性的概述和梳理, 希望对后续高温超导电性的机理研究以及材料探索能起到一些启示作用.

关键词 高温超导体, 核磁共振, 铁基超导体, 铜氧化物超导体, 强磁场

PACS: 74.72.-h, 74.70.Xa, 74.25.nj, 74.25.Ha, 76.60.-k

1 核磁共振简介

核磁共振(NMR)是一种利用原子核的自旋自由度作为局域探针的“量子测量”技术, 它的发展可以追溯到20世纪30年代. 1944年, Isidor Isaac Rabi因发现测定气体中原子核磁性的共振谱学方法而获得了诺贝尔物理学奖; 1952年, Felix Bloch和Edward Mills Purcell因各自独立发现液体和固体中的核磁共振现象也获得了诺贝尔物理学奖; 之后, 核磁共振技术又在化学、医学等领域取得了更广泛的应用. 目前, 核磁共振技术已经作为一门成熟的探测手段广泛应用于物理、化学、

生物、医疗和地质等多个领域.

核磁共振作为一种谱学测量, 通过原子核与核外电子间的超精细相互作用, 可以反映原子核周围的局域磁场和电场环境, 以及固体中电子、声子等元激发的性质. 一般来说, 对于具有非零核自旋的原子核, 我们可以定义它的核自旋磁偶极矩 μ ^[1]:

$$\mu = \gamma_N \cdot I, \quad (1)$$

式中, γ_N 为旋磁比, I 为原子核角动量. 当原子核处在磁场中, 会发生塞曼劈裂, 其哈密顿量为

引用格式: 周睿, 吴涛. 高温超导体的核磁共振最新研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 047408

Zhou R, Wu T. Recent progress in NMR studies on high- T_c superconductors (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 047408, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0394

$$\mathcal{H}_0 = -\gamma_N \hbar \mathbf{I}_Z \cdot \mathbf{H}_{\text{loc}}, \quad (2)$$

式中, $\mathbf{I}_Z$ 是沿外场方向的角动量分量, $\mathbf{H}_{\text{loc}}$ 是原子核感受到的局域磁场. 由于塞曼劈裂, 原子核的自旋能级间距为

$$\Delta E = \gamma_N \hbar H_{\text{loc}}. \quad (3)$$

此时, 核自旋的拉莫频率(ω_L)即为核磁共振频率:

$$\omega_L = \frac{\Delta E}{\hbar} = \gamma_N H_{\text{loc}}. \quad (4)$$

图1示意了核自旋量子数 $I=3/2$ 的原子核在外加磁场以及磁性超精细相互作用下的核自旋能级分布与对应的NMR谱.

拉莫频率是孤立原子核在外加磁场下的核磁共振频率, 是所有核磁共振实验中的一个基本参考物理量. 在实际测量中, 固体材料中的核磁共振频率总是会与计算出的孤立原子核的拉莫频率有所偏离. 我们将实际测量所得到的共振频率与孤立原子核的拉莫频率的偏差百分比定义为奈特位移(Knight Shift). 奈特位移的主要来源是电子-原子核之间的超精细相互作用, 由其产生的有效局域磁场作用在原子核上, 使得原子核感受到的实际磁场大小不同于外加磁场, 从而使得共振频率发生位移(图1). 超精细相互作用按相互作用的类型主要分为两大类: 一类是磁性超精细相互作用; 另一类是电四极矩超精细相互作用.

图1 (网络版彩图) 外磁场下核自旋 $I=3/2$ 的能级分布与NMR谱示意图. 最右边示意了电子-原子核间的磁性超精细相互作用对奈特位移的影响^[2]

Figure 1 (Color online) Sketch of the energy level and the NMR spectra of $I=3/2$ nucleus under magnetic field. The Knight shift aroused by electron-nucleus hyperfine interaction is involved in right side [2].

对于磁性超精细相互作用, 一般可以表示为^[1]

$$\mathcal{H}_{hf} = \gamma_n \gamma_e \hbar^2 \mathbf{I} \cdot \left[3 \frac{(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r}) \cdot \mathbf{r}}{r^5} - \frac{\mathbf{S}}{r^3} \right] + \frac{8\pi}{3} \mathbf{S} \delta(\mathbf{r}) + \frac{\mathbf{L}}{r^3}. \quad (5)$$

等式右边第一项和第二项分别描述了原子核自旋与电子自旋间的偶极相互作用(p , d 或 f 轨道)和费米接触相互作用(s 轨道). 由上述两项贡献的奈特位移定义为自旋奈特位移(K_{spin}). 最后一项表示原子核自旋 $\mathbf{I}$ 和电子角动量 $\mathbf{L}$ 间的相互作用, 此项贡献的奈特位移定义为轨道奈特位移(K_{orb}). 在顺磁态情况下, K_{spin} 正比于材料中的自旋磁化率($\chi_s(q=0)$), 如果考虑费米液体下的顺磁态, 其正比于费米面附近态密度($N(E_F)$)即 $K_{\text{spin}} \propto N(E_F)$, 而 K_{orb} 则正比于轨道磁化率($\chi_{\text{orb}}(q=0)$).

另一类超精细相互作用是电四极矩超精细相互作用. 对于核自旋量子数 $I > 1/2$ 的原子核, 其原子核的内禀电四极矩会与周围的电场环境相互作用, 并由如下哈密顿量来描述^[1]:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{1}{6} \sum_{\alpha\beta} V_{\alpha\beta} Q_{\alpha\beta} = \frac{\hbar \omega_q}{2} \left(I_z^2 - \frac{I(I+1)}{3} + \frac{\eta}{6} (I_+^2 + I_-^2) \right), \quad (6)$$

式中, $V_{\alpha\beta}$ 是原子核周围的电场梯度张量(EFG), 其主轴方向(即电场梯度最大的方向)分量定义为 V_{zz} ; Q 是原子核的内禀电四极矩; 由 V_{zz} 和 Q 还可以定义电四极矩频率

$$\omega_q = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)\hbar},$$

对其测量可以反映材料内部电荷和轨道等与电场梯度相关自由度的信息; 另外, $\eta = (|V_{xx}| - |V_{yy}|)/|V_{zz}|$, 被定义为非对称参量. 由于电场梯度受对称性影响较大, 对于立方对称这一高对称性, 其 $V_{\alpha\beta}$ 为零, 因而不会产生对应的电四极矩相互作用. 如果我们以核自旋量子数 $I=3/2$ 的原子核为例, 在无外加磁场的情况下, 纯粹的电四极矩相互作用也可以造成原子核自旋能级劈裂, 从而产生共振现象, 其对应的共振频率为

$$\omega_{\text{NQR}} = \frac{3eQV_{zz}}{2I(2I-1)\hbar} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}. \quad (7)$$

通常, 我们把这种不需要外加磁场的共振现象称为原子核的电四极矩共振.

如果在同时存在外加磁场和电四极矩相互作用的情况下, 核磁共振谱会呈现出额外的谱峰. 在磁场导致的塞曼能远大于电四极矩相互作用的极限下, 电四极矩相互作用可以视作一个微扰相互作用项. 原本等间距分布的塞曼能级会由此而发生非对称位移(如图2所示), 从而使得相邻能级之间的共振频率变成 $2I$ 个. 以自旋 $I=3/2$ 原子核为例, 其中 $(1/2, -1/2)$ 共振频率(也被称为中心峰)在一阶微扰作用下将保持不变, 而 $(3/2, 1/2)$ 和 $(-1/2, -3/2)$ 共振频率(被称为卫星峰)将发生变化, 在一阶微扰近似下, 其与中心峰频率的差值为

$$\omega_{m,m+1} - \omega'_L = \omega_Q \left\{ \frac{3\cos^2\theta - 1}{2} + \frac{\eta}{2} \sin^2\theta \cos 2\phi \right\} \times \left(m + \frac{1}{2} \right), \quad (8)$$

其中, θ 是外磁场在EFG主轴坐标系下的极角, ϕ 是方位角. 最终导致的核磁谱线的分布如图2所示.

除了通过测量奈特位移获取材料中的局域热力学性质, 核磁共振实验中还可以通过测量原子核的自旋-晶格弛豫率($1/T_1$)来探测材料中的局域动力学性质. 与奈特位移原理相似, 原子核自旋的弛豫过程主要也是由电子-原子核间的超精细相互作用来决定. 根据含时微扰理论, $1/T_1$ 有如下表达式^[1]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\gamma_N^2}{2} \int dt e^{i\omega_0 t} \left[\left\langle \{h_{hf}^x(t), h_{hf}^x(0)\} \right\rangle + \left\langle \{h_{hf}^y(t), h_{hf}^y(0)\} \right\rangle \right], \quad (9)$$

其中, h_{hf}^x 和 h_{hf}^y 是在垂直于外磁场方向上由超精细相互作用产生的随时间依赖的有效磁场. 根据涨落耗散定理和线性相应理论, h_{hf} 可以写成电子自旋动态磁化率和超精细耦合常数张量的乘积形式, 因而上述表达式可以写成如下形式:

$$\frac{1}{T_1} = \lim_{\omega_0 \rightarrow 0} \frac{\gamma_N^2}{2N} k_B T \sum_{\alpha\beta, q} F_{\alpha\beta}(q) \frac{\text{Im}[\chi^{\alpha\beta}(q, \omega_{\text{NMR}})]}{\hbar \omega_{\text{NMR}}}, \quad (10)$$

其中, $F_{\alpha\beta}(q) = A_q^{x\alpha} A_{-q}^{x\beta} + A_q^{y\alpha} A_{-q}^{y\beta}$ 定义为结构因子, $A_{\pm q}$ 是超精细耦合常数张量. $\text{Im}[\chi^{\alpha\beta}(q, \omega_{\text{NMR}})]$ 是电子磁化率的虚部. 通常, 核磁共振频率(ω_{NMR})在 μeV 量级, 属于非常低能的磁化率探测, 这刚好与非弹性中子散射实验(能量较高)形成互补. 对于经典的费米液体态, 自旋磁化率的虚部正比于费米面附近态密度的平方, 因此可以得到 $1/T_1 T \propto N^2(E_F)$.

一般而言, 通过奈特位移和自旋-晶格弛豫率的测量, 核磁共振技术可以探测材料中电子态的热力学性质和动力学性质, 并且对于材料中的各种低能元激发具有很强的敏感性, 非常适合于研究各种强关联电子系统中复杂的多体电子态及其演化, 这其中就包括高温超导材料.

2 强磁场下核磁共振实验平台的国内外发展现状

磁场除了作为核磁共振实验中一个必不可少的外部环境外, 它本身也是一个重要的热力学参变量, 可以用来改变物质的内部能量, 是研究物理现象和机理的一种非常有用的工具. 强磁场的研究覆盖范围包括超导体、半导体、关联电子体系、磁学和磁性材料、其他凝聚态材料、磁共振、地球科学、化学、生命科学、工程技术等, 其中在凝聚态物理领域已经用于输运特性、磁化特性、磁光特性、磁场与极低温组合、磁场与超高压组合、磁共振特性等实验方面. 例如, GaAs量子阱在强磁场极低温下展现了一种新的量子

图2 (网络版彩图)强磁场下电四极矩相互作用的一阶微扰近似对核自旋 $I=3/2$ 能级的影响与对应的NMR谱示意图^[2]

Figure 2 (Color online) Sketch of the energy level of $I=3/2$ nucleus under strong magnetic field with consideration of first order perturbation from quadrupolar interactions and the corresponding NMR spectra [2].

现象: 二维电子气的分数霍尔效应^[3]. 该实验的测量温度为30 mK, 磁场强度最高达到了45 T, 这是一个将强磁场与低温以及输运测量相结合的例子, 这种实验方式已经在广泛使用, 并获得了许多成果. 伴随着磁场强度的提高, 还将产生新的前沿性课题, 对科学的发展以及新技术、新材料的开发和应用具有重要的意义.

随着强磁场技术的发展, 核磁共振的测量实验也朝着高磁场高频率推进. 在强磁场中, 除了可增加信噪比、提高分辨率以外, 更重要的意义在于它可开拓一个崭新的研究领域, 提供一个全新的研究平台. 例如, 铜氧化物高温超导体以及铁基高温超导体的上临界磁场都在20 T以上, 为了研究这些材料的低温正常态及其超导机制, 就必须在强磁场下进行核磁共振测量. 下面将简单介绍相关研究的发展现状.

2.1 稳态强磁场下的核磁共振

在实验室内产生强磁场的主要方式是通过给螺线管施加电流, 对于一般的电磁铁, 螺线管的主要材料是铜, 通电流后会因为电阻发热, 需要利用水进行冷却, 所以这种磁体也被称为水冷磁体. 这种磁体在实验室内可以实现最高2 T左右的稳定磁场, 如果需要实现更强磁场则需要利用Bitter线圈设计, 现今在32 mm的孔径下, 单个水冷磁体最高可以达到38.52 T, 这项记录是由中国科学院合肥物质科学研究院强磁场科学研究中心在2015年实现的. 螺线管也可以利用超导材料制作, 优势在于电阻造成的损耗会降低到零, 不过超导材料需要在低温下才能发挥其最好的性能, 所以需要浸泡在液氦之中, 同时这种磁体能够产生的磁场不能超过超导材料本身的上临界磁场. 现今用于制作超导磁体的主要材料是铌锡超导合金, 在4.2 K下上临界磁场只有22.5 T, 同时临界电流密度会因为磁场的增加而大幅减少, 因此一般在实验室中的超导磁体可以产生的磁场小于20 T.

为了实现更高的稳态磁场, 美国国家高磁场实验室通过内高功率水冷磁体与外超导磁体相组合, 产生最高磁场强度达到45 T的静态强磁场, 这种磁体也被称为混合磁体(Hybrid Magnet). 图3展示了美国国家高磁场实验室的45 T混合磁体结构图. 在国内, 中国科学院合肥物质科学研究院强磁场科学研究中心也成功设计并制作了混合超导磁体, 最高磁场也可以达到45 T,

图3 (网络版彩图) 45 T混合磁体的结构示意图(图片来自网站: <https://nationalmaglab.org/user-facilities/dc-field/instruments-dcfield/hybrid-magnets/45-tesla-2>)

Figure 3 (Color online) The cross-section of 45 T hybrid magnet (figure from network: <https://nationalmaglab.org/user-facilities/dc-field/instruments-dcfield/hybrid-magnets/45-tesla-2>).

并开始开展科研工作.

虽然混合磁体可以实现高达45 T的稳定磁场, 但是其运行成本高昂. 以美国国家高磁场实验室的混合磁体为例, 其水冷磁体所需要的电力功率高达30 MW, 因此研究人员每次能够获得的实验机时非常有限. 此外, 由于这种磁场的均匀度比较差, 因此进行实验所需要的样品非常小, 这就大大限制了核磁共振研究的范围. 于是在最近几年, 全超导混合磁体成为了强磁场核磁共振发展的最新方向, 这种磁体和混合磁体类似, 但是内插磁体采用了可以承受更高磁场的铜基超导线材. 日本东北大学材料科学研究所强磁场实验室在2016年成功实现了这种磁体的长期稳定运行, 他们的内插磁体采用了 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 超导体, 最高磁场可以达到10.6 T, 外部的背场磁体可以产生最高14 T的磁场, 所以可以达到的最高磁场是24.6 T^[4]. 中国科学院电工研究所(以下简称中科院电工所)的团队也长期致力于高磁场高温超导内插磁体技术研究, 先后研制成功24.0, 25.7和27.2 T全超导磁体, 使我国成为世界上第二个能建造27.0 T以上稳定运行超导磁体的国家, 并且在2019年成功研制了最高磁场可达32.35 T的全

表1 全球强磁场磁体对比^[5]**Table 1** High-magnetic-field laboratories around the globe ^[5]

实验室	地点	磁体类型	磁场 (T)	磁体口径 (mm)	磁场均匀度 (ppm/cm ³)	所需电力功率 (MW)
怀柔综合极端条件实验装置	中国, 北京	全超导磁体	27	50	10	
美国国家高磁场实验室	美国, 佛罗里达州	混合磁体	45	32	300	30
		混合磁体	36	40	1	14
中国科学院强磁场中心	中国, 合肥	混合磁体	40	32	130	28
法国强磁场实验室	法国, 格伦勒贝尔	水冷磁体	35	34	700	24
强磁场磁体实验室	荷兰, 奈梅亨	水冷磁体	37.9	32	1000	20
材料科学研究所强磁场实验室	日本, 仙台市	全超导磁体	24.6	52	>100	

超导磁体. 利用最新的研究技术, 中国科学院物理研究所(以下简称中科院物理所)团队和中科院电工所在怀柔综合极端条件实验装置合作研制一套全超导固态核磁共振系统, 其中关键的技术指标为: 最高磁场可达 27 T; 磁场均匀度将优于 $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$; 利用稀释制冷机, 最低温度可达 20 mK. 表1展示了该系统与其他磁体的对比, 可以看到怀柔综合极端条件实验装置正在建设中的强磁场磁体综合指标达到了世界前沿水平^[5].

2.2 脉冲强磁场下的核磁共振

在目前的强磁场技术中, 45 T 是静磁场的极限, 为了突破这个极限, 世界上已有几个研究组成功地研发了脉冲磁场下核磁共振的测量技术. 相比于静态磁场, 脉冲强磁场可以获得更高的磁场强度, 目前以非破坏的方法产生的最高磁场可达 100 T 以上, 我国国家脉冲强磁场科学中心也成功实现了 90 T 以上的磁场强度. 一般的固体核磁共振实验需要磁场的高均匀性, 在实验室中均匀度需要达到 10^{-5} cm^{-3} 量级, 脉冲强磁场较差的磁场均匀度是当前急需解决的问题. 此外, 由于磁场的变化时间在毫秒量级, 为了可以获得足够的信号, 这要求样品中原子核的弛豫也在相同的数量级, 使得可研究的材料大大减少. 虽然有种种困难, 但世界上已有几个研究组成功地研发了脉冲磁场下 NMR 的测量技术. 2005 年德国的 Haase 研究组^[6]成功研制了 free induction 法. 他们的磁场高达 56 T, 该方法比较适用于化学和生物学样品的研究.

郑国庆研究组^[7]在日本成功研制了 spin echo 法, 最高磁场接近 50 T. 图4展示了在接近 50 T 磁场下的 3 组 spin echo 信号. 图5则是通过此方法得到的 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$

图4 (网络版彩图) 3组射频脉冲以及随后的 spin echo 信号^[7]. © (2009) The Physical Society of Japan

Figure 4 (Color online) The spin echo signals after 3 sets of pulses ^[7]. © (2009) The Physical Society of Japan.

的频谱. 由于磁场均匀度只有 10^{-3} cm^{-3} , 谱线较宽且没有看到旁边的卫星峰, 不过这些问题都将随着脉冲强磁场技术的发展而得到优化. 而且此方法与前面研究组的方法相比, 更适应于凝聚态物理研究, 因为在大多数的凝聚态物质中看不到 free induction 信号, 所以该方法在凝聚态物理领域有着广阔的应用前景. 比如, 最近法国强磁场实验室在磁性材料 LiCuVO_4 和重费米子材料 CeIn_3 中成功获得了最高磁场达到 56 T 的核磁共振频谱^[8,9], 之后随着核磁共振系统的进一步优化, 科研人员有望可以实现更高磁场的核磁共振测量.

3 铜基高温超导体的核磁共振研究进展

3.1 铜基高温超导体中的电荷有序态

高温铜氧化物超导体从发现至今已有 30 多年的时间, 然而其超导机理依然悬而未决. 目前, 人们对铜氧

图5 (网络版彩图)通过脉冲场核磁共振技术得到的 $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ 的频谱^[7]. © (2009) The Physical Society of Japan
Figure 5 (Color online) The NMR spectrum of $\text{Na}_{0.3}\text{CoO}_2$ obtained by pulse field NMR ^[7]. © (2009) The Physical Society of Japan.

化物超导体母体材料的一个普遍理解是莫特绝缘体, 其中在位的库仑相互作用是其电子强关联的主要来源, 并导致了电子态的局域化(Mott Localization). 如果对二维的 CuO_2 平面进行空穴掺杂, 莫特绝缘相会在达到一定的掺杂浓度后转变成超导相^[10]. 然而, 空穴掺杂除了可以带来超导电性, 还可以导致其他与超导态相互竞争的电子有序态^[11-15]. 如图6所示, 高温铜氧化物超导体呈现出一个非常丰富的掺杂相图, 除了超导相之外还存在各种复杂的电子态^[16]. 理解高温超导是如何产生的一个关键就在于如何理解相图中各种电子态与超导态之间的关联, 而要解析这样一个复杂相图所包含的关联性并非易事. 首先, 必须搞清楚相图中的这些电子态究竟是一种什么样的电子态. 其中, 电子向列相(一种破坏四重旋转对称性的电子有序态, 也可以理解为是一种电子版本的液晶向列态)被认为是描述高温超导体中与超导态紧密相连的一种电子有序态, 并且也得到了一些重要的实验支持^[17-27]. 关于电子向列相理论一个重要的实验观察就是“条纹序”的发现. 如图7所示^[28], 条纹序表现为电荷密度在反铁磁自旋序的背景环境下形成了一个4倍于晶格周期的一维调制. 第一个关于条纹序的实验证据是在 $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$ (LNSCO)中发现的^[29]. 随后, 利用扫描隧道显微镜(STM)技术, 人们又在Bi系铜氧化物超导体中观测到了微观尺度上的电荷条纹序^[30].

虽然条纹序已经被明确证实存在于铜氧化物超导体中^[29-41], 但是对于铜氧化物超导体庞大的家族来说,

图6 (网络版彩图)高温铜氧化物超导体的掺杂相图^[16]
Figure 6 (Color online) Electronic phase diagram of high- T_c cuprates ^[16].

图7 (网络版彩图)铜氧化物超导体中的条纹状电荷序^[28]
Figure 7 (Color online) Stripe-like electronic order in cuprates ^[28].

这是否是一个普遍现象还有很大争议. 一个重要的争论点在于长程静态条纹序只在掺杂的 La_2CuO_4 体系中被发现, 而该体系含有大量无序, 被认为是一个比较“脏”的系统^[10]. 在纯净的或无序度较弱的铜氧化物超导体中寻找条纹序成为了高温超导研究中的一个重要关注点.

2007年, 在无序度较低的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ (YBCO)单晶中, 人们在欠掺杂超导区发现量子振荡现象, 这不但给理解高温超导体中费米面结构带来了新的挑战, 而且也给寻找条纹序的研究带来了一个新的契机^[42-44]. 关于欠掺杂区量子振荡实验的一种理解是: 在强磁场下, 某种由于对称破缺而形成的电子有序(如条纹序)态对原有的费米弧进行了重构, 重构后的闭合费米口袋产生了量子振荡信号^[22-24]. 这一图像暗示条纹序极有可能存在于这一类无序度较低的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 超导单晶中. 2011年, 受到上述量子振荡实验的启示, 高磁场下的核磁共振实验在欠掺杂的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 中成功发现了条纹序的实验证据^[45]. 该实验结果表明当外加磁场成功将超导态抑制后, 与其形成竞争作用的条纹序会在高磁场下出现. 与之前在掺杂的 La_2CuO_4 体系所观察到的条纹序不同, 欠掺杂的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 中的条纹序只存在单纯的电荷调制, 并不存在相应的自旋有序. 也正是由于自旋序的缺失, 高磁场核磁共振才能第一次成功地探测到电荷条纹序. 随后, 大量散射实验又陆续在多种铜氧化物体系中发现了更多关于电荷有序的实验证据, 从而引发了一轮在高温超导体中关于电荷有序的研究热潮. 在接下来的章节中, 我们将详细介绍近年来核磁共振技术在探测铜氧化物中电荷有序的实验进展. 电荷有序的形式十分丰富, 常见的电荷密度波(CDW)也是其中之一. 为了避免语义混乱, 在后文里我们把电子在空间中周期性排列的有序态统称为电荷有序.

3.1.1 磁场诱导的长程电荷有序

如前所述, 受到2007年量子振荡实验的启发, 在高磁场下寻找电子有序态成为了当时高温超导体研究领域一个迫切的任务. 然而, 许多重要的实验手段(如, 中子散射和角分辨光电子能谱(ARPES)等)还不能在高磁场下开展实验. 而NMR技术经过多年的积累, 已经成为探测高磁场下电子有序态的一种重要实验手段. 在2009年末, 法国Grenoble强磁场实验室的Julien小组^[45]率先开展了在欠掺杂 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 单晶样品中利用高磁场核磁共振探索电子有序态的实验. YBCO体系中空穴掺杂程度由Cu-O链上O原子数目决定, 满O原子与空O原子的Cu-O链自发排列形成有序结构. 根据元胞大小分成tetragonal, ortho-II, ortho-V, ortho-VIII, ortho-III和ortho-VI 6种结构, 掺杂浓度依次增大, 图8展示了ortho-II晶格结构^[45,46]. 有序结构形成了多个

图8 (网络版彩图) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 体系中的ortho-II晶格结构示意图^[45]

Figure 8 (Color online) Sketch of crystal structure of ortho-II type in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ system [45].

具有不同局域化学环境的Cu原子化学位置, 在NMR测量中这些位置有不同的共振频率. 因此NMR可以通过测量不同共振频率的Cu原子来实现空间分辨测量. 如图8所示, ortho-II结构的欠掺杂YBCO由于Cu-O链有序结构产生了两个位于 CuO_2 面内的不同Cu原子化学位置: Cu(2F)代表靠近满O原子链的Cu原子, Cu(2E)为靠近空O原子链的Cu原子. 图9展示了第一个高磁场NMR实验的主要结果. 在 ^{63}Cu NMR谱上Cu(2F)与Cu(2E)原子有着不同的中心峰频率, 特别是它们的卫星峰完全分开, 借此可以清晰地分辨出不同空间位置. 在沿c轴的外加强磁场下, Cu(2F)卫星峰于转变温度 $T_c \approx 50-70$ K之下劈裂成两个峰. 与此同时, Cu(2F)中心峰也发生劈裂. 与之相反, Cu(2E)在 T_c 之下没有变化. 由此可以判断在 T_c 之下发生了某种对称性破缺, 形成具有空间调制的电子有序态.

另外, Cu(2F)的中心峰与卫星峰同时发生劈裂的现象也暗示了一些关于电子有序态的重要信息. 前面提到磁性相互作用可以使NMR谱发生整体的频率位移, 而电四极矩相互作用则主要对卫星峰有影响, 对中心峰的影响几乎可以忽略. 粗略来看, Cu(2F)的劈裂似乎完全由磁性相互作用决定, 但仔细观察图9不难发现, 低频卫星峰和高频卫星峰的劈裂并不一致. 要理解这一非对称劈裂现象, 必须要考虑电四极矩相互作用: 电荷有序可以造成中心峰与卫星峰的劈裂间距不等; 电荷密度调制会对NMR谱产生两个效果. 首先, 局域电子态密度的周期性调制使得局域电子磁化率被

图9 (网络版彩图) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}$ 的高磁场NMR谱. (a), (b) 在低磁场或面内磁场下谱线不发生劈裂. (c)–(e) 只有当磁场垂直于 CuO_2 面时 $\text{Cu}(2\text{F})$ 才会发生劈裂. (f) 卫星峰的劈裂可以作为电荷有序的序参量^[45]

Figure 9 (Color online) High-field NMR spectra of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}$. (a), (b) Under low magnetic field or in-plane magnetic field parallel, no splitting occurs. (c)–(e) Only $\text{Cu}(2\text{F})$ site is split with out-plane magnetic field. (f) Splitting of satellite line can be seen as order parameter of charge order [45].

同步调制, 通过磁性超精细相互作用使得NMR谱整体等间距劈裂. 其次局域电子态密度的周期性调制破坏了原来晶格结构的电场梯度分布. 电场梯度的调制通过电四极矩超精细相互作用令卫星峰劈裂, 且中心峰几乎不受影响. 高电子态密度的区域对应的NMR谱整体向高频移动, 同时该位置的电场梯度增大, 使得卫星峰与中心峰的距离增大. 低电子态密度的区域则与之相反. 综合两者不难发现磁性和电四极矩超精细相互作用对于低频的卫星峰总是相减的, 对于高频的卫星峰总是相加的, 因而导致低频卫星峰的劈裂总是小于高频卫星峰的劈裂. 由此, 可以基本判断出ortho-II结构的欠掺杂YBCO于 T_c 之下形成的电子有序态为电荷有序, 其中卫星峰劈裂或展宽是判断存在电荷有序的一个关键性实验结果.

如图9(f)所示, 卫星峰的劈裂还可以视作电荷有序态的序参量, 其转变温度附近的温度依赖关系近似于二阶相变的行为. 如前所述, NMR谱的劈裂只出现在 $\text{Cu}(2\text{F})$ 位置, 而 $\text{Cu}(2\text{E})$ 位置没有观察到明显的劈裂

(图9), 这一实验结果也可以反映电荷在实空间中调制的重要信息. 图10示意了两种与NMR结果匹配的空间调制图案. 第一种调制图案过于复杂, 在物理上比较难以实现, 不大可能会存在于实际材料中. 第二种调制图案则是周期为 $4a$ 的单轴调制, 与早先LNSCO中条纹序的调制周期相同^[29]. 但是与LNSCO有所区别的是, YBCO中并不存在自旋序与电荷序的相互耦合. 基于上述结果, 可以将NMR实验结果与之前的量子振荡实验结果建立联系: 电荷有序相变导致了YBCO中费米面的重构, 这使得原本的费米弧闭合并形成了费米口袋. 注意到电荷有序造成的劈裂只能在高场下被观测到(图9), 这强烈暗示电荷有序是由磁场诱导的, 在无外磁场时电荷有序会被超导态所掩盖. 不仅如此, 电荷有序还不能被平行于 CuO_2 面的磁场所诱导(图9). 一种可能的解释是铜氧化物超导体的上临界磁场具有很强的各向异性, 在外磁场平行于 CuO_2 面时, 其超导态在强磁场下仍然相当稳定. 由此可以推测电荷有序的出现实际上依赖于超导态被外磁场压制, 而不是单纯

图10 根据NMR结果得到的两种可能的电荷空间调制^[45]. (a) 二维电荷密度调制; (b) 一维电荷密度调制

Figure 10 Two charge density modulations compatible with NMR spectra [45]. (a) Two-dimensional charge density modulation; (b) one-dimensional charge density modulation.

图11 (网络版彩图)欠掺杂YBa₂Cu₃O_y的相图^[45]

Figure 11 (Color online) Phase diagram of underdoped YBa₂Cu₃O_y [45].

的外磁场诱导, 同时这也说明电荷有序与超导态之间存在相互竞争的关系. 图11描绘了基于上述结果总结的YBCO掺杂相图. 电荷有序在空穴掺杂约1/8处达到最强, 并延伸于超导态之下. 欠掺杂YBCO的NMR实验提供了证据证明长程的电荷有序存在于干净的铜氧化物超导体中, 表明在高温铜氧化物超导体中电荷有序是一种本征的现象, 且与超导态存在紧密的联系.

在⁶³Cu NMR实验发现电荷有序后, 针对O原子位置的¹⁷O NMR实验进一步核实了磁场诱导的长程电荷有序的存在^[47]. 如图12所示, ¹⁷O NMR谱的卫星峰劈裂行为与⁶³Cu NMR谱观测到的劈裂行为一致, 且具有相似的磁场依赖行为, 这表明上述两种劈裂都是源自于

图12 (网络版彩图) YBa₂Cu₃O_{6.56}中存在电荷有序的¹⁷O NMR证据^[47]

Figure 12 (Color online) ¹⁷O NMR evidence of charge order in YBa₂Cu₃O_{6.56} [47].

相同的电荷有序现象. 同样参照⁶³Cu NMR实验的做法, 可以把¹⁷O卫星峰劈裂随磁场的演化作为电荷有序的序参量, 同样可以观察到一个近似于二阶相变的转变行为(图13). 此外, 随着掺杂浓度增大电荷有序出现的临界磁场呈“V”形变化, 与超导态上临界磁场 H_{c2} 的变化保持一致(图13). 这同样说明超导态与电荷有序

图13 (网络版彩图) (a) 掺杂浓度 $p=0.109$ 时, ^{17}O 的电四极矩劈裂. (b) 掺杂浓度 $p=0.104$ 时(ortho-II 结构), ^{63}Cu 的电四极矩劈裂. (c) 掺杂浓度 $p=0.12$ 时(ortho-VIII 结构), ^{63}Cu 谱线的半高线宽. (d) 掺杂浓度 $p=0.125$ 时(ortho-VIII 结构), ^{17}O 的电四极矩劈裂. (e) 电荷有序临界磁场与超导上临界磁场的掺杂依赖^[47]

Figure 13 (Color online) (a) Quadrupole part of the splitting of ^{17}O for $p=0.109$. (b) Quadrupole part of the splitting of ^{63}Cu for $p=0.104$ (ortho-II structure). (c) Full linewidth at the half maximum of the ^{63}Cu for $p=0.12$ (ortho-VIII structure). (d) Quadrupole part of the splitting of ^{17}O for $p=0.125$ (ortho-VIII structure). (e) Doping dependence of charge-ordered state critical field and H_{c2} [47].

态之间存在紧密的联系. ^{63}Cu 和 ^{17}O NMR实验同时给出了清晰且一致的证据证明欠掺杂YBCO中存在磁场诱导的电荷有序. 在1/8空穴掺杂处, 电荷有序隐藏在超导态之下, 并表现出明显的竞争关系. 当外磁场压制超导态后, 磁场驱动的二阶量子相变使得系统进入电荷有序态(图13).

3.1.2 低磁场下的短程电荷有序

在强磁场下的电荷有序态被发现之后, 通过低磁场NMR实验, 人们还在ortho-II和ortho-VIII结构的YBCO中发现了短程电荷有序现象^[48]. 图14示意了两种晶体结构中O原子和Cu原子的不等价化学位置. 如图15所示, 所有 ^{17}O 和 ^{63}Cu 谱的中心峰与卫星峰展宽在 $T_{\text{onset}} \approx 140\text{--}170\text{ K}$ 之下都显著增大但增幅不同. 第3.1.1节阐述了电荷有序会导致中心峰与卫星峰的劈裂大小不一, 且高频卫星峰劈裂最为显著. 此处中心峰与卫星峰的展宽有着相似的规律, 区别在于高磁场NMR谱呈现出明显的劈裂行为, 而低磁场NMR谱则呈现出展宽行为. 谱线劈裂说明所有原本相同的O原子位置分裂成了两类, 因此电荷有序是长程的; 谱线展宽表示所有原本相同的O原子位置分裂成了许多种类, 暗示低场电荷有序可能是短程或非公度的, 但两者都是静态的调制. 另外一方面, X射线散射实验也在近似 T_{onset} 的温度以下探测到了电荷密度波涨落, 并且之前的克尔效应实验也在相同温区观测到了偏振光角度旋转. 如

图14 (网络版彩图) Ortho-II结构(a)和ortho-VIII结构(b)中O与Cu原子的不等价化学位置^[48]

Figure 14 (Color online) Inequivalent O and Cu sites in ortho-II structure (a) and ortho-VIII structure (b) [48].

果将X射线散射实验观察到的电荷密度波涨落信号强度、克尔效应的旋转角度和 T_{onset} 以下NMR谱线的展宽标度在一起, 三者表现出惊人的一致性, 这表明三种实验手段观测到的现象可能有相同的起源, 即电荷涨落或短程电荷有序. 需要特别强调的是, 低场下的电荷有序与高场下的电荷有序有着显著区别. 首先低场

图15 (网络版彩图)静态电荷调制的定量证据. (a) Ortho-II结构中O(2)原子位置的展宽; (b) ortho-II结构中O(3E/F)原子位置的展宽; (c) ortho-II结构中Cu(2F)原子位置的展宽; (d) ortho-II结构中Cu(2E)原子位置的展宽; (e) ortho-VIII结构中O(2EF)原子位置的展宽; (f) ortho-VIII结构中O(3F)原子位置的展宽^[48]

Figure 15 (Color online) Qualitative evidence of static charge modulation. (a) Broadening of O(2) nuclei sites in ortho-II structure; (b) broadening of O(3E/F) nuclei sites in ortho-II structure; (c) broadening of Cu(2F) nuclei sites in ortho-II structure; (d) broadening of Cu(2E) nuclei sites in ortho-II structure; (e) broadening of O(2EF) nuclei sites in ortho-VIII structure; (f) broadening of O(3F) nuclei sites in ortho-VIII structure [48].

电荷有序没有磁场效应, 与X射线散射实验结论一致. 其次, 低场下的短程电荷有序对应的转变温度远高于高场下的长程电荷有序所对应的转变温度. 最后, 高场下谱线的劈裂只发生在Cu(2F)^[45], 而低场下谱线的展宽同时发生在Cu(2E)和Cu(2F), 表明两种电荷有序的空间调制方式并不相同. 以上实验现象强烈暗示 H - T 相图中存在两种电荷有序相, 而不是单个电荷有序相随磁场或温度演化的结果. 最近, 在具有同样双层CuO₂面结构的YBa₂Cu₄O₈中利用NMR也观察到了和YBa₂Cu₃O_{6+x}中同样的展宽现象, 说明短程电荷序普遍存在于YBCO中^[49].

同时, 低场下的短程电荷有序还造成了元胞内非对称的电荷分布, 从而导致了在元胞内向列序的出现. 如图15(a)和(b)所示, ortho-II结构中紧邻Cu原子的O(2)和O(3E/F)分别沿 a 轴和 b 轴分布, 两者在电荷有序态的展宽程度明显不同. 此外, 实验还发现磁性超精细相互作用产生的磁性展宽只发生在O(2)位置, 而O(3)位置上却没有观察到展宽(图16(a)), 这也直接说明电子态密度沿 a 轴与 b 轴方向的分布是不对称的. Ortho-VIII结构中的O(2E/F)和O(3E)在电荷有序态的展宽也不一致(图16(c)). 如果将O(2)和O(3)展宽的增幅视作向列有序

的强度, 不难发现向列序的起始温度与短程电荷有序的转变温度一致, 暗示元胞内的各向异性来源于电荷自由度在实空间上的调制(图16(b)和(d)). 事实上, 同期的X射线散射实验探测到了存在于零场的短程电荷有序, 其信号强度在面内也有各向异性, 这与NMR实验结果相互呼应. 低场下的短程电荷有序造成了元胞内的向列序, 这一现象显然有别于高场下的长程电荷有序, 进一步将这两种电荷有序相区分开来.

3.1.3 长程与短程电荷有序态间的联系

前文主要描述利用NMR技术来探测YBa₂Cu₃O_{6+x}体系中的电荷有序. 事实上, 同一时期X射线散射技术在研究电荷有序中发挥了巨大的作用, 特别是在YBCO材料以外的铜氧化物体系中, 发挥了引领作用. X射线散射技术具有动量分辨和时间分辨能力, 与空间分辨的NMR技术形成良好互补. X射线实验最早发现的电荷有序现象是在零磁场和低磁场下^[50,51]. 通过观测衍射谱的峰位和线宽的演化, 可以确定在低场观测到的电荷有序是短程的二维非公度电荷有序涨落, 与低场NMR结果一致. 由于X射线衍射时间尺度小于NMR, 其观测结果主要反映了电荷有序的涨落部分, 而测量时间尺度较长的NMR则观测到的是电荷有序

图 16 (网络版彩图)元胞内的电荷向列有序的证据。(a) Ortho-II结构中由磁性超精细相互作用贡献的O(2)和O(3)的展宽。(b) 将O(2)和O(3)展宽幅度的差值作为向列序的序参量。展宽幅度定义为与高温极限下展宽的差值。(c) Ortho-VIII结构中电四极矩超精细相互作用贡献的展宽。(d) 向列序的序参量,定义方法同(b)^[48]

Figure 16 (Color online) Intra-unit-cell electronic nematicity. (a) Magnetic hyperfine contribution to the line broadening in ortho-II at O(2) and O(3) planar sites. (b) Nematicity amplitude N calculated as the difference of incremental broadening between O(2) and O(3) sites, where incremental broadening is relative to high-temperature limit. (c) Quadrupole contribution to the broadening in ortho-VIII. (d) Nematicity amplitude N calculated following (b) [48].

的静态部分。随后在强磁场下X射线实验发现了另一个长程的三维非公度电荷有序态^[52,53]。不仅如此,从零场到高场的连续变化过程中,还观测到了低场电荷有序与高场电荷有序在低温下共存的现象。该结果直

接表明存在两种电荷有序态,这与系列NMR实验的结论相同。

至此,可以对YBCO体系中的电荷有序现象做一个简短的小结。如图17所示^[54],在 $T \sim 150$ K之下出现了短程的二维电荷有序,且在低磁场下(< 15 T)只有这一种电荷有序。随着温度降低系统进入超导态,低磁场下二维的电荷有序被超导态压制。随着磁场增大并逐步压制超导态,长程的三维电荷有序以二阶相变的形式出现(~ 15 T),最终在高场下完全取代超导态成为系统的基态。有趣的是,两种电荷有序之间并不能简单地相互转化。在低温强场下,两者可以在样品的不同畴结构中共存。自20世纪起,人们普遍接受了低维材料易出现电荷有序的观点。对于铜氧化物超导体这类强关联电子体系,不同自由度间的协同作用十分重要且非常复杂。高温超导体中出现的电荷有序是如何被复杂的协同作用所激发的仍是一个未解之谜。这不仅需要实验上给出更精细的观测,更需要相关理论有所突破。

3.1.4 电荷有序与超导的联系

在一系列关于YBCO体系的NMR与X射线散射实验中,电荷有序和超导整体上呈现竞争关系^[51]。但从图17的相图中可以发现在低温高场条件下,存在超导与电荷有序共存的模糊区域。另外研究人员还注意到了一个奇怪的现象,就是在欠掺杂区域YBCO体系的上临界磁场有异常行为。如图18所示,其中空心方块来自输运测量,可以看到在 $p=0.12$ 附近,YBCO的上临

图 17 (网络版彩图) YBCO的磁场-温度相图^[54]

Figure 17 (Color online) H - T phase diagram of YBCO [54].

图18 (网络版彩图)在YBCO中由NMR和输运测量得到的上临界磁场对比^[58]

Figure 18 (Color online) The upper critical field in NMR measurement compared with the values from the resistivity data ^[58].

界磁场不超过30 T^[55]. 而这个掺杂区域的电荷有序关联最强, 意味着CDW电荷有序可能直接压制了超导凝聚能, 导致异常小的上临界磁场; 另一方面说明两者间的竞争关系. 但是比热和磁扭矩的测量与输运的测量结果刚好相反^[56,57], 这两种手段均发现这个区域的上临界磁场应该高于45 T. 出现这样矛盾的起源有两点: (1) 样品的空穴掺杂取决于YBCO中CuO链氧缺位的数量, 而样品表面和内部的氧缺位情况可能不一样; (2) 大部分测量上临界磁场的手段都是宏观手段, 探测的是体材整体信息, 无法排除掺杂不均匀和CuO链的干扰. 因此需要一个微观探测手段排除这些影响, 直接获得上临界磁场.

核磁共振技术直接探测铜氧面内局域的自旋磁化率, 可以排除表面不均匀掺杂和CuO链的影响. 针对YBCO, 考虑到核磁共振谱的劈裂发生在O(2)的位置, 因此选择O(3)作为探测局域自旋磁化率的探针. 在超导态下, 奈特位移 K 主要由三部分组成: $K=K_{\text{spin}}+K_{\text{orb}}+K_{\text{dia}}$. 除了前面提到的轨道和自旋磁化率贡献的奈特位移 K_{spin} 和 K_{orb} , 还有来自屏蔽电流的抗磁贡献 K_{dia} , 这部分贡献对于所有的原子核都是一样的. 考虑到顶点位置的O(4)与铜氧面内电子的耦合很弱, 奈特位移主要来自于屏蔽电流的抗磁贡献, 可以通过O(4)的奈特位移估计并扣除这部分贡献. 另外, K_{orb} 来源于轨道磁化率, 也被称为Van-Vleck磁化率, 一般不随温度变化, 可以利用之前的研究结果, 扣除掉这部分贡献. 最后可以获得与自旋磁化率相关的奈特位移 K_{spin} . 在简单金属中, 自旋磁化率与费米面处的态密度成正比; 而对于

图19 (网络版彩图)在 $T=2$ K下 $p=0.088$ 样品O(3)的 K_{spin} 随磁场的依赖关系. 实线和虚线分别对应了对超导态数据进行的线性和平方根拟合^[58]

Figure 19 (Color online) Magnetic field dependence of K_{spin} on O(3) sites for $p=0.088$ sample at 2 K. Solid and dashed line correspond to fits with linear and square-root field dependence, respectively ^[58].

存在着强电子关联的铜基超导体, 虽然两者不是简单的线性关系, 但准粒子态密度的变化依然会影响 K_{spin} . 因此, NMR可以通过研究 K_{spin} 随磁场的演变而获得上临界磁场的信息^[58]. 图19展示了 $p=0.088$ 样品的 K_{spin} 在 $T=2$ K时随磁场的依赖关系. 可以看到当外加磁场变大后, K_{spin} 开始增长, 这是因为随着磁场对库珀对的破坏, 费米面处准粒子态密度开始变大. 在35 T左右, K_{spin} 开始饱和, 说明在这个磁场之上, 超导能隙被完全关闭, 也就说明 $p=0.088$ 样品的上临界磁场为35 T左右.

为了可以准确客观地得到上临界磁场数值, 对图19的数据采取了以下的拟合方式:

$$\begin{aligned} K_{\text{spin}} &= K_0 + K_H \times (H/H_{\text{sat}})^\alpha, \text{ for } H \leq H_{\text{sat}}, \\ K_{\text{spin}} &= K_0 + K_H, \text{ for } H \geq H_{\text{sat}}, \end{aligned} \quad (11)$$

其中, H_{sat} 表示 K_{spin} 出现饱和的磁场, 也就是上临界磁场, K_H 表示饱和后的自旋磁化率. 通过这种拟合可以客观地获得所有样品的上临界磁场, 如图18所示. 可以看到该结果与之前输运测量得到的结果十分吻合, 意味着在 $p=0.12$ 左右的欠掺杂区域, 虽然 T_c 依然很高(>60 K), 但是超导凝聚能受电荷序影响, 出现异常的减小, 使得上临界磁场减小. 这也是首次通过微观手段在欠掺杂区域成功获得上临界磁场数据. 值得注意的是, 在这项实验中, 所获得的上临界磁场利用了强

磁场, 暗示影响超导的电荷序可能是由强磁场诱导出的长程电荷序. 但同时上临界磁场数据与利用高斯涨落对零场下顺电导性分析所获得的数据相同, 说明影响超导的应该是在零场下就存在的短程电荷序^[59]. 另外, 最近的输运研究也表明, 在欠掺杂区域出现的费米面重构起源也是短程电荷序, 这些研究表明短程电荷序对理解相图具有极为重要的作用^[60].

虽然上面所介绍的研究表明可能是短程电荷序影响了上临界磁场的大小, 但是并不意味着长程电荷序与超导没有竞争关系. 下面将介绍由两者竞争而导致的奇异的YBCO磁场-温度相图. 为了获得这样一种相图, 系统地研究了不同温度下 K_{spin} 随磁场的变化, 如图20所示^[61]. 当温度升高后, 奈特位移的饱和磁场 H_{DOS} 开始变小. 同时, 利用最新的比热测量技术, 获得了和NMR测量一致的上临界磁场数值. 图21展示了利用NMR和比热获得的 $p=0.11$ 样品的磁场-温度相图, 其中三维电荷有序(3D-CDW)的边界是通过超声波测量手段获得的^[62]. 从相图中可以看到, 当温度从 $T=T_c$ 开始降低之后, H_{DOS} 迅速增加, 但是在 $T=30$ K之下出现了个小平台, H_{DOS} 维持在15 T左右, 并几乎不随温度变化, 直到温度降低到 $T=10$ K之后, H_{DOS} 才又迅速增加至25 T左右. 这与由热导率测量得到的临界磁场 H_{scat} 并不吻合^[63], 如图21所示. 可以看到 H_{scat} 在 $T=15$ K之下几乎不随温度变化, 保持在25 T左右. 值得注意的是, 热导率的测量对磁通的产生十分敏感, 而NMR和比热探测的是费米面处的态密度, 这意味着在 H_{DOS} 和

图20 (网络版彩图) $p=0.109$ 样品在不同温度下 K_{spin} 随磁场的依赖关系. 实线是拟合曲线, 采用了式(11)的拟合方法^[61]
Figure 20 (Color online) Field dependence of the K_{spin} for $p=0.109$ sample. Solid lines are fits to the data as explained in eq. (11) ^[61].

图21 (网络版彩图) $p=0.11$ 样品的磁场-温度相图^[61]. 十字是由超声波测量得到的三维电荷有序相的边界^[62], 方形表示的是由热导率测量获得的磁通散射出现的临界磁场数值^[55,63]

Figure 21 (Color online) H_{DOS} versus temperature phase diagram for $p=0.11$ sample ^[61]. The open crossed and shadow area represent the onset of the long-range 3D-CDW order ^[62]. The diamond represents the onset of scattering by vortices deduced from thermal conductivity measurements ^[55,63].

H_{scat} 之间可能存在很强的超导涨落. 至于为何会导致磁通的形成还需要更多的理论研究来明确.

另外更值得关注的是在 $T=10-30$ K之间 H_{DOS} 所形成的平台, 它处在3D-CDW的边界, 图22更形象地展示了所获得的相图. 这样的一种行为意味着长程电荷有序和超导似乎是相互排斥的关系, 导致了费米面处的能隙在 H_{DOS} 就完全关闭. 但是令人意外的是, 在温度更低时, H_{DOS} 开始迅速上升, 这意味着超导和长程电

图22 (网络版彩图) YBa₂Cu₃O_y磁场-温度相图的示意图^[61]
Figure 22 (Color online) Sketch of the H - T diagram of underdoped YBa₂Cu₃O_y ^[61].

荷有序在某种形式下开始共存, 同时也意味着在低温高磁场下的超导态和高温低磁场下的超导态并不一样. 值得注意的是, 最近的STM研究发现在超导态的磁通中可能存在配对密度波序(Pair Density Wave, PDW), 这与Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov态类似, 是指一种序参量在实空间出现调制的非均匀超导态^[64]. 有理论研究表明这种有序态可能是导致3D-CDW出现的原因^[65], 所以这样的一种超导态是可以与3D-CDW共存的. 但是这也意味着它们两者不应该出现在 $T=10\text{--}30\text{ K}$ 之间的 H_{D08} 平台区. 另外有数值计算发现, 当材料中出现3D-CDW后, 超导态以存在空间调制的PDW的形式存在时, 相比于无空间调制的 d 波超导态, 系统的自由能更低, 也就是意味着3D-CDW更容易与PDW共存^[66]. 同时, 磁场下的实验发现PDW只出现在磁通态附近, 也就是超导被压制的区域^[64], 这意味着PDW与 d 波超导态可能存在竞争关系, 只有当磁场足够高压制了 d 波超导态之后, PDW才能占据主导地位, 这时才能出现超导与3D-CDW共存的现象^[66]. 这种理解与观察到的相图比较吻合, 但是对于低温强磁场下的超导态, 如图22中的绿色区域所示, 并没有通过核磁共振谱观察到异常现象: 特别地, 当出现超导序参量的实空间调制之后, 核磁共振谱应该出现额外的共振峰对应于超导序参量为零的区域. 因此更多的实验需要集中在这个绿色区域, 以确定PDW

是否真正存在于其中.

研究者们还通过调控压力来研究超导和电荷有序的关系. 在YBCO中, 之前的输运研究表明, 在相图 $p=0.12$ 左右的掺杂区域内, 静水压力可以显著提高超导转变温度 T_c . 直到压力达到15 GPa后, T_c 才保持稳定, 并不再随更高压力变化^[67]. 而 $p=0.12$ 附近刚好是出现电荷有序的掺杂区域, 人们自然会想到一个问题, 在这个区域内, 是否因为静水压压制了电荷有序, 导致了 T_c 的提升? 而当压力达到15 GPa之后, 电荷有序可能已经被完全压制, 致使 T_c 不再发生改变. 但是X射线散射实验发现, 外加压力达到1 GPa的时候, 电荷有序就已经被完全压制了^[68,69]. 而压力下的输运测量则发现, 由电荷有序导致的缓慢量子振荡和负霍尔系数几乎不随压力变化, 表明电荷有序几乎没有受到压力的影响^[70,71]. 为了理清这两种实验手段存在的矛盾, 研究者们对 $p=0.109$ 和0.125两种样品分别进行了高压强磁场下的核磁共振研究^[72].

首先根据前面的介绍, 利用核四极矩展宽效应可以研究短程电荷有序的性质. 这里主要通过测量在压力 $P=1.9\text{ GPa}$ 时, 核四极矩展宽随温度的变化来研究短程电荷有序受压力的影响, 如图23所示. 可以看到当压力增大到1.9 GPa后, 高温的核四极矩展宽与温度的依赖关系和常压下的几乎相同, 这意味着压力并没有影响短程电荷序出现的温度. 然而在低温, 核四极矩展

图23 (网络版彩图)两种样品在0和1.9 GPa下由短程电荷有序导致的核四极矩展宽. (a) $p=0.109$; 插图展示了Curie-Weiss拟合参数 A 随压力的变化; (b) $p=0.125$, 插图展示了Curie-Weiss拟合参数 A 随压力的变化. 实线是Curie-Weiss拟合, 针对不同压力的拟合采用了同样的参数 $C=0.59\%$ (a)和 1.58% (b). 插图中的虚线并不是拟合曲线, 只是示意了 A 随着 P 二次方演化, 并消失在 $P=15\text{ GPa}$ 时的情况^[72]

Figure 23 (Color online) Quadrupole broadening due to the short-range CDW at 0 and 1.9 GPa for $p=0.109$ (a) and 0.125 (b), respectively. Lines are Curie-Weiss fits (see text) sharing the same background $C=0.59\%$ in (a) and $C=1.58\%$ in (b). Insets show the pressure dependence of the amplitude A in Curie-Weiss fits. The dashed lines correspond not to a fit but to a quadratic dependence on P , vanishing at $P=15\text{ GPa}$ [72].

宽增长变缓, 但是并不明显. 为了量化这种变化, 这里利用了一个简单的Curie-Weiss方程来拟合核四极矩展宽, $A/(T-\theta)+C$. 其中 A 与短程电荷有序的电荷调制振幅相关, θ 表示当超导被完全压制后, 短程电荷有序极化率出现发散的溫度点, C 则是一个与杂质和掺杂不均匀相关的常数. 通过拟合, 发现随着压力的增加, A 出现了减小, 表示短程电荷有序确实被压制. 进一步通过图23中的插图, 可以看到其减小的幅度与15 GPa完全压制短程电荷有序的设想并不矛盾, 但是仍然需要更多的实验来进行验证. 由于一般的静水压包无法实现3 GPa以上的压力, 开发对顶式的准静水压包实现更高压力下的实验将推动这一问题真正的解决.

进一步, 图24(a)展示了在不同压力下长程电荷有序的序参量随磁场的变化. 可以看到当压力变大后, 长程电荷有序出现的临界磁场明显变大, 再一次说明超导和电荷有序存在直接竞争关系. 另外, 通过拟合核四极矩劈裂随磁场的依赖关系, 可以获得其饱和值与电荷有序中的电荷调制振幅相关, 为此这里采用了类似BCS理论的拟合公式:

$$\Delta v_{\text{quad}}(B) = \Delta v_{\text{quad}}^{\text{max}} \tanh \left(1.74 \sqrt{\frac{B_{\text{sat}} - B_{\text{CDW}}}{B_{\text{sat}} - B}} - 1 \right), \quad (12)$$

其中, $\Delta v_{\text{quad}}^{\text{max}}$ 表示在强磁场下核四极矩劈裂饱和后的大小, B_{sat} 表示核四极矩劈裂饱和时的磁场大小, B_{CDW} 表

示核四极矩劈裂开始出现时的磁场大小. 图24(a)中的实线是采用式(12)的拟合曲线, 可以看出在常压下拟合曲线与实验数据相当吻合. 但当压力增长到1.9 GPa后, 如果拟合所有的高场数据会发现, 虽然长程电荷有序出现的临界磁场变高了, 但核四极矩劈裂的饱和值反而增大了. 不过因为在压力下的数据点有限, 这样的拟合与每一个数据的质量都息息相关. 如果不考虑最高磁场的的数据, 会发现核四极矩劈裂的饱和值随着磁场的增加反而是变小的, 所以之后还需要获得更高磁场下的实验结果以确定长程电荷有序的序参量随压力的变化.

图24(b)展示了不同压力下自旋磁化率随磁场的变化曲线. 首先随着压力的增大, 上临界磁场出现了明显的增加, 当压力增大到1.9 GPa后, 上临界磁场增加了5 T, 从另一方面也说明在压力下, 超导配对得到了增强. 同时这一磁场的增加幅度和长程电荷有序临界磁场随压力的增大值一样, 说明长程电荷有序的出现源于磁场对超导的压制. 最后, 还应注意到奈特位移在强磁场下的饱和值随着压力的增大也变大了, 这说明费米面的剩余态密度变大, 也就意味着赭能隙对费米面的影响减小. 进一步结合短程电荷有序在压力下被压制的现象, 在一定程度上说明了短程电荷有序与赭能隙可能存在关联, 当然这还需要之后进一步的研究得以阐明.

图24 (网络版彩图) (a) $p=0.109$ 样品在常压和1.9 GPa下由长程电荷序导致的O(2)核四极矩劈裂在 $T=3$ K时随磁场的依赖关系. 其中实线是利用了式(12)的拟合曲线, 红色虚线使用了同样的公式拟合, 但是在拟合时没有考虑磁场最高的那个数据点. (b) $T=3$ K时, O(3)的奈特位移在不同压力下随磁场的依赖关系. 实线是利用式(10)的拟合曲线. 其中蓝色箭头表示了常压下奈特位移的饱和磁场(19.4 ± 2 T), 红色箭头表示了1.9 GPa压力下的饱和磁场(24.4 ± 2 T) [72].

Figure 24 (Color online) (a) Field dependence of the quadrupole splitting of O(2) sites (due to long-range CDW order), at $T=3$ K for 0 and 1.9 GPa. Lines are fits to eq. (12), with the dashed red line corresponding to a fit excluding the highest-field point to visualize the uncertainty in the saturation value. (b) Field dependence of ^{17}K of O(3) sites at $T=3$ K. Lines are fits by eq. (10). Arrows at (19.4 ± 2 T (0 GPa) and (24.4 ± 2 T (1.9 GPa) [72].

3.1.5 Bi系铜氧化物超导体中电荷有序的NMR研究

早期关于电荷条纹序的研究多集中在Bi系铜氧化物超导体中^[30-32,73]. 事实上电荷有序的第一个实空间图像是利用STM在Bi系铜氧化物中观测到的^[30]. 外加磁场时(5 T且平行于CuO₂面)在磁通涡旋中心观测到了沿两个方向调制的具有四度对称性的局域电子态密度^[73]. 随后在Na掺杂的Ca₂CuO₂Cl₂中通过STM技术也发现了相似的电荷有序^[74]. 对Bi₂Sr_{2-x}CaCu₂O_{8+x}和Bi₂Sr_{2-x}La_xCuO₆ (Bi2201)体系的电荷有序态研究表明电荷有序和赝能隙可能存在关联^[19,75]. 通过比较共振X射线衍射和ARPES的结果, 掺杂依赖的电荷有序调制波矢似乎与费米面上最活跃的散射点有紧密联系^[76,77]. 另外早期的奈特位移测量表明高场下赝能隙仍在费米面处残余了部分态密度, 并似乎与载流子浓度有着非同一般的联系(在接近莫特转变时急剧减小, 暗示存在非磁有序的电子有序态)^[78]. 目前Bi系铜氧化

物中电荷有序与其他有序态的联系仍不清楚.

前文中关于YBCO体系的电荷有序研究还留有两个主要的问题. 一个是只有面外的磁场能诱发长程电荷有序. 这促成了一个猜想: 磁通涡旋核心处的电荷有序涨落随着磁场增强而相互交叠, 最终形成长程的电荷有序. 另一个问题是Cu-O链在形成电荷有序的过程中有无直接的作用? 探测Bi系铜氧化物超导体中的电荷有序为回答上述疑问提供了契机. Kawasaki等人^[79]利用NMR技术在这方面做了大量工作. 在平行于CuO₂面的42.5 T强磁场下, 他们表征了不同掺杂浓度的Bi2201样品. 如图25所示, 在电荷有序出现的临界磁场 H_{CDW} (~10 T)之上卫星峰发生劈裂, 且大于中心峰展宽, 与YBCO体系中的长程电荷有序相似, 说明存在磁场诱导的电荷有序. 这与YBCO体系中只能由面外磁场诱导的电荷有序截然不同. 图26描绘了Bi2201体系的掺杂浓度、磁场和温度依赖的综合相图. 从相图中可以发现几个特征. 当掺杂浓度超出某个阈值后,

图25 (网络版彩图)欠掺杂Bi2201体系中存在电荷有序的证据. (a) $p=0.162$ 时⁶³Cu卫星峰的展宽; (b) $p=0.135$ 时⁶³Cu卫星峰的展宽; (c) $p=0.128$ 时⁶³Cu卫星峰的展宽; (d) $p=0.114$ 时⁶³Cu卫星峰的展宽; (e) 卫星峰展宽作为电荷有序的序参量随磁场的演化; (f) 卫星峰展宽作为电荷有序的序参量随温度的演化^[79]

Figure 25 (Color online) Field and temperature evolution of NMR satellite line for under-doped Bi2201. (a) Broadening of satellite line in ⁶³Cu spectrum at $p=0.162$; (b) broadening of satellite line in ⁶³Cu spectrum at $p=0.135$; (c) broadening of satellite line in ⁶³Cu spectrum at $p=0.128$; (d) broadening of satellite line in ⁶³Cu spectrum at $p=0.114$; (e) broadening of satellite line as order parameter of charge order with H ; (f) broadening of satellite line as order parameter of charge order with T ^[79].

图26 (网络版彩图) Bi2201体系关于掺杂浓度、磁场和温度的综合相图^[79]

Figure 26 (Color online) Comprehensive phase diagrams of Bi2201 system with doping concentration, field and temperature as tuning parameters ^[79].

电荷有序的起始温度 T_{CDW} 高于反铁磁温度 T_{N} 并与赝能隙特征温度 T^* 的变化保持一致, 同时超导态成为系统基态. 沿磁场的坐标轴看, H_{CDW} 随掺杂浓度增大而减小, 有别于YBCO体系中 H_{CDW} 随超导上临界场 H_{c2} 变化的行为. 假如上述磁通涡旋核心重叠形成长程电荷有序的猜测成立, 电荷有序会在相图中低 H_{c2} 的位置增强, 表现为 H_{CDW} 减小, 即YBCO体系的情形, 这显然在Bi2201中不成立. 此外由于磁场平行于 CuO_2 面, 样品中本就不存在磁通涡旋, 完全否定了关于磁通涡旋的猜测. 至于上述第二个问题, Bi2201中不存在Cu-O链, 说明Cu-O链与电荷有序的形成没有直接关系. Bi2201体系中另一个值得注意的特征是短程电荷有序与赝能隙态一同出现, 而磁场诱导的电荷有序没有发生在超导最强的地方, 且在最低温与超导态共存. 由此可以猜测Bi2201中电荷有序与赝能隙存在紧密联系(或者说在Bi2201中赝能隙态是即将形成的电荷有序态)^[80,81]. 这个问题目前尚无定论, 仍需更多实验与理论工作的求证. 但毫无疑问, 电荷有序是一种显著的量子现象, 应与反铁磁自旋序一样受到足够的重视.

3.2 超导与反铁磁自旋玻璃态的竞争

赝能隙的终结点一直以来是铜基超导研究中的一个重点. 针对YBCO体系的强磁场电输运研究发现霍尔系数在特定的掺杂浓度 $p^*=0.19$ 附近快速变化, 从赝

能隙区域的 p 快速增长到 $1+p$, 意味着在强磁场下 p^* 处出现了费米面的重构, 也就意味着可能存在某种相变, 可能是电荷序或反铁磁序延伸到了 p^* ^[82]. 其中, 关于电荷序, 实验显示在 $p=0.16$ 左右就消失了, 所以反铁磁序或者缓慢的反铁磁涨落可能是导致费米面重构最有可能的原因. 在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中, 之前大量的核磁共振和缪子散射实验表明当母体的尼尔反铁磁态消失之后, 受到条纹序的影响, 在 $p=0.12$ 附近又会出现一种非公度反铁磁态, 被称为反铁磁玻璃态^[83]. 在零温下, 这种有序态会延续到 $p=0.135$ 左右, 如图27所示. 当利用磁场压制超导后, 这种反铁磁关联会变强, 表现为反铁磁自旋玻璃冻结的温度升高, 这在中子散射实验中被观察到^[84]. 但是由于现阶段, 强磁场中子散射实验依然十分困难, 所以无法通过磁场压制 p^* 附近的超导态. 而这种反铁磁玻璃态能否延伸到赝能隙终结点的问题一直未被解决. 为了进一步研究这个问题, 针对 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, 研究者们利用强磁场核磁共振技术对 p^* 附近的反铁磁涨落进行了系统的探测^[85].

图28(a)展示了掺杂浓度 $p=x=0.148$ 样品在不同大小的面外磁场下, ^{139}La 原子核的自旋晶格弛豫率 $1/T_1$ 随温度的依赖关系. 可以看出, 随着磁场的增加, $1/T_1$

图27 (网络版彩图) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的相图. T_{min} 表示由超声波测量得到的声速最小值出现的温度, 图中展示其随磁场和掺杂的演化. T_{min} 与反铁磁自旋玻璃的冻结温度 T_f 密切相关, 所以它们有同样的磁场和掺杂演化规律. 黑色粗线表示的是赝能隙温度 T^* , 其在零温的终结点处于 $p^*=0.19$ 附近^[85]

Figure 27 (Color online) The phase diagram of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. T_{min} , the temperature at which the sound velocity is minimum, at different fields is closely tied to the freezing temperature T_f and so is expected to have the same doping dependence. The thick black line that runs nearly vertically from $p = 0.19$ at $T = 0$ is the pseudogap temperature T^* ^[85].

图28 (网络版彩图) (a) $\text{La}_{1.852}\text{Sr}_{0.148}\text{CuO}_4$ 中 ^{139}La 原子核的 $1/T_1$ 在不同磁场下随温度的变化, 其中磁场是沿样品的 c 轴方向施加. (b) 19 T 磁场沿 c 轴方向和垂直于 c 轴方向施加时, $\text{La}_{1.852}\text{Sr}_{0.148}\text{CuO}_4$ 中 ^{139}La 原子核的 $1/T_1$ 随温度的变化. 虚线均为连接各个数据点的示意线^[85]

Figure 28 (Color online) (a) The temperature dependence of ^{139}La $1/T_1$ at different fields applied parallel to the c axis for $\text{La}_{1.852}\text{Sr}_{0.148}\text{CuO}_4$. (b) Temperature dependent ^{139}La $1/T_1$ at $B = 19$ T applied parallel or perpendicular to the c axis. Dashed lines connecting the data points are guides to the eye [85].

在低温下出现了一个很宽的峰形, 这是因为随着温度的降低, 反铁磁自旋关联时间 τ 会快速增长, 当其倒数 τ^{-1} 与 NMR 测量频率刚好相当时, $1/T_1$ 就会出现最大值, 这是自旋玻璃态出现的特征. 最大值所对应的温度表示在 NMR 测量频率下自旋冻结的温度 T_f . 由于不同的磁场下对应的 NMR 测量频率不同, 所以 T_f 会随着磁场变化, 这也是自旋玻璃态的另一个典型特性. 图 28(b) 展示了在同样的样品中, 磁场 $B = 19$ T 垂直于 c 轴方向和平行于 c 轴方向时, $1/T_1$ 随温度的变化. 可以看出, 在超导态下 $1/T_1$ 的行为完全不同: 在磁场垂直于 c 轴时, $1/T_1$ 随着温度的下降出现了 T^2 减小的行为, 而没有最大值出现. 这是因为上临界磁场有着很强的各向异性, 当磁场垂直于 c 轴时, $B = 19$ T 无法对超导产生影响, 所以也就无法出现自旋玻璃态的冻结. 通过对比图 28(a) 和 (b) 的结果可以得出: 在磁场下观察到的反铁磁自旋玻璃的冻结是来源于磁场对超导态的压制, 而不是单纯的磁场效应. 另外, 在实验中还应该注意, ^{139}La 的 NMR 谱在自旋玻璃态冻结后并没有出现明显的变化. 这是因为 Cu 的磁矩平行于铜氧面, 只有当外加磁场平行于铜氧面内时, NMR 峰才会出现劈裂或者展宽, 而在这个研究中, 为了压制超导, 磁场只能施加在垂直于铜氧面的方向.

接着人们又研究了 $p = 0.155$, 0.171 和 0.21 样品的自旋晶格弛豫率除以温度 ($1/T_1 T$), 在不同磁场下的行为,

如图 29 所示. 可以看到, 当 $p < p^* = 0.19$ 时, 外加磁场变强后, 超导态下的 $1/T_1 T$ 增长很快, 这说明随着磁场对超导态的压制, 自旋涨落被增强. 在 $p = 0.171$ 样品中, $1/T_1 T$ 虽然没有出现峰形, 但是随着温度的降低也明显变大, 这说明缓慢的自旋涨落开始出现, 并会在低温出现冻结. 但是由于实验条件限制, 无法进行 $T = 1.5$ K 之下的实验, 因此无法获得冻结温度. 在 $p = 0.21$ 样品中, 虽然相比 $B = 15$ T, 磁场增加到 $B = 40$ T 以上后, $1/T_1 T$ 变大了, 但是可以观察到磁场的增加只是关闭了超导能隙, 并没有使 $1/T_1 T$ 出现随温度降低而快速增加的行为. 同时 45 和 40 T 的数据完全一样, 也说明 $1/T_1$ 中并没有来自自旋涨落的贡献, 与 $p < p^*$ 样品的行为完全不一样. 这说明由磁场诱导的反铁磁玻璃态只是出现在能隙存在的区域. 但由于核磁共振实验的最高磁场只能达到 45 T, 在 p^* 附近的反铁磁玻璃冻结温度 T_f 是由超声波实验通过声速的测量获得的, 如图 27 中所示. 从图中可以观察到反铁磁玻璃态的确延伸到了能隙终结点 p^* 处.

通过研究 ^{139}La 原子核的自旋晶格弛豫率 $1/T_1$ 在磁场下的行为, 还可以获得与反铁磁玻璃态相关的缓慢自旋涨落出现的磁场 B_{slow} , 如图 30(a) 的箭头所示. 同时 B_{slow} 也可以由超声波手段探测到, 如图 30(b) 所示. 将所得到的结果展示在图 30(c) 中, 可以看到随着掺杂变多, B_{slow} 逐渐增加, 最终在 p^* 处接近上临界磁场. 正是因为此, 导致了当掺杂大于 p^* 时, 自旋冻结的现象就

图29 (网络版彩图)不同掺杂和磁场下 ^{139}La 原子核的 $1/T_1T$ 随温度的变化^[85]. (a) $p=0.148$; (b) $p=0.155$; (c) $p=0.171$; (d) $p=0.21$
Figure 29 (Color online) ^{139}La $1/T_1T$ versus temperature at different fields and hole doping levels^[85]. (a) $p=0.148$; (b) $p=0.155$; (c) $p=0.171$; (d) $p=0.21$.

图30 (网络版彩图) (a) $p=0.171$ 样品 ^{139}La 原子核的 $1/T_1$ 在1.7 K随磁场的依赖关系. (b) $p=0.188$ 样品 $(\Delta\nu/\nu - \chi_0)^{-1} + \chi_0^{-1}$ 在1.5 K随磁场的演化. (c) 缓慢自旋涨落出现磁场 B_{slow} 和上临界磁场 B_{c2} 的相图^[85]
Figure 30 (Color online) (a) Field dependence of ^{139}La $1/T_1$ at $T=1.7$ K for $p=0.171$ sample. (b) Field dependence of $(\Delta\nu/\nu - \chi_0)^{-1} + \chi_0^{-1}$ for $p=0.188$ sample at $T=1.5$ K. (c) Doping dependence of B_{slow} and B_{c2} ^[85].

消失了, 这样的相图再次说明了 p^* 是反铁磁自旋玻璃态的分界线, 意味着在 p^* 附近强磁场下所观察到的量子临界行为很可能与其相关^[86]. 这也意味着强磁场输运手段观察到的量子临界行为不一定直接来源于赝能隙, 赝能隙本身也并不需要是一种有序态. 此外, 还需要更多的实验来研究这种自旋玻璃态, 比如相变类型是一级相变还是二级相变等. 最后, 这项研究表明由母体Mott绝缘体引入的局域反铁磁关联会一直延续到赝能隙处, 构建和赝能隙相关的理论模型时, 需要更多的考虑这种关联. 同样的研究在实验条件可以满足时,

也应该推广到 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 等体系. 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 中至今还未观察到任何类似的行为, 可能是由于其上临界磁场非常高, 导致缓慢磁涨落出现的磁场 B_{slow} 也会非常高, 这将依赖于之后的强磁场磁体技术的发展.

4 铁基高温超导体的核磁共振研究进展

在铜氧化物高温超导体发现20年后, 2008年首次铁基材料 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 中发现了超导转变温度达26 K的超导电性^[87], 引起了国际上的广泛关注. 铁基超

图31 (网络版彩图)铜氧化物(a)和122型铁基超导体(b)中电子及空穴掺杂的示意性相图^[93]

Figure 31 (Color online) Schematic phase diagram with the electron or hole doping in cuprates (a) and 122-type iron-based superconductors (b), respectively [93].

导体发展至今,已在多种不同的铁基材料中陆续发现了高温超导现象^[88–92]。在实验上,通过进一步的载流子(空穴或电子)掺杂,在铁基超导体中还观测到了许多新奇的电子有序态,进而构成了与铜氧化物非常相似的相图,如图31所示^[93]。

随着掺杂,母体自旋密度波被抑制,在较低的温度区,开始出现超导态。而在紧邻磁有序态的较高温区会出现电子向列序(Electronic Nematicity)。与铜基高温超导体中所发现的类似^[17–27],电子向列序的存在会使得材料在电子自由度上产生面内的各向异性,目前实验在铁砷类和铁硒类超导体中都有观测到^[94–98]。相比铜基超导体,电子向列序在铁基高温超导体中的表现更为明显,导致了四方到正交相的结构相变,使其更容易被研究,所以铁基超导体的发现给人们一个很好的机会研究电子向列序。关于其在铁基高温体系中的起源,有两种比较具有争议的观点:一种认为是由自旋涨落所驱动^[99–101];另一种则认为是由轨道涨落所驱动^[102,103]。而最近,有实验和理论模型提出自旋-轨道耦合(SOC)效应也会对向列序有一定影响^[104,105]。从图31可以看出,在铁基超导体中,超导态、反铁磁有序态与电子向列序之间存在着紧密的联系。通过调节相关的实验参数,在铁基超导体中可以观测到相关的量子临界点(QCP)。目前实验上,在LaFeAsO和BaFe₂As₂中,通过等价元素替换P→As,观测到了反铁磁序QCP^[106,107]。而与电子向列序相关的QCP,在FeSe_{1-x}S_x和BaFe_{2-x}Ni_xAs₂等材料中也发现了其存在的证据^[108,109],但关于向列序QCP与超导态之间的关系还有待实验上的进一步研究。特别值得注意的是,线性磁化

率被发现普遍存在于铁基超导相图之中,在理论上可以从局域模型出发,考虑自旋涨落效应可以对这一现象给出一个较合理的解释^[110],而在实验上,早期的核磁共振实验也支持了自旋涨落的作用^[111,112]。

随着这些新奇的电子有序态的发现,越来越多的研究者们认为电子关联在铁基超导体中同样扮演着重要的角色^[113–115]。但与铜氧化物超导体不同的是,由于

图32 (网络版彩图)洪特耦合效应诱导的轨道选择的莫特物理。在有4个电子填充的三能带模型中,以库仑作用与能带宽度的比值 U/D 和洪特耦合作用与库仑作用的比值 J_H/U 作为调控参数所产生的相图^[118]。插图简单示意了轨道选择的莫特转变:红色能带形成莫特局域化,黑色能带几乎不变

Figure 32 (Color online) Orbital-selective Mott physics promoted by Hund's coupling. Phase diagram of a three-band Hubbard model populated by four electrons, as a function of interaction strength U/D and Hund's coupling strength J_H/U [118]. The inset sketches the orbital selective Mott transition: the band marked with red color becomes Mott localization, while other bands (marked with black) remain nearly unchanged.

多轨道特性,除了库仑相互作用 U 和电子跃迁动能外,洪特耦合(Hund's Coupling) J_H 对铁基超导体中电子关联强度有着重要的调控作用^[116,117].理论上,在较大的 U 和 J_H 区间会出现莫特绝缘相,而在金属态(巡游电子)和莫特绝缘相(局域电子)的过渡区域会出现轨道选择的莫特相,如图32所示^[118-120].这种与轨道密切相关的电子关联性主要是由 J_H 对轨道间耦合作用的抑制所导致的.目前,通过ARPES、比热、高压输运等测量手段在一些铁基材料中都有观测到这种轨道选择的莫特相的实验迹象^[121-123].但关于理论上提出的铁基超导体中可能存在的莫特绝缘相的假设还需要更多的实验探究.最后,考虑相关的莫特物理,在铁基超导体中是否也存在与铜基超导类似的赝能隙行为也是研究者们关注的一个热点.

针对铁基超导体中上述依然存在争议的这些问题,下面将具体介绍核磁共振手段在电子向列序、量子临界性、赝能隙以及重空穴掺杂的铁基超导体中强关联效应方面的最新研究进展.由于篇幅所限,本文所涉及铁基超导体核磁共振研究进展主要聚焦在一些近期研究内容,更多早期的铁基超导体核磁研究进展可参见《中国物理快报》和《物理学报》专栏中发表的综述论文^[124,125].

4.1 电子向列序的微观性质

电子向列序是一种破坏了面内四重旋转对称性的有序态,最早是由电输运的测量发现^[126].电阻率的面内各向异性会在某一温度下突然变大,同时在这温度之上,电阻率的面内各向异性随形变的改变出现了随温度变化的行为,降低温度时会呈Curie-Weiss式的增长^[94].这一切都说明电子关联导致了面内四重对称性的破坏,同时也导致了铁基超导体中四方到正交的结构相变.研究电子向列序的性质并探索其起源对理解超导机理非常关键.

电子向列序所引发的结构相变是四方到正交相的相变,所以在相变后会产生孪晶.孪晶的出现使得大部分的体测量手段在研究这种有序态时需要沿着 a 轴方向外加应力退孪晶,才能真正地研究面内的各向异性,然而外加应力会直接破坏四重对称性,这使得研究结果的可靠性下降.核磁共振作为一种微观研究手段,无需退孪晶,在研究电子向列序方面具有巨大优势.如图33所示^[125],当外加磁场沿着 a 轴时,对样品内的

图33 (网络版彩图)向列序态中核磁共振谱的示意图.形成向列序后,当磁场平行于 a 与 b 轴时,卫星峰的位置不同,在孪晶中二者叠加会产生4个卫星峰^[125]

Figure 33 (Color online) Schematic of NMR spectra in the nematic state. The satellite peaks for $H//a$ and $H//b$ become different. For a twinned single crystal, two sets of satellite peaks will be observed ^[125].

一种孪晶而言,所感受到的磁场方向是沿着 a 轴,对于另一种孪晶,磁场则是沿着 b 轴.电子向列序的一个重要特征就是会产生轨道序,导致 $3d_{xz}$ 轨道与 $3d_{yz}$ 轨道的电子占据不再一样,使得面内的电场梯度分布出现各项异性.根据前面的描述,此时核四极矩共振频率 ν_a 和 ν_b 不再相同,同时奈特位移 K_a 和 K_b 也变得不相同.这些效应叠加在一起会让核磁共振峰产生移动.当磁场平行于 a 轴或 b 轴方向时,核磁共振峰的移动刚好相反,所以如果没有退孪晶,则核磁共振峰会成为两种情况的叠加,最终表现为卫星峰和中心峰都会在进入到电子向列相后出现劈裂.

在铁砷类超导体中,对于大部分家族(如 BaFe_2As_2 , LaFeAsO 或 NaFeAs),相图中都同时存在电子向列序与反铁磁序.其中 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 体系比较适合直接研究电子向列序,因为在这个体系中电子向列序和反铁磁序相变温度相差大,在母体时就有12 K的差别,接近最佳掺杂时温度差可以达到20 K^[127].而且对于这个体系,只需2.7%的Co原子取代Fe原子就可以达到最佳掺杂,这使得样品非常干净.

图34(a)和(b)分别展示了母体材料中 ^{75}As 和 ^{23}Na 在不同温度下的核磁共振谱^[127].非常有趣的是, ^{75}As 的核磁共振谱在结构相变温度 $T_s=54\text{ K}$ 之上, $T^*=90\text{ K}$ 的时候就开始展宽,并随着温度的降低,在 $T=60\text{ K}$ 就可

图34 (网络版彩图) ^{75}As (a)和 ^{23}Na (b)在不同温度下的核磁共振谱. 在100 K时, 3个峰分别表示了低频的卫星峰、中心峰和高频卫星峰. 绿色和红色阴影分别表示了磁场平行于 a 轴和 b 轴对应的核磁共振峰^[127]

Figure 34 (Color online) (a) ^{75}As - and (b) ^{23}Na -NMR spectra at various temperatures. The three peaks at $T=100$ K correspond to the low-frequency satellite, central transition, and high-frequency satellite, respectively. Green (red) shadow area represents the transitions with the applied magnetic field along a axis (b axis) ^[127].

以明显看到劈裂. 但这种行为并没有在 ^{23}Na 的核磁共振谱上观察到, 这意味着这种展宽的来源并不是局域结构畸变诱导的短程电子向列序, 而是来源于FeAs面内电子关联的改变. 通过拟合发现, 利用非公度的轨道序可以理解在 $T_s < T^*$ 区间观察到的行为. 最近的理论研究也给出了一种解释^[128], 认为在这个温度区间可能存在一种类似反铁磁的轨道序, 其波矢为 $(0, \pi)$, 也会导致这种核磁共振谱的展宽效应. 继续降低温度, 当 $T < T_s$ 时, 劈裂的峰开始变窄, 这是由于轨道序的波矢变成了 $(0, 0)$, 使得最终核磁共振谱出现了6个峰. ^{23}Na 的核磁共振谱在 $T < T_s$ 时也观察到了6个峰, 表明结构相变确实发生在 $T_s=54$ K.

接着, 对 $x \leq 0.042$ 的样品都进行了同样的核磁共振谱测量, 如图35所示. 对于 $x=0, 0.0089, 0.018$ 和 0.027 的样品, 卫星峰在 T^* 之下开始出现展宽, 并在 T_s 之下出现劈裂. 对于 $x=0.042$ 样品, 直到20 K也没有看到核磁共振谱出现变化. 利用所得到的 T^* 和 T_s , 可以画出 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 的相图, 如图36所示. 电子相图的获得将为研究这个体系的量子临界行为打下基础, 这将在下一小节中介绍.

其次, 还可以利用自旋晶格弛豫率 $1/T_1$ 研究电子向列序的性质. 通过中子散射实验, 反铁磁有序态的

图35 (网络版彩图)不同样品的 ^{75}As 核磁共振谱的卫星峰随温度的演化^[127]. (a) $x=0$; (b) $x=0.0089$; (c) $x=0.018$; (d) $x=0.027$; (e) $x=0.042$

Figure 35 (Color online) T evolution of the ^{75}As -NMR satellite peaks in different samples ^[127]. (a) $x=0$; (b) $x=0.0089$; (c) $x=0.018$; (d) $x=0.027$; (e) $x=0.042$.

波矢被确定为 $Q_x=(\pi, 0)$ ^[129], 不过在高温时, 还存在另一种反铁磁涨落的波矢 $Q_y=(0, \pi)$. 由于As是在4个Fe原子的中间, 所以当磁场平行于 a 或者 b 轴时, 对 $1/T_1$ 的贡献来自两个部分^[130]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{T_1}\right)_a^{Q_x} &\propto A^2 \chi''_a, \\ \left(\frac{1}{T_1}\right)_b^{Q_x} &\propto A^2 (\chi''_a + \chi''_c), \end{aligned} \quad (13)$$

图36 (网络版彩图)由实验获得的相图. 对于 $x=0.027$ 样品, T_s 刚好和 T_c 相同, 所以不能和电输运数据进行对比. 为了将这个点区别开, 采用了空心的三角形. 图中的Ortho和Tetra分别表示正交相和四方相的区域^[127]

Figure 36 (Color online) The obtained phase diagram. For $x=0.027$, the T_s coincides with T_c so that direct comparison with resistivity is unavailable. To distinguish with other compositions, the data point is represented by an open triangle. Ortho and Tetra represent the orthorhombic and tetragonal phase, respectively ^[127].

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_a^{Q_Y} \propto A^2(\chi''_b + \chi''_c), \quad (14)$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_b^{Q_Y} \propto A^2\chi''_b,$$

式中, A 是超精细耦合常数, χ''_j ($j=a, b, c$)是交错磁化率的虚部. 于是测量得到的 $1/T_1$ 为

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_i \propto N_X \left(\frac{1}{T_1}\right)_i^{Q_X} + N_Y \left(\frac{1}{T_1}\right)_i^{Q_Y}, \quad (15)$$

其中, N_X 和 N_Y 表示了 Q_X 和 Q_Y 对自旋涨落的贡献, 在这里设定 $N_X+N_Y=1$. 最后由上面的公式可以得到

$$\frac{(1/T_1)_b}{(1/T_1)_a} = \frac{\chi''_c + \chi''_a + \frac{N_Y}{N_X}\chi''_b}{\chi''_a + \frac{N_Y}{N_X}(\chi''_b + \chi''_c)}. \quad (16)$$

可以看到 ab 面内 $1/T_1$ 的各向异性与 N_X 和 N_Y 的比值相关联. 当 N_X 和 N_Y 相同时, $1/T_1$ 就不会存在各向异性. 而当 $N_X \sim 1$, $N_Y \sim 0$ 时, 由于中子散射发现自旋涨落在动量空间的各向异性比较弱^[131], 所以 ab 面内 $1/T_1$ 的各向异性值会接近2.

图37(a)展示了 $x=0$, 0.0089和0.018三个样品的 $1/T_1$ 随温度的变化. 当 $T < T^*$, 核磁共振峰产生了展宽或劈裂后, 可以在如图37(a)的箭头所示位置进行 $1/T_1$ 的测量, 分别对应磁场平行于 a 轴和 b 轴的情况. 可以观察到, 当电子向列序出现后, $1/T_{1a}$ 和 $1/T_{1b}$ 就开始变得不同. 图37(b)展示了两者的比值, 由式(14)可知, 当 $1/T_{1b}$ 和

图37 (网络版彩图) (a) 不同样品的 $1/T_1$ 随温度的变化. (b) 不同样品的 $1/T_1$ 沿 a 和 b 方向的比值随温度的变化. 实线、虚线和点线箭头分别表示 T^* , T_s 和 T_N . (c) 从ARPES实验获得的费米面的示意图^[133]. 箭头表示两种反铁磁自旋涨落波矢的方向. 最外层的费米面在这里没有显示. 颜色表示在费米面上不同的Fe-3d $_{xz, yz, xy}$ 电子轨道的贡献^[127]

Figure 37 (Color online) (a) T -dependence of $1/T_1$ for various doping level x . (b) T -dependence of $1/T_1$ ratio. Solid, dashed, and dotted arrows indicate T^* , T_s , and T_N , respectively. (c) Schematics of the Fermi surface (FS) obtained by ARPES and the spin-fluctuation wave vectors ^[133]. The outer FS is omitted here for clarity. The color represents the Fe-3d $_{xz, yz, xy}$ orbital character ^[127].

$1/T_{1a}$ 的比值开始增加时说明 N_X 开始变大, 意味着 Q_X 磁涨落开始占据主动, 也就意味着电子向列序破坏了自旋涨落波矢的四重对称性. 这与中子散射在 BaFe_2As_2 中所观察到的现象一致^[132]. 能带结构出现嵌套是产生这种现象的一种可能原因, 如图 37(c) 所示. Q_X 连接了在 $\Gamma=(0, 0)$ 和 $M_X=(\pi, 0)$ 的费米口袋, 与 $3d_{xz}$ 轨道相关, 而 Q_Y 连接了在 $\Gamma=(0, 0)$ 和 $M_Y=(0, \pi)$ 的费米口袋, 与 $3d_{yz}$ 轨道相关^[133]. 电子向列序会使得 Fe 的 $3d_{xz}$ 轨道的电子占据大于 $3d_{yz}$ 轨道, 这导致了与 Q_X 相关的费米面嵌套情况优于与 Q_Y 相关的费米面嵌套, 使得波矢为 Q_X 的反铁磁涨落占主导地位. 最后, 值得注意的是, $1/T_{1b}$ 和 $1/T_{1a}$ 的比值在 T_s 之下开始出现减小, 在 $T=T_N$ 时只有 1.5 左右. 根据前面的描述, 在 T_s 之下轨道序的波矢发生了改变, $1/T_1$ 各向异性值的变小可能与此相关, 当然对这种反常行为的理解还需要后续更细致的理论研究.

电子关联无疑对电子向列序的出现起到了重要作用, 但目前关于向列序起源的具体机制仍存在很大争议. 其中自旋涨落驱动的物理图像可以很好地解释大部分铁砷类化合物中观测到的电子向列序^[96,99]. 但在铁硒类超导体中由于在很低的温度都没有观测到磁有序, 电子向列序似乎与磁性无关. 后续的 ^{77}Se 核磁共振

实验观测到 FeSe 向列相中由轨道序造成的明显的核磁共振谱劈裂, 同时发现低能自旋涨落在向列相转变温度 (T_{nem}) 以下才逐渐增强^[97]. 这些暗示了在 FeSe 中可能存在一个纯粹由电子轨道自由度驱动的向列序的物理图像. 另外 ARPES 也证实了由轨道序导致的能带劈裂, 但动量依赖的能带劈裂又与简单的类似于铁磁的轨道序图像不符. 之后的非弹性中子散射实验发现在 T_{nem} 以上同时存在高能的(相对于核磁共振手段)尼尔型和条纹型反铁磁自旋涨落, 表明自旋自由度在 FeSe 向列序中也扮演着重要的角色^[134]. 最近极化非弹性中子散射与偏振 ARPES 实验揭示了 FeSe 中存在不可忽视的 SOC 效应以及由此导致的自旋空间的各向异性^[104,105]. 另外考虑到洪特耦合导致的轨道依赖的电子关联性, 在铁基超导体中 SOC 效应可能起着非平庸的作用.

为了进一步探究在铁基超导体中 SOC 效应及其对电子向列相的影响, Li 等人^[135] 在合成的高丰度 (>98%) 同位素 ^{57}Fe 的 FeSe 单晶样品中同时对 Fe 位 (^{57}Fe) 及 Se 位 (^{77}Se) 原子核进行了综合的核磁共振研究以获得电子的自旋和轨道自由度信息. 如上面所介绍的, 奈特位移可分为自旋与轨道的贡献: $K^a = K_s^a + K_{\text{orb}}^a$ ($a=a, b, c$,

图 38 (网络版彩图) (a) 施加面外磁场($H \parallel c$)时 ^{77}Se 温度依赖的奈特位移; (b) 施加面外磁场($H \parallel c$)时 ^{57}Fe 温度依赖的奈特位移; (c) 施加面内磁场($H \parallel a$)时 ^{77}Se 温度依赖的奈特位移; (d) 施加面内磁场($H \parallel a$)时 ^{57}Fe 温度依赖的奈特位移; (e) ^{57}Fe 与 ^{77}Se 位置上主要的超精细耦合场示意图; (f) T_{nem} 以下, $3d_{xy}$ 轨道对奈特位移的影响^[135]

Figure 38 (Color online) (a) Temperature-dependent ^{77}Se NMR Knight shift for $H \parallel c$; (b) temperature-dependent ^{57}Fe NMR Knight shift for $H \parallel c$; (c) temperature-dependent ^{77}Se NMR Knight shift for $H \parallel a$; (d) temperature-dependent ^{57}Fe NMR Knight shift for $H \parallel a$; (e) sketches of the primary hyperfine interactions on ^{57}Fe and ^{77}Se nuclei; (f) the role of the $3d_{xy}$ orbital on the Knight shift below T_{nem} [135].

表示磁场沿晶轴的不同方向). 其中, K_s^a 表示自旋磁化率贡献的奈特位移(K_{spin}), 正比于局域自旋磁化率且有温度依赖, 轨道磁化率贡献的奈特位移 K_{orb}^a 通常不随温度变化. 如图38所示, 在 T_{nem} 温度以上, 虽然块体的自旋磁化率几乎是各向同性的, 但 ^{57}Fe 原子核的自旋位移呈现出较大的面内与面外各向异性($(\Delta^{57}K^c)/(\Delta^{57}K^a) \sim 2$). 根据 $K_s^a = A^a \chi_s^a$, 其中 A^a 是原子核与电子自旋相互作用的超精细耦合张量, χ_s^a 是局域自旋磁化率, 高温时 ^{57}Fe 各向异性的 K_s^a 直接反映了 A^a 的各向异性. 而通常转移的超精细耦合要比原位的超精细耦合的各向异性弱得多^[136], 故 A^a 的各向异性应起源于原位的超精细耦合(图38(e)). 进一步考虑到偶极超精细耦合的主导作用, A^a 的各向异性主要依赖于 ^{57}Fe 原子核位置上的局域3d轨道的构型(图38(f)). 且只有当 $3d_{xy}$ 轨道为主时才能与这里的实验结果相符, 表明 $3d_{xy}$ 轨道对 ^{57}Fe 位局域自旋磁化率起主导作用. 但之前的ARPES结果发现穿越费米能级的能带主要以 $3d_{xz}$ 和 $3d_{yz}$ 为主^[137,138], $3d_{xy}$ 轨道在费米能级上的谱权重非常的少, 所以 ^{57}Fe 位局

域自旋磁化率不可能由巡游电子的自旋贡献的. 因此, 在FeSe中, $3d_{xy}$ 轨道的局域自旋应被认真考虑. 另外, 如图38(b)所示, ^{57}Fe 的平均面内奈特位移 $K^{ab}(T)$ 在 T_{nem} 以下表现出一个显著的上升行为. 如果向列序仅涉及 $3d_{xz}$ 和 $3d_{yz}$ 轨道所参与的铁磁轨道序, 那么 $K^{ab}(T)$ 不会出现这样一种反常上翘的行为, 故 $3d_{xy}$ 轨道必然也发生了重构.

考虑到铁基超导体中洪特耦合诱导的电子关联性, 这样一种局域与巡游自旋共存的状态可以很自然地由轨道选择的电子关联来解释^[118–120]. 即在铁基超导体中, $3d_{xy}$ 轨道总是呈现出比其他轨道更强的关联, 并且对局域自旋有主要贡献. 同时考虑到不同轨道间的杂化, 电子态随温度会表现出由非相干-相干态的渡越行为. 另外, 最近在铁硒类超导体中, ARPES实验观测到在向列有序态中, 能带移动使得 $3d_{xy}$ 能带与 $3d_{xz}$ 能带得以在M点相交, 在 T_{nem} 以下出现一个杂化能隙^[139,140]. 这进一步证实了 $3d_{xy}$ 轨道的电子渡越行为. 同时结合上述的NMR结果, 表明FeSe中电子向列相与 $3d_{xy}$ 能带的渡越行为紧密相关.

图39 (网络版彩图) (a) ^{57}Fe 与 ^{77}Se 的面内奈特位移各向异性的温度演化, 插图呈现了在 T_{nem} 温度附近的正比关系($\Delta^{57}K(T)$, $\Delta^{77}K(T)$, $\delta(T) \propto \sqrt{T_{\text{nem}} - T}$)非常好地符合朗道二级相变理论. (b) 温度依赖的 $\Delta K_0(T)$ 和晶格正交度 $\delta(T)$. 插图简略示意了能带劈裂和正交晶格畸变. (c) 温度依赖的 $\Delta K_s(T)$. 插图简略描绘了在伊辛向列相中各向异性的自旋极化^[135]

Figure 39 (Color online) (a) Temperature evolution of the in-plane Knight-shift anisotropy of ^{57}Fe and ^{77}Se . The inset shows the proportional relationship in the proximity of the second-order phase transition ($\Delta^{57}K(T)$, $\Delta^{77}K(T)$, $\delta(T) \propto \sqrt{T_{\text{nem}} - T}$). (b) The temperature-dependent $\Delta K_0(T)$ and lattice orthorhombicity $\delta(T)$. The insets show the cartoon picture for the orbital-related band splitting and orthorhombic structural distortion. (c) The temperature-dependent $\Delta K_s(T)$. The inset shows a cartoon depiction of the anisotropic spin polarization in the Ising nematic state^[135].

接着通过测量NMR谱线的劈裂来得到向列相中奈特位移的面内各向异性($\Delta K(T) = K_s^a(T) - K_s^b(T)$). 其中, 超精细耦合和局域自旋磁化率的面内各向异性 $\Delta A_s(T)$ 和 $\Delta \chi_s(T)$ 都将贡献奈特位移的各向异性. 在一些条件下, $\Delta K(T)$ 可以近似地由 $\Delta A_s(T)$ 和 $\Delta \chi_s(T)$ 的线性组合来表示. 之前的NMR研究认为 $\Delta^{77}K(T)$ 与轨道序的序参量 $\Delta_o(T)$ 是线性相关的^[97]. 但此论断只有在 $\Delta A_s(T)$ 和 $\Delta \chi_s(T)$ 都正比于 $\Delta_o(T)$ 时才成立. 然而, 这里的实验结果证明 $\Delta \chi_s(T)$ 在 T_{nem} 以下依然具有很大的值且与 $\Delta_o(T)$ 不是线性耦合. 如图39(a)所示, 通过对比 ^{57}Fe 与 ^{77}Se 的 $\Delta K(T)$ 可以发现, 在一个特征温度以下($T^* \sim 75 \text{ K}$)它们出现了明显的分歧. 首先 $\Delta^{77}K(T)$ 从 $\sim 60 \text{ K}$ 开始降低, 这在之前的NMR实验中有被观测到, 但是仍不清楚其起源^[97,141]. 其次, 在图39(a)中作出了与轨道序参量 $\Delta_o(T)$ 严格成正比的晶格正交畸变度 $\delta(T)$ ^[142]. 显然, $\Delta^{77}K(T)$ 与 $\Delta^{57}K(T)$ 都不能与 $\delta(T)$ 标度到行为一致. 这表明 $\Delta \chi_s(T)$ 具有非平庸的起源. 进一步, 可以从 $\Delta^{57,77}K(T)$ 中分离出 $\Delta_o(T)$ 和 $\Delta \chi_s(T)$. 如图39(b)所示, 提取出的 $\Delta_o(T)$ 正比于 $\delta(T)$, 这是符合预期的. 与之形成鲜明对比的是 $\Delta \chi_s(T)$ 在温度刚降到 T_{nem} 以下时小到几乎可以忽略, 但在 $T^* \sim 75 \text{ K}$ 以下时开始线性地缓慢变大, 并在 $\sim 20 \text{ K}$ 以下时趋于一个较大的饱和值. 在 $\sim 10 \text{ K}$ 时, 可以粗略估计出 $\Delta \chi_s(T)/\chi_s(T) \sim 14\%$. 如此大的各向异性与一个简单的轨道驱动的向列序是不相符的^[143,144], 暗示了一个新奇的自旋-轨道交织的向列相.

其次通过自旋-晶格弛豫率的测量, 向列相中发生

的自旋空间各向异性也得到了进一步的证实. 一般而言, $1/T_1T$ (自旋-晶格弛豫率除以温度)可以度量低能自旋涨落的强度: $\frac{1}{T_1T} \sim \sum_q \gamma_n^2 |A_\perp(q)|^2 \frac{\chi''(q, \omega)}{\omega}$, 其中, $\chi''(q, \omega)$, $A_\perp(q)$ 分别是 q 依赖的动态自旋磁化率以及横向超精细耦合形式因子^[145]. 如图40(a)所示, 在 T_{nem} 温度以下, 每条劈裂的NMR谱线的 $1/T_1T$ 的数值都不一样, 表明单个晶畴的 $1/T_1T$ 具有明显的面内各向异性. 定义 $\Delta(1/T_1T) = (1/T_1T|_{H||a} - 1/T_1T|_{H||b}) / (1/T_1T|_{H||a} + 1/T_1T|_{H||b})$, 由图40(b)可看出, 对于 ^{57}Fe 原子核, 温度依赖的 $\Delta(1/T_1T)$ 仅在 T^* 之下才明显可见且大致和 $\Delta K_s(T)$ 行为一致. 这从动态磁化率的角度上支持了自旋空间的各向异性. 相反地, 对于 ^{77}Se 原子核, 由于 k 空间自旋涨落的各向异性与动态磁化率各向异性对 $\Delta(1/T_1T)$ 的贡献不是简单的叠加, 故 $\Delta(1/T_1T)$ 表现出一个非单调行为. 刚降到 T_{nem} 温度以下, 由于 k 空间自旋涨落各向异性总是伴随着轨道序出现, $\Delta(1/T_1T)$ 由 k 空间自旋涨落的各向异性主导并极快地上升, 与 $\Delta K_o(T)$ 的行为相似. 当降到 T^* 以下时, 自旋空间的各向异性开始起作用, 导致 ^{77}Se 的 $\Delta(1/T_1T)$ 略微下降. 总的来看, 上述自旋-晶格弛豫率的实验结果证实了动态自旋磁化率也存在各向异性, 进一步支持了FeSe向列相中非平庸的SOC效应.

综合来看, 这里的NMR结果表明了 $3d_{xy}$ 轨道在向列相中的显著作用, 同时暗示了FeSe中局域与巡游自旋自由度共存. 最后, 由于非平庸的SOC效应, 在向列

图40 (网络版彩图) (a) $H||a$ 时, ^{57}Fe 与 ^{77}Se 的自旋晶格弛豫率除以温度($1/T_1T$)随温度的变化. (b) 温度依赖的 $1/T_1T$ 的各向异性 $\Delta(1/T_1T) = (1/T_1T|_{H||a} - 1/T_1T|_{H||b}) / (1/T_1T|_{H||a} + 1/T_1T|_{H||b})$ ^[135]

Figure 40 (Color online) (a) Nuclear spin-lattice relaxation rate divided by T versus the temperature on the ^{57}Fe and ^{77}Se sites with $H||a$. (b) The temperature-dependent anisotropy in the $1/T_1T$ is defined as $\Delta(1/T_1T) = (1/T_1T|_{H||a} - 1/T_1T|_{H||b}) / (1/T_1T|_{H||a} + 1/T_1T|_{H||b})$ [135].

相中出现了不小的面内自旋磁化率的各向异性, 暗示了一个自旋轨道交织的向列相而非一个简单的自旋或轨道驱动的向列相. 这为理解FeSe中向列相的起源带来了曙光.

另外需要提到的是, 最近沈志勋课题组^[139]通过对退孪晶的块体FeSe进行细致的ARPES研究, 进一步揭示了FeSe中向列相所导致的电子结构变化. 其中具有 d_{xy} 轨道特征的能带可以藉由各向异性的跃变项而参与电子向列有序并发生相应的能带位移. 在 M_y 点, d_{xy} 轨道与 d_{xz} 轨道打开杂化能隙并导致能带翻转且伴随 M_y 点的电子型口袋的收缩. 这些都与电子向列序导致的动量与轨道依赖的能带移动的图像相符合. 结合在施加应变诱导出电子向列序的 BaFe_2As_2 中的ARPES研究^[140], 表明 BaFe_2As_2 与FeSe的电子向列序具有相同的动量依赖. 这暗示了铁基超导体中的电子向列序可能具有相同的微观起源.

4.2 电子型铁基超导体中的量子临界性

量子临界性是高温超导研究中的一个重要课题. 在高温超导相图中, 存在很多与超导共存的有序态, 如反铁磁序、电子向列序和电荷密度波序等. 而这些有序态的终结点往往处于超导相之下, 甚至有些会在最佳掺杂附近, 如果存在由此导致的量子临界点, 那么超导的产生很可能与它们相关^[146]. 此外, 在两类高温超导体中, 最佳掺杂附近都出现了线性电阻率, 这是一种偏离费米液体的行为, 被广泛认为与量子临界点的存在相关. 新型铁基超导体的发现为研究高温超导相图中的量子临界性提供了一个新的平台.

量子临界点实际上存在于零温, 但是由其引起的量子临界涨落会影响物质在有限温度的物理性质, 因此实验上可以研究量子临界点的性质. 以 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 为例, 之前已经系统地研究了其正常态的电输运, 得到了电子相图, 如图41所示^[147]. 其中图41(b)中用颜色表示了利用 $\rho = \rho_0 + AT^n$ 拟合面内电阻率后得到的拟合系数 n , 可以看到 n 在 $x=0.10$ 和 0.14 处出现了电阻率线性变化的行为. 同时图41(a)中展示了 ρ_0 和 A 随掺杂的变化, 可以看到在这两个掺杂点处均出现了极大值, 这些特征意味着在相图中可能存在2个量子临界点. 但是这种研究探测了处于正常态的量子临界性, 并没有考虑超导态对量子临界点的影响, 也不能真正证明超导态下是否存在量子临界点. 所以直接探测超导态内的

图41 (网络版彩图) (a) 剩余电阻 ρ_0 和系数 A 随Ni掺杂 x 的变化. (b) $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 的电子相图. 其中 T_N 和 θ 是由NMR测量得到. AF和SC表示的是反铁磁和超导相. 实现和虚线都是示意线. 在正常态区域的颜色代表指数电阻拟合公式 $\rho = \rho_0 + AT^n$ 中的 n . 淡黄色区域表示在 $x=0.10$ 和 $x=0.14$ 处电阻率随温度呈现线性依赖关系^[147].

Figure 41 (Color online) (a) The residual resistivity ρ_0 and the coefficient A as a function of Ni-doping content x . (b) The phase diagram of $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. The T_N and θ are obtained from NMR measurements. AF and SC denote the antiferromagnetically ordered and the superconducting states, respectively. The solid and dashed lines are the guides to the eyes. Colors in the normal state represent the evolution of the exponent n in the resistivity fitted by $\rho = \rho_0 + AT^n$. The light yellow region at $x=0.10$ and $x=0.14$ shows that the resistivity is T -linear ^[147].

量子临界涨落十分必要.

利用零温London穿透深度 $\lambda_L(0)$ 可以探测超导态内的量子临界涨落. 对于一个干净的铁基超导体, $\lambda_L(0)$ 与电子有效质量存在如下的关系:

$$\lambda_L^{-2}(0) = \mu_0 e^2 \sum_i \frac{n_i}{m_i^*}, \quad (17)$$

其中, μ_0 是真空磁导率, e 是电子电荷, 而 n_i 和 m_i^* 分别对应了第 i 个能带上的超导超流密度和电子有效质量. 其中超导超流密度 n 一般随着掺杂单调变化, 而电子有效质量 m^* 在量子临界点处会迅速增大, 因此可以通过测量零温London穿透深度 $\lambda_L(0)$ 来探索超导态下是否隐藏着量子临界点这个问题.

通过核磁共振手段可以测量London穿透深度 $\lambda_L(0)$. 当降低温度进入到超导态后, 由于磁通的产生, 会导致原子核感受到不均匀的磁场, 因此核磁共振谱会产生展宽, 当外加磁场远大于下临界磁场 B_{c1} 并远小于上临界磁场 B_{c2} 时, 由磁通引起的展宽 Δf 具体形式如下^[148]:

$$\Delta f = 0.0609 \gamma_n \frac{\phi_0}{\lambda_L^2}, \quad (18)$$

其中, $\phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} \text{ T m}^2$ 为超导磁通量子, γ_n 为原子核的旋磁比. 由于 Δf 往往很小, 所以这需要在很干净的样品中才能进行. 在前面介绍过, $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 体系非常干净, 所以十分适合这个问题的研究. 更为重要的是在这样一个体系中, 由于 ^{23}Na 原子核远离FeAs面, 因此不会受到面内不均匀电子态的影响, 核磁共振谱非常窄, 十分适合于测量London穿透深度.

图42(a)展示了不同掺杂的样品在正常态的 ^{23}Na 核磁共振峰, 其中测量温度都是在 $T=25 \text{ K}$ ^[149]. 由于 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 的 B_{c1} 小于 0.005 T , 而 B_{c2} 大于 44 T , 所以这里外加的磁场 $B_0=12 \text{ T}$ ^[150]. 在图42(a)中, 首先可以看到 ^{23}Na 核磁共振峰的确很窄, 说明样品质量很高, 而且随着掺杂增加, 并没有出现明显展宽, 说明相图中样品的质量都同样好. 同时还可以观察到 ^{23}Na 核磁共振峰随着掺杂增加, 单调地往高频移动, 这也表明了掺杂量 x 是准确的, 利用 ^{23}Na 核磁共振谱对样品质量和掺

图42 (网络版彩图) (a) $0.022 < x < 0.056$ 样品的 ^{23}Na 正常态的核磁共振峰($T=25 \text{ K}$, $B_0=12 \text{ T}$). (b) $x=0.032$ 样品核磁共振谱在 $B_0=12 \text{ T}$ 下随温度的演化^[149]

Figure 42 (Color online) (a) The ^{23}Na spectra for $0.022 < x < 0.056$ in the normal state ($T=25 \text{ K}$) at $B_0=12 \text{ T}$. (b) Typical temperature evolution of the ^{23}Na spectra for the $x=0.032$ sample at $B_0=12 \text{ T}$ ^[149].

杂量的确认是获得准确相图的基础. 图42(b)展示了 $x=0.032$ 样品核磁共振谱在 $B_0=12 \text{ T}$ 下随温度的演化. 在进入到超导态后, 核磁共振峰出现了明显的展宽. 同时对其他所有样品也进行了同样的实验, 如图43所示是几个典型样品的半高宽(FWHM)随温度的变化. 在 T_c 之下核磁共振谱都迅速展宽, 并在 $T \sim 0.3 T_c$ 附近出现饱和, 这说明在费米面的超导能隙完全打开, 与之

图43 (网络版彩图) 不同掺杂样品的 ^{23}Na 核磁共振峰的半高宽FWHM随温度的依赖关系((a)–(f)). 箭头表示的是在 $B_0=12 \text{ T}$ 下的 T_c ^[149]

Figure 43 (Color online) Temperature dependence of the full width at half maximum (FWHM) of the ^{23}Na -NMR spectra for various doping concentrations ((a)–(f)). The arrow indicates T_c at $B_0=12 \text{ T}$ ^[149].

图44 (网络版彩图) (a) $\lambda_L^2(0)$ 随掺杂 x 的变化. 对于掺杂 $x=0.027, 0.03$ 和 0.032 , 都测量了两块不同的样品. 其中红色的菱形和三角形表示由其他手段测量得到的数据[155,156]. 实线是示意线. (b) 通过研究得到的 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 相图. T_N 和 T_s 通过核磁共振谱得到. AF和SC分别表示反铁磁和超导区域. Ortho和Tetra分别表示相图中的正交相和四方相. θ 通过 $1/T_1T$ 的测量得到[149].

Figure 44 (Color online) (a) x dependence of the squared London penetration depth $\lambda_L^2(0)$. For $x=0.027, 0.03$, and 0.032 , two samples were measured. The red diamonds and triangle are from previous reports by other methods [155,156]. The curve is a guide to the eyes. (b) The obtained phase diagram of $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$. The T_N and T_s are obtained from the NMR spectra. AF and SC denote antiferromagnetic ordered and superconducting phase, respectively. Ortho and Tetra denote the orthorhombic and tetragonal crystal structure, respectively. The parameter θ is obtained from the $1/T_1T$ data [149].

前ARPES对超导能隙的测量结果相吻合[151,152].

另外, 如图42(b)所示, 核磁共振谱的峰形直到最低温一直保持了Lorentz线型. 两个Lorentz函数的卷积后依然是Lorentz函数, 卷积后的函数宽度是卷积前的两个Lorentz函数宽度的线性叠加, 所以进入超导态后的展宽量为 $\Delta f(T) = \text{FWHM}(T) - \text{FWHM}(T > T_c)$. 通过这个公式可以得到零温极限下的London穿透深度 $\lambda_L(0)$

图45 (网络版彩图)不同掺杂样品来自反铁磁涨落贡献的 $1/T_1$ 随温度的依赖关系[149].

Figure 45 (Color online) The T and x dependencies of $1/T_1$ due to antiferromagnetic spin fluctuations [149].

的平方随掺杂 x 的演化规律, 具体如图44(a)所示. 可以清楚地看到, London穿透深度 $\lambda_L^2(0)$ 随掺杂出现了两个峰, 两个峰的位置分别对应了 $x_{c1}=0.027$ 和 $x_{c2}=0.032$. 之前有理论认为, 如果出现超导和反铁磁序的微观相分离, 超导区域之间的弱关联会导致穿透深度突然增大[153]. 但是图42(a)中 ^{23}Na 核磁共振谱在 x_{c1} 和 x_{c2} 处均没有看到异常的展宽, 说明样品中并不存在局域的反铁磁序, 也就排除了这种可能. 因此, 造成 $\lambda_L^2(0)$ 出现非单调行为的唯一可能是电子有效质量 m^* 在 x_{c1} 和 x_{c2} 处迅速增大, 说明在超导态下存在两个量子临界点. 这与之前在 $\text{BaFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ 中所观察到的现象很类似, 但是在 $\text{BaFe}_2\text{As}_{2-x}\text{P}_x$ 中只观察到一个量子临界点[154], 可能是因为这个体系中 T_s 和 T_N 差别不大, 从而导致两个量子临界点无法被分辨.

接着可以利用自旋-晶格弛豫率来研究这两个量子临界点的类型. 具体地, 图45展示了不同样品由反铁磁贡献的 $1/T_1$ 随温度的变化. 可以看到对于 $x=0.027$ 样品, $1/T_1$ 随着温度几乎不变, 这是磁性量子临界点的典型行为, 意味着 $x_{c1}=0.027$ 是一个反铁磁量子临界点, 这也说明了远离 x_{c1} 的 x_{c2} 不可能与反铁磁相变相关. 通过观察图44(b)中的相图, 可以看到电子向列序的终结点刚好是在 x_{c2} 附近. 此外, 拉曼光谱的研究也指出 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 在超导态之上普遍存在着电子向列序涨落[157], 综合这些结果表明 x_{c2} 是一种新型的与电子向列

序相关的量子临界点, 这也是首次通过微观手段证明这种量子临界点存在于超导态中. 这样的一种量子临界点在同样是电子掺杂的 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 中被观察到^[109,147], 在 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 中也被强磁场电输运测量确认存在^[108], 这说明电子向列序量子临界点可能普遍存在于铁基超导相图中.

量子临界点与高温超导的关系一直是研究者们最关心的问题. 在图44(b)中, T_c 的最高处在 $x_{c1}=0.027$, 也就是反铁磁量子临界点上, 说明反铁磁涨落可能是影响超导的主要因素. 但是当Co掺杂增大到0.027后, T_c 并没有开始很快下降, 而是保持在20 K左右直到 $x>0.04$. 这意味着当反铁磁涨落在 $x>0.027$ 的区域变弱后, 电子向列序量子临界涨落帮助了超导配对. 电子向列序量子涨落对超导的帮助也在 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ($0.3<x<0.8$)中被观察到^[158], 在这个体系的第二个超导拱形的最佳掺杂处, 也发现了向列序量子临界点. 这些发现表明电子向列序量子临界涨落确实可以帮助超导的产生, 但是针对它的理论模型依然较少, 还需要进一步的研究.

4.3 赝能隙

在铜基超导体中, “赝能隙”现象是广泛存在于欠掺杂区域的一种超导特性^[159-161]. 众所周知, 在常规的BCS超导体中, 电子的配对与长程相位相干是同时发生的. 而在欠掺杂铜氧化物超导体中, 由于超流密度比较稀薄, 电子关联作用强, 电子的配对通常会先于相位相干发生, 即在超导临界温度以上已经存在明显的超导涨落行为. 同时, 考虑到铜氧化物中 CuO_2 平面具有准二维特性, 超导序参量的相位涨落在超导临界温度方面发挥了决定性作用. 鉴于此, 在与铜基超导

体有着相似的层状晶体结构、磁性结构和电子态相图的铁基超导体中, 是否也存在这种赝能隙现象成为高温超导体研究的一个热点. 但到目前为止, 这个问题一直没有得到很好的回答. 在之前的报道中, 不同的实验小组曾在 FeSe , CsFe_2As_2 , $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 以及 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 中发现过微弱的超导涨落迹象^[162-164], 但由于缺乏确凿的实验证据, 关于这一问题的争议始终没有达成共识.

最近, 陈仙辉课题组^[165]通过电化学插层的手段, 在 FeSe 单晶样品中进行了有机大分子的插层, 获得了一系列二维性较强的新型超导材料. 其中通过有机离子 CTA^+ 和 TBA^+ 的插入, FeSe 层的层间距由原来的5.5 Å增大到约15 Å, 二维特性显著增强, 如图46所示. 同时, 伴随着有机离子插入所带来的电荷转移, 可以在 FeSe 层内的电荷掺杂, 为提高超导转变温度创造了条件. 实验上通过电阻测量(图47(a))和迈斯纳效应(图47(b))确实观测到在 $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 样品中超导转变温度达到43 K左右^[166]. 同时STM测量结果表明其具有16 meV大小的超导能隙(图47(c)和(d)). 综合来看, 这一类材料体系具有较高的超导转变温度, 显著的二维特性以及较大的超导能隙, 为铁基超导体中赝能隙现象的实验研究提供了一个理想的平台.

同时, 核磁共振作为一种直接测量电子自旋磁化率的局域测量手段, 能为“赝能隙”的存在提供有力的实验证据. 具体地, 奈特位移(K)和自旋-晶格弛豫率($1/T_1$)可以分别反映出静态和动态的自旋磁化率. 当超导电子形成自旋单态配对时, 由于自旋磁化率的下降, 会在自旋激发谱中打开一个能隙. 即便在强烈的超导相位涨落存在的情况下, 由于局域电子自旋配对所导致的自旋磁化率的下降依然可以被观察到^[167]. 鉴于此, 对 $(\text{CTA})_x\text{FeSe}$ 单晶和由高丰度的 ^{77}Se 同位素合成

图46 (网络版彩图) (a) FeSe 的晶体结构. 由具有反氧化铅结构的 Se-Fe-Se 层堆垛而来, 层间距约为5.5 Å. (b) $(\text{CTA})_x\text{FeSe}$ 的晶体结构. (c) $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 的晶体结构^[165,166]

Figure 46 (Color online) (a) Crystal structure of FeSe , consisting of anti-PbO type Se-Fe-Se layers. The distance between adjacent FeSe layers is about 5.5 Å. (b) Crystal structure of $(\text{CTA})_x\text{FeSe}$. (c) Crystal structure of $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ [165,166].

图47 (网络版彩图) (a) $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 在不同面外磁场下(沿 c 轴)的电阻-温度曲线. 随磁场增强, 材料的超导转变呈现扇形展宽, 表明材料具有明显的二维特性. (b) $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 的低场磁化率各向异性. (c) $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 原子级平整的STM图像. (d) 通过STM测得在5 K, $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 具有约为16 meV的超导能隙^[166]

Figure 47 (Color online) (a) Temperature dependence of in-plane resistance under different magnetic fields applied along c axis. The fan-shaped broadening of resistive transition under magnetic fields indicates a strong 2D characteristic. (b) Temperature dependence of anisotropic magnetic susceptibility measured in field-cooling and zero-field-cooling modes. (c) Atomically flat STM image for $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$. (d) Tunneling spectrum taken on a cleaved surface of $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ at 5 K reveals the appearance of a significant superconducting gap, which is up to 16 meV [166].

的 $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 单晶分别进行了奈特位移和自旋-晶格弛豫率的测量. 考虑到在两种样品中 K 和 $1/T_1$ 随温度变化呈现出非常相似的行为, 下面将以 $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 中的测量结果作为主要介绍对象.

首先, 如图48所示, 通过核磁共振手段在 $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 中探测到了43 K的超导转变温度, 这与前面的输运结果一致. 其次, 在正常态, 面内和 c 方向的 K 和 $1/T_1$ 几乎分别都是各向同性的, 只在大小上有些微的差别; 同时, 面内和 c 方向的 K 和 $1/T_1$ 随温度的降低均呈现出持续下降的趋势. 具体来看, 从300 K到100 K奈特位移降低了40%左右, 这么大幅度的减少很难用态密度的丢失来解释, 可能更倾向于从温度依赖的费米面的角度来理解. 进一步对比发现, 类似的正常态行为在 $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ 和欠掺杂的 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 中也有观测到过^[168,169], 认为可能是由费米面嵌套引起的反铁磁关联

所致或者是一种伴随很高特征温度的自旋能隙的行为. 需要注意的一点是, 这种很高温度的自旋能隙行为只发生在自旋自由度上, 没有涉及电荷自由度, 与前面提到的在欠掺杂铜氧化物中观测到的与超导涨落相关的能隙现象是不同的.

随着温度的进一步降低, 在略高于零电阻温度($T_{c0}=43$ K), $T\sim 60$ K附近, K 和 $1/T_1$ 已经开始偏离各自高温区的行为, 呈现出另一种不同的下降趋势. 这一点从 K 和 $1/T_1$ 的微分曲线上可以更加清晰地反映出来(图49(a)和(b)). 类比欠掺杂的铜氧化物, 这种在略高于超导转变温度发生的自旋磁化率的明显下降, 表明在这一温度与超导相关的自旋能隙已经打开, 电子预配对行为发生. 进一步根据变场测量, 发现这一行为并不存在对磁场方向和磁场强度的依赖, 具体如图50所示. 这表明在 $T\sim 60$ K附近发生的电子预配对行为十分

图48 (网络版彩图) (TBA)_xFeSe面内和面外奈特位移(K) (a)和自旋晶格弛豫率除以温度($1/T_1T$) (b)随温度的变化^[166]

Figure 48 (Color online) Temperature dependent Knight shift (K) (a) and spin lattice relaxation rate divided by T ($1/T_1T$) (b) for (TBA)_xFeSe, respectively [166].

图49 (网络版彩图) (a) (TBA)_xFeSe的 K (上部分)及其一阶微分(下部分)随温度的变化关系. (b) (TBA)_xFeSe的 $1/T_1T$ (上部分)及其一阶微分(下部分)随温度的变化关系^[166]

Figure 49 (Color online) (a) Temperature dependence of Knight shift (upper panel) and its first derivative (lower panel). (b) Temperature dependence of the spin-lattice relaxation rate divided by temperature $1/T_1T$ (upper panel) and its first derivative (lower panel) [166].

显著, 不受磁场压制. 基于此, 这里将 $T \sim 60$ K定义为(TBA)_xFeSe样品的电子预配对温度 T_p .

在之前铜基超导体的研究中, 磁扭矩常被用来进行小信号高精度的磁性测量分析, 在超导涨落的测量中发挥了重要作用^[160,170]. 除了磁性测量外, 能斯特效应也是一种对超导涨落非常敏感的测量手段. 为了进一步明确核磁共振手段测到的赝能隙行为的本质, 对样品的抗磁性和能斯特效应也进行了测量. 如图51所示, 首先从高场磁化率可以看出, 磁场沿面内和面外具有不同的抗磁响应, 这与在铜基超导体La_{1.875}Ba_{0.125}CuO₄中看到的二维超导涨落行为是相似

的^[171]. 其次, 从能斯特效应的测量中, 观察到在 T_{c0} 以上存在明显的与超导涨落相关的磁通涡旋激发. 这些结果均与核磁共振的实验结果相互自洽, 进一步支持了前面所提出的电子预配对的物理图像.

另外, 在前面磁性和面内电阻率的测量中, (TBA)_xFeSe的二维特性已经得到初步显现. 进一步, 通过样品电阻率的各向异性(图52(a)和(b))和 I - V 特性曲线(图52(c)-(e))的测量, (TBA)_xFeSe的二维特性更为显著地表现出来. 具体地, (TBA)_xFeSe的电阻率各向异性值相较于FeSe母体增大了约5个数量级, 实现了从三维到二维的转变. 同时, I - V 特性曲线的测量也进一步

图50 (网络版彩图) $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 在磁场大小为6 (蓝色)和12 T (红色), 方向分别沿面内和面外时的奈特位移 K 和 $1/T_1T$. (a) 奈特位移 K , 上图为方向沿面内, 下图为沿面外; (b) $1/T_1T$, 上图方向沿面内, 下图方向沿面外^[166]

Figure 50 (Color online) The Knight shift K (a) and spin-lattice relaxation rate divided by temperature $1/T_1T$ (b) as a function of temperature, measured at ~ 6 (blue) and 12 T (red) in ab (upper panel) and c (lower panel) orientations, respectively ^[166].

证明 $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 是一种类二维或者类BKT的具有显著二维特性的新型层状超导材料^[172–174].

基于这些不同的测量手段, 可以认为 $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 在 $T_p \sim 60$ K附近开始进入由于超导预配对所导致的赝能隙区间. 这与在铜基超导体中普遍存在的与超导涨落密切相关的“赝能隙”现象有异曲同工之妙. 类似的低温核磁实验结果在 $(\text{CTA})_x\text{FeSe}$ 样品中也有观测到, 如图53所示. 这进一步表明“赝能隙”现象在这一类具有明显二维特性的铁硒基高温超导体中是本征存在的. 这对于高温超导机理的深入理解和进一步探索将起到重要的推动作用.

4.4 重空穴掺杂铁基超导体中的强关联效应

随着铁基超导体中赝能隙、向列相、条纹相等新奇电子有序态的出现, 表明在铁基超导体中由洪特耦合 J_H 效应所引起的电子关联起着不可忽视的作用^[113–115]. 理论上, 通过调控参数(U , E_k , J_H)的大小, 可以改变系

统的电子关联强度, 从而进入不同的量子物态^[117,175,176]. 特别地, 在库仑作用达到某一临界值 U_c , 系统会进入强关联的莫特绝缘相. 而在中间的过渡态, 体系会呈现出轨道选择的莫特相. 进一步, 在轨道简并的假定下, 对于不同的电子填充情况, 由于 J 的不同作用, 进入莫特绝缘相所需要的 U_c 值不尽相同. 其中, 在半满填充的情况下, 由于 J 的减弱作用, U_c 最小. 考虑到铁基超导体中具有5个3d轨道, 理论上在半满填充的 $3d^5$ 组态, 最有可能出现莫特绝缘相. 基于此, 有研究者在铁基超导体中提出掺杂的莫特物理图像^[177], 即将母体的 $3d^6$ 组态视为源自理想的莫特绝缘相($3d^5$ 组态)的电子掺杂, 进一步将铁基超导体与铜基超导体密切相关起来, 如图54所示^[178].

实验上, 通常会通过化学掺杂的手段改变轨道电子的填充数, 进而调控体系的关联强度. 典型地, 在Ba122体系, 通过空穴掺杂, 会增大体系的电子关联强度; 而随着电子掺杂, 关联强度会逐渐减弱^[179–182]. 这

图51 (网络版彩图) (a) $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 高场磁化率的场冷曲线. 磁场大小为 7 T, 方向分别沿单晶面内(绿色)和面外(橙色). (b) 13.5 T 面外磁场下 $(\text{TBA})_x\text{FeSe}$ 的能斯特效应. 可以看到在 T_{c0} 以上有明显的能斯特信号^[166]

Figure 51 (Color online) (a) The high-field magnetic susceptibility χ_{ab} and χ_c measured in field-cooling mode with the magnetic field of 7 T applied in plane (green) and out of plane (orange), respectively. (b) Temperature dependence of Nernst effect under a magnetic field of 13.5 T applied along c axis. A vortex-related Nernst signal is observed well above T_{c0} [166].

与理论的计算结果也是一致的, 如图55所示. 特别地, 在重空穴掺杂的铁基超导体 AFe_2As_2 ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 中, 通过比热、量子振荡、ARPES等测量, 可以得到电子有效质量相对于母体 BaFe_2As_2 , 显著增大^[182–184]. 同时通过磁化率测量, 观测到在转变温度 T^* 存在非相干-相干态的电子渡越行为^[123]. 另外, 通过ARPES实验分析, 判断出 $3d_{xy}$ 轨道具有明显的局域特性, 而其他的 $3d$ 轨道则具有明显的巡游特性^[184]. 在核磁共振实验方面, 发现在 KFe_2As_2 中存在强烈低能自旋涨落现象^[185], 并且在高压下观察到可能的电荷序驱动的向列有序现象^[186]. 这些结果, 都表明在 AFe_2As_2 中存在着强关联物理, 以及可能存在的轨道选择的莫特物理图像.

鉴于此, 为了进一步研究铁基超导体中存在的强关联特性以及探究掺杂的莫特物理图像是否真正能够在122铁基材料中适用, 这里选取了重空穴掺杂的铁砷类超导体 AFe_2As_2 ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 和具有相似晶格结构

的 YFe_2Ge_2 作为相关问题的讨论对象.

首先在重空穴掺杂的铁基超导体 AFe_2As_2 ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 中对 ^{75}As 核进行了NMR探测, 证实在 AFe_2As_2 中存在与重费米子超导体(f -电子体系)相似的近藤晶格图像(Kondo Lattice Scenario)^[187]. 即在特征温度以下 ($T < T^*$), 在电阻率和奈特位移上都观测到了非相干-相干态的渡越行为, 同时奈特位移异常和自旋晶格弛豫率都满足标度律行为, 表明 AFe_2As_2 可以作为第一类 d -电子体系的重费米子超导材料, 存在很强的电子关联.

如图56所示, 在 $T > T^*$ 的高温区, 奈特位移(K)随温度的变化很好地符合居里-外斯行为, 表明在高温区局域磁矩行为占主导地位. 在 T^* 附近 (T^* 在 $\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 中依次减小), 奈特位移偏离居里-外斯行为, 表现出非相干-相干的渡越行为, 并与电阻率上观测到的渡越行为一致. 这些现象表明在重空穴掺杂的 AFe_2As_2 中可能适用近藤晶格图像^[188]. 同时, 如图57(a)所示, 在特征温度 T^* 以下, 奈特位移与块体磁化率的线性依赖行为出现偏离, 此现象被定义为奈特位移异常(Knight Shift Anomaly), 用 K_a 表示. 类比重费米子超导材料中的二流体模型: $\chi = f(T)\chi_{\text{KL}} + (1 - f(T))\chi_{\text{SL}}$ (其中 KL 表示具有巡游特性的近藤流体, SL 表示具有局域特性的自旋流体, $f(T)$ 表示 KL 分量的序参量)^[189], 这里认为奈特位移异常主要来自于巡游的近藤流体的贡献. 并定义 $K_a = K - K_{\text{orb}} - B\chi = (A - B)f(T)\chi_{\text{KL}}$, 其中 $K = K_{\text{spin}} + K_{\text{orb}} = A f(T)\chi_{\text{KL}} + B(1 - f(T))\chi_{\text{SL}} + K_{\text{orb}}$ 代表测量得到的总奈特位移, K_{orb} 表示不随温度变化的轨道磁化率贡献的奈特位移, K_{spin} 表示自旋磁化率贡献的奈特位移, A 表示直接的精细耦合张量, B 表示传递的精细耦合张量. 由图57(b)可以看出在 $\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ 样品中 K_a 很好地符合标度律行为, 且在 $T < T_0$ 时 K_a 趋于饱和. 类比重费米子材料, 此时巡游的 KL 分量已完全占据主导地位, 而局域的 SL 分量消失, 这与之之前在电阻率上观测到的低温呈现出的费米液体行为是一致的^[123].

另外如图57(c)和(d)所示, 在 $T > T^*$ 时, 自旋晶格弛豫率 $1/T_1$ (探测低能的磁涨落) 随温度不变, 表明局域磁矩的主导地位, 而在 $T < T^*$ 时, 自旋晶格弛豫率呈明显的幂律行为 $1/T_1 \sim T^{0.75}$, 且表现出与 K_a 一样的标度行为. 这些都进一步表明 AFe_2As_2 中可能适用近藤晶格图像. 进一步类比重费米子超导材料, $1/T_1$ 呈现的幂律行为可能与某种具体的量子临界点有关^[190,191]. 同时, 结合最

图52 (网络版彩图) (a) $(TBA)_xFeSe$ 的面外、面内电阻率随温度的变化关系. (b) $FeSe$ 与 $(TBA)_xFeSe$ 的各向异性值的对比. (c) T_c 附近不同温度下 $(TBA)_xFeSe$ 的 I - V 特性曲线. 数字代表相应曲线的测量温度, 两条黑色的长直线分别对应 $V \sim I$ 和 $V \sim I^3$. (d) $(TBA)_xFeSe$ 的 I - V 特性 $V \sim I^\alpha$ 幂次律的统计分析, 其中 $V \sim I^3$ 所对应的温度定义为 $T_{BKT} \sim 44$ K. (e) $(TBA)_xFeSe$ 超导转变温度附近电阻率的Halperin-Nelson标度^[166]

Figure 52 (Color online) (a) Temperature dependence of in-plane and out-of-plane resistivity of $(TBA)_xFeSe$. (b) The anisotropy of resistivity (ρ_c/ρ_{ab}) for $(TBA)_xFeSe$ and pristine $FeSe$. (c) I - V curves at various temperatures near T_c , plotted in a logarithmic scale. The numbers provide the measured temperature for each curve. The two long black lines correspond to $V \sim I$ and $V \sim I^3$ behavior, respectively. (d) Temperature dependence of the power law exponent α as deduced from the fits shown in (c). The temperature for $V \sim I^3$ is defined as $T_{BKT} \sim 44$ K. (e) R - T dependence for $(TBA)_xFeSe$ plotted in $[d\ln(R)/dT]^{-2/3}$ scale near T_c ^[166].

近的ARPES结果和理论计算, d_{xy} 轨道可能对高温的局域磁矩行为有着主要的贡献^[184,192].

总的来看, 重空穴掺杂的 AFe_2As_2 中同时存在局域与巡游两种电子态, 二者之间的相互作用会导致在某一特征温度出现非相干-相干态的渡越行为. 这对于进一步理解非传统超导体的物理机制具有重要意义.

进一步, 通过位置分辨的NMR探测, 对重空穴掺杂的 $CsFe_2As_2$ 中 ^{133}Cs 原子核和 ^{75}As 原子核分别进行了奈特位移和自旋晶格弛豫率的测量, 并首次在铁基超导体中观测到单一自旋流体模型的失效^[10,193]. 这与前

面在 AFe_2As_2 ($A=K, Rb, Cs$)中观测到的局域与巡游电子共存的现象是一致的. 同时, 通过对比分析并结合相关的理论计算, 可以具体得出: 在 $CsFe_2As_2$ 超导体中, $3d_{xy}$ 轨道表现出明显的局域磁矩行为, 而其他 $3d$ 轨道则表现出明显的巡游特性. 这一结论与轨道选择的莫特物理图像是相符的, 表明这类重空穴掺杂的铁基超导体($3d^{5.5}$ 组态)很可能处于所谓的轨道选择的莫特相.

具体地, 对于铁基这种多轨道系统, 奈特位移通常可以表示为不同轨道上自旋磁化率的组合形式:

图53 (网络版彩图) (a) 不同外加磁场下 $(\text{CTA})_3\text{FeSe}$ 样品核磁共振线圈的调谐频率随温度的变化. (b) 12 T外加磁场下 $1/T_1T$ 随温度的变化关系. (c) 12 T外加磁场下 K 随温度的变化关系^[166]

Figure 53 (Color online) (a) Tuning frequency of the NMR coil under different external magnetic fields for $(\text{CTA})_3\text{FeSe}$. (b) The spin-lattice relaxation rate divided by temperature $1/T_1T$ as a function of temperature under an external magnetic field $H_{\text{ext}}=12$ T applied in different orientations. (c) The Knight shift K as a function of temperature under an external magnetic field $H_{\text{ext}}=12$ T applied in different orientations [166].

图54 (网络版彩图)铁基超导体和铜基超导体可能存在的统一相图. 这里给出了 BaFe_2As_2 体系随轨道掺杂变化的实验相图(具体参考文献[178]). 特别地, 类比铜基超导体, 可以将母体 BaFe_2As_2 ($3d^6$ 组态)看作是源自理想的莫特绝缘相($3d^5$ 组态)的电子掺杂, 平均每个轨道上0.2个电子填充. 在中间的过渡区域, 强关联的莫特选择相可能被观测到; 而在更高的电子掺杂区域(分别对应铁基超导体中的电子掺杂区和铜基超导体中的过电子掺杂区), 具有适中的电子关联性的费米液体态将会出现^[177]

Figure 54 (Color online) Possible unified phase diagram for pnictides and cuprates. Here, the experimental phase diagram for doped BaFe_2As_2 (from ref. [178]) has been plotted as a function of the average orbital doping. Specially, the pristine BaFe_2As_2 ($3d^6$ configuration) could be regarded as the electron-doped sample with 0.2 doping per orbital away from the half-filled Mott insulator ($3d^5$ configuration), as in cuprates. In between, a strongly correlated Mott selective phase would be observed, while at higher orbital dopings (corresponding, respectively, to the electron doped region in pnictides and the overdoped region in cuprates), a moderately correlated Fermi liquid would emerge [177].

$K_{\text{spin}}(T) = \sum_{\sigma} A_{\sigma} \chi_{\sigma}$, ($\sigma=xy, xz, yz, z^2, x^2+y^2$), 其中 A_{σ} 表示轨道依赖的超精细耦合张量, χ_{σ} 表示轨道依赖的自旋磁化率^[194]. 如图58(a)所示, 根据Cs, Fe, As原子的相对

位置以及不同3d轨道沿 c 方向的空间分布, ^{133}Cs 的奈特位移主要来自 d_{xz} , d_{yz} , d_{z^2} 轨道的贡献, 而 ^{75}As 的奈特位移则来自全部3d轨道的贡献. 另外从图58(b)可以看出, 样品中心峰的线宽很窄, 表明样品取向很好, 单晶质量高, 这为接下来核磁共振的奈特位移和自旋-晶格弛豫率的测量提供了很好的平台. 如图59所示, 在 $T>T^*$ 时, ^{133}K 和 ^{75}K 以及 $^{133}1/T_1$ 和 $^{75}1/T_1$ 分别表现出明显不同的温度依赖行为, 表明在 CsFe_2As_2 中单一自旋流体模型失效; 而在 $T<T^*$, 均呈现出相似的下陷趋势, 表明单一流体模型又重新适用.

结合前面在 AFe_2As_2 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)中的讨论, 具体来讲: 在特征温度之上 ^{75}K 表现出明显的局域磁矩行为, 在 T^* 附近出现非相干-相干态的渡越行为; 而 ^{133}K 在整个温区随温度的下降而减小. 同样地, 自旋晶格弛豫率 $^{133}1/T_1$ 也没有表现出与 $^{75}1/T_1$ 相似的渡越行为. 考虑到在Cs位和As位对奈特位移有贡献的自旋磁化率来自不同的轨道, 可以认为在As位贡献局域磁矩的应该主要是 d_{xy} , $d_{x^2+y^2}$ 轨道.

进一步, 结合理论计算和ARPES的结果, d_{xy} 轨道具有更为显著的质量重整效应, 更加局域性^[192], 应该对As位上观测到的渡越行为负主要责任. 当然, 其他巡游轨道的磁化率对奈特位移和自旋晶格弛豫率的贡献也是不可忽略的. 在高温, 这种局域与巡游轨道共存的现象与理论提出的轨道选择的莫特物理一致, 即不同轨道会表现出不同的电子关联性, 主要取决于距离理想的莫特绝缘相($3d^5$ 组态)的距离^[177]. 在这样一种图像下, 单一的自旋流体模型自然失效; 在低温, 局域的

图55 (网络版彩图) (a) 不同实验手段在掺杂的BaFe₂As₂系列样品中测到的有效质量的增强。随着填充电子数的减少, 关联性越来越强。 (b) 局域密度近似+斯拉夫自旋平均场理论计算得到的具有轨道分辨的有效质量。实线表示在掺杂的BaFe₂As₂样品中的计算结果, 方块表示在KFe₂As₂中的计算结果^[177]。

Figure 55 (Color online) (a) Experimental mass enhancements in doped BaFe₂As₂ assessed by different techniques. Correlations increase monotonically as the filling is reduced. (b) Orbital resolved mass enhancement calculated within local-density approximation (LDA)+slave-spin mean-field theory for doped BaFe₂As₂ (lines) and for KFe₂As₂ (squares) [177].

3d_{xy}轨道通过可能的近藤耦合作用, 被其他具有巡游特性的轨道所屏蔽^[195,196], 从而进入相干态(图60), 此时单一的自旋流体模型重新适用。

另外, 在重空穴掺杂的YFe₂Ge₂中(具有与AFe₂As₂相似的晶体结构), 通过NMR测量, 在⁸⁹Y位的奈特位移和体磁化率上同样探测到了非相干-相干态的渡越行为, 如图61所示^[197]。进一步给出奈特位移随磁化率的演化, 发现在转变温度 T^* , 二者偏离线性行为, 同样存在奈特位移异常现象, 如图62所示。根据前面关于AFe₂As₂中核磁共振实验结果的讨论, 奈特位移异常表明在YFe₂Ge₂中同样存在电子渡越行为, 同时伴随着多个自旋自由度的出现。具体来讲, 就是在YFe₂Ge₂中局域与巡游轨道是共存的, 同样符合轨道选择的莫

图56 (网络版彩图) KFe₂As₂样品(a), RbFe₂As₂样品(b), CsFe₂As₂样品(c)中⁷⁵As中心峰奈特位移和电阻率随温度的变化, 在 T^* 可以观测到明显的渡越行为^[187]。

Figure 56 (Color online) The temperature-dependent Knight shift of the central peak and resistivity for AFe₂As₂ (A=K (a), Rb (b), Cs (c)) respectively. Below T^* , evident incoherent-coherent crossover behavior has been observed [187].

图57 (网络版彩图) (a) AFe₂As₂的K-χ图像(A=K, Rb, Cs). (b) 奈特位移异常(K_a)的标度行为. (c) AFe₂As₂的自旋晶格弛豫率(1/T₁)随温度的变化. (d) AFe₂As₂中自旋晶格弛豫率(1/T₁)的标度行为^[187]。

Figure 57 (Color online) (a) K-χ plot for AFe₂As₂ (A=K, Rb, Cs). (b) Scaling behavior for the anomalous Knight shift (K_a). (c) Temperature-dependent 1/T₁ for AFe₂As₂ family. (d) Scaling behavior for temperature-dependent 1/T₁ in AFe₂As₂ [187].

特物理图像; 同时也表明洪特耦合作用在这种重空穴掺杂的超导材料中起着重要的作用。

总体来看, 这些实验结果均表明在重空穴掺杂的铁基超导体中普遍存在强的电子关联, 具有多个自旋自由度, 同时符合轨道选择的莫特物理图像。这对于更深入理解铁基超导体中的超导配对机制具有重要意义。进一步, 在前面这些实验研究的背景下, 很自然地

图58 (网络版彩图) (a) 沿着Fe-Fe方向展示的 CsFe_2As_2 的晶体结构. (b), (c) 在2 K测得的 ^{133}Cs 和 ^{75}As 位的NMR谱图, 包括中心峰和卫星峰^[193]

Figure 58 (Color online) (a) The crystalline structure of CsFe_2As_2 is shown in the side view along Fe-Fe direction. (b), (c) The full spectrum at 2 K for ^{133}Cs nuclei and for ^{75}As nuclei, respectively, including the central and satellite peaks ^[193].

图59 (网络版彩图) CsFe_2As_2 样品中 ^{133}Cs 和 ^{75}As 的奈特位移(a)及自旋晶格弛豫率(b)随温度的变化^[193]

Figure 59 (Color online) Temperature-dependent Knight shift (a) and spin lattice relaxation rate (b) for both ^{75}As and ^{133}Cs nuclei, respectively ^[193].

图60 (网络版彩图) (a) 铁基超导体在库仑相互作用 U 和洪特耦合 J_H 调控下参数空间上的相图. (b) 重空穴掺杂的铁基超导体中观测到的非相干-相干态的渡越行为所对应的微观图像^[193]

Figure 60 (Color online) (a) Schematic phase diagram of Fe-based superconductors tuned by on-site Coulomb repulsion U and Hund's coupling J_H . (b) Illustration of microscopic picture for the incoherent-to-coherent crossover ^[193].

会想要探究在重空穴掺杂的铁基超导体 AFe_2As_2 ($3d^{5.5}$ 组态)中, 随着进一步的空穴掺杂, 理论上会更靠近理想的莫特绝缘相($3d^5$ 组态), 在这样的情况下, 有可能会在 Ba122 体系中探测到一些关于莫特绝缘相的迹象吗? 这对于进一步验证掺杂的莫特物理图像在铁基超导体中是否是普适的具有重要的参考价值. 因此这也是核磁共振手段下一步准备进行探究的一个重要课题.

5 展望

近年来, 强磁场下的核磁共振实验在铜基高温超导体中不断有新的进展, 揭示了许多电子有序态(包括电荷序和自旋序)与超导态相互竞争又相互共存的性质, 这些实验结果将会促进人们对高温超导配对机制以及一些反常物理性质(如赭能隙)的理解. 目前, 上述

图61 (网络版彩图) YFe_2Ge_2 中 ^{89}Y 位沿着面内(ab 方向)和 c 方向的奈特位移(a)和体态磁化率(b)随温度的变化^[197].

Figure 61 (Color online) Temperature-dependent Knight shift of ^{89}Y (a) and bulk magnetic susceptibility (b) in YFe_2Ge_2 with the field parallel to the ab plane and c axis, respectively ^[197].

图62 (网络版彩图) YFe_2Ge_2 相应的 K_a - χ_a 图像^[197]

Figure 62 (Color online) K_a - χ_a plot for YFe_2Ge_2 ^[197].

大多数核磁共振实验的新进展都集中在欠掺杂区域的铜基高温超导体, 那么在过掺杂区域是否也会有类似的新发现? 这非常值得在后续工作中去尝试. 另一方面, 最近的核磁共振实验在铁基高温超导体的机理研究中也取得了许多重要的进展, 包括电子向列相、量子临界、赭能隙以及其他强关联物理效应. 这些结果

表明铁基高温超导体与铜基高温超导体具有非常多的相似性, 因此两者的超导机理也可能是相类似的. 因此, 借鉴铜基高温超导体的研究经验, 强磁场下的核磁共振实验探索有可能同样会揭示一些与超导相互竞争的其他电子有序态, 从而帮助我们理解铁基高温超

导体中的配对机理. 目前, 随着中国科学院强磁场中心实验平台的建成, 国内已经具备了开展强磁场下核磁共振实验的能力; 另外, 未来在怀柔建设的综合极端条件装置也将助力强磁场下的核磁共振研究, 相信中国科学家将会在这一领域发挥更大的作用.

致谢 感谢陈仙辉教授、郑国庆教授和Marc-Henri Julien教授对本文所涉及的相关工作的大力支持; 感谢李顺姣、郑立玄、李建、康宝蕾在本文撰写过程中对作者的帮助.

参考文献

- 1 Abragam A. The Principles of Nuclear Magnetism. Oxford: Oxford University Press, 1961
- 2 Zheng L X, Li J, Wu T. High-magnetic-field induced charge order in high- T_c cuprate superconductors. *Chin Phys B*, 2019, 28: 117402
- 3 Luhman D R, Pan W, Tsui D C, et al. Observation of a fractional quantum Hall state at $\nu=1/4$ in a wide GaAs quantum well. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 266804
- 4 Awaji S, Oguro I H, Watanabe I K, et al. Achievement of 24.6 T by cryogen-free superconducting magnet at Sendai HFLSM. In: IEEE/CSC & ESAS Superconductivity News Forum. Sendai, July 2016
- 5 Li Z, Zheng G. Nuclear magnetic resonance measurement station in SECUF using hybrid superconducting magnets. *Chin Phys B*, 2018, 27: 077404
- 6 Kozlov M B, Haase J, Baumann C, et al. 56 T ^1H NMR at 2.4 GHz in a pulsed high-field magnet. *Solid State Nucl Magn Reson*, 2005, 28: 64–67
- 7 Zheng G, Katayama K, Nishiyama M, et al. Spin-echo NMR in pulsed high magnetic fields up to 48 T. *J Phys Soc Jpn*, 2009, 78: 095001
- 8 Orlova A, Green E L, Law J M, et al. Nuclear magnetic resonance signature of the spin-nematic phase in LiCuVO_4 at high magnetic fields. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 247201
- 9 Tokunaga Y, Orlova A, Bruyant N, et al. High-field phase diagram of the heavy-fermion metal CeIn_3 : Pulsed-field NMR study on single crystals up to 56 T. *Phys Rev B*, 2019, 99: 085142
- 10 Lee P A, Nagaosa N, Wen X G. Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Rev Mod Phys*, 2006, 78: 17–85
- 11 Emery V J, Kivelson S A, Tranquada J M. Stripe phases in high-temperature superconductors. *Proc Natl Acad Sci*, 1999, 96: 8814–8817
- 12 Kivelson S A, Aeppli G, Emery V J. Thermodynamics of the interplay between magnetism and high-temperature superconductivity. *Proc Natl Acad Sci*, 2001, 98: 11903–11907
- 13 Zaanen J. Stripes defeat the Fermi liquid. *Nature*, 2000, 404: 714–715
- 14 Sachdev S. Quantum criticality: Competing ground states in low dimensions. *Science*, 2000, 288: 475–480
- 15 Chakravarty S, Laughlin R B, Morr D K, et al. Hidden order in the cuprates. *Phys Rev B*, 2001, 63: 094503
- 16 Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, et al. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature*, 2015, 518: 179–186
- 17 Ando Y, Segawa K, Komiya S, et al. Electrical resistivity anisotropy from self-organized one dimensionality in high-temperature superconductors. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 137005
- 18 Lawler M J, Fujita K, Lee J, et al. Intra-unit-cell electronic nematicity of the high- T_c copper-oxide pseudogap states. *Nature*, 2010, 466: 347–351
- 19 Parker C V, Aynajian P, da Silva Neto E H, et al. Fluctuating stripes at the onset of the pseudogap in the high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$. *Nature*, 2010, 468: 677–680
- 20 Hinkov V, Haug D, Fauqué B, et al. Electronic liquid crystal state in the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.45}$. *Science*, 2008, 319: 597–600
- 21 Daou R, Chang J, Leboeuf D, et al. Broken rotational symmetry in the pseudogap phase of a high- T_c superconductor. *Nature*, 2010, 463: 519–522

- 22 LeBoeuf D, Doiron-Leyraud N, Levallois J, et al. Electron pockets in the Fermi surface of hole-doped high- T_c superconductors. *Nature*, 2007, 450: 533–536
- 23 LeBoeuf D, Doiron-Leyraud N, Vignolle B, et al. Lifshitz critical point in the cuprate superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ from high-field Hall effect measurements. *Phys Rev B*, 2011, 83: 054506
- 24 Laliberté F, Chang J, Doiron-Leyraud N, et al. Fermi-surface reconstruction by stripe order in cuprate superconductors. *Nat Commun*, 2011, 2: 432
- 25 Kivelson S A, Bindloss I P, Fradkin E, et al. How to detect fluctuating stripes in the high-temperature superconductors. *Rev Mod Phys*, 2003, 75: 1201–1241
- 26 Vojta M. Lattice symmetry breaking in cuprate superconductors: Stripes, nematics, and superconductivity. *Adv Phys*, 2009, 58: 699–820
- 27 Kivelson S A, Fradkin E, Emery V J. Electronic liquid-crystal phases of a doped Mott insulator. *Nature*, 1998, 393: 550–553
- 28 Moler K A. How the cuprates hid their stripes. *Nature*, 2010, 468: 643–644
- 29 Tranquada J M, Sternlieb B J, Axe J D, et al. Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors. *Nature*, 1995, 375: 561–563
- 30 Hoffman J E, Hudson E W, Lang K M, et al. A four unit cell periodic pattern of quasi-particle states surrounding vortex cores in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Science*, 2002, 295: 466–469
- 31 Howald C, Eisaki H, Kaneko N, et al. Coexistence of periodic modulation of quasiparticle states and superconductivity in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Proc Natl Acad Sci*, 2003, 100: 9705–9709
- 32 Vershinin M, Misra S, Ono S, et al. Local ordering in the pseudogap state of the high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Science*, 2004, 303: 1995–1998
- 33 Fujita M, Goka H, Yamada K, et al. Stripe order, depinning, and fluctuations in $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ and $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.075}\text{Sr}_{0.050}\text{CuO}_4$. *Phys Rev B*, 2004, 70: 104517
- 34 Hücker M, Zimmermann M, Gu G D, et al. Stripe order in superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($0.095 \leq x \leq 0.155$). *Phys Rev B*, 2011, 83: 104506
- 35 Abbamonte P, Rusydi A, Smadici S, et al. Spatially modulated ‘Mottness’ in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. *Nat Phys*, 2005, 1: 155–158
- 36 Fink J, Soltwisch V, Geck J, et al. Phase diagram of charge order in $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ from resonant soft X-ray diffraction. *Phys Rev B*, 2011, 83: 092503
- 37 Wilkins S B, Dean M P M, Fink J, et al. Comparison of stripe modulations in $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ and $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$. *Phys Rev B*, 2011, 84: 195101
- 38 Hunt A W, Singer P M, Cederström A F, et al. Glassy slowing of stripe modulation in $(\text{La}, \text{Eu}, \text{Nd})_{2-x}(\text{Sr}, \text{Ba})_x\text{CuO}_4$: A ^{63}Cu and ^{139}La NQR study down to 350 mK. *Phys Rev B*, 2001, 64: 134525
- 39 Julien M H, Campana A, Rigamonti A, et al. Glassy spin freezing and NMR wipeout effect in the high- T_c superconductor $\text{La}_{1.90}\text{Sr}_{0.10}\text{CuO}_4$: Critical discussion of the role of stripes. *Phys Rev B*, 2001, 63: 144508
- 40 Curro N J, Hammel P C, Suh B J, et al. Inhomogeneous low frequency spin dynamics in $\text{La}_{1.65}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 642–645
- 41 Grafe H J, Curro N J, Hücker M, et al. Nuclear-magnetic-resonance evidence for charge inhomogeneity in stripe ordered $\text{La}_{1.8-x}\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 017002
- 42 Doiron-Leyraud N, Proust C, LeBoeuf D, et al. Quantum oscillations and the Fermi surface in an underdoped high- T_c superconductor. *Nature*, 2007, 447: 565–568
- 43 Sebastian S E, Harrison N, Lonzarich G G. Quantum oscillations in the high- T_c cuprates. *Phil Trans R Soc A*, 2011, 369: 1687–1711
- 44 Ramshaw B J, Vignolle B, Day J, et al. Angle dependence of quantum oscillations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.59}$ shows free-spin behaviour of quasiparticles. *Nat Phys*, 2011, 7: 234–238
- 45 Wu T, Mayaffre H, Krämer S, et al. Magnetic-field-induced charge-stripe order in the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Nature*, 2011, 477: 191–194
- 46 Yamani Z, MacFarlane W A, Statt B W, et al. Cu NMR study of detwinned single crystals of Ortho-II $\text{YBCO}_{6.5}$. *Physica C*, 2004, 405: 227–239
- 47 Wu T, Mayaffre H, Krämer S, et al. Emergence of charge order from the vortex state of a high-temperature superconductor. *Nat Commun*, 2013, 4: 2113
- 48 Wu T, Mayaffre H, Krämer S, et al. Incipient charge order observed by NMR in the normal state of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Nat Commun*, 2015, 6: 6438

- 49 Wang W, Luo J, Wang C G, et al. Microscopic evidence for the intra-unit-cell electronic nematicity inside the pseudogap phase in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2021, 64: 237413
- 50 Ghiringhelli G, Le Tacon M, Minola M, et al. Long-range incommensurate charge fluctuations in $(\text{Y,Nd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *Science*, 2012, 337: 821–825
- 51 Chang J, Blackburn E, Holmes A T, et al. Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$. *Nat Phys*, 2012, 8: 871–876
- 52 Gerber S, Jang H, Nojiri H, et al. Three-dimensional charge density wave order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ at high magnetic fields. *Science*, 2015, 350: 949–952
- 53 Chang J, Blackburn E, Ivashko O, et al. Magnetic field controlled charge density wave coupling in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *Nat Commun*, 2016, 7: 11494
- 54 Julien M H. Magnetic fields make waves in cuprates. *Science*, 2015, 350: 914–915
- 55 Grissonnache G, Cyr-Choinière O, Laliberté F, et al. Direct measurement of the upper critical field in cuprate superconductors. *Nat Commun*, 2014, 5: 1–8
- 56 Riggs S C, Vafeek O, Kemper J B, et al. Heat capacity through the magnetic-field-induced resistive transition in an underdoped high-temperature superconductor. *Nat Phys*, 2012, 7: 332–335
- 57 Yu F, Hirschberger M, Loew T, et al. Magnetic phase diagram of underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ inferred from torque magnetization and thermal conductivity. *Proc Natl Acad Sci*, 2016, 113: 12667–12672
- 58 Zhou R, Hirata M, Wu T, et al. Spin susceptibility of charge-ordered $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ across the upper critical field. *Proc Natl Acad Sci*, 2017, 114: 13148–13153
- 59 Chang J, Doiron-Leyraud N, Cyr-Choinière O, et al. Decrease of upper critical field with underdoping in cuprate superconductors. *Nat Phys*, 2012, 8: 751–756
- 60 Cyr-Choinière O, Badoux S, Grissonnache G, et al. Anisotropy of the Seebeck coefficient in the cuprate superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$: Fermi-surface reconstruction by bidirectional charge order. *Phys Rev X*, 2017, 7: 031042
- 61 Kačmarčík J, Vinograd I, Michon B, et al. Unusual interplay between superconductivity and field-induced charge order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 167002
- 62 Laliberté F, Frachet M, Benhabib S, et al. High field charge order across the phase diagram of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *npj Quant Mater*, 2018, 3: 11
- 63 Grissonnache G, Laliberté F, Dufour-Beauséjour S, et al. Wiedemann-Franz law in the underdoped cuprate superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Phys Rev B*, 2016, 93: 064513
- 64 Edkins S D, Kostin A, Fujita K, et al. Magnetic field-induced pair density wave state in the cuprate vortex halo. *Science*, 2019, 364: 976–980
- 65 Dai Z, Zhang Y H, Senthil T, et al. Pair-density waves, charge-density waves, and vortices in high- T_c cuprates. *Phys Rev B*, 2018, 97: 174511
- 66 Wang Y, Edkins S D, Hamidian M H, et al. Pair density waves in superconducting vortex halos. *Phys Rev B*, 2018, 97: 174510
- 67 Cyr-Choinière O, LeBoeuf D, Badoux S, et al. Sensitivity of T_c to pressure and magnetic field in the cuprate superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$: Evidence of charge-order suppression by pressure. *Phys Rev B*, 2018, 98: 064513
- 68 Souliou S M, Gretarsson H, Garbarino G, et al. Rapid suppression of the charge density wave in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ under hydrostatic pressure. *Phys Rev B*, 2018, 97: 020503
- 69 Huang H, Jang H, Fujita M, et al. Modification of structural disorder by hydrostatic pressure in the superconducting cuprate $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.73}$. *Phys Rev B*, 2018, 97: 174508
- 70 Putzke C, Malone L, Badoux S, et al. Inverse correlation between quasiparticle mass and T_c in a cuprate high- T_c superconductor. *Sci Adv*, 2016, 2: e1501657
- 71 Putzke C, Ayres J, Buhot J, et al. Charge order and superconductivity in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ under pressure. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 117002
- 72 Vinograd I, Zhou R, Mayaffre H, et al. Nuclear magnetic resonance study of charge density waves under hydrostatic pressure in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Phys Rev B*, 2019, 100: 094502
- 73 Comin R, Damascelli A. Resonant X-ray scattering studies of charge order in cuprates. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2016, 7: 369–405
- 74 Hanaguri T, Lupien C, Kohsaka Y, et al. A ‘checkerboard’ electronic crystal state in lightly hole-doped $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. *Nature*, 2004, 430: 1001–1005

- 75 da Silva Neto E H, Parker C V, Aynajian P, et al. Scattering from incipient stripe order in the high-temperature superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys Rev B*, 2012, 85: 104521
- 76 Comin R, Frano A, Yee M M, et al. Charge order driven by Fermi-arc instability in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$. *Science*, 2014, 343: 390–392
- 77 Peng Y Y, Salluzzo M, Sun X, et al. Direct observation of charge order in underdoped and optimally doped $\text{Bi}_2(\text{Sr},\text{La})_2\text{CuO}_{6+\delta}$ by resonant inelastic X-ray scattering. *Phys Rev B*, 2016, 94: 184511
- 78 Kawasaki S, Lin C, Kuhns P L, et al. Carrier-concentration dependence of the pseudogap ground state of superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ revealed by $^{63,65}\text{Cu}$ -nuclear magnetic resonance in very high magnetic fields. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 137002
- 79 Kawasaki S, Li Z, Kitahashi M, et al. Charge-density-wave order takes over antiferromagnetism in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ superconductors. *Nat Commun*, 2017, 8: 1–7
- 80 Zhao L, Belvin C A, Liang R, et al. A global inversion-symmetry-broken phase inside the pseudogap region of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. *Nat Phys*, 2017, 13: 250–254
- 81 He R H, Hashimoto M, Karapetyan H, et al. From a single-band metal to a high-temperature superconductor via two thermal phase transitions. *Science*, 2011, 331: 1579–1583
- 82 Badoux S, Tabis W, Laliberté F, et al. Change of carrier density at the pseudogap critical point of a cuprate superconductor. *Nature*, 2017, 531: 210–214
- 83 Julien M. Magnetic order and superconductivity in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: A review. *Physica B*, 2003, 329–333: 693–696
- 84 Chang J, Niedermayer C, Gilardi R, et al. Tuning competing orders in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ cuprate superconductors by the application of an external magnetic field. *Phys Rev B*, 2008, 78: 104525
- 85 Frachet M, Vinograd I, Zhou R, et al. Hidden magnetism at the pseudogap critical point of a cuprate superconductor. *Nat Phys*, 2020, 16: 1064–1068
- 86 Michon B, Girod C, Badoux S, et al. Thermodynamic signatures of quantum criticality in cuprate superconductors. *Nature*, 2019, 567: 218–222
- 87 Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05\text{--}0.12$) with $T_c=26\text{ K}$. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3296–3297
- 88 Chen X H, Wu T, Wu G, et al. Superconductivity at 43 K in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Nature*, 2008, 453: 761–762
- 89 Ren Z A, Yang J, Lu W, et al. Superconductivity at 52 K in iron based F doped layered quaternary compound $\text{Pr}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$. *Mater Res Innovat*, 2008, 12: 105–106
- 90 Rotter M, Tegel M, Johrendt D. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 107006
- 91 Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, et al. Superconductivity in the PbO-type structure $\alpha\text{-FeSe}$. *Proc Natl Acad Sci*, 2008, 105: 14262–14264
- 92 Sun L, Chen X J, Guo J, et al. Re-emerging superconductivity at 48 kelvin in iron chalcogenides. *Nature*, 2012, 483: 67–69
- 93 Charnukha A. Optical conductivity of iron-based superconductors. *J Phys-Condens Matter*, 2014, 26: 253203
- 94 Chu J H, Kuo H H, Analytis J G, et al. Divergent nematic susceptibility in an iron arsenide superconductor. *Science*, 2012, 337: 710–712
- 95 Böhmer A, Burger P, Hardy F, et al. Nematic susceptibility of hole-doped and electron-doped BaFe_2As_2 iron-based superconductors from shear modulus measurements. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 047001
- 96 Rosenthal E P, Andrade E F, Arguello C J, et al. Visualization of electron nematicity and unidirectional antiferroic fluctuations at high temperatures in NaFeAs . *Nat Phys*, 2014, 10: 225–232
- 97 Baek S H, Efremov D V, Ok J M, et al. Orbital-driven nematicity in FeSe . *Nat Mater*, 2015, 14: 210–214
- 98 Ma L, Chen G F, Yao D X, et al. ^{23}Na and ^{75}As NMR study of antiferromagnetism and spin fluctuations in NaFeAs single crystals. *Phys Rev B*, 2011, 83: 132501
- 99 Fang C, Yao H, Tsai W F, et al. Theory of electron nematic order in LaFeAsO . *Phys Rev B*, 2008, 77: 224509
- 100 Wang F, Kivelson S A, Lee D H. Nematicity and quantum paramagnetism in FeSe . *Nat Phys*, 2015, 11: 959–963
- 101 Glasbrenner J K, Mazin I I, Jeschke H O, et al. Effect of magnetic frustration on nematicity and superconductivity in iron chalcogenides. *Nat Phys*, 2015, 11: 953–958
- 102 Hirschfeld P J, Korshunov M M, Mazin I I. Gap symmetry and structure of Fe-based superconductors. *Rep Prog Phys*, 2011, 74: 124508
- 103 Lee C C, Yin W G, Ku W. Ferro-orbital order and strong magnetic anisotropy in the parent compounds of iron-pnictide superconductors. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 267001
- 104 Ma M, Bourges P, Sidis Y, et al. Prominent role of spin-orbit coupling in FeSe revealed by inelastic neutron scattering. *Phys Rev X*, 2017, 7:

021025

- 105 Day R P, Levy G, Michiardi M, et al. Influence of spin-orbit coupling in iron-based superconductors. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 076401
- 106 Lai K T, Takemori A, Miyasaka S, et al. Evolution of the phase diagram of $\text{LaFeP}_{1-x}\text{As}_x\text{O}_{1-y}\text{F}_y$ ($y=0-0.1$). *Phys Rev B*, 2014, 90: 064504
- 107 Analytis J G, Kuo H H, McDonald R D, et al. Transport near a quantum critical point in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$. *Nat Phys*, 2014, 10: 194–197
- 108 Hosoi S, Matsuura K, Ishida K, et al. Nematic quantum critical point without magnetism in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ superconductors. *Proc Natl Acad Sci*, 2016, 113: 8139–8143
- 109 Liu Z, Gu Y, Zhang W, et al. Nematic quantum critical fluctuations in $\text{BaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. *Phys Rev Lett*, 2016, 117: 157002
- 110 Zhang G M, Su Y H, Lu Z Y, et al. Universal linear-temperature dependence of static magnetic susceptibility in iron pnictides. *EPL*, 2009, 86: 37006
- 111 Yu W, Ma L, He J B, et al. ^{77}Se NMR study of the pairing symmetry and the spin dynamics in $\text{K}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 197001
- 112 Ma L, Ji G F, Dai J, et al. Local spin fluctuations in iron-based superconductors: ^{77}Se and ^{87}Rb NMR measurements on $\text{Tl}_{0.47}\text{Rb}_{0.34}\text{Fe}_{1.63}\text{Se}_2$. *Phys Rev B*, 2011, 84: 220505
- 113 Si Q, Yu R, Abrahams E. High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16017
- 114 Dai P. Antiferromagnetic order and spin dynamics in iron-based superconductors. *Rev Mod Phys*, 2015, 87: 855–896
- 115 Wang F, Lee D H. The electron-pairing mechanism of iron-based superconductors. *Science*, 2011, 332: 200–204
- 116 Yin Z P, Haule K, Kotliar G. Kinetic frustration and the nature of the magnetic and paramagnetic states in iron pnictides and iron chalcogenides. *Nat Mater*, 2011, 10: 932–935
- 117 de' Medici L, Mravlje J, Georges A. Janus-faced influence of Hund's rule coupling in strongly correlated materials. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 256401
- 118 de' Medici L. Hund's coupling and its key role in tuning multiorbital correlations. *Phys Rev B*, 2011, 83: 205112
- 119 Yu R, Si Q. Mott transition in multiorbital models for iron pnictides. *Phys Rev B*, 2011, 84: 235115
- 120 de' Medici L, Hassan S R, Capone M, et al. Orbital-selective Mott transition out of band degeneracy lifting. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 126401
- 121 Yi M, Lu D H, Yu R, et al. Observation of temperature-induced crossover to an orbital-selective mott phase in $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A=\text{K, Rb}$) superconductors. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 067003
- 122 Lee G, Ji H S, Kim Y, et al. Orbital selective Fermi surface shifts and mechanism of high T_c superconductivity in correlated $A\text{FeAs}$ ($A=\text{Li, Na}$). *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 177001
- 123 Hardy F, Böhmer A E, Aoki D, et al. Evidence of strong correlations and coherence-incoherence crossover in the iron pnictide superconductor KFe_2As_2 . *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 027002
- 124 Ma L, Yu W Q. Review of nuclear magnetic resonance studies on iron-based superconductors. *Chin Phys B*, 2013, 22: 087414
- 125 Li Z, Zhou R, Zheng G Q. Quantum criticalities in carrier-doped iron-based superconductors. *Acta Phys Sin*, 2015, 64: 217404
- 126 Chu J H, Analytis J G, De Greve K, et al. In-plane resistivity anisotropy in an underdoped iron arsenide superconductor. *Science*, 2010, 329: 824–826
- 127 Zhou R, Xing L Y, Wang X C, et al. Orbital order and spin nematicity in the tetragonal phase of the electron-doped iron pnictides $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$. *Phys Rev B*, 2016, 93: 060502
- 128 Onari S, Kontani H. Hidden antiferromagnetic order in Fe-based superconductor BaFe_2As_2 and NaFeAs above T_S . *Phys Rev Res*, 2020, 2: 042005
- 129 Li S, de La Cruz C, Huang Q, et al. Structural and magnetic phase transitions in $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$. *Phys Rev B*, 2009, 80: 020504
- 130 Li Z, Sun D L, Lin C T, et al. Nodeless energy gaps of single-crystalline $\text{Ba}_{0.68}\text{K}_{0.32}\text{Fe}_2\text{As}_2$ as seen via ^{75}As NMR. *Phys Rev B*, 2011, 83: 140506
- 131 Song Y, Regnault L P, Zhang C, et al. In-plane spin excitation anisotropy in the paramagnetic state of NaFeAs . *Phys Rev B*, 2013, 88: 134512
- 132 Lu X, Park J T, Zhang R, et al. Nematic spin correlations in the tetragonal state of uniaxial-strained $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. *Science*, 2014, 345: 657–660
- 133 Zhang Y, He C, Ye Z R, et al. Symmetry breaking via orbital-dependent reconstruction of electronic structure in detwinned NaFeAs . *Phys Rev B*, 2012, 85: 085121
- 134 Wang Q, Shen Y, Pan B, et al. Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe . *Nat Mater*, 2016, 15: 159–163
- 135 Li J, Lei B, Zhao D, et al. Spin-orbital-intertwined nematic state in FeSe . *Phys Rev X*, 2020, 10: 011034
- 136 Takigawa M, Hammel P C, Heffner R H, et al. Spin susceptibility in superconducting $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ from ^{63}Cu Knight shift. *Phys Rev B*, 1989, 39: 7371–7374

- 137 Watson M D, Kim T K, Haghighirad A A, et al. Emergence of the nematic electronic state in FeSe. *Phys Rev B*, 2015, 91: 155106
- 138 Watson M D, Haghighirad A A, Takita H, et al. Shifts and splittings of the hole bands in the nematic phase of FeSe. *J Phys Soc Jpn*, 2017, 86: 053703
- 139 Yi M, Pfau H, Zhang Y, et al. Nematic energy scale and the missing electron pocket in FeSe. *Phys Rev X*, 2019, 9: 041049
- 140 Pfau H, Chen S D, Yi M, et al. Momentum dependence of the nematic order parameter in iron-based superconductors. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 066402
- 141 Böhmer A, Arai T, Hardy F, et al. Origin of the tetragonal-to-orthorhombic phase transition in FeSe: A combined thermodynamic and NMR study of nematicity. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 027001
- 142 Ghosh H, Sen S, Ghosh A. Electronic origin of structural transition in 122 Fe based superconductors. *J Phys Chem Solids*, 2017, 102: 157–167
- 143 He M, Wang L, Ahn F, et al. Dichotomy between in-plane magnetic susceptibility and resistivity anisotropies in extremely strained BaFe_2As_2 . *Nat Commun*, 2017, 8: 504
- 144 Fanfarillo L, Mansart J, Toulemonde P, et al. Orbital-dependent Fermi surface shrinking as a fingerprint of nematicity in FeSe. *Phys Rev B*, 2016, 94: 155138
- 145 Ning F, Ahilan K, Imai T, et al. ^{59}Co and ^{75}As NMR investigation of electron-doped high T_c superconductor $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$ ($T_c=22$ K). *J Phys Soc Jpn*, 2008, 77: 103705
- 146 Coleman P, Schofield A J. Quantum criticality. *Nature*, 2005, 433: 226–229
- 147 Zhou R, Li Z, Yang J, et al. Quantum criticality in electron-doped $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. *Nat Commun*, 2013, 4: 2265
- 148 Brandt E H. Flux distribution and penetration depth measured by muon spin rotation in high- T_c superconductors. *Phys Rev B*, 1988, 37: 2349–2352
- 149 Wang C G, Li Z, Yang J, et al. Electron mass enhancement near a nematic quantum critical point in $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 167004
- 150 Ghannadzadeh S, Wright J D, Foronda F R, et al. Upper critical field of $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ superconductors. *Phys Rev B*, 2014, 89: 054502
- 151 Liu Z H, Richard P, Nakayama K, et al. Unconventional superconducting gap in $\text{NaFe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{As}$ observed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys Rev B*, 2011, 84: 064519
- 152 Ge Q Q, Ye Z R, Xu M, et al. Anisotropic but nodeless superconducting gap in the presence of spin-density wave in iron-pnictide superconductor $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$. *Phys Rev X*, 2013, 3: 011020
- 153 Chowdhury D, Orenstein J, Sachdev S, et al. Phase transition beneath the superconducting dome in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$. *Phys Rev B*, 2015, 92: 081113
- 154 Hashimoto K, Cho K, Shibauchi T, et al. A sharp peak of the zero-temperature penetration depth at optimal composition in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$. *Science*, 2012, 336: 1554–1557
- 155 Parker D R, Smith M J P, Lancaster T, et al. Control of the competition between a magnetic phase and a superconducting phase in cobalt-doped and nickel-doped NaFeAs using electron count. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 057007
- 156 Okada T, Takahashi H, Imai Y, et al. Magnetic penetration depth and flux-flow resistivity measurements on $\text{NaFe}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{As}$ single crystals. *Physica C*, 2013, 494: 109–112
- 157 Thorsmølle V K, Khodas M, Yin Z P, et al. Critical quadrupole fluctuations and collective modes in iron pnictide superconductors. *Phys Rev B*, 2016, 93: 054515
- 158 Yang J, Zhou R, Wei L L, et al. New superconductivity dome in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ accompanied by structural transition. *Chin Phys Lett*, 2015, 32: 107401
- 159 Wang Y, Li L, Ong N P. Nernst effect in high- T_c superconductors. *Phys Rev B*, 2006, 73: 024510
- 160 Li L, Wang Y, Komiya S, et al. Diamagnetism and Cooper pairing above T_c in cuprates. *Phys Rev B*, 2010, 81: 054510
- 161 Corson J, Mallozzi R, Orenstein J, et al. Vanishing of phase coherence in underdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Nature*, 1999, 398: 221–223
- 162 Kasahara S, Yamashita T, Shi A, et al. Giant superconducting fluctuations in the compensated semimetal FeSe at the BCS-BEC crossover. *Nat Commun*, 2016, 7: 12843
- 163 Yang H, Xing J, Du Z, et al. Possible superconducting fluctuation and pseudogap state above T_c in CsFe_2As_2 . *Phys Rev B*, 2016, 93: 224516
- 164 Zhu Z W, Xu Z A, Lin X, et al. Nernst effect of a new iron-based superconductor $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. *New J Phys*, 2008, 10: 063021
- 165 Shi M Z, Wang N Z, Lei B, et al. FeSe-based superconductors with a superconducting transition temperature of 50 K. *New J Phys*, 2018, 20:

123007

- 166 Kang B L, Shi M Z, Li S J, et al. Preformed Cooper pairs in layered FeSe-based superconductors. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 097003
- 167 Berthier C, Julien M H, Horvatic M, et al. NMR studies of the normal state of high temperature superconductors. *J Phys I France*, 1996, 6: 2205–2236
- 168 Imai T, Ahilan K, Ning F L, et al. Why does undoped fese become a high- T_c superconductor under pressure? *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 177005
- 169 Ning F, Ahilan K, Imai T, et al. Spin susceptibility, phase diagram, and quantum criticality in the electron-doped high T_c superconductor $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$. *J Phys Soc Jpn*, 2009, 78: 013711
- 170 Wang Y, Li L, Naughton M J, et al. Field-enhanced diamagnetism in the pseudogap state of the cuprate $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ superconductor in an intense magnetic field. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 247002
- 171 Li Q, Hücker M, Gu G D, et al. Two-dimensional superconducting fluctuations in stripe-ordered $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 067001
- 172 Berezinskii V L. Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems having a continuous symmetry group I. Classical Systems. *Sov Phys JETP*, 1971, 32: 493–500; Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems having a continuous symmetry group II. Quantum Systems. *Sov Phys JETP*, 1972, 34: 610
- 173 Kosterlitz J M, Thouless D J. Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems. *J Phys C-Solid State Phys*, 1973, 6: 1181–1203
- 174 Halperin B I, Nelson D R. Resistive transition in superconducting films. *J Low Temp Phys*, 1979, 36: 599–616
- 175 Fanfarillo L, Bascones E. Electronic correlations in Hund metals. *Phys Rev B*, 2015, 92: 075136
- 176 Werner P, Gull E, Troyer M, et al. Spin freezing transition and non-Fermi-liquid self-energy in a three-orbital model. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 166405
- 177 de' Medici L, Giovannetti G, Capone M. Selective Mott physics as a key to iron superconductors. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 177001
- 178 Avci S, Chmaissem O, Chung D Y, et al. Phase diagram of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys Rev B*, 2012, 85: 184507
- 179 Hardy F, Burger P, Wolf T, et al. Doping evolution of superconducting gaps and electronic densities of states in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ iron pnictides. *EPL*, 2010, 91: 47008
- 180 Li G, Hu W Z, Dong J, et al. Probing the superconducting energy gap from infrared spectroscopy on a $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ single crystal with $T_c=37$ K. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 107004
- 181 Brouet V, Lin P H, Texier Y, et al. Large temperature dependence of the number of carriers in Co-doped BaFe_2As_2 . *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 167002
- 182 Terashima T, Kurita N, Kimata M, et al. Fermi surface in KFe_2As_2 determined via de Haas-van Alphen oscillation measurements. *Phys Rev B*, 2013, 87: 224512
- 183 Wang A F, Pan B Y, Luo X G, et al. Calorimetric study of single-crystal CsFe_2As_2 . *Phys Rev B*, 2013, 87: 214509
- 184 Yang R, Yin Z, Wang Y, et al. Observation of an emergent coherent state in the iron-based superconductor KFe_2As_2 . *Phys Rev B*, 2017, 96: 201108
- 185 Zhang S W, Ma L, Hou Y D, et al. ^{75}As NMR study of single crystals of the heavily overdoped pnictide superconductors $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x=7$ and 1). *Phys Rev B*, 2010, 81: 012503
- 186 Wang P S, Zhou P, Dai J, et al. Nearly critical spin and charge fluctuations in KFe_2As_2 observed by high-pressure NMR. *Phys Rev B*, 2016, 93: 085129
- 187 Wu Y P, Zhao D, Wang A F, et al. Emergent Kondo lattice behavior in iron-based superconductors $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 147001
- 188 Curro N J. Nuclear magnetic resonance in the heavy fermion superconductors. *Rep Prog Phys*, 2009, 72: 026502
- 189 Curro N J, Young B L, Schmalian J, et al. Scaling in the emergent behavior of heavy-electron materials. *Phys Rev B*, 2004, 70: 235117
- 190 Ishida K, Okamoto K, Kawasaki Y, et al. YbRh_2Si_2 : Spin fluctuations in the vicinity of a quantum critical point at low magnetic field. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 107202
- 191 Kohori Y, Yamato Y, Iwamoto Y, et al. NMR and NQR studies of the heavy fermion superconductors CeTiIn_5 ($T=\text{Co}$ and Ir). *Phys Rev B*, 2001, 64: 134526
- 192 Yi M, Liu Z K, Zhang Y, et al. Observation of universal strong orbital-dependent correlation effects in iron chalcogenides. *Nat Commun*, 2015,

6: 7777

- 193 Zhao D, Li S J, Wang N Z, et al. Breakdown of single spin-fluid model in the heavily hole-doped superconductor CsFe₂As₂. *Phys Rev B*, 2018, 97: 045118
- 194 Kitagawa K, Mezaki Y, Matsubayashi K, et al. Crossover from commensurate to incommensurate antiferromagnetism in stoichiometric NaFeAs revealed by single-crystal ²³Na, ⁷⁵As-NMR experiments. *J Phys Soc Jpn*, 2011, 80: 033705
- 195 You Y Z, Weng Z Y. Two-fluid description for iron-based superconductors. *New J Phys*, 2014, 16: 023001
- 196 Stadler K M, Yin Z P, von Delft J, et al. Dynamical mean-field theory plus numerical renormalization-group study of spin-orbital separation in a three-band hund metal. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 136401
- 197 Zhao D, Wo H L, Li J, et al. Approaching itinerant magnetic quantum criticality through a Hund's coupling induced electronic crossover in the YFe₂Ge₂ superconductor. *Phys Rev B*, 2020, 101: 064511

Recent progress in NMR studies on high- T_c superconductors

ZHOU Rui^{1,4*} & WU Tao^{2,3*}

¹ Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

³ CAS Key Laboratory of Strongly-coupled Quantum Matter Physics, Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

⁴ Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China

As an important spectroscopy research technique, nuclear magnetic resonance (NMR) has played an important role in exploring the mechanism of high-temperature superconducting pairing. In the past decade, due to the discovery of iron-based high-temperature superconductors and the development of high magnetic field NMR technology, NMR studies on high-temperature superconductivity have made great progress, which has strongly promoted the research on the pairing mechanism. In this review, we will give an overview of the latest research progress of NMR studies on two high-temperature superconducting families, copper-oxide high-temperature superconductors and iron-based high-temperature superconductors. We hope this can provide some insights and stimulate more theoretical and experimental researches on understanding the high- T_c superconductors.

high- T_c superconductors, nuclear magnetic resonance, iron-based superconductors, copper-oxide superconductors, high magnetic field

PACS: 74.72.-h, 74.70.Xa, 74.25.nj, 74.25.Ha, 76.60.-k

doi: 10.1360/SSPMA-2020-0394