

# 博士学位论文

### 重费米子超导的唯象理论计算

李宇
杨义峰 研究员
中国科学院物理研究所
理学博士
理论物理
中国科学院物理研究所

2018 年 6 月

# Phenomenological calculations on heavy fermion superconductivity

By

## Yu Li

A Dissertation Submitted to The University of Chinese Academy of Sciences in partial fulfillment of the requirement for the degree of Doctor of Philosophy in Science

> Institute of Physics Chinese Academy of Sciences

### 中国科学院大学 研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明:所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知,除文中已经注明引用的内容外,本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体,均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名:

日 期:

### 中国科学院大学 学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定,即 中国科学院有权保留送交学位论文的副本,允许该论文被查阅,可以按照学术 研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容,可以采用 影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名:			导师领	签名:
日	期 <b>:</b>		日	期 <b>:</b>

#### 摘要

重费米子超导体是一类典型的非常规超导体。近年来随着实验探测水平的 提高和高单晶质量样品的生长,重费米子超导体在实验上展现出一系列新奇的 量子现象,如奇异的超导相、Q相、电四极矩相、非常规量子临界行为等。虽然 重费米子超导的转变温度很低,但其中丰富多样的实验现象与凝聚态物理的前 沿发展有着密不可分的关联。理解重费米子超导,对于非常规超导的微观机理 研究和新奇超导体的探索具有重要意义。本文主要通过构建一个试图探索重费 米子超导的唯象理论框架,具体研究了CeCoIn<sub>5</sub>和CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中的超导行为。

我们考虑的唯象理论框架基本内容可分为三方面:(1)我们采用第一性原 理计算方法与合适地处理关联效应的方法相结合,得到材料的能带结构,或直 接采用实验拟合得到紧束缚模型;(2)在超导由量子临界涨落诱导的图像下, 考虑量子临界涨落的唯象描述,得到超导配对的有效相互作用形式;(3)结合 电子结构的能带/轨道特征,利用Eliashberg理论来研究超导的性质。

根据重费米子二流体唯象理论中提出的类BCS-*T*<sub>c</sub>公式,我们利用唯象的理论框架对此进行了计算与验证。我们以CeCoIn<sub>5</sub>为研究对象,考虑了材料在扫描隧道显微镜实验上拟合得到的紧束缚能带,以及将材料相关实验参数作为唯象磁化率的输入,构建了描述CeCoIn<sub>5</sub>超导的Eliashberg方程组。我们首先在弱耦合近似下得到CeCoIn<sub>5</sub>超导能隙函数具有*d*<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>波对称性,与实验吻合。然后,将得到的能隙函数的动量分布作为输入,在强耦合情形下计算得到了超导转变温度*T*<sub>c</sub>的标度关系。这一关系与类BCS-*T*<sub>c</sub>公式形式上一致,为重费米子二流体唯象理论提供了有效的支撑。

自从重费米子超导体CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中发现超导电性30多年以来,实验上普遍认 为其超导能隙具有线节点的行为。但是,最近几年来,越来越多更精确的实验 表明,其超导能隙是无节点的。实验上提出了关于CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>超导配对对称性的 不同预言,但缺乏足够的微观理论支撑。我们利用第一性原理计算结合在位库 仑相互作用的方法计算了CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的能带结构,发现CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的费米面主要由 一个准二维的电子费米面和一个三维的空穴费米面组成。在两带的唯象配对相 互作用下,通过求解线性化的Eliashebrg方程组,我们得到了CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>可能的超 导配对对称性。当带间配对相互作用占主导时,我们可以得到无节点的s<sup>±</sup>波对 称性,这一结果符合实验预期,得到的能隙比值也与实验拟合基本一致。s<sup>±</sup>波 中的符号反转也能够解释中子散射和核磁共振实验。通过进一步的电子结构分 析,我们推断在CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导中,空穴费米面上的电子起到了关键的作用。 最后,我们预言了加压下由于费米面拓扑的变化,配对相互作用由带间主导过 渡为带内主导,导致超导由无节点的s<sup>±</sup>波过渡为有节点的s波的理论预言。

关键词: 重费米子超导,二流体理论,Eliashberg理论,超导配对对称性

i

#### Abstract

Heavy fermion superconductor is one kind of the typical unconventional superconductors. Recent developments in experiments have driven the emergence of various novel quantum phenomena in heavy fermion superconductivity, such as strange superconducting behaviors, Q-phase, quadrupolar orders, unconventional quantum criticalities, etc. Despite its low superconducting transition temperature, the peculiarities in heavy fermion superconductivity have been tightly connected with the frontier of condensed matter physics. Understanding the mechanism in heavy fermion superconductivity will ultimately improve our knowledge of unconventional superconductivity and help us to explore novel superconductors, like bulk topological superconductors. In this thesis, we are trying to construct a phenomenological theoretical framework to study the heavy fermion superconductivity. which has been implemented on CeCoIn<sub>5</sub> and CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.

The phenomenological approach contain the following three considerations: (1) The electronic structures of the specific heavy fermion compounds are obtained from either first-principle calculations combined with appropriate treatments on correlations or the tight-binding model extracted from the fitting to experiments. (2) Under the scenario where the pairing is driven by the quantum critical fluctuations, we consider a phenomenological susceptibility, which could yield a reasonable effective pair interaction. (3) By analyzing the orbital characters on the Fermi surfaces, we study the properties of superconductivity by taking advantages of the Eliashberg theory.

First, motivated by the phenomenological BCS-like  $T_c$  formula from the twofluid model in heavy fermions, we explored the related microscopic correspondence to CeCoIn<sub>5</sub>. Choosing the tihgt-binding dispersions extracted from the scanning tunneling spectroscopy and taking a phenomenological susceptibility, we studied the superconducting behavior of CeCoIn<sub>5</sub>. The Eliashberg calculations have shown a  $d_{x^2-y^2}$ -wave symmetry, which is consistent with the previous studies. More importantly, a  $T_c$  scaling relation which is similar to the phenomenological BCSlike  $T_c$  formula has been found. This provides a microscopic support to the twofluid model.

The typical heavy fermion superconductor  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , which was believed to possess a line-nodal superconductivity in the past thirty years, are now indicated by many more precise experiments to be nodeless. Theories trying to explore the pairing symmetry all failed with to explain the nodeless structure, whereas proposals by experiments are lack of microscopic theoretic support. To find the exact pairing symmetry of  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ , we first perform the first-principle calculations. The obtained electronic structures are consistent with the previous studies. Then, we formulate a two-band Eliashberg theory with phenomenological pairing interactions. As a result, we obtain a phase diagram in which all possible superconducting pairing symmetries are listed. A nodeless  $s^{\pm}$ -wave pairing is obtained when the inter-band pair scattering is dominated. Besides, this nodeless solution has the gap ratio consistent with the experiments, where the sign structures could also explain the superconducting signals from the neutron scattering and nuclear magnetic resonance experiments. With discussions on the orbital characters on the Fermi surfaces and the evolution of the Fermi surface topologies, we predict the superconductivity in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> primarily coming from the hole Fermi surface. And there would be a nodeless  $s^{\pm}$ - to nodal s-wave crossover when increasing the pressure, since the dominant pairing interaction changes from the interband to intraband one.

**Keywords:** Heavy fermion superconductivity, Two-fluid model, Eliashberg theory, Superconducting pairing symmetry

目	录

摘要 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·						
Abstract · · · · · · · · iii						
目录 ··		$\mathbf{v}$				
第一章	绪论	1				
1.1	超导简介	1				
	1.1.1 超导的研究历史 ······	1				
	1.1.2 超导的基本现象	3				
	1.1.3 超导体的分类	4				
1.2	重费米子超导	4				
	1.2.1 重费米子简介	4				
	1.2.2 重费米子超导的基本性质	9				
	1.2.3 重费米子超导体的分类	10				
1.3	论文的内容安排	15				
		10				
第二章	超导理论基础 ······	17				
<b>第二章</b> 2.1	<b>超导理论基础</b> ····································	10 17 17				
<b>第二章</b> 2.1	超导理论基础         常规超导理论         2.1.1       Cooper不稳定性问题	17 17 17				
<b>第二章</b> 2.1	<b>超导理论基础</b> 常规超导理论 2.1.1 Cooper不稳定性问题 2.1.2 弱耦合超导理论: BCS理论	17 17 17 17				
<b>第二章</b> 2.1	<b>超导理论基础</b> 常规超导理论 2.1.1 Cooper不稳定性问题 2.1.2 弱耦合超导理论: BCS理论 2.1.3 强耦合超导理论: Eliashberg理论	17 17 17 17 19 22				
<b>第二章</b> 2.1 2.2	超导理论基础         常规超导理论         2.1.1 Cooper不稳定性问题         2.1.2 弱耦合超导理论: BCS理论         2.1.3 强耦合超导理论: Eliashberg理论         推广的BCS超导理论	17 17 17 19 22 30				
<b>第二章</b> 2.1 2.2	超导理论基础         常规超导理论         2.1.1 Cooper不稳定性问题         2.1.2 弱耦合超导理论: BCS理论         2.1.3 强耦合超导理论: Eliashberg理论         推广的BCS超导理论         2.2.1 推广的超导能隙方程	17 17 17 19 22 30 32				
<b>第二章</b> 2.1 2.2	超导理论基础         常规超导理论         2.1.1 Cooper不稳定性问题         2.1.2 弱耦合超导理论: BCS理论         2.1.3 强耦合超导理论: Eliashberg理论         推广的BCS超导理论         2.2.1 推广的超导能隙方程         2.2.2 超导序参量的对称性划分	17 17 17 19 22 30 32 34				
<b>第二章</b> 2.1 2.2	超导理论基础         常规超导理论         2.1.1 Cooper不稳定性问题         2.1.2 弱耦合超导理论: BCS理论         2.1.3 强耦合超导理论: Eliashberg理论         推广的BCS超导理论         2.2.1 推广的超导能隙方程         2.2.2 超导序参量的对称性划分         2.2.3 超导配对对称性对可观测物理量的影响	17 17 17 19 22 30 32 34 37				
<b>第二章</b> 2.1 2.2 2.3	<b>超导理论基础</b> 常规超导理论 2.1.1 Cooper不稳定性问题 2.1.2 弱耦合超导理论: BCS理论 2.1.3 强耦合超导理论: Eliashberg理论 推广的BCS超导理论 2.2.1 推广的超导能隙方程 2.2.2 超导序参量的对称性划分 2.2.3 超导配对对称性对可观测物理量的影响 自旋涨落诱导的超导配对机制	17 17 17 19 22 30 32 34 37 38				
<b>第二章</b> 2.1 2.2 2.3	<b>超导理论基础</b> 常规超导理论 2.1.1 Cooper不稳定性问题 2.1.2 弱耦合超导理论: BCS理论 2.1.3 强耦合超导理论: Eliashberg理论 推广的BCS超导理论 2.2.1 推广的超导能隙方程 2.2.2 超导序参量的对称性划分 2.2.3 超导配对对称性对可观测物理量的影响 自旋涨落诱导的超导配对机制 2.3.1 自旋涨落机制的发展历史	17 17 17 19 22 30 32 34 37 38 38				
第二章 2.1 2.2 2.3	<b>超导理论基础</b> 常规超导理论. 2.1.1 Cooper不稳定性问题 2.1.2 弱耦合超导理论: BCS理论 2.1.3 强耦合超导理论: Eliashberg理论 推广的BCS超导理论 2.2.1 推广的超导能隙方程 2.2.2 超导序参量的对称性划分 2.2.3 超导配对对称性对可观测物理量的影响 自旋涨落诱导的超导配对机制 2.3.1 自旋涨落机制的发展历史 2.3.2 基本图像和唯象自旋涨落理论	17 17 17 19 22 30 32 34 37 38 38 40				
第二章 2.1 2.2 2.3 2.4	<b>超导理论基础</b> 常规超导理论 2.1.1 Cooper不稳定性问题 2.1.2 弱耦合超导理论: BCS理论 2.1.3 强耦合超导理论: Eliashberg理论 推广的BCS超导理论 2.2.1 推广的超导能隙方程 2.2.2 超导序参量的对称性划分 2.2.3 超导配对对称性对可观测物理量的影响 自旋涨落诱导的超导配对机制 2.3.1 自旋涨落机制的发展历史	17 17 17 19 22 30 32 34 37 38 38 40 42				

第三章	重费米子超导唯象理论和 $CeCoIn_5$ 的计算	43
3.1	重费米子超导的唯象理论框架	43
3.2	重费米子二流体唯象理论在超导中的应用	44
	3.2.1 二流体理论的图像和基本性质	45
	3.2.2 唯象的类BCS-T <sub>c</sub> 公式 ······	47
3.3	CeCoIn <sub>5</sub> 的超导唯象计算 ······	48
	3.3.1 CeCoIn <sub>5</sub> 的基本性质及电子结构分析	48
	3.3.2 Eliashberg理论框架 ······	49
	3.3.3 超导配对对称性分析	51
	3.3.4 超导转变温度的标度行为分析	52
3.4	小结	54
第四音		55
<b>东臼早</b>		55
4.1	Geou2512的季本任质 ······	57
4.2	而带Fligshborg理论	50
4.5	为市Ellashberg星化 粉估结里	59 61
4.4		61
	4.4.9     超导能均均称让的模花       4.4.9     超导相图及配对机理分析	63
4.5	•±波招导对称性的分析	64
1.0	451 较强的带间配对相互作用的可能来源及分析	64
	452 与实验的定性比较	70
4.6	CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 超导应性风候	70
	4.6.1  (d+d)波超导······	71
	4.6.2 <i>s</i> <sup>++</sup> 波超导······	74
4.7	CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 的超导配对机制的理论预言 ······	75
4.8	小结	75
第五章	总结与展望 ······	77
5.1	总结	77
5.2	展望	78
参考文	武	79
个人简质	历	93
发表文音	き日录	95
XXX		50
致谢…		97

## 表 格

1.1	重费米子超导体及相关基本性质	11
2.1	超导能隙函数的宇称划分及相应配对算符	31
2.2	自旋单重态和三重态超导能隙函数的对称性操作(无自旋-轨道耦	
	合)	35
2.3	D4h群的特征标表及不同表示的基函数、对称性及超导体举例。 ···	36
2.4	不同节点性质的Δ <sub>k</sub> 对应的几种典型物理量的温度依赖行为	
	$(T << T_c)$ 。参考自文献 <sup>[1]</sup> 。	39
3.1	几个典型物理量在T*之下的二流体行为及反常现象。	47

# 插 图

1.1	零电阻现象和完全抗磁性行为。(a)金属Hg中观测到的零电阻行	
	为和金属Au的电阻行为的比较 <sup>[2]</sup> ,插图为K. Onnes 测量Hg的电	
	阻实验数据 <sup>[3]</sup> ;(b)超导体的完全抗磁性行为示意图 <sup>[4]</sup> 。	1
1.2	第一类超导体和第二类超导体体内磁感应强度随外磁场变化的比	
	较。图片参考了文献 <sup>[2]</sup> 。	2
1.3	典型超导体的发现历史及T <sub>c</sub> <sup>[5]</sup> 。	5
1.4	电阻极小值现象和Kondo效应示意图。(a)简单金属、贵金属和	
	合金的电阻率随温度变化的示意图 <sup>[6]</sup> ;(b)导带电子与局域自	
	旋之间的自旋翻转散射过程(弱耦合)和强耦合Kondo屏蔽过程	
	(强耦合)的示意图。	6
1.5	(a) Ce <sub>x</sub> La <sub>1-x</sub> Cu <sub>6</sub> 的电阻温度曲线 <sup>[7]</sup> 。(b) Doniach相图。其中AFM	表
	示反铁磁, FL 表示费米液体。	6
1.6	$CeAl_3$ 在低温下的(a)比热和(b)电阻率随温度 $T$ 变化的实验数	
	据 <sup>[8]</sup> 。	7
1.7	Kondo晶格模型示意图 <sup>[9]</sup> 。 ····································	8
1.8	重费米子的能带杂化图像。	9
1.9	一些重费米子金属的(a)电阻率和(b)磁化率随温度T变化的	
	实验数据 <sup>[10,11]</sup> 。	9
1.10	重费米子金属的两个普适常数:(a)Wilson比值 <sup>[12]</sup> ;(b)Kadowaki-	
	Woods 比值 <sup>[13]</sup> 。	10
1.11	(a) Ce基反铁磁重费米子超导体的普适相图;(b) CeCoIn5的磁	
	场-温度相图 <sup>[14]</sup> 。	12
1.12	(a)URhGe的磁场-温度相图 <sup>[15]</sup> ;(b)UIr的压强-温度相图 <sup>[16]</sup> 。	13
1.13	(a) UPt <sub>3</sub> 的磁场-温度相图 <sup>[17]</sup> ;(b)UBe <sub>13</sub> 的掺杂(Th)-温度相	
	图 <sup>[18]</sup> 。其中A, B, C, D表示不同的超导相。	14
1.14	(a) URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 的压强-温度相图 <sup>[19]</sup> ;(b) PrOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub> 的磁场-温度	
	相图 <sup>[20]</sup> 。其中FIOP表示磁场诱导的有序相,对应电四极矩序。	
	而A, B表示超导相。	14
1.15	(a) β-YbAlB <sub>4</sub> 的磁场-温度相图 <sup>[21]</sup> ;(b) YbRh <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 的磁场-温度	
	相图 <sup>[22]</sup> 。其中A表示原子核反铁磁序。	15
91	BCS招导准粒子的色散关系。	20
2.2	(a) Miodal 定理对应的顶占函数近似, (b) (c) 分别为非态叉和	-0
<i></i>	交叉的二阶格林函数的费曼图。其中直线表示由子格林函数. 波	
	浪线表示声子格林函数,圆点对应电-声子耦合系数。	24

2.3	(a) 电-声子相互作用对电子自能的贡献;(b) 库仑相互作用对	
	电子自能的贡献。其中直线表示电子格林函数,波浪线表示声子	
	格林函数,虚线表示库仑相互作用,圆点对应电-声子耦合系数。	27
2.4	D4h群下几种典型超导对称性的构型。	36
2.5	超导能隙函数在不同节点性质下的态密度分布。	38
3.1	Kondo晶格上的二流体示意图。图片参考自文献 <sup>[23]</sup> 。	45
3.2	十几种重费米子材料的T*和T <sub>K</sub> 的标度关系拟合 <sup>[24]</sup> 。	46
3.3	重费米子二流体唯象理论的相图。	47
3.4	(a) CeCoIn <sub>5</sub> (CeCo(In <sub>1-x</sub> Cd <sub>x</sub> ) <sub>5</sub> )和(b)CeRhIn <sub>5</sub> 的压力温度	
	相图及二流体理论预言的类BCS-T <sub>c</sub> 公式的拟合分析 <sup>[25]</sup> 。	48
3.5	CeCoIn <sub>5</sub> 的费米面及费米速度分布 <sup>[26]</sup> :(a)"重"电子费米面;(b)"	轻"
	空穴费米面。其中颜色标记费米速度的大小。	50
3.6	$CeCoIn_5$ 的超导配对对称性分析和本征值 $\lambda$ 随化学势变化 $\delta\mu$ 的演	
	化 <sup>[26]</sup> 。(a) - (d) $\delta \mu = 0$ 时 $\lambda$ 最大的4个不同表示的解。	52
3.7	本征值 $\lambda$ '随温度的演化。(a) $g_{eff}^2\chi_0 = 500$ 时最大的4个本征值的	
	演化;(b)给定不同 $g_{eff}^2\chi_0$ 时的最大本征值。数据来自文献 <sup>[26]</sup> 。 · ·	53
3.8	$T_c$ 的标度行为。(a)给定 $g_{eff}^2\chi_0$ 时 $T_c$ 随 $\omega_{sf}$ 的演化;(b)给定 $\omega_{sf}$	
	时 $T_c$ 随 $g^2_{eff}\chi_0$ 的演化; (c) $T_c$ 的标度关系拟合。数据来自文	
	献 <sup>[26]</sup> 。	53
4.1	(a) CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 的晶体结构(晶格参数为: $a = 4.1$ Å, $c = 9.9$ Å); (b)	
	量子临界点(QCP)附近的有效耦合常数(g)-温度(T)相图。	
	图中列出了不同类型的CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 样品在相图中的对应位置。其	
	中AF表示反铁磁,SC表示超导,PM表示顺磁, $T_N$ 、 $T_c$ 分别表	
	示AF和SC的转变温度。图片来自文献 <sup>[27]</sup> 。	56
4.2	(a)中子散射实验得到的在 $0.07$ K下CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 处于超导态(B=0)	
	与正常态(B=2T)时的磁响应行为比较 <sup>[27]</sup> ;(b) $CeCu_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$	
	的压力-温度相图 <sup>[28]</sup> 。	57
4.3	(a) $CeCu_2Si_2$ 的电子比热系数在不同磁场下随温度的演化 <sup>[29]</sup> ;(b)	
	核磁共振实验测得 $CeCu_2Si_2$ 的自旋晶格弛豫率 $1/T_1$ 在不同压力	
	下随温度的演化 <sup>[30]</sup>	58
4.4	(a) CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 比热系数在不同磁场下随温度的演化 <sup>[31]</sup> ;(b)在	
	磁场沿不同方向时,比热系数分别在0.2K,0.1K和0.06K时的磁	
	场依赖行为,其中黑色的直线是标记止比于H 的拟合,插图反映	<b>-</b> 0
	」比然系数化磁场沿着力位用 $\phi$ 旋转时的变化 <sup>[91]</sup> ····································	58
4.5	里整化能带埋论计算得到的CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 的两个费米面: $(a)$ 电子型	<b>F</b> 0
	资不出; (b) 全八空贺不出。图厅米目乂献 <sup>[92]</sup> 。 ·············	59
4.6	CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 在LDA计算下得到的能带结构图和分波态密度。其中石	
	图甲的插图给出 J CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 的 布里 渊区 及 具 局 对 称 点 的 分 布 。 · · · ·	60

4.7	CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 在LDA计算下得到的费米面拓扑结构 ······	61
4.8	CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 在LDA+U计算下结果:(a)能带图,其中不同颜色的	
	线段标记不同的轨道,线的厚度表示轨道的态密度的相对大	
	小; (b) 穿过 $E_F$ 的两条带对应的费米面结构图, 其中颜色表示	
	费米速度的大小。数据来自文献 <sup>[33]</sup> 。	62
4.9	配对电子在带间和带内之间的散射示意图 <sup>[33]</sup> :(a)带间配对相互	
	作用;(b)带内配对相互作用。	63
4.10	最大三个本征解的本征值λ随r <sup>11</sup> 或r <sup>12</sup> 的演化 <sup>[33]</sup> 。横轴的坐标	
	显示采用了对数坐标系。图(a)和(c)分别表示 $r^{11} = 0.060.1$	
	时 $\lambda$ 随 $r^{12}$ 的变化;图(b)和图(d)分别表示 $r^{12} = 0.31.5$ 时 $\lambda$ 随 $r^{11}$	
	的变化。其中 $A_{1g}$ (红线和黄线)和 $B_{1g}$ (绿线)分别表示 $D_{4h}$ 群	
	的不可约表示。从图中可以看到,有两个本征解同时属于A <sub>1g</sub> 表	
	示,且每条A <sub>1g</sub> 曲线上同时存在有节点的解(橙色倒三角标记)和	
	无节点的解(蓝色原点标记)的混合。这两个解由于具有相同对	
	称性,它们之间的转变不存在明显的相变,而是连续过渡的,如	
	图(c)甲的内插图。	64
4.11	LDA+U情形下取 $r^{11} = 0.15$ 时三种典型的超导能隙结构 ( $g(\mathbf{k})$ )	
	在费米面上的分布及其在确定截面卜沿方位角( $\varphi$ )和极向角( $\theta$ )	
	的分布 <sup>[33]</sup> 。(a) $r^{12} = 0.3$ 时对应的 $d_{x^2-y^2}$ 波超导;(b) $r^{12} = 0.6$ 时	
	对应的有节点的 $s$ 波超导; (c) $r^{12} = 1.0$ 时对应的尤节点的 $s^{r}$ 波	
	超导。具甲彩余衣示 $g(\mathbf{k})$ 的人小(万显示鲜明,母个 $g(\mathbf{k})$ 都已按 其具士使进行了中,(k)、我们选取了 $l = 1$ c4 / 亚西国三	
	其取入值进行」归一化。我们远取了 $k_z = 1.04\pi/c$ 十面展示 了。(小)小方位角,的体静。选取了中子刑费坐面(对应能带1)	
	$\int g(\kappa)$ 行力位用 $\varphi$ 的依赖, 远取 J 电丁至负不面 ( 对应能带1 )	
	$t_{\kappa_x} = \kappa_y$ 1 面和工八至页木面(凡应化市2) $t_{\kappa_x} = 0$ 1 面 肉 $a(\mathbf{h})$ 识极向角 $a$ 的依赖 为简明清晰 由子刑费来而在 D 附近	
	的小环形费米面和空穴型费米面在7占周围的四个非堂小的费米	
	而上的 $a(\mathbf{k})$ 分布没有显示出来。 ····································	65
1 12	理论计算得到的 $C_{0}C_{12}S_{12}$ 超导相图 <sup>[33]</sup> 横轴和纵轴反映了带间和	00
4.12	带力配对相互作用的相对大小。坐标显示都采用了对数坐标系。	
	彩条表示最大的 $A_{1.2}$ 解和 $B_{1.2}$ 解的本征值的比值。相图分成三个区	
	域: $d_{n2}$ $n2$ 波超导,有节点的s波超导和无节点的s <sup>±</sup> 波超导。其中	
	实线表示d <sub>*2-*2</sub> 波与有节点的s 波超导之间的相变,虚线表示有节	
	点的s 波与无节点的s <sup>±</sup> 波之间的连续过渡。内插图分别给出三种	
	对称性下的典型能隙结构分布。	66
4.13	我们计算得到的 $d_{r^2-n^2}$ 波与有节点的 $s$ 波与H. Ikeda小组得到的 $d_{r^2-n^2}$	
-	波与环形节点的s <sup>±</sup> 波 <sup>[34]</sup> 的对比。其中在有节点的s波和环形节点	
	的s <sup>±</sup> 波中,重电子费米面上存在的节点构成了环形节点。	67

4.14 LDA+U计算得到的穿过费米能级的两条能带的在二维平面	
$(k_z = 1.8\pi/c)$ 内的杂化特征 <sup>[35]</sup> 。其中 $\alpha$ 和 $\beta$ 能带的费米面分	
别对应前文中的空穴型费米面和电子型费米面,黑色圆圈标记出	
了能带杂化的特征。	68
4.15 CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 中f电子的自旋轨道耦合和晶体场劈裂	68
4.16 H. Ikeda小组进行LDA+U计算得到的f轨道的分波态密度和无相	
互作用的磁化率 <sup>[34]</sup> 。	69
4.17 CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 的态密度和轨道占据数的LDA+DMFT计算结果 <sup>[36]</sup> :(a)	
晶体场轨道在不同温度下的态密度分布(零压);(b) 0>轨道	
(红色圆点)和 2)轨道(方形标记)在不同温度下占据数随压强	
的变化。其中标记从大到小依次对应温度58K,14K和7K。内插	
图画出了关于相对轨道占据数的压力温度相图。	69
4.18 CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 的费米面和态密度的LDA+DMFT计算结果 <sup>[36]</sup> :(a)在	
不同压强下的费米面结构;(b)晶体场轨道在不同压强下的态密	
度分布 $(T = 7K)$ 。 ····································	70
4.19 CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 的比热、自旋-晶格弛豫率和超流密度实验数据在超导转	
变温度以下的拟合。(a) 比热跳变数据 $\delta C_{SC}/(\gamma^*T)+1$ 的两能隙	
拟合 <sup>[31]</sup> ;(b) 归一化的自旋-晶格弛豫率 $T_1(T_c)/T_1(T)$ 实验数据的	
多模型拟合 $^{[37]}$ ;(c)超流密度 $ ho_s$ 实验数据的多模型拟合 $^{[38]}$ 。其中	
"full+full"和"Two-gaps"指的两能隙模型拟合,对s <sup>±</sup> 和s <sup>++</sup> 波	
都适用。	71
4.20 非磁性杂质诱导的CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 的拆对效应。(a) CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 和其他超	
导体中 $T_c$ 受杂质影响的比较 <sup>[39]</sup> ;(b)CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 中掺入不同非磁	
性杂质对T <sub>c</sub> 的影响的比较 <sup>[40]</sup> 。	74

#### 第一章 绪论

超导研究是凝聚态领域的一个重要分支。从微观上探索超导的产生机理对 于寻找新型的超导材料及其应用具有重要的启发意义。重费米子超导,作为目 前超导研究的一个重要分支,以其独特的性质,在非常规超导的微观机理研究 中扮演了不可替代的角色。在本章,我们将首先简要概述超导相关的基本概念 和研究历史,其次简介超导体的分类,然后再详细介绍一下重费米子超导的相 关背景。

#### 1.1 超导简介

#### 1.1.1 超导的研究历史

在金属固体材料中,原子核外的导带电子由于受到晶格结构的散射,在宏观上呈现出有电阻的行为。电子的运动主要受到两方面因素的影响:一是受晶格热运动的影响,温度越高,离子的热运动越快,电子受离子散射而损失能量的过程越显著;二是受晶体中杂质或缺陷的影响。随着温度的下降,一般金属的电阻也随之降低,但当温度很低时,许多金属的电阻率会趋于一个常数,由此外延到温度为零时的数值称为剩余电阻率,如图1.1(a)中金(Au)的电阻行为。

二十世纪初期物理学研究的方向之一,是探索实现接近绝对零度的低温,并以此来研究固体材料的行为。1911 年,荷兰物理学家H. K. Onnes 利用实现的液氦环境测量了金属汞(Hg)的电阻行为<sup>[3]</sup>。结果发现,在温度低于4.2K 时,汞的电阻骤降为零(如图1.1(a)中的插图)<sup>[2]</sup>,这是实验上首次观测到超导现象。



图 1.1: 零电阻现象和完全抗磁性行为。(a)金属Hg中观测到的零电阻行为和金 属Au的电阻行为的比较<sup>[2]</sup>,插图为K. Onnes 测量Hg的电阻实验数据<sup>[3]</sup>;(b)超 导体的完全抗磁性行为示意图<sup>[4]</sup>。

1933年,德国物理学家W. Meissner和R. Ochsenfeld在测量处于外磁场环境中的超导锡(Sn)和铅(Pb)样品周围的磁场分布时发现,样品在转变为超导态时体内的磁感应强度消失了<sup>[41]</sup>。无论是在样品实现超导前或超导后加磁场,超导体内都产生了等量的与外磁场反向的内磁场,与外磁场相消。这一完全抗磁性现象,被称为Meissner效应,其示意图如图1.1 (b)所示<sup>[4]</sup>。

1935年时,伦敦兄弟(F. London和H. London)利用Maxwell方程研究了超导体内的磁场空间分布,发现磁场与从超导样品表面到内部的距离x之间呈现指数衰减关系:  $B(x) = B(0)e^{-\frac{x}{\lambda}}$ ,其中 $\lambda$ 现在也被称为London 穿透深度。这一理论解释了超导体内完全抗磁性的事实<sup>[42]</sup>。

零电阻现象和完全抗磁性行为,构成了超导的两大基本条件。在随后的二 十来年里,为了揭开超导背后的"神秘面纱",众多物理学家接踵而至,提出了 各种各样的理论模型来试图解释超导,如:J. Thompson提出的涨落电偶极矩链 模型,A. Einstein 提出的分子导电链模型,F. Bloch提出的自发电流模型等等。 但这些理论都没有办法解释超导的全部实验现象<sup>[43]</sup>。

1950年时,V. Ginzburg和L. Landau根据Landau的二阶相变理论,为超导 引入了序参量——超导波函数 $\psi$ ,发展了超导的唯象理论。通过最小化自由能, 得到了描述超导的Ginzburg-Landau方程<sup>[44]</sup>。同时,他们引入了超导相干长度 $\xi$ ,定义了 $\kappa = \lambda/\xi$  (Ginzburg-Landau参数)。Landau提出,根据 $\kappa$ ,可将超导体 分类为第一类超导体 ( $\kappa < 1/\sqrt{2}$ )和第二类超导体 ( $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ),分别对应界 面能为正和为负。在1957年,A. Abrikosov认识到<sup>[45]</sup>这两类超导体的完全抗磁性 的Meissener 态在磁场环境下被破坏时不一样:如图1.2 所示,不同于第一类超 导体,第二类超导体存在两个临界磁场 $H_{c1}$ 和 $H_{c2}$ ,当 $H_{c1} < H < H_{c2}$ 时,超导 处于混合态 (mixed state)中,存在量子化的磁通穿过样品,这一状态也被称 为涡旋态 (vortex state)。



图 1.2: 第一类超导体和第二类超导体体内磁感应强度随外磁场变化的比较。图 片参考了文献<sup>[2]</sup>。

同在1950年,美国科学家E. Maxwell和C. A. Reynolds等人几乎同时研究 了Hg及其同位素对超导转变温度 $T_c$ 的影响<sup>[46,47]</sup>。在进一步的实验拟合中发现,  $T_c$ 与同位素的质量M之间近似满足如下关系<sup>[48,49]</sup>:

$$M^{\frac{1}{2}}T_c = \Bar{R}\Bar{B}.$$
(1.1)

这便是超导的同位素效应。紧接着,H. Fröhlich和J. Bardeen分别从理论上验证 了这一关系<sup>[50,51]</sup>。虽然他们使用了不同的理论模型,但都发现在电子与晶格振 动(声子)的相互作用下,会出现一种能量更低的新的电子态——超导态,由 此得到的正常态与超导态的自由能之差 $\Delta F$ 正比于1/*M*。而从热力学的角度来考 虑, $\Delta F = H_0^2/8\pi$  ( $H_0$ 为热力学临界场),同时又存在 $H_0 \propto T_c$ 的实验证据,由 此便可得到等式 (1.1)。

1956年,L.N.Cooper研究了通过交换声子诱导的有效电子-电子吸引相互 作用下的基态问题<sup>[52]</sup>。他发现两个动量相反的电子绑定到一块,能够形成稳定 的束缚态(Cooper对)。1957年,J.Bardeen,L.N.Cooper和J.R.Schrieffer根 据Cooper 提出的电子配对图像,建立了超导的微观理论(现在简称BCS理论) <sup>[53,54]</sup>。在这一微观理论的描述中,超导是由Cooper 对发生相干凝聚形成的宏 观量子态组成。BCS理论在解释常规超导的实验现象时获得了巨大的成功,J. Bardeen,L.N.Cooper和J.R.Schrieffer也因此在1972年荣获诺贝尔物理学奖。

1979年,德国物理学家F. Steglich等人在重费米子体系CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中发现超导现象, $T_c \simeq 0.5$ K<sup>[55]</sup>。这一材料中 $T_c$ 与费米温度 $T_F$ (≈ 10K)的比值 $T_c/T_F \sim 0.05$ ,电子配对具有较高的参与度,远高于常规超导( $T_c/T_F \sim 10^{-5}$ )。同时发现 $T_F$ 远小于声子的特征温标(德拜温标) $\Theta_D \approx 200$ K,完全不同于常规超导中 $\Theta_D << T_F$ 这一事实。这暗示着CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导超越了BCS 理论的框架。重费米子超导的发现,开启了非常规超导研究的大门。

1986年, J. G. Bednorz和K. A. Müller在掺钡(Ba)的钙钛矿化合物La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (La<sub>2-x</sub>Ba<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>)中意外地发现了30K 左右的超导现象<sup>[56]</sup>。之所以意外,是因 为La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>本身是绝缘的陶瓷材料,而得到的 $T_c \approx 30$ K 远高于之前的常规超 导。这一发现之后,实验上各个研究小组马上开启了铜氧化物超导的探索。  $T_c$ 从1986年发现的30K,直到1995年朱经武研究小组在HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+ $\delta$ </sub>中发 现的165K。在这期间,铜氧化物超导,理所当然地成为了高温超导的代名词。 这一体系至今仍是超导研究中的重要领域之一。

2008年,日本物理学家H. Hosono在LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> 中发现了26K的超导现 象,开启了一个新的超导时代——铁基超导时代<sup>[57]</sup>。由于元素Fe 本身带有磁 性,而磁性一般被认为对超导有破坏作用,所以在具有磁性的含铁化合物中找 到如此高 $T_c$ 的超导材料,这在当时是非常令人震惊的。随着实验探索的迅速跟 进,时至今日,铁基超导的研究已然成为了一个庞大的超导家族体系。

2015年, A. P. Drozdov研究小组通过对H<sub>2</sub>S 施加高压,在155GPa的高压下 实现了203K的超导<sup>[58]</sup>。该材料中的超导满足同位素效应,表明高压下的H<sub>2</sub>S 属 于电-声耦合机制的常规超导体。这是目前实验上发现的超导转变温度最高的超 导体。

#### 1.1.2 超导的基本现象

超导作为一种有别于常规金属、绝缘体的量子相,简单来说,表现出如下 基本现象:

- 零电阻(zero resistivity) T<sub>c</sub>之下,电阻陡降为零。在理想导体中,只要理论上没有晶格缺陷,随着温度的下降,金属的电阻也能连续地降为零。但超导现象不一样,电阻的陡降行为暗示着,发生超导时,金属中的电子已经进入了另一种全新的相。
- 完全抗磁性(perfect diamagnetism)无论是否有外加磁场(H < H<sub>c2</sub>), T<sub>c</sub>之下,样品在进入超导态后,样品内部会产生等量的反向磁场与外磁场 相消,表现出完全抗磁性。不过,磁场存在上临界值,超过这一临界值, 超导就会被破坏。
- 超导能隙(superconducting gap) 进入超导态后,体系会打开一个能 隙Δ。在常规超导中,低温时,能隙能在许多热力学量(如比热、热导等) 的温度演化上以e<sup>-Δ/T</sup>的方式体现。
- 超电流(supercurrent) 在环形超导样品中,超导电流能够围绕着样品 无能耗地持续运转。当然,不同的超导样品,有着不同临界电流值。当电 流超过临界值时,超导状态被破坏。

#### 1.1.3 超导体的分类

超导体按照配对机制和配对对称性,可以分为常规超导体和非常规超导体。 常规超导体中,超导主要由电子通过交换声子配对产生,得到的超导配对对称 性为s波。而非常规超导体中,超导配对不再是由电-声子相互作用驱动,通常由 电子-电子相互作用主导,此时得到的配对对称性也不再是常规的s波,如铜氧 化物超导中的d<sub>x2-y2</sub> 波,铁基超导中的s<sup>±</sup>波等。

自1911年发现超导到现在,将超导体材料按照不同属性进行划分,有元素 及简单合金超导体、A-15结构超导体、磁性超导体(Chevrel phase)、重费米子 超导体、有机超导体、铜氧化物超导体、铁基超导体、富勒烯超导体、界面超 导体等30多个类别<sup>[59]</sup>。典型的超导体及相应的超导转变温度见图1.3<sup>[5]</sup>。

多种多样的材料体系不仅丰富了超导的研究,为探索实现室温超导的终极 目标提供借鉴,其中涌现出的新奇现象也为凝聚态物理的发展注入了新的活力。

#### 1.2 **重费米子超**导

#### 1.2.1 重费米子简介

重费米子,一般指某些特殊金属固体材料在低温下表现出的电子有效质量 很大(是自由电子质量的成百上千倍)的现象。这类材料也被称为重费米子材 料。重费米子材料一般是含有铈(Ce),镱(Yb),铀(U)等包含未填满f壳层 电子的镧系或锕系元素的金属化合物(如CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>,UBe<sub>13</sub>等),也有少量含d电 子元素的化合物(如Li<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>,CaCu<sub>3</sub>Ir<sub>4</sub>O<sub>12</sub><sup>[60]</sup>等)。重费米子系统中存在复杂的



图 1.3: 典型超导体的发现历史及T<sub>c</sub><sup>[5]</sup>。

强关联效应,在不同环境的低温下会演生出丰富多样的物理现象,如:重费米液体、反铁磁、非费米液体、超导和量子临界现象等。

重费米子的研究最早起源于Kondo效应。早在1930年时,德国物理学家Meissner和Voigt 在测量金属金(Au)的电阻行为时,发现电阻率在低温下(10K左右)会呈现出一个极小值现象<sup>[61]</sup>。这一现象与简单金属、合金的电阻率性质的比较见示意图1.4 (a)<sup>[6]</sup>。在随后的三十来年里,物理学家逐渐认识到,电阻率在低温下随温度呈现对数增长,而且其与体系中存在磁性杂质(局域磁矩)有着直接关联<sup>[62,63]</sup>。理论上,直到1964年,日本物理学家J. Kondo利用微扰论方法研究了导带电子与磁性杂质之间的相互作用,发现它们之间的自旋翻转散射会对电阻率贡献一个正比于—log*T*的行为,才解释了稀磁合金中的电阻反常现象<sup>[64]</sup>。产生这一行为的散射过程也被称为Kondo 效应,对应的哈密顿量表示为: $J \sum_q S_q \cdot s_{-q}$ ,其中J 为Kondo 耦合强度, $S_q$  为局域自旋, $s_{-q} = \frac{1}{2} \sum_{k,\alpha,\beta} c^{\dagger}_{k-q\alpha} \sigma_{\alpha\beta} c_{k\beta}$ 为导带电子的自旋密度。

但是,随着温度的下降,晶格的热涨落减弱,导带电子与局域磁矩间的 自旋散射效应增强(J变大),微扰论开始失效。通过对最发散项贡献的级数 (包含-log T 的幂次项)求和,可以得到一个特征温标 $T_K = \rho^{-1}e^{-1/J\rho}$ [65,66]。 当 $T < T_K$ 时,自旋散射的高阶效应变得重要,微扰论开始失效。而随着温度 的进一步降低,实验再次出现反常:磁化率的测量数据表明在 $T \to 0$ 时,有 效磁矩趋于零;而比热的数据也反映, $T \to 0$ 时磁性杂质的熵趋于零。这些事 实都意味着,更低温度下的状态是一个非磁性的、杂质自旋消失的状态。在进 一步地理论探索后,才认识到,导带电子与局域磁矩的强耦合形成了总自旋为 零的单重束缚态<sup>[67]</sup>。这里,弱耦合和强耦合过程的如示意图1.4(b)所示,随 着温度的不断下降,导带电子与局域自旋之间的散射由非相干逐渐过渡到相 干,从而形成了一种所有导带电子都参与的散射过程,即此时的状态为多粒子 的单重束缚态。这一过程相当于局域自旋被周围的导带电子屏蔽,所以也被称



为Kondo屏蔽,形成的束缚态为Kondo 单态。

图 1.4: 电阻极小值现象和Kondo效应示意图。(a)简单金属、贵金属和合金的 电阻率随温度变化的示意图<sup>[6]</sup>;(b)导带电子与局域自旋之间的自旋翻转散射 过程(弱耦合)和强耦合Kondo屏蔽过程(强耦合)的示意图。

然而,随着合金中磁性杂质浓度的增加,局域磁矩与导带电子的耦合会诱导出间接的局域磁矩相互作用,即Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida相互作用 (简称RKKY相互作用)<sup>[68–70]</sup>: $H_{RKKY} = J_{RKKY} \sum_{\langle i,j \rangle} S_i \cdot S_j$ 。如图1.5(a)所 示<sup>[7]</sup>,在Ce<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>Cu<sub>6</sub>中,当Ce的浓度很低时,体系中磁性杂质浓度低,此时电 阻的行为在10K到100K之间满足–log*T*的温度依赖,与Kondo 效应相符。但随 着掺入Ce 的浓度的增加,由Kondo耦合诱导的局域磁矩间的RKKY 相互作用变 得显著,此时电阻明显表现出偏离单杂质Kondo效应的物理,并在20K到30K之 间出现一个极大值。1977年,S.Doniach利用平均场方法研究了与一维Kondo晶 格类似的模型,发现存在一个临界的耦合强度 $J_c$ ,当 $J > J_c$ 时,体系从反铁磁 基态向非磁性的基态发生二阶相变<sup>[71]</sup>。将Doniach 的图像提取出来,其示意图 如图1.5(b)所示。Doniach的研究,为后续重费米子的研究提供了一个简单的 理论图像。



图 1.5: (a) Ce<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>Cu<sub>6</sub>的电阻温度曲线<sup>[7]</sup>。(b) Doniach相图。其中AFM表示反铁磁,FL 表示费米液体。

1975年, K. Andres在CeAl<sub>3</sub>中发现低温下体系呈现出明显的费米液体行为(电阻率变化 $\Delta \rho \propto T^2$ ,比热 $C \propto T$ )<sup>[8]</sup>,如图1.6 所示,其对应的比热系数 $\gamma = C/T = 1620 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ,是普通金属中电子比热的上千倍( $\gamma_{\text{Cu}} = 0.7 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ )。巨大的比热系数暗示着巨大的有效电子质量,由此而得名重费米子。这是最早发现的重费米子材料。



图 1.6: CeAl<sub>3</sub>在低温下的(a)比热和(b)电阻率随温度T变化的实验数据<sup>[8]</sup>。

重费米子材料的晶格中,每个格点上都含有一个磁性原子,与周围的导带电子发生Kondo相互作用,构成Kondo晶格,如示意图1.7所示。模型哈密顿量常表示为:  $H = J \sum_i S_i \cdot s_i$ 。重费米子系统的行为,正如图1.5(a)所示Ce<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>Cu<sub>6</sub>的电阻行为(x很大时)所显示的,电阻在低温下会呈现出一个极大值,此时对应的温度也被称为相干温度 $T_{coh}$ (或 $T^*$ )。重费米子材料或Kondo晶格所具有的独特性质,既不能简单地通过推广单杂质Kondo物理的图像来理解;其中稀土元素的间距一般超越了Hill极限( $r > r_{Hill} \approx 3.4 Å$ ,此时f电子之间的波函数没有重叠)<sup>[72]</sup>,也不能只利用局域磁矩的周期性排布来分析。此时,Kondo相互作用和RKKY相互作用共存与竞争,在 $T_{coh}$ 之下,局域磁矩晶格被导带电子相干屏蔽,电阻下降,直到产生出重费米液体的行为。当然,重费米子的形成机制直到现在也还存在争议。在第三章的3.2小节中,我们将再具体介绍理解重费米子形成机制的唯象二流体图像<sup>[24]</sup>。

1979年, CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中超导的发现,为重费米子领域开启了新的探索空间<sup>[55]</sup>。 在1983-1985年间,实验上陆续在UBe<sub>13</sub><sup>[73]</sup>、UPt<sub>3</sub><sup>[74]</sup>和URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub><sup>[75]</sup>中发现重费米 子超导。直到现在,已经发现有40多种重费米子超导体。由于这一体系中的超 导不同于以往的常规超导体,时至今日,这一体系在非常规超导的研究中仍然 占有一席之地。

除此之外,重费米子领域还有一个重要的体系,称作Kondo绝缘体。早在1969年,A. Menth等人在SmB<sub>6</sub>中就观测到了反常低温电阻平台<sup>[76]</sup>。1992年,G. Aeppli 和Z. Fisk在Ce<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>Pt<sub>3</sub>和CeNiSn等材料中也发现了类似现象。在进一步的电阻和磁化率的研究中,他们发现这些材料在接近室温时都表现出Kondo 晶格行为,并认为低温下形成的窄带能隙,能够解释低温电阻平台现象。他们由此提出了Kondo 绝缘体的概念<sup>[77]</sup>。最近10年来由于拓扑绝缘体的兴起,探索



图 1.7: Kondo晶格模型示意图<sup>[9]</sup>。

拓扑Kondo 绝缘体也逐渐成为强关联领域研究的热门方向之一。

为了提供一个简单的图像,我们可以从f电子与导带电子的能带杂化来理解 重费米子系统及其分类。如图1.8 所示,在高温时,f电子完全局域,与导带电 子之间不存在杂化。随着温度的降低,导带电子受到f电子的散射增强,直到发 生相干杂化,局域的f能带与导带杂化后形成新的重电子能带。此时费米能级也 会发生相应的调整。当费米能级与杂化后的能带有交点,即体系表现出金属的 行为时,我们称这一系统为重费米子金属。巡游重电子在更低温下,可能受到 其他相互作用(如自旋涨落等)的影响发生配对,从而形成重费米子超导。当 杂化后的费米能级处在能隙中时,这类系统被称为Kondo 绝缘体。Kondo 绝缘 体中若是存在非平庸的拓扑能带结构,则就成了拓扑Kondo绝缘体。

为了给下面重费米子超导的介绍做铺垫,我们可以结合实际的实验数据 (如图1.9和图1.10),先来理解其正常态一一重费米子金属的基本性质<sup>[10,24,78,79]</sup>。

- 高温区 (T ≥ 200K): 晶格中的f电子表现为局域磁矩,体系电阻率表现为 绝缘体行为,磁化率随温度的演化基本遵循居里-外斯行为。
- ●中间温区(10K≤ T ≤ 200K):随温度的下降,局域磁矩受到导带电子的散射增强,电阻率、磁化率会经历一个上升的阶段。直到降到相干温度T<sub>coh</sub>,f电子与导带电子发生集体杂化,f电子开始退局域化,体系表现出金属态行为,电阻率开始下降。
- 低温区  $(T \leq 10$ K): f电子完全与导带电子发生杂化,形成重费米液体。此时各物理量如比热 $C(T) = \gamma T$ ,电阻率 $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ ,磁化率 $\chi$ 近似为常数,遵循朗道费米液体行为。除此之外,此时重电子还遵循两个普适的比值关系<sup>[10]</sup>: (1) Wilson 比值 $\alpha_{Wilson} = \chi/\gamma \approx 1$ ; (2) Kadowaki-Woods比值 $\alpha_{KW} = A/\gamma^2 \approx 1 \times 10^{-5} \mu \Omega$  cm (mol·K/mJ<sup>2</sup>)。



图 1.8: 重费米子的能带杂化图像。

当然这只是理解重费米子现象的简单图像,实际的重费米子体系往往更复杂,可能出现反铁磁、非费米液体等行为。



图 1.9: 一些重费米子金属的(a)电阻率和(b)磁化率随温度T变化的实验数 据<sup>[10,11]</sup>。

#### 1.2.2 重费米子超导的基本性质

下面,我们进入重费米子超导的介绍。通常而言,相比于常规超导体,重 费米子超导具有如下性质<sup>[80]</sup>:

(1)  $T_c$ 一般很低,最高是18.5K (PuCoGa<sub>5</sub>),最低是2mK (YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>)。这类 系统中由于电子有效质量很大,对应的费米温标 $T_F$ 相对较小 (*approx*10 ~



图 1.10: 重费米子金属的两个普适常数: (a) Wilson比值<sup>[12]</sup>; (b) Kadowaki-Woods 比值<sup>[13]</sup>。

100K),所以*T*<sub>c</sub>较低。不过,重费米子超导体的*T*<sub>c</sub>/*T*<sub>F</sub>一般要远高于常规 超导体,暗示着在这类系统中,费米海中电子配对具有较高的参与度。

- (2)  $T_c$ 处比热跳变 $\Delta C/(\gamma T_c) \approx 0.2 \sim 4.5$ 。由于重费米子的比热系数 $\gamma$  很大,  $\Delta C/(\gamma T_c) \sim O(1)$ 意味着超导由重电子配对产生。
- (3) London穿透深度 $\lambda$ 很长,而超导相干长度 $\xi$ 很短,意味着Ginzburg-Landau参数 $\kappa = \lambda/\xi >> 1/\sqrt{2}$ ,属于第二类超导体。这可以通过电子的有效质量很大得到解释。
- (4) 从早期的许多实验来看,许多物理量如Londo穿透深度、比热、自旋-晶格弛豫率等在T<sub>c</sub>以下遵循幂数型温度依赖,不同于常规s波超导中的指数型温度依赖。这一现象暗示着超导态下准粒子态密度在费米能级附近的幂数行为,反映了超导能隙存在节点的性质。不过,最近的CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>和UBe<sub>13</sub>中看到比热的指数型衰减行为,则否定了超导能隙存在节点的性质。
- (5) 重费米子超导通常还表现出较大的零温上临界场*H*<sub>c2</sub>(0)和*T*<sub>c</sub>处有着较大的 上临界场斜率(*dH*<sub>c2</sub>/*dT*)<sub>T</sub>。

#### 1.2.3 重费米子超导体的分类

时至今日,实验上已经发现了有40多种重费米子超导体,这些材料的基本 属性见表1.1。按照化学结构、物理性质,我们可以将重费米子超导体大致分为 以下几类:

Ce基反铁磁材料 (CeM<sub>2</sub>X<sub>2</sub> (M=Cu, Pd, Rh, Ni, Au, Ag; X=Si, Ge), Ce<sub>n</sub>M<sub>m</sub>In<sub>3n+2m</sub> (M=Co, Ir, Rh, Pt, Pd; n=1, 2, 3; m=0,

	12 1.1.	王贝小1 咫寸	*严风怕八坐	イヤレエル	4	
体系类别	化合物	晶体结构	$T_c(\mathbf{K})$	$\gamma$	节点	竞争序及关系
	$CeCu_2Si_2$	四方 $(I4/mmm)$	0.6-0.7	1000	无	AFM,排斥
${ m Ce}M_2X_2$	$CeCu_2Ge_2$	四方 $(I4/mmm)$	0.64(10.1 GPa)	200	-	
	$CePd_2Si_2$	四方 $(I4/mmm)$	0.43(3GPa $)$	65	-	
	$CeRh_2Si_2$	四方 $(I4/mmm)$	0.42(1.06 GPa)	23	-	AFM,可共存
	$CeAu_2Si_2$	四方 $(I4/mmm)$	2.5(22.5 GPa)	-	-	
	$CeAg_2Si_2$	四方 $(I4/mmm)$	1.25(9.4GPa)	-	-	
	$CeNi_2Ge_2$	四方(I4/mmm)	0.3	350	-	NFL,无磁序
	$CeIn_3$	立方(Pm3m)	0.23(2.46 GPa)	140	线	
	$CeIrIn_5$	四方(P4/mmm)	0.4	750	线	
	$CeCoIn_5$	四方 $(P4/mmm)$	2.3	250	线	
	$CeRhIn_5$	四方(P4/mmm)	2.4(2.3 GPa)	430	-	AFM, 可共存
a	$CePt_2In_7$	四方 $(I4/mmm)$	2.3(3.1 GPa)	340	-	
$\operatorname{Ce}_n M_m \operatorname{In}_{3n+2m}$	$\rm Ce_2RhIn_8$	四方 $(P4/mmm)$	2.05(2.3 GPa)	400	-	
	$Ce_2PdIn_8$	四方(P4/mmm)	0.68	550	线	
	$\rm Ce_2 Co In_8$	四方 $(P4/mmm)$	0.4	500	-	NFL, 无磁序
	$Ce_3PdIn_{11}$	四方(P4/mmm)	0.42	290	线	TADM
	$Ce_3PtIn_{11}$	四方 $(P4/mmm)$	0.32	1210	-	MTAFM
	$CePt_3Si$	四方 $(P4mm)$	0.75	390	线	
	$CeIrSi_3$	四方 $(I4mm)$	1.65(2.5 GPa)	120	-	
0 甘北山 ) 动物林树	$CeRhSi_3$	四方 $(I4mm)$	10(2.6 GPa)	120	-	
Ce基非甲心对称材料	$CeCoGe_3$	四方(I4mm)	0.69(6.5 GPa)	32	-	AFM
	$CeIrGe_3$	四方(I4mm)	1.5(20 GPa)	80	-	
	$CeRhGe_3$	四方 $(I4mm)$	1.3(21.5 GPa)	-	-	
	$CeNiGe_3$	正交(Cmmm)	0.43(6.8 GPa)	45	-	
Ce基其他AFM材料	$\rm Ce_2Ni_3Ge_5$	正交( <i>Ibam</i> )	0.26(4.0 GPa)	90	-	AFM
	$CePd_5Al_2$	四方 $(I4/mmm)$	0.57(10.8 GPa)	56	-	
	$UPd_2Al_3$	六角(P6/mmm)	2.0	210	线	
U基AFM的科	$UNi_2Al_3$	六角 $(P6/mmm)$	1.06	120	点	AF M, 可共任
	$UGe_2$	正交(Cmmm)	0.8(1.2 GPa)	34	线	
	URhGe	正交(Pnma)	0.3	164	-	FM,可共存
U基FM材料	UCoGe	正交(Pnma)	0.6	57	点	
	UIr	单斜(P21)	0.15(2.6 GPa)	49	-	多个FM
	$UPt_3$	六角 $(P6_3/mmc)$	0.54,  0.48	440	线+点	AFM,多个SC
	UBe <sub>13</sub>	立方 $(O_h^6 Fm3c)$	0.95	1000	无	掺Th诱导多个SC
U 基共他 材料	$U_2PtC_2$	四方(I4/mmm)	1.47	150	-	FM涨落
	U <sub>6</sub> Fe	四方 $(I4/mcm)$	3.8	157	-	-
隐藏序材料	$URu_2Si_2$	四方 $(I4/mmm)$	0.5	70	线	HO,AFM(加压)
	$PrOs_4Sb_{12}$	四面体( <i>Im</i> 3)	1.85	500	点	AFQ(加场)
Pr基电四极矩材料	PrTi <sub>2</sub> Sb <sub>20</sub>	立方 $(Fd\bar{3}m)$	0.2	100	-	FQ,可共存
	$PrV_2Sb_{20}$	立方 $(Fd\bar{3}m)$	0.05	90	-	AFQ,可共存
	$PuCoGa_5$	四方(P4/mmm)	18.5	77	线	
D 甘夕壬八十44回	PuCoIn <sub>5</sub>	四方 $(P4/mmm)$	2.5	200	线	从大和卢光池步
Fu基多里衍念材科	$PuRhGa_5$	四方(P4/mmm)	8.7	70	线	171 念和日灰涨洛
	PuRhIn <sub>5</sub>	四方 $(P4/mmm)$	1.6	350	线	
Np基NFL材料	NpPd <sub>5</sub> Al <sub>2</sub>	四方(I4/mmm)	4.9	200	点	NFL,无磁序
	β-YbAlB <sub>4</sub>	正交(Cmmm)	0.08	150	线	NFL(零场QC)
Yb基非常规QC材料	$YbRh_2Si_2$	、 四方(I4/mmm)	0.002	-	-	AFM
		/				

表 1.1: 重费米子招导体及相关基本性质

\* 注:表中比热系数 $\gamma$ 的单位为mJ·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-2</sup>,SC、AFM、FM、HO、NFL、AFQ、FQ、QC、TRS分别表示超导、反铁磁序、铁磁序、隐藏序、非费米液体、反铁型电四极矩 (antiferroquadupolar)序、铁型电四极矩(ferroquadupolar)序、量子临界现象、时间反演对称性。"-"表示目前尚无相关实验数据。表中数据主要来源于文献<sup>[22,80–85]</sup>。

1,2),CeNiGe<sub>3</sub>,Ce<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Ge<sub>5</sub>,CePd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>)这类材料的压强-/掺杂-温度相图(如示意图1.11(a)所示)中,超导几乎都靠近反铁磁序,超导 可能由反铁磁涨落诱导产生。而同时,这类材料的大部分化合物中,超导 之上有着典型的非费米液体行为,而超导还可以与反铁磁微观共存。而 值得注意的是, CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 中, 早期的实验一直认为其超导具有线节点的 性质<sup>[29,30,86,87]</sup>, 但最近更低温度下的多个实验都表明了其超导无节点的 性质<sup>[31,38,39,88]</sup>。关于其超导对称性的讨论,我们将在第四章详细介绍。同 时, CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 不同于其他材料,其超导与反铁磁不存在微观共存<sup>[89]</sup>,而 其压强-温度相图呈现出两个超导区域<sup>[28]</sup>,高压下的超导相可能源自非磁 性的涨落(如价态涨落、轨道涨落)。在Ce<sub>n</sub> $M_m$ In<sub>3n+2m</sub>体系中,结构越二 维, $T_c$ 越高,这为研究影响超导的普适性因素及探索超导新材料提供了重 要的启示<sup>[90]</sup>。而在典型的材料CeCoIn<sub>5</sub>中,强磁场能诱导出一种新奇的量 子相——Q 相<sup>[91]</sup>,如图1.11(b)所示,此时*d* 波超导与反铁磁共存,表现 出配对密度波的特性,目前机制还不是很清楚。



图 1.11: (a) Ce基反铁磁重费米子超导体的普适相图; (b) CeCoIn<sub>5</sub>的磁场-温 度相图<sup>[14]</sup>。

- Ce基非中心对称反铁磁材料(CePt<sub>3</sub>Si, CeMX<sub>3</sub>(M=Ir, Rh, Co; X=Si, Ge)) 这类材料的超导相也是靠近反铁磁序,但其晶体结构缺 乏中心反演对称性,暗示着超导配对可能具有自旋单态与三重态混合的 特性<sup>[92]</sup>。而中心反演对称性破缺所对应的反对称自旋-轨道耦合特性,也 为在这类材料中探索新奇的量子特性(如拓扑性质等)提供了潜在的可 能<sup>[93]</sup>。
- U基反铁磁材料(U $X_2$ Al<sub>3</sub>(X=Pd, Ni))这类U基材料中超导在反铁 磁相内产生。对于UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>和UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>,虽然它们有着相同的结构,但有 着不同的超导配对对称性预言。UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>中,在 $T_c$ 以下观测到:自旋-晶格弛豫率1/ $T_1 \propto T^3$ 和热导 $\kappa \propto T^2$ ,暗示着超导能隙具有线节点的特征<sup>[94,95]</sup>,而转角磁热输运测量和隧穿谱测量则进一步支撑了超导具有d波 配对特性。但是,在UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>中,核磁共振测量(NMR)发现,奈特位移 (Knight shift)在 $T_c$ 之下基本不发生变化,暗示超导具有自旋三重态配对 的特征<sup>[96]</sup>。这其中,晶体场效应可能起到了重要作用<sup>[97]</sup>。
- U基铁磁材料(UGe<sub>2</sub>, UXGe(X=Rh, Co), UIr) 这类材料中,超 导在铁磁相内或铁磁相边界处产生,配对被认为具有自旋三重态的特性。

实验已发现UGe<sub>2</sub>, UCoGe中超导与铁磁能够微观共存<sup>[81,98]</sup>。在URhGe中, 其磁场-温度相图表明,强磁场会诱导产生第二个更大的超导区域,如 图1.12(a)所示。这种新奇的"磁场调控的重新进入的(re-entrant)超 导"的现象目前微观上也还没有完全弄清楚。UIr 具有非中心对称的结构, 同时其压力-温度相图中存在三个铁磁相,如图1.12(b)所示,其超导在 高压下的铁磁相内部产生,目前对超导性质的研究也还不多。



图 1.12: (a) URhGe的磁场-温度相图<sup>[15]</sup>; (b) UIr的压强-温度相图<sup>[16]</sup>。

- U基其他材料(UPt<sub>3</sub>, UBe<sub>13</sub>, U<sub>2</sub>PtC<sub>2</sub>, U<sub>6</sub>Fe)在UPt<sub>3</sub>的磁场-温度相 图和UBe<sub>13</sub>的掺杂(Th)-温度相图中,都出现了多个超导相。不同超 导相的转变暗示着其中可能存在多分量超导序参量,如图1.13所示。同 时,UPt<sub>3</sub>和U<sub>1-x</sub>Th<sub>x</sub>Be<sub>13</sub>相图中的B相超导都破缺了时间反演对称性<sup>[99]</sup>。 UBe<sub>13</sub>的超导性质,类似于CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>,原本被认为具有点节点或线节点, 最近被证明是无节点的<sup>[18]</sup>。U<sub>2</sub>PtC<sub>2</sub>中的超导已经被发现了多年,虽然实 验并没有报道过明显的铁磁序,但自旋-晶格弛豫率的测量表明其具有较 强的铁磁涨落,超导可能为自旋三重态配对<sup>[100]</sup>。U<sub>6</sub>Fe中实验上也没有观 测到明确的磁有序行为,其超导的性质目前也不是很清楚。
- 隐藏序材料(URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>) URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>在17.5K以下时,会发生相变进入一个奇怪的量子序,因为研究中一直没有找到相应的破缺对称性,所以该量子序被称为"隐藏序(hidden order)"。多年来,隐藏序的研究一直是理论和实验研究的热点,至今已提出有几十种理论方案<sup>[101]</sup>。如相图1.14(a)所示,URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导处在隐藏序之下,最近的Kerr效应和巨热磁响应(colossal thermomagnetic response)实验都表明,超导破缺了时间反演对称性<sup>[102,103]</sup>,配对可能具有*d*+*id*波对称性。
- Pr基电四极矩材料(PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, PrT<sub>2</sub>Al<sub>20</sub>(T=Ti, V))Pr基材料中, 由于Pr<sup>3+</sup>元素中含有两个4f电子,在自旋-轨道耦合作用及晶体场劈裂下, 会形成非磁性的non-Kramer 双重态轨道。在这一条件下,导带电子与f电 子通过轨道Kondo 效应耦合,产生新奇的量子序,如电四极矩序、多通 道Kondo 效应等<sup>[104]</sup>。这类材料的超导由于处在电四极矩序附近,所以 被认为超导由电四极矩涨落产生。在PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>磁场-温度相图中,如相



图 1.13: (a) UPt<sub>3</sub>的磁场-温度相图<sup>[17]</sup>; (b) UBe<sub>13</sub>的掺杂(Th)-温度相图<sup>[18]</sup>。 其中A, B, C, D表示不同的超导相。



图 1.14: (a) URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的压强-温度相图<sup>[19]</sup>; (b) PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>的磁场-温度相图<sup>[20]</sup>。 其中FIOP表示磁场诱导的有序相,对应电四极矩序。而A,B表示超导相。

图1.14(b)所示,缪介子自旋共振(μ*SR*)实验表明超导B相可能破缺了 时间反演对称性<sup>[105]</sup>。目前也已经有理论在试图探索其中实现拓扑超导的 可能性<sup>[106]</sup>。

• Pu基多重价态材料(PuMX<sub>5</sub>(M=Co, Rh; X=In, Ga))Pu中含 有多个5f电子,在PuMX<sub>5</sub>化合物中往往表现出多重价态(f<sup>4</sup>, f<sup>5</sup>, f<sup>6</sup>)的 性质<sup>[107]</sup>。这也给超导微观机理的研究带来了困难。早期在PuCoGa<sub>5</sub>的自 旋-晶格弛豫率和奈特位移测量中,发现体系具有较强的自旋涨落<sup>[108]</sup>,由 于结构相似性,大家往往将它跟Ce-115体系联系起来,认为超导可能由自 旋涨落诱导产生。但后来,对PuCoGa<sub>5</sub>的极化中子散射的测量表明这一 体系在低温下没有磁矩<sup>[109]</sup>,具有中间价态的特点。而最近几年的实验也 越来越表明<sup>[110,111]</sup>,Pu 的价态不稳定性对超导也起到了重要的作用。所 以这一体系中,超导可能是由价态涨落驱动的自旋涨落机制引起的。而其 中超导的配对对称性也还没有定论。

- ▶p基非费米液体材料(NpPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>) NpPd<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>在低温下并不表现出明显的竞争序,其正常态具有典型的非费米液体行为。*T<sub>c</sub>*(= 4.9K)以下,比热*C*(*T*) ∝ *T*<sup>3</sup>,超导可能具有线节点性质<sup>[20]</sup>。
- Yb基非常规量子临界材料(β-YbAlB<sub>4</sub>, YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>)Yb基重费米子材料有很多,但目前发现为超导体的只有β-YbAlB<sub>4</sub>和YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>,而且T<sub>c</sub>都还很低,分别为80mK和2mK。β-YbAlB<sub>4</sub>在零场下就能实现量子临界行为,具有天然的量子临界点<sup>[112]</sup>,其磁场-温度相图如图1.15(a)所示<sup>[21]</sup>。而在YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中,如图1.15(b)所示的磁场-温度相图中,超导虽然在反铁磁相内部出现<sup>[22]</sup>,但超导区域同时伴随着另一种序---原子核反铁磁序。这一材料中的反常量子临界行为也是量子相变研究中的热门课题。理论上提出了不同的方案,如局域量子临界理论<sup>[113]</sup>、临界准粒子理论<sup>[114,115]</sup>等。由于T<sub>c</sub>太低,这类体系中的超导性质目前研究还不多,其中非常规量子临界现象跟超导之间的关联也有待理论的进一步研究。



图 1.15: (a)  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>的磁场-温度相图<sup>[21]</sup>; (b) YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的磁场-温度相 图<sup>[22]</sup>。其中A 表示原子核反铁磁序。

#### 1.3 论文的内容安排

在本文的第二章中,我们将介绍超导相关的基础理论:首先从常规超导入 手,介绍弱耦合情形下的BCS理论和强耦合下的Eliashberg 理论;然后,我们过 渡到非常规超导,介绍推广的BCS 理论及超导对称性相关的讨论;最后再具体 介绍描述非常规超导的自旋涨落机制的历史发展及基本内容。

在第三章中,我们将首先探讨重费米子超导在理论研究上面临的一些困境, 针对这些困境,我们提出了一种描述重费米子超导的唯象理论。然后,我们将 介绍重费米子二流体唯象理论的基本图像,及其对超导预言的类BCS-*T<sub>c</sub>*公式。 在这一唯象的*T<sub>c</sub>*公式基础上,我们对CeCoIn<sub>5</sub>做了相关的唯象计算,最终为二 流体唯象理论提供了一个微观支持。 在第四章中,我们围绕着最近CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导研究中极具热门争议性的问题--"CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中无节点超导的配对对称性是什么"为切入点,利用第三章提出的唯象理论,结合第一性原理计算、唯象的配对相互作用和多带Eliashberg方程,研究了CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中可能的超导配对对称性。我们的计算表明,当带间配对相互作用比较强时,能得到一种无节点的*s*<sup>±</sup>波配对对称性。通过与之前的理论和实验的比较,我们认为*s*<sup>±</sup>波可能能够解释目前实验上的争议。同时,我们仔细探讨了较强带间配对相互作用的证据及可能性,最终为CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导配对机理提供了一个全新的理论预言。

第五章对论文做了相关的总结与展望。

#### 第二章 超导理论基础

本章主要介绍超导的相关理论基础。首先,我们从常规超导理论入手,先 在弱耦合情形下,介绍Cooper不稳定性的研究,然后具体介绍BCS 理论的核心 思想,并给出相关实验可观测物理量给出的超导行为;接着,我们过渡到强耦 合情形,具体介绍Eliashberg 理论。在常规超导理论的基础上,我们然后介绍 了推广的BCS理论及相关的超导配对对称性的讨论。最后,我们针对研究非常 规超导的自旋涨落机制,具体介绍了这一机制的发展脉络、基本思想,以及唯 象自旋涨落机制的研究状况。

#### 2.1 常规超导理论

#### 2.1.1 Cooper不稳定性问题

1956年时,L.N. Cooper讨论吸引相互作用下,在填充的费米海外添加两个电子时系统的状态和能量变化,发现此时一对动量相反的电子能够以负的束缚能绑定在一块,形成稳定的状态<sup>[52]</sup>。下面,我们从哈密顿量的约化入手,讨论Cooper不稳定性问题。

根据J.Bardeen等人的研究<sup>[51,53]</sup>,电子之间的有效相互作用主要分为两部分:一部分是由交换虚拟声子诱导产生的,另一部分是库仑相互作用。相互作用哈密顿量可以表示为

$$H_{int} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \boldsymbol{q}, \\ \sigma, \sigma'}} V(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) c_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}, \sigma}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{q}, \sigma'}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}, \sigma'} c_{\boldsymbol{k}, \sigma}$$
$$= \frac{1}{2} \sum_{\substack{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \boldsymbol{q}, \\ \sigma, \sigma'}} \left[ V_{ph}(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{q}) + V_{C}(\boldsymbol{q}) \right] c_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}, \sigma}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{q}, \sigma'}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}', \sigma'} c_{\boldsymbol{k}, \sigma}, \qquad (2.1)$$

其中,

$$V_{ph}(\boldsymbol{k},\boldsymbol{q}) = \frac{2\omega_{\boldsymbol{q}} |g_{\boldsymbol{q}}|^2}{(\epsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - \epsilon_{\boldsymbol{k}})^2 - \omega_{\boldsymbol{q}}^2} = \begin{cases} <0, \ |\epsilon_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}} - \epsilon_{\boldsymbol{k}}| < \omega_{\boldsymbol{q}} \approx \omega_D \\ >0, \ \text{\texttt{H}}\text{\texttt{th}}\text{\texttt{H}}\text{\texttt{F}} \end{cases}$$
(2.2)

为声子贡献的有效电子相互作用, $\omega_D$ 为德拜频率(我们取 $\hbar = 1$ ), $g_q$ 为电-声子 耦合系数。在这一近似下,电子只有在费米能级 $E_F$ 附近厚度为2 $\omega_D$ 的能量宽度 内时, $V_{ph}$ 才呈现吸引相互作用。虽然库仑相互作用 $V_C$ 总是排斥的,但是在 $E_F$ 附 近厚度为2 $\omega_D$ 的能量宽度内, $V_{ph}$ 可能超过 $V_C$ ,得到净吸引相互作用。下面我 们只讨论吸引相互作用的情形。为讨论方便,下面我们假设 $V(\mathbf{k}, \mathbf{q}) = -V$ (V > 0),则哈密顿量可以表示为

$$H_{int} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}, \\ \sigma, \sigma'}} V c^{\dagger}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}, \sigma} c^{\dagger}_{\mathbf{k}'-\mathbf{q}, \sigma'} c_{\mathbf{k}', \sigma'} c_{\mathbf{k}, \sigma}.$$
(2.3)

17

将相互作用看做是一对电子的所有散射过程的总和,从( $\mathbf{k},\sigma;\mathbf{k}',\sigma'$ )散射 到( $\mathbf{k} + \mathbf{q},\sigma;\mathbf{k}' - \mathbf{q},\sigma'$ )。当限定散射前后的电子都处在 $E_F$ 附近的2 $\omega_D$ 能量宽度内 时,根据 $\epsilon_{-k} = \epsilon_k$ ,在所有散射过程中,当 $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ 时,即一对能量相同的电子, 散射为另一对能量相同的电子时,对应的相空间是最大的。此时,为简单起见, 我们只考虑 $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ 时的情形。如此,哈密顿量可以约化为

$$H_{int} = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'\\\sigma,\sigma'}} V c^{\dagger}_{\boldsymbol{k},\sigma} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k},\sigma'} c_{-\boldsymbol{k}',\sigma'} c_{\boldsymbol{k}',\sigma}.$$
(2.4)

此时,由于相互作用的动量依赖已被忽略,对算符 $c_{-k\sigma}c_{k\sigma'}$ 变换到实空间,会得 到局域的电子对 $c_{i\sigma}c_{i\sigma'}$ 。考虑到Pauli不相容原理的限制,我们可以将 $\sigma' = \sigma$ 项 略去,只考虑 $\sigma' = \bar{\sigma}$ 项。这样,我们得到要讨论的总哈密顿量

$$H = \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \xi_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} - V \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow} c_{\boldsymbol{k}'\uparrow}, \qquad (2.5)$$

其中 $\xi_k = \epsilon_k - \mu_\circ$ 

根据以上哈密顿量,我们可以考虑在费米能级之上 $\omega_D$ 能量范围内加入两个电子,假设他们有着相反的动量和自旋,则体系的状态为 $|\phi_k\rangle = c^{\dagger}_{k\uparrow}c^{\dagger}_{-k\downarrow}|G\rangle$ (0 <  $\xi_k < \omega_D$ ),其中 $|G\rangle$ 为无外加电子时的正常电子基态。此时体系的本征态可以理解为所有可能的 $|\phi_k\rangle$ 的线性叠加态,即, $|\phi\rangle = \sum_k u_k |\phi_k\rangle$ 。作用到哈密顿量上,得到能量本征值

$$E = \langle \phi | H | \phi \rangle = \langle \phi | \left( \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \xi_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} - V \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} c_{-\boldsymbol{k}'\downarrow} c_{\boldsymbol{k}'\uparrow} \right) | \phi \rangle$$
$$= \sum_{\boldsymbol{k} \in \{0 < \xi_{\boldsymbol{k}} < \omega_D\}} 2\xi_{\boldsymbol{k}} |u_{\boldsymbol{k}}|^2 - V \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}' \in \{0 < \xi_{\boldsymbol{k}} < \omega_D\}} u^{*}_{\boldsymbol{k}'} u_{\boldsymbol{k}}.$$
(2.6)

利用归一化条件 $\sum_{k \in \{0 < \xi_k < \omega_D\}} |u_k|^2 = 1$ ,可以引入拉格朗日乘子 $\lambda$ ,得到

$$E' = E + \lambda \left( \sum_{\boldsymbol{k} \in \{0 < \xi_{\boldsymbol{k}} < \omega_D\}} |u_{\boldsymbol{k}}|^2 - 1 \right), \qquad (2.7)$$

利用变分求极值方法,可以得到如下方程

$$(2\xi_{\boldsymbol{k}} - \lambda) u_{\boldsymbol{k}} = V \sum_{\boldsymbol{k}' \in \{0 < \xi_{\boldsymbol{k}} < \omega_D\}} u_{\boldsymbol{k}'}, \qquad (2.8)$$

若对上式两边同时乘上 $u_k^*$ ,并对 $k \in \{0 < \xi_k < \omega_D\}$ 进行求和,可以发现 $\lambda = E$ 。 如此,我们可以得到束缚能的方程

$$u_{k} = \frac{V}{2\xi_{k} - E} \sum_{k' \in \{0 < \xi_{k} < \omega_{D}\}} u_{k'}, \qquad (2.9)$$
将上式两边同时对 $\mathbf{k} \in \{0 < \xi_k < \omega_D\}$ 求和,方程可化简为

$$1 = V \sum_{\boldsymbol{k} \in \{0 < \xi_{\boldsymbol{k}} < \omega_D\}} \frac{1}{2\xi_{\boldsymbol{k}} - E} \approx N(0) V \int_0^{\omega_D} d\xi \frac{1}{2\xi - E} = \frac{N_F V}{2} \ln \left| \frac{2\omega_D - E}{-E} \right|$$
(2.10)

根据能量越低越稳定,我们选择以上方程的负值解,得到

$$E = -\frac{2\omega_D}{e^{\frac{2}{N(0)V}} - 1} \approx -2\omega_D e^{-\frac{2}{N(0)V}} (N(0)V << 1).$$
 (2.11)

可见,在弱吸引相互作用下,两个电子以相反动量、相反自旋能形成比*E<sub>F</sub>*更低 能量的束缚态,我们现在称这样一对电子束缚态为Cooper对。这给我们一个启示:在金属系统中,只要存在电子间有效的吸引相互作用,无论有多弱,系统 总会倾向于形成Cooper 对一样的束缚态。这便是Cooper不稳定性。后面我们将 看到,即使是排斥相互作用,Cooper不稳定性也能发生。

而从等式(2.11)中,我们也可以看到,相互作用V并不能当成微扰项处理 得到,暗示着超导已经超越了处理传统正常金属态的量子场论框架。关于这一 点,我们将在强耦合情形具体介绍。

### 2.1.2 弱耦合超导理论: BCS理论

根据上一节中讨论的Cooper不稳定性问题,我们接下来介绍BCS理论。

考虑超导由Cooper对形成,引入平均场 $\langle c_{-k\downarrow}c_{k\uparrow}\rangle$ ,可将约化哈密顿量(2.5)近似为

$$H_{BCS} \approx \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \xi_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} - V \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k'}} \left[ c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \left\langle c_{-\boldsymbol{k'}\downarrow} c_{\boldsymbol{k'}\uparrow} \right\rangle + \left\langle c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \right\rangle c_{-\boldsymbol{k'}\downarrow} c_{\boldsymbol{k'}\uparrow} - \left\langle c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \right\rangle \left\langle c_{-\boldsymbol{k'}\downarrow} c_{\boldsymbol{k'}\uparrow} \right\rangle \right].$$

$$(2.12)$$

定义超导序参量 $\Delta_k = V \sum_k \langle c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \rangle$ ,为简单起见,假设 $\Delta_k = \Delta_k^* = \Delta$ ,则BCS平均场哈密顿量可表示为

$$H_{BCS} = \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \xi_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} - \Delta \sum_{\boldsymbol{k}} \left( c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} + c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} \right) + \frac{\Delta^2}{V}.$$
 (2.13)

根据Heisenberg运动方程,可得 $i\dot{c}_{k\uparrow} = \xi_k c_{k\uparrow} - \Delta c^{\dagger}_{-k\downarrow}, i\dot{c}_{-k\downarrow} = \xi_k c_{-k\downarrow} + \Delta c^{\dagger}_{k\uparrow},$ 即 $c_{k\sigma}$ 只和 $c^{\dagger}_{-k\bar{\sigma}}$ 耦合。由此引入幺正变换,定义新的准粒子为

$$\gamma_{\boldsymbol{k}} = u_{\boldsymbol{k}} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} - \upsilon_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}, \ \gamma_{-\boldsymbol{k}} = u_{\boldsymbol{k}} c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} + \upsilon_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}, \tag{2.14}$$

其中 $u_k$ ,  $v_k$ 为实数且 $u_k^2 + v_k^2 = 1$ 。新定义的准粒子要求依然满足费米子的反对 易关系: { $\gamma_k, \gamma_{k'}^{\dagger}$ } =  $\delta_{k,k'}$ , { $\gamma_k, \gamma_{k'}$ } = 0。通过逆变换上述关系并代入哈密顿量 中,得到

$$H_{BCS} = \sum_{k} \left\{ \left[ 2u_{k}v_{k}\Delta + \left(u_{k}^{2} - v_{k}^{2}\right)\xi_{k} \right] \left(\gamma_{k}^{\dagger}\gamma_{k} + \gamma_{-k}^{\dagger}\gamma_{-k}\right) + \left[ 2u_{k}v_{k}\xi_{k} - \left(u_{k}^{2} - v_{k}^{2}\right)\Delta \right] \left(\gamma_{k}^{\dagger}\gamma_{-k}^{\dagger} + \gamma_{-k}\gamma_{k}\right) \right\} + E_{0}$$

$$(2.15)$$

其中 $E_0 = \sum_{k} (2v_k^2 \xi_k - 2u_k v_k \Delta) \Delta^2 / V$  为超导的基态能量。在新的准粒子表象下,哈密顿量被完全对角化,即上式中要求

$$2u_{\boldsymbol{k}}v_{\boldsymbol{k}}\xi_{\boldsymbol{k}} - \left(u_{\boldsymbol{k}}^2 - v_{\boldsymbol{k}}^2\right)\Delta = 0.$$
(2.16)

结合 $u_k^2 + v_k^2 = 1$ ,我们可以计算得到

$$u_{k}^{2} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\xi_{k}}{E_{k}} \right), \ v_{k}^{2} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\xi_{k}}{E_{k}} \right), \tag{2.17}$$

其中 $E_k = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}$ ,随后将看到 $E_k$ 对应新的准粒子的色散关系。

由此得到的对角化哈密顿量可表示为

$$H_{BCS} = \sum_{k} E_{k} \left( \gamma_{k}^{\dagger} \gamma_{k} + \gamma_{-k}^{\dagger} \gamma_{-k} \right) + E_{0}.$$
(2.18)

假设 $\epsilon_k$ 具有抛物线型的色散,则超导准粒子的色散关系如示意图2.1 所示,



图 2.1: BCS超导准粒子的色散关系。

可以看到,新形成的BdG(Bogoliubov-de Gennes)准粒子可理解为自旋相反、动量相反的电子与空穴的线性叠加态,其色散也自然可以理解成电子与空穴能带杂化后新能带的色散,对应的杂化能隙为2Δ。由于Δ反映了从费米能级处激发一个描述超导的新准粒子的最小能量,所以Δ也通常被称为超导能隙。

然后回到平均场的定义,我们可以构建关于超导能隙的自治方程。在有限 温度的情形,利用关系式 $u_k v_k = \frac{\Delta}{2E_k}$ 和Fermi-Dirac分布函数,可以得到

$$\Delta (T) = V \sum_{k} \langle c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \rangle_{T}$$

$$= V \sum_{k} \left\langle \left( u_{k} \gamma_{-k} - v_{k} \gamma_{k}^{\dagger} \right) \left( u_{k} \gamma_{k} + v_{k} \gamma_{-k}^{\dagger} \right) \right\rangle_{T}$$

$$= V \sum_{k} u_{k} v_{k} \left( \left\langle \gamma_{-k} \gamma_{-k}^{\dagger} \right\rangle_{T} - \left\langle \gamma_{k}^{\dagger} \gamma_{k} \right\rangle_{T} \right)$$

$$= V \sum_{k} u_{k} v_{k} \left( 1 - 2 \frac{1}{e^{\beta E_{k}} + 1} \right)$$

$$= V \sum_{k} \frac{\Delta (T)}{2E_{k}} \tanh \left( \beta E_{k} / 2 \right),$$
(2.19)

约掉等式两边的∆,得到

$$1 = V \sum_{k} \frac{\tanh\left(\beta E_{k}/2\right)}{2E_{k}},\tag{2.20}$$

其中 $\beta = 1/T$  (取 $k_B = 1$ )。这就是BCS超导能隙方程。通过对这个方程的求解,可以得到超导转变温度 $T_c$ 和超导能隙随温度的演化 $\Delta(T)$ 。

在温度 $T \to T_c$ 时,超导序参量 $\Delta \to 0$ , $E_k \to |\xi_k|$ ,此时能隙方程可以线性化为

$$1 = V \sum_{k} \frac{\tanh\left[\left|\xi_{k}\right| / (2T)\right]}{2\left|\xi_{k}\right|} \approx VN(0) \int_{-\omega_{D}}^{\omega_{D}} d\xi \frac{\tanh\left(\left|\xi\right| / (2T_{c})\right)}{2\left|\xi\right|}$$

$$= VN(0) \int_{0}^{\omega_{D}/(2T_{c})} dx \frac{\tanh x}{x}$$

$$= VN(0) \left[\ln x \tanh x|_{0}^{\omega_{D}/(2T_{c})} - \int_{0}^{\omega_{D}/(2T_{c})} dx \operatorname{sech}^{2} x \ln x\right]$$

$$\approx \frac{VN(0)}{2T_{c}} \left[\ln \frac{\omega_{D}}{2T_{c}} \tanh \frac{\omega_{D}}{2T_{c}} - \int_{0}^{\infty} dx \operatorname{sech}^{2} x \ln x\right]$$

$$\approx VN(0) \left(\ln \frac{\omega_{D}}{2T_{c}} + \ln \frac{4e^{0.5772}}{\pi}\right)$$

$$= VN(0) \ln \frac{1.13\omega_{D}}{T_{c}},$$

$$(2.21)$$

从而得到

$$T_c = 1.13\omega_D e^{-\frac{1}{N(0)V}}.$$
 (2.22)

其中用到了不等式 $\omega_D >> T_c$ 以及欧拉积分公式 $\int_0^\infty dx \ln x \operatorname{sech}^2 x = -\ln \frac{4e^\gamma}{\pi} (\gamma = 0.5772)_\circ$ 

零温时,能隙方程(2.20)变为

$$1 = V \sum_{k} \frac{1}{2\sqrt{\xi_{k}^{2} + \Delta^{2}}} \approx N(0) V \int_{0}^{\omega_{D}} d\xi \frac{1}{\sqrt{\xi^{2} + \Delta^{2}}} = N(0) V \sinh^{-1} \frac{\omega_{D}}{\Delta}, \quad (2.23)$$

得到

$$\Delta(0) = \frac{\omega_D}{\sinh\left[\frac{1}{N(0)V}\right]} \approx 2\omega_D e^{-\frac{1}{N(0)V}}.$$
(2.24)

这样,可以得到比值

$$\frac{2\Delta(0)}{T_c} = 2\frac{2\omega_D e^{-\frac{1}{N(0)V}}}{1.13\omega_D e^{-\frac{1}{N(0)V}}} \approx 3.54,$$
(2.25)

为一个普适的常数。

## 2.1.3 强耦合超导理论: Eliashberg理论

在弱耦合BCS超导理论中,可以得到超导能隙与 $T_c$ 的比值2 $\Delta(0)/T_c = 3.5$ , 比热跳变( $\Delta C/T$ )<sub> $T_c</sub> = 1.4$ ,均为普适的常数<sup>[116]</sup>。同时,BCS 理论中电子配对图 像也是作为瞬时配对来处理的。但是,实验上不仅看到了许多偏离这些普适性 的现象,也有证据表明电-声子相互作用本身具有延迟的特性。在电-声子相互 作用足够大并将延迟的特性考虑进来时,便是本小节强耦合超导理论所讨论的 情形。</sub>

考虑电-声耦合机制下的哈密顿量(包含库仑相互作用)

$$H = \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \xi_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} + \sum_{\boldsymbol{q},\nu} \Omega_{\boldsymbol{q}\nu} b^{\dagger}_{\boldsymbol{q}\nu} b_{\boldsymbol{q}\nu} + \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\sigma,\nu} g_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'\nu} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} \left( b_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}',\nu} + b^{\dagger}_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k},\nu} \right) + \sum_{\substack{\boldsymbol{k}_{1},\boldsymbol{k}_{2},\boldsymbol{k}_{3},\boldsymbol{k}_{4} \\ \sigma \,\sigma'}} \langle \boldsymbol{k}_{1},\boldsymbol{k}_{2} | V_{c} | \boldsymbol{k}_{3},\boldsymbol{k}_{4} \rangle c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}_{1}\sigma} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}_{2}\sigma'} c_{\boldsymbol{k}_{3}\sigma'} c_{\boldsymbol{k}_{4}\sigma} \delta_{\boldsymbol{k}_{1}+\boldsymbol{k}_{2},\boldsymbol{k}_{3}+\boldsymbol{k}_{4}}, \qquad (2.26)$$

其中 $\xi_k = \varepsilon_k - \mu$ 为相对费米能级的电子色散关系,  $c_{k\sigma}$ 、 $c^{\dagger}_{k\sigma}$ 表示电子的产生、湮灭算符,  $b_{q\nu}$ 表示声子算符的第 $\nu$ 个分量,  $\Omega_{q\nu}$ 表示声子谱,  $g_{kk'\nu}$ 为电子-声子耦合强度,  $V_c$ 为库仑相互作用。

### Nambu-Gor'kov理论框架

面对正常金属态的微扰论方法在处理超导时的失败,Y. Nambu在1960年时,发展了一个新的理论框架,使得量子场论的方法可以同时处理正常金属态和超导态<sup>[117]</sup>。在这一框架内,可定义如下的二分量电子算符(简称Nambu旋量):

$$\psi_{\boldsymbol{k}} = \begin{pmatrix} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} \\ c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \end{pmatrix}, \psi^{\dagger}_{\boldsymbol{k}} = \begin{pmatrix} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}, c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \end{pmatrix}.$$
(2.27)

定义声子场算符

$$\phi_{\boldsymbol{q}\nu} = b_{\boldsymbol{q}\nu} + b^{\dagger}_{-\boldsymbol{q}\nu}, \qquad (2.28)$$

则哈密顿量可以改写为

$$H = \sum_{\boldsymbol{k}} \xi_{\boldsymbol{k}} \psi_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} \tau_{3} \psi_{\boldsymbol{k}} + \sum_{\boldsymbol{q},\nu} \Omega_{\boldsymbol{q}\nu} b_{\boldsymbol{q}\nu}^{\dagger} b_{\boldsymbol{q}\nu} + \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\nu} g_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'\nu} \phi_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'\nu} \psi_{\boldsymbol{k}'}^{\dagger} \tau_{3} \psi_{\boldsymbol{k}} + \sum_{\substack{\boldsymbol{k}_{1},\boldsymbol{k}_{2},\boldsymbol{k}_{3},\boldsymbol{k}_{4}\\\sigma,\sigma'}} \langle \boldsymbol{k}_{1},\boldsymbol{k}_{2} | V_{c} | \boldsymbol{k}_{3},\boldsymbol{k}_{4} \rangle \left( \psi_{\boldsymbol{k}_{1}}^{\dagger} \tau_{3} \psi_{\boldsymbol{k}_{4}} \right) \left( \psi_{\boldsymbol{k}_{2}}^{\dagger} \tau_{3} \psi_{\boldsymbol{k}_{3}} \right) \delta_{\boldsymbol{k}_{1}+\boldsymbol{k}_{2},\boldsymbol{k}_{3}+\boldsymbol{k}_{4}} + \text{const.},$$

$$(2.29)$$

其中 $\tau_i$ (*i* = 1, 2, 3)为Pauli矩阵。

为了构造配对项(如 $\langle cc \rangle$ )的格林函数,我们可以先考虑一个简单情形的Wick定理分解: N个电子系统中四费米子项 $c_1^{\dagger}c_2^{\dagger}c_3c_4$ 可以拆解为

$$\left\langle c_{1}^{\dagger}c_{2}^{\dagger}c_{3}c_{4}\right\rangle = -\left\langle c_{1}^{\dagger}c_{3}\right\rangle \left\langle c_{2}^{\dagger}c_{4}\right\rangle + \left\langle c_{1}^{\dagger}c_{4}\right\rangle \left\langle c_{2}^{\dagger}c_{3}\right\rangle + \left\langle c_{1}^{\dagger}c_{2}^{\dagger}\right\rangle \left\langle c_{3}c_{4}\right\rangle, \qquad (2.30)$$

为了使其中最后一项不为零,根据粒子数守恒的要求,

$$\left\langle c_{1}^{\dagger}c_{2}^{\dagger}\right\rangle \left\langle c_{3}c_{4}\right\rangle = \left\langle N\right|c_{1}^{\dagger}c_{2}^{\dagger}\left|N-2\right\rangle \left\langle N-2\right|c_{3}c_{4}\left|N\right\rangle.$$

$$(2.31)$$

这意味着在定义配对项的格林函数时,需要引入额外的算符。我们定义算符<sup>[118,119]</sup>

$$P = 1 + R^{\dagger} + R, \tag{2.32}$$

其中 $R^{\dagger}$ 将(N-2)个电子态转化为N个电子态。相反地,R将(N+2)个电子态转化为N个电子态,即

$$R^{\dagger} | N - 2, n_p \rangle = | N, n_p \rangle, \quad R | N + 2, n_p \rangle = | N, n_p \rangle.$$
(2.33)

其中|N,n<sub>p</sub>>表示N个电子和n<sub>p</sub>个声子的基态。

这样,我们可以定义电子和声子的格林函数

$$\mathcal{G}(\boldsymbol{k},\tau) = -\left\langle PT_{\tau}\left[\psi_{\boldsymbol{k}}(\tau)\psi_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}(0)\right]\right\rangle, \qquad (2.34)$$

$$D_{\nu}\left(\boldsymbol{q},\tau\right) = -\left\langle T_{\tau}\left[\phi_{\boldsymbol{k}\nu}\left(\tau\right)\phi^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\nu}\left(0\right)\right]\right\rangle,\tag{2.35}$$

其中T<sub>r</sub>为时序算符。将电子的格林函数写成矩阵形式,得到

$$\mathcal{G}(\boldsymbol{k},\tau) = \begin{pmatrix} -\left\langle T_{\tau} \left[ c_{\boldsymbol{k}\uparrow}(\tau) c_{\boldsymbol{k}\uparrow}^{\dagger}(0) \right] \right\rangle & -\left\langle PT_{\tau} \left[ c_{\boldsymbol{k}\uparrow}(\tau) c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}(0) \right] \right\rangle \\ -\left\langle PT_{\tau} \left[ c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^{\dagger}(\tau) c_{\boldsymbol{k}\uparrow}^{\dagger}(0) \right] \right\rangle & -\left\langle T_{\tau} \left[ c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}^{\dagger}(\tau) c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}(0) \right] \right\rangle \end{pmatrix} \\ = \begin{pmatrix} G_{\boldsymbol{k}\uparrow}(\tau) & F_{\boldsymbol{k},\uparrow\downarrow}(\tau) \\ \bar{F}_{\boldsymbol{k},\downarrow\uparrow}(\tau) & -G_{-\boldsymbol{k}\downarrow}(-\tau) \end{pmatrix},$$
(2.36)

可以看到, P算符的引入保证了粒子数守恒。在上述矩阵中,我们将对角项称为 正常格林函数,非对角项称为反常格林函数。对于反常格林函数 $F_{k,\uparrow\downarrow}(\tau)$ 和 $\bar{F}_{k,\downarrow\uparrow}(\tau)$ , 我们可以验证

$$\bar{F}_{\boldsymbol{k},\downarrow\uparrow}(\tau) = -\left\langle PT_{\tau} \left[ c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}(\tau) c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}(0) \right] \right\rangle = -\left\langle PT_{\tau} \left[ c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}(\tau) c_{\boldsymbol{k}\uparrow}(0) \right] \right\rangle^{*} \\ = \left\langle PT_{\tau} \left[ c_{\boldsymbol{k}\uparrow}(0) c_{-\boldsymbol{k}\downarrow}(\tau) \right] \right\rangle^{*} = -F^{*}_{\boldsymbol{k},\uparrow\downarrow}(-\tau) = F^{\dagger}_{\boldsymbol{k}}(\tau) .$$
(2.37)

将格林函数用Fourier级数进行展开,

$$\mathcal{G}(\boldsymbol{k},\tau) = \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_n} e^{-i\omega_n \tau} \mathcal{G}(\boldsymbol{k}, i\omega_n), \qquad (2.38)$$

$$D_{\nu}\left(\boldsymbol{q},\tau\right) = \frac{1}{\beta} \sum_{i\nu_{n}} e^{-i\nu_{n}\tau} D_{\nu}\left(\boldsymbol{k},i\nu_{n}\right), \qquad (2.39)$$

其中 $\omega_n = (2n+1)\pi/\beta$  and  $\nu_n = 2n\pi/\beta$  分别表示费米型和玻色型Matsubara频率。则对应的电子格林函数可以表示为

$$\mathcal{G}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) = \begin{pmatrix} G_{\boldsymbol{k}}(i\omega_n) & F_{\boldsymbol{k}}(i\omega_n) \\ -F_{\boldsymbol{k}}^*(-i\omega_n) & -G_{\boldsymbol{k}}^*(-i\omega_n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{\boldsymbol{k}}(i\omega_n) & F_{\boldsymbol{k}}(i\omega_n) \\ F_{\boldsymbol{k}}^{\dagger}(i\omega_n) & -G_{\boldsymbol{k}}^*(-i\omega_n) \end{pmatrix}.$$
(2.40)

### Migdal定理

在电-声耦合机制下的超导中,存在两个重要的能标:一个是表征声子的特征能标——德拜频率 $\omega_D$ ,另一个是表征电子的费米能 $E_F$ .在常规超导体中,这两个量的关系满足 $\omega_D << E_F$ 。在1958年时,A.B.Migdal利用量子场论方法估算了电子-声子耦合的顶点函数的高阶修正,发现一阶以上的顶点函数的前置因子至少为 $g\omega_D/E_F$ 的量级,其中9为电子-声子耦合常数<sup>[120]</sup>。这一结果表明顶点函数的高阶修正都可以忽略,而且跟耦合常数g的大小无关,我们只需要考虑裸顶点函数,如示意图2.2(a)所示。也即,在费曼图中,我们只需要考虑非交叉图(non-crossing)的贡献,如图2.2(b)(c)所示类型的费曼图中,我们只需考虑(b)类型图的贡献<sup>[121]</sup>。



图 2.2: (a) Migdal定理对应的顶点函数近似; (b) (c) 分别为非交叉和交叉的 二阶格林函数的费曼图。其中直线表示电子格林函数, 波浪线表示声子格林函 数, 圆点对应电-声子耦合系数。

## Eliashberg理论

在介绍Migdal定理之后,我们可以对格林函数进行微扰计算。我们将电子 自能分为两部分:一部分来自电-声子相互作用,另一部分来自库仑相互作用。

对于电-声子相互作用,我们将格林函数在系综平均下做展开,

$$\mathcal{G}(\mathbf{k},\tau) = -\left\langle PT_{\tau} \left[ \psi_{\mathbf{k}}(\tau) \psi_{\mathbf{k}}^{\dagger}(0) \right] \right\rangle \\
= -\frac{\int D\psi D\bar{\psi}\psi_{\mathbf{k}}(\tau) \bar{\psi}_{\mathbf{k}}(0) e^{-S_{ph}}}{\int D\psi D\bar{\psi}e^{-S_{ph}}} \\
= -\frac{\frac{1}{Z_{0}} \int D\psi D\bar{\psi}\psi_{\mathbf{k}}(\tau) \bar{\psi}_{\mathbf{k}}(0) e^{-S_{0}-S_{ph}^{int}}}{\frac{1}{Z_{0}} \int D\psi D\bar{\psi}e^{-S_{0}-S_{e-p}^{int}}} \\
= -\left\langle PT_{\tau} \left[ \psi_{\mathbf{k}}(\tau) \psi_{\mathbf{k}}^{\dagger}(0) e^{-S_{ph}^{int}} \right] \right\rangle_{0,\text{connected}}, \quad (2.41)$$

其中 $S_0$ 为无相互作用下的作用量,  $Z_0 = \int D\psi D\bar{\psi}e^{-S_0}$ 为无相互作用下的配分函数,  $\langle ... \rangle_{0.\text{connected}}$ 表示无相互作用下的系统平均,并只考虑连通图的贡献<sup>[122]</sup>。

$$S_{ph}^{int} = \int_{0}^{\beta} d\tau \sum_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \sigma, \nu} g_{\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}'\nu} \phi_{\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}'\nu}(\tau) \psi_{\boldsymbol{k}'}^{\dagger}(\tau) \tau_{3} \psi_{\boldsymbol{k}}(\tau) , \qquad (2.42)$$

为电-声相互作用的作用量。

利用 $e^{-S_{ph}^{int}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-S_{ph}^{int})^n}{n!}$ ,我们可以考虑各个级数的贡献。在奇数阶项中,由于含有奇数个玻色子场,对应给出的Wick收缩为零。在偶数阶项中,

• 0阶项:

$$\mathcal{G}^{(0)}\left(\boldsymbol{k},\tau\right) = \mathcal{G}_{0}\left(\boldsymbol{k},\tau\right), \qquad (2.43)$$

在频率空间中,

$$\mathcal{G}_0(\boldsymbol{k}, i\omega_n) = \left[i\omega_n\tau_0 - \xi_{\boldsymbol{k}}\tau_3\right]^{-1}, \qquad (2.44)$$

•2阶项:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^{(2)}\left(\mathbf{k},\tau\right) &= -\frac{1}{2} \int_{0}^{\beta} \int_{0}^{\beta} d\tau' d\tau'' \sum_{\substack{\mathbf{k}_{1},\mathbf{k}_{2},\mathbf{k}_{3},\\\mathbf{k}_{4},\nu,\nu'}} g_{\mathbf{k}_{1},\mathbf{k}_{2},\nu} g_{\mathbf{k}_{3},\mathbf{k}_{4},\nu'} \left\langle PT_{\tau} \left[\psi_{\mathbf{k}}\left(\tau\right)\psi_{\mathbf{k}}^{\dagger}\left(0\right)\right. \\ &\times \phi_{\mathbf{k}_{2}-\mathbf{k}_{1}\nu}\left(\tau'\right)\psi_{\mathbf{k}_{1}}^{\dagger}\left(\tau'\right)\tau_{3}\psi_{\mathbf{k}_{2}}\left(\tau'\right)\phi_{\mathbf{k}_{4}-\mathbf{k}_{3}\nu'}\left(\tau''\right)\psi_{\mathbf{k}_{3}}^{\dagger}\left(\tau''\right) \\ &\times \tau_{3}\psi_{\mathbf{k}_{4}}\left(\tau''\right)\right] \right\rangle_{0,c} \\ &= -\frac{1}{2} \int_{0}^{\beta} \int_{0}^{\beta} d\tau' d\tau'' \sum_{\substack{\mathbf{k}_{1},\mathbf{k}_{2},\mathbf{k}_{3},\\\mathbf{k}_{4},\nu,\nu'}} g_{\mathbf{k}_{1},\mathbf{k}_{2},\nu} g_{\mathbf{k}_{3},\mathbf{k}_{4},\nu'} D_{0,\nu}\left(\mathbf{k}_{2}-\mathbf{k}_{1},\tau'-\tau''\right) \\ &\times \delta_{\mathbf{k}_{2}-\mathbf{k}_{1},\mathbf{k}_{3}-\mathbf{k}_{4}} \delta_{\nu,\nu'} \left\langle PT_{\tau} \left[\psi_{\mathbf{k}}\left(\tau\right)\left(\psi_{\mathbf{k}_{1}}^{\dagger}\left(\tau'\right)\tau_{3}\psi_{\mathbf{k}_{2}}\left(\tau'\right)\right) \\ &\times \left(\psi_{\mathbf{k}_{3}}^{\dagger}\left(\tau''\right)\tau_{3}\psi_{\mathbf{k}_{4}}\left(\tau''\right)\right)\psi_{\mathbf{k}}^{\dagger}\left(0\right)\right]\right\rangle_{0,c} \\ &= -\frac{1}{2} \int_{0}^{\beta} \int_{0}^{\beta} d\tau' d\tau'' \sum_{\substack{\mathbf{k}_{1},\mathbf{k}_{2},\mathbf{k}_{3},\\\mathbf{k}_{4},\nu,\nu'}} g_{\mathbf{k}_{3},\mathbf{k}_{4},\nu'} D_{0,\nu}\left(\mathbf{k}_{2}-\mathbf{k}_{1},\tau'-\tau''\right) \\ &\times \left[\mathcal{G}_{0}\left(\mathbf{k},\tau-\tau'\right)\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_{1}}\tau_{3}\mathcal{G}_{0}\left(\mathbf{k}_{2},\tau'-\tau''\right)\delta_{\mathbf{k}_{2},\mathbf{k}_{3}}\tau_{3}\mathcal{G}_{0}\left(\mathbf{k},\tau''\right)\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_{4}} \\ &+ \mathcal{G}_{0}\left(\mathbf{k},\tau-\tau''\right)\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_{3}}\tau_{3}\mathcal{G}_{0}\left(\mathbf{k}_{1},\tau''-\tau''\right)\delta_{\mathbf{k}_{4},\mathbf{k}_{1}}\tau_{3}\mathcal{G}_{0}\left(\mathbf{k},\tau''\right)\delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}_{2}} \\ &= -\int_{0}^{\beta} d\tau' \int_{0}^{\beta} d\tau'' \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\nu} \left|g_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\nu}\right|^{2} D_{0}\left(\mathbf{k}'-\mathbf{k},\tau'-\tau''\right)\mathcal{G}_{0}\left(\mathbf{k},\tau-\tau'\right) \\ &\times \tau_{3}\mathcal{G}_{0}\left(\mathbf{k}',\tau'-\tau''\right)\tau_{3}\mathcal{G}_{0}\left(\mathbf{k},\tau''\right), \tag{2.45} \end{aligned}$$

其中我们使用了等式 $D_0(\boldsymbol{q},\tau) = D_0(-\boldsymbol{q},-\tau)$ 和 $|g_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\nu}|^2 = g_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\nu}g_{\boldsymbol{k}',\boldsymbol{k},\nu}$ 。

变换到频率空间,得到

$$\begin{aligned} \mathcal{G}^{(2)}\left(\boldsymbol{k},i\omega_{n}\right) &= -\frac{1}{\beta}\sum_{\boldsymbol{k}',i\omega_{m},\nu}\left|g_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\nu}\right|^{2}D_{0,\nu}\left(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k},i\omega_{n}-i\omega_{m}\right)\mathcal{G}_{0}\left(\boldsymbol{k},i\omega_{n}\right)\tau_{3}\mathcal{G}_{0}\left(\boldsymbol{k}',i\omega_{m}\right) \\ &\times\tau_{3}\mathcal{G}_{0}\left(\boldsymbol{k},i\omega_{n}\right) \\ &= \mathcal{G}_{0}\left(\boldsymbol{k},i\omega_{n}\right)\left[-\frac{1}{\beta}\sum_{\boldsymbol{k}',i\omega_{m},\nu}\left|g_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\nu}\right|^{2}D_{0,\nu}\left(\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k},i\omega_{n}-i\omega_{m}\right)\tau_{3}\mathcal{G}_{0}\left(\boldsymbol{k}',i\omega_{m}\right)\tau_{3}\right] \\ &\times\mathcal{G}_{0}\left(\boldsymbol{k},i\omega_{n}\right) \\ &= \mathcal{G}_{0}\left(\boldsymbol{k},i\omega_{n}\right)\hat{\Sigma}^{(2)}\left(\boldsymbol{k},i\omega_{n}\right)\mathcal{G}_{0}\left(\boldsymbol{k},i\omega_{n}\right). \end{aligned}$$

$$(2.46)$$

•4阶项:

类似地,我们可以得到如下的关系

$$\mathcal{G}^{(4)}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) = \mathcal{G}_0(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \,\hat{\Sigma}^{(2)}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \,\mathcal{G}_0(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \,\hat{\Sigma}^{(2)}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \,\mathcal{G}_0(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \,,$$
(2.47)

• ...

• 2n阶项: 格林函数可表示如下

$$\mathcal{G}^{(2n)}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) = \mathcal{G}_0(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \left[ \hat{\Sigma}^{(2)}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \mathcal{G}_0(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \right]^n, \qquad (2.48)$$

将以上所有贡献进行求和,得到

$$\mathcal{G}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) = \mathcal{G}_0(\boldsymbol{k}, i\omega_n) + \mathcal{G}_0(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \hat{\Sigma}^{(2)}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \mathcal{G}_0(\boldsymbol{k}, i\omega_n) + \mathcal{G}_0(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \hat{\Sigma}^{(2)}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \mathcal{G}_0(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \hat{\Sigma}^{(2)}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \mathcal{G}_0(\boldsymbol{k}, i\omega_n) + \dots = \frac{\mathcal{G}_0(\boldsymbol{k}, i\omega_n)}{1 - \hat{\Sigma}^{(2)}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \mathcal{G}_0(\boldsymbol{k}, i\omega_n)},$$
(2.49)

从而给出

$$\mathcal{G}^{-1}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) = \mathcal{G}_0^{-1}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) - \hat{\Sigma}_{ph}(\boldsymbol{k}, i\omega_n), \qquad (2.50)$$

这一等式正好为Dyson方程。将 $\hat{\Sigma}^{(2)}(\mathbf{k}, i\omega_n)$ 中的无相互作用电子格林函数 $\mathcal{G}_0$ 和 声子格林函数 $D_0$ 替换为有相互作用的格林函数 $\mathcal{G}$ 和D,则电声子相互作用对电 子自能的贡献可以表示为

$$\hat{\Sigma}_{ph}\left(\boldsymbol{k},i\omega_{n}\right) = -\frac{1}{\beta}\sum_{\boldsymbol{k}',i\omega_{m},\nu}\left|g_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\nu}\right|^{2}D_{\nu}\left(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}',i\omega_{n}-i\omega_{m}\right)\tau_{3}\mathcal{G}\left(\boldsymbol{k}',i\omega_{m}\right)\tau_{3},\quad(2.51)$$

对于库仑相互作用,我们可以类似地得到如下自能表达式

$$\hat{\Sigma}_{C}(\boldsymbol{k}, i\omega_{n}) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\boldsymbol{k}', i\omega_{m}} V_{C}(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k'}) \tau_{3} \mathcal{G}(\boldsymbol{k'}, i\omega_{m}) \tau_{3}, \qquad (2.52)$$



图 2.3: (a) 电-声子相互作用对电子自能的贡献; (b) 库仑相互作用对电子自能的贡献。其中直线表示电子格林函数, 波浪线表示声子格林函数, 虚线表示库仑相互作用, 圆点对应电-声子耦合系数。

这两部分自能对应的费曼图如图2.3所示

这样,总的自能可以写为

$$\hat{\Sigma}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) = \hat{\Sigma}_{ph}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) + \hat{\Sigma}_C(\boldsymbol{k}, i\omega_n), \qquad (2.53)$$

相关的Dyson方程可写为

$$\left[\mathcal{G}\left(\boldsymbol{k},i\omega_{n}\right)\right]^{-1}=\left[\mathcal{G}_{0}\left(\boldsymbol{k},i\omega_{n}\right)\right]^{-1}-\hat{\Sigma}\left(\boldsymbol{k},i\omega_{n}\right).$$
(2.54)

由于自能是2×2的矩阵,我们可以将它用Pauli矩阵和单位矩阵展开<sup>[123]</sup>,

$$\hat{\Sigma}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) = [1 - Z(\boldsymbol{k}, i\omega_n)] i\omega_n \tau_0 + \eta(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \tau_3 + \phi(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \tau_1 + \bar{\phi}(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \tau_2$$
$$= \begin{pmatrix} (1 - Z_k) i\omega_n + \eta_k & \phi_k - i\bar{\phi}_k \\ \phi_k + i\bar{\phi}_k & (1 - Z_k) i\omega_n - \eta_k \end{pmatrix}.$$
(2.55)

为简单起见,我们将 $(\mathbf{k}, i\omega_n)$ 缩写为k。

利用Dyson方程,格林函数矩阵可以表示为

$$\mathcal{G}_{k}^{-1} = \mathcal{G}_{0,k}^{-1} - \hat{\Sigma}_{k} 
= i\omega_{n}Z_{k}\tau_{0} - (\xi_{k} + \eta_{k})\tau_{3} - \phi_{k}\tau_{1} - \bar{\phi}_{k}\tau_{2} 
= \begin{pmatrix} i\omega_{n}Z_{k} - (\xi_{k} + \eta_{k}) & -\phi_{k} + i\bar{\phi}_{k} \\ -\phi_{k} - i\bar{\phi}_{k} & i\omega_{n}Z_{k} + (\xi_{k} + \eta_{k}) \end{pmatrix},$$
(2.56)

对矩阵取逆,得到

$$\mathcal{G}_{k} = \frac{1}{\Theta_{k}} \begin{pmatrix} i\omega_{n}Z_{k} + (\xi_{k} + \eta_{k}) & \phi_{k} - i\bar{\phi}_{k} \\ \phi_{k} + i\bar{\phi}_{k} & i\omega_{n}Z_{k} - (\xi_{k} + \eta_{k}) \end{pmatrix}$$
(2.57)

$$= \frac{1}{\Theta_k} \left[ i\omega_n Z_k \tau_0 + \left(\xi_k + \eta_k\right) \tau_3 + \phi_k \tau_1 + \bar{\phi}_k \tau_2 \right], \qquad (2.58)$$

其中

$$\Theta_{k} = \det \mathcal{G}_{k}^{-1} = (i\omega_{n}Z_{k})^{2} - (\xi_{k} + \eta_{k})^{2} - \phi_{k}^{2} - \bar{\phi}_{k}^{2}.$$
(2.59)

根据格林函数的奇点能给出准粒子的色散关系,我们可以做替换: $i\omega_n \rightarrow E_k$ ,再取 $[\det \mathcal{G}_k^{-1}]_{i\omega_n \rightarrow E_k} = 0$ ,从而得到

$$E_{k} = \pm \sqrt{\left(\frac{\xi_{k} + \eta_{k}}{Z_{k}}\right)^{2} + \left|\frac{\phi_{k} - i\bar{\phi}_{k}}{Z_{k}}\right|^{2}}$$
$$= \pm \sqrt{\xi_{k}^{*2} + \left|\Delta_{k}\right|^{2}}.$$
(2.60)

从这一表达式中,我们看出自能矩阵各展开系数的物理含义。 $Z_k$ 对能带进行了 重整化,我们称之为重整化函数。 $\eta_k$ 可以看做是对化学势的偏移。而 $\phi_k$ 和 $\phi_k$ 为 反常自能,反映超导配对的信息。超导能隙函数与反常自能的关系可表示 为 $\Delta_k = \frac{\Phi_k}{Z_k} = \frac{\phi_k - i\bar{\phi}_k}{Z_k}$ 。

然后,将格林函数矩阵代入到自能表达式(2.53)中,得到

$$\hat{\Sigma}(\mathbf{k}, i\omega_{n}) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}'} \left[ \sum_{\nu} |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\nu}|^{2} D_{\nu} (\mathbf{k} - \mathbf{k}', i\omega_{n} - i\omega_{m}) + V_{C} (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \right] \\ \times \tau_{3} \frac{1}{\Theta_{\mathbf{k}}} \left[ i\omega_{m} Z_{\mathbf{k}'} \tau_{0} + (\xi_{\mathbf{k}'} + \eta_{\mathbf{k}'}) \tau_{3} + \phi_{\mathbf{k}} \tau_{1} + \bar{\phi}_{\mathbf{k}} \tau_{2} \right] \tau_{3} \\ = -\frac{1}{\beta} \sum_{\mathbf{k}'} \left[ \sum_{\nu} |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\nu}|^{2} D_{\nu} (\mathbf{k} - \mathbf{k}', i\omega_{n} - i\omega_{m}) + V_{C} (\mathbf{k} - \mathbf{k}') \right] \\ \times \frac{i\omega_{m} Z_{\mathbf{k}'} \tau_{0} + (\xi_{\mathbf{k}'} + \eta_{\mathbf{k}'}) \tau_{3} - \phi_{\mathbf{k}'} \tau_{1} - \bar{\phi}_{\mathbf{k}'} \tau_{2}}{(i\omega_{m} Z_{\mathbf{k}'})^{2} - (\xi_{\mathbf{k}'} + \eta_{\mathbf{k}'})^{2} - \phi_{\mathbf{k}'}^{2} - \bar{\phi}_{\mathbf{k}'}^{2}}.$$
(2.61)

将上式与(2.55)式的矩阵元对比,可以得到如下自洽方程组

$$(1 - Z_{k}) i\omega_{n} = -\frac{1}{\beta} \sum_{k'} i\omega_{m} Z_{k'} \frac{\left[\sum_{\nu} |g_{k,k',\nu}|^{2} D_{\nu} \left(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k'}, i\omega_{n} - i\omega_{m}\right) + V_{C} \left(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k'}\right)\right]}{(i\omega_{m} Z_{k'})^{2} - (\xi_{k'} + \eta_{k'})^{2} - \phi_{k'}^{2} - \bar{\phi}_{k'}^{2}}$$

$$(2.62)$$

$$\eta_{k} = -\frac{1}{\beta} \sum_{k'} \left( \xi_{k'} + \eta_{k'} \right) \frac{\left[ \sum_{\nu} |g_{k,k',\nu}|^{2} D_{\nu} \left( \mathbf{k} - \mathbf{k'}, i\omega_{n} - i\omega_{m} \right) + V_{C} \left( \mathbf{k} - \mathbf{k'} \right) \right]}{\left( i\omega_{m} Z_{k'} \right)^{2} - \left( \xi_{k'} + \eta_{k'} \right)^{2} - \phi_{k'}^{2} - \bar{\phi}_{k'}^{2}},$$
(2.63)

$$\phi_{k} = \frac{1}{\beta} \sum_{k'} \phi_{k'} \frac{\left[ \left| g_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\nu} \right|^{2} D_{\nu} \left( \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k'}, i\omega_{n} - i\omega_{m} \right) + V_{C} \left( \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k'} \right) \right]}{\left( i\omega_{m} Z_{k'} \right)^{2} - \left( \xi_{\boldsymbol{k}'} + \eta_{k'} \right)^{2} - \phi_{k'}^{2} - \bar{\phi}_{k'}^{2}}, \qquad (2.64)$$

$$\bar{\phi}_{k} = \frac{1}{\beta} \sum_{k'} \bar{\phi}_{k'} \frac{\left[ \sum_{\nu} |g_{k,k',\nu}|^{2} D_{\nu} \left( \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k'}, i\omega_{n} - i\omega_{m} \right) + V_{C} \left( \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k'} \right) \right]}{\left( i\omega_{m} Z_{k'} \right)^{2} - \left( \xi_{k'} + \eta_{k'} \right)^{2} - \phi_{k'}^{2} - \bar{\phi}_{k'}^{2}}.$$
 (2.65)

这一系列方程组也被称为Eliashberg方程组。对于第一个方程,等式右边第 二项中由于 $V_C(\mathbf{k} - \mathbf{k'})$ 与频率无关,对 $\omega_n$ 求和贡献为0。在第二个方程中,利用 近似 $\sum_{\mathbf{k'}} (\xi_{\mathbf{k'}} + \eta_{\mathbf{k'}}) (...) \approx N_F \int_{-\omega_D}^{\omega_D} d\xi (\xi + \eta_{\mathbf{k'}}) \approx N_F \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \xi = 0$ ,其贡献为0。 最后两个方程具有一样的形式,为简单起见,我们可以取 $\phi_k - i\bar{\phi}_k = \phi_k$ 为实数。

这样,我们得到以下两个方程

$$Z_{k} = 1 - \frac{1}{\beta\omega_{n}} \sum_{k',\nu} \omega_{m} Z_{k'} \frac{|g_{k,k',\nu}|^{2} D_{\nu} (k - k', i\omega_{n} - i\omega_{m})}{\omega_{m}^{2} Z_{k'}^{2} + (\xi_{k'} + \eta_{k'})^{2} + \phi_{k'}^{2}}, \qquad (2.66)$$

$$\phi_{k} = -\frac{1}{\beta} \sum_{k'} \phi_{k'} \frac{\left[ \sum_{\nu} |g_{k,k',\nu}|^{2} D_{\nu} \left( \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k'}, i\omega_{n} - i\omega_{m} \right) + V_{C} \left( \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k'} \right) \right]}{\omega_{m}^{2} Z_{k'}^{2} + \left( \xi_{k'} + \eta_{k'} \right)^{2} + \phi_{k'}^{2}}.$$
 (2.67)

考虑到我们主要关注费米面附近的物理,可以作如下近似

$$\sum_{\boldsymbol{k}} \approx \int d\xi \oint_{FS} \frac{d\boldsymbol{k}_{//}}{(2\pi)^3 \upsilon_{\boldsymbol{k}_F}},\tag{2.68}$$

这样,得到

$$Z_{k} = 1 - \frac{1}{\beta\omega_{n}} \oint_{FS} \frac{d\mathbf{k}_{//}'}{(2\pi)^{3} \upsilon_{\mathbf{k}_{F}'}} \int d\xi \omega_{m} Z_{k'} \frac{\sum_{\nu} |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\nu}|^{2} D_{\nu} (\mathbf{k} - \mathbf{k}', i\omega_{n} - i\omega_{m})}{\omega_{m}^{2} Z_{k'}^{2} + \xi^{2} + \phi_{k'}^{2}}$$

$$\approx 1 - \frac{1}{\beta\omega_{n}} \oint_{FS} \frac{d\mathbf{k}_{//}'}{(2\pi)^{3} \upsilon_{\mathbf{k}_{F}'}} \frac{\omega_{m} Z_{k'} \sum_{\nu} |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\nu}|^{2} D_{\nu} (\mathbf{k} - \mathbf{k}', i\omega_{n} - i\omega_{m})}{\sqrt{\omega_{m}^{2} Z_{k'}^{2} + \phi_{k'}^{2}}}$$

$$= 1 - \frac{1}{\beta\omega_{n}} \oint_{FS} \frac{d\mathbf{k}_{//}'}{(2\pi)^{3} \upsilon_{\mathbf{k}_{F}'}} \sum_{\nu} |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\nu}|^{2} D_{\nu} (\mathbf{k} - \mathbf{k}', i\omega_{n} - i\omega_{m}) \frac{\omega_{m}}{\sqrt{\omega_{m}^{2} + \Delta_{k'}^{2}}},$$
(2.69)

其中我们使用了假设 $\omega_D/\sqrt{\omega_m^2 Z_k^2 + \phi_k^2} >> 1$ 。类似地,可以得到

$$Z_{k}\Delta_{k} = -\frac{\pi}{\beta} \oint_{FS} \frac{d\mathbf{k}_{\prime\prime}}{(2\pi)^{3} \upsilon_{\mathbf{k}_{F}^{\prime}}} \left[ \sum_{\nu} |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}^{\prime},\nu}|^{2} D_{\nu} \left(\mathbf{k}-\mathbf{k}^{\prime},i\omega_{n}-i\omega_{m}\right) + V_{C} \left(\mathbf{k}-\mathbf{k}^{\prime}\right) \right] \times \frac{\Delta_{k^{\prime}}}{\sqrt{\omega_{m}^{2}+\Delta_{k^{\prime}}^{2}}}.$$
(2.70)

通过将费米面附近的k点积分掉,得到

$$Z(i\omega_n) = 1 + \frac{\pi}{\beta\omega_n} \sum_{i\omega_m} \lambda \left(i\omega_n - i\omega_m\right) \frac{\omega_m}{\sqrt{\omega_m^2 + \Delta_{k'}^2}},\tag{2.71}$$

$$Z(i\omega_n)\Delta(i\omega_n) = \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_m} \left[\lambda(i\omega_n - i\omega_m) - \mu^*\right] \frac{\Delta(i\omega_m)}{\sqrt{\omega_m^2 + \Delta^2(i\omega_m)}},$$
(2.72)

其中

$$\lambda \left( i\omega_n - i\omega_m \right) = -\frac{1}{N\left(0\right)} \oint_{FS} \frac{d\boldsymbol{k}_{//}}{\left(2\pi\right)^3 \upsilon_{\boldsymbol{k}_F}} \oint_{FS} \frac{d\boldsymbol{k}_{//}}{\left(2\pi\right)^3 \upsilon_{\boldsymbol{k}_F}} \sum_{\nu} |g_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}',\nu}|^2 \times D_{\nu} \left(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}', i\omega_n - i\omega_m\right), \qquad (2.73)$$

为有效的电-声子相互作用。常规超导中能隙函数的动量分布近似为各向同性, 上面推导中使用了近似 $\Delta(\mathbf{k}, i\omega_n) \approx \Delta(i\omega_n)$ ,同时

$$\mu^{*} = \frac{1}{N(0)} \oint_{FS} \frac{d\mathbf{k}_{//}}{(2\pi)^{3} \upsilon_{\mathbf{k}_{F}}} \oint_{FS} \frac{d\mathbf{k}_{//}}{(2\pi)^{3} \upsilon_{\mathbf{k}_{F}'}} V_{C} \left(\mathbf{k} - \mathbf{k}'\right), \qquad (2.74)$$

为Coulomb赝势(pseudopotential).

在得到Eliashberg方程组后,通过求解这一系列方程组,就可以得到相关超导的性质,如 $T_c$ ,  $\Delta$ 等。

# 2.2 推广的BCS超导理论

最近几十年来多种多样的非常规超导体被发现,极大地丰富了我们对超导的认识。这些超导体都超越了传统的BCS理论框架,不仅配对机制上不再是电-声耦合效应占主导,而且在配对对称性上也表现出与传统s波不同的配对对称性。

考虑一般的超导配对相互作用,其哈密顿量可表示为

$$H = \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \xi_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \sum_{\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3,\sigma_4} V^{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma_1} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\sigma_2} c_{-\boldsymbol{k}'\sigma_3} c_{\boldsymbol{k}'\sigma_4}, \qquad (2.75)$$

其中相互作用的矩阵元可表示为

$$V_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}^{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} = \langle \boldsymbol{k}\sigma_1; -\boldsymbol{k}\sigma_2 | \hat{V} | -\boldsymbol{k}'\sigma_3; \boldsymbol{k}'\sigma_4 \rangle, \qquad (2.76)$$

 $\sigma = \uparrow, \downarrow$ 表示自旋朝向。

考虑Pauli不相容原理,两个费米子交换反对易,相互作用矩阵满足如下约束

$$V_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}^{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4} = -V_{-\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}^{\sigma_2\sigma_1\sigma_3\sigma_4} = -V_{\boldsymbol{k},-\boldsymbol{k}'}^{\sigma_1\sigma_2\sigma_4\sigma_3} = V_{-\boldsymbol{k},-\boldsymbol{k}'}^{\sigma_2\sigma_1\sigma_4\sigma_3}.$$
 (2.77)

然后,我们考虑两个电子之间以相反动量的形式组合到一块,形成库珀对,引入一般的平均场(*c*-*k*<sub>01</sub>*ck*<sub>02</sub>),则可以得到如下平均场哈密顿量

$$H = \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \xi_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \sum_{\sigma_{1},\sigma_{2},\sigma_{3},\sigma_{4}} V^{\sigma_{1}\sigma_{2}\sigma_{3}\sigma_{4}}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \left[ c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma_{1}} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\sigma_{2}} \left\langle c_{-\boldsymbol{k}'\sigma_{3}} c_{\boldsymbol{k}'\sigma_{4}} \right\rangle + \left\langle c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma_{1}} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\sigma_{2}} \right\rangle c_{-\boldsymbol{k}'\sigma_{3}} c_{\boldsymbol{k}'\sigma_{4}} - \left\langle c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma_{1}} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\sigma_{2}} \right\rangle \left\langle c_{-\boldsymbol{k}'\sigma_{3}} c_{\boldsymbol{k}'\sigma_{4}} \right\rangle \right]$$
$$= \sum_{\boldsymbol{k},\sigma} \xi_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}\sigma} - \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k}} \sum_{\sigma_{1},\sigma_{2}} \left( \Delta^{\sigma_{1}\sigma_{2}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma_{1}} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\sigma_{2}} + \Delta^{\sigma_{1}\sigma_{2}*}_{\boldsymbol{k}} c_{-\boldsymbol{k}\sigma_{2}} c_{\boldsymbol{k}\sigma_{1}} \right) + K, \quad (2.78)$$

其中

$$K = -\frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \sum_{\sigma_1,\sigma_2,\sigma_3,\sigma_4} \left\langle c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\sigma_1} c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\sigma_2} \right\rangle \left\langle c_{-\boldsymbol{k}'\sigma_3} c_{\boldsymbol{k}'\sigma_4} \right\rangle.$$
(2.79)

同时, 定义超导能隙函数

$$\Delta_{\boldsymbol{k}}^{\sigma_1 \sigma_2} = -\sum_{\boldsymbol{k}'} \sum_{\sigma_3, \sigma_4} V_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}'}^{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4} \left\langle c_{-\boldsymbol{k}' \sigma_3} c_{\boldsymbol{k}' \sigma_4} \right\rangle.$$
(2.80)

将能隙函数写成矩阵形式,可表示为

$$\hat{\Delta}_{k} = \begin{pmatrix} \Delta_{k}^{\uparrow\uparrow} & \Delta_{k}^{\uparrow\downarrow} \\ \Delta_{k}^{\downarrow\uparrow} & \Delta_{k}^{\downarrow\downarrow} \end{pmatrix}, \qquad (2.81)$$

考虑Pauli不相容原理对 $V_{k\,k'}^{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4}$ 的约束,可以得到

$$\Delta_{\mathbf{k}}^{\sigma_{1}\sigma_{2}} = -\sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\sigma_{3},\sigma_{4}} V_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}'}^{\sigma_{2}\sigma_{1}\sigma_{4}\sigma_{3}} \left\langle c_{-\mathbf{k}'\sigma_{3}}c_{\mathbf{k}'\sigma_{4}} \right\rangle = +\sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\sigma_{3},\sigma_{4}} V_{-\mathbf{k},-\mathbf{k}'}^{\sigma_{2}\sigma_{1}\sigma_{4}\sigma_{3}} \left\langle c_{\mathbf{k}'\sigma_{4}}c_{-\mathbf{k}'\sigma_{3}} \right\rangle$$
$$= +\sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\sigma_{3},\sigma_{4}} V_{-\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\sigma_{2}\sigma_{1}\sigma_{3}\sigma_{4}} \left\langle c_{-\mathbf{k}'\sigma_{3}}c_{\mathbf{k}'\sigma_{4}} \right\rangle = -\Delta_{-\mathbf{k}}^{\sigma_{2}\sigma_{1}}, \qquad (2.82)$$

或写成矩阵形式,

$$\hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}} = -\hat{\Delta}_{-\boldsymbol{k}}^T.$$
(2.83)

当考虑弱自旋-轨道耦合或无自旋-轨道耦合情形时,我们可以将Â<sub>k</sub>写成轨 道(动量)空间波函数和自旋空间波函数的乘积,

$$\Delta_{\boldsymbol{k}}^{\sigma_{1}\sigma_{2}} = g\left(\boldsymbol{k}\right)\psi_{\sigma_{1}\sigma_{2}},\tag{2.84}$$

.

其中自旋波函数 $\psi_{\sigma_1\sigma_2}$ 可以划分为单态配对和三重态配对,

自旋单态(S=0): 
$$\psi^s = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\uparrow\downarrow\rangle),$$
  
自旋三重态(S=1):  $\psi^t = \begin{cases} |\uparrow\uparrow\rangle, & m_S = 1\\ \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle + |\uparrow\downarrow\rangle), & m_S = 0\\ |\downarrow\downarrow\rangle, & m_S = -1 \end{cases}$ 

可以验证,当我们交换两个自旋时,得到 $P: \psi^s \to -\psi^s$  (反对称), $\psi^t \to \psi^t$  (对称).结合等式 $\Delta_{\mathbf{k}}^{\sigma_1 \sigma_2}$ ,可以得到 $g(\mathbf{k})$ 在单态或三重态配对时分别满足相应的 字称,如下表2.1所示,

轨道(动量)	自旋	配对算符
$g(\mathbf{k}) = g(-\mathbf{k})  (\mathbf{k})$	单态 (反对称)	$\frac{c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}-c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\uparrow}}{\sqrt{2}}$
$g(\mathbf{k}) = -g(-\mathbf{k})$ (奇)	三重态(对称)	$\left(c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\uparrow}, \frac{c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} + c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\uparrow}}{\sqrt{2}}, c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow}\right)$

表 2.1: 超导能隙函数的宇称划分及相应配对算符

将三重态配对进行重组,并将它们映射到氢原子的*p<sub>x</sub>*, *p<sub>y</sub>*, *p<sub>z</sub>*轨道,可以得到如下形式,

$$\begin{split} t^{\dagger}_{kx} &= \frac{-c^{\dagger}_{k\uparrow}c^{\dagger}_{-k\uparrow} + c^{\dagger}_{k\downarrow}c^{\dagger}_{-k\downarrow}}{\sqrt{2}},\\ t^{\dagger}_{ky} &= i\frac{c^{\dagger}_{k\uparrow}c^{\dagger}_{-k\uparrow} + c^{\dagger}_{k\downarrow}c^{\dagger}_{-k\downarrow}}{\sqrt{2}},\\ t^{\dagger}_{kz} &= \frac{c^{\dagger}_{k\uparrow}c^{\dagger}_{-k\downarrow} + c^{\dagger}_{k\downarrow}c^{\dagger}_{-k\uparrow}}{\sqrt{2}}. \end{split}$$

这样,我们可以将能隙函数矩阵按照宇称拆解为

$$\begin{split} \hat{\Delta}_{k} &= \left( \begin{array}{c} \Delta_{k}^{\uparrow\uparrow} & \Delta_{k}^{\downarrow\downarrow} \\ \Delta_{k}^{\downarrow\uparrow} & \Delta_{k}^{\downarrow\downarrow} \end{array} \right) = \left( \begin{array}{c} -\frac{-\Delta_{k}^{\uparrow\uparrow} + \Delta_{k}^{\downarrow\downarrow}}{2} - i\frac{i(\Delta_{k}^{\uparrow\uparrow} + \Delta_{k}^{\downarrow\downarrow})}{2} & \frac{\Delta_{k}^{\uparrow\downarrow} + \Delta_{k}^{\downarrow\uparrow}}{2} + \frac{\Delta_{k}^{\uparrow\downarrow} - \Delta_{k}^{\downarrow\uparrow}}{2} \\ \frac{\Delta_{k}^{\uparrow\downarrow} + \Delta_{k}^{\downarrow\uparrow}}{2} - \frac{\Delta_{k}^{\uparrow\downarrow} - \Delta_{k}^{\downarrow\uparrow}}{2} & -\frac{\Delta_{k}^{\uparrow\uparrow} + \Delta_{k}^{\downarrow\downarrow}}{2} - i\frac{i(\Delta_{k}^{\uparrow\uparrow} + \Delta_{k}^{\downarrow\downarrow})}{2} \end{array} \right) \\ &= i \left( -i\frac{\Delta_{k}^{\uparrow\uparrow} + \Delta_{k}^{\downarrow\downarrow}}{2} \right) \hat{\sigma}_{0} - \left( \frac{-\Delta_{k}^{\uparrow\uparrow} + \Delta_{k}^{\downarrow\downarrow}}{2} \right) \hat{\sigma}_{z} + \left( \frac{\Delta_{k}^{\uparrow\downarrow} + \Delta_{k}^{\downarrow\uparrow}}{2} \right) \hat{\sigma}_{x} \\ &+ i \left( \frac{\Delta_{k}^{\uparrow\downarrow} - \Delta_{k}^{\downarrow\uparrow}}{2} \right) \hat{\sigma}_{0} + \left( \frac{-\Delta_{k}^{\uparrow\uparrow\uparrow} + \Delta_{k}^{\downarrow\downarrow}}{2} \right) \hat{\sigma}_{x} + \left( -i\frac{\Delta_{k}^{\uparrow\uparrow} + \Delta_{k}^{\downarrow\downarrow}}{2} \right) \hat{\sigma}_{y} \\ &+ \left( \frac{\Delta_{k}^{\uparrow\downarrow} - \Delta_{k}^{\downarrow\uparrow}}{2} \right) \hat{\sigma}_{z} \right] i \hat{\sigma}_{y} \\ &= \left( \phi_{k} \hat{\sigma}_{0} + d_{kx} \hat{\sigma}_{x} + d_{ky} \hat{\sigma}_{y} + d_{kz} \hat{\sigma}_{x} \right) i \hat{\sigma}_{y} \end{aligned}$$

$$(2.85)$$

从而得到

$$\hat{\Delta}_{k} = \begin{cases} \phi_{k} i \hat{\sigma}_{y}, & (\hat{a}_{k} \hat{\sigma}) \\ (\boldsymbol{d}_{k} \cdot \boldsymbol{\sigma}) i \hat{\sigma}_{y}, & (\hat{a}_{k} \hat{\sigma}) \hat{\sigma}_{y}, \end{cases}$$
(2.86)

而且,它们分别满足如下关系

$$\phi_{\boldsymbol{k}} = \phi_{-\boldsymbol{k}}, \quad \boldsymbol{d}_{\boldsymbol{k}} = -\boldsymbol{d}_{-\boldsymbol{k}}. \tag{2.87}$$

通过计算,可以看到,对于确定的宇称,

$$\hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}}\hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} = \begin{cases} |\phi_{\boldsymbol{k}}|^2 \hat{\sigma}_0, & (\hat{\boldsymbol{b}}_{\boldsymbol{k}} \hat{\boldsymbol{k}} \hat{\boldsymbol{k}}) \\ |\boldsymbol{d}_{\boldsymbol{k}}|^2 \hat{\sigma}_0 + i |\boldsymbol{d}_{\boldsymbol{k}} \times \boldsymbol{d}_{\boldsymbol{k}}^*| \boldsymbol{\sigma}, & (\hat{\boldsymbol{b}}_{\boldsymbol{k}} \hat{\boldsymbol{k}} \hat{\boldsymbol{k}} \hat{\boldsymbol{k}}) \end{cases}$$
(2.88)

在文献中,通常将 $d_k \times d_k^* = 0$ 时的态称作幺正态(unitary states),而把 $d_k \times d_k^* \neq 0$ 时的态称作非幺正态(non-unitary states)<sup>[1]</sup>。在幺正态时,能隙函数矩阵的行列式可写为

$$\det \hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}} = |\phi_{\boldsymbol{k}}|^2 + |\boldsymbol{d}_{\boldsymbol{k}}|^2 = \frac{1}{2} \operatorname{tr} \left( \hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}} \hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} \right).$$
(2.89)

## 2.2.1 推广的超导能隙方程

接下来,我们通过Bogoliubov变换来将哈密顿量矩阵对角化,并得到推广的超导能隙方程。定义推广的Nambu旋量算符

$$\Psi_{\boldsymbol{k}} = \begin{pmatrix} c_{\boldsymbol{k}\uparrow} \\ c_{\boldsymbol{k}\downarrow} \\ c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\uparrow} \\ c^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \end{pmatrix}, \Psi_{\boldsymbol{k}}^{\dagger} = \begin{pmatrix} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow}, c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\downarrow}, c_{-\boldsymbol{k}\uparrow}, c_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \end{pmatrix}, \qquad (2.90)$$

则哈密顿量可改写为

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k} \Psi_{k}^{\dagger} \begin{pmatrix} \xi_{k} & 0 & \Delta_{k}^{\uparrow\uparrow} & \Delta_{k}^{\uparrow\downarrow} \\ 0 & \xi_{k} & \Delta_{k}^{\downarrow\uparrow} & \Delta_{k}^{\downarrow\downarrow} \\ -\Delta_{-k}^{\uparrow\uparrow\ast} & -\Delta_{-k}^{\downarrow\downarrow\ast} & -\xi_{k} & 0 \\ -\Delta_{-k}^{\downarrow\uparrow\ast} & -\Delta_{-k}^{\downarrow\downarrow\ast} & 0 & -\xi_{k} \end{pmatrix} \Psi_{k} + K$$
$$= \frac{1}{2} \sum_{k} \Psi_{k}^{\dagger} \begin{pmatrix} \xi_{k} \hat{\sigma}_{0} & \hat{\Delta}_{k} \\ -\hat{\Delta}_{-k}^{\ast} & -\xi_{k} \hat{\sigma}_{0} \end{pmatrix} \Psi_{k} + K.$$
(2.91)

为了对角化哈密顿量,我们引入幺正变换 $\Psi_k = \hat{U}_k \Phi_k$ ,其中

$$\hat{U}_{\boldsymbol{k}} = \begin{pmatrix} u_{\boldsymbol{k}}\hat{\sigma}_0 & \hat{\upsilon}_{\boldsymbol{k}} \\ \hat{\upsilon}^*_{-\boldsymbol{k}} & u^*_{-\boldsymbol{k}}\hat{\sigma}_0 \end{pmatrix}, \qquad (2.92)$$

而且满足

$$\hat{U}_{k}\hat{U}_{k}^{\dagger} = \begin{pmatrix} |u_{k}|^{2}\hat{\sigma}_{0} + \hat{\upsilon}_{k}\hat{\upsilon}_{k}^{\dagger} & u_{k}\hat{\upsilon}_{-k}^{T} + u_{-k}\hat{\upsilon}_{k} \\ u_{k}^{*}\hat{\upsilon}_{-k}^{*} + u_{-k}^{*}\hat{\upsilon}_{k}^{\dagger} & \hat{\upsilon}_{-k}^{*}\hat{\upsilon}_{-k}^{T} + |u_{-k}|^{2}\hat{\sigma}_{0} \end{pmatrix} = \hat{\mathbf{1}}, \quad (2.93)$$

经过变换的哈密顿量满足对角化的形式,即

$$H = \frac{1}{2} \sum_{k} \Phi_{k}^{\dagger} \hat{U}_{k}^{\dagger} \begin{pmatrix} \xi_{k} \hat{\sigma}_{0} & \hat{\Delta}_{k} \\ -\hat{\Delta}_{-k}^{*} & -\xi_{k} \hat{\sigma}_{0} \end{pmatrix} \hat{U}_{k} \Phi_{k} + K$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{k} \Phi_{k}^{\dagger} \begin{pmatrix} E_{k+} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{k-} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -E_{-k+} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -E_{-k-} \end{pmatrix} \Phi_{k} + K$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{k} \Phi_{k}^{\dagger} \begin{pmatrix} \hat{E}_{k} & 0 \\ 0 & -\hat{E}_{-k} \end{pmatrix} \Phi_{k} + K, \qquad (2.94)$$

其中
$$\hat{E}_{k} = \begin{pmatrix} E_{k+} & 0\\ 0 & E_{k-} \end{pmatrix} = E_{k}\hat{\sigma}_{0}$$
。上面等式意味着
$$\begin{pmatrix} \xi_{k}\hat{\sigma}_{0} & \hat{\Delta}_{k}\\ \hat{\Delta}_{k}^{\dagger} & -\xi_{k}\hat{\sigma}_{0} \end{pmatrix} \hat{U}_{k} = \hat{U}_{k} \begin{pmatrix} \hat{E}_{k} & 0\\ 0 & -\hat{E}_{-k} \end{pmatrix},$$
(2.95)

于是

$$u_{k}\left(\hat{E}_{k}-\xi_{k}\hat{\sigma}_{0}\right)=\hat{\Delta}_{k}\hat{v}_{-k}^{*},$$
$$\hat{v}_{k}\left(\xi_{k}\hat{\sigma}_{0}+\hat{E}_{-k}\right)=-u_{-k}^{*}\hat{\Delta}_{k},$$
$$\hat{v}_{-k}^{*}\left(\xi_{k}\hat{\sigma}_{0}+\hat{E}_{k}\right)=u_{k}\hat{\Delta}_{k}^{\dagger},$$
$$u_{-k}^{*}\left(\hat{E}_{-k}-\xi_{k}\hat{\sigma}_{0}\right)=-\hat{\Delta}_{k}^{\dagger}\hat{v}_{k}.$$
(2.96)

利用上式,可以得到

$$\hat{E}_{k}^{2} = \begin{pmatrix} E_{k+}^{2} & 0\\ 0 & E_{k-}^{2} \end{pmatrix} = \xi_{k}^{2} \hat{\sigma}_{0} + \hat{\Delta}_{k} \hat{\Delta}_{k}^{\dagger}.$$
(2.97)

为简单起见,这里只考虑幺正态情形,即: $\hat{\Delta}_{k}\hat{\Delta}_{k}^{\dagger}\propto\hat{\sigma}_{0}$ 。这样我们就可以 看到

$$E_{\boldsymbol{k}+} = E_{\boldsymbol{k}-} = E_{\boldsymbol{k}} = \sqrt{\xi_{\boldsymbol{k}}^2 + \frac{1}{2}} \operatorname{tr}\left(\hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}}\hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}}^\dagger\right), \qquad (2.98)$$

即得到的两个新的准粒子能谱都是简并的。结合(2.93)和(2.96)中的等式, 求解得到

$$|u_{k}|^{2} = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\xi_{k}}{E_{k}} \right), \hat{v}_{k} \hat{v}_{k}^{\dagger} = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\xi_{k}}{E_{k}} \right), \qquad (2.99)$$

或

$$u_{\boldsymbol{k}} = \frac{E_{\boldsymbol{k}} + \xi_{\boldsymbol{k}}}{\sqrt{\left(E_{\boldsymbol{k}} + \xi_{\boldsymbol{k}}\right)^2 + \frac{1}{2}\mathrm{tr}\left(\hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}}\hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}}^\dagger\right)}}, \hat{v}_{\boldsymbol{k}} = \frac{-\hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}}}{\sqrt{\left(E_{\boldsymbol{k}} + \xi_{\boldsymbol{k}}\right)^2 + \frac{1}{2}\mathrm{tr}\left(\hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}}\hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}}^\dagger\right)}}.$$
 (2.100)

然后,我们可以求解 $\langle c_{-k\sigma_3}c_{k\sigma_4} \rangle$ ,最终得到自洽的能隙方程,如下

$$\Delta_{\boldsymbol{k}}^{\sigma_1 \sigma_2} = -\sum_{\boldsymbol{k}'} \sum_{\sigma_3, \sigma_4} V_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}'}^{\sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \sigma_4} \frac{\tanh\left(\frac{\beta E_{\boldsymbol{k}'}}{2}\right)}{2E_{\boldsymbol{k}'}} \Delta_{\boldsymbol{k}'}^{\sigma_3 \sigma_4}.$$
 (2.101)

对于非幺正的情形,两个准粒子的色散关系也不再简并,计算也更为复杂,相 关的具体结论可参考文献<sup>[124]</sup>。

### 2.2.2 超导序参量的对称性划分

接下来,我们从对称性角度来分析超导配对对称性。

当电子处在金属正常态时,若是不考虑自旋轨道耦合,其对称群可以表示 为

$$\mathcal{G} = G \otimes SO(3) \otimes U(1) \otimes T, \qquad (2.102)$$

其中G为晶体点群, SO(3)为自旋空间的旋转群, U(1)为整体的(global)规范 对称群, 而T表示时间反演对称群。

*T<sub>c</sub>*之下,配对凝聚的Cooper对电子态破缺了*U*(1)对称性。从对称性破缺的 角度,早期文献一般将只破缺*U*(1)对称性的超导态称为常规超导,而将除了破 缺*U*(1)对称性,还破缺了其他对称性的超导态称为非常规超导。当然,现在文 献中一般还会从配对机制上对此进行区分,正如上一小节中所述。

当空间存在反演对称性时,我们可将反演对称性从G中分离出来,写成 $G = G_0 \otimes I$ 。然后当体系进入超导态后,正如上一小节中我们介绍的,我们将Cooper对的自旋空间跟宇称结合起来,进行了自旋单态和自旋三重态的划分。

34

对称操作	自旋单态 (偶: $\phi_{k} = \phi_{-k}$ )	自旋三重态 (奇: $d_k = -d_{-k}$ )
点群操作	$\hat{R}\phi_{m{k}} = \phi_{D_{\hat{R}}m{k}}$	$\hat{R}oldsymbol{d}_{oldsymbol{k}}=oldsymbol{d}_{D_{\hat{R}}oldsymbol{k}}$
自旋旋转	$\hat{U}\phi_{m k}=\phi_{m k}$	$\hat{U} \boldsymbol{d_k} = P_{\hat{U}} \boldsymbol{d_k}$
U(1)规范变换	$\hat{\Phi}\phi_{m k}=e^{i heta}\phi_{m k}$	$\hat{\Phi}oldsymbol{d}_{oldsymbol{k}}=e^{i heta}oldsymbol{d}_{oldsymbol{k}}$
时间反演	$\hat{T}\phi_{m k}=\phi^*_{-m k}$	$\hat{T}oldsymbol{d}_{oldsymbol{k}}=-oldsymbol{d}^*_{-oldsymbol{k}}$

表 2.2: 自旋单重态和三重态超导能隙函数的对称性操作(无自旋-轨道耦合)

\* 注:表中D<sub>R</sub>和P<sub>û</sub>分别对应轨道空间操作和自旋空间操作的表示矩阵。

不同的对称性操作,会对超导波函数产生不同的效果,具体对称性操作如 表2.2所示,

需要注意的是,在上述情形中,无自旋-轨道耦合时,空间点群的操作对自旋空间没有影响。但是,当考虑自旋-轨道耦合之后,这时自旋空间与轨道空间 纠缠在一块,此时这两个空间的点群不再能写成直积的形式,相应的旋转操作为:  $\hat{R}\hat{\Delta}_{k} = P_{\hat{R}}\hat{\Delta}_{D_{\hat{o}}k}$ 。

下面,我们从体系开始进入超导态,根据破缺不同的晶体对称性来看相应 的超导能隙对称性的划分。我们考虑超导能隙方程式,

$$\hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}} = -\sum_{\boldsymbol{k}'} \hat{K}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}'}, \qquad (2.103)$$

其中 $\hat{K}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} = \hat{V}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} \frac{\tanh(\beta E_{\boldsymbol{k}'}/2)}{2E_{\boldsymbol{k}'}}$ 。

只要给定破缺的晶格对称性,我们就能确定能隙函数在动量空间的对称 性。

• 当 $T \to T_c$ 时,  $\hat{\Delta}_k \to 0$ , 此时 $\hat{K}_{k,k'}$ 可近似与 $\hat{\Delta}_k$ 无关,得到线性化的能隙方程。此时能隙方程具有本征值方程的形式。由于 $\hat{K}_{k,k'}$ 此时具有晶格所有对称性,形式上,我们可以按照晶体点群的不可约表示进行展开

$$\hat{K}_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'} = \sum_{\Gamma}^{G} \lambda^{(\Gamma)} \hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}}^{(\Gamma)} \hat{\Delta}_{\boldsymbol{k}'}^{(\Gamma)*}, \qquad (2.104)$$

其中Γ为晶体点群中的表示。不同表示的 $\hat{\Delta}_{k}^{(\Gamma)}$ 相互正交。将本征矩阵 $\hat{K}_{k,k'}$ 进行对角化,得到的每一个本征解,对应体系的晶格对称群下的一个不可约表示。从 $\hat{K}_{k,k'}$ 的温度依赖也可以看到,本征值随温度 $t \rightarrow 0$ 趋于发散。而其中本征值最大的解,对应为超导的解。

 每一种表示下的能隙函数,可以进一步按照相应表示下的基底进行展开, 对应自旋单态和三重态分别为

$$\phi_{\boldsymbol{k}}^{(\Gamma_g)} = \sum_{m} c_m g_m^{(\Gamma_g)}(\boldsymbol{k}), \quad (\, \mathrm{ڤ\,} \& \mathrm{e} \, \mathrm{\&\,} \mathrm{\&\,} \mathrm{(2.105)}$$

$$\boldsymbol{d}_{\boldsymbol{k}}^{(\Gamma_{u})} = \sum_{m,\hat{n}=\hat{x},\hat{y},\hat{z}} c_{m\hat{n}} g_{m}^{(\Gamma_{u},\hat{n})}\left(\boldsymbol{k}\right), \quad (\, \text{自旋三重态}\,)$$
(2.106)

35

 $\Gamma_g$ 和 $\Gamma_u$ 分别表示偶宇称和奇宇称表示,  $g_m^{(\Gamma_u,\hat{n})}$ 和 $g_m^{(\Gamma_u,\hat{n})}$ 表示相应表示下的基函数。

当T < T<sub>c</sub>时,能隙方程变为非线性方程,此时存在两种情形:(1)如果Â<sub>k</sub>没有破缺晶体点群的对称性,则T<sub>c</sub>以下晶体点群不变,但对称性表示下的不同基函数的组合可能发生变化;(2)如果Â<sub>k</sub>破缺了点群对称性,那么体系对称性降低,T<sub>c</sub>以下晶体点群发生了变化,Â<sub>k</sub>需要在新的点群基础上来研究,相当于原来晶体点群中不同表示发生了混合。

我们以*D*<sub>4h</sub>晶体点群为例,具体来看超导能隙函数的对称性。其特征标表及 基函数如表2.3所示。图2.4给出了相应的*D*<sub>4b</sub>群的几种典型的对称性构型。

表 2.3: D4h群的特征标表及不同表示的基函数、对称性及超导体举例。

Г	E	$2C_4$	$C_2$	$2C'_2$	$2C_2^{\prime\prime}$	Ι	$2S_4$	$\sigma_h$	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	基函数	对称性及超导体举例
$A_{1g}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$1, k_x^2 + k_y^2, k_z^2$	<i>s</i> 波, <i>s</i> <sup>±</sup> 波(铁基超导)
$A_{2g}$	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	$k_x k_y (k_x^2 - k_y^2)$	<i>g</i> 波
$B_{1g}$	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1	$k_{x}^{2} - k_{y}^{2}$	$d_{x^2-y^2}$ 波(CeCoIn <sub>5</sub> )
$B_{2g}$	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	$k_x k_y$	$d_{xy}$ 波
$E_g$	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	$\{k_xk_z,k_yk_z\}$	$d + id$ $ extstyle{id}$ $(URu_2Si_2)$
$A_{1u}$	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	$\hat{x}k_x + \hat{y}k_y$	<i>p</i> 波
$A_{2u}$	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	$\hat{x}k_y - \hat{y}k_x$	<i>p</i> 波
$B_{1u}$	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	$\hat{x}k_x - \hat{y}k_y$	<i>p</i> 波
$B_{2u}$	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	$\hat{x}k_y + \hat{y}k_x$	<i>p</i> 波
$E_u$	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	$\{\hat{z}k_x,\hat{z}k_y\}$	<i>p</i> 波

\* 注:各个表示中g、u分别表示偶字称和奇字称。表中 $\hat{x}$ , $\hat{y}$ , $\hat{z}$ 分别表示自旋三重态的三个分量:  $\frac{1}{\sqrt{2}}(-|\uparrow\uparrow\rangle+|\downarrow\downarrow\rangle)$ , $\frac{i}{\sqrt{2}}(|\uparrow\uparrow\rangle+|\downarrow\downarrow\rangle)$ , $\frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\downarrow\rangle+|\downarrow\uparrow\rangle)$ 。



图 2.4: D<sub>4h</sub>群下几种典型超导对称性的构型。

## 2.2.3 超导配对对称性对可观测物理量的影响

根据推广的BCS理论得到的BdG准粒子谱,我们可以讨论各物理量的低温 性质。

与各物理量直接相关的,是准粒子的态密度分布。低温下,准粒子的态密 度为

$$N(\omega) = \frac{2}{V} \sum_{\mathbf{k}} \delta(E_{\mathbf{k}} - \omega) = \int \frac{d\mathbf{k}_{//}}{(2\pi)^{3} v_{k_{F}}} d\xi_{\mathbf{k}} \delta(E_{\mathbf{k}} - \omega)$$
$$= 2 \int \frac{d\mathbf{k}_{//}}{(2\pi)^{3} v_{k_{F}}} \frac{E_{\mathbf{k}} dE_{\mathbf{k}}}{\sqrt{E_{\mathbf{k}}^{2} - \Delta_{\mathbf{k}}^{2}}} \delta(E_{\mathbf{k}} - \omega)$$
$$= 2 \int \frac{d\mathbf{k}_{//}}{(2\pi)^{3} v_{k_{F}}} \frac{\omega}{\sqrt{\omega^{2} - \Delta_{\mathbf{k}}^{2}}}, \qquad (2.107)$$

为了讨论不同动量分布情形对态密度的影响,我们考虑简单的各向同性的费米面情形,即: $d\mathbf{k}_{//} = \sin\theta d\theta d\varphi$ ,则

$$2\int \frac{d\boldsymbol{k}_{//}}{\left(2\pi\right)^{3}\upsilon_{k_{F}}} = N_{F}\int \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi},$$
(2.108)

我们再将 $\Delta_k$ 按径向分量和角向分量进行分解:  $\Delta_k = \Delta_m g_k$ 。根据不同的角向分布,我们做如下讨论:

$$N^{S}(\omega) = N_{F} \int \frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{4\pi} \frac{\omega}{\sqrt{\omega^{2} - \Delta_{m}^{2}}} = \begin{cases} 0, & \omega \leq |\Delta_{m}| \\ N_{F} \frac{\omega}{\sqrt{\omega^{2} - \Delta_{m}^{2}}} & \omega > |\Delta_{m}| \end{cases},$$
(2.109)

准粒子能量在能隙值 $\Delta_m$ 之下时没有态密度,不存在准粒子激发。

• 超导能隙具有线节点(如*d*-波,或特定情形下的*p*-波) 取 $g_k = \cos \theta$ ,此 时 $\Delta_k \alpha k_x - k_y$ 平面具有线节点性质,对应赤道上的环形节点,

$$N(\omega) = N_F \int \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi} \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta_m^2 \cos^2 \theta}}$$
$$= N_F \frac{1}{2} \int_{-1}^{1} dx \frac{\omega}{\Delta_m} \operatorname{Re} \left( \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\omega}{\Delta_m}\right)^2 - x^2}} \right)$$
$$= N_F \frac{\omega}{\Delta_m} \begin{cases} \pi/2, & |\omega| \le \Delta_m \\ \operatorname{arcsin} \left(\frac{\Delta_m}{\omega}\right), & |\omega| > \Delta_m \end{cases}.$$
(2.110)

可以看到,能隙之下存在有限的态密度,且态密度正比于ω。

• 超导能隙具有点节点(如特定情形下的*p*-波) 取 $g_k = \sin \theta$ ,  $\Delta_k \ln k_z$ 轴方 向具有点节点性质,对应费米球面上的南极和北极点,

$$N(\omega) = N_F \frac{1}{2} \int_{-1}^{1} dx \frac{\omega}{\Delta_m} \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\omega}{\Delta_m}\right)^2 - (1 - x^2)}}$$
$$= N_F \frac{1}{2} \int_{-1}^{1} dx \frac{\omega}{\Delta_m} \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{\omega^2}{\Delta_m^2} - 1\right) + x^2}}$$
$$= N_F \frac{1}{2} \frac{\omega}{\Delta_m} \ln \left| \frac{1 + \frac{\omega}{\Delta_m}}{1 - \frac{\omega}{\Delta_m}} \right|, \qquad (2.111)$$

当 $\omega << |\Delta_m|$ 时,态密度可以近似为

$$N(\omega) \approx N_F \frac{\omega^2}{\Delta_m^2} \propto \omega^2,$$
 (2.112)

此时能隙之下也存在有限的态密度,且态密度正比于 $\omega^2$ 。



图 2.5: 超导能隙函数在不同节点性质下的态密度分布。

以上三种情形的态密度如图2.5所示。大多数可观测的物理量如比热、 London穿透深度、NMR自旋晶格弛豫率等都跟准粒子的激发的态密度有关,不 同超导能隙函数下不同形式的激发,会产生不同的物理效应。在*T*<sub>c</sub>之下,不同 节点性质的超导对应的几种典型物理量的温度依赖行为总结如表2.4所示。

# 2.3 自旋涨落诱导的超导配对机制

# 2.3.1 自旋涨落机制的发展历史

将磁性相互作用作为诱导超导的配对力的想法最早由A. I. Akhiezer和I. Ya. Pomeranchuk在1959年提出<sup>[125]</sup>。他们考虑了铁磁体中电子与自旋波之间的相互

表 2.4: 不同节点性质的 $\Delta_k$ 对应的几种典型物理量的温度依赖行为 ( $T \ll T_c$ )。 参考自文献<sup>[1]</sup>。

物理量	无节点	线节点	点节点
比热C	$T^{-3/2}e^{-\Delta/T}$	$T^2$	$T^3$
London穿透深度	$T^{-1/2}e^{-\Delta/T}$	T	$T^2$
自旋-晶格弛豫率	T	$T^3$	$T^5$
热导	$T^{-3/2}e^{-\Delta/T}$	$T^2$	$T^3$

作用,发现类似于BCS理论,电子之间通过交换虚拟的磁振子能够产生吸引相 互作用,从而预言了自旋三重态超导。不过在超导的早期研究中,磁性一直被 认为对超导具有拆对(pair breaking)的影响,所以这一想法在当时也并没有得 到重视。

1965年时,Kohn和Luttinger首次明确提出,即使排斥相互作用,也可能产 生超导<sup>[126]</sup>。在实空间来看,如果只是考虑在位的库仑相互作用*Uc*<sup>†</sup><sub>i↑</sub>*c*<sub>i↑</sub>*c*<sup>†</sup><sub>i↓</sub>*c*<sub>i↓</sub>,由 于电子-电子之间相互排斥,不利于超导形成。但是,如果考虑的是屏蔽的库仑 相互作用,由于能产生类似Friedel振荡形式的势能分布,实空间中某些地方出 现了吸引相互作用,从而可能诱导超导。

为了解释有些过渡族金属如Pd中不存在超导的现象,在1966年时,Berk 和Schrieffer 利用这类金属靠近铁磁相转变这一性质,研究了库仑相互作用导 致的铁磁自旋涨落<sup>[127]</sup>。他们发现通过交换顺磁振子(paramagnon)诱导的 间接电子-电子相互作用在自旋单态配对下是排斥的。当靠近Stoner边界时  $(U\chi_0 \approx 1)$ ,磁化率会得到明显增强( $\chi = \chi_0/(1 - U\chi_0)$ ),这时排斥相互作用超 过了交换声子诱导的吸引相互作用,从而抑制了单态超导的配对。他们的研究 为自旋涨落机制的理论建立奠定了基础。而同时,他们当时认为这一理论也可 用于液氦-3 中。

但是在1971年,Layzer和Fay的研究,得出了相反的结论<sup>[128]</sup>。他们发现, 在液氦-3中铁磁涨落能为电子提供有效吸引相互作用,诱导出三重态p 波配 对。1972年,实验上在液氦-3中发现p波超流,证实了这一观点。之后,大家逐 渐认识到,液氦-3中存在两个超流相:各向异性的A 相和各向同性的B相。按 照传统Ginzburg-Landau理论的分析,各向同性的B 相应该能量更低、更稳定。 为了理解各向异性的A相存在的可能性,P. W. Anderson 和W. F. Brinkman 在1973年从理论上分析了B 相的稳定性<sup>[129]</sup>。他们发现,在自旋涨落机制中,超 导能隙的打开会反过来移除掉一部分自旋涨落对超导配对的贡献,在这种情况 下,各向异性的A相就有可能比B相更稳定。

之后,1979年到1984年间,实验在CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>、UBe<sub>13</sub>、UPt<sub>3</sub>中陆续观测到重费米子超导现象。在认识到这一体系中存在较强的反铁磁自旋涨落后,1986年,几乎同时有三个研究小组提出,反铁磁自旋涨落能够为这类系统提供配对力,诱导*d*波超导的产生<sup>[130-132]</sup>。

但是,随着1986年铜氧化物超导的发现,许多理论小组马上转换方向,将 关注点转移到了铜氧化物超导中。理论同样也提供了d<sub>x2-y2</sub>波超导配对,并开始

39

试图从各种途径验证自旋涨落机制的正确性。

为了解释铜氧化物超导在NMR实验中观测到的Knight位移和自旋-晶格弛 豫率在反铁磁波矢**Q**处的反常行为,A.J.Millis,H.Monien和D.Pines在1990年 时根据近反铁磁费米液体模型的性质,提出了唯象的磁化率公式(简称MMP磁 化率)<sup>[133]</sup>

$$\chi\left(\boldsymbol{q},\omega\right) = \frac{\chi_{\boldsymbol{Q}}}{1 + \xi^2 \left(\boldsymbol{q} - \boldsymbol{Q}\right)^2 - i\omega/\omega_{sf}},\tag{2.113}$$

其中Q为反铁磁有序波矢, $\xi$ 为反铁磁关联长度, $\omega_{sf}$ 为自旋涨落的特征能量,  $\chi_Q$ 为Q处的静态磁化率。

D. Pines 及其合作者首先利用这一唯象方法,在弱耦合情形下解释了铜氧化物超导*T<sub>c</sub>*达到90K的可能性<sup>[134,135]</sup>。之后,通过进一步地强耦合理论的计算,在定量上解释了一系列超导的性质,如电导的温度依赖、光导的频率依赖等<sup>[136-138]</sup>。这一方法的好处是参数选取了实验的参数,计算能跟实验作定量的比较。

在这几十年里,为了从微观上解释高温超导的配对机制,物理学家利用 自旋涨落机制对Hubbard模型和t-J模型做了大量的研究,也产生多种多样的 方法,如:唯象自旋涨落理论、涨落交换近似理论<sup>[139]</sup>、自洽重整化理论<sup>[140]</sup>、 Gutzwiller变分波函数计算、辅助玻色子平均场处理,以及包括蒙特卡罗、密度 矩阵重整化群等数值方法的研究。通过这些理论方法对超导的研究以及与实验 的比较,自旋涨落机制己成为了非常规超导研究中一个非常重要的理论机制。

而除此之外,与磁性有关的超导机制还有P.W.Anderson提出的RVB (resonanting valence bond)理论<sup>[141]</sup>、C.Varma 提出的环形电流(loop current) 理论<sup>[142]</sup>等,在此不作介绍,具体可以参考文献。

### 2.3.2 基本图像和唯象自旋涨落理论

在电-声相互作用情形中,由于电子和离子质量的差异,我们可以通过Born-Oppenheimer近似将它们分离开来,利用微扰论来进行处理。但是,在自旋涨落机制中,自旋涨落本身也是来自电子。这时电子既是配对力的来源,又是形成配对的载体,理论处理上也就没有了电-声耦合情形下的Migdal定理来保证微扰论的绝对正确性。

从基本图像来看,自旋涨落机制可以这么来理解<sup>[143]</sup>:考虑在一个自旋涨落的系统中,一个电子的自旋 $s(\mathbf{r},t)$ 对它周围的电子环境产生极化,周围的电子环境会诱导出一个局域的有效磁场 $H(\mathbf{r},t) = gs(\mathbf{r},t)$ 。按照线性响应理论,这个有效磁场能够诱导出的磁化强度可以表示为

$$\boldsymbol{M}(\boldsymbol{r},t) = g \int d^{3}\boldsymbol{r}' dt' \boldsymbol{s}\left(\boldsymbol{r}',t'\right) \chi\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t'\right), \qquad (2.114)$$

而这一诱导的磁化强度又产生一个有效磁场H'(r,t) = gM(r,t)反过来作用在

电子身上,从而得到了一个由自旋涨落诱导的有效电子-电子自旋相互作用:

$$V_{eff} = -\int d^{3}\boldsymbol{r} dt \boldsymbol{s}\left(\boldsymbol{r},t\right) \cdot \boldsymbol{H}'\left(\boldsymbol{r},t\right)$$
  
$$= -g^{2} \int d^{3}\boldsymbol{r} dt d^{3}\boldsymbol{r}' dt' \chi\left(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}',t-t'\right) \boldsymbol{s}\left(\boldsymbol{r},t\right) \cdot \boldsymbol{s}\left(\boldsymbol{r}',t'\right).$$
(2.115)

下面,我们从自旋涨落诱导的相互作用出发,来看超导的基本性质。

考虑自旋涨落诱导的有效相互作用,

$$H_{sf} = \sum_{\boldsymbol{k},\alpha} \xi_{\boldsymbol{k}} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\alpha} c_{\boldsymbol{k}\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{q}} V(\boldsymbol{q}) \boldsymbol{s}_{\boldsymbol{q}} \cdot \boldsymbol{s}_{-\boldsymbol{q}}, \qquad (2.116)$$

其中 $V(\mathbf{q}) = g_{eff}^2 \chi(\mathbf{q}), g_{eff}$ 为准粒子与自旋涨落之间的有效耦合系数,  $\chi(\mathbf{q})$ 为自旋涨落的磁化率。

将电子自旋算符进行展开,得到

$$H_{int} = -\frac{1}{2} \sum_{\boldsymbol{q}} V(\boldsymbol{q}) \left[ s_{\boldsymbol{q}} s_{-\boldsymbol{q}} + \frac{1}{2} \left( s_{\boldsymbol{q}}^{+} s_{-\boldsymbol{q}}^{-} + s_{\boldsymbol{q}}^{-} s_{-\boldsymbol{q}}^{+} \right) \right]$$
$$= -\frac{1}{8} \sum_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \boldsymbol{q}} V(\boldsymbol{q}) \left[ \sum_{\sigma, \sigma'} \sigma \sigma' c_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\sigma}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}\sigma} c_{\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{q},\sigma'}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}'\sigma'} + 2 \left( c_{\boldsymbol{k}+\boldsymbol{q}\uparrow}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}\downarrow} c_{\boldsymbol{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}\downarrow} c_{\boldsymbol{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}\downarrow} c_{\boldsymbol{k}\uparrow}^{\dagger} c_{\boldsymbol{k}\downarrow\downarrow} c_{\boldsymbol{k}\uparrow\uparrow} \right]$$
$$(2.117)$$

考虑相反动量的成对电子之间的散射过程,相互作用哈密顿量可以约化为

$$H_{int} = -\frac{1}{8} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} V(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \left[ \sum_{\sigma,\sigma'} \sigma \sigma' c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\sigma'} c_{-\mathbf{k}'\sigma'} c_{\mathbf{k}'\sigma} \right] + 2 \left( c^{\dagger}_{\mathbf{k}\uparrow} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{k}'\uparrow} c_{\mathbf{k}\downarrow\downarrow} + c^{\dagger}_{\mathbf{k}\uparrow} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{-\mathbf{k}'\uparrow} c_{\mathbf{k}'\downarrow} \right) \right] = -\frac{1}{8} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} \left( c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\sigma} c_{-\mathbf{k}'\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma} - c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\bar{\sigma}} c_{-\mathbf{k}'\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}'\sigma} - 2c^{\dagger}_{\mathbf{k}s} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\bar{\sigma}} c_{-\mathbf{k}'\sigma} c_{-\mathbf{k}'\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma} \right) = -\frac{1}{8} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma} \left[ V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\sigma} c_{-\mathbf{k}'\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma} - (V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} + 2V_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'}) c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\bar{\sigma}} c_{-\mathbf{k}'\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}'\sigma} \right].$$

$$(2.118)$$

利用性质,

$$\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\sigma} c_{-\mathbf{k}'\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma} = -\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma} V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma} c_{-\mathbf{k}'\sigma}$$
$$= -\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma} V_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'} c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma} c_{-\mathbf{k}'\sigma},$$

我们可以将相互作用项按照宇称进行划分,

$$H_{int} = -\frac{1}{8} \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma} \left[ \left( \frac{V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} - V_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'}}{2} \right) c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\sigma} c_{-\mathbf{k}'\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma} - \left( 3 \frac{V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} + V_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'}}{2} - \frac{V_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'} - V_{\mathbf{k}+\mathbf{k}'}}{2} \right) c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\bar{\sigma}} c_{-\mathbf{k}'\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}'\sigma} \right]$$
$$= \sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}',\sigma} \left[ V^{T}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \left( c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\sigma} c_{-\mathbf{k}'\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma} + c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\bar{\sigma}} c_{-\mathbf{k}'\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}'\sigma} \right) + V^{S}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} c^{\dagger}_{\mathbf{k}\sigma} c^{\dagger}_{-\mathbf{k}\bar{\sigma}} c_{-\mathbf{k}'\bar{\sigma}} c_{\mathbf{k}'\sigma} \right],$$
(2.119)

其中, $V_{k,k'}^{S} = \frac{3}{16}(V_{k-k'} + V_{k+k'})$ 为偶宇称相互作用,贡献自旋单态配对过程; 而 $V_{k,k'}^{T} = -\frac{1}{16}(V_{k-k'} - V_{k+k'})$ 为奇宇称相互作用,贡献自旋三重态配对过程。

类似于电-声耦合系统的强耦合理论,我们也可以以这一机制为基础构 建Eliahsberg 理论来研究超导的性质。沿着这一思路,在二十世纪末二十一世 纪初, P. Monthoux和G. G. Lonzarich利用唯象自旋涨落机制做了一系列的研 究<sup>[144-147]</sup>。他们的一系列计算表明,准二维的电子结构更有利提高*T<sub>c</sub>*,各向异 性的晶格比各项同向的晶格更有利于超导配对,反铁磁涨落下的*d*波超导比铁磁 涨落下的*p*波超导更有易于发生等。包括最近S. Nishiyama等人利用这一想法的 进一步探索<sup>[148]</sup>,费米面嵌套更有利于超导产生等。这些结果,对于理解非常规 超导中的*T<sub>c</sub>*提供了重要的指南。

# 2.4 小结

本章首先介绍了弱耦合BCS理论和强耦合Eliashberg理论。这两个理论在描述常规超导上获得的巨大成功,也为寻找非常规超导的合适描述方式提供了重要的借鉴。在推广的BCS理论中,我们介绍了非常规超导的对称性性质。这些性质对于理解许多可观测物理量的行为起到了重要的指导作用。然后,我们过渡到研究非常规超导的自旋涨落机制。与电-声耦合机制不同,自旋涨落机制并没有Migdal定理来保证微扰论的正确性。这一机制目前也还在研究进展中。

# 第三章 重费米子超导唯象理论和CeCoIn<sub>5</sub>的计算

从微观的角度出发来研究重费米子超导,一直是一个重要的理论难题。本章针对目前重费米子超导研究的理论困境,提出从唯象的角度入手,结合实际材料的电子结构特性和超导的强耦合理论来研究超导的奇异行为的方法。其次介绍了重费米子二流体唯象理论的基本图像及其在超导区域的应用,以及提出的唯象类BCS-*T<sub>c</sub>*公式。然后利用唯象的理论框架,我们对CeCoIn<sub>5</sub>进行了研究,通过得到其超导对称性和超导转变温度的标度行为,为重费米子超导的二流体唯象理论提供了有效的微观支撑。

## 3.1 重费米子超导的唯象理论框架

自从在CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中发现超导以来,重费米子超导机理的研究就成了强关联 电子领域的一个重要课题。重费米子体系的特征能量尺度低(几个meV量级), 而重费米子超导的转变温度更低(一般在几K以下),这在早期实验上对重费米 子超导的物性测量带来了极大的限制。但是,最近十多年来,随着材料制备水 平和实验探测精度的提高(如扫描隧道显微镜、点接触谱,和掺杂、压力、磁 场控制等),以及新型实验手段的涌入(如角分辨光电子谱、准粒子干涉技术、 共振非弹性X射线散射、分子束外延技术等),这个传统的强关联体系也开始焕 发出新的活力。这期间,实验对原有材料的认识在不断加深,涌现出了新的奇 异量子态,同时也不断有新的重费米子超导体涌现出来。这都给理论上认识重 费米子超导的微观机理提供了重要的素材。

但是,由于重费米子本身的复杂性,如f电子较强的在位库仑相互作用和f电 子与导带电子之间的Kondo 耦合的竞争,使得这个体系的低温状态在理论上直 到现在都缺乏统一的微观认识。理论上碰到的难题有很多,下面,我们主要从 三个方面对此作简要分析:

(1)重费米子超导由重电子配对产生,研究超导之前需要理解重电子的特性。不同类型的重费米子超导体对材料的属性(如化学组成、晶体结构)依赖 很大,这时基于经典模型(如Kondo晶格模型、周期性Anderson模型)的强关 联数值求解可能也不够,理论上必需结合实际材料的属性来研究。虽然最近几 年来有的实验小组开始尝试利用角分辨光电子谱来研究重费米子的电子结构, 但对于重电子的形成演化、f电子从局域到巡游的转变目前都还没有足够明确的 实验证据。而理论上,早期的基于第一性原理的密度泛函理论计算大都忽略了 这一体系中的强关联效应,将f电子视为完全局域化或完全巡游化,无法解释实 验上的重电子行为和外场调控下的费米面变化。

(2)重费米子超导往往在竞争序(如反铁磁序、铁磁序、电四极矩序)的边缘或内部产生,他们之间的直接或间接的关联,使得大家认识到重费米子超导可能是由竞争序的量子临界点附近的涨落诱导产生。为此,理论上也

提出了各种各样丰富的超导配对机制,如:反铁磁自旋涨落机制(CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, CeCoIn<sub>5</sub>)、铁磁自旋涨落机制(UGe<sub>2</sub>)、电四极矩涨落机制(PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub><sup>[149]</sup>)、磁激子机制(UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub><sup>[150]</sup>)、价态涨落机制(CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 中的高压超导相<sup>[151]</sup>)等。但是,解析理论上对量子临界涨落的描述多是基于微扰论的框架,如平均场近似、随机相近似(RPA)、涨落交换(FLEX)等。这些方法对强关联系统的适用性还没有完备的理论支撑。

(3)重费米子体系在低温下的行为主要由重电子主导,而重电子带有明显的f轨道特征。f轨道在低温下由于受到自旋轨道耦合效应、晶体场劈裂等因素的影响,通常表现出自旋、电荷、轨道等多个自由度耦合的特征。在这一背景下传统的超导理论可能也需要更新。而从能带的角度来看,许多传统理论的单带图像可能就不足以解释这一体系中的复杂行为。

针对以上三方面的难题,我们尝试从唯象的角度出发,构建一个描述重费 米子超导体的唯象理论。主要考虑如下:

- 使用DFT+X(X=Hubbard相互作用U,动力学平均场理论,重整化能带理论<sup>[152]</sup>等)方法或从实验数据拟合提取的紧束缚模型来得到材料的能带结构。在DFT计算的基础上,选择合适的方式考虑f电子的强关联效应对能带的重整化。
- 考虑量子临界涨落的唯象描述(如Mills-Monien-Pines磁化率,临界准 粒子图像下的重整化磁化率,局域量子临界理论的磁化率等)。在已有实验(如中子散射、核磁共振等)的基础上提取材料相关的实验参数,作为 唯象磁化率的输入。
- 通过分析材料的能带结构特征,选择单带或多带的Eliashberg理论来研究 超导和竞争序。通过分析材料的轨道、能带特征,考虑费米面拓扑结构与 已知物理行为的对应,选择合适的能带/轨道图像来描述超导和竞争序。 需要注意的是,多带情形下由于带间相互作用,体系可能会表现出与单带 完全不一致的物理行为。

利用这一唯象的理论框架,我们可以探索重费米子超导体中的奇异行为,如超导配对对称性、超导转变温度、以及超导与竞争序的奇异行为等。接下来,我们将以重费米子二流体唯象理论得到的类BCS-*T<sub>c</sub>*公式作为切入点<sup>[25]</sup>,介绍我们利用这一理论框架对CeCoIn<sub>5</sub>的超导配对对称性和*T<sub>c</sub>*进行研究的工作。在下一章,我们将会介绍这一理论框架在探索CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中的超导配对对称性的应用。

### 3.2 重费米子二流体唯象理论在超导中的应用

重费米子体系自发现以来,实验在低温下表现出的许多不同于单杂 质Kondo效应的物理行为,使得重电子的产生机理一直是这一体系在研究中 的重要难题。在重费米子材料中,由于低温下f电子晶格与导带电子间的杂化表现出复杂的相干行为,理论上一直没法给出一致认可的合理微观描述。

但是,最近十年来,杨义峰和D. Pines等人对众多重费米子材料的实验数据 进行了唯象拟合分析,发展了重费米子的二流体唯象理论<sup>[23-25,153-155]</sup>。他们发 现,除了之前的比热、磁化率实验看到的二流体现象,还有许多实验如奈特位 移(Knight shift)、霍尔系数、点接触谱、自旋晶格弛豫率等都表现出普适的二 流体温度演化行为。他们发展的二流体理论描述了f电子在低温下表现出的局域 磁矩(自旋液体)和巡游重电子(Kondo液体)的双重行为,并认为两者既共 存、又竞争的紧密联系才是描述重费米子的物理本质。他们在实验数据的定量 分析上,利用这一图像解释了低温磁有序态的形成、以及与超导的共存和量子 临界行为等众多实验现象。这一图像为f电子在低温下的演化行为给出了简单清 晰的图像,又对重费米子体系中传统的Doniach 相图提出了质疑,丰富了我们 对这一体系的物理认识。

### 3.2.1 二流体理论的图像和基本性质

为了更好地诠释重费米子体系中的二流体图像,我们可以考虑Kondo晶格, 晶格上每个格点都含有一个f 电子。高温时,f 电子表现出局域磁矩行为,磁化 率遵循居里-外斯定律,与体系中的导带电子的耦合也可以忽略。随着温度的下 降,导带电子受到局域磁矩的自旋散射效应不断增强。杨义峰和D. Pines 等人 指出<sup>[24,154]</sup>,在温度降到相干温度*T*\*以下时,晶格上的f 电子与导带电子之间发 生集体杂化,f 电子部分退局域化,与导带电子杂化形成巡游重电子液体(也 称Kondo液体);而与此同时,未参与杂化的f 电子部分依然保持局域,但在导 带电子诱导的RKKY 相互作用下,晶格上的剩余f 自旋形成磁性关联,构成了 局域自旋液体(也称自旋液体),基本相图也可参考图3.3。此时,如示意图3.1 所示,整个体系表现出这两种近似独立的流体的共存状态。



图 3.1: Kondo晶格上的二流体示意图。图片参考自文献<sup>[23]</sup>。

作为重费米子材料的一个特征温度,*T*\*的起源在之前都没有过清晰的物理 图像。杨义峰等人根据唯象的实验分析并与重费米子的两种典型相互作用比较, 猜测*T*\*源自局域自旋间的RKKY 相互作用,即*T*\* =  $T_{RKKY}$ 。我们在第一章也介 绍过, $T_{RKKY} \propto J^2 \rho$ ,而标定单杂质Kondo 效应的特征温度为 $T_K = \rho^{-1} e^{-1/(J\rho)}$ 。 这两个公式都通过f 电子与导带电子的自旋耦合J 联系起来,变换一下形式,可以得到关系式

$$J\rho = -\left[\ln\left(T_{K}\rho\right)\right]^{-1} \propto \left(T^{*}\rho\right)^{1/2}.$$
(3.1)

根据上式,杨义峰等人分析了众多重费米子材料的T\*和T<sub>K</sub>,给出了如图3.2 所示的拟合。可以看到,众多重费米子材料基本上都满足关系式(3.1),表明T\* 确实是刻画RKKY 相互作用的特征温度,更是刻画重费米子物理的重要普适温 标<sup>[24]</sup>。



图 3.2: 十几种重费米子材料的 $T^*$ 和 $T_K$ 的标度关系拟合<sup>[24]</sup>。

在二流体理论的描述中,f电子在T\*处发生了局域到巡游的转变。但是,这一转变是一个渐进的过程,不是相变。在T\*之下,f电子表现出局域和巡游双 重属性,通过唯象分析发现,其中巡游的f电子权重随温度的演化具有普适的规 律,

$$f(T) = f_0 \left(1 - \frac{T}{T^*}\right)^{3/2}, \qquad (3.2)$$

其中 $f_0$ 表示集体杂化的效率,反映杂化的相对强弱,取决于压强、磁场等外界参数。对应的Kondo 液体中重电子的有效质量也具有普适的温度演化行为<sup>[153]</sup>,

$$m_{KL}^*(T) = m^*(T^*)\left(1 + \ln\frac{T^*}{T}\right),$$
(3.3)

其中*m*\*(*T*\*)为*T*\*处准粒子的有效质量。结合以上两式,可以给出巡游重电子的态密度

$$\rho_{KL}^{*}(T) \propto \left(1 + \ln \frac{T^{*}}{T}\right) \left(1 - \frac{T}{T^{*}}\right)^{3/2}.$$
(3.4)

利用以上的二流体图像和理论分析,可以对许多物理量在T\*以下的行为做 相应的二流体分解。唯象的分析表明这一思路可以定性或定量地解释许多物理 量的反常温度依赖行为<sup>[156]</sup>,典型的物理量及反常行为如表3.1中所示。

物理量	二流体行为 $(T < T^*)$	T*之下的反常现象
磁化率	$\chi = f(T)\chi_{KL}(T) + [1 - f(T)]\chi_{SL}(T)$	偏离居里-外斯行为
奈特位移反常	$K = K_0 + Af(T)\chi_{KL}(T) + B[1 - f(T)]\chi_{SL}(T)$	偏离对 $\chi$ 的线性依赖
自旋-晶格弛豫率	$1/T_1 = f(T)/T_{1,KL} + [1 - f(T)]/T_{1,SL}$	偏离线性温度依赖
磁熵	$S = f(T)S_{KL}(T) + [1 - f(T)]S_{SL}(T)$	磁熵降低

表 3.1: 几个典型物理量在T\*之下的二流体行为及反常现象。

## 3.2.2 唯象的类BCS-T<sub>c</sub>公式

二流体理论不仅能够解释低温下( $T < T^*$ )许多物理量的反常行为,还能为更低温度下的量子有序态给出很好的诠释。如相图3.3 所示, $T^*$ 之下除了形成自旋液体和重电子液体外,在更低温度下,随着压强的变化,f电子跟导带电子之间的杂化强度也随之变化。当压强很小时,杂化较弱,f电子不能完全参与杂化,局域磁矩在温度低于 $T_N$ 时形成反铁磁基态(此时与巡游的重电子液体依然共存);当压强足够大时,杂化较强,f电子能完全参与杂化,由此在完全退局域化温度 $T_L$ 之下f电子完全形成巡游重电子液体,这一液体在更低温度( $T_{FL}$ )下能够形成费米液体基态;而压强处于两者之间时,在反铁磁量子临界点附近,较强的自旋涨落诱导重电子发生配对,从而形成了超导基态。



图 3.3: 重费米子二流体唯象理论的相图。

对CeCoIn<sub>5</sub>的自旋-晶格弛豫率的分析发现,重电子的自旋-晶格弛豫率1/ $T_{1KL}$ 在 $T^*$ 之下满足:  $T_{1KL}T \propto (T + T_L)$ ,表明体系具有较强的准二维磁性量子临界 涨落。在此基础上,结合超导的自旋涨落机制,杨义峰和D. Pines 将二流体理 论扩展到超导区域,提出了唯象的类BCS- $T_c$ 公式<sup>[25]</sup>,

$$T_c(P) = 0.14T^*(P_L) \exp\left[-\frac{1}{N_F(P)V(P)}\right],$$
 (3.5)

其中 $P_L$ 表示 $T_c$ 达到最大值 $T_c^{max}$ 时对应的压强, $N_F$ 表示态密度,V为有效配对相互作用。

从前面表达式(3.4)中,可以看到重电子态密度随温度降低会出现对数发 散行为。相图中不同压强区域对应式(3.5)中态密度*N<sub>F</sub>*对应*ρ<sub>KL</sub>*取不同截断温 度的值。具体可分为以下三个区域:

- *P < P<sub>N</sub>*时,取*T<sub>N</sub>(P)*为截断温度。随着压强降低,集体杂化减弱,f电子 趋于局域化,巡游重电子密度降低,从而超导转变温度也随之降低。
- *P<sub>N</sub>* < *P* < *P<sub>L</sub>*时,直接取*T<sub>c</sub>*(*P*)为截断温度,通过自洽求解可以得到*T<sub>c</sub>*。此时量子临界涨落很强,*T<sub>c</sub>*随f电子能够完全退局域化的程度增加而升高,直到与*T<sub>L</sub>*相交(对应*P<sub>L</sub>*处)。
- *P* > *P*<sub>L</sub>时,取*T*<sub>L</sub>为截断温度。此时f电子虽然能够完全退局域化,但高压下重电子的带宽增加,会导致态密度下降,同时体系开始远离量子临界点,所以*T*<sub>c</sub>也逐渐降低。

以上划分,可以很好地解释重费米子超导实验中经常看到的T<sub>c</sub>-"穹顶 (dome)"结构。为了与实验进行比较,杨义峰和D.Pines 利用公式 (3.5)分别 对CeCoIn<sub>5</sub>和CeRhIn<sub>5</sub>进行了数据拟合,结果如图3.4所示。可以看到,唯象 的T<sub>c</sub>公式能够很好地拟合相关的实验结果,暗示了这一简单公式可能的普适 性。



图 3.4: (a) CeCoIn<sub>5</sub> (CeCo(In<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>)<sub>5</sub>)和(b) CeRhIn<sub>5</sub>的压力温度相图及 二流体理论预言的类BCS- $T_c$  公式的拟合分析<sup>[25]</sup>。

# 3.3 CeCoIn<sub>5</sub>的超导唯象计算

根据上一小节中二流体唯象理论提出的关于重费米子超导的类BCS-*T<sub>c</sub>*公式,我们利用了前文提到过的重费米子超导唯象理论框架,研究了CeCoIn<sub>5</sub>中超导转变温度*T<sub>c</sub>*随其他物理量的依赖关系,并探讨了与二流体图像的联系。

#### 3.3.1 CeCoIn₅的基本性质及电子结构分析

CeCoIn<sub>5</sub>是典型的重费米子超导体,在常压下能实现超导( $T_c$ =2.3K),具有体心四方结构( $D_{4h}$ 群,)。低温下( $T_c < T < 20$ K)CeCoIn<sub>5</sub>表现出典型

的非费米液体行为:在常压及加压下都没有反铁磁。2013年时,M.P.Allan 等人对CeCoIn<sub>5</sub>进行了STM的测量,他们用准粒子干涉技术研究了超导能隙结构的空间分布,发现能隙在沿 $k_x - k_y$ 布里渊区的对角线方向上存在节点,符  $d_{x^2-y^2}$ 波的预期<sup>[157]</sup>。同时,他们利用紧束缚模型拟合了STM的数据。下面,我们介绍并采用他们的紧束缚模型进行后续的研究。

通过导带和f能带具有如下的色散关系,

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{c} = -\mu_{c} - 2t_{c1} \left[ \cos\left(k_{x}\right) + \cos\left(k_{y}\right) \right] - 4t_{c2} \cos\left(k_{x}\right) \cos\left(k_{y}\right) - 2t_{c3} \left[ \cos\left(2k_{x}\right) + \cos\left(2k_{y}\right) \right],$$
(3.6)

$$\varepsilon_{\mathbf{k}}^{f} = -\mu_{f} - 2t_{f1} \left[ \cos\left(k_{x}\right) + \cos\left(k_{y}\right) \right] - 4t_{f2} \cos\left(k_{x}\right) \cos\left(k_{y}\right) - 2t_{f3} \left[ \cos\left(2k_{x}\right) + \cos\left(2k_{y}\right) \right] - 4t_{f4} \left[ \cos\left(2k_{x}\right) \cos\left(k_{y}\right) + \cos\left(k_{x}\right) \cos\left(2k_{y}\right) \right] - 4t_{f5} \cos\left(2k_{x}\right) \cos\left(2k_{y}\right) - 4t_{f6} \cos\left(3k_{x}\right) \cos\left(3k_{y}\right) - 2t_{f7} \left[ \cos\left(3k_{x}\right) + \cos\left(3k_{y}\right) \right], (3.7)$$

考虑两条带之间的杂化强度具有如下形式,

$$V_{k} = V_{0} + V_{1} \left[ \sin \left( k_{x} \right) \sin \left( k_{y} \right) \right]^{2}.$$
(3.8)

根据Bogoliubov变换原理,这两条能带杂化得到的新的准粒子能带色散关系为:\_\_\_\_\_

$$\xi_{\boldsymbol{k}}^{\pm} = \frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}^{c} + \varepsilon_{\boldsymbol{k}}^{f}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{\boldsymbol{k}}^{c} - \varepsilon_{\boldsymbol{k}}^{f}}{2}\right)^{2} + V_{\boldsymbol{k}}^{2}}.$$
(3.9)

通过拟合实验数据, 文献<sup>[157]</sup>给出具体参数数值为:  $\mu_c = 151.5$ meV,  $t_{c1} = -50.0$ meV,  $t_{c2} = -13.4$ meV,  $t_{c3} = 16.7$ meV,  $\mu_f = -0.5$ meV,  $t_{f1} = -0.85$ meV,  $t_{f2} = -0.45$ meV,  $t_{f3} = -0.7$ meV,  $t_{f4} = 0$ ,  $t_{f5} = 0.125$ meV,  $t_{f6} = 0$ ,  $t_{f7} = 0.15$ meV,  $V_0 = 3.0$ meV和 $V_1 = 7.0$ meV。

利用这一色散关系,我们首先查看了CeCoIn<sub>5</sub>的费米面结构及相应的费米速度分布,如图3.5所示。从费米速度分布上看,CeCoIn<sub>5</sub>有一个大的"重"费米面和一个小的"轻"费米面。由于理论和实验都支持 $d_{x^2-y^2}$ 波对称性<sup>[157,158]</sup>,对应以反铁磁波矢 $Q = (\pi, \pi, \pi)$ 方向上的"重"费米面嵌套图像,我们在后面的研究中,为简化处理,只考虑"重"费米面。

### 3.3.2 Eliashberg理论框架

基于自旋涨落机制,考虑低温下自旋涨落 $S_q$ 与巡游重电子的自旋耦合 $gS_q$ · $s_{-q}$ 。将自旋涨落的效果积分掉后,可以得到相应的由量子临界涨落诱导的巡游 重电子之间的有效相互作用,其相互作用的作用量可表示为

$$S_{int} = -\frac{g^2}{2} \sum_{\boldsymbol{q}} \int_0^\beta \int_0^\beta d\tau d\tau' \chi \left( \boldsymbol{q}, \tau - \tau' \right) \boldsymbol{s}_{\boldsymbol{q}} \left( \tau \right) \cdot \boldsymbol{s}_{-\boldsymbol{q}} \left( \tau' \right), \qquad (3.10)$$



图 3.5: CeCoIn<sub>5</sub>的费米面及费米速度分布<sup>[26]</sup>:(a)"重"电子费米面;(b)"轻" 空穴费米面。其中颜色标记费米速度的大小。

其中 $s_q = \frac{1}{2} \sum_{k,\alpha,\beta} c^{\dagger}_{k\alpha} \sigma_{\alpha\beta} c_{k\beta}$ 表示巡游重电子的自旋密度,  $\chi(q, \tau - \tau')$ 表示自 旋涨落的动力学磁化率。

将磁化率取成前文提到过的唯象MMP形式,

$$\chi\left(\boldsymbol{q},\omega\right) = \frac{\chi_{0}}{1 + \xi^{2} \left(\boldsymbol{q} - \boldsymbol{Q}\right)^{2} - i\omega/\omega_{sf}},$$
(3.11)

对应的参数选取相应的实验值:反铁磁关联长度 $\xi = 9.6 \pm 1.0$ Å,反铁磁特征频 率 $\omega_{sf} = 0.3 \pm 0.15$ meV。 $\chi_0$ 为静态磁化率,与后文中的 $g_{eff}^2$ 组合成一块,构成 可调参数。

利用上一章提到的Eliashberg理论框架,我们可以得到如下的Eliashberg方 程组

$$i\omega_n \left[1 - Z\left(\boldsymbol{k}, i\omega_n\right)\right] = -\frac{1}{\beta} \sum_{\boldsymbol{k'}, i\omega_m} \frac{i\omega_m Z\left(\boldsymbol{k'}, i\omega_m\right) V_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k'}}\left(i\omega_n - i\omega_m\right)}{\omega_m^2 Z^2\left(\boldsymbol{k'}, i\omega_m\right) + \xi_{\boldsymbol{k'}}^2 + \Delta^2\left(\boldsymbol{k'}, i\omega_m\right)}, \quad (3.12)$$

$$Z(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \Delta(\boldsymbol{k}, i\omega_n) = -\frac{1}{\beta} \sum_{\boldsymbol{k}', i\omega_m} \frac{Z(\boldsymbol{k}', i\omega_m) \Delta(\boldsymbol{k}', i\omega_m) V_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}'}(i\omega_n - i\omega_m)}{\omega_m^2 Z^2(\boldsymbol{k}', i\omega_m) + \xi_{\boldsymbol{k}'}^2 + \Delta^2(\boldsymbol{k}', i\omega_m)}, \quad (3.13)$$

其中 $\xi_k = \xi_k^+$ 对应"重"准粒子能带,  $Z(k, i\omega_n)$ 和 $\Delta(k, i\omega_n)$ 表示BdG准粒子的 重整化函数和超导能隙函数。由于考虑的是自旋单态配对,  $V_{k,k'}(i\omega_n - i\omega_m)$ 在 动量空间具有偶字称的性质, 即,

$$V_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}\left(i\omega_n - i\omega_m\right) = g_{eff}^2\left[\chi(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}', i\omega_n - i\omega_m) + \chi(\boldsymbol{k} + \boldsymbol{k}', i\omega_n - i\omega_m)\right], \quad (3.14)$$

其中 $g_{eff}^2 = \frac{3g^2}{16}$ 。

在数值上求解Eliahsberg方程组时,既为数值求解的考虑,又为获取相关的物理信息的考虑,我们将方程的求解分成了两部分:先是在弱耦合近似下得到超导的动量分布,然后在此基础上在频率空间中求解超导转变温度。

#### 3.3.3 超导配对对称性分析

无论从理论上还是实验上,CeCoIn5的超导对称性都被认为是d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>波 对称性。在已知能带结构的基础上,为得到相应的具体能隙结构,我们 将Eliashberg方程组约化为动量依赖的情形。

由于相互作用的频率部分对超导能隙的动量分布影响不大,即我们可 以考虑弱耦合近似。取 $Z(\mathbf{k}, i\omega_n) = 1$ ,忽略能隙方程中的频率依赖,即: 令 $\Delta(\mathbf{k}, i\omega_n) \approx \Delta(\mathbf{k}, i\pi T) = \psi_{\mathbf{k}}, V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(i\omega_n - i\omega_m) \approx V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(0) = V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}, 则能隙$ 方程可约化为

$$\psi_{k} = -\frac{1}{\beta} \sum_{k',i\omega_{m}} \frac{\psi_{k'}}{\omega_{m}^{2} + E_{k'}^{2}} V_{k,k'} = -\sum_{k'} V_{k,k'} \psi_{k'} \frac{1}{\beta} \sum_{i\omega_{m}} \frac{1}{\omega_{m}^{2} + E_{k'}^{2}}$$

$$= -\sum_{k'} V_{k,k'} \psi_{k'} \frac{\tanh\left(\frac{\beta E_{k'}}{2}\right)}{2E_{k'}},$$
(3.15)

其中对频率的求和使用了泊松求和公式。可以看到,方程回到了推广的BCS平 均场情形。当 $T \to 0$ 时,  $\psi_k \to 0$ ,  $E_k \to |\xi_k|$ , 能隙方程可进行线性化处理,并 在将k点限制在费米面附近后,可以约化为如下本征值方程

$$\lambda \psi_{\boldsymbol{k}} = -\oint_{FS} \frac{d\boldsymbol{k'}}{(2\pi)^2 \upsilon_{\boldsymbol{k'_F}}} V_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k'}} \psi_{\boldsymbol{k'}}.$$
(3.16)

对角化等式右边的本征矩阵得到的本征值λ最大的解,即为对应的超导解。

我们取参数 $g_{eff}^2 \chi_0 = 70$ (meV),对方程(3.16)进行了计算。在取化学式变 化 $\delta\mu = 0$ 时,得到的 $\lambda$ 最大的四个解如图3.6(a)-(d)所示。可以看到,本征 值最大的四个解分别对应: $\lambda = 2.30$ ( $d_{x^2-y^2}$ 波, $B_{1g}$ )、 $\lambda = 1.24$ (g波, $A_{2g}$ )、  $\lambda = 1.24$ (扩展的s波, $A_{1g}$ )和 $\lambda = 0.60$ ( $d_{xy}$ 波, $B_{2g}$ )。得到的超导对应 $d_{x^2-y^2}$ 波 对称性,与之前的实验和理论符合。同时,费米面上通过( $\pi,\pi$ )方向连接的k点 的超导能隙值符号相反,也与中子散射在超导态中看到自旋共振模式这一现象 吻合。

为了研究得到的这一超导对称性是否稳定,我们调节化学式变化( $E_k \rightarrow E_k + \delta\mu$ ),并探究了费米面结构对超导对称性的影响。得到的结果如图3.6 (e)所示。可以看到,在很大的参数空间范围内( $-1.27meV < \delta\mu < 2meV$ ), 超导都保持 $d_{x^2-y^2}$ 波对称性。在 $\delta\mu$  很大( $0.5meV < \delta\mu < 2meV$ )时,次要的g 波解也相对变强,直到与 $d_{x^2-y^2}$  波发生近简并。在 $-1.0meV < \delta\mu < 0meV$ 之间时, $\lambda$ 出现了一个凸起的峰状结构,对比费米面结构的变化发现,这是由于 $\delta\mu \approx -0.79meV$ 处发生了Lifshitz相变,费米面拓扑发生改变所致。在相变点附近,态密度增强,导致超导能隙方程的本征值也受到极大的增强。而在 $\delta\mu < -1.27meV$ 时,费米面结构不再有利于形成 $d_{x^2-y^2}$ 波,体系变成了扩展的s波占主导。其中, $B_{1g}$ 曲线在 $\delta\mu \approx -1.27meV$ 时发生了明显的转折,这是由于在所有的本征解中,最大的 $d_{x^2-y^2}$ 波解与次要的波在此时发生了连续过渡而导致的。为显示清晰,图中次要的 $B_{1g}$ 曲线没有显示出来。这一过渡现象,我们在下一章对CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的对称性进行分析时可以更清晰地看到。

51



图 3.6: CeCoIn<sub>5</sub>的超导配对对称性分析和本征值 $\lambda$ 随化学势变化 $\delta\mu$ 的演 化<sup>[26]</sup>。(a) - (d)  $\delta\mu = 0$  时 $\lambda$ 最大的4个不同表示的解。

## 3.3.4 超导转变温度的标度行为分析

在得到超导能隙结构之后,我们回到Eliashberg方程组,进一步求解超导转变温度*T<sub>c</sub>*。方程(3.12)和(3.13)在将**k**点限制在费米面附近后,得到的方程组如下

$$Z(\mathbf{k}, i\omega_n) = 1 + \frac{1}{\beta\omega_n} \oint_{FS} \frac{d\mathbf{k}'_{//}}{(2\pi)^3 \upsilon_{\mathbf{k}'_F}} \sum_{i\omega_m} \operatorname{sgn}(\omega_m) V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(i\omega_n - i\omega_m), \qquad (3.17)$$

$$Z(\boldsymbol{k}, i\omega_n) \Delta(\boldsymbol{k}, i\omega_n) = -\frac{1}{\beta} \oint_{FS} \frac{d\boldsymbol{k'}_{//}}{(2\pi)^3 \upsilon_{\boldsymbol{k'}_F}} \sum_{i\omega_m} \frac{V_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k'}}(i\omega_n - i\omega_m)}{|\omega_m|} \Delta(\boldsymbol{k'}, i\omega_m) \,.$$
(3.18)

然后,我们假设 $\Delta(\mathbf{k}, i\omega_n) = \psi_{\mathbf{k}} \tilde{\Delta}(i\omega_n)$ ,将上一小节得到的能隙结构的动量 分布作为输入,在等式(3.13)两边同时乘上 $\psi_{\mathbf{k}}$ 后,对费米面积分,得到,

$$\tilde{\Delta}(i\omega_n)\tilde{Z}(i\omega_n) = \sum_{i\omega_m} \frac{K(i\omega_n - i\omega_m)}{|\omega_m|} \tilde{\Delta}(i\omega_m)(i\omega_m), \qquad (3.19)$$

其中

$$\tilde{Z}(i\omega_n) = \frac{\oint_{FS} \frac{d\mathbf{k}_{//}}{(2\pi)^3 v_{\mathbf{k}_F}} Z(\mathbf{k}, i\omega_n) \psi_{\mathbf{k}}^2}{\oint_{FS} \frac{d\mathbf{k}_{//}}{(2\pi)^3 v_{\mathbf{k}_F}} \psi_{\mathbf{k}}^2}, \qquad (3.20)$$

$$K(i\omega_{n} - i\omega_{m}) = -\frac{\oint_{FS} \frac{d\mathbf{k}_{//}}{(2\pi)^{3} \upsilon_{\mathbf{k}_{F}}} \oint_{FS} \frac{d\mathbf{k}_{'/}}{(2\pi)^{3} \upsilon_{\mathbf{k}_{F}'}} V_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} (i\omega_{n} - i\omega_{m}) \psi_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}'}}{\oint_{FS} \frac{d\mathbf{k}_{//}}{(2\pi)^{3} \upsilon_{\mathbf{k}_{F}}} \psi_{\mathbf{k}}^{2}}.$$
 (3.21)

方程式(3.19)可改写为如下本征值方程

$$\sum_{i\omega_m} \left[ K \left( i\omega_n - i\omega_m \right) - |\omega_n| \,\tilde{Z} \left( i\omega_n \right) \delta_{n,m} \right] \frac{\dot{\Delta}(i\omega_m) \left( i\omega_m \right)}{|\omega_m|} = 0. \tag{3.22}$$



图 3.7: 本征值 $\lambda$ '随温度的演化。(a)  $g_{eff}^2\chi_0 = 500$ 时最大的4个本征值的演化; (b) 给定不同 $g_{eff}^2\chi_0$ 时的最大本征值。数据来自文献<sup>[26]</sup>。

通过调节参数如 $g_{eff}^2\chi_0$ 和T,对角化上式中的本征矩阵,得到最大本征值 $\lambda'_{max}$ 穿过0时的解,此时的参数对应的温度即为超导转变温度 $T_c$ 。

首先,我们选取固定参数 $g_{eff}^2\chi_0 = 500$ (meV),来看本征值随温度的演化。 如图3.7 (a)所示,最大本征值随温度呈现单调递减行为, $\lambda'_{max}$ 在 $T \approx 2.3$ K时通过零点,且在 $T \rightarrow 0$ 时趋于发散,符合预期。然后,我们选取不同 $g_{eff}^2\chi_0$ ,提取其中的最大本征值随温度的演化,得到的结果如图3.7 (b)所示。可以看到, $\lambda'_{max}(T) = \lambda'_{max} = 0$ 的交点随着参数 $g_{eff}^2\chi_0$ 增大而右移,表明超导 $T_c$ 随 $g_{eff}^2\chi_0$ 增大而升高。在选取不同 $\omega_{sf}$ 的值时,得到的 $T_c$ 随 $g_{eff}^2\chi_0$ 的增长行为如图3.8 (b)所示。可见, $T_c$ 随 $g_{eff}^2\chi_0$ 呈现非线性增长的行为。

然后,我们再引入参数 $\omega_{sf}$ 的变化,得到的 $T_c$ 严格正比于 $\omega_{sf}$ ,如图3.8 (a) 所示。由于 $T_{sf} = (\xi/a)^2 \omega_{sf}$ ,说明 $T_c = T_{sf}$ 呈正比关系。



图 3.8:  $T_c$ 的标度行为。(a)给定 $g_{eff}^2\chi_0$ 时 $T_c$ 随 $\omega_{sf}$ 的演化;(b)给定 $\omega_{sf}$ 时 $T_c$ 随 $g_{eff}^2\chi_0$ 的演化;(c) $T_c$ 的标度关系拟合。数据来自文献<sup>[26]</sup>。

在将上述结果汇总后,我们考虑了对T<sub>c</sub>与各物理量之间标度关系的拟合。 考虑到P. Monthoux和D. Pines利用唯象自旋涨落机制对铜氧化物超导的模型计 算研究结果[136],我们参考了类似的标度关系形式,

$$T_c = AT_{sf} exp\left(-\frac{1}{BN_F g_{eff}}\right),\tag{3.23}$$

其中A, B为拟合系数。给出的拟合结果如图3.8(c)所示。可以看到, 拟合结果与上述标度关系基本符合, 表明了这一标度关系的有效性。

比较式(3.23)与二流体理论得到的式(3.5),我们可以发现这两者有着 非常相似的形式。再对比其中物理量的含义,我们发现: $T_{sf}$ 是表征自旋涨落 的特征温度,与体系中的磁交换系数有着紧密的联系;而 $T^*$ 是有着RKKY起 源的重费米子特征温度,本质上也来源于体系中近邻格点的磁交换耦合。所 以, $T_{sf}$ 和 $T^*$ 本质上有着天然的联系。而 $g_{eff}$ 反映的是准粒子与自旋涨落的有 效耦合强度,不同于P. Monthoux等人在弱耦合计算得到的 $T_c$ 与 $g_{eff}^2\chi_0$ 的标度 关系<sup>[134,135]</sup>。强耦合情形下 $T_c$ 与 $g_{eff}$ 构成式(3.23)的标度关系,表明二流体 类BCS- $T_c$ 公式中的有效配对相互作用 $V_{eff} \propto g_{eff}$ 。

所以,我们的结果表明二流体唯象理论提出的类BCS-*T*。公式具有相应微观物理对应。这既为重费米子超导的微观机理提供了一个唯象的图像,又为二流体图像的微观理论建立也提供了一个微观的支撑。

# 3.4 小结

在这一章中,我们首先介绍了理解重费米子超导的一个唯象理论框架。通过分析理论上理解重费米子超导的困难,我们提出,结合实际材料的电子结构特征和唯象的超导配对相互作用,在强耦合Eliashberg理论的框架下去研究超导的性质。然后,重费米子二流体唯象理论为描述重电子的演化和低温竞争序提供了一个简单清晰的图像。我们以二流体理论提出的唯象类BCS-公式为切入点,利用我们提到的唯象理论框架对CeCoIn5进行了研究。通过Eliashberg计算表明,自旋涨落机制下T<sub>c</sub>满足一定的标度关系,而这一关系的形式与唯象类BCS-T<sub>c</sub>公式形式一致。这一结果为重费米子二流体唯象理论提供了一个微观支撑。
# 第四章 $CeCu_2Si_2$ 的超导配对对称性研究

CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>是最早发现的重费米子超导体<sup>[55]</sup>,研究至今已有三十多年的历 史。跟其他许多重费米子超导体一样,这一材料中的超导微观机理尤其是超导 配对对称性至今仍未形成定论。早期实验和理论都认为CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>在常压下的超 导是有节点的d 波对称性,但最近几年来的实验进展都表明,其超导具有无节 点的性质。在本章我们针对这一问题,通过研究CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 的能带结构,构建了 唯象的两带Eliahsberg 理论,利用数值计算研究了CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>可能的超导对称性。 结果发现,当带间配对相互作用很强时,能得到无节点的s<sup>±</sup> 波对称性,这对目 前实验上的争议提供了新的指导意义。同时,我们分析了CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中存在较强 带间配对相互作用的可能原因及其对配对机制的启示。

## 4.1 CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的基本性质

CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>具有体心四方晶体结构(点群:D<sub>4h</sub>,空间群:I4/mmm),如图 4.1(a)所示。根据实验室制备样品的成分比例与严格化学配比1:2:2的细微差异, CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>可分为三种类型<sup>[27]</sup>:A型(轻微的Si过剩)、S型(轻微的Cu过剩 或Si过少)和A/S型(介于两者之间)。不同类型样品中导带电子与局域磁矩间 的有效耦合强度不同,会得到不同的基态,如图 4.1(b)所示。A型样品在低温 下表现出反铁磁基态( $T_N \approx 0.8$ K),中子散射实验表明,该反铁磁具有非公度 性,有序波矢为 $Q \approx (0.215, 0.215, 0.53)^{[159]}$ ,符合基于费米面嵌套的自旋密度波 理论预言。S型样品在低温下呈现出超导基态( $T_c \approx 0.6$ K)。而耦合强度介于两 者之间的A/S型样品,在低温下会存在反铁磁到超导的一阶相变,与其他许多 重费米子超导体中超导与反铁磁能微观共存的行为不一样,此处超导与反铁磁 相互排斥,这一现象目前仍缺乏相关的微观解释。

如图4.1 (b)所示,CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导出现在反铁磁量子临界点附近,其超导被认为与反铁磁涨落有着重要关联。低温下处于正常态的CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>,其电子比热系数随温度的变化: $C/T \propto \gamma_0 - \alpha \sqrt{T}$ 。以及在上临界磁场之下时,电阻率随温度的演化满足: $\Delta \rho \propto T^{1.5}$ ,这些实验都与常规的三维自旋密度波(SDW)量子临界理论预言一致<sup>[160]</sup>。O.Stockert等人对S型CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>样品进行了中子散射的研究,发现体系在进入超导态时会产生一个自旋能隙(如图 4.2(a)),同时形成一个自旋共振峰,他们推断CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中超导可能源自反铁磁量子临界涨落<sup>[27]</sup>。

除此之外,在高压下CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>也表现出奇异的超导行为。如图 4.2(b) 所示,随着压强的增加,体系远离反铁磁量子临界点,在2~4GPa附近出现第二个超导区域<sup>[28]</sup>,这一区域的超导被认为跟Ce 的价态不稳定性有关<sup>[151,161]</sup>,也有理论预言是轨道涨落在起作用<sup>[36]</sup>,目前还存在争议。

在很长一段时间里,CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导都被认为是有节点的d波对称性。在 早期的核磁共振实验中,观测到的奈特位移(Knight Shift)信号在超导转变温

55



图 4.1: (a) CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的晶体结构(晶格参数为: a = 4.1Å, c = 9.9Å); (b) 量 子临界点(QCP)附近的有效耦合常数(g) - 温度(T)相图。图中列出了不 同类型的CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>样品在相图中的对应位置。其中AF 表示反铁磁, SC 表示超 导, PM 表示顺磁,  $T_N$ 、 $T_c$ 分别表示AF和SC 的转变温度。图片来自文献<sup>[27]</sup>。

度*T<sub>c</sub>* 以下出现明显的下降<sup>[162]</sup>,表明超导对磁的响应很敏感,暗示着超导具有自旋单态配对的性质。

一般认为超导能隙的节点性质与态密度有着密切的关联,而众多物理量如比热、自旋晶格弛豫率、伦敦穿透深度等都正比于态密度,因此在超导态下测量并分析这些物理量随温度的依赖行为成为获得能隙结构信息的重要手段。 早期的比热测量和核磁共振实验发现<sup>[29,30,86,87]</sup>,CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>在进入超导态后,比 热系数(C/T)近似正比于T (如图 4.3(a))<sup>[29,86]</sup>,自旋晶格弛豫率1/ $T_1$ 近似 正比于 $T^3$  (如图 4.3(b)),在 $T_c$ 附近也没有看到相干峰<sup>[30,87]</sup>,这些都跟有节点 的d 波超导的理论预言一致。针对具体材料的重整化能带理论计算<sup>[32,159]</sup>,说 明CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中的重电子费米面在沿着反铁磁有序波矢Q = (0.215,0.215,0.53)方 向有明显的嵌套行为,进一步的计算得到了 $d_{x^2-y^2}$ 波超导配对<sup>[163]</sup>。而在转角分 辨的上临界场的测量中,拟合结果表明 $d_{xy}$ 波超导更合适<sup>[164]</sup>。

然而,最近几年来,随着实验技术水平的提高,实验能得到更高质量的CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>单晶样品,也能进行更低温下的实验测量,这为重费米子的研究也带来了新的契机。2014年时,日本的研究小组利用转角比热技术测量了高质量的S型CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>样品,意外的是,他们发现测得的比热数据在极低温时(几十mK)随T的变化不再是幂数型依赖,而是指数型依赖(如图 4.4(a))<sup>[31]</sup>。进一步的研究看到,比热系数*C*/*T* 在极低温下随磁场的依赖成线性依赖,且与探测方向无关。这两点都表明,CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导始终具有有限的超导能隙,即能隙函数无节点。这一发现完全颠覆了传统的观点,使重费米子超导体尤其是CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的研究重新得到重视。同时,他们利用两带s 波能隙函数拟合了实验数据,给出能隙大小的比值约为2.6。这一两能隙的超导特征在之后的扫描隧道显微镜(STM)实验中被观测到<sup>[165]</sup>,得到的能隙比值也很接近。



图 4.2: (a) 中子散射实验得到的在0.07K下CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>处于超导态(B=0) 与正 常态(B=2T) 时的磁响应行为比较<sup>[27]</sup>; (b) CeCu<sub>2</sub>(Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>)<sub>2</sub> 的压力-温度相 图<sup>[28]</sup>。

随后的几年里,不同的研究小组分别从比热、伦敦穿透深度、热导等方面对CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 进行了更精细的测量,结果都表明超导能隙具有无节点的特征<sup>[31,38,39,88,166]</sup>。但是,他们的实验拟合给出了不同的超导配对对称性的预言,如: *s*<sup>±</sup>对称性<sup>[31,88]</sup>、*s*<sup>++</sup> 对称性<sup>[39,166]</sup>,甚至奇异的'*d*+*d*'波对称性<sup>[38]</sup>。但这些都只是实验数据的拟合,缺乏足够的理论支撑。

而理论上,在早期大家都认可CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>超导具有线节点行为时,RPA理论 计算得到的 $d_{x^2-y^2}$ 波一直很受青睐。这一对称性,可以利用准二维的重电子费米 面内沿着SDW波矢的嵌套行为来解释。但是,在发现超导能隙无节点后,d波 明显实效。H. Ikeda研究小组利用DFT+U得到CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的电子结构后,分别利 用二阶微扰论和RPA方法研究了超导性质,发现两种情形分别对应给出有节点 的 $s^{\pm}$ 波和 $d_{x^2-y^2}$ 波。但是,这一结论依然无法很好地解释实验行为。

我们以上述背景为动机,对CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导对称性展开了唯象理论的探索,下面我们具体介绍相关工作。

# 4.2 能带结构计算

理解具体材料的能带结构特征和费米面拓扑性质,对于超导的性质研究也 至关重要。由于重费米子体系的复杂性、较低的特征能标以及高单晶样品生长 的困难,目前实验上CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>还没有相关的量子振荡测量和角分辨光电子能谱 的实验数据。仅有的de Haas - van Alphen 测量<sup>[167]</sup>和正电子湮灭技术测量<sup>[168]</sup>给 出的数据都没有办法解释。

理论上,早在上世纪八九十年代,就有相关的研究小组对CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>进行 了第一性原理的能带结构计算<sup>[169-171]</sup>。由于当时方法的局限性,理论上只是 单纯地利用局域密度近似(Local density approximation, LDA)或广义密度近似 (Generalized gradient approximation, GGA)将f 电子视为局域态或巡游态进行 处理,没考虑f轨道较强的在位库仑排斥相互作用。另一个问题是,由此得到



图 4.3: (a) CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的电子比热系数在不同磁场下随温度的演化<sup>[29]</sup>; (b) 核磁共振实验测得CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 的自旋晶格弛豫率 $1/T_1$  在不同压力下随温度的演化<sup>[30]</sup>



图 4.4: (a) CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>比热系数在不同磁场下随温度的演化<sup>[31]</sup>; (b) 在磁场沿不同方向时,比热系数分别在0.2K, 0.1K和0.06K时的磁场依赖行为,其中黑色的直线是标记正比于*H* 的拟合,插图反映了比热系数在磁场沿着方位角 $\phi$  旋转时的变化<sup>[31]</sup>

的能带电子有效质量只是自由电子质量的6倍,无法解释比热系数很大的事 实<sup>[171]</sup>。

在考虑到重费米子体系中复杂性后,德国物理学家G. Zwicknagl等人结合密 度泛函理论计算,从散射理论的角度考虑了Kondo 晶格中共振相移对能带的重 整化效应,发展出了重整化能带理论(Renormalized band theory)<sup>[172]</sup>。他们 得到的两个费米面结构如图 4.5 所示<sup>[32]</sup>:从图中可以看到,电子型费米面具有 准二维的性质,呈现管状的特征,对应能带的有效质量可以达到自由电子质量 的500 倍;空穴型费米面具有三维多联通的复杂结构,对应能带的有效质量只 有自由电子质量的5 倍。从结果来看,他们认为得到的"重"电子费米面能够 解释比热系数大的数据,而'轻'空穴费米面的角度依赖与dHvA实验相符。最 近日本物理学家H. Ikeda 等人在LDA 计算的基础上,将f 电子间的库仑相互作 用做了Hatree-Fock 近似的处理(类似于LDA+U 的方法),也给出了类似的费



图 4.5: 重整化能带理论计算得到的CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的两个费米面: (a) 电子型费米 面; (b) 空穴型费米面。图片来自文献<sup>[32]</sup>。

米面拓扑结构<sup>[34]</sup>。

为了进行超导性质的研究,我们首先对CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>进行了局域密度近似 (LDA)计算。计算使用了WIEN2K程序包,采用了包含自旋-轨道耦合时 的全势能缀加平面波加局域轨道方法(APW-LO),并使用了Perdew-Burke-Ernzerhof型的交换关联泛函形式。选取了CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的实际晶格参数(如图 4.1): Ce、Cu和Si的muffin-tin 半径的选取与文献<sup>[34]</sup>一致。得到的LDA 情形下的能带 如图 4.6所示。从能带图上可以看到,有三条带穿过费米能级*E<sub>F</sub>*,其中费米能 级附近的电子主要由Ce 原子贡献,这一点在分波态密度图上也可以看到。将穿 过*E<sub>F</sub>* 的能级提取出来,给出的费米面如图 4.7 所示。在Z点附近的空穴型费米 面由一个小的碗状和一个大的方形沟槽状费米面组成,在Γ 点附近包围着两个 电子型费米面,大的呈四方体状,小的呈针状。除了电子型针状小费米面,电 子型费米面与空穴型费米面上的费米速度分布在同一量级上,都为10<sup>5</sup> m/s量 级,有效质量都不够大。正如前文提到过的,由于LDA 计算没有考虑f 电子间 的库仑排斥相互作用,无法解释CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 中的重电子的行为。

为此,我们取f电子的在位库仑相互作用U = 5eV,进行了LDA+U的计算, 得到的能带结构图如图4.8所示。此时,存在两条能带穿过费米面,可以看到, 费米能级附近主要是Ce 的f 电子占主导。其中在X 点、P点附近存在一条平坦 的能带穿过 $E_F$ ,对应电子型费米面;而在N 点附近存在一个空穴型费米面。这 两个费米面及其费米速度的分布如图4.8(b)所示。可以看到,电子型费米面在X 点附近存在一个波浪形的准二维费米面,在Γ 点周围环绕着一个小圆环面,而 空穴型费米面张成一个多连通的复杂曲面。对比这两种费米面上的费米速度可 以发现,电子型费米面的有效质量可以达到空穴型费米面的90倍左右。我们得 到的结果与文献也是定性一致的<sup>[32,34]</sup>。

## 4.3 两带Eliashberg理论

在上述能带结构的基础上,我们考虑一个唯象的两带超导配对模型,来研 究超导的性质。在量子临界涨落诱导超导配对的图像下,有效电子-电子相互作 用的作用量在多带的情形下可以唯象地写为



图 4.6: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>在LDA计算下得到的能带结构图和分波态密度。其中右图中的 插图给出了CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 的布里渊区及其高对称点的分布。

$$S_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i\omega_n, i\omega_m} \sum_{\boldsymbol{k}, \boldsymbol{k}', \mu, \nu, \lambda, \rho} V^{\mu\nu\lambda\rho} (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}', i\omega_n - i\omega_m) c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\mu\sigma} c^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\mu\bar{\sigma}} c_{\boldsymbol{k}\lambda\bar{\sigma}} c_{\boldsymbol{k}\rho\sigma}, \quad (4.1)$$

由于我们并不考虑带间跃迁的格林函数(即, $\mu \neq \nu$ 时, $\left\langle c_{k\mu\sigma}^{\dagger}c_{k\nu\sigma}\right\rangle = 0$ ,  $\left\langle c_{k\mu\sigma}^{\dagger}c_{-k\nu\sigma}^{\dagger}\right\rangle = 0$ ),我们在建立Eliashberg理论时,跟之前的单带情形类似。得 到的两带Eliasherg方程组如下:

$$Z_{\mu}(\boldsymbol{k}, i\omega_{n}) = 1 + \frac{\pi T}{\omega_{n}} \sum_{\nu, m} \int_{\mathrm{FS}_{\nu}} \frac{d\mathbf{k}_{\parallel}'}{(2\pi)^{3} v_{\boldsymbol{k}_{\mathrm{F}}'}} \mathrm{sgn}(\omega_{m})$$

$$\times V^{\mu\nu} (\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}', i\omega_{n} - i\omega_{m}), \qquad (4.2)$$

$$\lambda \phi_{\mu} (\mathbf{k}, i\omega_{n}) = -\pi T \sum_{\nu,m} \int_{\mathrm{FS}_{\nu}} \frac{d\mathbf{k}_{\parallel}}{(2\pi)^{3} v_{\mathbf{k}_{\mathrm{F}}^{\prime}}} \phi_{\nu} (\mathbf{k}^{\prime}, i\omega_{m}) \\ \times \frac{V^{\mu\nu} (\mathbf{k} - \mathbf{k}^{\prime}, i\omega_{n} - i\omega_{m})}{|\omega_{m} Z_{\nu} (\mathbf{k}^{\prime}, i\omega_{m})|}, \qquad (4.3)$$

其中 $\phi$ 为反常自能,与超导能隙函数的关系为: $\Delta = \phi/Z$ 。在线性化的形式下,求解上述能隙方程是一个求解矩阵对角化的问题, $\lambda$ 即为对应的本征值。所以,我们引入 $\lambda$ (当 $T \rightarrow T_c$ 时, $\lambda \rightarrow 1$ )后,只需要对角化并找到本征值最大的解,即能给出超导能隙结构的动量分布。



图 4.7: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>在LDA计算下得到的费米面拓扑结构

我们将 $V^{\mu\nu}(\boldsymbol{q},i\nu_n)$  取成如下唯象的形式,

$$V^{\mu\nu}(\boldsymbol{q}, i\nu_n) = \frac{V_0^{\mu\nu}}{1 + \xi^2 (\boldsymbol{q} - \boldsymbol{Q}_{\rm AF})^2 + |\nu_n|/\omega_{sf}}.$$
(4.4)

这其中, $V^{\mu\nu}$ 在 $\mu = \nu \pi \mu \neq \nu$ 时,分别对应配对电子的带内散射过程和带间散射过程,如图4.9所示。

### 4.4 数值结果

根据上两节的讨论,我们得到了CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的电子结构,推导了描述电子重整化和配对的Eliashberg 方程组。我们接下来考虑CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的实验参数,将此作为输入去研究超导的行为。

根据中子散射的实验结果<sup>[27]</sup>,S型CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>样品在反铁磁波矢附近有很强的量子临界涨落,我们取Q = (0.215, 0.215, 0.53),量子临界涨落的关联长度为 $\xi \approx 25$ Å,特征能量尺度(磁性费米能)为 $T_{sf} \approx 1.5$ meV,对应的特征自旋涨落能 $\omega_{sf} = T_{sf}/(\xi/a)^2 \approx 0.04$ meV。

为了研究超导的配对对称性,我们只考虑能隙函数的最低频率依赖。 取 $\Delta(\mathbf{k}, i\omega_n) = \Delta(\mathbf{k}, i\pi T_c) = \Delta(\mathbf{k}), \text{在LDA+U 情形下将整个布里渊区离散}$ 成47×47个网格 $\mathbf{k}$ 点(LDA情形选取53×53×53 个网格 $\mathbf{k}$ 点)进行计算。下面分别对LDA 和LDA+U 情形下的超导性质进行对比研究。

#### 4.4.1 超导配对对称性的演化

计算过程中由于最终决定超导性质的主要是 $V_0^{\mu\nu}$ 的相对大小,而非绝对大小,所以我们固定 $V_0^{22}$ ,定义 $r^{11} = V_0^{11}/V_0^{22}$ 和 $r^{12} = V_0^{12}/V_0^{22}$ 。通过改变比值 $r^{11}$ 和 $r^{12}$ 的大小,我们可以计算线性化的能隙方程中本征矩阵的最大几个本征值的演化,从而得到对应不同超导对称性的演化规律。

图 4.10是LDA+U情形下计算得到的最大的三个本征解对应本征值随 $r^{11}$ 及 $r^{12}$ 的变化。可以看到,本征值最大的解总是 $A_{1g}$ 或 $B_{1g}$ 。在图 4.10 (a)和 (c)中,我们固定 $r^{11}$ ,可以看到最大本征值 $\lambda$ 总是随 $r^{12}$ 的增加而增加,证明带间配对相互作用总能够提高 $T_c$ ,与之前的文献结论一致。同时,在 $r^{11}$ 比较小



图 4.8: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>在LDA+U计算下结果:(a)能带图,其中不同颜色的线段标 记不同的轨道,线的厚度表示轨道的态密度的相对大小;(b)穿过 $E_F$ 的两条带 对应的费米面结构图,其中颜色表示费米速度的大小。数据来自文献<sup>[33]</sup>。

 $(r^{11} = 0.06)$ 时,  $A_{1g}$ 始终占主导;但当 $r^{11}$ 足够大  $(r^{11} = 0.1)$ 时,  $B_{1g}$ 曲线的 相对位置上升,与最大的 $A_{1g}$ 曲线相交,在一定程度上表明增加 $r^{11}$ 会使 $B_{1g}$ 解更 容易出现。这一 $A_{1g}$ 到 $B_{1g}$ 的相变在图 4.10 (c)中可以清晰地看到。但是,与 前面情况相反地是,在图 4.10 (d)中,我们看到,当 $r^{12}$ 足够大  $(r^{12}=1.5)$ 时, 随着 $r^{11}$ 的增加, $B_{1g}$ 解跟前文叙述一致,一直受到促进增强;但 $A_{1g}$ 却会先受到 抑制,直到 $B_{1g}$ 超过 $A_{1g}$ 时才开始继续增加。

进一步分析其中最大的三个本征解的对称性性质,我们发现得到的两 个A<sub>1g</sub>曲线都存在有节点的解和无节点的解的混合,如图 4.10中的橙色倒三角标 记和蓝色圆点标记所示。同时,在图 4.10 (a) (c) (d) 中也可以看到这两个解 之间存在明显的转变,这在图 4.10 (c) 中的内插图中能尤其地体现出来。由于 这两个解具有相同的晶格点群对称性,它们之间可以混合,而且相互转变不是 直接的相变过程,而是连续的过渡。注意,图中次要的A<sub>1g</sub>曲线(黄线)中都 有一段无任何标记,虽然它也是有节点的,但是物理上不对应前文提到的有节 点的解和无节点的解,在此不作具体讨论。

为了更清晰地看到其中超导能隙结构的变化,我们选取了图 4.10 (c) 对应 $r^{11} = 0.1$ 的计算数据,然后可视化了 $r^{12}$ 取三个不同值时最大本征值对 应的本征矢量 $g(\mathbf{k})$ 在费米面上的分布(对应可能的超导能隙结构分布),如 图 4.11所示。当 $r^{12}$ 较小( $r^{12}=0.3$ )时,得到的超导解对应 $B_{1g}$ 表示,从图 4.11 (a)中 $g(\mathbf{k})$ 沿方位角 $\varphi$ 和 $\theta$ 的变化,可以看到超导具有明显的四重对称性,并 在 $\varphi = \pi/4$ 和 $k_x = k_y$ 处具有明显的线节点行为,为 $d_{x^2-y^2}$ 波对称性。这一结 果跟重电子费米面内的嵌套导致的超导行为一致<sup>[34,163]</sup>。随着 $r^{12}$ 的增加,发



图 4.9: 配对电子在带间和带内之间的散射示意图<sup>[33]</sup>:(a)带间配对相互作用;(b)带内配对相互作用。

 $\pm B_{1g}$ 到 $A_{1g}$ 的相变,如图 4.10 (c)中的内插图所示。当 $r^{12}$ =0.6 时,我们得到 有节点的 $A_{1g}$ 解,对应为有节点的s波超导,如图 4.11 (b)所示,从 $g(\mathbf{k})$  沿 $\varphi$ 和 $\theta$ 的变化也可以看到超导明显具有节点性质。这一结果跟H. Ikeda组得到的 环形节点的 $s^{\pm}$  波类似<sup>[34]</sup>。再进一步增加 $r^{12}$ ,体系超导从有节点的s 波向无节 点的 $A_{1g}$ 解过渡。如图 4.11 (c)所示,当 $r^{12}$ =1.0 时,得到的超导具有无节点 的 $s^{\pm}$  波对称性。从 $g(\mathbf{k})$ 的角分布也可以看到,超导在电子型费米面和空穴型费 米面之间具有相反的符号,且沿角度变化较小,与零点也没有交点。而且,我 们进一步估算发现,两能隙的比值将近为3,这跟实验得到的能隙比值也基本接 近。

#### 4.4.2 超导相图及配对机理分析

根据不同参数条件下得到的超导对称性的演化,我们可以将以上计算结果 总结到图 4.12 所示的超导相图中。从相图中可以看到,主要存在三种超导对称 性:  $d_{x^2-y^2}$ 波,有节点的s 波和无节点的s<sup>±</sup> 波。当r<sup>12</sup> 较小、r<sup>11</sup> 足够大时,此 时超导主要由重电子费米面上的电子贡献产生,这时重电子费米面内的嵌套导 致 $d_{x^2-y^2}$  波超导的产生(红色区域)。而当r<sup>11</sup>非常小、r<sup>12</sup>也不足够大时,这时 对超导的贡献主要来源于空穴型费米面。可以看到,空穴型费米面倾向于形成 有节点的s 波超导(黄绿色区域)。但是,当r<sup>12</sup> 足够大时,电子型费米面与空 穴型费米面之间的配对散射占主导,诱导了无节点的s<sup>±</sup>波超导。值得注意的是, 此时得到的s<sup>±</sup>波超导,其无节点的性质不是偶然的(accidental),而是较强带 间相互作用最小化库仑能后的结果<sup>[173,174]</sup>。

根据我们得到的结果,并与之前的理论计算进行比较,如图 4.13所示,我 们得到的*d*<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 波与有节点的*s* 波都与H. Ikeda小组得到的*d*<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>波与环形节点 的*s<sup>±</sup>* 波相似<sup>[34]</sup>,包括我们得到的有节点的*s* 波也同样在重电子费米面存在环形 节点。而除此之外,我们还得到了一种之前理论没有得到过的超导对称性— *s<sup>±</sup>* 波,同时这一结果在费米面上又是无节点的,这有可能解释最近实验上的许 多争议。同时需要注意的是,正如我们前面讨论的,这一无节点的*s<sup>±</sup>* 波跟有节



图 4.10:最大三个本征解的本征值 $\lambda$ 随 $r^{11}$ 或 $r^{12}$ 的演化<sup>[33]</sup>。横轴的坐标显示采 用了对数坐标系。图(a)和(c)分别表示 $r^{11} = 0.060.1$ 时 $\lambda$ 随 $r^{12}$ 的变化;图 (b)和图(d)分别表示 $r^{12} = 0.31.5$ 时 $\lambda$ 随 $r^{11}$ 的变化。其中 $A_{1g}$ (红线和黄线) 和 $B_{1g}$ (绿线)分别表示 $D_{4h}$ 群的不可约表示。从图中可以看到,有两个本征解 同时属于 $A_{1g}$ 表示,且每条 $A_{1g}$ 曲线上同时存在有节点的解(橙色倒三角标记) 和无节点的解(蓝色原点标记)的混合。这两个解由于具有相同对称性,它们 之间的转变不存在明显的相变,而是连续过渡的,如图(c)中的内插图。

点的*s* 波有着完全不同的物理起源。下面,我们将具体分析这一无节点的*s*<sup>±</sup> 波 对称性与实验的比较及对CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 超导配对机理的启示。

## 4.5 $s^{\pm}$ 波超导对称性的分析

s<sup>±</sup>波超导在铁基超导中可能比较常见,但在重费米子超导中提出这一理论 图像,CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 还是第一例。我们得到的这一结果,虽然无节点的性质与实验 吻合,但是得到它需要较强的带间配对相互作用,这在CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中是否可能, 以及这一结果跟许多其他实验是否吻合,本文接下来将具体分析这两个问题。

#### 4.5.1 较强的带间配对相互作用的可能来源及分析

在CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的能带结构中,如果我们仔细观察,如图 4.14所示,可以发现 我们得到的穿过费米能级的两条带是杂化后形成的。在图 4.8(a)展示的胖能 带中,我们也可以看到两条能带具有明显的f 轨道特征,而空穴型能带上也存在 少量Ce的d电子等导带电子的特征。这表明,费米能级附近的两条带都是由f电 子和导带电子杂化形成的杂化能带,而杂化能带上f电子权重占主导。由于同时



图 4.11: LDA+U情形下取 $r^{11} = 0.15$ 时三种典型的超导能隙结构 ( $g(\mathbf{k}$ )) 在费 米面上的分布及其在确定截面下沿方位角 ( $\varphi$ ) 和极向角 ( $\theta$ ) 的分布<sup>[33]</sup>。(a)  $r^{12} = 0.3$ 时对应的 $d_{x^2-y^2}$ 波超导; (b)  $r^{12} = 0.6$ 时对应的有节点的s波超导; (c)  $r^{12} = 1.0$ 时对应的无节点的 $s^{\pm}$ 波超导。其中彩条表示 $g(\mathbf{k})$ 的大小 (为显示鲜明, 每个 $g(\mathbf{k})$ 都已按其最大值进行了归一化)。我们选取了 $k_z = 1.64\pi/c$  平面展示 了 $g(\mathbf{k})$ 沿方位角 $\varphi$  的依赖,选取了电子型费米面 (对应能带1) 在 $k_x = k_y$  平面 和空穴型费米面 (对应能带2) 在 $k_x = 0$ 平面内 $g(\mathbf{k})$ 沿极向角 $\theta$  的依赖。为简明 清晰,电子型费米面在 $\Gamma$  附近的小环形费米面和空穴型费米面在Z点周围的四个 非常小的费米面上的 $g(\mathbf{k})$ 分布没有显示出来。

具有f轨道特征,这使得由f轨道涨落导致较强的带间配对相互作用成为可能。

为此,我们需要更进一步地分析CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中f电子的轨道特征。CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中Ce带+3 价,含有1 个f电子。根据f 电子的自旋轨道耦合效应,L = 4,S = 1/2,总角动量j = 5/2或7/2。如图 4.15 所示。根据洪特规则(Hund's rule),六 重简并的j = 5/2轨道的能级比八重简并的j = 7/2轨道的能级要低,在CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中存在将近300meV(~3000K)的能级差。考虑到晶体场效应,j = 5/2轨道 在 $D_{4h}$ 群下进一步进行劈裂,形成两两简并的晶体场轨道:  $\Gamma_{7}^{1}$ 、 $\Gamma_{6}$ 和 $\Gamma_{7}^{2}$ 。其表达式如下:

$$\Gamma_7^1 = \alpha \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle + \sqrt{1 - \alpha^2} \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, \qquad (4.5a)$$

$$\Gamma_6 = \left| \pm \frac{1}{2} \right\rangle, \tag{4.5b}$$

$$\Gamma_7^2 = \sqrt{1 - \alpha^2} \left| \pm \frac{5}{2} \right\rangle - \alpha \left| \mp \frac{3}{2} \right\rangle, \qquad (4.5c)$$

其中α是材料依赖的系数,不同温度下α系数及轨道的占据可能都会不一样。



图 4.12: 理论计算得到的CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>超导相图<sup>[33]</sup>。横轴和纵轴反映了带间和带内 配对相互作用的相对大小,坐标显示都采用了对数坐标系。彩条表示最大的A<sub>1g</sub> 解和B<sub>1g</sub>解的本征值的比值。相图分成三个区域: d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 波超导,有节点的s波 超导和无节点的s<sup>±</sup>波超导。其中实线表示d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 波超导,有节点的s 波超导之间的相 变,虚线表示有节点的s 波与无节点的s<sup>±</sup>波之间的连续过渡。内插图分别给出 三种对称性下的典型能隙结构分布。

再进一步仔细分析,我们发现之前H. Ikeda研究小组的理论结果<sup>[34]</sup>提供 了许多关于f 电子的轨道特征的信息。他们在考虑自旋轨道耦合的基础上, 将f电子j = 5/2 ( $j_z = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$ )的轨道空间,按照 $j_z$ 分量的变化的 绝对大小,划分为不同阶数的多极矩 (multiopole)。由于 $j_z$ 存在6个取值,所 以电子两两组合,得到6×6 = 36 个多极矩自由度,可以划分到6个不同阶数 中去: 0阶——单极矩 (monopole),1阶——偶极矩 (dipole),2阶——四极矩 (quadrupole),3阶——八极矩 (octupole),4阶——十六极矩 (hexadecapole), 5阶——三十二极矩 (dotriacontapole)。如算符 $c^{\dagger}_{+5/2}c_{-3/2}$ ,对应一个八极矩算 符。他们在LDA+U的计算中,得到的费米能级附近主要由 $j_z = \pm 3/2$ 轨道占主导,其 次是 $j_z = \pm 5/2$ 轨道。在费米能级处,他们估算出各轨道的占据数分别为:  $n(j_z = \pm 5/2) = 0.23$ 、 $n(j_z = \pm 3/2) = 0.76 \pi n(j_z = \pm 1/2) = 0.02$ 。

同时,他们做了磁化率的计算,得到的结果如图 4.16(b)所示。可以看 到磁化率的多极矩分量中,3阶分量——磁八极矩涨落占主导,其次是5阶分量 ——磁三十二极矩涨落。由于八极矩主要来源于过程±3/2  $\leftrightarrow$  ∓3/2 和±5/2  $\leftrightarrow$ ∓1/2,而三十二极矩主要对应过程±5/2  $\leftrightarrow$  ∓5/2,这表明体系存在很强的磁 性涨落。考虑到态密度的分布,体系的涨落主要来源于 $j_z = \pm 3/2$ 轨道内涨落 和 $j_z = \pm 5/2$ 轨道内涨落。然后,在将f电子的库仑相互作用考虑进来时,他们发 现,利用二阶微扰处理得到的配对相互作用会得到有节点的 $s^{\pm}$  波,而利用RPA 方法处理得到的配对相互作用却更倾向于有节点的 $d_{x^2-y^2}$ 波。根据RPA的基本 公式:  $\chi_{RPA} = \frac{\chi_0}{1-U\chi_0}$ ,我们可以看到,在分母不发生发散的情况下, $\chi_0$ 越大,



图 4.13: 我们计算得到的*d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>*波与有节点的*s*波与H. Ikeda小组得到的*d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup>*</sup> 波 与环形节点的*s<sup>±</sup>* 波<sup>[34]</sup>的对比。其中在有节点的*s*波和环形节点的*s<sup>±</sup>* 波中,重电子费米面上存在的节点构成了环形节点。</sub></sub>

*χ<sub>RPA</sub>* 越大。由此,我们可以合理推断,在RPA处理中,磁八极矩涨落被过分放大了,导致超导反而向远离无节点的解方向移动。而对于得到的有节点的*s*<sup>±</sup> 波,他们发现重电子费米面上的超导能隙振幅比空穴费米面上要大,即态密度大的能带对应超导能隙振幅小,这是典型的带间配对相互作用占主导时的特征<sup>[175]</sup>。这体现了LDA+U的电子结构所具有的轨道特征是倾向于形成较强的带间配对相互作用的。至于依然存在节点,表明了空穴型费米面对超导的重要性,但同时也体现了带间配对相互作用还不够强,可能需要更合适的方式去处理f 电子的库仑相互作用。

为了更进一步了解其中可能的物理机制,我们仔细分析了L. V. Pourovskii等人利用LDA+DMFT研究CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的结果<sup>[36]</sup>。他们从分析CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的晶体场 轨道出发,主要考虑以 $|0\rangle = a |\pm 5/2\rangle + \sqrt{1-a^2} |\mp 3/2\rangle$ 、 $|1\rangle = |\pm 1/2\rangle \pi |2\rangle = \sqrt{1-a^2} |\pm 5/2\rangle - a |\mp 3/2\rangle$ 为基底构建的两带的周期性Anderson模型。由于 $|0\rangle$ 轨 道和 $|2\rangle$ 轨道的空间取向差异,DMFT计算发现 $|2\rangle$ 轨道跟导带电子之间的杂化强 度比 $|0\rangle$ 轨道要强。同时,他们计算了不同温度下晶体场轨道的态密度分布及占 据数随压强的变化,如图4.17 所示。从(a)图中可以看到,无论高温还是低 温, $|1\rangle$ 轨道的态密度都很少,可以忽略;在温度高时费米能级附近主要由 $|2\rangle$ 轨 道占主导,而随着温度的降低, $|0\rangle$ 轨道的权重开始增加,直到最终超过 $|2\rangle$ 轨道 并占主导。根据重费米子的形成机制,CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的相干温度在50K左右,在此 温度下导带电子与f轨道相干杂化形成重电子。与DMFT的结果对照来看,随着 温度的降低,CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中的重电子首先主要由 $|2\rangle$ 轨道与导带电子杂化产生,直



图 4.14: LDA+U计算得到的穿过费米能级的两条能带的在二维平面  $(k_z = 1.8\pi/c)$  内的杂化特征<sup>[35]</sup>。其中 $\alpha$  和 $\beta$  能带的费米面分别对应前文中的空穴型 费米面和电子型费米面,黑色圆圈标记出了能带杂化的特征。



图 4.15: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中f电子的自旋轨道耦合和晶体场劈裂

到温度很低时,|0>轨道才开始慢慢变得重要。从(b)图中,我们进一步看到, |0>只有在低压低温时才占主导,其他环境时都是|2>占主导,因此在压力温度相 图中,存在一个轨道占据的转变,如(b)图中的内插图所示。

在L. V. Pourovskii等人的计算中,我们同时可以看到CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的费米面拓 扑结构随压强的变化及对应的轨道权重的变化,如图 4.18所示。当压强很小时, 得到的两个费米面跟我们得到的费米面结构很相似:蓝色费米面对应我们得到 的空穴型费米面;而绿色费米面在压强为负时也表现出向k<sub>2</sub>方向连续延伸的趋 势,对应我们得到的重电子费米面。而随着压强的增加,绿色费米面逐渐消失, 只剩下蓝色费米面。在此过程中,轨道占据由|0)轨道占主导过渡到|2)轨道占主 导。由此,我们有理由推断,空穴型(蓝色)费米面上主要由|2)轨道占据,而 电子型(绿色)费米面主要由|0)轨道占据。由于整个压强区间空穴型费米面都 在,而CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的压强实验看到的是超导连续变化并在高压区增强,这样我们 可以进一步推断,CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中超导可能主要由空穴型上的f电子贡献产生。

在常压下,重电子费米面内存在很强的嵌套效应,但是正如实验看到的, A/S型CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>样品中的超导与反铁磁不存在微观共存,这一现象直到现在也 缺乏足够的微观解释。不过,这可能预示着,重电子费米面形成的SDW临界涨 落并不是形成超导的直接来源。随着压强从高到低下降,重电子费米面的产生, 这可能使得轨道间(带间)的配对涨落增强,从而诱导产生了无节点的s<sup>±</sup>波对



图 4.16: H. Ikeda小组进行LDA+U计算得到的f轨道的分波态密度和无相互作用的磁化率<sup>[34]</sup>。



图 4.17: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的态密度和轨道占据数的LDA+DMFT计算结果<sup>[36]</sup>:(a)晶体 场轨道在不同温度下的态密度分布(零压);(b)|0>轨道(红色圆点)和|2>轨 道(方形标记)在不同温度下占据数随压强的变化。其中标记从大到小依次对 应温度58K,14K和7K。内插图画出了关于相对轨道占据数的压力温度相图。

称性。

总结一下,导致较强的带间配对相互作用的来源可能有三方面因素:

- CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的能带具有很强的杂化特征,两条带上都主要由f轨道占主导, 这为f轨道涨落诱导出较强的带间配对相互作用提供了可能。
- H. Ikeda等人利用二阶微扰理论计算得到的环形节点的s<sup>±</sup>波超导已暗含了 其具有带间配对相互作用的特征,而RPA处理进一步夸大了磁性涨落, 却得到了d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>波超导,表明f轨道的库仑相互作用能够增强其他形式的涨 落(如轨道涨落、价态涨落),而这些涨落有可能进一步增强带间配对相 互作用。
- 根据L. V. Pourovskii等人的LDA+DMFT计算, CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的空穴费米面主要由|2>轨道占主导,而电子型费米面主要由|0>轨道占主导。通过比较计算得到的费米面在高压下的演化行为和CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 实验上超导随压强的变化,可以推断空穴费米面对于形成CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导起到了更关键的作用。可以预言,随着降压产生重电子费米面,体系超导发生从轨道内(空穴费)



图 4.18: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的费米面和态密度的LDA+DMFT计算结果<sup>[36]</sup>:(a)在不同 压强下的费米面结构;(b)晶体场轨道在不同压强下的态密度分布(T = 7K)。

米面内)涨落诱导的超导到轨道间(空穴-电子费米面间)涨落诱导的超导的转变,对应着有节点的*s*波到无节点的*s*<sup>±</sup> 波的转变。

#### 4.5.2 与实验的定性比较

实验上虽然大家都逐渐认可常压下CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中超导无节点的性质,但关于 其配对对称性却还是莫衷一是。但是从实验的数据拟合来看,简单的两能隙模 型能够拟合比热、自旋-晶格弛豫率和超流密度的实验数据,如图4.19所示。可 以看到,*s*<sup>±</sup>模型能够很好地拟合这些实验数据。

为了区分超导能隙是否存在节点的问题,我们可以从两个实验进一步获得 相关的信息。

一个是中子散射实验(如图 4.2 (a))<sup>[27]</sup>, CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>在进入超导区域后表现 出自旋共振模(spin-resonance mode)。这一共振模式的产生通常意味着超导能 隙函数中存在符号变化,进一步支撑了*s*<sup>±</sup> 对称性。

另一个实验是核磁共振实验。实验测得的自旋-晶格弛豫率在*T*<sub>c</sub>附近没有看 到Hebel-Slichter 相干峰,而这一点在传统的超导理论中都被认为跟超导不是无 节点的联系在一块,但在图4.19(b)中的拟合可以看到,*s*<sup>++</sup>的拟合存在明显 的相干峰,而*s*<sup>±</sup> 的拟合中相干峰却表现地非常不明显,所以这里可能是多带的 效应使得符号相反的两能隙也能抑制相干峰。

同时,在被认为是*s*<sup>±</sup>波对称性的铁基超导中普遍也看到了相似的实验信号。 所以,综上所述,我们得到的*s*<sup>±</sup> 波超导图像是目前最有可能解释众多实验的理 论图像。

#### 4.6 CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>超导的其他对称性方案的分析

根据实验上CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>超导数据的拟合,除了*s*<sup>±</sup>波方案,还有人提出了(*d*+*d*) 波超导和*s*<sup>++</sup> 波超导对称性。下面,我们结合微观讨论和实验数据来分析这两种方案在CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 中实现的可能性。

70



图 4.19: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的比热、自旋-晶格弛豫率和超流密度实验数据在超导转变温 度以下的拟合。(a)比热跳变数据 $\delta C_{SC}/(\gamma^*T) + 1$ 的两能隙拟合<sup>[31]</sup>;(b)归 一化的自旋-晶格弛豫率 $T_1(T_c)/T_1(T)$ 实验数据的多模型拟合<sup>[37]</sup>;(c)超流密 度 $\rho_s$ 实验数据的多模型拟合<sup>[38]</sup>。其中"full+full"和"Two-gaps"指的两能隙模 型拟合,对 $s^{\pm} \pi s^{++}$ 波都适用。

### 4.6.1 (d+d)波超导

根据实验提出的(d+d)波超导模型,具体对应的是"轨道内的 $d_{x^2-y^2}$ 波配对,轨道间的 $d_{xy}$ 波配对"模型。这一模型的提出来源于对铁基超导的研究<sup>[176,177]</sup>。

在理论上,假设我们考虑一个一般的两轨道超导模型,其哈密顿量可以写 为

$$H_{SC} = \sum_{k} \left[ \Delta_{k,1} c^{\dagger}_{k,1\uparrow} c^{\dagger}_{-k,1\downarrow} + \Delta_{k,2} c^{\dagger}_{k,2\uparrow} c^{\dagger}_{-k,2\downarrow} + \Delta_{k,12} \left( c^{\dagger}_{k,1\uparrow} c^{\dagger}_{-k,2\downarrow} + c^{\dagger}_{k,2\uparrow} c^{\dagger}_{-k,1\downarrow} \right) + h.c. \right]$$
$$= \sum_{k} \left[ \Psi^{\dagger T}_{k,\uparrow} \left( \begin{array}{c} \Delta_{k,1} & \Delta_{k,12} \\ \Delta_{k,12} & \Delta_{k,2} \end{array} \right) \Psi^{\dagger}_{-k,\downarrow} + h.c. \right],$$
(4.6)

其中1,2代表轨道指标, $\Psi_{\boldsymbol{k},\sigma}^{\dagger} = \left(c_{\boldsymbol{k},1\sigma}^{\dagger}, c_{\boldsymbol{k},2\sigma}^{\dagger}\right)$ 。可以看到哈密顿量里同时存在轨道内配对和轨道间配对。

波函数从轨道基底到能带基底的变换有如下关系:

$$\Psi_{\boldsymbol{k},\uparrow}^{\dagger} = \begin{pmatrix} c_{\boldsymbol{k},1}^{\dagger} \\ c_{\boldsymbol{k},12}^{\dagger} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_{\boldsymbol{k}} & v_{\boldsymbol{k}} \\ -v_{\boldsymbol{k}}^{*} & u_{\boldsymbol{k}}^{*} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \gamma_{\boldsymbol{k},1}^{\dagger} \\ \gamma_{\boldsymbol{k},12}^{\dagger} \end{pmatrix} = U_{\boldsymbol{k}} \Phi_{\boldsymbol{k},\uparrow}^{\dagger}, \qquad (4.7)$$

其中 $|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1$ 。考虑到时间反演对称性, $U_{-k} = U_k^*$ 。为简单起见,我们 假设 $U_k$ 为实矩阵。将以上变换代入到超导哈密顿量中,

$$H_{SC} = \sum_{\boldsymbol{k}} \begin{bmatrix} \Phi_{\boldsymbol{k},\uparrow}^{\dagger T} U_{\boldsymbol{k}}^{T} \begin{pmatrix} \Delta_{\boldsymbol{k},1} & \Delta_{\boldsymbol{k},12} \\ \Delta_{\boldsymbol{k},12} & \Delta_{\boldsymbol{k},2} \end{pmatrix} U_{-\boldsymbol{k}} \Phi_{-\boldsymbol{k},\downarrow}^{\dagger} + h.c. \end{bmatrix}$$
  
$$= \sum_{\boldsymbol{k}} \begin{bmatrix} \Phi_{\boldsymbol{k},\uparrow}^{\dagger T} \Gamma_{\boldsymbol{k}} \Phi_{-\boldsymbol{k},\downarrow}^{\dagger} + h.c. \end{bmatrix}, \qquad (4.8)$$

其中,

$$\Gamma_{\boldsymbol{k}}^{11} = u_{\boldsymbol{k}}^2 \Delta_{\boldsymbol{k},1} + v_{\boldsymbol{k}}^2 \Delta_{\boldsymbol{k},2} - 2u_{\boldsymbol{k}} v_{\boldsymbol{k}} \Delta_{\boldsymbol{k},12}, \qquad (4.9a)$$

$$\Gamma_{k}^{12} = \Gamma_{k}^{21} = u_{k} v_{k} \left( \Delta_{k,1} - \Delta_{k,2} \right) + \left( u_{k}^{2} - v_{k}^{2} \right) \Delta_{k,12},$$
(4.9b)

$$\Gamma_{\boldsymbol{k}}^{22} = \upsilon_{\boldsymbol{k}}^2 \Delta_{\boldsymbol{k},1} + u_{\boldsymbol{k}}^2 \Delta_{\boldsymbol{k},2} + 2u_{\boldsymbol{k}} \upsilon_{\boldsymbol{k}} \Delta_{\boldsymbol{k},12}.$$
(4.9c)

接下来,我们考虑几种特殊的情况:

(1)  $s^{\pm}$ 波超导 假设两能隙大小相等,在能带基底下, $\Gamma_{k}^{11} = -\Gamma_{k}^{22} = \Delta$ , 且无带间配对, $\Gamma_{k}^{12} = \Gamma_{k}^{21} = 0$ ,给出

$$\Delta_{k,1} = -\Delta_{k,2} = \frac{(u_k^2 - v_k^2) \Delta}{(u_k^2 - v_k^2)^2 - 4u_k^2 v_k^2},$$
(4.10a)

$$\Delta_{k,12} = -\frac{2u_k v_k \Delta}{\left(u_k^2 - v_k^2\right)^2 - 4u_k^2 v_k^2},$$
(4.10b)

考虑一个简单的铁基超导的两轨道(*d<sub>xz</sub>*, *d<sub>yz</sub>*轨道)紧束缚模型<sup>[178,179]</sup>,通过对角化哈密顿量,我们可以得到轨道空间变换到能带空间的矩阵元*u<sub>k</sub>*和*v<sub>k</sub>*的表达式。由此可以得到

$$\Delta_{\boldsymbol{k},1} = -\Delta_{\boldsymbol{k},2} \propto \left( u_{\boldsymbol{k}}^2 - v_{\boldsymbol{k}}^2 \right) \propto \left( \cos k_x - \cos k_y \right) , \qquad (4.11a)$$

$$\Delta_{k,12} \propto -2u_k v_k \propto \sin k_x \sin k_y, \tag{4.11b}$$

由此,我们可以清晰地分辨出在轨道空间,电子的配对遵循"轨道内d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> 波,轨道间d<sub>xy</sub> 波"方式进行配对。

(2) (d+d)波超导 与上一种情况相反,假设在轨道基底下,电子以轨道内 方式进行配对,配对在两轨道间形成 $s^{\pm}$ 波,即: $\Delta_{k,1} = -\Delta_{k,2} = \Delta$ , $\Delta_{k,12} = 0$ 。 那么,对应能带基底下的超导配对具有如下关系:

$$\Gamma_{k}^{11} = -\Gamma_{k}^{22} = \left(u_{k}^{2} - v_{k}^{2}\right) \Delta_{k,2} \propto \left(\cos k_{x} - \cos k_{y}\right), \qquad (4.12a)$$

$$\Gamma_{\boldsymbol{k}}^{12} = \Gamma_{\boldsymbol{k}}^{21} = 2u_{\boldsymbol{k}}v_{\boldsymbol{k}}\Delta_{\boldsymbol{k},1} \propto \sin k_x \sin k_y.$$
(4.12b)

表明轨道空间中的 $s^{\pm}$ 波超导配对转换到能带空间成了"带内 $d_{x^2-y^2}$ 波,带间 $d_{xy}$ 波"配对。或者,如果只考虑轨道间的s波配对, $\Delta_{k,1} = \Delta_{k,2} = 0$ , $\Delta_{k,12} = \Delta$ ,那么,

$$\Gamma_{\boldsymbol{k}}^{11} = -\Gamma_{\boldsymbol{k}}^{22} = -2u_{\boldsymbol{k}}\upsilon_{\boldsymbol{k}}\Delta_{\boldsymbol{k},1} \propto \sin k_x \sin k_y, \qquad (4.13a)$$

$$\Gamma_{k}^{12} = \Gamma_{k}^{21} = \left(u_{k}^{2} - v_{k}^{2}\right) \Delta_{k,2} \propto \left(\cos k_{x} - \cos k_{y}\right)\right).$$
(4.13b)

在能带空间中的配对就成了"带内dxy波,带间dx2-y2波"配对。

而对于更一般的情形,比如能带(轨道)空间中s<sup>±</sup>超导的两个能隙大小不同,这样对应过去的轨道(能带)空间中的超导也将不再会是(*d* + *d*)波配对。 所以上述的超导对称性只有在精确的极限条件下才能实现。在铁基超导中,由于结构的对称性,*d<sub>xz</sub>和d<sub>yz</sub>*轨道的电子存在能量简并的行为,这里提供的轨道空间自由度有可能产生非平庸的超导配对<sup>[176]</sup>。

然而,对于 $CeCu_2Si_2$ ,我们从两个方面来分析产生(d+d)波超导的可能性。

首先,CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中Ce的f电子在低温下晶体场劈裂之后,并不存在类似于铁基超导中d电子的轨道简并行为。结合上文的论述,这一点并不支持CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>产 生(*d* + *d*)波超导。

另一方面,要形成(*d* + *d*)波超导,就意味着存在不可忽略的带间配对。这就涉及到带间配对的稳定性问题。

从常规的超导理论来看,库珀对主要由自旋反向、动量相反的两个电子配 对产生。在存在空间反演对称性的前提下,根据 $E_k = E_{-k}$ ,形成库珀对的两个 电子具有相同的能量,即,来源于同一条带,对应带内配对的图像 $\left\langle c^{\dagger}_{k\mu\uparrow}c^{\dagger}_{-k\mu\downarrow}\right\rangle$ 。 我们可以直接从带内配对的超导能隙方程来分析Cooper不稳定性问题:

$$\Delta_{\boldsymbol{k}\mu} = -\sum_{\boldsymbol{k},\nu} \frac{V_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}^{\mu\nu} \tanh \frac{|\boldsymbol{\epsilon}_{\boldsymbol{k}'\nu}|}{2T}}{2|\boldsymbol{\epsilon}_{\boldsymbol{k}'\nu}|} \Delta_{\boldsymbol{k}'\nu}, \qquad (4.14)$$

由于式中tanh(x/2T)/x部分在 $x \to 0$ 时正比于1/T,无论我们给定的吸引相互作 用|V| (V < 0)多么小,我们在费米能级附近( $\epsilon_k \to 0$ )总可以降低温度使得这 两部分的乘积变成一个任意有限的值。这就保证了能隙方程总存在解。无论吸 引势多小,超导不稳定性总是在零温时发散,这就是Cooper不稳定性在能隙方 程中的体现。

然后,让我们考虑带间配对 $\left\langle c_{\boldsymbol{k}\mu\uparrow}^{\dagger}c_{-\boldsymbol{k}\nu\downarrow}^{\dagger}\right\rangle$  ( $\mu \neq \nu$ )。假设一个带间配对相互 作用的两带模型, $H_{int} = W_{\boldsymbol{k},\boldsymbol{k}'}c_{\boldsymbol{k}\mu\uparrow}^{\dagger}c_{-\boldsymbol{k}\nu\downarrow}^{\dagger}c_{-\boldsymbol{k}'\nu\downarrow}c_{\boldsymbol{k}'\mu\uparrow}$ ,这样我们同样可以得到一个 带间配对的超导能隙方程,其线性化后的形式如下

$$\Phi_{k} = -\sum_{k,\nu} \frac{W_{k,k'} \left( \tanh \frac{\xi_{k'}}{2T} + \tanh \frac{\xi_{k'}}{2T} \right)}{\xi_{k'}^{+} + \xi_{k'}^{-}} \Phi_{k'}, \qquad (4.15)$$

其中 $\xi_{k'}^{\pm} = \frac{1}{2} |\epsilon_{k'1} + \epsilon_{k'2}| \pm \frac{1}{2} (\epsilon_{k'1} - \epsilon_{k'2}), \epsilon_{k'\mu}$ 是第 $\mu$ 条能带的色散关系<sup>[180]</sup>。在这个表达式中,当 $\epsilon_{k'\mu} \rightarrow 0$ 时,若是两条能带在费米能级附近有交点,即费米能级附近存在k'点,使得 $\epsilon_{k'1} = \epsilon_{k'2} \rightarrow 0$ ,则此时电子配对的行为跟带内配对情形一致,Cooper不稳定性依然存在;但是,若费米能级附近两条能带没有交点,则 $E_F$ 附近的 $\epsilon_{k'1}$ 与 $\epsilon_{k'2}$ 总是存在有限的能量差,此时 $\left( \tanh \frac{\xi_{k'}}{2T} + \tanh \frac{\xi_{k'}}{2T} \right) / \left( \xi_{k'}^{+} + \xi_{k'}^{-} \right)$ 即使在 $T \rightarrow 0$ 时也会趋于一个有限的值,不再有发散,即此时不再有Cooper不稳定性。所以当两条能带在费米能级附近没有交点时,带间配对是不稳定的。

根据我们得到的CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的能带结构,可以估算,在靠近费米面的k点, 两能级的最小能量间距 $\delta = \min_{k'} |\epsilon_{k'1} - \epsilon_{k'2}| \approx 60$ meV。这个能量远大于超导 转变温度 $T_c$  (0.6K) 和磁性费米能 $\Gamma_{sf}$  (1.5meV)。这样得到,在费米能级附 近 $\left( \tanh \frac{\xi_{k'}^+}{2T} + \tanh \frac{\xi_{k'}}{2T} \right) / \left( \xi_{k'}^+ + \xi_{k'}^- \right) \sim 1/\delta$ ,为一个与温度无关的有限值,也即 此时不存在 $T \to 0$ 的发散,也就不存在Cooper不稳定性。所以,在我们的理论 框架中,带间配对是不稳定的。

#### 4.6.2 *s*<sup>++</sup>波超导

最近,关于CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>超导的另一个有争议的方案是电子辐射实验推断出超导具有*s*<sup>++</sup> 波对称性。

通常而言,根据超导体系中掺入非磁性杂质时*T<sub>c</sub>*的变化,可以推断出超导 能隙函数是否存在符号变化。若*T<sub>c</sub>*随着杂质浓度的增加基本不发生变化,则表 明超导是无符号变化的,即为*s*<sup>++</sup>波对称性;若是*T<sub>c</sub>*随着杂质浓度的增加表现出 明显的抑制行为,则超导是有符号变化的,如*d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>* 波、有节点的*s*波、*s*<sup>±</sup>波等 都属于这种情形。

在最近的电子辐射实验中,他们宣称,入射的电子打掉了Ce原子,剩下的 空位类似于非磁性杂质对超导起的作用,得到的*T<sub>c</sub>*随杂质效应的影响如图 4.20 (a)。可以看到,与其他超导体相比,CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的*T<sub>c</sub>*受杂质的效应要弱很多,由 此他们得到结论:CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中超导为*s*<sup>++</sup>波配对。



图 4.20: 非磁性杂质诱导的CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的拆对效应。(a)CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>和其他超导体  $T_c$  受杂质影响的比较<sup>[39]</sup>;(b)CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> 中掺入不同非磁性杂质对 $T_c$ 的影响 的比较<sup>[40]</sup>。

但是,早在上世纪发现CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中的超导以来,已有不少关于CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的 掺杂的研究。如图 4.20 (b)所示,CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中掺入各种不同的非磁性杂质时, *T<sub>c</sub>*都会受到明显的抑制,而由此可以推断超导能隙函数是具有符号变化的。这 一图像跟我们得到的*s<sup>±</sup>* 波也相符。至于实验上的争议,可能还需要更多的相关 研究来解释。

考虑到其他实验如中子散射和核磁共振实验, s++波也没有办法解释中子 散射实验在超导态中看到的自旋共振模式和自旋-晶格弛豫率在T<sub>c</sub>附近不存

74

在Hebel-Slichter相干峰的现象。而从理论上来看,假设参数 $V_0^{12}$ 为负且足够大, 我们同样可以得到 $s^{++}$ 波超导。但是,此时得到重整化函数Z小于1甚至小于0, 也意味着准粒子的图像也已不再适用。所以,在我们的理论框架内, $s^{++}$ 波超导不是一个稳定的解。

综上所述,无论是从实验上还是理论上分析,将*s*<sup>++</sup>波作为CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导 对称性都是很有争议的。

# 4.7 CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导配对机制的理论预言

通过对常压下的CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导对称性的理论研究,我们可以进一步提出整个压强-温度相图中CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>超导配对机制的理论预言。

从能带结构上看,根据我们计算的LDA+U结果和文献中的LDA+DMFT结 果,CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>在常压或低压时主要由一个准二维的电子型费米面和一个三维的 空穴型费米面构成。两个费米面上分别由不同的f 电子轨道占主导。从f轨道跟 导带电子的杂化强度的比较来看,空穴型费米面上的f 轨道杂化更强,更巡游; 而电子型费米面上的f轨道杂化弱,表现更局域。同时,电子型费米面内在沿着 反铁磁波矢方向更容易满足费米面嵌套的条件。而从LDA+DMFT的高压结果 来看,电子型费米面消失,体系也不断远离磁有序相,但是CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>在高压下 的超导反而得到增强,这在一定程度上暗示了空穴型费米面对于形成超导的重 要贡献。

从超导对称性的分析来看,零压下,CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>在反铁磁量子临界点附近, 电子型费米面与空穴型费米面之间由较强的不同f轨道间涨落,诱导出较强的带 间配对相互作用,导致了无节点的s<sup>±</sup> 波的超导行为,符合众多实验的预期。而 在高压下,只存在空穴型费米面,此时理论给出有节点的s波超导的行为,而此 时f 轨道由于跟导带电子的杂化更强,得到的f 轨道内涨落更强,由此得到了更 高的超导转变温度。

因此,我们对CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导配对机理给出如下预言:随着压强增加导致的费米面结构的演化,超导对称性从无节点的s<sup>±</sup> 波向有节点的s 波连续过渡,对应着反铁磁量子临界点诱导较强的轨道间涨落到无量子临界点时的轨道内涨落的过渡。而压强增加增强了f 轨道的巡游性和与导带电子间的杂化强度,也能解释超导转变温度的进一步升高。至于其中轨道涨落的具体性质,还有待进一步地微观探索。

### 4.8 小结

本章通过利用上一章提出的重费米子超导唯象理论框架,具体研究了常压下CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中的超导对称性问题。结合第一性原理计算和CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的相关实验参数,我们的计算预言了无节点的*s*<sup>±</sup>波超导配对,解释了实验上观测到的超导无节点的事实。*s*<sup>±</sup>波超导由较强的带间配对相互作用诱导产生,我们也分析了CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中含有较强的带间相互作用的可能证据,并预言了其可能的微观轨

道起源。同时,通过与实验和其他超导对称性方案的比较发现,*s*<sup>±</sup>波超导最有可能解释目前CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>实验上关于超导配对对称性的争议。

# 第五章 总结与展望

#### 5.1 总结

本论文主要基于超导由量子临界涨落诱导产生这一基本图像,利用唯象的 理论框架,研究了重费米子超导体CeCoIn<sub>5</sub>和CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>中的超导行为。

在本文第一章,我们先是简单介绍了超导发现的历史脉络,以及超导的基本性质和超导体的基本现状。然后,我们详细介绍了重费米子超导体。作为非常规超导的一个重要分支,重费米子超导在最近一些年来积累了大量的实验数据,其中发现的大量的新奇量子现象目前都没有很好的理论解释。我们对重费米子超导体按照不同的物理属性进行了分类,并分别简介了不同材料体系中的新进展。

在第二章中,我们从三个部分系统介绍了研究超导的相关理论基础。第一 部分是介绍常规超导理论。在电-声子相互作用下,Cooper研究了弱吸引相互 作用下电子配对的稳定性问题,在此基础上发展出的BCS理论对超导给出了系 统的微观诠释。而在强耦合情形,我们系统介绍了Eliashberg理论。本章第二部 分将BCS理论进行了推广,在得到推广的BCS能隙方程的基础上,我们介绍了 非BCS超导(*s* 波配对)的其他超导配对对称性的可能,并比较了不同超导对称 性对可观测物理量的影响。本章第三部分则简单介绍了描述非常规超导的自旋 涨落机制。这一理论机制为反铁磁/铁磁竞争序的超导配对提供了合理的解释。 在众多描述自旋涨落机制的模型中,我们介绍了近反铁磁费米液体的唯象描述。 这一描述通过采用唯象的磁化率公式,计算得到的超导行为能与实验进行定性 或定量的比较。同时,这一简单机制也在探索影响*T*c的普适性因素上做出了重 要的贡献。

第三章首先介绍了我们尝试理解重费米子超导的唯象理论框架:同时结合 实际材料的电子结构计算和唯象的超导配对相互作用,在分析能带/轨道特征的 基础上,构建合适的Eliashberg理论来对超导进行研究。我们以重费米子二流体 唯象理论预言的类BCS-*T<sub>c</sub>*公式作为切入点,通过理论计算与之建立联系。研究 以CeCoIn<sub>5</sub>为对象,通过选取扫描隧道显微镜实验拟合得到的紧束缚能带,结合 唯象的磁化率公式,先是在弱耦合情形下计算了超导的配对对称性。然后,利 用得到的超导能隙结构的动量分布,在强耦合情形下计算了超导转变温度*T<sub>c</sub>*。 得到的*T<sub>c</sub>*与各物理量间的依赖行为满足一个确定的关系式,这一关系式与二流 体唯象理论提出的类BCS-*T<sub>c</sub>*公式具有一致的形式,从而为其提供了相应的微观 支撑。

第四章针对重费米子超导体CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导配对对称性在实验上的争议, 介绍了我们开展的相关理论工作。我们利用DFT+U的方法计算了CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的 能带结构,与之前的理论计算定性一致。CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>包含一个准二维的电子型费 米面和三维的空穴型费米面。在引入唯象的配对相互作用后,我们利用线性化 的Eliashberg方程组研究了超导配对对称性的可能。在我们得到的超导相图中, 存在三种配对对称性:有节点的 $d_{x^2-y^2}$ 波,有节点的s波和无节点的 $s^{\pm}$ 波。比较 发现,我们得到的两个有节点的超导解都与之前的理论计算吻合。而当带间配 对相互作用占主导时,我们能得到无节点的 $s^{\pm}$ 波,与CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>超导的无节点行 为一致。得到的两带超导的能隙比值也与实验拟合基本一致。除此之外,进一 步地分析发现,无节点的 $s^{\pm}$ 波能够解释中子散射实验和核磁共振实验反映出的 超导信息,同时我们的理论计算也不支持实验提出的其他可能性(ud + d波、  $s^{++}$ 波)。所以我们的研究表明,无节点的 $s^{\pm}$ 波可能解决当前CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>的超导配 对对称性的争议。

## 5.2 展望

重费米子超导体中还有许多疑难问题亟待实验和理论的探索。实验上,重 费米子超导的研究对实验设备的要求虽然很高,但近年来实验技术的进步为重 费米子超导的研究积累了大量的素材;理论上,近几年复兴的或涌现出的一系 列的新概念(如拓扑、多极矩、Weyl、Majorana、非点式空间群等)、新方法, 在拓展我们对凝聚态物理认识的同时,也能进一步加深我们对重费米子超导的 认识。我们相信,重费米子超导天然的独特性和丰富多样的物理行为,在结合 物理新概念的背景下,有望获得新的活力。

# 参考文献

- M. Sigrist. Introduction to unconventional superconductivity. In AIP Conf. Proc., vol. 789, 165–243 (AIP, 2005).
- [2] A. V. Narlikar. *Superconductors* (Oxford University Press, 2014).
- [3] H. Kamerlingh Onnes. The resistance of pure mercury at helium temperatures. *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, b* **120** (1911).
- [4] https://en.wikipedia.org/wiki/meissner\_effect .
- [5] https://en.wikipedia.org/wiki/superconductivity.
- [6] L. Kouwenhoven, L. Glazman. Revival of the Kondo effect. *Phys. World* 14, 33 (2001).
- [7] Y. Onuki, T. Komatsubara. Heavy fermion state in CeCu<sub>6</sub>. In Anomalous Rare Earths and Actinides, 281–288 (Elsevier, 1987).
- [8] K. Andres, J. Graebner, H. Ott. 4f-virtual-bound-state formation in CeAl<sub>3</sub> at low temperatures. *Phys. Rev. Lett.* 35, 1779 (1975).
- [9] M. H. Hamidian, et al. How Kondo-holes create intense nanoscale heavyfermion hybridization disorder. Proc. Nal. Acad. Sci. 108, 18233–18237 (2011).
- [10] P. Coleman. Heavy fermions: electrons at the edge of magnetism. arXiv preprint cond-mat/0612006 (2006).
- [11] Y. Onuki, et al. Fermi surface, magnetic, and superconducting properties in actinide compounds. C. R. Physique 15, 616–629 (2014).
- [12] P. Lee, T. Rice, J. Serene, L. Sham, J. Wilkins. Theories of heavy-electron systems. Comm. Condens. Matter Phys. 12, 99–161 (1986).
- [13] N. Tsujii, H. Kontani, K. Yoshimura. Universality in heavy fermion systems with general degeneracy. *Phys. Rev. Lett.* 94, 057201 (2005).
- [14] D. Y. Kim, et al. Intertwined orders in heavy-fermion superconductor CeCoIn<sub>5</sub>. Phys. Rev. X 6, 041059 (2016).
- [15] A. Miyake, D. Aoki, J. Flouquet. Field re-entrant superconductivity induced by the enhancement of effective mass in URhGe. J. Phys. Soc. Jpn. 77, 094709 (2008).

- [16] T. C. Kobayashi, et al. Pressure-temperature phase diagram and superconductivity in UIr. J. Phys. Soc. Jpn. 76, 051007–051007 (2007).
- [17] A. Huxley, et al. Realignment of the flux-line lattice by a change in the symmetry of superconductivity in UPt<sub>3</sub>. Nature 406, 160 (2000).
- [18] Y. Shimizu, et al. Field-orientation dependence of low-energy quasiparticle excitations in the heavy-electron superconductor UBe<sub>13</sub>. Phys. Rev. Lett. 114, 147002 (2015).
- [19] Y. Kasahara, et al. Superconducting gap structure of heavy-fermion compound URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> determined by angle-resolved thermal conductivity. New J. Phys. 11, 055061 (2009).
- [20] Y. Aoki, et al. The unconventional superconductivity of skutterudite PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>: Time-reversal symmetry breaking and adjacent field-induced quadrupole ordering. J. Phys. Soc. Jpn. **76**, 051006 (2007).
- [21] Y. Matsumoto, et al. Field evolution of quantum critical and heavy fermiliquid components in the magnetization of the mixed valence compound β – YbAlB<sub>4</sub>. J. Phys. Soc. Jpn. 84, 024710 (2015).
- [22] E. Schuberth, et al. Emergence of superconductivity in the canonical heavyelectron metal YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Science **351**, 485–488 (2016).
- [23] Y.-f. Yang. Two-fluid model for heavy electron physics. *Rep. Prog. Phys.* 79, 074501 (2016).
- [24] Y.-f. Yang, Z. Fisk, H.-O. Lee, J. Thompson, D. Pines. Scaling the Kondo lattice. *Nature* 454, 611 (2008).
- [25] Y.-f. Yang, D. Pines. Emergence of superconductivity in heavy-electron materials. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 111, 18178–18182 (2014).
- [26] Y. LI, Y. YANG. A phenomenological theory of heavy fermion superconductivity in CeCoIn<sub>5</sub>. *Chin. Sci. Bull.* **62**, 4068–4076 (2017).
- [27] O. Stockert, et al. Magnetically driven superconductivity in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Nat. Phys. 7, 119 (2011).
- [28] H. Q. Yuan, et al. Observation of two distinct superconducting phases in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Science **302**, 2104–2107 (2003).
- [29] C. Bredl, et al. Gapless superconductivity and variation of tc in the heavyfermion system CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. J. Magn. Magn. Mater. **31**, 373 – 376 (1983).

- [30] K. Fujiwara, et al. High pressure nqr measurement in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> up to sudden disappearance of superconductivity. J. Phys. Soc. Jpn. 77, 123711 (2008).
- [31] S. Kittaka, *et al.* Multiband superconductivity with unexpected deficiency of nodal quasiparticles in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 067002 (2014).
- [32] G. Zwicknagl, U. Pulst. CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: Renormalized band structure, quasiparticles and co-operative phenomena. *Physica B: Condens. Matter* 186, 895 898 (1993).
- [33] Y. Li, *et al.* Gap symmetry of heavy fermion superconductor  $CeCu_2Si_2$  at ambient pressure. *arXiv:1801.01690* (2018).
- [34] H. Ikeda, M.-T. Suzuki, R. Arita. Emergent loop-nodal  $s_{\pm}$ -wave superconductivity in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>: Similarities to the iron-based superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 147003 (2015).
- [35] D. Wang, M. Liu, B. Liu, Y.-f. Yang, S. Feng. Gap symmetry and impurityinduced bound states in superconducting CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. arXiv preprint arXiv:1802.02835 (2018).
- [36] L. V. Pourovskii, P. Hansmann, M. Ferrero, A. Georges. Theoretical prediction and spectroscopic fingerprints of an orbital transition in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 106407 (2014).
- [37] S. Kitagawa, et al. Magnetic and superconducting properties of an s-type single-crystal CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> probed by cu 63 nuclear magnetic resonance and nuclear quadrupole resonance. Phys Rev B 96, 134506 (2017).
- [38] G. M. Pang, et al. Evidence for fully gapped d-wave superconductivity in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. arXiv:1605.04786v1 (2016).
- [39] T. Yamashita, et al. Fully gapped superconductivity with no sign change in the prototypical heavy-fermion CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Sci. Adv. 3, e1601667 (2017).
- [40] H. Spille, U. Rauchschwalbe, F. Steglich. Superconductivity in cecu2si2: Dependence of T<sub>c</sub> on alloying and stoichiometry. *Helv. Phys. Acta* 56, 165– 177 (1983).
- [41] W. Meissner, R. Ochsenfeld. Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit. Naturwissenschaften 21, 787–788 (1933).
- [42] and. The whectromagnetic wquations of the supraconductor. Proc. R. Soc. Lond. A 149, 71–88 (1935).

- [43] J. Schmalian. Failed theories of superconductivity. Mod. Phys. Lett. B 24, 2679–2691 (2010).
- [44] V. Ginzburg, L. Landau. On the theory of superconductivity. J. Exptl. Theoret. Phys.(USSR) 20, 1064 (1950).
- [45] A. A. Abrikosov. On the magnetic properties of superconductors of the second group. Sov. Phys. JETP 5, 1174–1182 (1957).
- [46] E. Maxwell. Isotope effect in the superconductivity of mercury. *Phys. Rev.* 78, 477–477 (1950).
- [47] C. A. Reynolds, B. Serin, W. H. Wright, L. B. Nesbitt. Superconductivity of isotopes of mercury. *Phys. Rev.* 78, 487–487 (1950).
- [48] B. Serin, C. A. Reynolds, L. B. Nesbitt. Superconductivity of isotopes of mercury. *Phys. Rev.* 78, 813–814 (1950).
- [49] B. Serin, C. A. Reynolds, L. B. Nesbitt. Mass dependence of the superconducting transition temperature of mercury. *Phys. Rev.* 80, 761–761 (1950).
- [50] H. Fröhlich. Theory of the superconducting state. i. the ground state at the absolute zero of temperature. *Phys. Rev.* **79**, 845–856 (1950).
- [51] J. Bardeen. Electron-vibration interactions and superconductivity. Rev. Mod. Phys. 23, 261–270 (1951).
- [52] L. N. Cooper. Bound electron pairs in a degenerate fermi gas. Phys. Rev. 104, 1189 (1956).
- [53] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.* 108, 1175 (1957).
- [54] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Microscopic theory of superconductivity. *Phys. Rev.* 106, 162 (1957).
- [55] F. Steglich, et al. Superconductivity in the presence of strong pauli paramagnetism: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Phys. Rev. Lett. 43, 1892–1896 (1979).
- [56] J. G. Bednorz, K. A. Müller. Possible high T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. Zeit. Phys. B: Condens. Matter 64, 189–193 (1986).
- [57] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono. Iron-based layered superconductor  $LaO_{1-x}F_xFeAs$  (x=0.05-0.12) with  $T_c=26K$ . J. Am. Chem. Soc. **130**, 3296–3297 (2008).

- [58] A. Drozdov, M. Eremets, I. Troyan, V. Ksenofontov, S. Shylin. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature* 525, 73 (2015).
- [59] J. Hirsch, M. Maple, F. Marsiglio. Superconducting materials classes: Introduction and overview. *Physica C* 514, 1–8 (2015), superconducting Materials: Conventional, Unconventional and Undetermined.
- [60] J.-G. Cheng, et al. Possible kondo physics near a metal-insulator crossover in the a-site ordered perovskite CaCu<sub>3</sub>Ir<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. Phys. Rev. Lett. 111, 176403 (2013).
- [61] W. Meissner, B. Voigt. Messungen mit hilfe von flüssigem helium xi widerstand der reinen metalle in tiefen temperaturen. Ann. Phys. 399, 892–936 (1930).
- [62] G. Van den Berg. Chapter IV anomalies in dilute metallic solutions of transition elements. In *Progress in Low Temperature Physics*, vol. 4, 194–264 (Elsevier, 1964).
- [63] M. Sarachik, E. Corenzwit, L. Longinotti. Resistivity of Mo-Nb and Mo-Re alloys containing 1% Fe. Phys. Rev. 135, A1041 (1964).
- [64] J. Kondo. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. Prog. Theor. Phys. 32, 37–49 (1964).
- [65] 李正中. 近藤(Kondo)效应介绍. 物理 11, 0-0 (1982).
- [66] 张广铭, 于禄. 近藤共振现象及其在低维电子系统中的实现. 物理 36, 0-0 (2007).
- [67] K. Yosida, A. Yoshimori. Magnetism v, ed. h. suhl (1973).
- [68] M. A. Ruderman, C. Kittel. Indirect exchange coupling of nuclear magnetic moments by conduction electrons. *Phys. Rev.* 96, 99 (1954).
- [69] T. Kasuya. Electrical resistance of ferromagnetic metals. Prog. Theor. Phys. 16, 58–63 (1956).
- [70] K. Yosida. Magnetic properties of Cu-Mn alloys. *Phys. Rev.* **106**, 893 (1957).
- [71] S. Doniach. The Kondo lattice and weak antiferromagnetism. Physica B+ C 91, 231–234 (1977).
- [72] H. HILL. Plutonium 1970 and other actinides, edited by w. H. Miner (New York: AIME) 2 (1970).

- [73] H. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, J. Smith. UBe<sub>13</sub>: An unconventional actinide superconductor. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1595 (1983).
- [74] G. Stewart, Z. Fisk, J. Willis, J. Smith. Possibility of coexistence of bulk superconductivity and spin fluctuations in UPt<sub>3</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 679 (1984).
- [75] T. Palstra, *et al.* Superconducting and magnetic transitions in the heavy-fermion system URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2727 (1985).
- [76] A. Menth, E. Buehler, T. Geballe. Magnetic and semiconducting properties of SmB<sub>6</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **22**, 295 (1969).
- [77] G. Aeppli, Z. Fisk. Kondo insulators. comment. condes. Matter Phys. 16, 1192 (1992).
- [78] Z. Fisk, H. Ott, T. Rice, J. Smith. Heavy-electron metals. Nature 320, 124 (1986).
- [79] Z. Fisk, et al. Heavy-electron metals: New highly correlated states of matter. Science 239, 33–42 (1988).
- [80] B. White, J. Thompson, M. Maple. Unconventional superconductivity in heavy-fermion compounds. *Physica C* 514, 246–278 (2015).
- [81] C. Pfleiderer. Superconducting phases of *f*-electron compounds. *Rev. Mod. Phys.* 81, 1551–1624 (2009).
- [82] 杨义峰, 李宇. 重费米子超导与竞争序. 物理学报 **64**, 217401-217401 (2015).
- [83] H. Wang, et al. Superconductivity in pressurized CeRhGe<sub>3</sub> and related noncentrosymmetric compounds. Phys. Rev. B 97, 064514 (2018).
- [84] G. W. Scheerer, Z. Ren, G. Lapertot, G. Garbarino, D. Jaccard. Heavyfermion superconductivity in CeAg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>-interplay of spin and valence fluctuations. *Physica B: Condens. Matter* (2017).
- [85] J. Prokleška, M. Kratochvílová, K. Uhlířová, V. Sechovský, J. Custers. Magnetism, superconductivity, and quantum criticality in the multisite cerium heavy-fermion compound Ce<sub>3</sub>PtIn<sub>11</sub>. *Phys. Rev. B* **92**, 161114 (2015).
- [86] J. Arndt, et al. Spin fluctuations in normal state CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> on approaching the quantum critical point. Phys. Rev. Lett. 106, 246401 (2011).
- [87] Y. Kitaoka, et al. Nmr investigation of superconductivity and kondocoherency in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. J. Phys. Soc. Jpn. 55, 723–726 (1986).

- [88] S. Kittaka, et al. Thermodynamic study of gap structure and pair-breaking effect by magnetic field in the heavy-fermion superconductor CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* 94, 054514 (2016).
- [89] F. Steglich, et al. New observations concerning magnetism and superconductivity in heavy-fermion metals. Physica B: Condens. Matter 223, 1–8 (1996).
- [90] J. Sarrao, *et al.* Building blocks for correlated superconductors and magnets. *APL materials* **3**, 041512 (2015).
- [91] M. Kenzelmann. Exotic magnetic states in pauli-limited superconductors. *Rep. Prog. Phys.* 80, 034501 (2017).
- [92] F. Kneidinger, et al. Superconductivity in non-centrosymmetric materials. Physica C 514, 388–398 (2015).
- [93] M. Smidman, M. Salamon, H. Yuan, D. Agterberg. Superconductivity and spin-orbit coupling in non-centrosymmetric materials: a review. *Rep. Prog. Phys.* 80, 036501 (2017).
- [94] K. Matsuda, Y. Kohori, T. Kohara. Observation of pd 105 nmr and nqr signals in the heavy-fermion superconductor UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* 55, 15223 (1997).
- [95] M. Hiroi, et al. Thermal conductivity of a heavy fermion superconductor UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> single crystal. J. Phys. Soc. Jpn. 66, 1595–1598 (1997).
- [96] K. Ishida, *et al.* Spin-triplet superconductivity in UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> revealed by the  ${}^{27}al$  knight shift measurement. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 037002 (2002).
- [97] J.-P. Rueff, et al. Pressure-induced f-electron delocalization in the u-based strongly correlated compounds UPd<sub>3</sub> and UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>: Resonant inelastic xray scattering and first-principles calculations. Phys. Rev. B 76, 085113 (2007).
- [98] D. Aoki, et al. Spin fluctuation and fermi surface instability in ferromagnetic superconductors. C. R. Phys. 15, 630–639 (2014).
- [99] E. Schemm, W. Gannon, C. Wishne, W. Halperin, A. Kapitulnik. Observation of broken time-reversal symmetry in the heavy-fermion superconductor UPt<sub>3</sub>. Science **345**, 190–193 (2014).
- [100] A. Mounce, et al. Detection of a spin-triplet superconducting phase in oriented polycrystalline U<sub>2</sub>PtC<sub>2</sub> samples using <sup>195</sup>Pt nuclear magnetic resonance. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 127001 (2015).

- [101] J. A. Mydosh, P. M. Oppeneer. Hidden order behaviour in URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> (a critical review of the status of hidden order in 2014). *Phil. Mag.* 94, 3642– 3662 (2014).
- [102] E. Schemm, *et al.* Evidence for broken time-reversal symmetry in the superconducting phase of URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **91**, 140506 (2015).
- [103] T. Yamashita, et al. Colossal thermomagnetic response in the exotic superconductor URu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Nature Phys. 11, 17 (2015).
- [104] T. Onimaru, H. Kusunose. Exotic quadrupolar phenomena in non-kramers doublet systems—the cases of  $\Pr T_2 \operatorname{Zn}_{20} (T = \operatorname{ir}, \operatorname{rh})$  and  $\operatorname{pr} t_2 \operatorname{al}_{20} (t = \operatorname{v}, \operatorname{ti})$ —. J. Phys. Soc. Jpn. 85, 082002 (2016).
- [105] Y. Aoki, et al. Time-reversal symmetry-breaking superconductivity in heavy-fermion PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> detected by muon-spin relaxation. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 067003 (2003).
- [106] V. Kozii, J. W. Venderbos, L. Fu. Three-dimensional majorana fermions in chiral superconductors. *Sci. Adv.* 2, e1601835 (2016).
- [107] E. Bauer, J. Thompson. Plutonium-based heavy-fermion systems. Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 6, 137–153 (2015).
- [108] N. Curro, et al. Unconventional superconductivity in PuCoGa<sub>5</sub>. Nature 434, 622 (2005).
- [109] A. Hiess, *et al.* Electronic state of  $PuCoGa_5$  and  $NpCoGa_5$  as probed by polarized neutrons. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 076403 (2008).
- [110] M. Janoschek, et al. The valence-fluctuating ground state of plutonium. Sci. Adv. 1, e1500188 (2015).
- [111] B. Ramshaw, et al. Avoided valence transition in a plutonium superconductor. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 112, 3285–3289 (2015).
- [112] Y. Matsumoto, *et al.* Quantum criticality without tuning in the mixed valence compound  $\beta$  YbAlB<sub>4</sub>. *Science* **331**, 316–319 (2011).
- [113] Q. Si, S. Rabello, K. Ingersent, J. L. Smith. Locally critical quantum phase transitions in strongly correlated metals. *Nature* 413, 804 (2001).
- [114] P. Wölfle, E. Abrahams. Quasiparticles beyond the fermi liquid and heavy fermion criticality. *Phys. Rev. B* 84, 041101 (2011).
- [115] P. Wölfle, E. Abrahams. Spin-flip scattering of critical quasiparticles and the phase diagram of YbRh<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **92**, 155111 (2015).

- [116] 李正中. 固体理论 (高等教育出版社, 2002).
- [117] Y. Nambu. Quasi-particles and gauge invariance in the theory of superconductivity. *Phys. Rev.* 117, 648 (1960).
- [118] L. Gorkov. On the energy spectrum of superconductors. Sov. Phys. JETP 7, 158 (1958).
- [119] D. Scalapino, J. Schrieffer, J. Wilkins. Strong-coupling superconductivity. I. Phys. Rev. 148, 263 (1966).
- [120] A. Migdal. Interaction between electrons and lattice vibrations in a normal metal. Sov. Phys. JETP 7, 996–1001 (1958).
- [121] F. Han. A modern course in the quantum theory of solids (World Scientific, 2013).
- [122] A. A. Abrikosov, L. P. Gorkov, I. E. Dzyaloshinski. Methods of quantum field theory in statistical physics (Courier Corporation, 2012).
- [123] G. Eliashberg. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. Sov. Phys. JETP 11, 696–702 (1960).
- [124] M. Sigrist, K. Ueda. Phenomenological theory of unconventional superconductivity. *Rev. Mod. Phys.* 63, 239–311 (1991).
- [125] A. I. Akhiezer, I. Y. Pineranchuk. Interaction between conduction electrons in ferromagnets. Sov. Phys. JETP 9, 605 (1959).
- [126] W. Kohn, J. Luttinger. New mechanism for superconductivity. *Phys. Rev. Lett.* 15, 524 (1965).
- [127] N. Berk, J. Schrieffer. Effect of ferromagnetic spin correlations on superconductivity. *Phys. Rev. Lett.* 17, 433 (1966).
- [128] A. Layzer, D. Fay. Spin-fluctuation exchange mechanism for p-wave pairing in liquid 3He. Int. J Magn. 1, 135 (1971).
- [129] P. W. Anderson, W. Brinkman. Anisotropic superfluidity in He-3: A possible interpretation of its stability as a spin-fluctuation effect. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1108 (1973).
- [130] M. Cyrot. A possible origin for heavy fermion superconductivity. Solid state commun. 60, 253–256 (1986).
- [131] D. Scalapino, E. Loh Jr, J. Hirsch. D-wave pairing near a spin-density-wave instability. *Phys. Rev. B* 34, 8190 (1986).

- [132] K. Miyake, S. Schmitt-Rink, C. Varma. Spin-fluctuation-mediated evenparity pairing in heavy-fermion superconductors. *Phys. Rev. B* 34, 6554 (1986).
- [133] A. Millis, H. Monien, D. Pines. Phenomenological model of nuclear relaxation in the normal state of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. *Phys. Rev. B* 42, 167 (1990).
- [134] P. Monthoux, A. Balatsky, D. Pines. Toward a theory of high-temperature superconductivity in the antiferromagnetically correlated cuprate oxides. *Phys. Rev. Lett.* 67, 3448 (1991).
- [135] P. Monthoux, A. Balatsky, D. Pines. Weak-coupling theory of hightemperature superconductivity in the antiferromagnetically correlated copper oxides. *Phys. Rev. B* 46, 14803 (1992).
- [136] P. Monthoux, D. Pines. Spin-fluctuation-induced superconductivity in the copper oxides: A strong coupling calculation. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 961 (1992).
- [137] P. Monthoux, D. Pines. YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: A nearly antiferromagnetic fermi liquid. Phys. Rev. B 47, 6069 (1993).
- [138] P. Monthoux, D. Pines. Spin-fluctuation-induced superconductivity and normal-state properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. *Phys. Rev. B* 49, 4261 (1994).
- [139] N. Bickers, D. Scalapino, S. White. Conserving approximations for strongly correlated electron systems: Bethe-Salpeter equation and dynamics for the two-dimensional hubbard model. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 961 (1989).
- [140] T. Moriya, Y. Takahashi, K. Ueda. Antiferromagnetic spin fluctuations and superconductivity in two-dimensional metals—a possible model for high T<sub>c</sub> oxides. J. Phys. Soc. Jpn. 59, 2905–2915 (1990).
- [141] P. W. Anderson. The resonating valence bond state in La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> and superconductivity. *Science* 235, 1196–1198 (1987).
- [142] C. Varma. Pseudogap in cuprates in the loop-current ordered state. J. Phys. Soc. Jpn. 26, 505701 (2014).
- [143] P. Monthoux, D. Pines, G. Lonzarich. Superconductivity without phonons. *Nature* 450, 1177 (2007).
- [144] P. Monthoux, G. Lonzarich. p-wave and d-wave superconductivity in quasitwo-dimensional metals. *Phys. Rev. B* 59, 14598 (1999).

- [145] P. Monthoux, G. Lonzarich. Magnetically mediated superconductivity in quasi-two and three dimensions. *Phys. Rev. B* 63, 054529 (2001).
- [146] P. Monthoux, G. Lonzarich. Magnetically mediated superconductivity: Crossover from cubic to tetragonal lattice. *Phys. Rev. B* **66**, 224504 (2002).
- [147] P. Monthoux, G. Lonzarich. Density-fluctuation-mediated superconductivity. Phys. Rev. B 69, 064517 (2004).
- [148] S. Nishiyama, K. Miyake, C. M. Varma. Superconducting transition temperatures for spin-fluctuation superconductivity: Application to heavy-fermion compounds. *Phys. Rev. B* 88, 014510 (2013).
- [149] P. Thalmeier. Triplet superconductivity through quadrupolar exciton exchange in PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. *Physica B: Condens. Matter* **378**, 261–262 (2006).
- [150] P. McHale, P. Fulde, P. Thalmeier. Strong-coupling theory of magneticexciton-mediated superconductivity in UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* 70, 014513 (2004).
- [151] K. Miyake, S. Watanabe. Unconventional quantum criticality due to critical valence transition. J. Phys. Soc. Jpn. 83, 061006 (2014).
- [152] G. Zwicknagl. The utility of band theory in strongly correlated electron systems. *Rep. Prog. Phys.* **79**, 124501 (2016).
- [153] Y.-f. Yang, D. Pines. Universal behavior in heavy-electron materials. *Phys. Rev. Lett.* 100, 096404 (2008).
- [154] Y.-f. Yang, D. Pines. Emergent states in heavy-electron materials. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 109, E3060–E3066 (2012).
- [155] Y.-f. Yang, D. Pines. Quantum critical behavior in heavy electron materials. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 111, 8398–8403 (2014).
- [156] 杨义峰, 谢能, 李宇. 重费米子二流体理论. 物理学进展 35, 191-211 (2015).
- [157] M. Allan, *et al.* Imaging cooper pairing of heavy fermions in CeCoIn<sub>5</sub>. *Nature* phys. **9**, 468 (2013).
- [158] J. S. Van Dyke, et al. Direct evidence for a magnetic f-electron-mediated pairing mechanism of heavy-fermion superconductivity in CeCoIn<sub>5</sub>. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 111, 11663–11667 (2014).
- [159] O. Stockert, et al. Nature of the a phase in CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Phys. Rev. Lett. **92**, 136401 (2004).

- [160] O. Stockert, F. Steglich. Unconventional quantum criticality in heavyfermion compounds. Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 2, 79–99 (2011).
- [161] S. Watanabe, M. Imada, K. Miyake. Superconductivity emerging near quantum critical point of valence transition. J. Phys. Soc. Jpn. 75, 043710 (2006).
- [162] K. ichi Ueda, et al. 29si knight shift in the heavy-fermion superconductor cecu2si2. J. Phys. Soc. Jpn. 56, 867–870 (1987).
- [163] I. Eremin, G. Zwicknagl, P. Thalmeier, P. Fulde. Feedback spin resonance in superconducting CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and CeCoIn<sub>5</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 187001 (2008).
- [164] H. A. Vieyra, *et al.* Determination of gap symmetry from angle-dependent  $H_{c2}$  measurements on CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 207001 (2011).
- [165] M. Enayat, et al. Superconducting gap and vortex lattice of the heavyfermion compound CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Phys. Rev. B 93, 045123 (2016).
- [166] T. Takenaka, et al. Full-gap superconductivity robust against disorder in heavy-fermion CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Phys. Rev. Lett. **119**, 077001 (2017).
- [167] M. Hunt, et al. Magnetic oscillations in the heavy-fermion superconductor CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. J. Phys.: Condens. Matter 2, 6859 (1990).
- [168] D. Vasumathi, et al. Fermi surface of CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> by 2d angular correlation of positron annihilation radiation. Phys. Rev. B 55, 11714–11721 (1997).
- [169] T. Jarlborg, H. Braun, M. Peter. Structural properties and band structure of heavy fermion systems: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and LaCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Zeit. Phys. B: Condens. Matter 52, 295–301 (1983).
- [170] J. Sticht, N. d'Ambrumenil, J. Kübler. Quasiparticle band structure of CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> and CeAl<sub>3</sub>. Zeit. Phys. B: Condens. Matter 65, 149–159 (1986).
- [171] H. Harima, A. Yanase. Fermi surface of CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> within the local density approximation. J. Phys. Soc. Jpn. 60, 21–24 (1991).
- [172] G. Zwicknagl. Quasi-particles in heavy fermion systems. Adv. phys. 41, 203–302 (1992).
- [173] I. Mazin, J. Schmalian. Pairing symmetry and pairing state in ferrophictides: Theoretical overview. *Physica C* 469, 614–627 (2009).
- [174] A. Chubukov, P. J. Hirschfeld. Iron-based superconductors, seven years later. *Phys. Today* 68, 46 (2015).
- [175] Y. Bang, G. R. Stewart. Superconducting properties of the  $s^{\pm}$ -wave state: Fe-based superconductors. J. Phys.: Condens. Matter 29, 123003 (2017).
- [176] E. M. Nica, R. Yu, Q. Si. Orbital selective pairing and superconductivity in iron selenides. npj Quantum Materials 2, 24 (2017).
- [177] T. Ong, P. Coleman, J. Schmalian. Concealed d-wave pairs in the s<sup>±</sup> condensate of iron-based superconductors. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 113, 5486–5491 (2016).
- [178] X.-L. Qi, S. Raghu, C.-X. Liu, D. Scalapino, S.-C. Zhang. Pairing strengths for a two orbital model of the Fe-pnictides. arXiv:0804.4332 (2008).
- [179] S. Raghu, X.-L. Qi, C.-X. Liu, D. Scalapino, S.-C. Zhang. Minimal two-band model of the superconducting iron oxypnictides. *Phys. Rev. B* 77, 220503 (2008).
- [180] M. H. Fischer. Gap symmetry and stability analysis in the multi-orbital Fe-based superconductors. New J. Phys. 15, 073006 (2013).

# 个人简历

#### 基本情况

李宇,男,湖南省衡阳市常宁市人,1989年06月出生,未婚,中国科学院 物理研究所在读博士研究生。

# 教育状况

2008-09-2012-06 东华大学应用物理系,本科,专业:应用物理

2012-09-2018-06 中国科学院物理研究所,硕博连读研究生,专业:理论物理

# 研究兴趣

重费米子超导,超导配对对称性

### 联系方式

Email: liyu@iphy.ac.cn

# 发表文章目录

- [1] Yu Li and Yi-feng Yang, A phenomenological theory of heavy fermion superconductivity in CeCoIn<sub>5</sub>, Chin. Sci. Bull. 62, 4068 (2017) (in Chinese).
- [2] Yu Li, Min Liu, Zhaoming Fu, Xiangrong Chen, Fan Yang, and Yi-feng Yang, Gap symmetry of heavy fermion superconductor Ce-Cu2Si2 at ambient pressure, arXiv:1801.01690v1 (2018) (accepted by PRL).
- [3] Yi-feng Yang and Yu Li, Heavy-fermion superconductivity and competing orders, Acta Physica Sinica 64, 217401 (2015) (in Chinese).
- [4] Yi-feng Yang, Neng Xie, and Yu Li, Two-fluid theory for heavy fermion materials, Progress in Physics 35, 191 (2015) (in Chinese).

# 致 谢

首先要感谢我的导师杨义峰研究员。感谢杨老师一直非常耐心地纠正我们 的科研习惯、努力培养我们对科研的严肃态度。同时,感谢杨老师为我们提供 的丰富的学术资源和计算资源,以及教会我们为人处世的道理。

感谢杨帆教授对我在课题上的帮助。感谢科研过程中付召明老师、刘敏、 徐远骥、王倩倩在能带结构计算上的讨论与帮助。感谢刘瑜博士和张树峰博士 对我读研初期的指导与帮助。感谢刘哲博士、董建军和盛玉韬对该论文书写错 误的指正。

感谢同组的其他兄弟姐妹们在这研究生六年来的陪伴与帮助。他们是:谢 能、胡丹青、韩儒磊、黄东宸、孙倩、林赫羽、杜光乐。

最后,感谢我的父母、姐姐和赵奥克在我读博期间的默默支持!