

分类号: _____

单位代码: 10335

密 级: _____

学 号: 11736033

浙江大学

博士学位论文



中文论文题目: 新型电荷密度波超导体和磁性拓扑材料的压力研究

英文论文题目: **Pressure studies on new charge density wave superconductors and magnetic topological materials**

申请人姓名: 杜锋

指导教师: 袁辉球

专业名称: 凝聚态物理

研究方向: 关联电子体系

所在学院: 物理学院

论文提交日期 2022年6月20日

新型电荷密度波超导体和磁性拓扑材料的压力研究



论文作者签名: 杜锋

指导教师签名: 袁耀坤

论文评阅人 1: _____

评阅人 2: _____

评阅人 3: _____

评阅人 4: _____

评阅人 5: _____

答辩委员会主席: 陈仙辉

委员 1: _____

委员 2: 王楠林

委员 3: 胡江平

委员 4: 李建新

委员 5: 许祝安

答辩日期: 2022.5.28

Pressure studies on new charge density wave
superconductors and magnetic topological materials



Author's signature: Feng Du

Supervisor's signature: Zhiyuan

External Reviewers: _____

Examining Committee Chairperson:

Xianhui Chen

Examining Committee Members:

Nanlin Wang

Jiangping Hu

Jianxin Li

Zhuan Xu

Date of oral defence: 2022.5.28

独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 杜锋 签字日期： 2022 年 6 月 2 日

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名： 杜锋

导师签名：

杜锋

签字日期： 2022 年 6 月 2 日

签字日期： 2022 年 6 月 9 日

学位论文作者毕业后去向：

工作单位：

电话：

通讯地址：

邮编：

知识产权保护声明

本人郑重声明：我所提交答辩的学位论文，是本人在导师指导下完成的成果，该成果属于浙江大学理学院物理系，受国家知识产权法保护。在学期间与毕业后以任何形式公开发表论文或申请专利，均需由导师作为通讯联系人，未经导师的书面许可，本人不得以任何方式，以任何其它单位作全部和局部署名公布学位论文成果。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名 杜锋

日期： 2022 年 6 月 2 日

致谢

在浙江大学关联物质中心度过的五年时间内，我不仅学习到了新的知识，还遇到了一群可爱的人。

首先感谢我的导师袁辉球教授。袁老师引领我迈入了探索未知的大门，他自律刻苦的品质、一丝不苟的态度以及对科研热情忘我的精神给我们树立了很好的榜样。袁老师不仅给我们提供了国际领先的科研仪器平台，还营造了浓厚的学术氛围，令我受益匪浅。感谢袁老师的严格要求，让我们在激励中成长！

感谢曹超教授在科研上特别是理论计算方面的指导。每次与曹老师讨论都会让我豁然开朗，他乐观随和的人生态度也感染了我。感谢宋宇教授和 Michael Smidman 教授在科研上特别是论文写作方面的指导和帮助，期待未来能和他们再次合作。感谢 Frank Steglich 教授、路欣教授和刘洋教授在学术上的指导和帮助。感谢陈晔老师和李蕊老师在实验技术上的耐心指导和帮助。感谢李颖姐姐和陈涵姐姐在报销事物上的帮助和支持。

感谢沈斌师兄在科研上的耐心帮助和生活上的关心。感谢庞贵明师兄、车利强师兄、郭春煜师兄、张勇军师兄、谢武师兄、吴帆师姐、王安师兄、张沛然师兄的帮助。

感谢同届的聂智勇、苏杭、吴毅、尹礼长、李洁，在这五年内我们并肩作战，愿我们都有美好的未来。感谢聂智勇和苏杭在测量和材料生长方面的帮助。

感谢罗帅帅在科研上的支持和陪伴，我们一起通宵做实验、讨论科学问题。感谢张亚楠、苏大均、陈宇鑫、叶慧清、郑晓颖在实验上的帮助。感谢 133 的小伙伴们：张华丽、郑晓颖、单兆洋、陈宇鑫、许嘉成、张亚楠、苏杭、聂智勇、舒健威、罗帅帅、苏大均，我在这里度过了很多快乐的时光。感谢 236 的小伙伴们：段玮茵、黄炎恩、展进、张加文、徐勇康、周宇巍和 218 的小伙伴们。感谢关联物质中心所有人，谢谢你们！

最后感谢我的父母和女朋友，感谢他们多年的陪伴和支持！

长风破浪会有时，直挂云帆济沧海！

摘要

凝聚态材料中存在丰富而又新奇的物相包括超导、电荷密度波、磁性以及拓扑相等，这些相的形成跟晶格以及电子不同自由度（自旋、轨道、电荷等）之间的相互作用有关。而压力可以通过调节相互作用的强度来研究不同相之间的相互关系甚至可能诱导出如量子临界点等新奇的物理现象。本论文选取了两类电荷密度波超导体 LaAuSb_2 和 $(\text{K}, \text{Rb})\text{V}_3\text{Sb}_5$ 以及磁性拓扑材料 EuCd_2As_2 ，通过压力下的物性测量手段来研究这些材料不同相之间的相互关系、构建材料的电子相图以及探索压力诱导的新奇物性。

1. 在电荷密度波材料 LaAuSb_2 中发现了低温的超导电性，超导转变温度 (T_C) 为 0.6 K。对 LaAuSb_2 压力下的电阻测量表明其 CDW 转变温度在压力下被逐渐抑制，并在 0.64 GPa 处突然消失；与此同时材料的 T_C 随着电荷密度波的抑制逐渐上升，并在其消失处跳变至 1.1 K。这些结果表明 LaAuSb_2 中的电荷密度波和超导在压力下表现出相互竞争的关系。通过与其他同体系材料对比分析，我们认为 LaAuSb_2 中电荷密度波和超导的相互关系可能来源于它们对费米面处态密度的竞争，而电荷密度波在压力下被抑制可能与材料维度随压力的演化有关。

2. 对具有笼目晶格的电荷密度波超导体 KV_3Sb_5 和 RbV_3Sb_5 进行了压力下的研究。低压下两个材料的 CDW 转变温度均被抑制，并分别在 0.5 GPa (KV_3Sb_5) 和 1.5 GPa (RbV_3Sb_5) 附近消失，与此同时 T_C 随着 CDW 的抑制上升了 3 至 4 倍。高压下两个材料的 T_C 在相图上表现出不寻常的双超导圆顶的特征，两个超导相之间的临界压力值分别为 10 GPa (KV_3Sb_5) 和 14.5 GPa (RbV_3Sb_5)，并且在第二个超导相的高温发现了电阻异常，可能对应于新的相变。压力下的粉末 X 射线衍射实验表明 KV_3Sb_5 和 RbV_3Sb_5 在压力下发生了结构相变，压力下的声子谱也给出了高压结构不稳定的证据。通过对比分析，我们发现这两个笼目超导材料在压力下的双超导相可能与它们晶体结构的演化密切相关。

3. 理论计算表明, EuCd_2As_2 的拓扑性质会随其磁性基态变化。对 EuCd_2As_2 低压下的电阻测量发现其磁基态随压力表现出奇异的金属-绝缘体-金属转变, 并在 1.5 GPa 处观测到了 10⁵ %量级的负庞磁阻效应。结合磁输运测量和第一性原理计算, 我们提出 EuCd_2As_2 压力下基态的金属-绝缘体-金属转变以及庞磁阻效应来自于压力和磁场诱导的拓扑相变。高压下 EuCd_2As_2 在磁转变温度附近表现出绝缘体-金属转变并伴随着负庞磁阻行为, 与经典庞磁阻材料锰氧化合物的行为非常相似。经过与其它庞磁阻材料的对比分析, 我们推测 EuCd_2As_2 在高压下表现出来的绝缘体-金属转变以及庞磁阻行为可能与不同磁性拓扑态在压力下的竞争有关, 但仍需要进一步的探究。

关键词: 压力, 电荷密度波, 超导, 磁性拓扑

Abstract

There are abundant and novel phases in condensed matter, including superconductivity, charge density waves, magnetism, and topological phases. The formation of these phases is related to different interactions between lattice and various degrees of freedom of electrons. As a common tuning technique, pressure is useful to study the relationship between different phases by tuning the strength of these interactions. In this thesis, we have performed pressure studies on charge density wave superconductors LaAuSb_2 and $(\text{K}, \text{Rb})\text{V}_3\text{Sb}_5$, as well as magnetic topological material EuCd_2As_2 to build electronic phase diagrams, investigate the relationship between different phases, and explore pressure-induced novel physical properties in these materials.

1. We found a superconducting transition at 0.6 K in charge density wave (CDW) material LaAuSb_2 . The resistivity data showed that CDW transition was suppressed by pressure before abruptly vanishing at 0.64 GPa. In the meantime, superconducting transition temperature T_C was enhanced and jumped to around 1.1 K at the same pressure. These results indicated a competing relationship between CDW and SC in LaAuSb_2 under pressure. By comparing with other experiment and calculation results of $\text{La}(\text{Ag}, \text{Cu})\text{Sb}_2$, we suggest the relationship between two phases comes from the competition of the density of states near the fermi level, while the suppression of CDW under pressure may be due to the change of crystal dimensionality.

2. We have performed pressure studies on CDW superconductors KV_3Sb_5 and RbV_3Sb_5 with Kagome crystal structures. CDW transitions were suppressed before vanishing at 0.5 GPa in KV_3Sb_5 and 1.5 GPa in RbV_3Sb_5 . In the meanwhile, T_C were enhanced from 0.9 K to 3.1 K and 4 K respectively. Unexpectedly, double superconducting domes were observed under higher pressures in both compounds,

separated by critical pressures of 10 GPa for KV_3Sb_5 and 14.5 GPa for RbV_3Sb_5 . Resistivity anomalies were found at high temperatures of the second superconducting phase, indicating the emergency of another phase transition. Further powder X-ray diffraction measurements showed hexagonal-monoclinic-orthorhombic structural phase transitions in KV_3Sb_5 and a hexagonal-monoclinic structural phase transition in RbV_3Sb_5 under pressure. Phonon dispersions from first principles calculations also indicated structural instability in these two materials under pressure. By comparing the evolution of crystal structures and superconducting transition temperatures under pressure, we suggest the superconductivity in these Kagome materials was likely to be modulated by structural phase transitions.

3. The topological properties of EuCd_2As_2 are coupled with the magnetic configurations from theoretical calculations. Low temperature resistivity data showed a metal-insulator-metal transition in the magnetic ground state of EuCd_2As_2 under pressure. The insulating state at 1.5 GPa can be suppressed by a small magnetic field, leading to a negative colossal magnetoresistance on the order of $10^5\%$. By combining with theoretical calculation results, we suggest the metal-insulator-metal transition and colossal magnetoresistance in EuCd_2As_2 can be attributed to consecutive topological phase transitions under pressure. At higher pressures, EuCd_2As_2 exhibited an insulator-metal transition and following negative colossal magnetoresistance when crossing the magnetic transition, which is quite similar with perovskite manganite. We proposed that the resistivity peaks and derived colossal magnetoresistance in EuCd_2As_2 under high pressures might be related to the competition between different magnetic topological phases. However, it still requires more experimental and theoretical studies to figure out the mechanism behind these phenomena.

Keywords: pressure, charge density wave, superconductivity, magnetic topology

目录

致谢.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	IV
第一章 绪论.....	1
1.1 关联电子材料的复杂相图以及量子调控.....	1
1.1.1 重费米子材料.....	1
1.1.2 铜氧化物高温超导.....	4
1.1.3 铁基超导.....	7
1.1.4 庞磁阻材料.....	10
1.2 压力在关联电子材料研究中的意义.....	13
1.3 电荷密度波与超导.....	14
1.2.1 电荷密度波简介.....	14
1.2.2 电荷密度波超导体.....	18
1.4 拓扑材料与磁性拓扑材料.....	21
1.4.1 拓扑绝缘体和拓扑半金属.....	21
1.4.2 磁性拓扑材料.....	26
1.5 本论文的组织结构和创新点.....	27
第二章 实验方法简介.....	30
2.1 低温实验技术.....	30
2.1.1 氦三制冷机.....	30
2.1.2 稀释制冷机.....	31
2.2 压力下的物性测量技术.....	32
2.2.1 圆筒-活塞式压力胞.....	33
2.2.2 金刚石对顶砧压力胞.....	39
第三章 电荷密度波材料 LaAuSb_2 压力下的物性研究.....	47
3.1 引言.....	47
3.2 材料制备与标定.....	49
3.3 LaAuSb_2 低温下的超导电性.....	50

3.4 LaAuSb ₂ 压力下的物性研究	51
3.5 本章小结	55
第四章 笼目超导体 AV ₃ Sb ₅ (A = K, Rb)压力下的物性研究	56
4.1 引言	56
4.2 材料制备与标定	60
4.3 KV ₃ Sb ₅ 压力下的电阻测量	61
4.3.1 低压电阻	62
4.3.2 高压电阻	65
4.4 RbV ₃ Sb ₅ 压力下的电阻测量	70
4.5 (K, Rb)V ₃ Sb ₅ 压力下的电子相图以及讨论	75
4.6 (K, Rb)V ₃ Sb ₅ 压力下的结构相变	77
4.6.1 压力下的粉末 X 射线衍射测量	77
4.6.2 压力下的声子谱	82
4.6.3 分析讨论	83
4.7 本章小结	84
第五章 磁性拓扑材料 EuCd ₂ As ₂ 压力下的物性研究	86
5.1 引言	86
5.2 材料制备与标定	87
5.3 EuCd ₂ As ₂ 低压下的连续拓扑相变和庞磁阻现象	89
5.3.1 金属-绝缘体-金属转变	89
5.3.2 庞磁阻现象	92
5.3.3 加场电阻	93
5.3.4 交流比热和交流磁化率	95
5.3.5 压力下的能带结构	95
5.3.6 相图和讨论	98
5.4 EuCd ₂ As ₂ 高压下的庞磁阻现象	100
5.4.1 高压电阻	100
5.4.2 高压磁阻	102
5.4.3 分析讨论	103

5.5 本章小结	104
第六章 总结与展望.....	105
参考文献.....	107
攻读博士学位期间发表的论文.....	135

第一章 绪论

1.1 关联电子材料的复杂相图以及量子调控

关联电子材料是凝聚态物理研究中的重要领域,电子之间的关联效应使得材料中产生很多新奇的物理现象包括非常规超导、非费米液体行为、奇异金属行为、量子临界点以及庞磁阻等。这些新奇物理现象的发现和研究表明了社会的进步,给人们的生活带来了巨大的影响,比如高温超导材料在电子工业、医学仪器和军事上有着广泛的应用,庞磁阻材料给信息储存带来了极大的便利等。

关联材料中宏观量子态的形成与电子与晶格、电子与电子之间不同自由度(包括轨道和自旋)的相互作用有关。在外界参量(如压力、化学掺杂和磁场等)的调控下,这些相互作用强度会发生变化,进而影响了不同物相之间的相互关系,使得它们可以共存、竞争以及互相转化。使用不同调控参量去研究这些关联材料,不仅可以构建其丰富的相图,还可以实现不同有序态之间的量子调控,甚至有可能诱导出更多的新奇现象,因此有着十分重要的研究意义。

本节以几个典型的关联材料体系包括重费米子体系、铜氧化物高温超导、铁基超导和庞磁阻材料为例来简要介绍关联材料中的一些研究进展。

1.1.1 重费米子材料

重费米子材料中电子基态的形成主要和近藤相互作用以及 RKKY 相互作用的竞争有关^[1]。一方面近藤相互作用使材料的局域磁矩被传导电子屏蔽,呈现出了无磁性的基态,并且传导电子和局域磁矩的杂化提高了电子有效质量;另一方面局域的 f 电子之间通过 RKKY 相互作用形成长程的磁有序态。这两种相互作用强度容易被压力、化学掺杂、磁场等外界参量调控从而使材料形成丰富的量子态如磁有序态、非常规超导、自旋液体、非费米液体、混合价态、电四极矩等。重费米子材料主要包括 Ce 基、Yb 基、U 基、Pr 基等体系,其中研究最为广泛的是 Ce 基重费米子材料,仅含有一个 f 电子的 Ce 基化合物是研究 f 电子的理想体系。Ce 基重费米子化合物主要包括以 CeCu₂Si₂ 为代表的 CeM₂X₂(M = Cu, Rh, Au, Ni,

Pd; $X = \text{Si, Ge}$) 体系和以 CeRhIn_5 为代表的 $\text{Ce}_n\text{M}_m\text{In}_{3n+2m}$ ($M = \text{Rh, Co, Ir; } n, m$ 为整数) 体系^[2]。

1979 年, 德国物理学家 F. Steglich 发现了首个非常规超导体-重费米子材料 CeCu_2Si_2 ^[3]。在非常规超导出现之前, BCS 理论^[4]已经能够从微观上解释超导现象, 该理论指出超导的出现是由于晶体中电子以晶格为媒介相互吸引并结合成库珀对导致的。而在含磁性原子的 CeCu_2Si_2 中发现超导电性, 打破了人们对超导与磁性水火不容的传统观念, 拉开了非常规超导研究的序幕。虽然 CeCu_2Si_2 的超导转变温度很低只有 0.6 K, 但其电子比热系数却达到了接近 $1 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$, 是自由电子的上千倍, 表明其电子关联性很强^[3]。 CeCu_2Si_2 的费米温度远低于德拜温度, 并且它的超导转变温度约为费米温度的 $1/20$, 远高于常规超导的 $1/1000$, 因此从费米能的角度来看, CeCu_2Si_2 也可被称为高温超导体^[5]。 CeCu_2Si_2 中超导与磁性密切相关, 非弹性中子散射实验在其超导态的自旋激发谱中观测到了能隙, 表明部分磁交换能转换成了超导形成库珀对的凝聚能, 给出了超导由反铁磁涨落驱动的实验证据^[6]。 CeCu_2Si_2 超导波函数的对称性至今尚未有定论, 极低温比热^[7]和磁场穿透深度^[8]测量表明其没有能隙节点, 理论学家们基于这些结果提出了不同的理论模型, 包括 $s \pm$ ^{[9][10]}和 d -波混合配对^[8]等, 其中 d -波混合配对模型不仅可以很好的拟合极低温的超流密度和电子比热数据, 也与最新的角分辨光电子能谱数据^[11]吻合, 为揭示 CeCu_2Si_2 的超导配对机制提供了新思路。

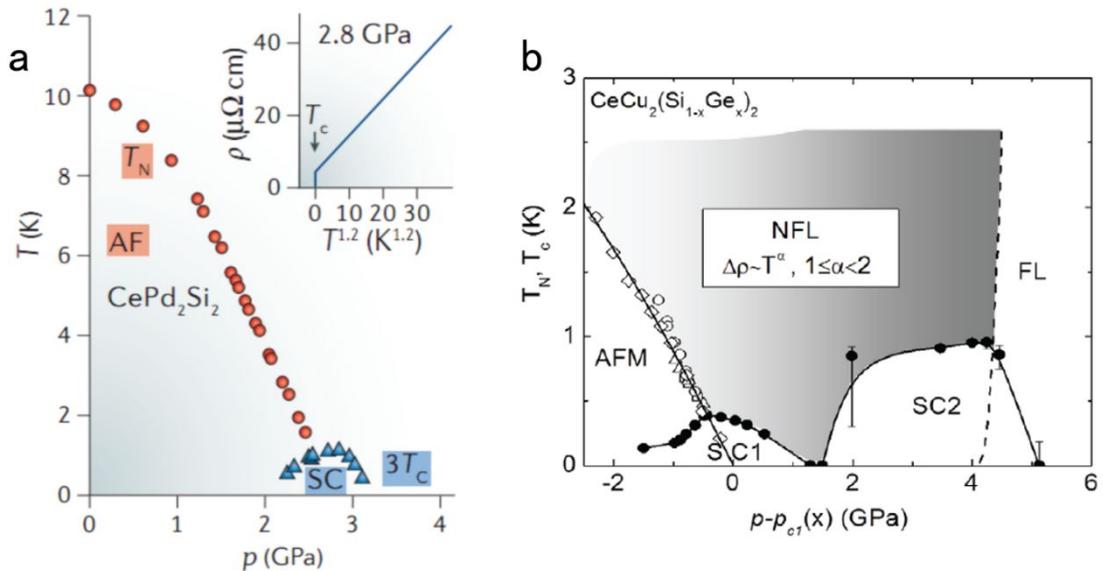


图 1.1 (a) 重费米子材料 CePd_2Si_2 的压力温度相图^[12]。(b) CeCu_2Si_2 压力下的双超导相^[14]。

重费米子材料的相图在关联电子材料中相对比较简洁,图 1.1 (a) 中展示了典型的重费米子材料 CePd_2Si_2 的相图, CePd_2Si_2 的反铁磁有序态被压力连续抑制到零温并诱导出量子临界点,在量子临界点附近超导表现为一个圆顶状,并且超导的正常态表现为非费米液体行为^[12]。与一般的重费米子材料不同, CeCu_2Si_2 的相图更加复杂^{[13][14]} (图 1.1 (b)),它在常压下刚好处于反铁磁量子临界点附近,为了研究 CeCu_2Si_2 中超导与磁性的关系以及量子临界行为,先通过元素 Ge 替换元素 Si 的方式引入负化学压力,并使材料的反铁磁性增强,再通过压力调控逐渐抑制反铁磁序至零温,并诱导出反铁磁量子临界点,在反铁磁量子临界点的附近出现了非常规超导的圆顶,到目前为止 CeCu_2Si_2 的相图与典型的重费米子材料相图一致。然而在更高压力下超导消失后又出现了一个新的超导相,并且在第二个超导相的正常态也观测到了非费米液体行为,第二个超导相跟 Ce 离子的价态涨落有关, CeCu_2Si_2 在高压从重费米子基态过渡到混合价态,引发了一个新的与价态涨落有关的量子临界点,进而导致了第二个超导相的诞生^[15]。相似的双超导相在 Ce-115 体系^[16] 和 Pu-115 体系^[17] 中也有报导了。

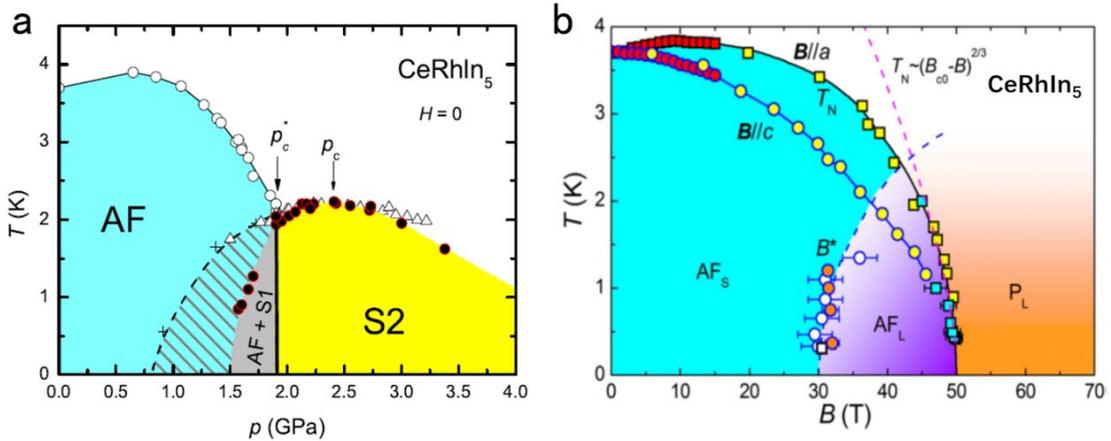


图 1.2 (a) CeRhIn_5 的压力温度相图^[23]。(b) CeRhIn_5 的磁场温度相图^[27]。

重费米子材料中的量子临界点一般存在两种类型:自旋密度波型量子临界点^{[18][19]}和局域量子临界点^{[20][21]}。两者的区别在于在量子临界点处费米面的变化,前者的费米面在外界参量的调控下经历量子临界点处是渐变的,后者的费米面在量子临界点处会发生一个小费米面到大费米面的跳变^[22]。自旋密度波型量子临界点的代表材料为上文提到的 CeCu_2Si_2 ; 而局域量子临界点的代表材料为 CeRhIn_5 ^[23] 和 YbRh_2Si_2 ^[24] 等,这两个材料在局域量子临界点附近表现为奇异金属行为:低温

电阻随温度演化呈线性行为、低温比热系数随温度呈现对数或者幂指数发散的趋势、电子有效质量趋近于无穷大^{[23][24]}。另一方面量子振荡实验和霍尔实验也给出了这两个材料在局域量子临界点附近费米面或载流子浓度出现跳变的证据^{[25][26]}。

值得一提的是， CeRhIn_5 在不同外界参量的调控下表现出不同类型的量子临界点，如图 1.2 所示，它在压力和磁场下都可以诱导出反铁磁量子临界点，其中压力诱导的反铁磁量子临界点附近伴随着小费米面到大费米面的跳变^{[23][25]}，表现为局域量子临界点的特征。而磁场诱导的反铁磁量子临界点在 50 T 附近，并没有观测到费米面的突变，表现为自旋密度波型量子临界点的特征。有趣的是，量子振荡实验表明 CeRhIn_5 在反铁磁态内 30 T 附近发生了费米面的突变^[27]，目前其机理尚不明朗，有待进一步研究。

1.1.2 铜氧化物高温超导

另一类典型的关联材料体系是铜氧化物高温超导体。1986 年 IBM 瑞士实验室的科学家 J. G. Bednorz 和 K. A. Muller 在铜氧化合物 Ba-La-Cu-O 体系中发现了转变温度高达 30 K 的超导电性^[28]。在这之后世界范围内的科学家争先恐后的加入到这项研究中，铜氧化物超导 T_C 也随之一路飙升，1987 年中科院物理所的赵忠贤课题组和美国休斯顿大学的朱经武课题组分别独立的制作出了 T_C 高达 93 K 的 Y-Ba-Cu-O 超导体，超导转变温度首次突破液氮温区，使超导材料的实际应用变得可能^{[29][30]}。目前铜氧化物在常压下 T_C 最高的材料是 1993 年 Schilling 等发现的 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ，其超导转变温度达到 134 K^[31]，而这个材料的 T_C 在高压下可以达到更高的 160 K^[32]。铜氧化物超导体的晶体结构存在一定的共性，主要由铜氧面和其他元素层堆叠而成，其中铜氧面与超导的形成有关，而其他元素层主要提供载流子^[33]。

铜氧化物的相图非常复杂，主要分为电子型掺杂和空穴型掺杂^[34]。其中最基本的特点是基于反铁磁莫特绝缘体的母体，分别引入空穴和电子掺杂，从而诱导出超导。除了反铁磁莫特绝缘相和超导相外，铜氧化物中还存在赝能隙、电荷密度波、奇异金属行为等新奇物相，这些物相也与高温超导的形成息息相关。

空穴型掺杂的铜氧化物家族非常庞大，目前已发现超过两百个超导体^[35]。图 1.3 (a) 中展示了以经典的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) 为代表的空穴型掺杂铜氧化物

相图^[36]，反铁磁序在空穴掺杂的过程中被逐渐抑制，当掺杂浓度为 0.05 时超导开始出现，超导 T_c 在掺杂浓度为 0.16 附近达到最高，0.16 也称为铜氧化物的最佳掺杂浓度；当掺杂浓度高于 0.16 后，超导 T_c 开始下降，并在掺杂浓度为 0.27 后彻底消失，超导在相图上表现为圆顶状。以最佳掺杂浓度 0.16 为分界点，掺杂浓度小于 0.16 称为欠掺杂区域，反之称为过掺杂区域^[33]。

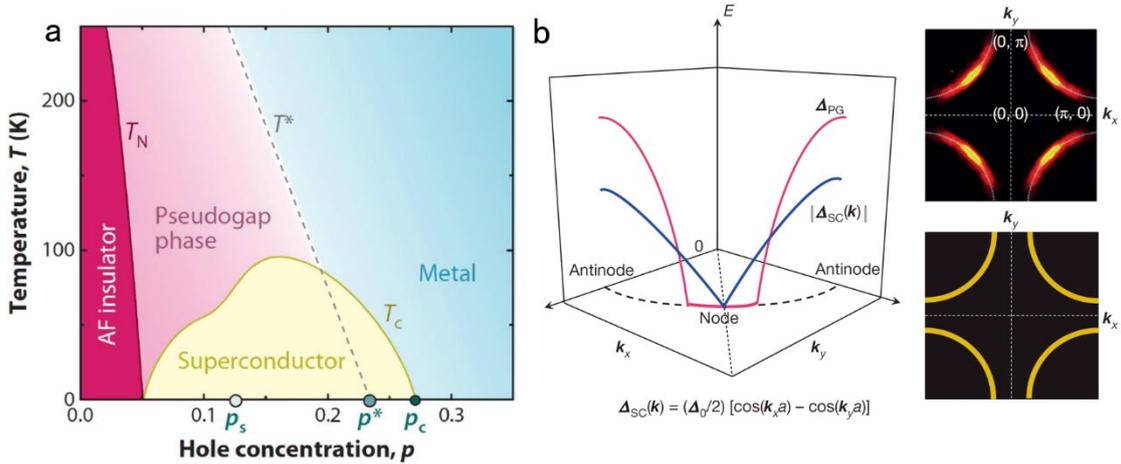


图 1.3 (a) 空穴型掺杂的铜氧化物相图^[37]。(b) 赝能隙对应的费米弧^[37]。

在欠掺杂区域的超导转变温度以上存在很大范围的赝能隙区域，赝能隙区域和超导的形成紧密相关，理解高温超导机理离不开对赝能隙的研究^[37]。赝能隙存在的证据最早来自于核磁共振实验，高温的自旋晶格弛豫率被抑制，表明低频自旋激发谱中存在能隙^[38,39]；随后在极化红外光电导实验^[40]、角分辨光电子能谱实验^[41]以及扫描隧道显微镜实验^[42]中也观测到了赝能隙的实验证据。其中角分辨光电子能谱^[41]结果表明赝能隙在动量空间的结构与超导的 d 波能隙结构有些相似，在赝能隙区间费米面在布里渊区的反节点区域会打开能隙，只余下在节点区域的费米弧，构成了以布里渊区边界顶角为中心的费米口袋，随着温度的降低，材料进入超导态，费米弧逐渐消失，最后只剩下 d 波超导节点。关于赝能隙的形成机制目前还存在一定的争议，其中一种观点认为赝能隙的产生跟超导的提前配对有关，因为相位涨落的影响使得其在赝能隙温区还没有形成长程相干态，而是具有短程的相位相干。这个观点得到了一些实验证据支持，比如在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (BSCO) 等材料的正常态中观测到了超导涨落^[43]以及探测到了微弱抗磁信号^[44]等。另一种观点则认为赝能隙的产生可能与赝能隙区域内的电荷序和超导之间的相互作用（竞争和共存）有关。

赝能隙区域内有着丰富的电荷序态^[45]，包括条纹序^[46] (stripe order)、棋盘序^[47] (checkerboard order)以及可能的配对密度波态^[48] (pair density wave)等。其中条纹序是指在 LSCO 等材料体系中，当空穴掺杂浓度为 1/8 左右时出现了一种条纹形状的电荷密度波，其周期为四倍的 Cu-Cu 间距^[49]，条纹序首次由中子衍射实验探测到^[46]，随后也被共振 X 射线散射^[50]以及核磁共振^[51]等实验观测到。棋盘序最早是由扫描隧道显微镜在最佳掺杂的 BSCO 中观测到^[52]，在外加磁场时材料的磁通涡旋中心出现了棋盘状的电荷密度波，而仍处于超导态的区域则没有观测到这一现象，表明棋盘序和超导有着明显的相互竞争关系。而随后在欠掺杂的 $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 的超导态内也观测到了棋盘序^[53]，表明棋盘序和超导也可以微观共存。配对密度波态是指参与超导配对的库珀对总动量不为 0，因此其密度在空间中不再均匀，从而使得空间中的电荷密度分布也出现了周期性的调制^[48]。Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) 态^[54,55]是最早提出的配对密度波态，但目前尚欠缺确凿证据证明其在超导材料中存在。理论上认为配对密度波可以促进条纹状等电荷序的形成^[56]，可能是铜氧化物中奇异电荷序态的形成机制之一。

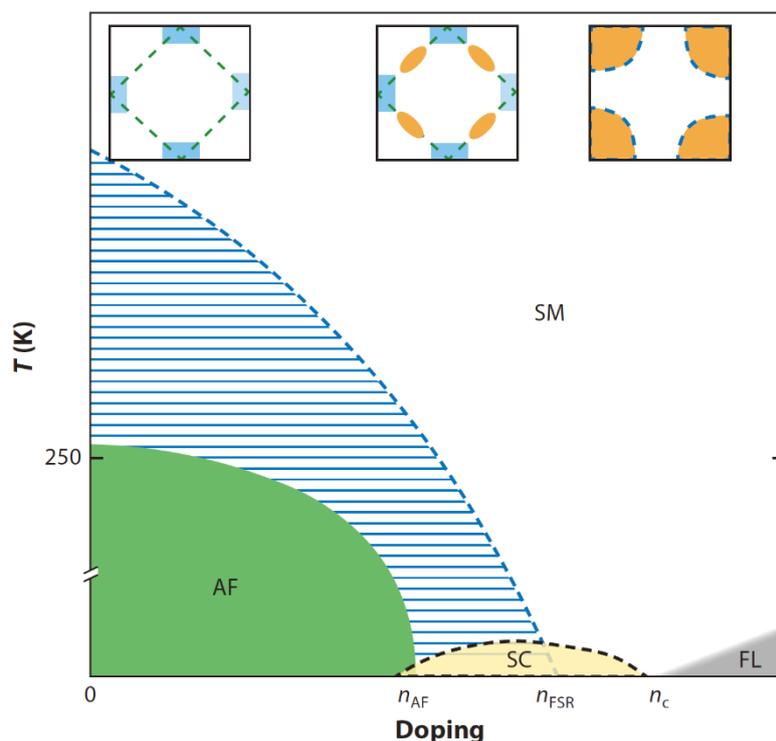


图 1.4 电子型掺杂的铜氧化物相图^[58]。

空穴型掺杂的铜氧化物还包含奇异金属行为，不过奇异金属行为在电子型掺杂的铜氧化物材料中研究较多。一方面是电子型铜氧化物材料通常有较低的超导

转变温度和较小的上临界磁场，可以测量到低温区（mK）的正常态行为，可以避免热涨落的影响。另一方面电子型铜氧化物的电荷序比较微弱且表现为短程有序，不像空穴型铜氧化物中电荷序和超导有着明显的竞争关系，而且电子型铜氧化物的赝能隙也不像空穴型材料中对超导有着很大的影响。

电子型掺杂的铜氧化物材料体系较少，主要包括 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (LCCO)、 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO) 以及 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (PCCO) 等^[57]。电子型掺杂的铜氧化物相图如图 1.4 所示^[58]，母体的反铁磁长程磁有序在一定掺杂浓度 n_{AF} 处消失，并伴随着超导的出现；超导 T_{C} 随着掺杂浓度的提高先增加后降低，并在掺杂浓度为 n_{c} 处彻底消失，整体表现为一个圆顶状；在超导 T_{C} 最高处附近的掺杂浓度 n_{FSR} 附近有一个费米面的重构，如图 1.4 所示，在欠掺杂区域的电子型口袋（蓝色）经历费米面重构变成了一个空穴和电子共存的费米面，随着掺杂浓度进一步增加至过掺杂区域，费米面就变成了大的空穴口袋（橘色），这个图像得到角分辨光电子能谱、霍尔和量子振荡等实验支持^{[57][59-62]}；相图中蓝色条纹区域对应于反铁磁涨落区域，可能与赝能隙有关；而超导圆顶以上的正常态表现为奇异金属行为，其最显著的特点是电阻随温度的依赖呈线性关系，其中在 LCCO 中观测到了从 20 K 低至 20 mK 的线性电阻^[63]，以及热电系数在低温以 $-\ln T$ 的形式发散^[64]，表明奇异金属行为跟量子临界点附近的量子涨落有关，更有趣的是 LCCO 中奇异金属行为开始的掺杂点刚好对应于费米面发生重构的 n_{FSR} ^[58]，这些现象跟重费米子材料中的局域量子临界点非常相似，暗示高温超导可能与量子临界有着紧密的联系。

1.1.3 铁基超导

2008 年初日本东京工业大学科学家 Hideo Hosono 等在氟掺杂的 LaFeAsO （又被称为“1111”体系）中发现了为 26 K 的超导电性^[65]，掀起了铁基超导的研究热潮。很快研究者们通过用稀土元素替代镧位的方式将超导 T_{C} 提升至麦克米兰极限（40 K）以上^[66]，并在 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 中达到 55 K^[67]。铁基材料家族异常庞大，在不同的元素位置引入其他元素掺杂均可以实现超导，除了 1111 体系外，铁基超导还包含“11”、“111”、“122”等主要体系^{[68][69]}。铁基材料的母体是反铁磁半金属，它的相图与铜氧化物有一定相似之处^[68]，通过化学掺杂可以抑制反铁磁序并诱导出超导。除了超导和反铁磁序，其相图中还包含了结构相变与电子向

列序等，这些有序态之间有着复杂的相互作用，可能与铁基高温超导的形成机理有关^[70]。

以 122 体系中的 BaFe_2As_2 家族为例^[71]，其掺杂相图如图 1.5 所示，材料在高温经历一个从四方到正交的结构相变 T_{nem} 以及磁性相变 T_{mag} ，当材料为空穴掺杂时如在 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 中，四方到正交的相变和磁性相变同时发生，且都为一级相变（图中用虚线表示）；当材料为电子型掺杂如 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ^[72] 或者保持价态不变掺杂如 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ^[73]，这两个相变都变成了二阶相变（图中用实线表示），其中磁性相变的温度更低，并且在磁性相（M）和结构相变之间存在一个新奇的电子态-电子向列序（ φ ）。

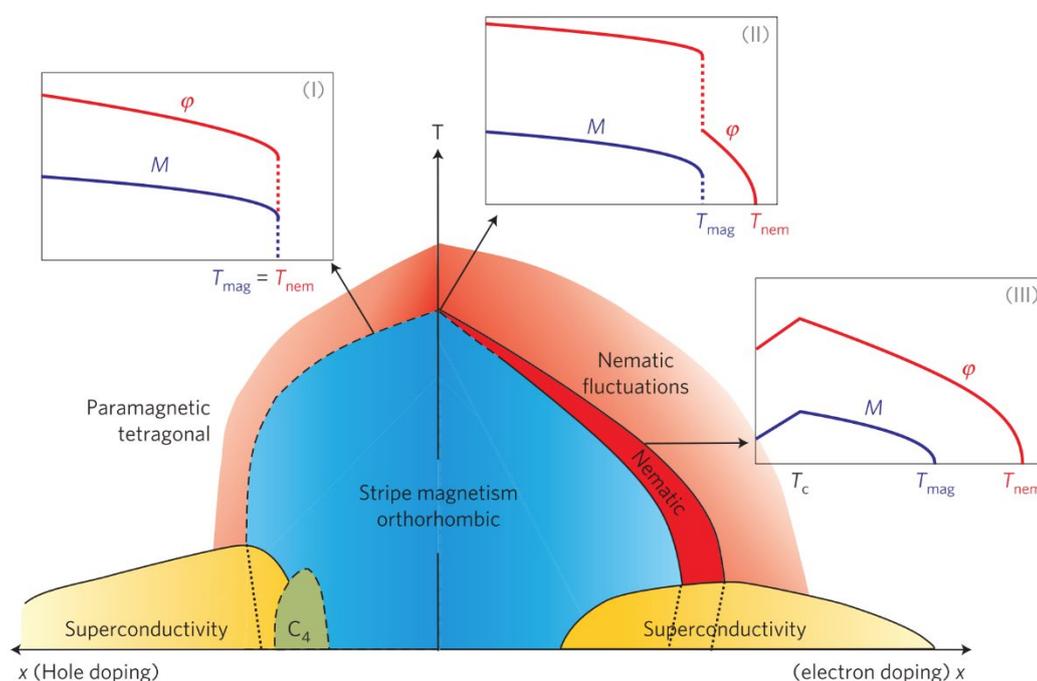


图 1.5 BaFe_2As_2 体系的掺杂相图^[71]。

电子处于向列序时，旋转对称性被破坏，但平移对称性仍得到保留。电子向列序最早的实验证据主要来自于它与电子相关的物性测量上表现出来的强各向异性，比如电阻^[74]、热电^[75]和光电导实验^[76]上表现出来的各向异性远大于晶格畸变带来的影响。角分辨光电子能谱观测到 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道出现了能级劈裂^[77]，扭矩磁力计实验观测到两个方向磁化率 χ_{xx} 和 χ_{yy} 有着明显的差异^[78]，表明向列序的形成和电子的轨道和自旋都有关（如图 1.6 所示）。另外还有一些其它实验手段包括扫描隧道显微镜、弹性电阻（elasto-resistance）以及核磁共振实验等也给出

了向列序由电子驱动的证据。一般的结构相变是跟晶格中声子的不稳定相关，但这个伴随着电子向列序产生的四方到正交的相变被认为是由电子驱动，因此它有可能和超导以及磁性一起来源于同一种电子涨落。

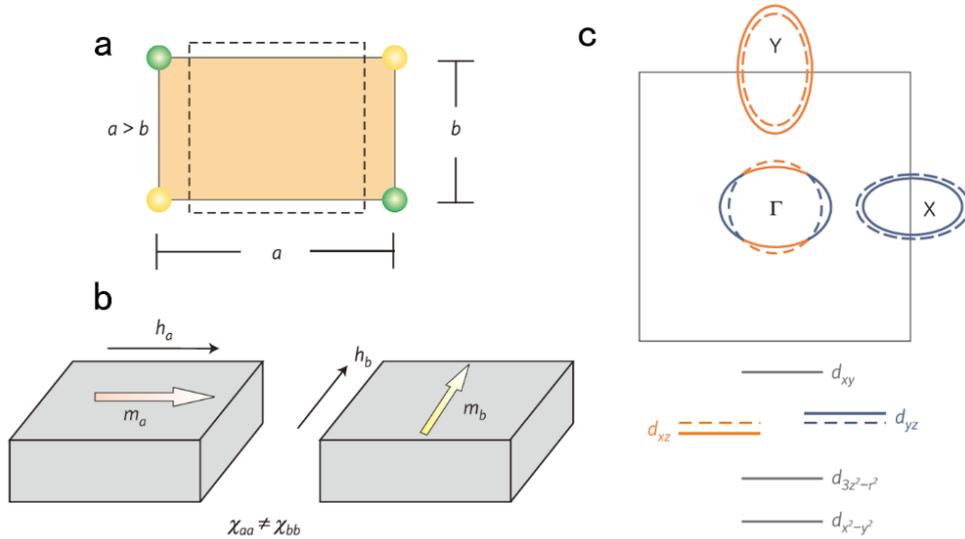


图 1.6 (a) 四方到正交的结构相变示意图^[71]。(b) 向列序中各向异性的磁化率示意图^[71]。(c) 向列序中 d 电子能级轨道劈裂示意图^[71]。

从相图上可以看到， T_{nem} 和 T_{mag} 随着掺杂浓度的增加慢慢被抑制，并且延伸到超导区域，在相图上表现为向列序、磁性和超导共存。值得一提的是，相图中向列序和磁性延伸到了超导圆顶中^[71, 79-81]，理论分析认为超导圆顶内可能存在量子相变^[79]，而 $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$ 的磁场穿透深度测量结果表明其零温穿透深度在 T_C 最高的掺杂组分处表现出极大值，并且其正常态表现为非费米液体行为^[82]，表明材料中可能存在量子临界点，这些现象说明铁基超导跟量子临界点也有联系。

铁基超导的超导序参量也还没有定论， s 波配对曾一度被认为是铁基超导体中普遍的配对方式^[83-85]，但一些新的实验结果对这个配对模型发起了挑战，如在 KFe_2As_2 等体系中发现了能隙节点等^[86]，因此铁基超导体的序参量还需要进一步的研究。

1.1.4 庞磁阻材料

庞磁阻材料常见于锰氧化物体系，它可以用 $R_{1-x}A_xMnO_3$ 这个分子式来表示，其中 R 对应于三价的稀土元素包括 La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Y 等^[87-89]，而 A 对应的是二价的碱土金属包括 Sr, Ca, Ba, Pb 等^[87-89]。这类材料的典型特征是其电阻随温度变化呈现出绝缘体-金属转变，表现为一个电阻尖峰，这个电阻尖峰在磁场下被抑制，表现出巨大的负磁阻，因其负磁阻的量级比之前的巨磁阻磁性薄膜材料更大，故名庞磁阻。对这类材料的研究主要集中在理解其庞磁阻的物理起源。

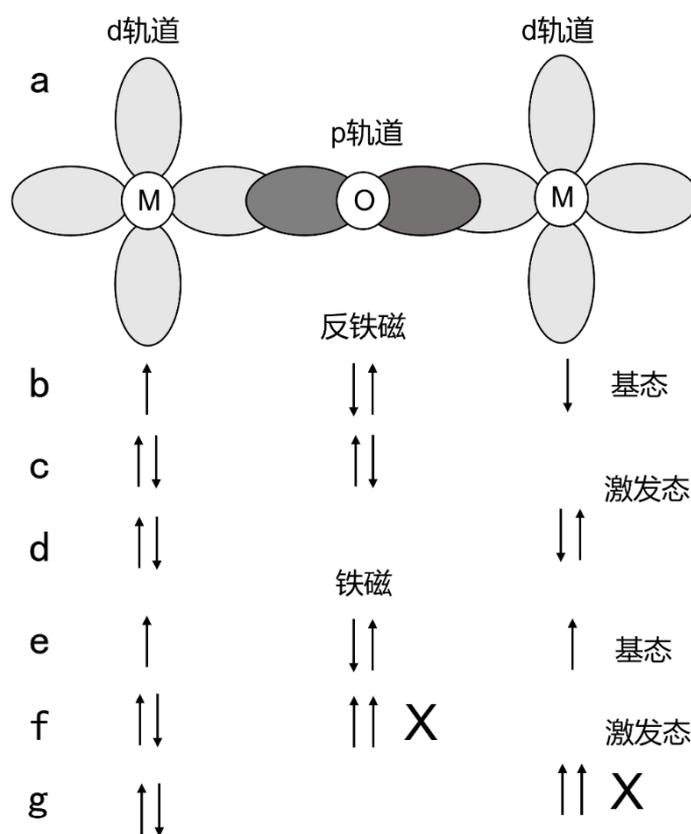


图 1.7 (a) 超交换作用示意图。(b) - (d) 超交换作用产生的反铁磁基态和激发态。(e) - (g) 超交换作用产生的铁磁基态和激发态。

理解庞磁阻现象要先从其微观上的磁交换作用开始，锰氧化物中的磁交换作用主要包括两种：超交换作用和双交换作用。超交换作用于 1934 年被 Kramers 首次提出^[90]，1950 年 Anderson 完善了相关理论^[91]。超交换作用的核心是将短距离的交换作用通过中间无磁性的原子拓展到长距离交换作用。超交换作用在过渡

金属氧化物和氟化物中应用广泛，在这些化合物中磁性过渡金属的 $3d$ 电子轨道和无磁性氧或氟的 $2p$ 价电子轨道成键。如图 1.7 (a) 所示，假设两个磁性原子 (M) 的 d 轨道均含有一个未配对的电子，氧(O)的 p 轨道上有两个电子，这四个电子在 x 方向成键。如果磁性原子的自旋之间是反铁磁耦合 (图 1.7 (b-d))，体系的基态是图 1.7 (b)，并且可以和图 1.7 (c-d) 中的激发态混合存在，这样磁性电子可以在 $M-O-M$ 单元上退局域化，使得体系动能降低。如果磁性原子的自旋之间是铁磁耦合 (图 1.7 (e-g))，根据泡利不相容原理，图 1.7 (f-g) 中的激发态将不能存在，这样铁磁耦合对应的能量相对反铁磁耦合就更高，因此超交换作用导致的磁性通常是反铁磁性，如 MnO ^[92] 和 NiO ^[93]。超交换作用也跟 $M-O-M$ 键的夹角紧密相关，当其为 180 度时最强，此时系统倾向于形成反铁磁基态。

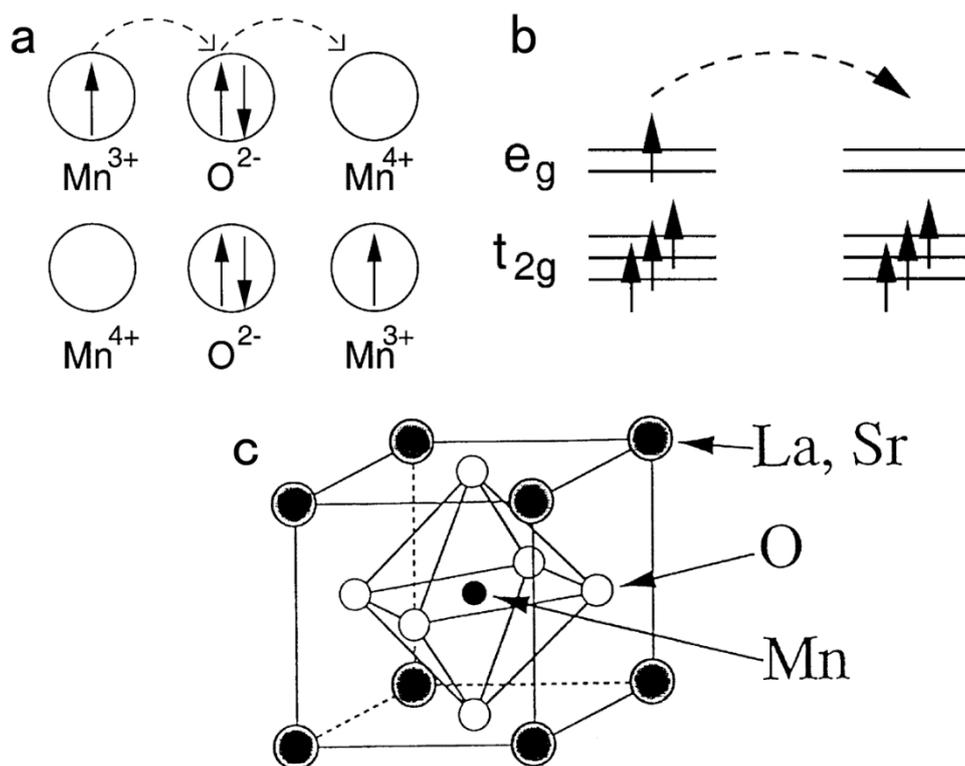


图 1.8 (a) 双交换作用示意图^[87]。(b) 双交换过程中电子在晶体场能级之间的移动^[87]。(c) $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 的晶体结构^[87]。

双交换作用是 1951 年由 Clarence Zener 提出的^[94]。这个机制的核心讲述的是 Mn^{3+} 中 e_g 轨道上的电子通过中间的 O^{2-} 跳跃到另一个邻近的 Mn^{4+} 中未被占据的 e_g 轨道上，因为中间 O^{2-} 的 p 轨道是占据的，电子需要两步才能跳跃过去，因

此被称为双交换作用。电子在跳跃中并不会改变自旋方向,而根据洪特第一定则,如果要往未占据的 e_g 轨道上填充电子那么其自旋必须和 t_{2g} 中的自旋方向一致,因此只有当相邻的磁性离子的自旋平行排列时才能发生这种跳跃,而电子的跳跃又会降低系统总能量,因此系统基态变成了自旋平行排列的铁磁态。另一方面,电子在 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 之间的跳跃也使得体系变成了导电的金属态。

锰氧化合物的晶体为钙钛矿结构,以 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ^[95]为例,材料由共享顶角的 MnO_6 八面体堆叠而成,其中Mn原子在八面体的中心,被6个氧原子包围,如图1.8(c)所示^[87]。 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 中 Sr^{2+} 是二价, La^{3+} 是三价,Sr的掺杂相当于引入了空穴,使其中占比为 x 的三价 Mn^{3+} 变成了四价 Mn^{4+} ,而其余占比为 $1-x$ 的 Mn^{3+} 依然是三价。当 $x=0$ 或者1,即锰离子全部呈现同一种价态时,系统基态为反铁磁绝缘体态,其中反铁磁性由上文所述的超交换相互作用产生。而当 x 提高到0.175时,系统的基态变成铁磁金属态,这个铁磁金属态的产生来源于双交换作用。

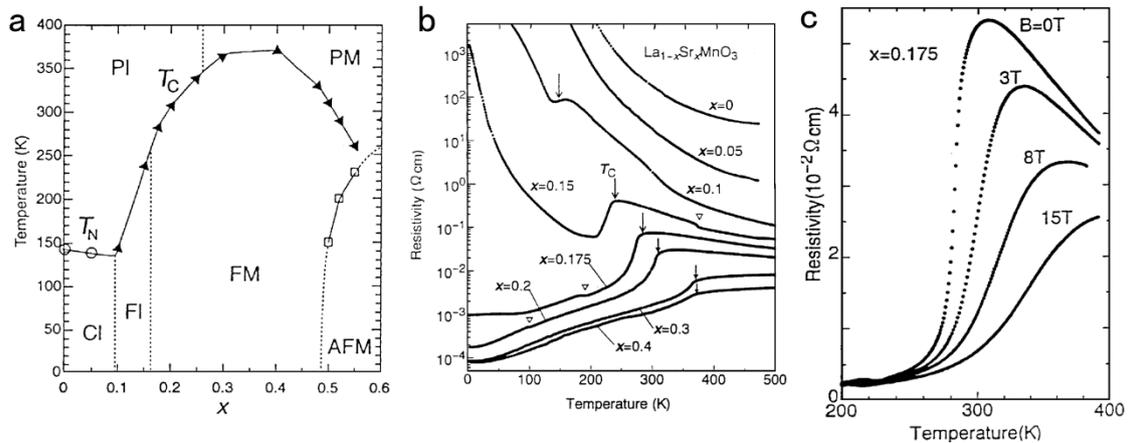


图 1.9 (a) $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 的相图^[88]。(b) $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 不同掺杂组分的电阻^[96,97]。(c) $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 在 $x=0.175$ 处的庞磁阻^[96,97]。

锰氧化物不仅只有反铁磁绝缘体态和铁磁金属态,它随着掺杂表现出非常复杂的电子相图,相图中还包括顺磁态金属、顺磁态绝缘体、铁磁态绝缘体、电荷序态绝缘体等。元素掺杂不仅改变了Mn离子的价态、还影响了超交换作用以及双交换作用的强度、导致了电子和晶格的耦合、引入了无序效应等等,这些导致了多个电子相的诞生。而庞磁阻现象产生的核心机理就是这多个电子相之间相互竞争,另一方面无序效应会加强相竞争带来的临界涨落,从而获得更为明显的

庞磁阻现象^[87-89]。以 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 为例^[96,97]，如图 1.9 (a)所示，在相图的 $x=0.175$ ，温度为 250 K 处有一个三相临界点，即低温的铁磁绝缘相以及高温的顺磁绝缘相。而在这个掺杂点，电阻在磁场下迅速下降，出现了庞磁阻效应，如图 1.9 (c)所示。

后续更深入的研究认为材料在庞磁阻区域时会在空间上表现出不均匀性，即铁磁相团簇和反铁磁相团簇混合共存，并在实验上观测到了混相共存的证据^[87]，表明无序效应和不均匀性在锰氧化物的庞磁阻效应中扮演非常重要的作用。

1.2 压力在关联电子材料研究中的意义

压力作为热力学状态参量之一，它是描绘物质状态、调控物质相变的重要物理量。在关联电子材料的研究中，压力也扮演着重要的角色，它最直接的效果就是改变原子之间的间距，而原子间距的改变会直接影响电子之间的相互作用包括跳跃 (hopping) 积分、库伦相互作用强度、交换作用强度，也会影响电声子之间的相互作用，改变晶体结构等。而关联电子材料中各种有序态的形成都和这些基本相互作用息息相关，因此压力可以调控各种有序态之间的相互关系，构建材料的相图，是关联电子材料研究中必不可少的手段。压力相对于掺杂等其他调控参量有其独特的优势，主要表现在以下几个方面：1) 压力是一种比较纯净的研究手段，不会给材料引入额外的无序效应以及电子或空穴掺杂，可以做到变量控制。2) 压力可以作为一种相对连续的调控手段，可以做到对材料精确的调控，在研究临界现象比如量子临界行为中有着非常重要的作用。而且压力对材料的调控在大部分情况下是可逆的（具体跟材料基本性质有关），因此也便于实验反复验证。3) 压力也是一种极端实验条件，可以用来探索材料在极端条件可能存在的新奇物理现象如非常规超导等，也可以作为合成手段来合成新奇的物态。

其中第一方面的典型例子就是铁磁量子相变的研究。理论学家曾预言纯净的铁磁材料体系中的量子相变都是一级相变，并不存在铁磁量子临界点，取而代之的是一个在有限温区的三相临界点，这个三相临界点会在引入无序效应后被缓慢抑制到零温，另一方面较强的无序效应虽然会使得铁磁序被连续抑制，但会使其逐渐变为短程有序或自旋玻璃态，不是严格意义上的铁磁量子临界点^[98]。因此探究纯净铁磁材料中是否存在量子临界点这个问题需要排除材料无序效应的影响，

压力成为了最好的研究手段。2020 年研究者们通过压力手段在纯净的铁磁材料 CeRh_6Ge_4 中找到了铁磁量子临界点, 从实验上证明了铁磁量子临界点的存在, 这也向传统的理论工作发起了挑战^[99]。

第二方面的优势主要体现在量子相变和量子临界点的研究中。比如探究 CeRhIn_5 的局域量子临界特征, 需要探测其在量子临界点附近是否伴随着费米面的突变。掺杂手段无法做到精确控制材料体积的渐变, 而压力可以用非常小的步频慢慢接近量子临界点, 并结合量子振荡等实验手段精确的观测到了费米面在临界点处的突变^[25]。

第三方面的例子较多, 比如在铜氧化物 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+6}$ 中压力大幅提高了的超导 T_C , 使其达到铜氧化物材料中的最高值^[32]; 在重费米子材料 CeCu_2Si_2 ^[13] 和铁基材料 $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 中压力诱导了双超导相^[100]; 在 ZrTe_5 、 Cd_3As_2 等拓扑材料中压力诱导了超导相^[101,102] 以及拓扑相变^[103]; 以及近些年兴起的在高压下合成富氢化合物^[104], 从而实现室温超导^[105] 等。

当然压力手段也存在一些短板, 最大的问题是很多实验测量难以在压力下进行, 比如探测固体电子结构的角分辨光电子能谱以及扫描隧道显微镜等, 这些微观实验的缺乏阻碍了研究者们更深入的研究压力下的物理现象以及更透彻的理解关联材料中的各种物理机制, 因此发展压力下的各项新实验技术也是研究者们未来努力的方向。

1.3 电荷密度波与超导

1.2.1 电荷密度波简介

电荷密度波 (CDW) 的概念起源于 Peierls 相变^[106]。上个世纪三十年代, Peierls 发现了一维单原子金属链的不稳定性, 如图 1.10 (a) 所示, 每个单原子之间的间距为 a 且每个原子上只有一个自由电子, 此时电子的能带结构为抛物线, 费米能穿过 $k_F = \pm\pi/2a$ (图 1.10 (b)), 它们之间被一个费米面嵌套波矢 $\mathbf{q}_{\text{CDW}} = 2k_F$ 连接。当单原子两两互相聚拢时晶格常数变为 $2a$ (图 1.10 (c)), 电子能带将会 $k_F = \pm\pi/2a$ 处打开能隙, 使得系统能量降低 (图 1.10 (d))。如果这个能隙大于因电子之间靠近而带来的额外库伦势, 那么系统会发生 Peierls 相变, 从金属

态进入到绝缘态的基态。发生 Peierls 相变后材料的电荷密度在空间中的分布不再是一个常数 ρ_0 ，而是被嵌套波矢 \mathbf{q}_{CDW} 周期性调制的电荷密度波：

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0 + \rho_1 \cos(\mathbf{q}_{CDW} \cdot \mathbf{r} + \phi) \quad (1.1)$$

其中 ρ_0 是相变前的电荷密度，为一个常数， ρ_1 是电荷密度波的幅度， ϕ 则是电荷密度波的相位。

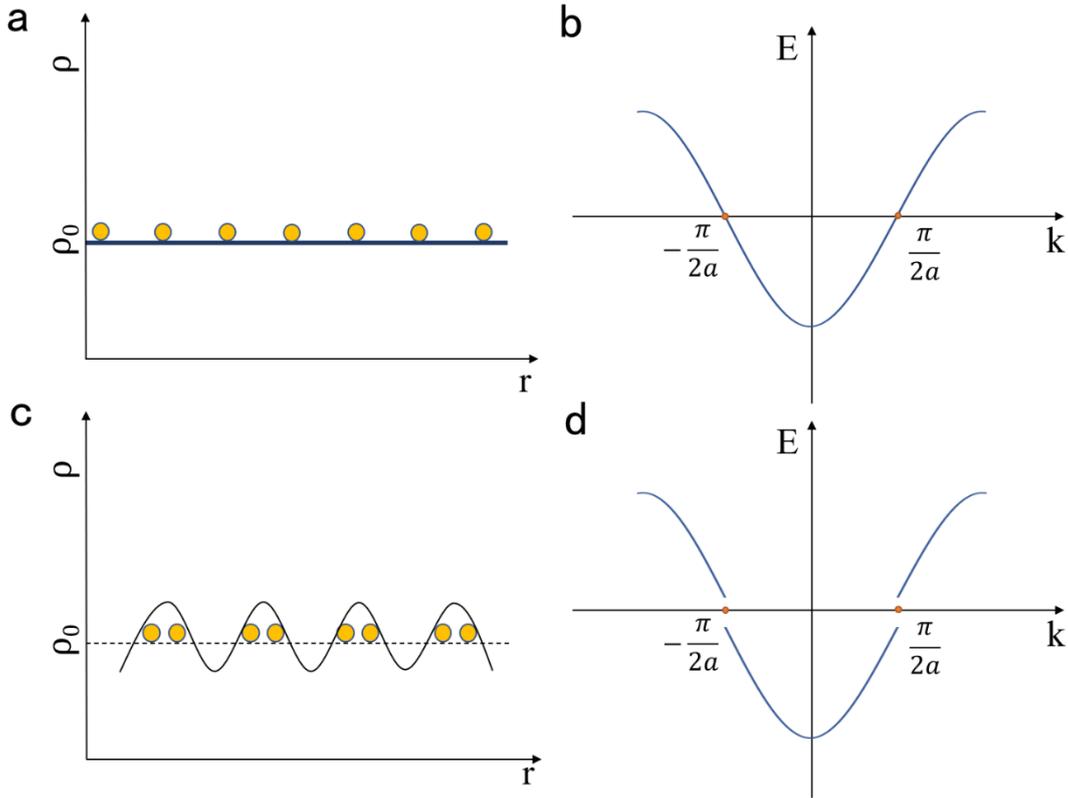


图 1.10 (a) 一维单原子金属链的电荷密度分布示意图。(b) 一维单原子金属链的能带。(c) 发生 Peierls 相变后的电荷密度波示意图。(d) 发生 Peierls 相变后的能带。

Peierls 相变中费米面嵌套的特征在林哈德响应函数上表现为在 $\mathbf{q}_{CDW} = 2\mathbf{k}_F$ 处的发散^[107] (图 1.11 (a))，林哈德响应函数 $\chi(\mathbf{q})$ 的表达式为^[108]：

$$\chi(\mathbf{q}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d} \frac{f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}} \quad (1.2)$$

其中 $f_{\mathbf{k}}$ 对应费米-狄拉克函数， $\epsilon_{\mathbf{k}}$ 表示电子在 \mathbf{k} 点的能量， d 表示系统维度。当材料在 $\mathbf{q}_{CDW} = 2\mathbf{k}_F$ 处发生费米面嵌套时， $\epsilon_{\mathbf{k}}$ 和 $\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ 的能量简并，使得式 1.2 中的分母为零，林哈德响应函数发散。费米面嵌套也会使得晶格声子谱表现出孔恩异常^[109]，如图 1.11 (b) 所示， $\mathbf{q}_{CDW} = 2\mathbf{k}_F$ 处的声子频率在接近相变温度时快速下降，

并在相变温度以下降至虚频，表明原来的结构不再稳定存在，而是出现了晶格畸变。

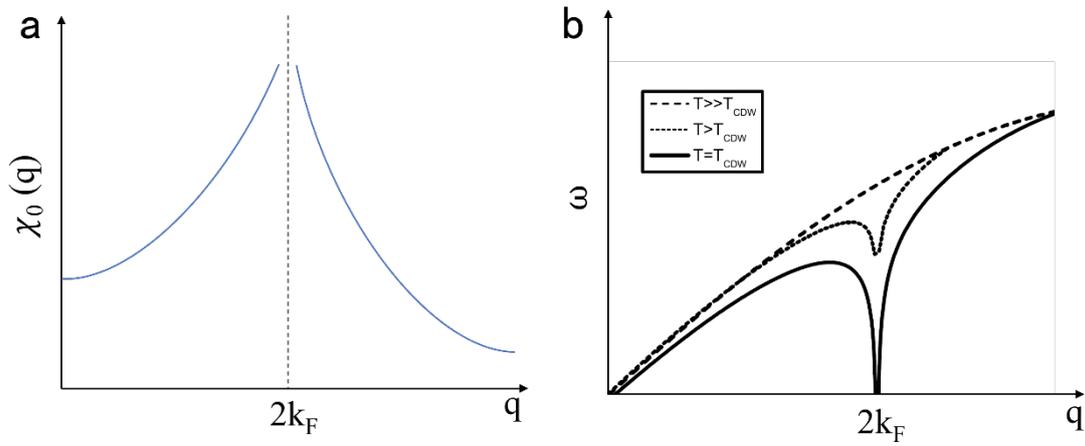


图 1.11 (a) 一维电子气的林哈德响应函数示意图。(b) 一维金属链的孔恩异常^[109]。

自 Peierls 相变理论提出以来，人们已经在很多高维材料（二、三维材料）如过渡金属硫化物中发现了电荷密度波的存在^[107,110]。然而其中大部分材料中并没有观测到费米面嵌套的现象，这表明费米面嵌套并不是电荷密度波形成的唯一机制。Mazin 和他的合作者在分析 NbSe₂, TaSe₂ 和 CeTe₃ 中的电荷密度波时提出了随波矢变化的电声子耦合效应机制驱动了这些材料中电荷密度波的形成^[111-113]。虽然这个电声子耦合效应和费米面嵌套都涉及到了电子和晶格的相互作用，它们之间不同的是前者对应的是晶格的非弹性散射，而后者则对应晶格的弹性散射^[114]。除了跟电声子相互作用有关的机制外，人们还针对一些特殊体系提出了激子绝缘体机制^[115]以及姜-泰勒效应机制^[116]（图 1.12）。其中激子绝缘体机制是指在低载流子体系库伦屏蔽作用很微弱，价带顶的电子可以越过间接带隙激发至导带底，从而形成电子-空穴配对的激子。当激子的束缚能大于能隙时，这些激子在低温可以冷凝成凝聚态，而这种激子凝聚态可能导致电荷密度波的形成，目前已经在 1T-TiSe₂ 中观察到了相关的实验证据^[117]。姜-泰勒效应机制则指在一些含 d 电子的过渡金属化合物中，系统为降低电子能量简并度而使某些方向上产生晶格畸变，从而可能导致电荷密度波的形成^[116]。

除此之外，在复杂的强关联电子体系也观测到了周期性调制的电荷序。如在铜氧化物超导中，空穴掺杂的 LaCuO₄ 中观察到了条纹相^[118]，Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} 中观察到了棋盘相和短程电荷有序^[119-121]等，它们的电荷序被认为和非常规的高温

超导有关但机制尚不明朗。锰氧化物中观测到了与反铁磁序耦合的电荷序^[88]，并且其庞磁阻效应可能来源于反铁磁电荷序和铁磁序的相互竞争^{[88][87]}。总而言之，电荷密度波广泛存在于凝聚态材料中，但其形成机制却似乎因材料而异，它背后是否隐藏着更深刻的物理内涵需要后续更深入的研究。

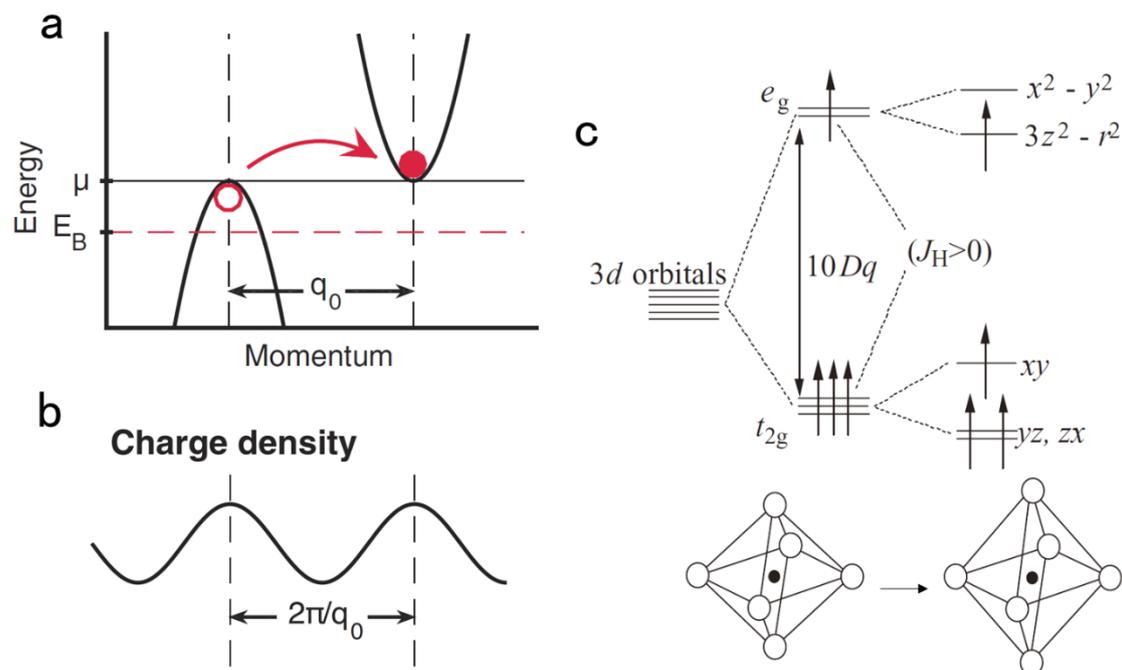


图 1.12 (a) 激子的形成过程^[117]。(b) 激子凝聚导致电荷密度出现周期性调制^[117]。(c) 姜-泰勒效应示意图^[88]。上半部分为 d 电子能级在姜-泰勒效应作用下消除能级简并，下半部分为姜-泰勒效应导致 z 方向的晶格拉伸。

材料中的电荷密度波转变可以从宏观的基础物性测量如电阻、比热、磁化率上表现出来，但电荷密度波态的性质则需要一些更微观的实验手段探测。扫描隧道显微镜 (STM) 可以直接观测到电荷的周期性调制并且定出其电荷密度波波矢^{[120][122]}。角分辨光电子能谱 (ARPES) 可以直接探测能带结构以及费米面信息，观察是否有费米面嵌套^[123]以及提供计算电子磁化率 (electronic susceptibility) 需要的费米面信息，并且高分辨率的角分辨光电子能谱还可以估算电声子耦合的强度^[124]。X 射线衍射^[125]和中子衍射^[126]可以测出超结构并且得到电荷密度波波矢信息。非弹性中子散射^[127]和 X 射线散射^{[128][129]}可以探测低能激发如声子谱等从而得到如孔恩异常等信息。图 1.13 中展示了部分和电荷密度波性质相关的实验数据。

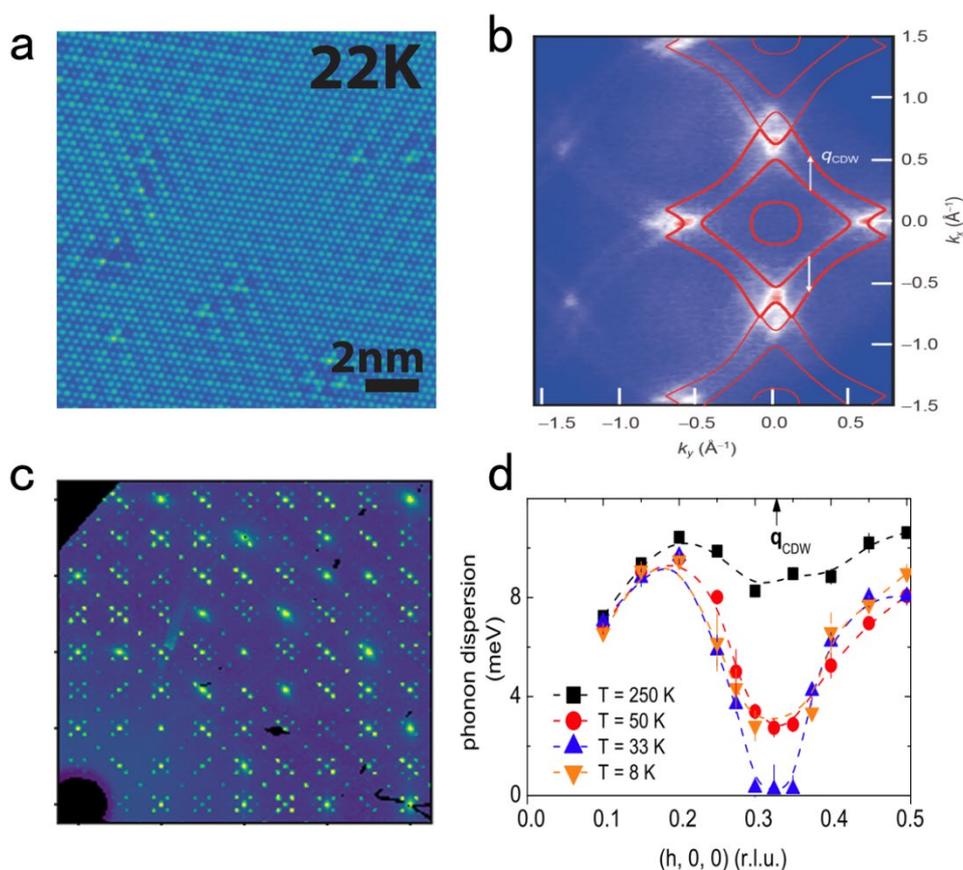


图 1.13 (a)STM 观测到的 NbSe_2 中电荷密度的周期性调制^[122]。(b)ARPES 观测到的 CeSbTe 中的费米面嵌套^[123]。(c) 单晶 X 射线衍射观测到的 $\text{Ir}_2\text{In}_8\text{Te}$ 中的超结构^[129]。(d) 非弹性中子散射观测到的 NbSe_2 中的孔恩异常^[128]。

1.2.2 电荷密度波超导体

电荷密度波超导体通常指超导和电荷密度波共存的材料体系，这样的材料体系可以排除其他有序态的影响，从而更直接的研究电荷密度波和超导的相互关系。电荷密度波和超导之间存在很多相似的地方：它们都是电子的集体行为，它们的形成都伴随着某种对称性的缺失并且都可以用序参量描述，它们的形成都会在费米面附近打开能隙；对于大多数电荷密度波和超导体，它们的特征温度都与电声子耦合强度有关。

电荷密度波 (CDW) 超导体大量存在于低维的过渡金属硫化物 (TMD)，比如 TX_2 ($\text{T} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 中^[108]。在这些材料中超导和 CDW 通常表现出彼此竞争的关系，CDW 被外界参量 (包括压力、掺杂、改变维度以及引入无序

效应)抑制之后,导致超导出现或者超导 T_c 增加^[130]。比如 1T-TaS₂ 中存在电荷密度波转变,但在 0.4 K 以上没有发现超导,当在晶体生长过程中提高淬火温度引入缺陷后,材料的电荷密度波转变温度被抑制并且在 0.8 K 观测到了超导转变^[131], 2H-TaS₂ 中引入缺陷会抑制电荷密度波转变温度并且提高超导 T_c ^[131]。虽然在一些材料如 Pd_xTiSe₂ 中超导和 CDW 在相图上完全分离^[132],不过这也可以理解为 CDW 被抑制后释放了费米面的态密度,从而导致了超导的出现。

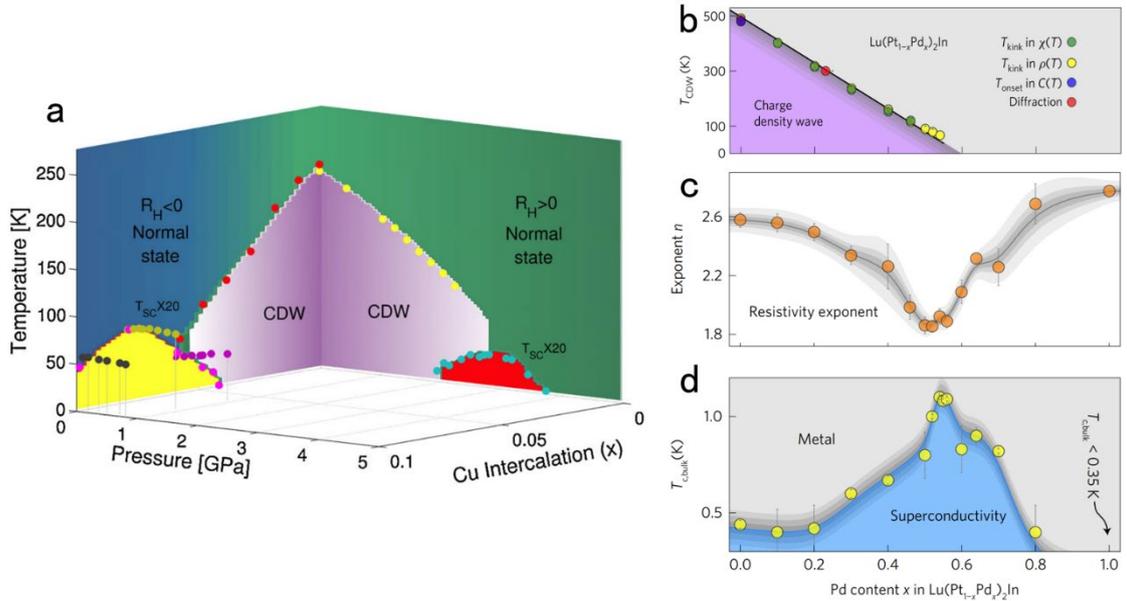


图 1.14 (a) 1T-TiSe₂ 的掺杂和压力相图^[133]。(b) Lu(Pt_{1-x}Pd_x)₂In 中 CDW 转变温度随掺杂浓度的演化^[134]。(c) Lu(Pt_{1-x}Pd_x)₂In 中电阻的温度系数 n 随掺杂浓度的演化^[134]。(d) Lu(Pt_{1-x}Pd_x)₂In 中超导 T_c 随掺杂浓度的演化^[134]。

值得一提的是, 超导 T_c 在 1T-TiSe₂ 体系中表现出圆顶状特征^[133]。如图 1.14 (a) 所示, 1T-TiSe₂ 的 CDW 转变温度随着 Cu 掺杂被逐渐抑制并在掺杂浓度为 0.08 及以后消失, 与此同时其超导开始出现并达到 T_c 最大值 4.15 K; 另一方面 1T-TiSe₂ 的 CDW 转变温度在压力下也被逐渐抑制并在 2 GPa 附近消失, 在其消失前超导开始出现并在 3 GPa 附近 T_c 达到最大值, 并且在超导 T_c 达到最大值时材料的正常态电阻随温度演化的系数 n 到达了极小值 2.5 左右。在其他电荷密度波超导材料如 Lu(Pt_{1-x}Pd_x)₂In^[134] 的相图中也观测到了超导圆顶, 如图 1.14 (d) 所示, LuPt₂In 的电荷密度波转变温度为 490 K 左右, 并在低温 0.45 K 进入了超导态。随着 Pd 的掺杂, 材料的 CDW 转变温度被逐渐抑制并在掺杂浓度为 58%

时彻底消失，这一过程中 CDW 转变温度随掺杂浓度的演化呈现线性关系，与此同时其超导 T_c 达到了最大值 1.1 K，并且电阻随温度依赖的系数 n 也在这个掺杂点达到了极小值 1.8 左右^[134]。

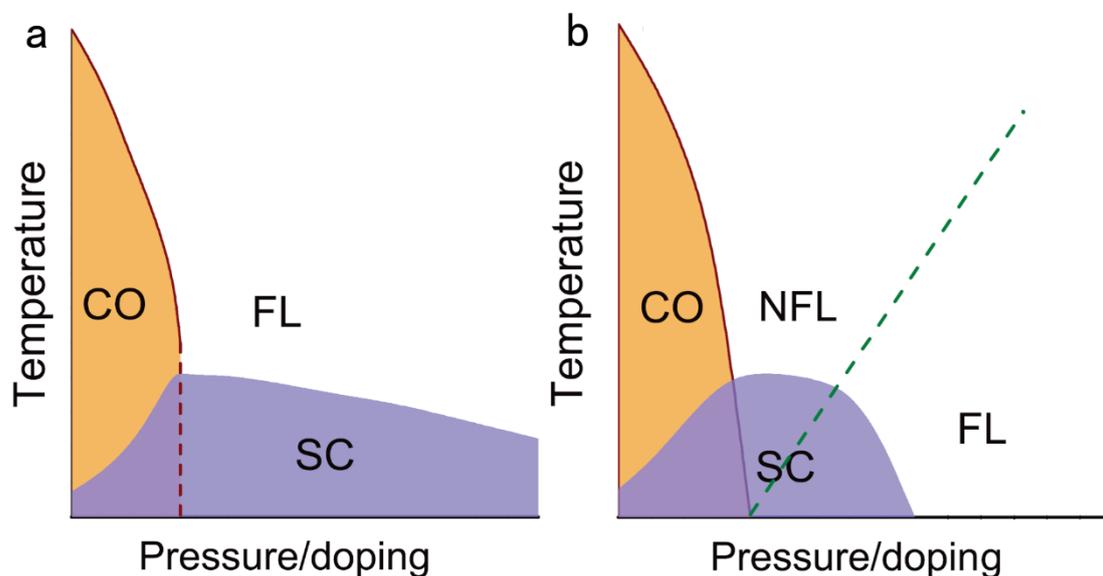


图 1.15 压力或掺杂下电荷密度波（电荷序）和超导的相互关系示意图。(a) 常见的竞争关系。(b) 电荷密度波量子临界点图像。

超导圆顶状的特征常见于非常规超导材料体系如重费米子以及铁基和铜基高温超导等的量子临界点附近。量子临界点通常在有序态被缓慢抑制到零温时出现，在量子临界点附近的量子涨落会衍生出很多丰富的物理现象包括非常规超导、非费米液体行为等等。1T-TiSe₂ 和 Lu(Pt_{1-x}Pd_x)₂In 等材料中的超导圆顶状暗示可能存在电荷密度波序相关的量子临界点，但是它们的量子临界行为并不明显，并没有表现出典型的非费米液体行为。

目前电荷密度波和超导的相互关系主要可以总结为两类，如图 1.15 所示。一类是常见的相互竞争关系（图 1.15 (a)），另一类则是存在电荷密度波量子临界点的图像（图 1.15 (b)）。目前电荷密度波量子临界点的存在还缺乏确凿证据，电荷密度波量子临界点是否存在？电荷密度波材料中的超导圆顶是否和量子临界有关？这些问题还值得进一步的探索和研究。

1.4 拓扑材料与磁性拓扑材料

1.4.1 拓扑绝缘体和拓扑半金属

贝利相位^[135]是能带拓扑理论中最重要也是最基础的概念，它是能带拓扑性质的来源。贝利相位的概念最初并不是针对固体中的布洛赫电子提出的，而是考虑到粒子在缓慢变化的场（如电场、磁场或应力等）下做量子绝热传输时，它们的波函数除了动力学相位外还会发生其他变化。这个绝热传输的问题在布洛赫周期系统中广泛存在，布洛赫动量在电场作用下在封闭的回路（能带或费米面）中演化，在演化过程中波函数的相位开始积累，除去传统的动力学因子外还会产生贝利相位 γ_n ，贝利相位来源于 t 时刻和 $t + dt$ 时刻的本征态不相等^[136-138]。最开始人们认为贝利相位并不重要，因为它可以通过恰当的规范选取来使其变为0。后来贝利发现当哈密顿量在参数空间经过漫长的时间 T 演化经历一个闭合回路时，贝利相位不再依赖规范变换，而是等于 2π 的整数倍。利用斯托克斯公式，贝利相位还可以表示成一个区域内贝利曲率 Ω 的积分，而贝利曲率可以看作参数空间的磁场强度，它可以反映能带拓扑的性质，也是内禀反常霍尔效应的物理起源。

量子霍尔效应的发现启发了人们将固体能带拓扑性质和实验上的可观测物理量联系了起来。1980年，Klaus von Klitzing在低温、强磁场下测量二维电子气的霍尔电导时发现了量子化的平台，也就是量子霍尔效应^[139]。后来Tsui等在更干净的二维电子气体体系和更强的磁场下又发现了分数量子霍尔效应^[140]，分数量子霍尔效应涉及到复杂的强关联电子拓扑，这里不多加讨论。在整数量子霍尔效应中，霍尔电导是整数倍的 $\frac{e^2}{h}$ ，而纵向电导在霍尔平台处为零。整数量子霍尔效应在实空间的物理图像可以理解为自由电子在磁场下做回旋运动，当磁场足够强的时候，样品内部的电子自己打转并不能参与导电，而样品边界上的电子则只能做一半的回旋运动，且朝着一个方向移动形成了导电的边界态，这个边界态不会被杂质散射，形成了稳定的量子化导电通道。量子化的霍尔电导也可以从朗道能级的角度得到，二维电子在磁场下形成了一条条能量简并的朗道能级，当电子整数填充到朗道能级时，其为朗道能级简并度的整数倍^[141]：

$$N_e = iN = i \frac{S}{2\pi l^2} = iS \frac{eB}{h} \quad (1.3)$$

其中 N_e 和 N 分别为电子数和朗道能级简并度, S 是样品的面积, l 为做回旋运动的电子特征半径, i 为朗道能级的个数, 此时载流子浓度为:

$$n = \frac{N_e}{S} = i \frac{eB}{h} \quad (1.4)$$

此时的霍尔电阻可以通过经典公式得到:

$$R_{xy} = \frac{B}{ne} = \frac{h}{ie^2} \quad (1.5)$$

这样我们就得到了量子化的霍尔电阻, 但是这个阻值只在一些特定的 B 下才会实现 (电子刚好填满整数个朗道能级), 为什么在实验上会观测到平台呢, 即霍尔电导在某段磁场保持不变, 相应的纵向电导为零。这是因为样品中存在少量杂质缺陷带来了无序效应, 无序效应的存在使得原本高度简并的朗道能级出现一定的展宽变成朗道能带^[142]。

如图 1.16 所示, 朗道能带的中心处被称为扩展态, 可以参与导电, 而朗道能带的边缘称为局域态; 当电子填充到局域态时, 波函数被局限在缺陷附近无法参与导电, 因此纵向电导为零, 霍尔电导也保持不变并形成了平台。

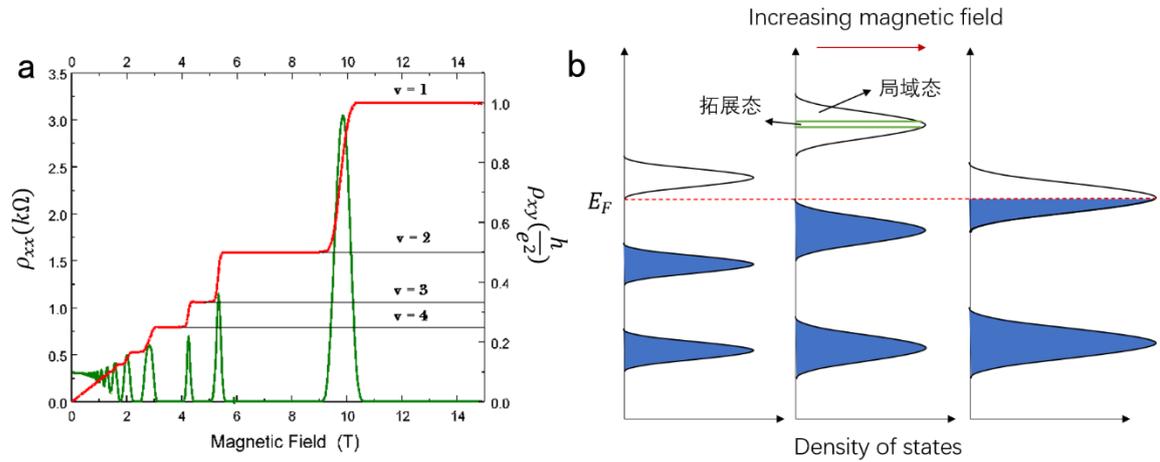


图 1.16 (a) 整数量子霍尔效应^[139]。(b) 发生整数量子霍尔效应时, 磁场下的朗道能级示意图。

整数量子霍尔效应是一种新的量子态, 它的出现不伴随局域对称性的破缺, 因此也不能用传统的朗道对称性理论解释, 它决定于整个系统波函数的拓扑性质, 在这之后人们也开始意识到拓扑性质是凝聚态粒子的内禀属性, 掀起了拓扑研究的热潮。1982 年 Thouless 等将线性响应理论的 Kubo 公式应用到了二维电子气中, 并推导出了整数量子霍尔效应, 其中的整数就是 TKNN 指数^[143], 也称为陈数, 它等于所有被占据能带的贝利曲率 Ω 在二维布里渊区中的积分之和除以 2π :

$$C = \sum_{\text{occupied bands}} \frac{1}{2\pi} \int \Omega dk^2 \quad (1.6)$$

陈数针对的是二维无相互作用绝缘体的电子波函数的拓扑分类，它跟布里渊区中占据态能带的贝利曲率有关。陈数在时间反演对称操作下会反号，因此在时间反演对称不变的体系中陈数为 0，换言之，陈数不为 0 的前提是系统的时间反演对称性破缺。在整数量子霍尔效应中，外加磁场破坏了系统的时间反演对称性，使得每个朗道能级都对应于非零的陈数，因此产生了量子霍尔电导。意识到这点后，人们开始寻找具有非零陈数的二维绝缘体-陈绝缘体，因为陈绝缘体可以在不外加磁场的条件下实现量子霍尔效应即反常量子霍尔效应。美国物理学家 Haldane 在 1988 年首次做出了相关的理论尝试，他在二维六角蜂窝状的周期晶格模型上引入复数的次近邻跳跃，使得不同子格中产生了数量相同却方向相反的磁通，此时系统的总磁通为零但时间反演对称性却被破坏，从而得到了陈数非零的能带，理论上可以实现反常量子霍尔效应^[144]。这个理论在实验上很难实现，但是他给后续的研究带来很大的启发，人们意识到在不加磁场的情况下，周期性晶格中也可以实现拓扑非平庸的电子结构。

人们在具有时间反演对称性的晶格体系中寻找拓扑非平庸的电子结构促进了拓扑绝缘体的发展，而第一个拓扑绝缘体就是自旋量子霍尔效应态。Kane 和 Mele 在 2005 年首先提出石墨烯中可以实现自旋量子霍尔效应^[145,146]，虽然其体态为绝缘态，但是其边界态是两个互相时间反演对称的整数量子霍尔效应边界态的叠加，它们的自旋和动量均相反，这个边界态虽然整体导电效果为零，却有着手性的自旋流。他们还提出在具有时间反演对称性的体系里可以使用 Z_2 指数进行拓扑分类^[145,146]，对拓扑平庸的普通绝缘体 Z_2 为 0，而对拓扑非平庸的自旋量子霍尔效应态 Z_2 为 1。然而石墨烯的自旋轨道耦合太弱，打开的能隙太小，很难在有限温度观测到自旋量子霍尔效应。2006 年 Bernevig 和 S. C. Zhang 等在理论上提出在 HgTe/CdTe 量子阱中可以通过改变薄膜的厚度实现能带反转，从而实现自旋量子霍尔效应^[147]，这个模型很快被实验证实^[148]，开启了研究拓扑绝缘体的潮流。造成电子态拓扑非平庸的原因是内禀的自旋轨道耦合效应 (SOC)，石墨烯模型中自旋轨道耦合扮演了 Haldane 模型中打破时间反演对称的交错磁通的角色，而在 HgTe/CdTe 量子阱中，SOC 导致了能带反转并打开了负能隙，它在

拓扑上就不等价于正能隙的普通绝缘体,而真空可以看作一个能隙无限大的绝缘体,在拓扑上等价于普通绝缘体,从真空到负能隙的绝缘态中间必须经历一个拓扑保护的边界态,时间反演不变的二维拓扑绝缘体的边界态就是自旋量子霍尔效应^[147] (如图 1.17 (a-b) 所示)。

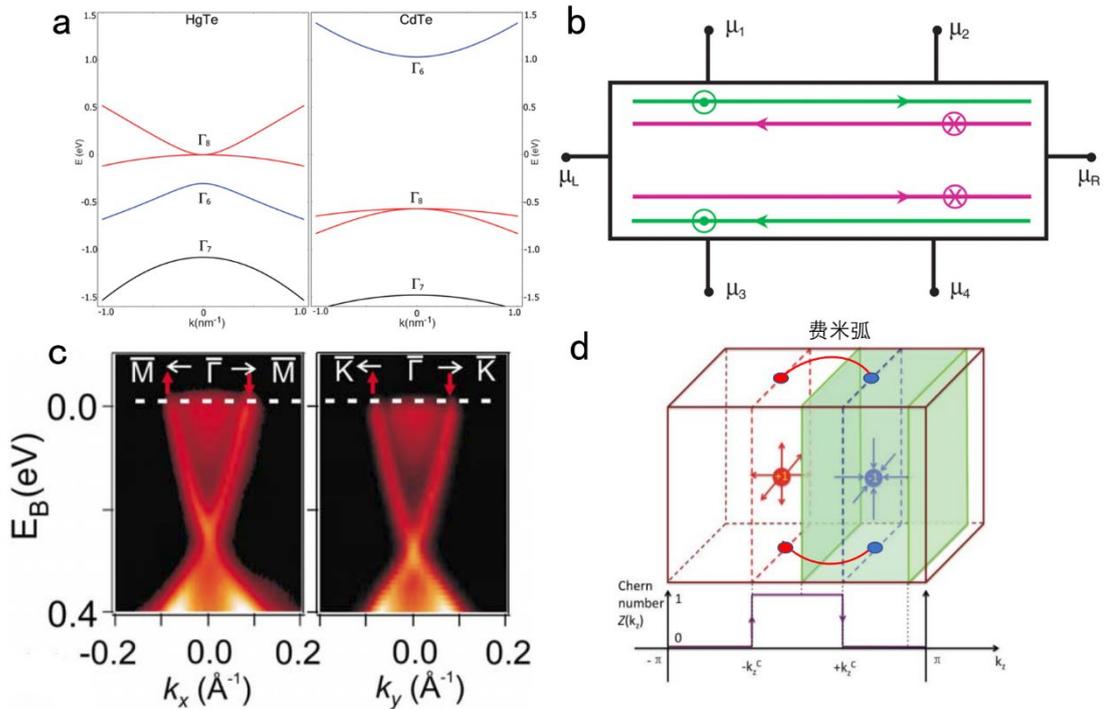


图 1.17 (a) HgTe/CdTe 量子阱能带图^[147]。(b) 自旋量子霍尔效应示意图^[147]。(c) 角分辨光电子能谱测到的强拓扑绝缘体 Bi₂Se₃ 的狄拉克表面态^[152]。(d) 外尔费米子以及表面费米弧示意图^[160]。

很快 Z_2 推广到了三维具有时间反演对称性的绝缘体,三维体系的拓扑指数用 4 个 Z_2 表示,其中一个强拓扑指数,三个弱拓扑指数,其拓扑上可以分为强拓扑绝缘体、弱拓扑绝缘体和普通绝缘体,强拓扑绝缘体的任意表面上都有拓扑保护的表面态,而弱拓扑绝缘体只在某些表面上存在拓扑保护的表面态,它可以看成二维拓扑绝缘体在某个方向上的叠加^[149],图 1.17 (c) 展示了角分辨光电子能谱测到的强拓扑绝缘体 Bi₂Se₃ 的能带结构和狄拉克表面态^[150 - 152]。后来人们意识到对称性是拓扑分类的关键,对于没有任何对称性限制的二维绝缘体可以用陈数来进行拓扑分类,对于保留时间反演对称性的绝缘体可以用 Z_2 指数来分类,如果加入更多的对称性限制,它们的拓扑分类则会越来越丰富,如后面出现的拓

扑晶体绝缘体等等。2012年 X.Chen 等用群论的方法，基于对称性分析对固体能带中的拓扑态进行了分类，促进了能带拓扑分类的发展^[153]。2017年 Bernevig 和 Watanabe 等更是提出了对称性指标分类的方法^[154,155]，促进了后续材料的高通量拓扑分类。

上文简述了能带绝缘体的拓扑性质，当电子能带为金属时也可能具有拓扑非平庸的性质，如拓扑半金属，拓扑半金属包括狄拉克半金属、外尔半金属、线节点半金属等。其中外尔半金属中可能含有外尔费米子，外尔费米子是高能物理中提出来的一种粒子，在上世纪 20 年代由 Weyl 提出^[156]，它具有左手和右手两类特定的手性。人们首先在固体能带中找到外尔费米子存在的证据，能带中的外尔点对应两条不简并能带的交叉，其附近的低能激发满足外尔方程，它并不受到晶体的对称性保护，是一个偶然的简并点，但它又不能通过哈密顿量的连续变形而消除，如果在其周围取一个封闭曲面对贝利曲率进行积分，则会得到 ± 1 的陈数（如图 1.17 (d) 所示），因此外尔点在凝聚态物理中也对应于贝利曲率定义的规范场中的磁单极子，手性不同的外尔点在能带中成对出现，它们在表面布里渊区的投影由受到拓扑保护的费米弧连接^[157]。2015年 H. M Weng 等预言 TaAs 家族是外尔半金属^[158]，很快实验上就观测到外尔费米子的证据包括表面费米弧^{[159][160]}和手性异常效应^[161]等。能带中的狄拉克点则是正负相反的两个外尔点组成的，当体系同时具有时间和空间反演对称性时，能带处处二重简并，二重简并的能带交叉就会得到四重简并的狄拉克点，狄拉克点附近的低能激发满足狄拉克方程^[162]。但这个四重简并的狄拉克点并不受拓扑保护，它的陈数为 0，可以通过加入微扰如自旋轨道耦合打开能隙，实际上狄拉克半金属可以看成拓扑绝缘体到普通绝缘体相变的临界点。狄拉克点要稳定存在还需要额外的晶体对称性如旋转对称性来保护，一般分为两类，一类是在旋转轴上存在能带反转造成的偶然简并点，如 Na_3Bi ^[163] 和 Cd_3As_2 ^[164]，另外一类是在单个时间反演不变点上存在的狄拉克点如 BiO_2 ^[165] 等。

值得一提的是在强关联电子体系如近藤晶格中也发现了拓扑性质，但由于准确计算强关联电子中的能带比较困难，对它们拓扑性质的表征更多的来自实验。如近藤拓扑绝缘体 SmB_6 中观察到了低温电阻平台，并发现其电阻率随着厚度会发生改变^[166]，这些现象被认为是拓扑表面态存在的证据。以及近藤外尔半金属

YbPtBi 中观察到了手性异常以及反常霍尔效应等外尔半金属的特征^[167]。

1.4.2 磁性拓扑材料

在意识到整数量子霍尔效应的实现跟体系中电子的拓扑性质以及时间反演对称性破缺有关后,人们发现只需要构造拓扑非平庸的能带结构并且破坏它的时间反演对称性就可以实现反常量子霍尔效应。从二维拓扑绝缘体出发,其边界态为量子自旋霍尔效应,实际上也就是两个互为时间反演对称的反常量子霍尔效应的叠加,因此只需要在二维拓扑绝缘体的基础上打破其时间反演对称性,就可以得到反常量子霍尔效应。理论上很快提出在 HgTe 量子阱中掺杂磁性离子 Mn ^[168], 但 Mn 的掺杂不能给 HgTe 量子阱带来长程磁有序。随后 R. Yu 等又提出在三维拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 家族的薄膜中掺杂 Fe , Cr 等磁性离子^[169], 2013 年 Q. K. Xue 等终于在 $\text{Cr}_{0.15}(\text{Bi}_{0.1}\text{Sb}_{0.9})_{1.85}\text{Te}_3$ 薄膜中首次观测到了反常量子霍尔效应^[170]。

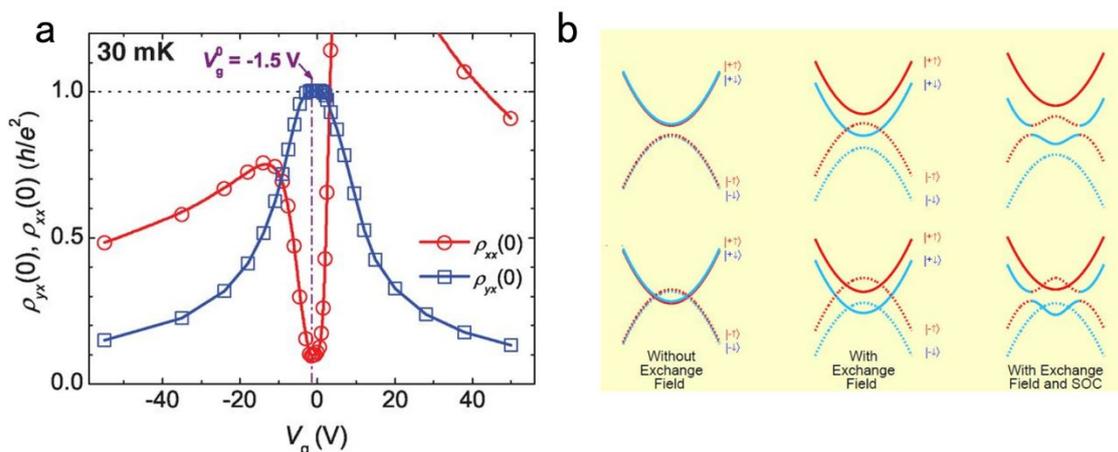


图 1.18 (a) $\text{Cr}_{0.15}(\text{Bi}_{0.1}\text{Sb}_{0.9})_{1.85}\text{Te}_3$ 中观察到的反常量子霍尔效应^[170]。(b) $\text{Cr}_{0.15}(\text{Bi}_{0.1}\text{Sb}_{0.9})_{1.85}\text{Te}_3$ 实现反常量子霍尔效应过程中能带的演化^[171]。

从能带的角度来看,掺杂的 Bi_2Se_3 家族薄膜中反常量子霍尔效应的实现有以下几个步骤^[171], 如图 1.18 所示, 首先 Bi_2Se_3 家族是能隙比较大的强三维拓扑绝缘体, 其表面有拓扑保护的狄拉克表面态, 做成薄膜后上下表面依然存在。而上下两个表面态会互相耦合, 产生一个二维绝缘态。这个绝缘态的拓扑性质与厚度有关, 可能是二维拓扑绝缘态或者普通绝缘态。不论处于哪种态, 当体系引入磁性掺杂后会在 c 方向引入一个足够大的自旋交换场, 并且使其中两条能带发生反

转, 此时再考虑自旋轨道耦合效应, 在能带反转处打开能隙, 此时体系就是一个破缺时间反演对称性的二维拓扑绝缘体, 因此有着拓扑保护的边界态-反常量子霍尔效应。2020年 Y. J. Deng 等在本征磁性拓扑绝缘体 MnBi_2Te_4 的薄膜中观测到了反常量子霍尔效应^[172], 具有本征磁性的拓扑绝缘体不需要额外引入磁性掺杂就能破缺时间反演对称性, 是更理想的实现反常量子霍尔效应的平台。

磁性拓扑半金属一般为外尔半金属, 因为磁性导致时间反演对称破缺, 破除了能带的克默尔简并^[173-175]。理论上比较早提出的磁性外尔半金属主要包括 $\text{A}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($\text{A}=\text{Y}, \text{Eu}, \text{Nd}$) 体系^[176-179]和 HgCr_2Se_4 ^[180], 不过目前缺乏实验上的相关证据。其中 HgCr_2Se_4 在压力下会经历金属相到绝缘相的转变, 并伴随着庞磁阻, 可能与体系不同磁基态的竞争有关^[181]。非共线的反铁磁材料 Mn_3Ge 和 Mn_3Sn 也被预言是磁性外尔半金属^[182], 并在实验上观察到了很强的反常霍尔效应、反常能斯特效应以及自旋霍尔效应和自旋能斯特效应^[183-188]。而具有 Kagome 晶格的铁磁材料 $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ 是近些年研究磁性外尔半金属的热门材料, 理论计算表明其具有三对外尔点, 且距费米能级只有 60 meV ^[189], 角分辨光电子能谱在(001)表面观测到了费米弧^[190], 输运实验表明其具有较大的反常霍尔电导和反常霍尔角以及手性异常等现象^[191]。除此之外, 反铁磁拓扑材料 MnBi_2Te_4 ^[192]和 EuCd_2As_2 ^[193]也展现出了有趣的性质, 它们的拓扑性质会随磁性基态变化, 当为反铁磁基态时, 它们是磁性拓扑绝缘体^[193,194]; 当为铁磁基态时, 它们又是磁性外尔半金属^[194,195]。而它们的磁性基态又容易被外界参量调控, 如生长条件^[196]、层数^[195,197]等, 因而它们也是研究磁性拓扑相变的理想体系。另一方面, 基于对称性指标分类的高通量磁性拓扑分类计算已经完成^[198,199], 使得磁性拓扑材料的分类判定以及理论预测更加方便。

1.5 本论文的组织结构和创新点

本论文一共分为六章, 其组织结构为:

第一章主要介绍了几类经典关联电子材料的相图研究, 压力在关联电子材料中的研究意义, 以及电荷密度波超导体和磁性拓扑材料的基础知识和研究背景。

第二章介绍了低温实验技术和静高压下的基本物性测量技术, 包括圆筒活塞式压力胞和金刚石对顶砧压力胞下的电磁输运、交流比热、交流磁化率和 X 射线

衍射技术。

第三章先是运用低温基本物性测量技术研究了电荷密度波材料 LaAuSb_2 在 2 K 以下的基本物性，然后运用压力下的电阻测量研究了 LaAuSb_2 的电荷密波相和超导相在压力下的演化以及它们之间的相互关系，并构建了电子相图。

第四章运用了压力下的电阻测量研究了笼目晶格超导体 KV_3Sb_5 和 RbV_3Sb_5 的电荷密度波相和超导相在压力下的演化以及它们的相互关系，并测量了不同压力下的超导上临界场行为，构建了电子相图。接着又在室温和液氮温区测量了这两个材料在压力下的 X 射线衍射谱，得到了它们晶格参量随压力演化的信息，最后结合压力下第一性原理计算的声子谱结果与相图做了比较分析。

第五章运用了压力下的电阻、交流比热、交流磁化率等实验手段对磁性拓扑材料 EuCd_2As_2 进行了压力下的物性表征，构建了电子相图。并进一步结合第一性原理计算的结果对 EuCd_2As_2 在压力下表现出来的新奇现象给出了定性的解释。

第六章是对博士期间所做工作的总结和展望。

本论文的主要创新点包括：

(1) 实验上发现了电荷密度波材料 LaAuSb_2 在低温的超导电性，并观察到 LaAuSb_2 在压力下电荷密度波相和超导相之间呈现相互竞争的关系，电荷密度波相的突然消失导致了超导转变温度的突然升高。

(2) 实验上发现了笼目晶格超导体 KV_3Sb_5 和 RbV_3Sb_5 中电荷密度波相和超导相在低压相互竞争的关系，它们超导转变温度随着电荷密度波相的消失提升了三到四倍。进一步实验发现 KV_3Sb_5 和 RbV_3Sb_5 在高压下呈现出两个超导相的特征，并在第二个超导相的高温存在电阻异常，可能对应新的相变，压力下的 X 射线衍射实验结果和第一性原理计算都给出了它们在压力下发生结构相变的证据，通过与电子相图的对比，发现了超导转变温度演化随晶体结构演化的规律，表明压力下的双超导相可能与晶体结构的演化相关。

(3) 实验上发现了磁性拓扑材料 EuCd_2As_2 在低压磁性转变温度以下表现出金属-绝缘体-金属转变，并且绝缘体相非常容易被磁场抑制，表现出负庞磁阻行为。加磁场的电阻测量表明这些行为可能与压力下的磁性结构演化有关，结合第一性原理计算的结果，我们认为 EuCd_2As_2 在低压下基态的金属-绝缘体-金属转

变以及庞磁阻行为可能与因磁性结构的演化而导致的连续拓扑相变有关。进一步的高压实验发现 EuCd_2As_2 在磁转变温度附近表现出电阻尖峰行为，其对应于随温度的绝缘体-金属转变，同时电阻值随外加磁场迅速减小，表现出负庞磁阻现象，并且电阻尖峰阻值大小以及庞磁阻的大小随压力有着非单调的演化。通过与经典庞磁阻材料锰氧化合物的对比，我们认为这些现象可能与 EuCd_2As_2 中不同磁性拓扑相在压力下的相互竞争导致的临界涨落有关，然而这需要进一步的理论和实验研究。

第二章 实验方法简介

2.1 低温实验技术

凝聚态物理中研究的超导、磁性、拓扑等物相都属于宏观量子效应，为了排除热涨落对研究的影响，我们通常需要在低温的环境中进行实验。而实验室经常使用的低温设备主要是氦三制冷机和稀释制冷机。

2.1.1 氦三制冷机

实验室常用的氦三制冷机一般分为湿式和干式两种，分别对应有液氦和无液氦的环境。其中有液氦的氦三制冷机制冷功率较高，它的最低温度可以达到 0.25 K，但制冷功率高会导致降温太快，因此也很难在 20 K 以上进行控温测量，其工作温区为 0.25 K-20 K。无液氦的氦三制冷机的最低温度可以达到 0.3 K，但由于制冷功率的问题很难长时间稳定的处于最低温的环境，不过它的优点是可以在全温区比较稳定的控温测量。因此我们可以根据实际测量需求来选取合适的氦三制冷机进行测量。

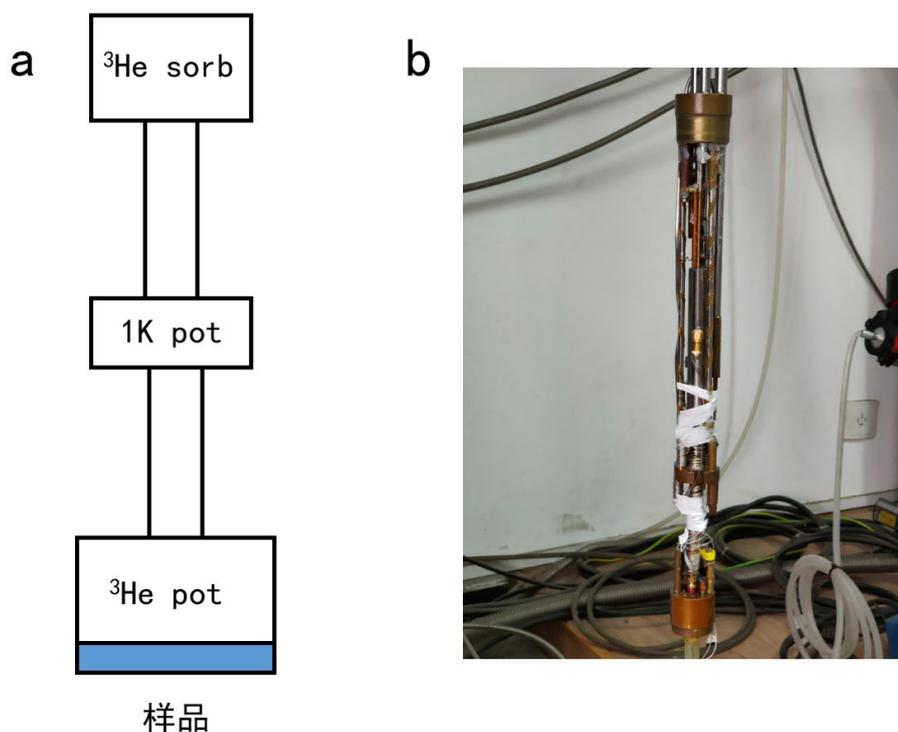


图 2.1 (a) 氦三制冷示意图。(b) 氦三插杆实物图。

两种氦三制冷机有着一样的制冷原理。图 2.1 中展示了它们的制冷插杆以及示意图，插杆的顶部是氦三吸附器 ($^3\text{He sorb}$)，里面装满了氦三气体；插杆的中间部分是 1 K 恒温壶 (1 K pot)，1 K 恒温壶在降温过程中一直稳定在 1.6 K 左右。湿式和干式氦三制冷机的区别就在于 1 K 恒温壶的温度维持方式不同，其中湿式制冷机中是 1 K 恒温壶直接浸泡在液氦中，氦四的液化温度为 4.2 K，这样它通过与液氦的热交换可以迅速降至 4.2 K，然后通过机械泵持续抽走杜瓦中的氦气使得氦四的蒸汽压降低，从而获得进一步的降温，这样就可以得到温度维持在 1.6 K 左右的 1 K 恒温壶。干式制冷机的杜瓦中没有液氦，而是先通过循环被压缩的高纯氦四气体进行初步制冷，进一步通过机械泵持续抽气使氦四蒸汽压降低，从而保证 1 K 恒温壶稳定在 1.6 K 的温度左右。插杆的底部是氦三壶 ($^3\text{He pot}$)，里面储存氦三液体。氦三壶的下面就是放置样品的地方。系统从 1.6 K 降至最低温 0.3 K 的步骤如下：先加热氦三吸附器使其中的氦三气体放出，氦三气体经过管道到达 1 K 恒温壶，因为氦三在大气压下的沸点是 3.19 K，它在 1 K 恒温壶会液化并流到了底部的氦三壶。当足够多的氦三液化冷凝至氦三壶中后（一般需要 30-40 分钟），停止加热吸附器，此时吸附器开始吸收氦三蒸汽，使得氦三壶中的氦三液体不断蒸发，从而进一步降至 0.3 K 左右的最低温。而通过降低氦三蒸汽压来降温有一定的极限，如果要进一步降温则需要用到稀释制冷机。

2.1.2 稀释制冷机

稀释制冷机的工作温区相较于氦三低了一个数量级，大约为 10 mK-1 K。它是利用氦三和氦四混合液体来实现降温。图 2.2 (a) 中展示了氦三和氦四混合液的相图，可以看到，氦三和氦四在高温时可以以任何比例混合，当温度低于三相点 0.86 K 时，氦三和氦四的混合液体出现了相分离，左边氦三含量较少的是氦三稀释相，右边氦三含量较高的是氦三浓缩相，中间的区域为两相分离的区间。其中稀释相的氦三含量不会低于 6.6%，而浓缩相的氦三含量则可以到达 100%。另一方面，氦三浓缩相中因为氦三含量较高，它的质量相较于氦四含量更高的氦三稀释相更轻，因此它会浮在氦三稀释相的上方。稀释制冷机具体的降温过程如下：首先让氦三氦四的混合气体经过 1 K 恒温壶冷凝至混合腔中，然后通过上

文提到的氦三降温过程使蒸馏室 (still) 降温, 并给蒸馏室一定程度的加热使其稳定在 0.7 K 左右。混合室中的氦三和氦四混合液体通过蒸馏室的热传导, 会使温度降至三相点以下, 出现相分离, 其中氦三稀释相在下层, 而氦三浓缩相在上层。此时用泵将稀释相的液体抽取到蒸馏室中, 因为氦三的饱和蒸汽压更大, 氦三气体几乎被泵抽走, 造成了混合室和蒸馏室中氦三的含量差, 使得氦三进一步流向蒸馏室, 在这个过程中混合室中稀释相的氦三含量不断降低。而根据氦三氦四混合相图, 稀释相中的氦三含量不能少于 6.6%, 氦三浓缩相中的氦三会扩散到浓缩相中, 这个过程会吸热, 从而使得混合室进一步降温。另一方面, 被泵抽走的氦三气体经过管道循环进入 1 K 恒温壶和蒸馏室的冷却再次回到混合腔中进行补充。在这个循环的过程中, 混合腔的温度持续降低至最低温 10 mK, 实际测量过程中因为有样品的热载, 系统一般可以稳定在 50 mK 工作。

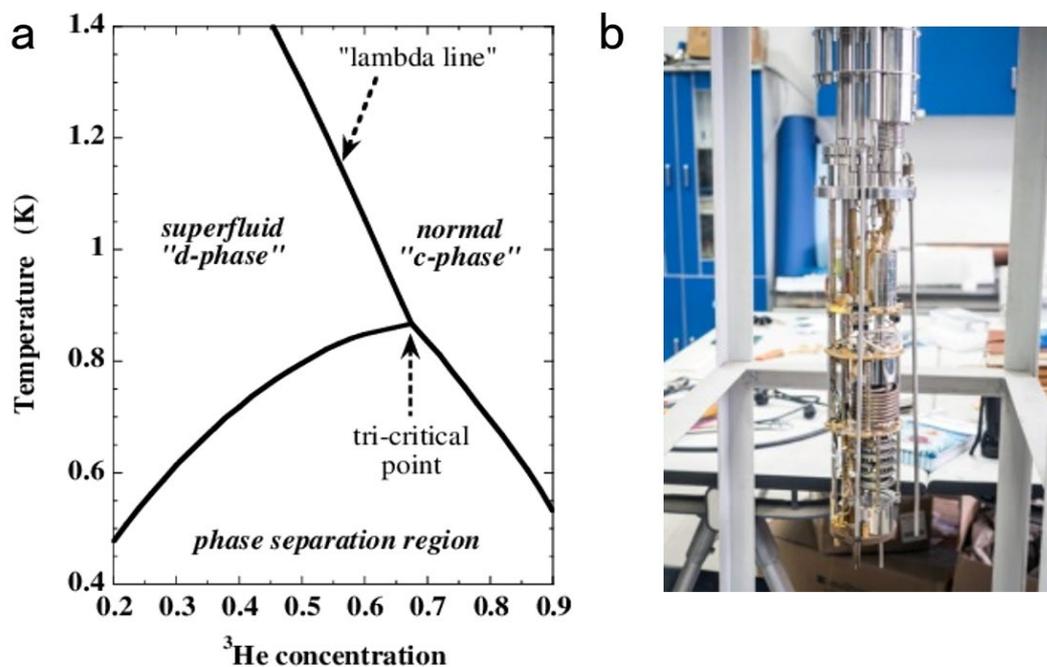


图 2.2 (a) 饱和蒸气压下的氦三氦四混合液相图。(b) 稀释制冷机插杆实物图。

2.2 压力下的物性测量技术

实验室内的高压环境通常在压力胞的腔体内实现的, 目前常用的压力胞包括圆筒活塞式压力胞、布里奇曼压力胞、金刚石对顶砧压力胞以及六面砧高压胞等等。本节主要介绍本实验室常用的圆筒活塞式压力胞和金刚石对顶砧压力胞以及基于它们的物性测量技术。

2.2.1 圆筒-活塞式压力胞

如图 2.3 所示，圆筒活塞式压力胞主要包括中间的铍铜胞体、铍铜塞子、特氟龙管以及铍铜 O 圈，和上下的铍铜螺丝、钨碳活塞、钨碳挡板等^[200]。压力胞大部分材料采用铍铜合金以保证足够好的导热效果，减小低温测量时的温差，而与加压有关的部件如胞体的内衬则采用镍镉铝合金来保证胞体的高强度和可塑性，从而可以适应压力环境。在压力胞的组装过程中，铍铜塞子连接着样品台并置于特氟龙管中，特氟龙管中充满液体传压介质以保证样品处于良好的静水压环境，液体传压介质通常采用达芙妮 7373、硅油、甘油、石蜡油以及甲醇乙醇混合物等。铍铜塞子和特氟龙管之间使用铍铜 O 圈密封以防止在加压过程中传压介质外泄造成泄压等情况。

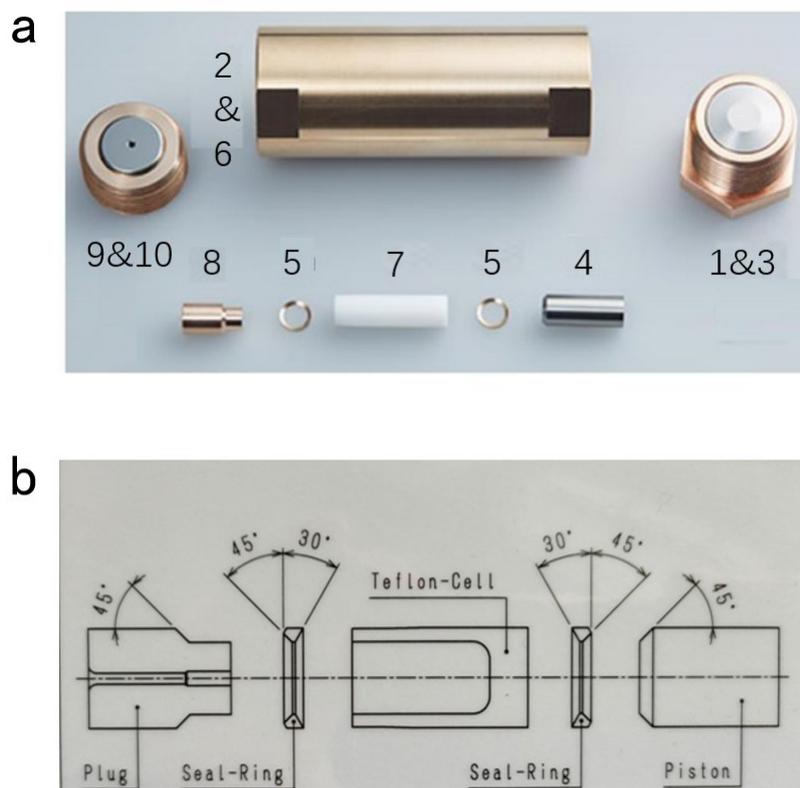


图 2.3 (a) 活塞-圆筒式压力腔各部件实物图^[200]。其中 1-铍铜上螺丝、2-铍铜胞体、3-钨碳活塞上挡板、4-钨碳活塞、5-铍铜 O 圈、6-镍镉铝内衬、7-特氟龙管、8-铍铜塞子、9-钨碳下挡板、10-铍铜下螺丝。(b) 活塞-圆筒式压力腔结构示意图。

铍铜塞子和特氟龙管组装在一起后置于胞体的中间，它们的上方是钨碳活塞，钨碳活塞和特氟龙管之间有一个铍铜 O 圈，也是为了防止压力下传压介质的溢

出，钨碳活塞的上方是钨碳挡板和上钨铜螺丝；特氟龙管的底部则是中间开有小孔的钨碳挡板和下钨铜螺丝，小孔的作用是方便样品的导线引出接入仪器测量。将上下钨铜螺丝拧紧后，压力胞的组装就完成了，然后将压力胞置于液压压力机中，压力机固定压力胞的底端，通过小柱子直接给上方的钨碳挡板施加压力，压力通过活塞压缩特氟龙管使其形变，进而导致传压介质压缩给样品施加压力。

圆筒活塞式压力胞准备过程中的核心步骤是样品台的准备，首先将铜线密绕成若干对致密的双绞漆包铜线，注意绕线过程中不要破坏铜线的漆包绝缘层，这样会使得铜线之间产生短路从而影响测量；再将绕制完成的铜线穿过钨铜塞子中心的小孔并伸出钨铜塞子顶部一段长度（大约 5 cm 左右），铜线穿过小孔后使用环氧树脂胶 Stycast2850FT 将铜线和钨铜塞子固定在一起，并且填满小孔的剩余空间，防止加压后空隙处破裂导致铜线断裂，Stycast2850FT 需要在 60 度环境下烘烤 3 小时才能完全干燥；铜线和钨铜塞子固定完成后，选取一块韧性较好的小塑料片，保证它的宽度略小于钨铜塞子的直径，长度最好不要超过特氟龙管的 2/3，避免特氟龙管在压力下收缩过度而损坏样品台。因为样品台一般平行于压力胞的径向，而压力胞在制冷机中的放置平行于磁场方向，如果有垂直磁场方向的测量需求，可另取长宽均小于钨铜塞子直径的塑料片垂直主样品台放置。接着用钨针钻头在塑料片上钻出若干小孔，再将铜线解开缠绕并穿过小孔，用五分钟环氧胶固定铜线和塑料板，并用焊枪烫掉铜线的漆包线，样品台上的电极就制作完成了，注意样品台上电极对应的铜线需要一一标注清楚，避免弄混。

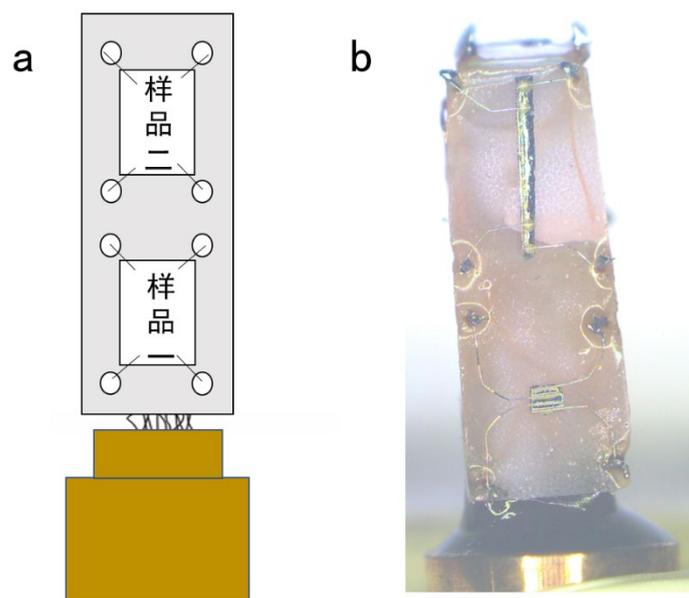


图 2.4 (a) 圆筒活塞式压力胞样品台示意图。(b) 圆筒活塞式压力胞样品台实物图。

镀铜塞子连接的样品台制作完成后,只需将样品上的引线焊接到样品台上的电极等待测量即可,注意焊接时采用较细的焊枪头并避免焊枪头过于靠近塑料片,这样会导致塑料融化在电极上从而给样品引线的焊接带来巨大困难。

圆筒活塞式压力胞的物性测量主要包括电阻、霍尔、交流比热和交流磁化率测量。如图 2.5 所示,其中电阻测量采用标准的四线法,霍尔测量则采用标准的四线法或五线法。样品准备过程中首先需要将样品仔细打磨并切割成规则的形状,这样方便计算样品的电阻率,其中用于霍尔测量的样品尽量打磨至厚度小于 $50\ \mu\text{m}$,这样能获得比较大的信号。样品电极的制作非常关键,这关系到样品测量结果的可信度。本实验室常用的电极制作方法主要包括点焊法和银胶法,其中银胶法又分为速干银胶和 AB 混合银胶。

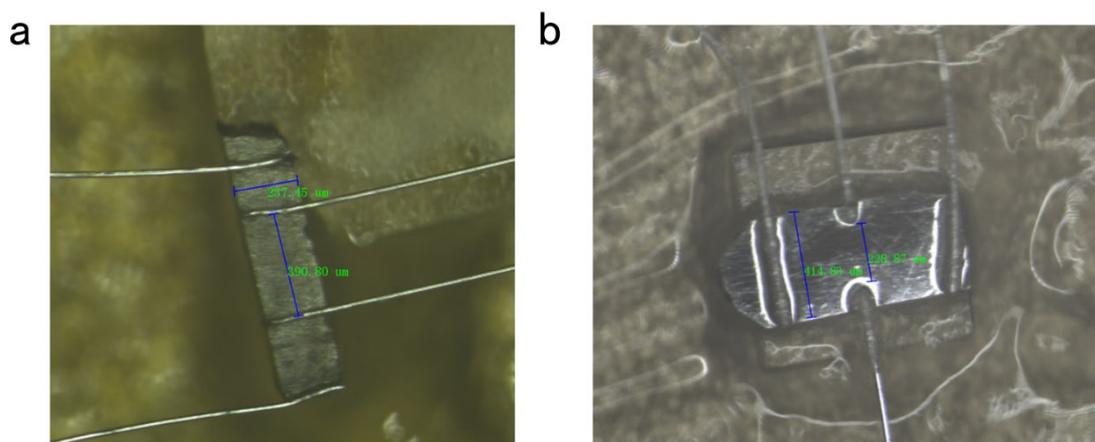


图 2.5 (a) 点焊法制作的电阻电极。(b) 银胶法制作的霍尔电极。

点焊法的过程是点焊机的针头将电极线(一般为铂线或者金线)按压在样品表面上并瞬间释放一个比较大的电流脉冲,使得铂线融化在样品上,从而完成电极制作。点焊法的优点是接触电阻小,小于欧姆量级,稳定性较强,电极制作速度较快;它的缺点是会破坏样品表面,放电过程中带来的加热可能使样品氧化,因此不太适用于容易氧化的样品;电流脉冲大小不容易控制,如果控制不当甚至会完全损坏样品;另外对于金属性不太好的样品,电极不容易点上。银胶法的过程主要是使用引线蘸取适量银胶后放置在样品表面,其中对于 AB 混合银胶需要在 $110\ \text{度}$ 环境下加热半小时以上才能完全变干。速干银胶的优点是电极制作速度较快,电极制作过程中不会产生加热,适合对空气比较敏感的材料,当然如果材料对空气异常敏感,建议在手套箱中制作电极。速干银胶的缺点是对操作熟练

度要求较高，因为银胶很快变干，需要在短时间内将蘸有银胶的引线准确的放在样品表面的指定位置，如果蘸取银胶速度较慢或者没有蘸取均匀亦或者蘸取量过多，则会导致接触电阻很大甚至电极没有点上或者电极之间的银胶接触短路等尴尬处境，因此速干银胶对尺寸较小的样品不太适用。**AB** 混合银胶混合后在室温环境中 24 小时以上才会完全变干，因此在制作电极尤其是对尺寸较小的样品时比较适用。它的缺点是需要等待烘烤时间，而高温烘烤也可能会使样品氧化，如果在手套箱内操作可以一定程度上避免氧化问题，不过手套箱操作也存在比较大的技术困难。另外 **AB** 混合银胶方法的接触电阻相对点焊法较大，可能达到 10 欧姆的量级。而银胶法制作的电极可能会使样品表面产生一定的应力，对于对应力特别敏感的材料需要谨慎使用。在实际的样品电极制作过程中应考虑材料的实际情况，选取最合适的电极制作方法。对于样品霍尔电极的制作，应尽量霍尔电压的电极在一条直线上并且垂直电流的方向，这样在测量过程中可以尽可能大的获得霍尔的信号而减小磁阻带来的影响。

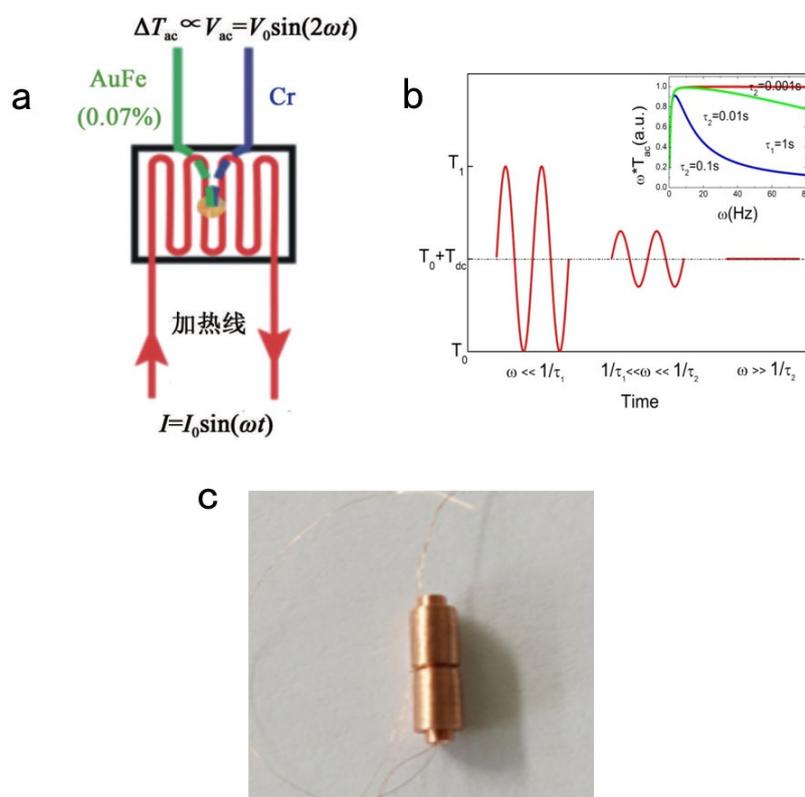


图 2.6 (a) 交流比热测量方法示意图^[201]。(b) 交流法测量比热方法中不同频率区间内 T_{dc} 和 T_{ac} 之间的关系。插图反映了在不同的 τ_1 和 τ_2 比例之下，最佳频率范围的变化^[202]。(c) 压力胞内测量交流磁化率所用线圈实物图。

压力胞中的交流比热是基于热弛豫法的基本原理,通过在加热器上施加交流电压从而测量样品温度的变化,进而计算出样品的交流比热^[201]。该方法测量相对简单,可适用于压力、磁场等极端条件下的测量。而该方法主要的缺点是无法得到样品比热的精确值,但对于研究相变温度随压力等参量的演化非常有用。具体过程是在加热线(一般选取康铜线)上施加一个频率为 ω 的小交流功率 $P = P_0[1 + \cos \omega t]$,使样品升温百分之一左右,通过测量热电势材料(一般选取金铁线和镍铬线)之间的电压差可以获得样品温度振荡的信息(如图 2.6 (a))。假设样品和温度计之间的热导为 κ_2 ,并且它们与热沉之间的热导很低为 κ_1 ,它们之间满足关系 $\kappa_1 \ll \kappa_2$;而 τ_1 和 τ_2 分别对应样品与温度计、样品与热沉之间的热弛豫时间。运用热弛豫法的基本原理,则系统的热传递方程组如下:

$$P_0[1 + \cos \omega t] = C_a \dot{T}_{th}(t) + \kappa_1[T_{th}(t) - T_0] + \kappa_2[T_s(t) - T_{th}(t)] \quad (2.1)$$

$$C_s \dot{T}_s = \kappa_2[T_s(t) - T_{th}(t)] \quad (2.2)$$

式中的 T_0 和 T_s 分别定义为样品的初始温度和加热后的实际温度, T_{th} 则是指温度计显示的温度,而 C_a 和 C_s 分别为背底和样品的比热。方程的解可以简化为直流部分(T_{dc})和交流部分(T_{ac})之和:

$$T_s(t) = T_0 + T_{dc} + T_{ac}(t) \quad (2.3)$$

其中直流部分满足关系 $T_{dc} = \frac{P_0}{2\kappa_1}$,而交流部分的 T_{ac} 的表达式为:

$$T_{ac} = \frac{P_0}{2\omega C} \left[1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_1^2} + \omega^2 \tau_2^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

交流部分包含了样品比热的信息,当式 2.4 中括号内的值趋近 1 时,样品的比热 C 就会和温度的交流振荡项 T_{ac} 呈反比,因此可以通过测量 T_{ac} 的变化来反映比热的相对变化。由于 $\kappa_1 \ll \kappa_2$,即 $\tau_1 \gg \tau_2$,而括号内频率 ω 的取值与 τ_1 和 τ_2 均成反比,因此需要考虑 ω 的不同取值情况^[202](图 2.6 (b)):当频率很低时,即 $\omega \ll \frac{1}{\tau_1}$ 的情况, $T_{ac} = \frac{P_0}{2\kappa_1} = T_{dc}$,交流振荡的振幅只依赖于加热功率以及样品和温度计与热沉之间的热导,此时因为热振荡频率较低,样品和背底之间可以充分达到热平衡的状态;当频率很高时,即 $\omega \gg \frac{1}{\tau_2}$, $T_{ac} = \frac{P_0}{2C\omega\tau_2} \approx 0$,此时几乎测不到样品温度在高频的变化;当频率在适度的范围内,即 $\frac{1}{\tau_1} \ll \omega \ll \frac{1}{\tau_2}$, $T_{ac} = \frac{P_0}{2\omega C}$,此时样品的比热与加热振幅呈反比关系,这也是实验时选取的最佳测量频率范围。通过模拟

当 τ_1 和 τ_2 处在不同比值下， ω 和 T_{ac} 的乘积随 ω 的变化趋势（图 2.6 (b)），我们可以选取合适的测量频率来对样品进行交流比热的测量。

因为样品处在压力胞的环境中，如果要用超导量子干涉仪等仪器直接测量样品在磁场下的响应如磁化率等，不可避免的会探测到来自压力胞体的信号，因此要直接测量样品压力下的磁化率时需要选取特殊的压力胞体，并需要测量没有放入样品时的信号作为背景扣除。以上方式比较消耗较大（时间、经费等），一般情况下采用交流法测量压力下的磁化率。交流磁化率和直流磁化率的定义略有不同，直流磁化率一般用来表征平衡态下材料磁性质对外加磁场的响应，它的定义是磁化强度 M 和磁场强度 H 的比值；而交流磁化率则是在直流磁场上加上交流微扰，然后测量材料对交流微扰的响应，即 $\chi = dM/dH$ 。交流磁化率可以用其相位 φ 与振幅 χ 描述，因而也可以用复数表示，即 $\chi = \chi' + i\chi''$ 。它们之间的关系式如下^[203]：

$$\chi' = \chi \cos\varphi \quad \rightarrow \quad \chi = \sqrt{\chi'^2 + \chi''^2} \quad (2.5)$$

$$\chi'' = \chi \sin\varphi \quad \rightarrow \quad \varphi = \arctan\left(\frac{\chi''}{\chi'}\right) \quad (2.6)$$

其中实部表示 $M(H)$ 曲线的斜率，虚部表示磁场在样品中的损耗。在低频极限下交流磁化率测量与直流磁化率相近。

压力包内的交流磁化率测量通常使用线圈式交流磁化率计（如图 2.6 (c) 所示）。线圈式交流磁化率计主要由一个调制线圈和两个感应线圈组成：调制线圈包在最外侧，其作用是生成一个小的交流磁场；调制线圈内部有两个感应线圈，一个放入样品的称为测量线圈，一个空载的称为补偿线圈，感应线圈通过感应交变磁场而产生电信号。两个感应线圈的尺寸和圈数尽量保持一致，这样才可以通过反接来最大限度的消除背景的影响。

圆筒活塞式压力胞的范围一般为 0 到 2.5 GPa，在这个压力范围内样品所受的压强大小一般采用高纯度的铅或者锡单晶来标定。在压力测量过程中，样品台上应预留一个空位来给标压样品测量电阻，通过测量其超导转变温度来标定样品腔所处的压力环境。注意铅或者锡单晶的低温电阻率很小，在处理它们时一般使其长宽比尽量大，厚度尽量小。另外还需要通过振荡磁场的方式来减小系统磁体的剩磁，以及注意测量电流不要超过超导临界电流。在这些前提下才能比较准确

的测得标压样品的超导转变温度从而得到比较准确的压强值。锡和铅在常压下的超导转变温度为 3.72 K 和 7.196 K，它们在低压范围内的压强值与超导 T_c 的关系为^[204]：

$$P_{Sn} \text{ (GPa)} = 20.817 - 15.474T_c + 5.919T_c^2 - 1.425T_c^3 + 0.184T_c^4 - 0.01T_c^5 \quad (2.7)$$

$$P_{Pb} \text{ (GPa)} = 31.968 - 6.184T_c + 0.242T_c^2 \quad (2.8)$$

2.2.2 金刚石对顶砧压力胞

圆筒活塞式压力胞的压力范围有限,如果要获取压力更高的环境则需要用到金刚石对顶砧压力胞。本实验室常用的金刚石压力胞为铍铜压力胞(如图 2.7 所示),这种类型的胞体主要部分是无磁性的铍铜合金,且胞体体积较小,适用于连接在各类制冷机插杆上使用。

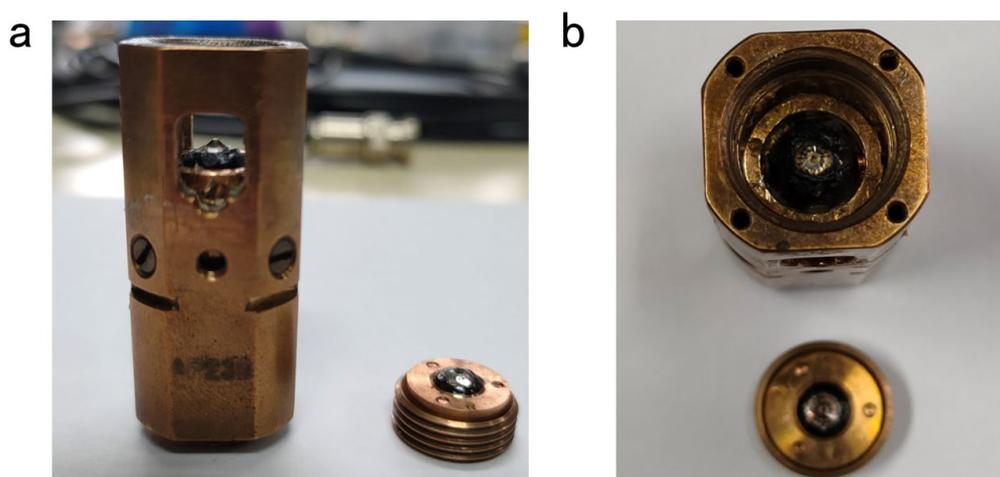


图 2.7 铍铜金刚石压力胞实物图。

在使用之前,首先要将相同尺寸的一对金刚石分别固定在上下底座,并保持彼此之间在垂直和水平方向上的严格对齐。具体过程如下(如图 2.8 所示):首先选取一对尺寸完全相同的金刚石(本实验室常用的直径包括 800 μm 、500 μm 和 400 μm)放在酒精或丙酮溶液中,用超声波机清洗 5 到 15 分钟左右;然后用无尘棉签仔细擦拭金刚石的上下台面,尽量保证上下台面的绝对光滑平整,清理完台面后再用镊子将金刚石转移至固定架中的金刚石底座上,注意转移过程中尽量不要让台面碰到其他物件而粘上灰尘。在转移金刚石之前需先将压力胞的上下底座擦拭干净并放置在固定架中。将金刚石固定在底座上后,通过调节固定架

的螺丝来调整金刚石和底座的相对位置,保证金刚石的中心和底座的中心在水平上重合;这一步调整完成后,用 **Stycast2850FT** 胶填满金刚石和底座之间的缝隙,并置于烤箱中以 **60 度** 烘烤 **3 小时** 以上,待 **Stycast** 胶充分干后,金刚石和底座之间的固定就完成了;下一步将上下底座的金刚石在水平方向的中心对齐,先让上下两个金刚石尽量接近但不要接触,然后在高倍光学显微镜下观察它们在水平的四个方向的棱边是否对齐,通过调节下底座上的螺丝使它们的棱边对齐,当它们在四个方向的棱边均对齐时,金刚石水平方向的对中就完成了。接下来是让两个金刚石的台面在竖直方向对齐:首先让两个金刚石的上台面之间恰好接触,用高倍光学显微镜观察两个金刚石的接触面,如果能观察到牛顿环,说明两个金刚石在竖直方向存在一定的倾角,此时调整上底座的螺丝直到牛顿环消失,两个金刚石在竖直方向就对齐了。

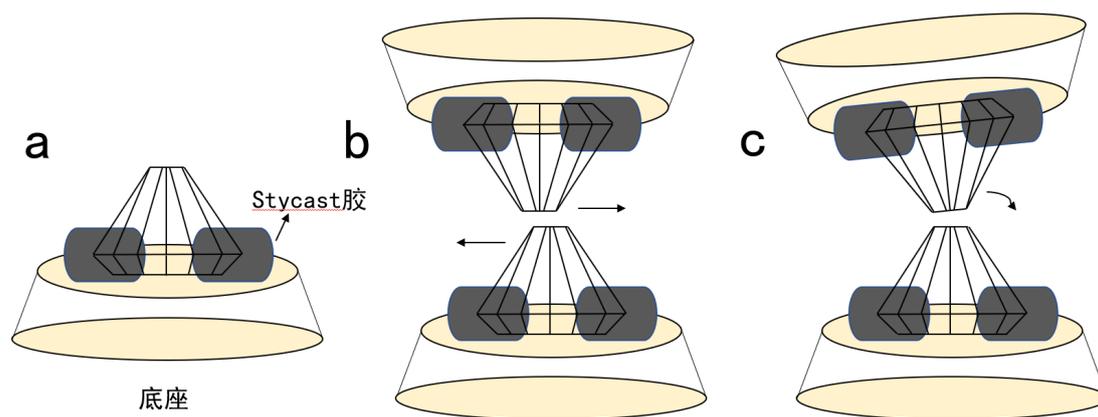


图 2.8 固定金刚石的过程示意图。

在完成了金刚石的组装后,接下来是垫片的准备。首先是垫片的选取,对于 **15 GPa** 以下的测量通常选用铍铜垫片,对于 **50 GPa** 以下的测量则选用硬度更高的 **T301** 特种钢,对于更高压力下的测量则选用铌片。需要注意的是铍铜垫片是无磁的,但 **T301** 钢有磁性会给磁化率的测量带来影响,而铌片在常压下 **1.7 K** 进入超导态,因此应视具体测量要求选取合适的垫片。选取了合适的垫片后,首先将其用超声机清洗干净,然后放入压力胞中预压 **100** 圈左右(具体圈数视垫片材质而定),使垫片的厚度压缩到 **100–120 μm** ,此时垫片中间已经出现了金刚石压出来的凹槽,在取出垫片前不能忘记在垫片和胞体上做好标记,用于后续的复位。下一步是在垫片凹槽的底面钻出和金刚石直径大小差不多的圆孔,在作

者博士生涯的前四年均是使用手动钻孔的方式，首先用尖端直径小于 $100\ \mu\text{m}$ 的钨针在中心缓慢旋转直到打通垫片，注意旋转时不能过度向下施力，避免折断钨针尖端。然后使用不同直径的螺旋钻头从小到大依次向外扩孔，直到将孔的直径扩到和台面直径差不多大为止，在结束扩孔前注意用钨针磨平孔的边缘，以免影响后续的操作。在作者博士的第五年，实验室引入了激光打孔器，大大节约了打孔的时间精力成本以及失败成本。打孔完成后将垫片放入超声机中清洗干净，再将垫片根据标记重新放回压力胞中，并将凹槽中填满绝缘粉末氧化铝粉末或者氮化硼粉末，再次预压 50 圈左右至绝缘粉末透明为止。然后将凹槽中铺满绝缘层的垫片取出打孔，绝缘层孔的直径一般为垫片孔径大小的二分之一到三分之二之间。绝缘层相对于金属垫片更脆弱，打孔时需格外小心，不能破坏绝缘层使金属垫片裸露在外，造成后续测量短路。接下来将垫片再次复位，置于下方金刚石的上台面上，并用五分钟环氧胶将垫片固定在胞体上，这样绝缘层孔和下方金刚石的上台面就构成了一个直径为金刚石二分之一、高度为 $100\ \mu\text{m}$ 左右的样品腔。

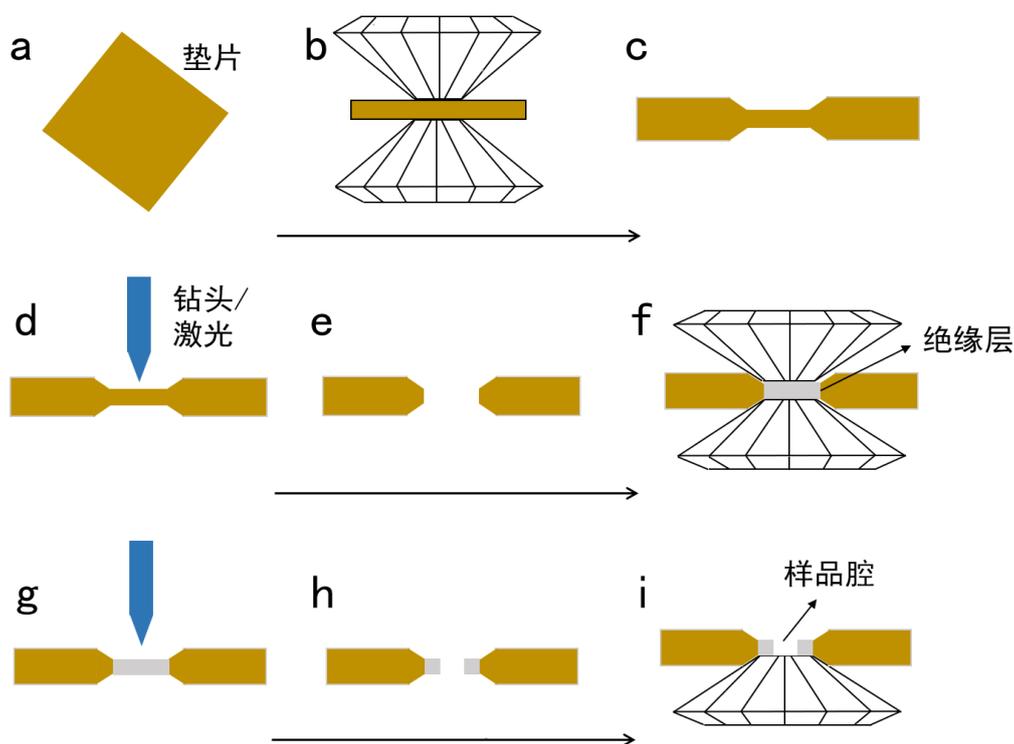


图 2.9 金刚石压力胞样品台准备过程的示意图。

由于运输有关的实验需要将样品上的电信号外接到相关仪器上测量,因此还需要在样品腔上制作电极。本实验室样品腔的电极制作通常采用三段式方法。首先将垫片凹槽之外的地方用胶布、五分钟环氧胶或者 502 胶水等绝缘物覆盖,防止导线通路与金属垫片直接接触。再选取两端去掉绝缘层且直径为 1mm (防止轻易折断)的铜线分别从胞体的四个小窗口伸入胞体,并用胶水固定在垫片上(如图 2.10 所示)。然后再选取 50 μm 或 30 μm 直径(具体视金刚石台面直径大小而定)的金线或铂线,它们的一端伸入凹槽中作为与样品直接接触的电极,而另一端则通过银胶与外接的铜线粘在一起,把样品上的电信号经金线和铜线导出胞体外。至此金刚石压力胞的前期准备工作就完成了,整个准备工作较为繁琐且每个步骤都很重要,需要认真细致的对待。



图 2.10 金刚石压力胞样品台实物图。

下一步是样品电极的准备,压力胞内电阻测量的电极制作除了标准的四线法外还有范德堡方法^[205]。当样品尺寸小于 150 μm 时通常采用范德堡方法,可在样品表面任意选取四个点制作电极,实际操作时一般选取样品的四个角制作电极,这样还能够顺便测量霍尔。如图 2.11 所示,设样品的四个角分别为 1, 2, 3, 4, 测量电阻时需要对电阻进行两次测量,第一次是在 1-2 之间通电流,在 3-4 之间测电压;第二次是在 1-4 之间通电流,在 2-3 之间测电压。

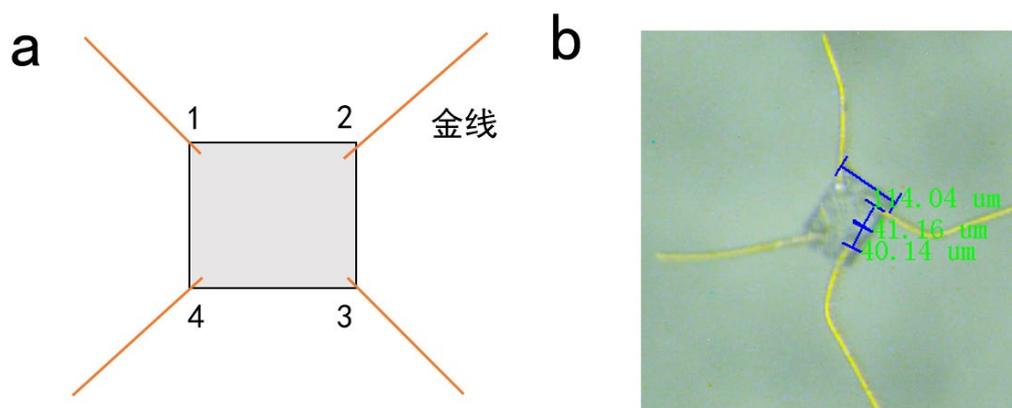


图 2.11 (a) 范德堡方法示意图。(b) 范德堡方法实物图。

设样品的厚度为 d ，则电阻率可由以下公式求得^[205]：

$$\exp\left(-\frac{\pi V_{34}d}{I_{12}\rho}\right) + \exp\left(-\frac{\pi V_{23}d}{I_{14}\rho}\right) = 1 \quad (2.9)$$

另一种计算方法为^[205]：

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_A + R_B}{2} f\left(\frac{R_A}{R_B}\right) \quad (2.10)$$

其中 R_A 和 R_B 分别为第一次和第二次测量的电阻， f 为修正函数，与 R_A 和 R_B 的比值有关，如图 2.12 所示：

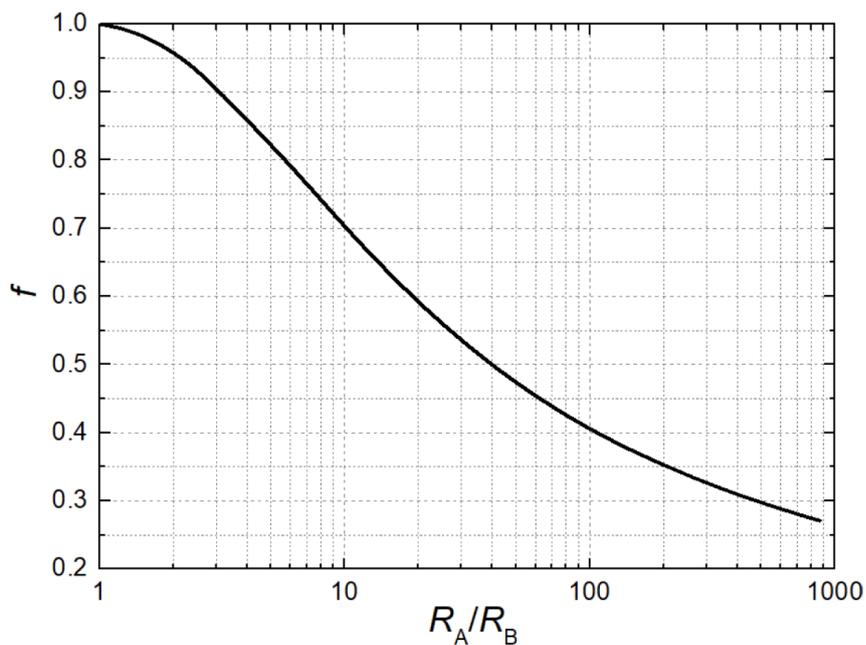


图 2.12 范德堡方法中的修正函数^[205]。

如果要进行霍尔测量，则选择 1-3 之间通电流，2-4 之间测电压。

金刚石压力胞内的交流比热测量原理与圆筒活塞式压力胞中一样，但电极制作方式略有不同，因为样品尺寸较小，加热导线由原来缠绕的康铜线换成普通的金线或者铂线，通过导线与样品的接触电阻加热，这样会使得加热功率较小从而导致交流电压信号较小，因此只适用于测量比热较大且相变较为明显的样品。

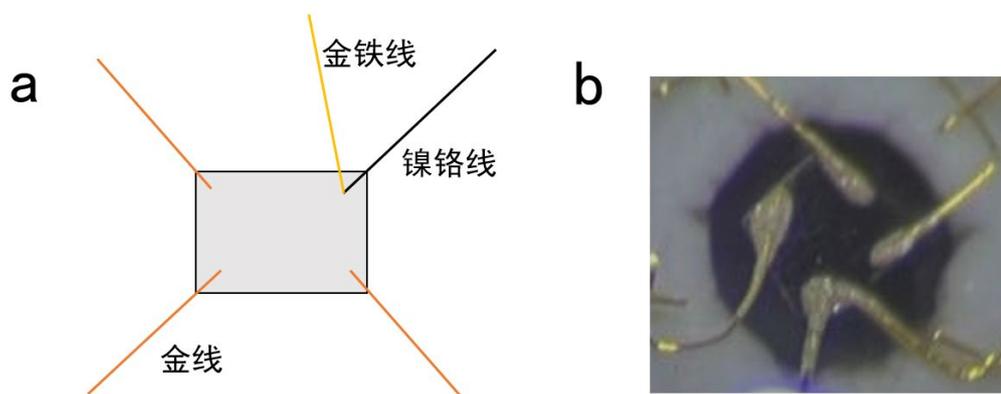


图 2.13 (a) 金刚石压力胞内的交流比热示意图。(b) 实物图。

金刚石压力胞内的交流磁化率基本原理也与圆筒活塞式压力胞一致，区别在于线圈的放置。如图 2.14 所示，其中调制线圈套在压力胞的外侧，主感应线圈放置在垫片上方或下方将样品包围在中间，补偿感应线圈放置在主感应线圈旁边，并与其保持在一个水平面上。

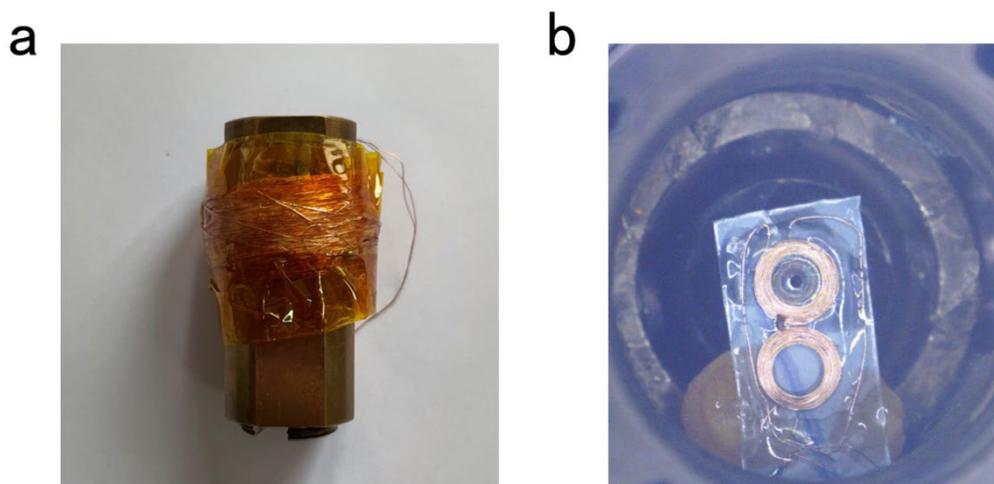


图 2.14 金刚石压力胞下的交流磁化率。(a) 胞体外侧的调制线圈。(b) 感应线圈。

感应线圈的内外径、高度以及匝数的选取有一定的要求，在测量中我们希望

线圈的内径尽量小，这样样品的填充因子足够大，同时我们还希望线圈的匝数足够多，这样可以提升信号强度。但是金刚石的几何结构使得线圈的内径和高度有一定的制约关系，因此对不同直径的金刚石均需要经过调试来选取合适的线圈参数来获得比较好的测量信号。另一种方法是将主感应线圈直接放置在样品腔中，这种情况下虽然匝数只有数圈，但样品填充因子非常高，也可以测到不错的信号。目前金刚石压力胞下的交流磁化率测量一般只能用来表征超导或者铁磁材料的转变，如果需要得到更多更准确的磁化率信息，则需要借助适用于超导量子干涉仪测量的金刚石压力胞。

用来测量压力下的 X 射线衍射等谱学相关的压力胞与实验室主要用于运输测量的铍铜压力胞并不一样，一般采用 Mao-Bell 金刚石压力胞。如图 2.15 所示，一方面它的胞体直径要更大，这是为了适应同步辐射光源的测量支架的大小；另一方面它在出光孔的开角更大，这是为了得到更全面的衍射信息。

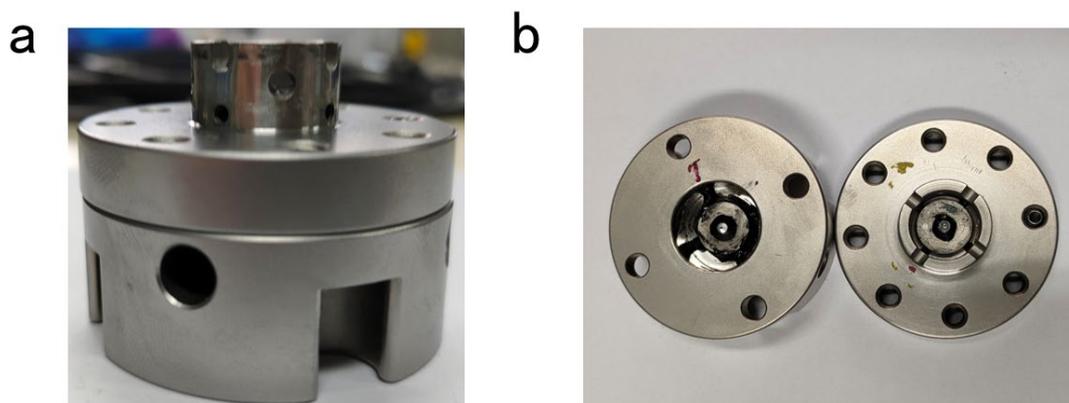


图 2.15 Mao-Bell 金刚石压力胞实物图。

金刚石压力胞的传压介质主要包括固体传压介质 NaCl、MgCl 等，液体传压介质达芙妮油、硅油、甲醇乙醇水等，以及一些惰性气体传压介质包括氦气、氮气、氩气等。在谱学测量中一般使用气体和液体传压介质，因为气液体传压介质有着比较好的静水压环境并且有着良好的透光性。在运输测量中一般采用液体和固体传压介质，因为填充气体传压介质时会很大程度提高电极布置的难度。本实验室中一般采用液体传压介质，因为其静水压环境更好，不过这需要在样品上点电极，有一定的操作难度。

在金刚石压力胞中一般采用红宝石荧光法来标定样品所处的压强。红宝石是

刚玉的一种，其主要成分是氧化铝，里面有一定的 Cr^{3+} 杂质。红宝石的荧光谱有两个特征峰 R_1 和 R_2 ，在常压下的波长在分别为 694.3 nm 和 692.8 nm 左右，具体数值与具体材料有关，使用前需要提前标定。压力下红宝石内 Cr^{3+} 的 $3d$ 电子的激发谱发生变化，使得其荧光谱的峰值开始移动，其中压力下 R_1 峰的波长随外界压强的增大而往高波长范围移动。通过经验公式可以使用 R_1 峰的波长换算出压强值：

$$P = \frac{1904}{B} \left[\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} + 1 \right)^B - 1 \right] \quad (2.11)$$

其中 λ_0 为常压下 R_1 峰的波长， $\Delta\lambda$ 为压力下 R_1 峰相对常压移动的波长， B 为常数，对于静水压环境其取值 7.665 ，对于非静水压环境其取值为 5 。

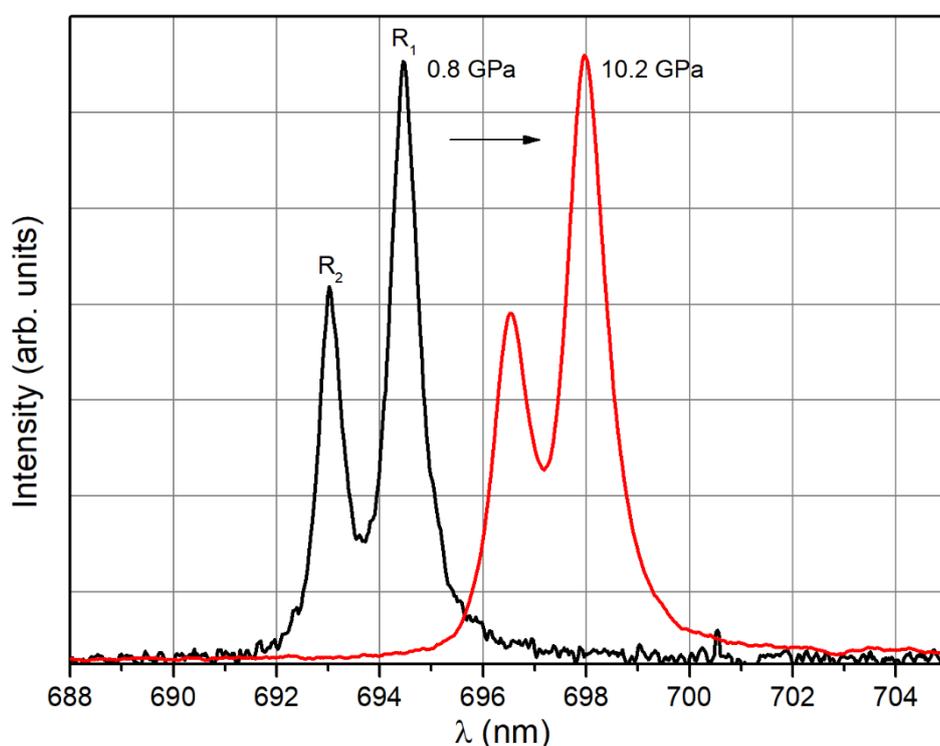


图 2.16 0.8 GPa 和 10.2 GPa 下红宝石的荧光谱。

图 2.16 中展示了 0.8 GPa 和 10.2 GPa 的 R 峰位置。在进行输运测量时，压力的标定均在室温进行，在变温过程中胞体和垫片的形变以及传压介质的固化都会使得样品在低温实际所处的压强略大于测量值。而在同步辐射光源进行变温 X 射线衍射测量时，可以直接测量样品实际所受的压强大小。

第三章 电荷密度波材料 LaAuSb₂ 压力下的物性研究

3.1 引言

关联电子材料中不同电子态的相互作用一直是凝聚态物理里的热门话题。其中比较典型的例子就是重费米子材料、铜氧化物以及铁基超导中磁性态和超导之间复杂的相互作用，在这些材料中磁性有序态被非热参量（如压力、磁场、掺杂）连续抑制到绝对零度从而形成了量子临界点，并且量子临界点附近超导 T_c 的演化表现出圆顶的形状^[1, 206 - 208]。

而在已经发现的一些电荷密度波和超导共存的材料中，它们在压力下的电子相图也表现出了和重费米子等材料的相似性。比如在 $\text{Lu}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_2\text{In}$ 中，电荷密度波转变随着 Pd 掺杂而逐渐抑制到接近绝对零温，同时在电荷密度波完全消失附近的掺杂组分在低温表现出了一定的量子涨落行为，表明该材料中可能存在电荷密度波相关的量子临界点^[209]。但是目前为止这些材料中都没有找到确凿的量子临界点存在的证据，如电阻和比热同时表现出非费米液体行为、Grüneisen 系数发散等特征。潜在的电荷密度波量子临界材料 1T-TiSe_2 中的超导圆顶更是被证明和电荷密度波量子临界点没有关联^[210]，因此寻找电荷密度波量子临界点仍然是一个值得研究而且很有挑战性的课题。

LaAuSb₂ 属于 LaTSb_2 ($T = \text{Ag, Au, Cu}$) 家族，它们都有着 ZrCuSi_2 类型的四方结构^[211]。其中 LaAgSb₂ 常压下分别在 207 K 和 186 K 经历两个电荷密度波转变，并且一直到 0.3 K 都没有观测到超导转变^[212, 213]，LaAgSb₂ 的第一个电荷密度波转变可以在电阻上较为清晰的观测到，文献报道它的第一个电荷密度波转变会被压力逐渐抑制，并且在 2.1 GPa 左右降至 120 K^[214]。值得一提的是 LaAgSb₂ 中电荷密度波温度随压力的演化呈现一个线性的关系^[214]（如图 3.1 所示），这与某些重费米子量子临界材料如 CeRh_6Ge_4 中磁性相变随压力的演化有些相似^[215]。LaCuSb₂ 中没有观测到电荷密度波转变，但是它在 0.9 K 以下进入了超导态^[216]。而最近报道的 LaAuSb₂ 在 88 K 以下进入电荷密度波态，并且一直到 2 K 以上都没有进入超导态^[211]，但是在更低的温度是否会进入超导态尚不清楚。另一方面 LaAuSb₂ 的

晶格体积大小刚好处于 LaAgSb_2 和 LaCuSb_2 的之间,这暗示着在这个材料体系中电荷密度波和超导随压力可能会有比较显著的变化,而 LaAuSb_2 也是这个材料体系中研究电荷密度波和超导在压力下相互作用的理想材料。

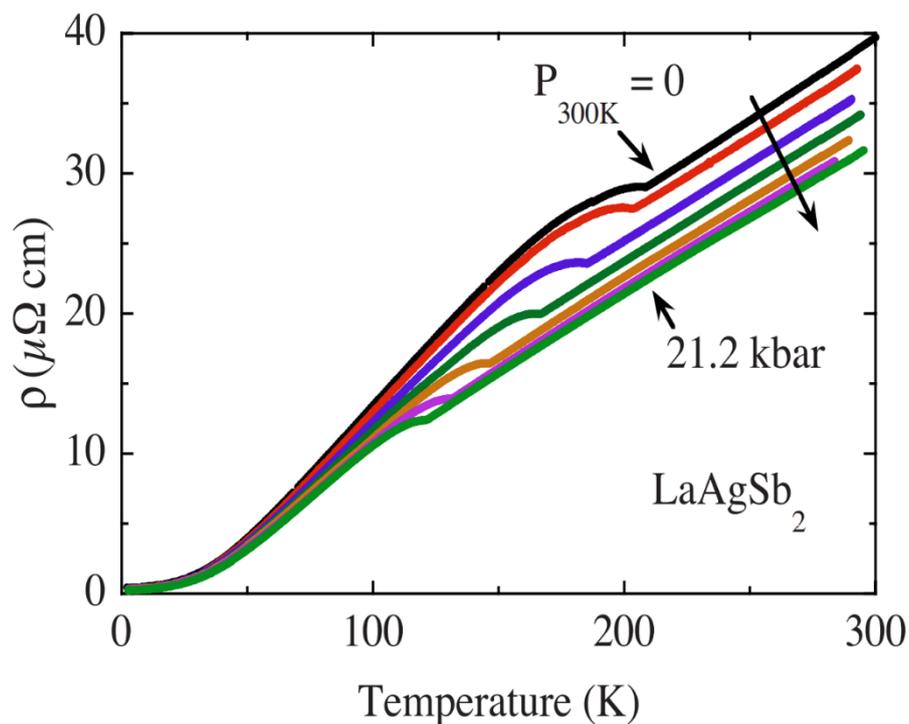


图 3.1 LaAgSb_2 压力下的电阻行为^[214]。

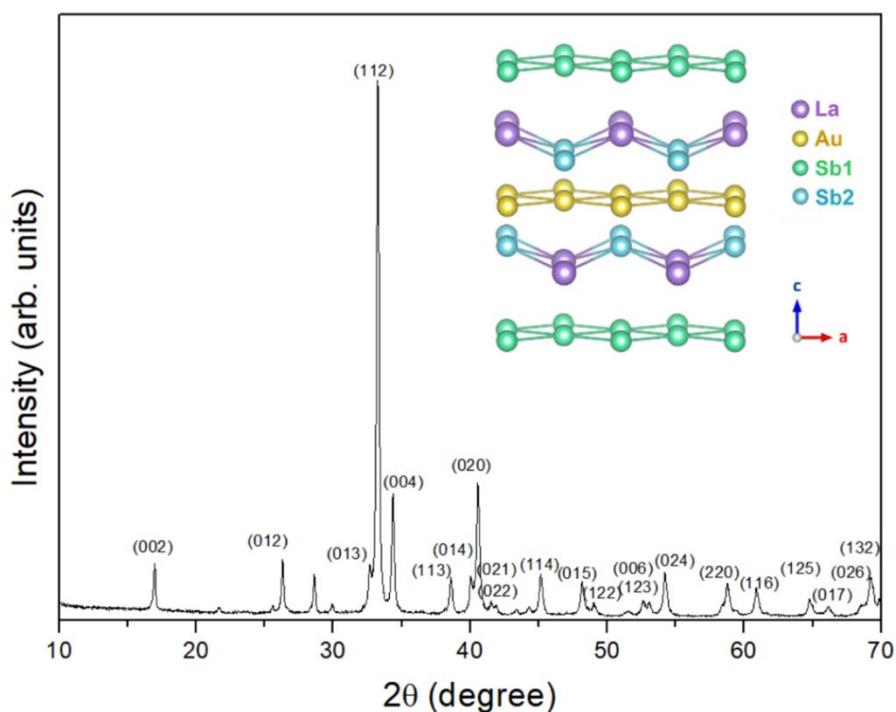


图 3.2 LaAuSb_2 的粉末 X 射线衍射图以及晶体结构。

3.2 材料制备与标定

LaAuSb₂ 单晶是采用助溶剂方法在本实验室合成的。首先将高纯度(99.9%)的 La 块、高纯度(99.99%)的 Au 粉末和高纯度(99.999%)的 Sb 块以 1: 2: 20 的比例填入氧化铝坩埚中混合, 然后在真空环境中将氧化铝坩埚密封在石英管中, 并将石英管在 10 个小时内升温至 1050 摄氏度, 等待 8 小时后再将石英管以 2 摄氏度每小时的速率缓慢降温至 750 摄氏度, 最后使用离心机以及机械剥离的方法将石英管中过量的 Sb 去除, 得到片状的 LaAuSb₂ 单晶^[211]。LaAuSb₂ 单晶并不容易氧化, 可以在空气环境中稳定存在。粉末 X 射线数据以及晶体形貌如图 3.2 所示, 表明合成的 LaAuSb₂ 单晶具有较好的晶体质量, 能够进行下一步的研究。

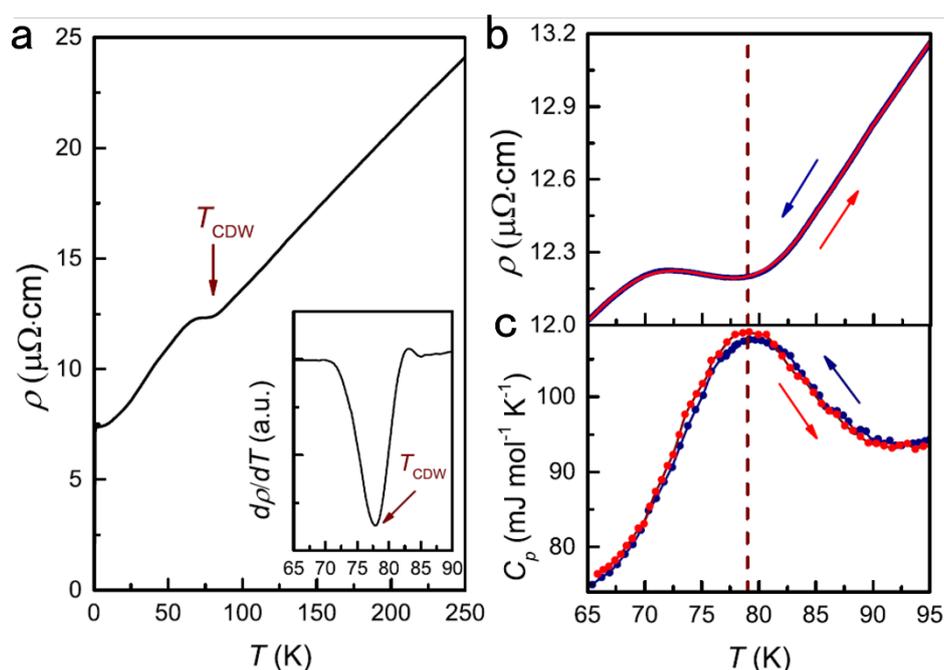


图 3.3 (a) LaAuSb₂ 随温度变化的电阻曲线, 插图是电阻求导曲线。(b) 65 K 到 95 K 温区 LaAuSb₂ 电阻的升降温曲线, 其中深蓝色曲线代表降温, 红色曲线代表升温。(c) 65 K 到 95 K 温区 LaAuSb₂ 比热的升降温曲线, 其中深蓝色曲线代表降温, 红色曲线代表升温。

我们对 LaAuSb₂ 单晶样品进行了常压下的电阻和比热标定, 图 3.3 展示了 250 K 以下 LaAuSb₂ 电阻随温度变化的曲线, 可以看到电阻曲线在 78 K 附近有一个转变, 并且在电阻的求导曲线上表现的更清楚。我们还对转变附近的温区进

行了电阻和比热的升降温测量（图 3.3），发现升降温过程中并没有热滞现象，表明这个电荷密度波转变可能是一个二阶相变或者非常微弱的一阶相变。

3.3 LaAuSb₂ 低温下的超导电性

在之前的文献报道中，LaAuSb₂ 在 2 K 以上都没有发现超导^[211]。我们对其进行了更低温度下的物性测量，包括电阻、比热和交流磁化率。其中电阻测量采用标准的四极线法，比热测量采用标准的热弛豫法。电阻和交流磁化率测量均在牛津的 Teslatron™PT 无液氦低温系统上完成，比热测量在综合物性测量系统（PPMS）上完成。如图 3.4 所示，LaAuSb₂ 在更低温出现了超导转变，其低温电阻在 1 K 附近开始下掉，并且在 0.6 K 附近掉到零，符合超导的零电阻特征。另一方面，比热和交流磁化率的测量也观测到了超导转变的特征（图 3.4 (b)），我们以电阻掉一半对应的温度来定义的超导转变温度 T_c 为 0.64 K。

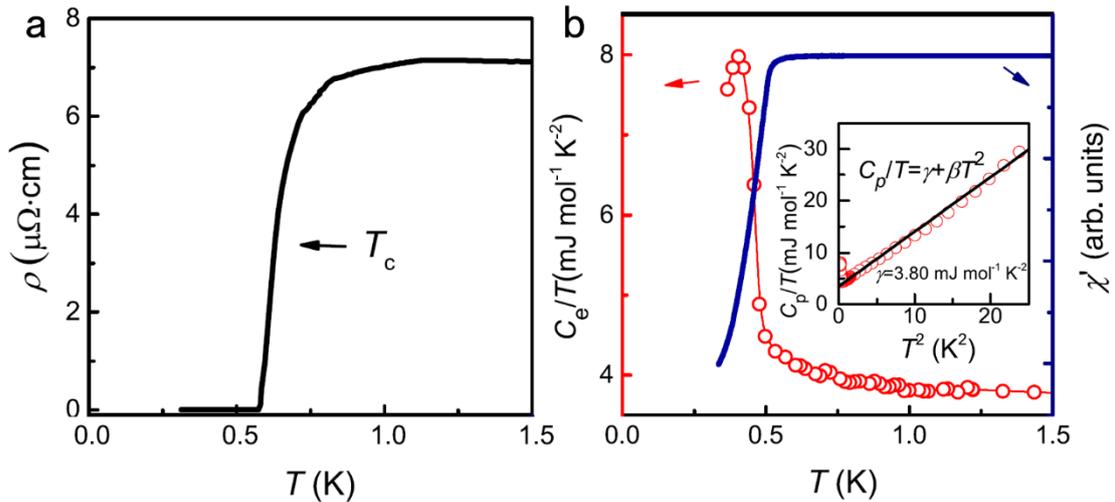


图 3.4 (a) LaAuSb₂ 低温电阻曲线。(b) LaAuSb₂ 低温电子比热以及交流磁化率曲线。其中红色曲线是电子比热，对应左侧坐标轴；蓝色曲线是交流磁化率的实部，对应右侧坐标轴；插图是 5 K 以下整体的比热行为。

由于超导转变温度较低，比热上没有观测到完整的转变，因此也没有办法通过拟合超导转变附近比热的行为来获取一些关于超导序参量的信息，但我们可以通过拟合正常态的比热数据来获取一些其他与超导有关的信息。如图 3.4 (b) 所示，我们用公式

$$\frac{C_p}{T} = \gamma_n + \beta T^2 \quad (3.1)$$

拟合了正常态比热的数据，其中 γ_n 对应于索末非系数，而 β 对应于声子的贡献。通过拟合我们得到 $\gamma = 3.80 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ，以及 $\beta = 1.037 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$ ，然后通过公式

$$\Theta_D = (12\pi^4 nR/5\beta)^{1/3} \quad (3.2)$$

计算得到德拜温度为 196 K，其中 $n = 4$ 是每个化学式的原子数， R 是摩尔气体常数。再通过麦克米兰公式^[66]我们得到了电声子耦合强度 λ_{ep} 约为 0.44。相对较小的电声耦合强度表明 LaAuSb₂ 是一个弱耦合超导体，而比热在 T_C 处的跳变为 1.13，比 BCS 理论的 1.43 略小，表明 LaAuSb₂ 可能有各向异性的超导能隙或者多个超导能隙。

3.4 LaAuSb₂ 压力下的物性研究

在观测到了 LaAuSb₂ 在常压下电荷密度波和超导共存的性质后，我们使用圆筒-活塞式压力胞对其进行了压力下的电阻测量，来探究它的电荷密度波和超导在压力下的演化以及相互作用。其中电极制作采用标准的四引线法，传压介质使用的是达芙妮油 (Daphne 7373)，并采用铅的超导转变温度来标定压力。所有测量均在 TeslatronTMPT 无液氦低温系统上完成。

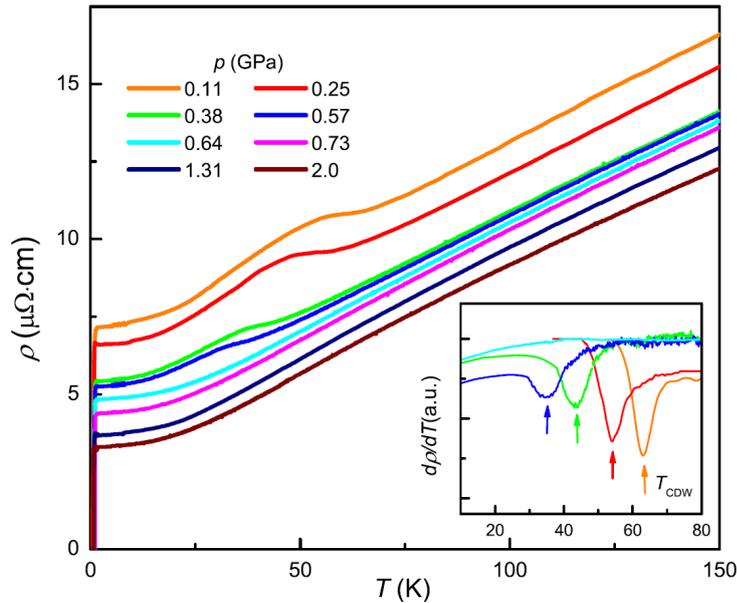


图 3.5 LaAuSb₂ 压力下的电阻行为。其中插图是压力下的电阻求导曲线。

我们首先关注压力下的电荷密度波转变,如图 3.5 所示,电荷密度波转变温度随压力逐渐向低温移动,由常压的 78 K 被逐渐抑制到 0.57 GPa 的 35 K,在 0.64 GPa 以后不再能观测到电荷密度波转变,这些行为在图 3.5 的插图即电阻求导曲线上表现的更为清晰。压力下的电阻行为在低温表现出很好的金属性,阻值随着温度的降低慢慢变平,符合朗道费米液体的行为,表明没有受到量子涨落的影响。

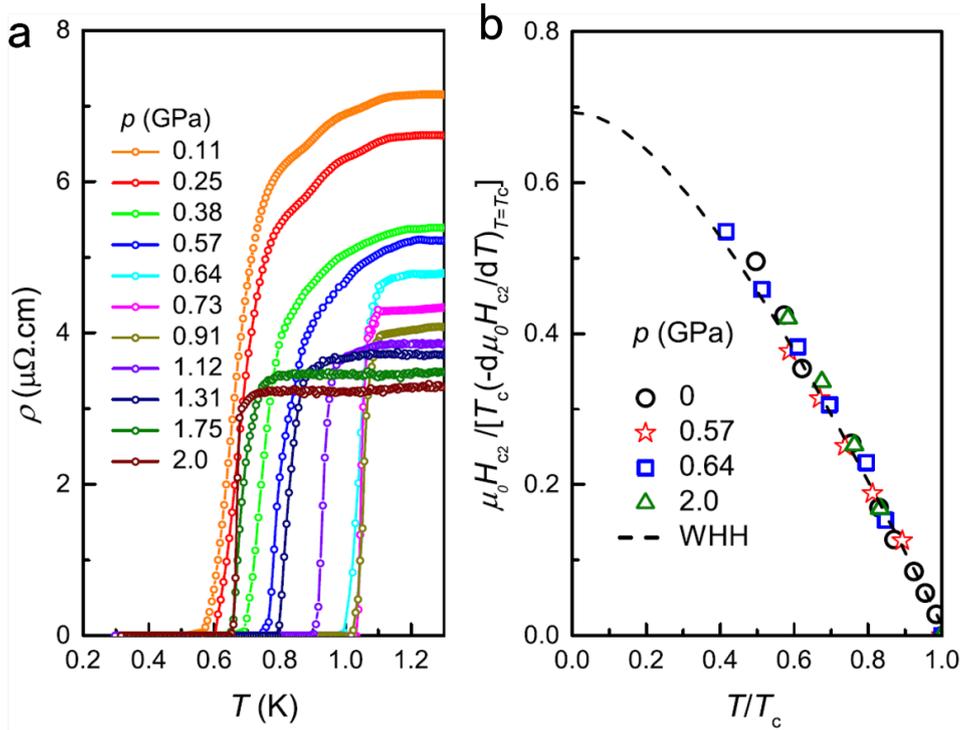


图 3.6 (a) LaAuSb₂ 压力下超导电阻行为。(b) LaAuSb₂ 不同压力下的归一化上临界场行为。

接着我们将目光转向低温的超导转变温度 T_c 随压力的演化。如图 3.6 所示,在 0.57 GPa 以下,超导转变温度随着压力的增加而缓慢增加,由常压的 0.64 K 增加到 0.57 GPa 的 0.81 K。但在外界压力从 0.57 GPa 增加到 0.64 GPa 时, T_c 却发生了一个跳变,从 0.81 K 增加至 1.05 K,巧合的是电荷密度波转变也是在相同的压力消失。进一步增加压力, T_c 先是随压力基本保持稳定,随后在 1.12 GPa 以上缓慢降低,从 1.12 GPa 的 1.05 K 降至 2 GPa 的 0.71 K。

另一方面,我们在不同压力环境 0, 0.57, 0.64 以及 2.0 GPa 下测量了磁场下的变温电阻得到了不同压力下超导上临界场的数据。如图 3.6 (b)所示,我们将

上临界场用 T_C 与 T_C 附近 H_{C2} 的斜率的乘积归一化，并且将温度用 T_C 归一化。不同压力下的上临界场数据皆可以用 WHH 模型很好的拟合^[217]，表明轨道极限是破坏 LaAuSb₂ 中超导配对的主要机制。

通过压力下的电阻测量，我们构建了 LaAuSb₂ 的压力-温度电子相图。如图 3.7 所示，LaAuSb₂ 中的电荷密度波转变随着压力逐渐抑制到低温，而且其被抑制的趋势随压力几乎成线性关系，这个特征和它的同一家族材料 LaAgSb₂ 非常类似^[214]。另一方面，超导 T_C 随着电荷密度波转变被压力抑制而逐渐增加，并且在电荷密度波消失的压力跳变至最大值。剩余电阻率在压力下一直保持着下降的趋势，并没有表现出在量子临界点附近趋向发散的行为，表明 LaAuSb₂ 中不存在量子临界点。

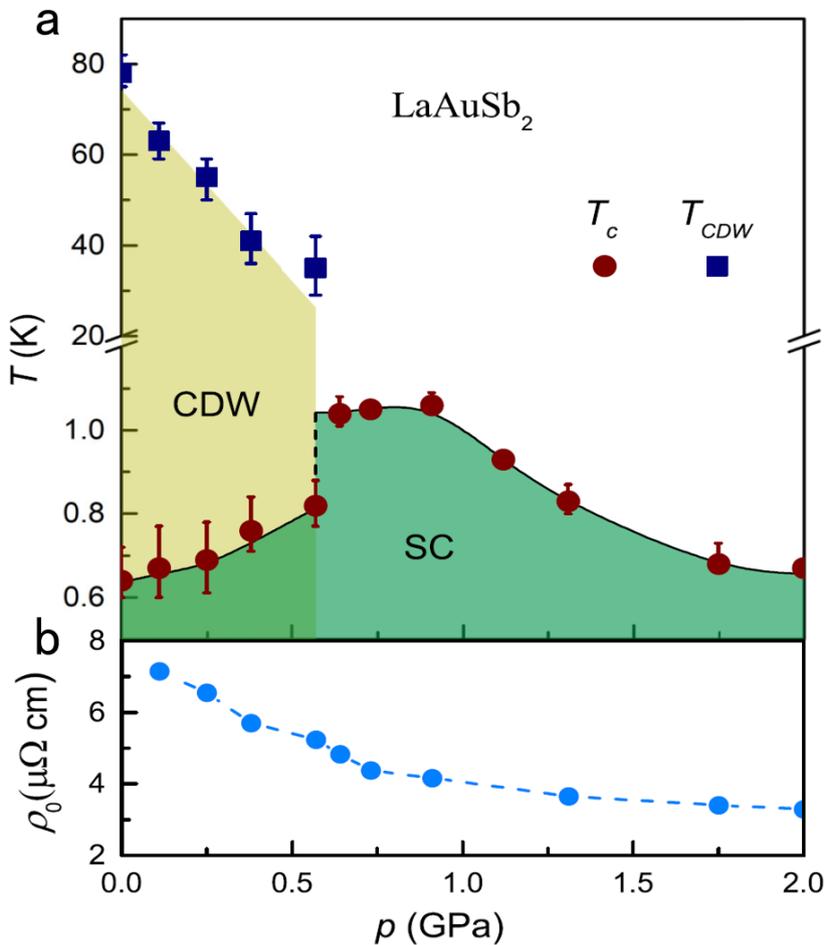


图 3.7 (a) LaAuSb₂ 的压力-温度电子相图。(b) LaAuSb₂ 的剩余电阻率随压力的演化。

下面我们根据得到的结果进行讨论分析。在压力小于 0.64 GPa 以下，LaAuSb₂ 的电荷密度波转变温度以 $dT_{CDW}/dP \cong -0.82$ K/GPa 的速率随着压力被线性抑

制到消失，这个速率大概是 LaAgSb_2 的两倍^[214]，表明 LaAuSb_2 中电荷密度波随压力的变化更敏感。根据文献报道， LaAuSb_2 在常压下的霍尔测量表明其载流子浓度在经历了电荷密度波转变后降低了约 22%^[211]，表明电荷密度波的形成在费米面的某些地方打开了能隙。因此我们可以合理的推测，当电荷密度波被压力逐渐抑制时，其打开的能隙也被逐渐抑制，从而使得费米面处的态密度逐渐上升，根据 BCS 超导理论，费米面处态密度的提升会使超导 T_C 增加。而在 0.64 GPa 处电荷密度波的突然消失导致了能隙的突然闭合，使得费米面处态密度的骤然增加，从而使得超导 T_C 出现一个跃变。在 LaAuSb_2 处于电荷密度波和超导共存的状态中，随着外界压力的调控，电荷密度波和超导的转变温度随着压力呈现出此消彼涨的现象，表现出相互竞争的行为，而其中的物理核心就是费米面处的态密度。超导的增强需要费米面处态密度的提升，而电荷密度波的形成又通常会伴随着在费米面处打开能隙，因此在外界参量如压力的调控下，其中一种有序态的增强一般会导致另一种的减弱，反之亦然。而在 0.64 GPa 以上超导 T_C 的缓慢下降也曾 在一些其他的材料中被观测到，这可能对应于在高压下随着晶格的压缩导致能带的展宽从而使得态密度减小，然而这些还需要进一步的实验和计算验证。

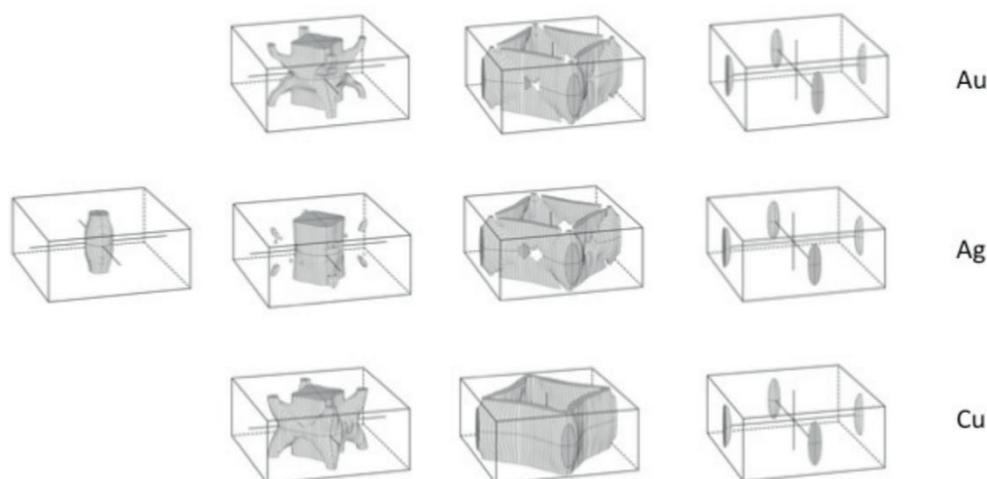


图 3.8 LaTSb_2 ($T = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu}$) 的费米面。

在 LaTSb_2 ($T = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Cu}$) 家族中，这三个材料不同的电荷密度波转变温度来源于它们电子结构的维度^[218 - 220]。从能带计算的结果来看（如图 3.8 所示）， LaAgSb_2 的费米面表现出很强的二维特性，而它的电荷密度波转变温度最高； LaCuSb_2 的费米面表现出三维的特征，而它没有电荷密度波转变； LaAuSb_2 的费

米面维度特征则是处于两者之间，它的部分费米面口袋偏二维，而另一部分则是偏三维。在之前的研究中，LaAg_{1-x}T_xSb₂ ($T = \text{Au, Cu}$) 中的电荷密度波转变温度会随着掺杂逐渐抑制，与此同时晶格常数比 c/a 也随着掺杂逐渐降低^[218]。另一方面，LaAgSb₂ 在压力下的结果也与这个掺杂实验的结果非常相似，压力下的 XRD 表明 c/a 也随着压力逐渐降低^[218]。这些结果都表明 La T Sb₂ 中电荷密度波的抑制可能与材料的维度相关，例如在一些过度金属中，Sb 原子层间距的减少即材料的三维化通常会导致电荷密度波转变温度的降低，当然这个说法还需要进一步更为详实的实验证据支持。另一方面，LaAgSb₂ 中在 0.3 K 以上都没有观测到超导可能来源于其比较低的态密度，尽管 LaAgSb₂ 的德拜温度是 249 K^[216]，比 LaAuSb₂ 的要高一些，但其电子比热系数只有 $2.62 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ，明显低于 LaAuSb₂，因此 LaAgSb₂ 在更低温即 0.3 K 以下是否会出现超导也是一个值得探究的问题。

3.5 本章小结

本章我们研究了 La T Sb₂ ($T = \text{Ag, Au, Cu}$) 家族中的 LaAuSb₂ 单晶材料。电阻、比热以及交流磁化率测量表明 LaAuSb₂ 不仅在高温经历一个电荷密度波转变，它在 0.64 K 以下也会进入超导态，进一步我们对 LaAuSb₂ 进行压力下的电阻实验来探究它的电荷密度波和超导随压力的演化以及它们之间的相互作用。我们发现电荷密度波转变温度随压力逐渐抑制到低温并且在 0.64 GPa 突然消失，相应的超导 T_C 随着电荷密度波的抑制而逐渐增加，并且在电荷密度波消失的压力发生一个跳变，电荷密度波和超导在压力下表现出明显的相互竞争关系，且并没有观测到与量子临界有关的行为。通过对比分析，我们提出超导 T_C 的跳变可能来自于电荷密度波消失后能隙闭合导致的费米面态密度的增加，而电荷密度波被压力抑制的原因可能是材料的维度随压力有一个从二维到三维的演化。当然这些推测都需要压力下更微观细致的实验以及相关的理论计算去继续深入探究。

第四章 笼目超导体 AV_3Sb_5 ($A = K, Rb$) 压力下的物性研究

4.1 引言

笼目晶格首先是由日本科学家 Kodai Husimi 提出^[221]，他的灵感来源于日本民间使用的竹篮子。这个篮子是由交错的三角形组成的板条编织排列，使得每两个板条交叉的点都有四个相邻点，形成三六边形的图案（如图 4.1 所示）。笼目晶格是由交错的三角形和六边形排列组成，其中三角形和六边形共用顶点，且每个顶点都有四个相邻的点，在笼目晶格中原子就占据着各个顶点。

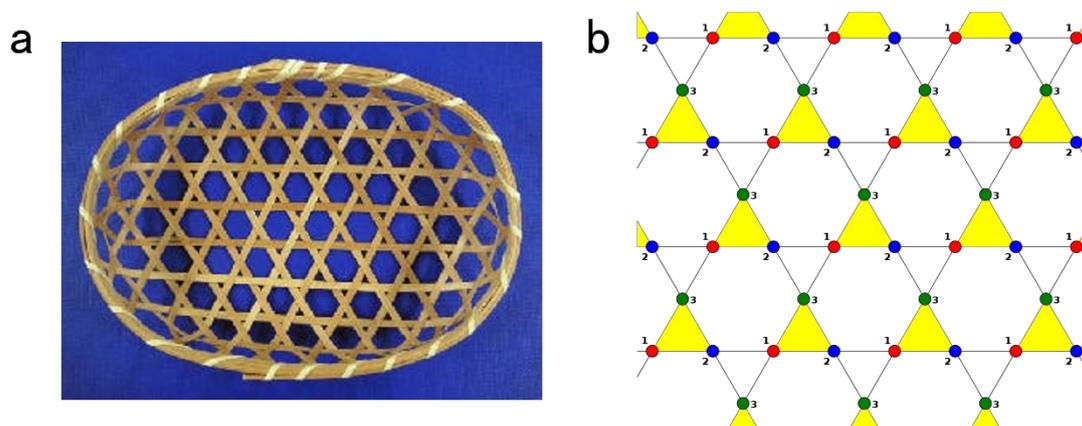


图 4.1 (a) 笼目篮子实物图。(b) 笼目晶格示意图。

笼目晶格因为其独特的几何结构带来了许多新奇的物理现象，在凝聚态物理中受到广泛关注。从能带结构上看，对于理想的二维笼目晶格，我们从紧束缚模型出发且只考虑最近邻格点的跃迁，假设电子要跃迁到原胞外的某个格点，而离这个格点最近的原胞内的两个格点的波函数相位相反，则电子跃迁到原胞外格点的总的跃迁几率幅为 0，也就意味着电子将被局限在原胞内无法向外跃迁，其能带结构中自然就产生了平带，平带意味着体系中电子之间的相互作用占主导，是研究强关联物理的重要平台，有可能实现分数量子霍尔效应等新奇的物理现象。目前为止，角分辨光电子能谱实验已经在一些具有笼目晶格结构的材料如 $FeSn$ 中直接观测到了平带^[222]。除了平带外，笼目晶格的能带还包含狄拉克点，因此笼目晶格也是研究拓扑性质的平台之一。在磁性方面，当其中两个格点上的自旋反

平行排列, 第三个格点上的自旋排列将无法处于一个唯一确定的基态使得系统能量最低, 因此形成了自旋阻挫结构, 而自旋阻挫可能会导致量子自旋液体的形成, 目前实验上已经发现了一些笼目晶格量子自旋液体材料, 如比较著名的 $ZnCu_3(OH)_6Cl_2$ 等^[223]。在笼目晶格材料中, 磁性和拓扑性质可能会同时存在甚至互相耦合, 比如 Mn_3Sn 既具有非共线的反铁磁结构同时也是外尔半金属^[188], $Co_3Sn_2S_2$ 是铁磁外尔半金属等^[190]。当在笼目晶格中引入平面外的铁磁性以及自旋轨道耦合时, 则有可能实现理论预言的非平庸的陈绝缘体, 从而实现量子反常霍尔效应, 目前已经在一些笼目材料如 Fe_3Sn_2 和 $TbMn_6Sn_6$ 观测到了相关的实验证据^[224, 225]。

AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$) 材料体系是由 Brenden R. Ortiz 等于 2019 年首次报道的^[226]。这个材料体系起初并没有引起大家的关注, 它们虽然有着笼目晶格结构, 却没有表现出什么奇特的物理性质。直到 2020 年, Brenden 等很大程度上提高了晶体质量后发现这个材料体系展现了丰富的物理性质包括能带拓扑、电荷密度波、超导^[227-229]以及反常霍尔效应^[230]等。在一个比较理想的笼目晶格材料中同时发现如此丰富的物理现象是一件罕有的事, 因此也很快吸引了世界范围内的相关领域工作者从各个角度 (包括实验和理论) 来研究这个材料体系。而得益于其独特的笼目结构, AV_3Sb_5 中的电荷密度波和超导都展现出了奇特的性质, 我们接下来一一描述。

KV_3Sb_5 、 RbV_3Sb_5 和 CsV_3Sb_5 在高温都会经历一个电荷密度波转变, 它们的转变温度分别为 78 K、103 K 和 94 K^[227-229]。电荷密度波转变在基本物性测量如电阻、比热、磁化率以及单晶 XRD 上都能观测到^[227]。扫描隧道显微镜 (STM) 实验在电荷密度波转变温度以下直观的观测到了面内的电荷发生了 2×2 的周期性调制, 当扫描的探针沿 c 方向移动一个原胞的距离时, 电荷的周期性调制发生了 π 相位的变化, 表明这是一个 $2 \times 2 \times 2$ 的三维电荷周期性调制^[231-235]。第一性原理计算的结果也证实这一点, AV_3Sb_5 初始结构的声子谱中在 M 点和 L 点分别会产生两个虚频, 其中 M 点的虚频对应的是面内的 2×2 的周期性晶格调制, 而能量更低的 L 点则对应的是三维的 $2 \times 2 \times 2$ 周期性晶格调制, 理论计算的分析表明面内的周期性调制可能会产生两种超结构, 分别是大卫星和反大卫星结构, 当超结构为面内反大卫星, 面间有 π 相位移动时, 系统能量最低^[236]。但目前这个

材料体系的周期性调制模式并没有完全确定, 比如 STM 还在 CsV_3Sb_5 的 Sb 原子层中观测到了额外的 1×4 周期性调制^[234, 237], CsV_3Sb_5 的单晶 XRD 实验表明中可能是 $2 \times 2 \times 4$ 的周期性调制^[238], 变温的单晶 XRD 在电荷密度波转变温度以下观测到了周期性调制经历了从 $2 \times 2 \times 4$ 到 $2 \times 2 \times 2$ 的演化^[239]。这些看似互相矛盾的实验现象背后是否有更深刻的物理意义有待进一步的探究。

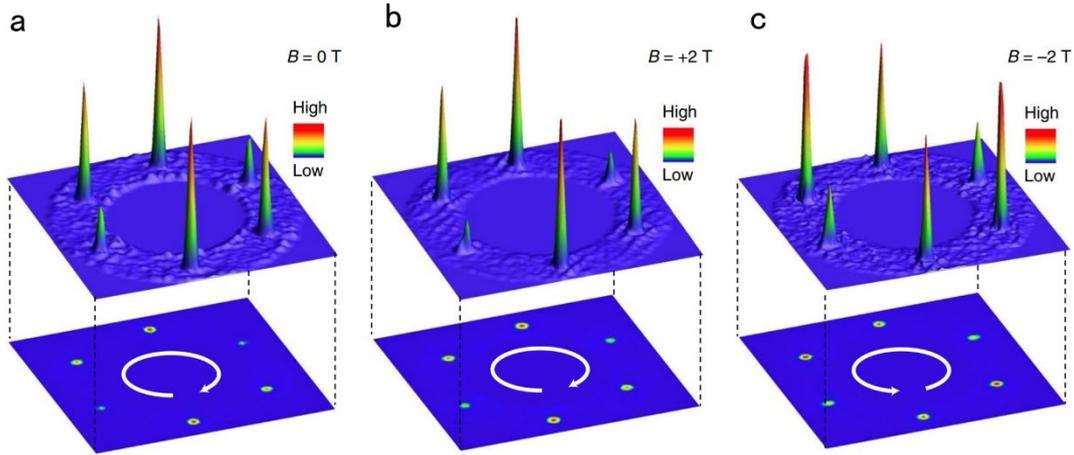


图 4.2 KV_3Sb_5 在磁场下的手性电荷密度波^[231]。

除了最基础的电荷周期性调制外, AV_3Sb_5 中的电荷密度波衍生了很多新奇的电子态。首先是 STM 报道的手性电荷密度波特征在这三个材料中都被观测到^[231, 232, 235], 如图 4.2 所示, 将实空间观测到的周期性电荷调制做傅里叶变化, 就对应于倒空间相关波矢的点。当给材料施加平行于 c 方向的磁场时, 随着磁场方向的反向, 倒空间波矢点的强度会有一个手性的变化, 即从低强度到高强度的方向从顺时针变成了逆时针, 表明了其手性电荷密度波的特征。除此之外, 在电荷密度波转变以下, STM 实验还在 CsV_3Sb_5 和 KV_3Sb_5 中观测到了各向异性的电荷密度波使得 C_6 旋转对称性退化成了 C_2 旋转对称性, 这一点在磁输运实验中也看到了类似的特征^[237]。更为有趣的是最近的核磁共振 (NMR) 实验和弹性电阻实验表明 CsV_3Sb_5 在 35 K 以下进入电荷向列序^[240], 电荷向列序在铁基超导体中有着广泛的研究, 它是一种类似于液晶相的奇特电子态, 可能与非常规超导有关。缪子自旋实验在电荷密度波转变温度以下发现时间反演对称破缺的特性^[241], 霍尔实验也在电荷密度波转变温度发现了反常霍尔效应^[230], 而 AV_3Sb_5 中并没有磁性, 是什么导致了时间反演对称性破缺和反常霍尔效应的出现? 除此之外, 角分辨光电子能谱 (ARPES) 实验表明材料中的电荷密度波并非来源于传统的费米面嵌套

机制,而是可能与费米面附近的范霍夫奇点有关^[242],而电荷密度波转变后会在某些高对称点打开能隙,这些能隙使得拓扑表面态移动到更接近费米面的地方从而可能影响输运性质,暗示了电荷密度波的产生与体系的拓扑性质也有着关联。这些奇特的实验现象都与 AV_3Sb_5 中的电荷密度波息息相关,不少理论学家从各个角度入手,尝试去解释这个材料体系中丰富又新奇的物理现象,提出了如手性通量等理论模型^[243],然而至今还没有普适的理论能够解释所有的现象,需要进一步深入的研究。

相比于具有丰富又奇特的物理性质的正常态, AV_3Sb_5 中的超导态性质却众说纷纭,至今仍是一团迷雾。由于 CsV_3Sb_5 的超导 T_C 较高更容易研究,因此目前绝大部分关于这个材料体系的超导态的研究都集中在 CsV_3Sb_5 上。磁场穿透深度^[244]、核磁共振实验^[245]以及缪子自旋实验都表明 CsV_3Sb_5 的超导配对符合无能隙节点的 s 波特征^[246],而热导实验则支持 CsV_3Sb_5 中有能隙节点^[247]。而在 STM 实验中,有些研究组观测到超导能隙表现为 V 形状^[235,237],是非常规超导的特征,除此之外他们还认为超导可能以配对密度波的形式存在^[237]。而另一些研究组则认为超导能隙符合 s 波的特征,他们发现超导态可以被磁性杂质抑制,却不会受到非磁性杂质的影响,表明其超导配对波函数没有符号的变化,符合无能隙节点的 s 波特征^[233]。然而最近 CsV_3Sb_5 中电荷向列序的发现又表明其超导可能类似于铁基超导^[240],具有非常规特性。如何解释这些看似矛盾的实验现象是目前研究者们关注的一大问题,有研究提出 CsV_3Sb_5 中的超导配对可能是类似于铁基超导中的 s 波和 d 波的混合配对^[240],也有一些理论学家尝试提出一些理论模型去解释,然而这些说法仍需要更多更细致的实验来进一步的探究验证。

对于这个热门的材料体系,我们的关注点仍然聚焦在其电荷密度波和超导在压力下如何演化,以及它们在压力下是否会与一般情况不同的相互作用。另一方面我们也关心是否能将体系中奇特的电荷密度波序用压力缓慢抑制到零温,从而诱导出电荷密度波量子临界点等新奇的现象。由于 CsV_3Sb_5 的超导 T_C 较高,研究需要的实验条件相对没有那么苛刻,因此从事相关工作(包括压力实验)的研究者较多。为了避免不必要的竞争和研究资源的浪费,我们选择了较为“冷门”的 (K, Rb) V_3Sb_5 进行压力下的研究,这样我们也可以与 CsV_3Sb_5 的压力结果相互印证比较。

4.2 材料制备与标定

KV_3Sb_5 和 RbV_3Sb_5 的单晶均来自于美国加州大学圣芭芭拉分校的 Brenden R. Ortiz, 他也是 AV_3Sb_5 材料体系的发现者^[228]。单晶材料采用自助溶剂法制备, 由纯度为 99.95% 的固体钾 (铷)、纯度为 99.9% 的钒粉末以及纯度为 99.999% 的锑球组成。其中原始的钒粉末使用 EtOH 和浓盐酸去除残留的氧化物以保证其纯度, 所有的操作均在充满氩气的手套箱环境中完成。首先将元素试剂密封在预先干燥过的碳化钨小瓶内, 使其形成大约 50% 的 K_xSb_y (Rb_xSb_y) 和 50% 的 VSb_2 预备组分。随后将准备好的预备组分填入氧化铝坩埚并密封在不锈钢的管子中, 再将其以每小时 250 摄氏度的速率加热至 1000 摄氏度, 并等待 24 小时。然后先将样品以每小时 100 摄氏度的速率降温至 900 摄氏度, 再以每小时 2 摄氏度的速率降至 400 摄氏度。最后待其冷却, 以机械剥离的方式取出样品。

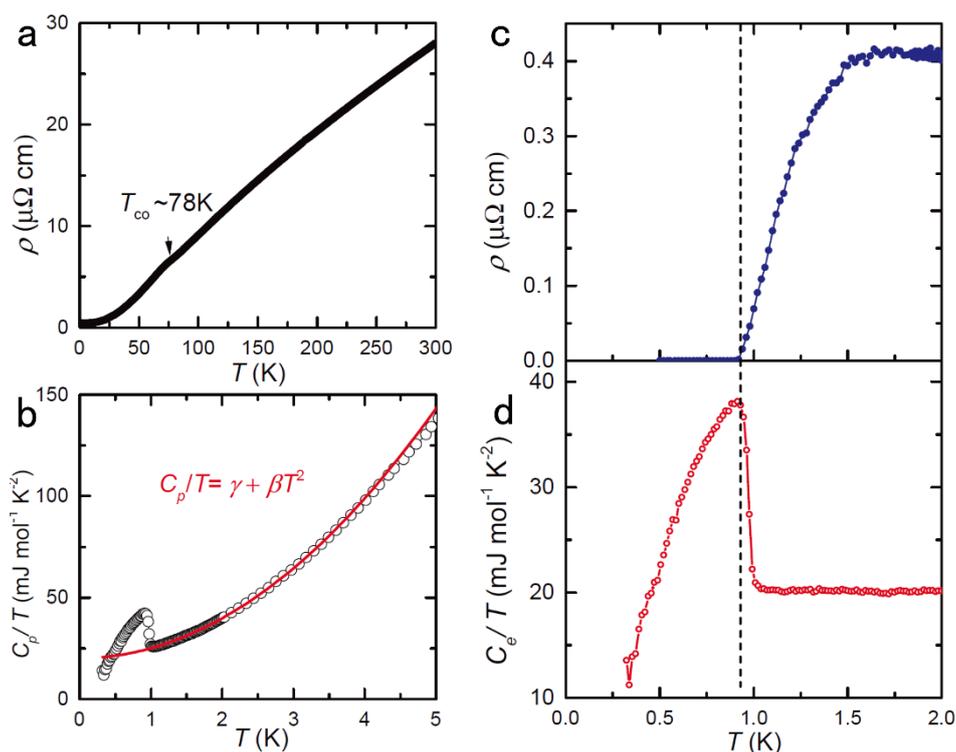


图 4.3 (a) KV_3Sb_5 的全温区电阻曲线。(b) KV_3Sb_5 在 5 K 以下的比热曲线。(c) KV_3Sb_5 超导转变附近的电阻曲线。(d) KV_3Sb_5 超导转变附近的电子比热曲线。

值得一提的是非渗透的不锈钢管中的化学反应、机械萃取以及结晶过程中水性溶剂的消除都对保证碱金属不缺位起到关键的作用, 而如果发生碱金属缺位则

会很大程度上影响材料的性质。Brenden 等在 2017 年初次报道这个材料体系时，就存在碱金属缺位的问题以至于没有观测到丰富的物理性质，在接下来的三年时间里他逐渐摸索并完善了这个材料体系的制备方法。

拿到单晶样品后，我们首先对 KV_3Sb_5 和 RbV_3Sb_5 进行了基本物性标定。以 KV_3Sb_5 为例，我们对其进行了比热和电阻的标定，相关的测量均在 Quantum Design 的综合物性测量系统上的氦三插杆上完成。如图 4.3 所示，电阻曲线在 78 K 附近有一个明显的相变，对应于电荷密度波转变。低温的电阻在 0.9 K 附近掉至零电阻，在相同的温度电子比热系数也发生了超导转变，这些结果都与文献报道的一致。另一方面样品的剩余电阻率只有 $0.4 \mu\Omega cm$ ，并且 RRR 高达 70 左右，这些数据表明 (K, Rb) V_3Sb 单晶样品具有很高的晶体质量。我们使用公式 $C_p/T = \gamma_n + \beta T^2$ 对正常态的比热数据进行了拟合（图 4.3 (b)），其中 γ_n 对应于索末非系数，而 β 对应于声子的贡献。通过拟合我们得到 $\gamma = 20.16 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ，以及 $\beta = 4.92 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$ ，然后通过公式 $\Theta_D = (12\pi^4 nR/5\beta)^{1/3}$ 计算得到德拜温度为 152.6 K，其中 $n = 9$ 是每个化学式的原子数， R 是摩尔气体常数。而比热在 T_C 处的跳变约为 1.02，小于 BCS 理论的弱耦合极限 1.43，表明其可能有各向异性的超导能隙或者多个超导能隙。我们注意到 0.4 K 以下的电子比热系数随温度降低有上升的趋势，这可能对应低温的肖特基异常，而肖特基异常给超导态电子比热系数的拟合带来一些困难，以致于无法从比热数据获得更多关于超导序参量的信息。

4.3 KV_3Sb_5 压力下的电阻测量

为了研究 KV_3Sb_5 中电荷密度波和超导在压力下的演化及相互作用，我们将其分成了低压和高压两个部分进行研究。在低压部分，我们使用了圆筒活塞式压力胞细致的测量了 2.3 GPa 以下的电阻，其中电极采用标准的四线法制作，电流方向在 ab 面内，我们使用达芙妮油 (Daphne 7373) 做传压介质来保证样品处于一个比较好的静水压环境，并通过测量铅的超导转变温度来标定压力。

KV_3Sb_5 的高压电阻测量是在钨铜金刚石对顶砧压力胞内完成的，最高压力测到 31.8 GPa。其中金刚石砧面直径为 500 微米，垫片采用 T301 特种钢并预压到 100 微米厚，并用氧化铝做绝缘层，样品腔直径为 250 微米。电阻的测量

采用范德堡方法, 首先将样品仔细打磨并切成约 $80 \times 80 \times 20$ 微米的尺寸, 将 10 微米直径的金线用银胶点在样品的四个角上, 再置于样品腔中以待测量。值得一提的是, 我们仍然采用达芙妮油 (Daphne 7373) 和硅油等液体媒介做传压介质, 以保证样品处于一个比较好的静水压环境。压力的标定是测量前后在室温采用红宝石标压系统完成。我们假设金刚石压力胞和圆通活塞式压力胞内样品在 2.3 GPa 下的室温电阻一致, 来换算出金刚石压力胞内样品的电阻率。

4.3.1 低压电阻

图 4.4 中展示了 2.3 GPa 以下 KV_3Sb_5 的单晶电阻数据。从图 4.4 (a) 中可以清楚的看到电荷密度波转变温度被压力迅速的抑制, 从常压的 78 K 抑制到了 0.4 GPa 处约 50 K, 而在 0.5 GPa 以上则不再能观测到任何转变。因为这个电荷密度波转变很微弱, 我们对电阻的变温曲线求导, 这样能更清晰的看到电荷密度波转变温度随压力的演化 (图 4.4 (b))。由于压力下的交流比热只有在样品比热值本身较大时才有比较好的信号, 而电荷密度波转变在交流磁化率中的信号也较小, 因此压力下的电阻成为了目前实验室能表征电荷密度波随压力演化的重要手段。当然压力下的单晶 XRD、中子散射以及共振非弹性 X 射线散射 (RIXS) 等微观手段更有助于精确的观测到电荷密度波在压力下的演化, 不过这些技术手段一般需要借助同步辐射光源, 且实验难度较大, 有待后续进一步的研究。

图 4.4 (c) 中展示了 KV_3Sb_5 的超导 T_C 随压力的演化。在 0.4 GPa 以下超导 T_C 随着压力的增加迅速提升, 由常压的 0.9 K 增加到了 3 K 以上, 达到了三倍以上的涨幅。超导 T_C 在这么小的压力下增强三倍之多, 在过往的研究中也是比较罕见的。部分理论计算指出压力下 AV_3Sb_5 能带结构中的范霍夫奇点会向费米能移动, 从而大大提升了费米面处的态密度, 使得超导 T_C 增加。当然, 范霍夫奇点的移动也可能会带来非常规超导配对态的出现。

我们接着用公式 $\rho(T) = \rho_0 + AT^2 + BT^5$ 对压力下的低温正常态电阻进行了拟合, 其中 A 表示电子之间的散射强度, B 代表电声子之间的散射强度, 而 ρ_0 对应剩余电阻率。当扣掉剩余电阻率和电声子散射的贡献后, 我们发现低温正常态电阻均与 T^2 成正比 (图 4.4 (d)), 表现出典型的费米液体行为, 而在电荷密度消失前后的各个压力下正常态电阻对应的 A 系数几乎一致。这些行为表明具有笼目晶

格的电荷密度波材料 KV_3Sb_5 在压力下并没有出现量子临界点，因为在量子临界材料中，量子临界点附近通常能观测到量子涨落引发的非费米液体和 A 系数发散等行为。

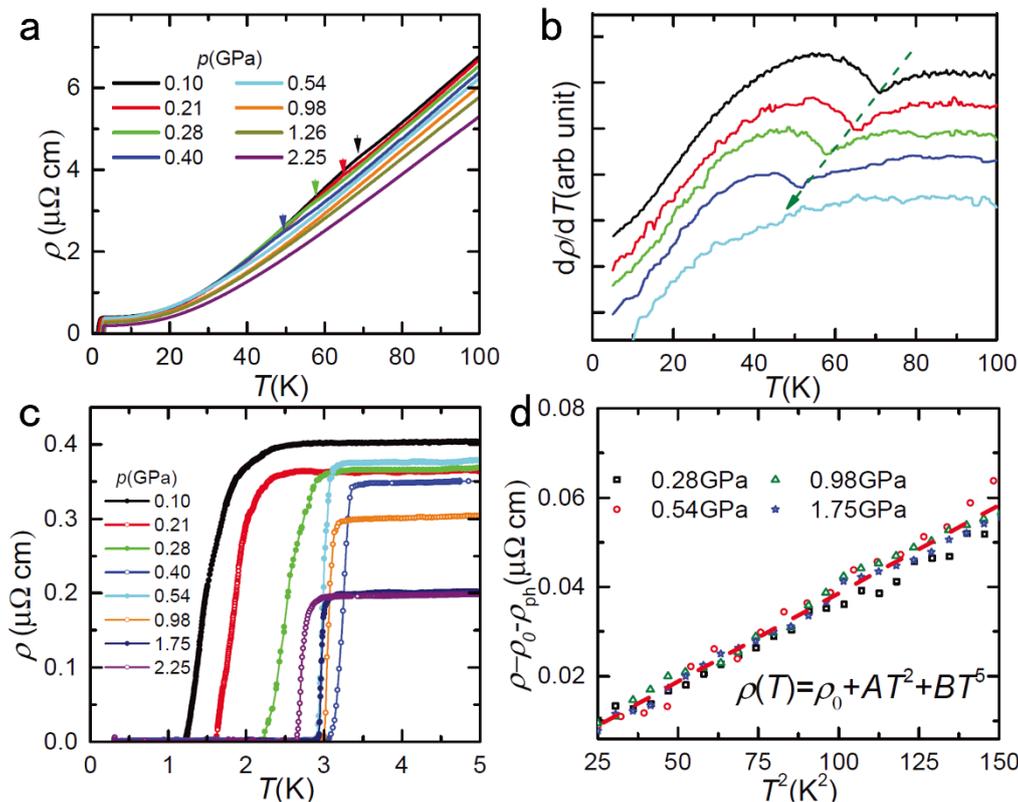


图 4.4 (a) KV_3Sb_5 中电荷密度波转变温度随压力的演化。(b) 0.54 GPa 以下的电阻求导曲线。(c) KV_3Sb_5 压力下超导转变附近的电阻曲线。(d) KV_3Sb_5 压力下电阻的费米液体行为。

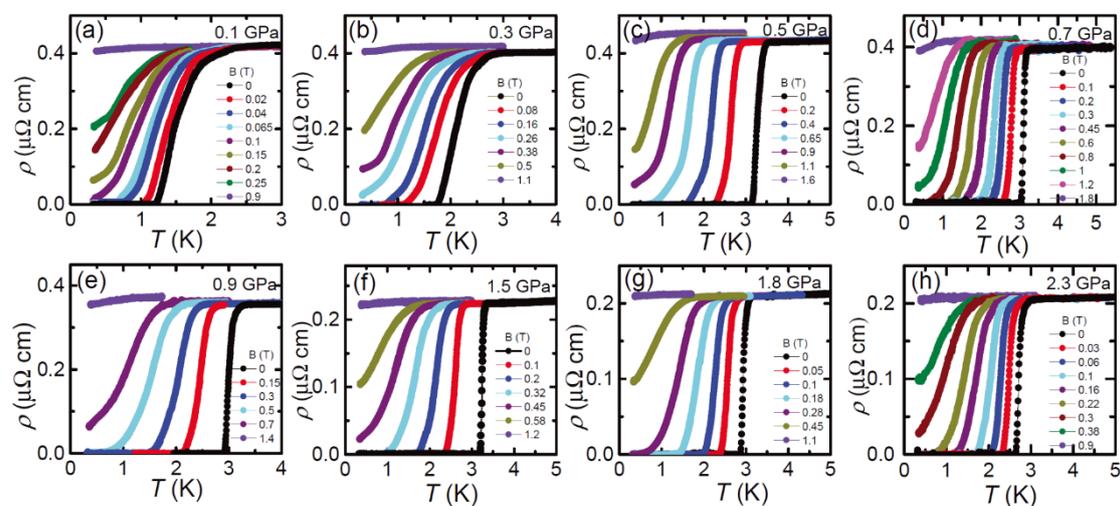


图 4.5 KV_3Sb_5 在平行于 ab 面磁场下的低温电阻。

我们通过测量磁场下的低温电阻，对超导的上临界场随压力的演化做了详细的研究。如图 4.5 所示，我们分别测量了 0.1 GPa, 0.3 GPa, 0.5 GPa, 0.7 GPa, 0.9 GPa, 1.5 GPa, 1.8 GPa 以及 2.3 GPa 的上临界场行为，其中磁场方向平行于 ab 面内。图 4.6 总结了超导上临界场随压力的演化，我们发现所有压力的上临界场均可以被 Werthamer–Helfand–Hohenberg (WHH) 模型拟合^[217]，拟合得到的零温上临界场 $\mu_0 H_{C2}(T=0)$ 的数值也总结在了表 4.1 中，零温上临界场的大小随着压力下超导 T_c 的增加而上升，并且在 T_c 最大值附近达到了峰值，随后其随着超导 T_c 的下降而迅速降低。图 4.6 中展示了不同压力的上临界场用 T_c 与 T_c 附近 H_{C2} 的斜率的乘积归一化，并且将温度用 T_c 归一化的结果，这一结果说明轨道极限是破坏 KV_3Sb_5 中超导配对的主要机制。

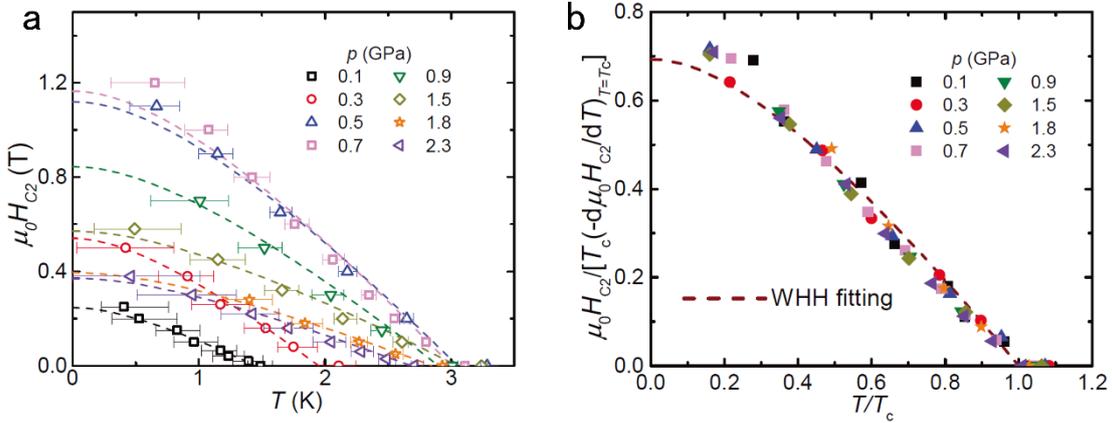


图 4.6 (a) KV_3Sb_5 中不同压力下上临界场随温度的变化。(b) KV_3Sb_5 中不同压力下归一化的上临界场随温度的变化。图中的虚线均对应于 WHH 模型拟合。

p (GPa)	T_c (K)	T_c^2 (K ²)	$\mu_0 H_{C2}(0)$ (T)	$T_c^2/\mu_0 H_{C2}(0)$ (K ² /T)
0.1	1.49	2.22	0.25	8.88
0.3	2.11	4.45	0.54	8.24
0.5	3.15	9.92	1.12	8.86
0.7	3.10	9.61	1.17	8.21
0.9	3.02	9.12	0.85	10.73
1.5	3.10	9.61	0.57	16.86
1.8	2.93	8.58	0.40	21.46
2.3	2.65	7.02	0.37	18.98

表 4.1 KV_3Sb_5 中零温上临界场随压力的演化。

对于轨道极限的超导体，其零温上临界场 $\mu_0 H_{C2}(T=0) \propto (\Delta/v_F)^2$ ，其中 Δ 对应于超导能隙的大小， v_F 是费米速度，与费米波矢 k_F 和有效质量 m^* 有着 $v_F = \hbar k_F/m^*$ 的关系。假设 KV_3Sb_5 在 2.3 GPa 以下的费米波矢 k_F 几乎不变，那么我

们得到如下关系： $\mu_0 H_{C2}(T=0) \propto (m^* \Delta)^2$ ，而超导能隙的大小 Δ 与超导 T_C 成正比。从表 4.1 中我们可以看到，在 0.7 GPa 以下也就是电荷密度波消失之前，超导 T_C 的平方与零温上临界场的比值几乎保持不变，说明此时上临界场随压力的演化可以用超导 T_C 的演化解释，而在 0.7 GPa 以上这种比例行为不再存在，表明其超导态随压力有着不寻常的演化，需要进一步深入的研究。

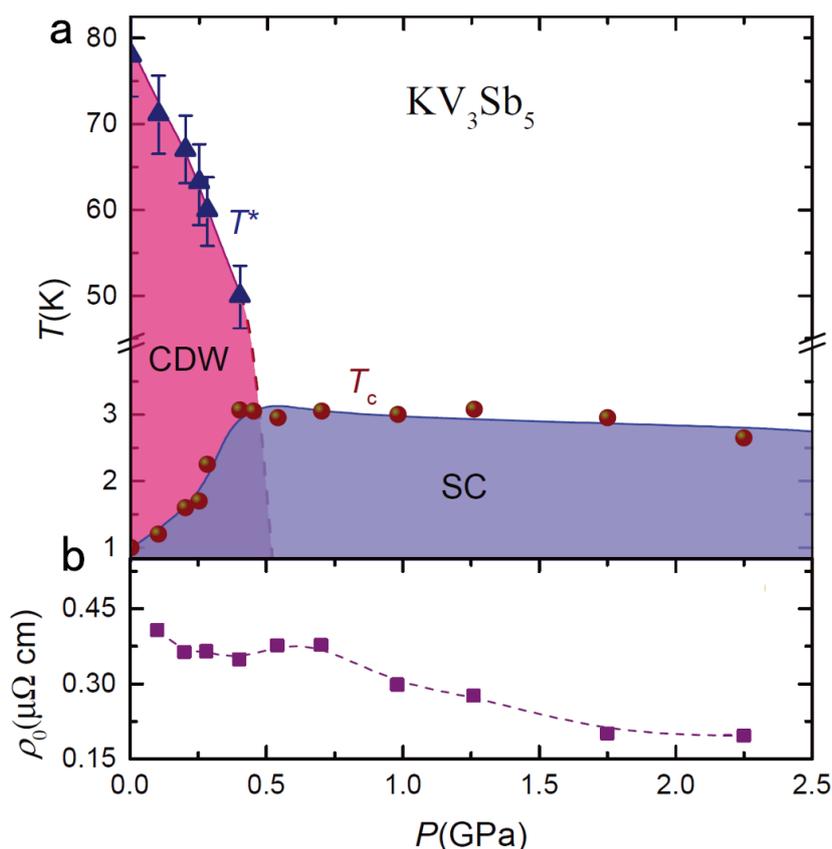


图 4.7 KV_3Sb_5 在 2.5 GPa 以下的压力-温度相图。

图 4.7 中展示了 KV_3Sb_5 在 2.5 GPa 以下的压力-温度电子相图。从相图中可以看到在 0.5 GPa 以下，电荷密度波转变温度随压力逐渐抑制，而超导 T_C 却从常压的 1 K 附近随压力逐渐上升到 3.1 K，电荷密度波和超导表现出明显的相互竞争关系。而在电荷密度波消失之后，超导 T_C 随压力逐渐降低。

4.3.2 高压电阻

我们接着用金刚石对顶砧压力胞对 KV_3Sb_5 进行了更高压力下的电阻测量，来研究其超导 T_C 在高压下的演化以及探究其在压力下是否会出现更多新奇的物

理现象。图 4.8 展示了不同压力下低温超导转变附近的电阻行为，其中为低压部分样品一的数据，其余为金刚石压力胞内样品二的数据。从图中可以看出， KV_3Sb_5 的超导 T_C 在电荷密度波消失后开始随压力持续下降（图 4.8 (b)），一直到 10.3 GPa 附近趋近于消失。令人意外的是，超导 T_C 在更高的压力下又开始上升（图 4.8 (c)），并且在 21.5 GPa 附近到达第二个最大值 1.1 K 附近（图 4.8 (d)），紧接着超导 T_C 又开始随压力迅速下降（图 4.8 (d)），并在 27.9 GPa 以上不再能观察到超导转变。超导 T_C 随压力的演化在整体上表现出一个双超导圆顶的趋势，即超导 T_C 随压力先升后降至趋近消失，然后又重新出现并又一次先升后降至消失，而两个超导圆顶的中间临界压力点为 10 GPa 附近。

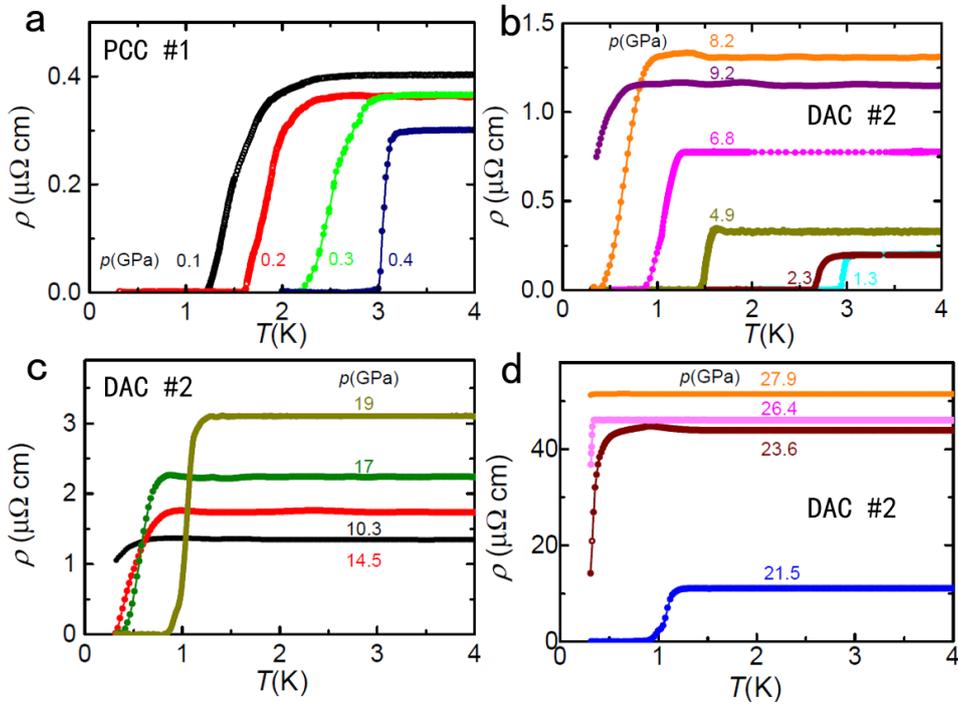


图 4.8 KV_3Sb_5 压力下超导转变附近的电阻数据。其中 (a) 的数据来源于圆筒活塞式压力胞内的一号样品。(b)、(c) 和 (d) 的数据来源于金刚石压力胞内的二号样品。

我们在两个超导相内分别取了一个压力点来研究其超导上临界场的异同。图 4.9 展示了在 4.9 GPa 和 21.5 GPa 下，当磁场方向平行于 c 方向时，低温超导转变附近电阻在磁场下的行为（图 4.9 (a)、(b)），以及它们的超导上临界场行为（图 4.9 (c)）。此处磁场方向平行于 c 方向是受到金刚石压力胞内放置样品位置的限制。就超导 T_C 而言， KV_3Sb_5 在 4.9 GPa 处的 T_C 为 1.5 K 左右，大于在 21.5 GPa 处的 1.1 K，而 21.5 GPa 处的零温超导上临界场 (0.25 T) 却远大

于 4.9 GPa 处的 0.05 T。这两个压力的超导 T_C 相差不多，零温上临界场却相差很大，表明这两个超导相之间的超导性质并不相同，是两个截然不同的超导相。

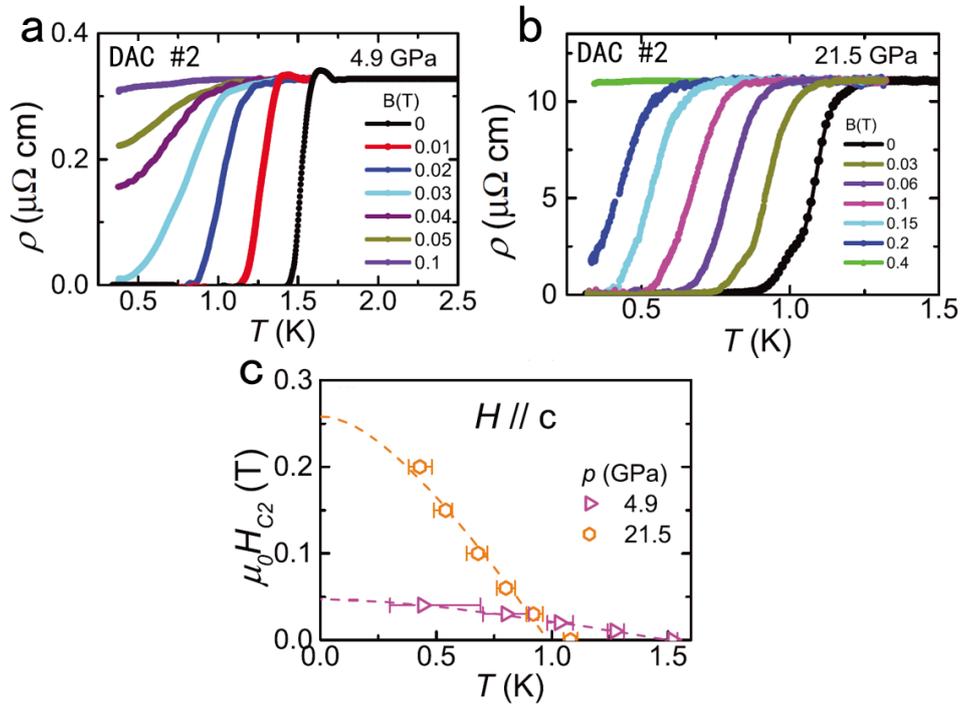


图 4.9 (a) KV_3Sb_5 在 4.9 GPa 处，磁场下的电阻行为超导转变附近的电阻数据。(b) KV_3Sb_5 在 21.5 GPa 处，磁场下的电阻行为。(c) KV_3Sb_5 在 4.9 GPa 和 21.5 GPa 处的上临界场行为。

那么是什么导致了压力下双超导相的形成？为了回答这个问题，我们将目光转移到压力下的正常态电阻，试图去发现一些有启发性的实验证据，因为通常超导态的性质与其正常态的性质息息相关。图 4.10 展示了压力下的全温区电阻曲线和相应的电阻求导曲线。在 10 GPa 以下，正常态的电阻在全温区的行为基本保持一致，而当压力上升至 17 GPa 以上后，正常态电阻的阻值开始整体上升，并且在 21.5 GPa 以上，在 200 K 附近产生了微弱的电阻异常的行为，在求导曲线中表现为斜率在大范围内的先降后升。为了弄清楚这个微弱的电阻异常对应于什么，我们在 27.9 GPa 处电阻异常的温区进行了升降温和加磁场的测量（图 4.11）。结果表明，电阻在该温区升降温时曲线不重合，表现出明显的热滞效应，而电阻对磁场并不敏感，12 T 下的电阻曲线与 0 T 基本重合。这些结果说明这个电阻异常可能对应于一个与磁性不相关的一阶相变，很有可能对应于结构相变或者新的电荷序。

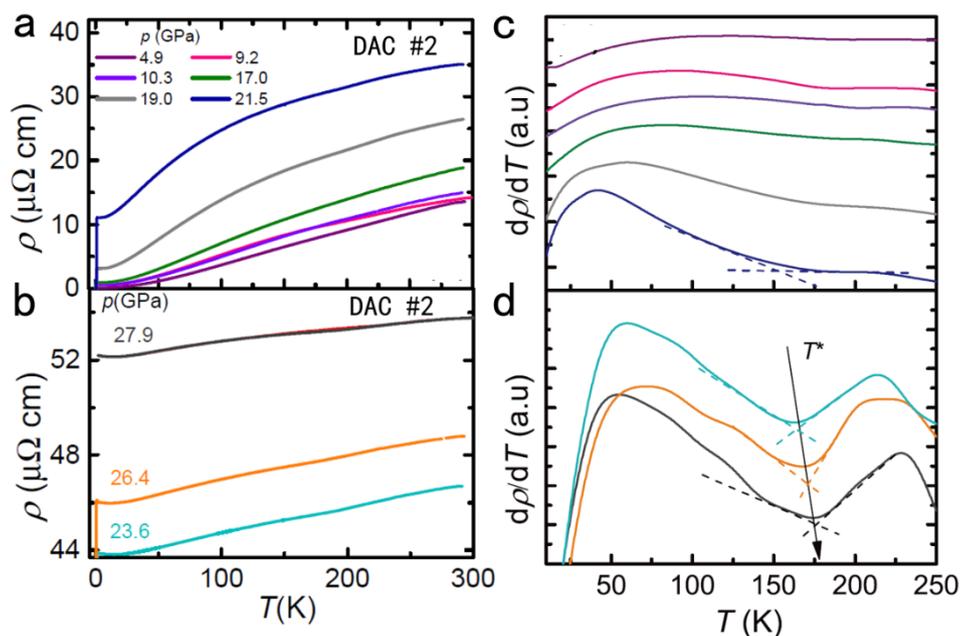


图 4.10 (a)、(b) KV_3Sb_5 高压下的正常态电阻。(c)、(d) 高压下的正常态电阻的求导曲线。

我们将发生电阻异常之后的更低温温区定义为新的高压相，新的高压相的出现可能与第二个超导相的出现和演化有关。实际上第二个超导相出现的压力为 10 GPa 左右，而在 10 GPa 附近的正常态电阻的求导曲线也表现出微弱的异常，但因为这个异常反映在电阻曲线上太过微弱，而且在后面的压力也没有规律的变化，暂时没有办法对其进行更进一步的表征。

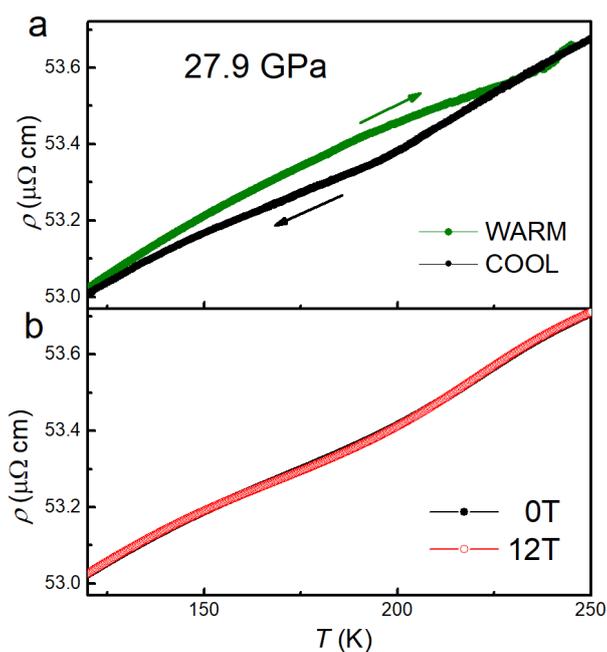


图 4.11 (a) 27.9 GPa 下电阻的升降温曲线。(b) 27.9 GPa 下在 0 T 和 12 T 的电阻曲线。

为了保证实验的可靠性,我们还对另一块样品三进行了金刚石压力胞下的测量,得到的结果如图 4.12 所示。样品三在低温超导 T_C 的演化同样表现出两个超导相的趋势,且高温正常态电阻在 22.5 GPa 以上也表现出了异常行为。这表明上述结果都属于 KV_3Sb_5 在压力下的本征行为。

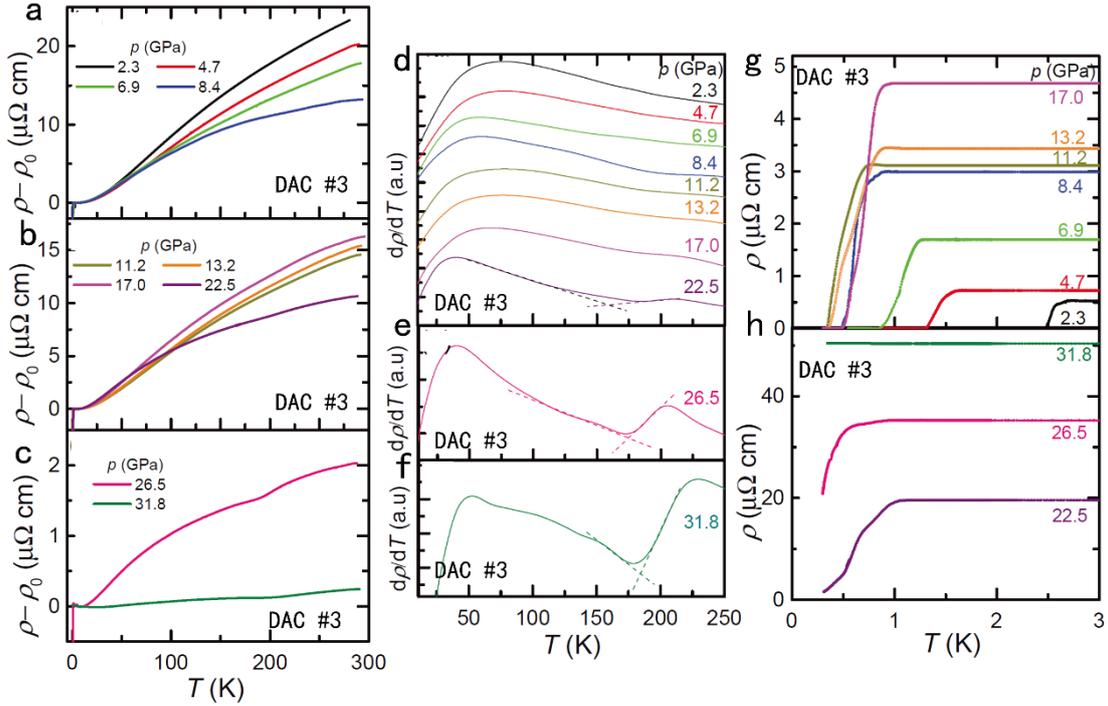


图 4.12 (a) - (c) KV_3Sb_5 样品三在压力下扣除剩余电阻率后的电阻曲线。(d) - (f) 压力下电阻对温度求导的曲线。(g) - (h) 压力下低温超导转变附近的电阻曲线。

我们将压力下的电阻数据整理后画出了 KV_3Sb_5 在 32 GPa 以下的压力-温度电子相图 (图 4.13 (a))。其中相图中的插图为低压部分放大的相图,相图中的蓝色、绿色和紫色图标分别对应于样品一、二、三测得的数据,其中圆圈对应超导 T_C , T_C 是由正常态电阻掉到一半对应的温度而定的,而它的误差上下限分别对应于正常态电阻掉到 20%和 80%对应的温度。正三角形对应于低压电荷密度波的转变温度,是由电阻求导曲线的极小值对应的温度而定的,它的误差上下限分别对应于求导曲线极小值附近的半高宽。倒三角形对应于高压的电阻异常温度,是由电阻求导曲线往极小值方向作延长线的交点对应的温度而定。相图中的粉红色区域对应于低压的电荷密度波态 (LPCO),深蓝色 (SC1) 和浅蓝色 (SC2) 区域分别对应于两个超导相区域,而橙色区域对应于高压相 (HPP)。从相图上可以清晰的

看到压力下的两个超导相,其中第一个超导相的 T_C 最高点发生在 0.5 GPa 左右,也就是低压电荷密度波消失的地方;第二个超导相 T_C 的最高点发生在 21.5 GPa 左右,刚好也是高压相开始出现的地方;而两个超导相中间临界压力为 10 GPa 左右。我们定义正常态电阻在整个温区的变化为 $\delta\rho$, $\delta\rho$ 满足关系式 $\delta\rho = \rho(300K) - \rho_0$, 而 $\delta\rho$ 与材料中的电声子相互作用强度有关。有趣的是, $\delta\rho$ 在压力下的演化和超导 T_C 非常相似(图 4.13 (b)): 在两个超导相中间的压力附近有一个极小值,在第二个超导相 T_C 开始降低的压力附近开始快速下降,并在最后超导消失的压力附近达到最小值。这个行为也暗示着 KV_3Sb_5 在压力下超导 T_C 的演化与电声子相互作用有着一定的联系。

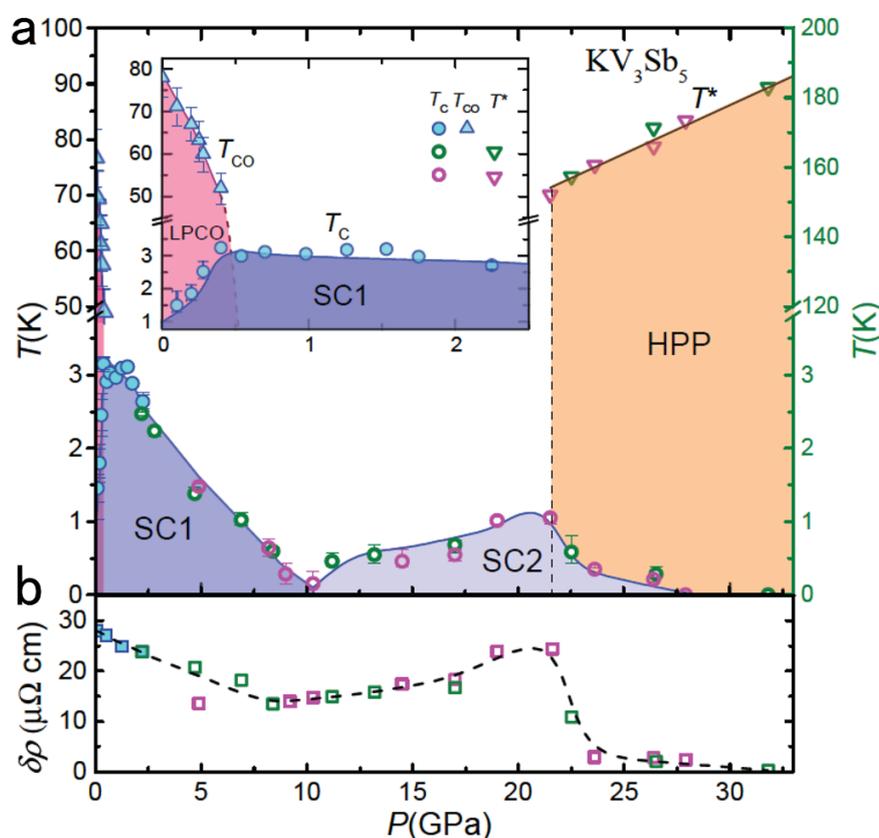


图 4.13 (a) KV_3Sb_5 的压力-温度电子相图。(b) 正常态电阻在整个温区的变化 $\delta\rho$ 随压力的演化。

4.4 RbV_3Sb_5 压力下的电阻测量

RbV_3Sb_5 的超导 T_C 跟 KV_3Sb_5 相差不多,都是 0.9 K 左右,而其电荷密度波转变温度为 102 K,是 AV_3Sb_5 中最高的。由于已经有相关研究组详细测量了

RbV_3Sb_5 低压部分的性质并报道了实验结果，我们主要探究 RbV_3Sb_5 在更大压力范围内的行为。我们直接使用铍铜金刚石对顶砧压力胞对高质量 RbV_3Sb_5 单晶进行了压力下的电阻测量，最高压力测到 34.3 GPa。其中金刚石砧面直径为 400 微米，垫片采用 T301 特种钢并预压到 100 微米厚，并用氧化铝做绝缘层，样品腔直径为 200 微米。电阻的测量采用范德堡方法，首先将样品仔细打磨并切成约 $80 \times 80 \times 20$ 微米的尺寸，将 10 微米直径的金线用银胶点在样品的四个角上，再置于样品腔中以待测量。我们采用达芙妮油 (Daphne 7373) 和硅油等液体媒介做传压介质，以保证样品处于一个比较好的静水压环境。压力的标定是测量前后在室温采用红宝石标压系统完成。

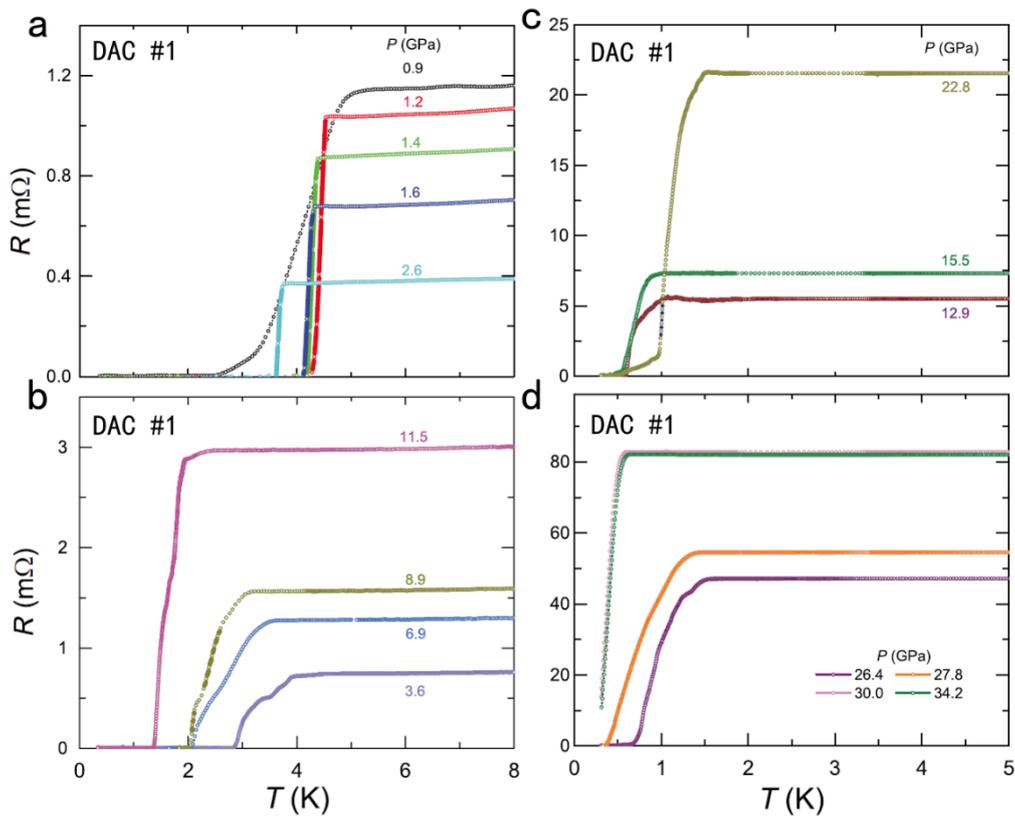


图 4.14 RbV_3Sb_5 压力下超导转变附近的电阻曲线。数据均来源于金刚石压力胞内的一号样品。

图 4.14 展示了 RbV_3Sb_5 中超导 T_C 随压力的演化（我们取正常态电阻掉一半的阻值对应的温度为 T_C ）：当给样品施加第一个小压力 0.9 GPa 时， T_C 就从常压的 0.9 K 上升到 2 K 以上。随后 T_C 在 1.4 GPa 附近达到最大值 4.1 K，相对于常压增强了 4 倍，比 KV_3Sb_5 和 CsV_3Sb_5 的增长更大，这可能得益于 RbV_3Sb_5 中更高的电荷密度波转变温度，当其电荷密度波能隙被压力抑制时，在费米面处释

放了更多的态密度。在 2.6 GPa 以后 T_C 开始持续下降，一直到 15.5 GPa 达到一个极小值 0.7 K。进一步增加压力， T_C 再次上升并在 26.4 GPa 达到第二个极大值 1.2 K 左右，随后再次下降并在 30 GPa 以上稳定在了 0.5 K 左右，与 KV_3Sb_5 相比， RbV_3Sb_5 的超导并没有在 30 GPa 以上完全消失，而是稳定在了一个比较稳定的 T_C 值。 RbV_3Sb_5 压力下 T_C 的演化跟 KV_3Sb_5 类似，也表现出了两个超导圆顶的趋势。由于压力点取值较为稀疏，样品一的数据并不能完整的描绘 RbV_3Sb_5 压力下 T_C 的演化，也不能确定两个超导相之间的临界压力。因此我们又对样品二进行了低温电阻的测量，特别是在两个超导圆顶中间的压力区域做了细致的测量。如图 4.15 所示，可以清晰的观测到 T_C 在临界压力 14.3 GPa 附近达到最小值，但并没有完全消失，随后保持上升并在 24.5 GPa 附近到达第二个极大值 1.2 K 左右，并在 30 GPa 以上保持稳定。结合两个样品的低温电阻测量，我们完整的描绘了 RbV_3Sb_5 压力下 T_C 的演化，并确定了其双超导相的特征。

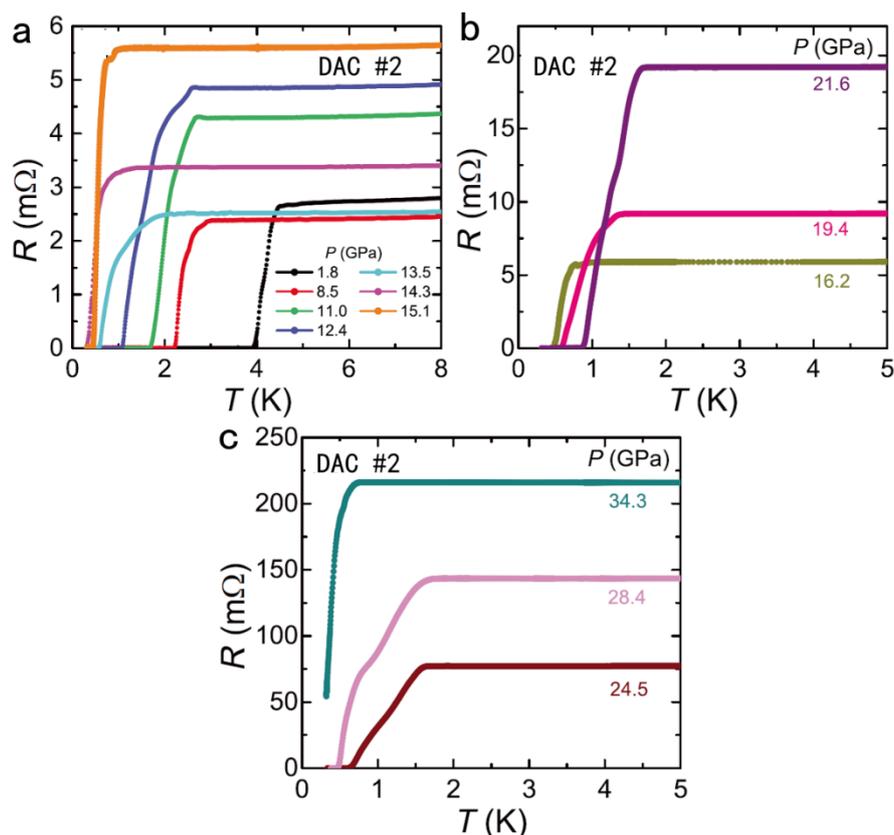


图 4.15 RbV_3Sb_5 压力下超导转变附近的电阻曲线。数据均来源于金刚石压力胞内的二号样品。

图 4.16 展示了 RbV_3Sb_5 的样品一在 0.9 GPa、2.6 GPa 以及 27.8 GPa 测

量的上临界场的行为, 这三个压力分别对应第一个超导相中电荷密度与超导共存的区域、第一个超导相区域和第二个超导相区域。类似于 KV_3Sb_5 中上临界场的分析, 我们用 WHH 模型拟合了上临界场数据, 并得到 RbV_3Sb_5 在 0.9 GPa、2.6 GPa 和 27.8 GPa 处零温上临界场 $\mu_0 H_{C2}(T=0)$ 的值分别为 1.25 T, 0.85 T 和 0.28 T, 而它们 $T_c^2/\mu_0 H_{C2}(T=0)$ 的值分别为 13.3, 15.2 和 1.9 K²/T, 表明两个超导相之间的超导性质有着显著的差异。

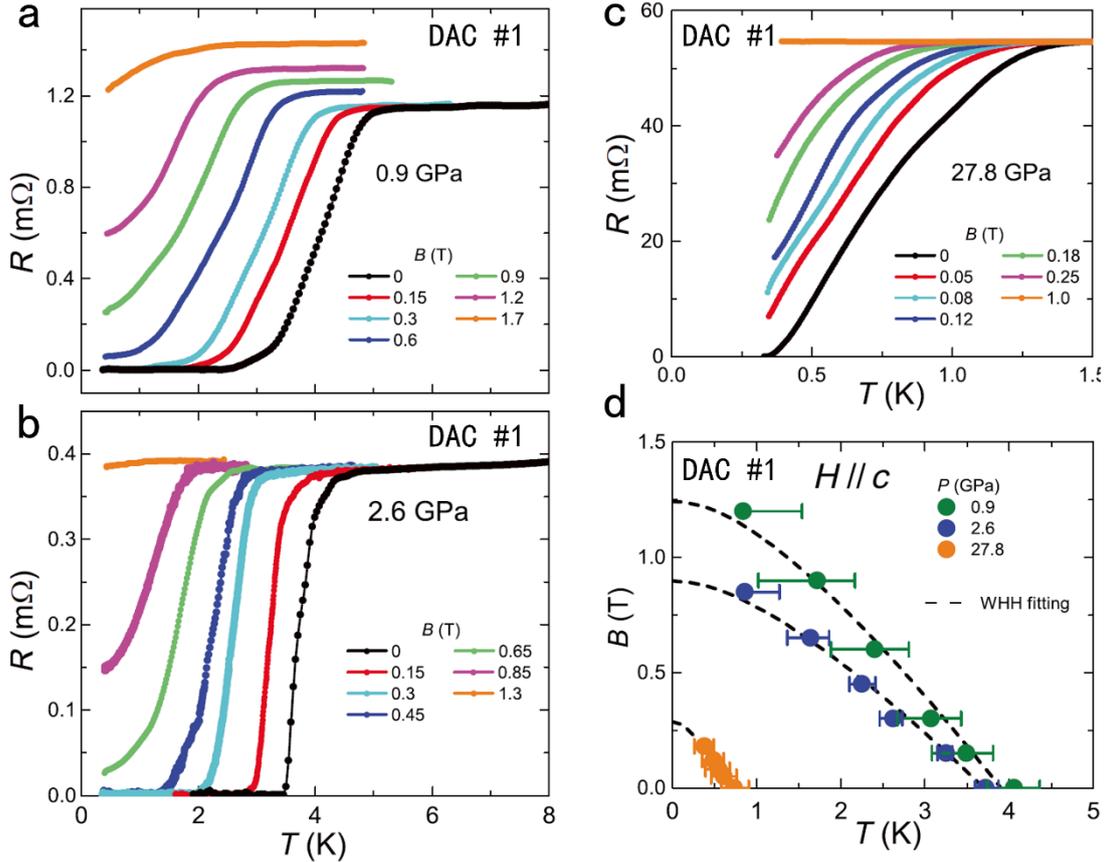


图 4.16 (a)–(c) RbV_3Sb_5 在 0.9、2.6、27.8 GPa 处磁场下的低温电阻曲线。(d) RbV_3Sb_5 在 0.9、2.6、27.8 GPa 处的上临界场行为。

接着将目光转向 RbV_3Sb_5 的正常态电阻随压力的演化, 图 4.17 中展示的数据来自于样品一。在 1.4 GPa 以下, 电荷密度波转变温度随压力逐渐抑制, 从常压的 102 K 降至 45 K 左右 (图 4.17 (a), 在求导曲线图 4.17 (e) 中更为清晰), 对应于超导 T_c 从 0.9 K 增加至 4.1 K (图 4.14 (a)), 表明电荷密度波和超导在压力下展现出明显的竞争关系。正常态电阻在 8.9 GPa 以下并没有表现什么异常现象, 但从 11.5 GPa 后, 正常态电阻在 200 K 左右出现了与 KV_3Sb_5

中类似的电阻异常现象,一直持续到最高压 34.2 GPa(图 4.17(c-d))。而 RbV_3Sb_5 在高压出现的电阻异常横跨温区大而且更为微弱,我们难以进行更多的测量来区分其是否为一个相变,我们暂时取求导曲线衍生出来的极小值对应的温度作为标记这个电阻异常的温度 T^* (图 4.17 (f-g))。

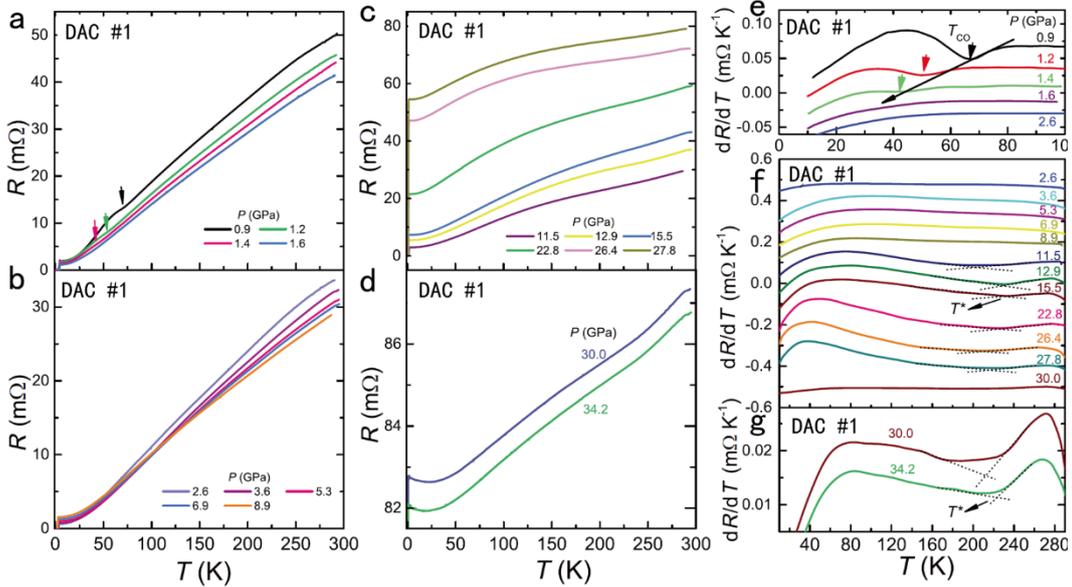


图 4.17 (a) - (d) RbV_3Sb_5 样品一在压力下的全温区电阻曲线。(e) - (f) 压力下全温区电阻对温度求导的曲线。

通过收集 RbV_3Sb_5 压力下的电阻数据,我们构建了其压力-温度的电子相图。如图 4.18 所示,相图中的球形图标代表超导转变温度 T_C , 红色和紫色分别对应样品一和二, T_C 是由正常态电阻掉到一半对应的温度而定的,而它的误差上下限分别对应于正常态电阻掉到 20%和 80%对应的温度。方形图标代表电荷密度波转变温度,是由电阻求导曲线的极小值对应的温度而定的,它的误差上下限分别对应于求导曲线极小值附近的半高宽。正三角形对应于高压电阻异常的温度,是由电阻求导曲线往极小值方向作延长线的交点对应的温度而定。相图中黄色的区域对应电荷密度波态,而深蓝色和浅蓝色的区域分别对应两个超导相。 RbV_3Sb_5 的相图和 KV_3Sb_5 很相似,有着两个超导圆顶。其中第一个超导相 T_C 的最大值在 1.5 GPa 附近,对应于低压电荷密度波的消失,而第二个超导相 T_C 的最大值在 22.5 GPa 附近。两个超导相中间的临界压力为 14.3 GPa 左右,在这个压力附近高压电阻异常现象开始出现。剩余电阻 R_0 和 δR 在压力下的演化也呈现非单调的趋势,

可能与 T_c 在压力下的演化有关。

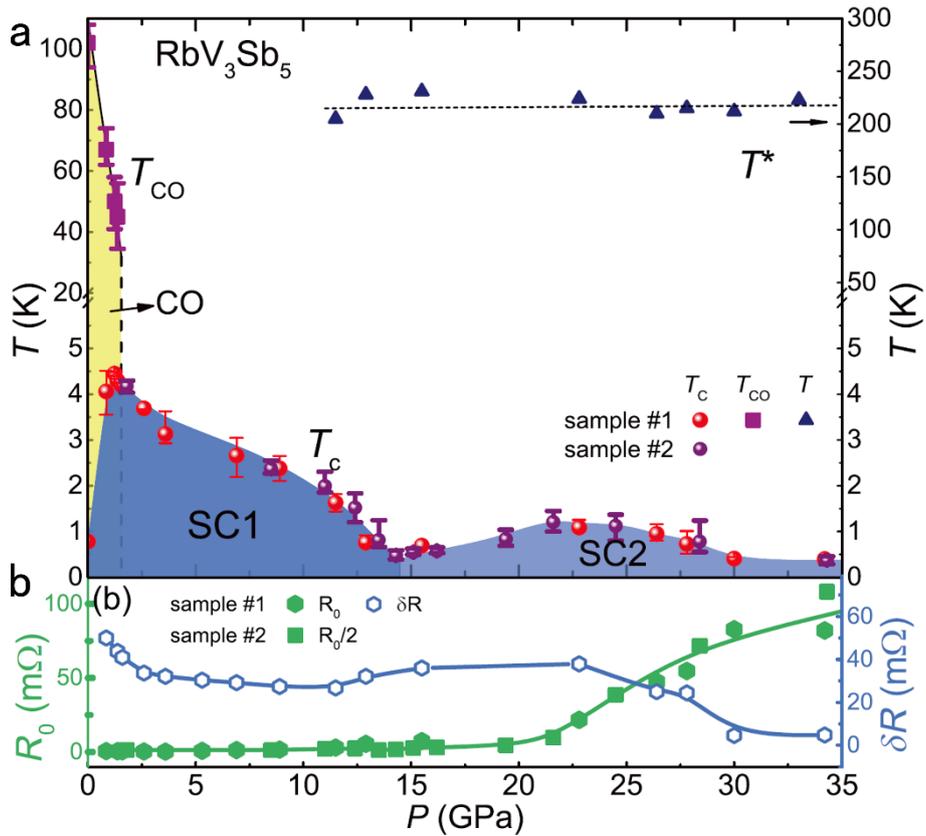


图 4.18 (a) RbV_3Sb_5 的压力-温度电子相图。(b) 剩余电阻以及正常态电阻在整个温区的变化 δR 随压力的演化。

4.5 (K, Rb) V_3Sb_5 压力下的电子相图以及讨论

在我们进行 (K, Rb) V_3Sb_5 压力下的研究时，国内其他小组也做了类似的研究，不同的是它们采用的是固体传压介质，而我们采用的是液体传压介质。下面我们通过对不同传压介质下构建的低温超导相图来分析静水压环境对这个材料体系的影响。图 4.19 展示的是 (K, Rb) V_3Sb_5 分别在液体传压介质和固体传压介质的超导相图，其中实心符号对应的数据是液体传压介质，而空心符号对应的数据是固体传压介质，相应数据来自文献^[248]。从比较中可以看出，当使用液体传压介质时，抑制掉第一个超导相所需要的压力更大，而形成第二个超导圆顶所需要的压力却更小。这个差异可能来自于压力下材料的各向异性， CsV_3Sb_5 静水压下的 XRD 实验表明其 c 方向的晶格常数相对于 ab 面内的晶格常数被压力抑制的更多，材料在压力下倾向于由二维到三维的变化^[249,250]。当给材料处于固体传压

介质时, 所受到的压力是各向异性的, 受到平行于 c 方向的压力更大, 这可能相对于静水压环境加速了晶体结构在压力下的演化, 从而使得第一个超导相在更小的压力被抑制, 至于它们在更高压下的差异尚不清楚, 需要后续进一步对 (K, Rb) V_3Sb_5 在压力下晶格结构的演化进行研究。

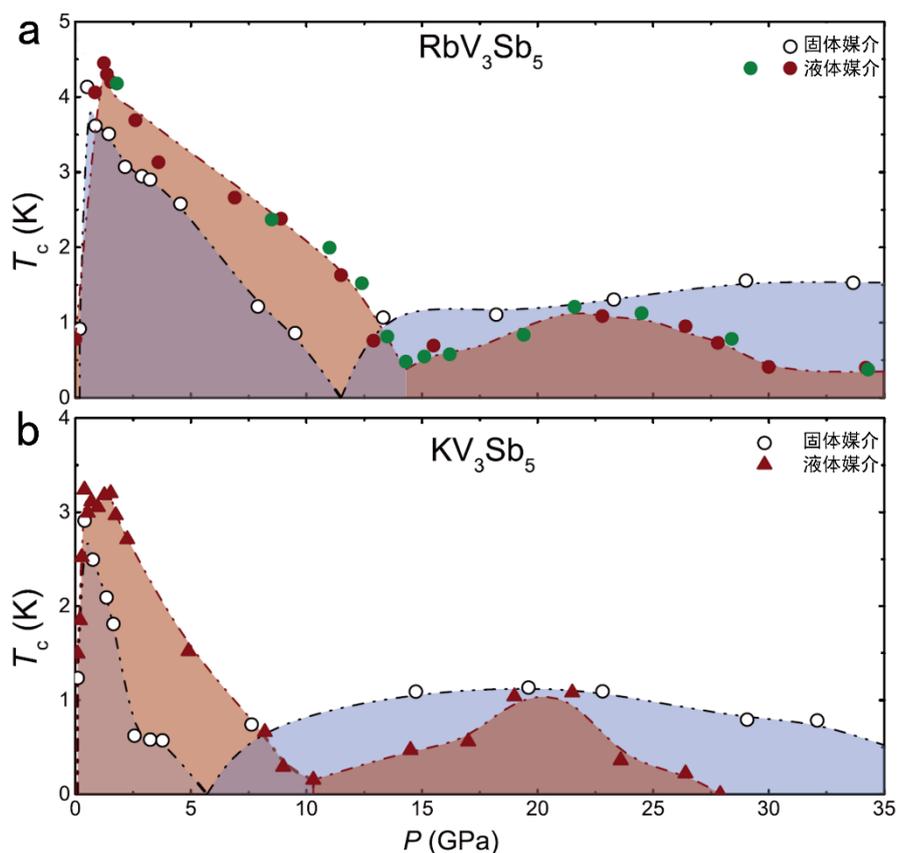


图 4.19 (a) RbV_3Sb_5 分别在液体传压介质和固体传压介质超导相图对比。(b) KV_3Sb_5 分别在液体传压介质和固体传压介质超导相图对比。

接着我们将 (K, Rb) V_3Sb_5 的全温区相图与比较经典的双超导相材料 $CeCu_2Si_2$ 进行比较, 这里以 KV_3Sb_5 为例。 $CeCu_2Si_2$ 是典型的重费米子超导体, 也是第一个被发现的非常规超导体^[3]。如图 4.20 所示, 它的第一个超导圆顶发生在反铁磁量子临界点附近, 而第二个超导相的出现伴随着 Ce 离子的价态涨落^[251]。与之对比, (K, Rb) V_3Sb_5 的第一个超导相伴随着电荷密度波的抑制, 那么其第二个超导相的出现和演化来源于什么, 背后有着什么样的物理机制, 是否和高压的电阻异常有关?

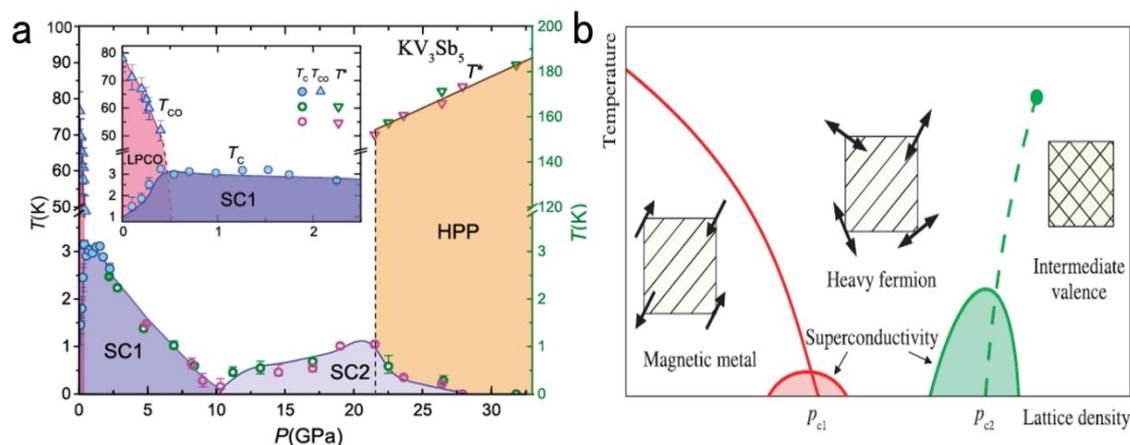


图 4.20 KV_3Sb_5 和 $CeCu_2Si_2$ 相图对比。其中 (a) 为 KV_3Sb_5 相图, (b) 为 $CeCu_2Si_2$ 相图^[251]。

4.6 (K, Rb) V_3Sb_5 压力下的结构相变

4.6.1 压力下的粉末 X 射线衍射测量

为了能更深入的理解 (K, Rb) V_3Sb_5 中超导在压力下的演化以及双超导相的起源, 我们从它们的晶体结构入手, 尝试去研究压力下超导的演化是否与其晶体结构的演化相关。

压力下的粉末 X 射线衍射实验是在北京同步辐射光源的 4W2 线站和上海的同步辐射光源 BL15U1 线站完成的, 其中低温的实验均在北京同步辐射光源的 4W2 线站完成。压力胞选取的是符合线站测量规格的 Mao-Bell 金刚石压力胞, 金刚石砧面直径为 400 微米, 垫片采用的是 200 微米厚的铱片并预压到 80 微米厚, 样品腔直径为 200 微米。传压介质为达芙妮油 (Daphne 7373) 和硅油等液体媒介, 以保证样品处于一个比较好的静水压环境。压力的标定是在样品所处的实际温度环境采用红宝石标压系统完成。

(K, Rb) V_3Sb_5 的单晶样品是从美国加州大学圣芭芭拉分校的 Brenden R. Ortiz 获得, 采用自助溶剂法制备, 制备过程见上文。Rb V_3Sb_5 的多晶样品是由浙江工业大学许晓峰老师组的刘艺博士制备, 具体制备过程如下: 首先将纯度高于 99.9% 的铷块、钒粉末和锑粉末以 1.05: 3: 5 的比例充分混合, 并装入氧化铝坩埚中, 再将它们用石英管密封。接着将密封好的石英管缓慢加热至 773 K 使管子里的原材料预反应, 在初始的预反应结束后将混合物充分研磨压成颗粒并密

封在真空石英管中，在 923 至 973 K 的温度区间内烧结 24 小时后，待温度缓慢降至室温就得到了 RbV_3Sb_5 的多晶样品。由于 (K, Rb) V_3Sb_5 单晶样品的晶体质量更好，我们更多的采用单晶样品进行测量。实验上通常将单晶样品研磨成粉末来进行粉末 XRD 的测量，但层状单晶样品在研钵中充分研磨会出现非晶化现象，于是我们采取先将单晶样品切割成小块，再混合在一起压片的方法，这样反复操作四到五次后就得到了可供粉末 XRD 测量的样品。

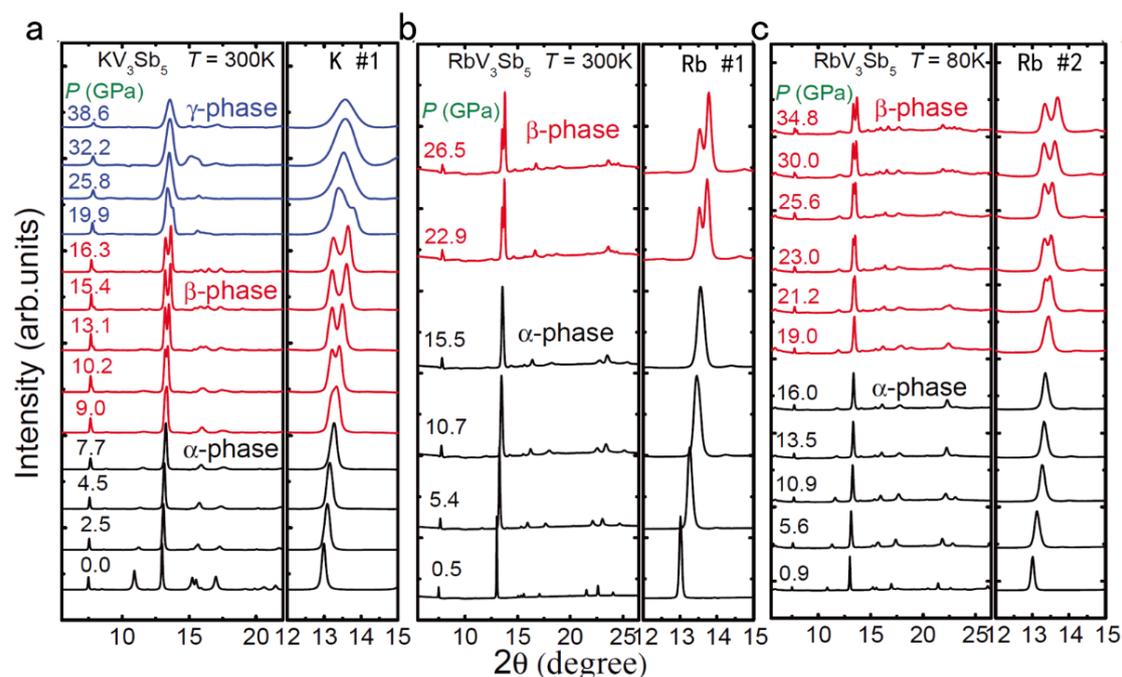


图 4.21 (a) KV_3Sb_5 样品一在室温压力下的粉末 XRD 数据。(b) RbV_3Sb_5 样品一在室温压力下的粉末 XRD 数据。(c) RbV_3Sb_5 样品二在 80 K 压力下的粉末 XRD 数据。

我们首先在室温下对 (K, Rb) V_3Sb_5 进行了压力下粉末 XRD 的测量，如图 4.21 (a) 所示， KV_3Sb_5 在 7.7 GPa 以下仍然保持原来的六角结构，我们将其定义为 α 相，在图中用黑线表示，它的 X 射线衍射峰整体随压力逐渐向右移动，表明晶格体积在压力下慢慢减小。而从 9 GPa 开始， KV_3Sb_5 的衍射峰开始出现劈裂，这个劈裂在原主衍射峰 (110) 处观察的更明显 (图 4.21 (a) 右侧插图)，表明 KV_3Sb_5 的晶体结构发生了相变，我们将这个相定义为 β 相，在图中用红线表示。在 19.9 GPa 以上，衍射峰由原先劈裂成两个峰逐渐合成一个比较宽的峰，表明 KV_3Sb_5 晶体结构再一次发生相变，我们将这个相定义为 γ 相，在图中用蓝色的线表示。 RbV_3Sb_5 室温压力下的 X 射线衍射峰也表现出了和 KV_3Sb_5 一样的由 α 相到 β 相的转变，不同的是 RbV_3Sb_5 在中并没有观测到 β 相到 γ 相的转变

(图 4.21 (b)), 而 RbV_3Sb_5 在液氮温度下 (80 K) 的 X 射线衍射峰结果也与室温一致, 并未在低温观测到额外的结构相变 (图 4.21 (c))。

为了保证实验的可靠性, 以及更详细的描绘 (K, Rb) V_3Sb_5 晶体结构在压力下的演化, 我们又在室温分别对 KV_3Sb_5 的样品二和 RbV_3Sb_5 的样品三 (多晶样品) 做了测量。其结果如图 4.22 所示, 虽然压力下衍射峰的劈裂并没有图 4.22 清晰, 相变的特征仍然很明显, 表明 (K, Rb) V_3Sb_5 在压力下的结构相变是材料本征的行为。

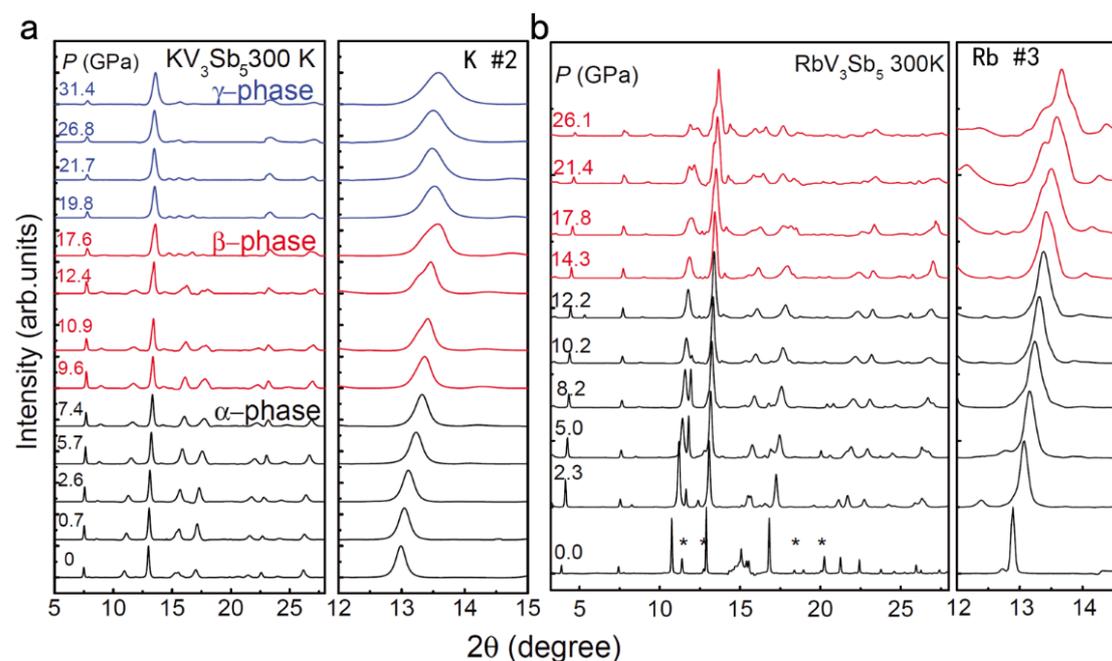


图 4.22 (a) KV_3Sb_5 样品二在室温压力下的粉末 XRD 数据。(b) RbV_3Sb_5 样品三在室温压力下的粉末 XRD 数据。图中星号表示来自于 Sb 的杂峰。

我们选取了 KV_3Sb_5 的样品一和 RbV_3Sb_5 的样品二的数据, 尝试去拟合得到 β 相和 γ 相的晶体结构、所属空间群以及晶格常数等信息。遗憾的是由于材料在压力下具有一定的晶向选择性, 我们得到的衍射强度并不均匀, 因此也不能使用 Reitveld 方法分析衍射强度来确定原子位置, 从而确定结构的空间群。图 4.23 中展示了 KV_3Sb_5 的样品二在 0.7 GPa 处的衍射图案, 可以明显看到衍射强度的不均匀性。尽管如此, 我们仍然可以使用 Le Bail 方法拟合 XRD 数据来得到 β 相和 γ 相的晶体结构以及晶格常数信息。图 4.24 中展示了 RbV_3Sb_5 的样品二分别在 0.9 GPa、21.2 GPa 以及 35.0 GPa 的拟合以及 KV_3Sb_5 的样品二分别在 0 GPa、16.3 GPa 以及 25.8 GPa 的拟合, 其中红色的空心圆圈对应测得的数据

点，黑色曲线是拟合的结果，蓝色曲线是实际数据和拟合结果的差异，而绿色短线对应拟合峰的位置。从图 4.24 中我们可以看到 α 相对应于原始的六角晶格， $(K, Rb)V_3Sb_5$ 的 β 相拟合的结果一致，都是单斜晶格结构，而 KV_3Sb_5 中 γ 相拟合的结果则是正交晶格结构。

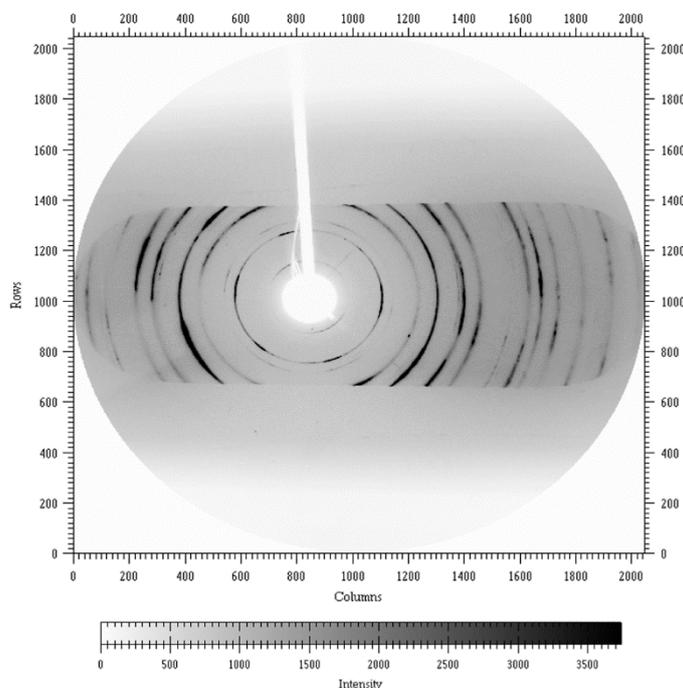


图 4.23 KV_3Sb_5 样品二在 0.7 GPa 处的衍射图样。

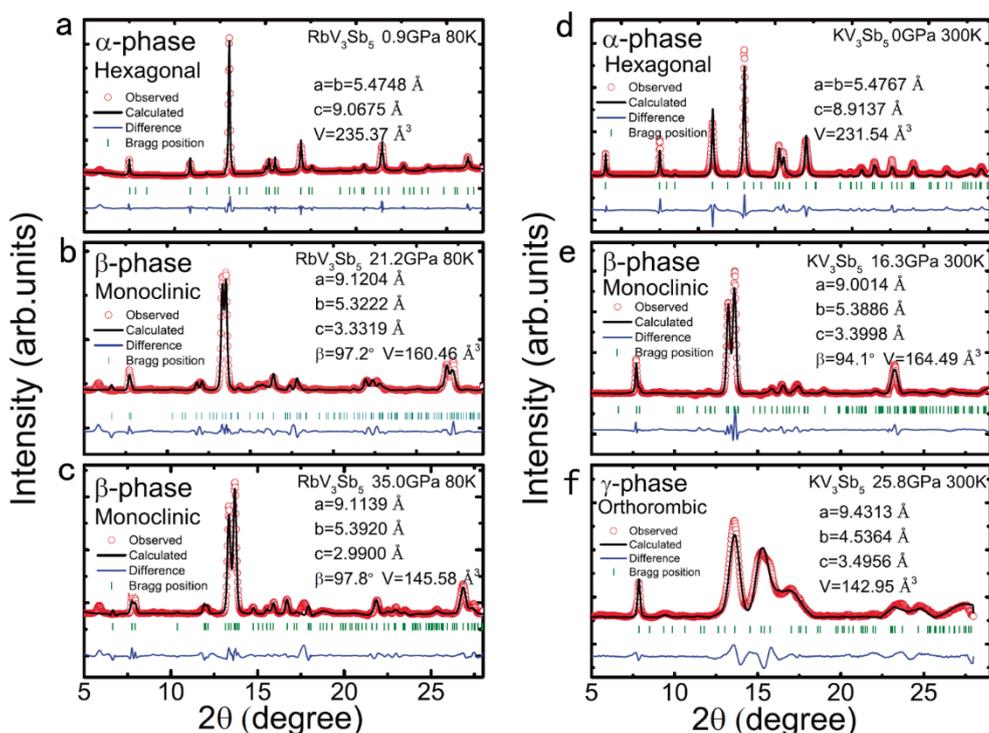


图 4.24 (a-c) RbV_3Sb_5 样品二在 0.9 GPa、21.2 GPa 和 35.0 GPa 的 XRD 拟合。(d-f) KV_3Sb_5 样品一在 0 GPa、16.3 GPa 和 25.8 GPa 的 XRD 拟合。

(K, Rb) V_3Sb_5 拟合得到的晶格体积随压力的演化在图 4.25 中展示。晶格体积的演化使用三阶的 Birch-Murnaghan 状态方程拟合^[252]：

$$P = \frac{3}{2}B_0 \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \times \left\{ 1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (4.1)$$

其中 V_0 是常压的原胞体积, B_0 和 B'_0 分别是常压的体模量和常压体模量的一阶导数。拟合得到 (K, Rb) V_3Sb_5 中 α 相的体模量分别为 41.0 GPa 和 39.7 GPa, β 相的体模量要略高于 α 相, 分别为 55 GPa 和 52 GPa, 而 KV_3Sb_5 中 γ 相的体模量更大, 为 83.1 GPa。(K, Rb) V_3Sb_5 中从 α 相到 β 相的体积减小了约 9%, β 相到 γ 相体积减小约 6%。另一方面, 从图 4.26 中可以看出在的第一个超导相内, c 方向晶格常数 c 随压力的减小要明显快于面内晶格常数 a , 与 CsV_3Sb_5 的结果一致, 表明 AV_3Sb_5 中第一个超导相的演化确实可能与材料维度的变化有关。

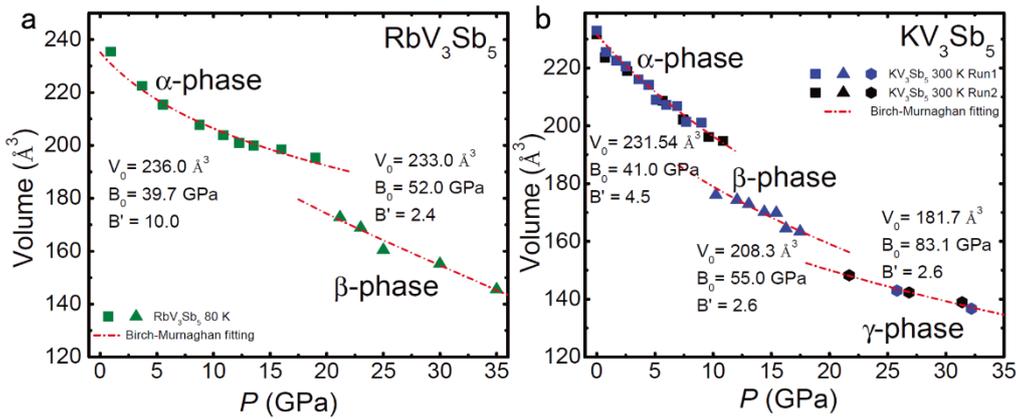


图 4.25 (K, Rb) V_3Sb_5 晶格体积在压力下的演化。虚线表示 B-M 方程拟合

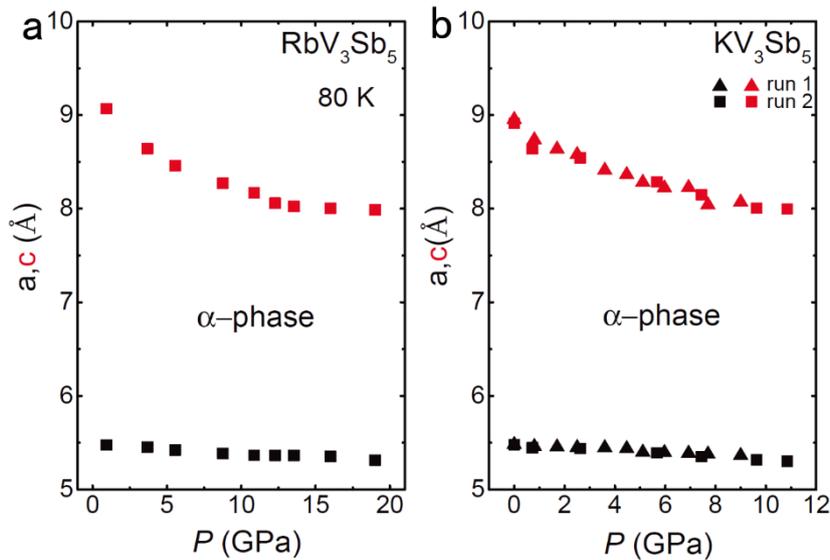


图 4.26 (K, Rb) V_3Sb_5 中 α 相的晶格常数在压力下的演化。

4.6.2 压力下的声子谱

压力下声子谱的第一性原理计算是使用 QUANTUM ESPRESSO 软件完成的, 它基于密度泛函和密度泛函微扰理论。其中电子之间的交换关联函数采用 Perdew-Burke-Ernzerho 梯度近似, 截断能取值为 88 Ry (里德堡)。自洽计算时采用 $12 \times 12 \times 6$ 的 k 点网络来保证系统能量的收敛, 声子谱计算和电声子耦合计算时采用 $3 \times 3 \times 2$ 的 q 点网络。晶格常数和原子位置在自洽计算前都已被优化过, 使得每个原子的受力不超过 $0.0001 \text{ Ry}/\text{\AA}$, 且晶格内部压强小于 0.1 kbar 。我们也采用另外的第一性原理计算软件 VASP+Phonopy 软件计算了声子谱, 不同软件得到的结果一致。

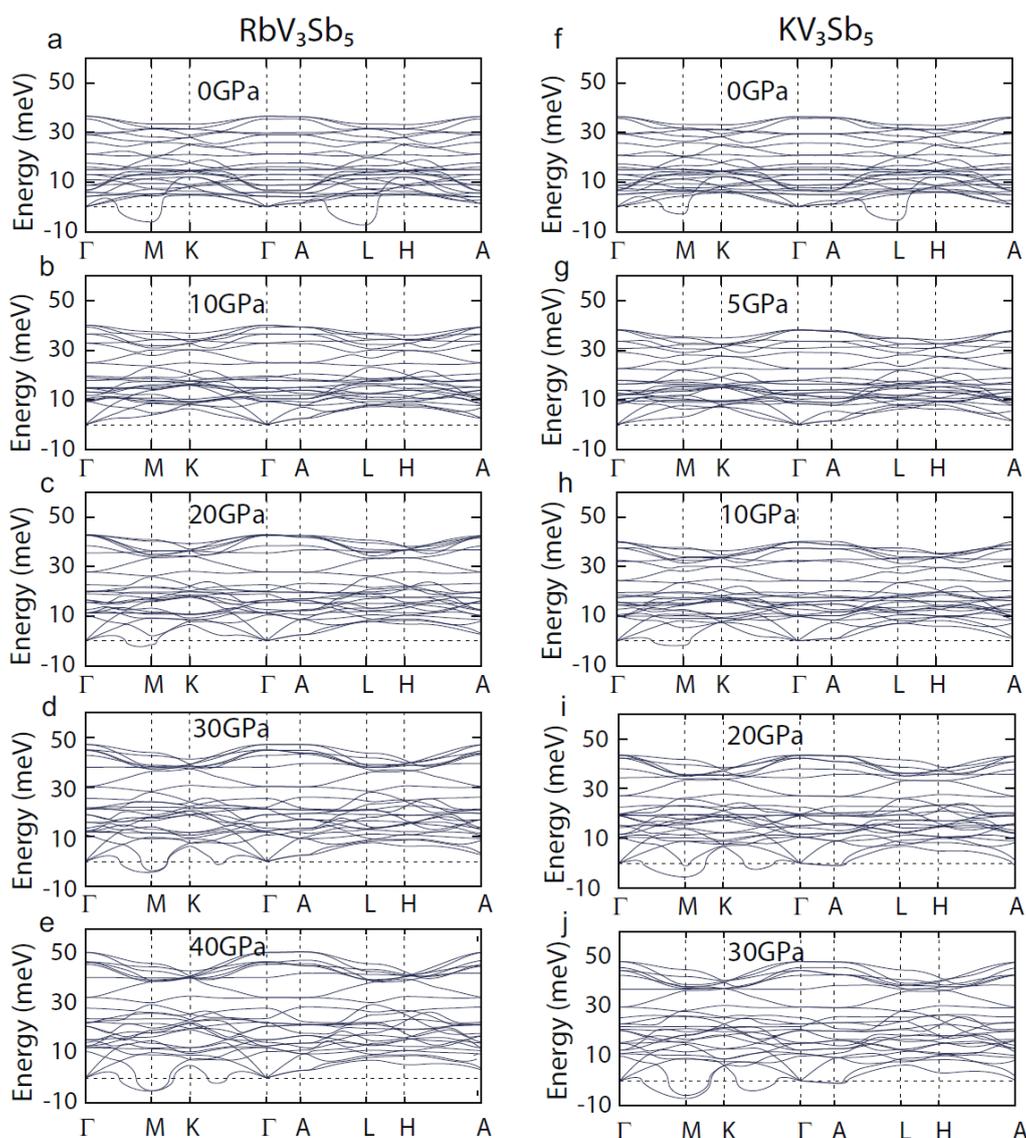


图 4.27 (a) RbV_3Sb_5 在 0-40 GPa 下的声子谱。(b) KV_3Sb_5 在 0-30 GPa 下的声子谱。

我们以 (K, Rb) V_3Sb_5 在常压室温的初始六角笼目结构作为初始结构计算其在压力下的声子谱。常压下的声子谱在 M 点和 L 点有两个虚频, 与文献中报道的计算结果一致, 表明其基态不再稳定于初始的笼目结构, 其中 M 点的虚频对应的是面内 2×2 的周期性晶格调制, 而能量更低的 L 点的虚频对应的则是电荷密度波的基态 $2 \times 2 \times 2$ 的周期性晶格调制。在 L 点虚频对应的振动模式是 B_{1u} , 由此振动模式可能衍生出变形的笼目结构-大卫星和反大卫星超结构, 这已经被扫描隧道显微镜观测到。而当 (K, Rb) V_3Sb_5 的压力分别加至 5 GPa 和 10 GPa 时, 声子谱的虚频消失了, 表明此时材料稳定的处于初始的六角笼目结构。而当 (K, Rb) V_3Sb_5 的压力分别加至 10 GPa 和 20 GPa 时, 此时的压力对应于 (K, Rb) V_3Sb_5 相图中第一个超导相消失和第二个超导相出现的位置, 其声子谱在 M 点重新出现了虚频, 此时虚频对应的振动模式为 B_{3g} , 不再对应常压下电荷密度波态的 $2 \times 2 \times 2$ 的周期性晶格调制, 而是出现了一个新的结构相变。在更高压下, (K, Rb) V_3Sb_5 声子谱的虚频仍然存在, 且能量越来越低, 表明材料在经历了结构相变后重新生成的结构越来越稳定, 且不会再回到原来的六角笼目结构。而 KV_3Sb_5 在 20 GPa 处的声子谱中在 K - Γ 点新出现的虚频随着压力的增强, 能量越来越低, 暗示着其在更高压下可能会再发生一个新的结构相变。

总的来说, 第一性原理计算的压力下声子谱结果与 XRD 实验结果定性上一致, 不过可惜的是从第一性原理计算结果推出来的相变后的晶体结构与实验测得的有一定的出入, 没有办法严格定量的解释和预测结构相变后的晶体结构及其所属的空间群, 这可能是由于材料中的电子关联效应没有得到充分的考虑, 或者材料中存在非常规的电声子耦合模式等原因。

4.6.3 分析讨论

我们将 (K, Rb) V_3Sb_5 压力下的结构演化与其超导相图结合在一起比较, 如图 4.28 所示。我们发现压力下超导 T_c 的演化与其晶体结构的演化有着相同的趋势, 在 RbV_3Sb_5 中, 两个超导相之间的临界压力为 14.5 GPa, 而在这个压力晶格结构附近恰好发生了从六角到单斜的结构相变。与之对应的在 KV_3Sb_5 中, 两个超导相之间的临界压力为 10 GPa 左右, 在这个压力附近也发生了六角到单斜的结构相变。这个结果表明 (K, Rb) V_3Sb_5 中第二个超导相的出现可能来源于其

晶体结构从六角到单斜的结构相变。而 KV_3Sb_5 中第二个超导相在 20 GPa 之后的快速抑制则可能与其晶体结构从单斜到正交的相变有关。总的来说, (K, Rb) V_3Sb_5 中超导随压力的演化受到了其晶格结构的调制。

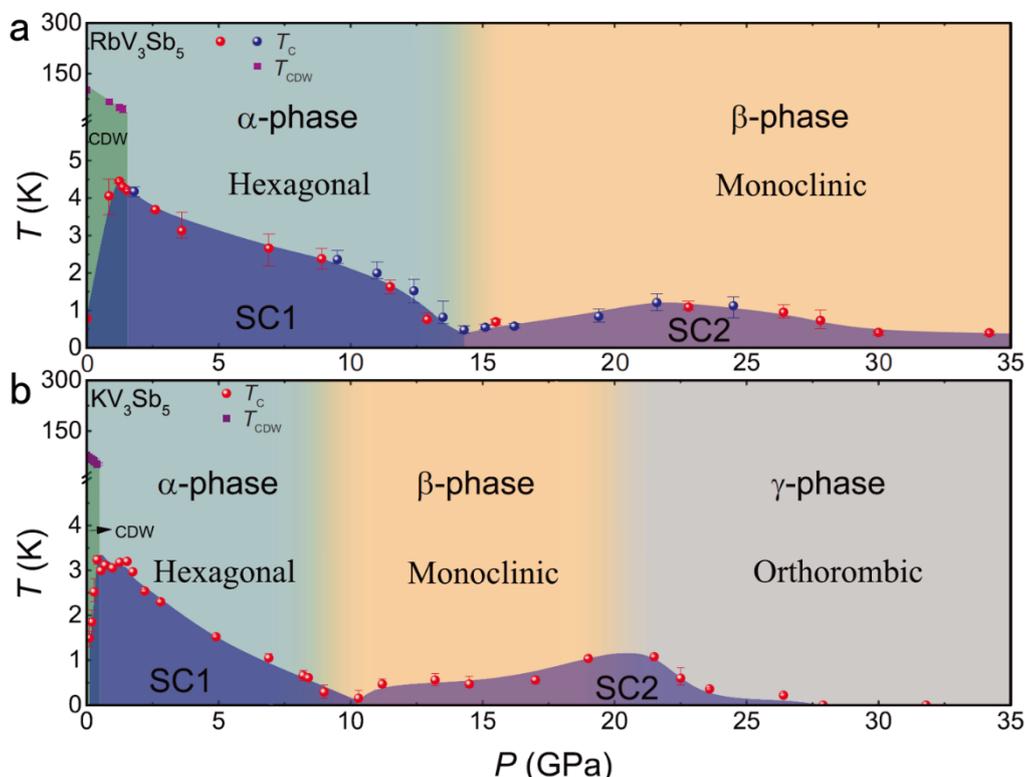


图 4.28 压力下超导 T_C 随晶体结构的演化。(a) RbV_3Sb_5 (b) KV_3Sb_5

目前我们只测了液氮温区 (80 K) 以上的粉末 XRD 数据, 其在更低温是否会发生随温度的结构演化并不清楚, 在超导 T_C 附近温区的晶体结构随压力的演化是否与高温一致也有待进一步探究。一个让人比较疑惑的问题是 CsV_3Sb_5 中同样发现了两个超导相, 但室温的 XRD 却表明其在压力下没有经历结构相变, 是什么导致了其与 (K, Rb) V_3Sb_5 的差异? 它们之间相似的相图是巧合吗? 还是可能由更深层次的物理因素联系在一起? 可能需要对 AV_3Sb_5 进行系统的液氮温区的粉末和单晶 XRD 的测量以及更详细的理论分析才能真正搞清楚 AV_3Sb_5 中压力下双超导相的起源。

4.7 本章小结

在本章中, 我们对具有笼目晶格的超导体材料 (K, Rb) V_3Sb_5 进行了压力下

的物性研究。压力下的电阻测量结果显示, 在低压下, $(K, Rb)V_3Sb_5$ 中电荷密度波被压力快速抑制至消失, 而与此同时超导 T_C 迅速增加, 其最大增幅达到了常压的三至四倍, 电荷密度波和超导表现出明显的相互竞争的关系。在更大的压力范围内, $(K, Rb)V_3Sb_5$ 都表现出了不寻常的双超导圆顶特征, 压力下的上临界场数据暗示这两个超导圆顶中的超导态可能有着不一样的性质。另一方面, 第二个超导相的正常态电阻在高温表现出了一些异常行为, 可能与第二个超导相的起源和演化有关。

为了探究 $(K, Rb)V_3Sb_5$ 中双超导相的起源, 我们对其在液氮温区 (80 K) 以上进行了细致的压力下粉末 X 射线衍射测量。XRD 实验结果表明在压力下 $(K, Rb)V_3Sb_5$ 会经历一个从六角到单斜的结构相变, 而 KV_3Sb_5 在更高压还会经历一个从单斜到正交的结构相变。另一方面, 压力下声子谱的第一性原理计算结果表明 $(K, Rb)V_3Sb_5$ 在压力下会重新出现虚频, 表明其在压力下的结构不稳定性。最后我们将压力下晶体结构的演化和超导 T_C 的相图放在一起分析比较, 发现 $(K, Rb)V_3Sb_5$ 压力下超导 T_C 的演化受到了晶格结构的调制, 暗示笼目超导体 AV_3Sb_5 压力下的双超导相可能起源于其晶体结构的演化, 然而目前还存在一些暂时解释不了的问题和矛盾, 如 CsV_3Sb_5 在常温压力下的 XRD 没有观测到结构相变等, 需要进一步的实验和理论探究。

第五章 磁性拓扑材料 EuCd_2As_2 压力下的物性研究

5.1 引言

固体材料拓扑性质的发现加深了人们对凝聚态物理的理解,人们认识到拓扑性质也是凝聚态物质(包括电子、声子、磁子等)的内禀属性,它可以引发如整数量子霍尔效应等新奇的物理现象。除此之外,拓扑保护可以使得其拓扑性质不会被外界的微扰如杂质、缺陷等影响,因此拓扑性质也具有很高的稳定性。目前研究较为广泛的是电子的能带拓扑性质,主要包括拓扑绝缘体、拓扑半金属等。人们对材料磁性的研究也发现了其丰富的物理性质以及广泛的应用前景,包括自旋阻挫、巨磁阻效应、庞磁阻效应、重费米子材料和高温超导材料中磁性与超导的共存和竞争,以及磁性量子相变等。当材料的磁性与拓扑性质结合在一起时则会形成磁性拓扑绝缘体、磁性拓扑半金属、轴子绝缘体等,这些磁性拓扑态会引出一些新的物理性质如反数量子霍尔效应,拓扑霍尔效应、各向异性磁阻以及庞磁阻等。

压力作为一个常用的调控手段,已经在磁性材料和拓扑材料中得到了较为广泛的应用,比如重费米子材料中压力诱导的磁性量子相变以及狄拉克半金属 ZrTe_5 ^[103] 中压力调控的拓扑相变。而磁性拓扑材料中的压力研究却相对较少,压力下磁性和拓扑性质会如何演化?它们之间的耦合会发生什么样的变化?是否会产生新奇的电子物相以及丰富的电子相图?这些都是值得探讨的问题。

EuCd_2As_2 是一个理想的磁性拓扑材料,能带计算表明在顺磁态时它的费米能附近只有一个狄拉克锥,是一个典型的狄拉克半金属^[253,254]。在 9.5 K 以下, EuCd_2As_2 进入 A 型反铁磁态^[255], Eu^{2+} 的 f 电子自旋在 ab 面内的每一层朝 a 方向平行排列,而在不同层之间反平行排列,这个磁性破坏了 C_3 旋转对称性,使得狄拉克锥处的简并度破除并打开了一个很小的能隙,其能带结构变成了一个具有小能隙的磁性拓扑绝缘体^[256]。虽然目前普遍认为其基态是自旋 a 方向 A 型反铁磁,但由于 Eu 化合物的中子实验比较困难,目前尚不能完全定论。磁化率的测量表示当给 EuCd_2As_2 施加平行 c 方向和垂直 c 方向的磁场时,分别在 1.7 T 和

0.7 T 附近达到饱和, 且饱和磁矩非常接近 Eu^{2+} 的理想值 $7.0 \mu_B$, 表现出局域磁性的特征^[255]。能带计算表明当 EuCd_2As_2 中的自旋被极化至 c 方向或 a 方向时, 它变成了一个理想的外尔半金属^[254], 而如果 EuCd_2As_2 的 A 型反铁磁是 f 电子自旋在 ab 面内每一层朝 c 方向平行排列, 而在不同层间反平行排列时, 它的能带结构也是外尔半金属^[254]。这些结果表明 EuCd_2As_2 中的磁性态与拓扑性质紧密的耦合在了一起, 可以通过调控磁性态的变化来调控它的拓扑态。目前实验上已经观测到拓扑非平庸的证据, 角分辨光电子能谱实验直接观测到了 EuCd_2As_2 费米面附近的狄拉克锥, 以及在磁转变温度以上观测到了由 c 方向铁磁涨落引起的外尔点^[256, 257]。霍尔实验在磁转变温度上下都观测到了拓扑霍尔效应^[258]。量子振荡实验只观测到了一个很小频率的振荡, 且电子有效质量只有自由电子的 0.08 倍, 并且可能有着拓扑非平庸的贝里相位^[259]。

有趣的是, EuCd_2As_2 的磁性和拓扑态并不“稳定”, 容易受到外界参量的调控。第一性原理计算表明其不同磁性基态 (包括自旋 a 方向 A 型反铁磁, 自旋 c 反向 A 型反铁磁, a 方向铁磁和 c 方向铁磁) 的总能量几乎一致, 彼此之间只相差几个毫电子伏每个原胞, 很难确定其磁性基态^[254]。而计算时在 Eu 格点上的 f 电子轨道添加的库伦势 U 的大小也会影响不同磁性态对应的拓扑态^[256, 260]。实验上更是能通过稍微改变生长条件 (将锡助溶剂改成氯化钠或氯化钾助溶剂) 就能得到自旋在面内的铁磁基态单晶样品^[261]。这些性质表明 EuCd_2As_2 是一个值得使用压力手段探究的材料, 去研究其在压力下磁性基态以及对应的拓扑性质的演化是一个很有意思的课题。

5.2 材料制备与标定

我们进行压力研究的 EuCd_2As_2 单晶是由中科院物理所的石友国老师课题组的李勇提供, 采用锡助溶剂方法生长^[262]。具体生长过程如下: 首先将高纯度的 Eu 、 Cd 、 As 、 Sn 元素以 1: 2: 2: 10 的摩尔比例放置在氧化铝坩埚中, 并在高真空环境下用石英管密封。然后将石英管加热至 1173 K 并等待 20 个小时, 再将石英管以 2 K 每小时的速率缓慢降温至 773 K, 最后再在离心机中将单晶样品和 Sn 的液体离心分离, 得到 EuCd_2As_2 单晶样品。

我们首先在常压对 EuCd_2As_2 单晶进行了电阻、比热、磁化率以及磁化强度的测量标定。其中电阻采用标准四线法制作电极，比热采用标准的热弛豫法，磁化率和磁化强度的测量依赖于振动样品磁力计，所有的测量均在 Quantum Design 的综合物性测量系统上完成。

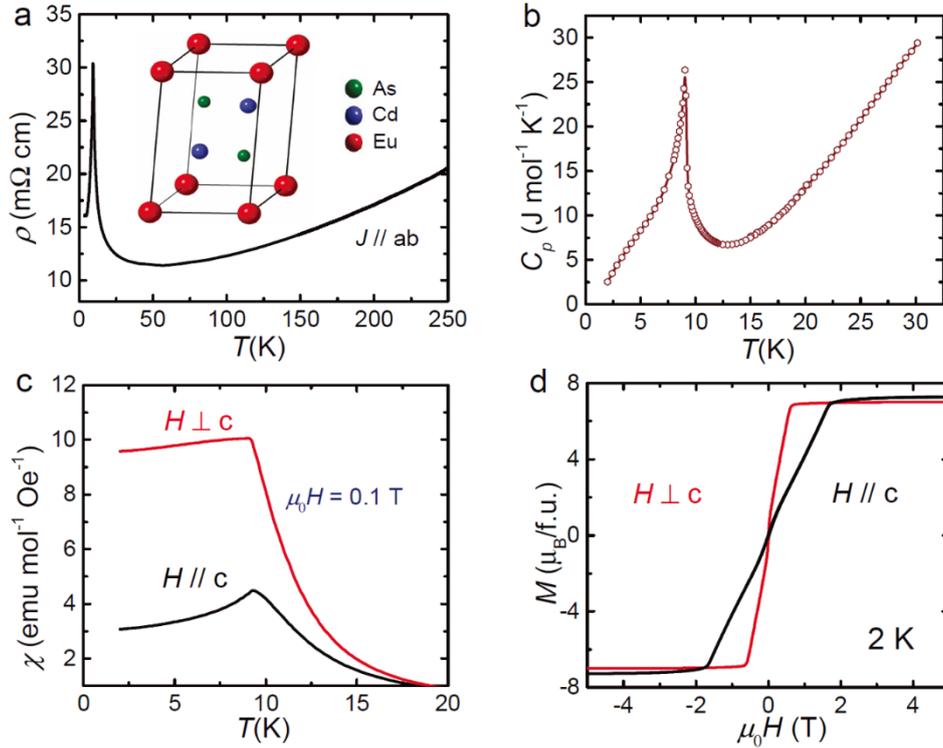


图 5.1 (a) EuCd_2As_2 的全温区电阻曲线。(b) EuCd_2As_2 的低温比热曲线。(c) EuCd_2As_2 分别在磁场垂直和平行于 c 反方向的低温磁化率曲线。(d) 2 K 处磁化强度随磁场的演化。

图 5.1 (a) 展示了 EuCd_2As_2 单晶的电阻曲线，插图中是其三角格子晶体结构。从图中可以看出电阻在磁转变温度 9.5 K 附近表现出一个尖峰的形状，这个形状类似于庞磁阻材料锰氧化合物的绝缘体-金属转变，但这里的尖峰幅度并没有那么锰氧化物那么大。 EuCd_2As_2 的比热曲线（图 5.1 (b)）在磁转变温度 9.5 K 附近发生一个 λ 型的转变，是二阶相变的典型特征，而比热在 5 K 以下表现出一个小的鼓包，其可能对应于 Eu 的 f 电子在晶体场下产生的能级劈裂导致的肖特基异常。图 5.1 (c) 展示了 EuCd_2As_2 在外加磁场为 0.1 T 时测得的磁化率曲线，当磁场分别平行和垂直于 c 方向时，磁化率均在磁转变温度 9.5 K 附近表现出一个峰值，是反铁磁材料的典型特征，而磁场垂直于 c 方向时磁化率更大，且在磁转变温度以下接近变平，这个特征与自旋朝向 ab 面内的 A 型反铁磁

结构特征一致。 EuCd_2As_2 的磁化强度表示其具有很小的自旋极化磁场(图 5.1(d)), 在温度为 2 K, 磁场平行和垂直于 c 方向分别为 1.7 T 和 0.7 T, 且它们的饱和磁矩分别为 $7.08 \mu_B/\text{Eu}$ 和 $7.01 \mu_B/\text{Eu}$, 非常接近 Eu^{2+} 的理想值 $7.0 \mu_B/\text{Eu}$, 表示该材料具有局域磁性的特征。上述常压标定结果均与文献中的一致, 表示可以进行下一步的压力研究。

5.3 EuCd_2As_2 低压下的连续拓扑相变和庞磁阻现象

我们首先使用圆筒活塞式压力胞对 EuCd_2As_2 进行了 2.5 GPa 以下的物性测量, 包括电阻、交流磁化率以及交流比热, 其中电阻测量的电极采用标准的四线法制作, 电流方向在 ab 面内, 交流磁化率和交流比热方法见本文第二章。电阻测量中样品一与样品二位于同一个压力胞内, 它们的晶体 c 方向分别平行和垂直于磁体产生的磁场方向。样品三和样品四都位于另外一个压力胞内, 样品五和样品六分别用于交流磁化率和交流比热的测量。所有测量均在牛津公司的液氮和无液氮系统的氦三插杆上完成, 其中液氮系统配备 15 T 的磁体, 无液氮系统配备 8 T 的磁体, 最低温均可至 0.3 K。我们使用达芙妮油 (Daphne 7373) 做传压介质来保证样品处于一个比较好的静水压环境, 并通过测量铅的超导转变温度来标定压力。

5.3.1 金属-绝缘体-金属转变

图 5.2 (a) - (d) 和图 5.3 (a) - (d) 展示了样品一到四在压力下的低温电阻行为。从图中可以看出这四个样品的电阻行为随压力的演化具有相同的规律, 在 1 GPa 以下, 变温电阻曲线随压力的变化不明显, 均在磁转变温度 (磁转变温度取电阻求导曲线的峰值, 见图 5.4) 附近表现为尖峰行为, 不过电阻尖峰处以及最低温的阻值略有上升。在 1 GPa 到 1.5 GPa 之间, 电阻的磁转变温度仍然基本没有变化, 但在 2.5 K 以下电阻开始上升, 并在最低温到达最大值, 同时磁转变温度附近的电阻值也有较大的提升。在 1.5 GPa 处, 电阻在磁转变温度以下就持续上升, 并且在低温表现出指数发散的行为。如图 5.2 和图 5.3 (c) - (d) 的插图所示, 1.5 GPa 以下 5 K 的电阻均可以用绝缘体公式:

$$\rho(T) - \rho_0 \propto e^{\frac{\Delta}{k_B T}} \quad (5.1)$$

较好的拟合，其中 ρ_0 和 $\rho(T)$ 分别为剩余电阻和随温度变化的电阻， Δ 为能隙大小， k_B 为波尔兹曼常数， T 为温度。四个样品拟合的能隙大小都在 0.1 meV 以下，表明 EuCd_2As_2 在 1.5 GPa 以下的基态已经变成了能隙非常小的绝缘体。在 1.5 GPa 到 2.5 GPa 之间，磁转变温度以下的电阻上升幅度开始下降，并且在 2 GPa 以上变回了金属行为，磁转变温度附近的电阻尖峰变宽，且略微往高温移动，由原先的 9.5 K 附近移动到了 10.5 K 左右。

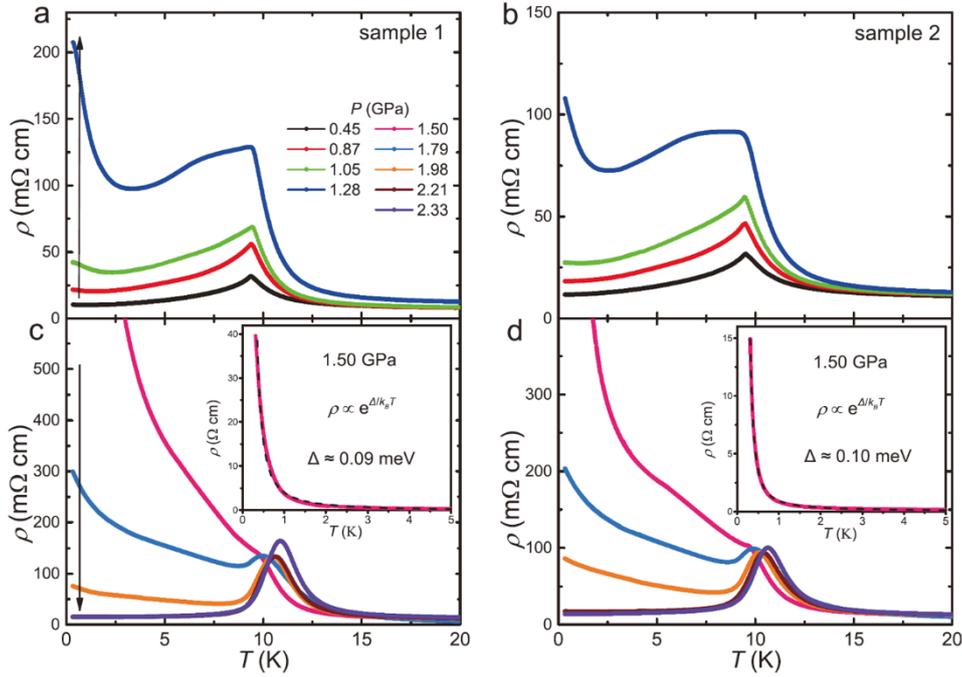


图 5.2 EuCd_2As_2 样品一、二在压力下的变温电阻曲线。

这四个样品的低温电阻行为随压力演化的规律总结如下： EuCd_2As_2 在 1 GPa 到 2 GPa 的磁转变温度以下即磁性基态经历了一个金属到绝缘体再到金属的变化，且在 1.5 GPa 处表现为一个能隙很小的绝缘体。另一方面， 1 GPa 以下磁转变温度附近的电阻尖峰也在 2 GPa 变宽，同时磁转变温度在 1 GPa 以下几乎不变而在 2 GPa 以后快速往高温移动，暗示在 2 GPa 以后磁性态可能发生了改变。我们将四个样品的电阻行为随压力的演化总结在相图中，如图 5.5 所示，其中相图中的颜色深浅代表电阻值的大小，空心符号则表示磁转变温度，由图 5.4 中的电阻求导曲线得到，四个样品在压力下表现出一致的特征，说明 EuCd_2As_2 在磁性基态下随压力发生的金属-绝缘体-金属转变是材料本征的性质，并不会随

样品差异改变。

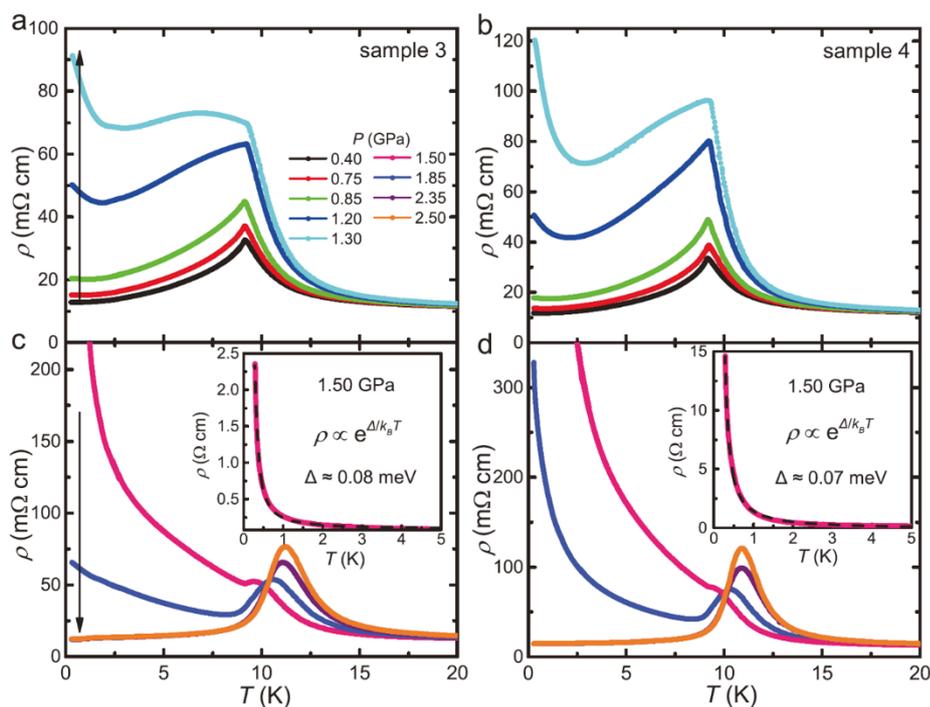


图 5.3 EuCd_2As_2 样品三、四在压力下的变温电阻曲线

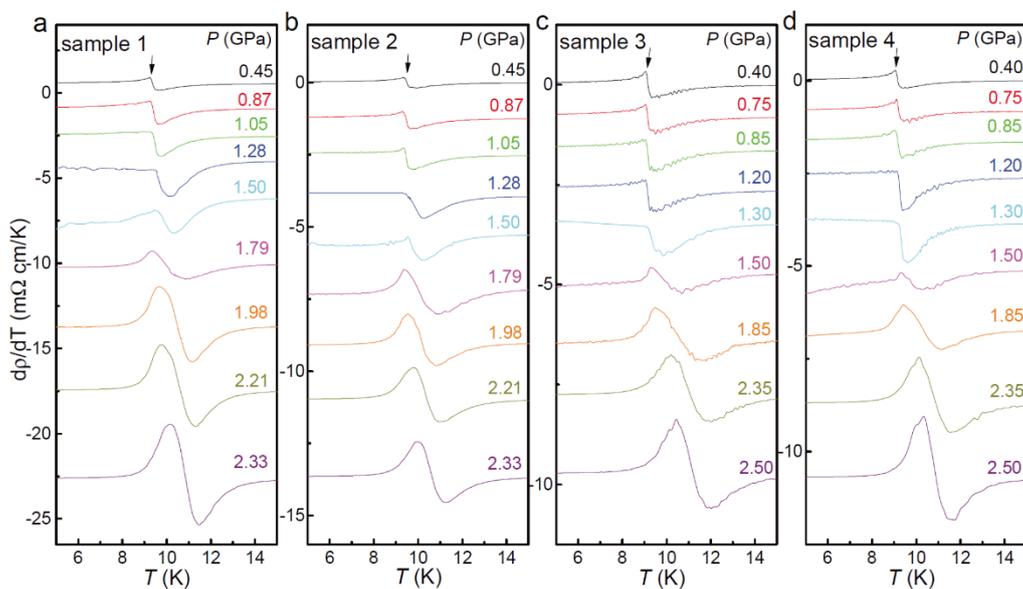


图 5.4 EuCd_2As_2 样品一至四在压力下的变温电阻求导曲线。

我们注意到虽然压力下四个样品的变温电阻行为具有一样的规律，但它们在压力下的绝对阻值并不相同，其可能的原因是该材料体系属于低载流子浓度的半金属（载流子浓度只有 $10^{18}/\text{cm}^3$ 量级^[258]），晶体中微量杂质的掺杂可能导致不同样品的载流子浓度产生差异，而它们的能带结构随压力的变化又比较剧烈，使得

电子的散射强度产生差异，这就导致了它们绝对阻值的差异。这个现象在一些拓扑材料中较为常见，如狄拉克半金属 ZrTe_5 ^[103] 和外尔半金属 YbPtBi ^[167] 等。

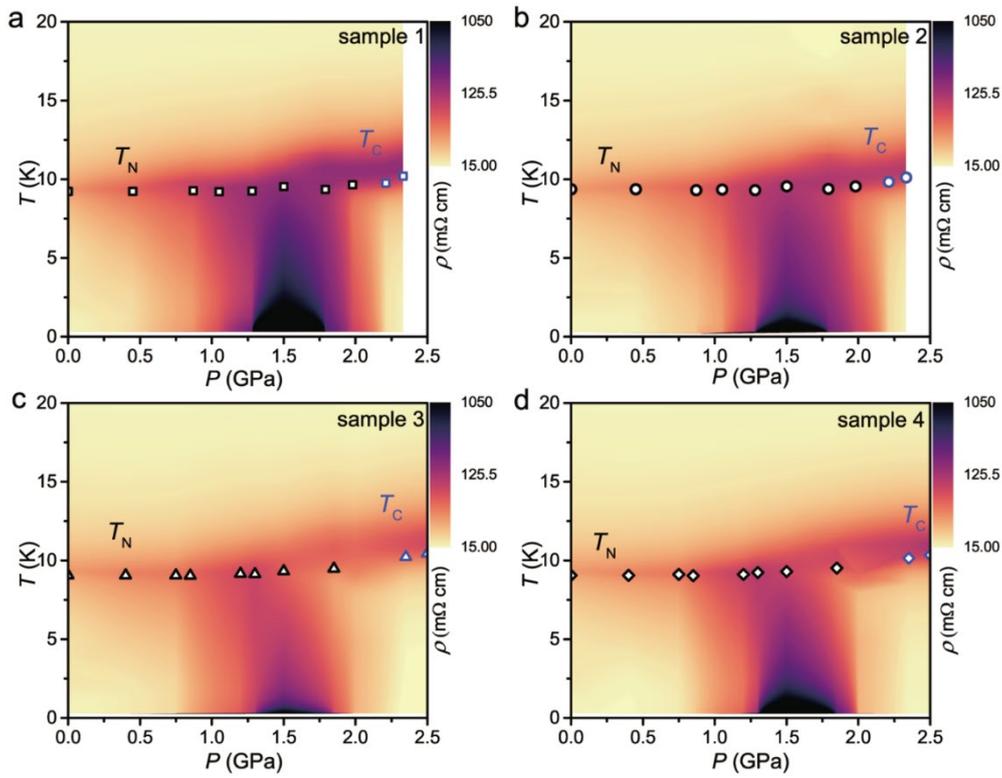


图 5.5 EuCd_2As_2 样品一至四在压力下的电子相图，相图中颜色的深浅表示电阻值的大小，空心符号表示磁转变温度。

从固体能带的角度考虑，金属-绝缘体-金属转变最自然联想到的就是通过电子填充使得费米能从穿过空穴型价带移动到能隙中间再移动到电子型导带。然而压力并不会引入额外的电子填充， Eu 化合物中 Eu^{2+} 的价态在低压下也基本不会发生变化，那是什么物理机制导致 EuCd_2As_2 在压力下表现出这种新奇的现象？是否与它当中的磁性态以及拓扑态有关？我们接着慢慢进行更深入的探究。

5.3.2 庞磁阻现象

我们在材料基态为绝缘态时（1.5 GPa）测量了其电阻在磁场垂直和平行于 c 方向时的响应，如图 5.6 所示。在磁场平行于 c 方向时，电阻在 10 K 以下随磁场迅速下降并且在 1.5 T 之后接近饱和，特别是在 0.3 K 处下降了三个量级，定义磁阻 $\text{MR} = [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H)$ ，在 0.3 K，1.5 T 时 MR 达到了 $-3.78 \times 10^5\%$ ，这个磁阻的量级已经可以比肩庞磁阻材料如锰氧化物，是比较罕见的。

而当磁场垂直于 c 方向时, 更是只需要 0.2 T 就可以使 MR 在 0.3 K 达到 $-1.05 \times 10^5\%$ 。在磁场作用下, 磁转变温度以下电阻随温度变化的行为也从绝缘体慢慢变成了金属 (图 5.6 (c) - (d)), 表明 EuCd_2As_2 在 1.5 GPa 处经历了一个磁场诱导的绝缘体-金属转变, 且转变需要的磁场大小与庞磁阻饱和的磁场一致。我们发现庞磁阻饱和的磁场大小与常压磁化强度饱和的磁场接近, 这暗示着磁场诱导的绝缘体-金属转变与自旋极化有关, 即磁场诱导了从磁性绝缘态到自旋极化金属态的转变。那么压力下的金属-绝缘体-金属转变以及磁场下的绝缘体-金属转变是否与磁性态的演化有关? 因为中子实验的困难以及实验室暂时没有高压直流磁化率的压力胞, 我们尝试用加场电阻、交流磁化率和交流比热去探究压力下 EuCd_2As_2 磁性态的演化。

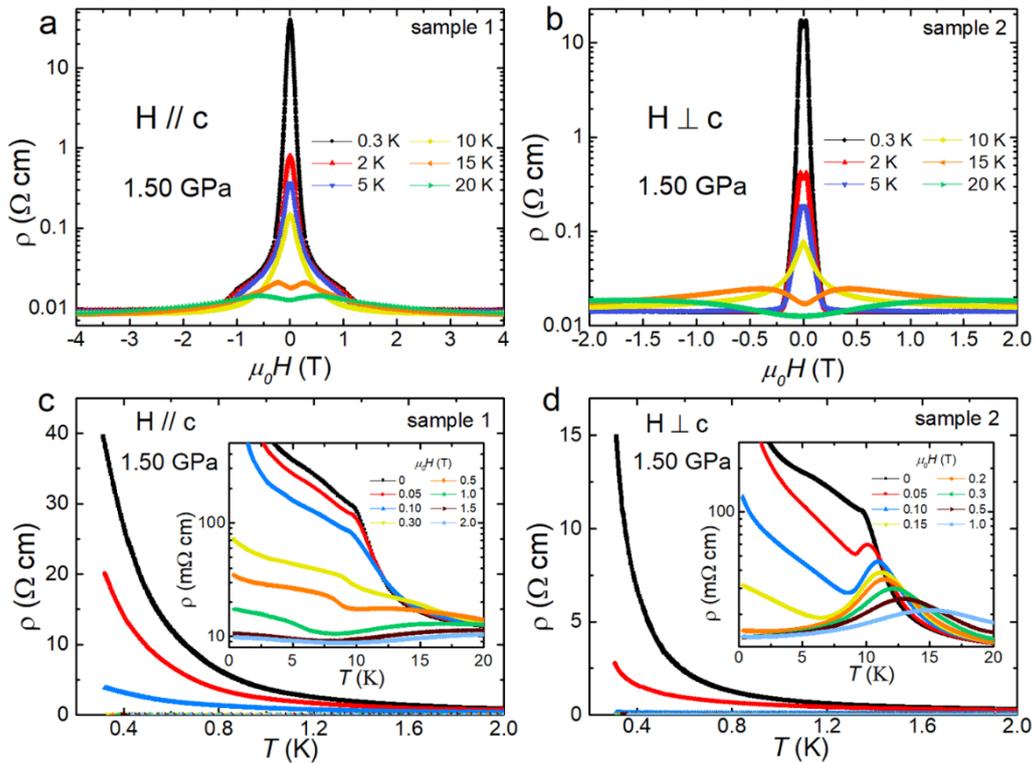


图 5.6 (a) EuCd_2As_2 在磁场平行于 c 方向时的磁阻。(b) EuCd_2As_2 在磁场垂直于 c 方向时的磁阻。(c) EuCd_2As_2 在磁场平行于 c 方向时的加场变温电阻。(d) EuCd_2As_2 在磁场垂直于 c 方向时的加场变温电阻。

5.3.3 加场电阻

图 5.7 中展示了不同压力以及不同磁场下的变温电阻, 其中图 5.7 (a) -

(c) 对应于磁场平行于 c 方向的情形, (d) - (f) 对应于磁场垂直于 c 方向的情形。在常压时, 磁转变对应的电阻尖峰先在 0.1 T 升高, 随后随着磁场缓慢消失并在 0.5 T ($H//c$) 和 0.3 T ($H\perp c$) 以后变成了凹谷, 而磁转变温度随磁场缓慢降低, 如图 5.7 (a)、(d) 中箭头所示, 符合反铁磁转变的一般特征。在 1.5 GPa 时变温电阻曲线在磁场下的变化和常压一致, 磁转变温度随磁场也缓慢往低温移动, 暗示 EuCd_2As_2 在 1.5 GPa 的磁性基态与常压一样, 仍为反铁磁态。而 2.33 GPa 处的磁转变附近电阻不再表现为尖峰状, 此时以电阻求导曲线的峰值来定义磁转变温度, 如图 5.7 (c)、(f) 中箭头所示, 当磁场平行 c 方向时磁转变温度在 0.5 T 以下随磁场几乎不变, 而磁场垂直 c 方向时, 磁转变温度随磁场逐渐升高, 符合铁磁转变的特征。 2.33 GPa 处加场电阻行为的不同暗示着 EuCd_2As_2 在 2.33 GPa 的磁基态已经发生变化, 可能已经进入了自旋朝向面内的铁磁态。

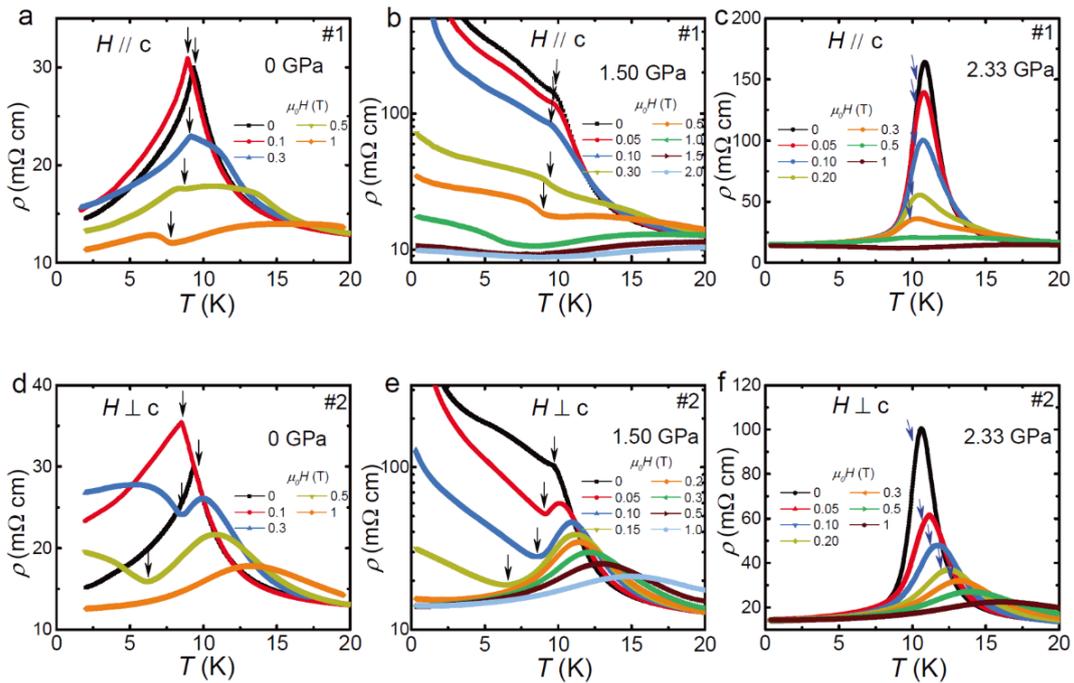


图 5.7 EuCd_2As_2 分别在 0 GPa 、 1.50 GPa 以及 2.33 GPa 处的加磁场变温电阻。(a) - (c) 磁场平行于 c 方向。(d) - (f) 磁场垂直于 c 方向。

加场电阻数据表现出了 2 GPa 以后磁性基态发生变化的特征, 但不能直接给出不同压力下精确的磁结构。压力下磁结构的演化是研究这个材料的最大难点, 最直接的中子散射实验在这个材料中很难实施, 而其他如共振弹性 X 散射实验

相对较为间接，而它们在压力下的实验更是非常困难，目前我们只能根据已有的数据做出一定的推测，认为 EuCd_2As_2 的磁性基态在 2 GPa 以后从反铁磁基态变成了面内铁磁态。不过最近 Elena Gati 等用缪子自旋共振实验观测到 EuCd_2As_2 在 2 GPa 后出现了面内的铁磁成分^[263]，一定程度上支持了我们的观点。

5.3.4 交流比热和交流磁化率

为了得到更多关于磁性转变随压力演化的信息，我们又对进行了压力下的交流磁化率和交流比热测量。从图 5.8 (b) 中的交流比热数据可以看出，在 0.1 GPa、0.7 GPa、1.8 GPa 处交流比热在磁转变温度附近表现出 λ 型转变，与常压的绝对比热行为一致，且磁转变温度稳定在 9.5 K 附近。而在 2.4 GPa 处，交流比热在磁转变时转变温度范围变宽，且磁转变温度提升至 10 K 以上，表现出与 2 GPa 以下不同的特征，也暗示了磁性态可能发生变化，与前面的数据一致。而交流比热在 6 K 附近的异常不随压力变化，可能对应于前文提到的肖特基异常行为。图 5.8 (a) 中展示了压力下的交流磁化率，在 0 GPa 和 0.5 GPa 处交流磁化率在磁转变温度附近表现为一个峰形，而在 1.1 GPa 和 2.1 GPa 处仅表现为斜率的变化，并不能确定相变的温度。因为交流磁化率的曲线形状并没有实际的物理意义，通常用来确定相变的温度，因此这个压力下的交流磁化率数据并没有给出太多有用的信息。

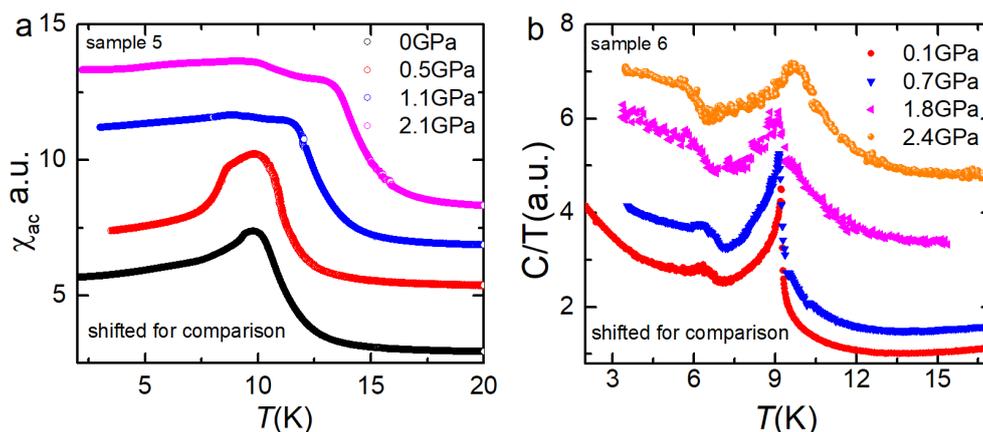


图 5.8 (a) EuCd_2As_2 压力下的交流磁化率。(b) EuCd_2As_2 压力下的交流比热。

5.3.5 压力下的能带结构

基于以上的实验数据，我们对理解 EuCd_2As_2 压力下的金属-绝缘体-金属行

为和 1.5 GPa 处的庞磁阻现象以及磁场下的绝缘体-金属转变有了一定的想法，即它们都与磁性基态的演化有关，而不同磁性基态的拓扑性质和能带结构随压力又会发生变化，因此导致了这些新奇物象的产生。为了验证这个想法，我们对不同磁性基态下的能带结构和拓扑性质进行了细致的第一性原理计算研究。

压力下的第一性原理计算是使用 VASP 软件完成的，它基于密度泛函和密度泛函微扰理论。其中电子之间的交换关联函数采用 Perdew-Burke-Ernzerho 梯度近似^[264]，截断能取值为 480 eV（电子伏特）。自洽计算时采用 $12 \times 12 \times 4$ 的 k 点网络来保证系统能量的收敛，晶格常数和原子位置在自洽计算前都已被优化过，使得每个原子的受力不超过 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$ ，且晶格内部压强小于 0.1 kbar 。计算过程中在 Eu 的 4f 电子轨道上加入格点上的库伦势 $U = 6 \text{ eV}$ 来处理 Eu 的局域 f 电子能带。从 VASP 算出的能带结构使用最大化投影瓦尼尔函数法去拟合得到紧束缚模型的哈密顿量，并做对称化操作^[265]，再用拟合得到的以瓦尼尔轨道为基矢的紧束缚哈密顿量去计算表面态^[266]，并分析它们的能带拓扑性质。以上过程是在开源软件 Wannier90^[267]以及 WannierTools^[268]上完成。

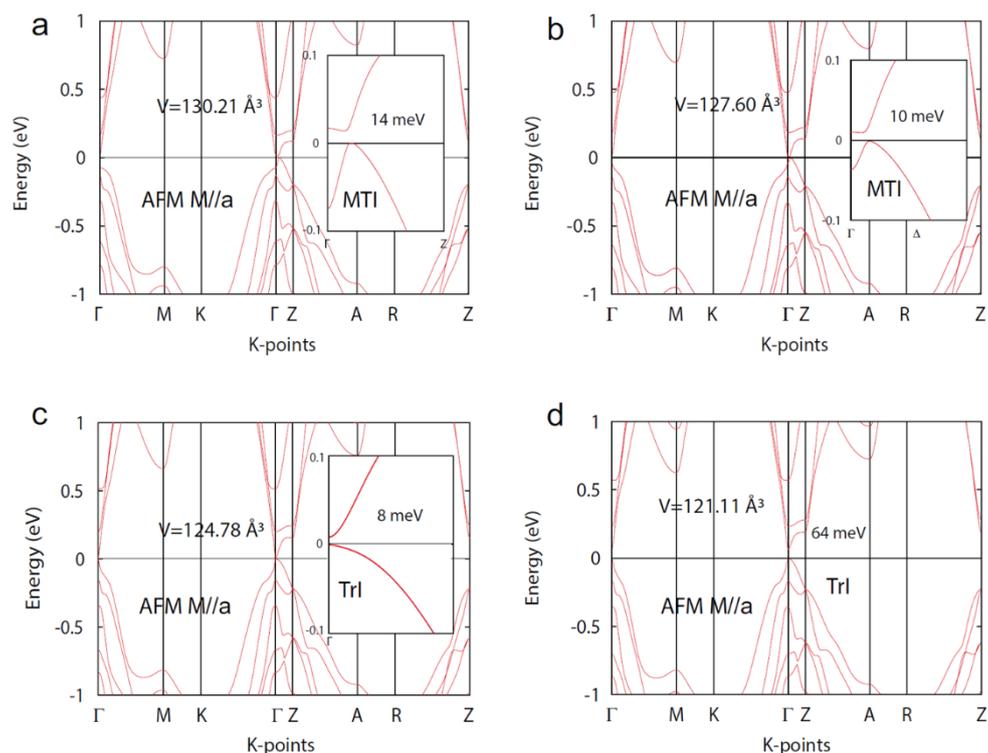


图 5.9 当磁结构是自旋朝向面内的 A 型反铁磁时，不同压力下的能带结构。

图 5.9 至图 5.12 展示的是不同磁结构在压力下的能带结构以及其拓扑性质。

因为 EuCd_2As_2 的能带结构对晶格体积大小非常敏感，而实际计算时晶格弛豫得到的体积与实验测量的晶格体积有所差异(在常压下实验测得的晶格体积约为 125.03 \AA^3 ，而计算弛豫的晶格体积为 130.21 \AA^3)，图中标注的是计算时的晶格体积，我们利用晶格体积大小的相对变化来表示压力。

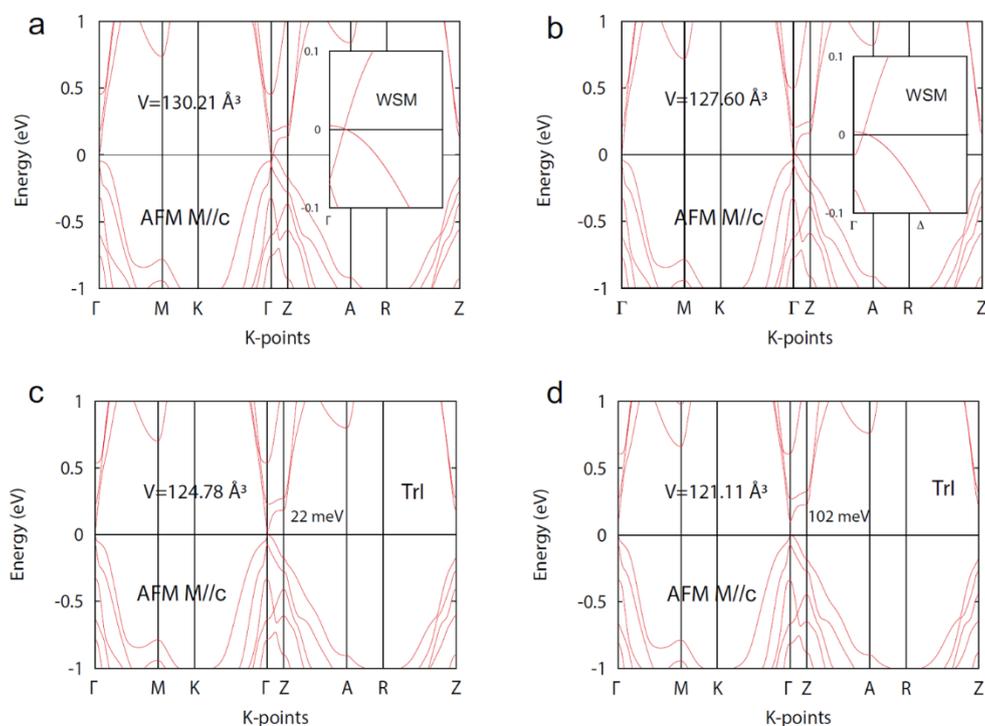


图 5.10 当磁结构是自旋朝向 c 方向的 A 型反铁磁时，不同压力下的能带结构。

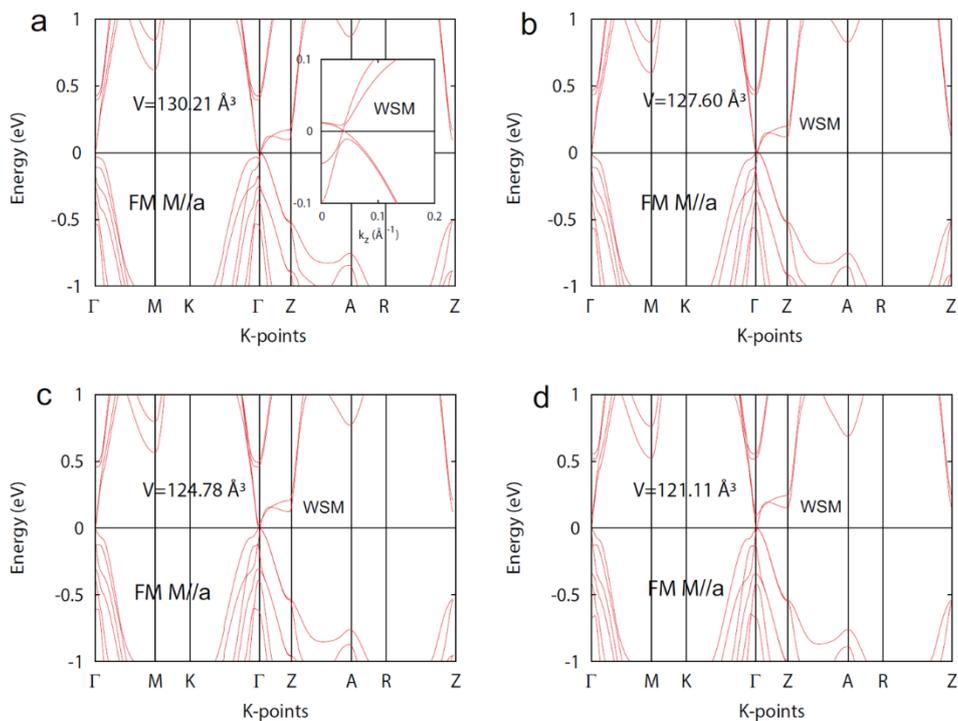


图 5.11 当磁结构是自旋朝向面内的铁磁时，不同压力下的能带结构。

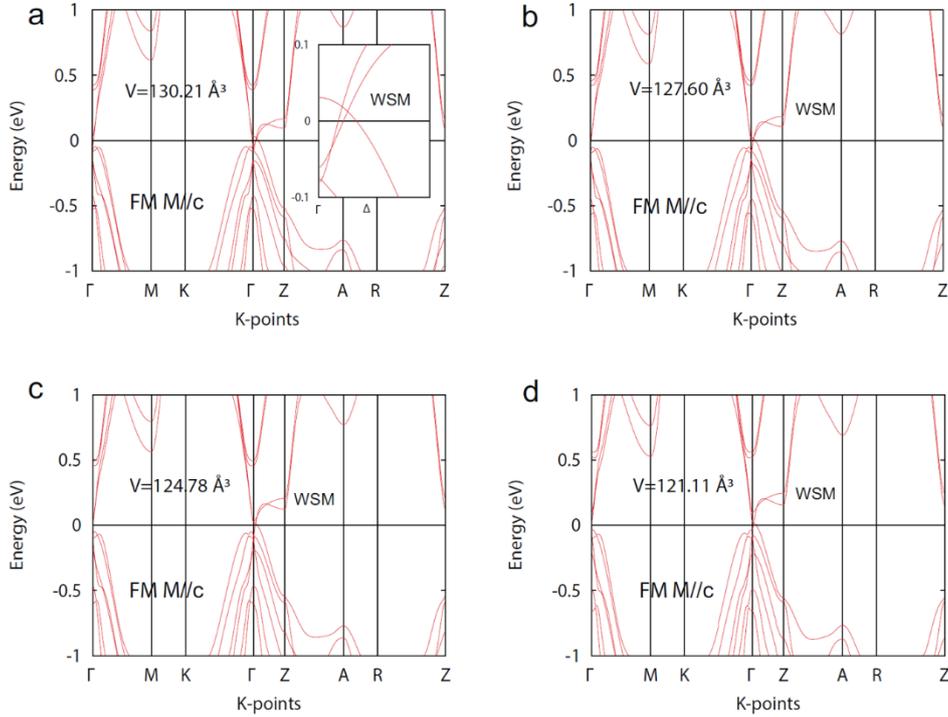


图 5.12 当磁结构是自旋朝向 c 方向的铁磁时，不同压力下的能带结构。

从图 5.9 中可以看出，当体系基态为自旋朝向面内的 A 型反铁磁时，其能带在压力下会经历一个从小能隙的磁性拓扑绝缘体到普通绝缘体的拓扑相变。当体系基态为自旋朝向 c 方向的 A 型反铁磁时，其能带在压力下也会经历一个从外尔半金属到普通绝缘体的拓扑相变（图 5.10）。而当体系基态为自旋朝向面内或朝向 c 方向的铁磁态时，能带在压力下一直为外尔半金属态（图 5.11 和图 5.12）。不同磁基态下的能带拓扑性质随压力的演化总结在表 5.1 中，其中 WSM 表示外尔半金属，MTI 代表磁性拓扑绝缘体，TrI 代表普通绝缘体。

	130.21 \AA^3	127.60 \AA^3	124.78 \AA^3	121.11 \AA^3
FM $M \parallel c$	WSM	WSM	WSM	WSM
FM $M \parallel a$	WSM	WSM	WSM	WSM
AFM $M \parallel c$	WSM	WSM	TrI	TrI
AFM $M \parallel a$	MTI	MTI	TrI	TrI

表 5.1 EuCd_2As_2 不同磁性基态下的能带拓扑性质随压力的演化。

5.3.6 相图和讨论

得到不同磁性基态在压力下的能带结构后，我们将其与前面的实验数据对比，

对 EuCd_2As_2 压力下的金属-绝缘体-金属转变、1.5 GPa 处的庞磁阻现象以及与之伴随的磁场诱导的绝缘体-金属转变现象提出了一个合理的解释。即在 1.5 GPa 以下， EuCd_2As_2 的磁性基态保持为自旋朝向面内的 A 型反铁磁基态，在这个磁性态下，其能带结构随压力经历了一个从磁性拓扑绝缘体到普通绝缘体的拓扑相变，这导致了金属-绝缘体的转变。在 1.5 GPa 处磁场导致的绝缘体金属转变则是由于磁场诱导了磁性基态从自旋朝向面内的 A 型反铁磁态转变为自旋朝向面内或 c 方向（对应两个磁场方向）的铁磁基态，对应的能带结构也从普通绝缘体变成了外尔半金属。在 2 GPa 以上， EuCd_2As_2 的磁性基态变为自旋朝向面内的铁磁态，此时其能带结构变为外尔半金属，对应于实验上在 2 GPa 以上又变回金属行为的现象。至于在 1.5 GPa 至 2 GPa 之间则可能对应于 A 型反铁磁基态转化成铁磁基态的过程，其面内铁磁成分逐渐增加，使得 EuCd_2As_2 从 1.5 GPa 的绝缘态慢慢转变为金属态。因此， EuCd_2As_2 在压力下的金属-绝缘体-金属转变也对应于其基态能带的连续拓扑相变，如图 5.13 所示。

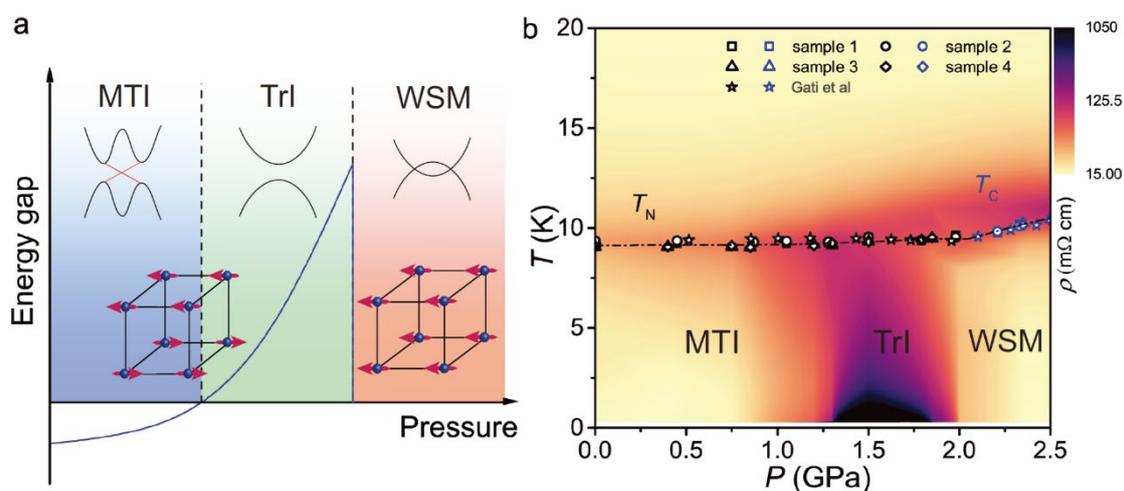


图 5.13 (a) EuCd_2As_2 压力下的连续拓扑相变。(a) EuCd_2As_2 压力下的电子相图，其中颜色代表电阻值的大小。

上述观点可以比较好的解释目前观测到的实验现象，但是都基于我们假设的 EuCd_2As_2 磁基态在压力下从自旋朝向面内的 A 型反铁磁态演化为自旋朝向面内的铁磁态这一个前提。因此还需要后续更多关于 EuCd_2As_2 压力下磁结构演化的实验包括中子散射、共振弹性 X 射线散射以及直流磁化率等来验证这个观点。

5.4 EuCd_2As_2 高压下的庞磁阻现象

EuCd_2As_2 的高压物性测量是在铍铜金刚石对顶砧压力胞内完成的。其中金刚石砧面直径为 800 微米，垫片采用 T301 特种钢并预压到 100 微米厚，并用氧化铝做绝缘层，样品腔直径为 400 微米。电阻的测量采用标准四线法，其中样品被仔细打磨并切成约 $200 \times 100 \times 20$ 微米的尺寸，电极引线采用 10 微米直径的金线，测量中电流方向均沿 ab 面内，磁场方向均沿 c 方向。我们使用达芙妮油 (Daphne 7373) 和硅油等液体媒介做传压介质，以保证样品处于一个比较好的静水压环境。压力的标定是测量前后在室温采用红宝石标压系统完成。

5.4.1 高压电阻

图 5.14 中展示了 EuCd_2As_2 变温电阻随压力的演化，其中 (a) 图为全温度电阻行为，(b) 图为 80 K 以下电阻行为，纵坐标均为对数坐标。 EuCd_2As_2 的高压电阻数据表现出以下几个特点：(1) 电阻在磁转变温度附近表现为尖峰形状，在尖峰温度以上，电阻表现出绝缘体行为；在尖峰温度以下，电阻表现为金属行为。(2) 电阻尖峰的阻值随压力有着不寻常的演化，在 2.7 GPa 电阻尖峰阻值约为 137 m Ω cm，在 2.7 GPa 以后电阻尖峰阻值随压力迅速上升并在 11.4 GPa 处到达最大值 74000 m Ω cm，相比于 2.7 GPa 处上升了约 600 倍。在 11.4 GPa 以后，电阻尖峰值又随压力迅速下降，并在 14.6 GPa 处下降至 3100 m Ω cm，相比于最大值下降了约 24 倍。电阻尖峰阻值在压力下表现出剧烈且非单调的演化。(3) 电阻尖峰对应的温度随压力一直上升，表现出单调的趋势，而在 11.4 GPa 以后电阻尖峰明显变宽，不再表现为明显的绝缘体-金属转变。(4) 在 8.2 GPa 以上，电阻在绝缘体-金属转变后出现一个深谷状特征，且在压力下随着电阻尖峰往高温移动，可能对应于一个新的相变。(5) 在 11.4 GPa 以下，全温区电阻随压力升高而整体上升，而在更高压力全温区电阻随压力整体下降。我们将电阻尖峰温度、电阻深谷温度、尖峰电阻值随压力的演化总结在了图 5.16 中。

尖峰温度以上的电阻行为能够用绝缘体公式 $\rho(T) - \rho_0 \propto e^{\frac{\Delta}{k_B T}}$ 拟合，其拟合出来的能隙随压力也有着非单调的演化，并在 9.8 GPa 处有极大值 20.5 meV，如图 5.15 所示。同时我们注意到，当压力大于 12.5 GPa 后，尖峰温度以上的电

阻不能被绝缘体公式很好的拟合, 反而呈现出了类似于近藤效应的 $-\log T$ 行为。

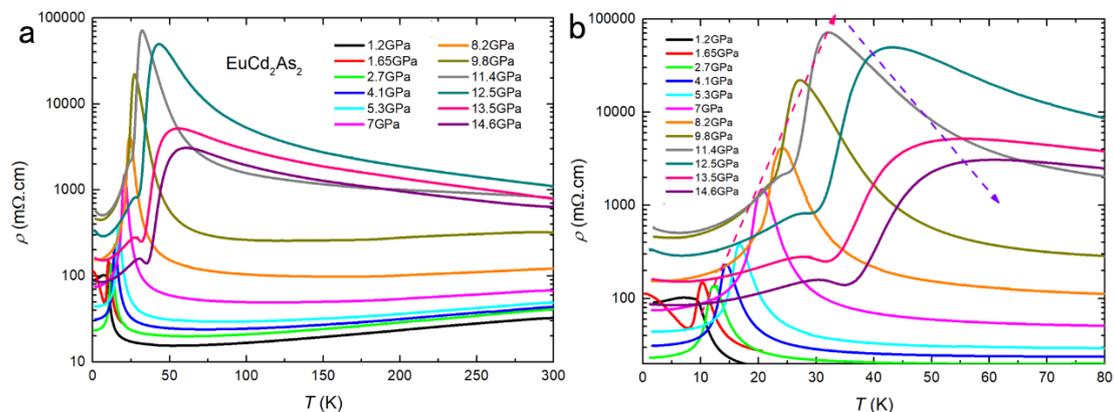


图 5.14 (a) EuCd_2As_2 压力下的全温区电阻。(b) EuCd_2As_2 压力下的低温电阻

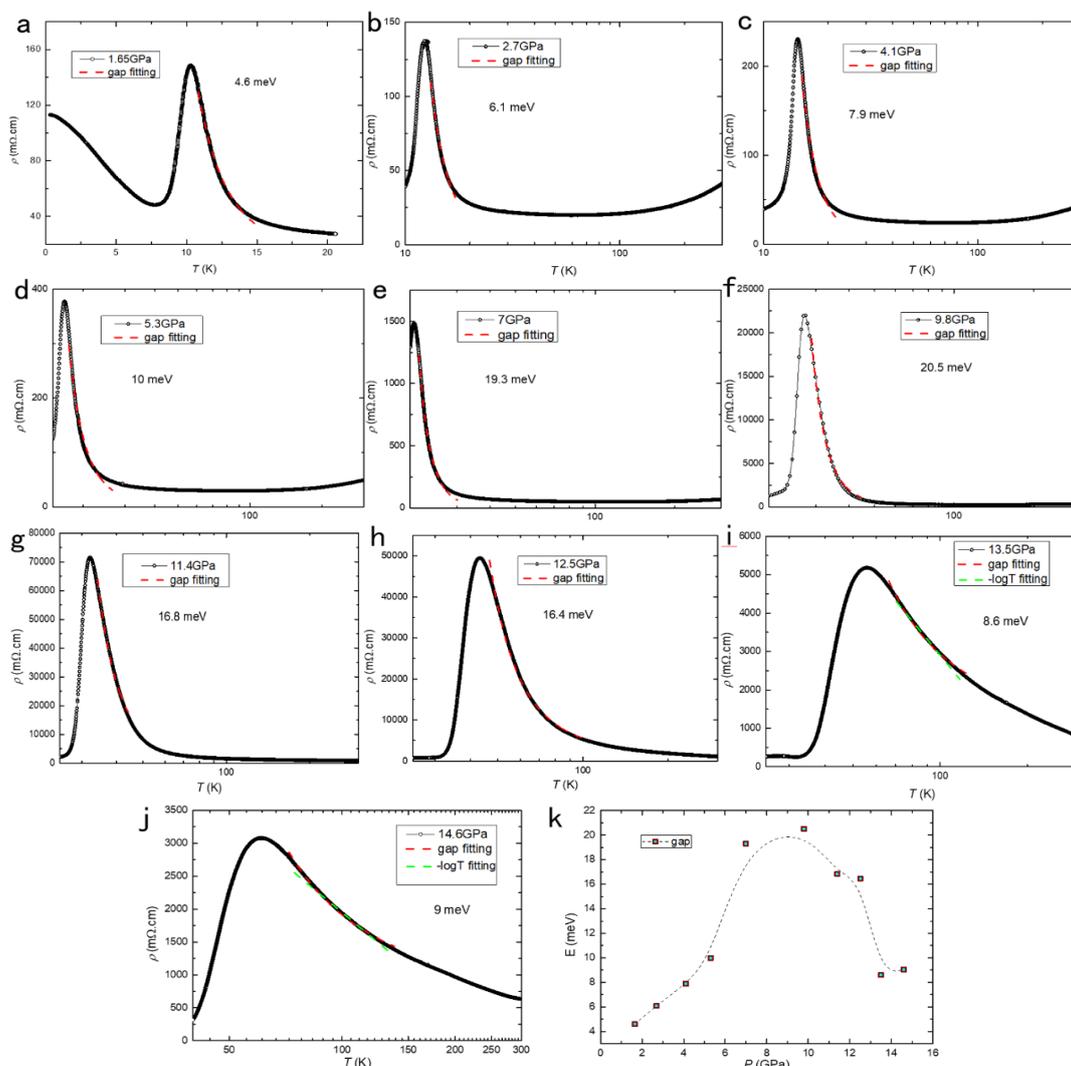


图 5.15 (a) - (j) EuCd_2As_2 电阻尖峰温度以上绝缘体行为的拟合。(k) 能隙随压力的演化。

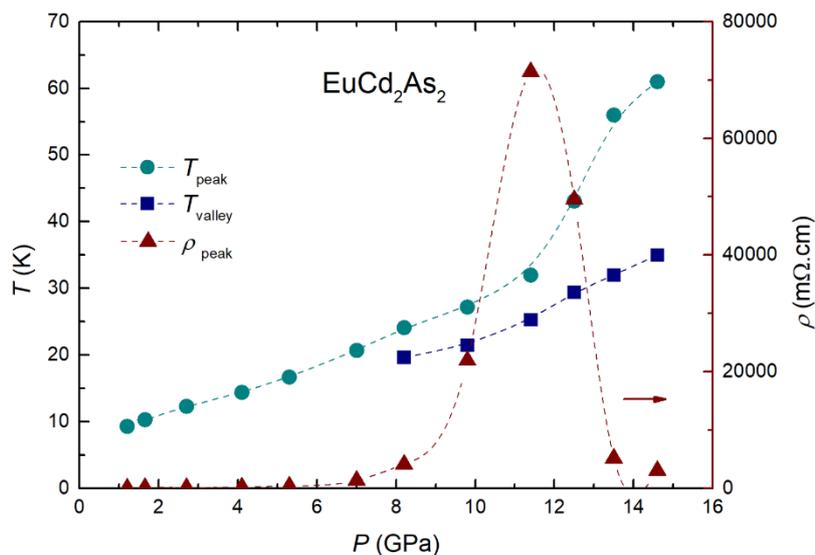


图 5.16 EuCd_2As_2 电阻尖峰温度、电阻深谷温度以及尖峰电阻值随压力的演化。

5.4.2 高压磁阻

我们在不同的压力对 EuCd_2As_2 进行了磁场下的电阻测量，如图 5.17 所示。在 1.7 GPa 和 8.2 GPa 处，电阻在磁场下被迅速抑制，并且在电阻尖峰处表现出最大的负磁阻，这是典型的庞磁阻行为。

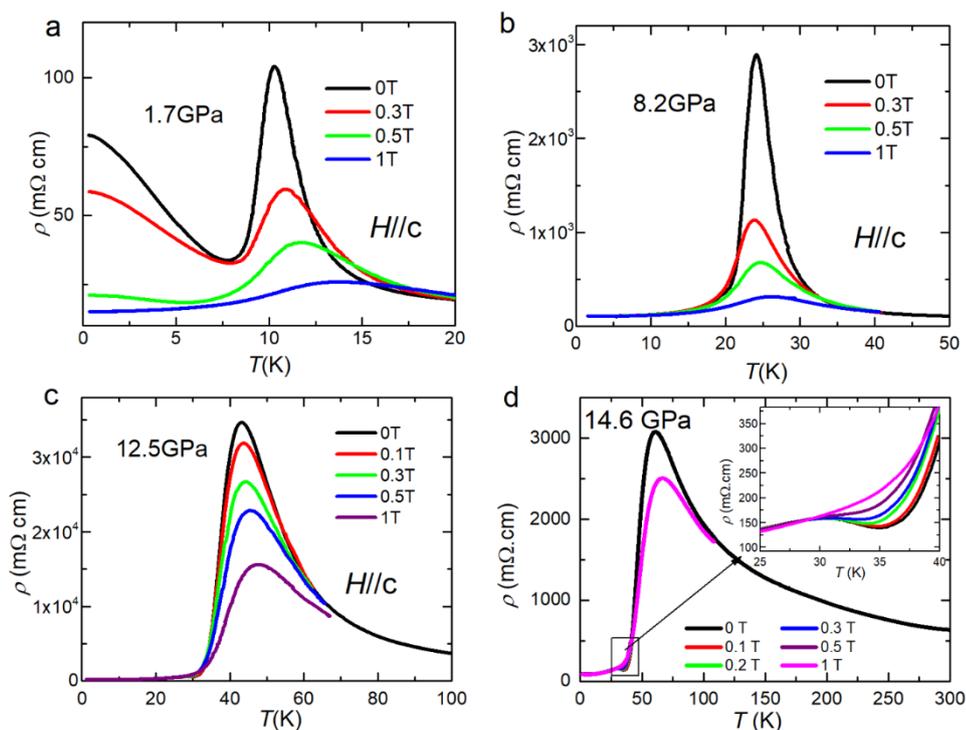


图 5.17 EuCd_2As_2 不同压力下的加场电阻。

在经典的庞磁阻体系锰氧化物中，电阻尖峰处的绝缘体-金属转变以及电阻值在磁场下被迅速抑制是庞磁阻的典型特征。而在 12.5 GPa 和 14.6 GPa，电阻尖峰随磁场的响应以及庞磁阻效应明显减弱，表明此时材料的磁性态可能已经发生改变。另一方面，电阻深谷随着磁场逐渐被抑制，并在 1 T 处消失。

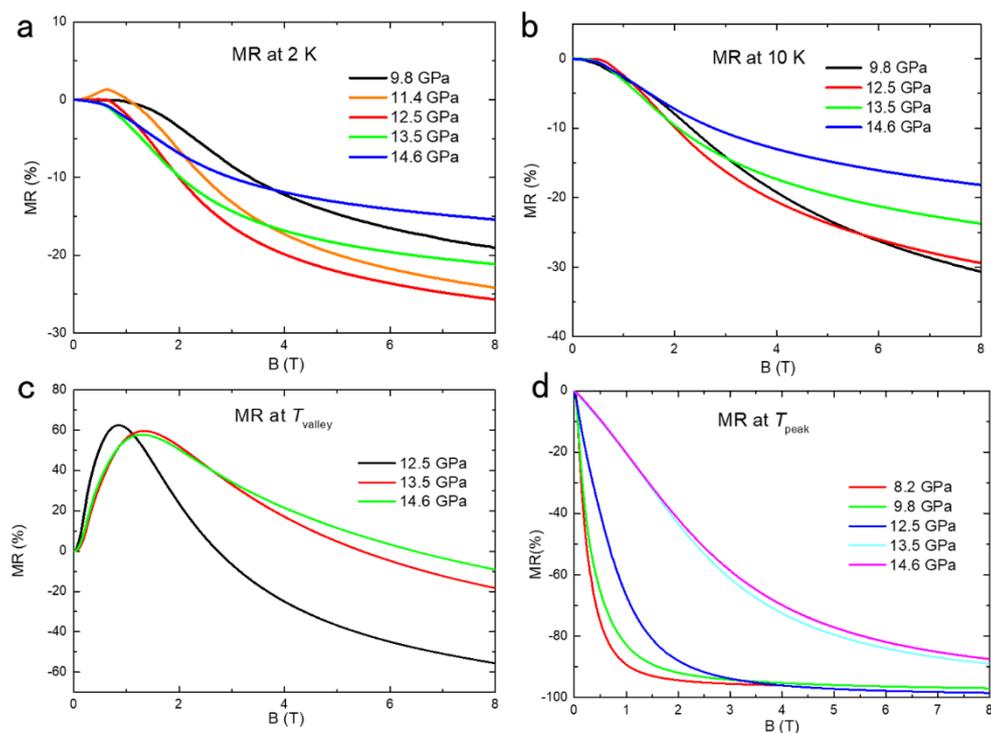


图 5.18 EuCd_2As_2 不同压力、不同温度下的磁阻。

为了进一步的比较 12.5 GPa 前后性质的差异，我们在 12.5 GPa 前后选取 2 K, 10 K，电阻深谷对应的温度以及电阻尖峰对应的温度测量了磁阻 ($\text{MR} = [\rho(H) - \rho(H = 0)]/\rho(H = 0)$)，如图 5.18 所示。所有压力均在电阻尖峰的温度表现出最大的负磁阻，在 12.5 GPa 之前，负磁阻的饱和磁场随压力的增加逐渐升高，而饱和负磁阻均在 98 % 左右。在 12.5 GPa 以后，负磁阻在 8 T 仍没有完全饱和，而且 8 T 时的负磁阻减小至 87 % 左右。

5.4.3 分析讨论

上述实验数据表明 EuCd_2As_2 在高压下表现出了绝缘体-金属转变以及随之而来的庞磁阻效应，也带来了一些值得探究的物理问题。绝缘体-金属转变以及随之而来的庞磁阻效应来源于什么物理机制，是否跟传统的庞磁阻效应的机理类

似？锰氧化物中的庞磁阻的主要机制是元素掺杂带来的无序效应导致的不均匀性以及相分离，但是压力作为一种干净的调控手段，不会给材料带来额外的无序效应，这似乎与锰氧化物的机制有些矛盾。而第一性原理计算的结果表明 EuCd_2As_2 中不同磁性拓扑态的基态能量在压力下非常接近，不能排除是压力调控了磁性交换作用，从而导致不同磁性拓扑态的相分离。另一方面，磁性外尔半金属 HgCr_2Se_4 在压力下也发现了庞磁阻现象，交流磁化率和中子衍射的测量表明其可能来源于压力下铁磁和反铁磁态的竞争^[181]，因此 EuCd_2As_2 高压下的庞磁阻也有可能来源于不同磁性拓扑态的竞争。上述物理问题的根源可能是 EuCd_2As_2 的磁性相互作用机制以及它的磁性态在压力下的演化。因此后续的首要工作是探究压力下材料磁性质的演化，包括压力下的磁化率、核磁共振以及中子散射等实验测量等。另一方面，还需要更进一步的理论以及计算工作来帮助解释这些实验现象背后的物理机制。

5.5 本章小结

在本章中我们对磁性拓扑材料 EuCd_2As_2 进行了压力下的物性测量。在 2.5 GPa 以下， EuCd_2As_2 在磁性转变温度以下随压力会经历一个金属-绝缘体-金属转变，并且在 1.5 GPa 处表现出庞磁阻效应。通过第一性原理计算我们对实验现象提出了解释：压力下的金属-绝缘体转变来源于压力诱导的拓扑相变，而压力下的绝缘体-金属来源于压力诱导磁基态改变而导致的拓扑相变，而 1.5 GPa 处的庞磁阻效应则来源于磁场诱导磁基态的改变导致的拓扑相变。然而这个解释的前提是 EuCd_2As_2 的磁性基态在 2 GPa 附近会经历一个从 A 型反铁磁到铁磁的转变，虽然目前已经有一些实验证据支持，但需要更直观的证据来确认这一点。在 2.5 GPa 以上， EuCd_2As_2 磁转变温度附近的电阻尖峰值随压力剧烈上升并在 11.4 GPa 左右达到最大，其最大值约为 2.5 GPa 的 600 倍，与此同时电阻尖峰能很快的被磁场抑制，表现出和锰氧化物相似的庞磁阻行为。而在 11.4 GPa 之后，电阻尖峰随压力变宽，其对应的阻值也随压力迅速下降，材料金属性整体提升。目前高压下的电阻尖峰以及衍生出的庞磁阻现象背后的物理机制尚不明朗，是否与其不同的磁性拓扑态在压力下的竞争有关不得而知，需要后续进一步的研究。

第六章 总结与展望

研究凝聚态材料中不同电子相之间的相互作用、构建材料电子相图具有非常重要的意义,不仅可以促进对物相机理更深入全面的理解,还可以对材料性质进行有效的调控,甚至可能诱发如量子临界点等新奇的物理现象。压力作为一种相对“干净”的研究手段,不会给材料引入无序效应等额外的变量,因此广泛应用于凝聚态材料中电子物相的研究。本文借助压力下的物性测量手段,包括电阻、霍尔、交流比热、交流磁化率、X射线衍射,对电荷密度波超导体 LaAuSb_2 和 $(\text{K}, \text{Rb})\text{V}_3\text{Sb}_5$ 以及磁性拓扑材料 EuCd_2As_2 进行了研究,主要探究了这几个材料两相之间的相互关系,构建了材料在压力下的电子相图,并探索了压力诱导的新奇物相。

1. 实验上观测到了电荷密度波材料 LaAuSb_2 在低温的超导电性。通过压力下的电阻测量构建了材料的电子相图,相图表明 LaAuSb_2 中电荷密度波和超导呈现相互竞争的关系,电荷密度波在压力下的突然消失伴随着超导转变温度的突然提高,通过分析讨论我们认为 LaAuSb_2 中电荷密度波和超导的相互关系可能来自于它们对费米面处态密度的竞争,而电荷密度波在压力下被抑制可能与材料维度随压力的演化有关。

2. 对具有笼目晶格的电荷密度波超导体 $(\text{K}, \text{Rb})\text{V}_3\text{Sb}_5$ 进行了压力下的研究。低压下材料中的电荷密度波和超导呈现相互竞争的关系,电荷密度波的消失伴随着超导转变温度提升了三到四倍。 $(\text{K}, \text{Rb})\text{V}_3\text{Sb}_5$ 在高压下出现了第二个超导相,并在第二个超导相的高温观测到了电阻异常。压力下的 X 射线衍射实验以及第一性原理计算声子谱表明材料在压力下会经历结构相变,通过对比分析我们认为材料在压力下的双超导相可能与它们晶格结构的演化有关。

3. 对磁性拓扑材料 EuCd_2As_2 进行了压力下的研究。低压下的电阻测量表明材料的基态在压力下会经历一个金属-绝缘体-金属转变,并且在绝缘相表现出负

庞磁阻行为。通过与第一性原理计算的结果对比分析,我们认为这些实验现象与在压力下经历的连续拓扑相变有关。高压下的电阻测量表明材料在磁性转变附近经历了绝缘体-金属转变并伴随着负庞磁阻,并且电阻尖峰随压力有非单调的演化,这些现象目前还缺少合理的解释,需要进一步的实验和理论研究。

本文用压力手段探究了几个材料中电荷密度波和超导、磁性和拓扑的相互关系,观测到了一些新奇的物理现象,拓展了对电子相变的研究。但仍存在不少尚未解决的问题,有待后续更深入的研究:

1. 电荷密度波超导材料 LaAuSb_2 和 $(\text{K}, \text{Rb})\text{V}_3\text{Sb}_5$ 中电荷密度波和超导呈现相互竞争的关系,并没有观测到量子临界的行为。电荷密度波量子临界点是否存在?在什么样的材料中可能实现电荷密度波量子临界点?既然电荷密度波的抑制会带来超导转变温度的提升,是否能在电荷密度波材料中寻找高温超导?

2. 我们认为压力下 $(\text{K}, \text{Rb})\text{V}_3\text{Sb}_5$ 的双超导相与材料晶格结构的演化有关。但目前 X 射线衍射实验测量的最低温度只到了液氮温区,材料在更低温是否还会经历结构相变或者形成新的电荷序?另外文献中 CsV_3Sb_5 在高压常温的 X 射线衍射实验没有观测到结构相变,但它在压力下也具有双超导相,那么笼目晶格超导体在压力下的双超导相的物理起源是什么,除了结构相变外是否还存在更本质的物理机制?这些需要进一步的实验探究如高压低温的 X 射线衍射等。

3. 我们认为 EuCd_2As_2 低压下的金属-绝缘体-金属转变以及负庞磁阻行为与连续拓扑相变有关,而连续拓扑相变又与压力下磁性基态的变化有关。虽然我们磁场下的变温电阻以及文献中的缪子自旋弛豫实验给出了一定的实验证据,但仍需要压力下的直流磁化率以及中子散射实验等给出更直观的磁结构演化的证据。另外我们推测 EuCd_2As_2 高压下的电阻尖峰以及随之而来的庞磁阻跟不同磁性拓扑态之间的相互竞争有关,但需要更多的实验数据和理论研究支持。

参考文献

- [1] Weng Z F, Smidman M, Jiao L等. Multiple quantum phase transitions and superconductivity in Ce-based heavy fermions[J]. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, 2016, 79(9): 094503.
- [2] 谢武, 沈斌, 张勇军等. 重费米子材料和物理[J]. *物理学报*, 2019, 68(17): 19.
- [3] Steglich F, Aarts J, Bredl C D等. Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu₂Si₂[J]. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, 1979, 43(25): 1892–1896.
- [4] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. Theory of superconductivity[J]. *Physical Review*, American Physical Society, 1957, 108(5): 1175–1204.
- [5] 焦琳. 重费米子超导[J]. *物理*, 2020, 49(9): 9.
- [6] Stockert O, Arndt J, Faulhaber E等. Magnetically driven superconductivity in CeCu₂Si₂[J]. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, 2011, 7(2): 119–124.
- [7] Kittaka S, Aoki Y, Shimura Y等. Multiband Superconductivity with Unexpected Deficiency of Nodal Quasiparticles in CeCu₂Si₂[J]. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, 2014, 112(6): 67002.
- [8] Pang G, Smidman M, Zhang J等. Fully gapped d-wave superconductivity in CeCu₂Si₂[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Academy of Sciences, 2018, 115(21): 5343–5347.
- [9] Li Y, Liu M, Fu Z等. Gap Symmetry of the Heavy Fermion Superconductor CeCu₂Si₂ at Ambient Pressure[J]. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, 2018, 120(21): 217001.
- [10] 李宇, 盛玉韬, 杨义峰. 重费米子超导理论和材料研究进展[J]. *物理学报*,

- 2021.
- [11] Wu Z, Fang Y, Su H等. Revealing the Heavy Quasiparticles in the Heavy-Fermion Superconductor CeCu₂Si₂[J]. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, 2021, 127(6): 67002.
- [12] Mathur N D, Grosche F M, Julian S R 等. Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds[J]. *Nature*, 1998, 394(6688): 39–43.
- [13] Yuan H Q, Grosche F M, Deppe M 等. Non-Fermi Liquid States in the Pressurized CeCu(Si_{1-x}Gex)₂ System: Two Critical Points[J]. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, 2006, 96(4): 47008.
- [14] Yuan H Q, Grosche F M, Deppe M 等. Non-fermi liquid states in the pressurized CeCu₂(Si_{1-x}Gex)₂ system: Two critical points[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2006, 96(4): 047008.
- [15] Yuan H Q, Grosche F M, Deppe M 等. Observation of Two Distinct Superconducting Phases in CeCu₂Si₂[J]. *Science*, 2003, 302(5653): 2104–2107.
- [16] Pagliuso P G, Movshovich R, Bianchi A D 等. Multiple phase transitions in Ce(Rh,Ir,Co)In₅[J]. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, 2002, 312: 129–131.
- [17] Bauer E D, Altarawneh M M, Tobash P H 等. Localized 5f electrons in superconducting PuCoIn₅: consequences for superconductivity in PuCoGa₅[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, 2011, 24(5): 52206.
- [18] Millis A J. Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems[J]. *Physical Review B*, APS, 1993, 48(10): 7183.
- [19] Lonzarich G G. In *Electron*, ed. M. Springford[J]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.
- [20] Si Q, Rabello S, Ingersent K 等. Locally critical quantum phase transitions in strongly correlated metals[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2001, 413(6858):

- 804–808.
- [21] Coleman P, Nevidomskyy A H. Frustration and the Kondo effect in heavy fermion materials[J]. *Journal of Low Temperature Physics*, Springer, 2010, 161(1–2): 182–202.
- [22] 沈斌, 袁辉球. 磁性量子相变[J]. *物理*, 2020, 49(9): 9.
- [23] Knebel G, Aoki D, Braithwaite D等. Coexistence of antiferromagnetism and superconductivity in CeRhIn5 under high pressure and magnetic field[J]. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, 2006, 74(2): 20501.
- [24] Custers J, Gegenwart P, Wilhelm H等. The break-up of heavy electrons at a quantum critical point[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2003, 424(6948).
- [25] Shishido H, Settai R, Harima H等. A drastic change of the Fermi surface at a critical pressure in CeRhIn5: dHvA study under pressure[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, 2005, 74(4): 1103–1106.
- [26] Paschen S, Lühmann T, Wirth S等. Hall-effect evolution across a heavy-fermion quantum critical point[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2004, 432(7019): 881–885.
- [27] Jiao L, Chen Y, Kohama Y等. Fermi surface reconstruction and multiple quantum phase transitions in the antiferromagnet CeRhIn5[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, 2015, 112(3): 673–678.
- [28] Bednorz J G, Müller K A. Possible high T_c superconductivity in the Ba–La–Cu–O system[J]. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter 1986 64:2*, Springer, 1986, 64(2): 189–193.
- [29] 赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声等. Ba-Y-Cu氧化物液氮温区的超导电性[J]. *科学通报*, 1987, 32(6): 412–412.

- [30] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J等. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 1987, 58(9): 908.
- [31] Schilling A, Cantoni M, Guo J D等. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 1993, 363(6424): 56–58.
- [32] Chu C W, Gao L, Chen F 等. Superconductivity above 150 K in HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} at high pressures[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 1993, 365(6444): 323–325.
- [33] Rahman M, MZ Rahaman. A review on cuprate based superconducting materials including characteristics and applications[J]. *American Journal of Physics and Applications*, 2015, 3(2): 39–56.
- [34] Zhou X, Lee W S, Imada M等. High-temperature superconductivity[J]. *Nature Reviews Physics*, Nature Publishing Group, 2021, 3(7): 462–465.
- [35] Chu C W, Deng L Z, Lv B. Hole-doped cuprate high temperature superconductors[J]. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, North-Holland, 2015, 514: 290–313.
- [36] Taillefer L. Scattering and pairing in cuprate superconductors[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2010, 1: 51–70.
- [37] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R等. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2015, 518(7538): 179–186.
- [38] Warren W W, Walstedt R E, Brennert G F等. Cu spin dynamics and superconducting precursor effects in planes above T_c in YBa₂Cu₃O_{6.7}[J]. *Physical Review Letters*, 1989, 62(10): 1193–1196.
- [39] Alloul H, Ohno T, Mendels P. Y₈₉ NMR evidence for a fermi-liquid behavior in YBa₂Cu₃O_{6+x}[J]. *Physical Review Letters*, 1989, 63(16): 1700–1703.

- [40] Homes C C, Timusk T, Liang R等. Optical conductivity of c axis oriented YBa₂Cu₃O_{6.70}: Evidence for a pseudogap[J]. *Physical Review Letters*, 1993, 71(10): 1645–1648.
- [41] Norman M R, Ding H, Randeria M等. Destruction of the Fermi surface in underdoped high-T_c superconductors[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 1998, 392(6672): 157–160.
- [42] Vershinin M, Misra S, Ono S等. Local Ordering in the Pseudogap State of the High-T_c Superconductor Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}[J]. *Science*, American Association for the Advancement of Science, 2004, 303(5666): 1995–1998.
- [43] Corson J, Mallozzi R, Orenstein J等. Vanishing of phase coherence in underdoped Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 1999, 398(6724): 221–223.
- [44] Li L, Wang Y, Komiya S等. Diamagnetism and Cooper pairing above T_c in cuprates[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(5).
- [45] 阮威, 王亚愚. 铜氧化物高温超导体中的电子有序态[J]. *物理*, 2017, 46(8).
- [46] Tranquada J M, Sternlieb B J, Axe J D等. Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 1995, 375(6532): 561–563.
- [47] Hoffman J E, McElroy K, Lee D H等. Imaging Quasiparticle Interference in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}[J]. *Science*, American Association for the Advancement of Science, 2002, 297(5584): 1148–1151.
- [48] Fradkin E, Kivelson S A, Tranquada J M. Colloquium: Theory of intertwined orders in high temperature superconductors[J]. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, 2015, 87(2): 457–482.
- [49] 阮威, 王亚愚. 铜氧化物高温超导体中的电子有序态[J]. *物理*, 2017, 46(8):

- 7.
- [50] Abbamonte P, Rusydi A, Smadici S等. Spatially modulated 《Mottness》 in $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ [J]. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, 2005, 1(3): 155–158.
- [51] Wu T, Mayaffre H, Krämer S等. Magnetic-field-induced charge-stripe order in the high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2011, 477(7363): 191–194.
- [52] Hoffman J E, Hudson E W, Lang K M等. A Four Unit Cell Periodic Pattern of Quasi-Particle States Surrounding Vortex Cores in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [J]. *Science*, American Association for the Advancement of Science, 2002, 295(5554): 466–469.
- [53] Hanaguri T, Lupien C, Kohsaka Y等. A ‘checkerboard’ electronic crystal state in lightly hole-doped $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ [J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2004, 430(7003): 1001–1005.
- [54] Fulde P, Ferrell R A. Superconductivity in a strong spin-exchange field[J]. *Physical Review*, 1964, 135(3A).
- [55] A.I.Larkin, Y.N.Ovchinnikov. No Title[J]. *Zh.Eksp.Teor.Fiz*, 1964, 47(1136).
- [56] Himeda A, Kato T, Ogata M. Stripe States with Spatially Oscillating d-wave superconductivity in the two-dimensional $t-t'-J$ model[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2002, 88(11): 117001.
- [57] Armitage N P, Fournier P, Greene R L. Progress and perspectives on electron-doped cuprates[J]. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, 2010, 82(3): 2421–2487.
- [58] Greene R L, Mandal P R, Poniatowski N R等. The Strange Metal State of the Electron-Doped Cuprates[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, Annual Reviews , 2020, 11: 213–229.
- [59] Matsui H, Takahashi T, Sato T等. Evolution of the pseudogap across the magnet-

- superconductor phase boundary of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [J]. *Physical Review B*, American Physical Society, 2007, 75(22): 224514.
- [60] Helm T, Kartsovnik M V., Bartkowiak M等. Evolution of the Fermi Surface of the Electron-Doped High-Temperature Superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ Revealed by Shubnikov-de Haas Oscillations[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2009, 103(15): 157002.
- [61] Armitage N P, Ronning F, Lu D H等. Doping Dependence of an n-Type Cuprate Superconductor Investigated by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2002, 88(25): 257001.
- [62] Dagan Y, Beck R, Greene R L. Dirty superconductivity in the electron-doped cuprate $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$: Tunneling study[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2007, 99(14): 147004.
- [63] Jin K, Butch N P, Kirshenbaum K等. Link between spin fluctuations and electron pairing in copper oxide superconductors[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2011, 476(7358): 73–75.
- [64] Mandal P R, Sarkar T, Greene R L. Anomalous quantum criticality in the electron-doped cuprates[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Proc Natl Acad Sci U S A, 2019, 116(13): 5991–5994.
- [65] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M等. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K[J]. *Journal of the American Chemical Society*, American Chemical Society, 2008, 130(11): 3296–3297.
- [66] McMillan W L. Transition temperature of strong-coupled superconductors[J]. *Physical Review*, 1968, 167(2): 331–344.
- [67] Zhi-An R, Wei L, Jie Y等. Superconductivity at 55K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ [J]. *Chinese Physics Letters*, 2008, 25(6): 2215–2216.

- [68] Luo X, Chen X. Crystal structure and phase diagrams of iron-based superconductors[J]. *Science China Materials*, 2015, 58(1): 77–89.
- [69] 闻海虎. 铁基超导实验研究与中国超导研究展望[J]. 科技导报, 2021, 39(12): 90–94.
- [70] Paglione J, Greene R L. High-temperature superconductivity in iron-based materials[J]. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, 2010, 6(9): 645–658.
- [71] Fernandes R M, Chubukov A V., Schmalian J. What drives nematic order in iron-based superconductors?[J]. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, 2014, 10(2): 97–104.
- [72] Rotundu C R, Birgeneau R J. First- and second-order magnetic and structural transitions in $\text{BaFe}_2(1-x)\text{Co}_2x\text{As}_2$ [J]. *Physical Review B*, American Physical Society, 2011, 84(9): 092501.
- [73] Avci S, Chmaissem O, Chung D Y等. Phase diagram of $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [J]. *Physical Review B*, American Physical Society, 2012, 85(18): 184507.
- [74] Nakajima M, Ishida S, Tomioka Y等. Effect of co doping on the in-plane anisotropy in the optical spectrum of underdoped $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2012, 109(21): 217003.
- [75] Jiang S, Jeevan H S, Dong J等. Thermopower as a sensitive probe of electronic nematicity in iron pnictides[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2013, 110(6): 067001.
- [76] Nakajima M, Liang T, Ishida S等. Unprecedented anisotropic metallic state in undoped iron arsenide BaFe_2As_2 revealed by optical spectroscopy[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108(30): 12238–12242.
- [77] Yi M, Lu D, Chu J等. Symmetry-breaking orbital anisotropy observed for detwinned $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ above the spin density wave transition[J]. *Proceeding of National Acad Sciences*, 2011, 108(17): 6878–6883.

- [78] Kasahara S, Shi H J, Hashimoto K等. Electronic nematicity above the structural and superconducting transition in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{Px})_2$ [J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2012, 486(7403): 382–385.
- [79] Fernandes R M, Maiti S, Wölfle P等. How many quantum phase transitions exist inside the superconducting dome of the iron pnictides?[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2013, 111(5): 057001.
- [80] Nandi S, Kim M G, Kreyssig A等. Anomalous suppression of the orthorhombic lattice distortion in superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ single crystals[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2010, 104(5): 057006.
- [81] Böhmer A E, Burger P, Hardy F等. Thermodynamic phase diagram, phase competition, and uniaxial pressure effects in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{Px})_2$ studied by thermal expansion[J]. *Physical Review B*, American Physical Society, 2012, 86(9): 094521.
- [82] Hashimoto K, Cho K, Shibauchi T等. A sharp peak of the zero-temperature penetration depth at optimal composition in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{Px})_2$ [J]. *Science*, American Association for the Advancement of Science, 2012, 336(6088): 1554–1557.
- [83] Johnston D C. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides[J]. *Advances in Physics*, Taylor & Francis Group, 2010, 59(6): 803–1061.
- [84] Matano K, Ren Z A, Dong X L等. Spin-singlet superconductivity with multiple gaps in $\text{PrFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$ [J]. *Europhysics Letters*, IOP Publishing, 2008, 83(5): 57001.
- [85] Matano K, Li Z, Sun G L等. Anisotropic spin fluctuations and multiple superconducting gaps in hole-doped $\text{Ba}_{0.72}\text{K}_{0.28}\text{Fe}_2\text{As}_2$: NMR in a single crystal[J]. *Europhysics Letters*, IOP Publishing, 2009, 87(2): 27012.
- [86] Okazaki K, Ota Y, Kotani Y等. Octet-line node structure of superconducting

- order parameter in KFe_2As_2 [J]. *Science*, American Association for the Advancement of Science, 2012, 337(6100): 1314–1317.
- [87] Dagotto E, Hotta T, Moreo A. Colossal magnetoresistant materials: The key role of phase separation[J]. *Physics Report*, 2001, 344(1–3): 1–153.
- [88] Tokura Y. Critical features of colossal magnetoresistive manganites[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2006, 69(3): 797–851.
- [89] Dagotto E. Nanoscale Phase Separation and colossal magnetoresistance[M]. 1999.
- [90] Kramers H A. L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique[J]. *Physica*, North-Holland, 1934, 1(1–6): 182–192.
- [91] Anderson P W. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction[J]. *Physical Review*, 1950, 79(2): 350–356.
- [92] Stephen Blundell. Magnetism in Condensed Matter[J]. *Oxford University Press*, 2001: 80–81.
- [93] Stöhr J, Siegmann H C. Magnetism: From fundamentals to nanoscale dynamics[M]. *SOLID-STATE SCIENCE*, 2006, 152.
- [94] Zener C. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with Perovskite structure[J]. *Physical Review*, 1951, 82(3): 403–405.
- [95] Tokura Y, Tomioka Y. Colossal magnetoresistive manganites[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, North-Holland, 1999, 200(1–3): 1–23.
- [96] Urushibara A, Moritomo Y, Arima T等. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [J]. *Physical Review B*, 1995, 51(20): 14103–14109.
- [97] Okuda T, Asamitsu A, Tomioka Y等. Critical behavior of the metal-insulator transition in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ [J]. *Physical Review Letters*, 1998, 81(15): 3203–3206.
- [98] Brando M, Belitz D, Grosche F M等. Metallic quantum ferromagnets[J].

- Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, 2016, 88(2): 025006.
- [99] Shen B, Zhang Y, Komijani Y等. Strange metal behavior in a pure ferromagnetic {K}ondo lattice[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2020, 579(7797): 51–55.
- [100] Sun L, Chen X J, Guo J等. Re-emerging superconductivity at 48 kelvin in iron chalcogenides[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2012, 483(7387): 67–69.
- [101] Zhou Y, Wu J, Ning W等. Pressure-induced superconductivity in a three-dimensional topological material ZrTe5[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, National Academy of Sciences, 2016, 113(11): 2904–2909.
- [102] He L, Jia Y, Zhang S等. Pressure-induced superconductivity in the three-dimensional topological Dirac semimetal Cd3As2[J]. *npj Quantum Materials*, Nature Publishing Group, 2016, 1(1): 1–5.
- [103] Zhang J L, Guo C Y, Zhu X D等. Disruption of the Accidental Dirac Semimetal State in ZrTe5 under Hydrostatic Pressure[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2017, 118(20).
- [104] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A等. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2015, 525(7567): 73–76.
- [105] Snider E, Dasenbrock-Gammon N, McBride R等. Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2020, 586(7829): 373–377.
- [106] RE P. Quantum Theory of Solids[J]. *Oxford Univ Press*, 1955.
- [107] Gruner G. The dynamics of charge-density waves[J]. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, 1988, 60(4): 1129.
- [108] Chen C W, Choe J, Morosan E. Charge density waves in strongly correlated electron systems[J]. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, 2016, 79(8): 084505.

- [109] Kohn W. Image of the fermi surface in the vibration spectrum of a metal[J]. *Physical Review Letters*, 1959, 2(9): 393–394.
- [110] Chaussy J, Haen P, Lasjaunias J C等. Phase transitions in NbSe₃[J]. *Solid State Communications*, Pergamon, 1976, 20(8): 759–763.
- [111] Johannes M D, Mazin I I, Howells C A. Fermi-surface nesting and the origin of the charge-density wave in NbSe₂[J]. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2006, 73(20).
- [112] Johannes M D, Mazin I I. Fermi surface nesting and the origin of charge density waves in metals[J]. *Physical Review B*, 2008, 77(16).
- [113] Calandra M, Mazin I I, Mauri F. Effect of dimensionality on the charge-density wave in few-layer 2 H-NbSe₂[J]. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2009, 80(24).
- [114] Zhu X, Cao Y, Zhang J等. Classification of charge density waves based on their nature[J]. *National Acad Sciences*, .
- [115] Jerome D, Rice T M, Kohn W. Excitonic insulator[J]. *Physical Review*, 1967, 158(2): 462–475.
- [116] Hughes H P. Structural distortion in TiSe₂ and related materials-a possible Jahn-Teller effect?[J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, 1977, 10(11): L319.
- [117] Kogar A, Rak M S, Vig S等. Signatures of exciton condensation in a transition metal dichalcogenide[J]. *Science*, American Association for the Advancement of Science, 2017, 358(6368): 1314–1317.
- [118] Tranquada J M, Sternlieb B J, Axe J D等. Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 1995, 375(6532): 561–563.
- [119] Da Silva Neto E H, Aynajian P, Frano A等. Ubiquitous interplay between charge ordering and high-temperature superconductivity in cuprates[J]. *Science*, American Association for the Advancement of Science, 2014, 343(6169): 393–

- 396.
- [120] Wise W, Boyer M, Chatterjee K 等. Charge-density-wave origin of cuprate checkerboard visualized by scanning tunnelling microscopy[J]. *nature.com*, .
- [121] Hoffman J E, Hudson E W, Lang K M 等. A four unit cell periodic pattern of quasi-particle states surrounding vortex cores in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [J]. *Science*, 2002, 295(5554): 466–469.
- [122] Arguello C J, Chockalingam S P, Rosenthal E P 等. Visualizing the charge density wave transition in 2H - NbSe₂ in real space[J]. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, American Physical Society, 2014, 89(23): 235115.
- [123] Li P, Lv B J, Fang Y 等. Charge density wave and weak Kondo effect in a Dirac semimetal CeSbTe[J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy 2021* 64:3, Springer, 2021, 64(3): 1–9.
- [124] Comin R, Frano A, Yee M M 等. Charge order driven by fermi-arc instability in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ [J]. *Science*, American Association for the Advancement of Science, 2014, 343(6169): 390–392.
- [125] Du C H, Lin W J, Su Y 等. X-ray scattering studies of 2H-NbSe₂, a superconductor and charge density wave material, under high external magnetic fields[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, 2000, 12(25): 5361.
- [126] Moncton D E, Axe J D, DiSalvo F J. Study of Superlattice Formation in 2H-NbSe₂ and 2H-TaSe₂ by Neutron Scattering[J]. *Physical Review Letters*, 1975, 34(12): 734–737.
- [127] Moncton D E, Axe J D, DiSalvo F J. Neutron scattering study of the charge-density wave transitions in 2H-TaSe₂ and 2H-NbSe₂[J]. *Physical Review B*, 1977, 16(2): 801–819.
- [128] Weber F, Rosenkranz S, Castellani J P 等. Extended phonon collapse and the

- origin of the charge-density wave in 2H-NbSe₂[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2011, 107(10): 107403.
- [129] Khoury J F, Rettie A J E, Robredo I等. The Subchalcogenides Ir₂In₈Q (Q = S, Se, Te): Dirac Semimetal Candidates with Re-entrant Structural Modulation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(13): 6312–6323.
- [130] Du F, Su H, Luo S S等. Interplay between charge density wave order and superconductivity in LaAuSb₂ under pressure[J]. *Physical Review B*, American Physical Society, 2020, 102(14): 144510.
- [131] Li L J, Lu W J, Liu Y等. Influence of defects on charge–density–wave and superconductivity in 1T-TaS₂ and 2H-TaS₂ systems[J]. *Physica C: Superconductivity*, North-Holland, 2013, 492: 64–67.
- [132] Morosan E, Wagner K E, Zhao L L等. Multiple electronic transitions and superconductivity in PdxTiSe₂[J]. *Physical Review B*, American Physical Society, 2010, 81(9): 094524.
- [133] Kusmartseva A, Sipos B, Berger H等. Pressure Induced Superconductivity in Pristine[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(23).
- [134] Gruner T, Jang D, Huesges Z等. Charge density wave quantum critical point with strong enhancement of superconductivity[J]. *Nature Physics* 2017 13:10, Nature Publishing Group, 2017, 13(10): 967–972.
- [135] Berry M V. Quantal phase factors accompanying adiabatic changes[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society, 1984, 392(1802): 45–57.
- [136] SHUN-QING S. Topological Insulators:Dirac Equation in Condensed Matter[M]. Springer, 2018.
- [137] Bernevig B A, Hughes T L. Topological insulators and topological superconductors[M]. *Princeton University Press*, Princeton University Press, 2013.

- [138] Qi X L, Zhang S C. Topological insulators and superconductors[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2011, 83(4).
- [139] Klitzing K V., Dorda G, Pepper M. New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance[J]. *Physical Review Letters*, 1980, 45(6): 494–497.
- [140] Tsui D C, Stormer H L, Gossard A C. Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit[J]. *Physical Review Letters*, 1982, 48(22): 1559–1562.
- [141] Kittel C. Introduction to Solid State Physics[M]. WILEY.
- [142] Chalker J T. Anderson localisation in quantum Hall systems[J]. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, 1987, 20(22): L493.
- [143] Thouless D J, Kohmoto M, Nightingale M P等. Quantized hall conductance in a two-Dimensional periodic potential[J]. *Physical Review Letters*, 1982, 49(6): 405–408.
- [144] Haldane F D M. Model for a quantum hall effect without landau levels: Condensed-matter realization of the 《parity anomaly》 [J]. *Physical Review Letters*, 1988, 61(18): 2015–2018.
- [145] Kane C, Letters E M-P review, 2005 U. Quantum spin Hall effect in graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2005.
- [146] Kane C L, Mele E J. Quantum Spin hall effect in graphene[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(22).
- [147] Bernevig B A, Hughes T L, Zhang S C. Quantum spin hall effect and topological phase transition in HgTe quantum wells[J]. *Science*, American Association for the Advancement of Science, 2006, 314(5806): 1757–1761.
- [148] König M, Wiedmann S, Brüne C等. Quantum spin hall insulator state in HgTe quantum wells[J]. *Science*, American Association for the Advancement of Science, 2007, 318(5851): 766–770.
- [149] Fu L, Kane C L, Mele E J. Topological insulators in three dimensions[J].

- Physical Review Letters*, 2007, 98(10).
- [150] Armitage N P, Mele E J, Vishwanath A. Weyl and Dirac semimetals in three-dimensional solids[J]. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, 2018, 90(1): 015001.
- [151] Xia Y, Wray L, Qian D 等. Electrons on the surface of Bi₂Se₃ form a topologically-ordered two dimensional gas with a non-trivial Berry's phase[J]. *arxiv*, 2008, 12(20): 78.
- [152] Hsieh D, Xia Y, Qian D 等. A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2009, 460(7259): 1101–1105.
- [153] Chen X, Gu Z C, Liu Z X 等. Symmetry protected topological orders and the group cohomology of their symmetry group[J]. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2013, 87(15).
- [154] Po H C, Vishwanath A, Watanabe H. Symmetry-based indicators of band topology in the 230 space groups[J]. *Nature Communications*, Nature Publishing Group, 2017, 8(1): 1–9.
- [155] Bradlyn B, Elcoro L, Cano J 等. Topological quantum chemistry[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2017, 547(7663): 298–305.
- [156] Weyl H. GRAVITATION AND THE ELECTRON[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, National Academy of Sciences, 1929, 15(4): 323.
- [157] 戴希. 凝聚态材料中的拓扑相与拓扑相变[J]. *物理*, 2016, 45(12): 757–768.
- [158] Weng H, Fang C, Fang Z 等. Weyl semimetal phase in noncentrosymmetric transition-metal monophosphides[J]. *Physical Review X*, American Physical Society, 2015, 5(1).
- [159] Xu S Y, Belopolski I, Alidoust N 等. Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs[J]. *Science*, American Association for the

- Advancement of Science, 2015, 349(6248): 613–617.
- [160] Weng H, Yu R, Hu X等. Quantum anomalous Hall effect and related topological electronic states[J]. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, 2015, 64(3): 227–282.
- [161] Huang X, Zhao L, Long Y等. Observation of the chiral-anomaly-induced negative magnetoresistance in 3D Weyl semimetal TaAs[J]. *Physical Review X*, American Physical Society, 2015, 5(3).
- [162] Paul Adrien Maurice Dirac. The quantum theory of the electron[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, 1928, 117(778): 610–624.
- [163] Wang Z, Sun Y, Chen X Q等. Dirac semimetal and topological phase transitions in A_3Bi ($A=Na, K, Rb$)[J]. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2012, 85(19).
- [164] Liu Z K, Jiang J, Zhou B等. A stable three-dimensional topological Dirac semimetal Cd_3As_2 [J]. *Nature Materials* 2014 13:7, Nature Publishing Group, 2014, 13(7): 677–681.
- [165] Young S M, Zaheer S, Teo J C Y等. Dirac semimetal in three dimensions[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(14).
- [166] Syers P, Kim D, Fuhrer M S等. Tuning bulk and surface conduction in the proposed topological Kondo insulator SbB_6 [J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2015, 114(9).
- [167] Guo C Y, Wu F, Wu Z Z等. Evidence for Weyl fermions in a canonical heavy-fermion semimetal $YbPtBi$ [J]. *Nature Communications*, Nature Publishing Group, 2018, 9(1): 1–7.
- [168] Liu C X, Qi X L, Dai X等. Quantum anomalous hall effect in $Hg_{1-y}Mn_yTe$ quantum wells[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(14).

- [169] Yu R, Zhang W, Zhang H J等. Quantized anomalous hall effect in magnetic topological insulators[J]. *Science*, American Association for the Advancement of Science, 2010, 329(5987): 61–64.
- [170] Chang C Z, Zhang J, Feng X等. Experimental observation of the quantum anomalous Hall effect in a magnetic topological Insulator[J]. *Science*, American Association for the Advancement of Science, 2013, 340(6129): 167–170.
- [171] 翁红明, 戴希, 方忠. 磁性拓扑绝缘体与量子反常霍尔效应[J]. *物理学进展*, 2014, 34(1).
- [172] Deng Y, Yu Y, Shi M Z等. Quantum anomalous Hall effect in intrinsic magnetic topological insulator MnBi₂Te₄[J]. *Science*, American Association for the Advancement of Science, 2020, 367(6480): 895–900.
- [173] 周丽琴, 徐远锋, 翁红明等. 磁性外尔半金属材料研究现状与展望[J]. *物理*, 2020, 49(12): 807–816.
- [174] Wan X, Turner A, Vishwanath A等. Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 83(20): 205101.
- [175] Burkov A A, Balents L. Weyl semimetal in a topological insulator multilayer[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(12).
- [176] Tian Z, Kohama Y, Tomita T等. Field-induced quantum metal–insulator transition in the pyrochlore iridate Nd₂Ir₂O₇[J]. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, 2015, 12(2): 134–138.
- [177] Ueda K, Fujioka J, Takahashi Y等. Variation of charge dynamics in the course of metal-insulator transition for pyrochlore-type Nd₂Ir₂O₇[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(13).
- [178] Tafti F F, Ishikawa J J, McCollam A等. Pressure-tuned insulator to metal transition in Eu₂Ir₂O₇[J]. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials*

- Physics*, 2012, 85(20).
- [179] Ishikawa J J, O'Farrell E C T, Nakatsuji S. Continuous transition between antiferromagnetic insulator and paramagnetic metal in the pyrochlore iridate $\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ [J]. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2012, 85(24).
- [180] Xu G, Weng H, Wang Z等. Chern semimetal and the quantized anomalous Hall effect in HgCr_2Se_4 [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(18).
- [181] Sun J P, Jiao Y Y, Yi C J等. Magnetic-Competition-Induced Colossal Magnetoresistance in n-Type HgCr_2Se_4 under High Pressure[J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(4): 1–6.
- [182] Guo G Y, Wang T C. Large anomalous Nernst and spin Nernst effects in the noncollinear antiferromagnets Mn_3X ($\text{X}=\text{Sn, Ge, Ga}$)[J]. *Physical Review B*, American Physical Society, 2017, 96(22).
- [183] Li X, Xu L, Ding L等. Anomalous Nernst and Righi-Leduc Effects in Mn_3Sn : Berry Curvature and Entropy Flow[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2017, 119(5).
- [184] Ikhlas M, Tomita T, Koretsune T等. Large anomalous Nernst effect at room temperature in a chiral antiferromagnet[J]. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, 2017, 13(11): 1085–1090.
- [185] Nayak A K, Fischer J E, Sun Y等. Large anomalous Hall effect driven by a nonvanishing Berry curvature in the noncolinear antiferromagnet Mn_3Ge [J]. *Science Advances*, American Association for the Advancement of Science, 2016, 2(4).
- [186] Kiyohara N, Tomita T, Nakatsuji S. Giant Anomalous Hall Effect in the Chiral Antiferromagnet Mn_3Ge [J]. *Physical Review Applied*, American Physical Society, 2016, 5(6).
- [187] Nakatsuji S, Kiyohara N, Higo T. Large anomalous Hall effect in a non-collinear antiferromagnet at room temperature[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2015,

- 527(7577): 212–215.
- [188] Kuroda K, Tomita T, Suzuki M T等. Evidence for magnetic Weyl fermions in a correlated metal[J]. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, 2017, 16(11): 1090–1095.
- [189] Xu Q, Liu E, Shi W等. Topological surface Fermi arcs in the magnetic Weyl semimetal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ [J]. *Physical Review B*, American Physical Society, 2018, 97(23).
- [190] Liu D F, Liang A J, Liu E K等. Magnetic Weyl semimetal phase in a Kagomé crystal[J]. *Science*, American Association for the Advancement of Science, 2019, 365(6459): 1282–1285.
- [191] Liu E, Sun Y, Kumar N等. Giant anomalous Hall effect in a ferromagnetic kagome-lattice semimetal[J]. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, 2018, 14(11): 1125–1131.
- [192] Gong Y, Guo J, Li J等. Experimental Realization of an Intrinsic Magnetic Topological Insulator*[J]. *Chinese Physics Letters*, IOP Publishing, 2019, 36(7): 076801.
- [193] Wang L, Jo N H, Kuthanazhi B等. Single pair of Weyl fermions in the half-metallic semimetal EuCd_2As_2 [J]. *Physical Review B*, American Physical Society, 2019, 245147: 1–9.
- [194] Otrokov M M, Klimovskikh I I, Bentmann H等. Prediction and observation of an antiferromagnetic topological insulator[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2019, 576(7787): 416–422.
- [195] Li J, Li Y, Du S等. Intrinsic magnetic topological insulators in van der Waals layered MnBi_2Te_4 -family materials[J]. *Science Advances*, American Association for the Advancement of Science, 2019, 5(6).
- [196] Jo N H, Kuthanazhi B, Wu Y等. Manipulating magnetism in the topological

- semimetal EuCd_2As_2 [J]. *Physical Review B*, American Physical Society, 2020, 140402: 1–6.
- [197] Zhang D, Shi M, Zhu T等. Topological Axion States in the Magnetic Insulator MnBi_2Te_4 with the Quantized Magnetoelectric Effect[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2019, 122(20).
- [198] Elcoro L, Wieder B J, Song Z等. Magnetic topological quantum chemistry[J]. *Nature Communications*, Nature Publishing Group, 2021, 12(1): 1–10.
- [199] Xu Y, Elcoro L, Song Z Da等. High-throughput calculations of magnetic topological materials[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2020, 586(7831): 702–707.
- [200] 沈斌. 压力诱导的量子相变研究[D]. 浙江大学, 2020.
- [201] 路欣. 压力环境下重费米子体系的物性探索[J]. 物理, 2012.
- [202] 陈晔. 极端条件下的电阻和比热测量及其在强关联电子材料中的应用[D]. 浙江大学, 2015.
- [203] Bałanda M. AC Susceptibility Studies of Phase Transitions and Magnetic Relaxation: Conventional, Molecular and Low-Dimensional Magnets[J]. *Acta Physica Polonica A*, 2013, 124: 964–976.
- [204] T. F. Smith C W C, Maple M B. not known[M]. *Cryogenics*, 1969.
- [205] PAUW L J va. der. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape[J]. *Philips Research Reports*, 1958, 13(1): 1–9.
- [206] Chen X, Dai P, Feng D等. Iron-based high transition temperature superconductors[J]. *National Science Review*, Oxford Academic, 2014, 1(3): 371–395.
- [207] Pfleiderer C. Superconducting phases of f -electron compounds[J]. *Reviews of Modern Physics*, American Physical Society, 2009, 81(4): 1551–1624.
- [208] Mathur N D, Grosche F M, Julian S R等. Magnetically mediated

- superconductivity in heavy fermion compounds[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 1998, 394(6688): 39–43.
- [209] Gruner T, Jang D, Huesges Z等. Charge density wave quantum critical point with strong enhancement of superconductivity[J]. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, 2017, 13(10): 967–972.
- [210] Joe Y I, Chen X M, Ghaemi P等. Emergence of charge density wave domain walls above the superconducting dome in 1T-TiSe₂[J]. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, 2014, 10(6): 421–425.
- [211] Kuo C N, Shen D, Li B S等. Characterization of the charge density wave transition and observation of the amplitude mode in LaAuSb₂[J]. *Physical Review B*, American Physical Society, 2019, 99(23).
- [212] Song C, Park J, Koo J等. Charge-density-wave orderings in LaAgSb₂: An x-ray scattering study[J]. *Physical Review B*, 2003, 68(11).
- [213] Myers K D, Bud'ko S L, Fisher I R等. Systematic study of anisotropic transport and magnetic properties of RAgSb₂ (R=Y, La–Nd, Sm, Gd–Tm)[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, North-Holland, 1999, 205(1): 27–52.
- [214] Bud'ko S L, Wiener T A, Ribeiro R A等. Effect of pressure and chemical substitutions on the charge-density-wave in LaAgSb₂[J]. *Physical Review B*, 2006, 73(18).
- [215] Shen B, Zhang Y, Komijani Y等. Strange metal behavior in a pure ferromagnetic Kondo lattice[J]. .
- [216] Muro Y, Takeda N, Ishikawa M. Magnetic and transport properties of dense Kondo systems, CeTSb₂ (T=Ni, Cu, Pd and Ag)[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, 1997, 257(1–2): 23–29.
- [217] Werthamer N R, Helfand E, Hohenberg P C. Temperature and purity dependence of the superconducting critical field, H_{c2}. III. Electron spin and spin-orbit effects[J]. *Physical Review*, 1966, 147(1): 295–302.

- [218] Masubuchi S, Ishii Y, Ooiwa K等. Chemical Substitution Effect on CDW State in LaAgSb₂[J]. *journals.jps.jp*, Physical Society of Japan, 2014.
- [219] Hase I, Yanagisawa T. Electronic Band Calculation of LaTSb₂ (T=Cu,Ag,Au)[J]. *Physics Procedia*, Elsevier, 2014, 58: 42–45.
- [220] Bud'ko S L, Wiener T A, Ribeiro R A等. Effect of pressure and chemical substitutions on the charge-density-wave in LaAgSb₂[J]. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 2006, 73(18).
- [221] Mekata M. Kagome: The Story of the Basketweave Lattice[J]. *Physics Today*, 2003, 56(2): 12.
- [222] Kang M, Ye L, Fang S等. Dirac fermions and flat bands in the ideal kagome metal FeSn[J]. *Nature Materials*, Nature Publishing Group, 2019, 19(2): 163–169.
- [223] Helton J S, Matan K, Shores M P等. Spin dynamics of the spin-1/2 kagome lattice antiferromagnet ZnCu₃(OH)₆Cl₂[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2007, 98(10): 107204.
- [224] Yin J X, Ma W, Cochran T A等. Quantum-limit Chern topological magnetism in TbMn₆Sn₆[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2020, 583(7817): 533–536.
- [225] Ye L, Kang M, Liu J等. Massive Dirac fermions in a ferromagnetic kagome metal[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2018, 555(7698): 638–642.
- [226] Ortiz B R, Gomes L C, Morey J R等. New kagome prototype materials: Discovery of KV₃Sb₅, RbV₃Sb₅, and CsV₃Sb₅[J]. *Physical Review Materials*, American Physical Society, 2019, 3(9).
- [227] Ortiz B R, Teicher S M L, Hu Y等. CsV₃Sb₅: A Z₂ Topological Kagome Metal with a Superconducting Ground State[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2020, 125(24).
- [228] Ortiz B R, Sarte P M, Kenney E M等. Superconductivity in the Z₂ kagome metal

- KV3Sb5[J]. *Physical Review Materials*, American Physical Society, 2021, 5(3).
- [229] Yin Q, Tu Z, Gong C等. Superconductivity and Normal-State Properties of Kagome Metal RbV3Sb5 Single Crystals[J]. *Chinese Physics Letters*, IOP Publishing, 2021, 38(3): 037403.
- [230] Yang S Y, Wang Y, Ortiz B R等. Giant, unconventional anomalous Hall effect in the metallic frustrated magnet candidate, KV3Sb5[J]. *Science Advances*, American Association for the Advancement of Science, 2020, 6(31): 6003–6034.
- [231] Jiang Y X, Yin J X, Denner M M等. Unconventional chiral charge order in kagome superconductor KV3Sb5[J]. *Nature Materials* 2021 20:10, Nature Publishing Group, 2021, 20(10): 1353–1357.
- [232] Shumiya N, Hossain M S, Yin J X等. Intrinsic nature of chiral charge order in the kagome superconductor RbV3Sb5[J]. *Physical Review B*, American Physical Society, 2021, 104(3): 035131.
- [233] Xu H S, Yan Y J, Yin R等. Multiband Superconductivity with Sign-Preserving Order Parameter in Kagome Superconductor[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2021, 127(18).
- [234] Liang Z, Hou X, Zhang F等. Three-Dimensional Charge Density Wave and Surface-Dependent Vortex-Core States in a Kagome Superconductor CsV3Sb5[J]. *Physical Review X*, American Physical Society, 2021, 11(3): 031026.
- [235] Zhao H, Li H, Ortiz B R等. Cascade of correlated electron states in the kagome superconductor CsV3Sb5[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2021, 599(7884): 216–221.
- [236] Tan H, Liu Y, Wang Z等. Charge Density Waves and Electronic Properties of Superconducting Kagome Metals[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society, 2021, 127(4).

- [237] Chen H, Yang H, Hu B等. Roton pair density wave in a strong-coupling kagome superconductor[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2021, 599(7884): 222–228.
- [238] Ortiz B R, Teicher S M L, Kautzsch L等. Fermi Surface Mapping and the Nature of Charge-Density-Wave Order in the Kagome Superconductor CsV3Sb5[J]. *Physical Review X*, American Physical Society, 2021, 11(4).
- [239] Stahl Q, Chen D, Ritschel T等. Temperature-driven reorganization of electronic order in CsV3Sb5[J]. *arxiv*, 2021.
- [240] Nie L, Sun K, Ma W等. Charge-density-wave-driven electronic nematicity in a kagome superconductor[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2022: 1–8.
- [241] Mielke C, Das D, Yin J X等. Time-reversal symmetry-breaking charge order in a kagome superconductor[J]. *Nature*, Nature Publishing Group, 2022, 602(7896): 245–250.
- [242] Kang M, Fang S, Kim J K等. Twofold van Hove singularity and origin of charge order in topological kagome superconductor CsV3Sb5[J]. *Nature Physics*, Nature Publishing Group, 2022, 18(3): 301–308.
- [243] Feng X, Jiang K, Wang Z等. Chiral flux phase in the Kagome superconductor AV3Sb5[J]. *Science Bulletin*, Elsevier, 2021, 66(14): 1384–1388.
- [244] Duan W, Nie Z, Luo S等. Nodeless superconductivity in the kagome metal CsV3Sb5[J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, Springer, 2021, 64(10): 1–6.
- [245] Mu C, Yin Q, Tu Z等. S-Wave Superconductivity in Kagome Metal CsV3Sb5 Revealed by 121/123Sb NQR and 51V NMR Measurements[J]. *Chinese Physics Letters*, IOP Publishing, 2021, 38(7): 077402.
- [246] Shan Z, Biswas P K, Ghosh S K等. Muon-spin relaxation study of the layered kagome superconductor CsV3Sb5[J]. *arxiv*, 2022.
- [247] Zhao C C, Wang L S, Xia W等. Nodal superconductivity and superconducting

- domes in the topological Kagome metal CsV₃Sb₅[J]. *arxiv*, 2021.
- [248] Zhu C C, Yang X F, Xia W等. Double-dome superconductivity under pressure in the V-based kagome metals AV₃Sb₅(A=Rb and K)[J]. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, 2022, 105(9): 94507.
- [249] Tsirlin A, Fertey P, Ortiz B R等. Role of Sb in the superconducting kagome metal CsV₃Sb₅ revealed by its anisotropic compression[J]. *SciPost Physics*, Stichting SciPost, 2022, 12(2): 049.
- [250] Yu F, Zhu X, Wen X等. Pressure-Induced Dimensional Crossover in a Kagome Superconductor[J]. *Physical Review Letters*, American Physical Society (APS), 2022, 128(7).
- [251] Yuan H Q, Grosche F M, Deppe M等. Observation of Two Distinct Superconducting Phases in CeCu₂Si₂[J]. *Science*, .
- [252] Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals[J]. *Physical Review*, 1947, 71(11): 809–824.
- [253] Hua G, Nie S, Song Z等. Dirac semimetal in type-IV magnetic space groups[J]. American Physical Society, 2018, 201116: 1–5.
- [254] Wang L-L, Jo N H, Kuthanazhi B等. Single pair of Weyl fermions in the half-metallic semimetal EuCd₂As₂[J]. *Physical Review B*, American Physical Society ({APS}), 2019, 99(24).
- [255] Rahn M C, Soh J R, Francoual S等. Coupling of magnetic order and charge transport in the candidate Dirac semimetal EuCd₂As₂[J]. *Physical Review B*, American Physical Society, 2018, 97(21): 1–11.
- [256] Ma J, Wang H, Nie S等. Emergence of Nontrivial Low-Energy Dirac Fermions in Antiferromagnetic EuCd₂As₂[J]. *Advanced Materials*, 2020, 1907565: 1–9.
- [257] Ma J-Z, Nie S M, Yi C J等. Spin fluctuation induced Weyl semimetal state in the paramagnetic phase of EuCd₂As₂[J]. *Science Advances*, American

- Association for the Advancement of Science ({AAAS}), 2019, 5(7): eaaw4718.
- [258] Xu Y, Das L, Ma J Z等. Unconventional Transverse Transport above and below the Magnetic Transition Temperature in Weyl Semimetal EuCd₂As₂[J]. *Physical Review Letters*, 2021, 126(7): 1–7.
- [259] Soh J-R, De Juan F, Vergniory M G等. Ideal Weyl semimetal induced by magnetic exchange[J]. *Physical Review B*, American Physical Society ({APS}), 2019, 100(20).
- [260] Guo P, Wang J, Ding L等. Magnetic exchange induced Weyl state in a Magnetic exchange induced Weyl state in a[J]. 2020, 011109(December 2019).
- [261] Gati E, Bud'ko S L, Wang L L等. Pressure-induced ferromagnetism in the topological semimetal Eu Cd 2 As 2[J]. *Physical Review B*, American Physical Society, 2021, 104(15): 1–13.
- [262] Sun Y, Li Y, Li S等. Experimental evidence for field-induced metamagnetic transition of EuCd₂As₂[J]. *Journal of Rare Earths*, Elsevier {BV}, 2021.
- [263] Gati E, Bud'ko S L, Wang L-L等. Pressure-induced ferromagnetism in the topological semimetal EuCd₂As₂[J]. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, 2021, 104(15): 155124.
- [264] Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. *Physical Review B*, 1999, 59: 1758.
- [265] Zhi G-X, Xu C, Wu S-Q等. WannSymm: A symmetry analysis code for Wannier orbitals[J]. *Computer Physics Communications*, 2022, 271: 108196.
- [266] Sancho M P L, Sancho J M L, Sancho J M L等. Highly convergent schemes for the calculation of bulk and surface Green functions[J]. *J. Phys., F Met. Phys.*, {IOP} Publishing, 1985, 15(4): 851–858.
- [267] Mostofi A A, Yates J R, Lee Y S等. wannier90: A tool for obtaining maximally-localised Wannier functions[J]. *Computer Physics Communications*, North-

- Holland, 2008, 178(9): 685–699.
- [268] Wu Q, Zhang S, Song H-F等. WannierTools: An open-source software package for novel topological materials[J]. *Computer Physics Communications*, 2018, 224: 405–416.

攻读博士学位期间发表的论文

1. **Feng Du***, Lin Yang*, Zhiyong Nie, Ninghua Wu, Yong Li, Shuaishuai Luo, Ye Chen, Dajun Su, Michael Smidman, Youguo Shi, Chao Cao, Frank Steglich, Yu Song, and Huiqiu Yuan, Consecutive topological phase transitions and colossal magnetoresistance in a magnetic topological semimetal, npj Quantum Mater. 7,65 (2022)
2. **Feng Du***, Rui Li*, Shuaishuai Luo*, Yu Gong, Yanchun Li, Sheng Jiang, Brenden R.Ortiz, Yi Liu, Xiaofeng Xu, Stephen D. Wilson, Chao Cao, Yu Song, and Huiqiu Yuan, Superconductivity modulated by structural phase transitions in pressurized vanadium-based kagome metals, under review, arXiv:2110.09056
3. **Feng Du***, Shuaishuai Luo*, Brenden R. Ortiz, Ye Chen, Weiyin Duan, Dongting Zhang, Xin Lu, Stephen D. Wilson, Yu Song, and Huiqiu Yuan, Pressure-induced double superconducting domes and charge instability in the kagome metal KV_3Sb_5 , Phys. Rev. B 103, L220504 (2021).
4. An Wang*, **Feng Du***, Yongjun Zhang, David Graf, Bin Shen, Ye Chen, Yang Liu, Michael Smidman, Chao Cao, Frank Steglich, HuiqiuYuan, Localized 4f-electrons in the quantum critical heavy fermion ferromagnet $CeRh_6Ge_4$, Science Bulletin 66 (2021). (*equal contribution)
5. **Feng Du**, Shuaishuai Luo, Rui Li , Brenden R. Ortiz, Ye Chen, Stephen D. Wilson, Yu Song, and Huiqiu Yuan, Evolution of superconductivity and charge order in pressurized RbV_3Sb_5 , Chin. Phys. B 31, 017404 (2022).
6. **F. Du**, H. Su, S. S. Luo, B. Shen, Z. Y. Nie, L. C. Yin, Y. Chen, R. Li, M. Smidman,

- and H. Q. Yuan, Interplay between charge density wave order and superconductivity in LaAuSb₂ under pressure, *Phys. Rev. B* 102, 144510 (2020).
7. 杜锋, 袁辉球, 静高压技术及其在重费米子材料中的应用, 静高压技术和材料书籍章节, 待出版, 上海科技出版社.
 8. H. Su, Z.Y. Nie, **F. Du**, S.S. Luo, A. Wang, Y.J. Zhang, Y. Chen, P.K. Biswas, D.T. Adroja, C. Cao, M. Smidman, H.Q. Yuan, Fully gapped superconductivity with preserved time-reversal symmetry in noncentrosymmetric LaPdIn, *Phys. Rev. B.* 104 (2021) 024505.
 9. H. Su, T. Shang, **F. Du**, C. F. Chen, H. Q. Ye, X. Lu, C. Cao, M. Smidman, and H. Q. Yuan, NbReSi: A noncentrosymmetric superconductor with large upper critical field, *Phys. Rev. Materials* 5, 114802(2021)
 10. W. Duan, Z. Nie, S. Luo, F. Yu, B. R. Ortiz, L. Yin, H. Su, **F. Du**, A. Wang, Y. Chen, X. Lu, J. Ying, S. D. Wilson, X. Chen, Y. Song, and H. Yuan, Nodeless superconductivity in the kagome metal CsV₃Sb₅, *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* 64, 107462 (2021).
 11. Jia-Cheng Xu, Hang Su, Rohit Kumar, Shuai-Shuai Luo, Zhi-Yong Nie, An Wang, **Feng Du**, Rui Li, Michael Smidman and Hui-Qiu Yuan, Ce-Site Dilution in the Ferromagnetic Kondo Lattice CeRh₆Ge₄, *Chinese Phys. Lett.* 38, 087101 (2021).
 12. Yi Wu, Yongjun Zhang, **Feng Du**, Bin Shen, Hao Zheng, Yuan Fang, Michael Smidman, Chao Cao, Frank Steglich, Huiqiu Yuan, Jonathan D. Denlinger, and Yang Liu, Anisotropic c-f Hybridization in the Ferromagnetic Quantum Critical Metal CeRh₆Ge₄, *Phys. Rev. Lett.* 126, 216406 (2021).

13. Z. Y. Nie, L. C. Yin, A. Thamizhavel, A. Wang, B. Shen, L. Q. Che, **F. Du**, Z. Hossain, M. Smidman, X. Lu, and H. Q. Yuan, Nodeless superconductivity in the charge density wave superconductor LaPt_2Si_2 , *Phys. Rev. B* 103, 014515 (2021).
14. An Wang, Z. Y. Nie, **F. Du**, G. M. Pang, N. Kase, J. Akimitsu, Y. Chen, M. J. Gutmann, D. T. Adroja, R. S. Perry, C. Cao, M. Smidman, and H. Q. Yuan, Nodeless superconductivity in $\text{Lu}_{5-x}\text{Rh}_6\text{Sn}_{18+x}$ with broken time reversal symmetry, *Phys. Rev. B* 103, 024503 (2021).
15. W. Xie, Y. Wu, **F. Du**, A. Wang, H. Su, Y. Chen, Z.Y. Nie, S.K. Mo, M. Smidman, C. Cao, Y. Liu, T. Takabatake, H.Q. Yuan, Magnetotransport and electronic structure of the antiferromagnetic semimetal YbAs, *Phys. Rev. B*. 101 (2020).
16. B. Shen, **F. Du**, R. Li, A. Thamizhavel, M. Smidman, Z.Y. Nie, S.S. Luo, T. Le, Z. Hossain, H.Q. Yuan, Evolution of charge density wave order and superconductivity under pressure in LaPt_2Si_2 , *Phys. Rev. B*. 101 (2020).
17. Y. J. Zhang, B. Shen, **F. Du**, Y. Chen, J. Y. Liu, Hanoh Lee, M. Smidman, H. Q. Yuan, Structural and magnetic properties of antiferromagnetic $\text{Ce}_2\text{IrGa}_{12}$, *Phys. Rev. B* 101, 024421 (2020).
18. **Feng Du**, Zhiyong Nie, Shuaishuai Luo, Lin Yang, Ninghua Wu, Yong Li, Ye Chen, Dajun Su, Michael Smidman, Youguo Shi, Chao Cao, Frank Steglich, Yu Song, and Huiqiu Yuan, High pressure study on EuCd_2As_2 , in preperation.
19. Shuaishuai Luo, **Feng Du**, Jiacheng Xu, An Wang, Ye Chen, Michael Smidman, Chao Cao, Frank Steglich, and Huiqiu Yuan, Reversed Hall from Fermi surface topology, in preperation.