科学通报 2017 年 第 62 卷 第 34 期: 4037 ~ 4053
专辑: 纪念液氦温区高温超导发现30周年 评 述
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

CrAs 超导体的研究和展望

吴伟, 雒建林*

中国科学院物理研究所, 极端条件物理重点实验室, 北京 100190
* 联系人, E-mail: jlluo@iphy.ac.cn

2017-08-04 收稿, 2017-09-10 修回, 2017-09-11 接受, 2017-11-14 网络版发表
国家自然科学基金(11674375, 11634015)资助

摘要 重费米子超导体、铜基高温超导体和铁基高温超导体等新超导体的发现及非常规超导电性的研究一直推动着凝聚态物理学的发展. 这类超导体的一个最基本特征是当长程反铁磁序被压制时会出现超导现象, 而要破坏长程磁有序, 除了掺杂不同元素以引入电荷载流子或者化学压力外, 加压也是一种有效的调控手段. 本工作在综述第一个Cr基化合物超导体CrAs的结构和基本物理性质基础上, 重点介绍了通过加压CrAs的双螺旋磁性被压制, 出现超导电性的衍化过程. 此外也综述了CrAs的结构、磁性和超导电性等方面的后续研究工作以及其他相关新型超导体. 在CrAs体系中, 超导临近于双螺旋反铁磁序及出现的量子临界行为等多种实验证据表明CrAs具有非常规超导电性. CrAs超导电性的发现为探索新的非常规超导体打开了一条新路.

关键词 非常规超导, 压力, Cr 基化合物, 量子临界

超导电性是一种典型的宏观量子效应. 在低温下, 当系统的能量减至非常低时, 其性质只决定于基态附近非常少的态, 这时一些金属在低于某一温度时电阻就会变为零而成为超导体. 为了研究超导体的超导原因, 科学家用了很长的时间, 最成功的就是BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer)理论: 由于电子与晶格振动间的相互作用, 使得电子之间有一个有效净吸引, 结果使电子之间形成一个Cooper对. BCS理论成功地解释了大部分超导体的超导电性. 然而, 1987年发现的铜氧化物高温超导体以及此前发现的重费米子超导体这些强关联电子体系中发现的非常规超导体, 打破了人们已经建立起来的这个物理模型, 于是理论物理学家又在尝试建立各种新的理论, 而实验物理学家也在努力发现新的不同种类的超导材料来为理论的建立提供素材.

本文将主要综述CrAs的结构和物理性质, 介绍第一个Cr基超导体CrAs的发现, CrAs的非常规超导电性研究和Cr基超导体研究的现状以及对未来研究的展望.

1 CrAs的基本结构和物性

1.1 CrAs的结构与磁性

常压下, CrAs属于正交晶系MnP结构的金属间化合物. 它的晶格常数分别是a=0.5650 nm, b=0.3463 nm, c=0.6205 nm. 当温度高于1100 K时, 这种晶体会从正交晶系的MnP结构转变成六角晶系的NiAs结构[1~3], 如图1所示. MnP结构是在NiAs结构基础上的一种畸变结构, 虽然各个原子有微小的位移, 但确保了晶体在低温下保持最低能量而具有的稳定性. 大多数微小移动发生在垂直于六重轴的平面内. 当相变发生时, 不管在ab面内或c轴, Cr原子和As原子的位移都小于晶格参数的2%, 所以这两种结构基本上很接近[4].

引用格式: 吴伟, 雒建林. CrAs 超导体的研究和展望. 科学通报, 2017, 62: 4037–4053
Wu W, Luo J L. Research and prospect of CrAs superconductor (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 4037–4053, doi: 10.1360/N972017-00858

© 2017《中国科学》杂志社

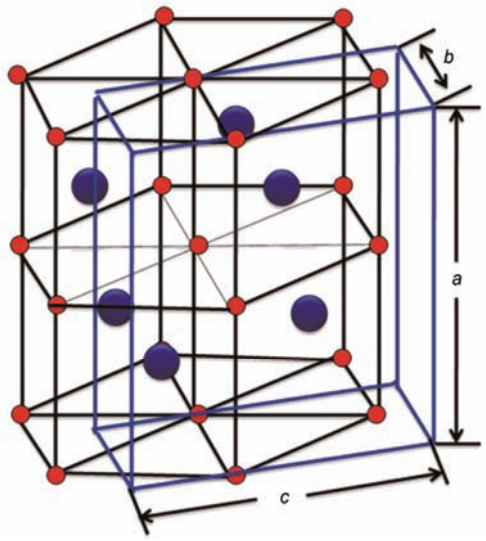


图 1 (网络版彩色)NiAs结构和MnP结构之间的关系. 六角边框代表NiAs结构, 长方体边框代表MnP结构

Figure 1 (Color online) The lattice structure between NiAs-type and MnP-type structure. Hexagonal lines is NiAs-type structure, and cuboid line is MnP-type structure

几十年前科学家就已经对CrAs多晶材料的磁性以及结构性质展开大量的实验研究, 比如: X射线衍射、中子衍射、磁化率、比热以及电输运等[5~8]. 人们用中子衍射实验证实CrAs在270 K时还存在一个磁有序的相变. 温度低于270 K的磁有序态是双螺旋磁有序态, 波矢为Q=0.354×2πc*沿c方向, 其中c*代表倒格子失量, 表明是非公度的磁有序态[5]. 双螺旋磁结构的自旋方向如图2所示, 自旋矢量方向在ab面内旋转, Cr的第2个位置和第3个位置之间的自旋矢量方向相差183.5°, 这意味着这两个Cr的位子磁矩几乎是反平行排列, 而原子1和2位置的自旋之间相差120°. Cr离子在有序态的磁矩为1.7μ_B. 这个270 K的磁性相变同时伴随着晶格的非连续变化的一级结构相变, b轴突然增加4%, 而a和c轴收缩1%. 这样的磁致伸缩行为是晶体磁能与晶体弹性能竞争的结果. 在270 K到1100 K的温区内, CrAs的磁化率会随着温度的上升而增加, 呈现出随温度依赖的线性行为. 这种行为与铁基超导体的母体相似, 比如$SrFe_2As_2$[10]. 在大于1100 K时, CrAs变成六角晶系的NiAs结构, 磁化率也会随着温度增加而减小, 遵从Cruie-Weiss定律, 多晶的CrAs磁化率在270 K时变化并不明显[6].

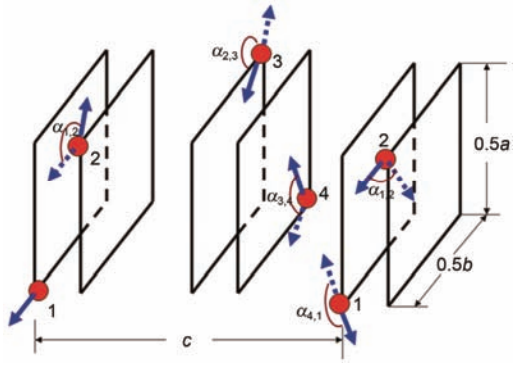


图 2 (网络版彩色)CrAs非公度双螺旋磁结构自旋矢量在ab面内, 波矢传播方向沿着c轴, 波矢Q=0.354×2πc*. 自旋方向如图所示[6]

Figure 2 (Color online) Double helical spin structure of CrAs, where only Cr atom sites 1, 2, 3 and 4 are shown. The angles $\alpha_{1,2}=\alpha_{3,4}=-120°$ and $\alpha_{2,3}=\alpha_{3,4}=185°$. The propagation vector, Q=0.354×2πc*, is along c-axis[6]

2010年, 我们及合作者[11]利用Sn做助溶剂, 在国际上成功生长出CrAs单晶(图3)并测量了其基本物理性质. 如图4所示单晶CrAs在沿着垂直于b轴和平行于b轴的磁化率随温度的变化. 在270 K的T_N处磁化率有一个非常明显的转变. 这与中子在多晶样品中观察到存在反平行排列的磁相变相吻合. 在这个转变温度附近, 电阻和磁化率都存在一个热回滞现象, 也说明这是明显的一级相变.

当磁场垂直b轴时, 磁化率有一个小的跳跃, 这可能与自旋磁矩相互耦合有关. 在低于270 K时, b轴会膨胀4%, a轴和c轴会收缩1%, 因此沿着b轴的磁性相互作用J_b将会减少, 而J_a和J_c则会增加, 所以磁化率在沿着b轴方向会向下掉, 而垂直于b轴方向则会跃起.

Kazama等人[13,14]测量过多晶的CrAs比热, 在相变温度处观测到一个相变峰, 对应于一级磁性相变. 相变潜热为5.3×10^2 J mol^{-1}, 低温下电子比热系数为9.1 mJ mol^{-1} K^{-2}. 2010年我们[11]发现CrAs单晶在温度低于15 K时, 电阻与温度遵循平方关系. 从这个数据



图 3 (网络版彩色)用Sn做助溶剂, 在国际上首次成功的生长出CrAs单晶

Figure 3 (Color online) High quality CrAs single crystals were grown by Sn flux method

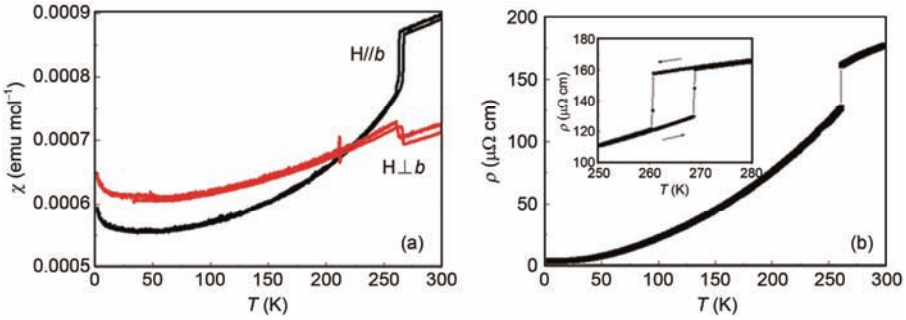


图 4 (网络版彩色)CrAs单晶的磁化率和电阻数据. (a) 在 1 T磁场垂直于针状方向和平行于针状方向的磁化率随温度的曲线; (b) 电阻随温度的变化. 插图所示电阻在 270 K相变时的热回滞[11]

Figure 4 (Color online) Magnetic susceptibility and resistivity for CrAs. (a) Magnetic susceptibility χ versus temperature T between 2 and 300 K with H=1 T; (b) temperature dependence of resistivity for CrAs, the transition at 270 K can be clearly seen. The inset shows the resistivity curve of the thermal hysteresis at 270 K[11]

中可以得到电阻随温度平方变化的系数A, 再根据Kadowaki-Woods关系: A/γ^2, CrAs的A/γ^2比值为1×10^{-5} cm, 而CrAs的这个比值刚好落在强关联体系的线上, 这个线要比普通金属高一个数量级.

1.2 掺杂和加压对CrAs物性的影响

人们尝试了在CrAs不同位置掺杂, 在Cr位可以掺Mn、Co、Ni、Fe、Ti等金属元素, 而在As位也可以掺P或Sb等非金属元素. 这些掺杂后的CrAs的结构和磁性被广泛研究过. Suzuki等人[14]总结了反铁磁相变温度T_N随掺杂组分的影响, 以及这个相变温度随b轴长度变化的相图. 如图5(a)所示, 对大多数元素, T_N随着掺杂量的增加而减小, 而对于Mn和Sb则相反. 如图5(b)所示, b轴有一个临界长度b_c= 0.338 nm, 双螺旋磁有序只存于当$b>b_c$时, 而这个临界长度与掺杂各种元素无关.

不同的小组对$CrAs_{1-x}Pn_x$(Pn=P和Sb)($0\leqslant x\leqslant 1$)做过非常系统的研究[15~17]. XRD(X-ray diffraction)数据显示在室温下, $CrAs_{1-x}P_x$具有MnP结构, P或Sb随机分布在非金属位置上, 晶格参数a, b, c以及晶胞体积v随掺P的增加而减小. 他们研究过x=0, 0.03和0.05时, 变温下晶格参数a, b, c以及晶胞体积的变化. 对于纯的CrAs, 当温度降低到270 K时, a和c突然减少, b和晶胞体积v突然增加, 这就是对应的一级双螺旋磁有序相变. 而当x=0.03的样品110 K时这个突变也被观测到, 这时T_N随着掺降低到110 K. 而当x=0.05时, 晶格参数随温度不会发生突然的变化, 在x=0和0.03时, 在相变温度处磁化率随温度的变化显示出微弱

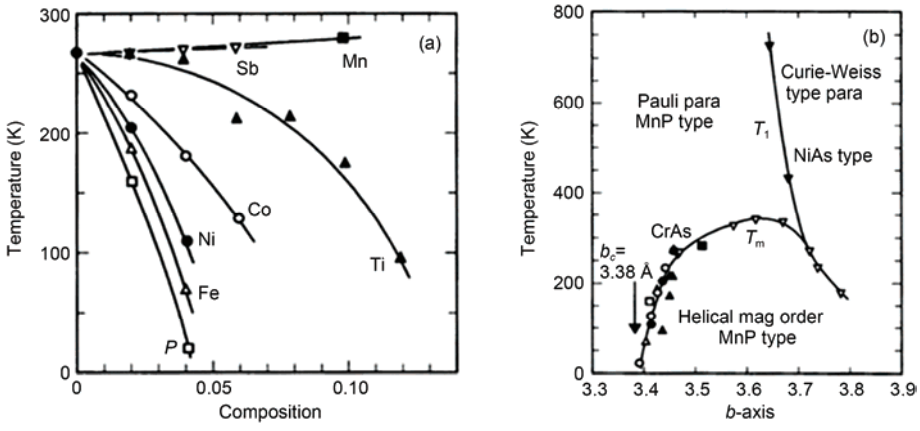


图 5 CrAs掺杂不同元素的相图以及B轴与相变温度的依赖关系. (a) T_N随着掺杂Cr位的Ti(实心三角)、Mn(实心方格)、Fe(空心三角)、Co(空心圆)、Ni(实心圆)以及As位掺杂的P(空心方格)和Sb(倒三角)的变化; (b) T_N在不同材料中随b轴长度的变化T_t[14]

Figure 5 Phase diagram of CrAs doping different metal element and T_N of these compounds as a function of length of b-axis. (a) Composition dependence of T_N when Cr is substituted by Ti (solid triangle), Mn (solid square), Fe (open triangle), Co (open circle) and Ni (solid circle), or As is substituted by P (open square) and Sb (inverted triangle); (b) T_N of these compounds as a function of length of b-axis[14]

的减小, 而在x=0.05时, 磁化率表现出Curie-Weiss的顺磁行为. 这些结果说明, 随着P的掺入, 一级双螺旋磁有序被破坏, 当P掺入到5%的时候, 磁有序被完全抑制. 图6为$CrAs_{1-x}P_x$的T_N随掺杂浓度变化图.

与掺杂P相反, 当掺杂Sb时, 磁有序相变温度会小幅增加. Suzuki等人[16]使用XRD和磁性测量, 研究过$CrAs_{1-x}Sb_x$($0\leqslant x\leqslant 1$)体系, 如图7(a)所示. $CrAs_{1-x}Sb_x$体系有一个丰富的相图, 当$0<x<0.2$时, 反铁磁温度随x的增加而增加. 而当$0.2<x<0.5$时, 相变温度又开始减小. T_t表示结构从正交的MnP结构到六角的NiAs结构的转变温度. 这个结构转变温度随着x的增加而减小, 最终在x=0.4时和反铁磁相变温度T_N交汇在一起. 当$0.5<x<1$时, $CrAs_{1-x}Sb_x$始终保持NiAs结构, T_N随着x增加而增加. 从x=0.6时, T_N从400 K增加到x=1时的718 K. 与此同时, Cr的磁矩从CrAs的1.7μ_B/Cr增加到CrSb的3μ_B/Cr.

如图7(b)中显示了x=0.1, 0.3, 0.6, 0.8时的磁化率数据. 温度高于结构相变T_t时, 磁化率遵循Curie-Weiss定律. 这个行为在x=0.1时表现得很明显.

在Cr位掺杂Mn的体系中, 人们通过XRD、中子散射以及磁化率细致地研究了其物性[5,12,13,18]. 当$x<0.5$时, 晶体是双螺旋磁有序的MnP结构. 在x=0.6时, 晶体在低温下是铁磁有序, 当温度增加时, 晶体从铁磁转变成反铁磁有序. 当$0.7<x<0.95$, 晶体表现为变磁性行为. MnAs具有NiAs结构, 在318 K会发生铁磁有序. 掺杂的相图如图8所示.

Zavadskii等人[19,20]研究过CrAs以及$CrAs_{1-x}Sb_x$在压力下的行为. 图9所示, 纯CrAs样品的T_N随着压力增加而减小, 这个磁性相变温度从大气压下的260 K减小到在0.38 GPa时的196 K. T_N随压力的变化斜率是−160 K GPa^{-1}. 这也说明磁性转变温度随压力非常敏感. 对于$CrAs_{1-x}Sb_x$($0.1<x<0.3$), T_N随压力的变化斜

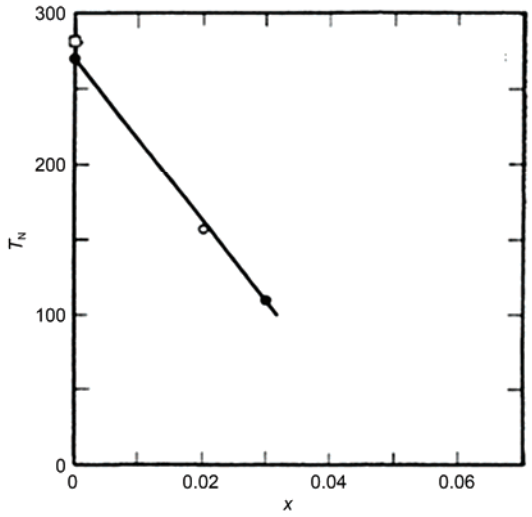


图 6 $CrAs_{1-x}P_x$中T_N随掺杂浓度x变化图

Figure 6 Composition dependence of T_N in $CrAs_{1-x}P_x$

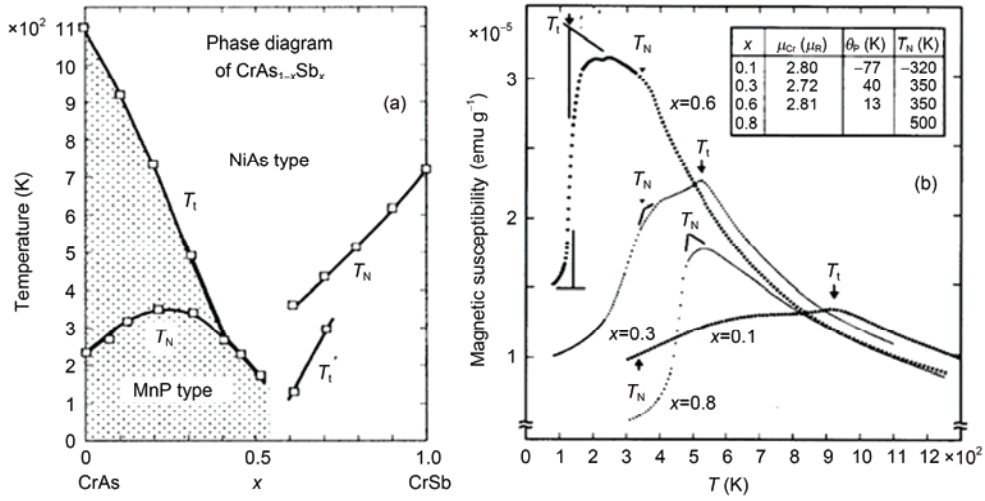


图 7 CrAs掺杂Sb的相图以及磁化率数据. (a) CrAs到CrSb的体系相图; (b) $CrAs_{1-x}Sb_x$($x\leqslant 0.6$)体系中磁化率随温度的变化图, T_N是反铁磁相变温度, T_t是结构相变温度[12]

Figure 7 Phase diagram of CrAs-CrSb system and magnetic susceptibility of $CrAs_{1-x}Sb_x$. (a) Phase diagram of CrAs-CrSb system; (b) The temperature dependence of magnetic susceptibility of $CrAs_{1-x}Sb_x$ with $x\leqslant 0.6$. T_N and T_t are temperatures of magnetic transition[12]

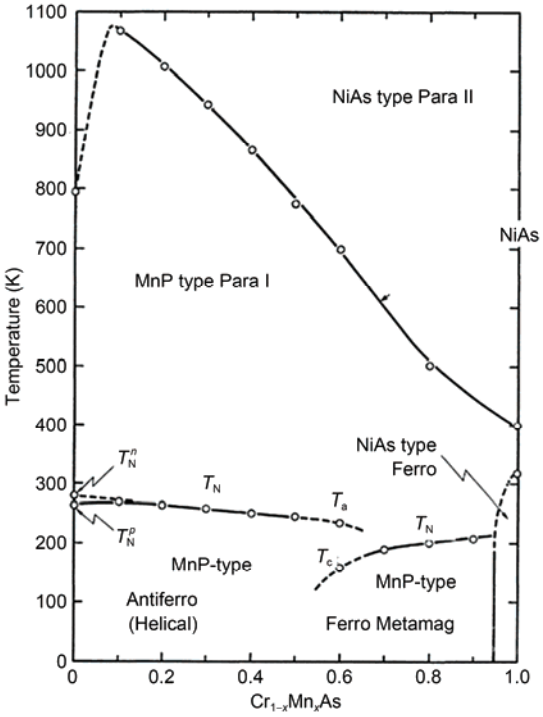


图 8 $Cr_{1-x}Mn_xAs$体系的相图. T_N^n 是双螺旋结构的相变温度从中子得出的数据, T_N^ρ 是双螺旋结构的相变温度从电阻得出的数据[5]

Figure 8 Magnetic phase diagram of $Cr_{1-x}Mn_xAs$ system. T_N^n and T_N^ρ are helimagnetic transition temperatures obtained from neutron diffraction and resistivity measurements, respectively[5]

率也是负值, 只是变化没有CrAs那么快.

2 CrAs超导体的发现和相图

2.1 CrAs加压下超导电性的发现

在3d过渡金属元素形成的化合物超导体中, 人们唯独没有发现Cr和Mn的化合物超导体, 因此探索Cr与Mn的化合物超导体意义重大.

早先的研究[18~20]表明, CrAs中由于Cr的磁矩位于巡游和局域的临界态边缘, 很容易用压力作为调控参数来控制其结构、磁性以及电子的状态. 早在1980年, Zavadskii等人[19]尝试在压力下测量多晶CrAs的电阻, 他们发现265 K的一级磁性相变温度随压力增加而向低温方向移动, 证实了反铁磁转变可以被压力抑制并且在0.5 GPa时完全消失, 但他们未能发现超导电性. 他们的实验结果表明, T_N随着压力变化表现得非常敏感, 当压力在0.4 GPa左右时, 相变温度T_N会降低到70 K左右.

因为很多体系在磁性边界附近存在非常规超导

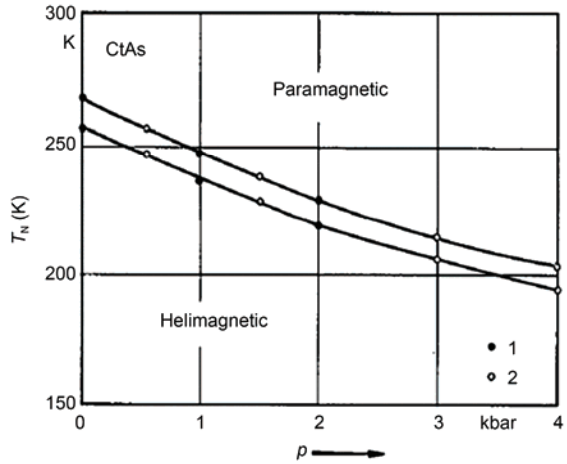


图 9 CrAs的T_N随压力变化图[19,20]

Figure 9 *P-T* phase diagram of CrAs obtained from measurements of resistance[19,20]

电性, 比如重费米子、铜基高温超导体以及铁基超导体, 所以有必要对CrAs在压力下展开详细的测量[21]. 图10所示, 显示了*RRR*(室温电阻率/低温剩余电阻率)>200的高质量CrAs单晶在2.14 GPa压力以内电阻随温度变化的数据(1 GPa=10 kbar). CrAs的一级反铁磁相变在电阻曲线中表现出一个很陡的转变. 在常压下, 电阻在265 K时有一个非常陡的下降, 随着压力的增加, T_N逐步减小. 电阻在0.3 GPa以内, 相变时的电阻一直呈现很陡的下降, 而在0.3~0.7 GPa内, 这种陡的趋势逐渐变成平稳缓慢的下降, 这样的现象尤其在T_N消失时的临界压力下. 在T_N附近的演变说明体系经历了一种从强到弱的一级相变, 尤其是在临界压力处.

当压力大于0.7 GPa温度高于3 K时, 电阻没有表现出异常的变化. 图10(b)和(c)显示了在不同压力下超导的出现和演变. 在常压下, 当温度降到350 mK时, CrAs在低温下没有任何反常行为, 这说明CrAs在常压下不会发生超导转变. 在0.3~0.7 GPa内, 超导信号表现出多个阶梯的下降, 而T_N依然存在. 随着压力的增加, 超导转变温度起始点(Onset)开始增加随后又减小, 而电阻等于零时的临界温度(1 K)始终不变. 当压力增加到0.8 GPa以上时, 多个台阶转变的现象消失, 超导信号完全变成一个台阶的转变, 而这时的反铁磁相变温度T_N完全消失. 这说明小于0.8 GPa时的多台阶下降是由于两相共存而产生的(在交流磁化率中被证实), 如图10(c)所示.

交流磁化率实验证实了CrAs在压力下的体超导

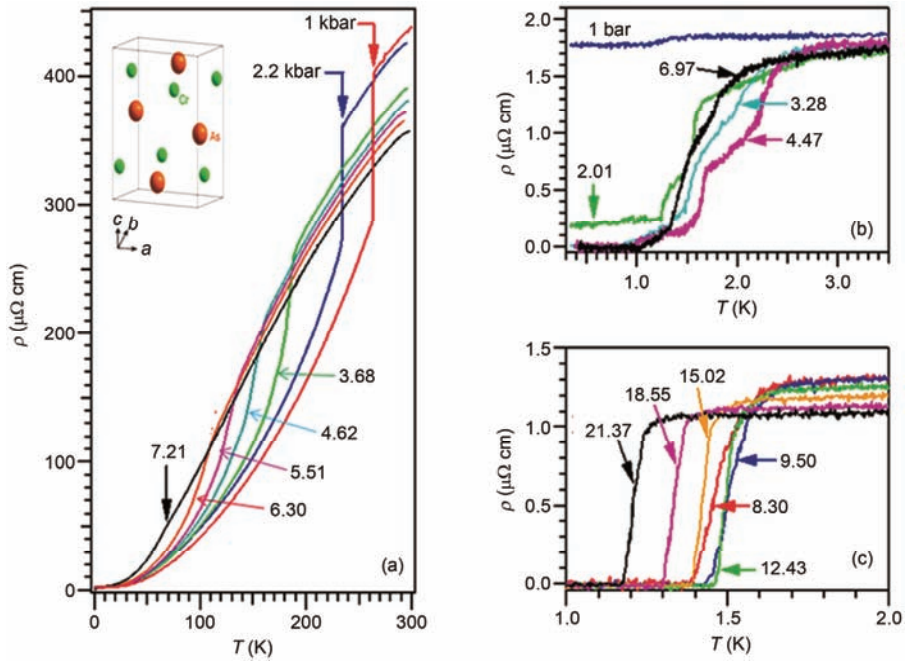


图 10 (网络版彩色)CrAs单晶在不同压力下的电阻数据. (a) CrAs电阻率随压力的演变; (b) 在小于 0.7 GPa压力下超导电阻信号的多个台阶转变行为; (c) 在大于 0.8 GPa时, 多个台阶转变的现象消失, 表现出很好的超导转变[21]

Figure 10 (Color online) Resistivity under various pressures of single crystal of CrAs. Temperature dependence of resistivity $\rho(T)$ of CrAs crystal under various pressures. (a) $\rho(T)$ data below T=300 K; (b) temperature dependence of resistivity transition displays multi-step drops before reaching a constant under the pressures below 0.7 GPa; (c) the multi-step feature fades away with further increasing pressure above 0.8 GPa[21]

性质. 如图11所示, 抗磁信号在P>0.3 GPa时出现, 随着压力增加, 超导体积分数也逐步增加, 在0.8 GPa时, 超导体积分数达到90%. 这排除了杂质超导的可能, 说明CrAs加压超导是本征体超导, 除此之外抗磁的起始温度也与电阻的数据很好吻合.

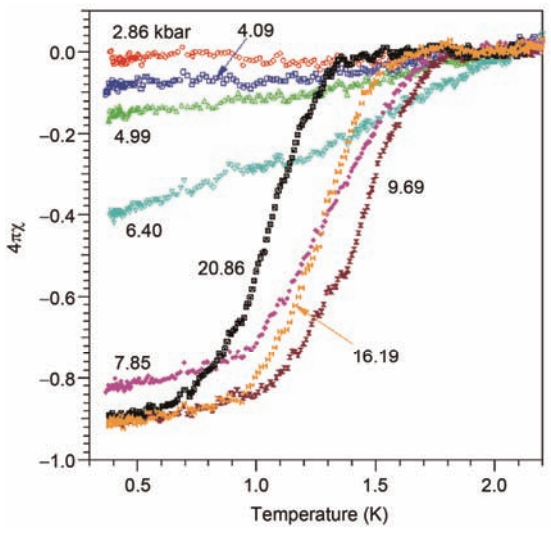


图 11 (网络版彩色)不同压力下的交流磁化率随温度的变化[21]

Figure 11 (Color online) Temperature dependence of the AC magnetic susceptibility of a CrAs single crystal under various pressures[21]

神户大学Kotegawa等人[22]随后也独立完成了CrAs加压的电阻测量. 他们生长出的CrAs单晶在T_N处电阻会有一个向上的跳跃, 这与作者[21]生长的晶体在电阻上向下掉恰恰相反. 如图12(a)所示, Kotegawa等人[22]测量的电阻值在相变点时在冷热循环下不能回到起始值, 这说明磁致伸缩导致的一级结构相变导致这个样品发生了断裂, 所以电阻每次经过相变温度都会增加. Kotegawa等人[22]的数据也表明相变温度随着加压增加而减小, 当加压趋于0.7 GPa时, 磁性转变消失. 临界压力P_c与作者[21]的结果很接近. Kotegawa等人[22]为了避免样品经过冷热循环而损坏, 在降温之前, 直接先加上一个小于P_c的压力, 如图12(b)所示, 在预先有这样的步骤下, 测到电阻随温度在不同压力下的数据. 在2.17 K, 1 GPa下观察到超导现象, 这个转变温度比作者[21]在相同的压力下观察的T_c略微高一些.

2.2 CrAs压力下的相图和非常规超导电性

基于电阻率和交流磁化率数据, 我们绘制了相变温度与压力关系的相图. 常压下发生在265 K的一

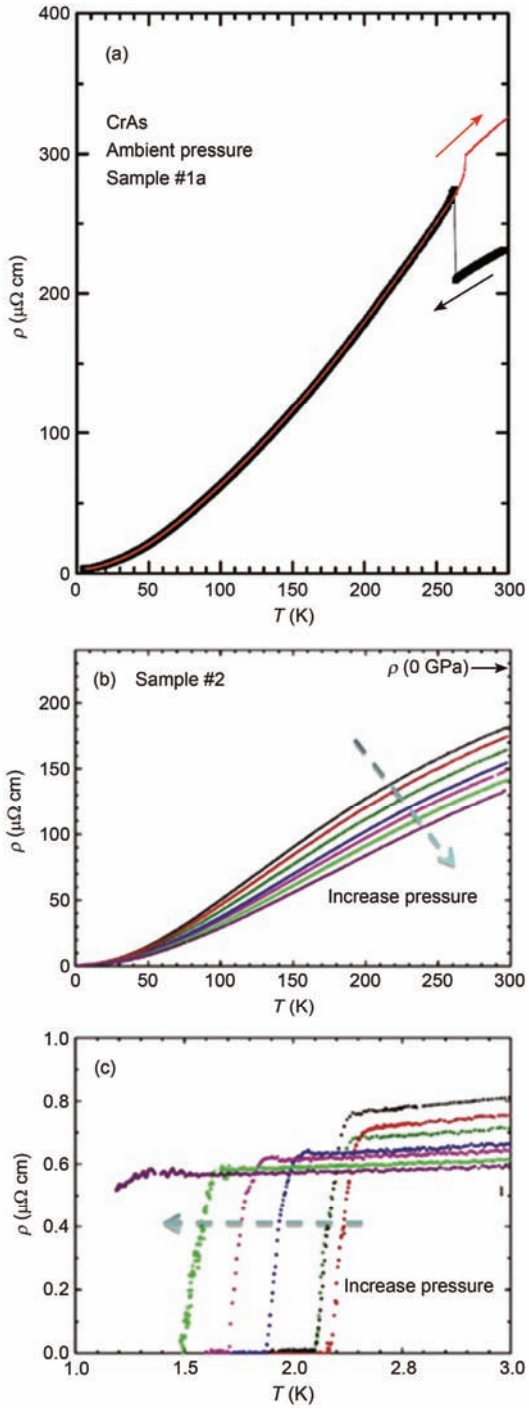


图 12 (网络版彩色)Kotegawa等人[22]做的CrAs晶体在不同压力下的电阻数据. CrAs常压下电阻随温度变化, 电阻在相变温度处有跳跃; (b) 在不同压力下的电阻$\rho(T)$曲线, 这时都是顺常态; (c) 不同压力下超导转变温度的变化

Figure 12 (Color online) Kotegawa group's[22] data: resistivity under various pressures of single crystal of CrAs. (a) Temperature dependence resistivity of CrAs at ambient pressure. $\rho(T)$ shows a jump at T_N when lowing T; (b) $\rho(T)$ at different pressures in paramagnetic phase; (c) $\rho(T)$ at low temperatures. Superconducting transition with a maximum T_c of 2.17 K at 1.0 GPa is shown

级反铁磁相变很快被压力所抑制, $T_N(P)$的外推延长线交于压力轴得到临界压力P_c=0.8 GPa. 当0.3 GPa<P<P_c, 超导态与反铁磁态共存, 反铁磁相逐渐降低的同时, 超导体积分数逐步提高. 值得注意的是这个压力区间的超导起始点(Onset)更高一些(2 K). 当压力大于P_c时, 超导体积分数达到90%以上, 表明是体超导, 而超导转变温度的宽度ΔT_c也在骤减. 在这个压力范围内, 当压力为1.1 GPa时T_c达到最高, 然后随压力的增加又减小.

Kotegawa等人[22]也得出了类似的相图, 不同之处在于由于他们生长的晶体容易断裂, 所以在0.3~0.7 GPa内, 他们没有观察到超导和双螺旋态共存的区域.

CrAs的相图与很多非常规超导体系统类似, 诸如重费米子、铜基、铁基超导体等[22~24]. 这些系统有一个普遍的趋势就是超导现象会出现在量子临界点(QCP)上, 在这个QCP点上, 高温下的有序状态(自旋、电荷、晶格)的自由度都会通过一个序参量而被压制, 这个序参量包括引入载流子、化学或物理加压等. 另外, 超导转变温度T_c在临界点上总会经过一个最大值, 会出现一个圆顶形状的温度——序参量相图. 体系在接近量子临界点上显示出超导的现象表明可能的非常规超导机制: 超导电子对的配对原因是通过反铁磁量子涨落而非电声子相互作用来实现的.

CrAs在量子临界点上存在强的反铁磁涨落支持非常规超导配对机制. 首先, 我们[21]发现在超导出现的一个宽的压力区间(0.3 GPa<P<2 GPa), 正常态电阻(T<10 K)遵循一个简单的指数规律的关系: $\rho(T)=\rho_0+AT^n$, 指数n在1.5附近变化. 而这个值非常接近三维反铁磁体系中准粒子与磁相互作用产生的非相干散射值[26,27]. 图13(d)中所描述的是0.95 GPa下电阻率随温度的1.5次方比例下呈现正比的线性特性. 在之前对常压单晶CrAs的研究中, 电阻率随温度指数的平方变化, 是标准的费米液体行为. 常压下CrAs的A/γ^2比值符合Kadowaki-Woods关系, 与多数关联金属一样(其中γ为电子比热系数). 加压下, 电阻率随温度的指数小于2, 说明非费米液体开始出现, 并随压力靠近磁性量子临界点. 另外Kotegawa等人[32]的核四极矩共振(nuclear quadrupole resonance, NQR)的实验结果证实了CrAs在超导态没有BCS超导体的相干峰, 这也说明了CrAs超导是非常规超导的特性.

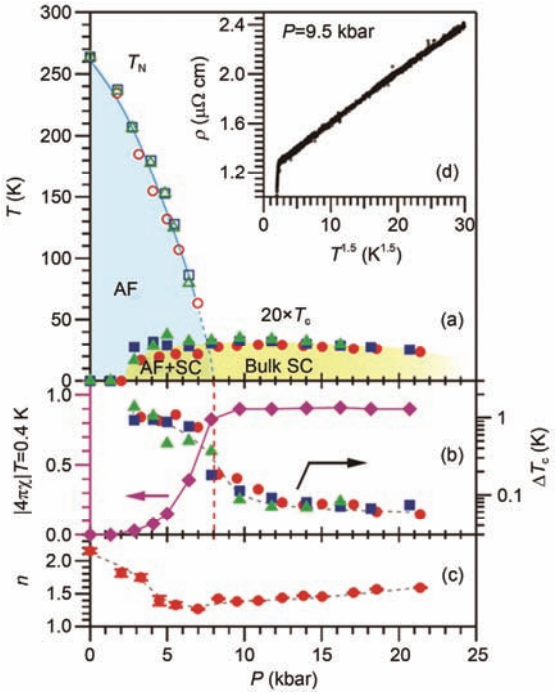


图 13 (网络版彩色)CrAs随压力下的相图. (a) T_N和T_c随压力的变化; (b) 超导抗磁体积分数和超导转变温度宽度随压力的变化; (c) 电阻随温度变化的指数随压力变化图; (d) 压力在 0.95 GPa时电阻与温度$T^{1.5}$成线性关系[21]

Figure 13 (Color online) Temperature-pressure phase diagram of CrAs. (a) Pressure dependence of T_N and T_c; (b) pressure dependence of the superconducting shielding fraction, and superconducting transition width at 0.4 K; (c) pressure dependence of the low-temperature resistivity exponent, n, obtained from the power-law fitting to the normal-state resistivity below 10 K; (d) resistivity versus $T^{1.5}$ at P=0.95 GPa[21]

其次, 反铁磁涨落在反铁磁温度以上已经开始出现. 常压下的高温磁化率表明, CrAs的直流磁化率在265 K到800 K一直随温度线性增加[20]. 事实上, 这个现象在铁基超导体和铜基超导体的母体中都出现过. 这也是反铁磁涨落的一个证据[28]. 当CrAs的反铁磁有序被完全抑制后, 自旋涨落在量子临界点上就起到更重要的作用, 因此自旋涨落和量子临界可能扮演一个重要的媒介去促使电子成对而超导. 最后值得注意的是我们发现CrAs压力下的晶体剩余电阻率ρ_0对超导影响非常敏感. 我们最初使用的晶体剩余电阻率ρ_0在10 μΩ cm(*RRR*=50), 虽然也表现出超导信号, 但是没有观测到零电阻. 之后使用更高质量单晶, ρ_0在2 μΩ cm(*RRR*=200), 才观测到超导的零电阻现象. 这样的现象也出现在重费米子超导和Sr_2RuO_4材料中[23,29]. 杂质或缺陷对超导以及T_c影响非常的敏感, 预示着非常规配对机制. 在重费米子超导体中也有这样类似的特征. 假如是这样的话, 当电子的平均自由程L_{mfp}小于超导相干长度ξ时, 库柏对将会被破坏. 我们粗略估计L_{mfp}和ξ的大小来验证这个依据. 首先从电阻在不同磁场下外推得到的上临界场Hc_2中可以计算出超导相干长度ξ=18.5 nm, 基于5 K时Hall系数的测量, L_{mfp}值对于好的样品和缺陷多的样品分别为76.6和15.3 nm. 虽然这种估计有一些不确定性, 我们仍认为$L_{mfp}>\xi$.

3 CrAs超导体磁性和超导电性后续研究

在CrAs超导后, 有很多其他的实验陆续展开: 如中子衍射[30,31], 核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)和核四极矩共振(NQR)[32], μ自旋波谱(muon spin spectroscopy, μSR)[33]以及用不同方法生长CrAs单晶的实验等, 这里我们总结这些工作.

3.1 核磁共振和核四极矩共振实验

Kotegawa等人[32]分别测量了常压和高压下CrAs的NQR(或者叫零场下的NMR), 这个实验可以说明电子的关联性以及超导对称性. 图14(a)是常压下CrAs的^{75}As位的NQR谱. 5 K和100 K都存在6个复杂的谱峰. 这也说明基态是双螺旋结构的磁有序, 而中子实验也证实了这种磁有序. 图14(a)的插图也说明当增加温度时晶体中的内场H_{int}逐步减小, 直到一级反铁磁有序温度T_N完全消失. 图14(b)展示了5 K时0.74 GPa压力下的NQR谱, 所示双螺旋态的谱峰强度彻底被压制, 然而在33 MHz却出现了很尖锐的峰. 在0.74 GPa下同时观察到的螺旋磁性(HM)态和顺磁(PM)态的谱说明微观尺度下存在相分离. 在0.81 GPa压力下, 没有观察到HM态的信号, 说明PM态已经完全均匀的分布在体系中.

图15中显示压力下PM态的$1/T_1T$随温度的变化, 其中T_1是自旋-晶格弛豫时间. 在高于100 K, $1/T_1T$基本上是一个不随温度变化的常数, 但在低于100 K时开始随温度减小而增加. 对于一个费米液体来说, 服从Korringa定则, T_1T正比于$1/N(E_f)^2$, 其中$N(E_f)$是费米面电子态密度. 在100 K下, CrAs偏离费米液体说明存在磁性关联. 低温下$1/T_1T$的增加也在其他3d电子超导体靠近磁性相中观察到过, 比如铁基超导体等[36,37], 这个上翘也说明3d电子自旋涨落随温度降低而增加.

图16(a)显示了在0.81 GPa压力下, 5 K以内的

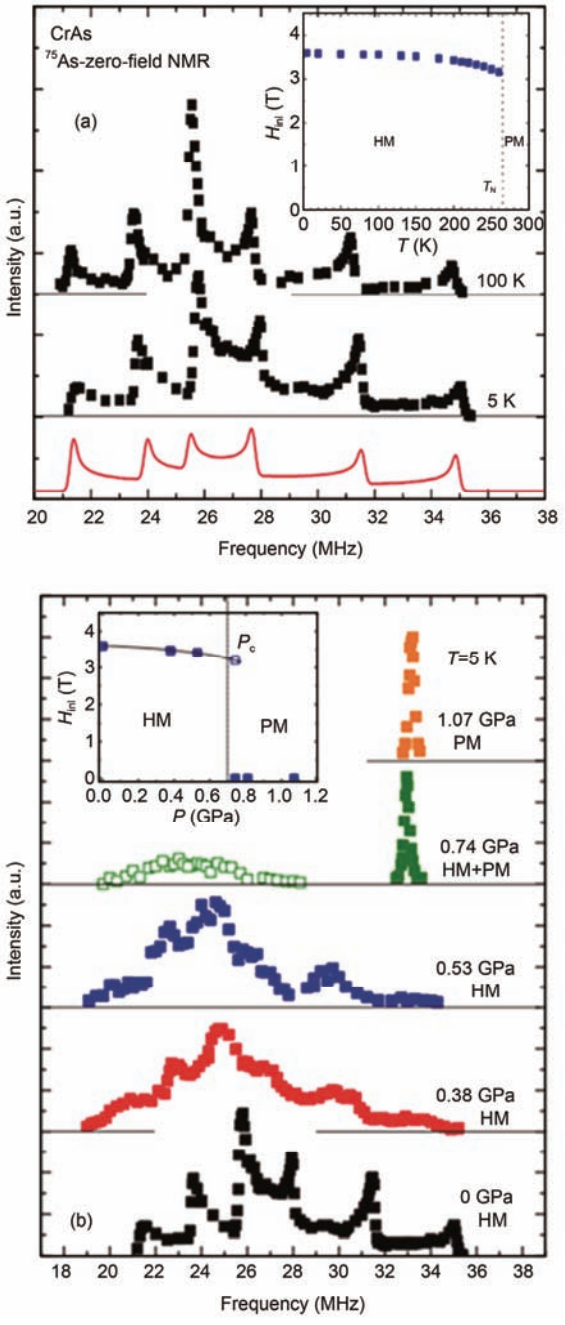


图 14 (网络版彩色)不同压力和温度下 ^{75}As的NQR谱. (a) 常压下不同温度下 ^{75}As的NQR谱, 说明存在双螺旋结构; (b) 在5 K下, 不同压力下的NQR谱, 在临界压力P_c附近存在双螺旋和顺磁态的相分离[32]

Figure 14 (Color online) The ^{75}As NQR spectra at different temperatures and pressures. (a) The ^{75}As NQR spectra at ambient pressure. The spectrum can be reproduced based on helical magnetic structure as show in solid line. The inset temperature dependence of initial field; (b) pressure dependence of spectra at 5 K. Phase separation between the helimagnetic and paramagnetic phases occurs in the vicinity of P_c[32]

$1/T_1T$随温度的变化数据. 从NMR线圈测量得到的共振频率随温度的变化关系得出T_c为1.85 K. 如图16(b)

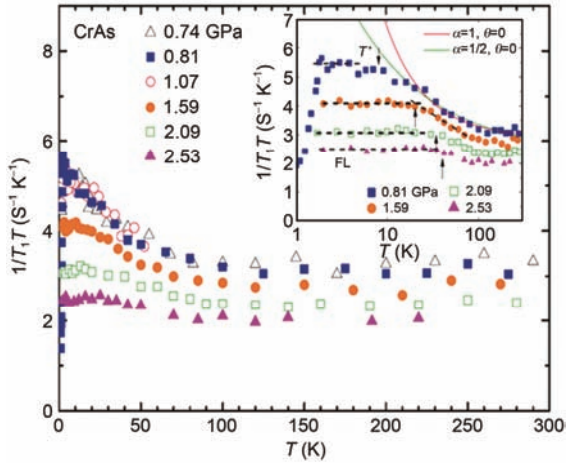


图 15 (网络版彩色)不同压力下 $1/T_1T$随温度的变化曲线. 低温下, $1/T_1T$的增加说明存在大量的磁涨落

Figure 15 (Color online) Temperature dependence of $1/T_1T$ in the paramagnetic state. The increase in $1/T_1T$ at low temperatures shows the development of the magnetic fluctuations

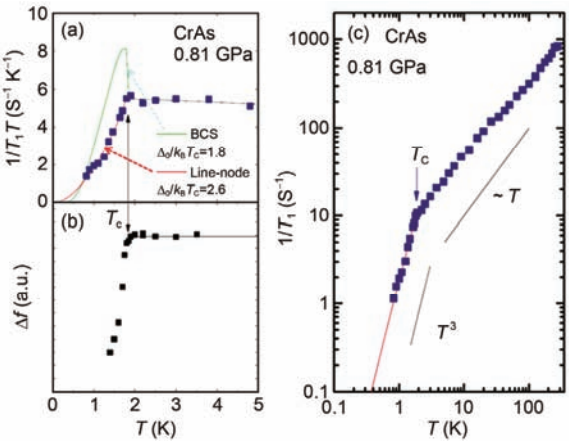


图 16 (网络版彩色)CrAs在低温下的核磁共振谱数据. (a) 在 0.81 GPa下 $1/T_1T$随温度的变化, 在T_c处, 缺少相干峰, 预示可能是非常规超导体; (b) NMR线圈频率在T_c附近的变化; (c) $1/T_1$随温度的变化图, $1/T_1$和T^3成正比, 说明超导能隙存在线性节点

Figure 16 (Color online) NMR spectrum in the low temperature of CrAs. (a) Temperature dependence of $1=1/T_1T$ below 5 K at 0.81 GPa. The absence of coherence peak at T_c indicating unconventional superconductivity; (b) the change in the resonance frequency of NMR coil near T_c; (c) temperature dependence of $1/T_1$. $1/T_1$ shows a T^3 dependence below T_c evidences line nodes in gap function

所示, 在T_c以内, $1/T_1T$有一个明显的下降, 而且没有Hebel-Slichter相干峰出现, 这说明体系是非BCS超导体. 图16(a)中靠上的实线是假设常规BCS超导体模型下具有各向同性的超导能隙Δ_0/k_BT_c=1.8的$1/T_1T$, 而靠下的实线是具有线性节点能隙的$1/T_1T$, 其能隙大小的Δ_0/k_BT_c=2.6. 实验表明CrAs中没有相干效应,

说明加压下的CrAs不是传统的非常规超导体. 图16(c)中所示在0.81 GPa时, $1/T_1$随温度的变化, 在T_c以内$1/T_1$随温度的变化接近T^3, 这也证明存在线性能隙节点. 然而他们最低的温度是0.7 K, 这个温度与T_c相比不足够低. 所以这个关系还需要更低的温度去确认.

3.2 中子散射实验

在发现CrAs加压超导以后, Keller等人[30]和Shen等人[31]分别独立完成了CrAs加压下的低温中子散射实验. Keller等人[30]发现在0.6 GPa以内, 双螺旋态还存在, 但磁矩的大小会被抑制. 在0.6 GPa时, Cr的自旋发生反转, 自旋从*ab*面转到*ac*面, 同时磁波矢会突然减少. 随着压力增加时, 到大约1 GPa的最佳压力时磁有序完全消失, 这时T_c最高. 而且在最佳压力时, 最近邻的Cr磁矩趋向于反平行排列, 这个结果说明最近邻磁矩的反铁磁关联是超导的一个因素. 图17(a)所示在1.2 K时, 不同压力下0.35, 0.5和0.65 GPa的中子散射数据[29], 图中显示没有晶体结构或者磁性转变. 图17(b)所示, 第一个磁性卫星峰在不同压力下P=0.35, 0.5和0.65 GPa的变化. 很显然磁信号随着压力增加而减小, 这说明平均磁矩在不断减小. 而平均磁矩从在常压时的1.7μ_B减小到0.65 GPa下的0.38μ_B.

Shen等人[31]测量了接近1 GPa时的中子衍射. 他们发现与常压和低压力下的磁衍射谱相比, 0.6 GPa下的衍射图有很多变化, 说明这里发生磁性转变. 如图18所示, 仔细分析得出这个转变是由于自旋从*ab*面转到*ac*面. 图19(a)所示, 波矢随压力和温度的关系图. 当磁矩在*ab*面内时, 在大气压和0.4 GPa时, 随着温度降低波矢逐步减小. 在0.6 GPa时, 波矢突然减少对应的就是自旋反转温度T_r=88 K.

图19(a)是CrAs在压力下得到的中子衍射数据分析的结构和磁性转变相图. 数据显示磁有序和结构扭曲发生在P=0.72, 0.82, 0.88 GPa. 最终消失在$P\approx$0.94 GPa. 更有意思的是磁波矢的等势图和超导转变温度图共同揭示了超导出现在自旋发生反转以及磁波矢突然减小的时候. 超导体积分数随压力变化的关系说明体超导的出现与波矢消失有关. 这些结果强有力地说明在这个体系内存在磁与超导之间的相互作用[31].

值得注意的是Keller等人[30]和Shen等人[31]两个实验还有一些不同之处. Keller等人[30]的结果在0.65 GPa时没有显示出磁结构转变, 而Shen等人[31]的结果显示了由于自旋反转导致的磁性转变, 在T_r=88 K, 0.6 GPa时而磁波矢急剧减少. 这些不同也许是由于他们选择的传压介质不同而导致. Keller等人[30]选择了碳氟液体化合物, 这可能导致压力不均匀. 而Shen等人[31]用的是氦气, 氦气可能会减少了传压的不均匀性.

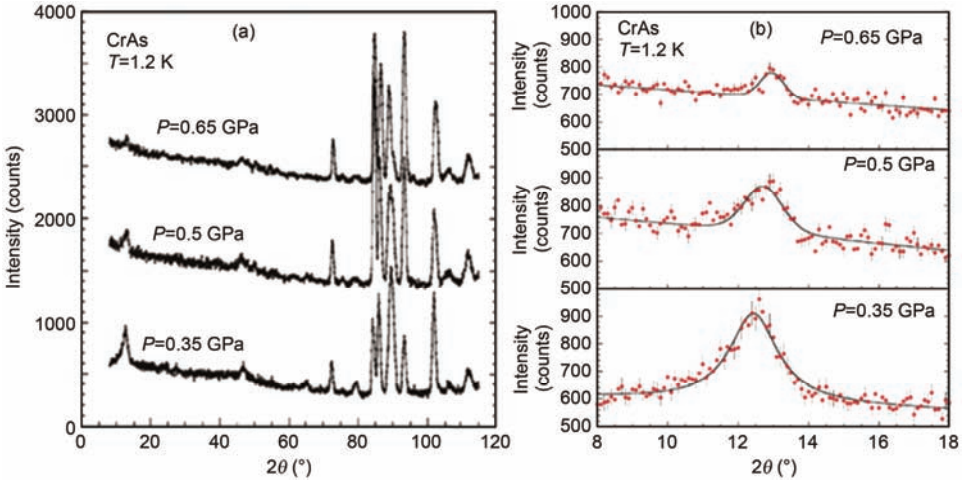


图 17 (网络版彩色)CrAs在低温下的中子衍射谱图. (a) 温度 1.2 K时不同压力下(P=0.35, 0.5 和 0.65 GPa)CrAs中子衍射谱图; (b) 第一个磁散射卫星峰随压力的变化[29]

Figure 17 (Color online) Neutron diffraction in the low temperature of CrAs. (a) The neutron diffraction patterns for CrAs at 1.2 K at different pressures with P=0.35, 0.5 and 0.65 GPa; (b) pressure dependence of the first magnetic satellite (00±k_c)[29]

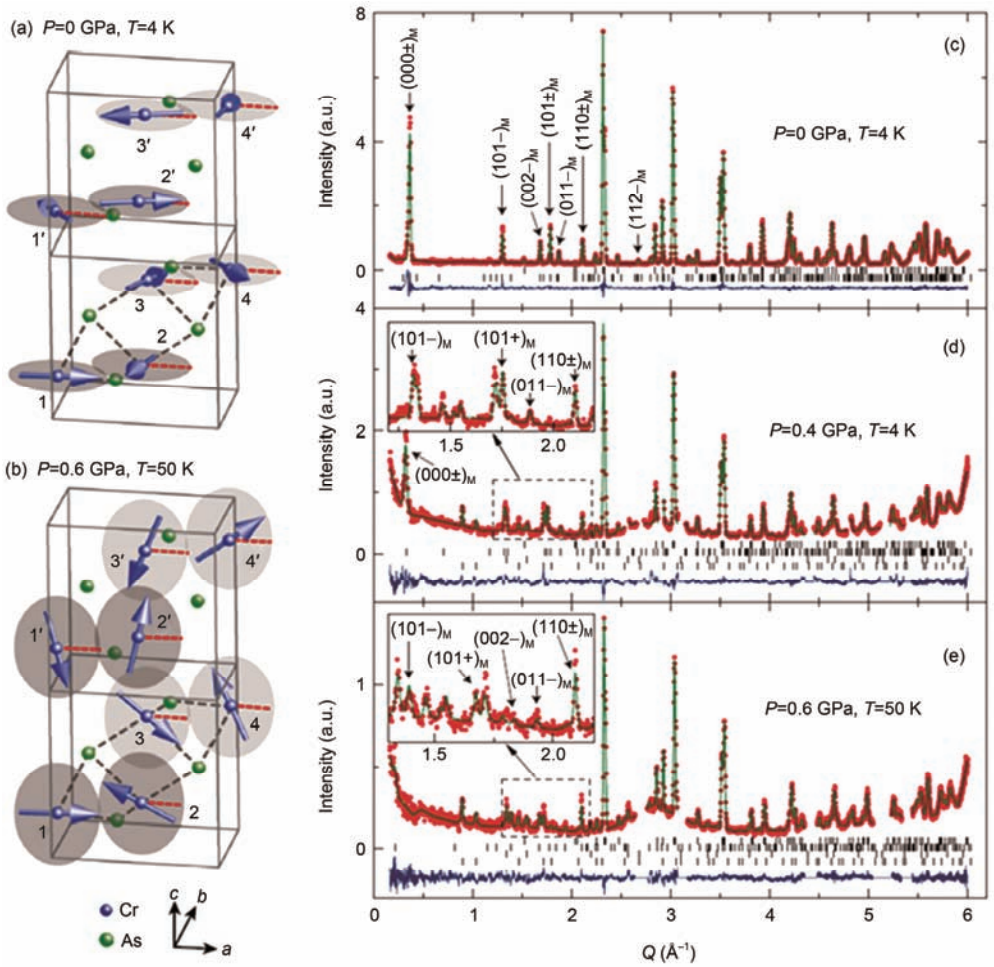


图 18 (网络版彩色)分别是不同压力下中子衍射图谱和磁结构. (a)和(b)分别是常压和 0.6 GPa下的磁结构; (c~e)是常压、4 K, 0.4 GPa、4 K以及 0.6 GPa、50 K下的磁性衍射谱[31]

Figure 18 (Color online) The neutron diffraction patterns and magnetic structure at different pressures. (a) and (b) are magnetic structures at ambient pressure and 0.6 GPa, respectively; (c–e) the diffraction intensities at ambient pressure and 4 K (c), 0. 4 GPa and 4 K (d), as well as 0.6 GPa and 50 K (e), respectively[31]

3.3 μ自旋波谱实验

与NMR类似, μSR实验是一个很有力的探测磁性质和超导机制的实验手段. Khasanov等人[33]研究了CrAs多晶在零场下1 GPa时的微弱横向场的μSR实验结果. 他们发现在0.35 GPa时磁性仍然存在, 同时磁性的体积随着压力增加会逐步减小, 直到0.7 GPa完全消失, 超导和磁性存在空间相分离.

图20显示了零场和弱横向场的μSR数据. 在常压下, 通过自发μ子自旋弛豫过程观测到在低于T_N时, 体系存在磁长程有序. 如图20(a)所示, 这与非公度的双螺旋磁有序下的磁矩是1.7μ_B一致. 在小于0.35 GPa时, 磁性相几乎100%占据整个样品体积. 在大于0.35 GPa下, 样品分成磁有序相和非磁性相. 当压力超过0.7 GPa时, μSR谱证实了体系中不存在磁有序, 在图20(d)中显示了非磁性体积和压力的关系. 磁有序相和非磁性相的相分离也在NMR实验中被观测到过. Khasanov等人[33]也研究了共存相区的超流态密度$\rho_s(0)$, 发现$\rho_s(0)$与$T_c^{3.2}$成正比. 这说明CrAs中超导库伯对是传统电声机制. 而然CrAs超导对于晶体质量非常敏感, 只有当*RRR*>200的高质量的单晶才能有体超导的特性[21], 而这些研究都是用多晶, 所以我们也期待μSR未来能在更好的单晶上开展工作.

3.4 同步辐射实验

Yu等人[34]使用上海光源的同步辐射, 研究了高压下CrAs的晶体结构随压力的变化. 图21(a~d)

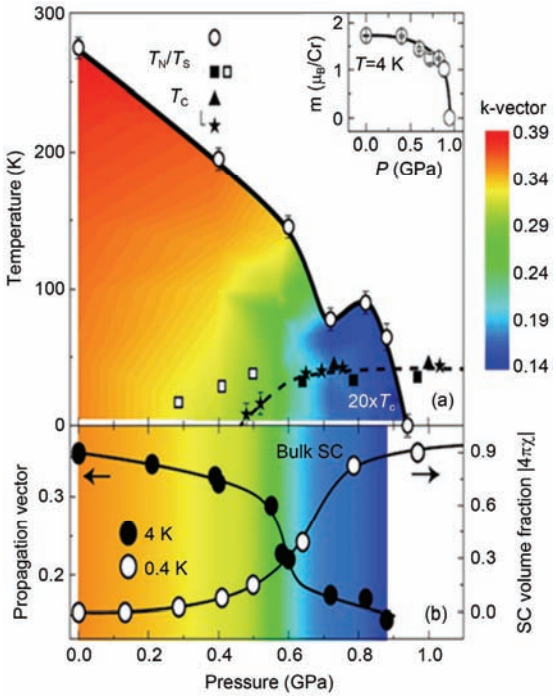


图 19 (网络版彩色)磁波矢在不同压力下的变化和相图. (a) CrAs的结构和磁性相变图, 插图显示Cr的磁矩随压力变化; (b) 磁波矢和超导体积分数随压力的变化[31]

Figure 19 (Color online) Magnetic propagation vector with different pressure and phase diagram. (a) Structural and magnetic phase diagram of CrAs. The inset shows the pressure dependence of Cr moments; (b) the pressure dependence of the propagation vector and the superconducting volume fraction[31]

显示了常温下CrAs晶体参数和晶格体积随压力下的变化数据. 有意思的是a轴和c轴随压力表现出非单调变化, 而b轴在0.18~0.35 GPa时突然缩短, 这说明体系存在一个压力诱导的同构结构相变, 这个压力与超导出现的压力一致. 在0.35 GPa以上, CrAs的轴的压缩率说明存在明显的各向异性.

3.5 CrAs的其他实验进展

合肥强磁场中心[37]采用了气象传输的方法, 也成功生长出了1×5×1 mm^{3}的CrAs单晶样品. 除了在相变前后电阻有一个大的跃起之外, 其他物性测量说明了用这个方法生长的单晶与助熔剂生长的晶体性质基本相同. 另外神户大学的Kotegawa等人[38]改变不同的烧结温度和生长方法, 发现CrAs单晶生长最高温度在低于880℃时, 会长出比较好的单晶. 因为这个温度是CrAs的高温相变温度, 低于这个温度时, 不会引入高温相, 所以晶体质量会更好, 如表1所示.

另外的进展是磁输运测量, 最近Niu等人[39]研究

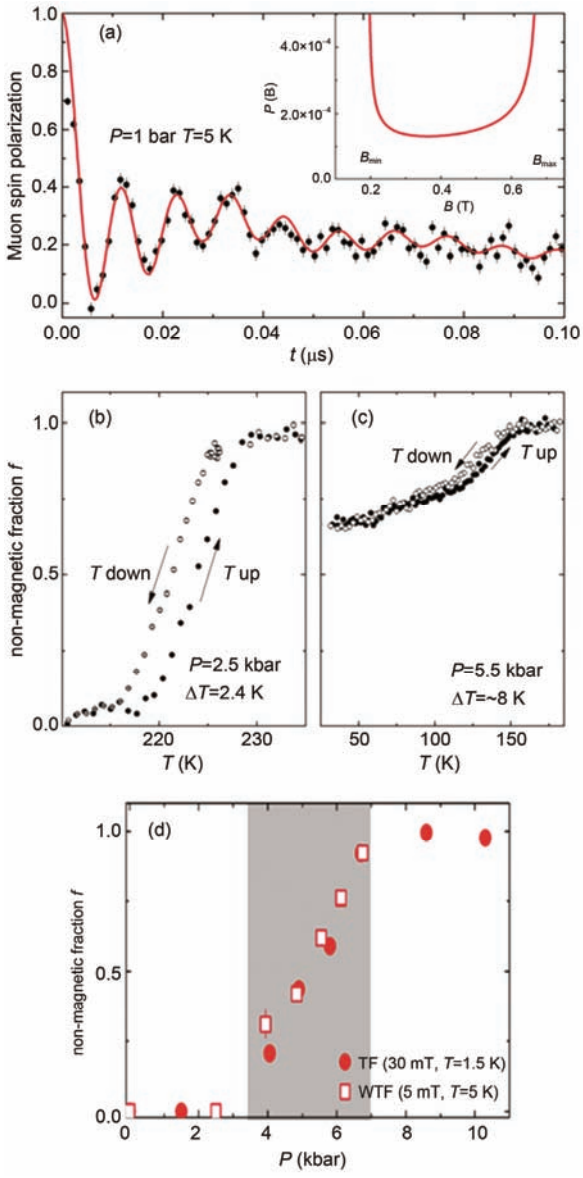


图 20 (网络版彩色) μSR谱图. (a) 5 K常压下, CrAs在零场冷是μSR随时间谱的变化; (b)和(c)分别是 0.25 和 0.555 GPa下, 非磁性分数f随温度变化; (d) 1.5 和 5 K下, 非磁性分数f随压力的变化[33]

Figure 20 (Color online) μSR spectrogram. (a) Zero field cool μSR time-spectra of CrAs at 5 K and ambient pressure; (b–c) the temperature dependence of non-magnetic fraction f at 0.25 and 0.555 GPa, respectively; (d) the pressure dependence of non-magnetic fraction f at 1.5 and 5 K[33]

了CrAs在极低温下不同压力下的磁电阻MR. 他们观察到一个大的准线性的磁阻(磁阻的定义是$MR=\{[\rho(H)-\rho(0)]/\rho(0)\}\times100\%$), 在16 mK、14 T的环境下, CrAs的磁阻可达到120%(图22), 在关联系统中很少发现有线性磁阻的现象, 他们解释这样大的准线性磁阻起源于被点式晶体对称保护的非平庸带和强的

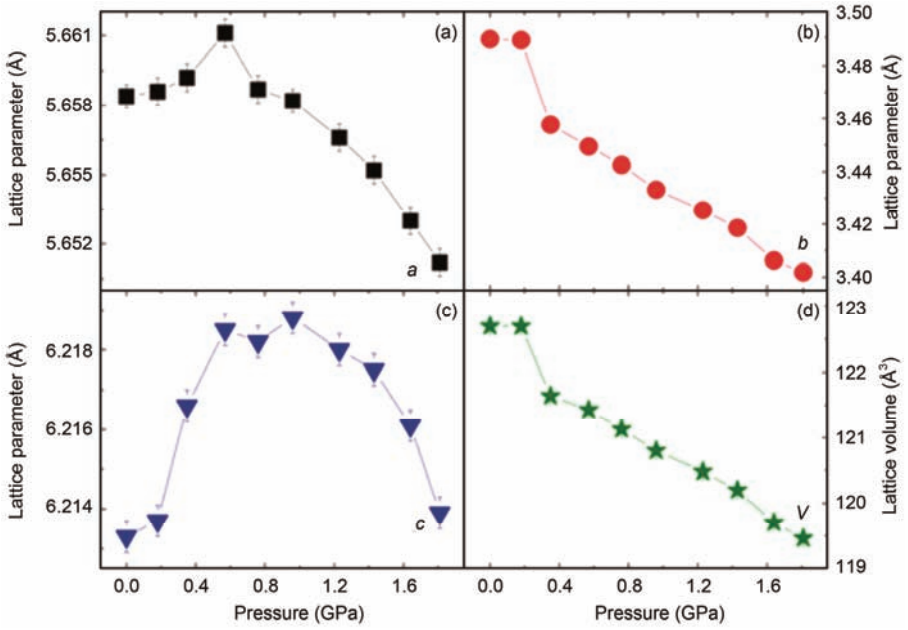


图 21 (网络版彩色)CrAs在不同压力下*a*, *b*, *c*轴以及单包体积的变化. (a~c) CrAs晶格参数*a*、*b*和*c*随压力的变化; (d) 晶格体积随压力的变化[34]

Figure 21 (Color online) Pressure dependences of the lattice parameters *a*, *b* and *c* and lattice volume *V*. (a–c) Pressure dependences of the lattice parameters *a*, *b* and *c* of CrAs; (d) pressure dependence of lattice volume *v*[34]

表 1 采用不同烧结温度和方法得到不同品质的CrAs单晶[37]

Table 1 Single crystal CrAs grow at different temperatures and conditions[37]

方法	细节	结论
Sn做助熔剂#1	Cr:As:Sn=1:1:10 1050~600℃(−5℃ h^{-1})	好的晶体质量
Sn做助熔剂#2	Cr:As:Sn=1:1:20 880~500℃(−1℃ h^{-1})	更高的晶体质量
气象输运	900~810℃ I_2输运做媒介	结晶质量一般, T_n较低

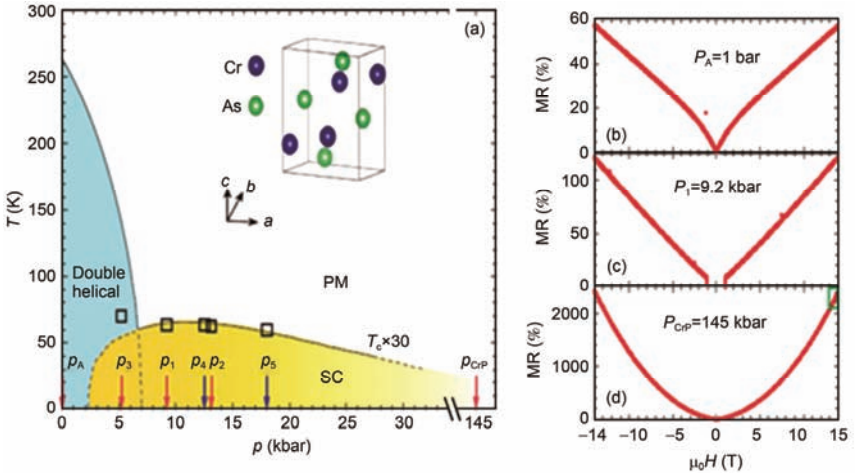


图 22 (网络版彩色)CrAs在不同压力下磁电阻以及相图. (a) CrAs在加压调制下, 磁电阻在螺旋态与超导态以及顺磁态的变化相图; (b) 25.7 mK CrAs在常压下的磁电阻; (c) 15.5 mK CrAs在 9.2 kbar下的磁电阻; (d) 16.2 mK时, CrAs在 9.2 kbar下的磁电阻[39]

Figure 22 (Color online) Phase diagram and magnetoresistance at different pressures. (a) Transverse magnetoresistance in pressure-tuned CrAs, schematic temperature-pressure phase diagram showing the helimagnetic region, the superconducting region (SC) and the paramagnetic region (PM); (b–d) magnetoresistance collected at 25.7, 15.5 and 16.2 mK[39]

磁性涨落之间的相互作用.

4 CrAs相关体系超导电性的实验进展

在CrAs超导体发现之后, 浙江大学曹光旱教授及合作者[40]合成了一类新型的准一维超导体$A_2Cr_3As_3$ (A=K, Rb, Cs), 它的超导态表现出非常高的上临界磁场H_{c2}, 远超过泡里顺磁极限, 表明此材料可能是自旋3重态配对. 该材料最近成为非常规超导电性研究的一个热点. 同时该材料在超导相变温度附近具有很大的正常态电子比热系数和比热跳跃, 表明体系处于强的电子关联和强耦合. $K_2Cr_3As_3$是常压下发现的含有Cr的超导体. 其超导转变附近的电阻和比热结果如图23所示.

我们及合作者[41]在与CrAs相同的双螺旋结构MnP单晶中, 观测到8 GPa下MnP在1 K附近存在超导电性, 如图24所示. MnP也成为首次发现的含有Mn的超导体, 这将启发人们去探索更多的锰基非常规超导体.

5 总结和展望

CrAs加压超导的发现开启了一个寻找新的Cr基和其他3d过渡元素体系超导体的途径. CrAs是第一个Cr的金属间化合物超导体, 诸多证据表明其超导配对是非常规机制: (1) 在双螺旋态磁性边界发现超导, 其正常态表现出量子临界性和非费米液体行为. CrAs的相图与很多非常规超导体类似, 比如重费米子超导体、铜基超导体、铁基超导体. (2) CrAs加压是否能实现体超导与样品的无序密切相关, 只有*RRR*超过200的样品表现出体超导电性, 这也预示体系存在非常规超导体的配对机制, 这样的现象与重费米子超导体和Sr_2RuO_4很相似. (3) 从NQR的实验数据看, $1/T_1$曲线缺少相干峰, 也说明非常规超导. 低温下$1/T_1$以T^3规律变化, 表明能隙函数可能存在节点. (4) 线性磁化率以及$1/T_1T$在低温的增加都说明在正常态反铁磁涨落的存在, 而中子衍射的实验数据也表明超导可能是磁性起源.

有几个问题值得再深入的研究和探索: (1) 虽然NMR实验说明在超导能隙可能有线性节点, 但还需要更多的实验和理论验证并澄清CrAs的配对机制. (2) 用化学掺杂代替压力实现常压下的超导, 有利于很多实验的开展. 因为超导对样品质量非常敏感, 所以掺杂引入的无序对超导来说会产出很大的挑战.

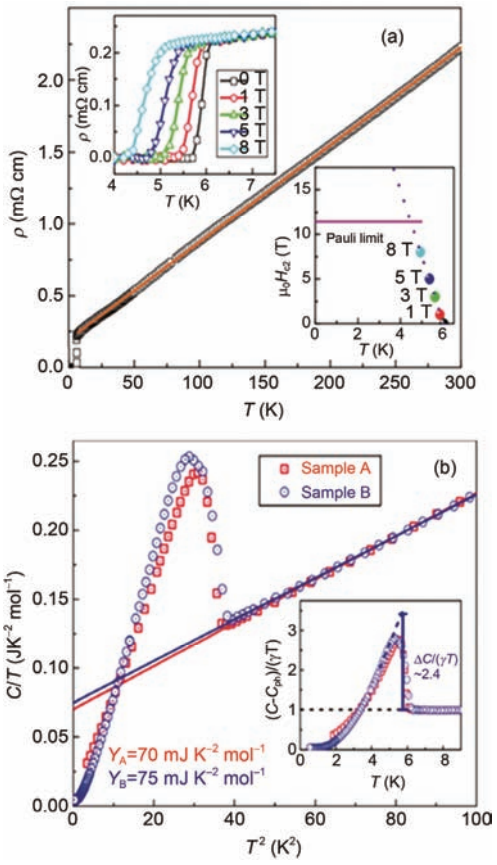


图23 (网络版彩色)$K_2Cr_3As_3$的电阻和比热数据. (a) $K_2Cr_3As_3$电阻随温度依赖关系, 插图表明$K_2Cr_3As_3$具有较高的上临界场; (b) C/T随T^2的关系, 具有大的正常态电子比热系数和比热跳跃, 表明体系处于强的电子关联和强耦合

Figure 23 (Color online) Resistivity and specific heat for the $K_2Cr_3As_3$. (a) Temperature dependence of resistivity for the $K_2Cr_3As_3$ polycrystalline sample; (b) low-temperature specific heat for the $K_2Cr_3As_3$

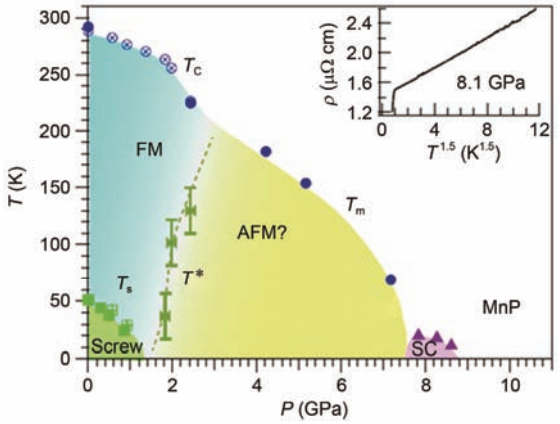


图24 (网络版彩色)MnP的温度-压强相图. 图中显示了不同相的磁性转变温度和超导转变温度[41]

Figure 24 (Color online) Temperature-pressure phase diagram of MnP. Pressure dependences of the magnetic transition temperatures, and the superconducting transition temperature are shown[41]

(3) 由于电子能带结构计算表明CrAs中费米面附近的电子态密度主要来源于Cr-3d电子, 因此CrAs成为第一个Cr基化合物超导体, 从而启发人们探索新型的铬基非常规超导体或者双螺旋磁矩体系下可能变成超导体的母体. (4) 除了$K_2Cr_3As_3$, 有没有可能在未来发现新的Cr基超导体? 不同于含有4d/5d元素的超导体, 3d轨道的关联性更强, 现在的Fe基和Cu基高温超导体都属于3d元素的高温超导, 而Cr与Mn的3d轨道相对其他3d元素, 常会形成强的磁有序, 所以探索含有这两种元素的下一代高温超导体显得尤为重要. (5) 母体双螺旋磁有序的起源到底是巡游磁性起源还是局域相互作用起源并不清楚, 这和超导机制密切相关.

致谢 感谢合作者对CrAs研究工作的重要贡献, 特别是中国科学院物理研究所的程金光研究员在CrAs压力下的实验工作, 感谢中国科学院物理研究所靳常青研究员和孔盼盼博士前期工作, 东京大学Uwatoko Y教授的工作, 以及北京大学王楠林教授和清华大学张广铭教授的指导.

参考文献

1 Motizuki K, Ido H, Itoh T, et al. Electronic structure and magnetism of 3d-transition metal pnictides. Springer Series in Materials Science. Heidelberg: Springer, 2009, 131: 1–142
2 Cheng J G, Luo J L. Pressure induced superconductivity in CrAs and MnP. J Phys: Condens Matter, 2017, 29: 383003
3 Yuzuri M. On the magnetic properties of Cr_2As and Cu_2Sb. J Phys Soc Jpn, 1960, 15: 2007–2012
4 Ido H. Temperature-dependent magnetic moment in the MnAs-CrAs system. J Magn Magn Mater, 1987, 70: 205–206
5 Watanabe H, Kazama N, Yamaguchi Y, et al. Magnetic structure of CrAs and Mn-substituted CrAs. J Appl Phys, 1969, 40: 1128–1130
6 Selte K, Kjekshus A, Jamison W, et al. Magnetic structural and properties of CrAs. Acta Chem Scandinav, 1971, 25: 1703–1714
7 Kazama N, Watanabe H. Magnetic properties of $Cr_{1-x}Mn_x$ As system. J Phys Soc Jpn, 1971, 30: 1319–1322
8 Boller H, Kallel A. Crystallographic distortion in $CrAs_{0.5}Sb_{0.5}$. State Commun, 1973, 12: 665–671
9 Anaya K, Abe S, Yoshida H, et al. Magnetic and structural properties of pseudo-binary compounds $CrAs_{1-x}P_x$. J Alloys Compd, 2004, 383: 189–194
10 Chen G F, Li Z, Li G, et al. Superconductivity in hole-doped $(Sr_{1-x}K_x)Fe_2As_2$. Chin Phys Lett, 2008, 25: 3403–3405
11 Wu W, Zhang X, Yin Z, et al. Low temperature properties of pnictide CrAs single crystal. Sci Chin-Phys Mech Astron, 2010, 53: 1207–1211
12 Kazama N, Watanabe H. Study of the magnetic transition of CrAs. J Phys Soc Jpn, 1971, 31: 943–943
13 Barner K, Santandrea C, Neitzel U, et al. Thermal and magnetic properties of $Cr_xMn_{1-x}As$ compounds. Phys Stat Sol, 1984, 123: 541–545
14 Suzuki T, Ido H. Magnetic-nonmagnetic transition in CrAs and the related compounds. J Appl Phys, 1993, 73: 5686–5689
15 Selte K, Hjersing H, Kjekshus A, et al. Magnetic structures and properties of $V_{(t)}Cr_{(1-t)}As$. Acta Chem Scand, 1975, A 29: 312–316
16 Suzuki T, Ido H. Magnetic properties of pseudobinary compounds $CrSb_{1-x}As_x$. J Magn Magn Mater, 1986, 935: 54–57
17 Selte K, Kjekshus A, Hjersing H, et al. Magnetic structures and properties of $Mn_{1-x}Cr_xAs$. Acta Chem Scand, 1978, A 32: 653–657
18 Fjellvag H, Kjekshus A, Stolen S, et al. Structural and magnetic properties of $Mn_tCr_{1-t}As_{1-x}P_x$. Acta Chem Scand, 1988, A 42: 214–225
19 Zavadskii E A, Sibarova I A. Some features of phase transition in chromium arsenide at high pressures. Sov Phys JETP, 1980, 51: 542–547
20 Yoshida H, Kaneko T, Shono M, et al. The pressure effect of the néel point of the mixed compounds $CrSb_{1-x}As_x$ ($0.5<x\leqslant 1.0$). J Magn Magn Mater, 1980, 15-8: 1147–1148
21 Wu W, Cheng J G, Matsubayashi K, et al. Superconductivity in the vicinity of antiferromagnetic order in CrAs. Nat Commun, 2014, 5: 5508
22 Kotegawa H, Nakahara S, Tou H, et al. Superconductivity of 2.2 K under pressure in helimagnet CrAs. J Phys Soc Jpn, 2014, 83: 093702
23 Mathur N D, Grosche F M, Julian S R, et al. Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. Nature, 1998, 394: 39–43
24 Jin K, Butch N P, Kirshenbaum K, et al. Link between spin fluctuations and electron pairing in copper oxide superconductors. Nature, 2011, 476: 73–75
25 Paglione J, Greedan J E. High-temperature superconductivity in iron-based materials. Nat Phys, 2010, 6: 645–658
26 Moriya T. Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism. Berlin: Springer-Verlag, 1985
27 Moriya T, Takimoto T. Anomalous properties around magnetic instability in heavy electron systems. J Phys Soc Jpn, 1995, 64: 960–969

28 Zhang G M, Su Y H, Lu Z Y, et al. Universal linear-temperature dependence of static magnetic susceptibility in iron pnictides. Europhys Lett, 2009, 86: 37006

29 Mackenzie A P, Haselwimmer R K W, Tyler A W, et al. Extremely strong dependence of superconductivity on disorder in Sr_2RuO_4. Phys Rev Lett, 1998, 80: 161–164

30 Keller L, White J S, Frontzek M, et al. Pressure dependence of the magnetic order in CrAs: A neutron diffraction investigation. Phys Rev B, 2015, 91: 020409

31 Shen Y, Wang Q S, Hao Y Q, et al. Structural and magnetic phase diagram of CrAs and its relationship with pressure-induced superconductivity. Phys Rev B, 2016, 93: 060503

32 Kotegawa H, Nakahara S, Akamatsu R, et al. Detection of an unconventional superconducting phase in the vicinity of the strong first-order magnetic transition in CrAs using As 75-nuclear quadrupole. Phys Rev Lett, 2015, 114: 117002

33 Khasanov R, Guguchia Z, Eremin I, et al. Pressure-induced electronic phase separation of magnetism and superconductivity in CrAs. Sci Rep, 2015, 5: 13788

34 Yu Z H, Wu W, Hu Q Y, et al. Anomalous anisotropic compression behavior of superconducting CrAs under high pressure. Proc Natl Acad Sci USA, 2015, 112: 14766–14770

35 Kitagawa K, Katayama N, Gotou H, et al. Spontaneous formation of a superconducting and antiferromagnetic hybrid state in $SrFe_2As_2$ under high pressure. Phys Rev Lett, 2009, 103: 257002

36 Imai T, Ahilan K, Ning F L, et al. Why does undoped FeSe become a high-T_c superconductor under pressure? Phys Rev Lett, 2009, 102: 177005

37 Zhu X D, Ling L S, Han Y Y, et al. Single crystal growth of the new pressure-induced-superconductor CrAs via chemical vapor transport. J Alloys Compd, 2016, 677: 57–60

38 Kotegawa H, Matsushima K, Nakahara S, et al. Superconductivity and magnetic fluctuations developing in the vicinity of strong first-order magnetic transition in CrAs. J Phys Condens Matter, 2017, 29: 234002

39 Niu Q, Yu W C, Yip K Y, et al. Quasilinear quantum magnetoresistance in pressure-induced nonsymmorphic superconductor chromium arsenide. Nat Commun, 2017, 8: 15358

40 Bao J K, Li J Y, Ma C W, et al. Superconductivity in quasi-one-dimensional $K_2Cr_3As_3$ with significant electron correlations. Phys Rev X, 2015, 5: 011013

41 Cheng J G, Matsubayashi K, Wu W, et al. Pressure induced superconductivity on the border of magnetic order in MnP. Phys Rev Lett, 2015, 114: 117001

Summary for "CrAs 超导体的研究和展望"

Research and prospect of CrAs superconductor

WU Wei & LUO JianLin*

Key Laboratory of Extreme Conditions Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
* Corresponding author, E-mail: jlluo@iphy.ac.cn

The study of superconductivity in unconventional superconductors such as heavy-fermions, high transition-temperature cuprates and iron pnictides has been promoting the development of condensed matter physics in recent decades. The superconductivity in these materials usually emerges in the vicinity of long-range antiferromagnetically ordered state. In addition to doping charge carriers, the application of external pressure is an effective way to induce unconventional superconductivity near a magnetic quantum critical point. In this paper, we summarize the structure and basic physical properties of CrAs, and the discovery of superconductivity in the vicinity of double helical antiferromagnetic order in CrAs via the application of external pressure. In addition, we also summarize several follow-up studies on the structure, magnetic and superconducting mechanism of CrAs.

CrAs crystallize in the orthorhombic MnP-type structure. A first order double helical magnetic transition occurs at about 270 K accompanied with discontinuous changes of lattice parameters. The antiferromagnetic fluctuations seem to be abundant above T_N in that the magnetic susceptibility of CrAs keeps increasing with temperature up to at least 700 K under ambient pressure. As a matter of fact, such an increasing behaviour of magnetic susceptibility has been found to be universal in the recently discovered iron-based superconductors, and regarded as an indication for antiferromagnetic fluctuations. This magnetic transition can be readily suppressed under external pressure, and superconductivity is found with a maximum transition temperature of 2 K when the helical magnetic transition is completely suppressed at about 0.8 GPa. A number of experimental evidences suggest an unconventional pairing mechanism for CrAs. The observations of non-Fermi-liquid behavior and a dramatic enhancement of the effective mass near critical pressure in the transport measurements, which are characteristics of antiferromagnetic quantum critical point, signal the important role of critical spin fluctuations for superconductivity of CrAs. The superconducting volume and transition temperature in CrAs is very sensitive to sample quality, which is similar to Sr_2RuO_4 and some heavy fermion superconductors. The NMR (nuclear magnetic resonance) measurements indicate that there is no coherence effect near T_c and a T^3 dependence of $1/T_1$ below T_c, which are in support of the non BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) mechanism and existence of line-node in superconducting gap function. In addition, the experimental results from NMR and neutron scattering under pressure also indicate the importance of magnetism and its possible interplay with the observed superconductivity. Controlling superconductivity by tunable quantum critical points by pressure in CrAs is a good example to find other new superconductor in the future. The existence of a QCP (quantum critical point) may offer a route to understand the origin of non-Fermi liquid properties, the microscopic coexistence between unconventional superconductivity and magnetic or some exotic order, and ultimately the mechanism of superconductivity itself, and we can deeply understand the critical spin fluctuations associated with the quantum criticality could act as an important glue medium for Cooper pairing. In this regard, further theoretical and experimental studies are needed to elucidate the pairing symmetry and the dominant mechanism, especially the role of magnetism, for the observed superconductivity in CrAs. The present finding opens a new avenue for searching novel unconventional superconductors in the Cr and other transition metal-based systems.

unconventional superconductivity, pressure, Cr-based compounds, quantum criticality

doi: 10.1360/N972017-00858