

重空穴掺杂的铁基超导体中的强关联物理研究进展

赵丹, 李建, 李顺姣, 吴涛

(中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 安徽合肥 230026)

摘要: 强关联物理一直是高温超导体研究的前沿领域, 被认为是与高温超导电性的微观机理密切相关。2008年铁基超导体的发现给高温超导体研究带来了全新的材料体系, 其中, 中国科学技术大学高温超导研究团队对铁基超导体的发现做出了重大的贡献。随着对铁基超导体研究的深入, 人们发现铁基超导体不同于以往发现的铜基高温超导体, 其电子关联效应表现出较弱的特征, 强关联物理与高温超导电性之间的必然性受到了极大挑战。在理论上, 人们认为铁基超导体依然具有强关联物理的特征, 只是其表现形式由于多轨道以及洪特耦合的原因而呈现出轨道选择的特点。探索铁基超导体中的强关联物理成为了当前高温超导体研究的一个前沿问题。本文综述了我们对重空穴掺杂的铁基超导体 $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 系列材料的核磁共振(NMR)研究。相关研究结果表明电子的关联性在重空穴掺杂区间表现得尤为突出, 诸多特征与理论所描述的轨道选择的莫特物理相吻合: 首先, 电子的局域性与巡游性可以共存, 并在低温下形成类似于重费米子体系的电子相干态; 其次, 基于位置选择的 NMR 探测, 我们实现了轨道选择的局域磁化率测量, 进一步证实了铁基超导体中轨道选择的电子关联效应; 最后, 我们还首次在重空穴掺杂的 CsFe_2As_2 体系中观测到一个全新的电子向列相。以上这些现象揭示了铁基超导体与铜基超导体以及重费米子超导体类似的强关联特征, 将有助于建立统一的高温超导机理。

关键词: 核磁共振(NMR); 铁基超导体; 轨道选择的莫特转变; 近藤晶格; 重费米子; 向列相; 量子临界点
中图分类号: O511 **文献标识码:** A doi: 10.3969/j.issn.0253-2778.2018.12.003

引用格式: 赵丹, 李建, 李顺姣, 等. 重空穴掺杂的铁基超导体中的强关联物理研究进展[J]. 中国科学技术大学学报, 2018, 48(12): 977-995.

ZHAO Dan, LI Jian, LI Shunjiao, et al. Research progress of strongly correlated physics in heavy hole doped iron-based superconductors[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2018, 48(12): 977-995.

Research progress of strongly correlated physics in heavy hole doped iron-based superconductors

ZHAO Dan, LI Jian, LI Shunjiao, WU Tao

收稿日期: 2018-06-02; 修回日期: 2018-07-08

基金项目: 国家自然科学基金委优秀青年科学基金(11522434)资助。

作者简介: 赵丹, 男, 1990年生, 博士生。研究方向: 强关联体系的核磁共振研究。E-mail: zhandan@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 吴涛, 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心教授, 中组部“青年千人计划”入选者, 国家自然科学基金委优秀青年科学基金获得者, 中国科学院青年科学家奖获得者。2004年在中国科学技术大学物理系取得应用物理专业学士学位; 2009年获中国科学技术大学凝聚态物理专业博士学位, 并获得2010年中国科学院院长优秀奖; 2009~2012年在法国国家强磁场实验室从事博士后研究; 2012年11月被中国科学技术大学“百人计划”引进。长期从事高温超导电性机理的实验研究, 近年来主要利用核磁共振技术针对铁基高温超导体等强关联系统开展实验研究。目前已在 Nature, Nature Materials, Nature Communications, Physical Review Letters 等高水平国际学术期刊发表实验论文 60 余篇, 引用 5000 余次。E-mail: wutao@ustc.edu.cn



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

Abstract: Strong correlated physics has been a frontier field in the research of high-temperature superconductors and is considered to be closely related to the microscopic mechanism of high-temperature superconductivity. The discovery of iron-based superconductors in 2008 brought a brand new material platform to the research of high-temperature superconductors. And the research team from the University of Science and Technology of China has made significant contributions to the discovery of iron-based superconductors. With further in-depth study of iron-based superconductors, it has been found that iron-based superconductors are different from copper-based high-temperature superconductors with weaker electronic correlation effects. The picture based on strongly correlated physics for high-temperature superconductivity is greatly challenged. Theoretically, iron-based superconductors are still considered to have the features of the strong correlated physics, but their manifestations are featured by orbital selectivity due to multiple orbitals and the Hund's coupling. The exploration of strong correlated physics in iron-based superconductors has become a frontier issue in current research of high-temperature superconductors. In this paper, our nuclear magnetic resonance (NMR) studies on the heavily hole-doped iron-based superconductors $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) were reviewed. Our results indicate that the electronic correlation effect is very strong in the heavily hole-doped region and many features are consistent with the orbital selective Mott physics. First, the localization and itinerancy of electrons can coexist, and an electronic coherent state similar to the heavy fermion system emerges at the low temperature; secondly, based on site-selective NMR detection, orbital-selective local spin susceptibility measurements were achieved, further confirming the orbital-selective electron correlation effects in iron-based superconductors; finally, for the first time, a new electronic nematic state was observed in heavily hole-doped CsFe_2As_2 systems. These findings reveal similar strong correlation features between iron-based superconductors and copper-based superconductors and heavy fermion superconductors, which will help to establish a unified high-temperature superconducting mechanism.

Key words: nuclear magnetic resonance (NMR); iron-based superconductor; orbital selective mott transition; kondo lattice; heavy fermions; nematicity; quantum critical point

0 引言

自 2008 年铁基超导体发现以来,对于其高温超导机制的理解一直是凝聚态物理研究的一大热点^[1]. 不同于传统超导的 Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)理论提出的电子-声子耦合机制,高温超导电性的机制长期以来都被认为是超出了 BCS 理论框架,具有非常规的机理,其来源可能是电子-电子之间的相互作用(电子关联). 铁基超导体的发现为理解电子之间的关联如何导致高温超导电性提供了一个全新的材料研究体系.

我们知道,超导材料按电子之间的关联程度一般被分为两大类:一种是弱电子关联的传统超导材料,例如一些金属单质、合金、 MgB_2 等传统超导体^[2];另一种是强电子关联的超导材料,比如铜氧化物高温超导体和重费米子超导体. 弱关联传统超导

体中的超导电性在 BCS 理论的框架下已经得到了很好的解释,即电子-声子之间的相互作用使得电子配对成库珀对,并且最终凝聚成超导态. 而对非常规超导材料,现在被广泛接受的观点认为电子之间的关联在超导配对和正常态的物性中扮演着很重要的角色,并且超导配对的机制也与 BCS 机制不同^[2].

但在铁基超导体中,这种简单的分类似乎是失效的. 一方面多数铁基超导体有着特定的费米面拓扑结构,并且实验上没有测量到明确的 Hubbard 带,这暗示着比较弱的电子关联^[3]. 而另一方面,铁基超导材料的正常态表现出相干性很弱的坏金属行为,暗示了电子之间的关联扮演了很重要的作用^[3]. 因此,它被认为是一种中等关联强度的超导材料. 另外,铁基超导材料母体的基态是反铁磁金属,弱关联的观点认为该反铁磁金属态来源于费米面的嵌套机制^[3],而强关联的观点则认为其起源于强的电子关

联并临近于莫特绝缘态^[3]. 理论上铁基超导体可被认为是由价电子组态为 $3d^5$ 的莫特绝缘相经掺杂电荷而得到. 铁位价电子组态越靠近 $3d^5$ 的铁基超导体具有越强的电子关联性, 且不同轨道的电子关联性具有很大的差异(轨道选择的莫特相)^[4-6]. 角分辨光电子能谱 (ARPES) 等实验手段也证实了铁基超导体中的电子确实具有复杂的多带特征, 同时电子的有效质量具有很强的轨道依赖^[7-8]. 另外, 铁基超导体由于其多带以及潜在的关联特性, 其电子相图也呈现出丰富的有序态, 并且超导态与其他有序相之间存在着合作与竞争现象. 特别值得一提的是, 在铁基超导体中也探测到了类似于铜氧化物中存在的电子向列相^[9]. 这些现象表明, 电子关联效应对于铁基超导体的丰富性质起到了关键性作用, 研究铁基超导体中强电子关联效应对于理解其非常规超导的机理具有重要的意义.

本文综述了借助高灵敏的局域探测手段——核磁共振技术 (NMR) 对重空穴掺杂的铁基超导材料体系 AFe_2As_2 ($A=K, Rb, Cs$) 的系列研究, 揭示了该体系中类似于重费米子体系的强电子关联行为^[10]. 其中电子的局域性(自旋液体)与巡游性(近藤液体)得以共存, 并且存在着非相干到相干渡越的特征温度 T^* , 在 T^* 之下发生杂化, 形成具有单流体特征的相干态^[10]. 同时, 位置选择的核磁共振研究证实了 $CsFe_2As_2$ 体系在渡越温度 T^* 之上单流体图像的失效^[11]. 另外简介了首次在 $CsFe_2As_2$ 体系中观测到的不同于电子型掺杂区间的向列序迹象以及可能的向列相量子临界点^[12].

1 铁基超导体中轨道选择的莫特物理及相图

由在位的库仑相互作用和能带宽度的窄化所导致的电子局域化的现象, 通常被称为莫特 (Mott) 局域化^[13]. 铜氧化物高温超导体的母体材料被广泛地认为是一种反铁磁的莫特绝缘体, 通过掺杂载流子从而使之变成金属态甚至是超导态. 从这个角度上说, 在这个金属态中强的电子关联效应是因为临近于一个莫特绝缘体态. 因此, 莫特物理被广泛认为是理解一些氧化物和有机物中的强电子关联效应的关键点. 通常认为在铜氧化物高温超导体中单一的有效能带穿越费米能级, 一般用单带的 Hubbard 模型来描述. 与此不同, 一些过渡金属氧化物和近来被广泛研究的铁基超导体拥有多带的电子结构. 由于过

渡金属原子的 d 电子与配位原子的电子相互杂化, 从而使具有多个轨道特征的多个能带穿越费米能级^[14]. 许多这类典型的多带材料, 虽然具有比较强的电子关联效应, 但并没有真正临近于莫特绝缘相, 例如铁基超导体. 因此, 一个很自然的问题就是, 在这些材料中强电子关联效应究竟起源于何处.

在过去的几年里, 越来越多的研究意识到洪特耦合在多电子轨道系统的电子关联中扮演着重要的作用. 洪特耦合起源于原子内部电子之间的交换相互作用, 相对于两个自旋反平行排列的电子占据同一个轨道, 当这两个电子以相平行的自旋占据不同的轨道时, 洪特耦合会降低电子-电子之间的库仑排斥能^[15]. 因此不仅仅是单独的莫特物理能导致电子的强关联效应, 洪特耦合为其他金属态中电子的强关联效应提供了新的物理原因, 并且这些体系不同于传统的掺杂的莫特绝缘体. Yin 等^[16]将这样的强电子关联金属材料称为“洪特金属 (hund's metal)”^[16].

根据单带的 Hubbard 模型, 由于存在着强的在位库仑排斥相互作用 U , 因此两自旋反平行的电子占据同一轨道需要额外消耗能量 U ^[17], 从而使得原来的单一能带劈裂成上 Hubbard 带和下 Hubbard 带, 并且两个 Hubbard 带的能量间隔为 U . 同时由于不同位置之间的电子存在一定的跃迁几率, 从而上下能带展宽成带宽为 W 的上下 Hubbard 能带, 如图 1 所示. 因此, 当减小 U 的值, 可以使上下 Hubbard 带相互交叠, 就会出现从绝缘体到金属的转变. 在单带情形下, 这个临界值是 $U_c = W$. 当 $U > U_c$ 时, 我们也可以通过掺杂载流子使得系统变成金属态, 这种通过掺杂载流子形成的金属态是强电子关联的.

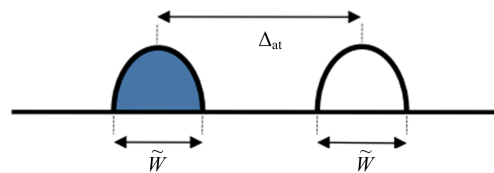


图 1 上下 Hubbard 能带^[18]

Fig. 1 Upper Hubbard band and lower Hubbard band^[18]

在 M 重简并的 Hubbard 模型中, 这种莫特转变可以发生在任何整数填充的情况下^[19-22]. 由于轨道的涨落使得有效的电子动能增加, 上下 Hubbard 带发生明显的宽化 ($\tilde{W} \sim \sqrt{M}W$), 因此增加了临界值 U_c , 同时伴随着准粒子谱权重的增加. 所以, 对

应于一个固定的相互作用强度,电子的关联会因为轨道的简并度的增加而减少.例如 A_3C_{60} ($A=K, Rb$)系统中,在费米能级附近有着三重简并的轨道, U 明显大于带宽 W ($U \sim 1.5W$),但却表现出金属行为^[20].

在铁基超导体中费米能级附近电子结构主要是由铁的 5 个 3d 轨道和少部分配位原子的 p 轨道构成.粗略地看,在铁基超导体中,能带宽度 W 通常大约为 $4 \sim 5\text{eV}$ ^[18],而在位的库仑排斥能 U 大约为 $2.5 \sim 4\text{eV}$ ^[18],由于有 5 个轨道穿越费米面能级,莫特转变的临界值为 $U_C = \widetilde{W} \sim 2W$,因此得到其中的电子是弱关联,因为库仑排斥能明显小于 U_C .然而实际情况并非如此,上述对于多轨道系统中电子关联强度的判断仅仅依赖于带宽 W 和在位的库仑排斥能 U 是不够的.因为在多轨道系统中,第三个能量尺度,洪特耦合 J 扮演着十分重要的作用.通常情况下,多带的 Hubbard 哈密顿量可写为如下的形式 $H = H_0 + H_{\text{int}}$,其中单电子部分可写为

$$H_0 = \sum_{ij, l, l', \sigma} t_{ij}^{ll'} c_{i l \sigma}^\dagger c_{j l' \sigma} - \sum_{ij, l, l', \sigma} \mu c_{i l \sigma}^\dagger c_{j l \sigma}$$

式中, $c_{i l \sigma}^\dagger$ 和 $c_{j l \sigma}$ 是作用在 i 位置、 l 轨道、 σ 自旋的费米子产生和湮灭算符, $t_{ij}^{ll'}$ 代表 i 位置 l 轨道与 j 位置 l' 轨道的跃迁振幅. H_{int} 描述了多轨道电子之间的库仑相互作用,通常写成如下的形式:

$$H_{\text{int}} = U \sum_{il} n_{i l \uparrow} n_{i l \downarrow} + (U - 2J) \sum_{i, l > l', \sigma} n_{i l \sigma} n_{i l' \sigma} + (U - 3J) \sum_{i, l > l', \sigma} n_{i l \sigma} n_{i l' \sigma} - J \sum_{i, l \neq l'} [d_{i l \uparrow}^\dagger d_{i l \downarrow}^\dagger d_{i l' \downarrow}^\dagger d_{i l' \uparrow}^\dagger + d_{i l \uparrow}^\dagger d_{i l \downarrow}^\dagger d_{i l' \uparrow}^\dagger d_{i l' \downarrow}^\dagger]$$

式中, $n_{i l \sigma} = c_{i l \sigma}^\dagger c_{i l \sigma}$, U 是轨道内的库仑排斥作用, $U - 2J$ 是轨道之间的库仑排斥作用, J 是洪特耦合的强度^[23].

为了简化,我们考虑孤立原子情形,一个孤立电子壳层有 N 个电子.我们考虑两个含有 N 个电子的原子转化为 $N - 1$ 和 $N + 1$ 个电子所需消耗的能量.

$\Delta_{\text{at}} = E_0(N + 1) + E_0(N - 1) - 2E_0(N) = [E_0(N + 1) - E_0(N)] - [E_0(N) - E_0(N - 1)]$ 式中, E_0 是填充 N 个电子的基态能量.当填充的电子数大于或小于半满时,

$$E_0(N) = (U' - J)N(N - 1)/2 = (U - 3J)N(N - 1)/2, (N < M \text{ 或 } N > M)$$

对应的 $\Delta_{\text{at}} = U_{\text{eff}} = U' - J = U - 3J$, ($N < M$ 或 $N > M$); 当填充的电子数目刚好是半满时,

$$E_0(M + 1) = (U' - J) \times \frac{M(M - 1)}{2} + U \times 1 + U' \times (M - 1) = \frac{(U' - J)M(M + 1)}{2} + (U - U' + MJ)$$

对应的 $\Delta_{\text{at}} = U_{\text{eff}} = (U' - J) + (U - U' + MJ) = U + (M - 1)J$, ($N = M$). 很明显地可以看到,相对于普通的填充,电子在半填充时洪特耦合显著地增加了有效 Δ_{at} , 即 U_{eff} . 因此,在半满的时候洪特耦合更容易使系统打开莫特能隙,变成莫特绝缘体态.而在其他填充的时候,要实现莫特绝缘态需要更大的 U_C . 当孤立的原子周期地排列成晶体时,也存在着类似的趋势.图 2 是用动力学平均场计算的结果^[24],我们可以明显地看到当电子半填充时, U_C 随着 J 的增加而强烈地减小.

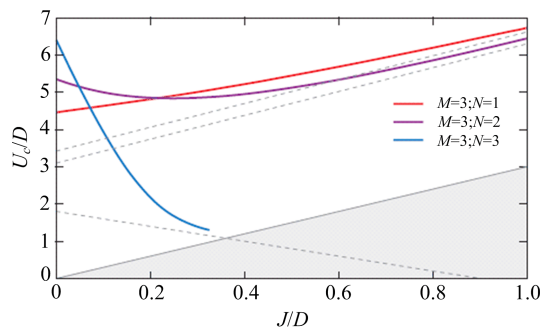


图 2 N 简并 Hubbard 模型金属-莫特绝缘体临界值 U_c 随 J 的变化^[18]

Fig. 2 Critical coupling separating the metallic and Mott-insulating phase, as a function of Hund's coupling^[18]

当系统是半满时,洪特耦合一方面使体系的相干温度变低,另一方面也倾向于形成强电子关联的莫特绝缘体态.然而,在系统处在非半填充时,会进入所谓的“Janus”状态,并且 J/U 的值可观时,仅需要很小的库仑排斥作用 U 就可以使得由相互作用导致的关联效应显著增强,同时体系拥有大的有效质量和低的相干温度,此时系统已远离莫特绝缘体相^[25].洪特耦合 J 和电子填充数对重整化因子的影响见图 3^[26].

之前讨论的是针对简并能带的 Hubbard 模型中洪特耦合 J 的作用,现在进一步允许不同轨道之间有差异,即不同能带有不同的带宽或者在晶体场下能带进一步发生劈裂.这时系统会存在着轨道选

择的莫特相并且伴随着轨道选择的莫特转变,洪特耦合促进这种转变的发生.

最简单地考虑两能带的 Hubbard 模型,并且拥有不同的带宽 D_1 和 D_2 ,随着在位库仑排斥能 U 增加,较窄的能带首先发生局域化,而较宽的能带仍保持着巡游性^[27],如图 4(c)所示. 如果一个系统的多个能带即使具有相同的带宽,但各个轨道之间的简

并被晶体场效应所劈裂,那么系统也能发生轨道选择的莫特转变. 例如,由于晶体场效应,一个轨道仍然是半满,另外的轨道下沉到低能态去,并且保持 6 个轨道填充 5 个电子,如图 4(a)所示. 此时,半满的轨道会转变到莫特绝缘体相,而其他的轨道仍是退局域的,最终体系仍是金属态^[5].

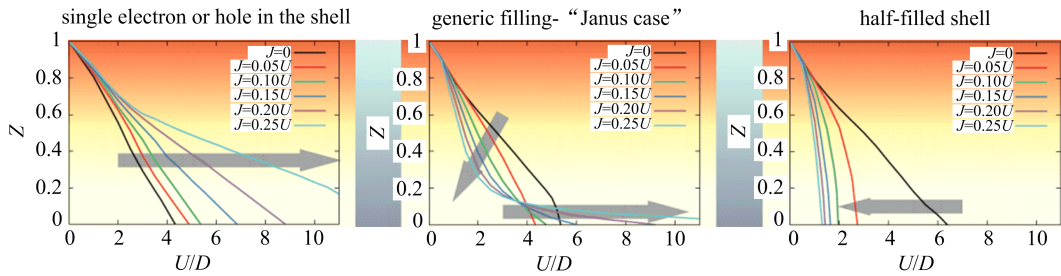


图 3 洪特耦合 J 和电子填充数对重整化因子的影响^[26]

Fig. 3 Influence of Hund's coupling on the quasiparticle weight in a degenerate Hubbard model^[26]

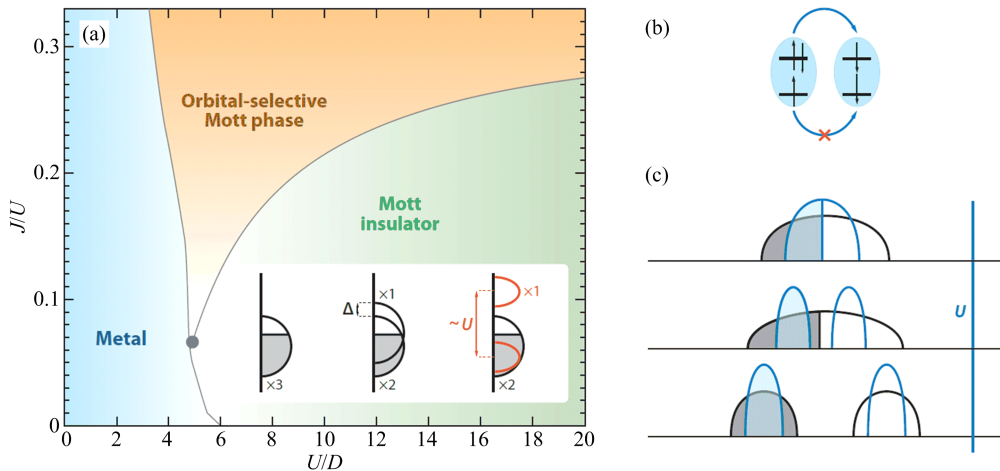


图 4 (a) 3 能带 4 电子填充的 Hubbard 模型的相图,晶体场破坏了 3 度简并,并使得上能带半满而下两个能带保持简并并填充 3 个电子;(b)两个半满能带间的电荷转移;(c)在关联增强时,更窄的能带会先于更宽的能带局域化^[23]

Fig. 4 (a) Phase diagram of a three-band Hubbard model populated by four electrons; (b) Propagation of a charge excitation in two half-filled bands; (c) The interaction strength in the two-band model with unequal bandwidths^[23]

很多的实验和第一性原理计算都表明在铁基超导体中存在着轨道选择的莫特物理. 例如 ARPES 实验在 $\text{FeSe}_{0.42}\text{Te}_{0.58}$ 中观测到 $3d_{xy}$ 轨道有着最强的电子关联效应^[24], 并且 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$) 在温度高于 150K 后,费米面附近 $3d_{xy}$ 轨道特征消失,这很可能是发生了轨道选择的莫特转变,也就是 $3d_{xy}$ 轨道产生了莫特局域化. 近年来,在 BaFe_2As_2 体系中,通过空穴掺杂,电子的填充数逐渐靠近半满. 低温比热、光电导、ARPES 和量子震荡等实验手段发现低温下该系统的电子有效质量显著地增加^[28],这与第一性原理的计算相符,如图 5 所示. 这

些结果表明,在重空穴掺杂的铁基超导体中可能存在轨道选择的莫特物理. 在下面的内容,我们将重点介绍利用 NMR 技术在重空穴掺杂的铁基超导体中探索轨道选择的莫特物理所导致的物理现象.

2 “重费米子”现象以及“近藤”晶格图像

重费米子材料中的超导现象一直是凝聚态物理领域研究的热点问题之一. 传统的电声子耦合配对机制也就是 BCS 机制在此失效. 很多研究都表明,其超导的机制是很类似于铜氧化物高温超导体和有

特
约
评
述

机超导体中的非常规的配对机制^[29]. 一直以来, 近藤晶格模型被广泛地接受用来研究重费米子材料中的各种新奇的物理现象^[30-33]. 在通常意义上, 周期性排列的 4f 或 5f 电子形成的局域磁矩阵列与巡游的导带电子之间在低温下存在着集体的相互作用, 即所谓的近藤相互作用(Kondo effect), 形象地说

就是巡游的导带电子与周期性排列的局域磁矩相互作用后自身的运动变得“迟缓”, 形成“重”的电子. 尽管近藤晶格模型在 f 电子系统中取得了很大的成功, 但在非 f 电子系统中近藤晶格模型是否能适用, 尤其是在 d 电子系统中是否仍然适用还在争论之中^[34-37].

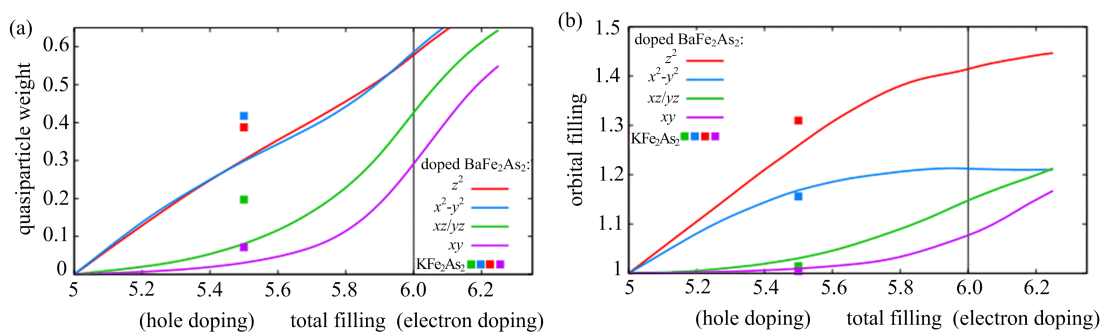


图 5 (a)不同电子掺杂量时, 轨道依赖的准粒子权重; (b)不同电子掺杂时对应的轨道电子填充数^[18]

Fig 5 (a)Orbitally-resolved quasiparticle weight as a function of the total conduction-band filling n for KFe_2As_2 , as calculated with DFT-SSMF; (b)corresponding orbital populations^[18]

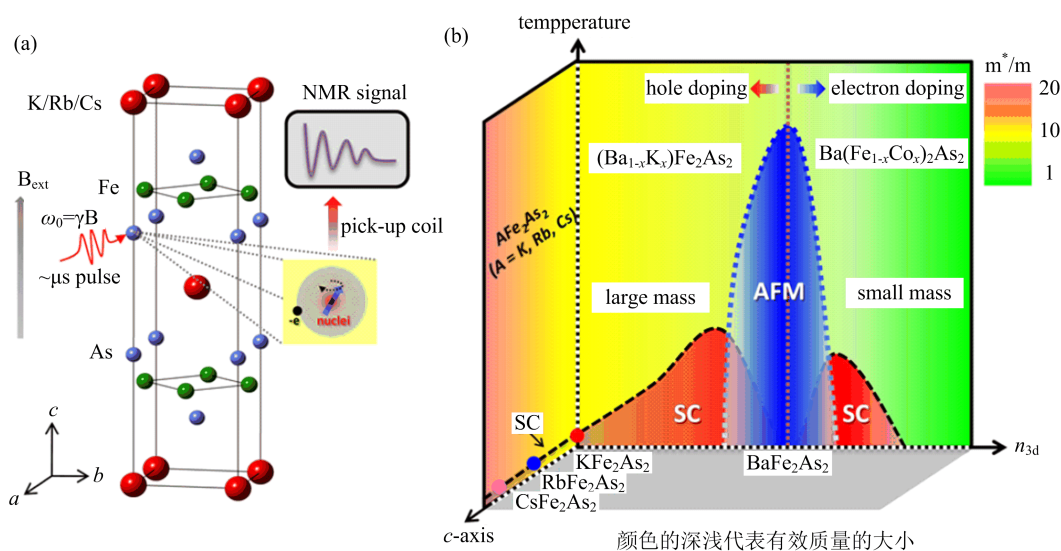


图 6 (a) AFe_2As_2 ($A = K, Rb, Cs$) 的晶体结构; (b) 122 结构的铁基超导体相图^[10]

Fig. 6 (a) Crystal structure of heavily hole-doped FeSCs AFe_2As_2 ($A = K, Rb, Cs$) and sketch of NMR experiment; (b) Schematic phase diagram of FeSCs with 122 structure tuned by the number of 3d electrons at Fe sites^[10]

最近, 在重掺杂的铁基超导家族 AFe_2As_2 ($A = K, Rb, Cs$) 中发现了明显的电子有效质量增强效应. 如图 6 所示, 在 $BaFe_2As_2$ 中, 从电子掺杂到空穴掺杂, 电子的有效质量逐渐增大^[38-41]. 对于重空穴掺杂的 KFe_2As_2 , 索末菲系数高达 $98 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$ ^[38]. 进一步, 通过 Rb 离子和 Cs 离子取代 K 离子, 体系的有效质量会进一步增加, 同时索末菲系数也上升到 $127 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$ 和 $148 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot$

$\text{K}^2)$ ^[40]. 在铁基超导体中, 除了在位的库仑排斥作用, 洪特耦合对其关联效应也起着重要的影响, 同时也对铁基超导体中的能带重整化有着显著的影响^[16, 42]. 然而最近的理论计算表明 AFe_2As_2 ($A = K, Rb, Cs$) 体系的质量增强效应不能通过简单的能带重整化得到^[43]. 另一方面, 3d 电子的巡游和局域特性共存被普遍地认为是铁基超导的一个基本特点, 这也给用近藤物理去理解其有效质量的增加提

供了另外的可能性^[44]. 实际上,之前就有人提出类似于 f 电子中的相干到非相干渡越的机制^[42], 而且在 KFe_2As_2 的体磁化率和热膨胀系数的实验中就有人提到非相干到相干的渡越^[45]. 然而到目前为止,关于近藤物理在 d 电子系统中发挥的作用在实验上仍没有统一的结论.

我们一个主要发现是通过温度依赖的奈特位移和电阻率的测量,揭示了在重空穴掺杂的铁基超导 AFe_2As_2 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 中的一个统一的电子态从非相干到相干渡越的行为. 一般来说,奈特位移可以写为, $K = K_{\text{orb}} + K_s$, 其中 K_{orb} 和 K_s 分别代表轨道和自旋的贡献. 通常,在铁基超导体中,轨道的贡献 K_{orb} 不随温度变化,自旋部分 K_s 有着温度依赖. K_s 通常情况下正比于局域的自旋磁化率 χ_{loc} , 可以写为 $K_s = A\chi_{\text{loc}}$, 其中 A 是 As 与周围四个 Fe 的转移的超精细耦合常数,通常认为与温度无关. 在均匀的顺磁样品中,局域的磁化率 χ_{loc} 正比于体的磁化率 χ_{bulk} , 因此自旋部分的奈特位移 K_s 正比于体的磁化率 χ_{bulk} . 因此,温度依赖的奈特位移可以

写为 $K(T) = A\chi_{\text{bulk}}(T) + K_{\text{orb}}$. 正如图 7 所示,在 T^* 之上,在三个不同的样品中,温度依赖的奈特位移均表现出居里-外斯行为,这暗示着在高温存在着局域磁矩. 在图 7 中我们可以很明显的看到,随温度变化的奈特位移都存在着一个统一的渡越行为,奈特位移在 T^* 温度处明显的偏离高温的居里-外斯行为,并且这个渡越的特征温度随着把 K^+ ($T^* \sim 165\text{K} \pm 25\text{K}$) 替换成更大离子半径的 Rb ($T^* \sim 125\text{K} \pm 20\text{K}$) 和 Cs ($T^* \sim 85\text{K} \pm 15\text{K}$) 而逐渐减少. 之前的体磁化率和热膨胀系数的测量也同样表明在 KFe_2As_2 中存在着类似的渡越行为^[45], 与我们现在的 NMR 的结果相符.

在另一方面,相似电子态的渡越行为也体现在随温度变化的电阻率中. 如图 7 所示,我们可以很明显的看到,随温度变化的电阻率和奈特位移都在 T^* 附近发生了相类似的渡越行为. 这种类似的渡越行为在很多含有 f 电子的重费米子材料体系中被观测到^[32,46]. 因此,这强烈暗示着近藤物理在 AFe_2As_2 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 体系中扮演着重要的角色.

特
约
评
述

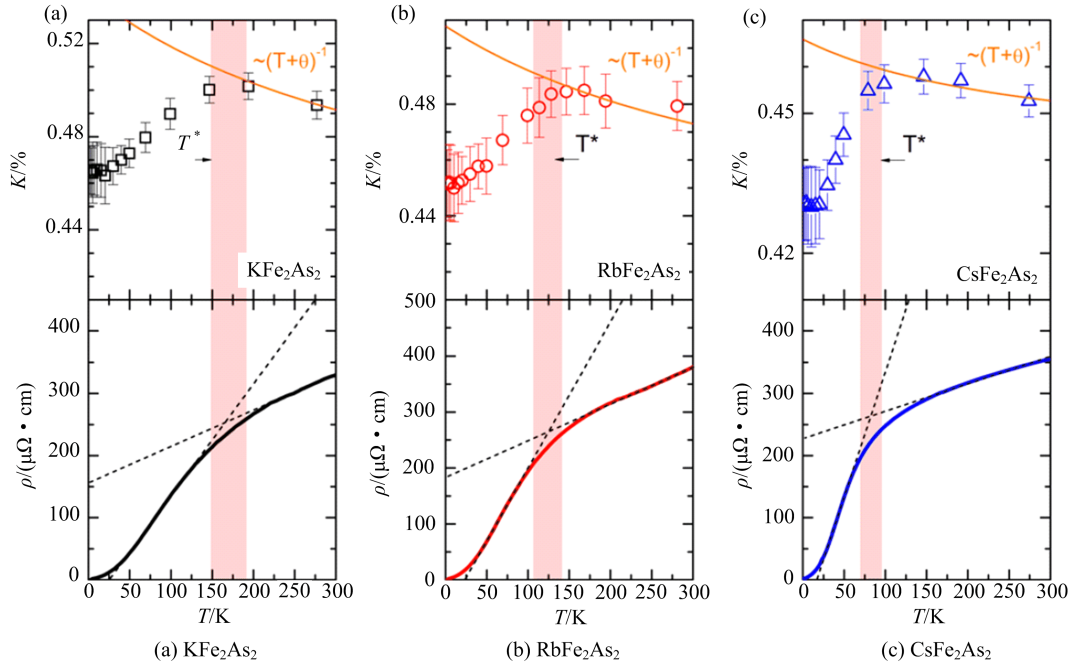


图 7 AFe_2As_2 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 中温度依赖的奈特位移(上半部分), AFe_2As_2 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 随温度变化的电阻率(下半部分)^[10]

Fig. 7 Temperature-dependent Knight shift (top panels), and temperature-dependent resistivities (bottom panels) for AFe_2As_2 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)^[10]

为了进一步理解这种 d 电子系统中的重费米行为的微观起源,我们研究了 AFe_2As_2 ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 系统中普适的近藤标度行为. 在图 8 中, $K-\chi_{\text{bulk}}$ 图在 T^* 附近都明显地偏离高温的线性行为. 这种类似的行为在含有 f 电子的重费米子系统中被广泛

地观测到^[46]. 重费米子系统中,在唯像的二流体模型框架内,把这种奈特位移反常行为归因于同时存在着巡游的近藤液体和局域的自旋液体^[47-48]. 总的体化率可以写为 $\chi = f(T)\chi_{\text{KL}} + [1 - f(T)]\chi_{\text{SL}}$,

其中 $f(T)$ 代表近藤液体的序参量. 与之对应的奈特位移可以表示成, $K = K_0 + Af(T)\chi_{KL} + B[1 - f(T)]\chi_{SL}$, 其中自旋液体分量通过转移的超精耦合常数 B 与被测量的原子核耦合, 而巡游的近藤液体分量通过直接的超精细耦合常数 A 与被测量的原子核耦合. K_0 是与温度无关的轨道部分的贡献. 因此, 衍生出来的奈特位移反常部分可以表示成为如下的表达式, $K_a = K - K_0 - B\chi = (A - B)f(T)\chi_{KL}$, 所以奈特位移反常部分正比于近藤液体分量的磁化率, 并且这在重费米子系统中表现出统一的标度行为. 与此类似, 我们也采用二流体模型来分析我们的奈特位移反常行为. 如图 3 所示, 我们得到了奈特位移的反常分量 K_a , 可以看到在 AFe_2As_2 ($A=K, Rb, Cs$) 体系中 K_a 对于渡越温度 T^* 均表现出一个统一的标度行为.

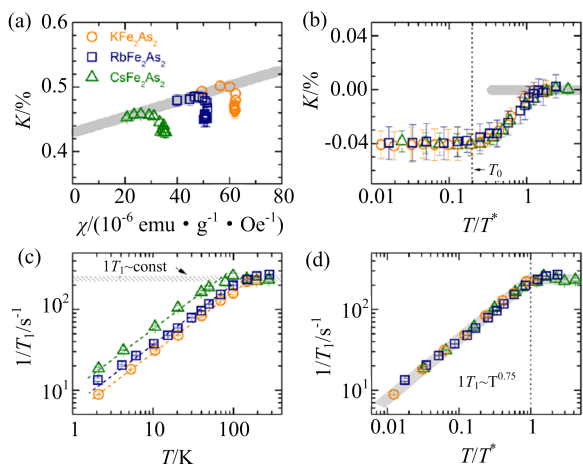


图 8 (a) AFe_2As_2 ($A=K, Rb, Cs$) 体系中的 $K-\chi$ 关系图; (b) 反常奈特位移分量的标度关系; (c) AFe_2As_2 ($A=K, Rb, Cs$) 体系的随温度变化的自旋晶格弛豫率 $1/T_1$; (d) AFe_2As_2 ($A=K, Rb, Cs$) 体系中 $1/T_1$ 的标度关系^[10]

Fig. 8 (a) $K - \chi$ plot for AFe_2As_2 ($A = K, Rb, Cs$); (b) Scaling behavior for the anomalous Knight shift K_a ; (c) Temperature-dependent $1/T_1$ for AFe_2As_2 ($A = K, Rb, Cs$); (d) Scaling behavior for temperature-dependent $1/T_1$ in AFe_2As_2 ($A = K, Rb, Cs$)^[10]

除此之外, 我们还研究了 AFe_2As_2 ($A=K, Rb, Cs$) 体系中的低能磁性涨落. 一般来说, 我们测量的自旋晶格弛豫率 $1/T_1$ 正比于动态磁化率的虚部 $\text{Im}\chi_{\perp}(q, \omega_n)$, 通常写作 $\frac{1}{T_1} = 2\gamma_n^2 T \sum_q A_{\perp}^2(q) \text{Im}\chi_{\perp}(q, \omega_n)/\omega_n$, 其中 $A_{\perp}(q)$ 是转移的超精细相互作用常数, $\omega_n = \gamma_n H$ 是核磁共振的测量频率. 通常在满足 Landau 费米液体理论的体系中, 自

旋晶格弛豫率 $1/T_1$ 满足 Korringa 行为, 也就是 $\frac{1}{T_1 T} \sim N^2(E_F)$, 并且与温度无关, 其中 $N(E_F)$ 是费米能级处的态密度. 如图 8 所示, $1/T_1$ 与奈特位移和电阻率相类似, 在 T^* 附近均表现出了类似的渡越行为. 在 T^* 之上 $1/T_1$ 基本不随着温度变化, 很可能是局域磁矩的贡献. 在 T^* 之下, 三个样品的 $1/T_1$ 对温度 T 均表现出一个很好的幂次函数关系, 也就是 $\frac{1}{T_1} \sim T^{0.75}$. 类似的渡越行为也在一些含有 f 电子的重费米子材料体系中被观测到^[32]. 在 AFe_2As_2 ($A=K, Rb, Cs$) 中的 $T^{0.75}$ 的幂率关系很可能暗示着该系统存在着一种特别的量子临界行为, 但仍需要更进一步的理论和实验研究.

高精度的角分辨光电子能谱在 $FeSe$ 类铁基超导中观测到了由 d_{xy} 和 d_{xz} 轨道杂化导致的能隙, 并且 d_{xy} 轨道有着可观的重整化效应^[36]. 这很可能为我们提出的在 d 电子系统中的近藤晶格物理提供了一个微观图像, 重整化的 d_{xy} 轨道扮演了局域磁矩的角色, 类似于重费米子系统中局域的 f 电子. 第一性原理计算和量子震荡的结果都显示 d_{xy} 轨道有着局域的特征, 但仍需更多的实验和理论去研究这种近藤晶格模型的微观起源问题^[41, 49-50].

在众多的重费米超导材料中, 超导温度 T_c 通常小于 $0.1T^*$ ^[51-52]. 在图 9(a) 中我们总结了 T_c , T^* 和 γ 之间的关系, 可以很清楚地看到越高的 T^* 对应于越高的 T_c . 通常的近藤晶格系统中, 特征的渡越温度 T^* 有着如下的经验公式, $T^* = cJ^2\rho$, 其中 J 代表局域磁矩之间的相互作用, ρ 代表传导电子的态密度, c 取决于传导电子与局域磁矩之间的杂化和费米面的特征^[32]. T_c 和 T^* 的关系意味着在重费米子系统中的非传统超导特性与局域磁矩之间的耦合有着密切的关系^[51-52]. 通过核磁共振测量, 我们合理地推测 AFe_2As_2 ($A=K, Rb, Cs$) 系列是一种新的不含有 f 电子的重费米子超导体家族. 正如近藤晶格模型所预期的一样, 超导温度 T_c 和渡越的温度 T^* 之间满足相同的趋势, 如图 9(a) 所示. 用不同离子半径的碱土金属替换库电层的元素会使得 $Fe-Fe$ 之间的距离发生变化, 从而改变局域磁矩之间的耦合^[53]. 在另一方面, 在二流体的理论框架内, 如果在低温下近藤液体分量占主导的话, T^* 与索末菲系数有如下的关系, $\gamma^{-1} \sim T^*$ ^[33]. 在图中我们已经知道在 AFe_2As_2 ($A=K,$

Rb, Cs) 中, 低温下近藤液体分量已经占据主导. 因此, 在低温下 γ 应该与 T^* 有关联. 如图 9(b) 所示, 在 $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 中, γ 与 T^* 的变化趋势与重费米子系统相类似. 综合的这些结果都表明 $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 家族是符合近藤晶格模型的 d 电子重费米子超导体.

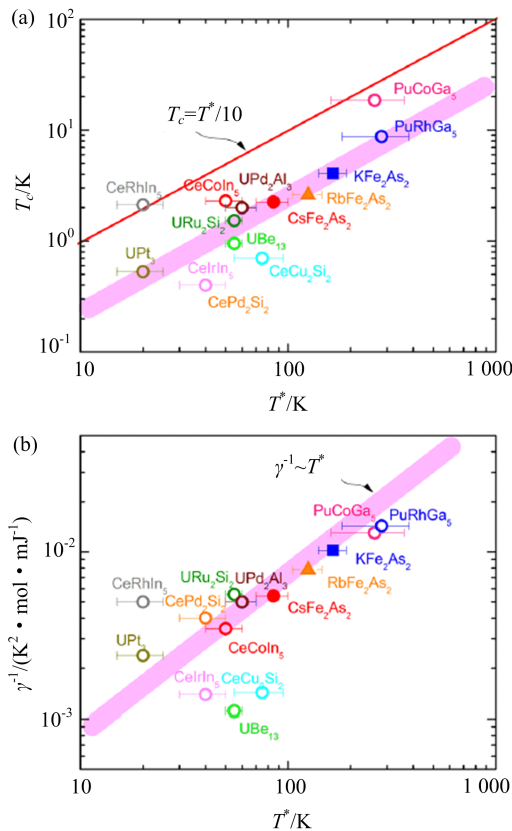


图 9 (a) 在 $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 体系中超导转变温度 T_c 和特征的近藤温度之间的关系; (b) 在 $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 系统中索末菲系数 γ 和特征的近藤温度 T^* 之间的关系^[10]

Fig. 9 (a) The correlation between the superconducting temperature T_c and the characteristic Kondo temperature T^* for f-electron HF superconductors $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$); (b) the correlation between the Sommerfeld coefficient γ and T^* for f-electron HF superconductors and $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)^[10]

在铁基超导中, 超导的配对机制来源于强耦合机制还是弱耦合机制一直以来都是一个关注的热点问题. 到现在为止, 不管是基于巡游电子的弱耦合图像, 还是基于局域磁矩的强耦合图像都不能完全揭示现在的所有实验现象^[44]. 把局域电子和巡游电子都同时考虑, 这在一定程度上类似于重费米子中的物理. 然而, 局域磁矩和巡游电子之间究竟通过怎样

的耦合机制, 现在仍然不是很清楚. 我们现在的实验结果对其中的近藤晶格物理有新的理解, 有助于进一步提高对铁基超导体的认识. 在另一方面, 对于高温超导体, 近藤物理为理解其高温超导电性的机理提供了另外的视角, 也就是更高的 T^* 意味着更高的 T_c , 这也为寻找更高超导转变温度的超导体提供了新的方向.

3 基于核磁共振技术实现轨道选择的局域磁化率测量

在铜氧化物高温超导体的理论模型中, 在原则上至少需要同时考虑一个铜的 3d 轨道, 两个氧的 2p 轨道, 但单一自旋流体模型仍然是被广泛采纳的理论出发点^[54]. 之所以能够使用这种单一自旋流体模型, 最重要的原因是基于著名的 Zhang-Rice 单态, 它成功地将多带的物理转换到单带的 t-J 模型^[55]. 这种单一自旋流体模型已被之前的位置选择的核磁共振实验所证实, 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 中分别测量 ^{89}Y , ^{63}Cu 和 ^{17}O 原子核的奈特位移均表现出相同的温度依赖关系^[56-57].

对于铁基超导体家族来说, 它天然是一个多轨道的系统, 考虑到 Fe 的 3d 轨道之间的洪特耦合和电子-电子之间的库仑排斥作用, 单一自旋流体模型原则上在铁基超导体中是不适用的^[16, 58-59]. 但之前在 F 掺杂的 LaOFeAs 超导体中, 通过核磁共振实验测量不同原子位置的奈特位移和自旋晶格弛豫率, 发现不同位置的 ^{139}La , ^{17}O , ^{57}Fe 和 ^{75}As 原子的奈特位移和自旋晶格弛豫率都有着几乎相同的温度依赖行为^[60], 说明在 LaOFeAs 超导体中低能电子态仍然表现出单一的自旋流体行为, 这与基于 Fe 的巡游的 3d 电子的弱耦合理论相符^[61-62]. 类似的单一自旋流体行为还在其他的铁基超导体中被观测到^[10, 45, 63]. 在另一方面, 根据强耦合的理论, 在铁基超导体中会出现所谓的轨道选择的莫特相, 其中会同时存在着局域和巡游两种不同的电子态^[64-67]. 最近, 轨道选择的莫特相在 FeSe 基的超导体中通过角分辨的光电子能谱被广泛地观测到^[5, 68]. 但位置选择的核磁共振实验到目前为止没有发现单一自旋流体的行为被破坏的迹象^[63].

对于多轨道的系统, 3d 轨道电子的自旋部分对奈特位移的贡献可以简单地写为如下的形式:

$$K_s(T) = \sum_{\sigma} A_{\sigma} \chi_{\sigma}(T), (\sigma = xz, yz, xy, z^2, x^2 + y^2)$$

式中, A_σ 是不同 3d 轨道和被测量原子之间的超精细耦合常数; $\chi_\sigma(T)$ 是轨道依赖的自旋磁化率. 在顺磁状态, ^{133}Cs 和 ^{75}As 的奈特位移主要来源于通过 4s/6s 轨道交叠的转移的超精细相互作用. 考虑到 Fe 位 3d 轨道沿着 z 方向的空间分布情况, 对于 Cs 原子来说 $3d_{xy}$ 和 $3d_{x^2+y^2}$ 轨道的超精细耦合可以忽略, 因为这两个轨道与 Cs 的 6s 轨道有着较少的交叠, 如图 10 所示. 因此, Cs 奈特位移仅仅敏感于

$3d_{xz}$, $3d_{yz}$ 和 $3d_{z^2}$ 轨道的局域自旋磁化率. 与此不同, 对于 As 原子来说, 5 个 3d 轨道对其奈特位移有贡献. 通过比较 ^{133}Cs 和 ^{75}As 原子的温度依赖的奈特位移, 我们在一定程度上得到轨道依赖的自旋磁化率信息, 因此从这个意义上说我们做到了轨道分辨. 基于上面的分析, 通过位置选择的核磁共振实验我们可以检验在 CsFe_2As_2 中单一自旋流体模型是否仍然是适用的.

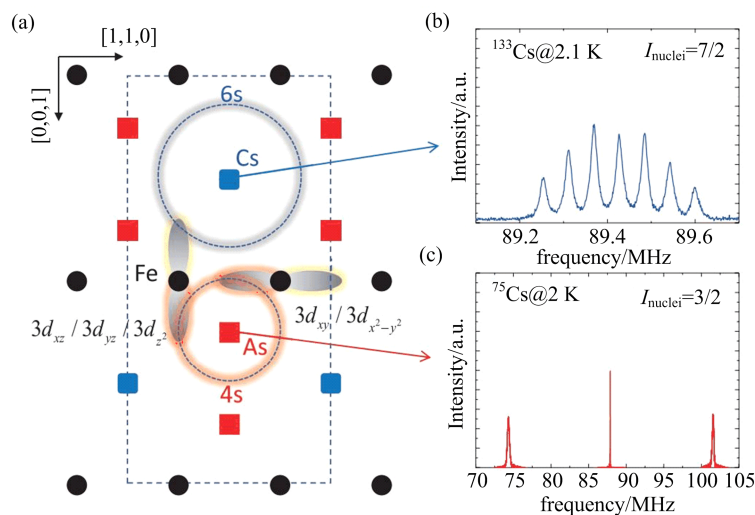


图 10 轨道选择的局域磁化率测量图示(a), 及其所对应的不同核位的 NMR 谱图 (b) 和 (c)^[11]

Fig. 10 Sketch of the orbital selective local susceptibility measurement(a), and corresponded site dependent NMR spectra (b) and (c)^[11]

在图 11 中展示主要的结果. 正如上文所阐述的那样, 温度依赖的 As 的奈特位移展现出典型的渡越行为, 高温展现出局域磁矩的行为^[10]. 与此不同, ^{133}Cs 温度依赖的奈特位移行为并没有表现出此渡越的行为. 在高温 ^{133}K 是随着温度的降低而减小, 并不像 ^{75}K 那样表现出局域磁矩的行为. 正如我们之前所讨论的, 与 ^{75}K 不同, ^{133}K 仅仅敏感于 $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ 和 $3d_{z^2}$ 轨道. 如果局域自旋行为仅仅来自于 $3d_{xy}$ 和 $3d_{x^2+y^2}$ 轨道的贡献, 那么很自然 ^{133}Cs 的奈特位移没有非相干到相干的渡越行为. 因此, 局域磁矩的行为和相干到非相干渡越行为应该归因于 $3d_{xy}$ 和 $3d_{x^2+y^2}$ 轨道的电子. 根据之前的理论计算结果, $3d_{x^2+y^2}$ 轨道相对于其他的轨道有着最小的重整化效应^[45,64]. 因此, 高温的局域自旋行为被进一步限制在了 $3d_{xy}$ 轨道, 这也与之前的理论研究表明 $3d_{xy}$ 轨道有着最强的质量重整化效应相符. 总之, ^{133}K 主要是巡游的 $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ 和 $3d_{z^2}$ 轨道的贡献, 而在高温的 ^{75}K 主要是由局域的 $3d_{xy}$ 轨道贡献. 这里应该强调的是, 虽然 ^{75}K 高温主要是由局域的 $3d_{xy}$ 轨道贡献, 但其他轨道的贡献是不能忽略

的. 因此, 如果没有各个轨道的转移的超精细相互作用常数 A_σ 的具体信息, 很难确定各个轨道对奈特位移的贡献, 但这并不影响定性上的结果. 总之, 我们的结果毫无疑问地证实了在 CsFe_2As_2 中破坏了单流体自旋行为. 在另一方面, 我们看到在低于渡越温度 $T^* \sim 75\text{K}$ 时, ^{75}K 和 ^{133}Cs 表现出一致的温度依赖关系, 这表明单一自旋流体模型又适用了. 尽管单一自旋流体模型在高温并不适用, 因为同时存在着局域和巡游的 3d 电子, 在低于 T^* 后又形成一个统一的包括局域电子和巡游电子的相干态. 这种类似的相干到非相干渡越的行为在 FeSe 类的超导中被角分辨的光电子能谱观测到, 并把高温的非相干状态称为轨道选择的莫特相. 在 CsFe_2As_2 中, 高温的非相干状态也很可能是轨道选择的莫特相. 之前的 STM 和 ARPES 实验都在 KFe_2As_2 中, 在温度低于 20K 时, 在费米能级附近观测到由 $3d_{xy}$ 轨道导致的相干峰. 为了更进一步地理解高温非相干状态下的物理起源, 需要在大范围温区的 ARPES 实验.

我们进一步测量了 As 位置和 Cs 位置随温度变化的自旋晶格弛豫率, 如图 11(b) 所示. 一般来

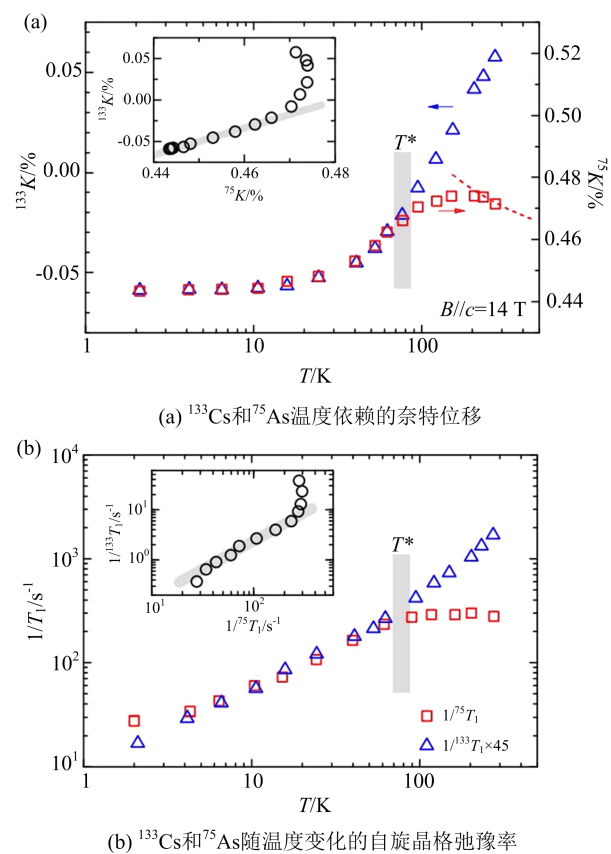


图 11 静态磁化率以及自旋动力学上所反映的从高温两流体到低温单流体相干态的渡越^[11]

Fig. 11 The crossover behavior reflected in temperature dependent Knight shift K and spin lattice relaxation rate $1/T_1$ ^[11]

说,我们测量的自旋晶格弛豫率 $1/T_1$ 正比于动态磁化率的虚部 $\text{Im}\chi_{\perp}(q, \omega_n)$, 通常写作 $\frac{1}{T_1} = 2\gamma_n^2 T \sum_q A_{\perp}^2(q) \text{Im}\chi_{\perp}(q, \omega_n)/\omega_n$ ^[65], 其中 $A_{\perp}(q)$ 是转移的超精细相互作用常数, $\omega_n = \gamma_n H$ 是核磁共振的测量频率. 基于对称性的分析, 与奈特位移不同, 当自旋涨落主要来源于非零的 q 时, 超精细耦合作用张量的非对角项在 $1/T_1$ 中扮演着重要的角色. 事实上, 在 KFe_2As_2 中之前的非弹性中子散射结果表明在 $[\pi(1 \pm \delta), 0]$ 附近有明显的非自旋涨落, 其中 $\delta = 0.16$ ^[66]. 因此, 转移的超精细耦合张量的非对角项在 $1/T_1$ 的贡献中占主导. 所以, $1/T_1$ 也在一定程度上可以做到轨道分辨. 确实, 在温度大于 T^* 时, As 和 Cs 位置都表现出了不同的温度依赖行为. 对于 ^{133}Cs 来说, $1/T_1$ 在高温表现出 $\frac{1}{T_1} \sim T^{1.36}$ 的幂率关系, 这很像是坏金属的行为. 而 ^{75}As 的 $1/T_1$ 在高温基本上不随温度变化, 这意

味着局域磁矩的贡献占主导, 与温度依赖的奈特位移行为相一致. 因此, $1/T_1$ 的结果再次证实了在高于 T^* 时系统不符合单一自旋流体模型. 在低于 T^* 时, ^{75}As 和 ^{133}Cs 的自旋晶格弛豫率均表现出一致的温度依赖行为 $\frac{1}{T_1} \sim T^{0.75}$. 这一结果再一次支持系统在 T^* 以下形成相干态.

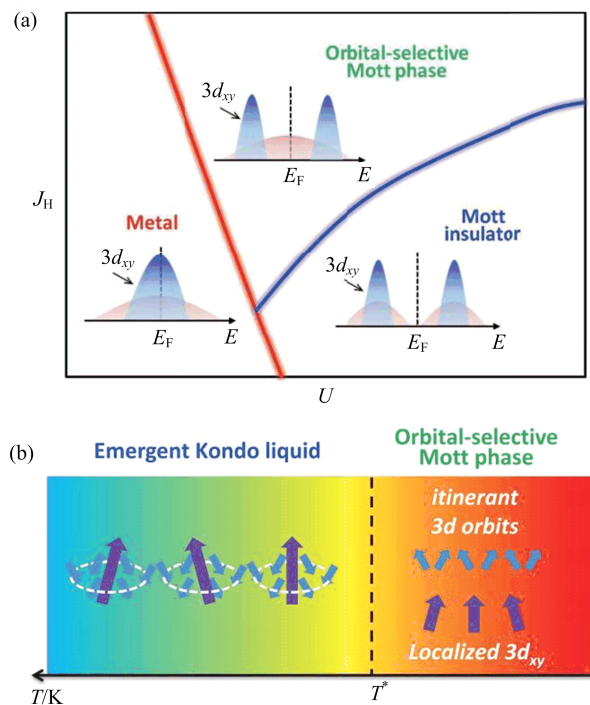


图 12 在位的库仑排斥能 U , 洪特耦合 J_H 所决定的铁基超导体的参数依赖相图及其所对应的微观物理机制的简单图示^[11]

Fig. 12 Schematic phase diagram of Fe-based superconductors tuned by on-site Coulomb repulsion U and Hund's coupling J_H and illustration of the microscopic picture^[11]

基于上述的奈特位移和自旋晶格弛豫率的分析, 我们发现高于 T^* 的非相干态很符合所谓的轨道选择的莫特相, 在轨道选择的莫特相中, 5 个 3d 轨道中的 $3d_{xy}$ 轨道很可能是局域的, 而剩下的其他轨道仍保持着巡游状态. 基于强耦合的图像, 理论计算给出的轨道选择的莫特相的相图如图 3 所示^[5, 67]. 理论计算也表明, 在 AFe_2As_2 体系中, 轨道选择的莫特转变发生在 $3d_{xy}$ 轨道上, 并且也被我们的位置选择的核磁共振实验所证实. 详细地说, ^{75}As 和 ^{133}Cs 表现出不同的温度依赖行为, 表明存在着轨道选择的莫特局域化或者至少是在 $3d_{xy}$ 轨道上存在着强的电子关联. 之前我们的核磁共振结果表明

在低温下体系表现出类似重费米子系统中的近藤晶格行为, 并且理论计算的结果也表明局域电子和巡游电子之间存在着 Kondo 类型的相互作用^[68]. 因此我们提出了, 在 T^* 以下很可能形成了类似于含有 f 电子的重费米子系统中的近藤液体态, 如图 3(b) 所示.

4 电子液晶相

在强关联电子体系中, 电子晶格态(电荷有序、电荷密度波、磁有序等伴随周期性空间调制的有序态)的量子融化(量子相变)可以导致许多新奇的电子相. 在铜氧化物超导体中, 电子的莫特绝缘相可经由掺杂演变出量子版本的液晶相—电子向列相^[69]. 向列相的电子态破缺了空间旋转对称性且其与高温超导物理有紧密的关联. 近期, 在铁基超导家族中同样观测到普遍存在的电子向列相(图 13)^[70-71]. 然而关于其形成机制以及是否与铜氧化物中的电子液晶相相类似仍没有定论^[72]. 鉴于理论

上铜氧化物高温超导的掺杂莫特机制可能同样适用于铁基超导体中诸多物理特性的理解^[4-6], 而重空掺杂的铁基超导体 $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ 体系的价电子组态 $3d^{5.5}$ (平均 d 电子数=5.5) 十分接近于莫特绝缘相的 $3d^5$ 组态, 故理论与实验上已有大量的相关研究^[4-8]. 同样的, 电子液晶相在铜氧和铁基两大高温超导体中的呈现暗示了高温超导体中强关联电子相变演化的共性. 进一步理解其背后的形成机制具有十分重要的物理意义. 通过对重空掺杂的 122 体系铁基超导体 CsFe_2As_2 的 NMR 研究, 我们发现谱图上显著的各向异性四极展宽效应. 该行为说明体系在低温下由于出现类似于电子向列序的局域电荷分布从而破缺了四重旋转对称性(C_4). 我们的实验结果首次证实了类似于铜氧化物中电子液晶相的电子态同样可以存在于重空掺杂的铁基超导体中. 该发现可以增进对强关联电子体系中的电子液晶相的物理起源及其与高温超导关系的理解.

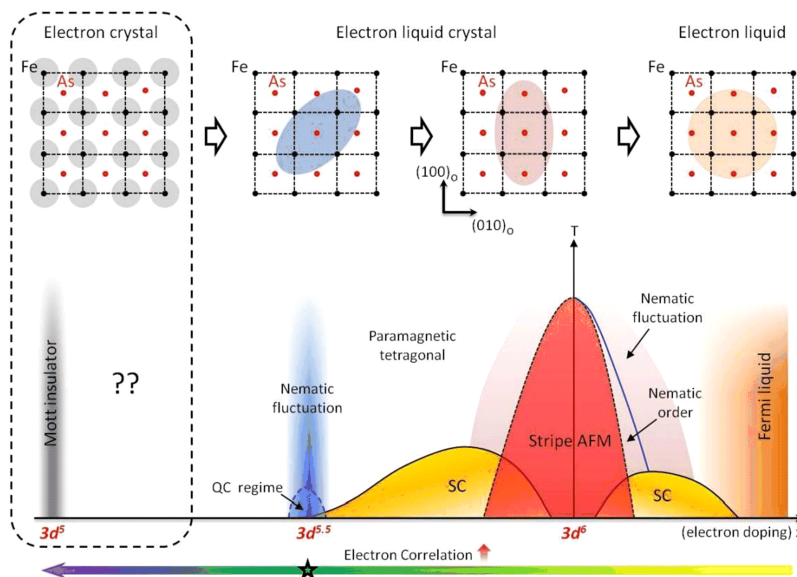


图 13 122 铁基超导体随温度—掺杂演化的全局相图^[12]

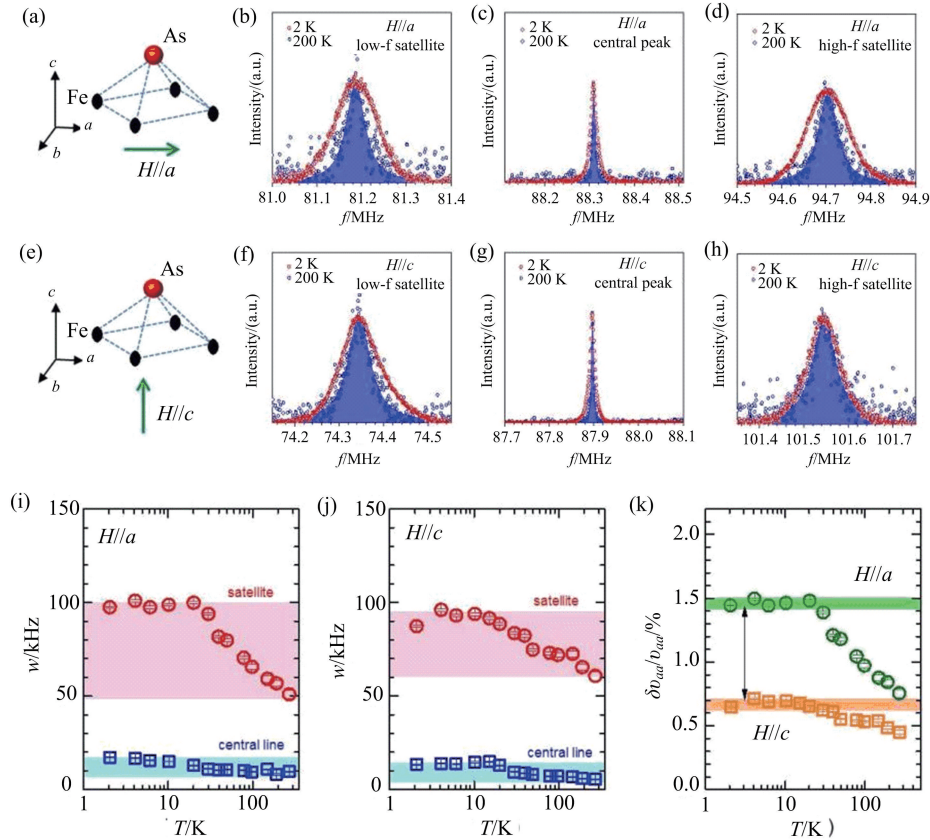
Fig. 13 Global phase diagram of FeSCs with 122-type structure^[12]

在铁基超导体中, 目前已有大量的实验证据表明电子液晶相的存在^[72]. 如图 13 所示, 随着电子型载流子掺杂量的增加, 在最佳超导掺杂附近出现了电子向列相的量子零点. 因此, 向列序涨落被认为对超导转变温度的提升有着重要的作用. 在铜氧化物超导体中, 引入载流子可使莫特绝缘相发生量子相变过渡到电子向列相, 且电子向列相亦被认为是赝能隙行为的一个可能起源^[73-75]. 对于铁基超导体中的电子向列相, 其是否起源于相同机制是一个

重要而基本的问题. 截至目前, 电子向列相与莫特绝缘相的确切关系仍不明确. 最近, 在重空掺杂的铁基超导体 $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 中观测到了类重费米子体系的诸多行为, 暗示多带、强关联的铁基超导体中可能存在轨道选择的莫特转变^[10, 45, 76]. 另外, 如图 13 所示, 由实验测量到的铁基超导体中电子的有效质量可以推出电子关联性从重电子掺杂区间到重空掺杂区间逐步单调地增强^[76]. 假设铁位价电子组态 $3d^5$ 为半满填充的严格莫特绝缘相, 则

具有铁位价电子组态 $3d^{5.5}$ 的重空穴掺杂的铁基超导体 AFe_2As_2 ($A=K, Rb, Cs$) 体系可被当作平均每个 $3d$ 轨道填充了 10% 的电荷的“掺杂莫特绝缘体”来对待^[76]. 验证电子向列相在该重空穴掺杂区间的存在与否将提供联系电子向列相与莫特绝缘相的重要线索. 同样, 铜氧化物与铁基超导体超导机制的共

性与差异也将进一步丰富. 此外, 电子向列相至今尚未在重空穴掺杂区间的铁基超导体中被观测到^[77-78]. 通过对高质量 $CsFe_2As_2$ 单晶的核磁共振研究, 我们首次在该区间证实了电子向列相存在的迹象, 且其呈现出不同于电子型掺杂区间向列相的空间调制模式.



(a)和(e)核磁共振测量的示意图; (b)~(d)和(f)~(h)测量得到的核磁共振谱图, 磁场为 12T 分别沿着 ab 面和 c 方向; (i)和(j)温度依赖的中心峰宽度和高低频卫星峰宽度的均值; (k)磁场沿着 an 面和 c 方向时, 归一化的卫星峰宽度.

图 14 $CsFe_2As_2$ 中面内四重旋转对称性破缺的 NMR 证据^[12]

Fig. 14 NMR Evidence for in-plane rotational symmetry breaking in $CsFe_2As_2$ ^[12]

如图 14 中(b)~(d), (f)~(h)所示, 我们分别测量了外磁场垂直和平行于 $CsFe_2As_2$ 单晶晶轴 c 方向时 ^{75}As 的核磁共振谱图. 由于核的电四极矩与周围环境所产生的在核位不为零的电场梯度的相互作用, ^{75}As (核磁矩数 = $3/2$) NMR 谱图分裂为一个主峰(中心峰)和两个卫星峰的结构. 在一阶近似下, 中心峰的峰位(共振频率)为 $f_a^c = (1 + K_a) \gamma_n B_a$ ($\alpha = a, b, c$), 卫星峰的共振频率为 $f_a^s = (1 + K_a) \gamma_n B_a \pm V_a$ ($\alpha = a, b, c$). $\gamma_n = 7.2919 \text{ MHz/T}$ 为 ^{75}As 的旋磁比, K_a 为奈特位移, 其由电子的局域自旋磁化率与超精细耦合常数的乘积所决定. V_a ($\alpha = a, b, c$) 是电场梯度张量的主对角元(沿主轴坐标 α 方

向的分量). 图 14 (a), (e)描绘了 $CsFe_2As_2$ 中原子排列的局域几何构型, 其中 4 个铁原子形成一个方形底面并与一个顶点砷原子构成金字塔形的结构. 这样的几何构型赋予顶点砷原子以极高的灵敏度探测面内四重旋转对称性的破缺.

正如 $FeSe$ 和 $LaFeAsO$ 中的情形^[79-81], 通常而言, 当面内旋转对称性发生破缺并伴随生成自发的取向相异(互呈 90° 夹角)的向列相晶畴时, 沿面内晶轴方向施加外磁场所测量到的 NMR 谱图的中心峰将发生劈裂. 产生该劈裂的物理起源有两种: 其一是由于各向异性的奈特位移; 另外即为核四极矩与各向异性局域电场梯度相互作用对中心峰位移的二阶修正. 二者均为电子向列相在 NMR 观测上的具

特
约
评
述

体呈现^[79-81]. 然而, 对于卫星峰而言上述的劈裂效应基本可以忽略, 此时在谱线劈裂上占据主导作用的是由于旋转对称性破缺而导致的电场梯度各向异性 ($V_a \neq V_b$, 此时为一阶效应). 如同在磷掺杂的 BaFe_2As_2 以及钴掺杂的 NaFeAs 中观测到的显著的卫星峰劈裂和展宽效应^[82-83], 利用卫星峰的线型变化来探测在轨道和电荷自由度上的向列序行为具有很大的优势.

在 300K 至 2K 的全温区范围内并没有观测到明显的可分辨的中心峰和卫星峰谱线劈裂现象, 表明体系并没有演化出向列序. 这也验证了该体系中并不存在结构相变和磁有序^[40]. 然而, 当施加平行于面内晶轴的外磁场时, 如图 14 所示卫星峰上呈现出了显著的谱线展宽效应. 在该情形下, 电场梯度的各向异性效应导致了卫星峰比中心峰显著得多的谱线展宽. 作为对比, 在施加垂直于平面的磁场时, 中心峰将只出现弱得多的展宽效应, 然而电场梯度的展宽效应依然占据着主导作用. 图 14 中的 (i), (j), (k) 总结了中心峰和卫星峰线展宽的温度依赖关系.

理论上, 上述的谱线展宽效应可由电场梯度张量主对角元 V_a 的温度演化来作定量解释. 一般的, 电场梯度的主对角元必须满足拉普拉斯关系: $V_a + V_b + V_c = 0$, 同时有 $\Delta V_a + \Delta V_b + \Delta V_c = 0$. 另外, 体系在高温不破缺面内四重旋转对称性的条件下有 $\bar{V}_a = \bar{V}_b$, 此时 V_a, V_b 的展宽 $\Delta V_a, \Delta V_b$ 在统计上并无关联 ($\Delta V_a, \Delta V_b$ 可异号或同号, 异号时不导致 V_c 的展宽, 同号时将导致双倍的 V_c 展宽). 而面内局域不对称因子 $\eta = \left| \frac{V_a - V_b}{V_c} \right| = 0$, 故高温时以同号展宽为主, 此时有 $\frac{\Delta V_a}{V_a} = \frac{\Delta V_c}{V_c}$ (如图 14(k) 高温段所示). 当旋转对称性破缺 $V_a \neq V_b$, $\eta \neq 0$, 同时自发的短程向列相晶畴将会被杂质钉扎从而导致额外的 $\Delta V_a, \Delta V_b$ 且 $\Delta V_a = -\Delta V_b$ (单个向列相晶畴), 即面内谱线展宽增加. 而由于该展宽效应为异号展宽, 故不影响 V_c 的展宽 ΔV_c , 此时 $\frac{\Delta V_a}{V_a} \neq \frac{\Delta V_c}{V_c}$ (如图 14(k) 低温段所示). 在该情形下, 若只考虑主导项有: $\frac{\Delta V_a}{V_a} \sim \frac{\Delta V_c}{V_c} + \left| \frac{V_a - V_b}{V_a} \right| \sim \frac{\Delta V_c}{V_c} + 2\eta$, 故 $\eta \propto \frac{\Delta V_a}{V_a} - \frac{\Delta V_c}{V_c}$. 考虑到 η 由向列序响应系数及局域杂

质浓度所决定, 而杂质浓度不随温度演化, 故 η 的温度依赖由向列序响应系数 χ_{nem} 的温度演化所决定 ($\eta(T) \propto \chi_{nem}(T)$). 实验上我们的确观测到面内不对称因子有较强的温度依赖行为. 如图 15 所示, 在 20K 以上, $\eta \sim T$ 服从标准的居里—外斯关系, 其外斯温度为 -20K. 这与在其他铁基超导体中观测到的电子向列序结果相一致^[70-71, 84]. 由于外斯温度低于 0K, 在更低温度下体系应出现向列序量子临界点^[70, 84]. 这也与实验上直到 2K 都未观测到明确的向列序相符合, 其他的铁基超导体体系亦有类似的证据^[70-71, 84].

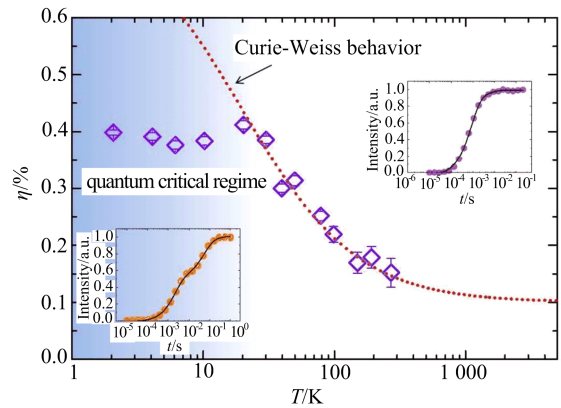


图 15 面内电场梯度不对称因子的温度演化^[12]

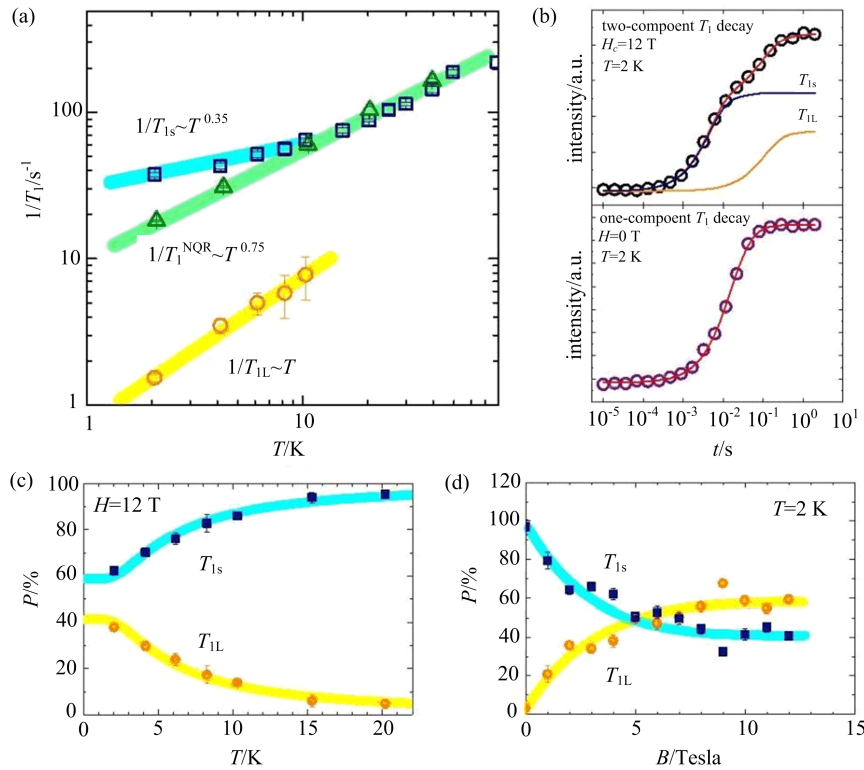
Fig. 15 Temperature-dependent in-plane asymmetric parameter of EFG^[12]

在 20K 以下, $\eta(T)$ 偏离了高温的居里—外斯行为并进入独特的平台区. 类似的偏离在之前关于向列序量子临界点的研究中已有报道^[70, 84]. 对居里—外斯行为的偏离可能是杂质效应在量子临界点上的反映^[70, 84]. 在 CsFe_2As_2 体系中, 磁有序与结构相变的缺失以及负的外斯温度暗示该体系在 20K 以下可能进入了向列序的量子临界区间. 事实上, 杂质效应在高温就已体现, 杂质对向列序涨落的钉扎所形成的短程向列序晶畴最终反映在实验测量到的 NMR 谱线的增宽. 这与在低掺杂的 YBCO 中观测到的被无序钉扎的电荷涨落相类似^[85].

另一方面, 我们同样分析了在平台区和居里—外斯区的自旋动力学差异. 如图 3 中的插图所示, 我们测量了两个温度区间中 ^{75}As 的自旋晶格弛豫率 (T_1). 20K 以上, 通过标准的自旋回波测量的 T_1 显示出标准的单分量行为. 明显不同的是, 20K 以下 T_1 显示出明确的两分量行为, 这一独特的弛豫行为反映体系在展宽平台区独特的自旋动力学特征. 如图 16(a) 所示, 通过 NQR (核四极共振) 以及一系列

变场实验验证该两分量的 T_1 行为是由磁场诱导的. 在 12T 时, 两分量的占比为 1:1. NQR 测量出的单分量 T_1 服从 $1/T_1^{\text{NQR}} \sim T^{0.75}$. NMR 测量到的长分量 T_{1L} 服从费米液体行为: $T_{1L} \sim T$; 短分量 T_{1S} 则表现出非费米液体行为: $T_{1S} \sim T^{0.35}$. 最近, 类似的 T_1 两分量行为在接近于量子临界点的近藤

晶格体系 YbRh_2Si_2 中同样被观测到^[86]. 作为对比, YbRh_2Si_2 中的磁化率 χ_m 如同 η 所代表的 CsFe_2As_2 中向列序的响应系数 χ_{nem} 同样表现出类似的平台区, 且在平台区同样观测到 T_1 的两分量行为. 类似的两分量现象在 RbFe_2As_2 多晶中亦被观测到^[87].



(a) 12T 时候的温度依赖的 $1/T_1$ 两分量行为, 在零场下的单分量行为; (b) 比较了零场的单一分量和 12T 时的两分量行为; (c) 两个分量的权重随温度的演化; (d) 随磁场变化的两个分量的权重

图 16 量子临界区域内奇异的自旋动力学特征^[12]

Fig. 16 Exotic spin dynamics in quantum critical regime^[12]

如图 13 所示, 本实验所揭示的电子向列序长轴沿着 Fe-As-Fe 方向, 而非先前在电子型掺杂体系中的 Fe-Fe 方向^[79-83]. 两种向列序具有 $\pi/4$ 的取向差异, 故二者间存在不相容的竞争关系. 这也定性上说明为何在适度掺杂的 BaFe_2As_2 体系中不存在电子向列相^[78]. 此外, 早前的非弹性中子散射实验表明电子向列相的演化似乎与电子的低能自旋激发相关联^[88]. 在重电子掺杂区间, 当低能自旋激发逐步消散, 电子向列相同样随之消失, 体系回到费米液体态. 综上, 磁涨落对电子向列序的形成应起着关键作用.

总的来说, 电子向列序普遍存在于高温超导材料中, 并显示出与超导、条纹序、电荷序、赝能隙的复杂纠缠^[89]. 我们的实验结果有助于建立起对高温超

导物理机制的统一理解.

5 结论与展望

作为非常规超导体的一大典型代表, 铁基高温超导材料具有丰富且独特的演化相图. 目前关于其超导机制和新奇量子相的理解仍存在较大争议. 其中多带电子的关联性及其所衍生出的物理现象是理论与实验研究的核心问题. 本文介绍了轨道选择的莫特转变机制, 并回顾了近年来利用 NMR 在重空穴掺杂体系 AFe_2As_2 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 系列中观测到的相关效应.

通过对 AFe_2As_2 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 体系的系列 NMR 研究, 我们揭示了重空穴掺杂的铁基超导体中同样存在类似于重费米子体系的近藤晶格行为.

基于位置选择的 NMR 实验测量到的不同轨道电子的局域磁化率,我们证实了铁基超导体中电子的确具有多轨道的特征.无疑,单流体模型在电子关联性较强的重空穴掺杂区间是失效的.但在特征温度 T^* 以下,电子的局域性和巡游性又可以渡越到 NMR 不可区分的单流体相干态.另外,我们首次在 CsFe_2As_2 体系中观测到不同于电子型掺杂区间但类似于铜氧化物的向列序迹象,以及可能的向列相量子临界点.这些实验结果表明电子的关联性在铁基超导体的诸多物性上扮演着重要角色.我们希望通过后续对其他铁基超导体体系的试验探究,可以进一步扩展对铁基超导体中电子关联性演化的认识,从而帮助建立起对高温超导物理机制的统一理解.

参考文献(References)

- [1] ASWATHY P M, ANOOJA J B, SARUN P M, et al. An overview on iron based superconductors[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2010, 23(7): 073001.
- [2] BENNEMANN K H, KETTERSON J B. *Superconductivity: Volume 1: Conventional and Unconventional Superconductors Volume 2: Novel Superconductors* [M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2008.
- [3] JOHNSON P D, XU G, YIN W G. *Iron-based Superconductivity*[M]. New York: Springer, 2015.
- [4] ANISIMOV V I, NEKRASOV I A, KONDAKOV D E, et al. Orbital-selective Mott-insulator transition in $\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x\text{RuO}_4$ [J]. *The European Physical Journal B: Condensed Matter and Complex Systems*, 2002, 25(2): 191-201.
- [5] DE'MEDICI L, HASSAN S R, CAPONE M, et al. Orbital-selective Mott transition out of band degeneracy lifting[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(12): 126401.
- [6] GEORGES A, DE'MEDICI L, MRAVLJE J. Strong correlations from Hund's coupling[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2013, 4: 137-178.
- [7] YI M, LU D H, YU R, et al. Observation of temperature-induced crossover to an orbital-selective Mott phase in $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}$) superconductors[J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(6): 067003.
- [8] YI M, LIU Z K, ZHANG Y, et al. Observation of universal strong orbital-dependent correlation effects in iron chalcogenides[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 7777.
- [9] FERNANDES R M, SCHMALIAN J. Manifestations of nematic degrees of freedom in the magnetic, elastic, and superconducting properties of the iron pnictides [J]. *Superconductor Science and Technology*, 2012, 25(8): 084005.
- [10] WU Y P, ZHAO D, WANG A F, et al. Emergent Kondo lattice behavior in iron-based superconductors AFe_2As_2 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(14): 147001.
- [11] ZHAO D, LI S J, WANG N Z, et al. Breakdown of single spin-fluid model in the heavily hole-doped superconductor CsFe_2As_2 [J]. *Physical Review B*, 2018, 97(4): 045118.
- [12] LI J, ZHAO D, WU Y P, et al. Reemerging electronic nematicity in heavily hole-doped Fe-based superconductors [DB/OL]. [2018-11-20] <https://arxiv.org/abs/1611.04694>.
- [13] IMADA M, FUJIMORI A, TOKURA Y. Metal-insulator transitions[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1998, 70(4): 1039-1263.
- [14] TOKURA Y, NAGAOSA N. Orbital physics in transition-metal oxides[J]. *Science*, 2000, 288(5465): 462-468.
- [15] HUND F. Zur deutung verwickelter spektren, insbesondere der elemente scandium bis nickel [J]. *Zeitschrift für Physik*, 1925, 33(1): 345-371.
- [16] YIN Z P, HAULE K, KOTLIAR G. Kinetic frustration and the nature of the magnetic and paramagnetic states in iron pnictides and iron chalcogenides[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(12): 932-935.
- [17] HUBBARD J. Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 1964, 281(1386): 401-419.
- [18] DE'MEDICI L. Weak and strong electronic correlations in Fe superconductors[J]. [2018-11-20] <https://arxiv.org/abs/1506.01678>.
- [19] LU J P. Metal-insulator transitions in degenerate Hubbard models and A_xC_{60} [J]. *Physical Review B*, 1994, 49(8): 5687-5690.
- [20] GUNNARSSON O, KOCH E, MARTIN R M. Mott transition in degenerate Hubbard models: Application to doped fullerenes[J]. *Physical Review B*, 1996, 54(16): R11026.
- [21] ROZENBERG M J. Integer-filling metal-insulator transitions in the degenerate Hubbard model [J]. *Physical Review B*, 1997, 55(8): R4855.
- [22] FLORENS S, GEORGES A, KOTLIAR G, et al.

- Mott transition at large orbital degeneracy: Dynamical mean-field theory[J]. *Physical Review B*, 2002, 66(20): 205102.
- [23] GEORGES A, DE'MEDICI L, MRAVLJE J. Strong correlations from Hund's coupling[EB/OL]. [2018-11-20] <https://arxiv.org/abs/1207.3033>.
- [24] DE'MEDICI L. Hund's coupling and its key role in tuning multiorbital correlations[J]. *Physical Review B*, 2011, 83(20): 205112.
- [25] PRUSCHKE T, BULLA R. Hund's coupling and the metal-insulator transition in the two-band Hubbard model [J]. *The European Physical Journal B: Condensed Matter and Complex Systems*, 2005, 44(2): 217-224.
- [26] DE'MEDICI L, MRAVLJE J, GEORGES A. Janus-faced influence of Hund's rule coupling in strongly correlated materials [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(25): 256401.
- [27] KOGA A, KAWAKAMI N, RICE T M, et al. Orbital-selective Mott transitions in the degenerate Hubbard model[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92(21): 216402.
- [28] TAMAI A, GANIN A Y, ROZBICKI E, et al. Strong electron correlations in the normal state of the iron-based $\text{FeSe}_{0.42}\text{Te}_{0.58}$ superconductor observed by angle-resolved photoemission spectroscopy [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(9): 097002.
- [29] MONTHOUX P, PINES D, LONZARICH G G. Superconductivity without phonons[J]. *Nature*, 2007, 450(7173): 1177-1183.
- [30] GEGENWART P, SI Q, STEGLICH F. Quantum criticality in heavy-fermion metals[J]. *Nature Physics*, 2008, 4(3): 186-197.
- [31] NAKATSUJI S, PINES D, FISK Z. Two fluid description of the Kondo lattice[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92(1): 016401.
- [32] YANG Y, FISK Z, LEE H O, et al. Scaling the Kondo lattice[J]. *Nature*, 2008, 454(7204): 611-613.
- [33] YANG Y, PINES D. Emergent states in heavy-electron materials [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2012, 109(45): E3060-E3066.
- [34] ANISIMOV V I, KOROTIN M A, ZÖLFL M, et al. Electronic structure of the heavy fermion metal LiV_2O_4 [J]. *Physical Review Letters*, 1999, 83(2): 364-367.
- [35] ARITA R, HELD K, LUKOYANOV A V, et al. Doped Mott insulator as the origin of heavy-fermion behavior in LiV_2O_4 [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(16): 166402.
- [36] HOPKINSON J, COLEMAN P. LiV_2O_4 : Frustration induced heavy fermion metal [J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(26): 267201.
- [37] YAMASHITA Y, UEDA K. Spin-orbital fluctuations and a large mass enhancement in LiV_2O_4 [J]. *Physical Review B*, 2003, 67(19): 195107.
- [38] KIM J S, KIM E G, STEWART G R, et al. Specific heat in KFe_2As_2 in zero and applied magnetic field[J]. *Physical Review B*, 2011, 83(17): 172502.
- [39] ZHANG Z, WANG A F, HONG X C, et al. Heat transport in RbFe_2As_2 single crystals: Evidence for nodal superconducting gap [J]. *Physical Review B*, 2015, 91(2): 024502.
- [40] WANG A F, PAN B Y, LUO X G, et al. Calorimetric study of single-crystal CsFe_2As_2 [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(21): 214509.
- [41] HARDY F, BURGER P, WOLF T, et al. Doping evolution of superconducting gaps and electronic densities of states in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ iron pnictides [J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 2010, 91(4): 47008.
- [42] HAULE K, KOTLIAR G. Coherence-incoherence crossover in the normal state of iron oxypnictides and importance of Hund's rule coupling[J]. *New Journal of Physics*, 2009, 11(2): 025021.
- [43] EILERS F, GRUBE K, ZOCCO D A, et al. Quantum criticality in AFe_2As_2 with $\text{A} = \text{K, Rb, and Cs}$ suppresses superconductivity[EB/OL]. [2018-11-20] <https://arxiv.org/abs/1510.01857>.
- [44] DAI P, HU J, DAGOTTO E. Magnetism and its microscopic origin in iron-based high-temperature superconductors[J]. *Nature Physics*, 2012, 8(10): 709-718.
- [45] HARDY F, BÖHMER A E, AOKI D, et al. Evidence of strong correlations and coherence-incoherence crossover in the iron pnictide superconductor KFe_2As_2 [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(2): 027002.
- [46] CURRO N J. Nuclear magnetic resonance in the heavy fermion superconductors[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2009, 72(2): 026502.
- [47] CURRO N J, YOUNG B L, SCHMALIAN J, et al. Scaling in the emergent behavior of heavy-electron materials [J]. *Physical Review B*, 2004, 70(23): 235117.
- [48] YANG Y, PINES D. Universal behavior in heavy-electron materials[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(9): 096404.
- [49] TERASHIMA T, KURITA N, KIMATA M, et al. Fermi surface in KFe_2As_2 determined via de Haas-van Alphen oscillation measurements[J]. *Physical Review B*, 2013, 87(22): 224512.
- [50] SATO T, NAKAYAMA K, SEKIBA Y, et al. Band

- structure and Fermi surface of an extremely over doped iron-based superconductor KFe_2As_2 [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(4): 047002.
- [51] PINES D. Finding new superconductors: The spin-fluctuation gateway to high T_c and possible room temperature superconductivity [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(42): 13145-13153.
- [52] YANG Y, PINES D. Emergence of superconductivity in heavy-electron materials [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2014, 111(51): 18178-18182.
- [53] MIZUKAMI Y, KAWAMOTO Y, SHIMOYAMA Y, et al. Evolution of quasiparticle excitations with enhanced electron correlations in superconducting AFe_2As_2 ($A = \text{K, Rb, Cs}$) [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(2): 024508.
- [54] LEE P A, NAGAOSA N, WEN X G. Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity [J]. *Reviews of Modern Physics*, 2006, 78(1): 17-85.
- [55] ZHANG F C, RICE T M. Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides [J]. *Physical Review B*, 1988, 37(7): 3759-3761.
- [56] ALLOUL H, OHNO T, MENDELS P. ^{89}Y NMR evidence for a fermi-liquid behavior in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [J]. *Physical Review Letters*, 1989, 63(16): 1700-1703.
- [57] TAKIGAWA M, REYES A P, HAMMEL P C, et al. Cu and O NMR studies of the magnetic properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.63}$ ($T_c = 62 \text{ K}$) [J]. *Physical Review B*, 1991, 43(1): 247-257.
- [58] YI M, ZHANG Y, SHEN Z X, et al. Role of the orbital degree of freedom in iron-based superconductors [J]. *npj Quantum Materials*, 2017, 2(1): 57.
- [59] YOU Y Z, WENG Z Y. Two-fluid description for iron-based superconductors [J]. *New Journal of Physics*, 2014, 16(2): 023001.
- [60] GRAFE H J, LANG G, HAMMERATH F, et al. Electronic properties of $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ in the normal state probed by NMR/NQR [J]. *New Journal of Physics*, 2009, 11(3): 035002.
- [61] HIRSCHFELD P J, KORSHUNOV M M, MAZIN I I. Gap symmetry and structure of Fe-based superconductors [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2011, 74(12): 124508.
- [62] CHUBUKOV A. Pairing mechanism in Fe-based superconductors [J]. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2012, 3(1): 57-92.
- [63] MA L, JI G F, DAI J, et al. Local spin fluctuations in iron-based superconductors: ^{77}Se and ^{87}Rb NMR measurements on $\text{Tl}_{0.47}\text{Rb}_{0.34}\text{Fe}_{1.63}\text{Se}_2$ [J]. *Physical Review B*, 2011, 84(22): 220505.
- [64] BACKES S, JESCHKE H O, VALENTÍ R. Microscopic nature of correlations in multiorbital AFe_2As_2 ($A = \text{K, Rb, Cs}$): Hund's coupling versus Coulomb repulsion [J]. *Physical Review B*, 2015, 92(19): 195128.
- [65] UEDA K, MORIYA T. Nuclear magnetic relaxation in weakly antiferromagnetic metals [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 1975, 38(1): 32-40.
- [66] LEE C H, KIHOU K, KAWANO-FURUKAWA H, et al. Incommensurate spin fluctuations in hole-overdoped superconductor KFe_2As_2 [J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106(6): 067003.
- [67] YU R, ZHU J X, SI Q. Orbital-dependent effects of electron correlations in microscopic models for iron-based superconductors [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2013, 17(2): 65-71.
- [68] STADLER K M, YIN Z P, VON DELFT J, et al. Dynamical mean-field theory plus numerical renormalization-group study of spin-orbital separation in a three-band hund metal [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115(13): 136401.
- [69] KIVELSON S A, FRADKIN E, EMERY V J. Electronic liquid-crystal phases of a doped Mott insulator [J]. *Nature*, 1998, 393(6685): 550-553.
- [70] CHU J H, KUO H H, ANALYTIS J G, et al. Divergent nematic susceptibility in an iron arsenide superconductor [J]. *Science*, 2012, 337(6095): 710-712.
- [71] KUO H H, CHU J H, PALMSTROM J C, et al. Ubiquitous signatures of nematic quantum criticality in optimally doped Fe-based superconductors [J]. *Science*, 2016, 352(6288): 958-962.
- [72] FERNANDES R M, CHUBUKOV A V, SCHMALIAN J. What drives nematic order in iron-based superconductors? [J]. *Nature Physics*, 2014, 10(2): 97-104.
- [73] DAOU R, CHANG J, LEBOEUF D, et al. Broken rotational symmetry in the pseudogap phase of a high- T_c superconductor [J]. *Nature*, 2010, 463(7280): 519-522.
- [74] KOHSAKA Y, TAYLOR C, FUJITA K, et al. An intrinsic bond-centered electronic glass with unidirectional domains in underdoped cuprates [J]. *Science*, 2007, 315(5817): 1380-1385.
- [75] LAWLER M J, FUJITA K, LEE J, et al. Intra-unit-cell electronic nematicity of the high- T_c copper-oxide pseudogap states [J]. *Nature*, 2010, 466(7304): 347-351.

- [76] DE'MEDICI L, GIOVANNETTI G, CAPONE M. Selective Mott physics as a key to iron superconductors [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112 (17): 177001.
- [77] EILERS F, GRUBE K, ZOCCO D A, et al. Strain-driven approach to quantum criticality in AFe_2As_2 with $A = \text{K, Rb, and Cs}$ [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 116(23): 237003.
- [78] BLOMBERG E C, TANATAR M A, Fernandes R M, et al. Sign-reversal of the in-plane resistivity anisotropy in hole-doped iron pnictides [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1914.
- [79] BAEK S H, EFREMOV D V, OK J M, et al. Orbital-driven nematicity in FeSe [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(2): 210-214.
- [80] BÖHMER A E, ARAI T, HARDY F, et al. Origin of the tetragonal-to-orthorhombic phase transition in FeSe : A combined thermodynamic and NMR study of nematicity [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114 (2): 027001.
- [81] FU M, TORCHETTI D A, IMAI T, et al. NMR search for the spin nematic state in a LaFeAsO single crystal [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109 (24): 247001.
- [82] IYE T, JULIEN M H, MAYAFFRE H, et al. Emergence of orbital nematicity in the tetragonal phase of $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2015, 84(4): 043705.
- [83] ZHOU R, XING L Y, WANG X C, et al. Orbital order and spin nematicity in the tetragonal phase of the electron-doped iron pnictides $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(6): 060502.
- [84] HOSOI S, MATSUURA K, ISHIDA K, et al. Nematic quantum critical point without magnetism in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ superconductors [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2016, 113 (29): 8139-8143.
- [85] WU T, MAYAFFRE H, KRÄMER S, et al. Incipient charge order observed by NMR in the normal state of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6438.
- [86] KAMBE S, SAKAI H, TOKUNAGA Y, et al. Degenerate Fermi and non-Fermi liquids near a quantum critical phase transition [J]. *Nature Physics*, 2014, 10(11): 840-844.
- [87] CIVARDI E, MORONI M, BABIJ M, et al. Superconductivity emerging from an electronic phase separation in the charge ordered phase of RbFe_2As_2 [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117 (21): 217001.
- [88] WANG M, ZHANG C, LU X, et al. Doping dependence of spin excitations and its correlations with high-temperature superconductivity in iron pnictides [J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 2874.
- [89] KEIMER B, KIVELSON S A, Norman M R, et al. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides [J]. *Nature*, 2015, 518(7538): 179-186.