

# 拓扑与超导新物态调控

## 1 立项背景及意义

对物质状态的调控是推动科技发展的重要源动力之一。在人类发展历史上，对硅基材料中电子的调控，导致了晶体管等电子器件的诞生，从而进入信息时代。但是，进入21世纪以来，随着器件尺寸的不断减小，能耗问题、量子隧穿与量子涨落效应等从根本上阻碍了器件的进一步微型化和集成，成为现代信息和电子科技发展的瓶颈。我们迫切地需要探索、开发高效率、低能耗和突破量子尺寸效应的新一代器件。从物理本质上看，传统的半导体器件的物理基础，是半导体中电子的扩散输运现象。可以说对半导体中电子扩散输运的深刻理解，催生了20世纪下半叶的一系列信息工业的革命。因此，要突破目前电子工业的发展瓶颈，也必须建立在对凝聚物质新材料、新物态中电子运动模式的深刻理解之上。

物质的电磁性质主要由费米面附近的低能电子决定的。电子具有电荷、自旋和轨道3个自由度。基于自旋和轨道自由度的电子输运具有能耗低、效率高等特点，只有充分利用电子的3个自由度，寻找新物态、发现新效应并实现其调控，才能突破传统半导体单一调控电荷的限制，从根本上解决当代科技面临的重大挑战。近30年来，基于电子3个自由度的一系列重要新物态和新量子现象相继被发现，如量子霍尔效应、拓扑绝缘体、铜基/铁基高温超导和多铁性等。与此同时，有10余次诺贝尔奖授予了新物态和新量子效应的发现。

“拓扑与超导新物态调控”先导专项设置的3个项目就是立足于电子的3个自由度，分别为：（1）拓扑有

序态与新奇量子现象研究；（2）以发现室温超导为远景目标的新材料探索和物性研究；（3）新物态探索与调控。这3方面研究内容都是紧密围绕着电子的自旋、轨道和电荷自由度及其相互作用。前两个研究内容着重于新材料、新物态、新现象的探索，第3个研究内容着重于新物态的调控和量子器件的设计和制备。

通过本专项的实施，希望发现2—3种新的量子物态或效应，发现2—3个新型非常规超导体，为解决高温超导机理提供几种决定性的实验证据。同时发展新物态调控技术，设计和制备1—2种拓扑、超导原型器件，发展新物态调控技术。希望通过本专项长期稳定的支持，培养一批国际领军科学家，形成国际化研究中心，引领国际拓扑、超导及新物态调控领域发展方向，实现重大突破，占领国际制高点。

## 2 取得的进展

专项组织实施了“理论预测+材料制备+物性测量”的全新研发模式，立足国际基础前沿，充分利用电子的电荷、自旋和轨道自由度，在拓扑、超导及新物态调控领域取得了一批重大原创性科学成果。首次发现全新的量子态——拓扑半金属（Dirac/Weyl），首次实现了Cr基、Mn基化合物超导体，首次获得唯一尖晶石结构氧化物超导体的电子态相图，发现非常规高温超导体的电子结构基因，铁基超导体中发现类马约拉纳费米子，实验上实现学术界期待已久的硼烯，首次发现立方钙钛矿多铁电性等等。专项前两年共发表SCI论文400余篇，其中*Science* 1篇、*Nature* 1篇、*Nature*

*Communications* 14 篇、*Nature Materials* 1 篇、*Nature Physics* 3 篇、*J. Am. Chem. Soc.* 4 篇、*Phys. Rev. Lett.* 20 篇。申请和授权专利数十项。多人获得国内外重要科技奖励, 如国际超导材料领域最高奖项 Matthias 奖、发展中国家科学院 (TWAS) 物理奖、国家自然科学基金二等奖等。

## 2.1 理论预言并实验验证外尔半金属的存在

外尔半金属具有线性色散的准粒子激发, 在三维体系中, 这样的线性色散粒子是受到拓扑保护的, 并且具有特定的手性。在对称性更高的晶体中, 两个手性相反的外尔费米子叠加在一起, 就形成了狄拉克费米子态。专项的方忠研究团队于 2012 年和 2013 年就先后从理论上预言  $\text{Na}_3\text{Bi}$  和  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  是狄拉克半金属, 其费米面由四度简并的狄拉克点构成, 是无质量的狄拉克费米子。2014 年, 通过与国外团队合作, 世界上首次在  $\text{Na}_3\text{Bi}$  中观测到了理论预言的三维 Dirac 锥 (图 1)。文章发表在 *Science* 上, 并被 *Physics World* 以“科学家发现石墨烯的三维版本”为题进行报导, *Nature News* 也以“平面物理的奇迹在三维空间被发现”为题报道。紧接着又实验证实  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  也是三维 Dirac 半金属, 文章发表在 2014 年的 *Nature Materials* 上。随后, 众多的实验和理论工作迅速开展, 已经形成了当前凝聚态领域的一个研究热点。

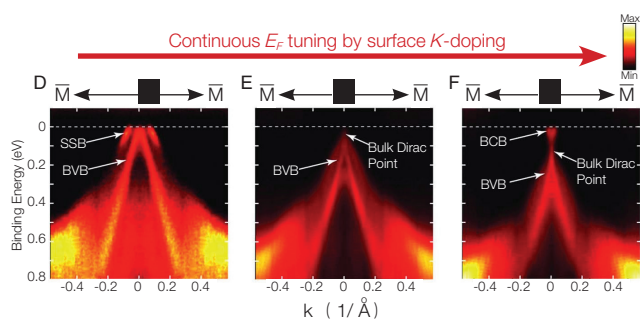


图 1 实验观测到的  $\text{Na}_3\text{Bi}$  体态 Dirac 锥 (BVB) 和表面 Dirac 锥 (SSB)

2014 年底, 专项方忠团队, 通过第一性原理计算, 首次理论预言 TaAs 家族材料是外尔半金属。与之前的理论预言不同, TaAs 这类材料通过破缺空间反演对称性实现外尔电子态, 并且无需进行掺杂等细致繁复的调控有利于实验的验证。这一结果立刻引起了实验物理学家的重

视, 许多研究组开始了竞赛般的实验验证工作。其中, 专项陈根富团队首先制备出了高质量 TaAs 晶体, 丁洪团队利用上海光源“梦之线” ARPES 实验站立即对 TaAs (001) 表面电子态进行了高精度测量, 结合第一性原理计算结果, 证实了表面费米弧的存在 (图 2), 提供了 TaAs 材料外尔电子态的直接实验证据。并通过测量体电子态, 直接观测到外尔点及其附近的三维狄拉克锥, 提供了进一步的实验证据。与此同时, 陈根富团队通过精确的电输运测量, 首次在 TaAs 单晶中观测到了由手性反常导致的负磁阻效应, 进一步从输运的角度证明了外尔费米子的存在。在该实验过程中, 吕力团队给予了极大帮助。接着, 丁洪、方忠、陈根富团队及他们在瑞士光源的合作者在这个领域再次取得突破, 他们对 TaAs 单晶样品进行了高精度自旋分辨角分辨光电子能谱 (SARPES) 测量, 证实了表面态费米弧具有自旋极化。

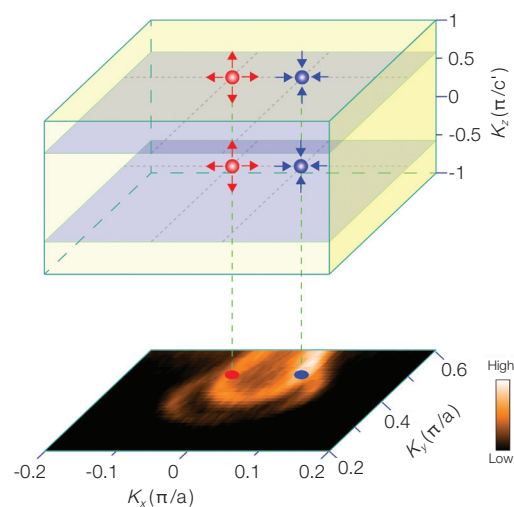


图 2 在实验上观测到的“费米弧”

这是自 1929 年外尔费米子被提出以来, 首次在凝聚态物质中实现外尔电子态并观测到其特有的物理特性, 具有重要的物理意义。外尔半金属的发现不仅给我们提出了很多新的科学问题, 同时也带来了未来革新性技术突破的希望。在外尔半金属中, 由于受到拓扑保护, 两个具有相反手性的外尔电子态之间的散射很弱, 可以用于实现极低能耗的电子输运。特别是该电子态可以在室温下稳定存在, 对室温低能耗电子学器件的应用

具有重要价值。目前国际上已经形成了 TaAs 家族材料的研究热潮。我们理论预言且实验验证 TaAs 中存在外尔费米子的工作跟美国普林斯顿大学的相关工作相互独立且同时完成, 得到国际学术界的广泛认可和高度评价。我们的该项工作分别入选了英国《物理世界》(Physics World) 公布的“2015 年十大突破”, 美国物理学会 (APS) 2015 年“标志性进展”和科技部 2015 年度中国科学十大进展。

## 2.2 首先发现 Cr 基、Mn 基化合物的超导电性

3d 族过渡金属化合物具有非常丰富的量子态和新奇量子现象, 如磁有序、巨磁电阻、自旋和电荷密度波、金属-绝缘体相变、多铁性、超导等。这些性质中, 铜基和铁基出现的非常规高温超导电性是凝聚态物理的核心研究内容之一。而在元素周期表上的 3d 元素中, 除 Cr 和 Mn 外, 所有其他元素都存在超导的化合物。探索 Cr 和 Mn 基的化合物超导材料, 特别是非常规超导电性是长期以来超导材料和超导物理研究的重要内容。

专项雒建林研究组、程金光研究组、靳常青研究组和日本东京大学的 Yoshiya Uwatoko 教授等合作, 发现了 CrAs 在高压下超导, 实现了 Cr 基化合物的第一个超导体, 同时发现其正常态具有非费米液体行为, 可能是非常规超导电性。

在此工作的基础上, 程金光研究组、雒建林研究组和日本东京大学 Yoshiya Uwatoko 研究组合作, 又首次在 MnP 中实现了高压诱导的磁性量子临界点并观察到超导电性 (图 3), 从而实现了 Mn 基化合物的第一个超导体, 这是 3d 过渡族金属化合物超导体探索的一个重要进展, 打破了人们之前普遍认为含 Mn 的化合物不超导的认识。这一工作发表在 *Physical Review Letters*, 并被选为 *Editors' Suggestion*。同时, 美国阿贡实验室的 Michael R. Norman 专门在 *Physics* 撰文 (Viewpoint), 对上述工作进行评述, 他指出 CrAs 和 MnP 中超导的发现为研究螺旋磁性和超导的关系提供了重要的模型体系, 而目前在这方面的研究是非常少的。

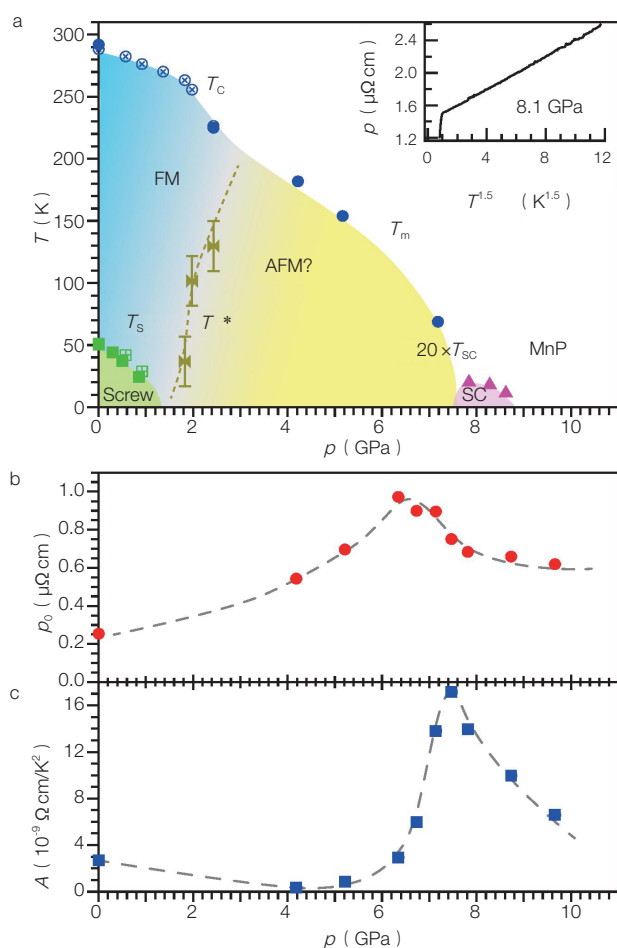


图 3 MnP 的温度-压强相图

高压首先将铁磁 (FM) 序压制, 然后在 3-4 GPa 将铁磁序改变为反铁磁序 (AFM), 最后在  $P_c \approx 8$  GPa 将长程磁有序完全抑制, 同时低温出现超导电性 (SC)。AFM 序是否与螺旋反铁磁序 (Screw) 类似有待进一步实验研究。(b, c) 通过对正常态电阻率在低温极限下利用  $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$  拟合获得的剩余电阻率  $\rho_0$  和电阻率系数 A 随压力的变化, 它们在  $P_c$  附近均表现出显著增强

## 2.3 立方钙钛矿磁电多铁性材料的发现

磁电多铁性材料是指同时具有磁有序与电极化有序的一类多功能材料, 利用两种有序的共存和相互耦合, 可以实现磁场调控电极化或用电场改变磁性质。近 10 年来, 多铁性材料由于丰富的物理内含和广泛的应用前景, 一直是凝聚态物理和材料科学的一个研究热点。钙钛矿氧化物是研究铁电与多铁性最重要的材料体系之一。在传统钙钛矿铁电体中, 电极化来源于离子位移导致空间反演对称性的破缺。因此, 人们通常认为在具有空间反演中心的高对称性晶格 (如立方晶格) 中, 不会出现铁电有序。事实上, 人们从未在立方钙钛矿体系中



观察到铁电性。然而,在多铁性材料中,电极化的产生不再局限于离子位移,可以具有更加多样化的起源,甚至与自旋结构密切相关;同时,体系的总对称性也由晶体对称性和磁对称性共同决定,并不要求各自破环空间反演对称。一些特殊情况下,高对称性的立方晶格也可能表现出电极化和多铁性。但是,迄今为止,人们尚未找到具有立方钙钛矿晶格多铁性的真实案例。

近期,专项龙有文团队、孙阳团队及其合作者,在立方晶格多铁性的研究方面取得了突破性进展,首次发现一种立方晶格钙钛矿多铁性材料  $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$  (图4)。这项研究不仅在立方晶格多铁性材料的制备方面取得了重要突破,而且带来了全新的物理研究内容。密度泛函理论计算显示磁性离子的自旋-轨道耦合效应对电极化的出现起到了至关重要的作用;但是,现有的几种磁有序产生多铁性的理论模型都不足以解释这种特殊多铁性的微观起源,因此需要发展全新的多铁性理论模型。此外,由于没有离子位移的贡献,该体系的电极化可能完全由电子云的畸变产生,  $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$  也成了研究新型电子型铁电体的典型对象。对立方钙钛矿的多铁性起源和磁电耦合机制的进一步深入探讨,可能对多铁性新材料的探索与新物理机制的研究产生重要影响。相关研究结果发表在近期的 *Physical Review Letters* 上,并被选为 *PRL Editors' Suggestion*; 同时,也被美国物理学会网站新闻评论栏目 *Physics* 选为研究亮点 (Highlight), 以“出人意料的多铁性 (Multiferroic Surprise)”为题进行介绍。

### 3 独创性

(1) 在拓扑态研究方面我们所要研究的各种新奇量子效应中的绝大部分都还从未在实验上实现,它们的实现会对基础凝聚态物理和信息技术产生前所未有的推动;所有课题的研究都直接面向量子效应的实现这一目标,从开始的材料的预测、设计到材料的选择和制备方法都将考虑如何更容易地实现、观测各种量子效应;材料设计、材料制备、原子和电子结构表征、结构和器件制作、量子效应观测紧密结合,易于迅速找出影响量子效应出现的关键因素。

(2) 在超导研究方面我们结合新材料探索、物性研究、机理研究等多个方面,充分利用中科院大科学装置、各种先进谱仪、雄厚的人才队伍和经验积累等独特优势,紧密合作、融会贯通,为揭示非常规超导体中新奇量子态的物理本质而不懈努力。同时,通过实验、理论和计算紧密结合,不但使实验结果可以得到充分的理论解释,而且有利于增强调节多个物理参数、设计原创性关键实验和发现更多新超导材料的能力,朝着室温超导的远景目标不断迈进。

(3) 在新物态调控与器件探索方面,拓扑超导体和 Majorana 费米子的发现,都是这一领域的重大突破。另外,在新器件研发上,磁电多位存储器件本身具有创新性。目前,虽然分别利用铁电和铁磁特性的两种存储器已得到应用,但是同时利用铁电畴和铁磁畴的多位存储器尚未见报道。新型铁电电阻存储可以克服普通电阻存储的稳

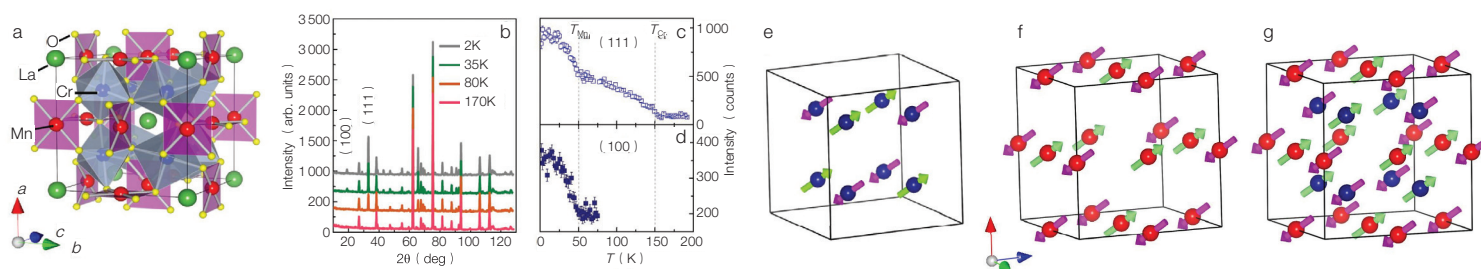


图4 (a) A位有序立方钙钛矿  $\text{LaMn}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$  的晶体结构示意图; (b) 不同温度下的中子粉末衍射谱; (c, d) 磁衍射峰 (111) 与 (100) 衍射强度随温度的变化关系; (e) B位  $\text{Cr}$  亚晶格自旋结构示意图; (f) A'位  $\text{Mn}$  亚晶格自旋结构示意图; (g) 体系总的自旋结构示意图, 自旋取向沿 [111] 方向

定性问题及传统铁电存储的破坏性读写问题，并且继承了两者的优势，且其存储密度可比传统铁电或铁磁存储器大幅度提高。因此，本专项的新器件研发上创新性是：在对低维过渡金属氧化物量子态及磁电物性调控基础上，同时利用磁畴电畴两种极化状态的新型磁电多态存储器件。

## 4 对产业的意义

本专项在开展前沿基础研究的同时努力开拓应用基础研究，积极探索新物态调控，研发高效率、低能耗、多功能原型器件，为低能耗电脑芯片，无损输电，拓扑量子计算机，环保型热电、磁电材料与器件等未来颠覆性技术革新奠定科学基础，推动战略性新兴产业的出现。在专项开展的新型半导体器件研究中，研发了适用于高反射率可柔性复合金属衬底技术，并进一步研发了瞄准产业高端的半导体LED技术，非常有利于LED产业升级和资源节约。

## 5 对我国学科、产业推进、人才培养等未来部署的建议

加强基础研究，加强前瞻性部署，推动科学研究、人才培养与基地建设全面发展；坚持以人为本，大力营造有利于创新的环境和文化，提升我国原始创新能力。

探索新的基础研究组织方式，完善稳定支持和竞争择优相结合的机制。对经过科学论证的重大项目、优秀团队和重点基地，要给予持续稳定支持，让科学家将主要时间和精力用于科学研究，潜心钻研。

结合国家目标、行业发展方向和区域发展需求，开展有特色和优势的基础研究，提升行业未来竞争力、公共服务水平和区域创新能力。创新基础研究成果转移转化机制，推动产学研深度合作，让基础研究更好地回馈社会。

（依托单位：中科院物理所）

### 专家点评<sup>①</sup>

这是一个非常优秀的项目，有众多优秀人才一起努力钻研。从发表的文章和被引次数就可以明显看出该专项的重要影响，但这不是最主要的。正如其他报道中提到的，该项目的亮点工作是理论预言并实验观测到拓扑半金属。拓扑稳定性可以与无能隙体态共存是一种新机制，跟自20世纪80年代以来所熟知的拓扑与有能隙的绝缘体共存不同。这些研究是由世界上少数几个顶级的凝聚态物理研究小组完成，是近年来凝聚态物理研究中最具原创性的成果。项目负责人（特别是方忠、戴希及丁洪等人）和他们的同事在这个极速扩张的领域里作出了与其他顶尖研究小组同样重要的贡献。其他的研究也同样的优秀，更偏向于应用，如更好的磁电薄膜、更好的超导体，这些今后肯定会在技术上有所突破。

### 专家点评<sup>①</sup>

该专项的研究内容是凝聚态物理研究中非常活跃的领域，在世界基础研究领域中具有很高的优先级，并且在技术应用方面有着巨大的前景。我对专项给予很高的评价。该专项基本上可以分为两个方面：一是基础研究，探索新材料和新现象；另一方面是侧重于技术应用。在我看来，这是很好的平衡。专项的主要研究成果国际公认，有些还是国际领先。专项产出了许多高质量的学术论文。

① 2016年先导专项中期函评国际评审专家给出的匿名评价