

综述

新型非常规超导体 UTe_2 的单晶生长方法研究进展*薛子威 袁登鹏[†] 谭世勇

(表面物理与化学重点实验室, 绵阳 621907)

(2024 年 12 月 25 日收到; 2025 年 2 月 6 日收到修改稿)

作为近年来新发现的非常规超导体, 重费米子化合物二碲化铀 (UTe_2) 因被认为存在自旋三重态超导配对、高场再入超导相和新奇量子临界特征而受到广泛关注. 然而, 不同的样品质量导致该体系的实验研究结果呈现出明显的差异甚至矛盾. 关于是否多组分超导序参量、是否时间反演对称性破缺和多个场致超导相是否相同起源等关键问题, 学界争议激烈, 严重阻碍了对该体系本征超导配对机制的深度认识和理解. 本文总结了 UTe_2 的单晶生长方法研究进展, 包括化学气相输运法、熔盐助熔剂法、碲助熔剂法和熔盐助熔剂液体输运法, 并梳理了生长条件对样品超导性和结晶质量的影响, 最后进行了总结和展望.

关键词: 二碲化铀, 非常规超导电性, 化学气相输运法, 熔盐助熔剂法

PACS: 74.70.Tx, 81.10.-h, 74.62.Bf, 74.70.-b

DOI: 10.7498/aps.74.20241778

CSTR: 32037.14.aps.74.20241778

1 引言

重费米子超导体 UTe_2 因其表现出的诸多新奇超导特性而受到广泛关注. 2019 年, Ran 等^[1] 首次报道了 UTe_2 单晶具有超导转变温度 $T_c = 1.6$ K 的非常规超导性, 因其远超泡利顺磁性极限的上临界场 H_{c2} 而被认为是自旋三重态配对的超导. 之后, 基于 Te-125 同位素的核磁共振 (NMR) 实验观测到 UTe_2 在进入超导态后出现 Knight 位移的小幅度下降^[2-4]. 由于下降幅度远低于自旋单态超导配对的理论预期值, 表明其超导态下的自旋磁化率并未完全消失, 从而证实了 UTe_2 中的库珀对是自旋三重态配对的^[5]. 接着, Ran 等^[6] 和 Knebel 等^[7] 惊奇地发现 UTe_2 会在超过 40 T 的强磁场下再次进入新的超导相, 即高场再入超导相. 磁化率测量表明, UTe_2 在 T_c 以上处于顺磁态, 并表现出强烈的各向异性, 其易磁化轴为晶体 a 轴^[1,8]. 然而, 通

过施加较小的静水压力, 该体系中可以观察到多个超导和磁有序相^[9-12], 表明其处于量子临界点附近. 鉴于这些实验中观察到的新奇现象, UTe_2 体系迅速成为国内外研究学者研究自旋三重态超导配对、高场再入超导相和新奇量子临界特征的重要平台, 是近年来凝聚态物理领域的研究热点和难点.

然而, UTe_2 的超导性对样品质量表现出高度敏感性. 在较早的研究报道中, 零场下的比热实验观察到 UTe_2 单晶随温度降低会经历两次热力学跳变, 从而推测该体系在常压下可能拥有多组分的超导序参量^[1,13,14]. 随后的研究表明, 比热测量中的两次热力学跳变可能是样品本身的不均匀性所致^[15,16], 而更高质量的单晶样品仅表现出单一、尖锐的超导转变峰^[17-19]. 对于表现出两次比热跳变的样品, 高分辨率的极化 Kerr 效应测量实验得出了时间反转对称性破缺的证据^[13], 但是该结果未能在更高质量的样品上得以重现^[20]. 再者, 理论研究表明 UTe_2 的超导配对机制可能与其准二维费米面和强

* 国家自然科学基金联合基金 (批准号: U23A20580) 和四川省自然科学基金杰出青年科学基金 (批准号: 2025NSFJQ0040) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: yuandengpeng@caep.cn

烈的磁性涨落密切相关^[21], 基于高质量单晶样品的精细实验研究显得尤其重要. 然而, 各个研究小组在不同质量的 UTe_2 样品中开展实验研究导致的结果差异, 严重阻碍了对该体系的超导序参量、高场再入超导性和量子临界特性的深入认识和理解.

目前, 公开报道的生长 UTe_2 单晶主要有四种方法, 包括化学气相输运法 (chemical vapor transport, CVT)、碲助熔剂法 (Te-flux)、熔盐助熔剂法 (molten salt flux, MSF) 和熔盐助熔剂液体输运法 (molten salt flux liquid transport, MSFLT), 如图 1 所示. 本文将综述 UTe_2 单晶生长方法的研究进展, 梳理生长条件对样品超导性和质量的影响, 从而为制备高质量的 UTe_2 单晶样品提供借鉴和参考.

2 化学气相输运法 (CVT)

CVT 的原理是利用温度梯度下可逆化学反应的平衡移动, 将原料在高温区转化为易挥发的化合物, 然后随气体输运至低温区后分解, 释放原料沉积而形成单晶, 如图 1(c) 所示. 通常以易挥发的碘 (I_2)、溴 (Br_2) 等卤素元素单质或化合物作输运剂, 起始时将合成样品所需的单质元素或多晶原料与输运剂一起混合, 并置于真空密封石英管的高温端, 在一定温度梯度下输运一段时间后, 即可在低温端收集单晶样品. 早在 1996 年, Stöwe^[22] 就以 TeBr_4 作输运剂, 起始原料摩尔比 $\text{U}:\text{Te} = 1:2$, 在 $950\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ 的梯度温度下生长获得了 UTe_2 单晶样品, 并对其晶体结构及其随温度的变化情况进行了实验表征. 之后, Stöwe^[22] 又采用 $0.6\text{--}0.7\text{ mg/cm}^3$ 的 Br_2 作输运剂, 以相同的原料比和温度梯度生

长 $9\text{--}10\text{ d}$ 获得单晶样品, 用于电阻率测量. 2006 年, Ikeda 等^[8] 改用 I_2 作输运剂, 输运剂用量 3 mg/cm^3 , 先在无梯度的 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下预热反应 3 d 后进行温度梯度生长获得 UTe_2 样品. 磁化率测量表明, UTe_2 样品在温度 2 K 以上不存在任何磁序, 并且表现出明显的磁各向异性^[8].

2019 年, Ran 等^[1] 首次将起始原料摩尔比调整为 $2:3$, 生长获得尺寸为 $2\text{--}3\text{ mm}$ 的块体状 UTe_2 单晶样品, 剩余电阻率比 (RRR) 为 $18\text{--}30$, 并通过电阻率、比热和交流磁化率测量发现该体系存在 $T_c = 1.6\text{ K}$ 的非常规超导电性, 如图 2 所示. 其具体工艺步骤为: 1) 在惰性气体保护下将 U, Te 原料按原子比 $2:3$ 混合后装入石英管, 并根据石英管容积加入 3 mg/cm^3 的 I_2 作输运剂; 2) 对石英管抽真空并用氢氧焰密封; 3) 将石英管置于双温区管式炉中, 所有原料置于高温区; 4) 经过 12 h 分别加热至 $1060\text{ }^\circ\text{C}$ (高温端) 和 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (低温端), 然后保持该温度梯度 1 周; 5) 关闭加热, 随炉自然冷却至室温; 6) 从低温区收集样品, 并用乙醇清洗样品表面残留的 I_2 . 此外, 由于纯金属 U 有较高的化学活性, 配料之前需要先用硝酸清洗去除其表面的氧化层^[23]. 随后, Aoki 等^[2] 采用相同工艺参数生长获得 UTe_2 单晶样品, $\text{RRR} \approx 35$, 并确认了其非常规超导电性的存在.

此后, 多个研究小组基于该生长方法获得的单晶样品开展了大量的实验研究, 使 UTe_2 迅速成为热门研究对象. 例如, Te-125 NMR 实验获得其自旋三重态超导配对证据^[2], 扫描隧道显微镜研究发现该体系中的手性边缘态^[24], 强磁场下的磁阻测量发现多个高场再入超导相^[6], 角分辨光电子能谱

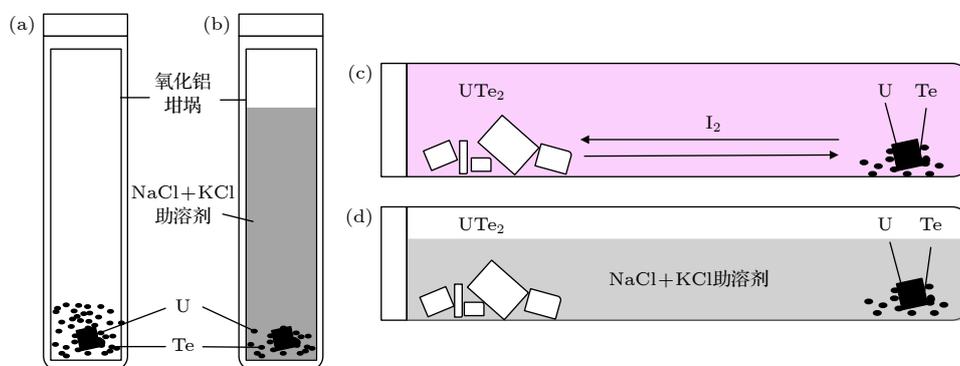


图 1 UTe_2 单晶的生长方法示意图 (a) Te-flux 法; (b) MSF 法; (c) CVT 法; (d) MSFLT 法.

Fig. 1. Illustration of the single crystal growth methods for UTe_2 : (a) Te-flux method; (b) MSF method; (c) CVT method; (d) MSFLT method.

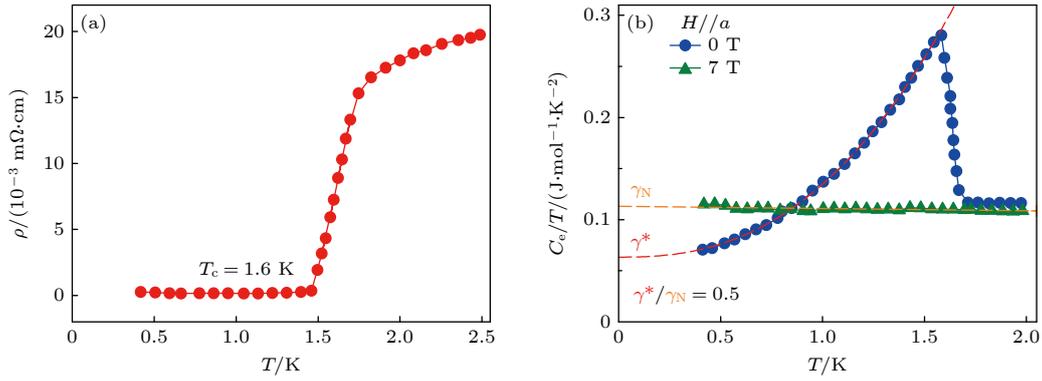


图 2 UTe₂ 超导电性的首次发现 (a) 电阻率随温度变化; (b) 低温比热数据中的电子贡献随温度变化. 数据来源于文献 [1]
 Fig. 2. First discovery of UTe₂ superconductivity: (a) Temperature dependence of resistivity; (b) temperature dependence of electric contribution from low temperature specific heat data. The data are taken from Ref.[1].

获得其正常态费米面拓扑结构和能带结构 [25,26] 等. 然而, 随着研究的深入, 研究者们很快发现不同的起始原料摩尔比和生长温度等工艺参数可以获得不同质量的样品, 进而影响 UTe₂ 的超导电性 [27,28].

2.1 起始原料摩尔比的影响

相比于 2006 年 Ikeda 等 [8] 获得的 UTe₂ 样品, 2019 年 Ran 等 [1] 发现 UTe₂ 超导电性采用的 CVT 生长工艺主要有两点区别: 1) 起始原料中 Te 相对于 U 摩尔比例 (即 $M_{\text{Te/U}}$) 不同, 由化学计量比 2 改为 1.5; 2) 生长温度梯度较高, 由 950—850 °C 改为 1060—1000 °C. 鉴于此, Cairns 等 [27] 在 950—850 °C 的温度梯度下研究了起始原料摩尔比 $M_{\text{Te/U}}$ 对 UTe₂ 超导电性的影响, 其他生长条件与 Ikeda 等 [8] 的一致. 结果表明, 起始原料摩尔比 $M_{\text{Te/U}}$ 对 UTe₂ 样品的超导电性有显著影响, $M_{\text{Te/U}} = 1.85$ 的样品由电阻率测得 T_c 最大为 2 K, 而 $M_{\text{Te/U}} > 2$ 的样品降温至 0.45 K 仍未见有超导电性. 同时, 采用能量色散 X 射线分析 (EDX) 对样品成分进行分析发现, 样品的实际成分与起始原料摩尔比 $M_{\text{Te/U}}$ 有关, 但同一组样品的成分在一定范围内波动, 如表 1 所列. Cairns 等 [27] 因此认为 UTe₂ 体系的超导电性可能与 Te 缺陷浓度有关, 并且存在使 T_c 最高的某一临界值, 接近化学计量比或过高的 Te 缺陷都会导致其超导电性受到抑制. Yang 等 [29] 采用电感耦合等离子体原子发射光谱 (ICP-AES) 对以 $M_{\text{Te/U}} = 2$ 生长的 UTe₂ 样品进行了精确的成分测定, 结果为 UTe_{1.96}, 接近理想的化学计量比. 并且, 电阻测量证实该样品在常压或较低的静水压力下不超导, 但在沿晶体 c 轴 1.5 GPa 的准单轴压力下表现出 $T_c = 3.6$ K 的 ab 面内超导性.

表 1 CVT 起始原料摩尔比 $M_{\text{Te/U}}$ 对 UTe₂ 样品实际成分和 T_c 的影响 [27]

Table 1. The impact of the molar ratio of $M_{\text{Te/U}}$ in CVT starting materials on the actual composition and T_c of UTe₂ samples [27].

样品分组	起始原料摩尔比 $M_{\text{Te/U}}$	EDX测得的 $M_{\text{Te/U}}$ 范围	电阻率测得的 T_c
A	1.71	1.46—1.50	1.74 K
B	2.14	1.79—2.06	无超导
C	1.85	1.72—1.87	2.00 K

为了进一步研究 UTe₂ 样品中 Te 缺陷与超导电性的关系, Haga 等 [28] 采用起始原料摩尔比 $M_{\text{Te/U}} = 2$ 和 1.8 在 950—850 °C 的温度梯度下进行 CVT 生长, 分别获得了非超导和超导的样品, 并通过单晶 X 射线衍射 (SXRD) 和电子探针 X 射线显微分析仪 (EPMA) 对样品的晶体结构和化学计量比进行了精细测定. 研究结果表明, UTe₂ 的超导性与样品中 U 缺陷有关, 而不是 Te 缺陷. 超导样品的 U 和 Te 化学计量偏离约在 1% 的实验误差内, 而非超导样品的实际成分被估计为 U_{0.96±0.01}Te₂, 明显偏离理想成分. 这也就解释了 CVT 方法需采用过量的 U 才能获得超导 UTe₂ 样品的原因, 通常将起始原料摩尔比 $M_{\text{Te/U}}$ 限制在 1.5—1.85 范围内.

另外, 在 1.5—1.85 范围内, 调整起始原料摩尔比 $M_{\text{Te/U}}$ 不仅会改变 UTe₂ 样品的超导 T_c , 还会影响样品的质量指标. 当其他生长条件相同时, 升高 $M_{\text{Te/U}}$ 将使 UTe₂ 样品的 T_c 升高, 但会降低样品的 RRR. Cairns 等 [27] 以 $M_{\text{Te/U}} = 1.8$ 生长获得的 $T_c = 2$ K 样品, 其 RRR ≈ 10 (见图 3(a)), 低于 Ran 等 [1] 以 $M_{\text{Te/U}} = 1.5$ 生长获得 $T_c = 1.6$ K 样品 (RRR = 18—30). 这一点, 在 Frank 等 [30] 的

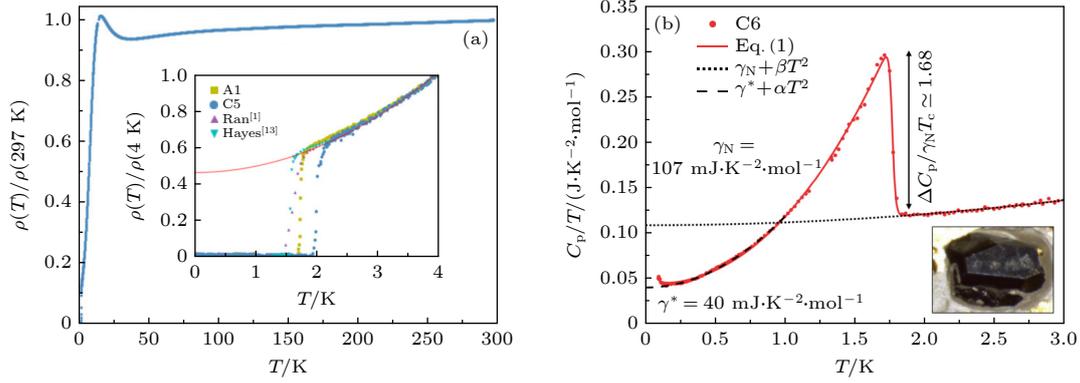


图 3 (a) 不同起始原料摩尔比 $M_{\text{Te}/\text{U}}$ 样品的电阻率测量结果^[27], 并与 Ran 等^[1] 和 Hayes 等^[13] 对比; (b) $T_c = 2\text{ K}$ 样品 (C6) 的比热测量结果, 插图为样品照片^[27]

Fig. 3. (a) Resistivity of samples with different initial molar ratios $M_{\text{Te}/\text{U}}$ ^[27] and comparison with those reported by Ran et al.^[1] and Hayes et al.^[13]; (b) specific heat data of sample C6 with $T_c = 2\text{ K}$, and the inset shows a sample image^[27].

研究中也得到证实. 另一衡量超导单晶样品质量的指标是剩余电子比热系数比 γ^*/γ_N . 早前 Ran 等^[1] 报道的比热测量结果中, UTe_2 样品在超导态下的 γ^* 为正常态电子比热系数 γ_N 的一半 (图 2(b)), 即 $\gamma^*/\gamma_N = 0.5$, 被认为是其固有特征. 然而, Cairns 等^[27] 对比发现 T_c 随 γ^*/γ_N 的降低而升高, 其生长获得 $T_c = 2\text{ K}$ 样品的 γ^* 约为 γ_N 的 40% (图 3(b)). 这种 T_c 与 γ^*/γ_N 的依赖关系, Aoki 等^[31] 的研究也得到相同的结论, 从而推翻了固有 $\gamma^*/\gamma_N = 0.5$ 的猜测. 事实上, 已有理论研究表明, 即使杂质散射极低, UTe_2 体系中的 γ^* 虽不会降低至 0, 但也会随着 T_c 升高而逐渐降低至某一极限值^[32].

2.2 生长温度的影响

2022 年, Rosa 等^[17] 采用 CVT 方法在不同的生长温度下生长获得 UTe_2 单晶样品, 并采用比热测量确定了超导 T_c 和样品质量指标, 见表 2 所列, 其他生长条件与 Ran 等^[1] 的相一致. 由表 2 中数据可见, 随着生长温度降低, UTe_2 样品的 T_c 逐渐升高, 在 800—710 °C 的生长温度梯度下可获得最高 $T_c = 2\text{ K}$. 但是, 当生长温度梯度降低为 775—685 °C, 获得的 UTe_2 样品不超导. 同时, 随着生长温度降低, 超导样品的结晶质量明显提升, 表现为 RRR 的升高和 γ^*/γ_N 的降低, 最大的 RRR = 88, 最小的 $\gamma^*/\gamma_N = 0.19$. 之后, Sundar 等^[33] 同样以起始原料摩尔比 $M_{\text{Te}/\text{U}} = 1.5$ 和 I_2 为输运剂在不同温度梯度下 CVT 生长 UTe_2 单晶样品, 其超导样品的 T_c 也随着生长温度降低而升高, 并在 800—725 °C 生长温度梯度下获得 $T_c = 2\text{ K}$ 样品.

表 2 CVT 生长温度对 UTe_2 单晶的 T_c 和样品质量的影响^[17]

Table 2. Effect of CVT growth temperature on T_c and sample quality of UTe_2 single crystals^[17].

样品编号	生长温度/°C	比热测得的 T_c/K	RRR	γ^*/γ_N ($\gamma_N = 121\text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
s1	1060—1000	1.64 1.48	30—40	0.54
s2	950—860	1.68	—	0.42
s3	925—835	1.77	—	0.36
s4	875—785	1.85	55	0.34
s5	825—735	1.95	70	0.21
s6	800—710	2.00	88	0.19
s7	775—685	No SC	2	—

值得注意的是, 由图 4(a) 可见, 生长温度为 1060—1000 °C 条件下获得的 UTe_2 样品在比热测量中呈现出相邻的两个热力学跳变, 一度被认为是该体系存在多组分超导序参量的实验证据之一. 早前 Hayes 等^[13] 对 1060—1000 °C 温度梯度下生长的 UTe_2 样品进行高分辨率极化 Kerr 效应测量, 观测到明显的 Kerr 偏转 (见图 4(b)), 即表明体系中时间反演对称性的破缺, 进一步支持了多组分的超导序参量. 然而, 较低生长温度获得的更高 T_c 样品则仅表现出一次比热跳变. Thomas 等^[16] 通过热膨胀、磁致伸缩和比热测量对高、低两种生长温度获得的 UTe_2 样品进行了对比研究, 结果发现只有部分样品表现出两个可检测的比热跳变, 且在样品的不同区域有着不同的 T_c . 因此, 高生长温度样品中出现的两次比热跳变是空间非均匀性所导致的, 并不能确认 UTe_2 体系具有多组分的超导序

参量. 2024 年, Theuss 等^[34]采用超声脉冲回波技术测量了 CVT 生长 UTe_2 样品的弹性模量. 实验结果显示, 无论是高温生长的双 T_c 样品还是低温生长的单 T_c 样品, 测得的剪切弹性模量在 T_c 处均没有观测到热力学上的不连续性. 因此, Theuss 等^[34]认为 UTe_2 体系的超导序参量是单组分的.

此外, 生长温度还会对 UTe_2 样品的形态和表面质量造成影响. Yao 等^[35]以起始原料摩尔比 $M_{\text{Te}/\text{U}} = 2$ 采用 CVT 方法获得不同生长温度下的 UTe_2 样品, 如图 5 所示. 结果表明, 当高温端温度为最低的 810 °C 时, 生长获得的 UTe_2 样品表面光

滑, 呈片状结晶, 晶体尺寸可达 5 mm 以上. 随着高温端温度升高至 860 °C, 则可以获得尺寸 20 mm 以上、表面光滑的片状晶体. 进一步将生长时的高温端温度提高到 1010 和 1060 °C, 获得的样品则表面变得粗糙, 呈现厚度较大的多晶聚集形态. 这种现象是由于生长温度影响晶体的成核速率和生长速率所导致的: 当输运剂用量相同时, 高生长温度有更大的成核速率和生长速率. Yao 等^[35]的研究表明, 约 860 °C 的中等生长温度正好可以平衡成核速率和生长速率之间的关系, 从而可以获得表面质量高、尺寸大的片状 UTe_2 样品.

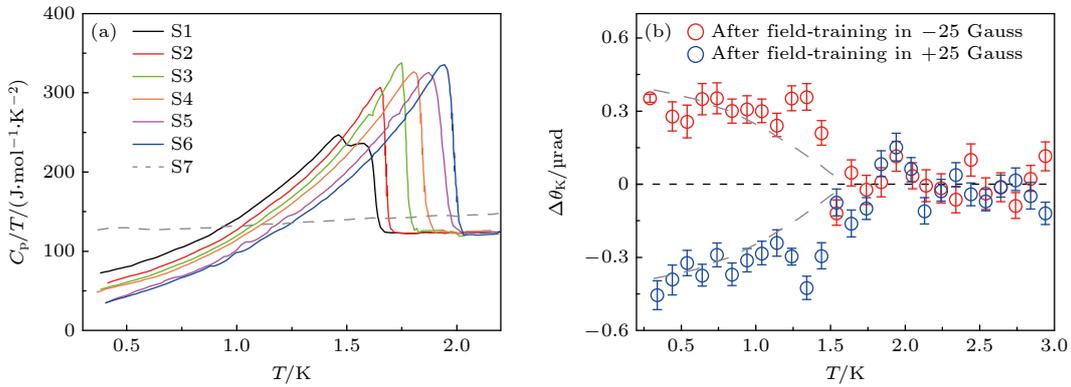


图 4 (a) 不同生长温度获得 UTe_2 样品的比热数据^[17]; (b) 1060—1000 °C 温度梯度下生长的 UTe_2 样品中测得 T_c 附近的极化 Kerr 角度演化^[13]. 数据来源于文献^[17,13]

Fig. 4. (a) Specific heat data of UTe_2 samples obtained at different growth temperatures^[17]; (b) polar Kerr angle evolution near T_c in a UTe_2 sample grown under a temperature gradient of 1060–1000 °C^[13]. The data are taken from Refs.^[17,13].

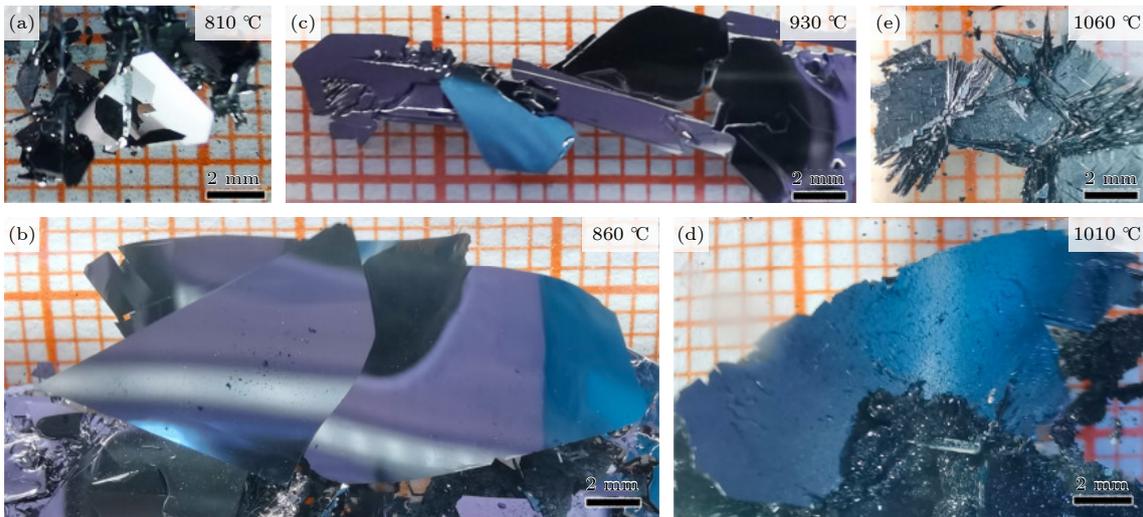


图 5 不同生长温度下获得 UTe_2 样品的照片, 起始原料摩尔比 $M_{\text{Te}/\text{U}} = 2$, 标注为高温端温度^[35] (a) 810 °C; (b) 860 °C; (c) 930 °C; (d) 1010 °C; (e) 1060 °C. 出自文献^[35], 已获得授权

Fig. 5. Photos of UTe_2 samples obtained at different growth temperatures, with the molar ratio of the starting materials ($M_{\text{Te}/\text{U}}$) set to 2, are labeled with the high-end temperatures^[35]. (a) 810 °C; (b) 860 °C; (c) 930 °C; (d) 1010 °C; (e) 1060 °C. Reproduced with permission from Ref.^[35].

2.3 运输剂类型与用量的影响

Yao 等^[35]还研究了 CVT 生长 UTe_2 样品过程中运输剂类型和用量的影响. 结果表明, 相比 AgBr 和 TeBr_4 , I_2 作运输剂时拥有更大的运输速率, 因而可以获得尺寸更大的 UTe_2 样品. 当运输剂用量相同时, 起始原料中加入的 AgBr 或 TeBr_4 将会在生长温度下分解出 Br_2 , 由于其运输速率较 I_2 慢, 获得的样品尺寸较小, 约 1 mm. 进一步对比发现, 以 TeBr_4 作为运输剂的晶体尺寸略大于 AgBr , 而使用 AgBr 运输的样品厚度较大、尺寸较小. 同时, 运输剂的用量也会影响运输速率, 从而改变晶体成核速率与生长速率之间的关系. 在 Yao 等^[35]的研究中, 随着运输剂 I_2 用量的减少, 获得样品的表面变得更加光滑, 尺寸更大但厚度更薄.

3 碲助熔剂法 (Te-flux)

助熔剂法是常用的晶体生长技术, 其基本原理是利用助熔剂降低目标材料的熔点, 从而在相对较低的温度下实现晶体生长过程. 在这一过程中, 晶体原料首先在高温下溶解于低熔点的助熔剂溶液中, 形成均匀的饱和溶液. 随后, 通过缓慢降温或其他方式, 促使过饱和溶液生成, 从而使晶体逐渐析出. 最后, 采用离心或酸洗的方法去除多余的助熔剂, 即可获得所需的晶体样品. 该方法的显著特点是适用性广泛, 几乎所有材料都能找到相应的助熔剂, 适合实验室大规模生长晶体材料.

为了与 CVT 方法生长的样品进行对比, Aoki 等^[2,31]以 Te-flux 方法生长获得了 UTe_2 单晶样品, 起始原料摩尔比 $M_{\text{U}:\text{Te}} = 22:78$, 即以过量的 Te 作助熔剂. 其具体工艺步骤为: 1) 将原料按原子比 $A_{\text{U}:\text{Te}} = 22:78$ 装入氧化铝坩埚中, 并依次真空密封于钽管和石英管内; 2) 在电炉中缓慢加热至 $1050\text{ }^\circ\text{C}$, 并保温一段时间; 3) 缓慢降温至 $960\text{ }^\circ\text{C}$, 离心分离多余的 Te; 4) 自然冷却后, 取出样品. 相比 CVT 方法, Te-flux 方法获得的 UTe_2 样品尺寸较大, 约 5 mm, 但表面质量较差, 如图 6(a) 和图 6(b) 所示. 电阻率和比热测量表明, 仅有部分 Te-flux 样品表现出超导电性, 而大部分样品的比热测量温度低至 0.4 K 仍未有超导迹象, 如图 6(c) 和图 6(d) 所示. 即使有超导的 Te-flux 样品, 其 $T_c = 1.1\text{ K}$ 和 $\text{RRR} = 4$, 也明显低于 CVT 样品.

2021 年, Ran 等^[23]将起始原料摩尔比 $M_{\text{U}:\text{Te}}$ 调整为 $1:3$, 并将生长温度提高至 $1180\text{ }^\circ\text{C}$, 保温 5 h 后经过 100 h 缓慢降温至 $975\text{ }^\circ\text{C}$, 最后在该温度下离心去除多余的 Te. 然而, 这种工艺改进后获得的 Te-flux 样品仍未表现出超导电性. 根据前文结果, UTe_2 体系表现出超导电性要求样品中的 U 缺陷小于 1%, 即严格的化学计量比要求. 因此, 在 Te-flux 生长 UTe_2 样品所遵循的 U-Te 相图中, 对应 $1180\text{ }^\circ\text{C}$ 附近包晶线的“ UTe_2 ”可能轻微偏离化学计量比^[28], 应为“ $\text{U}_{1-\delta}\text{Te}_2$ ”, 加之样品组分的不均匀性同样存在, 从而导致获得的样品偶有 $T_c < 1.6\text{ K}$ 的超导电性或不具有超导电性.

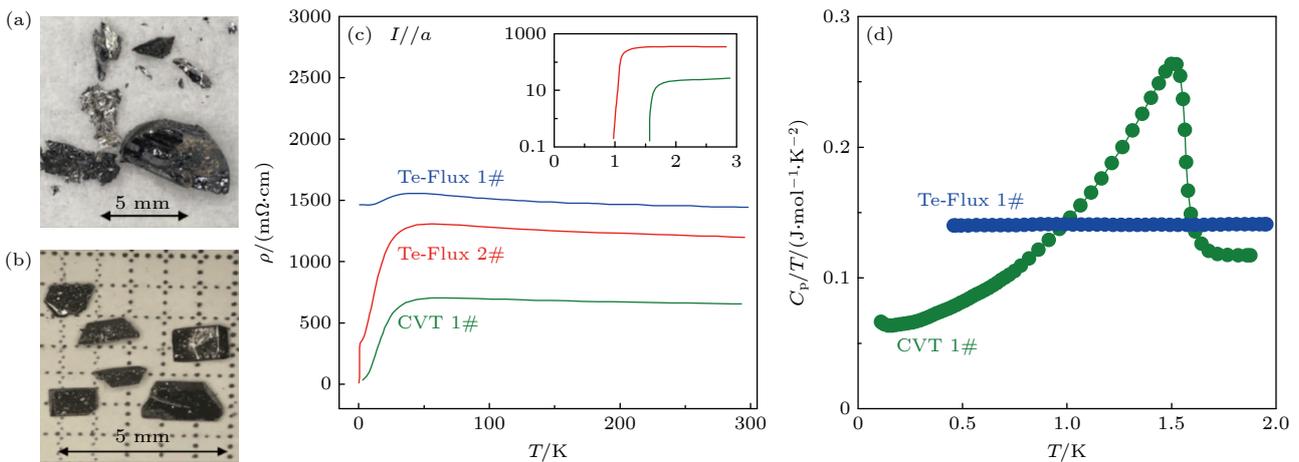


图 6 (a) Te-flux 样品照片^[31]; (b) CVT 样品照片^[31]; (c) 电阻率测量结果对比; (d) 比热测量结果对比. (c) 和 (d) 的数据来源于文献^[2]

Fig. 6. (a) Photos of Te-flux samples^[31]; (b) photos of CVT samples^[31]; (c) comparison of resistivity data; (d) comparison of specific heat data. The data of (c) and (d) are taken from Ref.^[2].

4 熔盐助熔剂法 (MSF)

由前文可知, UTe_2 体系的超导 T_c 与样品质量密切相关, 并严重影响其超导序参量、场致超导相图和量子临界特性的实验研究结果. 再者, 采用 CVT 或助熔剂法生长的铀基金属间化合物单晶样品通常有较高的结晶质量, RRR 通常超过 100 甚至更大. 比如, Sb-flux 方法生长的 USb_2 单晶有 $\text{RRR} = 150$ ^[36], CVT 生长的 UAs_2 单晶有 $\text{RRR} > 200$ ^[37]. 然而, 即便是对于采用最优化工艺的 CVT 方法生长获得 $T_c = 2 \text{ K}$ 的 UTe_2 样品, 其 RRR 也仅有 88^[47]. 因此, 提高 UTe_2 样品的 RRR, 有望提高 T_c , 从而提供更纯净样品中开展其超导本征特性实验研究的机会.

2022 年, Sakai 等^[38] 首次提出采用 MSF 方法生长 UTe_2 单晶, 其助熔剂为 NaCl 和 KCl 等摩尔混合物, 获得最高 $T_c = 2.1 \text{ K}$ 和最大 $\text{RRR} \approx 1000$ 的样品, 如图 7 所示. 所用的 MSF 属于助熔剂法的一种, 通常以低熔点的盐类或盐类混合物作助熔剂, 已经广泛用于氧化物和硫化物单晶样品的生长, 比如 $\text{Na}_3\text{La}(\text{AsO}_4)_2$, HfS_2 和 BaTiS_3 等^[39-41]. MSF 方法生长获得 UTe_2 单晶样品的尺寸较小, 通常为沿晶体 a 轴的长条状晶体, 其长度约 1 mm. 通过 EPMA 对样品表面进行分析, 发现 MSF 生长的 UTe_2 样品具有严格的化学计量比, U 和 Te 元素的成分分布均匀. 同时, 电阻率测量显示 MSF 样品比 CVT 样品有更高 T_c 的超导转变, 并且 RRR 值更大, 如图 7(a) 所示. 随后, Aoki 等^[18] 利用这些 MSF 样品, 首次通过德哈斯-范阿尔芬振

荡 (dHvA) 观测了 UTe_2 的费米面结构, 也充分说明了 MSF 样品具有足够高的结晶质量. 在此之后, 更多应用“新一代”MSF 样品的实验研究被相继报道, 并与以往 CVT 样品的研究结果进行对照, 从而在 UTe_2 体系的超导序参量是否多组分^[20,42-44]、临界磁涨落类型^[45,46] 和费米面结构有无三维结构^[47-49] 等关键问题上产生了诸多争论与矛盾.

Sakai 等^[38] 通过 MSF 方法生长 UTe_2 单晶的具体工艺步骤为: 1) 采用浓硝酸清洗 U 表面的氧化物; 2) 在惰性气体保护下, 将 U, Te, NaCl 和 KCl 等原料按一定比例混合, 装入石墨坩锅中, 并在顶部塞入石英棉以防止加热过程中熔盐溢出; 3) 装入石英管中, 加热至 200 °C, 动态抽真空数小时充分去除水汽后, 用氢氧焰密封石英管; 4) 放入箱式炉中, 缓慢升温至 450 °C, 预热 24 h; 5) 经 24 h 升温至 950 °C, 保温 24 h; 6) 缓慢降温至退火温度 T_f , 降温速率为 1.2—1.8 °C/h; 7) 退火 24 h, 缓慢冷却至室温; 8) 在去离子水中溶解盐, 收集获得晶体, 最后用乙醇清洗晶体并在真空气氛中干燥. 在 MSF 生长过程中, 设置了原料中不同 Te 和 NaCl+KCl 混合盐相对 U 的摩尔比例, 即 $M_{\text{Te}/\text{U}}$ 和 $M_{\text{Salt}/\text{U}}$, 对 UTe_2 样品的超导性、形状尺寸和结晶质量有显著影响, 相关数据见表 3.

考虑到 NaCl 和 KCl 等摩尔混合物的共晶熔点为 650 °C, 因而将退火温度 T_f 设置在该温度及其附近. 在 650 °C 退火条件下, 由 $M_{\text{Te}/\text{U}} = 2$ 生长获得 UTe_2 样品的 T_c 为 1.7—1.8 K, 略高于大多数文献报道的 CVT 样品. 然而, 当 $1.9 < M_{\text{Te}/\text{U}} < 2$ 时, 生长获得 M2—M5 样品的 T_c 提高至 1.9—2.05 K, 由此表明 MSF 方法中采用 U 轻微过量的

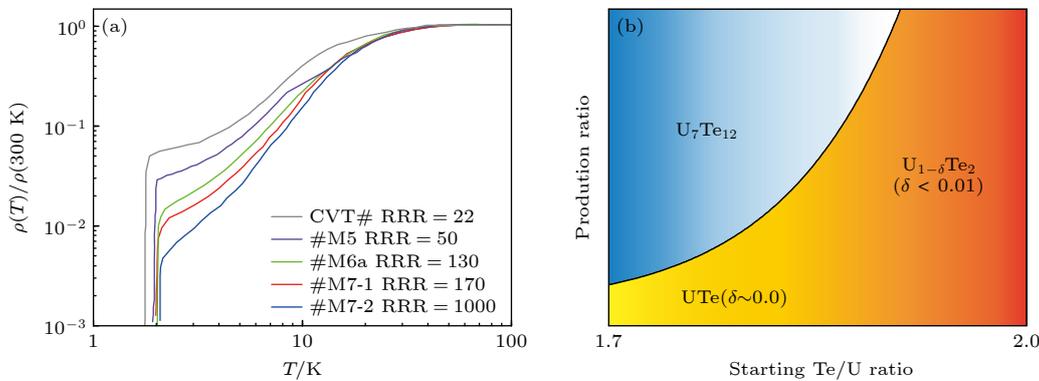


图 7 (a) MSF 与 CVT 样品的归一化电阻率对比; (b) MSF 方法生长获得 U-Te 体系产物与原料 Te/U 的关系. 数据来源于文献^[38]
Fig. 7. (a) Normalized resistivity comparison of MSF and CVT samples; (b) the relationship between the product of U-Te system grown by MSF method and raw material Te/U. The data are taken from Ref.^[38].

表3 MSF方法工艺参数对 UTe_2 单晶 T_c 和样品质量的影响^[38]
Table 3. Effect of MSF process parameters on the T_c and sample quality of UTe_2 single crystals^[38].

样品编号	原料比例		$T_f/^\circ\text{C}$	T_c/K	RRR	备注
	$M_{\text{Te}/\text{U}}$	$M_{\text{Salt}/\text{U}}$				
M1	2	29	650	1.7—1.8	40—60	
M2	1.93	37	650	1.9—2.0	60—80	
M3	1.92	36	650	1.95—2.0	30—40	
M4	1.90	40	650	1.8—1.95	50—60	
M5	1.90	67	650	1.9—2.05	50—60	
M6	1.8	21	650	—	—	产物为 U_7Te_{12}
M6a	1.8	40	650	2.0—2.1	80—130	主要产物为 U_7Te_{12}
M7	1.71	60	650	2.1	170—1000	主要产物为 U_7Te_{12}
H1	2.0	48	700	1.6	11—12	离心去除盐
H2	1.95	42	700	1.75—1.9	35—60	
L1	1.95	38	600	1.6—1.8	20—30	
L2	1.90	44	600	2.1—2.2	65—70	聚集晶体

原料配比可以获得接近化学计量比的 UTe_2 单晶. 事实上, 在等摩尔的 $\text{NaCl}+\text{KCl}$ 高温熔融盐中, 轻微过量的U不仅作为还原剂^[50], 而且可以抑制样品中U缺陷的产生. 若进一步降低 $M_{\text{Te}/\text{U}}$, 生长获得的M6—M7样品则全部为 U_7Te_{12} 或以 U_7Te_{12} 为主. 不难看出, 这是由于理想 U_7Te_{12} 样品对应的 $M_{\text{Te}/\text{U}}\approx 1.714$, 与M6—M7样品所采用的原料配比十分接近. U_7Te_{12} 的晶体结构属六方晶系, 在低温下有 $T_{\text{FM}}=48\text{ K}$ 的铁磁转变, 可以通过电阻率和磁化率测量进行甄别^[51]. 值得注意的是, 相比M6, M6a和M7样品采用了更高的 $M_{\text{Salt}/\text{U}}$, 其产物中有少量的 UTe_2 单晶存在, 尽管其晶体尺寸较小. 并且, 在这种与 U_7Te_{12} 共存的临界条件下, M6a和M7中的 UTe_2 样品有 T_c 高达2.1 K, 其RRR值甚至可以达到1000, 表明这些 UTe_2 样品可能具有理想的化学计量比. 综上, 在生长温度为 950°C , $T_f=650^\circ\text{C}$ 条件下, 以 NaCl 和 KCl 等摩尔混合物为助熔剂的MSF方法可以得到图7(b)所示的U-Te体系产物分布, 通过合适的原料配比 Te/U 能获得实现完美化学计量比的 UTe_2 单晶样品.

除了原料配比 Te/U , 退火温度 T_f 也对样品造成影响. 当 T_f 设置为比混合盐的共晶熔点 650°C 更高或更低时, L1和H2晶体表现出多个台阶的电阻率下降, 推测可能这些样品中存在空间不均匀的超导行为. 为了在无水环境中去除多余的盐, H1样品被重新加热至 700°C 进行离心, 结果显示其 T_c 和RRR都明显低于其他MSF样品. 尽管L2样品

有最高 $T_c=2.2\text{ K}$, 但形态上表现为多块晶体的聚集, 非常容易碎裂. 由此可见, MSF生长 UTe_2 样品结束前的最优退火温度恰好是混合盐的共晶熔点 650°C , 过高或过低温度退火都会导致样品结晶质量的下降.

此外, 降温速率也是助熔剂方法生长单晶样品的重要影响因素. 通常情况下, 过快的降温速率容易导致晶体内部出现位错、空位或杂质包裹等缺陷, 不仅降低单晶样品的结晶质量, 还会使获得的样品尺寸较小. 过慢的降温速率则会导致样品生长时间漫长, 使得晶体生长过程中受到其他因素干扰的风险增加, 比如杂质吸附或表面污染等, 反而不利于晶体质量的提升. 因此, 根据具体的晶体材料和生长条件进行优化, 从而选择适中的降温速率是获得高质量单晶样品的重要途径. 在已有的报道中, Sakai等^[38]采用MSF方法生长 UTe_2 单晶的降温速率设置在 $1.2\text{—}1.8^\circ\text{C}/\text{h}$ 范围内, Eaton等^[19]则采用 $1.8^\circ\text{C}/\text{h}$ 的具体降温速率. 然而, 由于缺少关注降温速率的实验研究, 目前尚无法确定降温速率对MSF生长 UTe_2 单晶的具体影响.

2024年, Eaton等^[19]对MSF方法的生长工艺细节进行了优化, 获得的 UTe_2 单晶样品有 $T_c=2.1\text{ K}$ 和 $\text{RRR}=900$, 并用于量子振荡实验研究. 工艺优化主要在两个方面, 一是在超高真空下采用固态电迁移(solid-state electrotransport, SSE)方法对金属铀原料进行提纯, 二是在约为 10^{-6} mbar ($1\text{ mbar}=100\text{ Pa}$)的动态真空下 200°C 烘烤12 h

以更加彻底地去除助熔剂盐中的水分. 之后, Wu 等^[52] 基于优化工艺生长的高质量 UTe_2 单晶样品对多个场致超导相进行了细致研究, 获得了新的场致超导相图, 如图 8 所示. 相比“上一代”的 CVT 样品, SC1 和 SC2 超导相明显扩大了磁场方向偏离的角度范围, 表明这两个 40 T 以下的场致超导相对晶体质量敏感.

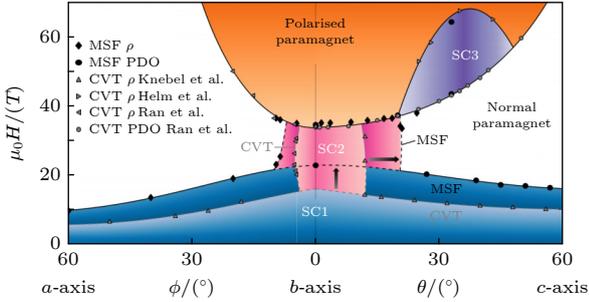


图 8 MSF 方法生长高质量 UTe_2 单晶样品的高磁场超导相图^[52]
Fig. 8. High magnetic field superconducting phase diagram of high quality UTe_2 single crystal sample grown by MSF method^[52].

5 熔盐助熔剂液体输运法 (MSFLT)

为了进一步提高样品质量, Aoki^[53] 结合 MSF 和 CVT 两种方法提出 MSFLT 用于生长 UTe_2 单晶样品. 在该方法中, 等摩尔的 NaCl 和 KCl 混合物既作为助熔剂又充当输运剂, 类似于 CVT 方法在一定温度梯度的高温熔盐液体中输运生长获得单晶样品. 与 Sakai 等^[38] 进行的 MSF 方法相比, MSFLT 生长 UTe_2 样品的工艺步骤有以下几点区别: 1) 原料混合后直接装入石英管中, 无需坩埚; 2) 在水平管式炉中设置 750—670 °C 的温度梯度生长 10—14 d; 3) 生长结束后不需要进行退火. MSFLT 方法生长获得的 UTe_2 单晶样品如图 9(a)

所示, 相比 MSF 方法有较大的尺寸, 大多为 2—3 mm, 个别大块样品可达 5 mm 以上.

对采用原料比例 $M_{\text{Te}/\text{U}} = 1.65$ 生长的 UTe_2 单晶进行电阻率和比热测量, 有 $T_c = 2.09$ K 和 $\text{RRR} = 800$, 如图 9(b) 所示. 更重要的是, 由比热测量获得 MSFLT 样品的 γ^*/γ_N 明显低于 CVT 和 MSF 样品, 见表 4 所列, $T_c = 2.09$ K 样品的 γ^*/γ_N 更是低至 0.034. 当采用原料比例 $M_{\text{Te}/\text{U}} = 1.50$ 时, MSFLT 生长获得的 UTe_2 样品有 $T_c = 2.06$ K

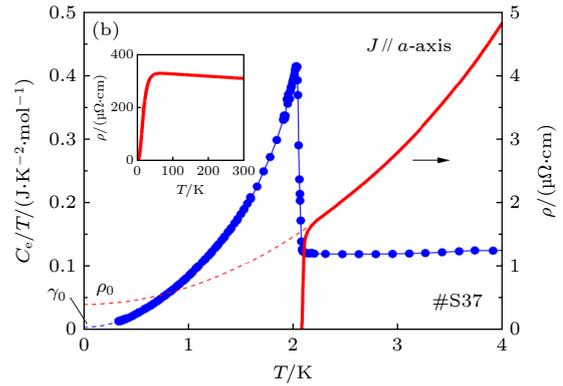
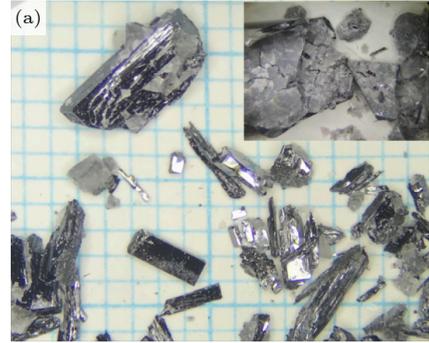


图 9 (a) MSFLT 生长的 UTe_2 单晶样品照片, 右上角插图样品嵌于混合盐中的照片; (b) MSFLT 样品的比热测量结果^[53]

Fig. 9. (a) Photograph of MSFLT-grown UTe_2 single crystal samples, the inset in the upper right corner shows the sample embedded in the flux; (b) specific heat data of a MSFLT sample^[53].

表 4 不同生长方法获得 UTe_2 单晶的 T_c 和样品质量对比^[53]

Table 4. Comparison of T_c and sample quality of UTe_2 single crystals grown by different methods^[53].

生长方法	原料比例 $M_{\text{Te}/\text{U}}$	助熔剂/输运剂	生长温度/°C	T_c/K	RRR	γ^*/γ_N
Te-flux	3.55	Te	1050	1.08	3.6	—
CVT	2.00	I_2	950—850	—	2.5	—
CVT	1.50	I_2	1050—990	1.65	14	0.61
CVT	1.40	I_2	780—680	2.01	49	0.13
MSF	1.80	$\text{NaCl}+\text{KCl}$	950	< 1.70	22	0.78
MSF	1.65	$\text{NaCl}+\text{KCl}$	950	2.06	220	0.046
MSFLT	1.50	$\text{NaCl}+\text{KCl}$	750—650	2.06	179	0.124
MSFLT	1.65	$\text{NaCl}+\text{KCl}$	750—650	2.09	800	0.034

和 $RRR = 129$, 其样品质量虽略有降低, 但也明显高于 CVT 样品. 此外, 通过对大量 MSF 和 MSFLT 样品的电阻率结果进行对比, Aoki^[53] 发现 UTe_2 样品的 T_c 随着 RRR 值的增大而提高, 但在 RRR 超过 100 时 T_c 会接近最高的极限温度 2.1 K. 这意味着, 即使质量略差的 MSFLT 样品, 其 $T_c = 2.06$ K 已经非常接近最高 T_c . 由此可见, MSFLT 方法可以获得更高的样品质量, 通过调整原料比例 $M_{Te/U}$ 可以获得样品质量极高和近乎完美化学计量比的 UTe_2 单晶.

综合而言, MSFLT 方法同时继承了 CVT 和 MSF 方法的优势. 一方面, 与 MSF 方法一样, 在 $NaCl+KCl$ 的熔盐环境中比 CVT 方法更稳定的单晶生长环境, 并且生长温度更低. 参考早前 CVT 生长方法的优化策略^[17], 更低的生长温度可以获得更高 T_c 和质量的 UTe_2 单晶样品, MSFLT 也正是得益于此. 另一方面, 存在有与 CVT 方法类似的温度梯度, 在物料运输过程中, 一些杂质会留在起始位置, 从而进一步提高了最终晶体的纯度并减小晶体缺陷. 然而, 由于 MSFLT 生长 UTe_2 样品的方法发展较晚, 加之其样品质量相对于 MSF 并未有质的提升, 目前尚未见该方法获得的样品在具体实验研究中的相关报道.

6 总结与展望

本文对现有 UTe_2 单晶样品生长方法的研究进展进行了系统梳理, 四种方法的工艺特点及优缺点

点整理在表 5 中. 尽管 CVT 方法在 UTe_2 体系研究中最先被采用, 但由于该方法生长的样品质量不高, 并且有严重的成分不均匀性, 即使单个样品也存在空间上的成分差异, 因而逐渐被近年来新发展的 MSF 方法所取代. MSF 和 MSFLT 方法可以获得最高质量的 UTe_2 单晶样品, 甚至 T_c 可以达到目前最高 2.1 K, RRR 高达 1000, 从而使得量子振荡实验研究在 UTe_2 体系中得以应用和实现. 然而, MSF 方法存在一个较大的缺陷: 其产物中可能存在磁性杂质 U_7Te_{12} , 需要在样品收集过程中仔细甄别. MSFLT 则是 CVT 与 MSF 相结合的一种生长方法, 同样可以生长出高质量的 UTe_2 单晶样品, 且其样品尺寸较 MSF 略大. 尽管 MSF 和 MSFLT 方法可以获得最高质量的 UTe_2 单晶, 但难以获得较大尺寸的样品, 因此在中子散射等需求较大面积样品的实验研究中面临困难. 对比其他方法, Te-flux 生长 UTe_2 样品的工艺最为简单, 且样品尺寸大和产量高, 适合需求大批量样品开展实验研究或应用的场景, 但需进一步优化生长条件以解决样品不超导和质量不高的问题.

在样品生长的工艺参数方面, 原料比例 $M_{Te/U}$ 在所有方法中均对样品质量有显著影响, 并且除 Te-flux 之外的三种方法都需要起始原料中的 U 过量. 同时, 合适的原料比例 $M_{Salt/U}$ 以及生长开始前有效去除盐中的水分对 MSF 和 MSFLT 方法也至关重要. 再者, 现有的研究表明 CVT 方法对生长温度十分敏感, 采用更低的生长温度可以获得更高的样品质量和 T_c , MSFLT 方法可能同样受此因素

表 5 不同生长方法的工艺特点与优缺点

Table 5. Process characteristics, advantages and disadvantages of different growth methods.

方法	最优的工艺参数	最佳的超导样品	影响因素	优点	缺点
CVT	原料比例 $M_{Te/U} = 1.5$ 生长温度梯度 800—710 °C	$T_c = 2.0$ K $RRR = 88$	原料比例 $M_{Te/U}$ 生长温度梯度 运输剂类型与用量	生长温度较低 样品尺寸大	样品质量较差 成分均匀性差
Te-flux	原料比例 $M_{Te/U} = 3.55$ 生长温度 1050 °C 离心温度 950 °C	$T_c = 1.1$ K $RRR = 4$	原料比例 $M_{Te/U}$ 生长温度 降温速率	工艺简单 样品产量高 样品尺寸大	几乎不超导 样品质量差 生长温度高
MSF	原料比例 $M_{Te/U} = 1.71$ 原料比例 $M_{Salt/U} = 60$ 生长温度 950 °C 退火温度 650 °C	$T_c = 2.1$ K $RRR = 1000$	原料比例 $M_{Te/U}$ 原料比例 $M_{Salt/U}$ 退火温度; 降温速率 助熔剂盐的含水量	样品质量高 生长温度较低	产物伴随有磁性杂质 U_7Te_{12} 样品尺寸小
MSFLT	原料比例 $M_{Te/U} = 1.65$ 生长温度梯度 750—670 °C	$T_c = 2.09$ K $RRR = 800$	原料比例 $M_{Te/U}$ 助熔剂盐的含水量 生长温度梯度	样品质量高 生长温度低	样品尺寸较小

影响。此外, 降温速率对 Te-flux 和 MSF 的结晶质量可能造成影响, 但目前最优化的降温速率尚缺少详细的实验研究。

更重要的是, 自 2022 年通过 MSF 方法获得高质量的 UTe_2 样品以来, “新一代”样品为该体系研究带来突破性进展的同时也引起了更多的争议, 比如量子振荡实验揭示费米面结构^[18,19,47-49]、不同的超导态配对^[42,43]、可能存在的 Majorana 费米子^[54]以及相比早前 CVT 样品获得不同的实验结果^[20,44,52]等。总之, 高质量 MSF 样品进一步表明了 UTe_2 体系本身的复杂性和多样性, 是综合研究非常规超导电性、自旋三重态、磁性涨落、拓扑性质和量子临界现象的重要平台。

因此, 未来基于超高质量的 UTe_2 单晶样品可以从以下几个方面开展实验研究工作: 1) 对早前 CVT 样品实验结果的重新测定, 并结合多种实验观测手段深入研究, 比如时间反演对称性是否破缺、手性表面态是否存在等; 2) 超导序参量的精确确定和超导机制的深入研究, 包括其轨道角动量和超导节点结构, 需通过进一步实验观测确定三维费米面的存在与否, 以及研究重费米子物理和磁性在超导性中的作用; 3) 体系表现出 4 GPa 压力下的结构相变以及多个高场超导再入相, 有必要探究高压、高场、应变和栅压等外加条件对超导序参量及配对机制的影响; 4) 致力于解决体系的自旋涨落性质争议, 是铁磁涨落还是反铁磁涨落需要更多的实验研究来确定; 5) 深入探究体系中的拓扑物理, 比如可能存在的 Majorana 费米子还有待进一步实验确定, 这对拓扑量子计算的实现具有重要意义。

参考文献

- [1] Ran S, Eckberg C, Ding Q P, Furukawa Y, Metz T, Saha S R, Liu I L, Zic M, Kim H, Paglione J 2019 *Science* **365** 684
- [2] Aoki D, Nakamura A, Honda F, Li D, Homma Y, Shimizu Y, Sato Y J, Knebel G, Brison J, Pourret A, Braithwaite D, Lapertot G, Niu Q, Vališka M, Harima H, Flouquet J 2019 *J. Phys. Soc. Jpn.* **88** 043702
- [3] Nakamine G, Kinjo K, Kitagawa S, Ishida K, Tokunaga Y, Sakai H, Kambe S, Nakamura A, Shimizu Y, Homma Y, Li D, Honda F, Aoki D 2021 *Phys. Rev. B* **103** L100503
- [4] Fujibayashi H, Nakamine G, Kinjo K, Kitagawa S, Ishida K, Tokunaga Y, Sakai H, Kambe S, Nakamura A, Shimizu Y, Homma Y, Li D, Honda F, Aoki D 2022 *J. Phys. Soc. Jpn.* **91** 043705
- [5] Ran S, Jiao L 2021 *Sci. Sin. -Phys. Mech. Astron.* **51** 047406 (in Chinese) [冉升, 焦琳 2021 中国科学: 物理学 力学 天文学] **51** 047406]
- [6] Ran S, Liu I, Eo Y S, Campbell D J, Neves P M, Fuhrman W T, Saha S R, Eckberg C, Kim H, Graf D, Balakirev F, Singleton J, Paglione J, Butch N P 2019 *Nat. Phys.* **15** 1250
- [7] Knebel G, Knafo W, Pourret A, Niu Q, Vališka M, Braithwaite D, Lapertot G, Nardone M, Zitouni A, Mishra S, Sheikin I, Seyfarth G, Brison J, Aoki D, Flouquet J 2019 *J. Phys. Soc. Jpn.* **88** 063707
- [8] Ikeda S, Sakai H, Aoki D, Homma Y, Yamamoto E, Nakamura A, Shiokawa Y, Haga Y, Onuki Y 2006 *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 116
- [9] Braithwaite D, Vališka M, Knebel G, Lapertot G, Brison J, Pourret A, Zhitomirsky M E, Flouquet J, Honda F, Aoki D 2019 *Commun. Phys.* **2** 147
- [10] Aoki D, Honda F, Knebel G, Braithwaite D, Nakamura A, Li D, Homma Y, Shimizu Y, Sato Y J, Brison J, Flouquet J 2020 *J. Phys. Soc. Jpn.* **89** 053705
- [11] Ran S, Kim H, Liu I, Saha S R, Hayes I, Metz T, Eo Y S, Paglione J, Butch N P 2020 *Phys. Rev. B* **101** 140503
- [12] Lin W, Campbell D J, Ran S, Liu I, Kim H, Nevidomskyy A H, Graf D, Butch N P, Paglione J 2020 *npj Quantum Mater.* **5** 68
- [13] Hayes I M, Wei D S, Metz T, Zhang J, Eo Y S, Ran S, Saha S R, Collini J, Butch N P, Agterberg D F, Kapitulnik A, Paglione J 2021 *Science* **373** 797
- [14] Thomas S M, Santos F B, Christensen M H, Asaba T, Ronning F, Thompson J D, Bauer E D, Fernandes R M, Fabbri G, Rosa P F S 2020 *Sci. Adv.* **6** eabc8709
- [15] Aoki D, Brison J, Flouquet J, Ishida K, Knebel G, Tokunaga Y, Yanase Y 2022 *J. Phys. Condens. Matter* **34** 243002
- [16] Thomas S M, Stevens C, Santos F B, Fender S S, Bauer E D, Ronning F, Thompson J D, Huxley A, Rosa P F S 2021 *Phys. Rev. B* **104** 224501
- [17] Rosa P F S, Weiland A, Fender S S, Scott B L, Ronning F, Thompson J D, Bauer E D, Thomas S M 2022 *Commun. Mater.* **3** 33
- [18] Aoki D, Sakai H, Opletal P, Tokiwa Y, Ishizuka J, Yanase Y, Harima H, Nakamura A, Li D, Homma Y, Shimizu Y, Knebel G, Flouquet J, Haga Y 2022 *J. Phys. Soc. Jpn.* **91** 083704
- [19] Eaton A G, Weinberger T I, Popiel N J M, Wu Z, Hickey A J, Cabala A, Pospisil J, Prokleska J, Haidamak T, Bastien G, Opletal P, Sakai H, Haga Y, Nowell R, Benjamin S M, Sechovsky V, Lonzarich G G, Grosche F M, Vališka M 2024 *Nat. Commun.* **15** 223
- [20] Ajeesh M O, Bordelon M, Girod C, Mishra S, Ronning F, Bauer E D, Maiorov B, Thompson J D, Rosa P F S, Thomas S M 2023 *Phys. Rev. X* **13** 041019
- [21] Xu Y, Sheng Y, Yang Y 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 217002
- [22] Stöwe K 1996 *J. Solid. State. Chem.* **127** 202
- [23] Ran S, Liu I L, Saha S R, Saraf P, Paglione J, Butch N P 2021 *J. Vis. Exp.* **173** e62563
- [24] Jiao L, Howard S, Ran S, Wang Z, Rodriguez J O, Sigrist M, Wang Z, Butch N P, Madhavan V 2020 *Nature* **579** 523
- [25] Fujimori S, Kawasaki D, Takeda Y, Yamagami H, Nakamura A, Homma Y, Aoki D 2019 *J. Phys. Soc. Jpn.* **88** 103701
- [26] Miao L, Liu S, Xu Y, Kotta E C, Kang C, Ran S, Paglione J, Kotliar G, Butch N P, Denlinger J D, Wray L A 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 076401
- [27] Cairns L P, Stevens C R, O'Neill C D, Huxley A 2020 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 415602
- [28] Haga Y, Opletal P, Tokiwa Y, Yamamoto E, Tokunaga Y, Kambe S, Sakai H 2022 *J. Phys. Condens. Matter* **34** 175601
- [29] Yang C, Guo J, Cai S, Zhou Y, Sidorov V A, Huang C, Long S, Shi Y, Chen Q, Tan S, Wu Q, Coleman P, Xiang T, Sun L

- 2022 *Phys. Rev. B* **106** 24503
- [30] Frank C E, Lewin S K, Salas G S, Czajka P, Hayes I M, Yoon H, Metz T, Paglione J, Singleton J, Butch N P 2024 *Nat. Commun.* **15** 3378
- [31] Aoki D, Nakamura A, Honda F, Li D, Homma Y, Shimizu Y, Sato Y J, Knebel G, Brison J, Pourret A, Braithwaite D, Lapertot G, Niu Q, Vali Ka M, Harima H, Flouquet J 2020 *Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES2019)* Okayama, Japan, September 23-28, 2019 011065
- [32] Mineev V P 2022 *J. Phys. Soc. Jpn.* **91** 074601
- [33] Sundar S, Azari N, Goeks M R, Gheidi S, Abedi M, Yakovlev M, Dunsiger S R, Wilkinson J M, Blundell S J, Metz T E, Hayes I M, Saha S R, Lee S, Woods A J, Movshovich R, Thomas S M, Butch N P, Rosa P F S, Paglione J, Sonier J E 2023 *Commun. Phys.* **6** 24
- [34] Theuss F, Shragai A, Grissonnanche G, Hayes I M, Saha S R, Eo Y S, Suarez A, Shishidou T, Butch N P, Paglione J, Ramshaw B J 2024 *Nat. Phys.* **20** 1124
- [35] Yao S, Li T, Yue C, Xu X, Zhang B, Zhang C 2022 *CrystEngComm* **24** 6262
- [36] Xie D H, Lai X C, Tan S Y, Zhang W, Liu Y, Feng W, Zhang Y, Liu Q, Zhu X G, Yuan B K, Fang Y 2016 *Rare Met. Mater. Eng.* **45** 2128 (in Chinese) [谢东华, 赖新春, 谭世勇, 张文, 刘毅, 冯卫, 张云, 刘琴, 朱燮刚, 袁秉凯, 方运 2016 稀有金属材料与工程 **45** 2128]
- [37] Ji X, Liu Q, Feng W, Zhang Y, Chen Q, Liu Y, Hao Q, Wu J, Xue Z, Zhu X, Zhang Q, Luo X, Tan S, Lai X 2024 *Phys. Rev. B* **109** 075158
- [38] Sakai H, Opletal P, Tokiwa Y, Yamamoto E, Tokunaga Y, Kambe S, Haga Y 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 073401
- [39] Bdey S, Savvin S N, Bourguiba N F, Núñez P 2022 *J. Solid State Chem.* **305** 122644
- [40] Kwon M J, Binh N V, Cho S, Shim S B, Ryu S H, Jung Y J, Nam W H, Cho J Y, Park J H 2024 *Electron. Mater. Lett.* **20** 559
- [41] Chen H, Singh S, Mei H, Ren G, Zhao B, Surendran M, Wang Y, Mishra R, Kats M A, Ravichandran J 2024 *J. Mater. Res.* **39** 1901
- [42] Matsumura H, Fujibayashi H, Kinjo K, Kitagawa S, Ishida K, Tokunaga Y, Sakai H, Kambe S, Nakamura A, Shimizu Y, Homma Y, Li D, Honda F, Aoki D 2023 *J. Phys. Soc. Jpn.* **92** 063701
- [43] Ishihara K, Roppongi M, Kobayashi M, Imamura K, Mizukami Y, Sakai H, Opletal P, Tokiwa Y, Haga Y, Hashimoto K, Shibauchi T 2023 *Nat. Commun.* **14** 2966
- [44] Azari N, Yakovlev M, Rye N, Dunsiger S R, Sundar S, Bordelon M M, Thomas S M, Thompson J D, Rosa P F S, Sonier J E 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 226504
- [45] Ishihara K, Kobayashi M, Imamura K, Konczykowski M, Sakai H, Opletal P, Tokiwa Y, Haga Y, Hashimoto K, Shibauchi T 2023 *Phys. Rev. Res.* **5** L022002
- [46] Vališka M, Haidamak T, Cabala A, Pospíšil J, Bastien G, Sechovský V, Prokleška J, Yanagisawa T, Opletal P, Sakai H, Haga Y, Miyata A, Gorbunov D, Zherlitsyn S 2024 *Phys. Rev. Mater.* **8** 094415
- [47] Broyles C, Rehfuess Z, Siddiquee H, Zhu J A, Zheng K, Nikolo M, Graf D, Singleton J, Ran S 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 036501
- [48] Aoki D, Sheikin I, McCollam A, Ishizuka J, Yanase Y, Lapertot G, Flouquet J, Knebel G 2023 *J. Phys. Soc. Jpn.* **92** 065002
- [49] Weinberger T I, Wu Z, Graf D E, Skourski Y, Cabala A, Pospíšil J, Prokleška J, Haidamak T, Bastien G, Sechovský V, Lonzarich G G, Vališka M, Grosche F M, Eaton A G 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 266503
- [50] Serrano K, Taxil P 1999 *J. Appl. Electrochem.* **29** 497
- [51] Opletal P, Sakai H, Haga Y, Tokiwa Y, Yamamoto E, Kambe S, Tokunaga Y 2023 *J. Phys. Soc. Jpn.* **92** 034704
- [52] Wu Z, Weinberger T I, Chen J, Cabala A, Chichinadze D V, Shaffer D, Pospíšil J, Prokleška J, Haidamak T, Bastien G, Sechovský V, Hickey A J, Mancera-Ugarte M J, Benjamin S, Graf D E, Skourski Y, Lonzarich G G, Vališka M, Grosche F M, Eaton A G 2024 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **121** e2403067121
- [53] Aoki D 2024 *J. Phys. Soc. Jpn.* **93** 043703
- [54] Tokiwa Y, Sakai H, Kambe S, Opletal P, Yamamoto E, Kimata M, Awaji S, Sasaki T, Yanase Y, Haga Y, Tokunaga Y 2023 *Phys. Rev. B* **108** 144502

REVIEW

Advances in single crystal growth methods for novel unconventional superconductor UTe_2 *

XUE Ziwei YUAN Dengpeng[†] TAN Shiyong*(Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621907, China)*

(Received 25 December 2024; revised manuscript received 6 February 2025)

Abstract

Heavy fermion compound UTe_2 , as a recently discovered unconventional superconductor, has received significant attention due to its potential spin-triplet superconducting pairing, high-field re-entrant superconducting phases, and unique quantum critical characteristics. However, experimental results of this system show significant changes and discrepancies, primarily due to difference in sample quality. The key unresolved issues include whether the system exhibits multi-component superconducting order parameters, whether time-reversal symmetry is spontaneously broken, and whether multiple field-induced superconducting phases share a common origin. These unsolved issues hinder an in-depth understanding of the intrinsic superconducting pairing mechanism in the UTe_2 system.

This paper reviews recent advances in single-crystal growth methods for UTe_2 , including chemical vapor transport (CVT), Te-flux, molten salt flux (MSF), and molten salt flux liquid transport (MSFLT). We systematically analyze how growth conditions influence superconductivity and crystal quality. Although the CVT method was initially employed in UTe_2 studies, the samples grown by this method exhibit poor quality and significant compositional inhomogeneity, even in individual samples. Consequently, the CVT method has been progressively supplanted by the recently developed MSF method. In contrast, the MSF method and MSFLT method yield high-quality UTe_2 single crystals with T_c achieving a value as high as 2.1 K and residual resistivity ratio (RRR) reaching up to 1000; however, the sample sizes are smaller than those grown by the CVT and Te-flux methods. Notably, MSF-grown samples occasionally contain magnetic impurities such as U_7Te_{12} , so careful screening is required in the sample collection process. The MSFLT combines the advantages of CVT and MSF methods to grow high-quality UTe_2 single crystals while producing larger sample sizes than MSF. Our research findings highlight the importance of optimizing growth parameters such as Te/U ratio, temperature gradient, and cooling rate. For instance, lower growth temperature and precise control of the Te/U ratio can significantly enhance T_c and sample quality. Several controversies have been identified regarding high-quality MSF and MSFLT samples, including clarifying the single-component nature of the superconducting order parameter and confirming the absence of time-reversal symmetry breaking in optimized samples.

This review underscores the pivotal role of advanced single-crystal growth techniques in advancing the study of UTe_2 . Future research should focus on utilizing these high-quality UTe_2 samples grown by MSF and MSFLT methods to accurately determine superconducting order parameters, elucidate mechanisms behind high-field re-entrant superconducting phases, and explore topological properties, such as potential Majorana fermions. These efforts will deepen our understanding of unconventional superconductivity, spin fluctuations, and quantum critical phenomena in the UTe_2 system.

Keywords: UTe_2 , unconventional superconductivity, chemical vapor transport method, molten salt flux method

PACS: 74.70.Tx, 81.10.-h, 74.62.Bf, 74.70.-b

DOI: [10.7498/aps.74.20241778](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241778)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241778](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241778)

* Project supported by the Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U23A20580) and the Sichuan Provincial Natural Science Foundation for Distinguished Young Scholars, China (Grant No. 2025NSFJQ0040).

[†] Corresponding author. E-mail: yuandengpeng@caep.cn



新型非常规超导体 UTe_2 的单晶生长方法研究进展

薛子威 袁登鹏 谭世勇

Advances in single crystal growth methods for novel unconventional superconductor UTe_2

XUE Ziwei YUAN Dengpeng TAN Shiyong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 087401 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241778

CSTR: 32037.14.aps.74.20241778

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241778>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三元钯基碲化物的单晶生长和电输运性质

Crystal growth and electronic transport property of ternary Pd-based tellurides

物理学报. 2022, 71(22): 227401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221034>

自旋涨落与非常规超导配对

Spin fluctuations and unconventional superconducting pairing

物理学报. 2021, 70(1): 017408 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202180>

探索非常规高温超导体

Searching for new unconventional high temperature superconductors

物理学报. 2021, 70(1): 017101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202122>

磁性拓扑材料中贝利曲率驱动的非常规电输运行为

Berry curvature induced unconventional electronic transport behaviors in magnetic topological semimetals

物理学报. 2023, 72(17): 177103 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230995>

$n = 2$ Ruddlesden-Popper $Sr_3B_2Se_7$ ($B = Zr, Hf$) 非常规铁电性的第一性原理研究

First-principle investigation of hybrid improper ferroelectricity of $n = 2$ Ruddlesden-Popper $Sr_3B_2Se_7$ ($B = Zr, Hf$)

物理学报. 2021, 70(11): 116302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202142>

镍基超导体中电荷序的实验研究进展

Experimental research progress of charge order of nickelate based superconductors

物理学报. 2024, 73(19): 197104 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240898>