

专题: 镍基超导研究进展 • 封面文章

高温超导材料 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的零电阻和奇异金属行为*叶凯鑫¹⁾²⁾ 张亚楠¹⁾²⁾ 焦琳^{1)2)†} 袁辉球^{1)2)‡}

1) (浙江大学关联物质研究中心, 杭州 310058)

2) (浙江大学物理学院, 杭州 310058)

(2025 年 9 月 4 日收到; 2025 年 10 月 9 日收到修改稿)

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在高压条件下表现出近 80 K 的超导电性, 是继铜氧化物高温超导体之后第二类超导转变温度进入液氮温区的层状非常规超导体, 其发现引起了国际上的广泛关注. 利用最近发展的金刚石对顶砧 (DAC) 准静水压技术, 本课题组在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 高压电输运测量方面取得了一些重要进展, 率先发现了其高温超导零电阻现象, 并揭示了超导与奇异金属态之间的内在联系. 本文简单概述我们在该方面取得的一些研究进展, 包括 DAC 准静水压技术的发展、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导零电阻的发现过程、超导转变温度 T_c 与线性电阻系数之间的联系, 以及修正后的压力-温度相图等. 结合后续发现的其他类型的镍基高温超导材料的压力-温度相图, 本文还分析了镍基高温超导与密度波转变和结构相变之间的可能联系, 为后续镍基高温超导的研究提供借鉴.

关键词: 镍基高温超导, 零电阻, 奇异金属, 高压**DOI:** 10.7498/aps.75.20251207**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251207

1 引言

自 1986 年铜基高温超导体发现以来^[1], 以铜氧面、铁砷层等为代表的层状高温超导材料一直是凝聚态物理研究的前沿方向. 其中, 铜氧化物高温超导体仍然保持着常压超导转变温度的记录 ($\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, $T_c = 138\text{ K}$)^[2]. 镍酸盐与铜氧化物高温超导体在晶体结构与电子构型上表现出许多相似之处^[3], 一直被认为是潜在的高温超导材料. 镍氧化物体系结构丰富, 其中研究较多的是 Ruddlesden-Popper (RP) 相系列化合物^[4,5], 该系列材料的结构由 LnNiO_3 的钙钛矿层和 LnO 层交替堆叠而成, 其化学通式为 $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$, 其中 Ln 代表稀土元素 (如 La, Pr, Nd, Sm 等). 如图 1(a) 所示, 已经合成的 RP 相材料包括 $n = 1$,

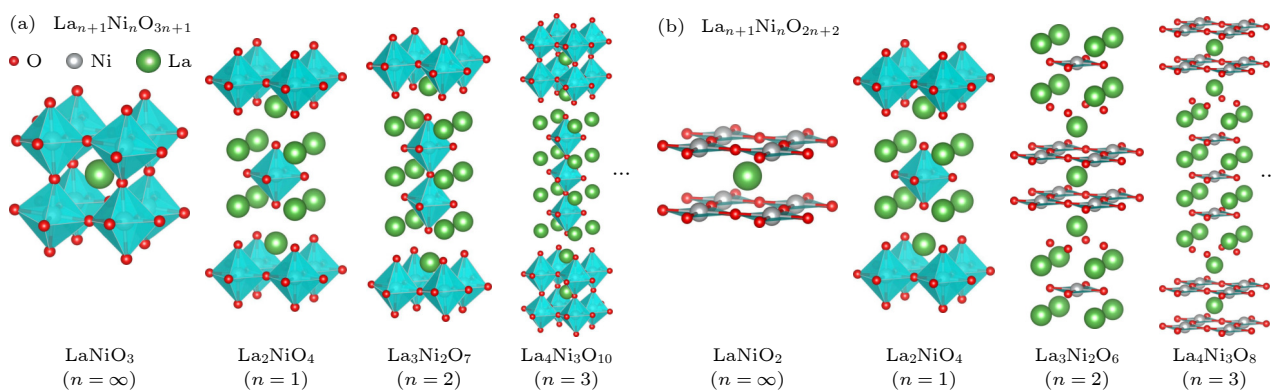
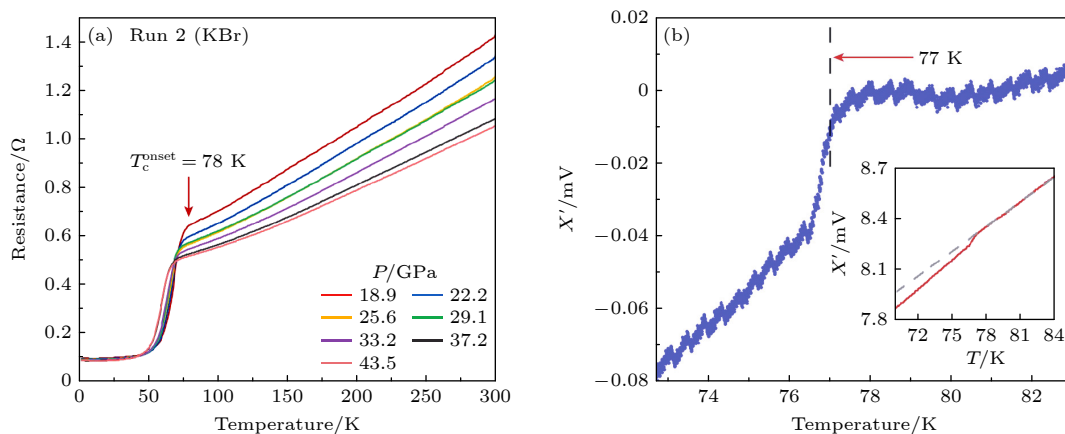
2, 3, ∞ 等不同组分. 在 RP 相中 n 代表每个结构单元中 NiO_6 八面体的层数, 通过改变 n 值, 镍的平均价态会在 +2 ($n = 1$) 到 +3 ($n = \infty$) 之间变化. 此外, 通过化学还原方法去除 NiO_6 八面体顶点的氧原子, 可以得到具有四方平面构型的 RP 相衍生结构 (图 1(b)), 其化学通式为 $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+2}$. 随着层数 n 的增大, $\text{Ni } 3d_{x^2-y^2}$ 能带趋近半填充状态, 当 n 取无穷大时, 其电子结构可以简化为具有 Ni^{+} 价态的 $3d^9$ 构型的无限层 LnNiO_2 ^[3,6], 此时 Ni^{+} 的核外电子排布与铜氧化物中的 Cu^{2+} 相同.

2019 年, Li 等^[7] 首次在无限层镍酸盐薄膜 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 中观测到 5—15 K 的超导电性, 开启了镍基超导研究的新时代^[8-12]. 随后, 在外加压力调控下, $\text{Pr}_{0.82}\text{Sr}_{0.18}\text{NiO}_2$ 薄膜的超导转变温度被提升至 30 K 以上^[13]. 近期, 研究者在常压空穴掺杂的 (Sm, Eu, Ca, Sr) NiO_2 薄膜中观察到了接近 40 K 的超导电性^[14].

* 国家自然科学基金 (批准号: 12494592, 12034017) 和国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1402200) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lin.jiao@zju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: hqyuan@zju.edu.cn

图 1 (a) $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ 和 (b) $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+2}$ 的晶体结构Fig. 1. Crystal structure of (a) $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ and (b) $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+2}$.图 2 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 中的超导迹象^[23]Fig. 2. Signatures of superconductivity in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ^[23].

尽管无限层镍酸盐中的 Ni^{2+} 与铜氧化物中的 Cu^{2+} 具有相同的 $3d^9$ 外层电子排布, 但其氧的 p 轨道并未参与费米面的形成^[15,16]. 相应地, 无限层镍氧化物超导体也表现出一些不同于铜基高温超导的性质. 例如, 磁输运测量表明 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 薄膜的上临界磁场几乎各向同性且不超过泡利极限, 说明在磁场下是顺磁效应而非轨道效应主导了库珀对的拆对^[17]; 扫描隧道显微镜 (STM) 在该材料中的不同点位上测到了 d 波和 s 波两种能隙类型^[18], 而磁场穿透深度的测量结果支持完全打开的超导能隙结构^[19]. 然而, $\text{La}_{1-x}(\text{Ca}, \text{Sr})_x\text{NiO}_2$ 和 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 等含镧系元素的无限层镍基薄膜的性质又有所不同, 其上临界磁场超过泡利极限^[20,21], 且磁场穿透深度测量结果表明其超导能隙存在节点^[19,22].

虽然研究者在无限层镍氧化物薄膜中取得了一系列重要进展, 但至今仍未在相应块体材料中发现超导. 另一方面, 无限层镍氧化物超导体的发

现也促进了人们对其他镍酸盐材料的深入探索. 2023 年 4 月, 我国科学家使用高压光学浮区炉成功合成了 RP 相的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品, 并首次报道了该化合物在 14 GPa 附近出现接近 80 K 的高温超导迹象^[23] (图 2), 但尚未观察到零电阻. 随后, Zhang 等^[24] 通过改进的金刚石准静水压技术, 率先在约 40 K 观察到了令人信服的超导零电阻现象, 进而确认了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的高温超导电性. 此外, Hou 等^[25] 也在该体系中观察到了零电阻, 但其超导转变较宽, 零电阻出现在 10 K 以下, 且正常态表现出半导体行为. 早期磁化率测量结果表明, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品的超导比例较低, 并猜测可能是丝状超导^[26]. 随着静水压技术的进一步改进, 研究者们相继在 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 多晶样品^[27] 和 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品^[28] 中观察到了体超导的实验证据, 进一步确认了该系列化合物中超导的存在. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 高温超导电性的发现随即引起了国内外同行的广泛关注, 推动了镍基高温超导的研究热潮^[29-38], 并促

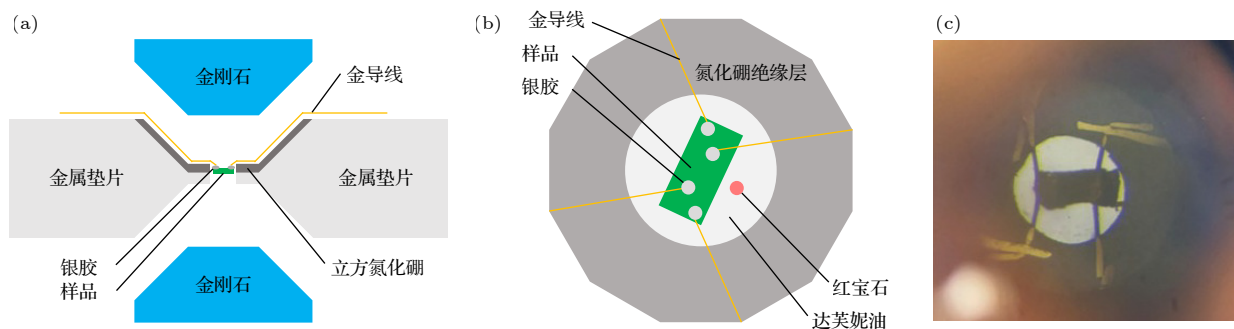


图 3 (a) 金刚石对顶砧压力胞示意图; (b) 压腔内部示意图; (c) 显微镜下高压腔体内部照片

Fig. 3. (a) Schematic diagram of the diamond anvil cell; (b) schematic diagram of the pressure chamber; (c) photo of the pressure chamber under a microscope.

进了 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ [39] 和 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ [40] 等新型镍基超导材料的发现. 本文将简要介绍本课题组在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 方面开展的一些研究进展.

2 DAC 准静水压下的电输运测量及 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导零电阻的发现

为了开展高压环境下的物性测量, 实验室常用的压力容器包括活塞-圆筒式压力胞 (piston-cylinder cell, PCC)、大型六面砧压机 (cubic-anvil cell, CAC)、布里奇曼对顶砧压力胞 (Bridgman-anvil cell, BAC) 以及金刚石对顶砧压力胞 (diamond-anvil cell, DAC) 等. 其中, 前三类压力胞可以装载毫米级的样品, 而 DAC 受限于金刚石砧面面积, 通常只能容纳百微米级的样品. 然而, 得益于金刚石的超高结构强度以及极小的砧面面积, DAC 可获取的极限压强可高达数百万大气压.

在强关联电子体系中, 材料组分和压力的均匀性通常会强烈影响超导以及非费米液体行为等物理性质, 特别是在一些低维材料体系中更是如此. 此外, 良好的静水压环境还能减少样品内部微裂纹的产生, 在超导材料中有助于维持超导电流通路的完整性, 从而允许观测到本征的、尖锐的超导转变特征. 因此, 静水压条件对于探索压力诱导的超导电性至关重要.

在 PCC 和 CAC 压力容器中, 人们通常选用液态传压介质 (如达芙妮油、硅油、甘油和氟化液混合物等). 由于这类压力胞产生的压强相对较低, 即使在低温条件下也能呈现出较好的静水压. 在先前研究中, BAC 和 DAC 这类对顶砧压力胞通常选用 NaCl 等固态传压介质 (注: 有些超高压 DAC

测量中, 由于样品空间太小甚至不使用传压介质), 其静水压环境较差, 不利于非常规超导等物性的探测. 本课题组通过技术攻关, 成功将 PCC 静水压技术转移到 DAC 中, 并且优化了导电银胶制作电极的工艺, 使其能应用于百微米级尺寸的样品 [41]. 银胶的使用可大幅降低电极间的接触电阻, 提高电阻测量的可靠性, 并允许从低压开始测量, 确保压强测量的连续性. 图 3 展示了本课题组 DAC 测量装置示意图以及显微镜下拍摄样品实物图, 实验中使用了达芙妮油作为传压介质, 该实验技术的发展大幅拓宽了准静水压测量的压力区间.

基于上述新发展的 DAC 准静水压技术, 我们系统测量了由 Sun 等 [23] 提供的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品的高压输运性质, 并于 2023 年 6 月首次在 40 K 以下观测到超导零电阻现象, 且超导转变区间窄, 正常态表现出完美的线性电阻行为 (图 4(a)) [24], 这也是该化合物发现以来所呈现的最令人信服的一组超导数据.

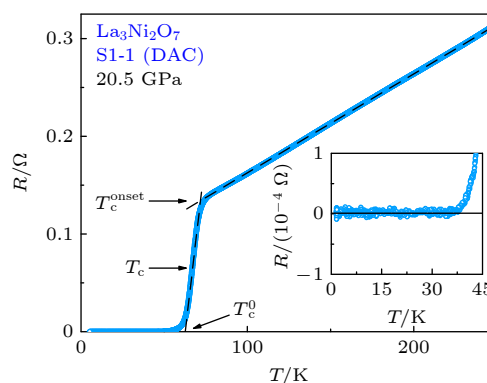


图 4 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶在 20.5 GPa 压力下, 电阻随温度的变化曲线 [24]

Fig. 4. The R - T curve of single crystal $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ at 20.5 GPa [24].

需要特别指出的是, 由于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品仅能在非常窄的氧压条件下成相^[42], 因此很容易产生氧缺位或者引入其他杂相, 导致样品的不均性以及测量结果的不可重复性. 在后续实验中, 研究发现即使来自同一批次的单晶样品, 其电阻仍然呈现出强烈的样品依赖性. 图 5 和图 6 分别展示了来自同一批次不同部位的两块样品的电阻行为^[24]. S1 系列样品虽然超导转变宽度有些不同, 但均出现超导零电阻, 且其正常态呈现出奇异金属行为, 为超导现象的可重复性提供了有力的证明 (图 5). 相比之下, S2 系列样品则无法实现零电阻, 部分样品甚至展现出半导体行为 (图 6). 这些结果表明, 进一步提高 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品的晶体质量将是深入研

究其超导性质的关键.

基于上述实验结果, 我们曾在文献^[24]以及其他多个场合明确指出, 由于目前 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品的欠均匀性, 静水压和小样品将是成功观测超导零电阻现象的关键, 进而为先前零电阻的缺失提供了合理的解释. 当在 DAC 中使用固态传压介质^[23], 或者在具有准静水压条件的 CAC 中使用较大尺寸的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品时^[25], 压力环境和样品的不均性都可能导致零电阻的缺失. 在后续研究中, 国内外的许多研究组都改用液体或者气体作为传压介质, 从而大幅提升了镍基超导研究的效率, 并相继在 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ ^[27], $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ^[39] 和 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ ^[40] 等材料中观察到了零电阻现象.

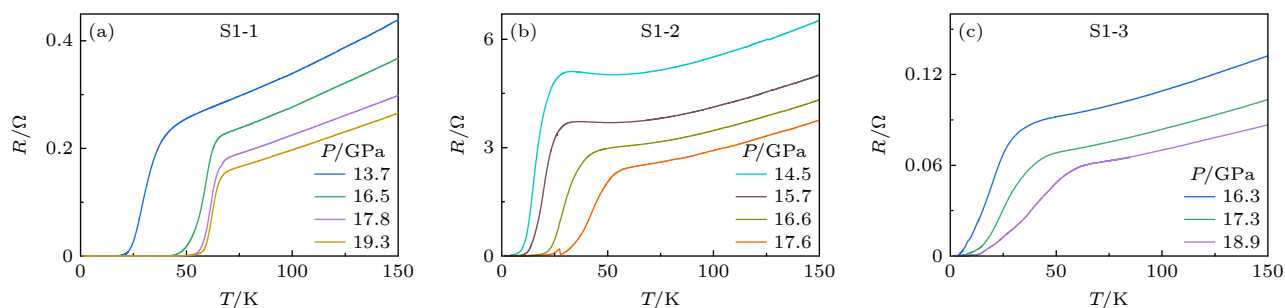


图 5 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品 S1-1, S1-2, S1-3 在压力下的电阻曲线^[24]

Fig. 5. Resistance curves of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ single crystal samples S1-1, S1-2, and S1-3 under pressure^[24].

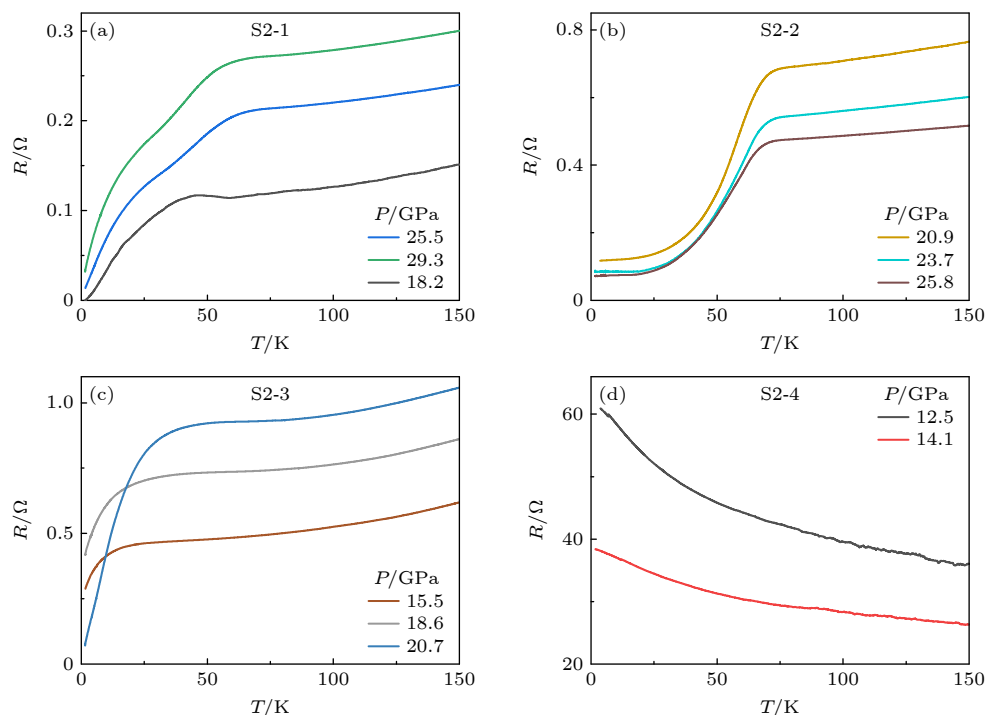


图 6 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品 S2-1, S2-2, S2-3, S2-4 在压力下的电阻曲线^[24]

Fig. 6. Resistance curves of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ single crystal samples S2-1, S2-2, S2-3, and S2-4 under pressure^[24].

3 超导与奇异金属行为

铜基高温超导体的一个重要特征是其正常态电阻表现出线性温度依赖关系, 超导转变温度 T_c 与线性电阻的斜率 A' 有明显关联 ($T_c \propto \sqrt{A'}$)^[43]. 类似的现象也存在于部分铁基超导材料^[44]. 那么, 镍基高温超导体是否表现出类似的奇异金属行为? 前面已经展示, 对于超导转变很窄的高品质 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品, 其正常态呈现出显著的线性电阻行为; 而在样品质量较差的块体样品中则没有观察到这一现象, 表明奇异金属行为可能强烈依赖于样品质量. 本节将进一步讨论超导与奇异金属行为随压力的演化以及两者之间的关系.

图 7(a) 展示了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电阻 $R(T)$ 随压力的演化^[24]. 在大约 13 GPa, 超导开始出现, 超导转变起始温度 $T_c^{\text{onset}} \approx 37.5$ K. 随着压力增大, 超导转变开始向高温移动, 在约 20.5 GPa 时达到极大值 $T_c^{\text{onset}} \approx 66$ K. 进一步增大压力将导致超导转变温度的下降, $dT_c/dP \approx -0.8$ K/GPa. 仔细分析发现, 线性电阻温区与超导转变温度之间存在某种关联性, 例如在超导初现的 13.7 GPa, 其线性电阻仅延伸至约 100 K, 但在超导转变温度最高的 20.5 GPa, 线性电阻扩展至 270 K 以上. 通过电阻曲线 $R(T)$ 的线性拟合, 即 $R(T) = R(0) + A'T$ (图 7(a) 绿色虚线), 可以得到线性电阻的斜率 A' . 结果表明, 随着压力增大, A' 几乎单调减小, 而超导转变温度 T_c 却先增大后减小. 图 7(b) 展示了超

导区间归一化的 $\sqrt{A'}$ 系数与 T_c 的依赖关系. 不难看出, 当压力高于 20.5 GPa 时 (对应 T_c^{max}), $T_c \propto \sqrt{A'}$, 表现出与铜基和铁基超导体类似现象^[43,44]. 然而, 这种普适关系在 20.5 GPa 及以下出现偏离, 目前其起因尚不清楚. 上述结果表明, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 是一类非常规高温超导材料, 超导与奇异金属紧密相关, 类似于铜氧化物等高温超导材料.

4 修正后的压力-温度相图

先前的报道指出, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在低压区间呈现出压致金属-绝缘体-金属转变^[23]. 为了揭示这一奇特实验现象的起源, 本课题组开展了系列研究, 结果发现这一行为源自样品处理过程中表面氧缺失所致的表面电阻剧增, 进而影响了样品与电极之间的接触电阻, 导致电阻测量出现偏离. 先前的研究表明, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 中少量氧缺位 ($\delta = 0.08$) 可以导致金属-绝缘体转变^[45]. 因此, 样品加热可能导致表面氧原子的缺失, 大幅提升其电阻. 为了能够准确测量样品的本征电阻, 我们在样品处理过程中尽可能地规避了热处理. 值得指出的是, 部分样品即便未加热也会表现出较大的接触电阻, 表明这些样品本身存在不均匀性或者氧缺位, 这为筛选超导样品提供了实践经验.

通过筛选高品质样品, 并进行适当的样品处理, 我们发现这些样品在低压区间都表现出金属电阻行为, 不存在先前报道的金属-绝缘体-金属转变 (图 8(a)). 从图 8 还可以看到, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电阻曲

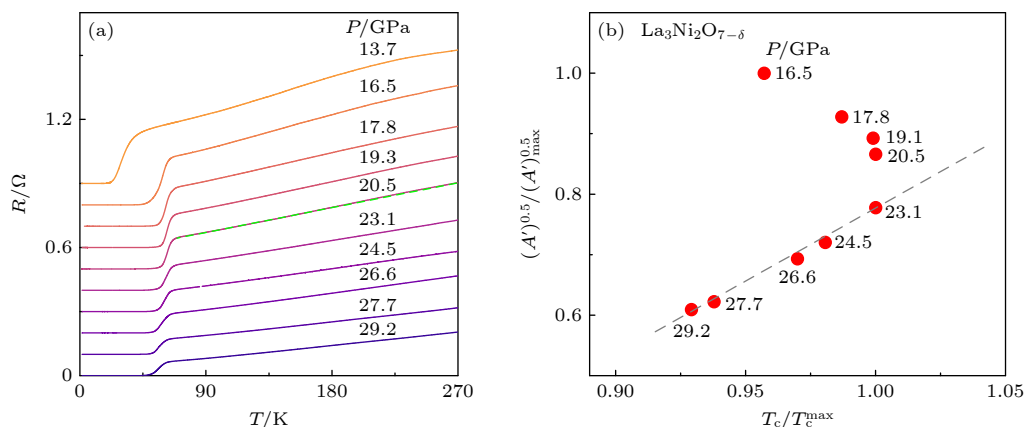


图 7 (a) 超导转变与线性电阻行为随压力的演化, 为清晰起见, 电阻曲线在垂直方向上进行了等量平移^[24]; (b) 归一化的 $\sqrt{A'}$ 与临界温度 T_c 的关系^[24]

Fig. 7. (a) Evolution of superconducting transition and linear resistance behavior with pressure, for clarity, the resistance curves have been shifted equally in the vertical direction^[24]; (b) relationship between normalized $\sqrt{A'}$ and critical temperature T_c ^[24].

线在 T^* 附近出现拐点 (在电阻导数上表现出极小值), 可能对应某种密度波转变^[46,47]. 随着压力增大, 该密度波从 $T^* \approx 131$ K (0 GPa) 逐渐被抑制, 在 2 GPa 以上消失.

当前, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中密度波的类型尚不清楚. 核磁共振^[30]、超快光谱^[31]、X 射线吸收谱和共振 X 射线散射^[32,48,49] 的结果支持自旋密度波. 最早的缪子自旋弛豫实验认为 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中存在公度的磁序^[33], 而最新的缪子自旋弛豫实验则发现自旋密度波和电荷密度波共存, 且两者在压力下演化趋势相反^[34]. 另一方面, 中子散射尚未探测到长程磁有序^[35]. 理论认为, 自旋密度波可能与氧缺位有关^[36]. 因此, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中密度波的起源及其与超导的联系还有待进一步研究.

随着压力进一步增大, 在密度波转变消失之

后, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在 10—15 GPa 压力区间发生了正交相 (空间群 $Amam$) 至四方相 (空间群 $I4mmm$) 的结构相变, 室温高压 X 射线衍射测量与第一性原理计算印证了这一点^[23]. 结构相变使得 Ni—O—Ni 键角由 168° 变为 180° , 并显著增强了镍氧面的层间耦合强度 $J_\perp$. 压力诱导的结构相变被认为是 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中实现高温超导电性的关键因素, 但先前在电阻等物性测量中并没有观测到直接的结构相变.

我们的测量表明, 当超导在 13.7 GPa 出现的时候, 其电阻在 250 K 以下存在一个拐点, 并且升降温测量呈现热滞现象 (图 9(a)), 表明该转变是个一级相变, 可能对应于压力诱导的结构相变, 这与先前文献报道的 $Amam$ - $I4mmm$ 结构转变相符^[23]. 早期 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 多晶样品的测量结果表明^[50], 该化

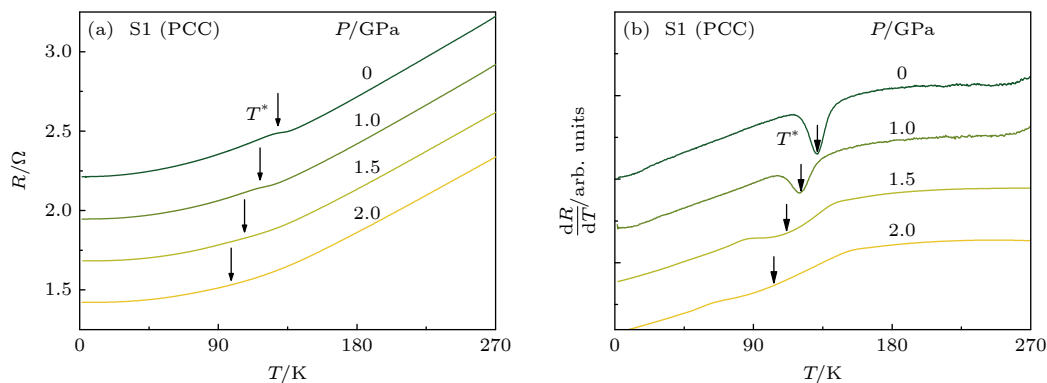


图 8 (a) 在 0—2 GPa 压力范围内, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 电阻曲线随压力演化^[24]; (b) 电阻微分曲线. 为清晰起见, 曲线进行了等量偏移^[24]
Fig. 8. (a) Resistance curves of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ with pressure from 0 GPa to 2 GPa^[24]; (b) the differential resistance curves. For clarity, the curves have been shifted equally^[24].

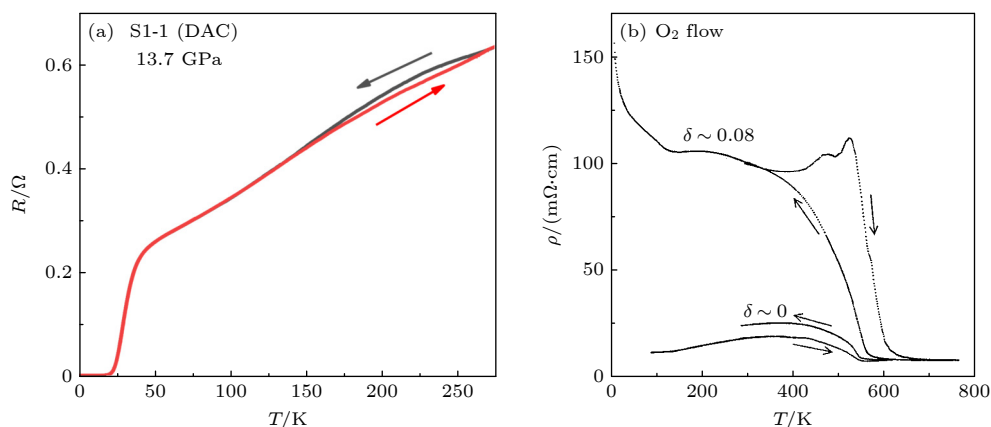


图 9 (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品在 13.7 GPa 的升降温电阻曲线, 其中红色对应于升温过程, 黑色对应于降温过程^[24]; (b) 常压条件下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 多晶样品的升降温电阻曲线, 该化合物在 550 K 发生结构相变^[45]
Fig. 9. (a) Resistance curves of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ single crystal at 13.7 GPa, where the red curve represents the heating process and the black one represents the cooling process^[24]; (b) resistance curves of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ polycrystalline sample under ambient pressure, it undergoes a structural phase transition at 550 K^[45].

合物在常压条件下会在 550 K 附近发生结构相变 (图 9(b)), 其电阻的热滞特征与我们在 13.7 GPa 观察到的电阻行为类似, 从而进一步表明 250 K 附近的电阻异常应该由结构相变所致. 然而, 结构相变如何随压力演化及其与超导的关系尚不清楚, 还需进一步的研究.

目前有关 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 电子结构的研究主要集中于角度分辨光电子能谱 (ARPES) 以及理论计算. ARPES 测量结果表明^[37], $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在正交相 (空间群 Amm) 中存在多个费米面, 包括位于 Γ 点的电子型口袋 (α) 以及 M 点的空穴型口袋 (β). 此外, 在费米能级以下, 还存在一个电子关联效应较强的空穴型能带 (γ), 该能带可能来源于成键态 d_{+z^2} 轨道. 密度泛函理论 (DFT) 计算预测^[23], 外加压力将使原本处在费米面之下的成键态 d_{+z^2} 轨道穿越费米能, 意味着四方相 (空间群 $I4mmm$) 中 σ 键的金属化. 理论认为 σ 键金属化对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 高压下的高温超导态的形成具有关键作用, 并建立了多种模型来探讨该化合物中超导发生的可能机制^[23,51–62].

由于 ARPES 等谱学测量无法在压力胞内开展, 霍尔效应与量子振荡测量等成为研究电子结构随压力演化的主要方法. 需要强调的是, 由于在压力胞中制作电极难度较高, 难以制作标准的霍尔 bar, 且 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的霍尔信号很小, 测量时会受到磁阻背景的影响, 进一步增加了测量难度. 经过多次电极制作以及尽可能减小样品厚度等尝试后, 最终在超导样品 S1–S3 中测到了霍尔信号. 需要指出的是, 要获取更高质量的霍尔电阻以及磁阻随温度、压力的演化数据, 进而通过两能带模型的拟合给出其载流子和迁移率的信息, 尚需进行更细致的测量.

我们的研究表明, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在不同压力下的低温霍尔电阻率 $\rho_{xy}(H)$ 随磁场呈线性依赖关系 ($T = 80$ K)^[24], 这是多带体系中电子型与空穴型载流子相互补偿的证据, 这一行为与多能带的 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 的霍尔测量结果类似^[63]. 图 10 给出了霍尔系数 ($1/R_H$) 随压力的演化, 发现该值在 14.2 GPa 以下几乎不随压力变化, 但在 15 GPa 以上快速增大, 表明结构相变对载流子浓度以及相应的费米面结构产生了重要影响^[24]. 我们的计算结果还表明, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 确实存在电子与空穴的补偿, 并且在高压结构相出现 σ 键金属化后, 两种载

流子的浓度都相应增大, 这与实验测得的霍尔系数变化趋势基本一致, 为研究超导机理提供了重要实验依据.

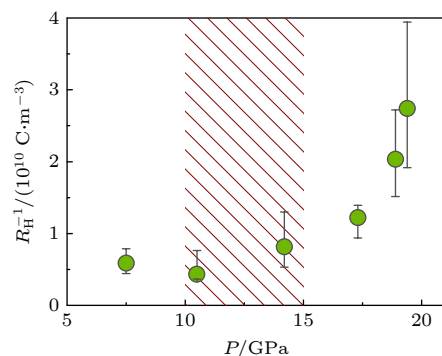


图 10 霍尔系数的倒数 $1/R_H$ 随压力的演化, 结构转变区域用斜纹突出显示^[24]

Fig. 10. Evolution of the reciprocal of the Hall coefficient $1/R_H$ with pressure, and the structural transformation region is highlighted by dashed lines^[24].

最近, 随着常压下双层镍基超导薄膜的发现^[64,65], 国内外研究团队利用这一有利条件开展了相应的 ARPES 研究, 但是对于超导相中 γ 能带是否穿过费米面仍然存在分歧^[66,67], 此外, 理论计算指出衬底的应力对电子结构的影响与静水压存在明显的区别^[68,69], 该差异对超导的影响仍有待实验上进一步的验证.

基于 DAC 准静水压下的输运性质测量以及上述的分析, 我们修正了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的温度-压力相图, 如图 11 所示. 在低压区间, 该化合物并不存在先前报道的压致金属-绝缘体-金属转变, 而是一直保持金属行为. 在常压下, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在约 130 K 出现密度波转变^[46,47], 其转变温度随压力的增大而迅速被抑制, 且在结构相变出现之前消失. 随着压力的继续增大, 该化合物在 13.7 GPa 附近出现高温结构相变特征 (转变温度约 250 K), 并且在 $T_c \approx 31$ K 发生超导转变. 该结构相变出现的临界压力与先前 XRD 的结果一致^[23], 其电阻特征与常压下 550 K 的结构相变类似^[70], 然而结构相变随压力的演化及其与超导的联系还有待进一步研究. 另一方面, 霍尔电阻的测量结果表明, $1/R_H$ 在 15 GPa 以上出现明显增大, 表明进入超导态后其载流子浓度大幅增大, 与第一性原理计算所预测的压致 σ 键金属化的物理图像基本一致. 进入压致超导区间后, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的超导转变温度 T_c 随压力增大先增大, 然后单调减小, 在 20 GPa 附近达到最大值. 在

超导转变温度以上, 其正常态电阻表现出线性温度依赖关系, 且在 20 GPa 以上线性电阻的斜率 A' 与 T_c 均随压力的增大而减小, 遵循 $T_c \propto \sqrt{A'}$, 类似于铜基高温超导体 [43]. 这些实验证据表明镍基高温超导体是一类非常规超导体, 其电子相图与铜基和铁基超导表现出相似之处.

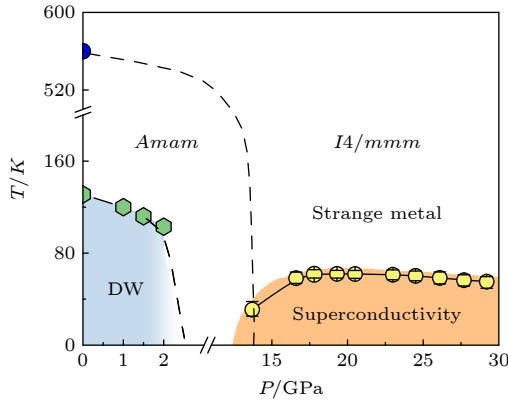


图 11 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的温度-压力相图, 低压的密度波 (DW) 转变随压力增加被逐渐抑制; 压力下, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 发生 Amam 至 I4mmm 的结构转变, 虚线示意了可能的结构相变. 高温超导和奇异金属相出现于高压的 I4mmm 结构相 Fig. 11. Temperature-pressure phase diagram of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, the density wave transition is gradually suppressed with increasing pressure, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ undergoes a structural transformation from Amam to I4mmm , and the dotted line indicates the possible phase boundary between these two structures. High-temperature superconductivity and strange metal phase occur in the I4mmm structure.

与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 相比, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ [39] 和 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ [40] 等镍氧化物超导体的压力-温度相图既有相似之处, 也存在一些明显的差异 (图 12(a), (b)). 这些材料在常压下都表现出电荷/自旋密度波有序, 但现有实验结果表明其随压力的演化趋势不尽相同: 对于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, 其密度波转变随压力增大而迅速被抑制掉 [24,39]; 相比之下, $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 的密度波转变温度随压力增大而上升, 但在 12 GPa 左右突然消失, 随之出现超导 [40]. 需要指出的是, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中除了前文提到的被压力抑制的 (电荷) 密度波转变外, 可能还存在随压力增强的自旋密度波序; μSR 等实验观察到其自旋密度波转变温度 T_{SDW} 随压力增大而略有上升 ($dT_{\text{SDW}}/dP \approx +2.8 \text{ K/GPa}$), 而电阻测量中的 (电荷) 密度波转变温度 T_{DW} 则快速下降 ($dT_{\text{DW}}/dP \approx -26 \text{ K/GPa}$) [34]. 后续的超快光谱实验表明, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的自旋密度波可以延续到高压的四方相中, 并且在更高压力下 ($> 29 \text{ GPa}$), 在超导转变温度之上又呈现出可

能的电荷密度波 [31]. 而在 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中, 超快光谱实验表明自旋密度波与电荷密度波保持耦合且只存在于单斜相中 [71]. 因此, 镍基超导体中密度波的起源还有待进一步澄清, 而揭示密度波与超导的相互作用将是理解其超导产生机制的关键.

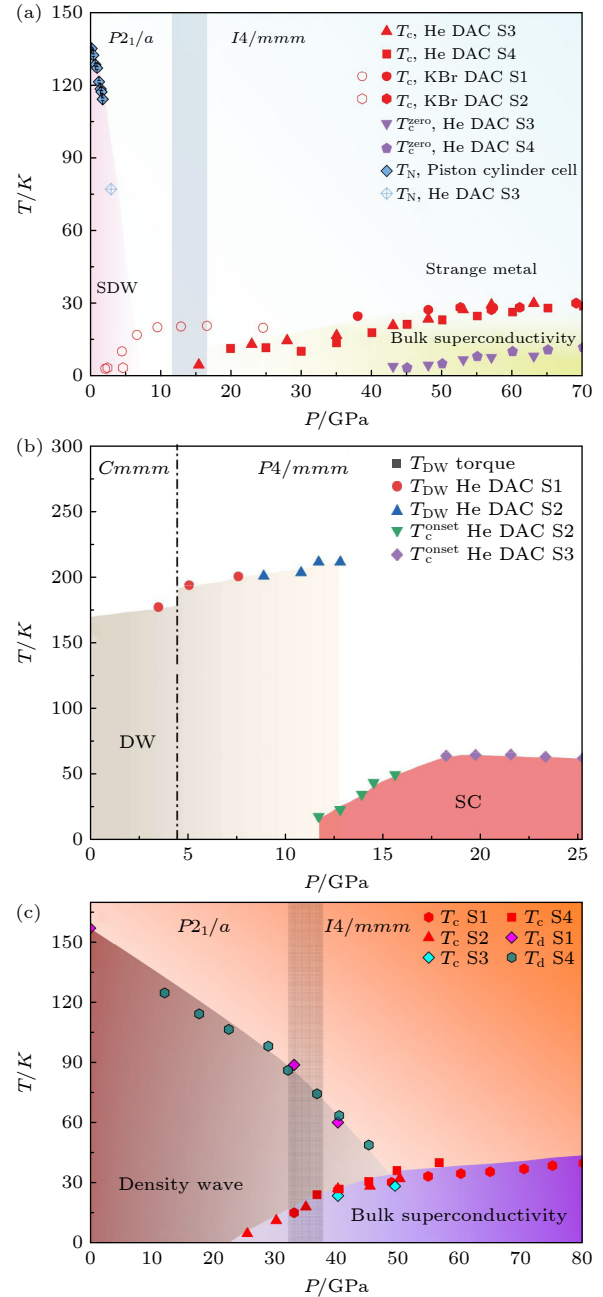


图 12 (a) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的温度-压力相图 [39]; (b) $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 的温度-压力相图 [40]; (c) $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的温度-压力相图 [72] Fig. 12. Temperature-pressure phase diagram of (a) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ [39], (b) $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ [40] and (c) $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ [72].

在高压下, 这些 RP 相材料普遍发生晶体结构转变. 对于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, 压力分别诱导其结构经历从正交/单斜相至四方相的转变 (空

间群 $I4/mmm$), 并伴随 Ni—O—Ni 键角从约 168° ($\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$) 和 166° ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) 调整为 180° ^[23,39], 而超导往往发生在高压四方相中^[23,27]. 相比之下, $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 在常压下的 Ni—O—Ni 键角就已经是 180° , 在约 4.5 GPa 时该化合物发生结构相变, 晶体结构从 $Cmmm$ 正交结构转变为 $P4/mmm$ 四方结构. 然而, 对于 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 而言, 该结构相变对密度波和超导转变温度几乎没有影响; 密度波态继续保持到更高压力才突然消失, 而超导态也并不是在结构相变附近出现^[40].

综上所述, 大部分镍基超导材料体系中都存在密度波、结构相变以及超导, 展现出丰富的电子相图, 其复杂的相互作用还有待进一步澄清. 在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中, 目前的研究似乎表明超导的出现强烈依赖于结构相变, 而密度波序则在结构相变之前已消失. 然而, 在 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ^[72](图 12(c))、 $\text{La}_2\text{SmNi}_2\text{O}_7$ ^[73] 和 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ ^[40] 中, 结构相变与密度波和超导的出现都缺乏直接联系. 此外, Shi 等^[74] 还成功合成了常压下稳定的四方相 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, 该材料在高达 160 GPa 的压力下未出现密度波和超导转变, 表明四方结构相可能不是产生超导的唯一前提. 现有实验表明, 在不同 RP 相系列镍酸盐中, 密度波、结构相变和超导态彼此交织, 呈现出既相似又有差异的相图. 这种复杂的多重关联为镍基高温超导机理研究提供了新的视角, 也亟需更多精细的实验和理论研究加以阐明.

5 总结与展望

通过 DAC 准静水压技术, 本课题组率先观测到 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶的高温超导零电阻现象, 进而确认了该化合物的高温超导电性^[24]. 随后, 一系列新型镍基超导材料先后被发现, 如块体材料 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ^[39] 和 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ ^[40] 中的压致高温超导以及 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的超导电性^[64,65]. 镍基高温超导的出现与电荷/自旋密度波转变和结构相变等紧密相关, 在压力调控下表现出丰富的电子相图. 另一方面, 镍基高温超导体的正常态普遍表现奇异金属行为, 其线性电阻行为与超导转变温度表现出类似于铜基和铁基高温超导的一些属性^[43,44]. 这些重要发现极大地推动了镍基高温超导的研究热潮, 在国际上产生了广泛影响.

然而, 镍基超导研究目前仍处于初级阶段, 大

部分材料的品质仍有待进一步提高, 特别是 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品的可重复性欠佳, 其高压超导相的组分、晶体结构等仍有待进一步厘清, 许多常压测量的样品未必在高压下超导, 从而增加了研究的难度和复杂性, 因此进一步提升样品质量是揭示其超导性质的基础. 最近, 研究们使用助熔剂法, 在不需要氧压的条件下成功合成 $\text{La}_2\text{SmNi}_2\text{O}_7$ ^[73], $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ ^[40] 等单晶样品, 并在压力下实现了超导, 为生长高品质单晶样品提供了新的途径. 到目前为止, 常压镍基超导仅出现在部分薄膜材料中, 而所有块体材料的超导均由高压诱导产生, 这些苛刻的条件严重限制了其超导性质的实验研究, 包括超导序参量、超导态的电子结构等物性的测量, 探索常压块体超导材料将有助于加快对其超导性质的理解. 此外, 进一步阐明超导与结构相变、电荷/自旋密度波, 以及奇异金属行为的关系仍将是揭示其超导机理的关键. 虽然奇异金属行为普遍存在于不同类型镍基超导块体材料中^[23,24,27,38,39], 但在最近发现的双层镍基薄膜超导材料中, 人们尚未观察到线性电阻行为^[64,65], 其原因有待进一步研究.

参考文献

- [1] Bednorz J G, Müller K A 1986 *Z. Für Phys. B Condens. Matter* **64** 189
- [2] Sun G F, Wong K W, Xu B R, Xin Y, Lu D F 1994 *Phys. Lett. A* **192** 122
- [3] Anisimov V I, Bukhvalov D, Rice T M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7901
- [4] Lacorre Ph 1992 *J. Solid State Chem.* **97** 495
- [5] Poltavets V V, Lokshin K A, Dikmen S, Croft M, Egami T, Greenblatt M 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 9050
- [6] Levitz P, Crespín M, Gatineau L 1983 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* **79** 1195
- [7] Li D F, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [8] Zeng S W, Tang C S, Yin X M, Li C J, Li M S, Huang Z, Hu J X, Liu W, Omar G J, Jani H, Lim Z S, Han K, Wan D Y, Yang P, Pennycook S J, Wee A T S, Ariando A 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 147003
- [9] Osada M, Wang B Y, Lee K, Li D, Hwang H Y 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 121801
- [10] Zeng S W, Li C J, Chow L E, Cao Y, Zhang Z T, Tang C S, Yin X M, Lim Z S, Hu J X, Yang P, Ariando A 2022 *Sci. Adv.* **8** eabl9927
- [11] Ding X, Tam C C, Sui X L, Zhao Y, Xu M H, Choi J, Leng H Q, Zhang J, Wu M, Xiao H Y, Zu X T, Garcia-Fernandez M, Agrestini S, Wu X Q, Wang Q Y, Gao P, Li S A, Huang B, Zhou K J, Qiao L 2023 *Nature* **615** 7950
- [12] Norman M R 2020 *Physics* **13** 85
- [13] Wang N N, Yang M W, Yang Z, Chen K Y, Zhang H, Zhang Q H, Zhu Z H, Uwatoko Y, Gu L, Dong X L, Sun J P, Jin K J, Cheng J G 2022 *Nat. Commun.* **13** 4367

- [14] Chow S L E, Luo Z Y, Ariando A 2025 *Nature* **642** 58
- [15] Sun W J, Jiang Z C, Xia C L, Hao B, Yan S J, Wang M S, Li Y Y, Liu H Q, Ding J Y, Liu J Y, Liu Z T, Liu J S, Chen H H, Shen D W, Nie Y F 2025 *Sci. Adv.* **11** eadr5116
- [16] Hepting M, Li D, Jia C J, Lu H, Paris E, Tseng Y, Feng X, Osada M, Been E, Hikita Y, Chuang Y D, Hussain Z, Zhou K J, Nag A, Garcia-Fernandez M, Rossi M, Huang H Y, Huang D J, Shen Z X, Schmitt T, Hwang H Y, Moritz B, Zaanen J, Devereaux T P, Lee W S 2020 *Nat. Mater.* **19** 381
- [17] Wang B Y, Li D F, Goodge B H, Lee K, Osada M, Harvey S P, Kourkoutsis L F, Beasley M R, Hwang H Y 2021 *Nat. Phys.* **17** 473
- [18] Gu Q Q, Li Y Y, Wan S Y, Li H Z, Guo W, Yang H, Li Q, Zhu X Y, Pan X Q, Nie Y F, Wen H H 2020 *Nat. Commun.* **11** 6027
- [19] Chow L E, Sudheesh S K, Luo Z Y, Nandi P, Heil T, Deuschle J, Zeng S W, Zhang Z T, Prakash S, Du X M, Lim Z S, Aken P A van, Chia E E M, Ariando A 2023 *arXiv: 2201.10038 [cond-mat.supr-con]*
- [20] Chow L E, Yip K Y, Pierre M, Zeng S W, Zhang Z T, Heil T, Deuschle J, Nandi P, Sudheesh S K, Lim Z S, Luo Z Y, Nardone M, Zitouni A, Aken P A van, Goiran M, Goh S K, Escoffier W, Ariando A 2022 *arXiv: 2204.12606 [cond-mat.supr-con]*
- [21] Wang B Y, Wang T C, Hsu Y T, Osada M, Lee K, Jia C, Duffy C, Li D, Fowlie J, Beasley M R, Devereaux T P, Fisher I R, Hussey N E, Hwang H Y 2023 *Sci. Adv.* **9** ead6655
- [22] Harvey S P, Wang B Y, Fowlie J, Osada M, Lee K, Lee Y, Li D, Hwang H Y 2022 *arXiv: 2201.12971 [cond-mat.supr-con]*
- [23] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
- [24] Zhang Y N, Su D J, Huang Y E, Shan Z Y, Sun H L, Huo M W, Ye K X, Zhang J W, Yang Z H, Xu Y K, Su Y, Li R, Smidman M, Wang M, Jiao L, Yuan H Q 2024 *Nat. Phys.* **20** 1269
- [25] Hou J, Yang P T, Liu Z Y, Li J Y, Shan P F, Ma L, Wang G, Wang N N, Guo H Z, Sun J P, Uwatoko Y, Wang M, Zhang G M, Wang B S, Cheng J G 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 117302
- [26] Zhou Y Z, Guo J, Cai S, Sun H L, Li C Y, Zhao J Y, Wang P Y, Han J Y, Chen X T, Chen Y J, Wu Q, Ding Y, Xiang T, Mao H, Sun L L 2025 *Matter Radiat. Extrem.* **10** 027801
- [27] Wang N N, Wang G, Shen X L, Hou J, Luo J, Ma X P, Yang H X, Shi L F, Dou J, Feng J, Yang J, Shi Y Q, Ren Z A, Ma H M, Yang P T, Liu Z Y, Liu Y, Zhang H, Dong X L, Wang Y X, Jiang K, Hu J P, Nagasaki S, Kitagawa K, Calder S, Yan J Q, Sun J P, Wang B S, Zhou R, Uwatoko Y, Cheng J G 2024 *Nature* **634** 579
- [28] Li J Y, Peng D, Ma P Y, Zhang H Y, Xing Z F, Huang X, Huang C X, Huo M W, Hu D Y, Dong Z X, Chen X, Xie T, Dong H L, Sun H L, Zeng Q S, Mao H, Wang M 2025 *National Science Review* **12** 10
- [29] Liu Z, Huo M W, Li J, Li Q, Liu Y C, Dai Y M, Zhou X X, Hao J H, Lu Y, Wang M, Wen H H 2024 *Nat. Commun.* **15** 7570
- [30] Zhao D, Zhou Y B, Huo M W, Wang Y, Nie L P, Yang Y, Ying J J, Wang M, Wu T, Chen X H 2025 *Sci. Bull.* **70** 1239
- [31] Meng Y H, Yang Y, Sun H L, Zhang S S, Luo J L, Chen L C, Ma X L, Wang M, Hong F, Wang X B, Yu X H 2024 *Nat. Commun.* **15** 10408
- [32] Chen X Y, Choi J, Jiang Z C, Mei J, Jiang K, Li J, Agrestini S, Garcia-Fernandez M, Sun H L, Huang X, Shen D W, Wang M, Hu J P, Lu Y, Zhou K J, Feng D L 2024 *Nat. Commun.* **15** 9597
- [33] Chen K, Liu X, Jiao J, Zou M, Jiang C, Li X, Luo Y, Wu Q, Zhang N, Guo Y, Shu L 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 256503
- [34] Khasanov R, Hicken T J, Gawryluk D J, Sajzari V, Plokhikh I, Sorel L P, Bartkowiak M, Bötzel S, Lechermann F, Eremin I M, Luetkens H, Guguchia Z 2025 *Nat. Phys.* **21** 430
- [35] Xie T, Huo M W, Ni X S, Shen F R, Huang X, Sun H L, Walker H C, Adroja D, Yu D H, Shen B, He L H, Cao K, Wang M 2024 *Sci. Bull.* **69** 3221
- [36] Ni X S, Ji Y Y, He L X, Xie T, Yao D X, Wang M, Cao K 2025 *Npj Quantum Mater.* **10** 17
- [37] Yang J G, Sun H L, Hu X W, Xie Y Y, Miao T M, Luo H L, Chen H, Liang B, Zhu W P, Qu G X, Chen C Q, Huo M W, Huang Y B, Zhang S J, Zhang F F, Yang F, Wang Z M, Peng Q J, Mao H Q, Liu G D, Xu Z Y, Qian T, Yao D X, Wang M, Zhao L, Zhou X J 2024 *Nat. Commun.* **15** 4373
- [38] Zhang M X, Pei C Y, Peng D, Du X, Hu W X, Cao Y T, Wang Q, Wu J F, Li Y D, Liu H Y, Wen C H P, Song J, Zhao Y, Li C H, Cao W Z, Zhu S H, Zhang Q, Yu N, Cheng P H, Zhang L L, Li Z W, Zhao J K, Chen Y L, Jin C Q, Guo H J, Wu C J, Yang F, Zeng Q S, Yan S C, Yang L X, Qi Y P 2025 *Phys. Rev. X* **15** 021005
- [39] Zhu Y H, Peng D, Zhang E K, Pan B Y, Chen X, Chen L X, Ren H F, Liu F Y, Hao Y Q, Li N N, Xing Z F, Lan F J, Han J Y, Wang J J, Jia D H, Wo H L, Gu Y Q, Gu Y M, Ji L, Wang W B, Gou H Y, Shen Y, Ying T P, Chen X L, Yang W G, Cao H B, Zheng C L, Zeng Q S, Guo J G, Zhao J 2024 *Nature* **631** 531
- [40] Shi M Z, Peng D, Fan K B, Xing Z F, Yang S H, Wang Y Z, Li H P, Wu R Q, Du M, Ge B H, Zeng Z D, Zeng Q S, Ying J J, Wu T, Chen X H 2025 *Nature Physics* **21** 11
- [41] Zhang Y N, Su D J, Shan Z Y, Yang Z H, Zhang J W, Li R, Smidman M, Yuan H Q 2023 *Phys. Rev. B* **108** 094502
- [42] Zhang J, Zheng H, Chen Y S, Ren Y, Yonemura M, Huq A, Mitchell J F 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 083402
- [43] Yuan J, Chen Q H, Jiang K, Feng Z P, Lin Z F, Yu H S, He G, Zhang J S, Jiang X Y, Zhang X, Shi Y J, Zhang Y M, Qin M Y, Cheng Z G, Tamura N, Yang Y F, Xiang T, Hu J P, Takeuchi I, Jin K, Zhao Z X 2022 *Nature* **602** 431
- [44] Jiang X Y, Qin M Y, Wei X J, Xu L, Ke J Z, Zhu H P, Zhang R Z, Zhao Z Y, Liang Q M, Wei Z X, Lin Z F, Feng Z P, Chen F C, Xiong P Y, Yuan J, Zhu B Y, Li Y M, Xi C Y, Wang Z S, Yang M, Wang J F, Xiang T, Hu J P, Jiang K, Chen Q H, Jin K, Zhao Z X 2023 *Nat. Phys.* **19** 365
- [45] Taniguchi S, Nishikawa T, Yasui Y, Kobayashi Y, Takeda J, Shamoto S, Sato M 1995 *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 1644
- [46] Wu G, Neumeier J J, Hundley M F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245120
- [47] Liu Z J, Sun H L, Huo M W, Ma X Y, Ji Y, Yi E K, Li L S, Liu H, Yu J, Zhang Z Y, Chen Z Q, Liang F X, Dong H L, Guo H J, Zhong D Y, Shen B, Li S L, Wang M 2022 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **66** 217411
- [48] Gupta N K, Gong R, Wu Y, Kang M, Parzyck C T, Gregory B Z, Costa N, Sutarto R, Sarker S, Singer A, Schlom D G, Shen K M, Hawthorn D G 2025 *Nat. Commun.* **16** 6560
- [49] Ren X L, Sutarto R, Wu X X, Zhang J F, Huang H, Xiang T, Hu J P, Comin R, Zhou X J, Zhu Z H 2025 *Commun. Phys.* **8** 52
- [50] Sasaki H, Harashina H, Taniguchi S, Kasai M, Kobayashi Y, Sato M, Kobayashi T, Ikeda T, Takata M, Sakata M 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 1693
- [51] Luo Z H, Hu X W, Wang M, Wu W, Yao D X 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 126001

- [52] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Dagotto E 2023 *Phys. Rev. B* **108** L180510
- [53] Lechermann F, Gondolf J, Bötzel S, Eremin I M 2023 *Phys. Rev. B* **108** L201121
- [54] Yang Q G, Wang D, Wang Q H 2023 *Phys. Rev. B* **108** L140505
- [55] Sakakibara H, Kitamine N, Ochi M, Kuroki K 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 106002
- [56] Shen Y, Qin M P, Zhang G M 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 127401
- [57] Christiansson V, Petocchi F, Werner P 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 206501
- [58] Yang Y, Zhang G M, Zhang F C 2023 *Phys. Rev. B* **108** L201108
- [59] Liu Y B, Mei J W, Ye F, Chen W Q, Yang F 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 236002
- [60] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2024 *Nat. Commun.* **15** 2470
- [61] Lu C, Pan Z M, Yang F, Wu C J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 146002
- [62] Qu X Z, Qu D W, Chen J L, Wu C J, Yang F, Li W, Su G 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 036502
- [63] Li D F, Wang B Y, Lee K, Harvey S P, Osada M, Goodge B H, Kourkoutis L F, Hwang H Y 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 027001
- [64] Ko E K, Yu Y, Liu Y, Bhatt L, Li J, Thampy V, Kuo C T, Wang B Y, Lee Y, Lee K, Lee J S, Goodge B H, Muller D A, Hwang H Y 2025 *Nature* **638** 935
- [65] Zhou G D, Lü W, Wang H, Nie Z H, Chen Y Q, Li Y Y, Huang H L, Chen W Q, Sun Y J, Xue Q K, Chen Z Y 2025 *Nature* **640** 641
- [66] Li P, Zhou G D, Lü W, Li Y Y, Yue C M, Huang H L, Xu L Z, Shen J C, Miao Y, Song W H, Nie Z H, Chen Y Q, Wang H, Chen W Q, Huang Y B, Chen Z H, Qian T, Lin J H, He J F, Sun Y J, Chen Z Y, Xue Q K 2025 *Natl. Sci. Rev.* **12** nwaf205
- [67] Wang B Y, Zhong Y, Abadi S, Liu Y D, Yu Y J, Zhang X L, Wu Y M, Wang R H, Li J R, Tarn Y, Ko E K, Thampy V, Hashimoto M, Lu D, Lee Y S, Devereaux T P, Jia C J, Hwang H Y, Shen Z X 2025 *arXiv: 2504.16372 [cond-mat.supr-con]*
- [68] Zhao Y F, Botana A S 2025 *Phys. Rev. B* **111** 115154
- [69] Geisler B, Hamlin J J, Stewart G R, Hennig R G, Hirschfeld P J 2025 *Phys. Rev. B* **112** L100506
- [70] Yoshiaki K, Satoshi T, Mayumi K, Masatoshi S, Takashi N, Masaaki K 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 3978
- [71] Xu S X, Wang H, Huo M W, Hu D Y, Wu Q, Yue L, Wu D, Wang M, Dong T, Wang N L 2025 *Nat. Commun.* **16** 7039
- [72] Zhang E K, Peng D, Zhu Y H, Chen L X, Cui B K, Wang X Y, Wang W B, Zeng Q S, Zhao J 2025 *Phys. Rev. X* **15** 021008
- [73] Li F Y, Xing Z F, Peng D, Dou J, Guo N, Ma L, Zhang Y L, Wang L Z, Luo J, Yang J, Zhang J, Chang T Y, Chen Y S, Cai W Z, Cheng J G, Wang Y Z, Zeng Z D, Zheng Q, Zhou R, Zeng Q S, Tao X T, Zhang J J 2025 *Nature* <https://doi.org/10.1038/s41586-025-09954-4>
- [74] Shi M Z, Li Y K, Wang Y X, Peng D, Yang S H, Li H P, Fan K B, Jiang K, He J F, Zeng Q S, Song D S, Ge B H, Xiang Z J, Wang Z Y, Ying J J, Wu T, Chen X H 2025 *Nat. Commun.* **16** 2887

Zero resistance and strange metal behavior of high-temperature superconducting material $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ *

YE Kaixin¹⁾²⁾ ZHANG Yanan¹⁾²⁾ JIAO Lin^{1)2)†} YUAN Huiqiu^{1)2)‡}

1) (*Center for Correlated Matter, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China*)

2) (*School of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China*)

(Received 4 September 2025; revised manuscript received 9 October 2025)

Abstract

In 2023, signatures of pressure-induced high-temperature superconductivity with an onset transition at 80 K were observed in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. However, the absence of zero resistance cast doubts on its superconductivity. By using a recently developed quasi-hydrostatic pressure technique based on a diamond anvil cell, our group successfully observe a sharp superconducting transition with a zero resistance below 40 K, providing a crucial evidence for establishing the existence of high-temperature superconductivity in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. Furthermore, a pronounced linear-temperature dependent resistivity is observed above its superconducting transition, suggesting an unconventional nature of its superconducting pairing state.

In addition to the discovery of zero resistance, our transport study also revises the pressure-temperature phase diagram of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. It is found that $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ remains metallic under pressure and there is no evidence for a metal-insulator transition if the samples are properly handled during preparations. Upon increasing pressure, the density wave transition, observed near 130 K at ambient pressure, is quickly suppressed. At approximately 13.7 GPa, evidence for a pressure-induced structural phase transition is observed near 250 K, followed by a superconducting transition with an onset temperature at $T_c^{\text{onset}} \approx 37.5$ K. T_c initially increases with the increase of pressure, reaching a maximum value of $T_c^{\text{onset}} \approx 66$ K at 20.5 GPa. On the other hand, the slope A' of the T -linear resistivity above T_c monotonically decreases with the increase of pressure, showing a relation of $T_c \propto \sqrt{A'}$ above 20.5 GPa, which is similar to those recently observed in the cuprate superconductors. Furthermore, the inverse Hall coefficient $1/R_H$, derived from the Hall resistance measurements, reveals a notable increase at pressures above 15 GPa upon entering the high pressure phase, suggesting a substantial increase of the carrier concentration in the superconducting regime, which is further supported by band structure calculations.

In this work, we present a brief summary of our research advances, and compare them with those observed in other nickelate superconductors.

Keywords: nickelate high-temperature superconductivity, zero resistance, strange metal, pressure

DOI: 10.7498/aps.75.20251207

CSTR: 32037.14.aps.75.20251207

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12494592, 12034017) and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFA1402200).

† Corresponding author. E-mail: lin.jiao@zju.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: hqyuan@zju.edu.cn



高温超导材料 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的零电阻和奇异金属行为

叶凯鑫 张亚楠 焦琳 袁辉球

Zero resistance and strange metal behavior of high-temperature superconducting material $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$

YE Kaixin ZHANG Yanan JIAO Lin YUAN Huiqiu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 010704 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251207

CSTR: 32037.14.aps.75.20251207

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251207>

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

三层镍氧化物高温超导研究进展

Research progress of high-temperature superconductivity in trilayer nickelate

物理学报. 2025, 74(22): 227402 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251258>

双层镍氧化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导体理论研究近期进展与展望

Recent advances and prospects in theoretical study of bilayer nickelate superconductor $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$

物理学报. 2025, 74(17): 177403 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250711>

双层镍酸盐 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导转变温度的压力依赖: 巡游电子与局域自旋图像

Pressure dependence of superconducting transition temperature in bilayer nickelate $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$: Itinerant electrons and local spin picture

物理学报. 2025, 74(17): 177401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250696>

镍基Ruddlesden-Popper相高温超导薄膜的制备与优化

Preparation and optimization of nickelate based Ruddlesden-Popper nickelate high-temperature superconducting thin films

物理学报. 2025, 74(22): 227403 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251080>

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中近邻库仑相互作用诱导的电荷序

Charge order driven by nonlocal coulomb interactions in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$

物理学报. 2025, 74(17): 177103 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250604>

三角晶格自旋液体候选材料 NaYbSe_2 在高压下的超导转变

Pressure-induced superconductivity in triangular lattice spin liquid candidate NaYbSe_2

物理学报. 2023, 72(15): 157401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230730>