

专题: 镍基超导研究进展

La₃Ni₂O₇ 常压下的关联电子特性*谢钟逸¹⁾²⁾ 罗志辉¹⁾²⁾ 姚道新^{1)2)†}

1) (中山大学物理学院, 广州 510275)

2) (中山大学, 广东省磁电物性分析与器件重点实验室, 广州 510275)

(2025年10月29日收到; 2026年1月27日收到修改稿)

近年来新发现的 RP 型双层镍氧化物 La₃Ni₂O₇ 在加压下的超导转变引起了广泛关注, 尤其是加压效应. 为了进一步理解其常压下的关联电子特性, 本文通过密度泛函理论计算结合瓦尼尔轨道投影方法, 构造了一个包含镍的 d_{z²}, d_{x²-y²} 轨道与氧的 p 轨道的 11 条轨道有效紧束缚模型, 并在此基础上运用团簇动力学平均场理论进行研究. 计算结果表明, La₃Ni₂O₇ 在常压下为费米液体相, 并揭示了一个显著的 d_{z²} 轨道层间关联. 局域杂质格林函数显示, d_{z²} 轨道成键态明显不同于其他成键、反键态, 并表明其能级主要集中于费米面下方. 进一步地, 谱函数分析显示态密度在费米面处存在一谷状结构, 与电阻实验测得的弱绝缘性相符, 同时该谷状结构的上峰主要源于 Γ 点附近的准粒子色散, 下峰则源于 Γ -X 段的平带. 最后研究了相互作用的影响. 本文的研究将加深对 La₃Ni₂O₇ 常压关联电子特性的认识, 有助于理解其超导电性.

关键词: La₃Ni₂O₇, 镍基超导体, 关联效应, 动力学平均场理论**DOI:** 10.7498/aps.75.20251473**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251473

1 引言

在铜基高温超导体发现后的将近 40 年里, 虽然高温超导体已投入实际应用领域, 但其机理仍具有很大的研究空间. 为了进一步对强关联体系下的超导体领域进行探索, 与铜基化合物相近的镍基化合物成为有力的高温超导体候选者^[1-3], 近年来受到密切关注. 2019 年, 斯坦福大学团队在无限层结构的镍氧化物薄膜 (Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂) 中观测到 15 K 以下的超导电性^[4]. 2023 年发现的 La₃Ni₂O₇ 新型镍基超导体具有在高压下超导转变温度能达到 80 K 的特点^[5], 这预示着镍基超导体成了继铜基超导体、铁基超导体后人们发现的第三类过渡金属的高温超导体.

La₃Ni₂O₇ 属于 Ruddlesden-Popper (RP) 类型

$L_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ 化合物, 其基本结构为 (LNiO₃)_n 层与 LO 层相互堆叠, 其中 L 为稀土元素. 对于双层 $n = 2$ 情形, 其费米能附近电子是由双层 NiO₂ 堆叠以及处于层间 Ni 之间的顶点氧主导的. 实验表明, 在常压下 La₃Ni₂O₇ 呈现斜方晶格结构, 而在加压到 10 GPa 时会发生结构相变, 诱导 La₃Ni₂O₇ 从 Amm 结构相变至 $Fmmm$ 或 $I4/mmm$ 结构. 这一结构相变与超导转变的关系目前仍存在诸多争论^[6,7].

在 La₃Ni₂O₇ 中, NiO₆ 的八面体结构将 Ni-3d 能级劈裂成较高能量的 e_g (d_{z²}, d_{x²-y²}) 和较低能量的 t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) 两个部分, 同时八面体沿纵向延伸进一步导致 e_g 轨道劈裂, 使得 d_{z²} 具有更低能级^[8]. La₃Ni₂O₇ 的化学配比表明 Ni 为 +2.5 价, 考虑到 Ni 原子外层 3d⁸4s² 结构, 则其为 3d^{7.5} 构型, 并且 3d_{z²}, 3d_{x²-y²} 轨道电子数大致为 1 和 0.5, 即

* 国家自然科学基金 (批准号: 12494591, 92565303, 92165204)、广东省磁电物性基础学科研究中心 (物理学) (批准号: 2024B0303390001) 和广东省量子科学战略专项 (批准号: GDZX2401010) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yaodaonx@mail.sysu.edu.cn

半满与 1/4 占据. 进一步由于顶点氧的存在, 双层 d_{z^2} 轨道之间存在显著跃迁并形成“键”与“反键”的分子轨道; 而对于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道, 与铜氧超导类似, 即主要的跃迁发生在单层 NiO_2 内部, 并且与 d_{z^2} 轨道发生杂化^[9]. 这一基本电子结构也与密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的计算结果吻合^[9-13]. DFT 计算进一步表明, 在常压下, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的费米面具有 α, β 口袋, 其中 α 为电子型, β 为空穴型, 并分别以 Γ 和 M 点为中心. 这一费米面结构也与角分辨光电子谱 (angle-resolved photoemission spectra, ARPES) 的测量结果十分吻合^[10]. 值得注意的是, DFT 计算进一步显示了加压下一个由 d_{z^2} 轨道成键态主导的空穴口袋出现在 M 点附近, 这在很大程度上被认为和超导转变存在密切关系^[14-16].

因此, 进一步理解 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的关联电子特性显得尤为重要, 尤其是层间 d_{z^2} 轨道关联, 在这一问题上已有不少基于 DFT+ U ^[13,17,18] 的计算. 然而由于 3d 轨道具有强关联重整化效应, 传统的 DFT 并不能很好地反映, 而动力学平均场理论 (dynamical mean field theory, DMFT)^[19-22] 则显示出一定优势, 其核心在于将一个多体晶格问题转化为一个 Anderson 杂质问题, 后者是可以精确求解的. 这一映射以非微扰的方式考虑时间上的动态效应, 同时保留空间上的局域关联, 并且可以证明在无穷维空间坐标下其结果是精确的^[23]. 大量研究表明 DMFT 在二维、三维系统的计算中也有较好的准确性^[19,24,25], 这使得该方法在近年来广泛应用于 3d, 4f 电子体系研究. 本文通过 DFT 计算建立一个描述常压 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 无相互作用电子结构的紧束缚模型, 并在此基础上采用团簇扩展的动力学平均场理论 (cluster extensions of DMFT, CDMFT) 研究其关联电子特性. 通过格林函数, 自能理解其层间关联、能带重整化效应以及相互作用效应, 同时结合实验研究费米面结构及其能谱特征.

2 模型与方法

通过基于 DFT 的 VASP (Vienna *ab initio* simulation package)^[26,27], 先计算常压 Amam 相 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在无相互作用时的电子结构. 采用投影缀加波 (projector augmented-wave, PAW) 方法来描述电子-离子相互作用^[28], 并设置截断能为 600 eV, 电子间的交换关联能采用广义梯度 GGA-

PBE 近似^[29]. 在此基础上通过 Wannier90^[30] 进行局域轨道投影并建立一个包含 4 个 Ni- d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ 与 7 个 O-p 的 11 条轨道的紧束缚模型, 紧束缚模型参数的具体数值见补充材料 (online), 其表示为

$$\begin{aligned} H_0 &= H_0^{\text{Ni}} + H_0^{\text{O}} + H_0^{\text{Ni-O}} \\ &= \sum_{i,\alpha} \epsilon_\alpha d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma} + \sum_{i \leq j, \alpha, \beta, \sigma} (t_{ij,\alpha\beta} p_{i\alpha\sigma}^\dagger p_{j\beta\sigma} + \text{h.c.}) \\ &\quad + \sum_{i \leq j, \alpha, \beta, \sigma} (t_{ij,\alpha,\beta} d_{i\alpha\sigma}^\dagger p_{j\beta\sigma} + \text{h.c.}), \end{aligned} \quad (1)$$

其中 $d_{i\alpha\sigma}^\dagger, p_{i\alpha\sigma}^\dagger$ 分别为 Ni-3d 和 O-2p 轨道的产生算符, $t_{ij,\alpha,\beta}$ 代表电子在格点 (i, j) 以及轨道 (α, β) 之间的跃迁系数, ϵ_α 为各 d 轨道的格点能, 而 p 轨道的格点能则包含在 H_0^{O} 中. 值得注意的是, 该模型并不包含直接的 d-d 跃迁过程, 而是借助氧的 p 轨道间接跃迁, 这反映了过渡金属氧化物的电荷转移特性, 尤其是在转移能 E_{dp} 较小的情况下 p 电子的作用更为显著. 模型示意图可参考文献^[9], 模型的基矢为 $(d_{z_1}, d_{z_2}, d_{x_1}, d_{x_2}, p_{x_1}, p_{y_1}, p_{x_2}, p_{y_2}, p_z, p'_z, p''_z)^T$, 其中 d_{z_1}, d_{z_2} 为第一、二层的 d_{z^2} 轨道, 同理 d_{x_1}, d_{x_2} 为第一、二层的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道, $p_{x_1/y_1/x_2/y_2}$ 为面内氧 p_x, p_y 轨道, p_z 为层间顶点氧 p_z 轨道, p'_z, p''_z 为层间外侧氧 p_z 轨道.

在此基础上, 进一步考虑电子间的相互作用, 表示为

$$\begin{aligned} H_U &= U \sum_{i,\alpha} n_{i\alpha\uparrow}^d n_{i\alpha\downarrow}^d + U' \sum_{i,\alpha < \beta, \sigma} n_{i\alpha\sigma}^d n_{i\beta\sigma}^d \\ &\quad + (U' - J_H) \sum_{i,\alpha < \beta, \sigma} n_{i\alpha\sigma}^d n_{i\beta\sigma}^d \\ &\quad + J_H \sum_{i,\alpha \neq \beta} (d_{i\alpha\uparrow}^\dagger d_{i\alpha\downarrow}^\dagger d_{i\beta\uparrow} d_{i\beta\downarrow} - d_{i\alpha\uparrow}^\dagger d_{i\alpha\downarrow}^\dagger d_{i\beta\downarrow}^\dagger d_{i\beta\uparrow}), \end{aligned} \quad (2)$$

其中 U, U' 分别为 Ni-d 轨道内和轨道间的库仑排斥作用, J_H 为洪特相互作用并满足 $U' = U - 2J_H$ ^[31].

通过 CDMFT 求解上述模型, 具体地, 选取 4 个 $d_{z_1}, d_{z_2}, d_{x_1}, d_{x_2}$ 轨道作为团簇并忽略其余面内非局域自能关联, 其格林函数有如下形式:

$$\begin{aligned} G(k, i\omega) &= \frac{1}{(i\omega + \mu)\mathbb{I} - H_0(k) - \Sigma(i\omega)} = \left[(i\omega + \mu)\mathbb{I} \right. \\ &\quad \left. - \begin{pmatrix} H_0^{\text{Ni}}(k) & H_0^{\text{Ni-O}}(k) \\ H_0^{\text{Ni-O}}(k) & H_0^{\text{O}}(k) \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} \Sigma^{\text{Ni}}(i\omega) & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (3)$$

借助 DMFT 的晶格-杂质映射, 可以计算局域

杂质格林函数

$$G_{\text{loc}}(i\omega) = \frac{1}{N_k} \sum_k G(k, i\omega), \quad (4)$$

并借助戴森方程

$$G_0^{-1}(i\omega) - G_{\text{loc}}^{-1}(i\omega) = \Sigma(i\omega), \quad (5)$$

进一步计算杂质 $G_0(i\omega)$. $G_0(i\omega)$ 结合相互作用 (2) 式构成一个完整的杂质问题, 可通过杂质求解器进行求解得到新的局域自能 $\Sigma^{\text{Ni}}(i\omega)$, 将其代入 (3) 式, 形成完整的 CDMFT 自治计算, 这一过程概括如下:

$$\begin{aligned} G_0(i\omega) + H_U \xrightarrow{\text{Solver}} \Sigma(i\omega) \xrightarrow{\text{Eq.(3)}} G(k, i\omega) \xrightarrow{\text{Eq.(4)}} \\ G_{\text{loc}}(i\omega) \xrightarrow{\text{Eq.(5)}} G_0(i\omega). \end{aligned} \quad (6)$$

在这一研究中, 选取连续时间量子蒙特卡罗 (continuous time quantum Monte Carlo, CTQMC) 中的杂化展开 (continuous time quantum Monte Carlo algorithm based on the hybridization expansion, CTHYB) 方法 [32,33] 作为杂质求解器. CTHYB 是强耦合展开的一种, 可以对杂质问题局域部分精确求解, 并在此基础上对与传导电子杂化的部分展开, 因而十分适用于强相互作用体系. 同时, 它能有效避免传统辅助场量子蒙特卡罗中的离散时间分割带来的误差. 具体来说, CTQMC 目标在于求解一个安德森杂质模型, 其有如下形式:

$$\begin{aligned} H_{\text{ALM}} &= H_{\text{bath}} + H_V + H_{\text{imp}} \\ &= \sum_{\alpha\beta} \epsilon_{\alpha\beta} c_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} + \sum_{\alpha\beta} (V_{\alpha\beta} d_{\alpha}^{\dagger} c_{\beta} + \text{h.c.}) \\ &\quad + \sum_{\alpha\beta} h_{\alpha\beta} d_{\alpha}^{\dagger} d_{\beta} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} U_{\alpha\beta\gamma\delta} d_{\alpha}^{\dagger} d_{\beta}^{\dagger} d_{\gamma} d_{\delta}, \end{aligned} \quad (7)$$

其中 c_{α}^{\dagger} , d_{α}^{\dagger} 分别为传导电子、杂质电子的产生算符. 显然这一模型中杂质部分的无相互作用格林函数具有以下形式:

$$G_0^{-1}(i\omega) = i\omega + \mu - H_{\text{imp}} - \Delta(i\omega), \quad (8)$$

$$\Delta_{\alpha\beta}(i\omega) = \sum_{\gamma} \frac{V_{\alpha\gamma} V_{\beta\gamma}^*}{i\omega - \epsilon_{\alpha\beta}}, \quad (9)$$

其中 $\Delta_{\alpha\beta}(i\omega)$ 为杂化函数, 其反映的是传导电子对杂质格林函数的影响.

本次研究使用开源程序包 TRIQS-CTHYB [34], 在 $\beta = 25$ 下进行求解. 计算过程中取 $U = 7$ eV, $J_{\text{H}} = U/10 = 0.7$ eV, 同时为了修正交换关联能,

取 d_{z^2} 与 $d_{x^2-y^2}$ 各自的重复计数 (double-counting) 项为 $E_{\text{dc}}^z = 11.87$ eV 与 $E_{\text{dc}}^x = 9.85$ eV.

3 结果

首先研究了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的松原频率下的自能. 图 1(a) 展示的是 $U = 7$ eV 的成键-反键表象下松原自能的实部与虚部. 对比自能实部, 可以发现 d_{z^2} 轨道和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道在高频尾部 $\text{Re}\Sigma(i\omega \rightarrow \infty)$ 形成显著劈裂, 这反映了晶体场的能级劈裂并导致 d_{z^2} 具有更高的占据. 而在零频附近, 其主要反映费米能 (E_{F}) 信息, 可以看到此时 d_{z^2} 成键态 (蓝色) 与另外三支形成明显的区分. 把成键表象转动到轨道表象, 如图 1(b) 所示, 可以看到一个明显非零的层间 d_{z^2} 轨道的自能关联 (绿色), 考虑到我们的模型中并不包含直接的 d-d 跃迁, 这一非零的项完全是借助 O-p 轨道带来的. 另一方面, 层间 $d_{x^2-y^2}$ 轨道自能关联 (黑色) 几乎为零, 这是由于这一过程需借助洪特耦合 J_{H} 传递至 d_{z^2} 轨道进而实现, 而这对应于一个更高阶过程. 同时考虑到 $d_{x^2-y^2}$ 具有更低的电子密度, 最终导致层间 $d_{x^2-y^2}$ 关联十分微小. 而对于自能虚部 $\text{Im}\Sigma(i\omega)$, 综合图 1(a) 和图 1(b) 可以看到它们均随着 $i\omega$ 降低而趋于零, 这反映了费米液体特性. 同时这四支的变化趋势也相近, 表明具有相近的重整化效应.

为了进一步观察 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的单粒子特性, 图 2 展示了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 成键表象的杂质局域松原格林函数 $G_{\text{loc}}(i\omega)$. 图 2(a) 为实部, 可以看到零频位置的 d_{z^2} 轨道成键态 (蓝色) 具有一个很大的正值, 而另外三支均为负值, 这反映了 d_{z^2} 轨道成键态为占据态并处于 E_{F} 之下, 与图 1 趋势一致. 进一步观察图 2(b) 的虚部, 根据 $A(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(k, \omega)$, 可以看到 $d_{x^2-y^2}$ 轨道反键态在 E_{F} 具有最大的谱权重, 其次分别是 d_{z^2} 轨道反键态, $d_{x^2-y^2}$ 轨道成键态, d_{z^2} 轨道成键态. 有趣的是, d_{z^2} 轨道成键态在零频的渐进行为也与另外三支截然不同, 在靠近零频呈现骤减的趋势.

为了进一步理解上述信息, 对成键表象的松原自能进行解析延拓以获取实频谱函数, 结果如图 3(a) 所示, 可以看到 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的自能虚部在 $\omega \approx \pm 5$ eV 处呈现出显著的非相干峰, 正对应于上下 Hubbard 带; 在零能附近则几乎为零,

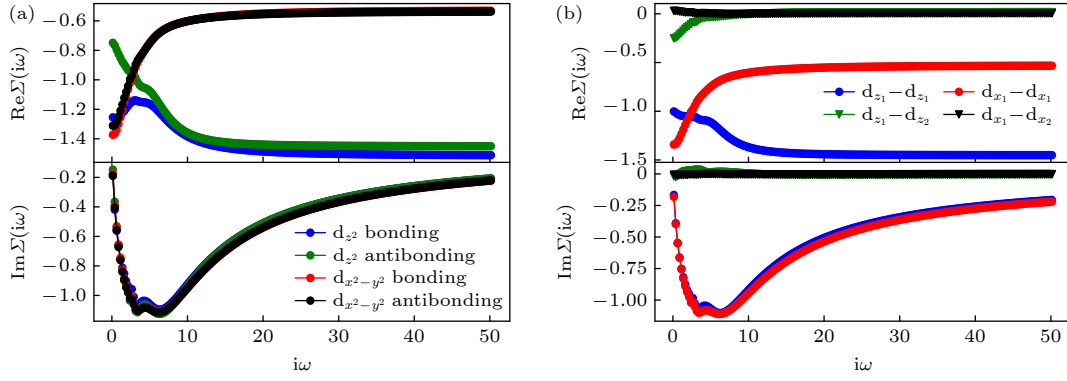


图 1 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在 $U = 7$ eV 下的松原自能 $\Sigma(i\omega)$ (a) 成键-反键表象下的松原自能; (b) 轨道表象下的松原自能. $d_{z_1} - d_{z_1}$ 代表 d_{z_2} 轨道的层内自能, $d_{z_1} - d_{z_2}$ 代表 d_{z_2} 轨道的层间自能, $d_{x_1} - d_{x_1}$ 代表 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的层内自能, $d_{x_1} - d_{x_2}$ 代表 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的层间自能

Fig. 1. The Matsubara self-energy $\Sigma(i\omega)$ of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ at $U = 7$ eV: (a) The Matsubara self-energy in the bonding-antibonding representation; (b) the Matsubara self-energy in the orbital representation. $d_{z_1} - d_{z_1}$ denotes the intralayer self-energy of the d_{z_2} orbital, $d_{z_1} - d_{z_2}$ denotes the interlayer self-energy of the d_{z_2} orbital, $d_{x_1} - d_{x_1}$ denotes the intralayer self-energy of the $d_{x^2-y^2}$ orbital, and $d_{x_1} - d_{x_2}$ denotes the interlayer self-energy of the $d_{x^2-y^2}$ orbital.

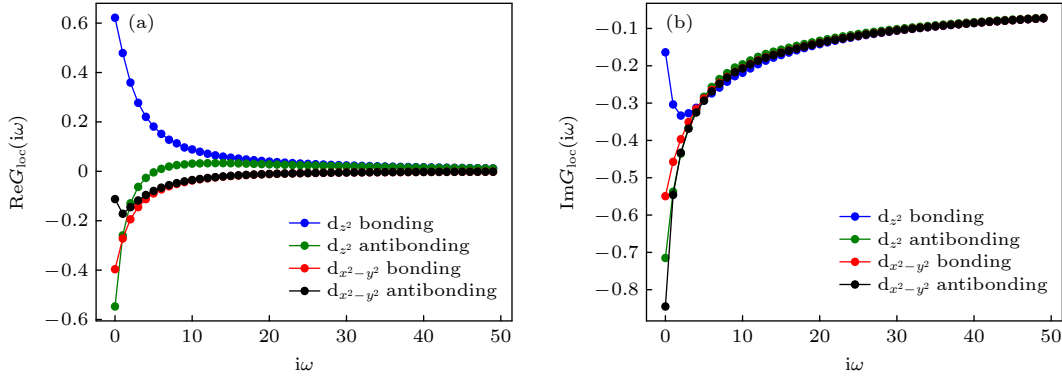


图 2 常压 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 成键-反键表象的杂质松原格林函数 (a) $\text{Re}G_{\text{loc}}(i\omega)$; (b) $\text{Im}G_{\text{loc}}(i\omega)$. 蓝线代表 d_{z_2} 轨道成键态的松原格林函数, 绿线代表 d_{z_2} 轨道反键态的松原格林函数, 红线代表 $d_{x^2-y^2}$ 轨道成键态的松原格林函数, 黑线代表 $d_{x^2-y^2}$ 轨道反键态的松原格林函数

Fig. 2. The impurity Matsubara Green's function of ambient-pressure $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ in the bonding-antibonding representation: (a) $\text{Re}G_{\text{loc}}(i\omega)$; (b) $\text{Im}G_{\text{loc}}(i\omega)$. The blue line represents the Matsubara Green's function of the bonding state of the d_{z_2} orbital, the green line represents that of the antibonding state of the d_{z_2} orbital, the red line represents that of the bonding state of the $d_{x^2-y^2}$ orbital, and the black line represents that of the antibonding state of the $d_{x^2-y^2}$ orbital.

对应于准粒子色散. 通过晶格戴森方程可获得 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 实频的电子谱函数信息, 将费米面、低能附近的谱函数以及态密度分别展示在图 3(b)–(d) 中. 从图 3(b) 可以看到两个口袋 α, β , 而 γ 口袋则消失, 这与 ARPES 实验测量结果十分吻合^[10]. 进一步观察图 3(c) 的能谱 $A(k, E)$, 可以看出无相互作用情形的轮廓, 在 E_F 处呈现良好的准粒子色散特征, 并随着远离 E_F 非相干性逐渐增强, 尤为值得注意的是强关联效应使得 γ 带完全弥散在 $E = (-1 \pm 0.5)$ eV 带宽范围内. 图 3(d) 展示了各个轨道的态密度, 可以看到 E_F 附近除了占据主导的 d_{z_2} , $d_{x^2-y^2}$ 轨道 (蓝色与红色) 外, 层间顶点氧

的 p_z 轨道 (青色) 也有不可忽视的权重, 这反映了电荷转移特性. 进一步放大零能, 如图 3(d) 子图所示, 可以看到态密度在 E_F 处呈现一个谷状结构, 这也符合常压下电导测量到的弱绝缘性^[35–37]. 进一步可以看到这一谷状结构的上、下峰大致处在 $E \approx \pm 0.07$ eV, 分轨道态密度进一步揭示其分别主要来源于 d_{z_2} 与 $d_{x^2-y^2}$ 轨道, 结合图 3(c) 可以看出它们分别与 Γ 点附近以及 $\Gamma - X$ 处一段显著的准粒子色散平带相关. 这些特征也与 ARPES 和单粒子隧穿测量^[38] 结果大致吻合.

最后, 研究改变 d 电子库仑排斥 U 对 d_{z_2} 轨道层间自能的影响, 如图 4 所示, 其中 J 固定为

0.7 eV. 图 4(a) 给出了 d_{z^2} 轨道的自能虚部随 U 的变化关系, 可以看到 U 的增大使得低频部分斜率

逐渐增大, 即能级重整化逐渐增强, 子图进一步展示重整化系数倒数 $Z^{-1} = 1 - \frac{\partial \text{Im}\Sigma(i\omega)}{\partial i\omega} \Big|_{i\omega \rightarrow 0}$ 的变

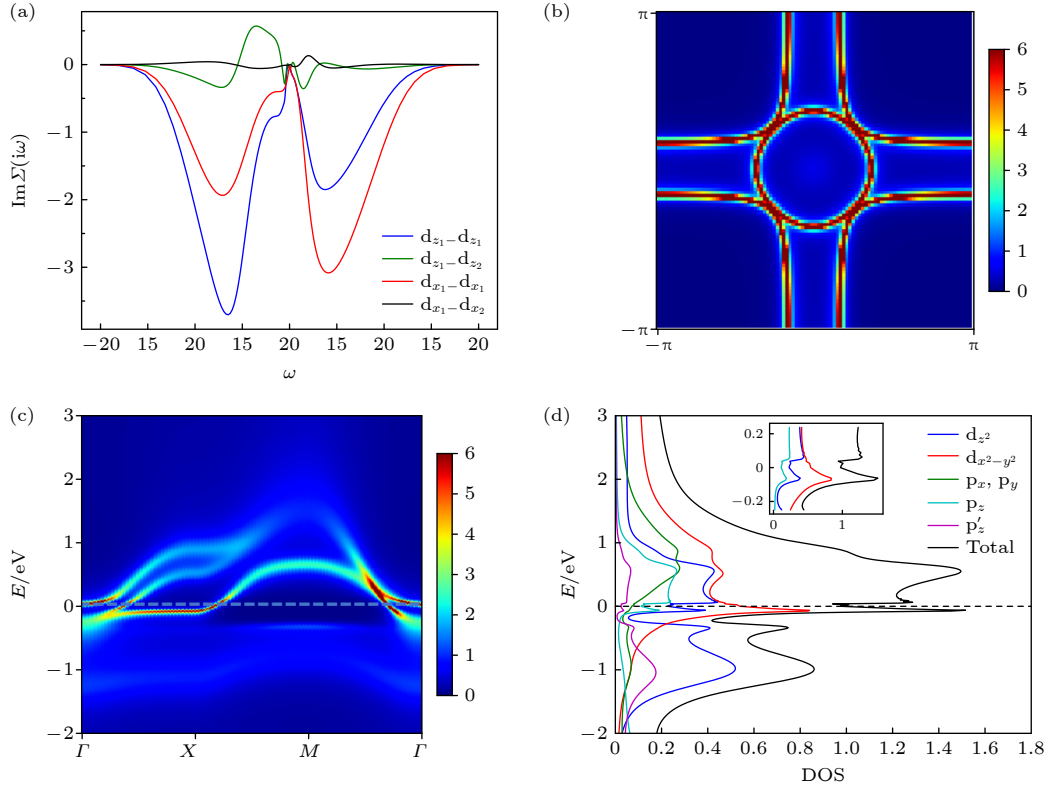


图 3 常压 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 实频表象的自能与谱函数 (a) 实频自能虚部 $\text{Im}\Sigma(\omega)$; (b) 费米面形状; (c) 费米能附近的电子谱函数 $A(k, E)$; (d) 费米能附近的各轨道态密度分布. 其中蓝色、红色分别代表 Ni- d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ 轨道; 绿色代表面内 O- p_x, p_y 轨道; 青色代表层间面内 O- p_z 轨道; 紫色的 p'_z 代表层间外侧 O- p_z 轨道; 黑色为总态密度

Fig. 3. The self-energy and spectral function of ambient-pressure $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ in the real-frequency representation: (a) Imaginary part of the real-frequency self-energy $\text{Im}\Sigma(\omega)$; (b) Fermi surface topology; (c) electronic spectral function $A(k, E)$ near the Fermi level; (d) orbital-resolved density of states (DOS) distribution near the Fermi level. Here, the blue and red lines denote the Ni- d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals, respectively; the green line denotes the in-plane O- p_x and p_y orbitals; the cyan line denotes the interlayer in-plane O- p_z orbitals; the purple line (p'_z) denotes the outer interlayer O- p_z orbitals; and the black line denotes the total DOS.

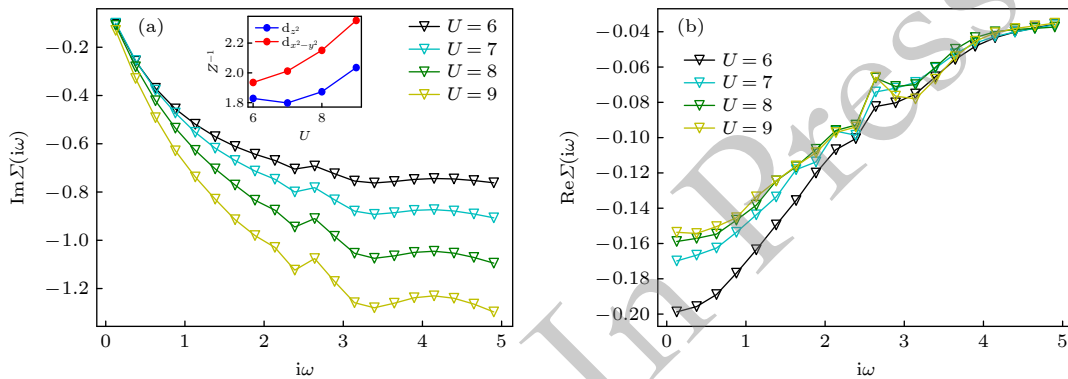


图 4 松原自能随 U 的变化关系, 其中 $J = 0.7$ eV (a) d_{z^2} 轨道的自能虚部随 U 的变化, 其中子图为 d_{z^2} 与 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的重整化系数倒数 $Z^{-1} = 1 - \frac{\partial \text{Im}\Sigma(i\omega)}{\partial i\omega} \Big|_{i\omega \rightarrow 0}$ 随 U 的变化; (b) d_{z^2} 轨道的层间自能实部随 U 的变化

Fig. 4. Matsubara self-energy as a function of U with $J = 0.7$ eV: (a) Imaginary part of the self-energy for the d_{z^2} orbital as a function of U , where the inset shows the variation of the inverse renormalization factor $Z^{-1} = 1 - \frac{\partial \text{Im}\Sigma(i\omega)}{\partial i\omega} \Big|_{i\omega \rightarrow 0}$ with U for the d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals; (b) real part of the interlayer self-energy for the d_{z^2} orbital as a function of U .

化, 可以看到其大致随 U 逐渐增大. 注意到 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的 Z^{-1} 与实验测得的基本符合^[10], 而 d_{z^2} 则明显小于实验值. 我们认为这一误差源于对 E_{dc} 的低估, 并在后续文章中验证这一想法^[39]. 图 4(b) 给出了 d_{z^2} 轨道层间自能实部随 U 的变化, 可以看到其绝对值随 U 增大而逐渐减小, 这一变化趋势符合直观的微扰角度的理解, 即 d 电子库仑排斥越大, pd 电荷转移能越大, 跃迁概率相应降低.

4 总 结

本文运用 CDMFT 计算了常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 顺磁相的关联电子结构. 计算结果表明了其费米液体特性, 并观察到 d_{z^2} 轨道的成键态在费米能附近的主导特征. 团簇自能进一步揭示了一个明显的 d_{z^2} 轨道层间非零自能, 而 $d_{x^2-y^2}$ 轨道对应的项则几乎为零, 表明显著的 d_{z^2} 轨道层间关联. 通过分析局域杂质格林函数发现, d_{z^2} 轨道成键态特征明显不同于其他成键、反键态, 表明其能级主要集中于费米面靠下. 通过对松原自能的解析延拓并代入晶格戴森方程, 研究了实频谱函数信息. 计算得到的费米面形状揭示了 α, β 口袋, 而 γ 口袋则不可见, 很好地符合了 ARPES 实验的测量结果; CDMFT 计算得出的态密度在费米能处呈现出一个谷状结构, 这与实验普遍反映的常压弱绝缘性相符. 同时, 构成谷状结构的上、下峰大致处于 ± 0.07 eV, 与 ARPES 和 STM 结果也基本吻合. 借助分轨道态密度可以观察到上、下峰分别主要来源于 d_{z^2} 轨道与 $d_{x^2-y^2}$ 轨道. 通过动量分辨的谱函数 $A(k, E)$, 进一步发现上峰主要源于 Γ 点附近良好的准粒子色散, 而下峰则源于 $\Gamma-X$ 段准粒子平带. 最后, 研究了 Ni-d 轨道 U 对关联电子的影响, 并发现随着 U 增大, 轨道重整化相应增大, 同时 d_{z^2} 轨道的层间关联逐步减小. 本文的 CDMFT 研究加深了对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 这一超导材料的关联电子结构的认识, 同时我们也注意到常压下还有密度波、磁性等问题, 而基于 DMFT 对这类对称破缺相的研究也是可行的, 有待进一步开展.

参考文献

[1] Hayward M A, Green M A, Rosseinsky M J, Sloan J 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 8843
 [2] Boris A V, Matiks Y, Benckiser E, Frano A, Popovich P,

Hinkov V, Wochner P, Castro-Colin M, Detemple E, Malik V K, Bernhard C, Prokscha T, Suter A, Salman Z, Morenzoni E, Cristiani G, Habermeier H U, Keimer B 2011 *Science* **332** 937
 [3] Disa A S, Kumah D P, Malashevich A, Chen H, Arena D A, Specht E D, Ismail-Beigi S, Walker F, Ahn C H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 026801
 [4] Li D, Lee K, Wang B Y, et al. 2019 *Nature* **572** 624
 [5] Sun H, Huo M, Hu X, Li J, Liu Z, Han Y, Tang L, Mao Z, Yang P, Wang B, Cheng J, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
 [6] 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 K, Wang M W 2025 *National Science Review* **12** nwaf220
 [7] 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
 [8] Lei Y H, Wang Y H, Song J H, Ge J X, Wu D R, Zhang Y L, Li C J 2024 *Chin. Phys. B* **33** 096801
 [9] Luo Z H, Hu X W, Wang M, Wu W, Yao D X 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 126001
 [10] Yang J G, Sun H L, Hu X W, Xie H 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
 [11] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Dagotto E 2023 *Phys. Rev. B* **108** L180510
 [12] Christiansson V, Petocchi F, Werner P 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 206501
 [13] LaBollita H, Pardo V, Norman M R, Botana A S 2023 arXiv: 2309.17279 [cond-mat.str-el]
 [14] Luo Z H, Lv B, Wang M, Wu W, Yao D X 2024 *npj Quantum Mater.* **9** 61
 [15] Yang Y F, Zhang G M, Zhang F C 2023 *Phys. Rev. B* **108** L201108
 [16] Wu W, Luo Z H, Yao D X, Wang M 2024 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **67** 117402
 [17] Wang Y X, Jiang K, Wang Z Q, Zhang F C, Hu J P 2024 *Phys. Rev. B* **110** 205122
 [18] LaBollita H, Victor P, Michael R N, Antia S B 2024 *Phys. Rev. Materials* **8** L111801
 [19] Anisimov V I, Alexander I P, Korotin M A, Anokhin A O 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 7359
 [20] Chitra R, Gabriel K 2000 *Phys. Rev. B* **63** 115110
 [21] Voter A F 2007 *Introduction to the Kinetic Monte Carlo Method* (Dordrecht: Springer) pp1–23
 [22] Kotliar G, Savrasov S Y, Haule K, Oudovenko V S, Parcollet O, Marianetti C A 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 865
 [23] Georges A, Kotliar G 1992 *Phys. Rev. B* **45** 6479
 [24] Vollhardt D 2020 *JPS Conf. Proc.* **30** 011001
 [25] Limelette P, Wzietek P, Florens S, Georges A, Costi T A, Pasquier C, Jérôme D, Mézière C, Batail P 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 016401
 [26] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
 [27] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
 [28] Bochl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
 [29] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

- [30] Giovanni P 2020 *J. Phys.: Condens. Matter* **32** 165902
 [31] Kanamori J J 1959 *Phys. Chem. Solids* **10** 87
 [32] Werner P, Armin C, Luca de M, Matthias T, Andrew J M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 076405
 [33] Priyanka S, Krivenko I S, Michel F, Olivier P 2016 *Comput. Phys. Commun.* **200** 274
 [34] Olivier P, Michel F, Thomas A, Hartmut H, Igor K, Laura M, Priyanka S 2015 *Comput. Phys. Commun.* **196** 398
 [35] 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 2023 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **66** 217411
 [36] Zhang Y N, Su D J, Huang Y N, Shan Z Y, Sun H L, Huo M W, Ye K X, Zhang J W, Yang Z H, Xu Y K, Su Y, Li T, Michael S, Wang M, Jiao L, Yuan H Q 2024 *Nat. Phys.* **20** 1269
 [37] Shen Y 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 197104 (in Chinese) [沈瑶 2024 物理学报 **73** 197104]
 [38] Fan S T, Luo Z H, Huo M W, Wang Z H, Li H F, Yang H, Wang M, Yao D X, Wen H H 2024 *Phys. Rev. B* **110** 134520
 [39] Xie Z Y, Luo Z H, Wu W, Yao D X 2025 *AAPPS Bull.* **35** 36

SPECIAL TOPIC—Research progress on nickelate superconductors

Correlated electronic properties of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ at ambient pressure*

XIE Zhongyi¹⁾²⁾ LUO Zhihui¹⁾²⁾ YAO Daoxin^{1)2)†}

¹⁾ (School of Physics, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

²⁾ (Guangdong Provincial Key Laboratory of Magnetoelectric Physics and Devices, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

(Received 29 October 2025; revised manuscript received 27 January 2026)

Abstract

The newly discovered Ruddlesden-Popper (RP)-type bilayer lanthanum nickel oxide $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ has emerged as a pivotal candidate in high-temperature superconductivity research, following copper-based and iron-based superconductors. Its superconducting transition temperature reaching 80 K under high pressure has sparked intense interest, yet the correlated electronic properties under ambient pressure—an essential foundation for elucidating the superconducting mechanism—remain insufficiently understood. To address this gap, we systematically investigate the electronic structure and correlation effects of ambient-pressure $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ using a combined theoretical approach.

First, we constructed an effective 11-orbital tight-binding model via density functional theory (DFT) calculations (implemented in VASP) with the projector augmented-wave (PAW) method, generalized gradient approximation (GGA-PBE) for exchange-correlation energy, and a cutoff energy of 600 eV. The model includes Ni's d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals (dominant near the Fermi level) and seven O-p orbitals (including in-plane p_x/p_y , interlayer apical p_z , and outer interlayer p'_z/p''_z orbitals), derived via Wannier90 orbital projection. Notably, the model reflects the charge-transfer nature of transition metal oxides, with indirect d-d hopping mediated by oxygen p orbitals instead of direct d-d transitions.

We then employed cluster dynamical mean-field theory (CDMFT) to account for strong electronic correlations, a key limitation of conventional DFT in describing 3d transition metal oxides. The CDMFT calculations utilized the continuous-time quantum Monte Carlo (CTQMC) hybridization expansion (CTHYB) impurity solver (implemented in TRIQS-CTHYB) with $\beta = 25$, Coulomb repulsion $U = 7$ eV, Hund's coupling $J_H = 0.7$ eV, and double-counting corrections $E_{dc}^z = 11.87$ eV (for d_{z^2}) and $E_{dc}^x = 9.85$ eV (for $d_{x^2-y^2}$).

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12494591, 92565303, 92165204), the Research Center for Magnetoelectric Physics of Guangdong Province, China (Grant No. 2024B0303390001), and the Guangdong Provincial Quantum Science Strategic Initiative, China (Grant No. GDZX2401010).

† Corresponding author. E-mail: yaodaox@mail.sysu.edu.cn

Our results reveal three core physical findings:

1) **Fermi liquid behavior and orbital-selective interlayer correlations:** Ambient-pressure $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ exhibits a Fermi liquid phase, evidenced by the Matsubara self-energy $\Sigma(i\omega)$ whose imaginary part vanishes near zero frequency. The orbital representation of $\Sigma(i\omega)$ uncovers a non-zero interlayer self-energy for the d_{z^2} orbital (mediated by oxygen p orbitals), while the interlayer self-energy of $d_{x^2-y^2}$ is nearly zero—indicating pronounced interlayer correlations in d_{z^2} orbitals that are absent in $d_{x^2-y^2}$ orbitals (a result of higher-order Hund’s coupling-mediated processes and lower electron density in $d_{x^2-y^2}$).

2) **Distinct electronic structure of d_{z^2} bonding states:** The local impurity Matsubara Green’s function $G_{\text{loc}}(i\omega)$ in the bonding-antibonding representation shows that the d_{z^2} bonding state is uniquely occupied and located below the Fermi level (evidenced by a large positive real part at zero frequency), differing sharply from other bonding/antibonding states. The imaginary part of $G_{\text{loc}}(i\omega)$ further indicates that the $d_{x^2-y^2}$ antibonding state contributes the largest spectral weight near the Fermi level, followed by d_{z^2} antibonding, $d_{x^2-y^2}$ bonding, and d_{z^2} bonding states.

3) **Fermi surface topology and valley-like DOS near E_F :** Analytic continuation of the Matsubara self-energy to real frequencies reveals a valley-like structure in the orbital-resolved density of states (DOS) near the Fermi level, consistent with experimental observations of weak insulating behavior at ambient pressure. The upper peak of this valley ($\approx +0.07$ eV) originates from quasiparticle dispersion near the Γ point (dominated by d_{z^2} orbitals), while the lower peak (≈ -0.07 eV) arises from flat bands along the I - X direction (dominated by $d_{x^2-y^2}$ orbitals). The Fermi surface features α (electron-like, centered at Γ) and β (hole-like, centered at M) pockets, with the γ pocket absent—an observation that aligns well with angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) measurements. Additionally, the real-frequency spectral function $A(k, E)$ shows well-defined quasiparticle dispersion near E_F and incoherent Hubbard bands at $\omega \approx \pm 5$ eV, while the interlayer apical oxygen p_z orbitals contribute non-negligible weight near E_F , confirming charge-transfer characteristics.

Finally, we investigated the effect of Coulomb repulsion U (with fixed $J_H = 0.7$ eV) on interlayer correlations: increasing U enhances orbital renormalization (evidenced by the inverse renormalization factor $Z^{-1} = 1 - \frac{\partial \text{Im}\Sigma(i\omega)}{\partial i\omega} \Big|_{i\omega \rightarrow 0}$) while reducing the magnitude of the d_{z^2} interlayer self-energy (attributed to increased pd charge-transfer energy and reduced hopping probability).

This study provides a comprehensive characterization of the correlated electronic properties of ambient-pressure $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, highlighting the critical role of d_{z^2} interlayer correlations and Fermi surface topology in governing its ground state. These findings deepen our understanding of the material’s ambient-pressure behavior. Future work will explore symmetry-breaking phases (e.g., density waves, magnetism) using DMFT-based approaches, further advancing our understanding of nickel-based superconductors.

Keywords: $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, nickel-based superconductors, correlation effect, dynamical mean-field theory

DOI: [10.7498/aps.75.20251473](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251473)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251473](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251473)