

专题: 超导及其应用

探索非常规高温超导体*

胡江平^{1)2)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院大学, 卡弗里理论科学中心, 北京 100049)

(2020 年 12 月 14 日收到; 2020 年 12 月 23 日收到修改稿)

近年来, 在理解铜基和铁基非常规高温超导体共性的基础上, 提出了非常规高温超导体电子结构基因的概念, 指出实现高温超导, 需要“参与强反铁磁超交换耦合的 d 电子轨道独立于其他轨道单独出现在费米能级附近”. 本文总结这方面的进展, 讨论几类满足高温超导基因的结构以及和此类基因匹配的可能材料, 探讨寻找非常规高温超导体新体系的可能性.

关键词: 铜氧化物超导体, 铁基超导体, 非常规高温超导体, 反铁磁超交换, 高温超导基因**PACS:** 71.20.-b, 71.10.-w**DOI:** 10.7498/aps.70.20202122

1 前言

近半个世纪前, 赵忠贤老师在《物理》上发表了题为《探索高临界温度超导体》的文章^[1]. 文章从电声强耦合 BCS 机制出发, 探讨了提高临界温度的可能性, 特别是在极限电声强耦合的情况下, 提到了“共价不稳定性”的概念, 并在此基础上延伸到材料结构、化学键和掺杂原子物理特性等对超导临界温度的影响. 虽然文章探讨的是常规高温超导体, 但是文中已经明确提到绝缘体和低维材料有可能是探索高温超导的新领地, 几乎超前十多年预测了过去三十年超导领域发展的方向.

今天我们已经认识到, 基于绝缘体和低维材料的超导体很可能是非常规超导体. 尤其是针对大约三十年以来发现的两类非常规高温超导体——铜氧化物超导体和铁基超导体^[2,3]的研究, 基本上确认传统 BCS 电声耦合机制无法解释这类高温超导体中的现象. 但是, 对这类高温超导材料的理解依然至今没有定论, 领域里依旧充满着尖锐的分歧;

在如何解释超导机理方面, 从初始模型, 到认定超导电性起因的基本物理性质, 都有着很多不同的观点.

为什么确定非常规高温超导体超导机理会如此困难? 这可以归咎于许多原因. 首先, 区分常规超导体和非常规超导体本身就是一个难题, 这点从赵忠贤老师的文章就可以看出. 对非常规超导体这一概念, 至今还没能人能够给出一个明确的定义. 笼统来说, BCS 电声耦合机制没法解释的超导体就是非常规超导体, 但是“没法解释”本身是一个模糊的非科学的陈述, 我们需要知道究竟是什么特征刻画了非常规超导体. 然而, 对非常规超导体, 没法给出判决性的特征描述. 就目前的认识, 非常规超导体的主要特征包括: 局域轨道的参与 (包括 3d 和 4f 等)、多种电子自由度长程序的耦合和竞争的存在、独特的超导配对对称性、正常态性质的反常以及超导态同位素效应的缺失等等, 这些特征的单一行为都不足以体现非常规超导特性, 只有这些特征综合起来才对传统的 BCS 电声耦合机制提出了巨大的挑战, 但是这么多的物理现象的存在很难让人分辨

* 国家自然科学基金 (批准号: NSFC11888101) 和中国科学院战略先导项目 (批准号: XDB28000000) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jphu@iphy.ac.cn

出导致超导的主要原因和次要原因。

其次,理论上提出的微观模型,包括 Hubbard 模型和 t-J 模型,一方面,至今还没能给出关于存在超导的理论上可信的结论,另一方面,简化的模型是否能完全描述非常规高温超导体本身也是值得商榷的问题。今天这些模型被混乱地直接用于描述各种各样性质完全不同的材料。强关联效应几乎成为一个虚化的概念用来说明无法用能带和费米液体理论理解的结果,理论和模型很大程度上对高温超导新材料的探索 and 实验失去了指导能力。

因此,解决非常规高温超导体超导机理的问题必须确定其最重要的特征和建立理论的预言能力。过去几年,我们顺着这个想法提出了非常规高温超导体电子结构基因的概念^[4],并且在此基础上对可能的新高温超导体材料和结构做了探讨^[4-8]。

2 非常规高温超导体电子结构基因

对现在已知的铜氧化物和铁基高温超导体^[4]来说,不同于常规 BCS 超导体最重要的特征是磁性的存在,更确切地说,是反铁磁性。在过去三十多年对高温超导体的研究中,反铁磁相互作用也被逐渐认为是高温超导的起源^[9-18]。但是,磁涨落诱发超导配对的概念其实非常笼统。例如,如果磁超导机制成立,为什么只有在这两类超导体中起作用,而在这么多其他相似的材料体系中却不起作用呢?

带着上述问题,过去几年我们对这两类非常规高温超导体的电子结构进行了比较和总结^[4,5],这两类超导体的反铁磁相互作用都是通过阴离子作为中介的超交换作用产生。更进一步,在构成这两类超导体的准二维结构单元中,与周围阴离子 p 轨道发生面内强耦合的 d 轨道电子都能够独立地出现在费米能级附近诱导超导电性。很显然,这种电子结构环境允许由阴离子中介的反铁磁超交换耦合对超导电性的贡献最大化。

我们把这样的电子结构称为非常规高温超导的基因,简单来说,就是参与 d-p σ -键最强耦合 d 轨道能独立在费米面附近^[4]。之所以称为基因,是因为这个特征能够解释为什么磁超导机制只有在特定的材料中才出现。这个看似简单的特征对可能的非常规高温超导材料附加了很多重要的限制。例如,这个基因要求非常规高温超导材料必须是

阳离子-阴离子之间形成的化合物,阳离子配位体构成化合物的结构单元。在结构单元内,两个相邻的配位体之间必须有共享的阴离子。而且两个阴离子之间不应该有强化学键,因为它们通常破坏反铁磁交换过程。为了产生强的反铁磁超交换耦合,阳离子原子中的局域原子轨道必须同时具备和 p 轨道较强耦合的能力以及接近于半填充的状态,这点很自然地说明了为什么 3d 过渡金属元素中半填充的 d 轨道是最好的选择。而且,由于 d 轨道自身空间的二维特性,基本上只有准二维电子结构可以实现这个基因,在一个有着强三维能带色散关系的电子能带中,保持一个纯净的 d 轨道特征几乎是不可能的。总结起来,形成基因的条件需要局域配位体、晶格结构、以及 d 轨道填充数之间特殊的配合。这种特殊性解释了为什么目前只有铜氧化物和铁基超导体成为高温超导体。根据这个基因,对寻找潜在的高温超导体,不仅探索的范围极大缩小,还可以结合对称性分析和密度泛函理论来寻找新的高温超导电子环境。

下面用具体的例子来阐述电子结构基因的概念。将讨论不同配位体结构单元形成的满足电子结构基因的结构和可能的 3d 过渡金属材料。配位体结构单元的种类并不多,对配位数超过 6 的配位体,阴离子之间的距离会很小,对大部分阴离子来说,它们之间会有强的化学键,难以满足形成基因的条件。因此主要需要考虑的配位体有六配位的八面体,五配位的六面体以及四配位的四面体。

3 六配位结构单元的电子结构基因

六配位的八面体是自然界最常出现的配位体,是包括钙钛矿结构在内的多种化合物结构的基本单元。但是到目前为止,在成千上万种类钙钛矿结构的材料中,只有铜氧化物超导体家族是高温超导体。这里面的原因可以从上面提出的高温超导基因来简单理解。下面讨论在六配位下两种高温超导基因情况^[4,6]。

3.1 八面体共角形成的正方晶格: d^9 填充的铜氧化物超导体

八面体配位体共角形成的正方形晶格提供了准二维电子结构。在一个纯净的八面体配位体中,过渡金属原子的 5 条 d 轨道在晶体场作用下劈裂

成了两组: t_{2g} 和 e_g . 由于两个 e_g 轨道 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 与周围的阴原子之间强耦合, 能量较高, $d_{x^2-y^2}$ 与平面内的 p 轨道强耦合而 d_{z^2} 与顶点的阴原子耦合, 因此只有 $d_{x^2-y^2}$ 轨道参与强反铁磁超交换耦合. 为了将 $d_{x^2-y^2}$ 轨道独立在费米面上, 必须降低 d_{z^2} 能量, 并且还要求 d 壳层上有 9 个电子. 铜氧化物超导体就是实现这个 d^9 电子结构基因的材料. 图 1 描述了这个电子结构基因. 显然, 这个环境也可以在平面四配位体和平面金字塔五配位体中实现.

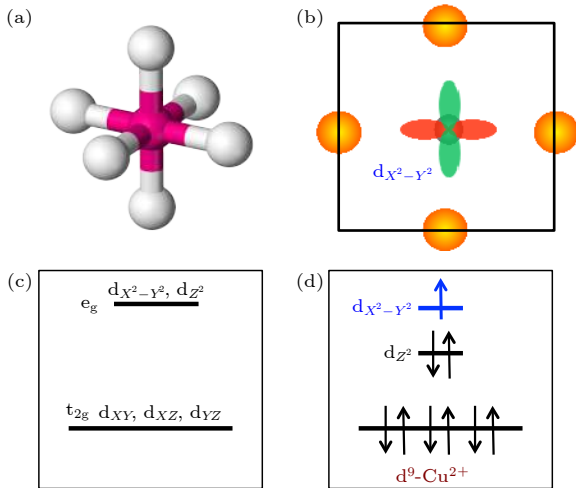


图 1 铜氧化物超导体中的局域电子环境和被选择的轨道 (a) 八面体配合体的草图; (b) CuO_2 层中被选择的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道; (c) 八面体配合体中阳离子 d 轨道的晶体场劈裂; (d) d^9 填充下的 $d_{x^2-y^2}$ [4]
 Fig. 1. (a) A single octahedron; (b) the selected $d_{x^2-y^2}$ in CuO_2 layer in cuprates; (c) the crystal energy splitting of a single octahedron; (d) the real energy configuration at d^9 filling[4].

铜氧化物超导体 [2] 属于拥有钙钛矿结构的材料. 钙钛矿相关的结构是自然界中最常见和最稳定的结构. 在一个钙钛矿结构中, 基本的结构单元就是阳离子-阴离子八面体配合体. 在铜氧化物超导体中, CuO_6 八面体配合体形成了提供准二维电子结构的二维 CuO_2 层. 在 CuO_2 层中, d_{z^2} 轨道的能量因为 Jahn-Teller 效应或者缺少顶点的氧原子而降低. Cu^{2+} 的 d^9 填充是唯一能够满足基因条件要求的. 这很好地说明了为什么其它有钙钛矿结构的过渡金属化合物没有表现出高温超导电性.

3.2 八面体面共享形成的正方二维晶格: d^8 填充的镍基材料

从上面的分析可以看出, 在八面体配合体中,

如果两个 e_g 轨道, $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} , 都能在平面内产生强反铁磁超交换耦合, 就可以在 d^8 填充的时候出现一个满足基因条件的电子结构. 这样在 d 轨道上有 8 个电子的 Ni^{+2} 有可能提供高温超导电子环境 [7]. 这样的情况的确存在, 就是由八面体共享面形成的正方二维晶格结构. 图 2 给出了这样的二维层状结构, 对比铜基, 这个二维层状结构就是将八面体旋转 90° 后 (图 2(a)) 以面共享的形式形成. 在图 2 所示的新坐标系下, 在费米面附近, 将主要由 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 两个轨道来贡献, 其他的三个轨道全部占据. 由于这两个轨道和周围的阴离子有很强的耦合, 两个轨道能够提供可能的高温超导电性.

在实际材料中, 我们发现一类实验上已经合成的材料 $\text{La}_2\text{B}_2\text{Se}_2\text{O}_3$ ($B = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) [6], 图 2(b) 给出了三维的晶体结构, 类似铁基“1111”体系 [4], 由 LaO 绝缘层和 $\text{B}_2\text{Se}_2\text{O}$ 层沿着 c 方向叠加而形成. 这时构成材料的基本配位体单元是具有两种阴离子的八面体 BSe_4O_2 . 用 Ni 原子替换 B 原子, 得到具有相同结构的材料 $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{Se}_2\text{O}_3$. 在这个材料中, Ni 的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道主要贡献了费米能级附近的电子结构, 其他的轨道几乎占满, 满足了高温超导基因的条件. 图 2(c) 和图 2(d) 给出了 $\text{Ni}_2\text{Se}_2\text{O}$ 层和 Ni 的磁性态. 目前这类 Ni 基的材料在实验上还没被合成. 成功合成这种材料将会打开对镍基高温超导的大门, 同时为解决高温超导之谜指明方向.

4 五配位结构单元的电子结构基因

在五配位体中, 三角双锥配位体 (图 3(a)) 可以实现三角/六角晶格结构. 在这样的结构中, 我们发现一个可能的高温超导基因 [5].

图 3(b) 展示了由三角双锥配位体共顶角构成的二维平面. 分析这个二维平面的电子结构可以从晶体场出发. 在独立的三角双锥中, 图 3(d) 显示了 d 轨道的晶体场能劈裂: d_{z^2} 轨道有最高的能量, 因为它和两个顶部的阴离子之间有强烈的耦合; 双重简并的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道与面内阴离子强烈地耦合; 双重简并的 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道能量最低, 它们只与阴离子微弱的耦合. 当三个共角的三角双锥形成六角格子时, 其中 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{xy} 轨道形成了两个分子轨道. 其中一个可以与 d_{z^2} 轨道强烈地耦合, 所以简并被消除了. 因为 d_{z^2} 轨道有更高的能量, 这种耦合

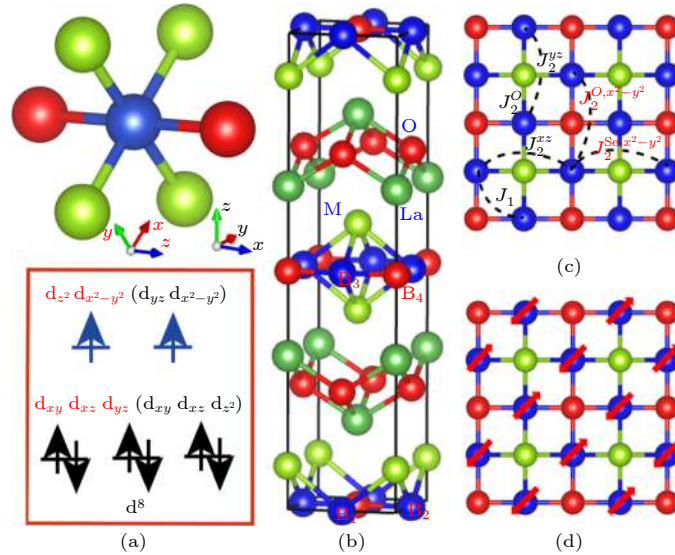


图 2 (a) BM_4O_2 八面体晶体场劈裂, B 是过渡金属, M 是硫族元素; (b) $La_2B_2M_2O_3$ 晶体结构; (c) B_2M_2O 八面体边角共享二维层状中的磁交换相互作用 J ; (d) C-type 共线反铁磁态^[6]

Fig. 2. (a) BM_4O_2 octahedron and crystal energy splitting; (b) $La_2B_2M_2O_3$ crystal structure; (c) the two dimensional Ni_2Se_2O layer and their magnetic exchange interactions; (d) the antiferromagnetic ground state^[6].

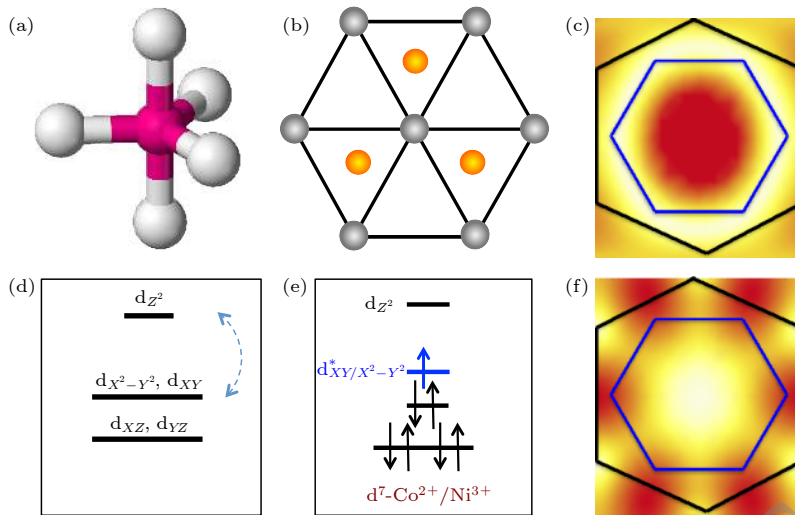


图 3 预言的由三角双锥配合物构成的 Co/Ni 基六角格子 (a) 三角双锥配合物的草图; (b) 由三角双锥配合物形成的二维六角层; (c) 扩展的 s 波的权重分布和 Fermi 面 (红色表示大的正值); (d) 三角双锥配合物中的阳离子的 d 轨道的晶体场劈裂; (e) 六角层中阳离子 Co/ Ni 位置处的的局域能量组态; (f) 和图 (c) 类似, $d + id$ 波的权重分布和 Fermi 面^[5]

Fig. 3. (a) The sketch of the trigonal bipyramidal complex; (b) the formed two dimensional lattice; (c) the weight of the s-wave on Fermi surfaces; (d) the crystal energy splitting of a single complex; (e) the local energy configuration at d^7 filling configuration; (f) the weight of the $d + id$ wave form factors on Fermi surfaces^[5].

降低了参与耦合的分子轨道的能级. 另一个分子轨道完全孤立于其它轨道, 可以被选择用来提供我们所期望的高温超导电子环境. 图 3(e) 描述了上述局域能量组态. 可以看出, 这个时候 d^7 填充组态可以满足高温超导基因的条件^[5].

共角三角双锥形成的二维六角结构已经在 Mn 基材料^[19,20] $YMnO_3$ 和 Fe 基材料^[21] $Lu_{1-x}Sc_xFeO_3$

中出现. 如果要达到 d^7 填充组态, 需要 Ni^{+3} 或者 Co^{+2} 来实现. 另外, 我们可以预言在这个高温超导基因结构下, 超导态具有 $d \pm id$ 配对对称性.

这个 $d \pm id$ 配对对称性可以从针对非常规高温超导体的配对对称选择规则^[15] 得到. 在 d^7 填充组态周围, 形成了一个准二维能带结构, 费米能附近的电子物理性质由一个单能带支配. 这条能带的费

米面如图 3(c) 和图 3(f) 所示. 因为配对应该由阳离子三角格子中的最近邻键支配, 对于 s 波配对, 动量空间中的能隙函数的形式由 $\Delta_s \propto \cos k_y + 2 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_y\right)$ 给出, 对于 $d \pm id$ 波配对, 这个形式由 $\Delta_d \propto \cos k_y - \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{1}{2}k_y\right) \pm i\sqrt{3} \sin\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x\right) \sin\left(\frac{1}{2}k_y\right)$ 给出. 图 3(c) 和图 3(f) 表明了两个函数的幅度和费米面之间的交叠. 简并的 $d \pm id$ 波和接近半填充的费米面协同得很好. 因此, 这个体系支持稳定的 $d \pm id$ 波配对超导态.

5 四配位结构单元的电子结构基因

四面体配合物也是自然界中最常见的结构之一. 铁基超导体的电子层由共边四面体 $\text{FeAs}_4(\text{Se}_4)$ 配合物构成^[3], 常见的闪锌矿结构由共角四面体构成. 在这两类不同的结构中, 都可以存在高温超导电性的电子结构基因.

5.1 共边四面体二维正方晶格: 铁基超导体^[4]

决定铁基超导体物理性质的电子位于二维 FeAs/Se 层上. 如图 4(a) 所示, 这些层由共边四面体 $\text{FeAs}_4(\text{Se}_4)$ 配合物构成. 如图 4(c) 所示, 在四面体配合物中 t_{2g} 轨道比 e_g 轨道有更高的能量, 因为它们与阴离子之间有强耦合. 在这样一种组态下, 可以简单认为, 一个 d^7 填充的组态可以使得所有 t_{2g} 轨道接近半填充, 满足高温超导基因的要求. 但是, 因为下面两个原因, 这种推理是具有误导性的. 首先, 四面体配位体中两个轨道 t_{2g} 和 e_g 之间的晶体场能的劈裂远比八面体化合物中的要小. 其次, 因为 FeAs/Se 层中最近邻 $\text{Fe}-\text{Fe}$ 间距较短, $d_{x^2-y^2}$ 这个 e_g 轨道有非常大的色散. 因此, 简单的论据不能说明为什么费米能附近的 $d_{x^2-y^2}e_g$ 轨道成份会很少.

但是, 如果我们仔细地考查 2-Fe 晶胞, 把 Fe 格子分成 A 和 B 两套子格子, 因为两个最近邻 Fe 原子之间的距离较短, 一个 A 子格的 Fe 原子的局域电子环境不仅被四面体配位体中周围四个 As/Se 原子影响, 还受到周围四个 B 子格的 Fe 原子的影响. 事实上, d_{xz} 和 d_{yz} 轨道与附近 Fe 原子的 $d_{x^2-y^2}e_g$ 轨道强烈地耦合. 因此, 一个更复杂的图像是, d_{xz} 和 d_{yz} 轨道形成了两个分子轨道. 其中

一个有 $d_{x^2-y^2}$ 对称特征的轨道与附近 Fe 原子的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道强烈地耦合. 这种耦合将这个轨道推至更高的能级, 使得另一个有 d_{xy} 对称性特征的轨道, 仍然是一个与周围 As/Se 原子有强耦合的纯净的轨道, 被独立出来. 因此, 更精确的局域能量组态由图 4(d) 给出, 图的中间有两个 d_{xy} 类的轨道, 其中一个由 d_{xz}/yz 轨道形成. 这两个轨道能够提供可能的高温超导电性. 有了这个组态, 我们立即判定出 Fe^{2+} 的 $3d^6$ 组态满足高温超导基因的要求. 需要指出的是上面的能量组态隐藏在描写铁基超导体有效双轨道模型之中^[22]. 这个基因解释了其他过渡金属元素的材料在这种结构下为什么不是高温超导体.

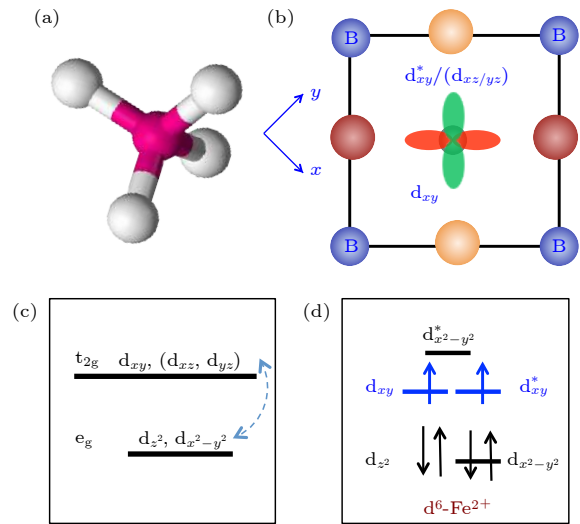


图 4 铁基超导体中的局域电子环境和被选择的轨道: (a) 四面体配合物的草图; (b) FeAs/Se 层中被选择的 d_{xy} 类轨道和阴离子原子之间的耦合组态; (c) 四面体配合物中阳离子的 d 轨道的晶体场劈裂; (d) 铁基超导体中 Fe 原子位置的局域能量组态 (蓝色的轨道在 d^6 填充组态中被孤立, 它们支配了 Fermi 能附近的电子物理性质)

Fig. 4. The sketch of local electronic environment and selected orbitals of iron-based superconductors: (a) the sketch of tetrahedron; (b) the selected d_{xy} orbitals which are responsible for the electronic physics; (c) the crystal field splitting in a single tetrahedron; (d) the realistic local energy environment for d-orbitals in iron-based superconductors.

5.2 共角四面体二维正方晶格: d^7 填充的钴基超导体^[7,8]

通过前面对铁基高温超导晶体结构的分析, 很自然会提出一个问题: 如果只保留一套 Fe 格子, 这样的晶体结构中能不能存在高温超导? 答案是肯定的. 图 5 分别展示了四面体共享边界和顶角的

二维晶体结构和 d 轨道的晶体场劈裂. 对于铁基结构, 前面分析过在费米面附近, 主要有两个 d_{xy} 类的轨道, 其中一个由 $d_{xz/yz}$ 轨道形成. 这两个轨道能够提供可能的高温超导电性. 我们立即判定出这种特殊的 Fe^{2+} 的 $3d^6$ 组态满足高温超导基因的要求. 当四面体共享顶角时, 很明显, 在这个晶体结构中 e_g 和 t_{2g} 轨道没有大的耦合; 因为晶体场劈裂, e_g 和 t_{2g} 轨道是完全分开的; 所有的 t_{2g} 轨道几乎是简并的. 因此, 如图 5(b) 所示, 过渡金属的 3d 轨道填充数为 7 满足高温超导基因的要求, 这是另外一个 d^7 填充的基因, 下面我们的目标是构造具有这种二维晶体结构等 Co^{2+} 材料.

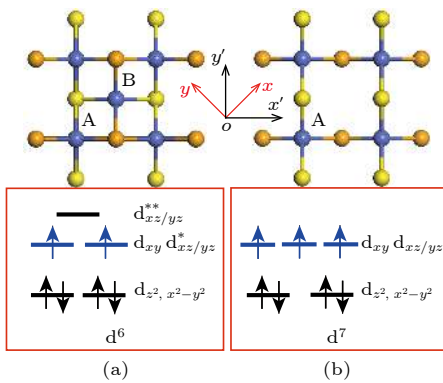


图 5 二维晶体层状结构, 相应的 d 轨道晶体场劈裂以及实现高温超导的电子填充结构^[6] (a) 在铁基超导中具有 d^6 电子填充结构的 FeAs/Se 层; (b) 提出的层状结构, 只保留了 (a) 中一套 A 子格, 具有 d^7 电子填充结构^[7]

Fig. 5. The two dimensional lattice structures formed by the edge shared tetrahedrons: (a) The case of d^6 filling iron-based superconductors; (b) the corner shared tetrahedrons, the case for d^7 filling configuration.

对闪锌矿结构做元素替换之后, 可以得到化学式为 I-II₂-III-VI₄ 的四元锡石类结构和 PMCA 类

结构, 图 6 中的 $CuInM_2X_4$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$; $X = S, Se, Te$) 是这种结构的代表. 如果这类结构中, 有 CoX_2 层就可以满足上述基因条件. 因此, $CuInCo_2X_4$ ($X = S, Se, Te$) 是符合超导基因理论的要求. 值得注意的是, $CuInCo_2Te_4$ 在 2016 年已经被 Gallardo 等^[23] 合成出来. 通过对 $CuInCo_2Te_4$ 能带以及磁结构等计算, 合成的母体化合物材料的磁性性质和我们的理论计算是一致的. 这类材料完全符合超导基因理论.

6 总结

我们利用铜基和铁基超导的共性提出了高温超导电子结构基因的概念: 参与 d-p 轨道耦合 σ 反键态的 d 轨道电子能够独立在费米面上. 基于这个条件, 设计讨论了不同结构中可能存在的高温超导电子结构基因. 这个电子结构基因很好地解释了为什么铜基和铁基高温超导体是目前发现的仅有的非常规超导家族. 同时, 这个电子结构基因也是对传统 BCS 高温超导的一个自然推广. 在具有较高超导临界转变温度的传统 BCS 超导体中, 比如 MgB_2 ^[24,25], 超导也是由 p-p 轨道的 σ 反键态电子形成^[25,26]. 在非常规超导体中, 对局域性很强, 又存在多个轨道的 d 电子来说, 需要通过与 p 轨道的耦合形成巡游和配对, 上述基因条件就成了一个对 BCS 材料自然的推广.

这个基因理论上为设计和寻找新的非常规高温超导体提供了一条思路. 一个一般的寻找步骤可以是这样的: 1) 设计一个可能的可以由特定阳离子-阴离子配位体构成的晶体结构; 2) 使用对称性工具理解局域电子物理性质; 3) 进行标准的密度

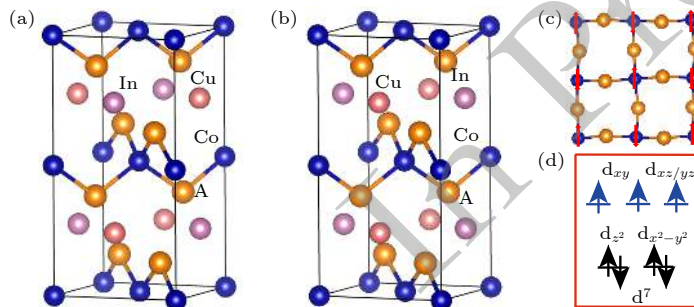


图 6 (a), (b) $CuInCo_2X_4$ ($X = S, Se, Te$) 的锡石类和 PMCA 类晶体结构^[6]; (c) G 型 (棋盘型) 反铁磁序的示意图; (d) $CuInCo_2X_4$ 中四面体晶体场下的 Co 的 d^7 电子组态^[8]

Fig. 6. (a), (b) The stannite and PMCA structures of $CuInCo_2X_4$ ($X = S, Se, Te$) respectively; (c) the sketch of the G-type Antiferromagnetic state; (d) the crystal energy splitting of Co atoms in $CuInCo_2X_4$.

泛函理论计算得到能带结构和它的轨道特征; 4) 根据对高温超导基因的要求来决定存在高温超导环境的条件和可能性; 5) 设计实际晶格结构能够稳定存在的材料。

在设计高温超导电子环境的时候, 有一些有帮助的线索. 例如是不是能够为所有 3d 过渡元素设计出实现高温超导电性的晶体结构. 因为负责产生高温超导电性的 d 轨道一定要与阴离子原子之间产生强耦合, 它们通常从晶体场环境中获得能量, 这就解释了为什么所有高温超导体 (包括被预言的 Co/Ni 基材料) 都涉及元素周期表中 3d 过渡元素的后半部分. 是否能够克服这个局限, 为 3d 过渡元素的前半部分做具体的设计 (特别是 Mn 和 Cr) 是一个具有挑战性的问题. 另一个例子是, 因为我们知道决定配对对称性的规则, 能否设计出有特定配对对称性的超导态. 我们注意到铜氧化物和铁基超导体分别是在正方晶格中的 d 波和 s 波配对对称性的例子. 我们预言的其中一个结构基因在三角/六角晶格结构中 d 波配对对称性. 因此, 例如, 我们可以思考如何在三角/六角晶格结构中实现扩展的 s 波的具体问题.

上面的讨论主要集中在准二维材料, 这是由于 d 轨道本身的二维性. 从基因的要求来看, 在费米面附近孤立一个 d 轨道需要的二维电子结构. 三维结构中有没有可能实现基因条件呢? 对闪锌矿结构来说, 如果三个 t_{2g} 轨道都参与配对, 它们刚好也组成三维正方结构的一个表示. 因此从基因的条件要求来说, 三个轨道接近半满的 d^7 填充有可能实现高温超导, 一个可能的候选材料就是电子掺杂的 CoN^[27].

另外一个估计超导转变温度. 超导转变温度能够通过比较配合物中阳离子和阴离子之间耦合能的大小来估计. 铜氧化物超导体中八面体配合物中的 Cu-O 耦合强度比铁基超导体四面体配合物中的 Fe-As/Se 耦合的两倍还要强. 实验观察到的两类高温超导体的最高转变温度之间的比例与两者耦合强度之间的比例相似. 在三角双锥配合物中, 它们之间的耦合强度大约是铜氧化物超导体中耦合强度的 2/3. 因此, 由于在铜氧化物超导体中最高转变温度可以达到 160 K, 我们期待在三角双锥结构中可以实现的最大转变温度大约是 100 K 左右. 也可以相应估计其他电子结构基因的转变

温度.

我们主要聚焦于 3d 轨道, 我们知道它们产生了最强的关联效应. 然而, 即使较弱的电子-电子关联效应, 也可以考虑阳离子位置处的其他类型的轨道, 包括 4d, 5d, 4f, 5f, 甚至包括更高阶的 s 轨道. 可以把电子结构是由从 Fermi 能附近的轨道被孤立出来而且是通过与阴离子 p 轨道之间的强耦合产生的材料作为可能的非常规超导体. 一般来说, 只要阴离子和阳离子的轨道之间存在电荷转移能隙, 就应该产生交换耦合, 产生一定的超导转变温度. 对于 5d 和 5f 轨道, 因为大的自旋轨道耦合, 轨道将发生重组, 实空间的组态将有很大不同. 这可能导致更多产生超导态的晶格结构的可能设计. 对于 s 轨道, 因为它们的空间对称性, 我们可能设计出一个立方型的三维晶格结构来实现这些条件.

归纳起来, 铜氧化物和铁基超导体可以被统一到一个基于排斥相互作用或者磁驱动高温超导机制的理论框架中. 证实这种机制, 还需要从理论上预言出可能的高温超导材料. 但是, 对满足基因条件的材料, 和赵忠贤老师在其文中指出的那样^[1], 都存在由于孤立强化学键电子在费米面带来的类似“共价不稳定性”的结构问题. 这一点也解释了为什么这些电子结构基因很难在实际材料中形成, 实际上的确上面讨论的材料都还没有已经被实验制备出来的证据, 这些材料很有可能都处于亚稳态, 需要用特殊条件和方法去制备. 当然, 我们不应该被这些探索中的困难吓倒, 相信新的高温超导体肯定在某个地方等着我们.

参考文献

- [1] Zhao Z X 1977 *Physics* **6** 211 (in Chinese) [赵忠贤 1977 物理 **6** 211]
- [2] Bednorz J G, Muller K A 1986 *Z. Phys. B* **64** 189
- [3] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [4] Hu J P 2015 *Sci. Bull.* **61** 561
- [5] Hu J P, Le C C, Wu X X 2015 *Phys. Rev. X* **5** 041012
- [6] Le C C, Zeng J F, Gu Y H, Cao G H, Hu J P 2018 *Sci. Bull.* **63** 957
- [7] Hu J P, Le C C 2017 *Sci. Bull.* **62** 212
- [8] Hu J P, Gu Y H, Le C C 2018 *Sci. Bull.* **63** 1338
- [9] Anderson P W, Lee P A, Randeria M, et al. 2004 *J. Phys. Condens. Matter* **16** R755
- [10] Scalapino D 1999 *Science* **284** 1282
- [11] Scalapino D 1995 *Phys. Rep.* **250** 329
- [12] Bickers N E, Scalapino D J, Scalettar R T 1987 *Int. J. Mod.*

- Phys. B* **1** 687
- [13] Gros C, Poilblanc D, Rice T M, et al. 1988 *Physica C* **153** 543
- [14] Kotliar G, Liu J 1988 *Phys. Rev. B* **38** 5142
- [15] Hu J P, Ding H 2012 *Sci. Rep.* **2** 381
- [16] Seo K J, Bernevig B A, Hu J P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 206404
- [17] Dagotto E 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 849
- [18] Dai P, Hu J P, Dagotto E 2012 *Nat. Phys.* **8** 709
- [19] Yakel H L, Koehler W C, Bertaut E F, et al. 1963 *Acta Cryst.* **16** 957
- [20] Smolenskii G A, Bokov V A 1964 *J. Appl. Phys.* **35** 915
- [21] Masuno A, Ishimoto A, Moriyoshi C, et al. 2015 *Inorg. Chem.* **54** 9432
- [22] Hu J, Hao N 2012 *Phys. Rev. X* **2** 021009
- [23] Gallardo P G, Soto M, Izarra O 2016 *Rev. Lat. Metal. Mat.* **1** 83
- [24] Nagamatsu J, et al. 2001 *Nature* **410** 63
- [25] An J M, Pickett W E 2001 *Phys. Rev. Lett.* **19** 4366
- [26] Gao M, Lu Z Y, Xiang T 2015 *Phys. Rev. B* **91** 045132
- [27] Zhang Q, Jiang K, Gu Y H, Hu J P 2020 *Science China-Physics, Mechanics & Astronomy* **63** 277411

SPECIAL TOPIC—Superconductivity and its applications

Searching for new unconventional high temperature superconductors^{*}

Hu Jiang-Ping^{1)2)†}

1) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*CAS Center of Excellence in Topological Quantum Computation and Kavli Institute of Theoretical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 14 December 2020; revised manuscript received 23 December 2020)

Abstract

Based on the common properties exhibited in both cuprates and iron-based high temperature superconductors, we have recently proposed the “gene” concept for unconventional high temperature superconductors: those d-orbitals of transition metal elements with the strongest in-plane bonding to anion p-orbitals must be isolated near Fermi energy. Here we summarized recent progress in this research direction and discussed several electronic environments that meet the “gene” condition. We also discussed the challenge and the possibility in finding new unconventional high temperature superconductors.

Keywords: cuprates, iron-based superconductors, unconventional high temperature superconductors, antiferromagnetic superexchange, gene of high temperature superconductivity

PACS: 71.20.-b, 71.10.-w

DOI: 10.7498/aps.70.20202122

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. NSFC11888101) and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences, China(Grant No. XDB28000000).

[†] Corresponding author. E-mail: jphu@iphy.ac.cn