

宁拙毋巧，守正创新

——祝贺《物理学报》创刊 90 周年

值此《物理学报》创刊 90 周年之际，我怀着激动的心情，向所有曾经为《物理学报》的发展贡献过力量、做出过努力的前辈和同仁表达最崇高的敬意和最真挚的感激之情。

《物理学报》（以下简称“学报”）由中国物理学会和中国科学院物理研究所主办，创刊于 1933 年 10 月，创刊名为《中国物理学报》（*Chinese Journal of Physics*），是中国物理学会于 1932 年成立后着手创办的第一本学术期刊，是中国物理学研究成果发布的第一个专门平台。彼时中国物理学科尚属初立，在西学东渐的浪潮中蹒跚学步，故学报早期文章以英文、德文和法文为主，附中文摘要。后为适应新中国发展建设的形势需要，于 1953 年更名为现刊名《物理学报》（*Acta Physica Sinica*），文章为中文，附英文摘要。学报创刊之初，就受到国内外物理学界的广泛关注和认可，较早地被 SCI、EI 和 Scopus 等国际数据库收录，目前仍是我国惟一被 SCI 收录的中文物理类综合性学术期刊。

90 年的历史中，学报先后历经了战争时期和办刊条件十分艰难的时期，曾几度停刊、几度复刊，最后于 1974 年复刊，稳步发展到现在。这期间，我国物理学研究和教育也经历了艰难起步、上下求索到蓬勃发展的历程，可以说，学报的 90 年是与我国物理学相伴前行的 90 年，她记录了我国物理学研究的概貌，见证了我国物理学研究和学科的发展以及一代又一代物理学者的成长。自创刊至今，尽管办刊宗旨有小的调整，但学报一直致力于促进我国物理学的国内外交流，推动我国物理学科建设，服务人才培养，为我国物理学事业的蓬勃发展做出了不可磨灭的贡献。

作为我国最早创刊的物理学学术期刊，学报曾在较长的一段时期内是我国物理学界惟一的学术交流平台和对外交流窗口，刊载了我国众多老一辈物理学家的开山之作、代表作和大量重要研究成果，体现了我国物理学家执着探索的精神和科学救国的信念，这在我国现代物理学发展历史上具有重要意义。

作为母语期刊，学报在学科人才培养方面发挥着不可或缺的作用。很多物理学者在学生时代接触科研的入门文献来自学报，从事科研的第一篇研究论文发表在学报。学报为年轻物理学研究者提供了交流学术见解和展示科研成果的舞台，助力他们在物理学领域不断成长和发展，为我国物理学研究和教育事业的发展注入源源不断的活力。

学报始终坚持植根本土、融汇世界，以服务国家建设和重大需求、服务广大中国物理学科科研工作者为己任，与时俱进，不断开拓创新。面对学科评价体系导向高被引英文期刊的不利局面，

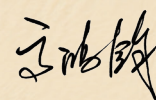
学报瞄准国内优秀的学者和团队，组织约稿前沿热点专题和高质量综述论文，努力巩固和提升期刊学术质量；陆续开辟热点专题、特邀综述、青年科学评述、观点和展望、数据论文等栏目，丰富文章类型和栏目内容，为学者提供多样化的展示空间；坚持评选当期优秀论文、年度最有影响论文、年度高被引论文和优秀审稿人等，增强作者和审稿人的荣誉感，提升期刊凝聚力；较早地改为半月刊出版（2012年），不断更新出版技术，优化出版流程，缩短出版周期，使优秀的文章更早见刊；开通微信、知乎和科学网博客等平台官方账号，利用各种新媒体平台宣传期刊，推广优秀论文；扩充英文摘要，网刊加载翻译插件，借助国际平台推广优秀论文等，降低语言壁垒，增加国际显示度；组织“物理学前沿巡回报告会”，协办或冠名物理学领域学术会议，以期刊为中心打造学术交流的生态。

90年峥嵘岁月，学报已发展成为我国广受学界认可、具有代表性的中文物理学期刊，获得过国家期刊奖、中国出版政府奖期刊奖，以及百强报刊等期刊界最高荣誉，被评为“新中国60年有影响力的期刊”，2019年首批进入“中国科技期刊卓越行动计划”。这些荣誉凝结了我国一代又一代物理学家和编辑工作者付出的心血和汗水。广大物理学工作者在投稿、审稿、阅读、推广等方面的大力支持是学报发展的力量源泉；历届正副主编和编委作为学报的坚强后盾，在推荐优秀人才、代表性工作和稿件把关等方面不遗余力；编辑部的同志们兢兢业业，默默耕耘，为办好期刊做出了坚持不懈的努力。

宁拙毋巧。学报将不负前辈们的殷切希望，充分发挥专家办刊的力量，继续把严谨求实的科学精神奉为圭臬，坚持把严谨的审稿制度放在首位，客观、公正地对待每篇稿件，实事求是地报道科研成果，坚守诚信底线，传承我国物理学科研工作者求实创新的科学精神。在追求期刊发展的道路上，脚踏实地，一步一个脚印，不断提高期刊的学术影响力，引领我国物理学发展。

守正创新。学报将继续秉持“促进学术交流、服务国家建设和学科发展、助力人才培养”的初心，在办刊理念、出版技术、传播平台、服务手段等方面不断创新，主动对接国内主要创新群体，吸引国内重大成果在学报上发表，努力打造具有国际影响力的中文学术交流平台，在中华民族伟大复兴的新征程中，与中国物理学同行，为实现我国科技自立自强不断做出新的贡献。

学术期刊的历史已有350多年，90岁对于期刊而言，正当年轻。与国际同类一流期刊相比，学报还有很长的路要走。百舸争流，奋楫者先；中流击水，勇进者胜。祝愿《物理学报》继往开来，开启更辉煌的新征程！



2023年12月

《物理学报》创刊 90 周年

《物理学报》创刊 90 周年专栏编者按

DOI: [10.7498/aps.72.230101](https://doi.org/10.7498/aps.72.230101)

《物理学报》创刊于 1933 年, 是中国物理学会成立之后第二年即主持编辑出版的我国第一本物理学期刊, 至今已走过 90 年历程. 期间历经抗日战争等历史时期, 也曾数度停刊 (1937 年—1938 年, 1940 年—1943 年, 1952 年, 1966 年 6 月—1973 年), 最近一次复刊是 1974 年, 此后一直发展至今. 《物理学报》从一个侧面反映了我国物理学发展的进程和态势, 是广大物理学工作者传播和交流物理学研究成果及知识的重要平台, 在现今复杂多变的国际形势下, 在各种学术刊物蓬勃发展之际, 《物理学报》作为母语期刊在促进国内学术交流与学科发展, 以及人才培养方面仍然发挥着不可替代的作用.

为庆祝《物理学报》创刊 90 周年, 编委会和编辑部特开设“《物理学报》创刊 90 周年”专栏, 回顾学报的发展历程, 讨论当前物理学各领域的进展及未来研究方向. 专栏由主编高鸿钧和副主编范桁担任客座编辑, 邀请老一辈物理学家及在物理学相关领域做出重要研究工作的学者撰稿, 既有纪念性文章, 也有观点文章和综述文章.

专栏获得了受邀专家的积极响应, 邀约到国内若干具有代表性的专家和科研团队撰稿. 专栏文章将根据来稿时间陆续刊出, 敬请读者持续关注. 本期将出版第一部分 24 篇文章, 其中 3 篇为纪念性文章, 21 篇学术类文章. 这 3 篇纪念性文章, 分别来自《物理学报》的老主编王乃彦先生, 老编委吴咏时教授, 以及作者代表于涑先生. 王乃彦先生和吴咏时教授从编委的角度, 回忆了《物理学报》发展历程中一些重要的事件和体会. 于涑先生以作者的身份, 讲述了他的学术生涯与《物理学报》的结缘. 学术类文章主要有观点和综述文章, 内容涵盖量子、表面、材料、计算、物态、天文、统计、磁性等多个研究方向, 涉及力、热、声、光、电、磁等多种技术手段, 也包含了微观、介观, 到月球和宇宙多空间尺度, 体现了物理学丰富的研究对象和内容.

观点和综述类文章都出自国内在相关领域研究领先的专家或课题组, 深入讨论重要研究方向的热点问题, 观点深刻, 写作深入浅出, 既适合浏览也适合仔细研读, 文章都具有很高的学术价值, 有的堪称经典, 相信会对读者有所帮助.

90 年来, 《物理学报》承载着我国物理学工作者的厚爱与期待, 也承载着学者与编者办好本土期刊的情怀. 在此, 衷心感谢各位作者、审稿专家、读者和广大物理学工作者长期以来对《物理学报》的关心和支持! 相信随着我国物理学科研究和教育的不断发展, 《物理学报》会越来越好, 为我国物理学事业做出更大的贡献!

(客座编辑: 高鸿钧, 范桁 中国科学院物理研究所)

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Preface to the special column: The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

DOI: [10.7498/aps.72.230101](https://doi.org/10.7498/aps.72.230101)

《物理学报》创刊 90 周年

90 年努力奋斗, 铸造出我国 中文学术期刊的一面旗帜

王乃彦[†]

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

(2023 年 11 月 27 日收到)

DOI: 10.7498/aps.72.20231864

《物理学报》原名《中国物理学报》，创刊于 1933 年，至今已走过了 90 年艰难而光辉的历程。它是我国最早创刊的几种科技期刊之一，到现在，《物理学报》(以下简称“学报”)已成为我国物理学界最具有权威性的综合性中文学术期刊之一，发表文章的内容涵盖物理学各个学科及其交叉学科。90 年来，历届学报主编、副主编、编委和编辑部人员认真地执行办刊方针，努力工作、坚持不断地提高刊物质量。即使在抗日战争时期，在“文化大革命”科研生产遭到极大破坏时期，在办刊经费极度欠缺的情况下仍然坚持出版，一有条件就积极复刊。改革开放以后，随着我国物理学科研的发展，学报得到了迅速的发展，为促进国内外学术交流、传播我国物理学工作者的丰硕成果、推动我国物理学研究工作做出了自己的贡献，这是有目共睹的。学报获得过首届国家期刊奖、第二届中国出版政府奖期刊奖、百强报刊等全国性的荣誉，这些奖是很多学界的院士专家参与评选的。

90 年的艰苦奋斗给我们积累了什么宝贵的经验？展望未来我们还有什么值得进一步努力的地方呢？

严格说来，我是没有什么发言权的，中国物理学会和中国科学院物理研究所的一些领导、编辑部的一些老同志他们更有发言权，这里我只是谈一些粗浅的看法，供参考。宝贵的经验有下面几点。

1) 坚持严格的审稿制度，保证期刊质量。编委会的委员和编辑部的同志严格执行审稿制度，保障

稿件评审过程中的每个环节的公正性、保密性，秉公办事，对有争议的稿件进行复审。重要的问题最终由主编、副主编来审定，确保稿件的质量，绝不能让有质量问题的稿件在刊物上发表。国际上所有优秀的刊物都有一个经验，那就是拒绝发表低质量的文章，并认为这是吸引更多的高水平文章来投稿的必要条件。

2) 坚持学风建设，严肃处理篡改、剽窃等违背科学道德的行为，维护期刊的质量和声誉。

在此举一个我知道的例子。1992 年 10 月 21 日，学报编辑部收到中国科学院理论物理研究所郝柏林和刘寄星两位同志揭发中国矿业大学李富斌剽窃论文的来信，主编和编辑部的同志对此非常重视。主编黄祖洽亲自撰文《一个值得我们注意和警惕的问题》并发表在《物理学报》第 42 卷第 2 期上，文中强调“在报道科学研究的过程中的捏造篡改和剽窃行为是严重的科学研究道德不正当行为，我们不希望在本刊出现这种情况。……敬请广大读者和爱护本刊的朋友们大力协助我们，杜绝这类不正当行为！一旦发现这类情况，热忱欢迎来函举报，以便我们及时处理，维护本刊的质量和声誉！……我们必须强调，科学研究的公正诚实性是十分重要的，是从事科学研究应遵守的基本准则。”^[1]学报编辑部致函李富斌，对于他投寄到编辑部的 5 篇尚在审查过程中的文章，要求其提供证明，证实这些文章都经过了查新(即已追踪国内外检索文献)，李富斌复函称不明白查新是什么意思。

1992年12月中旬,编辑部将上述5篇文章全部退还给李富斌.

学报始终把科学道德建设看为一件十分重要的事情,并贯彻在出版工作的各环节中,在国内学术界开展的关于“批判李富斌剽窃论文事件,加强科学道德建设”的大讨论中,编辑部撰写了《科学道德必须维护》的文章^[2],强烈呼吁净化学风,维护公正诚实的科学道德.

3) 始终坚持严谨的治学态度和追求真理的科学精神,实事求是地报道科研成果,客观地评估成果的意义,这是编辑部办刊和编委评估稿件的重要依据.

1972年11月《物理》拟刊发中国科学院云南站云室实验的结果,似乎有可能发现一个重质量的带负电荷的粒子.按照周恩来总理的指示,《物理》如实地报道了实验情况,说明了可能的实验结果和误差大小,并指出了进一步的测量分析工作还在进行中,留有余地.后来证明,确实是不能确定发现了新粒子,周总理的指示是完全正确的,这种严谨的科学态度和科学精神,也为学报1974年复刊后的办刊思想指明了正确的方向.学报始终坚持用实事求是的科学态度报道科研成果.

这里,对于学报办刊我也提一点希望.随着科学技术的迅猛发展,模拟研究、虚拟现实在研究工作中的重要性日益凸显出来,现在刊物中发表的文章几乎每篇都有模拟计算的部分.在基于对实验和理论深刻理解的基础上,根据自己的实验条件和各

种边界条件,同时根据理论的基本原理建立理论模型,并由此推导出运算公式,最终通过模拟计算得到结果,再和自己的实验结果进行比较,这自然是很好的文章,我们编辑部自然非常欢迎,求之不得.但是,这是一个严肃的、艰苦的过程,我们在国内外的刊物中可以发现有些发表的文章中,读者不能相信作者是否真正地、认真严肃地对待了这个过程,有些人没有描述上述的条件,甚至都不很了解对方的实验条件,包括相互作用的具体过程,就简简单单地运用他人编写的什么程序,计算模拟出跟实验完全符合的结果,让人不得其解.严格说来这是个学风问题,我希望能引起编辑部的重视.学报在学风建设上历来是做得很好的,我们应该带个头,树个榜样.

对于实验的文章,作者应该把所有的实验结果如实地加以报道,避免报喜不报忧,挑好的数据报道.而且有的数据后面没有加上误差,读者难以判断其稳定性和可靠性,希望我们编委会的委员在审稿时能注意把关.

最后,在回顾《物理学报》90年艰苦奋斗的历史和取得的辉煌成就的同时,衷心希望学报继续努力,越办越好,更上一个台阶,再立新功!

参考文献

- [1] The Editors 1993 *Acta Phys. Sin.* **42** 170 (in Chinese) [编辑部 1993 物理学报 **42** 170]
- [2] Liu D Q 1993 *Chin. J. Sci. Tech. Peri.* **4** 42 (in Chinese) [刘大乾 1993 中国科技期刊研究 **4** 42]

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Acta Physica Sinica: A banner of Chinese academic journals

Wang Nai-Yan[†]

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

(Received 27 November 2023)

DOI: [10.7498/aps.72.20231864](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231864)

《物理学报》创刊 90 周年

关于《物理学报》1974 年复刊的一些回忆

吴咏时[†]

(犹他大学物理天文系, 盐湖城 UT84112, 美国)

(2023 年 11 月 24 日收到)

1974 年 1 月,《物理学报》在被迫停刊 7 年半后成功复刊. 本文是关于《物理学报》历史上的这件大事的一些回忆. 记述当年复刊前后的一些背景故事, 以及老一代物理学家的艰辛及热忱的努力.

关键词: 物理学报, 复刊

PACS: 01.30.Ww

DOI: 10.7498/aps.72.20231851

《物理学报》是中国物理学会和中国科学院物理研究所主办, 在物理学领域专业性最强的顶级中文学术刊物, 向国内外展现、交流中国物理学界在物理学各前沿研究领域中的最新进展和成果. 《物理学报》(以下简称“学报”)自 1933 年创刊至今, 已经走过了 90 个年头, 一直受到国内广大物理学工作者的欢迎和支持, 以及国际上关心中国物理学发展的科学界友人的关注. 回顾学报不平凡的发展历程, 就会发现她的初期发展并不是一帆风顺的. 学报能够发展到今天的地步, 是和当年老一代物理学家的艰辛付出及热忱的努力分不开的.

据《〈物理学报〉创刊 70 周年大事记》所载^[1], 学报创刊至 1937 年已出版至第 3 卷第 1 期, 抗日战争爆发后停顿两年, 1939 年又开始继续出版第 3 卷第 2 期. 但在 1940 年第 4 卷第 1 期出版之后, 受太平洋战争的影响, 再次停顿 4 年. 除此之外, 在 1966—1976 年共计 10 年的特殊年代里, 学报也无奈停刊 7 年半, 直到 1974 年 1 月方始复刊. 当年我个人有幸被召集进入学报编委会, 参与一些具体工作, 略知某些内情. 在此纪念学报创刊 90 周年之际, 回顾 50 年前的往事, 深感学报在 1974 年的复刊, 是学报历史上的一件大事, 在当年的环境和条件下来之不易. 回忆、记述学报的成功复刊, 是一件对历史负责的事. 当年的当事人物大都作古

多年, 忝列末位的我, 记忆也变得日渐模糊, 倘有不确或错误之处, 尚待知情者指正.

学报在 1966 年夏季无奈停刊, 可以一句话简单地说清. 就是“文化大革命”的发动, 犹如一场猝不及防的超级飓风: 1966 年 6 月 1 日《人民日报》发表社论“横扫一切牛鬼蛇神”后, 不到三个月就出现全国大串联, 正常的科研工作就完全无法进行, 大学也完全停课. 学报已出版到当年第 9 期, 但第 7, 8, 9 期没有来得及发行就停刊了.

学报在 1974 年的复刊, 就不是一句话可以简单地说清了. 变化的最早信号, 出现于 1970 年, 中国乒乓球队获准邀请美国乒乓球队访华. 随着中美关系的解冻, 杨振宁先生、李政道先生相继访华, 受到毛主席、周总理的接见, 并提出他们对国内物理学发展的看法和建言. 二位先生在全国各地的学术报告, 帮助中国的物理学界走出闭锁的状态, 了解世界物理的前沿. 在周总理的支持下, 北京大学的著名理论物理学家周培源先生, 于 1972 年 10 月 6 日在《光明日报》发表《对综合大学理科教育革命的一些看法》的重磅文章. 该文拨乱反正, 针对贬低理论、忽视基础研究的“极左”思潮的一些错误观点进行批驳, 并提出了符合科学研究和科学技术发展规律的应有做法. 广大科研工作者和高校教师深受启发, 纷纷开始自发地行动起来, 排

[†] 通信作者. E-mail: wu7731@gmail.com

除干扰, 坚定地开始恢复正常的科研和教学的秩序, 尽力补救失去的时间, 发奋赶超世界的先进水平. 终于在 1977 年, 迎来了以邓小平在全国科学大会的讲话为标志的“中国科学的春天”. 此乃后话.

在 70 年代前期科学界、教育界这一“拨乱反正”的浪潮中, 中国科学院还有物理学界, 都是当仁不让, 甘当先锋. 中国物理学会和中国科学院物理研究所在创办《物理》杂志后, 即积极酝酿、筹备学报复刊. 1973 年 6 月, 中国科学院正式批准学报复刊, 刊期为双月刊, 并组建以王竹溪先生为主编的学报编辑委员会, 主持筹办复刊的有关事宜. 1973 年 8 月, 《物理》第 2 卷第 3 期刊登了《致读者》一文, 宣布《物理学报》将于 1974 年 1 月复刊.

王竹溪先生是北京大学的著名理论物理学家. 他自 1944 年开始连续担任学报主编, 德高望重, 自然是复刊编委会主编的不二人选. 我当时在中国科学院物理研究所, 收到通知进入学报编委会, 感到诚惶诚恐. 一方面因为我是 1965 年夏才从北京大学 (六年制) 毕业, 分配到物理研究所工作. 1966 年夏“文化大革命”开始后, 正常的科研秩序受到极大的冲击和干扰, 正常的评职程序也随之停摆. 同时基本上再没有大学毕业生分配到科学院. 所以直到 1973 年, 我的职称仍然是最低阶的实习研究员, 一直是物理所最年轻的研究人员. 我做梦也想不到, 会被召集到学报编委会. 另一方面, 中国物理学会委托物理研究所管理学报的出版事宜, 我在编委会内可以协助老一辈卓越的物理学家, 做一些有意义的事务性工作, 也是一个向他们学习的好机会. 特别是主编王竹溪先生, 我在北大念书时, 就聆听过他教的热力学本科课程, 也钻研过他的《热力学》《统计力学》以及《特殊函数论》(和郭敦仁合著) 等专业名著. 还有副主编朱洪元先生, 我听过他关于高能粒子物理实验的现象学分析的系列学术讲座, 也钻研过他的名著《量子场论》. 编委中这些老一代的物理学家 (还包括戴元本先生), 都是引导我入行科学研究的导师. 他们都平易近人, 平等待人, 我愿意协助他们做些事务性的工作, 以节省他们的精力和时间. 所以在一次私下的机会, 我向王先生表达我资历浅薄, 怕做不好工作的担心. 他劝勉我一番, 说他当年就是 30 多岁就担任了学报的编委, 这也是个磨练的机会. 我也就决心尝试挑起这副担子.

那次见到王先生, 离我本科上他的课时, 已相

隔 12 个年头. 他的身形较前更为瘦峭, 但依然神采奕奕、精神矍铄. 同时, 他在“文化大革命”时期受到冲击的岁月和在江西鲤鱼洲“五七干校”的磨炼, 所带来的沧桑和憔悴也依稀可见. 我一方面为他挺过来感到庆幸, 另一方面又钦佩他不计前嫌 (“文化大革命”前期无端受到批判)、不顾疾病 (据说是血吸虫病) 为科研、为教学和为学报殚精竭虑的工作热情. 直到 1982 年 (他去世前一年), 王竹溪先生在长达近 40 年的时间内, 兢兢业业主持学报的出版工作. 他是学报历史上大家特别敬重和特别怀念的一位主编. 他过世后, 中国物理学会出版工作委员会、《物理学报》编委会在学报发表《悼念》指出: “王竹溪教授在从事物理学研究和教学的同时, 主持中国物理学报四十年.” “在主持学报工作中, 他忠诚地贯彻办刊方针, 坚持原则, 处事秉公, 奖掖后进, 平易近人, 为办好物理学报和在我国促进物理科学的发展作出了卓越的贡献.”^[1] 从 1973 年参加学报复刊的筹备到 1982 年底离开学报编委会, 我这 10 年的经历就是以上悼词的见证, 它也表达了我现在深切怀念王竹溪先生的心声.

最后, 我想借此机会回顾 1974 年学报复刊后头五年的一些成功的经验. 第一条, 当然是复刊的时机选择恰当. 当年在“极左”思潮横行的特殊时期要想办好学术刊物, 是有风险的. 学报复刊后坚定抵制“极左”思潮的干扰, 一系列拨乱反正的措施, 为后来科学界的改革开放开了风气之先. 第二条, 积极推动物理学科的国际学术交流. 1974 年 7 月, 授权美国物理学会委托杨振宁先生组织华人科学家翻译《物理学报》, 以刊名“*Chinese Journal of Physics*” (*Acta Physica Sinica*) 英文版双月刊出版, 全世界发行, 出版了 3 年^[1]. 1981 年起又授权美国物理学会编译出版名为《中国物理》 (*Chinese Physics*) 的英文刊, 选译《物理学报》等我国 12 种刊物上的学术论文在该刊发表, 并被 SCI-CD (光盘版) 收录, 直到 1992 年底共出版 12 卷^[1]. 这些措施, 有效地扩大了特殊年代里国内的前沿优秀工作在国际上的影响. 仅在我个人熟悉的一些领域里, 比如于淦和郝柏林的《连续相变临界指数的骨架图展开》^[2], 石赫、许以超和郝柏林的《三维晶格统计模型的一种封闭的近似解》^[3], 陈金全、王凡和高美娟的《群表示论的物理方法 (I)–(V)》系列文章^[4–8] 等等, 还有粒子理论层子模型^[9], 规范场拓扑对偶荷^[10] 等方面多篇文章, 在当时学报发

表后就有国际的可见度. 第三条, 在学报上公开发表科学界的争论文章. 这一点我特别提出来, 因为这是学报编委会于 1974 年 9 月召开会议 (由副主编李荫远先生主持), 专门讨论学报如何贯彻“百花齐放、百家争鸣”方针而决定的. 我个人是支持在保持良好氛围的条件下进行公开的科学争论的. 一个例子是在“经验交流”栏目里, 学报在复刊后发表过两篇文章^[11,12], 对陆启铿、邹振隆和郭汉英^[13]的《典型时空中的运动效应和宇观红移效应》一文, 提出了不同的观点进行讨论. 我们现在也应该提倡在良好的氛围下进行公开的科学争论.

回望 90 年, 学报从创办初期的艰难到复刊, 再到今天的发展, 来之不易; 展望未来, 预祝《物理学报》与时俱进, 越办越好.

参考文献

[1] Liu D Q 2003 *Physics* **32** 827 (in Chinese) [刘大乾 2003 物理

- 32** 827]
- [2] Yu L, Hao B L 1975 *Acta Phys. Sin.* **24** 187 (in Chinese) [于淦, 郝柏林 1975 物理学报 **24** 187]
- [3] Shi H, Xu Y C, Hao B L 1978 *Acta Phys. Sin.* **27** 47 (in Chinese) [石赫, 许以超, 郝柏林 1978 物理学报 **27** 47]
- [4] Chen J Q, Wang F, Gao M J 1977 *Acta Phys. Sin.* **26** 307 (in Chinese) [陈金全, 王凡, 高美娟 1977 物理学报 **26** 307]
- [5] Chen J Q, Wang F, Gao M J 1977 *Acta Phys. Sin.* **26** 427 (in Chinese) [陈金全, 王凡, 高美娟 1977 物理学报 **26** 427]
- [6] Chen J Q, Wang F, Gao M J 1978 *Acta Phys. Sin.* **27** 31 (in Chinese) [陈金全, 王凡, 高美娟 1978 物理学报 **27** 31]
- [7] Chen J Q, Wang F, Gao M J 1978 *Acta Phys. Sin.* **27** 203 (in Chinese) [陈金全, 王凡, 高美娟 1978 物理学报 **27** 203]
- [8] Chen J Q, Wang F, Gao M J 1978 *Acta Phys. Sin.* **27** 237 (in Chinese) [陈金全, 王凡, 高美娟 1978 物理学报 **27** 237]
- [9] Hu N 1976 *Acta Phys. Sin.* **25** 65 (in Chinese) [胡宁 1976 物理学报 **25** 65]
- [10] Hou B Y, Duan Y S, Ge M L 1976 *Acta Phys. Sin.* **25** 514 (in Chinese) [侯伯宇, 段一士, 葛墨林 1976 物理学报 **25** 514]
- [11] Fang L Z 1975 *Acta Phys. Sin.* **24** 381 (in Chinese) [方励之 1975 物理学报 **24** 381]
- [12] Liu L, Yang Y H, Chen F P, Shao J Q 1976 *Acta Phys. Sin.* **25** 362 (in Chinese) [刘辽, 杨以鸿, 陈方培, 邵济群 1976 物理学报 **25** 362]
- [13] Lu Q K, Zou Z L, Guo H Y 1974 *Acta Phys. Sin.* **23** 1 (in Chinese) [陆启铿, 邹振隆, 郭汉英 1974 物理学报 **23** 1]

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Reminiscences on resuming publication of *Acta Physica Sinica* in 1974

Wu Yong-Shi[†]

(Department of Physics and Astronomy, University of Utah, Salt Lake City UT84112, USA)

(Received 24 November 2023)

Abstract

Acta Physica Sinica (Chinese version) resumed its publication in January 1974, after an unplanned suspension of publication for seven and half years. This paper presents some reminiscences about this event, including some background stories as well as the hard and passionate work of elderly generations of Chinese physicists.

Keywords: *Acta Physica Sinica*, resuming publication

PACS: 01.30.Ww

DOI: 10.7498/aps.72.20231851

[†] Corresponding author. E-mail: wu7731@gmail.com

《物理学报》创刊 90 周年

我和《物理学报》

于渌[†]

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2023 年 11 月 1 日收到)

我的物理生涯和《物理学报》紧密相连, 在关键节点得到她的有力支持, 心存感激. 其中, 开启独立研究的“习作”, 60 年后仍被前沿研究广泛引用; “文化大革命”期间幸存的独立前沿计算, 为改革开放后的国际学术交流打开了局面.

关键词: 物理学报, 束缚态, 连续相变**PACS:** 01.60.+q**DOI:** 10.7498/aps.72.20231739

2023 年是《物理学报》创刊 90 年, 我作为《物理学报》的读者和作者, 已有 60 多年, 受益匪浅, 心存感激. 在物理生涯的关键节点, 我得到了这一学术交流平台的强有力支持: 在“学物理”到“做物理”的转变中, 《物理学报》刊登了我的“习作”《含顺磁杂质超导体中的束缚态》^[1], 至今还被前沿研究广泛引用; 在“文化大革命”时期, 我充分利用中国科学院物理研究所(下文简称“物理所”)的局部环境, 在完全封闭的特殊年代, 自主完成了一项国际前沿的计算, 和郝柏林合作《连续相变临界指数的骨架图展开》^[2], 1973 年投稿《物理学报》, 1975 年发表, 虽然当时没有英文标题和摘要, 但这篇论文帮助我们在改革开放时期打开了国际学术交流的局面.

1956 年我有幸到苏联哈尔科夫大学留学 5 年, 毕业论文导师是卡岗诺夫(M. I. Kaganov), 他是朗道学派的重要成员, 希望我继续攻读博士学位(苏联叫 Candidate of Sciences). 由于中苏关系破裂, 我失去了这个机会. 1961 年, 我回国后被分配到物理所工作, 超乎预期, 这开启了我科研成长的新路. 时任理论室主任的李荫远先生非常开明, 他原希望我跟随他工作, 当发现我对多体、超导等新课题更有兴趣, 就成立了一个新的超导组, 让我当

组长. 对于我, 一个 24 岁刚毕业的大学生, 这是莫大的信任, 也是难得的机遇, 更是巨大的挑战. 幸好室内有几位充满科学激情、志同道合的年轻同事, 带头的是陈春先. 他 1959 年初从莫斯科大学毕业回国, 在 Bogoliubov 组里受过熏陶, 在苏联顶级期刊上发表过论文. 另外, 还有我在哈尔科夫大学高两届的师兄郝柏林, 北京大学毕业的霍裕平和复旦大学毕业的陈式刚. 我们几个年轻人都胸怀大志、敢想敢闯, 边干边学, 用互教互学的办法, 很快走到学科的前沿. 当时学习的强度非常大, 差不多每天下午都有学术报告, 一讲就两三个小时, 之后的讨论也很踊跃. 这种“打破砂锅问到底”的互动学习过程, 对我们的成长非常重要. 除了陈春先在改革开放初期率先“下海”, 成为“中关村民营科技第一人”, 其余 4 人都先后当选中国科学院院士.

我在学校里没学过超导, 在工作过程中补了这一课, 并开始做超导方面点事情. 作为学习过程的一个“练手课题”, 我研究了杂质对超导体的影响. 当时这是热门课题, 许多凝聚态物理的“大咖”, 从美国的安德孙(P. W. Anderson)到苏联的阿布里科索夫(A. A. Abrikosov)、戈里科夫(L. P. Gor'kov), 都参与其中. 安德孙有个定理, 认为非磁性杂质影响不大, 主要是抹去各向异性, 能隙略微减

[†] 通信作者. E-mail: lyu@aphy.iphy.ac.cn

小; 阿布里科索夫和戈里科夫指出磁性杂质会减小超导能隙, 降低超导转变温度, 前者更快, 甚至可能变成能隙为零的超导体. 由于超导知识储备不多, 出于好奇, 我有时会提一些“平庸”的问题. 我没有做过半导体的研究, 但学过固体物理, 知道半导体中杂质形成的束缚态很重要. 当时想, 半导体中有能隙, 杂质可以形成束缚态; 超导体中也有能隙, 会不会也有束缚态? 苏联学者用微扰论研究磁性杂质效应, 没有考虑束缚态. 我在组里讲了自己的想法, 年轻同事们都支持我试试. 我做了这个“大习题”, 计算出确实有个束缚态, 只是很靠近能隙的边缘, 探测不容易. 同事们又帮我推敲, 找毛病, 写成了前面提到的《含顺磁杂质超导体中的束缚态》论文, 1963年投至《物理学报》, 1965年发表. 多年后得知, 日本的斯波弘行 (H. Shiba)、苏联的 A. I. Rusinov 分别在 1968 年和 1969 年在杂志上发表了类似的文章, 比我晚几年. 1981 年, 南京大学龚昌德老师到美国开会, 提到我算出的那个束缚态德国的 Buckel 教授好像在隧道效应中看到了迹象. 我算出的束缚态真正在实验上证实是在 1997 年, IBM 实验室的 A. Yazdani 用扫描隧道显微镜观测到磁性杂质形成的束缚态电子密度分布. 当时我的文章国际同行并不知道, 20 世纪 80 年代有机会与斯波弘行交流时, 我告知他 1965 年自己的那篇文章, 我俩一见如故, 后来成为很好的朋友, 友谊延续至今. 1994 年, 我到美国 Los Alamos 实验室访问, 苏联的 A. Balatsky 正在研究杂质对 d-波超导体的影响, 我告诉他 60 年代我做的磁性杂质对 s-波超导体影响的计算, 并把文章给了他. 他当即请中国访问学者译成英文, 读后觉得很好, 对他的工作有帮助, 很友好地在自己的文章中详细转述, 后来就出现了很多对我文章的引用. 很幸运, 60 年前做的这项工作对当前热门的、在凝聚态体系中“捕捉”马约拉纳 (Majorana) 费米子的研究还有用, 引用已超过 400 次, 同行把我们讨论的《含顺磁杂质超导体中的束缚态》称为“Yu-Shiba-Rusinov 态” (简称 YSR 态).

磁性杂质可在超导体中形成束缚态是受掺杂半导体的启发, 半导体可以用单电子的能带论描述, 而超导是多体量子系统演生出的对称破缺现象, 掺杂引起的效应比半导体的杂质态更丰富多彩. 马约拉纳费米子是意大利物理学家马约拉纳预言的一种反粒子为其本身的奇特基本粒子. 寻找马

约拉纳费米子是高能物理领域的一大研究热点, 然而始终未能找到该粒子存在的确切证据. 在固体材料中, 特定的拓扑缺陷上存在着与马约拉纳费米子具有类似性质的束缚态, 它的产生湮灭算符满足自共轭关系, 称为马约拉纳零能模. 这个零能模符合非阿贝尔统计, 其编织操作是实现容错拓扑量子计算的主要路径之一.

通常, 超导体中具有两大类缺陷态: 磁性杂质诱导的具有自旋极化的 YSR 束缚态和磁场诱导的磁通涡旋内的 CdGM (Caroli-de-Gennes-Matricon) 束缚态. 磁通涡旋可能是拓扑型的, 铁基超导体单晶表面在极低温、超强磁场下观察到的是拓扑型涡旋, CdGM 束缚态能级是整数系列 ($E_n = n\Delta^2/E_F$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. 其中 $n=0$ 是马约拉纳零能模); 非拓扑、平庸的涡旋中没有马约拉纳零能模, 其涡旋束缚态能级序列呈现半整数行为 ($E_n = n\Delta^2/E_F$, $n = \pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \dots$). 有趣的是这两种缺陷态存在联系, 在一定条件下还可互相转变.

几年前, 在 $\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ 超导体单晶表面, 在间隙铁原子上观察到鲁棒的零能束缚态, 但起源不清楚. 最近的理论分析表明, 单晶中的间隙铁原子与基底的交换相互作用足够强时, 交换相互作用和自旋轨道耦合会产生一个等效磁场, 在铁原子附近诱导出量子反常涡旋, 由于单晶拓扑表面态的存在, 在量子反常涡旋中可以产生马约拉纳零能模. 中国科学院物理研究所高鸿钧和丁洪联合研究团队在 $\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ 单晶表面低温沉积铁原子, 在铁原子上观测到了 YSR 束缚态和零能模, 发现零能模随空间变化不发生劈裂, 并且在零能模附近呈整数量子化能量分布的束缚态; 通过变温测试, 发现零能模消失温度为 4 K, 与磁通涡旋中马约拉纳零能模的行为一致. 在高场下, 零能模不劈裂且半峰宽保持不变, 与 YSR 束缚态在磁场下劈裂的现象显著不同. 实验提供了量子反常涡旋和马约拉纳零能模存在的有力证据, 并进而通过针尖操纵实现了 YSR 束缚态与马约拉纳零能模的可逆转变.

回顾 60 年前与年轻伙伴互教互学做“大习题”的情景, 既难忘又开心. 那是我独立从事物理学科研的第一篇文章, 也是与《物理学报》的第一次结缘. 当时怎么也没想到, 60 年后自己的“习作”还能发挥作用, 引伸出一些有趣的前沿研究. 这也算圆了我小时候一个小小的梦: 要是有一件事我先搞明白那该多好.

可惜,好景不长,1966年“文化大革命”开始,研究中断,后来到“五七干校”接受“再教育”.即使在这期间,在物理所的局部环境里,还有可能做一点事情,确实非常幸运.1971年杨振宁先生第一次回国访问,毛主席接见他;1972年第二次访问,周总理接见他,特别讨论了要加强基础研究.当时周培源先生在场,根据总理指示,他在《光明日报》发表了长篇文章,强调基础研究的重要性.我们敏锐地意识到:现在到了可以做基础研究的时候.1972年,施汝为所长带了一个四人小组到加拿大访问,参加加拿大物理协会年会,郝柏林是成员之一.他在会上听到 M.E. Fisher 关于相变理论和 K.G. Wilson 关于重正化群的报告.这个信息很重要,他回国后马上告诉组里同事,我们赶紧到物理所图书馆找资料.很幸运,“文化大革命”期间的期刊没停,影印的,甚至少数原版期刊都继续收到.打开尘封的包裹后,大家惊讶地发现,就在我们搞“运动”时,关于相变和临界现象的研究正经历一场真正的革命.这样一个重要领域翻天覆地的变化带给我们巨大的震撼!强烈地感觉到:我们落后了!没有别的办法,只有“强补”,花功夫下力气,把所有重要的文章,一篇一篇看,一篇一篇算,一篇一篇讲.记不清讲过多少次,只记得讲稿擦起来很厚.

1982年, K. G. Wilson 的临界现象重正化群理论获得诺贝尔物理学奖.这个理论的基本想法是先把高能(短波)涨落积掉,求出耦合常数随标度的变化,利用“半群”在不动点附近的性质,从理论上论证了标度律和普适性,通过在“不动点”附近的展开发展了计算临界指数的数值重正化群方法;紧接着,又用重正化群解决了近藤(Kondo)问题,开拓了强关联体系研究的新途径.重正化群计算中的“小”参量是 $\varepsilon = 4 - d$, d 是空间维数.对我们最感兴趣的三维情形, $\varepsilon = 1$, 并不“小”, 但一个正确的理论外推后往往还能给出有意义的结果.

法国的 E. Brezin 等用量子场论中的 Callan-Symanzik 方程计算临界指数,比较复杂. T. Tsuneto 和 E. Abrahams 用“拼花图”(parquet diagram)方法计算,宣称可推广到 ε 的 3 阶.我们还是坚持“边学边干”,从重复别人计算开始,仔细研究规则,明白了他们考虑的是特例,二分量模型,不能直接用于任意分量数,通过反复尝试,找到了系统的算法,得到了正确的结果.为保证计算正确,我们用双人“对手算”,郝柏林用“规矩的微扰论”,我用

“拼花图”,隔几天对一次结果.在我们整理算稿准备写文章时,发现 Brezin 等在 *Physics Letters A* 上发表了两页的短论文,宣布了临界指数计算到 ε 3 阶的结果,那时我们既高兴,又遗憾,有人验证了我们的计算,但别人抢了先.考虑到我们是用不同方法独立完成的计算,比热临界指数是不采用标度律直接计算的,于是整理成文,1973年投到《物理学报》,1975年发表,就是前面提到的《连续相变临界指数的骨架图展开》那篇文章.根据当时的规定,没有英文标题和摘要.由于与外界隔绝,国外同行当时无法知道我们的工作,很遗憾当时没能产生学术影响,但却对后来的学术交流发挥了重要作用.

1975年3月,中国固体物理代表团访美,当年美国固体物理代表团回访中国.美国同行对这类访问活动的组织通常不太细致,但这次很特别,来中国之前在日本开了预备会,之后又回日本开了总结会.他们力求了解中国固体物理教学和研究的实际情况.这个团的组成级别很高,十位成员里有四位是诺奖得主.他们在物理所待了整整三天,不光听报告、参观实验室,还把少数人请到他们下榻的北京饭店进行更深入的座谈,面对面了解实情.这个过程中,我结识了施里弗(Bob Schrieffer)等著名科学家,向他们介绍了我与郝柏林合作的计算.代表团正式发表了“蓝皮书”(访问总结报告),其中专门提到我们的工作:“.....这项研究运用重正化群理论和图形分析,这类在西方和苏联现代最前沿研究中使用的方法.....这些研究在中国固体理论学者普遍只关注经典、半经典的唯象描述的背景上是引人注目的例外.”

改革开放以后,国际交流开始恢复.1977年,郝柏林去法国访问见到 Brezin,介绍了我们的工作,后来他回访中国时,我全程陪同,并结下深厚的友谊.1978年,我赴布鲁塞尔参加了第17届索尔威(Solvay)会议.这个系列的会议在20世纪初是国际物理学界的顶级会议.会议现场,我们有机会向国际同行介绍自己在“文化大革命”期间的工作,并赠送他们《连续相变临界指数的骨架图展开》一文的抽印本(附上标题和摘要的英文翻译),包括 Phil Anderson, Leo Kadanoff 和哈佛大学的 Paul Martin.后来 Paul Martin 邀请我到哈佛大学去做访问学者.这样的交流机会对我非常难得.“文化大革命”期间,除了前面提到的相变临界指数计算以外,我对整个凝聚态物理的最新发展了解

很少. 1979—1980 年, 访问哈佛大学 B. Halperin 研究组时, 我接受了真正意义上的“再教育”, 经过这段“回炉”, 我重新找到了研究工作的感觉. 1981 年, Bob Schrieffer 又邀我到加州大学 Santa Barbara 分校新建的理论物理所工作半年, 参与了导电高分子中孤子和极化子的研究, 后来我还编纂了该方面的英文著作.

1983 年, 我应隆德奎斯特 (Stig Lundqvist) 邀请访问了在意大利的国际理论物理中心 (ICTP), 隆德奎斯特是 ICTP 的学术委员会主任. ICTP 由巴基斯坦出生的粒子物理学家萨拉姆 (Abdus Salam) 1964 年创建, 是联合国组织领导下的, 主要服务于发展中国家青年科学家的国际学术机构, 大部分资金由意大利政府提供. 萨拉姆把毕生精力贡献给这个伟大创举, 让青年科学家既能从事一流的研究, 又不离开自己的祖国. 那次访问中我积极参与了学术交流, 得到同行认可, 当年就被选拔为 ICTP 协联成员 (associate fellow), 6 年中可访问 ICTP 3 次, 每次不超过 3 个月.

1984 年我作为协联成员第二次访问 ICTP, 时间比较长, 除学术交流外开始参与学术活动的组织, 与当时主持凝聚态物理的同事有了更深入的接触. 这次访问期间得知, 由于意大利政府增加了对 ICTP 的支持力度, 可建立固定编制的科研职位, 隆德奎斯特向萨拉姆推荐我担任凝聚态物理部主任一职. 1985 年这项任命落实, 萨拉姆给我写了一封很长的委任信, 让我很震撼. 他在信中说:“我们期待通过你的任职和影响, 在发展中国家的凝聚态研究中产生第二次革命.” 看到这番话, 我诚惶诚恐, 如履薄冰. 1986 年 1 月, 我正式赴意大利到 ICTP 担任凝聚态物理部主任, 我是第一个来自发展中国家、在 ICTP 全时任职的科学工作者. 除了努力从事研究工作, 我就兢兢业业完成中心委托给我的重任, 精心策划组织学术活动, 邀请国际顶级专家在 ICTP 的学术会议和讨论班讲课、做报告, 让发展中国家有才华的青年学者能参与一流的研究, 从中选拔优秀的博士后和访问学者, 他们中的佼佼者逐步成长为发展中国家的杰出人才, 以不辜负萨拉姆的信任与厚望.

ICTP 对我国人才的培养发挥了很重要的作用, 特别是 20 世纪八九十年代和 21 世纪初. 根据截止到 2012 年参与 ICTP 活动的统计, 总共有 5000 多人/次中国学者访问过 ICTP, 有近 200 人

被选拔为协联成员. 我国许多年长一辈的科学家都从 ICTP 学术活动中受益过, 多位参与了学术活动的组织和授课, 包括郝柏林、苏肇冰、王育竹、蒲富恪、陶瑞宝、张恭庆、李大潜、葛墨林、洪家兴、田刚、朱邦芬, 等等. 一批优秀的中青年科学家通过 ICTP-SISSA (国际高等研究院, 与 ICTP 合作, 相互支撑的意大利研究生院) 平台培养了许多优秀的中国青年学者, 让他们走到了世界学科前沿, 参与国际学术交流, 如陈鸿、郑杭、冯世平、龚新高、王孝群、张广铭、卢仲毅、吴白玉、景益鹏、吴长勤, 等等.

在萨拉姆、隆德奎斯特两位先驱的鼓励、带领和 ICTP 同事、访问学者的支持下, 我比较完满地完成了我的任务, 并得到国内外同行的广泛认可. 2007 年被美国物理联合会 (American Institute of Physics) 授予“John T Tate 国际物理领导才能奖”, 以表彰我“四十年来为荟集世界凝聚态物理学界、扶持青年科学家、创办重要国际会议所做的里程碑式贡献, 及对理论物理学界的国际领导才能”. 1978 年萨拉姆教授曾获此奖项.

最近这 70 年是我们国家发展壮大, 从落后走向强盛的历史过程, 我有幸成为见证者. 对科学工作者来说, 成长和命运都离不开国家, 离不开时代. 回顾我的科学生涯, 能够多少做点事情, 确实得益于一些重要的机遇和一些重要的人. 在关键的节点上, 党和国家, 科学院和物理所提供的这些条件不可或缺. 感恩是我生命的主线, 我特别感激那些曾经提携、帮助过我的贵人和合作者, 也包括物理工作者自己的期刊《物理学报》交流平台的强有力支持.

我物理生涯中的两篇具有关键意义的文章都发表在《物理学报》上, 可以说, 我和《物理学报》有着不同一般的缘分和感情, 在《物理学报》创刊 90 周年之际, 撰写此文表示纪念和祝贺! 衷心祝愿我们的期刊越办越好, 百尺竿头更上一层楼, 努力办成国际的顶级期刊, 成为我国开创性成果发表的首选.

参考文献

- [1] Yu L 1965 *Acta Phys. Sin.* **21** 75 (in Chinese) [于禄 1965 物理学报 **21** 75]
- [2] Yu L, Hao B L 1975 *Acta Phys. Sin.* **24** 187 (in Chinese) [于禄, 郝柏林 1975 物理学报 **24** 187]

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

My happy fate with *Acta Physica Sinica*

Yu Lu[†]

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 1 November 2023)

Abstract

My scientific career has been closely associated with *Acta Physica Sinica*, receiving from her forceful support at crucial moments, with deep gratitude. My maiden work opening up independent exploration is still widely cited in frontier research after 60 years; the up-to-date frontier calculations, surviving disruptions and isolation during the “cultural revolution” have laid down the ground for the international scientific exchange after reforms and opening up.

Keywords: *Acta Physica Sinica*, bound state, continuous phase transition

PACS: 01.60.+q

DOI: [10.7498/aps.72.20231739](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231739)

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

《物理学报》创刊 90 周年

离子阱量子计算规模化的研究进展*

吴宇恺¹⁾²⁾ 段路明^{1)2)3)†}

1) (清华大学交叉信息研究院, 北京 100084)

2) (合肥国家实验室, 合肥 230088)

3) (新基石科学实验室, 北京 100084)

(2023 年 7 月 13 日收到; 2023 年 10 月 19 日收到修改稿)

离子阱系统是当前实现量子计算最为领先的物理系统之一, 已经在数十量子比特的规模下实现了保真度达到容错量子计算阈值的量子态制备、测量、通用量子逻辑门等基本量子操作. 未来离子阱量子计算的一个重要研究方向, 是在保持量子比特高性能的同时, 进一步扩展量子比特的数量, 最终达到解决实际问题所需的规模. 本文介绍当前离子阱量子计算研究中主流的规模化方案, 如离子输运方案和离子-光子量子网络方案等, 以及各方案中存在的限制因素, 进而探讨如二维离子阵列、双重量子比特等新的规模化方案及其前景.

关键词: 量子计算, 离子阱, 量子比特**PACS:** 03.67.Lx, 03.67.-a, 37.10.Ty, 32.80.Qk**DOI:** 10.7498/aps.72.20231128

1 引言

近年来, 量子计算以其潜在的超越经典计算机的性能获得了广泛的关注. 离子阱是当前在实现量子计算方面最为领先的物理系统之一, 具有量子比特全同性好、量子操作保真度高、量子态相干存储时间长、支持长程量子纠缠逻辑门等优势. 自从 1995 年最早的量子计算实施方案在离子阱系统提出以来^[1], 离子阱量子计算机的研究取得了显著的进展, 已经在 32 个量子比特系统中实现了保真度达到容错量子计算阈值的通用量子操作^[2], 且逻辑比特的容错量子纠缠逻辑门保真度已超越了物理比特^[3]. 然而, 与其他主要的量子计算平台类似, 现有的离子阱量子计算机的规模距离解决大量实际问题所需的上百万个量子比特仍有较大的差距. 如何在保持当前量子比特的高性能的前提下, 进一步扩展量子比特的数量, 将是今后离子阱量子计算研

究的重要方向. 本文将探讨离子阱量子计算机规模化的一种可能的途径, 以期激发更多该领域的研究工作.

2 离子阱量子计算研究现状与挑战

离子阱量子计算机^[4]采用射频电场和静电场结合, 将离子约束在真空中, 使其在库仑力作用下排列成稳定的阵列. 离子量子比特编码在各个离子的稳态或亚稳态能级上, 利用激光或微波可控制不同能级之间的跃迁, 实现任意的单比特量子逻辑门. 此外, 利用合适频率的激光还可以将离子的内部能级和离子在空间中的振动耦合在一起, 产生一个自旋相关力 (spin-dependent force). 不同离子的振动通过离子之间长程的库仑力耦合在一起, 进而将不同离子的内部能级耦合起来, 由此可以实现两个离子之间的双比特量子纠缠逻辑门. 当前, 离子阱系统已实现单比特量子逻辑门保真度 99.9999%^[5],

* 科技创新 2030—“量子通信与量子计算机”重大项目 (批准号: 2021ZD0301601)、新基石科学基金会 (新基石研究员项目)、教育部、清华大学自主科研计划、清华大学笃实专项和清华大学科研启动基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lmduan@tsinghua.edu.cn

以及 2 离子系统中单比特量子逻辑门保真度 99.99%、双比特量子逻辑门保真度 99.9%^[6,7].

为了获得可独立操控的多个量子比特, 主流的离子阱量子计算实验通常设计合适的约束电场, 让离子沿着离子阱的轴线方向排列成间距几微米的一维阵列, 从而可以利用聚焦的激光束对各个离子进行单独寻址操控. 利用该方法, 国际上已实现了对 13 个离子的单比特量子逻辑门平均保真度 99.98%, 以及全连通的双比特量子逻辑门保真度 98.5%—99.3%^[8], 并在 53 离子^[9] 和 61 离子^[10] 的一维阵列上演了量子模拟实验. 然而, 一维构型所能提供的离子数并不能满足离子阱量子计算机的规模化需求. 受限於离子阱所能提供的最大径向约束电场强度, 为了将更多的离子维持在一维构型, 需要降低轴向的约束电场, 而这将使离子的轴向运动更易受到环境电磁噪声的影响, 最终限制所能稳定约束的离子数^[11]. 目前, 室温离子阱系统通常只能稳定约束数十个离子的一维阵列, 而进一步降低环境温度、提高系统真空度的低温离子阱系统, 通常也只能稳定约束 100—200 个离子的一维阵列^[12,13]. 这远低于未来的大规模通用量子计算机所需的数百万量子比特的规模.

为了进一步扩展离子量子比特的数量, 国际上目前有两种主流的研究思路. 一种是离子输运方案, 也称为 QCCD (quantum charge-coupled device) 方案^[11,14], 设置多个空间区域分别用于进行逻辑门、量子比特存储、量子态测量等操作, 通过精密调控约束电场来实现离子在这些空间区域之间的输运, 例如将来自不同存储区域的两个离子移动到同一个逻辑门区域进行量子纠缠, 再将一个移回存储区域用作后续操作, 而将另一个移动到探测区域进行测量, 通过这些操作的组合可实现大规模通用量子计算. 该方案的优势在于, 每个逻辑门或探测区域内只容纳少量离子, 而不同区域之间的间距较大, 从而有效抑制了不同区域间离子的串扰误差, 使得每个基本量子操作的保真度不随总离子数的增加而降低. 近期, Quantinuum 公司利用该方案实现了 32 离子单比特量子逻辑门平均保真度 99.997%、全连通的双比特量子逻辑门保真度 99.8%^[2]. 然而, 该方案也面临一些技术上的挑战与限制. 为了准确控制离子的输运路径, 需要精确设计加工离子阱的电极并进行精密的电压控制, 一方面希望提高离子的输运速度以缩短量子计算的时间, 另一方

面又需要避免输运过程显著加热离子的振动, 否则将会降低后续的量子逻辑门的保真度. 通常, 在输运结束后, 还需要对编码量子比特的离子 (称为“计算离子”) 进行协同冷却, 即采用另一些离子进行激光冷却 (称为“冷却离子”), 在不干扰编码的量子比特信息的前提下把计算离子的运动状态冷却下来. 以上述 32 离子为例, 在多种典型的量子线路中, 离子输运和协同冷却所消耗的时间, 都占据了总运行时间的 98% 以上^[2]. 在一维的离子输运架构中, 为实现量子比特全连通性所需的输运时间还将随离子数进一步增长, 而二维的离子输运架构则需要更为复杂的电极设计, 面临新的技术挑战. 此外, 为了独立控制各个量子操作区域并降低离子间的串扰误差, 不同区域之间的距离需要在数十到数百微米以上, 远大于单个离子阱中典型的数微米的离子间距, 这也限制了相同空间内所能容纳的离子量子比特数.

另一种主流的离子阱量子计算规模化方案是离子-光子量子网络方案^[15], 将多个离子阱作为独立的量子计算模块, 在各个离子阱中让一部分离子量子比特与光子纠缠, 再对来自不同离子阱的光子进行纠缠交换 (entanglement swapping), 从而把不同离子阱中的离子量子比特纠缠在一起. 方案中通常也需要两种不同种类的离子, 一种“计算离子”编码量子比特信息, 用于模块内的量子计算; 另一种“通信离子”用于产生与光子的纠缠, 从而进行与其他离子阱的连接. 该方案的优点在于, 单个离子阱的结构设计较为简单, 且不同离子阱的操控相对独立. 当前, 实验上已实现了不同离子阱中的两个离子通过光子产生量子纠缠, 保真度达到 78%^[16] 和 94%^[17]. 但是, 受限於光子的产生、收集和探测效率, 该方案中不同离子阱之间的量子纠缠产生效率较低, 典型的时间尺度在 10 ms 以上, 远长于单个离子阱中的量子纠缠逻辑门的数十到数百微秒的时间. 如果每个离子阱中的离子量子比特数量较少, 利用该方案进行规模化时, 模块间的通信速率将成为总量子计算时间的制约因素.

此外, 在上述方案中所用的“计算离子”和其他“冷却离子”、“通信离子”以及量子纠错中用于实时检测所发生的错误的辅助离子 (以下统称“辅助离子”), 通常需要采用不同种类的离子, 例如镱和钡两种不同的元素^[2], 或是钙-40 和钙-43 两种不同的同位素^[18], 从而使得不同离子之间的共振跃迁频

率不同, 避免了在协同冷却、量子比特状态测量或产生离子-光子量子纠缠时散射的光子对计算离子所编码的量子信息造成串扰误差. 但这也使离子阵列失去了部分的全同性, 需要合适的技术来准确地控制各类离子的位置和比例. 另外, 对于协同冷却, 由于不同种类的离子质量不同, 也将影响离子之间的集体振动模式, 使得冷却效率降低 [19]. 而对于离子-光子量子网络方案, 在生成了通信离子之间的量子纠缠后, 会需要进一步在计算离子和通信离子之间执行量子纠缠逻辑门, 其难度也高于同种离子之间的逻辑门 [18,20,21].

3 离子阱量子计算规模化的新思路

由于上述主流的规模化方案中存在的技术挑战, 近年来, 一些新的规模化思路也开始引起了研究人员的关注.

针对一维离子阵列在规模化上的困难, 可以采用二维离子阵列来扩展量子比特数. 通过设置合适的约束电场, 可以让一个空间方向的约束明显强于另两个方向, 从而使离子形成二维阵列, 由此可将单个离子阱中容纳的量子比特数扩展至数百乃至数千. 此前, 实验中已实现过 150 以上离子的二维阵列 [22], 近期我们也在低温离子阱中实现了约 500 个离子的二维阵列, 如图 1 所示. 此前一般认为, 由于二维阵列中离子在射频电场作用下会表现出高频的微运动 (micromotion), 将阻碍对离子执行高保真度的逻辑门. 但我们的理论研究工作表明, 离子的微运动并不引起退相干效应, 可以将其包含在激光序列的设计中, 实现高保真度的逻辑门 [23-25]. 此外, 二维离子阵列的量子计算也需要解

决二维平面上的任意寻址问题. 如图 2 所示, 可以通过一对正交放置的声光偏转器 (acousto-optic deflector) 分别控制水平和垂直方向的寻址 [26], 以获得对二维离子阵列的任意单独寻址, 从而实现通用量子逻辑门.

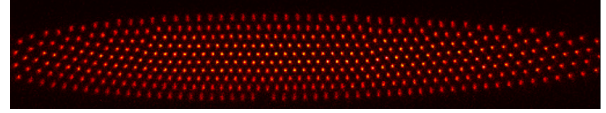


图 1 清华大学实验团队获得的约 500 个离子的二维阵列
Fig. 1. A 2D ion crystal with about 500 ions at Tsinghua University.

对于实验中使用不同种类的离子的困难, 可以采用同种离子的不同亚稳态能级来实现所需的计算离子和辅助离子 [27]. 如图 3 所示, 采用镱-171 离子的 $S_{1/2}$ 和 $F_{7/2}$ 两对超精细结构能级, 来承担大规模量子计算中所需的不同角色, 称为 S-量子比特和 F-量子比特, 合称为“双重类型量子比特” (dual-type qubit) 方案. 利用双色窄线宽激光, 可实现 S-量子比特和 F-量子比特之间的相干转换, 保真度达到了 99.5%. 由此, 可以将量子计算过程中需要保护的计算离子实时地转移到 F 态, 而利用留在 S 态的离子承担辅助离子的任务. 本工作中演示了 S 态离子进行协同冷却、量子态初始化与测量、单比特逻辑门, 验证其对 F 态离子的串扰误差小于 0.06%, 满足容错量子计算的需求. 基于该方案, 可以有效提高大规模离子阵列的全同性, 回避了调节不同种类离子的位置和比例的困难, 也提高了协同冷却的效率. 此外, 在该工作公开后, Allcock 等 [28] 也发布了类似的利用同种离子编码多种量子比特的技术蓝图, 并认为其在离子阱量子计算中有广阔的前景.

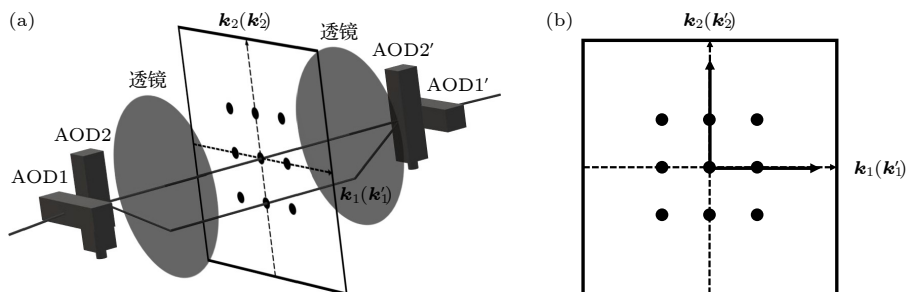


图 2 利用一对正交放置的声光偏转器进行二维单独寻址 [26]. 图中 AOD1 和 AOD2, AOD1' 和 AOD2' 各为一对正交放置的声光偏转器, 各自可进行水平和垂直方向的单独寻址

Fig. 2. Individual addressing in 2D through a pair of cross-placed AODs [26]. Here AOD1 and AOD2, and AOD1' and AOD2', are two pairs of cross-placed AODs, each of which can achieve individual addressing in the horizontal and vertical directions.

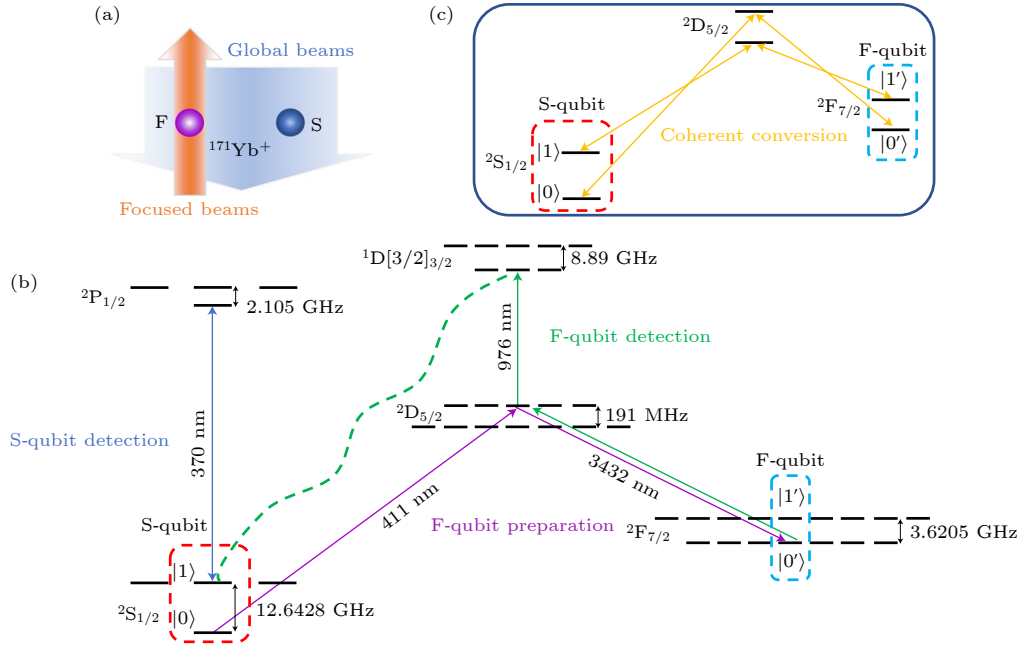


图 3 铯-171 离子的双重类型量子比特方案^[27], 编码在 $S_{1/2}$ 和 $F_{7/2}$ 超精细能级上的量子比特共振频率不同, 串扰误差小于量子纠错阈值, 且可通过双色窄带激光进行经由 $D_{5/2}$ 能级过渡进行相干转换

Fig. 3. Dual-type qubit scheme for $^{171}\text{Yb}^+$ ion^[27]. Qubits encoded in $S_{1/2}$ and $F_{7/2}$ hyperfine levels have distinct resonant frequencies, thus leading to a crosstalk error below the threshold of fault-tolerant quantum computing. The two qubit types can be coherently converted into each other by bichromatic narrow-band laser via intermediate $D_{5/2}$ levels.

采用二维离子阵列, 并用双重类型量子比特的方案辅助进行协同冷却, 有望在单个离子阱中将可相干操控的量子比特数迅速扩展到数百至数千的规模, 但是离大规模的通用量子计算所需的上百万量子比特仍有较大差距. 因此, 上述方案仍需与离子-光子量子网络方案结合, 才能实现最终的规模化. 如前文所述, 离子-光子量子网络方案目前主要受限于模块间的量子纠缠效率. 通过采用二维阵列, 将单个离子阱中的量子比特数提升 1—2 个数量级, 将能够显著减少模块间所需要的纠缠连接次数, 提高量子计算的速率.

4 总结与展望

离子阱系统是极具前景的实现通用量子计算的物理系统之一, 也已有多种技术路线来实现离子量子比特的规模化. 但应注意, 当前的量子比特数距离最终能通过量子纠错解决实际问题所需的规模还有较大差距, 而包括离子运输、离子-光子量子网络、二维离子阵列与双重类型量子比特等在内的各种技术路线都只在小规模系统中获得了部分的演示, 这些技术路线都有可能在未来的发展中遇到新的问题, 需要新的理论方案与实验技术来加以解

决. 对于双重类型量子比特方案, 笔者团队近期演示了用 S 态的通讯离子产生离子-光子量子纠缠的同时, 将计算离子置于 F 态进行保护, 也实现了低于容错阈值的串扰误差^[29]. 而对于二维离子阵列方案, 下一个里程碑将是实现单独寻址的高保真度量子纠缠逻辑门. 此外, 针对各种规模化技术路线, 设计最优的量子纠错编码, 缩短所需的量子线路, 也将是未来重要的研究方向.

感谢清华大学交叉信息研究院侯攀宇教授和周子超博士的讨论.

参考文献

- [1] Cirac J I, Zoller P 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4091
- [2] Moses S A, Baldwin C H, Allman M S, et al. 2023 arXiv 2305.03828
- [3] Ryan-Anderson C, Brown N C, Allman M S, et al. 2022 arXiv 2208.01863
- [4] Bruzewicz C D, Chiaverini J, McConnell R, Sage J M 2019 *Appl. Phys. Rev.* **6** 021314
- [5] Harty T P, Allcock D T C, Ballance C J, Guidoni L, Janacek H A, Linke N M, Stacey D N, Lucas D M 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 220501
- [6] Ballance C J, Harty T P, Linke N M, Sepiol M A, Lucas D M 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 060504
- [7] Gaebler J P, Tan T R, Lin Y, Wan Y, Bowler R, Keith A C, Glancy S, Coakley K, Knill E, Leibfried D, Wineland D J

- 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 060505
- [8] Egan L, Debroy D M, Noel C, Risinger A, Zhu D, Biswas D, Newman M, Li M, Brown K R, Cetina M, Monroe C 2021 *Nature* **598** 281
- [9] Zhang J, Pagano G, Hess P W, Kyprianidis A, Becker P, Kaplan H, Gorshkov A V, Gong Z X, Monroe C 2017 *Nature* **551** 601
- [10] Li B W, Wu Y K, Mei Q X, Yao R, Lian W Q, Cai M L, Wang Y, Qi B X, Yao L, He L, Zhou Z C, Duan L M 2023 *PRX Quantum* **4** 010302
- [11] Wineland D J, Monroe C, Itano W M, Leibfried D, King B E, Meekhof D M 1998 *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **103** 259
- [12] Pagano G, Hess P W, Kaplan H B, Tan W L, Richerme P, Becker P, Kyprianidis A, Zhang J, Birckelbaw E, Hernandez M R, Wu Y, Monroe C 2019 *Quantum Sci. Technol.* **4** 014004
- [13] Yao R, Lian W Q, Wu Y K, Wang G X, Li B W, Mei Q X, Qi B X, Yao L, Zhou Z C, He L, Duan L M 2022 *Phys. Rev. A* **106** 062617
- [14] Kielpinski D, Monroe C, Wineland D J 2002 *Nature* **417** 709
- [15] Duan L M, Monroe C 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1209
- [16] Hucul D, Inlek I V, Vittorini G, Crocker C, Debnath S, Clark S M, Monroe C 2015 *Nat. Phys.* **11** 37
- [17] Stephenson L J, Nadlinger D P, Nichol B C, An S, Drmota P, Ballance T G, Thirumalai K, Goodwin J F, Lucas D M, Ballance C J 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 110501
- [18] Ballance C J, Schäfer V M, Home J P, Szwer D J, Webster S C, Allcock D T C, Linke N M, Harty T P, Aude Craik D P L, Stacey D N, Steane A M, Lucas D M 2015 *Nature* **528** 384
- [19] Sosnova K, Carter A, Monroe C 2021 *Phys. Rev. A* **103** 012610
- [20] Tan T R, Gaebler J P, Lin Y, Wan Y, Bowler R, Leibfried D, Wineland D J 2015 *Nature* **528** 380
- [21] Drmota P, Main D, Nadlinger D P, Nichol B C, Weber M A, Ainley E M, Agrawal A, Srinivas R, Araneda G, Ballance C J, Lucas D M 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 090803
- [22] Szymanski B, Dubessy R, Dubost B, Guibal S, Likforman J P, Guidoni L 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 171110
- [23] Shen C, Duan L M 2014 *Phys. Rev. A* **90** 022332
- [24] Wang S T, Shen C, Duan L M 2015 *Sci. Rep.* **5** 8555
- [25] Wu Y K, Liu Z D, Zhao W D, Duan L M 2021 *Phys. Rev. A* **103** 022419
- [26] Duan L M, Yang H X 2022 China Patent CN112749808B(in Chinese)[段路明, 杨嵩翔 2022 中国专利 CN112749808B]
- [27] Yang H X, Ma J Y, Wu Y K, Wang Y, Cao M M, Guo W X, Huang Y Y, Feng L, Zhou Z C, Duan L M 2022 *Nat. Phys.* **18** 1058
- [28] Allcock D T C, Campbell W C, Chiaverini J, Chuang I L, Hudson E R, Moore I D, Ransford A, Roman C, Sage J M, Wineland D J 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 214002
- [29] Feng L, Huang Y Y, Wu Y K, Guo W X, Ma J Y, Yang H X, Zhang L, Wang Y, Huang C X, Zhang C, Yao L, Qi B X, Pu Y F, Zhou Z C, Duan L M 2023 *arXiv* 2306.14405

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Research progress of ion trap quantum computing*

Wu Yu-Kai¹⁾²⁾ Duan Lu-Ming^{1)2)3)†}

1) (*Institute for Interdisciplinary Information Sciences, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*Heifei National Laboratory, Heifei 230088, China*)

3) (*New Cornerstone Science Laboratory, Beijing 100084, China*)

(Received 13 July 2023; revised manuscript received 19 October 2023)

Abstract

Ion trap is one of the leading physical platforms to implement quantum computation. Currently, high-fidelity elementary quantum operations above the fault-tolerant threshold, including state preparation, measurement and universal gates, have been demonstrated for tens of ionic qubits. One important future research direction is to further enlarge the qubit number to the scale required for solving practical problems while maintaining the high performance of individual qubits. This paper introduces the current mainstream schemes for scalable ion trap quantum computation like quantum charge-coupled device (QCCD) and ion-photon quantum network, and describes the main limiting factors in current research. Then we further explore new schemes to scale up the qubit number like two-dimensional ion crystals and dual-type qubit, and discuss the future research directions.

Keywords: quantum computation, ion trap, qubit

PACS: 03.67.Lx, 03.67.-a, 37.10.Ty, 32.80.Qk

DOI: [10.7498/aps.72.20231128](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231128)

* Project supported by the Innovation Program for Quantum Science and Technology, China (Grant No. 2021ZD0301601), the New Cornerstone Science Foundation through the New Cornerstone Investigator Program, the Ministry of Education of China, the Tsinghua University Initiative Scientific Research Program, China, the Tsinghua University Dushi Program, China, and the Tsinghua University Start-up Fund, China.

† Corresponding author. E-mail: lmduan@tsinghua.edu.cn

《物理学报》创刊 90 周年

基于冷原子的非平衡量子多体物理研究

翟荟†

(清华大学高等研究院, 北京 100084)

(2023 年 8 月 24 日收到; 2023 年 10 月 1 日收到修改稿)

量子多体物理和非平衡物理相结合, 是当前物理学研究的重要机遇和挑战. 非平衡量子多体物理不仅是当前物理学多个分支共同感兴趣的问题, 而且是发展新兴量子科技不可或缺的理论基础. 冷原子体系为研究非平衡量子多体物理提供了理想的平台. 冷原子等人工量子体系的优势, 体现在研究孤立系统热化、和环境耦合导致的耗散、系统参数的扫描、跳变和周期驱动等多种非平衡动力学过程. 本文结合笔者的研究成果, 给出 3 个具体的例子, 展示基于冷原子的非平衡量子多体物理的研究, 如何突破拓扑物理研究的已有框架, 发展新的测量量子多体关联的方法, 以及丰富规范理论研究的内涵. 这类研究聚焦量子多体系统的拓扑、关联等基本性质, 利用冷原子体系的优势以实现理论和实验的定量结合, 以期提炼出具有普适性的物理规律, 并推广到凝聚态物质、核物质等其他物理系统的非平衡过程.

关键词: 冷原子, 量子多体物理, 非平衡动力学**PACS:** 07.35.-b**DOI:** 10.7498/aps.72.20231375

1 非平衡量子多体物理是当前物理学研究的一个重要机遇和挑战

物理学中对非平衡物理的研究有着悠久的历史. 过去我们在非平衡物理的研究中所取得的成就, 很大一部分是关于经典体系的, 例如发展出经典混沌、自组织等重要的物理概念. 而对于量子系统的非平衡物理, 很多研究是针对光学腔、量子点、电子电离等自由度比较少的量子系统. 因为自由度比较小, 最常用的方法是数值求解量子多体运动方程, 但这种研究方法很难推广到量子多体系统.

物理学中对量子多体物理的研究在过去的一个世纪里也取得了辉煌的成就. 我们对量子多体物理的研究, 大多数情况下关注于平衡态性质, 特别是低能平衡态以及平衡态附近的线性响应区域的关联、对称性和拓扑等效效应. 除了强关联等少数方面以外, 已经有相当完善且普适的理论框架, 例如

对称性破缺、重正化群、拓扑分类等; 已经发展出很多行之有效的理论方法, 既包括各种低能场论和平均场近似等解析方法, 又包括蒙特卡罗、密度矩阵重正化群和张量网络等数值方法; 绝大部分理论的预言都已经被大量的实验所证实.

相比之下, 将非平衡物理和量子多体物理结合起来, 研究量子多体物质远离平衡物理时的物理效应, 虽然也有一些进展, 但相对于经典非平衡物理和平衡态量子多体物理的成就来说, 还有很大值得探索的空间. 针对远离平衡的量子多体系统, 发展行之有效的理论方法、建立普适完善的理论框架、形成理论实验相互印证的体系, 还有很长的路要走, 也是当前物理学留给我们这一代物理人的一个重要机遇.

非平衡量子多体物理问题是当前物理学多个分支的共性问题. 下文会重点谈到, 研究非平衡量子多体物理是当前冷原子物理的核心问题之一. 此外, 随着近年来超快光学的发展, 将超快激光作用

† 通信作者. E-mail: hzhai@mail.tsinghua.edu.cn

在凝聚态材料上,在短时间内就将电子体系激发到了很高能量的非平衡态.又如,核物理研究中的相对论重离子碰撞,也是关于致密核物质的非平衡现象.在量子信息的研究中,我们也关心量子信息在多体系统中的扩散、传输和提取等动力学过程.在引力的量子效应的研究中,人们关注的比较多的也是一些非平衡过程,例如信息在落入黑洞以后为何丢失,信息能否穿过虫洞等.这些研究对基础物理学的发展都具有重要的意义.

对非平衡量子多体物理的研究也是发展未来量子科技不可或缺的基础.对未来量子科技的期待,不满足于被动地利用量子效应,而是要去主动地去操控量子效应.在大多数情况下,比如在量子计算过程中,未来的量子器件都需要集成大量的量子比特,而且这些量子比特之间需要有相互耦合.也就是说,这样的量子器件必定是一个量子多体系统.而对这些量子器件的操控,就是通过调节外界参数来改变量子态的状态,这不可避免地涉及多体量子态的非平衡过程.此外,绝大部分量子系统在长时间演化下都会达到热平衡,从而失去局域信息;量子系统也都不可避免地 and 外界环境有耦合而造成耗散.因此,研究量子物质如何响应这些动力学过程,对量子器件的设计非常重要.

2 冷原子物理的发展为非平衡量子物理的研究提供了理想平台

近年来,冷原子物理的发展为研究非平衡量子物质提供了一个非常理想的平台.第一,冷原子体系的特征能标比较低.比如,一个超冷费米原子气体的特征费米能量只有几千赫兹,很容易就能把这个系统激发到一个能量相对于费米能来说很高的激发态.第二,冷原子体系的特征响应时间一般是毫秒量级,因此,在微秒尺度上操控冷原子系统,就已经是超快过程了,从而比较容易实现对系统的超快控制和测量.第三,冷原子体系相对比较干净,不存在内核电子和声子等自由度的干扰,实验系统的建模比较清楚,有利于实验和理论定量地比较.第四,冷原子系统多种多样的操控手段,可以精确地制备不同的多体态,也可以实现各种多样的非平衡过程.离子阱、超导量子计算、核磁和金刚石色心等人工量子体系在很多方面也同样具有优势.

结合这些实验平台的发展,近年来已经发现诸

多新的非平衡物理现象.例如,针对量子多体系统中的热化现象,近十多年来的研究先后发现了多体局域化 (many-body localization)^[1,2]、多体伤疤态 (many-body scar state)^[3] 等违反热化的新现象,丰富了对量子统计的认知.又如,如果以一个固定的频率去驱动一个量子多体系统,有一类系统会以该驱动频率一半的频率给出稳定的响应.这一现象被称为离散时间晶体 (discrete time crystal)^[4].正因为冷原子等物理系统的这些优势,关于多体局域化、量子多体伤疤态和离散时间晶体的实验工作,绝大多数都是在冷原子、离子阱和超导量子计算等实验平台上开展的.

结合冷原子物理近年来的发展,我认为具体研究内容将着眼于以下五类典型的非平衡过程及其相应的物理问题.

1) 孤立系统的热化 (thermalization) 过程. 一个一般的量子多体态演化足够长时间以后能达到热平衡,这是量子统计的基础假设.这里核心的物理问题,一方面是关注多体局域化、多体伤疤态等违反热化的例子;另一方面也关注在热化过程中,量子信息如何从局域扩散到整体.

2) 和环境耦合导致的耗散 (dissipation) 过程. 任何系统都不可避免地和环境有耦合.一般系统中很难明确地知道实际的耗散的形式和强度,而冷原子体系中可以可控地加入耗散,其形式和强度都比较明确,因而有利于理论和实验的定量比较.这里我们着重关注量子多体系统中关联和拓扑等效应是如何被耗散所影响的.

3) 系统参数扫描 (ramping) 导致的非绝热过程. 当绝热地调节参数时,系统处于瞬时本征态,这种绝热动力学能反映出系统的拓扑、关联等性质.冷原子实验上可以准确地控制参数变化的速率,从绝热过渡到非绝热,从而在更广泛的动力学过程中研究拓扑和关联效应.

4) 系统参数跳变导致的淬火 (quench) 过程. 冷原子体系的很多参数都是通过光和原子相互作用来控制.光的调控速度可以远快于原子系统的响应速度,因而可以实现系统参数的瞬间改变,从而使系统处于非常远离平衡的状态.过去我们对普适性的研究,大多集中在低能量的平衡态,这里我们可以探索在高能量远离平衡过程中的普适性.

5) 周期驱动 (periodic driving) 过程. 由于冷原子体系的特征能标一般是千赫兹范围,所以可以

比较容易地实现高频驱动,使驱动的频率比系统的特征能标大.在这种高频驱动的区域中,也比较容易体现出周期驱动问题的普适行为.

利用冷原子等人工量子系统的上述优势,研究上述各种动力学过程中的量子多体物理,将理论和实验定量地结合起来,重点是提炼出具有普适性的物理规律,有可能推广到凝聚态物质、核物质等其他物理系统的非平衡过程,这是基于冷原子体系研究非平衡多体物理的任务和目标.

最后,结合我们课题组在这方面的研究,给出3个有代表性的例子,使读者对这方面的研究有更具体的了解.

例1 利用动力学方法制备和探测拓扑性质

著名理论物理学家 Haldane^[5]于20世纪80年代提出了一个可以表现出拓扑性质的理想模型,后来成为研究拓扑物理最基础的模型之一. Haldane在提出这一模型时,也认为这个理想模型不太可能被直接物理实现.他写道:“While the particular model presented here is unlikely to be directly physically realizable, ...”^[5].而冷原子光晶格的发展使实现这一模型成为可能,但是,要实现 Haldane 模型所要求的特殊的长程跃迁还是很困难的.我们课题组^[6]于2014年提出了利用周期驱动的动力学方案来实现这一模型的方法.其中最基本的想法就是利用高频驱动, Floquet 理论可以给出这个系统的一个等效哈密顿量.我们发现,只要设计合适的驱动方式,等效哈密顿量就可以出现 Haldane 模型所要求的长程跃迁.同年,苏黎世理工实验组^[7]采用同样的方案实现了这一模型,并观察到这个模型中存在拓扑相变的证据.2016年诺贝尔奖授予 Haldane 时,专门引述了这个实验作为支撑.

基于这一进展,进一步可以提出的问题是,在冷原子中实现拓扑模型,能否揭示此前尚未发现的新拓扑效应?此前,在凝聚态体系中,拓扑效应主要集中在平衡态的能带结构和近平衡态的输运行为.而我们结合上述冷原子体系的特点,将研究聚焦在拓扑物理在远离平衡的动力学中的效应.特别是,冷原子体系中的拓扑模型是通过光晶格产生的,调节光场的时间可以远远快于原子运动的时间,因而就可以研究在远离平衡的淬火动力学中的拓扑效应.我们提出并证明,通过观测动力学过程中可观测量轨迹的“缠绕数”,可以表征哈密顿量的

拓扑数^[8].这就可以突破此前拓扑效应研究的框架.之后,汉堡大学实验组按照这个建议,实验证实了这一理论(如图1所示).他们同时指出,这揭示了基态拓扑和远离平衡动力学之间的一个精彩的联系^[9].最近,中国科技大学的实验组还基于这个非平衡效应,在实验上测量出了 Chern-Simons 不变量的量子化.

例2 利用动力学方法测量量子多体关联

线性响应理论是探测量子体系关联效应的基础.我们熟悉的各种实验,比如各种输运实验、角分辨光电子谱和中子散射等,都是通过对一个物理系统施加不同形式的扰动,然后观测物理系统对这些扰动的响应.这里重要的是这些扰动相对于系统的特征能量尺度来说可以被看成一种微扰.线性响应理论就是把这种对微扰的响应和物理系统内禀的关联函数联系起来,建立这一联系的一个重要公式被称为 Kubo Formula.

我们结合上述动力学过程,拓展了线性响应理论的内容.例如,考虑耗散作为一种对物理系统的微扰,研究了物理系统对耗散过程的响应.因为此前各类实验中所施加的扰动都可以由厄米算符所描述,而描述耗散过程的是非厄米算符,所以我们将这种线性响应称为“非厄米线性响应理论”^[10].我们给出了推广的 Kubo Formula,发现这类线性响应可以测量和此前不同的关联函数,特别是可以给出量子临界态的“反常维度”^[10].要在实验上实现基于“非厄米线性响应”的测量,就需要明确地控制耗散的形式和强度.如上所述,这正是冷原子体系中可以做到的.清华大学实验组^[11]在一维玻色原子气体中检验了这一理论,并利用该方法首次测量出了该系统单体谱函数的“反常维度”(如图2所示).又如,在扫描系统参数的动力学过程中,因为有限的扫描速度会造成对绝热过程的偏离,我们发现这种对绝热过程的偏离也可看成一种线性响应,可以用来探测系统的关联效应.这种联系也被清华大学实验组^[12]在光晶格体系中观测到.这两种新的线性响应理论的共同特点,就是对量子多体系统是否有长寿命的准粒子激发非常敏感.换句话说,如果一个系统不具有长寿命的准粒子激发,这两种线性响应就会给出明显不同的信号.这成为这两种新的基于动力学过程的线性响应理论的重要特点.

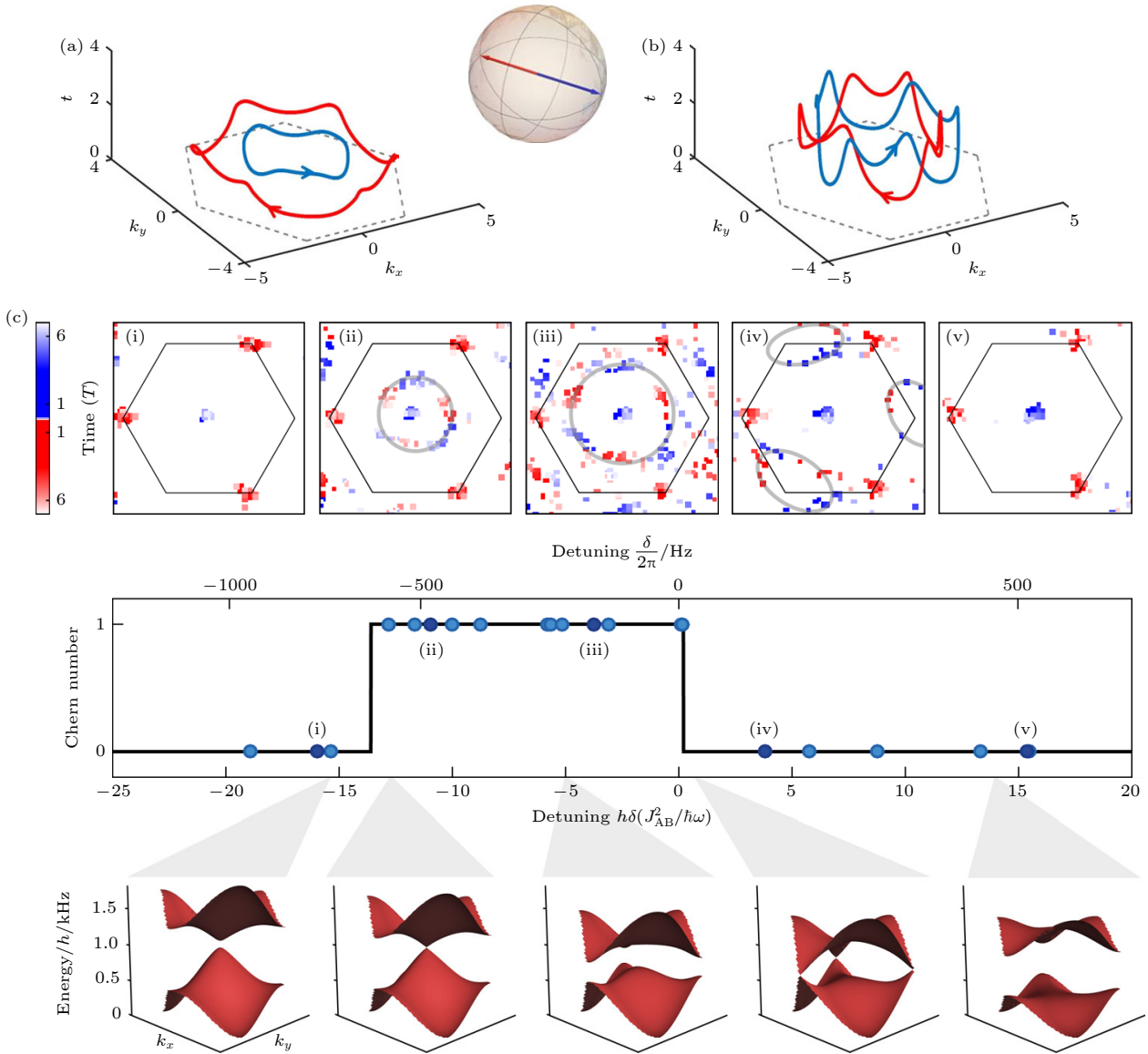


图 1 两种不同拓扑的可观测量的轨迹,“缠绕数”分别是 0 (a) 和 1(b), 分别对应平庸和非平庸的哈密顿量拓扑^[8]; (c) 汉堡大学实验测量的动力学轨迹, 以及对应的拓扑数和相应的平衡态能带^[9]

Fig. 1. Trajectories of a physics observable during unitary evolution under two topologically difference Hamiltonians, the linking numbers are zero (a) or one (b), corresponding to topologically trivial and nontrivial Hamiltonians, respectively^[8]; (c) the dynamical trajectories measured by the Hamburg University group, and the corresponding topological number and equilibrium band structure of the Hamiltonian^[9].

例 3 规范理论中的量子热化

规范理论是描述基本粒子相互作用的基石, 而量子多体系统中演生出的规范理论, 也成为描述众多凝聚态强关联系统的有力工具. 近年来, 冷原子系统也出现了呈现演生规范对称性的物理系统. 一个系统是里德伯原子阵列. 自从 2017 年哈佛大学^[13]的实验以来, 国内外有很多实验组已经或正在开展这方面的实验. 另一个是基于双周期光晶格的玻色子模型. 这方面最重要的实验进展是 2020 年由中国科技大学实验组^[14]完成的. 有趣的是, 这两个体

系在一维时演生出来的都是 $U(1)$ 格点规范理论, 是相互等价的, 其连续极限对应 Schwinger 模型^[15]. 这个模型存在一个量子相变点, 在这两个系统的实验中都被观测到^[13,14].

另一方面, 一个孤立的多体系统如何达到热平衡一直是统计物理研究所关注的核心问题之一. 量子多体系统如何达到热平衡的基本假设是本征态热化假说^[1,2]. 而针对量子热化的研究, 一个重要的方向就是找出违反本征态热化假说的例子, 其中最为人们熟知的就是可积系统和多体局域化系统^[1,2].

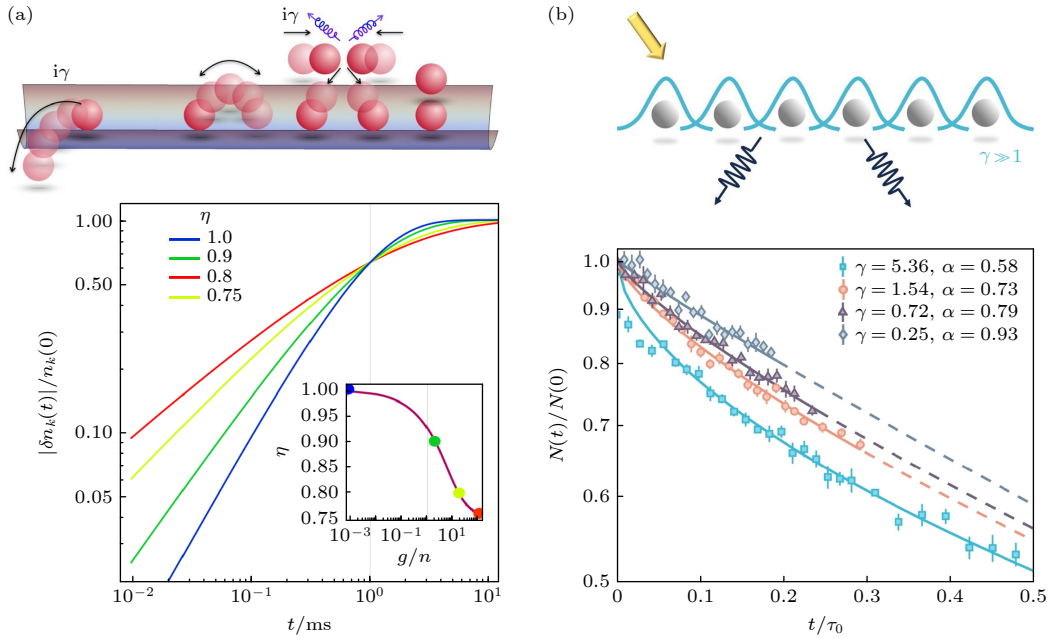


图 2 (a) 理论预言在一维玻色气体中, 加入耗散以后, 粒子数的损失随着时间增长, 服从亚指数函数的形式, 插图是亚指数函数的指数随着相互作用的变化, 可以体现系统的“反常维度”^[10]; (b) 清华实验组测量的一维玻色气体中, 加入耗散以后粒子数的减少, 满足亚指数函数形式. 不同曲线是不同的相互作用参数, 其给出的拟合指数是不一样的, 可以从中测得系统的“反常维度”及其随相互作用的强度的变化^[11]

Fig. 2. (a) Theoretical predication for one-dimensional Bose gas, the decay of particle number obeys a stretched exponential behavior when adding dissipation. The inset shows how the exponent of the stretched exponential function changes as the interaction parameter varies, revealing the anomalous dimension of the system^[10]. (b) The experimental results from the Tsinghua University group, the observed atom number obeys a stretched exponential form. Different curves correspond to different interaction parameters and the fitting yields different exponents, from which one can measure how the anomalous dimension changes as the interaction parameter varies^[11].

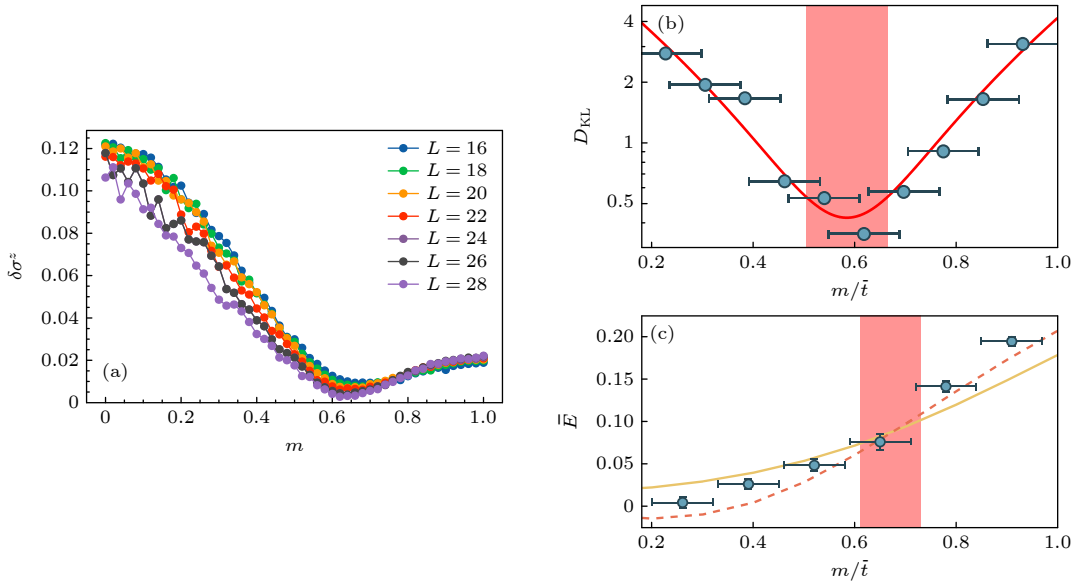


图 3 (a) 理论预言在一维 $U(1)$ 格点规范模型中, 可观测量对热化的偏离和系统中物质场质量 m 之间的关系, 只有在 $m = 0.655$ 附近的相变点, 才出现完全的热化^[16]; (b) 实验结合有限尺度变换得到的平衡态相变点的位置^[17]; (c) 实验测量动力学过程中长时间物理量的值 (数据点), 和预期的热化值 (实线) 的比较^[17]; (b) 和 (c) 的对比较证了完全热化只在相变点附近发生

Fig. 3. (a) Theoretical prediction for one-dimensional $U(1)$ lattice gauge theory, the deviation from thermalization and the mass of matter field are related, the system fully thermalizes only around $m=0.655$ at the phase transition point^[16]; (b) experimental determination of the phase transition point with the help of finite size scaling^[17]; (c) experimental measurement of long time saturation value (data points) of the physical observable, compared with the expected thermalization value (solid line)^[17]; the comparison between (b) and (c) show full thermalization takes place only around the quantum critical point.

而在规范模型中, 由于规范对称性对希尔伯特空间的约束, 使得这些体系中量子多体态的热化会表现出更为丰富的行为^[3]. 我们的工作^[16]指出, 在这个格点规范模型中, 量子热化和量子相变是存在关联的. 量子热化关注的一般是高能量激发态的性质, 而量子相变是基态以及基态附近低能物理的性质, 一般说来, 这两者没有必然的联系. 而在这个模型中, 这两者之所以有关联, 是因为它们都植根于该模型背后的规范结构. 要在实验上证实这一点, 一方面需要精准地制备和操控量子态, 并保证动力学演化过程中的局域规范对称性; 另一方面需要精确地测量基态和动力学演化过程中物理量的变化. 中国科技大学实验组在冷原子体系的实验能力胜任了这两方面的要求. 最近, 我们课题组和中国科技大学实验组^[17]合作的实验工作就证实了量子热化和量子相变相关性的理论预言 (如图 3 所示).

从上述 3 个例子中可以看到, 基于冷原子的非平衡量子多体物理的研究, 可以突破拓扑物理研究的已有框架, 发展新的测量量子多体关联的方法, 丰富规范理论研究的内涵. 这些结论都事关量子多体系统的基础理论, 而冷原子体系的实验能力使这方面的理论能得到实验的定量检验. 这样理论和实验相结合的基础研究可以极大地促进非平衡量子多体物理的发展.

参考文献

- [1] Abanin D A, Altman E, Bloch I, Serbyn M 2019 *Rev. Mod. Phys.* **91** 021001
- [2] Altman E 2018 *Nat. Phys.* **14** 979
- [3] Serbyn M, Abanin D A, Papić Z 2021 *Nat. Phys.* **17** 675
- [4] Yao N, Nayak C 2018 *Phys. Today* **71** 40
- [5] Haldane F D M 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2015
- [6] Zheng W, Zhai H 2014 *Phys. Rev. A* **89** 061603(R)
- [7] Jotzu G, Messer M, Desbuquois R, Lebrat M, Uehlinger T, Greif D, Esslinger T 2014 *Nature* **515** 237
- [8] Wang C, Zhang P, Chen X, Yu J, Zhai H 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 185701
- [9] Tarnowshi M, Unal F N, Flaschner N, Rem B S, Eckardt A, Sengstock K, Weitenberg C 2019 *Nat. Commun.* **10** 1728
- [10] Pan L, Chen X, Chen Y, Zhai H 2020 *Nat. Phys.* **16** 767
- [11] Zhao Y J, Tian Y, Ye J L, Wu Y, Zhao Z H, Chi Z H, Tian T, Yao H P, Hu J Z, Chen Y, Chen W L 2023 arXiv: 2309.10257v1 [cond-mat. quant-gas]
- [12] Liang L, Zheng W, Yao R, Zheng Q, Yao Z, Zhou T G, Huang Q, Zhang Z, Ye J, Zhou X, Chen X, Chen W L, Zhai H, J. Hu J Z 2022 *Sci. Bull.* **67** 2550
- [13] Bernein H, Schwartz S, Keesling A, Levine H, Omran A, Pichler H, Choi S, Zibrov A S, Endres M, Greiner M, Vuletic V, Lukin M D 2017 *Nature* **551** 579
- [14] Yang B, Sun H, Ott R, Wang H Y, Zache T V, Halimeh J C, Yuan Z S, Hauke P, Pan J W 2020 *Nature* **587** 392
- [15] Cheng Y, Liu S, Zheng W, Zhang P, Zhai H 2022 *PRX Quantum* **3** 040317
- [16] Yao Z Y, Pan L, Liu S, Zhai H 2022 *Phys. Rev. B* **105** 125123
- [17] Wang H Y, Zhang W Y, Yao Z, Liu Y, Zhu Z H, Zheng Y G, Wang X K, Zhai H, Yuan Z S, Pan J W 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 050401

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Non-equilibrium quantum many-body physics with ultracold atoms

Zhai Hui[†]

(*Institute for Advanced Study, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 24 August 2023; revised manuscript received 1 October 2023)

Abstract

Combining quantum many-body physics and nonequilibrium physics is an important opportunity and challenge for current physics research. Nonequilibrium quantum many-body physics is not only a subject of common interest to many branches of physics but also an indispensable theoretical foundation for developing emergent quantum technologies. Cold atom system provides an ideal platform for studying nonequilibrium quantum many-body physics. The advantages of cold atom system, as well as other synthetic quantum systems, are reflected in studying various nonequilibrium processes such as the thermalization of isolated system, dissipation induced by coupling to the environment, ramping, quench, or periodically driving physical parameters of a system. In this work, three examples from our research are discussed to show how the study of nonequilibrium quantum many-body physics with cold atoms can help us go beyond the existing framework of topological physics, uncover new methods of detecting quantum many-body correlations, and enrich the physical content of gauge theory. Such a research concerns the fundamental properties of quantum many-body system, such as topology and correlation, utilizes the advantages of cold atomic system to achieve a quantitative comparison between theory and experiment, and aims at discovering universal physical rules for nonequilibrium quantum many-body process, which can be extended to condensed matter and nuclear matter systems.

Keywords: ultracold atoms, quantum many-body physics, nonequilibrium dynamics

PACS: 07.35.-b

DOI: [10.7498/aps.72.20231375](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231375)

[†] Corresponding author. E-mail: hzhai@mail.tsinghua.edu.cn

《物理学报》创刊 90 周年

铌酸锂集成光子器件的发展与机遇

熊霄 曹启韬 肖云峰[†]

(北京大学物理学院, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 纳光电子前沿科学中心, 北京 100871)

(2023 年 8 月 9 日收到; 2023 年 9 月 2 日收到修改稿)

铌酸锂, 作为应用最广泛的非线性光学晶体之一, 近十年来由于薄膜铌酸锂晶圆的出现而再次获得了学术界与产业界的关注. 基于薄膜铌酸锂的集成光电子器件的优越性能已在诸多应用中得到演示, 例如光信息处理、激光雷达、光学频率梳、微波光子学和量子光学等. 2020 年, 薄膜铌酸锂器件通过光刻技术在 6 in (1 in = 2.54 cm) 晶圆上的成功制备, 推动了铌酸锂加工从实验室逐步走向工业化. 薄膜铌酸锂光子器件的研究主要聚焦于利用电光、声光和二阶/三阶非线性效应进行光调制或频率转换; 最近三年, 掺杂稀土离子还成功赋予铌酸锂增益特性, 实现了片上铌酸锂放大器和激光器. 本文将简略回顾薄膜铌酸锂的发展过程, 着眼于集成光子器件, 介绍国内外研究组取得的进展、意义以及面临的挑战.

关键词: 集成光学, 非线性光学, 铌酸锂, 微腔光子学

PACS: 42.82.-m, 42.65.-k, 42.70.Mp, 42.55.Sa

DOI: 10.7498/aps.72.20231295

1 引言

铌酸锂是一种双折射非线性晶体, 具有优异的力学、热学、光学、声学 and 电学性质, 比如较高的折射率 (~ 2.2)、较宽的透明窗口 (350 nm—5 μm)、超强的二阶 ($d_{33} = 27 \text{ pm/V}$) 和三阶 ($n_2 = 1.8 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$) 非线性光学响应, 以及电光效应、压电效应、光弹效应、光折变效应等等^[1]. 通过电-光、声-光相互作用, 还可将其频谱范围进一步扩展, 覆盖射频-太赫兹-红外-可见波段. 伴随着激光器的发明、非线性光学的发展, 我国从 1970 年代起便在铌酸锂领域做出了很多开创性的工作, 包括南开大学与西南技术物理研究所合作的研究成果“中国之星”(掺镁铌酸锂晶体)、南京大学物理系生长的周期性极化铌酸锂 (periodically poled lithium niobate, PPLN) 晶体首次实验验证了准相位匹配原理、南京大学发展的首个基于铌酸锂的量子光学芯片等.

与硅材料相比, 铌酸锂的微纳加工极其困难, 长久以来都只能用块材晶体. 通过钛扩散或质子交换形成的 PPLN 波导 (尺寸 $\sim 10 \mu\text{m}$) 能够提高非线性相互作用的效率, 但依然无法满足集成化需求. 1998 年, 离子切片技术在铌酸锂晶体上实现; 2002—2004 年, 切片技术的优化、化学机械抛光对晶体表面的平整化以及晶圆键合技术的陆续发展, 大力推动了高质量薄膜铌酸锂 (thin film lithium niobate, TFLN) 的商业化生产, 使得晶圆级别的铌酸锂集成器件制造成为可能. 在这样的背景下, 再结合微纳加工技术的发展, 铌酸锂材料焕发新生, TFLN 集成光子器件也于近十年得到迅猛发展. 另一方面, 通过结合稀土离子或二维材料, 还可以实现基于铌酸锂的光源或光电探测.

随着基于铌酸锂的光源、光调制、光探测等重要器件的实现, 铌酸锂光子学回路有望像硅基集成电路一样, 成为高速率、大容量、低能耗光学信息处理的重要平台, 在光量子计算、大数据中心、人工智能等领域彰显应用价值. 关于铌酸锂集成光子

[†] 通信作者. E-mail: yfxiao@pku.edu.cn

器件已经有一些综述^[1-5], 本文不作重复阐述, 将重点梳理该领域的发展过程与研究现状, 以及对未来的展望.

2 薄膜铌酸锂平台

商业可用的 TFLN 晶圆厚度通常为 300—900 nm, 通过微纳加工, 铌酸锂波导、微腔等结构可将光场局域在亚波长量级, 从而大大降低器件的尺寸, 提高非线性作用效率. 其中, 波导的传输损耗是评价一个集成光学平台性能的关键指标, 它反映了材料对光的吸收、微纳结构表面的粗糙度以及其他损耗通道(如弯曲、缺陷等)的影响. 对于应用已经非常成熟的硅波导, 它的传输损耗通常在 1 dB/cm 量级.

最先发展起来的 TFLN 波导的制备工艺是干法刻蚀, 于 2005 年通过离子束刻蚀实现, 进一步经过工艺优化, 传输损耗已降至 0.027 dB/cm^[6]; 2015 年, 中国科学院上海光学精密机械研究所的研究人员^[7]首次提出了飞秒激光微加工结合聚焦离子束研磨工艺, 进一步降低了损耗、实现了大面积加工, 2018 年, 他们又发展了飞秒激光光刻辅助化学机械抛光工艺, 可获得传输损耗低至 0.0034 dB/cm 的波导和品质因子高达 10^8 的微腔; 2007 年, TFLN 波导的湿法刻蚀工艺被首次报道^[8], 经过工艺优化, 清华大学的研究人员^[9]获得了品质因子接近 10^7 的微环腔, 对应传输损耗约 0.04 dB/cm. 目前, 主流的方法还是干法刻蚀, 不过加工原料和加工过程的缺陷都会引入传输损耗; 化学机械抛光方法得到的器件性能可以逼近材料本身的吸收极限, 但难以实现需要临界耦合的结构, 如单片微环与光波导的临界耦合、定向耦合等; 湿法刻蚀虽然能够获得高品质微腔, 但也有亟待优化的方面, 比如刻蚀的各向异性.

TFLN 与其他材料异质集成是一个新的方向, 比如硅、氮化硅、III-V 族半导体等. 异质集成可以规避对铌酸锂的直接刻蚀, 从而发挥 CMOS 工艺和铌酸锂光学性质的双重优势. 随着 TFLN 微纳加工技术的发展和普及, 如今的异质 TFLN 器件为了将不同材料的优势最大化, 也会刻蚀铌酸锂从而提升器件性能.

基于实验室的前期探索, 铌酸锂晶圆级别的光子学器件加工已经于 2020 年通过深紫外光刻结合

干法刻蚀工艺实现^[10]. 如图 1 所示, 整片晶圆上, 波导的平均传输损耗为 ~ 0.27 dB/cm, 谐振腔的光学品质因子高达 10^6 , 同时还兼具高产率、高均一性和低成本等优点. 除了这种工艺, 飞秒激光光刻结合化学机械抛光刻蚀的方案已实现 4 in (1 in = 2.54 cm) 晶圆级集成, 另外, 紫外光刻结合干法刻蚀的方案也已有报道.

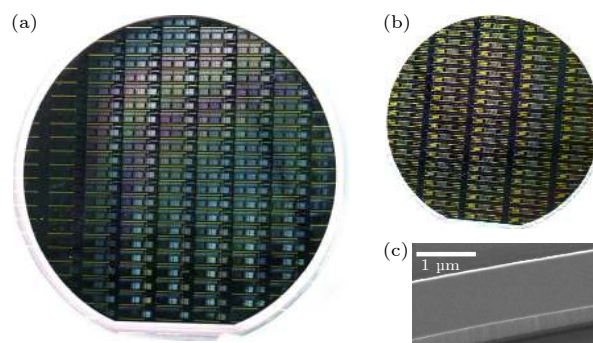


图 1 刻蚀后的 TFLN 晶圆, 以及 TFLN 微纳结构的平滑表面^[10]

Fig. 1. TFLN wafers after patterning, and TFLN nanostructures with smooth surface^[10].

3 TFLN 集成光子器件

3.1 铌酸锂光源

为了实现一体化 TFLN 集成芯片, 片上铌酸锂激光器、放大器的实现必须借助其他增益介质. 比如稀土材料具有谱线丰富、跃迁稳定、能级寿命长、线宽窄等优势, 其中 Er 离子因辐射波长在通讯波段受到更多关注, 其他常见的离子还有 Yb (发射截面大)、Nd (吸收波段宽) 和 Tm (“人眼安全”辐射范围) 等. 自 2020 年开始, 陆续出现了许多掺杂稀土离子的 TFLN 有源器件的报道^[3], 包括片上激光器和放大器, 这类有源器件通常需要光泵浦. 对于激光器, 已经实现了阈值低至 20 μ W、波长可调谐的激光输出; 放大器的归一化净增益高达 30 dB/cm. 值得注意的是, 这类开创性的工作主要来自中国, 包括南开大学、华东师范大学、上海交通大学、香港城市大学、山东大学, 处于国际领先水平.

还有一类是将 TFLN 与 III-V 族半导体异质集成, 进行电泵浦, 具有增益效率高和即插即用的优势, 详见参考文献^[4]. 2021 年, 通过微转移印刷技术, 将半导体光放大器与 TFLN 进行集成, 首个

电泵浦 TFLN 激光器得以实现; 几乎同时, 中山大学的研究人员通过端面耦合直接在 TFLN 芯片上外接反射半导体光放大器, 实现了片上 2.5 mW、调谐范围 36 nm 的激光输出; 2022 年, 通过外接分布式反馈激光器, TFLN 激光器的片上激光功率可达到 60 mW; 结合电光效应, 还可以对出射激光进行 10^{18} Hz/s 量级的快速调谐; 最近, 晶圆级别、快速可调的 SiN-TFLN 激光器得以实现, 并用于演示激光雷达[11].

3.2 非线性光子器件

TFLN 非线性光子器件大致可以分为光调制、频率转换 (包括谐波产生和光频率梳)、量子光学三类 (图 2), 接下来进行简要介绍.

首先, 薄膜铌酸锂支持高效的电光、声光相互作用, 是发展光调制器的出色平台. 集成光子学技术的快速发展, 推动了高性能片上集成铌酸锂电光调制研究[2]. 2018 年, 哈佛大学的研究人员[12]通过设计制备高品质 TFLN 波导马赫曾德干涉结构, 并利用微纳尺度增强的光电耦合和相位匹配, 首次实现了传输速率达 210 Gbit/s、带宽大于 100 GHz 的 TFLN 电光调制器; 2019 年, 中山大学和华南师范大学的研究人员[13]合作, 通过发展 TFLN 和硅基材料体系的异质集成技术, 实现了 CMOS 芯片兼容的铌酸锂调制器, 同时具有高达 100 Gbit/s 的调制速率. 基于 TFLN 高效电光调制效应, 哈佛

大学研究人员实现了高效宽谱电光频率梳[14]、单边带调制器[15]、飞秒光脉冲产生[16]等. 此外, 斯坦福大学[17]于 2020 年首次报道了基于 TFLN 声学表面波导的声光调制器, 降低了声学悬浮结构的加工难度.

其次, 得益于铌酸锂优异的二阶/三阶非线性光学特性, TFLN 光子器件已经广泛地应用于高效谐波产生[18-21], 成为当前大范围光学频率拓展的重要手段之一. 谐波产生的效率强烈依赖于相位匹配条件, 尤其对于微纳尺度的 TFLN 波导和微腔, 结构和材料色散共同影响着相位匹配情况. 因此, 微纳光学加工技术的快速发展, 除了在提高样品加工精度方面具有重要意义, 还为各种高效相位匹配机制的实现提供了必要条件, 包括 PPLN 准相位匹配[18]、*x*-切晶向辅助的自然准相位匹配[19]、双层反极化自然相位匹配[20]、*x*-切跑道腔辅助自发准相位匹配[21]等. 迄今, 集成铌酸锂微腔体系已实现二次谐波归一化转换效率高达 5000000%/W[18]; 但绝对效率还有待提升, 目前最高为 58%. 进一步, 在多种非线性效应的协同作用下, TFLN 也已经发展成为集成光频率梳或超连续光产生和应用的重要平台, 并展现出自启动、电调控等优异性能[22], 可用于颗粒物中红外检测、精密测量和光钟授时. 除此之外, 通过电光、声光效应, TFLN 还能够实现光波与微波的转换[23], 其应用场景除了气体传感、6G 通信, 还可以结合超导量子回路, 进行量子计算、搭建量子网络.

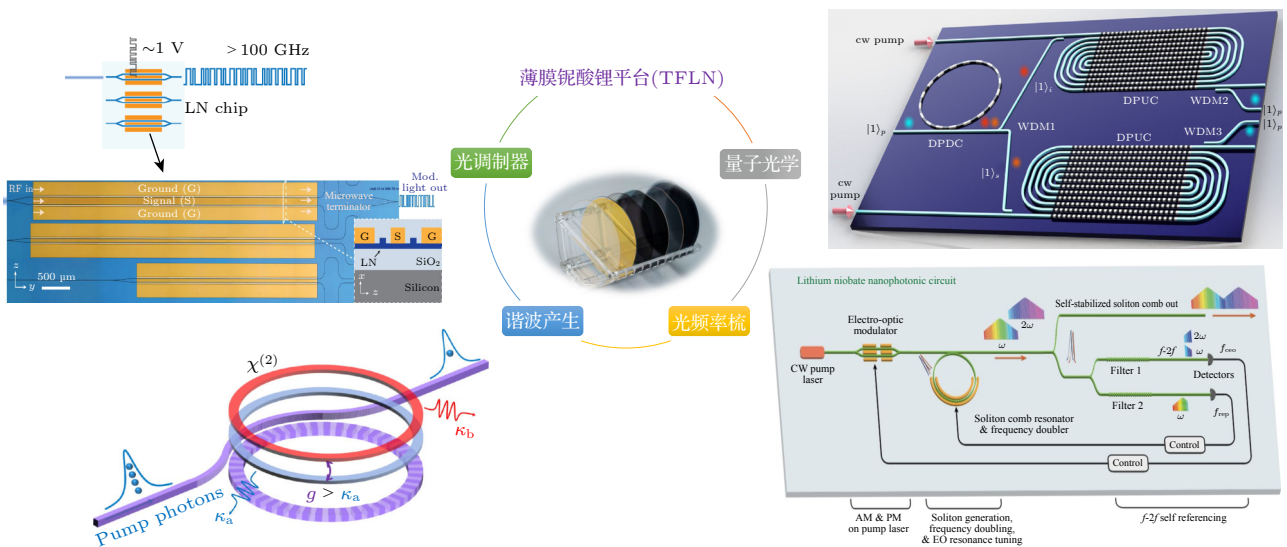


图 2 薄膜铌酸锂非线性光子器件 光调制器[12], 谐波产生[18], 光频率梳[22], 量子光学[26]

Fig. 2. TFLN nonlinear optical devices: optical modulators[12], harmonics generation[18], frequency combs[22], quantum optics[26].

最后,量子光学方面,利用前面提到的各种高性能 TFLN 器件进行量子光源产生和逻辑门操作,详见参考文献 [5]. 相比于硅基的自发四波混频, TFLN 中的自发参量下转换过程能以更低的泵浦、更高的效率产生纠缠光子对或单光子源,且信号光不受泵浦光的干扰. 该过程于 2016 年率先在 TFLN 微盘腔中实现,通过设计结构色散,不同偏振的模式满足自然相位匹配,产生的光子对的聚束和纠缠特性均得到了证实;通过引入周期极化,同一偏振的基模相位匹配首先在 PPLN 波导中实现,10 MHz 的光子对产生速率需要 0.23 mW 的泵浦,符合计数比高达 6.7×10^4 ;同年,在高品质因子微环腔中,同样的光子对产生速率仅需 3 μ W,且符合计数比保持在同一量级;类似器件的指标还持续在刷新 [24]. 除了预报单光子源, TFLN 上还实现了确定性的单光子源、压缩态 [25],有望实现任意光子数态 [26]. 原则上,还可以利用二阶非线性效应实现逻辑门操作.

3.3 铌酸锂探测器

铌酸锂本身对光子吸收极弱(可见-中红外波段),要实现光探测功能,也需要结合其他材料. 2019 年,通过沉积一层非晶硅,对可见光的探测率先在 TFLN 波导上实现 [27],光电流响应效率为 ~ 0.03 A/W;结合石墨烯 [28]和银离子注入 [29],能够大幅提高探测带宽(400—2000 nm)和光电流响应效率(10^5 A/W),但它们都是基于未刻蚀的铌酸锂薄膜,尚未在 TFLN 集成波导中实现;2020 年,耶鲁大学的研究人员 [30]报道了基于超导纳米线的单光子探测,片上探测效率达到 46%. 这些工作的数据显示,该领域尚处在初步探索阶段,在探测谱宽、响应时间、可测功率极限等方面均存在挑战,本质上或许是因为铌酸锂的电导率和光电转换效率低;要走向实用化,必须通过掺杂或异质集成的方法突破材料本身的限制.

4 总结与展望

薄膜铌酸锂的发展有望将现有的各种铌酸锂器件小型化,提高器件性能的同时,还能降低功耗,克服体块材料在 SWaP (size, weight, and power) 指标方面的限制. 不过,未来的铌酸锂光子学要走向工业化生产和应用,仍然存在一些挑战.

首先,大部分 TFLN 功能性器件都是基于非

线性光学效应,器件的性能强烈依赖于色散工程和相位匹配条件;而铌酸锂中天然存在光学、电学、力学、热学等多物理场耦合,使得器件内部的相互作用非常复杂和难以预知. 这两个方面导致 TFLN 器件难以控制,也给实验现象的理解和调控带来了巨大挑战. 但换个角度思考,这些复杂的多物理场作用也必将为基础物理研究和新型多功能器件设计带来机遇,未来的努力方向包括但不限于对非线性动力学行为、多物理场耦合等的理论建模和数值计算.

其次,虽然一体化的 TFLN 芯片也能实现,但归根到底,铌酸锂的优势不在光源和光探测;而未来集成器件的发展必将呈现多功能、多材料、多波段、多维度的特征,因此, TFLN 器件的研究应该立足光电子技术领域的产业需求,着眼于将“调控”这一优势发扬光大,继续优化对电场、光场、声场调控的速率、效率和带宽,降低调控的功耗和成本. 另外, TFLN 器件在量子光学方面的能力尚未完全开发,目前主要演示了单光子源、光子对产生方面的优势,可以预见, TFLN 器件在量子态操纵、量子逻辑门等方面亦有广阔的应用前景.

最后, TFLN 的微纳加工技术距离实现大批量生产还有很长的路. 比如, TFLN 波导的传输损耗仍高于材料的吸收极限,说明制备工艺仍有进步的空间; TFLN 晶圆的表征还不是很到位,导致铌酸锂的加工工艺尚不能标准化;还有现有加工方法与 CMOS 工艺不兼容的问题,必须考虑到未来异质集成器件的大批量生产.

本文因篇幅限制,只能浅谈 TFLN 集成光子器件方面的进展与应用. 实际上,铌酸锂中丰富的电光、声光、非线性光学等效应,使其成为了研究多物理场耦合的绝佳平台,也是连接不同体系或不同波段的信息载体的不二选择,它的研究早已覆盖了射频至可见波段的方方面面. 相信随着基础物理研究的深入和加工技术的进步, TFLN 器件将像块材铌酸锂一样,继续助力前沿探索和科技进步.

参考文献

- [1] Zhu D, Shao L, Yu M, Cheng R, Desiatov B, Xin C J, Hu Y, Holzgrafe J, Ghosh S, Shams-Ansari A, Puma E, Sinclair N, Reimer Christian, Zhang M, Lončar M 2021 *Adv. Opt. Photon.* **13** 242
- [2] Boes A, Chang L, Langrock C, Yu M, Zhang M, Lin Q, Lončar M, Fejer M, Bowers J, Mitchell A 2023 *Science* **379**

cabj4396

- [3] Jia Y, Wu J, Sun X, Yan X, Xie R, Wang L, Chen Y, Chen F 2022 *Laser Photonics Rev.* **16** 2200059
- [4] Luo Q, Bo F, Kong Y, Zhang G, Xu J 2023 *Adv. Photonics* **5** 034002
- [5] Saravi S, Pertsch T, Setzpfandt F 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2100789
- [6] Zhang M, Wang C, Cheng R, Shams-Ansari A, Lončar M 2017 *Optica* **4** 1536
- [7] Gao R, Yao N, Guan J, Deng L, Lin J, Wang M, Qiao L, Fang W, Cheng Y 2022 *Chin. Opt. Lett.* **20** 011902
- [8] Hu H, Ricken R, Sohler W, Wehrspohn R B 2007 *IEEE Photon. IEEE Photon. Technol. Lett.* **19** 417
- [9] Zhuang R, He J, Qi Y, Li Y 2022 *Adv. Mater.* **35** 2208113
- [10] Luke K, Kharel P, Reimer C, He L, Loncar M, Zhang M 2020 *Opt. Express* **28** 24452
- [11] Snigirev V, Riedhauser A, Lihachev G, Churaev M, Riemensberger, Wang R N, Siddharth A, Huang G, Möhl C, Popoff Y, Drechsler U, Caimi D, Hönl S, Liu J, Seidler P, Kippenberg T J 2023 *Nature* **615** 411
- [12] Wang C, Zhang M, Chen X, Bertrand M, Shams-Ansari A, Chandrasekhar S, Winzer P, Lončar M 2018 *Nature* **562** 101
- [13] He M, Xu M, Ren Y, Jian J, Ruan Z, Xu Y, Gao S, Sun S, Wen X, Zhou L, Liu L, Guo C, Chen H, Yu S, Liu L, Cai X 2019 *Nat. Photonics* **13** 359
- [14] Zhang M, Buscaino B, Wang C, Shams-Ansari A, Reimer C, Zhu R, Kahn J, Lončar M 2019 *Nature* **568** 373
- [15] Hu Y, Yu M, Zhu D, Sinclair N, Shams-Ansari A, Shao L, Holzgrafe J, Puma E, Zhang M, Lončar M 2021 *Nature* **599** 587
- [16] Yu M, Barton D, Cheng R, Reimer C, Kharel P, He L, Shao L, Zhu D, Hu Y, Grant H R, Johansson L, Okawachi Y, Gaeta A L, Zhang M, Lončar M 2022 *Nature* **612** 252
- [17] Sarabalis C J, McKenna T P, Patel R N, Van Laer R, Safavi-Naeini A H 2020 *APL Photonics* **5** 086104
- [18] Lu J, Li M, Zou C-L, Sayem A A, Tang H X 2020 *Optica* **7** 1654
- [19] Lin J, Yao N, Hao Z, Zhang J, Mao W, Wang M, Chu W, Wu R, Fang Z, Qiao L, Fang W, Bo F, Cheng Y 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 173903
- [20] Luo R, He Y, Liang H, Li M, Lin Q 2019 *Laser Photonics Rev.* **13** 1800288
- [21] Yuan T, Wu J, Liu Y, Yan X, Jiang H, Li H, Liang Z, Lin Q, Chen Y, Chen X F 2023 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **66** 284211
- [22] He Y, Yang Q F, Ling J W, Luo R, Liang H X, Li M X, Shen B Q, Wang H M, Vahala K, Lin Q 2019 *Optica* **6** 1138
- [23] Shao L, Yu M, Maity S, Sinclair N, Zheng L, Chia C, Shams-Ansari A, Wang C, Zhang M, Lai K, Lončar M 2019 *Optica* **6** 1498
- [24] Xue G T, Niu Y F, Liu X, Duan J C, Chen W, Pan Y, Jia K, Wang X, Liu H Y, Zhang Y, Xu P, Zhao G, Cai X, Gong Y X, Hu X, Xie Z, Zhu S N 2021 *Phys. Rev. Applied* **15** 064059
- [25] Nehra R, Sekine R, Ledezma L, Guo Q, Gray R M, Roy A, Marandi A 2022 *Science* **377** 1333
- [26] Liu H Y, Shang M, Liu X, Wei Y, Mi M, Zhang L, Gong Y X, Xie Z, Zhu S N 2022 *Adv. Photon. Nexus* **2** 016003
- [27] Desiatov B, Lončar M 2019 *Appl. Phys. Lett.* **115** 121108
- [28] Guan H Y, Hong J Y, Wang X L, Ming J Y, Zhang Z L, Liang A J, Han X Y, Dong J L, Qiu W T, Chen Z, Lu H H, Zhang H 2021 *Adv. Opt. Mater.* **9** 2100245
- [29] Sun X L, Sheng Y, Gao X, Liu Y, Ren F, Tan Y, Yang Z X, Jia Y C, Chen F 2022 *Small* **18** 2203532
- [30] Sayem A A, Cheng R, Wang S, Tang H X 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 151102

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Thin-film lithium niobate photonic integrated devices: Advances and opportunities

Xiong Xiao Cao Qi-Tao Xiao Yun-Feng[†]

(*Frontiers Science Center for Nano-optoelectronics, State Key Laboratory of Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics,
School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

(Received 9 August 2023; revised manuscript received 2 September 2023)

Abstract

Lithium niobate, known as one of the most widely used nonlinear optical crystals, has recently received significant attention from both academia and industrial circles. The surge in interest can be attributed to the commercial availability of thin-film lithium niobate (TFLN) wafers and the rapid advancements in nanofabrication techniques. A milestone was achieved in 2020 with the successful fabrication of wafer-scale TFLN photonic integrated circuits, which paved the way for mass-producible and cost-effective manufacturing of TFLN-based products.

At present, the majority of research on TFLN photonic integrated devices focuses on light manipulation, i.e. field modulation and frequency conversion. The electro-optic, acousto-optic, photo-elastic and piezo-electric effects of lithium niobate are harnessed to modulate the amplitude, phase and frequency of light. The second-order and third-order nonlinearities of lithium niobate enable frequency conversion processes, which leads to the development of frequency converters, optical frequency combs, and supercontinuum generation devices. These exceptional optical properties of lithium niobate enable the electromagnetic wave to manipulate covering from radio-frequency to terahertz, infrared, and visible bands. Using the outstanding performance of TFLN photonic integrated devices, including remarkable modulation rate, wide operation bandwidth, efficient nonlinear frequency conversion, and low power consumption, diverse applications, such as spanning optical information processing, laser ranging, optical frequency combs, microwave optics, precision measurement, quantum optics, and quantum computing, are demonstrated.

Additionally, it is reported that TFLN-based lasers and amplifiers have made remarkable progress, and both optical and electrical pumps are available. These achievements include combining gain materials, such as rare-earth ions or heterostructures, with III-V semiconductors. The integration of low-dimensional materials or absorptive metals with TFLN can also realize TFLN-based detectors. These significant developments expand the potential applications of TFLN photonic integrated devices, thus paving the way for monolithic TFLN chips.

The versatility and high performances of TFLN photonic integrated devices have made revolutionary progress in these fields, opening up new possibilities for cutting-edge technologies and their practical implementations. In this point of view, we briefly introduce the development of TFLN nanofabrication technology. Subsequently, we review the latest progress of TFLN photonic integrated devices, including lasers, functional nonlinear optical devices, and detectors. Finally, we discuss the future development directions and potential ways of TFLN photonics.

Keywords: integrated optics, nonlinear optics, lithium niobate, microcavity optics

PACS: 42.82.-m, 42.65.-k, 42.70.Mp, 42.55.Sa

DOI: [10.7498/aps.72.20231295](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231295)

[†] Corresponding author. E-mail: yfxiao@pku.edu.cn

《物理学报》创刊 90 周年

量子材料的弗洛凯调控

鲍昌华¹⁾²⁾ 范本澍¹⁾²⁾ 汤沛哲³⁾⁴⁾ 段文晖¹⁾²⁾⁵⁾ 周树云^{1)2)†}

1) (清华大学物理系, 北京 100084)

2) (清华大学, 低维量子物理国家重点实验室, 北京 100084)

3) (北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

4) (马克斯-普朗克物质结构与动力学研究所, 汉堡 22761, 德国)

5) (清华大学高等研究院, 北京 100084)

(2023 年 9 月 4 日收到; 2023 年 11 月 8 日收到修改稿)

基于光-物质强相互作用的弗洛凯调控有望在超快时间尺度上驱动量子材料进入非平衡态, 进而调控它们的电子结构和物理特性, 实现平衡态所不具有的新奇物理效应. 近年来, 弗洛凯调控备受研究人员关注, 理论方面已有大量丰富的预言; 实验方面, 拓扑绝缘体、石墨烯、黑磷等几个代表性材料的弗洛凯调控也取得了一些重要的研究进展. 本文简略介绍该领域取得的理论和实验方面的重要进展, 并对研究前景、实验挑战及发展方向进行展望.

关键词: 弗洛凯调控, 光-物质相互作用, 非平衡态, 拓扑材料, 二维材料**PACS:** 42.50.Ct, 05.70.Ln, 03.65.Vf, 73.21.-b**DOI:** 10.7498/aps.72.20231423

1 引言

光-物质相互作用是探究固体材料微观物理机制的重要手段. 例如, 利用材料对 X 光的衍射作用, X 射线衍射^[1] 可用于测量晶格结构; 通过材料对光子能量的改变, 拉曼光谱^[2] 可用于探测晶体的振动模式信息; 吸收光谱^[3] 可用于获得材料中电子能级的跃迁信息; 基于光电效应的角分辨光电子能谱^[4,5] 则可探测微观的电子结构, 即电子能量 (E) 对动量 (k) 的关系 $E(k)$. 近年来, 随着强脉冲激光技术和相关物理的发展, 一个重要的发展趋势是除了将光-物质相互作用作为探测手段外, 还有望将光场作为一种调控量子材料物态及性质的手段 (见文献 [6, 7]). 其中, 由于时间周期性的光场与晶体中电子的相互作用, 晶体材料中可形成一种光子-电子复合态, 我们称之为弗洛凯-布洛赫态

(Floquet-Bloch states), 简称弗洛凯态 (Floquet states). 利用弗洛凯态所产生的能带复制及杂化来改变晶体材料的电子结构是实现量子材料物性调控的重要途径之一^[8-10].

晶体中的电子在周期性光场作用下形成弗洛凯态, 这可类比晶体中电子在实空间周期性势场作用下的布洛赫态. 众所周知, 晶体中的原子排列具有空间周期性, 电子在空间周期性势场中运动, 表现出与自由电子不同的性质. 其中最为显著的特点是空间周期性势场会调制电子运动行为, 使其运动在倒易空间 (动量空间) 出现周期性, 形成以布里渊区 (Brillouin zone) 为重复单元的布洛赫电子态^[11], 如图 1(a) 所示. 与之类比, 如果电子处于一个时间周期性势场 (例如光场) 中, 其运动行为也会被调制. 如果对其能量在时间周期上进行平均, 其均值会在能量维度上出现周期性的复制, 这样的态就是弗洛凯态^[12], 如图 1(b) 所示.

† 通信作者. E-mail: syzhou@mail.tsinghua.edu.cn

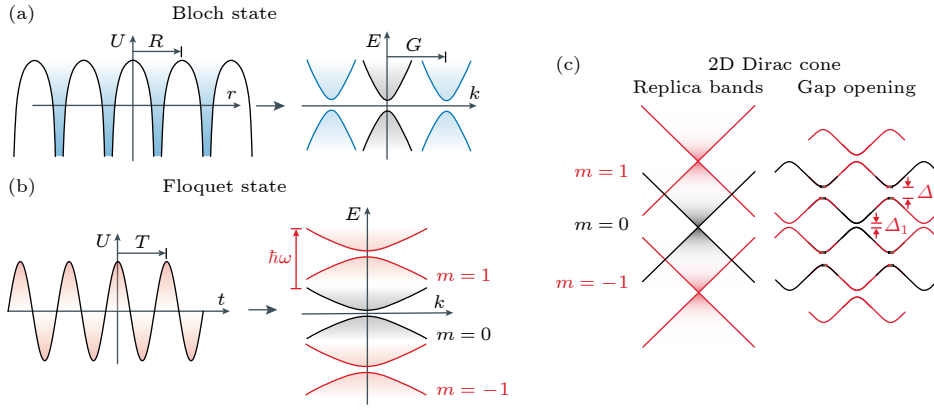


图 1 (a) 实空间周期性导致电子能带在动量空间的复制示意图; (b) 时间周期性导致电子在能量维度的复制示意图; (c) 弗洛凯调控示意图^[7]

Fig. 1. (a) Spatially periodic potential and Bloch bands in the k -space; (b) time-periodic potential and Floquet bands in energy; (c) schematics for Floquet engineering^[7].

除了复制的弗洛凯能带之外,更为重要的是通过光与物质的相互作用,弗洛凯能带可被重整化,表现出与平衡态不同的电子结构,从而实现强光场对晶体中电子结构的有效调控(称为弗洛凯调控).例如,弗洛凯能带可以在弗洛凯布里渊区的边界通过光与物质的相互作用打开能隙,如图 1(c) 所示;还可以通过含时周期势场破坏量子材料中的某些本征对称性,使量子材料中由本征对称性保护的简并能级产生劈裂,从而实现对能带和对称性的调控.作为有望在超快时间尺度上调控量子材料电子结构的有效手段,弗洛凯能带调控近年来受到了研究人员的广泛关注.

2 弗洛凯能带调控的提出及理论预言

为了更直观、清晰地理解弗洛凯能带调控的物理图像,研究人员可以利用微扰论来理解弗洛凯态对于固体材料本征哈密顿量的改变.如果光和物质相互作用带来的影响相比于固体系统本身的能级是一个小量,就可以对弗洛凯哈密顿量进行微扰展开.在这样的处理下,光与物质相互作用将给固体材料的哈密顿量带来额外的作用项;这些额外的作用项依赖光和物质相互作用的强度,可能会破坏本征哈密顿量的对称性,甚至带来额外的拓扑效应,进而诱发拓扑相变.尽管这种基于微扰论的处理不是对于所有的情况都适用,但是它为探索弗洛凯调控提供了各种有趣的效应.21 世纪初,随着拓扑物理学和石墨烯电子学的发展,弗洛凯调控方法被理论物理学家提出,并被用于调制石墨烯的电子结

构.2009 年,Okamoto 和 Aoki^[8]提出,通过圆偏振光破坏二维石墨烯晶格的时间反演对称性,利用光与物质的相互作用诱导出类似霍尔丹(Haldane)模型的效应^[13],实现非平衡态量子反常霍尔效应(quantum anomalous Hall effect)和光致拓扑相变^[8-10].随后,该方法被进一步拓展到其他二维材料和拓扑材料中(见综述文献[7, 14-16]).除了固体材料体系之外,研究人员还将弗洛凯调控拓展到冷原子体系和光子晶体系统(见综述文献[17-19]).例如,在冷原子中实现了拓扑霍尔丹模型^[20]和对磁性关联的光学调控^[21],以及在光子晶体体系中实现了弗洛凯拓扑绝缘体^[22]和反常弗洛凯拓扑绝缘体^[23,24].

在固体材料中,利用弗洛凯调控有望驱动量子材料进入非平衡态,诱发拓扑相变,进而实现非平衡态下可调控的拓扑结构^[8-10](详见综述文献[7, 14-16]).和传统的电调控和应力调控相比,该手段的优势在于可以从普通的量子材料中诱导出新奇的拓扑相,无需改变量子材料本身的晶体结构特征;一旦撤去光场,量子材料可以回复到本征状态.因此,该方法可以拥有皮秒甚至飞秒的超快响应时间.近些年,通过理论计算,研究人员提出在普通绝缘体中利用弗洛凯调控诱导出非平庸拓扑^[10,25,26],例如在 HgTe/CdTe 半导体量子阱中通过光场实现普通绝缘体到拓扑绝缘体的拓扑转变^[10];受面外方向恒定电场影响的硅烯在圆偏振光(CPL)的作用下,将会从普通绝缘体或量子自旋霍尔绝缘体转变为自旋极化的量子反常霍尔绝缘体^[25].利用弗洛凯调控,拓扑绝缘体理论上有望被激光瞬时调控,产生一个外尔半金属(Weyl

semimetal) 相 [27]. 同时, 以外尔半金属为基态, 通过施加圆偏振光打破时间反演对称性, 外尔点将会在布里渊区中移动位置, 有可能在垂直于入射圆偏振光的平面上观察到平衡态下对称性禁戒的反常霍尔效应 [28]. 另外, 含时密度泛函理论计算发现, 圆偏振光有望将狄拉克费米子 (Dirac Fermion) 沿着光的传播方向分裂为两个手性相反的外尔费米子 (Weyl Fermions), 并且它们在动量空间分开的距离有望通过光的强度或传播方向来调节 [29]. 此外, 对于节线半金属, 圆偏振光也有望诱导出外尔半金属 [30-32] 和狄拉克半金属 [33] 态, 甚至有可能产生具有倾斜锥体能带结构的第二类外尔半金属 [34]. 近年来, 弗洛凯调控还被应用于调控非厄密 (non-Hermitian) 系统的拓扑性质 [35,36]. 总之, 在利用弗洛凯光场调控拓扑物态的研究方面, 目前已经有了非常丰富的理论预言 (如图 2(a) 所示).

近年来, 随着转角量子材料的迅猛发展, 理论物理学家进一步将其与弗洛凯调控相融合, 提出了莫尔-弗洛凯调控的概念 [37] (参见综述文献 [38]). 通过对莫尔体系施加具有不同驱动频率、场强及空间振荡周期的光激发, 研究人员期待能够有效地调控莫尔系统中平带 (如图 2(b) 所示)、拓扑性质和谷选择激发 [37,39-41]. 类相比于莫尔超晶格势, 由光场引发的周期势同样可用来诱导平带的形成 [42]. 这

些研究展示了将莫尔-弗洛凯调控引入物理领域的重要性, 并为探索新的光控电子学方法提供了新的视角.

另外, 弗洛凯调控也有望用来调控材料的磁性. 一方面, 利用弗洛凯调控诱导非磁材料产生磁性. 譬如 MoS₂ 中存在光学 E'' 声子修饰的自旋-能谷态, 当 E'' 声子模式被圆偏振光激发时, 其导带电子自旋会在自旋轨道耦合的作用下和声子模式耦合, 进而产生的弗洛凯能谱将携带净的面外磁化 (对于一个声子量子约为 0.024μ_B) [43]. 这种能谷态的二色磁响应在所有 2H 相过渡金属二硫化物中普遍存在, 并可以通过红外相干激光激发进行探测和控制. 另一方面, 弗洛凯调控还有望用来调节低维磁性材料的电子关联强度. 例如, 对海森伯模型 (Heisenberg model) 施加周期性的光驱动, 利用正则变换就会得到一个时间依赖的交换相互作用系数 [44] (如图 2(c) 所示), 可动态地调制量子材料的磁性质. 更进一步地, 研究人员提出通过施加破坏材料某些对称性的光场, 甚至可以诱导一个在静态模型中不存在的磁相互作用项. 例如, 通过施加圆偏振光破坏量子材料的时间反演对称性, 有可能得到一个新的衍生项——标量自旋手征项 [45,46]. 这也为弗洛凯调控开启了实现奇异量子相 (例如, 手征自旋液体相) 的可能性, 如图 2(d) 所示.

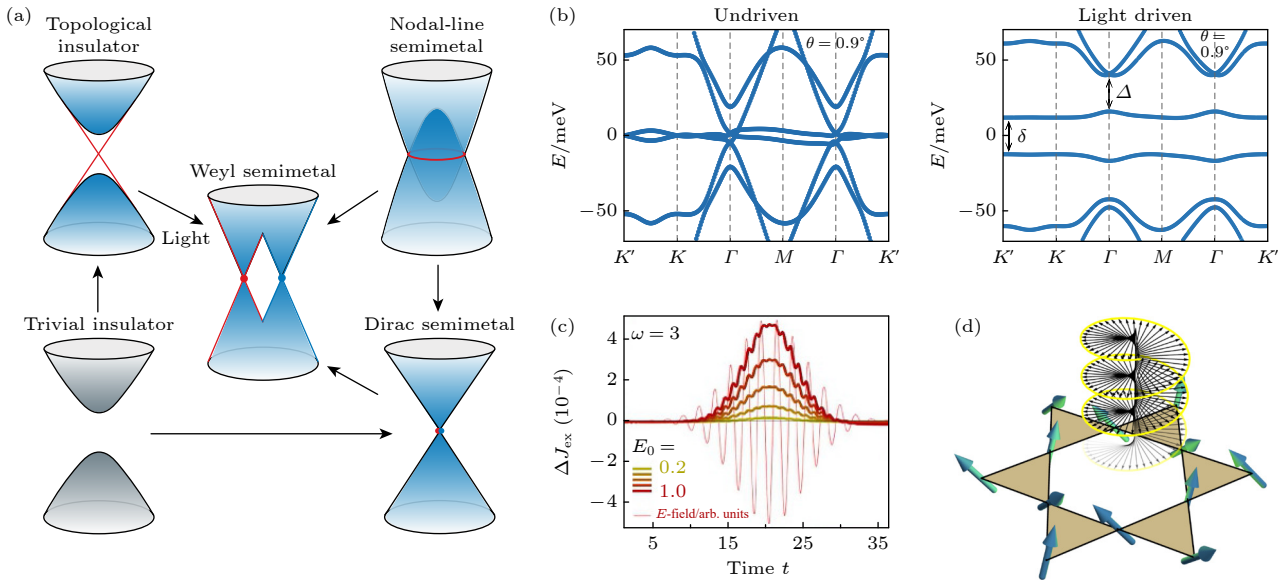


图 2 (a) 弗洛凯调控诱导的拓扑相变 [7]; (b) 在周期光场驱动前后的转角石墨烯平带电子结构 [47]; (c) 交换作用强度变化随时间的演化曲线 [44]; (d) 弗洛凯调控调节材料磁性的示意图 [48]

Fig. 2. (a) Floquet engineering induced topological phase transition [7]; (b) flat band of twisted graphene before and after light driving [47]; (c) the evolution of exchange strength with time [44]; (d) a schematic for manipulating magnetic properties of materials by Floquet engineering [48].

3 弗洛凯能带调控的实验进展

相比于丰富的理论预言, 弗洛凯能带调控的实验研究还处于发展阶段. 在单层 WS_2 中, 研究人员发现利用超快光谱观测到了具有能谷选择性的光学斯塔克 (Stark) 效应. 如图 3(a) 所示, 在略低于能隙的泵浦光激发下 (光子能量 1.82 eV), 研究者观测到探测光的吸收峰发生了蓝移. 这一结果表明在泵浦光激发下, 能隙增大, 可以通过原始能带和弗洛凯能带的相互作用来解释 [49-51]. 更进一步, 通过改变探测光的左右旋圆偏振状态, 发现只有当泵浦和探测光偏振相同时才存在重整化效应, 表明存在着独特的能谷选择性, 从而为弗洛凯调控提供新

的操控自由度. 此外, 近期研究者利用超快非线性光谱手段, 观测到了弗洛凯调控对于非线性光学系数的有效调控作用 [52]. 如图 3(b) 所示, 在光子能量低于能隙的泵浦光的激发下, MnPS_3 中的二次谐波谱显著地被抑制. 进一步的场强和偏振依赖测量结合理论计算, 证明了该效应来源于弗洛凯调控, 展现了弗洛凯调控在调控光学非线性系数方面的独特能力.

除了利用超快光谱手段之外, 研究人员还发展了具有时间分辨能力的超快运输测量技术, 并用于弗洛凯调控研究. 通过结合泵浦光激发和超快光开关探测开展超快运输测量, 研究者在石墨烯中观测到了光诱导的反常霍尔效应 [53] (图 3(c)), 并发现

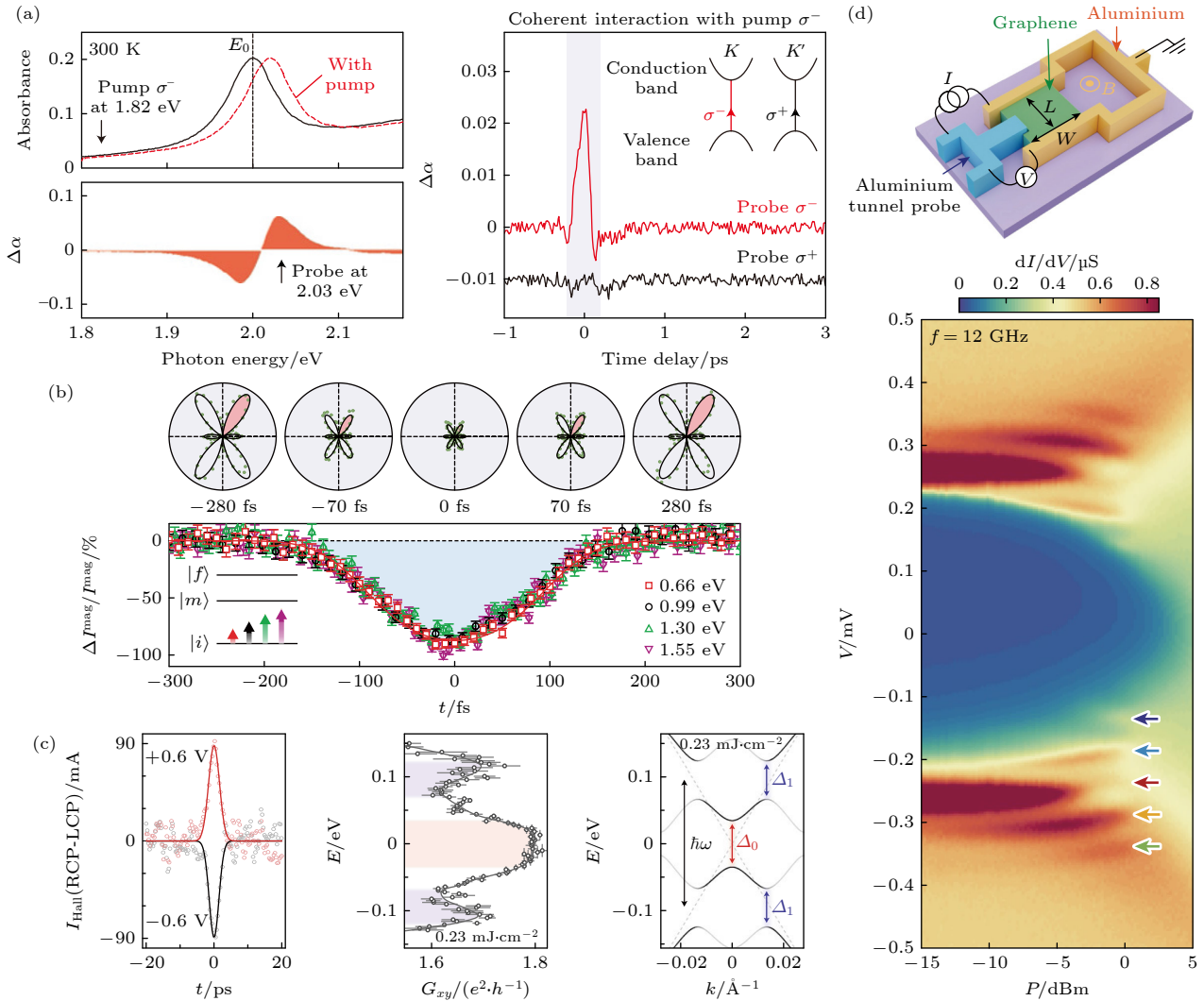


图 3 (a) 单层 WS_2 中观测到的能谷选择的光学斯塔克效应 [49]; (b) MnPS_3 中观测到的弗洛凯调控对于光学非线性系数的调控 [52]; (c) 石墨烯中观测到光诱导的反常霍尔效应 [53]; (d) 石墨烯-铝约瑟夫森结中在微波激发下的复制隧穿谱 [54]

Fig. 3. (a) Observation of valley selective optical stark effect in monolayer WS_2 [49]; (b) manipulation of optical nonlinear coefficients in MnPS_3 by Floquet engineering [52]; (c) observation of light-induced anomalous Hall effect in graphene [53]; (d) replica tunneling spectrum under the excitation of microwaves in graphene-aluminum Josephson junction [54].

霍尔信号随着泵浦光的圆偏振状态改变而反向,符合弗洛凯调控的预期.此外,通过连续调节栅极电压,发现霍尔电导在狄拉克点能隙和杂化能隙处显著增强.此外,在石墨烯-铝构成的约瑟夫森结 (Josephson junction) 的特殊体系中,利用连续微波泵浦,研究者甚至利用输运手段观测到了稳恒弗洛凯态的形成^[54].在约瑟夫森结隧穿谱中,观测到了能量间隔和光子能量相等的分裂谱 (弗洛凯态),并且信号随微波场的增强而不断增强 (图 3(d)).

弗洛凯调控最根本的物理是光场对电子结构的调控,因此作为能够直接探测光场作用下电子结构的强大实验手段,时间分辨角分辨光电子能谱 (TrARPES)^[55-57]对弗洛凯调控研究具有重要意义.研究人员利用时间分辨角分辨光电子能谱对拓扑绝缘体中的狄拉克表面态的弗洛凯调控开展了研究.在拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 中观测到圆偏振光诱导的弗洛凯能带调控,包括复制弗洛凯态和能隙打开^[58,59] (如图 4(a) 所示),在实验上首次实现了弗洛凯调控的直接观测.除了对于弗洛凯调控的直接观测,直接的时间分辨能力也为观测弗洛凯态的形成过程提供了可能性.然而,弗洛凯态形成的时间尺度非常快 (百飞秒量级,且通常受限于仪器时间分辨率的限制),研究人员对于弗洛凯态是如何产生和消亡的这一本质问题一直没有明确的答案.近期,研究人员利用一束脉宽极窄 (17 fs) 的探测光在拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 中,观测到了狄拉克表面态的弗洛凯能带在泵浦光场周期内的形成和消亡过程^[60].研究表明,随着光场对电子的带内激发,弗洛凯能带仅仅一个光周期后就逐渐形成了;随后,伴随着电子向拓扑绝缘体的体态能带的散射,弗洛凯边带逐渐消失,如图 4(b) 所示.

除了狄拉克体系之外,在狄拉克体系之外的材料体系 (特别是具有广泛应用前景的半导体材料) 中实现弗洛凯调控,对于进一步弗洛凯调控的未来应用以及寻找弗洛凯拓扑绝缘体具有重要意义.尽管研究人员在单层过渡金属硫族化合物 WSe_2 中观测到了复制的弗洛凯边带^[62],然而,更为关键的效应,即弗洛凯能带调控可能造成的能带重整化,并没有被观测到.最近,半导体的弗洛凯能带调控首次被实现^[61].通过选取具有高载流子迁移率的窄带隙半导体黑磷,并且采用略高于能隙能量的中红外波段飞秒激光激发样品时,通过时间分辨角分辨光电子能谱实验测量,成功观测到弗洛凯边

带和黑磷价带杂化打开的能隙,如图 4(c) 所示.此外,另一个有意思的发现是,这一光诱导的能隙具有强烈的偏振选择性:只有当泵浦光源电场方向沿着扶手椅状方向时,才能观测到光诱导的能隙打开;而当泵浦光源电场方向切换到锯齿状方向时,则没有类似的效应.这一独特的光偏振选择性来源于黑磷的赝自旋自由度 (黑磷的子晶格自由度^[63],可类比自旋自由度) 及相关的选择定则.黑磷导带价带具有相反的赝自旋,分别具有子晶格交换对称和反对称的特性.因此,只有满足子晶格交换反对称性的扶手椅状方向线偏振光才能使导带和价带耦合,从而引入相互作用并打开杂化能隙.这一发现为弗洛凯能带调控增添了新的可操控的量子自由度.更进一步,通过改变泵浦激光的光子能量,可以发现弗洛凯调控诱导的能隙打开效应在接近共振激发附近最显著,说明了近共振激发对于在半导体材料中实现弗洛凯调控诱导的杂化能隙的打开具有关键作用.

由于光与物质的相互作用 ($aeE_0/(\hbar\omega)$) 反比于光子能量 ($\hbar\omega$),降低泵浦光子能量有望增强弗洛凯相互作用强度,减少由直接光学跃迁引起的耗散,从而诱导更显著的能带重整化效应.在前期研究的基础上,近期通过将中红外光子能量推进到更低的能量区间 (~ 160 meV),成功在黑磷中实现了远低于能隙激发诱导的弗洛凯调控,观测到了黑磷价带顶的能带重整化效应^[64].进一步,通过系统性地改变泵浦光子能量 (从远小于带隙到远大于带隙的范围内),发现弗洛凯能带重整化在近共振区域和低能非共振区域具有最显著的效应,为弗洛凯能带调控的研究提供了更加全面的物理图像.该工作表明,降低泵浦光子能量能够有效地增强弗洛凯相互作用强度,即通过低于材料能隙的低能泵浦也能够实现弗洛凯能带调控.这些研究成果为在更多量子材料体系中实现弗洛凯能带调控提供了新的思路.

4 面临的实验挑战

在量子材料的弗洛凯调控领域中,相比于丰富的理论预言,实验方面的进展相对较为有限,因此厘清实验上实现弗洛凯调控的难点和挑战非常重要.笔者认为在固体材料体系中实现弗洛凯调控面临的实验挑战主要有以下几点.

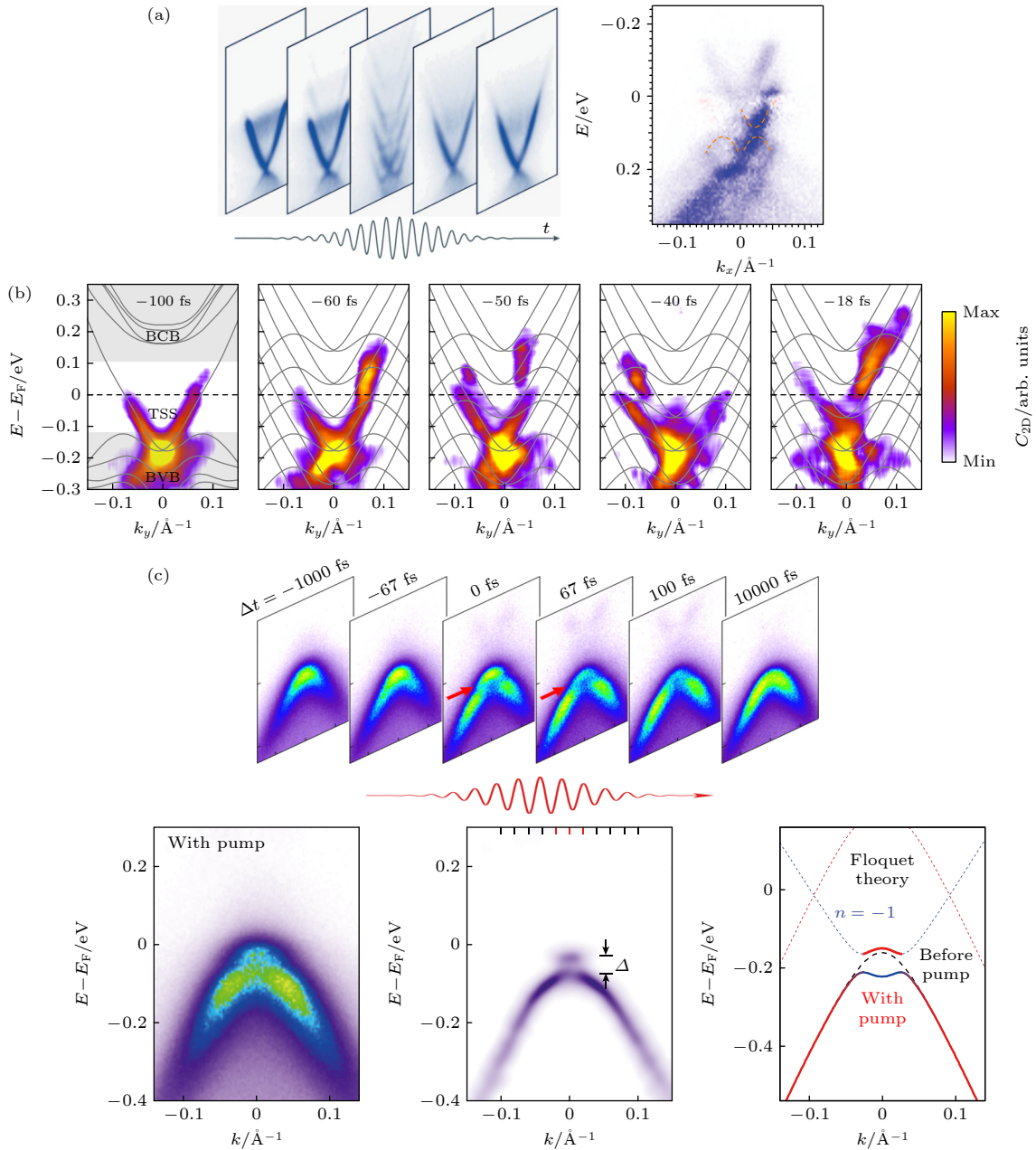


图 4 (a) 拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 的超快电子能谱, 实现弗洛凯能带调控^[58,59]; (b) 拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 的亚周期分辨的超快电子能谱和弗洛凯边带的形成过程^[60]; (c) 半导体黑磷的超快电子能谱, 实现弗洛凯能带调控^[61]

Fig. 4. (a) TrARPES spectra of Floquet engineering in topological insulator Bi_2Se_3 ^[58,59]; (b) sub-cycle resolved TrARPES spectra of topological insulator Bi_2Te_3 to show the formation of Floquet sidebands^[60]; (c) TrARPES spectra of Floquet engineering in a semiconductor black phosphorus^[61].

首先, 弗洛凯调控对于激发光源有着苛刻的要求. 常见的时间分辨角分辨光电子能谱通常采用 800 nm 波长的飞秒激光作为泵浦光源. 然而, 由于在可形成弗洛凯能带的参数空间内弗洛凯相互作用强度和光子能量成反比^[8], 因此利用具有较低光子能量的激发光源有可能获得更有效的弗洛凯调控. 同时, 光子能量也不能过低, 因为需要保证光场周期至少小于材料中的电子散射时间^[62], 以避

免电子在感受到完整时间周期场前被散射而失去量子相干性, 导致无法形成弗洛凯能带. 因此, 现有的弗洛凯相关的实验工作中大多采用了中红外波段的光场来实现弗洛凯调控. 此外, 弗洛凯调控的实现还需要高达 10^7 V/m 的峰值电场强度. 因此, 在实验上需要采用具有足够强光场强度、能量足够低的飞秒脉冲激光来作为泵浦光源.

在探测光源方面, 常规的基于非线性晶体四倍

频的光源 (6.2 eV) 具有其局限性, 仅能探测费米能附近有限的能量和布里渊区中心附近的动量范围. 对于某些材料 (例如, 石墨烯、过渡金属硫族化合物等), 由于狄拉克锥和能谷远离布里渊区中心, 要想实现探测则需要较高的探测光子能量. 在这方面, 基于气体高次谐波的探测光源对于石墨烯和过渡金属硫族化合物的弗洛凯调控研究至关重要. 对于三维材料的弗洛凯调控研究 (例如, 将狄拉克半金属调控为弗洛凯外尔半金属), 由于三维材料的面外动量 (k_z) 的探测需要通过改变探测光子能量来实现, 因此, 还需要发展具有连续可调光子能量的探测光源^[65,66].

此外, 弗洛凯调控对于材料体系的选取也具有苛刻的要求. 首先, 如前所述, 弗洛凯调控需要较低的光子能量, 意味着光场的时间周期较长. 这就对材料的电子散射时间提出了较高的要求, 要求材料质量高、散射时间长. 另一方面, 对于半导体材料, 为了实现中红外波段的共振激发以及比较强的光-物质耦合作用, 则要求材料的带隙与泵浦光子能量匹配 (忽略多光子过程导致的高阶效应), 也就是窄带隙半导体.

5 总结与展望

当前, 随着激光技术和量子材料制备技术的发展和完善, 量子材料的弗洛凯能带调控正处于快速发展的重要阶段, 许多重要的理论预言有待实验的验证, 新物理和新效应期待在该领域中被发现. 笔者认为, 以下几个方向可能会在未来引领该领域的研究, 值得重点关注.

首先, 大量的理论计算表明, 弗洛凯调控有望对量子材料的拓扑性质进行调控, 甚至在拓扑平庸的材料中诱导出非平庸拓扑相. 然而在这一方面, 目前的实验进展是在石墨烯中观测到光诱导的反常霍尔效应^[53], 而且尚未实现量子化, 关于其反常霍尔电导是否直接来源于非平衡态的拓扑性质也存在争议^[67-69]. 因此, 在实验上, 在量子材料中 (例如: 石墨烯、拓扑半金属和拓扑平庸绝缘体) 利用弗洛凯调控实现拓扑性质的调控将是未来重要研究方向之一.

其次, 作为一种对光与物质相互作用相对简化的描述方法, 弗洛凯理论在清晰地给出了明确的物理图像的同时, 也忽略了很多重要的细节. 例如,

在非平衡物态的形成过程中, 电子-电子散射和电子-声子散射等导致的电子态弛豫是至关重要的, 它与驱动光场之间的竞争决定了非平衡物态的性质. 但是在传统的弗洛凯理论中, 电子态的弛豫并没有被有效地刻画和描述. 因此, 亟需引入新的理论方法处理这类问题, 例如, 含时密度泛函理论, 作为基态密度泛函理论的推广, 引入了时间依赖的电子密度, 在密度泛函理论的框架下处理实际量子材料系统的动力学演化过程. 目前, 该方法已在弱场和强场驱动条件下的原子、分子、周期性固体中成功应用; 或者利用非平衡格林 (Green) 函数方法, 从非微扰的框架出发处理强场下的量子体系的动力学演化行为, 该方法能够自然地处理激发的量子系统和热库的耦合, 为研究强场物理过程提供了一种有力工具, 有望在理论和计算领域取得重要突破; 另外, 弗洛凯态演化时, 需要系统地研究在不同弛豫通道影响下的形成和消亡的过程, 这个过程是开放量子系统在环境中的含时演化, 适合利用含时林德布拉德 (Lindblad) 方程来处理. 该方法基于密度矩阵, 通过构建唯像模型或者细致研究微观散射机制来构建弛豫算符, 求解基于密度矩阵的演化方程并获得体系的动力学性质. 研究人员可以通过构建弗洛凯基组, 将含时林德布拉德方程得到的波函数投影在弗洛凯基组上, 得到弗洛凯能级占据数的信息, 进而研究弗洛凯态是如何形成, 以及如何消亡的. 另一方面, 未来的研究还可以依靠对微观散射机制的理解, 将林德布拉德方程与密度泛函理论相结合, 从实际材料的电子结构和微观散射机制出发, 更准确地描述量子材料系统的演化过程.

此外, 尽管理论上预言很多量子材料中都可以被弗洛凯调控, 但是目前的实验发现局限在少数几种量子材料中. 这种局限性的原因目前尚不清楚, 很可能与量子材料中电子态的散射机制有关, 因此从实验上观察非平衡过程中电子态的散射过程对于深刻理解弗洛凯调控的微观机制有重要研究意义. 通过对微观机制的深刻细致的理解, 研究人员有可能将弗洛凯调控拓展到更多的量子材料体系, 特别是寻找弗洛凯拓扑绝缘体系统.

综上所述, 量子材料中的弗洛凯调控是一个充满挑战但是同时也有希望取得重大研究突破的重要研究方向之一. 该领域的研究有望为量子材料的物态调控提供新的手段, 并且蕴含着发现新物理、新物态和新效应的机遇.

参考文献

- [1] Warren B E 1990 *X-Ray Diffraction*(Courier Corporation)
- [2] Long D A 1977 *Raman Spectroscopy* (New York and London: McGraw-Hill)
- [3] Henderson B, Imbusch G F 2006 *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids* (Cambridge: Oxford University Press)
- [4] Damascelli A, Hussain Z, Shen Z X 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 473
- [5] Hüfner S 2013 *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications* (Springer Science & Business Media)
- [6] Basov D N, Averitt R D, Hsieh D 2017 *Nat. Mater.* **16** 1077
- [7] Bao C H, Tang P Z, Sun D, Zhou S Y 2021 *Nat. Rev. Phys.* **4** 33
- [8] Oka T, Aoki H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 081406(R)
- [9] Kitagawa T, Oka T, Brataas A, Fu L, Demler E 2011 *Phys. Rev. B* **84** 235108
- [10] Lindner N H, Refael G, Galitski V 2011 *Nat. Phys.* **7** 490
- [11] Ashcroft N W, Mermin N D 1976 *Solid State Physics* (Philadelphia: Saunders College)
- [12] Sambe H 1973 *Phys. Rev. A* **7** 2203
- [13] Haldane F D M 1988 *Phys. Rev. Lett.* **61** 2015
- [14] Oka T, Kitamura S 2019 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **10** 387
- [15] Rudner M S, Lindner N H 2020 *Nat. Rev. Phys.* **2** 229
- [16] de la Torre A, Kennes D M, Claassen M, Gerber S, McIver J W, Sentef M A 2021 *Rev. Mod. Phys.* **93** 041002
- [17] Eckardt A 2017 *Rev. Mod. Phys.* **89** 011004
- [18] Cooper N R, Dalibard J, Spielman I B 2019 *Rev. Mod. Phys.* **91** 015005
- [19] Ozawa T, Price H M, Amo A, Goldman N, Hafezi M, Lu L, Rechtsman M C, Schuster D, Simon J, Zilberberg O, Carusotto I 2019 *Rev. Mod. Phys.* **91** 015006
- [20] Jotzu G, Messer M, Desbuquois R, Lebrat M, Uehlinger T, Greif D, Esslinger T 2014 *Nature* **515** 237
- [21] Görg F, Messer M, Sandholzer K, Jotzu G, Desbuquois R, Esslinger T 2018 *Nature* **553** 481
- [22] Rechtsman M C, Zeuner J M, Plotnik Y, et al. 2013 *Nature* **496** 196
- [23] Maczewsky L J, Zeuner J M, Nolte S, Szameit A 2017 *Nat. Commun.* **8** 13756
- [24] Mukherjee S, Spracklen A, Valiente M, Andersson E, Öhberg P, Goldman N, Thomson R R 2017 *Nat. Commun.* **8** 13918
- [25] Ezawa M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 026603
- [26] Claassen M, Jia C, Moritz B, Devereaux T P 2016 *Nat. Commun.* **7** 13074
- [27] Wang R, Wang B G, Shen R, Sheng L, Xing D Y 2014 *EPL* **105** 17004
- [28] Chan C K, Lee P A, Burch K S, Han J H, Ran Y 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 026805
- [29] Hübener H, Sentef M A, De Giovannini U, Kemper A F, Rubio A 2017 *Nat. Commun.* **8** 13940
- [30] Yan Z B, Wang Z 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 087402
- [31] Ezawa M 2017 *Phys. Rev. B* **96** 041205(R)
- [32] Deng T W, Zheng B B, Zhan F Y, Fan J, Wu X Z, Wang R 2020 *Phys. Rev. B* **102** 201105
- [33] Liu H, Sun J T, Cheng C, Liu F, Meng S 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 237403
- [34] Chan C K, Oh Y T, Han J H, Lee P A 2016 *Phys. Rev. B* **94** 121106(R)
- [35] Zhou L W, Gong J B 2018 *Phys. Rev. B* **98** 205417
- [36] Wu H, An J H 2022 *Phys. Rev. B* **105** L121113
- [37] Topp G E, Jotzu G, McIver J W, Xian L, Rubio A, Sentef M A 2019 *Phys. Rev. Res.* **1** 023031
- [38] Rodriguez-Vega M, Vogl M, Fiete G A 2021 *Ann. Phys.* **435** 168434
- [39] Li Y, Fertig H A, Seradjeh B 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 043275
- [40] Vogl M, Rodriguez-Vega M, Fiete G A 2020 *Phys. Rev. B* **101** 235411
- [41] Vogl M, Rodriguez-Vega M, Fiete G A 2020 *Phys. Rev. B* **101** 241408(R)
- [42] Kim H, Dehghani H, Aoki H, Martin I, Hafezi M 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 043004
- [43] Shin D, Hübener H, De Giovannini U, Jin H, Rubio A, Park N 2018 *Nat. Commun.* **9** 638
- [44] Mentink J H, Balzer K, Eckstein M 2015 *Nat. Commun.* **6** 6708
- [45] Kitamura S, Oka T, Aoki H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 014406
- [46] Claassen M, Jiang H C, Moritz B, Devereaux T P 2017 *Nat. Commun.* **8** 1192
- [47] Katz O, Refael G, Lindner N H 2020 *Phys. Rev. B* **102** 155123
- [48] Morimoto T, Kitamura S, Nagaosa N 2023 *J. Phys. Soc. Jpn.* **92** 072001
- [49] Sie E J, McIver J W, Lee Y H, Fu L, Kong J, Gedik N 2015 *Nat. Mater.* **14** 290
- [50] Kim J, Hong X, Jin C, Shi S F, Chang C Y, Chiu M H, Li L J, Wang F 2014 *Science* **346** 1205
- [51] Sie E J, Lui C H, Lee Y H, Fu L, Kong J, Gedik N 2017 *Science* **355** 1066
- [52] Shan J Y, Ye M, Chu H, Lee S, Park J G, Balents L, Hsieh D 2021 *Nature* **600** 235
- [53] McIver J W, Schulte B, Stein F U, Matsuyama T, Jotzu G, Meier G, Cavalleri A 2020 *Nat. Phys.* **16** 38
- [54] Park S, Lee W, Jang S, Choi Y B, Park J, Jung W, Watanabe K, Taniguchi T, Cho G Y, Lee G H 2022 *Nature* **603** 421
- [55] Smallwood C L, Kaindl R A, Lanzara A 2016 *EPL* **115** 27001
- [56] Sobota J A, He Y, Shen Z X 2021 *Rev. Mod. Phys.* **93** 025006
- [57] Zhang H, Pincelli T, Jozwiak C, Kondo T, Ernstorfer R, Sato T, Zhou S 2022 *Nat. Rev. Methods Primers* **2** 1
- [58] Wang Y H, Steinberg H, Jarillo-Herrero P, Gedik N 2013 *Science* **342** 453
- [59] Mahmood F, Chan C-K, Alpichshev Z, Gardner D, Lee Y, Lee P A, Gedik N 2016 *Nat. Phys.* **12** 306
- [60] Ito S, Schüler M, Meierhofer M, et al. 2023 *Nature* **616** 696
- [61] Zhou S H, Bao C H, Fan B S, et al. 2023 *Nature* **614** 75
- [62] Aeschlimann S, Sato S A, Krause R, Chávez-Cervantes M, De Giovannini U, Hübener H, Forti S, Coletti C, Hanff K, Rossnagel K, Rubio A, Gierz I 2021 *Nano Lett.* **21** 5028
- [63] Jung S W, Ryu S H, Shin W J, Sohn Y, Huh M, Koch R J, Jozwiak C, Rotenberg E, Bostwick A, Kim K S 2020 *Nat. Mater.* **19** 277
- [64] Zhou S H, Bao C H, Fan B S, Wang F, Zhong H Y, Zhang H Y, Tang P Z, Duan W H, Zhou S Y 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 116401
- [65] Bao C H, Zhong H Y, Zhou S H, Feng R, Wang Y H, Zhou S Y 2022 *Rev. Sci. Instrum.* **93** 013902
- [66] Bao C H, Li Q, Xu S, et al. 2022 *Nano Lett.* **22** 1138
- [67] Sato S A, McIver J W, Nuske M, Tang P Z, Jotzu G, Schulte B, Hübener H, De Giovannini U, Mathey L, Sentef M A, Cavalleri A, Rubio A 2019 *Phys. Rev. B* **99** 214302
- [68] Sato S A, Tang P Z, Sentef M A, Giovannini U D, Hübener H, Rubio A 2019 *New J. Phys.* **21** 093005
- [69] Nuske M, Broers L, Schulte B, Jotzu G, Sato S A, Cavalleri A, Rubio A, McIver J W, Mathey L 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 043408

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Floquet engineering in quantum materials

Bao Chang-Hua¹⁾²⁾ Fan Ben-Shu¹⁾²⁾ Tang Pei-Zhe³⁾⁴⁾

Duan Wen-Hui¹⁾²⁾⁵⁾ Zhou Shu-Yun^{1)2)†}

1) (*Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

3) (*School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China*)

4) (*Max Planck Institute for the Structure and Dynamics of Matter, Hamburg 22761, Germany*)

5) (*Institute for Advanced Study, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 4 September 2023; revised manuscript received 8 November 2023)

Abstract

Floquet engineering based on the strong light-matter interaction is expected to drive quantum materials into nonequilibrium states on an ultrafast timescale, thereby engineering their electronic structure and physical properties, and achieving novel physical effects which have no counterpart in equilibrium states. In recent years, Floquet engineering has attracted a lot of research interest, and there have been numerous rich theoretical predictions. In addition, important experimental research progress has also been made in several representative materials such as topological insulators, graphene, and black phosphorus. Herein, we briefly introduce the important theoretical and experimental progress in this field, and prospect the research future, experimental challenges, and development directions.

Keywords: Floquet engineering, light-matter interaction, nonequilibrium states, topological materials, two-dimensional materials

PACS: 42.50.Ct, 05.70.Ln, 03.65.Vf, 73.21.-b

DOI: [10.7498/aps.72.20231423](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231423)

† Corresponding author. E-mail: syzhou@mail.tsinghua.edu.cn

《物理学报》创刊 90 周年

中国的表面物理*

管丹丹¹⁾ 贾金锋^{1)2)†}

1) (上海交通大学物理与天文学院, 人工结构及量子调控教育部重点实验室, 李政道研究所, 上海 200240)

2) (南方科技大学物理系, 深圳 518055)

(2023 年 11 月 27 日收到; 2023 年 12 月 9 日收到修改稿)

以中国科学院表面物理国家重点实验室为主线, 回顾了表面物理在中国的发展历程, 致敬为中国表面物理做出贡献的老一辈科学家. 通过回顾历史可以看出, 中国表面物理蓬勃发展, 不仅做出了很多国际先进水平的工作, 也培养了大批青年人才, 他们已经成为国际凝聚态物理研究的重要力量.

关键词: 表面原子结构, 纳米团簇, 量子尺寸效应, 二维材料

PACS: 68.35.B-, 68.37.-d

DOI: 10.7498/aps.72.20231858

表面物理是研究固体表面附近的几个原子层内具有异于体内结构和物理性质的学科, 是一门从 20 世纪 60 年代末期发展起来的综合性的学科. 由于固体表面原子配位数与体内不同, 表面原子会产生垂直于表面方向的弛豫和水平方向的重构, 因此, 表面的原子结构、电子结构及各种性质与体内有较大的不同. 但由于表面原子数量与体原子数量相比少很多, 传统用于研究体材料的实验方法都无法用来研究表面, 因此, 对表面的研究更加困难, 起步也比较晚. 表面物理的诞生得益于超高真空技术、表面清洁技术及各种表面敏感的实验技术的发明. 与电子技术、计算机技术和其他许多实验手段的发展有密切联系. 表面科学的研究成果, 对半导体物理、金属物理, 超高真空物理以及化学催化等学科产生了相当重要的影响.

我国的表面物理研究起步稍晚. 1977 年 11 月, 全国自然科学规划会议指出了开展表面物理科研的重要性. 1978 年, 中国科学院物理研究所与复旦大学物理系共同组织了表面物理讲习班. 1978 年秋, 林彰达被任命为分子束外延和表面物理研究室

的筹建负责人. 1979 年, “分子束外延设备研制和表面物理”研究组的许多成员到日本和美国研究表面科学的实验室访问研究, 并陆续全部回国. 1981 年 9 月, 中国科学院物理研究所引进了第一台表面分析设备——X 射线光电子能谱仪 (VG ESCA Lab5). 1982 年秋, 中国科学院物理研究所和浙江大学物理系在杭州联合举办了全国物理学会表面物理分会的第一次全国大会. 1983 年, 国家计划委员会决定分期组建一批国家重点开放实验室. 中国科学院将成立表面物理国家重点开放实验室列入计划, 并进入筹建阶段. 1983 年 12 月, 国家计划委员会正式批准表面物理国家重点实验室由中国科学院物理研究所和中国科学院半导体研究所共同筹建, 并同意拨款 150 万美元用作实验室筹建费. 表面物理国家重点实验室筹备小组由物理研究所林彰达任组长, 半导体研究所许振嘉任副组长. 1987 年 9 月, 中国科学院物理研究所表面物理国家重点实验室 (以下简称“表面物理室”) 建成, 并向国内外开放.

与此同时, 复旦大学在谢希德的领导下于

* 国家重点研发计划 (批准号: 2019YFA0308600)、科技创新重大项目 (批准号: XDB28000000) 和上海市科技重大专项 (批准号: 2019SHZDZX01) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jfjia@sjtu.edu.cn

1977年组建表面物理实验室,1990年被国家计划委员会批准建设为“应用表面物理国家重点实验室”,并在1992年12月通过验收.表面物理国家重点实验室和应用表面物理国家重点实验室的成立,极大地促进了中国表面物理的发展,这两个实验室也成为中国表面物理研究的主力军.此外,随着改革开放以后第一批留学人员的归来,北京大学、浙江大学、兰州大学等也陆续建立了表面物理研究组.

20世纪70—80年代,表面物理的研究主要集中在确定表面原子结构及各种气体分子在不同表面的吸附、迁移和脱附等,使用的仪器主要是低能电子衍射、俄歇电子能谱、高分辨电子能量损失谱、X射线光电子能谱和热脱附等手段.这段时间,中国的表面物理刚刚起步,很多研究者都是改革开放后在国外进修或学习回来的.北京大学杨威生于1978—1981年在美国纽约州立大学石溪分校进修,他师从低能电子衍射确定表面原子结构的鼻祖F. Jona教授,做出了一些很有意思的工作^[1,2].回国后,北京大学利用世界银行贷款购买了低能电子衍射/俄歇电子能谱设备.杨威生用这个仪器在表面原子结构的确定方面做出了很多代表当时水平的工作^[3-5],并获得了1996年国家教育委员会科学技术进步一等奖.

20世纪90年代初,表面物理室承担了国家重点基金项目“从原子水平上研究薄膜材料的表面与界面”、国家高技术研究发展计划项目“金刚膜的应用基础研究”及教委基金“金刚石膜生长基材表面吸附结构及相变研究”.在金刚石生长方面开展了长期系统性的研究,并取得了很好的成果.“原子尺度的亚稳态金刚石膜生长、形核和异质外延的机理研究”在1997年获得中国科学院自然科学一等奖.

1994年,中国科学院启动“百人计划”,1998年又启动“知识创新工程”.表面物理室在人才引进、科研条件改善、科研合作与交流等方面得到了有力的支持,这段时间王恩哥、薛其坤等先后加入了表面物理室并组建了各自的团队.在他们的带领下,表面物理室进入高速发展的阶段.同时,中国的表面物理也进入了辉煌的年代.

20世纪90年代末,纳米科技席卷全球,国内很多科研单位也都投入了纳米方面的研究.表面物理室也开始了纳米方面的研究.薛其坤研究组^[6]巧

妙利用周期纳米模板上的幻数原子成簇现象,在硅(111)衬底上,利用分子束外延方法,制备出了由全同的金属纳米团簇周期排列而成的二维人造晶格(见图1).这类新物质的形式提供了一个探索新的基本物理现象/规律的理想系统,在纳米电子学、超高密度信息储存、纳米催化和量子计算及信息处理等很多方面有潜在的应用价值,这是近年来凝聚态物理/纳米科学领域的一个重要进展.薛其坤研究组^[6-8]还利用扫描隧道显微镜/谱和第一性原理总能量计算,确定了金属铟、镓和铝团簇的原子结构,澄清了周期点阵的稳定性及形成原因,这是第一个令人信服的表面上团簇的原子结构模型,它为理解其电子结构、建立宏观物性和微结构关系以及发现其新的效应奠定了基础.王恩哥研究组^[9]制备出了各层手性一致、结构完整的多壁碳纳米管.他们首次发现从锯齿型到扶手椅型的多壁碳纳米管中,只有少数几种特殊的手性管呈择优分布.这项工作在多壁碳纳米管可控制生长的研究方面迈出了一大步^[10].他们还采用等离子体辅助热丝化学气相沉积生长技术,首次实现了硼碳氮单壁纳米管结构的直接合成^[11].

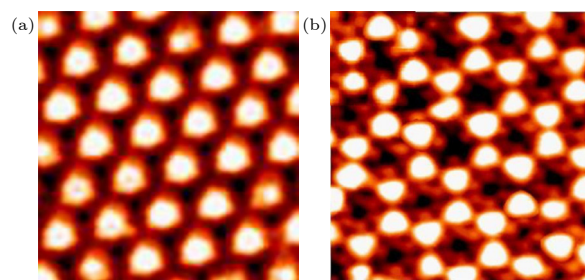


图1 Si(111)表面生长出的全同铟(a)和铝(b)纳米点阵列
Fig. 1. Identical nanocluster arrays of In (a) and Al (b) grown on Si (111) surface.

按照量子力学,电子在一维方势阱中受限运动时,其能级将变成分立的,这些分立的能级称为量子阱态.量子阱态的形成会导致材料奇特的物理和化学性质.半导体或绝缘体衬底上的金属薄膜材料是一个理想的一维方势阱体系.由于金属电子的费米波长很短(~ 1 nm),要观察到显著的量子效应,薄膜的厚度就要达到纳米尺度且其形貌要有原子级的平整度.但对于绝大多数金属/半导体异质结体系(如铅/硅),要有控制地重复性地制备出高质量的薄膜材料是极其困难的,因此,制备金属材料的一维方势阱体系在材料科学上是一个很大的挑战.

薛其坤研究组^[12]采取低温生长方法,在硅衬底上制备出了具有原子级平整度且在宏观范围内均匀的铅薄膜,并实现了薄膜厚度一个原子层、一个原子层变化的精确控制,这实际上就是制备出了一个理想的、势阱宽度可调的一维方势阱体系.他们还进一步深入研究了量子效应对电子结构的影响,根据量子阱态随薄膜厚度的变化,精确地确定了铅的能带结构,从理论上完美解释了量子效应调制铅薄膜的特殊生长模式和薄膜的幻数稳定性,发现了由量子效应导致的超导转变温度振荡^[12].此后,又观察到量子阱态的形成对费米能级附近电子态密度和电声子耦合强度的调制行为^[13],以及由量子效应导致的一系列的奇异材料性质,诸如热膨胀系数^[14]、功函数^[15]、临界磁场^[16]、表面扩散势垒^[17]以及表面化学活性^[18,19]等随薄膜厚度(原子层数)的振荡现象(见图2).这是国际上首次从实验上实现了对金属体系“一维方势阱问题”的系统研究,并利用它实现了对物质基本参量的量子调控.该工作在固体物理的发展上具有重要意义.其中关于超导转变温度振荡的文章在*Science*发表后引起了国际上很大反响.*Science*在发表该文的同时,还邀请了著名科学家Chiang教授撰文,在同期的“Perspectives”栏目上对该工作进行了评价^[20].此后,全世界各大科技网站都对此进行了报道.该工作团队人员被邀请在相关的重要国际学术会议上做邀请报告.该工作还被评为2005年中国科学家具代表性的工作,并作为重要部分获得了2005年中国科学院杰出成就集体奖.薛其坤于2006年获得何梁何利基金会科学与技术进步奖.这一系列

工作还获得了2011年国家自然科学奖二等奖.

2009年,理论预言了三维强拓扑绝缘体系列材料的存在,开启了拓扑绝缘体实验研究的热潮.表面物理室吴克辉^[21]以铋修饰的硅(111)重构表面为模板,生长出高质量 Bi_2Se_3 单晶薄膜.马旭村研究组与清华大学薛其坤研究组合作,利用分子束外延(MBE)技术,在 $\text{Si}(111)$, $\text{SiC}(0001)$, Al_2O_3 , STO 等衬底上,成功外延生长出原子级平整的和低缺陷密度的 Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 单晶薄膜,从而建立了高质量拓扑绝缘体薄膜的分子束外延生长动力学,并实现了对薄膜厚度的逐层控制^[22,23].通过细致研究 Bi_2Se_3 薄膜的能带结构随厚度增加时的演化,观察到厚度小于6个单位原胞时,薄膜中存在有限尺寸效应^[24](见图3).还观察到 Bi_2Se_3 拓扑绝缘体表面态在磁场下的朗道量子化现象,发现朗道能级的能量与 \sqrt{nB} 成正比.这说明表面态可由二维无质量狄拉克费米子来描述^[25].三维拓扑绝缘体的量子薄膜的成功制备为理论预言的量子反常霍尔效应、巨大的热电效应、激子凝聚等效应的研究提供了基础,为拓扑绝缘体的研究和应用打下了很好的材料基础,对发展新的自旋电子器件具有重要的指导意义.该成果入选“2010年度中国科学十大进展”.

最近几年,二维材料成为凝聚态物理研究的热点,在这方面表面物理室也做出了很多非常优秀的工作.吴克辉团队一直致力于单元素二维材料的研究,在硅烯、硼烯等的制备与研究方面取得了世界领先的研究成果.2016年,他们利用超高真空分子束外延的手段直接进行单原子层构筑的方法在

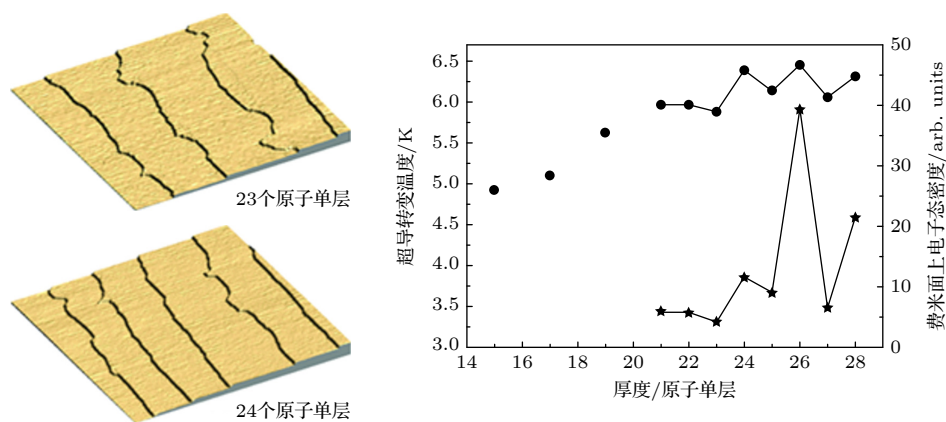


图2 原子级平整的铅薄膜及其超导转变温度和电子态密度随厚度的振荡变化

Fig. 2. Pb films with atomic-scale uniformity, and the superconducting transition temperature T_c and the density of states $N(E_F)$ as a function of Pb film thickness, demonstrating a nonmonotonic oscillatory behavior in both T_c and $N(E_F)$.

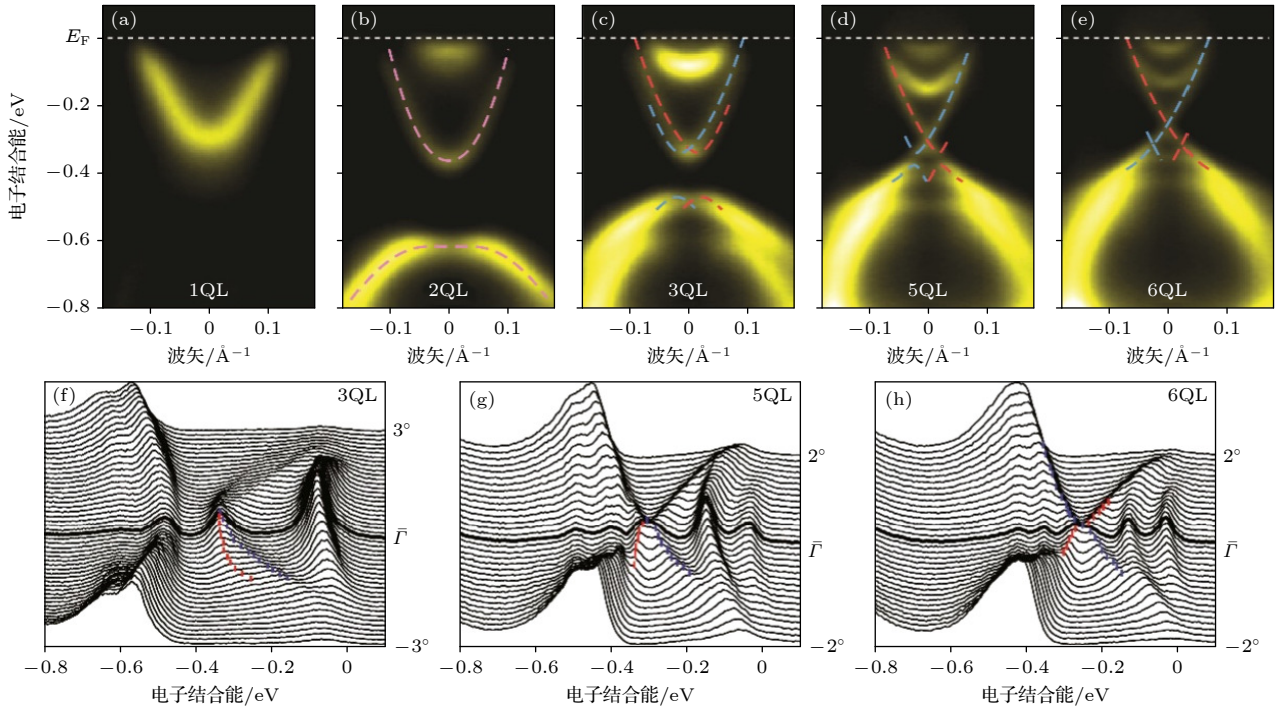


图3 硒化铋薄膜以五原子层(QL)为单元生长,从1 QL到6 QL薄膜的角分辨光电子能谱图(a)–(e)和对应的能量分布曲线(f)–(h),可以清楚看到狄拉克表面态的能隙打开和Rashba型的劈裂^[24]

Fig. 3. ARPES spectra of Bi_2Se_3 films at room temperature: (a)–(e) ARPES spectra of 1–6 quintuple layer (QL), the Bi_2Se_3 films grow in QL-by-QL mode; (f)–(h) the energy distribution curves of (c)–(e) respectively, which clearly shows the opening of the energy gap and the Rashba-type splitting for Dirac surface states^[24].

Ag(111) 衬底上获得了理论上期待已久的硼烯^[26], 并证实了硼烯结构的多样性. 最近又成功地在 Cu(111) 表面合成了高质量大面积双层硼烯. 理论计算还揭示了双层硼烯的结构、稳定性, 以及其与衬底的相互作用、电荷分布和电子结构等相关性质. 他们的研究还表明, Cu 衬底与硼之间独特的电荷转移是双层硼烯能在 Cu(111) 表面成功生长的最主要原因^[27].

郭建东团队^[28]在2015年成功研制了世界首台具有能量-动量二维成像解析能力的高分辨电子能量损失谱仪(2D-HREELS). 该系统将一个带有特殊设计电磁透镜组的电子束单色器与商业化的半球形分析器结合, 可以同时探测到散射电子能量和动量的信息. 该谱仪可以对表面元激发进行高分辨、高效率的测量, 能够给出电子、晶格及其集体激发的综合信息, 是研究二维材料拓扑声子的利器.

最近, 他们利用2D-HREELS在整个二维布里渊区和整个能量尺度测量了石墨烯的三维全域声子谱, 系统观测并揭示了石墨烯中的节线环(nodal-ring)声子和狄拉克(Dirac)声子的拓扑结

构^[29]. 他们观测到了两个节线环声子并观测到了狄拉克声子的锥形结构. 该工作利用2D-HREELS实现的三维声子绘制方法为拓扑声子的识别建立了一个新的范式, 并为晶体材料中广泛存在的拓扑玻色子态的实验观测提供了可行的路径.

此外, 表面物理室还在表面水结构研究^[30]、有机分子及其自组装薄膜研究^[31]、氧化物薄膜研究^[32]以及表面低维结构生长动力学等理论研究方面都做出了非常好的工作. 同时, 以复旦大学应用表面物理国家重点实验室为代表的其他表面研究人员也做出了非常多的优秀工作, 由于篇幅和个人能力的限制, 非常抱歉无法逐一提及.

回顾表面物理在中国的四十多年发展历史, 可以看出人才是科学研究的第一要素. 当然国家的强盛和充足的经费支持也为表面物理的发展提供了强有力的保障. 表面物理的发展同时也为国家培养了大量的人才, 与表面物理直接相关的年轻院士就有5位, 国家杰出青年基金获得者、长江学者奖励计划有2–30位, 他们都为我们国家的科研事业做出了重要贡献. 中国的表面物理已经成为国际凝聚态物理研究的一个重要力量.

为了庆祝《物理学报》创刊 90 周年, 应邀撰写此文。期间得到了郭建东和沈健两位实验室主任的大力支持, 在此表示衷心感谢。

参考文献

- [1] Yang W S, Jona F, Marcus P M 1983 *Phys. Rev. B* **27** 1394
- [2] Yang W S, Jona F, Marcus P M 1983 *Phys. Rev. B* **28** 2049
- [3] Jia J F, Zhao R G, and Yang W S 1993 *Phys. Rev. B* **48** 18109
- [4] Jia J F, Zhao R G, Yang W S 1993 *Phys. Rev. B* **48** 18101
- [5] Jia J F, Zhao R G, Yang W S 1992 *Acta Phys. Sin.* **41** 827 (in Chinese) [贾金峰, 赵汝光, 杨威生 1992 *物理学报* **41** 827]
- [6] Li J L, Jia J F, Liang X J, Liu X, Wang J Z, Xue Q K, Li Z Q, Tse J S, Zhang Z Y, Zhang S B 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 066101
- [7] Jia J F, Wang J Z, Liu X, Xue Q K, Li Z Q, Kawazoe Y, Zhang S B 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 3186
- [8] Jia J F, Liu X, Wang J Z, Li J L, Wang X S, Xue Q K, Li Z Q, Zhang Z Y, Zhang S B 2002 *Phys. Rev. B* **66** 165412
- [9] Xu Z, Bai X D, Wang Z L, Wang E G, 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 1052
- [10] Xu Z, Bai X D, Wang E G 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 133107
- [11] Wang W L, Bai X D, Liu K H, Xu Z, Golberg D, Bando Y, Wang E G 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 6530
- [12] Guo Y, Zhang Y F, Bao X Y, Han T Z, Tang Z, Zhang L X, Zhu W G, Wang E G, Niu Q, Qiu Z Q, Jia J F, Zhao Z X, Xue Q K 2004 *Science* **306** 1915
- [13] Zhang Y F, Jia J F, Han T Z, Tang Z, Shen Q T, Guo Y, Qiu Z Q, Xue Q K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 096802
- [14] Zhang Y F, Tang Z, Han T Z, Ma X C, Jia J F, Xue Q K, Xun K, Wu S C 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 093120
- [15] Qi Y, Ma X C, Jiang P, Ji S H, Fu Y H, Jia J F, Xue Q K, Zhang S B 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 013109
- [16] Bao X Y, Zhang Y F, Wang Y P, Jia J F, Xue Q K, Xie X C, Zhao Z X 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 247005
- [17] Ma L Y, Tang L, Guan Z L, He K, An K, Ma X C, Jia J F, Xue Q K, Han Y, Huang S, Liu F 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 266102
- [18] Ma X C, Jiang P, Qi Y, Jia J F, Yang Y, Duan W H, Li W X, Bao X H, Zhang S B, Xue Q K 2007 *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **104** 9204
- [19] Jia J F, Li S C, Zhang Y F, Xue Q K 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 082001
- [20] Chiang T C 2014 *Science* **306** 5703
- [21] Zhang G H, Qin H J, Teng J, Guo J D, Guo Q L, Dai X, Fang Z, Wu K H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 053114
- [22] Song C L, Wang Y L, Jiang Y P, Zhang Y, Chang C Z, Wang L L, He K, Chen X, Jia J F, Wang Y Y, Fang Z, Dai X, Xie X C, Qi X L, Zhang S C, Xue Q K, Ma X C 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 143118
- [23] Li Y Y, Wang G A, Zhu X G, Liu M H, Ye C, Chen X, Wang Y Y, He K, Wang L L, Ma X C, Zhang H J, Dai X, Fang Z, Xie X C, Liu Y, Qi X L, Jia J F, Zhang S C, Xue Q K 2010 *Adv. Mater.* **22** 4002
- [24] Zhang Y, He K, Chang C Z, Song C L, Wang L L, Chen X, Jia J F, Fang Z, Dai X, Shan W Y, Shen S Q, Niu Q, Qi X L, Zhang S C, Ma X C, Xue Q K 2010 *Nat. Phys.* **6** 584
- [25] Cheng P, Song C L, Zhang T, Zhang Y Y, Wang Y L, Jia J F, Wang J, Wang Y Y, Zhu B F, Chen X, Ma X C, He K, Wang L L, Dai X, Fang Z, Xie X C, Qi X L, Liu C X, Zhang S C, Xue Q K 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 076801
- [26] Feng B J, Zhang J, Zhong Q, Li W B, Li S, Li H, Cheng P, Meng S, Chen L, Wu K H 2016 *Nat. Chem.* **8** 564
- [27] Chen C Y, Lv H F, Zhang P, Zhuo Z W, Wang Y, Ma C, Li W B, Wang X G, Feng B J, Cheng P, Wu X J, Wu K H, Chen L 2022 *Nat. Chem.* **14** 25
- [28] Zhu X T, Cao Y W, Zhang S Y, Jia X, Guo Q L, Yang F, Zhu L F, Zhang J D, Plummer E W, Guo J D 2015 *Rev. Sci. Instrum.* **86** 083902
- [29] Li J D, Li J X, Tang J L, Tao Z Y, Xue S W, Liu J X, Peng H L, Chen X Q, Guo J D, Zhu X T 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 116602
- [30] Zhang X, Xu J Y, Tu Y B, Sun K, Tao M L, Xiong Z H, Wu K H, Wang J Z, Xue Q K, Meng S 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 256001
- [31] Yang K, Chen H, Pope T, et al. 2019 *Nat. Commun.* **10** 3599
- [32] Zhang Q, Gao A, Meng F, et al. 2021 *Nat. Commun.* **12** 1853

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Surface physics in China*

Guan Dan-Dan¹⁾ Jia Jin-Feng^{1)2)†}

1) (*Key Laboratory of Artificial Structures and Quantum Control (Ministry of Education), School of Physics and Astronomy, Tsung-Dao Lee Institute, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

2) (*Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China*)

(Received 27 November 2023; revised manuscript received 9 December 2023)

Abstract

In this paper, the development of surface physics in China is comprehensively reviewed, focusing on the State Key Laboratory of Surface Physics at the Chinese Academy of Sciences. It especially recognizes and honors the invaluable contributions made by the older generation of scientists in this field. By looking back at the history, it can be seen that the surface physics has developed vigorously in China: not only have many research papers with international advanced level been published, but also a large number of young talents have been cultivated, who have become an important force in the research of condensed matter physics internationally.

Keywords: surface atomic structures, nanocluster, quantum size effects, two-dimensional materials

PACS: 68.35.B-, 68.37.-d

DOI: [10.7498/aps.72.20231858](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231858)

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2019YFA0308600), the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB28000000), and the Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (Grants No. 2019SHZDZX01).

† Corresponding author. E-mail: jfjia@sjtu.edu.cn

《物理学报》创刊 90 周年

莫特物理——量子材料的主旋律之一*

封东来†

(中国科学技术大学核科学技术学院, 国家同步辐射实验室, 新基石实验室, 合肥 230027)

(2023 年 9 月 17 日收到; 2023 年 10 月 17 日收到修改稿)

关联量子材料中电子的巡游性与局域化两种行为的竞争与合作, 即莫特物理, 是许多量子材料体系多样物态背后的主要物理机制. 本文回顾了莫特物理在多种量子材料体系中的体现, 论述了其作为量子材料的主旋律之一的各种表现. 因此寻找和理解其千变万化的演生方式, 是实验凝聚态物理研究的中心任务之一.

关键词: 莫特相变, 哈伯德模型, 近藤晶格, 演生现象**PACS:** 71.10.-w, 71.20.-b**DOI:** 10.7498/aps.72.20231508

1 引言

游牧民族和农耕民族之间的战争贯穿了人类社会的历史. 迁徙与定居两种不同社会形态的竞争和融合, 产生了丰富的社会形态和历史文化. 量子材料具有非常丰富的现象, 著名凝聚态物理学家 P. W. Anderson 的宣言“More is different”便指出了量子材料的复杂性来自于多粒子体系的演生现象 (emergent phenomena). 与人类迁徙与定居两种社会形态类似, 量子材料中电子巡游性 (itinerancy) 与局域性 (localization) 之间的竞争, 又被称作莫特物理 (Mott physics), 是很多演生现象背后的机制. 两个极端的情况是巡游性主导的金属与局域性主导的莫特绝缘体. 莫特相变就是一种金属-绝缘体相变, 描述这一物理现象的哈伯德模型 (Hubbard model) 或者 t - J 模型, 就是由描述电子巡游性的 t (动能项), 和描述局域相互作用 (势能项) 的 U 构成的.

动能和势能本就是描述量子体系的薛定谔方程中的主要两项, 如图 1(a) 所示. 动能项是对电子波函数在空间上的二阶导数, 于是在基态中, 如果

希望这一项的能量尽可能小, 就要求波函数更延展, 即电子更巡游. 而在深势阱中, 势能最小化则要求电子波函数局域在势阱内, 因为势阱外部势能大 (图 1(b)). 这样两项的竞争就导致了电子既不可能无限延展, 也不可能很局域.

巡游和局域, 或者动能与势能, 这两者之间的竞争与合作无论是对于简单的量子体系还是复杂的量子材料都是最根本的机制. 本文的主要观点就是众多量子材料复杂表象下的本质 (How is more different?), 大多可归结为电子巡游性与局域性之争, 这也是量子材料微观机制的主旋律 (main theme) 之一. 特别是在 d 和 f 轨道电子主导的体系中, 巡游或局域各自都无法主导另一方, 因而体系表现出丰富的物性. 下面将分六小节来阐述这一观点, 其中部分例子来自我们课题组的一些工作.

2 莫特物理及其两条相变路径

在莫特的思想实验中, 一个氢原子链上, 每个原子有一个电子, 如图 2(a) 所示. 根据能带理论, 这会形成半占据的能带, 基态是金属. 但是莫特考虑当原子间距越来越大时, 电子在原子间跳跃

* 国家自然科学基金 (批准号: 11888101) 和腾讯新基石基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dllfeng@ustc.edu.cn

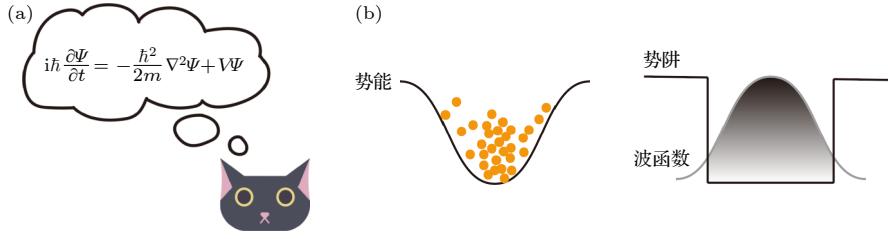


图 1 (a) 薛定谔的猫和方程; (b) 一维势阱模型

Fig. 1. (a) Schrödinger's cat and equation; (b) the model of one-dimensional potential well.

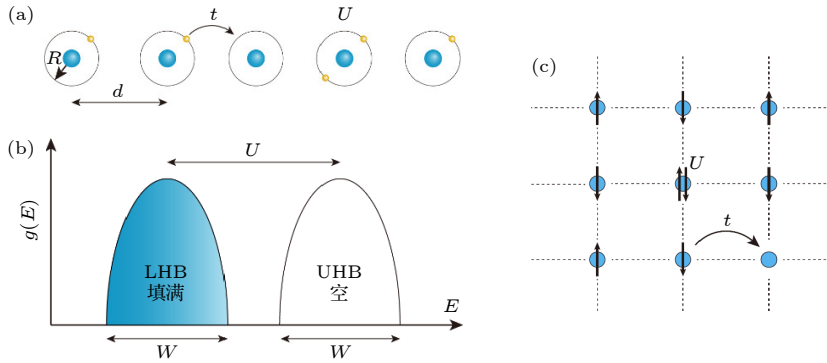


图 2 (a) 一维氢原子链模型; (b) 哈伯德能带示意图, 下哈伯德带 (lower Hubbard band, LHB) 是填满的, 上哈伯德带 (upper Hubbard band, UHB) 是空带; (c) 二维哈伯德模型

Fig. 2. (a) One dimensional hydrogen atom chain model; (b) the schematic illustration of Hubbard bands, where the lower Hubbard band (LHB) is filled, and the upper Hubbard band (UHB) is empty; (c) two-dimensional Hubbard model.

(t , 动能) 总归要小到可以忽略, 该体系最终要成为绝缘体, 在这种极限下, 当两个电子处在同一个原子时, 它们之间的库仑排斥引起的势能 U 要远大于 t 引起的动能降低 (参考量子阱的例子). 在理论上人们可用哈伯德模型来描述这个思想实验, 其哈密顿量是:

$$H_{\text{Hubbard}} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} (c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) + U \sum_i \hat{n}_{i\uparrow} \cdot \hat{n}_{i\downarrow}, \quad (1)$$

其中 $\sigma = \uparrow, \downarrow$ 是电子自旋; \hat{n}_i 是第 i 个位置的占据态电子数算符. 当 U 大于能带宽度 W 时, 该体系的能带由上下哈伯德带构成, 下哈伯德带填满, 上哈伯德带为空, 体系成为了绝缘体 (图 2(b)). 二维体系的哈伯德模型如图 2(c) 所示, 其物理图像和一维情形类似.

调控莫特相变的途径有两种, 如图 3(a) 所示. 随着 U/t 参数的改变, 体系发生了金属-绝缘体相变 (MIT), 此类相变被称作带宽调控的莫特相变 (bandwidth control, BC-MIT). 还有一种占据调控途径 (filling control, FC-MIT), 即通过掺杂来引入载流子, 这样能带也可成为部分占据, 从而使得绝缘体变成了金属. 当然, 载流子掺杂还使得电

子在格点间跃迁更加容易, 即有效的动能项 (t) 增加, 电子之间的关联减弱, 进一步产生了部分带宽的改变^[1].

动力学平均场 (dynamical mean field theory, DMFT) 的计算结果很好地描述了 BC-MIT 的过程, 如图 3(b) 所示. 从莫特绝缘体出发, 随着 U 逐步减小, 在带隙中出现了准粒子, 其谱权重逐步增加, 准粒子带的带宽逐步变宽, 最终连接上下哈伯德能带, 此时体系变成普通的半满金属. 而 Brinkman-Rice 则反过来从金属出发, 逐步地增加 U , 随着电子关联增强, 准粒子带宽减小, 换言之, 准粒子的有效质量越来越大, 最终重到准粒子再也动弹不得, 相干的准粒子谱重小到忽略不计, 体系就进入了莫特绝缘体状态. 莫特图像和 Brinkman-Rice 图像是等价的.

3 占据调控莫特相变示例

载流子掺杂形成的铜氧化物高温超导就是典型的 FC-MIT, 其母体是反铁磁绝缘体, 随着少量的电子或空穴掺杂, 体系就进入了超导态. 虽然铜氧化物高温超导的机理仍然有争议, 人们一般认为

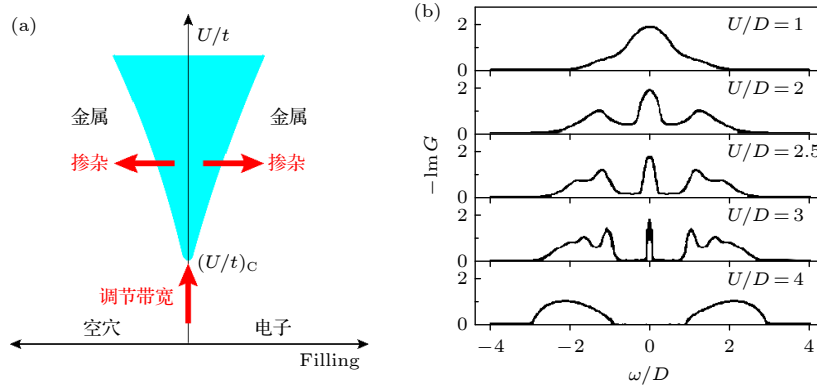


图 3 (a) 莫特相变的两种途径. 考虑杂质局域势场影响以及有限体系尺寸, 相图中的绝缘态随着掺杂的相变边界是位于有限的掺杂浓度下的. (b) 动力学平均场计算模拟出的 Hubbard 模型, 在 $T = 0$ 时, 不同强度 U 下的局域谱函数展示了带宽调控莫特相变的过程 ($D = W/2$, W 是能带宽度)^[1]

Fig. 3. (a) Two routes of Mott phase transition. Considering the influence of impurity local potential and the finite system size, the phase boundary is located at a finite doping concentration. (b) The spectral functions of the Hubbard model calculated by dynamic mean field theory at different U ($T = 0$), demonstrating the process of bandwidth-control Mott phase transition ($D = W/2$, W being the bandwidth)^[1].

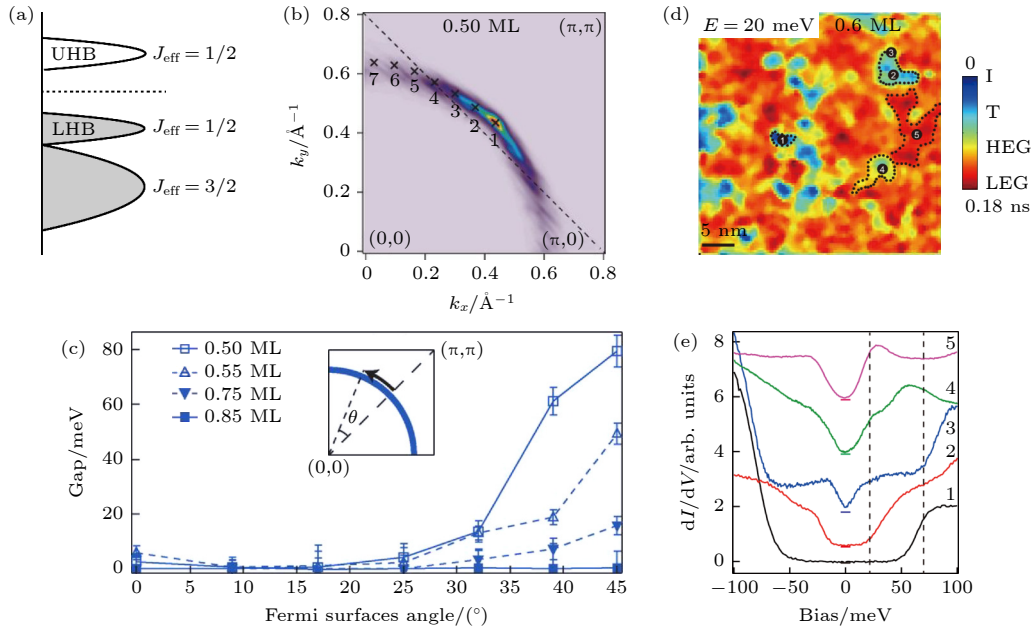


图 4 (a) 考虑自旋轨道耦合和 Hubbard U 情况下, $5d^5$ 态的能级示意图, 展示了总角动量 $J_{\text{eff}} = 1/2$ 的莫特绝缘体基态; (b) 0.5 ML (monolayer) 钾原子覆盖下的 Sr_2IrO_4 的费米面结构 ($T = 70 \text{ K}$)^[5]; (c) 不同掺杂量的钾原子覆盖下的 Sr_2IrO_4 的能隙随动量 (费米面角) 的依赖关系^[5]; (d) 0.6 ML 钾原子覆盖下的 Sr_2IrO_4 表面的电子态在 $E = 20 \text{ meV}$ 下的分布图 ($T = 20 \text{ K}$), 展示了不均匀的能隙分布情况^[4]; (e) 图 (d) 中不同区域的典型隧道谱^[4]

Fig. 4. (a) Schematic diagram of the $5d^5$ states, considering spin orbit coupling and Hubbard U , where the ground state is a Mott insulator with a total angular momentum of $J_{\text{eff}} = 1/2$; (b) the Fermi surface of Sr_2IrO_4 covered by 0.5 ML (monolayer) potassium atoms ($T = 70 \text{ K}$)^[5]; (c) the energy gap as a function momentum (Fermi surface angle) for K-dosed Sr_2IrO_4 with different potassium coverages^[5]; (d) the local electronic density-of-states map at $E = 20 \text{ meV}$ for the Sr_2IrO_4 surface covered by 0.6 ML potassium atoms shows an uneven distribution of energy gaps ($T = 20 \text{ K}$)^[4]; (e) typical tunnelling spectra in different regions in Figure (d)^[4].

反铁磁涨落引起了 d 波超导配对. 而随着载流子浓度的进一步提高, 电子关联逐步减弱, 超导配对逐步减弱, 直至成为费米液体金属.

镍氧化物 Sr_2IrO_4 是个绝缘体, 晶体结构和 La_2CuO_4 相似, 由于存在较强的自旋轨道耦合, 其

反铁磁基态可以等效地用总角动量 $J = 1/2$ 的哈伯德模型描述 (图 4(a))^[2], 且 t 和 U 等参数大约是铜氧化物的一半, 因此人们预言掺杂的 Sr_2IrO_4 是一个转变温度 (T_c) 约为铜氧化物一半 (40 K 左右) 的 d 波超导^[3].

最近, 通过在 Sr_2IrO_4 表面蒸镀钾原子或插层的方法引入电子掺杂, 人们利用扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscopy, STM)^[4] 和角分辨光电子能谱仪 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES)^[5] 都观察到了表面层中发生了绝缘体-金属转变. 如图 4(b) 所示, 其费米面和单层铜氧化物的费米面形状相似, 只不过它是电子型的. 低温下, ARPES 也观察到了能隙在对角线方向有节点, 随着偏离对角线方向, 能隙逐步变大, 显示出类似 d 波的行为, 如图 4(c) 所示. 在 STM 的研究中, 人们发现其电子态的微观不均匀性与铜氧化物也非常类似. 比如在不同区域看到了 V 型类超导能隙、赝能隙、绝缘体能隙等现象, 如图 4(d) 和图 4(e) 所示, 这些都表明了 d 波超导的迹象. 但是, 由于这些迹象都发生在掺杂的样品表面层中, 输运测量非常困难, 所以人们至今尚未证实体系是否真的处在超导态. 从这些研究中可以看

出, 这个体系的确展现了占据调控的莫特相变, 乃至可能引发超导配对等现象.

4 带宽调控的莫特相变示例之一: $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$

$\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 是一个典型的带宽调控的莫特相变体系, Se 取代 S 是同价掺杂, 只提供了化学压力, 其相图与加物理压力的相图几乎一致^[6]. 随着 Se 的含量逐步增加, 在 x 约为 0.4 附近有一个从反铁磁绝缘体到反铁磁金属的莫特相变. 在图 5(a) 的 ARPES 数据中^[7] 可以看到, x 从 1.67 下降到 0.43 的范围内, 费米面尺寸 (对应于载流子浓度) 没有变化, 但是跨过相变点之后费米面消失, 体系进入了绝缘态. 同时在色散上可以看到 (图 5(b) 和图 5(c)), 准粒子能带宽度逐步变小, 费米速度减小 (图 5(d)), 到相变之前能带已经非常窄. 这说明准粒子有效质量已很大, 最终局域化而进入绝缘态. 在这个过程中,

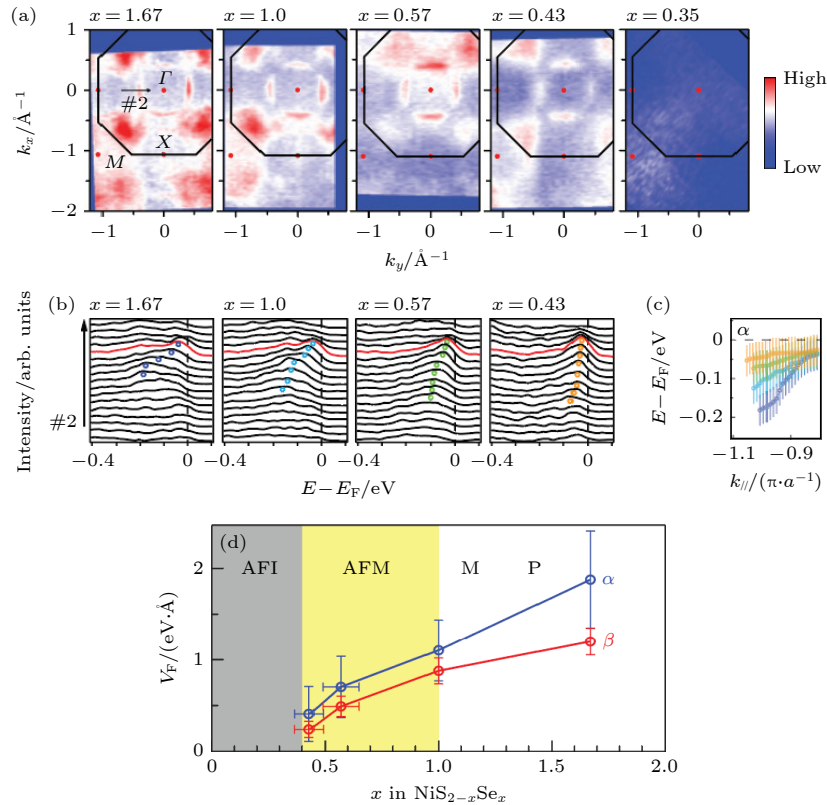


图 5 (a) ARPES 测得 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 的费米面随着 Se 掺杂的演化^[7]; (b) ARPES 能谱展示能带色散随着 Se 掺杂的演化^[7]; (c) 图 (b) 中的 α 能带宽度随掺杂演化的对比^[7]; (d) $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 两个能带的费米速度在掺杂相图中的演化, 在接近莫特绝缘相过程中呈现带宽变窄、有效质量发散的行为^[7]

Fig. 5. (a) ARPES data of the Fermi surface of $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ as Se doping is varied^[7]; (b) ARPES spectra show that the band dispersion changes with Se doping^[7]; (c) summary of the band width evolution with doping in figure (b)^[7]; (d) the evolution of the Fermi velocities of two bands of $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ in the phase diagram as a function of doping, showing a narrowing bandwidth and effective mass divergence near the Mott insulating phase^[7].

相干的准粒子谱权重也是逐步降低的. 这些实验观察与 DMFT 计算 [8], 或 Brinkman-Rice 图像完全一致 [9].

5 带宽调控的莫特相变示例之二: 铁基超导

在铁基超导发现之初, 因铁砷类超导同时具有空穴型和电子型费米面, 且母体是反铁磁的金属, 基于巡游费米面的弱关联 (weak coupling) 超导理论一时成为主流, 而不是掺杂的莫特绝缘体这样的局域图像 (也称为强关联图像, strong coupling), 铁基和铜基两类高温超导机理似乎迥异 [10-12]. 但是随着研究的深入, 人们发现弱关联的超导理论无法统一描述铁基超导体, 反而是基于强关联局域图像的 t - J - J' 模型可以更好地统一描述各类铁基超导体 [13]. 这一发现表明铜氧化物高温超导和铁基高温超导两者的机理事实上异曲同工.

具体来说, 弱关联理论曾把铁基超导的相图演化归结于掺杂改变了费米面, 从而改变了费米面间的电子散射和配对行为. 但是对 FeAs 类的铁基超导来说, 其调控形式很丰富 (有电子或空穴异价掺杂引入载流子的, 也有调节化学或物理压力而不引入载流子的), 但它们定性的相图相似 [14], 并不能单纯用改变载流子浓度来解释 (见图 6(a)). 通过系统地研究各种掺杂下的不同类型的铁基超导体体系的电子结构的演化, 人们发现超导和费米面演化并无直接关联, 而多种掺杂实质上改变的是能带宽

度 [15]. 比如随着压力的增加或引入更多电子等, 体系的带宽逐步增加, 电子动能增大, 关联逐步减弱, 这样体系的磁性逐步减弱, 在关联适中时进入了超导态, 而随着关联进一步减弱, 超导消失, 进入了金属态. 这就把铁基超导的多个相图统一到带宽调控的框架中.

再拿另一类基于 FeSe 面的重电子掺杂的铁基超导体来说, 其可以通过 Te, S 等取代 Se 来改变化学压力, 从而改变其能带宽度 [16]. 已知的大多数这类材料都可以被归纳入同一个相图中 (图 6(b)), 它和铜氧化物高温超导的相图很类似, 只不过现在的横坐标是反映动能的能带宽度. 当带宽很窄时, 关联很强, 其母体也是莫特绝缘体, 随着带宽增加, 逐步进入超导基态、金属基态. 这表明, 带宽调控的莫特物理在这类铁基超导中依然成立, 其超导配对机制可以用强关联的局域图像来描述, 与铜氧化物高温超导异曲同工.

6 碳基材料中的带宽调控与占据调控的莫特相变

虽然很多碳基材料 (包括有机材料) 不包含具有较为局域的 3d 或 4f 电子的元素, 在格点上的相互作用势能 (如库仑相互作用能 U) 也比较小, 但因为其分子较大, 格点之间波函数交叠程度或电子跃迁的动能 t 较小, U/t 也处于关联体系的参数区间. 因此, 碳基材料也可能表现出有趣的关联行为.

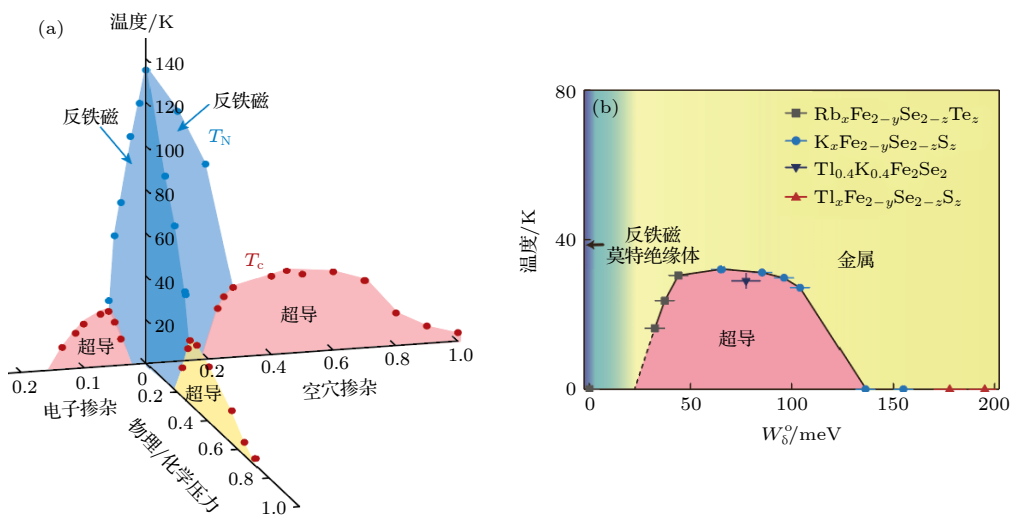


图 6 (a) 基于 FeAs 面的铁基超导的相图示意图 [14]; (b) 重电子掺杂的多种铁硒类超导体体系符合统一的相图 [16]
 Fig. 6. (a) Schematic phase diagram of FeAs-based superconductor [14]; (b) many heavily electron-doped iron-selenide superconductors conform to a unified phase diagram [16].

其中一个典型的带宽调控的例子是 A15 结构的 Cs_3C_{60} (结构如图 7(a) 所示, 阳离子为碱金属 Cs^+ , C_{60}^{3-} 阴离子按照体心立方的结构堆叠), 其随着压力的相图如图 7(b) 所示. 当元胞体积较大, 即两个 C_{60} 分子距离较远, 带宽比较窄, 该体系处于反铁磁绝缘体态. 而随着元胞变小, t 增大, 逐步进入反铁磁和超导共存态、超导态, 随后超导转变温度降低^[17]. 该相图和上述的铜氧化物超导与铁基超导相图有相似之处.

当然目前还不能完全确定其超导的机理是来自反铁涨落还是电声子相互作用, 比如随着 t 的增

大, 态密度减小, 基于 BCS 电声子配对机理, 也能解释该相图中高压区超导转变温度的下降行为. 然而 BCS 图像不能解释在低压区的行为, 随着元胞变小, 理论计算也确认了态密度会减小, 但超导却逐渐出现, 并且超导转变温度增加, 这部分的超导演化不同于 BCS 图像^[17].

近年来, 人们在转角双层石墨烯中也发现了占据调控的莫特物理的相图 (图 8). 虽然石墨烯本身 U 不大, 但是转角后的能带非常窄^[18], U/t 处在强关联的区间, 因此随着通过门电压调控载流子浓度, 观察到由莫特绝缘体进入超导和金属态的行为^[19].

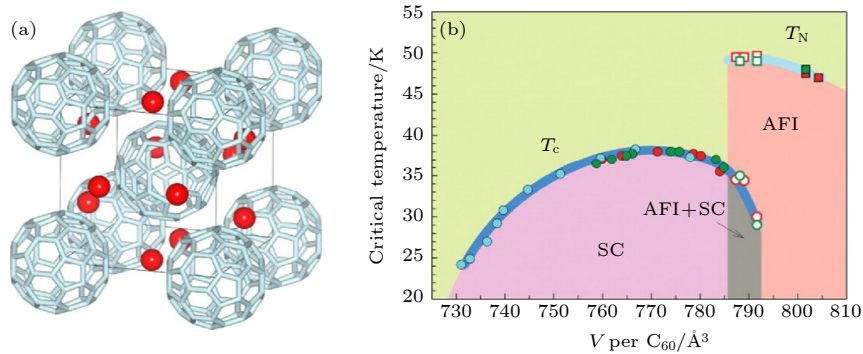


图 7 (a) A15 Cs_3C_{60} (晶体群 $Pm\bar{3}n$) 的晶体结构, 其中取向有序的 C_{60}^{3-} 阴离子按照体心立方的结构堆叠, 红色为 Cs^+ 阳离子^[17]; (b) A15 Cs_3C_{60} 加压后的相图, 显示了反铁磁与超导相变温度随着富勒烯阴离子体积的演化^[17]

Fig. 7. (a) The crystal structure of A15 Cs_3C_{60} (crystal group $Pm\bar{3}n$), where C_{60}^{3-} anions with an ordered orientation are stacked in a body centered cubic structure, and Cs^+ cations are shown in red^[17]; (b) the phase diagram of A15 Cs_3C_{60} under pressure shows the evolution of antiferromagnetic and superconducting phase transition temperature with the volume of fullerene anions^[17].

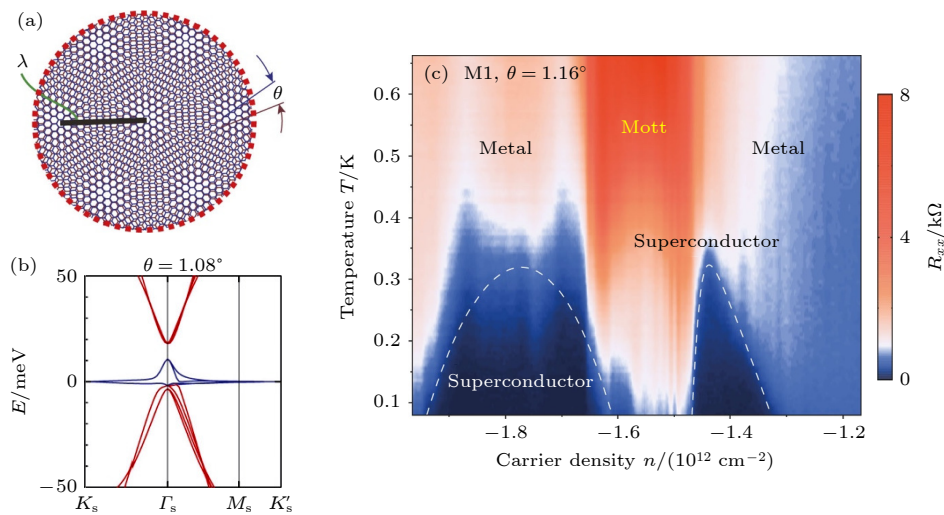


图 8 (a) 转角双层石墨烯中的莫尔超晶格^[18]; (b) 在转角为“魔角”($\theta = 1.08^\circ$) 时双层石墨烯的能带结构, 在费米能附近看到平带 (蓝色曲线)^[18]; (c) “魔角” 双层石墨烯中调控电荷浓度得到的相图, 在半填充的莫特绝缘相附近存在两个超导的拱形区域^[19]

Fig. 8. (a) Moiré superlattice in twisted-angle bilayer graphene^[18]; (b) the calculated band structure of the twisted bilayer graphene at the magic twisted angle ($\theta = 1.08^\circ$), exhibiting a flat band (blue curve) near the Fermi energy^[18]; (c) the phase diagram of “magic angle” twisted bilayer graphene as a function of charge concentration, there are two superconducting domes near the half-filled Mott insulator phase^[19].

7 重费米子体系中的巡游与局域之争

重费米子体系中的复杂现象常常源于导带电子在局域自旋晶格的背景下运动. 其中的 f 电子波函数在高温下和巡游电子波函数交叠 (常被称为 c-f 杂化), 但因为其局域性和无序性, 这样的杂化在不同的格点之间没有相干性. 在低温下, 这个过程逐步变得相干, 从而 f 电子的平带与巡游电子能带杂化, 使得巡游电子能带的有效质量越来越大, 甚至是几个量级的提升. f 电子通过这个过程, 也参与到费米海中, 使得费米面的体积逐步增大, 这就是所谓的从小费米面到大费米面的转化^[20]. 这个过程可以用周期性 Anderson 模型来描述, 其中的近藤相互作用项 (J_K) 描述了导带电子与 f 电子局域晶格自旋的相互作用.

在 CeCoIn₅ 中, 人们观察到了 4f 电子随温度降低所发生的局域-巡游转变, 即重费米子如何变重的过程. 在温度 170 K 时只能观察到非 4f 电子形成的导带, c-f 杂化的过程在高于 100 K 的较高温度就逐步发生了, 到了近藤温度 (~ 50 K) 以下时, 局部的 c-f 杂化演化成为相干的能带杂化, 可以清晰地观察到 f 能带及其因为杂化而被弯曲的行为,

其能带的有效质量也以 $A-B\ln T$ 的形式发散, 如图 9 所示. 值得注意的是, 低温下的费米面确实比高温时大了, 但是在所测量的最低温度 17 K 时, 只是部分 4f 电子 ($\sim 5\%$) 参与到了费米面中^[21].

由于巡游电子的媒介, 两个局域自旋可以发生 RKKY (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) 磁性相互作用, 可以导致磁有序. 而近藤相互作用则是让巡游电子屏蔽 f 电子的局域磁矩, 使得体系进入费米液体或近藤绝缘体等状态. 这两个效应相互竞争的哈密顿量是

$$H_{\text{KLM}} = \sum_{k\sigma} c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + J_K \sum_i S_i \cdot s_i + J_{\text{RKKY}} \sum_{\langle ij \rangle} S_i \cdot S_j. \quad (2)$$

本质也是局域自由度与巡游自由度相互作用, 从而产生不同基态, 可见于 Doniach 相图 (图 10(a))^[22]. 在该相图中, 当 J_K 较小时, $T_K < T_{\text{RKKY}}$, 局域自旋 RKKY 相互作用主导, 因此有可能表现为反铁磁这样的磁有序态; 当 J_K 超过阈值 J_c , $T_K > T_{\text{RKKY}}$, 局域磁矩被屏蔽, 体系进入费米液体状态. 而在 J_c 附近, 由于量子临界现象, 有较强的量子涨落, 就有可能出现一些新的物态, 比如超导态.

重费米子体系的基态敏感地依赖于巡游电子与局域自旋的相互作用程度, J_K . 这与 c-f 杂化程

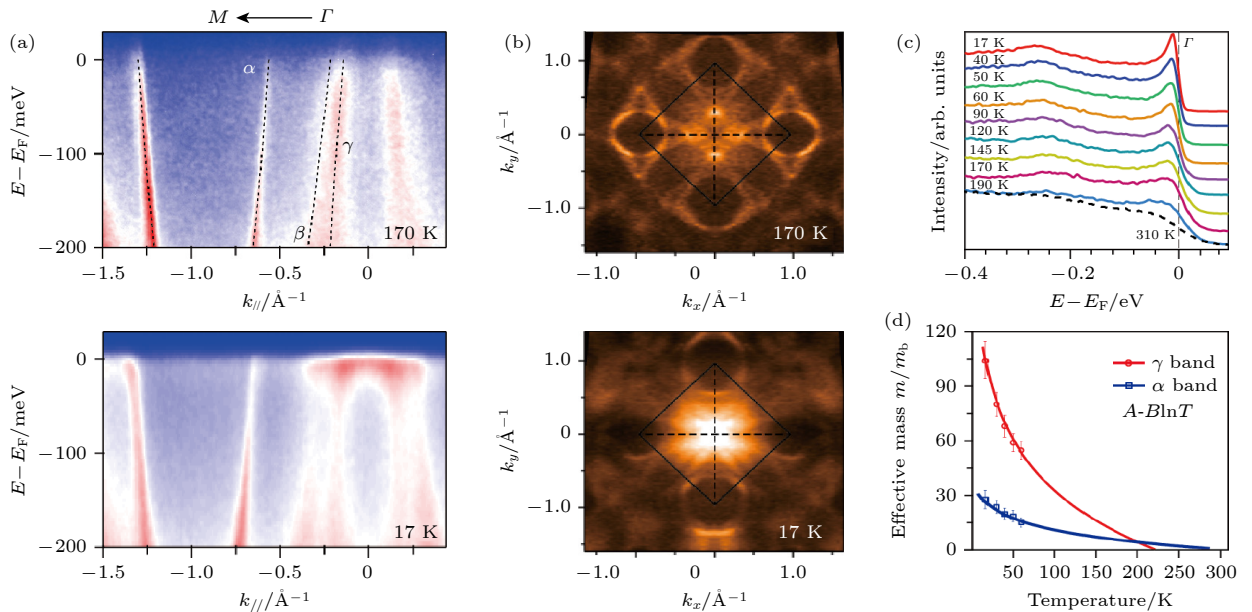


图 9 (a) CeCoIn₅ 高低温的能带结构对比图, 上图测量温度为 170 K, 下图测量温度为 17 K^[21]; (b) CeCoIn₅ 高低温的费米面对比图, 上图测量温度为 170 K, 下图测量温度为 17 K^[21]; (c) CeCoIn₅ 中 Γ 点附近 4f 电子谱重随温度的演化^[21]; (d) CeCoIn₅ 中 α 和 γ 能带的有效质量与温度的依赖关系^[21]

Fig. 9. (a) The band structures of CeCoIn₅ at 170 and 17 K, respectively^[21]; (b) the Fermi surface maps of CeCoIn₅ at 170 and 17 K, respectively^[21]; (c) the evolution of 4f electron spectral weight near the Γ point as a function of temperature in CeCoIn₅^[21]; (d) the effective masses of the α and γ bands of CeCoIn₅ as a function of temperature^[21].

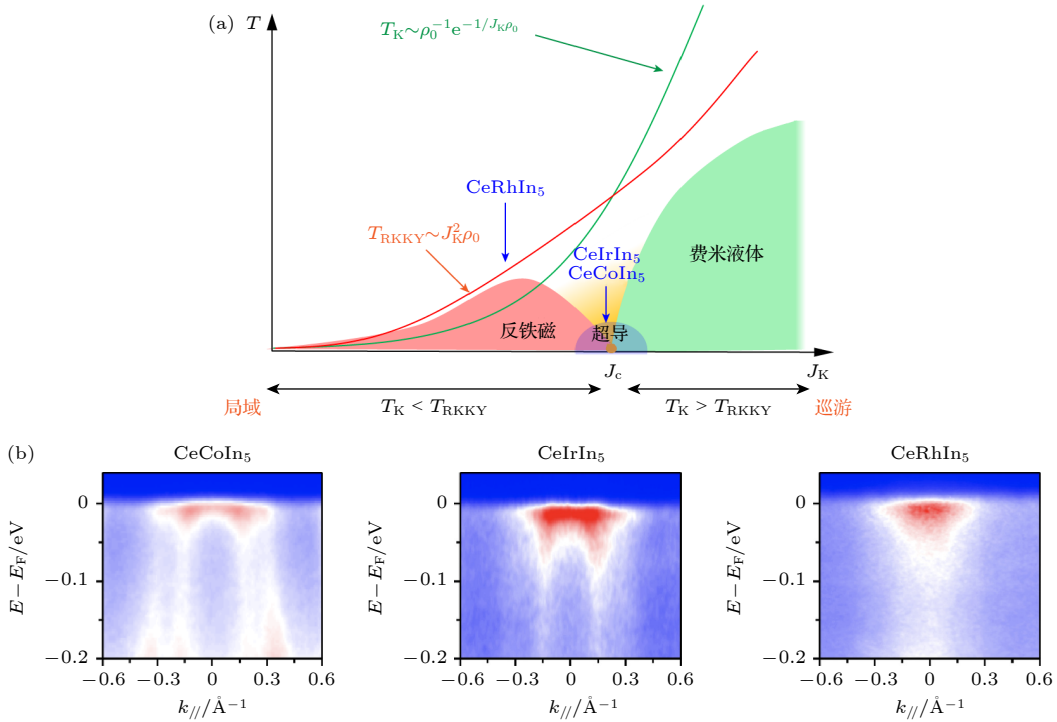


图 10 (a) Doniach 相图, 图中箭头标出了 CeCoIn₅, CeIrIn₅ 和 CeRhIn₅ 在该相图中的大致位置^[23]; (b) CeCoIn₅, CeIrIn₅ 和 CeRhIn₅ 中费米能附近能带杂化行为的对比^[23]

Fig. 10. (a) Doniach phase diagram, with arrows indicating the schematic positions of CeCoIn₅, CeIrIn₅, and CeRhIn₅ in the diagram^[23]; (b) comparison of the hybridization behavior of the bands near the Fermi energy in CeCoIn₅, CeIrIn₅, and CeRhIn₅^[23].

度密切相关. 比如 CeCoIn₅, CeRhIn₅, CeIrIn₅ 这三个 Ce115 家族材料中, CeCoIn₅ 和 CeIrIn₅ 的 c-f 杂化较强, 巡游电子屏蔽局域磁矩的效应强, 体系表现为费米液体行为和超导基态; 而 CeRhIn₅ 则是其中 c-f 杂化最弱的, 基态是反铁磁的磁有序态, 如图 10(b) 所示.

另一个典型的例子是方钴矿结构的 4f² 近藤晶格体系 PrOs₄Sb₁₂(POS) 和它的 4f¹ 兄弟体系 CeOs₄Sb₁₂(COS). 这两种材料具有相同的晶格常数, 相似的导带费米面, 但是在低温下, COS 中的 c-f 杂化过强, 打开了杂化能隙, 而该体系的化学势正好在此能隙中, 因此 COS 成为了近藤绝缘体. 而 POS 的 2 个 f 电子在有限温度下, 有一定的自旋三态分量, 可以被巡游电子屏蔽, 具有一定的 c-f 杂化^[24]. 在极低温时, 其 4f² 基态是个自旋单态, 不与外界巡游电子发生作用, 巡游电子有效质量在极低温下反而变小, 其基态可能是由普通导带电子引起的超导态.

8 结 语

在上述例子中可以看到, 大量的关联体系的基态和演化过程都可以从莫特物理的角度来分析, 带

宽调控和占据调控从不同路径调控了电子动能和势能的强弱对比, 从而使得物态发生了相转变. 巡游与局域之争是一个根本性的竞争关系, 因此在研究关联体系的过程中需要特别关注. 更广义地来看这个问题, 我们可以借助老子的《道德经》第一章来进行一个比拟:

道可道, 非常道; (The fundamental laws (or Hamiltonians) are abstract, not easy to describe.)

名可名, 非常名; (The manifestations of the laws are everywhere, and very diversified.)

无名天地之始; (The universe starts from the vacuum when nothing has been manifested.)

有名万物之母. (The manifestations of the laws generate everything in the universe.)

对这四句深奥经文的理解可以有很多种, 括号中是我“凝聚态物理版的英文翻译”, 以避开古文的多意和含糊. 在凝聚态物理中, “道”是哈密顿量, “名”即是对哈密顿量的表达, 在不同材料中的表达给出了千变万化的量子材料世界. “The manifestation of laws” (道的表达或者“名”) 就是“emergence” (演生). 凝聚态物理的目标既是要发现新的材料 (发现 more is different), 更是要研究清楚复杂量

子材料中的奇妙物性是如何演生出来的 (回答 how is more different?). 在本文上述例子中看到, 虽然描述不同关联体系中的电子巡游性与局域性竞争的哈密顿量很简单, 但是它的表达是很奇妙的, 需要抽丝剥茧才能找到万物背后“名”的过程.

感谢胡江平、闫亚军、徐海超、陈秋云、彭瑞、沈大伟、张童、杜增义帮助做图或润色.

参考文献

- [1] Kotliar G, Savrasov S Y, Haule K, Oudovenko V S, Parcollet O, Marianetti C A 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 865
- [2] Kim B J, Jin H, Moon S J, Kim J Y, Park B G, Leem C S, Yu J, Noh T W, Kim C, Oh S J, Park J H, Durairaj V, Cao G, Rotenberg E 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 076402
- [3] Wang F, Senthil T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 136402
- [4] Yan Y J, Ren M Q, Xu H C, Xie B P, Tao R, Choi H Y, Lee N, Choi Y J, Zhang T 2015 *Phys. Rev. X* **5** 041018
- [5] Kim Y K, Krupin O, Denlinger J D, Bostwick A, Rotenberg E, Zhao Q, Mitchell J F, Allen J W, Kim B J 2014 *Science* **345** 187
- [6] Yao X, Honig J M, Hogan T, Kannewurf C, Spalek J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 17469
- [7] Xu H C, Zhang Y, Xu M, Peng R, Shen X P, Strocov V N, Shi M, Kobayashi M, Schmitt T, Xie B P, Feng D L 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 087603
- [8] Zhang X Y, Rozenberg M J, Kotliar G 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 1666
- [9] Brinkman W F, Rice T M 1970 *Phys. Rev. B* **2** 4302
- [10] Mazin I I, Schmalian J 2009 *Physica C* **469** 614
- [11] Kuroki K, Onari S, Arita R, Usui H, Tanaka Y, Kontani H, Aoki H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 087004
- [12] Scalapino D J 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1383
- [13] Seo K J, Bernevig A, Hu J P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 206404
- [14] Shibauchi T, Carrington A, Matsuda Y, Langer J S 2014 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **5** 113
- [15] Ye Z R, Zhang Y, Chen F, Xu M, Jiang J, Niu X H, Wen C H P, Xing L Y, Wang X C, Jin C Q, Xie B P, Feng D L 2014 *Phys. Rev. X* **4** 031041
- [16] Niu X H, Chen S D, Jiang J, Ye Z R, Yu T L, Xu D F, Xu M, Feng Y, Yan Y J, Xie B P, Zhao J, Gu D C, Sun L L, Mao Q, Wang H, Fang M, Zhang C J, Hu J P, Sun Z, Feng D L 2016 *Phys. Rev. B* **93** 054516
- [17] Takabayashi Y, Ganin A Y, Jeglic P, Arcon D, Takano T, Iwasa Y, Ohishi Y, Takata M, Takeshita N, Prassides K, Rosseinsky M J 2009 *Science* **323** 1585
- [18] Cao Y, Fatemi V, Demir A, Fang S, Tomarken S L, Luo J Y, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Ashoori R C, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 80
- [19] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [20] Shim J H, Haule K, Kotliar G 2007 *Science* **318** 1615
- [21] Chen Q Y, Xu D F, Niu X H, Jiang J, Peng R, Xu H C, Wen C H P, Ding Z F, Huang K, Shu L, Zhang Y J, Lee H, Strocov V N, Shi M, Bisti F, Schmitt T, Huang Y B, Dudin P, Lai X C, Kirchner S, Yuan H Q, Feng D L 2017 *Phys. Rev. B* **96** 045107
- [22] Doniach S 1977 *Physica B+C* **91** 231
- [23] Chen Q Y, Xu D F, Niu X H, Peng R, Xu H C, Wen C H P, Liu X, Shu L, Tan S Y, Lai X C, Zhang Y J, Lee H, Strocov V N, Bisti F, Dudin P, Zhu J X, Yuan H Q, Kirchner S, Feng D L 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 066403
- [24] Lou X, Yu T L, Song Y H, Wen C H P, Wei W Z, Leithe-Jasper A, Ding Z F, Shu L, Kirchner S, Xu H C, Peng R, Feng D L 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 136402

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Mott physics: One of main themes in quantum materials*

Feng Dong-Lai[†]

(New Cornerstone Laboratory, National Synchrotron Radiation Laboratory, School of Nuclear Science and Technology,
University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China)

(Received 17 September 2023; revised manuscript received 17 October 2023)

Abstract

The competition and cooperation between the itinerancy behavior and localization behavior of electrons in correlated quantum materials, known as Mott physics, is the physical mechanism behind the diverse states of many quantum materials. This article reviews the manifestation of Mott physics in various quantum materials and establishes it as one of the main themes of quantum materials. Finding and understanding its ever-changing ways of manifestation is one of the central tasks of experimental research on condensed matter physics.

Specifically, the filling-control route of Mott transition is illustrated by exemplifying the surface K-doped Sr_2IrO_4 , which exhibits d-wave gap, pseudogap behavior in underdoped regime, and phase separation with inhomogeneous electronic state distribution. All of these show strong resemblances to the doped cuprate superconductors, another prototypical filling-control type of Mott transition case. On the other hand, the bandwidth-control route of Mott transition could be found in $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$, where its bandwidth continuously decreases with decreasing Se concentration, until it becomes an insulator. In addition, the essence of various ways of doping in iron-based superconductors is to change their bandwidths. The superconductivity shows up at intermediate bandwidth with moderate correlations, and it diminishes when the bandwidth is large and the electron correlations are weak. For heavily electron-doped iron-selenides, there is even a Mott insulator phase with strong correlations.

For carbon based materials, the phase transition between the antiferromagnetic insulator and superconducting state of $\text{A}_{15}\text{Cs}_3\text{C}_{60}$ as the volume of fullerene anions decreases could be understood in terms of a bandwidth-control Mott transition; the insulator-superconductor transition discovered in electrically gated “magic angle” twisted-angle bilayer graphene could be understood as a filling-control Mott transition.

For f electron systems, the interplay between itinerancy and localization dominates the heavy fermion behavior and their ground states. The behaviors of the f electrons are demonstrated by using the angle-resolved photoemission data of CeCoIn_5 , whose f electron band becomes more coherent with decreasing temperature, and the c-f hybridization is thus enhanced and the band mass of conduction band continuously increases. The c-f hybridization behaviors of CeCoIn_5 , CeIrIn_5 , and CeRhIn_5 are compared with each other, and the differences in hybridization strength put their ground states into different regimes of the Doniach phase diagram. Similarly, the Skutterudites $4f^2$ Kondo lattice system $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ and its sibling $4f^1$ system $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$ also have different ground states due to a slight difference in their c-f hybridization strengths.

Keywords: Mott transition, Hubbard model, Kondo lattice, emergent phenomena

PACS: 71.10.-w, 71.20.-b

DOI: 10.7498/aps.72.20231508

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11888101) and the New Cornerstone Science Foundation, China.

[†] Corresponding author. E-mail: dlfeng@ustc.edu.cn

《物理学报》创刊 90 周年

范德瓦耳斯体系中的量子层电子学*

肖聪^{1)2)†} 姚望^{1)‡}

1) (香港大学物理学系, 香港 999077)

2) (澳门大学应用物理与材料工程研究院, 澳门 999078)

(2023 年 8 月 14 日收到; 2023 年 9 月 27 日收到修改稿)

范德瓦耳斯体系中层间耦合的存在使电子波函数扩展分布在各层上, 使得空间离散的层自由度成为量子力学自由度. 层自由度与电子质心自由度的耦合塑造了动量空间中非平庸的层赝自旋结构, 导致丰富的量子几何性质. 这些性质为晶格失配的范德瓦耳斯体系所独有, 引起各种新颖的输运和光学效应, 线性和非线性响应, 并为多种器件应用提供新思路, 成为量子层电子学研究的前沿课题. 本文简要评述了这一范德瓦耳斯材料体系中的新兴研究方向, 并结合量子层电子学与非线性电子学、转角电子学、手征电子学等新领域的交叉, 对未来一段时间的发展进行展望.

关键词: 量子层电子学, 范德瓦耳斯体系, 量子几何**PACS:** 73.63.-b, 85.75.-d, 73.21.Ac**DOI:** 10.7498/aps.72.20231323

二维范德瓦耳斯材料因其新颖的平衡态性质、电磁输运和光学响应性质而成为当前凝聚态物理研究的热点. 不同于三维体材料, 二维材料在厚度方向不具有晶格周期性. 原子级平整的单层体系在厚度方向以范德瓦耳斯力结合, 不同层的电子波函数因此混合起来, 使得电子态的层分布不再仅仅是一个离散的空间变量, 而同时成为一个量子力学量. 层指标 (layer index) 因而成为标记电子态的一个新量子数, 为层状材料所独有. 在最简单的两层体系中, 层间范德瓦耳斯耦合可以类比于固体电子的自旋轨道耦合引起的自旋杂化; 后者混合了自旋向上和向下的电子态, 而前者是上层和下层的杂化电子态. 基于这种类比, 层自由度也被称为层赝自旋 (layer pseudospin). 自旋-层赝自旋类比意味着自旋电子学的基本概念和理论构想可以迁移到范德瓦耳斯材料电子特性的研究, 并且层赝自旋的面外分量对应电偶极矩, 同电场直接耦合, 与自旋

和谷赝自旋的磁偶极矩互补, 这些前景带来了层赝自旋电子学 (layer pseudospintronics) 或称为层电子学 (layertronics) 这一研究领域的发展^[1,2]. 例如, 电子体系中多体相互作用可以导致平衡态自旋铁磁性, 而理论指出在双层石墨烯体系考虑多体效应也可以出现层赝自旋“铁磁性”^[3], 对应铁电性, 即电子态层分布的对称性发生破缺, 电荷分布出现自发层极化 (这种传导电子的自发层极化, 与二元化合物二维半导体中因为不同原子的电子亲和能差异导致跟堆垛关联的束缚电子的层极化有所区别). 自旋电子学逻辑电路中著名的自旋阀效应和自旋场效应晶体管在层电子学中的对应, 即双层赝自旋阀和双层赝自旋场效应晶体管, 也已在双层石墨烯体系和双层 MnBi_2Te_4 中被提出^[4-6]. 在电子输运方面, 磁场与电子自旋的耦合可以在非磁金属体系中引起霍尔效应^[7,8], 甚至引起非磁性金属到陈绝缘体的相变, 导致出现量子反常霍尔效应^[9];

* 香港特别行政区研究资助局 (批准号: AoE/P-701/20, HKU SRFS2122-7S05)、香港裘槎基金会和国家重点研发计划 (批准号: 2020FA0309600) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: congxiao@um.edu.mo

‡ 通信作者. E-mail: wangyao@hku.hk

而最近的实验和理论研究表明,在反铁磁范德瓦耳斯金属体系中,门电压与层自由度的耦合也会引起霍尔效应^[10,11].理论也在反铁磁范德瓦耳斯材料 MnBi_2Te_4 中预言了门电压导致的量子反常霍尔绝缘体^[12].

考察上述工作,有以下两方面特别值得注意.

1) 虽然这些层电子学效应在理论概念上存在自旋类比,但由于层自由度的电本质(电荷的层分布和层极化)及其独有的空间可分辨特性,它们导致的物理现象和应用潜力可以超出自旋电子学的范围.比如门电压取代磁场使得范德瓦耳斯材料成为实现全电调控霍尔和量子霍尔运输的重要探索平台.又比如当二维材料组装成范德瓦耳斯异质结或同质结时,每一单元层上的电学输出有可能被单独测量.因此即使该范德瓦耳斯体系没有净霍尔电压,体系中每一层上的霍尔效应,即层霍尔效应(layer Hall effect)^[10] 依旧可以产生电霍尔输出.

2) 植根于动量空间层赝自旋结构为范德瓦耳斯体系的电子波函数所特有的量子几何性质,还未被充分研究.在自旋电子学中,自旋轨道耦合将自旋这一内禀自由度和动量空间物理耦合起来,使得电子态自旋成为动量空间中的变量,形成材料体系中丰富的动量空间自旋结构.基于自旋-层赝自旋类比,层间耦合可以导致范德瓦耳斯体系中非平庸的动量空间层赝自旋结构(layer pseudospin texture).动量空间自旋结构导致电子波函数非平庸量子几何性质,不仅表现为自旋轨道耦合体系中非零的动量空间贝里曲率,引起反常霍尔效应,而且导致扩展的波函数参数空间——动量-磁场空间中的混合贝里曲率(mixed Berry curvature),引起自旋磁电响应、自旋轨道转矩以及磁非线性反常霍尔效应等重要现象^[7,13,14].与之对应,动量空间层赝自旋结构不仅可以导致动量空间贝里曲率,也可以导致层状体系特有的波函数参数空间——动量-门电场空间中的混合贝里曲率.这两类能带几何量描述了动量-门电场参数空间中的量子几何性质,是层自由度量子力学本性的体现.对它们导致的物理效应的研究即开启了量子层电子学(quantum layertronics)这一层电子学的新兴方向.动量空间量子几何相关的物理是近年来范德瓦耳斯体系新奇运输效应研究的基础,包括贝里曲率偶极子(Berry curvature dipole)和贝里联络极化率(Berry connection polarizability)产生的非线性霍尔效应^[15,16];

而动量-门电场空间中的量子几何效应为范德瓦耳斯体系所独有,可能引起在三维体系中前所未见的物理效应,为量子材料调控和器件应用提供新思路,却尚未得到足够重视.

作为动量-门电场空间新奇量子几何效应的例子,最近的一个理论工作指出动量-门电场空间中的混合贝里联络极化率可以诱导出范德瓦耳斯材料中一种新颖的交叉非线性动力学霍尔效应(crossed nonlinear dynamical Hall effect)^[17].不同于过去研究的非线性反常霍尔效应^[15,16],该效应不是由单一电场驱动,而是由面内电场和门电场共同驱动,这一非常规的非线性霍尔构型却更切合逻辑电路设计的需求.双驱动场构型还使得通过调节驱动场的相位差来调控霍尔输出成为可能,带来一种相位差调控的非线性霍尔整流机制,为可控整流器件的设计提供了新思路.该效应以门电场的变化率作为面外驱动,可以在非磁性层状体系中实现只依赖于材料内禀能带结构的所谓内禀非线性反常霍尔效应(intrinsic nonlinear anomalous Hall effect),是电驱动非磁性材料内禀反常霍尔效应的第一个理论建议.不仅如此,这一效应的手征晶格对称性要求与转角双层(twisted bilayer)体系完美适配,成为该体系的一个特征非线性运输效应,揭示了转角石墨烯和转角过渡金属硫化物在非磁金属态隐藏的量子几何特性.在转角双层石墨烯和转角双层二碲化钼中,尤其当转角较小从而层间杂化效应显著时,理论预言在低掺杂情形即可产生0.01至1个量子电导的霍尔导^[17].考虑到层间杂化效应强的能带宽度大约在10 meV量级,该效应预期在几十开尔文温度下都比较显著.这个例子显示出量子层电子学富含的潜力,它不仅可以提供范德瓦耳斯体系中前所未见的非线性电子学(nonlinear electronics)和转角电子学(twistronics)效应,而且可以提供新的材料刻画工具和电学器件设计思路.

这个工作揭示的交叉非线性霍尔机制还可以扩展到磁性范德瓦耳斯金属材料.在有磁性的情况下,不仅交流门电压可以导致动力学非线性霍尔效应,直流门电压也可以导致直流非线性霍尔效应.支配这个效应的也是动量-门电场空间中的混合贝里联络极化率.这个新的理论观点可以自然地理解实验观测到的反铁磁偶数层金属态 MnBi_2Te_4 中门电场诱导的霍尔电流^[10],并为寻找支持该效应的更广泛的范德瓦耳斯材料体系提供了理论框架.

另外, 在磁性范德瓦耳斯金属态, 最近的理论研究还预言了由动量-门电场空间量子几何性质决定的另一种新颖非线性响应. 由于动量-门电场空间的混合贝里曲率偶极子的存在, 一个宏观面外电极化会出现在体系对面内驱动电场的二阶响应之中 [18].

除了贝里曲率物理, 量子层电子学还可以探测范德瓦耳斯体系更丰富的能带几何性质和随之而来的新奇物理效应. 一个例子是非磁性转角双层体系中时间反演偶的线性霍尔效应 [19]. 在这个效应当中, 虽然双层体系的净霍尔流被昂萨格倒易关系禁止, 转角体系的结构手征对称性依然可以在每一层提供霍尔效应需要的手性, 而两层的霍尔效应手性相反, 如图 1(e) 所示. 这一效应的特别之处在于每一层上线性霍尔流的存在并不需要磁自由度, 而需要破坏所有镜面对称性, 由手征结构支持 (图 2(a)). 这些基本的对称性要求与反铁磁范德瓦耳斯体系中的层霍尔效应 [10-12] (图 1(a)–(d)) 完全不同. 后

者是时间反演奇的效应, 并不要求体系的结构具有手性. 除此之外, 时间反演偶的霍尔效应是一个费米面效应, 并且要求费米面附近电子态具有层间杂化; 如果电子态完全极化在某一层上, 效应就会消失. 这与反铁磁双层中时间反演奇的层霍尔效应完全不同 (图 1(c), (d)). 这一特点表明该效应植根于层自由度的量子力学特性, 电子可以既不完全处于上层, 也不完全处于下层, 而是处于两层的叠加态上, 态叠加的几率幅依赖于电子的动量. 动量依赖的层叠加振幅导致动量空间中的层赝自旋结构 (图 2(b)) 和量子几何性质. 文献 [19] 的理论分析表明, 为这一量子效应负责的是一个新的能带几何量: 层电流在动量空间的反对称偶极子, 也即层电流的动量空间旋度 (momentum-space vorticity of layer current). 它代表层间杂化的范德瓦耳斯体系相邻层上的电流互相关联, 关联的强弱与动量空间层赝自旋结构有关, 当波函数层间杂化非常充分, 层赝自旋完全躺在二维平面内时关联最强.

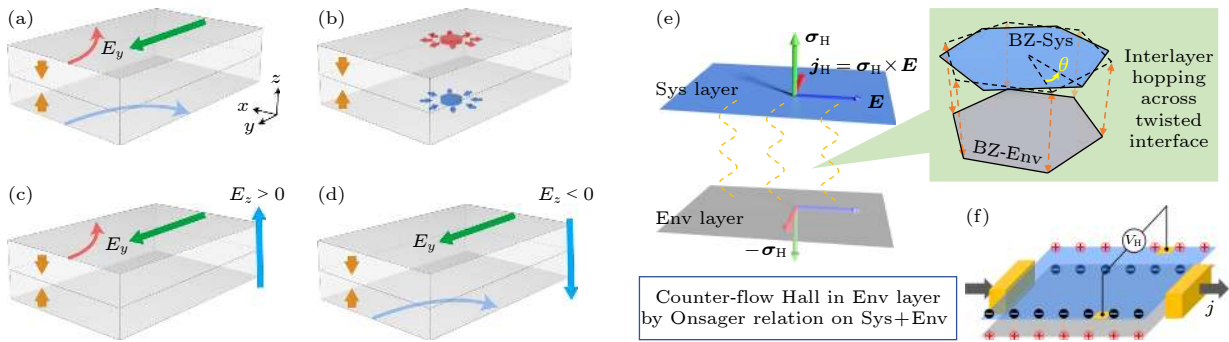


图 1 双层范德瓦耳斯体系中时间反演奇和时间反演偶的线性层霍尔效应 (a)–(d) 双层反铁磁绝缘体中时间反演奇的层霍尔效应, 黄色箭头代表反铁磁自旋构型. (a) 在面内电场 (绿色箭头) 驱动下两层各自有霍尔电流 (红色和蓝色箭头), 大小相等, 方向相反. 这是因为 (b) 两层相反的动量空间贝里曲率 (红色和蓝色箭头). (c), (d) 施加门电场 (蓝绿色箭头) 会使霍尔电流只出现在一层之中, 门电场反向则霍尔电流层分布相反. (e), (f) 双层非磁性体系中时间反演偶的层霍尔效应. 红色, 绿色, 蓝色箭头分别代表矢量关系 $\mathbf{j}_H = \boldsymbol{\sigma}_H \times \mathbf{E}$ 中的 3 个矢量. (e) 非孤立二维系统层 (sys layer, 蓝色平面) 和环境层 (env layer, 灰色平面) 之间的转角界面耦合会在二维非磁性系统层中通过时间反演偶的霍尔效应产生霍尔电流. 而整个双层系统满足的昂萨格关系要求环境层中必然产生相反的霍尔电流. 绿色阴影区域表示两层相对转角为 θ 时布里渊区之间的层间跃迁. (f) 样品边界上电荷积累 (红色和黑色, +/-) 导致的时间反演偶的霍尔效应的霍尔电压能够被层分辨的测量所探测, 黑色箭头代表外加驱动电流, 转载自文献 [12, 19]

Fig. 1. Time-reversal (TR) odd and even linear layer Hall effects in van der Waals bilayers. (a)–(d) TR odd layer Hall effect in bilayer antiferromagnetic insulators. The yellow arrows denote the antiferromagnetic configuration. (a) The layer Hall counterflow in up and down layers, represented respectively by red and blue arrowed curves, driven by in-plane electric field (green arrow), due to (b) the layer-locked and -contrasted momentum space Berry curvature (the red and blue fluxes); (c), (d) when a perpendicular electric field (the cyan arrow) is applied, the system shows layer-locked anomalous Hall effects tunable by the electric-field direction. (e), (f) TR even layer Hall effect in nonmagnetic van der Waals bilayers. The red, green, and blue arrows denote the three vectors in $\mathbf{j}_H = \boldsymbol{\sigma}_H \times \mathbf{E}$. (e) The twisted interfacial coupling between the system layer (Sys layer, blue plane) and an environmental layer (env layer, gray surface) yields a TR even Hall current in the system layer, whereas a counterflow Hall current is expected in the environmental layer, by Onsager relation on the whole structure: system (Sys) + environment (Env). Green shaded area denotes the interlayer hopping between the Brillouin zone (BZ) with twist angle θ . (f) The TR-even Hall voltage V_H due to charge accumulation at the sample edges (red and black +/-) can be detected with a layer resolved measurement. Black arrows denote source and drain current \mathbf{j} . Reproduced with permission from Refs. [12,19].

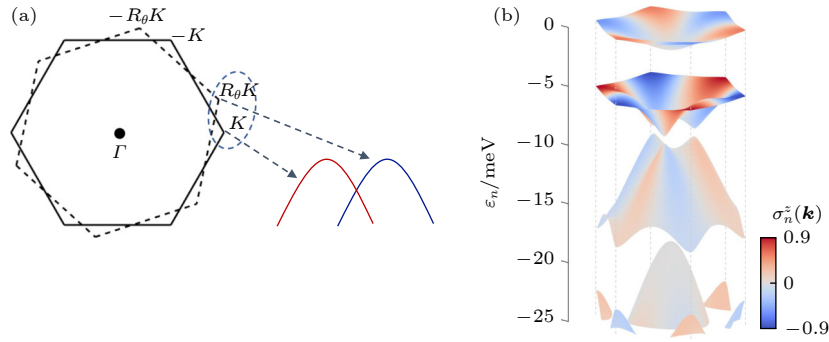


图 2 转角双层过渡金属硫化物体系的超晶格 mini 能带层膜自旋结构示意图 (a) 两层之间的相对转动导致来自不同层的带边在动量空间中的相对移动 (红色和蓝色曲线分别代表上层和下层的带边色散), 同时也破坏了所有镜面对称性, 导致手征结构; (b) 层间量子隧穿将两层的带边杂化耦合成的 mini 能带, 图中展示的是 2° 转角下的能带, 颜色标注 σ_n^z (层膜自旋的 z 分量) 在超晶格 Bloch 态下的期待值, 展示了层膜自旋在动量空间的纹理, 由转角调控

Fig. 2. Schematics of layer pseudospin structure of twisted bilayer transition metal dichalcogenide: (a) The relative rotation between the two layers leads to the displacement of the degenerate band edges from the two layers (red and blue parabola) in momentum space, and breaks all the mirrors and results in a chiral structure; (b) interlayer quantum tunneling hybridizes the band edges from the two layers and form the superlattice minibands. An example at twisting angle of 2° is shown. Color denotes the expectation value of σ^z , the z component of layer pseudospin, under the superlattice Bloch state, which displaces a layer pseudospin texture that is controlled by twisting angle.

图 3 展示了转角双层石墨烯体系里时间反演偶的霍尔效应. 小角度时, 在轻微掺杂的情况下该效应即十分显著. 在中心能带处的霍尔比率, 即霍尔角, 可以达到 1 的量级. 随着转角增大, 层间耦合的重要性减小, 低能区的电子波函数层间杂化和霍尔效应逐渐减弱. 然而文献 [19] 显示, 当转角增大到最大公度角 (commensurate angle) $\theta = 21.79^\circ$ 时, 低能区的霍尔电导又增强到很大数值, 如图 2(c) 所示. 这一现象不能被常用的转角莫尔体系连续模型 [20] 所描述, 而揭示出小尺度莫尔超晶格的晶格平移对称性对运输效应的影响. 值得指出的是, 类似的运输效应增强也在前述交叉非线性动力学霍尔效应中被发现 [17], 显示出公度莫尔结构的特性, 以及大角度转角电子学不同于小角度情形的物理.

交叉非线性动力学霍尔效应和时间反演偶的线性霍尔效应揭示了转角双层体系量子几何性质的不同侧面, 并且可以用运输效应来探测它们. 通过调节转角的方位和大小就可以调控霍尔效应的手性和强弱, 图 2(d) 给出一种新的霍尔调控方式.

上面讨论的两个运输效应与范德瓦耳斯体系中的光学现象——圆二色性 [21], 即体系对垂直二维平面方向入射的左旋和右旋偏振光具有不同响应, 都要求系统具有手征结构对称性. 手征对称性还会引起转角双层体系中一种新颖的非线性光学效应: 垂直二维平面入射的圆偏振光诱导出面外电极化 [22]. 该效应是自旋逆法拉第效应 (spin part of

inverse Faraday effect) 的层膜自旋版本, 并揭示了光学响应中一个新的能带几何量——层间位移矢量 (interlayer shift vector). 这个几何量是非线性光学中熟知的几何量——位移矢量 (shift vector) [23]——在门电场参数空间中的对应. 这些运输和光学效应的例子表明量子层电子学、转角电子学与手征电子学 (chiral electronics) 的交叉包含丰富的物理, 值得进一步研究. 一个可能的方向是电学磁手征各向异性 (electrical magneto-chiral anisotropy) [24], 即在具有手征对称性的体系中施加外磁场会使电阻随电流反向而变化, 出现非互易运输 (nonreciprocal transport) 效应. 在自旋守恒的手征范德瓦耳斯体系, 比如转角双层石墨烯和转角双层过渡金属硫化物, 面内磁场影响运输只有通过和面内轨道磁矩耦合. 而面内轨道磁矩的存在需要上下层相反的电流和层间量子跃迁构成电流回路, 与转角双层体系时间反演偶的霍尔效应包含的物理内容直接相关. 这种起源于层自由度量子力学特性的面内磁耦合 [25] 可以提供范德瓦耳斯材料中第一个不依赖于自旋自由度的电学磁手征各向异性机制. 不仅如此, 它还会引起线性和非线性反常平面霍尔效应 (anomalous planar Hall effect), 这些效应在二维材料中通常被认为只起源于自旋磁耦合 [7,26].

上述磁运输效应与洛伦兹力无关, 而依赖于范德瓦耳斯体系动量空间层膜自旋结构导致的面内磁电耦合. 这自然引出另一个研究方向, 范德瓦耳

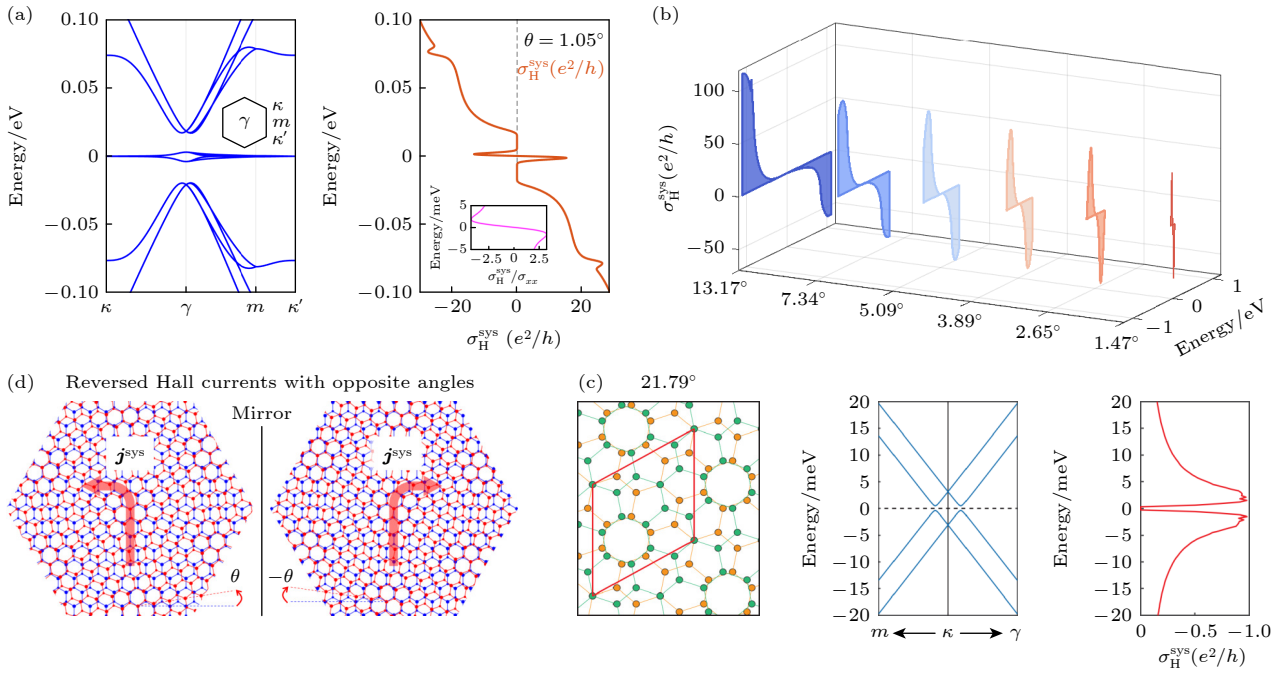


图3 转角双层石墨烯在不同角度下的能带结构和时间反演偶的霍尔电导率 (a) $\theta = 1.05^\circ$, 插图描述的是化学势位于中心能带时霍尔电导率 σ_H^{sys} 与纵向电导率 σ_{xx} 的比值, 即霍尔比率. (b) 霍尔电导率 σ_H^{sys} 的两个中心峰值随两层石墨烯相对转角的演化. 考虑自旋简并度, 这里霍尔电导率 σ_H^{sys} 要乘以 2. (c) 转角 $\theta = 21.79^\circ$ 时的转角双层石墨烯结构 (红色平行四边形围成的区域是一个莫尔原胞), 狄拉克点附近的低能能带结构, 和系统层中的霍尔电导率. (d) 系统层中的霍尔流 j^{sys} 会随着两层相对转角变号而反向. 这是因为转角反号后的莫尔体系是反号前体系的镜像对称. 在计算中取电子的弛豫时间为 1 ps. 转载自文献 [19].

Fig. 3. Band structure and TR-even Hall conductivity for twisted bilayer graphene at different θ . (a) $\theta = 1.05^\circ$. Insets: Hall ratio of Hall conductivity σ_H^{sys} to the longitudinal conductivity σ_{xx} when the Fermi level is within the central bands. (b) Evolution of the two central peaks of σ_H^{sys} with θ , here σ_H^{sys} should be multiplied by a factor of 2 accounting for spin degeneracy. (c) Moiré of $\theta = 21.79^\circ$ twisted bilayer graphene (the red lines enclose one unit cell), the low-energy band structure near the Dirac points, and the Hall conductivity in the system layer. (d) Schematics of reversed Hall currents in the system layer j^{sys} by twisting in opposite directions, where the moiré lattices are mirror images of each other. In the calculations we take the electron relaxation time to be $\tau = 1$ ps. Reproduced with permission from Ref. [19].

斯体系的面外磁电耦合和面外-面内正交磁电耦合 [27,28]. 首先, 在交叉非线性动力学霍尔效应的启发下, 一个呼之欲出的效应是门电场时间变化率引起非磁性范德瓦耳斯体系的面外轨道磁化. 在金属态, 这又会导致新型的场门引起的反常能斯特效应. 该效应不同于通常的反常能斯特效应, 不需要磁性材料和外磁场, 可以为全电调控的非磁性热电器件设计提供新的可能. 另外, 如果考虑磁性范德瓦耳斯材料, 只要对称性合适, 直流门电场不仅可以引起面外磁化, 还可以引起面内磁化, 从而有可能改变系统的磁有序状态. 此外, 通过转角对谷电子的独特影响可以在长周期莫尔纹中引入来自实空间层间自旋结构的量子几何特性, 比如实空间的贝里曲率等效实现的莫尔赝磁场 [27] 为转角双层二维半导体中量子反常霍尔效应的出现提供了要素.

上面评述和展望的量子层电子学效应主要讨论双层体系中电子层自由度和面内轨道自由度耦

合的量子几何性质和物理效应. 实际上范德瓦耳斯材料里电子的层自由度和其他内部自由度, 比如自旋自由度和能谷自由度, 也存在丰富的耦合 [29], 会产生更多新颖的量子几何效应. 多层体系中电子层自由度不再是一个二维的自由度, 而具有随层数增加而愈加丰富的内部结构, 完全超出自旋-赝自旋类比的范畴, 可以预期会引起双层体系没有的新现象. 量子层电子学的进一步发展会揭示出, 即使是范德瓦耳斯体系独有的性质, 也极其丰富. 探究它们在功能器件设计上的潜力将对范德瓦耳斯材料的应用前景产生积极影响.

参考文献

- [1] Pesin A, MacDonald A H 2012 *Nat. Mater.* **11** 409
- [2] Xu X D, Yao W, Xiao D, Heinz H T 2014 *Nat. Phys.* **10** 343
- [3] Min H, Borghi G, Polini M, MacDonald A H 2008 *Phys. Rev. B* **77** 041407
- [4] San-Jose P, Prada E, McCann E, Schomerus H 2009 *Phys.*

- Rev. Lett.* **102** 247204
- [5] Banerjee S K, Register L F, Tutuc E, Reddy D, MacDonald A H 2009 *IEEE Electron Device Lett.* **30** 158
- [6] Li S, Gong M, Cheng S, Jiang H, Xie X C 2022 arXiv: 2207.09186
- [7] Cullen J H, Bhalla P, Marcellina E, Hamilton A R, Culcer D 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 256601
- [8] Lesne E, Sağlam Y G, Battilomo R, Teresa Mercaldo M, van Thiel T C, Filippozzi U, Noce C, Cuoco M, Steele G A, Ortix C, Caviglia A D 2023 *Nat. Mater.* **22** 576
- [9] Liu X, Hsu H C, Liu C X 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 086802
- [10] Gao A Y, Liu Y F, Hu C W, et al. 2021 *Nature* **595** 521
- [11] Chen R, Sun H P, Gu M, Hua C B, Liu Q, Lu H Z, Xie X C 2022 *Natl. Sci. Rev.* nwac140
- [12] Dai W B, Li H, Xu D H, Chen C Z, Xie X C 2022 *Phys. Rev. B* **106** 245425
- [13] Hanke J P, Freimuth F, Niu C, Blugel S, Mokrousov Y 2017 *Nat. Commun.* **8** 1479
- [14] Xiao C, Xiong B G, Niu Q 2021 *Phys. Rev. B* **104** 064433
- [15] Ma Q, Xu S Y, Shen H T, et al. 2019 *Nature* **565** 337
- [16] Gao A Y, Liu Y F, Qiu J X, et al. 2023 *Science* **381** 181
- [17] Chen C, Zhai D W, Xiao C, Yao W 2023 arXiv: 2303.09973
- [18] Matsyshyn O, Xiong Y, Arora A, Song J C W 2023 *Phys. Rev. B* **107** 205306
- [19] Zhai D W, Chen C, Xiao C, Yao W 2023 *Nat. Commun.* **14** 1961
- [20] Andrei E Y, MacDonald A H 2020 *Nat. Mater.* **19** 1265
- [21] Kim C J, Sánchez-Castillo A, Ziegler Z, Ogawa Y, Noguez C, Park J 2016 *Nat. Nano* **11** 520
- [22] Gao Y, Zhang Y H, Xiao D 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 077401
- [23] Sipe J E, Shkrebtii A I 2000 *Phys. Rev. B* **61** 5337
- [24] Guo C Y, Putzke C, Konyzheva S, Huang X W, Gutierrez-Amigo M, Errea I, Chen D, Vergniory M G, Felser C, Fischer M H, Neupert T, Moll P J W 2022 *Nature* **611** 461
- [25] Zheng H, Zhai D W, Yao W 2022 *Nano Lett.* **22** 5466
- [26] Huang Y X, Feng X L, Wang H, Xiao C, Yang S A 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 126303
- [27] Yu H Y, Chen M, Yao W 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 12
- [28] Zhai D W, Yao W 2022 *Nat. Sci.* **2** e20210101
- [29] Gong Z R, Liu G B, Yu H Y, Xiao D, Cui X D, Xu X D, Yao W 2013 *Nat. Commun.* **4** 2053

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Quantum layertronics in van der Waals systems*

Xiao Cong^{1)2)†} Yao Wang^{1)‡}

1) (*Department of Physics, The University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China*)

2) (*Institute of Applied Physics and Materials Engineering, University of Macau, Macau 999078, China*)

(Received 14 August 2023; revised manuscript received 27 September 2023)

Abstract

In van der Waals system, the interlayer van der Waals coupling between adjacent atomically thin layers makes the electronic wave function spread on more than one specific layer, turning spatial discrete layer degree of freedom into a quantum mechanical degree of freedom. The coupling of layer degree of freedom with the in-plane center-of-mass motion of electrons forms a nontrivial layer pseudospin structure in momentum space, resulting in various new quantum geometric properties in an extended parameter space, which is unique to the lattice mismatched van der Waals systems. They trigger off a plenty of novel transport and optical effects, linear and nonlinear responses, and offer new pathways towards device applications, becoming the research frontiers of quantum layertronics. This article briefly reviews this emerging research direction, and discusses possible development in the near future based on its crossing with other intensive research fields such as nonlinear electronics, twistrionics and chiral electronics.

Keywords: quantum layertronics, van der Waals systems, quantum geometry

PACS: 73.63.-b, 85.75.-d, 73.21.Ac

DOI: 10.7498/aps.72.20231323

* Project supported by the Research Grants Council (RGC) of Hong Kong, China (Grant Nos. AoE/P-701/20, HKU SRFS2122-7S05), the Croucher Foundation, and the National Key R & D Program of China (Grant No. 2020YFA0309600).

† Corresponding author. E-mail: cong Xiao@um.edu.mo

‡ Corresponding author. E-mail: wang Yao@hku.hk

《物理学报》创刊 90 周年

抵御大变形超导体的发现*

郭静¹⁾ 吴奇¹⁾ 孙力玲^{1)2)3)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

2) (北京市高压科学研究中心, 北京 100094)

3) (中国科学院大学, 北京 100190)

(2023 年 8 月 17 日收到; 2023 年 9 月 13 日收到修改稿)

超导体在压力的作用下会产生原子间距的缩小, 进而导致晶格参数的改变, 甚至能使其原子排列规律变化, 引发结构相变. 超导体的超导电性是一种演生现象, 是由超导体中所包含的电荷、自旋、轨道、晶格等多种相互作用的自由度所决定的. 因此, 当超导体在外部压力作用下发生晶体结构的变化, 通常都会引起超导电性的改变, 尤其超导转变温度的变化. 本文介绍近年发现的一类能够抵御大变形的超导体 (robust superconductivity against volume shrinkage, RSAVS)——这类超导体在压力作用下, 即使发生很大的体积压缩, 其超导转变温度仍保持不变. 这种奇异的能抵御压缩变形的稳定超导电性最初是在对高熵合金的高压研究中观察到的, 后续研究发现在广泛应用的商业化 NbTi 合金以及 Nb, Ta 等金属元素超导体中也具有这种可抵御大变形的超导电性. 分析结果显示, 这类超导体都具有体心立方晶体结构, 并由过渡族金属元素构成. 这种超导体的发现为统一理解“什么因素决定了超导体的超导转变温度?”这一关键问题提出了新的研究课题和挑战.

关键词: 超导电性, 高压, 高熵合金, 铌钛合金, 金属元素**PACS:** 74.25.-q, 74.62.Fj, 74.70.Dd, 74.70.Ad**DOI:** 10.7498/aps.72.20231341

1 引言

超导电性是指超导体同时具有零电阻和抗磁性 (迈斯纳效应) 的特殊电磁响应特性. 超导电性是一种宏观量子现象, 是构成超导体的大量带电粒子产生的微观相互作用的结果, 因此是一种“演生现象”. 总体来讲, 超导演生现象源于超导体所具有的电荷、轨道、自旋、晶格等多种自由度之间的相互作用. 具有不同化学组分、晶体结构的超导体具有不同的起主导作用的自由度及其相互作用的状态, 因此表现为不同的超导电性差异性, 导致具有不同的超导转变临界温度 (T_c) 或在非热力学调制参量 (掺杂、压力、磁场、电流等) 作用下具有不

同的临界值.

其中, 压力对 T_c 的影响一直是超导电性研究的一个重要课题, 取得了许多重要的发现^[1-40]. 例如, 在铜氧化物和铁基超导研究中, 发现加压可以提高 T_c , 从而可以指导常压下采用小离子半径原子替代 (引入化学内压力) 制备出具有更高 T_c 的超导体^[2,3,9], 可见高压下发现的规律对超导新材料的探索具有重要意义. 在对空穴掺杂的 Bi 系铜氧化物高温超导体的研究中发现, 超导转变温度随着压力的升高先略有升高后被抑制, 然后进入绝缘态的普适行为^[6]; 在碱金属铁硒基超导体和重费米子超导体中都发现了压力导致的超导再现现象^[8,32]; 在 H_3S , LaH_{10} 等系列氢化物中发现压致高温超导电性的特征^[33-40]; 以及在非超导元素中发现在压

* 国家自然科学基金 (批准号: U2032214, 12122414) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2022YFA1403900, 2021YFA1401800) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: llsun@iphy.ac.cn

力驱动下出现超导电性^[17,19-30]. 此外, 在对简单元素超导体的研究中, 发现后过渡族超导金属元素传统超导体 (如 Zn, Cd, Hg, Tl, Pb 等) 的 T_c 均随压力的增大而减小^[15,16]. 也有些元素在压力下出现超导电性后 T_c 随着压力的升高而升高^[19-23] 等等.

本文介绍一种近年发现的能抵御大变形的超导体. 这类超导体在压力作用下, 即使发生了很大的体积压缩, 仍能保持 T_c 的不变. 我们最初在高熵合金的压力研究中发现了这种超导行为^[41], 随后的研究表明广泛应用的商业化 NbTi 合金以及 Nb, Ta 等简单金属元素也具有这种超导态^[42,43]. 这类超导体的共性是具有体心立方晶体结构、由过渡族金属元素构成, 我们将这类在较大压力范围内 T_c 能保持稳定的超导体称为“抵御大变形超导体 (robust superconductivity against volume shrinkage, RSAVS)”.

2 抵御大变形超导体的发现

能够抵御大变形的超导电性现象最先是在高熵合金 (high-entropy alloys, HEAs) 研究中发现的. 高熵合金通常是指由 5 种或 5 种以上等量或相近比例的金属元素构成的合金. 由于这些不同金属原子在晶体结构中呈现高度随机或者无序排列, 导致其熵的增加, 故称之为高熵合金. 传统合金通常只由少数几种主要元素构成并决定了其结构和物性, 而高熵合金展现出与传统合金截然不同的结构特性与相应的物性^[44-52].

2014 年, 人们在由 4d 和 5d 金属元素组成的高熵合金中首次发现了超导体^[53], 其常压下超导转变温度约为 7.3 K. 随后人们进行了广泛的研究, 发现了一系列高熵合金超导体^[54], 其中包括 Ta-Nb-Hf-Zr-Ti 和 Nb-Zr-Ti-Re 超导体^[55-60]. 这类高熵合金超导体具有体心立方结构 (晶格常数 a_0 约为 3.2 Å), 空间群为 $Im\bar{3}m$, 其超导转变温度 (T_c) 介于 4.0 至 9.2 K 之间.

2017 年, 我们对高熵合金超导体 $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ 进行了系统的原位超高压研究, 发现其超导转变温度 T_c 随着压力的升高先上升, 然后在 60 GPa 以上, 随压力的继续增大至 190.6 GPa, 其 T_c 出乎意料地几乎保持不变^[41]. 值得注意的是, 在高达 190.6 GPa 的压力下 $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ 仍能保持零电阻行为, 而且超导转变温度区间的变

化很小 (见图 1). 高压同步辐射 X 射线衍射 (XRD) 实验结果表明, 在 96 GPa 下样品没有发生结构相变, 保持完好的立方 (bcc) 晶体结构, 但是其体积却被压缩了约 28%. 对于绝大多数超导体来说, T_c 对压力导致的体积变化十分敏感, 即晶格常数的变化会对 T_c 有较大的影响^[2-12], 这种高熵合金超导体在如此大的晶格收缩下其 T_c 能保持不变是一个非常令人惊奇的现象. 这种现象及其在压力下表现出的异常稳定的零电阻超导电性不仅为完整地理解超导机理提供了新的实验结果和研究课题, 还为在超高压极端条件下服役超导材料的潜在应用提供了一种候选合金.

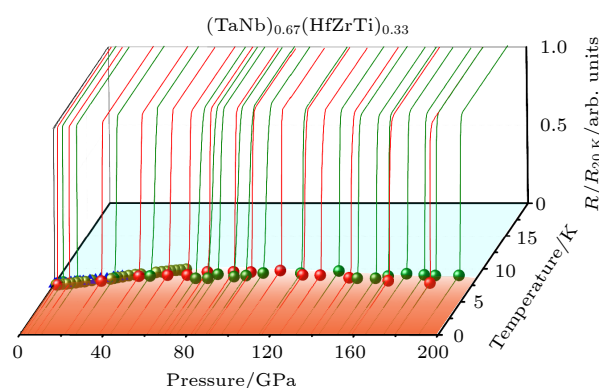


图 1 由电阻-温度曲线确定的超导转变温度与压力关系相图, 压力范围为 0 至 190.6 GPa^[41]

Fig. 1. Phase diagram of superconducting transition temperature vs. applied pressure up to 190.6 GPa for the HEA, combined with plots of the corresponding resistance vs. temperature^[41].

为了研究这种抵抗大变形超导电性在其他高熵合金中存在的可能性, 采用相同的高压实验方法对另一种高熵合金超导体 $(\text{ScZrNbTa})_{0.6}(\text{RhPd})_{0.4}$ 进行了研究, 如图 2 所示. 其常压下 T_c 为 7.3 K, 随着压力的升高其 T_c 逐渐升高, 但在 30.2 GPa 后基本保持不变, 继续升高压力表现为稳定的超导态. 高压 XRD 实验结果显示其在压力下晶体结构稳定, 在 80 GPa 的压力范围内没有发生结构相变, 但体积发生了较大的压缩. 该六元高熵合金在压力下表现出和 $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ 相似的特征.

3 抵御大变形超导现象的普适性

3.1 二元合金商用超导体

为了进一步了解在高熵合金中发现的能抵抗大变形超导电性现象的普适性及其共性, 对与这类

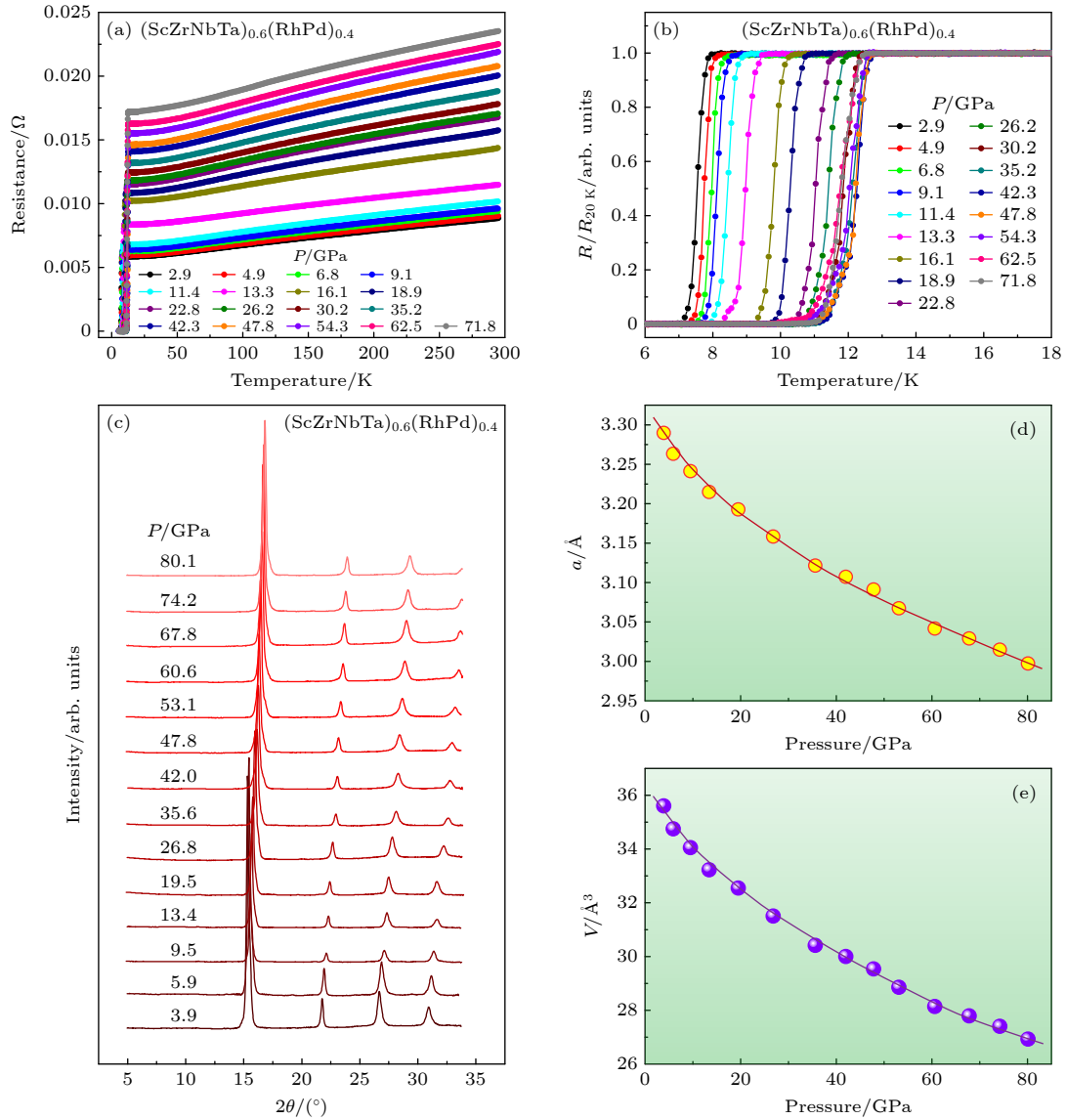


图 2 (a) 高熵合金 $(\text{ScZrNbTa})_{0.6}(\text{RhPd})_{0.4}$ 在 2.9—71.8 GPa 压力范围内的电阻随温度变化关系; (b) 较低温度范围的归一化电阻; (c) 3.9—80.1 GPa 压力范围 X 射线粉末衍射图谱; (d), (e) 晶格参数和晶胞体积随压力的变化^[41]

Fig. 2. (a) Temperature dependence of the resistance in the pressure range of 2.9–71.8 GPa; (b) normalized resistance at lower temperature, exhibiting sharp superconducting transitions with zero resistance and the continuous increase in T_c upon compression; (c) X-ray powder diffraction patterns collected in the pressure range of 3.9–80.1 GPa; (d), (e) pressure dependence of the lattice parameter and unit cell volume^[41].

高熵合金密切相关的铌-钽合金进行了系统研究。铌和钽是组成高熵合金 $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ 的主要构成元素, 因此, 对 NbTi 合金的超高压下的超导行为的了解及其与高熵合金的对比研究, 能为对高熵合金在压力下奇异超导特性产生的微观机制的理解提供有用的信息。NbTi 合金具有较高的超导转变温度、较高的上临界磁场, 同时易于加工、成本低廉且具有耐久性等优点^[61–65], 因此目前它是最成功、商业化应用最广泛的超导材料之一。在医疗、交通、能源、高能物理等领域都有广泛的

应用。

我们对铌钽合金超导体在超高压下的晶体结构和常态输运性质等实验结果及超导电性进行了系统研究与分析^[42], 发现其在 200 GPa 压力范围内没有发生结构相变, 保持体心立方结构, 晶格参数和晶胞体积随压力的升高连续下降, 在 200 GPa 体积压缩了 43% (如图 3 所示), 这是非常大的体积压缩率。在电运输的测量中发现, T_c 随着压力的升高从常压下的 9.6 K 上升到 120 GPa 下的 19.1 K, 升高了近 1 倍。随着压力进一步升高,

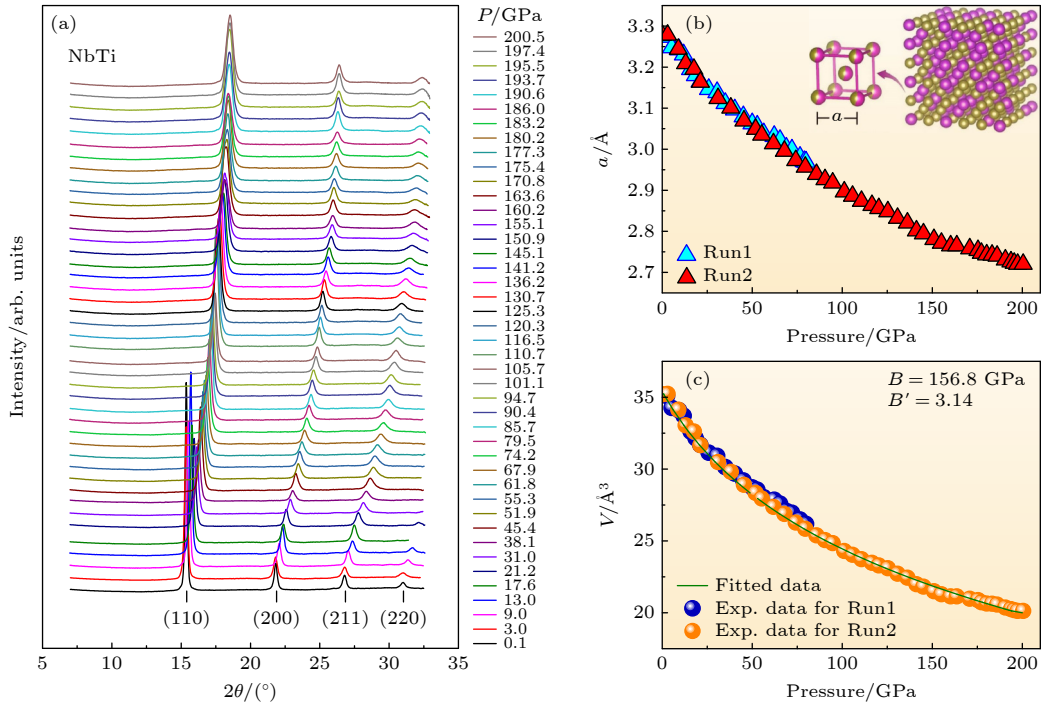


图 3 高压下 NbTi 合金结构信息 (a) 0.1—200.5 GPa 压力范围内 X 射线粉末衍射图谱; (b), (c) 两轮独立测量获得的晶格参数和晶胞体积随压力的变化. 图 (b) 插图 of NbTi 超导体晶体结构示意图 [42]

Fig. 3. Structure information for NbTi at high pressure: (a) X-ray powder diffraction patterns collected in the pressure range of 0.1–200.5 GPa; (b), (c) pressure dependence of the lattice parameter and unit cell volume for independent two runs. The inset of Figure (b) displays the schematic crystal structure of the NbTi superconductor [42].

T_c 几乎不变, 一直到 261.7 GPa. 在如此高的压力下样品仍显现出具有零电阻的超导电性, 同时, 这一结果表明铌钛合金的超导电性是目前已知所有超导体中最耐压的. 1.8 K 温度下的高压磁阻实验结果表明, 在 211 GPa 压力下临界磁场由 15.4 T 提高到了 19 T (如图 4 所示). 这是过渡族金属元素合金超导体中所发现的最高超导转变温度和最高临界磁场. 总体来说, NbTi 合金和高熵合金 $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ 在压力下表现出类似的行为: T_c 随着体积压缩先有所升高, 然后在体积达到一定的形变量后基本不变, 随后超导电性在一定的压力范围内具有抵御大的形变量而不发生改变的特性. 该研究揭示了由一些过渡族金属元素构成的合金超导体的超导电性具有可抵御大形变而稳定存在的特性, 这与铜氧化物和铁基超导体超导电性对体积变化的高度敏感性形成了鲜明的对比, 也与后过渡族金属元素超导体 (价态电子中 d 电子满壳层) 的超导转变温度随体积压缩而下降的行为明显不同 [17].

3.2 金属元素超导体

进一步分析研究使我们注意到, 对于 $(\text{TaNb})_{0.67}$

$(\text{HfZrTi})_{0.33}$ 中含有的具有体心立方结构的 Ta 和 Nb 单质金属元素, 它们的 T_c 从常压开始就随压力保持几乎不变 [66,67]. 对于 Ta 来说, T_c 随压力几乎保持不变的区间为常压至 50 GPa; 对于 Nb, T_c 随压力保持不变的区间为常压至 46 GPa, 如图 5 所示. 这两种元素在压力下其体心立方晶体结构非常稳定, 其 T_c 在随压力保持不变的区间内仅表现出晶格常数的连续减小, 没有发生结构相变, 保持常压的体心立方结构 [68,69]. 根据 X 射线衍射的结果, Ta 单质的晶格在 T_c 保持不变的区间内收缩了 17.3%, 而 Nb 的晶格收缩了 17.8%.

可见, 除上述高熵合金外, Ta, Nb 金属元素和 NbTi 合金也都表现出在一定压力范围内晶格有较大收缩的情况下 T_c 保持不变的现象. 随之的问题是这些 T_c 随压力保持不变的超导体有何特点或共性? 为何其晶体结构的压缩变化不影响 T_c ?

4 分析与讨论

为了更好地理解抵御大变形超导体的共性, 将具有抵御大变形超导电性的高熵合金 $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$, $(\text{ScZrNbTa})_{0.6}(\text{RhPd})_{0.4}$ 及 NbTi 合

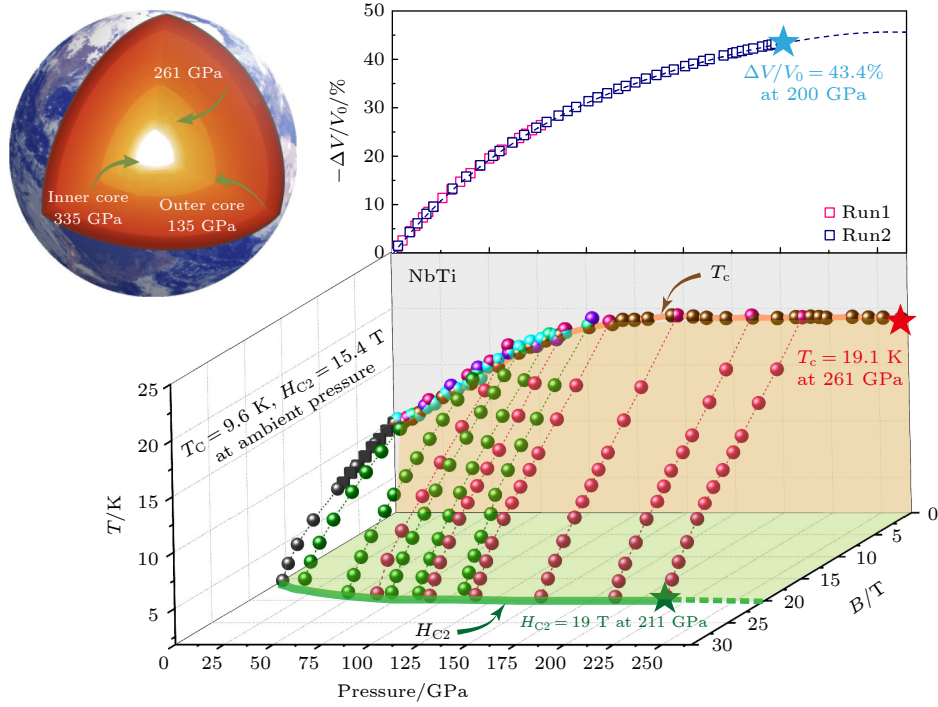


图 4 $\text{Nb}_{0.44}\text{Ti}_{0.56}$ 的超导性在不同压力和磁场条件下的变化以及摩尔体积的压力依赖关系. 在压力与超导转变温度 (T_c) 关系图中, 彩色球代表来自不同轮实验的 T_c 值. 在磁场 $B(T)$ 与 T_c 关系图中, 黑色、绿色和红色球代表在零磁场和外加磁场下获得的 T_c 值. 在压力与体积 ($-\Delta V = V_p - V_0$, 其中 V_p 是在固定压力下的体积, V_0 是环境压力下的体积) 关系图中, 粉色和蓝色方块表示来自两轮独立实验的结果. 红色五角星号代表最高压力下的 T_c 值, 绿色五角星号表示 1.8 K 下的临界磁场和本研究的最大压力, 蓝色五角星号表示研究中所施加最高压力下的相对体积^[42]

Fig. 4. Superconductivity of $\text{Nb}_{0.44}\text{Ti}_{0.56}$ under various pressure and magnetic field conditions, and the pressure dependence of its molar volume. In the panel of pressure versus superconducting transition temperature (T_c), the colored balls represent the T_c obtained from the different experimental runs. In the panel of magnetic field, $B(T)$ versus T_c , the black, green, and red balls represent T_c obtained under zero and applied magnetic fields. In the panel of pressure versus volume ($-\Delta V = V_p - V_0$, where V_p is the volume at fixed pressure and V_0 is the ambient-pressure volume), the pink and blue squares represent the results obtained from the two independent runs. The red star labels the T_c value at the record-high pressure, the green star marks the critical field at 1.8 K and the maximum pressure of this study, and the blue star refers to the relative volume at the highest pressure investigated. The top left panel displays that the maximum pressure of this study falls in that of outer core of the earth^[42].

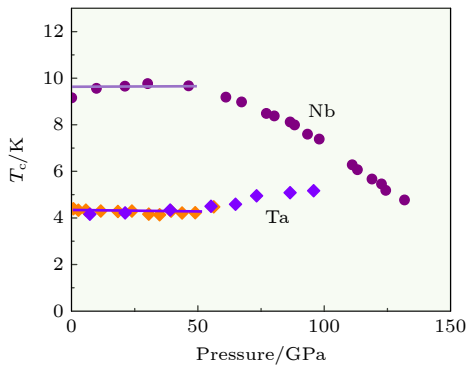


图 5 单质金属 Nb 和 Ta 的超导转变温度随压力的变化. 数据引自 [41, 66, 67]

Fig. 5. Pressure dependence of T_c for elemental Ta and Nb. The data were taken from Refs. [41, 66, 67].

金和单质 Nb 和 Ta 金属元素的 T_c 随压力的变化做了汇总, 如图 6(a) 所示. 为了方便对不同材料进行比较, 使用体积收缩率 ($-\Delta V/V_0$) 作为变量. 可

以看出两种高熵合金和 NbTi 合金在压力下表现出类似的行为: T_c 随着体积压缩有所升高, 在体积达到一定的变形量后基本不变. 随后超导电性在一定的压力范围内具有抵御大的变形而不发生改变的特性. 图 6(a) 中的箭头表示 RSAVS 状态出现的临界压力 (P_C). 对于 $(\text{ScZrNbTa})_{0.6}(\text{RhPd})_{0.4}$ 超导体, P_C 约为 30 GPa (对应体积收缩率 $-\Delta V/V_0$ 约为 15.5%), 对于 $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ 超导体, P_C 为 60 GPa ($-\Delta V/V_0 = 21.6\%$), 对于 NbTi 超导体, P_C 为 120 GPa ($-\Delta V/V_0 = 34.7\%$), 而对于单质 Ta 和 Nb 超导体, P_C 为 1 bar ($1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$), 也就是说它们的 T_c 从常压开始就随压力保持不变. 对于 Ta 单质来说, T_c 随压力保持不变的区间为常压至 50 GPa. 对于 Nb 单质来说, T_c 随压力保持不变的区间为常压至 46 GPa. 图 6(b) 是这些

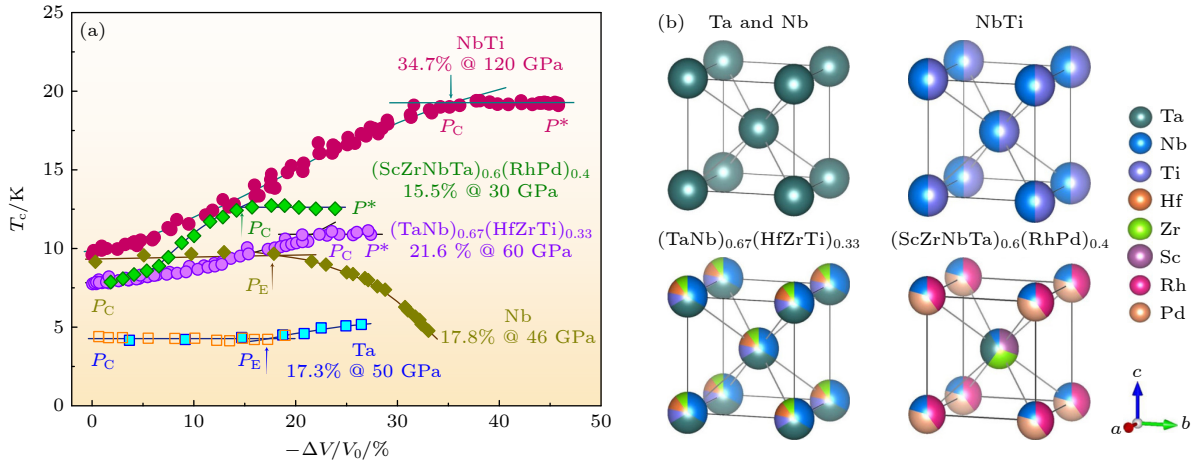


图 6 RSAVS 超导体的超导转变温度随体积的变化 (a) $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ 和 $(\text{ScZrNbTa})_{0.6}(\text{RhPd})_{0.4}$ 高熵合金、NbTi 合金和单质金属 Ta 和 Nb 的超导转变温度 (T_c) 随体积的变化. 为了方便对不同材料进行比较, 采用相对体积变化率 ($-\Delta V/V_0$) 作为变量. 图中的箭头表示 RSAVS 状态出现的临界压力 (P_C). 对于 $(\text{ScZrNbTa})_{0.6}(\text{RhPd})_{0.4}$ 超导体, P_C 约为 30 GPa (对应体积变化率 $-\Delta V/V_0$ 约为 15.5%), 对于 $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ 超导体, P_C 为 60 GPa ($-\Delta V/V_0 = 21.6\%$), 对于 NbTi 超导体, P_C 为 120 GPa ($-\Delta V/V_0 = 34.7\%$), 而对于单质 Ta 和 Nb 超导体, P_C 为 1 bar. P_E 和 P^* 分别表示 RSAVS 态的结束压力和测量到 RSAVS 态的最高压力. (b) $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ 和 $(\text{ScZrNbTa})_{0.6}(\text{RhPd})_{0.4}$ 高熵合金、NbTi 合金以及单质 Ta 和 Nb 的晶体结构示意图, 均为体心立方结构 [43].

Fig. 6. Superconductivity and crystal structure for the RSAVS superconductors. (a) The pressure-dependent change in the superconducting transition temperature (T_c) of the $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ and $(\text{ScZrNbTa})_{0.6}(\text{RhPd})_{0.4}$ high-entropy alloys, the NbTi alloy, and the elemental metals, Ta and Nb. In order to facilitate the comparison of the different materials, we use the volume shrinkage ($-\Delta V/V_0$) as a variable. Arrows in the diagram indicate the critical pressure (P_C) where the RSAVS state emerges. P_C is about 30 GPa [the corresponding volume ($-\Delta V/V_0$) change is about 15.5%] for the $(\text{ScZrNbTa})_{0.6}(\text{RhPd})_{0.4}$ superconductor, 60 GPa ($-\Delta V/V_0 = 21.6\%$) for the $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ superconductor, and 120 GPa ($-\Delta V/V_0 = 34.7\%$) for the NbTi superconductor, while P_C is 1 bar for the elemental Ta and Nb superconductors. P_E and P^* represent the end pressure of the RSAVS state and the highest pressure measured for the RSAVS state, respectively. (b) Sketches for the lattice structure of the $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ and $(\text{ScZrNbTa})_{0.6}(\text{RhPd})_{0.4}$ high-entropy alloys, NbTi alloy, and elemental Ta and Nb, which all possess body-centered cubic structure [43].

材料所对应的晶格结构. 对于单质来说, 它们的晶格为体心立方结构. 而对于高熵合金和 NbTi 合金来说, 两种元素按照摩尔比随机占据体心立方的晶格格点. 可见, 这类超导体的共同点是都具有体心立方结构, 而高压 XRD 实验也证明这类超导体在 RSAVS 态下没有发生晶格相变, 这很可能暗示体心立方结构所具有的晶体结构的对称性很可能是 RSAVS 态出现的必要条件.

人们围绕关于 RSAVS 超导态产生的原因开展了一些探索性研究. 例如, 通过计算 Ta 单质、Nb 单质、NbTi 合金和高熵合金 $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ 费米能级处的分波态密度在压力下的演化 [43], 发现 e_g 轨道在 RSAVS 态对应的压力区间内的态密度保持不变, 表明 e_g 轨道与 RSAVS 超导有关, 并进一步验证了 e_g 轨道的超流密度与实验结果相符, 表明对这种特殊的超导态产生主要贡献的超导电子来自于 e_g 轨道. 再有, 通过对 NbTi 合金的 T_c 随压力的演化行为的研究 [78], 发现高压下声子谱会发生软化的现象, 体现了体系中强的电声耦合, 并发现 NbTi 合金的晶体结构在压力下会变得更

均匀, 认为具有更加均匀的 Nb 和 Ti 原子排列的 NbTi 合金可能是在高压下出现 RSAVS 态的原因. 另外, 在金属 Ti 的高压 δ 相 (畸变的体心立方结构) 中也发现了 RSAVS 态的存在, 并将 δ -Ti 所对应的 RSAVS 态归因于晶格压缩导致的稳定的强电声子耦合作用 [79]. 这些关于具有 RSAVS 态的金属和合金的电子结构随压力的变化研究 [43,78,79] 对认识该类超导态形成的微观机理进行了有益的探究, 值得进一步深入研究.

5 总结与展望

我们发现具有体心立方晶体结构、由过渡族金属元素构成的高熵合金 $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$, $(\text{ScZrNbTa})_{0.6}(\text{RhPd})_{0.4}$ 和 NbTi 商用合金及单质金属元素 Nb 和 Ta 等超导体在一个较大的压力范围内和相应的较大晶体结构变形下都表现出稳定的 T_c . 我们将这类在较大压力范围内体积发生较大变化下 T_c 仍能够保持稳定的超导体称为“抵御大变形超导体” [70-75].

这种 RSAVS 所具有的压力响应行为与铜氧化物超导体、铁基超导体、传统的 BCS 超导体等的 T_c 压力响应行为明显不同, 表明 RSAVS 可以被视为一类压力行为不同于高温超导体或常规超导体的特殊超导体.

对铜氧化物和铁基高温超导体这类由过渡族金属元素与磷硫族元素构成的超导化合物系统的高压研究结果表明, 这些超导体中的超导单元晶格特征参数的微小变化都会对超导转变温度产生决定性的影响^[2,3,8-10,76,77], 说明这类超导体中精细的晶体结构变化都会引起电子轨道、自旋等自由度相互作用状态的变化, 并对电子结构产生重要影响, 进而改变宏观量子特性. 对于不同高温超导体, 其在不同的压力调制区间会表现出丰富的 T_c 的变化: 升高与下降、消失与再进入等, 展示了作为强关联电子系统的高温超导体中相互作用的复杂性和可调制性(在压力、掺杂、磁场等调制参量作用下). 而对于相互作用以电声耦合为主导的后过渡族金属元素常规超导体, 对压力的响应表现为 T_c 随压力升高而下降.

RSAVS 超导现象的存在和上述的讨论导致提出这样几个值得进一步研究的问题: 一方面, 对于某些具有非体心立方结构的高熵合金或简单合金及金属元素或化合物是否也存在 RSAVS 压力响应行为? 体心立方结构的对称性是否是决定 RSAVS 态的关键因素? 另一方面, 过渡族金属合金与过渡族化合物的压力响应行为在微观起源上有什么异同? 能否统一地理解什么因素决定了常规与非常规各类超导体的 T_c ? 对于这些问题的深入研究, 进而探究一个能统一回答这些问题的理论框架, 可能有助于最终实现对超导机制的再次统一.

感谢在本综述中介绍的我们发表的 RSAVS 文章的合作者(按姓氏拼音排序)蔡树博士、Fabian von Rohr 博士、蒋升研究员、黄程博士、Karoline Stolze 博士、刘凯博士、李爱国研究员、李延春研究员、李晓东研究员、卢仲毅研究员、Robert J. Cava 院士、孙万硕研究员、王红红博士、王哲博士、王秋良院士、翁红明研究员、向涛院士、邴传英研究员、杨科研究员、张建丰博士、周亚洲副研究员、张昌锦研究员、张裕恒院士等在相关研究中做出的重要贡献! 感谢上海光源和中国科学院高能物理研究所同步辐射装置及合肥强磁场的运行团队对我们相关高压实验的支持!

参考文献

- [1] Mao H K, Chen X J, Ding Y, Li B, Wang L 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 015007
- [2] Chu C W, Gao L, Chen F, Huang Z J, Meng R L, Xue Y Y 1993 *Nature* **365** 323
- [3] Gao L, Xue Y Y, Chen F, Xiong Q, Meng R L, Ramirez D, Chu C W, Eggert J H, Mao H K 1994 *Phys. Rev. B* **50** 4260
- [4] Guo J, Zhou Y Z, Huang C, Cai S, Sheng Y T, Gu G D, Yang C L, Lin G C, Yang K, Li A G, Wu Q, Xiang T, Sun L L 2020 *Nat. Phys.* **16** 295
- [5] Chen X J, Struzhkin V V, Yu Y, Goncharov A F, Lin C T, Mao H K, Hemley R J 2010 *Nature* **466** 950
- [6] Zhou Y Z, Guo J, Cai S, Zhao J Y, Gu G D, Lin C T, Yan H T, Huang C, Yang C L, Long S J, Gong Y, Li Y C, Li X D, Wu Q, Hu J P, Zhou X J, Xiang T, Sun L L, 2022 *Nat. Phys.* **18** 406
- [7] Deng L, Zheng Y, Wu Z, Huyan S, Wu H C, Nie Y, Cho K, Chu C W 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **116** 2004
- [8] Sun L L, Chen X J, Guo J, Gao P W, Huang Q Z, Wang H D, Fang M H, Chen X L, Chen G F, Wu Q, Zhang C, Gu D C, Dong X L, Wang L, Yang K, Li A G, Dai X, Mao H K, Zhao Z X 2012 *Nature* **483** 67
- [9] Takahashi H, Igawa K, Arii K, Kamihara Y, Hirano M, Hosono H 2008 *Nature* **453** 376
- [10] Gao P W, Sun L L, Ni N, Guo J, Wu Q, Zhang C, Gu D C, Yang K, Li A G, Jiang S, Cava R J, Zhao Z X 2014 *Adv. Mater.* **26** 2346
- [11] Yamauchi T, Hirata Y, Ueda Y, Ohgushi K 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 246402
- [12] Medvedev S, McQueen T M, Troyan I A, Palasyuk T, Eremets M I, Cava R J, Naghavi S, Casper F, Ksenofontov V, Wortmann G, Felser C 2009 *Nat. Mater.* **8** 630
- [13] Zhang C, Sun L L, Chen Z Y, Zhou X J, Wu Q, Yi W, Guo J, Dong X L, Zhao Z X 2011 *Phys. Rev. B* **83** 140504(R)
- [14] Cheng J G, Matsubayashi K, Wu W, Sun J P, Lin F K, Luo J L, Uwatoko Y 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 117001
- [15] Hamlin J J 2015 *Physica C* **514** 59
- [16] Eiling A, Schilling J S 1981 *J. Phys. F: Met. Phys.* **11** 623
- [17] Shimizu K 2015 *Physica C* **514** 46
- [18] Akahama Y, Kobayashi M, Kawamura H 1990 *J. Phys. Soc. Jpn.* **59** 3843
- [19] Ishizuka M, Iketani M, Endo S 2000 *Phys. Rev. B* **61** R3823
- [20] Sakata M, Nakamoto Y, Shimizu K 2011 *Phys. Rev. B* **83** 220512(R)
- [21] Yabuuchi T, Matsuoka T, Nakamoto Y, Shimizu K 2006 *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 083703
- [22] Zhang C L, He X, Liu C, Li Z W, Lu K, Zhang S J, Feng S M, Wang X C, Peng Y, Long Y W, Yu R C, Wang L H, Prakapenk V, Chariton S, Li Q, Liu H Z, Chen C F, Jin C Q 2022 *Nat. Commun.* **13** 5411
- [23] Ying J J, Liu S Q, Lu Q, Wen X K, Gui Z G, Zhang Y Q, Wang X M, Sun J, Chen X H 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 256002
- [24] Eremets M I, Struzhkin V V, Mao H K, Hemley R J 2001 *Science* **293** 272
- [25] Struzhkin V V, Hemley R J, Mao H K, Timofeev Y A 1997 *Nature* **390** 382
- [26] Sun L L, Matsuoka T, Tamari Y, Shimizu K, Tian J F, Tian Y, Zhang C D, Shen C M, Yi W, Gao H J, Li J Q, Dong X L, Zhao Z X 2009 *Phys. Rev. B* **79** 140505(R)
- [27] Shimizu K, Kimura T, Furomoto S, Takeda K, Kontani K, Onuki Y, Amaya K 2001 *Nature* **412** 316

- [28] Shimizu K, Ishikawa H, Takao D, Yagi T, Amaya K 2002 *Nature* **419** 597
- [29] Guo J, Wang H H, Rohr F, Yi W, Zhou Y Z, Wang Z, Cai S, Zhang S, Li X D, Li Y C, Liu J, Yang K, Li A G, Jiang S, Wu Q, Xiang T, Cava R J, Sun L L 2017 *Phys. Rev. B* **96** 224513
- [30] Shimizu K, Suhara K, Eremets M I, Amaya K 1998 *Nature* **393** 767
- [31] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, 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* arXiv: 2305.09586
- [32] Yuan H Q, Grosche F M, Deppe M, Geibel C, Sparn G, Strglic F 2003 *Science* **302** 2104
- [33] Drozdov I A P, Eremets I M I, Troyan I A, Ksenofontov V, Shylin S I 2015 *Nature* **525** 73
- [34] Somayazulu M, Ahart M, Mishra A K, Geballe Z M, Baldini M, Meng Y, Struzhkin V V, Hemley R J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 027001
- [35] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S, Besedin S P, Kuzovnikov M A, Mozaffari S, Balicas L, Balakirev F F, Graf D E, Prakapenka V B, Greenberg E, Knyazev D A, Tkacz M, Eremets M I 2019 *Nature* **569** 528
- [36] Zhang L, Wang Y, Lü J, Ma Y 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17005
- [37] Li Z W, He X, Zhang C L, Wang X C, Zhang S J, Jia Y T, Feng S M, Lu K, Zhao J F, Zhang J, Min B S, Long Y W, Yu R C, Wang L H, Ye M Y, Zhang Z S, Prakapenka V, Chariton S, Ginsberg P A, Bass J, Yuan S H, Liu H Z, Jin C Q 2022 *Nat. Commun.* **13** 2863
- [38] Ma L, Wang K, Xie Y, Yang X, Wang Y Y, Zhou M, Liu H Y, Yu X H, Zhao Y S, Wang H B, Liu G T, Ma Y M 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 167001
- [39] Kong P, Minkov V S, Kuzovnikov M A, Drozdov A P, Besedin S P, Mozaffari S, Balicas L, Balakirev F F, Prakapenka V B, Chariton S, Knyazev D A, Greenberg E, Eremets M I 2021 *Nat. Commun.* **12** 5075
- [40] Chen W, Semenok D V, Huang X, Shu H, Li X, Duan D, Cui T, Oganov A R 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 117001
- [41] Guo J, Wang H H, Rohre F von, Wang Z, Cai S, Zhou Y Z, Yang K, Li A G, Jiang S, Wu Q, Cava R J, Sun L L 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **114** 13144
- [42] Guo J, Lin G C, Cai S, Xi C Y, Zhang C J, Sun W S, Wang Q L, Yang K, Li A G, Wu Q, Zhang Y H, Xiang T, Cava R J, L L Sun 2019 *Adv. Mater.* **31** 1807240
- [43] Huang C, Guo J, Zhang J F, Stolze K, Cai S, Liu K, Weng H M, Lu Z Y, Wu Q, Xiang T, Cava R J, Sun L L 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 071801(R)
- [44] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, Gan G Y, Chin S T, Shum T T, Tsau S H, Chang S Y 2004 *Adv. Eng. Mater.* **6** 299
- [45] Ye Y F, Wang Q, Lu J, Liu C T, Yang Y 2016 *Mater. Today* **19** 349
- [46] Miracle D B, Senkov O N 2017 *Acta Mater.* **122** 448
- [47] Zhang W R, Liaw P K, Zhang Y 2018 *Chin. Mater.* **61** 2
- [48] George E P, Rabbe D, Ritchie R O 2019 *Nat. Rev. Mater.* **4** 515
- [49] Gludovatz B, Hohenwarter A, Thurston K V S, Bei H B, Wu Z G, George E P, Ritchie R O 2016 *Nat. Commun.* **7** 10602
- [50] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, Chang E H, Geogre E P, Ritchie R O 2014 *Science* **345** 1153
- [51] Kou H, Lu J, Li Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 5518
- [52] Zou Y, Ma H, Spolenak R 2015 *Nat. Commun.* **6** 7748
- [53] Koželj P, Vrtnik S, Jelen A, Jazbec S, Jagličić Z, Maiti S, Feuerbacher M, Steurer W, Dolinšek J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 107001
- [54] Sun L L, Cava R J 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 090301
- [55] von Rohr F O, Cava R J 2018 *Phys. Rev. Mater.* **2** 034801
- [56] Vrtnik S, Koželj P, Meden A, Maiti S, Steurer W, Feuerbacher M, Dolinšek J 2017 *J. Alloys Compd.* **695** 3530
- [57] Yuan Y, Wu Y, Luo H, Wang Z, Liang X, Yang Z, Wang H, Liu X, Lu Z 2018 *Front. Mater.* **5** 72
- [58] Xia S, Lousada C M, Mao H, Maier A C, Korzhavyi P A, Sström R, Wang Y, Zhang Y 2018 *Front. Mater.* **5** 26
- [59] Stolze K, Cevallos F A, Kong T, Cava R J 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 10441
- [60] Wu K Y, Chen S K, Wu J M 2018 *Nat. Sci. J.* **10** 110
- [61] Scanlan R M, Malozemoff A P, Larbalestier D C 2004 *Proc. IEEE* **92** 1639
- [62] Parizh M, Lvovsky Y, Sumption M 2017 *Supercond. Sci. Technol.* **30** 014007
- [63] Liu J H, Cheng J S, Wang Q L 2013 *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **23** 4802606
- [64] Zhang P X, Li J F, Guo Q, Zhu Y M, Yan K J, Wang R L, Zhang K L, Liu X H, Feng Y 2019 *Titanium for Consumer Applications* **15** 279
- [65] Banno N, Kobayashi K, Uchida A, Kitaguchi H 2021 *J. Mater. Sci.* **56** 20197
- [66] Struzhkin V V, Timofeev Y A, Hemley R J, Mao H K 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 4262
- [67] Tonkov E Y, Ponyatovsky E 2004 *Phase Transformations of Elements Under High Pressure* (Boca Raton: CRC Press LLC) p237
- [68] Cynn H, Yoo C S 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8526
- [69] Kenichi T, Singh A K 2006 *Phys. Rev. B* **73** 224119
- [70] Gao M C, Miracle D B, Maurice D, Yan X H, Zhang Y, Hawk J A 2018 *J. Mater. Res.* **33** 3138
- [71] Browne A J, Strong D P, Cava R J 2023 *J. Solid State Chem.* **321** 123881
- [72] Jung S G, Han Y, Kim J H, Hidayati R, Rhyee J S, Lee J M, Kang W N, Choi W S, Jeon H R, Suk J, Park T 2022 *Nat. Commun.* **13** 3373
- [73] Koblischka M R, Koblischka-Veneva A 2022 *Metals* **12** 568
- [74] Mgrdichian L 2018 *A Material that Superconducts Continuously up to Extreme Pressures*
- [75] Research Highlight: Super-squeezing can't crush this superconductor's powers 2017 *Nature* **552** 150
- [76] Lee C H, Iyo A, Eisaki H, Kito H, Fern, ez-Diaz M T, Ito T, Kihou K, Matsuhata H, Braden M, Yamada K 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 083704
- [77] Mizuguchi Y, Hara Y, Deguchi K, Tsuda S, Yamaguchi T, Takeda K, Kotegawa H, Tou H, Takano Y 2010 *Supercond. Sci. Technol.* **23** 054013
- [78] Zhang J F, Gao M, Liu K, Lu Z Y 2020 *Phys. Rev. B* **102** 195140
- [79] Liu X Q, Jiang P, Wang Y M, Li M T, Li N N, Zhang Q, Wang Y D, Li Y L, Yang W G 2022 *Phys. Rev. B* **105** 224511

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Discovery of robust superconductivity against volume shrinkage*

Guo Jing¹⁾ Wu Qi¹⁾ Sun Li-Ling^{1)2)3)†}

1) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Center for High Pressure Science & Technology Advanced Research, Beijing 100094, China*)

3) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

(Received 17 August 2023; revised manuscript received 13 September 2023)

Abstract

The superconducting transition temperature (T_c) of superconductor is related intimately to multiple degree of freedom of charge, spin, orbital and lattice. Many studies have indicated that pressure is an effective way to tune T_c through changing crystal structure and electronic structure. Here, we report a new progress made in the high-pressure studies – discovery of a new type of superconductors whose T_c is robust against large volume shrinkage under extremely high pressure, named RSAVS (robust superconductivity against volume shrinkage) superconductor. Such RSAVS behavior was observed initially in the high entropy alloys of $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ and $(\text{ScZrNbTa})_{0.6}(\text{RhPd})_{0.4}$, then in the widely-used NbTi alloy, Nb and Ta elements. Analysis shows that this type of superconductor possesses a body-centered cubic crystal structure and is composed of transition metal elements. The observed results not only present new research topics but also raise the question of what determines T_c of conventional or unconventional superconductors.

Keywords: superconductivity, high pressure, high entropy alloy, NbTi alloy, metallic element

PACS: 74.25.-q, 74.62.Fj, 74.70.Dd, 74.70.Ad

DOI: [10.7498/aps.72.20231341](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231341)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U2032214, 12122414) and the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2022YFA1403900, 2021YFA1401800).

† Corresponding author. E-mail: llsun@iphy.ac.cn

《物理学报》创刊 90 周年

转角铜氧化物中的约瑟夫森效应*

张定¹⁾²⁾ 朱玉莹²⁾ 汪恒¹⁾ 薛其坤^{1)2)3)†}

1) (清华大学物理系, 低维量子物理国家重点实验室, 北京 100084)

2) (北京量子信息科学研究院, 北京 100193)

3) (南方科技大学, 深圳 518055)

(2023 年 11 月 6 日收到; 2023 年 11 月 17 日收到修改稿)

当前常压下超导转变温度最高的材料仍然来自铜氧化物家族. 然而, 铜氧化物超导的微观机理仍未被完全建立起来, 成为了凝聚态物理领域最具挑战性的问题之一. 测定配对波函数的相位部分是全面理解高温超导机理不可或缺的一环. 该实验往往需要将不同晶向的铜氧化物拼接成高质量的约瑟夫森结, 十分考验样品的合成制备技术. 近年来, 利用二维材料中发展起来的范德瓦耳斯堆垛技术, 研究者们构建了具有原子级平整界面的转角铜氧化物双晶结, 研究了不同掺杂浓度、不同转角下的约瑟夫森隧穿, 探索了其中出现 s 波、 d 波、以及由于界面耦合演生出的 $d + id$ 波配对的可能性. 本文将回顾转角铜氧化物约瑟夫森结的研究进展, 介绍近年来发展起来的转角结制备技术, 讨论当前实验测量的结果及其意义, 提出尚待解决的关键性问题.

关键词: 铜氧化物高温超导, 约瑟夫森结, 相位敏感实验, 转角双晶结

PACS: 74.72.-h, 74.25.-q, 74.50.+r, 85.25.Cp

DOI: 10.7498/aps.72.20231815

1 引言

凝聚态物理体系中电荷、自旋、轨道、晶格等的相互作用而演生出诸如超导、量子霍尔效应等丰富的量子物态. 描述这些演生态的波函数是建立相关微观机理的基石. 高温超导的发现距今已有近 40 年的时间, 然而其配对波函数的形式仍存在争议. 当前主流认为铜氧化物超导具有 d 波配对对称性, 其波函数相比各向同性的 s 波表现出很强的各向异性, 波函数的振幅在空间中呈 4 个花瓣的形状, 并且由于相位分布导致相邻花瓣的符号相反. 波函数振幅部分的探测实验以角分辨光电子能谱和扫描隧道显微镜测量为代表, 它们探测到了符合 d 波各向异性和有节点的超导能隙^[1]. 在波函数的相位探测上, d 波在空间中变号的证据主要来

自面内约瑟夫森结构成的器件: 1) 常规金属超导与铜氧化物的两个相互垂直的晶面接触而成的直角双结; 2) 按特定晶向扭曲后拼接而成的铜氧化物三晶结. 两类结的实验都报道存在自发产生的半整数磁通涡旋, 符合 d 波配对波函数变号的预期^[2]. 值得指出的是, 并非所有实验结果都与 d 波配对的预期一致. 可以说这一主流观点还面临着许多挑战. 比如, 在对铜氧化物的超导层进行直接探测的一系列扫描隧道显微镜实验中^[3-5], 人们发现单电子隧穿能谱符合 s 波超导所表现的“U”形, 而非 d 波对应的“V”形. 相比之下, 证实 d 波各向异性的扫描隧道显微镜/角分辨光电子能谱实验是在铜氧化物的表面被电荷库层所覆盖的情况下开展的.

除了配对波函数振幅部分外, 对于相位部分的探测也并非全部支持 d 波变号. 这一挑战主流观点的实验^[6-11] 是在 c 轴转角的铜氧化物双晶中开展

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1403103, 2017YFA0302902) 和国家自然科学基金 (批准号: 52388201, 12274249, 12141402) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qkxue@mail.tsinghua.edu.cn

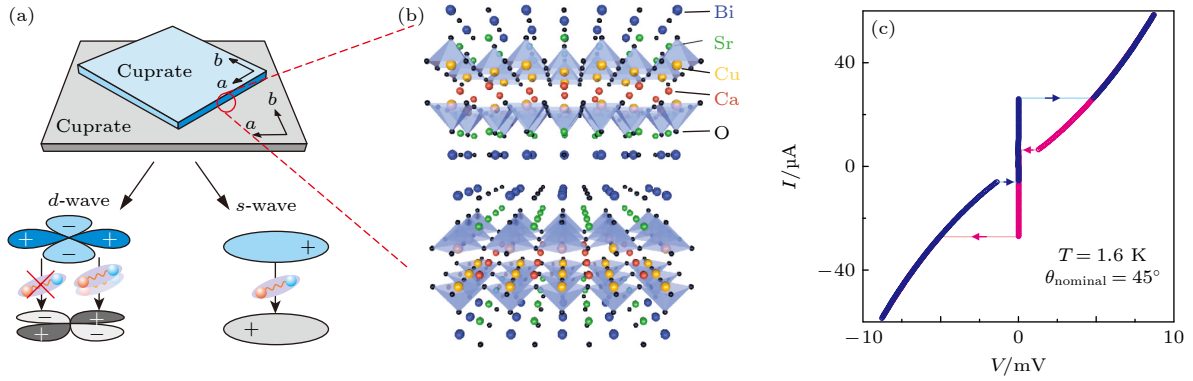


图 1 (a) 转角铜氧化物双晶以及 s 波、 d 波、 $d + id$ 波约瑟夫森隧穿的示意图; (b) 利用铋锶钙铜氧构建的 45° 转角的双晶的原子结构示意图, 转角界面上下各取半个原胞的厚度; (c) 转角铜氧化物结中典型电流-电压特性曲线

Fig. 1. (a) Schematic drawing of a twisted cuprate bicrystal and the Josephson tunneling due to s -, d -, or $d + id$ -wave pairing; (b) illustration of the atomic structure at the 45° -twisted interface for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, here the top or bottom layer has a thickness of half an unit cell; (c) typical current-voltage characteristic of a twisted cuprate junction.

的 (如图 1(a)), 其原理是两个相对旋转 45° 的 d 波超导间的约瑟夫森隧穿, 由于 d 波特殊的对称性而严格为零; 两个 s 波超导之间的约瑟夫森隧穿, 由于不存在波函数的动量空间分布——特别是没有变号行为——而不会依赖转角. 值得指出的是, 沿 c 轴构建转角双晶对于铜氧化物来说有显著的优势: 首先, 铜氧化物中的铋锶钙铜氧 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$, Bi-2212) 晶体在 c 轴由绝缘的铋氧/锶氧层与超导的铜氧层交替排列 (如图 1(b)), 沿 c 轴方向天然具有约瑟夫森耦合. 其次, 由于层间较弱的相互作用力, 铋锶钙铜氧单晶可以顺着铋氧面解理出介观尺度的原子级台面, 在构建转角结时不存在化学键断裂重构、晶格失配、化学配比剧烈变化等面内约瑟夫森结中难以避免的问题. 早期人们利用拼接而成的毫米尺度单晶^[6]、人工堆叠^[7]或天然交错^[8]的微米厚度晶须构建了转角铜氧化物双晶, 实验结果不符合 d 波预期: 45° 转角时的约瑟夫森电流甚至可以与 0° 转角时同样大. 然而, 这些实验中界面处的结构未得到全面的解析, 大尺寸单晶还存在在隧穿过程中严重发热的问题. 此外, 晶须中测量的数据表明存在多个约瑟夫森结串联, 较难提取出仅仅发生在两个相互旋转的超导层之间的贡献. 最近, 人们通过范德瓦耳斯堆垛技术^[9-12], 克服了上述问题, 不仅开展了从原子结构分析到直流/交流约瑟夫森效应的系统性研究, 还拓展到了不同铜氧化物超导以及高温超导的整个掺杂相图上. 相关实验也促进了理论的进一步发展. 接下来将按照从理论到实验、从样品制备到测量的顺序介绍转角铜基约瑟夫森结中取得的进展.

2 转角铜氧化物的理论研究

对于转角铜氧化物双晶的理论研究, 早期 (2000—2007) 主要集中在分析超导是 s 波或者 d 波时所应当出现的情况^[15,16], 近年来 (2018—) 人们提出转角双晶体系可能演生出新的 $d + id$ 波^[17-19]. 下文将先回顾早期的理论结果, 再介绍最近的理论提案.

理论上主要考虑的是一个自上而下分别为超导层、绝缘层、超导层的三明治结构, 即平面约瑟夫森结. 考虑上下两层的配对波函数同为 s 波或 d 波, 人们推导出了约瑟夫森隧穿电流随着上下层相对 c 轴旋转而变化的响应曲线. 理论中假设了隧穿矩阵元是一个不依赖动量和能量的常数. 除了考虑波函数相位分布所导致的效应以外, 理论中还包含了两点与实际情况相关的因素. 第一, 超导层具有明确的能带结构. 所以, 上下层在动量空间相对旋转时会导致能带的重叠度下降. 这是一种轨道效应. 第二, 库珀对在隧穿过程中可能会发生散射, 导致动量不守恒, 理论上通过“相干性”这一指标来描述库珀对受到散射影响的程度. 计算结果表明: 1) 在非相干情况下, s 波超导的约瑟夫森电流不会随旋转而变化, 而 d 波超导的约瑟夫森电流呈现 $\cos(2\theta)$ 的演化关系, 在 45° 转角时, d 波超导间不会发生约瑟夫森隧穿; 2) 在相干性较好的情况下, 不管 s 波还是 d 波超导, 约瑟夫森电流都会随转角而变化, 并在 45° 时出现极小值, 只是, d 波由于前述对称性的要求, 在 45° 转角时约瑟夫森电流严格

为零, 而 s 波超导在 45° 转角时仍可以存在约瑟夫森隧穿。

近年来, 理论研究者提出转角约瑟夫森结中可能演生出了不同于常见的 s 波或 d 波的配对形式, 即 $d+id$ 波配对. 相关研究最早由中国科学院物理研究所的胡江平研究团队^[17]开展 (2018 年), 他们预测了 $d_{x^2-y^2}$ 波超导和 d_{xy} 波超导通过耦合产生 $d+id$ 波配对. 2021 年, 加拿大英属哥伦比亚大学的马赛尔·弗朗兹 (Marcel Franz) 研究团队^[18]考虑了转角铜氧化物这一具体材料体系, 将理论进行了更多的拓展, 还构想了实现马约拉纳零能模的方案^[19]. 这些理论的出发点是上下两层超导在未组成约瑟夫森结前各自都是 d 波配对. 形成 $d+id$ 波可以理解为量子隧穿出现了更高级次项: 类似于泰勒展开, 量子隧穿的一级项由于 d 波对称性而在 45° 转角时下降为零, 但是更高阶的隧穿项可以是非零的. 量子隧穿的二级项对应着两对库珀对同时隧穿, 有效电荷变为了 4 倍电子电荷 ($4e$). 由于涉及高阶量子隧穿, 因此有以下理论预言^[17,18,20].

- 1) 45° 附近约瑟夫森临界电流随温度的演化关系与常规的温度依赖关系有显著不同, 在温度下降到超导转变温度一半以下时才会有明显变化. 在一些 0° 和 45° 之间的角度, 比如 22.5° , 约瑟夫森临界电流随温度下降还会有先增大再减小的非单调性.
- 2) 高阶隧穿的存在将使夫琅禾费衍射的周期从 $h/(2e)$ 变为 $h/(4e)$, 使交流约瑟夫森效应中夏皮诺 (Shapiro) 台阶位置由 $hf/(2e)$ 的整数倍变为 $hf/(4e)$ 的整数倍 (其中 f 是外部施加的微波对应的频率).
- 3) $d+id$ 波配对的出现破坏了系统的时间反演对称性, 将产生克尔旋光效应、约瑟夫森二极管效应等.
- 4) $d+id$ 波配对的出现将使得超导能隙变为一个“U”形, 不同于 d 波超导的“V”形.

如果能够验证上述理论预言, 那将使转角铜氧化物体系成为首个液氮温区的拓扑超导体. 因此, 转角铜氧化物双晶结受到了国际上更多的关注^[21-23]. 需要注意的是, 铜氧化物超导由于内禀的无序^[23]可能使理论预言的诸如“U”形能隙等特点无法被观测到. 另外, 铜氧化物超导容易受到磁通钉扎的影响, 可能导致个别样品中反常的输运行为. 比如, 人们在未转角的本征结中也曾观测到分数化的夏皮诺台阶^[24] (如 $hf/(4e)$, $hf/(3e)$ 等). 因此, 实验上不仅要保证结区的高质量 (原子级平整、原子结构不被破坏等), 还需要注意区分本征特性和外来因素.

3 转角铜氧化物的实验实现

二维材料制备中范德瓦耳斯堆垛技术的成熟为重新研究转角铜氧化物提供了重要契机. 单元胞厚度的铋锶钙铜氧其实是伴随着石墨烯的实现而出现的^[25]. 石墨烯具有优异的热稳定性且对化学氛围不敏感, 相比之下铋锶钙铜氧薄层却极易丢失晶格间隙的掺杂氧原子或与空气中的水分子等发生反应, 因此较难保持超导电性. 为了克服这一问题, 中国科学院上海微系统研究所的姜达、胡涛等^[26]在 2014 年通过惰性气体氛围中的样品制备和石墨烯覆盖成功保护了单元层厚的铋锶钙铜氧的超导电性. 受此研究启发, 我们在清华大学的研究团队发展出了惰性气体下干法转移铋锶钙铜氧薄层到预制底电极上的技术, 实验证明这样制备的样品直到 4 个原胞厚度时还能保持与块体一致的超导电性. 进一步的数据分析还发现 4 个原胞层中仅有最底下一层真正超导^[27]. 2019 年, 复旦大学张远波研究团队^[28]报道了在半原胞厚度的铋锶钙铜氧薄膜中的测量结果, 发现高温超导的诸多特性都可以在这一原子极限下保留. 该工作中利用 -40°C 的低温进行样品制备, 表明温度控制对于抑制掺杂氧的脱附有重要作用.

在建立起干法转移技术后, 就可以在一个区域连续堆放两块薄层并旋转所放置的相对角度而制备出一个转角铜氧化物双晶结. 由于结重叠区域在微米尺度, 所以整个结区可以保证不存在原子台阶, 具有原子级平整度. 值得指出的是, 由于铜氧化物沿 c 方向的超导相干长度仅有几埃, 约瑟夫森隧穿只能发生在跨过双铋氧层的近邻的铜氧层之间. 一旦界面处存在一个绝缘的铜氧层, 就会破坏约瑟夫森耦合. 为了解决薄层铜氧化物表面快速失氧的问题, 一种方案是将制备出的样品在氧气或臭氧氛围进行退火^[9], 将氧原子重新掺杂到相对旋转的近邻的两片铜氧层中. 另一方案则是将堆叠过程在零下数十度的低温下进行^[10-12]. 在后一种方案中, 类似于魔角石墨烯制备中的撕裂再堆叠 (tear and stack) 技术, 人们发展出了对铜氧化物单晶薄片的解离再堆叠 (cleave and stack) 技术 (图 2(a)), 可以将薄片从中间剖开来、旋转一个角度后再贴合起来. 这一技术避免了残胶对于界面的影响, 进一步提高了样品质量 (图 2(b)). 最后, 在范德瓦耳斯

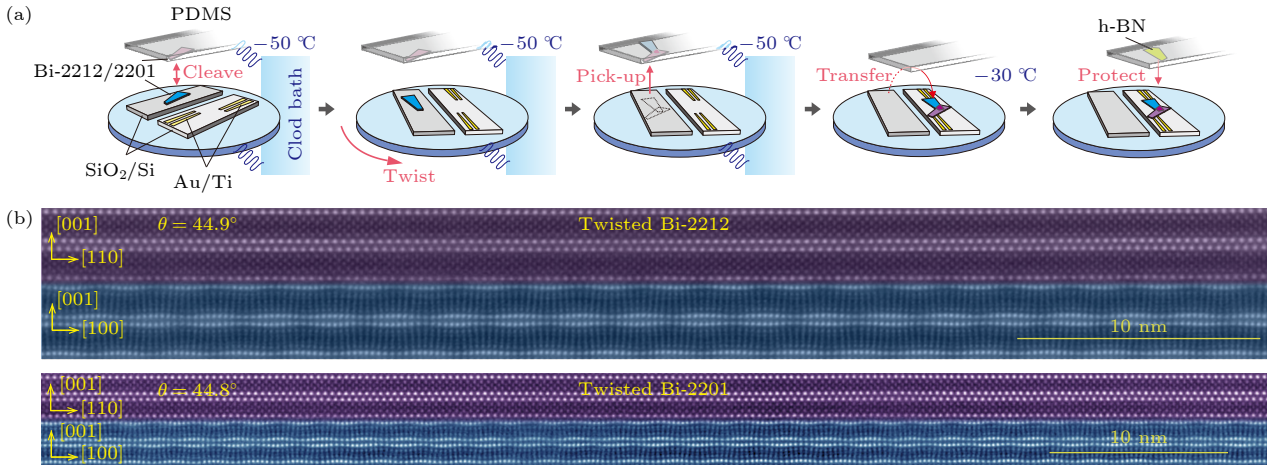


图 2 (a) 低温下解理再堆叠方法的主要步骤示意图^[10]; (b) 高分辨扫描透射电子显微镜所拍摄的铋锶钙铜氧双晶(上)^[11]和铋镧铜氧双晶(下)^[10]的原子结构图

Fig. 2. (a) Schematic drawing of major steps in the cryogenic cleave-and-stack method^[10]; (b) high resolution scanning tunneling electron microscopy images of twisted Bi-2212^[11] and twisted Bi-2201^[10] bicrystals.

堆叠形成的转角结上覆盖上六方氮化硼, 可以对样品进行有效的保护^[10,11,14].

4 转角结中的约瑟夫森隧穿

在出现 $d + id$ 波配对的提案之前, 研究者们主要是利用转角铜氧化物来区分 s 波和 d 波. 如前所述, 早期利用单晶或晶须开展的实验存在结区结构不明确、大电流下发热、多个本征结串联等问题. 2017—2021 年, 我们在清华大学的研究团队^[9]利用铋锶钙铜氧单晶, 通过干法转移堆叠结合氧退火, 制备出了 90 多个厚度为几十纳米的转角铜氧化物约瑟夫森结. 高分辨扫描透射电子显微镜的研究证明转角结在整个介观尺度上具有原子级的平整性, 不存在原子台阶、褶皱等问题, 这排除了早期实验中结构上的不确定性. 由于薄层样品中掺杂氧原子十分容易脱离, 所以结区的掺杂浓度在欠掺杂区间, 且实际隧穿区域小于结区重叠面积. 为了进行不同转角的对比, 消除样品面积影响, 可以用约瑟夫森临界电流与正常态电阻的乘积 $I_c R_n$ 来反映约瑟夫森耦合的强度. 理论上, $I_c R_n$ 正比于超导的能隙. 实验发现, 45° 转角下多个转角结所给出的 $I_c R_n$ 值虽然比 0° 时的值略有下降, 但都在几个毫伏的同一量级(图 3(a)). 这一结果明显偏离了纯 d 波超导所预期的 $I_c R_n = 0$ 的行为, 说明转角结中存在相干条件下的纯 s 波隧穿或非相干条件下 s 波/ d 波配对混合 (s 波占 40% 左右) 的情形.

与上述实验结果不同的是, 美国哈佛大学金必

立 (Philip Kim) 研究团队^[12]通过低温范德瓦尔斯堆叠技术, 研究了 24 个转角铜氧化物, 指出在 45° 时存在显著的 $I_c R_n$ 被抑制的行为(图 3(b)), 符合 d 波超导的预期(另有两个研究组^[13,14]也得到了相同结论, 但样品数量少且可能受到结区失超影响, 因此这里集中讨论哈佛大学的结果). 该研究团队还报道了如下实验结果: 1) 约瑟夫森临界电流在 30° 转角附近时存在非单调的温度变化关系; 2) 结区宽度都是 $10 \mu\text{m}$ 的情况下, 一个 44.9° 转角结的夫琅禾费衍射对应的截面积是一个 46.3° 转角结的接近 2 倍; 3) 一个 44.6° 的转角结出现了 $hf/(4e)$ 的夏皮诺台阶. 上述三点都被同一时期出现的理论工作解释为 $d + id$ 波配对的特征, 后两点还与高阶隧穿中 4 倍电荷的出现所应有的现象一致(参见第 2 节).

两项相互矛盾的实验结果可能与铜氧化物超导材料的复杂性和内禀的无序相关, 有必要开展更加严苛的实验. 确定 45° 转角结的约瑟夫森隧穿, 不仅要开展低温输运测试, 还要检查界面处的原子结构是否完整、角度是否准确等. 为此, 笔者研究团队^[10,11]进一步改进了低温堆叠技术, 将整个转角结制备过程在低温进行. 实验结果表明(图 3(a), (c), (d)), 在整个铜氧化物掺杂区间(欠掺-最佳掺杂-过掺), 45° 转角附近存在很强的约瑟夫森隧穿, 且临界电流随温度的演化是常规的形式, 并不符合高阶隧穿所预言的行为, 说明 $d+id$ 波即便存在也不是占主导的. 高分辨扫描透射电子显微镜进一步证明这些样品具有清晰的原子级平整的界面

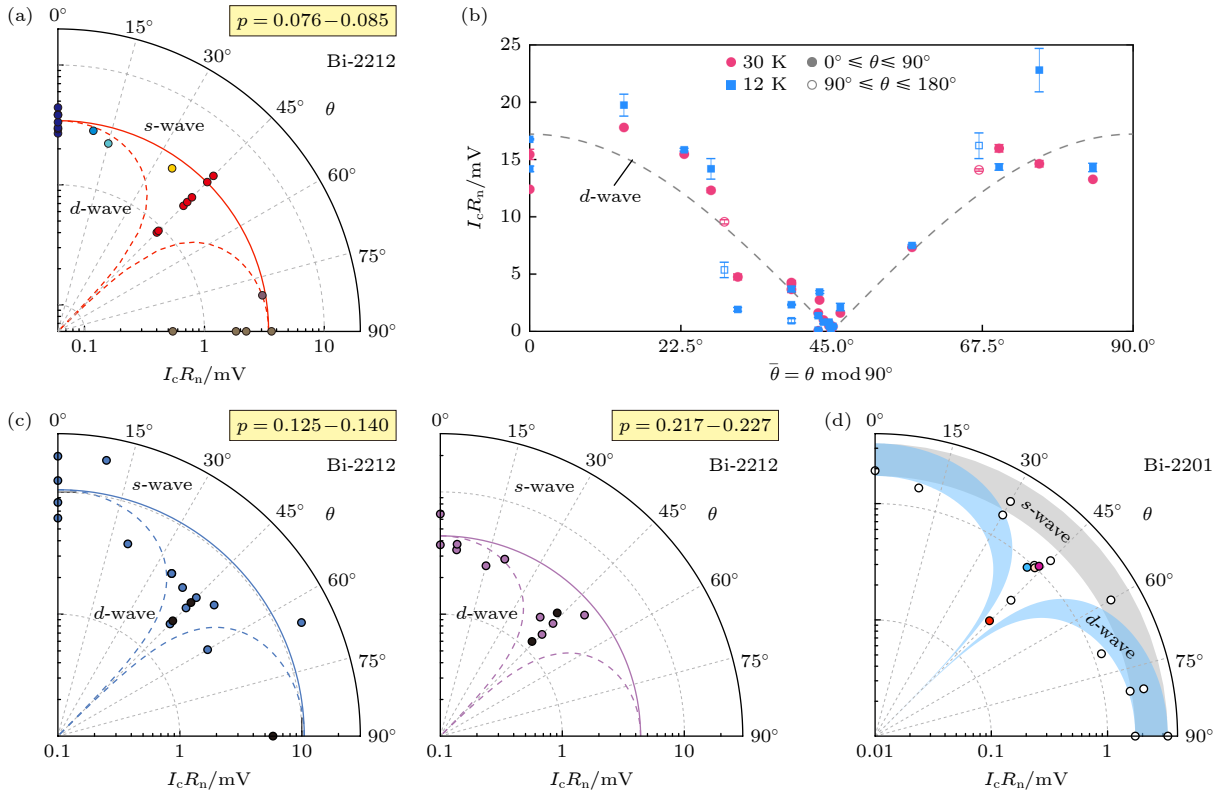


图3 两个研究团队利用室温堆叠后氧退火(I)和低温堆叠(II)两种方法制备出的样品在一系列转角下的约瑟夫森耦合强度 (a) 清华研究团队利用方法I得到的铋锶钙铜氧欠掺杂区间实验数据^[9]; (b) 哈佛研究团队利用方法II得到的铋锶钙铜氧最佳掺杂区间实验数据^[12]; (c), (d) 清华研究团队利用方法II得到的铋锶钙铜氧最佳掺杂区间、过掺杂区间实验数据^[11]和铋锶镧铜氧最佳掺杂区间的实验数据^[10]

Fig. 3. Josephson coupling strength as a function of twist angle from two research groups using two methods of room temperature stacking with oxygen post-annealing (I) and cryogenic stacking (II): (a) Data of underdoped Bi-2212 from the research group in Tsinghua University by using method I^[9]; (b) data of optimally doped Bi-2212 from the research group in Harvard University by using method II^[12]; (c), (d) data of optimally doped Bi-2212, overdoped Bi-2212^[11], and optimally doped Bi-2201^[10] from the research group in Tsinghua University by using method II.

(图2(b)); 界面处原子的信号强度与单晶内部的信号强度相同, 说明界面处结晶质量与单晶保持一致; 通过电子束衍射所测量得到的转角几乎与理想值一致, 在一些情况下的偏离甚至不超过 0.1° , 即 44.9° 或 45.1° . 相比之下, 此前的实验报道都是以制备样品时使用的机械转台的角度来指示样品转角. 值得注意的是, 实验发现系统剩磁也会导致非单调的临界电流对温度的响应, 表明临界电流的非单调性不能作为 $d+id$ 波配对的必要条件. 此外, 虽然笔者研究团队^[11]和印度塔塔基础研究所的研究团队^[29]都在转角铜氧化物中发现了约瑟夫森二极管效应(图5), 但是其磁场响应表明铜氧化物中的磁通起着主要作用. 这说明仅仅观测到约瑟夫森二极管效应也不能作为 $d+id$ 波配对存在的证据. 总的来说, 近期的实验并未发现理论预言的 $d+id$ 波配对在 45° 转角结中占主导, 而是印证了前

期报道的转角结中呈现 s 波配对的结论.

为了进一步检验转角结中存在少量 $d+id$ 波配对的成分的可能性, 需要测量夫琅禾费衍射和交流约瑟夫森效应. 这必须排除样品不均匀等所带来的影响. 决定超导隧穿结均匀性的关键参数是约瑟夫森穿透深度. 这一参数在最佳掺杂的铋锶钙铜氧超导体中往往只有几百纳米, 远远小于样品实际尺寸(微米级). 相比之下, 每个组成单元中只有一个铜氧层的铋锶镧铜氧($\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+y}$, Bi-2201)的约瑟夫森穿透深度达到了微米级别, 可以更好地用来测定夫琅禾费衍射. 利用这一材料, 笔者研究团队^[10]最近制备了结区尺寸与约瑟夫森穿透深度一致的转角结. 在这样的转角结中测量出的隧穿电流随磁场的调制行为可以很好地用标准的夫琅禾费衍射公式来描述(图4). 这些高质量的约瑟夫森结中还存在自发电磁辐射而导致的交流约瑟夫森

效应, 表现为电流-电压曲线上分立的电压台阶, 即菲斯克 (Fiske) 台阶. 实验上观测到的菲斯克台阶可以到罕见的第 5 个级次. 通过对实验数据的分析, 得到的主要结论有: 1) 44.8°和 44.0°样品 (角度由扫描透射电子显微镜精确测定) 的夫琅禾费衍射对应的磁通周期一致, 并不存在倍数关系; 2) 两个样品的夫琅禾费衍射随温度变化, 也没有出现 $d+id$ 波配对所预期的周期减半的行为; 3) 44.8°样品中的菲斯克台阶的强度随级数增加单调递减, 并没有少量高阶隧穿的存在所导致的整数台阶间出现较弱的台阶. 这些在高均匀性的样品上开展的低温输运和结构分析相结合的实验对转角铜氧化物中 $d+id$ 波配对的可能性提出了严重质疑.

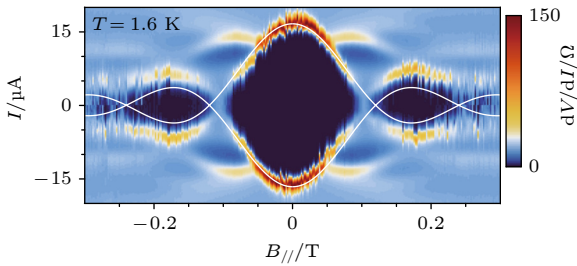


图 4 在转角 44.8°的铋锶镧铜氧约瑟夫森结中所测量得到的夫琅禾费衍射图案^[10]

Fig. 4. Fraunhofer diffraction pattern obtained from a 44.8°-twisted Bi-2201 Josephson junction^[10].

5 总结与展望

近期对转角铜氧化物的研究不仅加深了理论理解, 激发了新奇的理论提案, 而且在实验技术上涌现了诸多巧妙且一定程度上普适的解决方案. 这

些工作为理解高温超导的配对对称性迈出了重要一步. 在当前已经十分苛刻的实验检验下, 45°转角结中仍然存在着与 0°结同一量级的约瑟夫森隧穿. 这一结果反映出该体系中存在 s 波超导, 这与其他大量实验所支持的铜氧化物是纯 d 波配对的结果有巨大的分歧. 如何解决这一显著的不一致性是当前面临的重要问题. 在实验层面, 未来可能需要在如下几个方向进一步确认转角结中的约瑟夫森效应: 1) 将转角实验推广到高温超导家族的其他成员中去; 2) 实现原子极限厚度下的转角铜氧双层约瑟夫森结; 3) 将低温电输运以外的其他实验手段应用到转角结体系的研究中来.

约瑟夫森结不仅是揭示配对波函数性质的重要平台, 也是超导量子计算赖以运行的核心元件. 当前超导量子比特是由常规金属构成的, 其超导转变温度只有几个开尔文, 宏观量子相干温度基本在几十毫开尔文. 因此, 常规超导所构建的超导量子计算都需要在稀释制冷机装置中进行. 铜氧化物高温超导具有更高的超导转变温度, 已有实验表明其本征约瑟夫森结的宏观量子相干温度在 1 K 附近^[30]. 利用转角构建高温超导约瑟夫森结不仅可以利用到大幅提升的工作温度, 而且人工堆叠出的单个约瑟夫森结和串联的本征结有显著区分^[16], 有望构建出不需要稀释制冷机的高温超导量子比特. 此外, 实验上已观测到的高温超导约瑟夫森二极管管效应^[11,29] (图 5) 说明转角铜氧化物结也许会实现量子器件上的变革. 总体来说, 转角结体系还存在许多的机遇和挑战, 值得更多研究力量投入进来.

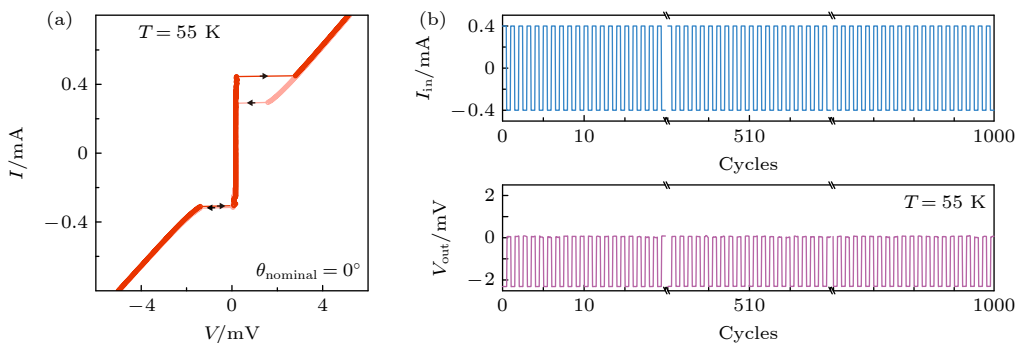


图 5 (a) 实验观测到的铜氧化物转角结中的约瑟夫森二极管管效应^[11], 表现为一个方向 (此处为正方向) 约瑟夫森临界电流显著大于另一方向的值; (b) 利用约瑟夫森二极管所实现的半波整流, 共重复 1000 次^[11]

Fig. 5. (a) Experimental observation of Josephson diode effect in twisted cuprates^[11], the Josephson critical current in one direction (positive direction here) is larger than the one in the other direction; (b) demonstration of rectification effect of a square-wave with 1000 repetitions^[11].

参考文献

- [1] Yazdani A, da Silva Neto E H, Aynajian P 2016 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **7** 11
- [2] Tsuei C C, Kirtley J R 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 969
- [3] Misra S, Oh S, Hornbaker D J, DiLuccio T, Eckstein J N, Yazdani A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 087002
- [4] Zhong Y, Wang Y, Han S, Lü Y F, Wang W L, Zhang D, Ding H, Zhang Y M, Wang L, He K, Zhong R D, Schneeloch J A, Gen G D, Song C L, Ma X C, Xue Q K 2016 *Sci. Bull.* **61** 1239
- [5] Fan J Q, Yu X Q, Cheng F J, Wang H, Wang R, Ma X, Hu X P, Zhang D, Ma X C, Xue Q K, Song C L 2022 *Natl. Sci. Rev.* **9** nwab225
- [6] Li Q, Tsay Y N, Suenaga M, Klemm R A, Gu G D, Koshizuka N 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4160
- [7] Takano Y, Hatano T, Fukuyo A, Ishii A, Ohmori M, Arisawa S, Togano K, Tachiki M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 140513
- [8] Latyshev Y I, Orlov A P, Nikitina A M, Monceau P, Klemm R A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 094517
- [9] Zhu Y Y, Liao M H, Zhang Q H, Xie H Y, Meng F Q, Liu Y W, Bai Z H, Ji S H, Zhang J, Jiang K L, Zhong R D, Schneeloch J, Gu G D, Gu L, Ma X C, Zhang D, Xue Q K 2021 *Phys. Rev. X* **11** 031011
- [10] Wang H, Zhu Y Y, Bai Z H, Wang Z C, Hu S X, Xie H Y, Hu X P, Cui J, Huang M L, Chen J H, Ding Y, Zhao L, Li X Y, Zhang Q H, Gu L, Zhou X J, Zhu J, Zhang D, Xue Q K 2023 *Nat. Commun.* **14** 5201
- [11] Zhu Y Y, Wang H, Wang Z C, Hu S X, Gu G D, Zhu J, Zhang D, Xue Q K 2023 *Phys. Rev. B* **108** 174508
- [12] Zhao S Y F, Poccia N, Cui X, Volkov P A, Yoo H, Engelke R, Ronen Y, Zhong R D, Gu G D, Plugge S, Tummuru T, Franz M, Pixley J H, Kim P 2021 arXiv: 2108.13455v1 [cond-mat. sup-con]
- [13] Lee J, Lee W, Kim G Y, Choi Y B, Park J, Jang S, Gu G D, Choi S Y, Cho G Y, Lee G H, Lee H J 2021 *Nano Lett.* **21** 10469
- [14] Lee Y, Martini M, Confalone T, Shokri S, Saggau C N, Wolf D, Gu G D, Watanabe K, Taniguchi T, Montemurro D, Vinokur V M, Nielsch K, Poccia N 2023 *Adv. Mater.* **35** 2209135
- [15] Klemm R A 2005 *Philos. Mag.* **85** 801
- [16] Yokoyama T, Kawabata S, Kato T, Tanaka Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 134501
- [17] Yang Z S, Qin S S, Zhang Q, Fang C, Hu J P 2018 *Phys. Rev. B* **98** 104515
- [18] Can O, Tummuru T, Day R P, Elfimov I, Damascelli A, Franz M 2021 *Nat. Phys.* **17** 519
- [19] Mercado A, Sahoo S, Franz M 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 137002
- [20] Tummuru T, Plugge S, Franz M 2022 *Phys. Rev. B* **105** 064501
- [21] Song X Y, Zhang Y H, Vishwanath A 2022 *Phys. Rev. B* **105** L201102
- [22] Liu Y B, Zhou J, Zhang Y, Chen W Q, Yang F 2023 arXiv: 2301.07553v1 [cond-mat. sup-con]
- [23] Yuan A, Vituri Y, Berg E, Spivak B, Kivelson S 2023 arXiv: 2305.15472v1 [cond-mat. sup-con]
- [24] Irie A, Oya G 1997 *Physica C Supercond* **293** 249
- [25] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102** 10451
- [26] Jiang D, Hu T, You L X, Li Q, Li A, Wang H M, Mu G, Chen Z Y, Zhang H R, Yu G H, Zhu J, Sun Q J, Lin C T, Xiao H, Xie X M, Jiang M H 2014 *Nat. Commun.* **5** 5708
- [27] Liao M H, Zhu Y Y, Zhang J, Zhong R D, Schneeloch J, Gu G D, Jiang K L, Zhang D, Ma X C, Xue Q K 2018 *Nano Lett.* **18** 5660
- [28] Yu Y J, Ma L G, Cai P, Zhong R D, Ye C, Shen J, Gu G D, Chen X H, Zhang Y B 2019 *Nature* **575** 156
- [29] Ghosh S, Patil V, Basu A, Kuldeep, Dutta A, Jangada D A, Kulkarni R, Thamizhavel A, Steiner J F, Oppen F, Deshmukh M M 2022 arXiv: 2210.11256v2 [cond-mat. sup-con]
- [30] Inomata K, Sato S, Nakajima K, Tanaka A, Wang H B, Nagao M, Hatano H, Kawabata S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 107005

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica***Josephson effect in twisted cuprates***Zhang Ding¹⁾²⁾ Zhu Yu-Ying²⁾ Wang Heng¹⁾ Xue Qi-Kun^{1)2)3)†}1) (*State Key Laboratory of Low Dimensional Quantum Physics, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)2) (*Beijing Academy of Quantum Information Sciences, Beijing 100193, China*)3) (*Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China*)

(Received 6 November 2023; revised manuscript received 17 November 2023)

Abstract

To tunnel, or not to tunnel, that is the question for a Josephson junction constructed by superconductors with unidentified pairing symmetry. Theoretically, Josephson tunneling is forbidden between two d -wave superconductors twisted by 45° . This is in sharp contrast to persistent tunneling between two s -wave superconductors. Experimentally, however, Josephson tunneling is observed in twisted bicrystalline cuprates at around 45° , against the expectation that cuprate superconductors possess d -wave pairing. Due to technical uncertainties, the early studies on twisted bulk cuprates were not widely recognized. The recent advent of van der Waals stacking has allowed a fresh look at this problem. Indeed, twisted thin flakes of cuprates have been realized and the corresponding pairing symmetry has been revisited both experimentally and theoretically. In this work, we overview the recent development on twisted cuprates. After summarizing the theoretical treatment and recent proposals, we introduce the technical progress of making the twisted cuprate junctions in van der Waal stacking, and discuss the recent experimental results of s -, d -, or $d + id$ -wave pairing. In the end, we propose possible directions for future exploration in this field.

This paper has three major sections: theories on twisted cuprates in Section 1, techniques of realizing twisted cuprates in Section 2, and experimental results on twisted cuprates in Section 3. Specifically, in Section 1, both the early theory and the latest theoretical proposals are introduced. After discussing the calculated angular dependence of Josephson tunneling between two d -wave or s -wave superconductors, we summarize the predicted features from the emergent $d+id$ -wave pairing. They include unconventional temperature dependence of the critical Josephson current, doubling in frequency of the Fraunhofer pattern or Shapiro steps, and spontaneous Kerr rotation or emergence of Josephson diode effect. In Section 2, the technological progress of van der Waals stacking of cuprate superconductors is presented. Ultrathin twisted Josephson junctions of cuprates can be realized by either dry stacking together with oxygen post-annealing or cryogenic stacking at tens of degrees below 0°C . In Section 3, the recent experimental results on van der Waals stacked twisted cuprates are reviewed. Tunneling in twisted underdoped cuprates realized by post-annealing indicates the existence of s -wave pairing and strong deviation from pure d -wave pairing. This result is contrasted with another study on cryogenically stacked junctions. There, signatures of $d+id$ -wave pairing, such as fractional Shapiro steps, are reported. Still, our recent experiments on 45° -twisted junctions with ultraclean interfaces, which are also realized by cryogenic stacking, show standard Fraunhofer patterns and AC Josephson effect with only integer steps, indicating the absence of $d + id$ -wave pairing. These results have far-reaching influence on understanding the pairing symmetry of twisted cuprates. Future efforts to study the twisted cuprates may include: extending to a wider pool of materials, pushing the thickness to the atomic limit, and adopting other characterization tools. The twisted cuprates may also find applications in high temperature superconducting quantum bit as well as Josephson diodes.

Keywords: high-temperature cuprate superconductors, Josephson junction, phase-sensitive experiment, twisted bicrystalline junction

PACS: 74.72.-h, 74.25.-q, 74.50.+r, 85.25.Cp**DOI:** 10.7498/aps.72.20231815

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2022YFA1403103, 2017YFA0302902) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52388201, 12274249, 12141402).

† Corresponding author. E-mail: qkxue@mail.tsinghua.edu.cn

《物理学报》创刊 90 周年

芳香超导体: 电-声耦合与电子关联*

钟国华¹⁾ 林海青^{2)†}

1) (中国科学院深圳先进技术研究院, 深圳 518055)

2) (浙江大学物理学院, 杭州 310058)

(2023 年 11 月 3 日收到; 2023 年 11 月 25 日收到修改稿)

芳香超导体是近年来发现的一类新型高温超导体, 超导转变温度随芳香分子尺寸的增大而升高, 这引起了的实验和理论研究的广泛关注. 关于其超导特性的驱动机制是电-声耦合还是电子关联效应等相关问题吸引了国内外研究组的极大兴趣. 本文简述了芳香超导体的研究进展, 介绍了金属掺杂芳香化合物后展现出的丰富超导现象, 从电-声耦合和电子关联角度, 讨论了国内外研究组对芳香化合物超导性的理解, 及其对探索具有更高转变温度的芳香高温超导体的意义, 最后介绍了目前领域内面临的挑战.

关键词: 芳香超导体, 超导电性, 电-声耦合, 电子关联**PACS:** 74.70.Kn, 74.25.Dw, 63.20.kd, 71.27.+a**DOI:** 10.7498/aps.72.20231751

1 引言

自从 1911 年发现超导现象后, 110 年来, 室温超导电性一直被认为是科学桂冠上最璀璨的明珠之一. 在探索室温超导体或提升超导转变温度 (T_c) 的研究历程中, 发现了众多的元素单质、合金和化合物以及表界面等特殊结构超导体. 目前普遍接受的, 在常压下 T_c 最高的体系是铜氧化物材料, 常压下 Hg-Ba-Ca-Cu-O 体系的 T_c 可以达到 135 K^[1]. 氢化物是近年来发现的一种新型高温超导材料, 具有氢原子笼型结构的金属氢化物可以实现近室温 (比如 LaH₁₀ 的 T_c 为 250—260 K^[2,3]) 的超导电性, 但是该超导电性的实现通常需要 150 GPa (150 万个大气压) 以上的压强. 这样苛刻的条件即便是在实验室都非常难以实现, 更谈不上在日常环境下的实现和应用. 因此, 发现常规环境下的室温或高温超导 (比如高于液氮沸点) 仍是人们急切渴望的.

在众多超导材料体系中, 有机超导体备受关注, 因为我们的生活离不开有机物, 且有机物处处可见. 如果能发现和人体组织接近的有机高温超导材料, 那么这将是一件有意义的事情, 会更加促进超导的应用. 物理学家 Little 教授^[4] 和诺贝尔物理奖获得者 Ginzburg 教授^[5] 在 20 世纪 60 年代理论预言, 有机材料将是室温超导体的候选. 但是早期的实验研究发现, 有机超导体的 T_c 最高仅有 14 K 左右^[6], 且是在一定压力下实现的, 直到 2010 年后有机超导体的转变温度才有明显提升. 先是 2010 年, 日本的 Kubozono 教授团队^[7] 报道了一种新型的有机超导体, 碱金属掺杂的蒽 (picene, C₂₂H₁₄) 分子固体, T_c 可以达到 18 K, 这种超导体的母体是芳香分子结构. 随后, 中国科学技术大学的陈仙辉院士团队^[8] 报道了金属掺杂的菲 (phenanthrene, C₁₄H₁₀) 分子固体的 T_c 为 5 K 左右, 虽然超导转变温度不是很高, 但是这个工作进一步给出了稠环芳香化合物具有超导现象的实验证据. 2012 年, 中国科学院物理研究所陈根富课题组^[9]

* 国家自然科学基金 (批准号: 12088101, 12074401) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hqlin@zju.edu.cn

进一步报道了金属掺杂 1, 2:8, 9-二苯并五苯 (1, 2:8, 9-dibenzopentacene, $C_{30}H_{18}$) 分子固体的 T_c 可以达到 33 K, 掺杂后的芳香化合物的转变温度被大幅提升. 如图 1(a), 研究初步指出了金属掺杂芳香化合物的 T_c 最大值随有机分子的苯环数增加而升高, 这些实验结果预示着一类新的有机超导体被发现, 也使 Little 和 Ginzburg 的预言向现实迈进了一大步. 随后, 众多的关于芳香超导体的实验和理论研究被报道, 比如发现更多稠环芳香分子晶体可以展现出超导电性, 同时掺杂的金属可以是碱金属、碱土金属, 甚至是稀土金属等. 本文将简述芳香超导体的研究现状, 重点从电-声耦合和电子关联两个方面来讨论芳香超导体的超导特性.

2 丰富的超导相

不同芳香分子固体在金属掺杂下展现了丰富的超导现象. Kubozono 等^[7] 和陈根富等^[9] 分别从实验中观察到芳香分子固体在金属掺杂下可以产生多个超导相或物理态的现象. 比如在钾掺杂的苝中, 随着钾金属掺杂浓度的变化, 体系分别展现出了居里顺磁、泡利顺磁和超导 3 种物理行为, 超导相中的 T_c 也在 6.5—18 K 的范围内变化, 存在 7 K 左右的低超导相和 18 K 左右的高超导相^[7]; 在钾掺杂的六苯并苯 (coronene, $C_{24}H_{12}$) 中, T_c 在 3.5—15 K 范围内变化^[10]; 在钾掺杂的 1, 2:8, 9-二苯并五苯中, T_c 也是随着钾掺杂浓度的变化在 5—33 K 的范围内展现出低、中和高多个超导相的特

征^[9]. 另外, Kubozono 研究组^[10] 在金属掺杂的六苯并苯中观察到的最高超导转变温度为 15 K, 这个 6 苯环体系的 T_c 最高值略低于 5 苯环体系的最大值 18 K, 这好像预示着芳香化合物中的 T_c 最大值不是简单的随苯环数增加而升高.

针对掺杂芳香化合物中的超导特性, 我们与作者^[11] 系统地研究了金属掺杂的一系列芳香碳氢化合物. 首先通过钾掺杂苯 (C_6H_6) 分子晶体, 理论预测其 T_c 约为 6.2 K, 指出作为芳香碳氢化合物的基本单元——苯分子固体——在掺杂下也是超导的. 接着在钾掺杂的萘 ($C_{10}H_8$, 双苯环体系) 中也预测了 5.8 K 的超导性, 以及在钾掺杂的其他多苯环体系中也存在 7 K 以下的低超导电性. 综合所有研究数据, 如图 2 所示, 我们对芳香化合物的超导电性给出了一个清晰的描述. 在金属掺杂的稠环芳香碳氢化合物中, 都存在一个 T_c 在 5—7 K 范围的低超导相, 这是一个共性; 对于少苯环体系 (如苯、萘、菲、屈晶体), 只存在 5—7 K 的低 T_c 相, 而在多苯环体系 (如苝、六苯并苯等苯环数为 5 以上的) 存在多个超导相的现象; 在多苯环体系中 T_c 最高值不仅依赖于苯环数的多少, 更是取决于有机分子的链长尺寸.

我们基于掺杂后的形成焓数据分析了不同超导相对应金属掺杂浓度^[11], 发现在金属掺杂的不同芳香化合物中均存在一个稳定的约 2 电子 (相对每个有机分子) 掺杂相, 且在短链芳香分子晶体中只存在这一个 2 电子掺杂的稳定相; 而在长链芳香分子晶体中, 随着金属化学势的变化除了存在

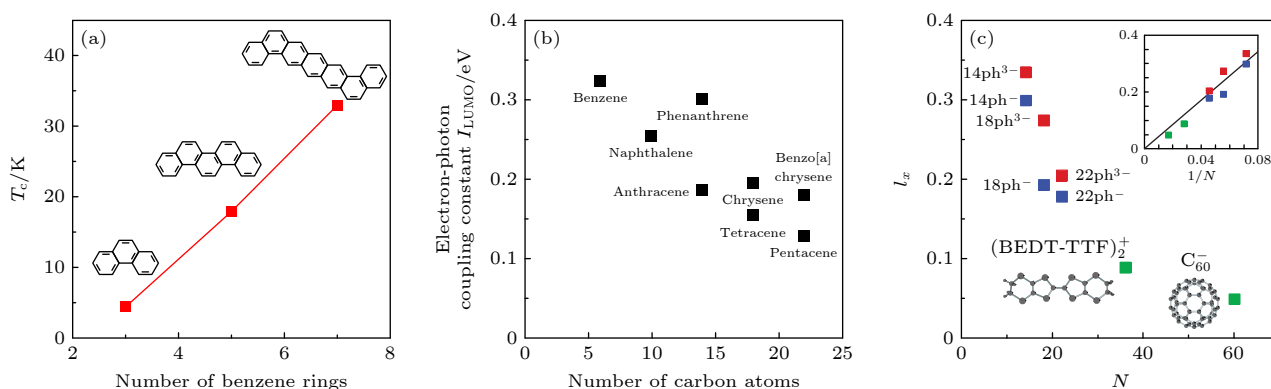


图 1 (a) 超导转变温度 T_c 与芳香分子晶体中有机分子所含苯环数的关系^[9]; (b) 电-声耦合常数随有机分子中碳原子数的变化^[12]; (c) 电-声相互作用随有机分子中碳原子数的变化, 插图表示电-声相互作用与碳原子倒数呈线性关系^[13]

Fig. 1. (a) The relationship between the superconducting transition temperature T_c and the number of benzene rings in organic molecules in aromatic molecular crystals^[9]; (b) the variation of the electron-phonon coupling constant with the number of carbon atoms in organic molecules^[12]; (c) the electron-phonon interaction varies with the number of carbon atoms in organic molecules, and the inset shows a linear relationship between the electron-phonon interaction and the reciprocal of carbon atoms^[13].

2 电子的掺杂稳定相, 还存在其他多电子的掺杂稳定相, 比如 3 电子 (相对每个有机分子) 掺杂的稳定相. 这就是说在所有芳香碳氢化合物中均存在一个低 T_c 超导相, 而在长链体系中可以存在多个超导相的原因之一.

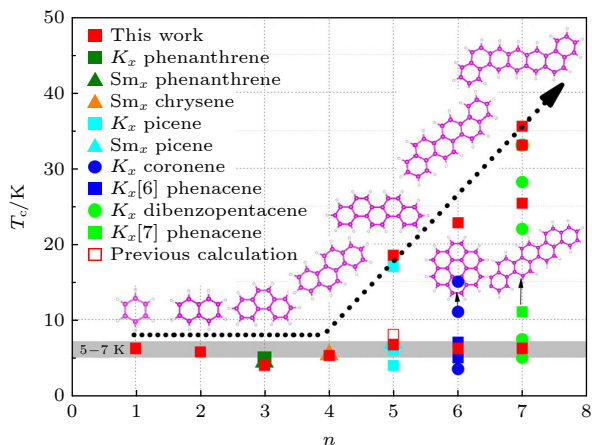


图 2 各种芳香分子晶体在金属掺杂后的超导转变温度 T_c 随苯环数 n 的变化^[11], 灰色区域暗示了 5—7 K 的超导转变温度区间, 实心红色方块表示林海青等^[11] 的预测结果, 而空心红色方块表示 Casula 等^[14] 的预测结果, 其他数据来自实验

Fig. 2. The superconducting transition temperature T_c of aromatic molecular crystals doped by metal varies with the number of benzene rings n ^[11]. The gray area indicates a superconducting transition temperature region of 5—7 K. The solid red squares represent the prediction results of Lin et al.^[11], while the hollow red squares represent the prediction results of Casula et al.^[14]. Other data come from experiments.

3 超导机制

理论研究方面, 上述超导现象的驱动机制也被深入地研究. 超导体的超导机制有多种, 迄今也没有统一的理论描述. 对于芳香超导体的超导机理研究主要聚焦在电-声耦合机制和关联电子态两个方面. 基于 BCS 基础理论的电-声耦合机制是较早被认可并用来解释一些超导现象的, 并且近年来在氢化物中被成功用来预测和发现了一些高温超导现象. 在不考虑分子间耦合的情况下, Kato 等^[12,13] 发现随着芳香分子的苯环数增加, 电-声耦合作用几乎是单调下降的, 这与前面提到的金属掺杂后芳香分子固体的 T_c 最大值近似随着苯环数增加而升高相矛盾. Casula 等^[14] 采用电-声耦合机制预测的 K_3 picene 的 T_c 为 3—8 K, 这与实验中可以观察约 18 K 的超导性也不一致. 与此同时, Giovan-

netti 和 Capone^[15] 以及 Kim 和 Min^[16] 理论预测 K_3 picene 体系中存在较强的电子关联效应. 这暗示芳香超导体可能类似掺杂富勒烯 (C_{60})^[17], 是强关联超导体.

3.1 电-声机制

针对掺杂芳香化合物中的超导特性和其中可能存在的电-声耦合机制与电子关联效应, 我们也进行了系统研究^[11], 并发现掺杂金属后费米能级处的电子态密度有一定的规律性. 比如: 在约 2 个电子的掺杂浓度下, 每个芳香体系在费米能级上的电子态密度较低, 且起伏不大, 具有可比性; 而在 3 电子的掺杂浓度下, 费米能级处的电子态密度值较大, 且有随苯环数增多而增大的趋势.

在约 2 个电子的掺杂浓度下, 理论预测为中等强度的电-声相互作用, T_c 不随着苯环数增多而有较大的起伏, 在 5—7 K 的小范围内变化. 比如 $K_2C_6H_6$, 电-声耦合常数 (λ) 为 0.67, T_c 为 6.2 K; 带少量电荷的 $K_2C_{10}H_8$ 的 λ 为 0.64, T_c 为 5.8 K^[11]; 带少量电荷的 $K_2C_{18}H_{12}$ 的 λ 约为 0.6, T_c 为 5 K^[18]; 带少量电荷的 $K_2C_{22}H_{14}$ 的 λ 为 0.7, T_c 约为 7 K; $K_2[6]$ phenacene 和 $K_2[7]$ phenacene 的 λ 也为 0.6—0.7, T_c 为 6.5 K^[11]. 通过电-声耦合机制预测的超导转变温度与实验观察到的低超导电性吻合, 这表明电-声耦合机制主导了芳香碳氢化合物中的低 T_c 超导相, 且电-声机制足以描述系统中的低超导相.

对于长链体系中的高 T_c 超导相, 我们与合作者^[11] 指出其对应于 3 个电子的掺杂情况, 因为 3 电子掺杂的稳定化学势区间比较窄, 所以在长链体系中高 T_c 相的稳定性较差, 比较难以观察到. 3 个电子掺杂下的费米能级处的电子态密度值明显大于 2 个电子掺杂的情况, 这导致了比 2 电子掺杂稍强的电声相互作用, 比如在 K_3 picene 中 λ 约为 0.73, $K_3[6]$ phenacene 的 λ 约为 0.86, $K_31, 2:8, 9$ -dibenzopentacene 的 λ 约为 0.98. 可以看出, 高掺杂浓度下 (如 3 个电子的掺杂), 在长链芳香化合物中的电-声相互作用是随着有机分子链的尺寸增大而增强的.

我们的研究观点与 Kato 等^[12,13] 的理论预测的不同点在于, Kato 等^[12,13] 在研究电-声耦合作用时, 仅考虑了有机分子内部的作用, 而舍去了有机分子之间的耦合作用, 所以其得到了电-声耦合作用随着有机分子链尺寸增大而减弱的结论. 而芳香

分子晶体内多是分子共轭的形式存在的,存在着较强的分子间耦合作用,理论研究也证实分子间的电-声耦合贡献是相当大而不可忽略的^[14].在考虑分子间耦合作用的情况下,对于低浓度掺杂,比如约2个电子掺杂,存在相对较弱的电-声耦合作用,且这种电-声耦合作用强度在2个电子掺杂时随着芳香分子的尺寸变化不大.对于高浓度掺杂,比如3个电子掺杂,电-声耦合作用随着有机分子链尺寸增大而增强.

3.2 电子关联效应

研究表明,对于高掺杂浓度和高 T_c 相,基于电-声机制,预测的 K_3 picene 的 T_c 只有 8 K^[14],而 K_3 1, 2:8, 9-dibenzopentacene 的 T_c 只有 22 K^[11],分别低于实验观察到的 18 K^[7] 和 33 K^[9].暗示在长链体系中,电-声耦合机制不足以驱动高 T_c 相的产生,必然存在其他协同机制,比如电子关联效应.

我们与合作者^[11]通过两种方法研究了芳香碳氢化合物中存在的电子交换关联效应.一是杂化密度泛函(HSE)方法:因为芳香碳氢体系主要表现为 sp 价电子特征,系统中的电子-电子交换相互作用强于关联作用,因此采用 HSE 方法可以较为准确地描述 sp 电子结构特征;通过比较复现芳香晶体实验带隙所需的电子-电子精确交换作用参数 v 的大小来确定体系电子-电子交换作用的强弱.如表 1,可以发现随着有机分子链的尺寸增大,获得与实验相同的带隙所需的 v 值逐渐增大,这暗示电子-电子交换作用逐渐增强.二是计算和比较有效在位库仑能与费米能级附近能带带宽的比值 (U_{eff}/W),如图 3,研究结果表明随着有机分子链的尺寸增大电子-电子关联效应增强.

表 1 采用标准的密度泛函(DFT)方法预测芳香有机分子晶体的带隙(E_g)小于实验值.采用杂化密度泛函(HSE)方法预测获得与实验一致的带隙,所需的精确交换作用参数 v .有机分子的右上标 I 指分子中苯环呈 zigzag 排列,II 指有机分子构型类似于 1, 2:8, 9-二苯并五苯^[11]

Table 1. The band gap (E_g) of aromatic organic molecular crystals predicted by standard density functional theory (DFT) method is smaller than the experimental values. v is the adopted precise exchange interaction parameters when obtaining the E_g which is consistent with experimental values. The superscript I of organic molecules refers to the zigzag arrangement of the benzene rings in the molecule, while II refers to the configuration of organic molecules similar to 1, 2:8, 9-dibenzopentacene^[11].

	$C_{14}H_{10}^I$	$C_{18}H_{12}^{II}$	$C_{22}H_{14}^I$	$C_{22}H_{14}^{II}$	$C_{26}H_{16}^I$	$C_{26}H_{16}^{II}$	$C_{30}H_{18}^I$	$C_{30}H_{18}^{II}$
E_g (expt.)/eV	3.16	3.3	3.3	3.3	3.15	3.2	3.2	3.2
E_g (DFT)/eV	2.80	2.40	2.31	2.20	2.07	1.82	2.04	1.03
v	0.10	0.26	0.30	0.40	0.36	0.55	0.37	0.91

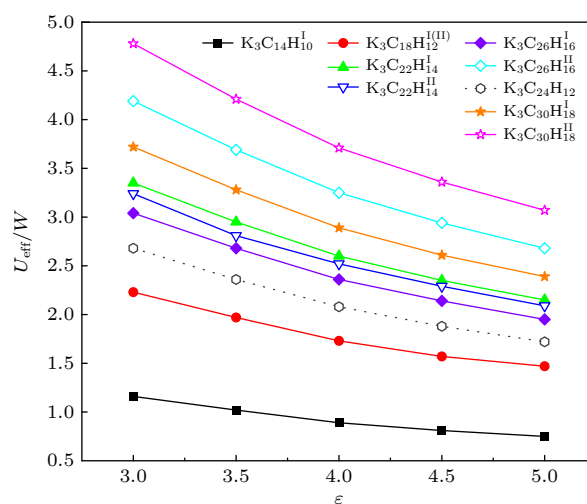


图 3 在芳香分子晶体中,有效在位库仑能与带宽的比值 (U_{eff}/W) 随介电常数的变化.有机分子的右上标 I 指分子中苯环呈 zigzag 排列,II 指有机分子构型类似于 1, 2:8, 9-二苯并五苯^[11]

Fig. 3. In aromatic molecular crystals, the ratio of effective on-site Coulombic energy to bandwidth (U_{eff}/W) varies with the dielectric constant. The superscript I of organic molecules refers to the zigzag arrangement of the benzene rings in the molecule, while II refers to the configuration of organic molecules similar to 1, 2:8, 9-dibenzopentacene^[11].

另外,对于同一种芳香分子晶体,在不同掺杂浓度下也表现出不同的电子关联效应.一般情况下,偶数电子掺杂(如2个电子掺杂)下^[11],轨道倾向于满占据,能带展现绝缘体特征,费米能处的态密度降低,电子关联效应相对较弱;而在奇数电子掺杂(如3个电子掺杂)下^[11],轨道倾向于半满占据,能带展现出金属特征,费米能处的态密度相对较大,电子关联效应相对较强.这种强关联效应促使体系逼近反铁磁绝缘态^[12,13].

在高 T_c 相中,电-声耦合作用虽然略有增强,但是不足以通过电-声耦合机制预测与实验一致的

超导转变温度, 而电子-电子交换关联确实明显随着有机分子链的尺寸增大而增强, 这正好暗合了 T_c 在不同芳香有机分子晶体中的变化趋势^[9,11]. 因此我们提出在高 T_c 相中, 需在电-声耦合机制的基础上充分考虑电子-电子交换关联效应, 才能准确描述所观察到的高温超导电性, 即长链高 T_c 相是由电-声耦合和电子-电子交换关联共同调制的^[11].

3.3 实验证据

对应于低掺杂弱电-声相互作用的 5—7 K 的低 T_c 相, 被实验进一步验证. 北京高压科学研究中心(上海)陈晓嘉团队与合作者在钾掺杂的联苯型芳香体系中均实验观察到了 5—7 K 的低 T_c 相, 比如钾掺杂的二联苯^[19]、三联苯^[20]、四联苯^[21]、五联苯^[22]、三苯基铋^[23], 甚至是在芳香衍生物 2, 2'-联吡啶^[24,25]中也观察到了 7 K 的低 T_c 相.

同时, 研究者还在一些电子交换关联效应更强的联苯芳香体系中观察到了更高的 T_c 相. 比如在钾掺杂的三联苯中, 陈晓嘉等^[26,27]还观察到了 43 K^[26]和 123 K^[27]的中、高 T_c 相. 这种高 T_c 相的产生可能存在两个起因, 一个是费米能级处高电子态密度引起的强电-声耦合, 另一个是不同掺杂浓度驱动的近反铁磁强关联效应^[28]. 对于钾掺杂的三联苯体系, 美国的 Dessau 研究组^[29]也通过高分辨光谱技术观察到了 120 K 的超导特征, 印度的 Patnaik 研究组^[30]观察到了 107 K 的超导现象, 南京大学的闻海虎团队^[31]在高压制备的样品中观察到了 125 K 的超导信号, 意大利的 Perali 研究组^[32]利用电阻测量技术给出了超导转变证据, T_c 为 91 K. 另外, 在钾掺杂的四联苯体系中, 陈晓嘉等^[21]和闻海虎等^[31]分别观察到了 120 K^[21]和 125 K^[31]的超导信号.

4 总结与展望

从芳香化合物的超导特性来看, 电-声耦合和电子关联效应是相互促进的, 这有利于在芳香分子晶体中探索发现更高的超导转变温度. 当然, 芳香有机超导体在展现高温超导前景的同时也遇到一些挑战. 理论研究方面, 缺乏准确的理论模型可以精确地解释相关实验现象, 比如掺杂引起的负膨胀现象, 理论预测的晶格常数和实验表征不一致问题. 尤其是没有合适的物理模型去准确预测体系的

超导电性, 目前的理论基础还是围绕电子关联效应与电-声耦合之间的互斥展开的. 因此, 在同一个物理模型框架下兼顾电-声相互作用和电子关联效应, 这是一大挑战. 所以发展更加完善的理论体系, 有助于人们准确、深入、全面地了解芳香化合物的超导电性, 对于探索高温超导现象, 揭示高温超导的物理本质具有重要的意义.

感谢陈晓嘉教授的讨论.

参考文献

- [1] Schilling A, Cantoni M, Guo J D, Ott H R 1993 *Nature* **363** 56
- [2] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S, Besedin S P, Kuzovnikov M A, Mozaffari S, Balicas L, Balakirev F F, Graf D E, Prakapenka V B, Greenberg E, Knyazev D A, Tkacz M, Erements M I 2019 *Nature* **569** 528
- [3] Somayazulu M, Ahart M, Mishra A K, Geballe Z M, Baldini M, Meng Y, Struzhkin V V, Hemley R J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 027001
- [4] Little W A 1964 *Phys. Rev.* **134** A1416
- [5] Ginzburg V L 1964 *Phys. Lett.* **13** 101
- [6] Taniguchi H, Miyashita M, Uchiyama K, Satoh K, Mori N, Okamoto H, Miyagawa K, Kanoda K, Hedo M, Uwatoko Y 2003 *J. Phys. Soc. Jpn.* **72** 468
- [7] Mitsuhashi R, Suzuki Y, Yamanari Y, Mitamura H, Kambe T, Ikeda N, Okamoto H, Fujiwara A, Yamaji M, Kawasaki N, Maniwa Y, Kubozono Y 2010 *Nature* **464** 76
- [8] Wang X F, Liu R H, Gui Z, Xie Y L, Yan Y J, Ying J J, Luo X G, Chen X H 2011 *Nat. Commun.* **2** 507
- [9] Xue M Q, Cao T B, Wang D M, Wu Y, Yang H X, Dong X L, He J B, Li F W, Chen G F 2012 *Sci. Rep.* **2** 389
- [10] Kubozono Y, Mitamura M, Lee X, He X, Yamanari Y, Takahashi Y, Suzuki Y, Kaji Y, Eguchi R, Akaike K, Kambe T, Okamoto H, Fujiwara A, Kato T, Kosugi T, Aoki H 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 16476
- [11] Zhong G H, Chen X J, Lin H Q 2019 *Front. Phys.* **7** 52
- [12] Kato T, Yoshizawa K, Hirao K 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 3420
- [13] Kato T, Kambe T, Kubozono Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 077001
- [14] Casula M, Calandra M, Profeta G, Mauri F 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 137006
- [15] Giovannetti G, Capone M 2011 *Phys. Rev. B* **83** 134508
- [16] Kim M, Min B I 2011 *Phys. Rev. B* **83** 214510
- [17] Durand P, Darling G R, Dubitsky Y, Zaopo A, Rosseinsky M J 2003 *Nature Mater.* **2** 605
- [18] Wang X H, Zhong G H, Yan X W, Chen X J, Lin H Q 2017 *J. Phys. Chem. Solids* **104** 56
- [19] Zhong G H, Yang D Y, Zhang K, Wang R S, Zhang C, Lin H Q, Chen X J 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 25217
- [20] Wang R S, Gao Y, Huang Z B, Chen X J 2017 *Superconductivity in P-Terphenyl* arXiv: 1703.05803
- [21] Yan J F, Zhong G H, Wang R S, Zhang K, Lin H Q, Chen X J 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 40
- [22] Huang G, Zhong G H, Wang R S, Han J X, Lin H Q, Chen X J 2019 *Carbon* **143** 837
- [23] Wang R S, Cheng J, Wu X L, Yang H, Chen X J, Gao Y,

- Huang Z B 2018 *J. Chem. Phys.* **149** 144502
- [24] Peng D, Wang R S, Chen X J 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 906
- [25] Wang R S, Zhang K, Zhong G H, Chen X J 2023 *Mater. Sci. Eng. B* **288** 116155
- [26] Wang R S, Gao Y, Huang Z B, Chen X J 2017 *Superconductivity at 43 K in a single C-C bond linked terphenyl* arXiv: 1703.05804
- [27] Wang R S, Gao Y, Huang Z B, Chen X J 2017 *Superconductivity above 120 Kelvin in a Chain Link Molecule* arXiv: 1703.06641
- [28] Zhong G H, Wang X H, Wang R S, Han J X, Zhang C, Chen X J, Lin H Q 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 3801
- [29] Li H, Zhou X, Parham S, Nummy T, Griffith J, Gordon K N, Chronister E L, Dessau D S 2019 *Phys. Rev. B* **100** 064511
- [30] Neha P, Bhardwaj A, Sahu V, Patnaik S 2018 *Physica C* **554** 1
- [31] Liu W H, Lin H, Kang R Z, Zhu X Y, Zhang Y, Zheng S X, Wen H H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 224501
- [32] Pinto N, Di Nicola C, Trapananti A, Minicucci M, Di Cicco A, Marcelli A, Bianconi A, Marchetti F, Pettinari C, Perali A 2020 *Condens. Matter* **5** 78

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Aromatic superconductors: Electron-phonon coupling and electronic correlations^{*}

Zhong Guo-Hua¹⁾ Lin Hai-Qing^{2)†}

1) (Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

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

(Received 3 November 2023; revised manuscript received 25 November 2023)

Abstract

Aromatic superconductors are a new type of high-temperature superconductor discovered in recent years. The superconducting transition temperature (T_c) increases with the size of aromatic molecule increasing, which has attracted widespread attention of experimental and theoretical researchers. The driving mechanism for such a superconductivity, whether it is dominated by electron-phonon coupling or electronic correlation effects, has aroused great interest of many research groups. This paper briefly introduces the rich superconducting phenomena of metal doped aromatic compounds. From the perspectives of electron-phonon coupling or electronic correlations, the superconductivity of aromatic compounds is discussed, which is helpful in exploring aromatic superconductors with higher T_c . The challenges currently faced in the field are also introduced.

The rest of this paper is organized as follows. We first introduce the existence of abundant superconducting phases in the experiment of metal doped aromatic compounds. Different doping concentrations of metal cause superconducting phases with different T_c values, especially the highest T_c value of the superconducting phase increases with the size of aromatic molecule increasing. Theoretical prediction shows that all aromatic hydrocarbon superconductors have a low- T_c superconducting phase in a range of 5–7 K, which is a common feature. For systems with few benzene rings (such as benzene, naphthalene, and phenanthrene crystals), only low- T_c phase of 5–7 K exists, while in systems with multiple benzene rings (such as picene, dibenzopentacene, and others with the number of benzene rings more than 5), there are multiple superconducting phases; the highest T_c in long-benzene-ring system depends not only on the number of benzene rings, but also on the chain size of organic molecule. Further research indicates that low- T_c phase is induced by doping about 2 electrons and has good stability, while high- T_c phase results from doping 3 electrons and has slightly poorer stability.

Then, the electron-phonon coupling characteristics and electron-electron exchange correlation effects in

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12088101, 12074401).

[†] Corresponding author. E-mail: hqlin@zju.edu.cn

aromatic compound superconductors are discussed. For low- T_c phases, the values of electronic density of states at the Fermi level are comparable to each other and relatively low, resulting in weak electron-phonon interactions. However, the T_c value predicted by this electron-phonon coupling mechanism is in good agreement with experimental value, indicating that the electron-phonon coupling is sufficient to describe the superconductivity of low- T_c phases. For high- T_c phases, the big values of electron density of states at the Fermi level imply strong electron-phonon interactions, and this electron-phonon coupling increases with the size of organic molecule increasing. However, the T_c value predicted only by the electron-phonon mechanism is lower than the experimental value. The study of electron-electron exchange correlation effect of aromatic compounds shows that the electronic correlation effect increases with the size of aromatic molecule increasing, which is consistent with the increase of T_c maximum value with the size of aromatic molecule increasing in a long-benzene-ring system. This indicates that the superconductivity of high- T_c phase is driven by both the electron-phonon mechanism and the electronic correlation effect. This understanding of superconductivity is significant for exploring and discovering aromatic superconductors with higher transition temperatures.

Finally, comprehensive physical models and methods are required in this paper in order to gain a thorough understanding of the superconductivity of aromatic compound.

Keywords: aromatic superconductor, superconductivity, electron-phonon coupling, electronic correlations

PACS: 74.70.Kn, 74.25.Dw, 63.20.kd, 71.27.+a

DOI: [10.7498/aps.72.20231751](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231751)

《物理学报》创刊 90 周年

选区外延生长的 PbTe-超导杂化纳米线：
一个可能实现拓扑量子计算的新体系*杨帅¹⁾ 张浩^{1)2)3)†} 何珂^{1)2)3)4)‡}

1) (清华大学物理系, 低维量子物理国家重点实验室, 北京 100084)

2) (北京量子信息科学研究院, 北京 100193)

3) (量子信息前沿科学中心, 北京 100084)

4) (合肥国家实验室, 合肥 230088)

(2023 年 10 月 6 日收到; 2023 年 10 月 29 日收到修改稿)

半导体-超导体杂化纳米线是用于研究马约拉纳零能模和拓扑量子计算的主要平台之一, 而基于 III-V 族半导体 InAs 和 InSb 的纳米线则是当前此方向研究的主流材料体系. 尽管经过多年制备技术的改进和优化, 样品中过多的缺陷和杂质仍是阻碍此方向进一步发展的核心问题. 近年来, 一个新的马约拉纳纳米线候选体系——IV-VI 族半导体 PbTe-超导杂化纳米线吸引了很大关注并获得了快速的研究进展. PbTe 的介电常数巨大, 且具有晶格匹配的衬底, 这些优势使其有潜力突破纳米线样品质量提升的瓶颈, 成为马约拉纳零能模的研究和拓扑量子计算实现的理想平台. 本文将简单介绍最近几年在 PbTe 纳米线和 PbTe-超导杂化纳米线器件的选区分子束外延生长、输运性质研究方面取得的重要进展, 并对这种新的马约拉纳纳米线候选体系的优势、问题及基于其实现拓扑量子计算的前景进行讨论.

关键词: 半导体纳米线, 马约拉纳零能模, 拓扑量子计算

PACS: 81.07.Vb, 03.65.Vf, 03.67.Lx

DOI: 10.7498/aps.72.20231603

1 引言

拓扑量子计算是一种基于非阿贝尔任意子的量子计算实现方式: 量子比特以非局域的方式存储于空间上相互远离的非阿贝尔任意子中, 因此对局域干扰不敏感; 量子门主要通过非阿贝尔任意子之间的位置交换实现, 也被称为“编织”(braiding), 因此对操作精度不敏感^[1]. 拓扑量子计算从物理原理层面为量子计算研究的核心问题——量子纠错问题提供了一个解决方案. “拓扑量子计算能否实现?”本身是一个重大科学问题, 与“量子计算的

佳硬件是什么?”一起入选了《科学》杂志发布的新版 125 个重大科学问题. 2020 年, 国际量子信息领域领军科学家 John Preskill (“量子霸权”说法的提出者) 和 Jonathan Dowling (“第二次量子革命”说法的提出者) 甚至曾就拓扑量子计算能否在 10 年内实现公开打赌, 可以看出拓扑量子计算研究在技术和科学层面都具有极其重要的意义.

早期研究者们主要在 5/2 分数量子霍尔效应体系和 p 波超导候选材料中寻找非阿贝尔任意子存在的证据. 然而这两类体系本身蕴含了丰富而复杂的物理问题, 再加上实验上的难度, 至今也未能被充分理解. 2008 年 Fu 和 Kane^[2] 理论提出拓扑

* 合肥国家实验室和科技创新 2030-“量子通信与量子计算机”重大项目(批准号: 2021ZD0302400)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hzquantum@mail.tsinghua.edu.cn‡ 通信作者. E-mail: kehe@tsinghua.edu.cn

绝缘体-s波超导的界面处可以形成拓扑超导体,在磁场中产生具有非阿贝尔任意性性质的马约拉纳零能模,可用于实现拓扑量子计算.随后多种拓扑超导体的理论方案被提出,包括半导体-超导杂化纳米线、量子反常霍尔系统-超导异质结构、一些铁基超导体等(关于马约拉纳零能模的实现方案可见文献[3]).这些新方案的共同特点是都基于最简单、最基本的物理:可以用能带理论完全刻画简单电子体系、自旋轨道耦合导致的能带在动量空间的自旋劈裂、外磁场导致的 Zeeman 自旋劈裂或磁有序导致的交换自旋劈裂、s波超导的近邻效应等,因此在科学上是非常可靠的.至少对基于半导体-超导杂化纳米线的体系(下文将简称为马约拉纳纳米线),理论物理学家已经给出原理清楚、实验上可行的拓扑量子比特和编织实现路线图,原则上已可以通过工程化的方式一步一步实现(关于拓扑量子计算实现路线图可见文献[4]).这就是为什么在过去10年拓扑量子计算引起了巨大的、甚至来自工业界的研究热情.

然而,拓扑量子计算实现面临的技术问题却极为艰巨.以目前实现路线图已较为清晰的马约拉纳纳米线体系为例,需要解决的主要技术问题有三个:1)规模化,即能够制备出可承载多个马约拉纳零能模的复杂半导体-超导杂化纳米线平面器件;2)界面,即实现原子级平整、清洁、锐利,且电子态可控的半导体-超导界面;3)样品质量,即要尽可能降低样品中的缺陷和杂质密度.解决这三个问题的关键是要尽可能在超高真空环境中用分子束外延方法制备出复杂的半导体-超导杂化纳米线器件的核心部分,避免更“脏”、更不可控的微纳加工过程的影响.目前主要存在两种方式:一种可称为选区生长(selective area growth, SAG)纳米线,即利用微纳加工技术预先对衬底进行图形化,制备出掩模、投影墙等结构,然后在超高真空腔体中结合选区生长、投影生长等方式直接分子束外延生长出半导体-超导纳米线结构[5];另一种可称为二维电子气(two-dimensional electron gas, 2DEG)加工纳米线,即在分子束外延生长出的半导体-超导二维电子气薄膜上通过微纳加工直接加工出或者通过栅极定义出纳米线结构[6].这两种方式原则上都可以解决马约拉纳纳米线的规模化制备和界面问题.

但是,马约拉纳器件的样品质量问题却远远没有解决,并且已成为现在制约马约拉纳零能模和拓

扑量子计算研究进展的核心问题.尽管经过10年多的努力,III-V族半导体-超导杂化纳米线的材料和器件质量已得到很大提升[7-11],但最近几年的理论工作显示,其杂质和缺陷的浓度水平仍然过高,需要将其再降低至少1个数量级才可以真正用于拓扑量子计算的实现[12,13].过多的杂质和缺陷不仅会阻碍拓扑量子计算的实现,还会给器件带来复杂而不可控的信号,干扰对马约拉纳零能模的研究[14].过去10年,研究者们曾提出多个马约拉纳零能模的实验判据,但最终似乎总是无法完全排除非马约拉纳零能模的情况,导致实验上很难给出马约拉纳零能模存在的确凿证据.造成这种困扰的主要原因就是样品中杂质和缺陷的影响.微软研究团队(国际上拓扑量子计算的领军团队)[6]最近用他们最好的基于InAs-Al 2DEG的样品进行了马约拉纳零能模的非定域实验,但由于其样品和数据质量仍无法令人满意,对其研究结论仍存在不同看法.因此,大幅提高马约拉纳纳米线的样品质量是当务之急.在高质量III-V族的纳米线的制备方面最近已经有一些令人鼓舞的新进展[15].

最近几年,国际上几个团队对一个新的拓扑量子计算候选体系——基于IV-VI族半导体PbTe的纳米线进行了研究,发现此体系所具有的独特性质,使其有潜力突破马约拉纳纳米线在样品质量提高方面的瓶颈[16-26].这为马约拉纳零能模的研究和拓扑量子计算的实现指示了一条蹊径.下文将对此方向最近几年的研究进展进行简单介绍.

2 基于PbTe马约拉纳纳米线的优势

马约拉纳纳米线对半导体材料提出了以下要求:1)具有强自旋轨道耦合以产生大的Rashba自旋轨道劈裂;2)具有大朗德 g 因子以在磁场下产生足够的Zeeman能隙;3)材料质量易于提高.PbTe很好地满足了这些条件:其阴、阳离子都属周期表中最重的元素之列,可贡献很强的自旋轨道耦合;其 g 因子沿不同的晶体取向最大达65,最小也可到20;更重要的是,PbTe在低温下具有很大的介电常数($\epsilon_r \sim 1000$),这会有效屏蔽缺陷电荷,极大减弱其对样品性质的影响[27].在早年对分子束外延生长的PbTe薄膜的研究中,已发现其低温下的载流子迁移率最高可达 $\sim 10^6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$,在PbTe二维电子气中可以观测到量子霍尔效应[27].在PbTe

的量子点接触 (quantum point contact, QPC) 测量中可以观测到很好的量子化平台 [28]. 这些都说明 PbTe 的大介电常数的屏蔽效应极大减弱了缺陷的影响, 这对拓扑量子计算的研究和实现是一个巨大优势. 需要注意的是, PbTe 作为一个半导体, 远不像 III-V 族化合物那样受到广泛的关注和大量的研究 (尽管是一个很受关注的热电材料). 实际上国际上只有少量研究组在从事 PbTe 的分子束外延生长和量子输运相关研究. 这意味着 PbTe 外延薄膜和纳米线的材料质量应该还有很大的提升空间.

PbTe 用于构筑马约拉纳纳米线有一个问题, 那就是其能谷简并. PbTe 的能谷处于三维布里渊区的 L 点, 不像 InAs 和 InSb 处于 Γ 点的能谷, 因此具有四重简并 [27]. 这有可能导致一根纳米线端点出现多个有相互作用的马约拉纳零能模, 会使电子结构变得很复杂. 但至少对于 (111) 取向 (即 L 点的方向) 的 PbTe 薄膜, 由于对称性的降低, 其能量最低的量子阱子能带的简并是打开的, 这在以往的 PbTe 量子霍尔效应和 QPC 实验中得到了验证 [27,28]. 此外, 在真实器件中, 栅极、超导层的存在也有可能破坏晶体对称性, 打开能谷简并. 因此能谷简并是一个需要注意但可以解决的问题.

Cao 等 [16] 对不同晶体取向的 PbTe-Pb 杂化纳米线中的马约拉纳零能模进行了理论模拟, 确定了哪些晶体取向的 PbTe 纳米线其能谷简并可以被打开, 从而产生单独的马约拉纳零能模. 结果发现其实对绝大部分情况简并都是可以打开的. 他们的模拟结果还显示, PbTe 巨大的介电常数确实可以显著降低缺陷电荷的影响, 同样的缺陷在 PbTe 中产生的电势的起伏只有在 InAs 或 InSb 中的约 1/50. 因此 PbTe-超导杂化纳米线确实是一个有可能克服缺陷问题的马约拉纳零能模理想载体.

3 平面 PbTe-Pb 杂化纳米线的选区外延制备

与 InAs 和 InSb 相比, PbTe 还有一个巨大的优势在于可以为其找到晶格完美匹配的衬底——CdTe, 这对实现高质量的 SAG 纳米线至关重要. SAG 纳米线相比 2DEG 纳米线器件结构更为简单, 受微纳加工过程影响更小, 有可能获得更高的样品质量. 然而由于无法为 InAs 和 InSb 找到晶格匹配的合适衬底, 导致其 SAG 纳米线存在明显的

位错缺陷, 质量很难提高 [5]. 因此微软研发团队最近几年基本放弃了 SAG 路线而专注 2DEG 路线. CdTe 具有和 PbTe 几乎完全一样的晶格常数 ($a_{\text{PbTe}} = 0.646 \text{ nm}$, $a_{\text{CdTe}} = 0.648 \text{ nm}$), 且是一个半导体工业常用衬底 (主要用于生长应用于红外探测器的碲镉汞). 不仅如此, 由于 CdTe 具有闪锌矿结构, 而 PbTe 具有岩盐矿结构 (如图 1(a) 所示), 二者之间很难产生互扩散, 可以形成近乎完美的界面 [26]. 所以在 CdTe 衬底上有可能获得很高质量的 PbTe SAG 纳米线.

利用 CdTe 作为衬底, Jiang 等 [17] 首次实现了 PbTe 纳米线的选区分子束外延生长, 并结合投影墙生长, 实现了 PbTe-Pb 杂化纳米线器件在一个超高真空系统中制备完成, 其具体流程如图 1(b) 所示. 首先在 CdTe 衬底上, 通过微纳加工技术制备出用于投影墙生长的 SiO_x 投影墙, 以及用于选区外延生长的、带有暴露出衬底表面的沟槽的 AlO_x 掩模. 值得注意的是, 这里 SiO_x 投影墙是由旋涂的电子束曝光胶 HSQ 曝光显影后形成, 比以往基于 PECVD 的制备流程大为简化, 已被后来国际上多个研究工作采用. 所得到的图形化衬底经过合适的清洁过程后传入超高真空腔室, 进行除气、氩刻、退火等衬底表面处理, 然后进行 PbTe 纳米线的选区生长. 通过对分子束外延生长动力学的精确控制, 可以使 PbTe 只成核、生长于掩模上留出的暴露出衬底表面的沟槽区域, 从而获得所需的平面外延纳米线结构. 图 1(c) 显示了选区外延生长的不同形状的 PbTe 平面纳米线结构. 为了在纳米线上生长超导 Pb 的结构, 将长有 PbTe 纳米线的衬底传入同一系统中的液氮制冷低温样品台, 并改变衬底倾角, 使 Pb 束流倾斜入射衬底表面. 因为投影墙的存在以及衬底低温对原子扩散的抑制, Pb 薄膜无法生长在被投影墙遮蔽的区域. 这样通过设计纳米线沟槽和投影墙的相对位置, 可以实现在一个超高真空系统中生长超导-半导体结 (见图 1(d))、超导-半导体-超导约瑟夫森结、半导体-超导-半导体马约拉纳纳米线等各种所需结构. 为了防止大气环境对 PbTe 和 Pb 的破坏, 样品传出腔体前会覆盖一层约 10 nm 厚的 CdTe 作为保护层 [17]. 图 1(e) 展示了 PbTe-Pb 纳米线器件截面的高分辨透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 成像 [17]. 可以看出 PbTe-Pb 和 PbTe-CdTe 界面清晰, 原子级平整, 看不出互扩散的迹象. 由于 PbTe

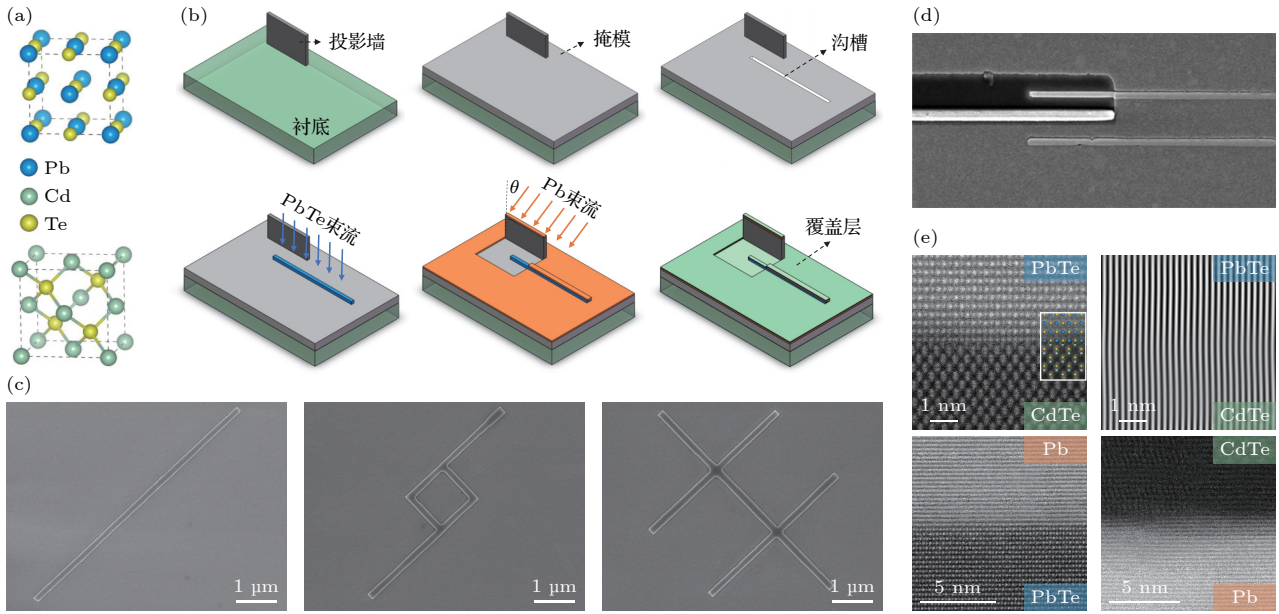


图 1 (a) PbTe 和 CdTe 的晶格结构示意图; (b) 选区外延生长 PbTe-Pb 杂化纳米线的制备流程; (c) 选区外延生长的不同结构的平面 PbTe 纳米线; (d) 结合选区外延生长和投影墙生长制备出的 PbTe-Pb 杂化平面异质结构; (e) PbTe-Pb, PbTe-CdTe, Pb-CdTe 覆盖层界面处原子分辨的 TEM 图像. 除 (d) 外所有图均来自文献 [17]

Fig. 1. (a) Crystal structures of PbTe and CdTe; (b) fabrication procedure of PbTe-Pb hybrid nanowires by selective area growth technique; (c) in-plane epitaxial PbTe nanowires of different structures prepared by selective area growth; (d) in-plane PbTe-Pb heterostructures prepared by combining selective area growth and shadow wall growth; (e) atomically resolved TEM images near the interfaces of PbTe-Pb, PbTe-CdTe and Pb-CdTe capping layer. All figures but (d) are cited from Ref. [17].

和 CdTe 有很好的晶格匹配, 没有像 InAs 和 InSb SAG 纳米线中一样存在很多位错 [5], 因此, CdTe 衬底上选区外延生长的 PbTe 纳米线有潜力实现更高的样品质量.

4 选区外延生长的高质量 PbTe 纳米线的输运特征

载流子迁移率是体现材料体系质量的一个基本指标, 反映了电子受杂质散射的强弱程度. 在 CdTe 衬底上选区外延生长 PbTe 纳米线, 其低温下通过场效应测量的迁移率可达 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 如图 2(a) 所示 [17] (在用同样选区外延方法生长的纳米片上测到的霍尔迁移率最高达 $\sim 3 \times 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$). 这超过了文献 [29] 中报道的 InAs SAG 纳米线水平, 与最好的 InSb SAG 纳米线 ($2.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 接近 [30]. Jung 等 [21] 在 InP 衬底上也选区生长出了 PbTe 纳米线, 但由于较大的晶格失配, 其迁移率为 $5.6 \times 10^3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 目前获得最好的 PbTe SAG 纳米线的迁移率与最好的 PbTe 二维电子气的数值 (可达 $3 \times 10^5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 相比还有较大差距 [27]. 未来通过对纳米线与衬底界面的优化、

纳米线生长条件的精确调控, 有望将迁移率进一步提升. 此外, PbTe 纳米线的强自旋轨道耦合特征, 还在反弱局域现象中得到了体现, 如图 2(b) 所示.

半导体纳米线另一个重要的输运性质是其相位相干长度. 在目前的拓扑量子计算实现方案中, 拓扑量子比特的读取要通过电子干涉实现, 这就需要半导体纳米线在一个器件长度的尺度 (几个微米) 可以保持相位相干 [4]. Geng 等 [18] 和 Jung 等 [21] 先后报道了通过选区外延生长的 PbTe 环路结构中的量子干涉效应 (如图 2(c) 所示), 在所测量的磁电导 (或磁电阻) 中均看到了电子经相干路径干涉后的周期为 h/e 和 $h/(2e)$ 的振荡, 前者对应 Aharonov-Bohm (AB) 效应, 后者对应 Altshuler-Aronov-Spivak (AAS) 效应. 根据振荡周期推算的干涉环路面积与器件的内圈面积接近, 说明电子波函数主要分布在环路内部. AAS 效应是电子沿时间反演路径回到原点发生干涉的结果, 意味着电子环绕回路一圈后依然能保持干涉, 相比 AB 效应, 其对无序的抗干扰性更强. 根据振荡幅度随温度的依赖关系 (如图 2(d) 所示), 提取的相位相干长度最长达 $21 \mu\text{m}$, 完全可以用于实现拓扑量子比特

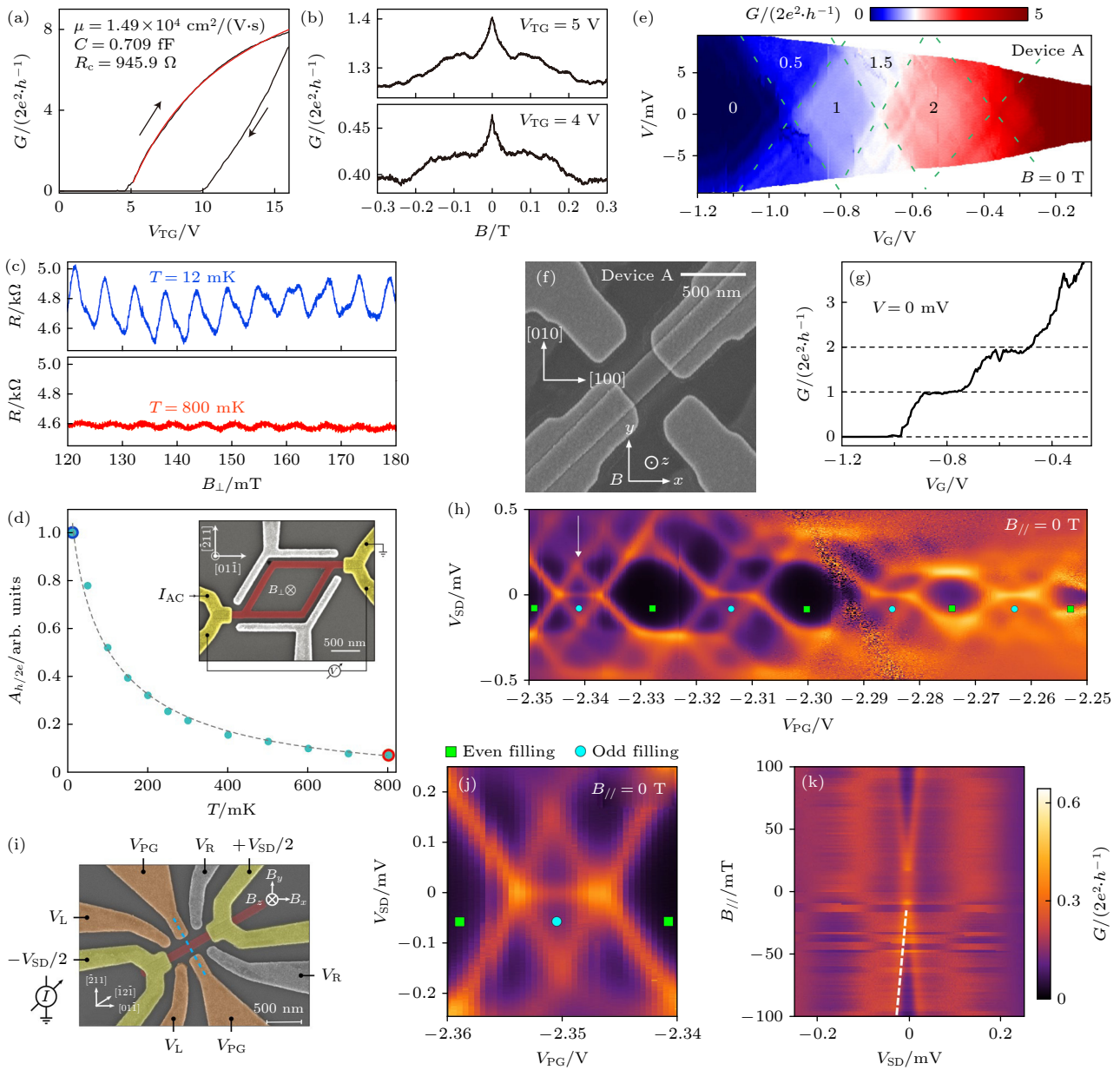


图 2 PbTe 纳米线的输运特征 (a) 场效应迁移率^[17]; (b) 反弱局域效应^[17]; (c), (d) AB 效应^[21]; (e)–(g) QPC 器件中的弹道输运^[25]; (h)–(k) 量子点中的库仑阻塞效应^[22]

Fig. 2. Transport properties of PbTe nanowires: (a) Field effect mobility^[17]; (b) weak antilocalization effect^[17]; (c), (d) AB effect^[21]; (e)–(g) ballistic transport in QPC device^[25]; (h)–(k) Coulomb blockade effect in quantum dot^[22].

读取, 超过了 InAs 和 InSb SAG 线达到的数值^[21], 体现出 PbTe 纳米线的优势.

弹道输运现象反映样品中电子的弹性散射平均自由程, 是半导体纳米线高质量的直接体现. 迄今为止, 选区生长的 InAs 和 InSb 的纳米线尚未观察到零磁场下的弹道输运. Song 等^[23] 在基于选区外延生长的 PbTe 纳米线的 QPC 器件中, 通过对样品质量的不断提高, 先是在外加高磁场抑制背散射的情况下观察到电导随栅压调控出现量子化平台, 后来又实现了零磁场下的电导量子化^[25], 表明

样品的弹道输运 (如图 2(e)–(g) 所示). 有意思的是, 即使所测量的纳米线在理论上应具有能谷简并, 实验上仍观测到了能谷简并的打开. 如图 2(g) 所示, 量子化电导平台高度为 $n \times 2e^2/h$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), 零磁场下只存在自旋简并度^[25]. 这说明在场效应器件中, 纳米线的晶体对称性被打破, 因此完全可以获得单个马约拉纳零能模, 用于拓扑量子计算研究.

对于马约拉纳零能模的出现至关重要的朗德 g 因子也可以通过输运测量在 PbTe 纳米线中直接

实验获得. PbTe 体材料沿不同晶向的 g 因子为 20—65^[27], 但在纳米线中有可能因为尺寸效应而减小. Ten Kate 等^[22] 利用在 InP 衬底上选区生长的 PbTe 纳米线, 将其制备成量子点器件, 观察到库仑阻塞效应, 如图 2(h) 所示. 由于 PbTe 量子点的充电能小于轨道能量, 库仑菱形呈现出一小一大的奇偶特性. 在奇占据的库仑菱形中出现 Kondo 电导峰 (如图 2(j) 所示), 根据其在磁场中的 Zeeman 劈裂 (如图 2(k) 所示), 提取出 PbTe 纳米线的朗德 g 因子为 0.9—22.4, 随磁场方向有明显的各向异性. Song 等^[23,25] 在 PbTe 的 QPC 器件中, 根据电导平台对应的能级在磁场中的劈裂情况, 得到 g 因子为 8—47. 在基于 VLS (vapor-liquid-solid) 方法生长的 PbTe 纳米线的一个研究工作获得的朗德 g 因子为 20—44^[20]. 由此可见, PbTe 纳米线的朗德 g 因子具有较大的样品依赖性.

5 PbTe-Pb 杂化纳米线的超导近邻效应

要在 PbTe 纳米线中获得马约拉纳零能模, 首先要实现超导近邻效应. 为此, Jiang 等^[17,24,26] 结合选区外延生长和投影墙生长, 在一个超高真空系

统中直接制备出了具有原子级平整、清洁、锐利的界面的 PbTe-Pb 约瑟夫森结 (超导-纳米线-超导结) 和隧道结 (金属-纳米线-超导结), 并研究了其输运性质. 相比于常用于与 III-V 族 InAs 和 InSb 纳米线进行近邻耦合的超导材料 Al, Pb 具有更高的超导转变温度、更大的超导能隙和更高的水平临界磁场. Pb 的另一个优势是具有更强的自旋轨道耦合, 不会因为近邻效应显著减弱半导体一侧电子的自旋轨道耦合. 他们在 PbTe-Pb 的约瑟夫森结中观察到随栅压可调的超流现象, 如图 3(a), (b) 所示^[24]; 在隧道结中观察到近邻超导能隙, 如图 3(c), (d) 所示^[26]. 这些都说明, Pb 确实能在 PbTe 中诱导出了超导电性. 得益于 PbTe 和 Pb 之间原子级锐利的界面, 图 3(d) 所示的微分电导谱展现出尖锐的相干峰, 能隙内态密度比正常态态密度低 2 个数量级, 这是硬超导能隙的标志. Pb 在 PbTe 中诱导的超导能隙 $\Delta \sim 1$ meV, 显著大于 Al 所能诱导的超导能隙 (0.2—0.3 meV). 诱导超导能隙的大小决定了拓扑能隙的上限, 其值越大, 意味着体系抵抗无序的能力越强. 进一步研究诱导超导态在磁场中的响应, 发现其水平临界磁场小于 2 T. 相比之下, 在 InAs-Pb 纳米线中的研究显示水平临界磁场可达 ~ 8.5 T^[31], 因此仍有提高潜力.

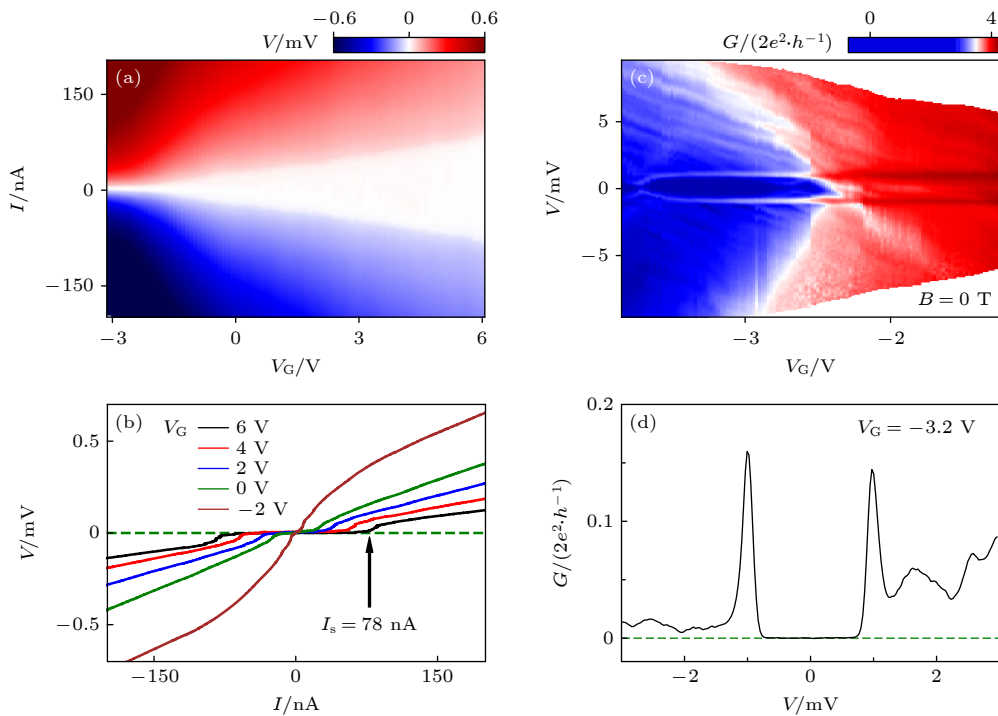


图 3 PbTe-Pb 杂化纳米线中的超导近邻效应 (a), (b) 约瑟夫森结中的超流^[24]; (c), (d) 隧道结中的超导硬能隙^[26]

Fig. 3. Superconducting proximity effect in PbTe-Pb hybrid nanowires: (a), (b) Supercurrent in a Josephson junction^[24]; (c), (d) hard gap in a tunneling junction^[26].

图 3(c) 中能隙外的微分电导展现出类似 Fabry-Perot 干涉的振荡条纹, 可能源于势垒区与源漏极间的电子散射, 但具体来源还需要进一步研究. 总之, 以上结果表明 PbTe-Pb 纳米线已经具备了实现马约拉纳零能模的所有条件, 下面只需要仔细调控栅极、磁场, 同时继续优化器件, 就有可能找到马约拉纳零能模.

6 总结与展望

对选区生长的 PbTe 纳米线及其与超导的异质结构的研究在过去两年多的时间已取得了许多进展, 已成为基于纳米线的拓扑量子计算研究中一个快速发展的新方向. 在这两年多的时间内, 所获得的 PbTe SAG 纳米线在迁移率、相位相干长度、弹道输运等性能方面有的已经接近甚至已超过 10 年积累的 III-V 族 InAs 和 InSb 纳米线的水平. 而结合选区外延和片上投影墙技术原位生长出的 PbTe-超导杂化纳米线器件, 已显示出高质量的界面、电场可调约瑟夫森结、近邻超导硬能隙. 因此, 此体系已展现出在样品质量提高方面的独特优势. 下一步此方向最重要的任务是努力在基于 PbTe-超导杂化纳米线的器件中, 通过对各种器件参数、栅极、磁场的调控, 实现零能电导峰及其峰值的量子化, 然后通过绘制零能电导随多参数的变化相图^[11]、引入耗散电极^[32]、在多端器件中测量零能模之间的关联^[4,33]等多种方法, 研判所观测到的零能电导峰是否为马约拉纳零能模. 在此基础上开展马约拉纳零能模隐形传态实验, 利用拓扑近藤效应实验验证拓扑简并特征^[33], 努力实现拓扑量子比特“从 0 到 1”的突破^[4]. PbTe 巨大介电常数对杂质和缺陷电荷的屏蔽或许可以帮助我们获得更加干净的数据和更容易理解的结果. 另外需注意, PbTe 巨大的介电常数也会带来一些不确定因素. 例如, 充电能太小可能会使构筑承载拓扑量子比特的“马约拉纳岛”更为困难^[20,22], 大介电常数对拓扑量子比特读取、调控所需的高频测量可能也会有影响^[34]. 这些都需要对其进行更深入的研究. 总之, 尽管实现拓扑量子比特是一个非常艰难的目标, 但 PbTe-超导杂化纳米线这一体系已显示出其用于实现这一目标的巨大潜力, 而构筑基于此体系的拓扑量子比特器件的可规模化制备技术也已经发展出来, 因此这是一条值得尝试的拓扑量子计算实现之路.

参考文献

- [1] Kitaev A Y 2003 *Annals Phys.* 303 2
- [2] Fu L, Kane C L 2008 *Phys. Rev. Lett.* 100 096407
- [3] Alicea J 2012 *Rep. Prog. Phys.* 75 076501
- [4] Cao Z, Chen S M, Zhang G, Liu D E 2023 *Sci. China Phys. Mech.* 66 267003
- [5] Vaitiekėnas S, Whitticar A M, Deng M T, et al. 2018 *Phys. Rev. Lett.* 121 147701
- [6] Aghaee M et al. (Microsoft Quantum) 2023 *Phys. Rev. B* 107 245423
- [7] Mourik V, Zuo K, Frolov S M, Plissard S R, Bakkers E P A M, Kouwenhoven L P 2012 *Science* 336 1003
- [8] Krogstrup P, Ziino N L B, Chang W, et al. 2015 *Nat. Mater.* 14 400
- [9] Chang W, Albrecht S M, Jespersen T S, Kuemmeth F, Krogstrup P, Nygard J, Marcus C M 2015 *Nat. Nanotechnol.* 10 232
- [10] Gul O, Zhang H, Bommer J D S, et al. 2018 *Nat. Nanotechnol.* 13 192
- [11] Wang Z Y, Song H D, Pan D, et al. 2022 *Phys. Rev. Lett.* 129 167702
- [12] Ahn S, Pan H N, Woods B, Stanescu T D, Das Sarma S 2021 *Phys. Rev. Mater.* 5 124602
- [13] Woods B D, Das Sarma S, Stanescu T D 2021 *Phys. Rev. Appl.* 16 054053
- [14] Pan H N, Das Sarma S 2020 *Phys. Rev. Res.* 2 013377
- [15] Pan D, Song H D, Zhang S, Liu L, Wen L J, Liao D Y, Zhuo R, Wang Z C, Zhang Z T, Yang S, Ying J H, Miao W T, Shang R N, Zhang H, Zhao J H 2022 *Chin. Phys. Lett.* 39 058101
- [16] Cao Z, Liu D E, He W X, Liu X, He K, Zhang H 2022 *Phys. Rev. B* 105 085424
- [17] Jiang Y Y, Yang S, Li L, et al. 2022 *Phys. Rev. Mater.* 6 034205
- [18] Geng Z H, Zhang Z T, Chen F T, et al. 2022 *Phys. Rev. B* 105 L241112
- [19] Schellingerhout S G, de Jong E J, Gomanko M, et al. 2022 *Mater. Quantum Technol.* 2 015001
- [20] Gomanko M, de Jong E J, Jiang Y F, Schellingerhout S G, Bakkers E P A M, Frolov S M 2022 *SciPost Phys.* 13 089
- [21] Jung J, Schellingerhout S G, Ritter M F, ten Kate S C, van der Molen O A H, de Loijer S, Verheijen M A, Riel H, Nichele F, Bakkers E P A M 2022 *Adv. Funct. Mater.* 32 2208974
- [22] Ten Kate S C, Ritter M F, Fuhrer A, Jung J, Schellingerhout S G, Bakkers E P A M, Riel H, Nichele F 2022 *Nano Lett.* 22 7049
- [23] Song W Y, Wang Y H, Miao W T, Yu Z H, Gao Y C, Li R D, Yang S, Chen F T, Geng Z H, Zhang Z T, Zhang S, Zang Y Y, Cao Z, Liu D E, Shang R N, Feng X, Li L, Xue Q K, He K, Zhang H 2023 *Phys. Rev. B* 108 045426
- [24] Zhang Z T, Song W Y, Gao Y C, Wang Y H, Yu Z H, Yang S, Jiang Y Y, Miao W T, Li R D, Chen F T, Geng Z H, Zhang Q H, Meng F Q, Lin T, Gu L, Zhu K J, Zang Y Y, Li L, Shang R N, Feng X, Xue Q K, He K, Zhang H 2023 *Phys. Rev. Mater.* 7 086201
- [25] Wang Y H, Chen F T, Song W Y, Geng Z H, Yu Z H, Yang L N, Gao Y C, Li R D, Yang S, Miao W T, Xu W, Wang Z Y, Xia Z Z, Song H D, Feng X, Zang Y Y, Li L, Shang R N, Xue Q K, He K, Zhang H 2023 *Nano Lett.* published online (DOI: 10.1021/acs.nanolett.3c03604)
- [26] Gao Y C, Song W Y, Yang S, Yu Z H, Li R D, Miao W T, Wang Y H, Chen F T, Geng Z H, Yang L N, Xia Z Z, Feng X, Zang Y Y, Li L, Shang R N, Xue Q K, He K, Zhang H 2023 arXiv 2309.01355

- [27] Springholz G 2018 *Chapter 11-Molecular Beam Epitaxy of IV-VI Semiconductors: Fundamentals, Low-dimensional Structures, and Device Applications, Molecular Beam Epitaxy (Second Edition)* (Elsevier) pp211–276
- [28] Grabecki G, Wróbel J, Zagrajek P, Fronc K, Aleszkiewicz M, Dietl T, Papis E, Kamińska E, Piotrowska A, Springholz G, Bauer G 2006 *Physica E* **35** 332
- [29] Beznasyuk D V, Martí-Sánchez S, Kang J H, Tanta R, Rajpalke M, Stankevic T, Christensen A W, Spadaro M C, Bergamaschini R, Maka N N, Petersen C E N, Carrad D J, Jespersen T S, Arbiol J, Krogstrup P 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 034602
- [30] Aseev P, Wang G Z, Binci L, Singh A, Marti-Sanchez S, Botifoll M, Stek L J, Bordin A, Watson J D, Boekhout F, Abel D, Gamble J, Van Hoogdalem K, Arbiol J, Kouwenhoven L P, de Lange G, Caroff P 2019 *Nano Lett.* **19** 9102
- [31] Kanne T, Marnauza M, Olsteins D, Carrad D J, Sestoft J E, de Bruijkere J, Zeng L J, Johnson E, Olsson E, Grove-Rasmussen K, Nygard J 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 776
- [32] Liu D E 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 207003
- [33] Zhang H, Liu D E, Wimmer M, Kouwenhoven L P 2019 *Nat. Commun.* **10** 5128
- [34] Azab A A, Ward A A, Mahmoud G M, El-Hanafy E M, El-Zahed H, Terra F S 2018 *J. Semicond.* **39** 123006

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Selective-area-epitaxied PbTe-superconductor hybrid nanowires: A new candidate system to realize topological quantum computing*

Yang Shuai¹⁾ Zhang Hao^{1)2)3)†} He Ke^{1)2)3)4)‡}

1) (*State Key Laboratory of Low Dimensional Quantum Physics, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*Beijing Academy of Quantum Information Sciences, Beijing 100193, China*)

3) (*Frontier Science Center for Quantum Information, Beijing 100084, China*)

4) (*Hefei National Laboratory, Hefei 230088, China*)

(Received 6 October 2023; revised manuscript received 29 October 2023)

Abstract

Semiconductor-superconductor hybrid nanowire is one of the major platforms for realizing Majorana zero modes (MZMs) and topological quantum computing (TQC), and the III-V InAs and InSb-based nanowires are the most-studied materials in this approach. Despite years of efforts to improve and optimize materials, too many defects and impurities in the nanowire samples remain the central problem hindering the research progress in this direction. In recent years, a new candidate Majorana nanowire system—IV-VI semiconductor PbTe-superconductor hybrid nanowire—has attracted much attention and witnessed rapid research progress. The unique advantages of PbTe-based nanowires, such as the large dielectric constant and the presence of a lattice-matched substrate, give them great potential in solving the bottleneck problem of sample defects and impurities, making them an ideal platform for studying MZMs and TQC. In this paper, we briefly introduce the recent research progress of selective area growth and transport characterization of in-plane PbTe nanowires and PbTe-superconductor hybrid nanowires. We also discuss the advantages and problems of the new candidate Majorana nanowire system as well as the prospect of realizing TQC based on it.

Keywords: semiconductor nanowire, Majorana zero mode, topological quantum computing

PACS: 81.07.Vb, 03.65.Vf, 03.67.Lx

DOI: 10.7498/aps.72.20231603

* Project supported by the Hefei National Laboratory, China and the Innovation Program for Quantum Science and Technology, China (Grant No. 2021ZD0302400).

† Corresponding author. E-mail: hzquantum@mail.tsinghua.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: kehe@tsinghua.edu.cn

《物理学报》创刊 90 周年

拓扑激发驱动的热力学相变及其 张量网络研究方法

宋峰峰 张广铭[†]

(清华大学物理系, 北京 100084)

(2023 年 7 月 17 日收到; 2023 年 8 月 4 日收到修改稿)

对热力学相及相变的认知构成了我们理解整个物质世界的物理基础, 从朗道对称破缺相变范式到拓扑激发驱动的热力学相变, 相变理论的研究发展在物质科学进步之路上树立起了一座座丰碑. 一个著名的例子就是 Berezinskii-Kosterlitz-Thouless 相变, 它是在从低温到高温的演变过程中, $U(1)$ 旋转对称性没有自发破缺情形下, 成对涡旋的解耦合所致. 近期, 人们利用张量网络表示理论和数值计算方法, 将统计模型的转移矩阵对应为一维量子模型. 再根据量子模型纠缠熵的奇异性, 在热力学极限下可以精确确定系统的相图, 并准确计算各种物理量, 该研究方法为研究具有连续对称性的二维系统的拓扑相变注入了新活力.

关键词: 拓扑激发, 热力学相变, 张量网络**PACS:** 03.75.Lm, 74.50.+r, 64.60.Bd**DOI:** 10.7498/aps.72.20231152

1 引言

道生一, 一生二, 二生三, 三生万物. 大千世界, 纷繁复杂, 流转变, 永无止息. 对物质世界的感知和认识的不断深入贯穿了整个科学和哲学的发展历史. 不同的物质形态称为物相, 它是物质的宏观特性, 在一定参数区间内保持稳定. 对于一杯冰水来说, 冰块、水、水面上的水蒸气连同盛水的玻璃杯各自归属不同的物相. 从凝聚态物理和演生论思想^[1,2]的角度看, 不同的物性由其内部微观组织形式所决定, 这种组织形式也叫作序. 物相之间的转变即为相变, 相变的发生伴随着组织结构的变化. 比如, 冰融化为水对应着大量分子规则排列结构的消失. 组织结构的变化是一种集体效应, 组成系统的所有个体相互关联共同参与, 强烈的涨落会造成宏观物理量出现不连续性. 相变发生时还可以观察到奇异的临界现象, 比如临界乳光效应便是因为密度涨落导致散射加强, 使得原本澄清的液体显

出浑浊的乳白色.

除了常见的固、液、气三态, 人们还发现了铁磁、反铁磁、超导、超流、等离子体、液晶等多种物态. 乱花渐欲迷人眼, 面对如此丰富的物态, 人们一直想找到一个普适性的理论来刻画不同的物相和相变. 在凝聚态物理的历史发展中, 演生论思想逐渐成为共识, 帮助人们开不二之法门, 观大千之世界. 在演生论的观点下, 物性是由其组成单元的组织形式决定的, 不同的组织层级具有不同的规律, 这一规律独立于构成单个粒子的物理性质. 秉持这一思想, 20 世纪 30 年代开始, 朗道和金兹堡提出了描述相和相变的一般性理论^[3,4], 即自发对称性破缺的相变范式. 从高温到低温, 经历一系列相变, 系统的对称性逐步破缺, 相应的各种有序逐步建立. 比如水蒸气凝结成水再凝固成冰, 便伴随着平移对称性的逐步破缺和位置有序的形成. 利用对称性自发破缺的概念, 朗道的理论成功解释了相变如何在不同对称性之间发生, 以及相应的低能激发如何影响系统的性质. 朗道的相变范式对于人们

[†] 通信作者. E-mail: gmzhang@tsinghua.edu.cn

理解物质世界影响深远,成为凝聚态物理学大厦的重要基石。

然而,大自然总是比我们想象中的更加丰富奇妙。就在人们心满意足地徜徉于朗道相变范式的美妙,以为所有相变规律都已经掌握时,低维物理系统中的实验发现向对称性破缺的铁律提出了挑战。低维系统中的热涨落非常强,足以阻止连续对称性在低温下的自发破缺的出现^[5]。但实验上却探测到了相变,理论和实验之间产生了明显的分歧,让人们困惑不已。20世纪70年代初,英国物理学家科斯特利茨(Kosterlitz J M)和索利斯(Thouless D)^[6,7],苏联物理学家别列津斯基(Berezinskii V)^[8]分别提出在具有 $U(1)$ 旋转对称性的低维系统中存在拓扑涡旋激发。利用拓扑涡旋激发的概念,人们终于使这个问题柳暗花明。相变的产生不是因为对称性发生改变,而是由于成对的拓扑涡旋解开耦合。与从高温到低温的对称性破缺思路不同,拓扑激发得从低温往高温看,随着温度升高大量产生的拓扑激发驱使系统发生相变。这一发现犹如爱丽丝掉进兔子洞,一个由拓扑物相描绘的全新广阔世界在人们眼前展开。

回顾经典体系中相变理论的发展历史,尤其是朗道相变范式和拓扑激发驱动的相变理论。从这些朴素而深刻的精神出发,我们将看到,离散自由度和连续自由度互相影响,密不可分,对称性和拓扑激发概念相辅相成,缺一不可,经典统计模型也可以如万花筒般复杂多姿,蕴含深邃的相变之道。

2 朗道相变范式

朗道相变理论是朗道为描述连续(二阶)相变而提出的普适理论。其形式简单,物理图像清晰,为平均场理论之集大成者。其核心思想是,物相的序由其对称性刻画,相变的发生伴随着系统对称性的自发破缺。它可以适用于外场下的系统,也能定量描述一阶相变。这一变革性的理论,可以给不同领域的物理现象提供统一的解释,深刻影响了理论物理的发展。

相变来自于两种因素的相互竞争,组成粒子间的相互作用倾向于形成能量最低的有序结构,而粒子热运动倾向于破坏微观粒子间的秩序增大混乱度。这两种竞争可以用自由能来概括,它是各种热力学参量的函数。如此一来,相变的类型便可以通

过自由能最低阶导数的奇异性来区分。在现代相变分类方案中,相变被分为两大类:一级相变和连续相变。

一级相变指的是涉及有潜热的相变。一级相变表现为自由能本身连续,但相对于某些热力学参量的一阶导数不连续。在这样的相变过程中,系统要么吸收要么释放固定的热量,但系统的温度不随热量吸收或放出而改变。此时系统处于混合状态,系统的某些部分已经完成了相变,而其他部分还没有。常见的例子如水的沸腾,在沸腾时水不会立即全部变成蒸气,而是形成液态水和蒸气泡的混合物。

二级相变也被称为连续相变。在含有气液共存态的系统中,一级气液相变线的末端存在一种特殊的相变点,称为临界点。在这个临界点上,液态和气态之间的相变是一个二级相变。在临界点附近,液体被充分加热,液态和气态之间的区别几乎不存在了。二级相变发生时自由能的一阶导数是连续的,但二阶导数表现出不连续性。二级相变的特点是系统的热力学量表现出奇异性,临界点附近关联函数的幂律衰减。

以单轴各向异性铁磁体中的相变为例,其中每个自旋只能相对某个特定轴同向或反向排列,该体系可以用Ising模型来描述:

$$H = - \sum_{\langle i, j \rangle} J_{ij} s_i s_j - h \sum_j s_j, \quad (1)$$

其中 $s_i = +1$ 或 -1 代表自旋朝向; $J_{ij} = J > 0$ 是最近邻铁磁耦合; h 是外磁场; $\langle i, j \rangle$ 历遍所有最近邻自旋对。图1(a)展示了一种可能的自旋构型。先考虑没有外磁场的情况。在低温下,每对自旋之间的相互作用促使它们两两同向排列以减小能量,整体会出现平行排列的倾向。如图1(b)所示,当温度低于某个阈值 T_c 时,集体有序的效应占主导,系统具有不为零的净磁化强度 $M \neq 0$,称为铁磁相。当温度 $T > T_c$,自旋热涨落会破坏集体有序,推动系统进入顺磁相,净磁化强度 $M=0$ 。在临界温度 T_c 处发生的顺磁-铁磁相变是二级相变,其序参量是自由能的一阶导数:

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_{T, P}. \quad (2)$$

在相变点连续变化,但磁化率作为自由能的二阶导数会出现奇异性。

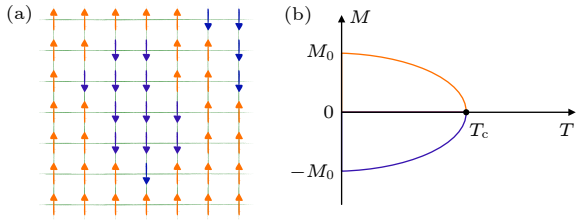


图 1 (a) 正方晶格上的 Ising 自旋模型, 所有自旋只能取上下两个方向; (b) 二维 Ising 自旋模型的序参量随温度的变化, T_c 为二级相变临界点. 从图 (b) 可以看到, 实验中观测到的磁化强度方向在 T_c 之下只能取上下两者之一, 就像抛出一枚硬币, 尽管正反面的概率是一样的, 但是每次只是得到其中一种结果. 如果给系统施加一个外磁场 h , 磁化强度方向便会完全被外场方向确定

Fig. 1. (a) Example of the classical Ising spin model on a two-dimensional (2D) square lattice, where all discrete spins can be in one of two states (+1 or -1) corresponding to the upper and lower directions; (b) temperature dependence of the order parameter (magnetization) with T_c denoting the critical temperature of the second-order phase transition. From Fig. (b), we can see that the magnetization direction observed in experiments can only take one of the upper and lower directions below T_c . Just like tossing a coin, although the probability of heads and tails are the same, we just get one of the results each time. If an external magnetic field h is applied to the system, the direction of the magnetization is then completely determined.

20 世纪 30 年代, 人们对气液之间的一级相变已经有了一定的理解, 但是对临界点处的二级相变充满困惑. 人们无法理解, 在气液相变或晶体相变时系统的微观粒子对称性发生了变化, 而对称性不会折中, 只能是有或没有, 那相变怎么可能会是连续的呢? 朗道最早注意到, 要描述晶体对称性的变化就要允许晶格原子位置发生改变, 用密度函数 $\rho(x, y, z)$ 来表示晶体中原子的分布. 这个密度函数必须具有和晶格一样的对称性, 在晶格的对称群操作下不变. 对于各向同性的气体或液体, ρ 为常数. 如此一来, 就可以将连续变化和离散变化联系起来, 密度函数 ρ 的微小变化足以引起晶格对称性的跳变, ρ 的某些峰值稍有减小, 晶格平移周期立刻增大.

晶体的热力学势可以视为 ρ 的函数, 发生相变时 ρ 的对称性发生的改变会体现在热力学函数上. 反映系统在相变时发生对称性破缺的物理量, 叫作序参量. 序参量是度量对称性变化的物理量, 通常在某个临界温度以上为零 (高对称性), 在临界温度以下非零 (对称性破缺). 不同类型的相变可以选取不同的序参量, 对于气液相变, 可以用两相密度差

作为序参量. 临界点之上气液两相不可区分, 密度差为零, 低于临界温度时两相密度明显不同. 对于二维 Ising 模型所描述的顺磁-铁磁相变, 序参量可选为磁化强度, 它在临界温度以下会自发地变成非零, 标志着 Z_2 对称性的破缺.

在朗道理论中, 自由能函数是序参量的解析函数, 此时的序参量是粗粒化的平均场近似. 在许多具有某些对称性 (如反演对称性) 的系统中, 自由能只能是序参量的偶数次方的函数. 对于这些系统, 朗道自由能可以表示为级数展开:

$$F(T; \eta) = F_0 + a(T)\eta^2 + \frac{b(T)}{2}\eta^4 + \dots \quad (3)$$

这里的展开系数是唯象参数, 可以从实验测量中得到. 一般来说, 自由能中存在高阶项, 但只要序参量较小, 展开到四阶项就足够. 具体的阶次可以根据物理情况做调整, 比如讨论一级相变时需要添加六阶项. 为了使系统在热力学上保持稳定, 序参量的最高偶数次阶的系数必须为正. 但是, 系数 $a(T)$ 在临界温度上下要变号, 以确保相变的发生, 同样可以做近似 $a(T) \approx a_0(T - T_c)$. 在这些参数假设下, 可以通过自由能的极小值点定出序参量的值, 如图 2 所示.

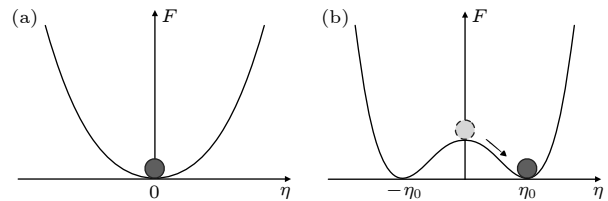


图 2 (a) 朗道自由能在临界温度之上只有一个最小值点, 出现在序参量为零的地方; (b) 朗道自由能在临界温度之下出现双井构型, 对称性发生自发破缺, 序参量选择两个极小值位置中的一点

Fig. 2. (a) The Landau free energy has only one minimum point above the critical temperature, occurring where the order parameter is zero; (b) the Landau free energy shows a double-well configuration below the critical temperature, where the symmetry is spontaneously broken and the order parameter chooses one of the two minima positions.

由于忽略了涨落和长程关联, 朗道理论得到的一些临界指数与真实值不符合, 后来的金兹堡判据指出朗道平均场论只有在空间维度大于 4 维时才有效^[4]. 朗道相变理论成功地解释了二级相变的形成, 指出了气液相变和顺磁-铁磁相变属于同一普适类. 朗道提出的自发对称性破缺思想很有启发性, 临界点的非解析性行为是由于自由能的极小值

点发生分化,使得序参量的平衡值以非连续的方式变化.相变导致系统落到一个对称性小于其哈密顿量对称性的简并基态之一.自发对称性破缺不仅在凝聚态物理的发展中影响深远,它在整个物理学中都发挥了重要作用.

此后的几十年里,朗道理论的框架被不断完善.20世纪70年代初,Wilson和Kogut^[9]发展了重正化群理论,进一步论证了临界现象的标度率,计算出准确的临界指数,并给出了普适性的自然解释.由于发生相变时系统关联长度无穷大,系统在标度变换下具有自相似性.重正化群方法就是抓住了系统在临界点的特性,不断进行粗粒化(实空间)或短波部分积分(动量空间)处理,得到耦合参数的重正化群变换方程.如此,便可以通过系统参数随尺度变化构成的重正化流图清晰地展示出整个相图结构.相变点对应流图上的不稳定不动点,处于同一不动点临界面的哈密顿量自然属于同一个普适类,构成了相变的一般性理论框架——朗道-金兹堡-威尔逊(Landau-Ginzburg-Wilson)理论体系,也被称为LGW范式,成为人类探索自然伟大航线上的一座灯塔,闪耀着对称性的光辉.

3 拓扑激发与相变

朗道范式以其深刻的物理洞察将相变纳入对称性破缺的框架中,逐渐成为放之四海而皆准的大道.然而,相变理论并没有因此画上句号,新的关于拓扑物理的篇章正在打开.人们在对一些二维物理系统进行实验研究中发现,即使对称性不发生破缺,系统也会经历相变.自发对称性破缺的范式,首先在具有连续对称性的低维系统中遇到了困境.20世纪70年代,科斯特利茨(Kosterlitz)和索利斯(Thouless)^[6,7]通过对拓扑激发的研究,成功解决了二维经典XY模型中的相变问题,一举突破了朗道相变理论的框架.横看成岭侧成峰,如果说朗道范式是从高温到低温逐级破缺对称性导致各种相变的发生,那么拓扑激发则是从低温到高温不断产生从而驱动物态发生改变.拓扑激发的类型蕴含了系统对称性的信息,推动了在朗道相变范式的基础上对对称性破缺理论的超越.

前面通过朗道自由能分析离散对称性的自发破缺时,系统会自发选择其中一个低对称性的基态,从而发生相变.其实,对称性自发破缺是

受空间维度约束的.对于具有连续对称性的系统,只有在空间维度 $d > 2$ 时才能发生自发对称性破缺.

考虑一个具有连续 $O(n)$ 对称性的自旋模型,根据朗道自由能函数得知,当 $T > T_c$ 时,自由能只有一个极小值出现在序参量为零的地方,系统处于高温对称态.当 $T < T_c$ 时,系统极小值构成一个半径确定的圆,具有无穷多个简并态.这意味着,如果发生自发对称性破缺,所有自旋沿着同一方向排列,在无穷小的外场下该排列方向就能发生改变.也就是说在垂直于磁化方向存在无能量的涨落.这就是所谓的戈德斯通(Goldstone)定理^[10],对应的无能隙的长波激发叫作戈德斯通模.后来梅尔曼-瓦格纳(Mermin-Wagner)定理指出,在有限温度下,戈德斯通模式的热涨落会破坏长程有序,阻止一维和二维系统在有限温度下的自发对称性破坏,即长程有序只有在三维及以上才能建立^[11].可以把二维想象成一个鼓面,相距 L 的两点会以 $\ln L$ 的幅度相对振动,而没有固定的平衡位置.如果这个振幅是二维平面转子的角度 θ ,则期待值 $\langle e^{i\theta} \rangle$ 必然为零.

可是在二维超导或超流等实验中的确观察到了热力学相变的发生,既然相变普适类由序参量和空间维度完全确定,这些系统应当和二维平面自旋模型一样不会发生相变.实验结果和朗道对称性自发破缺理论产生了巨大的矛盾.这里,可以从拓扑激发的角度再次理解空间维度与相变的关系.通过考察拓扑激发对自由能的影响,也可以推断出发自发对称性破缺能否发生.

如图3(a)所示,对于一维Ising模型,从基态出发翻转一个自旋会产生两个畴壁,能量变化为 $\Delta E = 4 J$,热力学熵为 $\Delta S = k_B \ln(N-1)$,其中 N 是总的自旋数目.于是畴壁的激发对自由能的贡献为: $\Delta F = \Delta E - T\Delta S = 4 J - k_B T \ln(N-1)$.当 N 足够大时,有限温度下的 ΔF 总是负值,意味着畴壁总是可以激发出来以减小自由能.因此,一维Ising模型在有限温度下没有相变.

然而,二维Ising模型在有限温度下存在相变,因为拓扑激发的性质不同.如图3(b)所示,当系统中激发出一条长度为 L 的畴壁时,带来的能量变化为 $\Delta E \sim L$.粗略来看,畴壁上的每一个点都有4个方向可能性,长度为 L 的畴壁状态数约等于 L^4 .由于每段畴壁之间还有约束,这里实际上高估了

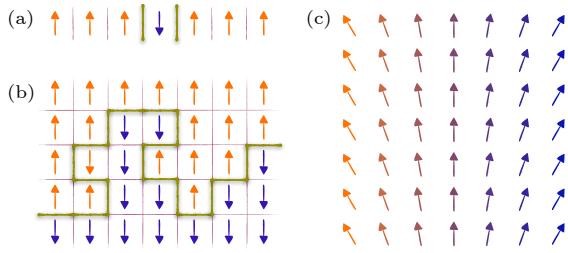


图 3 (a) 一维 Ising 模型中翻转自旋会产生两个畴壁; (b) 二维 Ising 模型中一种可能的局部畴壁构型, 在周期性边界条件下畴壁闭合形成环路; (c) 不考虑涡旋类的点状激发时, d 维连续自旋模型中线度为 L 的畴壁切面, 相邻自旋角度缓慢变化

Fig. 3. (a) Two domain walls are created by flipping the spin in the one-dimensional (1D) classical Ising model; (b) a possible local domain wall configuration in the two-dimensional Ising model. The domain walls should close into loops under periodic boundary conditions; (c) a domain wall cross-section of size L in the d -dimensional continuous spin model with slowly varying angles between neighboring spins when vortex-like excitations are not taken into consideration.

状态数, 但是不影响结论. 这样畴壁的热力学熵为 $\Delta S \sim k_B L$, 对自由能总的贡献为

$$\Delta F \propto (J - \alpha k_B T)L, \quad (4)$$

其中 α 是个比例系数. 可见低温下 $\Delta F > 0$ 会抑制畴壁激发, 使得大部分自旋取向一致, 从而有非零的磁化强度, 即对称性发生自发破缺. 这也是皮尔斯 (Peierls R)^[12] 当年对二维 Ising 模型存在相变的证明方式.

对于连续自旋模型, 其哈密顿量为

$$H = -J \sum_{\langle i, j \rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j, \quad (5)$$

其中 $J > 0$, $\langle i, j \rangle$ 表示对 d 维晶格中所有近邻格点对的求和. 考虑其中的低能激发, 与 Ising 模型不同, 相邻自旋之间的夹角可以缓慢变化, 形成一定

厚度的畴壁. 图 3(c) 展示了一个线度为 L 的畴壁截面, 每层之间错开一个很小的夹角 θ/L , 则总共的内能增量为

$$\Delta E \propto J \left(1 - \cos \frac{\theta}{L}\right) L \cdot L^{d-1} \propto JL^{d-2}. \quad (6)$$

当 $d \leq 2$ 时, 能量不会随着 L 发散, 但热力学熵却会随 L 而增加, 总的自由能会随 L 而减小, 因此自旋波的激发不足以导致具有连续对称性的二维系统发生相变.

拓扑激发的类型与系统哈密顿量的对称性、相应的参数空间的拓扑结构密切相关, 也是预测和理解系统的行为的基础. 如图 4 所示, 当系统出现拓扑激发, 如畴壁、漩涡、或单极子时, 由其引发的相变被称为拓扑激发驱动的相变. 在这种情况下, 系统的宏观性质会发生变化, 例如能量密度或磁化强度.

在单轴各向异性铁磁体中, 序参量是磁化强度, 系统的 Z_2 对称性只允许畴壁一种拓扑激发. 畴壁是磁化方向不同的区域之间的界面, 如图 4(a) 所示. 畴壁的激发会影响材料的磁性, 如其矫顽力场或磁感应强度. 这种拓扑激发引起的相变属于二维 Ising 普适类, 对二维 Ising 的严格解是相变理论发展的一个里程碑^[13].

在复函数作为序参量的超导体中, 序参量是库珀对的波函数可以用具有 $U(1)$ 对称性的二维 XY 模型描述. 除了自旋波, 其空间拓扑结构还允许漩涡的形成. 如图 4(b) 所示, 漩涡是一种拓扑缺陷, 由于哈密顿量在局域变换 $\theta_i \rightarrow \theta_i + 2\pi$ 下保持不变, 其局部序参量绕着一个点旋转会有 2π 整数倍的变化:

$$\oint_C \mathbf{dr} \nabla \theta(\mathbf{r}) = 2n_C \pi. \quad (7)$$

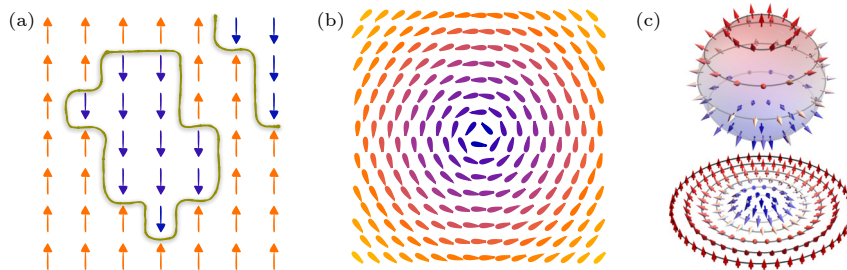


图 4 不同系统中可能存在的拓扑激发 (a) 二维 Ising 模型中的畴壁激发; (b) 二维 XY 模型中漩涡的激发; (c) 二维磁性材料中 Néel 型斯格明子的激发可以投影到三维刺球上, 南北极分别与中心和边缘对应

Fig. 4. Possible topological excitations in different systems: (a) Excitations of domain walls in the 2D Ising model; (b) excitations of vortices in the 2D XY model; (c) excitations of Néel-type skyrmions in 2D magnetic materials can be projected onto a 3D hairy sphere, with the south and north poles corresponding to the center and edge, respectively.

当温度达到临界温度时, 漩涡对的打开导致超导相向正常相转变, 后者的导电性远低于前者. 漩涡携带磁通量, 涡旋对的解耦会破坏相位相干性, 导致超导性的丧失^[6-8].

磁性系统中系统可以产生类似单极子的拓扑激发, 如图 4(c) 所示, 例如斯格明子的产生就和其参数空间的非平凡拓扑有关^[14]. 当序参量空间有一个非平凡的第二同伦群时, 就会出现斯格明子. 比如磁性材料中的斯格明子的拓扑数可以用缠绕数来刻画. 这个缠绕数描述磁单极子的行为, 表现为磁通的源或汇:

$$n = \frac{1}{4\pi} \int \mathbf{M} \cdot \left(\frac{\partial \mathbf{M}}{\partial x} \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial y} \right) dx dy, \quad (8)$$

其中 \mathbf{M} 为二维磁性薄膜局域磁感应强度的方向矢量.

在 20 世纪 70 年代初, 人们还深陷朗道范式无法解决 XY 模型中的相变问题这一困境, 但拓扑激发的概念已经开始进入凝聚态物理学的领域. 这既是妙手偶得, 也是必然, 因为索利斯当时已经认识到以 $1/r^2$ 相互作用的一维 Ising 自旋链中的拓扑激发——畴壁之间以 $\ln r$ 的形式相互作用, 会导致相变的发生. 科斯特利兹和索利斯^[6] 意识到, 低能自旋波激发仅仅能摧毁长程序, 却不足以导致相变. 要产生相变必须引入更加高能量的激发, 以产生类似二维电子气的相互作用, 于是拓扑激发 (涡旋) 的概念应运而生. 当时他们所考虑的拓扑是由几何结构及相应的能量决定的, 相变被认为是在不同拓扑不变量所表示的拓扑区之间的变化. 这里的拓扑不变量类似于甜甜圈和橘子的表面, 对应的拓扑不变量 (孔洞的数量) 是 1 和 0. 拓扑不变量具有稳定性, 改变它需要付出巨大的能量代价.

新的开创性思想超越了传统朗道对称性破缺理论框架, 拓扑激发可以在没有自发破缺对称性的情况下推动热力学相变的发生, 顺利解决了实验与严格的数学定理的标准解释之间的严重矛盾. 在超流体、超导体和液晶等二维薄膜中, 拓扑缺陷驱动的相变使得人们深刻地认识到这些物理系统中拓扑相存在的机制, 这种全新的由拓扑激发驱动 BKT (Berezinskii-Kosterlitz-Thouless) 相变理论为拓扑物态研究之滥觞^[15,16].

由此发端, 从拓扑角度分类各种新奇物态的精神蔚然成风, 理论和实验的发展日新月异. 在过去五十年里, 拓扑相的发现不仅推动了凝聚态物理学

的发展, 也促进了量子信息、量子材料、甚至高能物理和弦理论研究. 由拓扑缺陷的涨落驱动的相变产生的无序态没有拓扑序, 对应于非拓扑相变. 相反, 往往是没有拓扑缺陷的涨落驱动的相变会产生具有非平庸拓扑序的无序态, 对应于通常意义上的拓扑相变.

4 BKT 相变及其张量网络研究方法

4.1 二维经典 XY 模型

二维经典 XY 模型由单位长度的平面转子 $\mathbf{s} = (\cos\theta_i, \sin\theta_i)$ 组成, 排列在如图 5(a) 所示的一个二维的正方格子上, 该系统的哈密顿量由以下公式给出:

$$H = -J \sum_{\langle i, j \rangle} \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j = -J \sum_{\langle i, j \rangle} \cos(\theta_i - \theta_j), \quad (9)$$

其中 $J > 0$, $\langle i, j \rangle$ 表示对晶格中所有近邻格点对的求和; θ_i 表示 i 点上的转子相对于二维矢量空间中某个参考轴的转角. 当温度比较低的时候, 相邻自旋倾向于平行排列, 可以假定平面转子的方向在相邻格点之间平滑变化. 通过将相邻格点之间的角度差表示为偏导, 得到连续哈密顿量:

$$H = E_0 + \frac{J}{2} \int d\mathbf{r} (\nabla\theta)^2, \quad (10)$$

$E_0 = -2JN$ 是 N 个自旋平行排列时的基态能量.

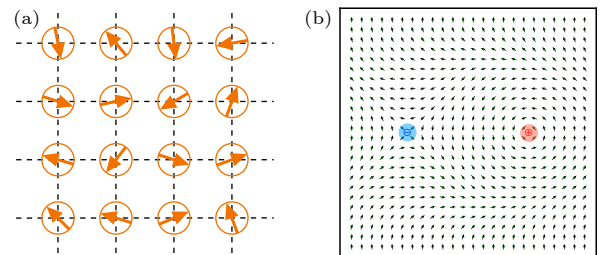


图 5 (a) 正方格子上经典二维 XY 模型的示意, 每个 XY 自旋都是单位长度的平面转子; (b) 正负涡旋配对, 绕单个正负涡旋一周自旋相角改变 2π . 红色表示正涡旋, 蓝色表示反涡旋

Fig. 5. (a) Schematic representation of the classical 2D XY model on a square lattice, where each XY spin is denoted as a planar rotor of unit length; (b) a rough plot of a vortex-antivortex pair embedded in a quasi-long-range ordered system, where the nearby spins were originally pointing upwards. The vortices are point-like singularities around which spin directions rotate through an angle π on a circumnavigation. The red and blue circles denote the vortex and antivortex respectively.

把对 $\theta(r)$ 的积分拆成两部分^[6]: 对局部极小值点 θ_{vor} 的求和, 以及在极小值附近的扰动项 θ_{sw} ,

$$Z = e^{-\beta E_0} \sum_{\theta_{\text{vor}}} \int D[\theta_{\text{vor}}] \exp \left\{ H[\theta_{\text{vor}}] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \times \int d\mathbf{r}_2 \theta_{\text{sw}}(\mathbf{r}_1) \frac{\partial^2 H}{\partial \theta(\mathbf{r}_1) \partial \theta(\mathbf{r}_2)} \theta_{\text{sw}}(\mathbf{r}_2) \right\}, \quad (11)$$

其中极小值点是根据

$$\nabla^2 \theta(\mathbf{r}) = 0$$

所确定. 该方程除了常数解之外, 还有一个涡旋构型的解. 在周期性条件

$$\theta(\mathbf{r}) \rightarrow \theta(\mathbf{r}) + 2\pi$$

的要求下, 此解需满足:

$$\oint_C d\mathbf{l} \cdot \nabla \theta(\mathbf{r}) = 2\pi n, \quad (12)$$

其中 n 是闭合路径 C 所包含的涡旋数. 得到的有涡旋存在时相位的表达式为

$$\begin{aligned} \theta(\mathbf{r}) &= \theta_{\text{sw}}(\mathbf{r}) + \theta_{\text{vor}}(\mathbf{r}) \\ &= \theta_{\text{sw}}(\mathbf{r}) + \sum_{\mathbf{R}} n(\mathbf{R}) \Theta(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \end{aligned} \quad (13)$$

这里

$$\begin{aligned} \Theta(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \tan^{-1} \frac{Y - y}{X - x}, \\ n(\mathbf{R}) &= \sum_i n_i \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_i). \end{aligned} \quad (14)$$

涡旋位于对偶晶格上 $\mathbf{R} = (X, Y)$ 处. 从而, 系统配分函数可以写成自旋波部分和库仑气体的乘积, 而库仑气体部分是

$$Z_{\text{cg}}(K, y) = \sum_n \frac{y^{2n}}{n!^2} \int_{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \prod_{i=1}^{2n} \frac{d\mathbf{R}_i}{a^2} \times \exp \left[+ \pi K \sum_{i \neq j} q_i q_j \ln \left(\frac{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}{a} \right) \right], \quad (15)$$

其中包含了 $q = +1$ 和 $q = -1$ 的拓扑荷各有 n 个, 涡旋被视为尺度为 a 的硬核, 即彼此之间的最小距离是 a .

利用重正化的标准做法是对短波部分进行积分, 研究系统在更大的尺度上的表现. 在威尔逊 (Wilson) 重正化的方案中, 人们直接在傅里叶空间中重正化哈密顿量, 过滤掉对应于大动量或短波长的模式. 在卡丹诺夫 (Kadanoff) 的实空间方法中, 人们通过连续消除团块中的自旋来不断扩大尺寸. 而科斯特利茨 (Kosterlitz) 的做法是^[7], 逐渐增加积分下限 $a \rightarrow e^l a$, 研究自旋刚度如何变化. 增加 a 对应于消除短距离的涨落, 因为随着最小间隔的不断增大, 间隔小的涡旋构型便不断被排除, 从而得到与尺度 l 依赖的有效相互作用 $K(l)$ 和有效涡旋逸度 $y(l)$ 满足重正化方程:

$$\frac{dK^{-1}}{dl} = 4\pi^3 y^2 + \vartheta(y^4), \quad (16)$$

$$\frac{dy}{dl} = (2 - \pi K)y + \vartheta(y^3). \quad (17)$$

重正化流图见图 6. 由图 6 可见, 相区 I 对应低温准长程序相, 而区域 II 和 III 是无序相, $y = 0$ 是一条不动点构成的线.

继 Kosterlitz-Thouless 在 20 世纪 70 年代开创性的工作之后^[6,7], 经典 XY 模型中的新奇物理受到广泛关注. 但是, 由于系统在相变附近有指数

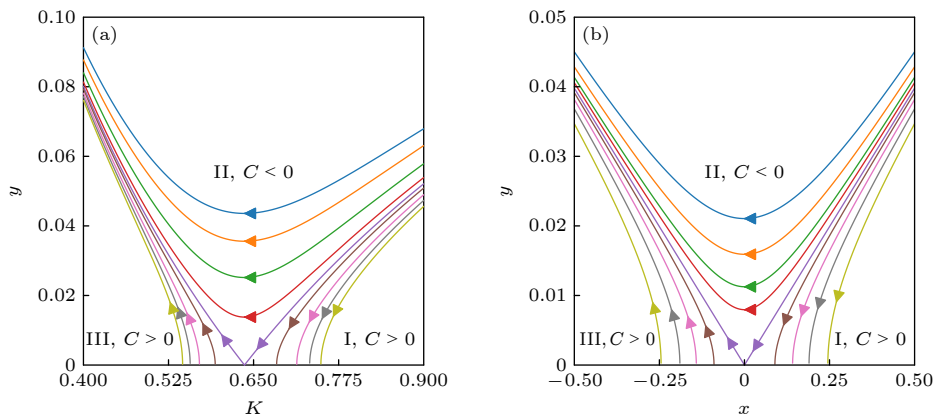


图 6 (a) 二维 XY 模型的整体流图; (b) 在临界点附近的流图. 箭头代表随着 l 增大时重正化流的方向

Fig. 6. (a) The renormalization group (RG) flow diagrams of the 2D XY model, where the flow is indicated as l is increased to infinity; (b) flows from the linearized RG equations in the vicinity of the critical point.

发散的关联长度和对数形式的有限尺寸修正, 精准确定相变温度和临界指数一直是研究中的难点. 在 BKT 的理论工作之后不久, 蒙特卡罗模拟为理论的正确性提供了很多证据^[17,18], 并对相变温度进行了粗略估计. 这些估计值随后得到了较大的改善^[19-21], 得到的数值 $T_{\text{BKT}} \sim 0.8929$ J, 与高温展开的结果^[22] 一致. 然而, 这些结果在很大程度上依赖有限尺寸对数修正, 不同的外推法得到的相变温度估值会有所不同^[23]. 经典蒙特卡罗模拟的优点是易于实现和理解, 能够处理包括多体相互作用的复杂系统, 其计算复杂度主要取决于采样数目和计算的精度. 一般情况下, 随着采样数目的增加, 其计算精度和计算时间都会增加.

4.2 配分函数的张量网络表示

有别于传统的基于抽样的蒙特卡罗方法, 近年发展起来的张量网络方法^[24,25] 为从理论和数值方面研究经典 XY 模型提供了一个新框架. 张量网络可以将一个给定系统的所有物理特性编码为局部

张量, 帮助人们更加清晰地了解局部自由度的物理对称性和系统的整体特性之间的关系. 尽管张量网络最初是为捕捉强关联量子晶格系统中的纠缠而提出的, 它正被越来越多地应用于统计力学问题的研究中. 最近, 人们基于张量重正化群^[26] 和变分优化方法^[27] 对 XY 模型有所研究, 分别从磁化率和自旋刚度等热力学量确定相变温度. 这里也从张量网络出发, 从转移矩阵的最大本征矢中解码热力学相变信息^[28-30]. 这是因为转移矩阵的对数可以被视为一个一维量子系统的哈密顿量, 其最大本征矢可以看作量子系统的基态波函数, 从波函数中可以找到刻画量子相变的一个普适判据——纠缠熵, 从而有效地确定对应经典模型的相变温度.

从经典 XY 模型的哈密顿量出发, 其配分函数为

$$Z = \prod_i \int \frac{d\theta_i}{2\pi} \prod_{\langle ij \rangle} e^{\beta \cos(\theta_i - \theta_j)}. \quad (18)$$

这里 $\beta = 1/T$, 为简化起见, 将其单位定为 J/k_B . 如

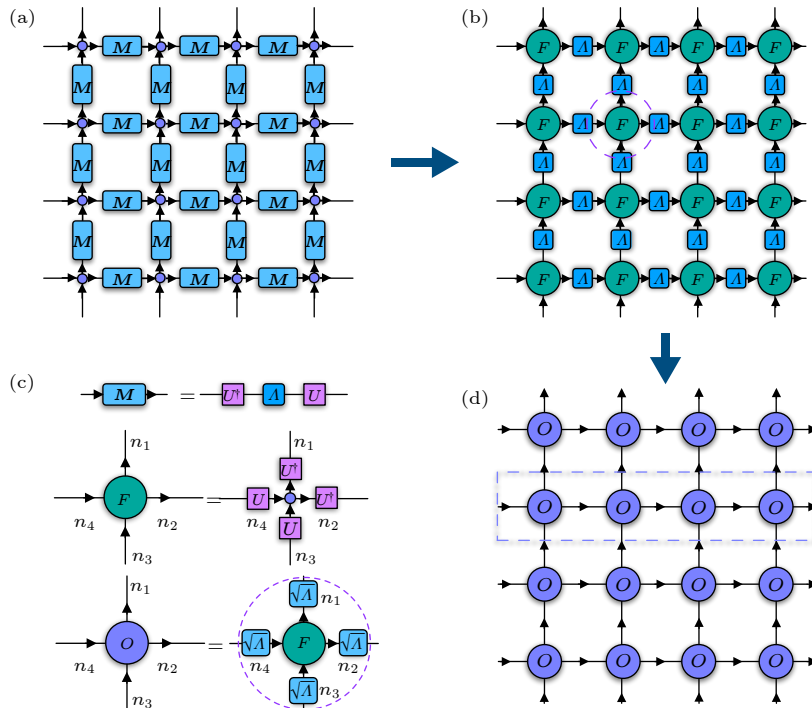


图 7 (a) 配分函数的玻尔兹曼因子被表示成相互作用矩阵的张量网络乘积; (b) 通过对偶变换将连续自由度积掉之后的张量网络表示; (c) 相互作用矩阵的分解, 对连续角度变量的积分以及均匀局域张量的构造; (d) 通过局域张量 O 表示的均匀二维张量网络, 其行转移矩阵 $T(\beta)$ 由虚线框出

Fig. 7. (a) The Boltzmann weights of the partition function are represented as a tensor network product of the interaction matrices M ; (b) the tensor network representation of the partition function after the continuous degrees of freedom are integrated out through a duality transformation; (c) the decompositions of the interaction matrix, the integration over continuous variables, and the construction of a uniform local tensor; (d) the 2D uniform tensor network representation composed of local O tensors, where the row-to-row transfer matrix $T(\beta)$ is circled by dashed lines.

图 7(a) 所示, 玻尔兹曼因子被表示成 $M(\theta_i, \theta_j)$ 的乘积, 其指标为连续的 θ 变量.

为了能够将连续自由度转换到离散指标, 将位于晶格连线上的矩阵 M 做展开:

$$M(\theta_i, \theta_j) = e^{x \cos(\theta_i - \theta_j)} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} I_n(x) e^{in(\theta_i - \theta_j)}. \quad (19)$$

这里 $I_n(\theta)$ 是第一类修正贝塞尔函数. 如图 7 所示, 用箭头规定了角度差, 保证 (19) 式中指数中最近邻的一对自旋角总是上面的相位角减去下面的, 右边的减去左边的, 相应的矩阵为:

$$U_{n,\theta} = e^{-in\theta}, \quad (20)$$

$$A_{m,n} = I_n(\beta) \delta_{m,n}. \quad (21)$$

通过积掉格点上的角度自由度就可以得到局域的 F 张量:

$$F_{n_1, n_2}^{n_3, n_4} = \int \frac{d\theta}{2\pi} e^{i(n_1 + n_2 - n_3 - n_4)\theta} = \delta_{n_1 + n_2}^{n_3 + n_4}. \quad (22)$$

新的网络形态如图 7(b) 所示, 只要将对角的矩阵 A 开根号平分到 F 张量上就可以得到图 7(d) 所示的均匀张量网络:

$$Z = \text{tTr} \prod_i O_{n_1, n_2}^{n_3, n_4}(i). \quad (23)$$

这里“tTr”表示对指标的收缩, 其中每个局部张量

$$O_{n_1, n_2}^{n_3, n_4} = \sqrt{I_{n_1}(\beta) I_{n_2}(\beta) I_{n_3}(\beta) I_{n_4}(\beta)} \delta_{n_1, n_2}^{n_3, n_4}. \quad (24)$$

从图 7(d) 可以看到, 行转移矩阵保留了系统的 $U(1)$ 不变性. 作为 $U(1)$ 对称性的生成元, 它可以数出张量指标对应的电荷数. 可以把转移矩阵看成一个映射, 电荷数守恒相当于要求输入的态 (连接进去的箭头) 和输出的态 (连接出去的箭头) 有同样的电荷数 (进出箭头的指标数加起来一样). 利用 $U(1)$ 对称性, 可以把矩阵乘积态的空间分成电荷数不同的子空间讨论, 从而减少数据存储量.

尽管局域张量 O 的指标 n 应当取遍所有整数, 但在实际计算中可以进行有效的截断. 这是因为贝塞尔函数 $I_n(\beta)$ 随着 n 增大会快速衰减, 如图 8 所示, 发现张量 O 的每条腿的维度达到 25 便已经足够精确.

4.3 物理量的计算

在热力学极限下, 配分函数的值取决于转移矩阵最大本征值:

$$T[\Psi(A)] = \Lambda_{\max}[\Psi(A)]. \quad (25)$$

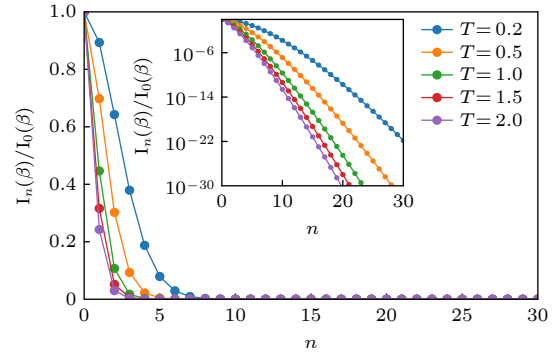


图 8 第一类修正贝塞尔函数 $I_n(\beta)$ 在不同温度下随着 n 增大的衰减行为, 插图中展示了其指数级的衰减速度

Fig. 8. Decay of the modified Bessel function of the first kind dependent on n at different temperatures on the linear and logarithmic (the inset) scales.

此方程可以用标准的变分均匀矩阵乘积态 (VUMPS) 算法求解^[31]. 如图 9(a) 所示, $|\Psi(A)\rangle$ 是由同一种张量 A 构成的均匀 MPS, 用以近似最大本征值对应的本征矢. 单位格点上的最大本征值 $\lambda = \Lambda_{\max}^{1/L}$, 其中 $L \rightarrow \infty$ 表示行转移矩阵的格点数. 这符合对平移不变的无限大系统的假设, 此近似的精确程度由局域张量 A 的虚拟维度 D 来控制.

借助 VUMPS 算法, 精确求得最大本征矢 $|\Psi(A)\rangle$, 随后各种物理量可以基于 MPS 准确计算. 通过将转移矩阵对应到一维量子系统可以得到纠缠信息, 它可以帮助我们确定系统中的相变性质. 纠缠熵作为相应量子多体问题中纠缠的测度^[32], 可通过对最大本征矢做施密特分解得到. 如图 9(b) 所示, 在正则形式下将系统分成左右两部分, 然后利用右正则形式对右半边求迹, 得到约化密度矩阵, 其本征谱只依赖于中心矩阵:

$$\begin{aligned} \rho_L &= \text{Tr}_R |\Psi\rangle\langle\Psi| \\ &= |\Psi^{[-\infty, i_n]}\rangle C C^\dagger \langle\Psi^{[-\infty, i_n]}| \sim C C^\dagger. \end{aligned} \quad (26)$$

由此可以得到纠缠熵^[33,34]:

$$S_E = -\text{Tr}(\rho_L \ln \rho_L) = -\sum_{\alpha=1}^D S_\alpha^2 \ln S_\alpha^2, \quad (27)$$

其中 S_α 是张量 C 的奇异值.

此外, 自由能密度可以通过最大本征值直接获得

$$f(\beta) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(-\frac{1}{\beta N} \ln Z \right) = -\frac{1}{\beta} \ln \lambda. \quad (28)$$

局域可观测量的期待值可以通过在张量网络中插入相应的杂质张量得到. 如图 9(c) 所示, 借助不动

点 MPS, 二维网络被压缩成一条含杂质张量的长链, 然后进一步从两头压缩. 类似地, 如图 9(d) 所示, 借助 MPS 的正则形式, 两点关联函数 $G(r)$ 可以表示为收缩带有两个杂质张量的长链. 以单位格点的内能为例, 它可以表示为近邻两点函数的期待值:

$$u = -2 \langle \cos(\theta_i - \theta_{i+1}) \rangle. \quad (29)$$

而比热可以从内能得到:

$$C_V = \frac{du}{dT}. \quad (30)$$

由于张量网络方法是在热力学极限下计算的, 因此可以得到不受有限尺寸效应干扰的热力学量. 图 10(a) 和图 10(b) 展示了系统内能和比热随温度的变化. 随着温度的增加, 内能和比热都是平滑地

变化, 并且在有限温度下没有显示任何奇异点, 这说明系统中的相变是高阶的. 但内能在 T 约 1.0 附近有较大的增量, 对应的比热在那里产生了一个圆滑的鼓包. 这些热力学特征都和 BKT 相变的特点相符合.

虽然通过内能和比热等热力学量无法准确判断相变点的位置, 但张量网络方法通过将二维经典统计模型和一维量子模型对应, 提供了刻画相变的量子判据——纠缠熵. 从图 11(a) 可以看到, 等效一维量子系统的纠缠熵在有限温下出现奇异值点, 且随着 MPS 键维度的增长, 逐渐向左移动. 通过对不同键维度下的相变温度做外插同样可以得到非常准确的相变温度.

因为系统的 $U(1)$ 对称性不会在有限温发生破缺, 局域序参量无法刻画相变的发生, 但自旋刚度

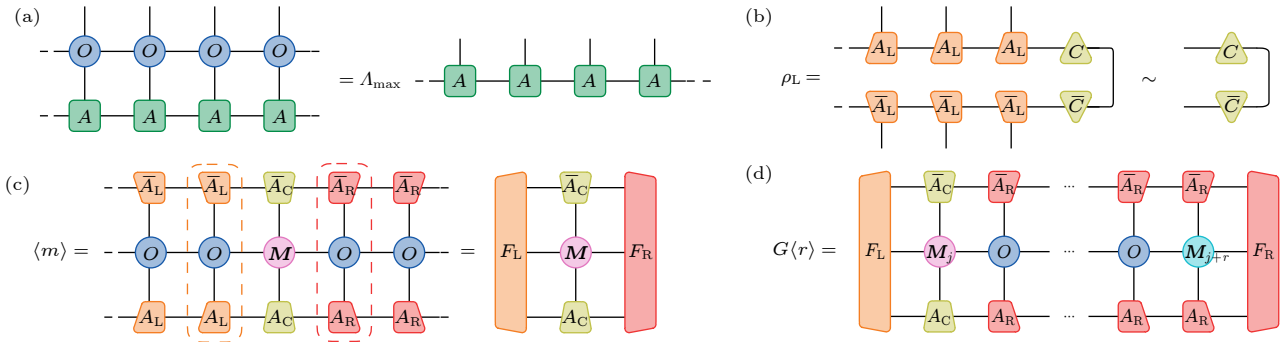


图 9 (a) VUMPS 算法的核心思想是通过均匀 MPS 近似转移矩阵最大本征矢; (b) 通过对 MPS 的右边求迹得到的约化密度矩阵, 其中 A_L, A_R 和 C 分别是 MPS 所对应的左正则、右正则和中心张量; (c) 局域可观测量的期待值被化简为收缩单个杂质张量 M . 虚线框出了通道算符, F_L 和 F_R 为其左右不动点; (d) 两点关联函数被表示为收缩一串通道算符

Fig. 9. (a) The key point of the VUMPS algorithm is to approximate the maximum eigenvector of the transfer matrix by a uniform MPS; (b) the reduced density matrix is obtained by tracing out the right half of the MPS, where A_L , A_R , and C are the left canonical, right canonical, and center tensors, respectively; (c) the calculation of the expectation value of a local observable is reduced to the contraction of a single impurity tensor M sandwiched by the leading eigenvectors of the channel operators. The dashed line circles the channel operator, with F_L and F_R as its left and right fixed points; (d) the two-point correlation function is represented as a contraction of a train of channel operators.

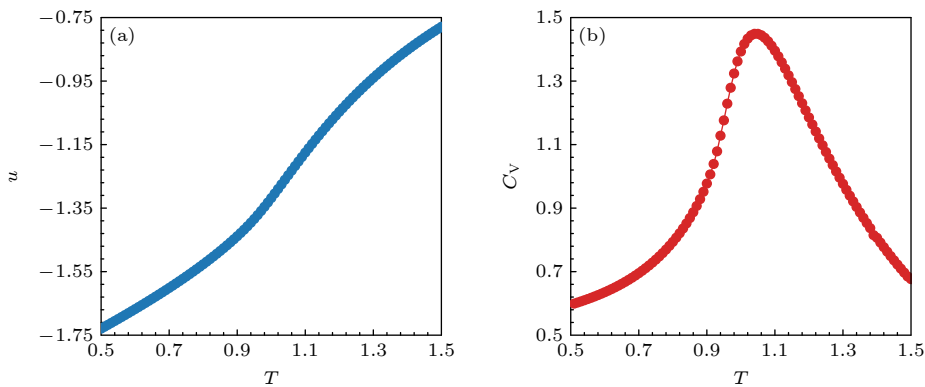


图 10 (a) 内能随温度的变化; (b) 比热随温度的变化

Fig. 10. (a) The internal energy as a function of temperature; (b) the specific heat as a function of temperature.

的跃变可以反映系统中相变. 自旋刚度刻画了系统自由能对一个微弱扭转场的响应:

$$\rho_S = \left. \frac{\partial^2 f_v}{\partial v^2} \right|_{v=0}, \quad (31)$$

其中 f_v 是单位格点上的自由能, 而扭转场 v 的作用是增大相邻自旋之间的夹角. 图 10(b) 展示了不同 MPS 键维度下自旋刚度随温度的变化, 可以看到自旋刚度在相变温度 T_{BKT} 之上会跳降到 0, 而且跳变点符合理论预期 [35]:

$$\lim_{T \rightarrow T_{\text{BKT}}^-} \rho(T) = \frac{2T_{\text{BKT}}}{\pi}. \quad (32)$$

虚线拟合了重正化理论预言的自旋刚度表现行为,

$\rho_S = \rho_S(T_{\text{BKT}}^-)[1 + \text{Const.}(T_{\text{BKT}} - T)^{1/2}]$. (33)
也符合得很好, 这充分表明我们研究方法的可靠性. 还可以从自旋-自旋关联函数

$$G(r) = \langle \cos(\theta_i - \theta_{i+r}) \rangle \quad (34)$$

在相变点两侧的不同表现行为看出涡旋配对情况. 如图 12(a) 所示, 自旋-自旋关联函数 $G_1(r)$ 在 T_{BKT} 之下的 $T = 0.8$ 处随距离呈幂律衰减. 而在 T_{BKT} 之上的 $T = 1.0$ 处, 关联函数 $G_2(r)$ 随距离指数衰减, 如图 12(b) 所示. 这一结果清晰地反映了涡旋-反涡旋在相变温度之下是束缚在一起的, 整个相位场具有准长程序. 在相变温度之上束缚对打开,

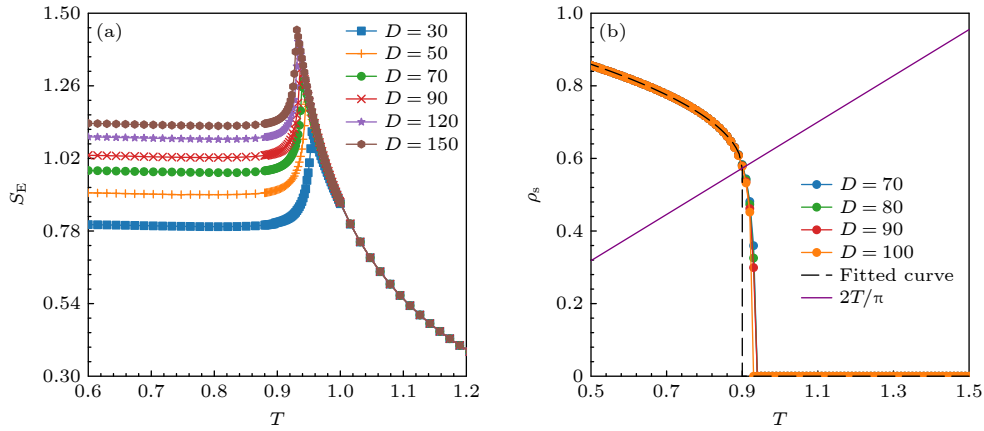


图 11 (a) 不同 MPS 键维度下等效一维量子系统的纠缠熵随温度的变化, 奇异值点反映了系统中的 BKT 相变的发生; (b) 不同 MPS 键维度下自旋刚度随温度的变化. 与紫线的交叉处是理论给出的普适跃变点, 而虚线是相变附近自旋刚度行为的拟合

Fig. 11. (a) The entanglement entropy of the 1D quantum correspondence as a function of temperature under different MPS bond dimensions where the singularities indicate the occurrence of the BKT transition; (b) the spin stiffness as a function of temperature for a set of different MPS bond dimensions. The straight line $2T/\pi$ is known to intersect the curve for the critical temperature and the dashed line is a fit to the behavior of the spin stiffness near the BKT transition.

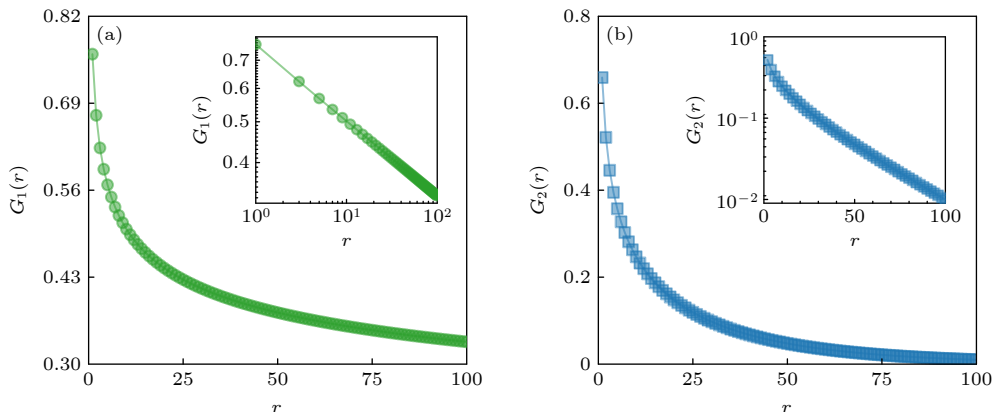


图 12 (a) 关联函数在 $T = 0.8$ 处随距离的衰减行为, 插图采用双对数坐标, 线性体现幂律衰减, 对应准长程有序态; (b) 关联函数在 $T = 1.0$ 处随距离的衰减行为, 插图纵轴采用对数坐标, 线性体现指数衰减, 对应无序态

Fig. 12. (a) The spin-spin correlation function displays power-law behavior at $T = 0.8$ below T_c corresponding to the quasi-long-range ordered phase; (b) the spin-spin correlation function decays exponentially at $T = 1.0$ above T_c corresponding to the disordered phase. The y -axes of the insets are plotted in logarithmic scales.

大量独立涡旋的存在扰乱了相位场,使得系统进入无序状态.

BKT 相变的标志之一是从高温侧接近临界点时关联长度的指数发散. 由于高温侧对应的转移矩阵是有带隙的,原则上可以通过提高 MPS 的键维度将精度不断提高,相应的关联长度也会随之增大. 因为理论上带隙会随着 MPS 键维度增大而减小,可以利用这一特性外插出无穷大 MPS 键维度下的关联长度^[36,37]. 这里利用转移矩阵的次级带隙

$$\delta = -\ln \lambda_1 + \ln \lambda_2, \quad (35)$$

其中 λ_1, λ_2 分别是转移矩阵的最大和次大本征值,而

$$\varepsilon = -\ln \lambda_1 \quad (36)$$

是关联长度的倒数. 利用线性外插假设^[36],可以得到外插后的关联长度.

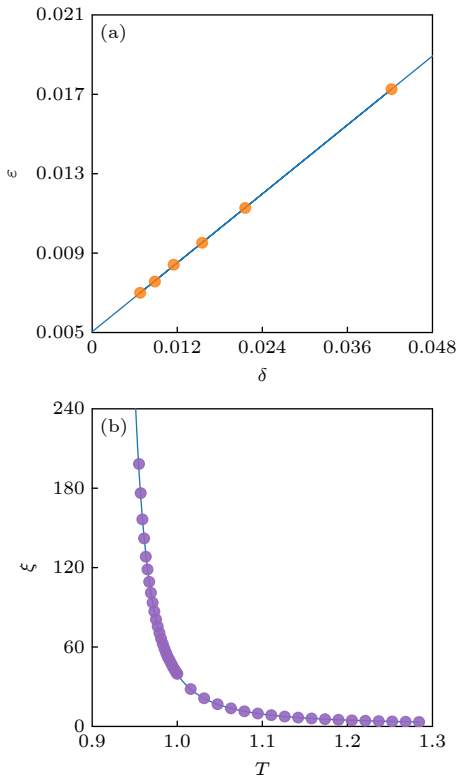


图 13 (a) 在 $T = 0.955$ 处对关联长度的外插拟合, 这里的数据点对应 MPS 键维 $D = 30, 50, 70, 90, 120, 150$; (b) 外插后的相变温度之上的关联函数随温度的变化, 蓝线是利用理论公式对相变温度的拟合

Fig. 13. (a) The extrapolation procedure of the correlation length at $T = 0.955$, where the data points correspond to the MPS bond dimensions $D = 30, 50, 70, 90, 120, 150$; (b) the extrapolated correlation length as a function of temperature yields a value for the critical temperature $T_{\text{BKT}} \sim 0.8930$ when fitted to the BKT form (blue line).

图 13(a) 展示了 $T = 0.955$ 处对 ε 的外插结果, 呈很好的线性行为. 外插后的关联长度画在图 13(b) 中, 发现其对 BKT 拟合公式

$$\log \xi_+(T) = \frac{b}{\sqrt{T - T_{\text{BKT}}}} + c + d\sqrt{T - T_{\text{BKT}}} \quad (37)$$

符合得很好, 这里的 $T_{\text{BKT}} \sim 0.8930$, 与此前的研究结果相符合^[27]. 通过对不同 MPS 键维度下纠缠熵和关联长度的拟合, 还可以提取出系统对应共形场论的中心荷:

$$S_D \propto \frac{c}{6} \ln \xi_D. \quad (38)$$

图 14 展示了在 $T = 0.865$ 处对中心荷的拟合, 拟合值 $c = 1.0004$ 完全符合超流相共形场理论预言.

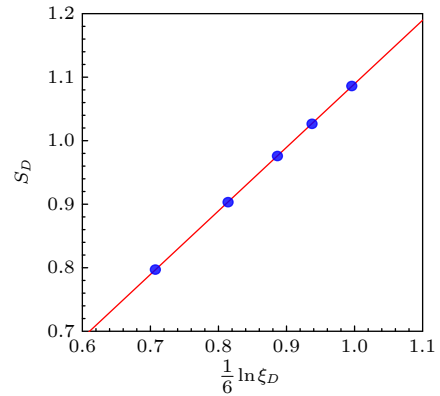


图 14 在 $T = 0.865$ 处通过关联长度与纠缠熵的线性关系拟合出中心荷 $c = 1.0004$. 数据点对应 MPS 键的尺寸为 $D = 30, 50, 70, 90, 120, 150$

Fig. 14. Center charge $c = 1.0004$ extracted from the linear relationship between the correlation length and the entanglement entropy at $T = 0.865$ under MPS bond dimensions $D = 30, 50, 70, 90, 120, 150$.

由此, 通过各方面的计算结果表明, 张量网络方法是描述经典 XY 模型及其相变的理想框架. 除了准确计算各种热力学量, 还能从纠缠和关联方面之间反映不同物相及相变特征.

5 展 望

路漫漫其修远兮, 数百年来人们对物理学中的大统之道孜孜以求. 从二维 Ising 模型的严格解到二维 XY 模型中的 BKT 相变理论, 从朗道范式到拓扑激发, 每一次的认知提高都来自对基本物理模型的理解. 如果说朗道对称性自发破缺理论描述了粒子组织结构的静态模式, 那么拓扑激发则是由静生动, 描述了组成粒子集体的舞动模式. 在集体涨

落中看到千姿百态的元激发和光怪陆离的相变, 下至费米弧上至宇宙弦都可以由类似的拓扑缺陷来描述, 演生论思想提供了人们对物质世界的一种统一认知. 参差多态构成世界, 不同类型拓扑激发行为各异, 它们之间的相互作用会变得非常复杂. 这种复杂性既能带来丰富的物理, 也给研究带来很大的挑战. 大道至简, 从最基本的离散 Z_n 自由度和连续 $U(1)$ 自由度出发, 由于很强的涨落效应, 在连续对称性二维系统中拓扑激发交织出新奇热力学相变.

从最简单的思路就是基于 XY 模型进行拓展, 还可以加入与 2π 周期相竞争的作用量, 对应拓展的 XY 模型. 不同自由度的竞争会产生自旋波、整数涡旋、拓扑弦和半整数涡旋等各种激发. 此拓展的 XY 系统中不仅会经历拓扑激发解耦导致的 BKT 相变, 还会演生出拓扑弦激发导致的 Ising 相变. 针对整数涡旋和半整数涡旋这两种拓扑激发之间的相互作用, 对相变进行了精确测定和临界点的性质的澄清^[38]. 我们的研究可以回答了如下问题: 整数涡旋配对相和半整数涡旋配对相之间的相变的性质是什么? 相变线的结构是如何变化的? 在高温相中是否存在一个解束缚相变?

耦合系统也是一个研究不同拓扑激发相互作用的重要平台. 前面已经看到离散系统的耦合会带来丰富的物理, 连续系统亦然. 还重点研究了耦合 XY 系统^[39], 它可以描述超流体、超导体、冷原子凝聚体和二维晶格的融化等很多物理现象. 以超导体为例, 其中库珀对可以用宏观波函数描述, 发生耦合的时候会演生出新的相位差表示的自由度, 体现为约瑟夫森效应. 很多新奇的超导现象来自于特殊的层间耦合形式, 但是耦合也带来新的复杂度, 因为不同的拓扑激发会同时产生^[40]. 虽然经历了一系列理论发展, 但仍旧不能完全解释实验现象, 其中的难点也是源于多自由度耦合带来的拓扑激发间复杂的相互作用.

除了引入耦合, 阻挫也可以自然诱发拓扑激发的产生, 因为阻挫倾向于破坏局部稳定性, 加剧系统中的涨落. 在强阻挫的离散模型中, 即使在零温系统也会完全混乱无序. 在连续模型中引入阻挫, 会导致分数化的涡旋激发, 因其与磁性材料和超导体密切相关被大量研究. 但由于拓扑激发之间联系紧密, 激发次序难以区分, 使相变细节一直充满争议. 相比正方晶格和三角晶格^[41], 笼目晶格中的

阻挫效应更强^[42], 也是当前研究的热点材料. 人们对笼目晶格上的反铁磁 XY 模型提出了种种猜想, 有人认为无序会带来有序, 亦或产生多步相变. 也有人认为阻挫会完全破坏整数涡旋配对, 莫衷一是. 由于极高的简并度和复杂的演生相互作用, 阻挫系统在理论和数值研究中一直困难重重.

我们的研究工作, 步步为营, 逐渐深入, 借助一套高效的张量网络方法, 对 XY 模型相关的物理展开了系统深入的研究, 从拓扑激发的角度解释了一系列新奇的物相和相变. 通过对偶变换技巧, 找到了耦合和阻挫 XY 系统的恰当张量网络表示. 将配分函数的转移矩阵与一维量子模型对应, 得以从纠缠角度解码不同类型的拓扑激发. 我们的工作不仅给出在热力学极限下研究经典模型中拓扑激发的一套有效方案^[38-42], 也为今后对各种演生现象的研究指出了一条可行的路线.

参考文献

- [1] Anderson P W 1972 *Science* **177** 393
- [2] Zhang G M, Yu L 2010 *Physics* **39** 543 (in Chinese) [张广铭, 于禄 2010 *物理* **39** 543]
- [3] Landau L D 1937 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **7** 19
- [4] Ginzburg V L, Landau L D 1950 *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20** 1064
- [5] Wegner F 1967 *Z. Phys.* **206** 465
- [6] Kosterlitz J M, Thouless D J 1973 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **6** 1181
- [7] Kosterlitz J M 1974 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **7** 1046
- [8] Berezinskii V 1971 *Sov. Phys. JETP* **32** 493
- [9] Wilson K G, Kogut J 1974 *Phys. Rep.* **12** 75
- [10] Goldstone J 1961 *Nuovo Cimento* **19** 154
- [11] Mermin N D, Wagner H 1966 *Phys. Rev. Lett.* **17** 1133
- [12] Peierls R 1936 *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **32** 477
- [13] Onsager L 1944 *Phys. Rev.* **65** 117
- [14] Skyrme T H R, Schonland B F J 1961 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **260** 127
- [15] Kosterlitz J M 2016 *Rep. Prog. Phys.* **79** 026001
- [16] Kosterlitz J M 2018 *Int. J. Mod. Phys. B* **32** 1830005
- [17] Miyashita S, Nishimori H, Kuroda A, Suzuki M 1978 *Prog. Theor. Phys.* **60** 1669
- [18] Tobochnik J, Chester G V 1979 *Phys. Rev. B* **20** 3761
- [19] Hasenbusch M, Pinn K 1997 *J. Phys. A: Math. Gen.* **30** 63
- [20] Hasenbusch M 2005 *J. Phys. A: Math. Gen.* **38** 5869
- [21] Komura Y, Okabe Y 2012 *J. Phys. Soc. Jpn.* **81** 113001
- [22] Arisue H 2009 *Phys. Rev. E* **79** 011107
- [23] Hsieh Y D, Kao Y J, Sandvik A W 2013 *J. Stat. Mech.: Theory Exp.* **2013** P09001
- [24] Verstraete F, Murg V, Cirac J 2008 *Adv. Phys.* **57** 143
- [25] Orús R 2014 *Ann. Phys.* **349** 117
- [26] Yu J F, Xie Z Y, Meurice Y, Liu Y, Denbleyker A, Zou H, Qin M P, Chen J, Xiang T 2014 *Phys. Rev. E* **89** 013308
- [27] Vanderstraeten L, Vanhecke B, Läuchli A M, Verstraete F 2019 *Phys. Rev. E* **100** 062136
- [28] Fishman M T, Vanderstraeten L, Zauner-Stauber V,

- Haegeman J, Verstraete F 2018 *Phys. Rev. B* **98** 235148
- [29] Vanderstraeten L, Haegeman J, Verstraete F 2019 *SciPost Phys. Lect. Notes* **7** 1
- [30] Haegeman J, Verstraete F 2017 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **8** 355
- [31] Zauner-Stauber V, Vanderstraeten L, Fishman M T, Verstraete F, Haegeman J 2018 *Phys. Rev. B* **97** 045145
- [32] Vidal G, Latorre J I, Rico E, Kitaev A 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 227902
- [33] Li H, Haldane F D M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 010504
- [34] Pollmann F, Turner A M, Berg E, Oshikawa M 2010 *Phys. Rev. B* **81** 064439
- [35] Nelson D R, Kosterlitz J M 1977 *Phys. Rev. Lett.* **39** 1201
- [36] Rams M M, Czarnik P, Cincio L 2018 *Phys. Rev. X* **8** 041033
- [37] Vanhecke B, Haegeman J, Van Acoleyen K, Vanderstraeten L, Verstraete F 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 250604
- [38] Song F F, Zhang G M 2021 *Phys. Rev. B* **103** 024518
- [39] Song F F, Zhang G M 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 195301
- [40] Song F F, Zhang G M 2023 *Phys. Rev. B* **107** 165129
- [41] Song F F, Zhang G M 2022 *Phys. Rev. B* **105** 134516
- [42] Song F F, Zhang G M 2023 *Phys. Rev. B* **108** 014424

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Phase transitions driven by topological excitations and their tensor network approach

Song Feng-Feng Zhang Guang-Ming[†]

(Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 17 July 2023; revised manuscript received 4 August 2023)

Abstract

The fundamental concepts of phases of matter and thermal phase transitions constitute the cornerstone of our understanding of the physical universe. The historical development of the phase transition theory from Landau's spontaneous symmetry breaking paradigm to modern topological phase transition theories represents a major milestone in the evolution of numerous scientific disciplines. From the perspective of emergent philosophy, the interplay of topological excitations leads to enriched physical phenomena. One prominent prototype is the Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) phase transition, where unbinding of integer vortices occurs in the absence of spontaneous breaking of continuous $U(1)$ symmetry. Using the state-of-the-art tensor network methods, we express the partition function of the two-dimensional XY-related system in terms of a product of one-dimensional transfer operators. From the singularities of the entanglement entropy of the one-dimensional transfer operator, we accurately determine the complete phase diagram of the partition function. This method provides new insights into the emergent phenomenon driven by topological excitations, and sheds new light on future studies of 2D systems with continuous symmetries.

Keywords: topological excitations, thermodynamic phase transitions, tensor network method

PACS: 03.75.Lm, 74.50.+r, 64.60.Bd

DOI: 10.7498/aps.72.20231152

[†] Corresponding author. E-mail: gmzhang@tsinghua.edu.cn

《物理学报》创刊 90 周年

介观统计热力学理论与实验*

全海涛^{1)†} 董辉²⁾ 孙昌璞^{1)2)‡}

1) (北京大学物理学院, 北京 100871)

2) (中国工程物理研究院研究生院, 北京 100193)

(2023 年 10 月 7 日收到; 2023 年 11 月 6 日收到修改稿)

对于只有有限自由度的介观小系统, 传统的热力学定律是否成立? 温度、熵、做功、传热、等温过程、Carnot 循环这些概念是否有效? 是否需要原来适用于宏观系统的传统热力学理论进行修改或扩充、以适用于这样的小系统? 在过去近 20 年里, 我们深入研究了在介观小系统和量子系统中热力学基本概念的推广 (例如什么是量子等温过程) 以及基本热力学定律的适用性问题. 研究表明, 在系综平均意义上热力学定律仍然适用于小系统; 考虑了 Maxwell 妖的信息擦除功耗后, 热力学第二定律不会被违反; “小系统”的统计热力学具有一些新的特性, 由于系统和环境之间的耦合不可忽略, 有限系统的平衡态分布偏离正则系综, 这可以描述诸如黑洞等小系统的辐射关联及其信息丢失现象; 在任意远离平衡的情况下, 热力学量的涨落变得十分显著, 并且热力学量的分布函数满足一些严格成立的恒等式. 这些恒等式定义了所谓的涨落定理, 由此通过测量非平衡过程的物理量 (如功分布) 可以获得平衡过程的物理量相对值 (如自由能差等). 此外, 尽管量子属性和信息论的考虑为统计热力学带来一些有别于经典和传统的特性, 有助于理解 Gibbs 佯谬和 Maxwell 妖等基本问题, 但需要指出的是, 量子热机和信息辅助热机的效率并没有超越经典热机. 随着在小系统中引入运动方程, 热力学和力学之间的联系变得更加紧密, 能够从第一性原理出发研究非平衡过程的能量耗散和热机的功率、效率优化及其最优调控微分几何化等问题. 在对具体热循环过程熵产生问题的研究中, 对得到的功率-效率约束关系进行了系统性的实验检验.

关键词: 随机热力学, 有限时间热力学, 量子热力学, 非正则热化**PACS:** 05.30.-d, 05.40.-a, 05.70.Ln, 05.90.+m**DOI:** 10.7498/aps.72.20231608

1 引言

众所周知, 传统热力学和统计物理是关于宏观系统 (通常包含 10^{23} 个以上粒子) 的理论. 然而, 当系统有限、偏离热力学极限时, 传统的热力学和统计物理理论是否依然成立? 量子效应是否影响系统的热力学性质? 或者统计物理和热力学理论需要做哪些修改或补充? 学界对这些基本问题并没有进行充分的研究, 对许多困惑也没有形成共识. 在过去的近 20 年里, 随着介观物理、纳米技术和

量子信息领域的不断发展, 统计热力学的研究经常面临只包含少数粒子, 甚至只有几个粒子的体系的挑战. 在这种远远偏离热力学极限的系统, 原本适用于宏观系统的热力学和统计物理理论是否依然成立, 这已经成为亟待解决的基础科学问题, 并且在许多实际应用中具有迫切的需求 (如核电池的循环和人工光合作用等领域). 当考虑到极低温情况时, 量子效应也不能被忽略. 因此, 对于介观的小系统, 比如 Szilard 单分子热机, 人们必须重新审视热力学和统计物理理论. 特别对于不能忽略量子效应的小系统, 统计热力学研究已经成为近 20 年

* 国家自然科学基金 (批准号: 12088101, 11825501, 12375028, U2330401) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: htquan@pku.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: suncp@giscaep.ac.cn

来的研究热点之一. 在过去的近 20 年里, 我们在介观小系统的统计热力学及其应用方面开展了一系列的研究, 这些研究在国际学术界引起了较大的反响, 实质性地推动了这一新兴领域的发展. 本文将对该领域的发展, 以及我们相关的工作和未来展望方面进行简要介绍.

对于小系统, 我们用粒子数和过程时间两个尺度刻画其介观特性. 一方面, 研究对象从宏观到介观和微观, 伴随着所研究的物理系统的粒子数或尺寸变小, 热涨落和量子涨落变得至关重要, 这导致了如小系统非平衡统计物理或者纳米热力学等新兴学科方向的产生, 特别是小系统中量子相干性和热库-系统量子纠缠推动了关于统计物理基础理论的前沿研究; 另一方面, 我们所研究的物理系统的动力学过程时间尺度变短, 体系偏离平衡态, 这催生出了有限时间热力学等研究方向. 其中, 动力学控制对热力学过程影响也已成为近些年的热点研究方向. 图 1 总结了统计热力学向介观小系统发展的这一新趋势和前沿方向.

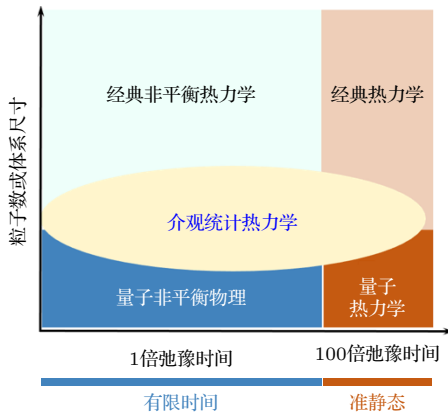


图 1 统计热力学发展“新相图”

Fig. 1. New diagram for the development of statistical thermodynamics.

本综述是在笔者及合作者们多年在介观统计热力学领域的研究基础上的总结, 同时也反映了国际上热力学发展的趋势: 在空间尺度上从宏观尺度走向介观微观量子的尺度; 在时间尺度上从平衡态走向有限时间的非平衡过程. 需要指出的是, 受自身学识的局限和偏好的影响, 本文并未试图、也不可能对整个领域进行全面的、或者包罗万象的介绍, 只选择了笔者比较熟悉的方面进行阐述. 希望能为相关研究者提供一些有价值的参考和借鉴.

2 量子热机与 Maxwell 妖

近 20 年来, 受到量子信息发展的带动以及实验技术进步的影响, 量子力学和统计物理学的一些基本问题重新受到物理学家的关注. 量子热机 (见图 2) 为研究这些问题提供了一个很好的平台. 顾名思义, 量子热机^[1-3]是以“量子物质”为工作物质并且把吸热转化为对外做功的机器. 由于工作物质的量子属性, 量子热机具有很多不同于经典热机的非凡特质. 量子热机工作物质的量子性成为一个备受关注的研究热点^[4]. 人们试图通过实验发现一些有别于传统热力学理论的新现象和新效应. 在理论研究方面, 一些超越人们传统观念的新奇结论陆续被发现. 比如, 在一定条件下, 量子热机在每个循环过程中的对外做功量可以超过对应的经典热机^[5,6], 而且量子热机的效率似乎可以超越经典热机的效率上限——经典 Carnot 热机的效率^[7]. 量子热机不仅有助于研究量子力学和热力学的关系, 还有助于理解量子测量和量子退相干问题. 此外, 它还能很好地体现量子与经典热力学系统的差异, 帮助我们理解热力学过程中的量子-经典过渡的问题^[8].

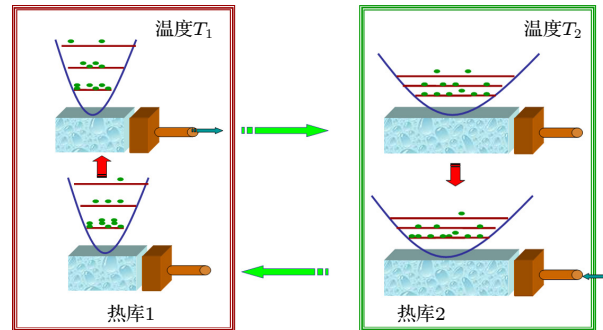


图 2 一个基于离散能级系统的量子热力学循环

Fig. 2. A quantum thermodynamic cycle based on a discrete system.

然而, 在 2007 年之前, 关于单量子系统的热力学研究比较缺乏, 有关量子热力学过程和量子热力学循环的概念较为混乱. 考虑到这一状况, 2007 年, 笔者及合作者^[9]系统地研究了量子系统的热力学过程和热力学循环, 澄清了包括量子等温过程, 量子等容过程, 量子 Carnot 循环, 以及量子 Otto 循环等量子热力学的基本概念. 这方面的相关工作在量子热力学领域产生了较大的国际影响. 下文将简述笔者团队在这一领域的研究成果, 其中主要包

括将做功、传热、等温过程、Carnot 热机、Otto 热机等概念推广到小量子系统。

2.1 量子热机研究

平衡态统计热力学建立于经典力学基础之上。然而，微观粒子遵循更基本的量子力学规律，而经典力学只是量子力学的经典近似。因此，如何将统计热力学理论推广到量子系统，尤其是只有少数自由度的小量子系统，是一个值得研究的问题。比如，如何把“做功”和“传热”等经典热力学概念推广到单量子系统，如何在单量子系统中表述热力学第一定律，另外还有一些与此关联的问题，如何描述有限时间内的热力学过程（即非准静态或非平衡态过程），以及如何刻画小尺度（非热力学极限）系统的热力学性质。这些都是长期以来一直被忽视，但又十分重要的问题。由此已经催生出—个专门的领域，被称为量子热力学^[10]。下面我们就以具有离散能级的单量子系统为例，将经典热力学的一些概念做量子推广，并介绍一些量子热力学的基本概念，以及我们在本领域的一些工作。首先介绍如何在单量子系统表述“做功”和“传热”。

考虑一个任意多能级单量子系统（见图 3）。为了简单起见，考虑的系统只包含离散能级结构，并且只含有有限个本征能级。当然，也可以更一般地考虑具有无穷多个能级的系统。

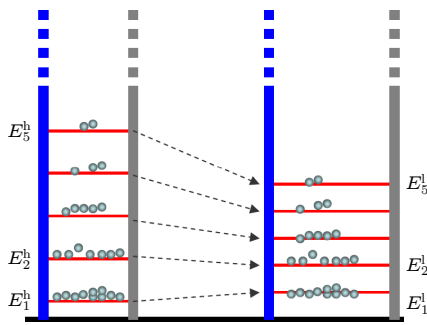


图 3 作为量子热机工作物质的多能级量子系统，这里展示一个量子绝热过程

Fig. 3. A quantum system with discrete energy levels as the working substance, here a quantum adiabatic process is illustrated.

该单量子系统的哈密尔顿量可以写成：

$$H = \sum_n E_n |n\rangle \langle n|, \quad (1)$$

式中 $|n\rangle$ 是系统的第 n 个本征态， E_n 是其第 n 个本征能量。对于这个系统，如果已知其在各个能级上

的布居数 P_n ，那么其内能 U 可以表示为

$$U = \langle H \rangle = \sum_n P_n E_n. \quad (2)$$

为了将一些基本的热力学过程推广到单量子系统，也就是定义单量子系统的等温过程和等容过程，需要先找到传热 δQ 和做功 δW 在单量子系统的表述。从方程 (2) 可以得到：

$$dU = \sum_n P_n dE_n + E_n dP_n. \quad (3)$$

在经典热力学中，热力学第一定律被表述为

$$dU = \delta Q + \delta W, \quad (4)$$

其中 $\delta Q = TdS$ ， $\delta W = \sum_i Y_i dy_i$ ^[11]； T 和 S 分别是温度和熵； y_i 是广义坐标， Y_i 是与 y_i 共轭的广义力。考虑到 von Neumann 熵 S 和各个本征能级 E_n 上的布居数 P_n 的关系（ k_B 是 Boltzmann 常数）：

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i. \quad (5)$$

可以定义单量子系统的热传递和做功^[12-14]如下：

$$\delta W = \sum_n P_n dE_n, \quad (6)$$

$$\delta Q = \sum_n E_n dP_n. \quad (7)$$

方程 (6) 意味着“做功”相应于本征能级 E_n 的改变。这一点与另一个常识性的结论一致，即做功必然伴随着系统的广义坐标的改变。而在单量子系统中，广义坐标的改变又导致了系统本征能量的改变。因此，通过方程 (6) 和 (7) 关于做功和热传递在单量子系统的表述，热力学第一定律在单量子系统的表述 $dU = \delta Q + \delta W$ 就可以从方程 (4) 得到。需要强调的是，基于方程 (6) 和方程 (7) 关于做功和传热的定义，可以建立一套自洽的统计热力学理论。在这个理论体系里面，压强 p 和体积 V 不再是基本的，也不再是必需的参数。而 $\{E_n\}$ 和 $\{P_n\}$ 才是建立统计热力学理论所必需的元素。可以在某些无法定义压强和体积的系统，比如一个谐振子或者一个二能级系统利用方程 (6) 和方程 (7) 建立自洽的统计热力学理论。当然，对于可以明确定义压强和体积的系统，比如活塞中的气体，方程 (6) 和方程 (7) 给出的做功和传热的定义与 $\delta Q = TdS$ ， $\delta W = -pdV$ 一致。由此可见方程 (6) 和方程 (7) 是更一般的、比 $\delta Q = TdS$ ， $\delta W = -pdV$ 适用范围更广的关于做功和传热的定义。此外，还需要强调，经典系

统的热传递表达式 $\delta Q = TdS$, $\delta W = \sum_i Y_i dy_i$ 仅适用于准静态过程. 与之一致的是, 量子系统的做功和传热的方程 (6) 和方程 (7) 也只适用于准静态过程. 在 2007 年之前的文献 [7, 15] 中, 关于量子热机 (比如量子 Carnot 热机和量子 Otto 热机) 的定义并不一致, 有的甚至互相矛盾. 因此量子 Carnot 热机和量子 Otto 热机的性质难以清晰阐明. 这种情况促使我们为各种量子热机循环提出普适的定义. 任何一个量子热机的循环都是由若干基本的量子热力学过程组成的. 有了单量子系统做功和传热的定义, 就可以研究单量子系统的热机循环. 下文将描述 (由这些量子热力学过程构成的) 平衡态热力学循环的性质, 同时将量子热机的性质与经典热机的性质进行比较.

经典 Carnot 热机是一种非常典型的热机, 其每个循环的 4 个冲程的热力学性质都非常清晰, 而且它代表了一类普适的可逆热机的物理机制. 目前, 关于量子热机的研究大多集中在对经典 Carnot 热机的量子力学推广方面, 也就是对量子 Carnot 热机有关方面的研究.

量子 Carnot 热机 (一个基于二能级系统的量子 Carnot 热机循环的示意图见图 4), 如同与其对应的经典 Carnot 热机一样, 由两个 (量子) 等温过程 $A \rightarrow B$ 及 $C \rightarrow D$ 和两个 (量子) 绝热过程 $B \rightarrow C$ 及 $D \rightarrow A$ 构成. 在等温膨胀过程 $A \rightarrow B$ 中, 工作物质, 即被束缚在势阱中的一个粒子始终与一个温度为 T_h 的热源相接触. 工作物质的能级改变的速度比系统的弛豫速度慢得多, 以至于这个粒子一直与热库保持在热平衡状态.

要使量子热机对外做正功, 热机的两个热库必须满足条件 $T_h > T_l$. 这个对量子 Carnot 热机的限制也就是所谓的量子 Carnot 热机的“正功条件”, 和经典 Carnot 热机的“正功条件”是一样的. 此外, 为了说明定义的量子 Carnot 热机是经典 Carnot 热机的量子力学对应, 在图 4(c), (d) 中给出了量子热机和经典 Carnot 热机循环的温度-熵循环 (T - S) 图. 从图中可以看到, 经典和量子的 Carnot 循环的 T - S 图具有完全相同的形式. 基于上述理由, 可推断本文给出的量子 Carnot 热机循环是经典 Carnot 热机循环的量子力学对应.

量子 Otto 热机循环是另一类很重要的量子热机循环, 其也引起了很多关注. 与 Carnot 循环类似, 经典 Otto 循环的量子力学对应也有很多研究 [9].

实际上, 汽车的内燃机所进行的循环就是经典 Otto 循环 (而非经典 Carnot 循环). Otto 循环由两个经典的等容过程和两个经典的绝热过程构成. 量子 Otto 循环由两个量子等容过程和两个量子绝热过程组成. 需要指出的是, 文献 [1] 中提到的第 1 个量子热机模型事实上是一个量子 Otto 热机模型. 因为它的热机效率和正功条件分别是 $1 - \Delta_1/\Delta_0$ 和 $T_h > (\Delta_0/\Delta_1) T_l$, 其中 Δ_1 及 Δ_0 分别是工作物质的两个能级差, T_h 和 T_l 分别是两个热库的温度.

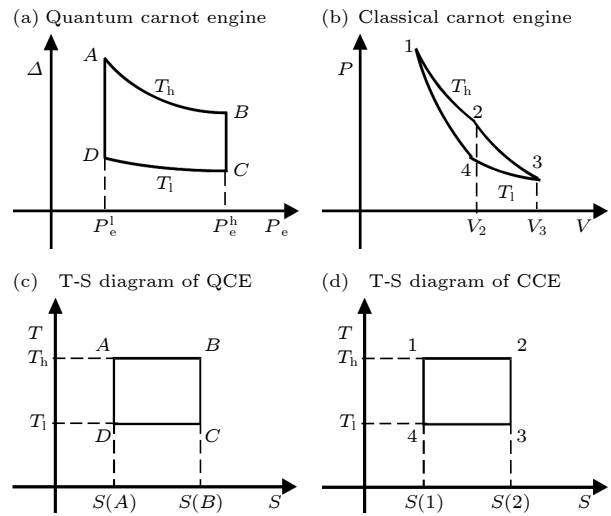


图 4 一个基于二能级量子系统的量子 Carnot 热机循环, T_h 和 T_l 分别代表高温和低温热库的温度, Δ 和 P_e 代表二能级系统的能级差和激发态上的布居数, P 和 V 代表经典理想气体的压强和体积

Fig. 4. A quantum Carnot cycle based on a two-level system, T_h and T_l denote the temperatures of two reservoirs, Δ and P_e denote the level spacing and the probability in the excited state, P and V denote the pressure and the volume of the ideal gas.

从研究结果可以看出, 尽管量子属性会带来一些有别于经典的特征, 但是基于单量子系统的量子热机的性能并没有超越经典热机. 而在量子信息领域, 量子信息处理相比于经典信息处理具有显著的优势, 两者形成了鲜明的对比.

2.2 Maxwell 妖与信息“制冷机”

1860 年左右, Clausius 和 Kelvin 独立提出了热力学第二定律. 之后不少物理学家曾一度对其普适性持有怀疑态度. 一些研究者提出各种“反例”, 试图说明热力学第二定律可能违反概率性. 其中一个重要的例子是物理学家 Maxwell 在 1871 年提出

来的一个思想实验. 后来这个思想实验中的假想智慧生命被开尔文命名为 Maxwell 妖, 并且引起了很多物理学家的兴趣. 多位物理学家前赴后继投入大量精力去研究这个思想实验, 以及其与热力学第二定律可能矛盾的方面^[16]. 对 Maxwell 妖的研究持续了一百多年. 直到 1982 年, 这个困扰物理学界一个多世纪的难题才最终被物理学家 Bennett 利用 Landauer 原理 (Landauer 在研究计算能耗时提出的) 解决. 下文将简述这段热力学发展史上著名的思想实验, 并介绍我们在这个领域的一些工作.

Maxwell 妖是一种能够区分单个气体分子速度的假想物 (见图 5(i)), 它能够让一个容器内运动快 (“热”) 的分子和运动慢 (“冷”) 的分子分别占据不同的区域, 从而使容器中不同区域的温度不同^[16]. 这个结论似乎与热力学第二定律相违背: 当把高温和低温分子集合当成两个热源, 在它们之间放置的热机, 能够利用温差对外做功. 整体来看, Maxwell 妖的引进, 使得 “从单一热源吸热完全转化为对外做功” 成为可能, 从而出现了违反热力学第二定律的第二类永动机. 这就是 “Maxwell 妖佯谬”. 在相当长的时间内, 物理学家们没有能够对 “Maxwell 妖佯谬” 给出一个很满意的解释. 这个问题的一个重要的进展是 1929 年物理学家 Szilard^[17] 引入的单分子热机模型 (见图 5(ii)). 在这个简化了的 Maxwell 妖热机模型中, Szilard 首次将信

息的概念引入到热力学循环中. 他直观地认为, Maxwell 妖测量分子处于左边还是右边是一个获取信息的过程, 可能会消耗能量, 从而导致整体的熵增大. 如果把这个消耗包含到热力学循环中来, 就不违反热力学第二定律, Maxwell 妖佯谬也就迎刃而解.

可是 Szilard^[17] 的解释并没有被最终接受, 在随后的几十年内, 对这个问题的争论一直没有停止. 直到 1961 年, 有关 Maxwell 妖佯谬的研究有了一个革命性的突破. 在研究计算过程的热力学本质时, 物理学家 Landauer^[18] 发现了一个著名定理: 每擦除 1 bit 的信息将会导致 $k_B T \ln 2 \approx 10^{-21}$ J 热量的耗散. 这就是本文所述的 Landauer 原理, 其将信息理论和物理学的基本问题联系在一起. 这个原理提出后不久, Landauer 的同事 Bennett^[19] 意识到信息擦除与 Maxwell 妖佯谬问题有极其密切的关系, 并在 1982 年利用 Landauer 原理从原理上解决了 Maxwell 妖佯谬^[16]. Landauer 原理的实验验证由 Bérut 等^[20] 于 2012 年完成. 过去 15 年左右, 产生了一个与 Maxwell 妖相关的前沿研究领域——信息热力学^[21], 其是 Maxwell 妖相关研究与随机热力学相结合的产物.

2006 年, 笔者和合作者研究了如何利用超导量子比特实现包含 Maxwell 妖的热力学循环^[22,9,23], 研究动机是如果在量子领域存在 Maxwell 妖, 是否会从本质上改善量子热机的效率? 研究中量子测量被处理成一个产生系统和测量仪器之间的理想量子纠缠的相互作用动力学过程, 避免了使用在基本观念上备受争议的波包塌缩假设. 因此, 从根本上改进了原来的包含 Maxwell 妖的量子热机模型, 让一个充当热机介质的二能级系统 S 首先与温度为 T_S 的热库接触, 而另一个充当 Maxwell 妖的二能级系统 D 被置于温度为 T_D 的热库当中. 开始时二者均处于热平衡态, 然后脱离热库. 用 D 测量 S 所处的态, 并根据测量结果对 S 进行反馈控制 (采用可控的 CNOT 门), 如果 S 处在激发态上, D 就将其翻转到基态上; 如果 S 处在基态上, D 就让其保持不变. 最后让它们分别与各自的热库充分接触, 在达到热平衡态后, 完成一个热力学循环. 计算表明, 这样热机的效率形式上为 $\eta = 1 - \zeta \Delta_D / \Delta_S$, 其中 Δ_D 和 Δ_S 是两个二能级系统的能级差. ζ 是一个与 D 和 S 初始分布有关的物理量. 通过分析发现在特定的条件下, 比如 T_D 足够低时, 这个热机等

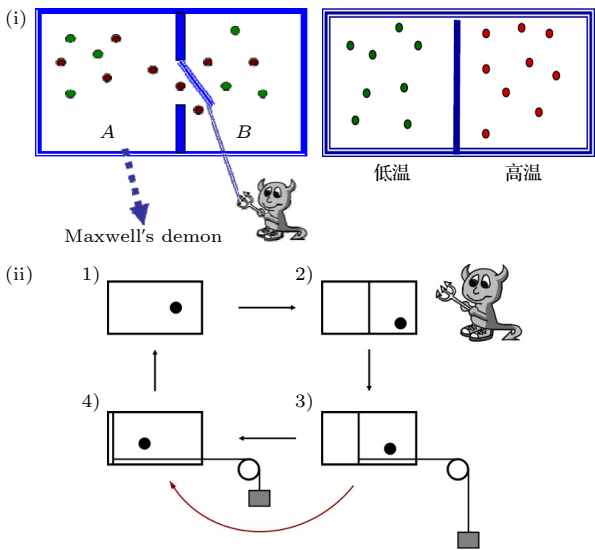


图 5 Maxwell 妖和 Szilard 单分子热机模型

Fig. 5. Maxwell's demon and Szilard single-molecule heat engine model.

价于一般的量子 Otto 热机. 详情见文献 [22]. 总体而言, 包含 Maxwell 妖的热机没有违背热力学第二定律的现象. 另外, 我们还提出了基于超导量子电路的 Maxwell 妖量子热机的物理实现及其量子操控方案.

作为 Maxwell 佯谬的一个重要模型, Szilard 单粒子热机引入信息控制的概念, 突显了信息在有限系统热力学中的作用. 当时热力学中的一个重要问题是如何体现 Maxwell 妖在参与量子热机的热力学循环中的具体作用. 我们构造了一个全量子的 Szilard 单粒子热力学循环 [24]: 热机主要是由束缚在一维无限深势阱中的单粒子以及一个可以移动的壁构成, Maxwell 妖则是由一个二能级系统构成. 让 Maxwell 妖处在与热机不同的温度上, 实际上我们构造了一个在不同温度之间工作的热机. 在这种有 Maxwell 妖辅助的系统中, 量子相干性确实有助于提高热力学循环的工作效率. 通过证明热机的工作效率低于理想的 Carnot 热机, 说明 Maxwell 妖的存在实际上并不会破坏热力学第二定律. 基于类似的循环, 在全同多粒子体系的 Szilard 循环中也得出了同样的结论 [25], 并发现全同统计性质对循环效率的影响.

1982 年 Bennett [19] 的开创性工作虽然说明 Maxwell 妖不会对热力学第二定律构成威胁, 即擦除其存储单元的信息, 保证热力学第二定律不会被违反, 但是他的假想实验似乎仍然没有完全摆脱“智慧精灵”这个假设. 有“智慧精灵”参与的(非自动化的)信息热机模型不可能在实验室实现, 因为世界上不存在这样的“智慧精灵”. 那么, 是否有可能设计一个完全自动化的 Maxwell 热机或 Maxwell 制冷机? 即没有任何“智慧精灵”的参与, 这个机器能够实现 Maxwell 最初的设想, 并且得到和 Landauer 原理预言相一致的结果. 如果能够构造出一个自动化的信息热机模型, 将有希望在实验室中真正制造出一个信息热机或信息擦除器, 从而实现 Maxwell 最初的设想. 这个装置不仅可以帮助理解信息、熵、热、功这些物理学基本概念, 还具有很重要的应用前景. 2013 年 Mandal 等 [26] 考虑了一个自动化的信息制冷机模型. 与信息热机类似, 这个自动化的模型通过消费输入的存储单元利用热涨落将热量从低温热库输送到高温热库, 或者相反通过消费高温热库的热量, 实现对存储单元上信息的(部分)擦除. 这个模型真正体现了 Maxwell

在 1871 年提出的思想实验的内涵. 有关这个模型的更详细的情况请参阅文献 [26].

3 随机热力学与涨落定理

当系统偏离热力学极限时, 小系统的热力学量的平均值不足以描述系统的全部行为, 此时涨落变得至关重要. 事实上, 热力学量的涨落蕴含了丰富的非平衡过程的信息, 对热力学量涨落的研究深化了对热力学第二定律的理解. 1961 年 Feynman 提出一个思想实验, 即 Feynman 棘轮的装置(见图 6). 如果只考虑热力学量的平均行为, 而不考虑涨落, 就无法理解 Feynman 棘轮的工作原理. 考察这一系统的能量转化时, 传统功和热的定义已然失效. 1997 年, Sekimoto [27] 在研究 Feynman 棘轮系统时首次将功和热定义在了单条随机轨道之上(几乎在同时, Jarzynski [28] 独立引入了轨道功的概念, 与 Sekimoto 引入的轨道功定义一致), 直接催生了随机热力学这个领域.

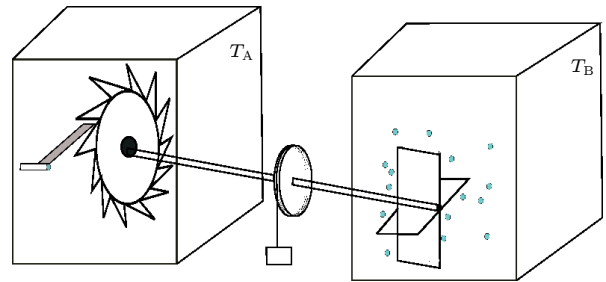


图 6 Feynman 棘轮, T_A 和 T_B 代表两个热库的温度, 有关 Feynman 棘轮的介绍可参考文献 [27]

Fig. 6. Feynman's ratchet. T_A and T_B denote the temperatures of two reservoirs. For an introduction to Feynman's ratchet please refer to Ref. [27].

随机热力学在随机轨道意义上定义热力学量并重新表述热力学第一定律和第二定律. 下面我们用一个具体的例子阐释随机热力学的主要定义和内容. 考虑这样一个过程, 系统与温度为 T 的热库接触, 系统受一个随时间改变的外部参量 $\lambda(t)$ 控制, 比如活塞系统的长度、谐振子系统的频率等等. $\lambda(t)$ 改变的同时便是外部对系统做功, 所以 $\lambda(t)$ 也被称为功参量 [29]. 初始时刻 $t=0$ 时系统处于一个态, $t=\tau$ 为终止时刻, 系统处于另一状态, 只要 $\lambda(t)$ 改变得不是无穷缓慢(即准静态过程), 那么过程中每一时刻(包括末态)都是非平衡态, 整个过程便是非平衡过程. 以一维胶体粒子系统为例, 粒

子满足朗之万方程:

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = v, \\ m \frac{dv}{dt} = -\gamma v + F(x, t) + \sqrt{\frac{2\gamma}{\beta}} \xi(t). \end{cases} \quad (8)$$

(8) 式是描述布朗粒子在相空间 (x, v) 的随机轨道随时间 t 的演化方程, 其中 x 为位置, v 为速度. (8) 式中 m 为粒子的质量, γ 为 Stokes 黏滞系数, $\beta = k_B T^{-1}$ 为温度倒数, $F(x, t)$ 代表势场力 $F(x, t) = -\partial U(x, \lambda(t)) / \partial x$, 其中 $U(x, \lambda(t))$ 代表势场. (8) 式中速度方程的最后一项代表随机力, 其中 $\xi(t)$ 是归一化的白噪声, 满足 $\langle \xi(t) \rangle = 0$, $\langle \xi(t) \xi(t') \rangle = \delta(t - t')$, 其中尖括号代表平均的含义.

系统的哈密顿量为

$$H(z, \lambda(t)) = \frac{1}{2} m v^2 + U(x, \lambda(t)), \quad (9)$$

其中 $z = (x, v)$ 为相空间坐标.

不同于传统热力学, 微观系统中的做功和传热需要重新定义, 它们都是随机轨道 $[z(t)]$ 的泛函. 1997 年, 轨道功 W 和轨道热 Q 的定义由物理学家 Jarzynski^[28,30] 和 Sekimoto^[27,31] 分别独立给出 (这里指外界对系统所做的功 W 和系统从外界吸的热 Q):

$$\begin{aligned} W[z(t)] &= \int_0^\tau \frac{\partial H(z(t), \lambda(t))}{\partial \lambda(t)} \dot{\lambda} dt, \\ Q[z(t)] &= \int_0^\tau \frac{\partial H(z(t), \lambda(t))}{\partial z(t)} \dot{z} dt. \end{aligned} \quad (10)$$

由朗之万方程 (8) 可知, 轨道热是阻尼力和随机力的贡献, 正好可以表示成系统哈密顿量因为相空间坐标的改变而产生变化; 那么剩余部分, 即系统哈密顿量因为功参量 $\lambda(t)$ 的改变而产生变化, 便被定义为功. 这样的定义保证了热力学第一定律, 即能量守恒:

$$W + Q = \Delta H = H(z(\tau), \lambda(\tau)) - H(z(0), \lambda(0)). \quad (11)$$

有了功、热和熵产生的定义, 热力学第二定律也可以被重新表述. 在小系统中, 由于有涨落的存在, 热力学第二定律将只会统计平均的意义上成立^[29,32]:

$$\langle W \rangle \geq \Delta F, \quad (12)$$

其中 ΔF 为过程前后系统的自由能差. (11) 式和 (12) 式的具体证明会在下一节涨落定理中给出.

除了以上轨道功、热、熵产生的定义之外, 随机热力学中引入的其他热力学量还包括更加细致

的 housekeeping 热、excess 热^[33,34]、环流^[32,35,36] 等概念. 这些是近些年 Esposito 等^[37-39] 工作的基础.

3.1 经典涨落定理

对于小系统的非平衡过程, 物理学家从 1993 年开始陆续发现了很多对于任意原理平衡过程都严格成立的恒等式, 统称为涨落定理. 而热力学第二定律作为推论从涨落定理导出. 涨落定理有很多, 其中最著名的结果便是 Jarzynski 恒等式, 由 Jarzynski^[28,30] 于 1997 年提出:

$$\langle e^{-\beta W} \rangle = e^{-\beta \Delta F}. \quad (13)$$

Jarzynski 恒等式成立的条件是初态为热平衡态. 对 Jarzynski 恒等式利用一次 Jensen 不等式 $\langle e^x \rangle \geq e^{\langle x \rangle}$, 便很容易得到 (12) 式, 即热力学第二定律. 另外可以看到在小系统热力学第二定律会有一定的概率被“违反”. 其概率由公式 $P[W < \Delta F - \zeta] \leq e^{-\beta \zeta}$ 给出^[40]. 当系统的自由度足够少, ΔF 和 W 只有 $k_B T$ 量级时, 这种“违反”具有明显的可观测效应. 但是随着系统自由度增加, 这种“违反”热力学第二定律的概率呈指数级降低, 在宏观系统变得不可能. Jarzynski 恒等式最大的意义在于将一般非平衡过程中热力学量满足的不等式关系改写成了恒等式, 这是非平衡热力学领域具有里程碑意义的创新. 另外, Jarzynski 恒等式指出, 平衡态自由能差值可以通过任意非平衡过程来进行测量, 即平衡态的信息可以从非平衡过程得到^[29], 这在分子的自由能实验测量领域, 尤其是纳米尺度的实验中得到了广泛的应用^[41,42]. 值得指出的是, Jarzynski 因为他的这项开创性的研究, 被美国物理学会授予 2019 年度 Las Onsager 奖. 而用来验证 Jarzynski 恒等式的工具——光镊技术的发明人 A. Ashkin 被授予 2018 年度诺贝尔物理学奖.

理论上, Jarzynski 恒等式可以经由多种途径推导出来^[30]. 另外, 它的正确性和普适性 (任意系统、任意温度、任意速度) 通过了很多数值模拟研究的检验和实验验证^[30]. 作为最早被发现和至今仅有的几个描述任意远离平衡过程的热力学恒等式 (另外还有 Crooks 涨落定理^[43] 等) 之一, 它为研究远离平衡过程的热力学打开了一扇窗.

Jarzynski 恒等式的发现是热力学研究历史上的一座里程碑. 它首次建立了远离平衡过程的恒等式. 在那之后研究人员陆续发现了一些比 Jarzynski

恒等式更加细致的涨落定理, 比如 Crooks 涨落定理 [43]、Hummer-Szabo 涨落定理 [44] 和微分涨落定理 [45,46]. 这些涨落定理构成了一个“家族”. 文献 [47] 整理了这些涨落定理之间的逻辑关系, 参见图 7.

不难看出“微分涨落定理”在整个领域占据着特别重要的地位. 其他涨落定理都可以从这个最基本的涨落定理推导出来. 虽然 Jarzynski 恒等式等粗粒化的涨落定理早在 2002—2005 年前后就已经在多种实验系统中 (比如单个 RNA 分子链和水溶液中的胶体粒子) 得以验证, 但是“微分涨落定理”的实验验证却一直是一项巨大的挑战, 因为测量胶体粒子的瞬时速度对实验技术提出了极高的要求. 2017 年, 本文作者之一和美国普渡大学的李统藏教授研究组 [47] 合作, 借助他们发展出来的超高时空分辨的光力系统实验平台, 测量了束缚在空气中的纳米小球在激光驱动时位置和瞬时速度随时间的演化. 通过获取大量轨道数据, 第一次在实验上验证了这个被称为涨落定理之母的“微分涨落定理”. 这项工作将随机热力学实验研究从过阻尼情形拓展到了欠阻尼情形, 并且把这个最基本的涨落定理乃至所有其他的有关非平衡功的涨落定理都建立在了坚实的实验基础之上.

值得指出的是, 在这些涨落定理中, 越粗粒化的发现得越早, 越精粒化的发现得越晚. 考虑到涨落定理是对热力学第二定律的不同形式的推广, 不难得到如下结论: 物理学家对热力学第二定律的认识也是循序渐进, 逐步深入的. 这一点与物理学家对原子结构的认识过程非常相似.

除了与功有关的涨落定理, 还有一个有关热交换的涨落定理 [48], 它描述的是一个初始时处于温度 β_s 的系统跟一个处于温度 β 的热库在接触过程中热交换满足如下的恒等式 [48]:

$$\langle e^{(\beta-\beta_s)Q} \rangle = 1, \quad (14)$$

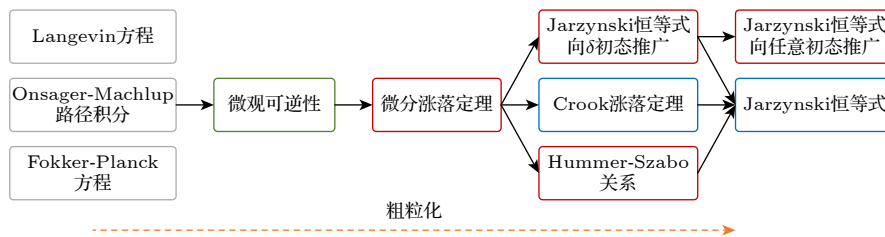


图 7 涨落定理家族, 这些涨落定理并不互相等价, 箭头代表“可以推导出”, 详情见文献 [47]

Fig. 7. Hierarchy of fluctuation theorems, these fluctuation theorems are not equivalent to each other. The arrows indicate “can lead to”. Details see Ref. [47].

其中 Q 是系统从热库吸热. 利用 Jensen 不等式, 可以得到

$$(\beta_s - \beta) Q > 0, \quad (15)$$

(15) 式为 Clausius 不等式, 只能从相对的高温热源吸收热量. 如果把有关做功和热交换的涨落定理合并起来考虑, 可以得到一个多热库时的, 关于功和热的联合分布的涨落定理 [49]:

$$\langle e^{-\beta_s W + \sum_{\nu} (\beta_{\nu} - \beta_s) q_{\nu}} \rangle = e^{-\beta_s \Delta F}, \quad (16)$$

式中 β_{ν} 是第 ν 个热库的温度; ΔF 是系统的自由能之差. 这个多热库的涨落定理可以分别回到 Jarzynski 恒等式, 或者有关热交换的涨落定理. 因此, 可认为这个不等式是有关做功和热交换的涨落定理的最一般的形式, 它将所有关于非平衡做功和传热的涨落定理统一在一个公式里. 有关详细内容见文献 [49].

以上关于功和热的涨落定理都是在细致平衡条件成立时的结果. 当细致平衡条件不成立时, 还有其他一些涨落定理: 比较知名的有 Evans-Searles 涨落定理 [50,51] 和 Gallavotti-Cohen 涨落定理 [52,53]. 从这些细致平衡条件被破坏的涨落定理出发, 还可以推导出所谓的热力学不确定性关系 [54,55]. 由于篇幅所限, 对这些内容不再详述.

3.2 量子涨落定理

研究人员最初对有关随机热力学和涨落定理的研究主要聚焦于经典系统, 此后开始思考将热力学的理论框架和涨落定理推广到量子系统. 量子力学的推广并不是非常直接的, 因为量子系统的微观状态用 Hilbert 空间的矢量表示, 而经典系统的微观状态用相空间的一个点代表. 另外, 量子系统里的测量、波函数塌缩、量子轨道等概念与经典系统具有明显的区别. 经典粒子在相空间有很好定义的轨道, 从而可以定义轨道功、轨道热等概念,

但由于量子不确定性原理, 对量子系统不能很好地定义轨道. 这些区别给量子随机热力学和量子涨落定理的研究带来了挑战. 下面简要介绍把随机热力学和涨落定理向量子系统的推广.

量子孤立系统是指在驱动过程中, 系统不与外界热库发生相互作用, 所以没有热交换. 在量子孤立系统中, 系统的么正演化算符为

$$\hat{U}(\tau) = T \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \int_0^\tau dt \hat{H}(t) \right], \quad (17)$$

其中 T 是编时算符. 在整个驱动过程中, 外界对系统会做功 W . 由于是量子孤立系统, 过程中并没有与热库的热交换, 那么做功值便是演化前后的能量差. 标准的量子功的定义是基于两次能量投影测量 (two-projective energy measurement, TPM) $W := E_n^\tau - E_m^0$, 2000 年由 Kurchan^[56] 和 Tasaki^[57] 分别独立提出. 即在初始时刻时先做一次能量投影测量, 譬如系统的态塌缩到了初态哈密顿量 $\hat{H}(0)$ 的第 m 个能量本征态, 然后从这个能量本征态开始演化, 在终止时刻时再进行一次能量投影测量, 这时系统的态可能塌缩到了末态哈密顿量 $\hat{H}(\tau)$ 的第 n 个能量本征态, 整个过程称为一次实验. 在这次实验中, 能量差 W 便被定义为量子功. 当然可以重复很多次实验, 每次得到的功的值都可能不一样, 最后便有一个功分布 $P(W)$. 整个过程的示意图见图 8.

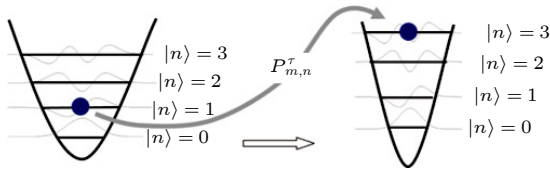


图 8 基于两次投影定义的轨道功. 这里显示了一次实验的结果, 从第 2 个本征态跳到第 4 个瞬时本征态
Fig. 8. Trajectory work based on two-point measurement. This figure illustrates a trajectory: from the 2nd to the 4th instantaneous eigenstate.

功分布不仅与初态的概率分布 p_m^0 有关, 还与跃迁矩阵元 $P_{m,n}$ 有关:

$$P(W) = \sum_{m,n} p_m^0 P_{m,n} \delta(W - (E_n^\tau - E_m^0)), \quad (18)$$

式中 p_m^0 为第一次测量得到第 m 个本征态的概率, 即为 $\hat{\rho}(0)$ 的第 m 个对角元. $P_{m,n}$ 为跃迁矩阵元, 表示从初始时刻的第 m 个本征态跃迁到终止时刻的第 n 个本征态的概率:

$$P_{m,n} = \left| \langle E_n^\tau | \hat{U}(\tau) | E_m^0 \rangle \right|^2. \quad (19)$$

基于 TPM 的量子功的定义最大的好处是满足量子 Jarzynski 恒等式^[56-58], 形式与经典情形下的 Jarzynski 恒等式 (13) 式完全一致, 成立条件仍需要初态为热平衡态: $\hat{\rho}^{\text{eq}}(0) = e^{-\beta \hat{H}(0)} / Z_0$, 其中 Z_0 为初始时刻的配分函数 $Z_0 = \text{Tr} \exp(-\beta \hat{H}(0))$. 量子 Jarzynski 恒等式的简单证明如下^[56,57]:

$$\begin{aligned} \langle e^{-\beta W} \rangle &= \sum_{m,n} p_m^{\text{eq}}(0) P_{m,n} e^{-\beta(E_n^\tau - E_m^0)} \\ &= \sum_{m,n} \frac{1}{Z_0} e^{-\beta E_m^0} \left| \langle E_n^\tau | \hat{U}(\tau) | E_m^0 \rangle \right|^2 e^{-\beta(E_n^\tau - E_m^0)} \\ &= \frac{1}{Z_0} \sum_n e^{-\beta E_n^\tau} \sum_m \left| \langle E_n^\tau | \hat{U}(\tau) | E_m^0 \rangle \right|^2 \\ &= \frac{1}{Z_0} \sum_n e^{-\beta E_n^\tau} = \frac{Z_\tau}{Z_0} = e^{-\beta \Delta F}, \end{aligned}$$

其中用到了么正演化算符 $\hat{U}(\tau)$ 的么正性质.

2013 年两个研究组^[59,60] 提出间接验证量子 Jarzynski 恒等式的方案——将功分布的傅里叶变换映射为一个量子开放系统的退相干因子. 通过测量这个退相干因子间接获得功分布的信息. 这个方案最终在 2014 年被实验验证^[61]. 量子 Jarzynski 恒等式的直接实验验证由本文作者之一与清华大学金奇奂教授^[62] 合作完成. 通过发展一种适用于单离子的声子投影测量技术, 最终实现了对量子力学系统做功的测量, 并成功验证了量子 Jarzynski 恒等式. 这个工作在非平衡统计物理领域产生了一定的国际影响.

在经典力学和经典热力学中, 功的定义非常清楚, 但相应的量子力学的做功一直困扰着物理学家. 2000 年, Jarzynski 刚提出他的恒等式不久, 法国物理学家 Kurchan^[56] 和日本物理学家 Tasaki^[57] 就很快将 Jarzynski 恒等式推广到了量子力学系统. 不过, 他们为了得到这个量子 Jarzynski 恒等式, 引入了一个非常反直观的基于两次投影定义的量子轨道功的概念, 而量子投影意味着波包塌缩假设, 这在量子力学中是有争议的. 从 2000—2015 年, 量子轨道功的定义和内涵一直是研究的焦点, 但几乎没有任何进展.

2015 年, 本文作者之一和合作者^[63] 对这个非平衡统计物理的重要问题——量子力学轨道功的定义和内涵进行了深入研究, 利用半经典力学的办

法, 第一次严格解析证明了量子轨道功满足量子力学“对应原理”, 并第一次揭示了量子力学的轨道功和经典力学的轨道功的联系. 这为基于两次投影方法定义的量子轨道功找到了一个佐证, 从而在一定程度上证明了基于两次投影定义的量子轨道功的合理性. 2018 年本文作者之一和合作者 Ken Funo^[64] 又进一步把上述工作向前推进. 首次将路径积分方法引入到量子开系统的热力学研究中. 具体说来, 该项研究引入了一种全新的办法 (定义单条费曼路径上的轨道功), 从而可以更好地阐明量子轨道功和经典轨道功之间深刻的内在联系, 而且可以很方便地把功分布的对应原理从原来的孤立系统推广到量子开放系统.

在平衡态统计物理中, 统计配分函数包含了热平衡态的重要信息. 因此发展各种解析和数值方法计算一个物理系统的配分函数成为平衡态统计物理研究的重要内容. 与之类似, 对于一个非平衡驱动过程, 它的功分布函数和热分布函数包含了有关非平衡过程的重要信息. 发展各种方法计算非平衡过程的功分布和热分布函数称为非平衡统计物理研究的重要内容. 笔者团队在这个方面也进行了一些探索. 我们计算了活塞中单个布朗粒子在等温过程的功分布^[65], 腔量子电动力学系统^[66] 及有相互作用的量子多体系统^[67] 在绝热过程的功分布. 此外, 还用路径积分方法研究了量子开系统的轨道热满足的涨落定理^[68,69], 以及具有对偶关系的一维玻色系统与一维费米系统的做功的全同性^[70], 这种对偶性也会体现在以这些量子多体作为工作物质的量子热机的效率^[71]. 这些研究显著拓展了对量子系统做功的理解.

4 统计热力学广义正则热化理论与黑洞信息佯谬

近些年来, 量子信息的发展使得人们对量子纠缠有了更加深入的理解, 从新的角度开展了统计物理理论基础的创新研究. 统计物理学的一个基本假设是等概率假设, 并由此发展出基于微正则系综、正则系综以及巨正则系综的统计热力学理论. 通常的教科书从热库加系统构成的微正则系综假设出发, 推导出系统的正则系综 (吉布斯) 分布. 近些年这方面的研究表明, 可以不基于上述等概率基本假设, 而直接利用量子纠缠的观念, 建立正则系综

(吉布斯) 分布^[72-74].

我们把系统之外的部分统称为环境, 以区别于通常有温度的热库. 整个系统 (系统加环境) 的波函数通常是一个纠缠态. 在我们的模型中^[75], 系统是一个多能级的系统, 其基矢量 $|n\rangle$ 对应能级为 $\varepsilon_n (n = 1, 2, \dots)$; 环境由 N 个模式频率为 $\{\omega_j\}$ 的谐振子构成 (a_j 是 j 模式的消灭算子). 二者之间的“最小”相互作用为 $H_I = \sum \lambda_n |n\rangle\langle n| (g_j a_j + \text{h.c.})$, 系统的本征能量为 $E(n, \{n_j\}) = \varepsilon_n - \kappa \lambda_n^2 + \sum n_j \omega_j$. 对于环境和系统组成的整体系统, 其能量被限制在一个变形能壳上, 如图 9 所示.

$$E \leq E(n, \{n_j\}) \leq E + \delta. \quad (20)$$

系统的状态可以通过整体能壳上纯态 $|\psi\rangle = \sum C_{n, \{n_j\}} |n, \{n_j\}\rangle$ 约化掉环境自由度得到, 即 $\rho_S = \text{Tr}_B [|\psi\rangle\langle\psi|] = \sum P_n |n\rangle\langle n| + \sum F_{nm} |n\rangle\langle m|$. 可以证明 F_{nm} 具有因子化结构, 并且在环境自由度足够大的时候趋近于零, 即 $F_{nm} \rightarrow 0$. 根据概率论中的大数定律, 可以证明对角项 $P_n = \sum |C_{n, \{n_j\}}|^2$ 的平均值为 $P_n = \frac{\Omega(E - \varepsilon_n, \delta)}{\Omega(E, \delta)}$, 其中 $\Omega(E - \varepsilon_n, \delta)$ 是环境在能壳 $[E - \varepsilon_n, E - \varepsilon_n + \delta]$ 上的状态数. 对于谐振子环境, 可以得到

$$P_n = \frac{[E - \varepsilon_n + \kappa \lambda_n^2]^{N-1}}{\sum_n [E - \varepsilon_n + \kappa \lambda_n^2]^{N-1}}. \quad (21)$$

该分布在环境维数足够大的时候近似于正则吉布斯分布, 其中温度为 $\beta = \frac{(N-1) [E - \varepsilon_n + \kappa \lambda_n^2]^{N-1}}{\sum_n [E - \varepsilon_n + \kappa \lambda_n^2]^{N-1}}$.

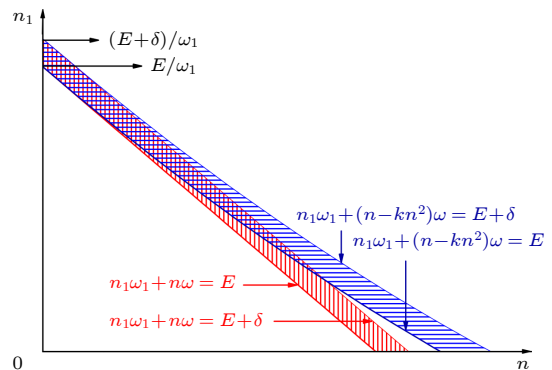


图 9 能壳变形图, 其中红色是无相互作用的能壳, 蓝色为有相互作用的修正

Fig. 9. The distortion of the energy shell, the red area shows the case with no interaction, and the blue one shows the case with weak interaction.

上述模型说明, 在系统加环境的波函数集合中, 绝大多数纯态波函数给出的系统约化密度矩阵在热力学极限下都满足正则分布. 其实, 对于宇宙中一个足够小的子系统, 当整个宇宙处于任意一个纯态时 (不必是等概率分布的混态), 这个子系统几乎都近似地处于热平衡态. 这种现象被称为“广义正则原理”(general canonical principle) 或“正则典型性”(canonical typicality). 这样就可以将量子统计力学完全建立在量子力学的基础之上.

在广义正则热化研究中, 系统和环境之间的纠缠会扮演重要的角色. 如果系统和环境处于简单的直积态上, 约化后的系统状态不会是正则系综的 Gibbs 分布. 因此, 满足广义热化的状态一定是系统和环境之间的纠缠态. 文献 [72—74] 研究的系统和环境之间无相互作用, 而笔者团队的工作证明相互作用的出现使得等能壳层变形. 在变形的等能壳层内, 对环境取平均得到的系统约化密度矩阵不再是正则的, 变形会使得在小系统的热化态上产生一个灰度因子 [75], 影响约化系统的温度.

广义正则热化的一个重要应用是解释黑洞非热辐射谱和黑洞信息丢失之谜. 2000 年 Parikh 和 Wilczek [76] 利用隧穿理论得到小质量 Schwarzschild 黑洞的非平衡辐射谱. 质量为 M 的黑洞辐射能量为 ω 的粒子后, 质量 M 改变为 $M - \omega$ 会影响辐射后的时空度规, 并直接影响再辐射的概率分布, 导致非正则热态:

$$\Gamma(\omega) = \exp\left[-8\pi\omega\left(M - \frac{\omega}{2}\right)\right]. \quad (22)$$

则辐射分布不仅与黑洞质量有关, 还与辐射粒子本身的能量有关. 后来蔡庆宇等 [77,78] 发现, 这种非热分布实际上包含了辐射粒子之间的关联信息, 可以用来解释黑洞信息丢失之谜. 他们计算了能量分别为 ω_1 和 ω_2 的两次辐射之间的关联熵 $S(\omega_1 : \omega_2) = 8\pi\omega_1\omega_2$, 其中单次辐射熵 $S(\omega) = -\ln\Gamma(\omega)$. 这意味着从黑洞视界先后辐射出的粒子之间存在关联, 关联大小正比于两个粒子的能量. 在此基础上可以得到黑洞辐射的级联公式:

$$S(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) = S(\omega_1) + S(\omega_2|\omega_1) + \dots + S(\omega_n|\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{n-1}), \quad (23)$$

其中 $S(\omega_2|\omega_1)$ 是条件辐射熵. 可以证明, 当黑洞完全辐射掉 ($\sum \omega_i = M$) 时, 辐射的关联熵就是原初的黑洞熵, $S(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) = 4\pi M^2$. 因此, 基

于上述关联信息可以解决黑洞辐射中的信息丢失问题, 即黑洞辐射丢失的信息完全转化为辐射粒子间的关联.

仔细分析蔡庆宇等 [77] 的开创性工作, 本文两位作者意识到如此复杂的黑洞度规给出的辐射粒子之间关联方式居然都相同, 平衡情况辐射的非正则形式一定与黑洞的时空几何无关. 基于非正则热化的工作, 他们与蔡庆宇合作, 从黑洞的“一毛”定理出发, 两次级联辐射 (先后能量为 ω_1 和 ω_2) 和一次能量为 $\omega_1 + \omega_2$ 单辐射的等价性, 一般地推导出了黑洞辐射的非正则分布 $\Gamma(\omega)$ [78]. 研究分析还把黑洞的自由度 B 和时空其他部分 O 考虑成为热化环境. 假设整个宇宙处在一个纯态:

$$|\Psi\rangle = \sum_{b,o} C(b,o) |b,o\rangle \langle b,o|. \quad (24)$$

黑洞的状态即是 $\rho_B = \text{Tr}_O[|\Psi\rangle\langle\Psi|]$, 根据前面广义热化的讨论可以知道黑洞的状态近似为一个热态. 再把辐射本身当作研究热力学系统, 根据广义正则热化的思想, 就能一般地得到黑洞辐射能谱的非热分布 [79]. 这一研究表明, 辐射-黑洞关联导致的黑洞非热辐射谱是有限系统统计的必然结果.

需要指出的是, 系统加环境的整个态空间中, 还存在一部分不满足正则典型性的状态. 近些年来, 关于本征态热化假说 (eigenstate thermalization hypothesis) 的研究 [80,81] 探讨了系统如何从这部分不满足正则典型性的少数状态演化到满足正则典型性的状态, 为有限系统热化问题的研究提供了崭新的思路.

5 有限时间热力学

热力学发展的另一个维度是时间变得有限. 在传统的热力学的研究中, 很少关注时间维度. 例如, 传统热力学循环中的等温过程通常是准静态过程, 无法包含演化过程, 传统教科书通常也不会提及等温过程中时变参数是按照如何的方式进行变化的. 热力学循环既是热力学研究的开端, 又是热力学的一个重要应用. 热力学循环通过周期性过程从高温热源提取热能并将其部分转化为可以使用的能源, 如机械能. 以热力学循环为基础的热机引起了第一次工业革命. 围绕热力学循环的研究, 总结出了热力学三大定律. 其中最为重要的热力学第二定律表明, 热力学循环能量转化效率是有上限的, 即 Carnot

效率,它是通过理想 Carnot 循环来实现的.

理想 Carnot 循环给出了所有热力学循环效率的基本限制,杜绝了一大类永动机的尝试,是热力学发展的里程碑. Carnot 循环是建立在一组准静态过程基础上的热力学循环,其中在两个分别与高、低温热源接触的等温过程中,要无穷缓慢地操控气体体积, Carnot 循环需要的时间原则上是无穷长,这使得理想 Carnot 循环的在单位时间内输出为零,即功率为零. 然而,在实际的应用中,通常最大的需求是热力学过程有较大的输出功率,例如我国最新装机的石岛核电站的一个关键指标是装机功率. 针对这一类问题,有限时间热力学应运而生,其核心目标是弥合理想的传统热力学理论和实际应用之间的鸿沟,并推动非平衡热力学的发展,对近平衡过程给出定量的结果.

5.1 功率-效率约束关系

有限时间热力学的发展肇始于核电能源的发展. 在 20 世纪 50 年代, Yvon^[82] 针对核电循环得到了最大功率输出时的效率. 1975 年,针对有限时间的 Carnot 循环, Curzon 和 Ahlborn^[83] 利用恒定热力学流的假设,得到了后来广为人知的 CA 效率, $\eta_{CA} = 1 - \sqrt{T_c/T_h}$. 值得注意的是该效率不依赖于循环中物质的特性,具有相当的普适性,因而得到了广泛的关注,并在 20 世纪七八十年代引发了有限时间热力学研究的热潮^[84,85].

有限时间热力学过程通常伴随着额外熵(即不可逆熵)产生,时间越长额外熵产生越少. 在近些年发展的低耗散模型^[86]中,工作物质在两个有限

时间等温过程中吸收的热量表达成如下:

$$Q_h = T_h (\Delta S - \Sigma_h/\tau_h),$$

$$Q_c = T_c (-\Delta S - \Sigma_c/\tau_c),$$

其中 ΔS 是系统从高温热源吸收热量带来的可逆熵变化,而 Σ_h/τ_h 和 Σ_c/τ_c 代表不可逆的熵产生. 额外熵产生这种最简单的 $1/\tau$ 标度关系,通常被称为低耗散假设. 值得注意的是,后来的很多模型采用这种标度假设,例如有限时间量子 Carnot 循环. 基于低耗散模型,有限时间 Carnot 循环中功率输出为 $P = (Q_h + Q_c)/(\tau_h + \tau_c)$. 在功率最大 ($\partial P/\partial \tau_h = \partial P/\partial \tau_c = 0$) 时,该循环效率存在一个上限 $\eta_{EMP} = \eta_C/(2 - \eta_C)$,即最大功率效率,它不依赖做功物质性质. 值得强调的是,这个最大功率效率可以在 $\Sigma_h \gg \Sigma_c$ 时得到.

对于任意给定的输出功率 P ,有限时间 Carnot 循环的效率不仅存在上限,而且还存在下限. 我们^[87]推导出一般得到效率和功率约束关系:

$$\frac{1 - \sqrt{1 - \tilde{P}}}{2} \leq \tilde{\eta} \leq \frac{(1 - \sqrt{1 - \tilde{P}})^2}{(1 + \sqrt{1 - \tilde{P}})^2 + (1 - \eta_C)\tilde{P}}, \quad (25)$$

其中 $\tilde{\eta} = \eta/\eta_C$ 和 $\tilde{P} = P/P_{max}$ 分别是以 η_C 和 P_{max} 为单位的约化效率和功率. 这个功率效率约束关系是一个不依赖于工作物质的普适关系,对任意情况成立. 此前 Ryabov 和 Holubec^[88,89] 给出的近似的约束关系仅仅对 $\tilde{P} \approx 0$ 和 $\tilde{P} \approx 1$ 范围成立. 图 10 展示了上述约束关系,其中蓝点代表以二能级原子为工作物质的热力学循环的功率和效率,红线和灰线分别代表了约束关系的上限和下限. 图 10 说明利

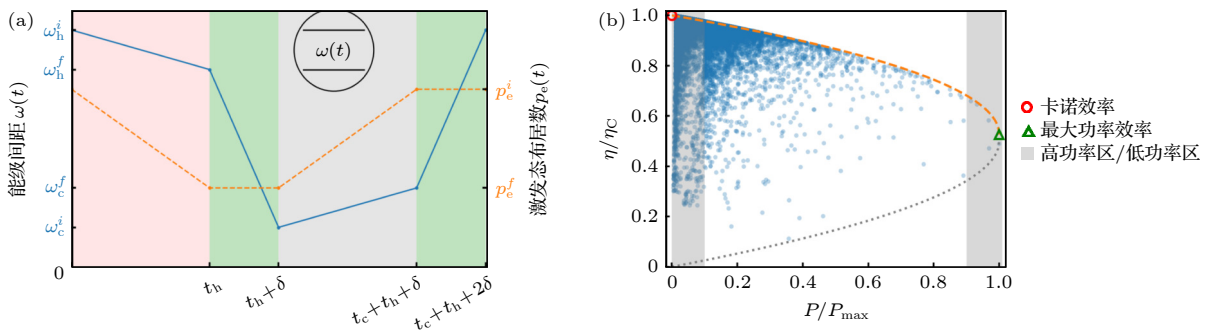


图 10 有限时间 Carnot 循环的功率效率约束关系 (a) 基于二能级系统的有限时间量子 Carnot 循环; (b) 量子 Carnot 循环中功率-效率和一般约束关系的对比,其中图中的棕色虚线和灰色点线是由 (25) 式给出,绿色三角代表最大功率的位置

Fig. 10. The power-efficiency constraints of a finite-time Carnot cycle: (a) Finite-time quantum Carnot cycle based on a two-level system; (b) comparison between power-efficiency and general constraint relationships in a quantum Carnot cycle, where the brown dashed line and gray dotted line in the graph are given by Eq. (25), and the green triangles represent the positions of maximum power.

用低耗散 $1/\tau$ 假设得到的约束关系对于量子热力学循环同样适用。

在传统的准静态热力学循环中 Carnot 循环的效率最高,但在有限时间热力学过程中该结论不再成立.可以证明,在二者都在最大功率条件下, Otto 循环的效率在一些参数区间内会明显优于 Carnot 循环.特别在温差较小的情况下,通过 Otto 热力学循环更容易获得更高的效率^[90,91].

低耗散模型之所以能在近些年掀起有限时间热力学研究的新潮流,是因为此模型能够把外界的控制方式和动力学演化纳入热力学研究的框架中^[92].在有限时间等温过程中,与不可逆熵产生关联的参数 Σ_h 和 Σ_c 与控制的过程直接相关.对于二能级量子系统,参数 $\Sigma_h = \Theta \xi$, 其中 $\Theta = \beta_h^2 (\omega_h^f - \omega_h^i)^2 / 8$ 与系统初末状态参数以及环境温度有关, $\xi = \langle v^2 \rangle / \langle v \rangle^2$ 与参数控制速度 v 的涨落相关.此后,有更多的研究将热力学过程控制纳入有限时间热力学的研究中,其中蕴含了后文提及的热力学长度等概念.

5.2 有限时间热力学实验

有限时间热力学的研究取得了大量的研究成果,它们在很大程度上使用了前述的低耗散模型假设,即不可逆熵的 $1/\tau$ 标度关系.在物理上,低耗散模型和热力学系统线性相应理论是等价的,因此 $1/\tau$ 标度关系是长时近似的结果^[93].有限时间热力学的理论和实验必须关注该标度关系在多大范围内适用.其实近期理论上有很多的研究从运动方程出发,给出了标度关系的成立区间,但是在实验上却鲜有这方面的研究成果,究其原因还是实验平台的缺乏.最近,在一些微观实验的平台上^[20],已有少数实验开始关注有限时间热力学.

3年前,我们^[94]基于理想气体搭建了一个有限时间热力学实验平台.实验装置中的工作物质是干燥空气,其状态由理想气体状态方程描述.有限时间热力学过程通过步进电机进行精确控制.对于理想气体而言,一旦获得气体的压强 P 和体积 V ,就可以计算出气体的温度 T ,进而获得气体的内能变化.

通常可以用不可逆做功来度量有限时间过程的不可逆性, $W_{\text{irr}}(\tau) = W(\tau) - \Delta F$, 其中 ΔF 是系统的自由能的变化.当操控速度 \dot{V}/V 远大于气

体的弛豫速率,即 $(\gamma - 1)t_r \dot{V}/V \ll 1$, 不可逆做功也具有 $1/\tau$ 关系.其中 γ 是气体的绝热系数, t_r 是气体的热弛豫的特征时间.图 11 展示了在温度为 50 °C 下压缩理想气体做功随过程时间 τ 的变化关系,实验数据证实,长时间可逆做功随时间按照 $1/\tau$ 标度关系衰减;不可逆熵做功可以通过压缩空气的方式来改变,在时间一定的情况下,匀速地压缩过程中不可逆做功明显低于以多项式方式压缩气体的做功.这个结果表明,有限时间热力学过程的操纵方式对于调节热力学过程十分重要.因此,这个研究作为优化热能源转化过程提供了新思路.

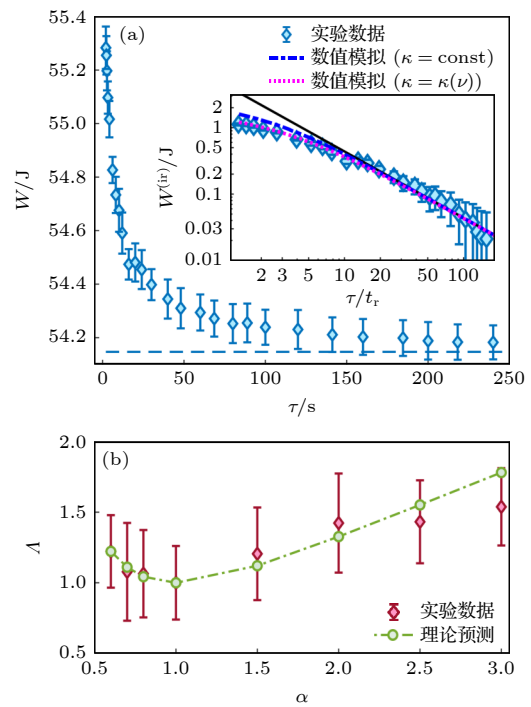


图 11 有限时间热力学 $1/\tau$ 关系的实验验证 (a) 温度 50 °C 下做功的 $1/\tau$ 标度关系; (b) 标度关系的系数对操控方式的依赖关系 $L(t) = L_0 \propto t^\alpha$, 能量损耗最优操控是匀速控制 $\alpha = 1$

Fig. 11. Experimental verification of the finite-time thermodynamic $1/\tau$ relationship: (a) The $1/\tau$ scaling relationship for work done at a temperature of 50 °C; (b) the dependence of the scaling relationship coefficient on the control method $L(t) = L_0 \propto t^\alpha$, with the energy-optimal control being uniform-speed control where $\alpha = 1$.

近些年热力学实验的一个重要方向^[95-97]是验证有限时间热力学循环过程的功率和效率约束关系.基于搭建的理想气体的有限时间热力学平台,我们^[98]设计完整的有限时间 Carnot 循环,并定量地验证了功率-效率约束关系.循环中两个等温过

程分别在不同的温度的热浴中完成, 在测得相应的做功和吸放热的同时, 保证了等温过程的末态和另一个等温过程的初态通过一个绝热过程连接起来, 实现了有限时间 Carnot 循环. 图 12 展示了有限时间 Carnot 循环的过程和热力学循环的功率-效率约束关系. 评估有限时间 Carnot 循环的关键量是最大功率效率. 我们提取了实验中所有温度组合的最大功率效率, 并在图 12(c) 中展示其与 Carnot 效率的关系. 获得的最大效率 (带有误差棒的标记) 遵循一个简单的关系 $\eta_{\text{EMP}} = (0.524 \pm 0.034)\eta_{\text{C}}$. 它与各种有限时间循环模型的最大功率效率在 Carnot 效率 η_{C} 的一阶项上很好地符合. 例如, 在 CA 模型中 η_{CA} 和低耗散模型 [86] 的 $\eta_{\text{C}}/(2 - \eta_{\text{C}})$ 中, 系

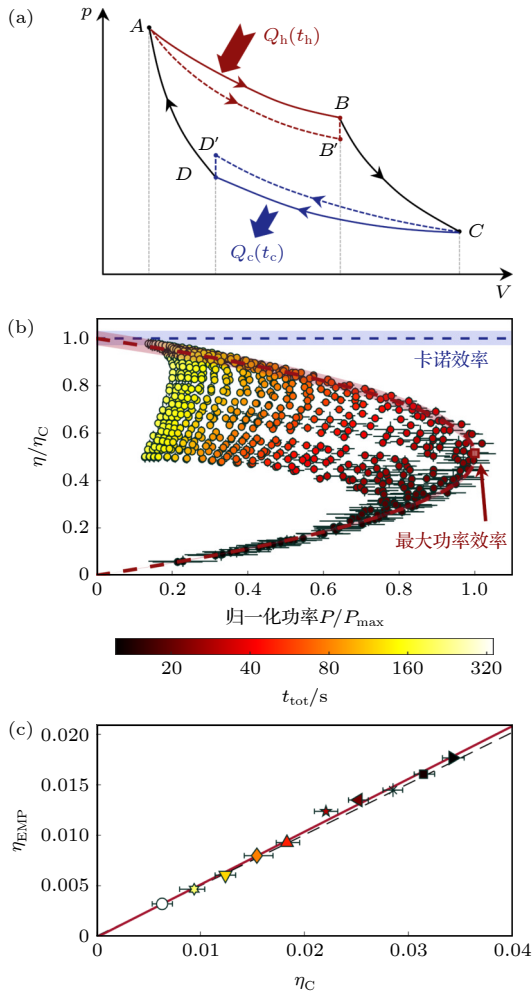


图 12 有限时间 Carnot 循环 (a) 有限时间 Carnot 循环的工作示意图; (b) 循环中功率-效率约束关系; (c) 最大功率效率对 Carnot 效率的依赖关系 $\eta_{\text{EMP}} = (0.524 \pm 0.034)\eta_{\text{C}}$
 Fig. 12. Finite-time Carnot cycle: (a) Schematic diagram of the finite-time Carnot cycle; (b) graph of the power-efficiency constraint relationship in the cycle; (c) dependency of maximum power efficiency on Carnot efficiency $\eta_{\text{EMP}} = (0.524 \pm 0.034)\eta_{\text{C}}$.

数 $1/2$ 是一个独立于特定特征的线性响应区域的普遍值 [99]. 我们的实验数据精确地确认了 $1/2$ 系数的存在.

5.3 有限时间热力学的几何描述

如前文所述, 在有限时间热力学过程中, 产生的不可逆性是评估热力学过程非平衡的一个重要指标. 通常可以使用不可逆熵产生来衡量, 例如在一个热化的过程中, 不可逆的熵产生随时间单调递增. 低耗散模型假设在热交换过程中不可逆熵的变化满足 $1/\tau$ 标度关系. 对于直接可测量物理量, 不可逆做功也存在 $1/\tau$ 标度关系. 传统热力学和统计物理的研究表明, 非准静态过程对体系做功会超过体系的自由能变化, 即 $W \geq \Delta F$. 近年有限时间热力学研究把此不等式替换成一个定量的关系 $W = \Delta F + C/\tau$, 其中 $C \geq 0$ 是与系统初末态以及操控方式有关的参数 [32].

事实上, 上述定量的关系在有限时间热力学过程研究中至关重要, 它牵涉到一个控制过程中时间和能量损耗的制约关系, 必然涉及二者之间的优化匹配问题. 给定控制时间 τ , 我们关心的是在多大程度上能够减小能量损耗, 以及相关的理论极限问题. 这个问题研究可以追溯到早期关于平衡态热力学距离问题, 即非平衡过程的能量损耗极小值怎么受限于平衡态空间的几何属性. 对于缓慢调控 (但非准静态) 的等温过程, 系统在演化过程中的每一个瞬间都接近于热平衡态, 它可以近似地由一组系统的平衡态参数描述, 比如系统的压强和温度. 在这样近平衡区域的近似下, 不可逆程度将普遍地反比于调控时间, 可以通过几何的语言描述, 这就导致了热力学长度的概念 [100]. 在几何上 [101,102], 热力学“距离”有明确的物理意义: 在近平衡的缓慢驱动下, 初末态间的热力学长度给出了在有限时间内完成等温过程所消耗的不可逆功下限 [103-106].

为简单起见, 以理想气体为例, 说明平衡态空间距离和非平衡过程不可逆性之间有特定的约束关系. 束缚在一个体积为 V 的理想气体的相空间分布满足 Maxwell 分布. 对于体积不同 (V_i 和 V_f) 的两个分布, 通过 Fisher 信息度规 g_{VV} 定义两个分布之间的距离:

$$D = \int_{V_i}^{V_f} \sqrt{g_{VV}} dV = \ln \frac{V_f}{V_i}, \quad (26)$$

再考虑温度为 T_c 的环境中理想气体, 从 V_i 变到 V_f , 在慢速控制下的不可逆功为

$$W_{\text{irr}} = \frac{p_0^2 V_0^2}{\gamma T_c} \int_0^\tau \left(\frac{\dot{V}}{V} \right)^2 dt, \quad (27)$$

其中 C_V 是等容比热, γ 是热传导系数. 利用变分原理可以得到在 $\dot{V}/V = \text{Const}$ 时, 不可逆做功达到最小值, 即 $W_{\text{irr}, \text{min}} \propto D^2$. 从这个简单的例子看出, 最小不可逆做功和平衡态分布的距离有关, 以下将对一类热力学过程^[107] 精确给出这种联系.

为了评估平衡热力学系统中特定控制参数的影响, 要保证系统在参数调控完成之后仍然处在平衡状态上. 这个过程是一个等温过程, 在理论和实际应用中都至关重要. 然而, 实现等温过程的传统方案是准静态过程, 因此需要无限长的驱动时间. 当评估的时间小于系统弛豫时间, 传统调控弛豫的方案无法使用. 因此加速系统演化并保证系统参数调控完成之后达到平衡态是有限时间热力学中的挑战性问题. 接下来一个非常自然而又与应用紧密相关的问题是: 是否能够构造一种方案, 加速实现等温过程, 在有限时间内将系统从一个平衡态快速转换到另一个等温平衡态? 等温捷径 (shortcuts to isothermality) 的方法就是一种加速等温过程的手段, 实现等温平衡态之间的有限速率转换^[108].

考虑一个物理系统, 其哈密顿量为 $H_0(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \lambda) = \sum_i p_i^2/2 + U_0(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \lambda)$. 我们希望施加辅助控制 $H_a(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) = \dot{\lambda} \cdot \mathbf{f}(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \lambda)$, 使得在给定的时间 τ , 把参数 λ 从 λ_i 调控到 λ_f 下, 并保持系统始终处在热平衡态上. 此时系统拓展为由新哈密顿量 $H_0 + H_a$ 描述的新系统. 在起始和末了时刻, 将辅助势场 $H_a(t)$ 撤除, $H_a(0) = H_a(\tau) = 0$. 这样使得扩展系统的哈密顿量 $H_0 + H_a$ 结束时恰好回到原来的哈密顿量 H_0 . 同时在初始和末了时刻, 系统分布函数恰好就是相应哈密顿量对应的平衡态. 在这个过程中, 不可逆做功写成严格的二次型形式:

$$W_{\text{irr}} = \gamma \sum_{\mu\nu i} \int_0^\tau dt \dot{\lambda}_\mu \dot{\lambda}_\nu \left\langle \frac{\partial f_\mu}{\partial p_i} \frac{\partial f_\nu}{\partial p_i} \right\rangle_{\text{eq}}. \quad (28)$$

此时定义描述不可逆做功的度规为 $g_{\mu\nu} = \gamma \sum_i \left\langle \frac{\partial f_\mu}{\partial p_i} \frac{\partial f_\nu}{\partial p_i} \right\rangle_{\text{eq}}$, 可以证明该度规是正定的. 根据 Cauchy-Schwarz 不等式, 最小不可逆功是 $W_{\text{irr}, \text{min}} = \mathcal{L}^2/\tau$, 其中 $\mathcal{L} = \int_0^\tau dt \sum_{\mu\nu} \sqrt{\dot{\lambda}_\mu \dot{\lambda}_\nu g_{\mu\nu}}$ 是两平衡态间的距离, 即热力学长度.

值得指出的是, 热力学长度包含了一些动力学的参数, 但与动力学过程无关, 不依赖于参数的具体控制方式. 在这一数学框架下, 寻找能量消耗最小的优化控制方案等价于求解黎曼几何空间中的测地线方程 (如图 13 所示). 于是, 就可以利用微分几何学的方法求解热力学中的最优控制问题, 比如, 利用捷径方法优化布朗热机的功率^[109]. 需要提及的是, 最近也有一些研究中定义了依赖于时间的“度规”, 当然不具有严格的几何属性^[110].

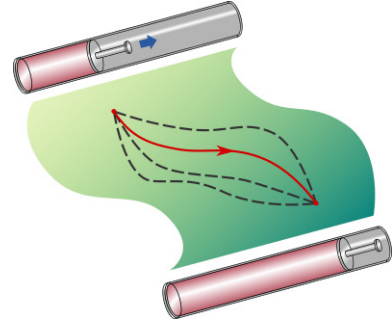


图 13 能量最小消耗路径的几何描述
Fig. 13. Riemann geometry for the minimum energy cost.

建立热力学长度和非平衡过程不可逆性之间的联系, 是有限时间热力学中近些年的一个重要进展, 它把传统热力学的做功和自由能关系 $W \geq \Delta F$ 拓展为 $W \geq \Delta F + \mathcal{L}^2/\tau$, 使得人们能够通过热力学长度找到能量损耗的下限, 通过寻找几何测地线则能找到达到下限的操控方式. 目前, 研究热力学的几何方法已经被用来设计优化能量使用的具体方案^[111-115], 如用热力学几何构造信息擦除^[111-113] 和膜分离气体^[114,115] 的最小能量损耗方案.

6 结 论

总而言之, 时空尺度有限的小系统统计物理和热力学研究已经成当代物理发展的重要前沿领域, 它整体上可以用本文介绍的介观统计热力学进行概括和总结. 其中, 作为热力学第二定律的“升级版”, 涨落定理 (由此可以推导出热力学第二定律) 是研究各种问题的关键, 而有限系统的非正则平衡分布则内置了二阶涨落.

介观统计热力学与量子物理, 能源物理以及信息科学结合, 催生了一些重要的研究分支. 这方面研究结果不仅丰富了统计热力学的内涵, 而且为建立一般性的远离平衡的统计热力学理论框架带来

了新的启示. 这方面研究结果还可以应用到能源的产生与转化以及光合作用的应用领域. 我们相信, 未来介观统计热力学的发展将会在一些重大科学问题上取得突破, 逐步走向实验和实际应用.

参考文献

- [1] Scovil H E D, Schulz-DuBois E O 1959 *Phys. Rev. Lett.* **2** 262
- [2] Geusic J E, Schulz-DuBios E O, Scovil H E D 1967 *Phys. Rev.* **156** 343
- [3] Alicki R 1979 *J. Phys. A: Math. Gen.* **12** L103
- [4] Kosloff R 2013 *Entropy* **15** 2100
- [5] Kieu T D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 140403
- [6] Kieu T D 2006 *Eur. Phys. J. D* **39** 115
- [7] Scully M O 2003 *Science* **299** 862
- [8] Quan H T, Zhang P, Sun C P 2006 *Phys. Rev. E* **73** 036122
- [9] Quan H T, Liu Y xi, Sun C P, Nori F 2007 *Phys. Rev. E* **76** 031105
- [10] Binder F, Correa L A, Gogolin C, Anders J, Adesso G 2018 *Thermodynamics in the Quantum Regime: Fundamental Aspects and New Directions* (Cham: Springer International Publishing)
- [11] Callen H B 1985 *Thermodynamics and An Introduction to Thermostatistics* (2nd Ed.) (New York: J. Wiley & Sons)
- [12] Schrödinger E 1989 *Statistical Thermodynamics* (New York: Dover Publications)
- [13] Reif F 2009 *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (Waveland Press)
- [14] Hill T L 2013 *Thermodynamics of Small Systems* (New York: Dover Publications, Inc)
- [15] Allahverdyan A E, Serral Gracià R, Nieuwenhuizen Th M 2005 *Phys. Rev. E* **71** 046106
- [16] Leff H S, Rex A F 2003 *Maxwell's Demon 2: Entropy, Classical and Quantum Information, Computing* (Philadelphia: Institute of Physics)
- [17] Szilard L 1929 *Z. Physik* **53** 840
- [18] Landauer R 1961 *IBM J. Res. Dev.* **5** 183
- [19] Bennett C H 1982 *Int. J. Theor. Phys.* **21** 905
- [20] Bérut A, Arakelyan A, Petrosyan A, Ciliberto S, Dillenschneider R, Lutz E 2012 *Nature* **483** 187
- [21] Parrondo J M R, Horowitz J M, Sagawa T 2015 *Nat. Phys.* **11** 131
- [22] Quan H T, Wang Y D, Liu Y xi, Sun C P, Nori F 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 180402
- [23] Sun C P, Quan H T 2013 *Physics* **42** 756 (in Chinese) [孙昌璞, 全海涛 2013 物理 **42** 756]
- [24] Dong H, Xu D Z, Cai C Y, Sun C P 2011 *Phys. Rev. E* **83** 061108
- [25] Cai C Y, Dong H, Sun C P 2012 *Phys. Rev. E* **85** 031114
- [26] Mandal D, Quan H T, Jarzynski C 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 030602
- [27] Sekimoto K 1997 *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** 1234
- [28] Jarzynski C 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 2690
- [29] Jarzynski C 2011 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2** 329
- [30] Jarzynski C 1997 *Phys. Rev. E* **56** 5018
- [31] Sekimoto K 1998 *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **130** 17
- [32] Seifert U 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 126001
- [33] Oono Y, Panicconi M 1998 *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **130** 29
- [34] Hatano T, Sasa S ichi 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 3463
- [35] Sekimoto K 2010 *Stochastic Energetics* (Berlin Heidelberg: Springer)
- [36] Jiang D Q, Qian M, Qian M P 2004 *Mathematical Theory of Nonequilibrium Steady States: On the Frontier of Probability and Dynamical Systems* (Berlin: Springer)
- [37] Esposito M, van den Broeck C 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 090601
- [38] Kim K H, Qian H 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 120602
- [39] Ge J 2014 *Adv. Math.* **43** 161 (in Chinese) [葛颢 2014 数学进展 **43** 161]
- [40] Jarzynska C 2008 *Eur. Phys. J. B* **64** 331
- [41] Liphardt J, Dumont S, Smith S B, Tinoco I, Bustamante C 2002 *Science* **296** 1832
- [42] Collin D, Ritort F, Jarzynski C, Smith S B, Tinoco I, Bustamante C 2005 *Nature* **437** 231
- [43] Crooks G E 1999 *Phys. Rev. E* **60** 2721
- [44] Hummer G, Szabo A 2001 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **98** 3658
- [45] Jarzynski C 2000 *J. Stat. Phys.* **98** 77
- [46] Maragakis P, Spichty M, Karplus M 2008 *J. Phys. Chem. B* **112** 6168
- [47] Hoang T M, Pan R, Ahn J, Bang J, Quan H T, Li T 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 080602
- [48] Jarzynski C, Wójcik D K 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 230602
- [49] Chen J F, Quan H T 2023 *Phys. Rev. E* **107** 024135
- [50] Evans D J, Cohen E G D, Morriss G P 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2401
- [51] Evans D J, Searles D J 1994 *Phys. Rev. E* **50** 1645
- [52] Gallavotti G, Cohen E G D 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 2694
- [53] Gallavotti G, Cohen E G D 1995 *J. Stat. Phys.* **80** 931
- [54] Barato A C, Seifert U 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 158101
- [55] Timpanaro A M, Guarneri G, Goold J, Landi G T 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 090604
- [56] Kurchan J 2000 *A Quantum Fluctuation Theorem* (arXiv:cond-mat/0007360)
- [57] Tasaki H 2000 *Jarzynski Relations for Quantum Systems and Some Applications* (arXiv:cond-mat/0009244)
- [58] Talkner P, Lutz E, Hänggi P 2007 *Phys. Rev. E* **75** 050102
- [59] Dorner R, Clark S R, Heaney L, Fazio R, Goold J, Vedral V 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 230601
- [60] Mazzola L, De Chiara G, Paternostro M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 230602
- [61] Batalhão T B, Souza A M, Mazzola L, Auccaise R, Sarthour R S, Oliveira I S, Goold J, De Chiara G, Paternostro M, Serra R M 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 140601
- [62] An S, Zhang J N, Um M, Lv D, Lu Y, Zhang J, Yin Z Q, Quan H T, Kim K 2015 *Nat. Phys.* **11** 193
- [63] Jarzynski C, Quan H T, Rahav S 2015 *Phys. Rev. X* **5** 031038
- [64] Funo K, Quan H T 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 040602
- [65] Gong Z, Lan Y, Quan H T 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 180603
- [66] Fei Z, Zhang J, Pan R, Qiu T, Quan H T 2019 *Phys. Rev. A* **99** 052508
- [67] Fei Z, Quan H T 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 240603
- [68] Funo K, Quan H T 2018 *Phys. Rev. E* **98** 012113
- [69] Chen J F, Qiu T, Quan H T 2021 *Entropy* **23** 1602
- [70] Wang B, Zhang J, Quan H T 2018 *Phys. Rev. E* **97** 052136
- [71] Chen J, Dong H, Sun C P 2018 *Phys. Rev. E* **98** 062119
- [72] Tasaki H 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 1373
- [73] Goldstein S, Lebowitz J L, Tumulka R, Zanghì N 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 050403
- [74] Popescu S, Short A J, Winter A 2006 *Nat. Phys.* **2** 754
- [75] Dong H, Yang S, Liu X F, Sun C P 2007 *Phys. Rev. A* **76**

- 044104
- [76] Parikh M K, Wilczek F 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 5042
- [77] Zhang B, Cai Q Y, You L, Zhan M S 2009 *Phys. Lett. B* **675** 98
- [78] Dong H, Cai Q Y, Liu X F, Sun C P 2014 *Commun. Theor. Phys.* **61** 289
- [79] Ma Y H, Cai Q Y, Dong H, Sun C P 2018 *EPL* **122** 30001
- [80] Srednicki M 1994 *Phys. Rev. E* **50** 888
- [81] D'Alessio L, Kafri Y, Polkovnikov A, Rigol M 2016 *Adv. Phys.* **65** 239
- [82] Yvon J 1955 *Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy* Geneva, Switzerland, August 8—20, 1955
- [83] Curzon F L, Ahlborn B 1975 *Am. J. Phys.* **43** 22
- [84] Andresen B, Salamon P, Berry R S 1984 *Phys. Today* **37** 62
- [85] Chen J C, Su S H, Su G Z 2023 *Reflection and Exploration on Hot Issues in Thermodynamics and Statistical Physics* (2nd Ed.) (Beijing: Science Press) [陈金灿, 苏山河, 苏国珍 2023 热力学与统计物理学热点问题思考与探索 (第二版)(北京: 科学出版社)]
- [86] Esposito M, Kawai R, Lindenberg K, Van den Broeck C 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 150603
- [87] Ma Y H, Xu D, Dong H, Sun C P 2018 *Phys. Rev. E* **98** 042112
- [88] Ryabov A, Holubec V 2016 *Phys. Rev. E* **93** 050101
- [89] Long R, Liu W 2016 *Phys. Rev. E* **94** 052114
- [90] Chen J F, Sun C P, Dong H 2019 *Phys. Rev. E* **100** 062140
- [91] Chen J F, Sun C P, Dong H 2019 *Phys. Rev. E* **100** 032144
- [92] Ma Y H, Xu D, Dong H, Sun C P 2018 *Phys. Rev. E* **98** 022133
- [93] Cavina V, Mari A, Giovannetti V 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 050601
- [94] Ma Y H, Zhai R X, Chen J, Sun C P, Dong H 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 210601
- [95] Blickle V, Bechinger C 2012 *Nat. Phys.* **8** 143
- [96] Roßnagel J, Dawkins S T, Tolazzi K N, Abah O, Lutz E, Schmidt-Kaler F, Singer K 2016 *Science* **352** 325
- [97] Martínez I A, Roldán É, Dinis L, Petrov D, Parrondo J M R, Rica R A 2016 *Nat. Phys.* **12** 67
- [98] Zhai R X, Cui F M, Ma Y H, Sun C P, Dong H 2023 *Phys. Rev. E* **107** L042101
- [99] Tu Z C 2021 *Front. Phys.* **16** 33202
- [100] Salamon P, Berry R S 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1127
- [101] Weinhold F 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 2479
- [102] Ruppeiner G 1979 *Phys. Rev. A* **20** 1608
- [103] Crooks G E 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 100602
- [104] Scandi M, Perarnau-Llobet M 2019 *Quantum* **3** 197
- [105] Abiuso P, Miller H J D, Perarnau-Llobet M, Scandi M 2020 *Entropy* **22** 1076
- [106] Chen J F, Sun C P, Dong H 2021 *Phys. Rev. E* **104** 034117
- [107] Li G, Chen J F, Sun C P, Dong H 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 230603
- [108] Li G, Quan H T, Tu Z C 2017 *Phys. Rev. E* **96** 012144
- [109] Chen J F 2022 *Phys. Rev. E* **106** 054108
- [110] Van Vu T, Hasegawa Y 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 010601
- [111] Dago S, Pereda J, Barros N, Ciliberto S, Bellon L 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 170601
- [112] Zhen Y Z, Egloff D, Modi K, Dahlsten O 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 190602
- [113] Ma Y H, Chen J F, Sun C P, Dong H 2022 *Phys. Rev. E* **106** 034112
- [114] Tsirlin A M, Kazakov V, Zubov D V 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 10926
- [115] Chen J F, Zhai R X, Sun C P, Dong H 2023 *PRX Energy* **2** 033003

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Theoretical and experiments of mesoscopic statistical thermodynamics*

Quan Hai-Tao^{1)†} Dong Hui²⁾ Sun Chang-Pu^{1)2)‡}

1) (*School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

2) (*Graduate School of China Academy of Engineering Physics, Beijing 100193, China*)

(Received 7 October 2023; revised manuscript received 6 November 2023)

Abstract

Does thermodynamics still hold true for mesoscopic small systems with only limited degrees of freedom? Do concepts such as temperature, entropy, work done, heat transfer, isothermal processes, and the Carnot cycle remain valid? Does the thermodynamic theory for small systems need modifying or supplementing compared with traditional thermodynamics applicable to macroscopic systems? Taking a single-particle system for example, we investigate the applicability of thermodynamic concepts and laws in small systems. We have found that thermodynamic laws still hold true in small systems at an ensemble-averaged level. After considering the information erasure of the Maxwell's demon, the second law of thermodynamics is not violated. Additionally, 'small systems' bring some new features. Fluctuations in thermodynamic quantities become prominent. In any process far from equilibrium, the distribution functions of thermodynamic quantities satisfy certain rigorously established identities. These identities are known as fluctuation theorems. The second law of thermodynamics can be derived from them. Therefore, fluctuation theorems can be considered an upgradation to the second law of thermodynamics. They enable physicists to obtain equilibrium properties (e.g. free energy difference) by measuring physical quantities associated with non-equilibrium processes (e.g. work distributions). Furthermore, despite some distinct quantum features, the performance of quantum heat engine does not outperform that of classical heat engine. The introduction of motion equations into small system makes the relationship between thermodynamics and mechanics closer than before. Physicists can study energy dissipation in non-equilibrium process and optimize the power and efficiency of heat engine from the first principle. These findings enrich the content of thermodynamic theory and provide new ideas for establishing a general framework for non-equilibrium thermodynamics.

Keywords: stochastic thermodynamics, finite-time thermodynamics, quantum thermodynamics, noncanonical thermalization

PACS: 05.30.-d, 05.40.-a, 05.70.Ln, 05.90.+m

DOI: 10.7498/aps.72.20231608

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12088101, 11825501, 12375028, U2330401).

† Corresponding author. E-mail: htquan@pku.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: suncp@g scaep.ac.cn

《物理学报》创刊 90 周年

微腔光梳的产生、发展及应用*

金星 肖莘宇 龚旗煌 杨起帆†

(北京大学物理学院, 人工微结构与介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(2023 年 11 月 16 日收到; 2023 年 12 月 1 日收到修改稿)

光频梳提供了光波和微波相干链接的桥梁, 它的诞生革命性地提高了人们对于光学频率和时间的测量精度, 深刻影响着当今世界科技的发展. 最早的光频梳产生于锁模激光器系统, 然而基于锁模激光器的光梳, 因其系统复杂、体积庞大和价格高昂, 一般仅限于实验室应用. 近年来一种新型光频梳应运而生, 并有望解决上述问题. 它是通过连续激光耦合进入高品质光学微腔而激发的, 在频域上通过四波混频产生等间距的频率分量, 在时域上则利用非线性效应平衡微腔色散而形成锁模, 这种新型光频梳被称为“微腔光梳”. 相比于传统光梳, 微腔光梳有着尺寸小、可集成、功耗低和重频范围大等优势, 它的出现标志着产生光梳迈向芯片级尺寸的时代, 并引起了科学界和工业界越来越多的关注. 本文首先概述了微腔光梳的产生与发展历程, 随后介绍微腔光梳在实际应用方面取得的进展, 最后对微腔光梳当前的问题进行总结, 并对未来发展进行展望.

关键词: 光频梳, 光学微腔, 微腔光梳, 光孤子**PACS:** 42.65.-k, 42.65.Tg, 42.82.-m**DOI:** 10.7498/aps.72.20231816

1 引言

电磁波与人类的生活密切相关, 过去几个世纪以来, 人类对电磁波的研究和利用推动了世界科技的发展, 大大改变了人们的生活方式. 微波技术的发展使得无线通信成为现实, 改变了人们的沟通方式, 也进一步促进了移动互联网技术的诞生, 现如今微波已广泛应用于信息传输、卫星定位和雷达等领域. 不断进步的激光技术不仅大大丰富了基础研究的内容, 使得人们能够更好地研究光与物质的相互作用, 催生了量子信息、激光强场物理等一大批前沿学科, 也广泛应用于工业装备制造、医学诊断与治疗等实际应用领域. 然而仅仅在几十年以前, 微波和光波仍旧是两个独立发展的领域, 光波(百太赫兹数量级)的振荡频率远远高于微波(兆赫兹到千兆赫兹量级), 这阻碍了它们之间的沟通与联

系. 最早相干链接微波和光波的尝试起源于 50 年前的“频率链”, 即利用一系列的倍频电路以及倍频晶体不断地将电学参考信号倍频到光频, 建立频率标准链接微波与光波^[1,2]. 然而这一系统不仅体积庞大、功耗高, 而且造价高昂, 难以大规模推广应用, 直到 20 年前光学频率梳(简称光频梳或者光梳)的出现, 才很好地解决了微波和光波相干链接的问题^[3,4].

如图 1 所示, 光频梳在频域上是一系列等频率间隔的相干谱线, 可以类比于频域上的梳子梳齿或尺子的刻度线, 在时域上则是等时间间隔且相位锁定的脉冲序列. 由于梳齿之间频率等间隔的关系, 在频域上光频梳第 m 根梳齿的频率 f_m 可以表示为

$$f_m = f_0 + mf_r, \quad (1)$$

其中 f_r 为光频梳的重频频率, 也对应着时域上脉冲序列间隔的倒数. 而 f_0 则称为载波偏移频率, 对应着相邻脉冲的相位差, 是由于脉冲传播的群速度和

* 国家重点研发计划(批准号: 2021YFB2800601)、北京市自然科学基金(批准号: Z210004)和国家自然科学基金(92150108)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: leonardoyoung@pku.edu.cn

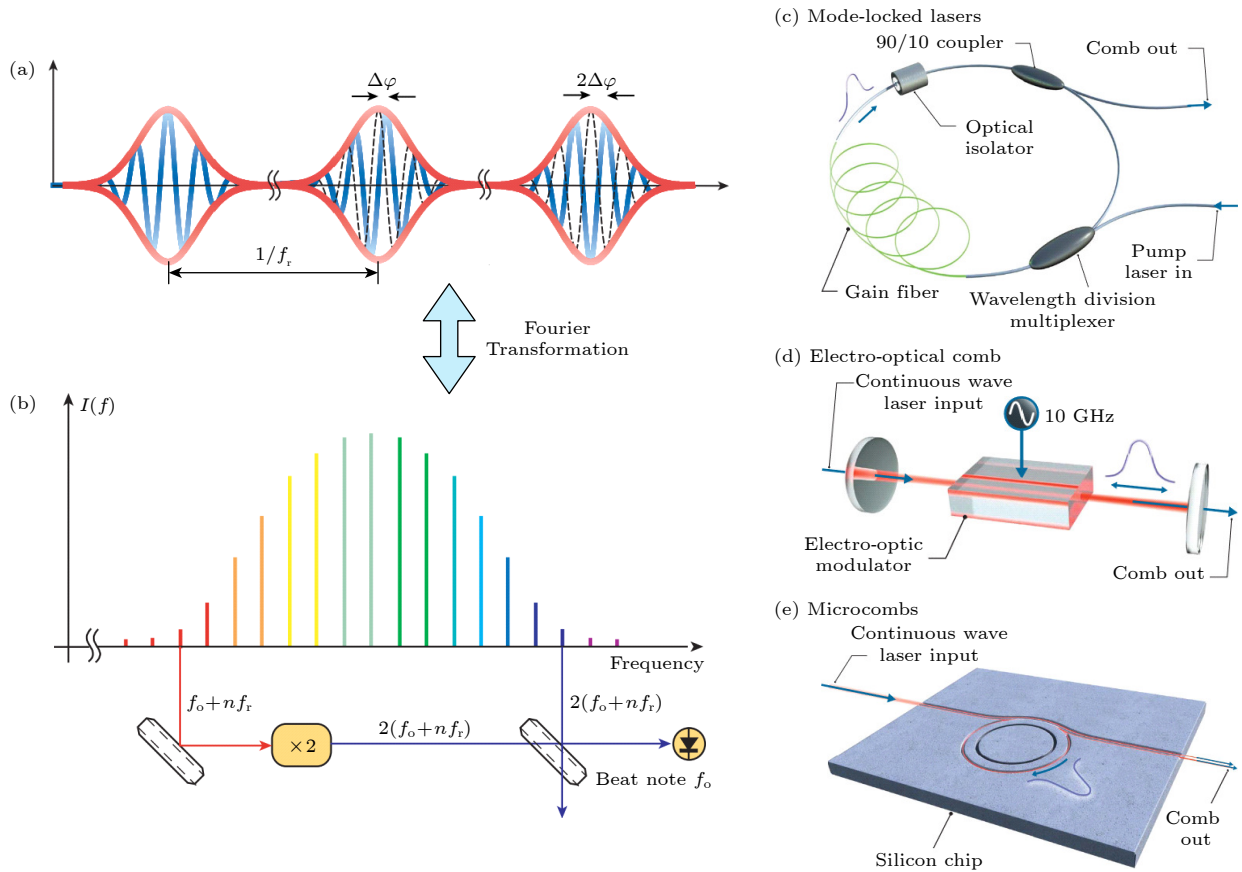


图 1 光学频率梳简介^[5,6] (a) 光学频率梳时域波形图, 相邻脉冲之间的时间间隔与相位偏移分别对应光梳重频频率 f_r 与载波偏移频率 f_0 ; (b) 光频梳频谱图与 $f-2f$ 自参考示意图, 第 n 根梳齿经过二倍频后与第 $2n$ 根梳齿拍频即可得到载波偏移频率 f_0 ; (c)–(e) 锁模光纤激光器、电光频梳与微腔光梳示意图

Fig. 1. An introduction to optical frequency comb^[5,6]: (a) Temporal waveform of optical frequency comb, the time interval and phase shift between adjacent pulses correspond to the repetition rate f_r and the carrier frequency offset f_0 of the optical frequency comb; (b) optical spectra of the optical frequency comb and schematic diagram of $f-2f$ self-reference, the carrier offset frequency f_0 can be obtained by doubling the frequency of the n th comb line and then beating with the $2n$ -th comb tooth; (c) schematic diagram of mode-locked fiber laser, electro-optical comb and microcombs.

相速度不匹配导致的^[5]. 从 (1) 式可以看出, 光频梳的标定需要精密测量 f_r 和 f_0 两个参数. f_r 的测量较为简单, 只需将光频梳耦合到光电探测器上即可得到梳齿之间的拍频信号, 用电子仪器精密测量即可得到重频频率. f_0 的测量则较为复杂, 需要利用 $f-2f$ 自参考法^[5], 即将光梳的第 n 根梳齿经过倍频晶体倍频, 随后与第 $2n$ 根梳齿拍频即可得到 f_0 , 从上述测量过程可以看出 f_0 的测量需要光梳谱宽跨倍频程 (即谱线最大频率至少是最小频率的 2 倍).

由于 f_r 和 f_0 一般都在微波波段, 而光梳梳齿频率则在光波波段, 因此光频梳建立了微波和光波相干链接的桥梁^[6]. 光频梳使得光频的精密测量成为可能, 只需利用光谱仪或波长计粗测激光频率, 再将待测激光与光频梳一起耦合到光电探测器上探测待测激光与最邻近梳齿的拍频, 即可推算出待

测激光的精确频率^[7,8]. 将光频梳的重频和载波偏移频率锁定在微波源上可以完成任意频率的光学频率合成^[9,10]; 将光频梳锁定在超稳激光上可以将超稳激光的稳定性传递到光梳重频上, 完成光学频率分频; 此外, 锁定后的光频梳还可以相干地联系光谱范围内所有光波^[11-13]. 由于光频梳的重要研究价值及其在精密测量方面的应用成果, 这一领域的两位重要开拓者德国马克斯普朗克研究所的 T. Hansch 和美国国家标准技术研究所的 J. Hall 获得了 2005 年的诺贝尔物理学奖^[14,15].

光学频率梳最早产生于锁模激光器系统^[16-18], 早期的锁模激光器采用的是体光学元件, 系统复杂, 体积庞大, 基本仅限于实验室应用. 而近年来光纤激光器的发展则大大减小了系统体积, 然而光纤腔一般自由光谱范围较小, 产生的光梳重频范围也较小, 且在能耗、价格方面也存在局限性. 除此

之外, 还可以通过相位调制器产生光频梳, 即利用多个电光调制器级联调制一束激光的相位与振幅产生一系列等频率间隔的边带形成光梳, 这一光梳被称为电光频梳^[19,20], 电光频梳一般具有良好的频谱平坦性, 但其频谱范围较窄且需要高功率微波驱动, 整体造价也较为高昂. 微腔光梳则是近年来新发现的一种光频梳, 如图 2 所示, 它是通过连续激光泵浦高品质因子 (Q 值) 光学微腔而产生的, 在频域上是利用四波混频的非线性效应产生等间隔边带, 而在时域上则是由于增益与损耗、色散和非线性双重平衡形成光孤子而达到锁模^[21,22]. 微腔光梳既可在反常群速度色散微腔中产生, 也可在正常群速度色散微腔中产生, 前者被称为亮孤子光梳^[23], 后者则被称为暗脉冲或者平顶孤子光梳^[24-26], 其时域波形如图 2(d) 所示. 微腔光梳的诞生使得产生光梳可以在芯片级的尺度上完成, 同时降低了产生光梳所需的功耗, 由于集成微腔的制备与现有的 CMOS 技术兼容, 非常适合大规模制备, 因此微腔光梳具有很大的应用潜力与市场前景, 目前吸引了学术界和产业界的极大兴趣.

2 微腔光梳的产生

微腔光梳的产生历史可以追溯到 2004 年, 人们用激光泵浦高品质光学微腔产生了光学参量振荡

现象^[27,28], 然而由于仅产生了少数几根边带, 难以称为光梳. 2007 年, Kippenberg 课题组^[29]在微腔中泵浦产生了数十根等频率间隔边带, 微腔光梳才初见端倪, 但此时的光梳并未达到锁模. 一直到 2013 年, Kippenberg 组的 Herr 等^[23]使用快速扫描激光频率的方法在高品质因子 MgF_2 微腔中产生了孤子脉冲, 才得到了锁模的微腔光梳. 微腔光梳产生的理论模型可以用 Lugiato-Lefever 方程 (Lugiato-Lefever equation, LLE) 描述:

$$\frac{\partial A(\phi, T)}{\partial T} = \frac{iD_2}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial \phi^2} + ig|A|^2 A - i\delta\omega A - \frac{\kappa}{2} A + f, \quad (2)$$

其中 A 为群速度参考系下的腔内脉冲包络, D_2 和 κ 分别表示微腔的二阶色散和耗散, g 为微腔的克尔非线性系数, $\delta\omega$ 表示泵浦模式和泵浦激光的失谐, f 则是泵浦项. 基于这个方程, 可以对孤子动力学进行理论分析以及数值仿真. 对于亮孤子光梳已经有较为完备的理论解:

$$A = \sqrt{\frac{2\delta\omega}{g}} \operatorname{sech}\left(\phi \sqrt{\frac{2\delta\omega}{D_2}}\right) e^{i\varphi}, \quad (3)$$

其中 φ 为孤子与泵浦背景场的相位差, 由 (3) 式可以看到, 亮孤子的高度由失谐决定, 脉宽由微腔色散和失谐共同决定, 在失谐较大和微腔色散较小的情况下, 孤子脉冲宽度更窄, 对应的频谱范围也

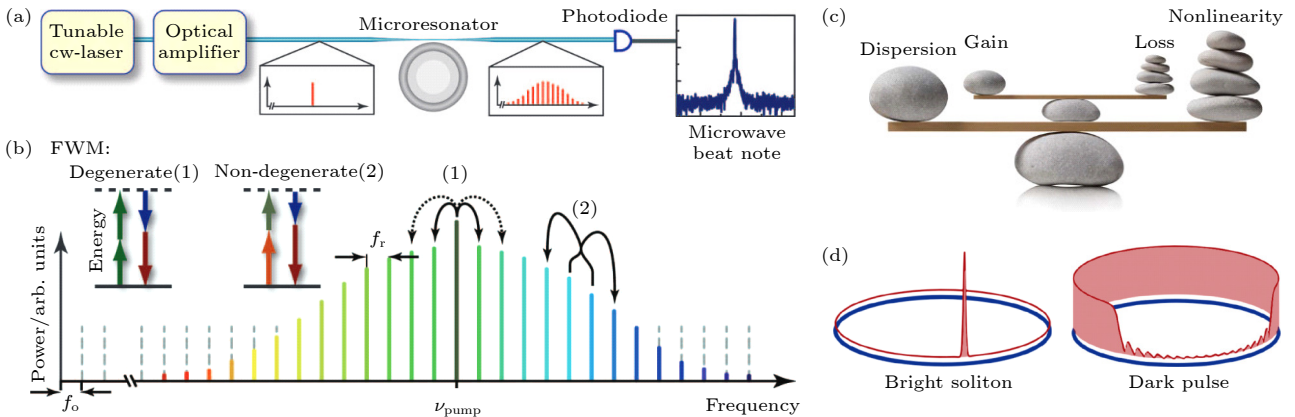


图 2 微腔光梳产生的装置和原理图^[21,22,24] (a) 产生微腔光梳的实验装置图, 连续可调激光经过放大器放大后泵浦微腔产生光梳, 同时用光电探测器探测拍频信号; (b) 微腔光梳产生的频域原理图, 泵浦激光经过简并和非简并四波混频产生一系列等间隔的边带; (c) 孤子锁模原理图, 孤子脉冲由于增益与损耗, 色散和非线性之间的双重平衡而保持稳态; (d) 亮孤子 (左) 和暗脉冲 (右) 的时域波形图

Fig. 2. The device and schematic diagram of microcombs generation^[21,22,24]: (a) Experimental setup for generating microcombs, tunable continuously laser pumps the microresonators to generate microcombs, at the same time, a photodetector is used to detect the beat frequency signal; (b) schematic diagram for microcombs generation in frequency domain, the pump laser produces a series of equally spaced sidebands through degenerate and non-degenerate four-wave mixing process; (c) schematic diagram of soliton mode-locking, the soliton pulse remains stable due to a double balance between gain and loss, dispersion and nonlinearity; (d) temporal waveform of bright soliton (left) and dark pulse (right).

越大. 对于暗脉冲光梳, 目前则缺乏很好的理论解析解, 更多借助数值模拟对其进行研究.

微腔光梳产生的具体过程如图 3(a) 所示^[23,30], 在泵浦激光从腔模的蓝失谐向红失谐扫频过程中, 首先会进入“初级梳”, 其频谱图和时域波形如图 3(b) 第一个态所示. 随后光谱会不断展宽, 同时时域波形发生剧烈变化, 对应腔内功率也会有较大的扰动, 系统进入调制不稳定或者混沌态. 随着扫频的继续进行, 腔内功率会陡降并呈现台阶状变化, 此时标志着进入孤子态. 系统从混沌态进入孤子态产生的孤子数量是随机的, 腔内功率台阶状变化对应的则是扫频过程中孤子湮灭的过程. 继续扫频, 孤子最终会由于失谐过大而消失, 孤子台阶的长度与泵浦功率密切相关.

然而实验上产生稳定的孤子态却并非易事, 主要的困难在于存在热效应的影响. 在扫频过程中随着腔内功率增大, 微腔的温度也随之升高, 由于制

备微腔的大部分材料平台都具有正的热折变系数, 因此腔模会发生红移, 在此过程中激光频率将会不断追逐腔模, 形成一个三角形形状的透射谱^[31]. 但当系统从混沌态进入到孤子态过程中, 腔内功率将会陡降, 与此同时也会导致腔模迅速蓝移, 激光和腔模之间的失谐迅速增大, 由于孤子台阶长度有限, 陡然增大的失谐会使系统脱离台阶, 因此系统很难稳定地达到孤子态.

实验上要克服热效应的影响通常采用以下几种方法. 对于热效应不怎么显著的微腔, 可以通过快速扫频来实现, 由于微腔的热响应一般较慢, 当激光扫频速度足够快时, 腔内光场可以在微腔被加热之前到达孤子态. 2013 年, Herr 等^[23]就是通过快速扫频的方法在 MgF₂ 微腔中产生了锁模的孤子光梳. 快速扫频法操作简单, 实验装置简单, 但一般仅适用于本身热效应较小的平台体系, 对于热效应较大的材料则较难适用. 此外还可以使用

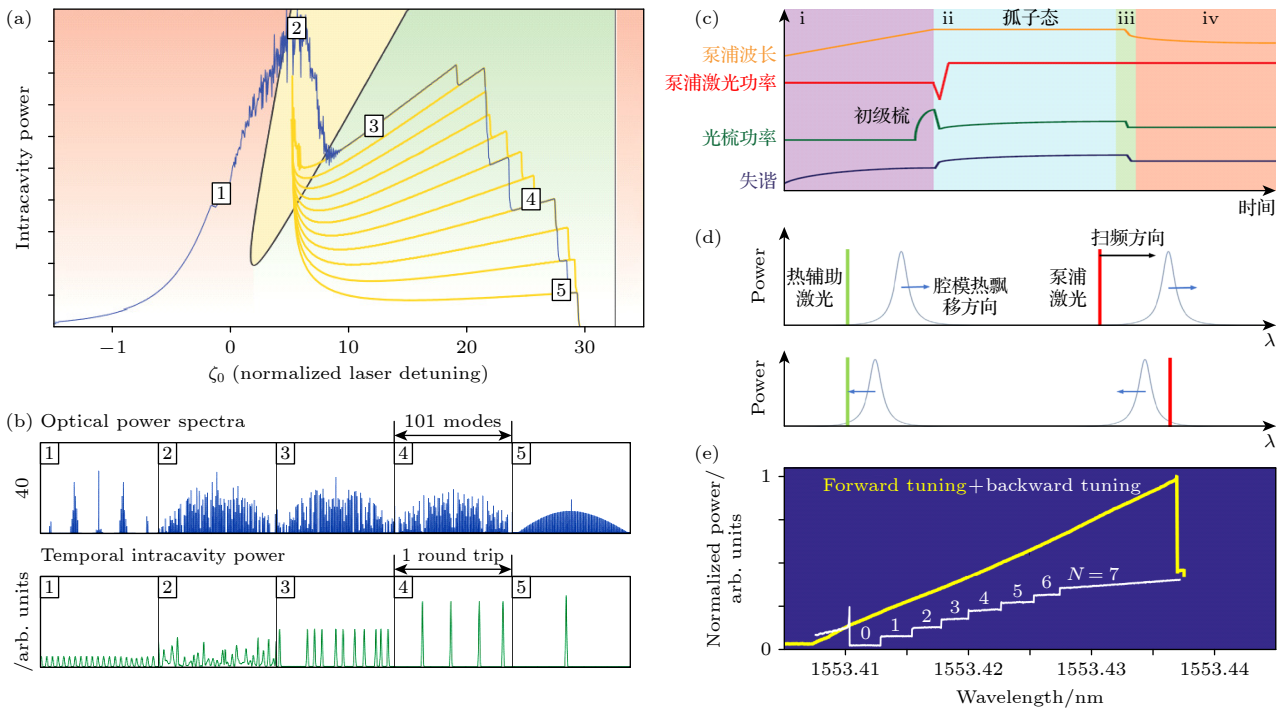


图 3 微腔光梳的产生过程^[23,33,40] (a) 泵浦激光由腔模蓝失谐向红失谐扫频过程中腔内光场总功率演化过程, 不同颜色区域代表腔内光场处于不同的态, 其中绿色区域为孤子存在区域, 黄色为呼吸子区域, 红色区域孤子不能存在; (b) 图 (a) 中标注的不同状态区域腔内光场分布及对应光谱图; (c) “功率踢”方法产生孤子光梳激光器频率与功率、光梳功率以及激光与腔模失谐时序变化图; (d) 热辅助激光稳定微腔温度原理图; (e) 反向扫频方法产生单孤子光梳原理示意图

Fig. 3. Generation process of microcombs^[23,33,40]: (a) The intracavity power's evolution process during pump laser frequency scanning from the blue to red detuning of the cavity mode, various color regions represent different states of the optical field within the cavity, the green region is the solitons-existing region, the yellow region is the breathers' region, and the red region is the region where solitons cannot exist; (b) temporal intracavity power and optical power spectra of different state regions marked in Fig. (a); (c) timing series of the pump laser frequency and power, optical frequency comb power and the detuning between the pump laser and cavity mode in power kick method; (d) schematic diagram of thermal assisted laser stabilizing temperature of the microresonator; (e) schematic diagram of generating single-soliton optical frequency comb by backward tuning method.

“功率踢”的方法来克服热效应影响^[32,33]。“功率踢”法需要借助声光调制器来实现,它的时序过程如图3(c)所示,大致可以分为4个阶段:第1阶段,泵浦激光从蓝失谐扫频进入腔模,腔内光场功率不断增大;第2阶段,利用声光调制器调节泵浦激光的功率,使得泵浦激光功率先降低诱导孤子产生,随后迅速升高来补偿腔内功率下降稳定住腔内温度使得孤子能够稳定存在;第3阶段,打开锁定伺服系统,通过反馈泵浦激光器的频率来锁定孤子的功率;第4阶段,泵浦激光和腔模的失谐被完全锁定,孤子能够长期稳定存在.这一方法对时序的控制较为严格,且由于声光调制器响应带宽有限,一般适用于腔内光子寿命较长即高品质因子的微腔中产生光梳.除此之外,热辅助光法也是一种较为常见的稳定产生光梳的方法^[34,35].其原理如图3(d)所示,实验上在泵浦激光相反的方向打一束热辅助激光耦合进微腔中,热辅助激光处于某一个腔模的蓝失谐区域.当泵浦激光开始扫频微腔被加热时,腔模会红移,与此同时热辅助激光耦合进微腔的功率降低,微腔被冷却,当腔内光场达到孤子态时,腔内光场功率下降腔模蓝移,热辅助激光耦合进微腔的功率增大,加热微腔稳定微腔的温度.2019年,Zhou等^[34]就是采用热辅助光法在集成氮化硅微腔中产生了孤子光梳,并观察到了确定性孤子产生现象.热辅助光法虽然较为适用,但系统较为复杂,需要第2台激光器,此外由于反向传播的热辅助激光在腔内也会产生梳齿,经过微腔侧壁背向散射和孤子光梳一起耦合出来,因此出射光梳光场不太纯净,光梳产生后如何撤去热辅助激光是将来需要解决的问题.除了利用热辅助激光之外,还可以通过一些常用的热补偿方案,例如使用电光调制器调制泵浦激光产生边带,利用调制边带进行热稳定^[36,37],这种方法原理和热辅助光法一致,但不需要第2套激光器.

微腔光梳还可通过扫描腔模频率来产生^[38,39],一般是通过热调谐腔模来实现的.本质上讲扫描腔模和激光频率是相互等效的,扫描腔模的优势在于固定频率的激光器一般噪声较低,产生光梳的噪声水平也较低.由于单孤子对应的频谱包络较为光滑整齐,且在光电探测器上探测到的拍频信号信噪比较高,因此实验上一般倾向于产生单孤子态,这通常是通过反向扫频来实现.具体操作如图3(e)所示,当产生多孤子态后缓慢反向扫频,由于热效应的影响,孤子数量将会逐渐减小最终达到单孤子态^[40].

反向扫频是目前实验上使用最为普遍的由多孤子态达到单孤子态的方法.

除了上文提到的扫频法之外,微腔光梳还可以通过自注入锁定法产生.如图4(a)所示,自注入锁定法激光器和微腔之间没有光隔离器,入射到微腔的光场会在微腔侧壁上经过瑞利散射形成背向传播的光场沿原路返回,反馈激光器腔内光场^[41].当激光器初始失谐在一定范围内且满足相应的反馈相位条件时,系统会沿着图4(b)中的黑色动力学曲线自动达到孤子态,实现如图4(c)所示的微腔光梳“启钥”式启动.目前人们已经通过自注入锁定的方法在集成氮化硅微腔中产生了亮孤子^[41,42]和暗脉冲光梳^[43,44].相较于扫频法,自注入锁定法不仅简化了产生光梳的过程,还减少了对调控激光扫频等电子器件的需求,但自注入锁定法对于反馈相位条件要求较为严格,这也给芯片的封装增加了难度.

目前为止,人们通过扫频法已经在氮化硅(Si_3N_4)^[38,45-47]、二氧化硅(SiO_2)^[48-51]、硅(Si)^[52]、碳化硅(SiC)^[53]、铌酸锂(LiNbO_3)^[54,55]、氮化铝(AlN)^[56]、铝镓砷(AlGaAs)^[57,58]、氟化镁(MgF_2)^[23,59]和五氧化二钽(Ta_2O_5)^[60]等材料平台的微腔里产生了微腔光梳,这些材料平台的微腔图片如图5所示,它们都具有各自独特的优势.氮化硅可以在近红外光谱中提供宽阔的透明窗口,同时具有较低的色散,有利于孤子的产生,最重要的是氮化硅与集成光子学兼容,允许在单个芯片上集成多个组件,也方便进行色散设计,目前已经成为最主流的微腔光梳材料平台之一.铌酸锂具有较高的非线性系数,适用于高效率克尔孤子生成,可在较宽的波长范围内工作,同时铌酸锂最大的特点是其具有很强的电光效应,可以外部施加电压对光梳进行调控.2019年,He等^[54]通过单片高 Q 值铌酸锂谐振器,在同一腔内观察到孤子谱的直接倍频,同时实现了基于铌酸锂光折变效应的孤子锁模过程自启动及孤子状态的双向切换.铝镓砷也具备非常高的克尔非线性系数,适合用来产生低阈值、高效率的光梳.2020年,Chang等^[58]制备的铝镓砷微腔,其产生光梳的阈值功率仅为 $36\ \mu\text{W}$.二氧化硅和氟化镁平台的特点是 Q 值很高,例如Yao等^[49]制备的二氧化硅微棒腔其 Q 值高达 4×10^9 ,产生光梳仅需要百微瓦级的功率,但缺点是难以进行片上的集成.随着微腔加工技术的进步,光学微腔的品质因子不断提高,以及高非线性系数材料平台的运用,产生微腔光梳需要的泵浦激光功率越来越低,亚毫瓦的

泵浦功率下产生微腔光梳已经在实验上实现^[49,58,61], 这大大降低了微腔光梳的功耗. 异质集成技术也使得全片上的微腔光梳成为可能, 电泵浦的全片上微

腔光梳已经在实验上得到实现^[62]. 自注入锁定技术更是简化了微腔光梳产生过程^[41,43], 使得微腔光梳的大规模生产制备成为可能.

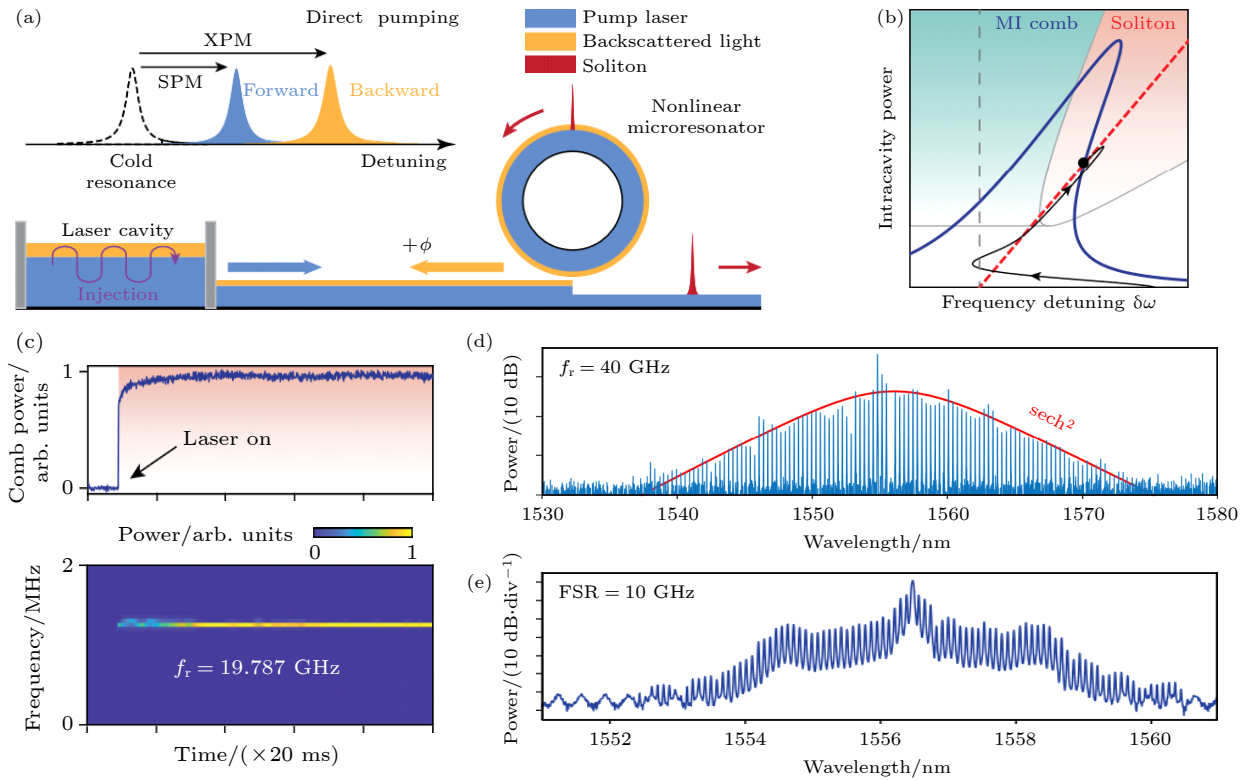


图 4 自注入锁定方法产生微腔光梳^[41,43] (a) 自注入锁定原理示意图, 激光器与微腔之间没有光隔离器, 微腔散射的光可以原路返回激光器腔中反馈腔内光场; (b) 自注入锁定过程相图以及动力学曲线, 红色为孤子光梳存在区域, 绿色为调制不稳定态区域, 黑色的线为自注入锁定过程态的演化轨迹; (c) 自注入锁定过程光梳功率与拍频信号演化过程; (d), (e) 自注入锁定产生的亮孤子光梳和暗脉冲光梳频谱图

Fig. 4. Generate microcombs via self-injection locking^[41,43]: (a) Schematic diagram of self-injection locking, there is no optical isolator between the laser and the microresonator, the light scattered by the microresonator can return to the laser cavity in the original path to feedback the light field in the laser cavity; (b) phase diagram and dynamic curve of self-injection locking, the red region is the soliton-existing region, and the green region is modulation instability region, the black curve is the evolution trajectory of self-injection locking; (c) the evolution of comb line power and beat note signal in self-injection locking process; (d), (e) the optical spectra of bright soliton and dark pulse optical frequency comb generated by self-injection locking method.

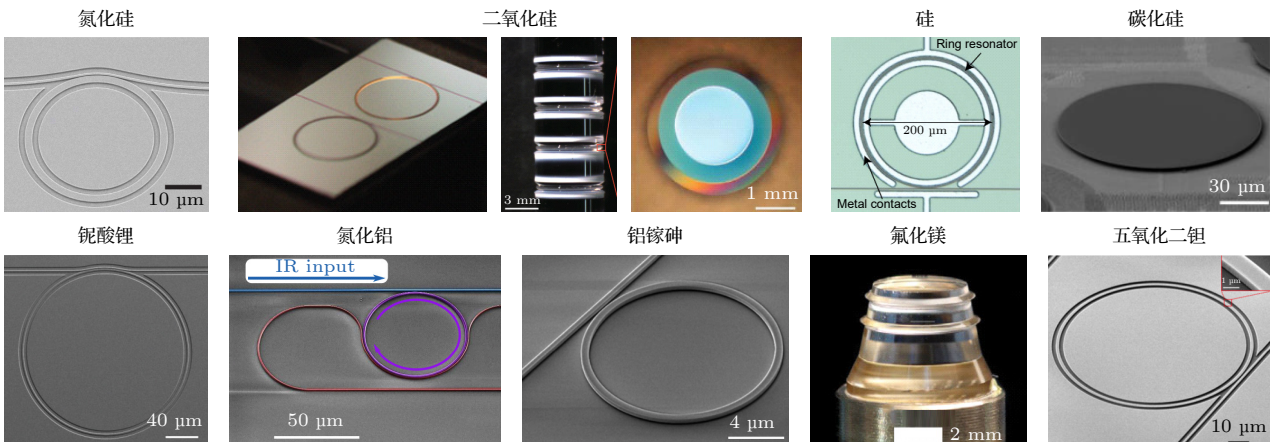


图 5 产生微腔光梳的各种材料平台^[46,49-54,58-60]

Fig. 5. Various material platforms to generate microcombs^[46,49-54,58-60].

3 微腔光梳的发展

微腔光梳的频谱宽度、效率、平坦性和噪声对微腔光梳的许多实际应用十分重要, 本节将综述微腔光梳在上述几个方面取得的进展.

3.1 微腔光梳的频谱宽度

频谱宽度是微腔光梳很重要的一个性能指标, 拓展微腔光梳的频谱范围对于光谱测量、光钟等方面的应用有着重要价值, 实验中一般是借助色散波来拓展微腔光梳的频谱范围. 若只考虑二阶色散, 则微腔模式和梳齿的失谐会随着远离泵浦而增大, 因此亮孤子光梳梳齿功率会往频谱两边衰减, 这限制了微腔光梳频谱的展宽. 若有高阶色散或模式交叉的参与, 则微腔模式会偏离二阶色散曲线, 若在某个位置微腔模式和光梳梳齿非常靠近则会形成

色散波^[45,63,64]. 图 6(b), (c) 显示了高阶色散产生带色散波光梳的频谱图, 色散波大大展宽了光梳的频谱范围. 实验上若要优化色散波对光梳频谱的展宽效果则需要进行很好的色散设计, 具体是通过设计微腔横截面的尺寸以及微腔的材料平台来实现的. 除此之外还可以利用耦合腔, 借助不同微腔之间模式的耦合造成特定位置的模式偏移来设计色散波, 这种方法可以赋予系统更多的设计自由度^[65].

由于亮孤子脉冲的频谱宽度是与微腔的色散呈负相关的, 因此零色散微腔也能拓展光梳的谱宽, 然而零色散微腔一般很难直接泵浦产生孤子, 实验上一般采用脉冲泵浦的方案^[66]. 此外, 频谱转移的方法也可以用来产生宽谱的微腔光梳, 具体过程是先用一束泵浦激光产生第 1 套光梳, 随后再将第 2 束泵浦激光耦合进入微腔, 利用第 2 束泵浦激光和第 1 套光梳梳齿之间的四波混频效应产生第 2 套光梳, 在一定色散条件下第 2 套光梳系统的频

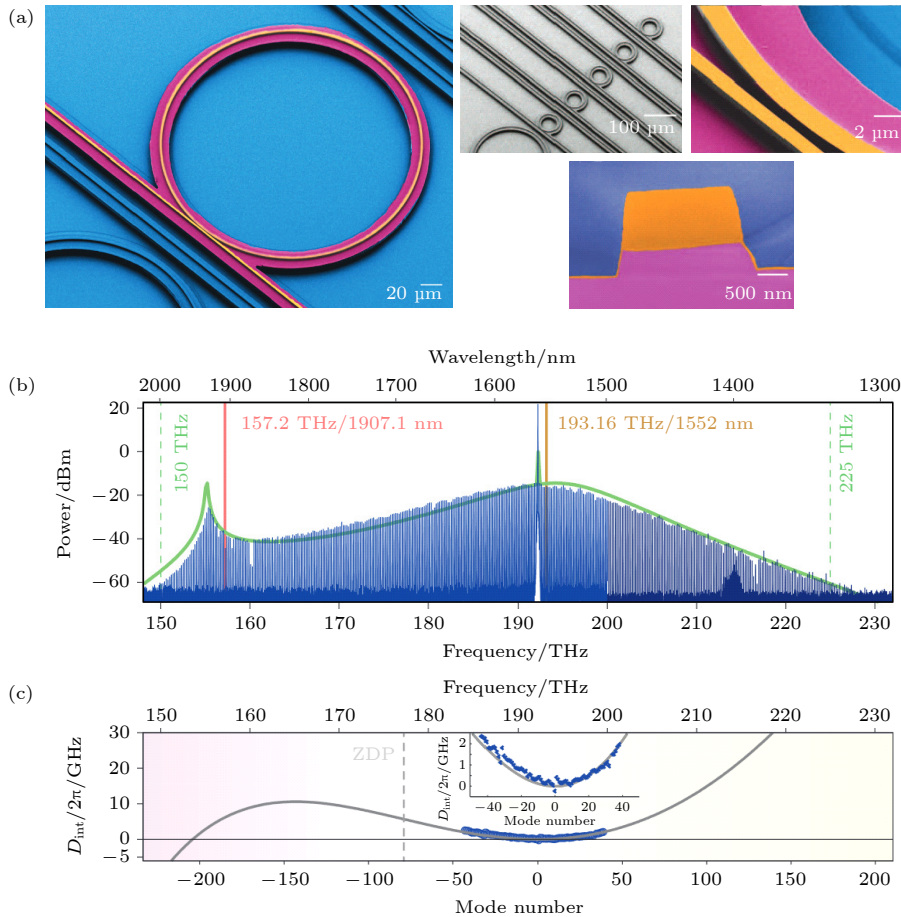


图 6 微腔光梳的频谱宽度^[45] (a) 集成氮化硅微腔扫描电子显微镜及其横截面图像; (b) 利用色散波来拓展微腔光梳频谱宽度, 1930 nm 处的色散波大大拓宽了频谱范围; (c) 图 (a) 中腔的集成色散

Fig. 6. The spectra bandwidth of microcombs^[45]: (a) The scanning electron microscopy images and cross section of integrated Si_3N_4 microresonator; (b) expand the bandwidth of microcombs using dispersive waves, the dispersive waves located at 1930 nm greatly broaden the spectrum range; (c) integrated dispersion of the microresonator in Fig. (a).

谱宽度可以被大大拓宽. 2021年, Moille等^[67]采用这种方法在集成氮化硅微腔中产生了1.6倍频程的光梳. 这一方案虽然大大拓宽了光梳的频谱宽度, 然而整个系统较为复杂, 将单套光梳系统做到频谱跨倍频程仍然是未来的发展方向. 此外, 产生宽谱的微腔光梳还需要合理地设计波导和微腔之间的耦合结构, 使得腔内的光梳谱线能够在较大的带宽高效地耦合出来. 2020年, Chen等^[68]在二氧化硅变形腔中产生光梳, 利用混沌通道实现频谱跨两个倍频程光梳的耦合便提供了一种宽带耦合思路.

3.2 微腔光梳的效率

微腔光梳的效率通常被定义为耦合出腔的非泵浦梳齿功率之和除以耦合进腔的泵浦功率, 效率的大小直接关系着系统的能耗与光梳梳齿功率的

高低^[69]. 通常情况下, 常规的亮孤子光梳系统能量转化效率仅为1%左右, 因此提高微腔光梳系统的效率是十分重要的研究内容. 图7(a)为微腔光梳产生过程中能量流动示意图, 泵浦激光耦合入微腔的效率、泵浦转化为其他梳齿的效率以及光梳耦合出微腔的效率都直接影响着系统的整体效率, 优化微腔光梳系统的效率也需要综合考虑以上三点.

产生初级梳、孤子晶体和暗脉冲等方法可以显著提高微腔光梳的产生效率. 初级梳产生于图3(a)中的第1阶段^[74], 而孤子晶体则是时域等间隔的多孤子态^[75-77], 这两种光梳泵浦转换效率都较高. 然而初级梳和孤子晶体光梳重频频率一般较大, 暗脉冲是一种更好的选择. 暗脉冲的产生效率与耦合条件和占空比密切相关, 在实验上可以实现百分之几十的产生效率^[69], 在极限过耦合和占空比为50%

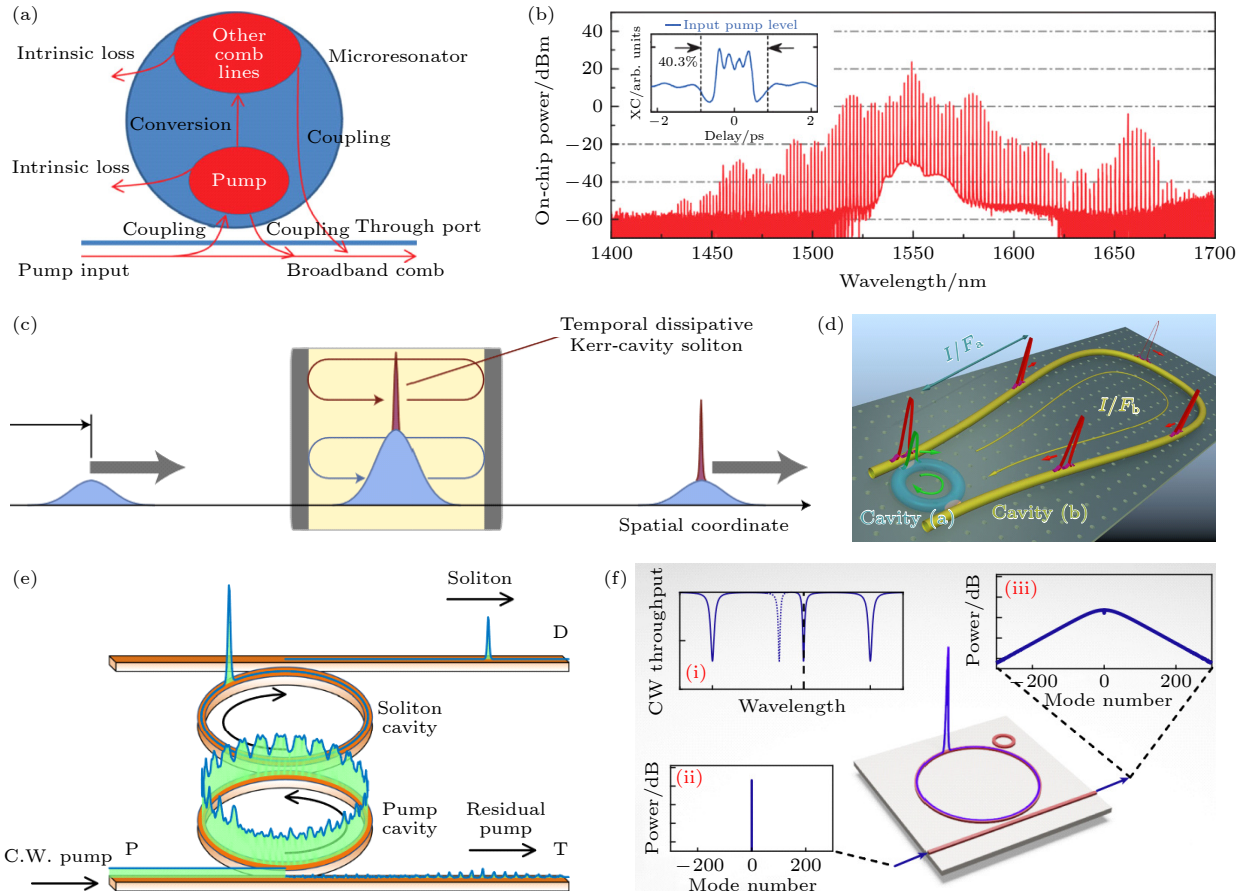


图7 微腔光梳的效率^[69-73] (a) 微腔光梳产生过程中能量流动示意图; (b) 暗脉冲光梳频谱图, 插图为耦合出腔的暗脉冲时域波形图; (c) 脉冲泵浦产生微腔光梳示意图; (d) 激光腔孤子光梳示意图; (e) 使用辅助腔回收泵浦光示意图; (f) 使用耦合腔偏移泵浦模式频率

Fig. 7. Efficiency of microcombs^[69-73]: (a) Energy flow chart of microcombs generation; (b) optical spectra of dark pulse optical frequency comb, the inset is the temporal waveform of dark pulse emitted out of the microresonator; (c) schematic diagram of pulse pumping microcombs; (d) schematic diagram of laser-cavity soliton; (e) schematic diagram of recycling pump by using auxiliary cavity; (f) shift the frequency of pump mode using auxiliary cavity.

的条件下理论效率可以接近 100%^[78]. 此外, 增大泵浦场的带宽, 例如采用脉冲泵浦和借助激光腔也可以提高微腔光梳的效率^[70,71,79].

亮孤子脉冲与泵浦背景场交叠比例较小以及亮孤子存在区域失谐较大泵浦激光耦合进腔效率较低是限制亮孤子光梳效率提升的两大问题, 而这两大问题均可以借助耦合腔来解决. 如图 7(e) 所示, 运用泵浦腔收集未充分利用的泵浦场循环泵浦孤子腔产生孤子, 这一方法能够实现接近 100% 的泵浦循环利用, 显著提高亮孤子光梳的产生效率^[72]. 耦合腔的另一种用法如图 7(f) 所示, 通过辅助腔和主腔 (产生孤子的微腔) 的耦合使得主腔的泵浦模式产生红移, 从而减小产生孤子时泵浦激光和泵浦模式的失谐, 增大泵浦激光耦合进腔的效率, 从而提高总体的效率, 这一方案可以将亮孤子光梳的产生效率提升至 50% 以上^[73]. 耦合腔系统虽然能够提高系统的效率, 但是却未必能够降低系统的启动光功率, 如何降低启动光功率以及在宽谱的光梳系统里面得到较高的转换效率是未来需要解决的问题.

3.3 微腔光梳的平坦性

在光通信等很多方面应用中, 光频梳光谱的平坦性十分重要, 最理想的是产生矩形频谱包络的“奈奎斯特”光梳. 上文提到过由于微腔群速度色散的影响, 光梳梳齿的失谐会随着远离泵浦而增大, 从而使得梳齿功率下降. 因此, 可以通过优化色散设计, 通过产生局域的零色散微腔结构来增加产生光梳的光谱平坦性^[80]. 图 8(a) 是一个光子晶体微腔的结构示意图, 其内部的栅栏结构可以增大正向和反向光场的耦合, 导致模式分裂, 从而影响色散. 通过逆向设计的方法设计内部的栅栏结构可以获得图 8(b) 所示的局域平坦的色散曲线. 在这一结构中产生的亮孤子和暗脉冲光梳光谱图如图 8(c), (d) 所示, 其顶部平坦性有了很大提高. 如何简化器件设计过程以及减小栅栏结构对器件 Q 值的影响是下一步需要优化的方向. 增加光梳频谱的平坦性还可以通过引入额外的频谱滤波来实现, Xue 等^[81] 利用这种方法在光纤环腔中产生了频谱更为均匀的光梳, 其频谱如图 8(f) 所示, 随着滤波阶数的增加, 光梳频谱顶部更为平坦. 然而

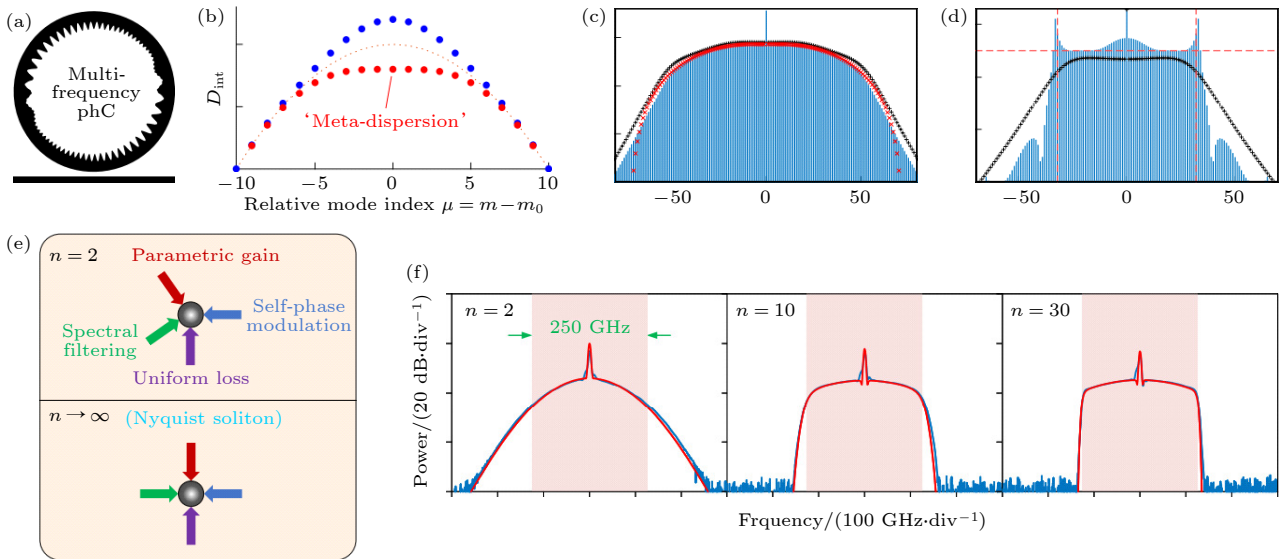


图 8 光谱顶部平坦的微腔光梳^[80,81] (a) 多频率光子晶体微腔示意图, 微腔内部刻蚀了不同空间周期的光栅结构来调节色散; (b) 多频率光子晶体微腔色散曲线, 图 (a) 中的光栅结构导致了模式分裂成蓝移和红移的模式; (c), (d) 多频率光子晶体微腔中产生的亮孤子和暗脉冲光梳光谱图; (e) 通过滤波产生奈奎斯特孤子光梳的原理示意图; (f) 不同滤波阶数产生的奈奎斯特孤子光梳光谱图

Fig. 8. Flat-top micrombs^[80,81]: (a) Schematic diagram of multi-frequency photonic crystal microresonators, grating structures with different spatial periods are etched inside the microresonator to adjust the dispersion; (b) dispersion curve of multi frequency photonic crystal microcavities, where the grating structures in fig. (a) leads to single mode splitting to blue- and redshifted modes; (c), (d) the optical spectra of bright soliton and dark pulse generated in multi-frequency photonic crystal microresonators; (e) schematic diagram of generating Nyquist soliton by spectral filtering; (f) the optical spectra of the Nyquist soliton optical frequency comb generated by various spectral filtering order.

在回音壁模式微腔中实现光谱滤波较为复杂, 当前相关的实验演示仅在法布里-珀罗腔中得到了实现^[82].

3.4 微腔光梳的噪声

在精密测量应用领域, 微腔光梳的噪声十分重要, 噪声水平的高低直接决定了测量的精度和稳定性. 重频噪声是光梳噪声的一个重要组成部分, 光梳重频的测量过程如图 9(a) 所示, 把孤子脉冲耦合到高速光电探测器上即可产生频率为光梳重频的微波信号, 这也是用微腔光梳合成微波的基本原理^[83], 随后用频谱仪分析产生微波信号的半高全宽或用相噪仪分析其相位噪声即可知道光梳重频的相位噪声信息. 微腔光梳重频噪声来源有很多,

当前最主要还是泵浦激光导致的技术噪声, 此外还有热噪声和量子噪声等, 这两者是微腔光梳最为基本的噪声, 抑制微腔光梳的重频需要针对不同来源的噪声采取不同措施.

对于泵浦激光导致的技术噪声可以通过“安静点”操作来进行抑制^[83]. 泵浦激光的噪声会引起失谐的变化, 再通过拉曼效应以及色散波的渠道耦合到微腔光梳的重频噪声上. 如图 9(b) 所示, 实验上可以调节失谐到某个特定的条件下, 此时光梳的重频对失谐变化最不敏感, 拉曼效应和色散波的影响相互平衡, 相应的泵浦激光噪声对重频的影响最小. Yao 等^[49,83] 先后利用这种方法极大地抑制了微腔光梳的重频噪声, 并合成了极低噪声的微波信号. 这一方案是实验上最为简单有效的噪声抑制

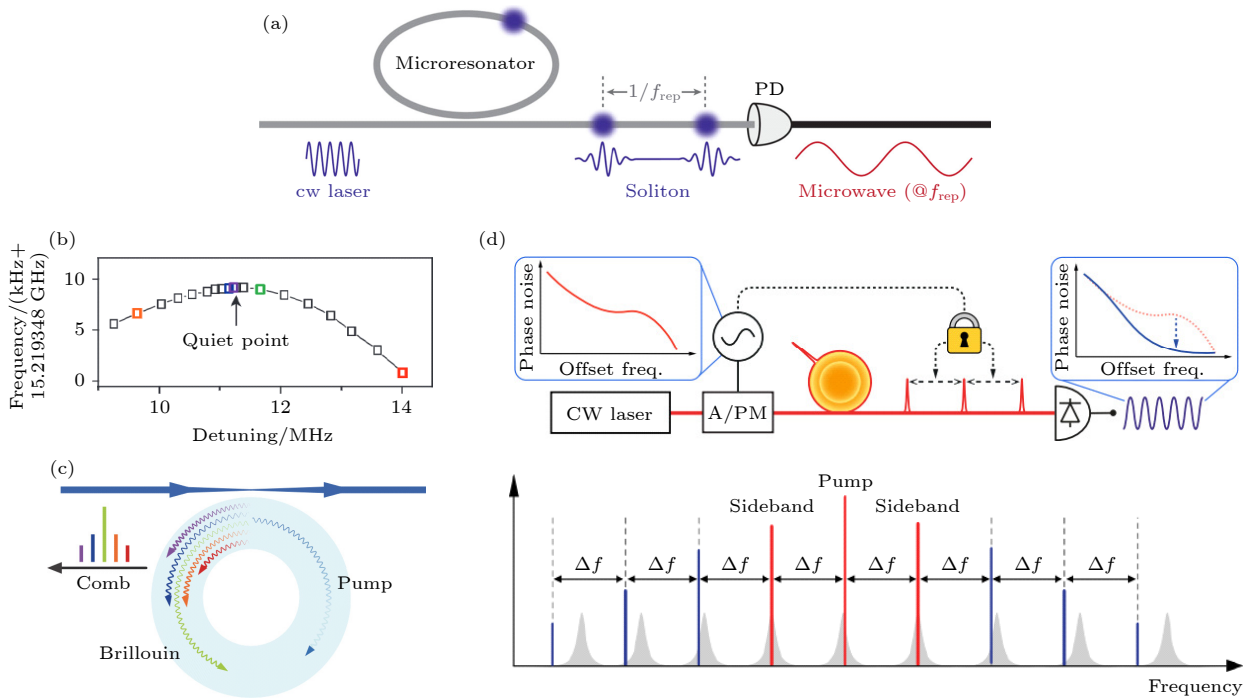


图 9 微腔光梳的噪声研究^[59,83,84] (a) 微腔光梳合成微波的原理示意图, 连续激光在微腔中产生孤子脉冲, 随后将脉冲序列耦合到高速光电探测器上, 即可产生频率为光梳重频的微波信号, 这也是常用的光梳重频测量方法; (b) “安静点”操作抑制光梳噪声示意图, 在特定失谐下, 孤子重频对失谐变化敏感度最小, 相应光梳重频噪声最低; (c) 布里渊克尔孤子原理图, 泵浦激光先在微腔中激发布里渊激光, 再用布里渊激光泵浦微腔产生孤子光梳; (d) 注入锁定原理图, 泵浦激光通过电光调制器产生边带, 利用注入锁定效应应将光梳梳齿锁定在调制产生的边带上

Fig. 9. Research on the noise of microcombs^[59,83,84]: (a) Schematic diagram of synthesizing microwave signal using microcombs, a continuous laser generates soliton pulses within a microresonator, and this pulse sequence is subsequently coupled to a high-speed photodetector to generate microwave signals with a frequency equaling to the repetition rate of the microcombs, this process also serves as a conventional method for measuring the repetition rate of optical frequency combs; (b) schematic illustration of noise suppression in microcombs through "quiet point" operation, the microcomb's repetition rate exhibits minimal sensitivity to detuning under a specific detuning condition, which coincides with the microcomb state characterized by the lowest repetition rate noise; (c) schematic diagram of Brillouin Kerr soliton, the pump laser generates Brillouin laser in the microresonator, and then the Brillouin laser pump the microresonator to generate soliton comb; (d) schematic diagram of injection locking, the pump laser is modulated by electro-optic modulator to generate a pair of sidebands, the comb lines are locked to the modulated sidebands via injection locking effects.

方法,但在模式较为干净的微腔中,若没有很强的色散波,则这一方法的效果十分有限.此外还可以借助布里渊激光来抑制微腔光梳的噪声^[84],图9(c)所示先用泵浦激光在微腔中产生布里渊激光,再用产生的布里渊激光泵浦产生孤子光梳,由于布里渊激光的低噪声特性,产生光梳的重频噪声也会被大大抑制.注入锁定也是很好地抑制光梳重频的方法,其原理如图9(d)所示.通过相位调制器产生一对边带,当调制边带和光梳梳齿频率足够接近时,由于注入锁定效应光梳梳齿的频率就会同步在调制边带上,光梳的重频噪声也将跟随施加给调制器微波信号的噪声^[59].这一方法可以有效地抑制光梳低频的重频噪声,且可以实现光梳重频的快速切换与调谐,但这一方法同时也需要高功率微波,且噪声抑制带宽也有一定限制.

微腔与外界热源的耦合会造成微腔温度的涨落,从而导致折射率的变化以及尺寸的缩胀而引起光梳重频的变化,这是热噪声的耦合过程.由于一般折射率的变化占主导,因此一般也称之为热折射噪声^[85].根据涨落耗散定理,微腔温度的涨落与微腔绝对温度的高低成正比,与微腔的模式体积成反比,因此冷却微腔以及采用大模式体积的微腔可以降低热噪声^[86,87].微腔模式频率的涨落大小也与材料的热光系数相关,选择热光系数的材料平台对于抑制微腔光梳的热噪声十分重要.此外,图3(d)中的热辅助激光也可以反馈温度的涨落,从而抑制微腔光梳的热噪声^[88].

真空涨落产生的随机光子耦合进微腔会对光梳的重频产生影响,这被称为量子扩散或量子定时抖动,在理论和实验上已经被充分研究^[89,90].量子噪声的大小与材料的非线性系数成正比,同时与微腔的模式体积成反比,选择低非线性、大模式体积的平台可以获得更低的量子噪声极限.脉冲的波形也有一定影响,有研究表明同等参数条件下,暗脉冲有着比亮孤子更低的量子噪声极限^[24].此外,亮孤子的量子噪声还可以借助色散波的频谱反冲效应反馈量子噪声的扰动而进行抑制^[91].

4 微腔光梳的应用

微腔光梳因其体积小、可集成和高相干性的优越性能,在众多领域中都取得了丰硕的应用成果,具体如图10所示^[92-100].微腔光梳可以被应用于光

通信领域,微腔光梳的每一根梳齿都是高相干性的激光,可以被单独编码传输信息,而且微腔光梳的重频较大,能够很好地与ITU通道间隔匹配,有望取代传统波分复用通信系统中的激光器阵列,使得光通信系统小型化甚至实现芯片级光通信系统. Marin-Palomo等^[92]已完成相关实验演示,利用微腔光梳进行波分复用通信的最大通信速率已经超过50 Tbit/s.

微腔光梳还可以应用于距离测量领域,当前基于微腔光梳的测距方案主要有飞行时间法、调频连续波法和双光梳干涉法等.微腔光梳重频频率大,脉冲之间时间间隔短,测距采样速率快,同时由于微腔光梳良好的相干性,测距精度也很高. Spencer等^[101]用双光梳干涉法,利用两个重频差为96.5 MHz的光梳将测距采样时间压缩到10.4 ns,测距精度能达到284 nm,若取13 μ s内数据平均,则测距精度可以提高到12 nm,可以对高速运动物体进行精密测距.若采用调频连续波法进行测距,则微腔光梳的每一根梳齿都可以被调制来测距,大大提高了系统的通道数^[95].最近,基于混沌光梳的测距也是一个研究热点,混沌光梳测距可以克服飞行时间法和调频连续波法的时域和频域拥塞问题, Lukashchuk等^[102]和Chen等^[103]已完成实验演示.

在光谱分析领域,微腔光梳一般采用双光梳法测量光谱^[93,104].这种方法的原理是先将一个光梳通入待测气体,再与另一个重频略有差别的光梳耦合在一起,用光电探测器探测两个光梳梳齿之间的拍频,不同频率拍频的强度就蕴含着光谱吸收信息,这样就可以把光谱信息从光频映射到电子仪器方便精密探测的微波波段,从而实现光谱的快速精确测量.由于微波信号可以被精密测量,这一方法还能大大提高光谱分析的精度,实现窄吸收峰光谱的精密分析.此外,由于微腔光梳尺寸小的优势,将来有望在便携式光谱测量、环境有害气体实时监测等领域发挥重要作用.

微腔光梳还可以应用于合成微波信号,微波合成的原理在3.4节中已经进行了详细介绍.微腔光梳合成微波的一个优势是可以很容易合成高载波频率的微波信号,目前无线通信带宽瓶颈问题不断显现,而传统的电学手段很难合成高载波频率微波,集成微腔光梳合成高频微波信号则提供了一种解决办法.噪声低是微腔光梳合成微波信号的另一大优势,通过采用上文提到的各种噪声抑制方法,

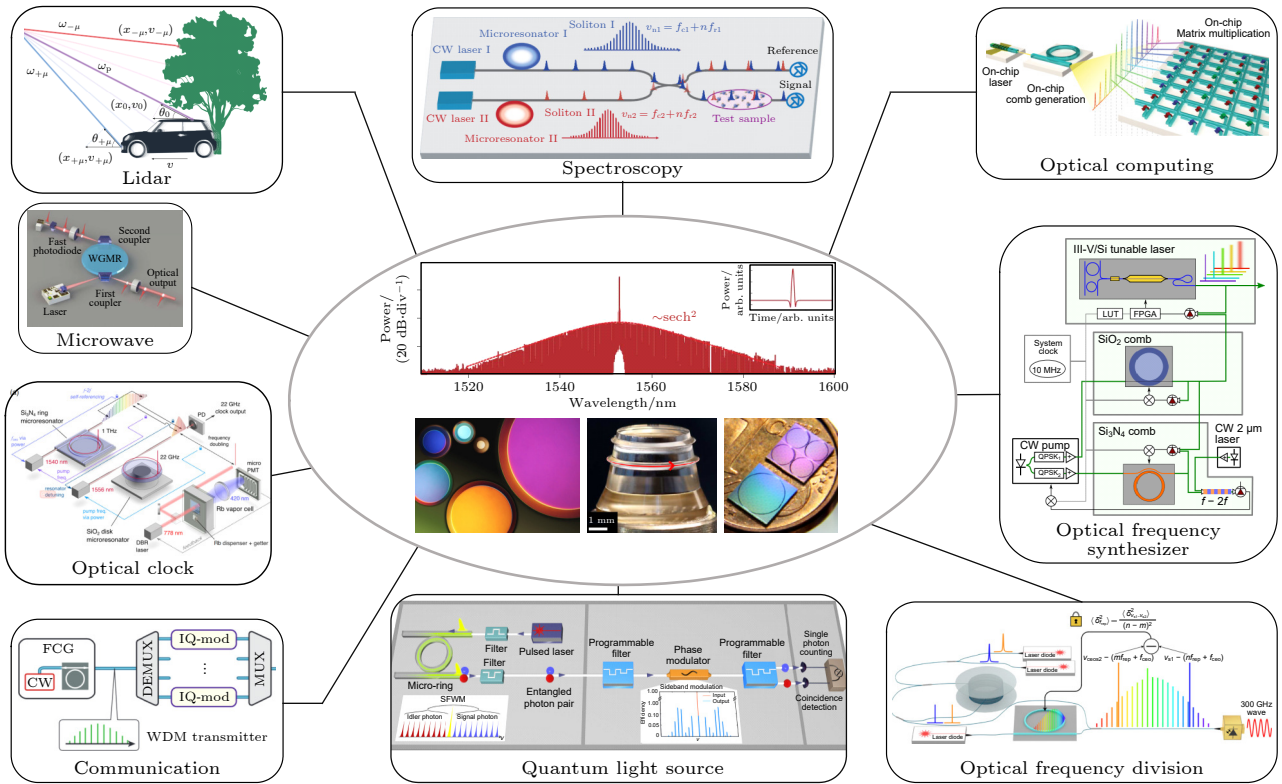


图 10 微腔光梳的应用^[92-100]. 微腔光梳被广泛应用于通信、微波合成、激光雷达、光谱学、光计算、光钟、光学频率合成、光学频率分频与量子光源等领域

Fig. 10. Applications of microcombs^[92-100]: Microcombs can be widely applied to communication, microwave synthesis, Lidar, spectroscopy, optical computing, optical-frequency synthesizer, optical frequency division, quantum light source, and other fields.

微腔光梳合成微波的噪声相比于传统的电学振荡回路以及晶振等方法产生的微波噪声要低很多. 微腔光梳还可以通过光学频率分频的方法来合成低噪声的微波信号, 通过这种方法实验上合成的 20 GHz 微波信号, 其 10 kHz 偏移频率相位噪声仅为 -135 dBc/Hz, 且该系统有望进行片上集成^[105,106]. 此外, 合成微波载波频率可调性也十分重要, Lu 等^[77]进行了初步尝试, 通过合成不同周期的孤子晶体可以实现合成微波频率的切换.

光学原子钟 (光钟) 也是微腔光梳的一个重要应用领域. Newman 等^[99]将窄线宽激光锁定在 Rb 原子的双光子跃迁能级上以减小多普勒效应的影响, 再利用相互锁定的两个微腔光梳将锁定激光的频率分频到 22 GHz 的微波, 实现时钟信号的输出, 其频率稳定度达到 10^{-13} 量级. 这项工作采用了微型化的 Rb 原子气室和微腔光梳, 大大减小了系统体积, 提出了一种集成光钟的整体架构.

微腔光梳还可以应用于光学频率合成, 通过精准调节和锁定微腔光梳的重频和载波偏移频率, 可以实现任意光学信号的精准合成, 微腔光梳小型化

和可集成的优势则大大缩小了该系统的体积^[100]. 在光计算领域, 微腔光梳也有用武之地, 将其运用于卷积计算可以大幅提高计算速率^[94]. 微腔光梳还提供了一个量子光学研究平台, 若在参量振荡阈值以下泵浦微腔, 还可以产生压缩光, 若泵浦多个模式, 则可以产生更为复杂的簇态, 由于微腔模式多、可集成的优势, 这一平台正在受到越来越多的关注^[96,107-109].

5 总结与展望

光梳的出现革命性地提高了光学频率的测量精度, 将光波和微波联结在一起, 促进了微波光子学的出现. 微腔光梳的诞生不仅丰富了光梳家族的组成, 提供了芯片级尺寸光梳的产生方式, 因其可集成与 CMOS 兼容的优势还吸引了产业界越来越多的关注. 自锁模的微腔光梳诞生十年来, 各种稳定地产生微腔光梳的技术不断被开发, 各种材料平台上也都成功产生了孤子光梳. 微腔光梳的带宽不断被拓宽, 产生效率也不断被优化, 频谱顶部平坦

的光梳在实验上实现, 微腔光梳的噪声通过各种技术手段被抑制. 由于微腔光梳相干性高、集成化程度高和带宽大的优越性能, 衍生了光通信、微波合成、激光雷达、光计算、光谱测量、光学频率分频与合成以及量子光源产生等一大批前沿应用.

尽管微腔光梳的性能不断被优化, 也取得了丰硕的应用成果, 当前的微腔光梳仍然面临一些挑战. 目前微腔光梳的梳齿功率一般较低, 应用于通信一般需要经过放大器进一步放大, 通过优化微腔光梳产生效率等方法提高梳齿功率是下一步的发展方向. 目前的微腔光梳产生光谱范围主要分布在 C 波段和 L 波段等通信波段, 由于材料吸收等原因将其频谱扩展到可见光以及中红外波段较为困难, 通过选择新材料体系等方法将微腔光梳频谱拓展至可见和中红外波段, 对于分子光谱学以及光钟等方面应用意义重大. 尽管跨倍频程的微腔光梳已在实验上实现, 然而其重频一般为太赫兹量级, 非常不方便用电学手段测量, 通过色散设计和优化效率等方法产生重频易探测的跨倍频程的微腔光梳是未来的发展目标. 此外, 优化微腔的加工以及封装工艺, 提高微腔光梳的集成度和产生稳定度, 降低制造成本, 对于微腔光梳走出实验室, 走向更大的市场十分重要. 总之, 微腔光梳作为一种新型片上集成光源, 自其诞生以来给世界的科技发展带来了革命性的影响, 微腔光梳的未来发展也充满着挑战与机遇!

参考文献

- [1] Chebotayev V P, Goldort V G, Klementyev V M, et al. 1982 *Appl. Phys. B* **29** 63
- [2] Schnatz H, Lipphardt B, Helmecke J, et al. 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 18
- [3] Diddams S A, Jones D J, Ye J, et al. 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5102
- [4] Fortier T, Baumann E 2019 *Commun. Phys.* **2** 153
- [5] Udem T, Holzwarth R, Hänsch T W 2002 *Nature* **416** 233
- [6] Diddams S A, Vahala K, Udem T 2020 *Science* **369** eaay3676
- [7] Reichert J, Holzwarth R, Udem T, et al. 1999 *Opt. Commun.* **172** 59
- [8] Udem T, Diddams S A, Vogel K R, et al. 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 4996
- [9] Holzwarth R, Udem T, Hänsch T W, et al. 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2264
- [10] Holzwarth R, Nevsky A Y, Zimmermann M, et al. 2001 *Appl. Phys. B* **73** 269
- [11] Stenger J, Schnatz H, Tamm C, et al. 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 073601
- [12] Rosenband T, Hume D B, Schmidt P O, et al. 2008 *Science* **319** 1808
- [13] Godun R M, Nisbet-Jones P B R, Jones J M, et al. 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 210801
- [14] Hall J L 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 1279
- [15] Hänsch T W 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 1297
- [16] Spence D E, Kean P N, Sibbett W 1991 *Opt. Lett.* **16** 42
- [17] Jones D J, Diddams S A, Ranka J K, et al. 2000 *Science* **288** 635
- [18] Bartels A, Heinecke D, Diddams S A 2009 *Science* **326** 681
- [19] Murata H, Morimoto A, Kobayashi T, et al. 2000 *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **6** 1325
- [20] Parriaux A, Hammani K, Millot G 2020 *Adv. Opt. Photonics.* **12** 223
- [21] Kippenberg T J, Holzwarth R, Diddams S A 2011 *Science* **332** 555
- [22] Kippenberg T J, Gaeta A L, Lipson M, et al. 2018 *Science* **361** 6402
- [23] Herr T, Brasch V, Jost J D, et al. 2014 *Nat. Photonics* **8** 145
- [24] Lao C, Jin X, Chang L, et al. 2023 *Nat. Commun.* **14** 1802
- [25] Xue X, Xuan Y, Liu Y, et al. 2015 *Nat. Photonics* **9** 594
- [26] Lobanov V E, Lihachev G, Kippenberg T J, et al. 2015 *Opt. Express* **23** 7713
- [27] Kippenberg T J, Spillane S M, Vahala K J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 083904
- [28] Savchenkov A A, Matsko A B, Strekalov D, et al. 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 243905
- [29] Del'Haye P, Schliesser A, Arcizet O, et al. 2007 *Nature* **450** 1214
- [30] Herr T, Hartinger K, Riemensberger J, et al. 2012 *Nat. Photonics* **6** 480
- [31] Carmon T, Yang L, Vahala K J 2004 *Opt. Express* **12** 4742
- [32] Brasch V, Geiselmann M, Pfeiffer M H P, et al. 2016 *Opt. Express* **24** 29312
- [33] Yi X, Yang Q F, Yang K Y, et al. 2016 *Opt. Lett.* **41** 2037
- [34] Zhou H, Geng Y, Cui W, et al. 2019 *Light-Sci. Appl.* **8** 50
- [35] Zhang S, Silver J M, Del Bino L, et al. 2019 *Optica* **6** 206
- [36] Nishimoto K, Minoshima K, Yasui T, et al. 2022 *Opt. Lett.* **47** 281
- [37] Zheng H, Sun W, Ding X, et al. 2023 arXiv: 2309.03586 [physics. optics]
- [38] Joshi C, Jang J K, Luke K, et al. 2016 *Opt. Lett.* **41** 2565
- [39] Xue X, Xuan Y, Wang C, et al. 2016 *Opt. Express* **24** 687
- [40] Guo H, Karpov M, Lucas E, et al. 2017 *Nat. Phys.* **13** 94
- [41] Shen B, Chang L, Liu J, et al. 2020 *Nature* **582** 365
- [42] Voloshin A S, Kondratiev N M, Lihachev G V, et al. 2021 *Nat. Commun.* **12** 235
- [43] Jin W, Yang Q F, Chang L, et al. 2021 *Nat. Photonics* **15** 346
- [44] Lihachev G, Weng W, Liu J, et al. 2022 *Nat. Commun.* **13** 1771
- [45] Brasch V, Geiselmann M, Herr T, et al. 2016 *Science* **351** 357
- [46] Li Q, Briles T C, Westly D A, et al. 2017 *Optica* **4** 193
- [47] Briles T C, Stone J R, Drake T E, et al. 2018 *Opt. Lett.* **43** 2933
- [48] Yi X, Yang Q F, Yang K Y, et al. 2015 *Optica* **2** 1078
- [49] Yao L, Liu P, Chen H J, et al. 2022 *Optica* **9** 561
- [50] Lee H, Chen T, Li J, et al. 2012 *Nat. Photonics* **6** 369
- [51] Yang K Y, Oh D Y, Lee S H, et al. 2018 *Nat. Photonics* **12** 297
- [52] Yu M, Okawachi Y, Griffith A G, et al. 2016 *Optica* **3** 854
- [53] Wang C, Fang Z, Yi A, et al. 2021 *Light-Sci. Appl.* **10** 139
- [54] He Y, Yang Q F, Ling J, et al. 2019 *Optica* **6** 1138

- [55] Wang C, Zhang M, Yu M, et al. 2019 *Nat. Commun.* **10** 978
- [56] Gong Z, Bruch A, Shen M, et al. 2018 *Opt. Lett.* **43** 4366
- [57] Pu M, Ottaviano L, Semenova E, et al. 2016 *Optica* **3** 823
- [58] Chang L, Xie W, Shu H, et al. 2020 *Nat. Commun.* **11** 1331
- [59] Weng W, Lucas E, Lihachev G, et al. 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 013902
- [60] Jung H, Yu S P, Carlson D R, et al. 2021 *Optica* **8** 811
- [61] Shu H, Chang L, Lao C, et al. 2023 *Adv. Photonics* **5** 036007
- [62] Stern B, Ji X, Okawachi Y, et al. 2018 *Nature* **562** 401
- [63] Matsko A B, Liang W, Savchenkov A A, et al. 2016 *Opt. Lett.* **41** 2907
- [64] Yi X, Yang Q F, Zhang X, et al. 2017 *Nat. Commun.* **8** 14869
- [65] Yuan Z, Gao M, Yu Y, et al. 2023 *Nat. Photonics* (Early Access)
- [66] Anderson M H, Weng W, Lihachev G, et al. 2022 *Nat. Commun.* **13** 4764
- [67] Moille G, Perez E F, Stone J R, et al. 2021 *Nat. Commun.* **12** 7275
- [68] Chen H J, Ji Q X, Wang H, et al. 2020 *Nat. Commun.* **11** 2336
- [69] Xue X, Wang P H, Xuan Y, et al. 2017 *Laser Photonics Rev.* **11** 1600276
- [70] Obrzud E, Lecomte S, Herr T 2017 *Nat. Photonics* **11** 600
- [71] Bao H, Cooper A, Rowley M, et al. 2019 *Nat. Photonics* **13** 384
- [72] Xue X, Zheng X, Zhou B 2019 *Nat. Photonics* **13** 616
- [73] Helgason Ó B, Girardi M, Ye Z, et al. 2023 *Nat. Photonics* (Early Access)
- [74] Coillet A, Balakireva I, Henriët R, et al. 2013 *IEEE Photonics J.* **5** 6100409
- [75] Cole D C, Lamb E S, Del'Haye P, et al. 2017 *Nat. Photonics* **11** 671
- [76] Karpov M, Pfeiffer M H P, Guo H, et al. 2019 *Nat. Phys.* **15** 1071
- [77] Lu Z, Chen H J, Wang W, et al. 2021 *Nat. Commun.* **12** 3179
- [78] Wang H, Shen B, Yu Y, et al. 2022 *Phys. Rev. A* **106** 053508
- [79] Li J, Bao C, Ji Q X, et al. 2022 *Optica* **9** 231
- [80] Lucas E, Yu S P, Briles T C, et al. 2023 *Nat. Photonics* (Early Access)
- [81] Xue X X, Grellu P, Yang B, et al. 2023 *Light-Sci. Appl.* **12** 19
- [82] Wildi T, Gaafar M A, Voumard T, et al. 2023 *Optica* **10** 650
- [83] Yang Q F, Ji Q X, Wu L, et al. 2021 *Nat. Commun.* **12** 1442
- [84] Bai Y, Zhang M, Shi Q, et al. 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 063901
- [85] Gorodetsky M L, Grudinin I S 2004 *JOSA B* **21** 697
- [86] Moille G, Lu X, Rao A, et al. 2019 *Phys. Rev. Applied* **12** 034057
- [87] Huang G, Lucas E, Liu J, et al. 2019 *Phys. Rev. A* **99** 061801
- [88] Drake T E, Stone J R, Briles T C, et al. 2020 *Nat. Photonics* **14** 480
- [89] Matsko A B, Maleki L 2013 *Opt. Express* **21** 28862
- [90] Bao C, Suh M G, Shen B, et al. 2021 *Nat. Phys.* **17** 462
- [91] Jin X, Lv Z, Yang Q F 2023 arXiv: 2311.06463 [physics.optics]
- [92] Marin-Palomo P, Kemal J N, Karpov M, et al. 2017 *Nature* **546** 274
- [93] Suh M G, Yang Q F, Yang K Y, et al. 2016 *Science* **354** 600
- [94] Feldmann J, Youngblood N, Karpov M, et al. 2021 *Nature* **589** 52
- [95] Riemensberger J, Lukashchuk A, Karpov M, et al. 2020 *Nature* **581** 164
- [96] Kues M, Reimer C, Roztocki P, et al. 2017 *Nature* **546** 622
- [97] Liang W, Eliyahu D, Ilchenko V S, et al. 2015 *Nat. Commun.* **6** 1
- [98] Tetsumoto T, Nagatsuma T, Fermann M E, et al. 2021 *Nat. Photonics* **15** 516
- [99] Newman Z L, Maurice V, Drake T, et al. 2019 *Optica* **6** 680
- [100] Spencer D T, Drake T, Briles T C, et al. 2018 *Nature* **557** 81
- [101] Trocha P, Karpov M, Ganin D, et al. 2018 *Science* **359** 887
- [102] Lukashchuk A, Riemensberger J, Tusnín A, et al. 2023 *Nat. Photonics* **17** 814
- [103] Chen R, Shu H, Shen B, et al. 2023 *Nat. Photonics* **17** 306
- [104] Yang Q F, Shen B, Wang H, et al. 2019 *Science* **363** 965
- [105] Sun S, Wang B, Liu K, et al. 2023 arXiv: 2305.13575 [physics.optics]
- [106] Kudelin I, Groman W, Ji Q X, et al. 2023 arXiv: 2307.08937 [physics.optics]
- [107] Kues M, Reimer C, Lukens J M, et al. 2019 *Nat. Photonics* **13** 170
- [108] Yang Z, Jahanbozorgi M, Jeong D, et al. 2021 *Nat. Commun.* **12** 4781
- [109] Jahanbozorgi M, Yang Z, Sun S, et al. 2023 *Optica* **10** 1100

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Generation, development, and application of microcombs^{*}

Jin Xing Xiao Shen-Yu Gong Qi-Huang Yang Qi-Fan[†]

(*State Key Laboratory for Mesoscopic Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*)

(Received 16 November 2023; revised manuscript received 1 December 2023)

Abstract

Optical frequency comb (OFC) has coherently bridged the gap between light and microwave. Its advent has brought revolutionary progress to the accurate measurements of optical frequency and time, and profoundly promoted the technological development of technology of the contemporary world. The earliest optical frequency combs are generated from mode-locked laser systems. However, optical frequency combs based on mode-locked lasers have typically been limited to laboratory applications, due to their complexity, large size, and high cost. In recent years, a new type of optical frequency comb has emerged to address these problems. It is excited by continuous-wave laser coupling into a high-quality optical microresonator, generating equidistant sidebands in the frequency domain through four-wave mixing, and achieving mode locking in the time domain by using nonlinear effects to balance dispersion. This novel optical frequency comb is named "microcombs". Compared with traditional optical frequency combs, microcombs offer advantages such as compact size, integrability, low power consumption, and a wide repetition frequency range. Their occurrence marks the era of the generation of optical frequency combs towards chip-scale size and has aroused increasing attention from the scientific and industrial communities. This paper is ended by summarizing the current challenges faced by microcombs and giving a prospective outlook on their future development.

Keywords: optical frequency comb, optical microresonators, microcombs, optical soliton

PACS: 42.65.-k, 42.65.Tg, 42.82.-m

DOI: [10.7498/aps.72.20231816](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231816)

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2021YFB2800601), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. Z210004), and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 92150108).

[†] Corresponding author. E-mail: leonardoyoung@pku.edu.cn

《物理学报》创刊 90 周年

低维微纳尺度体系声子热传导和热调控： 来自芯片散热的非平衡统计物理问题*

罗天麟¹⁾ 丁亚飞¹⁾ 韦宝杰¹⁾ 杜建迎¹⁾ 沈翔瀛^{1)†}
朱桂妹^{2)‡} 李保文^{1)2)3)4)††}

1) (南方科技大学材料科学与工程系, 深圳 518055)

2) (南方科技大学深港微电子学院, 深圳 518055)

3) (南方科技大学物理系, 深圳 518055)

4) (深圳国际量子研究院, 深圳 518017)

(2023 年 9 月 22 日收到; 2023 年 11 月 16 日收到修改稿)

半导体芯片发展路线图上的一个障碍是“热死”(heat death), 也就是大量热量的产生而导致芯片被烧毁. 所以散热问题成为进一步发展半导体工业亟待解决的关键问题. 芯片里的热传导包含一维和二维材料中声子热传导以及声子通过不同材料间的界面热传导. 本文总结了过去 30 年来一维、二维和界面声子热传导的主要理论和实验进展, 重点介绍了一维体系声子热传导发散的物理机制以及反常热传导和反常扩散之间的关系. 本文还简要讨论了与此相关的非平衡态统计物理的基本问题: 从给定的哈密顿量出发是否能够推导出宏观输运行为. 本文从微观图像的角度讨论了调控声子热传导的几种方法: 纳米声子晶体, 纳米热超材料, 界面和声子凝聚等. 为了让读者全面了解声子热传导, 还简要地介绍了其他声子热输运现象, 包括热导量子化、声子热霍尔效应、手性声子, 以及声子与其他载流子之间的相互作用. 最后, 本文讨论了声子热传导研究面临的挑战和机遇, 包括声子在量子信息和技术中的潜在应用.

关键词: 热输运, 芯片散热, 非平衡统计物理**PACS:** 44.10.+i, 05.10.-a, 65.80.-g, 63.20.-e**DOI:** 10.7498/aps.72.20231546

1 引言

微纳电子器件和光电器件的高度模块化、集成化、高频化及小型化使其单位面积上的热通量急剧增加. 这导致其温度剧增从而严重影响了器件的可靠性和使用寿命. 按照 Arrhenius 方程, 在半导体芯片的工作温度范围内, 芯片温度每上升 10 °C, 芯片寿命就会降低 50%^[1-3].

从图 1 中可以看到每个处理器上晶体管数目在近 50 年的发展变化. 目前最新款苹果手机 iPhone15 的芯片上约有 190 亿个晶体管. 两纳米技术可以在单个芯片上负载约 560 亿个晶体管. 随着晶体管数目急剧增加, 芯片上的热流密度也大幅升高. 图 1 中红色带箭头曲线代表芯片上的热流密度. 太阳照到地球上的热流密度大约是 800 W/m², 所以热点上的热流密度几乎是太阳照到地球上的 10000 倍. 在炎热的夏天, 我们常会说“热死了”,

* 国家自然科学基金 (批准号: 52250191, 12205138) 和深圳市基础研究面上项目 (批准号: JCYJ20220530113206015) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: shenxy@sustech.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhugm@sustech.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: libw@sustech.edu.cn

实际上, 半导体行业里针对上述超高热流密度带来的发展瓶颈也有个专有名词就叫“热死”(heat death)^[5]. 为了避免电子器件的热失控问题, 目前主要采用如图 2 所示的各种热界面材料来实现散热. 热界面材料是一种封装芯片中用于辅助散热的材料, 它可以填补两种材料接合处的微空隙, 通过减少热阻来加快散热. 热界面材料具有广阔的应用场景, 从航空航天到消费电子不一而足.

如何把芯片内部产生的热散发出来保证芯片正常运行是芯片设计/发展绕不开的一个重要问

题. 那么发展散热材料和技术之前必须了解芯片运行过程中产生的热在芯片里是如何传导的, 热又是如何从芯片传导到外面来的? 只有把这些问题搞清楚, 才能发展有效的散热技术.

要了解半导体芯片热传导过程, 先从宏观和微观两个方面来看看手机或者电脑里芯片怎么安装的. 如图 3(a) 所示, 宏观层面, 手机或者电脑里的 CPU 首先被封装在一个基板上. 芯片中的信息传输依赖电子的快速运动, 电子之间的相互碰撞或电子散射等行为都会产生焦耳热, 那么热量如何从芯

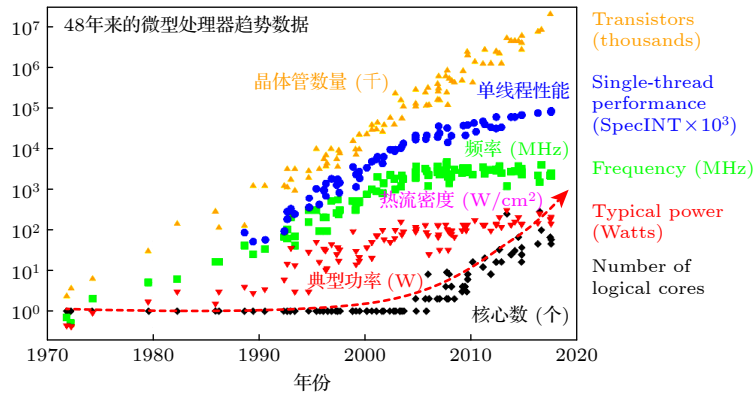


图 1 微处理器过去半个世纪的发展趋势. 晶体管数目, 单线程性能, 工作频率, 核心数, 热流密度 (红色虚线) 随时间的变化趋势^[4]
 Fig. 1. Microprocessor trend data during 1972–2020. Transistor (kilo units), single-thread performance (SpecINT × 10³) frequency (MHz), typical power (Watts), number of logical cores, density of heat flow (W/cm²)^[4].

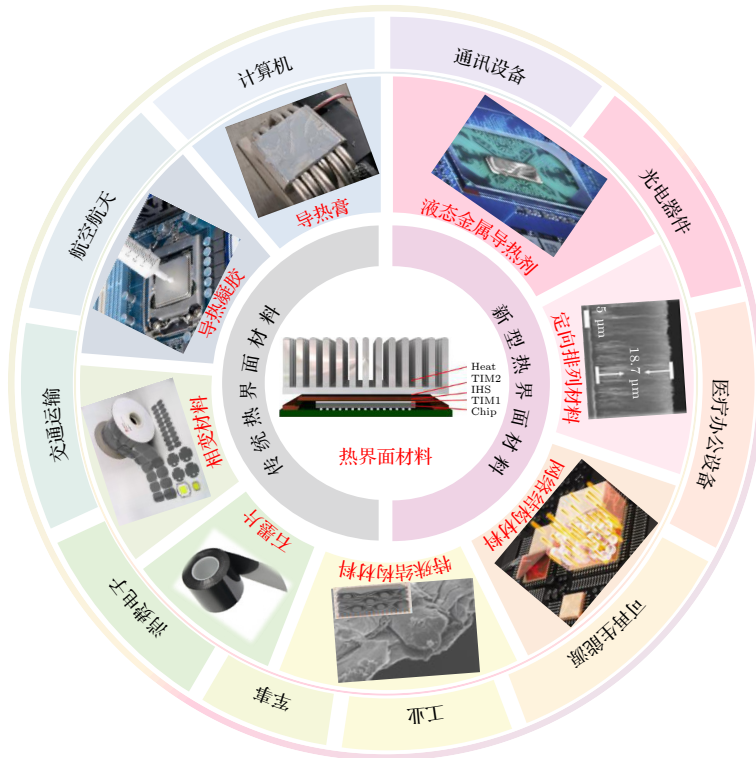


图 2 热界面材料的应用场景
 Fig. 2. Application scenario of thermal interface materials.

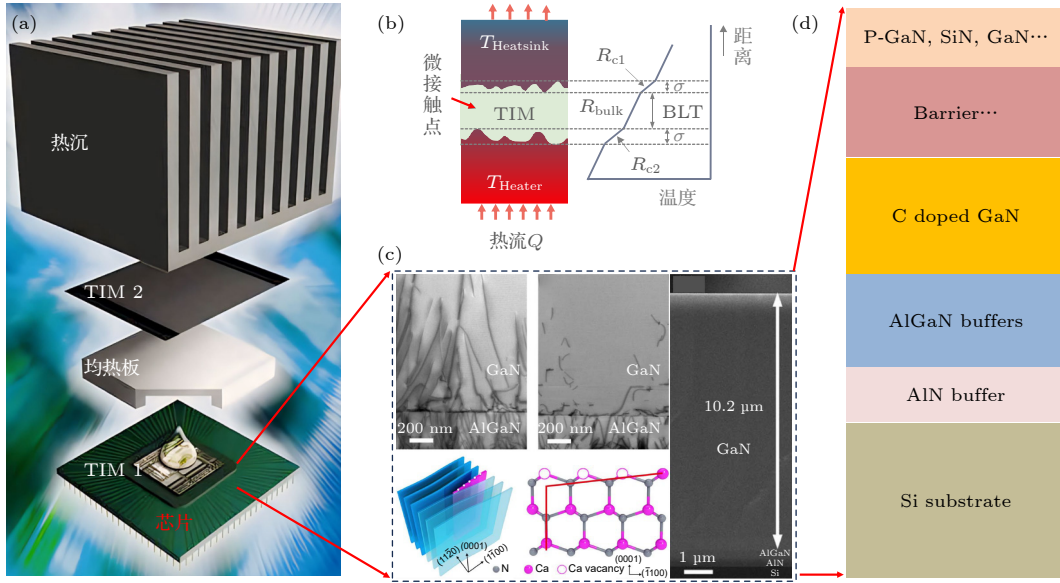


图 3 芯片涉及的热传导过程 (a) 芯片安装的宏观结构; (b) 热界面材料填充热沉与热源的示意图和温度分布; (c) 通过材料工程优化芯片内部结构^[6]; (d) Si 衬底 GaN 基电子器件的多层结构示意图

Fig. 3. Heat conduction of the computer chip: (a) Schematic diagram of chip packaging; (b) schematic diagram and temperature profile for an interface composed of two dissimilar segments; (c) optimize the structure of the chip by material engineering^[6]; (d) schematic diagram of the multilayer structure inside a GaN based electronic device chip on Si substrate.

片里传输出去呢? 一部分通过基底散走, 基底一般是用高热导率的陶瓷材料, 在芯片上面要涂一层硅脂, 这层硅脂的目的有两个: 一个是让 CPU 和均热板紧密结合在一起, 保证 CPU 能非常牢固的被固定住; 另外则是通过硅脂把热传到均热板, 不至于热点温度过高把 CPU 烧毁. 所以硅脂也叫作热界面材料 1 (thermal interfacial material 1, TIM1). 均热板上面还需有加一层热界面材料 2 (thermal interfacial material 2, TIM2) 把热量传递给热沉. 上面介绍的是芯片中热传输的宏观图像. 芯片内部情况又是如何呢? 图 3(c) 展示了一个第三代半导体芯片, 厚度大约 10.2 μm . 这里面包含了一百多层. 该芯片中热量产生后需要通过这么多层界面传导到硅板或别的衬底等. 这里涉及两个热传导问题: 第一, 热流沿垂直方向从芯片传导到热沉, 这是一个典型的一维热传导问题; 第二, 热在每一层上还会在面内进行扩散, 这是一个二维热扩散问题.

因此, 半导体芯片的传热过程包括了微纳米尺度上的一维和二维热传导. 另外, 半导体材料里声子是热的主要载体, 所以准确来说, 半导体芯片上的热传导问题其实就是微纳米尺度下一维和二维的声子热传导问题.

具体来说, 以下几个问题需要厘清:

1) 微纳尺度下热如何在一维和二维面内传输?

2) 热沿着材料界面是如何传输的? 界面特性又是如何影响热运输的? 这个不仅是深刻的科学问题, 也是目前产业界关注的实际材料工程问题.

3) 对微纳体系声子热运输机制的了解最终将服务于实际应用过程中对声子热运输的调控和管理. 如何进行有效散热, 保证电子器件/设备的正常运行已经成为半导体产业里最为紧迫且生死攸关的技术问题.

2 一维/准一维体系声子热传导

块体材料两端处于不同温度时, 热流会从高温端流向低温端, 体系中的热流密度满足傅里叶定律 ($J = -\kappa \nabla T$, 其中 J 为热流密度, 即单位时间内流过单位面积的能量, κ 为热导率, ∇T 为温度梯度). 在宏观尺度上, 热导率与电导率类似, 是材料的本征特性, 与材料的具体尺寸无关, 傅里叶定律自发现 200 年来一直被作为宏观尺度热运输的基本定理. 近年来随着人们对微纳尺度热运输理论和实验的研究, 发现傅里叶定律在微纳尺度下不一定成立. 比如在一维纳米管/纳米线, 原子级厚度的二维材料等中^[7], 纳米材料的热导率与块体材料有很大的不同, 这种不符合傅里叶定律的“反常热运输现象”受到了越来越多的关注^[8]. 受限于测试技术,

最初的研究大多集中在理论预测. 随着泵浦探测、拉曼光热法、热桥法等技术在近十年来的发展, 大量的实验工作相继出现^[9-11]. 截至目前, 微纳尺度下材料的反常热输运现象已经有大量的文献报道, 包括一些综述, 例如, Yang 等^[12]在 2013 年对低维材料体系的反常热输运和反常扩散进行了介绍; 2020 年 Zhang 等^[7]在综述论文中梳理了低维纳米材料的尺寸效应. 本部分将从一维材料体系的反常热输运出发, 介绍一维、准一维体系中的声子热传导行为, 包括 2020 年以后的最新的一些实验进

展; 然后分析反常热传导与反常扩散之间的关系; 最后讨论声子热传导中蕴含的非平衡统计物理问题.

2.1 一维体系声子热传导行为: 反常热传导系数

早在 1993 年, Kaburaki 和 Machida^[13]就基于 Fermi-Pasta-Ulam (FPU) 模型的一维原子链, 研究了热传导随非简谐程度和尺寸的变化规律, 体系尺寸与热导率的关系如图 4(a) 所示, 作者从这个图推断出 FPU 热导率收敛的错误结论. 1997 年,

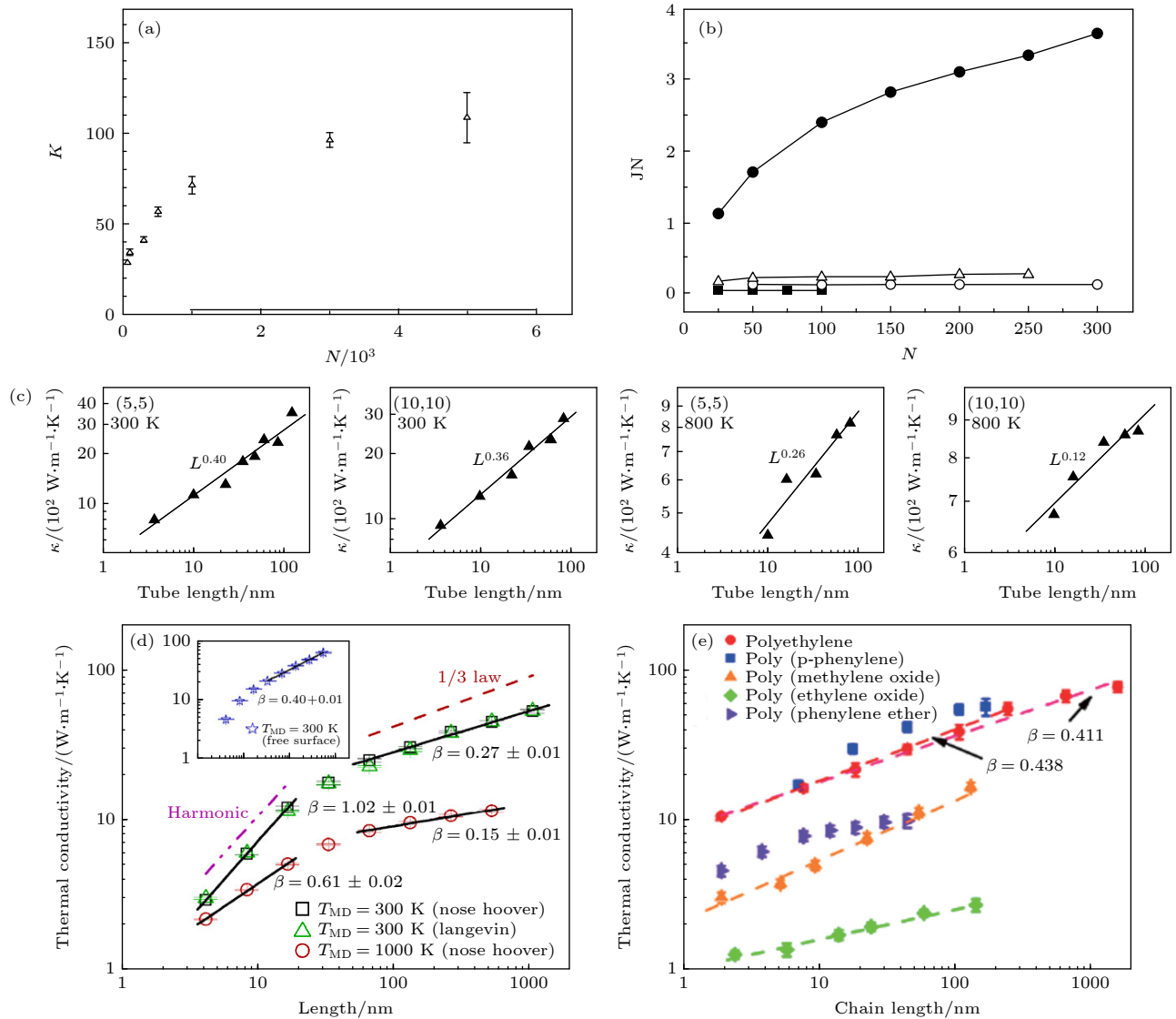


图 4 一维体系热导率发散的理论研究 (a) 当非线性参数 $\beta = 1.5$ 时, 一维原子链的热导率随体系尺寸 N 的变化关系^[13]; (b) 基于不同模型时 (FPU- β 模型, 不同参数的 FK 模型) JN 随原子链长度的变化关系^[15]; (c) 不同的单壁碳纳米管热导率随尺寸的变化关系^[16]; (d) 硅纳米线热导率随尺寸的变化关系^[17]; (e) 单根高分子链热导率随长度发散的实验结果^[18]

Fig. 4. Diverged thermal conductivity in 1D systems: (a) Thermal conductivity κ for an FPU lattice with $\beta = 1.5$ varies with the system size N ^[13]; (b) JN vs. the number of particles N for different models (J -heat flux)^[15]; (c) the thermal conductivity vs. tube length L in log-log scale for different tubes at 300 and 800 K^[16]; (d) thermal conductivity of SiNWs (with fixed transverse boundary condition) vs. longitude length L_z ^[17]; (e) thermal conductivity of single extended polymer chains of five polymers as a function of chain length^[18].

Lepri 等^[14]对 FPU 又做了进一步的研究,发现 FPU 体系热传导随尺度的指数发散 $L^{0.5}$. 1998 年, Hu 等^[15]比较了基于不同模型的一维原子链热传导,如图 4(b) 所示,对于具有不同参数的 Frenkel-Kontorova (FK) 模型 (具有不同的最近邻原子相互作用或周期性钉扎势 (on-site potential)), 只要钉扎势不为零或在足够低的温度下, JN 随着原子链长度 N 发散.

随着纳米材料的发展和计算能力的提升,后续的模拟计算开始关注真实纳米材料的热输运行为,在很多一维材料的模拟中也发现了类似的规律. 2002 年, Maruyama^[19]在对单壁碳纳米管 (single-walled carbon nanotubes, SWNTs) 的分子动力学 (molecular dynamics, MD) 模拟中发现了室温下热导率随纳米管长度的发散关系 $\kappa = \alpha L^{0.32}$, 在材料长度达到 404 nm 时热导率还未出现收敛. 2005 年 Zhang 和 Li^[16]采用非平衡分子动力学模拟 (non-equilibrium molecular dynamics simulation, NEMD) 对不同结构和不同温度下的 SWNT 进行了系统的研究,计算结果如图 4(c) 所示,热导率在不同情况下均体现出随长度发散的规律 ($\kappa \sim L^\beta$). 2010 年 Yang 等^[17]将研究尺度拓展到了微米量级,在截面为 2.65 nm^2 的硅纳米线 (silicon nanowires, SiNWs) 上的 [100] 方向热导率计算中发现,即使在远大于硅体材料声子平均自由程的长度下 ($1.1 \text{ }\mu\text{m}$) 仍满足 $\kappa \sim L^\beta$ 的关系 (图 4(d)). 除了本征热导率较

高的材料外,研究人员在热导率很低的高分子材料领域也有很多有趣的发现. 2008 年 Henry 和 Chen^[20]基于格林-久保 (Green-Kubo) 公式和模态分析对单根聚乙烯纤维 (polyethylene, PE) 热导率进行理论估测时发现了反常的超高热导率,同时也发现了其热导率随长度的发散关系. 短短两年后,该理论预测就被实验所证实^[21]. 如图 4(e) 所示, 2012 年 Liu 等^[18]在多种高分子链中也发现了类似的尺寸效应.

在理论预测基础上,伴随着热测量实验技术的发展, 2008 年 Chang 等^[22]采用悬空热桥法首次在实验上证实了傅里叶定律在碳纳米管和氮化硼纳米管中失效. 通过铂金属沉积调整纳米管的长度,实验发现碳纳米管和氮化硼纳米管的热导率均体现了随长度的发散现象 (图 5(a)), 拟合后的结果显示,在远远大于声子平均自由程的长度上,碳纳米管的热导率随长度的发散指数为 0.6 (图 5(b)), 氮化硼纳米管随长度发散的指数为 0.5 (图 5(c)). Lee 等^[23]在 2017 年将测量长度拓展到 1 mm 以上的尺度上,证实了在更大的尺度上热导率随长度指数发散的规律依然存在.

近年来,一维体系的尺度效应在更精细的材料和不同的温度下获得了更多的证据. 2021 年 Yang 等^[24]基于热桥法在超细的 NbSe_3 纳米线中发现了声子热导的反常输运现象 (图 6(a)), 在 30, 100 和 300 K 的实验中均发现了热导率随长度的发散

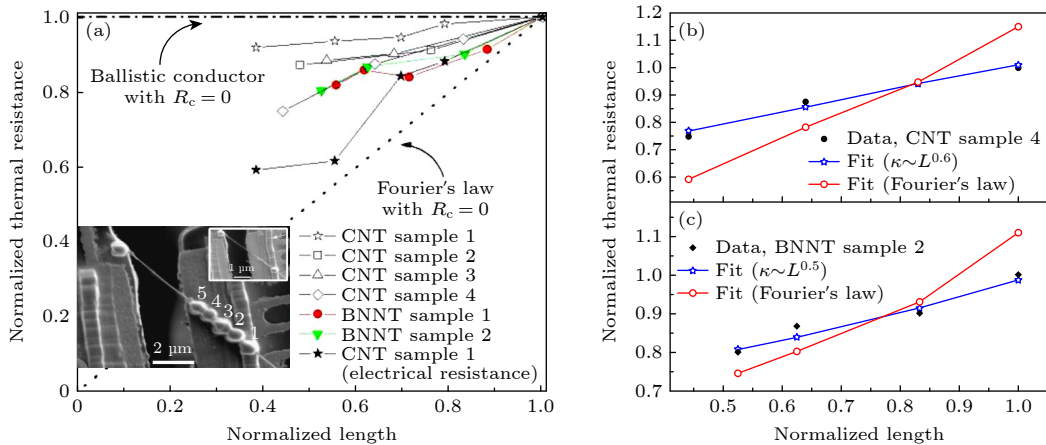


图 5 碳纳米管和氮化硼纳米管热阻随尺寸的变化关系 (a) 归一化的热阻随长度的变化关系, 插图为扫描电镜下悬空热桥法的测试装置^[22]; (b) 碳纳米管的归一化热阻随长度的变化关系 (从热阻变化推断出热导率变化为 $\kappa \sim L^{0.6}$)^[22]; (c) 氮化硼纳米管的归一化热阻随长度的发散关系 (从而得到 $\kappa \sim L^{0.5}$)^[22]

Fig. 5. Normalized thermal resistance vs. normalized sample length for different samples: (a) The relations between normalized thermal resistance and sample length for carbon nanotubes (CNTs) and boron-nitride nanotubes (BNNTs)^[22]; (b) the relations between normalized thermal resistance and sample length for CNT^[22]; (c) the relations between normalized thermal resistance and sample length for BNNTs^[22].

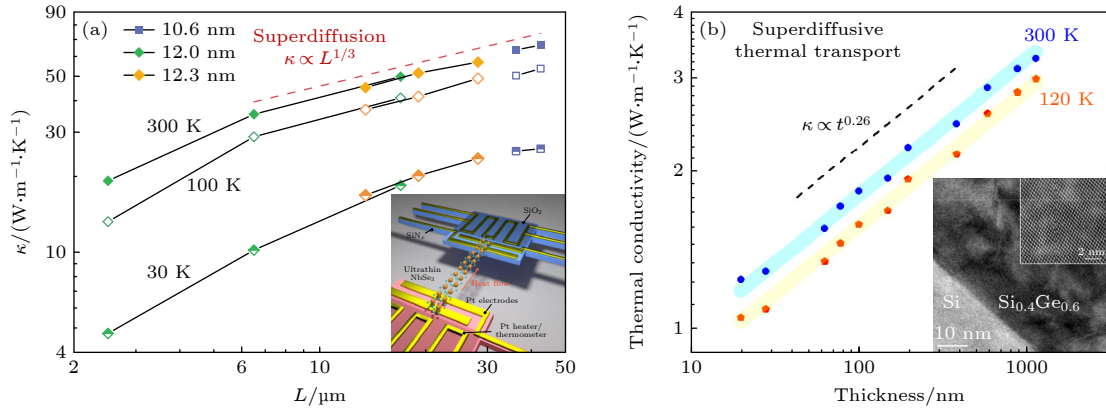


图 6 NbSe₃ 纳米线和 Si_{0.4}Ge_{0.6} 薄膜中的超扩散现象 (a) NbSe₃ 纳米线材料体系中的超扩散声子热运输实验发现^[24]; (b) Si_{0.4}Ge_{0.6} 薄膜中的超扩散热运输^[25]

Fig. 6. Experimental evidence of superdiffusive behavior of thermal transport in aligned atomic chains and Si_{0.4}Ge_{0.6} thin films: (a) Observation of superdiffusive phonon transport in NbSe₃ nanowire^[24]; (b) superdiffusive thermal transport in Si_{0.4}Ge_{0.6} thin films^[25].

规律 ($\kappa \sim L^{1/3}$), 特征直径为 6.8 nm 的纳米线热导率相比特征直径为 26 nm 的纳米线具有 25 倍的增加. 2022 年 Yao 等^[25] 采用 3ω 法对 Si_{0.4}Ge_{0.6} 薄膜在垂直厚度方向的热传导 (也是个一维传热问题) 率测量上也发现了反常热传导现象. 如图 6(b) 所示, 在 120 和 300 K 的温度下热导率均出现了随厚度 t 的发散关系 ($\kappa \sim t^{0.26}$), 这一发散关系一直延续到厚度为 1 μm 时还未出现收敛.

2.2 反常热传导与反常扩散的关系

对反常热运输现象的解释长久以来困扰着相关领域的研究人员. 早在 1967 年, Rieder 等^[26] 在求解一维简谐晶格的热传导时就发现系统中未形成温度梯度, 傅里叶定律失效, Payton 在一维简谐晶格中引入质量无序也无法获得正常的热传导^[27]. 此后非线性、无序性、混沌等陆续被人们认为是正常热传导的微观动力学起源, 1997 年 Lepri 等^[14] 在非线性振子的研究中发现的热导率随尺寸发散的现象, 再次引燃了人们对反常热传导潜在物理机制探索的热情.

2003 年, Li 和 Wang^[8] 利用分数维微分方程描述的反常扩散现象, 建起了连接扩散与热传导之间定量关系的桥梁, 给出了唯象的理论体系, 如图 7 所示, 当体系能量按照 $\langle \sigma^2 \rangle = 2Dt^\alpha$ (其中 D 是扩散系数, t 是时间, α 是指数因子, $\langle \sigma^2 \rangle$ 是体系扩散在 t 时刻位移平方的平均值) 形式扩散时, 该系统的热运输将会体现出不同的与 α 相关的运输模式, 其中 α 与 β 满足关系 $\beta = 2 - 2/\alpha$. 从图 7 可以得出, 弹道运输 (ballistic motion) 意味着热导率与体

系尺寸成线性比例 ($\alpha=2$), 正常扩散 (normal diffusion) 则对应于满足傅里叶定律的常规热运输过程, 即热导率与样品尺寸无关, 是一个常数 ($\alpha = 1$), 而超扩散 (superdiffusion) 对应发散的热导率 ($\alpha > 1$), 亚扩散 (subdiffusion) 对应收敛的热导率 ($\alpha < 1$).

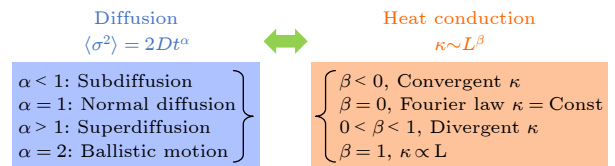


图 7 扩散与热传导之间的对应关系^[8]

Fig. 7. Connection between heat conduction and anomalous diffusion^[8].

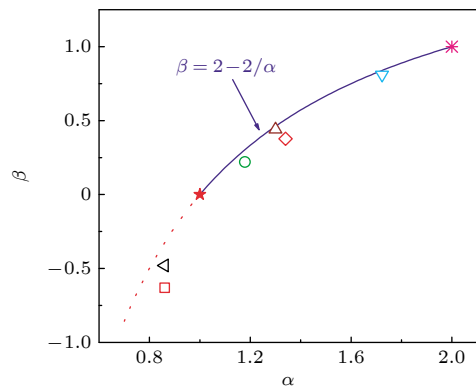


图 8 扩散方程中的 α 与热传导方程中 β 之间的关系^[8]

Fig. 8. Connection between anomalous diffusion and heat conduction^[8].

图 8 刻画了在多种模型中热导率发散系数 β 与扩散关系中时间指数 α 之间的关系, 基本符合了 $\beta = 2 - 2/\alpha$ 的关系. 在此基础上, 2014 年 Liu

等^[28]基于平衡态理论,从能量守恒定律出发,结合格林-久保公式,得到了扩散过程与热流的关联函数之间的关系,推导出热扩散和热流密度涨落关联函数的严格等式,计算得出 $\beta = \alpha - 1$.这一结果似乎与之前的工作相冲突.近年来,Li等^[29]从数学上证明了这两个结果其实都是正确的,只是适用场景不同. $\beta = \alpha - 1$ 适用于平衡态附近的线性响应,而 $\beta = 2 - 2/\alpha$ 则适用偏离平衡态的状态.

2.3 一维声子热传导的统计物理问题

热传导过程是一个典型的不可逆过程.首先热量总是自发地从高温流向低温.前文中提到的一维声子热传导中蕴含着一个统计物理的根本问题.物理学家一直在研究这个源自20世纪六、七十年代的问题.具体表述是能否从微观的动力学问题中得到宏观的输运系数.在热传导领域,该问题可表述为:对于给定的哈密顿量:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + V(x_i - x_{i-1}) + U(x_i), \quad (1)$$

其中 P_i 是第 i 个粒子的动量; m_i 是第 i 个粒子的质量; $V(x_i - x_{i-1})$ 表示第 i 和 $i-1$ 个粒子的相互作用势; $U(x_i)$ 表示第 i 个粒子的钉扎势(on-site potential).该物理体系的热输运满足傅里叶定律的充分必要条件是什么?这一问题的解决对于从第一性原理(first principle)出发设计特定输运系数的材料十分重要.但是,这其中涉及几个重要的问题:1) 稳态的存在性问题,即稳态是否存在? 2) 如果稳态存在,那它是不是唯一的? 3) 如果存在唯一的稳态,那么达到稳态的过程和路径是怎样的? 4) 能否建立起温度梯度? 5) 整个输运过程是否满足傅里叶定律?

这些问题貌似简单,要严格回答却很难.比如,在二十年前人们普遍认为(直到目前仍有部分人也这么认为),如果一个体系能建立起温度梯度,那么热传导过程就一定会满足傅里叶定律(热传导系数为常数).但是过去二十年的研究,尤其是对FPU模型的研究否定了这个常识^[14].关于达到稳态路径的问题,2021年的诺贝尔物理学奖获得者Parisi^[30]在1997年证明:对FPU- β 模型,如果非线性参数 β 趋于零,那么FPU体系建立稳态的时间是随系统长度指数发散的.20年前Eckmann和Hairer^[31]证明了上述哈密顿量,如果 $V(x) > U(x)$ (相互作用

用势 > 钉扎势),则在所有的温度范围内,一维体系可建立起温度梯度.但热传导能否满足傅里叶定律仍需进一步研究.

此外,热化(thermalization)是另一个重要问题.热化是指从任意非平衡态趋向能量均分的过程.19世纪Boltzmann提出的遍历性假设构成了统计物理学的基础,基于该假设可以得到不同自由度之间的能量均分.在统计物理领域,人们一直对两个问题感兴趣:1) 如何从微观系统出发证明一定能够达到热平衡? 2) 趋向能量均分的过程中系统所遵从什么规律? 1955年Fermi等^[32]的数值模拟结果意外地发现远离平衡态的系统并没有进入预期的能量均分状态,而是表现出了FPUT回归.如今,人们已经明确了足够大的扰动可以实现能量均分,但是对于无穷小的非线性扰动能否导致系统能量均分的问题理解还不够深入^[33].近几年,厦门大学赵鸿课题组^[34,35]提出,可以用非线性系统与简谐系统(可积系统)的“距离”来定义微扰强度,利用波湍流理论等解析手段证明了从一维原子链到三维晶格模型的均分时间与微扰强度成平方反比规律,严格证明了晶格体系中能量均分定理是成立的.

3 二维体系声子热传导

二维材料因具有很多新奇的物理特性而受到了科研界广泛的关注,尤其是自石墨烯材料的发现获2010年的物理学诺贝尔奖以来^[36],但其热输运的理论和实验工作相对较少,尤其是热导率的精确测量.本部分将从二维原子模型出发,阐明二维体系中的声子热传导的发散特性,探讨声子的流体动力学行为,介绍双层转角石墨烯在热传导过程中呈现出的“热魔角”现象.

3.1 二维原子模型

2004年由Novoselov等^[37]通过“壁虎胶带”分离出单层石墨烯后,由于石墨烯独特的物理性质使其在电子、光子等领域的潜在应用受到了广泛关注.受石墨烯的启发,其他二维材料,如六方氮化硼(h-BN)、硅烯、过渡金属硫化物(TMDCs)、过渡金属氧化物、五层V-VI三硫化物和黑磷等已被合成和研究.图9为一些典型二维材料的晶格结构及其热导率^[38].

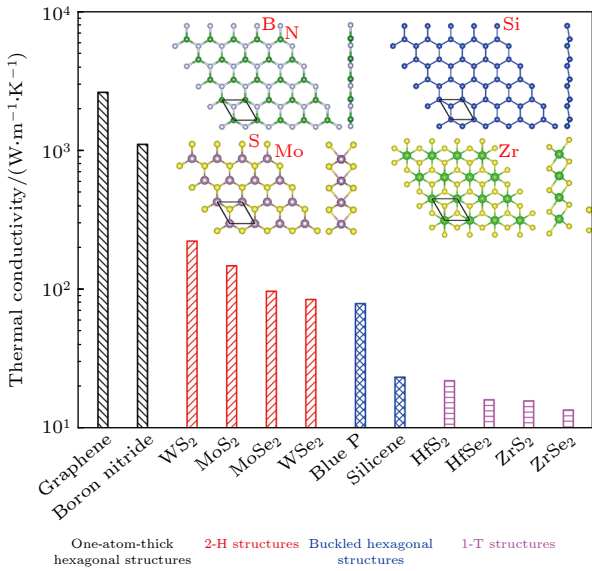


图 9 一些典型二维材料的热导率和平面结构^[38]

Fig. 9. Thermal conductivity and layer structure of some typical 2D materials^[38].

石墨烯在室温下具有非常高的热导率, 范围在 2000—5000 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 关于其许多工作都集中在理解其高热导率背后的热传输机制并利用其优越的导热性去填补实际应用中的缺口. 显然, 对石墨烯的声子传输和热导率的研究为其他新兴二维材料奠定了良好的基础. 然而, 即使对于石墨烯这种充分研究的二维材料, 仍有许多问题尚未达成共识. 此外, 许多新型二维材料的晶格结构与单层石墨烯并不相同. 因此, 是否能够将石墨烯的研究成果直接推广到其他二维材料有待商榷.

许多二维材料已被证明具有类似甚至优于石墨烯的性能. 例如, 虽然石墨烯没有带隙, 但一些单层过渡金属硫化物 (如 MoS_2 , WS_2 等) 具有带隙, 使其成为电子和光电器件材料的理想选择. 与传统硅基电子器件相比, 这些二维材料驱动的器件由于尺寸更小且更为高效. 然而, 一些二维材料的热导率非常低, 导致器件的散热成为限制其性能和可靠性的瓶颈. 因此, 理解二维晶体中的声子传输行为对于设计使用二维材料的新器件至关重要.

3.2 二维声子热输运

2000 年, Lippi 和 Livi^[39] 开启了二维体系热输运的研究, 在二维非线性晶格中发现了反常热输运现象. 2006 年, Yang 等^[40] 在二维 Fermi-Pasta-Ulam 晶格的中也发现了热导率发散现象. 2012 年, Wang 等^[41] 在动量守恒的二维非线性晶格中

发现: 在 FPU- β 模型中, 热导率在很宽的范围内呈现指数发散的趋势, 在尺度 $N > 10^3$ 的范围内可以很好地符合幂指数为 0.25 ± 0.01 的关系 (图 10(a)); 对于 φ^4 模型, 在计算的最大尺寸范围内热导率都展现了随尺寸变化的对数关系 (图 10(b)).

后续理论研究更注重真实材料体系, 比如石墨烯、过渡金属硫化物等. 室温下基于不同方法的二硫化钨热导率计算结果如图 10(c) 所示, 虽然不同模型计算的具体数值有所差异, 但大部分计算都表现出了明显的尺寸效应. 分子动力学模拟由于高估了非简谐性而导致热导率变化趋势不明显^[42]. 如图 10(d) 和图 10(e) 所示, 2015 年 Gu 等^[43] 运用第一性原理计算得到了不同声学支对热导率的贡献及其随尺寸的变化关系.

悬空少层二维材料的热导率测量十分困难, 截至目前相关的实验工作仍比较匮乏. 最具代表性的工作是 2014 年 Xu 等^[11] 基于热桥法完成的单层悬空石墨烯热导率的测试, 其中样品长度 300 nm—9 μm 之间, 样品宽度控制在 1.5 μm 左右. 实验结果如图 11(a) 所示, 由于石墨烯与热桥接触部分热阻很难扣除, 图中给出了不同接触热阻下的热导率, 红色、蓝色和棕色的线分别对应于忽略接触热阻、接触热阻占总热阻 5% 和 11.5% 时的热导率随长度的发散关系. 2020 年 Yu 等^[10] 基于拉曼光热法对多种二维过渡金属硫化物进行了系统研究. 测试中实验样品搭在圆形孔上, 因此选用半径作为尺寸标定. 如图 11(b) 所示, 分别研究了单层、双层和三层 MoS_2 热导率随半径的变化, 随后拓展到单层 WSe_2 和 WS_2 的研究中, 发现这三种材料热导率随半径的变化都满足对数关系 ($\kappa \sim \log R$).

相比于二维材料热输运的理论研究, 相关的实验工作可谓凤毛麟角, 关于尺寸效应的实验研究尺度还局限在极小的尺度范围以内. 主要原因有两方面: 其一, 二维材料的反常输运现象在悬空样品上才能观察得到, 而二维材料的悬空样品制备困难, 成功率很低; 其二, 虽然泵浦探测、热桥法和拉曼光热法等迅速发展, 但是在悬空单层或少层的二维材料热导率测量中依然存在多种问题, 仍迫切需要精确可靠的测量手段^[2].

低维材料尺寸效应的研究为我们提供了深入理解微纳尺度声子热输运物理机制的窗口, 也为纳米材料在声学器件和热管理的应用方面提供了机会.

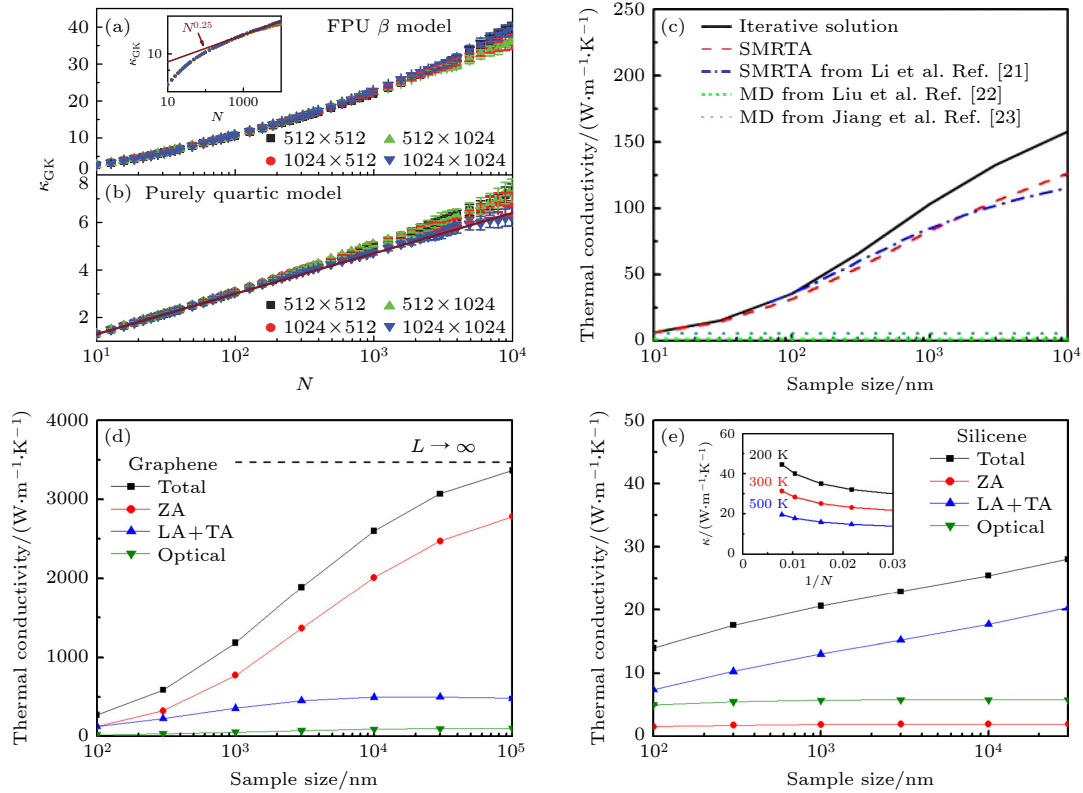


图 10 二维材料反常热运输的理论研究 (a) 基于 FPU- β 模型的二维晶格热导率随尺寸变化关系^[41]; (b) 基于相互作用势为四次方模型的二维晶格热导率随尺寸变化关系^[41]; (c) 基于不同计算方法得到的二硫化钼热导率随尺寸的变化关系^[42]; (d) 石墨烯热导率随尺寸变化关系; (e) 硅烯热导率随尺寸变化关系^[43]

Fig. 10. Anomalous thermal transport in two-dimensional material. (a) $\kappa_{\text{GK}}(N)$ in the X direction vs. N in $N_X \times N_Y$ lattices. FPU- β lattice. Inset: data plotted in double logarithmic scale. Solid line corresponds to $N^{0.25}$ ^[41]. (b) Purely quartic lattices^[41]. (c) The calculated thermal conductivity of MoS₂ at 300 K as a function of sample size^[42]. (d) Length dependence of thermal conductivity of each phonon branch of graphene. (e) Length dependence of thermal conductivity of each phonon branch of silicene^[43].

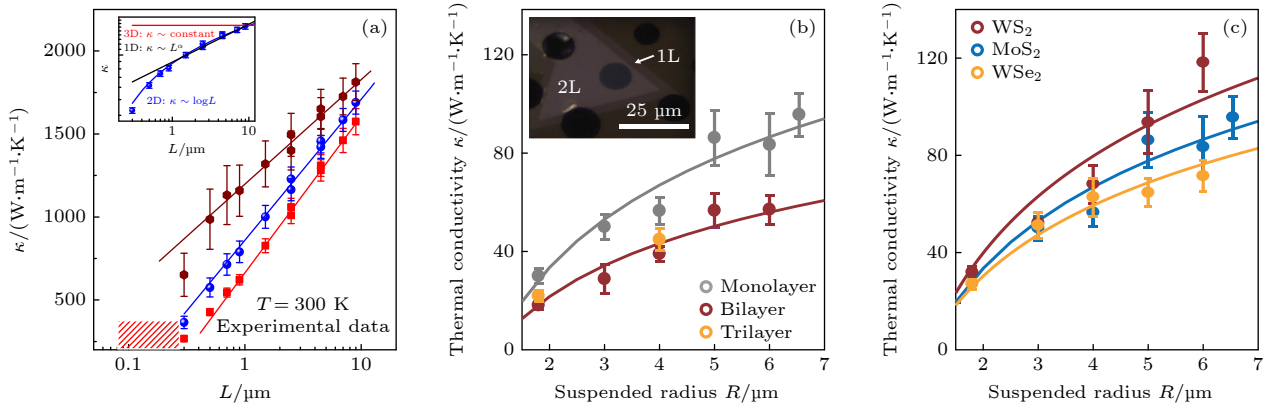


图 11 二维材料热导率发散的实验研究 (a) 基于热桥法测量得到的悬空单层石墨烯热导率^[11]; (b) 拉曼光热法得到的不同厚度 MoS₂ 热导率随尺寸的变化关系; (c) 拉曼光热法得到的不同材料二维材料热导率随尺寸的变化关系^[10]

Fig. 11. Thermal conductivity of 2D systems: (a) Experimental results on length-dependent thermal conductivity^[11]; (b) thermal conductivity of suspended monolayer/bilayer/trilayer MoS₂ obtained through Raman photothermal method as a function of sample size; (c) thermal conductivity of monolayer WS₂ (red color) and WSe₂ (orange color) obtained through Raman photothermal method as a function of sample size^[10].

3.3 声子的流体动力学行为

电子和其自旋可以通过外场进行调控,但是对于半导体中的热载流子-声子,还缺乏相应的调控手段,

这一定程度上限制了热电或声子学等器件的发展.一种可行的声子调控方法是通过引入小尺寸的纳米结构来改变声子平均自由程,从而调控其输运行为.

声子具有能量、动量、频率和波长等属性, 它们可以在晶格中传播和散射. 声子之间也可以发生相互作用, 导致声子的动量和能量的转移和耗散. 声子气体模型是一种理解声子的输运行为的传统方法. 求解其行为需要知道声子压力和温度之间的关系, 即状态方程. 一种常用的状态方程是理想气体状态方程:

$$p = nk_B T, \quad (2)$$

其中 P 是压强, T 是温度, n 是声子数密度; k_B 是玻尔兹曼 (Boltzmann) 常数. 此方程假设了声子之间没有相互作用, 且遵循玻色-爱因斯坦分布 (Bose-Einstein distribution). 当声子之间有相互作用时, 需要考虑声子的排斥或吸引力, 这时可以用范德瓦耳斯方程 (van der Waals equation) 或者其他更复杂的状态方程来描述.

声子能量密度和温度之间的关系用热容方程来描述. 一种常用的热容方程是德拜模型:

$$E = 3nk_B T \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx, \quad (3)$$

其中, k_B 是玻尔兹曼常数; T 是温度; n 是声子模式; Θ_D 是德拜温度, 它是一个与晶格特性有关的常数. 此方程假设了声子频率的分布服从德拜频谱, 并且遵循玻色-爱因斯坦分布. 当声子频率的分布不服从德拜频谱时, 需要用其他更复杂的热容方程来描述声子能量密度和温度之间的关系.

在高度受限的纳米结构边界内, 通常假定声子在进行“弹道输运”(ballistic), 即边界内的声子不会受到散射. 此时声子的平均自由程主要由材料的尺寸和几何构型决定. 当声子的平均自由程远大于晶格常数时, 声子可以近似地看作是无相互作用的粒子, 这时可以用玻尔兹曼 (Boltzmann) 方程来描述声子的输运过程. 当声子的平均自由程与晶格常数相当或更小时, 声子之间的相互作用变得重要, 这时声子的输运模式既不像粒子也不像波, 而是类似连续介质的宏观流动, 可以用流体力学方程来描述^[44]. 一言以蔽之, 声子的流体力学行为是指声子可以在一定条件下表现出类似于流体的宏观特征, 如声子黏度、声子压力、声子温度等. 声子的流体力学行为对于理解固体中的热输运、热膨胀、热电效应等现象具有重要意义. 2023年, 科罗拉多大学博尔德分校 Murnane 团队与南方科技大学李保文教授^[45] 在利用极紫外 (extreme ultraviolet, EUV)

光束研究具有深层纳米尺度特征的三维硅超晶格中的声子传输动力学时, 观察到与块体相比热导率的显著降低. 同时研究人员还建立了一套预测性的理论, 用于描述在尺寸远小于块体声子平均自由程的硅纳米结构中的声子的流体力学行为, 并揭示了声子气体的黏性 (viscosity) 和材料的孔隙率 (porosity) 之间的普遍关系.

在纳米尺度上存在散射和动量扩散现象, 这给在纳米尺度下使用块体声子特性建立球状模型带来了挑战. 此外, 对于纳米尺度上的边界散射, 目前还不清楚它是否可以被视为非相干的热耗散程度. 为了研究三维硅声子晶体中高度受限制的热流, 研究人员采用了在室温下时间分辨极紫外光散射测量方法, 首先通过在结晶硅基底上刻蚀周期性的面心立方堆积球形空穴来制备硅超晶格薄膜. 然后使用超快红外泵浦激光激发超晶格薄膜, 并利用超快 30 nm 波长的极紫外探测光束来监测其延迟的表面变形^[45].

研究人员使用有限元方法对系统的热弹性响应进行了模拟, 并将模拟结果与实验数据进行了比较. 图 12 展示了室温下三维硅超晶格的特性, 其具有极低的热导率, 并且能够观察到超晶格表面的镍光栅的热弛豫现象. 通常, 傅里叶模型被用来描述超晶格的热导率, 而时间相关的热导率则是非傅里叶传输的一个显著特征^[46]. 根据傅里叶定律:

$$\mathbf{q} = -\kappa \nabla T, \quad (4)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{q} = -(1 - \phi) c_V \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (5)$$

式中, \mathbf{q} 是热流密度; c_V 是硅的比热容; κ 是其等效热导率; T 是温度; $\phi = 0.385 \pm 0.02$ 是超晶格的孔隙率^[47]. 实验观察到的超晶格热导率明显低于块体的热导率 ($149 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 这一结果无法通过经典的体积缩减效应 (即代入孔隙率计算) 来解释. 因此, 需要更基本的解释来考虑参与热传输的声子群体与超晶格纳米结构之间的相互作用.

为了预测高度受限纳米结构中的测量结果, 可以将声子流体力学框架与多孔介质中稀薄气体动力学理论相结合, 以提高准确性. 该模型可以用 Guyer Krumhansl equation (GKE) 所描述^[48]. 但该方法仅适用于尺寸相对于块体声子平均自由程足够大的系统. 通过简化 GKE, 并假设热梯度几乎完全被 Laplacian 项描述的黏度系数所抵消, 可使用类似多孔介质中描述流体流动的达西定律模型

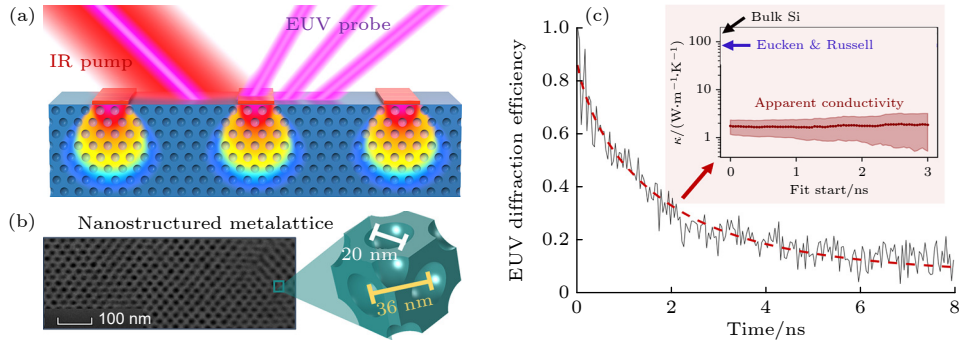


图 12 在室温下观察到三维硅超晶格的超低热导率 (a) 实验设置示意图. 通过一个时间延迟的极紫外探测光束, 在超快红外激光泵浦脉冲激发后, 监测超晶格表面镍光栅的热弛豫^[45]. (b) 超晶格结构的横截面电子显微镜图像. 约 500 nm 厚的超晶格薄膜由晶体硅组成, 其中穿插有 36 nm 周期性和约 20 nm 直径的 FCC 堆积孔隙, 导致孔隙率为 0.385 ± 0.02 ^[45]. (c) 傅里叶定律 (虚线红色) 预测值和实验得到的超低热导率数值 (灰色). 插图显示了块体硅导热率 (黑色)、体积缩减的有效介质理论 Eucken & Russell 导热率 (蓝色) 以及明显的超晶格导热率 (红色), 后者仅为块体的 1%^[45]

Fig. 12. Ultra-low thermal conductivity observed in three-dimensional silicon superlattices at room temperature. (a) Schematic diagram of the experimental setup. The thermal relaxation of the nickel grating on the superlattice surface is monitored after ultrafast infrared laser pump pulse excitation using a time-delayed extreme ultraviolet (EUV) probe beam^[45]. (b) cross-sectional electron microscope image of the superlattice structure. The approximately 500-nm-thick superlattice film is composed of crystalline silicon with 36-nm periodic and approximately 20-nm diameter FCC-stacked pores, resulting in a porosity of 0.385 ± 0.02 ^[45]. (c) Fourier's law predicted values (dashed red line) and experimentally obtained ultra-low thermal conductivity values (gray). The inset shows the bulk silicon thermal conductivity (black), the volume-reduced Eucken & Russell thermal conductivity (blue), and the distinct superlattice thermal conductivity (red), the latter being only 1% of the bulk value^[45].

来刻画超晶格内声子气体的输运方程. 考虑了孔隙边界处的非零热流量, 并将超晶格的渗透率类比于在稀薄气体中应用达西定律, 其方程表述如下:

$$\nabla T = -\frac{\mu}{K} \mathbf{q}, \quad (6)$$

$$\kappa = \frac{\mu}{K}, \quad (7)$$

其中 K 是渗透率; μ 是黏度, 通过将渗透率和黏度之间的比值解释为表观热导率, 该方程可以从高度受限纳米系统的表观热导率中推断出声子的黏度. 然而, 为了准确提取声子黏度, 必须对渗透率 K 进行详细表征. 这个纯几何量遵循普适的趋势, 可以通过仿照 Kozeny-Carman 关于达西定律 (Darcy's law) 中孔隙率的表述^[49], 加上 Klinkenberg 的准弹道修正并采用扩散声子边界碰撞假设^[50], 最终可以得到渗透率 K 如下:

$$K = \frac{d^2 \Psi^2 (1 - \phi)^3}{24 \Gamma^2 \phi^2}, \quad (8)$$

式中, d 是流体力学直径; ϕ 是孔隙率; Ψ 是孔隙的球形度即指孔隙或空隙在几何形状上与球形的相似程度; Γ 代表了热流线的平均长度与其两端之间距离的比值. 对于具有三维孔隙分布的系统, 声子黏度可通过测得的表观导热率和平均几何特性来计算. (8) 式适用于各种几何形状的系统, 而不局

限于超晶格系统. 研究表明, 在超晶格、纳米网格和多孔纳米线中, 在给定孔隙率下表观热导率强烈依赖于几何细节, 而黏度仅依赖于孔隙率, 更确切地说, 黏度包含 $(1 - \phi)/\phi$. 此现象具有普适性, 如图 13 所示, 几乎适用于目前文献所涉及的所有实验和大部分分子动力学模拟中的所有纳米结构系统.

由于声子的内禀性质主要取决于纳米系统的多孔性, 而与具体几何形状无关, 因此在图 13 中观察到的给定孔隙率下热导率的变化可以归因于仅与几何形状有关的渗透率 K . 渗透率不仅解释了经典体积缩减效应, 还反映了纳米尺度的几何效应, 可用于重新解释文献中观察到的热导率与几何描述符之间的相关性. 渗透率还可以与颈部尺寸或最小特征尺寸相关联, 而这些参数被证明是表征纳米结构对热导率影响的良好指标^[50-52]. 此外, 一些在声子晶体中常涉及的纯几何效应, 如孔隙各向异性^[53]、反向散射^[54]或表面扰动^[55]都可以与渗透率相关联. 目前对于声子流体力学行为的研究已经提出了适用于受限纳米结构 (三维超晶格、二维纳米网络、多孔纳米线和纳米线网络) 的普适理论. 类比于多孔介质中的流体力学, 可以将热导率拆分为渗透率 (该项与几何构型相关) 和黏度 (该项包含了声子流动和声子相互作用在纳米尺度的受限作用) 作用项, 且表观热导率的变化仅与渗透率相关.

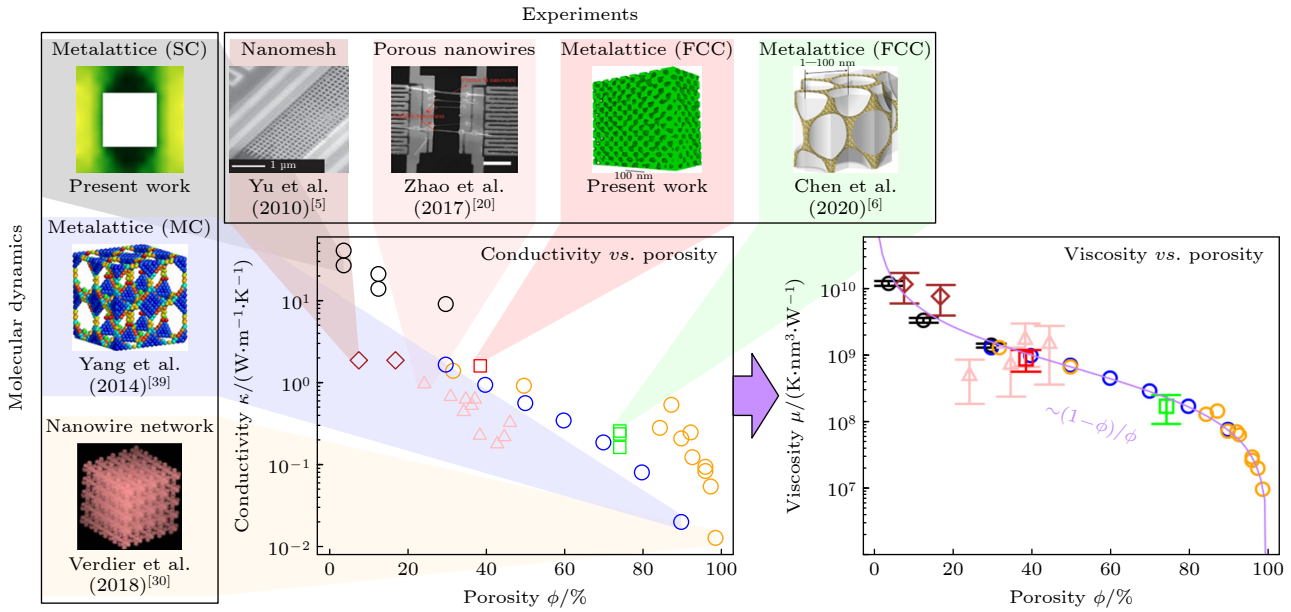


图 13 高度受限纳米体系中声子“黏度”(viscosity)与声子晶体孔隙率(porosity)的统一理论^[45]
 Fig. 13. Unified theory of phonon “viscosity” and “porosity” in highly constrained nano-systems^[45].

最近的数值模拟结果相应地在各类体系中观察到了声子的流体力学行为并对其展开研究. Zhang 等^[56]通过玻尔兹曼方程研究了有机材料中的声子流体力学传输. 研究表明, 聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚乙炔 (polyacetylene, PA-II)、聚苯 (polyacene, PA-I) 等晶体聚合物, 都存在显著的声子流体力学传输现象, 其中聚乙烯在中温区 (120 K) 呈现明显声子流体力学行为. 他们通过对其谱声子分析发现, 这种行为来源于聚乙烯分子中一种特殊的扭转运动. Jiang 等^[57]利用声子玻尔兹曼输运方程结合第一性原理计算, 探索了各种材料的晶格热导率 κ 和不同相互作用势截断半径 r_c 之间的关系. 截断半径是在模拟中用于限定相互作用范围的参数, 它将原子之间的相互作用限制在小于 r_c 的范围内, 超出这个范围的相互作用将被忽略, 从而起到简化计算的作用. 他们对石墨烯和硅烯进行了研究, 并与块体硅的结果进行了比较. 他们发现随着 r_c 的增加, 石墨烯的 κ 最难收敛, 而块体硅的 κ 能够在较小的 r_c 下完成收敛. 在此研究过程中, 他们发现在石墨烯、硅烯这两种二维材料中都观测到了声子的流体力学行为, 这种现象源自于强烈的竖直方向 (Z 轴方向) 振动. 尽管对声子流体力学行为的研究, 尤其是在二维材料体系中^[58-60], 取得了一定的进展, 但是对于特定尺度下声子流体力学行为的理解还远远不够, 仍需要开展进一步的理论研究、数值模拟和实验验证.

3.4 双层转角石墨烯热传导的“魔角”

在二维材料的研究中, 双层转角石墨烯的研究是近年来一个研究热点. 由于双层石墨烯上下层间转角的调控, 双层转角石墨烯 (twisted bilayer graphene, TBG) 可以形成一个新的超周期晶格——莫尔晶格. 当转角为 1.08° 时, 能带杂化及反交叉的出现导致在狄拉克点附近形成平带. 在 1.08° 的转角下, 双层石墨烯会产生很多不寻常的现象, 包括超导、电子强关联、自发铁磁性、量子化的反常霍尔态以及拓扑保护态等^[61-63]. 因此, 1.08° 常被称为“魔角”. 旋转角对于声子热运输会产生什么样的影响, 这个问题吸引了众多研究者的关注.

转角石墨烯除了石墨烯材料本身的周期结构外, 还存在第二个周期结构——莫尔晶格, 类似纳米声子晶体. 声子晶体的热传导系数除了依赖构成声子晶体材料的性质 (包括周期) 外, 还依赖声子晶体的周期等 (如图 14(a) 所示). 由此可以推断, 扭转石墨烯的热传导一定会依赖旋转角.

研究表明, 扭转石墨烯中由于不同高对称性方向的声子混合会产生混合折叠声子模式, 进而对声子性质产生影响, 尤其是石墨烯最主要的热载流子——面外声子^[11,64]. Li 等^[65]发现, 相比于未扭转的石墨烯, 在扭转角度为 34° 时石墨烯热导率减少.

在进一步的研究中, Han 等^[66]发现在 $0^\circ-30^\circ$ 之间, 旋转石墨烯面上热导率呈现一个不对称的 V 形, 即先下降后又上升. Battista 等^[67]测量了 TBG

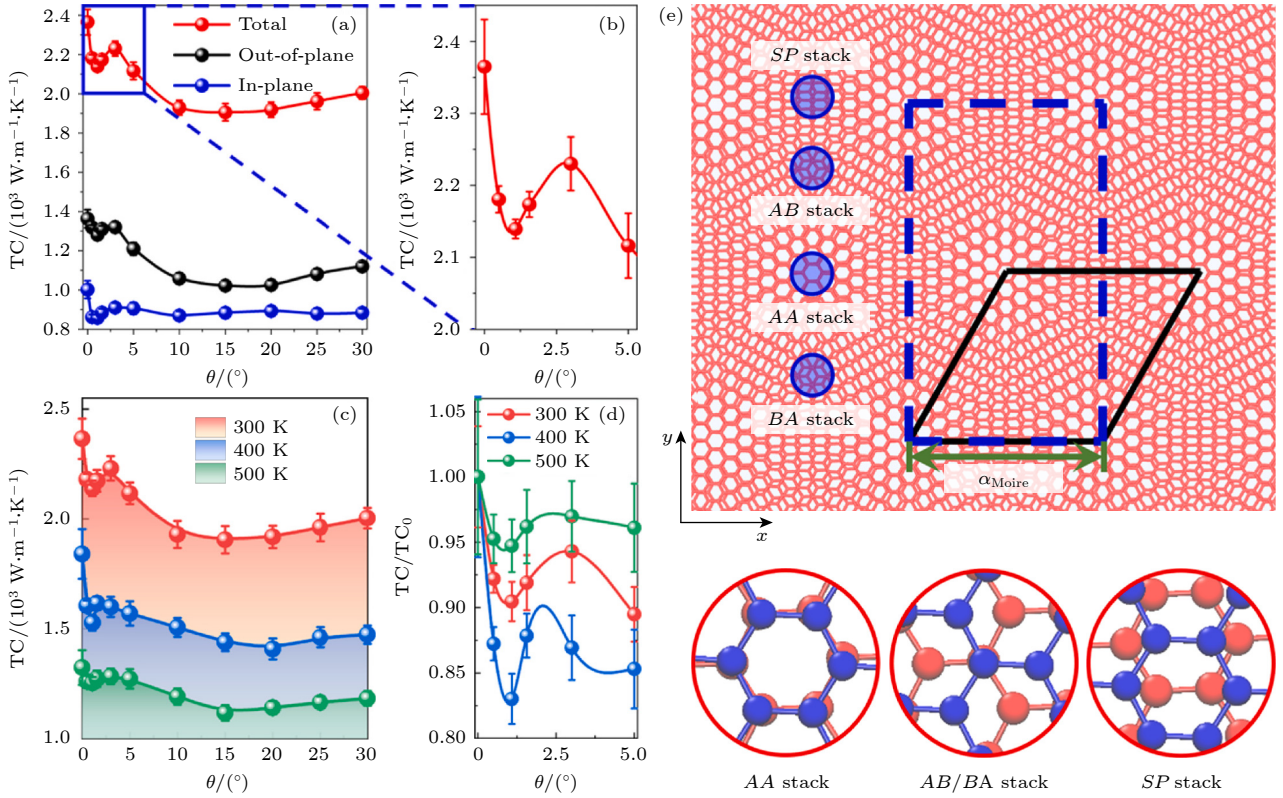


图 14 (a) 双层旋转石墨烯面内振动, 垂直方向振动对热传导的贡献和总的热导率随旋转角的变化^[71]; (b) 图 (a) 中 (0° — 5°) 范围内放大的热导率变化^[71]; (c) 不同温度下热导率与旋转角的依赖关系^[71]; (d) 0° — 5° 转角下不同温度热导率随转角的变化关系^[71]; (e) 双层旋转石墨烯形成的莫尔晶格 (Moiré) 和 AA, AB, SP 堆积结构的原子位置. 红/蓝颜色的原子对应下层和上层的碳原子^[71]

Fig. 14. (a) Total, in-plane, and out-of-plane thermal conductivity of TBG varies as twist angle from 0° to 30° at 300 K^[71]; (b) total thermal conductivity of TBG versus twist angle below 5° ^[71]; (c) total thermal conductivity of TBG versus with twist angle at temperatures 300, 400 and 500 K^[71]; (d) normalized thermal conductivity with respect to the value of the untwisted structure as a function of twist angle at 300, 400 and 500 K^[71]; (e) the Moiré lattice formed in TBG and the atomic arrangements of AA, AB, and SP stacks^[71].

的电子热导率随转角的变化. Nie 等^[68], Li 等^[69]和 Wang 等^[70]分别用非平衡分子动力学方法研究了 TBG 的热导率, 所得到的热导率对转角依赖关系的物理意义仍不清楚.

最近 Cheng 等^[71]发现了双层转角石墨烯 (TBG) 的热导率在转角为 1.08° 时呈现一个反常的局部极小值. 通过非平衡分子动力学研究发现, 热导率的局部极小值源自于原子振动振幅和应力的空间分布与散射位点密度之间的竞争. 在莫尔晶格中, 不同位置两层石墨烯的堆叠方式是不一样的, 在一个周期内典型的堆叠方式包括 AA, AB/BA, SP 堆叠 (如图 14(e) 所示). 不同的堆叠模式使得不同位置的原子振动和应力都有所区别, 导致声子所感受到的环境不一样, 从而产生声子散射位点, 降低热导率. “热魔角”的形成源自于原子振动振幅和应力的非局域化与 AA 堆积密度增加之间的竞争. 前者削弱了单个散射位点的散射强度, 后者增

大了散射位点的密度. 这两种效应的结合最终导致了转角石墨烯中出现了热传导的不规则性.

此外, 研究还表明“热魔角”的出现不随温度改变而改变, 揭示了纳米尺度下新的传热机制与二维材料的独特物理特性.

4 声子热导率调控

材料的声子热导率与材料中的声子行为密切相关, 其热导率可由如下公式表示:

$$\kappa = \frac{1}{24\pi^3} \sum_n \int C(k, n, T) v_g^2(k, n) \tau(k, n, T) dk, \quad (9)$$

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}. \quad (10)$$

积分项中 n 是表示声子谱中第 n 支声学模式; k 是声子波矢; T 是温度; τ 是声子寿命; C 代表着每

一声子模态的热容; v_g 则是声子的群速度, 其为声子频率对波矢的偏导.

(9) 式表明影响声子行为的因素包括: 声子寿命, 声子数量, 声子的群速度. 声子作为一种准粒子, 具有波粒二象性. 调控声子的方式可以大致分为两类: 一类主要调制声子的波的性质; 另一类则注重于调制声子的粒子行为. 决定声子展现出粒子行为还是波动行为的关键在于三个长度之间的大小关系: 声子波长, 声子平均自由程 (声子群速度乘以声子寿命), 声子晶体的晶格常数.

4.1 纳米声子晶体调控热运输

声子具有特定的频率和波矢, 频率和波矢之间的关系被称为声子的色散关系. 与波一样, 声子也具有干涉和反射等性质. 调节声子的干涉行为在声子晶体中得到了广泛应用.

声子的相干性描述了声子振幅和相位在空间和时间上的关联程度. 相干现象是声子之间由于相位差异而引起的增强或抵消效应. 利用这种相干性, 人们可以通过构建特殊结构使处于特定频率范围内的声子相互抵消, 在声子色散谱中表现为禁带的出现. 当禁带出现时, 特定频率的声子无法通过, 导致材料的热导率急剧下降.

调控声子波行为制备声子晶体可分为两类: 布拉格散射型声子晶体和局域共振型声子晶体.

前者利用了声子的相干散射特性, 所以使用其机理构建的声子晶体为布拉格散射型声子晶体. 这种声子晶体是在声子的传播方向上构建周期性界面. 当声子的波长大于或接近晶格常数时, 布拉格定律 (Bragg's law) 将主导声子的输运过程^[66]. 使

声子被散射后发生相干 (如图 15), 从而导致完全带隙的产生. 在这种声子晶体中, 散射体的几何形状、晶格结构、散射体与晶格对称性等参数都会对带隙的位置和宽度产生影响. 局域共振型声子晶体则是利用结构中的局部共振单元来实现热导率的降低. 当传播声子频率和局部共振单元的共振频率相近时, 共振单元会发生共振, 导致声子群速度降低. 通常, 周期性局部共振体通常为柱状结构^[67] (如图 16 所示). 这些结构类似于谐振腔, 可以让部分声子局域化, 降低声子的传输能力, 进而降低材料的热导率. 拥有上述结构的纳米声子晶体的声子谱将显示出平带. 声子谱的斜率代表声子的群速度, 斜率越小, 声子的群速度越低, 材料的导热系数也越低. 而且如果在周期性声子晶体中引入无序结构, 可以使声子发生局域化, 从而进一步降低热导率. Ni 和 Volz^[73] 总结了声子在无序原子系统中的 Anderson 局域现象, 通过实验证据和理论分析, 讨论了声子 Anderson 局域现象的影响因素. Shao 等^[74] 通过原子级声子波包模拟研究了表面无序化和粗糙度对声子散射的影响, 挑战了传统对声子表面散射的认识, 并提出了对表面散射机制的新理解. Sun 等^[75] 将硼氮化物/碳纳米管超晶格结构中超晶格层厚度随机化, 通过分子动力学计算证明了声子 Anderson 局域的存在, 并进一步探讨了不同超晶格厚度分布对热导率的影响, 为设计低热导率热电材料提供了新思路. Wang 等^[76] 发现通过随机化超晶格层厚度, 可以显著地降低热导率, 这展示了相干声子在随机多层结构中的局域现象. Chowdhury 等^[77] 使用机器学习方法, 可以最大化多层结构带来的影响.

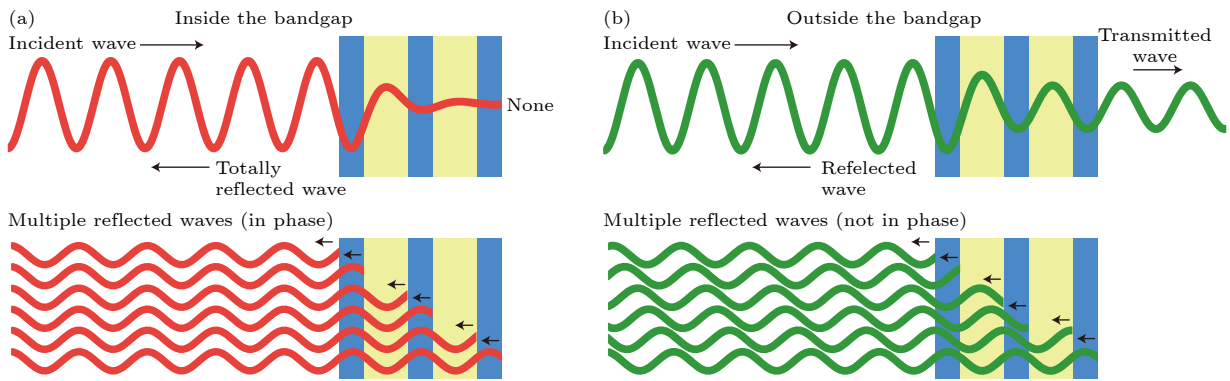


图 15 布拉格反射型声子晶体中声子在声子晶体的运动行为 (a) 处于禁带内的声子穿过周期结构逐渐消失^[72]; (b) 处于禁带外的声子能够穿过周期结构^[72]

Fig. 15. Travel behavior of phonons in phononic crystals: (a) Phonons within the bandgap gradually disappear as they pass through the periodic structure^[72]; (b) phonons outside the bandgap are able to pass through the periodic structure^[72].

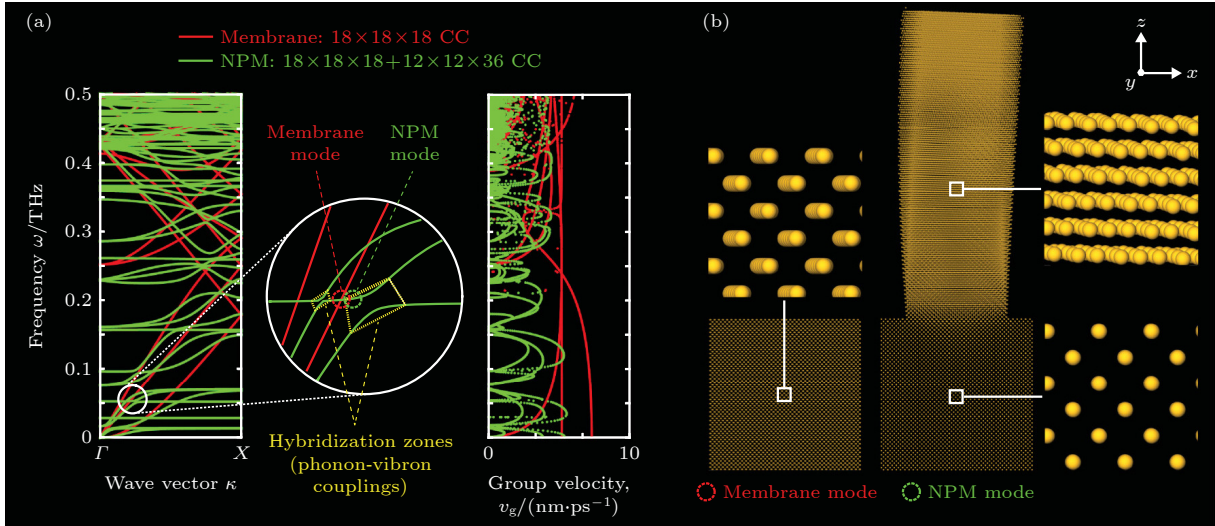


图 16 局域共振型声子晶体 (a) 相同材料下具有柱状结构的纳米声子晶体 (红色) 声子谱、群速度和没有柱状结构的膜 (绿色) 的声子谱、群速度的对比^[78]; (b) 柱状分子纳米声子晶体的结构^[78]

Fig. 16. Phononic crystals with resonant cavities: (a) Comparison of phonon spectra and group velocities between nanophononic crystals with pillars (red) and membranes without pillars (green) made of the same material^[78]; (b) structure of the nanophononic crystal with pillars^[78].

声子在运动过程中会在某些情况表现出粒子行为. 当声子经历的周期结构尺寸大于其平均自由程时, 声子会呈现扩散 (diffusive) 行为. 反之, 声子传播的方式为弹道输运 (ballistic). 声子之间和声子与周期结构之间还会发生散射等行为, 这些声子通常被称为非相干声子.

为了使声子遵循粒子般的扩散行为, 最好的办法就是调控声子的平均自由程. 掺杂 (doping) 是一种不错的方法, 掺杂是指向材料中引入杂质或其他元素, 如同位素. 这些杂质或掺杂元素在材料的晶体结构中替代原有的元素并嵌入到晶格中, 声子经过时会发生散射. 掺杂可以使声子寿命降低, 从而降低声子的平均自由程, 使材料的热导率降低. 不仅如此, 声子在边界上也会发生粒子般的散射行为. 因此, 也可以通过调节边界粗糙度^[79]使声子的平均自由程降低.

声子晶体 (phononic crystal), 顾名思义就是通过周期结构调控声子输运行为来改变物理特性的一类人造晶体. 声子是一种准粒子, 它代表着物体在特定时刻的振动模式. 不同频率的声子可以传递不同的信息.

低频的声子 (1 Hz—1 GHz) 主要传递声音信息, 而高频的声子 (> 1 THz) 则被视为热传导过程中的载流子 (图 17). 这种传热声子的波长大约在纳米尺度, 因此, 可调控热运输的声子晶体也常

被称作“纳米声子晶体 (nanophononic crystal)”.

4.1.1 一维纳米声子晶体

最常见的一维声子晶体也被称作超晶格 (superlattice), 将两种或多种不同材料沿某一特定方向进行周期排列而得到的结构. Li 等^[81]提出了简化共振模型来预测局部柱状共振器对声子群速度的影响, 他们提出的简化共振模型 (如图 18(a)) 能很好地预测声子群速度的下降现象, 该模型能很好符合有限元模拟结果. Costescu 等^[82]观察到 $W/\text{Al}_2\text{O}_3$ 超晶格的导热系数比氧化铝和钨的平均导热系数小 1/4. 在纳米声子晶体的研究领域中, 硅材料被广泛用于研究声子输运性质. 来自日本东京大学的 Nomura 课题组^[83-86]对硅基声子晶体进行了全面研究. 他们对比了相同孔隙率下周期孔结构与无规则孔结构的硅基声子晶体热导率下降情况, 在温度为 4 K 时, 时域热反射 (time-domain thermoreflectance, TDTR) 的实验结果表明, 规则孔结构的硅热导率下降到块体硅的 21%, 而无规则孔的热导率下降到块体硅的 8.5%. 对于声子晶体的其他结构, 如局部共振器、边界等对声子导热的影响, Nomura 课题组都进行了十分深入的研究 (如图 18(b)). Wang 等^[87]对石墨烯纳米带 (graphene nanoribbon, GNR) 的研究揭示, 只需要加入一部分杂质颗粒或者空隙, 就能大大削弱局部共振作用降低热导率 (如图 18(c)).

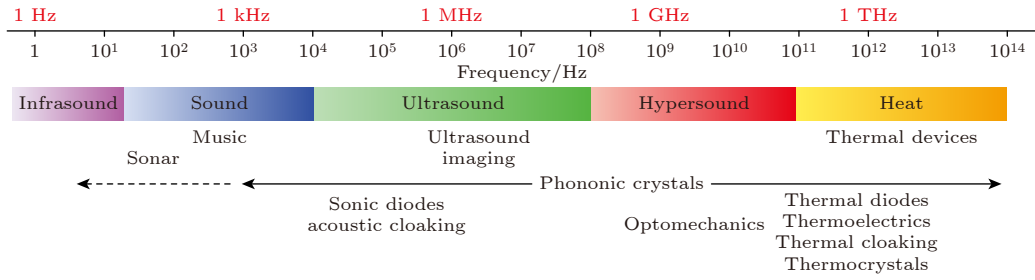


图 17 不同波长声子传递的信息^[80]

Fig. 17. Information transmission by phonons of different wavelengths^[80].

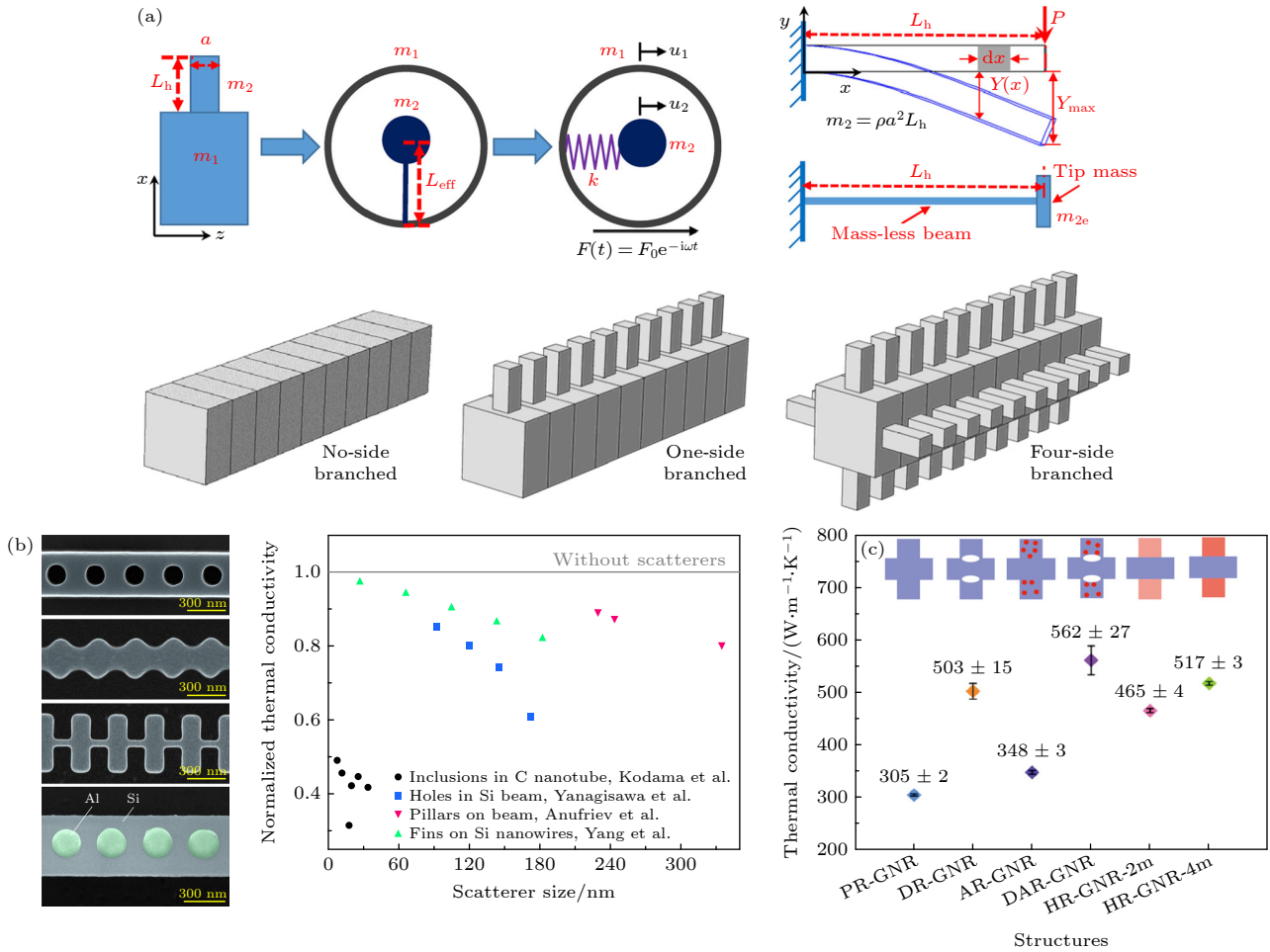


图 18 (a) 简化后的共振器模型^[81]; (b) 四种不同类型的周期型结构 (由上至下分别是打孔结构、翅形结构、柱形结构、材料掺杂结构), 以及四种结构的热导率与结构尺寸的变化关系^[84]; (c) 不同共振器结构 GNR 的热导率^[87]

Fig. 18. (a) Simplified resonator model^[81]; (b) four different types of periodic structures (from top to bottom: holes, wings, pillars, and material-doped structure), and the relationship between thermal conductivity and structural size for the four structures^[84]; (c) thermal conductivity of different resonator structures in GNRs^[87].

4.1.2 二维纳米声子晶体

当块体材料在两个方向上都具有周期性的结构时, 称为二维声子晶体. 二维声子晶体的研究与一维声子晶体相似. Yang 等^[88]对二维石墨烯声子晶体 (graphene phononic crystal, GPnC) 的热导率进行了理论计算, 他们使用非平衡分子动力学的

方法探究了样品长度、温度等因素对石墨烯声子晶体热导率的影响. 如图 19(a), (b) 所示, 他们发现二维石墨烯声子晶体的热导率随长度的增加而增加, 并在一定长度 (~250 nm) 后增长趋于平稳. 此外, 与石墨烯相比, 石墨烯声子晶体表现出不同的温度依赖性行为, 随着温度的升高, 热导率下降得

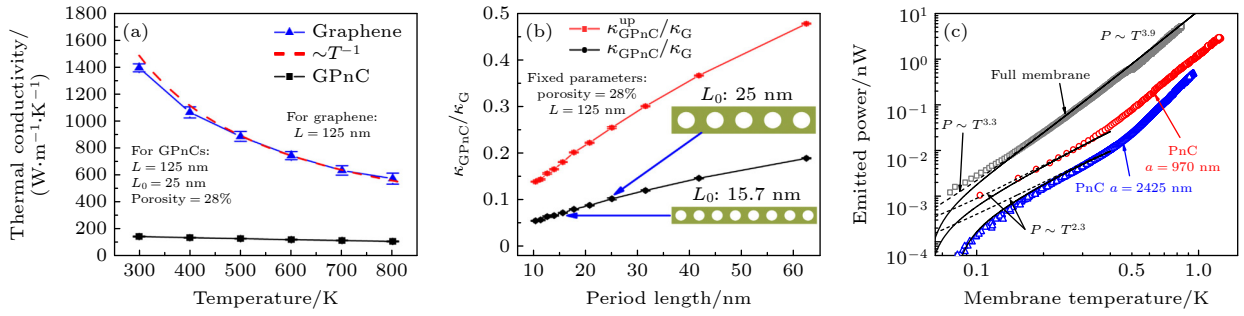


图 19 二维石墨烯声子晶体的热导率随 (a) 温度, (b) 周期长度的变化情况^[88]; (c) 声子晶体在激光加热下的温度变化情况, 符号的大小代表测量误差^[89]

Fig. 19. Thermal conductivity variation with temperature (a) and system periodic length (b)^[88]; (c) temperature changes of the nanophononic crystals under laser heating, where the symbol size represents measurement errors^[89].

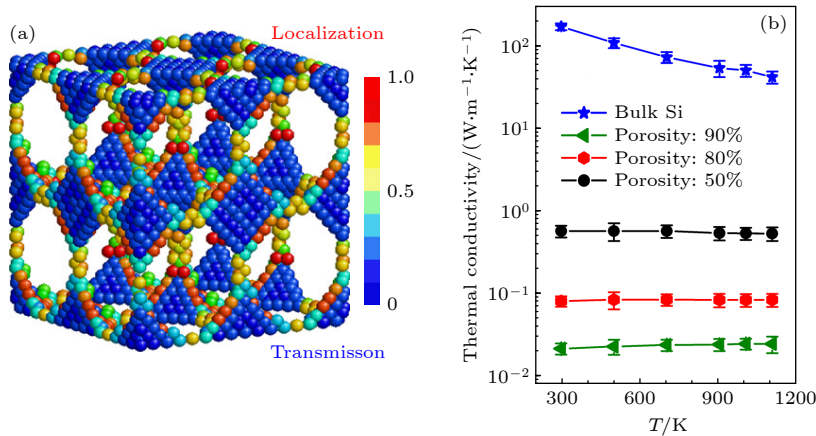


图 20 (a) 三维声子晶体中声子传输方式示意图^[91]; (b) 不同孔隙率下硅基声子晶体热导率随温度变化情况^[91]

Fig. 20. (a) Schematic representation of phonon transport in three-dimensional nanophononic crystals^[91]; (b) temperature dependence of thermal conductivity in silicon-based nanophononic crystals with different porosities^[91].

较慢. 同时, 他们还研究了不同波长声子的参与率, 对以上现象背后的物理机理给出了合理的解释. Zen 等^[89] 在 1 K 的环境下进行实验, 观察到具有规则孔洞的氮化硅薄膜热导率存在下降情况 (如图 19(c)). 通过分析声子态密度, 他们提出热导率下降不仅仅是因为相干声子, 态密度和群速度的降低同样带来了热导率的下降.

4.1.3 三维纳米声子晶体

研究发现, 与二维声子晶体类似, 三维声子晶体的热导率下降也不能简单归因于相干声子的影响. Yang 等^[90,91] 通过分子动力学模拟, 探究了三维硅纳米声子晶体的热导率变化规律. 研究的结果表明: 孔隙率越大, 声子晶体热导率越低, 孔洞的存在可以将硅的热导率降低到原来的 1/10000 (如图 20). 声子的参与态密度表明, 随着孔隙率的增加, 更多的声子被局域化. 硅纳米声子晶体热导率对温度变化不敏感, 计算表明从室温到 1100 K, 热

导率几乎无变化.

4.2 纳米热超材料调控热输运

超材料是一种人造材料, 通过结构设计对材料的关键物理参数进行调控, 从而赋予其独特的物理性质, 这些性质常规材料往往不具备. 随着纳米技术的不断发展, 实验中可实现的材料结构制备尺度不断减小, 超材料的概念不再局限于宏观材料. 在热学和声子调控领域, 制备纳米超材料的方法可以归纳为以下几种.

4.2.1 表面修饰

在微纳尺度下, 材料的热导率受到声子行为控制, 声子会与界面发生相互作用. 声子可以在界面处发生镜面反射或漫反射, 或兼而有之. 用于估计镜面反射程度的参数 p 可以使用 Ziman 公式^[48] 得到:

$$p = \exp\left(-\frac{16\pi^3\delta^2}{\lambda^2}\right), \quad (11)$$

其中 λ 表示声子波长; δ 是均方根表面粗糙度. 当 $\delta \ll \lambda$ 时, p 趋近于 1, 对应于纯粹的镜面反射, 这种反射对声子传输没有干扰. 当 $p = 0$ 时, 声子散射全为漫反射, 材料的热导率最低, 这个极限被称为卡西米尔极限 (Casimir limit)^[92].

目前人们已经提出很多理论模型来理解声子反射的具体机制. Martin 等^[93] 认为表面粗糙度会导致声子谱的改变, 并使用微扰理论计算了声子的表面反射, 如图 21(a) 和图 21(b). Maurer 等^[94] 通过声子蒙特卡罗 (Monte Carlo) 模拟了硅纳米线表面粗糙化导致的极低热导率. 研究发现, 在不同粗糙度条件下, 几何平均自由程 (geometric mean free path) 会影响材料的热导率. 在较低粗糙度下, 热导率与几何平均自由程呈指数关系; 而在高粗糙度下, 声子在表面多次散射导致热导率线性下降, 接近非晶极限 (amorphous limit). 除此之外, 如图 21(c), Chang 等^[95] 通过在高热导率的碳和氮化硼纳米管外部沉积铂, 首次在实验上制备了微纳尺度下的热二极管. 另外, 由于表面修饰在大多情况都会降低

热导率, 所以通过表面修饰调控声子行为在热电领域也具有广泛的应用前景^[96,97].

4.2.2 多孔结构

多孔结构为进一步降低纳米材料的热导率提供了一种新方法. 不同于声子晶体的周期性孔结构. 无序的孔洞可以增强声子散射并减小声子的平均自由程, 从而高效调控材料的热导率.

利用嵌段共聚物光刻法^[100,101] 制备多孔硅薄膜是一种常用的方法, 这样制备的多孔材料热导率受孔径的影响很大. 多孔硅通常可根据其孔径进行分类, 包括微孔 (<2 nm)、介孔 (2—50 nm) 和大孔 (>50 nm). 一直以来, 在研究声子行为时, 无序孔都会和规整排列有序孔 (纳米声子晶体) 进行比较. Lee 等^[102] 通过分子动力学模拟和第一性原理计算了周期性排列的纳米级孔隙 (图 22(a)) 以及非周期排列孔 (图 22(b)) 对晶体硅的室温热电性能的影响, 发现周期性和非周期性的孔带来的热导率下降区别并不是很大. 然而 Ma 等^[103] 认为 Lee 等^[102] 的模拟体系太小, 在考虑更大的声子波长的情况下, 他们使用宏观有限元模拟微观波在规整和无

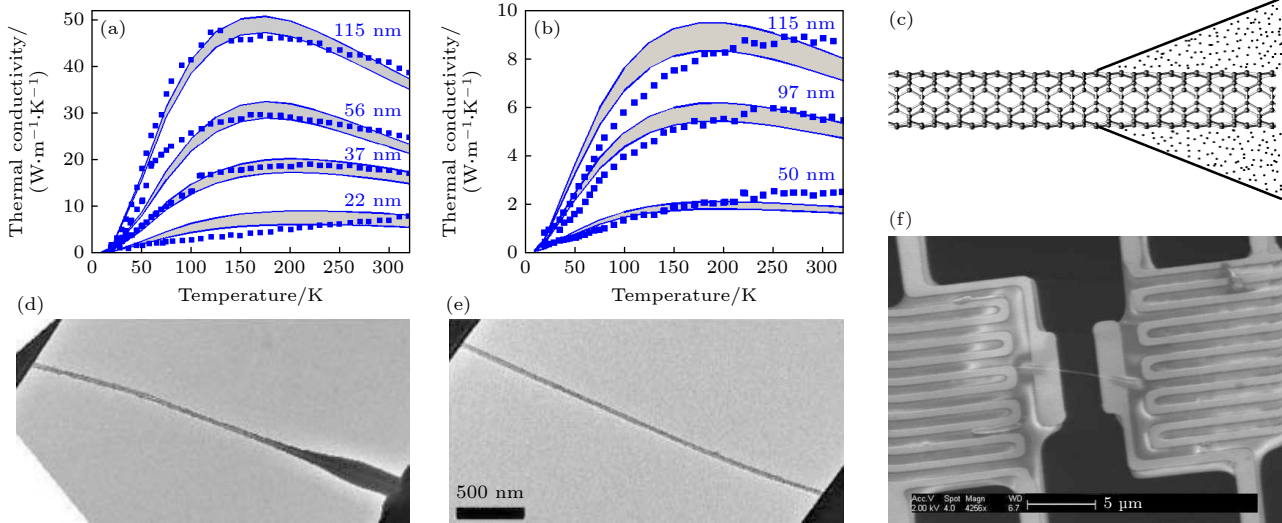


图 21 (a) 光滑的 VLS Si 纳米线的热导率, 阴影区域是具有均方根粗糙度为 1—3 Å 的理论预测^[93,98]; (b) 粗糙的 Si 纳米线的热导率 (均方根粗糙度为 3—3.25 nm)^[93,99]; (c) 在纳米管 (晶格结构) 上沉积金属铂的示意图^[95]; (d), (e) 相应的低放大倍率透射电子显微镜图像, $C_9H_{16}Pt$ 沉积在电极上前 (d) 后 (e) 的碳纳米管 (中间的浅灰色线) 的扫描电子显微镜图像, 比例尺为 5 nm; (f) 热导率测试实验装置示意图^[95]

Fig. 21. (a) Thermal conductivity of smooth VLS Si nanowires. The shaded areas represent theoretical predictions result with root mean square roughness of 1–3 Å^[93,98]. (b) Thermal conductivity of rough Si nanowires with root mean square roughness of 3.00–3.25 nm^[93,99]. (c) Schematic description of depositing amorphous $C_9H_{16}Pt$ (black dots) on a nanotube (lattice structure)^[95]. (d), (e) Corresponding low-magnification transmission electron microscopy images of the same carbon nanotube, showing the condition before (d) and after (e) $C_9H_{16}Pt$ deposition. Scanning electron microscopy image of a carbon nanotube (light gray line in the center) with $C_9H_{16}Pt$ deposited on the electrodes, the scale bar is 5 nm. (f) Schematic diagram of experimental device for thermal conductivity test^[95].

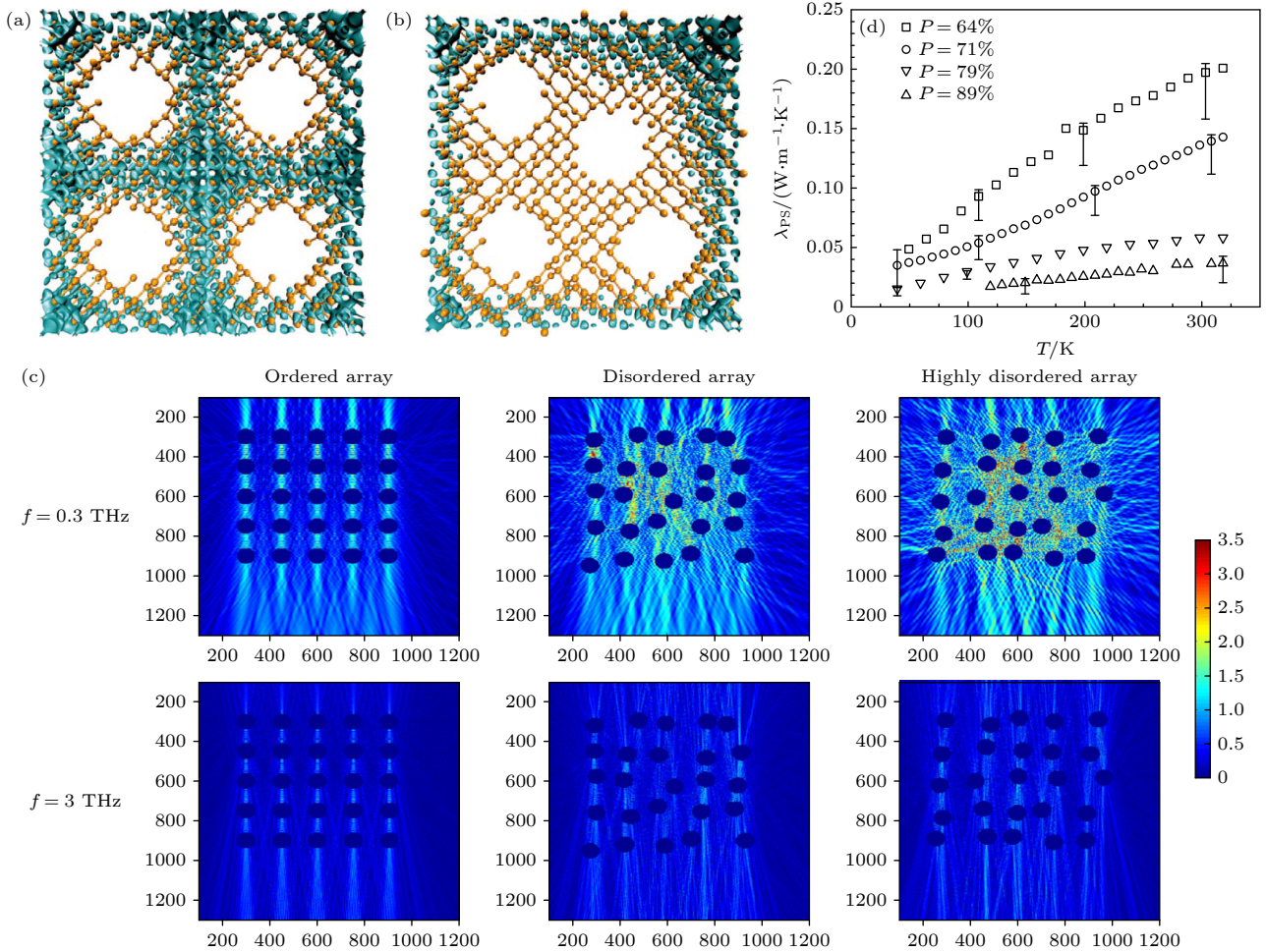


图 22 (a) 周期排布孔硅纳米材料^[102]; (b) 规整排布孔硅纳米材料^[102]; (c) 不同频率的波穿过规整和无规多孔介质的散射情况^[103]; (d) 无规多孔硅热导率在不同孔隙率 $P = 64\%$, 71% , 79% , 89% 的变化情况^[104]

Fig. 22. (a) Periodic porous silicon nanomaterials^[102]; (b) regularly arranged porous silicon nanomaterials^[102]; (c) scattering of waves at different frequencies through periodic porous and amorphous porous media^[103]; (d) variation of thermal conductivity for amorphous porous silicon with different porosities $P = 64\%$, 71% , 79% , 89% ^[104].

序孔洞中的散射行为后, 发现低频声子相较于高频声子而言更容易发生散射 (图 22(c)), 这样的散射行为对材料的热导率影响很大. Gesele 等^[104] 通过 3ω 法测量了电化学腐蚀多孔硅层的热导率 (图 22(d)), 发现热导率比纯硅小 3—5 个数量级, 热导率随着孔隙率的降低而增加, 随温度的升高而增加.

4.2.3 缺陷与同位素掺杂

缺陷通常指实际晶体材料与理想晶体材料之间的差异, 常见的缺陷包括点缺陷、线缺陷 (位错) 和面缺陷等. 大多数情况下, 缺陷被视为不利因素, 但因为声子的特征长度与纳米结构的特征长度相当, 故而也可以利用缺陷来实现对声子行为的调控. 同位素掺杂 (doping) 等缺陷会增加声子散射, 从而导致纳米材料的热导率下降并提高其热电优值. 与 10 年前相比, 科学家们对掺杂和缺陷调

控的理解更加深入, 已经有许多研究提供了宝贵的经验, 可以指导这一领域的持续发展^[105].

氦离子辐照 (helium ion irradiation) 是一种实验技术, 通过使用高能氦离子束对材料进行辐照处理, 氦离子辐照的过程涉及将高能氦离子束照射到目标材料表面或内部. 这些高能氦离子可以穿透材料的表面并在其内部产生能量沉积, 导致原子的位移和缺陷产生. Zhao 等^[106] 使用氦离子辐照技术对硅纳米线进行处理. 他们在硅纳米线的不同位置进行辐照, 并用热桥法对热导率进行测量. 如图 23(a), 他们发现通过对辐照剂量的精确控制, 可以实现局部热导率的精确调控, 使其在晶体和非晶体之间变化 (图 23(b)). 此外, 硅纳米线的热导率随辐照剂量的增加而急剧降低, 仅 4% 的缺陷就能将热导率降低约 70%. 在 300°C 下退火 2 h, 受损

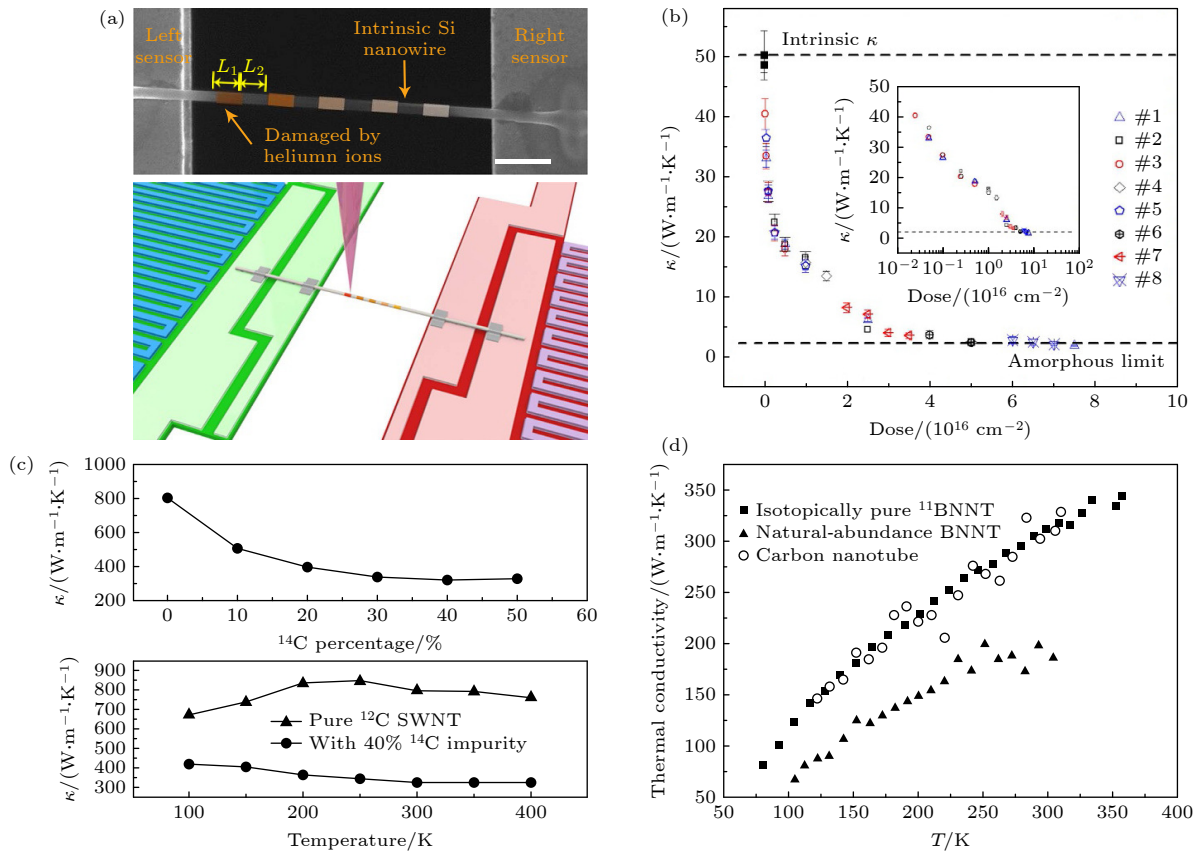


图 23 (a) 氦离子辐照后实验实物图和示意图^[106]; (b) 硅纳米线热导率随掺杂浓度的变化^[106]; (c) 单壁碳纳米管热导率随掺杂浓度下降示意图^[16]; (d) 掺杂前后氮化硼热导率随温度的变化^[110]

Fig. 23. (a) Experimental images and schematic diagram after helium ion irradiation^[106]; (b) thermal conductivity variation of silicon nanowire with doping concentration^[106]; (c) decrease in thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes with doping concentration^[16]; (d) variation of boron nitride thermal conductivity with temperature before and after doping^[110].

部分的热导率可以恢复. Aiyiti 等^[107]用低氧等离子体也实现了二维 MoS_2 热导率的连续调控.

同位素掺杂是指在一个物质中将一种元素的原子替换为该元素的同位素, 这种方式将会产生缺陷, 从而影响材料的热导率. 在纳米材料中, 质量的突变很容易引起声子行为的改变. Zhang 等^[16]通过理论模拟了单壁纳米管的热导率与其手性、同位素杂质、管长和温度之间的关系. 作者发现其结果与电导率的变化相反, 热导率对于纳米管的手性不敏感. 然而, 同位素杂质可以将热导率降低 60% (如图 23(c)), 并改变热导率的温度依赖行为. 在纳米材料中, 同位素导致的热导率下降大都源于声子局域化的形成, 有大量的理论模拟对同位素掺杂热导率降低的规律进行了研究^[108,109]. Chang 等^[110]通过实验研究了硼 11 掺杂的氮化硼, 发现天然氮化硼纳米管是纯硼 11 的氮化硼纳米管热导率的 50% (如图 23(d)). 这样由于同位素存在的热导率降低实验结果很好的符合了图 23(c) 的数值模拟

结果. 同时他们还发现纯硼 11 的氮化硼纳米管热导率大小及随温度变化的规律与碳纳米管基本一致, 作者推测这是因为硼 11 的原子质量和碳的原子质量相近, 进而两种材料的声子行为相似.

4.3 界面热阻调控热输运

界面热阻 (interfacial thermal resistance, ITR) 是指热流通过两个材料形成的界面受到的阻碍. 它衡量了热流从一个材料传递到另一个材料的难易程度. 降低电子设备内部界面热阻可以提高热量的传递和散热效率, 避免热量在局部区域积累而导致设备的损坏. 设备热管理不仅保障了器件的可靠性, 同时也决定了芯片算力能达到的高度. 据此, 散热问题已成为“后摩尔”时代电子技术发展的重大挑战之一^[1].

界面的能量传递涉及界面处相互作用和散射过程, 包括电子-声子、声子-声子相互作用和声子-界面散射等, 对热量在界面处的传递起着重要作

用. 界面的结构和界面缺陷会引入散射中心, 影响热传导过程. 通过深入研究界面热阻, 揭示材料界面的微观特性和能量传递机制, 对于设计新材料、优化热管理技术和提高能源转换效率具有重要意义. 因此, 界面热阻的研究不仅仅需要我们对物质性质和能量传递行为的深刻理解, 也需要考虑实际的工程应用^[2].

4.3.1 界面热阻研究方法

4.3.1.1 理论方法

对于宏观界面而言, 界面热导 (interfacial thermal conductance, ITC) 与几何形状无关, 而对于纳米尺度的界面热传输, 界面热阻强烈依赖于接触面积和接触界面的几何形状^[111]. 由于晶格失配或原子位错, 纳米尺度的界面通常被定义为一个有限的区域, 此区域大小的选择通常与界面类型、声子平均自由程和载流子类型等相关. 对于声子主导的界面热传输过程, 常涉及声子入射后发生的反射与折射过程, 如图 24 所示, 可通过计算声子传输系数来计算界面热阻, 两种主要的理论分别为连续介质理论和原子尺度理论 (图 25)^[2].

连续介质理论包括声子失配模型 (acoustic mismatch model, AMM) 和扩散失配模型 (diffuse mismatch model, DMM). AMM 将两种材料视为由理想平面分隔的连续介质, 忽略晶格结构的细节, 将声子视为弹性波, 适用于低温情况, 忽略了非弹性散射^[112]. 后续通过引入复波矢或考虑额外

热振动等方法来扩展 AMM 的使用范围. AMM 假设界面处的声子发生折射和镜面反射, 其预测值通常较高. 在此基础上, DMM 提出考虑界面处声子散射效应^[113]. AMM 和 DMM 是基于连续介质理论发展起来的, 忽略了原子结构和界面的局部变化. 而后晶格动力学、格林函数 (Green's function) 方法、分子动力学模拟、玻尔兹曼输运方程、蒙特卡罗方法等基于界面原子结构的数值方法被提出. 晶格动力学基于固体原子振动模式, 求解原子间相互作用势能和晶格动力学方程来研究热传导过程^[114], 在小尺度下具有很好的准确性, 适用于晶体材料的界面热阻计算; 格林函数方法考虑非弹性散射和界面效应对热传导的影响, 通过计算材料的格林函数研究界面的电子和声子耦合以及界面杂质、缺陷等对热传导的影响^[115]. 格林函数方法在原子尺度下具有较好的准确性, 适用于各种界面结构的热阻计算. 然而, 晶格动力学和格林函数方法的计算复杂度较高, 对系统的尺寸和时间尺度有一定的限制. 分子动力学模拟方法通过数值模拟原子的运动来研究热传导过程. 它可以考虑原子的非平衡态和动态行为, 适用于各种材料的界面热阻计算^[113]. 分子动力学模拟通过追踪系统中每个原子的运动, 利用牛顿运动方程和原子间相互作用的经验公式来模拟热传导. 分子动力学方法的优点在于能够捕捉到原子尺度的细节和局部变化, 但存在计算成本高、势函数简化和尺度限制等缺点^[55,116]. 由于势函数的准确性将直接影响分子动力学模拟的准确性,

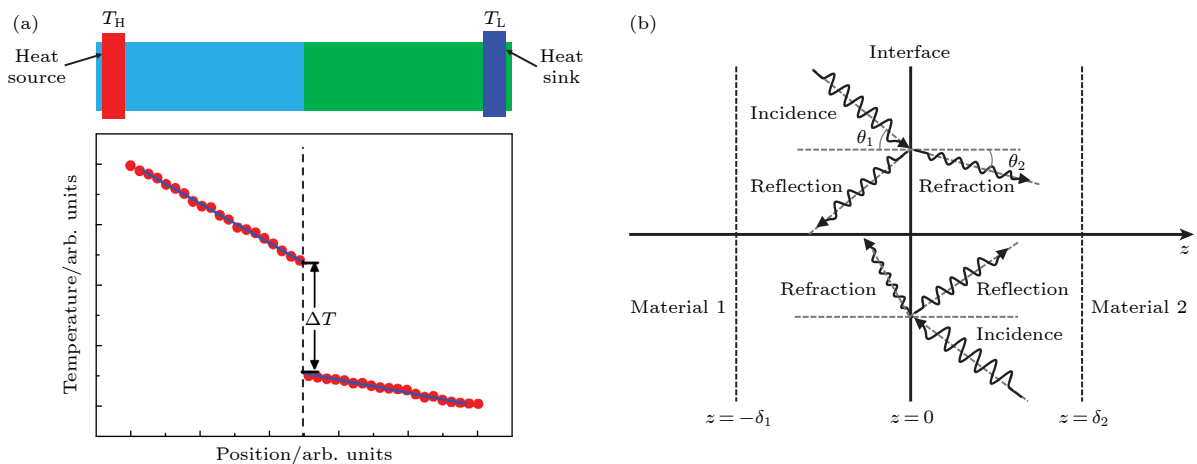


图 24 (a) 由两个不同阶段组成的界面的示意图和温度分布图^[2]; (b) $z = 0$ 处的理想界面分别延伸到每侧的有限厚度 δ_1 和 δ_2 , 与在界面上的声子反射和折射示意图^[2]

Fig. 24. (a) Schematic diagram and temperature distribution of an interface composed of two different segments^[2]; (b) the ideal interface extending to finite thicknesses δ_1 and δ_2 on each side of $z = 0$, with phonon reflection and refraction at the interface^[2].

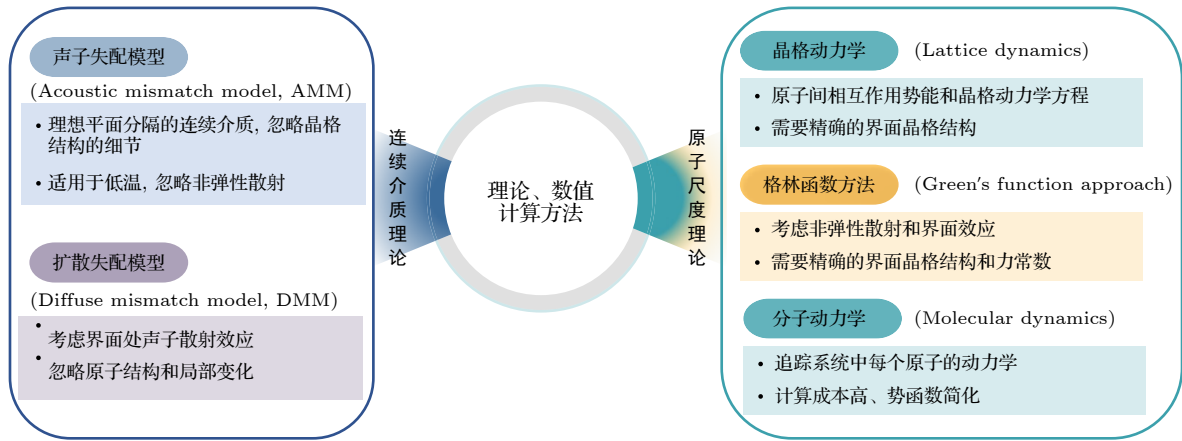


图 25 计算界面热阻的理论和数值方法比较

Fig. 25. Comparison of theoretical and numerical methods for calculating interface thermal resistance.

所以获得准确的势函数十分重要. 势函数一般是使用第一性原理计算得到, 这使得创建势函数的成本很高. 随着计算机科学的发展, 人工智能开始逐渐为科学研究服务. 研究人员可通过机器学习得到更准确的原子间相互作用势, 从而更好更快地对各类界面热传导问题进行分析^[117-122]. 玻尔兹曼输运方程、蒙特卡罗方法、密度泛函理论等方法也可以用于界面热阻的计算. 选择合适的方法应根据研究的具体需求和系统的特性来确定. 对于小尺度和复杂界面, 晶格动力学、格林函数方法和玻尔兹曼输运方程可能更适用; 而对于宏观尺度和复杂结构, 分子动力学方法和蒙特卡罗方法可能更具优势. 同时, 还可以结合不同方法的优点进行组合和改进, 以提高计算的准确性和效率.

4.3.1.2 实验方法

界面热阻的测量方法可分为稳态测量和瞬态测量. 稳态测量包括传统的热桥法和电子束自加热法^[123]; 而瞬态测量则包括差分 3ω 法和泵浦-探测技术^[124,125] (图 26). 传统加热器-传感器方法使用一个加热器在界面上产生温度梯度, 并使用多个传感器测量界面上的温度跳跃^[113]. 电子束自加热技术是热桥方法的扩展与延伸, 是目前唯一一种用于测量一维异质结界面热阻的技术^[126]. 它通过在扫描电子显微镜内使用聚焦的电子束作为加热源, 利用热桥电阻的变化测量温度变化. 当聚焦的电子束扫描过界面时, 可以检测到热阻的突变, 该突变对应于界面处的界面热阻. 聚焦的电子束需要穿过相对较长的路径, 较厚的样品具有更好的信噪比. 因此适用于较厚的样品, 瞬态测量法中 3ω 法通过

将一个高频电流通入样品, 测量其温度响应, 计算界面热阻. 它是一种非接触式测量方法, 适用性广, 但精度有限^[125]. 泵浦-探测热反射技术通过超快激光器研究非平衡现象, 其中时域热反射系统 (TDTR) 通过探测泵浦和探测光束之间的延迟时间进行研究, 频域热反射法 (frequency-domain thermoreflectance, FDTR) 则通过测量泵浦光束的调制频率进行研究. 这两种方法可用于研究热导率和界面热阻. 它们的优点包括快速、可靠、适用于各种材料和界面, 缺点是 TDTR 需要复杂的机械延迟装置, 而 FDTR 信噪比受到高频限制.

4.3.2 调控界面热阻的方法

界面耦合强度是指界面两边材料的相互作用大小, 它对界面热阻的影响非常重要. 界面耦合强度的调节可以通过改变材料之间的键合方式、应用静压或改变化学键合强度来实现. 静压可以使材料中的原子达到平衡位置, 同时改变它们的振动频率, 从而影响界面的弹性. 在高静压下, 界面的最大声子频率和群速度会增加, 从而提高传热效率. 例如通过施加静压可增强石墨烯和碳化硅界面的传热性能^[128]. 在材料表面引入功能化分子或改变表面化学基团, 可导致界面热阻的变化. 例如, 在石墨烯与金属界面上引入氧、氟和氮基团, 可显著提高界面的热传导效率^[129]. 类似的研究在其他材料界面上也有进行, 结果显示功能化分子的引入可以增强界面的声子传输. 另外, 晶体材料中的粗糙度通常会降低热传导效率. 通过调节界面的粗糙度、量子点注入或化学腐蚀等方法, 可以有效地调节界面的耦合强度和热阻.

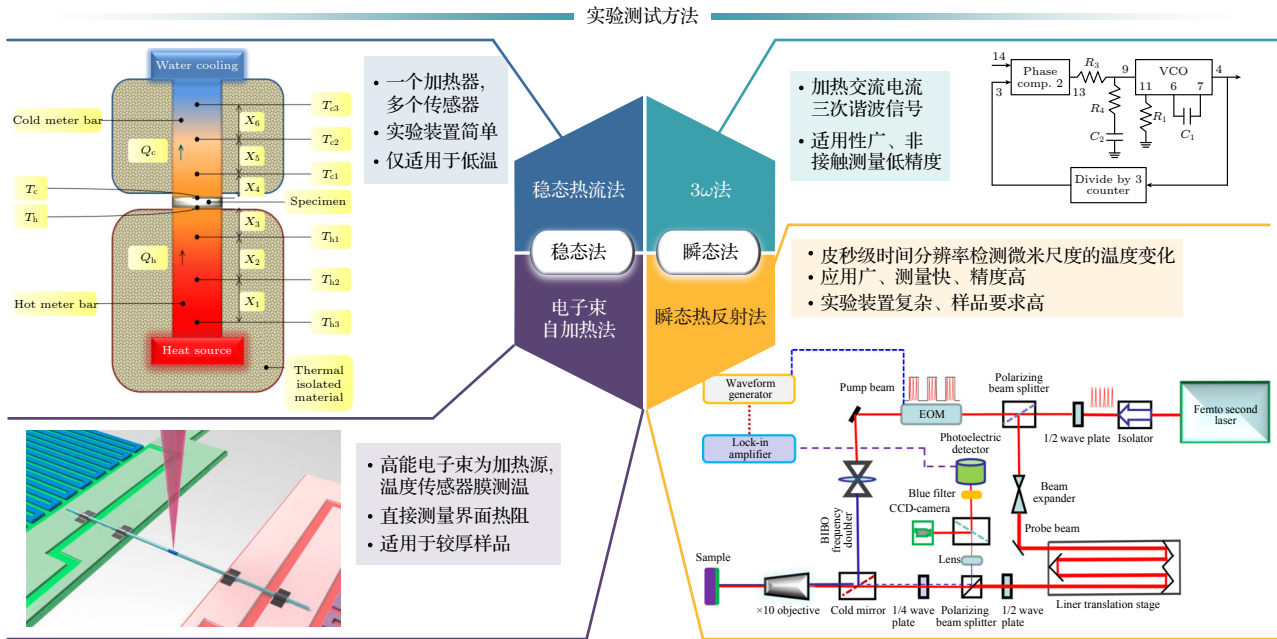


Fig. 26. Experimental methods for measuring interface thermal resistance [55,106,127].

4.3.3 目前界面热阻研究难点

研究界面热阻的理论方法和模拟方法各有优势和局限性. 以热阻计算为例, Hopkins 等 [130] 比较了 AMM 和非平衡格林函数方法 (non-equilibrium Green's function method, NEGF) 两种方法在 Si/Ge 系统中的应用. 结果表明, 对于均匀的一维链, 两种方法得到的结果相同, 但在 Si/Ge 原子接合处, 声子传输函数存在差异. 非平衡格林函数方法能够捕捉到声子波在多个界面处的多重振荡特征, 而 AMM 理论未考虑多次反射和声子波的相位一致性. 晶格失配对界面热传导具有重要影响. 研究者采用了多种方法处理晶格失配. 一种方法是简化模型, 如仅考虑质量失配或假设不同材料具有相同的晶格常数, 但会导致界面产生未弛豫的应变. 另一种方法是将分子动力学模拟与非平衡格林函数方法相结合, 通过模拟界面附近的原子结构重构和计算频率依赖的声子传输系数来研究晶格失配界面的热传导 [131].

综上所述, 计算界面热阻的研究目前缺乏一个统一的理论框架. 不同的理论方法和模拟方法在界面热阻计算中有各自的优势和局限性. 因此, 进一步的研究应致力于综合考虑声子模式、界面结构、晶格失配等因素, 寻求一个统一的理论框架, 并能够给出准确且可验证的预测结果.

此外, 固-固界面声子传输机制和界面热导的

理论仍无法解释所有实验观测结果. 实验测得的室温界面热导值通常在一个较窄的范围内, 在 10—800 MW·m⁻²·K⁻¹ 之间有所差异, 而理论模型 (如 AMM 和 DMM) 计算得到的范围要大得多. 例如, 在铅/金刚石界面上, 由于铅的德拜温度比金刚石小很多, 计算得到的 ITC 值较小, 约为 2.5 MW·m⁻²·K⁻¹, 比实验测得值 (31 或 60 MW·m⁻²·K⁻¹) 小 1 个数量级 [132]. 非弹性声子散射由于非谐性的存在提供了额外的热传输通道, 理论上使 ITC 产生强烈的温度依赖性. 然而, 实验观察到室温下 ITC 的温度依赖性较弱 [133]. 非晶材料的无序原子结构导致较低的热导率 (0.1—1.0 W·m⁻¹·K⁻¹), 然而两个非晶固体之间的 ITC 却大于晶体间的 ITC. 这说明无序有助于改善能量传递 [134]. 其他因素, 如材料的德拜温度、弹性模量以及界面的局部信息 (如声子振动态密度和配位数密度), 也会对界面热导产生影响.

总的来说, 当前的理论模型尚不能同时解释所有实验观测结果, 对于固-固界面声子传输机制和界面热导的理解仍存在一些挑战和待解决的问题.

4.3.4 界面热阻的非对称性

界面热阻的大小取决于两侧材料之间的界面特性和相互作用, 由于材料之间的结构、化学成分和界面形貌等因素的差异, 界面热阻在两个相邻材料之间有可能存在不对称的现象. Pollack [135] 在其

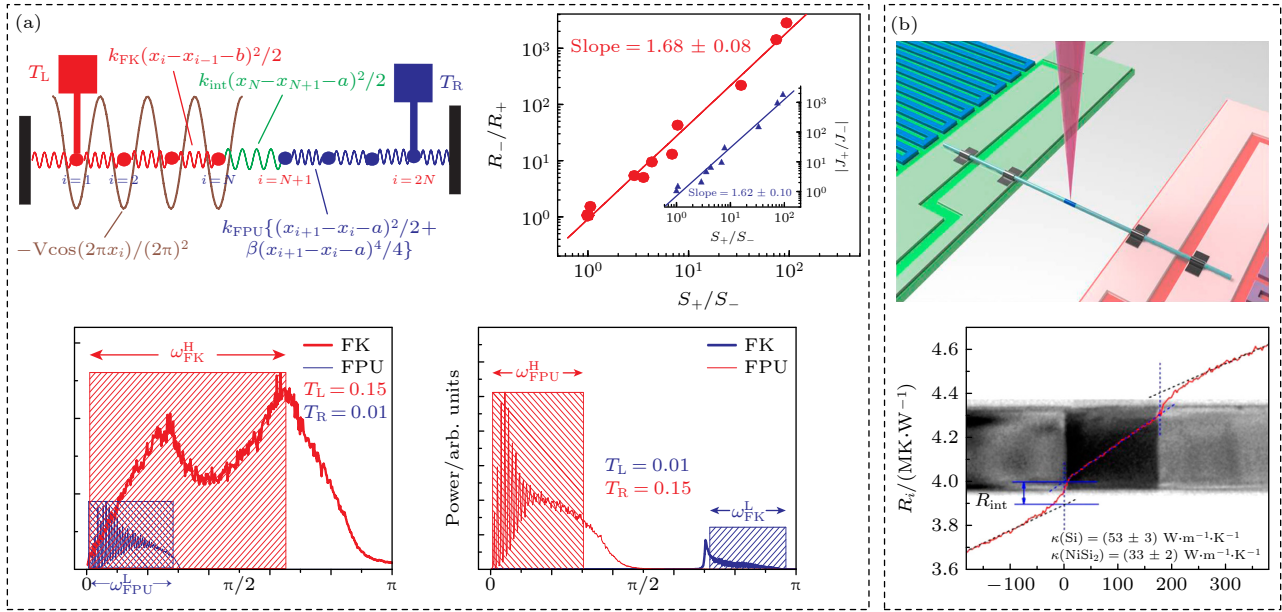

 图 27 界面热阻不对称性的理论计算与实验验证 (a) 理论^[137]; (b) 实验^[126]

Fig. 27. Theoretical calculation and experimental verification of interface thermal resistance asymmetry: (a) Theoretical^[137]; (b) experiment^[126].

1969 年的综述文献里就提出界面热阻是否对称这个前瞻性问题. 但是这个问题一直到 2004 年才有了明确的答案^[136]. Li 等^[136] 通过分子动力学模拟研究由两个不同的非谐晶格 Frenkel-Kontorova (FK) 和 Fermi-Pasta-Ulam(FPU) 模型组成的界面热阻, 首次发现界面热阻的不对称现象. 这个界面热阻的不对称是直接导致热整流的物理机制^[137]. 热整流和热二极管的发现以及后来发现的热三极管等声子热器件奠定了一门新型学科——“声子学”的基础^[138]. 2014 年李保文团队^[126,139] 还通过电子束自加热技术在实验上测得热流从 Si 到 NiSi₂ 的热阻与从 NiSi₂ 到 Si 的热阻, 两者存在明显差异 (图 27).

如何降低界面热阻, 提升散热效率一直受到人们的关注. Yang 等^[140] 在 2007 年首次提出梯度材料有助于界面热传导. 在具有质量梯度的一维非简谐晶格中, 当具有较重质量的一端与高温热浴接触时, 界面粒子的声子谱在较宽频率范围内都有重叠, 热沿着温度梯度的方向穿过晶格. 而当较轻质量一端与高温热浴接触时, 声子谱只在较窄频率范围内产生重叠, 即所谓的振动失配, 此时尽管存在温度梯度, 但随着声子散射效果增强, 导致载热声子很难在系统中传播实现热输运. 随后的研究发现, 通过调整一维原子链中间层的质量分布^[141], 发现质量梯度分布有助于消除界面处的振动失配, 从

而提高传热效率 (图 28(a) 和图 28(b)). 研究还利用非平衡格林函数和机器学习算法优化出最佳质量分布以达到最大传热效果, 并将其理论设计推广至更接近实际的 Si/Ge 和 Si/Si 同位素三维系统中, 为利用质量梯度设计高效界面材料提供了理论支撑. Ma 等^[142] 利用分子动力学方法, 模拟研究了 Si/Ge 体系中不同梯度结构界面的热传导现象和声子谱特性. 当两个界面被质量为指数变化的梯度层连接时, 两个相邻层之间的振动失配变小. 与线性变化质量梯度层、以及均匀质量层和纯 Si/Ge 界面相比, 指数变化的质量梯度模型有更多的声子能够跨相邻层传输, 导致热传导性能显著提高 (图 28(c) 和图 28(d)).

4.4 利用声子凝聚调控热输运

1968 年, Fröhlich^[143] 发现当外部供应能量超过某特定阈值时, 谐振子的能量分布将集中于频率最低的振动模上. 虽然 Fröhlich 凝聚现象类似于玻色-爱因斯坦凝聚 (Bose-Einstein condensates, BEC), 但实际上这是一种非平衡现象. 玻色-爱因斯坦凝聚出现在接近绝对零度的平衡系统中. Nardecchia 等^[144] 通过光泵驱动使牛血清蛋白处于非平衡状态, 发现在特定的频率下系统会产生 Fröhlich 凝聚现象. Zhang 等^[145] 基于分子振动系统探究 Fröhlich 凝聚的临界行为与量子涨落之间的关系, 发现非线性振动模式的能量再分配对

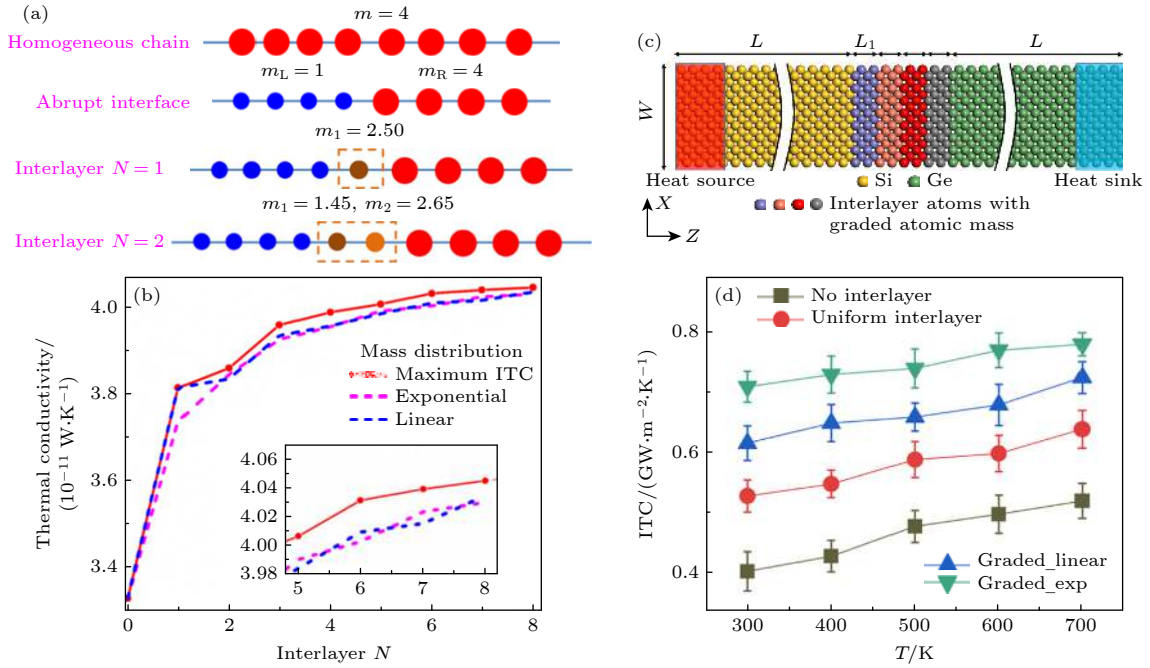


图 28 (a) 均匀、突变和质量梯度一维原子链的示意图^[142]; (b) 界面热导与质量梯度中间层的层数关系^[142]; (c) 具有质量梯度 Si/Ge 界面示意图^[142]; (d) 界面热导与温度的关系^[142]

Fig. 28. (a) Schematic diagram of uniform, abrupt, and mass-graded one-dimensional atomic chains^[142]; (b) relationship between interface thermal conductivity and the number of layers in the mass-graded intermediate layer^[142]; (c) schematic diagram of Si/Ge interface with mass gradient^[142]; (d) relationship between interfacial thermal conductance and temperature^[142].

凝聚现象的产生和声子数的分布至关重要。目前，对 Fröhlich 凝聚的研究主要集中在生物系统上。因此，找到一个可控的非生物系统来实现和研究 Fröhlich 凝聚现象具有重要意义。

腔光力学系统通过辐射压力将电磁辐射与机械运动耦合，可以实现量子换能器、量子存储、高精度测量等功能^[146]。在腔光力学系统中，光子-声子之间的非线性耦合作用引起振动模式之间的能量再分配，进而实现非平衡稳态的 Fröhlich 凝聚。Zheng 和 Li^[147] 提出了如图 29(a) 的光力系统，用以实现声子的 Fröhlich 凝聚。在相干激光驱动下，系统哈密顿量为

$$H_0 = \omega_c a^\dagger a + E(a^\dagger e^{-i\omega_d t} + a e^{i\omega_d t}) + G a^\dagger a x_1^2 + \sum_{j=1}^N \left(\frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} k_j x_j^2 \right) - \sum_{j=1}^{N-1} k x_j x_{j+1}, \quad (12)$$

其中 $a^\dagger(a)$ 是光子的产生(湮灭)算符; ω_c 是腔场的频率; ω_d 是振幅为 E 的相干驱动场的频率; $G = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \omega_c}{\partial x^2}$ 是光力耦合强度; m 是简谐振子的质量; k 是最近邻耦合强度, k_j, x_j, p_j 分别是第 j 个振动膜的劲度系数, 位移算符, 动量算符. 等式右侧前三项分别代表腔光子、相干驱动场与光腔耦合、振动膜与光腔耦合的哈密顿量; 等式右侧最后

两项则表示 N 个声子的总能量. 利用开放量子系统的主方程方法, 可以获得不同模式下声子数的演化和系统的稳态分布. 作者通过调节失谐量 (即 $\Delta = \omega_d - \omega_c$), 实现了声子凝聚的现象. 如图 29(b) 和图 29(c) 所示, 当系统满足 $\Delta < 0$, 声子主要集中于最低频振动模式上; 当系统满足 $\Delta > 0$, 声子集中于高频振动模式上. 通过调控声子和光子的作用, 类 Fröhlich 声子凝聚可被实现. 这种凝聚现象对于声致光学激光的开发和研究具有重要意义。

以上分析表明, 在光力系统中通过考虑非线性耦合引起振动模式之间的能量再分配, 可以实现非平衡稳态的 Fröhlich 凝聚. 而通过巧妙设计具有非线性反馈的机械振子系统, Fröhlich 凝聚同样可以被实现^[148]. 如图 30(a) 所示, 利用干涉仪测量机械振子的集体位移, 通过反馈回路确定施加到谐振器上的驱动. 谐振器的运动方程为

$$\dot{Q}_j = \omega_j P_j, \quad (13)$$

$$\dot{P}_j = -\omega_j Q_j - \gamma_j P_j + \xi_j + H_{\text{fb}}^{(j)}, \quad (14)$$

其中 ω_j 是第 j 个简正模的频率, Q_j 和 P_j 分别是第 j 个简正模的无量纲位移和动量; $\gamma_j P_j$ 与 ξ_j 分别是系统耗散和热噪声; $H_{\text{fb}}^{(j)}$ 是施加在第 j 个模式上的反馈力, 由测量的机械振子集体位移 $Q = \sum_j Q_j$

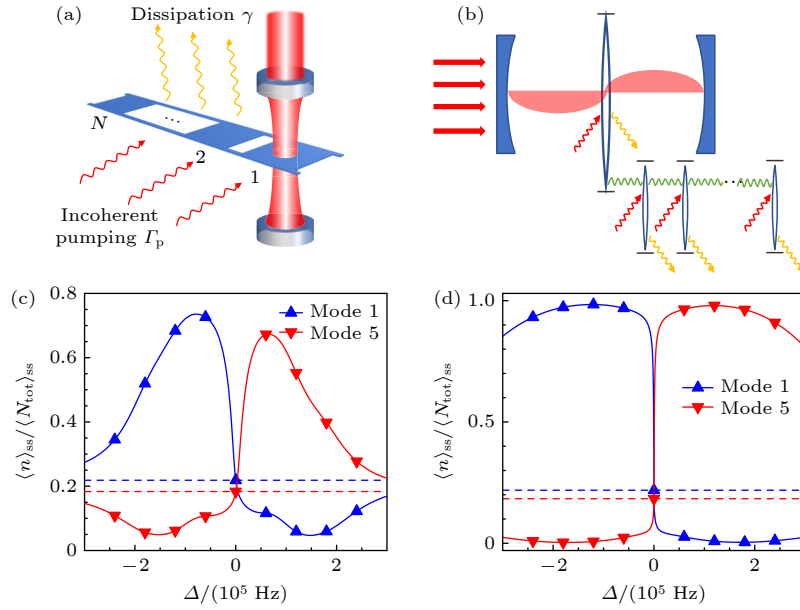


图 29 (a) 腔光学系统示意图, 包含光学腔与一维膜阵列的相互作用^[147]; (b) 系统简化模型^[147]; (c), (d) 最低(最高)模式下的声子数^[147]

Fig. 29. (a) Schematic diagram of the optomechanical system, including the interaction between the optical cavity and the one-dimensional membrane array^[147]; (b) simplified model of the system^[147]; (c), (d) phonon numbers in the lowest (highest) mode^[147].

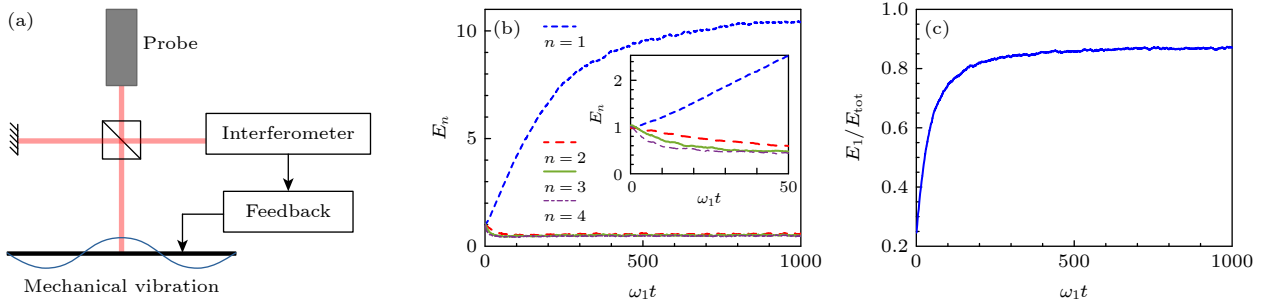


图 30 (a) 具有非线性反馈的机械振子系统^[148]; (b), (c) 最低模式 ($n=1$) 的振动能在长时间稳态下占主导地位, 实现最低模式的声子(能量)凝聚^[148]

Fig. 30. (a) Mechanical oscillator system with nonlinear feedback^[148]; (b), (c) the vibrational energy of the lowest mode ($n=1$) dominates in the long-term steady state, achieving phonon (energy) condensation in the lowest mode^[148].

所确定. 研究人员设计如下反馈回路:

$$F_1 = \int_0^t Q(s) ds, \quad (15)$$

$$F_D = \dot{Q}, \quad (16)$$

$$H_{\text{fd}}^{(j)} = -g_j \omega_{\text{fd}} \tanh[\omega_{\text{fd}} (F_1^2 F_D + 3Q^2 F_1)]. \quad (17)$$

通过考虑非线性的反馈回路设计 $H_{\text{fd}}^{(j)}$, 系统实现了最低模式的声子凝聚. 如图 30(b) 和图 30(c) 所示, 最低模式的振动能量占主导地位. 在稳定状态下, 最低模式的振动能量占总振动能量的 85% 以上. 同时, 最低模式的相位图呈现类似于声子激光器的环形相位图^[149], 这表明非线性反馈引起了最低模式的振幅相干性(如图 29). 此外, 非线性反

馈的引入增强了相位的相干性, 使系统的相干时间延长了一个数量级(如图 31).

总之, 通过引入合适的非线性反馈回路, 谐振多模系统可以实现模式之间能量的再分配, 从而产生声子凝聚现象. 综合谐振系统的振幅与相位相干特性, 非线性反馈回路谐振系统可以用于实现高灵敏传感器和新型单色声子激光器. 需要注意, 实现模式能量调控的关键是非线性反馈回路的设计与选择, 它决定了系统声子/能量凝聚的能力与效率. 因此, 在未来的研究中, 人们可以利用机器学习构建模型, 以获得优化的声子凝聚系统, 并利用该系统实现对声子数分布和声子能量的调控.

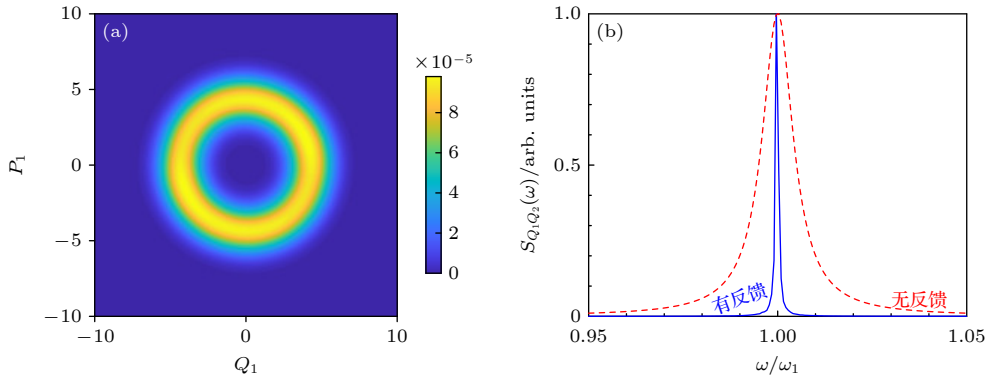


图 31 稳态下最低模的声子统计. 非线性反馈诱导的 (a) 最低模式的相位图与 (b) 最低模式的噪声功率谱密度^[148]

Fig. 31. Depicts the phonon statistics of the lowest mode in the steady state. The phase diagram of the lowest mode induced by nonlinear feedback is shown in Figure (a), while Figure (b) displays the noise power spectral density of the lowest mode^[148].

5 其他声子输运现象

5.1 声子热导率的量子化

类似于电子系统的量子化电导现象, 热输运也具有类似的量子化热导现象. 在 1998 年, Rego 和 Kirczenow^[150] 利用 Landauer 输运理论发现, 在低温弹道输运范围内, 一维量子通道中声子的热导率是量子化的. 研究表明, 在 $k_B T < \hbar\omega$ 近似条件下, 系统中只有最低的四支无质量的声子模对热导有贡献. 当热库与量子线 (一维量子通道) 之间不存在界面热阻时, 每支声子模贡献一个量子化的热导值, 记为 $k_0 = \pi^2 k_B^2 T / (3h)$ (其中, k_B 是玻尔兹曼常数, h 是普朗克常数, T 是温度). 该量子化热导值与材料的性质和几何结构以及粒子统计性质均无关, 具有普适性^[151].

在理论研究的基础上, 2000 年 Schwab 等^[152] 基于新型的微制造技术, 测量了低温条件下绝热悬浮纳米结构氮化硅桥的热导, 首次观测到了理论预言的量子化热导现象. 如图 32(a) 所示, 在温度低于 0.08 K 时, 热导率呈现出量子化的平台; 当温度高于 1 K 时, 热导率的量子化平台被破坏, 随后热导率随温度升高而增加. 此外, 在温度介于 0.1—0.4 K 之间时, 所测得的热导率随温度升高而降低, 并且明显低于量子化的热导值. 对于热导率低于量子化平台的现象, Santamore 等^[153] 利用连续弹性模型, 证明了这种热导率的降低是由于纳米线的粗糙表面和不连续界面引起的声子非弹性输运效应所致. 值得注意的是, 在极低温下, 这些影响因素会变得非常微弱, 从而导致热导率接近于量子化平台.

为了研究结构对声子热导率的影响, 湖南大学的陈克求教授及其合作者们进行了详细的研究. 他们通过探究量子结构的几何形状、结构参数以及衰减模对声子弹道输运和热导率的影响, 来揭示量子结构对热导率的调控. 2005 年, Chen 等^[154] 采用散射矩阵方法, 探究了结构缺陷对纳米线低温热导率的影响. 他们发现, 不同类型的缺陷会导致不同的热导率特性. 当缺陷是空位 (void) 时, 可以清楚地观察到量子化热导率和低于量子化热导值的现象. 然而, 当结构缺陷由夹持材料 (clamped material) 组成时, 量子化热导平台被破坏, 热导率随着温度的升高而单调增加.

在此基础上, Peng 等^[155,156] 进一步研究了不同量子结构对低温热导率量子化的影响. 他们发现, 在一维理想量子线的情况下, 可以观察到由四支声学模式实现的理想化量子平台, 其热导率为特定值 $4\pi^2 k_B^2 T / (3h)$. 然而, 当存在非均匀结构, 例如 Catenoidal 形量子结构或掺杂量子点时, 由于非理想接触引发的额外散射, 会导致系统的热导率下降, 破坏热导率的量子化平台. 图 32(b) 和图 32(d) 展示了一些非均匀结构的示例, 这些结构的存在会引起额外声子散射, 并进一步影响热导率量子化的现象. 这些研究对于揭示量子结构对纳米材料热导率的调控机制具有重要意义.

在热导率量子化的理论研究中, 研究人员借助量子力学、热力学和统计物理等理论框架发展了多种理论模型, 如费米黄金法则、弹性连续模型和非平衡格林函数方法, 来更好地描述纳米尺度系统中的热导率量子化现象^[157]. 这些模型可以帮助我们理解和解释在纳米尺度结构中观察到的热导率量

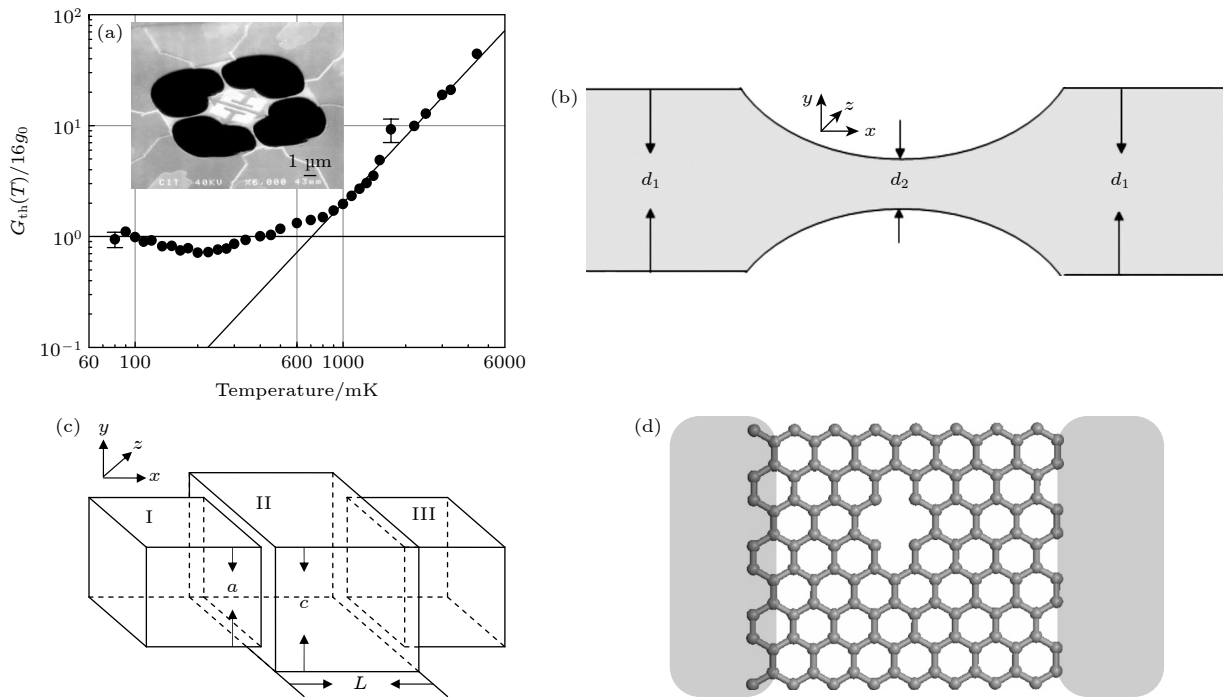


图 32 (a) 低温下声学声子热导率的实验值与温度的关系^[152]; 具有 (b) catenoidal 形量子结构的量子线、(c) 量子点调制的量子结构, 以及 (d) 双腔结构调制石墨烯纳米带的量子结构的声子输运和热导率^[155,156]

Fig. 32. (a) The relationship between the experimental value of acoustic phonon thermal conductivity and temperature^[152]; phonon transport and thermal conductivity of the quantum structure with (b) catenoidal shaped quantum structure, (c) quantum dot modulated quantum structure, and (d) double cavity structure modulated graphene nanoribbon quantum structure^[155,156].

子效应. 在实验测量方面, 研究人员依赖微纳米尺度技术和先进的热测量仪器, 例如纳米线和纳米薄膜的制备、激光测温 and 扫描探针显微镜等, 来观测量子结构中热导率的变化规律. 这些技术和仪器的使用使得我们能够在纳米材料中实现对热传导行为的精确测量, 从而更好地理解和研究纳米尺度系统中的热传导现象.

通过研究量子结构热导率, 可以促进新型纳米材料的研发, 指导微型电子器件和集成电路的热管理和设计. 研究热导率量子化现象可以优化微型电子器件和集成电路的热传导性能, 提高稳定性和可靠性. 此外, 深化对量子效应和纳米尺度传热行为的理解, 有助于推动相关学科的发展, 并为未来的研究和技术应用提供重要指导.

5.2 自旋-声子量子热输运

声子并不是孤立存在的, 它们与其他载流子之间存在相互作用. 这种相互作用对于理解材料的热输运、电输运和电热耦合行为至关重要^[158]. 其中, 声子与电子之间的相互作用通常表现为电子-声子散射, 导致电子能量的改变, 进而影响电子的迁移率和材料的电导率. 此外, 声子还可与电子的自旋相

互作用.

自旋塞贝克效应 (spin Seebeck effect) 是一种在磁性材料中由温度梯度引发的“自旋电压”现象. 在考虑磁性材料中声子与电子自旋相互作用的情况下, 当施加温度梯度于材料上时, 声子会驱动电子自旋的重分布, 从而产生自旋电子流, 引发自旋塞贝克效应. 2008 年, Uchida 等^[159] 首次在 NiFe/Pt 双层膜体系中观测到横向自旋塞贝克效应. 后续研究发现该效应在不同的材料结构中广泛存在, 包括铁磁半导体 GaMnAs、铁磁绝缘体 LaY₂Fe₅O₁₂, 以及反铁磁材料等^[159,160].

2013 年 Ren^[161] 针对铁磁体/非磁性金属结构中的非平衡自旋-热输运, 首次提出自旋/磁子二极管负微分自旋塞贝克效应. 为了探究磁性纳米结构中自旋-声子耦合对量子热输运的影响, 2014 年, Flipse 等^[162] 基于 YIG/Pt 异质结构, 在考虑磁振子与声子和电子与声子之间相互作用的基础上, 观测到了由自旋流引起的自旋珀耳帖 (Peltier effect) 效应, 为纳米级冷却技术的发展提供了新的途径. 在外加磁场条件下, Zhang 等^[163] 基于对称的三端顺磁结构, 考虑自旋-声子相互作用, 发现了非线性相互作用或散射边界引起的声子退相干和

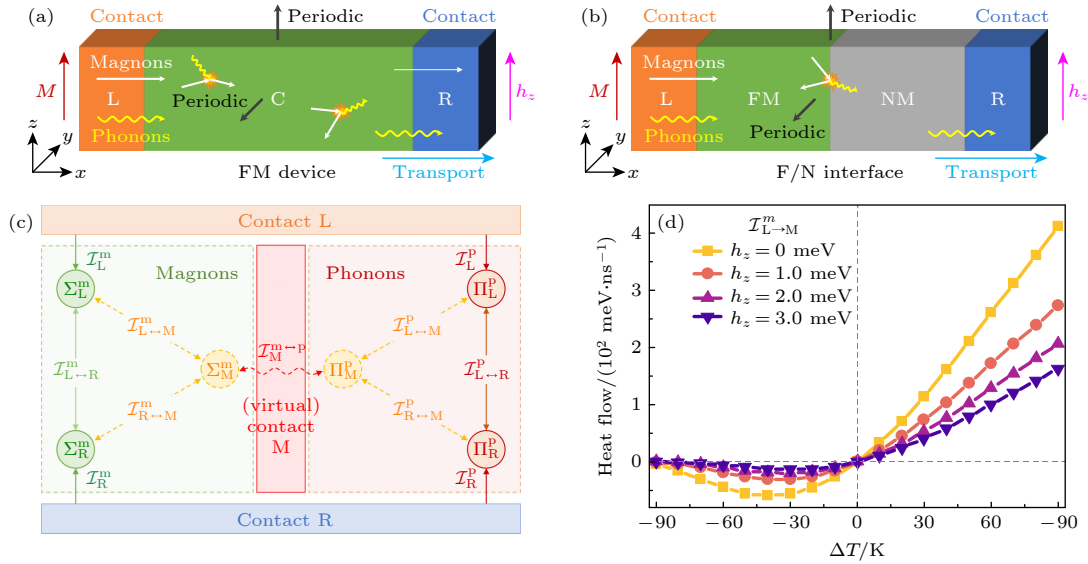


图 33 (a) 铁磁器件; (b) 铁磁体/非磁性金属 (F/N) 界面器件; (c) 磁振子-声子散射器件中的能量交换; (d) 不同外磁场下磁振子非弹性热流随温差的变化^[164]

Fig. 33. (a) Ferromagnetic (FM) devices; (b) ferromagnetic/nonmagnetic (F/N) interfaces; (c) the energy exchange in the present magnon-phonon scattering (MPS) devices; (d) the temperature difference and external magnetic field dependence of inelastic heat flow^[164].

非对称性导致的弹道热整流现象. 为了探究磁振子-声子散射对三维铁磁纳米结构的量子热传输的影响, Pan 等^[164] 构建了如图 33(a) 和图 33(b) 所示的 3D 铁磁体 (ferromagnet, FM) 器件以及铁磁体/非磁性金属 (ferromagnetic/nonmagnetic, F/N) 界面器件. 他们应用了非平衡格林函数理论方法和图形微扰理论, 明确了器件结构内的热流交换过程, 包括弹性热流和非弹性热流, 以及通过磁振子-声子散射实现的热量交换 (如图 33(c) 所示). 在适当的温度范围内, 通过调整磁场, 系统可以产生自旋冻结和非互易热传输现象 (例如热整流、负微分热导), 实现磁热开关的效果 (如图 33(d) 所示).

5.3 声子热霍尔 (Hall) 效应

在关联绝缘体中, 由于电子之间的相互作用强烈, 电子的行为受到约束, 不能自由移动. 这导致了电子的局域化行为, 即电子在晶格上形成了一种特定的有序结构或者是定域态. 然而, 在存在温度梯度的条件下, 这些电中性载流子仍然可以通过与热激发的声子、磁激子或自旋子等相互作用而传导热量. 其中, 声子热霍尔效应是声子热传导的一个特殊现象. 在存在温度梯度和外磁场的情况下, 声子与自旋激发之间的相互作用导致声子传热方向发生偏转, 使得热能沿横向方向传播, 而不是沿传统的热传导方向^[165] (如图 34(a) 所示). 该横向热传

导的性质与声子流和磁场强度, 以及温度梯度有关. Hentrich 等^[166] 通过实验发现, 自旋液体材料 α -RuCl₃ 在垂直磁场条件下, 横向热导率 K_{xy} 与外部磁场强度呈线性关系, 而与温度呈非线性关系 (如图 34(c) 和图 34(d)). Yang 等^[167] 借鉴费米液体理论的唯一思想, 提出了绝缘体霍尔热导率的微观模型, 理论分析了不同温度区间的霍尔热导率 K_{xy}/T 随温度变化的规律 (如图 34(b) 所示), 得到了与实验相吻合的结果. 此外, Akazawa 等^[168] 基于 Cd-K 材料, 通过考虑自旋-声子相互作用, 探究了横向霍尔热导率 K_{xy} 中的自旋霍尔热导 K_{xy}^{sp} 与声子霍尔热导 K_{xy}^{ph} , 发现声子本身并不会表现出热霍尔效应. 声子霍尔热导 K_{xy}^{ph} 是由声子与磁场诱导自旋激发的耦合引起的. 声子热霍尔效应的研究对于理解固体中的热电传导以及热能转化等过程具有重要意义.

声子热霍尔效应的产生与声子能带的拓扑结构密切相关. 通过改变系统外参数 (如磁场、温度等), 可以有效地调控声子热霍尔效应的大小和相变行为. Zhang 等^[169] 从拓扑的角度对电介质中的声子热霍尔效应进行了研究, 推导了关于声子热霍尔电导率的一般表达式:

$$K_{xy} = \frac{\hbar}{8VT} \sum_{k, \sigma \neq \sigma'} f(\omega_{\sigma}) (\omega_{\sigma} + \omega_{\sigma'})^2 \Omega_{k_x k_y}^{\sigma}, \quad (18)$$

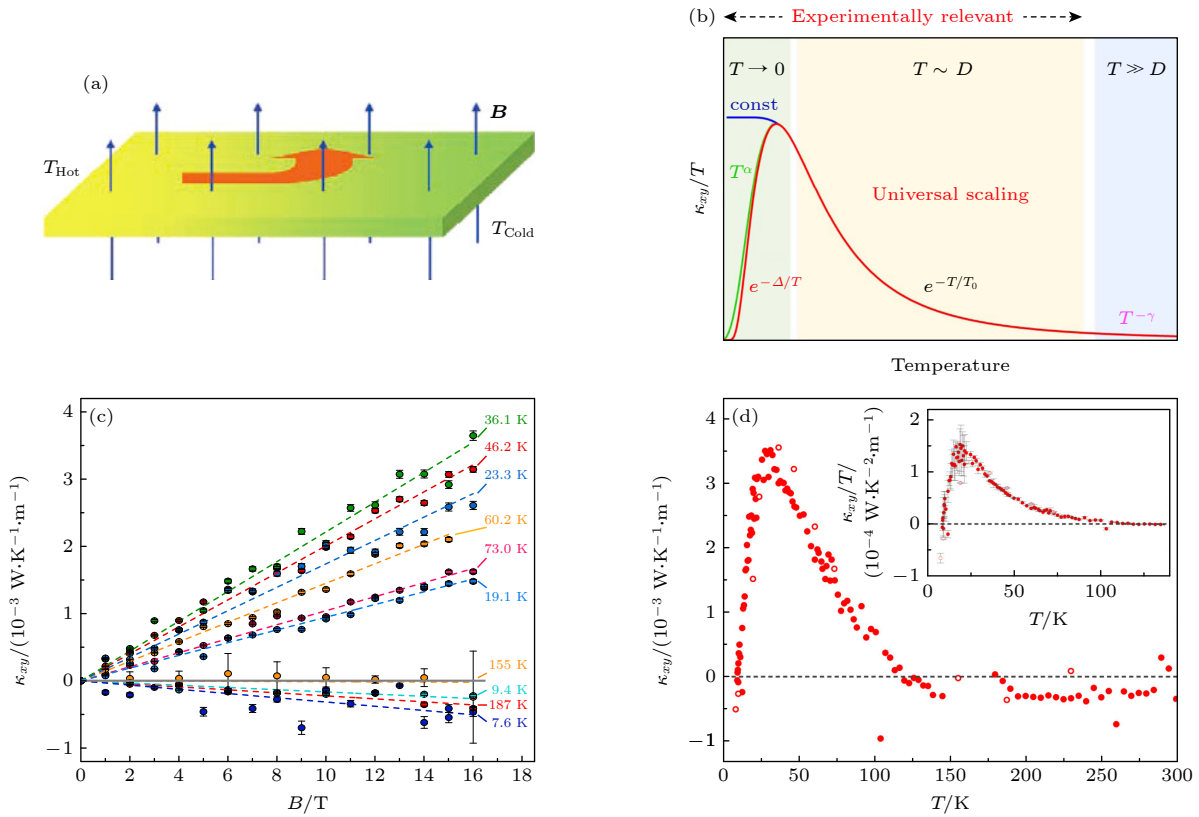


图 34 (a) 声子霍尔效应^[165]; (b) 理论分析, 霍尔热导率 K_{xy}/T 随温度的变化规律^[166]; 基于 α -RuCl₃ 实验测得横向热导率 K_{xy} 与 (c) 磁场和 (d) 温度的关系^[166]

Fig. 34. (a) Phonon Hall effect^[165]; (b) three temperature regions for the thermal Hall conductivity^[166]; (c) magnetic field and (d) temperature dependence of the transversal heat conductivity K_{xy} of α -RuCl₃^[166].

其中 V, T 分别是体系的体积与温度; $(\omega_\sigma + \omega_{\sigma'})^2$ 与声子的能量相关; $\Omega_{k_x k_y}^\sigma$ 代表声子能带的 Berry 曲率; $f(\omega_\sigma)$ 是玻色分布函数. 该表达式包含了声子能带的拓扑信息. 通过分析声子能带的拓扑结构, 可以得到声子热霍尔电导率的具体数值以及其与系统参数的关系. 当声子能带的 Berry 曲率在某些区域不为零时, 系统表现出声子热霍尔效应, 横向热传导也会呈现有限值. 研究人员发现, 声子霍尔电导率 K_{xy} 与外部磁场强度之间的关系通常是非单调的. 随着磁场强度的增加, 声子热霍尔电导率先增大然后减小 (如图 35 所示). 在临界点 $h_c \simeq 25.4778 \text{ rad/ps}$ 处, 声子热霍尔电导率的一阶函数 dK_{xy}/dh 出现不连续行为, 对应了系统声子热霍尔效应的相变现象. 这种相变现象与声子能带的拓扑结构密切相关. 除了磁性绝缘体材料, 非磁性绝缘体材料中的声子热霍尔效应也可以实现. 这是由于声子与外部磁场之间的拉曼相互作用, 导致声子能带具有非零的 Berry 曲率, 从而使得系统显示有限值的声子热霍尔电导率^[170].

5.4 手性声子

手性 (chirality) 是物体或系统与其镜像不能重合的一种几何性质, 其能揭示基本粒子和准粒子相互作用的对称性破坏. 声子通常被视为是无质量、中性的粒子, 它们不携带电荷和自旋. 在传统物理观念下, 声子被认为是线极化的且不具备手性特征. 然而, 在某些特殊的晶格结构和材料中, 声子的运动方式和分布可能受到晶格结构的影响, 导致声子模式具有拓扑性质, 表现出一定程度的声子手性.

2014 年, Zhang 和 Niu^[171] 通过改变磁化强度和自旋-声子相互作用, 针对时间反演对称性破缺的磁性体系, 观测到非零的声子角动量, 证实了声子角动量的存在. 随后, 他们在空间反演对称性破缺的非磁性体系中预测了手性声子的存在 (如图 36(a) 所示)^[172]. 研究表明, 在非对称的二维六方晶格中, 高对称点的布里渊区存在三重旋转对称性, 导致声子呈现出量子化的赝角动量特性, 包括轨道赝角动量和自旋赝角动量, 从而使得晶格中的声子表现出固有的手性. 手性声子可以与圆偏振光和谷电子发

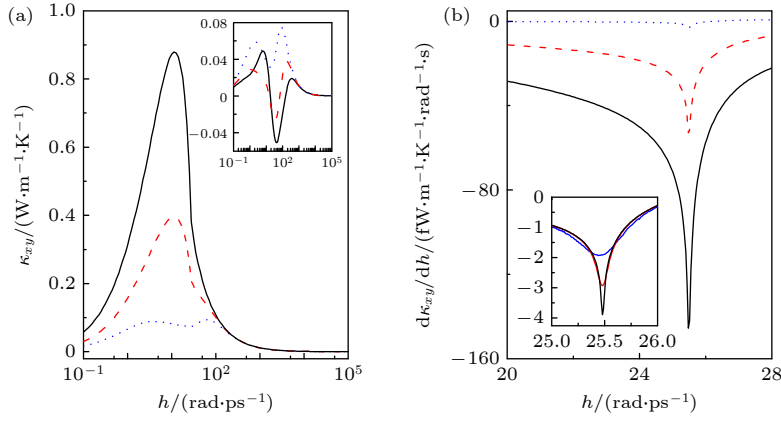


图 35 不同温度下 (a) 声子霍尔电导率 K_{xy} 和 (b) 一阶导数 dK_{xy}/dh 与磁场 h 的非单调关系, $T = 50$ (点线), 100 (虚线), 和 300 K (实线) [169]

Fig. 35. (a) Phonon Hall conductivity K_{xy} vs. magnetic field h for different temperatures [169]; (b) dK_{xy}/dh as a function of magnetic field at different temperatures: $T = 50$ (dotted line), 100 (dashed line), and 300 K (solid line) [169].

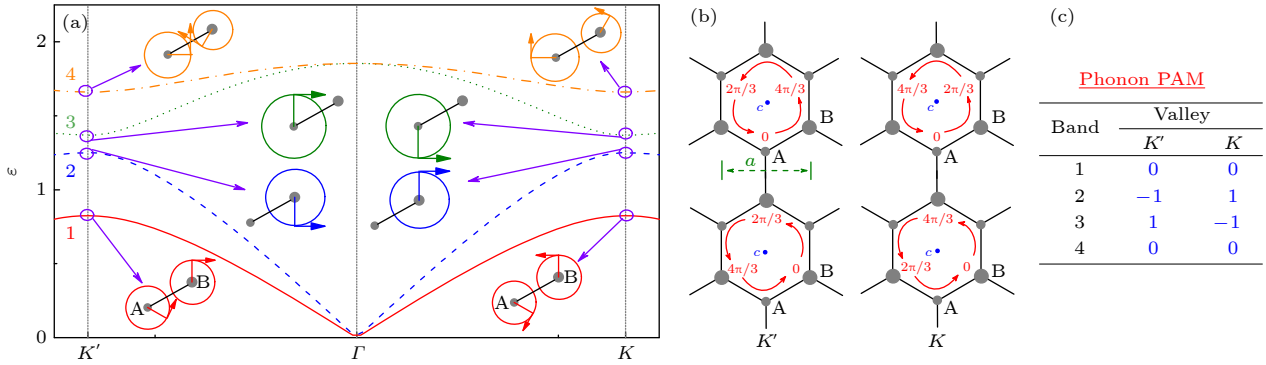


图 36 蜂窝状 AB 晶格中的谷声子 (a) 蜂窝状 AB 晶格的声子色散关系以及子格 A 与 B 在 $k(k')$ 点的声子振动模式示意图 [172]; (b) 在 $k(k')$ 点处, 子格 A 与 B 非局域部分的相位示意图 [172]; (c) 在 $k(k')$ 点处, 1—4 各支能带的声子赝角动量 [172]

Fig. 36. Valley phonons in a honeycomb AB lattice: (a) Phonon dispersion relation of a honeycomb AB lattice [172]; (b) phase correlation of the phonon nonlocal part for sublattice A (upper two panels) and sublattice B (lower two panels) [172]. (c) phonon pseudo-angular momentum (PAM) for bands 1 to 4 [172].

生耦合, 产生手性选择性的光学跃迁. 基于这些理论结果, 2018 年, Zhu 等 [173] 在单层二硒化钨 (WSe_2) 中观测到手性声子的存在, 并验证了声子参与的电子谷间散射的选择定则. 进一步的研究发现, 手性声子不仅存在于上述单层六角晶格体系中, 还存在于其他类型的晶格中. 例如, 在破坏了空间反演对称性的 Kagome 晶格中, 研究人员发现了椭圆极化的手性声子, 通过调节原胞内与原胞之间的键强关系, 实现了声子手性的有效控制 [174]; 在石墨烯/六方氮化硼异质结构中, 研究人员实现了频率可调的非简并手性声子 [175].

声子手性的研究不仅对基础物理具有重要意义, 而且在实际应用中具有潜在价值. 声子手性代表了大量原子的集体手性运动, 而不是单个电荷载

体或光学激发的手性. 研究人员通过利用手性声子与量子点发射的单个光子之间的纠缠关系, 实现了宏观集体激发的纠缠, 为量子点声子驱动的纠缠和声子手性在单光子水平上的设计提供了新的途径 [176]. 研究人员利用晶体结构的手性与声子手性之间的联系, 发现了一种新型的声子手性二极管效应 [177]. 如图 37 所示, 具有明确手性的声子只能在一个方向上传播, 而不能在相反方向上传播. 研究结果表明, 声子手性的传播方向受晶格手性的影响. 当晶体结构变为其手性相反的对应该结构时, 声子手性或传播方向会发生切换, 这为控制声子传输和设计信息传输装置提供了新的思路.

为了探究结构手性、手性声子和自旋之间的相关性, 研究人员基于非磁性手性材料观测到了手性

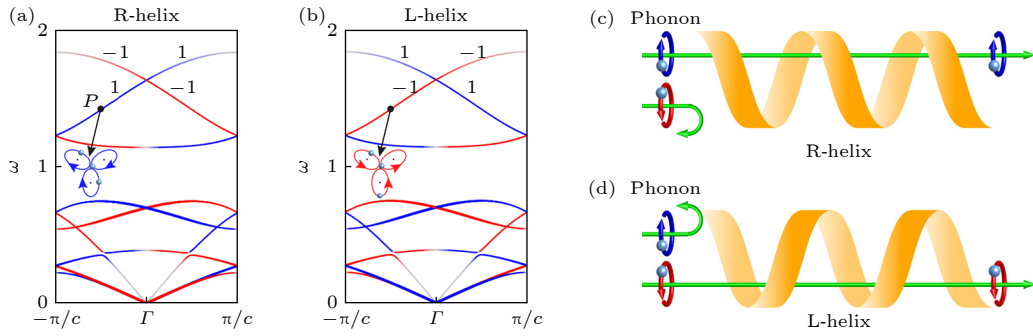


图 37 (a) 右旋和 (b) 左旋的声子谱, 它们显示出相同的色散但相反的手性分布^[177]. 在图 (a) 中 P 附近的频率下, (c) 只允许左旋声子从左到右通过螺旋链, (d) 当螺旋的手性发生改变时, 只允许右旋声子从左到右通过螺旋链^[177]

Fig. 37. The phonon spectra for (a) right-handed helix and (b) left-handed helix, which show the same dispersion but opposite chirality distribution^[177]; (c) at the frequency around P in figure (a) only left-handed phonons are allowed to pass the helix from left to right, (d) when the chirality of the helix is switched, the situation reverses^[177].

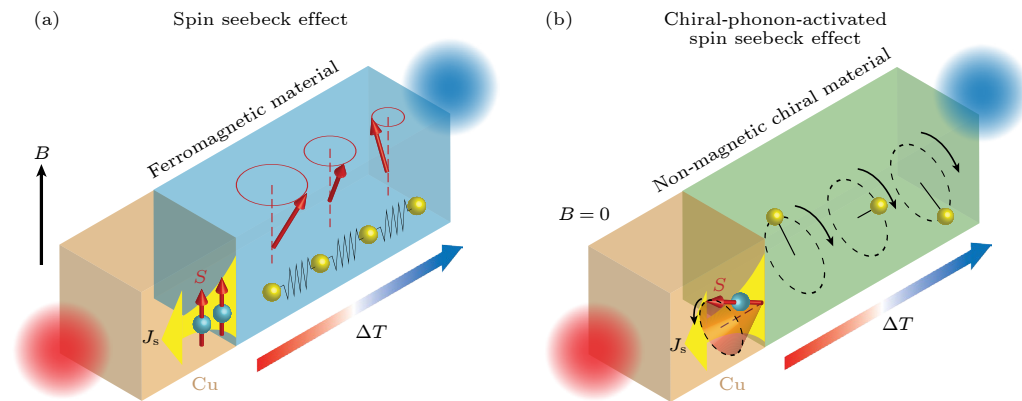


图 38 (a) 铁磁性材料中自旋塞贝克效应的示意图, 通过向铁磁体施加温度梯度, 在相邻的非磁性层 (即 Cu) 中产生自旋电流^[178]; (b) 手性声子激发的自旋塞贝克效应的示意图, 通过向非磁性手性体系施加温度梯度, 在没有磁化和磁场的情况下, 手性声子通过手性体系在 Cu 层中产生自旋电流^[178]

Fig. 38. (a) Schematic illustration of the spin Seebeck effect in a ferromagnetic material. By applying a temperature gradient to the ferromagnet, a spin current is generated in an adjacent non-magnetic layer (that is, Cu)^[178]. (b) Schematic illustration of the chiral-phonon-activated spin Seebeck effect. When a temperature difference is applied to a chiral material, a spin current can be produced in the Cu layer due to the propagation of the chiral phonons through the material in the absence of the magnetization and magnetic field^[178].

声子激发自旋电流的现象^[178]. 如图 38(b) 所示, 利用超快激光脉冲诱导手性材料产生瞬态温度梯度, 在没有磁化和磁场的情况下, 研究人员观测到了手性声子通过非磁性手性体系在 Cu 层中产生自旋电流. 研究表明, 通过破坏非磁性材料的空间反演对称性, 可以产生具有非零角动量的手性声子. 这些手性声子在温度梯度的驱动下产生非平衡自旋流, 实现了手性声子激发的自旋塞贝克效应. 虽然研究结果尚未完全解释结构手性、手性声子和自旋之间的关系, 但为新型自旋热电子学器件的开发提供了一条可行途径. 总之, 手性声子的研究不仅为拓扑新材料和量子信息技术的开发提供了机会, 还有助于推动声子学在能源转换、信息存储和量子计算等领域的应用.

6 总结与展望

6.1 总结

过去二十多年的理论、计算模拟和实验研究揭示了低维微纳米尺度材料热传导的行为. 这些行为和体材料里的声子热传输非常不一样, 可以概括为尺寸效应与维度效应.

1) 对于一维材料而言, 热传导系数与材料尺度 (长度) 依赖关系为指数发散, $\kappa \sim L^\beta$. 其中 β 值是否是一个普适的数值, 到目前为止还没有一个统一的理论共识. 从一维流体模型的重整化理论推导得出的 β 值是 $1/3$ ^[179], 而从玻尔兹曼方程出发利用模式耦合理论推导得出的 β 值是 $2/5$ ^[180]. 数值模

拟和实验得到的值有的接近 $1/3$, 有的接近 $2/5$ ^[7]. 这种反常热传导系数与反常热扩散存在一对一的关系.

2) 对于二维材料而言, 悬空材料热传导随尺度依赖关系为对数发散, $\kappa \sim \log(L)$. 但是一旦二维材料放到任何衬底材料上, 那么其热导率由于衬底的影响就会大幅减小, 且热导率将与材料尺寸无关, 这可以从 FK 模型得到解释.

微纳材料的热传导行为可以通过多种方式进行调控. 纳米声子晶体、纳米热超结构材料以及引入缺陷或者同位素掺杂等都是通过改变材料结构来调控热传导行为的. 这些方法通过改变声子能带(纳米声子晶体), 增加声子散射效应或引发声子局域化(纳米热超结构材料)来降低热导率.

除了改变材料结构, 还可以通过引入外场作用来调控声子热输运行为. 如通过外加磁场可以实现声子热霍尔效应. 利用光子相互作用, 通过引入光场可以使声子在最低或最高频率上凝聚而调控声子传输, 从而改变热输运行为.

微纳米尺度材料热输运的研究成果为微纳米芯片的设计提供了理论支撑. 罔顾微纳米尺度的特殊热输运行为而提出的芯片设计方案几乎是不可能在实际应用场景中奏效的.

6.2 未来挑战

微纳米尺度的研究在过去二十多年虽然取得了非常明显的成就, 但也存在很多挑战.

1) 在理论方面是否可以提出这样一个统一理论, 其既能够同时解释热导率在一维和二维体系下不同的发散现象, 又能计算出三维体系中热导率的最终收敛值.

各种散射机制究竟是如何运作导致二维体系的热导率发散? 如四声子散射, 第二声等散射机制, 他们之间的关系到目前还不得而知.

2) 在实验方面, 到目前为止, 关于一维体系(如纳米线、纳米管和纳米薄膜的垂直方向热输运)的实验较多, 但是二维材料尺寸效应的实验则非常有限. 这方面的实验耗时耗力, 测量手段也较少. 此外由于复杂的多物理场耦合作用, 需要谨慎对待一些实验结果的后处理过程. 比如在测量石墨烯热导率的时候, 一些测量方法就不能按照传统的数据处理方式求得结果, 因为除了声子本身的输运特性外, 还需要详细考虑二维材料里光子-电子,

电子-声子, 声子-声子等相互作用后, 才能给出比较可靠的测量值^[181].

关于低维声子热传导有很多研究组都提出声子流体模型, 包括第二声的概念^[60,182-184]. 这里有几个关键问题需要进一步厘清. 首先, 能否直接测得第二声存在的直接实验证据? 目前 Yu 等^[185]通过分子动力学理论模拟方法找到了石墨烯中第二声存在的理论证据, 但相关的实验研究还并未出现, 也就是能否在二维材料(尤其是石墨烯)测量到温度以波动的形式传播的直接证据? 另外, 如果有第二声存在, 那么一个纳米带的热导率会表现出与带的宽度的依赖关系^[184], 实验能否直接测量到这种依赖关系?

6.3 展望

声子可以作为信息载体, 这将会令其在如火如荼的量子信息发展大潮中迎来机遇. 固态里存在的无规则的声子——热——不仅仅对传统信息传输是一个重大障碍, 更是量子信息退相干的主要原因. 因此如何控制热(非相干声子), 或者把非相干声子转换成相干声子(如前文提到声子凝聚的办法), 这将对制造高质量的量子信息材料具有非常重要的现实意义. 另一方面, 如何把局域声子作为量子信息的一种资源利用, 那将会给固体量子信息的发展带来一个令人兴奋的前景.

总之, 低维晶格中声子热传导的研究, 不仅对于非平衡统计物理的基础理论研究意义重大, 而且随着半导体技术的发展, 对于芯片散热等实际问题也具有的指导意义. 对于半导体材料声子性质的深入研究, 还将有助于未来的量子信息材料和器件的开发和应用.

参考文献

- [1] Moore A L, Shi L 2014 *Mater. Today* **17** 163
- [2] Chen J, Xu X, Zhou J, Li B 2022 *Rev. Mod. Phys.* **94** 025002
- [3] Harper C 2004 *Electronic Packaging and Interconnection Handbook*. (New York: McGraw-Hill, Inc)
- [4] Muralidhar R, Borovica-Gajic R, Buyya R 2022 *ACM Comput. Surv.* **54** 1
- [5] Waldrop M M 2016 *Nature* **530** 144
- [6] Zhang J, Yang X, Feng Y, Li Y, Wang M, Shen J, Wei L, Liu D, Wu S, Cai Z, Xu F, Wang X, Ge W, Shen B 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 073402
- [7] Zhang Z, Ouyang Y, Cheng Y, Chen J, Li N, Zhang G 2020 *Phys. Rep.* **860** 1

- [8] Li B, Wang J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 044301
- [9] Xu X, Chen J, Li B 2016 *J. Phys. : Condens. Matter* **28** 483001
- [10] Yu Y F, Minhaj T, Huang L J, Yu Y L, Cao L Y 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 034059
- [11] Xu X, Pereira L F C, Wang Y, Wu J, Zhang K, Zhao X, Bae S, Cong Tinh B, Xie R, Thong J T L, Hong B H, Loh K P, Donadio D, Li B, Oezylmaz B 2014 *Nat. Commun.* **5** 3689
- [12] Yang N, Xu X, Zhang G, Li B 2012 *AIP Adv.* **2** 041410
- [13] Kaburaki H, Machida M 1993 *Phys. Lett. A* **181** 85
- [14] Lepri S, Livi R, Politi A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1896
- [15] Hu B, Li B, Zhao H 1998 *Phys. Rev. E* **57** 2992
- [16] Zhang G, Li B 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 114714
- [17] Yang N, Zhang G, Li B W 2010 *Nano Today* **5** 85
- [18] Liu J, Yang R 2012 *Phys. Rev. B* **86** 104307
- [19] Maruyama S 2002 *Physica B Condens. Matter* **323** 193
- [20] Henry A, Chen G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 235502
- [21] Shen S, Henry A, Tong J, Zheng R, Chen G 2010 *Nat Nanotechnol* **5** 251
- [22] Chang C W, Okawa D, Garcia H, Majumdar A, Zettl A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 075903
- [23] Lee V, Wu C H, Lou Z X, Lee W L, Chang C W 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 135901
- [24] Yang L, Tao Y, Zhu Y, Akter M, Wang K, Pan Z, Zhao Y, Zhang Q, Xu Y Q, Chen R, Xu T T, Chen Y, Mao Z, Li D 2021 *Nat Nanotechnol* **16** 764
- [25] Yao F, Xia S, Wei H, Zheng J, Yuan Z, Wang Y, Huang B, Li D, Lu H, Xu D 2022 *Nano Lett.* **22** 6888
- [26] Rieder Z, Lebowitz J L, Lieb E 2004 *J. Math. Phys.* **8** 1073
- [27] Payton D N, Rich M, Visscher W M 1967 *Phys. Rev.* **160** 706
- [28] Liu S, Hänggi P, Li N, Ren J, Li B 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 040601
- [29] Li S-N, Cao B-Y 2020 *Appl. Math. Lett.* **99** 105992
- [30] Parisi G 1997 *Europhys. Lett.* **40** 357
- [31] Eckmann J P, Hairer M 2000 *Commun. Math. Phys.* **212** 105
- [32] Fermi E, Pasta P, Ulam S, Tsingou M 1955 *Studies of the Nonlinear Problems*; Los Alamos National Lab. (LANL), Los Alamos, NM (United States): 1955.
- [33] Berman G P, Izrailev F M 2005 *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* **15** 015104
- [34] Wang Z, Fu W, Zhang Y, Zhao H 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 186401
- [35] Fu W, Zhang Y, Zhao H 2019 *Phys. Rev. E* **100** 052102
- [36] Mas-Ballesté R, Gómez-Navarro C, Gómez-Herrero J, Zamora F 2011 *Nanoscale* **3** 20
- [37] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D E, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [38] Gu X, Wei Y, Yin X, Li B, Yang R 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 041002
- [39] Lippi A, Livi R 2000 *J. Stat. Phys.* **100** 1147
- [40] Yang L, Grassberger P, Hu B 2006 *Phys. Rev. E* **74** 062101
- [41] Wang L, Hu B, Li B 2012 *Phys. Rev. E* **86** 040101
- [42] Gu X K, Yang R G 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 131903
- [43] Gu X K, Yang R G 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 025102
- [44] Tobey R a I, Siemens M E, Cohen O, Murnane M M, Kapteyn H C, Nelson K A 2007 *Opt. Lett.* **32** 286
- [45] McBennett B, Beardo A, Nelson E E, Abad B, Frazer T D, Adak A, Esashi Y, Li B, Kapteyn H C, Murnane M M, Knobloch J L 2023 *Nano Lett.* **23** 2129
- [46] Kollie T G 1977 *Phys. Rev. B* **16** 4872
- [47] Beardo A, Knobloch J L, Sendra L, Bafaluy J, Frazer T D, Chao W, Hernandez-Charpak J N, Kapteyn H C, Abad B, Murnane M M, Alvarez F X, Camacho J 2021 *ACS Nano* **15** 13019
- [48] Ziman J M 2001 *Electrons and Phonons: the Theory of Transport Phenomena in Solids* (Oxford University Press)
- [49] Karniadakis G, Beskok A, Aluru N 2006 *Microflows and Nanoflows: Fundamentals and Simulation* (New York: Springer Science & Business Media)
- [50] Graczyk K M, Matyka M 2020 *Sci. Rep.* **10** 21488
- [51] Verdier M, Lacroix D, Termentzidis K 2018 *Phys. Rev. B* **98** 155434
- [52] Desmarchelier P, Beardo A, Alvarez F X, Tanguy A, Termentzidis K 2022 *Int. J. Heat Mass Transfer* **194** 123003
- [53] Lysenko V, Perichon S, Remaki B, Barbier D, Champagnon B 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 6841
- [54] Ferrando-Villalba P, D'Ortenzi L, Dalkiranis G G, Cara E, Lopeandia A F, Abad L, Rurali R, Cartoixa X, De Leo N, Saghi Z, Jacob M, Gambacorti N, Boarino L, Rodríguez-Viejo J 2018 *Sci. Rep.* **8** 12796
- [55] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [56] Zhang Z, Ouyang Y, Guo Y, Nakayama T, Nomura M, Volz S, Chen J 2020 *Phys. Rev. B* **102** 195302
- [57] Jiang J, Lu S, Ouyang Y, Chen J 2022 *Nanomaterials* **12** 2854
- [58] Li X, Lee S 2019 *Phys. Rev. B* **99** 085202
- [59] Scuracchio P, Michel K H, Peeters F M 2019 *Phys. Rev. B* **99** 144303
- [60] Lee S, Broido D, Esfarjani K, Chen G 2015 *Nat. Commun.* **6** 6290
- [61] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [62] Carr S, Massatt D, Fang S, Cazeaux P, Luskin M, Kaxiras E 2017 *Phys. Rev. B* **95** 075420
- [63] Bistritzer R, MacDonald A H 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108** 12233
- [64] Cocemasov A I, Nika D L, Balandin A A 2013 *Phys. Rev. B* **88** 035428
- [65] Li H, Ying H, Chen X, Nika D L, Cocemasov A I, Cai W, Balandin A A, Chen S 2014 *Nanoscale* **6** 13402
- [66] Han S, Nie X, Gu S, Liu W, Chen L, Ying H, Wang L, Cheng Z, Zhao L, Chen S 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 193104
- [67] Di Battista G, Seifert P, Watanabe K, Taniguchi T, Fong K C, Principi A, Efetov D K 2022 *Nano Lett.* **22** 6465
- [68] Nie X, Zhao L, Deng S, Zhang Y, Du Z 2019 *Int. J. Heat Mass Transfer* **137** 161
- [69] Li C, Debnath B, Tan X, Su S, Xu K, Ge S, Neupane M R, Lake R K 2018 *Carbon* **138** 451
- [70] Wang M H, Xie Y E, Chen Y P 2017 *Chin. Phys. B* **26** 116503
- [71] Cheng Y, Fan Z, Zhang T, Nomura M, Volz S, Zhu G, Li B, Xiong S 2023 *Mater. Today Phys.* **35** 101093
- [72] Ravichandran J, Yadav A K, Cheaito R, Rossen P B, Soukiassian A, Suresha S J, Duda J C, Foley B M, Lee C-H, Zhu Y, Lichtenberger A W, Moore J E, Muller D A, Schlom D G, Hopkins P E, Majumdar A, Ramesh R, Zurbuchen M A 2014 *Nat. Mater.* **13** 168
- [73] Ni Y, Volz S 2021 *J. Appl. Phys.* **130** 190901
- [74] Shao C, Rong Q, Li N, Bao H 2018 *Phys. Rev. B* **98** 155418
- [75] Sun L, Zhai F, Cao Z, Huang X, Guo C, Wang H, Ni Y 2023 *Chin. Phys. B* **32** 056301
- [76] Wang Y, Huang H, Ruan X 2014 *Phys. Rev. B* **90** 165406
- [77] Roy Chowdhury P, Reynolds C, Garrett A, Feng T, Adiga S P, Ruan X 2020 *Nano Energy* **69** 104428

- [78] Honarvar H, Hussein M I 2018 *Phys. Rev. B* **97** 195413
- [79] Kothari K, Maldovan M 2017 *Sci. Rep.* **7** 5625
- [80] Maldovan M 2013 *Nature* **503** 209
- [81] Li B, Tan K T, Christensen J 2017 *Phys. Rev. B* **95** 144305
- [82] Costescu R, Cahill D, Fabreguette F, Sechrist Z, George S 2004 *Science* **303** 989
- [83] Anufriev R, Yanagisawa R, Nomura M 2017 *Nanoscale* **9** 15083
- [84] Anufriev R, Maire J, Nomura M 2021 *APL Mater.* **9** 070701
- [85] Anufriev R, Gluchko S, Volz S, Nomura M 2018 *ACS Nano* **12** 11928
- [86] Maire J, Anufriev R, Yanagisawa R, Ramiere A, Volz S, Nomura M 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700027
- [87] Wang H, Cheng Y, Fan Z, Guo Y, Zhang Z, Bescond M, Nomura M, Ala-Nissila T, Volz S, Xiong S 2021 *Nanoscale* **13** 10010
- [88] Yang L, Chen J, Yang N, Li B 2015 *Int. J. Heat Mass Transfer* **91** 428
- [89] Zen N, Puurtinen T A, Isotalo T J, Chaudhuri S, Maasilta I J 2014 *Nat. Commun.* **5** 3435
- [90] Yang L, Yang N, Li B 2013 *Sci. Rep.* **3** 1143
- [91] Yang L, Yang N, Li B 2014 *Nano Lett.* **14** 1734
- [92] Moore A L, Saha S K, Prasher R S, Shi L 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 083112
- [93] Martin P, Aksamija Z, Pop E, Ravaioi U 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 125503
- [94] Maurer L N, Aksamija Z, Ramayya E B, Davoody A H, Knezevic I 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 133108
- [95] Chang C W, Okawa D, Majumdar A, Zettl A 2006 *Science* **314** 1121
- [96] Hochbaum A I, Chen R, Delgado R D, Liang W, Garnett E C, Najarian M, Majumdar A, Yang P 2008 *Nature* **451** 163
- [97] Lim J, Hippalgaonkar K, Andrews S C, Majumdar A, Yang P 2012 *Nano Lett.* **12** 2475
- [98] Li D, Wu Y, Kim P, Shi L, Yang P, Majumdar A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 2934
- [99] Algra R E, Verheijen M A, Borgström M T, Feiner L F, Immink G, van Enkevort W J P, Vlieg E, Bakkers E P A M 2008 *Nature* **456** 369
- [100] Li X, Bohm P W 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2572
- [101] Canham L 2014 *Handbook of Porous Silicon* (Berlin: Springer International Publishing)
- [102] Lee J H, Galli G A, Grossman J C 2008 *Nano Lett.* **8** 3750
- [103] Ma J, Sadhu J, Ganta D, Tian H, Sinha S 2014 *AIP Adv.* **4** 124502
- [104] Gesele G, Linsmeier J, Drach V, Fricke J, Arens-Fischer R 1997 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30** 2911
- [105] Zhang G, Li B 2010 *Nanoscale* **2** 1058
- [106] Zhao Y, Liu D, Chen J, Zhu L, Belianinov A, Ovchinnikova O S, Unocic R R, Burch M J, Kim S, Hao H, Pickard D S, Li B, Thong J T L 2017 *Nat. Commun.* **8** 15919
- [107] Aiyiti A, Hu S, Wang C, Xi Q, Cheng Z, Xia M, Ma Y, Wu J, Guo J, Wang Q, Zhou J, Chen J, Xu X, Li B 2018 *Nanoscale* **10** 2727
- [108] Chen J, Zhang G, Li B 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 073117
- [109] Yang N, Zhang G, Li B 2008 *Nano Lett.* **8** 276
- [110] Chang C W, Fennimore A M, Afanasiev A, Okawa D, Ikuno T, Garcia H, Li D, Majumdar A, Zettl A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 085901
- [111] Yang J, Waltermire S, Chen Y, Zinn A A, Xu T T, Li D 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 023109
- [112] Khalatnikov I 1952 *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz* **23** 169
- [113] Swartz E T, Pohl R O 1989 *Rev. Mod. Phys.* **61** 605
- [114] Young D A, Maris H J 1989 *Phys. Rev. B* **40** 3685
- [115] Wang J S, Wang J, Zeng N 2006 *Phys. Rev. B* **74** 033408
- [116] Maiti A, Mahan G D, Pantelides S T 1997 *Solid State Commun.* **102** 517
- [117] Yang H, Zhang Z, Zhang J, Zeng X C 2018 *Nanoscale* **10** 19092
- [118] Behler J 2016 *The Journal of Chemical Physics* **145** 170901
- [119] Zubatiuk T, Isayev O 2021 *Acc. Chem. Res.* **54** 1575
- [120] Wu Y-J, Fang L, Xu Y 2019 *npj Comput. Mater.* **5** 56
- [121] Jin S, Zhang Z, Guo Y, Chen J, Nomura M, Volz S 2022 *Int. J. Heat Mass Transfer* **182** 122014
- [122] Ouyang Y, Yu C, He J, Jiang P, Ren W, Chen J 2022 *Phys. Rev. B* **105** 115202
- [123] Wang Z, Xie R, Bui C T, Liu D, Ni X, Li B, Thong J T 2011 *Nano Lett.* **11** 113
- [124] Cahill D G 2004 *Rev. Sci. Instrum.* **75** 5119
- [125] Cahill D G 1990 *Rev. Sci. Instrum.* **61** 802
- [126] Liu D, Xie R, Yang N, Li B, Thong J T L 2014 *Nano Lett.* **14** 806
- [127] Sun F, Wang X, Yang M, Chen Z, Zhang H, Tang D 2017 *Int. J. Thermophys.* **39** 5
- [128] Giri A, Gaskins J T, Li L, Wang Y-S, Prezhdov O V, Hopkins P E 2019 *Phys. Rev. B* **99** 165139
- [129] Foley B M, Hernández S C, Duda J C, Robinson J T, Walton S G, Hopkins P E 2015 *Nano Lett.* **15** 4876
- [130] Hopkins P E, Norris P M, Tsegaye M S, Ghosh A W 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 023710
- [131] Li X, Yang R 2012 *Phys. Rev. B* **86** 054305
- [132] Hohensee G T, Wilson R B, Cahill D G 2015 *Nat. Commun.* **6** 6578
- [133] Wilson R B, Apgar B A, Hsieh W-P, Martin L W, Cahill D G 2015 *Phys. Rev. B* **91** 115414
- [134] Zhong J, Xi Q, Wang Z, Nakayama T, Li X, Liu J, Zhou J 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 195102
- [135] Pollack G L 1969 *Rev. Mod. Phys.* **41** 48
- [136] Li B, Wang L, Casati G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 184301
- [137] Li B, Lan J, Wang L 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 104302
- [138] Ding Y F, Zhu G M, Shen X Y, Bai X, Li B W 2022 *Chin. Phys. B* **31** 126301
- [139] Liu D 2014 *Ph. D Theses* (Singapore: National University of Singapore)
- [140] Yang N, Li N, Wang L, Li B 2007 *Phys. Rev. B* **76** 020301
- [141] Yang L, Wan X, Ma D, Jiang Y, Yang N 2021 *Phys. Rev. B* **103** 155305
- [142] Ma D, Zhao Y, Zhang L 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 175302
- [143] Fröhlich H 1968 *Int. J. Quantum Chem.* **2** 641
- [144] Nardecchia I, Torres J, Lechelon M, Giliberti V, Ortolani M, Nouvel P, Gori M, Meriguet Y, Donato I, Preto J, Varani L, Sturgis J, Pettini M 2018 *Phys. Rev. X* **8** 031061
- [145] Zhang Z, Agarwal G S, Scully M O 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 158101
- [146] Aspelmeyer M, Kippenberg T J, Marquardt F 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 1391
- [147] Zheng X, Li B 2021 *Physical Review A* **104** 043512
- [148] Zheng X, Li B 2022 arXiv preprint arXiv: 2201.00251
- [149] Pettit R, Ge W, Kumar P, Luntz-Martin D, Schultz J, Neukirch L, Bhattacharya M, Vamivakas A 2019 *Nat. Photonics* **13** 1
- [150] Rego L G C, Kirczenow G 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 232
- [151] Rego L G C, Kirczenow G 1999 *Phys. Rev. B* **59** 13080
- [152] Schwab K, Henriksen E A, Worlock J M, Roukes M L 2000 *Nature* **404** 974
- [153] Santamore D H, Cross M C 2001 *Phys. Rev. B* **63** 184306

- [154] Chen K Q, Li W X, Duan W, Shuai Z, Gu B L 2005 *Phys. Rev. B* **72** 045422
- [155] Peng X F, Chen K Q, Wan Q, Zou B, Duan W 2010 *Phys. Rev. B* **81** 195317
- [156] Peng X F, Wang X J, Gong Z Q, Chen K Q 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 233105
- [157] Huang L, Chen S Z, Zeng Y J, Wu D, Li B L, Feng Y X, Fan Z Q, Tang L M, Chen K Q 2020 *Adv. Electron. Mater.* **6** 2000689
- [158] Wang Z, Zhang D M, Ren J 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 220302 (in Chinese) [王子, 张丹妹, 任捷 2019 物理学报 **68** 220302]
- [159] Uchida K, Takahashi S, Harii K, Ieda J, Koshibae W, Ando K, Maekawa S, Saitoh E 2008 *Nature* **455** 778
- [160] Jaworski C, Yang J, Mack S, Awschalom D, Heremans J, Myers R 2010 *Nat. Mater.* **9** 898
- [161] Ren J 2013 *Phys. Rev. B* **88** 220406
- [162] Flipse J, Dejene F K, Wagenaar D, Bauer G E W, Youssef J B, van Wees B J 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 027601
- [163] Zhang L, Wang J S, Li B 2010 *Phys. Rev. B* **81** 100301
- [164] Pan H, Tang L M, Chen K Q 2022 *Phys. Rev. B* **105** 064401
- [165] Xing Y H, Xu X F, Zhang L F 2017 *Acta Phys. Sin.* **22** 226601 (in Chinese) [邢玉恒, 徐锡方, 张力发 2017 物理学报 **22** 226601]
- [166] Hentrich R, Roslova M, Isaeva A, Doert T, Brenig W, Büchner B, Hess C 2019 *Phys. Rev. B* **99** 085136
- [167] Yang Y F, Zhang G M, Zhang F C 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 186602
- [168] Akazawa M, Shimosawa M, Kittaka S, Sakakibara T, Okuma R, Hiroi Z, Lee H Y, Kawashima N, Han J H, Yamashita M 2020 *Phys. Rev. X* **10** 041059
- [169] Zhang L, Ren J, Wang J S, Li B 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 225901
- [170] Saito T, Misaki K, Ishizuka H, Nagaosa N 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 255901
- [171] Zhang L, Niu Q 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 085503
- [172] Zhang L, Niu Q 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 115502
- [173] Zhu H, Yi J, Li M Y, Xiao J, Zhang L, Yang C W, Kaindl R A, Li L J, Wang Y, Zhang X 2018 *Science* **359** 579
- [174] Chen H, Wu W, Yang S A, Li X, Zhang L 2019 *Phys. Rev. B* **100** 094303
- [175] Gao M, Zhang W, Zhang L 2018 *Nano Lett.* **18** 4424
- [176] Chen X, Lu X, Dubey S, Yao Q, Liu S, Wang X, Xiong Q, Zhang L, Srivastava A 2019 *Nat. Phys.* **15** 221
- [177] Chen H, Wu W, Zhu J, Yang Z, Gong W, Gao W, Yang S A, Zhang L 2022 *Nano Lett.* **22** 1688
- [178] Kim K, Vetter E, Yan L, Yang C, Wang Z, Sun R, Yang Y, Comstock A H, Li X, Zhou J 2023 *Nat. Mater.* **22** 322
- [179] Narayan O, Ramaswamy S 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 200601
- [180] Pereverzev A 2003 *Phys. Rev. E* **68** 056124
- [181] Vallabhaneni A K, Singh D, Bao H, Murthy J, Ruan X 2016 *Phys. Rev. B* **93** 125432
- [182] Cepellotti A, Fugallo G, Paulatto L, Lazzeri M, Mauri F, Marzari N 2015 *Nat. Commun.* **6** 6400
- [183] Huberman S, Duncan R A, Chen K, Song B, Chiloyan V, Ding Z, Maznev A A, Chen G, Nelson K A 2019 *Science* **364** 375
- [184] Shang M Y, Mao W H, Yang N, Li B, Liu J T 2022 *Phys. Rev. B* **105** 165423
- [185] Yu C, Shan S, Lu S, Zhang Z, Chen J 2023 *Phys. Rev. B* **107** 165424

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Phononic thermal conduction and thermal regulation in low-dimensional micro-nano scale systems: Nonequilibrium statistical physics problems from chip heat dissipation^{*}

Luo Tian-Lin¹⁾ Ding Ya-Fei¹⁾ Wei Bao-Jie¹⁾ Du Jian-Ying¹⁾

Shen Xiang-Ying^{1)†} Zhu Gui-Mei^{2)‡} Li Bao-Wen^{1)2)3)4)††}

1) (*Department of Materials Science and Engineering, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China*)

2) (*School of Microelectronics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China*)

3) (*Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China*)

4) (*International Quantum Academy, Shenzhen 518017, China*)

(Received 22 September 2023; revised manuscript received 16 November 2023)

Abstract

“Heat death”, namely, overheating, which will deteriorate the function of chips and eventually burn the device and has become an obstacle in the roadmap of the semiconductor industry. Therefore, heat dissipation becomes a key issue in further developing semiconductor. Heat conduction in chips encompasses the intricate dynamics of phonon conduction within one-dimensional, two-dimensional materials, as well as the intricate phonon transport through interfaces. In this paper, the research progress of the complexities of phonon transport on a nano and nanoscale in recent three years, especially the size dependent phonon thermal transport and the relationship between anomalous heat conduction and anomalous diffusion are summarized. Further discussed in this paper is the fundamental question within non-equilibrium statistical physics, particularly the necessary and sufficient condition for a given Hamiltonian whose macroscopic transport behavior obeys Fourier’s law. On the other hand, the methods of engineering the thermal conduction, encompassing nanophononic crystals, nanometamaterials, interfacial phenomena, and phonon condensation are also introduced. In order to comprehensively understand the phononic thermal conduction, a succinct overview of phonon heat transport phenomena, spanning from thermal quantization and the phonon Hall effect to the chiral phonons and their intricate interactions with other carriers is presented. Finally, the challenges and opportunities, and the potential application of phonons in quantum information are also discussed.

Keywords: thermal transport, chip heat dissipation, non-equilibrium statistical physics

PACS: 44.10.+i, 05.10.-a, 65.80.-g, 63.20.-e

DOI: [10.7498/aps.72.20231546](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231546)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52250191, 12205138) and the Shenzhen Basic Research General Project, China (Grant No. JCYJ20220530113206015).

[†] Corresponding author. E-mail: shenxy@sustech.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: zhugm@sustech.edu.cn

^{††} Corresponding author. E-mail: libw@sustech.edu.cn

《物理学报》创刊 90 周年

月球玻璃*

赵睿¹⁾ 沈来权¹⁾ 常超¹⁾ 白海洋¹⁾²⁾ 汪卫华^{1)2)†}

1) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

2) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2023 年 7 月 31 日收到; 2023 年 8 月 22 日收到修改稿)

由火山喷发、陨石撞击和太阳风及宇宙射线辐照等非平衡过程产生的玻璃物质是月壤的重要组成部分, 这些不同成因的玻璃物质记录了月球起源和演化的重要历史信息. 本文主要综述了嫦娥 5 号 (CE-5) 取回的月壤中月球玻璃的研究进展, 包括其基本物性、微观结构、具体的形成机制以及它们在月球研究中的作用等. 研究发现月球玻璃可以像天然照相机一样记录下不同年代月球内部和表面的演化信息, 涉及月球的起源、岩浆活动、撞击环境、太空风化和水的来源等; 月球玻璃稳定的无序结构还能够长期保存月球资源, 据估计其存储的³He 有 26 万吨, 存储的水高达 2700 亿吨; 月球玻璃类似月球上的时钟, 能够作为火山活动和撞击事件的时间标尺, 为研究月球水和磁场等的演化以及重构几十亿年的撞击历史提供重要支撑.

关键词: 玻璃, 月球玻璃, 嫦娥五号**PACS:** 61.43.-j, 61.43.Fs**DOI:** 10.7498/aps.72.20231238

1 引言

月球是地球唯一的天然卫星, 举头可见的皓月自上古时期开始就不断地引人遐想, 孕育出华美的诗词和奇妙的神话传说, 也激发了中华民族几千年的飞天梦想. 20 世纪 70 年代, 周总理在和基辛格的一次对话中曾笑言: “早在五千多年前, 我们就有一位嫦娥飞上了月亮, 在月亮上建起了广寒宫住下了, 不信, 我们还要派人去看她呢!” 如今五十多年过去, 弹指一挥间, 我国已经成功实施了三期探月工程, 不仅对月宫进行了详细卫星遥感探测, 还向月宫派驻了“玉兔”号月球车. 2020 年 12 月 17 日, 我国的嫦娥五号 (Chang'e-5, CE-5) 探月任务更是将月宫的土特产带回了地球, 共计采集返回 1731 g 珍贵的月球土壤. 来自月宫的月壤点燃了人类月球研究的最新热潮. 在这批珍贵的月球返

回样品中, 研究者们发现了丰富的玻璃物质. 这些玻璃物质尺寸不一, 形状各异, 大的可达厘米级, 小的只有几十个纳米, 有圆润的玻璃珠, 张牙舞爪的胶结物玻璃, 还有直径仅为头发丝千分之一的玻璃纤维^[1-4]. 各种各样的玻璃物质在 CE-5 月壤占比达 11.6%—20%, 这些玻璃是研究月球起源与演化、月球资源原位开发利用的重要材料^[1,2]. 两年多来, 关于 CE-5 月壤玻璃物质的研究已经产出了多项重要成果, 初步研究发现这些稳定存在了亿万年的玻璃物质记录了采样地点的陨石撞击环境^[1,2]、月球表面复杂的太空风化过程^[5-9], 以及月球 20 亿年来的撞击历史^[10]等, 同时它们所捕捉的³He 可能高达 26 万吨, 占月球³He 总储量的约 20%^[11], 所存储的水高达 2700 亿吨^[12].

玻璃在日常生活中无处不在, 从透明的窗户玻璃, 到美丽的玻璃制品, 再到广泛使用的手机屏幕、光纤和镜头等. 实际上, 玻璃不仅是重要的人

* 国家自然科学基金重大项目和基础中心项目 (批准号: 52192600, 61888102)、中国科学院战略性先导科技专项 (批准号: XDB30000000) 和广东省重大基础和应用基础项目 (批准号: 2019B030302010) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: whw@iphy.ac.cn

造材料,更是自然界中普遍存在的天然物质,比如地球上火山喷发形成的黑曜石玻璃、陨石撞击产生的陨石玻璃和某些植物分泌的脂类凝固形成的琥珀玻璃等^[13].从材料科学的角度来讲,玻璃是一种原子结构长程无序、短程有序的非晶态物质.

形成玻璃的一个最典型的途径就是液体的快速冷却.如图1所示,一般情况下,液体在冷却的过程中会发生晶化,形成原子排列有序的晶体结构;而冷却速度足够快时,液体中的原子就来不及进行重排结晶,这时液体就会直接变成原子排列像液体一样无序的固体,这种固体就被称为玻璃或者非晶态物质^[14].从结构来看,玻璃可以被认为是一种冻结了的液体,从能量和热力学的角度看,玻璃处在一种亚稳的状态,其内部不断发生着能量趋近于平衡状态的弛豫行为^[15].除了液体快速冷却之外,各种非平衡的过程都可能产生亚稳态的玻璃物质,比如快速撞击、气相沉积、离子辐照和化学反应等^[16].

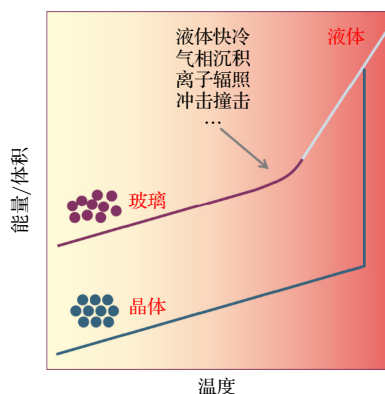


图1 液体冷却过程发生晶化和玻璃转变两种情形的示意图,液体快冷、气相沉积和离子辐照等各种非平衡过程都可以产生结构无序的玻璃物质

Fig. 1. Schematic diagram of the liquid cooling process showing crystallization and glass transition. Various non-equilibrium processes such as rapid cooling of liquids, vapor deposition, and ion irradiation can produce glassy materials with disordered atomic structure.

那么月球上为什么会有如此丰富的玻璃物质?在月球的内部和表面发生着一系列剧烈的非平衡过程.除了内部的火山喷发和地质运动外,月球还由于缺少大气和磁场的保护,表面不断遭受着陨石撞击、太阳风辐照、宇宙射线辐射等空间活动作用^[1](图2).火山喷发将月球内部的熔融岩浆带到月球表面,期间喷发出来的大量细小液滴会迅速冷却成为玻璃珠.月球表面的陨石速度一般为15—25 km/s,撞击产生的能量足以熔化乃至气化月球矿物,并在

随后的快凝固过程中产生玻璃物质^[17].月球表面还长期遭受到太阳风的辐照轰击,太阳风是一种高速等离子体,主要由电子以及氢离子和氦离子等组成,长期的离子辐照作用能够直接破坏矿物的晶格结构形成非晶态物质^[18-20].这些剧烈的活动自月球诞生之日起,就不断地塑造和改变月球的环境,主宰着月球的演化,我们对月球的研究很大程度上就依赖于对这些过程的解读^[1].然而这些活动分布在长达数十亿年的时间尺度和数千千米的空间尺度上,对于研究者具有重大的挑战.幸运的是,就像地球上的琥珀玻璃可以定格古老年代的生物活动瞬间以记录物种的演化一样,各种月球玻璃以其独特的形态、结构以及保存的岩浆物质、陨石碎片、挥发分和太阳风物质等,记录了产生和改造玻璃的各种月球活动^[1,21-24],为研究月球的起源^[25]、内部岩浆的演化^[23,26,27]、撞击历史^[28]、月球水和气体的分布与来源^[23,29-32]以及太空风化等^[33-36]许多重要问题提供关键信息.



图2 月球表面严酷空间环境的示意图^[1].月球表面存在着陨石撞击、太阳风辐照和宇宙射线辐射等一系列剧烈的非平衡过程

Fig. 2. Schematic diagram of the harsh space environment on the lunar surface^[1]. The lunar surface undergoes a series of intense non-equilibrium processes, including meteoroid impacts, solar wind irradiation, and cosmic ray radiation.

此次我国嫦娥五号返回的月壤样品和之前历次采集的月壤相比,具有很大的差别^[2,37-40].从空间区域来看,之前历次采样地点都在赤道附近,而CE-5月壤采集自月球“风暴洋”北部吕姆克山脉附近,经纬度为51.916°W, 43.058°N,是迄今采样位置纬度最高的月壤返回样本.初步的成分和结构表征发现CE-5样品为已经暴露了几亿年的充分风化的月壤,颗粒尺寸很小,其玻璃含量则为11.6%—20.0%,明显低于Apollo样品(25.4%—72.3%),表明其太空环境与Apollo月壤采样地点有明显的不同^[2,8,41,42].同时,CE-5月壤还是历次采样中铁含量

最高的样品,可能会导致不同的太空风化效应^[8]. 中国科学家使用同位素定年的方法准确测定 CE-5 样品中火山玄武岩的年龄为 20 亿年,是最年轻的月球玄武岩样品,将以往研究限定的岩浆活动延长了近 10 亿年^[38,40]. 这些独特的特征显示出 CE-5 月壤在月球研究中的重大价值,对 CE-5 月壤中玻璃物质的深入研究将极大地突破我们对月球的时间和空间的认知边界. 由于月球上的玻璃物质具有不同的起源,不同成因的玻璃物质记录着月球从内部到表面的火山喷发、陨石撞击和太空风化等不同过程的信息^[1]. 我们将首先描述 CE-5 月壤中玻璃物质的形态、成分、微观结构和形成机制,以构建月球玻璃的分类目录^[1]. 之后,我们将总结 CE-5 月球玻璃在揭示月球起源与演化^[1]、月球表面陨石撞击历史^[10]、太空风化机理^[5-9]、月球内部和表面水的来源^[12,37,43-45]和月壤中³He 含量^[11]等方面的最新研究进展,并讨论月球玻璃的研究意义.

2 CE-5 月球玻璃

根据 CE-5 月壤的 X 射线衍射 (XRD) 数据,初步估计其包含的玻璃物质为 11.6%—20.0%^[2,42],结合多种物质科学的研究手段,通过分析这些玻璃物质的形态、成分和微观结构,确定了 CE-5 月球玻璃的种类和形成机制^[1],下文将从形态特征和形成机

制的角度对 CE-5 月壤中的玻璃物质分别进行介绍.

2.1 玻璃珠

图 3 是在 CE-5 月壤中发现的一系列不同形状和尺寸的玻璃珠. 这些玻璃珠具有规则圆滑的外形,呈现出旋转形状的特征,如图中所示的球状、扁球状、椭球状、哑铃状和泪滴状等. 玻璃珠的断裂或破裂可形成破碎的玻璃颗粒或不规则的玻璃碎片^[2,22]. 玻璃珠规则和圆滑的外形说明他们是喷射的熔融液体在飞行过程中快速冷却形成的^[46,47]. 在月球上,火山活动和陨石撞击是产生熔融液体的主要来源^[17]. 月球火山喷发在流出大量岩浆形成玄武岩的同时,还会由于气体发生剧烈释放,产生熔岩喷泉,喷出大量细小的液滴,随后冷却形成的玻璃珠即被称为火山玻璃. 月球表面高速陨石撞击产生的高温足以熔化任何月球矿物,产生飞溅液滴在飞行过程中冷却成玻璃珠即为撞击玻璃. 由于液体的表面张力作用和月球的低重力环境,这两种情况都会产生球形的玻璃珠,因此很难从球形玻璃珠的形态来区分他们的成因^[46]. 但是陨石的高速撞击会给液体带来剧烈的溅射效果,使得液体在飞出的时候同时产生旋转,旋转产生的离心力便会将液体拉长直至液体冷却至黏度足以和离心力相抗衡(图 3(q)),最终导致拉长至不同阶段的液体被固定保存了下来^[46-49].

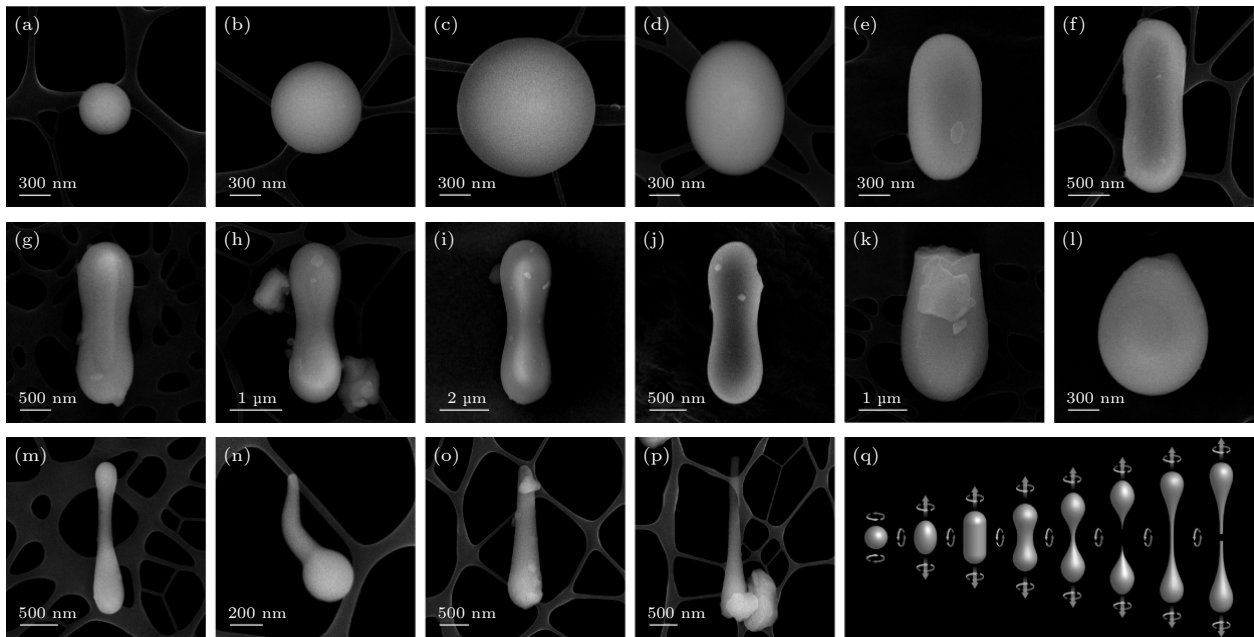


图 3 CE-5 月壤中形态各异的玻璃珠^[1] (a)–(p) 玻璃珠的 SEM 照片; (q) 形成旋转形状颗粒的液体旋转机制示意图

Fig. 3. Diverse glass beads in CE-5 lunar soils^[1]: (a)–(p) SEM images of glass beads; (q) schematic diagram of the rotation mechanism leading to the formation of glass beads with rotational shapes.

除了形态之外, 根据 Apollo 月壤的研究和对两种机制的理解, 人们总结出区别火山玻璃和撞击玻璃的 6 项特征 [22,50,51]: 1) 火山玻璃由熔融的岩浆冷却形成, 因此通常没有不均一的包裹体; 2) 火山玻璃非挥发性的化学成分分布更加均匀; 3) 火山玻璃主要元素的含量具有高度聚类特征; 4) 火山玻璃具有更高的 Mg/Al 比值; 5) 不同火山玻璃都有着较为均一的 Ni 含量, 而撞击玻璃则有可能混入了陨石中的 Ni 等物质, 具有明显高的 Ni 含量; 6) 火山玻璃表面的挥发成分含量更高. 我们进而对玻璃颗粒的成分进行统计分析, 发现大部分玻璃颗粒都具有较低的 Mg/Al 比值, 符合撞击玻璃的特征. 在一些玻璃的内部, 还存在着 Fe-Ni 包含物, 是陨石撞击成因的直接证据 [4]. 大部分撞击玻璃的成分与采样地点月壤的平均成分是一致的, 这说明这些玻璃是由陨石撞击到表层已经充分风化均匀混合的月壤上熔化冷却形成的, 而非源于特定的月球矿物. 此外, 有一些撞击玻璃的成分和采样地点月壤具有明显的区别, 这意味着它们可能产生自其他区域的较大撞击, 并被抛射传输到了采样地点 [22]. 同时, 有一小部分玻璃颗粒的 Mg/Al 比值和报道的 Apollo 月壤中火山玻璃的比值相符, 然而他们究竟是否是火山玻璃, 仍需进一步研究确认. 近期, 关于 CE-5 月壤中玻璃珠的多方面研究也都表明, 迄今发现的 CE-5 玻璃珠几乎全部都是撞击玻璃, 火山玻璃的发掘仍然在进行中 [3,4,10].

2.2 玻璃纤维

在 CE-5 月壤中除了玻璃珠, 我们还发现了一

种独特的天然玻璃纤维, 这种月球玻璃纤维在以往的月壤样品中未曾报道过 [17,52], 其直径最细可达到几十纳米, 是头发丝直径的千分之一. 为了排除实验室的污染, 确定所发现的玻璃纤维来自月壤本身, 我们对多个玻璃纤维进行了微观结构和成分表征. 玻璃纤维的高分辨透射电子显微镜 (TEM) 和高角环形暗场 (HAADF) 像 (图 4(h) 的插图) 都显示纤维具有明显的表面非晶层和纳米铁颗粒, 这两者都是月球太空风化的独特产物 [33-35], 证实了玻璃纤维是来自于月球而非实验室中的污染物. 同时, 玻璃纤维和撞击玻璃珠的化学成分类似, 进一步说明它们很可能是撞击成因的. 如图 4(a), (b) 所示, 在两个撞击形成的胶结物颗粒的一端, 存在比较短的纤维状玻璃, 这些纤维物质明显是被撞击时的作用力从形成胶结物的熔融物质上向外拉拔形成的. 热拉拔是生产二氧化硅纤维、玄武岩纤维和金属玻璃纤维等各种玻璃纤维的常见方法, 当过冷液体达到合适的黏度时, 就可以在外力作用下发生均匀的超塑性变形, 然后经快速冷却形成玻璃纤维 [53]. 在实验室中, 研究者已经在尝试将模拟月壤制备成连续的微米级玻璃纤维 [54,55]. 月壤玻璃纤维可以和月壤颗粒进行复合作为增强增韧的月球基地建筑材料; 纤维材料还可以用于纺织、气体和水的净化、蔬菜种植和宇宙射线防护等, 可为月球上的人类活动提供保障 [54,55]. 此次 CE-5 月壤中玻璃纤维的发现直接证明了玻璃纤维可以在月球上原位生成, 也为研究月球表面高真空低重力下制备的玻璃纤维的性能提供了宝贵机会, 这将为未来月球

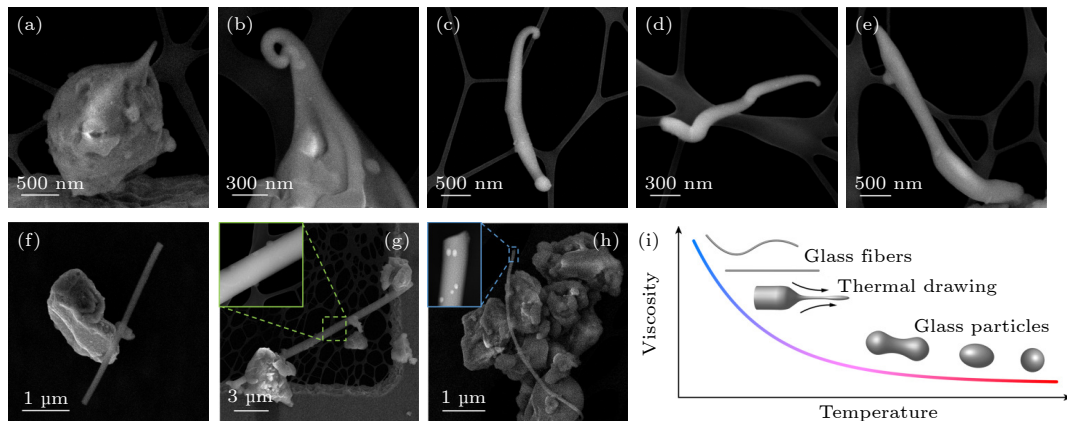


图 4 CE-5 月壤中独特的玻璃纤维 [1] (a)–(h) 不同玻璃纤维的 SEM 照片; (i) 撞击产生的熔融液体的黏度温度关系的示意图, 低速度撞击产生的熔体温度低黏度大, 容易在撞击过程中被热拉拔形成细长的玻璃纤维

Fig. 4. Unique glass fibers in CE-5 lunar soils [1]: (a)–(h) SEM images of different glass fibers; (i) schematic diagram showing the viscosity-temperature relationship of impact-generated melt, the impact with lower speed results in melt with lower temperature and higher viscosity, making it easier to be thermally drawn into uniform thin glass fibers.

基地建设所需的玻璃纤维材料的太空制造奠定前期基础。

此外,独特的玻璃纤维的发现还可以反映 CE-5 着陆地区的微陨石撞击环境. 在 Apollo 月壤中,也存在着由于旋转机制等导致的拉长的玻璃颗粒和玻璃棒等,但是拉伸度(颗粒长度和直径的比值)都小于 10,通常为 1—3^[17,52]. 然而,CE-5 月壤中最新发现的玻璃纤维的拉伸度则可以超过 50 (图 4(g) 和 4(h)). 这一显著的区别反映了产生这两种玻璃的微陨石撞击的不同. 在月球近真空环境下,液体冷却形成的玻璃的最终形态不仅受到表面张力和旋转离心的影响,还受到液体的流变性质的控制. 如图 4(i) 所示,黏度随温度的变化决定了过冷液体的可塑性. 通过研究玻璃的形态,可以推断出撞击产生的熔融液体的黏度和初始温度,进而推测撞击的强度. 月球表面速度为 15—25 km/s 的陨石将在撞击中心产生超过 100 GPa 的压力,导致几千摄氏度的高温,可以完全熔化任何类型的月球岩石^[17],产生的高温熔体具有较低的黏度,会被溅射开来形成具有足够高流动性的液体,然后在飞行中形成球形珠. 随着撞击速度的降低,熔体的黏度急剧增大,直到表面张力无法克服黏度,从而保持旋转拉伸形状^[46]. 随着撞击速度的进一步降低,熔融液体的黏度升高到能够经历连续的热塑性流动. 在这种情况下,通过撞击产生的作用力进行热拉拔,可以产生超长的玻璃纤维. 这就像是石头扔到水中溅出大量的水滴,而扔到黏稠的糖浆中会溅出拉长的细丝一样.

2.3 胶结物和粘结玻璃

较大陨石的撞击通常会大量产生熔融液体并将其抛射出去,这些飞溅的液滴容易在飞行过程中冷却形成上述各种形态的玻璃颗粒. 而月球表面遭受到的更频繁的撞击是较小陨石包括大量直径小于 1 mm 的微陨石的撞击^[17]. 这些微小陨石的撞击会在更小的尺度或者岩石的表面导致熔化,产生的液体可以将多个月壤颗粒粘在一起,形成玻璃和矿物颗粒复合的熔渣状固体即胶结物^[30]; 还有些液体会飞溅粘附在周围月壤颗粒的表面形成玻璃,这些粘附的玻璃以及月壤颗粒自身遭受撞击部分熔化冷却形成在表面的玻璃在本文中被统称为粘结玻璃^[1]. 胶结物玻璃和粘结玻璃都是月壤表面微陨石撞击的产物,是月壤不同于地球土壤的独特

组成部分,记录着月球表面频繁的微撞击事件^[17].

胶结物通常呈现出熔渣状的外观,并且内部呈现出多孔的结构^[2,30,42]. 胶结物是玻璃将细小的月壤碎屑粘结在一起形成的物质,而这些细小的碎屑是太空风化的产物,一般都含有较多的太阳风物质,比如太阳风离子注入的 H 和 He 等^[17]. 在撞击熔融的过程中,一部分太阳风气体会释放出,在熔融的液体中产生气泡,导致最终的多孔结构; 还有一部分会和月壤中铁的氧化物发生氧化还原反应产生纳米铁和水^[33,56],纳米铁会保存在胶结物中影响月壤的光谱特性^[33,34],产生的水一部分会汽化流失,另一部分则能够留存在胶结物玻璃中. 有研究报道 Apollo 月壤胶结物玻璃中保存的水高达 470 ppm (1 ppm = 10⁻⁶),并且具有和太阳风一致的 H 同位素比例,展示出玻璃物质在保存水方面的出色性能^[30].

CE-5 月壤颗粒的表面经常附着有粘结玻璃,这些玻璃的尺寸从几微米到亚微米不等,且大都呈现出熔化和流动特征的形态. 粘结玻璃可以包裹部分或者整个颗粒,比如图 5(b) 中的辉石颗粒就被多孔的玻璃物质包裹. 粘结玻璃也经常表现为各种泼溅形态的附着物,如图 5(c) 和图 5(d) 所示,这些玻璃的形态就像是粘稠的液体被迅速泼到了月壤颗粒上,导致一部分液体在边缘聚集,剩下的继续在表面流淌,形成流体和液滴的痕迹. 成分分析显示这些泼溅形态的粘结玻璃和颗粒的成分具有显著区别,证明它们是外来的液体. 单独的或者聚集的液滴状的粘附玻璃也经常出现在月壤颗粒的表面. 图 5(e) 展示了一个钛铁矿表面圆润的扁平玻璃液滴. 图 5(f) 和图 5(g) 中则可以看到,一个橄榄石表面布满了密密麻麻的液滴状玻璃,就像是密集的雨点落在了岩石的表面一样. 在 CE-5 月壤的各种粘结玻璃中,都存在和胶结物中类似的孔洞,这是撞击熔化将保存在月壤颗粒中的太阳风物质释放的结果. 大量的粘结玻璃、胶结物及其多孔的特征表明,微陨石撞击和太阳风辐照在 CE-5 月壤的风化演化过程都起到了重要的作用^[3,42,57].

频繁的微陨石撞击除了产生胶结物和粘结玻璃,还有更加直接的产物,即月壤颗粒表面的微陨石坑. 微陨石坑也包含很多玻璃物质,图 5(h) 为微陨石坑的放大图,其中陨石坑的内衬一般是玻璃态的,同时撞击产生液体还会堆积在坑口,形成一个玻璃环^[58,59]. 微陨石坑的尺寸、形态和分布是约束

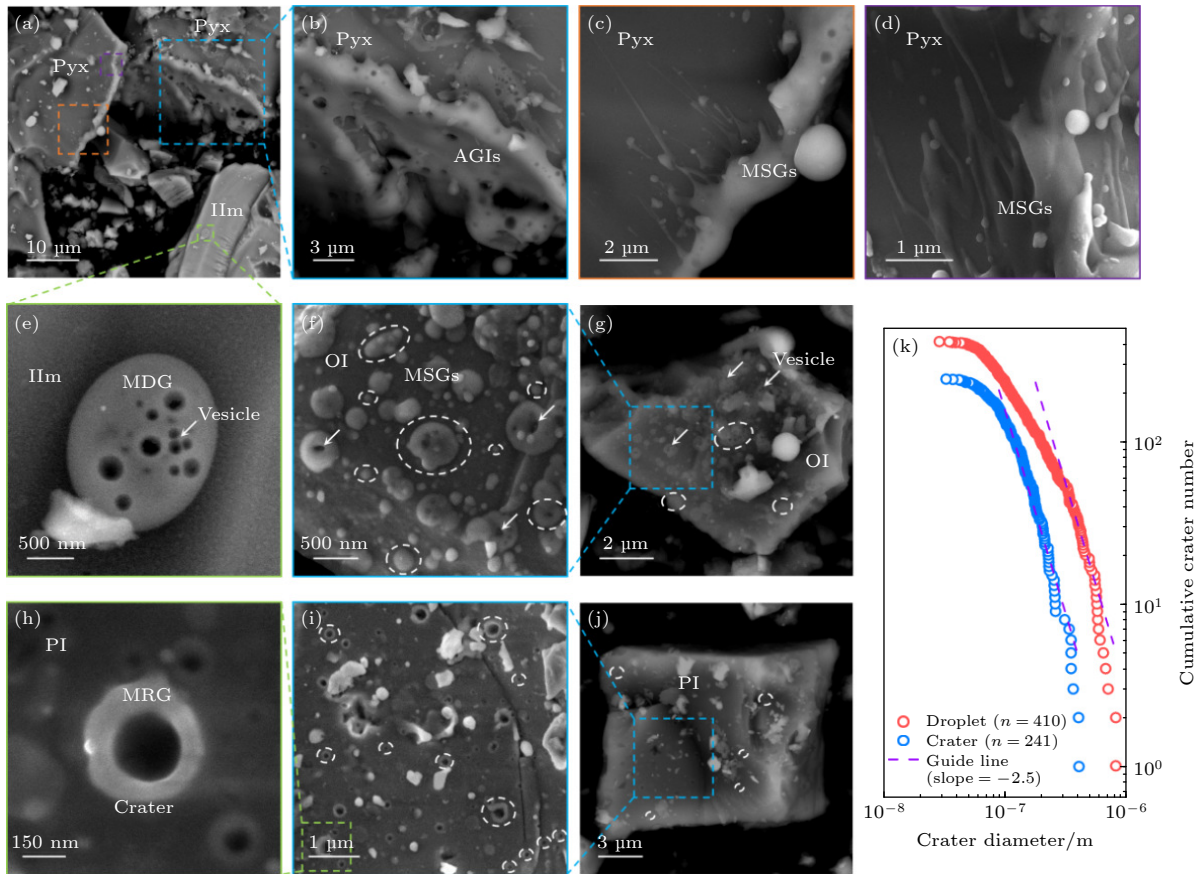


图 5 CE-5 月壤中微陨石撞击产生的各种粘结在月壤颗粒表面的玻璃物质^[1] (a), (b) 颗粒表面胶结物玻璃的 SEM 照片; (c), (d) 颗粒表面飞溅状粘结玻璃的 SEM 照片; (e) 颗粒表面单独的液滴状玻璃的 SEM 照片; (f), (g) 颗粒表面密集的液体状玻璃的 SEM 照片; (h), (i), (j) 颗粒表面密集分布的微陨石撞击坑的 SEM 照片, 撞击坑的内衬和上部的环为玻璃物质; (k) 图 (g) 中液体状玻璃和图 (j) 中微陨石撞击坑的尺寸分布统计

Fig. 5. Various glass materials formed by micro-meteoroid impacts and adhering to CE-5 soil particles^[1]: (a), (b) SEM images of agglutinate-like glasses on particle surfaces; (c), (d) SEM images of molten splash-like glasses on particle surfaces; (e) SEM image of isolated droplets of glass on particle surfaces; (f), (g) SEM images of densely distributed droplets of glass on particle surfaces; (h), (i), (j) SEM images of densely distributed microcraters on particle surfaces, the microcrater interiors and upper rims are composed of glassy material; (k) size distribution statistics of glass droplets in image (g) and microcraters in image (j).

微陨石撞击环境的重要依据. 不同于 Apollo 月壤中发现的具有破碎区域和飞溅玻璃物质的微撞击坑, CE-5 月壤颗粒表面微撞击坑具有比较光滑的玻璃环且都聚集在坑口附近, 意味着其对应的撞击速度可能更低. 类似的微撞击坑形态也曾在小行星样品中发现过, 而小行星表面的撞击速度一般仅为月球上的一半^[7,57,60]. 除了一些单独和离散微撞击坑, CE-5 月壤颗粒表面还存在一些特别的具有明显聚集特征的撞击坑. 图 5(j) 中, 一个长石颗粒的断面上密集地分布着直径 30—400 nm 的微小撞击坑, 这些撞击坑都具有类似的形态, 说明它们很可能由同一撞击事件产生. 高度的空间聚集和相似的形态是月球上二次撞击的特征, 说明很可能是一个外来的陨石撞击到了月球颗粒产生了大量的

碎屑, 这些碎屑又作为撞击物二次撞击了周围的颗粒, 产生了聚集的微撞击坑^[3,7,57,61].

2.4 月壤颗粒表面的非晶层

月球玻璃还包括月壤颗粒表面的非晶层, 其厚度从几纳米到上百纳米不等. 表面非晶层虽然很薄, 但是却非常普遍, 在大量 CE-5 月壤颗粒的表面都发现了非晶层. 表面非晶层通常还含有太阳风注入产生的水和纳米铁, 在研究月球水的起源和太空风化行为方面发挥着重要作用. 前文介绍的几种玻璃物质本质上都是由液体快速冷却形成的, 而表面非晶层则由另外两种不同的机制产生: 一种是气相沉积机制, 将气体直接转变成非晶物质, 气相沉积又包括微陨石撞击导致的热蒸发沉积和太阳风

离子溅射导致的溅射沉积^[34,62-64]; 另一种是太阳风离子辐照注入机制, 将晶态固体转变成非晶固体, 太阳风中的高速离子 (主要是 H 和 He) 持续地注入到月球颗粒中, 不断地产生辐照损伤和各种缺陷, 最终完全破坏其晶格结构, 将其转化为非晶态^[18,19,36,62]. 通过对 CE-5 月壤颗粒表面非晶层微观结构和成分的细致分析, 明确区别出了 CE-5 月壤中的沉积非晶层和辐照非晶层.

图 6 展示了 CE-5 月壤颗粒表面典型的沉积非晶层. 高分辨 TEM 和 HAADF 图像都清晰显示, 在多个颗粒的表面都存在着一层紧密包裹颗粒

的非晶层. 这一非晶层和月壤颗粒具有非常光滑的界面, 意味着是外来气体包裹颗粒的过程, 而非具有方向性的离子注入过程. 成分分析更加明确地判定, 这些非晶层是气相沉积产生的. X 射线能谱 (EDS) 测试显示, 和颗粒相比沉积层明显缺失了 Fe, Mg, Al 和 Ca 等较难以蒸发的元素, 而几乎仅仅由 Si 和 O 组成. 这一成分上的差异并不随颗粒的成分变化而变化, 多个不同月壤颗粒表面的此类非晶层都仅由 Si 和 O 组成, 这是沉积非晶层的典型特征. 在热蒸发过程中, Si 比 Fe, Mg, Al 和 Ca 等更容易蒸发, 所以会导致 Si 的富集^[62,64,65].

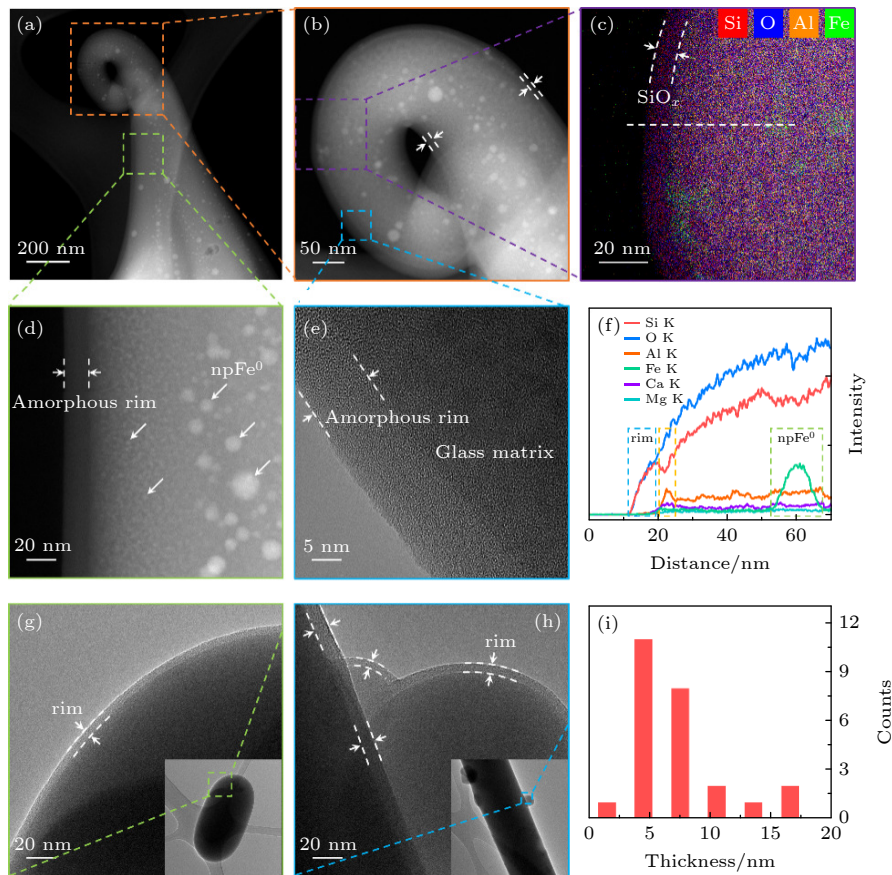


图 6 CE-5 月壤颗粒表面的沉积非晶层^[4] (a) 一个玻璃颗粒边缘的扫描透射电子显微镜 (STEM) 的高角环形暗场像 (HAADF); (b)–(d) 标记区域放大的 HAADF 照片; (e) 标记区域放大的高分辨 TEM 照片, 可以看到颗粒最外层存在一个厚几个纳米的非晶层, 非晶层中不含有纳米铁, 而非晶层之下的颗粒内部含有大小不一的纳米铁颗粒; (g), (h) 其他颗粒表面的高分辨 TEM 照片, 同样可以观察到清晰的表面非晶层; (c), (f) 对应区域的 EDS 面扫和线扫结果, 显示表面非晶层和内部颗粒的成分明显不同, 仅有 Si 和 O 组成, 证明它们是沉积作用产生的; (i) CE-5 月壤颗粒表面沉积非晶层厚度的统计图

Fig. 6. Vapor deposited amorphous rims on CE-5 soil particles^[4]: (a) High-angle annular dark-field image (HAADF) of a glass particle; (b)–(d) enlarged HAADF images of the marked regions; (e) high-resolution transmission electron microscope (TEM) image of the marked region, it can be observed that the outermost layer of the particle contains a few nanometers thick amorphous layer, which does not contain nanophase iron particles (npFe⁰), while the interior of the particle below the amorphous layer contains npFe⁰ of varying sizes; (g), (h) high-resolution TEM images of other particle surfaces, clearly visible surface amorphous layers can also be observed; (c), (f) energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) elemental mapping and line scan results of the corresponding regions, showing distinct composition differences between the surface amorphous rims and the interior particles, consisting mainly of Si and O, indicating that they are formed by deposition processes; (i) statistics of the thickness of the vapor deposited rims on CE-5 soil particles.

然而,值得注意的是, Apollo 月壤颗粒表面的沉积非晶层虽然也富含 Si, 但仍然含有一定的金属元素, 而 CE-5 月壤颗粒表面的沉积非晶层仅由 Si 和 O 组成, 说明 CE-5 采样地点的微陨石撞击速度可能更低, 导致产生的热量仅足以将 Si 和 O 蒸发出来 [62,64,65].

CE-5 月壤沉积非晶层还具有另外两个不同于 Apollo 月壤沉积非晶层的特征. 第一个特征是 CE-5 月壤的沉积非晶层厚度明显比 Apollo 月壤沉积非晶层的厚度更薄. 如图 6(i) 所示, CE-5 月壤的沉积非晶层厚度分布在一个较窄的区间, 2.8—16.3 nm 范围内, 平均约为 7 nm, 而 Apollo 月壤中的沉积非晶层厚度则分布在 10—200 nm 范围内, 平均在 50—60 nm [62,64]. 明显更薄的沉积非晶层可能是由于上文推测的 CE-5 月壤所遭受的微陨石撞击速度较低, 单次撞击时间产生的气体更少, 也有可能是因为 CE-5 月壤暴露时间更短, 遭受到的撞击次数更少. 值得注意的是, 最新研究表明, 虽

然 CE-5 月壤的玄武岩矿物的年龄为 20 亿年, 比以往采样样品都要年轻, 但是其暴露年龄达到了几亿年, 是相当成熟的月壤 [8]; 同时 Apollo 月壤的研究还发现沉积层的厚度和暴露年龄并没有明显的相关性, 推测沉积非晶层大多数是由随机的单次撞击产生的, 而非反复撞击的积累 [1]. CE-5 月壤沉积非晶层的第二个特征是不含有纳米铁颗粒. Apollo 月壤中曾广泛报道了沉积非晶层中的纳米铁颗粒 [33,35,66], 而且气相沉积过程也被理论和模拟实验认为是产生纳米铁颗粒的主要机制之一 [6,34,63]. 然而从图 6 中可以看到, 虽然玻璃珠和玻璃纤维中存在一些纳米铁颗粒, 最外层的沉积非晶层中却不含有纳米铁颗粒. 这一特征和 CE-5 沉积非晶层的成分特征是一致的, 是因为产生的蒸气的温度不够高, 不足以将 Fe 元素蒸发出来. 该发现也和最近脉冲激光模拟微陨石撞击的实验一致, 实验中高能量的激光轰击会产生纳米铁颗粒, 低能量的轰击则不能产生 [67].

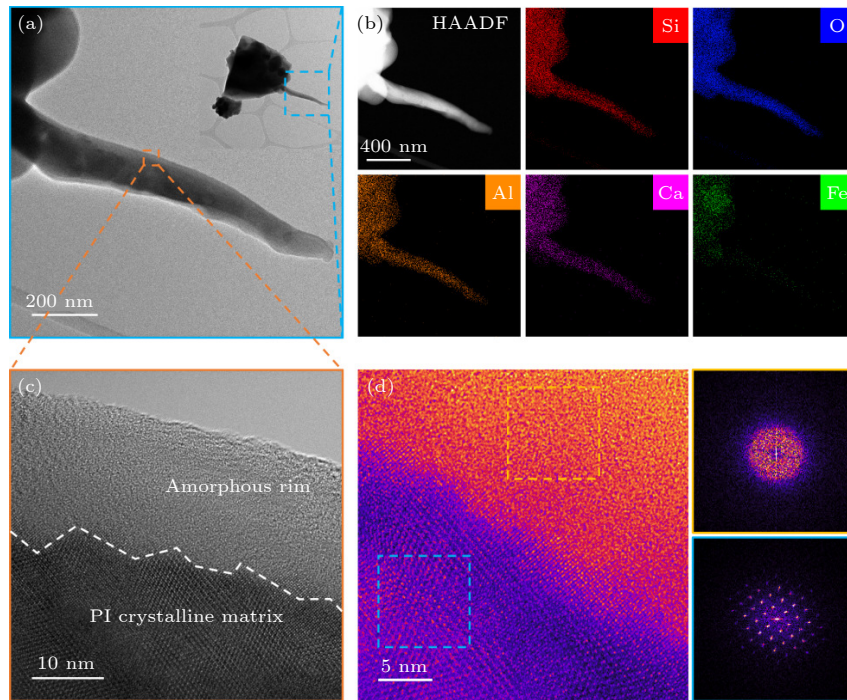


图 7 CE-5 月壤颗粒表面的辐照非晶层 [1] (a) 一个斜长石颗粒的 TEM 照片; (b) 颗粒的 HAADF 图像和 EDS 成分测试结果; (c) 颗粒边缘标记处的 TEM 照片, 可以清晰看到晶体颗粒的表面具有一层非晶层, 非晶和晶体的界面呈现锐利的锯齿状; (d) 非晶-晶体界面附近的高分辨 TEM 照片, 对应区域的快速傅里叶变换证实了两个区域的非晶和晶体结构

Fig. 7. Solar wind irradiation-induced amorphous rims [1]: (a) TEM images of a filament of the inserted plagioclase grain; (b) HAADF images and EDS maps of the filament; (c) HRTEM images of the edge of the filament marked in (a), there exists a clear amorphous rim non-uniformly coating on the surface of the grain. Distinct from the vapor deposited amorphous rims, the rim in (c) does not have chemical differences with the host grain and the interface between the rim and the matrix is sharply serrated rim (marked by the dashed line), indicating its origin of ion implantation by solar wind irradiation; (d) HRTEM images of the interface between the amorphous rim and the crystalline matrix, fast Fourier transform of the marked rim and matrix regions in (d), confirming their amorphous (top right) and crystalline (bottom right) nature accordingly.

图 7 展示了 CE-5 月壤中的另外一种表面非晶层——辐照非晶层的典型结构. 图 7(a) 中的颗粒为一长石颗粒并且具有便于 TEM 直接观察的细丝结构. 在长石的表面, TEM 高分辨图像显示颗粒的内部为规则有序的晶格, 外部则存在一个厚度约为 20 nm 的非晶层. 和沉积非晶层平滑地包裹住月壤颗粒不同, 辐照非晶层和颗粒具有明显的锯齿状边界 (图 7(c)). 同时辐照非晶层的成分和颗粒的成分基本一致, 一般只会有太阳风注入时选择性溅射导致的轻微成分差异. 在长期的太阳风辐照过程中, 高速的太阳风离子会持续地注入到月壤岩石颗粒中, 不断地产生缺陷和辐照损伤. 辐照损伤随时间不断积累, 最终颗粒表面从结晶良好的晶体变成纳米晶, 再到非晶和纳米晶的复合, 直至完全非晶态. 因此, 月壤表面辐照非晶层的厚度和辐照时间以及太阳风离子的穿透深度密切相关, 而且表现出从外到内的梯度特征. 此外, 辐照非晶层和月壤颗粒的矿物组成密切相关, 如图 7 中展示的长石颗粒是最容易被辐照损伤为非晶态的, 橄榄石表面则通常会出现非晶-纳米晶复合的情形, 而钛铁矿则几乎不能被辐照损伤为非晶态^[62]. 研究者们在对第一批返回地球的月壤样品的研究中, 就发现了普遍存在的辐照非晶层, 其厚度和太阳风的穿透深度一致, 并且含有较多的太阳风物质^[18,62]. 辐照非晶层记录了长期的太阳风辐照历史, 并且保存了丰富的太阳风物质, 是研究月球表面水的来源和太空风化效应机理的关键^[56,68].

本节总结了月球表面存在的固、液、气多种玻璃转变路径, 明确了 CE-5 月壤中玻璃物质的不同起源, 包括陨石、微陨石撞击和太阳风辐照等, 这些研究初步构建了月壤玻璃/非晶相的分类目录, 为进一步解读不同种玻璃记录的月球不同的时空演化信息、认识月球物质组成和月球资源开发利用奠定了基础.

3 月球玻璃研究意义

在我国的传统神话故事中, 经常会想象在月球上有一座美丽清冷的月宫, CE-5 月壤中来自月球的玻璃物质不仅为月宫的传说增添了更多的浪漫色彩, 同时也将为我们认识月宫提供宝贵的知识, 甚至有可能成为未来建造一座真正月宫的材料. 可以说月球玻璃就像是月宫中的照相机一样, 为月球

亿万年表面和内部的演化拍摄下一帧帧宝贵的照片; 月球玻璃又是月宫中保存重要资源的容器, 为未来的月球基地提供丰富的水和能源; 月球玻璃还是月宫中的时钟, 可以为月球上的火山喷发和陨石撞击事件提供可靠的时间标尺. 本节就从这三个角度介绍月球玻璃在月球研究中的重要作用, 特别是 CE-5 月球玻璃研究为月球研究带来的最新进展.

3.1 月球玻璃是记录月球表面和内部演化历史信息的照相机

3.1.1 月球玻璃记录月球表面的撞击环境

撞击是月球表面最活跃的活动, 深刻影响着月球的演化^[17,21,22]. 大的陨石撞击塑造了月球现在“千疮百孔”布满撞击坑的表面^[17,69], 而较小的陨石则在不同尺度上不停地破碎、研磨、搅拌、翻腾和熔化月球表面矿物, 最终创造了可以厚达几米的月壤^[17]. 陨石撞击还可能给月球带来了水、碳和硫等各种挥发性成分^[29,70,71], 甚至会改变月球的磁场^[72]. 月壤中的大部分玻璃物质都是由陨石撞击产生的, 这些撞击成因的玻璃物质记录着月球表面从数千米到纳米的多尺度撞击事件, 它们在月壤中的含量、自身的成分、形态和微观结构都是反演月球表面撞击环境的重要依据. 在 CE-5 月壤中的撞击成因玻璃物质中, 我们发现了一些明显不同于 Apollo 月壤的特征, 并由此推测 CE-5 采样地点的陨石和微陨石撞击可能更温和. 首先, 我们在 CE-5 月壤中发现了此前未曾报道过的月球玻璃纤维. 玻璃纤维的伸长率可大于 50, 远大于 Apollo 和 Luna 月壤颗粒 (伸长率通常为 1—3)^[17,52]. 撞击玻璃的伸长率与熔体的流动性也即撞击产生的温度负相关, 粗略估计, 月球表面产生连续均匀纤维需要的温度为 1000—1500 °C, 对应撞击速度相对更低, 约 5 km/s, 远低于月球上陨石的一般速度 (15—25 km/s), 反而接近小行星表面陨石撞击的平均速度^[7,55,57,60]. 其次, 微陨石撞击产生的沉积非晶层的特征也符合更加温和的撞击环境. 一方面, CE-5 月壤颗粒表面的沉积非晶层厚度 (平均约为 7 nm) 远比 Apollo 样品非晶层的厚度 (平均 50—60 nm) 薄得多^[62,64]. 超薄的沉积非晶层表明微陨石的撞击速度更低, 每次撞击产生的蒸气更少. 另一方面, CE-5 月壤颗粒表面的沉积非晶层仅由 Si 和 O 组成, 而 Apollo 月

壤沉积层通常还含有 Mg, Al 和 Ca. 这是因为 Si 比 Mg, Al, Ca 更容易气化, 而能量较低的微陨石撞击仅足以产生 SiO₂ 蒸气^[62,64,65]. 这也导致了 CE-5 沉积非晶层并不含有在 Apollo 样品沉积非晶层中经常观察到的纳米金属铁颗粒. 这些不同撞击成因玻璃物质共同反映了 CE-5 采样地区以微陨石撞击为主的且相对温和的撞击环境. 这一独特的撞击环境解释了为什么 CE-5 月壤是经过几亿年长时间暴露的高度成熟的月壤, 但却具有较低的玻璃含量^[2,8,41]. 在较为温和的撞击环境下, 破碎和翻耕等机械角砾化的作用比熔化和蒸发的效应更强, 因此重复的微陨石撞击更多的是将月球岩石变成细小的颗粒而非产生玻璃珠和胶结物等玻璃物质. 这样的撞击环境也还有可能影响月球表面的太空风化效应, 因为太空风化效应主要是纳米金属铁导致的, 而较为温和的撞击则难以在沉积非晶层中产生

纳米金属铁, 使得撞击对纳米铁金属铁的贡献相对减弱^[5].

3.1.2 月球玻璃记录月球表面的太空风化行为

在 CE-5 月壤的多种玻璃物质中, 如玻璃纤维、胶结物和辐照非晶层中都发现了大量的纳米尺度的金属铁颗粒, 这些纳米铁会改变月球的光学特性, 导致所谓的太空风化效应. 人们对太空风化效应的最早认识就来自于对月壤的研究, 研究者发现月壤的反射光谱和月球矿物的反射光谱具有显著的区别^[33-35,73]. 随后人们认识到太空风化效应是月球、水星和小行星等无大气天体表面普遍存在的现象^[33-35,73]. 在缺乏大气保护的情况下, 天体表面不断受到陨石撞击、太阳风和宇宙射线的辐照, 积累了不同尺度的纳米铁, 导致光谱特性随时间发生改变^[35,73]. 不同尺寸的纳米铁对光谱具有不同的改造

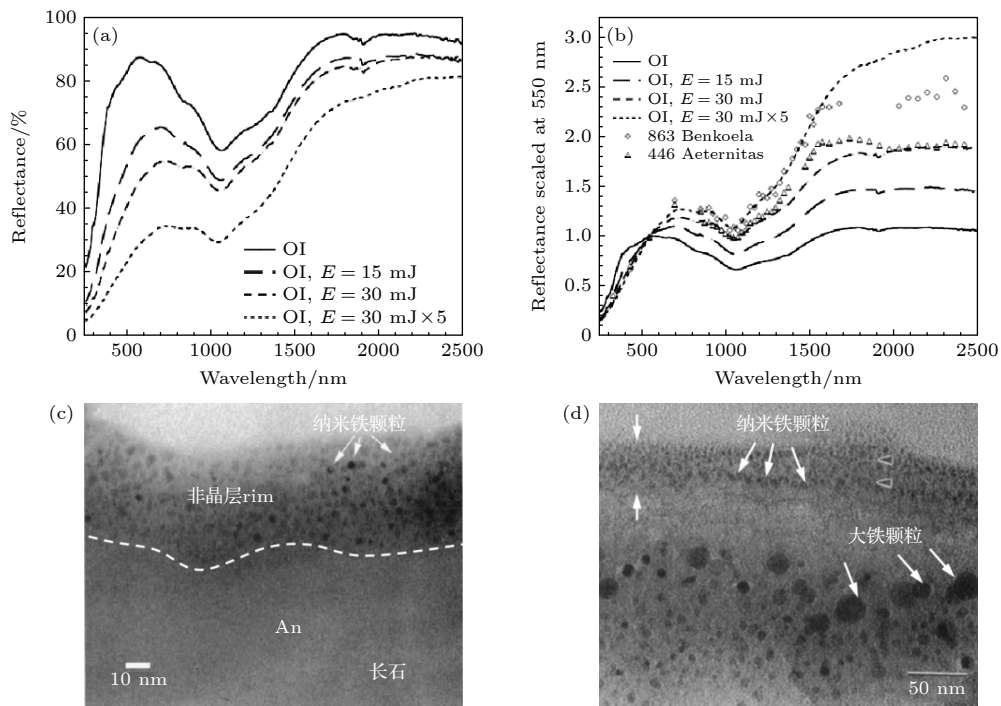


图 8 月球表面的太空风化效应, 陨石撞击等太空风化作用在月壤中产生纳米铁颗粒, 不同尺寸的纳米铁颗粒产生了发红和发暗的效果 (a) 脉冲激光轰击前后的反射光谱, 用于模拟微陨石撞击导致的太空风化过程^[63]; (b) 图 (a) 中的反射光谱在 550 nm 处归一化, 可以看到风化后反射率降低 (即发暗), 可见光波段降低的程度比近红外波段更大 (即发红)^[63]; (c) Apollo 月壤长石颗粒表面沉积非晶层中的小尺寸纳米铁^[33]; (d) Apollo 月壤胶结物玻璃中的小尺寸和大尺寸纳米铁^[33]

Fig. 8. Space weathering effects on the lunar surface. Space weathering processes such as meteoroid impacts lead to the formation of npFe⁰ in lunar soils, resulting in reddening and darkening effects: (a) Reflectance spectra before and after pulsed laser irradiation, used to simulate space weathering processes caused by micro-meteoroid impacts^[63]; (b) normalized reflectance spectra at 550 nm from the data in image (a), it can be observed that the reflectance decreases after weathering, resulting in darkening; the visible wavelength range experiences a larger decrease than the near-infrared wavelength range, leading to reddening^[63]; (c) small-sized npFe⁰ in the depositional amorphous layer on the surface of Apollo lunar soil feldspar particles^[33]; (d) small-sized and large-sized nano-scale iron particles in the agglutinates in Apollo lunar soils^[33].

作用, 一般认为较大的纳米铁主要是产生发暗的效果, 即图 8(a) 所示的反射率下降; 小尺寸的纳米铁则同时产生发暗和发红的效果. 发红指的是可见近红外光谱斜率变陡, 更直观的表达是图 8(b) 所示的在 550 nm 归一化后的光谱近红外光波段反射率增强 [34,35,63,74]. 理解不同尺寸纳米铁的成因是研究太空风化行为的关键, 因为这决定了不同环境下太空风化发生的程度和快慢, 对于预测月球不同区域和不同天体上的太空风化效应以及遥感探测光谱数据的精确解读至关重要 [36,60,75-77].

纳米铁颗粒主要存在于月球玻璃物质中, 这些玻璃物质的年龄、成因、形态和微观结构将为认识纳米铁的形成和太空风化的机理提供关键的信息. 最早人们在 Apollo 月壤中的胶结物玻璃和颗粒表面辐照非晶层中发现了大量的纳米铁颗粒, 由此提出了太阳风注入氢还原的观点, 认为氢离子注入到月壤颗粒表面并伴随着晶格破坏产生表面非晶层, 随后在撞击产生的高温作用下, 注入的氢和铁的氧化物发生还原反应, 产生单质纳米铁颗粒 [36,56]. 后续的大量研究认为, 纳米铁更普遍地存在于 Apollo 月壤颗粒表面的沉积非晶层中, 又提出撞击导致的热沉积过程和太阳风离子溅射过程是产生纳米铁的主要过程 [33,34,63,64]. 由于胶结物一般是熔融液体粘结风化的月壤颗粒形成的, 而这些月壤颗粒表面通常已经积累了大量小纳米铁颗粒, 在加热和熔化过程中, 小纳米铁就会汇聚成大的纳米铁颗粒, 导致胶结物中含有更多的大纳米铁颗粒 [33,35]. CE-5 月壤采集自更高纬度的地区, 处于和以往采样地点不同的撞击和辐照环境中, 且具有更高的 FeO

的含量, 为进一步探索太空风化机理提供了绝佳机会. 和 Apollo 月壤样品不同的是, CE-5 月壤颗粒表面的沉积非晶层中并没有纳米铁, 而是在颗粒的内部含有纳米铁. 进一步, 我们挑选具有明确撞击成因的纺锤形撞击玻璃, 使用聚焦离子束从撞击玻璃上提取出一个薄片以观察内部的纳米铁颗粒. 如图 9(b) 所示, 撞击玻璃内部离散地分布着一些直径几十纳米的大纳米铁颗粒, 对铁颗粒的晶格的高分辨表征证实这些颗粒是 α -Fe. 这些纳米铁存在于非常内部的区域, 距离表面可以超过 1 μm , 排除了气相沉积和太阳风辐照的成因. 此外这些大纳米铁颗粒的分布非常离散和独立, 并不像图 8(d) 中胶结物玻璃中大纳米铁颗粒周围还分布着尺寸不一的较小纳米铁, 说明这些大纳米铁颗粒似乎也不是由之前存在的小纳米铁在撞击熔化过程中合并产生的. 更重要的是, 我们利用 TEM 中高分辨的电子能量损失谱分析了纳米铁及其周围铁元素的价态, 发现纳米铁周围含有明显的三价铁. 月壤中的铁通常都是二价的, 单质金属铁、三价铁和二价铁的共存意味着在撞击过程中发生了歧化反应, 在撞击产生的高温高压环境下, 二价铁反应同时产生了三价铁和零价铁 [78-80], 零价铁在液体中迅速形核长大为纳米铁颗粒, 并随着液体冷却被迅速凝固在了玻璃中, 避免了和三价铁再次发生归中反应. 此外, CE-5 月壤的胶结物玻璃和微陨石坑表面残留玻璃中都发现了歧化反应, 说明撞击导致的歧化反应可能是高纬度高 FeO 含量地区产生纳米铁的一个普遍途经 [7,9].

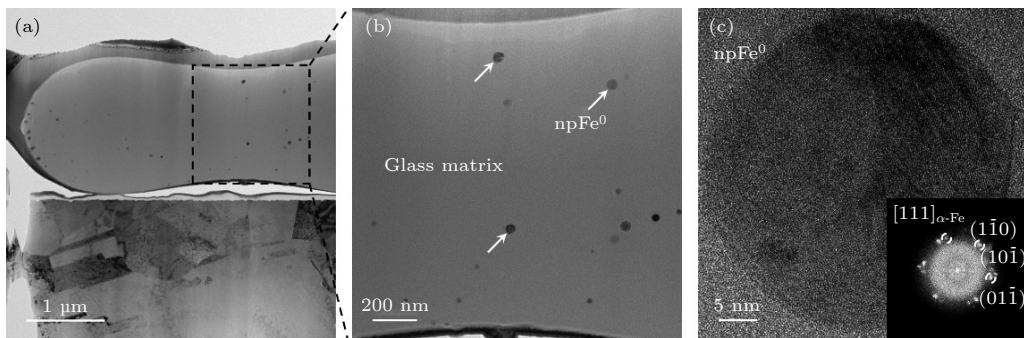


图 9 CE-5 月壤撞击玻璃珠内部的纳米铁颗粒 (a) 聚焦离子束切出来的玻璃珠截面的高分辨 TEM 照片; (b) (a) 中标记区域的高倍高分辨 TEM 照片, 内部箭头指示的黑色颗粒为纳米金属铁颗粒; (c) 纳米铁颗粒的高分辨 TEM 照片, 插图为对应的快速傅里叶变换

Fig. 9. npFe^0 inside impact glass beads CE-5 lunar soils: (a) TEM image of a cross-section of a glass bead cut by focused ion beam; (b) TEM image of the marked region in (a), the black particles indicated by internal arrows are npFe^0 ; (c) TEM image of the npFe^0 , the inset shows the corresponding fast Fourier transform.

3.1.3 月球玻璃记录月球内部的演化

月球玻璃从月球活动的角度可以归因为两类,一类由月球表面的活动产生,即前文所述的陨石撞击和太阳风辐照所产生的玻璃,另一类由月球内部的活动产生,主要是火山玻璃.火山喷发产生的火山玻璃具有和火山活动一样的年龄,将月球深部的信息带到了表面,使我们得以窥见月球内部在不同历史时期的演化状态.火山玻璃所保存的最关键信息之一是水及其他挥发成分.天体内部的水在地质运动和天体演化过程中扮演着重要角色,水能够影响岩浆的结晶过程^[81,82]、改变岩浆的黏度^[83]、降低岩浆的熔点^[84]和延长火山活动的寿命等.而月球内部水的信息还涉及月球的起源以及地月系统水的来源等重大科学问题^[85].

主流的观点认为月球起源于一个火星大小的天体对地球的一次大撞击^[25,85],产生的高温使得月球上的 Al, Ca 和 Ti 等难熔元素明显比地球上要高,而水和其他极易挥发的成分则几乎全部逃逸到了太空中,因此研究者们长期以来都认为月球内部是无水的^[85].2008年, Saal 等^[23]采用更先进的微区离子探针技术在月球火山玻璃中探测到了明显的氢离子的信号.研究发现氢离子可以存在于玻璃珠内部上百微米处并且呈现内多外少的特征,证明这些氢离子是火山玻璃原生的,而非在其形成之后通过其他过程注入的.根据氢离子的测试结果和火山玻璃的年龄,估计出早期月球岩浆中的含水量高达 745 ppm,已经和地球内部的水含量相当了.这一发现使人们认识到月球在形成的早期可能是有水的,颠覆了人们的传统认知,引发了后续对于月球起源和月球内部水的来源的研究.之后人们进一步分析了月球火山玻璃中水的 H 同位素特征,发现和地球内部的水难以区分,并且都和碳质球粒陨石中水的 H 同位素成分相似^[29].这说明月球和地球内部的水可能具有共同的起源,一种观点认为是在大撞击发生之后地球仍然保留了大量的水,同时地月之间维持了一段时间的挥发分扩散,导致地球上的水输送到了月球^[23,29],还有观点认为在大撞击后的短暂时间内,小行星陨石撞击同时为地月系统带来了大量的水资源^[71].时至今日,关于月球内部水的含量和来源仍然争论不断.得到 CE-5 月壤后,我国科学家也第一时间对这一问题展开了研究,实验测定采样地点月幔中的水含量仅为 1—5 ppm,

和之前的报道相比是相当干的,这可能是因为采样地点更长时间的火山岩浆活动(距今约 20 亿年才停止,而以往采样地区火山活动在 40—28 亿年前停止)挥发掉了内部的水,也可能存在新的机制^[37].遗憾的是目前尚未明确发现 CE-5 月壤中的火山玻璃,对火山玻璃的搜寻和深入研究将为探索月球 28—20 亿年间的内部演化提供宝贵的信息.

3.2 月球玻璃是保存月球资源的重要容器

月球玻璃还是保存宝贵月球资源物质的永久容器.对月球玻璃的研究,一方面为认识月球的起源和演化提供了关键的信息,另一方面也将推动月球资源原位开发和利用.月壤中含有丰富的矿产资源,包括铁、铝、钛、稀土元素和贵金属元素等,据估计表面 5 cm 厚的月壤含有的铁就高达上亿吨(1 t = 1000 kg)^[17].除了矿产资源,月壤中还含有大量宝贵的 ^3He . ^3He 可以和 ^4He 混合后以稀释制冷的方法将温度降低到 mK 级别,是目前实现极低温环境的关键物质资源.最吸引人的是, ^3He 是一种近乎完美的核聚变燃料,它在进行核聚变反应的时候不会产生难以约束的中子,因而非常安全高效.据估计,100 t 的 ^3He 核聚变产生的电力就足够全人类一年的能源消耗.然而 ^3He 在地球上的含量很低,只有不到半吨.恒星核聚变过程能够产生较高丰度的 ^3He ,是 ^3He 的主要来源.太阳产生的 ^3He 会随着太阳风被传播出去.地球由于磁场和大气的保护,几乎不会接收到太阳风.而无磁场和大气的月球则是一个巨大的太阳风接收器,高速的太阳风离子会注入并保存在月壤物质中^[86,87].我国探月工程的重要任务之一就是月球上 ^3He 的分布和含量进行探测,嫦娥一号的微波遥感探测数据显示,月球上的 ^3He 总量为 100—130 万吨.一般认为钛铁矿是月壤中最能保存 ^3He 的矿物,而保存在钛铁矿中的 ^3He 通常需要 700 °C 的高温才能完全释放,大大增加了开采的难度^[11].最近中国科学院宁波材料技术与工程研究所的研究团队进一步发现,玻璃物质在 ^3He 的捕获和存储中发挥了重要的作用.如图 10 所示,他们发现多个不同的钛铁矿表面都有一层厚度约 50 nm 的玻璃物质,这些玻璃中存在一些直径 5—25 nm 的 He 气泡,气泡中 He 浓度最高可达 192 个/nm³^[11].研究者认为钛铁矿中保存的 ^3He 会由于沟道扩散效应或撞击产生的升温而释放出来,而表层结构无序的玻璃物质则会进

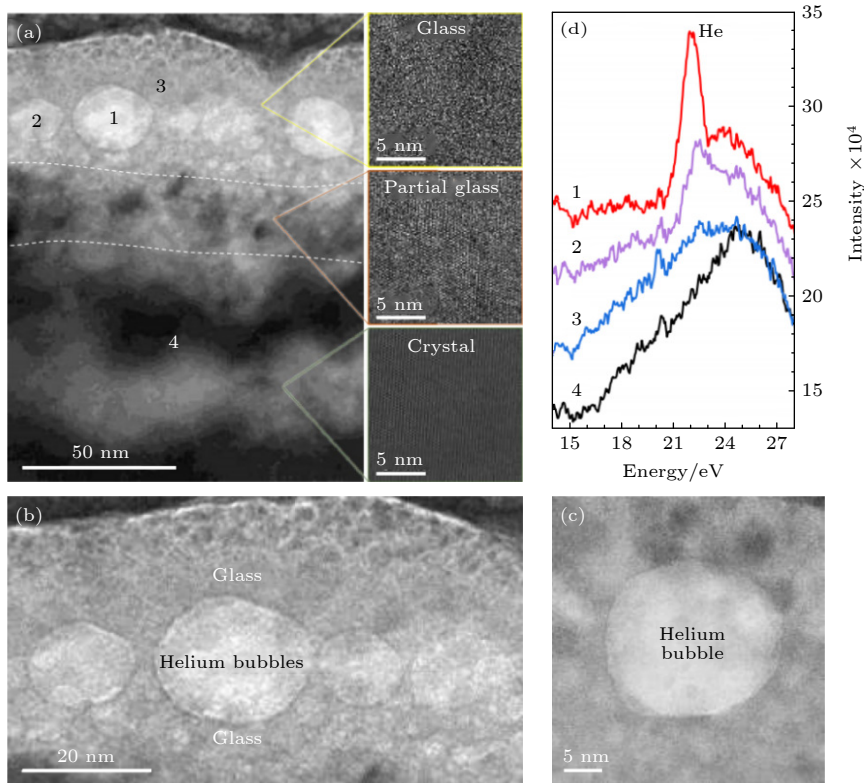


图 10 CE-5 月壤钛铁矿颗粒表面玻璃物质捕捉的 He^[11] (a) 聚焦离子束切出来的颗粒截面的高分辨 TEM 照片; (b), (c) 表面玻璃物质和 He 气泡的高倍高分辨 TEM 照片; (d) 图 (a) 中不同位置的电子能量损失谱

Fig. 10. Helium trapped by glassy material on ilmenite particles in CE-5 lunar soils^[11]: (a) TEM image of a cross-section of a particle cut by focused ion beam; (b), (c) TEM images of the surface glassy material and helium bubbles; (d) electron energy loss spectra from different positions in image (a).

一步捕捉释放的 ^3He 并且汇集形成气泡. 初步估计, 月壤钛铁矿表面玻璃物质以气泡形式所捕获的 ^3He 可能高达 26 万吨, 显示出玻璃在长期保存 ^3He 方面的重要作用. 同时, 这些保存在玻璃气泡中的 ^3He 还有可能通过机械破碎的方法在低温下即可充分释放出来, 更加节省能源.

月球玻璃还是保存月球表面水资源的重要容器. 长期以来, 研究者们都认为月球上是相当干燥的, 无论是月球内部还是表面都没有任何的水. 如前文所述, Apollo 月壤火山玻璃中水的发现使人们认识到月球内部是含有水的, 早期的月球可能含有和地球地幔一样丰富的水, 为研究月球的起源和演化带来了新认识^[85,88]. 同时, Lucey 等^[88-91] 还通过卫星遥感探测技术发现, 如今的月球表面可能也存在着水资源. 遥感光谱明确探测到了 2.8—3.0 μm 波段处的 OH/水的吸收峰, 进一步分析发现, 几乎在整个月球的表面都存在 OH/水的分布, 含量达到了 10—1000 ppm^[89], 在一些常年温度很低的永久阴影区内甚至存在大量的冰, 质量比高达 5%^[92]. 月球表面水的分布具有明显的纬度和温度依赖, 赤

道附近温度高的地区含水量较低, 而高纬度地区和极地含水量较高, 同时含水量在一天之内周期性变化, 早晚时水量较高, 中午时水量较低^[32,91,93]. 这一独特的分布特征使研究者们意识到, 太阳风中的 H 离子可能是表面水的重要来源, 白天太阳风中 H 离子注入到月壤颗粒中补充 OH/水, 同时在温度的作用下 OH/水会发生扩散, 导致释放和迁移, 最终产生了空间和时间上的独特分布. 那么太阳风中的 H 离子究竟是如何产生 OH/水, 这些水又是如何保存下来的呢? 最近, 关于 CE-5 月壤的研究发现, 颗粒表面的辐照损伤非晶层和玻璃珠是产生和保存这些水的关键. 研究者在多种矿物表面都发现了厚度几百纳米的辐照损伤层, 辐照损伤层的晶格被严重破坏, 产生了大量的缺陷和不同程度的非晶化, 这些损伤层中含有大量的水, 而且非晶化程度更高的损伤层含有更多的水^[44,45]. 研究发现, 最表面辐照损伤层中的水含量可高达上万 ppm, 随后在辐照层的深度内迅速衰减, 仅有很少一部分能够保存在晶体中^[44,45]. 这些研究说明非晶在产生和保存水中扮演着重要角色, 注入的 H 离子通常并

不能和结晶良好的晶体物质稳定结合而是很容易释放出去, 而缺陷和非晶区域则提供大量可以和 H 稳定结合的位点, 以更好地产生和保存 OH/水 [68,94]. 更重要的是, 研究者发现月球玻璃珠远比矿物颗粒更能保存水资源, 堪称月球上的“水库” [12]. 如图 11(b) 所示, 不同于 Saal 等 [23] 发现的火山玻璃水分内多外少的特征, CE-5 撞击玻璃球中的水表现出外多内少的特征, 并且具有和太阳风中一致的 H 同位素比例, 这说明它们含有的水主要是来自于太阳风辐照而非月球内部. 这些太阳风注入产生的水并不只是保存在最表面数百纳米的损伤层内 [44,45], 而是向内伸了几十微米, 这说明相较于晶体, 水在玻璃珠中更容易扩散和保存在内部. 计算模拟显示, 表面的水在 1—15 年的短暂时间内就可以扩散到玻璃珠的内部, 并且可以在温度变化时迅速地释放和吸收, 在月球表面水循环中起到了重要作用. 据估计, 撞击玻璃珠的整体含水量为 132—1570 ppm,

而整个月球表面玻璃珠含水总量高达 2.7×10^{14} kg!

3.3 月球玻璃是月球的时钟

定年是研究月球起源和演化的关键. 定年可以确定月球的年龄, 月球上现在最古老的矿物给出的年龄是 46 亿年左右 [17]. 其他任何方面演化的研究, 包括火山活动、水含量、磁场和陨石撞击等, 都需要可靠的时间标尺. 火山玻璃可以标定月球火山活动的时间, 对确定年龄的火山玻璃和矿物中的水含量进行探测则可以给出月球内部水含量的演化过程 [23,37]. 撞击玻璃的年龄则对应于 46 亿年前至今超宽时间尺度上月球表面撞击事件的事件标尺. 对已知年龄的撞击玻璃的结构、成分和包含物等进行分析也就相应获得了月球当时大气、水和磁场等各种信息. 特别地, 月球没有类似地球的生物活动以及水和大气的风化, 使得从古至今的大量撞击痕迹得以以近乎原始的形态完好保存下来, 对撞击产

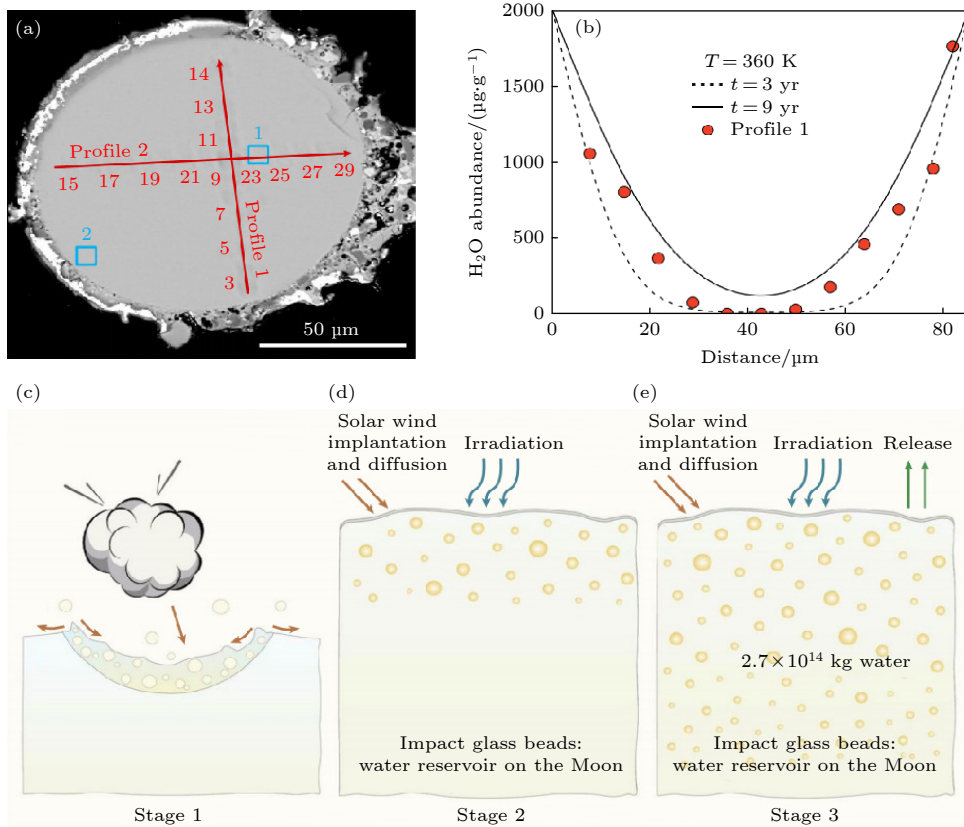


图 11 CE-5 月壤中撞击玻璃珠保存大量的水 [12] (a) 撞击玻璃截面的 SEM 照片; (b) 撞击玻璃沿 (a) 中 Profile 1 路径不同位置的水含量, 呈现出表面水含量高内部水含量低的特征; (c)—(e) 撞击玻璃保存和释放太阳风 H 离子注入产生的水的示意图, 据估计, 月壤中撞击玻璃珠保存的水的总含量高达 2.7×10^{14} kg

Fig. 11. Abundance of water preserved in impact glass beads of CE-5 lunar soils: (a) SEM image of a cross-section of an impact glass bead; (b) water content at different positions along profile 1 of the impact glass as shown in (a), revealing higher surface water content compared to the interior; (c)–(e) schematic of the retention and release of water in the impact glass, it is estimated that the total water content preserved in impact glass beads in lunar soils can reach up to 2.7×10^{14} kg.

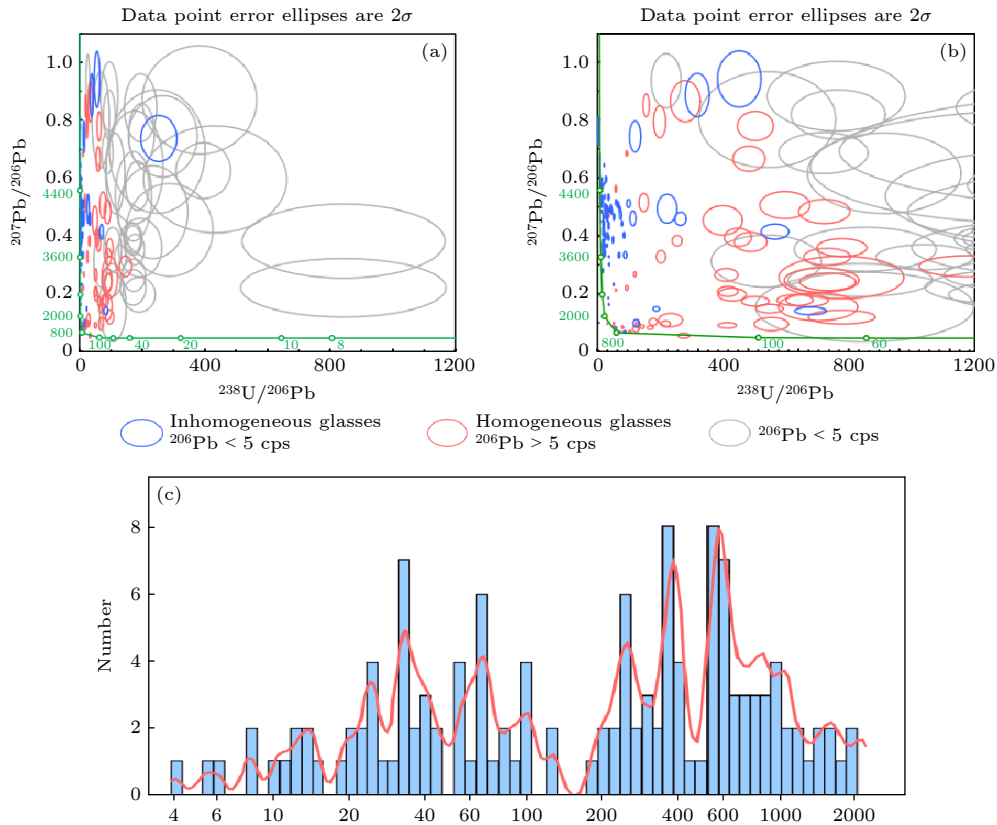


图 12 U-Pb 同位素定年方法测定 CE-5 撞击玻璃的年龄来重构 20 亿年来的撞击历史^[10]

Fig. 12. U-Pb isotope dating method used to determine the age of impact glass in CE-5 soils to reconstruct the impact history over 2 billion years^[10].

生的玻璃进行定年和统计就能够反映月球表面、整个地月系统甚至是太阳系内早期的撞击历史^[28]。因此,月球玻璃可以说就像是月球上的时钟,能够精确地为月球上的事件提供时间标尺。

目前,物质定年使用的最常用的方法是放射性同位素定年。当含有放射性同位素(母体)的物质形成之后,母体的含量随时间以指数形式衰减,衰变成稳定的同位素(子体)并积累在物质中。每一种放射性同位素具有固定不变的衰变常数,不受温度、压力和化学状态等的影响,因此对于和外界环境没有母体和子体交换的封闭物质系统,测定此时物质中母体和子体含量的比值就可以计算出物质形成的年代。长期的研究发现,最好的就是铀(U)衰变为铅(Pb)的体系。中国科学院地质与地球物理研究所^[38]和中国地质科学院地质研究所^[40]的研究团队就分别采用 U-Pb 同位素体系定年的方法测定出 CE-5 月壤中玄武岩的年龄为 20 亿年,将以往认识的月球上火山活动延长了 8 亿年。中国地质科学院地质研究所的研究者^[10]还采用 U-Pb 同位素体系定年的方法测定了 CE-5 月壤中 215 个

撞击玻璃珠的年龄,这些玻璃珠的年龄统计分布给出了采样地点 20 亿年前至今的陨石撞击历史(图 12)。可以看出,20 亿年来的陨石撞击并不是单调递减的,而是出现了数个明显的峰值,意味着当时陨石撞击频率的激增。这些激增的陨石撞击和小行星带内多组撞击时间年龄相同,有助于理解撞击对地月系统的改造作用,比如一个有趣的发现是,其中一个陨石撞击激增和恐龙灭绝的年代接近。

玻璃的放射性同位素定年利用的是玻璃形成时包含的放射性同位素含量的衰变减少,而玻璃本身的亚稳态的本质也具有类似的衰变过程,即结构弛豫或物理老化的过程^[15,95]。如图 13 所示,由液体快速冷却形成的玻璃物质能量上处于亚稳定的高能状态,从能垒图的观点上来看,此时玻璃被暂时冻结在某一能量较高的能谷中。随后在特定的温度下,玻璃内部的原子不断地朝着平衡状态发生结构弛豫,导致体系不断地越过能谷的势垒并向更低的能谷弛豫,导致体系能量不断降低并伴随着一系列物理性质的改变^[95,96]。松山湖材料实验室的研究团队^[15]发现月球玻璃具有强的脆度和超高的稳定

性, 这意味着月球玻璃体系的能垒图是图 13(a) 中所示比较单调的, 月球玻璃可以在亿万年的时间尺度内稳定地朝着低能量状态弛豫, 最终有可能弛豫成为结构仍然无序但是能量和晶体一样低的理想玻璃状态. 大量研究表明, 玻璃的结构弛豫过程符合一个图 13(b) 中所示的扩展的指数关系 (KWW 方程), 在特定温度下, 体系的能量以及密度、等效黏度和模量等随时间的变化都可以用 KWW 方程来拟合^[95]. 基于此, 未来有可能首先使用一些已知年龄的月球玻璃或模拟月壤制备的月球玻璃构造出一条月球玻璃长时间弛豫的主曲线, 之后对采集的月球玻璃进行物性测试, 并和主曲线比对, 就有可能估计出玻璃的年龄. 这样的方法简便易行而且便于使用透射电镜和微纳力学测试等成熟的实验手段进行微区分析, 值得进行进一步研究探索.

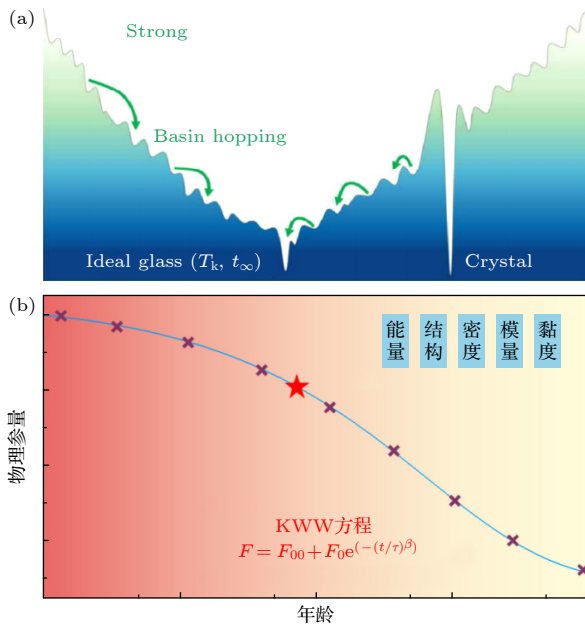


图 13 基于玻璃结构弛豫进行定年的构想图 (a) 玻璃能垒图示意图^[15]; (b) 玻璃的能量、结构、密度和模量等随时间弛豫的示意图

Fig. 13. Schematic diagram of dating based on structural relaxation of glasses: (a) Illustration of the energy barrier diagram for strong glasses^[15]; (b) schematic of the change of energy, structure, density, and modulus of glass over time.

参考文献

[1] Zhao R, Shen L Q, Xiao D D, Chang C, Huang Y, Yu J H, Zhang H P, Liu M, Zhao S F, Yao W, Lu Z, Sun B A, Bai H Y, Zou Z G, Yang M F, Wang W H 2023 *Natl. Sci. Rev.* nwad079
 [2] Li C L, Hu H, Yang M F, Pei Z Y, Zhou Q, Ren X, Liu B, Liu D W, Zeng X G, Zhang G L, Zhang H B, Liu J J, Wang

Q, Deng X J, Xiao C J, Yao Y G, Xue D S, Zuo W, Su Y, Wen W B, Ouyang Z Y 2022 *Natl. Sci. Rev.* 9 nwab188
 [3] Yan P, Xiao Z Y, Wu Y H, Yang W, Li J H, Gu L X, Liao S Y, Yin Z J, Wang H, Tian H C, Zhang C, Wu S P, Ma H X, Tang X, Wu S T, Hui H J, Xu Y C, Hsu W B, Li Q L, Luo F L, Liu Y, Li X H 2022 *J. Geophys. Res. Planets* 127 e2022JE007260
 [4] Yang W, Chen Y, Wang H, Tian H C, Hui H, Xiao Z Y, Wu S T, Zhang D, Zhou Q, Ma H X, Zhang C, Hu S, Li Q L, Lin Y T, Li X H, Wu F Y 2022 *Geochim. Cosmochim. Acta* 335 183
 [5] Gu L X, Chen Y J, Xu Y C, Tang X, Lin Y T, Noguchi T, Li J H 2022 *Geophys. Res. Lett.* 49 e2022GL097875
 [6] Guo Z, Li C, Li Y, Wen Y Y, Tai K R, Li X Y, Liu J Z, Ouyang Z Y 2022 *Geophys. Res. Lett.* 49 e2021GL097323
 [7] Li C, Guo Z, Li Y, Tai K R, Wei K X, Li X Y, Liu J Z, Ma W H 2022 *Nat. Astron.* 6 1156
 [8] Lu X J, Chen J, Ling Z, Liu C Q, Fu X H, Qiao L, Zhang J, Cao H J, Liu J Z, He Z P, Xu R 2022 *Nat. Astron.* 7 142
 [9] Xian H Y, Zhu J X, Yang Y P, Li S, Lin X J, Xi J X, Xing J Q, Wu X, Yang H M, Zhou Q, Tsuchiyama A, He H P, Xu Y G 2023 *Nat. Astron.* 7 280
 [10] Long T, Qian Y Q, Norman M D, Miljkovic K, Crow C, Head J W, Che X C, Tartèse R, Zellner N, Yu X F, Xie S W, Whitehouse M, Joy K H, Neal C R, Snape J F, Zhou G S, Liu S J, Yang C, Yang Z Q, Wang C, Xiao L, Liu D Y, Nemchin A 2022 *Sci. Adv.* 8 eabq2542
 [11] Li A, Chen X, Song L J, Chen G X, Xu W, Huo J T, Gao M, Li M, Zhang L, Yao B N, Ji M, Zhang Y, Zhao S F, Yao W, Liu Y H, Wang J Q, Bai H Y, Zou Z G, Yang M F, Wang W H 2022 *Mater. Futures.* 1 035101
 [12] He H C, Ji J L, Zhang Y, Hu S, Lin Y T, Hui H J, Hao J L, Li R Y, Yang W, Tian H C, Zhang C, Anand M, Tartèse R, Gu L X, Li J H, Zhang D, Mao Q, Jia L H, Li X G, Chen Y, Zhang L, Ni H W, Wu S T, Wang H, Li Q L, He H Y, Li X H, Wu F Y 2023 *Nat. Geosci.* 16 294
 [13] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* 33 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 33 177]
 [14] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* 410 259
 [15] Zhao Y, Shang B S, Zhang B, Tong X, Ke H B, Bai H Y, Wang W H 2022 *Sci. Adv.* 8 eabn3623
 [16] Angell C A 1995 *Science* 267 1924
 [17] Heiken G H, Vaniman D T, French B M 1991 *Lunar Sourcebook: A User's Guide to the Moon* (Cambridge: Cambridge University Press) pp1-721
 [18] Bibring J P, Duraud J P, Durrieu L, Jouret C, Maurette M, Meunier R 1972 *Science* 175 753
 [19] Bibring J P, Langevin Y, Maurette M, Meunier R, Jouffrey B, Jouret C 1974 *Earth Planet. Sci. Lett.* 22 205
 [20] Nichols R H J, Hohenberg C M, Olinger C T 1994 *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 1031
 [21] Tartèse R, Anand M, Gattacceca J, Joy K H, Mortimer J I, Pernet-Fisher J F, Russell S, Snape J F, Weiss B P 2019 *Space Sci. Rev.* 215 54
 [22] Zellner N E B 2019 *J. Geophys. Res. Planets* 124 2686
 [23] Saal A E, Hauri E H, Cascio M L, Van Orman J A, Rutherford M C, Cooper R F 2008 *Nature* 454 192
 [24] Delano J W, Livi K 1981 *Geochim. Cosmochim. Acta* 45 2137
 [25] Canup R M, Asphaug E 2001 *Nature* 412 708
 [26] Wetzel D T, Hauri E H, Saal A E, Rutherford M J 2015 *Nat. Geosci.* 8 755
 [27] Saal A E, Hauri E H 2021 *Sci. Adv.* 7 eabe4641
 [28] Culler T S, Becker T A, Muller R A, Renne P R 2000 *Science*

287 1785

- [29] Saal A E, Hauri E H, Van Orman J A, Rutherford M J 2013 *Science* **340** 1317
- [30] Liu Y, Guan Y B, Zhang Y X, Rossman G R, Eiler J M, Taylor L A 2012 *Nat. Geosci.* **5** 779
- [31] Bradley J P, Ishii H A, Gillis-Davis J J, Ciston J, Nielsen M H, Bechtel H A, Martin M C 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111** 1732
- [32] Li S, Milliken R E 2017 *Sci. Adv.* **3** e1701471
- [33] Pieters C M, Taylor L A, Noble S K, Keller L P, Hapke B, Morris R V, Allen C C, McKAY D S, Wentworth S 2000 *Meteorit. Planet. Sci.* **35** 1101
- [34] Hapke B 2001 *J. Geophys. Res. Planets* **106** 10039
- [35] Pieters C M, Noble S K 2016 *J. Geophys. Res. Planets* **121** 1865
- [36] Noguchi T, Nakamura T, Kimura M, Zolensky M E, Tanaka M, Hashimoto T, Konno M, Nakato A, Ogami T, Fujimura A, Abe M, Yada T, Mukai T, Ueno M, Okada T, Shirai K, Ishibashi Y, Okazaki R 2011 *Science* **333** 1121
- [37] Hu S, He H C, Ji J L, Lin Y T, Hui H J, Anand M, Tartèse R, Yan Y H, Hao J L, Li R Y, Gu L X, Guo Q, He H Y, Ouyang Z Y 2021 *Nature* **600** 49
- [38] Li Q L, Zhou Q, Liu Y, Xiao Z Y, Lin Y T, Li J H, Ma H X, Tang G Q, Guo S, Tang X, Yuan J Y, Li J, Wu F Y, Ouyang Z Y, Li C L, Li X H 2021 *Nature* **600** 54
- [39] Tian H C, Wang H, Chen Y, Yang W, Zhou Q, Zhang C, Lin H L, Huang C, Wu S T, Jia L H, Xu L, Zhang D, Li X G, Chang R, Yang Y H, Xie L W, Zhang D P, Zhang G L, Yang S H, Wu F Y 2021 *Nature* **600** 59
- [40] Che X C, Nemchin A, Liu D Y, Long T, Wang C, Norman M D, Joy K H, Tartese R, Head J, Jolliff B, Snape J F, Neal C R, Whitehouse M J, Crow C, Benedix G, Jourdan F, Yang Z Q, Yang C, Liu J H, Xie S W, Bao Z M, Fan R L, Li D P, Li Z S, Webb S G 2021 *Science* **374** 887
- [41] Cao H J, Wang C, Chen J, Che X C, Fu X H, Shi Y R, Liu D Y, Ling Z C, Qiao L, Lu X J, Qi X B, Yin C X, Liu P, Liu C Q, Xin Y Q, Liu J Z 2022 *Geophys. Res. Lett.* **49** e2022GL099282
- [42] Zhang H, Zhang X, Zhang G, Dong K Q, Deng X J, Gao X S, Yang Y D, Xiao Y, Bai X, Liang K X, Liu Y W, Ma W B, Zhao S F, Zhang C, Zhang X J, Song J, Yao W, Chen H, Wang W H, Zou Z G, Yang M F 2022 *Sci. China: Phys., Mech. Astron.* **65** 229511
- [43] Liu J J, Liu B, Ren X, Li C L, Shu R, Guo L, Yu S Z, Zhou Q, Liu D W, Zeng X G, Gao X Y, Zhang G L, Yan W, Zhang H B, Jia L H, Jin S F, Xu C H, Deng X J, Xie J F, Yang J F, Huang C N, Zuo W, Su Y, Wen W B, Ouyang Z Y 2022 *Nat. Commun.* **13** 3119
- [44] Zhou C J, Tang H, Li X Y, Zeng X J, Mo B, Yu W, Wu Y X, Zeng X D, Liu J Z, Wen Y Y 2022 *Nat. Commun.* **13** 5336
- [45] Xu Y C, Tian H C, Zhang C, Chaussidon M, Lin Y T, Hao J L, Li R Y, Gu L X, Yang W, Huang L Y, Du J, Yang Y Z, Liu Y, He H Y, Zou Y L, Li X H, Wu F Y 2022 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **119** e2214395119
- [46] Mueller G, Hinsch G W 1970 *Nature* **228** 254
- [47] Chernyak Y B, Nussinov M D 1976 *Nature* **261** 664
- [48] Pugh M J 1972 *Nature* **237** 158
- [49] Bastin J A 1980 *Nature* **283** 108
- [50] Delano J W 1986 *J. Geophys. Res. Solid Earth* **91** 201
- [51] Zeigler R A, Korotev R L, Jolliff B L, Haskin L A, Floss C 2006 *Geochim. Cosmochim. Acta* **70** 6050
- [52] Tsuchiyama A, Sakurama T, Nakano T, Uesugi K, Ohtake M, Matsushima T, Terakado K, Galimov E M 2022 *Earth Planets Space* **74** 172
- [53] Yan W, Richard I, Kurtuldu G, James N D, Schiavone G, Squair J W, Nguyen - Dang T, Das Gupta T, Qu Y, Cao J D, Ignatans R, Lacour S P, Tileli V, Courtine G, Löffler J F, Sorin F 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 875
- [54] Naser M Z 2019 *Prog. Mater. Sci.* **105** 100577
- [55] Guo Z S, Xing D, Xi X Y, Yue X, Liang C G, Hao B, Zheng Q B, Gutnikov S I, Lazoryak B I, Ma P C 2022 *Adv. Fiber. Mater.* **4** 923
- [56] Housley R M, Grant R W, Paton N E 1973 *Geochim. Cosmochim. Acta* **3** 2737
- [57] Nakamura E, Makishima A, Moriguti T, Kobayashi K, Tanaka R, Kunihiro T, Tsujimori T, Sakaguchi C, Kitagawa H, Ota T, Yachi Y, Yada T, Abe M, Fujimura A, Ueno M, Mukai T, Yoshikawa M, Kawaguchi J I 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109** E624
- [58] Hörz F, Brownlee D E, Fechtig H, Hartung J B, Morrison D A, Neukum G, Schneider E, Vedder J F, Gault D E 1975 *Planet. Space Sci.* **23** 151
- [59] Morrison D A, Clanton U S 1979 *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf.* **10** 1649
- [60] Pieters C M, Ammannito E, Blewett D T, Denevi B W, De Sanctis M C, Gaffey M J, Le Corre L, Li J Y, Marchi S, McCord T B, McFadden L A, Mittlefehldt D W, Nathues A, Palmer E, Reddy V, Raymond C A, Russell C T 2012 *Nature* **491** 79
- [61] Matsumoto T, Hasegawa S, Nakao S, Sakai M, Yurimoto H 2018 *Icarus* **303** 22
- [62] Keller L P, McKay D S 1997 *Geochim. Cosmochim. Acta* **61** 2331
- [63] Sasaki S, Nakamura K, Hamabe Y, Kurahashi E, Hiroi T 2001 *Nature* **410** 555
- [64] Keller L P, McKay D S 1993 *Science* **261** 1305
- [65] Hapke B, Cassidy W, Wells E 1975 *The Moon* **13** 339
- [66] Taylor L A, Pieters C, Keller L P, Morris R V, McKAY D S, Patchen A, Wentworth S 2001 *Meteorit. Planet. Sci.* **36** 285
- [67] Weber I, Stojic A N, Morlok A, Reitze M P, Markus K, Hiesinger H, Pavlov S G, Wirth R, Schreiber A, Sohn M, Hübers H W, Helbert J 2020 *Earth Planet. Sci. Lett.* **530** 115884
- [68] McCord T B, Taylor L A, Combe J P, Kramer G, Pieters C M, Sunshine J M, Clark R N 2011 *J. Geophys. Res. Planets* **116** E00G05
- [69] Jia M N, Yue Z Y, Di K C, Liu B, Liu J Z, Michael G 2020 *Earth Planet. Sci. Lett.* **541** 116272
- [70] Yang Y Z, Li S, Zhu M H, Liu Y, Wu B, Du J, Fa W Z, Xu R, He Z P, Wang C, Xue B, Yang J F, Zou Y L 2022 *Nat. Astron.* **6** 207
- [71] Barnes J J, Kring D A, Tartese R, Franchi I A, Anand M, Russell S S 2016 *Nat. Commun.* **7** 11684
- [72] Le Bars M, Wieczorek M A, Karatekin Ö, Cébron D, Laneuville M 2011 *Nature* **479** 215
- [73] Chapman C R 2004 *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **32** 539
- [74] Lucey P G, Riner M A 2011 *Icarus* **212** 451
- [75] Hiroi T, Abe M, Kitazato K, Abe S, Clark B E, Sasaki S, Ishiguro M, Barnouin-Jha O S 2006 *Nature* **443** 56
- [76] Vernazza P, Binzel R P, Rossi A, Fulchignoni M, Birlan M 2009 *Nature* **458** 993
- [77] Tai Udovicic C J, Costello E S, Ghent R R, Edwards C S 2021 *Geophys. Res. Lett.* **48** e2020GL092198
- [78] Bindi L, Shim S H, Sharp T G, Xie X D 2020 *Sci. Adv.* **6** eaay7893
- [79] Guo Z, Li Y, Liu S, Xu H F, Xie Z D, Li S J, Li X Y, Lin Y

- T, Coulson I M, Zhang M M 2020 *Geochim. Cosmochim. Acta* **272** 276
- [80] Guo Z, Li Y, Chen H Y, Zhang M M, Wu Y X, Hui B, Liu S, Coulson I M, Li S J, Li X Y, Liu J Z, Ouyang Z Y 2021 *J. Geophys. Res. Planets* **126** e2020JE006816
- [81] Asimow P D, Langmuir C H 2003 *Nature* **421** 815
- [82] Lin Y H, Tronche E J, Steenstra E S, van Westrenen W 2017 *Nat. Geosci.* **10** 14
- [83] Hirth G, Kohlstedt D L 1996 *Earth Planet. Sci. Lett.* **144** 93
- [84] Gaetani G A, Grove T L 1998 *Contrib. Mineral. Petr.* **131** 323
- [85] Chaussidon M 2008 *Nature* **454** 171
- [86] Wittenberg L J, Santarius J F, Kulcinski G L 1986 *Fusion Technol.* **10** 167
- [87] Starukhina L V 2006 *Adv. Space Res.* **37** 50
- [88] Lucey P G 2009 *Science* **326** 531
- [89] Clark R N 2009 *Science* **326** 562
- [90] Pieters C M, Goswami J N, Clark R N, et al. 2009 *Science* **326** 568
- [91] Sunshine J M, Farnham T L, Feaga L M, Groussin O, Merlin F, Milliken R E, A'Hearn M F 2009 *Science* **326** 565
- [92] Colaprete A, Schultz P, Heldmann J, et al. 2010 *Science* **330** 463
- [93] Woehler C, Grumpe A, Berezhnoy A A, Shevchenko V V 2017 *Sci. Adv.* **3** e1701286
- [94] Farrell W M, Hurley D M, Zimmerman M I 2015 *Icarus* **255** 116
- [95] Wang W H 2019 *Prog. Mater. Sci.* **106** 100561
- [96] Zhao J, Simon S L, McKenna G B 2013 *Nat. Commun.* **4** 1783

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Lunar glass^{*}

Zhao Rui¹⁾ Shen Lai-Quan¹⁾ Chang Chao¹⁾

Bai Hai-Yang¹⁾²⁾ Wang Wei-Hua^{1)2)†}

1) (*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

2) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 31 July 2023; revised manuscript received 22 August 2023)

Abstract

Lunar glass, a significant component of lunar soil, is produced by non-equilibrium processes on the moon, such as volcanic eruptions, meteorite impacts, solar wind, and cosmic radiation. Lunar glass of different origins has ability to record historical information of the formation and evolution of the moon. This article presents a comprehensive review of the research progress of lunar glasses found within the CE-5 lunar soil. Delving into their fundamental physical properties and microstructure, we explore the specific mechanisms behind the formation of lunar glasses. Furthermore, this article focuses on the various roles that lunar glasses play in studies of lunar evolution, such as acting as a “natural camera” that captures the moon's internal and surface changes over different epochs, encompassing lunar origin, magma activity, impact events, space weathering, and the origin of water. The ultra-stable lunar glass with disordered atomic structure can sustainably preserve lunar resources. It is estimated that lunar glasses have reserved approximately 260000 tons of ³He, and 27 billion tons of water. Moreover, lunar glasses serve as an invaluable lunar chronometer, providing a reliable temporal framework to data volcanic activity and impact events. This temporal framework, in turn, serves as a vital tool for investigating the evolution of lunar water, magnetic fields and reconstructing the extensive billion-year history of lunar impacts.

Keywords: glasses, lunar glasses, China's Chang'E-5 (CE-5) mission

PACS: 61.43.-j, 61.43.Fs

DOI: 10.7498/aps.72.20231238

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52192600, 61888102), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB30000000), and the Major Project of Basic and Applied Basic Research of Guangdong Province, China (Grant No. 2019B030302010).

† Corresponding author. E-mail: whw@iphy.ac.cn

《物理学报》创刊 90 周年

外加电磁场下周期性体系的第一性原理计算方法*

吕程焯¹⁾ 陈英炜¹⁾²⁾ 谢牧廷¹⁾ 李雪阳¹⁾²⁾于宏宇¹⁾²⁾ 钟阳¹⁾²⁾ 向红军^{1)2)3)†}

1) (复旦大学物理学系与计算物质科学研究所, 计算物质科学教育部重点实验室, 上海 200433)

2) (上海期智研究院, 上海 200030)

3) (人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2023 年 8 月 11 日收到; 2023 年 9 月 4 日收到修改稿)

电磁场对物质性质的影响和调控一直是科学研究的核心议题. 然而, 在计算凝聚态物理领域, 由于传统的密度泛函理论并不能轻易推广至含有外加电磁场的情景, 且外场往往会破缺周期性体系原本具有的平移对称性, 从而使得布洛赫定理失效. 因此, 利用第一性原理方法计算外场作用下的物质性质并非易事, 特别是在外场不能被视作微扰的情况下. 在过去的二十年中, 许多计算凝聚态物理学者致力于构建和发展适用于有限外场下周期性体系的第一性原理计算方法. 本文旨在系统地回顾这些理论方法及其在铁电、压电、铁磁、多铁等领域的应用. 本文首先简要介绍现代电极化理论, 并阐述基于此理论以及密度泛函理论, 构建出两种用于有限外场下计算的方法. 然后探讨将外磁场纳入密度泛函理论, 并对相关的现有计算手段以及所面临的挑战进行讨论. 接着回顾了被广泛用于研究磁性、铁电和多铁体系的第一性原理有效哈密顿量方法, 以及该方法在考虑外场时的延伸. 最后, 介绍了当下备受瞩目的利用机器学习中的神经网络方法构建有效哈密顿量模型的发展成果及在考虑外场下的拓展.

关键词: 第一性原理计算, 电磁场, 有效哈密顿量模型, 机器学习**PACS:** 71.15.-m, 71.15.Mb, 77.22.-d, 75.10.Hk**DOI:** 10.7498/aps.72.20231313

1 引言

“第一性原理计算”是一种基于量子力学的计算方法, 通常以密度泛函理论 (DFT) 为基础, 用于对材料和物质的性质进行数值计算. 该方法的优点在于: 原则上不需依赖任何经验参数或特定的模型假设, 只需要知道构成物质的原子的种类和排布就能从“第一性原理”出发得到计算结果. 因此, 第一性原理计算方法在物理学、化学、材料科学、地质科学等领域中有着广泛的应用.

DFT 最早由 Hohenberg 和 Kohn^[1,2] 在 1964 年

提出, 他们证明了如下两条定理 (即 HK 定理): 基态非简并的多体电子系统的性质由基态电子密度唯一决定; 且系统能量可视为密度的泛函, 当密度取基态密度时, 能量取最小值即基态能. 然而, 这两条定理并没有给出能量泛函的具体形式, 所以 DFT 在此时仍然只是一个形式理论. 为使 DFT 成为一个可实际使用的理论, 次年即 1965 年, Kohn 和 Sham^[3] 提出了著名的 Kohn-Sham (KS) 方法: 他们引入了一个虚拟的无相互作用电子系统 (即 KS 系统), 该系统的基态电子密度与真实系统相同, 因此可以通过求解 KS 系统来得到真实系统的基态电子密度和基态能量, 从而将复杂的多电子问

* 科技部重点专项 (批准号: 2022YFA1402901)、国家自然科学基金 (批准号: 11825403, 11991061, 12188101) 和广东省基础与应用基础研究重大项目 (批准号: 2021B0301030005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lxiang@fudan.edu.cn

题转化为可解的单电子问题. 在这个方法中, 每个电子都遵循相同形式的哈密顿量 $\hat{H}_{KS} = \frac{1}{2}\hat{p}^2 + V_{KS}(\mathbf{r})$, 其中势能分为三项, $V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$, 分别为外势 (包括原子核对电子的库仑吸引势 V_{n})、电子哈特里 (Hartree) 势和交换关联势; 交换关联势的具体形式未知, 计算中需使用合理的交换关联泛函近似; 其中 Hartree 势和交换关联势都依赖于密度, 因此对 KS 体系的求解需使用自洽场方法^[3]. 由于密度泛函理论在后世的应用几乎都基于 KS 方法, 所以二者又常被合称为 KS-DFT.

通过施加电场或磁场来调控物质性质一向是科学研究的焦点, 如在铁电学^[4]、铁磁学^[5]、磁光学^[6]、自旋电子学^[7]、谷电子学^[8]、超导材料^[9]、多铁材料^[10]、低维材料^[11]、巨磁电阻效应^[12]、量子霍尔效应^[13]、声子霍尔效应^[14]等领域中都需要外场的作用. 为了理解和预言外场下的物性, 亟需发展外场下周期性体系的第一性原理计算方法. 然而, HK 定理的证明严格依赖于多体哈密顿量的形式和基态的存在性, 因此 DFT 并不能直接应用于外加匀强电磁场的情形, 这无疑是一个重大的挑战. 传统的解决办法是将外场视为微扰, 利用基于线性响应的格林函数方法^[15]或密度泛函微扰理论 (DFPT)^[16,17]进行计算, 但这些方法不能适用于有限场 (包括强场) 的情形.

本文将着重回顾近几十年来关于有限外场下第一性原理计算方法的进展和应用. 若无特殊说明, 本文公式均选用原子单位制, 即 $\hbar = e = m_e = 1$ (其中 \hbar 为约化普朗克常数, e 为电子电荷量, m_e 为电子质量), 且本文默认采用玻恩-奥本海默近似.

2 有限电场下的 DFT 计算

在经典电磁理论中, 一般用极化强度的变化来描述绝缘体 (或称电介质) 对外电场的响应. 同样地, 在后续部分, 我们将看到有限电场下的第一性原理计算也直接依赖于对极化强度的计算. 尽管外电场产生的外电势不符合无限大晶体的周期性边界条件, 但极化强度却可以在原胞中明确定义. 因此, 在讨论有限电场下的第一性原理计算时, 必须首先讨论极化强度的计算. 值得注意的是, 本文讨论的极化强度以及对外电场响应的计算只适用于绝缘体. 对于周期性的金属体系, 目前尚无可靠的第一性原理方法.

2.1 现代电极化理论

根据经典理论, 当晶体极化时, 晶体分子的正负电荷中心会发生偏移, 从而形成电偶极, 极化强度矢量就是单位体积内的电偶极矩. 但以上定义只是宏观层面的, 而微观层面的电极化定义和计算直到 20 世纪 90 年代才由 Resta 等^[18-22]发展成熟, 这一理论后来被称为“现代电极化理论 (MTP)”. 对于我们关心的无限大晶体, 需要寻找的是极化强度的“体”定义, 即不依赖于晶体表面的极化性质. 一种直观的定义是把极化强度定义为原胞内的平均电偶极矩 $\mathbf{P}_{\text{cell}} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \mathbf{r} \rho(\mathbf{r})$ (其中 Ω 是原胞体积, $\rho(\mathbf{r})$ 为电荷密度), 但这势必会依赖于原胞位置和形状的选取, 从而导致结果不唯一, 如图 1 所示. 况且即使从麦克斯韦方程组出发, $\nabla \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) = -\rho(\mathbf{r})$, 电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 也不能唯一决定极化强度分布 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, 因为 $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ 加上任意一个无散场都满

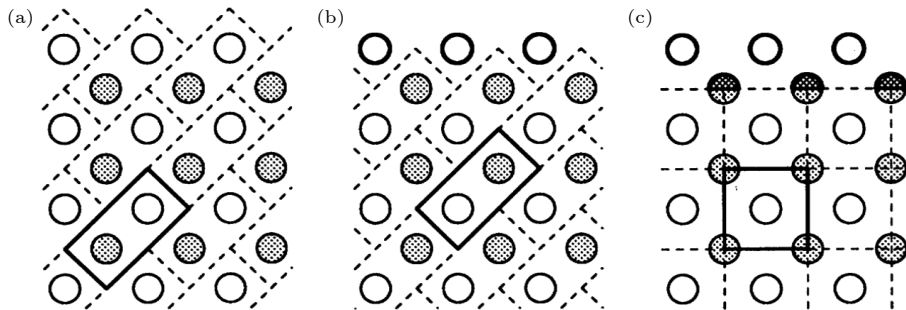


图 1 两种原子构成的系统的不同原胞选择^[21], 两原子电荷分别为 $Z_1 = +e$ (空心圆) 和 $Z_2 = +3e$ (阴影圆) (a), (b) 包含了完整的原子, 但相对位置不同; (c) 原胞由一个完整的 $+e$ 电荷和 4 个 $+3e/4$ 电荷组成

Fig. 1. Possible choices of unit cell for a system composed of two types of atoms having ionic charges $Z_1 = +e$ (open circles) and $Z_2 = +3e$ (shaded circles)^[21]: (a), (b) Unit cell is specified by two complete basis ions, but in different relative orientations; (c) unit cell is specified by “split basis” consisting of one complete $+e$ charge and four charges $+3e/4$ in a symmetric arrangement.

足此方程. 以上种种说明周期性体系的极化强度不能由电荷密度唯一决定.

MTP 的高明之处在于: 它并不直接定义电极化强度本身, 而是定义极化强度在晶体绝热演化下初末态之间的变化量^[18]. 事实上实验学家测量的也正是极化强度的变化量而非极化强度本身, 如铁电材料的自发极化是通过测量电滞回线得到的. 极化强度的变化量可以被定义为

$$\Delta \mathbf{P}_{i \rightarrow f} = \int_i^f (\partial_\lambda \mathbf{P}) d\lambda = P(f) - P(i), \quad (1)$$

其中 i 和 f 分别指代初、末态, 总极化强度 \mathbf{P} 可认为是离子极化强度 \mathbf{P}_{ion} 和电子极化强度 \mathbf{P}_{el} 的和, 离子极化强度定义为

$$\mathbf{P}_{\text{ion}} = \frac{1}{\Omega} \sum_\mu Z_\mu \mathbf{u}_\mu, \quad (2)$$

其中 Z_μ 和 \mathbf{u}_μ 分别为离子 μ 的电荷数和位矢.

在绝热近似下, 对应本征能 $E_{n\mathbf{k}}$ 的电子本征态仍满足布洛赫函数形式, 即 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, 其中 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ 是布洛赫函数的周期部分, n 为能带指标, \mathbf{k} 取第一布里渊区中的点, \mathbf{R} 为晶格的正格矢. 由一阶绝热微扰论给出

$$\begin{aligned} \partial_\lambda \mathbf{P}_{\text{el}} = & \\ - \frac{f}{\Omega} \sum_{n\mathbf{k}} \partial_\lambda \langle \mathbf{r} \rangle_{n\mathbf{k}} = & - \frac{f}{\Omega} \sum_{n\mathbf{k}} 2\text{Im} \langle \partial_\lambda u_{n\mathbf{k}} | \partial_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle, \end{aligned}$$

其中对 n 求和即对所有共 M 条占据带求和, f 是自旋简并度, 负号来自于电子带负电. 由此可以给出与演化路径无关的极化强度:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\text{el}} = & -f \sum_{n=1}^M \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) \\ = & f \text{Im} \sum_{n=1}^M \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \langle u_{n\mathbf{k}} | \partial_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle, \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $\mathbf{A}_n(\mathbf{k}) = i \langle u_{n\mathbf{k}} | \partial_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle$ 就是 \mathbf{k} 空间上的 Berry 联络. 也常将 (3) 式写成 Berry 相位的形式:

$$\mathbf{P}_{\text{el}} = -\frac{f}{2\pi\Omega} \sum_{i=1}^3 \varphi_{\text{el}}^{(i)} \mathbf{a}_i, \quad (4)$$

其中 \mathbf{a}_i 是原胞基矢,

$$\varphi_{\text{el}}^{(i)} = \sum_n \varphi_{\text{el},n}^{(i)} = \sum_n \int d^3k \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{A}_n(\mathbf{k}) / \Omega_{\text{BZ}}$$

是沿倒格矢基矢 \mathbf{b}_i 方向的 Berry 相位, $\Omega_{\text{BZ}} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ 是第一布里渊区的体积. 极化强度正比于 Berry 相

位的事实也暗示了其应当是多值的, 因为 Berry 相位在相差 2π 的意义上是规范不变的, 即 $\tilde{\varphi}^{(i)} = \varphi^{(i)} + 2\pi m$, m 为任意整数. 所以并不能直接比较 (2) 式和 (3) 式给出的极化强度的大小, 但是两个状态的极化差可以通过构造一个绝热演化路径唯一确定. 此外 (3) 式还有一个更具物理直观的诠释: 定义 Wannier 中心

$$\bar{\mathbf{r}}_n = \langle w_{n0} | \mathbf{r} | w_{n0} \rangle = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int d^3k \langle u_{n\mathbf{k}} | \partial_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle,$$

其中 Wannier 函数

$$|w_{n\mathbf{R}}\rangle = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int d^3k e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle,$$

则 (3) 式可改写为 $\mathbf{P}_{\text{el}} = -\frac{f}{\Omega} \sum_{n=1}^M \bar{\mathbf{r}}_n$, 即极化强度正比于各个占据带的 Wannier 中心的简单相加, Wannier 中心在此处起到了如同经典图像里“负电荷中心”的作用. 由于波函数在不同 \mathbf{k} 点可以有任意相位, 因此我们可以有无穷多种 Wannier 函数的选取方法, 但在实际计算中一般需要选取最局域化的 Wannier 函数^[23,24].

需要指出, 前面讨论的 MTP 是一个单电子理论, 真实体系的极化强度应由多体理论给出^[25,26]. Resta 等^[26,27] 通过巧妙构造与周期性边界条件适配的多体位置算符给出了多体极化强度的正确定义, 其在多体波函数取 Slater 行列式时退化到单体的 MTP.

2.2 固定电场方法和电热焓

现在需要研究电子在有限大外电场 \mathbf{E} 中的性质. 考虑 KS-DFT 框架, 晶体中电子的哈密顿量写作^[28]:

$$\hat{H}_{\mathbf{E}} = \hat{H}_{\text{KS}} + \mathbf{E} \cdot \mathbf{r}, \quad (5)$$

其中 $\hat{H}_{\text{KS}} = \frac{1}{2} \hat{\mathbf{p}}^2 + V_{\text{KS}}(\mathbf{r})$ 是不含电场的 KS 哈密顿量, 其势场 $V_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = V_{\text{KS}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ 为周期势场. 但外电势能项 $\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}$ 并不是周期的, 这导致了布洛赫定理的失效; 更严重的是, 外电势是无界的, 这使得 $\hat{H}_{\mathbf{E}}$ 没有严格意义上的基态, 因为总可以使电子逆着电场线运动来达到更低的能量. 从能带论的图像来说, 外电场使得能带发生了“倾斜”, 从而使原来在一处导带的电子可以跃迁至另一处的价带, 这种带间跃迁被称为 Zener 隧穿^[29-32]. 不过在很多我们关心的时间尺度内, Zener 隧穿可以被忽略, 理论上也能证明绝缘体在不太强的电场下处于一种

极化的、依旧保持周期性的长期共振态^[33], 而这正是我们感兴趣的状态. 为求解该态, Souza 等^[32-35]于 2002 年提出了一种基于 KS-DFT 和 MTP 的算法, 下面进行简要介绍.

当存在外电场时, 我们认为体系“基态”仍处于极化的布洛赫态 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, 此时体系的总能量可以用电热焓 F 来描述, 体系“基态”即对应于取电热焓为极小值时的波函数. 考虑体系对外电场的响应, 电热焓 F 可以定义为^[36]

$$F[u_{n\mathbf{k}}; \mathbf{E}] = E_{\text{KS}}[u_{n\mathbf{k}}] - \Omega \mathbf{E} \cdot \mathbf{P}[u_{n\mathbf{k}}], \quad (6)$$

其中 $\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{ion}} + \mathbf{P}_{\text{el}}$ 是总极化强度, 离子极化强度 \mathbf{P}_{ion} 和电子极化强度 \mathbf{P}_{el} 分别由 (2) 式和 (3) 式给出. 需要指出的是, $\psi_{n\mathbf{k}}$ 并不是哈密顿量的本征态, 但可以被视作对单粒子密度矩阵的表示, 且该密度矩阵仍保留有周期性^[32]. 在对 (6) 式进行最优化时, 可认为外电场 \mathbf{E} 是一个常量, 因而该算法又被称作“固定电场方法”. 物理上这对应于给材料施加一个恒定的电压 (暂不考虑形变), 即将材料两端分别与电源的正负极相连形成闭路. 基于电热焓需要取到最小值, 数值上可以采用预条件处理的共轭梯度法来求解该最优化问题^[35].

我们有时需要对原子的位置以及原胞的大小进行更新. 这里以优化原子位置为例: 借助于 Hellmann-Feynman 定理, 可以计算离子受力 $\mathbf{F}_\mu = -\frac{\partial F}{\partial \mathbf{u}_\mu} = -\frac{\partial E_{\text{KS}}}{\partial \mathbf{u}_\mu} + \mathbf{Z}_\mu \mathbf{E}$, 该式第 1 项与传统 DFT 计算一致, 第 2 项则是外电场对离子的作用力, 其中 Z_μ 为 μ 离子的电荷数. 另一种常见的离子受力算法需利用玻恩有效电荷 $\mathbf{F}_\mu \approx \mathbf{Z}_\mu^* \cdot \mathbf{E}$, 其中 μ 原子的玻恩有效电荷张量定义为 $(\mathbf{Z}_\mu^*)_{\alpha\beta} = \frac{\partial (F_\mu)_\alpha}{\partial E_\beta} = \Omega \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_{\mu,\beta}}$, 一般通过极化强度关于 μ 原子沿 β 方向位移 $u_{\mu,\beta}$ 的有限差分得到. 基于受力, 可以通过共轭梯度法或其他优化方法来优化原子位置, 使总能最小. 值得一提的是, 我们可以通过牺牲一定精度来提高效率. Fu 和 Bellaiche^[36] 直接利用零场下的玻恩有效电荷来计算加电场后的原子受力, 以结构优化, 而舍弃了对电子波函数的优化, 也可以计算出体系的由晶格主导的压电和介电响应系数, 且与实验结果符合得较好; 同时, 利用这种方法还可以计算体系的电滞回线^[37,38]; 此外, 利用零场玻恩有效电荷来近似有限场下玻恩有效电荷, 在后文将要介绍的有效哈密顿量方法中也十分普遍.

但该算法也存在一系列问题. 如果 \mathbf{k} 空间取点过密, 则 F 将不存在极小值, 从而导致算法失效; 而在一般的 DFT 计算中, \mathbf{k} 空间取点越密意味着计算越精确. 这个缺陷的背后是两种特征长度的比较: 其一是 Zener 隧穿距离 $L_t = E_{\text{gap}}/|\mathbf{E}|$, 其中 E_{gap} 为能隙大小; 其二是 $L_p = 2\pi/|\Delta\mathbf{k}|$, 其中 $\Delta\mathbf{k}$ 为 \mathbf{k} 点采样间距, 该特征长度可以被视为施加周期性边界条件的长度. 为能正确求解“基态”波函数, 我们需要求 $L_p < L_t$, 即在所给范围内不发生隧穿, 这就在电场固定时给出了 \mathbf{k} 点采样的上限, $N_i < E_{\text{gap}}/|\mathbf{E} \cdot \mathbf{a}_i|$. 此外, 以共轭梯度法求解 (6) 式的最优化问题时, 可以发现某一个 \mathbf{k} 点处的波函数的梯度不仅包含其自身, 还包含了临近 \mathbf{k} 点的波函数信息; 而通常的无外场的 DFT 计算往往对不同 \mathbf{k} 点进行并行处理, 以加快计算效率. 但对于固定电场方法, 由于不同 \mathbf{k} 点波函数信息的强烈耦合, 一般不支持并行处理, 这就使得固定电场方法计算速度较慢. 目前一些第一性原理软件包实现了固定电场方法的计算, 比如 Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP)^[39]、Quantum Espresso (QE)^[40]、ABINIT^[41] 等.

利用固定电场方法, 可以对体系的介电性、压电性、多铁性等许多相关的物理量进行计算模拟. 比如, 玻恩有效电荷 $(\mathbf{Z}_\mu^*)_{\alpha\beta} = \frac{\partial (F_\mu)_\alpha}{\partial E_\beta}$ 也可以通过改变电场大小用对受力的有限差分来计算. 固定电场方法结合有限差分还可以计算极化率 $\chi_{\alpha\beta} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta}$, 以及介电常数 $\varepsilon_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \chi_{\alpha\beta}$, 其中 ε_0 是真空介电常数. 如果在计算中使离子固定不动, 将得到电子贡献 ε_∞ ; 如果同时允许离子和电子的弛豫, 则将得到静态介电常数 $\varepsilon_{\text{static}}$. 同样可以将该方法推广至二阶极化率 $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} = \frac{2}{\varepsilon_0} \frac{\partial^2 P_\alpha}{\partial E_\beta \partial E_\gamma}$, 计算中应固定离子位置. 利用不同赝势方法对一些实际体系的介电性的计算结果可见表 1, 与实验符合得较好^[42]. 当然, 这些零场下的介电性相关的物理量, 也可以通过 DFPT 进行计算^[43].

压电效应是指当体系施加电场后, 会产生原胞的形变. 这一效应具有广泛场景, 比如压电滤波器、加速器和压力传感器等. 可以用压电张量来描述压电效应, 其可定义为应力张量对场强的导数 $e_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\partial \sigma_{\beta\gamma}}{\partial E_\alpha} = \sum_{i=1}^3 \frac{\partial \sigma_{\beta\gamma}}{\partial V_i} (\mathbf{a}_i)_\alpha$, 其中 $\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \frac{\partial F}{\partial \eta_{\alpha\beta}}$ 为应力张量, $\boldsymbol{\eta}$ 为应变张量, $V_i = \mathbf{E} \cdot \mathbf{a}_i$ 为

表 1 用固定电场方法计算的一些 III-V 半导体介电性质与实验的比较^[42], 其中玻恩有效电荷张量在材料对称性下退化为标量, 且 d_{123} 定义为 $\chi_{123}^{(2)}/2$, LDA 和 PBE 是计算时使用的交换关联泛函近似

Table 1. Computed dielectric properties of some III-V semiconductors by means of fixed-E method compared to experiment^[42], Born effective charge tensor degenerates to a scalar due to the symmetry of the material and d_{123} is defined as $\chi_{123}^{(2)}/2$, LDA and PBE are different exchange-correlation functional approximations used in calculation.

Compound		Z_{Al}^*	ϵ_{static}	ϵ_{∞}	$d_{123}/(\text{pm}\cdot\text{V}^{-1})$
AlP	(LDA)	2.22	10.26	8.01	21.5
	(PBE)	2.23	10.09	7.84	23.2
	(Expt.)	2.28	9.8	7.5	
AlAs	(LDA)	2.18	11.05	8.75	32.7
	(PBE)	2.17	10.89	8.80	38.8
	(Expt.)	2.20	10.16	8.16	32
AlSb	(LDA)	1.84	12.54	11.17	98.3
	(PBE)	1.83	12.83	11.45	103
	(Expt.)	1.93	11.68	9.88	98

电压. 但当考虑体系存在形变时, 即 $\mathbf{a}_i \rightarrow (1 + \eta)\mathbf{a}_i$ 时, 固定电压 V_i 和固定电场 \mathbf{E} 不再等同, 见图 2. 由于实验上一般是在材料两侧施加固定电压, 因此需要基于固定电压法来进行计算模拟. 此时电场强度会与应变张量耦合, 可以定义约化电场强度 $\mathbf{E}' = \mathbf{E}(1 + \eta)$ 和约化极化强度 $\mathbf{P}' = (1 + \eta)^{-1}\mathbf{P}$ 使之解耦^[25,26], 这样定义的电场强度才是考虑形变时的电热焓的自然变量:

$$F[u_{nk}; \boldsymbol{\eta}, \mathbf{E}'] = E_{KS}[u_{nk}; \boldsymbol{\eta}] - \Omega(\boldsymbol{\eta}) \mathbf{E}' \cdot \mathbf{P}'[u_{nk}; \boldsymbol{\eta}], \quad (7)$$

其中 $\Omega(\boldsymbol{\eta})$ 是形变后的原胞体积. 通常把基于固定电压得到的压电张量称为恰当的 (proper) 压电张

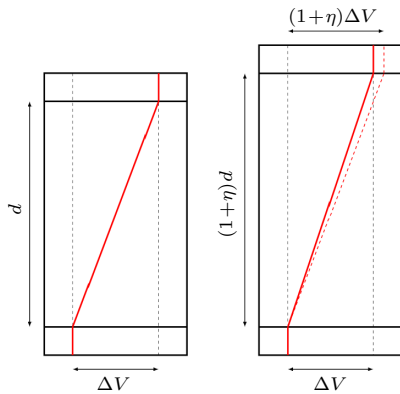


图 2 固定电压法和固定电场法的差异^[45]. 当材料发生应变 η 时, 如果保持电压 ΔV 不变, 电场从 $E = \Delta V/d$ 变化为 $E = \Delta V/[(1 + \eta)d]$; 如果保持电场 E 不变, 电压从 ΔV 变为 $(1 + \eta)\Delta V$

Fig. 2. Differences between fixed-E method and fixed-voltage method^[45]. When a strain η is applied to the material, electric field will change from $E = \Delta V/d$ to $E = \Delta V/[(1 + \eta)d]$ if voltage is held fixed, or voltage will change from ΔV to $(1 + \eta)\Delta V$ if electric field is held fixed.

量, 而基于固定电场得到的为不恰当的 (improper) 压电张量, Vanderbilt^[44] 曾推导过两者之间的转换关系, 得到 $e_{\alpha\beta\gamma}^{(V)} = e_{\alpha\beta\gamma}^{(E)} - \delta_{\beta\gamma}P_{\alpha} + \delta_{\alpha\beta}P_{\gamma}$. 已经有许多工作运用上述方法, 来计算模拟不同体系的压电系数^[32,45]. 注意到, 压电系数还可以表述为 $e_{\alpha\beta\gamma} = \partial P_{\alpha}/\partial \eta_{\beta\gamma}$, 故也可以通过 DFPT 进行计算^[43].

固定电场方法同样可以用来研究材料的多铁性. 所谓“多铁性”, 是指一种材料同时具备铁电和铁磁的性质, 该类材料被视为新型多功能磁电器件和高性能信息存储与处理器件的理想候选材料^[46]. 在多铁性物质的研究中, 主要关注如何通过电场调控磁性和通过磁场调控铁电性, 所以通常用磁电张量 $\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial B_j}\right)_{\mathbf{E}} = \left(\frac{\partial M_j}{\partial E_i}\right)_{\mathbf{B}}$ 来描述体系的多铁性. 借助固定电场方法, 可以利用有限差分来计算磁电张量. 例如, Malashevich 等^[47] 成功利用了固定电场方法计算了多铁材料 Cr_2O_3 中磁矩关于电场的线性响应, 从而得到了磁电张量.

最后需要强调的是, 尽管该方法计算得出的结果与实验符合良好, 但基于一般 KS-DFT 的方法在原则上并不能给出真实的极化强度, 这点最早由 Gonze 等^[48] 注意到. 该论断的最直接证据是 KS-DFT 本就不能给出真实的多体波函数, 而只能给出正确的基态密度, 但我们知道光凭电荷密度是无法确定极化强度的^[49]. 而根据 Gonze 等^[48] 提出的“密度-极化泛函理论”, 倘若想同时确定密度和极化强度, 则必须引入有效电场 \mathbf{E}^{KS} , 但它并不等于真实的外电场 \mathbf{E} , 二者的差值 $\mathbf{E}^{\text{KS}} - \mathbf{E}$ 被定义为“交换关联电场”.

2.3 固定电位移方法和内能泛函

在实验研究中,除了将材料接入闭路即对应固定电场方法外,还可以让其处于开路,这可以通过使测量电路的电阻远大于材料样品的电阻近似实现.在这种状态下,材料两端的自由电荷不会发生转移,从而使得电位移矢量保持恒定.基于这种考虑,Stengel等^[50]提出了“固定电位移方法”,其核心是最小化如下泛函(取高斯单位制):

$$U[u_{n\mathbf{k}}; \mathbf{D}] = E_{\text{KS}} + \frac{\Omega}{8\pi} \mathbf{E}^2 \\ = E_{\text{KS}}[u_{n\mathbf{k}}] + \frac{\Omega}{8\pi} (\mathbf{D} - 4\pi \mathbf{P}[u_{n\mathbf{k}}])^2. \quad (8)$$

该泛函事实上就是外加电场时原胞的内能. Hong和Vanderbilt^[51]以 PbTiO_3 为例,测试了电场随电位移矢量的变化,电位移矢量随极化强度的变化以及极化强度随电场的变化,如图3所示,可见电位移矢量与极化强度之间是一一映射的.

考虑原胞形变时,应保持材料每个面上的自由电荷不变,即电位移矢量的通量不变,此时可定义约化电位移参数 $d_i = \frac{\Omega}{4\pi} \mathbf{b}_i \cdot \mathbf{D} \propto \mathbf{a}_i \times \mathbf{a}_j \cdot \mathbf{D}$ 不随原胞形变而变化.可以类似地计算得到开路边界条件下的应力张量 $\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{\alpha\beta}} \right)_{\{d\}}$. 同样可以用固定电位移方法计算开路边界条件下的介电张量 $(\epsilon^{-1})_{\alpha\beta} = \frac{\Omega}{4\pi} \sum_{ij} \gamma_{ij} (\mathbf{b}_i)_\alpha (\mathbf{b}_j)_\beta$, 其中 $\gamma_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial d_i \partial d_j}$ 是电容矩阵的逆,这可以通过有限差分法得到. Jiang等^[52]利用固定电位移方法计算了一些铁电体的压电系数.基于开路边界条件,这一方法也适用于计算模拟铁电电容器^[50]、超晶格体系^[53-55]以及金属-氧化物界面^[56-58].基于固定电位移方法,还

可以计算挠曲电张量 $\mu_{\alpha\beta\gamma\delta} = \frac{\partial P_\alpha}{\partial \nu_{\beta\gamma\delta}}$, 其中 $\nu_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\partial \eta_{\alpha\beta}}{\partial r_\gamma}$ 是应变梯度张量^[59]. 固定电位移方法目前已在 ABINIT 中得到实现.

除固定电场法和固定电位移法之外,还有固定电极化法^[60]. 但该方法在物理上对应固定极化电荷,实验上难以实现,所以应用较少.

3 有限磁场下的 DFT 计算

与电场类似,物质系统对外部磁场的响应通常以磁化强度来描述,磁化强度即单位体积内的磁偶极矩大小.在量子理论中,磁化可根据其来源分为两种:轨道磁化和自旋磁化,它们分别源自磁场与电子的轨道自由度和自旋自由度的耦合.因此,通常将与这两个自由度相耦合的磁场分别称为“轨道磁场”和“Zeeman 磁场”.值得注意的是,由于晶体场劈裂的作用,轨道磁矩通常很小,所以磁性材料的磁性几乎全部来自于自旋磁矩;另一方面,轨道自由度对自旋磁矩的贡献一般来自于自旋轨道耦合(SOC)作用,而这一作用往往很小.基于上述两个原因,大部分研究在考虑磁场对材料的影响时,通常会忽略轨道磁场而只考虑 Zeeman 磁场.

然而,与电场不同的是,无论是 Zeeman 磁场还是轨道磁场下的体系依然存在基态,这使得对磁场的处理方式至少在原则上是更严格的.尽管如此,当前外场下的第一性原理计算工作仍主要集中于外加电场的情形,对外加磁场的关注较少.鉴于磁场分别与两个不同的自由度耦合,本节接下来将分开讨论 Zeeman 场和轨道场的影响.除非特别指出,本节的讨论都将忽略 SOC 作用.

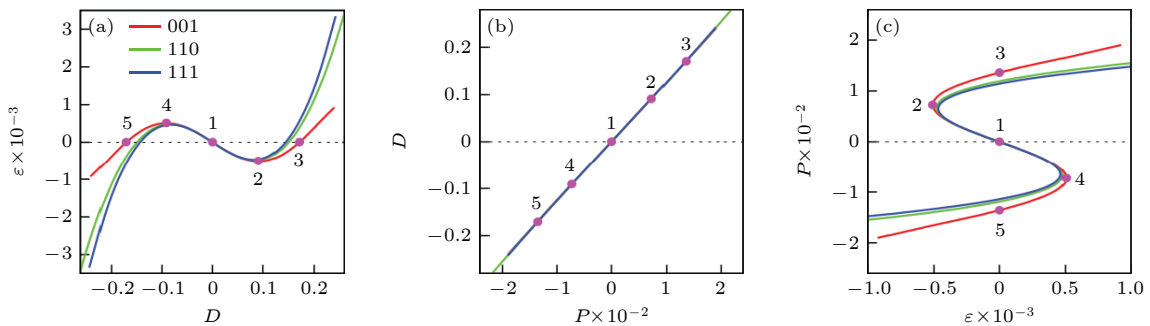


图3 施加场的方向约束在[001], [110]或[111]方向时, PbTiO_3 中形式为 $\epsilon(D)$ (ϵ 为外电场)(a)、 $D(P)$ (b) 和 $P(\epsilon)$ (c) 的电状态方程^[51], 采取原子单位制

Fig. 3. Electric equations of state of the form $\epsilon(D)$ (a), $D(P)$ (b), and $P(\epsilon)$ (c) in PbTiO_3 , plotted for fields constrained to lie along the [001], [110], or [111] directions^[51]. All units are a.u..

3.1 Zeeman 磁场和自旋-密度泛函理论

Zeeman 磁场得名于 Zeeman 效应, 即原子光谱在外磁场下劈裂的现象, 其物理机制是磁场与原子角动量耦合进而打破了原先的能级简并. 而在晶体中磁场主要与自旋角动量耦合, 使得自旋向上和自旋向下的电子不再等价, 进而导致能带的劈裂. 严格考虑自旋的密度泛函理论被称为自旋-密度泛函理论 (SDFT), 在 20 世纪 70 年代由 Barth 和 Hedin [61,62] 提出. 由于实际体系都具有自旋, 在使用中往往不区分 DFT 和 SDFT.

在 SDFT 中, 电子本征态需写成二分量的旋量波函数的形式 $\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = (\psi_{n\mathbf{k}\uparrow}(\mathbf{r}), \psi_{n\mathbf{k}\downarrow}(\mathbf{r}))^T$, 其中 T 表示转置. 电子哈密顿量同样需写成 2×2 的算符矩阵 $(\hat{H}_{\text{Zee}})_{\sigma\sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'} \left(\frac{1}{2} \hat{p}^2 + V_{\text{ext}} + V_{\text{H}} \right) + (\mathbf{V}_{\text{xc}})_{\sigma\sigma'} + \mu_{\text{B}} (\boldsymbol{\sigma})_{\sigma\sigma'} \cdot \mathbf{B}$, 其中 μ_{B} 为玻尔磁子, $\boldsymbol{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ 为泡利矩阵矢量, 下标 σ 为自旋指标, 取值为自旋向上 \uparrow 或自旋向下 \downarrow (默认自旋量子化轴为 z 轴), \mathbf{B} 为外磁场. 显然 Zeeman 项仅与自旋自由度相关而与空间自由度无关, 所以 Zeeman 场并不改变体系原有的平移对称性, 这也说明了我们仍把本征态 $\Psi_{n\mathbf{k}}$ 写成布洛赫函数形式的合理性. 此时的能量可以视为 2×2 自旋-密度矩阵的泛函 (当密度矩阵取基态密度矩阵时, 能量泛函取最小值即基态能):

$$E_{\text{Zee}}[n_{\sigma\sigma'}; \mathbf{B}] = E_{\text{KS}}[n_{\sigma\sigma'}] - \mathbf{m}_{\text{tot}}[n_{\sigma\sigma'}] \cdot \mathbf{B}, \quad (9)$$

其中 E_{KS} 是零场下的能量, $-\mathbf{m}_{\text{tot}} \cdot \mathbf{B}$ 是 Zeeman 项, 总自旋磁矩 $\mathbf{m}_{\text{tot}} = \int_{\Omega} d^3r \mathbf{m}(\mathbf{r})$ 是自旋磁矩分布在原胞内的积分, 自旋-密度矩阵定义为 $n_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) = \frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \sum_{n\mathbf{k}} f_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}\sigma}^*(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}\sigma'}(\mathbf{r})$, $f_{n\mathbf{k}}$ 为旋量波函数的占据数, 做自洽计算时应使得整个密度矩阵收敛. 由自旋-密度矩阵可以给出电子密度 $n(\mathbf{r}) = \text{Tr}[\mathbf{n}(\mathbf{r})] = n_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) + n_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r})$ 和自旋磁矩分布 $\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \mu_{\text{B}} \text{Tr}[\boldsymbol{\sigma} \mathbf{n}(\mathbf{r})] = \mu_{\text{B}} \sum_{\sigma\sigma'} (\boldsymbol{\sigma})_{\sigma\sigma'} n_{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$. 很显然 Zeeman 项的作用仅仅是使势能矩阵发生了偏移:

$$\Delta \mathbf{V} = -\mu_{\text{B}} \begin{pmatrix} B_z & B_x + iB_y \\ B_x - iB_y & -B_z \end{pmatrix}. \quad (10)$$

所以 Zeeman 项可以被自然地吸收进势能项, 对 (9) 式的自洽计算方法与零场时完全一致.

准确地说, 以上介绍的是非共线版本的 SDFT [63-67]. 共线版本的 SDFT 假设电子自旋仅能

朝上或朝下 [61,62,68,69], 从而哈密顿量和自旋-密度矩阵的非对角元消失, 自旋磁矩分布也简化为 $m(\mathbf{r}) = \mu_{\text{B}} (n_{\uparrow\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow\downarrow}(\mathbf{r}))$. 对于实验上测得基态为共线态的体系, 可以直接利用共线 SDFT 进行计算, 从而避免非共线 SDFT 带来的大量计算消耗. 历史上共线 SDFT 的发展也早于非共线 SDFT.

施加 Zeeman 场的方法当前主要用于对多铁材料的磁电张量的计算. Bousquet 等 [70] 采用 (9) 式第一性地研究了磁电张量 $\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial H_j} \right)_{\mathbf{E}}$ (此处定义的磁电张量与前文相差一个磁导率 μ , 即 $\mathbf{B} = \mu \mathbf{H}$, 且他们的工作中考虑了 SOC 和朗德 g 因子), 指出电子贡献的量级可以与晶格贡献相比, 因而不能被简单忽略. 他们计算了不同大小磁场下 Cr_2O_3 电子极化的变化量 (如图 4 所示), 从而计算得到体系的磁电张量. 在另一个工作中, Bousquet 和 Spaldin [71] 用同样的方法计算了施以应力下 CaMnO_3 磁电张量电子贡献的非对角元 $\alpha_{xz}^{(\text{el})}$, 发现其呈现出高度的非线性, 这也与群论分析对一阶响应给出的限制 $\alpha_{xz}^{(\text{el})} = 0$ 一致. 但需要注意的是, 通过外加磁场的方式计算磁电张量在数值上是比较困难的: 由于磁场诱导的原子受力很小, 往往需要设置一个精度很高的收敛条件, 如文献 [72] 中设置的受力收敛条件是 $< 5 \mu\text{eV}/\text{\AA}$. 外加 Zeeman 场的方法目前在 ABINIT 中已得到实现 [44].

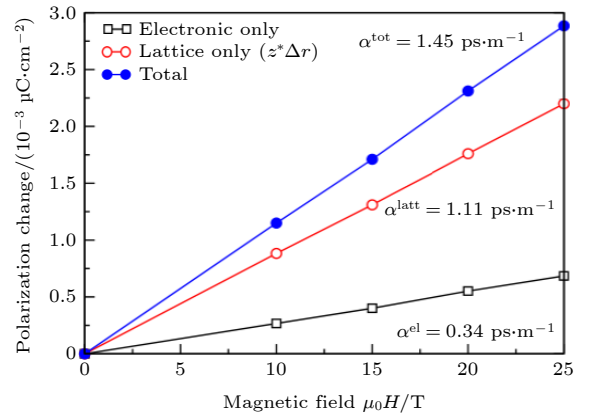


图 4 Cr_2O_3 的横向响应贡献 [70]. 固定离子响应 $\alpha^{(\text{el})}$ (空心方块) 的贡献约为总响应的四分之一 (实心方块); 响应的剩余部分 (空心圆) 来自于外场下的结构畸变, 利用波恩有效电荷计算得到

Fig. 4. Contributions to the transverse response of Cr_2O_3 [70]. The clamped-ion response, $\alpha^{(\text{el})}$ (open squares) contributes approximately one fourth of the total response (filled circles). The remainder of the response, computed using Born effective charges, is due to structural distortions in the applied field (open circles).

3.2 轨道磁场的密度泛函理论

不同于 Zeeman 场直接与自旋耦合, 轨道场是以磁矢势 \mathbf{A} 的形式与正则动量 \mathbf{p} 耦合, 此时电子的动能部分为 $\hat{T} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A}(\mathbf{r}))^2$, 其中磁矢势的旋度即为磁场, 即 $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$. 这一改变的影响是显著的: 不同于 DFT 可以简单推广至 SDFT, 严格考虑磁矢势需对 DFT 做较大的修改; 同时学界对含磁矢势的 DFT 的关注和发展较少, 甚至可以说迄今仍处于起步阶段. 本节将简要介绍两种严格考虑磁矢势的类密度泛函理论——电流-密度泛函理论 (CDFT)^[73-77] 和磁场-密度泛函理论 (BDFT)^[78,79]. 在过去十年里, 这两种理论在小分子层面已经得到了一定的发展和应用^[80-84]. 除此之外也有一些含磁矢势的形式理论, 感兴趣的读者可以参看文献^[85].

CDFT 由 Vignale 和 Rasolt^[73] 在 20 世纪 80 年代提出, 其最大特点是同时以顺磁电流密度 $\mathbf{j}_p(\mathbf{r})$ 和电子密度 $n(\mathbf{r})$ 作为基本变量^[86], 能量泛函在 \mathbf{j}_p 和 n 为基态顺磁电流密度和基态密度时取最小值, 此时对应基态能. CDFT 的 KS 方法同样要进行修改, 应保证 KS 系统给出与真实系统相同的基态顺磁电流密度和基态密度. KS-CDFT 的能量泛函由下式给出:

$$E[\phi_i; \mathbf{A}] = T_{\text{KS}}^{(\text{CDFT})} + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}^{(\text{CDFT})}[n, \mathbf{j}_p] + \int d^3r U_n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \int d^3r \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{j}_p(\mathbf{r}), \quad (11)$$

其中 ϕ_i 是 KS 轨道, $T_{\text{KS}}^{(\text{CDFT})} = \sum_i \langle \phi_i | \frac{1}{2} \hat{\mathbf{p}}^2 | \phi_i \rangle$ 是通常的不含磁矢势的无相互作用动能, $\mathbf{j}_p(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{1}{2} [\phi_i^*(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} \phi_i(\mathbf{r}) - \phi_i(\mathbf{r}) \hat{\mathbf{p}} \phi_i^*(\mathbf{r})]$ 是无相互作用的顺磁电流密度, E_{H} 是通常的 Hartree 能, $E_{\text{xc}}^{(\text{CDFT})}$ 是交换关联能, 但此时依赖于密度和顺磁电流密度, $U_n(\mathbf{r}) := V_n(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \mathbf{A}(\mathbf{r})^2$ 是偏移的原子核势. (11) 式对应的 KS 哈密顿量为

$$\hat{H}_{\text{orb}}^{(\text{CDFT})} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A}_{\text{KS}}(\mathbf{r}))^2 + V_{\text{KS}}^{(\text{CDFT})}(\mathbf{r}), \quad (12)$$

其中 $\mathbf{A}_{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \mathbf{A}_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ 和 $V_{\text{KS}}^{(\text{CDFT})} = V_n + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}}^{(\text{CDFT})} + \frac{1}{2}(\mathbf{A}^2 - \mathbf{A}_{\text{xc}}^2)$ 分别是 KS 电子感受到的有效磁矢势和有效势, $\mathbf{A}_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}^{(\text{CDFT})}[n, \mathbf{j}_p]}{\delta \mathbf{j}_p}$ 和 $V_{\text{xc}}^{(\text{CDFT})} = \frac{\delta E_{\text{xc}}^{(\text{CDFT})}[n, \mathbf{j}_p]}{\delta n}$ 分别是交换关联磁矢势和交换关联势, 自洽计算时应使得 n 和 \mathbf{j}_p 均收

敛. 注意到 KS 系统的有效磁矢势一般不等于真实系统的磁矢势, 这与前文提到的“密度-极化泛函理论”的情况相似, 为了使 KS 系统能给出基态密度以外的物理量, 必须引入额外的交换关联势场.

严格来说, 以上介绍的是顺磁电流-密度泛函理论, 而顺磁电流密度并不是规范不变的, 所以历史上也有人试图以规范不变的总电流密度 $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \mathbf{j}_p(\mathbf{r}) + n(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r})$ 和电子密度 $n(\mathbf{r})$ 为基本变量建立“全电流-密度泛函理论”^[87,88], 但这一理论在数学上存在诸多争议^[76,89-91].

BDFT 由 Grayce 和 Harris^[78] 在 20 世纪 90 年代提出, 但该理论的后续发展极少. 与 CDFT 不同, BDFT 仅以电子密度 $n(\mathbf{r})$ 作为基本变量, 这样做的代价是舍弃了通用密度泛函的构造, 如 Grayce 和 Harris^[78] 所言, “一个磁场对应一个密度泛函理论”. 但这个代价对 KS 方法的影响可能并不大, 我们仍然可以把磁场的影响标记在交换关联能 $E_{\text{xc}}[n; \mathbf{B}]$ 里. KS-BDFT 给出的能量和哈密顿量分别为

$$E[\phi_i; \mathbf{B}] = T_{\text{KS}}^{(\text{BDFT})} + \int d^3r V_n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{\text{H}}[n] + E_{\text{xc}}^{(\text{BDFT})}[n; \mathbf{B}], \quad (13)$$

$$\hat{H}_{\text{orb}}^{(\text{BDFT})} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 + V_n + V_{\text{H}} + V_{\text{xc}}^{(\text{BDFT})}, \quad (14)$$

其中动能为 $T_{\text{KS}}^{(\text{BDFT})} = \sum_i \langle \phi_i | \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 | \phi_i \rangle$, 交换关联势为 $V_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}^{(\text{BDFT})}[n; \mathbf{B}]}{\delta n}$, 可见 BDFT 不需要引入额外的交换关联势场. BDFT 与 CDFT 之间可通过“four-way correspondence”严格联系起来^[79]; 如果忽略交换关联项中的电流或磁场贡献, BDFT 和 CDFT 退化为相同的理论.

以现有水平尚无法判断 CDFT 和 BDFT 的优劣, 但可以肯定的是: 这两个理论的实际应用依赖于合适的磁场下交换关联泛函近似——而这正是目前所缺失的. 不过有研究指出 meta-GGA 或许具有不错的前景^[82].

3.3 现代轨道磁化理论

在 3.2 节可以看到, 轨道磁场下的体系严格具有基态, 所以有限轨道场下的第一性计算方法原则上并不需要引入轨道磁化 \mathbf{M}_{orb} 的概念. 但考虑到其在核磁共振 (NMR)^[92]、电子顺磁共振 (EPR)^[93]、

量子自旋霍尔效应 (QSH)^[94]、轨道磁电耦合^[95-98]等领域具有重要意义, 本节将简略介绍轨道磁化的理论计算.

轨道磁化的量子力学定义由 21 世纪建立的“现代轨道磁化理论”给出^[99-106]:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{\text{orb}} = & \frac{1}{2c} \text{Im} \sum_n \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f_{n\mathbf{k}} \langle \partial_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} | \\ & \times \left(\hat{H}(\mathbf{k}) + E_{n\mathbf{k}} - 2\mu \right) | \partial_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle, \end{aligned} \quad (15)$$

其中 c 为光速, μ 为化学势, $f_{n\mathbf{k}}$ 为占据数. 可以发现该理论与现代电极化理论有许多共通之处, 但与电极化不同的是: 轨道磁化是单值的, 其依赖于 Berry 曲率和哈密顿量; 且现代轨道磁化理论适用于有限温和金属情形. 对于零温且陈数为零的系统, 轨道磁化可以写为更简洁的形式^[104]:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_{\text{orb}} = & \frac{1}{2c} \text{Im} \sum_n \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} f_{n\mathbf{k}} \langle \partial_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} | \\ & \times \left(\hat{H}(\mathbf{k}) + E_{n\mathbf{k}} \right) | \partial_{\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}} \rangle. \end{aligned} \quad (16)$$

对于轨道磁化本身 (作为零场性质) 的第一性原理计算工作可见文献^[93, 107], 采用赝势法计算轨道磁化时应考虑赝势的磁平移对称性 (该对称性将在下文介绍), 这种方法被称为“含规范的投影缀加法 (GIPAW)”^[108,109].

不同于前文所述的处理有限电场或 Zeeman 场的方法, 尚未有在能量泛函中直接添加 $-\mathbf{M}_{\text{orb}} \cdot \mathbf{B}$ 项来做外磁场下第一性原理计算的工作, 这可能是基于对轨道磁矩贡献很小的预设. 然而, 必须强调的是, 在某些特定材料中, 轨道磁矩的贡献可能与自旋磁矩相当, 甚至有可能占据主导地位^[110,111].

3.4 含磁矢势的周期性体系计算

本节介绍的含磁矢势的周期性体系计算方法来自于 Cai 等^[112,113]的工作, 据知, 这是目前唯一涉及有限轨道磁场第一性原理计算的工作. 引入磁矢势的主要困难依然在于它破缺了平移对称性, 从而导致布洛赫定理失效, 所以不能方便地选用平面波基矢进行计算. 但幸运的是匀强磁场仍保留有一定的对称性, 能给出所谓的“磁布洛赫定理”, 该方法正是利用了此性质.

我们考虑电子哈密顿量 $\hat{H}_{\text{orb}} = \frac{1}{2}(\hat{\mathbf{p}} + \mathbf{A}(\mathbf{r}))^2 + V(\mathbf{r})$, 其中 $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ 为匀强磁场, $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ 是一般的周期势. 设磁场 \mathbf{B} 沿 \mathbf{a}_3 方向, 当其满足

磁通量子化条件 $\mathbf{B} \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) = 2\pi n_0$ (n_0 为正整数) 时, 哈密顿量的本征态满足磁布洛赫定理: $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, 其中 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{a}_i) = e^{-i\mathbf{A}(\mathbf{a}_i) \cdot \mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 不再满足原胞的周期性边界条件, 我们称其为磁周期性边界条件 (MPBC)^[112]. 该定理说明波函数在磁场下的平移会带来一个依赖于规范的相位, 这是磁平移对称性的体现^[114,115]. 同时可注意到, 密度即波函数的模方仍然是周期的, 与零场情况相同.

为方便起见, 本段的讨论仅限于 $n_0 = 1$, Γ 点和正交晶胞的情形, 此时 $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, 取 $\mathbf{a}_1 = a\hat{x}$, $\mathbf{a}_2 = b\hat{y}$, $\mathbf{a}_3 = c\hat{z}$, 磁矢势取朗道规范 $\mathbf{A} = Bx\hat{y}$, 并略去本征态的下标. 更一般的讨论见文献^[113]. 在这种选取下, $\psi(\mathbf{r})$ 在 z 方向是周期的, 并与 x, y 无关, 可以利用传统的平面波展开处理, 故略去此分量. 剩余哈密顿量可拆为三部分:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{orb}} = & \frac{1}{2}\hat{p}_x^2 + \frac{1}{2}(\hat{p}_y + Bx)^2 + V(x, y) \\ := & \hat{T}_x + \hat{T}_y + \hat{V}, \end{aligned} \quad (17)$$

其中 \hat{T}_x 和 \hat{T}_y 分别为 x 和 y 方向的动能; $\psi(\mathbf{r})$ 在 y 方向上也是周期的但依赖于 x , 对其进行沿 y 方向的傅里叶级数展开, 其系数满足:

$$f(x + a, K_y) = f(x, K_y + G_y), \quad (18)$$

其中 $G_y = 2\pi/b$, $K_y = n_y G_y$ 是 y 方向的傅里叶指数, 称 (x, K_y) 所在的空间为“介空间”. 注意到 (18) 式事实上给出了螺旋线的拓扑 (如图 5 所示), 因而可以定义“弧长参数” $\hat{x} := x + aK_y/G_y$, 将表达式由二维降至一维, $f(\hat{x}) := f(x, K_y) = f(x - a, K_y + G_y)$. 再对 $f(\hat{x})$ 进行傅里叶变换即可得到倒空间函数 $c(k_{\hat{x}})$ (注意该倒空间是介空间的“倒”空间). 这样做的好处是 \hat{T}_x 和 \hat{T}_y 分别在倒空间和介空间对角 (如同平面波基矢下动能项在倒空间对角): $\hat{T}_x c(k_{\hat{x}}) = \frac{1}{2}k_{\hat{x}}^2 c(k_{\hat{x}})$, $\hat{T}_y f(\hat{x}) = \frac{G_y^2}{2a^2} \hat{x}^2 f(\hat{x})$, 所以 \hat{T}_x 和 \hat{T}_y 应当分别在倒空间和介空间中计算^[112]. 势能依然由实空间直接相乘得到.

Cai 等^[112,113]利用这种方法计算了磁场下的朗道能级、量子阱中的单电子和双电子能级、氢原子和氢分子能级以及致密氩流体的电子结构. 对于致密氩流体, 他们发现: 在施加强磁场前后, 最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LOMO) 变化显著, 然而总电荷密度并未发生明显改变, 如图 6 所示.

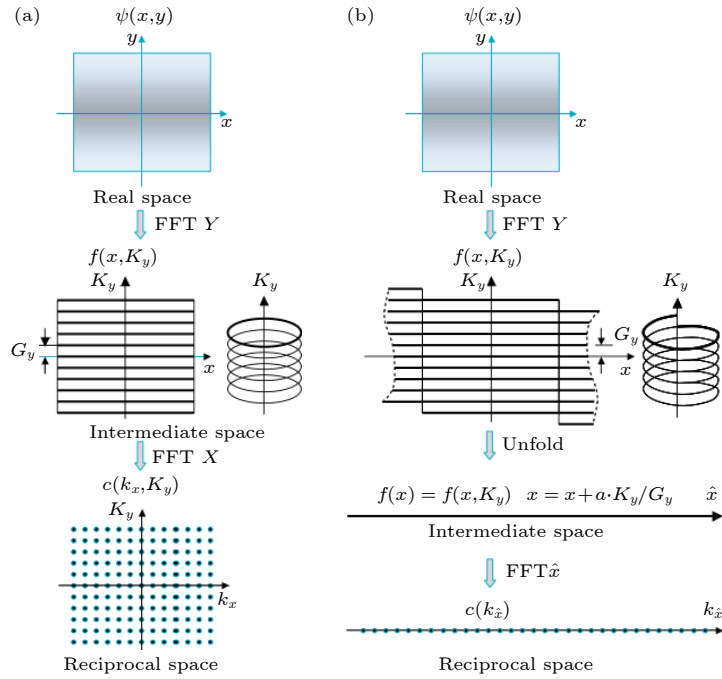


图 5 实空间波函数 $\psi(x, y)$ 通过两次傅里叶变换到倒空间函数 c ^[112] (a) 当 $B = 0$ 时, $f(x, K_y)$ 可被视为一系列一维周期函数或圆环; (b) 当 $B = 2\pi/(ab)$ 时, MPBC 使其变为一条长螺旋线. 由此介空间和倒空间内的波函数可等效为一维函数

Fig. 5. The real-space wave function $\psi(x, y)$ can be Fourier transformed into reciprocal space c in two steps^[112]: (a) At $B = 0$, $f(x, K_y)$ can be regarded as a set of one-dimensional periodic functions, or rings; (b) at $B = 2\pi/(ab)$, MPBC requires to be a long spiral. The resulting wavefunction in intermediate and reciprocal space is effectively one dimensional.

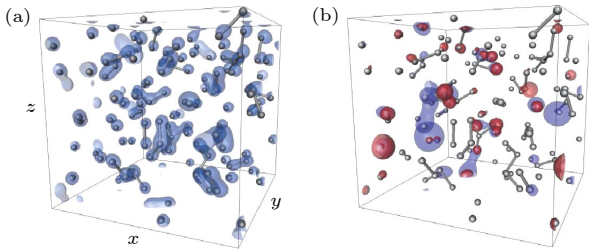


图 6 致密氘流体在零场和强场下的电子结构^[112] (a) 总电荷密度在 B 从 0 升到 10^4 T 时基本保持一致; (b) $B = 0$ (蓝色) 和 $B = 10^4$ T (红色) 时 HOMO 态在不同原子上的电荷密度分布

Fig. 6. Electronic structure of dense deuterium fluid under zero and intense magnetic fields^[112]: (a) Total charge density remains essentially the same as B goes from 0 to 10^4 T; (b) the charge densities of the HOMO state for $B = 0$ (blue) and $B = 10^4$ T (red) are distributed on different atoms.

4 处理外场的第一性原理有效哈密顿量方法

当代的第一性原理计算软件已经发展得较为成熟, 用户通常只需要输入少许参数即可自动化完成计算并输出最终结果, 如总能量、极化强度、磁矩等, 且结果通常被认为是精确可靠的. 但第一性原理在高精度的同时也对算力有较高的要求. 受限

于计算量, 第一性方法往往难以便捷地处理大尺度体系, 从而限制了对体系部分动力学和热力学性质的研究; 此外, 这种自动化计算的流程近乎于“黑箱”, 在未经进一步分析的情况下其计算结果并不能带来明确的物理图像. 有效哈密顿量方法是为了平衡精度和计算量而诞生的, 其旨在使用有限数量的主要自由度来描述原子哈密顿量或其势能部分 (通常称为“势能面”), 具体参数则根据 DFT 计算结果来确定. 从统计物理的角度来说, 有效哈密顿量方法是通过积掉配分函数中的高能或无关的自由度, 从而得到了描述低能物理的有效模型. 由于其相对较高的精度与相对较低的计算量, 有效哈密顿量方法能处理比 DFT 更大尺度的体系, 从而更便利地研究体系的相变过程、热力学性质等, 因此在磁性、铁电、多铁等领域得到了广泛的应用^[116].

4.1 磁性体系的有效哈密顿量方法

由于材料磁性几乎都由自旋磁矩引起, 构造磁性有效哈密顿量时一般仅考虑自旋自由度, 所以也称之为“有效自旋哈密顿量”模型. 同时为简化讨论与计算, 我们常将原子的局域磁矩和自旋视为定长的经典欧氏矢量而非量子力学算符, 即采用了“刚

性自旋旋转近似”，这在自旋较大时是合理的，对该近似的进一步讨论见引文^[117]。一旦得到了磁性有效哈密顿量，便可以轻易计算出磁构型对应的能量，并借助蒙特卡罗 (MC) 模拟^[118] 或者利用 Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) 方程进行自旋动力学模拟^[119-122] 来确定磁基态，这两种方法都适用于有限温度的场景。若更进一步地考虑原子位移自由度，有效自旋模型也可以用来做自旋-晶格动力学模拟^[123,124]。

有效自旋模型的精度依赖于第一性原理计算的精度，我们将首先介绍磁性体系第一性原理计算中常使用的两种方法：“DFT+ U ”方法和约束磁矩方法。由于传统的交换关联近似很难描述磁性体系中局域性较高的 d 电子和 f 电子，所以我们常使用所谓“DFT+ U ”的方法来补偿局域电子的强关联效应，其中 U 参数源自 Hubbard 模型中的在位能，具体计算中需要根据经验或实验值选取^[125-127]。此外我们往往需要第一性原理计算能给出不同的磁构型，比如我们希望能计算一个体系所有可能的不同铁磁、反铁磁态。虽然原则上 KS-DFT 可以给出指定对称性 (如指定总自旋量子数) 下的最低能态^[62]，但在实际中通常是利用约束总磁矩或约束局域磁矩的方法来得到想要的磁构型，具体做法是运用拉格朗日乘子法在能量泛函中添加相应的惩罚项^[65,128,129] 或通过施加局域磁场来约束局域磁矩大小或方向^[130,131]；其中局域磁矩通常被定义为总磁矩分布在原子附近的积分 $m_I = \int_{\Omega_I} d^3r m(\mathbf{r})$ ， Ω_I 是以 I 原子为球心的截断球，事实上假设了原子磁矩总局域在原子附近，这对于绝大多数体系来说都是良好的近似。

无外磁场时多体哈密顿量具有时间反演对称性 (无论是否考虑 SOC)，有效自旋哈密顿量 H_{spin} 也应具有这个性质，即要求有效哈密顿量在自旋全体反向时保持不变，所以模型中应当仅含有自旋的偶数次项。对于大多数体系，我们只需要考虑二阶相互作用项即可，其表达式为^[116,132]

$$H_{\text{spin}}^{(2)}(\{\mathbf{S}\}) = \sum_i \mathbf{S}_i^T \mathcal{A}_i \mathbf{S}_i + \sum_{i,j < i} \mathbf{S}_i^T \mathcal{J}_{ij} \mathbf{S}_j, \quad (19)$$

其中 i, j 是原子指标， \mathbf{S}_i 对应于第一性原理计算给出的原子局域磁矩或自旋 (假设原子磁矩总与原子自旋共线)， \mathcal{A}_i 和 \mathcal{J}_{ij} 均为 3×3 的实矩阵，分别称为单离子各向异性 (SIA) 矩阵和 J 矩阵，它们通常

依赖于原子的相对位置。不失一般性地，我们可把 SIA 矩阵 \mathcal{A}_i 选为对称无迹阵。J 矩阵可分为三部分， $\mathcal{J}_{ij} = J_{ij}^H \mathbf{I} + \mathcal{D}_{ij} + \mathcal{K}_{ij}$ ^[133,134]，其中 \mathbf{I} 为 3×3 的单位矩阵， $J_{ij}^H = \text{Tr}[\mathcal{J}_{ij}]/3$ 为各向同性的海森伯交换相互作用参数， $\mathcal{K}_{ij} = (\mathcal{J}_{ij} + \mathcal{J}_{ij}^T)/2 - J_{ij}^H \mathbf{I}$ 为对称无迹的各向异性交换相互作用 (包括 Kitaev 相互作用) 矩阵^[135]， $\mathcal{D}_{ij} = (\mathcal{J}_{ij} - \mathcal{J}_{ij}^T)/2$ 为反对称的 Dzyaloshinskii-Moriya (DM) 相互作用矩阵^[136-138]。DM 项 $\mathbf{S}_i^T \mathcal{D}_{ij} \mathbf{S}_j$ 也常写成 $\mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$ 的形式，其中 $(\mathbf{D}_{ij})_\alpha = \sum_{\beta\gamma} \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} (\mathcal{D}_{ij})_{\beta\gamma}/2$ 是 DM 相互作用矢量。不同相互作用倾向于使自旋 \mathbf{S}_i 指向不同的方向，体系的磁基态构型依赖于各项的互相竞争。通常体系在零场时的总磁矩取向主要取决于 SIA 项和 Kitaev 项；当 DM 相互作用较强时，体系可能形成螺旋态或斯格明子^[139-145]。若忽略 Kitaev 项和 DM 项，二阶有效自旋模型将退化为经典海森伯模型。高阶项中得到较多关注的是点积形式的四阶项和高阶手性项，它们在某些材料中也具有显著效应^[146,147]。

常见的有效自旋模型参数计算方法大致分为两大类：能量映射分析和格林函数方法。前一大类中常用的方法有拟合法和四态法。拟合法^[148-151] 指将有效自旋模型预测的能量与第一性原理计算结果一一比较，根据最小二乘法确定参数的方法。拟合法原则上可以计算所有类型的相互作用，且可以通过数据分析确定参数的不确定度；但该方法需要预先生成大量磁构型，计算量大。由 Xiang 等^[152,153] 提出的四态法则是一种计算量较小的能量映射分析方法。在这种方法中，我们需要假设体系仅包含二阶相互作用，可发现要确定其中任何一个独立的参数 (可以是矢量或矩阵的一个独立分量)，都只需计算 4 种指定自旋构型的总能量即可求解 (指定自旋构型一般通过约束局域磁矩实现)，其余参数的影响都能恰好消掉^[132,152,153]。该方法的缺点是受高阶相互作用影响较大，但特定的高阶项仍可以通过巧妙选取自旋构型消除^[151]。近年来，为确定复杂体系的有效哈密顿量具体形式及各项参数大小，Li 等^[154] 基于变量筛选 (variable selection) 算法发展了一种新型的能量映射分析方法——机器学习方法构造有效哈密顿量 (MLMCH) 方法，其可以高效而准确地在诸多备选相互作用形式中挑选出重要的相互作用项，从而建立简洁准确的有效哈密顿量；

相较于后文将要介绍的神经网络方法, MLMCH 方法能给出解析的有效哈密顿量形式. 该方法的可靠性已在有效自旋模型中得到验证, 并集成在 PASP (property analysis and simulation package) 当中 [132,154,155]. 格林函数方法同样应用广泛 [156-161], 该方法主要利用了磁力定理 [162]: 对基态的微扰 (这里是两个原子自旋的微小旋转) 等于固定的基态势能下粒子 (这里是电子) 能量变化之和. 该方法的优势是仅需 3 次第一性原理计算即可求得所有的二体二阶项参数和双二次项 (属于四阶项) 参数, 且仅需用到晶胞而不需要能量映射分析方法中为减小周期性边界条件影响而使用的较大超胞 [163,164]; 然而, 该方法依赖于基组的选择, 对于非磁性原子局域磁矩较大的体系难以准确描述, 且对于明显偏离参考构型的自旋构型能量有可能预测不准.

若将外磁场 B 纳入有效自旋模型, 只需要给哈密顿量添上 Zeeman 项:

$$H_{\text{spin}}^{(B)}(\{S\}; B) = H_{\text{spin}}(\{S\}) - g\mu_B \sum_i S_i \cdot B, \quad (20)$$

其中 g 为朗德 g 因子, 用于描述轨道磁矩对总磁矩的修正. 这一方法在研究磁场对磁性物质的调控方面十分常见. 典型的研究如利用其计算磁化强度和居里温度随磁场的变化, 在考虑温度时也可以研究磁热效应 [165]. 此外, 磁致相变也通常是研究的重点, 如以此法计算发现稀土铁石榴石在补偿温度附近急剧的全体自旋翻转 [166]. 一类有代表性的研究是用磁场诱导斯格明子态 [167-173]: 如文献 [168] 发现随着磁场的增大, 低温下的 Pd/Fe/Ir(111) 体系发生了由螺旋态到斯格明子再到顺磁态的相变; 文献 [173] 则更为细致地研究了 $\text{CrGe}(\text{Se}, \text{Te})_3$ Janus 单层在不同温度和磁场下的复杂相图, 如图 7 所示. $\text{CrGe}(\text{Se}, \text{Te})_3$ 同时具有很强的 DM 相互作用、阻挫效应和较强的面外各向异性, 这些特性都有助于斯格明子的稳定, 因而其被认为是研究斯格明子的理想材料 [139,173-175].

4.2 铁电体系的有效哈密顿量方法

一般认为, 铁电相变在宏观上遵循朗道的对称性自发破缺理论, 材料由无自发极化的顺电态 (PE) 向有自发极化的铁电态 (FE) 的转变就是体系从高对称态“破缺”到了低对称态. 从具体机制上来看, 铁电相变又可分为位移相变和“有序-无序”相变, 前者指原子发生位移使晶胞从高对称结构 (通常具

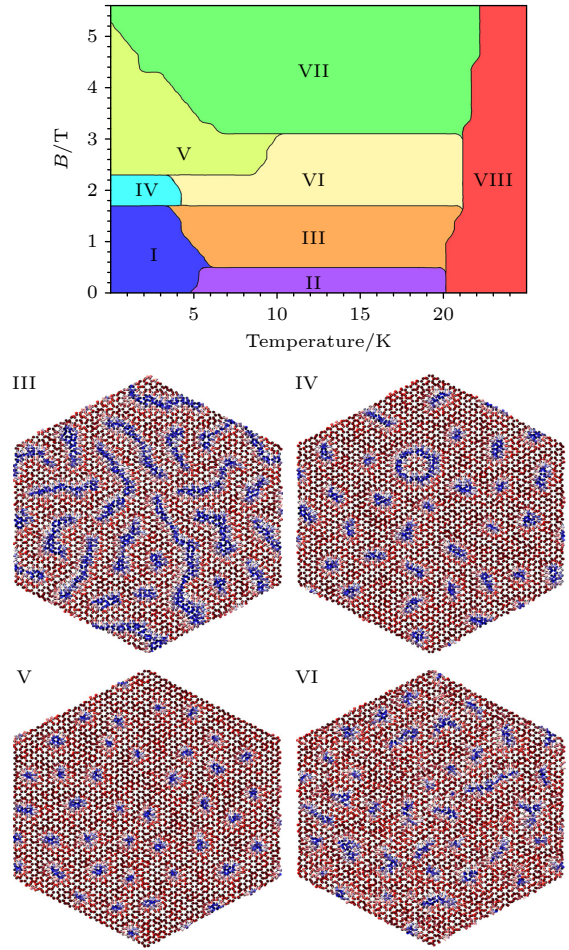


图 7 $\text{CrGe}(\text{Se}, \text{Te})_3$ Janus 单层的磁场-温度相图 [173]. 相边界由热容、磁化率、局域自旋手性决定. 这 8 个相描述为破碎迷宫畴、斯格明子与嵌套斯格明子合相 (I)、迷宫畴 (II)、破碎迷宫畴与斯格明子混合相 (III)、孤立斯格明子与嵌套斯格明子混合相 (IV)、孤立斯格明子 (V)、杂化斯格明子相 (VI, 部分斯格明子合并, 部分斯格明子保持分离)、饱和铁磁态 (VII)、顺磁态 (VIII). 如图所示为相 III ($B = 1.8\text{T}$, $T = 4.14\text{K}$)、相 IV ($B = 1.8\text{T}$, $T = 4.14\text{K}$)、相 V ($B = 2.4\text{T}$, $T = 4.14\text{K}$) 和相 VI ($B = 2.4\text{T}$, $T = 13.3\text{K}$) 的代表性自旋结构

Fig. 7. Magnetic field versus temperature phase diagram of the studied $\text{CrGe}(\text{Se}, \text{Te})_3$ Janus monolayer [173]. The phase boundaries are determined by heat capacity, magnetic susceptibility, local spin chirality, as well as snapshots. The eight phases depicted are as follows: fragmented labyrinth domain, skyrmion and skyrmionium mixed phase (I), labyrinth domain (II), fragmented labyrinth domain and skyrmion mixed phase (III), isolated skyrmion and skyrmionium mixed phase (IV), isolated skyrmion (V), hybrid skyrmion phase (VI, for which some skyrmions merge together but others remain isolated), saturated ferromagnetic state (VII), and paramagnetic state (VIII). Representative spin textures are shown for phase III ($B = 2.4\text{T}$, $T = 4.14\text{K}$), phase IV ($B = 1.8\text{T}$, $T = 4.14\text{K}$), phase V ($B = 2.4\text{T}$, $T = 4.14\text{K}$), and phase VI ($B = 2.4\text{T}$, $T = 13.3\text{K}$).

有中心反演对称性)变为无中心反演对称性的低对称结构并产生了自发极化;后者指晶胞本身存在自发极化,但因晶胞的随机排布宏观上不显极化,宏观上的自发极化来自于晶胞排布由无序转为有序的过程.真实材料的铁电机理可能介于二者之间.Cochran^[176]指出,晶体的位移相变是由那些不稳定的声子模式驱动的,这些模式被称为“软模式”,其频率呈虚数^[177].在相变点附近,某些声子之间的非谐性相互作用过强以至于原子事实上偏离了原先的平衡位置,在越过相变点之后声子模式才重新稳定.这些事实表明描述铁电相变(至少是位移相变)的机理仅需要用到软模声子的自由度.

铁电的有效哈密顿量方法由 Zhong 等^[178,179]最早于 1994 年建立,他们用这种方法成功解释了铁电材料 BaTiO₃ 的相变机理,是铁电研究史上的里程碑.铁电有效哈密顿量选取的自由度一般是局域应变 η 和若干个“局域模式” u , 其中局域应变又可以分为均匀应变 η_H 和非均匀应变 η_L , 前者表示晶胞的整体形变,后者表示晶胞角落的局部位移,对应于 Γ 点附近的声学声子;局域模式指的是原胞内一些原子的集体运动,不同原胞内局域模式的组合可以得到非局域的软模,这种选取方式被称为“局域模式近似”^[180-182].局域模式自由度考虑到了原子的有限位移,所以原则上可以同时描述位移相变和“无序-有序”相变.更严格的局域模式定义需用晶格 Wannier 函数给出^[183],但这一形式应用较少,常见的做法仍是将局域模式写成原子位移叠加的形式.

常见的零场下铁电有效哈密顿量 E_{FE} 由五项组成^[179]:

$$\begin{aligned} E_{FE}(\{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}) = & E_{\text{self}}(\{\mathbf{u}\}) + E_{\text{dpl}}(\{\mathbf{u}\}) \\ & + E_{\text{short}}(\{\mathbf{u}\}) + E_{\text{elas}}(\{\boldsymbol{\eta}\}) \\ & + E_{\text{int}}(\{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}), \end{aligned} \quad (21)$$

分别为局域模式自能、长程偶极-偶极相互作用能、短程软模相互作用能、弹性势能和局域模式与应变的相互作用能.对于铁电相变,局域模式往往选为 Γ 点的光学声子模式.有些用于研究合金的铁电有效模型也考虑了表征同位点原子种类差异的构型自由度 σ ($\sigma = \pm 1$)^[184] 和原子体积差异的局域应变自由度 η_{loc} ^[185] 对能量的影响.此外,由于实际体系中也存在由其他软模声子驱动的反铁畸变 (AFD) 相变和反铁电 (AFE) 相变,因此许多有效模型也包含了 AFD 自由度和 AFE 自由度^[186-190], 在这里

仍将其统称为“铁电有效哈密顿量”模型.

在铁电有效哈密顿量中考虑外电场的效应一般通过引入局域模式的玻恩有效电荷 $\mathbf{Z}^* = \Omega \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \mathbf{u}}$ 和固定离子的压电张量 \mathbf{e} 实现,即把极化强度写为 $\mathbf{P} = \frac{1}{\Omega} \mathbf{Z}^* \cdot \mathbf{u} + \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\eta}$.这样给出的外电场下铁电有效模型为^[191]

$$\begin{aligned} E_{FE}^{(E)}(\{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}; \mathbf{E}) = \\ E_{FE}(\{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}) - \Omega \mathbf{E} \cdot \mathbf{P}(\{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}). \end{aligned} \quad (22)$$

该模型与 MC 模拟相结合,可以用来计算电斯格明子态^[192]、反铁电相变^[189]、电热系数 $\alpha_{ECE} = \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right) \Big|_S$ (S 为熵)^[193-196] (如图 8 所示)等,考虑挠曲电效应时也能计算挠曲电系数^[197].此外,有效哈密顿量中可以比较方便地引入退极化场,这在部分工作中也已经得到体现^[198,199].另一种常见的方法是利用有效哈密顿量做分子动力学模拟 (MD),目前利用有限电场下 MD 方法研究得较多的是铁电相变、电热效应等^[200-202].

Vanderbilt 的铁电有效模型原先是基于施加周期性边界条件的超胞设计的.Fu 和 Bellaiche^[203]则对此模型进行了扩展,开发出适用于开放边界条件的铁电有效哈密顿量方法.他们使用这种新方法并结合外加电场来研究铁电微纳点的铁电性质,发现在电场驱动下,铁电微纳点可以产生显著的极化效应.Prosandeev 等^[204]随后把这种方法拓展到非均匀强电场的情形,体系对电场的响应由每个局域电偶极单独贡献 $-\mathbf{p}_i \cdot \mathbf{E}_i$, 其中 \mathbf{p}_i 和 \mathbf{E}_i 为 i 位点处的局域电偶极和电场大小,他们利用这种方法计算研究了横向非均匀电场对电环矩 (electric toroidal moment) 的调控.

4.3 多铁体系的有效哈密顿量方法

多铁材料可分为两类: I 型多铁和 II 型多铁. I 型多铁通常是良好的铁电体,并且铁磁和铁电相变的温度可以远高于室温,但此类材料内部的磁性 与铁电性的耦合通常很弱. II 型多铁是新型的多铁性物质,其铁电性仅存在于磁有序状态中,并且是由特定的磁序引起,因此该种材料的磁电耦合较强.目前主要有两种基于有效哈密顿量研究多铁体系的方法.

其一是基于有效自旋哈密顿量方法.但因为有效自旋模型不显含电场和极化相关的信息,该方法

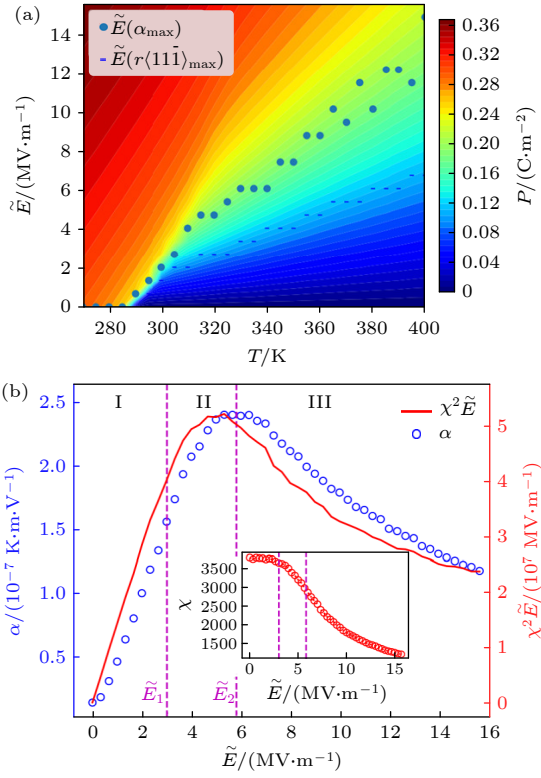


图 8 铁电材料 $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ 的电热效应^[195] (a) 铁电材料 $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ 的极化强度 $P(\tilde{E}, T)$ 关于沿 $\langle 111 \rangle$ 方向施加的电场 \tilde{E} 和温度 T 的函数; (b) 电热系数 α 在 330 K 时随电场 E 的函数关系. 在研究温度下时使 α 达到最大值的电场 $[\tilde{E}(\alpha_{\max})]$ 和固定温度时使得 $r\langle 11\bar{1} \rangle$ 达到最大值的电场 $[\tilde{E}(r\langle 11\bar{1} \rangle)]$ 也标记在图 (a) 中. $\chi^2 \tilde{E}$ 也在图 (b) 中标出以与 α 做对比. $r\langle 11\bar{1} \rangle$ 是大致沿 $[11\bar{1}]$, $[\bar{1}11]$ 或 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向的局域偶极矩的比例

Fig. 8. Electrocaloric effects of ferroelectric $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ ^[195]: (a) Polarization $P(\tilde{E}, T)$ of as a function of electric field \tilde{E} applied along $\langle 111 \rangle$ direction and temperature T ; (b) electrocaloric coefficient α as a function of electric field at 330 K. The electric field for which α exhibits its maximum $[\tilde{E}(\alpha_{\max})]$ and the electric field at which $r\langle 11\bar{1} \rangle$ exhibits its maximum $[\tilde{E}(r\langle 11\bar{1} \rangle)]$ for the investigated temperatures are shown in panel (a). $\chi^2 \tilde{E}$ is shown in panel (b) to compare it with α . $r\langle 11\bar{1} \rangle$ is defined as the percentage of local dipoles lying near $[11\bar{1}]$, $[\bar{1}11]$ or $[\bar{1}\bar{1}1]$ directions.

往往需要额外的 DFT 运算. Sasani 等^[205] 借助海森伯模型研究了 GdFeO_3 的非线性磁致极化现象并给出了与实验符合的结果, 他们通过旋转 Gd 子晶格的磁序将极化强度的变化量表示为 G 型反铁磁序 (是 Gd 原子和 Fe 原子的主要磁基态) 强度的函数, 这一过程中需要固定 Gd 子晶格的磁序但弛豫原子位置和 Fe 子晶格的磁矩, 并且每一步都需要利用 MTP 计算极化强度. Xu 等^[37] 将有效自旋模型与固定电场方法结合, 提出了以极化强度和 DM 相互作用为中介、用外加电场可控可逆地调节 I 型

多铁体系的磁性拓扑荷的机制 (EPDQ 机制), 其中有效自旋模型参数需根据电场诱导的体系结构确定.

其二是将有效自旋哈密顿量纳入到铁电模型当中来构建统一的多铁有效模型, 即:

$$E_{\text{MF}}(\{\mathbf{S}\}, \{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}) = E_{\text{FE}}(\{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}) + H_{\text{spin}}(\{\mathbf{S}\}, \{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}), \quad (23)$$

此时的有效自旋模型 H_{spin} 还包含了自旋与其他自由度的耦合项^[206-211] 以及长程偶极相互作用项^[206].

考虑多铁材料在外电场下的响应, 则此时的极化强度 P 原则上也应当是 $(\{\mathbf{S}\}, \{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\})$ 的函数:

$$E_{\text{MF}}^{(\mathbf{E})}(\{\mathbf{S}\}, \{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}; \mathbf{E}) = E_{\text{MF}}(\{\mathbf{S}\}, \{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}) - \boldsymbol{\Omega} \mathbf{E} \cdot \mathbf{P}(\{\mathbf{S}\}, \{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\}). \quad (24)$$

然而, 对于 I 型多铁材料, 由于磁性和铁电性互相关较为独立, 可以忽略自旋对极化的贡献, 极化强度仍写为 $\mathbf{P} = \frac{1}{\Omega} \mathbf{Z}^* \cdot \mathbf{u} + \mathbf{e} \cdot \boldsymbol{\eta}$. 但 Bhattacharjee 等^[212]

通过 MC 模拟证实了电场对极化的切换依然能对体系磁序产生重大的影响, 这也与 EPDQ 机制一致. 而对于磁电耦合显著的 II 型多铁, 我们必须考虑自旋对极化的影响: 例如 Xiang 等^[213-216] 通过建立自旋序诱导的统一极化模型 $\mathbf{P}(\{\mathbf{S}\}, \{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\})$, 成功解释了 II 型多铁性材料的物理机制. II 型多铁性材料的原子位移通常不大, 所以可以把极化强度近似写为电子贡献和离子-晶格贡献之和 $\mathbf{P} = \mathbf{P}_{\text{e}}(\{\mathbf{S}\}) + \mathbf{P}_{\text{ion, latt}}(\{\mathbf{u}\}, \{\boldsymbol{\eta}\})$, 其中电子贡献又可写为 $\mathbf{P}_{\text{e}} = \sum_i \mathbf{P}_i(\mathbf{S}_i) + \sum_{\langle i, j \rangle} \mathbf{P}_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j)$, $\mathbf{P}_i(\mathbf{S}_i)$ 是在位贡献, $\mathbf{P}_{ij}(\mathbf{S}_i, \mathbf{S}_j)$ 是位间贡献, $\langle i, j \rangle$ 表示最近邻. 电子贡献与离子贡献的系数都能通过四态法计算得到^[215, 216]. 然而, 据知目前尚未有基于统一极化模型建立外电场下的多铁有效模型的工作.

将外磁场引入多铁有效模型的方法与自旋有效模型一致, 即仅需考虑 (20) 式中的 Zeeman 项即可. Kornev 等^[206] 采用这种方法计算了 BiFeO_3 块体的磁电系数 $\alpha_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial B_j} \right)_{\mathbf{E}}$, 与实验符合较为良好; Xu 等^[116, 217] 基于此模型系统地研究了反自旋-电流相互作用 (可视为一种特殊的 DM 相互作用) 对 BiFeO_3 磁结构的影响 (如图 9 所示). 特别地, 对于 II 型多铁性材料, 还可以利用统一极化模型研究和自旋磁矩相关的磁电效应.

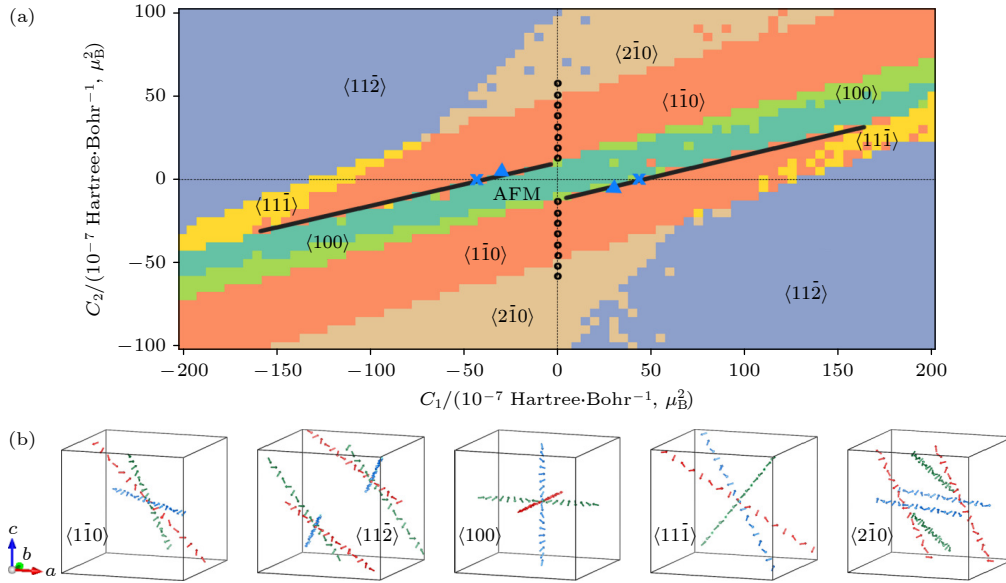


图9 块体 BiFeO_3 在各种 C_1 和 C_2 值下预测的磁性结构^[211], 其中 C_1 和 C_2 分别是第一近邻和第二近邻的反自旋-电流相互作用系数 (a) 计算得到的相图与 C_1 和 C_2 的函数关系, 蓝色十字标志和黑色圆点分别代表来自前人选取的 C_1 值 (此时 $C_2 = 0$) 和 C_2 值 (此时 $C_1 = 0$), 蓝色三角表示通过密度泛函理论计算得到的结果, 黑线是磁场大小为 18 T 时 $[\bar{1}10]$ 螺旋相向反铁磁相转变的临界相; (b) 图示展示了 5 种类型的磁螺旋的传播方向, 对于每种类型, 红色、蓝色和黄色分别代表了不同传播方向的等效磁螺旋

Fig. 9. Predicted magnetic structures at various C_1 and C_2 values for bulk BiFeO_3 ^[211], C_1 and C_2 are coefficients of inverse spin-current interaction for 1st nearest neighbors and 2nd nearest neighbors, respectively: (a) Calculated phase diagram as functions of C_1 and C_2 , the blue cross symbols and black circles are C_1 (with $C_2 = 0$) or C_2 (with $C_1 = 0$) values from previous studies, respectively, the blue triangle symbols are calculated by density functional theory, the black lines are determined by considering the critical magnetic field of 18 T changing the $[\bar{1}10]$ cycloid to antiferromagnetism; (b) illustration of the propagation directions of the five types of cycloids, for each type, equivalent cycloids of different propagation directions are shown in red, blue, and yellow colors.

4.4 机器学习势函数方法

近十年来, 机器学习 (ML) 方法和材料建模与计算的融合成为发展最快且最具前景的研究领域. 相较于前文讨论的传统方法, 机器学习方法在保持高精度的同时显著提升了计算效率, 使得原先需要数小时甚至数天的计算在几秒或更短的时间内完成. 大部分的材料机器学习模型是基于核的机器学习算法, 该算法利用材料的描述符作为输入, 基于核脊回归 (KRR) 和高斯过程回归 (GPR) 等方法学习输入描述符与相应材料能量之间的映射函数^[218-223], 如原子间势场模型 DPMD^[223]. 然而, 近年来这些方法逐渐被性能更优秀的图神经网络 (GNN) 算法取代^[224-228]. 图神经网络采用连通图来表示材料的几何结构, 网络的图学习结构表示可以直接且自然地学习而无需手动构建, 因此可以被视为一种端到端学习的自然描述符. 本节介绍的机器学习方法特指利用神经网络、尤其是图神经网络学习并构造有效哈密顿量的方法.

据知, 最早基于 GNN 系统性地构造磁性有效哈密顿量的工作为 Yu 等^[229] 提出的 SpinGNN, 该网络全面地考虑了原子位移自由度和磁矩自由度, 对于共线和非共线磁矩均能适用. SpinGNN 由两套独立的子网络组成: 海森伯边图神经网络 (HEGNN) 和自旋-距离边图神经网络 (SEGNN), 如图 10 所示. 前者使用 GNN 中更新的边特征来映射海森伯相互作用系数, 支持学习基本的海森伯模型; 后者使用原子距离和原子间非共线自旋的点积来初始化网络中的边, 可以学习高阶的磁相互作用; 两套子网络可以独立或共同运行, 对于一般的海森伯型, 相互作用占绝对主导的材料, 只需使用 HEGNN, 而对于相互作用形式更为复杂的材料, 应当同时使用两套网络, 此时体系能量由二者共同给出, $E^{\text{tot}} = E^{\text{HEGNN}} + E^{\text{SEGNN}}$. 经测试, 该网络在预测多种材料的磁相互作用能和自旋-晶格动力学模拟方面展现出了优越的性能.

最新的图神经网络技术是 $E(3)$ -等变图神经网络 (ENN)^[230-234], 它在原有的图神经网络基础上将体系在三维欧氏群 $E(3)$ (平移、旋转、反演) 作用

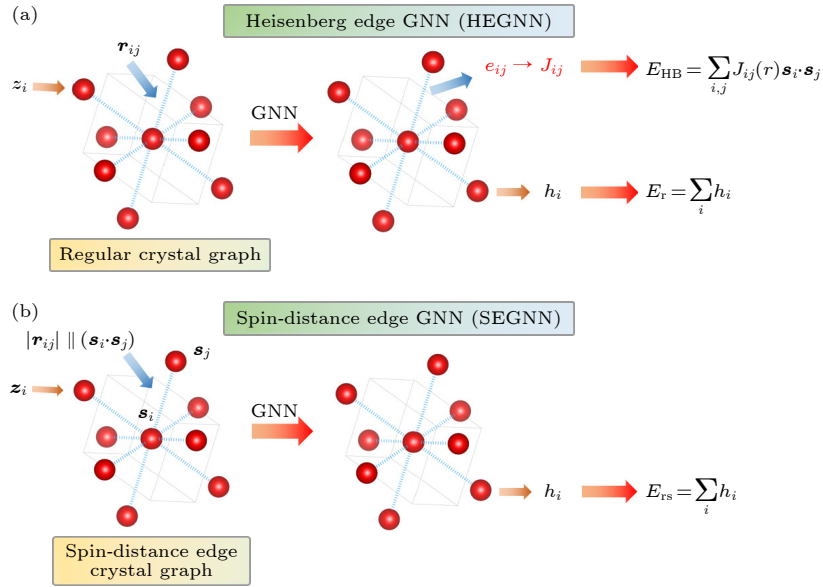


图 10 SpinGNN 框架^[229], SpinGNN 包含海森伯边图神经网络 (HEGNN) 和自旋-距离边图神经网络 (SEGNN) (a) HEGNN 利用更新后的 GNN 边特征作为 Heisenberg 系数, 构建 Heisenberg 型的磁势; (b) SEGNN 利用自旋-距离边晶体图, 以自旋矢量的点乘和键长初始化边, 可以构建一般的高阶磁势, \parallel 表示拼接

Fig. 10. The SpinGNN framework^[229], illustration of the SpinGNN including the Heisenberg Edge GNN (HEGNN) and Spin-Distance Edge GNN (SEGNN): (a) HEGNN utilizes the updated edge feature of GNN as the Heisenberg coefficients and builds a Heisenberg-based magnetic potential; (b) SEGNN utilizes the spin-distance edge crystal graph which initializes the edge with the dot product of the spin vector and bond length and builds a high-order general magnetic potential, \parallel denotes concatenation.

下的等变性内建在网络之中, 从而进一步减少了训练量并提高了预测精度. 形式上, 一个函数 $f: X \rightarrow Y$ 被称为“ G -等变的”指群 G 的作用与 f 对易, 即: $D_Y[g]f(x) = f(D_X[g]x)$, $\forall g \in G, \forall x \in X$, 其中 $D_X[\cdot]$ 和 $D_Y[\cdot]$ 是 G 在线性空间 X 和 Y 上的群表示. 在我们考虑的情况下: G 是三维欧氏群 $E(3)$, X, Y 分别表示网络的输入和输出信息, f 是 $E(3)$ -等变神经网络 (ENN) 实现的映射, 其内部通常根据 $O(3)$ 群的不可约表示对原子特征进行直和分解, 如 NequIP^[231] 和 Allegro^[232] 这两个最近提出的 $E(3)$ 等变的原子间势场模型.

基于 $E(3)$ -ENN 构建磁性有效哈密顿量的工作同样来自于 Yu 等^[235], 他们成功地将 $E(3)$ -ENN 扩展至包含时间反演变换的时间反演- $E(3)$ 等变神经网络 (TENN-e3). 这一扩展是非平凡的, 因为原 $E(3)$ 等变性只考虑到了实空间的对称变换而没有涉及自旋空间和速度空间等, 具体差异体现在自旋和速度矢量应在时间反演下变号而实空间里的矢量、张量在时间反演下不变. TENN-e3 的输入不仅包含原子间的相对位移 r_{ij} 和原子电荷数 Z_i 还包含原子自旋 S_i , 内部根据 $O(3)$ 群的不可约表示和时间反演下的奇偶性对原子特征进行直和分解, 因而该方法能适用于考虑或不考虑 SOC、共线或非

共线的磁性系统, 其最终输出任意满足对称性要求的标量、矢量和张量, 比如能量和 KS-SDFT 哈密顿量, 因此也能自然推广至外加 Zeeman 场的情形.

当前使用图神经网络学习外电场下的有效哈密顿量的研究仍处于初级阶段, 主流方法仍是基于描述符. Ma 等^[236] 利用 DPMD 建立了以往模型难以描述的铁电材料 HfO_2 的势场, 并采用外电场下的 MD 方法模拟了铁电反转驱动的氧离子输运. 但他们的模型并不能预测玻恩有效电荷和极化强度, 模型在外电场下的响应仍需通过传统方法计算. Zhang 等^[237] 利用深度偶极子模型成功预测了原子偶极矩以及绝缘体的介电响应; 然而在这种方法中, 玻恩有效电荷是通过预测偶极矩间接计算得到的, 可能存在精度偏差. 此外, 该方法需要同时运用两种模型进行电场作用下的 MD 模拟, 因此所需计算成本约为原方法的 2 倍.

5 总结与展望

本文的目的是介绍有限外电场和外磁场下的 DFT 计算方法和有效哈密顿量模型方法. 首先, 回顾了现代电极化理论, 以及两种基于此理论构建的有限电场下的 DFT 算法. 然后分别讨论了含 Zeeman

磁场和轨道磁场的密度泛函理论以及与之相关的现有计算方法. 随后, 我们的关注点转向了铁电体系和磁性体系的传统有效哈密顿量方法, 以及这些方法在外场下的扩展和应用. 最后介绍了神经网络在处理外场下周期性体系的应用和发展情况, 我们坚信这项技术在未来将会有更多突破和发展.

通过对当前研究的全面回顾, 我们发现, 当前的外场下 DFT 计算方法仍存在诸多挑战和不足. 有限电场方法受制于 k 点采样的限制, 且无法突破布洛赫定理的框架; 有限轨道磁场的计算方法尚处于起步阶段, 主要由于缺乏适宜的基函数和交换关联泛函近似. 我们预见, 外场下 DFT 方法的后续研究可能会集中在开发新的基函数和交换关联泛函近似, 同时赝势对于外场响应的研究也可能成为未来的研究焦点. 值得我们注意的是, 静态 DFT 并非是研究外场对物质作用的唯一方法. 含时密度泛函理论 (TDDFT)^[238,239], 尤其是含时电流-密度泛函理论 (TDCDFT)^[240], 可能提供了一个更为自然的框架来描述外场与物质的相互作用. 过去十年中, TDDFT 已经取得了显著的进展, 我们预期 TDDFT 和 TDCDFT 的进一步发展及其与机器学习技术的结合将是研究周期性体系在外加电磁场下行为的有效工具.

参考文献

- [1] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [2] Kohn W 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1253
- [3] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [4] Wu M 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 726
- [5] Belov K P, Levitin R Z, Nikitin S A 1964 *Sov. Phys. Uspekhi* **7** 179
- [6] Haider T 2017 *Int. J. Electromagn. Appl.* **7** 17
- [7] Hirohata A, Yamada K, Nakatani Y, Prejbeanu I L, Diény B, Pirro P, Hillebrands B 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **509** 166711
- [8] Vitale S A, Nezich D, Varghese J O, Kim P, Gedik N, Jarillo - Herrero P, Xiao D, Rothschild M 2018 *Small* **14** 1801483
- [9] Yao C, Ma Y 2021 *Science* **24** 102541
- [10] Spaldin N A, Ramesh R 2019 *Nat. Mater.* **18** 203
- [11] Paras, Yadav K, Kumar P, Teja D R, Chakraborty S, Chakraborty M, Mohapatra S S, Sahoo A, Chou M M C, Liang C T, Hang D R 2023 *Nanomaterials* **13** 160
- [12] Ennen I, Kappe D, Rempel T, Glenske C, Hütten A 2016 *Sensors* **16** 904
- [13] von Klitzing K, Chakraborty T, Kim P, Madhavan V, Dai X, McIver J, Tokura Y, Savary L, Smirnova D, Rey A M, Felser C, Gooth J, Qi X 2020 *Nat. Rev. Phys.* **2** 397
- [14] Zhang L, Ren J, Wang J S, Li B 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 305402
- [15] Baroni S, Giannozzi P, Testa A 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 1861
- [16] Gonze X, Allan D C, Teter M P 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 3603
- [17] Gonze X 1997 *Phys. Rev. B* **55** 10337
- [18] Resta R 1992 *Ferroelectrics* **136** 51
- [19] King-Smith R D, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1651
- [20] Resta R 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 899
- [21] Vanderbilt D, King-Smith R D 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4442
- [22] Resta R 2010 *J. Phys. Condens. Mat.* **22** 123201
- [23] Marzari N, Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12847
- [24] Marzari N, Mostofi A A, Yates J R, Souza I, Vanderbilt D 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1419
- [25] Ortiz G, Martin R M 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14202
- [26] Resta R 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 1800
- [27] Valença Ferreira De Aragão E, Moreno D, Battaglia S, Bendazzoli G L, Evangelisti S, Leininger T, Suaud N, Berger J A 2019 *Phys. Rev. B* **99** 205144
- [28] Nunes R W, Gonze X 2001 *Phys. Rev. B* **63** 155107
- [29] Kane E O 1960 *J. Phys. Chem. Solids* **12** 181
- [30] Wannier G H 1960 *Phys. Rev.* **117** 432
- [31] Nenciu G 1991 *Rev. Mod. Phys.* **63** 91
- [32] Souza I, Íñiguez J, Vanderbilt D 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 117602
- [33] Umari P, Pasquarello A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 157602
- [34] Ymeri H M 1997 *Electr. Eng.* **80** 163
- [35] Payne M C, Teter M P, Allan D C, Arias T A, Joannopoulos J D 1992 *Rev. Mod. Phys.* **64** 1045
- [36] Fu H, Bellaiche L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 057601
- [37] Xu C, Chen P, Tan H, Yang Y, Xiang H, Bellaiche L 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 037203
- [38] Chen L, Xu C, Tian H, Xiang H, Íñiguez J, Yang Y, Bellaiche L 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 247701
- [39] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [40] Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, et al. 2009 *J. Phys. Condens. Mat.* **21** 395502
- [41] Gonze X, Amadon B, Anglade P M, et al. 2009 *Comput. Phys. Commun.* **180** 2582
- [42] Zwanziger J W, Galbraith J, Kipouros Y, Torrent M, Giantomassi M, Gonze X 2012 *Comput. Mater. Sci.* **58** 113
- [43] Wu X, Vanderbilt D, Hamann D R 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035105
- [44] Vanderbilt D 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 147
- [45] Bennett D, Tanner D, Ghosez P, Janolin P E, Bousquet E 2022 *Phys. Rev. B* **106** 174105
- [46] Fiebig M, Lottermoser T, Meier D, Trassin M 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16046
- [47] Malashevich A, Coh S, Souza I, Vanderbilt D 2012 *Phys. Rev. B* **86** 094430
- [48] Gonze X, Ghosez Ph, Godby R W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4035
- [49] Resta R 2018 *Eur. Phys. J. B* **91** 100
- [50] Stengel M, Spaldin N A, Vanderbilt D 2009 *Nat. Phys.* **5** 304
- [51] Hong J, Vanderbilt D 2011 *Phys. Rev. B* **84** 115107
- [52] Jiang Z, Zhang R, Li F, Jin L, Zhang N, Wang D, Jia C L 2016 *AIP Adv.* **6** 065122
- [53] Wu X, Rabe K M, Vanderbilt D 2011 *Phys. Rev. B* **83** 020104
- [54] Wu X, Stengel M, Rabe K M, Vanderbilt D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 087601
- [55] Stengel M, Fennie C J, Ghosez P 2012 *Phys. Rev. B* **86** 094112
- [56] Stengel M, Vanderbilt D 2009 *Phys. Rev. B* **80** 241103

- [57] Stengel M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 136803
- [58] Cancellieri C, Fontaine D, Gariglio S, Reyren N, Cavaglia A D, Fête A, Leake S J, Pauli S A, Willmott P R, Stengel M, Ghosez Ph, Triscone J M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 056102
- [59] Hong J, Vanderbilt D 2013 *Phys. Rev. B* **88** 174107
- [60] Diéguez O, Vanderbilt D 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 056401
- [61] Barth U V, Hedin L 1972 *J. Phys. C Solid State Phys.* **5** 1629
- [62] Gunnarsson O, Lundqvist B I 1976 *Phys. Rev. B* **13** 4274
- [63] Kubler J, Hock K H, Sticht J, Williams A R 1988 *J. Phys. F Met. Phys.* **18** 469
- [64] Sharma S, Dewhurst J K, Ambrosch-Draxl C, Kurth S, Helbig N, Pittalis S, Shallcross S, Nordström L, Gross E K U 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 196405
- [65] Sandratskii L M 1998 *Adv. Phys.* **47** 91
- [66] Pu Z C, Li H, Zhang N, Jiang H, Gao Y Q, Xiao Y Q, Gao Y Q, Sun Q M, Zhang Y, Shao S H 2023 *Phys. Rev. Res.* **5** 013036
- [67] Ullrich C A 2018 *Phys. Rev. B* **98** 035140
- [68] Jacob C R, Reiher M 2012 *Int. J. Quantum Chem.* **112** 3661
- [69] Ullrich C A 2019 *Phys. Rev. A* **100** 012516
- [70] Bousquet E, Spaldin N A, Delaney K T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 107202
- [71] Bousquet E, Spaldin N 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 197603
- [72] Dasa T R, Hao L, Liu J, Xu H 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 13294
- [73] Vignale G, Rasolt M 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 2360
- [74] Vignale G, Rasolt M, Geldart D J W 1990 *Advanced Quantum Chemistry* (Cambridge: Academic Press) pp235–253
- [75] Laestadius A 2014 *Int. J. Quantum Chem.* **114** 1445
- [76] Laestadius A, Benedicks M 2014 *Int. J. Quantum Chem.* **114** 782
- [77] Laestadius A 2014 *J. Math. Chem.* **52** 2581
- [78] Grayce C J, Harris R A 1994 *Phys. Rev. A* **50** 3089
- [79] Reimann S, Borgoo A, Tellgren E I, Teale A M, Helgaker T 2017 *J. Chem. Theory Comput.* **13** 4089
- [80] Tellgren E I, Teale A M, Furness J W, Lange K K, Ekström U, Helgaker T 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 034101
- [81] Furness J W, Verbeke J, Tellgren E I, Stopkowicz S, Ekström U, Helgaker T, Teale A M 2015 *J. Chem. Theory Comput.* **11** 4169
- [82] Reimann S, Borgoo A, Austad J, Tellgren E I, Teale A M, Helgaker T, Stopkowicz S 2019 *Mol. Phys.* **117** 97
- [83] Sen S, Tellgren E I 2021 *J. Chem. Theory Comput.* **17** 1480
- [84] Pemberton M J, Irons T J P, Helgaker T, Teale A M 2022 *J. Chem. Phys.* **156** 204113
- [85] Penz M, Tellgren E I, Csirik M A, Ruggenthaler M, Laestadius A 2023 arXiv: 2303.01357 [quant-ph]
- [86] Lieb E H, Schrader R 2013 *Phys. Rev. A* **88** 032516
- [87] Diener G 1991 *J. Phys. Condens. Mat.* **3** 9417
- [88] Pan X Y, Sahni V 2010 *Int. J. Quantum Chem.* **110** 2833
- [89] Tellgren E I, Kvaal S, Sagvolden E, Ekström U, Teale A M, Helgaker T 2012 *Phys. Rev. A* **86** 062506
- [90] Laestadius A, Benedicks M 2015 *Phys. Rev. A* **91** 032508
- [91] Laestadius A, Penz M, Tellgren E I 2021 *J. Phys. Condens. Mat.* **33** 295504
- [92] Thonhauser T, Ceresoli D, Mostofi A A, Marzari N, Resta R, Vanderbilt D 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 101101
- [93] Ceresoli D, Gerstmann U, Seitsonen A P, Mauri F 2010 *Phys. Rev. B* **81** 060409
- [94] Murakami S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 236805
- [95] Coh S, Vanderbilt D, Malashevich A, Souza I 2011 *Phys. Rev. B* **83** 085108
- [96] Göbel B, Mook A, Henk J, Mertig I 2019 *Phys. Rev. B* **99** 060406
- [97] Essin A M, Moore J E, Vanderbilt D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 146805
- [98] Essin A M, Turner A M, Moore J E, Vanderbilt D 2010 *Phys. Rev. B* **81** 205104
- [99] Thonhauser T 2011 *Int. J. Mod. Phys. B* **25** 1429
- [100] Xiao D, Shi J, Niu Q 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 137204
- [101] Aryasetiawan F, Karlsson K, Miyake T 2016 *Phys. Rev. B* **93** 161104
- [102] Ceresoli D, Thonhauser T, Vanderbilt D, Resta R 2006 *Phys. Rev. B* **74** 024408
- [103] Aryasetiawan F, Karlsson K 2019 *J. Phys. Chem. Solids* **128** 87
- [104] Thonhauser T, Ceresoli D, Vanderbilt D, Resta R 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 137205
- [105] Shi J, Vignale G, Xiao D, Niu Q 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 197202
- [106] Lopez M G, Vanderbilt D, Thonhauser T, Souza I 2012 *Phys. Rev. B* **85** 014435
- [107] Hanke J P, Freimuth F, Nandy A K, Zhang H, Blügel S, Mokrousov Y 2016 *Phys. Rev. B* **94** 121114
- [108] Pickard C J, Mauri F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245101
- [109] Yates J R, Pickard C J, Mauri F 2007 *Phys. Rev. B* **76** 024401
- [110] Qiao S, Kimura A, Adachi H, Iori K, Miyamoto K, Xie T, Namatame H, Taniguchi M, Tanaka A, Muro T, Imada S, Suga S 2004 *Phys. Rev. B* **70** 134418
- [111] Kolchinskaya A, Komissinskiy P, Yazdi M B, Vafaei M, Mikhailova D, Narayanan N, Ehrenberg H, Wilhelm F, Rogalev A, Alff L 2012 *Phys. Rev. B* **85** 224422
- [112] Cai W, Galli G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 186402
- [113] Lee E, Cai W, Galli G A 2007 *J. Comput. Phys.* **226** 1310
- [114] Kohn W 1959 *Phys. Rev.* **115** 1460
- [115] Zak J 1964 *Phys. Rev.* **134** A1602
- [116] Xu K, Feng J, Xiang H 2022 *Chin. Phys. B* **31** 097505
- [117] Drautz R, Fähnle M 2004 *Phys. Rev. B* **69** 104404
- [118] Hastings W K 1972 *Biometrika* **57** 97
- [119] Gilbert T L 2004 *IEEE Trans. Magn.* **40** 3443
- [120] Tranchida J, Plimpton S J, Thibaudau P, Thompson A P 2018 *J. Comput. Phys.* **372** 406
- [121] Rózsa L, Udvardi L, Szunyogh L 2013 *J. Phys. Condens. Mat.* **25** 506002
- [122] Rózsa L, Udvardi L, Szunyogh L 2014 *J. Phys. Condens. Mat.* **26** 216003
- [123] Ma P W, Dudarev S L, Woo C H 2012 *Phys. Rev. B* **85** 184301
- [124] Ma P W, Woo C H, Dudarev S L 2008 *Phys. Rev. B* **78** 024434
- [125] Liechtenstein A I, Anisimov V I, Zaanen J 1995 *Phys. Rev. B* **52** R5467
- [126] Dudarev S L, Botton G A, Savrasov S Y, Humphreys C J, Sutton A P 1998 *Phys. Rev. B* **57** 1505
- [127] Himmetoglu B, Floris A, De Gironcoli S, Cococcioni M 2014 *Int. J. Quantum Chem.* **114** 14
- [128] Dederichs P H, Blügel S, Zeller R, Akai H 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 2512
- [129] Ma P W, Dudarev S L 2015 *Phys. Rev. B* **91** 054420
- [130] Chen Y, Yang Y, Xu C, Xiang H 2023 *Phys. Rev. B* **107** 214439
- [131] Cai Z, Wang K, Xu Y, Wei S H, Xu B 2023 arXiv: 2208.04551 [cond-mat]
- [132] Li X, Yu H, Lou F, Feng J, Whangbo M H, Xiang H 2021

Molecules **26** 803

- [133] Xu C, Xu B, Dupé B, Bellaiche L 2019 *Phys. Rev. B* **99** 104420
- [134] Xu C, Feng J, Prokhorenko S, Nahas Y, Xiang H, Bellaiche L 2020 *Phys. Rev. B* **101** 060404
- [135] Kitaev A 2006 *Ann. Phys.* **321** 2
- [136] Dzyaloshinsky I 1958 *J. Phys. Chem. Solids* **4** 241
- [137] Moriya T 1960 *Phys. Rev.* **120** 91
- [138] Moriya T 1960 *Phys. Rev. Lett.* **4** 228
- [139] Fert A, Cros V, Sampaio J 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 152
- [140] Bak P, Jensen M H 1980 *J. Phys. C Solid State Phys.* **13** L881
- [141] Yu X Z, Kanazawa N, Onose Y, Kimoto K, Zhang W Z, Ishiwata S, Matsui Y, Tokura Y 2011 *Nat. Mater.* **10** 106
- [142] Weber T, Waizner J, Tucker G S, Georgii R, Kugler M, Bauer A, Pfleiderer C, Garst M, Böni P 2018 *Phys. Rev. B* **97** 224403
- [143] Huang S X, Chien C L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 267201
- [144] Fujishiro Y, Kanazawa N, Tokura Y 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 090501
- [145] Pappas C, Lelièvre-Berna E, Falus P, Bentley P M, Moskvina E, Grigoriev S, Fouquet P, Farago B 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 197202
- [146] Ni J Y, Li X Y, Amoroso D, He X, Feng J S, Kan E J, Picozzi S, Xiang H J 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 247204
- [147] Grytsiuk S, Hanke J P, Hoffmann M, Bouaziz J, Gomonay O, Bihlmayer G, Lounis S, Mokrousov Y, Blügel S 2020 *Nat. Commun.* **11** 511
- [148] Kartsev A, Augustin M, Evans R F L, Novoselov K S, Santos E J G 2020 *Npj Comput. Mater.* **6** 150
- [149] Zhu H F, Cao H Y, Xie Y, Hou Y S, Chen S, Xiang H, Gong X G 2016 *Phys. Rev. B* **93** 024511
- [150] Novák P, Chaplygin I, Seifert G, Gemming S, Laskowski R 2008 *Comput. Mater. Sci.* **44** 79
- [151] Fedorova N S, Ederer C, Spaldin N A, Scaramucci A 2015 *Phys. Rev. B* **91** 165122
- [152] Xiang H, Lee C, Koo H J, Gong X, Whangbo M H 2013 *Dalton. Trans.* **42** 823
- [153] Xiang H J, Kan E J, Wei S H, Whangbo M H, Gong X G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 224429
- [154] Li X Y, Lou F, Gong X G, Xiang H 2020 *New J. Phys.* **22** 053036
- [155] Lou F, Li X Y, Ji J Y, Yu H Y, Feng J S, Gong X G, Xiang H J 2021 *J. Chem. Phys.* **154** 114103
- [156] Lounis S, Dederichs P H 2010 *Phys. Rev. B* **82** 180404
- [157] Szilva A, Costa M, Bergman A, Szunyogh L, Nordström L, Eriksson O 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 127204
- [158] He X, Helbig N, Verstraete M J, Bousquet E 2021 *Comput. Phys. Commun.* **264** 107938
- [159] Katsnelson M I, Kvashnin Y O, Mazurenko V V, Lichtenstein A I 2010 *Phys. Rev. B* **82** 100403
- [160] Katsnelson M I, Lichtenstein A I 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8906
- [161] Lichtenstein A I, Katsnelson M I, Antropov V P, Gubanov V A 1987 *J. Magn. Magn. Mater.* **67** 65
- [162] Wang X, Wang D sheng, Wu R, Freeman A J 1996 *J. Magn. Magn. Mater.* **159** 337
- [163] Wan X, Yin Q, Savrasov S Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 266403
- [164] Durhuus F L, Skovhus T, Olsen T 2023 *J. Phys. Condens. Mat.* **35** 105802
- [165] Bhowmik T K, Sinha T P 2021 *J. Solid State Chem.* **304** 122570
- [166] Campbell D, Xu C, Bayaraa T, Bellaiche L 2020 *Phys. Rev. B* **102** 144406
- [167] Polesya S, Mankovsky S, Bornemann S, Ködderitzsch D, Minár J, Ebert H 2014 *Phys. Rev. B* **89** 184414
- [168] Dupé B, Hoffmann M, Paillard C, Heinze S 2014 *Nat. Commun.* **5** 4030
- [169] Simon E, Palotás K, Rózsa L, Udvardi L, Szunyogh L 2014 *Phys. Rev. B* **90** 094410
- [170] Fernandes I L, Chico J, Lounis S 2020 *J. Phys. Condens. Mat.* **32** 425802
- [171] Liang J, Wang W, Du H, Hallal A, Garcia K, Chshiev M, Fert A, Yang H 2020 *Phys. Rev. B* **101** 184401
- [172] Carvalho P C, Miranda I P, Klautau A B, Bergman A, Petrilli H M 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 124406
- [173] Zhang Y, Xu C, Cheng P, Nahas Y, Prokhorenko S, Bellaiche L 2020 *Phys. Rev. B* **102** 241107
- [174] Leonov A O, Mostovoy M 2015 *Nat. Commun.* **6** 8275
- [175] Xu C, Feng J, Xiang H, Bellaiche L 2018 *npj Comput. Mater.* **4** 1
- [176] Cochran W 1960 *Adv. Phys.* **9** 387
- [177] Blinc R 1987 *Ferroelectrics* **74** 301
- [178] Zhong W, Vanderbilt D, Rabe K M 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1861
- [179] Zhong W, Vanderbilt D, Rabe K M 1995 *Phys. Rev. B* **52** 6301
- [180] LmEs M E, Bel I 1969 *Phys. Rev.* **177**
- [181] Rabe K M, Joannopoulos J D 1987 *Phys. Rev. Lett.* **59** 570
- [182] Rabe K M, Joannopoulos J D 1987 *Phys. Rev. B* **36** 6631
- [183] Rabe K M, Waghmare U V 1995 *Phys. Rev. B* **52** 13236
- [184] Bellaiche L, Garcia A, Vanderbilt D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 5427
- [185] Walizer L, Lisenkov S, Bellaiche L 2006 *Phys. Rev. B* **73** 144105
- [186] Vanderbilt D, Zhong W 1998 *Ferroelectrics* **206** 181
- [187] Kornev I A, Bellaiche L, Janolin P E, Dkhil B, Suard E 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 157601
- [188] Fthenakis Z G, Ponomareva I 2017 *Phys. Rev. B* **96** 184110
- [189] Mani B K, Lisenkov S, Ponomareva I 2015 *Phys. Rev. B* **91** 134112
- [190] Wang P S, Xiang H J 2014 *Phys. Rev. X* **4** 011035
- [191] Ye Q J, Zhang X F, Li X Z 2019 *Electron. Struct.* **1** 044006
- [192] Nahas Y, Prokhorenko S, Louis L, Gui Z, Kornev I, Bellaiche L 2015 *Nat. Commun.* **6** 8542
- [193] Ponomareva I, Lisenkov S 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 167604
- [194] Fan N, Íñiguez J, Bellaiche L, Xu B 2022 *Phys. Rev. B* **106** 224107
- [195] Ma X, Yang Y, Bellaiche L, Wu D 2022 *Phys. Rev. B* **105** 054104
- [196] Zhang J T, Hou X, Zhang Y J, Tang G, Wang J 2021 *Mater. Rep. Energy* **1** 100050
- [197] Ponomareva I, Tagantsev A K, Bellaiche L 2012 *Phys. Rev. B* **85** 104101
- [198] Lai B K, Ponomareva I, Naumov I I, Kornev I, Fu H, Bellaiche L, Salamo G J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 137602
- [199] Mani B K, Herchig R, Glazkova E, Lisenkov S, Ponomareva I 2016 *Nanotechnology* **27** 195705
- [200] Lisenkov S, Ponomareva I 2009 *Phys. Rev. B* **80** 140102
- [201] Beckman S P, Wan L F, Barr J A, Nishimatsu T 2012 *Mater. Lett.* **89** 254
- [202] Tarnaoui M, Zaim N, Kerouad M, Zaim A 2020 *Comput. Mater. Sci.* **183** 109816
- [203] Fu H, Bellaiche L 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 257601
- [204] Prosandeev S, Ponomareva I, Kornev I, Naumov I, Bellaiche L 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 237601

- [205] Sasani A, Íñiguez J, Bousquet E 2022 *Phys. Rev. B* **105** 064414
- [206] Kornev I A, Lisenkov S, Haumont R, Dkhil B, Bellaiche L 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 227602
- [207] Lisenkov S, Kornev I A, Bellaiche L 2009 *Phys. Rev. B* **79** 012101
- [208] Albrecht D, Lisenkov S, Ren W, Rahmedov D, Kornev I A, Bellaiche L 2010 *Phys. Rev. B* **81** 140401
- [209] Rahmedov D, Wang D, Íñiguez J, Bellaiche L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 037207
- [210] Jin G, Cao K, Guo G C, He L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 187205
- [211] Xu B, Dupé B, Xu C, Xiang H, Bellaiche L 2018 *Phys. Rev. B* **98** 184420
- [212] Bhattacharjee S, Rahmedov D, Wang D, Íñiguez J, Bellaiche L 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 147601
- [213] Xiang H J, Kan E J, Zhang Y, Whangbo M H, Gong X G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 157202
- [214] Lu X Z, Wu X, Xiang H J 2015 *Phys. Rev. B* **91** 100405
- [215] Xiang H J, Wang P S, Whangbo M H, Gong X G 2013 *Phys. Rev. B* **88** 054404
- [216] Wang P S, Lu X Z, Gong X G, Xiang H J 2016 *Comput. Mater. Sci.* **112** 448
- [217] Pi M, Xu X, He M, Chai Y 2022 *Phys. Rev. B* **105** L020407
- [218] Behler J 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 074106
- [219] Himanen L, Jäger M O J, Morooka E V, Federici Canova F, Ranawat Y S, Gao D Z, Rinke P, Foster A S 2020 *Comput. Phys. Commun.* **247** 106949
- [220] Liu J, Luo W, Wang L, Zhang J, Fu X Z, Luo J L 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2110748
- [221] Huo H, Rupp M 2022 *Mach. Learn. Sci. Technol.* **3** 045017
- [222] Isayev O, Oses C, Toher C, Gossett E, Curtarolo S, Tropsha A 2017 *Nat. Commun.* **8** 15679
- [223] Zhang L, Han J, Wang H, Car R, E W 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 143001
- [224] Ren Z, Tian S I P, Noh J, Oviedo F, Xing G, Li J, Liang Q, Zhu R, Aberle A G, Sun S, Wang X, Liu Y, Li Q, Jayavelu S, Hippalgaonkar K, Jung Y, Buonassisi T 2022 *Matter* **5** 314
- [225] Xie T, Fu X, Ganea O E, Barzilay R, Jaakkola T 2022 arXiv: 2110.06197 [cond-mat]
- [226] Xie T, Grossman J C 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 145301
- [227] Wang Q, Zhang L 2021 *Nat. Commun.* **12** 5359
- [228] Schütt K T, Saucedo H E, Kindermans P J, Tkatchenko A, Müller K R 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 241722
- [229] Yu H, Zhong Y, Hong L, Xu C, Ren W, Gong X, Xiang H 2023 arXiv: 2203.02853 [cond-mat]
- [230] Weiler M, Geiger M, Welling M, Boomsma W, Cohen T 2018 arXiv: 1807.02547 [cs, stat]
- [231] Batzner S, Musaelian A, Sun L, Geiger M, Mailoa J P, Kornbluth M, Molinari N, Smidt T E, Kozinsky B 2022 *Nat. Commun.* **13** 2453
- [232] Musaelian A, Batzner S, Johansson A, Sun L, Owen C J, Kornbluth M, Kozinsky B 2023 *Nat. Commun.* **14** 579
- [233] Kondor R 2018 arXiv: 1803.01588 [cs]
- [234] Thomas N, Smidt T, Kearnes S, Yang L, Li L, Kohlhoff K, Riley P 2018 arXiv: 1802.08219 [cs]
- [235] Yu H Y, Zhong Y, Ji J Y, Gong X G, Xiang H J 2022 arXiv: 2211.11403 [cond-mat]
- [236] Ma L Y, Wu J, Zhu T Y, Huang Y W, Lu Q Y, Liu S 2023 arXiv: 2305.02952 [cond-mat]
- [237] Zhang L F, Chen M H, Wu X F, Wang H, Weinan E, Car R 2020 *Phys. Rev. B* **102** 041121
- [238] Marques M A L, Gross E K U 2004 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **55** 427
- [239] Botti S, Schindlmayr A, Sole R D, Reining L 2007 *Rep. Prog. Phys.* **70** 357
- [240] Romaniello P, De Boeij P L 2005 *Phys. Rev. B* **71** 155108

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica***First-principles calculation method for periodic system under external electromagnetic field***Lü Cheng-Ye¹⁾ Chen Ying-Wei¹⁾²⁾ Xie Mu-Ting¹⁾ Li Xue-Yang¹⁾²⁾
Yu Hong-Yu¹⁾²⁾ Zhong Yang¹⁾²⁾ Xiang Hong-Jun^{1)2)3)†}1) (*Key Laboratory of Computational Physical Sciences (Ministry of Education), Institute of Computational Physical Sciences, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China*)2) (*Shanghai Qi Zhi Institute, Shanghai 200030, China*)3) (*Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing 210093, China*)

(Received 11 August 2023; revised manuscript received 4 September 2023)

Abstract

The influence of electromagnetic field on material characteristics remains a pivotal concern in scientific researches. Nonetheless, in the realm of computational condensed matter physics, the extension of traditional density functional theory to scenarios inclusive of external electromagnetic fields poses considerable challenges. These issues largely stem from the disruption of translational symmetry by external fields inherent in periodic systems, rendering Bloch's theorem inoperative. Consequently, the using the first-principles method to calculate material properties in the presence of external fields becomes an intricate task, especially in circumstances where the external field cannot be approximated as a minor perturbation. Over the past two decades, a significant number of scholars within the field of computational condensed matter physics have dedicated their efforts to the formulation and refinement of first-principles computational method adopted in handling periodic systems subjected to finite external fields. This work attempts to systematically summarize these theoretical methods and their applications in the broad spectrum, including but not limited to ferroelectric, piezoelectric, ferromagnetic, and multiferroic domains. In the first part of this paper, we provide a succinct exposition of modern theory of polarization and delineate the process of constructing two computation methods in finite electric fields predicated by this theory in conjunction with density functional theory. The succeeding segment focuses on the integration of external magnetic fields into density functional theory and examining the accompanying computational procedures alongside the challenges they present. In the third part, we firstly review the first-principles effective Hamiltonian method, which is widely used in the study of magnetic, ferroelectric and multiferroic systems, and its adaptability to the case involving external fields. Finally, we discuss the exciting developments of constructing effective Hamiltonian models by using machine learning neural network methods, and their extensions according to the external fields.

Keywords: first-principles calculation, electromagnetic field, effective Hamiltonian, machine learning**PACS:** 71.15.-m, 71.15.Mb, 77.22.-d, 75.10.Hk**DOI:** [10.7498/aps.72.20231313](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231313)

* Project supported by the National Science and Technology Major Project of the Ministry of Science and Technology of China (Grant No. 2022YFA1402901), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11825403, 11991061, 12188101), and the Major Project of the Basic and Applied Basic Research of Guangdong Province, China (Grant No. 2021B0301030005).

† Corresponding author. E-mail: hxiang@fudan.edu.cn

《物理学报》创刊 90 周年

二维材料体光伏效应研究进展*

陈晓娟¹⁾ 徐康²⁾ 张秀¹⁾ 刘海云^{1)†} 熊启华^{2)1)3)4)‡}

1) (北京量子信息科学研究院, 北京 100193)

2) (清华大学物理系, 低维量子物理国家重点实验室, 北京 100084)

3) (量子信息前沿科学中心, 北京 100084)

4) (量子物质协同创新中心, 北京 100084)

(2023 年 11 月 11 日收到; 2023 年 12 月 13 日收到修改稿)

体光伏效应是一种二阶非线性光电响应, 指非中心对称结构材料在均匀光照射下产生稳态的光电流. 体光伏效应由于开路电压不受半导体能隙限制, 并且功率转换效率可以突破 Shockley-Queisser 极限, 因此引发广泛关注. 此外, 体光伏效应与固体的量子几何性质 (如 Berry 曲率和量子度规) 密切相关, 是一种研究晶体电极化、轨道磁化和量子霍尔效应的有效手段. 二维材料具有丰富的电、光、磁、拓扑性质及相互作用机制, 可有效提高体光伏器件性能 (如拓展体光伏效应响应范围等), 对探索基础物理问题亦具有重要的研究价值. 本文概述了体光伏效应的发展历程及其几种物理机制, 重点讨论了二维材料中体光伏效应取得的研究进展, 包括单一成分二维材料、二维材料堆垛工程 (如二维材料同质结和异质结), 以及在此基础上通过外界作用 (如磁场、应变工程) 实现产生或调控体光伏效应响应. 最后对二维体光伏效应的发展前景进行了展望.

关键词: 体光伏效应, 空间反演对称性, 二维材料, 堆垛工程**PACS:** 72.25.Fe, 77.84.-s, 78.56.-a, 84.60.Jt**DOI:** 10.7498/aps.72.20231786

1 引言

由于全球能源危机加剧以及世界经济和政治形势日益复杂, 能源安全问题已成为各国政府所面临的重要挑战. 2020 年国务院发布《新时代的中国能源发展》白皮书, 力争“2030 年实现碳达峰、2060 年实现碳中和”. 可再生、绿色能源是未来技术发展的重要方向, 其中太阳能在地球上分布最广泛、储量最丰富且最为清洁. 光伏技术是实现太阳能转换为电能的核心技术, 该技术日益成熟且已实现商业化, 其中新型材料 (如单晶/多晶半导体、有机钙钛矿、量子点等) 的发现为其发展提供了强大推动作用^[1]. 然而, 根据英国石油公司的最新统计,

2022 年太阳能的使用仍然只占世界能源总使用量的 2%, 表明光伏技术应用任重道远. 目前的光伏技术仍存在一些重要技术瓶颈, 如单节太阳能电池的光电转换效率受 Shockley-Queisser 规律限制^[2], 单节电池的开路电压低于半导体带隙等^[3]. 因此, 除了寻找新型材料和提高工艺水平, 新机理的突破将对光伏技术发展起到关键性的作用^[4,5].

体光伏效应 (bulk photovoltaic effect, BPVE) 是指在无外电场条件下, 非中心对称结构的材料在均匀光照下产生稳态光电流的现象^[6-9]. 对比传统光伏器件利用 PN 结形成的内建电场实现电荷分离, BPVE 的电荷分离机制则来自非中心对称结构产生的自发极化^[1]. BPVE 具有如下独特优势:

1) 不需要 PN 结结构, 器件制造过程避免了复杂的

* 国家自然科学基金 (批准号: 12250710126, 92056204)、低维量子物理国家重点实验室、清华大学自主科研计划和清华大学启动基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuhy@baqis.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: qihua_xiong@tsinghua.edu.cn

界面工程和制造工艺; 2) BPVE 产生的光电流和光电压沿着材料的自发极化方向, 且开路电压与单晶材料的厚度成正比, 可高于带隙 (传统光伏器件开路电压小于其带隙)^[10]; 3) BPVE 在功率转换效率、材料的缺陷容忍性^[11] 和响应速度^[12] 等方面均具有相当大的优势.

1956 年, 贝尔实验室 Chynoweth^[13] 首次在 BaTiO₃ 单晶中发现体光伏现象 (图 1). 直到 20 世纪 70 年代, 体光伏效应的定量计算和模型才被提出^[14]. 随后在其他铁电体中, 如 LiNbO₃, Pb(ZrTi)O₃ 和 (Pb, La)(Zr, Ti)O₃, 也相继发现体光伏响应^[15-17]. 由于无机铁电钙钛矿氧化物的带隙较宽 (2.7—4 eV), 且体材料的载流子迁移率较低, 导致 BPVE 的功率转换效率非常低. 加之在现代铁电极化理论建立之前, BPVE 的理论尚不成熟, 因而该领域的发展非常缓慢. 2010 年, 随着多铁材料 BiFeO₃ 的发现, BPVE 再次引发学术界的广泛关注, 该材料的单晶和薄膜结构均展现出奇特的 BPVE 特性, 例如可切换方向的光伏电流和超大的开路电压^[18,19]. 近年来的研究表明: 增大载流子迁移率和调节材料带隙对提高 BPVE 效率至关重要^[20,21]. 随着无机杂化钙钛矿^[22,23]、有机钙钛矿^[24,25]、有机-无机杂化钙钛矿^[26,27] 和铁电薄膜材料^[19] 中 BPVE 的深入研究, 体光伏器件功率转换效率得到极大提高, 该领域也得到了蓬勃发展.

自从 2004 年石墨烯被发现以来^[28], 二维材料

以其丰富的光、电、热、磁性质迎来了广泛的研究热潮. 二维材料家族涵盖了金属、半金属、半导体和绝缘体, 有望成为后摩尔时代的重要材料^[29,30]. 研究表明, 二维材料 BPVE 具有独特的优势: 1) 二维材料的 BPVE 光谱响应范围覆盖紫外到红外, 甚至到太赫兹的超宽波段^[31,32]; 2) 二维材料的柔韧性强, 易于被外力调控, 例如挠曲电光伏效应^[33]; 3) 二维材料表面没有悬挂键, 易于与各种材料集成, 如硅基材料、III-V 材料以及柔性材料, 实现低功耗小型化器件^[34]; 4) 二维材料丰富的物理性质, 可制备多种基于 BPVE 的光电子器件, 如光探测器、自旋电子器件等^[35]. 本文将首先介绍 BPVE 的主要机制, 包括经典的介观模型和微观理论, 如位移电流和弹道电流等; 随后介绍近年来基于二维材料 BPVE 取得的实验进展, 主要包括单一成分材料、二维同质结/异质结、外界因素 (如磁场、应力等) 诱导产生或调控 BPVE; 最后对二维材料 BPVE 面临的机遇和挑战进行展望.

2 体光伏效应的机理

自 BPVE 被报道以来, 其物理机制备受学术界关注, 不同的理论模型亦相继被提出^[36]. 早期的理论模型包括楔形反对称散射中心^[37]、非对称势阱^[38] 和自旋轨道耦合等, 这些模型认为净电流的产生源于光生载流子在晶格势中的不对称动量

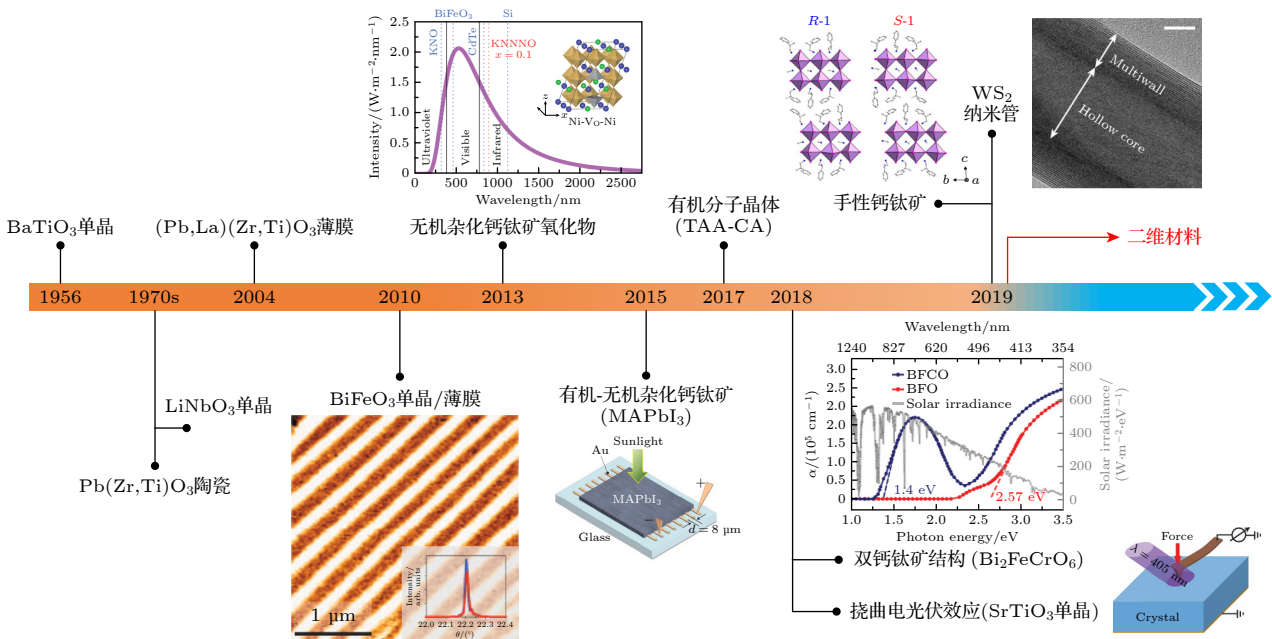


图 1 体光伏效应发展历程

Fig. 1. History of bulk photovoltaic effect.

分布. 然而, 进一步研究发现, BPVE 的性能不仅与铁电极化有关, 还与铁电体/电极界面 (如退极化场、肖特基势垒) 有很大关系. 此外, BPVE 的微观理论, 如基于时间依赖的微扰理论 (以密度矩阵或二次量子化形式) 在解释线性或圆偏振光激发产生光电流方面有一定的优势^[39].

2.1 介观模型

1) 楔形反对称散射中心模型^[37]. 假设铁电中随机分布一些取向相同的楔形散射中心, 如图 2(a) 所示^[40], 随机散射和漂移的载流子会在铁电体内产生净电流.

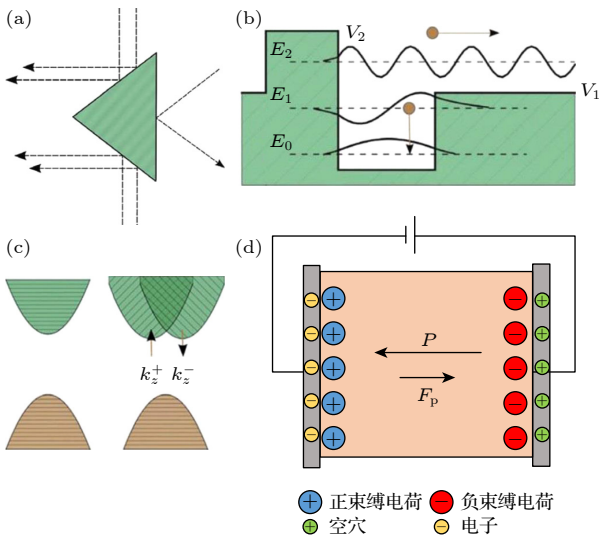


图 2 体光伏效应的几种介观模型 (a) 楔形反对称散射中心^[40]; (b) 光激发载流子在非对称势阱中的不对称散射^[40]; (c) Rashba 自旋轨道耦合^[40]; (d) 金属/铁电体/金属结构中的退极化场机理示意图^[41,42]

Fig. 2. Several mesoscopic models for the bulk photovoltaic effect: (a) Asymmetric carrier scattering centers^[40]; (b) asymmetric potential well at a carrier generation center^[40]; (c) the minimum band splitting arising from spin-orbit coupling^[40]; (d) schematic diagram of depolarization field in a metal/ferroelectric/metal structure^[41,42].

2) 非对称势阱模型. Glass 等为了解释 Fe^{2+} 掺杂 LiNbO_3 的光伏电流, 提出了铁杂质对激发电子的不对称散射模型 (图 2(b))^[40]. 由于铁杂质占据了 LiNbO_3 中的非中心对称的位置, 电子的势垒在各个方向上不相同, 光激发的电子向左和向右移动的概率不同.

3) 自旋轨道耦合. Fridkin 解释旋光极性晶体中 BPVE 时, 认为 Rashba 自旋轨道耦合作用导致导带的劈裂 (图 2(c))^[40], 左旋圆偏振光和右旋圆偏

振光分别激发动量 $k < 0$ 和 $k > 0$ 的电子, 进而产生净电流.

2.2 退极化场

金属/铁电体/金属结构中产生退极化场的机理示意图, 如图 2(d) 所示, 铁电薄膜表面存在高密度的极化电荷, 若不采取屏蔽措施, 则在铁电体内部产生电场 (F_p); 若铁电体与金属接触, 则极化电荷被界面处金属中的自由电荷和空穴部分屏蔽, 导致铁电体中存在退极化场 (F_{dp})^[41,42]. 该退极化场会分离光生电子-空穴对, 是体光伏效应的一种物理机制. 退极化场 F_{dp} 可以表示为

$$F_{dp} = -\frac{P}{\varepsilon_0 \varepsilon_F \varepsilon_{Fl_s} + \varepsilon_e d/2}, \quad (1)$$

其中, P 为铁电体在与电极接触位置处的束缚电荷, l_s 为电极材料的屏蔽长度, ε_e 和 ε_F 分别为电极和铁电体相对介电常数, d 为铁电体的厚度.

因此, 退极化场与铁电体的厚度成反比, 只有在铁电薄膜 ($d < 100 \text{ nm}$) 中才能对光伏响应起作用; 当铁电晶体的厚度 $d > 100 \text{ nm}$ 时, 退极化场太低, 可忽略其影响. 同时退极化场与电极材料的介电常数密切相关.

2.3 微观理论

1982 年, Belinicher 等^[43] 提出了一个微观理论, 认为 BPVE 总电流密度 j 包括位移电流 j_{sh} (shift current, 见图 3(a)) 和弹道电流 j_b (ballistic current). 其中, 位移电流是一种内在机制, 在非中心对称晶胞中, 当电子从价带被激发到导带时, 电子云在实空间中位移; 弹道电流是一种外在的机制, 由于动量弛豫 ($10\text{--}10^3 \text{ fs}$)、能量弛豫 ($10\text{--}10^2 \text{ ps}$) 和复合 (低于 1 ns) 等动力学过程, 导致带中速度 (v) 分布不对称. 图 3(b) 为带间跃迁 BPVE 的微观示意图, 位移电流 \bar{R} 和有效速度 \bar{v} 弹道电流都对 BPVE 的总电流密度有贡献.

2.3.1 线偏振光激发

根据大量实验结果, BPVE 电流与光强呈线性依赖关系^[45,46]. 对于线偏振光, BPVE 线性光电流可以表述为

$$j^q = \sigma_{rs}^q E_r E_s, \quad (2)$$

其中, j^q 是沿笛卡尔方向的光电流密度, E_r 和 E_s 为光电场分量, σ_{rs}^q 是描述 BPVE 的响应张量.

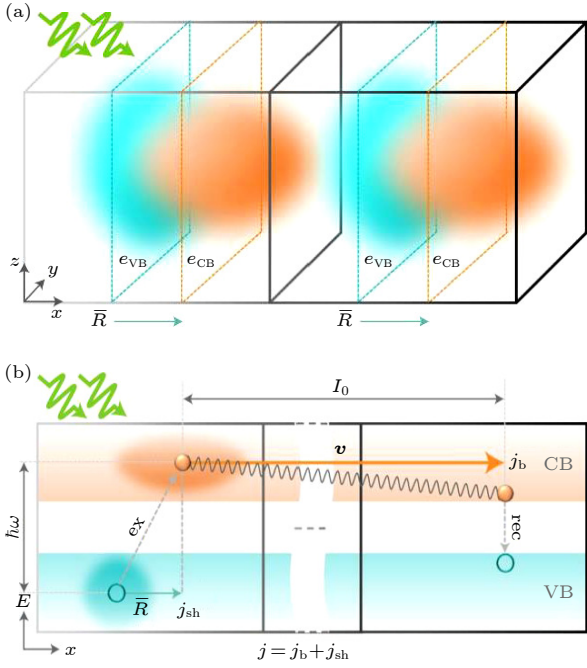


图3 (a) 位移电流微观机理示意图; (b) 体光伏效应电流 (含位移电流 j_{sh} 和弹道电流 j_b) 微观示意图^[44]

Fig. 3. (a) Schematic of mechanism of shift current; (b) schematic of mechanism of BPVE current (including shift and ballistic currents) during the excitation (ex), scattering, and recombination (rec) process^[44].

1) 线性位移电流

位移电流的电导率张量^[47,48]:

$$\sigma_{rs}^{q,sh} = \frac{\pi e^3}{\omega^2} \sum_{n,l} \int d\mathbf{k} (f_{lk} - f_{nk}) \langle n\mathbf{k} | \hat{v}^r | l\mathbf{k} \rangle \langle l\mathbf{k} | \hat{v}^s | n\mathbf{k} \rangle \times \left(-\frac{\partial \phi_{nl}^r(\mathbf{k}, \mathbf{k})}{\partial k_q} - [\chi_{lq}(\mathbf{k}) - \chi_{nq}(\mathbf{k})] \right) \times \delta(\varepsilon_l(\mathbf{k}) - \varepsilon_n(\mathbf{k}) \pm \hbar\Omega), \quad (3)$$

其中, f_{lk} 是费米狄拉克分布函数, $v_{nl}^r(\mathbf{k}) \equiv \langle n\mathbf{k} | \hat{v}^r | l\mathbf{k} \rangle$ 是速度矩阵, $\phi_{nl}^r(\mathbf{k}, \mathbf{k})$ 是 $\langle n\mathbf{k} | \hat{v}^r | l\mathbf{k} \rangle$ 的相, $\chi_{nq}(\mathbf{k}) = \langle u_{nk} | i\nabla_k u_{nk} \rangle$ 是 Berry 连接. 该位移电流电导率公式可以简化为

$$\sigma_{rs}^{q,sh} = e \sum_{n,l} \int d\mathbf{k} I_{rs}(n, l; \mathbf{k}; w) \mathbf{R}_r^q(n, l; \mathbf{k}), \quad (4)$$

其中 I 是 k 空间的跃迁速率:

$$I_{rs}(n, l; \mathbf{k}; w) = \frac{\pi e^2}{\omega^2} (f_{lk} - f_{nk}) \langle n\mathbf{k} | \hat{v}^r | l\mathbf{k} \rangle \langle l\mathbf{k} | \hat{v}^s | n\mathbf{k} \rangle \times \delta(\varepsilon_l(\mathbf{k}) - \varepsilon_n(\mathbf{k}) \pm \hbar\Omega), \quad (5)$$

\mathbf{R} 位移矢量, 即光在跃迁过程中电子波包在实空间中的位移,

$$\mathbf{R}_r^q(n, l; \mathbf{k}) = -\frac{\partial \phi_{nl}^r(\mathbf{k}, \mathbf{k})}{\partial k_q} - [\chi_{lq}(\mathbf{k}) - \chi_{nq}(\mathbf{k})]. \quad (6)$$

2) 弹道电流

在线偏振光作用下, 二能级弹道电流可表示为

$$j^{q,diag} = \frac{\pi \tau_0 e^3}{\omega^2 \hbar} \text{Re} \left[\sum_{l,n} \sum_{\Omega=\pm\omega} \int_{\text{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} (f_{lk} - f_{nk}) \times v_{nl}^r(\mathbf{k}) v_{ln}^s(\mathbf{k}) v_{nn}^q(\mathbf{k}) \times \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_{lk} - \hbar\Omega) \right] E_r E_s. \quad (7)$$

在时间反演对称系统中, 例如非磁性材料, $v_{nl}^r v_{ln}^s v_{nn}^q$ 经过反演, $v_{nl}^r(-\mathbf{k}) v_{ln}^s(-\mathbf{k}) v_{nn}^q(-\mathbf{k}) = v_{nl}^r(\mathbf{k}) v_{ln}^s(\mathbf{k}) v_{nn}^q(\mathbf{k})$, 费米狄拉克函数 f_{lk} 和 δ 函数对于 \mathbf{k} 是偶函数. 因此, 在线偏振光作用下, $j^{q,diag} = 0$ (在磁性系统, $j^{q,diag} \neq 0$, 称为注入电流).

3) 线性注入电流

在磁性材料 (时间反演对称性破缺) 中, $v_{nl}^r(\mathbf{k})$ 和 ε_{nk} 宇称对称性破缺, 使得线偏振光作用产生注入电流^[49,50]; 在非磁性材料 (时间反演对称性) 中, 只有圆偏振光才能产生注入电流, 线偏振光注入电流为零.

2.3.2 圆偏振光激发

非中心对称晶体在圆偏振光激发下产生圆偏光伏效应 (circular photogalvanic effect, CPGE)^[51], CPGE 光电流的表达式为

$$j^q = i\gamma_{ql} [\mathbf{E} \times \mathbf{E}^*]_l, \quad (8)$$

其中, γ_{ql} 为 CPGE 的响应张量, q 是光电流的笛卡尔方向, l 是圆偏振光的传播方向, \mathbf{E} 是电场的矢量形式. 对于圆偏振光, 假设光沿 z 方向传播, $\mathbf{E} = (E_x, e^{\pm i\frac{\pi}{2}} E_y, 0)$, $E_x = E_y = E_0$, $+$ ($-$) 分别代表左旋和右旋.

1) 圆偏振光位移电流

圆偏振光位移电流与线偏振光位移电流类似, 只有矢量场的分量的相位不等于 $\pi/2$: $\hat{A}^{\text{CP}}(t) = \hat{A}_r \mathbf{e}_r \cos(\omega t) + \hat{A}_s \mathbf{e}_s \sin(\omega t)$, 其中, \mathbf{e}_r 和 \mathbf{e}_s 表示偏振方向的单位矢量.

圆偏振光位移电流表达式为

$$\begin{aligned}
 j^{q,\text{CP-sh}} = & E_r E_s \frac{e^3}{\omega^2} \sum_{n,l} \sum_{\Omega=\pm\omega} \int d\mathbf{k} (f_{n\mathbf{k}} - f_{l\mathbf{k}}) \\
 & \times \left[i\nu_{nl}^s(\mathbf{k}) \frac{\partial \nu_{ln}^r(\mathbf{k})}{\partial k_q} - i\nu_r^{nl}(\mathbf{k}) \frac{\partial \nu_{ln}^s(\mathbf{k})}{\partial k_q} \right. \\
 & \left. - (\chi_{lq}(\mathbf{k}) - \chi_{nq}(\mathbf{k})) (\nu_{nl}^s(\mathbf{k}) \nu_{ln}^r(\mathbf{k}) - \nu_{nl}^r(\mathbf{k}) \nu_{ln}^s(\mathbf{k})) \right] \\
 & \times \left(i\pi \delta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{l\mathbf{k}} + \hbar\Omega) + P \frac{1}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{l\mathbf{k}} + \hbar\Omega} \right), \quad (9)
 \end{aligned}$$

其中 P 表示主积分, 在时间反演对称系统, 其他项乘以 $\delta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{l\mathbf{k}} + \hbar\Omega)$ 函数, 位移电流消失; 而其他项乘以主成分 $P \frac{1}{\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{l\mathbf{k}} + \hbar\Omega}$, 则位移电流不消失, 产生非共振 (亚带隙) 响应.

2) 圆偏振注入电流

在圆偏振光作用下,

$$\begin{aligned}
 & j^{q,\text{CP-diag}} \\
 = & E_r E_s \frac{e^3}{2\omega^2} \sum_{n,l} \sum_{u=\pm 1} \int d\mathbf{k} (f_{n\mathbf{k}} - f_{l\mathbf{k}}) \times \nu_q^{nn}(\mathbf{k}) \\
 & \times \frac{1}{\eta(\varepsilon_{n\mathbf{k}} - \varepsilon_{l\mathbf{k}} + \hbar\Omega - i\eta)} \\
 & \times (\nu_{nl}^s(\mathbf{k}) \nu_{ln}^r(\mathbf{k}) - \nu_{nl}^r(\mathbf{k}) \nu_{ln}^s(\mathbf{k})). \quad (10)
 \end{aligned}$$

根据 $\eta = \hbar/\tau_0$, 其中 τ_0 为光生载流子的弛豫时间. 当 $\tau_0 \rightarrow \infty$ 时, $\eta \rightarrow 0$, 弹道电流 $j^{q,\text{CP-diag}}$ 即使是发散的, 注入速率 $\frac{dj^{q,\text{CP-diag}}}{d\tau_0}$ 也保持不变. 表明光以恒定的速率向系统注入载流子, 因此称为“注入电流”, 表达式为

$$j^{q,\text{CP-inj}} = \tau_0 (dj^{q,\text{CP-diag}}/d\tau_0). \quad (11)$$

将 (10) 式代入 (11) 式, 得到圆偏振光注入电流表达式:

$$\begin{aligned}
 j^{q,\text{CP-inj}} = & iE_r E_s \frac{\pi e^3 \tau_0}{\hbar \omega^2} \sum_{\nu,c} \int d\mathbf{k} (\nu_{cc}^q(\mathbf{k}) - \nu_{\nu\nu}^q(\mathbf{k})) \\
 & \times (\nu_{c\nu}^r(\mathbf{k}) \nu_{\nu c}^s(\mathbf{k}) - \nu_{\nu c}^r(\mathbf{k}) \nu_{c\nu}^s(\mathbf{k})) \\
 & \times \delta(\varepsilon_{\nu\mathbf{k}} - \varepsilon_{c\mathbf{k}} - \hbar\Omega). \quad (12)
 \end{aligned}$$

3 二维材料体光伏效应

晶体产生体光伏效应前提是具有非中心对称结构 [52]. 目前单层第四族单硫化合物 (如 GeS, GeSe, SnS, SnSe) [53,54]、III₂-VI₃ vdW 材料 (如 In₂Se₃) [55]

二维铁电材料在理论或实验中被报道具有体光伏效应. 本节重点介绍实验上二维材料体光伏效应的研究进展, 按照产生或调控体光伏效应的途径可以分为: 1) 单一成分材料, 即本征体光伏效应材料, 如一维 WS₂ 纳米管、二维铁电材料 CuInP₂S₆、单层拓扑材料 WTe₂ 等; 2) 二维材料堆垛工程, 利用二维材料构建非中心对称结构产生自发极化, 包括转角双层石墨烯、3R 堆垛结构的 MoS₂、WSe₂/BP 异质结; 3) 通过外界作用力 (如磁场、应力等) 实现产生或调控体光伏效应的二维材料, 如 CrI₃ 和 MoS₂.

3.1 单一成分材料

低维度、窄带隙半导体材料被认为是提高 BPVE 性能的有效途径, 过渡金属二硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDs) 是典型的窄带隙二维半导体. 当 TMDs 块体材料被减薄至单层时, 块体空间反演对称性被打破, 但仍然无法观察到 BPVE. 2019 年, Zhang 等 [56] 在一维 WS₂ 纳米管中观察到 BPVE, 且光电流密度比其他文献报道的材料高几个数量级. 单层 WS₂ 属于非中心对称非极性结构, 没有产生明显的 BPVE 光电流 (图 4(a)); 而 WS₂ 纳米管结构中的曲面或应力导致面内三重转动对称性和镜面对称性被打破, 属于非中心对称极性结构, 因而产生较强的 BPVE 光电流 (图 4(b)). WS₂ 纳米管器件在不同辐照强度下的典型 I - V 特性曲线 (图 4(c)) 表明短路电流 (I_{sc}) 与开路电压 (V_{oc}) 均随激光功率增大而线性增大. 另外, 不同激发波长在相同激光功率密度照射下, 短路电流的大小关系为 $I_{sc}(632.8) > I_{sc}(532) > I_{sc}(730)$. 632.8 nm 波长的激光能量 (1.96 eV) 接近 WS₂ 中 A 激子的共振吸收能量, 吸收强度最大, 因此光电流最强; 730 nm 波长激光 (1.70 eV) 只能通过间接带隙 (1.45 eV) 跃迁的方式产生电子, 因此效率最低. 该工作不仅表明低维 TMDs 材料在 BPVE 中的应用潜力, 更证实了降低材料的结构对称性对提高光电转换效率的重要性.

随着二维材料 (GeS, SnTe, In₂Se₃, CuInP₂S₆ 和二维钙钛矿及其类似体系等) 铁电性在理论和实验中得到证实, 科研工作者提出利用二维材料 (如 CuInP₂S₆, α -In₂Se₃ 和 MoTe₂) 提高 BPVE 性能. 2021 年, Li 等 [57] 报道了在二维超薄铁电材料 CuInP₂S₆ 中观察到 BPVE 现象. 该工作的 BPVE

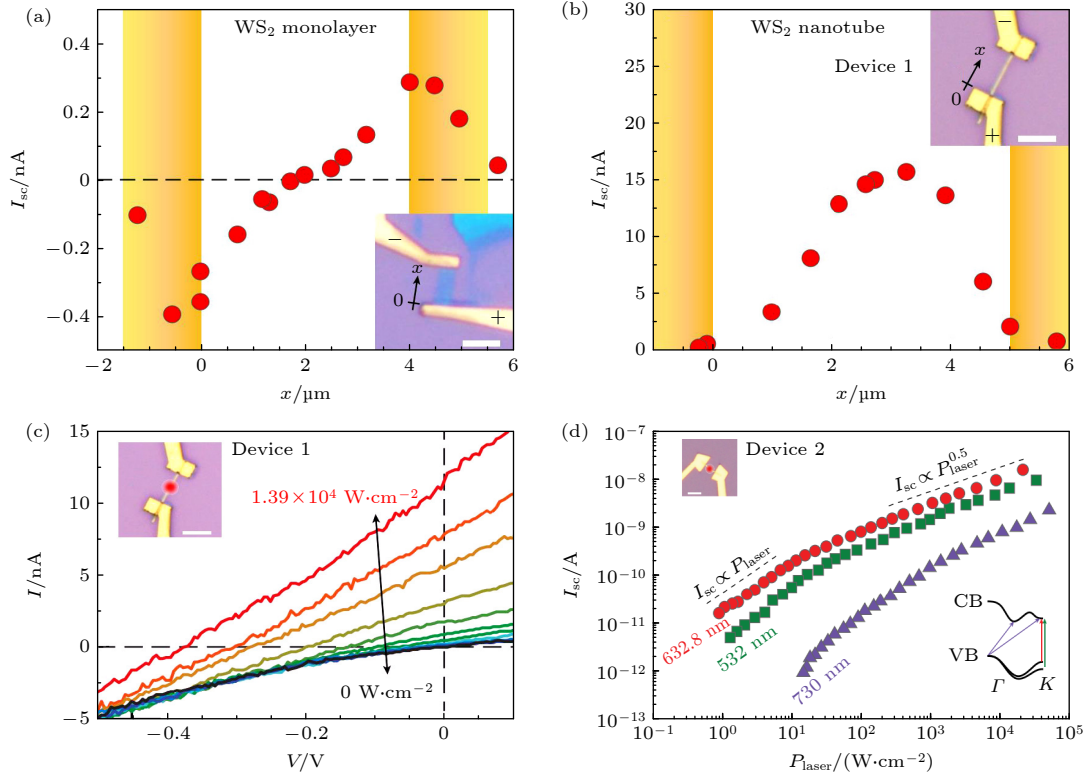


图 4 WS_2 纳米管体光伏响应 (a) 单层 WS_2 和 (b) WS_2 纳米管器件的短路电流与激光光斑在器件不同位置的依赖关系; (c) 不同辐照强度条件下 WS_2 纳米管的 I - V 变化曲线; (d) 不同激发波长下短路电流随激光功率密度变化关系, 插图为不同波长激发的可能跃迁路径^[56]

Fig. 4. Bulk photovoltaic response for WS_2 nanotubes: The dependence of I_{sc} on the position of the laser spot in a WS_2 monolayer device (a) and WS_2 nanotube device (b); (c) I - V characteristics recorded at different illumination intensities; (d) dependence of I_{sc} on P_{laser} for three different wavelengths. The bottom right inset illustrates possible excitation paths from the valence band (VB) to the conduction band (CB) for each wavelength^[56].

器件是典型三明治结构 Graphene/ CuInP_2S_6 /Graphene(图 5(a)), 其中二维 CuInP_2S_6 是带隙约为 2.9 eV 的半导体, 同时也是一种离子铁电体, 因而产生体光伏效应光电流. 根据器件在激光辐照下的典型 J - V 输出特性曲线(图 5(b)), J_{sc} 和 V_{oc} 随激光辐照强度增大而线性增大; 当辐照强度为 $2 \mu\text{W}$ 时, 产生开路电压 $V_{oc} = -0.8 \text{ V}$, 该数值与块体铁电材料的开路电压相当. 此外, 铁电材料在经过正/负向电压极化后的器件光电流密度 J_{sc} 显著增大, 且光电流的方向随极化电场方向的切换而发生翻转(图 5(c)), 这是铁电光伏效应的一个特征. 该工作详细比较了目前已报道的 BPVE 材料光伏性能, 二维 CuInP_2S_6 的 BPVE 性能介于一维 WS_2 纳米管与三维传统钙钛矿氧化物材料之间; 对于 CuInP_2S_6 , 当厚度增大到 80 nm 时性能急剧下降, 表明 CuInP_2S_6 的热载流子自由程长度为 40 nm(图 5(d)). 关于器件产生 BPVE 的机理, 该工作通过研究 V_{oc} 随温度的变化关系(图 5(e)), 得出 CuInP_2S_6 的

BPVE 与铁电性密切相关的结论.

除了线偏振体光伏效应, 圆偏振光伏效应也是一种特殊的体光伏响应, 在自旋与谷存储器件等领域具有重要的研究价值. 2018 年 Xu 等^[58] 在单层拓扑绝缘体 $T_d\text{-WTe}_2$ 中通过电调控 Berry 曲率偶极子导致可电切换的 CPGE. 单层 WTe_2 具有 $1T'$ 和 $1T_d$ 两种结构, $1T_d$ 相对于 $1T'$ 保留镜面对称性 M_a , 而双重螺旋旋转对称性 C_{2a} 弱破坏, 从而打破空间反演对称性(图 6(a)). 该工作单层 $T_d\text{-WTe}_2$ 红外圆偏振光伏效应探测实验装置如图 6(b) 所示, 双栅极结构可以独立调控电荷密度 n 和位移场 D . 单层 WTe_2 器件沿 a 和 b 两个正交方向 CPGE 光电流 (I_a 和 I_b) 偏振依赖性明显不同, I_a 具有明显的光偏振调制(图 6(c)), 右旋圆偏振光调制最大, 左旋圆偏振光调制最小, 线偏振光调制为零; 而 I_b 没有明显的偏振依赖性. 该实验结果证明单层 $T_d\text{-WTe}_2$ 具有 CPGE 且沿 \hat{a} 方向. 另外, 由于位移场可以打破反演和低能电子态 C_{2a} 对称性,

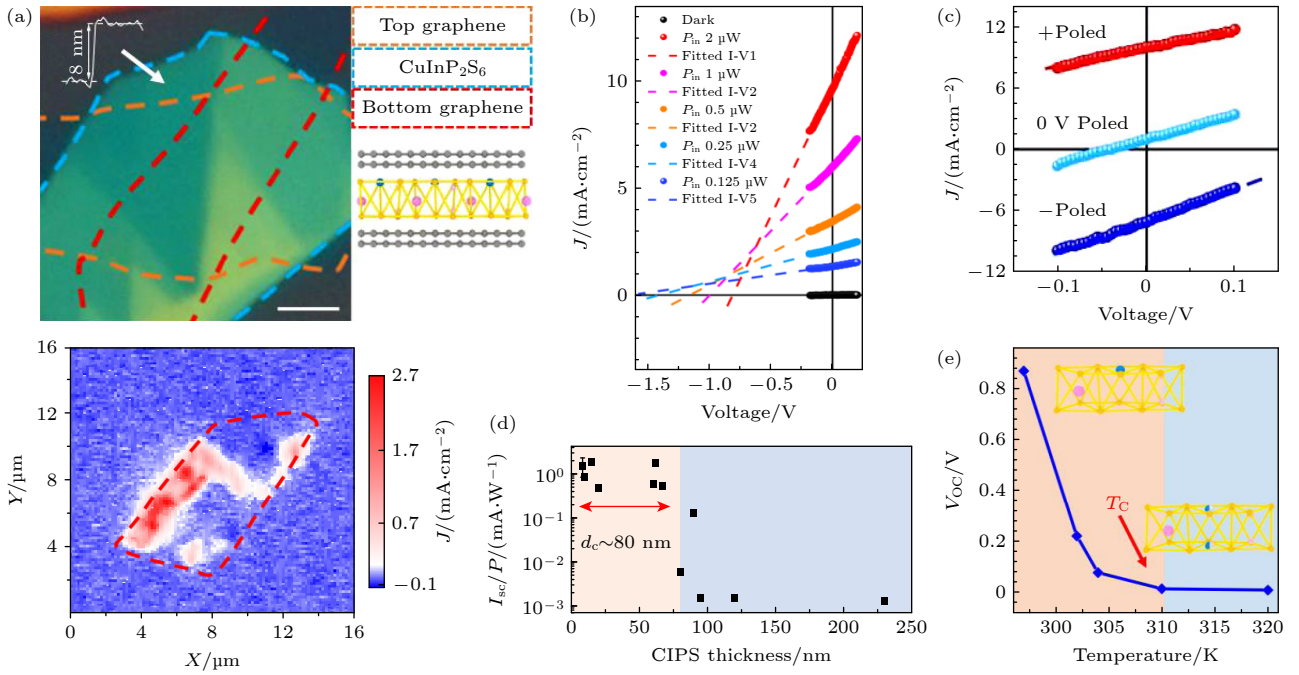


图 5 (a) 二维 CuInP_2S_6 BPVE 器件图像及器件表面短路电流分布图; (b) 二维 CuInP_2S_6 BPVE 器件在明暗条件下的 J - V 输出曲线; (c) 二维 CuInP_2S_6 器件分别在经过正向极化、无极化和反向极化后的 J - V 输出曲线; (d) BPVE 性能随 CuInP_2S_6 厚度的变化关系; (e) 开路电压随温度的变化关系^[57]

Fig. 5. (a) The optical image and corresponding short-circuit photocurrent density mapping of the two dimensional CuInP_2S_6 BPVE device; (b) the characteristic output I - V curves of the two dimensional CuInP_2S_6 BPVE device at dark and bright conditions; (c) output J - V curves at specific poling voltages with the positively, zero voltage, and negatively poled respectively; (d) the thickness dependent BPVE in CuInP_2S_6 ; (e) the open-circuit voltage as a function of the temperature, the V_{oc} vanishes when the temperature increases to the phase transition temperature at about 315 K^[57].

在 $T = 20$ K 时, CPGE 电流振幅可以在很宽的位移场范围内得到调制, 方向也随着位移场方向的切换而翻转.

由此可见, 新型材料低维度极性 TMDs、二维本征铁电材料及二维拓扑绝缘体体系可以产生体光伏效应, 并极大提高光电流密度. 然而, 除了以上几种类型, 低维钙钛矿结构材料具有丰富的材料种类与性能, 是研究体光伏效应的理想平台. 如 Li 等^[59] 报道的二维杂化钙钛矿 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Pb}_2\text{Br}_7$ 具有体光伏效应, 且在短波区域具有超快响应的自供电光探测应用.

3.2 二维材料堆垛工程

近年来随着以扭转石墨烯为代表的扭转电子学领域的兴起, 二维材料的电子性能得到更加精密的调控, 使得超导、莫特绝缘、拓扑磁性、量子霍尔效应等领域产生新的可能性. 2017 年, Yang 等^[60] 提出了一种基于两个或多个范德瓦耳斯 (van der Waals, vdW) 之间的垂直堆叠错位二维铁电结构, 即滑移铁电. 随着二维 vdW 堆垛工程的铁电材料

的发现, 二维 vdW 堆垛工程材料 BPVE 的研究也相继被报道.

3.2.1 二维材料同质结

0° 及小角度对齐双层 hBN、石墨烯和单层 TMDs 具有面外方向自发极化, 该自发极化可以产生自发电伏效应. Deng 等^[61] 研究了 1.81° 双层转角石墨烯 (twisted double graphene, TDBG) 在中红外 ($5 - 12 \mu\text{m}$) 区域的强光电响应; 2022 年, Ma 等^[62] 报道了转角双层两层石墨烯在 $5 \mu\text{m}$ 和 $7.7 \mu\text{m}$ 波长处的可调谐中红外圆偏振光伏效应. 图 7(a) 为封装的转角双层两层石墨烯 (twisted double bilayer graphene, TDBG) 光探测器的示意图, 其中, TDBG 顶部的单层石墨烯为顶栅电极, 硅衬底为底栅电极, 通过调节顶栅电压 (V_{TG}) 和底栅电压 (V_{BG}) 可以独立控制载流子浓度 n 和垂直位移场 D . BPVE 在线偏振光和圆偏振光激发下分别产生位移电流 (线偏振 BPVE) 和注入电流 (圆偏振 BPVE), 如图 7(b),(c) 所示, $7.7 \mu\text{m}$ 线偏振光激发产生光伏电压 V_{ph} , 且 V_{TG} 和 V_{BG} 可以调节 V_{ph} 的振幅与极

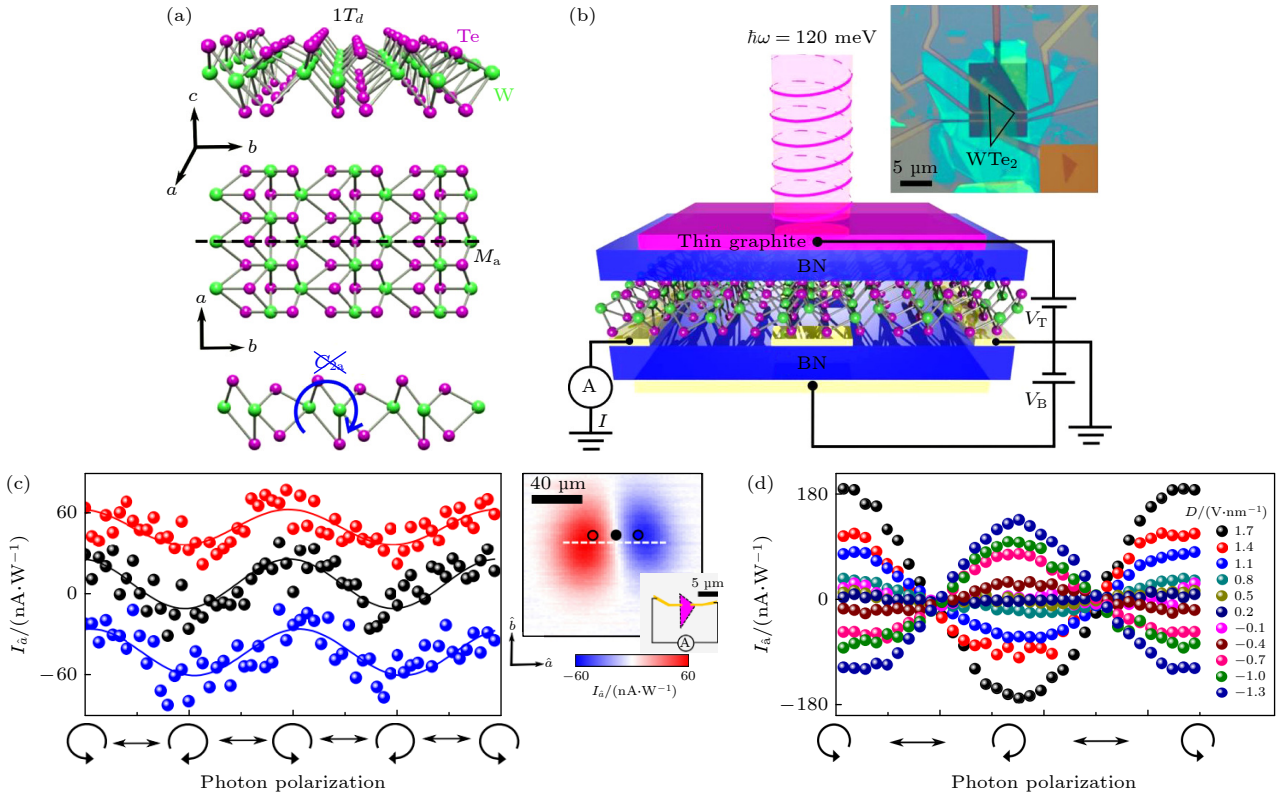


图 6 (a) 单层 $1T_d$ WTe_2 晶体结构示意图及对称性分析; (b) 双栅极单层 WTe_2 器件的结构示意图及光学图像; (c) 红、黑和蓝 3 个位置处, 光电流 I_a 随激光偏振态的依赖关系, 插图分别为光电流 I_a 与 \hat{a} - \hat{b} 平面内位置关系; (d) 不同位移场极化下的圆偏振光伏效应电流, $T = 20$ K^[58]

Fig. 6. (a) Crystal structure monolayer $1T_d$ WTe_2 ; (b) schematic and optical image of a dual-gated monolayer WTe_2 device; (c) polarization-dependent I_a with the light spot fixed at the red, black, and blue dots shown in the inset, inset depicts the photocurrent along \hat{b} with linear polarized light as a function of the beam spot location in the \hat{a} - \hat{b} plane; (d) polarization-dependent circular photo galvanic effect currents for different displacement fields at $T = 20$ K^[58].

性; $5 \mu\text{m}$ 圆偏振光激发也可以产生 V_{ph} , 且 V_{ph} 随偏振角 θ 有一定的依赖关系. 采用双周期波形拟合得到 $V_{\text{ph}} = V_{\text{circular}} + V_{\text{linear}} + V_{\text{const}} = V_1 \cos(2\theta + \theta_0) + V_2 \sin(4\theta + \theta_0') + V_{\text{const}}$. 其中, V_{linear} 源于线性 BPVE, V_{circular} 源于与带间 Berry 曲率偶极子密切相关的圆偏振 BPVE. 此外, 该工作利用训练卷积神经网络算法 CNN 传感红外信息 (偏振、功率和波长, 如图 7(d) 所示).

除了人工堆垛方式制造 3R 结构的 TMDs, 从 3R-TMDs 块状晶体中解理出来的少数层 TMDs 同样具有体光伏效应. 2022 年, Yang 等^[63] 发现从化学气相输运法制备的 3R- MoS_2 块状晶体中剥离出来的 MoS_2 片具有自发极化, 并产生体光伏效应. MoS_2 具有六边形 (H) 和菱形 (R) 两种堆叠方式, 其中 3R 结构面外方向产生面外自发极化 (图 8(a)), 该工作的光伏器件结构 hBN/Graphene/3R- MoS_2 /Graphene/hBN/Graphene, 利用 3R- MoS_2 层的退极化场分离光生载流子, 从而产生体光伏效应. 根

据器件的光学图像及其对应的短路电流分布图 (图 8(b)), 双层区域有光电流响应, 而单层区域光电流为零, 三层区域光电流是双层的 1.5 倍. 与 Bernal 堆垛的双层石墨烯类似, 双层 3R- MoS_2 中存在两种堆叠畴结构 (AB 畴和 BA 畴), AB 畴与 BA 畴面外自发极化方向相反. 该器件结构表面的光电流响应分布表明: AB 畴与 BA 畴光电流响应近乎对称 (大小相等方向相反), 单层区域的光电流响应接近于零 (图 8(c)). 光电流振幅并非单调地依赖于偏置电压, 光电流方向多次切换, 并在大偏置电压下显示负效率 (图 8(d)), 这种复杂的依赖关系可能是受到器件中热电效应的影响. 另外, 经计算, 该室温下外量子效率高达 16%, 比块体材料体光伏器件高出 1 个数量级.

3.2.2 二维材料异质结

2021 年, Akamatsu 等^[64] 构建的二硒化钨 (WSe_2) 和黑磷 (black phosphorus, BP) 异质结界面

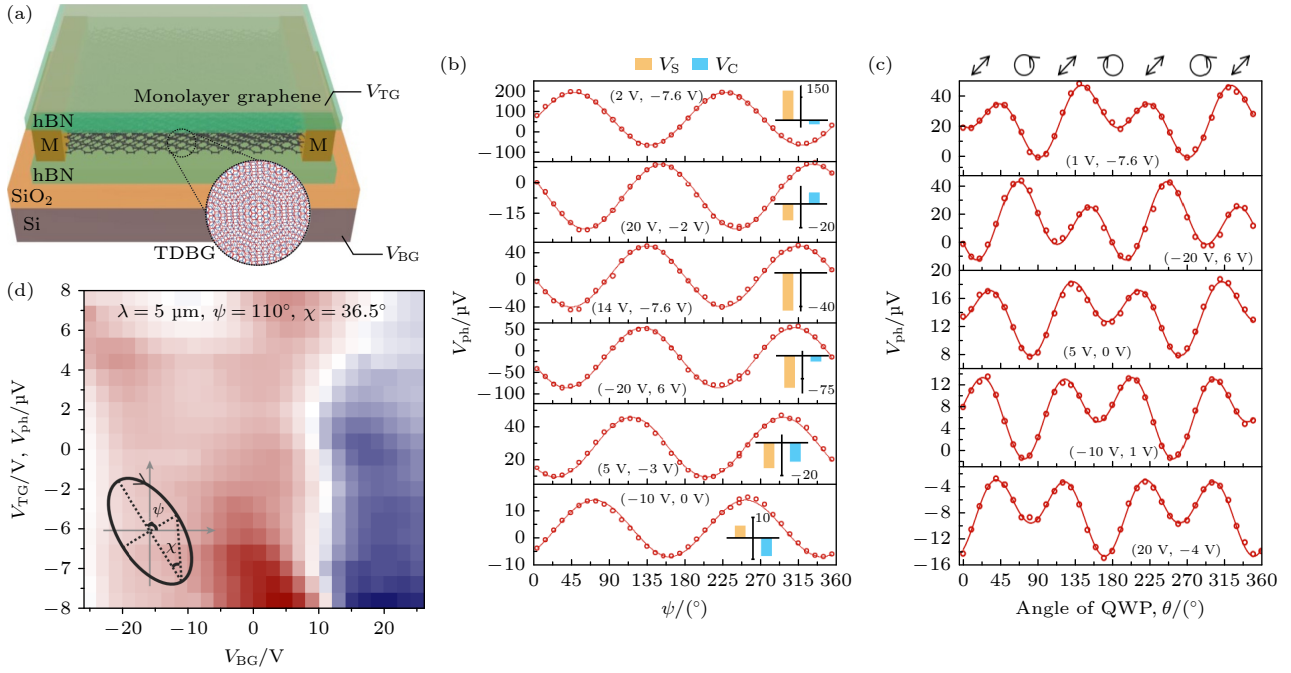


图7 TDBG光探测器运输特性 (a) TDBG光探测器示意图; (b) 在不同栅极偏置电压 (V_{BG} , V_{TG}) 条件下线性BPVE光伏电压随激发光源偏振角度依赖关系; (c) $T = 79$ K, $\lambda = 5 \mu\text{m}$ 时, 不同栅极偏置电压下 TDBG 中的可调谐圆偏振BPVE; (d) $5 \mu\text{m}$ 椭圆偏振光 ($\chi = 36.5^\circ$, $\psi = 110^\circ$) 激发产生光电电压 (V_{ph}) 分布图, 插图中 χ 和 ψ 分别为偏振椭圆的椭圆率和方位角^[62]

Fig. 7. Transport properties of the TDBG photodetector: (a) Schematic of the TDBG photo detector; (b) linear BPVE voltage (V_{ph}) as a function of polarization angle at a set of fixed gate voltage biases (V_{BG} , V_{TG}), the data are fitted by using $V_{ph} = V_C \cos(2\psi) + V_S \sin(2\psi) + V_{const}$; (c) circular BPVE photovoltage (V_{ph}) as a function of the angle of the quarter-wave plate (θ) at different gate voltage biases (V_{BG} , V_{TG}), measured at $T = 79$ K and $\lambda = 5 \mu\text{m}$; (d) photovoltage mapping excited by elliptically polarized light at $5 \mu\text{m}$, with $\chi = 36.5^\circ$ and $\psi = 110^\circ$. χ and ψ are the ellipticity and orientation angles of the polarization ellipse in the inset, respectively^[62].

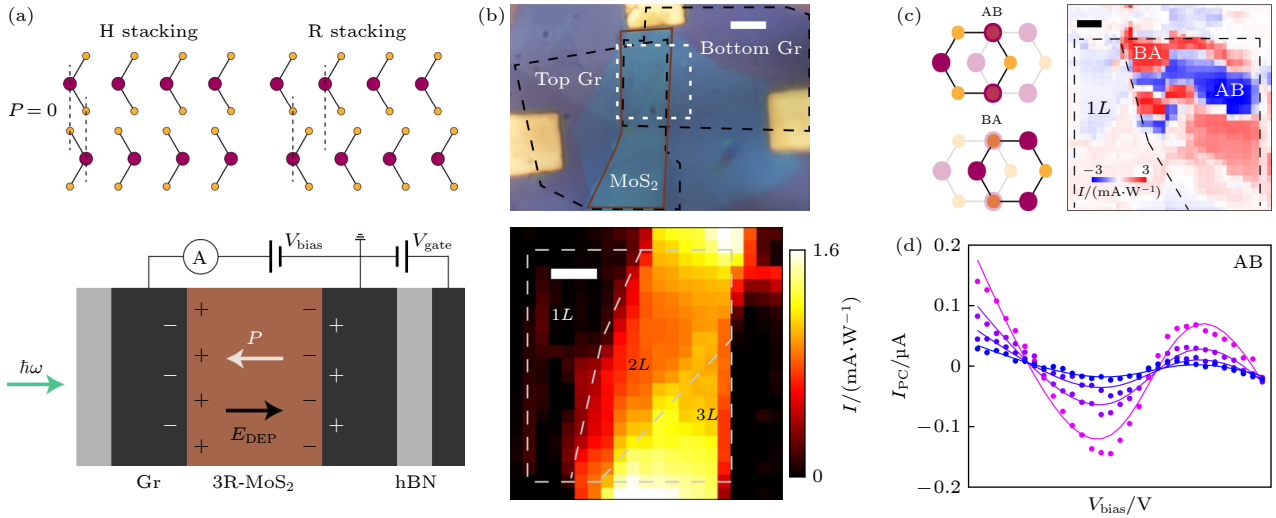


图8 (a) 双层 MoS₂ 的不同堆叠方式 (2H 和 3R) 晶体结构及石墨烯/3R-MoS₂/石墨烯异质结隧道结器件结构示意图; (b) 双层 3R-MoS₂ 器件图片及光电流分布图像 (白色虚线内部); (c) 双层 3R-MoS₂ 的两种可能堆叠畴结构 (左) 及器件中不同畴位置处光电流分布图像 (右); (d) AB 畴位光电流大小随着偏置电压及激光强度的依赖关系^[63]

Fig. 8. (a) Schematic of H stacking (2H) and R stacking (3R) of bilayer MoS₂ and the tunneling junction device (composed of graphene/3R-MoS₂/graphene heterostructure); (b) optical image of the BPVE device and scanning photovoltaic current map of BPVE device (consisting of one, two and three layers); (c) schematic of two possible stacking domains (AB and BA) of a 3R bilayer MoS₂ (left) and the scanning photo voltaic current map of device (right), the positive and negative photo response areas correspond to the AB and BA domains with almost symmetric responsivity; (d) bias voltage dependence of the photovoltaic current in the AB domain at different laser powers between 10 and $70 \mu\text{W}$ ^[63].

产生面内自发光伏效应,这是截至目前唯一报道的在二维异质结材料体系产生的面内自极化光伏效应.利用单层 WSe_2 具有三重旋转和沿扶手椅方向的镜面对称性, BP 具有两重旋转和一组镜面对称性,两种材料旋转对称性不匹配,故 WSe_2/BP 异质失去旋转对称性,且仅当 WSe_2 的镜面和 BP 的镜面平行时,才能保留镜面对称性,进而使得 WSe_2/BP 打破空间反演对称性,产生自发光伏效应,且光电流的方向沿着镜面方向(图 9(a)).通过测试三种不同器件沿 ab 直线方向的光电流,单层 WSe_2 和 BP 器件的沟道区域没有观察到 I_{sc} ,而 WSe_2/BP 器件可以清晰地观察到 I_{sc} (图 9(b), (c)),该结果表明异质结结构导致产生自发光伏效应.此外,他们通过比较两对电极(沿极化方向和垂直于极化方向)光电流分布,还研究了 WSe_2/BP 光电流方向与 WSe_2/BP 自发极化方向的关系(图 9(d), (e)),表明自发极化光电流来自于非对称引起的自发极化,而非肖特基势垒.根据 WSe_2/BP 器件在两种不同激发波长下自发光电流随激光功率的变化关系(图 9(f)),即光电流与光功率从呈线性关

系演变到平方根关系,从而排除该自发光伏效应源于电极附近的肖特基势垒的影响(肖特基势垒效应通常呈现线性依赖关系).

由此可知,利用二维范德瓦耳斯材料堆叠工程,如双层石墨烯、TMDs 和具有不同对称性的二维材料构成的异质结可产生面内或面外方向的自发极化,进而产生自发光伏效应.目前已报道 TMDs 只有 MoS_2 ,典型的 MX_2 ($M = \text{W}, \text{Mo}; X = \text{S}, \text{Se}$) 理论上均具备产生面外自发光伏效应的条件;另外二维材料异质结种类丰富,未来更多基于界面对称性破缺的异质结材料有待发现.

3.3 外界作用力诱导体光伏效应

除了二维范德瓦耳斯材料本征铁电性和构建二维材料同质结/异质结产生体光伏效应,研究人员还试图施加外在约束,使得非本征铁电性的二维材料诱导产生或调控体光伏效应.这些外部效应,包括应力、温度、磁场、界面工程和边界条件,从而打破固有对称性.

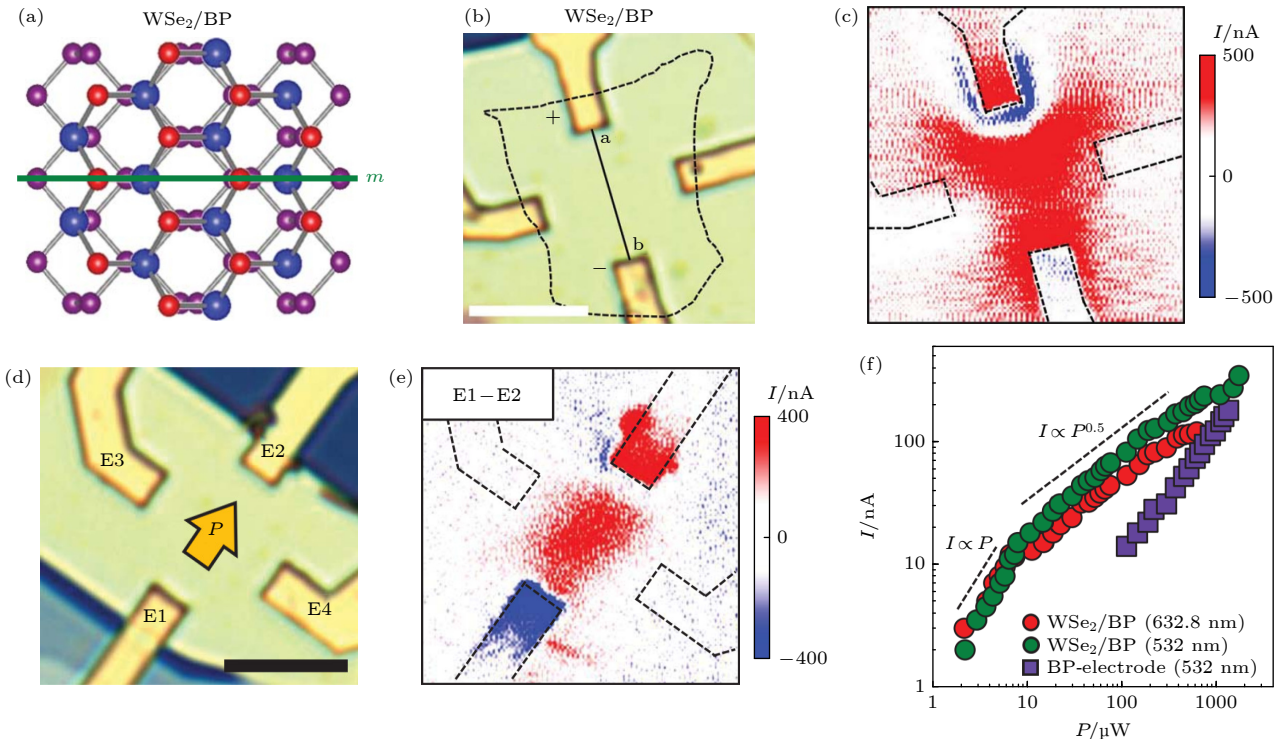


图 9 (a) 单层 WSe_2/BP 异质结晶体结构示意图; WSe_2/BP 异质结器件图像 (b) 和沿着器件中 ab 直线的光电流分布关系 (c); WSe_2/BP 异质结器件图像 (d) 与器件沿 E1-E2 光电流分布 (e); (f) 线偏振体光伏光电流与激光功率的依赖关系^[64]

Fig. 9. Schematic illustrations of hetero interface of WSe_2/BP (the mirror planes of both WSe_2 and BP are parallel); WSe_2/BP device (b) and photocurrent mapping in device along ab direction (c); WSe_2/BP device (d) and photocurrent mapping in device along the E1 and E2 electrodes (e); (f) laser power P dependence of the photocurrent I for two different wavelengths of 632.8 nm and 532 nm^[64].

3.3.1 外加磁场引入新的自由度

二维磁性材料具有本征磁序, 利用自旋自由度可以研究二维自旋光电子学. 2019年 Zhang 等^[50]在理论上提出二维磁性材料三碘化铬 (CrI_3) 的可切换磁光伏效应. 2021年 Song 等^[65]在实验中证实二维磁性材料 CrI_3 具有自旋光伏效应. CrI_3 是非常有趣的层状反铁磁性材料 (AFM), 单层具有面外铁磁性, 相邻面间是反铁磁相互耦合. 该 hBN/石墨烯/ CrI_3 /石墨烯/hBN 异质结器件 (图 10(a)) 的 I - V 曲线显示 4 层 CrI_3 产生较大的自旋光电流. 由于时间反演对称性破缺, CrI_3 自旋光电流与磁场强度有很强的依赖性, 低磁场和高磁场下产生的低、高光电流平台分别对应 AFM 基态和完全自旋极化态 (图 10(b)). 3 层 CrI_3 器件在 2 T ($\uparrow\uparrow\uparrow$) 和 -2 T ($\downarrow\downarrow\downarrow$) 完全极化态的光电流表现出明显的圆偏振依赖性 (图 10(c)), 且 $\uparrow\uparrow\uparrow$ 态的光螺旋度为 σ^+ (135°) 的光电流高于 σ^+ (45°) 的光电流; 而 $\downarrow\downarrow\downarrow$ 态表现出完全相反的螺旋依赖性. 另外, 通过研究差分光电流与外磁场关系可以清晰地揭示光电流与磁序之间的关系: 在完全极化的 $\uparrow\uparrow\uparrow$ 和

$\downarrow\downarrow\downarrow$ 状态时分别产生最小和最大的差分光电流, 在 $\uparrow\downarrow\uparrow$ 和 $\downarrow\uparrow\downarrow$ AFM 基态之间切换时, 以零场为中心存在明显的磁滞回线. 该研究结果不仅证明磁场可以调控 BPVE 磁光电流, 同时光电流也可以作为探测磁有序、电荷转移激子态和磁激子-光子耦合的有效手段.

3.3.2 应力作用

应变梯度可以打破空间反演对称性, 而空间反演对称性破缺是产生体光伏效应的前提, 因此应变梯度能够增加体光伏效应产生的途径. 当具有中心对称的材料与挠曲电效应耦合时, 这种中心对称材料可以产生体光伏效应, 被称为挠曲光伏效应. 过去几十年来, 研究者对三维铁电体的挠曲电效应进行了广泛的研究, 然而挠曲电效应相对较弱^[66]. 当材料的维度从三维降低至二维时, 机械弯曲引起的应变和应变梯度增大, 挠曲电效应随应变梯度的增大而显著增强. 因此, 二维铁电材料是研究挠曲电效应的理想平台^[53,67].

2021年 Jiang 等^[44]首次在 MoS_2 中实现了挠

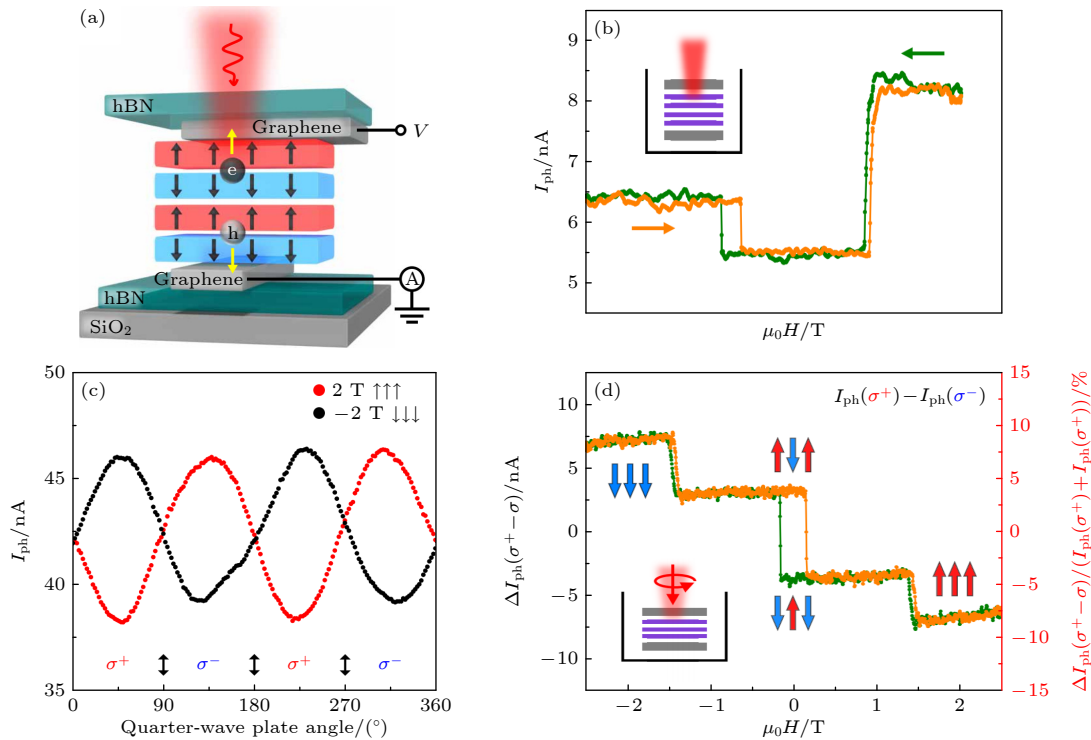


图 10 CrI_3 器件的光伏响应 (a) 4 层 CrI_3 (AFM 基态) 异质结器件示意图; (b) 4 层 CrI_3 异质结器件的光电流随外磁场强度的变化曲线; (c) 3 层 CrI_3 异质结器件中光电流随 1/4 波片角度变化曲线; (d) 差分光电流 $I_{\text{ph}}(\sigma^+) - I_{\text{ph}}(\sigma^-)$ 随外磁场的变化曲线^[65]

Fig. 10. Photocurrent response of CrI_3 junction device: (a) Schematic of a four layer CrI_3 junction device in AFM ground state ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$); (b) photocurrent as a function of external magnetic field (H) measured from the four layer CrI_3 junction device; (c) photocurrent as a function of quarter-wave plate angle for $\uparrow\uparrow\uparrow$ state (2 T) and $\downarrow\downarrow\downarrow$ state (-2 T) measured from the trilayer CrI_3 junction device; (d) the change in photocurrent $I_{\text{ph}}(\sigma^+) - I_{\text{ph}}(\sigma^-)$ as a function of $\mu_0 H$ measured from the same device^[65].

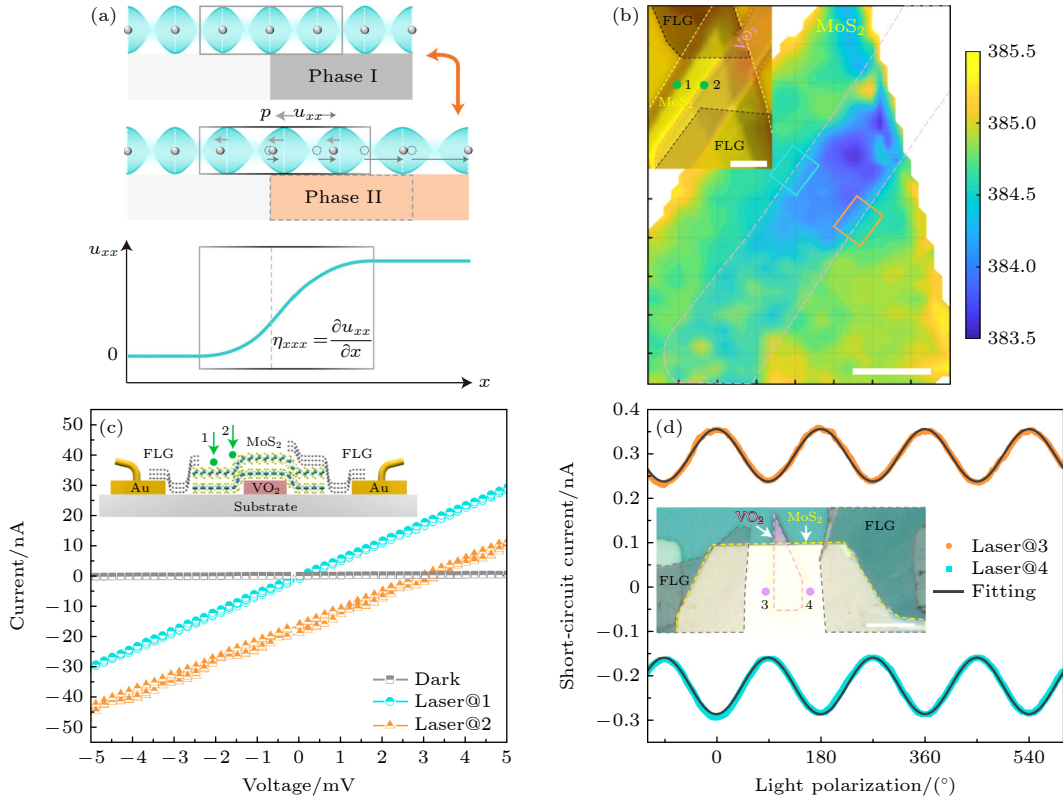


图 11 (a) 相变材料混合系统中二维材料应变梯度工程示意图及二维材料中的应变梯度曲线; (b) VO_2/MoS_2 异质结中 MoS_2 拉曼 E_{2g}^1 模式映射图; (c) VO_2/MoS_2 异质结器件结构示意图及器件在激光照射下光斑 1 (Laser@1) 和光斑 2 (Laser@2) 及暗态时的 I - V 曲线; (d) 405 nm 激光照射下器件中 3 (Laser@3) 和 4 (Laser@4) 处短路电流的偏振依赖性^[44]

Fig. 11. (a) Strain-gradient engineering of a 2D material by using a phase-change material in a hybrid system, on a reversible structural phase transition between phase I and phase II, strain gradients are generated in the 2D material at the edge of the phase-change material, inducing shifts of electron charge centers (dipole moments), the strain plot illustrates strain gradients in the 2D material (bottom panel); (b) Raman mapping of E_{2g}^1 mode of MoS_2 on a VO_2/MoS_2 device; (c) the schematic diagram of VO_2/MoS_2 device and current-voltage curves of the device under laser illumination at spot 1 (Laser@1) and 2 (Laser@2) and dark conditions; (d) light polarization dependence of the short-circuit current under laser (405 nm) illumination at spots 3 (Laser@3) and 4 (Laser@4) in a device^[44].

曲电光伏效应. 该工作将 MoS_2 薄片一部分放置在 VO_2 微米带 (相变材料) 上, 另一部分放置在 SiO_2 衬底 (非相变材料) 上 (图 11(a)). 外部条件 (如温度和电场) 控制相变材料的结构相变, 预期在 VO_2 微米带上方出现均匀应变, 在 SiO_2 衬底与 VO_2 微米带边界处产生应变梯度, 导致沿应变梯度方向产生非零偶极矩, 即产生挠曲电效应. MoS_2 薄片在 VO_2 微米带表面区域具有拉伸应变, 而在 VO_2 微米带两侧区域具有相反方向的最大应变梯度 (图 11(b)). 从 I - V 曲线看出, 应变梯度大的区域 (位置 2, VO_2 边界处) 产生的短路电流远比应变梯度小的区域 (位置 1, 远离 VO_2 边界处) 产生的短路电流 (图 11(c)) 大. 此外, VO_2 微米带两端 3 和 4 位置处的短路光电流与入射激光具有比较完美的圆偏振依赖性, 说明挠曲电光伏效应也具有偏振依赖性 (图 11(d)).

除了应力, 温度也会诱导 VO_2 微米带结构相变, 该器件在不同温度下的短路光电流曲线显示高温状态产生的光电流绝对值明显高于低温.

因此, 利用应变梯度工程, 使得中心对称结构二维材料产生体光伏效应, 从而提高产生二维材料 BPVE 的途径, 未来将有更多的二维材料体系产生 BPVE; 另外, 二维磁性材料体系具有丰富的材料集合, 外磁场可以调控自旋自由度, 为研究自旋电子学和记忆性磁存储器件创造更多契机.

4 总结与展望

综上所述, BPVE 自发现以来, 就受到学术界的广泛关注并取得了一定的成果. 二维材料 BPVE 相对传统块体材料在扩大光谱响应范围、提高太阳光谱利用效率、改善低光电流密度、提高响应速度

和功率转换效率等方面具有显著优势. 尽管二维材料 BPVE 的研究不断取得新的成果, BPVE 要实现实际应用仍面临着重要挑战: 二维材料 BPVE 光伏器件的功率转换效率虽然相对传统铁电材料得到了提高, 但是相对于 PN 结光伏仍然偏低, 这可能是由于小带隙半导体具有大量的本征载流子, 导致高电导率, 从而抑制光电压, 或来自于弹道电流与材料高电阻 (高光电压的必然要求) 间的根本矛盾. 另外, 我们认为对于二维材料 BPVE 光伏效率的计算和考察应当更加谨慎, 同时更应该注意到的是目前已报道的具有二维材料 BPVE 的材料仍然相对较少, 而二维材料所带来的材料种类、结构和性质的丰富性为提高二维材料光伏器件功率转换效率并最终超越 PN 结光伏效率提供了非常广阔的探索空间. 目前二维材料 BPVE 仅在 20 个非中心对称结构点群中被发现, 但未来通过外部作用打破空间反演对称性, 我们可以将材料晶体类型拓展到 32 个晶体点群. 此外, 未来二维材料 BPVE 除了应用于光伏和自供电偏振依赖光探测器之外, 还将在开关器件、光敏非易失性存储器件、光电忆阻器和自旋电子器件等领域展现出一定的优势. 总之, 二维 BPVE 的研究还处于起步阶段, 亟待产业界和学术界的深度合作与共同研究.

参考文献

- [1] Nayak P K, Mahesh S, Snaith H J, Cahen D 2019 *Nat. Rev. Mater.* **4** 269
- [2] Shockley W, Queisser H J 1961 *J. Appl. Phys.* **32** 510
- [3] Lopez-Varo P, Bertoluzzi L, Bisquert J, Alexe M, Coll M, Huang J, Jimenez-Tejada J A, Kirchartz T, Nechache R, Rosei F, Yuan Y 2016 *Physics Reports* **653** 1
- [4] Ballif C, Haug F J, Boccard M, Verlinden P J, Hahn G 2022 *Nat. Rev. Mater.* **7** 597
- [5] Yu C, Zou Q, Wang Q, Zhao Y, Ran X, Dong G, Peng C W, Allen V, Cao X, Zhou J, Zhao Y, Zhang X 2023 *Nat. Energy* **8** 1119
- [6] Han X, Ji Y, Yang Y 2021 *Adv. Funct. Mater.* **32** 2109625
- [7] Li H, Bowen C R, Yang Y 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2100905
- [8] Paillard C, Bai X, Infante I C, Guennou M, Geneste G, Alexe M, Kreisel J, Dkhil B 2016 *Adv. Mater.* **28** 5153
- [9] Wei X K, Domingo N, Sun Y, Balke N, Duniin Borkowski R E, Mayer J 2022 *Adv. Energy Mater.* **12** 22001199
- [10] Yang S Y, Seidel J, Byrnes S J, Shafer P, Yang C H, Rossell M D, Yu P, Chu Y H, Scott J F, Ager J W, Martin L W, Ramesh R 2010 *Nat. Nanotechnol.* **5** 143
- [11] Hatada H, Nakamura M, Sotome M, Kaneko Y, Ogawa N, Morimoto T, Tokura Y, Kawasaki M 2020 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **117** 20411
- [12] Wu J, Yang D, Liang J, Werner M, Ostroumov E, Xiao Y, Watanabe K, Taniguchi T, Dadap J I, Jones D, Ye Z 2022 *Sci. Adv.* **8** 3759
- [13] Chynoweth A G 1956 *Phys. Rev.* **102** 705
- [14] Fridkin V M, Grekov A A, Kosonogov N A, Volk T R 2011 *Ferroelectrics* **4** 169
- [15] Dubovik E, Fridkin V, Dimos D 2006 *Integr. Ferroelectr.* **8** 285
- [16] Glass A M, von der Linde D, Negran T J 1974 *Appl. Phys. Lett.* **25** 233
- [17] Ichiki M, Maeda R, Morikawa Y, Mabune Y, Nakada T, Nonaka K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 395
- [18] Choi T, Lee S, Choi Y J, Kiryukhin V, Cheong S W 2009 *Science* **324** 63
- [19] Ji W, Yao K, Liang Y C 2010 *Adv. Mater.* **22** 1763
- [20] Cai T Y, Ju S 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 157801 (in Chinese) [蔡田怡, 睢胜 2018 物理学报 **67** 157801]
- [21] Wu L, Yang Y 2022 *Adv. Mater. Interfaces* **9** 2201415
- [22] Grinberg I, West D V, Torres M, Gou G, Stein D M, Wu L, Chen G, Gallo E M, Akbashev A R, Davies P K, Spanier J E, Rappe A M 2013 *Nature* **503** 509
- [23] Kim D, Han H, Lee J H, Choi J W, Grossman J C, Jang H M, Kim D 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **115** 6566
- [24] Huang P J, Taniguchi K, Miyasaka H 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 14520
- [25] Nakamura M, Horiuchi S, Kagawa F, Ogawa N, Kurumaji T, Tokura Y, Kawasaki M 2017 *Nat. Commun.* **8** 281
- [26] Sun Z H, Liu X T, Khan T, Ji C M, Asghar M A, Zhao S G, Li L N, Hong M C, Luo J H 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 6545
- [27] Xiao Z G, Yuan Y B, Shao Y C, Wang Q, Dong Q F, Bi C, Sharma P, Gruverman A, Huang J S 2014 *Nat. Mater.* **14** 193
- [28] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [29] Cheng J B, Wang C L, Zou X M, Liao L 2019 *Adv. Opt. Mater.* **7** 1800441
- [30] Paul J T, Singh A K, Dong Z, Zhuang H, Revard B C, Rijal B, Ashton M, Linscheid A, Blonsky M, Gluhovic D, Guo J, Hennig R G 2017 *J. Phys. Condens. Matter* **29** 473001
- [31] Hu W D, Li Q, Chen X S, Lu W 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 120701 (in Chinese) [胡伟达, 李庆, 陈效双, 陆卫 2019 物理学报 **68** 120701]
- [32] Qiu Q X, Huang Z M 2021 *Adv. Mater.* **33** 2008126
- [33] Dai Z H, Liu L Q, Zhang Z 2019 *Adv. Mater.* **31** 1805417
- [34] Wang Y M, Ding K, Sun B Q, Lee S T, Jie J S 2016 *Nano Res.* **9** 72
- [35] Ahn E C 2020 *Npj 2d Mater. Appl.* **4** 17
- [36] von Baltz R, Kraut W 1981 *Phys. Rev. B* **23** 5590
- [37] Fridkin V M 2001 *Crystallogr. Rep.* **46** 654
- [38] Glass A M, von der Linde D, Auston D H, Negran T J 1975 *J. Electron. Mater.* **4** 915
- [39] Dai Z, Rappe A M 2023 *Chem. Soc. Rev.* **4** 011303
- [40] Dang Y, Tao X 2022 *Matter* **5** 2659
- [41] Kim D J, Jo J Y, Kim Y S, Chang Y J, Lee J S, Yoon J G, Song T K, Noh T W 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 237602
- [42] Mehta R R, Silverman B D, Jacobs J T 1973 *J. Appl. Phys.* **44** 3379
- [43] Belinicher V I, Ivchenko E L, Sturman B I 1982 *Physics T* **56** 359
- [44] Jiang J, Chen Z H, Hu Y, Xiang Y, Zhang L F, Wang Y P, Wang G C, Shi J 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 894
- [45] Hornung D, von Baltz R 2021 *Phys. Rev. B* **103** 195203
- [46] Koch W T H, Munser R, Ruppel W, Würfel P 1975 *Solid*

State Commun. **17** 847

- [47] Young S M, Rappe A M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 116601
- [48] Young S M, Zheng F, Rappe A M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 236601
- [49] Xu H W, Wang H, Zhou J, Li J 2021 *Nat. Commun.* **12** 4330
- [50] Zhang Y, Holder T, Ishizuka H, de Juan F, Nagaosa N, Felser C, Yan B 2019 *Nat. Commun.* **10** 3783
- [51] Su X, Huang T Y, Wang J Z, Liu Y, Zheng Y L, Shi Y, Wang X M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 138501 (in Chinese) [苏欣, 黄天焯, 王军转, 刘媛, 郑有焯, 施毅, 王肖沐 2021 *物理学报* **70** 138501]
- [52] Du L, Hasan T, Castellanos-Gomez A, Liu G B, Yao Y, Lau C N, Sun Z 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 193
- [53] Kaner N T, Wei Y D, Jiang Y J, Li W Q, Xu X D, Pang K J, Li X J, Yang J Q, Jiang Y Y, Zhang G L, Tian W Q 2020 *ACS Omega* **5** 17207
- [54] Rangel T, Fregoso B M, Mendoza B S, Morimoto T, Moore J E, Neaton J B 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 067402
- [55] Tiwari R P, Birajdar B, Ghosh R K 2020 *Phys. Rev. B* **101** 235448
- [56] Zhang Y J, Ideue T, Onga M, Qin F, Suzuki R, Zak A, Tenne R, Smet J H, Iwasa Y 2019 *Nature* **570** 349
- [57] Li Y, Fu J, Mao X Y, Chen C, Liu H, Gong M, Zeng H L 2021 *Nat. Commun.* **12** 5896
- [58] Xu S Y, Ma Q, Shen H, Fatemi V, Wu S, Chang T R, Chang G, Valdivia A M M, Chan CK, Gibson Q D, Zhou J, Liu Z, Watanabe K, Taniguchi T, Lin H, Cava R J, Fu L, Gedik N, Jarillo-Herrero P 2018 *Nat. Phys.* **14** 900
- [59] Li L N, Liu X T, Li Y B, Xu Z Y, Wu Z Y, Han S G, Tao K W, Hong M C, Luo J H, Sun Z H 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 2623
- [60] Yang L, Ding S P, Gao J H, Wu M H 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 096801
- [61] Deng B C, Ma C, Wang Q Y, Yuan S F, Watanabe K, Taniguchi T, Zhang F, Xia F N 2020 *Nat. Photonics* **14** 549
- [62] Ma C, Yuan S, Cheung P, Watanabe K, Taniguchi T, Zhang F, Xia F N 2022 *Nature* **604** 266
- [63] Yang D Y, Wu J D, Zhou B T, Liang J, Ideue T, Siu T, Awan K M, Watanabe K, Taniguchi T, Iwasa Y, Franz M, Ye Z L 2022 *Nat. Photonics* **16** 469
- [64] Akamatsu T, Ideue T, Zhou L, Dong Y, Kitamura S, Yoshii M, Yang D, Onga M, Nakagawa Y, Watanabe K, Taniguchi T, Laurienzo J, Huang J, Ye Z L, Morimoto T, Yuan H, Iwasa Y 2021 *Science* **372** 68
- [65] Song T, Anderson E, Tu M W Y, Seyler K, Taniguchi T, Watanabe K, McGuire M A, Li X, Cao T, Xiao D, Yao W, Xu X D 2021 *Sci. Adv.* **7** 8094
- [66] Yang M M, Kim D J, Alexe M 2018 *Science* **360** 904
- [67] Liu Y C, Chen J D, Wang C, Deng H Y, Zhu D M, Hu G J, Chen X S, Dai N 2016 *APL Mater.* **4** 126104

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Research progress of bulk photovoltaic effect in two-dimensional materials*

Chen Xiao-Juan¹⁾ Xu Kang²⁾ Zhang Xiu¹⁾

Liu Hai-Yun^{1)†} Xiong Qi-Hua^{2)1)3)4)‡}

1) (*Beijing Academy of Quantum Information Sciences, Beijing 100193, China*)

2) (*State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

3) (*Frontier Science Center for Quantum Information, Beijing 100084, China*)

4) (*Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100084, China*)

(Received 11 November 2023; revised manuscript received 13 December 2023)

Abstract

The bulk photovoltaic effect is a second-order nonlinear photoelectric response, which refers to a phenomenon that non-centrosymmetric structural material generates a steady-state photocurrent under uniform light irradiation. The bulk photovoltaic effect has attracted widespread attention due to its open-circuit voltage is not limited by the semiconductor bandgap and power conversion efficiency breaks through the Shockley-Queisser limit. In addition, the bulk photovoltaic effect is closely related to the quantum geometric properties (such as Berry curvature and quantum metric) of solids, thus making it an effective means to study crystal polarization, orbital magnetization, and quantum Hall effects. Two-dimensional (2D) materials are rich in electrical, optical, magnetic, topological properties and their interactions, which can effectively improve the performances of bulk photovoltaic devices (such as expanding response range of bulk photovoltaic effect) and have important research value for exploring basic physical problems. This paper reviews the development process of bulk photovoltaic effect and its physical mechanism. The research progress of bulk photovoltaic effect in 2D materials is discussed in detail, including single component 2D materials, 2D material stacking engineering (such as 2D material homojunctions and heterojunctions), and other factors (such as magnetic field, strain engineering) to generate or regulate the bulk photovoltaic effect response. Finally, the development prospect of two-dimensional bulk photovoltaic effect is prospected.

Keywords: bulk photovoltaic effect, spatial inversion symmetry, two-dimensional materials, stacking engineering

PACS: 72.25.Fe, 77.84.-s, 78.56.-a, 84.60.Jt

DOI: 10.7498/aps.72.20231786

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12250710126, 92056204), the State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, China, the Tsinghua University Initiative Scientific Research Program, China, and the Startup Grant from Tsinghua University, China.

† Corresponding author. E-mail: liuhy@baqis.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: qihua_xiong@tsinghua.edu.cn

《物理学报》创刊 90 周年

二维莫尔超晶格中的非线性霍尔效应*

吴泽飞¹⁾²⁾ 黄美珍^{1)†} 王宁^{1)‡}

1) (香港科技大学物理系, 香港 999077)

2) (曼彻斯特大学物理与天文系及英国国家石墨烯中心, 曼彻斯特 M13 9PL, 英国)

(2023 年 8 月 14 日收到; 2023 年 9 月 25 日收到修改稿)

1879 年发现的霍尔效应是凝聚态物理学中最古老也是最重要的领域之一。最近发现的非线性霍尔效应是霍尔效应家族的新成员。与大部分需要打破时间反演对称的霍尔效应不同, 非线性霍尔效应存在于少数空间反演破缺但仍具有时间反演对称的系统中, 并且因其高频特性和不需额外施加磁场而在诸多领域具有令人期待的应用前景。然而, 除空间反演破缺以外, 非线性霍尔效应对材料对称性的要求十分苛刻, 只在极少数材料中观测到了由贝里曲率偶极矩产生的非线性霍尔效应。近年来快速发展的范德瓦耳斯堆叠技术为剪裁和调控晶体的对称性, 制备具有特殊物理性质的人工二维莫尔晶体提供了一个崭新的途径。本文主要围绕二维莫尔超晶格结构在实现非线性霍尔效应方面的特性, 介绍了近年来理论和实验上石墨烯超晶格以及过渡金属硫族化合物超晶格中非线性霍尔效应的研究进展, 并展望了未来基于二维莫尔超晶格材料的非线性霍尔效应的研究方向和应用前景。

关键词: 非线性霍尔, 莫尔超晶格, 二维材料, 贝里曲率偶极矩**PACS:** 73.43.-f, 73.21.Cd, 73.50.-h, 85.75.Nn**DOI:** 10.7498/aps.72.20231324

1 引言

霍尔效应是指在平行方向施加电流时在垂直于电流方向产生电压的现象。自 1879 年发现以来^[1], 霍尔效应家族已经成为一个庞大的群体^[2-7], 对其进行深入的研究是现今凝聚态物理学领域的重要课题。新近发现的非线性霍尔效应是霍尔效应家族的新成员^[8-15]。与以往大部分霍尔效应不同的是, 非线性霍尔效应不需要打破系统的时间反演对称性, 而需要打破空间反演对称性。自 2015 年以来, 非线性霍尔效应被预测并证实存在于少数能带中贝里曲率不均匀分布的材料中。具体来说, 当在材料中施加纵向交流电场时, 会在横向产生与注入电

流二次方成正比的霍尔电信号。这个霍尔电信号包含两个成分: 一个是以注入电流两倍频率振荡的横向电压, 另一个是由注入电流转换而来的直流信号。随着实验数据的积累和理论分析的深入, 人们意识到非线性霍尔效应的产生机制大概可以分为内禀和散射两类: 内禀机制由贝里曲率偶极矩导致, 理论上可以在一些具有倾斜能带结构的量子材料和第二类半金属材料中实现^[8]; 散射机制的产生原因比较复杂, 现阶段还难以实现有效调控^[16]。尽管非线性霍尔效应的发现仅仅数年, 其在无线通信、能量收集和红外探测器等领域广泛的应用前景却已被普遍认可。主要原因在于非线性霍尔效应中电信号的倍频和整流是通过材料的固有量子特性——贝里曲率偶极矩决定的, 不具有传统电子器

* 国家重点研发计划 (批准号: 2020YFA0309600) 和香港研究资助局 (批准号: AoE/P-701/20, 16303720, HKUST C6008-20E) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: pzmzhuang@gmail.com

‡ 通信作者。E-mail: phwang@ust.hk

件中的电压阈值或过渡时间限制^[17-19]. 然而, 贝里曲率偶极矩的存在对体系的晶格对称性除了空间反演破缺外还有更严格的要求, 可供选择的材料十分有限. 这大大降低了人们优化非线性霍尔效应信号大小的能力, 限制了非线性霍尔效应的应用与发展.

近年来, 快速发展的范德瓦耳斯堆叠技术为设计、剪裁和调控晶格的对称性, 制备具有特殊物理性质的人工莫尔晶体提供了一个崭新的途径. 二维莫尔超晶格的出现吸引了大批学者的目光. 最近, 对石墨烯超晶格^[20-29]以及过渡金属硫族化合物超晶格^[30-33]的理论和实验研究已经表明, 人工莫尔超晶格材料相比天然非莫尔晶体具有更大的贝里曲率偶极矩, 在产生和调控非线性霍尔效应方面具有明显的优势. 另一方面, 人们在二维超晶格材料中观测到了丰富的强关联效应, 譬如非常规超导^[34,35]、关联绝缘态^[36,37]、金属-绝缘态二阶相变^[30,38,39]等. 研究这些效应与非线性霍尔效应的关联可以加深对非线性霍尔效应的认识. 此外, 是否可以利用非线性霍尔效应去更好地研究以上这些量子关联态, 是一个方兴未艾的研究方向. 简而言之, 对二维莫尔超晶格中非线性霍尔效应的研究不仅可以使人们对材料贝里曲率的动量空间分布有新的认识, 对实现更稳定的拓扑输运、关联绝缘态和超流体非常重要, 还极大地拓展了莫尔超晶格材料的功能空间, 对设计新型电子和光电器件具有重要的意义.

本文首先介绍非线性霍尔效应的诞生和发展, 讨论贝里曲率偶极矩和无序散射这两种非线性霍尔效应的产生机制、区分方式以及在非莫尔超晶格材料当中非线性霍尔效应的实现. 随后, 介绍二维莫尔超晶格在实现和探索非线性霍尔效应方面具有的四点特性: 可观的贝里曲率, 对称性破缺, 强关联效应和可调控的能带结构. 接下来, 回顾并总结石墨烯超晶格以及过渡金属硫族化合物超晶格中非线性霍尔效应的理论和实验进展. 最后, 对未来基于莫尔超晶格材料的非线性霍尔效应的研究方向和潜在应用进行展望.

2 非线性霍尔效应的诞生和发展

2.1 贝里曲率偶极矩导致的非线性霍尔效应

霍尔效应是指载流子纵向运动时产生横向电压的现象. 线性霍尔效应中, 霍尔电导正比于贝里

曲率的积分. 贝里曲率在空间反演下不变, 在时间反演下变号^[40]. 因此, 在有时间反演的系统中, 积分时正动量和负动量的部分会抵消, 霍尔电导为零. 需要通过外加磁场或材料内部磁化打破时间反演对称性来实现非零霍尔电导^[41-44].

2015年, Sodemann 和 Fu^[8]提出一种在时间反演不变的系统中仍然可以出现的霍尔效应——非线性霍尔效应. 他们在电子分布函数中添加二阶非线性项后求解玻尔兹曼输运方程, 发现纵向交流电场可以在横向产生零倍频(直流)和二倍频的电信号. 产生的直流 $J_a^{(0)}$ 和二倍频电流密度 $J_a^{(2)}$ 分别为 $J_a^{(0)} = \chi_{abc}^{(0)} \varepsilon_b \varepsilon_c^*$ 和 $J_a^{(2)} = \chi_{abc}^{(2)} \varepsilon_b \varepsilon_c$, 其中 ε 是沿下标方向的外加电场的振幅, 非线性系数可以写为

$$\chi_{abc}^{(0)} = \chi_{abc}^{(2)} = -\varepsilon_{adc} \frac{e^3 \tau}{2(1 + i\omega\tau)} \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\partial \Omega_d}{\partial k_b} f_0, \quad (1)$$

其中 ε_{adc} 是 Levi-Civita 符号, ω 是纵向电场频率, τ 是弛豫时间, Ω_d 是贝里曲率, f_0 是费米分布. 这时, 定义贝里曲率偶极矩为

$$D_{bd} = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\partial \Omega_d}{\partial k_b} f_0. \quad (2)$$

则可以得到非线性霍尔信号正比于贝里曲率偶极矩的结论. 观察(2)式, 可以发现贝里曲率偶极矩是对费米面下所有贝里曲率的一阶导数积分, 也就是说, 非线性霍尔效应是贝里曲率的高阶效应, 所以是新物理.

利用分部积分, 还可以得到贝里曲率偶极矩的另一种表达形式:

$$D_{bd} = - \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_k} \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k_b} \Omega_d, \quad (3)$$

也就是费米面上的群速度乘以贝里曲率的积分. 利用(3)式, 可以分析产生非线性霍尔效应的条件.

首先, 在时间反演下, 群速度和贝里曲率都反号, 它们的乘积不变号, 说明有时间反演的时候也可以观测到非线性霍尔效应. 其次, 在空间反演下, 群速度反号, 贝里曲率不反号, 它们的乘积反号, 因此积分的时候正动量和负动量的部分会抵消, 贝里曲率偶极矩为零. 如果想观察到非线性霍尔效应, 必须破坏空间反演对称性. 此外, 通过分析贝里曲率偶极矩在不同对称性操作下的变化, 可以找到允许非零非线性霍尔信号的晶体点群结构^[45]. 对于三维晶体, 非零贝里曲率偶极矩可以在 18 种

回旋点群^[46]中存在. 对于二维材料, 要想有非零贝里曲率偶极矩, 材料至多只能存在一条镜面对称轴. 根据材料的对称性和贝里曲率, 理论计算指出, 在三维外尔半金属^[11,47-51]、三维拓扑绝缘体^[52]、二维过渡金属硫族化合物^[10,53-55]、二维莫尔超晶格^[22,25,27-29,31,32]以及某些低对称性晶体^[56-62]中可以实现非线性霍尔效应.

2.2 无序导致的非线性霍尔效应

在贝里曲率偶极矩的理论被提出之后, 人们开始思考是否还有其他因素可以导致非线性霍尔效应. Du 等^[16]、Isobe 等^[17]和 König 等^[63]在半经典玻尔兹曼输运方程的框架下, 发现无序所导致的边跳作用 (side-jump) 和斜散射 (skew-scattering) 同样会对非线性霍尔效应产生影响. 此外, 人们还试图突破半经典框架^[64-69]. Xiao 等^[64]发现在量子动力学理论中, 带间相干效应会对霍尔电导有额外贡献, 这一贡献在半经典理论中不存在. Du 等^[65]利用费曼图构建了非线性霍尔效应的量子理论, 发现了更多半经典描述中不存在的量子修正项.

非线性霍尔效应总是要求费米面穿过能带, 因此无序散射不可避免, 无序对霍尔电导的贡献甚至会比贝里曲率偶极矩更大. 无序和贝里曲率偶极矩的并存使非线性霍尔效应的研究变得更加有趣和复杂. 接下来介绍区分这两个机制的 3 种方式 (见表 1): 分析材料对称性, 测量纵向的倍频信号, 测量非线性霍尔信号对纵向电导的依赖关系.

第一, 对称性分析可以帮助区分无序与贝里曲率偶极矩这两个机制. 以二维体系 (z 方向不存在电极) 为例, 非零的贝里曲率偶极矩只在对称性极低的体系中存在, 材料至多只能存在一条镜面对称轴 (对应点群 C_1, C_{1v})^[8]. 而无序导致的非线性霍尔效应在更高的对称性下依然可能存在. 比如, 在 $C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_{3h}$ 和 D_3 这些点群中, 贝里曲率偶极矩为零, 但无序贡献不为零, 可以观察到纯粹的无序导致的非线性霍尔效应^[65]. 需要注意的是, 表 1

中对非线性霍尔效应的对称性分析中仅考虑旋转轴垂直于二维平面 (旋转轴为 z 轴) 的情况, 如果旋转轴在二维平面内, 在 C_2 和 C_{2v} 点群中也可以产生二维体系的非线性霍尔效应.

第二, 无序与贝里曲率偶极矩导致的效应具有不同的纵向响应. 贝里曲率偶极矩引起的非线性信号可以由 $\mathbf{J}^{2\omega} = \frac{e^3\tau}{2\hbar^2(1+i\omega\tau)}(\hat{c} \times \mathbf{E}^\omega)(\mathbf{D}_{bd} \cdot \mathbf{E}^\omega)$ 公式描述. 这一公式说明贝里曲率偶极矩引起的信号垂直于纵向输入电压 \mathbf{E}^ω , 只有霍尔方向 (横向) 的分量. 而无序导致的非线性信号则没有方向性, 纵向与横向应该有同量级的信号输出.

第三, 无序与贝里曲率偶极矩导致的非线性霍尔信号对于纵向电导的依赖性不同. 根据计算, 非线性霍尔效应的霍尔电压 $V_{\perp}^{2\omega}$ 与纵向电导 σ_{xx} 存在标度关系,

$$V_{\perp}^{2\omega} / (V_{\parallel}^w)^2 \approx A\sigma_{xx}^2 + B, \quad (4)$$

其中 V_{\parallel}^w 为输入的纵向电压, A 和 B 为常数^[16,70]. 第一项代表无序的贡献, 与纵向电导的平方成正比; 第二项代表贝里曲率偶极矩的贡献, 不依赖于纵向电导. 因此, 实验中可以通过测量非线性霍尔信号与纵向电导的关系来区分这两个机制.

2.3 非线性霍尔效应的实现

图 1 总结了目前为止各种实现非线性霍尔效应的非莫尔超晶格体系. 根据最早 Fu 提出的理论, 实现非零贝里曲率偶极矩最简单的模型是倾斜的狄拉克锥. 因此, 非线性霍尔效应最有可能在外尔半金属, 拓扑绝缘体或过渡金属硫族化合物此类具有非零贝里曲率以及倾斜能带的材料中实现. 事实上, 非线性霍尔效应确实首先在外尔半金属中实现. 双层 WTe_2 具有一对非对称耦合的狄拉克费米子, 因此具有非零的贝里曲率偶极矩. 2019 年, Ma 等^[12]在无外磁场的情况下, 对双层 WTe_2 施加交流电流, 观测到了与注入电流成平方关系的二倍频

表 1 非线性霍尔效应两种机制的比较

Table 1. Comparison between dipole- and disorder-induced nonlinear Hall effect.

机制	对称性要求*(二维体系)	信号方向	标度关系
贝里曲率偶极矩导致	C_1, C_{1v}	仅在霍尔方向	$V_{\perp}^{2\omega} / (V_{\parallel}^w)^2 \propto \sigma_{xx}^0$
无序导致	$C_1, C_{1v}, C_3, C_{3h}, C_{3v}, D_{3h}, D_3$	各个方向都有	$V_{\perp}^{2\omega} / (V_{\parallel}^w)^2 \propto \sigma_{xx}^2$
	边跳作用 斜散射		

注: *表示此处旋转轴为 z 轴, 镜面 v 代表 yz 或 xz 平面, 镜面 h 代表 xy 平面.

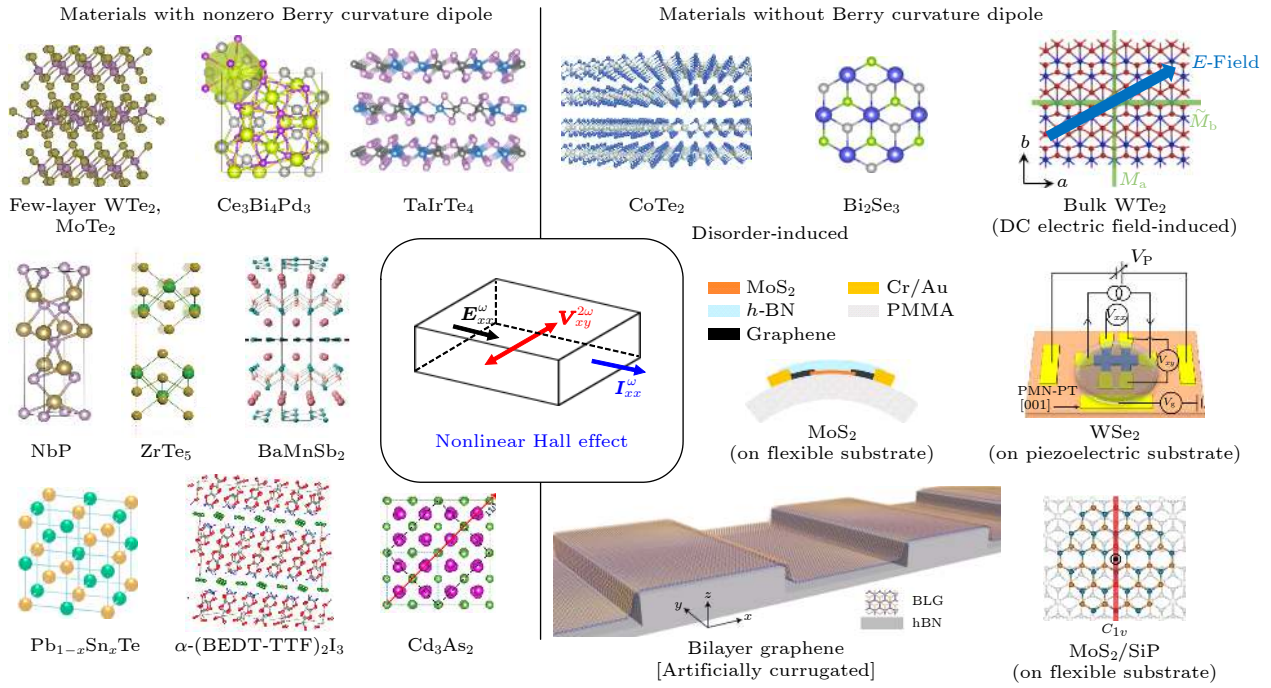


图 1 实现非线性霍尔效应的各种非莫尔超晶格材料, 图片来源文献 [19, 71–85]

Fig. 1. Experimental observation of the nonlinear Hall effect in various kinds of non-moiré materials. Figures are reproduced from Refs. [19, 71–85].

霍尔电压. 此外, 由于观测到的非线性霍尔效应来源于贝里曲率偶极矩, 霍尔方向的电压响应远大于纵向电压响应, 非线性霍尔角接近 90° . 几乎同一时间, Kang 等 [13] 报道了多层 WTe_2 中的非线性霍尔效应, 通过测量霍尔电导率的温度依赖性, 发现内在的贝里曲率偶极矩和外在的无序散射都对观察到的非线性信号做出了贡献. Xiao 等 [86] 报道了 WTe_2 中层相关的贝里曲率偶极矩导致的非线性霍尔效应, 发现极性反转相变可以有效地调控材料贝里曲率偶极矩, 在奇数层 WTe_2 中甚至可以造成贝里曲率偶极矩反号的现象. Tiwari 等 [71]、Ma 等 [87] 和 Shvetsov 等 [88] 研究了更厚 WTe_2 以及具有类似晶体结构的 MoTe_2 中的非线性霍尔效应, 发现材料越厚, 无序散射在产生非线性信号时占比越高, 甚至能占据主导地位.

由于散射导致的非线性霍尔信号大小由杂质浓度决定, 而杂质浓度在实际应用中较难调控, 人们将非线性霍尔效应的实验研究扩展到了其他材料, 试图寻找其他贝里曲率偶极矩占据主导地位的材料. 在外尔半金属 $\text{Ce}_3\text{Bi}_4\text{Pd}_3$, TaIrTe_4 , NbP , $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_{1-y}\text{In}_y\text{Te}$ 中 [72,89–91], 人们观测到了贝里曲率偶极矩导致的非线性霍尔效应. 其中, TaIrTe_4 [72] 和 NbP [19,89] 中贝里曲率偶极矩引起的非线性霍尔效应甚至可以在室温下存在, 展示了非线性霍尔效

应在倍频和整流相关应用方向上巨大的潜力. 此外, 在拓扑绝缘体 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ [74], ZrTe_5 [75], 自旋-能谷锁定的狄拉克材料 BaMnSb_2 [76], 狄拉克半金属 Cd_3As_2 [88], 有机材料 $\alpha\text{-(BEDT-TTF)}_2\text{I}_3$ [92] 等具有非零贝里曲率偶极矩的材料中, 人们也观测到了非线性霍尔信号.

上述介绍的都是自身具有贝里曲率偶极矩的材料. 由于非零贝里曲率偶极矩对材料对称性的要求, 在实现非线性霍尔效应时可选择的材料十分有限. 部分材料需要复杂的合成方法, 甚至不能在空气中稳定存在, 严重限制了非线性霍尔效应的实际应用. 此外, 这些材料的电子性质由晶体结构和成分组成决定, 难以按照要求修改. 这降低了我们优化非线性霍尔效应信号大小的能力. 因此, 研究者们开始思考在自身没有贝里曲率偶极矩的材料中是否也能产生非线性霍尔效应. 在拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 和外尔半金属 CoTe_2 中, He 等 [79] 和 Hu 等 [80] 分别发现了纯粹的无序导致的非线性霍尔效应. 通过堆叠不同材料, Duan 等 [81] 在 WSe_2/SiP 界面上、Lesne 等 [93] 在 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面上观察到了非零贝里曲率偶极矩. 在具有镜面与滑移镜像对称性的 WTe_2 块材内, Ye 等 [82] 发现, 通过施加面内直流电场打破对称性, 可以实现贝里曲率偶极矩由无到有的变化. 除此以外, 应力也可以打破对称性, 产生

非零贝里曲率偶极矩. 在 $2H$ 相过渡金属硫族化合物中, Son 等^[83] 将 MoS_2 放在柔性衬底上, Qin 等^[84] 将 WSe_2 放在压电衬底上, 均观察到了应力导致的非零贝里曲率偶极矩. Ho 等^[85] 将双层石墨烯放在人工制备的波纹状 BN 上, 同样测量到非线性霍尔效应. 不足的是, 由于材料的贝里曲率和能够承受的应力有限, 目前通过施加应力产生的贝里曲率偶极矩往往较小 (埃米量级). 是否还有其他的方法或是材料能够产生更大、更方便调控的非线性霍尔信号呢?

3 二维莫尔超晶格的特性

随着二维范德瓦耳斯堆叠技术的发展, 人们意识到, 当以较小的旋转角度堆叠具有相同或相似晶格常数的两片二维层状材料时, 会产生如图 2 中间

所示的二维莫尔超晶格. 二维莫尔超晶格在小转角时自发的原子重构现象会形成应力场打破材料的对称性 (图 2(a), (b)^[94]), 并且有机会会有较大的贝里曲率 (图 2(c), (d)^[30]). 这两点特性使得贝里曲率偶极矩能够存在, 因此能够产生非线性霍尔效应. 此外, 莫尔超晶格还具有相互作用强 (图 2(e), (f)^[36]), 能带及输运性质可调 (图 2(g)^[39]) 这两点特性. 在这一系统中, 非线性霍尔信号可能会展现出普通材料没有的特殊性质, 并能够便捷地被转角、载流子浓度、外加电场等参数调控, 极大拓展了非线性霍尔效应的应用空间. 以下对这 4 种特性进行详细介绍.

3.1 二维莫尔超晶格的对称性

考虑到非零贝里曲率偶极矩只在低对称性材料中存在, 因此分析莫尔超晶格的对称性是很有必

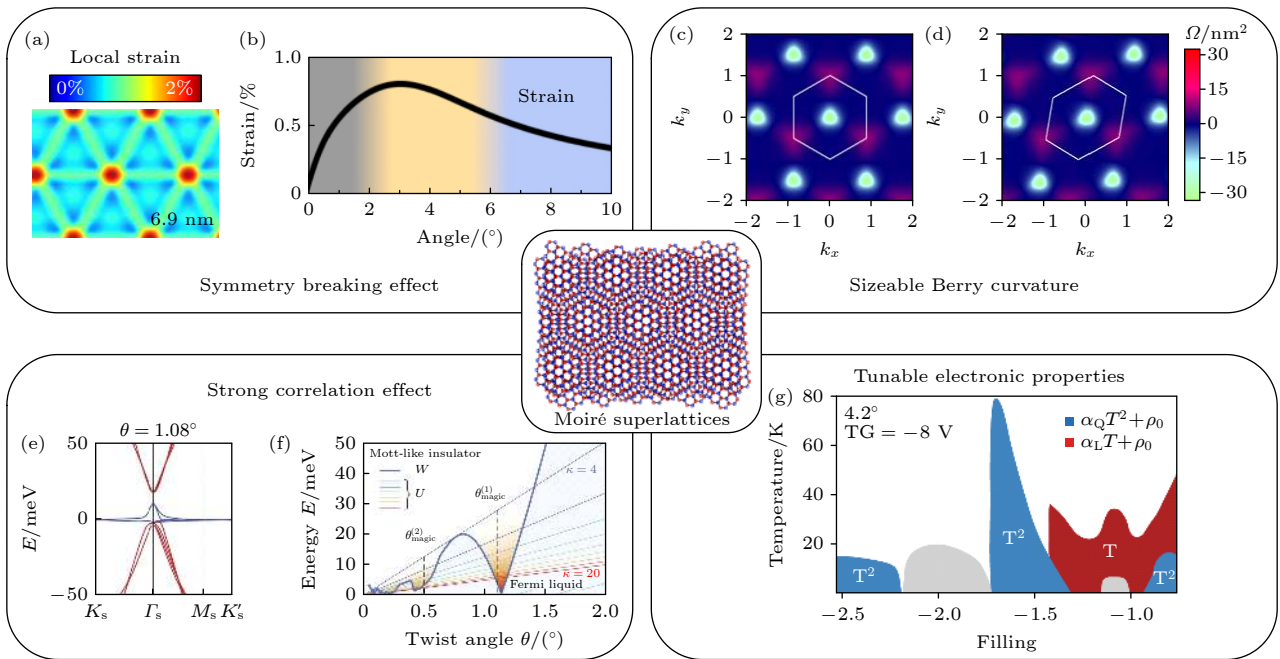


图 2 二维莫尔超晶格的特性 (a) 2.6° 转角 MoS_2 的局部应变图^[94]; (b) 系统中平均应力大小与旋转角度的关系^[94]; (c) 无应力的情况下, 转角 WSe_2 第一莫尔价带的贝里曲率分布, 白色六边形对应莫尔布里渊区^[30]; (d) 沿 zigzag 方向引入 0.6% 应力后的贝里曲率分布^[30], 不均匀的分布可以诱导贝里曲率偶极矩的产生; (e) 1.08° 转角双层石墨烯的能带结构, 蓝线标注的两个能带十分平坦^[36]; (f) 不同转角下能带带宽 W (蓝色粗线) 与库仑相互作用能 U (细彩色线) 比较^[36]; (g) 转角过渡金属硫族化合物中可调控的电子特性, 蓝色区域为费米液体 (T^2) 态, 红色区域为奇异金属 (T-linear) 态, 灰色区域为绝缘态^[39]

Fig. 2. Characteristics of two dimensional moiré superlattices: (a) Calculated patterns of local strain for twisted MoS_2 at twist angle 2.6° ^[94]; (b) the average (local) strain in the system as a function of twist angle^[94]; (c) the Berry curvature of the top moiré valence band of twisted WSe_2 without strain. The white hexagon indicates the moiré Brillouin zone^[30]; (d) the Berry curvature distribution after introducing a strain strength of 0.6% along zigzag direction^[30], the unbalanced distribution results in finite Berry curvature dipole; (e) the band energy E of magic angle twisted bilayer graphene calculated using an *ab initio* tight-binding method, the bands shown in blue are ultra-flat^[36]; (f) comparison between the bandwidth W (thick blue line) and the on-site Coulomb interaction energy U (thin coloured lines for different values of κ) for different twist angles θ ^[36]; (g) a summary of tunable electronic properties in twisted transition metal dichalcogenides verified by different temperature dependences, blue showed Fermi liquid (T^2) behaviour, red showed strange metal (T-linear) behaviour, grey showed insulating behaviour^[39].

要的. 以常见的转角石墨烯和转角过渡金属硫族化合物为例: 转角石墨烯属于 D_6 点群, 转角 $2H$ 相过渡金属硫族化合物较为复杂, 同质结为 D_3 点群, 异质结为 C_{3v} 点群. 虽然莫尔超晶格的对称性相较转角之前有所降低, 材料仍然具有三重或六重旋转对称性, 这一对称性会使得材料贝里曲率偶极矩为零. 只有 $1T$ 相过渡金属硫族化合物这一类本身对称性就比较低的材料旋转堆叠后形成的莫尔超晶格才满足非线性霍尔效应的对称性要求. 这是否意味着非线性霍尔效应只能在转角 $1T$ 相过渡金属硫族化合物中存在呢? 答案是否定的.

以上的点群描述的都是完美的莫尔超晶格材料. 而在实际中, 范德瓦耳斯相互作用能和界面弹性能会导致原子发生重构现象并产生应力场. 这一现象在石墨烯/ BN 超晶格^[95]、转角石墨烯^[96]、转角过渡金属硫族化合物^[97-100] 中都被观察到. 在这些材料中, 由于不同区域具有不同堆叠方式和不同的堆叠能量, 在原子重构作用下, 堆叠能量低(高)的区域会扩张(收缩). 以转角 MoS_2 为例, 最终会形成如图 2(a) 所示的由畴壁分隔的具有三角形 Bernal 堆积构型的畴阵列^[94]. 通过观察透射电子显微镜中衍射图像的强度, Yoo 等^[96] 发现转角石墨烯中的原子重构现象仅在 $\theta < 1^\circ$ 比较明显, 随角度变大逐渐减弱. 与转角石墨烯相比, 转角过渡金属硫族化合物因过渡金属硫族化合物缺乏反旋转对称性而具有更多样的特性. 研究者们通过透射电子显微镜、扫描隧道显微镜、原子力显微镜等多种手段对不同转角、不同堆叠层数的转角过渡金属硫族化合物进行观察, 发现在 $\theta < 3^\circ$ 的样品中均可观察到原子重构现象^[97-100]. 原子重构会在超晶格中产生复杂的应力场(图 2(b))^[94,101], 此外, 在样品制备过程中也会引入一些微小应力, 这一应力足以打破材料对称性. Xie 等^[102] 和 Kerelsky 等^[103] 在扫描隧道显微镜下观测到的低对称性图形证实了这一点. 因此, 小转角时, 莫尔超晶格的对称性被自身的原子重构或外界应力打破, 满足非线性霍尔效应的要求.

3.2 二维莫尔超晶格的贝里曲率特性

除了需要满足对称性要求外, 产生贝里曲率偶极矩的另一个条件是材料有非零的贝里曲率. Serlin 等^[104] 和 Sharpe 等^[105] 发现, 在魔角石墨烯导带被填充至 $3/4$ 时, 电子填充到自旋和能谷都极

化的具有非零陈 (Chern) 数的莫尔子带, 导致了可观测的反常霍尔效应. 这一现象证明转角石墨烯体系具有非平庸的拓扑性质. Ma 等^[106] 和 Sinha 等^[107] 分别在单层+单层和双层+双层的转角石墨烯中观测到了由非平庸拓扑和贝里曲率导致的非定域 (nonlocal) 输运信号. 不仅如此, 后续的理论计算和实验测量发现转角石墨烯中的贝里曲率可以影响体系的输运性质: 贝里曲率分布的均一性可以影响转角石墨烯中的分数关联绝缘态^[108,109], 超导刚度也与量子几何相关^[110,111]. 虽然贝里曲率对转角石墨烯输运性质的具体影响还有待进一步研究, 目前研究足以说明转角石墨烯体系中具有非零的贝里曲率.

单层六方结构过渡金属硫族化合物由于反演对称中心的缺失而具有非零的贝里曲率^[112-117], 对于转角过渡金属硫族化合物, 不同研究组都对其贝里曲率进行过计算(图 2(c), (d))^[30], 并对贝里曲率对材料性质的影响进行过预测. Wu 等^[118] 计算了转角 $MoTe_2$ 中的贝里曲率, 通过对莫尔布里渊区内的贝里曲率进行积分, 发现莫尔超晶格的能带具有非平庸的拓扑性质. 当费米面处于第一和第二莫尔价带之间的能隙时, 系统是一个量子自旋霍尔绝缘体. Yu 等^[119] 对实空间中转角 $MoSe_2$ 贝里相位的分布进行了计算, 同样认为系统可以实现量子自旋霍尔效应. Devakul 等^[120] 计算了转角 WSe_2 的能带及贝里曲率, 认为莫尔超晶格中的平带和均匀分布的贝里曲率相结合, 有望在分数填充时实现分数量子反常霍尔效应. 实验结果与理论预测一致, Li 等^[121] 制作了接近 60° 转角的 $MoTe_2/WSe_2$, 在体系价带半填满时观测到了量子反常霍尔效应, 在价带完全填满时观测到了量子自旋霍尔效应. Cai 等^[122] 和 Zeng 等^[123] 在转角 $MoTe_2$ 体系中, 通过光学手段测到了 $2/3$ 和 $3/5$ 分数填充处的分数量子反常霍尔效应. 这一系列研究都说明转角过渡金属硫族化合物具有非零贝里曲率, 可以作为研究非线性霍尔效应的平台.

3.3 强关联效应

电子在晶体内的运动会受到晶格周期势的影响, 从而形成电子能带结构. 莫尔超晶格会产生空间尺度几十甚至上百倍于原子晶格常数的周期性势场, 反映在倒空间内, 就是布里渊区缩小, 能带发生折叠产生带宽为几或几十 meV 的平带(图 2(e)).

在这样的平带中, 电子与电子之间的库仑相互作用强度将超越由带宽决定的电子动能 (图 2(f)), 引发强关联效应^[36].

早在 2011 年, Bistritzer 和 MacDonald^[124] 就计算了不同转角时转角石墨烯的能带结构. 他们发现, 当旋转角度小于 2° 时, 两层石墨烯之间的层间耦合会变得很强, 最低能带的带宽和狄拉克点的费米速度会发生急剧变化, 并呈现出非单调行为. 在某些独特的角度 ($\theta=1.05^\circ, 0.5^\circ, 0.35^\circ, 0.24^\circ, 0.2^\circ$), 即现在公认的魔角 (magic angle) 处, 狄拉克点费米速度为零. 同时, 最低导带和最高价带极为平坦, 可以导致强关联效应. 然而由于技术发展的限制和样品制备的困难, 较少有课题组实现精确的转角, 对转角石墨烯的探索集中在范霍夫奇点以及莫尔能带全填满处的绝缘态^[125-130]. 直到 2018 年, Cao 等^[36] 成功制备出魔角石墨烯电子器件. 他们发现, 魔角石墨烯在能带半填充时表现出绝缘态, 并认为这种绝缘态可能来源于电子在超晶格中局域化而产生的莫特相变, 这在没有强关联效应的情况下是不可能出现的. 此外, 通过调节载流子浓度使体系脱离这些关联绝缘态时, 他们还观察到了与铜氧化物高温超导类似的超导现象. 超导转变温度与玻色爱因斯坦凝聚温度的比值高达 0.37, 说明观测到的超导来源于电子-电子之间的强相互作用而不是电子-声子耦合^[34]. 这两项发现证明转角体系是研究强相互作用的理想材料, 在短时间内引起了科研人们的兴趣.

随后, 人们在各种转角体系中观察到了更多强关联作用导致的有趣物理现象. 在非魔角单层+单层转角石墨烯, 双层+双层转角石墨烯, 单层+双层转角石墨烯, 单层+单层+单层转角三层石墨烯等各种石墨烯超晶格中, 探测到了诸如整数和分数填充的关联绝缘态^[131-140]、超导^[141-144]、奇异金属态^[145]、向列相^[146-148]等现象. 在转角过渡金属硫族化合物中, 由于其能带带宽随角度连续变化, 强关联效应可以在更大角度范围内出现. 在转角 WSe_2 , WSe_2/WS_2 , $\text{MoSe}_2/\text{WS}_2$ 和 $\text{MoSe}_2/\text{WSe}_2$ 体系中探测到了诸如关联绝缘态^[37,149]、Wigner 晶格态^[150]、非传统铁电^[151]、莫尔激子^[152-155]等物理现象. 目前看来, 强关联效应在小转角莫尔超晶格体系中普遍存在, 这一效应是否会对非线性霍尔效应产生影响成为一个值得探索的问题.

3.4 可调控的电子特性

在莫尔超晶格体系中探索非线性霍尔效应的另一个好处是莫尔超晶格的能带和输运性质可以便捷地被组成成分、转角、载流子浓度、电场等各个因素调控. 通过选择不同的二维材料和不同的堆叠方式, 可以在保留单层二维材料特殊性质的同时按需设计体系对称性、自旋自由度和能谷自由度等参数, 实现对体系结构和物性的控制.

通过控制两层材料之间的转角, 可形成具有不同周期的莫尔超晶格. 同质结的超晶格周期长度 L 与旋转角度 θ 关系为 $L = a_0/2\sin(\theta/2)$, 其中 a_0 为材料的晶格常数. 异质结的超晶格周期长度为 $L = a_1/\sqrt{\delta^2 + \theta^2}$, 其中 $\delta = |a_2 - a_1|/a_2$ 为两种材料晶格常数 a_1 和 a_2 的不匹配度. 不同转角对应不同周期性势场以及不同能带宽度, 1.5° 以上的转角过渡金属硫族化合物的能带宽度甚至随转角单调变化^[37,120], 方便人们调控.

此外, 通过改变载流子浓度和电场, 可以连续调节能带结构, 实现能隙的开启和闭合以及不同输运能态的切换. 在以魔角石墨烯为代表的转角石墨烯体系中, 通过调节载流子浓度, 系统可以从普通绝缘态切换到奇异金属态、关联绝缘态甚至铁磁态^[145,156]. 而在转角过渡金属硫族化合物中, Li 等^[38]、Ghiotto 等^[39] 和 Huang 等^[30] 观察到了载流子浓度和电场引发的金属-绝缘体连续相变, 在相变点附近看到了关联绝缘态、费米液体和奇异金属态 (图 2(g)). 这种丰富的电子态不仅可以使人们探索不同电子态以及量子临界位置的非线性霍尔效应, 对非线性霍尔效应的基本机制有新的认识, 还极大拓展了二维材料的功能空间, 对设计新型电子和光电器件非常重要.

4 石墨烯超晶格中非线性霍尔效应的进展

对石墨烯超晶格中非线性霍尔效应的探索起源于理论预测的巨大贝里曲率偶极矩. Pantaleón 等^[29] 用一个单轴应力描述原子重构产生的应力场, 对有应力的转角石墨烯中的贝里曲率偶极矩做出计算. 他们发现, 应力可通过在两层中产生相反符号的有效规范场 (gauge field) 以及改变堆叠结构从而改变层间隧穿效应, 这两种效应显著扭曲能带结

构(图 3(a)). 转角石墨烯中平带的出现使得费米速度和贝里曲率集中分布在能带反交叉 (anticrossing) 的位置附近(图 3(b)), 而不是像普通材料一样弥散在整个布里渊区中, 因而体系的贝里曲率偶极矩能达到十几纳米(图 3(c), (d)), 比普通材料大两个数量级. Zhang 等^[22] 计算了不同转角及不同应力大小的转角石墨烯中的贝里曲率偶极矩. 他们发现, 巨大的贝里曲率偶极矩仅在转角为魔角 1.1° 附近时出现(图 3(e)), 这是由于其他转角时体系的能带宽度远大于应力导致的规范势, 应力并不能显著影响贝里曲率的均匀分布. 此外, 他们还计算了应力-栅压空间内的偶极矩, 发现应力为 $\pm 0.2\%$ 时的导带顶端和价带底端出现了拓扑能带反转导致的蝴蝶状图案(图 3(f)). 这一特性可以用于拓扑相变的探测.

在理论方面将非线性霍尔效应与探测体系相变关联起来的还有 Chakraborty 等^[27]、Pantaleón 等^[25] 和 Yang 等^[28]. Chakraborty 等^[27] 计算了有应力的双层+双层转角石墨烯中的非线性霍尔响应,

发现垂直电场引起的拓扑相变伴随着特定动量点的能带闭合, 会改变该动量点附近的贝里曲率的分布, 从而导致相变时贝里曲率偶极矩的符号变化以及非线性霍尔响应的方向变化(图 3(g)). Pantaleón 等^[25] 发现当魔角石墨烯能带被填充到某些位置时, 远程 (remote) 能带对霍尔信号贡献很大, 而中心能带的贡献会受到抑制. 在出现掺杂引起的能带反转时, 远程能带引起的霍尔信号会得到显著增强. Yang 等^[28] 认为非线性霍尔效应可以用于区分能带半填满时金属-绝缘态相变后绝缘态的性质. 体系是自旋极化的谷间相干态时, C_2T 对称性的存在将导致贝里曲率偶极矩为零, 无法观察到非线性霍尔效应. 仅当体系是自旋极化的量子霍尔态时, 贝里曲率偶极矩才不为零. 自旋-能谷极化态和自旋极化的能谷霍尔态可以靠磁场下的非线性霍尔效应区分. 对于自旋极化的能谷霍尔态, 仅当 z 方向存在磁场时, 贝里曲率偶极矩才非零. 而对于自旋-能谷极化态, 在 x 方向或 z 方向存在磁场时, 都能出现非零贝里曲率.

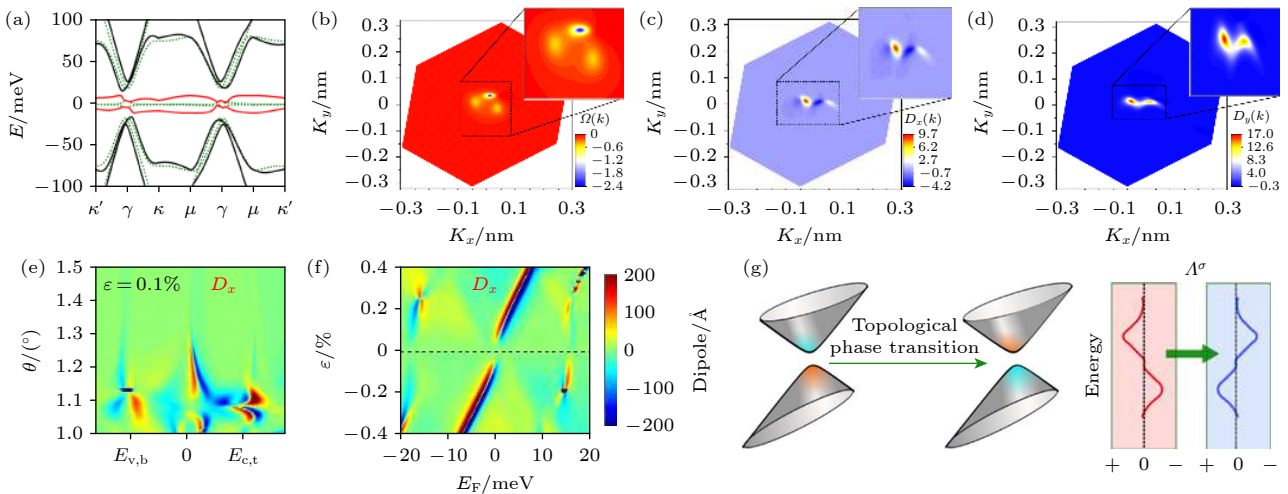


图 3 石墨烯超晶格中非线性霍尔效应的理论研究 (a) 1.05° 魔角石墨烯在 0.3% 应力下的能带结构 (红线和黑色线), 无应力时的能带结构为绿色虚线^[29]; (b) 第一莫尔导带的贝里曲率分布^[29]; (c), (d) 贝里曲率偶极矩 x (c) 和 y (d) 方向的分量在莫尔布里渊区内的分布, 插图为贝里曲率和偶极矩集中区域的放大图^[29]; (e) 贝里曲率偶极矩对旋转角度和掺杂的依赖性, 转角接近第一个魔角时, 带边出现约 200 \AA 的巨大贝里曲率偶极矩^[22]; (f) 贝里曲率偶极矩对于费米面和应力的依赖性^[22]; (g) 拓扑相变过程中能带边缘附近贝里曲率分布的变化, 贝里曲率偶极矩在相变过程中发生符号反转^[27]

Fig. 3. Theoretical studies of the nonlinear Hall effect in graphene superlattices: (a) Band structure of twisted bilayer graphene with a twist angle $\theta = 1.05^\circ$ and uniaxial strain of 0.3% (red and black lines), the band structure for the unstrained twisted bilayer graphene is shown as green dotted lines^[29]; (b) Berry curvature of the bottom moiré conduction band^[29]; (c), (d) distribution of the x (c) and y (d) component of the Berry curvature dipole, insets in each panel are the enlarged regions where the corresponding Berry curvature and dipole are concentrated^[29]; (e) twist angle and doping dependence of the Berry curvature dipole, a giant Berry curvature dipole of order $\sim 200 \text{ \AA}$ appears near all the band edges for a twist angle near the first magic angle^[22]; (f) evolution of the Berry curvature dipole with respect to both the Fermi energy E_F and the strain ϵ ^[22]; (g) the change of the Berry curvature distribution near the band edges during the topological phase transition, Berry curvature dipole undergoes a sign reversal across the phase transition^[27].

实验上, Sinha 等^[20]在双层+双层转角石墨烯材料中测到了贝里曲率偶极矩导致的非线性霍尔效应. 在这一体系中, 垂直电场可以通过调制能带结构来改变平带的陈数, 引发拓扑相变. 他们发现, 相变前后体系中的非线性霍尔信号发生剧烈变化(图 4(a)), 从实验数据中得出的贝里曲率偶极矩出现变号现象(图 4(b)). 他们对体系的能带计算进一步说明贝里曲率偶极矩的变号的确来源于垂直电场引发的拓扑相变. 这项工作不仅证明了石墨烯

超晶格中贝里曲率偶极矩的存在, 还展示了非线性霍尔效应在探测拓扑相变方面的可能性.

有趣的是, 在单层石墨烯与 BN 形成的超晶格^[24]以及单层+单层转角石墨烯^[23]中, 实验显示观测到的非线性信号由无序导致. He 等^[24]认为, 单层石墨烯与 BN 形成的超晶格体系中存在的三重旋转对称性会导致贝里曲率偶极矩为零, 而体系的空间反演对称性破缺会使得石墨烯 K 和 K' 能谷具有相反的手性, 导致斜散射的发生, 从而产生

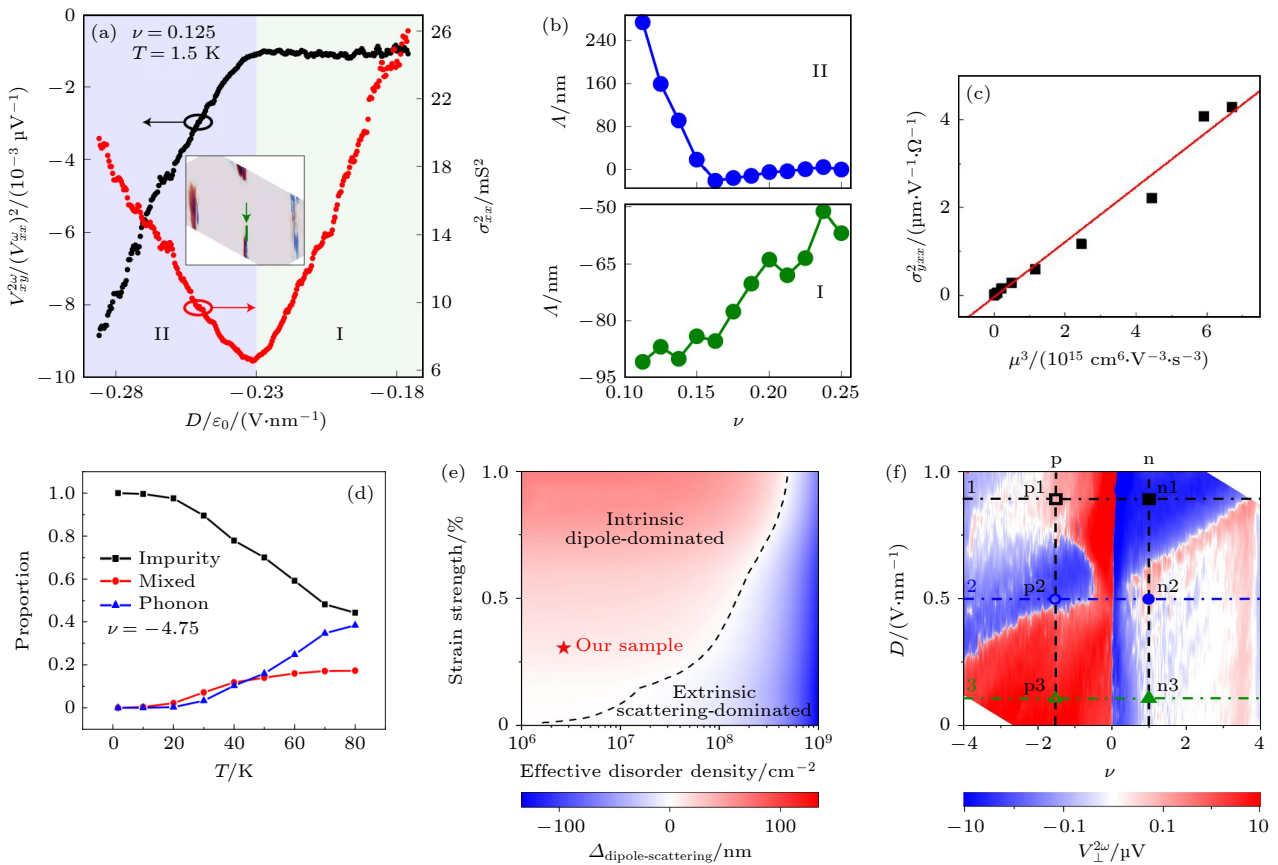


图 4 石墨烯超晶格中非线性霍尔效应的实验研究 (a) 非线性霍尔电压(左轴)和纵向电导率的平方(右轴)对转角双层+双层石墨烯中垂直电场的依赖性, 能带的谷陈数在两个区域中发生变化(区域 I 具有浅绿色背景, 区域 II 具有浅蓝色背景)^[20]; (b) 贝里曲率偶极矩在两各区域内符号相反^[20]; (c) 石墨烯/氮化硼超晶格中的非线性电导率与迁移率的立方成线性关系, 表明观测到的非线性霍尔效应由无序引起^[24]; (d) 杂质、声子和混合偏斜散射对非线性霍尔信号的贡献对温度依赖性^[23]; (e) 非线性霍尔效应的相图, 虚线表示贝里曲率偶极矩和散射对非线性霍尔信号的贡献相等的位置, 红色(蓝色)区域代表偶极矩(散射)主导的区域^[26]; (f) 转角单层+单层石墨烯中的二次谐波霍尔电压符号随掺杂和垂直电场改变^[26]

Fig. 4. Experimental observations of the nonlinear Hall effect in graphene superlattices: (a) Dependence of normalized nonlinear Hall voltage (left axis) and square of longitudinal conductivity (right axis) on displacement field in twisted double bilayer graphene, the valley Chern numbers of the bands change across the two regimes (regime I with the light-green background and regime II with the light-blue background)^[20]; (b) extracted Berry curvature dipole shows opposite sign for the two regimes^[20]; (c) the nonlinear conductivity scales linearly with the cube of mobility in graphene/BN superlattices, indicating disorder-induced nonlinear Hall effect^[24]; (d) temperature dependence of the distribution of the contributions to the nonlinear Hall signal from impurity, mixed, and phonon skew scatterings^[23]; (e) phase diagram of the nonlinear Hall effect, the dashed line represents the position where the Berry curvature dipole and the scattering contribute equally to the nonlinear Hall signal, the red (blue) area represents the dipole (scattering) dominated area^[26]; (f) the second harmonic Hall voltage in twisted bilayer graphene change signs when tuning the filling and displacement field^[26].

非线性信号. 实验中, 他们在零磁场下在纵向 (xx) 和横向 (xy) 方向上同时观察到显著的正比于输入电流二次方的二倍频信号. 不同温度下的非线性霍尔信号显示二倍频电导与系统迁移率的三次方成正比 (图 4(c)), 换算后即 $V_{\perp}^{2w}/(V_{\parallel}^w)^2 \propto \sigma_{xx}^2$. 以上两个证据证明观察到的非线性霍尔信号由斜散射造成.

在转角石墨烯体系中, Duan 等^[23] 观察到了无序导致的非线性信号并对其进行仔细研究. 他们发现, 零温下的非线性信号完全由杂质斜散射决定. 随着温度升高, 声子斜散射贡献增加, 但杂质斜散射贡献减少, 在较高温度下两种机制会互相竞争 (图 4(d)). 虽然这两项工作默认三重旋转对称性没有被打破, 各种实验表明器件制备过程中引入的应变而引起的三重旋转对称性破缺会导致非零的贝里曲率偶极矩. 尽管 Duan 等^[23] 认为, 即便应力存在, 应力产生的贝里曲率偶极矩产生的非线性信号应该比观察到的无序导致的非线性信号小 3 个数量级, Pantaleón 等^[25] 认为 Hartree 势和 BN 衬底的存在而导致的能带结构重整化可以增大贝里曲率偶极矩, 在无需考虑无序的情况下解释 Duan 等^[23] 观察到的大信号. 石墨烯超晶格体系中的非线性霍尔效应究竟是由贝里曲率偶极矩主导还是由无序主导, 成为了一个需要解决的问题.

Zhong 等^[21] 通过调节 AB-BA 堆叠双层 + 双层转角石墨烯中的载流子浓度和垂直电场, 发现了由无序主导向贝里曲率偶极矩主导的非线性霍尔效应的转变. 具体来说, 当系统电导较大时, 贝里曲率偶极矩占主导; 当系统电导变小时, 斜散射逐渐加强并超越偶极矩的贡献.

而在最新一项工作中, Huang 等^[26] 在高迁移率单层 + 单层转角石墨烯样品中探测到了非线性霍尔信号. 消失的纵向非线性信号以及非线性霍尔信号对载流子浓度、垂直电场、温度的响应证明信号来自贝里曲率偶极矩而不是无序. 他们对石墨烯超晶格中两种产生非线性霍尔效应的机制的研究进一步表明: 贝里曲率偶极矩在应力大且杂质浓度低的样品中占主导; 反之, 无序在应力小且杂质浓度高的样品中主导 (图 4(e)). 此外, 虽然过往的实验结论认为垂直方向的电场对这个体系非线性霍尔效应的调制能力是有限的, 并不会导致莫尔能带

产生或关闭能隙^[124,130]. Huang 等^[26] 发现垂直方向电场能够在不改变能带拓扑性质的同时 (没有发生拓扑相变), 通过改变贝里曲率热点在能带上的位置有效地调控贝里曲率偶极矩, 甚至改变偶极矩的方向 (图 4(f)). 这项工作不仅使得人们可以利用非线性霍尔效应来探测能带内贝里曲率在动量空间的分布, 而且对于实现更稳定的拓扑输运, 关联绝缘态和超流体具有重要的意义.

5 过渡金属硫族化合物超晶格中非线性霍尔效应的进展

作为目前除石墨烯超晶格体系外另一类具有稳定强关联效应和非平庸拓扑性质的体系, 过渡金属硫族化合物超晶格中的非线性霍尔效应也引起人们的关注. Huang 等^[30] 首先在单层 + 单层转角二硒化钨体系中观察到贝里曲率偶极矩导致的非线性霍尔效应. 他们发现, 在转角 WSe_2 的第一个莫尔价带被半填满时, 系统的非线性霍尔电压信号相比于远离半填满状态时出现了 2—3 个数量级的增强 (图 5(a)). 相应的非线性霍尔信号产生效率为 1000 V^{-1} , 比之前报道的非转角材料的最大值 (6.25 V^{-1}) 至少高两个数量级. 尽管远离半填充的非线性霍尔信号可以用非零应力导致的非零贝里曲率偶极矩来解释, 半填充附近非线性霍尔信号的巨大增强无法用有限的贝里曲率来理解 (图 5(b)). 为此, 他们研究了体系半填充附近体系电阻随温度的变化, 在半填充附近观测到连续莫特转变以及与重费米子材料类似的质量发散特性, 发现这一特性可以用于解释观测到的巨大非线性信号 (图 5(c)). 这项研究不仅展示了电子-电子相互作用如何与贝里曲率偶极矩结合产生新的量子现象, 而且首次展现了非线性霍尔效应作为一种新工具研究量子临界 (凝聚态物理学中最具挑战性和有趣的问题之一) 的潜力.

Hu 等^[31] 对这一体系的理论计算进一步显示, 垂直电场的改变可以导致第一莫尔价带和第二莫尔价带相互接触并交换贝里曲率从而产生拓扑相变, 相变点附近贝里曲率偶极矩会显著增强. 更重要的是, 他们发现非线性霍尔信号会在拓扑相变前后改变符号 (图 5(d)), 这一发现提供了一种探测拓扑相变和平带拓扑特性的新方法.

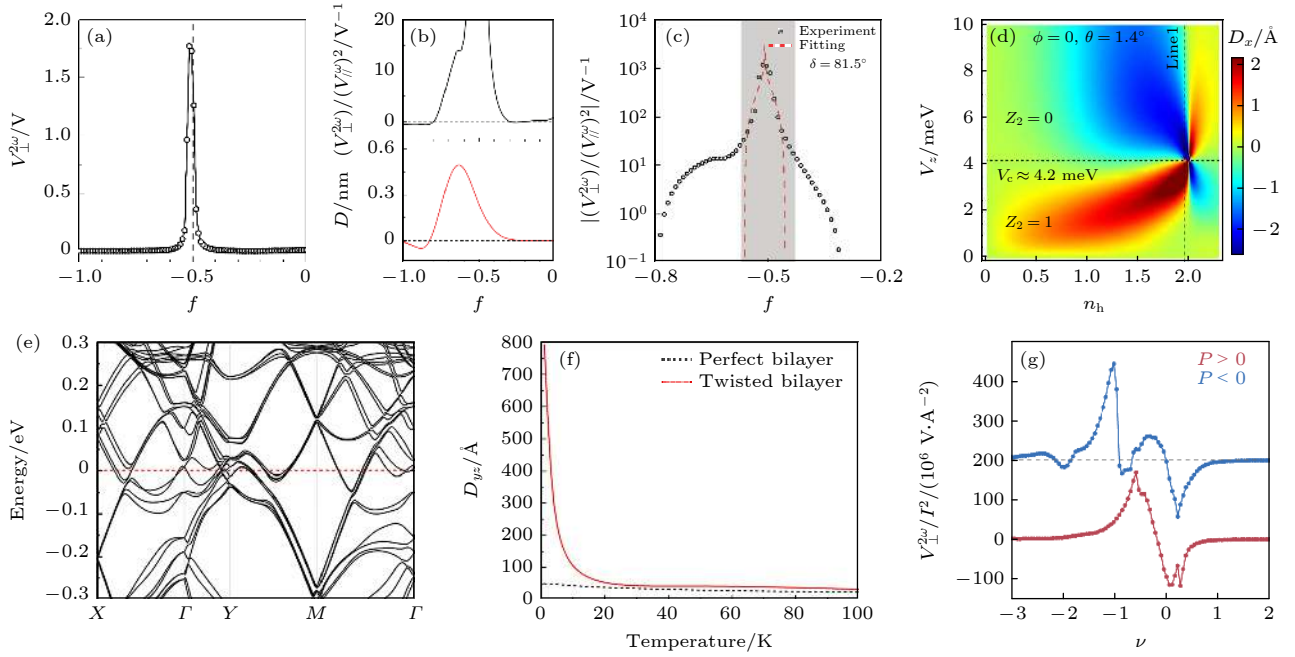


图 5 过渡金属硫族化合物超晶格中非线性霍尔效应的研究 (a) 转角 WSe₂ 中在半填充附近观察到巨大的非线性霍尔信号^[30]; (b) 非相互作用框架中理论计算的偶极矩 (下图) 可用于理解远离半填充位置 (上图) 的实验数据^[30]; (c) 半填充时观察到的巨大信号 (黑点) 可用有效质量发散模型 (红线) 解释^[30]; (d) D_x (x 分量贝里曲率偶极矩) 对 V_z (垂直电场) 和 n_h (空穴填充数) 依赖性, D_x 在相变点附近显著增大^[31]; (e) 转角双层 WTe₂ 的能带结构 ($\theta = 29.4^\circ$)^[32]; (f) 转角双层 WTe₂ ($\theta = 29.4^\circ$) 和普通双层 WTe₂ 的贝里曲率偶极矩随温度的变化^[32]; (g) 非线性霍尔信号在莫尔势存在 ($P < 0$) 和不存在时 ($P > 0$) 随填充因子的变化. 仅当 $P < 0$ 时, 才能在关联绝缘状态下观察到非线性霍尔信号^[33]

Fig. 5. Studies of the nonlinear Hall effect in transition metal dichalcogenides superlattices: (a) Second harmonic Hall voltage versus filling in twisted WSe₂, a sharp peak is observed near the half-filling^[30]; (b) theoretical calculated dipole in non-interacting picture (bottom panel) can be used to understand the experimental data away from half-filling (top panel)^[30]; (c) theoretical fitting using the effective mass divergence formula (red line) can be used to understand the observed giant signal at half filling (black dots)^[30]; (d) V_z (out of plane displacement field) and n_h (number of holes per unit cell) dependence of D_x (x component Berry dipole), D_x is strongly enhanced near the phase transition point^[31]; (e) the band structure of twisted bilayer WTe₂ ($\theta = 29.4^\circ$)^[32]; (f) the temperature dependence of Berry curvature dipole for twisted bilayer WTe₂ ($\theta = 29.4^\circ$) and perfect bilayer WTe₂^[32]; (g) filling-factor-dependent nonlinear Hall signal for with ($P < 0$) and without ($P > 0$) moiré potential, respectively. Nonlinear anomalous Hall resets are observed at the correlated insulating states only for $P < 0$ ^[33].

相比于石墨烯超晶格, 过渡金属硫族化合物超晶格的复杂性在于过渡金属硫族化合物本身可以具有六方晶系以外的晶体结构. 比如, 属于正交晶系的 T_d 相 WTe₂ 比六方晶系的 $2H$ 相 WTe₂ 能量更低. He 和 Weng^[32] 提出, 转角 WTe₂ 体系的能带结构十分复杂, 当费米能级从电荷中性点偏移时, 费米能级在狭窄的能量区域内经历多个能带反交叉 (图 5(e)), 导致电荷中性点周围的贝里曲率偶极矩发生剧烈的符号变化. 多次的能带交叉会使得能带边缘具有较大的贝里曲率梯度, 从而导致巨大的贝里曲率偶极矩和强烈的非线性霍尔响应. 以 29.4° 转角 WTe₂ 为例, He 和 Weng^[32] 的计算表明体系的贝里曲率偶极矩在低温下 (< 20 K) 有显著提升, 甚至能达到 140 nm (图 5(f)).

尽管转角 WTe₂ 体系中的非线性霍尔效应还没

有在实验上被观测到, Kang 等^[33] 制备了双层 T_d -WTe₂ 与单层 $1H$ -WSe₂ 的莫尔超晶格, 探测了这一面心长方点阵中的非线性霍尔效应. 他们发现, 由于双层 T_d -WTe₂ 具有铁电特性, 这一体系中的莫尔势场可以通过调节电场方向开启或关闭. 在莫尔势场关闭的情况下, 贝里曲率及其偶极矩集中在 WTe₂ 导带和价带边缘附近, 非线性霍尔信号在电荷中性点附近很强; 在莫尔势场开启并产生平带时, 贝里曲率布里渊区内重新分布, 相反符号的贝里曲率偶极矩集中在 Hubbard 带边, 从而导致在关联绝缘态处观察到非线性霍尔电压的剧烈变化 (图 5(g)). 这一工作说明材料铁电特性对非线性霍尔效应的调控不仅可以发生在非莫尔超晶格材料中^[86], 对莫尔超晶格材料同样适用, 展示了通过结合不同对称性材料来创造新的功能性莫尔超晶格的潜力.

6 总结与展望

由于非线性霍尔效应在整流以及倍频器件中巨大的应用潜力, 该效应自提出以来一直受到人们的广泛关注. 二维莫尔超晶格由于具有可观的贝里

曲率、对称性破缺、强关联效应和可调控的能带结构这四点特性, 可以为非线性霍尔效应的研究引入更多可能性. 本文总结了以石墨烯超晶格和过渡金属硫族化合物超晶格为代表的二维莫尔超晶格中近年有关非线性霍尔效应的研究进展 (不同系统中非线性霍尔效应的强度和主导机制已在表 2 中列

表 2 不同材料系统中非线性霍尔效应实验总结. 最大 V^{2w} 为实验中测得的最大二倍频输出, V^w, I^w 为此时输入电压、电流, 非线性霍尔效应强度可由 $V^{2w}/(V^w)^2$ 或 $V^{2w}/(I^w)^2$ 反映
Table 2. Nonlinear Hall effect observed in different systems. V^{2w} is the observed highest second harmonic signal, V^w and I^w are the input voltage and current at this time, respectively. The strength of the nonlinear Hall effect can be determined by $V^{2w}/(V^w)^2$ or $V^{2w}/(I^w)^2$.

体系	维度	主导机制	温度/K	最大 V^{2w}/V	V^w/V	I^w/A	$V^{2w}/(V^w)^2 / V^{-1}$	$V^{2w}/(I^w)^2 / (V \cdot A^{-2})$
双层WTe ₂ ^[12]	2	贝里曲率偶极矩	10—100	2×10^{-4}	1×10^{-2}	1×10^{-6}	2	2×10^8
多层WTe ₂ ^[13]	2	贝里曲率偶极矩 & 斜散射	1.8—100	2.5×10^{-5}	7×10^{-4}	—	51	—
多层WTe ₂ ^[86]	2	贝里曲率偶极矩	80	9×10^{-6}	—	8×10^{-6}	5×10^{-2}	1.4×10^5
双层MoTe ₂ ^[87]	2	贝里曲率偶极矩 & 斜散射	1.6—100	1.3×10^{-4}	—	9.7×10^{-5}	2×10^{-3}	1.4×10^4
Bi ₂ Se ₃ ^[79]	2	斜散射	2—200	1.5×10^{-5}	—	1.5×10^{-3}	—	6.7
LaAlO ₃ /SrTiO ₃ 异质结 ^[93]	2	贝里曲率偶极矩	1.5	1.2×10^{-4}	—	2×10^{-4}	—	3×10^3
WTe ₂ (面内直流电场中) ^[82]	2	贝里曲率偶极矩	5—286	8×10^{-6}	—	5×10^{-5}	—	3.2×10^3
有应力的WSe ₂ ^[84]	2	贝里曲率偶极矩	50—140	1.2×10^{-5}	—	4.5×10^{-6}	—	5.9×10^5
波纹状graphene ^[85]	2	贝里曲率偶极矩	1.5—15	1.2×10^{-6}	—	1.2×10^{-7}	—	8.3×10^7
Twisted double bilayer graphene ^[20]	2	贝里曲率偶极矩	1.5—25	4×10^{-5}	1.3×10^{-4}	8×10^{-8}	2×10^3	6.3×10^9
Graphene/BN 超晶格 ^[24]	2	斜散射	1.6—120	1.3×10^{-4}	9×10^{-3}	5×10^{-6}	1.6	5.2×10^6
Twisted bilayer graphene ^[23]	2	斜散射	1.7—80	1×10^{-3}	6×10^{-3}	1×10^{-6}	27	1×10^9
Twisted double bilayer graphene ^[21]	2	贝里曲率偶极矩 & 斜散射	1.7—20	2×10^{-3}	—	1×10^{-6}	—	2×10^9
Twisted bilayer graphene ^[26]	2	贝里曲率偶极矩	1.5—80	2.3×10^{-6}	6.8×10^{-4}	1×10^{-7}	5×10^2	2.3×10^8
Twisted WSe ₂ ^[30]	2	贝里曲率偶极矩	1.5-30	2×10^{-2}	4×10^{-3}	5×10^{-11}	1.2×10^3	8×10^{18}
WTe ₂ /WSe ₂ 超晶格 ^[33]	2	贝里曲率偶极矩	30—100	1.5×10^{-3}	—	1×10^{-6}	—	1.5×10^9
多层MoTe ₂ ^[71]	3	无序散射	2—40	4×10^{-7}	2×10^{-3}	—	10^{-1}	—
WTe ₂ 块材 ^[88]	3	贝里曲率偶极矩或无序散射	1.4—4.2	1.8×10^{-6}	—	4×10^{-3}	—	1.1×10^{-1}
Cd ₃ As ₂ ^[88]	3	贝里曲率偶极矩或无序散射	1.4-4.2	7.5×10^{-7}	—	3.5×10^{-3}	—	6.1×10^{-2}
NbP (Pt电极) ^[89]	3	无序散射	300—350	9×10^{-5}	—	5×10^{-5}	—	3.6×10^4
TaIrTe ₄ ^[72]	3	贝里曲率偶极矩 & 无序散射	2—300	1×10^{-4}	—	6×10^{-4}	—	2.8×10^2
Ce ₃ Bi ₄ Pd ₃ ^[90]	3	贝里曲率偶极矩	0.4—4	8×10^{-7}	—	1×10^{-2}	—	8×10^{-3}
(Pb _{1-x} Sn _x) _{1-y} In _y Te ^[91]	3	贝里曲率偶极矩	3—40	4×10^{-8}	—	6×10^{-5}	—	11
Pb _{1-x} Sn _x Te ^[74]	3	贝里曲率偶极矩	5—300	1×10^{-3}	—	3×10^{-5}	—	1.1×10^6
ZrTe ₅ ^[75]	3	贝里曲率偶极矩	2—100	1×10^{-5}	1.1×10^{-2}	—	8×10^{-2}	—
BaMnSb ₂ ^[76]	3	贝里曲率偶极矩	100—400	4×10^{-4}	—	2×10^{-4}	—	1×10^4
α -(BEDT-TTF) ₂ I ₃ ^[92]	3	贝里曲率偶极矩	4.2—40	1.3×10^{-6}	—	1×10^{-3}	—	1.3

出), 发现这两个系统各具特点, 从基础研究的角度展现出了对非线性霍尔效应大小和方向的调控, 以及利用非线性霍尔效应探测拓扑相变、贝里曲率动量空间分布和量子临界的潜力. 根据本文内容, 对二维莫尔超晶格中非线性霍尔效应的研究方向和潜在应用做出以下展望.

6.1 寻找具有更大贝里曲率偶极矩的材料

目前实验观测到非线性霍尔效应的二维超晶格体系还局限于石墨烯和二硒化钨的超晶格系统. 石墨烯和二硒化钨的能带本身都不具备倾斜的狄拉克锥结构, 实现非零贝里曲率偶极矩是通过制备器件过程中引入的微小应力. 作为基础研究的平台, 微小的应力已经足以打破体系的三次对称性, 产生可观测的非线性霍尔效应. 而从未来应用的角度, 器件还需要引入更大的应力以实现更大的贝里曲率偶极矩. 一种可行的方法是利用化学气相沉积制备具有大应力结构的莫尔超晶格阵列 (图 6(a))^[157]. 另一种有效的方法是采用第二类外尔半金属或者第二类狄拉克半金属这两类本身具有贝里曲率偶极矩的材料. 比如, 理论计算单层+单层转角 WTe_2 的贝里曲率偶极矩可达到 140 nm, 远大于双层 WTe_2 中的 6 nm^[32]. 更多转角第二类半金属材料的莫尔

超晶格结构是否在费米面附近具有可观的贝里曲率偶极矩, 还需要未来更多理论计算的研究^[160].

6.2 研究产生非线性霍尔效应的其他可能机制

目前为止, 大部分研究者认为贝里曲率偶极矩和无序是两种可以产生非线性霍尔效应的机制. 但在实验中出现了观测到的二倍频霍尔信号远大于理论计算的情况^[20], 尽管作者用实验中应力的复杂性解释这一现象, 我们不排除还有其他产生非线性霍尔效应机制的可能性. 比如, 目前大部分人在计算时仅考虑能带内的跃迁 (intraband transition) 对非线性霍尔效应的贡献, 而 Kaplan 等^[161] 的计算表明在多个能带同时存在的情况下, 带间跃迁 (interband process) 可能会贡献额外的非线性霍尔效应信号. 是否还有其他被忽略的贡献, 以及是否还有独立于贝里曲率偶极矩和无序的新机制, 是未来值得探索的问题.

6.3 利用非线性霍尔效应探测莫尔超晶格的相变

金属 (掺杂) 狄拉克系统中相互作用驱动的对称性破缺可以表现为埋在费米能级以下节点 (nodal

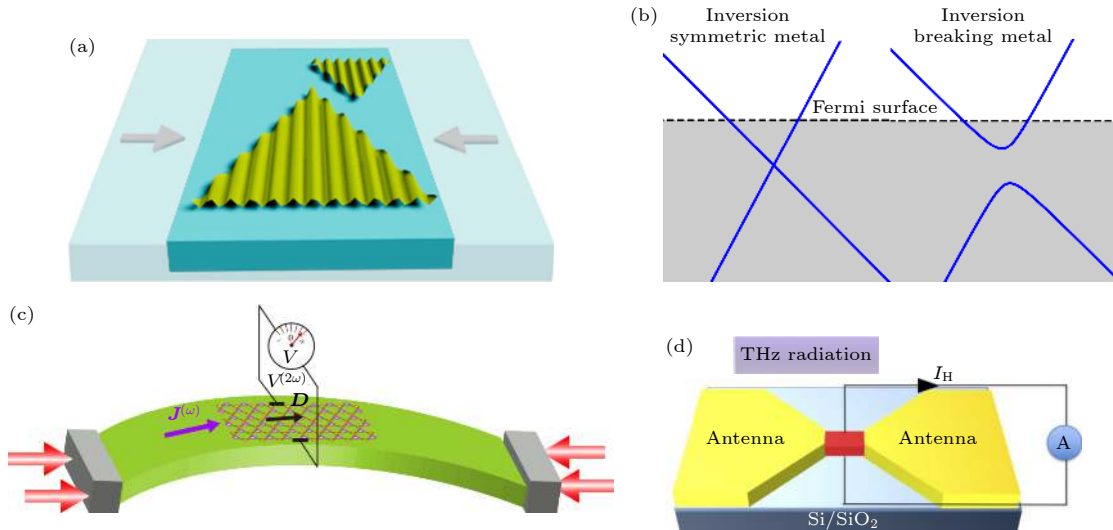


图 6 非线性霍尔效应的潜在研究和应用 (a) 利用化学气相沉积制备具有大应力结构的莫尔超晶格阵列^[157]; (b) 利用非线性霍尔效应探测莫尔超晶格的相变^[158]; (c) 利用二维超晶格器件进行高灵敏度应力探测^[159]; (d) 基于二维莫尔超晶格中非线性霍尔效应的太赫兹探测^[19]

Fig. 6. Potential research area and application of the nonlinear Hall effect: (a) Fabrication of moiré superlattice arrays with large stress structures by chemical vapor deposition^[157]; (b) probing the phase transition of moiré superlattice using nonlinear Hall effect^[158]; (c) high-sensitivity strain detection using two-dimensional superlattice devices^[159]; (d) terahertz detection based on nonlinear Hall effect in moiré superlattice^[19].

point) 处的自发能隙生成. 在这个转变过程中, 线性电导率大小及变化是有限的, 这使得在线性传输中直接观测变得相对困难. 2020 年, Rostami 和 Juričić^[158] 提出了利用非线性霍尔效应作为反演对称性破缺时这种转变的直接探测方法 (图 6(b)), 因为非线性霍尔电导率只有在反演对称打破时才是非零的. 目前的实验也表明在体系相变点附近, 非线性霍尔信号会发生剧烈的变化^[20,30,86]. 我们相信, 非线性霍尔效应可以作为新的探测手段, 在探测体系相变方面发挥重要作用.

6.4 利用非线性霍尔效应研究二维莫尔磁性材料的磁结构

磁性材料中尼尔矢量 (Néel vector) 作为新型自旋电子器件的状态变量, 其精确测量是一个具有挑战性的问题. 理论研究发现非线性霍尔效应对尼尔矢量方向有灵敏的响应, 可以用来探测 PT 不变 (PT-invariant) 反铁磁材料的磁序^[162–165]. 利用二维超晶格结构调控范德瓦耳斯磁性材料的磁性行为是目前新兴的研究方向^[166]. 我们相信未来非线性霍尔效应作为一个有效的探测手段, 会在二维莫尔磁性材料的磁结构探测方面发挥出更大的作用.

6.5 基于二维莫尔超晶格的太赫兹探测和应力探测

高频整流广泛应用于红外、远红外和亚毫米波段的探测器和传感器技术. 然而, 电子二极管和光子二极管的工作频率之间存在所谓的太赫兹间隙 (terahertz gap, 0.1–10 THz)^[167]. 该频率范围内的整流技术仍在开发中. 通过在二维超晶格材料中调控里里曲率偶极矩, 有望实现室温下具有巨大响应和超高灵敏度的太赫兹探测 (图 6(d))^[17]. 除此之外, 二维超晶格材料器件在高灵敏度应力探测领域也有令人期待的潜力 (图 6(c))^[159,168].

参考文献

- [1] Hall E H 1879 *Am. J. Math.* **2** 287
- [2] Klitzing K V, Dorda G, Pepper M 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 494
- [3] Nagaosa N, Sinova J, Onoda S, MacDonald A H, Ong N P 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1539
- [4] Sinova J, Valenzuela S O, Wunderlich J, Back C H, Jungwirth T 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 1213
- [5] Xiao D, Yao W, Niu Q 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 236809
- [6] Chang C Z, Zhang J S, Feng X, Shen J, Zhang Z C, Guo M

- H, Li K, Ou Y B, Wei P, Wang L L, Ji Z Q, Feng Y, Ji S H, Chen X, Jia J F, Dai X, Fang Z, Zhang S C, He K, Wang Y, Lu L, Ma X C, Xue Q K 2013 *Science* **340** 167
- [7] Kane C L, Mele E J 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 226801
- [8] Sodemann I, Fu L 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 216806
- [9] Low T, Jiang Y, Guinea F 2015 *Phys. Rev. B* **92** 235447
- [10] You J S, Fang S, Xu S Y, Kaxiras E, Low T 2018 *Phys. Rev. B* **98** 121109
- [11] Zhang Y, Sun Y, Yan B H 2018 *Phys. Rev. B* **97** 041101
- [12] Ma Q, Xu S Y, Shen H, MacNeill D, Fatemi V, Chang T R, Mier Valdivia A M, Wu S, Du Z, Hsu C H 2019 *Nature* **565** 337
- [13] Kang K, Li T, Sohn E, Shan J, Mak K F 2019 *Nat. Mater.* **18** 324
- [14] Du Z Z, Lu H Z, Xie X 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 744
- [15] Ortix C 2021 *Adv. Quantum Technol.* **4** 2100056
- [16] Du Z Z, Wang C M, Li S, Lu H Z, Xie X C 2019 *Nat. Commun.* **10** 3047
- [17] Isobe H, Xu S Y, Fu L 2020 *Sci. Adv.* **6** eaay2497
- [18] Onishi Y, Fu L 2022 arXiv: 2211.17219
- [19] Zhang Y, Fu L 2021 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **118** e2100736118
- [20] Sinha S, Adak P C, Chakraborty A, Das K, Debnath K, Sangani L V, Watanabe K, Taniguchi T, Waghmare U V, Agarwal A 2022 *Nat. Phys.* **18** 765
- [21] Zhong J R, Duan J X, Zhang S H, Peng H M, Feng Q, Hu Y Q, Wang Q S, Mao J H, Liu J P, Yao Y G 2023 arXiv: 2301.12117
- [22] Zhang C P, Xiao J, Zhou B T, Hu J X, Xie Y M, Yan B, Law K T 2022 *Phys. Rev. B* **106** L041111
- [23] Duan J X, Jian Y, Gao Y, Peng H M, Zhong J R, Feng Q, Mao J H, Yao Y G 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 186801
- [24] He P, Koon G K W, Isobe H, Tan J Y, Hu J, Neto A H C, Fu L, Yang H 2022 *Nat. Nanotechnol.* **17** 378
- [25] Pantaleón P A, Phong V T, Naumis G G, Guinea F 2022 *Phys. Rev. B* **106** L161101
- [26] Huang M Z, Wu Z F, Zhang X, Feng X M, Zhou Z S, Wang S, Chen Y, Cheng C, Sun K, Meng Z Y, Wang N 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 066301
- [27] Chakraborty A, Das K, Sinha S, Adak P C, Deshmukh M, Agarwal A 2022 *2D Mater.* **9** 045020
- [28] Yang H, Wang F 2020 arXiv: 2010.05598
- [29] Pantaleón P A, Low T, Guinea F 2021 *Phys. Rev. B* **103** 205403
- [30] Huang M, Wu Z, Hu J, Cai X, Li E, An L, Feng X, Ye Z, Lin N, Law K T 2023 *Natl. Sci. Rev.* **10** nwac232
- [31] Hu J X, Zhang C P, Xie Y M, Law K 2022 *Commun. Phys.* **5** 255
- [32] He Z, Weng H 2021 *npj Quantum Mater.* **6** 101
- [33] Kang K, Zhao W, Zeng Y, Watanabe K, Taniguchi T, Shan J, Mak K F 2023 *Nat. Nanotechnol.* **18** 861
- [34] Cao Y, Fatemi V, Fang S A, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [35] An L H, Cai X B, Pei D, Huang M Z, Wu Z F, Zhou Z S, Lin J X Z, Ying Z H, Ye Z Q, Feng X M, Gao R Y, Cacho C, Watson M, Chen Y L, Wang N 2020 *Nanoscale Horiz.* **5** 1309
- [36] Cao Y, Fatemi V, Demir A, Fang S, Tomarken S L, Luo J Y, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Ashoori R C, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 80
- [37] Wang L, Shih E M, Ghiotto A, Xian L, Rhodes D A, Tan C, Claassen M, Kennes D M, Bai Y S, Kim B, Watanabe K,

- Taniguchi T, Zhu X Y, Hone J, Rubio A, Pasupathy A N, Dean C R 2020 *Nat. Mater.* **19** 861
- [38] Li T X, Jiang S W, Li L Z, Zhang Y, Kang K F, Zhu J C, Watanabe K, Taniguchi T, Chowdhury D, Fu L, Shan J, Mak K F 2021 *Nature* **597** 350
- [39] Ghiotto A, Shih E-M, Pereira G S S G, Rhodes D A, Kim B, Zang J, Millis A J, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J C, Wang L, Dean C R, Pasupathy A N 2021 *Nature* **597** 345
- [40] Xiao D, Chang M C, Niu Q 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1959
- [41] Hall E H 1881 *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **12** 157
- [42] Machida Y, Nakatsuji S, Onoda S, Tayama T, Sakakibara T 2010 *Nature* **463** 210
- [43] Nakatsuji S, Kiyohara N, Higo T 2015 *Nature* **527** 212
- [44] Yasuda K, Wakatsuki R, Morimoto T, Yoshimi R, Tsukazaki A, Takahashi K S, Ezawa M, Kawasaki M, Nagaosa N, Tokura Y 2016 *Nat. Phys.* **12** 555
- [45] Zhang C P, Gao X J, Xie Y M, Po H C, Law K T 2023 *Phys. Rev. B* **107** 115142
- [46] de Juan F, Grushin A G, Morimoto T, Moore J E 2017 *Nat. Commun.* **8** 15995
- [47] Du Z Z, Wang C M, Lu H Z, Xie X C 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 266601
- [48] Singh S, Kim J, Rabe K M, Vanderbilt D 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 046402
- [49] Wang H, Qian X F 2019 *npj Comput. Mater.* **5** 119
- [50] Facio J I, Efremov D, Koepf K, You J S, Sodemann I, Van Den Brink J 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 246403
- [51] Roy S, Narayan A 2022 *J. Phys.: Condens. Matter* **34** 385301
- [52] Yar A, Jasra J, Sabeeh K 2022 *J. Appl. Phys.* **131** 184401
- [53] Zhang Y, van den Brink J, Felser C, Yan B 2018 *2D Mater.* **5** 044001
- [54] Zhou B T, Zhang C P, Law K T 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 024053
- [55] Joseph N B, Roy S, Narayan A 2021 *Mater. Res. Express* **8** 124001
- [56] Zhao Y W, Cao J, Zhang Z Y, Li S, Li Y, Ma F, Yang S A 2023 *Phys. Rev. B* **107** 205124
- [57] Yar A, Sultana R 2023 *J. Phys.: Condens. Matter* **35** 165701
- [58] Battilomo R, Scopigno N, Ortix C 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 196403
- [59] Xiao R C, Shao D F, Huang W, Jiang H 2020 *Phys. Rev. B* **102** 024109
- [60] Liao Z S, Zhang H H, Yan Z 2021 *Phys. Rev. B* **103** 235151
- [61] Li J, Xu T, Zhu G B, Pan H 2020 *Solid State Commun.* **322** 114092
- [62] Toshio R, Kawakami N 2022 *Phys. Rev. B* **106** L201301
- [63] König E J, Dzero M, Levchenko A, Pesin D A 2019 *Phys. Rev. B* **99** 155404
- [64] Xiao C, Du Z Z, Niu Q 2019 *Phys. Rev. B* **100** 165422
- [65] Du Z Z, Wang C, Sun H P, Lu H Z, Xie X 2021 *Nat. Commun.* **12** 5038
- [66] Gao Y, Zhang F R, Zhang W 2020 *Phys. Rev. B* **102** 245116
- [67] Nandy S, Sodemann I 2019 *Phys. Rev. B* **100** 195117
- [68] König E J, Levchenko A 2021 *Ann. Phys.* **435** 168492
- [69] Matsyshyn O, Sodemann I 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 246602
- [70] Xiao C, Zhou H, Niu Q 2019 *Phys. Rev. B* **100** 161403
- [71] Tiwari A, Chen F C, Zhong S Z, Druke E, Koo J, Kaczmarek A, Xiao C, Gao J J, Luo X, Niu Q, Sun Y P, Yan B H, Zhao L Y, Tsun A W 2021 *Nat. Commun.* **12** 2049
- [72] Kumar D, Hsu C H, Sharma R, Chang T-R, Yu P, Wang J, Eda G, Liang G, Yang H 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 421
- [73] Dzsaber S, Prochaska L, Sidorenko A, Eguchi G, Svagera R, Waas M, Prokofiev A, Si Q, Paschen S 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 246601
- [74] Nishijima T, Watanabe T, Sekiguchi H, Ando Y, Shigematsu E, Ohshima R, Kuroda S, Shiraishi M 2023 *Nano Lett.* **23** 2247
- [75] Wang N, You J Y, Wang A, Zhou X, Zhang Z, Lai S, Tien H J, Chang T R, Feng Y P, Lin H 2023 *Natl. Sci. Rev.* **10** nwad103
- [76] Min L J, Tan H X, Xie Z J, Miao L X, Zhang R X, Lee S H, Gopalan V, Liu C X, Alem N, Yan B H, Mao Z Q 2023 *Nat. Commun.* **14** 364
- [77] Commeau B, Geilhufe R M, Fernando G W, Balatsky A V 2017 *Phys. Rev. B* **96** 125135
- [78] Ali M N, Gibson Q, Jeon S, Zhou B B, Yazdani A, Cava R J 2014 *Inorg. Chem.* **53** 4062
- [79] He P, Isobe H, Zhu D P, Hsu C H, Fu L, Yang H 2021 *Nat. Commun.* **12** 698
- [80] Hu Z, Zhang L, Chakraborty A, D'Olimpio G, Fujii J, Ge A, Zhou Y, Liu C, Agarwal A, Vobornik I, Farias D, Kuo C-N, Lue C S, Politano A, Wang S W, Hu W, Chen X, Lu W, Wang L 2023 *Adv. Mater.* **35** 2209557
- [81] Duan S, Qin F, Chen P, Yang X, Qiu C, Huang J, Liu G, Li Z, Bi X, Meng F 2023 *Nat. Nanotechnol.* **18** 867
- [82] Ye X G, Liu H, Zhu P F, Xu W Z, Yang S A, Shang N, Liu K, Liao Z M 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 016301
- [83] Son J, Kim K H, Ahn Y, Lee H W, Lee J 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 036806
- [84] Qin M S, Zhu P F, Ye X G, Xu W Z, Song Z H, Liang J, Liu K, Liao Z M 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 017301
- [85] Ho S C, Chang C H, Hsieh Y C, Lo S T, Huang B, Vu T H Y, Ortix C, Chen T M 2021 *Nat. Electron.* **4** 116
- [86] Xiao J, Wang Y, Wang H, Pemmaraju C D, Wang S Q, Muscher P, Sie E J, Nyby C M, Devereaux T P, Qian X F, Zhang X, Lindenberg A M 2020 *Nat. Phys.* **16** 1028
- [87] Ma T, Chen H, Yananose K, Zhou X, Wang L, Li R L, Zhu Z Y, Wu Z Y, Xu Q H, Yu J J, Qiu C W, Stroppa A, Loh K P 2022 *Nat. Commun.* **13** 5465
- [88] Shvetsov O O, Esin V D, Timonina A V, Kolesnikov N N, Deviatov E 2019 *JETP Lett.* **109** 715
- [89] Min L, Zhang Y, Xie Z, Miao L, Onishi Y, Alem N, Fu L, Mao Z 2023 arXiv: 2303.03738
- [90] Dzsaber S, Yan X, Taupin M, et al. 2021 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **118** e2013386118
- [91] Zhang C L, Liang T, Kaneko Y, Nagaosa N, Tokura Y 2022 *npj Quantum Mater.* **7** 103
- [92] Kiswandhi A, Osada T 2021 *J. Phys.: Condens. Matter* **34** 105602
- [93] Lesne E, Sağlam Y G, Battilomo R, Mercaldo M T, van Thiel T C, Filippozzi U, Noce C, Cuoco M, Steele G A, Ortix C, Caviglia A D 2023 *Nat. Mater.* **22** 576
- [94] Quan J, Linhart L, Lin M L, Lee D, Zhu J, Wang C Y, Hsu W T, Choi J, Embley J, Young C, Taniguchi T, Watanabe K, Shih C K, Lai K, MacDonald A H, Tan P H, Libisch F, Li X 2021 *Nat. Mater.* **20** 1100
- [95] Woods C R, Britnell L, Eckmann A, Ma R S, Lu J C, Guo H M, Lin X, Yu G L, Cao Y, Gorbachev R V, Kretinin A V, Park J, Ponomarenko L A, Katsnelson M I, Gornostyrev Y N, Watanabe K, Taniguchi T, Casiraghi C, Gao H J, Geim A K, Novoselov K S 2014 *Nat. Phys.* **10** 451
- [96] Yoo H, Engelke R, Carr S, Fang S, Zhang K, Cazeaux P, Sung S H, Hovden R, Tsun A W, Taniguchi T, Watanabe K, Yi G C, Kim M, Luskin M, Tadmor E B, Kaxiras E, Kim P

- 2019 *Nat. Mater.* **18** 448
- [97] Weston A, Zou Y, Enaldiev V, Summerfield A, Clark N, Zólyomi V, Graham A, Yelgel C, Magorrian S, Zhou M, Zultak J, Hopkinson D, Barinov A, Bointon T H, Kretinin A, Wilson N R, Beton P H, Fal'ko V I, Haigh S J, Gorbachev R 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 592
- [98] Li E, Hu J X, Feng X M, Zhou Z S, An L H, Law K T, Wang N, Lin N 2021 *Nat. Commun.* **12** 5601
- [99] Cai X, An L, Feng X, Wang S, Zhou Z, Chen Y, Cai Y, Cheng C, Pan X, Wang N 2021 *Nanoscale* **13** 13624
- [100] Rosenberger M R, Chuang H J, Phillips M, Oleshko V P, McCreary K M, Sivaram S V, Hellberg C S, Jonker B T 2020 *ACS Nano* **14** 4550
- [101] Rodríguez Á, Varillas J, Haider G, Kalbáč M, Frank O 2023 *ACS Nano* **17** 7787
- [102] Xie Y L, Lian B, Jäck B, Liu X M, Chiu C L, Watanabe K, Taniguchi T, Bernevig B A, Yazdani A 2019 *Nature* **572** 101
- [103] Kerelsky A, McGilly L J, Kennes D M, Xian L, Yankowitz M, Chen S, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Dean C, Rubio A, Pasupathy A N 2019 *Nature* **572** 95
- [104] Serlin M, Tschirhart C L, Polshyn H, Zhang Y, Zhu J, Watanabe K, Taniguchi T, Balents L, Young A F 2020 *Science* **367** 900
- [105] Sharpe A L, Fox E J, Barnard A W, Finney J, Watanabe K, Taniguchi T, Kastner M A, Goldhaber-Gordon D 2019 *Science* **365** 605
- [106] Ma C, Wang Q, Mills S, Chen X, Deng B, Yuan S, Li C, Watanabe K, Taniguchi T, Du X, Zhang F, Xia F 2020 *Nano Lett.* **20** 6076
- [107] Sinha S, Adak P C, Surya Kanthi R S, Chittari B L, Sangani L D V, Watanabe K, Taniguchi T, Jung J, Deshmukh M M 2020 *Nat. Commun.* **11** 5548
- [108] Ledwith P J, Tarnopolsky G, Khalaf E, Vishwanath A 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 023237
- [109] Xie Y, Pierce A T, Park J M, Parker D E, Khalaf E, Ledwith P, Cao Y, Lee S H, Chen S, Forrester P R, Watanabe K, Taniguchi T, Vishwanath A, Jarillo-Herrero P, Yacoby A 2021 *Nature* **600** 439
- [110] Wang Z, Dong L, Xiao C, Niu Q 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 187001
- [111] Tian H D, Gao X S, Zhang Y X, Che S, Xu T Y, Cheung P, Watanabe K, Taniguchi T, Randeria M, Zhang F, Lau C N, Bockrath M W 2023 *Nature* **614** 440
- [112] Xiao D, Liu G B, Feng W X, Xu X D, Yao W 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196802
- [113] Zeng H, Dai J, Yao W, Xiao D, Cui X 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 490
- [114] Mak K F, He K, Shan J, Heinz T F 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 494
- [115] Cao T, Wang G, Han W P, Ye H Q, Zhu C R, Shi J R, Niu Q, Tan P H, Wang E G, Liu B L, Feng J 2012 *Nat. Commun.* **3** 887
- [116] Mak K F, McGill K L, Park J, McEuen P L 2014 *Science* **344** 1489
- [117] Wu Z F, Zhou B T, Cai X B, Cheung P, Liu G B, Huang M Z, Lin J X Z, Han T Y, An L H, Wang Y W, Xu S G, Long G, Cheng C, Law K T, Zhang F, Wang N 2019 *Nat. Commun.* **10** 611
- [118] Wu F, Lovorn T, Tutuc E, Martin I, MacDonald A H 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 086402
- [119] Yu H, Chen M, Yao W 2020 *Natl. Sci. Rev.* **7** 12
- [120] Devakul T, Crépel V, Zhang Y, Fu L 2021 *Nat. Commun.* **12** 6730
- [121] Li T X, Jiang S W, Shen B W, Zhang Y, Li L Z, Tao Z, Devakul T, Watanabe K, Taniguchi T, Fu L, Shan J, Mak K F 2021 *Nature* **600** 641
- [122] Cai J Q, Anderson E, Wang C, Zhang X W, Liu X Y, Holtzmann W, Zhang Y N, Fan F R, Taniguchi T, Watanabe K, Ran Y, Cao T, Fu L, Xiao D, Yao W, Xu X D 2023 *Nature* **622** 63
- [123] Zeng Y H, Xia Z C, Kang K F, Zhu J C, Knuppel P, Vaswani C, Watanabe K, Taniguchi T, Mak K F, Shan J 2023 *Nature* **622** 69
- [124] Bistrizter R, MacDonald A H 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108** 12233
- [125] Li G, Luican A, Lopes dos Santos J M B, Castro Neto A H, Reina A, Kong J, Andrei E Y 2010 *Nat. Phys.* **6** 109
- [126] Luican A, Li G, Reina A, Kong J, Nair R R, Novoselov K S, Geim A K, Andrei E Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 126802
- [127] Yin L J, Qiao J B, Wang W X, Zuo W J, Yan W, Xu R, Dou R F, Nie J C, He L 2015 *Phys. Rev. B* **92** 201408
- [128] Kim Y, Herlinger P, Moon P, Koshino M, Taniguchi T, Watanabe K, Smet J H 2016 *Nano Lett.* **16** 5053
- [129] Cao Y, Luo J Y, Fatemi V, Fang S, Sanchez-Yamagishi J D, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 116804
- [130] Kim K, DaSilva A, Huang S, Fallahazad B, Larentis S, Taniguchi T, Watanabe K, LeRoy B J, MacDonald A H, Tutuc E 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **114** 3364
- [131] Lu X B, Stepanov P, Yang W, Xie M, Aamir M A, Das I, Urgell C, Watanabe K, Taniguchi T, Zhang G Y, Bachtold A, MacDonald A H, Efetov D K 2019 *Nature* **574** 653
- [132] Burg G W, Zhu J, Taniguchi T, Watanabe K, MacDonald A H, Tutuc E 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 197702
- [133] Cao Y, Rodan-Legrain D, Rubies-Bigorda O, Park J M, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P 2020 *Nature* **583** 215
- [134] Chen G R, Jiang L L, Wu S, Lyu B, Li H Y, Chittari B L, Watanabe K, Taniguchi T, Shi Z, Jung J, Zhang Y B, Wang F 2019 *Nat. Phys.* **15** 237
- [135] Chen G R, Sharpe A L, Fox E J, Zhang Y H, Wang S X, Jiang L L, Lyu B, Li H Y, Watanabe K, Taniguchi T, Shi Z W, Senthil T, Goldhaber-Gordon D, Zhang Y B, Wang F 2020 *Nature* **579** 56
- [136] Shen C, Chu Y, Wu Q, Li N, Wang S, Zhao Y, Tang J, Liu J, Tian J, Watanabe K, Taniguchi T, Yang R, Meng Z Y, Shi D, Yazyev O V, Zhang G 2020 *Nat. Phys.* **16** 520
- [137] Liu X M, Hao Z Y, Khalaf E, Lee J Y, Ronen Y, Yoo H, Haei Najafabadi D, Watanabe K, Taniguchi T, Vishwanath A, Kim P 2020 *Nature* **583** 221
- [138] Chen S, He M, Zhang Y H, Hsieh V, Fei Z, Watanabe K, Taniguchi T, Cobden D H, Xu X, Dean C R, Yankowitz M 2021 *Nat. Phys.* **17** 374
- [139] Polshyn H, Zhu J, Kumar M A, Zhang Y, Yang F, Tschirhart C L, Serlin M, Watanabe K, Taniguchi T, MacDonald A H, Young A F 2020 *Nature* **588** 66
- [140] Xu S, Al Ezzi M M, Balakrishnan N, Garcia-Ruiz A, Tsim B, Mullan C, Barrier J, Xin N, Piot B A, Taniguchi T, Watanabe K, Carvalho A, Mishchenko A, Geim A K, Fal'ko V I, Adam S, Neto A H C, Novoselov K S, Shi Y 2021 *Nat. Phys.* **17** 619
- [141] Yankowitz M, Chen S, Polshyn H, Zhang Y, Watanabe K, Taniguchi T, Graf D, Young A F, Dean C R 2019 *Science* **363** 1059
- [142] Chen G R, Sharpe A L, Gallagher P, Rosen I T, Fox E J, Jiang L L, Lyu B, Li H Y, Watanabe K, Taniguchi T, Jung

- J, Shi Z W, Goldhaber-Gordon D, Zhang Y B, Wang F 2019 *Nature* **572** 215
- [143] Park J M, Cao Y, Watanabe K, Taniguchi T, Jarillo-Herrero P 2021 *Nature* **590** 249
- [144] Hao Z, Zimmerman A M, Ledwith P, Khalaf E, Najafabadi D H, Watanabe K, Taniguchi T, Vishwanath A, Kim P 2021 *Science* **371** 1133
- [145] Cao Y, Chowdhury D, Rodan-Legrain D, Rubies-Bigorda O, Watanabe K, Taniguchi T, Senthil T, Jarillo-Herrero P 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 076801
- [146] Rubio-Verdú C, Turkel S, Song Y, Klebl L, Samajdar R, Scheurer M S, Venderbos J W F, Watanabe K, Taniguchi T, Ochoa H, Xian L, Kennes D M, Fernandes R M, Rubio Á, Pasupathy A N 2022 *Nat. Phys.* **18** 196
- [147] Löthman T, Schmidt J, Parhizgar F, Black-Schaffer A M 2022 *Commun. Phys.* **5** 92
- [148] Fernandes R M, Venderbos J W F *Sci. Adv.* **6** eaba8834
- [149] Tang Y H, Li L Z, Li T X, Xu Y, Liu S, Barmak K, Watanabe K, Taniguchi T, MacDonald A H, Shan J, Mak K F 2020 *Nature* **579** 353
- [150] Regan E C, Wang D Q, Jin C H, Bakti Utama M I, Gao B N, Wei X, Zhao S H, Zhao W Y, Zhang Z C, Yumigeta K, Blei M, Carlström J D, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Crommie M, Zettl A, Wang F 2020 *Nature* **579** 359
- [151] An L, Zhou Z, Feng X, Huang M, Cai X, Chen Y, Zhao P, Dai X, Zhang J, Yao W, Liu J, Wang N 2023 *National Science Open* **2** 20220033
- [152] Jin C H, Regan E C, Yan A M, Iqbal Bakti Utama M, Wang D Q, Zhao S H, Qin Y, Yang S J, Zheng Z R, Shi S Y, Watanabe K, Taniguchi T, Tongay S, Zettl A, Wang F 2019 *Nature* **567** 76
- [153] Alexeev E M, Ruiz-Tijerina D A, Danovich M, Hamer M J, Terry D J, Nayak P K, Ahn S, Pak S, Lee J, Sohn J I, Molas M R, Koperski M, Watanabe K, Taniguchi T, Novoselov K S, Gorbachev R V, Shin H S, Fal'ko V I, Tartakovskii A I 2019 *Nature* **567** 81
- [154] Seyler K L, Rivera P, Yu H Y, Wilson N P, Ray E L, Mandrus D G, Yan J Q, Yao W, Xu X D 2019 *Nature* **567** 66
- [155] Tran K, Moody G, Wu F C, Lu X B, Choi J, Kim K, Rai A, Sanchez D A, Quan J M, Singh A, Embley J, Zepeda A, Campbell M, Autry T, Taniguchi T, Watanabe K, Lu N S, Banerjee S K, Silverman K L, Kim S, Tutuc E, Yang L, MacDonald A H, Li X Q 2019 *Nature* **567** 71
- [156] Andrei E Y, MacDonald A H 2020 *Nat. Mater.* **19** 1265
- [157] Wang J W, Han M J, Wang Q, Ji Y Q, Zhang X, Shi R, Wu Z F, Zhang L, Amini A, Guo L, Wang N, Lin J H, Cheng C 2021 *ACS Nano* **15** 6633
- [158] Rostami H, Juričić V 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 013069
- [159] Xiao R C, Shao D F, Zhang Z Q, Jiang H 2020 *Phys. Rev. Appl.* **13** 044014
- [160] Regnault N, Xu Y, Li M R, Ma D S, Jovanovic M, Yazdani A, Parkin S S P, Felser C, Schoop L M, Ong N P, Cava R J, Elcoro L, Song Z D, Bernevig B A 2022 *Nature* **603** 824
- [161] Kaplan D, Holder T, Yan B H 2023 *Nat. Commun.* **14** 3053
- [162] Shao D F, Zhang S H, Gurung G, Yang W, Tsymbal E Y 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 067203
- [163] Liu H, Zhao J, Huang Y X, Wu W, Sheng X L, Xiao C, Yang S A 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 277202
- [164] Bhalla P, Das K, Culcer D, Agarwal A 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 227401
- [165] Liu Y T, He W Y, Liu J W, Shao Q M 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 127303 (in Chinese) [刘雨亭, 贺文字, 刘军伟, 邵启明 2021 物理学报 **70** 127303]
- [166] Cheng G, Rahman M M, Allcca A L, Rustagi A, Liu X, Liu L, Fu L, Zhu Y, Mao Z, Watanabe K, Taniguchi T, Upadhyaya P, Chen Y P 2023 *Nat. Electron.* **6** 434
- [167] Siegel P H 2002 *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* **50** 910
- [168] Qin M S, Ye X G, Zhu P F, Xu W Z, Liang J, Liu K, Liao Z M 2021 *Chin. Phys. B* **30** 097203

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Nonlinear Hall effects in two-dimensional moiré superlattices*

Wu Ze-Fei¹⁾²⁾ Huang Mei-Zhen^{1)†} Wang Ning^{1)‡}

1) (*Department of Physics, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong 999077, China*)

2) (*Department of Physics and Astronomy and the National Graphene Institute, University of Manchester, Manchester M13 9PL, UK*)

(Received 14 August 2023; revised manuscript received 25 September 2023)

Abstract

The Hall effect refers to the generation of a voltage in a direction perpendicular to the applied current. Since its discovery in 1879, the Hall effect family has become a huge group, and its in-depth study is an important topic in the field of condensed matter physics. The newly discovered nonlinear Hall effect is a new member of Hall effects. Unlike most of previous Hall effects, the nonlinear Hall effect does not need to break the time-reversal symmetry of the system but requires the spatial inversion asymmetry. Since 2015, the nonlinear

Hall effect has been predicted and observed in several kinds of materials with a nonuniform distribution of the Berry curvature of energy bands. Experimentally, when a longitudinal alternating current (AC) electric field is applied, a transverse Hall voltage will be generated, with its amplitude proportional to the square of the driving current. Such a nonlinear Hall signal contains two components: one is an AC transverse voltage oscillating at twice the frequency of the driving current, and the other is a direct current (DC) signal converted from the injected current. Although the history of the nonlinear Hall effect is only a few years, its broad application prospects in fields of wireless communication, energy harvesting, and infrared detectors have been widely recognized. The main reason is that the frequency doubling and rectification of electrical signals via some nonlinear Hall effects are achieved by an inherent quantum property of the material - the Berry curvature dipole moment, and therefore do not have the thermal voltage thresholds and/or the transition time characteristic of semiconductor junctions/diodes. Unfortunately, the existence of the Berry curvature dipole moment has more stringent requirements for the lattice symmetry breaking of the system apart from the spatial inversion breaking, and the materials available are largely limited. This greatly reduces the chance to optimize the signal of the nonlinear Hall effect and limits the application and development of the nonlinear Hall effect. The rapid development of van der Waals stacking technology in recent years provides a brand new way to design, tailor and control the symmetry of lattice, and to prepare artificial moiré crystals with certain physical properties. Recently, both theoretical results and experimental studies on graphene superlattices and transition metal dichalcogenide superlattices have shown that artificial moiré superlattice materials can have larger Berry curvature dipole moments than those in natural non-moiré crystals, which has obvious advantages in generating and manipulating the nonlinear Hall effect. On the other hand, abundant strong correlation effects have been observed in two-dimensional superlattices. The study of the nonlinear Hall effect in two-dimensional moiré superlattices can not only give people a new understanding of the momentum space distribution of Berry curvatures, contributing to the realization of more stable topological transport, correlation insulating states and superfluidity states, but also expand the functional space of moiré superlattice materials which are promising for the design of new electronic and optoelectronic devices. This review paper firstly introduces the birth and development of the nonlinear Hall effect and discusses two mechanisms of the nonlinear Hall effect: the Berry curvature dipole moment and the disorder. Subsequently, this paper summaries some properties of two-dimensional moiré superlattices which are essential in realizing the nonlinear Hall effect: considerable Berry curvatures, symmetry breaking effects, strong correlation effects and tunable band structures. Next, this paper reviews theoretical and experimental progress of nonlinear Hall effects in graphene and transition metal dichalcogenides superlattices. Finally, the future research directions and potential applications of the nonlinear Hall effect based on moiré superlattice materials are prospected.

Keywords: nonlinear Hall effect, moiré superlattice, two-dimensional materials, Berry curvature dipole

PACS: 73.43.-f,73.21.Cd,73.50.-h,85.75.Nn

DOI: 10.7498/aps.72.20231324

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2020YFA0309600) and the Research Grants Council (RGC) of Hong Kong, China (Grant Nos. AoE/P-701/20, 16303720, HKUST C6008-20E).

† Corresponding author. E-mail: phmzhuang@gmail.com

‡ Corresponding author. E-mail: phwang@ust.hk

《物理学报》创刊 90 周年

相变调控、磁热效应和反常热膨胀*

林源¹⁾³⁾ 胡凤霞^{1)3)4)†} 沈保根^{1)2)3)‡}

1) (中国科学院物理研究所, 磁学国家重点实验室, 北京 100190)

2) (中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

3) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

4) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

(2023 年 7 月 10 日收到; 2023 年 8 月 1 日收到修改稿)

相变作为广泛存在于自然界中的一种现象很早就受到了广泛的关注, 并且已经被应用于相变制冷、相变存储、相变储能和负热膨胀等领域中. 基于磁热、电热和机械热效应不断发展起来的固态制冷技术具有环保、高效、低噪声和易小型化等优点, 被视为替代汽压缩制冷的新型制冷技术. 其中, 磁热效应是研究历史最悠久的一种. 然而, 单磁场驱动磁热效应的诸多不足限制了其固态制冷应用, 如热效应幅度不够高、滞后损耗大、制冷温跨窄等, 因此多场调控和多卡效应应运而生. 本文主要介绍笔者团队近期开展的多场调控磁热效应、以及磁热材料的反常热膨胀行为的研究.

关键词: 相变调控, 磁热效应, 耦合热效应, 反常热膨胀

PACS: 75.30.Kz, 75.30.Sg, 75.30.Sg, 65.40.De

DOI: 10.7498/aps.72.20231118

1 引言

相是指各部分化学组成和物理性质完全相同且均匀的宏观物理系统, 相变是指物质从一个相向另一个相的转变过程, 该过程伴随着物理性质的改变. 相变广泛存在于自然界和日常生活之中, 例如水的三态变换和蛋白质变性等. 相变中因物理性质改变而展现出许多新奇的物理现象, 比如晶胞体积或晶格对称性的变化、磁有序度的变化、相变潜热和分子集团构象序的变化等, 很早就受到了广泛关注, 并且已经被应用于各个领域, 如相变制冷、相变储能、相变存储、零热膨胀和负热膨胀材料的制作等.

近些年, 相比于传统的汽压缩制冷技术, 基于固态相变热效应不断发展起来的固态制冷技术由于具有绿色环保、高效节能、低噪声和容易小型化等优点, 引起了广泛关注. 这些固态热效应包括由磁场驱动的磁热效应^[1-4]、电场驱动的电热效应^[5-8]、静水压/单轴力/扭力驱动的机械热效应^[9-11]. 固态制冷技术的核心问题之一在于固态制冷工质热效应的大小, 尽可能地提高制冷工质的热效应是固态制冷研究领域长期追求的目标. 因此一系列巨热、庞热材料被陆续发现, 包括: FeRh^[12,13], Gd₅Si₂Ge₂^[14,15], La(Fe, Si)₁₃^[16] 等巨磁热材料; PVDF^[5,6], PZT^[7], PMN-PT^[8] 等巨电热材料; Heusler 合金、NiTi 等巨弹热/扭热材料^[11,17,18], 以及近年发现的塑晶^[10] 等庞压热材料^[19,20].

* 国家自然科学基金委基础科学中心项目 (批准号: 52088101)、国家自然科学基金 (批准号: 92263202, U23A20550, 51971240)、国家重点研发计划 (批准号: 2021YFB3501202, 2019YFA0704900, 2021YFA1400300, 2022YFB3505201) 和中国科学院战略性先导科技专项 B 类 (批准号: XDB33030200) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fxhu@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: shenbg@iphy.ac.cn

其中, 磁热效应和磁制冷技术是研究历史最悠久的一种. 早在 1905 年, Langevin 证明了顺磁体磁化强度的改变可引起可逆的温度变化. 随后, 顺磁盐的绝热退磁技术逐步发展成为低温物理学家获得 mK 级超低温的标准手段^[21,22]. 然而, 1 mK 时多数顺磁离子的磁矩取向被冻结, 由于原子核的磁矩仅为顺磁离子的 1/1000, 因此利用核去磁制冷可以将超低温记录推进到 10^{-6} K 以下, 这项技术已成为现代低温物理不可缺少的研究手段之一^[23]. 另一方面, 利用铁磁体居里温度附近的磁相变可以获得液氮、液氢、室温温区的磁制冷. 近年来国际上相继发现的多种新型磁制冷材料大大推动了磁制冷技术的发展, 这些材料包括相变温度位于液氮、液氢温区的众多稀土金属间化合物 (RT_2 ^[24-26], RGa ^[3,27], RTSi ^[4], RTAl ^[4], LiRF_4 ^[28] 等 (R 为稀土元素, T 为过渡族金属元素)), 以及室温附近具有磁共结构相变的巨磁热效应材料^[12-16].

研究发现, 在具有巨热效应的铁性材料体系中, 不同铁性序参量间存在强的耦合作用, 因而可以在相变附近响应磁场、应力场和电场等多个物理场, 进而产生多场调控的耦合热和多卡效应^[29]. 与单场诱导产生的热效应相比, 设计合适的多物理场共同作用, 会产生更大的热效应、更宽的相变温度窗口以及更大的制冷能力, 从而克服单场热效应背后物理机制的固有局限性以及实际应用中存在的缺陷和问题. 在这样的研究背景和潜在需求的推动下, 多场调控的固态热效应以及多卡效应的研究受到了特别的关注. 近期, 我们阐明了在巨磁热材料 $\text{MM}'\text{X}$ 基合金 (M, M' 是过渡族元素, X 是主族元素) 和 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物中, 尽管在从顺磁到铁磁或反铁磁的磁结构相变过程中伴随有晶胞体积的膨胀, 该相变的晶格熵变和自旋熵变的符号是一致的^[30]. 在进一步提高热效应方面, 通过静水压和磁场的双场调控, 先后在 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 和 HoCuSi 化合物中分别将 5 T 场下的磁熵变提升到 2 倍^[31] 和 1 T 场下的磁熵变提升 150%^[32]. 在拓宽相变温区方面, 通过恒定电场和磁场双场调控, 将 PMN-PT 衬底上的 FeRh 薄膜的可用制冷温区动态拓宽至 60 K (327—387 K)^[33]. 在减小滞后损耗方面, 通过使用 -6 kV/cm 脉冲电场 (诱发的非易失应变) 和磁场双场调控, 使 PMN-PT 衬底上的 FeRh 薄膜整个相变温区 (310—360 K) 内滞后损耗降低了 56% 左右^[34]; 并且, 为满足实际制

冷需求进一步研究了 FeRh 磁热材料的循环稳定性^[35]. 依据热力学关系, 定量地研究了 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 合金在静水压和磁场下的耦合热效应, 揭示了压力通过增强该类材料中磁-结构耦合强度, 导致磁场驱动的相变过程中熵变增强的规律^[36].

另一方面, 现代工业特别是新兴精密制造业的快速发展迫切需要可以精确控制热膨胀系数甚至零膨胀的材料. 研究开发工作温区宽、热膨胀系数可调、性能优异的负热膨胀材料已成为当今凝聚态物理学、材料学的研究热点之一. 人们为寻找符合不同工业需求的负膨胀材料付出了诸多努力. 一系列具有巨大负热膨胀效应的材料被依次发现, 例如 ZrWO_8 系列材料^[37], CuO 纳米颗粒^[38], $(\text{Bi}, \text{La})\text{NiO}_3$ ^[39], PbTiO_3 ^[40] 基化合物, 反钙钛矿锰氮化合物^[41-46], $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ ^[47] 和 Ca_2RuO_4 ^[48] 等. 但这些材料由于有限的负热膨胀系数、窄的工作温区、低的力学性能、低的导电/导热特性等因素, 仅有少数能用于实际需要.

具有强磁晶耦合的巨磁热材料体系由磁性原子主导的相变和晶格效应为反常热膨胀材料的研究提供了天然平台. 其中, 具有 Ni_2In 型六角结构的三元 $\text{MM}'\text{X}$ (M 和 M' 是过渡族元素, X 是主族元素) 合金呈现丰富的磁性和马氏相变性质, 磁共结构相变伴随大的磁热和压热效应^[49-51]. 通过引入残余应力拓宽相变温区^[52], 在磁热材料 $\text{Mn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{CoGe}$, $\text{MnCo}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{Ge}$, $\text{MnCoGe}_{0.99}$ 和 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 体系获得宽温区巨大负热膨胀. 进一步地, 通过高能球磨控制晶化度和相转变, 利用非晶相的自补偿效应在 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 中实现了超低热膨胀^[53], 200—310 K (110 K 温跨) 的线性热膨胀系数为 $+6.8 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. 利用磁场、静水压下的中子衍射研究了掺 Fe-MnNiGe 合金磁结构随磁场、静水压、温度的演化规律, 揭示自旋序和晶格序的关联关系^[54], 并利用无公度螺旋磁结构关联的晶格畸变和织构效应获得巨大负热膨胀^[55], 在 195 K (80—275 K) 的宽温区范围内, $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 粘样样品最大线性负热膨胀幅度 $\Delta L/L \sim -23690 \times 10^{-6}$, 达到其平均晶格贡献 (-7121×10^{-6}) 的 3.3 倍. 最近, 我们利用中子衍射特有的对相邻 Fe, Co 元素的分辨能力, 首次确定了 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 磁热材料的 Co 原子占位, 并通过电子结构调控获得力学性能优异兼具大磁热效应的超因瓦零膨胀材料, 5—250 K 温区的热膨胀系数 $\alpha_1 \sim 4.5 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ 优于已报道的其他零膨胀材料^[56-58].

2 相变调控和磁热效应

2.1 晶格熵变和自旋熵变的符号问题

一级相变巨磁热材料的共同特征是磁相变伴随晶胞参数和/或晶体对称性的不连续变化. 铁磁 (FM) 至顺磁 (PM) 相变过程中磁无序度增加, 自旋熵变 ΔS_{Spin} 为正值. 但是, 不同的巨磁热材料在 FM 至 PM 相变过程中可能会伴随正的^[59,60] 或负的^[2,16,52,61-65] 晶格膨胀, 晶格熵变符号问题并不明确. 磁共结构相变材料的总熵变主要来源于晶格和自旋两部分贡献的加和, 如果这两者符号相同, 则可以通过增强两者对总熵变的贡献实现热效应的显著增强; 相反, 两者相互抵消. 因此, 正确区分晶格和自旋熵变的符号是研究巨磁热材料固态热效应物理机制的重要前提.

然而, 对于许多一级相变磁热材料, 磁相变和结构相变通常是耦合在一起的, 很难将它们完全分离, 如 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 化合物、MnAs 基化合物和 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物. 一般而言, 较大的晶格体积相由于软的声子振动模具有较大的晶格熵. 以具有正膨胀的 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 化合物为代表, 其磁-结构相变过程是由低温 FM 小体积正交结构向高温 PM 大体积单斜晶格的相变, FM-PM 相变过程中体积膨胀约为 $\Delta V/V \sim +(0.4\%—1.0\%)$ ^[59,60]. PM 态的自旋熵大于 FM 态的自旋熵. 因此, 容易理解 $\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$ 化合物在磁-结构相变过程中的晶格熵变 ΔS_{Latt} 的符号与自旋熵变 ΔS_{Spin} 的符号相同. 相反, 一些巨磁热材料在 FM-PM 相变过程伴随负热膨胀行为, 即晶格收缩. 例如, $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基磁热材料在 FM-PM 相变过程中尽管晶体结构 (空间群: $Fm-3c$) 保持不变, 但伴随着显著晶格收缩, 体积变化幅度达到 $\Delta V/V \sim -(1.2\%—1.6\%)$ ^[2,16,66]. 类似地, MnAs 基磁热材料随着温度的升高, 经历由大体积 FM 六角 α -MnAs 相 (NiAs 型结构, 空间群为 $P6_3/mmc$) 到小体积 PM 正交 β -MnAs 相 (MnP 型结构, 空间群为 $Pnma$) 的磁-结构相变, 伴随的显著的晶格收缩幅度为 $\Delta V/V \sim -(1.1\%—2.1\%)$ ^[62,63]. 此外, MnCoGe/MnNiGe 基磁热材料在发生从正交 TiNiSi 型 FM 相向六角 Ni_2In 型 PM 相转变过程中伴随 $\Delta V/V \sim -(2.8\%—3.9\%)$ 异常晶格收缩^[52,65,67,68]. 由于这些材料的铁磁 FM 相的晶胞体积大于 PM 相的晶胞体积, 施加磁场将使材料发生小体积 PM 相向大体积 FM 相的相变, 在

这种情况下, 通常认为相变过程是自旋熵减小同时晶格熵增大的过程, 即晶格和自旋熵变的符号相反. 但后期详细的理论和实验研究表明^[69-71], 晶格熵变的大小和符号取决于发生磁有序相变过程中声子振动模的软化或者强化机制. 目前, 关于具有负热膨胀特点的巨磁热材料在发生磁-结构/磁弹相变过程中的声子振动模演化机制的实验研究较少, 因此这类材料的晶格和自旋熵变的符号相同还是相反一直困扰着人们^[70-72]. 例如, 对于负热膨胀 MnAs 基磁热材料而言, 基于密度泛函理论的研究表明, 其晶格熵变对总熵变的贡献与自旋熵变的符号相反^[69], 但迄今为止尚无直接实验证据予以证实. 对于负热膨胀 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基磁热材料, Jia 等^[72] 曾通过理论计算指出, 在施加外加磁场时其自旋熵变为负值, 而晶格熵变为较小的正值, 因此总熵变为负值. 以上结果均与研究者的普遍认识一致. 但是最近的实验研究表明, 包括 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物在内的负热膨胀巨磁热材料的晶格和自旋熵变的符号问题并非如此. Gruner 等^[70,71] 通过核共振非弹性 X 射线散射 (nuclear resonant inelastic X-ray scattering, NRIXS) 研究了 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 化合物的晶格熵变 ΔS_{Latt} , 实验结果表明 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ 化合物相变过程中具有大小可观的晶格熵变, 且与自旋熵变的符号相同. 此外, 对于磁相变和结构相变分离的正分六角 MnCoGe 和 MnNiGe 合金而言, 尽管合金在经历结构相变时随着温度的升高表现为负热膨胀性质, 但是其晶格熵变 ΔS_{Latt} 和自旋熵变 ΔS_{Spin} 的符号相同^[67,68]. 笔者课题组郝嘉政等结合前人 NRIXS 等相关研究, 并利用热流实验和德拜理论计算方法, 澄清了具有负热膨胀特点的巨磁热 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物和 MM'X 合金在磁弹/磁-结构相变过程中晶格熵变和自旋熵变的符号始终相同, 符合熵增原理. 温度诱导的磁扰动使高能声子峰在顺磁态消失, 表明声子在高温小体积顺磁态发生软化, 晶格熵增大^[71]. 利用声子态密度计算得到 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.3}$ 的德拜温度 Θ_D 从铁磁态的 $\Theta_D \sim 363$ K 降低到顺磁态的 $\Theta_D \sim 348$ K (图 1(a)—(c)), 与郝嘉政等^[31] 根据德拜理论计算得到的 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{13}$ 的 Θ_D 变化趋势和幅度一致 (图 1(d)), 表明晶格熵增大. 这证明 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物尽管经历了从大体积铁磁相向小体积顺磁相的相变, 但相变过程中晶格熵和自旋熵都是增大的, 其符号一致^[71,73].

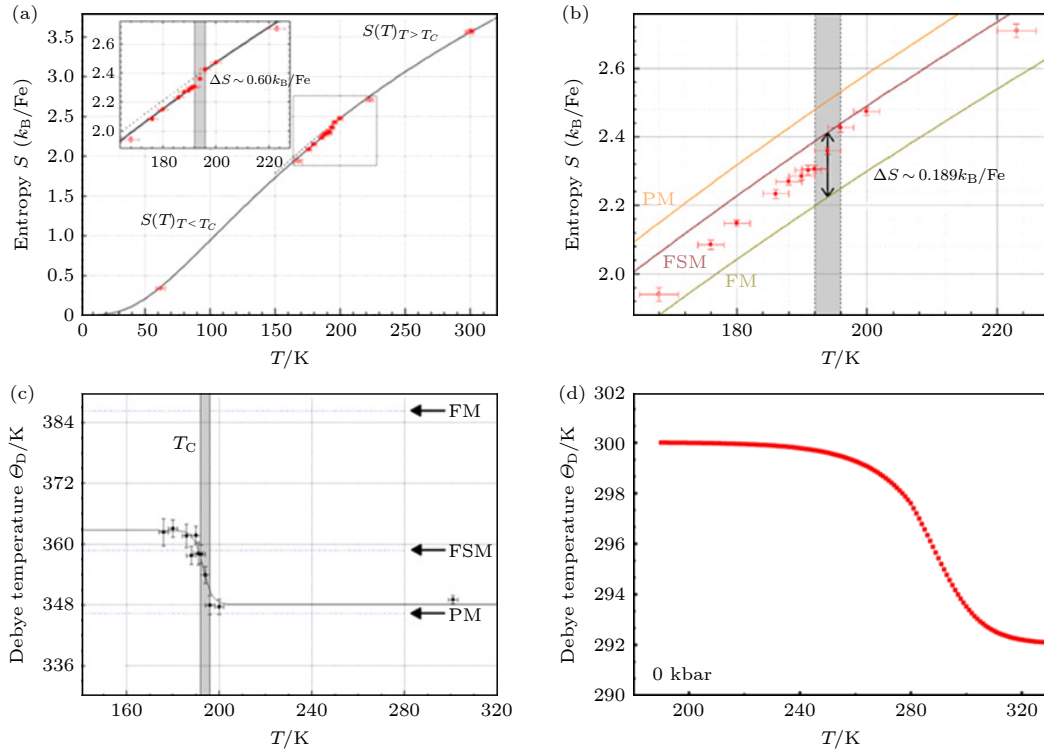


图 1 $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.3}$ 化合物通过 (a) 核共振非弹 X 射线散射和 (b) 密度泛函理论计算得到的晶格熵随温度的变化曲线, 以及由此得到的 (c) 德拜温度 Θ_D 随温度的变化曲线^[71]; (d) 利用德拜近似得到的 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物的德拜温度 Θ_D 随温度的变化曲线^[31]

Fig. 1. Temperature dependence of the experimental (a) and DFT-computed (b) vibrational entropy $S_{\text{latt}}(T)$ of the Fe sublattice for $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ compound; (c) temperature dependence of the Debye temperature Θ_D of the $\text{LaFe}_{11.6}\text{Si}_{1.4}$ compound^[71]; (d) temperature dependence of Θ_D for $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ calculated using the Debye approximation^[31].

2.2 静水压增强的磁热效应

2.2.1 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物静水压调控的磁热和压热效应

研究了巨磁热 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物静水压调控的磁热和压热效应, 发现静水压可同时使磁热和压热效应大幅增强. 11.3 kbar (1 kbar = 100 kPa) 压力使磁热熵变增大到 2 倍, 9 kbar 压力使压热熵变增大到 3 倍 (图 2(a), (b)). 利用中子衍射并结合第一性原理计算从原子尺度揭示了压力作用下原子局域环境的改变和相变性质、磁热/压热效应的内在关联^[31].

NaZn_{13} 型立方结构的 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物存在 5 种 Fe—Fe 键长: 二十面体团簇内部和表面的 B1, B2, B3 键长以及二十面体团簇之间的 B4, B5 键长. 原位加压中子粉末衍射结果表明, 物理压力通过压缩 B1, B2, B3 使二十面体接近等比例收缩, 而 B4, B5 键长则基本不随压力发生变化 (图 3). 这与 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 基化合物中引入间隙 H 原子所

产生的化学压力对原子局域环境的影响显著不同, 占据 24d 间隙位置 H 原子的引入仅影响其近邻的 B4 键^[74] (图 2(c)). 物理压力使相变性质从二级转变为一级, 磁有序伴随的晶胞体积变化显著增大, 进而导致显著增强的磁热和压热效应, 而 H 原子的引入基本不影响相变性质和磁热效应幅度.

利用第一性原理计算研究 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 顺磁态的电子态密度随压力的演化规律 (图 4), 并根据朗道相变理论在费米能级处的顺磁态电子态密度定量计算判定相变性质的模-模耦合系数 b 的数值^[61,75]. 计算结果表明, $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物在 $P = 0$ kbar 时的模-模耦合系数为 $b \sim 1.76 \times 10^{-7}$, 而在 $P = 9$ kbar 时化合物的模-模耦合系数为 $b \sim -5.4 \times 10^{-7}$, 即随着压力的增大, 模-模耦合系数 b 的符号由正变为负, 表明物理压力施加使得化合物的相变从二级相变转变为一级相变, 进而揭示了物理压力通过引入特殊的晶格畸变以及原子局域环境的变化使 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物的相变性质从二级转变为一级的物理机制.

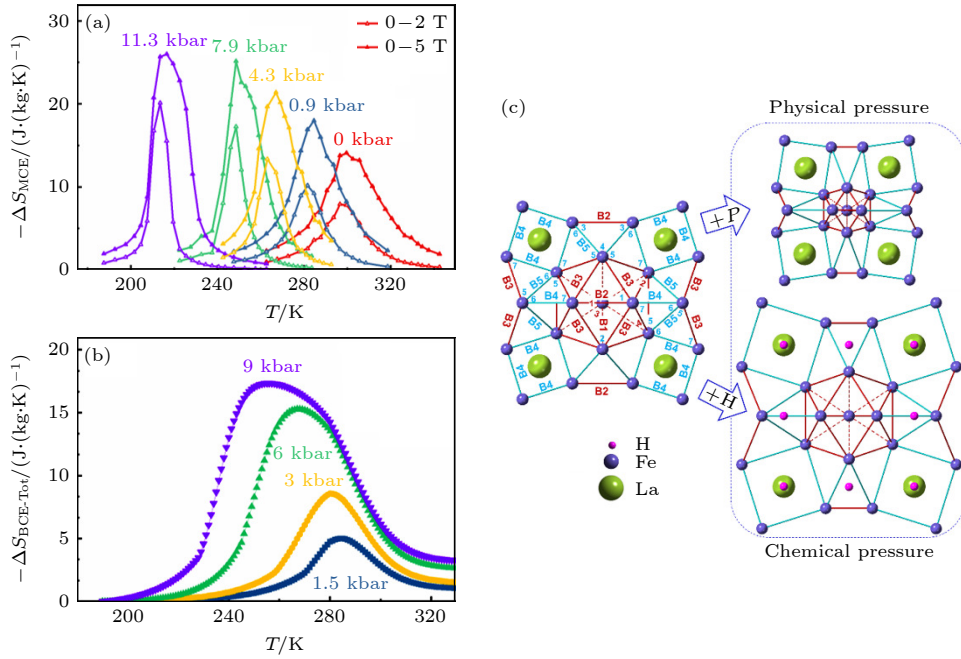


图 2 $La(Fe_{0.92}Co_{0.08})_{11.9}Si_{1.1}$ 化合物在不同压力下 (a) 磁热熵变 (磁场 0–2 T, 0–5 T) 和 (b) 压热熵变随温度的变化; (c) 物理压力和 H 原子引入的化学压力对原子局域环境影响的对比示意图^[31]

Fig. 2. For the $La(Fe_{0.92}Co_{0.08})_{11.9}Si_{1.1}$ compound, (a) entropy change for the magnetic field changes of 0–2 T and 0–5 T under different pressures, and (b) entropy change for different pressure changes as a function of temperature; (c) schematic diagram indicating the variations of atomic local environments caused by physical pressure and chemical pressure^[31].

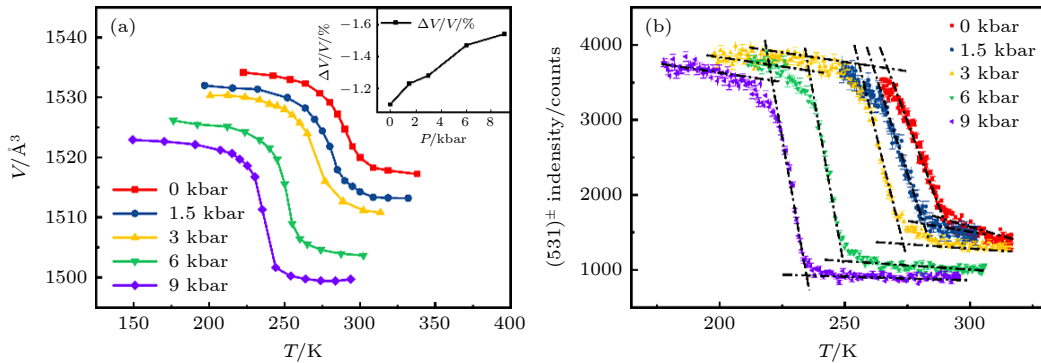


图 3 (a) 不同物理压力下 $La(Fe_{0.92}Co_{0.08})_{11.9}Si_{1.1}$ 化合物晶胞体积随温度的变化曲线, 插图给出了相变过程中相对体积变化 $\Delta V/V$ 随压力的变化曲线; (b) 不同压力下中子衍射 $(531)^\pm$ 特征峰的峰强计数随温度的变化曲线^[31]

Fig. 3. (a) The lattice volume as a function of temperature for $La(Fe_{0.92}Co_{0.08})_{11.9}Si_{1.1}$ compound under different pressures. Inset shows the relative volume change $\Delta V/V$ as a function of pressure; (b) neutron intensity (with error bars) of the $(531)^\pm$ reflection as a function of temperature under different pressures^[31].

德拜近似理论定量计算表明, 9 kbar 的压力使化合物在相变过程中的晶格熵变 ΔS_{Latt} 从环境压力下的 $\sim 8.9 J/(kg \cdot K)$ 增大到 $\sim 12.2 J/(kg \cdot K)$, 增大了 37%. 这表明相变过程中的晶格熵变随着压力的增大而显著增大. 进一步, 当压力为 9 kbar 时, 压力诱导的晶格熵变的贡献 $\Delta S_{BCE-Latt}$ 的峰值为 $\sim 11.0 J/(kg \cdot K)$, 与 1.5 kbar 的晶格熵变相比增大了 3 倍. 同时, 9 kbar 压力下的压热熵变的峰值可达到 $\Delta S_{BCE-Tot} \approx 17.4 J/(kg \cdot K)$, 这比 1.5 kbar 压力下的峰值 ($\Delta S_{BCE-Tot} \approx 5.0 J/(kg \cdot K)$) 大 3.48 倍

(图 2(b)). 此外, 磁热熵变的计算结果表明当压力从环境压力增大到 11.3 kbar 时, 磁热熵变的峰值从 $-14.1 J/(kg \cdot K)$ 增大为 $-26.0 J/(kg \cdot K)$ (图 2(a)), 增加了 1.8 倍, 并且制冷能力 RC 有了 13.5% 的提升. 制冷能力 RC 可由

$$RC = \int_{T_1}^{T_2} |\Delta S_M| dT$$

得到, 其中 T_1 和 T_2 分别代表材料等温熵变峰值的半高直线与磁热熵变曲线的两个交点的温度值,

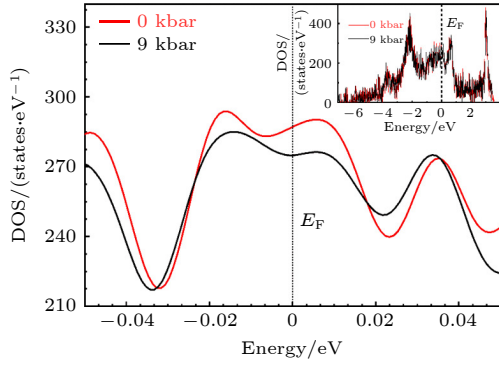


图 4 0 kbar 和 9 kbar 物理压力下 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物的顺磁态电子态密度在费米能级处的分布情况; 插图给出了 0 kbar 和 9 kbar 压力下的顺磁态总电子态密度曲线^[31]

Fig. 4. The details of total density of states near the Fermi level E_F of $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ compound in the nonmagnetic state under pressures 0 and 9 kbar. The inset shows the total DOS in the nonmagnetic state, the Fermi energy is shifted to zero^[31].

ΔS_M 则为材料等温熵变的峰值. 上述结果表明, 静水压力通过增强化合物的晶格熵变在总熵变中的贡献来提高 $\text{La}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_{11.9}\text{Si}_{1.1}$ 化合物的磁热效应以及压热效应. 此外, 与前人利用原位压力下的直接测量的压热熵变结果对比发现, 我们的计算结果与实验测量的结果具有良好的一致性^[76]. 因此, 这项工作提出并验证了一种结合压力下的结构分析技术 (如中子衍射、同步辐射) 和理论计算获得差式扫描量热仪 (DSC) 难以达到的高压力下压热效应的有效方法.

这项工作表明了物理压力通过影响特定原子局域环境获得大幅增强热效应的巨大潜力, 对于实现其他与压力相关的新效应 (如可控的负热膨胀) 也具有重要意义.

2.2.2 HoCuSi 化合物静水压调控的相变和磁热效应

HoCuSi 化合物由于其低温区可逆的巨磁热效应被认为是一种极具应用前景的低温区磁制冷材料^[4], 其磁热熵变达到 $33.1 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ (0—5 T), 和 ErCo_2 巨磁热材料相比拟^[77]. 我们通过引入静水压调控磁结构和磁化过程, 获得了低磁场下大幅增强的巨磁热效应, 0—1 T 磁场变化下的熵变和有效制冷能力分别增大 150% 和 134% (6.6 kbar 压力), 并且磁化过程保持可逆无滞后^[32] (图 7). HoCuSi 在奈尔温度 $T_N \sim 7 \text{ K}$ 以下呈现反铁磁基态 (图 5), 磁结构是 Ho^{3+} 离子形成的具有传播矢量 $k = (1/15,$

0, 1/6) 的正弦波调制结构, Ho^{3+} 离子磁矩为 $3.3(1)\mu_B$, 与 c 轴成 $61(6)^\circ$ 的夹角, 与 a 轴成 $132(6)^\circ$ ^[78]. HoCuSi 化合物的复杂非线性的正弦波调制磁结构来源于磁交换以及晶体场作用之间的竞争, 表现出对原子局域环境高度敏感^[79]. 研究发现, 物理压力的施加影响晶胞参数、稀土 Ho^{3+} 离子间的距离以及局域环境, 从而调制磁结构, 表现出铁磁耦合作用的显著增强, 居里-外斯定律得到的有效磁矩 M_{eff} 和顺磁居里温度 θ_p 均随压力增大而增大 (见图 6). 6.6 kbar 压力下调制的磁结构在 5 K 温度下 1 T, 2 T 和 5 T 磁场时的磁化强度相比于常压分别提高了 46%, 28% 和 11%, 但相应的磁结构的磁化过程仍保持可逆无滞后, 从而实现了低磁场下可逆磁热效应的大幅增强 (见图 7). 上述结果表明物理压力可以通过调节化合物的晶胞参数以及原子局域环境, 调节化合物的非共线磁结构和磁化过程, 同时保持磁化过程的可逆性. 这项工作发现了一种不同于之前文献报道的通过压力调控磁结构, 实现可逆磁热效应显著增强的新机制, 对于开发低温区双场驱动的制冷材料和应用具有重要意义.

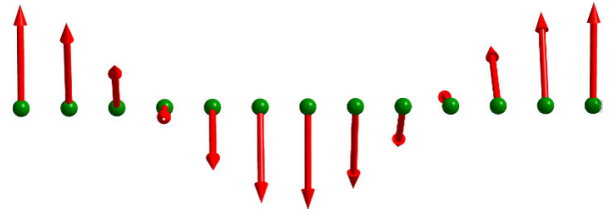


图 5 HoCuSi 化合物正弦波调制的反铁磁基态

Fig. 5. The AFM ground state of HoCuSi compound with a sin wave modulation spin structure.

2.2.3 PrGa 化合物静水压调控的自旋重取向和磁热效应

PrGa 化合物具有正交 CrB 型结构, 空间群为 $Cmcm$ (#63). 根据常压下的中子衍射研究, 虽然化合物的晶体结构在整个温度范围内保持晶格对称性不变, 但晶胞参数 a , b 和 c 均伴随着自旋重取向相变和铁磁相变发生变化^[80], 结果如图 8 所示. 随着温度的降低, 晶胞参数 a 单调增大, 而 b 减小 (图 8(a), (b)). 晶胞参数 c 的情况较为特殊, 其在居里温度处出现一个小的突变, 而在自旋重取向温度处出现一个更加陡峭的变化, 随着温度的降低, 晶胞参数 c 迅速增大. 这种行为与化合物自发磁致伸缩密切相关. 此外, 晶胞参数 c 对温度的依

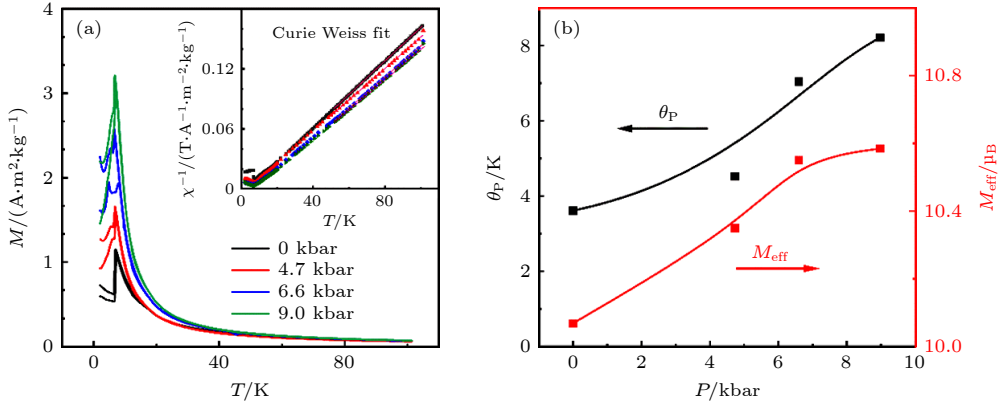


图 6 (a) 不同物理压力下 HoCuSi 化合物在 0.01 T 磁场时的升温 (ZFC) 和降温 (FC) 过程中的热磁曲线, 插图为不同物理压力下的磁化率倒数 ($1/\chi$) 与温度的关系; (b) 基于 (a) 图中 $M-T$ 曲线, 根据居里-外斯定律推导得到的有效磁矩 M_{eff} 以及顺磁居里温度 θ_p 压力依赖关系^[32]

Fig. 6. (a) Temperature dependences of the ZFC and FC magnetizations for HoCuSi in a magnetic field of 0.01 T under different pressures. The inset shows $1/\chi-T$ curves under different pressures; (b) the pressure dependences of paramagnetic Curie temperature θ_p and effective magnetic moment M_{eff} derived from the $M-T$ curves in Fig.6(a)^[32].

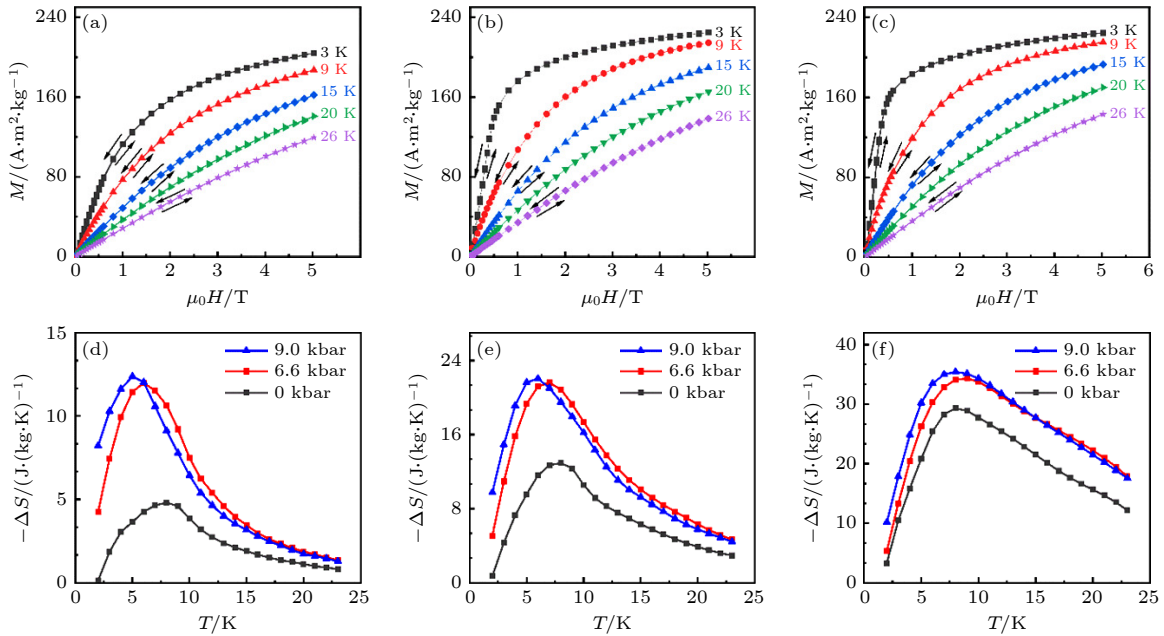


图 7 HoCuSi 化合物不同物理压力下相变温度附近的等温磁化曲线 (a) 0 kbar, (b) 6.6 kbar, (c) 9.0 kbar; HoCuSi 化合物在不同磁场变化、不同压力下的磁热熵随温度的变化曲线 (d) 0—1 T, (e) 0—2 T, (f) 0—5 T^[32]

Fig. 7. Magnetization isotherms of HoCuSi measured on increasing and decreasing fields under (a) 0 kbar, (b) 6.6 kbar, (c) 9.0 kbar, where the arrows indicate the ramping direction of magnetic field; entropy change under different pressures at (d) 0—1 T, (e) 0—2 T, and (f) 0—5 T magnetic field change^[32].

赖性与化合物沿 c 轴的磁矩温度依赖性非常相似, 如图 8(d) 所示. 说明自旋重取向和磁相变引起的晶格参数的特殊演化规律将导致化合物自旋重取向温度和居里温度对压力具有不同的响应行为.

通过引入压力调控化合物的自旋重取向相变实现了化合物的制冷温区的大幅度拓宽. 具有 CrB 型正交结构的 PrGa 的自旋重取向来源于磁交换和晶体场作用之间的竞争^[82], 其 c 轴伴随自旋重取向转变发生突变, 表现出对物理压力敏感, 为研究

物理压力调控的自旋重取向和磁热效应提供了平台. 研究发现, 施加 11.4 kbar 的物理压力使自旋重取向温度 T_{SR} 从 28 K 下降到 16 K, 而居里温度 T_c 几乎保持不变, 进而增大了 T_{SR} 与 T_c 之间的温跨 (图 9). 同时, 物理压力显著增强了自旋重取向相变的一级相变性质. 在 11.4 kbar 的压力下, 尽管磁热熵变有所降低, 但熵变曲线随磁场增大发生不对称展宽, 导致磁热熵变曲线呈现平台状, 使有效制冷能力提升 10%^[81] (图 10).

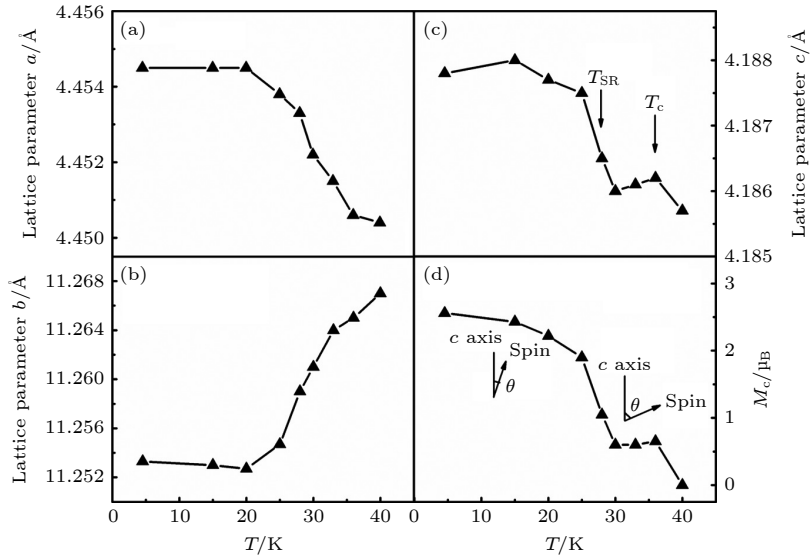


图 8 PrGa 化合物在环境压力下晶胞参数随温度的变化曲线, 其中箭头指向自旋重取向温度 T_{SR} 和居里温度 T_C (a) 晶胞参数 a ; (b) 晶胞参数 b ; (c) 晶胞参数 c ; (d) Pr^{3+} 的磁矩沿 c 轴 (M_c) 的投影^[81]

Fig. 8. Temperature dependence of the lattice parameter (a) a , (b) b , (c) c , where the arrows indicate the positions of T_{SR} and T_C ; (d) the projection of the magnetic moment along the c axis (M_c)^[81].

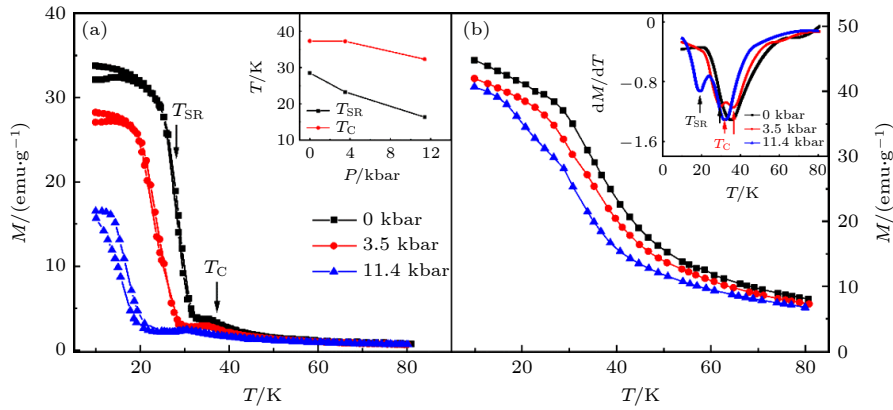


图 9 (a) 不同物理压力下 PrGa 化合物在 0.5 T 磁场时的升温 (ZFC) 和降温 (FC) 过程中的热磁曲线, 其中插图显示了 T_{SR} 和 T_C 与压力的关系; (b) PrGa 化合物在 5 T 磁场下的磁化强度随温度的变化曲线, 插图给出了不同压力下的 dM/dT 曲线^[81]

Fig. 9. (a) Temperature dependence of the ZFC and the FC magnetization for PrGa under a field 0.5 T, where the inset shows the dependence of T_{SR} and T_C on the application of pressure; (b) temperature dependence magnetization for PrGa under a field 5 T, where the inset shows the corresponding dM/dT curves under different pressures^[81].

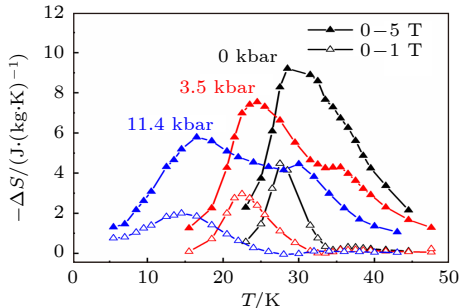


图 10 不同物理压力下 PrGa 化合物在磁场变化为 0—1 T 和 0—5 T 时的等温熵热随温度的变化曲线^[81]

Fig. 10. Temperature dependences of magnetic entropy change under 0 kbar, 3.5 kbar, 11.4 kbar for the field changes of 0–1 T and 0–5 T, respectively^[81].

这项工作表明, 可以通过物理压力调控 PrGa 化合物的多个相变来实现化合物制冷温区的拓宽和有效制冷能力的优化, 这对于具有丰富磁相变的重稀土化合物磁热效应的调控具有重要意义。

2.3 PMN-PT/FeRh 异质结电控应变调控的磁热效应

2.3.1 PMN-PT/FeRh 异质结的生长机制

将磁制冷材料薄膜化是制冷器件微型化的发展趋势, 然而将薄膜外延/取向生长在其晶格失配大的衬底上非常困难. 根据晶格对应关系定量计

算得到立方 FeRh 合金与菱方 PMN-PT 衬底之间的晶格失配高达 5.42% 和 25.4%^[83,84]. 通过优化生长条件在不引入缓冲层的情况下成功地在 (001) 和 (011) 取向的 PMN-PT 衬底上生长出具有良好

外延/取向的 FeRh 薄膜 (图 11(a), (b)). 利用球差电镜技术 (ac-STEM)、电子能量损失谱 (EELS) 和能量色散 X 射线光谱 (EDX) 等手段揭示了 FeRh/PMN-PT 异质结的外延/取向生长机理. HADDF 图

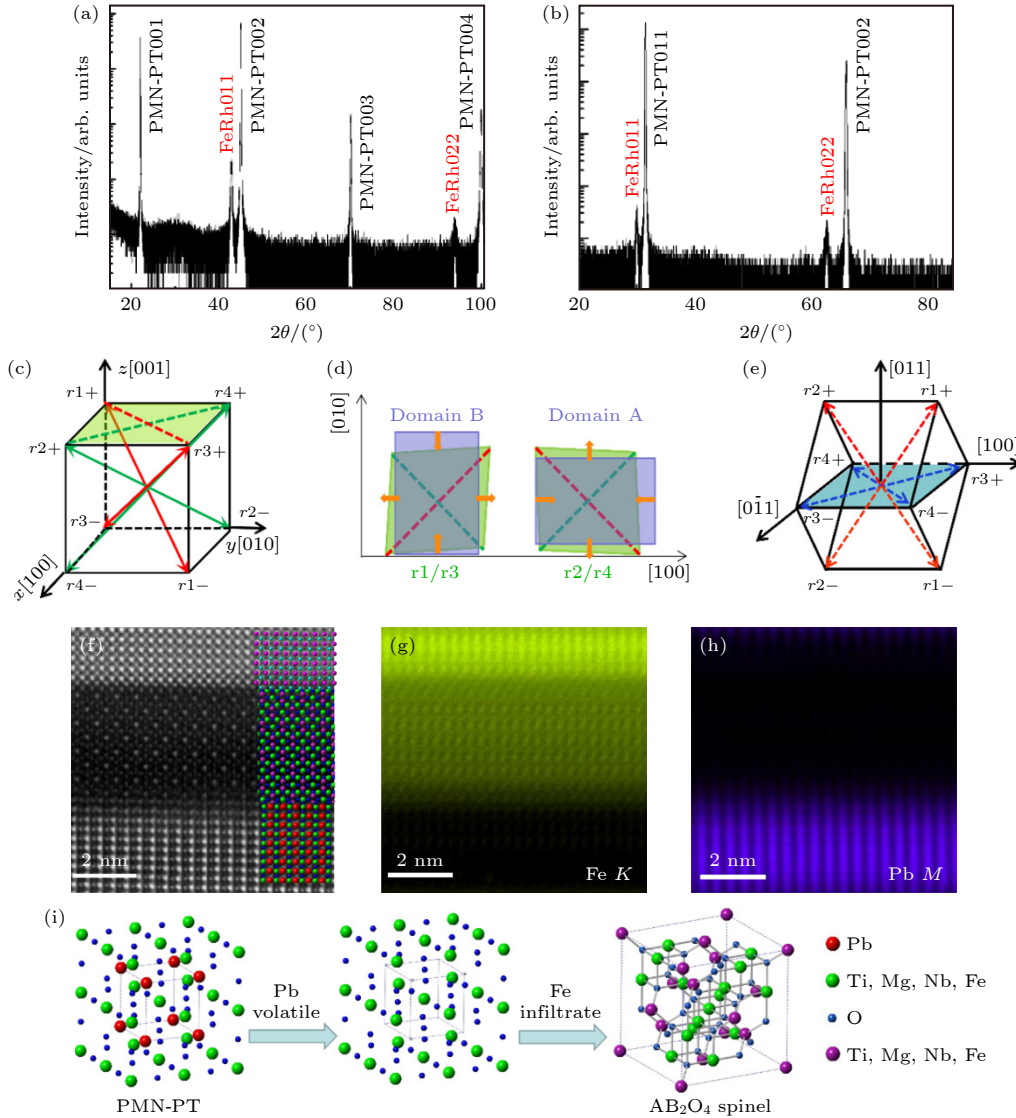


图 11 FeRh/PMN-PT 异质结 XRD 图谱、球差电镜结果及 PMN-PT 多畴结构示意图 (a) FeRh(011)/(001)PMN-PT 与 (b) FeRh(001)/(011)PMN-PT 异质结室温下的 XRD 图谱; (c) (001)PMN-PT 单晶多畴结构示意图以及 (d) 不同铁电畴和 FeRh 畴在 (001) 面内晶胞参数示意图; (e) (011)PMN-PT 单晶多畴结构示意图; (f) FeRh(001)/(011)PMN-PT 异质结横截面的球差电镜 HAADF 图像, 标尺是 2 nm, 右侧展示了相应的 α -FeRh、缓冲层和 PMN-PT 原子排列示意图; 界面附近 (g) Fe (绿色) 和 (h) Pb (蓝色) 的 EDX 元素分布图; (i) 界面尖晶石结构缓冲层形成示意图, ABO_3 钙钛矿结构的 PMN-PT 中 Pb (红色原子) 挥发, 产生空位, 与其相邻的原子偏移, 薄膜生长过程中界面处 Fe 原子渗入基片表面的空位中, 形成尖晶石结构的缓冲层^[33]

Fig. 11. The XRD patterns of (a) FeRh(011)/(001)PMN-PT and (b) FeRh(001)/(011)PMN-PT heterostructure at room temperature; (c) configuration of spontaneous polarization vectors along body diagonals shown by arrows for (001)-oriented PMN-PT single crystal and (d) the projections of ferroelectric domains r1/r3 and r2/r4 in the (001)-plane and the corresponding FeRh domains in (011)-plane; (e) configuration of spontaneous polarization vectors along body diagonals shown by arrows for (011)-oriented PMN-PT single crystal; (f) cross-sectional STEM HAADF image of FeRh(001)/(011)PMN-PT heterostructure and the corresponding atomic arrangement of α -FeRh, buffer layer and PMN-PT; EDX mapping of (g) Fe (green) and (h) Pb (blue) element distribution at the interface, where the scale bar is 2 nm in length; (i) schematic diagram of spinel buffer layer formation. Pb atoms (red) in the ABO_3 perovskite PMN-PT volatilize at high temperature, and Pb vacancies appear, which give rise to the skewing of adjacent atoms. During film growth, Fe atoms at the interface permeate into Pb vacancies, facilitating the formation of a buffer layer with spinel structure^[33].

像分析表明,在两种取向的 PMN-PT 衬底和 FeRh 薄膜界面处均自然生成了厚度约为 4 nm 的尖晶石结构的缓冲层,其取向依赖于 PMN-PT 衬底的取向(图 11(f)).根据界面处的外延关系,定量计算表明,自然生成的缓冲层使 FeRh 薄膜由于晶格失配产生的应变降至 0.8% 以下,对于 FeRh 薄膜外延生长起着关键性作用.界面处 EELS 和 EDX 元素分析结果表明,缓冲层中含有衬底中除 Pb 元素以外的所有元素,还含有来自薄膜的 Fe 元素(图 11(g), (h)),由此推断尖晶石结构缓冲层的形成是由于薄膜生长过程中衬底中的 Pb 原子挥发,薄膜中的 Fe 原子渗入 Pb 空位形成的(图 11(i)).揭示 FeRh 薄膜在大失配 PMN-PT 基片上的外延生长机理为获得调控的一级相变特性和磁热性能提供了重要基础保障.

2.3.2 拓宽相变温区

制冷温区窄是一级相变磁热材料在制冷应用中面临的一大挑战.利用处于菱方 R 相的 PMN-PT 衬底多畴结构特点在 FeRh 薄膜中诱导产生具

有不同应变的双畴结构,由此使 (001) 和 (011) 取向的 PMN-PT 衬底上生长的 FeRh 薄膜均出现连续的两步相变,从而大幅拓宽制冷温区^[33].具体地,对于 (011)FeRh/(001)PMN-PT 异质结,利用 -8 kV/cm 电场诱导的铁电畴翻转对 FeRh 薄膜相变过程进行调控,可使 FeRh 薄膜的可用的制冷温区由不加电压时的 34 K (327—361 K) 拓宽至 60 K (327—387 K),增大了将近 1 倍.用 $+8\text{ kV/cm}$ 电场诱发的铁电畴翻转,可以使 FeRh 薄膜同时应用于两个连续的制冷温区 (322—351 K 和 361—387 K),最终在不同强度电场的激励下实现了在 60 K 宽制冷温区内的磁熵变值和制冷能力连续可调(图 12(a)).对于 (001)FeRh/(011)PMN-PT 异质结,利用 $+6\text{ kV/cm}$ 或 -6 kV/cm 电场诱发的 R-O 铁电相变,可以使 FeRh 薄膜的两步相变合并,两个磁熵变峰合并为一个峰,磁熵变峰值增大 8%.因此,通过电场调控可以使 FeRh 薄膜的制冷能力和磁熵变峰分布或集中在不同的温度区间以满足不同的制冷需求,同时将 FeRh 薄膜的可用制冷温区由不加电压时的 25 K (331—356 K) 拓宽

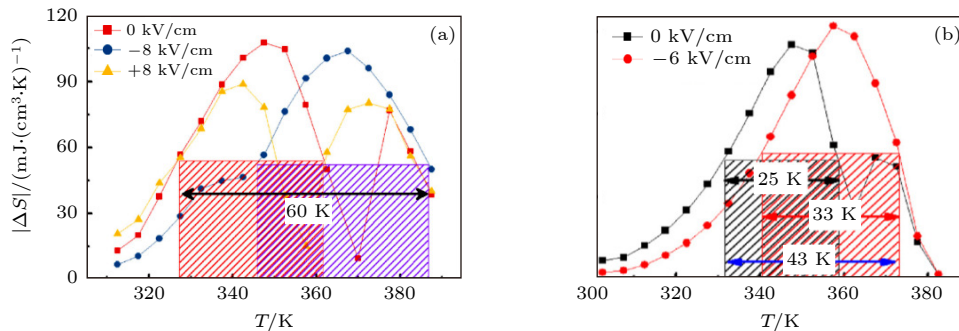


图 12 (a) (011)FeRh/(001)PMN-PT 异质结中在电场调控下 FeRh 薄膜 0—5 T 磁场的磁热熵变随温度的变化; (b) (001)FeRh/(011)PMN-PT 异质结中在电场调控下 FeRh 薄膜 0—5 T 磁场的磁热熵变随温度的变化^[33]

Fig. 12. The comparison of ΔS curves at 0—5 T under different electric field, where the corresponding refrigeration temperature spans are marked for (a) (011)FeRh/(001)PMN-PT and (b) (001)FeRh/(011)PMN-PT^[33].

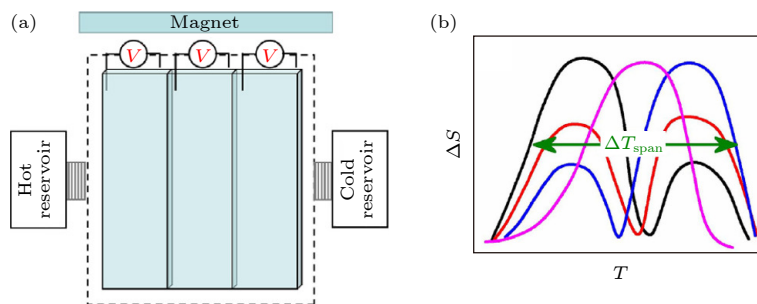


图 13 AMR 循环设计示意图 (a) 磁场电场双场激励的 AMR 循环示意图; (b) 通过 PMN-PT 基片的铁电畴翻转/相变调控 FeRh 薄膜的 $\Delta S-T$ 曲线^[33]

Fig. 13. Schematic diagram of AMR cycle: (a) Schematic diagram of dual field stimulated AMR cycle; (b) the $\Delta S-T$ curves of FeRh layer tuning by FE domains of PMN-PT substrates^[33].

至 43 K (331—374 K) (图 12(b)). 在此基础上设计了电场磁场双场激励的 AMR 循环^[85] (图 13). 这项工作为利用铁电畴拓宽一级相变材料可用制冷温区, 调控磁熵变峰值和制冷能力提供了实验基础.

2.3.3 滞后损耗的非易失性下降

早在 1990 年 FeRh 合金就被发现具有大的磁热效应^[12], 但是由于大的磁滞后损耗, FeRh 合金很少被考虑用于磁制冷设备. 我们通过将铁电 PMN-PT 基片在脉冲电场诱导下产生的非易失性

应变引入到磁制冷循环, 首次实现了 FeRh 薄膜磁滞后损耗的非易失性降低^[34].

之前的研究中, 在多场激励下虽然实现了磁滞后损耗的降低, 但是整个退磁过程中需要恒定静水压或恒定电场的引入, 限制了双场激励的磁制冷样机的设计^[86]. 我们通过将铁电 PMN-PT 基片在脉冲电场诱导下产生的非易失性应变与磁制冷循环相结合 (图 14(a)), 首次实现了 FeRh 薄膜磁滞后损耗的非易失性降低 (图 14(b)). 当在 5 T 磁场点施加 -6 kV/cm 的脉冲电场时, FeRh 合金薄膜在

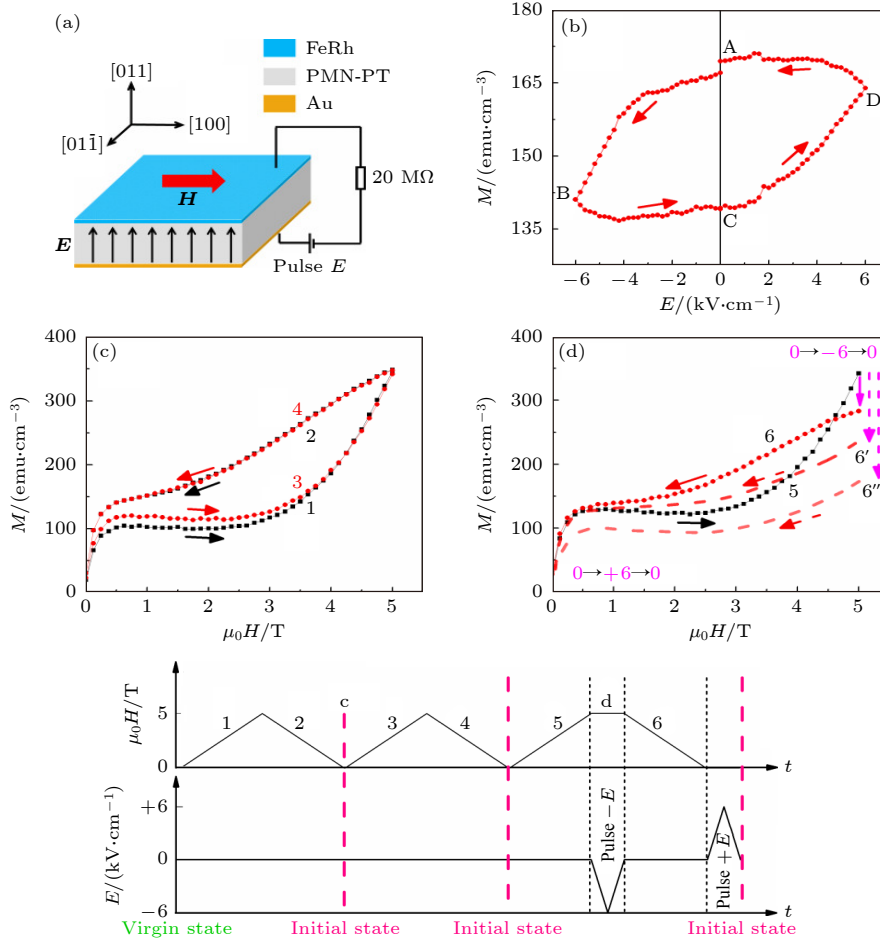


图 14 引入应变记忆效应的实验测量 (a) FeRh(001)/PMN-PT(011) 异质结测量模型示意图, 其中 H 和 E 分别表示施加的磁场和电场; (b) 在 5 T 和 310 K 下 FeRh 薄膜磁化强度随电场的变化曲线, A—B, 施加 -6 kV/cm 电场由基片引入的压应变使部分 FM 相转化为 AFM 相, 磁化强度下降, B—C, 移去 -6 kV/cm 电场, 应变记忆效应使磁化强度近似保持不变, C—D, 施加 +6 kV/cm 电场释放应变使部分 AFM 相回到 FM 相, 磁化强度上升, D—A, 移去 +6 kV/cm 电场, 应变记忆效应使磁化强度近似保持不变; (c) 零电场下前两圈磁场循环 FeRh 薄膜磁化强度随磁场的变化曲线; (d) 在 5 T 和 0 T 恒定磁场下施加脉冲电场 FeRh 薄膜磁化强度随磁场的变化曲线. 假设脉冲电场产生的应变更大, 路径 6 将沿路径 6' 或路径 6'' 可以看出, 由路径 5—6, 5—6', 5—6'' 围成的面积远小于图 (c) 中 3—4 围成的面积甚至变成负的 (路径 5, 6, 6', 6'' 仅有磁场没有电场), 表示应变记忆效应导致的滞后损耗的非易失性大幅下降, 其来源于应变产生的机械功的补偿作用, 下部分的图对应于上述过程中磁场和电场随时间的变化曲线^[34]

Fig. 14. Regulation of hysteresis loss by non-volatile strain: (a) Sketch of the FeRh/PMN-PT heterostructure; (b) the loop-like $M-E$ curve measured at 5 T and 310 K; (c) $M-H$ curves in the absence of electric field; (d) $M-H$ curves with a pulse electric field $0 \rightarrow -6 \rightarrow 0$ kV/cm applied at 5 T. Supposing the produced strain could be larger, path 6 would be along path 6' or path 6'' instead, and then the enveloped area by path 5—6' or 5—6'' would approach zero or turn out to be inverse. Lower panel, an exploded diagram corresponds to the above processes^[34].

310—360 K 整个相变温区内的非易失性磁滞后损耗的降低比率平均为 56%, 使 FeRh 薄膜有效制冷能力 (RC_{effe}) 由 68%RC (258 J/kg) 提高至 86%RC (325 J/kg)(图 14(c), (d)). 原位电场下的 XRD 和 RSM 结果证明 PMN-PT 铁电基片在脉冲电场下诱发的非易失性应变来源于 PMN-PT 基片中的不可逆 R-O 相变, 在面内 [100] 方向非易失性压应变达到了 -0.2% ^[87,88], 且该非易失性应变具有循环可重复性. 通过定量分析表明, 当引入的非易失性应变足够大 ($> |-0.35\%|$) 时, FeRh 薄膜的磁滞后损耗有望降低为 0, 甚至变为负值. 此时, FeRh 薄膜有效制冷能力 (RC_{effe}) 可以通过利用外部机械功提升至 100%RC(图 14(d)).

薄膜制冷材料与基片的热交换无法避免, 引发的漏热问题限制微纳制冷器件的设计与发展. 我们通过有限元模拟研究了将不同高热导率材料 Cu, Ag, Au, Pt, 石墨烯等物质分别作为固态传热介质时薄膜体系里基片的漏热行为(图 15(a)). 结果表明, 影响传热性能的因素不仅与固态传热介质的热导率有关, 还依赖于其比热容和密度. 模拟结果显示, 作为传热介质, Cu 或 Ag 的传热效果都优于石墨烯, 当选择 Cu 为固态换热介质时, 基片的漏热仅为 0.8%(图 15(b)). 同时, 为了验证模拟结果的有效性, 实验上构建了由 Cu 层、FeRh 层和 PMN-PT 基片组成的三明治结构, 绝热温变测量结果表

明, 当 Cu 作为传热介质时, PMN-PT 基片的漏热可忽略不计, 与有限元模拟结果一致.

该工作首次提出了制冷循环与非易失性应变相结合的新方法, 避免了在磁化和退磁过程中引入恒定电场, 从而有效解决了磁制冷样机设计中遇到的双场循环的瓶颈问题. 并发现, 通过选择合适的换热介质可以有效解决基片的漏热问题, 为制冷材料的薄膜化研究提供了实验支撑.

2.4 FeRh 磁热材料的循环稳定性研究

功率密度是衡量磁制冷设备制冷效率的重要参数之一, 它与磁制冷材料在循环磁场中的绝热温变值和磁场循环频率有关. 研究磁制冷材料的绝热温变在磁场循环中的制冷性能对于其应用具有重要意义. 以流体为换热介质的传统 AMR 由于对流传热的限制工作频率通常较低, 不利于制冷效率的提高^[89]. 全固态磁制冷模型有望解决换热效率低的问题^[90].

以 FeRh 合金块体为研究对象, 利用直接测量手段研究了 FeRh 合金的绝热温变 ΔT_{ad} 在磁场循环和温度循环下的稳定性以及频率依赖性质. 发现 r-FeRh 和 α -Fe 第 2 相的引入可大幅增强 FeRh 磁热效应的循环稳定性(图 16(c)—(e))^[35]. 在 1.8 T, 0.13 Hz 的交变磁场下, ΔT_{ad} 降低 14%, 稳定后的绝热温变值为 4.1 K, 与 Gd 单质的绝热温变值

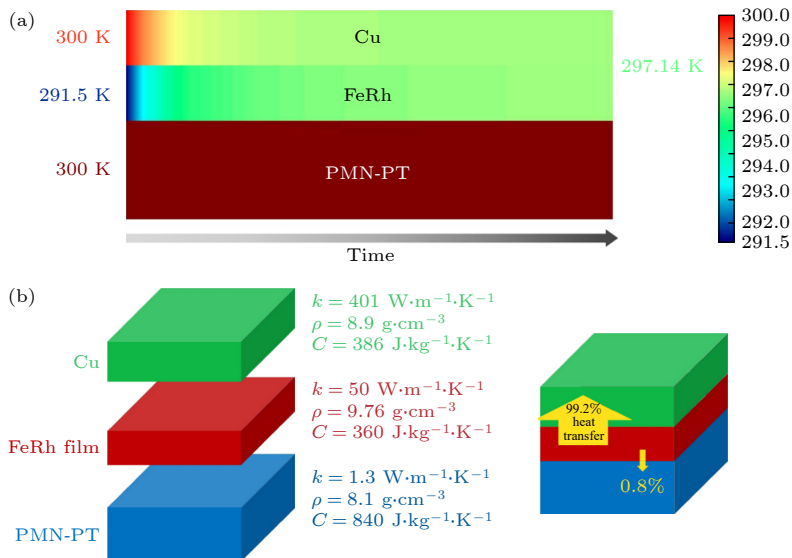


图 15 FeRh 层向 Cu 层和 PMN-PT 层热传导示意图 (a) 以 Cu 为传热介质时, 有限元模拟得到的 Cu 层, FeRh 层和 PMN-PT 层的温度随时间的变化结果; (b) 热量从 FeRh 层传导到传热介质 (Cu 层) 和 PMN-PT 基片层的示意图^[34]

Fig. 15. Schematic diagram of heat flow from FeRh to Cu and PMN-PT: (a) Taking Cu as the heat medium, temperature evolution with time indicated by colors for the 3 layers of Cu, FeRh, and PMN-PT based on finite element simulation; (b) schematic diagram of heat flow from FeRh film to the heat transfer medium (Cu) and the PMN-PT substrates^[34].

5 K (0—2 T) 接近, 并大幅优于之前报道的单相 FeRh 的 ΔT_{ad} (下降 40%—50%)^[91] (图 16(a), (b)). 更重要的是, 第二相的引入使得反铁磁-铁磁相变能够由较低的磁场驱动. 因此, ΔT_{ad} 在 0.62 T,

1 Hz 的交变磁场下显著增强, 其值高于先前报道的单相 FeRh 的 70%^[92]. 尽管 ΔT_{ad} 表现出对频率依赖, 但在交变磁场下, 当频率从 1 Hz 增大到 18.4 Hz 时, 功率密度增大了 11 倍, 从 0.17 增大到

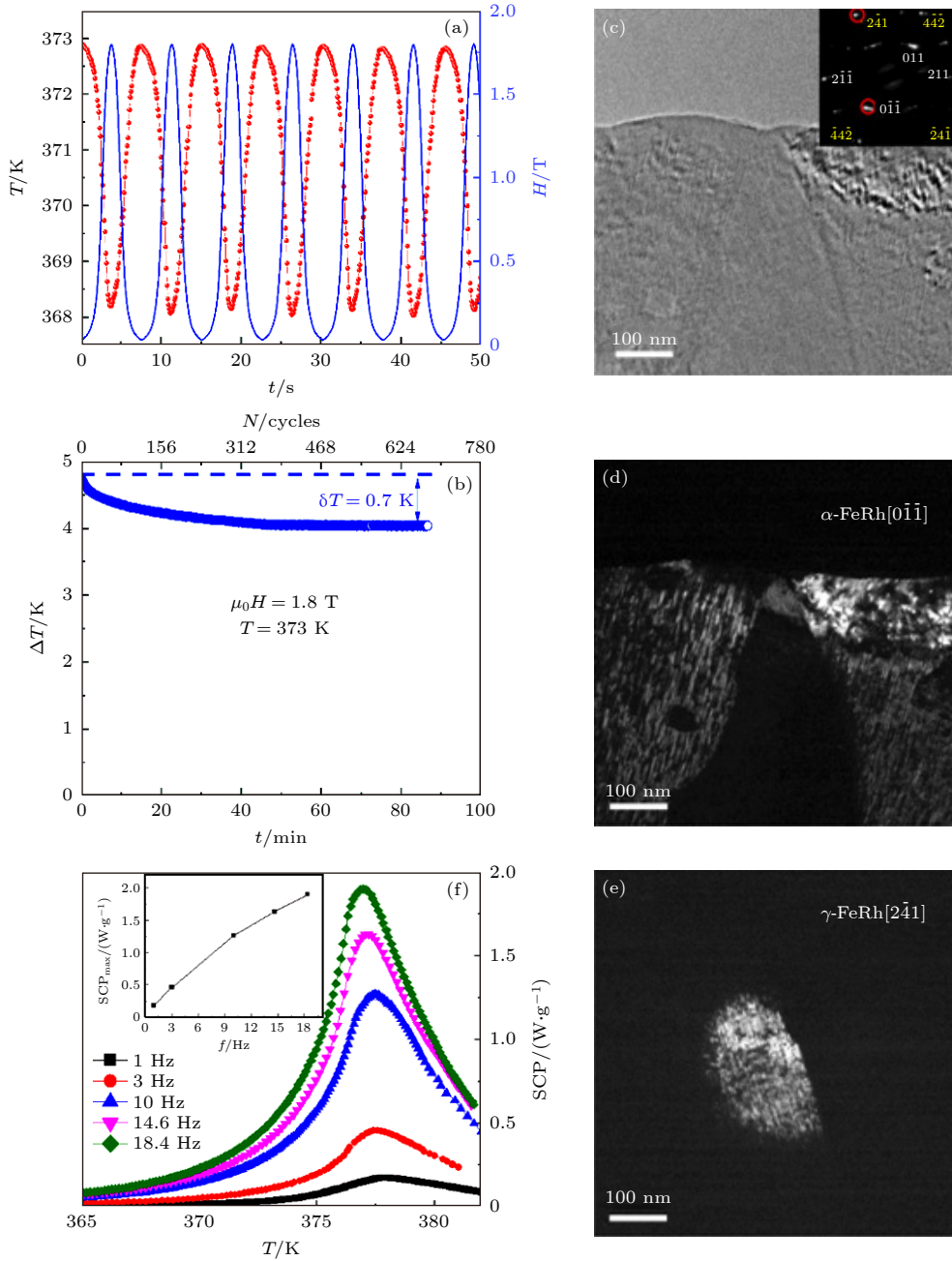


图 16 (a) 373 K, FeRh 合金的温度和交变磁场的强度随时间的变化; (b) 373 K, FeRh 合金在 1.8 T 磁场 820 次循环下绝热温变随时间的变化曲线; (c) α -FeRh 相边界 TEM 图像, 右上角为选定区域的电子散射图谱; (d), (e) 是与 (c) 相同区域的暗场 TEM 图谱, 其中 (d), (e) 分别允许 FeRh $[0\bar{1}1]$ 和 γ -FeRh $[2\bar{4}1]$ 散射点通过物镜孔径; (f) 不同频率下 FeRh 合金的功率密度 SCP 随温度的变化曲线, 插图为 SCP 峰值随频率的依赖曲线^[35]

Fig. 16. (a) Temperature of FeRh alloys and the alternative magnetic field as a function of time at $T = 373$ K; (b) time dependence of adiabatic temperature change ΔT for FeRh alloys at 373 K under 820 cycles of 1.8 T magnetic field; (c) TEM image at the position of phase boundaries for α -FeRh, the inset shows the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern; (d), (e) dark-field TEM images recorded from the same region as (c), where the diffraction spots of (d) α -FeRh $[0\bar{1}1]$ and (e) γ -FeRh $[2\bar{4}1]$ are allowed to pass through the hollow objective apertures; (f) temperature dependent SCP curves under different frequency, the inset shows the peak value of SCP as a function of frequency^[35].

1.9 W/g (图 16(f)). 基于磁弛豫测量对相变动力学的分析表明, 由于 FeRh 合金中存在第二相, 激活能垒降低, 导致驱动场降低^[93]. 这项工作为通过引入第二相提高 FeRh 合金中 ΔT_{ad} 在交变磁场下的循环稳定性和低磁场性能提供了一种有效的方法. 引入第二相后 FeRh 合金的绝热温变虽然随着循环次数的增加有所降低, 但是稳定后仍能够与 Gd 单质相比拟, 且随着频率的增大, FeRh 合金制冷功率密度 SCP 逐渐增大. 该项研究为 FeRh 合金的磁制冷应用提供了直接的实验支持.

2.5 多卡和耦合热研究

2.5.1 磁场和压力场作用下多卡效应的热力学描述

对于磁晶耦合材料来说, 磁热效应的响应函数是 $\xi_T^H = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H$, 其中 M 和 H 分别对应磁化强度和磁场. 而压热效应对应的响应函数是 $\xi_T^P = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. 根据基本的热力学特性和麦克斯韦关系: $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,H}$.

磁热效应可以表示为

$$\begin{aligned} \Delta S_{MCE} &= \int_0^H \xi_T^H dH = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,H} dH \\ &= \int_0^H \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} dH. \end{aligned} \quad (1)$$

相应地, 压热效应则可以表示为

$$\begin{aligned} \Delta S_{BCE} &= \int_0^P \xi_T^P dP = \int_0^P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,H} dP \\ &= \int_0^P \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,H} dP. \end{aligned} \quad (2)$$

但是, 在某些情况下, 熵也可以作为扩展变量的函数, 假设 $S = S(T, M, V)$, 那么, 根据麦克斯韦关系 $\left(\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,M} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,M}\right)$, 压热效应可以表示为

$$\begin{aligned} \Delta S_{BCE} &= \int_{M(P=0)}^{M(P)} \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,V} dM \\ &= - \int_{M(P=0)}^{M(P)} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{V,M} dM, \end{aligned} \quad (3)$$

其中内部的积分项可以分别表示为

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,H=0} dP, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M = -\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T. \quad (5)$$

对于具有强磁晶耦合的材料, 同时施加或者顺序施加磁场和压力场, 材料产生的热响应不仅包括零压力下的磁热效应和零磁场下的压热效应, 磁晶耦合作用也会在磁场和压力场的共同作用下产生相应的耦合热效应:

$$\Delta S_{CP}(0 \rightarrow H, 0 \rightarrow P) = \int_0^P \int_0^H \frac{\partial \chi_{12}}{\partial T} dP dH, \quad (6)$$

其中, $\chi_{12} = \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,H}$ 为交叉耦合系数, 在磁晶耦合体系中代表磁体积耦合系数, 反映了材料本身磁性和晶体结构之间的耦合程度的强弱, 因此, 磁体积耦合系数也可以表示为 $\chi_{21} = \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,P}$, ($\chi_{21} = \chi_{12}$), $\chi_{12} = \frac{\partial \chi_{12}}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial M}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial V}{\partial H}$ 则代表交叉响应函数.

磁场和压力场共同作用下总的热效应, 即多卡效应, 则可以表示为零场压热、零压磁热和耦合热三项的总和^[29]:

$$\begin{aligned} \Delta S_{MultiCE} [(0,0) \rightarrow (H,P)] &= \Delta S_{BCE}(0,0 \rightarrow P) + \Delta S_{MCE}(0 \rightarrow H,0) \\ &\quad + \Delta S_{CP}(0 \rightarrow H,0 \rightarrow P) \\ &= \int_0^P \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T,0} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P,0} dP \\ &\quad + \int_0^H \left[\frac{\partial M}{\partial T}\right]_{P=0,H} dH \\ &\quad + \int_0^P \int_0^H \frac{\partial \chi_{12}}{\partial T} dP dH. \end{aligned} \quad (7)$$

2.5.2 Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ 合金的耦合热效应

Liang 等^[36] 在不同压力下磁测量的基础上研究了 Heusler 合金 Ni₅₀Mn₃₅In₁₅ 静水压和磁场驱动的耦合热效应. 通过连续测量 7 个压力下的磁化强度与温度的变化关系, 得出磁化强度 M 与磁场、压力场、温度场 (H, P, T) 的对应关系. 在 5 T 磁场下, 相变温度区间内, 通过 tanh 拟合出磁化强度 M 与压力 P 关系曲线; 在远离相变温区的温度处, 通过 e 指数函数关系, 拟合出磁化强度 M 与

压力 P 关系曲线. 由拟合曲线得到 5 T 磁场下, 磁体积耦合系数 $\chi_{12} = \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T, 5T}$ 与压力以及温度的变化关系, 计算出 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 合金中耦合热 $\Delta S_{\text{cp}} = \int_0^{H_0} \int_0^{P_0} \frac{\partial \chi_{12}}{\partial T} dP dH$ 的具体表现形式 (图 17(a)). 结果显示, 随着压力的增大, 耦合热在零压下相变温度处逐渐出现一个大小和位置与原磁热峰相一致的负峰; 而在高温区则逐渐出现一个正的峰. 通过耦合热对零压下磁热峰的调节作用, 耦合热中的负峰的作用主要是抵消掉零压下原磁热峰, 而高温处正的磁热峰则表示随着压力的增大, 相变被驱动到更高的温度处, 在磁场的驱动下, 相变在高温处发生并带来熵变. 此外, 压力的增大虽然会导致其相变前后磁矩值变化量降低, 但是由于其一级相变性质增强, 所以相变过程中熵变的峰值反而有所增大, 在 9.95 GPa 压力下, 熵变峰值增大 8%. 对比耦合热对零压下磁热调节后的结果与特定压力下利用 Maxwell 关系计算结果可知, 压力下磁场驱动相变过程的热效应是耦合热对零压力下磁场驱动相变过程热效应的调节 (图 17(b)). 该研究通过对磁体积耦合系数 χ_{12} 以及耦合热的定量分析, 揭示了压力通过增强该类材料中磁-结构耦合强度, 导致磁场驱动的相变过程中熵变增强的规律以及压力拓宽相变温区的本质.

3 磁热材料的反常热膨胀

具有 Ni_2In 型六角结构的三元 MM'X 合金体

系由于其丰富的磁性和马氏相变性质起了广泛关注 [50,94,95], 作为 MM'X 系列合金家族的成员, 正分的 MnCoGe , MnNiGe 合金室温分别呈现铁磁性和反铁磁性 [94,96], 顺磁区域出现无扩散马氏体结构相变: 从高温的 Ni_2In 型六角结构 (空间群: $P63/mmc$) 的奥氏体母相转变为低温的 TiNiSi 型 (空间群: $Pnma$) 正交结构的马氏体相, 正分的 MnCoGe , MnNiGe 合金马氏结构相变和磁相变并不重合. 但是, 这些具有六角结构的三元体系 MM'X 中磁交换作用和晶格稳定性均表现出对化学压力敏感. 通过引入不同半径、不同价电子数的元素替代 $\text{Mn}(\text{Co}, \text{Ni})\text{Ge}$ 中的 Mn , Co , Ge , Ni 位, 均可调节马氏结构相变 (T_{stru}) 和磁相变温度 (T_C/T_N), 使 T_{stru} 向低温移动. 对于合适的组分可以出现磁共结构相变 (T_{mstru}), 即磁相变和马氏结构相变同时发生, 并观察到了巨大磁热效应 [65,95,97]. 我们 [52,53,55] 研究了 MM'X 合金体系的反常热膨胀, 并在 RCO_2 [98] 和 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Si})_{13}$ 磁热材料体系获得近零热膨胀和力学性能优异的超因瓦效应.

3.1 MnCoGe 基合金的负热膨胀

MnCoGe 基合金马氏结构相变过程中均伴随显著负热膨胀, 但是一直都没有作为负膨胀材料进行研究. 原因是其相变温区窄, 力学性能差, 材料易碎. 利用电弧熔炼技术制备了系列 MnCoGe 基合金材料. 通过粘结、压制成型引入残余应力的方法改变原子的局域环境, 共价键的强度和 3d 电子

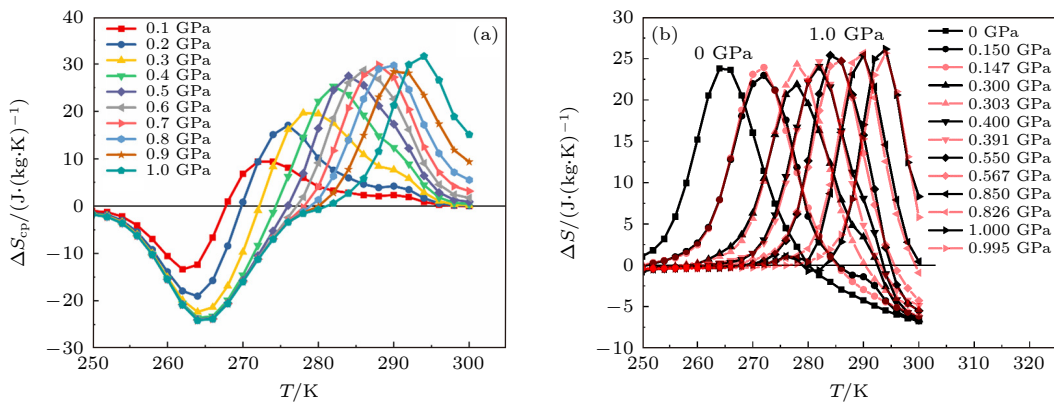


图 17 $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ 合金 (a) 耦合热熵变; (b) 通过在不同压力下麦克斯韦关系计算得到的多卡熵变 (黑色) 和通过常压下磁热熵变与耦合热熵变的加和得到的多卡熵变 (红色) [36]

Fig. 17. For $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ alloy: (a) Two-dimensional plots of the coupled caloric effect $\Delta S_{\text{cp}} = \int_0^{H_0} \int_0^{P_0} \frac{\partial \chi_{12}}{\partial T} dP dH$ as a function of pressure and temperature under a magnetic field change of 5–0 T; (b) comparison of the entropy change at ambient pressure adjusted by the coupled effect [$S_{0 \text{ GPa}}(T, 5 \text{ T}-0) + S_{\text{cp}}(T, P, 5 \text{ T}-0)$, black curves] and magnetocaloric results at a specific pressure [$S(T, P, 5 \text{ T}-0)$, red curves] calculated using Maxwell's relation [36].

的有效带宽, 从而影响材料的磁相变和结构相变过程. 引入少量的环氧树脂胶 (3%—4%) 粘结压片一方面解决了材料易碎的问题, 另一方面引入的残余应力有效地拓宽了相变温区 (图 18(b)). 粘结 $\text{Mn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{CoGe}$, $\text{MnCo}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{Ge}$, $\text{MnCoGe}_{0.99}$ 和 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 样品相应的工作温区分别为 172 K (58—230 K), 210 K (122—332 K), 145 K (165—310 K) 和 108 K (192—310 K), 平均负膨胀系数分别为 $-66.6 \times 10^{-6}/\text{K}$, $-51.5 \times 10^{-6}/\text{K}$, $-71.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 $-94.7 \times 10^{-6}/\text{K}$ ^[52] (图 18(c), (d)). 其负膨胀性质超过当时报道的所有其他材料, 例如 Zr_2WO_8 的平均负热膨胀系数为 $-9 \times 10^{-6}/\text{K}$ ^[37].

3.2 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 体系非晶相的自补偿效应导致的超低热膨胀

利用高能球磨改变样品颗粒尺寸、控制晶化度和相转变, 在 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 合金粉末粘结样品中, 通过非晶相的自补偿效应实现了超低热膨胀行为^[53]. 高分辨透射电子显微镜图像表明随着颗粒尺寸的减小, 样品中开始出现大量的非晶相, 大块晶粒也逐渐破碎成充斥缺陷的微粒. 其中, 颗粒尺寸为 0.3—1.0 μm 的小颗粒样品 P5 的非晶相比例达到了 40%, 晶粒的平均尺寸只有 8 nm (图 19(a)).

其中的非晶结构表现为正热膨胀行为, 对于材料的负热膨胀性质具有补偿作用. 另一方面, 中子衍射和 X 射线衍射数据的精修结果表明, 随着颗粒尺寸的减小, 微晶相中越来越多的奥氏体失去了马氏体相变, P5 中失去相变的微晶相占比为 55.2%. 此外, 残余的马氏体相变也随着颗粒尺寸的减小而变得平缓. 最终, 通过改变样品颗粒尺寸、控制晶化度和相转变的方式, 实现了对于 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 合金粉末样品的负热膨胀性的连续调控. 通过非晶相的自补偿效应和微晶相马氏体相变比例的减少以及相变的变缓, 在 P5 (0.3—1.0 μm) 的粘结样品上实现了 200—310 K (110 K 温跨) 的线性热膨胀系数为 $+6.8 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ 的超低热膨胀行为 (图 19(b)).

3.3 Mn-Fe-Ni-Ge 体系无公度螺旋磁结构关联的晶格畸变和巨大负热膨胀 (NTE)

选择掺 Fe 的 MnNiGe 基合金, 利用中子衍射技术成功解析出其马氏体相呈现无公度圆锥螺旋磁结构, 并且随温度下降在 150 K 以下演变为一种对压力敏感的摆线型螺旋反铁磁结构 ($\text{C}_y\text{S-AFM}^b$), 建立了磁相图^[54]. 利用无公度螺旋磁结构关联的晶格畸变和织构效应实现了巨大 NTE 行为^[55].

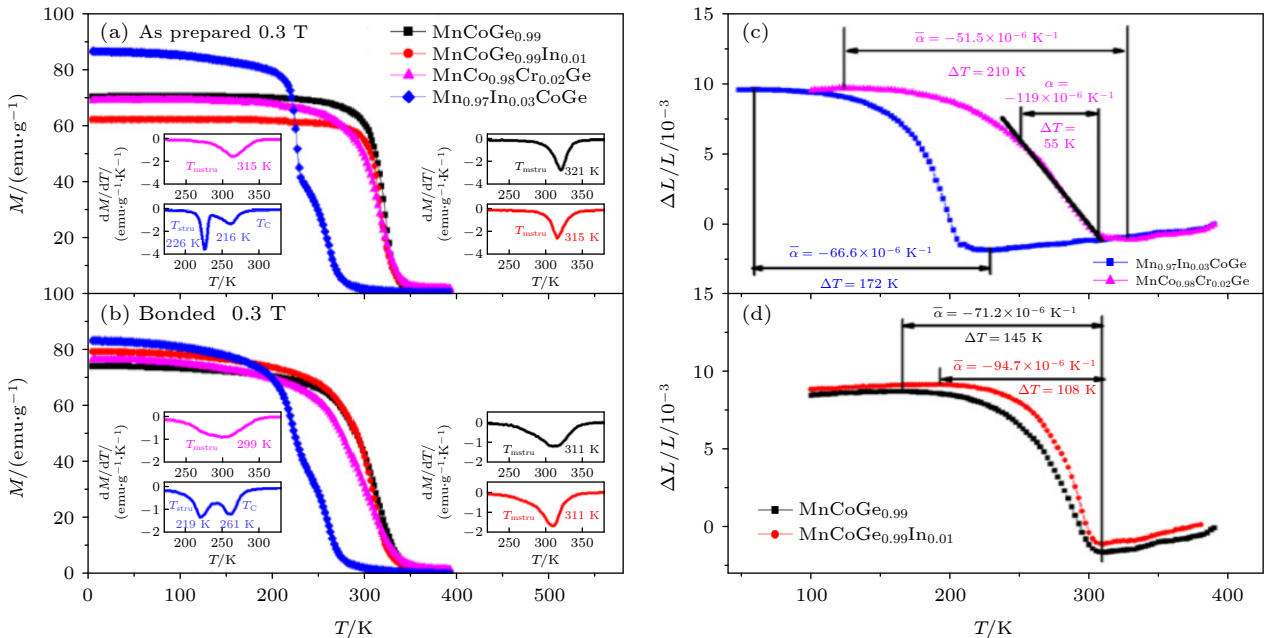


图 18 环氧树脂粘结 (a) 前和 (b) 后各粉末样品的 $M-T$ 曲线; 环氧树脂粘结压片的 (c) $\text{Mn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{CoGe}$, $\text{MnCo}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{Ge}$, (d) $\text{MnCoGe}_{0.99}$ 和 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 粉末样品的线性热膨胀系数^[52]

Fig. 18. Temperature dependence of magnetization under a magnetic field of 0.3 T for (a) as-prepared and (b) bonded samples; temperature dependence of linear thermal expansions $\Delta L/L$ for bonded samples with compositions (c) $\text{Mn}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{CoGe}$, $\text{MnCo}_{0.98}\text{Cr}_{0.02}\text{Ge}$, and (d) $\text{MnCoGe}_{0.99}$, $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ ^[52].

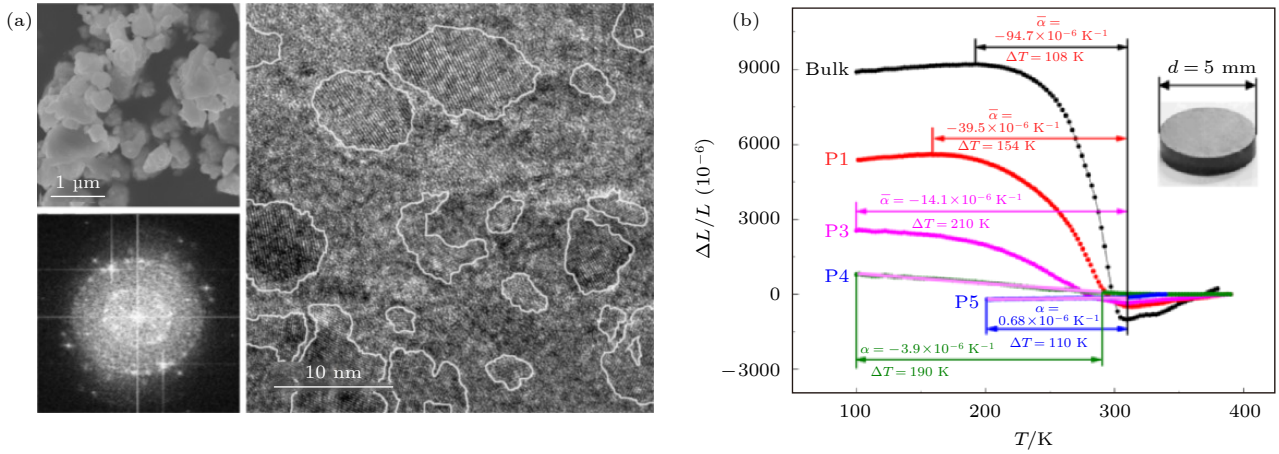


图 19 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 合金 (a) P5 样品的扫描电子显微镜、高分辨透射电子显微镜和通过傅里叶变换得到的电子散射图像; (b) 粘结的粉末样品和块材的线性热膨胀率, 颗粒尺寸: P1(10—20 μm), P4(2—5 μm), P3(1—2 μm) 和 P5(0.3—1.0 μm)^[53]

Fig. 19. For $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ alloy: (a) SEM image, high-resolution TEM image, and electron diffraction pattern from Fourier transform, P5 (0.3–1.0 μm), circled regions by the white line indicate the nanocrystallites; (b) linear thermal expansion $\Delta L/L$ for the bonded particles compared with the bulk (the reference temperature is 390 K). Particle size: P1 (10–20 μm), P3 (2–5 μm), P4 (1–2 μm), and P5 (0.3–1 μm). The inset shows the morphology of the bonded particles^[53].

前人研究表明, 正分 MnNiGe 合金的马氏体相呈现无公度平面螺旋反铁磁磁结构^[96], 在 MnNiGe 中引入 Fe 会引入 Mn-Fe 铁磁耦合并瓦解本征的 Mn-Mn 反铁磁 (AFM) 耦合^[65]. 我们通过与中子散射中子源 (CSNS) 以及美国国家标准局 (NIST) 合作, 利用中子衍射技术, 对掺 Fe 的 MnNiGe 体系合金中马氏体相的磁结构进行解析. 其中, 散射中子源的 GPPD 谱仪上收集到的 $\text{Mn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{NiGe}$ 合金的中子衍射精修结果表明, 其马氏体相的磁矩局限于 Mn/Fe 位, 表现为一种无公度的圆锥螺旋磁结构 (cone-spiral), 其螺旋轴沿 a 轴, 磁矩与螺旋轴的夹角为 80° , 这是 GPPD 谱仪成功采集并解析出的首个无公度螺旋磁结构. 同期在美国 NIST 的 BT-1 谱仪上收集的同系列的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 合金中子衍射精修结果表明, 其磁结构与 $\text{Mn}_{0.89}\text{Fe}_{0.11}\text{NiGe}$ 类似, 唯一差异在于其磁矩与螺旋轴的夹角减小为 70° . $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{NiGe}$ 系列合金的宏观磁测量 ($M-H$ 曲线) 结果表明, 随着 Fe 掺杂量的增大, 饱和磁场单调下降, 意味着其磁矩与螺旋轴的夹角将单调减小, 这与上述中子精修结果一致 (图 20). 我们利用 GPPD 谱仪并与国际上先进的 BT-1 谱仪进行中子衍射的对照实验研究, 不仅成功解析出了掺 Fe 的 MnNiGe 体系合金中马氏体相的圆锥螺旋磁结构, 更重要的是, 这项工作验证了 GPPD 中子衍射谱仪的科学有效性与重要价值.

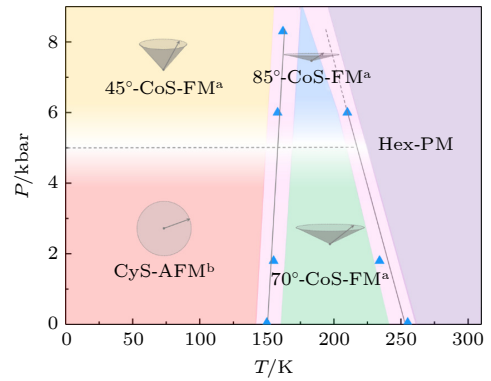


图 20 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 合金的磁相图^[54]

Fig. 20. Magnetic phase diagram of $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ ^[54].

利用第一性原理计算, 研究了 Fe 掺杂 MnNiGe 合金中圆锥螺旋磁结构的稳定性. 由于 Magmom 受限于空间直角坐标系, 通常仅能够针对线性磁结构进行计算. 我们将螺旋磁结构参数转换到直角坐标系, 在 Magmom 文件中针对螺旋磁结构建模. 为验证其合理性, 首先选择正分 MnNiGe , 计算线性 AFM 与平面螺旋 AFM 自旋结构的能量. 发现两种磁结构都能够收敛, 并且在实验值处, 平面螺旋 AFM 结构的总能量 (-78.557 eV/f.u.) 低于共线 AFM 结构的总能量 (-78.272 eV/f.u.), 即平面螺旋 AFM 结构更加稳定, 与实验事实相符. 进一步选择 Fe 掺杂的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$, 分别计算其在平面螺旋 AFM 与圆锥螺旋磁结构下的能量. 结果表明, 圆锥螺旋磁结构比平面螺旋 AFM 结构的

能量低 0.8 meV/f.u., 即圆锥螺旋磁结构更加稳定, 与中子衍射结果一致 [54].

进一步研究发现, 无公度圆锥螺旋磁结构的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 与线性铁磁结构的 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ [99] 两种合金马氏相变过程中表现出显著不同的晶格畸变 (图 21(a), (c)). 研究发现, 无公度圆锥螺旋磁结构的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 与线性铁磁结构的 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 的马氏体, 由于磁交换作用的不同, 二者最近邻 Mn—Mn(d1) 与次近邻 Mn—Mn(d2) 的键长差异分别达到了 3.61% 与 2.60%. 相对地, 对于顺磁态的六角奥氏体, 由于没有磁交换作用的影响, 二者的 Mn—Mn 键长基本没有差异. 这导致在马氏体相变过程中, 两种合金表现出不同的晶格各向异性变化. 圆锥磁结构的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Ni}_{0.13}\text{FeGe}$ 合金马氏相变过程中晶格沿六角结构 c 轴扩展 12.01%, 而沿着六角结构的 a 轴收缩 9.19%; 线性磁结构的 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 合金的晶格则沿着六角结构的 c 轴扩展 11.3%, 而沿着六角结构的 a 轴收缩 6.8%. 我们进一步利用

$$\Delta_{\text{ani}} = \left\{ \frac{1}{3} \cdot [(\Delta a/a - \Delta l/l)^2 + (\Delta b/b - \Delta l/l)^2 + (\Delta c/c - \Delta l/l)^2] \right\}^{1/2}$$

定量计算了马氏体相变前后晶格各向异性畸变度 Δ_{ani} . 结果表明圆锥磁结构的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 的

晶格畸变度达到 $\Delta_{\text{ani}} = 8.68\%$, 线性磁结构的 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 的为 $\Delta_{\text{ani}} = 7.49\%$, 前者高于后者 15%.

SEM 结果表明, 具有更大晶格畸变度的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 粉末颗粒断面出现明显的解理纹路, 而 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 粉末断面上则没有. 依据 Griffith 模型 [100] $\sigma = [(2\gamma E)/(\pi c)]^{1/2}$, 解理的临界应力 σ 正比于解理晶面所需的表面能 γ . $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 合金由于无公度圆锥螺旋磁结构诱导了显著晶格畸变, 其晶格内部产生了大量的微裂纹, 降低了解理晶面所需的表面能 γ , 使其相比于 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 合金更容易发生解理. 六角晶格结构中平行于 c 轴的晶面之间具有相对低的表面能, 倾向于沿着 c 轴方向解理. 圆锥磁结构的 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 合金沿六角结构 c 轴方向解理, 产生可控的织构效应. XRD 结果表明, $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 粘结样品表面具有很强的 (110) 六角晶面的织构效应, 即六角结构的 c 轴方向倾向于躺在面内; 相比较, 线性磁结构的 $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 合金粘结样品则没有表现出明显的织构效应 (图 21(d)). 晶格畸变和织构效应显著增强了 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 粘结合金面内 NTE 行为, 出现巨大 NTE, 最大线性负热膨胀幅度达到 $\Delta L/L \sim -23690 \times 10^{-6}$, 是其平均晶格贡献 (-7121×10^{-6}) 的 3.3 倍 (图 21(b)). 这项工作

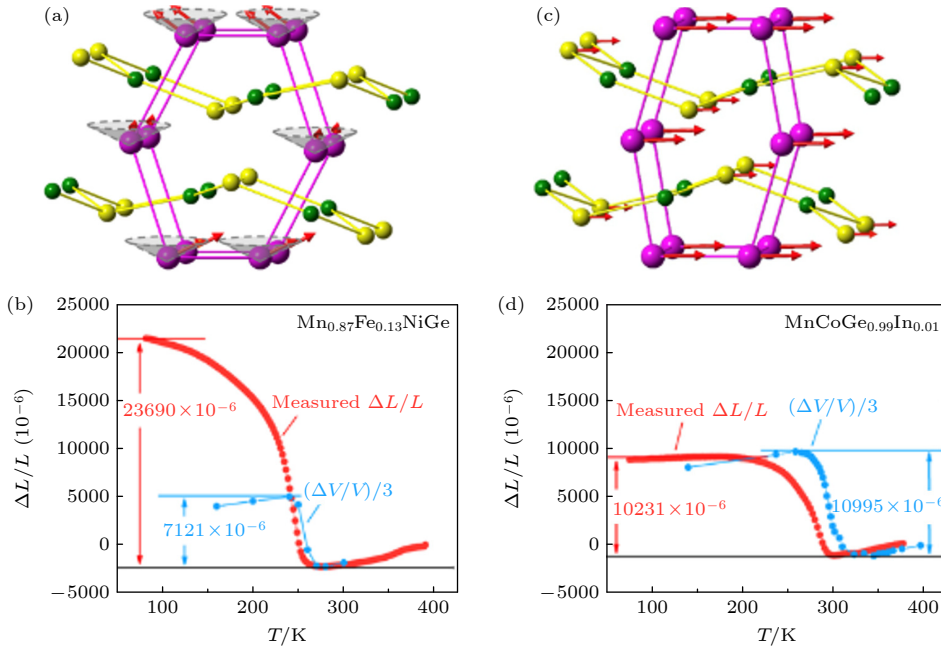


图 21 $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ 合金的 (a) 磁结构、晶体结构以及 (b) 负热膨胀行为; $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ 合金的 (c) 磁结构、晶体结构以及 (d) 负热膨胀行为 [55]

Fig. 21. The comparison between the magnetic structure, crystal structure, measured $\Delta L/L$, and the calculated $(\Delta L/L)_0 = (\Delta V/V)_3$ for bonded (a), (b) $\text{Mn}_{0.87}\text{Fe}_{0.13}\text{NiGe}$ and (c), (d) $\text{MnCoGe}_{0.99}\text{In}_{0.01}$ [55].

首次利用无公度螺旋磁结构关联的晶格畸变和织构效应实现巨大 NTE 行为, 为探索 NTE 材料提供了新策略.

3.4 $\text{Gd}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ 磁热合金的超低热膨胀

Laves 相金属间化合物 RCo_2 (R 为稀土) 由于大的磁热效应 (MCE) 为人们所熟知 [77,101,102]. 特别是, ErCo_2 被认为是低温区最具 [103] 代表性的 MCE 材料, 居里温度 $T_C \sim 32$ K, 0—5 T 下的磁熵变高达 $-\Delta S \sim 37.2$ J/(kg·K) [77]. R^{+3} 的高磁矩和 T_C 附近大的晶格畸变被认为是巨大 MCE 的来源. 在 RCo_2 中, Co 亚晶格的磁有序不是本征的, 而是由稀土离子的分子场作用所引起 [103,104].

例如, 当 R 位置被非磁性的 Y 和 Lu 离子填充时, 交换增强的泡利顺磁性在样品中占主导地位 [104]. 相反, 当磁性稀土元素占据 R 位时, 4f 和 3d 电子间的交换相互作用诱导 Co 磁矩. 对于重稀土 (Gd, Tb, Dy, Ho, Er), R 和 Co 之间的交换耦合导致亚铁磁性 (FIM), 而轻稀土元素导致铁磁性 (FM) [103]. ErCo_2 , HoCo_2 和 DyCo_2 在居里温度附近表现出一级相变和大的磁体积效应, 从 FIM 到顺磁 (PM) 的磁相变伴随反常晶格收缩 [77,105,106]. 随着 R 元素序数的增加, 一级相变性质和晶格畸变度均逐渐减弱. 对于 TbCo_2 和 GdCo_2 , 理论和实验研究都证明 T_C 附近呈现二级相变并具有可忽略的晶格畸变 [107,108]. 通过在 Co 的位置引入 Fe, Si, Al 等元素影响交换作用、调控相变温度和相变过程获得了宽温区的反常热膨胀 [109–112].

我们希望通过稀土 R 位的适当混合调节磁体积效应并实现超低热膨胀. 我们制备了 $\text{Gd}_x(\text{Dy}_{0.5}\text{Ho}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$) 化合物, 通过调节

Gd 浓度实现了宽温区的超低热膨胀 [98]. 在低 Gd 含量 $x = 0, 0.1$ 时, 由于在磁结构转变过程中的显著晶格贡献, 材料表现出大的 MCE (图 22). 而对于 $x = 0.3, 0.5$, FIM 区域出现超低热膨胀 (图 23(e), (f)), 其原因归因于 FIM 区的磁体积效应和非谐晶格振动之间的平衡, 其中 R 离子在菱方 FIM 相中沿 c 轴的排列在调节磁致伸缩过程中起着主导作用. 此外, 对于 $x = 0.5$, 由于 Gd 掺杂抑制了晶格畸变, 在 T_C 周围相变区也发生了超低热膨胀 (图 23(e), (f)). 连续温区 (5—280 K) 的热膨胀系数 CTEs $\alpha_1 \sim +1.3 \times 10^{-6}$ K^{-1} (5—220 K), -1.5×10^{-6} K^{-1} (220—280 K) 均优于因瓦合金 $\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}$ ($\alpha_1 \sim 1.5 \times 10^{-6}$ K^{-1} , 193—373 K, $\Delta T \sim 180$ K), 并且通过线性拟合粗略估计的平均 CTE 可以低至 $\alpha_1 \sim +6.9 \times 10^{-7}$ K^{-1} (5—280 K) (图 23(e)). 这项工作作为探索超低热膨胀材料提供了新思路.

3.5 $\text{LaFe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.4}$ 磁热材料的电子结构调控和因瓦效应

通过电子结构调控, 我们在 $\text{LaFe}_{11.6-x}\text{Co}_x\text{Si}_{1.4}$ 磁热材料中实现了具有优异力学性能的因瓦效应 [113]. 线膨胀系数 ($\alpha_1 \sim 1.5 \times 10^{-8}$ K^{-1} , 5—250 K) 优于大多数已报道的零热膨胀材料, 包括著名的因瓦合金 $\text{Fe}_{0.65}\text{Ni}_{0.35}$ [56–58]. 利用中子衍射对 Fe, Co 相邻元素的独特分辨能力, 确定了 Co 原子的位置占有率. 在此基础上, 利用第一性原理计算研究了原子分辨的电子结构. Co 原子的引入增加了 3d 成键电子数, 从而改变了电子转移特性, 导致自发磁致伸缩被抑制, 在 $\text{LaFe}_{10.6}\text{Co}_{1.0}\text{Si}_{1.4}$ 的铁磁区域出现超因瓦效应. 电子局域函数 (ELF) 计算证实了 Fe—Co 键合强度的提高和优异力学性能的来源. 测得的抗压强度达到 ~ 340 MPa, 这赋予了 $\text{LaFe}_{10.6}\text{Co}_{1.0}\text{Si}_{1.4}$

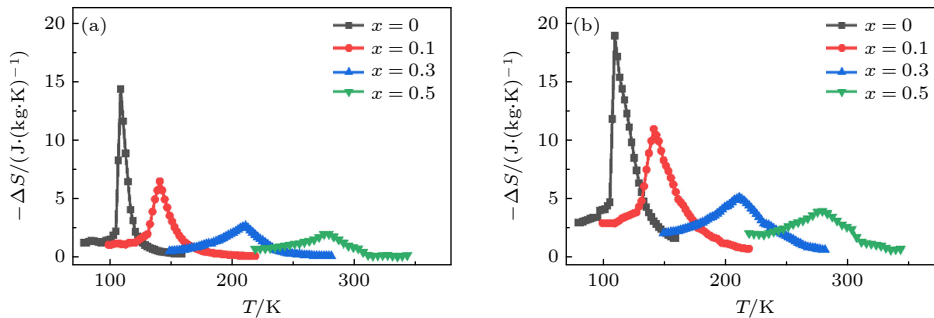


图 22 $\text{Gd}_x(\text{Ho}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ 合金体系的不同组分 ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$) 在 (a) 0—2 T 和 (b) 0—5 T 磁场下的磁熵变随温度的变化 [98]
 Fig. 22. For $\text{Gd}_x(\text{Ho}_{0.5}\text{Dy}_{0.5})_{1-x}\text{Co}_2$ compounds, entropy change ΔS under (a) 0—2 T and (b) 0—5 T magnetic field change for the samples with various Gd contents, $x = 0, 0.1, 0.3, 0.5$ [98].

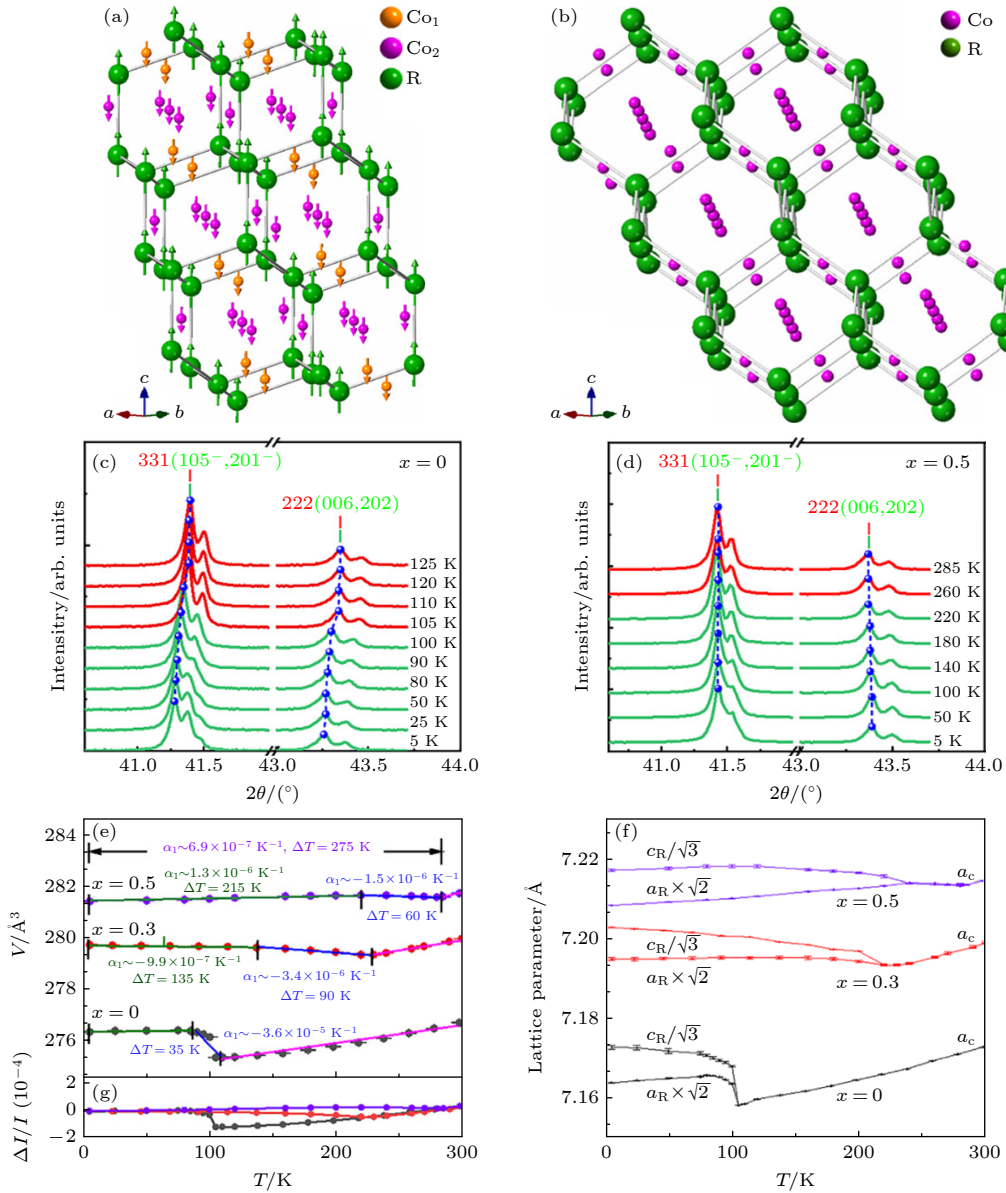


图 23 $Gd_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ 合金体系 (a) 菱方亚铁磁结构和 (b) 立方顺磁结构的示意图, 其中箭头方向表示磁矩的方向; 该体系 (c) $x=0$ 和 (d) $x=0.5$ 的组分的变温 XRD 图谱, 该体系 $x=0, 0.3, 0.5$ 的组分的晶格体积 (e) 和晶格参数 (f) 随温度的变化, 其中线性热系数 α_1 和相应的操作间隔 ΔT 已标记^[98].

Fig. 23. The sketches of (a) rhombohedral FIM and (b) cubic PM structure of $Gd_x(Dy_{0.5}Ho_{0.5})_{1-x}Co_2$ compounds. Arrows indicate the directions of magnetic moments. The variable temperature XRD patterns around the cubic (311) and (222) peaks of $Gd_x(Ho_{0.5}Dy_{0.5})_{1-x}Co_2$ for (c) $x=0$ and (d) $x=0.5$, where the blue balls marked on the peaks' top and the lines guide eyes. Temperature dependence of (e) the lattice volume and (f) the lattice parameters for $x=0, 0.3, 0.5$, where the linear thermal coefficients α_1 and the corresponding operation intervals ΔT are marked^[98].

良好的加工能力. 此外, 根据态密度 (DOS) 计算的模耦合系数 b 解释了 Co 掺杂引起的相变性质的演变. 这项工作从电子结构调制的角度为开发 $La(Fe, Co, Si)_{13}$ 合金的多功能应用提供了基础.

4 总结与展望

固态制冷技术因具有环保、高效、低噪和易小

型化等优点被视为替代汽压缩制冷技术的理想选择之一. 本文介绍了我们近期利用多场调控在增大磁熵变幅度、拓宽工作温区和减小滞后损耗等方面取得的系列进展. 目前的研究大多集中于压力、磁场的双场调控, 利用压力、电场以及电场、磁场对铁性材料的相变调控仍需进一步研究. 此外, 对于耦合热和多卡效应的理论和实验研究仍不足: 不同体系深层次的物理机理有待深入; 实验研究尚处于

初级阶段. 从目前已有的压力、磁场双场调控所取得的成就来看, 多卡效应的研究还有很大空间. 目前已有的固态制冷器件绝大部分都是基于单场调控的单卡效应, 适用于多场调控的多卡效应的制冷器件的设计和制作踏足不够, 利用多卡效应的新型固态制冷器件极有可能具有更高的制冷效率和制冷功率, 期待人们去探索. 另一方面, 反常热膨胀(零热膨胀、负热膨胀)材料在精密制造业具有重要应用, 具有强磁晶耦合的巨磁热材料体系由磁性原子主导的相变和晶格效应为反常热膨胀材料的研究提供了天然平台, 但目前人们仅探索了 MMX , RCO_2 和 $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$ 典型磁热体系的反常热膨胀行为. 众多磁热材料表现出强的磁晶耦合特性, 具有探索宽温域反常热膨胀性质的巨大潜力, 并且其热膨胀系数和温域具有磁场可调控的特点. 广泛深入的材料研究不仅有利于机理探索, 而且对于设计具有多功能物性的实用型相变材料具有重要指导意义.

参考文献

- [1] Gschneidner K A, Pecharsky V K, Tsokol A O 2005 *Rep. Prog. Phys.* **68** 1479
- [2] Shen B G, Sun J R, Hu F X, Zhang H W, Cheng Z H 2009 *Adv. Mater.* **21** 4545
- [3] Zheng X Q, Shen B G 2017 *Chin. Phys. B* **26** 027501
- [4] Zhang H, Shen B G 2015 *Chin. Phys. B* **24** 127504
- [5] Neese B, Chu B, Lu S G, Wang Y, Furman E, Zhang Q M 2008 *Science* **321** 821
- [6] Qian X, Han D, Zheng L, et al. 2021 *Nature* **600** 664
- [7] Mischenko A S, Zhang Q, Scott J F, Whatmore R W, Mathur N D 2006 *Science* **311** 1270
- [8] Mischenko A S, Zhang Q, Whatmore R W, Scott J F, Mathur N D 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 242912
- [9] Moya X, Mathur N D 2020 *Science* **370** 797
- [10] Li B, Kawakita Y, Ohira-Kawamura S, et al. 2019 *Nature* **567** 506
- [11] Wang R, Fang S L, Xiao Y C, et al. 2019 *Science* **366** 216
- [12] Nikitin S A, Myalikgulyev G, Tishin A M, Annaorazov M P, Asatryan K A, Tyurin A L 1990 *Phys. Lett. A* **148** 363
- [13] Annaorazov M P, Nikitin S A, Tyurin A L, Asatryan K A, Dovletov A K 1996 *J. Appl. Phys.* **79** 1689
- [14] Pecharsky V K, Gschneidner K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4494
- [15] Pecharsky V K, Gschneidner K A 1997 *J. Magn. Magn. Mater.* **167** L179
- [16] Hu F X, Shen B G, Sun J R, Cheng Z H, Rao G H, Zhang X X 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3675
- [17] Hou H, Simsek E, Ma T, Johnson N S, Qian S, Cisse C, Stasak D, Al Hasan N, Zhou L, Hwang Y, Radermacher R, Levitas V I, Kramer M J, Zaem M A, Stebner A P, Ott R T, Cui J, Takeuchi I 2019 *Science* **366** 1116
- [18] Chluba C, Ge W, de Miranda R L, Strobel J, Kienle L, Quandt E, Wuttig M 2015 *Science* **348** 1004
- [19] Gao Y, Liu H, Hu F, et al. 2022 *Npg Asia Mater.* **14** 34
- [20] Yu Z, Zhou H, Hu F, et al. 2022 *Npg Asia Mater.* **14** 96
- [21] Giauque W F 1927 *J. Am. Chem. Soc.* **49** 1864
- [22] Giauque W F, MacDougall D P 1933 *Phys. Rev.* **43** 0768
- [23] Kurti N, Robinson F N H, Simon F, Spohr D A 1956 *Nature* **178** 450
- [24] Wada H, Tanabe Y, Shiga M, Sugawara H, Sato H 2001 *J. Alloys Compd.* **316** 245
- [25] Nobrega E P, de Oliveira N A, von Ranke P J, Troper A 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08q103
- [26] von Ranke P J, Grangeia D F, Caldas A, de Oliveira N A 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 4055
- [27] Zheng X Q, Chen J, Wang L C, Wu R R, Hu F X, Sun J R, Shen B G 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 17a905
- [28] Mo Z J, Gong J J, Xie H C, Zhang L, Fu Q, Gao X Q, Li Z X, Shen J 2023 *Chin. Phys. B* **32** 027503
- [29] Hao J Z, Hu F X, Yu Z B, Shen F R, Zhou H B, Gao Y H, Qiao K M, Li J, Zhang C, Liang W H, Wang J, He J, Sun J R, Shen B G 2020 *Chin. Phys. B* **29** 047504
- [30] Hao J Z, Hu F X, Yu Z B, Shen F R, Zhou H B, Gao Y H, Qiao K M, Liang W H, Li J, Zhang C, Wang J, He J, Sun J R, Shen B G 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **512** 166983
- [31] Hao J Z, Hu F X, Wang J T, Shen F R, Yu Z B, Zhou H B, Wu H, Huang Q, Qiao K M, Wang J, He J, He L, Sun J R, Shen B G 2020 *Chem. Mater.* **32** 1807
- [32] Hao J Z, Hu F X, Zhou H B, Liang W H, Yu Z B, Shen F R, Gao Y H, Qiao K M, Li J, Zhang C, Wang B J, Wang J, He J, Sun J R, Shen B G 2020 *Scripta Mater.* **186** 84
- [33] Qiao K M, Wang J L, Hu F X, et al. 2020 *Acta Mater.* **191** 51
- [34] Qiao K M, Hu F X, Liu Y, Li J, Kuang H, Zhang H, Liang W H, Wang J, Sun J R, Shen B G 2019 *Nano Energy* **59** 285
- [35] Qiao K M, Wang J L, Zuo S L, et al. 2022 *ACS Acs Appl. Mater. Inter.* **14** 18293
- [36] Liang F X, Hao J Z, Shen F R, Zhou H B, Wang J, Hu F X, He J, Sun J R, Shen B G 2019 *APL Mater.* **7** 051102
- [37] Mary T A, Evans J S O, Vogt T, Sleight A W 1996 *Science* **272** 90
- [38] Zheng X G, Kubozono H, Yamada H, Kato K, Ishiwata Y, Xu C N 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 724
- [39] Azuma M, Chen W T, Seki H, Czapski M, Olga S, Oka K, Mizumaki M, Watanuki T, Ishimatsu N, Kawamura N, Ishiwata S, Tucker M G, Shimakawa Y, Attfield J P 2011 *Nat. Commun.* **2** 347
- [40] Chen J, Nittala K, Forrester J S, Jones J L, Deng J, Yu R, Xing X 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 11114
- [41] Takenaka K, Takagi H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 261902
- [42] Iikubo S, Kodama K, Takenaka K, Takagi H, Takigawa M, Shamoto S 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 205901
- [43] Sun Y, Wang C, Wen Y, Chu L, Nie M, Liu F 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 650
- [44] Song X Y, Sun Z H, Huang Q Z, Rettenmayr M, Liu X M, Seyring M, Li G N, Rao G H, Yin F X 2011 *Adv. Mater.* **23** 4690
- [45] Wang C, Chu L H, Yao Q R, Sun Y, Wu M M, Ding L, Yan J, Na Y Y, Tang W H, Li G N, Huang Q Z, Lynn J W 2012 *Phys. Rev. B* **85** 220103
- [46] Lin J C, Tong P, Tong W, Lin S, Wang B S, Song W H, Zou Y M, Sun Y P 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 082405
- [47] Huang R, Liu Y, Fan W, Tan J, Xiao F, Qian L, Li L 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 11469
- [48] Takenaka K, Okamoto Y, Shinoda T, Katayama N, Sakai Y 2017 *Nat. Commun.* **8** 14102

- [49] Gercsi Z, Sandeman K G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 224426
- [50] Gercsi Z, Hono K, Sandeman K G 2011 *Phys. Rev. B* **83** 174403
- [51] Trung N T, Zhang L, Caron L, Buschow K H J, Bruck E 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 172504
- [52] Zhao Y Y, Hu F X, Bao L F, et al. 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 1746
- [53] Shen F R, Kuang H, Hu F X, Wu H, Huang Q Z, Liang F X, Qiao K M, Li J, Wang J, Liu Y, Zhang L, He M, Zhang Y, Zuo W L, Sun J R, Shen B G 2017 *APL Mater.* **5** 106102
- [54] Shen F R, Zhou H B, Hu F X, et al. 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 6798
- [55] Shen F, Zhou H, Hu F, Wang J T, et al. 2020 *Mater. Horiz.* **7** 804
- [56] Chen J, Hu L, Deng J, Xing X 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 3522
- [57] Hartmann P, Jedamzik R, Carre A, Krieg J, Westerhoff T 2021 *J. Astron. Telesc. Inst.* **7** 020901
- [58] Marinkovic B A, Ponton P I, Romao C P, Moreira T, White M A 2021 *Front. Mater.* **8** 741560
- [59] Pecharsky V K, Gschneidner, Jr K A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4
- [60] Pecharsky V K, Gschneidner K A 1997 *J. Alloys Compd.* **260** 98
- [61] Fujita A, Fukamichi K, Wang J T, Kawazoe Y 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104431
- [62] Wada H, Tanabe Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 3302
- [63] Wada H, Matsuo S, Mitsuda A 2009 *Phys. Rev. B* **79** 092407
- [64] Trung N T, Biharie V, Zhang L, Caron L, Buschow K H J, Brück E 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 162507
- [65] Liu E, Wang W, Feng L, Zhu W, Li G, Chen J, Zhang H, Wu G, Jiang C, Xu H, de Boer F 2012 *Nat. Commun.* **3** 873
- [66] Hu F X, Gao J, Qian X L, Ilyn M, Tishin A M, Sun J R, Shen B G 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 10M303
- [67] Johnson V 1975 *Inorg. Chem.* **14** 1117
- [68] Anzai S, Ozawa K 1978 *Phys. Rev. B* **18** 2173
- [69] Łażewski J, Piekarczyk P, Toboła J, Wiendlocha B, Jochym P T, Sternik M, Parlinski K 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 147205
- [70] Gruner M E, Keune W, Roldan Cuenya B, Weis C, Landers J, Makarov S I, Klar D, Hu M Y, Alp E E, Zhao J, Krautz M, Gutfleisch O, Wende H 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 057202
- [71] Landers J, Salamon S, Keune W, Gruner M E, Krautz M, Zhao J, Hu M Y, Toellner T S, Alp E E, Gutfleisch O, Wende H 2018 *Phys. Rev. B* **98** 024417
- [72] Jia L, Liu G J, Sun J R, Zhang H W, Hu F X, Dong C, Rao G H, Shen B G 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 123904
- [73] von Ranke P J, de Oliveira N A, Mello C, Carvalho A M G, Gama S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 054410
- [74] Jia L, Sun J R, Shen J, Gao B, Zhao T Y, Zhang H W, Hu F X, Shen B G 2011 *J. Alloys Compd.* **509** 5804
- [75] Moriya T 1986 *J. Phys. Soc. Jpn.* **55** 357
- [76] Manosa L, Gonzalez-Alonso D, Planes A, Barrio M, Tamarit J-L, Titov I S, Acet M, Bhattacharyya A, Majumdar S 2011 *Nat. Commun.* **2** 595
- [77] Wada H, Tomekawa S, Shiga M 1999 *Cryogenics* **39** 915
- [78] Oles A, Duraj R, Kolenda M, Penc B, Szytula A 2004 *J. Alloys Compd.* **363** 63
- [79] Strydom A M 2010 *Eur. Phys. J. B* **74** 9
- [80] Zheng X Q, Wu H, Chen J, Zhang B, Li Y Q, Hu F X, Sun J R, Huang Q Z, Shen B G 2015 *Sci. Rep.* **5** 14970
- [81] Hao J Z, Liang F X, Liu Y, Li J, Qiao K M, He J, Hu F X, Wang J, Sun J R, Shen B G 2018 *J. Alloys Compd.* **744** 426
- [82] Delyagin N N, Krylov V I, Rozantsev I N 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **308** 74
- [83] Noheda B, Cox D E, Shirane G, Gao J, Ye Z G 2002 *Phys. Rev. B* **66** 054104
- [84] Ohtani Y, Hatakeyama I 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 3328
- [85] Russek S L, Zimm C B 2006 *Int. J. Refrig.* **29** 1366
- [86] Liu Y, Phillips L C, Mattana R, Bibes M, Barthelemy A, Dkhil B 2016 *Nat. Commun.* **7** 11614
- [87] Shanthi M, Lim L C 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 114116
- [88] Sun E, Cao W 2014 *Prog. Mater. Sci.* **65** 124
- [89] Yu B F, Gao Q, Zhang B, Meng X Z, Chen Z 2003 *Int. J. Refrig.* **26** 622
- [90] Liu G Q, Ke Y J, Zhang K B, He X, Luo F, He B, Sun Z G 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 217501 (in Chinese) [刘国强, 柯亚娇, 张孔斌, 何雄, 罗丰, 何斌, 孙志刚 2019 物理学报 **68** 217501]
- [91] Aliev A M, Batdalov A B, Khanov L N, Kamantsev A P, Koledov V V, Mashirov A V, Shavrov V G, Grechishkin R M, Kaul A R, Sampath V 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 202407
- [92] Aliev A M, Batdalov A B, Khanov L N, Koledov V V, Shavrov V G, Tereshina I S, Taskaev S V 2016 *J. Alloys Compd.* **676** 601
- [93] Zhang H W, Wang F, Zhao T Y, Zhang S Y, Sun J R, Shen B G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 212402
- [94] Niziol S, Weselucha A, Bazela W, Szytula A 1981 *Solid State Commun.* **39** 1081
- [95] Caron L, Trung N T, Bruck E 2011 *Phys. Rev. B* **84** 020414
- [96] Bazela W, Szytula A, Todorovic J, Tomkowicz Z, Zieba A 1976 *Phys. Status Solidi A* **38** 721
- [97] Liu E K, Zhang H G, Xu G Z, Zhang X M, Ma R S, Wang W H, Chen J L, Zhang H W, Wu G H, Feng L, Zhang X X 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 122405
- [98] Hao J Z, Shen F R, Hu F X, et al. 2020 *Scripta Mater.* **185** 181
- [99] Wu R R, Bao L F, Hu F X, et al. 2015 *Sci. Rep.* **5** 18027
- [100] Siemens B, Domke C, Ebert P, Urban K 1999 *Phys. Rev. B* **59** 3000
- [101] de Oliveira N A, von Ranke P J, Tovar Costa M V, Troper A 2002 *Phys. Rev. B* **66** 094402
- [102] Singh N K, Suresh K G, Nigam A K, Malik S K, Coelho A A, Gama S 2007 *J. Magn. Magn. Mater.* **317** 68
- [103] Driver S L, Herrero-Albillos J, Bonilla C M, Bartolome F, Garcia L M, Howard C J, Carpenter M A 2014 *J. Phys-condens. Mat.* **26** 056001
- [104] Zhuravleva I P, Grechnev G E, Panfilov A S, Lyogenkaya A A 2017 *Low Temp. Phys.* **43** 597
- [105] von Ranke P J, de Oliveira N A 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 6967
- [106] Morrison K, Dupas A, Mudryk Y, Pecharsky V K, Gschneidner K A, Caplin A D, Cohen L F 2013 *Phys. Rev. B* **87** 134421
- [107] Lizarraga R 2016 *Phys. Rev. B* **94** 174201
- [108] Ouyang Z W, Wang F W, Hang Q, Liu W F, Liu G Y, Lynn J W, Liang J K, Rao G H 2005 *J. Alloys Compd.* **390** 21
- [109] Li W J, Lin K, Yan Y, et al. 2022 *Adv. Mater.* **34** 2109592
- [110] Cao Y L, Lin K, Khmelevskiy S, et al. 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 055501
- [111] Song Y Z, Shi N K, Deng S Q, Xing X R, Chen J 2021 *Prog. Mater. Sci.* **121** 100835
- [112] Song Y Z, Chen J, Liu X Z, Wang C W, Zhang J, Liu H, Zhu H, Hu L, Lin K, Zhang S T, Xing X R 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 602
- [113] Zhou H B, Yu Z B, Hu F X, et al. 2023 *Acta Mater.* **260** 119312

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica***Phase transition regulation, magnetocaloric effect,
and abnormal thermal expansion***Lin Yuan¹⁾³⁾ Hu Feng-Xia^{1)3)4)†} Shen Bao-Gen^{1)2)3)‡}1) (*State Key Laboratory of Magnetism, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)2) (*Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*)3) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)4) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)

(Received 10 July 2023; revised manuscript received 1 August 2023)

Abstract

As a common phenomenon in nature, phase transition has received much attention for a long time. It has been applied to various fields, such as refrigeration, information and energy storage, and negative thermal expansion. Solid refrigeration technology based on magnetocaloric effect, electrocaloric effect, and mechanocaloric effect has the advantages of environmental protection, high efficiency, no noise, and easy miniaturization, and is expected to replace vapor compression technology. Among them, the magnetocaloric effect has the longest research history. However, the shortcomings of magnetocaloric effect driven by a single magnetic field limit its solid-state refrigeration application, such as insufficient amplitude of caloric effect, large hysteresis loss, and narrow refrigeration temperature span. To solve these problems, multifield tuning and multicaloric effect have come into people's sight. This paper introduces our recent research on improving the caloric effect by applying multifield, such as increasing entropy change, expanding transition temperature range, adjusting transition temperature, and reducing hysteresis losses. The thermodynamics of multifield and coupled-caloric effect are presented in the meantime. On the other hand, materials with abnormal thermal expansion (zero thermal expansion, negative thermal expansion) have important applications in precision manufacturing. The phase transition and lattice effect dominated by magnetic atoms in the giant magnetocaloric materials with strong magnetic-crystal coupling provide an ideal platform for exploring abnormal thermal expansion. This paper also introduces our recent research on abnormal thermal expansion in magnetocaloric materials, and looks forward to future relevant research.

Keywords: phase transition regulation, magnetocaloric effect, coupled-caloric effect, abnormal thermal expansion

PACS: 75.30.Kz, 75.30.Sg, 75.30.Sg, 65.40.De**DOI:** 10.7498/aps.72.20231118

* Project supported by the Science Center of the National Science Foundation of China (Grant No. 52088101), the National Natural Sciences Foundation of China (Grant Nos. 92263202, U23A20550, 51971240), the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2021YFB3501202, 2019YFA0704900, 2021YFA1400300, 2022YFB3505201), and the Strategic Priority Research Program B of Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB33030200).

† Corresponding author. E-mail: fxhu@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: shenbg@iphy.ac.cn

《物理学报》创刊 90 周年

哈勃常数危机*

蔡荣根¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ 李理²⁾³⁾⁴⁾ 王少江^{2)†}

1) (宁波大学物理科学与技术学院, 宁波 315211)

2) (中国科学院理论物理研究所, 北京 100190)

3) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

4) (中国科学院大学杭州高等研究院, 杭州 310024)

(2023 年 8 月 4 日收到; 2023 年 8 月 21 日收到修改稿)

哈勃常数定量刻画了当前宇宙的膨胀速率, 精确测定哈勃常数是现代宇宙学的一个重要科学问题. 近年来, 哈勃常数的局域直接测量值与全局模型拟合值之间出现了越来越严重的偏差, 其中局域直接测量值来自于晚期宇宙的局域距离阶梯测量结果, 而全局模型拟合值来自于早期宇宙的微波背景辐射对宇宙学标准模型的观测限制. 如果该偏差不是由其中任何一种观测手段的观测误差和系统误差所致, 那么很有可能意味着存在超出宇宙学标准模型的新物理. 本文从观测和模型两方面简述该哈勃常数危机问题, 并结合作者近年来对此问题的研究从观测和模型两方面进行展望.

关键词: 哈勃常数, 距离阶梯, 宇宙学模型, 系统误差, 新物理**PACS:** 98.80.-k, 98.80.Es, 98.62.Py, 97.60.Bw**DOI:** 10.7498/aps.72.20231270

1 引言

哈勃常数初见于 1929 年美国天文学家 Edwin Hubble 对近邻星系的退行速度的估测中. 他大胆猜测近邻星系的退行速度 v_r 与其光度距离 D_L 成正比, 即 $v_r = H_0 D_L$, 其中比例系数 $H_0 \equiv 100h$ km/(s·Mpc) 被后世称为哈勃常数, h 是一个无量纲的常数. 哈勃的发现预示着宇宙处在膨胀中. 事实上, 早在哈勃发现的两年前, 比利时天文学家 Georges Lemaître 也曾撰文表达了类似的想法. Hubble-Lemaître 定律是宇宙膨胀的第一个观测证据, 它直接促使爱因斯坦放弃了引入宇宙学常数来得到静态宇宙的执念. 我们现在知道, H_0 是当今宇宙膨胀的尺度因子的时间导数与该尺度因子的比, 它衡量了当前宇宙膨胀速率的大小. 但受限于

当时的观测技术水平, 对 H_0 的最初估计 ($H_0 = 500$ km/(s·Mpc)) 非常粗糙. 经过将近一百年的发展, 目前对 H_0 的测量精度已经达到 1%. 然而, 最近不同测量方法测得的哈勃常数值之间却出现了难以弥合的裂痕. 这其中最为突出的冲突来自早期宇宙和晚期宇宙的两种测量方法: 一种是借助来自于早期宇宙再复合时期光子退耦从最后散射面传播到现在的宇宙微波背景辐射数据对宇宙学标准模型的全局拟合得到的观测限制, 另一种是借助局域距离阶梯测距手段对经由造父变星校准后哈勃流上的 Ia 型超新星观测得到的直接测量结果. 对于前者, Planck 卫星合作组在 2018 年对哈勃常数的全局拟合值为 $H_0 = (67.27 \pm 0.60)$ km/(s·Mpc)^[1]; 对于后者, 由诺贝尔物理学奖获得者 Adam Riess 领导的 SH0ES (supernova H_0 for the equation of state) 合作组在 2022 年对哈勃常数的直接测量值

* 国家重点研发计划 (批准号: 2021YFA0718304, 2021YFC2203004, 2020YFC2201502) 和国家自然科学基金 (批准号: 12105344, 12235019, 11821505, 11991052, 11947302, 12122513) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: schwang@itp.ac.cn

为 $H_0 = (73.04 \pm 1.04) \text{ km}/(\text{s}\cdot\text{Mpc})$ [2]. 易见它们之间出现了高达接近 5 个标准差置信度的偏离 (见图 1). 如果该偏差不能用这两种测量手段各自的观测和/或系统误差解释, 那么这毫无疑问地对当前宇宙学标准模型提出了严峻挑战. 此即哈勃常数危机 [3-14], 其获解可能需要超出当前宇宙学标准模型的新物理.

本文安排如下: 第 2 节简介各种观测结果, 其中第 2.1 节简介来自早期宇宙的观测结果 (包括与宇宙微波背景辐射相关和无关的测量), 第 2.2 节简介来自晚期宇宙的观测结果 (包括与局域距离阶梯测距相关和无关的测量); 第 3 节简介各种模型构造, 其中第 3.1 节简介对早期宇宙模型构造 (包括修改再复合历史和早期膨胀历史), 第 3.2 节简介对晚期宇宙模型构造 (包括对晚期宇宙的均匀性修改和非均匀性修改); 第 4 节结合作者近年来的研究工作对哈勃常数问题进行展望, 其中第 4.1 节从观测角度展望 (包括局域和非局域的宇宙学方差), 第 4.2 节从理论角度展望 (包括变色龙暗能量和对尺度依赖的暗能量的讨论); 第 5 节总结全文.

2 观测

哈勃常数危机在观测方面不仅体现为 Planck 合作组与 SH0ES 合作组对哈勃常数值高达接近 5σ 的偏离, 还体现在借助晚期宇宙直接测量的哈勃常数值系统性地低于借助早期宇宙全局拟合的

哈勃常数值 (见图 2).

2.1 早期宇宙

虽然对早期宇宙的观测是在当前这个晚期宇宙进行的, 但是所获得的数据实际上反映的是早期宇宙的信息. 然而这些信息不能直接用来测量当前宇宙的哈勃膨胀率 (即哈勃常数), 因此需要借助特定的宇宙学模型将早期宇宙的信息外延映射到晚期宇宙. 这样得到的哈勃常数值通常被称为给定数据情况下对模型参数的全局拟合值.

2.1.1 宇宙微波背景辐射

在目前已知的粒子物理标准模型结合宇宙学标准模型框架下得到观测证实的历史中, 早期宇宙诞生 1 s 即中微子开始退耦不久, 正负电子湮灭就开始了, 3 min 后随着宇宙逐渐冷却开始合成轻元素此即原初核合成 (BBN: big bang nucleosynthesis). 6 万年后宇宙中辐射和物质的量大致相当, 其后电子和质子合成氢并放出光子的逆过程开始难以弥补正过程所损失的电子, 导致电子和光子的 Thomson 散射过程在宇宙年龄达到 38 万年时难以维持, 从而导致光子从背景等离子流体中脱耦出来, 开始自由流动 (free streaming) 形成最后散射面, 此即宇宙微波背景辐射 (CMBR: cosmic microwave background radiation). 此后, 这些 CMB 光子穿行过物质结构的引力势阱, 最后, 其中的一部分 CMB 光子到达地球附近并被我们观测到.

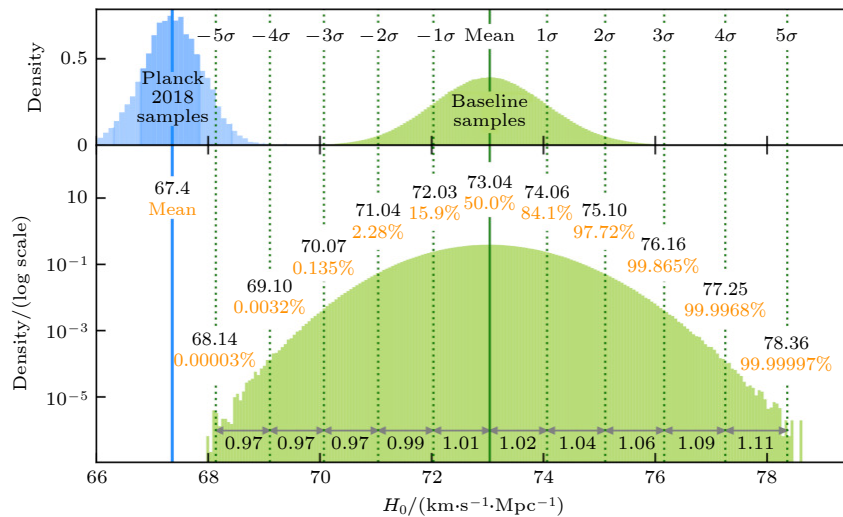


图 1 哈勃常数危机: 来自 CMB-Planck+ Λ CDM 的 H_0 限制 (蓝色) 与来自 SH0ES 合作组距离阶梯 SNe+Cepheid 的 H_0 测量 (绿色) 之间高达将近 5σ 的偏离. 图片来自文献 [2]

Fig. 1. The Hubble-constant tension: The nearly 5σ discrepancy between the H_0 constraint (blue) from CMB-Planck+ Λ CDM and the H_0 measurement (green) from SH0ES group using the distance ladder SNe+Cepheid. The figure comes from Ref. [2].

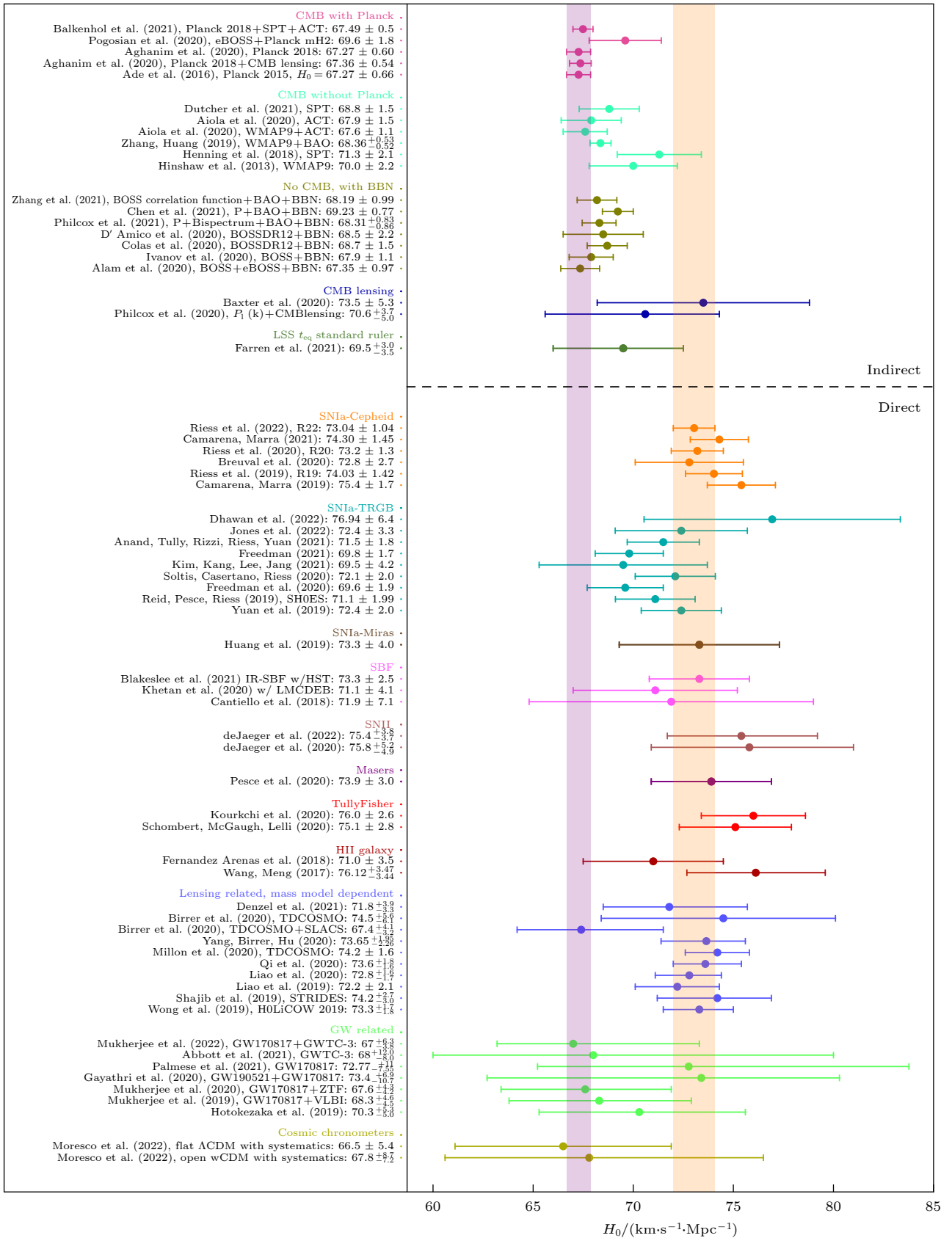


图 2 哈勃常数危机: 来自早期宇宙的间接拟合和晚期宇宙的直接测量. 图片来自文献 [8]

Fig. 2. The Hubble-constant tension: The indirect constraints from fitting the early Universe and direct measurements from the late Universe. The figure comes from Ref. [8].

利用 CMB 数据测量哈勃常数值的过程是一个全局拟合的统计分析,但是我们依然可以近似解析地理解这个过程. CMB 数据记录的是各个方向到达我们的 CMB 光子的温度 $T(\hat{n})$, 理论预言该温度谱是一个黑体辐射谱,从而可以拟合一个各向同性的背景温度 $T_0 = (2.7255 \pm 0.0006)$ K, 从而得到该方向上的温度涨落 $\Theta(\hat{n}) \equiv \delta T(\hat{n})/T_0$. 实测的 CMB 温度涨落标准差仅有万分之一大小, 这个观测事实导致了所谓极早期宇宙存在一段近指数膨胀的暴胀时期, 该时期微观量子扰动被快速拉出哈勃视界退化为经典扰动, 暴胀结束后哈勃视界重新开始增大, 并在其后不同时刻接纳不同尺度的经典扰动重新进入视界, 诱导重子-光子流体的扰动并传递到最后散射面上, 成为脱耦光子的温度涨落. 通常假设宇宙暴胀时期产生的原初量子扰动是一个近尺度不变的绝热演化的高斯随机标量场, 因此其功率谱被唯象地参数化为 $P_{\mathcal{R}}(k) = A_s(k/k_{\text{ref}})^{n_s-1}$, 这里 A_s 是振幅, n_s 是标量谱指标, k_{ref} 是某个观测参考尺度.

不同方向上的温度涨落的两点关联 $C(\theta) \equiv \langle \Theta(\hat{n})\Theta(\hat{n}') \rangle$ 可以借助球谐函数展开 $\Theta(\hat{n}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \Theta_{\ell m} Y_{\ell m}(\hat{n})$ 和 $\langle \Theta_{\ell m} \Theta_{\ell' m'}^* \rangle = C_{\ell} \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$ 表达为 $C(\theta) = \sum_{\ell} \frac{2\ell+1}{4\pi} C_{\ell} P_{\ell}(\cos\theta)$, 其中

$$C_{\ell} = 2\pi \int_{-1}^1 d\cos\theta C(\theta) P_{\ell}(\cos\theta)$$

即为测到的角功率谱. 该角功率谱一个十分明显的特征是它的各个声学振荡峰, 其中对第一个声学峰

$$\theta_* \equiv \frac{r_s(z_*)}{D_A(z_*)} = \frac{\int_{z_*}^{\infty} \frac{dz}{H(z)} c_s(z)}{1+z_* \int_0^{z_*} \frac{dz}{H(z)}} \quad (1)$$

的位置测量十分精准, 这里最后散射面的红移 z_* 可以由忽略再电离过程的 Thomson 散射光深 τ 达到 1 时所定义, 而我们现在相对最后散射面的角直径距离 $D_A(z_*)$ 主要由晚期宇宙的膨胀历史 $E(z)^2 \equiv H(z)^2/H_0^2 = \Omega_{\Lambda} + \Omega_m(1+z)^3 + \Omega_r(1+z)^4$ 所决定, 但是最后散射面上的声学视界 $r_s(z_*)$ 则由再复合历史决定的 z_* 以及早期膨胀历史决定的哈勃参数 $H(z)$ 和声速 $c_s(z) = 1/\sqrt{3(1+R(z))}$ 共同决定, 其中重光比 $R(z) \equiv \frac{3\rho_b(z)}{4\rho_{\gamma}(z)} = \frac{3\omega_b/\omega_{\gamma}}{4(1+z)}$ 来自物理的重子丰度 $\omega_b \equiv \Omega_b h^2$ 以及物理的光子丰度

$$\omega_{\gamma} \equiv \Omega_{\gamma} h^2 = 2.473 \times 10^{-5} (T_0/2.7255).$$

宇宙学标准模型通常选取 θ_* , τ , ω_b , ω_c , A_s 和 n_s 作为全局拟合的基本参数 (注意哈勃常数是它们的导出参数), 当这 6 个参数被数据确定后, 可以通过 CMB 角功率谱的第一个声学峰位置 θ_* 反解出 $\omega_{\Lambda} \equiv \Omega_{\Lambda} h^2$, 最后取宇宙学标准模型, 即 Λ CDM (Λ -cold-dark-matter) 模型的 Friedmann 方程

$$(H/100 \text{ km}/(\text{s} \cdot \text{Mpc}))^2 = \omega_{\Lambda} + (\omega_b + \omega_c)(1+z)^3 + \omega_r(1+z)^4$$

在 $z=0$ 时的值, 即可得到 CMB+ Λ CDM 所限制的哈勃常数值, 其中物理的辐射丰度 $\omega_r \equiv \Omega_r h^2$ 是一个分段函数, 在正负电子湮灭前为 $\omega_r = (g/2)(4/11)^{4/3} \omega_{\gamma}$, 在正负电子湮灭后为 $\omega_r = [1 + (7/8)(4/11)^{4/3} N_{\text{eff}}] \omega_{\gamma}$, 这里有效相对论性自由度数目的演化 g 由粒子物理标准模型给出, 同时它在假设最小质量正序中微子情况下还确定了类中微子相对论性有效自由度数目 $N_{\text{effe}} = 3.046$. 至此给出了利用 CMB 数据对 Λ CDM 全局拟合 H_0 的近似图像.

WMAP (Wilkinson microwave anisotropy probe) 9 年数据测得 $H_0 = (70.0 \pm 2.2)$ km/(s·Mpc) [15], 该结果比 Planck 组 2018 年的结果 [1] $H_0 = (67.27 \pm 0.60)$ km/(s·Mpc) 更大, 但其他与 Planck 实验组无关的地面观测也给出了和 Planck 实验组类似的结果, 如 SPT (south pole telescope)-3G 测得 $H_0 = (68.8 \pm 1.5)$ km/(s·Mpc) [16], 而 ACT (atacamac cosmology telescope) 测得 $H_0 = (67.9 \pm 1.5)$ km/(s·Mpc) [17].

2.1.2 重子声学振荡+原初核合成

Planck 组 2018 年给出的哈勃常数明显小于它的前任卫星 WMAP9 所给出的哈勃常数, 这一度引起了对 CMB 数据质量与分析方法的担忧, 但是当 WMAP9 与重子声学振荡 (BAO: baryon acoustic oscillation) 结合时给出了与 Planck 组类似的 $H_0 = (68.63_{-0.52}^{+0.53})$ km/(s·Mpc) [20]. 实际上, 完全独立于 CMB 观测, BAO 与 BBN 联合限制哈勃常数已经可以得到与 Planck 组类似的哈勃常数值 [19] (图 3 所示), 比如 $H_0 = (67.35 \pm 0.97)$ km/(s·Mpc) [21], $H_0 = (67.9 \pm 1.1)$ km/(s·Mpc) [22], $H_0 = (68.6 \pm 1.1)$ km/(s·Mpc) [23] 及 $H_0 = (68.19 \pm 0.99)$ km/(s·Mpc) [24] 等. 下面分别介绍 BAO 和 BBN 观测以及它们的联合限制可以用来测量哈勃常数的基本物理图像.

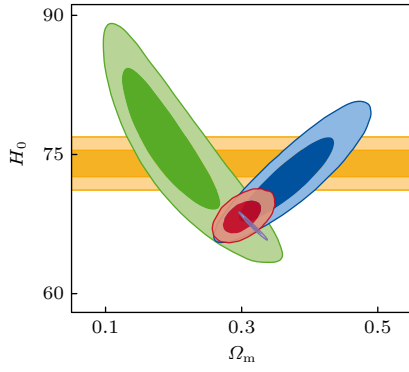


图 3 把 BBN 与星系 BAO(蓝色)和 Lyman- α BAO(绿色)结合后给出的限制(红色)与 Planck 2018 限制结果(紫色)和 SH0ES 组测量结果(橙色)的对比。图片来自文献 [18]

Fig. 3. The comparison to the Planck 2018 constraint (purple) and the SH0ES measurement (orange) with respect to the joint constraint (red) from combining BBN with galaxy BAO (blue) and Lyman- α BAO (green). The figure comes from Ref. [18].

BAO 观测来自大尺度结构星系巡天, 它所记录的数据是星系的红移(通过某个给定基准模型转化为距离)和方位角以及其他测光或者光谱数据, 从而在给定基准模型下确定各个星系的位置. 星系的位置排布并不是完全随机的, 这是因为原初扰动进视界后诱导重子-光子流体的密度扰动, 该密度扰动在空间各点以声速向外传播开来, 但是当光子从重子-光子流体中脱耦出来后, 原来的重子物质部分无法维系该声学振荡的继续传播, 因此该密度扰动被冻结下来, 其共动尺度大约为 $r_s \approx 150$ Mpc. 之后, 重子物质落入暗物质所形成的引力势阱中形成星系, 这些星系位置的两点关联函数在 r_s 处相比于完全随机分布的情形就有了一个局部的超出. 因此, 虽然 BAO 数据来自于对晚期宇宙星系分布的观测, 但是它所记录的信息直接来自于早期宇宙在最后散射面(或者更准确地说是重子拖拽时期)上所留下的声学视界信息. 但是, BAO 并不能直接测量该声学视界, 而是分别在平行视线和垂直视线方向测量其与基准模型所预言的以下组合量的偏离:

$$H(z)r_s = \frac{H_f(z)r_{s,f}}{\alpha(1+\varepsilon)^2}, \quad (2)$$

$$\frac{D_A(z)}{r_s} = \frac{\alpha}{1+\varepsilon} \frac{D_{A,f}(z)}{r_{s,f}}, \quad (3)$$

其中两个参数

$$\alpha = \left[\frac{D_A^2(z)}{D_{A,f}^2(z)} \frac{H_f(z)}{H(z)} \right]^{1/3} \frac{r_{s,f}}{r_s}, \quad (4)$$

$$1 + \varepsilon = \left[\frac{D_{A,f}(z)}{D_A(z)} \frac{H_f(z)}{H(z)} \right]^{1/3} \quad (5)$$

才是 BAO 观测中两点关联函数(或者其傅里叶空间对应即功率谱)所直接测量的物理量. 特别地, BAO 功率谱限制给出乘积 $r_s H_0 \approx \text{const.}$ 近似为一个常数, 因此从修改早期宇宙模型构造角度出发, 期待一个更大的哈勃常数通常意味着一个更小的声学视界.

BBN 观测来自于对宇宙中各种轻元素的丰度测量, 比如原初氦丰度 $Y_p^{\text{BBN}} = 4n_{\text{He}}/n_b$ 和原初氘丰度 $y_{\text{DP}} = 10^5 n_{\text{D}}/n_{\text{H}}$, 它们都是物理的重子密度 ω_b 和相对论性的类中微子的有效自由度数目 N_{eff} 的函数, 具体的函数关系可以由公开的 BBN 代码 `PArthENoPE` [25] 和 `PRIMAT` [26] 根据粒子物理标准模型(加上中微子扩展)给出. 换言之, 对于给定的粒子物理模型, 仅仅知道 N_{eff} 与 ω_b 之间的关系, 而观测到的 Y_p^{BBN} 和 y_{DP} 又在 $N_{\text{eff}} - \omega_b$ 平面上相交出一块置信度区域, 该区域与模型给定的 $N_{\text{eff}} - \omega_b$ 函数关系的重合区域确定了 N_{eff} 和 ω_b 各自的置信度区间, 由此确定了声速中的重光比, 因此当与 BAO 功率谱确定的第一个声学峰限制结合时, 可以得到对 $H_0 - \Omega_m$ 的联合限制. 当 BBN 与不同的 BAO 观测结合时, 该联合限制通常足以对哈勃常数给出很强的限制.

2.2 晚期宇宙

与前述早期宇宙观测不同, 对晚期宇宙的观测似乎可以直接测量当前宇宙的哈勃膨胀率, 即哈勃常数本身. 但是由于晚期宇宙的物质扰动增长经历了一段非线性演化时期, 因此对局域宇宙测量本身会受到诸多系统误差的影响, 从而难以提取出晚期局域宇宙中真正来自全局背景膨胀部分的贡献.

2.2.1 距离阶梯测距

晚期局域宇宙测量哈勃常数的关键在于通过测距来测量距离-红移关系:

$$d_L(z) = \frac{D_L(z)}{c/H_0} \equiv (1+z) \int_0^z \frac{dz'}{E(z')}, \quad (6)$$

其中 $E(z) \equiv H(z)/H_0$ 依赖于具体的宇宙学模型参数输入. 但是不同的测距手段的适用范围不同, 因此需要将不同测距手段联结起来形成距离阶梯. 最低一级的距离阶梯是利用一些几何测距方法(如三角视差、脉泽、不接食双星方法等)来定标某些中

等距离上的光度距离指示器 (如造父变星、红巨星支顶端、面亮度起伏、Miras 等); 在第二级距离阶梯上, 这些中等距离上的光度距离指示器可以作为校准器用来进一步定标一些更远的光度距离指示器 (如 Ia 型超新星、II 型超新星、III 星系等); 最终在第三级距离阶梯上, 这些经过定标的远距离光度距离指示器可以用来测量局域宇宙哈勃流上的哈勃常数, 其中观测品质最好的远距离光度距离指示器是作为标准烛光的 Ia 型超新星. SH0ES 合作组所采用的三级距离阶梯示意图见图 4.

Ia 型超新星之所以可以作为标准烛光, 是因为它来自于双星系统中碳氧白矮星由于吸积其伴星 (如主序星、亚巨星、红巨星或者氦星等) 的物质, 直到达到钱德拉塞卡极限 (1.44 个太阳质量), 从而达到点火温度重启碳聚变, 进而诱发白矮星爆炸所产生的遗迹, 因此其光变曲线达到最大时的绝对光度几乎是相等的 (记为 M). 根据距离模数 $\mu \equiv m - M$ 的定义, Ia 型超新星的视光度为

$$m \equiv M + 5 \lg \frac{D_L}{10 \text{ pc}} = M + 5 \lg d_L(z) + 5 \lg \frac{\langle c \rangle}{\langle H_0 \rangle} + 25, \quad (7)$$

其中 $\langle c \rangle$ 是光速以 km/s 为单位的纯数值部分, 而 $\langle H_0 \rangle \equiv 100h$ 是哈勃常数 H_0 以 km/(s·Mpc) 为单位的纯数值部分. 因此, 一旦通过第一、二级距离阶梯确定了 Ia 型超新星的绝对光度 M , 那么根据测量到的多个 Ia 型超新星的视光度 m_i , 就可以联

立限制给定模型 $E(z)$ 中的参数. 为了能够模型无关地测量哈勃常数, 可以选取哈勃流上特定红移范围内的 Ia 型超新星, 使得光度距离按低红移展开, $d_L(z) = z[1 + (1/2)(1 - q_0)z + \dots]$ 中的第二项 (宇宙学标准模型下减速参数 $q_0 \approx -0.5$) 远小于第一项, $(1/2)(1 - q_0)z \lesssim 0.1$, 从而得到哈勃流的红移上限 $z \lesssim 0.13$ (哈勃流的红移下限 $z \gtrsim 0.023$, 见第 4.1 节).

事实上, 只要 Ia 型超新星绝对光度如 SH0ES 组所测量的那样在 $M = -19.2$ 左右, 那么大部分晚期宇宙模型所测得的哈勃常数就都在 73—74 km/(s·Mpc) 左右 [27]. 因此, 真正造成晚期局域测量哈勃常数值差别的是对 Ia 型超新星绝对光度的定标, 如利用造父变星/红巨星支顶端/面亮度起伏/Miras 等校准器定标的 Ia 型超新星所测得的哈勃常数分别为

$$H_0 = (73.04 \pm 1.04) \text{ km}/(\text{s} \cdot \text{Mpc}) [2],$$

$$H_0 = (69.8 \pm 1.7) \text{ km}/(\text{s} \cdot \text{Mpc}) [28],$$

$$H_0 = (70.50 \pm 4.13) \text{ km}/(\text{s} \cdot \text{Mpc}) [29],$$

$$H_0 = (73.3 \pm 4.0) \text{ km}/(\text{s} \cdot \text{Mpc}) [30].$$

正因如此, 哈勃冲突 (H_0 tension) 有时也被称为 M_B tension.

2.2.2 距离阶梯无关测距

由于多级距离阶梯的构造要求相邻两级距离阶梯的两种光度距离指示器在锚定星系上进行校准和定标, 不可避免地导致每级距离阶梯的校准定标误差层层传递, 从而在最后一级距离阶梯引入

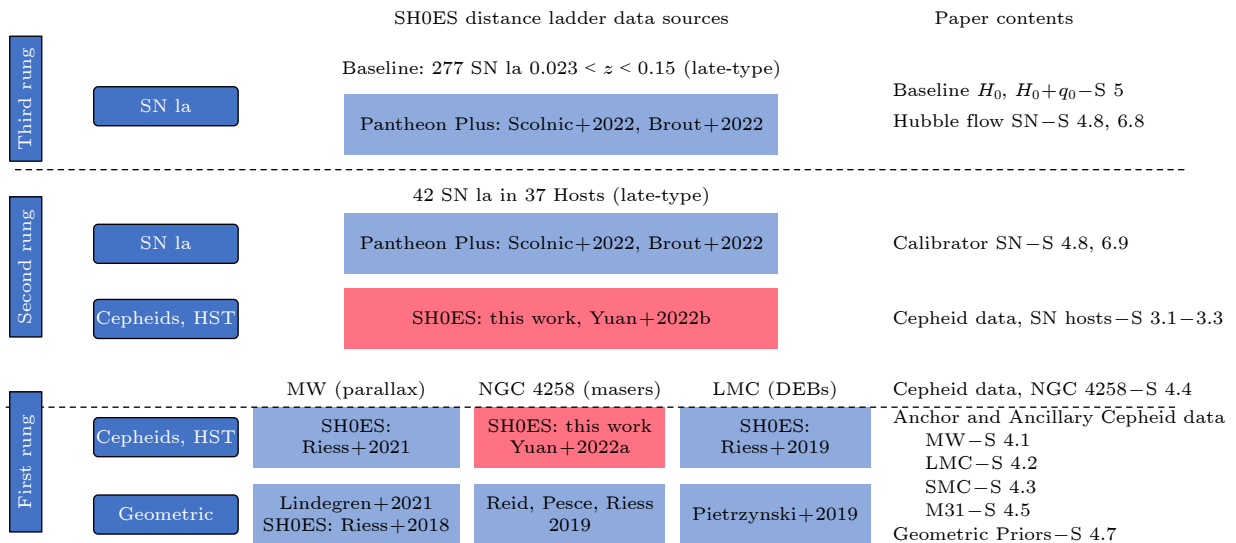


图 4 SH0ES 合作组采用的三级距离阶梯. 图片来自文献 [2]

Fig. 4. The three-rung distance ladder adopted by the SH0ES group. The figure comes from Ref. [2].

十分可观的观测和系统误差. 虽然在过去的二十多年里, SHOES 实验组通过非凡的努力将距离阶梯的各级校准误差的总和降低到 1% 以下, 但是如果能有一种方法避免构造距离阶梯, 实现远距离直接测距, 那么将显著降低对晚期局域宇宙测量哈勃常数的观测和系统误差, 比如脉泽、面亮度起伏、Tully-Fisher 关系、强引力透镜时间延迟和引力波标准汽笛等方法.

强引力透镜时间延迟是通过对强引力透镜系统测量其不同透镜像到达我们的时间差来测量哈勃常数. 通常强引力透镜系统的透镜源(背景天体)是类星体甚至是超新星, 而透镜体(前景天体)是星系. 当透镜源的光线经过透镜体时, 由于引力势阱的光线偏折效应, 使得当回溯这些到达我们的光线时, 会发现对应于该透镜源的多重成像. 这些多重像在大多数情况下呈现非对称的排布, 因此不同光路因路程不同而耗时也不同(称为几何时间延迟), 而且广义相对论效应还引入了因为光线等效传播速度的变化而造成的 Shapiro 时间延迟, 因此最后总的延迟为 $\Delta t = \frac{1}{c} D_{\Delta t} \Delta \phi$, 其中时间延迟距离

$$D_{\Delta t} = \frac{(1+z_d)D_A(z_d)D_A(z_s)}{D_A(z_s) - \frac{1+z_d}{1+z_s}D_A(z_d)} \propto \frac{1}{H_0} \quad (8)$$

依赖于观测者到透镜体和透镜源的角直径距离以及透镜体到透镜源的角直径距离, 而透镜星系的费马势 $\Delta \phi$ 则来自于对星系质量径向分布函数的估计. 最初, 质量径向分布函数被简单地假设为幂律形式, 由此 H0LiCOW (H_0 Lenses in COSMOGRAIL's Wellspring) 组测得 $H_0 = (73.3^{+1.7}_{-1.8}) \text{ km}/(\text{s}\cdot\text{Mpc})$ [31], 而 DES (dark energy survey) 组则测得 $H_0 = (74.2^{+2.7}_{-3.0}) \text{ km}/(\text{s}\cdot\text{Mpc})$ [32]. 但是当 TDCOSMO (time-delay cosmography) 组采用 SLACS (sloan lens advanced camera for surveys) 星系样本(不过没有强引力透镜现象)来实际推算透镜星系质量径向分布函数时, 由此得到的哈勃常数值降至 $H_0 = (67.4^{+4.1}_{-3.2}) \text{ km}/(\text{s}\cdot\text{Mpc})$ [18], 如图 5 所示.

引力波标准汽笛利用致密双星系统的旋进 (inspiral) 阶段辐射的引力波波形

$$h_{\times} = \frac{4}{D_L(z)} \left(\frac{GM_c(z)}{c^2} \right)^{5/3} \left(\frac{\pi f}{c} \right)^{2/3} \times \cos \iota \sin[\Phi(f)] \quad (9)$$

来实现远距离直接测距 [33–35], 其 $D_L(z)$ 是光度距离, $M_c(z)$ 是红移后的啁啾 (chirp) 质量, ι 是双星系统轨道平面相对我们视线方向的倾角, $\Phi(f)$ 是相位. 将测得的旋进阶段的引力波信号与上述波形做模板匹配, 可以直接测得光度距离 D_L . 如果该引力波波源系统同时还拥有电磁对应体(比如双星中有一个是中子星), 且其发射的电磁波信号能够被我们观测到(即双星系统的轨道倾角小于 20°), 就可知其红移 z , 那么由 Hubble-Lemaître 定律 $cz = H_0 D_L$ 可以直接测得哈勃常数值 H_0 . 比如对双中子星并合事件 GW170817 [36] 测量得到的哈勃常数值为 $H_0 = (70.0^{+12.0}_{-8.0}) \text{ km}/(\text{s}\cdot\text{Mpc})$ [37], $H_0 = (70.3^{+5.3}_{-5.0}) \text{ km}/(\text{s}\cdot\text{Mpc})$ [38] 以及 $H_0 = (68.3^{+4.6}_{-4.5}) \text{ km}/(\text{s}\cdot\text{Mpc})$ [39]. 如果该引力波事件没有对应的电磁波信号, 那么需要多台引力波探测器联网定位该引力波事件的方位. 如果在该方位上正好有已知的宿主星系的红移信息, 那么也可由此测得哈勃常数值. 比如将美欧航空局的 LISA 空间引力波探测器与中国的太极引力波探测器联网 [40], 可以借助上述暗汽笛的方法, 利用 5 年的联网观测, 有望将哈勃参数的限制精度提升到 1% 以内(见图 6).

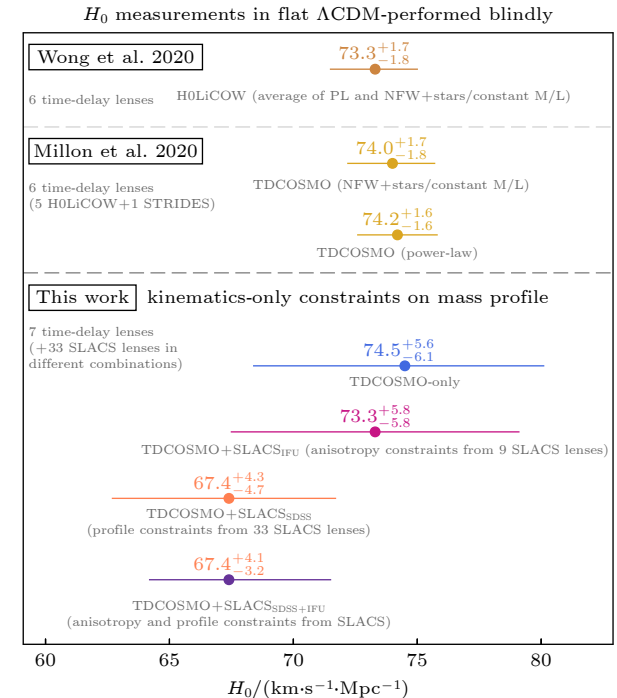


图 5 来自与距离阶梯无关的强引力透镜时间延迟对哈勃常数测量, 图片来自文献 [18]

Fig. 5. The Hubble-constant measurements from strong lensing time delay independent of distance ladders. The figure comes from Ref. [18].

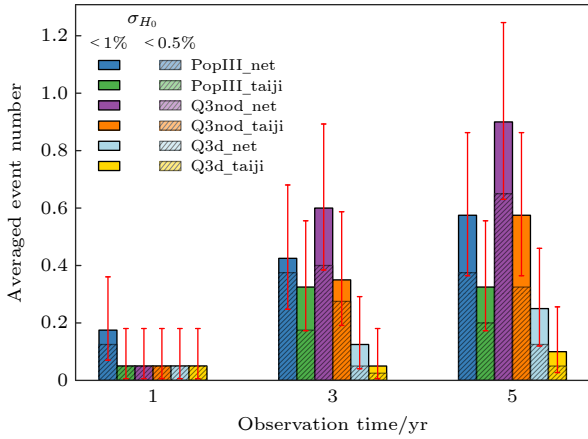


图 6 来自 LISA 和太极空间引力波探测器联网的对哈勃常数的暗汽笛限制. 图片来自文献 [40]

Fig. 6. The dark siren constraints on the Hubble constant from the LISA-Taiji network. The figure comes from Ref. [40].

3 模型

尽管来自早期和晚期宇宙的观测对哈勃常数的限制不尽相同, 但是有一种趋势不可忽视, 那就是晚期宇宙对哈勃常数的直接测量值系统性地高于来自早期宇宙的全局拟合值. 由于各种观测手段的观测和系统误差不尽相同, 很难想象有某种共通的观测和系统误差导致了这种系统性的偏离. 第 4.1 节将讨论这种可能性, 本节将预设这种系统性的偏离来自于某种新物理模型.

最简单的新物理模型构造来自于对宇宙学标准模型简单而直接的扩展, 比如引入微小的空间曲率, 在晚期宇宙引入 CPL (Chevallier-Polarski-Lin) 参数化的动力学暗能量, 在 BBN 之前引入微小的新的类中微子的相对论性自由度, 以及上述扩展的排列组合等扩展. 但已经有众多研究 (如文献 [41, 42]) 表明, 对宇宙学标准模型的简单扩展仅仅只是增大模型参数的不确定性, 但不足以完全解决哈勃常数危机问题.

因此, 需要对宇宙学标准模型进行某种高度特异性的修改, 比如引入新的能量密度组分、新的相互作用形式、新的修改引力效应等, 甚至不惜修改基本物理常数随时间的演化, 乃至动摇宇宙学基本原理等尝试. 由于哈勃常数危机可以被粗略地认为是来自于当前对早期宇宙与晚期宇宙的观测之间的矛盾, 因此其模型构造也可以粗略地分为对早期宇宙演化的修改和对晚期宇宙演化的修改.

3.1 早期宇宙

对早期宇宙的修改需要至少符合现有 CMB 和 BAO 的限制, 而 CMB 和 BAO 本质上测量的主要是声学视界的角尺度大小 θ_* , 它是声学视界留在最后散射面上的大小 $r_s(z_*)$ 与最后散射面到我们现在的角直径距离 $D_A(z_*)$ 之比. 一方面, 由于 $D_A(z_*)$ 反比于 H_0 , 因此为了增大 H_0 , 在不改变角尺度 θ_* 大小的情况下, 需要减小声学视界 $r_s(z_*)$ 的大小. 另一方面, 在保持 BAO 关系 $r_s H_0 = \text{const.}$ 不变的情况下, 为了增大 H_0 , 也需要减小声学视界的大小. 减小声学视界的办法有两种: 一种是减小声波传播的时间, 另一种是直接减小声速本身. 减小声波传播的时间可以通过修改光子脱耦过程中的再复合历史, 进而使得再复合时期提前, 从而减小声学视界; 而减小声速可以通过修改光子脱耦前的膨胀历史, 进而修改重光比中辐射和 (重子) 物质的相对大小.

3.1.1 修改再复合历史

修改再复合历史可以通过加入原初磁场 [43] 或者允许非标准的再复合历史 [44] 来实现. 以原初磁场为例, 当前的天文学和宇宙学观测 (比如星系、星系团和空洞等) 经常遇到磁场环境 [45], 它的起源目前仍然是一个迷, 但是一般认为它可能产生自早期宇宙 (比如电弱相变或者暴胀等). 这样的原初磁场会诱导产生小尺度的非均匀性, 迫使重子沿着磁场转移到磁场能量密度更低的区域, 从而加快再复合进程进而减小声学视界并抬高哈勃常数. 然而, 从 CMB 数据中并没有发现重子在小尺度上结成团块的证据 [46, 47], 因此原初磁场方案并不能解决哈勃常数问题. 类似地, CMB 数据同样不支持非标准的再复合历史 [48], 除非某种特异性的新物理改变了原子物理常数 (如氢原子电离能) 或者基本物理常数 (如电子质量) 在早期宇宙的演化 [49, 50].

3.1.2 修改早期膨胀历史

修改早期膨胀历史可以通过向早期宇宙中注入新的能量组分实现, 比如暗辐射和早期暗能量. 先来看暗辐射: 由于 BBN 已经强烈地限制了 BBN 之前的类中微子的相对论性的有效自由度数目, 因此必须在 BBN 之后才能引入暗辐射, 从而不破坏 BBN 对之前的有效自由度数目限制. 如果引入的暗辐射是类似光子那种可以自由流动 (free streaming)

的辐射组分, 那么它将冲刷掉小尺度的辐射扰动, 从而改变 CMB 功率谱在小尺度上的 Silk 衰减尺度 (Silk damping scale). 事实上, 引入自由流动的暗辐射是无法同时保持声学峰和 Silk 衰减尺度都不变的. 因此只能引入不能自由流动的暗辐射, 比如具有强烈自相互作用的中微子 [51], 但是这样又会导致 CMB 极化特征与 CMB 数据并不相符 [52].

而早期暗能量本质上也是一种暗辐射: 最简单的例子是轴子场 [53]. 调节轴子势函数的形状, 使得轴子质量远小于当时的哈勃参数, 因此该轴子场将受到背景哈勃阻力的作用, 使其在 CMB 之前的大部分时间都冻结在势函数的某个位置, 作为有效宇宙学常数即为早期暗能量. 随着宇宙膨胀, 当哈勃参数下降到与轴子质量可以比拟时, 轴子就会从自身的势函数上滚下来开始振荡衰减. 通过选取合适的势函数形状, 可以使得该振荡对应的能量密度衰减速度与辐射衰减速度相当甚至还要更快 [54], 从而反过来允许我们从一开始就设置更大的早期暗能量初值, 进而大幅度改变早期膨胀历史. 对该模型的数据分析表明, 早期暗能量需要在稍早于辐射物质相等时期, 就达到当时总能量的大约 5%, 然后以比辐射更快的方式衰减掉.

然而这样一个简单的模型, 存在着 3 个致命的问题: 其一, 微调问题, 为了使早期暗能量在稍早于辐射物质相等时期达到 5% 这个比例, 必须小心

地微调轴子场的初始值; 其二, 巧合问题, 早期暗能量的积累和快速衰减接替发生的时刻必须稍早于辐射物质相等时期; 其三, S_8 问题, 由于引入了早期暗能量抑制了早期物质扰动的增长, 因此必须同时增大物质的量以抵消该效应. 但是增大的物质的量将在晚期增大最小线性尺度上的物质扰动 (即 S_8), 从而与晚期大尺度结构巡天对物质扰动的限制不相符. 事实上, 上述问题三的讨论也适用于几乎所有修改早期宇宙模型 [12], 它们要么与星系成团的观测性质不相符, 要么与星系弱引力透镜的限制不符 (见图 7).

3.2 晚期宇宙

对晚期宇宙的修改可以大致分为均匀性修改和非均匀性修改两类, 取决于修改晚期宇宙的新物理模型是否具有空间依赖性.

3.2.1 均匀性修改

如果修改晚期宇宙的新物理模型仅具有时间依赖性, 则属于均匀性修改, 比如大多数的动力学暗能量模型. 但是, 几乎所有对晚期宇宙的均匀性修改模型都会受到反向距离阶梯的强烈限制. 不同于正常的距离阶梯 (比如被造父变星定标的 Ia 型超新星), 反向距离阶梯 [55-57] 利用哈勃流上未定标的 Ia 型超新星与 BAO 数据联合形成从低红移 ($z \approx 0.1$) 到高红移 ($z \approx 1$) 的反向距离阶梯, 并在

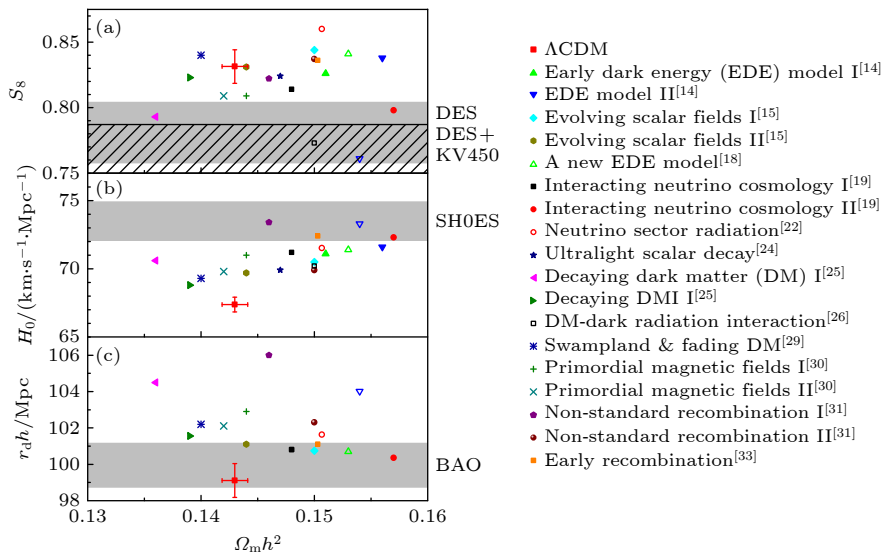


图 7 星系弱引力透镜观测 (左上)、SH0ES 组对 H_0 的测量 (左中) 以及重子声学振荡观测 (左下) 对早期宇宙模型 (右) 的限制. 图片来自文献 [12]

Fig. 7. The constraints (left) on the early-Universe models (right) from the galactic weak lensing observation (left top), the SH0ES measurement on H_0 (left medium), and the BAO observation (left bottom). The figure comes from Ref. [12].

高红移处定标 (通常由 CMB 观测在宇宙学标准模型限制下的声学视界作为先验定标 BAO^[58-60]). 正是由于反向距离阶梯仅需要来自早期宇宙的声学视界定标, 因此它并不依赖于晚期宇宙模型, 从而可以对晚期宇宙模型给出模型无关的限制, 并且这些反向距离阶梯限制给出的哈勃常数值偏向来自于早期宇宙的测量结果^[21,61-65], 除非改变早期宇宙模型给出的声学视界先验, 进而反过来佐证模型修改应该来自早期宇宙. 即使将反向距离阶梯的高红移定标从 CMB 观测给出的声学视界替换为其他高红移观测, 如强引力透镜时间延迟观测^[66,67] 和引力波标准汽笛^[68], 所得到的哈勃常数限制依然偏向来自早期宇宙的测量结果. 因此, 对晚期宇宙的均匀性修改模型也似乎无法完全解决哈勃常数问题.

一种可能逃脱反向距离阶梯限制的模型构造来自于对极晚期宇宙的修改, 这里极晚期宇宙是指它相对于宇宙学标准模型的偏离发生在哈勃流红移下限之内 (即 $z \lesssim 0.01$), 比如发生在极晚期的幽灵暗能量转变 (phantom dark energy transition) 模型, 其暗能量的状态方程参数在极晚期穿越幽灵转变点 $w = -1$ ^[69]. 由于这种幽灵暗能量模型在哈勃流上限红移之上和宇宙学标准模型一致, 因此它并不会破坏早期宇宙观测限制甚至反向距离阶梯限制. 但是, 当把正向距离阶梯和反向距离阶梯结合起来的时候, 就会发现这个模型的内部不自洽性^[27,70-72]. 具体来说, 利用未定标的 Ia 型超新星作为正向距离阶梯限制出来的哈勃常数 H_0 和超新星绝对光度 M 与被 CMB 定标的反向距离阶梯限制出来的 H_0 和 M 均存在冲突, 即使将反向距离阶梯限制的 M 用来定标正向距离阶梯中的 Ia 型超新星得到的 H_0 , 与正向距离阶梯限制的 H_0 也还是存在冲突. 因此无论对晚期宇宙进行何种整体均匀性修改, 哈勃常数危机依然存在.

在最近的两篇工作^[13,14] 中我们通过改良传统的反向距离阶梯进一步强化了这个结论. 传统的反向距离阶梯需要一个位于高红移的定标物, 通常是 CMB 在给定早期宇宙模型下的声学视界, 从而得到与晚期宇宙模型无关的限制, 但是它也显然依赖于早期宇宙模型. 我们选取宇宙学年龄即宇宙学标准时钟 (CC: cosmic chronometer) 测量^[73] 作为高红移定标物, 它通过对一类缓慢演化的星系的年龄-红移关系的持续追踪直接测量高红移的哈勃膨胀率,

$$H(z) = -\frac{1}{1+z} \frac{dt}{dz}, \quad (10)$$

因此避开了传统测距手段中对宇宙学模型 $H(z)$ 的积分, 从而与任何宇宙学模型都无关. 为了契合宇宙学标准时钟数据的使用, 我们进一步采用了一种基于宇宙学年龄的参数化方法 PAge (parametrization based on the cosmic age) 模型^[74-76]. 该模型基于宇宙年龄主要来自于物质主导时期的事实, 将 Ht 展开到 t 的二阶得到

$$\frac{H}{H_0} = 1 + \frac{2}{3} \left(1 - \eta \frac{H_0 t}{p_{\text{age}}}\right) \left(\frac{1}{H_0 t} - \frac{1}{p_{\text{age}}}\right), \quad (11)$$

其中两个自由参数 $p_{\text{age}} = H_0 t_0$ 和 η 表征了当暗能量开始主导宇宙膨胀时宇宙年龄对物质主导时期宇宙年龄关系 $Ht = 2/3$ 的偏离, 这里忽略了辐射主导时期对宇宙年龄的微小贡献. PAge 模型优于其他模型参数化方法的地方在于它是一种经济且全局的参数化, 它只用两个参数就非常精确而忠实地表达了各种晚期模型在全部红移范围内的演化行为, 而其他参数化方法 (如按红移 z 或者 $y = 1 - a$ 的泰勒展开) 在中高红移 (如 $z \approx 1$) 端就已经严重偏离了它所参数化的宇宙学模型 (见图 8). 借助该改良版的反向距离阶梯^[13,14], 我们发现有很强的证据 (BIC 判据大于 10) 表明 PAge 模型所参数化的新物理模型并不优于宇宙学标准模型 Λ CDM 模型, 即对晚期宇宙的均匀性修改模型并不比 Λ CDM 模型更能解决哈勃常数危机.

3.2.2 非均匀性修改

如果修改晚期宇宙的新物理模型还具有对空间的依赖性, 则属于非均匀性修改, 比如相互作用暗能量模型^[77]. 该模型引入暗能量与暗物质之间的相互作用, 使得一部分暗物质可以衰变为暗能量. 由于暗物质本身具有空间涨落, 因而与之相互作用的暗能量也产生了对空间的依赖性. 相互作用暗能量模型增大了晚期暗能量的比重, 进而直接推高哈勃膨胀速率; 而暗物质本身的减小又以增大哈勃常数为代价才能保持物理的暗物质能量密度比例 $\omega_{\text{cdm}} = \Omega_{\text{cdm}} h^2$ 与 CMB 限制相符; 另一方面, 允许一部分暗物质衰变为暗能量还同时减小了晚期物质结构增长, 从而缓解了 S_8 问题. 此外, 作为对晚期宇宙的非均匀性修改, 它可以不受前述反向距离阶梯对晚期均匀性模型的强烈限制. 因此, 从各方面来说, 相互作用暗能量模型是一个解决哈勃常数危机的潜在候选者^[78].

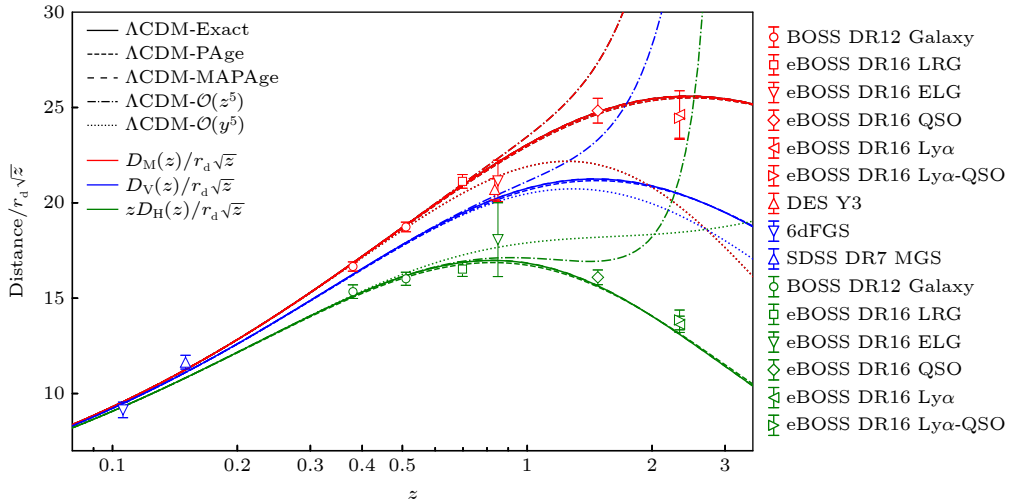


图 8 在 Λ CDM 模型及其 PAge/MAPAge 参数化模型以及按红移 z 和 $y = 1 - a$ 的泰勒展开近似下的 BAO 特征尺度 (红、蓝、绿) 与 BAO 观测数据的对比. 图片来自文献 [14]

Fig. 8. The comparison of characteristic BAO length scales to the BAO data from the Λ CDM model and its PAge/MAPAge parameterization models as well as its Taylor expansion models in redshift z and $y = 1 - a$. The figure comes from Ref. [14].

另一种对晚期宇宙的非均匀性修改来自于对晚期宇宙学原理的质疑 [79], 比如我们处于一个局部的宇宙学大空洞 (即 cosmic void) 中. 在这种空洞中星系的分布十分稀疏, 因此相比于宇宙的其他区域, 空洞中的物质密度比例很低, 相应地其暗能量分布就会相对更高, 因而局域哈勃膨胀率也更大. 值得注意的是, 早在 20 世纪 90 年代中期, 我国学者就在国际上最早提出过利用局域宇宙空洞解释哈勃常数被高估的问题 [80,81]. 最近的星系巡天观测 [82] 似乎支持我们处于一个半径为 300 Mpc 深度为 -30% 的局域宇宙学大空洞 (即 KBC: Keenan-Barger-Cowie 空洞 [83]) 中, 因此有研究猜测该空洞正是造成哈勃常数危机的原因 [84]. 但是如果用 Ia 型超新星示踪不同红移处的哈勃膨胀率, 那么会发现所声称的低密度范围与超出其半径的观测结果不相容 [85,86]. 因此, 不存在足够大足够深的局域宇宙学大空洞足以解决哈勃常数问题 [87].

4 展 望

至此, 分别从观测和模型两方面对哈勃常数问题进行了简要回顾, 其中观测方面所展示的早期观测结果系统性地低于晚期观测结果的总体趋势在一定程度上佐证了哈勃常数问题的迫真性, 而模型方面所展示的无论早期模型构造还是晚期模型构造都将面临的来自各种观测的强烈限制也展现了解决哈勃常数问题的困难程度. 仅以作者有限的认

知以及偏颇的观点来看, 目前看起来最有希望同时解决 H_0 问题以及 S_8 问题的模型或许是相互作用暗能量模型, 但是具体的相互作用形式目前还不得而知, 有待未来更为细致的检验和探索. 本节将结合作者最近的研究工作介绍一种特殊的相互作用模型 [88] 及其观测证据 [89].

4.1 观 测

来自早期宇宙的观测结果误差较小且分布相对集中, 一般认为如果哈勃常数问题的来源果真来自观测和系统误差的话, 那么更有可能来自对晚期局域宇宙的测量. 然而, 来自晚期局域宇宙的测量结果的分布弥散较大, 虽然系统性地高于早期观测结果, 但是很难用单一的系统误差解释. 不过如若能用单一的系统误差解释, 那么该系统误差一定存在未被理论模型化的新物理. 正因如此, 谨慎地检视系统误差仍然十分必要.

关于 Ia 型超新星的距离阶梯测量的误差构成主要分为 3 部分: 第一部分来自不同级距离阶梯的校准误差; 第二部分来自超新星标准烛光化的误差; 第三部分来自超新星样本的宇宙学方差. 其中, 距离阶梯校准误差目前已降低至 1% 以下, 故不再多做讨论. 超新星标准烛光化误差来自于这样一个现实, 即超新星虽然在理论上是理想的标准烛光, 但是在实际观测中却会受到超新星前身星 (白矮星吸积模型或者白矮星并合模型等) 及其局域环境的各种影响, 因此其光变曲线存在一定弥散, 需要做各

种改正从而变得标准烛光化.

检验标准烛光化的物理量被称为哈勃残差 (或距离模数残差), $\Delta\mu \equiv \mu_{\text{obs}} - \mu_{\text{mod}}$, 其中观测到的距离模数 $\mu_{\text{obs}} = m - M + \alpha x_1 - \beta c + \Delta_{\text{bias}} + \Delta_{\text{M}}$, 而理论上的距离模数 $\mu_{\text{mod}} = 5 \lg d_L(z) + 5 \lg(\langle c \rangle / \langle H_0 \rangle) + 25$ 在前文已有定义. 这里 αx_1 和 βc 是对光变曲线形状和颜色的改正, Δ_{bias} 来自模拟, 而最值得注意的是来自宿主星系质量的改正 Δ_{M} . 如果不加该质量改正, 那么观测到的超新星的哈勃残差呈现出一种特殊的关联性^[90-95]: 宿主星系质量越大的超新星, 其哈勃残差越负, 即 μ_{obs} 相对 μ_{mod} 偏小, 也就是说对超新星绝对光度 M 的等效估计偏大, 因此 Ia 型超新星内禀光度在更大的宿主星系中看起来更暗, 标准烛光化操作需要人为地使它看起来更亮, 所以质量改正的形式是一个阶跃函数 $\Delta_{\text{M}} = \gamma \Theta(M_{\text{host}} - M_{\text{step}}) - \gamma/2$, 其中 $\gamma > 0$, M_{step} 通常为 10^{10} 太阳质量.

值得注意的是, 根据星系形成理论, 更大星系形成于更大的暗物质晕, 而更大的暗物质晕更有可能分布于更致密的环境中^[96], 因此可以大胆猜测 Ia 型超新星的哈勃残差也存在与其宿主星系所处物质密度环境的关联. 下面在介绍这种关联之前, 首先回顾一下借助超新星样本测量哈勃常数时的宇宙学方差与观测者局域密度之间的关联.

4.1.1 局域宇宙学方差

对于哈勃流范围内的超新星, 哈勃常数可以通过哈勃定律中距离与退行速度之间的简单关系 $H_0 D_L = v_r = cz_{\text{cos}}$ 来估计, 其中 z_{cos} 本应是纯粹背景膨胀引起的红移, 需要事先扣除来自超新星本动速度的贡献. 但是对超新星本动速度的测量并不总是完整的, 因此总会残存一部分本动速度贡献未被考虑. 此时测量得到的哈勃常数, 除了来自纯粹背景膨胀的贡献, 还会掺杂着未被计及的本动速度贡献, 因此理论上总是存在一种系统误差, 它给出了对特定超新星样本测量得到的哈勃常数对真正来自背景的哈勃常数的偏差.

我们最近的工作^[89] 在不同超新星样本分布情况下系统计算了这种哈勃偏差 $\delta_{\text{H}}(\text{observer}; \text{sample})$. 特别地, 我们还还原了一个超局域的超新星样本 (即超新星样本无限局域地分布于观测者附近) 所得到的哈勃偏差与观测者的局域密度超出 δ_{m} 成负相关的著名结果^[97]:

$$\delta_{\text{H}}(r_{\text{obs}}; r_{\text{sam}} \equiv r_{\text{obs}}) = -\frac{f}{3} \delta_{\text{m}}(r_{\text{obs}}), \quad (12)$$

其比例系数为物质结构增长因子 $f(\Omega_{\text{m}}) \approx \Omega_{\text{m}}^{-0.55}$ 的 $1/3$.

所以, 如果一个观测者处于一个局域空洞中, 由于其局域密度超出为负, 那么该观测者总是会倾向于高估其哈勃常数, 这也就是为什么会认为局域空洞可以作为哈勃常数问题的一种解释的原因. 但是更进一步的计算表明, 对于在观测者周围一定半径范围之间分布的超新星样本, 其哈勃偏差的标准差随半径递减^[98]. 因此只需要选取足够远 (如哈勃流下限红移 $z \gtrsim 0.023$ 以上) 的超新星样本, 那么该观测者即使处于一个局域空洞, 它对于哈勃常数测量所贡献的哈勃偏差的标准差也可以控制在 1% 以下. 所以, 一个小于哈勃流红移范围的局域空洞 (也被称为哈勃泡泡) 并不解决我们所面临的哈勃常数危机 (注意这与前述排除宇宙学大小的空洞情况并不一样).

4.1.2 非局域宇宙学方差

对于我们在最近的工作^[89] 中得到的针对任意样本分布的哈勃偏差, 存在一种极为特殊的情况, 即如选取的超新星样本的宿主星系都各自处于相同的局域 R -尺度平均物质密度超出值 δ_{m}^R , 那么该超新星样本对应的哈勃偏差就会与超新星宿主星系的局域 R -尺度平均物质密度超出值也呈现负相关关系:

$$\delta_{\text{H}}(r_{\text{obs}}; r_{\text{sam}}) = -\frac{f}{3} \left\langle \frac{R^2}{d^2} \right\rangle \delta_{\text{m}}^R, \quad (13)$$

只不过此时比例系数被因子 R^2/d^2 所压低, 其中 $d = |r_{\text{sam}} - r_{\text{obs}}| \gg R$ 是样本超新星到观测者的距离, 尖括号代表对所有这些样本超新星求平均. 可以看到, 这与 4.1.1 节的局域宇宙学方差关系 (12) 式不同, 这里与哈勃偏差关联的局域密度不再是观测者的局域密度, 而是样本超新星宿主星系的局域密度. 因此我们将这种关联称为非局域宇宙学方差.

出人意料的是, 当利用实际观测数据来直接检验上述非局域宇宙学方差关系时, 我们发现观测结果和理论预言也存在不可忽视的冲突. 具体来说, 利用星系巡天 BOSS DR12 (baryon oscillation spectroscopic survey data release 12) 数据所重构的物质密度场来估算 Pantheon(+) 超新星样本的宿主星系所处的任意 R -尺度平均物质密度超出值, 然

后选取相同局域物质密度的超新星为一组拟合其哈勃常数. 研究发现处于越高密度环境下的超新星, 其拟合的哈勃常数值也越大. 这与非局域宇宙学方差关系所预期的负相关趋势相悖, 且相悖的程度在尺度 $R = 60 \text{ Mpc}/h$ 时达到将近 3σ 的冲突程度. 我们称这种冲突为哈勃偏差冲突, 它与哈勃冲突和 S_8 冲突都不同, 是一种新的宇宙学冲突, 它在更深层次上揭示了存在超出当前宇宙学标准模型新物理的可能性.

4.2 模型

既然观测上发现, 测量到的哈勃常数总是存在着来自超新星样本的系统误差, 且该系统误差还与超新宿主星系所处的物质密度环境相关联, 那么一个自然的问题是该系统误差是否还存在于其他观测中. 可以看到, 包括超新星观测在内, 几乎所有的早期全局背景测量的哈勃常数均系统性地小于晚期局域测量, 这是因为晚期局域宇宙的物质密度增长更大, 且各种晚期光度距离指示器都处于这样的高物质密度环境 (即星系或者其暗晕) 中.

不仅距离指示器, 用来校准距离指示器的校准器也呈现这样的规律, 比如用红巨星支顶端校准的超新星测量的哈勃常数总是比用造父变星校准的超新星测量结果偏小, 这是因为红巨星支顶端通常位于星系盘外低密度的暗晕中, 而造父变星通常位

于高密度的星系盘上.

此外, 同样作为晚期局域测量手段的强引力透镜时间延迟, 它所测量的哈勃常数却偏向早期宇宙观测结果, 这是因为在选择透镜星系样本的时候就特意挑选了那些远离星系团的透镜星系, 因而这些用来测量哈勃常数的强引力透镜样本天然地就处于低物质密度环境中.

基于这些观测事实及其所呈现的规律, 我们有理由认为很有可能存在哈勃膨胀率与局域密度之间的正向关联.

4.2.1 变色龙暗能量模型

一种自然产生这种哈勃膨胀率与局域密度之间正向关联的理论模型是所谓变色龙暗能量^[88], 它起源于变色龙机制. 最初提出变色龙机制的动机是出于在小尺度上高密度环境中屏蔽修改引力效应的目的. 该机制假设一个标量场与局域物质密度以特定方式耦合, 使得高密度环境下该标量场有效质量更大, 即所传导的第五力力程更短, 从而达到屏蔽第五种力的效果. 但是变色龙机制还有一个伴生效应, 即高密度环境下该标量场所处真空期望值的势能也更高, 换言之, 其有效宇宙学常数也更大, 从而局域哈勃膨胀率也更大 (见图 9). 因此在这个模型中有效宇宙学常数随不同尺度的物质密度涨落改变而改变, 但在某个固定尺度上它等效于宇宙学标准模型.

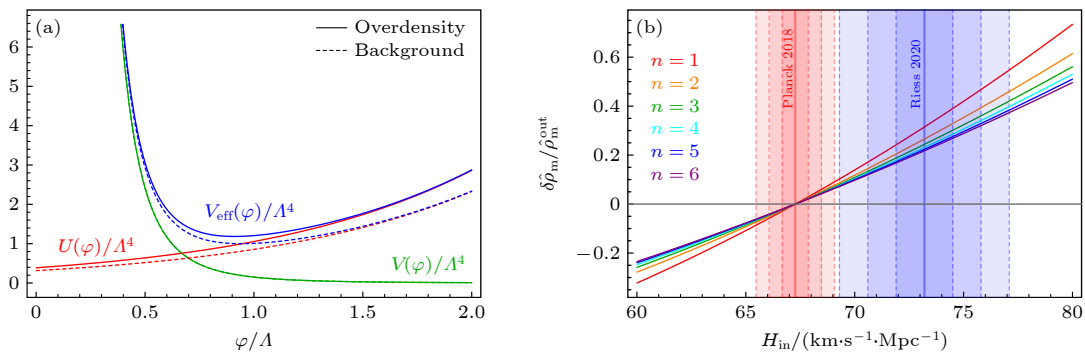


图 9 变色龙暗能量机制示意图 (a) 变色龙暗能量有效势 $V_{\text{eff}}(\varphi) = V(\varphi) + U(\varphi)$, 其中变色龙场势函数取 Peebles-Ratra 势函数 $V(\varphi) = \alpha A^4(A/\varphi)^n$, 变色龙耦合项取伸缩子耦合 $U(\varphi) = \exp(\varphi/A)\hat{\rho}_m$. 易见当实线对应的物质密度 $\hat{\rho}_m$ 大于虚线对应的物质密度时, 相应地实线在有效势的真空期望值处对应的势函数值 (真空能) 也大于虚线的情况. (b) 选取 Planck 2018 测量结果 (红色) 为背景宇宙学, 那么局域物质密度超出 (纵轴) 对应的局域哈勃常数 (横轴) 可以拟合 SH0ES 测量结果 (蓝色). 图片来自文献^[88]

Fig. 9. The illustrative demonstration of the chameleon dark energy model. (a) The effective potential of chameleon dark energy is $V_{\text{eff}}(\varphi) = V(\varphi) + U(\varphi)$, where the chameleon potential is of Peebles-Ratra form $V(\varphi) = \alpha A^4(A/\varphi)^n$, and the chameleon coupling is of dilaton form $U(\varphi) = \exp(\varphi/A)\hat{\rho}_m$. It is easy to see that when the solid curve corresponds to higher matter density $\hat{\rho}_m$ than the dashed curve with lower one, then the potential energy (vacuum energy) at the vacuum expectation value of the effective potential is also higher than the dashed case. (b) Choosing the Planck 2018 result (red) as the background cosmology, then the corresponding local Hubble constant (horizontal axis) from given local matter density contrast (vertical axis) could fit the SH0ES result (blue). The figure comes from Ref. ^[88].

这样, 利用处于高密度环境下的距离指示器样本测量本地的哈勃常数时会包括 3 部分贡献: 一部分来自于我们自身所处的物质密度环境 (在小尺度上这部分贡献偏向正); 另一部分来自于我们和距离指示器样本之间的物质密度涨落之和 (如果距离指示器样本足够远, 这部分物质密度涨落贡献求和后应接近为零); 最后一部分来自于距离指示器样本所处的物质密度环境 (这部分贡献一般为正), 因此最后测量得到的哈勃常数相对真正背景膨胀部分的贡献总是会更大. 在这个物理图像中, 早期测量哈勃常数更小是因为早期物质密度涨落也更小, 它反映了真正背景膨胀的部分.

此外, S_8 问题在这个模型中也可以得到解释, 即物质扰动增长越大, 其局域的哈勃膨胀率也更快, 从而反过来稀释了原来的物质扰动增长, 最后达到平衡状态的 S_8 自然比宇宙学标准模型所期望的更小. 另外, 正因为越高的局域物质密度涨落在晚期会被更大的局域宇宙学常数所稀释, 因此它相对于全空间固定的宇宙学常数 (即宇宙学标准模型) 而言可以在高红移允许更大的物质密度涨落, 从而自然解释了最近 JWST (James Webb space telescope) 在高红移观测到的超出预期的大质量星系系数密度. 未来我们将在扰动水平上更细致地研究该模型 (作为相互作用暗能量模型的一个特例).

4.2.2 尺度依赖暗能量

最后, 回到宇宙学中可能被称为终极问题之一的宇宙学常数问题上来 (另一个终极问题是宇宙的起源). 一方面, 宇宙在小尺度上由局域量子场论描述, 其真空能量密度由有效宇宙学常数给出. 具体来说, 如果引力依然由经典引力的场方程描述, $G_{ab} + \lambda_{\text{bare}} g_{ab} = 8\pi G \langle T_{ab} \rangle$, 其中由洛伦兹协变性, 真空能对应的能量动量张量形式应为 $\langle T_{ab} \rangle = -\langle \rho \rangle g_{ab}$, 其守恒方程 $\nabla^a T_{ab} = 0$ 意味着真空能量密度 $\langle \rho \rangle$ 是一个常数, 该常数在有效场论中应由其紫外截断能标给出, 比如 $\langle \rho \rangle \sim \Lambda_{\text{UV}}^4 \sim M_{\text{Pl}}^4$. 最后的场方程 $G_{ab} + \lambda_{\text{eff}} g_{ab} = 0$ 用一个包含裸宇宙学常数的有效宇宙学常数 $\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{bare}} + 8\pi G \langle \rho \rangle$ 来描述真空能, 比如 $\lambda_{\text{eff}} \sim \lambda_{\text{bare}} + M_{\text{Pl}}^2$.

另一方面, 宇宙在大尺度上满足宇宙学原理, 因此可以用 FLRW 度规 $ds^2 = -dt^2 + a(t)^2 \delta_{ij} dx^i dx^j$ 描述. 对于当前暗能量占主导的宇宙, 其尺度因子

演化 $a(t) = a(0)e^{Ht}$ 近似是指数膨胀, 其中哈勃膨胀率 $H = \pm \sqrt{\Lambda/3}$ 定义了某个常数 Λ , 它受到了当前宇宙加速膨胀的观测限制 $\Lambda = 3H^2 \leq 3H_0^2 \sim 10^{-120} M_{\text{Pl}}^2$. 值得注意的是, 只有将起源于极小尺度的有效宇宙学常数 λ_{eff} 等同为来源于极大尺度观测的 Λ , 即 $\lambda_{\text{eff}} = \Lambda$, 才会遇到所谓宇宙学常数的微调问题 $\lambda_{\text{bare}} \approx -(1 - 10^{-122}) M_{\text{Pl}}^2$. 但是没有理由认为在极小尺度上时空还是均匀且各向同性的 (事实上时空在极小尺度上更可能是剧烈变化的), 所以也就没有理由可以认同 $\lambda_{\text{eff}} = \Lambda$, 因而也从一开始就避免了宇宙学常数的微调问题.

因此, 宇宙学常数问题的定义本身或许也为我们指明了它的出路, 即有效宇宙学常数可能是一个尺度依赖的物理量, 在极小尺度上, 由于时空剧烈变化, 它可以非常大; 但在极大尺度上, 由于时空趋于均匀且各向同性, 也由于某种机制 (如文献 [99]), 它平均到一个非常小的数值上. 我们的变色龙暗能量模型也在某种程度上提供了一个类似的图景, 即变色龙场与不同尺度下不同平均物质密度的耦合给出了大小不同的有效宇宙学常数, 而哈勃常数问题正是这种物理图像在两个尺度 (即 CMB 尺度和局部哈勃流尺度) 上的反映.

5 结 论

现代宇宙学经历了热大爆炸宇宙学、暴胀宇宙学以及精确宇宙学等历史阶段, 终于形成了以暴胀、暗物质和暗能量为要素的宇宙学标准模型, 即六参数 Λ CDM 模型. 该模型能够大致拟合迄今为止从星系尺度到宇宙学尺度的长达百亿年宇宙学历史的几乎全部观测事实. 但是作为一个唯象模型, 其各要素的理论起源尚未可知, 并且近年来愈发严重的哈勃常数危机和 S_8 冲突对其提出了严峻挑战. 然而危机也同时孕育着机遇, 或许哈勃常数危机正是这样一种帮助我们一窥宇宙学标准模型底层 (新) 物理的历史机遇.

本文简要综述了哈勃常数问题的观测证据和模型构造, 以及从观测和理论两方面给予我们的启示. 我们的主要结论偏向于哈勃常数问题并非源自观测上的系统误差, 而是某种未被理论模型化的新物理. 然而对早期宇宙和晚期宇宙的大多数模型构造都受到了来自各种观测的强烈限制, 目前来看,

似乎仅有相互作用暗能量模型有希望成为同时解决 H_0 冲突和 S_8 冲突的候选者. 本文最后介绍了一种特殊的相互作用暗能量模型, 并从观测数据中发现它的初步证据. 未来, 大尺度巡天项目、下一代 CMB 卫星以及我国的空间站望远镜计划终将为我们揭示哈勃常数危机的物理本质提供机会.

参考文献

- [1] Aghanim N, et al. 2020 *Astron. Astrophys.* **641** A6 [Erratum: 2021 *Astron. Astrophys.* **652** C4]
- [2] Riess A G, et al. 2022 *Astrophys. J. Lett.* **934** L7
- [3] Bernal J L, Verde L, Riess A G 2016 *JCAP* **1610** 019
- [4] Verde L, Treu T, Riess A G 2019 *Nat. Astron.* **3** 891
- [5] Knox L, Millea M 2020 *Phys. Rev. D* **101** 043533
- [6] Riess A G 2019 *Nat. Rev. Phys.* **2** 10
- [7] Di Valentino E, et al. 2021 *Astropart. Phys.* **131** 102605
- [8] Di Valentino E, Mena O, Pan S, Visinelli L, Yang W, Melchiorri A, Mota D F, Riess A G, Silk J 2021 *Classical Quantum Gravity* **38** 153001
- [9] Perivolaropoulos L, Skara F 2022 *New Astron. Rev.* **95** 101659
- [10] Abdalla E, et al. 2022 *JHEAp* **34** 49
- [11] Schöneberg N, Franco Abellán G, Pérez Sánchez A, Witte S J, Poulin V, Lesgourgues J 2022 *Phys. Rep.* **984** 1
- [12] Jedamzik K, Pogosian L, Zhao G B 2021 *Commun. Phys.* **4** 123
- [13] Cai R G, Guo Z K, Wang S J, Yu W W, Zhou Y 2022 *Phys. Rev. D* **105** L021301
- [14] Cai R G, Guo Z K, Wang S J, Yu W W, Zhou Y 2022 *Phys. Rev. D* **106** 063519
- [15] Hinshaw G, et al. 2013 *Astrophys. J. Suppl.* **208** 19
- [16] Dutcher D, et al. 2021 *Phys. Rev. D* **104** 022003
- [17] Aiola S, et al. 2020 *JCAP* **12** 047
- [18] Birrer S, et al. 2020 *Astron. Astrophys.* **643** A165
- [19] Schöneberg N, Lesgourgues J, Hooper D C 2019 *JCAP* **1910** 029
- [20] Zhang X, Huang Q G 2019 *Commun. Theor. Phys.* **71** 826
- [21] Alam S, et al. 2021 *Phys. Rev. D* **103** 083533
- [22] Ivanov M M, Simonović M, Zaldarriaga M 2020 *JCAP* **05** 042
- [23] Philcox O H E, Ivanov M M, Simonović M, Zaldarriaga M 2020 *JCAP* **2005** 032
- [24] Zhang P, D'Amico G, Senatore L, Zhao C, Cai Y 2022 *JCAP* **02** 036
- [25] Pisanti O, Cirillo A, Esposito S, Iocco F, Mangano G, Miele G, Serpico P D 2008 *Comput. Phys. Commun.* **178** 956
- [26] Pitrou C, Coc A, Uzan J P, Vangioni E 2018 *Phys. Rep.* **754** 1
- [27] Dhawan S, Brout D, Scolnic D, Goobar A, Riess A G, Miranda V 2020 *Astrophys. J.* **894** 54
- [28] Freedman W L 2021 *Astrophys. J.* **919** 16
- [29] Khetan N, et al. 2021 *Astron. Astrophys.* **647** A72
- [30] Huang C D, Riess A G, Yuan W, Macri L M, Zakamska N L, Casertano S, Whitelock P A, Hoffmann S L, Filippenko A V, Scolnic D 2020 *Astrophys. J.* **889** 5
- [31] Wong K C, et al. 2020 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **498** 1420
- [32] Shajib A J, et al. 2020 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **494** 6072
- [33] Schutz B F 1986 *Nature* **323** 310
- [34] Krolak A, Schutz B F 1987 *Gen. Rel. Grav.* **19** 1163
- [35] Sathyaprakash B S, Schutz B F 2009 *Living Rev. Rel.* **12** 2
- [36] Abbott B, et al. 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 161101
- [37] Abbott B, et al. 2017 *Nature* **551** 85
- [38] Hotokezaka K, Nakar E, Gottlieb O, Nissanke S, Masuda K, Hallinan G, Mooley K P, Deller A T 2019 *Nat. Astron.* **3** 940
- [39] Mukherjee S, Lavaux G, Bouchet F R, Jasche J, Wandelt B D, Nissanke S M, Leclercq F, Hotokezaka K 2021 *Astron. Astrophys.* **646** A65
- [40] Wang R, Ruan W H, Yang Q, Guo Z K, Cai R G, Hu B 2022 *Natl. Sci. Rev.* **9** nwab054
- [41] Guo R Y, Zhang J F, Zhang X 2019 *JCAP* **02** 054
- [42] Okamoto F, Sekiguchi T, Takahashi T 2021 *Phys. Rev. D* **104** 023523
- [43] Jedamzik K, Pogosian L 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 181302
- [44] Chiang C T, Slosar A 2018 arXiv: 1811.03624 [astro-ph.CO]
- [45] Vachaspati T 2021 *Rept. Prog. Phys.* **84** 074901
- [46] Thiele L, Guan Y, Hill J C, Kosowsky A, Spergel D N 2021 *Phys. Rev. D* **104** 063535
- [47] Galli S, Pogosian L, Jedamzik K, Balkenhol L 2022 *Phys. Rev. D* **105** 023513
- [48] Liu M, Huang Z, Luo X, Miao H, Singh N K, Huang L 2020 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **63** 290405
- [49] Hart L, Chluba J 2020 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **493** 3255
- [50] Sekiguchi T, Takahashi T 2021 *Phys. Rev. D* **103** 083507
- [51] Kreisch C D, Cyr-Racine F Y, Doré O 2020 *Phys. Rev. D* **101** 123505
- [52] Roy Choudhury S, Hannestad S, Tram T 2021 *JCAP* **03** 084
- [53] Poulin V, Smith T L, Karwal T, Kamionkowski M 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 221301
- [54] Ye G, Piao Y S 2020 *Phys. Rev. D* **101** 083507
- [55] Cuesta A J, Verde L, Riess A, Jimenez R 2015 *Mon. Not. Roy. Astron. Soc.* **448** 3463
- [56] Heavens A, Jimenez R, Verde L 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 241302
- [57] Aubourg E, et al. 2015 *Phys. Rev. D* **92** 123516
- [58] Vonlanthen M, Räsänen S, Durrer R 2010 *JCAP* **1008** 023
- [59] Aylor K, Joy M, Knox L, Millea M, Raghunathan S, Wu W L K 2019 *Astrophys. J.* **874** 4
- [60] Lemos P, Lee E, Efstathiou G, Gratton S 2019 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **483** 4803
- [61] Verde L, Bernal J L, Heavens A F, Jimenez R 2017 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **467** 731
- [62] Alam S, et al. 2017 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **470** 2617
- [63] Verde L, Bellini E, Pigozzo C, Heavens A F, Jimenez R 2017 *JCAP* **1704** 023
- [64] Macaulay E, et al. 2019 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **486** 2184
- [65] Feeney S M, Peiris H V, Williamson A R, Nissanke S M, Mortlock D J, Alsing J, Scolnic D 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 061105
- [66] Taubenberger S, Suyu S H, Komatsu E, Jee I, Birrer S, Bonvin V, Courbin F, Rusu C E, Shajib A J, Wong K C 2019 *Astron. Astrophys.* **628** L7
- [67] Arendse N, et al. 2020 *Astron. Astrophys.* **639** A57
- [68] Zhang X, Huang Q G 2021 *Phys. Rev. D* **103** 043513
- [69] Mortonson M J, Hu W, Huterer D 2009 *Phys. Rev. D* **80** 067301
- [70] Benevento G, Hu W, Raveri M 2020 *Phys. Rev. D* **101** 103517
- [71] Camarena D, Marra V 2021 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **504** 5164
- [72] Efstathiou G 2021 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **505** 3866
- [73] Jimenez R, Loeb A 2002 *Astrophys. J.* **573** 37
- [74] Huang Z 2020 *Astrophys. J. Lett.* **892** L28
- [75] Luo X, Huang Z, Qian Q, Huang L 2020 *Astrophys. J.* **905** 53

- [76] Huang L, Huang Z Q, Huang Z, Li Z Y, Li Z, Zhou H 2021 *Res. Astron. Astrophys.* **21** 277
- [77] Wang B, Abdalla E, Atrio-Barandela F, Pavon D 2016 *Rep. Prog. Phys.* **79** 096901
- [78] Di Valentino E, Melchiorri A, Mena O, Vagnozzi S 2020 *Phys. Dark Univ.* **30** 100666
- [79] Aluri P K, et al. 2023 *Classical Quantum Gravity* **40** 094001
- [80] Wu X P, Deng Z G, Zou Z L, Fang L Z, Qin B 1995 *Astrophys. J. Lett.* **448** L65
- [81] Wu X P, Qin B, Fang L Z 1996 *Astrophys. J.* **469** 48
- [82] Lavaux G, Hudson M J 2011 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **416** 2840
- [83] Keenan R C, Barger A J, Cowie L L 2013 *Astrophys. J.* **775** 62
- [84] Hoscheit B L, Barger A J 2018 *Astrophys. J.* **854** 46
- [85] Kenworthy W D, Scolnic D, Riess A 2019 *Astrophys. J.* **875** 145
- [86] Luković V V, Haridasu B S, Vittorio N 2020 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **491** 2075
- [87] Cai R G, Ding J F, Guo Z K, Wang S J, Yu W W 2021 *Phys. Rev. D* **103** 123539
- [88] Cai R G, Guo Z K, Li L, Wang S J, Yu W W 2021 *Phys. Rev. D* **103** 121302
- [89] Yu W W, Li L, Wang S J 2022 arXiv: 2209.14732 [astro-ph.CO]
- [90] Kelly P L, Hicken M, Burke D L, Mandel K S, Kirshner R P 2010 *Astrophys. J.* **715** 743
- [91] Sullivan M, et al. 2010 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **406** 782
- [92] Lampeitl H, et al. 2010 *Astrophys. J.* **722** 566
- [93] Gupta R R, et al. 2011 *Astrophys. J.* **740** 92 [Erratum: 2011 *Astrophys. J.* **741** 127]
- [94] Johansson J, Thomas D, Pforr J, Maraston C, Nichol R C, Smith M, Lampeitl H, Beifiori A, Gupta R R, Schneider D P 2013 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **435** 1680
- [95] Childress M J, et al. 2013 *Astrophys. J.* **770** 108
- [96] Sheth R K, Diaferio A 2001 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **322** 901
- [97] Turner E L, Cen R, Ostriker J P 1992 *Astron. J.* **103** 1427
- [98] Camarena D, Marra V 2018 *Phys. Rev. D* **98** 023537
- [99] Wang Q 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 051301

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

Hubble-constant crisis*

Cai Rong-Gen¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ Li Li²⁾³⁾⁴⁾ Wang Shao-Jiang^{2)†}

1) (*School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China*)

2) (*Institute of Theoretical Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

3) (*School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences (UCAS), Beijing 100049, China*)

4) (*Hangzhou Institute for Advanced Study (HIAS),*

University of Chinese Academy of Sciences (UCAS), Hangzhou 310024, China)

(Received 4 August 2023; revised manuscript received 21 August 2023)

Abstract

The Hubble constant quantitatively characterizes the expansion rate of the current Universe, and its precise measurement has become a crucial scientific problem. In recent years, there has been an increasingly serious discrepancy between the local direct measurements of the Hubble constant and the global fitting results, where the local direct measurements come from the local distance ladder measurements of the late universe, and the global fitting results come from fitting the standard model of cosmology to the microwave background radiation from the early universe. If this discrepancy is not caused by the observation error and systematic error of any of the observation methods, it probably means that there is a new physics beyond the existing standard model of cosmology. This article briefly reviews the Hubble constant problem from two aspects with observational and theoretical points of view, and finally provide a perspective view from both observational and theoretical aspects by combining the author's research on this problem in recent years. The observational review includes cosmological observations from both early Universe (either depending or independent of the CMB measurements) and late Universe (either depending or independent of the distant-ladder measurements), and the theoretical review includes model buildings from modifying both early Universe (either recombination history or expansion history) and late Universe (either homogeneous modifications or inhomogeneous modifications). The final observational perspective includes both local and non-local cosmic variances with their Hubble residual correlated to the matter density contrasts of observer and sample, respectively, and the final theoretical perspective concludes the interacting dark energy model as the most promising candidate for both Hubble tension and S_8 tension, which can be specifically realized in a chameleon dark energy model, pointing to a scale-dependent effective cosmological constant.

Keywords: Hubble constant, distance ladder, cosmological models, systematics, new physics

PACS: 98.80.-k, 98.80.Es, 98.62.Py, 97.60.Bw

DOI: [10.7498/aps.72.20231270](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231270)

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2021YFA0718304, 2021YFC2203004, 2020YFC2201502) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12105344, 12235019, 11821505, 11991052, 11947302, 12122513).

† Corresponding author. E-mail: schwang@itp.ac.cn