

专题: 镍基超导研究进展

镍基超导研究进展专题编者按

DOI: 10.7498/aps.74.220102

CSTR: 32037.14.aps.74.220102

镍基超导体的发现, 为高温超导研究开辟了新的方向. 深入探索其物理机制, 不仅有助于揭示高温超导的奥秘, 也将拓展超导材料的潜在应用范围. 镍基超导作为一个新兴的研究领域, 在短短几年内取得了显著的研究进展. 例如, 双层镍氧化物在压力下转变温度超过液氮沸点, 而无限层和双层镍氧化物体系的薄膜样品则实现了常压超导. 从新材料的发现、物理性质的深入研究, 到理论模型的不断提出和完善, 这些进展都为理解高温超导机制提供了新的视角.

然而, 目前镍基超导研究仍面临诸多挑战. 首先, 材料的制备条件较为苛刻, 部分材料超导的实现还需要高压条件, 这在一定程度上限制了对其更广泛深入的研究. 其次, 尽管对其物理性质已有所了解, 但超导机制仍尚不明确, 亟需关键的实验证据和理论突破. 此外, 与铜氧化物超导体相比, 镍基超导材料的超导临界温度 T_c 还有较大提升空间, 如何进一步提高 T_c 是领域内有待探索的关键科学问题.

鉴于当前镍基超导研究是一个高度活跃且进展迅速的前沿领域, 《物理学报》特组织“镍基超导研究进展”专题, 汇集和展示镍基超导研究领域的最新研究成果, 内容涵盖实验和理论的原创新性研究工作、综述、观点和展望, 以及相关的实验仪器和研究方法. 我们期望通过本专题, 进一步促进该领域的成果交流和深入发展.

(客座编辑: 王猛 中山大学; 姚道新 中山大学; 沈大伟 中国科学技术大学)

SPECIAL TOPIC—Research progress on nickelate superconductors

**Preface to the special topic: Research progress on
nickelate superconductors**

DOI: 10.7498/aps.74.220102

CSTR: 32037.14.aps.74.220102

专题: 镍基超导研究进展

双层镍酸盐 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导转变温度的压力依赖:
巡游电子与局域自旋图像*路洪艳^{1)†} 王强华^{2)‡}

1) (曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)

2) (南京大学物理学院, 固体微结构物理全国重点实验室, 南京 210093)

(2025 年 6 月 30 日收到; 2025 年 7 月 23 日收到修改稿)

对于双层 Ruddlesden-Popper 相镍酸盐 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, 近期的实验研究表明, 在超导区, 随着压力增大, 其超导转变温度从 18 GPa 压力下的 83 K 单调下降, 表现出近直角三角形的超导转变温度-压力相图, 与铜氧化物超导体和铁基超导体中掺杂或压力下的穹顶形超导相图不同. 解释该反常相图对揭示 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的超导机制至关重要. 由于电声耦合机制无法解释镍基超导体的高超导转变温度, 因此, 本文从巡游电子和局域自旋图像出发, 探讨超导转变温度的压力依赖性. 通过将理论结果与实验结果进行对比, 为揭示其超导机制提供线索.

关键词: Ruddlesden-Popper 相双层镍酸盐, 超导相图, 泛函重整化群, 巡游电子图像, 局域自旋图像

PACS: 74.20.Mn, 74.20.Rp, 74.25.Dw, 71.27.+a

DOI: 10.7498/aps.74.20250696

CSTR: 32037.14.aps.74.20250696

1 引言

2019 年, 斯坦福大学 Hwang 团队^[1]成功制备了 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜, 并观测到约 15 K 临界温度的超导转变, 这是首次在镍氧化物中观测到超导电性. 2023 年, Sun 等^[2]发现双层 Ruddlesden-Popper(RP) 相 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在 14 GPa 以上压力下呈现出转变温度 T_c 接近 80 K 的超导电性, 这一发现立即吸引了广泛的实验^[3-19]和理论^[16,20-50]研究. RP 相镍酸盐 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 具有双层 Ni-O 八面体结构, 其中, 镍原子的平均价态为 $\text{Ni}^{2.5+}$ ($3d^{7.5}$), 为介于 $3d^8$ 和 $3d^7$ 之间的混合价态. 费米能附近 $3d_{3z^2-r^2}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道分别呈现近似半填充和 1/4 填充. 考虑到其具有 3 个费米口袋和多轨道特

性, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 更接近于铁基超导体的情形. 相比之下, 无限层镍酸盐中并不存在顶角氧, 形成 Ni-O 方平面结构. 因此, 其镍的电子构型为 Ni^{1+} ($3d^9$), 更接近铜酸盐中具有 Cu-O 方平面结构的 Cu^{2+} ($3d^9$)^[1,51]. 目前, 针对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 提出的理论模型表明, Ni 的 $3d_{3z^2-r^2}$ 轨道间强烈的垂直层间耦合对形成库珀对具有重要作用, 可能形成 $s_{\pm}$ 波配对对称性^[21-23,28-30,33,36,37,42,43]或 d 波配对对称性^[32,35,44,45,48]. 目前, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的超导机制仍尚无定论. 研究表明, 基于电声耦合机制得到的超导转变温度趋于 0 K^[52], 而实验测得的超导转变温度远远超过 McMillan 极限^[53]. 因此, 可以排除常规的电声耦合机制. 近期的理论研究主要基于巡游电子图像^[23,43,54-58]或局域自旋图像^[29,33,34,47,59]开展. Zhou 等^[60,61]和 Ko 等^[62]分别发现双层 RP 相镍酸盐 $(\text{La},\text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜

* 国家自然科学基金 (批准号: 12074213, 12374147, 12274205, 92365203, 11874205, 11574108)、国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1403201) 和山东省自然科学基金重大基础研究项目 (批准号: ZR2021ZD01) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hylu@qfnu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: qhwang@nju.edu.cn

和 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜在常压下的超导起始转变温度突破 40 K, 确立了镍酸盐成为继铜基、铁基之后的第 3 类常压高温超导体.

最近, Li 等^[63] 将 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 高压实验研究的压力范围扩展至 104 GPa. 研究发现, 在 0—14 GPa 压力范围, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 呈现弱绝缘特性; 当压力超过 14 GPa 时出现结构相变, 在 18 GPa 时超导转变温度最高, 为 83 K, 随后随着压力的增大单调递减, 形成近直角三角形 T_c -压力相图 (图 1). 该相图与铜氧化物超导体和铁基超导体中掺杂或压力下的穹顶形超导相图明显不同^[64–66]. 解释该反常相图对揭示 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的超导机制至关重要. 我们分别从巡游电子图像和局域自旋图像出发, 探讨超导转变温度的压力依赖性. 利用泛函重整化群 (FRG) 方法深入研究了巡游电子图像下压力对电

子关联效应与超导电性的影响. 同时, 基于局域自旋图像, 对超导转变温度的压力依赖性进行了估算. 通过将两种图像的理论结果与实验结果进行对比, 为揭示其超导机制提供线索. 目前该研究成果已发表^[57], 本文对其加以介绍并拓展讨论.

2 压力依赖的电子结构与紧束缚模型构建

图 2(a) 展示了高压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的晶体结构. 基于密度泛函理论进行电子结构计算, 更多计算细节参见文献^[57]. 能带结构和态密度分析 (图 2(b), (c)) 显示费米能级 E_F 附近的能带结构基本不变, 而远离 E_F 的能带色散显著增强导致带宽增大, 同时态密度在 70 GPa 前后呈现先降后升的非单调变化 (图 2(c) 插图). 轨道投影分析证实 E_F 附近的电子态主要来源于 Ni 的 $3d_{3z^2-r^2}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道, 这与已有研究结论一致^[2,20,22,23,43]. 值得注意, 上述结果都给出了一个能带结构的重要特征, 即 M 点存在空穴口袋. 理论研究认为, 压力的增大使得原本位于费米能级以下的能带穿过了费米能级, 在 M 点形成了空穴口袋, 与此同时形成了金属化的 σ 键^[2], 这被认为是导致超导电性的重要原因. 目前, 常压下的角分辨光电子能谱的结果表明, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 不存在 M 点的空穴口袋^[14]. 另一方面, 在最近关于常压下 Pr 掺杂 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的角分辨光电子能谱实验表明, M 点空穴口袋是否存在似乎并不影响超导电性^[67,68]. 因此, 需要进一步的理论和实验研究 M 点空穴口袋和超导电性的内在关联.

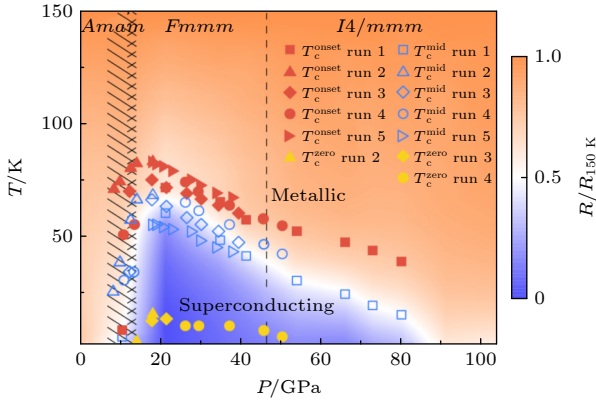


图 1 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 从常压到 104 GPa 压力的超导相图^[63]

Fig. 1. The superconducting phase diagram of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ single crystals under ambient pressure to 104 GPa^[63].

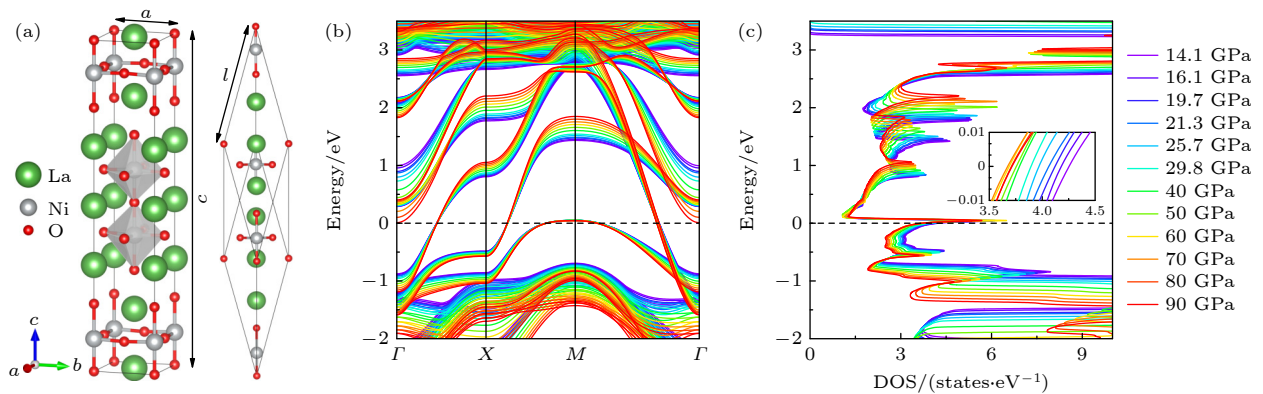


图 2 (a) 高压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的晶胞与原胞结构示意图; (b) 不同压力下原胞的能带结构及 (c) 态密度 (DOS) 分布, 其中插图展示了费米能级 E_F 附近的 DOS 特征^[57]

Fig. 2. (a) Conventional cell and primitive cell for $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ under high pressure; (b) band structure and (c) DOS under different pressures for primitive cell, the insert shows the DOS near the E_F ^[57].

由于 Ni 的 $3d_{3z^2-r^2}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道在整个超导压力区间主导 E_F 附近的电子态, 因此, 基于最大化局域化 Wannier 函数方法^[69], 我们构建了基于 Ni 原子 $3d_{3z^2-r^2}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 的双层两轨道模型:

$$H_0 = \sum_{i\delta, ab, \sigma} t_{\delta}^{ab} c_{ia\sigma}^{\dagger} c_{i+\delta b\sigma} + \sum_{ia\sigma} \varepsilon_a c_{ia\sigma}^{\dagger} c_{ia\sigma}, \quad (1)$$

其中, t_{δ}^{ab} 表示格点 i 的 a 轨道与格点 $i+\delta$ 的 b 轨道之间的跃迁矩阵元, σ 代表自旋, ε_a 为 a 轨道的在位能. 为简化表述, 下文以 x 和 z 分别代表 $3d_{x^2-y^2}$ 和 $3d_{3z^2-r^2}$ 轨道. 不同压力下的在位能及跃迁参数列于表 1, 其中 z 轨道间的垂直层间跃迁 $t_{(00\frac{1}{2})}^{zz}$ 强度最大, 这与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 已有研究结果一致^[20,22,23,57].

3 巡游电子图像

我们通过引入原子多轨道库仑相互作用来研究电子关联效应, 其相互作用哈密顿量表示为

$$H_I = \sum_{i,a<b,\sigma\sigma'} \left(U' n_{ia\sigma} n_{ib\sigma'} + J_H c_{ia\sigma}^{\dagger} c_{ib\sigma} c_{ib\sigma'}^{\dagger} c_{ia\sigma'} \right) + \sum_{ia} U n_{ia\uparrow} n_{ia\downarrow} + \sum_{i,a\neq b} J_P c_{ia\uparrow}^{\dagger} c_{ia\downarrow}^{\dagger} c_{ib\downarrow} c_{ib\uparrow}, \quad (2)$$

其中 U 表示轨道内 Hubbard 排斥势, U' 为轨道间库仑相互作用, J_H 是洪特耦合, J_P 为配对跃迁相互作用. 根据 Kanamori 关系^[70], 轨道间排斥势满足 $U = U' + 2J_H$, 且轨道间配对跃迁 $J_H = J_P$. 通过约束无规相近似^[71] 估算得到 U 的特征值范围

为 2.0—3.4 eV, 表明电子关联处于中等强度, 因此, 本研究选取轨道内 Hubbard 排斥势 $U = 2$ eV 和 $U = 3$ eV 进行计算.

奇异模泛函重整化群 (SM-FRG) 是一种先进的量子多体非微扰方法, 可以无偏地处理超导 (SC)、自旋密度波 (SDW) 和电荷密度波 (CDW) 3 个通道的竞争及相互作用, 在弱至中等耦合强度范围内具有较好的计算结果. 该方法的核心在于对 Wetterich 方程进行截断处理, 得到单粒子不可约四点顶角函数 Γ_A 随着红外截断能标 Λ 演化的流动方程 (忽略自能修正和频率依赖性). 通过将 Γ_A 重新投影至 SC, SDW 和 CDW 通道并进行因式分解, 可获得费米子双线性算符间的散射矩阵. 通过迭代求解流动方程, 我们得到依赖能标的散射矩阵最负奇异值 S_A . 当 S_A 在某个通道中首次发散时, 标志着相变的发生, 其相由散射通道和散射矩阵奇异模式决定, 相变温度 T_c 正比于发散能标 Λ_c . SM-FRG 的优势在于消耗较少计算资源的同时得到较为精确的系统的失稳性质, 例如 T_c 、超导配对对称性、密度波序配对形式等. 综上, SM-FRG 方法不仅能够平等处理所有可能的有序态, 还具有直接获得转变温度 $T_c \sim \Lambda_c$ 的优势. 因此, 我们采用奇异模泛函重整化群 (SM-FRG) 方法来确定系统的序. 更多技术细节可参考文献^[57]. 下文将首先展示 3 种典型情况下的 FRG 计算结果, 继而系统讨论 T_c 的压力依赖性.

表 1 不同压力下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 双层双轨道紧束缚模型的在位能 ε_a 与跃迁积分 t_{δ}^{ab} 参数表 (其中 x 和 z 分别表示 $3d_{x^2-y^2}$ / $3d_{3z^2-r^2}$ 轨道, 垂直层间距设定为 1/2). 压力单位为 GPa, ε_a 与 t_{δ}^{ab} 单位均为 eV^[57]

Table 1. On-site energies ε_a and hopping integrals t_{δ}^{ab} of the bilayer two-orbital tight-binding model for $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ under different pressures. Here, x and z denote the $3d_{x^2-y^2}$ / $3d_{3z^2-r^2}$ orbitals, respectively. Note that the vertical interlayer distance is assigned as 1/2. The unit of pressure is GPa, and the unit of ε_a and t_{δ}^{ab} are eV^[57].

Pressure	ε_x	ε_z	$t_{(100)}^{xx}$	$t_{(100)}^{zz}$	$t_{(100)}^{xz}$	$t_{(00\frac{1}{2})}^{xx}$	$t_{(00\frac{1}{2})}^{zz}$	$t_{(110)}^{xx}$	$t_{(110)}^{zz}$	$t_{(10\frac{1}{2})}^{xz}$
14.1	0.728	0.402	-0.470	-0.118	0.235	0.008	-0.623	0.071	-0.018	-0.036
16.1	0.737	0.407	-0.476	-0.119	0.238	0.009	-0.629	0.071	-0.018	-0.037
19.7	0.747	0.411	-0.483	-0.121	0.242	0.009	-0.637	0.071	-0.018	-0.037
21.3	0.749	0.412	-0.486	-0.123	0.243	0.008	-0.640	0.071	-0.018	-0.037
25.7	0.761	0.416	-0.495	-0.125	0.247	0.009	-0.647	0.072	-0.018	-0.037
29.8	0.769	0.417	-0.501	-0.126	0.249	0.010	-0.651	0.072	-0.018	-0.036
40.0	0.803	0.426	-0.521	-0.134	0.259	0.009	-0.674	0.071	-0.015	-0.040
50.0	0.833	0.437	-0.535	-0.139	0.269	0.010	-0.698	0.073	-0.016	-0.042
60.0	0.847	0.435	-0.552	-0.145	0.273	0.011	-0.703	0.075	-0.016	-0.040
70.0	0.871	0.447	-0.566	-0.149	0.283	0.010	-0.723	0.073	-0.017	-0.041
80.0	0.896	0.453	-0.580	-0.153	0.287	0.009	-0.738	0.072	-0.015	-0.045
90.0	0.918	0.461	-0.593	-0.155	0.293	0.008	-0.753	0.071	-0.016	-0.046

图 3(a) 展示了在 14.1, 50 和 90 GPa 压力下, $U = 3$ eV, $J_H = 0.4$ eV 时, SC, SDW 和 CDW 通道中 S^{-1} 随 Λ 的变化关系. 3 种压力下高能标区域的初始 FRG 流行为相似, 此时裸相互作用占主导地位, 表现为 SDW 通道较强而 CDW 通道因库仑屏蔽而衰减. 然而, 在低能标区域, 由于低能粒子-空穴激发的相空间受限, SDW 和 CDW 通道变为次要通道并趋于饱和 (图 3(a) 右插图展示 SDW 通道动量依赖的本征值, 在 (1,0) 和 (0,1) 方向呈现峰值). 在中能标区域, 随着 SDW 通道增强, SC 和 CDW 通道通过通道耦合开始被增强. SC 通道最终通过 Cooper 机制发散, 这是以自旋涨落为媒介的超导电性的典型表现. 表 1 所列所有压力情况均获得类似结果. 通过分析 SC 通道的本征散射模式, 我们获得费米口袋上的配对能隙函数 (图 3(a) 左插图), 显示为 $s_{\pm}$ 波对称性. 在 C_{4v} 对称性下, 存在连接两个具有相反配对符号费米口袋的特征动量 q_1 , 该动量恰好对应 SDW 通道的峰值动量 (图 3(a) 右插图), 再次证实了配对与自旋涨落的关联性.

从图 3(a) 可以观察到, $U = 3$ eV, $J_H = 0.4$ eV 时, 随着压力从 14.1 GPa 增至 50 GPa 和 90 GPa, 临界能标 Λ_c 显著降低, 这一现象与自旋涨落的减弱 (在 FRG 流方程求解的最终阶段) 直接相关.

这表明转变温度 $T_c \sim \Lambda_c$ 对压力具有高度敏感性. 为此, 针对表 1 所列压力序列进行了系统的 SM-FRG 计算, 获得转变温度 T_c^{cal} 的压力依赖性 (图 3(b) 中倒三角符号). 作为对比, 图中同时展示了实验测量的超导起始温度 T_c^{onset} (实心方块) 和中间温度 T_c^{mid} (实心圆) 数据 [63]. 为验证 SM-FRG 结果的稳健性, 通过改变 U 和 J_H 参数进行系统计算. 图 3(b) 中给出了 3 套 U 和 J_H 参数下超导 T_c 随压力的变化规律. 结果表明, 除最低 J_H 对应最低 T_c (体现洪特耦合的重要性) 外, 其他两种情况 T_c 随着压力的增大逐渐降低, 与实验中 T_c^{onset} 和 T_c^{mid} 的变化规律定性相似. 这里要说明的是, SM-FRG 中计算的超导通道发散能标 $\Lambda_c \sim T_c$ 对应的是材料完全进入超导态的临界温度, 即零电阻温度 T_c^{zero} . 通过和 Li 等 [63] 实验相图 (见图 1) 对比可以看到, 实验测得的零电阻温度 T_c^{zero} 与我们采用 $(U, J_H) = (3, 0.3)$ eV 计算的 T_c^{zero} 曲线高度符合. 由于材料的电子相互作用参数 U 和 J_H 无法严格确定, 因此计算得到的 T_c 是近似结果. 但是我们计算的 T_c 随压力的变化趋势与实验相符. 另外, 值得注意的是, 虽然 80 GPa 时正常态 DOS (黄色三角) 高于 70 GPa, 但理论 T_c 并未跟随 DOS 变化趋势, 而是与实验相符. 这表明必须如我们的 FRG 计算那样, 对能带结构和关联效应进行系统处理才能正确描

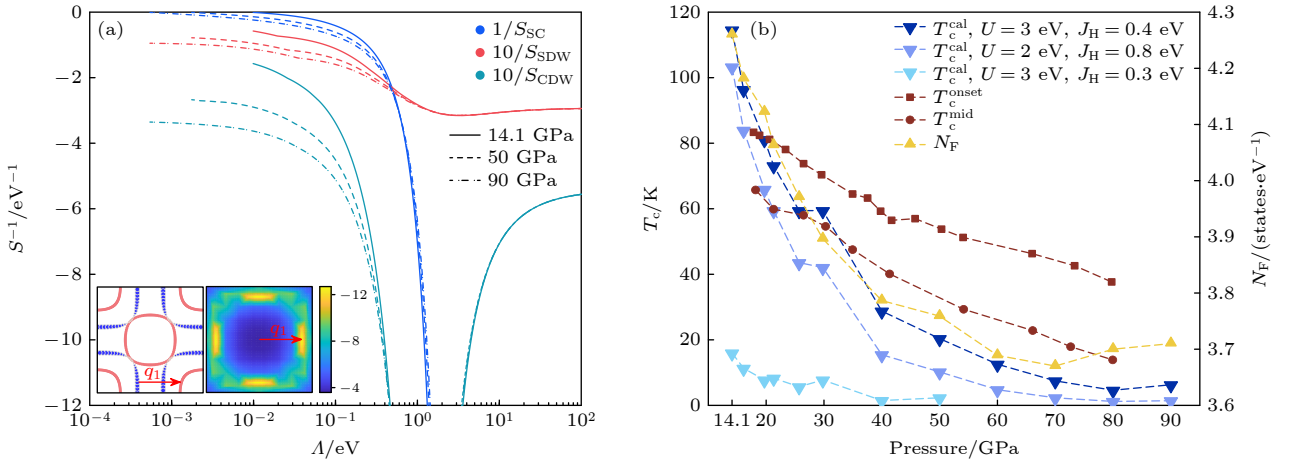


图 3 (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在 14.1, 50 和 90 GPa 压力下, $U = 3$ eV, $J_H = 0.4$ eV 时, 超导 (SC)、自旋密度波 (SDW) 和电荷密度波 (CDW) 通道中 S^{-1} 随 Λ 变化的 FRG 流方程计算结果, 左插图展示 50 GPa 压力下费米面上的能隙函数分布, 右插图显示同压力下 SDW 通道最负奇异值 $S(\mathbf{q})$ 的空间分布特征 [57]; (b) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导转变温度 T_c 随压力的相图 [57], T_c^{onset} 和 T_c^{mid} 引自实验数据 [63] 用于对比, 费米能态密度也展示出来用于对比

Fig. 3. (a) FRG flows of S^{-1} versus Λ in the SC, SDW, and CDW channels of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, respectively, at pressures 14.1, 50, and 90 GPa with $U = 3$ eV, $J_H = 0.4$ eV; the left subfigure present the gap function on the Fermi surfaces, the right subfigure presents the leading negative $S(\mathbf{q})$ in the SDW channel, both subfigures are the results at pressure 50 GPa [57]; (b) phase diagram of superconducting T_c versus pressure of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ [57], the T_c^{onset} and T_c^{mid} are extracted from the experimental work [63] for comparison, the DOS at the E_F (N_F) versus pressure is also shown for comparison.

述这一物理现象. 以上研究表明, 基于巡游电子图像可以很自然地得到与实验定性一致的超导转变温度-压力相图.

4 局域自旋图像

基于电子局域自旋图像 (例如多轨道 t - J 模型), 超导转变温度的粗略估计式为 $T_c \sim \exp\left[-\frac{1}{N_F J}\right]$, 其中 J 为有效自旋交换能, N_F 为 E_F 处的电子态密度. 考虑到 $J \propto t^2$ 且 $N_F \propto 1/t$ (t 为代表性跃迁积分), 而静水压条件下 t 必然增大, 这将导致 J 和 $N_F J$ 同时增大, 从而预测 T_c 应随压力升高而增大——这与实验结果^[63] 明显不符. 当然, 这只是粗略的估计, 有待更深入的理论研究.

5 总结与展望

通过结合密度泛函理论和奇异模泛函重整化群计算, 本文系统研究了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导区域不同压力下的电子结构、紧束缚模型、配对机制及配对对称性. 研究发现体系始终呈现 $s_{\pm}$ 波配对对称性, 该配对源于自旋涨落, 而涨落强度随压力增强逐渐减弱, 从而导致超导转变温度下降. 这一结论说明基于巡游电子图像, 可以很自然地得到与实验一致的结果; 而基于局域自旋图像, 简单估计发现超导转变温度的压力依赖性与实验结果相反. 因此, 实验和理论结果表明, 至少在超导区域, 超导转变温度随着压力的演化规律更倾向于巡游电子图像. 当然, 我们只是基于局域自旋图像做了简单估计, 不一定准确. 目前, 暂时还没有基于此图像研究压力依赖性的详细报道, 期待从该图像出发有进一步更细致的研究. 最近, 有研究表明, 通过考虑强关联巡游电子图像与电声耦合的叠加效应, 存在增强超导的可能性^[56]. 这为理解双层镍基超导体中的高温超导提供了新视角和潜在的理论机制, 值得进一步研究讨论此机制下的压力依赖性.

参考文献

- [1] Li D F, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [2] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
- [3] Liu Z, Huo M W, Li J, Li Q, Liu Y C, Dai Y M, Zhou X X, Hao J H, Lu Y, Wang M, Wen H H 2024 *Nat. Commun.* **15** 7570
- [4] Hou J, Yang P T, Liu Z Y, Li J Y, Shan P F, Ma L, Wang G, Wang N N, Guo H Z, Sun J P, Uwatoko Y, Wang M, Zhang G M, Wang B S, Cheng J G 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 117302
- [5] Zhang Y N, Su D J, Huang Y E, Shan Z Y, Sun H L, Huo M W, Ye K X, Zhang J W, Yang Z H, Xu Y K, Su Y, Li R, Smidman M, Wang M, Jiao L, Yuan H Q 2024 *Nat. Phys.* **20** 1269
- [6] Zhang M X, Pei C Y, Wang Q, Zhao Y, Li C H, Cao W Z, Zhu S H, Wu J F, Qi Y P 2024 *J. Mater. Sci. Technol.* **185** 147
- [7] Wang G, Wang N, Wang Y, Shi L, Shen X, Hou J, Ma H, Yang P, Liu Z, Zhang H, Dong X, Sun J, Wang B, Jiang K, Hu J, Uwatoko Y, Cheng J 2023 arXiv: 2311.08212[cond-mat.supr-con]
- [8] Wang L H, Li Y, Xie S Y, Liu F Y, Sun H L, Huang C X, Gao Y, Nakagawa T, Fu B Y, Dong B, Cao Z H, Yu R Z, Kawaguchi S I, Kadobayashi H, Wang M, Jin C Q, Mao H K, Liu H Z 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 7506
- [9] Zhou Y Z, Guo J, Cai S, Sun H L, Li C Y, Zhao J Y, Wang P Y, Han J Y, Chen X T, Chen Y J, Wu Q, Ding Y, Xiang T, Mao H K, Sun L L 2025 *Matter Radiat. Extremes* **10** 027801
- [10] Cui T, Choi S, Lin T, Liu C, Wang G, Wang N N, Chen S R, Hong H T, Rong D K, Wang Q Y, Jin Q, Wang J O, Gu L, Ge C, Wang C, Cheng J G, Zhang Q H, Si L, Jin K j, Guo E J 2024 *Commun. Mater.* **5** 32
- [11] Chen K, Liu X, Jiao J, Zou M, Jiang C, Li X, Luo Y, Wu Q, Zhang N, Guo Y, Shu L 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 256503
- [12] Wang H Z, Chen L, Rutherford A, Zhou H D, Xie W W 2024 *Inorg. Chem.* **63** 5020
- [13] Dong Z H, Huo M W, Li J, Li J Y, Li P C, Sun H L, Gu L, Lu Y, Wang M, Wang Y Y, Chen Z 2024 *Nature* **630** 847
- [14] Yang J G, Sun H L, Hu X W, Xie Y Y, Miao T M, Luo H L, Chen H, Liang B, Zhu W P, Qu G X, Chen C Q, Huo M W, Huang Y B, Zhang S J, Zhang F F, Yang F, Wang Z M, Peng Q J, Mao H Q, Liu G D, Xu Z Y, Qian T, Yao D X, Wang M, Zhao L, Zhou X J 2024 *Nat. Commun.* **15** 4373
- [15] Wang G, Wang N N, Shen X L, Hou J, Ma L, Shi L F, Ren Z A, Gu Y D, Ma H M, Yang P T, Liu Z Y, Guo H Z, Sun J P, Zhang G M, Calder S, Yan J Q, Wang B S, Uwatoko Y, Cheng J G 2024 *Phys. Rev. X* **14** 011040
- [16] Wang M, Wen H H, Wu T, Yao D X, Xiang T 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 077402
- [17] Lei Y H, Wang Y H, Song J H, Ge J X, Wu D R, Zhang Y L, Li C J 2024 *Chin. Phys. B* **33** 096801
- [18] Shen Y 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 197104 (in Chinese) [沈瑶 2024 物理学报 **73** 197104]
- [19] Huang X, Zhang H Y, Li J Y, Huo M W, Chen J F, Qiu Z Y, Ma P Y, Huang C X, Sun H L, Wang M 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 127403
- [20] Luo Z H, Hu X W, Wang M, Wu W, Yao D X 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 126001
- [21] Yang Q G, Wang D, Wang Q H 2023 *Phys. Rev. B* **108** L140505
- [22] Sakakibara H, Kitamine N, Ochi M, Kuroki K 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 106002
- [23] Gu Y H, Le C C, Yang Z S, Wu X X, Hu J P 2025 *Phys. Rev. B* **111** 174506
- [24] Christiansson V, Petocchi F, Werner P 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 206501

- [25] Wú W, Luo Z H, Yao D X, Wang M 2024 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **67** 117402
- [26] Cao Y, Yang Y F 2024 *Phys. Rev. B* **109** L081105
- [27] Chen X J, Jiang P H, Li J, Zhong Z C, Lu Y 2025 *Phys. Rev. B* **111** 014515
- [28] Liu Y B, Mei J W, Ye F, Chen W Q, Yang F 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 236002
- [29] Lu C, Pan Z M, Yang F, Wu C J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 146002
- [30] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2024 *Nat. Commun.* **15** 2470
- [31] Oh H, Zhang Y H 2023 *Phys. Rev. B* **108** 174511
- [32] Liao Z G, Chen L, Duan G J, Wang Y M, Liu C L, Yu R, Si Q M 2023 *Phys. Rev. B* **108** 214522
- [33] Qu X Z, Qu D W, Chen J, Wu C, Yang F, Li W, Su G 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 036502
- [34] Yang Y F, Zhang G M, Zhang F C 2023 *Phys. Rev. B* **108** L201108
- [35] Jiang K, Wang Z, Zhang F C 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 017402
- [36] Huang J, Wang Z D, Zhou T 2023 *Phys. Rev. B* **108** 174501
- [37] Tian Y H, Chen Y, Wang J M, He R Q, Lu Z Y 2024 *Phys. Rev. B* **109** 165154
- [38] Qin Q, Yang Y F 2023 *Phys. Rev. B* **108** L140504
- [39] Xia C L, Liu H Q, Zhou S J, Chen H H 2025 *Nat. Commun.* **16** 1054
- [40] Ouyang Z, Wang J M, Wang J X, He R Q, Huang L, Lu Z Y 2024 *Phys. Rev. B* **109** 115114
- [41] Qu X Z, Qu D W, Li W, Su G 2023 *arXiv*: 2311.12769[cond-mat.str-el]
- [42] Zheng Y Y, Wú W 2025 *Phys. Rev. B* **111** 035108
- [43] Wang Y, Jiang K, Wang Z, Zhang F C, Hu J 2024 *Phys. Rev. B* **110** 205122
- [44] Fan Z, Zhang J F, Zhan B, Lv D, Jiang X Y, Normand B, Xiang T 2024 *Phys. Rev. B* **110** 024514
- [45] Luo Z H, Lv B, Wang M, Wu W, Yao D X 2024 *npj Quantum Mater.* **9** 61
- [46] Shen Y, Qin M L, Zhang G M 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 127401
- [47] Xue J R, Wang F 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 057403
- [48] Jiang R S, Hou J N, Fan Z Y, Lang Z J, Ku W 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 126503
- [49] Huo Z H, Luo Z H, Zhang P, Yang A Q, Liu Z T, Tao X R, Zhang Z H, Guo S M, Jiang Q W, Chen W X, Yao D X, Duan D F, Cui T 2025 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **68** 237411
- [50] Yang Y F 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 017301
- [51] Zhang F C, Rice T M 1988 *Phys. Rev. B* **37** 3759
- [52] Ouyang Z, Gao M, Lu Z Y 2024 *npj Quantum Mater.* **9** 80
- [53] McMillan W L 1968 *Phys. Rev.* **167** 331
- [54] Zhan J, Le C, Wu X, Hu J 2025 *arXiv*: 2503.18877 [cond-mat.supr-con]
- [55] Wang Y, Chen Z, Zhang Y, Jiang K, Hu J 2025 *arXiv*: 2501.08536 [cond-mat.str-el]
- [56] Zhan J, Gu Y H, Wu X X, Hu J P 2025 *Phys. Rev. Lett.* **134** 136002
- [57] Jiang K Y, Cao Y H, Yang Q G, Lu H Y, Wang Q H 2025 *Phys. Rev. Lett.* **134** 076001
- [58] Liu Y Q, Wang D, Wang Q H 2025 *arXiv*: 2505.07341 [cond-mat.supr-con]
- [59] Zhang J X, Zhang H K, You Y Z, Weng Z Y 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 126501
- [60] Zhou G D, Lv W, Wang H, Nie Z H, Chen Y Q, Li Y Y, Huang H L, Chen W Q, Sun Y J, Xue Q K, Chen Z Y 2025 *Nature* **640** 641
- [61] Chen Z Y, Huang H L, Xue Q K 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 097401 (in Chinese) [陈卓昱, 黄浩亮, 薛其坤 2025 物理学报 **74** 097401]
- [62] Ko E K, Yu Y, Liu Y, Bhatt L, Li J, Thammy V, Kuo C T, Wang B Y, Lee Y, Lee K, Lee J S, Goodge B H, Muller D A, Hwang H Y 2025 *Nature* **638** 935
- [63] Li J, Peng D, Ma P, Zhang H, Xing Z, Huang X, Huang C, Huo M, Hu D, Dong Z, Chen X, Xie T, Dong H, Sun H, Zeng Q, Mao H k, Wang M 2025 *Natl. Sci. Rev.* nwaf220
- [64] Stewart G R 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1589
- [65] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 17
- [66] Sun J P, Matsuura K, Ye G Z, Mizukami Y, Shimozawa M, Matsubayashi K, Yamashita M, Watashige T, Kasahara S, Matsuda Y, Yan J Q, Sales B C, Uwatoko Y, Cheng J G, Shibauchi T 2016 *Nat. Commun.* **7** 12146
- [67] Wang B Y, Zhong Y, Abadi S, Liu Y, Yu Y, Zhang X, Wu Y M, Wang R, Li J, Tarn Y, Ko E K, Thammy V, Hashimoto M, Lu D, Lee Y S, Devereaux T P, Jia C, Hwang H Y, Shen Z X 2025 *arXiv*: 2504.16372[cond-mat.supr-con]
- [68] Li P, Zhou G, Lv W, Li Y, Yue C, Huang H, Xu L, Shen J, Miao Y, Song W, Nie Z, Chen Y, Wang H, Chen W, Huang Y, Chen Z H, Qian T, Lin J, He J, Sun Y J, Chen Z, Xue Q K 2025 *Natl. Sci. Rev.* nwaf205
- [69] Pizzi G, Vitale V, Arita R, Blügel S, Freimuth F, Géranton G, Gibertini M, Gresch D, Johnson C, Koretsune T, Ibañez-Azpiroz J, Lee H, Lihm J M, Marchand D, Marrazzo A, Mokrousov Y, Mustafa J I, Nohara Y, Nomura Y, Paulatto L, Poncé S, Ponweiser T, Qiao J, Thöle F, Tsirkin S S, Wierzbowska M, Marzari N, Vanderbilt D, Souza I, Mostofi A A, Yates J R 2020 *J. Phys.: Condens. Matter* **32** 165902
- [70] Castellani C, Natoli C R, Ranninger J 1978 *Phys. Rev. B* **18** 4945
- [71] Vaugier L, Jiang H, Biermann S 2012 *Phys. Rev. B* **86** 165105

SPECIAL TOPIC—Research progress on nickelate superconductors

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

LU Hongyan^{1)†} WANG Qianghua^{2)‡}

1) (*School of Physics and Physical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China*)

2) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

(Received 30 June 2025; revised manuscript received 23 July 2025)

Abstract

Recent experimental studies on the bilayer Ruddlesden-Popper phase nickelate $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ have shown that in the superconducting region, its superconducting transition temperature decreases monotonically from 83 K at 18 GPa as pressure further increases, exhibiting a nearly right-triangular temperature-pressure phase diagram that is different from the dome-shaped diagrams observed in cuprates and iron-based superconductors under either doping or pressure. It is important to understand this anomalous phase diagram in elucidating the superconducting mechanism of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. Since the electron-phonon coupling mechanism cannot account for the high superconducting transition temperatures in nickelate superconductors, in this work, the pressure dependence of the transition temperature is investigated from the perspective of the itinerant electrons picture and the local spin picture. By combining the density functional theory (DFT) and the unbiased singular-mode functional renormalization group (SM-FRG) method, it is found that the pairing symmetry is consistently an $s_{\pm}$ -wave, driven by spin fluctuations that become progressively weakened under pressure, thereby decreasing in the superconducting transition temperature, which is in qualitative agreement with the experimental observation. On the other hand, we estimate that the pressure dependence in the local spin picture contradicts with the experimental result. Therefore, the pressure dependence of superconducting transition temperature is more consistent with the itinerant electrons picture. Admittedly, we only made a rough estimation based on the local spin picture. It is expected that further and more detailed research will be conducted on the pressure dependence of superconducting transition temperature from the local spin picture, providing deeper insights into the underlying superconducting mechanism of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$.

Keywords: Ruddlesden-Popper phase nickelate, superconducting phase diagram, functional renormalization group, itinerant electrons picture, local spin picture

PACS: 74.20.Mn, 74.20.Rp, 74.25.Dw, 71.27.+a

DOI: 10.7498/aps.74.20250696

CSTR: 32037.14.aps.74.20250696

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12074213, 12374147, 12274205, 92365203, 11874205, 11574108), the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFA1403201), and the National Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2021ZD01).

[†] Corresponding author. E-mail: hylu@qfnu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: qhwang@nju.edu.cn

专题: 镍基超导研究进展

层状镍基超导体的电子结构和超快动力学*

李义典 杨乐仙†

(清华大学物理系, 北京 100084)

(2025 年 6 月 30 日收到; 2025 年 7 月 23 日收到修改稿)

镍基超导体因其具有与铜基高温超导体相似电子构型而受到广泛关注. 近期, 压力下双层镍氧化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中高达 80 K 的超导转变不仅引发了新一轮镍基超导研究的热潮, 也为非常规超导体的研究开辟了新方向. 层状镍基超导体在结构特征、超导性质以及电子结构方面与铜基、铁基超导体既具有相似性, 也存在显著差异. 对镍基超导体电子结构的深入研究有望揭示这些异同背后的物理机制, 为构建统一的理论模型提供关键依据, 从而推动非常规超导研究的发展. 此外, 非平衡态超快动力学的研究为非常规超导提供了新的视角和调控手段, 并逐渐成为非常规超导研究的重要手段之一. 本文聚焦于 Ruddlesden-Popper 相层状镍基超导体的电子结构与超快动力学研究, 系统回顾了角分辨光电子能谱和超快光反射率测量在镍基超导研究中的成功应用. 这些研究进展为理解非常规超导机制及其正常态性质提供了重要的实验信息.

关键词: 镍基超导, 电子结构, 电声子耦合, 电子关联, 超快动力学**PACS:** 74.25.Jb, 78.47.jg**DOI:** 10.7498/aps.74.20250856**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250856

1 引言

镍氧化物因其具有与铜基、铁基超导体类似的超导性质和电子结构特征, 长期以来备受凝聚态物理学界的关注. 随着无限层镍氧化物薄膜样品的成功合成及其超导现象的发现, 镍基超导体的实验研究正式拉开序幕, 同时也为非常规关联超导体体系的研究提供了重要的材料平台^[1]. 近期, Sun 等^[2]在高压下观察到 R-P (Ruddlesden-Popper) 相双层镍酸盐 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中高达 80 K 的超导转变, 引发了镍基高温超导研究的新热潮. 此后, 多个研究团队在加压条件下进一步证实了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ^[2-9], Pr 元素掺杂的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ^[10-12], $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 和 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ^[7,13-18] 等 R-P 相的单晶体材料中的超导现象. 更加引人注意的是, 常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{2.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜中也实现了超导转变, 并且其转变温度突破了麦克米兰极限^[19,20]. 这些突破性的进展极大地激发了

研究者们对于镍基超导机理的研究热潮: 理论上, 相关研究涵盖了从强关联模型到多轨道 Hubbard 模型的广泛探讨, 主要关注电子关联效应、轨道选择性以及配对称性等核心问题^[21-117]; 在实验上, 多种探测手段, 例如输运、谱学表征、压力调控等被广泛应用, 为揭示超导和正常态电子行为提供了关键信息^[3,5-12,14-19,69,104,118-170].

电子结构的研究是深入理解超导体输运性质、构建有效理论模型的基础. 在铜基和铁基超导体中, 费米能级 (E_F) 附近的电子态主要由电子关联性较强的 3d 电子主导^[171-174], 并且在其相图中超导相通常与磁性相邻^[175,176]. 然而, 这两类超导体在电子结构和物理性质上存在显著差异. 铜基超导体基于 Cu^{2+} 的 3d⁹ 电子构型, 具有穿过 E_F 的单带, 通常用单带 Hubbard 模型描述^[177,178]. 相比之下, 铁基超导体具有 Fe 3d⁶ 电子构型, 一般表现出多带和多轨道的特性^[175]. 此外, 铜基超导体在转变温度以上通常表现出赝能隙^[176,178], 而铁基超导体在

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2022YFA1403100, 2022YFA1403200) 和国家自然科学基金 (批准号: 12274251) 资助的课题.

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

正常态通常是坏金属^[179]. 与铜基及铁基超导体类似, 镍基超导体也属于 3d 电子过渡金属化合物, 并且其相图和铜基、铁基超导体存在相似性, 但其电子结构更为复杂. 无限层镍氧化物薄膜超导体中 Ni 的电子构型接近铜基超导体中的 3d⁹. 然而, R-P 相的镍氧化物则显著偏离这一构型^[180], 这说明镍基超导家族超导性质的复杂性. 另一方面, 镍基和铁基超导体都属于多带多轨道体系, 这和铜基的单带超导性质完全不同. 为了理解这些相似性和差异性对非常规超导的影响, 亟需从实验角度对镍基超导体的电子能带结构进行系统探测, 以厘清轨道贡献、电子关联性、竞争相等与超导性质的关系.

对量子材料能带测量最直接的手段是角分辨光电子能谱 (ARPES). 其基本原理是光电效应. 固体材料在受到光激发后, 逸出表面的光电子仍保持能量守恒和面内动量守恒. 通过分析光电子的能量和动量, 能够得出样品内部电子的能量-动量关系, 即能带结构. 进一步细致地分析光电子能谱, 还可以得到电声子耦合、电子关联等微观相互作用的信息, 从而为超导等多体关联物态提供重要的实验信息^[172,176,178,181–187]. 随着实验技术的发展, 目前的 ARPES 技术不仅能够探测电子能带结构, 而且能够探测电子的轨道成分、自旋结构、实空间局域信息、非平衡态动力学等信息, 还可以结合温度、元素掺杂、压力、栅压等调控手段, 对量子材料的电子态的演化进行追踪^[183,188–190].

ARPES 已经成为非常规超导研究的强大工具^[178], 并被成功应用于铜基和铁基非常规超导的研究. 利用 ARPES, 科学家不仅揭示了这些材料的基本电子结构, 还深入探讨了其中的关联效应和复杂现象. 例如, 在铜基超导体中, ARPES 揭示了超导能隙和赝能隙的大小及对称性、电声子耦合导致的能带重整化等关键信息^[178]. 而在铁基超导体中, ARPES 则清晰地展现了多带多轨道特征、轨道依赖的电子关联、电子向列序、能隙对称性等重要性质^[179,181,191]. ARPES 还被广泛地应用于其他量子材料的研究, 为理解维度效应、拓扑物性、长程有序、电声耦合、新奇自旋劈裂等现象提供了关键实验信息^[181,182,184,188]. 这些研究不仅推动了凝聚态物理的发展, 也为新型量子材料的探索和调控奠定了基础.

R-P 相镍基非常规超导体研究中, ARPES 也发挥了重要作用, 系统研究了常压下镍基超导体费米

面和强关联电子结构, 揭示了其中存在的平带、轨道依赖的重整化、“瀑布”型能带色散、非费米液体行为、能隙和赝能隙等特征^[20,125,132,144,148,149,159,192–195], 下文将结合不同的样品体系对这些性质进行系统的回顾.

除了在平衡条件下电子结构的测量, 非平衡态动力学的探测也为理解非常规超导提供了新的视角. 超快激光脉冲具有在超短时间尺度上解耦不同自由度的独特能力, 并可以提取各类有序态的动力学信息, 包括弛豫过程、微观耦合性质和能隙动力学^[196]. 基于泵浦-探测技术, 时间分辨的探测手段已被广泛用于研究不同系统中的密度波现象^[197–200]. 特别地, 超快光谱揭示了镍氧化物超导体中丰富的动力学行为, 例如光激发相涨落保持长程有序^[199]、超快电荷局域化和赝能隙动力学^[200]、振动对称性破缺过程^[201]以及 d 波超导性的证据^[164]. 但目前对于 R-P 相层状镍基超导体的超快动力学研究和瞬态调控研究仍较为缺乏.

本文将系统地总结迄今为止在 R-P 相层状镍基非常规超导体的电子结构和超快动力学领域的阶段性研究成果. 首先介绍基本的晶体结构、费米面结构和能带特征, 着重聚焦于其中的强关联电子结构特点, 并关注重要的密度波转变对电子结构的影响. 其次, 将介绍 R-P 相镍基超导体的超快动力学行为, 关注其中的相干声子激发、电声子耦合以及温度和压力等调控手段对于密度波相变的影响. 总之, 镍基超导的研究方兴未艾, 对电子结构的系统性表征和超快动力学的研究将有助于增进对非常规超导性的理解. 本文中介绍的一些研究范式, 在未来其他非常规超导体体系的研究中也将发挥重要的作用.

2 R-P 相镍基超导体的晶体结构

图 1 所示为不同的 R-P 相镍基超导体的晶格结构. 根据每个元胞中 Ni—O 层数的不同, R-P 相镍酸盐可以形成不同的 $Ln_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$ ($Ln = La, Pr, \dots; n = 1, 2, 3, \dots$) 结构 [图 1(a)–(c)]. 其中 Ni—O 八面体构成的 Ni—O 层可以看作最基本的结构单元^[192,202,203], 这类似于铜基高温超导体中的 Cu—O 层. 但是在双层和三层的镍酸盐中, 元胞中的 Ni—O 层通过共享的顶角氧原子连接, 这又和铜氧化物有所不同, 同时也暗示镍氧化物中层间耦

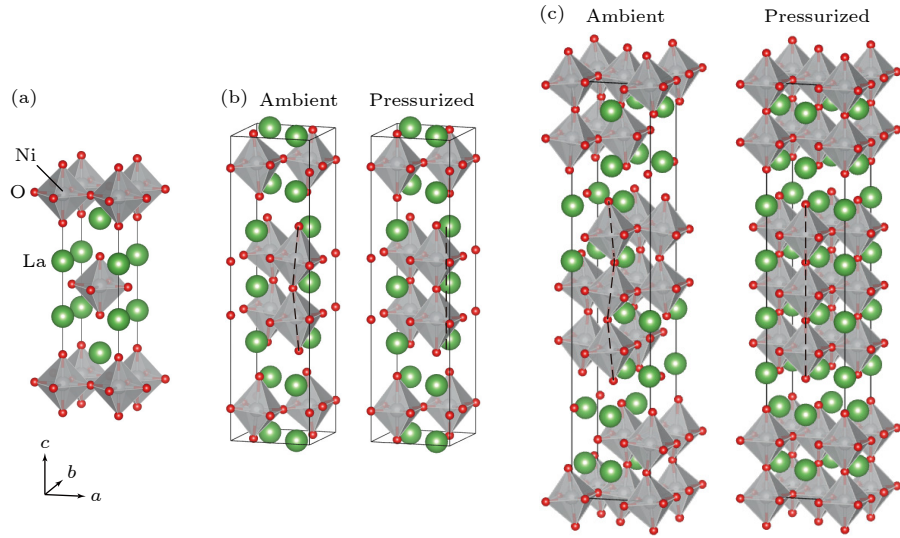


图 1 常压和高压下 R-P 相层状镍基氧化物 (a) 单层 La_2NiO_4 ; (b) 双层 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$; (c) 3 层 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的晶格结构; 绿色、灰色和红色小球分别代表 La, Ni 和 O 原子, 黑色虚线显示了 2 层和 3 层体系中 Ni—O 八面体沿 c 方向的取向

Fig. 1. Crystal structures of R-P phase layered nickelate oxides at the ambient and high pressure: (a) Monolayer La_2NiO_4 ; (b) bilayer $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$; (c) trilayer $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$; the green, gray and red spheres represent La, Ni, and O atoms, respectively, the black dashed lines indicate the distortion of the Ni—O octahedra along the c direction in the bilayer and trilayer systems.

合相对铜基超导更强. 在常压下, Ni—O 八面体会发生 Jahn-Teller 畸变, 导致 Ni—O 层形成非平面结构, 这与铜基超导体中 Cu—O 层的理想平面构型形成鲜明对比. 在高压下, Ni—O 八面体沿着 c 方向平行排列, Ni—O 层也变成平面, 这一结构的改变被认为对高压下的超导行为至关重要, 但仍需进一步的探究^[2,140].

3 R-P 相镍基超导体的基本电子结构

3.1 常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的轨道能级结构

早期的理论和实验表明, 镍基超导体和铜基超

导体具有相似的 $3d^9$ 电子构型^[204,205], 这也为无限层镍基超导材料的实验发现和研究提供了重要的指导. 然而, 对 R-P 相镍基超导电子结构的计算却表明体系中的电子构型和 $3d^9$ 有所差别. 以 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 为例, 第一性原理计算揭示了 R-P 相镍基超导体的基本能带结构特征^[2], 如图 2 所示. 由于 Ni 的 $3d$ 电子之间的相互作用较强, 电子关联效应对镍氧化物的电子结构影响较大, 因此图 2 的计算中引入 4 eV 的在位库仑相互作用 (U). 在位库仑相互作用将 t_{2g} 能带推向了更高的结合能, 使得 e_g 和 t_{2g} 能带的相互作用减弱, 另一个重要的影响是原本穿越费米面的 d_{z^2} 轨道的平带顶降至 E_F 以下^[125,132].

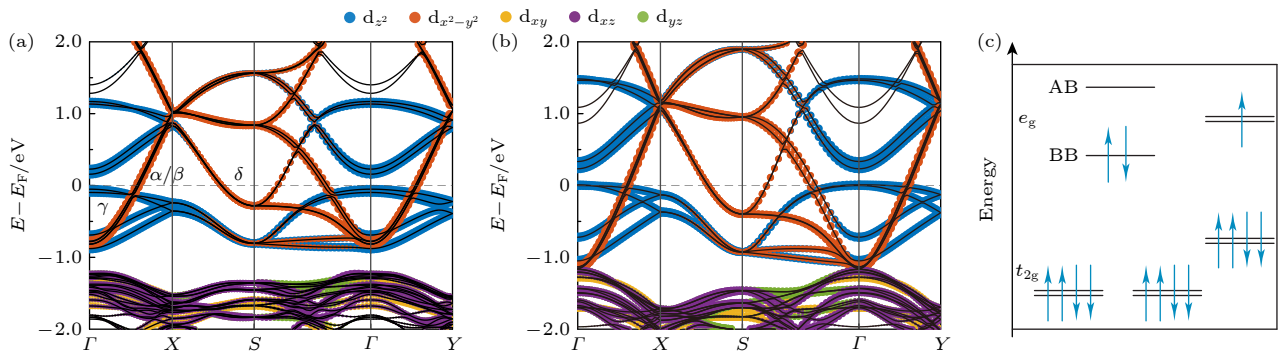


图 2 第一性原理计算的 (a) 常压 (AP) 和 (b) 高压 (HP) 下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的轨道投影的能带结构^[125]; (c) 不同轨道上的电子排布构型示意图^[2]; AB (antibonding band) 为反键带, BB (bonding band) 为成键带

Fig. 2. Orbital-projected band structures of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ under (a) ambient pressure and (b) high pressure, calculated by density-functional theory (DFT)^[125]; (c) schematic illustration of the electron configurations in different orbitals^[2]; AB represents antibonding band, BB represents bonding band.

E_F 附近主要由 Ni 原子的 3d 轨道主导. Ni—O 八面体的晶体场劈裂导致了 e_g 和 t_{2g} 轨道的分离, 其中, e_g 轨道分布在 E_F 附近, 主要由 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道构成 [图 2(a), (b)], 全满的 t_{2g} 轨道则离 E_F 相对较远, 因此一般认为 R-P 相镍氧化物的基本物性主要由 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 能带决定. 由于和顶角氧有关的层间 σ 键耦合, d_{z^2} 轨道进一步劈裂为全满的成键带和全空的反键带. d_{z^2} 轨道构成了沿 Γ -X/Y 方向的较为局域化的平带 (γ 带), 这也是 σ 键的特征, 而 $d_{x^2-y^2}$ 能带仍然是基本简并的, 具有 1/4 填充 [图 2(c)]. 穿越 E_F 的 $d_{x^2-y^2}$ 能带呈现明显的电子型色散, 相对 d_{z^2} 带的费米速度更大, 能带宽度也更宽 [图 2(a)]. 加压后, Ni—O 双层之间的相互作用会增强, X/Y 点处 d_{z^2} 轨道劈裂将扩大, 整体能带带宽增大. 此外, 随着顶角氧离子被空穴掺杂, d_{z^2} 能带将向上移动并穿过 E_F , 在 Γ 点

形成一个小的空穴费米口袋, 有理论工作认为这对应于 σ 键的金属化^[2,30], 可能和高压下的超导转变有关. 受限于 ARPES 的探测能力, 本文主要关注镍基超导材料在常压下的电子结构.

3.2 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶常压下的基本能带结构测量

常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 能带结构计算结果 (图 2) 可以由 ARPES 实验进行验证. 图 3(a) 中的三维图显示了 ARPES 测量的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 沿不同动量方向的总体能带结构^[125]. 在图 3(b)—(d) 中所展示的沿不同方向的能带色散中, 可以观察到 $\bar{\Gamma}$ 点或第二布里渊区 $\bar{\Gamma}'$ 点的电子带 α 和空穴带 γ . α 空穴从 $\bar{\Gamma}$ 色散到 $\bar{S}$ 附近, 形成电子带 δ . γ 带则形成一条平带, 带顶在费米能以下大约 30 meV 的地方. 为了和理论对比, 图 2 中将密度泛函理论 (DFT) 计算的能带重整化 5 倍后叠加到实验谱图中, 可以看出,

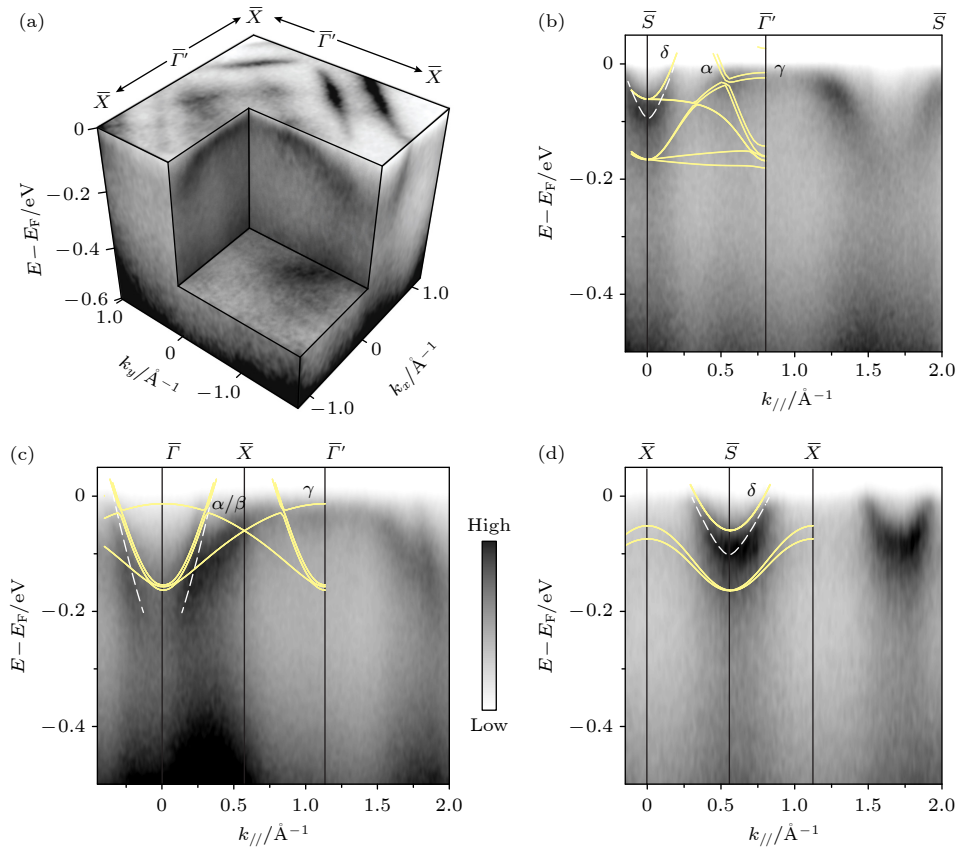


图 3 ARPES 测量的常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的能带结构 (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 能带结构的三维图示; 沿 (b) $\bar{\Gamma}'\bar{S}$, (c) $\bar{\Gamma}\bar{X}$ 和 (d) $\bar{X}\bar{S}$ 方向的能带色散; 黄色曲线为经过 5 倍重整化处理后的密度泛函理论计算的能带结构, 白色虚线为实验中能带色散的视觉引导线, 用于指示轨道选择性的能带重整化^[125], 实验测量温度为 18 K

Fig. 3. Band dispersions of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ measured by ARPES at ambient pressure: (a) 3D plot of the electronic structure of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$; band dispersions along the (b) $\bar{\Gamma}'\bar{S}$, (c) $\bar{\Gamma}\bar{X}$, and (d) $\bar{X}\bar{S}$ directions. The yellow curves are the DFT calculated band structure after renormalized by a factor of 5. The white dashed lines are guides to eyes for the experimental band dispersions, indicating the orbital-selective band renormalization^[125]. The experimental temperature is 18 K.

DFT 计算能够较好地重现实验结果. 色散较强的 α 带和 δ 带对应于理论计算中的 $d_{x^2-y^2}$ 能带, 而较平的 γ 带则是 d_{z^2} 能带 [图 2(a)].

3.3 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶的基本费米面结构

图 4(a), (b) 中费米面计算结果表明, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 沿 k_z 方向的色散较弱, 这可由光能依赖的 ARPES 实验证实^[125]. 在其布里渊区中有三组费米面: 围绕 Γ 点的圆柱形电子口袋, 围绕 X/Y 点的圆柱形空穴口袋, 以及 S 点较小的电子型费米面. 这些特点在图 4(c) 的实验结果中均可以体现, 与计算结果符合得较好. 如果不考虑常压下 Ni—O 八面体的畸变, 费米面结构也可以看作围绕布里渊区中心的大矩形结构. 值得一提的是, 实验测得的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的费米面呈现平直的准一维特征. 平行的费米面为互相嵌套提供了理想条件, 这可能会驱动系统向长程有序态转变. 使用分辨率更高的以 7 eV 激光为光源的 ARPES, 在图 4(d) 中可以更清晰地看到由 $d_{x^2-y^2}$ 轨道组成的围绕布里渊区中心的费米面.

费米面上能带的轨道分布特性可以通过不同

激发光偏振对应的光电子能谱的二向色性来研究. 图 5 对比了理论模拟和 ARPES 测量的费米面上光电子能谱的二向色性. 如图 5(a), (d) 所示, 如果构建的有效双层紧束缚模型仅包含 Ni 原子的 e_g 轨道, 那么费米面上二向色性的分布与图 5(b), (e) 中的实验观测不符. 只有同时考虑了面内 O 原子的 $p_{x/y}$ 轨道以后, 理论模拟才能重现出实验中观测到的二向色性强度, 如图 5(c), (f) 所示. 这表明 Ni 与 O 的强杂化形成了扩展的分子状平面轨道^[159]. 这些轨道在费米面上的分布并不均匀: 在与 Ni—O 键成 45° 的方向上, 电子态由 Ni 的 $d_{x^2-y^2}$ 与平面 O 的 $p_{x/y}$ 轨道线性组合描述, 这类似于铜酸盐在节点附近的 ZRS(Zhang-Rice) 单态, 该对称性促使载流子沿两个 Ni—O 键方向均呈现各向同性运动, 从而解释了费米面该部分呈现近似圆形的特征^[95]. 在沿 Ni—O 键的方向, 电子态由平面 O 的 p_x 与 Ni 的 $d_{3x^2-r^2}$ 或 O 的 p_y 与 Ni 的 $d_{3y^2-r^2}$ 轨道的线性组合描述, 这又类似于铜酸盐中的三自旋极化子 (3SP). 3SP 波函数的准单向性特征^[206], 可能有助于解释这些区域费米面呈现准一维特征的原因^[159].

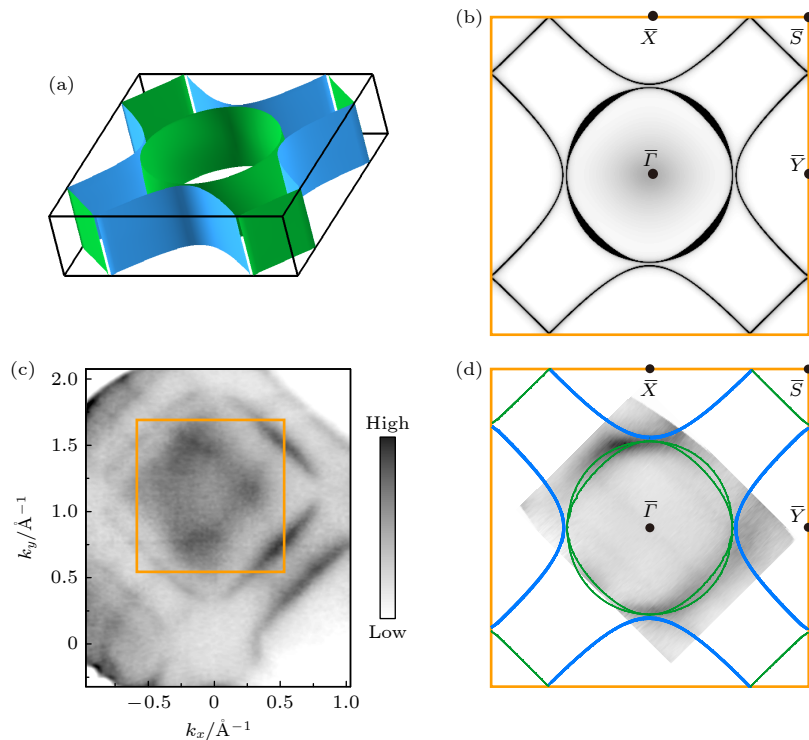


图 4 (a) DFT 计算的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的三维费米面; (b) 三维费米面的二维投影; (c) 通过 ARPES 测量的费米面结构, 橙色线条表示常压下单胞的布里渊区, 实验温度为 18 K; (d) 使用 7 eV 激光测量的费米面, 图中叠加了计算的费米面结果作为比较, 实验温度为 40 K^[125]

Fig. 4. (a) DFT calculated three-dimensional Fermi surface (FS) of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$; (b) two-dimensional projected calculation of three-dimensional FS; (c) FS map measured by ARPES at 18 K, the orange lines are the BZ of the conventional unit cell at the ambient pressure; (d) FS measured using a 7 eV laser at 40 K, the calculated FS is overlaid for comparison^[125].

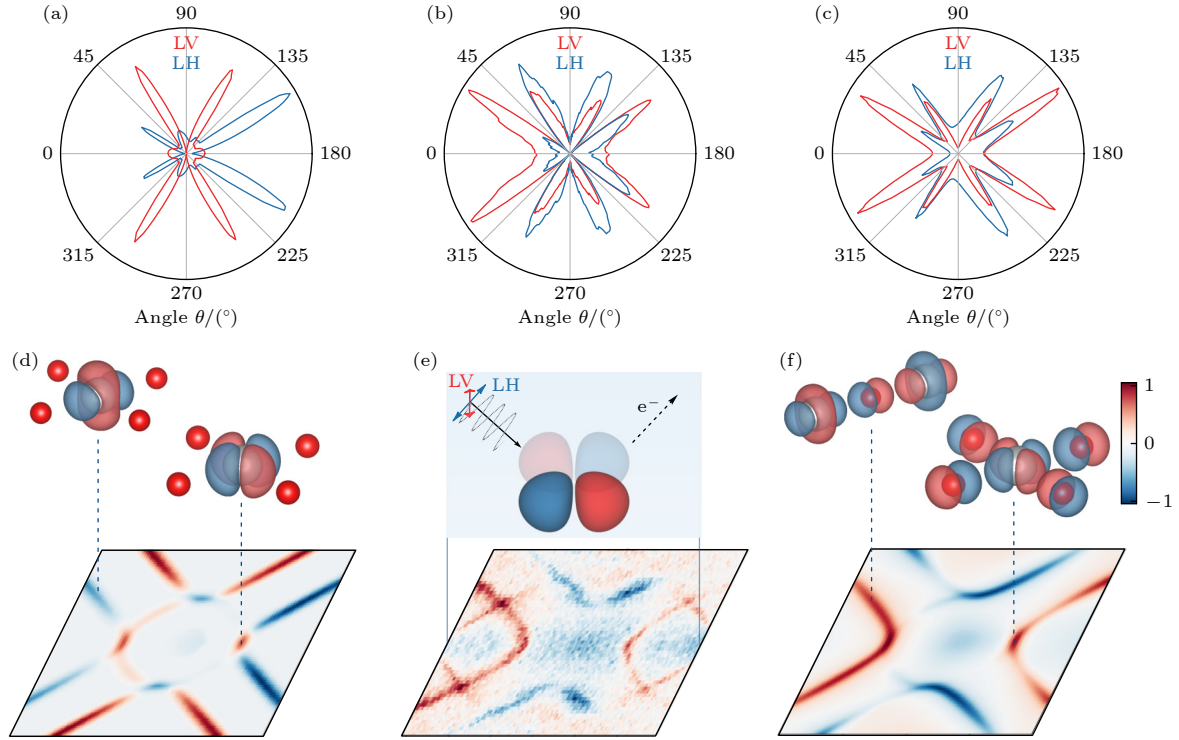


图 5 (a)–(c) 理论模拟的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的光电子谱的对称性, 距原点的距离表示沿费米面特定角度方向的信号强度, LH 和 LV 分别表示水平和竖直偏振, (a) 仅含 Ni 的 e_g 轨道的有效紧束缚模型的模拟结果; (b) 实验测得的光电子能谱沿不同方向的强度; (c) 同时包含 Ni 的 e_g 轨道和 O 的 p 轨道的有效紧束缚模型的模拟结果; (d), (f) (上图) 费米面特定动量处的波函数示意图 (红色与蓝色表示相对相位, 红/银色球体分别代表 O/Ni 原子); (下图) 利用 (a), (c) 中对应的模型模拟的 ARPES 二向色性信号 (LV-LH); (e) (上图) 实验中光偏振矢量与面内轨道的相对取向; (下图) 实测的 ARPES 二向色性信号^[159]

Fig. 5. (a)–(c) Simulated symmetry of photoemission spectra of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ using linearly vertical (LV) and linearly horizontal (LH) polarization, the distance from the center defines the magnitude of the signal at a given angle along the FS, (a) an effective tight-binding model with only Ni e_g orbitals, (b) experiments, and (c) an effective tight-binding model with both Ni e_g and O p orbitals; (d), (f) (top) schematic illustration of wavefunctions at the indicated momenta along the FS with relative phases in red and blue (O and Ni sites in red and silver, respectively), along with (bottom) the simulated ARPES dichroism (LV-LH) from the same model as in (a), (c). (e) (top) Experimental geometry, showing the polarization vector of the light with respect to the in-plane orbitals, along with (bottom) the experimental dichroism measured by ARPES^[159].

3.4 堆叠方式对电子结构的影响

在高压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的超导性被发现不久, 研究者们就发现 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 还存在另外一种结构: 单层-三层交替堆叠的 1313 结构 (相对于双层重复堆叠的 2222 结构)^[129,207]. 计算的费米面和能带结构表明, 对比 2222 相, 1313 相在 Γ 点附近增加了一个较小的 Ni 的 d_{z^2} 电子口袋 (ε 带), 并且平带在 Γ 点附近分裂为两条能带: 一条以单层 Ni 的 d_{z^2} 为主 (γ 带), 另一条以三层 Ni 的 d_{z^2} 轨道为主. 此外, 1313 相中 α 和 β 能带的多层分裂效应比 2222 相更为显著^[193]. 实验也证实了计算结果, 如图 6 所示, 在沿不同高对称方向的能带测量中, 可以观察到预言的 δ , γ 和 ε 能带, 以及近乎简并的 α/β 能带. ε 能带的存在与否, 明确区分了 1313 相与 2222 相, 分裂的 γ 能带进一步证实了 1313 结构的存在, 因

此 ε 带和 γ 带的区别, 是两种相的主要定性差异.

目前, 在 Pr 掺杂双层 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 多晶中的研究, 已经支持了 2222 相可以独立表现出超导性^[3]. 而含有 1313 相的样品, 在高压下也表现出接近 80 K 的超导特征^[155]. 目前对于 1313 相是否能独立承载超导性仍然存在疑问. 对两种不同结构的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的精细电子结构的进一步研究将有助于回答这一问题.

3.5 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 单晶的基本电子结构

在 R-P 相的镍酸盐家族中, 三层结构的 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 也表现出高压下的超导性. 虽然其超导转变温度相对较低, 但是其结构的复杂性 (不同相的共生、缺陷、氧空位等) 相对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 更为简单, 样品合成允许的氧压区间稍大^[208], 样品质量一般

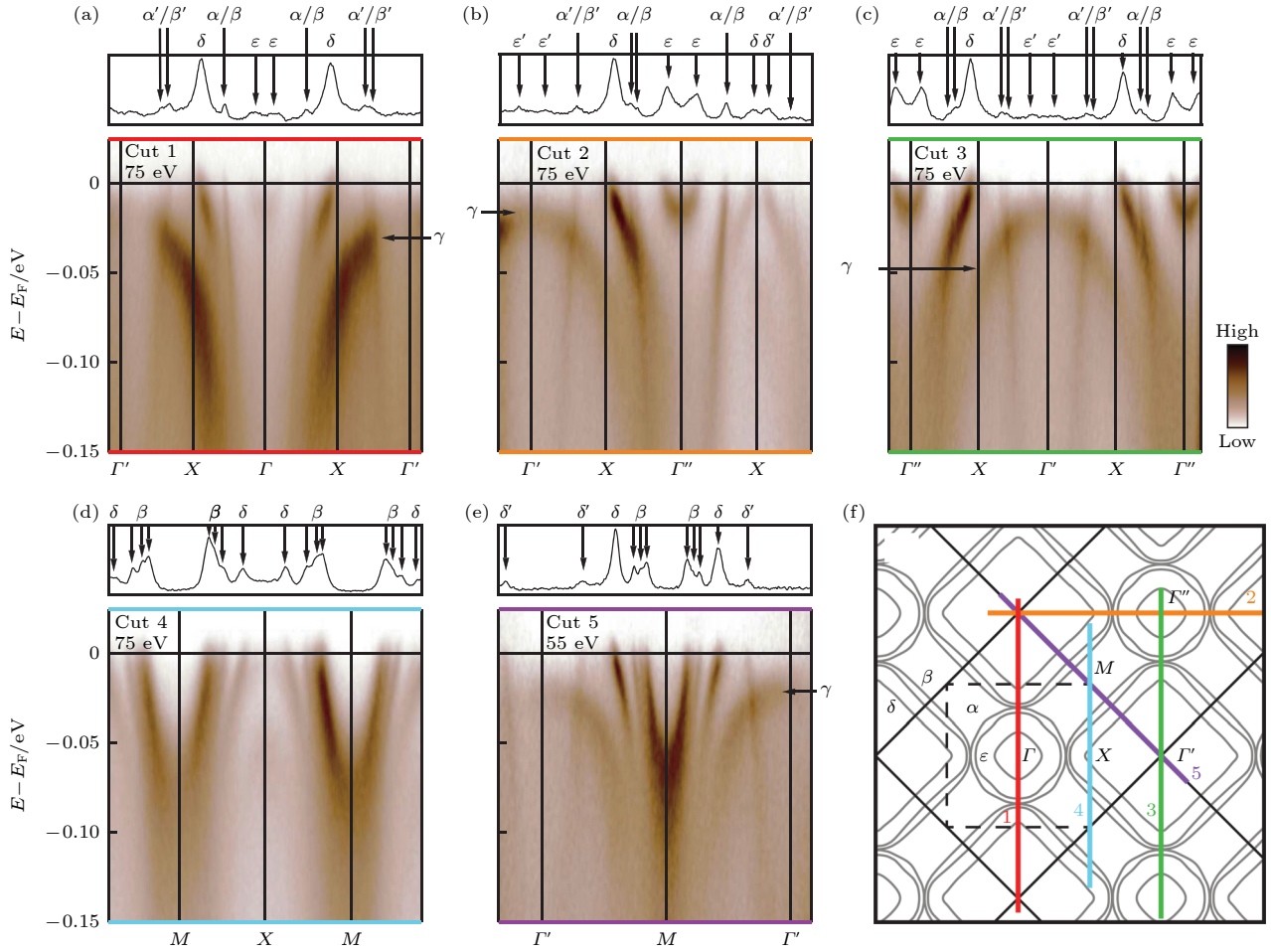


图6 (a)–(e) ARPES 测量的 1313 结构的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 高对称方向的能带结构, ARPES 谱上方展示了 E_F 附近的动量分布曲线 (MDC), 并标注了对应能带穿越 E_F 的峰位; (f) 计算的费米面结构, 带撇符号表示重构出的能带^[193]

Fig. 6. (a)–(e) ARPES measured band structures of 1313-structured $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ along high-symmetry directions, momentum-distribution curves (MDC) near E_F are shown on top with Fermi crossings marked; (f) calculated Fermi surface structure, the primed symbols corresponds to the reconstructed bands^[193].

更高. 对比研究双层和三层镍酸盐的电子结构将有助于理解镍氧化物的正常态和超导性质提供重要见解. $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 每个元胞中有 3 个 $\text{Ni}-\text{O}$ 八面体层, 层间耦合将导致 d_{z^2} 轨道杂化成成键态、反键态和不成键态 3 种. 因此, 理论上 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 应该比 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 多出一套能带.

图 7 所示为常压下 ARPES 测得的 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的费米面和基本能带结构. 如图 7(a) 所示, α/β 能带在 Γ 点附近分别形成一个近圆形和一个较大的圆角方形费米面, 图 7(b) 中的激光 ARPES 数据更清晰地展示了这一点. 图 7(c) 中沿 $\bar{\Gamma}\bar{X}$ 方向, α 和 β 能带几乎简并, 而 γ 能带在接近 E_F 时逐渐变平. 在第二布里渊区的 $\bar{\Gamma}'\bar{S}$ 方向, 也即沿图 7(a) 中的红色虚线方向, 平带 γ 更为清晰. 对比图 3 和图 7 结果可以看出, 实验测得的 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的电子

结构和 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的十分类似. 理论预期的额外的一套能带并没有在实验中观察到, 这可能是由于层间耦合导致的能带劈裂比较小, 还需要进一步更加精细的实验来探测.

3.6 R-P 相薄膜样品的基本电子结构及超导能隙

R-P 相镍基超导研究的一个重大突破是常压下薄膜样品中超导的发现. 通过将 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 或 Pr, Sr 掺杂的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜生长在 SrLaAlO_4 衬底上, 研究者发现薄膜样品在常压下即可表现出高达 40 K 的超导转变^[19,167,212,213], 其中衬底对薄膜施加的应力起了重要的作用. 近期不同的研究组利用 ARPES 对超导薄膜样品的电子结构进行了测量. 图 8(a) 对比了 ARPES 测得的超导薄膜和体单晶

材料常压下的能带, 两者虽然整体上比较相似, 但是在细节上存在一定的差别, 衬底带来的应力效应使得 $d_{x^2-y^2}$ 能带上移而 d_{z^2} 能带下移, 但是 d_{z^2} 能带相对体单晶的能带移动比理论预言的结果小5—10倍^[115,116]. 在臭氧处理的薄膜样品中, γ 平带

位于费米能以下约 70 meV, 并不像理论预期的那样更接近费米能. 更加值得注意的是, 在不同研究组的实验中, d_{z^2} 表现出较为明显的色散并且穿越了费米能级. 这一结果也引发了关于 d_{z^2} 平带在高压超导态中所起作用的重新思考和争论, 对超薄薄

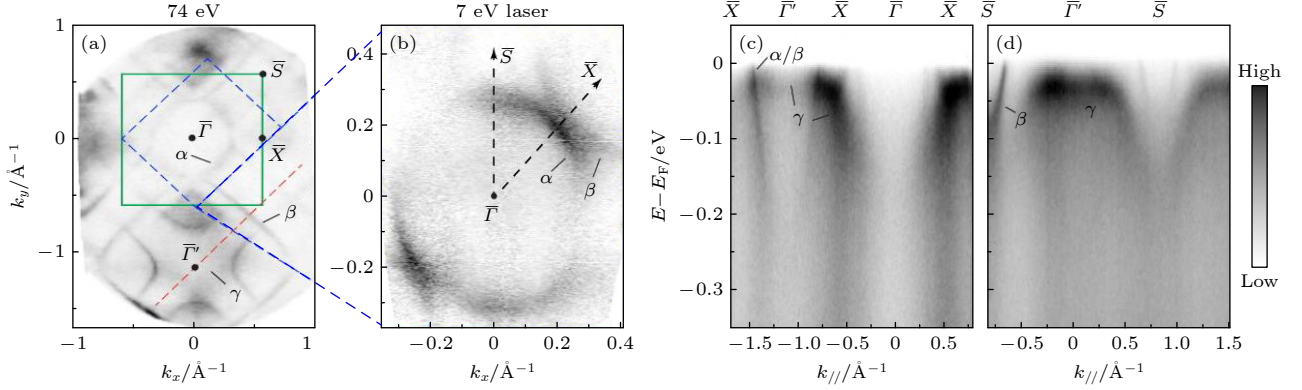


图 7 (a) ARPES 测量的 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的费米面结构, 布里渊区以绿色实线标出; (b) 使用 7 eV 激光测量的费米面, 对应 (a) 图中蓝色虚线区域; (c), (d) 沿 $\bar{\Gamma}\bar{X}$ (c) 和 $\bar{\Gamma}\bar{S}$ 方向 (d) 的能带色散测量结果, (d) 中数据沿 (a) 图中红色虚线标示的方向采集^[144]

Fig. 7. (a) Experimental FS of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ measured by ARPES. The BZ is overlaid as indicated by green lines; (b) FS measured with a 7 eV laser corresponding to the blue dashed area in (a); (c), (d) band dispersions along the high-symmetry directions of (c) $\bar{\Gamma}\bar{X}$ and (d) $\bar{\Gamma}\bar{S}$, data in (d) were collected along the red dashed line in (a)^[144].

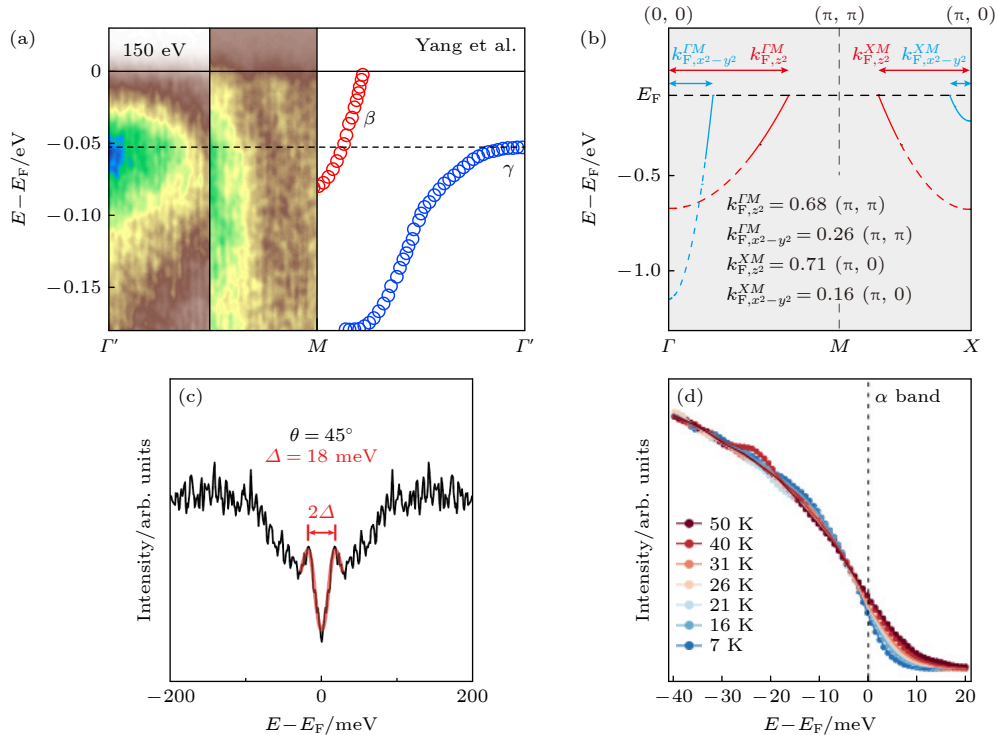


图 8 (a) ARPES 测得 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜 (左) 和块体 (右) 的能带结构对比^[209]; (b) ARPES 测量的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜不同轨道的能带色散示意图^[210]; (c) ARPES 测得的沿布里渊区对角线方向的超导能隙^[211]; (d) ARPES 测得的 α 带对应的能量分布曲线 (EDCs) 的前沿随温度的移动, 表明有超导能隙打开^[212]

Fig. 8. (a) Comparison between ARPES measured band structure of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ thin film (left) and bulk crystal (right)^[209]; (b) ARPES measured band dispersions of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ thin film with different orbitals characterized^[210]; (c) the superconducting gap along the diagonal of the BZ^[211]; (d) the leading edge shift of energy-distribution curves (EDCs) of the α band at selected temperatures indicating the formation of the superconducting gap^[212].

膜样品电子结构的更精细测量是理解这一问题的关键。

更加值得注意的是, 近期 ARPES 对超薄膜样品的超导能隙结构给出了初步的探测结果 [图 8(c), (d)]. 不同研究组测到的超导能隙的大小较为接近, 为 1—2 meV. 实验测得了无节点的超导能隙, 和铜基超导体的 d 波对称性的超导能隙不同. 实验还表明超导能隙在超导转变温度以上很高的温区依然存在, 这一结果进一步促使研究者思考超导能隙和赝能隙之间的关系。

3.7 其他镍基氧化物的电子结构表征

近年来, 随着薄膜制备技术的提升, 用 ARPES 研究无限层镍氧化物超导体成为可能 [214,215]. 图 9 所示为 ARPES 测量的 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜的费米面结构和费米能附近的能带色散 [214]. 如图 9(a) 所示, $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$ 的费米面由中心位于布里渊区角落的一个准二维空穴口袋和一个三维的电子口袋组成, 总体上和 R-P 相镍基超导的电子结构有所不同. 无限层镍基材料并没有像 R-P 相镍基材料那样表现出较为平直的费米面结构, 其费米能附近也没有 d_{z^2} 轨道贡献的平带. 对两类镍基超导材料电子结构的进一步对比研究将有助于揭示镍基超导背后的关键物理机制。

值得一提的是, 尽管无限层镍酸盐中的 α 能带总体上捕捉到了铜氧化物中 ZRS 单态能带的色散特征, 但它们的超导掺杂范围相距甚远. 母体化合物 LaNiO_2 中 α 能带的掺杂水平已处于铜氧化物的超导区域, 而超导材料 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$ 则位于

铜氧化物高度过掺杂且非超导的区域, 这些差异性, 说明了铜基和无限层镍基超导的电子态具有本质的不同 [214].

除了 R-P 相和无限层的镍基材料以外, 还有一类平面型镍酸盐如 $\text{R}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 也受到了关注. 其中 Ni 的电子构型接近 d^9 态, 平均轨道占据数为 $d^{8.67}$, 名义上对应于铜酸盐相图中的重掺杂区域. 如图 10(a) 所示, $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 的费米面比 R-P 相镍酸盐 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 简单许多 [216], 穿越费米能的态主要来源于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道. $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 的能带色散表现出明显的瀑布型色散, 和铜基超导体的能带色散的高能扭折类似. 但是其色散在低能并未伴随能带扭折现象的出现, 这和 R-P 相的 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中的结果类似 [144], 但是与铜基超导体显著不同。

4 电子结构的强关联特性

4.1 费米能附近的平带

在 R-P 相镍基超导 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中, 如图 3 和图 7 所示, 均能观测到费米能附近的 γ 平带, 这是强电子关联效应和电子局域化的重要特征. 费米能附近的平带通常会贡献较大的态密度, 对低能电子输运行为造成重要的影响. 有理论工作指出 R-P 相镍酸盐高压下的超导行为与体系中的平带有关, 但具体平带如何影响超导仍需要进一步的探究。

值得注意的是, 不同实验测得的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中 Ni 的 d_{z^2} 平带的位置有所区别, 由 E_F 下方 50—20 meV 不等 [125,132] (例如图 11 中平带位于费米能

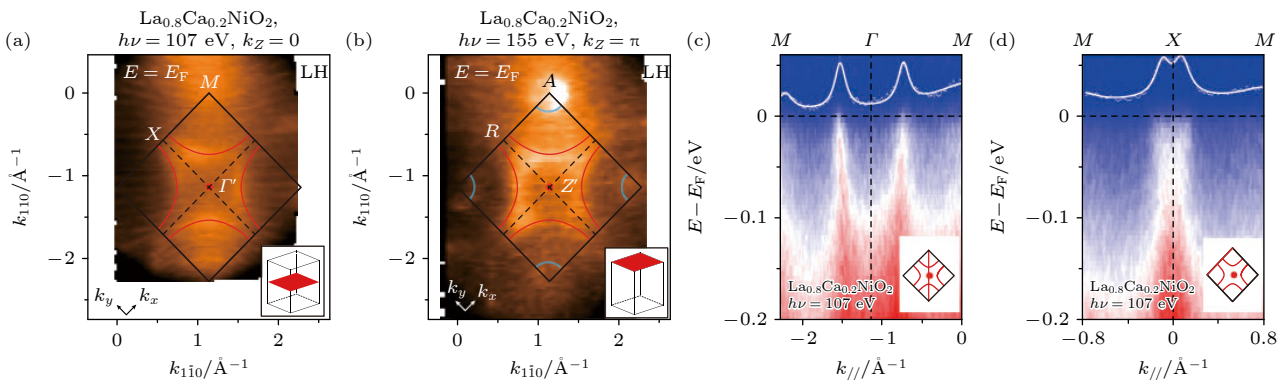


图 9 (a) 在 Γ - M - X 平面 ($k_z = 0$) 和 (b) Z - A - R 平面 ($k_z = \pi$) 测量的无限层镍氧化物超导体 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜的费米面; (c), (d) 利用 107 eV 的光子测量的沿 M - Γ - M 方向 (c) 和 M - X - M 方向 (d) 的能带色散, E_F 处的 MDCs 表明了费米穿越的动量位置 [214]

Fig. 9. (a) Photoemission intensity map of the infinite-layer nickelate superconductor $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_2$ film at E_F measured at the (a) Γ - M - X plane ($k_z = 0$) and (b) Z - A - R plane ($k_z = \pi$); (c), (d) photoemission spectra along the (c) M - Γ - M direction and (d) M - X - M direction measured using 107 eV photons ($k_z = 0$), the MDCs at E_F were overlaid to show the Fermi crossings [214].

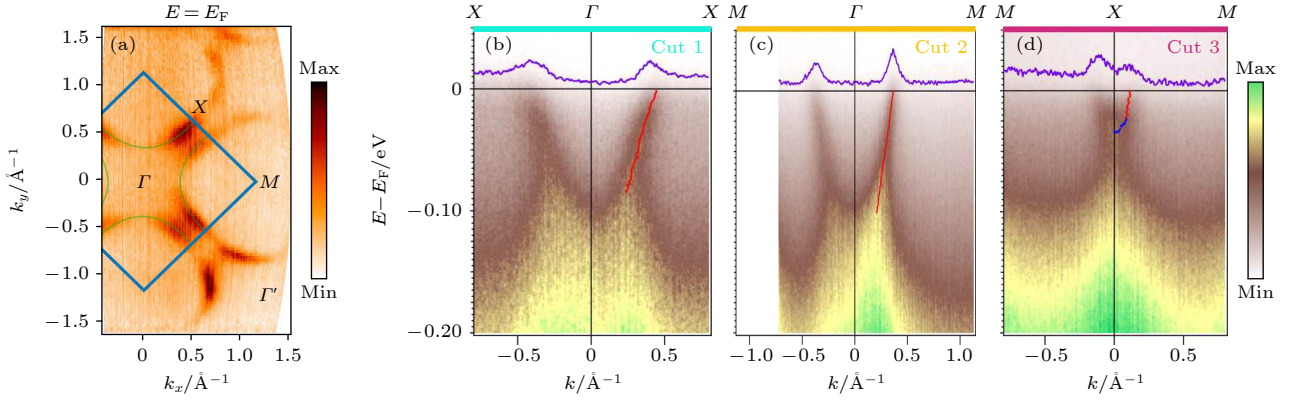


图 10 (a) $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 的费米面, 图中强调了以布里渊区角落为中心的空穴口袋; (b)–(d) 在温度 $T = 22$ K 测量的高对称方向的色散, 紫色线条代表费米能位置处的 MDCs, 从 MDCs 的峰值位置 (红点) 提取的能带色散重叠在图中^[216]

Fig. 10. (a) Fermi surface map of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ which emphasizes the hole pocket centered around the zone corners; (b)–(d) high-symmetry cuts taken at temperature $T = 22$ K, the purple lines are the MDCs at the Fermi energy, band dispersions extracted from the peak positions of MDCs (red dots) are plotted in the spectra^[216].

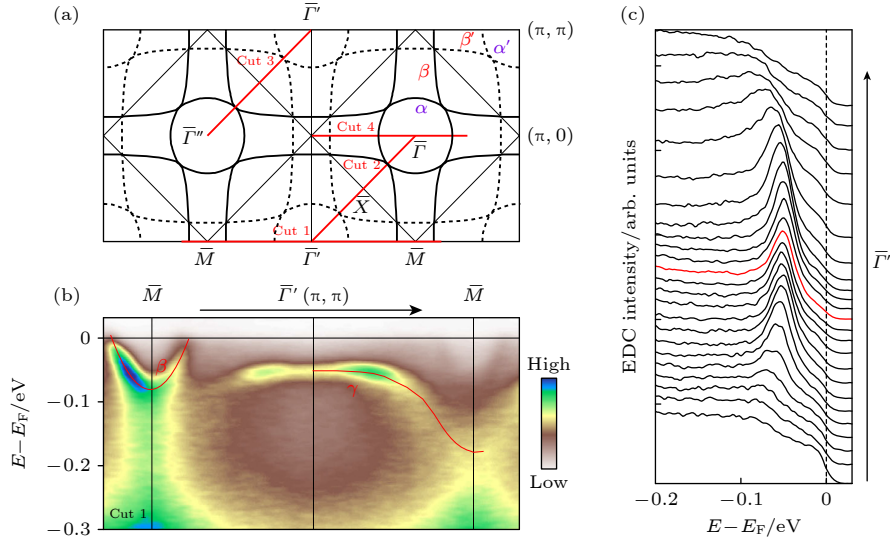


图 11 (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 费米面示意图; (b) 沿 (a) 中 Cut1 方向测量的能带结构; (c) 来自 (b) 图的平带 γ 的 EDC 堆叠图, 动量范围由 (b) 图顶部箭头线段标出^[132]

Fig. 11. (a) Schematic FS of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$; (b) band structures measured along momentum cuts Cut1 marked in (a); (c) EDC stack of the flat band γ from (b); the momentum region is marked by the arrowed line on top of (b)^[132].

以下约 50 meV 处), 这可能是由于所测 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品的结构复杂性导致的^[193]. 对于样品相更为纯净的 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, 目前的实验观测结果则较为一致, 均为约 20 meV^[144,192]. 这些低能 Ni 的 d_{z^2} 平带位置的差异可能对解释不同层状结构镍酸盐的超导性具有重要意义. 此外, 在目前所有观测到平带且进行了温度依赖的 ARPES 实验中, 受限于数据质量、样品质量和仪器分辨能力, 对于平带位置随着温度的变化行为, 仍未达成完全的一致, 需要进一步的实验和理论探究. 但整体来说, 平带位置随温度变化很小. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的平带能量位置在输运曲线出现扭折的温度上下没有表现出明显的随温度

的变化^[125,132]. 而在 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中, 平带在密度波相变温度上下是否逐渐打开能隙仍存在争议^[144,192].

4.2 轨道依赖的重整化

在强关联体系中, 常常可以观测到能带有效质量的重整化, 这是多体相互作用对电子动力学行为的修正, 表现为准粒子有效质量及带宽的显著变化. 通过图 3 中 ARPES 实验数据和 DFT 计算的对比可以看出, 计算得到的电子结构需要重整化大约 5 倍才能较好地重现实验结果, 这表明 R-P 相镍氧化物中电子关联性比较强. 更有意思的是, 不同轨道的能带所对应的重整化因子有明显的不同.

在图 3 中, 经过 5 倍的重整化后, DFT 计算的 d_{z^2} 轨道的 γ 平带和实验符合较好, 但是 $Ni\ d_{x^2-y^2}$ 轨道的 α/β 带和实验结果 (图 3 中的白色虚线所示) 有明显的差别. $d_{x^2-y^2}$ 轨道贡献的 α/β 带对应的重整化因子在 1.8—4 之间, 远小于 d_{z^2} 轨道贡献的 γ 带对应的 5—8.3^[125,132].

此外, 不同的堆叠构型或者结构也会影响不同轨道间的关联强度. 在 1313 结构的 $La_3Ni_2O_7$ 中, $d_{x^2-y^2}$ 轨道和 d_{z^2} 轨道的能带对应的重整化因子分别为 4 和 5—7, 与 2222 相有所区别^[193]. 在三层结构的 $La_4Ni_3O_{10}$ 中, $d_{x^2-y^2}$ 轨道和 d_{z^2} 轨道能带的重整化因子分别为 2.2—3 和 5^[192]. 由于 d_{z^2} 轨道衍生的 γ 带为平带, 不同实验确定的重整化因子方差相对更大, 但这个轨道更为局域化则是共识.

4.3 洪特耦合

在多轨道电子系统中, 洪特耦合会影响电子在不同轨道上的占据方式. 其倾向于让电子尽可能占据不同的轨道以减少电子间的库仑排斥力. 由于镍氧化物的多轨道特征, 洪特耦合在 R-P 相镍酸盐的电子结构中起了重要的影响. 例如, 双层两轨道模型指出, $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道的自旋通过在位铁磁洪特耦合相互作用, 这可以导致很强的层间自旋交换, 会大大增强双层体系中的超导配对^[27,53].

如前所述, DFT 计算不能重现实验观察到的轨道依赖的电子关联性, 即使增加了在位库仑相互作用 U . 只有在考虑了洪特耦合时, 图 12 所示的动力学平均场理论 (DMFT) 的计算才能较好地重现轨道依赖的电子关联性^[36,78,132]. 此外, 洪特耦合使得 d_{z^2} 能带变得更平, 因此极大地增大了电子的有效质量. 洪特耦合还极大地增大了电子自能虚

部, 使得载流子寿命和温度成反比. 这一定程度上可以解释实验观察到的反常金属行为^[36,78,132]. 通过对比图 3 的 ARPES 实验结果和图 12 的 DMFT 计算结果, 可以看出, 在离费米能级较远的地方, 电子能谱的展宽较为明显, 并且表现出和铜氧化物的高能扭折类似的“瀑布”型色散. 这些特征都和体系内由洪特耦合增强的电子关联有关.

4.4 非费米液体行为

在朗道的费米液体图像中, 电子之间的相互作用较弱, 低能激发可以用类似自由电子的准粒子描述. 但是在强关联体系中, 电子之间的强相互作用破坏了准粒子的相干性, 低能激发往往会表现出非相干、临界行为或分数化激发的特征^[217]. 在 ARPES 测得的能带上, 一般表现为 E_F 附近的谱峰变宽或消失, 剩余谱重一般服从幂律分布^[218]. 在 $La_3Ni_2O_7$ 中, 如图 13(a) 所示, 激光 ARPES 测得的 α/β 带的谱重在接近 E_F 时逐渐降低, 在 19—120 K 的大温度范围内, α 带的谱重在 E_F 附近受到强烈抑制, E_F 附近缺少准粒子峰, 表现出非费米液体的行为. 随着温度升高, 谱重抑制程度逐渐减小, 这可以从 k_F 处能量分布曲线 (EDC) 的前沿向 E_F 的逐渐移动中看出. 即使在 120 K 时, EDC 前沿仍离 E_F 有一定距离^[125], 且 E_F 附近没有明显的准粒子峰, 超出了典型费米液体图像的预期. 另一方面, 静态红外光谱研究和超快光学研究也揭示了 $La_3Ni_2O_7$ 的非费米液体行为^[124,126]. 这些实验观察到的非费米液体行为和理论预期一致^[45,82]. 理论工作还预言高压下 $La_3Ni_2O_7$ 的 $Fmmm$ 相中存在的非费米液体态与超导态密切相关^[24,45]. 在 $La_3Ni_2O_7$ 薄膜中, 这样的非费米液体行为也被观察到, 表现为超导相干峰在低温下被强烈抑制^[20].

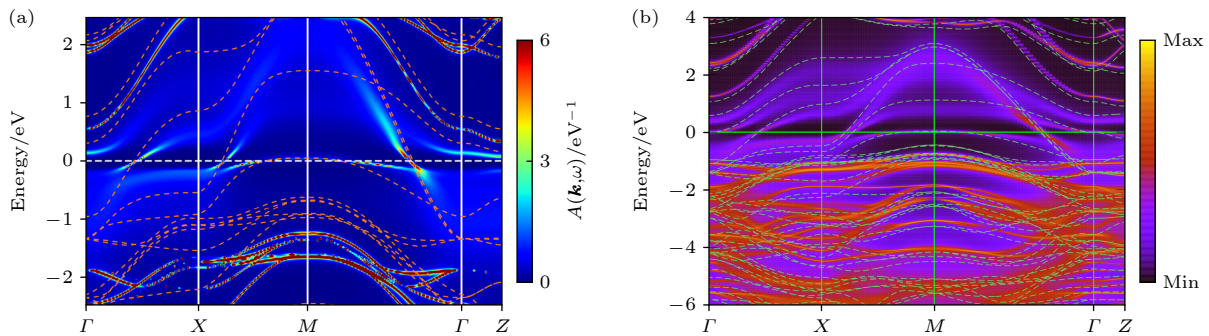


图 12 由 DFT+DMFT 方法计算出的 (a) $La_3Ni_2O_7$ ^[51] 和 (b) $La_4Ni_3O_{10}$ ^[80] 常压动量依赖的谱函数

Fig. 12. k -dependent spectral features of (a) $La_3Ni_2O_7$ ^[51] and (b) $La_4Ni_3O_{10}$ ^[80] in the ambient pressure phase from DFT+DMFT calculations.

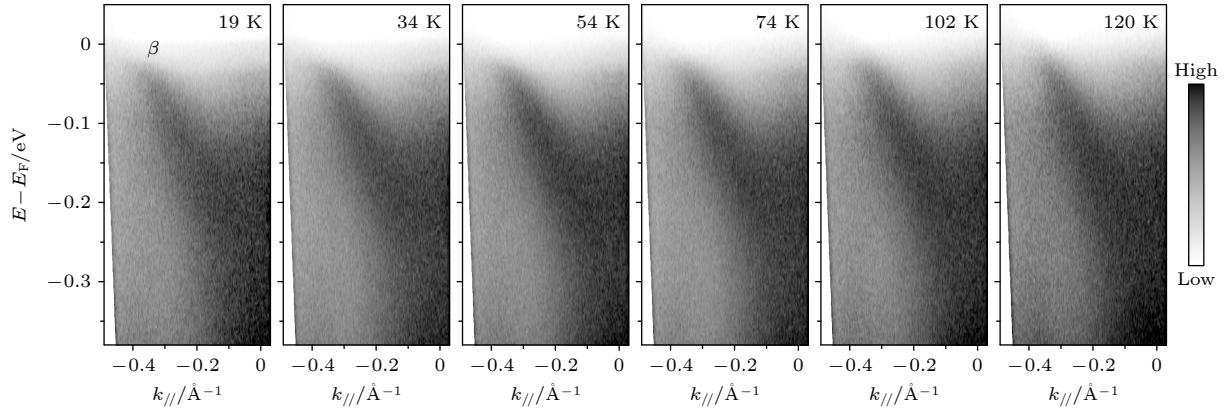

 图 13 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 沿 $\bar{\Gamma}\bar{S}$ 方向在不同温度下测量的能带色散, 数据采用 7 eV 激光采集^[125]

Fig. 13. Band dispersions of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ along the $\bar{\Gamma}\bar{S}$ direction measured at selected temperatures, data were collected using laser at 7 eV^[125].

5 能隙和密度波行为

5.1 R-P 相镍酸盐中的密度波态

R-P 相镍酸盐中普遍存在电荷、自旋及轨道的有序态, 例如 NdNiO_3 薄膜中与晶格畸变有关的电荷密度波态, 其调制周期与 Ni—O 八面体的倾斜模式有关. 较早的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 相关的研究认为其电阻率曲线上不同温度的转折行为和电荷密度波态的形成有关. 然而, 近期 μ 子自旋共振、核磁共振及共振非弹性 X 光散射实验却揭示出 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中 150 K 附近的磁有序态^[118,119,156,169,170], 和理论预期一致^[27]. 核四极矩共振实验进一步揭示了其中的电荷和自旋密度波调制^[71,117,219]. 和 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 类似, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中也存在交织的电荷密度波和自旋密度波, 并且密度波态早在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 高压超导态之前就被实验发现^[220].

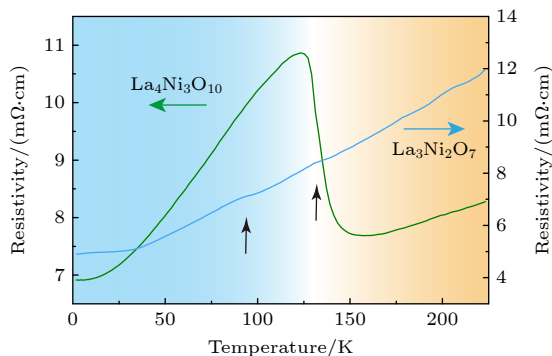

 图 14 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (蓝色曲线) 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (绿色曲线) 在常压下随温度依赖的电阻率^[124]

Fig. 14. Temperature-dependent resistivity of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (blue curve) and $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (green curve) at ambient pressure^[124].

图 14 对比了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 单晶的电阻率随温度的变化曲线. 可以看出, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在 132 K 附近表现出电阻率的陡峭上升, 这和密度波态的形成直接相关. 而在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中, 密度波态在电阻率曲线上只表现为微弱的转折, 这可能是由于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的结构复杂性导致的密度波态涨落.

5.2 能隙和赝能隙

在图 13 所示的激光 ARPES 测量的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的 α 能带随温度的变化中可以看出, 光电子能谱的谱重在费米能级附近被压制, 准粒子峰消失. 能谱在 E_F 附近没有表现出被费米-狄拉克函数截断的特征. 从费米动量 (k_F) 的 EDC 随温度的变化 [图 15(a), (b)] 可以看出, EDC 的曲线前沿随着温度降低逐渐远离 E_F , 表示低温下有能隙形成, 可能和体系内的电荷/自旋密度波态有关. 由于缺乏准粒子峰, 我们把这个能隙称为赝能隙 (pseudogap). 在很多关联电子材料中都观察到费米能附近谱重压制形成的赝能隙, 但需注意这和铜基超导体中超导转变温度以上形成的赝能隙有所不同.

$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 单晶质量更高, 没有 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的结构复杂性, 因此 ARPES 谱的质量更高. 图 15(c)–(f) 所示为沿着不同动量方向测量的 k_F 处的 EDC 随温度的变化. $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在 E_F 附近存在较为明显的准粒子峰, 虽然受到电子关联等影响, 准粒子峰强度较低, 峰宽较宽. 这说明 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中观察到的准粒子峰缺失和其中的结构复杂性存在一定关系.

沿着 $\bar{\Gamma}\bar{X}$ 方向, 准粒子峰相对较弱但依然可以辨别. 随着温度降低, EDC 峰的强度逐渐上升, 同时 k_F 处的 EDC 前沿逐渐远离 E_F . 不同温度 EDC

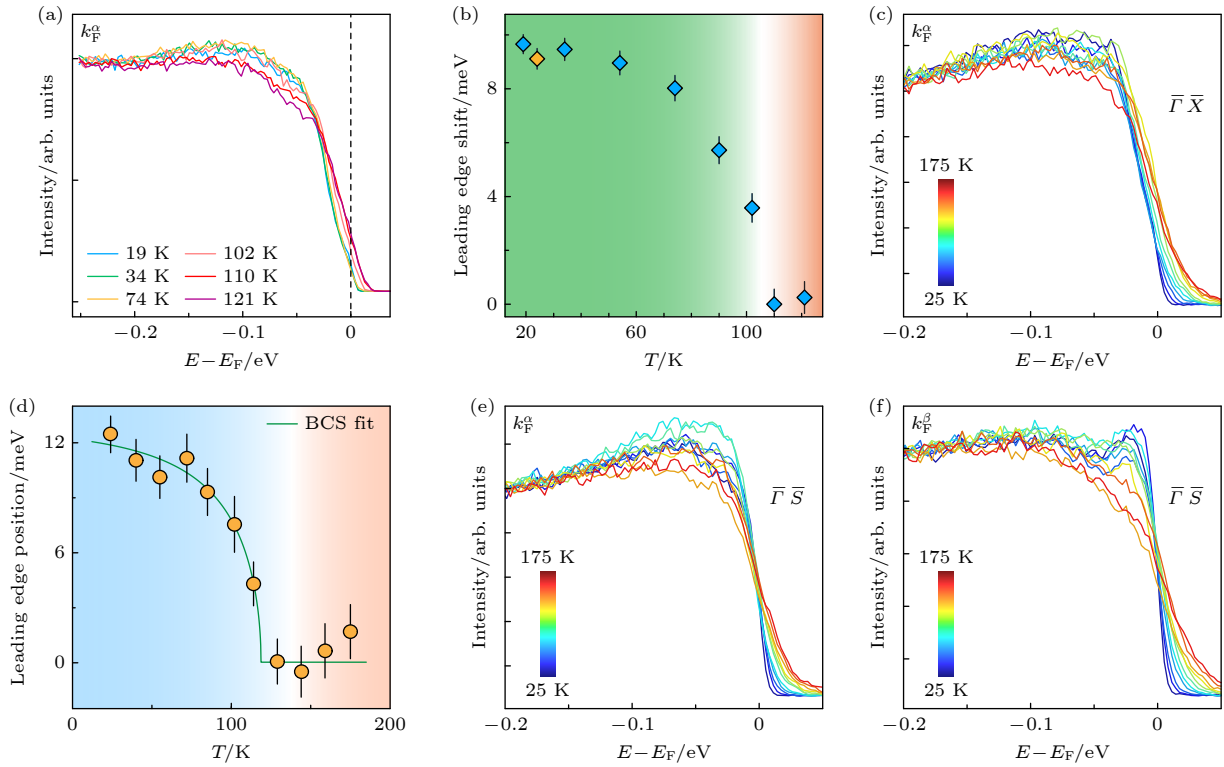


图 15 (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 不同温度下 k_F 处的 EDCs 和 (b) EDCs 前沿位置的温度演化^[125]; (c) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 不同温度下 $\bar{\Gamma}\bar{X}$ 方向 k_F 处的 EDCs 和 (d) EDCs 前沿位置的温度演化; (e), (f) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 不同温度下 $\bar{\Gamma}\bar{S}$ 方向 k_F^α 和 k_F^β 处的 EDC 曲线^[144]

Fig. 15. (a) EDCs of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ at k_F at different temperatures and (b) corresponding leading-edge position of the EDCs as a function of temperature^[125]; (c) the EDCs of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ at k_F along $\bar{\Gamma}\bar{X}$ at different temperatures and (d) corresponding leading-edge position of the EDCs as a function of temperature; (e), (f) temperature-dependent ARPES spectra of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ at k_F^α and k_F^β along $\bar{\Gamma}\bar{S}$ at different temperatures, respectively^[144].

前沿并没有交于一点, 这说明低温下在 E_F 附近有能隙打开. 图 15(c), (d) 展示了 EDC 前沿中点的位置随温度的移动, 表明在密度波转变温度 (约 132 K) 以下有能隙打开. 沿着 $\bar{\Gamma}\bar{S}$ 方向, 存在两条几乎简并的不同温度的 EDC 前沿几乎交于同一点, 表明在这个动量方向上能隙相对于 $\bar{\Gamma}\bar{X}$ 方向小得多. 这种能隙的各向异性可能和不同轨道之间以及不同能带之间的相互作用有关. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 低温下能隙行为的不同和其电阻率测量结果一致. 很可能 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的结构复杂性导致了密度波态的涨落, 导致没有形成严格定义的密度波能隙. 值得注意的是, ARPES 测得的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的低温下“能隙”较为接近, 均在 10 meV 的量级, 这和光谱实验的结果差别较大^[126].

R-P 相镍氧化物中的赝能隙行为早在之前对单层结构 (每个元胞中有一个 Ni—O 层) 的 $\text{Eu}_{0.9}\text{Sr}_{1.1}\text{NiO}_4$ 的研究中就有过报道. 而且与 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中的结果类似, 存在能隙的各向异性. 但是在 $\text{Eu}_{0.9}\text{Sr}_{1.1}\text{NiO}_4$ 中主要聚焦于 β 带的能隙. 沿着节

点方向, β 带是无能隙的. 而反节点区域, 尖锐的准粒子峰被压制, ARPES 谱表现出约 100 meV 的赝能隙特征, 这一结果似乎类似于铜基的超导能隙对称性^[178].

更加引人注意的是, 常压下超导的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜中, 在超导态也存在一个能隙, 且这个能隙的大小存在动量依赖, 最小处约为 13 meV. 这个能隙表现出电子-空穴对称行为, 并持续到远高于超导转变温度. 另一方面, 超导相干峰在低温下被强烈抑制, 表明除了超导能隙外还可能存在赝能隙^[20]. 目前 ARPES 测量的超导薄膜的数据质量还受到限制. 对能隙和赝能隙的进一步高质量表征, 将对未来镍基超导性质的研究起到决定性的影响.

6 非平衡态超快动力学

非平衡态下的超快动力学是近年来凝聚态物理研究的热门方向. 时间分辨的光学泵浦-探测技术因其对能隙的高敏感性, 已被广泛用于研究超导、密度波等长程有序态的超快动力学过程^[221,222].

具有高灵敏度、飞秒级时间分辨率和微米级空间分辨率的超快光学技术, 还为直接探测复杂相变过程中的对称性变化和有序态转变提供了时间域内的新视角和新信息. 在时间分辨实验中, 泵浦激光脉冲激发和调控材料的光学响应 (通常是不同时间延迟下的反射率相对变化 $\Delta R/R$), 而延迟探测激光脉冲则用于追踪准粒子态或序参量的时间演变. 相较于静态光谱, 时间分辨技术既能规避静态背景干扰, 又可以捕捉超快动力学过程, 还能在不同时间尺度上区分静态条件下耦合的不同自由度. 现有对 R-P 相镍基超导体的超快动力学研究工作相对较少, 由于可能的样品质量和激发探测条件的不同, 目前的实验结果也并未完全达成一致, 以下将进行简要介绍.

6.1 常压下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的超快动力学行为

图 16 所示为 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的瞬态光学反射率随

时间延迟的变化. 样品被超快脉冲激发光 (脉冲宽度约 30 fs) 瞬时激发后, 其反射率先急剧增加, 随后呈指数衰减. 通过分析瞬态反射率的增加和弛豫过程, 可以得到体系内载流子的寿命、有序态的能隙、微观的相互作用等关键信息. 在 80 K 下, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的瞬态反射率的特征弛豫时间约为 0.57 ps, 而随着温度升高, 瞬态反射率变化的幅度在密度波转变温度 (约为 132 K) 附近出现下降, 而弛豫时间则表现出显著的发散行为 [图 16(a), (b)]. 这种发散行为可以通过 R-T (Rothwarf-Taylor) 模型理解. 该模型旨在阐明由载流子能隙引起的弛豫瓶颈效应 [223,224], 在该模型中, 载流子寿命和能隙大小成反比, 在有序态相变温度附近, 能隙闭合, 载流子寿命表现出发散行为. 通过对 R-T 模型的拟合可以得出, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在零温下的密度波能隙为 $\Delta_0 = 16.7 \pm 4.3$ meV, 与之前的 ARPES 的测量结果一致 [144,192].

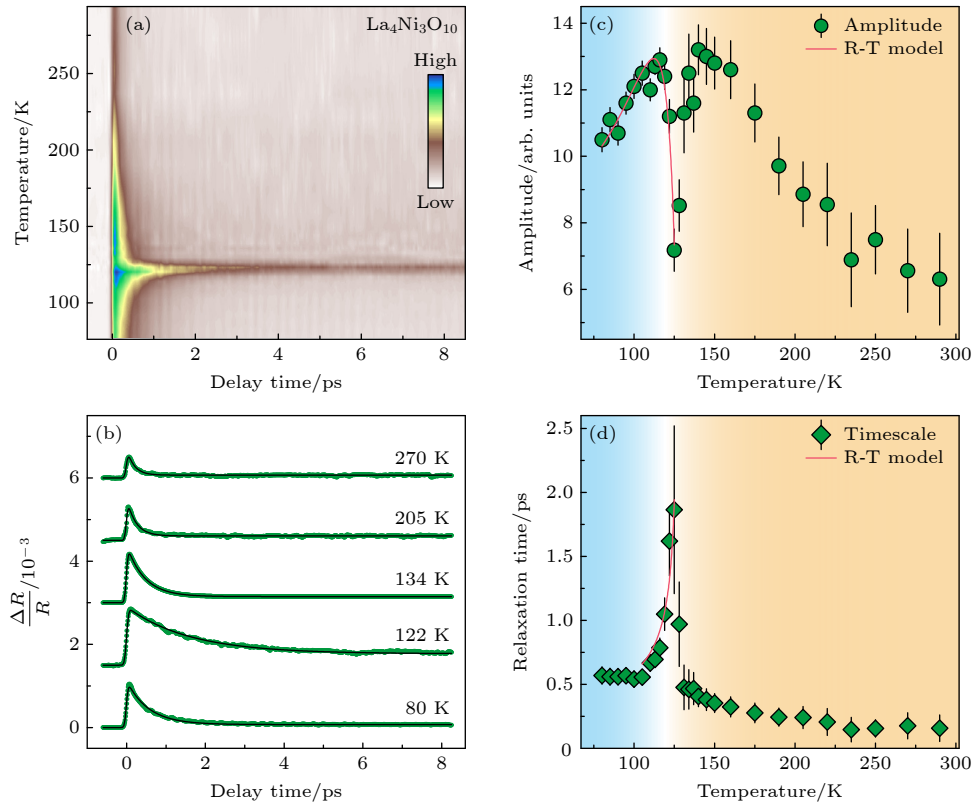


图 16 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 温度依赖的瞬态反射率变化 $\Delta R/R$ (a) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 瞬态反射率数据随温度变化的伪色图; (b) 在选定温度下 $\Delta R/R$ 的典型时间演化曲线, 黑色曲线为对实验数据的唯象拟合结果; 从 (b) 中提取的反射率变化振幅 (c) 与弛豫时间尺度 (d) 的温度依赖关系图, 红线为 Rothwarf-Taylor 模型的拟合 [124]

Fig. 16. Temperature-dependent transient reflectivity changes $\Delta R/R$ of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$: (a) The false-color plot of temperature-dependent transient reflectivity data of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$; (b) typical temporal evolution of $\Delta R/R$ at selected temperatures. The black curves are the phenomenological fit to the data; temperature dependence of the (c) amplitude and (d) relaxation time of the transient reflectivity change in $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, red lines represent the fitting to the Rothwarf-Taylor model [124].

6.2 常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的超快动力学行为

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 瞬态反射率的变化与 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 存在定性的不同. 总体来说 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在 80 K 下的特征弛豫时间比 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 更长, 表明 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的载流子弛豫通道较窄. 此外, 反射率变化的幅度和弛豫时间均随着温度的升高而单调下降 [124] [图 17(c), (d)], 并不像 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中在密度波转变温度附近出现发散行为. 值得一提的是, 也有不同研究组的报道显示两者的整体温度依赖行为基本一致 [127]. 图 17(c), (d) 中瞬态反射率变化的幅度和弛豫时间在特定温度点附近存在斜率的变化, 这可能与电阻率或其他输运测量中呈现的扭折特征有关, 这表明 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中密度波态的形成的确对载流子的动力学行为有影响, 但是不如 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中明显. 此外, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中散射率, 即弛豫时间的倒数, 在较高温度下呈现线性的温度依赖性, 与之前的红外光谱实验结果一致 [126], 表明系统中可能

存在非费米液体行为.

输运、ARPES, 以及超快反射率的实验都表明 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中的密度波态行为有所不同. $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 表现出典型的密度波态行为, 有比较明确的密度波能隙. 而 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 受到样品中共生相和氧缺陷等结构复杂性的影响, 密度波态在一定程度上表现出短程涨落的特征.

6.3 泵浦强度依赖

泵浦强度调控是非平衡态调控的重要手段. 如图 18(a), (b) 所示, 随着激发光流强增大, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中光激发载流子也随之增加, $\Delta R/R$ 的幅度随泵浦光强单调增加, 并在高光强区域出现饱和或斜率变化的迹象. 而弛豫时间随泵浦光强持续下降, 这些行为与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的温度依赖实验类似. 然而, 在 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中, 泵浦光强在 $48 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ 的阈值附近存在振幅显著偏离线性变化的行为, 并且弛豫时间表现出发散行为 [图 18(c), (d)]. 由 R-T 模型可知,

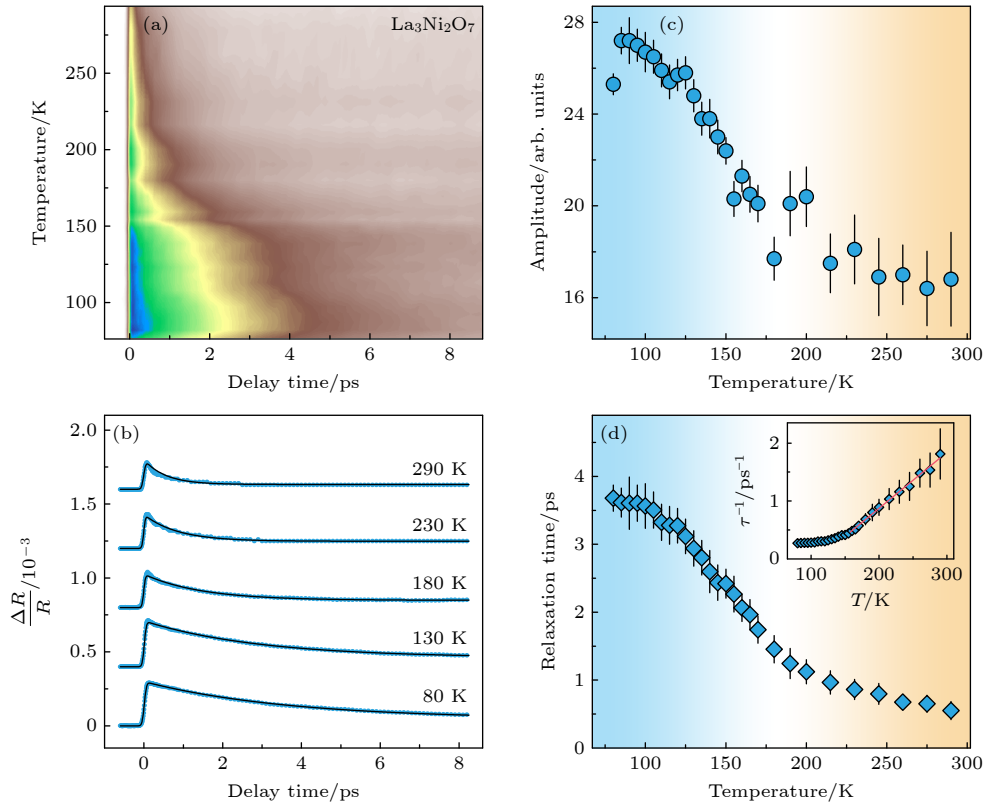


图 17 (a) 不同温度下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的瞬态反射率变化; (b) 在选定温度下 $\Delta R/R$ 的典型时间演化曲线, 黑色曲线为对实验数据的唯象拟合结果; (c), (d) 从 (b) 中提取的反射率变化振幅 (c) 与弛豫时间尺度 (d) 的温度依赖性关系图, (d) 图中插图为弛豫时间的倒数随温度的演化 [124]

Fig. 17. (a) Temperature-dependent transient reflectivity data of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$; (b) typical temporal evolution of $\Delta R/R$ at selected temperatures, the black curves are the phenomenological fit to the data; (c), (d) temperature dependence of the (c) amplitude and (d) relaxation time (τ) of the transient reflectivity change in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, the inset of panel (d) shows the temperature dependence of $1/\tau$ [124].

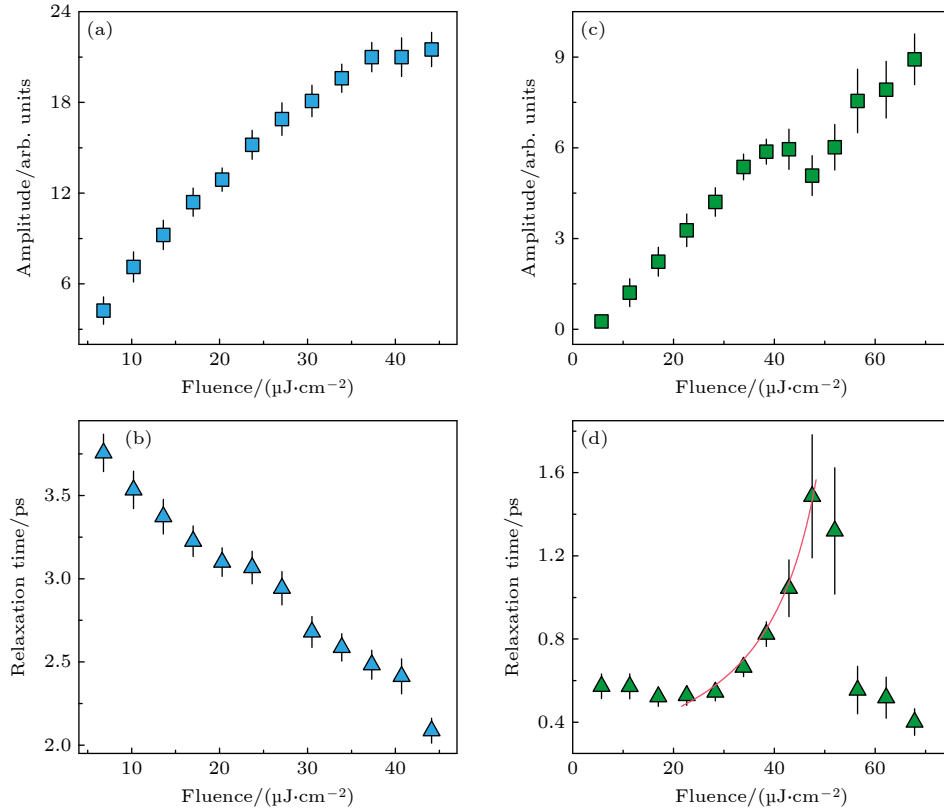


图 18 (a), (b) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中提取的反射率变化的振幅 (a) 和弛豫时间 (b) 随光通量的变化趋势; (c), (d) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中提取的反射率变化的振幅 (c) 和弛豫时间 (d) 随光通量的变化趋势, 其中 (d) 图中的红色曲线为实验数据拟合结果; (a)—(d) 中所有数据均在 80 K 温度下测量获得^[124]

Fig. 18. (a), (b) Fluence dependence of the (a) amplitude and (b) relaxation time of the transient reflectivity change in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$; (c), (d) the same as (a) and (b) but for $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$; the red curve in (d) is the fit to the data; data in (a)—(d) were measured at 80 K^[124].

弛豫时间尺度的发散是能隙闭合的迹象, 表示密度波态能隙被超短激光脉冲抑制. 48 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ 的阈值流强对应于每个单胞约 5.4 meV, 比电子凝聚能 0.42 meV 高了约一个数量级. 这一观察结果与较为典型的激子 CDW 材料 TiSe_2 的结果相反^[225], 但与典型的 Peierls CDW 材料 $(\text{K}, \text{Rb})_{0.3}\text{MoO}_3$ 中的结果一致, 其中大量光子能量沉积到晶格中^[226,227].

6.4 相干声子激发

晶格原子的振动对材料的物理性质有重要影响. 电声子耦合是超导研究中不可忽视的微观相互作用. 图 19(a) 对比了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在室温下的拉曼光谱^[124]. 在高频范围 (200—600 cm^{-1}), $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中较为明显的声子分别位于 564 cm^{-1} (16.92 THz) 和 396 cm^{-1} (11.88 THz). 值得注意的是, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在 200 cm^{-1} 以下表现出更多的低频声子, 这可能是由于其更复杂的三层结构和较低的晶体对称性, 允许更多的声子模式出现. 更详细的声子色散信息可以从声子谱的计

算^[60,66,72,75,108,112] 和中子散射实验^[119,156] 得到.

在光激发下, 符合一定对称性要求的光学声子模式将通过受激拉曼散射、位移型激发相干声子等机制被选择性激发^[228,229]. 由于声子模式对电子结构以及反射率的影响, 可以通过瞬态反射率探测相干声子的激发. 在 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中, 可以观察到多个相干声子激发^[124], 最显著的声子模式位于 3.87 THz (129 cm^{-1}). 图 19(b), (c) 显示了这个涉及 La, Ni 和 O 原子集体运动的 A_g 声子模式, 其频率随温度升高逐渐软化 [图 19(d)]. 在三层单胞内, La 原子主要在平面内振动, 外层 Ni 原子表现出面外和面内振动, 而内层 Ni 原子保持静止, 顶端 O 原子主要在平面内振动, 而面内 O 原子在面内和面外方向振动. 这一声子模式也在 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的拉曼光谱中观察到, 但在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中并不存在, 这可能是由于这种具有 A_g 对称性的集体运动涉及多个 Ni—O 层原子的不同振动, 在双层 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中由于对称性限制无法被超短激光脉冲激发.

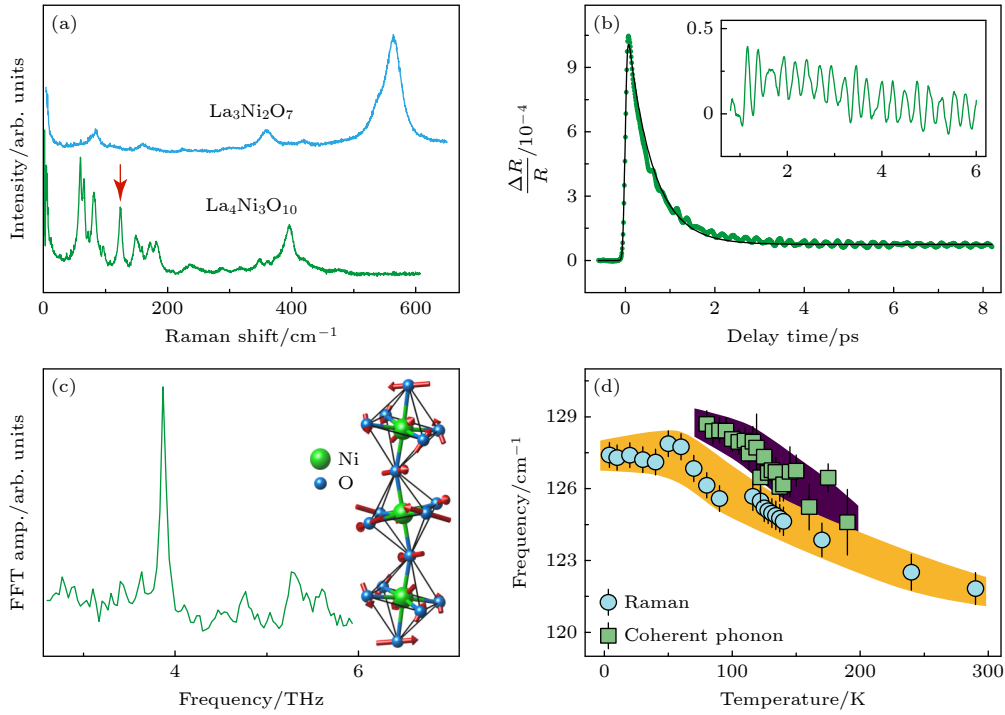


图 19 (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在室温下测量的 532 nm 拉曼光谱; (b) 80 K 下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的 $\Delta R/R$ 变化, 其中可观察到相干声子振荡. 插图显示扣除单指数背景后的信号振荡部分; (c) 信号振荡部分的傅里叶变换谱, 最主要的声子模频率位于 3.87 THz 处. 插图为对应的原子振动示意图, 红色箭头表示振动方向 (为简化图示, 主要在平面内振动的 La 原子未予显示); (d) 通过超快反射率和拉曼实验测得的 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 相干声子频率随温度的变化关系^[124]

Fig. 19. (a) 532 nm Raman spectra of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, measured at room temperature; (b) $\Delta R/R$ of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ at 80 K showing the observation of coherent phonon vibrations, the inset shows the oscillatory part of the signal after subtracting the single-exponential background; (c) Fourier transform of the oscillating part of the signal, the most prominent phonon mode locates at 3.87 THz, the inset shows the corresponding vibration of the atoms with the red arrows indicating the vibration directions. For simplicity, La atoms vibrating mainly in the ab plane are not shown; (d) temperature-dependence of the coherent phonon frequency of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ measured using ultrafast reflectivity and Raman experiments^[124].

6.5 电声子耦合系数

在超快动力学中, 特征弛豫时间的尺度由和各种散射通道的耦合强度决定. 如果载流子弛豫由电声子耦合 (EPC) 主导, 可以基于双温度模型导出的关系 $\tau = \pi k_B T_e / (3\hbar\lambda\langle\omega^2\rangle)$, 并结合材料的参数, 对 EPC 常数 (λ) 进行估计^[230–232], 其中 k_B 和 $\hbar$ 分别是玻尔兹曼常数和约化普朗克常数, $\lambda\langle\omega^2\rangle$ 是 Eliashberg 函数的二阶矩, T_e 是通过双温度模型估计的电子温度. 使用这个简单模型可以得到 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的 $\lambda\langle\omega^2\rangle$ 分别为 37.78 meV² 和 123.55 meV². 由于初始热化后, 与德拜声子的相互作用是热载流子弛豫的最有效通道, 使用德拜声子估计 $\langle\omega^2\rangle$ 是合理且常用的, 即 $\langle\omega^2\rangle \propto \Theta_D^2$ ^[223,233], 其中 Θ_D 是德拜温度. 对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, Θ_D 分别为 383 K (33.0 meV)^[234] 和 459 K (39.6 meV)^[14], 可以得到 $\lambda = 0.05–0.07$ 和 $\lambda = 0.12–0.16$, 这些值与使用 $\lambda \approx \hbar/\tau\Omega_D$ 粗略估计出的 0.04 和 0.11

结果一致, 其中 Ω_D 是德拜频率^[235].

Eliashberg 函数的二阶矩也可以通过理论计算给出, 从而得出 EPC 常数, 结果约为 0.1^[236], 以上估计与输运实验给出的 $\lambda = 0.124$ ^[237] 较为一致. 因此, R-P 相镍氧化物中的电声子耦合比铜基超导材料里小得多. 值得注意的是, 常压下估计的弱 EPC 常数不应完全排除 EPC 在高压下高温超导性中的作用. 高压下电声子耦合的大小在理论计算工作中还存在一定的争议, 有计算工作预测, 在加压的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中, EPC 常数可能高达 1.75^[58], 这还需要进一步的实验研究.

6.6 高压下的超快动力学

随着实验探测技术的进展, 目前已经可以开展高压下超快反射率的测量. 图 20 所示为不同压力下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的瞬态反射率的弛豫时间随温度的变化. 结果表明, 密度波能隙在 13.3 GPa 以上被抑制,

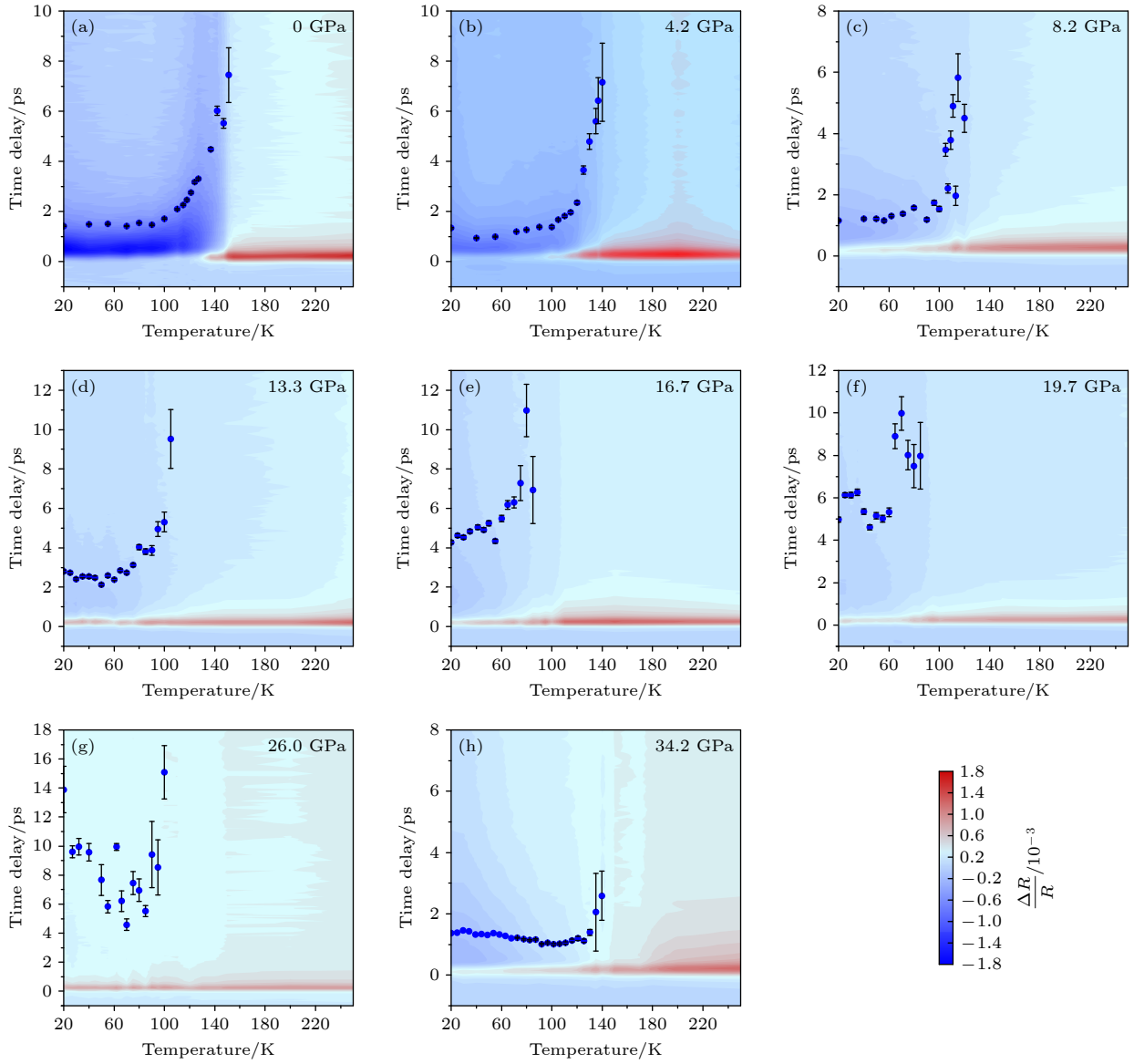


图 20 不同压力下测量的温度依赖的泵浦-探测光谱 (a)–(h) 分别对应 0, 4.2, 8.2, 13.3, 16.7, 19.7, 26 和 34.2 GPa 的压力条件, 各子图中的散点表示提取的弛豫时间常数^[127]

Fig. 20. Temperature dependent pump-probe spectra measured at different pressures: (a)–(h) Corresponds to 0, 4.2, 8.2, 13.3, 16.7, 19.7, 26, and 34.2 GPa, respectively. The scatters in each panel are the extracted relaxation timescales^[127].

并在约 26 GPa 时完全消失. 值得注意的是, 在压力超过 29.4 GPa 时, 可能出现另一种密度波有序, 其转变温度约为 135 K, 这两种对应于不同压强区间的密度波序, 可能与自旋密度波 (SDW) 序和 CDW 序的消失和出现有关. 同时, 在高压和低温条件下进行泵浦-探测的超快光谱实验具有挑战性, 目前相关工作较少, 但由于 R-P 相镍基超导单晶样品对于加压的要求, 加压下的超快光学表征仍大有可为.

7 结论与展望

本文系统回顾了 R-P 相镍基超导体的电子结

构及其关联物性, 主要基于 ARPES 和超快反射率实验的研究成果展开讨论. 现有的研究表明, R-P 相镍基超导体具有复杂的多带多轨道电子结构, 并表现出显著的强关联效应. 通过 ARPES 实验和理论计算的结合, 研究者成功揭示了其拓扑费米面结构、平带特征、“瀑布”状的能带色散、轨道依赖的准粒子重整化以及非费米液体行为等重要性质, 并观测到能隙、赝能隙及密度波序的迹象. 超快反射率实验进一步揭示了这些材料中的非平衡动力学行为, 包括能隙相关的激发和弛豫、电子声子耦合作用等. 这些研究不仅深化了对 R-P 相镍基超导体电子结构的认识, 而且为探索强关联体系中的新奇

量子态提供了实验依据。

尽管对镍基超导体的研究已经取得了突破性进展, 但仍有许多关键问题亟待解决. 通过对其电子结构和超快动力学的研究, 有望对以下问题做出更深刻的理解: 1) 非常规超导体的超导机制是长期悬而未决的问题, 在镍基超导中电子关联所起的作用需要进一步的理解; 2) 洪特耦合的作用以及高压下电子结构的演化仍需更进一步的理论与实验验证; 3) 不同层数、堆叠构型、样品状态对电子结构和超导性质的影响尚未完全明确, 需通过更高精度的实验区分其低能电子行为; 4) 密度波与超导的竞争或共存关系目前尚未完全清楚, 密度波能隙和赝能隙的起源, 需要结合更多实验手段加以阐明; 5) 超快动力学研究揭示了非平衡态下电子与声子的相互作用, 未来可通过压力、光场等多物理场调控, 探索超导增强或新量子态的可能性。

展望未来, R-P 相镍基超导体为研究高温超导机制提供了新的材料平台, 其独特的电子结构为探索多轨道关联物理、维度效应和超导性质开辟了新的方向. 结合实验技术的进步与理论模型的逐步精细化, 并通过比较的视角和现有的铜基与铁基超导体进行对比, 可以增进对非常规超导机制的理解, 并最终为更高临界温度的超导材料的设计、制备和应用提供指导。

参考文献

- [1] Li D F, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [2] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
- [3] Xu M Y, Jose G C, Rutherford A, Wang H Z, Zhang S, Cava R J, Zhou H D, Bi W L, Xie W W 2024 arXiv: 2410.18840 [cond-mat.mtrl-sci]
- [4] Hou J, Yang P T, Liu Z Y, Li J Y, Shan P F, Ma L, Wang G, Wang N N, Guo H Z, Sun J P, Uwatoko Y, Wang M, Zhang G M, Wang B S, Cheng J G 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 117302
- [5] Chen B W, Zhang H Y, Li J Y, Hu D Y, Huo M W, Wang S Y, Xi C Y, Wang Z S, Sun H L, Wang M, Shen B 2024 *Phys. Rev. B* **111** 054519
- [6] Wang M, Wen H H, Wu T, Yao D X, Xiang T 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 077402
- [7] Zhang M X, Pei C Y, Wang Q, Zhao Y, Li C H, Cao W Z, Zhu S H, Wu J F, Qi Y P 2024 *J. Mater. Sci. Technol.* **185** 147
- [8] Zhang Y N, Su D J, Huang Y N, Shan Z Y, Sun H L, Huo M W, Ye K X, Zhang J W, Yang Z H, Xu Y K, Su Y, Li R, Smidman M, Wang M, Jiao L, Yuan H Q 2024 *Nat. Phys.* **20** 1269
- [9] Li F Y, Peng D, Dou J, Guo N, Ma L, Liu C, Wang L Z, Zhang Y L, Luo J, Yang J, Zhang J, Cai W Z, Cheng J G, Zheng Q, Zhou R, Zeng Q S, Tao X T, Zhang J J 2025 arXiv: 2501.14584 [cond-mat.supr-con]
- [10] Wang G, Wang N N, Shen X L, Hou J, Ma L, Shi L F, Ren Z A, Gu Y D, Ma H M, Yang P T, Liu Z Y, Guo H Z, Sun J P, Zhang G M, Calder S, Yan J Q, Wang B S, Uwatoko Y, Cheng J G 2024 *Phys. Rev. X* **14** 011040
- [11] Wang N N, Wang G, Shen X L, Hou J, Luo J, Ma X P, Yang H X, Shi L F, Dou J, Feng J, Yang J, Shi Y Q, Ren Z A, Ma H M, Yang P T, Liu Z Y, Liu Y, Zhang H, Dong X L, Wang Y X, Jiang K, Hu J P, Nagasaki S, Kitagawa K, Calder S, Yan J Q, Sun J P, Wang B S, Zhou R, Uwatoko Y, Cheng J G 2024 *Nature* **634** 579
- [12] Liu Y D, Ko E K, Tarn Y J, Bhatt L, Goodge B H, Muller D A, Raghu S, Yu Y J, Hwang H Y 2025 arXiv: 2501.08022 [cond-mat.supr-con]
- [13] Zhang E K, Peng D, Zhu Y H, Chen L X, Cui B K, Wang X Y, Wang W B, Zeng Q S, Zhao J 2025 *Phys. Rev. X* **15** 021008
- [14] Zhang M X, Pei C Y, Peng D, Du X, Hu W X, Cao Y T, Wang Q, Wu J F, Li Y D, Liu H Y, Wen C H P, Song J, Zhao Y, Li C H, Cao W Z, Zhu S H, Zhang Q, Yu N, Cheng P H, Zhang L L, Li Z W, Zhao J K, Chen Y L, Jin C Q, Guo H J, Wu C J, Yang F, Zeng Q S, Yan S C, Yang L X, Qi Y P 2025 *Phys. Rev. X* **15** 021005
- [15] Li J Y, Chen C Q, Huang C X, Han Y F, Huo M W, Huang X, Ma P Y, Qiu Z Y, Chen J F, Hu X W, Chen L, Xie T, Shen B, Sun H L, Yao D X, Wang M 2024 *Sci. China Phys. Mech.* **67** 117403
- [16] Li Q, Zhang Y J, Xiang Z N, Zhang Y H, Zhu X Y, Wen H H 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 017401
- [17] Nagata H, Sakurai H, Ueki Y, Yamane K, Matsumoto R, Terashima K, Hirose K, Ohta H, Kato M, Takano Y 2024 *J. Phys. Soc. Jpn.* **93** 095003
- [18] Zhu Y H, Peng D, Zhang E K, Pan B Y, Chen X, Chen L X, Ren H F, Liu F Y, Hao Y Q, Li N N, Xing Z F, Lan F J, Han J Y, Wang J Y, Jia D H, Wo H L, Gu Y Q, Gu Y M, Ji L, Wang W B, Gou H Y, Shen Y, Ying T P, Chen X L, Yang W G, Cao H B, Zheng C L, Zeng Q S, Guo J G, Zhao J 2024 *Nature* **631** 531
- [19] Ko E K, Yu Y J, Liu Y D, Bhatt L, Li J R, Thammy V, Kuo C T, Wang B Y, Lee Y H, Lee K, Lee J S, Goodge B H, Muller D A, Hwang H Y 2024 *Nature* **638** 935
- [20] Shen J C, Miao Y, Ou Z P, Zhou G D, Chen Y Q, Luan R Q, Sun H X, Feng Z K, Yong X R, Li P, Li Y Y, Xu L Z, Lv W, Nie Z H, Wang H, Huang H L, Sun Y J, Xue Q K, Chen Z Y, He J F 2025 arXiv: 2502.17831 [cond-mat.supr-con]
- [21] Jung M C, Kapeghian J, Hanson C, Pamuk B, Botana A S 2022 *Phys. Rev. B* **105** 085150
- [22] Christiansson V, Petocchi F, Werner P 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 206501
- [23] Huang J K, Wang Z D, Zhou T 2023 *Phys. Rev. B* **108** 174501
- [24] Lechermann F, Gondolf J, Bötzel S, Eremin I M 2023 *Phys. Rev. B* **108** L201121
- [25] Liao Z G, Chen L, Duan G J, Wang Y M, Liu C L, Yu R, Si Q M 2023 *Phys. Rev. B* **108** 214522
- [26] Liu Y B, Mei J W, Ye F, Chen W Q, Yang F 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 236002
- [27] Luo Z H, Hu X W, Wang M, Wu W, Yao D X 2023 *Phys.*

- Rev. Lett.* **131** 126001
- [28] Oh H, Zhang Y H 2023 *Phys. Rev. B* **108** 174511
- [29] Qin Q, Yang Y F 2023 *Phys. Rev. B* **108** L140504
- [30] Shen Y, Qin M P, Zhang G M 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 127401
- [31] Shilenko D A, Leonov I V 2023 *Phys. Rev. B* **108** 125105
- [32] Yang Q G, Wang D, Wang Q H 2023 *Phys. Rev. B* **108** 140505
- [33] Yang Y F, Zhang G M, Zhang F C 2023 *Phys. Rev. B* **108** L201108
- [34] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Dagotto E 2023 *Phys. Rev. B* **108** L180510
- [35] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2023 *Phys. Rev. B* **108** 165141
- [36] Cao Y Y, Yang Y F 2024 *Phys. Rev. B* **109** L081105
- [37] Chen J L, Yang F, Li W 2024 *Phys. Rev. B* **110** L041111
- [38] Geisler B, Hamlin J J, Stewart G R, Hennig R G, Hirschfeld P J 2024 *npj Quantum Mater.* **9** 38
- [39] Heier G, Park K, Savrasov S Y 2024 *Phys. Rev. B* **109** 104508
- [40] Jiang K, Wang Z Q, Zhang F C 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 017402
- [41] Kakoi M, Kaneko T, Sakakibara H, Ochi M, Kuroki K 2024 *Phys. Rev. B* **109** L201124
- [42] Kaneko T, Sakakibara H, Ochi M, Kuroki K 2024 *Phys. Rev. B* **109** 045154
- [43] Lange H, Homeier L, Demler E, Schollwöck U, Bohrdt A, Grusdt F 2024 *Phys. Rev. B* **110** L081113
- [44] Lange H, Homeier L, Demler E, Schollwöck U, Grusdt F, Bohrdt A 2024 *Phys. Rev. B* **109** 045127
- [45] Lechermann F, Bötzel S, Eremin I M 2024 *Phys. Rev. Mater.* **8** 074802
- [46] Lu C, Pan Z M, Yang F, Wu C J 2024 *Phys. Rev. B* **110** 094509
- [47] Lu C, Pan Z M, Yang F, Wu C J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 146002
- [48] Luo Z H, Lv B, Wang M, Wu W, Yao D X 2024 *npj Quantum Mater.* **9** 61
- [49] Meier Q N, de Vaulx J B, Bernardini F, Botana A S, Blase X, Olevano V, Cano A 2024 *Phys. Rev. B* **109** 184505
- [50] Ouyang Z F, Gao M, Lu Z Y 2024 *npj Quantum Mater.* **9** 80
- [51] Ouyang Z F, Wang J M, Wang J X, He R Q, Huang L, Lu Z Y 2024 *Phys. Rev. B* **109** 115114
- [52] Pan Z M, Lu C, Yang F, Wu C J 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 087401
- [53] Qu X Z, Qu D W, Chen J L, Wu C J, Yang F, Li W, Su G 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 036502
- [54] Rhodes L C, Wahl P 2024 *Phys. Rev. Mater.* **8** 044801
- [55] Sakakibara H, Kitamine N, Ochi M, Kuroki K 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 106002
- [56] Sakakibara H, Ochi M, Nagata H, Ueki Y, Sakurai H, Matsumoto R, Terashima K, Hirose K, Ohta H, Kato M, Takano Y, Kuroki K 2024 *Phys. Rev. B* **109** 144511
- [57] Schlömer H, Schollwöck U, Grusdt F, Bohrdt A 2024 *Commun. Phys.* **7** 366
- [58] Talantsev E F, Chistyakov V V 2024 *Lett. Mater.* **14** 262
- [59] Tian Y H, Chen Y, Wang J M, He R Q, Lu Z Y 2024 *Phys. Rev. B* **109** 165154
- [60] Worm P, Wang Q S, Kitatani M, Bialo I, Gao Q, Ren X L, Choi J, Csontosová D, Zhou K J, Zhou X J, Zhu Z H, Si L, Chang J, Tomczak J M, Held K 2024 *Phys. Rev. B* **109** 235126
- [61] Wu X F, Yang H, Zhang Y H 2024 *Phys. Rev. B* **110** 125122
- [62] Yang H, Oh H, Zhang Y H 2024 *Phys. Rev. B* **110** 104517
- [63] Yang Y F 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 017301
- [64] Zhang H Y, Bai Y J, Kong F J, Wu X Q, Xing Y H, Xu N 2024 *New J. Phys.* **26** 123027
- [65] Zhang J X, Zhang H K, You Y Z, Weng Z Y 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 126501
- [66] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2024 *Phys. Rev. B* **109** 045151
- [67] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2024 *Nat. Commun.* **15** 2470
- [68] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2024 *Phys. Rev. B* **110** L060510
- [69] Huo Z H, Luo Z H, Zhang P, Yang A Q, Liu Z T, Tao X R, Zhang Z H, Guo S M, Jiang Q W, Chen W X, Yao D X, Duan D F, Cui T 2025 *Sci. China. Phys. Mech.* **68** 237411
- [70] Jiang K Y, Cao Y H, Yang Q G, Lu H Y, Wang Q H 2025 *Phys. Rev. Lett.* **134** 076001
- [71] Ni X S, Ji Y Y, He L X, Xie T, Yao D X, Wang M, Cao K 2025 *npj Quantum Mater.* **10** 17
- [72] Wang Y L 2025 *Phys. Rev. B* **111** 085117
- [73] Xia C L, Liu H Q, Zhou S J, Chen H H 2025 *Nat. Commun.* **16** 1054
- [74] Zhao Y F, Botana A S 2025 *Phys. Rev. B* **111** 115154
- [75] Zhu C, Li B, Fan Y X, Yin C H, Zhai J J, Cheng J, Liu S L, Shi Z X 2025 *Comp. Mater. Sci.* **250** 113676
- [76] Puggioni D, Rondinelli J M 2018 *Phys. Rev. B* **97** 115116
- [77] Chen C Q, Luo Z H, Wang M, W. W, Yao D X 2024 *Phys. Rev. B* **110** 014503
- [78] Huo Z H, Zhang P, Zhang Z H, Duan D F, Cui T 2024 arXiv: 2407.00327 [cond-mat.str-el]
- [79] LaBollita H, Kapeghian J, Norman M R, Botana A S 2024 *Phys. Rev. B* **109** 195151
- [80] Leonov I V 2024 *Phys. Rev. B* **109** 235123
- [81] Tian P F, Ma H T, Ming X, Zheng X J, Li H 2024 *J. Phys. : Condens. Matter* **36** 355602
- [82] Wang J X, Ouyang Z F, He R Q, Lu Z Y 2024 *Phys. Rev. B* **109** 165140
- [83] Bernardini F, Fiebig M, Cano A 2024 arXiv: 2401.12910 [cond-mat.mtrl-sci]
- [84] Gu Y, Le C, Yang Z, Wu X, Hu J 2023 arXiv: 2306.07275 [cond-mat.supr-con]
- [85] Zhang R Q, Huang C Y, Kargarian M, Verma R, Markiewicz R S, Bansil A, Sun J W, Singh B 2023 arXiv: 2311.03302 [cond-mat.supr-con]
- [86] Chen X J, Jiang P H, Li J, Zhong Z C, Lu Y 2023 arXiv: 2307.07154 [cond-mat.supr-con]
- [87] Jiang R S, Hou J N, Fan Z Y, Lang Z J, Ku W 2023 arXiv: 2308.11614 [cond-mat.supr-con]
- [88] Kitamine N, Ochi M, Kuroki K 2023 arXiv: 2308.12750 [cond-mat.supr-con]
- [89] LaBollita H, Pardo V, Norman M R, Botana A S 2023 arXiv: 2309.17279 [cond-mat.str-el]
- [90] Ryee S, Witt N, Wehling T O 2023 arXiv: 2310.17465 [cond-mat.supr-con]
- [91] Liu H Q, Xia C L, Zhou S J, Chen H H 2023 arXiv: 2311.07316 [cond-mat.supr-con]
- [92] Chang W X, Guo S B, You Y Z, Li Z X 2023 arXiv: 2311.09970 [cond-mat.str-el]
- [93] Sui X L, Han X R, Chen X J, Qiao L, Shao X H, Huang B 2023 arXiv: 2312.01271 [cond-mat.mtrl-sci]
- [94] Lu D C, Li M, Zeng Z Y, Hou W D, Wang J V, Yang F,

- You Y Z 2023 arXiv: 2308.11195 [cond-mat.str-el]
- [95] Wu W, Luo Z H, Yao D X, Wang M 2023 arXiv: 2307.05662 [cond-mat.str-el]
- [96] Wang Y X, Jiang K, Wang Z Q, Zhang F C, Hu J P 2024 arXiv: 2401.15097 [cond-mat.supr-con]
- [97] LaBollita H, Pardo V, Norman M R, Botana A S 2024 arXiv: 2407.14409 [cond-mat.str-el]
- [98] Geisler B, Hamlin J J, Stewart G R, Hennig R G, Hirschfeld P J 2024 arXiv: 2411.14600 [cond-mat.supr-con]
- [99] Wang Z, Jiang K, Zhang F C 2024 arXiv: 2412.18469 [cond-mat.str-el]
- [100] Lechermann F, Bötzel S, Eremin I M 2024 arXiv: 2412.19617 [cond-mat.str-el]
- [101] Le C C, Zhan J, X. W X, P. H J 2025 arXiv: 2501.14665 [cond-mat.supr-con]
- [102] Xu H X, Xie Y, Guterding D, Wang Z J 2025 arXiv: 2501.05254 [cond-mat.supr-con]
- [103] Liu X, Jiang M 2025 arXiv: 2501.11907 [cond-mat.str-el]
- [104] Lu C, Zhang M, Pan Z M, Wu C J, Yang F 2025 arXiv: 2502.14324 [cond-mat.supr-con]
- [105] Huo Z H, Zhang P, Shi H L, Yan X C, Duan D F, Cu T 2025 arXiv: 2502.19664 [cond-mat.supr-con]
- [106] Geisler B, Hamlin J J, Stewart G R, Hennig R G, Hirschfeld P J 2025 arXiv: 2503.10902 [cond-mat.supr-con]
- [107] Inoue D, Yamakawa Y, Onari S, Kontani H 2025 arXiv: 2503.12925 [cond-mat.supr-con]
- [108] Shi L, Luo Y, Wu W, Zhang Y W 2025 arXiv: 2503.13197 [cond-mat.supr-con]
- [109] Xi W H, Yu S L, Li J X 2025 arXiv: 2503.15038 [cond-mat.supr-con]
- [110] Kaneko T, Kakoi M, Kuroki K 2025 arXiv: 2504.10114 [cond-mat.str-el]
- [111] Ji J H, Lu C, Shao Z Y, Pan Z M, Yang F, Wu C J 2025 arXiv: 2504.12127 [cond-mat.supr-con]
- [112] Zhang R Q, Wang Y Y, Engel M, Lane C, Miranda H, Hou L, Chowdhury S, Singh B, Barbiellini B, Zhu J X, Markiewicz R S, Gross E K U, Kresse G, Bansil A, Sun J W 2025 arXiv: 2504.13025 [cond-mat.str-el]
- [113] Haque M E, Ali R, Masum M A, Hassan J, Naqib S H 2025 arXiv: 2504.15853 [cond-mat.supr-con]
- [114] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Okamoto S, Maier T A, Dagotto E 2025 arXiv: 2503.05075 [cond-mat.supr-con]
- [115] Zhao Y F, Botana A S 2024 arXiv: 2412.04391 [cond-mat.supr-con]
- [116] Bhatta H C R B, Zhang X L, Zhong Y, Jia C J 2025 arXiv: 2502.01624 [cond-mat.supr-con]
- [117] LaBollita H, Pardo V, Norman M R, Botana A S 2024 *Phys. Rev. Mater.* **8** L111801
- [118] Chen K W, Liu X Q, Jiao J C, Zou M Y, Jiang C Y, Li X, Luo Y X, Wu Q, Zhang N Y, Guo Y F, Shu L 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 256503
- [119] Chen X Y, Choi J, Jiang Z C, Mei J, Jiang K, Li J, Agrestini S, Garcia-Fernandez M, Sun H L, Huang X, Shen D W, Wang M, Hu J P, Lu Y, Zhou K J, Feng D L 2024 *Nat. Commun.* **15** 9597
- [120] Chen X L, Zhang J J, Thind A S, Sharma S, LaBollita H, Peterson G, Zheng H, Phelan D P, Botana A S, Klie R F, Mitchell J F 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 3640
- [121] Cui T, Choi S, Lin T, Liu C, Wang G, Wang N N, Chen S R, Hong H T, Rong D K, Wang Q Y, Jin Q, Wang J O, Gu L, Ge C, Wang C, Cheng J G, Zhang Q H, Si L, Jin K J, Guo E J 2024 *Commun. Mater.* **5** 32
- [122] Geisler B, Fanfarillo L, Hamlin J J, Stewart G R, Hennig R G, Hirschfeld P J 2024 *npj Quantum Mater.* **9** 89
- [123] Kakoi M, Oi T, Ohshita Y, Yashima M, Kuroki K, Kato T, Takahashi H, Ishiwata S, Adachi Y, Hatada N, Uda T, Mukuda H 2024 *J. Phys. Soc. Jpn.* **93** 053702
- [124] Li Y D, Cao Y T, Liu L Y, Peng P, Lin H, Pei C Y, Zhang M X, Wu H, Du X, Zhao W X, Zhai K Y, Zhang X F, Zhao J K, Lin M L, Tan P H, Qi Y P, Li G, Guo H J, Yang L, Yang L X 2024 *Sci. Bull.* **70** 180
- [125] Li Y D, Du X, Cao Y T, Pei C Y, Zhang M X, Zhao W X, Zhai K Y, Xu R Z, Liu Z K, Li Z W, Zhao J K, Li G, Qi Y P, Guo H J, Chen Y L, Yang L X 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 087402
- [126] Liu Z, Huo M W, Li J, Li Q, Liu Y C, Dai Y M, Zhou X X, Hao J H, Lu Y, Wang M, Wen H H 2024 *Nat. Commun.* **15** 7570
- [127] Meng Y H, Yang Y, Sun H L, Zhang S S, Luo J L, Chen L C, Ma X L, Wang M, Hong F, Wang X B, Yu X H 2024 *Nat. Commun.* **15** 10408
- [128] Puphal P, Reiss P, Enderlein N, Wu Y M, Khaliullin G, Sundaramurthy V, Priessnitz T, Knauff M, Suthar A, Richter L, Isobe M, van Aken P A, Takagi H, Keimer B, Suyolcu Y E, Wehinger B, Hansmann P, Hepting M 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 146002
- [129] Wang H Z, Chen L, Rutherford A, Zhou H D, Xie W W 2024 *org. Chem.* **63** 5020
- [130] Wang L H, Li Y, Xie S Y, Liu F Y, Sun H L, Huang C X, Gao Y, Nakagawa T, Fu B Y, Dong B, Cao Z H, Yu R Z, Kawaguchi S I, Kadobayashi H, Wang M, Jin C Q, Mao H K, Liu H Z 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 7506
- [131] Xie T, Huo M W, Ni X S, Shen F R, Huang X, Sun H L, Walker H C, Adroja D, Yu D H, Shen B, He L H, Cao K, Wang M 2024 *Sci. Bull.* **69** 3221
- [132] Yang J G, Sun H L, Hu X W, Xie Y Y, Miao T M, Luo H L, Chen H, Liang B, Zhu W P, Qu G X, Chen C Q, Huo M W, Huang Y B, Zhang S J, Zhang F F, Yang F, Wang Z M, Peng Q J, Mao H Q, Liu G D, Xu Z Y, Qian T, Yao D X, Wang M, Zhao L, Zhou X J 2024 *Nat. Commun.* **15** 4373
- [133] Yilmaz H, Küster K, Starke U, Clemens O, Isobe M, Puphal P 2024 *npj Quantum Mater.* **9** 92
- [134] Shi M Z, Peng D, Li Y K, Xing Z F, Wang Y Z, Fan K B, Li H P, Wu R Q, Zeng Z D, Zeng Q S, Ying J J, Wu T, Chen X H 2025 arXiv: 2501.14202 [cond-mat.supr-con]
- [135] Chen Y, Zhang K, Xu M H, Zhao Y, Xiao H Y, Qiao L 2025 *Sci. China. Phys. Mech.* **68** 247411
- [136] Liu C, Huo M W, Yang H, Li Q, Zhang Y J, Xiang Z N, Wang M, Wen H H 2025 *Sci. China. Phys. Mech.* **68** 247412
- [137] Ren X L, Sutarto R, Wu X X, Zhang J F, Huang H, Xiang T, Hu J P, Comin R, Zhou X J, Zhu Z H 2025 *Commun. Phys.* **8** 52
- [138] Wang G, Wang N N, Lu T L, Calder S, Yan J Q, Shi L F, Hou J, Ma L, Zhang L L, Sun J P, Wang B S, Meng S, Liu M, Cheng J G 2025 *npj Quantum Mater.* **10** 1
- [139] Yuan N, Elghandour A, Arneth J, Dey K, Klingeler R 2024 *J. Cryst. Growth* **627** 127511
- [140] Shi M Z, Li Y K, Wang Y X, Peng D, Yang S H, Li H P, Fan K B, Jiang K, He J F, Zeng Q S, Song D S, Ge B H, Xiang Z J, Wang Z Y, Ying J J, Wu T, Chen X H 2025 *Nat. Commun.* **16** 2887
- [141] Xu S X, Chen C Q, Huo M W, Hu D Y, Wang H, Wu Q, Li R S, Wu D, Wang M, Yao D X, Dong T, Wang N L 2025 *Phys. Rev. B* **111** 075140
- [142] Liu Z, Li J, Huo M W, Ji B K, Hao J H, Dai Y M, Ou M J, Li Q, Sun H L, Xu B, Lu Y, Wang M, Wen H H 2024 arXiv:

- 2411.08539 [cond-mat.supr-con]
- [143] Deswal S, Kumar D, Rout D, Singh S, Kumar P 2024 arXiv: 2411.13933 [cond-mat.str-el]
- [144] Du X, Li Y D, Cao Y T, Pei C Y, Zhang M X, Zhao W X, Zhai K Y, Xu R Z, Liu Z K, Li Z W, Zhao J K, Li G, Chen Y L, Qi Y P, Guo H J, Yang L X 2024 arXiv: 2405.19853 [cond-mat.supr-con]
- [145] Xu S X, Wang H, Huo M W, Hu D Y, Wu Q, Yue L, Wu D, Wang M, Dong T, Wang N L 2025 arXiv: 2503.05176 [cond-mat.supr-con]
- [146] Cao Y T, Liu A D, Wang B, Zhang M X, Qi Y P, Hicken T J, Luetkens H, Fu Z D, Gardner J S, Zhao J K, Guo A J 2025 arXiv: 2503.14128 [cond-mat.supr-con]
- [147] Khasanov R, Hicken T J, Plokhikh I, Sazgari V, Keller L, Pomjakushin V, Bartkowiak M, Królak S, Winiarski M I J, Krieger J A, Luetkens H, Klimczuk T, Gawryluk D J, Guguchia Z 2025 arXiv: 2503.04400 [cond-mat.supr-con]
- [148] Li M Z, Gong J S, Zhu Y H, Chen Z Y, Zhang J K, Zhang E K, Li Y J, Yin R T, Wang S Y, Zhao J, Feng D L, Du Z Y, Yan Y J 2025 arXiv: 2501.18885 [cond-mat.supr-con]
- [149] Li Z, Guo W, Zhang T T, Song J H, Gao T Y, Gu Z B, Nie Y F 2025 arXiv: 2305.10271 [cond-mat.supr-con]
- [150] Li M T, Wang Y M, Pei C Y, Zhang M X, Li N N, Guan J Y, Amboage M, Adama N, Kong Q Y, Qi Y P, Yang W G 2024 arXiv: 2410.04230 [cond-mat.supr-con]
- [151] Zhou X X, He W H, Zhou Z J, Ni K P, Huo M W, Hu D Y, Zhu Y H, Zhang E K, Jiang Z C, Zhang S K, Su S W, Jiang J, Yan Y J, Wang Y L, Shen D W, Liu X, Zhao J, Wang M, Liu M K, Du Z Y, Feng D L 2024 arXiv: 2410.06602 [cond-mat.supr-con]
- [152] Su B, Huang C X, Zhao J Z, Huo M W, Luo J L, Wang M, Chen Z G 2024 arXiv: 2411.10786 [cond-mat.supr-con]
- [153] Mijit E, Ma P Y, Sahle C J, Rosa A D, Hu Z W, Angelis F D, Lopez A, Amatori S, Tchoudinov G, Joly Y, Irifune T, Rodrigues J E F S, Garbarino G, Parra S G, Wang M, Yu R Z, Mathon O 2024 arXiv: 2412.08269 [cond-mat.supr-con]
- [154] Chen K W, Liu X Q, Wang Y, Zhu Z Y, Jiao J C, Jiang C Y, Guo Y F, Shu L 2024 arXiv: 2412.09003 [cond-mat.str-el]
- [155] Zhang Y L, Pei C Y, Guo N, Fan L L, Zhang M X, Wang L Z, Zhang G T, Li F Y, Wang Y N, Ma C, Cheng W Y, Wang S P, Zheng Q, Qi Y P, Zhang J J 2025 arXiv: 2502.01501 [cond-mat.supr-con]
- [156] Plokhikh I, Hicken T J, Keller L, Pomjakushin V, Moody S H, Foury-Leykian P F, Krieger J J, Luetkens H, Guguchia Z, Khasanov R, Gawryluk D J 2025 arXiv: 2503.05287 [cond-mat.supr-con]
- [157] Khasanov R, Plokhikh I, Hicken T J, Luetkens H, Gawryluk D J, Guguchia Z 2025 arXiv: 2503.06560 [cond-mat.supr-con]
- [158] Yashima M, Seto N, Oshita Y, Kakoi M, Sakurai H, Takano Y, Mukuda H 2025 arXiv: 2503.09288 [cond-mat.str-el]
- [159] Au-Yeung C C, Chen X, Smit S, Bluschke M, Zimmermann V, Michiardi M, Moen P, Kraan J, Pang C S B, Suen C T, Zhdanovich S, Zonno M, Gorovikov S, Liu Y, Levy G, Elfimov I S, Berciu M, Sawatzky G A, Mitchell J F, Damascelli A 2025 arXiv: 2502.20450 [cond-mat.supr-con]
- [160] Puphal P, Sundaramurthy V, Zimmermann V, Küster K, Starke U, Isobe M, Keimer B, Hepting M 2023 *APL Mater.* **11** 081107
- [161] Puphal P, Wehinger B, Nuss J, Küster K, Starke U, Garbarino G, Keimer B, Isobe M, Hepting M 2023 *Phys. Rev. Mater.* **7** 014804
- [162] Rathnayaka S, Yano S, K. K. J. A., M. B. C., J. N., D. L. 2024 arXiv: 2403.09826 [cond-mat.supr-con]
- [163] Kim C H, Jung M Y, Khim Y G, Lee K J, Chang Y J, Chang S H 2024 arXiv: 2412.21110 [cond-mat.mtrl-sci]
- [164] Cheng B, Cheng D, Lee K, Luo L, Chen Z Y, Lee Y H, Wang B Y, Mootz M, Perakis I E, Shen Z X, Hwang H Y, Wang J G 2024 *Nat. Mater.* **23** 775
- [165] Rout D, Mudi S R, Karmakar S, Rawat R, Singh S 2024 *Phys. Rev. B* **110** 094412
- [166] Shi M Z, Peng D, Fan K B, Xing Z F, Yang S H, Wang Y Z, Li H P, Wu R Q, Du M, Ge B H, Zeng Z D, Zeng Q S, Ying J J, Wu T, Chen X H 2025 arXiv: 2502.01018 [cond-mat.supr-con]
- [167] Chow S L E, Luo Z Y, Ariando A 2025 *Nature* **642** 58
- [168] Lee Y H, Wei X, Yu Y J, Bhatt L, Lee K, Goodge B H, Harvey S P, Wang B Y, Muller D A, Kourkoutis L F, Lee W S, Raghu S, Hwang H Y 2025 *Nat. Synth.* **4** 573
- [169] Zhao D, Zhou Y B, Huo M W, Wang Y, Nie L P, Yang Y, Ying J J, Wang M, Wu T, Chen X H 2025 *Sci. Bull.* **70** 1239
- [170] Gupta N K, Gong R, Wu Y, Kang M, Parzyck C T, Gregory B Z, Costa N, Sutarto R, Sarker S, Singer A, Schlom D G, Shen K M, Hawthorn D G 2024 arXiv: 2409.03210 [cond-mat.supr-con]
- [171] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, Uchida S, Zaanen J 2015 *Nature* **518** 179
- [172] Zhou X J, Lee W S, Imada M, Trivedi N, Phillips P, Kee H Y, Törmä P, Erements M 2021 *Nat. Rev. Phys.* **3** 462
- [173] Si Q M, Yu R, Abrahams E 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16017
- [174] Tsuei C C, Kirtley J R 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 969
- [175] Paglione J, Greene R L 2010 *Nat. Phys.* **6** 645
- [176] Hashimoto M, Vishik I M, He R H, Devereaux T P, Shen Z X 2014 *Nat. Phys.* **10** 483
- [177] Dagotto E 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 763
- [178] Damascelli A, Hussain, Z., Shen Z X 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 473
- [179] Fernandes R M, Coldea A I, Ding H, Fisher I R, Hirschfeld P J, Kotliar G 2022 *Nature* **601** 35
- [180] Pan G A, Ferenc Segedin D, LaBollita H, Song Q, Nica E M, Goodge B H, Pierce A T, Doyle S, Novakov S, Cordova Carrizales D, N'Diaye A T, Shafer P, Paik H, Heron J T, Mason J A, Yacoby A, Kourkoutis L F, Erten O, Brooks C M, Botana A S, Mundy J A 2022 *Nat. Mater.* **21** 160
- [181] Sobota J A, He Y, Shen Z X 2021 *Rev. Mod. Phys.* **93** 025006
- [182] Lv B, Qian T, Ding H 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 609
- [183] Boschini F, Zonno M, Damascelli A 2024 *Rev. Mod. Phys.* **96** 015003
- [184] Yang H F, Liang A J, Chen C, Zhang C F, Schroeter N B M, Chen Y L 2018 *Nat. Rev. Mater.* **3** 341
- [185] Lu D H, Vishik I M, Yi M, Chen Y L, Moore R G, Shen Z X 2012 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3** 129
- [186] Zhang C F, Li Y W, Pei D, Liu Z K, Chen Y L 2020 *Annu. Rev. Mater. Res.* **50** 131
- [187] Chen Y J, Gu X, Li Y W, Du X, Yang L X, Chen Y L 2020 *Matter* **3** 1114
- [188] Xu R Z, Gu X, Zhao W X, Zhou J S, Zhang Q Q, Du X, Li Y D, Mao Y H, Huang K, Zhang C F, Liu Z K, Chen Y L, X. Y L 2023 *Rev. Sci. Instrum.* **94** 023903
- [189] Bao C H, Tang P Z, Sun D, Zhou S Y 2021 *Nat. Rev. Phys.* **4** 33
- [190] Zhang H Y, Pincelli T, Jozwiak C, Kondo T, Ernstorfer R, Sato T, Zhou S Y 2022 *Nat. Rev. Method Primer* **2** 54
- [191] Ding H, Richard P, Nakayama K, Sugawara K, Arakane T, Sekiba Y, Takayama A, Souma S, Sato T, Takahashi T,

- Wang Z, Dai X, Fang Z, Chen G F, Luo J L, Wang N L 2008 *Europhys. Lett.* **83** 47001
- [192] Li H X, Zhou X Q, Nummy T, Zhang J J, Pardo V, Pickett W E, Mitchell J F, Dessau D S 2017 *Nat. Commun.* **8** 704
- [193] Abadi S, Xu K J, Lomeli E G, Puphal P, Isobe M, Zhong Y, Fedorov A V, Mo S K, Hashimoto M, Lu D H, Moritz B, Keimer B, Devereaux T P, Hepting M, Shen Z X 2025 *Phys. Rev. Lett.* **134** 126001
- [194] Uchida M, Ishizaka K, Hansmann P, Kaneko Y, Ishida Y, Yang X, Kumai R, Toschi A, Onose Y, Arita R, Held K, Andersen O K, Shin S, Tokura Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 027001
- [195] Taylor N K, D. F S, Turkiewicz A B, Zhang Y, Doyle S T, Pan G A, Jiang H Y, Bostwick A, Jozwiak C, Rotenberg E, Lanzara A, El Baggari I, Brooks C M, N'Diaye A T, Moreschini L, Mundy J A 2025 *Phys. Rev. Mater.* **9** L032001
- [196] Yang L X, Rohde G, Rohwer T, Stange A, Hanff K, Sohr C, Rettig L, Cortés R, Chen F, Feng D L, Wolf T, Kamble B, Erenin I, Popmintchev T, Murnane M M, Kapteyn H C, Kipp L, Fink J, Bauer M, Bovensiepen U, Rossnagel K 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 207001
- [197] Rohwer T, Hellmann S, Wiesenmayer M, Sohr C, Stange A, Slomski B, Carr A, Liu Y, Avila L M, Kallane M, Mathias S, Kipp L, Rossnagel K, Bauer M 2011 *Nature* **471** 490
- [198] Schmitt F, Kirchmann P S, Bovensiepen U, Moore R G, Rettig L, Krenz M, Chu J H, Ru N, Perfetti L, Lu D H, Wolf M, Fisher I R, Shen Z X 2008 *Science* **321** 1649
- [199] Lee W S, Chuang Y D, Moore R G, Zhu Y, Patthey L, Trigo M, Lu D H, Kirchmann P S, Krupin O, Yi M, Langner M, Huse N, Robinson J S, Chen Y, Zhou S Y, Coslovich G, Huber B, Reis D A, Kaindl R A, Schoenlein R W, Doering D, Denes P, Schlotter W F, Turner J J, Johnson S L, Först M, Sasagawa T, Kung Y F, Sorini A P, Kemper A F, Moritz B, Devereaux T P, Lee D H, Shen Z X, Hussain Z 2012 *Nat. Commun.* **3** 838
- [200] Coslovich G, Huber B, Lee W S, Chuang Y D, Zhu Y, Sasagawa T, Hussain Z, Bechtel H A, Martin M C, Shen Z X, Schoenlein R W, Kaindl R A 2013 *Nat. Commun.* **4** 2643
- [201] Coslovich G, Kemper A F, Behl S, Huber B, Bechtel H A, Sasagawa T, Martin M C, Lanzara A, Kaindl R A 2017 *Sci. Adv.* **3** e1600735
- [202] Zhang J J, Botana A S, Freeland J W, Phelan D, Zheng H, Pardo V, Norman M R, Mitchell J F 2017 *Nat. Phys.* **13** 864
- [203] Poltavets V V, Lokshin K A, Nevidomskyy A H, Croft M, Tyson T A, Hadermann J, Van Tendeloo G, Egami T, Kotliar G, ApRoberts-Warren N, Dioguardi A P, Curro N J, Greenblatt M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 206403
- [204] Hepting M, Li D, Jia C J, Lu H, Paris E, Tseng Y, Feng X, Osada M, Been E, Hikita Y, Chuang Y D, Hussain Z, Zhou K J, Nag A, Garcia-Fernandez M, Rossi M, Huang H Y, Huang D J, Shen Z X, Schmitt T, Hwang H Y, Moritz B, Zaanen J, Devereaux T P, Lee W S 2020 *Nat. Mater.* **19** 381
- [205] Sakakibara H, Usui H, Suzuki K, Kotani T, Aoki H, Kuroki K 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 077003
- [206] Lau B, Berciu M, Sawatzky G A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 036401
- [207] Li F Y, Guo N, Zheng Q, Shen Y, Wang S L, Cui Q H, Liu C, Wang S P, Tao X T, Zhang G M, Zhang J J 2024 *Phys. Rev. Mater.* **8** 053401
- [208] Zhang J J, Zheng H, Chen Y S, Ren Y, Yonemura M, Huq A, Mitchell J F 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 083402
- [209] Wang B Y, Zhong Y, Abadi S, Liu Y D, Yu Y J, Zhang X L, Wu Y M, Wang R H, Li J R, Tarn Y J, Ko E K, Thampy V, Hashimoto M, Lu D H, Lee Y S, Devereaux T P, Jia C J, Hwang H Y, Shen Z X 2025 arXiv: 2504.16372 [cond-mat.supr-con]
- [210] Li P, Zhou G D, Lv W, Li Y Y, Yue C M, Huang H L, Xu L Z, Shen J C, Miao Y, Song W H, Nie Z H, Chen Y Q, Wang H, Chen W Q, Huang Y B, Chen Z H, Qian T, Lin J H, He J F, Sun Y J, Chen Z Y, Xue Q K 2025 *Natl. Sci. Rev.* **nwaf205**
- [211] Shen J, Zhou G, Miao Y, Li P, Ou Z, Chen Y, Wang Z, Luan R, Sun H, Feng Z, Yong X, Li Y, Xu L, Lv W, Nie Z, Wang H, Huang H, Sun Y J, Xue Q K, He J, Chen Z 2025 arXiv: 2502.17831 [cond-mat.supr-con]
- [212] Sun W, Jiang Z, Hao B, Yan S, Zhang H, Wang M, Yang Y, Sun H, Liu Z, Ji D, Gu Z, Zhou J, Shen D, Feng D, Nie Y 2025 arXiv: 2507.07409 [cond-mat.supr-con]
- [213] Liu Y D, Ko E K, Tarn Y J, Bhatt L, Li J R, Thampy V, Goodge B H, Muller D A, Raghu S, Yu Y J, Hwang H Y 2025 *Nat. Mater.* **24** 1221
- [214] Ding X, Fan Y, Wang X X, Li C H, An Z T, Ye J H, Tang S L, Lei M N, Sun X T, Guo N, Chen Z H, Sangphet S, Wang Y L, Xu H C, Peng R, Feng D L 2024 *Natl. Sci. Rev.* **11** nwae194
- [215] Sun W, Jiang Z, Xia C, Hao B, Yan S, Wang M, Li Y, Liu H, Ding J, Liu J, Liu Z, Liu J, Chen H, Shen D, Nie Y 2025 *Sci. Adv.* **11** eadr5116
- [216] Li H X, Hao P P, Zhang J J e, Gordon K, Linn A G, Chen X L, Zheng H, Zhou X Q, Mitchell J F, Dessau D S 2023 *Sci. Adv.* **9** eade4418
- [217] Du X, Kang L, Lv Y Y, Zhou J S, Gu X, Xu R Z, Zhang Q Q, Yin Z X, Zhao W X, Li Y D, He S M, Pei D, Chen Y B, Wang M X, Liu Z K, Chen Y L, Yang L X 2022 *Nat. Phys.* **19** 40
- [218] Kang L, Du X, Zhou J S, Gu X, Chen Y J, Xu R Z, Zhang Q Q, Sun S C, Yin Z X, Li Y W, Pei D, Zhang J, Gu R K, Wang Z G, Liu Z K, Xiong R, Shi J, Zhang Y, Chen Y L, Yang L X 2021 *Nat. Commun.* **12** 6183
- [219] Yashima M, Seto N, Oshita Y, Kakoi M, Sakurai H, Takano Y, Mukuda H 2025 *J. Phys. Soc. Jpn.* **94** 054704
- [220] Zhang J J, Phelan D, Botana A S, Chen Y S, Zheng H, Krogstad M, Wang S Y G, Qiu Y M, Rodriguez-Rivera J A, Osborn R, Rosenkranz S, Norman M R, Mitchell J F 2020 *Nat. Commun.* **11** 6003
- [221] Zong A, Zhang Q, Zhou F, Su Y, Hwangbo K, Shen X, Jiang Q, Liu H, Gage T E, Walko D A, Kozina M E, Luo D, Reid A H, Yang J, Park S, Lapidus S H, Chu J H, Arslan I, Wang X, Xiao D, Xu X, Gedik N, Wen H 2023 *Nature* **620** 988
- [222] Yang L, Sinitsyn N A, Chen W B, Yuan J G, Zhang J, Lou J, Crooker S A 2015 *Nat. Phys.* **11** 830
- [223] Lin Z B, Zhigilei L V, Celli V 2008 *Phys. Rev. B* **77** 075133
- [224] Rothwarf A, Taylor B N 1967 *Phys. Rev. Lett.* **19** 27
- [225] Mohr-Vorobeve E, Johnson S L, Beaud P, Staub U, De Souza R, Milne C, Ingold G, Demsar J, Schaefer H, Titov A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 036403
- [226] Tomeljak A, Schäfer H, Städter D, Beyer M, Biljakovic K, Demsar J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 066404
- [227] Yang L X, Rohde G, Hanff K, Stange A, Xiong R, Shi J, Bauer M, Rossnagel K 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 266402
- [228] Lobad A I, Taylor A J 2001 *Phys. Rev. B* **64** 180301
- [229] Ruello P, Gusev V E 2015 *Ultrasonics* **56** 21
- [230] Luo C W, Wu I H, Cheng P C, Lin J Y, Wu K H, Uen T M, Juang J Y, Kobayashi T, Chareev D A, Volkova O S, Vasiliev A N 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 257006

- [231] Avigo I, Cortés R, Rettig L, Thirupathaiah S, Jeevan H S, Gegenwart P, Wolf T, Ligges M, Wolf M, Fink J, Bovensiepen U 2013 *J. Phys. : Condens. Matter* **25** 094003
- [232] Kabanov V V, Alexandrov A S 2008 *Phys. Rev. B* **78** 174514
- [233] Lai Y P, Chen H J, Wu K H, Liu J M 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 232110
- [234] Wu G Q, Neumeier J J, Hundley M F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245120
- [235] Taneda T, Pepe G P, Parlato L, Golubov A A, Sobolewski R 2007 *Phys. Rev. B* **75** 174507
- [236] Zhan J, Gu Y H, Wu X X, Hu J P 2025 *Phys. Rev. Lett.* **134** 136002
- [237] Kumar S, Fjellvåg Ø, Sjästad A O, Fjellvåg H 2020 *J. Magn. Magn. Mater.* **496** 165915

SPECIAL TOPIC—Research progress on nickelate superconductors

Electronic structure and ultrafast dynamics of nickel-based high-temperature superconductors^{*}

LI Yidian YANG Lexian[†]

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

(Received 30 June 2025; revised manuscript received 23 July 2025)

Abstract

Nickel-based superconductors have attracted widespread attention due to their electronic configuration similar to that of copper-based high-temperature superconductors. Recently, the discovery of superconductivity with a transition temperature as high as 80 K in the bilayer nickelate $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ under pressure has not only reignited research interest in nickel-based superconductors but also opened new avenues for the study of unconventional superconductivity. Layered nickel-based superconductors are similar to copper- and iron-based superconductors in crystal structure, superconducting properties, and electronic structure, but they also show significant differences. A deeper investigation into the electronic structure of nickel-based superconductors is expected to reveal the mechanisms behind these similarities and differences, which will further offer critical insights into developing a unified theoretical model and deepen the understanding of unconventional superconductivity. Moreover, the study of nonequilibrium ultrafast dynamics offers new perspectives and regulations for unconventional superconductivity, which has become a vital tool. This paper focuses on the electronic structure and ultrafast dynamics of Ruddlesden-Popper phase layered nickel-based superconductors, systematically reviewing the successful applications of angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) and ultrafast optical spectroscopy in nickel-based superconductivity research. Specifically, the new properties of different nickelates are compared, including strong electron correlation, Hund coupling, non-Fermi liquid behavior, energy gap formation, and ultrafast electron dynamics. These advances offer important experimental insights into elucidating the mechanisms of unconventional superconductivity and characterizing the properties of their normal states in these materials.

Keywords: nickel-based superconductors, electronic structure, electron-phonon coupling, electron correlation, ultrafast dynamics

PACS: 74.25.Jb, 78.47.jg

DOI: 10.7498/aps.74.20250856

CSTR: 32037.14.aps.74.20250856

^{*} Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2022YFA1403100, 2022YFA1403200) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12274251).

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

专题: 镍基超导研究进展

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

郑姚远 莫世聪 吴为†

(中山大学物理学院, 广州 510275)

(2025 年 6 月 3 日收到; 2025 年 7 月 10 日收到修改稿)

2023 年, 具有双层镍氧面结构的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶在高压下被发现具有高温超导电性. 随后, 大量理论与数值计算研究工作涌现, 旨在阐明这一新型高温超导体在不同方面的物理特性及其超导机理, 并据此探索和预测新型镍基高温超导材料. 由于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 镍氧化物具有多轨道自由度的特征, 其电子关联效应复杂, 物理学家对其超导配对起源的理解存在分歧, 目前多种超导理论并存. 本文综述 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 镍氧化物在理论和数值计算方面的若干近期进展, 并讨论其一些基本物性和可能的超导机理.

关键词: 镍氧化物, 非常规超导电性, 超导理论, 强关联系统**PACS:** 74.25.-q, 74.70.-b, 31.15.aq, 71.15.Mb**DOI:** 10.7498/aps.74.20250711**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250711

1 引言

自 1911 年昂纳斯 (H. Onnes) 在水银中发现低温下的超导电现象以来, 物理学家一直在寻找具有更高超导转变温度 (T_c) 的材料^[1,2], 并致力于探索和理解超导电性的物理起源. 基于电声耦合 (electron-phonon coupling, EPC) 机制的 BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) 理论及扩展的 Migdal-Eliashberg 理论^[3-5] 能够较好地解释大量元素超导体和合金超导体中的超导电性. 然而, 对于一系列非常规超导体, 比如铜氧化物、铁基、重费米子超导体等, 其电子配对机理尚未被完全解析. 非常规超导体实验与理论的研究, 已成为凝聚态物理领域最重大的科学挑战之一.

铜氧化物和铁基高温超导体往往具有比传统 BCS 超导体更高的 T_c . 特别是铜氧化物, 其 T_c 处于液氮温度区间, 比如 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223)

在常压下 $T_c = 134 \text{ K}$ ^[6], 高压下可达 164 K ^[7]. 如图 1(a) 所示, 铜氧化物超导体一般具有单层或者多层二维 CuO_2 面, 具备钙钛矿型晶格结构. 铜元素最外层电子构型为 $3d^9$, 受八面体晶体场和 Jahn-Teller 效应影响, 铜的 5 个 $3d$ 轨道简并解除, 其费米面上的电子主要由 Cu 的 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道以及关联的 O 的 $2p_x, 2p_y$ 轨道贡献^[8]. 研究认为, 未掺杂的铜氧化物母体通常表现为电荷转移型反铁磁绝缘体. 通过空穴掺杂, 其反铁磁长程序被破坏, 但能量较高的短程反铁磁关联激发仍可存在, 并诱导自旋相反的电子形成库珀对^[9], 从而产生超导电性. 一般而言, 铜氧化物的有效电荷转移能隙较小, 近邻格点电子有效的磁耦合很强, 所以导致较高的 T_c ^[10-12]. 铜氧化物和铁基超导被发现后, 人们在具有 $3d$ 或 $4d$ 电子的过渡族金属化合物中继续寻找新高温超导体, 特别是在元素周期表中处于铁和铜之间的钴与镍元素化合物, 理论学家^[13,14] 较早给了一些关于超导的预言.

* 国家自然科学基金 (批准号: 12494594) 和广东省量子科学战略专项 (批准号: GDZX2401010) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wuweif69@mail.sysu.edu.cn

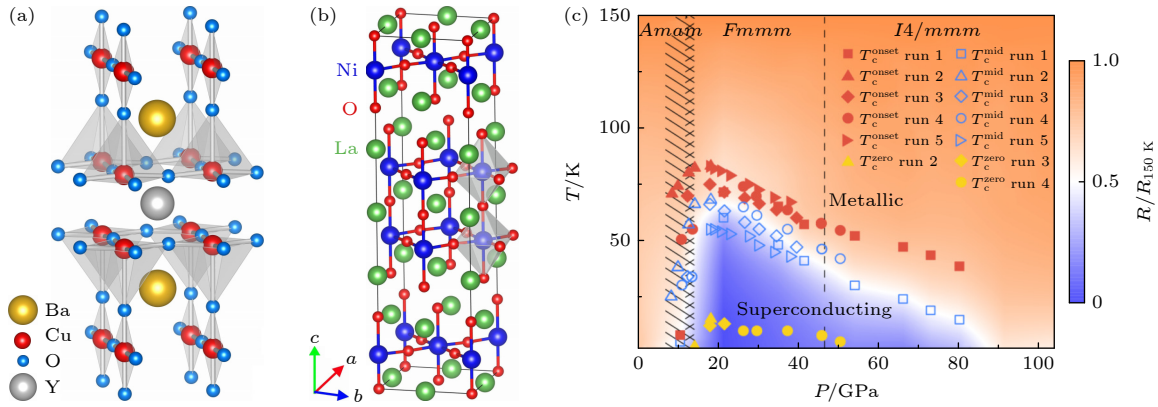


图 1 (a) 铜氧化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 超导体的晶体结构; (b) 镍氧化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导体的晶体结构; (c) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导体压力下的超导相图^[29]

Fig. 1. (a) Crystal structure of the copper oxide superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO); (b) crystal structure of the nickel oxide superconductor $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$; (c) superconducting phase diagram of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ under pressure^[29].

2007 年以来, 一些含镍层状化合物如 LaONiP ^[15], LaNiOAs ^[16] 及其氟掺杂体系 $\text{LaNiAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ^[17] 在低温下被发现具有超导性. 2019 年镍基超导领域取得重要突破, Li 等^[18] 在钛酸锶 (SrTiO_3) 基底上的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜中首次观测到起始转变温度约 15 K 的超导电性. 此超导体组分和结构与无限层铜氧化物 CaCuO_2 ^[19] 有诸多类似之处. 实验学家后来在其他稀土元素的 112 组分无限层结构镍氧化物中也观察到了超导电性^[20,21], 比如最近发现的 SmNiO_2 等^[22]. 但它们都是薄膜系统, 体块的无限层镍基超导体仍然还在寻找之中, 其配对机理和超导理论研究也还在发展之中^[23-25]. 2023 年, 镍基超导研究出现了新突破, Sun 等^[2] 发现了双镍氧层 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导体, 其高压下的 T_c 高达 80 K, 处于液氮温区. 在结构上, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导体与铜氧化物有较大区别, 如图 1(b) 所示, 其基本构成单元是两个准二维 NiO_2 面, 两个 NiO_2 面由层间 Ni-3d_{z²} 轨道和 O-2p_z 轨道形成的 σ 键耦合起来. 在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导体中, 过渡金属 3d 电子的两个 e_g 轨道, 即 3d_{x²-y²} 轨道和 3d_{z²} 轨道之间的能级差不大, 在费米面附近都有较大的权重 (铜氧化物里, 根据组分不同, 3d_{z²} 轨道能量可比 3d_{x²-y²} 轨道低 1—2 eV^[26]). $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 里, Ni 的名义价态为 +2.5 价, 最外层电子构型为 3d^{7.5}, 考虑 3 个费米能级以下的 t_{2g} 轨道共填充 6 个电子, 则 e_g 轨道 (3d_{x²-y²} 和 3d_{z²}) 一共有 1.5 个电子. 即每个 Ni 位点在 e_g 轨道上存在 2.5 个空穴 (3d_{x²-y²}/3d_{z²} 每个轨道平均 1.25 个空穴). 按照传统铜氧化物的观点, 此填充数对应于每个半满能带平均 25% 的空穴掺杂,

该掺杂水平对应较低 T_c 且关联效应较弱的过掺杂区域, 这一现象与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的高 T_c 超导特性存在冲突. 值得注意的是, 实验研究显示^[27], $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导体中镍 +2.5 价是近乎均匀分布的价态, 而非不同位置价态涨落的平均值. 高压下的实验也显示, 从环境压力到高压之间, 镍的价态基本没有发生变化^[28]. 所以, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的双层结构和镍的价态, 从强耦合的角度来看, 暗示着其在超导机理和关联性质上与铜氧化物有一定的区别, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 可能具有比较独特的超导体机制.

2 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 镍基超导材料的超导态与正常态物性

与 $(\text{La}, \text{Ba})_2\text{CuO}_4$ (最早发现的铜基高温超导材料) 一样^[1], $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 体材料是一种 R-P (Ruddlesden-Popper) 结构的层状氧化物^[3]. R-P 相化合物的晶体结构由沿 c 轴方向交替堆叠的岩盐型 (ReO) 层和钙钛矿型 (ReTmO_3) 层构成, 具有 $\text{Re}_{n+1}\text{Tm}_n\text{O}_{3n+1}$ 的通式, 其中 Re 为稀土元素, Tm 为过渡族金属元素. 在 R-P 相的镍氧化物中, 典型的材料包括 $n = 1$ 的 La_2NiO_4 , $n = 2$ 的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $n = 3$ 的 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, 以及 $n \rightarrow \infty$ 的 LaNiO_3 . 在 R-P 相镍氧化物中, NiO_6 八面体的顶点氧容易脱去, 进而影响 Ni 的价态和系统性质. 以 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 为例, 当其脱去顶点氧向 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ 转变时, 会历经金属-绝缘体相变, 这在实验^[30-32] 和早期的密度泛函理论 (DFT) 理论计算中^[33] 有发现. 在实验制备上, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的纯相化学势相空间很小^[34], 很难稳定制备, 一开始主要是粉末样品的研究^[35,36]. 直到

2022 年, Liu 等^[37]通过光学浮区法在高氧气压力下制备出单晶,并发现其中存在自旋密度波和电荷密度波的迹象.随后,他们发现在 14 GPa 的高压下, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 层间 Ni—O—Ni 键角从 168° 变为 180° , 发生由低压下的 *Amam* 相向高压下的 *Fmmm* 相或者 *I4/mmm* 相的结构相变,同时出现了 80 K 左右的超导电性^[2,29], 如图 1(c) 所示. 后续研究发现, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 材料中除了纯双层的 2222 型构型, 还存在单层-三层堆垛结构的 1313 相^[38], 这一发现引发了大量实验与理论的深入研究^[39–43]. 最近研究结果证实^[44], 早期的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品中的超导相确实主要来源于 2222 构型的双层相. 理论计算^[45] 也表明, 双层结构比单层-三层堆垛结构具有更低的能量.

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在高压下的超导现象被观测到后, 其他实验组也相继在相关材料中测得零电阻^[46,47]. 研究发现, 在以镨 (Pr) 替代部分 La 原子制备的 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 中, 结构无序得到了显著抑制, 从而表现出更理想的零电阻与抗磁信号, 并具有较大的超导体积分数^[47]. 除了双层结构的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, 在具有三层 NiO_2 结构的 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ^[48–50] 和 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ^[51,52] 中同样观测到了超导电性. 此外, 其他稀土元素掺杂的超导材料, 如 $\text{La}_{3-x}\text{Nd}_x\text{Ni}_2\text{O}_7$ ^[53] 和 $\text{La}_2\text{SmNi}_2\text{O}_{7-\delta}$ ^[54] 也已被成功制备.

目前, 镍基超导块材体系的超导电性需要在高压下才能实现, 这在材料表征研究上构成了较大的限制. 薄膜系统上的外延应变调控技术则展现出优势——通过运用薄膜与衬底之间的晶格失配, 可以对薄膜材料形成等效的压应力或者张应力, 从而实现对材料物性的有效调控. Wang 等^[55–58] 在薄膜 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{2.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ni}_2\text{O}_7$ 等系统中, 分别独立报道了常压下的超导电性. Ko 等^[58] 对比了 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0.7}$, LaAlO_3 和 SrLaAlO_4 三种衬底上生长的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜, 发现 T_c 提升与面内晶格常数的减小存在显著关联, 最优样品 T_c 可达 42 K. Li 等^[59] 的研究发现其制备的薄膜含有源自衬底迁移的 Sr, 形成等效的空穴掺杂, 可能对超导电性的出现有重要影响. 近期, Hao 等^[60] 在 $\text{La}_{3-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜中实现了 42 K 的超导转变 ($x = 0.09$). 他们发现在薄膜系统里, 氧空位会出现在 NiO_2 面内, 这与体材料氧空位主要分布在镍氧八面体顶点的情况有所不同^[44]. Fan 等^[61] 也在 SrLaAlO_4 衬底上制备了 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 超导薄

膜, 并运用扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 成功测量了超导能隙. Osada 等^[62] 在 20 GPa 压力下通过应变调控, 使 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的 T_c 随 c/a 轴比增大, 由 10 K 升高至 60 K.

与铜氧化物相图类似, 镍基超导体在超导相变温度之上的正常态, 具有多种电子有序态与反常输运现象出现. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品最早的输运测量^[37] 发现, 电阻率在 110 K 和 153 K 处存在明显的转折点 (kinks), 结合磁化率和比热测量数据, 研究者判断 153 K 附近的异常现象可能源于电荷密度波 (charge density wave, CDW) 与自旋密度波 (spin density wave, SDW) 的形成. μSR 测量也认为在常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 多晶样品中, 存在 154 K 温度以下的静态 SDW 有序^[63]. RIXS 研究则观察到磁激发软化导致的准静态 SDW 形成过程, 发现了面内波矢 $\mathbf{Q} = (0.25, 0.25)$ (r.l.u.) 的磁关联模式, 认为系统在 150 K 以下可能有双自旋条纹结构 (double spin stripe, DSS), 或者自旋电荷条纹结构 (spin-charge stripe, SCS)^[64]. 之后另一组 μSR 研究显示, 压力可使常压下的单一密度波序分裂为独立的 SDW 和 CDW, 且两者表现出相反的压力依赖关系^[65]. 核磁共振谱学 (nuclear magnetic resonance, NMR) 研究确认了 150 K 以下的 SDW 有序, 也发现双自旋条纹结构存在的证据^[66]. 压力下的超快光谱测量则建立了一个系统的压力-密度波相图. 研究显示, 随着压力的增大, 环境压力下的 SDW 序逐渐被抑制, 在 13.3 GPa 时显著减弱, 至 26 GPa 时完全消失. 当压力升至 29.4 GPa 以上时, 形成一个可能与 CDW 相关的新密度波序^[67]. 这些先进谱学技术测量^[64,68] 相互印证了镍酸盐中存在新奇的密度波序, 但是对于相关物理参数的估计, 比如密度有序的空间结构, 磁超交换强度大小的估计等, 目前还没有取得一致意见^[64,68]. 值得一提的是, 可能由于衬底的影响, 薄膜系统中尚未观察到类似块材中典型的密度波有序^[69,70].

镍基高温超导体在正常态下还表现出非费米液体行为, 比如像铜氧化物或者铁基超导中普遍观测到的奇异金属行为^[2,46], 即直流电阻率随温度呈线性变化 [$\rho(T) \approx \rho_0 + AT$, T 为温度]. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 输运实验中观察到线性电阻系数 A 与超导 T_c 的关联^[46], 这一关联性与铜氧化物超导体中观察到的现象相呼应^[71]. 此外, 三层镍酸盐 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 也表现出类似的奇异金属行为^[49]. 值得注意的是,

最近 Liu 等^[56]在薄膜系统中,测得了费米液体行为的正常态输运性质,与体超导材料的正常态性质有较大的区别,可能与该薄膜系统的 γ 能带处于费米能级以下有关.

此外,角分辨光电子能谱(angle resolved photo-emission spectroscopy, ARPES)实验观测到常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道能带在接近费米能级(E_F)时表现出类似赝能隙的行为^[72].隧道谱的测量也发现了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的赝能隙现象,研究者认为其可能源于Ni- $3d_{z^2}$ 轨道成键和反键能带,或是密度波与两能带混合所引起^[73].最近在薄膜系统中,ARPES也测到了粒子-空穴对称的赝能隙现象^[74].

3 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的能带结构与电子关联性质的理论计算

在首次报道 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导电性的论文中, Sun 等^[2]提出此系统里超导电性的出现可能与 σ 成键能带的金属化^[76]有关.他们的DFT计算显示,在常压下镍 $3d_{z^2}$ 与顶点氧 $2p_z$ 轨道杂化的成键能带(即 σ 成键能带)在费米面以下,加压(>14 GPa)时,超导电出现的同时,此成键能带上升到费米能级而金属化.据此 Shen 等^[77]认为, $3d_{z^2}$ 成键电子低能自由度的激活可能是超导电性

出现的“开关”.Luo 等^[75]经过DFT计算和理论分析,提出了一个双层两轨道低能模型(bilayer two-orbital model):如图2(a)所示,将氧的p轨道自由度积分后, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的双层 NiO_2 平面各含有一个 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道能带、一个 $3d_{z^2}$ 轨道能带,两层 NiO_2 平面通过各自的 $3d_{z^2}$ 轨道的层间跃迁(~ 0.64 eV)关联起来,而面内 $3d_{x^2-y^2}$ 与 $3d_{z^2}$ 轨道之间则有一个不小的杂化将两个轨道耦合(~ 0.24 eV).在无相互作用情况下, $3d_{z^2}$ 成键能带较为狭窄(带宽 ~ 1 eV),在高压下上升穿过费米能级,形成M点 $[k = (\pi, \pi)]$ 附近的一个新费米口袋,是 γ 能带的主要成分,见图2(b), (c).而 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道则具有较好的巡游性(带宽 ~ 4 eV),在高压和低压下皆穿过费米面,主要贡献 α , β 能带.模型一共包含4个能带,在最简情况下考虑 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的低能物理.这一模型基于DFT计算,考虑了 σ 成键能带在高压下的金属化,其提出后,得到了学界高度关注,许多后续理论研究和数值计算都采用或参考了这一模型.

在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 体超导体中,Ni- $3d_{z^2}$ 能带带顶接近费米能级,不同计算显示其在压力下的能量移动并不剧烈.有学者考虑到DFT+GGA材料计算可能低估了能隙,认为即使是高压下的超导相,Ni- $3d_{z^2}$ 成键能带带顶也有可能在费米能级以下^[78].在实

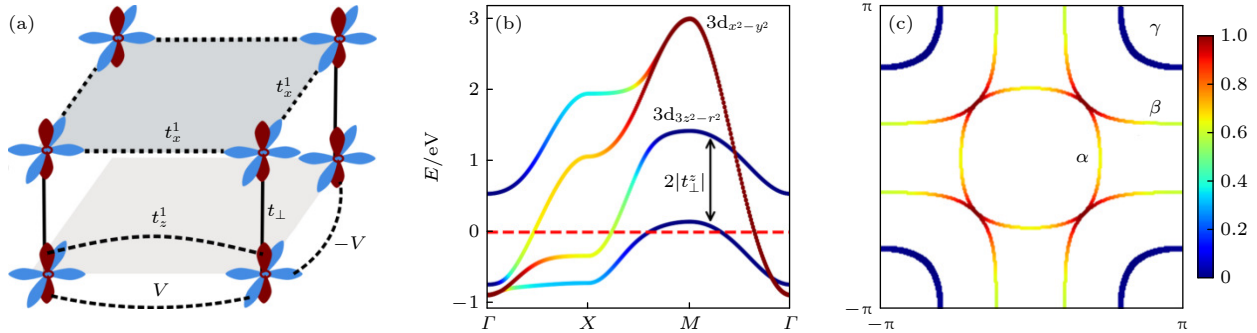


图2 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电子轨道结构与能带 (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的双层 NiO_2 面结构示意图,红色图形代表 $3d_{z^2}$ 轨道,蓝色图形代表 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道,在此图中几个重要的电子跃迁被标识出来, V 代表面内 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道和 $3d_{z^2}$ 轨道的杂化, $t_{\perp}$ 代表 $3d_{z^2}$ 电子之间的层间跃迁, t_x^1 是 $3d_{x^2-y^2}$ 电子面内最近邻跃迁, t_z^1 是 $3d_{z^2}$ 电子面内最近邻跃迁;(b) DFT计算得到的高压下的低能能带结构和(c)高压下的费米面^[75];红色代表来自 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道对能带的贡献,而蓝色代表 $3d_{z^2}$ 轨道的贡献;结果显示,在高压下 γ 能带出现在费米面上,即 σ 成键能带金属化

Fig. 2. Electronic orbital structure and dispersion relation of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$: (a) Schematic of the NiO_2 bilayer structure of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, the red and blue shapes denote the $3d_{z^2}$ and $3d_{x^2-y^2}$ orbitals, respectively, several key electron hopping terms are labeled: V denotes hybridization between the in-plane $3d_{x^2-y^2}$ and $3d_{z^2}$ orbitals, $t_{\perp}$ represents the interlayer hopping of $3d_{z^2}$ electrons, t_x^1 is the in-plane nearest-neighbor hopping of $3d_{x^2-y^2}$ electrons, and t_z^1 is the in-plane nearest-neighbor hopping of $3d_{z^2}$ electrons; (b) low-energy band structure of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ under high pressure (>14 GPa) obtained from DFT calculations; (c) Fermi surface under high pressure^[75]; In panels (b), (c), warm colors indicate the contribution of the $3d_{x^2-y^2}$ orbitals to the energy bands, while cool colors represent the contribution of the $3d_{z^2}$ orbitals. Results shown here demonstrate that under high pressure, the γ band crosses Fermi level, indicating the metallization of the σ -bonding band.

验方面, Yang 等^[79]对常压块材进行 ARPES 测量, 结果显示常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的 γ 能带带顶在费米面以下约 50 meV, 与 DFT+ U 计算结果符合得很好. 但是高压下的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 能带结构和费米面特征目前在实验测量方面还欠缺数据. 另一方面, Christiansson 等^[80]进行了高压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的 DFT 以及约束无规相近似计算 (constrained RPA, cRPA), 估计了洪特耦合 J 等关联参数.

在常压下薄膜系统实现超导后, Wang 等^[55]和 Li 等^[59]分别在 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_{2.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜上成功进行了 ARPES 测量. 其中 Li 等^[59]ARPES 实验观测到 γ 能带出现在费米面上. 这两组实验衬底材料都是 SrLaAlO_4 , 其面内晶格常数在 3.75—3.77 Å, 相对于常压下的体块 ($a \sim 3.81$ Å, $b \sim 3.85$ Å) 属于面内压缩^[57]. 直观上来看, 面内压缩诱导超导出现似乎与 σ 成键能带金属化的超导图像冲突. 确实, 由于面内压缩, c 轴方向层间 Ni—O—Ni 键长增大, 会导致垂直方向能带杂化减弱, $3d_{z^2}$ 轨道能量下降. 但是 Li 等^[59]实验考虑到衬底 Sr 元素进入薄膜掺杂的情况: Sr 是 +2 价, Sr 替代 +3 价的 La 属于空穴掺杂, 会使得费米能级下降, γ 能带重新出现在费米面上. 确实, DFT 计算发现^[81–83], 如果考虑 Sr 带来的空穴掺杂, 薄膜系统里 γ 能带仍然是金属化的, 与 Li 等^[59]ARPES 的观察相吻合. 令人困惑的是, 尽管使用了相同的衬底材料, Wang 等^[55]的 ARPES 结果却清晰地显示了 γ 能

带带顶处于费米面以下约 70 meV. 怎样调和这两个实验结果之间的差异, 是一个有待解决的问题.

以上是电子能带结构的研究. 考虑电子相互作用时, 另一个基本的问题是, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的电子关联效应是处于强耦合还是弱耦合区间? 其关联性质与无限层镍氧化物, 或者另一个高温超导体铜氧化物相比的异同情况是怎样的? 众所周知, 与第一个被发现的莫特绝缘体 NiO 类似^[84], 铜氧化物母体材料属于电荷转移 (charge transfer) 型的莫特绝缘体 (参见图 3), 而无限层镍氧化物则一般被认为属于 Mott-Hubbard 型的关联电子态^[85,86].

有研究者用量子蒙特卡罗 (determinant quantum Monte Carlo, DQMC) 和动力学平均场理论 (dynamical mean-field theory, DMFT) 计算了包含氧轨道的 11 轨道模型^[87], 模型的紧束缚 (tight-binding) 部分用 DFT 的结果^[75], 相互作用部分则取 $U = 7.0$ eV, 洪特耦合 $J = 0.1U - 0.2U$. 这一相互作用参数在研究无限层镍基超导时也经常被采用^[88]. Wu 等^[87]的计算发现, 由于垂直方向 Ni—O—Ni 超交换作用, 系统 $3d_{z^2}$ 电子之间存在很强的层间反铁磁关联, 与铜氧化物的面内反铁磁关联数值比, 此 $3d_{z^2}$ 层间磁关联强度要大很多. 而 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 层内 $3d_{x^2-y^2}$ 电子之间的最近邻磁关联, 虽然相比层间 $3d_{z^2}$ 反铁磁关联要小很多, 但其似乎仍然不可忽略, 其大小可能与铜氧化物在过掺杂区间的层内反铁磁耦合可比拟. 这一结果说明

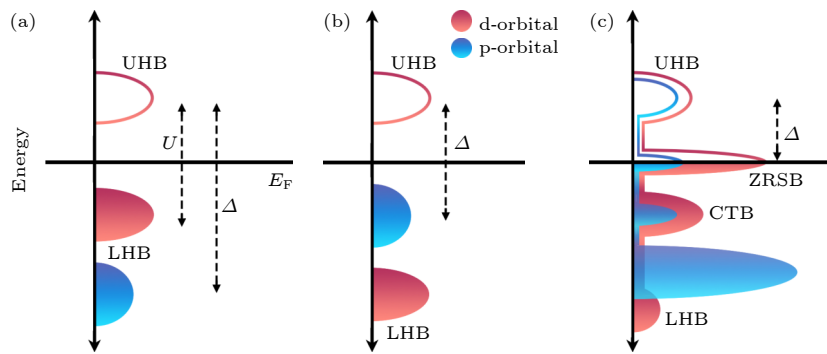


图 3 Mott-Hubbard 绝缘体和 charge-transfer 绝缘体示意图 (a) 大 U 极限下的 Mott-Hubbard 绝缘体; (b) 大 U 极限下的 charge-transfer 绝缘体; (c) 在实际材料中考虑掺杂形成 d-p 关联电子态的电荷转移型关联电子能态, 在费米面附近, Zhang-Rice 单态能带出现, 其中 UHB 代表上哈伯德带, LHB 代表下哈伯德带, CTB 代表电荷转移带, ZRSB 代表 Zhang-Rice 单态能带, E_F 代表费米能级, Δ 表示电荷转移能隙

Fig. 3. Schematic plots depicting the Mott-Hubbard insulators and charge-transfer insulators: (a) Mott-Hubbard insulator in the large- U limit; (b) charge-transfer insulator in the large- U limit; (c) charge-transfer type correlated electronic states in real materials, here the doping induced d-p correlated electronic states are considered, near Fermi level, the Zhang-Rice singlet band emerges. UHB represents upper Hubbard band. LHB represents lower Hubbard band. CTB represents charge-transfer band. ZRSB represents Zhang-Rice singlet band, E_F represents Fermi level and Δ denotes the charge-transfer gap.

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 层内 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道之间, 以及层间 $3d_{z^2}$ 轨道之间磁关联都具有较大的强度, 都有可能导致超导的出现^[87]. 另一方面, 通过研究系统电子填充分数对化学势变化的响应, 他们发现空穴掺杂时, 空穴载流子主要进入面内 O 的 $2p_x, 2p_y$ 轨道, 以及顶点 O 的 $2p_z$ 轨道, 然后是 Ni 的 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道, 而 $3d_{z^2}$ 轨道比较难掺入空穴. 电子掺杂时, 则情况反过来, 电子主要进入 $3d_{z^2}$ 轨道. 整体而言, $3d_{x^2-y^2}$ 轨道和关联的 O- $2p_x, 2p_y$ 轨道约为 1/4 填充, 显示了一个关联效应稍弱的能带, 而 $3d_{z^2}$ 轨道填充在满带附近, 具有更强的关联效应. Ni- $3d_{z^2}$ 和 O- $2p_z$ 关联能带在费米面附近显示清晰的 Zhang-Rice 单态能带和电荷转移能隙 (参见图 3)^[87]. 总体而言, 这一项研究显示 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的关联性质更加接近电荷转移型的铜氧化物, 而与 Mott-Hubbard 型的无限层镍氧化物有较大差别^[86], 这可能是其具有较高超导转变温度的原因. 此结论与实验结果^[44] 符合得很好, 电子能量损失谱实验^[44] 发现 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 展现出属于电荷转移型的强关联氧化物特征.

实验方面, ARPES 测量结果^[79] 显示, 在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中 $3d_{x^2-y^2}$ 电子具有较小一些的质量重整化因子 ($m^*/m_0 \sim 2-4$), 而 $3d_{z^2}$ 电子则具有更强的关联效应 ($m^*/m_0 \sim 5-9$). DFT+DMFT 的计算^[32,89] 和红外光电导的实验^[90] 也发现 $3d_{z^2}$ 轨道和 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道具有不同的关联强度.

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的能带结构被 DFT 计算揭示以后, 有研究者进行了密度波有序态相关的理论计算. 无规相近似 (random phase approximation, RPA) 计算发现^[75], 系统磁化率整体有与 $3d_{z^2}$ 轨道相关的 $Q = (0.25, 0.25)$ (r.l.u.) 增强峰. 研究者运用 DFT+HSE06 泛函计算能带结构, 结合平均场理论计算发现, 系统可能存在电荷密度波和自旋密度波的交织, 认为磁结构基态应为双条纹序^[78]. 也有 DFT+ U 结合蒙特卡罗模拟计算^[91] 发现常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 材料在氧空位较少时, 呈现 DSS 基态, 而随着氧空位 δ 增加, 引入电荷位点, 基态会同时展现 DSS 和 SCS 的特征, 这一项研究可以较好地解释实验发现^[64]. 目前理论上对自旋密度波的计算主要还是运用 DFT^[92,93], RPA^[94] 或者等效的平均场理论, 考虑涨落的效应或许不足, 往往会高估磁/电荷有序的相变温度. 怎样取得跟实验可比拟的结果, 比如不同密度波序的转变温度 T_{DW} 等^[91], 仍然是一个具有挑战性的理论问题.

4 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导对称性和超导理论

在超导体的研究中, 电子配对能隙函数 $\Delta(k)$ 具体形式的揭示是核心问题之一. 在理论上, 不考虑竞争序的情况下, 配对对称性一般主要由两个因素决定: 一是配对电子有效吸引顶角在实空间或者动量空间的结构; 二是费米面的形状特征. 传统超导体如汞和铅表现为 s 波配对, 配对能隙函数 $\Delta(k)$ 对不同动量 k 具有球对称性, 超导能隙在整个费米面上无节点. 铜氧化物超导体中, 电子配对由面内最近邻 Cu 格点之间的反铁磁关联所驱动, 结合其近似菱形的单个费米面, 电子配对对称性通常为具有节点的 d 波态, 即 $\Delta(k) \sim \Delta(\cos k_x - \cos k_y)$ ^[95]. 在理论上, 对于具有多层或多轨道结构的系统, 如果电子-电子吸引势表现为在实空间局域的层间/轨道间耦合, 其配对对称性则倾向于表现为不同费米面上能隙函数变号的 $s_{\pm}$ 波态^[39,96,97].

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导体中 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道和 $3d_{z^2}$ 轨道自由度皆出现在费米能级附近, 其可能具有轨道内-面内近邻海森伯耦合, 再考虑到两个 NiO_2 面通过 $3d_{z^2}$ 轨道的超交换作用进行耦合, 以及同一 Ni 原子上 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道与 $3d_{z^2}$ 轨道之间的洪特耦合, 电子在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中可能会感受到具有不同来源的复杂相互作用. 在理论上, 这些不同的相互作用单独或者共同作用可能导致具有不同特性、不同配对能隙函数 $\Delta(k)$ 的超导电性. 一般而言, $3d_{z^2}$ 轨道层间, 或者 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道层间之间的交换作用在实空间是局域的, 其导致的电子配对对称性倾向于 $s_{\pm}$ 波, 而同层的 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道最近邻交换关联则可能导致类似于铜氧化物的 d 波配对.

在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导配对对称性研究方面, Yang 等^[98] 运用泛函重整化群 (FRG) 方法研究了双层 Hubbard 模型, 在较小或者中等电子相互作用强度时, 发现了自旋涨落驱动的 $s_{\pm}$ 波配对. 在强耦合条件下, 他们认为洪特耦合中的局域对跃迁 (pair hopping) 与 $3d_{z^2}$ 电子竖直方向的层间自旋交换可能起到电子配对的主导作用. 一个基于 RPA 的研究^[99] 则考虑由 $3d_{x^2-y^2}$ 和 $3d_{z^2}$ 轨道构成的双层两轨道模型, 也得到了由自旋涨落驱动的 s 波配对对称性. 还有许多理论计算^[100-104] 都指向了 $s_{\pm}$ 波的配对对称性. 除了 $s_{\pm}$ 波配对外, 也有研究提出其他超导配对对称性, 比如 $d_{x^2-y^2}/d_{xy}$ ^[105], 或者 d_{xy} 与 $s_{\pm}$ 波之间随物理参数而进行的演化^[106-108].

在实验方面, 由于先前 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导电性只在高压下出现, 关于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 体超导材料超导对称性的实验还比较欠缺. Andreev 反射实验^[109]显示, 系统似乎存在多个不同的能隙, 并有能隙符号反转的迹象. 最新的 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 薄膜隧穿谱实验研究则观测到双能隙结构, 认为主要配对项为各向异性 s 波, 支持 $s_{\pm}$ 波配对^[61]. 另一项对超导薄膜的 ARPES 测量也发现了没有节点的超导能隙^[74].

值得强调的是, 在 RPA 或者涨落交换近似 (fluctuation exchange, FLEX) 等弱耦合理论计算里, 电子配对对费米面的特征依赖非常敏感, 费米面嵌套矢量 (nesting vectors) 可能会强烈地影响配对对称性. 已经有多项研究发现, 稍微改变电子能带结构就可以引起配对对称性的变化^[105–108]. 如果考虑电子强关联效应, 能否有这些配对对称性的演化, 特别是像 d_{xy} 波, 其涉及面内次近邻电子的配对, 能否在材料里实际出现目前尚未可知. 在强耦合理论计算方面, 有研究者运用重整化平均场理论 (RMFT)^[110] 研究了双层两轨道 t-J 模型, 结果表明^[111], 由 $3d_{z^2}$ 层间磁关联驱动的 $s_{\pm}$ 波配对具有强稳定性, 考虑 $3d_{z^2}$ 轨道层间海森伯耦合 $J = 0.18$ eV 时, 超导转变温度与实验观测的 $T_c \sim 80$ K 处于同一数量级. 他们建立了 $3d_{z^2}$ - $3d_{x^2-y^2}$ 轨道掺杂平面内的完整超导相图. 有趣的是, 他们发现高压下的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 大致位于该相图的最佳掺杂区域. 当 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道接近半填充时, 由于面内的磁关联, 体系中可能涌现 d 波和 $d \pm is$ 波配对, 见图 4.

在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导理论方面, Yang 等^[112]提出了两分量的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导配对理论 (two-component theory). 此理论认为, 在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导体中, $3d_{z^2}$ 轨道可以通过层间反铁磁关联为系统提供一个很大的配对能, 但是由于其能带窄, 电子局域性强, $3d_{z^2}$ 配对电子自身无法形成长程超导相位相干. 但是, 其可以通过与巡游性较好的 $1/4$ 填充的 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道杂化, 最终形成相位相干而获得高的 T_c . 早期面向铜氧化物的研究显示, 通过此机制配对的超导体, 电子在获得窄能带提供的大配对能的同时, 超导相位涨落被巡游能带所抑制, 使得超导 T_c 可以接近平均场理论的结果^[113]. 在此理论里, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 要获得超导态有两个关键点: 一是 $3d_{z^2}$ 电子的低能态密度必须较大, 即需要 σ 成键能带的金属化增强超导电性. 二是 $3d_{z^2}$ 电子和 $3d_{x^2-y^2}$ 之间必须有一个合适大小的杂化强度. 后来的 DMFT 计算显示, 双层两轨道 Hubbard 模型在与材料相关的参数区间确实支持此两分量配对理论^[114].

Lu 等^[115]则从 $3d_{z^2}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 电子之间洪特耦合出发, 指出 $3d_{z^2}$ 电子层间的反铁磁关联可以通过 e_g 轨道之间的洪特耦合传递到两层 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道. 将 $3d_{z^2}$ 电子的自旋自由度积分后, 他们得到了一个基于 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道的单轨道双层 t-J 模型. 通过 slave-boson 方法计算, 他们发现了层间 s 波配对、层内的 d 波配对, 以及 $s + id$ 的混合配对. 具体的配对对称性形式与轨道的填充数、层间磁关联/层内磁关联的比值有关. 值得说明的是, 在此理论里, 无需 σ 成键能带金属化作为超导的前提.

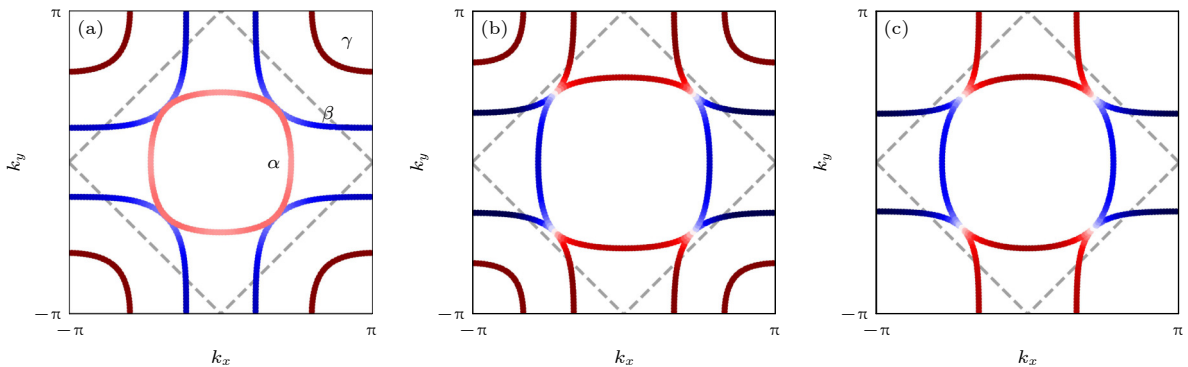


图 4 一些不同超导对称性的配对能隙函数投影到 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 费米面上的图示 (a) $s_{\pm}$ 波, (b) $d_{x^2-y^2} + is_{\pm}$ 波, (c) $d_{x^2-y^2}$ 波, 红色表示正的配对能隙符号, 蓝色表示负的配对能隙符号, 白色代表配对能隙为零的节点区域; 注意当系统有多种不同实空间电子配对键 (pairing bonds) 共存时, 能隙函数可能会比图示的更复杂, 能隙节点的位置也可能变化^[109].

Fig. 4. Projection of pairing gap functions with different symmetries onto the Fermi surface of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$: (a) $s_{\pm}$ -wave, (b) $d_{x^2-y^2} + is_{\pm}$ -wave, (c) $d_{x^2-y^2}$ -wave; here warm colors represent positive pairing gap sign, and cool colors represents negative pairing gap sign, the white regions denote gap nodes where pairing gap vanishes. Note that the gap function may become more complicated than illustrated, when multiple real-space electron pairing bonds coexist, potentially altering the positions of the gap nodes^[109].

Fan 等^[116]则从 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 具有与双层铜氧化物类似费米面结构的角度出发, 认为在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中, $3d_{z^2}$ 低能自由度和洪特耦合可能都不重要, 以此为基础建立了一个由 $3d_{x^2-y^2}$ 电子构成的具有强层间跃迁的双层 $t-t_{\perp}-J$ 模型. 他们指出, 虽然 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道接近 $1/4$ 填充, 但 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道通过与 $3d_{z^2}$ 的杂化形成的成键能带 (β 能带) 可以看作接近半满或者欠掺杂, 其具有的层内关联可以直接驱动超导. 他们使用 RMFT 计算表明, 此系统应具有 $d + is$ 波超导性, 其中 d 波分量占主导地位. 同时有其他独立提出的理论也认为 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的超导电性类似于铜氧化物^[117–119].

综上所述, 目前不同的超导理论关于高压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 配对驱动的来源, 大概有三大类. 1) 配对电子含有 $3d_{z^2}$ 低能自由度, 配对驱动力由 $3d_{z^2}$ 层间超交换作用, 或者层间自旋涨落提供. 比如两分量超导理论. 这一类理论需要 σ 成键轨道的金属化增强超导电性. 2) 配对电子不需要有 $3d_{z^2}$ 低能自由度, 库珀对主要由 $3d_{x^2-y^2}$ 电子构成, 配对驱动力源于 $3d_{z^2}$ 层间超交换, 经由 e_g 轨道之间的洪特耦合传递给 $3d_{x^2-y^2}$ 电子. 3) 配对电子低能自由度由 $3d_{x^2-y^2}$ 电子构成, 配对驱动力直接来源于 $3d_{x^2-y^2}$ 电子层内或者层间关联效应. 分析认为, 这三类超导理论偏重于一个多能带、多相互作用自由度超导系统的不同方面, 他们之间并不一定完全互斥, 在真实的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导材料中有可能这 3 种成分都具有分量. 或者说在不同的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 变种材料、不同的物理条件下电子配对可能侧重不同的超导机理. 也许不同的配对机制可以相互补充, 并提高材料的超导临界温度. 在理论计算中, 比如 RMFT, 或者 RPA 中也发现, 随着物理参数的改变, 比如 $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$ 电子填充数的不同, 超导配对可以在不同的物理子系统 ($3d_{z^2}$ 层间、 $3d_{x^2-y^2}$ 层内等) 之间变换. 最近, 一项 DMFT 研究对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导体的双层两轨道 Kanamori-Hubbard 模型进行超导 T_c 的计算. 发现在洪特耦合作用较强的情况下, 随着 $3d_{z^2}$ 空穴掺杂增加, 系统会展现出两种不同的超导态: 在电子掺杂, 或者空穴掺杂很小时 (即 σ 成键轨道没有金属化时), 系统出现一个与洪特耦合相关的超导态, 而空穴掺杂较大时 (即 σ 成键轨道金属化时), 随着第一种超导态被压制, 另一种超导态逐渐展现, 其与 $3d_{x^2-y^2}$ 和 $3d_{z^2}$ 之间的杂化 V 有着强烈依赖关系. 这两种超导态的最

高 T_c 相仿, 随着系统空穴掺杂变化, 两者可以转化或者相互交织. 这一发现似乎可以为 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中超导态与 σ 成键轨道金属化之间的关系提供一个统一的图像^[120].

关于电声子耦合对超导配对的影响方面, 多个研究团队进行了大量理论研究, 大部分研究发现电声耦合强度 EPC 不足以解释实验观测到的 80 K 超导转变温度^[121–124]. 有研究预测面外 EPC 与电子相互作用的协同作用有可能显著提升 T_c ^[124]. 超快时间分辨的反射率测量实验^[125] 则估算了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的电子-声子耦合常数分别为 0.05–0.07 和 0.12–0.16, 表明电子-声子耦合在常压下对这两种材料的电子性质影响相对较小. 总之, 这些研究共同指向了镍基超导的配对机制为非常规配对, 类似于无限层镍氧化物里的发现^[126].

5 高压、掺杂与薄膜调控的理论计算

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 高压下的超导电性被发现以来, 第一性原理密度泛函理论计算被大量运用, 试图在材料计算的基础上理解高压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的结构相变和电子能带性质的变化^[96,127,128], 并进而探索如何实现常压下的超导电性. 在早期的计算研究中考虑到高压下伴随超导出现, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 具备两个重要变化^[2]: 一是 $Amam$ 到 $Fmmm$ 以及 I_4/mmm 的结构相变^[129]; 二是理论预测到 σ 成键能带的金属化. 大部分 DFT 计算将这两个因素作为高压下超导出现的关键因子而研究. 一项 DFT 计算研究显示^[130], $Amam$ 到 $Fmmm$ 的结构相变几乎完全由 b 轴晶格常数的减小而实现, 他们提出可用沿 b 轴的单轴压力, 或者面内的压力来实现结构相变. 另有 Qin 和 Yang^[127] 提出, 可通过空穴掺杂或沿 c 轴施加单轴压力以提升 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的 T_c . 随后 Huo 等^[128] 考虑运用沿 c 轴的单轴应力来实现 σ 成键能带的金属化, 指出沿 c 轴 2 GPa 单轴压力时即可以让 γ 能带出现在费米能级, 可能实现超导. 这一压力值远比静水压实现超导的临界压力 (>14 GPa) 要低.

确实, 从实现 σ 能带金属化的角度来看, 面内压缩是不利因素, 因此沿 c 轴的单轴压缩会比静水压的临界压力要小. 此外, 还有许多 DFT 计算着眼于稀土元素替代掺杂, 探索在常压下抑制晶格畸

变, 促使 σ 键的金属化, 以实现常压下的体超导, 或者提高超导 T_c . 一项研究计算了所有镧系元素 (Ce–Lu) 替代 La 时电子能带结构的变化^[131]. 基于此研究数据, 有研究者计算预测了稀土替代时 T_c 的增高趋势, 预言 Sm 替代的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 材料可以提高 T_c ^[132,133]. 还有研究用 Ce–Lu 以及 Y, Sc 等元素完全替代 La, 认为 $\text{Tb}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在常压下可能具有超导电性^[134]. 另一项 DFT 计算发现 $\text{Ac}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_2\text{BaNi}_2\text{O}_6\text{F}$ 有可能在常压下实现 $I4/mmm$ 四方结构相, 并指出 $\text{Ac}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 组分在不同方面都极像 30 GPa 高压下的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ^[135]. 一项实验和理论分析结合的工作发现, 使用离子半径较小的阳离子替代 La 时可能会诱导更强的正交畸变, 从而需要更高的压力才能实现到四方相的结构相变. 而半径较大的阳离子如 Sr^{2+} 或 Ba^{2+} 取代 La^{3+} 则可能是常压下实现四方相的一种可行的途径^[136].

总之, 系统性的 DFT 计算表明, 面内的应力有利于 Ni—O—Ni 键角趋于 180° , 晶体由 $Amam$ 向 $Fmmm/I4mmm$ 的转变, 但是其减小 a , b 轴长的同时会增大 c 轴长度, 使得 $3d_{z^2}$ 成键轨道能量下降, 远离费米面^[137]. 在薄膜系统的研究中, 两种分别基于压应变 LaAlO_3 ($a = 3.79 \text{ \AA}$) 和张应变 SrTiO_3 ($a = 3.91 \text{ \AA}$) 典型衬底材料的 DFT 研究结果也说明了这一点^[138] (常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中, $a = 3.81 \text{ \AA}$, $b = 3.85 \text{ \AA}$). 最近有 DFT 计算发现, 常压下掺 Sr (+2 价) 的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在正交相 ($Pmma/Amam$) 可以稳定存在^[139], 并具备金属化的 σ 成键轨道.

回到实验的角度, 随着两项超导薄膜实验^[55,60] 的出现, σ 成键轨道金属化作为 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导出现的“开关”这一假想似乎受到了挑战. 最近实验显示, 使用氦传压的处于正交晶系的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-x}$ 样品在高压下超导, 该结果表明四方晶体结构似乎也并不是 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导的必要条件^[140]. 在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 体材料或者薄膜材料中, 键角、晶体对称性或者电子能带的改变如何决定超导电性的出现或淬灭目前仍是一个有待澄清的开放问题.

6 总结与展望

高压下双层镍基超导体 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的发现为非常规超导电性的研究开辟了一个新的方向. 如前面所总结, 目前理论研究在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 不同方面的探

索都取得了重要进展. 但是也存在许多有待厘清的地方, 特别是关于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导电性的物理起源, 还未取得一致的看法.

目前不同的理论似乎各偏重于一个具有多能带、多关联自由度超导系统的某个特定方面. 对于超导理论而言, 从实验观测上找到其适应的参数区间是重要的落脚点. 理论除了需要解释某个组分、某个参数下的材料为什么超导, 更重要的也许是回答某个条件下的材料在其理论里为什么不超导. 换句话说, 不同超导理论对超导相边界的限制需要通过实验的验证. 比如目前常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 体材料中尚未观测到超导电性, 如果是本征的物理因素所导致, 那么是因为其晶体结构还是密度波序抑制了超导电性出现? 或是因为 σ 成键能带的非金属化? 还或者是洪特耦合等电子相互作用参数所致? 在理论上回答这个问题有待于将来更多的实验观测, 这些实验需要将超导电性和材料诸方面特征连接起来. 另一方面, 从理论本身的发展来讲, 材料的模型化和物理参数的确定也是一个重要的问题. 比如 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 电子模型里层内和层间电子海森伯耦合 J 的强度、各轨道的载流子填充数、 e_g 轨道之间洪特耦合的大小等. 这些物理参数如果可以得到适当确定, 将有利于未来理论或数值上进一步定量或半定量计算. 比如解释不同薄膜实验中观测到的不同费米面特征、复现压力下的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导相图^[29] 或者 Sr 掺杂薄膜系统的超导相图^[60] 等. 这些理论和计算的研究将回答一个中心问题: 即 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 材料中的超导配对起源及其超导电机理.

参考文献

- [1] Bednorz J G, Müller K A 1986 *Z. Phys. B: Condens. Matter* **64** 189
- [2] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
- [3] Migdal A 1958 *Sov. Phys. JETP* **7** 996
- [4] Eliashberg G 1960 *Sov. Phys. JETP* **11** 696
- [5] Marsiglio F 2020 *Ann. Phys.* **417** 168102
- [6] Schilling A, Cantoni M, Guo J D, Ott H R 1993 *Nature* **363** 56
- [7] 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
- [8] Hu J P 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 017101 (in Chinese) [胡江平 2021 物理学报 **70** 017101]
- [9] Li J X 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 017408 (in Chinese) [李建新 2021 物理学报 **70** 017408]
- [10] Ruan W, Hu C, Zhao J F, Cai P, Peng Y Y, Ye C, Yu R Z, Li X T, Hao Z Q, Jin C Q, Zhou X J, Weng Z Y, Wang Y Y

- [11] Kowalski N, Dash S S, Semon P, Senechal D, Tremblay A M 2021 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **118** e2106476118
- [12] Qin Q, Yang Y F 2025 *npj Quantum Mater.* **10** 13
- [13] Hu J P, Le C C, Wu X X 2015 *Phys. Rev. X* **5** 041012
- [14] Anisimov V I, Bukhvalov D, Rice T M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7901
- [15] Watanabe T, Yanagi H, Kamiya T, Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, Hosono H 2007 *Inorg. Chem.* **46** 7719
- [16] Watanabe T, Yanagi H, Kamihara Y, Kamiya T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Solid State Chem.* **181** 2117
- [17] Li Z, Chen G F, Dong J, Li G, Hu W Z, Wu D, Su S K, Zheng P, Xiang T, Wang N L, Luo J L 2008 *Phys. Rev. B* **78** 060504
- [18] Li D, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [19] Zhou X J, Zhao Z X 1994 *Physics* **23** 205 (in Chinese) [周兴江, 赵忠贤 1994 *物理* **23** 205]
- [20] Osada M, Wang B Y, Lee K, Li D, Hwang H Y 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 121801
- [21] Zeng S W, Li C J, Chow L E, Cao Y, Zhang Z T, Tang C S, Yin X M, Lim Z S, Hu J X, Yang P, Ariando A 2022 *Sci. Adv.* **8** eabl9927
- [22] Chow S L E, Luo Z, Ariando A 2025 *Nature* **642** 58
- [23] Gu Q Q, Li Y Y, Wan S Y, Li H Z, Guo W, Yang H, Li Q, Zhu X Y, Pan X Q, Nie Y F, Wen H H 2020 *Nat. Commun.* **11** 6027
- [24] Li Q, Wen H H 2022 *Physics* **51** 633 (in Chinese) [李庆, 闻海虎 2022 *物理* **51** 633]
- [25] Wang Z, Zhang G M, Yang Y F, Zhang F C 2020 *Phys. Rev. B* **102** 220501
- [26] Watanabe H, Shirakawa T, Seki K, Sakakibara H, Kotani T, Ikeda H, Yunoki S 2021 *Phys. Rev. Res.* **3** 033157
- [27] Takegami D, Fujinuma K, Nakamura R, Yoshimura M, Tsuei K D, Wang G, Wang N N, Cheng J G, Uwatoko Y, Mizokawa T 2024 *Phys. Rev. B* **109** 125119
- [28] Cai S, Zhou Y Z, Sun H L, Zhang K, Zhao J Y, Huo M W, Nataf L, Wang Y X, Li J, Guo J, Jiang K, Wang M, Ding Y, Yang W G, Lu Y, Kong Q Y, Wu Q, Hu J P, Xiang T, Mao H K, Sun L L 2025 *Phys. Rev. B* **111** 104511
- [29] Li J, Peng D, Ma P, Zhang H, Xing Z, Huang X, Huang C, Huo M W, Hu D, Dong Z, Chen X, Xie T, Dong H, Sun H L, Zeng Q S, Mao H K, Wang M 2025 *Natl. Sci. Rev.* **nwaf220**
- [30] Sreedhar K, McElfresh M, Perry D, Kim D, Metcalf P, Honig J M 1994 *J. Solid State Chem.* **110** 208
- [31] Fukamachi T, Kobayashi Y, Miyashita T, Sato M 2001 *J. Phys. Chem. Solids* **62** 195
- [32] Cao Y, Yang Y F 2024 *Phys. Rev. B* **109** L081105
- [33] Pardo V, Pickett W E 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245128
- [34] Chen Y, Zhang K, Xu M, Zhao Y, Xiao H, Qiao L 2025 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **68** 247411
- [35] Wang M, Wen H H, Wu T, Yao D X, Xiang T 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 077402
- [36] Huo M W, Wang M 2025 *Phys. Exp.* **45** 1 (in Chinese) [霍梦五, 王猛 2025 *物理实验* **45** 1]
- [37] Liu Z J, Sun H L, Huo M W, Ma X Y, Ji Y, Yi E K, Li L S, Liu H, Yu J, Zhang Z Y, Chen Z Q, Liang F X, Dong H L, Guo H J, Zhong D Y, Shen B, Li S L, Wang M 2022 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **66** 217411
- [38] Chen X L, Zhang J J, Thind A S, Sharma S, LaBollita H, Peterson G, Zheng H, Phelan D P, Botana A S, Klie R F, Mitchell J F 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 3640
- [39] Zhang Y, Lin L-F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 136001
- [40] Abadi S, Xu K J, Lomeli E G, Puphal P, Isobe M, Zhong Y, Fedorov A V, Mo S K, Hashimoto M, Lu D-H, Moritz B, Keimer B, Devereaux T P, Hepting M, Shen Z X 2025 *Phys. Rev. Lett.* **134** 126001
- [41] LaBollita H, Kapeghian J, Norman M R, Botana A S 2024 *Phys. Rev. B* **109** 195151
- [42] Wang H Z, Chen L, Rutherford A, Zhou H D, Xie W W 2024 *Inorg. Chem.* **63** 5020
- [43] Ouyang Z F, Wang J M, He R Q, Lu Z Y 2025 *Phys. Rev. B* **111** 125111
- [44] Dong Z H, Huo M W, Li J, Li J Y, Li P C, Sun H L, Gu L, Lu Y, Wang M, Wang Y Y, Chen Z 2024 *Nature* **630** 847
- [45] Zhang Y N, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2024 *Phys. Rev. B* **110** L060510
- [46] Zhang Y N, Su D J, Huang Y N, Shan Z Y, Sun H L, Huo M W, Ye K X, Zhang J W, Yang Z H, Xu Y K, Su Y, Li R, Smidman M, Wang M, Jiao L, Yuan H Q 2024 *Nat. Phys.* **20** 1269
- [47] Wang N N, Wang G, Shen X L, Hou J, Luo J, Ma X P, Yang H X, Shi L F, Dou J, Feng J, Yang J, Shi Y Q, Ren Z A, Ma H M, Yang P T, Liu Z Y, Liu Y, Zhang H, Dong X L, Wang Y X, Jiang K, Hu J P, Nagasaki S, Kitagawa K, Calder S, Yan J Q, Sun J P, Wang B S, Zhou R, Uwatoko Y, Cheng J G 2024 *Nature* **634** 579
- [48] Li Q, Zhang Y J, Xiang Z N, Zhang Y H, Zhu X Y, Wen H H 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 017401
- [49] Zhu Y H, Peng D, Zhang E K, Pan B Y, Chen X, Chen L X, Ren H F, Liu F Y, Hao Y Q, Li N N, Xing Z F, Lan F J, Han J Y, Wang J J, Jia D H, Wo H L, Gu Y Q, Gu Y M, Ji L, Wang W B, Gou H Y, Shen Y, Ying T P, Chen X L, Yang W G, Cao H B, Zheng C L, Zeng Q S, Guo J G, Zhao J 2024 *Nature* **631** 531
- [50] Nagata H, Sakurai H, Ueki Y, Yamane K, Matsumoto R, Terashima K, Hirose K, Ohta H, Kato M, Takano Y 2024 *J. Phys. Soc. Jpn.* **93** 095003
- [51] Huang X, Zhang H Y, Li J Y, Huo M W, Chen J F, Qiu Z Y, Ma P Y, Huang C X, Sun H L, Wang M 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 127403
- [52] Zhang E K, Peng D, Zhu Y H, Chen L X, Cui B K, Wang X Y, Wang W B, Zeng Q S, Zhao J 2025 *Phys. Rev. X* **15** 021008
- [53] Feng J J, Han T, Song J P, Long M S, Hou X Y, Zhang C J, Mu Q G, Shan L 2024 *Phys. Rev. B* **110** L100507
- [54] Li F, Xing Z, Peng D, Dou J, Guo N, Ma L, Zhang Y, Wang L, Luo J, Yang J, Zhang J, Chang T, Chen Y S, Cai W, Cheng J, Wang Y, Zeng Z, Zheng Q, Zhou R, Zeng Q S, Tao X, Zhang J 2025 *arXiv: 2501.14584 [cond-mat. supr-con]*
- [55] Wang B Y, Zhong Y, Abadi S, Liu Y, Yu Y, Zhang X, Wu Y M, Wang R, Li J, Tarn Y, Ko E K, Thampy V, Hashimoto M, Lu D, Lee Y S, Devereaux T P, Jia C, Hwang H Y, Shen Z X 2025 *arXiv: 2504.16372 [cond-mat. supr-con]*
- [56] Liu Y D, Ko E K, Tarn Y, Bhatt L, Li J R, Thampy V, Goodge B H, Muller D A, Raghu S, Yu Y J, Hwang H Y 2025 *Nat. Mater.* **24** 1221
- [57] Zhou G D, Lv W, Wang H, Nie Z H, Chen Y Q, Li Y Y, Huang H L, Chen W Q, Sun Y J, Xue Q K, Chen Z Y 2025 *Nature* **640** 641
- [58] Ko E K, Yu Y, Liu Y, Bhatt L, Li J, Thampy V, Kuo C T, Wang B Y, Lee Y, Lee K, Lee J S, Goodge B H, Muller D A, Hwang H Y 2025 *Nature* **638** 935
- [59] Li P, Zhou G D, Lv W, Li Y Y, Yue C M, Huang H L, Xu L

- Z, Shen J C, Miao Y, Song W H, Nie Z H, Chen Y Q, Wang H, Chen W Q, Huang Y B, Chen Z H, Qian T, Lin J H, He J F, Sun Y J, Chen Z Y, Xue Q K 2025 *Natl. Sci. Rev. nwaf205*
- [60] Hao B, Wang M, Sun W, Yang Y, Mao Z Q, Yan S, Sun H L, Zhang H, Han L, Gu Z, Zhou J, Ji D, Nie Y 2025 arXiv: 2505.12603 [cond-mat. sup-r-con]
- [61] Fan S, Ou M, Scholten M, Li Q, Shang Z, Wang Y, Xu J, Yang H, Eremin I M, Wen H H 2025 arXiv: 2506.01788 [cond-mat. sup-r-con]
- [62] Osada M, Terakura C, Kikkawa A, Nakajima M, Chen H Y, Nomura Y, Tokura Y, Tsukazaki A 2025 *Commun. Phys.* **8** 251
- [63] Chen K W, Liu X Q, Jiao J C, Zou M Y, Jiang C Y, Li X, Luo Y X, Wu Q, Zhang N Y, Guo Y F, Shu L 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 256503
- [64] Chen X Y, Choi J, Jiang Z C, Mei J, Jiang K, Li J, Agrestini S, Garcia-Fernandez M, Sun H L, Huang X, Shen D W, Wang M, Hu J P, Lu Y, Zhou K J, Feng D L 2024 *Nat. Commun.* **15** 9597
- [65] Khasanov R, Hicken T J, Gawryluk D J, Szgari V, Plokhikh I, Sorel L P, Bartkowiak M, Bötzel S, Lechermann F, Eremin I M, Luetkens H, Guguchia Z 2025 *Nat. Phys.* **21** 430
- [66] Zhao D, Zhou Y B, Huo M W, Wang Y, Nie L P, Yang Y, Ying J J, Wang M, Wu T, Chen X H 2025 *Sci. Bull.* **70** 1239
- [67] Meng Y H, Yang Y, Sun H L, Zhang S S, Luo J L, Chen L C, Ma X L, Wang M, Hong F, Wang X B, Yu X H 2024 *Nat. Commun.* **15** 10408
- [68] Xie T, Huo M W, Ni X S, Shen F R, Huang X, Sun H L, Walker H C, Adroja D, Yu D H, Shen B, He L H, Cao K, Wang M 2024 *Sci. Bull.* **69** 3221
- [69] Liu Y, Ou M, Chu H, Yang H, Li Q, Zhang Y J, Wen H H 2024 *Phys. Rev. Mater.* **8** 124801
- [70] Le C, Zhan J, Wu X, Hu J 2025 arXiv: 2501.14665 [cond-mat. sup-r-con]
- [71] Yuan J, Chen Q H, Jiang K, Feng Z P, Lin Z F, Yu H S, He G, Zhang J S, Jiang X Y, Zhang X, Shi Y J, Zhang Y M, Qin M Y, Cheng Z G, Tamura N, Yang Y F, Xiang T, Hu J P, Takeuchi I, Jin K, Zhao Z X 2022 *Nature* **602** 431
- [72] Li Y D, Du X, Cao Y T, Pei C Y, Zhang M X, Zhao W X, Zhai K Y, Xu R Z, Liu Z K, Li Z W, Zhao J K, Li G, Qi Y P, Guo H J, Chen Y L, Yang L X 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 087402
- [73] Fan S, Luo Z, Huo M W, Wang Z, Li H, Yang H, Wang M, Yao D X, Wen H H 2024 *Phys. Rev. B* **110** 134520
- [74] Shen J, Miao Y, Ou Z, Zhou G, Chen Y, Luan R, Sun H L, Feng Z, Yong X, Li P, Li Y, Xu L, Lv W, Nie Z, Wang H, Huang H, Sun Y J, Xue Q K, Chen Z, He J 2025 arXiv: 2502.17831 [cond-mat. sup-r-con]
- [75] Luo Z H, Hu X W, Wang M, Wu W, Yao D X 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 126001
- [76] Gao M, Lu Z Y, Xiang T 2015 *Physics* **44** 421 (in Chinese) [高森, 卢仲毅, 向涛 2015 物理 **44** 421]
- [77] Shen Y, Qin M, Zhang G M 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 127401
- [78] Wang Y X, Jiang K, Wang Z Q, Zhang F C, Hu J P 2024 *Phys. Rev. B* **110** 205122
- [79] Yang J G, Sun H L, Hu X W, Xie Y Y, Miao T M, Luo H L, Chen H, Liang B, Zhu W P, Qu G X, Chen C Q, Huo M W, Huang Y B, Zhang S J, Zhang F F, Yang F, Wang Z M, Peng Q J, Mao H Q, Liu G D, Xu Z Y, Qian T, Yao D X, Wang M, Zhao L, Zhou X J 2024 *Nat. Commun.* **15** 4373
- [80] Christiansson V, Petocchi F, Werner P 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 206501
- [81] Yue C, Miao J J, Huang H, Hua Y, Li P, Li Y, Zhou G, Lv W, Yang Q, Yang F, Sun H L, Sun Y J, Lin J, Xue Q K, Chen Z, Chen W Q 2025 *Natl. Sci. Rev. nwaf253*
- [82] Shi H, Huo Z, Li G, Ma H, Cui T, Yao D X, Duan D 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 080708
- [83] Hu X, Qiu W, Chen C Q, Luo Z, Yao D X 2025 arXiv: 2503.17223 [cond-mat. sup-r-con]
- [84] Schuler T M, Ederer D L, Itza-Ortiz S, Woods G T, Callcott T A, Woicik J C 2005 *Phys. Rev. B* **71** 115113
- [85] Lee K W, Pickett W E 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165109
- [86] Jiang M, Berciu M, Sawatzky G A 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 207004
- [87] Wú W, Luo Z, Yao D X, Wang M 2024 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **67** 117402
- [88] Karp J, Botana A S, Norman M R, Park H, Zingl M, Millis A 2020 *Phys. Rev. X* **10** 021061
- [89] Ouyang Z, Wang J M, Wang J X, He R Q, Huang L, Lu Z Y 2024 *Phys. Rev. B* **109** 115114
- [90] Liu Z, Huo M W, Li J, Li Q, Liu Y C, Dai Y M, Zhou X X, Hao J H, Lu Y, Wang M, Wen H H 2024 *Nat. Commun.* **15** 7570
- [91] Ni X S, Ji Y, He L, Xie T, Yao D X, Wang M, Cao K 2025 *npj Quantum Mater.* **10** 17
- [92] Chen X J, Jiang P H, Li J, Zhong Z C, Lu Y 2025 *Phys. Rev. B* **111** 014515
- [93] Zhang H Y, Bai Y J, Kong F J, Wu X Q, Xing Y H, Xu N 2024 *New J. Phys.* **26** 123027
- [94] Bötzel S, Lechermann F, Gondolf J, Eremin I M 2024 *Phys. Rev. B* **109** L180502
- [95] Hu J, Ding H 2012 *Sci. Rep.* **2** 381
- [96] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2024 *Nat. Commun.* **15** 2470
- [97] Maier T A, Scalapino D J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 180513
- [98] Yang Q G, Wang D, Wang Q H 2023 *Phys. Rev. B* **108** L140505
- [99] Liu Y B, Mei J W, Ye F, Chen W Q, Yang F 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 236002
- [100] Huang J, Wang Z D, Zhou T 2023 *Phys. Rev. B* **108** 174501
- [101] Qu X Z, Qu D W, Chen J, Wu C, Yang F, Li W, Su G 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 036502
- [102] Xue J R, Wang F 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 057403
- [103] Gu Y H, Le C C, Yang Z S, Wu X X, Hu J P 2025 *Phys. Rev. B* **111** 174506
- [104] Sakakibara H, Kitamine N, Ochi M, Kuroki K 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 106002
- [105] Lechermann F, Gondolf J, Bötzel S, Eremin I M 2023 *Phys. Rev. B* **108** L201121
- [106] Heier G, Park K, Savrasov S Y 2024 *Phys. Rev. B* **109** 104508
- [107] Shao Z Y, Liu Y B, Liu M, Yang F 2025 *Phys. Rev. B* **112** 024506
- [108] Xia C L, Liu H Q, Zhou S J, Chen H H 2025 *Nat. Commun.* **16** 1054
- [109] Liu C, Huo M W, Yang H, Li Q, Zhang Y, Xiang Z, Wang M, Wen H H 2025 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **68** 247412
- [110] Zhang F C, Gros C, Rice T M, Shiba H 1988 *Supercon. Sci. Technol.* **1** 36
- [111] Luo Z, Lv B, Wang M, Wú W, Yao D X 2024 *npj Quantum Mater.* **9** 61

- [112] Yang Y F, Zhang G M, Zhang F C 2023 *Phys. Rev. B* **108** L201108
- [113] Kivelson S A 2002 *Phys. B: Condens. Matter* **318** 61
- [114] Zheng Y Y, Wu W 2025 *Phys. Rev. B* **111** 035108
- [115] Lu C, Pan Z M, Yang F, Wu C J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 146002
- [116] Fan Z, Zhang J F, Zhan B, Lv D S, Jiang X Y, Normand B, Xiang T 2024 *Phys. Rev. B* **110** 024514
- [117] Oh H, Zhang Y H 2023 *Phys. Rev. B* **108** 174511
- [118] Jiang R S, Hou J N, Fan Z Y, Lang Z J, Ku W 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 126503
- [119] Jiang K, Wang Z Q, Zhang F C 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 017402
- [120] Mo S, Zheng Y, Wu W 2025 arXiv: 2508.04554 [cond-mat. sup-con]
- [121] Ouyang Z, Gao M, Lu Z Y 2024 *npj Quantum Mater.* **9** 80
- [122] Yi X W, Meng Y, Li J W, Liao Z W, Li W, You J Y, Gu B, Su G 2024 *Phys. Rev. B* **110** L140508
- [123] You J Y, Zhu Z, Del Ben M, Chen W, Li Z 2025 *npj Comput. Mater.* **11** 3
- [124] Zhan J, Gu Y H, Wu X X, Hu J P 2025 *Phys. Rev. Lett.* **134** 136002
- [125] Li Y D, Cao Y T, Liu L Y, Peng P, Lin H, Pei C Y, Zhang M X, Wu H, Du X, Zhao W X, Zhai K Y, Zhang X F, Zhao J K, Lin M L, Tan P H, Qi Y P, Li G, Guo H J, Yang L Y, Yang L X 2025 *Sci. Bull.* **70** 180
- [126] Meier Q N, de Vaulx J B, Bernardini F, Botana A S, Blase X, Olevano V, Cano A 2024 *Phys. Rev. B* **109** 184505
- [127] Qin Q, Yang Y F 2023 *Phys. Rev. B* **108** L140504
- [128] Huo Z H, Luo Z H, Zhang P, Yang A Q, Liu Z T, Tao X R, Zhang Z H, Guo S M, Jiang Q W, Chen W X, Yao D X, Duan D F, Cui T 2025 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **68** 237411
- [129] Wang L H, Li Y, Xie S Y, Liu F Y, Sun H L, Huang C X, Gao Y, Nakagawa T, Fu B Y, Dong B, Cao Z H, Yu R Z, Kawaguchi S I, Kadobayashi H, Wang M, Jin C Q, Mao H K, Liu H Z 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 7506
- [130] Rhodes L C, Wahl P 2024 *Phys. Rev. Mater.* **8** 044801
- [131] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2023 *Phys. Rev. B* **108** 165141
- [132] Chen J, Yang F, Li W 2024 *Phys. Rev. B* **110** L041111
- [133] Pan Z M, Lu C, Yang F, Wu C J 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 087401
- [134] Geisler B, Hamlin J J, Stewart G R, Hennig R G, Hirschfeld P J 2024 *npj Quantum Mater.* **9** 38
- [135] Wu S, Yang Z, Ma X, Dai J, Shi M, Yuan H Q, Lin H Q, Cao C 2024 arXiv: 2403.11713 [cond-mat. sup-con]
- [136] Wang G, Wang N, Lu T, Calder S, Yan J, Shi L, Hou J, Ma L, Zhang L, Sun J, Wang B, Meng S, Liu M, Cheng J 2025 *npj Quantum Mater.* **10** 1038
- [137] Zhao Y F, Botana A S 2025 *Phys. Rev. B* **111** 115154
- [138] Geisler B, Hamlin J J, Stewart G R, Hennig R G, Hirschfeld P 2024 arXiv: 2411.14600 [cond-mat. sup-con]
- [139] Shi L, Luo Y, Wu W, Zhang Y 2025 arXiv: 2503.13197 [cond-mat. sup-con]
- [140] Shi M, Peng D, Li Y, Xing Z, Wang Y, Fan K, Li H, Wu R, Zeng Z, Zeng Q S, Ying J, Wu T, Chen X 2025 arXiv: 2501.14202 [cond-mat. sup-con]

SPECIAL TOPIC—Research progress on nickelate superconductors

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

ZHENG Yaoyuan MO Shicong WU Wei†

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

(Received 3 June 2025; revised manuscript received 10 July 2025)

Abstract

The high-temperature superconductivity in bilayer nickelate $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ under high pressures, which was discovered in 2023, has spurred intensive theoretical and numerical investigations. These studies aim to unravel physical properties of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ from various aspects, with particular emphasis on its pairing symmetry and underlying superconducting mechanism. Moreover, significant effort has also been made to explore and predict novel nickel-based superconductors related to $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. This article reviews these recent advancements aimed at elucidating the physical properties and superconducting mechanism of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, whose multi-orbital characteristics and intricate electronic correlations have spawned diverse theories for its pairing mechanism. In this article, the recent findings on $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ are summarized regarding its macroscopic models, pairing symmetry, normal state characteristics, and the structure of spin and charge density waves. Particular attention is paid to the debate surrounding the role of σ -bonding band metallization in superconductivity. Finally, this article also presents an outlook on future studies crucial for advancing our understanding of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ superconductivity.

Keywords: nickelate, unconventional superconductivity, theory of superconductivity, strongly correlated systems

PACS: 74.25.-q, 74.70.-b, 31.15.aq, 71.15.Mb

DOI: [10.7498/aps.74.20250711](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250711)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250711](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250711)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12494594) and the Guangdong Provincial Strategic Research Program in Quantum Science, China (Grant No. GDZX2401010).

† Corresponding author. E-mail: wuwei69@mail.sysu.edu.cn

专题: 镍基超导研究进展

 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中近邻库仑相互作用诱导的电荷序*杜政忠¹⁾ 李婕¹⁾ 卢毅^{1)2)†}

1) (南京大学物理学院, 固体微结构国家重点实验室, 南京 210093)

2) (南京大学, 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2025 年 5 月 8 日收到; 2025 年 5 月 27 日收到修改稿)

Ruddlesden-Popper 型双层镍酸盐材料 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在高压 (>14 GPa) 下表现出约 80 K 的超导转变温度 (T_c), 引起了广泛关注. 该材料独特的双层结构赋予其不同于铜基超导体的电子结构特性, 其超导机理具有重要的研究价值. 实验发现该体系中存在电荷密度波与自旋密度波序, 可能与超导态存在竞争关系, 深入探究其形成机制对于理解该体系的超导本质具有重要意义. 本工作结合密度泛函理论与动力学平均场理论 (DFT+DMFT), 在包含两个子格点 Ni-e_g 轨道的低能有效模型基础上, 引入 Hartree 平均场处理近邻格点间库仑相互作用, 系统研究了非局域库仑相互作用对电荷有序行为与电子关联效应的影响. 计算结果表明, 当 $V \leq V_{c1} \approx 0.46$ eV 时, 体系保持子格点对称性, 谱函数无显著变化; 当 $V > V_{c1}$ 时, 子格点对称性破缺, 体系进入电荷有序相, 且谱函数发生明显的重构. 进一步增大 V 至 $V_{c2} \approx 0.63$ eV 后, 体系进入完全极化态, 其中一个子格点近乎空, 占据主要集中于另一子格点, 后者接近 $3/4$ 填充. 本研究揭示了近邻库仑相互作用在驱动电荷不均匀分布及调控电子关联中的关键作用, 为全面理解 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的低能有序态提供了新的视角.

关键词: 镍基超导, 电荷序, 动力学平均场

PACS: 71.27.+a, 71.10.Fd, 74.70.-b

DOI: 10.7498/aps.74.20250604

CSTR: 32037.14.aps.74.20250604

1 引言

近年来, 双层镍酸盐材料 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在高压条件下 (>14 GPa) 展现出约 80 K 的超导转变温度 (T_c)^[1], 引起了凝聚态物理领域的广泛关注^[2]. 与铜基或无限层镍基超导体相比, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 具有本征的多层耦合与多轨道电子结构, 可能蕴含更丰富的电子关联行为与配对机制. 铜基超导体与无限层镍酸盐中, Cu/Ni 离子为 $3d^9$ 构型, 构成准二维的 $\text{CuO}_2/\text{NiO}_2$ 平面, 且其费米面附近的低能电子态主要由单一的 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道贡献^[3-5]. 相比之下, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的 Ni 离子呈现名义上为 $+2.5$ ($3d^{7.5}$) 的价态, 其低能电子态同时涉及部分占据的 $3d_{x^2-y^2}$ 与 $3d_{3z^2-r^2}$ 轨道, 展现出明显的多轨道特征^[1,6]. 此

外, 该材料中双层 NiO_6 八面体通过内层顶点氧相连, 氧的 $2p_z$ 轨道与 Ni 的 $3d_{3z^2-r^2}$ 轨道发生强烈的 σ 型杂化, 形成具有显著层间耦合特性的电子结构. 这种多层耦合不仅改变了费米面的拓扑结构, 也引入了比铜基和无限层镍基体系更复杂的轨道自由度与空间维度. 深入理解这一多层耦合的多轨道电子结构对揭示 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电子行为并探索其非常规超导机制具有重要意义. 目前, 已有大量理论研究聚焦于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中低能轨道的电子关联与超导配对机制^[7-28], 并根据不同的模型构建及关联强度提出基于 γ 带的 $s^\pm$ 波配对^[17-21] 或 α, β 带的 d 波或 $d+is$ 波配对^[22-25].

另一方面, 在铜基^[4,29] 和无限层镍基^[30-32] 等强关联超导体中, 电荷密度波 (CDW) 和/或自旋密度波 (SDW) 等短程有序态常与超导态共存, 并

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1403000) 和国家自然科学基金 (批准号: 12274207) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yilu@nju.edu.cn

在特定参数区间内呈现出明显的竞争关系. 在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 早期的输运实验中 [33–36], 其电阻-温度曲线曾显示出明显的拐点行为, 可能与 CDW 或 SDW 序的形成有关. 光电导率测量也观察到该体系在低温下存在部分能隙打开的现象, 或与密度波序相关 [37]. 近期, 多项实验研究进一步为 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中密度波序的存在提供了更为直接的证据 [38]. 核磁共振 (NMR) 测量在不同样品中分别观测到明确的 SDW 序 [39] 以及 CDW 与 SDW 混合态的迹象 [40]; 缪子自旋弛豫 (μ^+ SR) 实验亦证实, 氧含量略低的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{6.92}$ 样品在常压下可形成 SDW 序 [41]; 共振非弹性 X 射线散射 (RIXS) 则探测到动量为 $(\pi/2, \pi/2)$ 的准二维 SDW 序, 进一步支持密度波有序态的存在 [42]. 这些密度波序对外部压力高度敏感. 输运实验中, 与密度波相关的拐点结构在高压条件下显著减弱甚至完全消失 [1,43,44], 表明高压可能通过有效抑制这些竞争性有序态为 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 高温超导态的稳定提供关键的物理环境.

目前, 关于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中密度波序的理论研究仍处于初步阶段. 早期工作提出, 费米面嵌套可能导致 CDW 的形成 [34]. 随后, 多项基于第一性原理与关联效应的计算指出, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 体系的磁化率在特定波矢附近增强, 暗示可能形成 SDW 或 CDW [13,18,21,45,46]. 基于完整 Ni-3d 和 O-2p 轨道的关联模型的研究进一步表明, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中可能存在周期为 2、源于高价态 Ni 氧化物中大量氧空穴短程涨落的 CDW, 且在高压与掺杂条件下受到抑制 [47]. 在对 O-2p 自由度进行积分、仅保留 Ni- $d_{x^2-y^2}$ 和 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的低能有效模型中, 研究表明非局域库仑作用对 CDW 形成具有关键作用 [20]: 约束随机相位近似 (cRPA) 计算也证实了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中存在显著的非局域库仑相互作用, 基于此的 EDMFT 计算进一步揭示了体系中周期为 2 的 CDW [8]. 然而, 目前对于 CDW 形成对非局域相互作用依赖性的理解仍缺乏系统性的探讨. 基于上述背景, 本工作在密度泛函理论与动力学平均场理论 (DFT+DMFT) 框架下, 结合 Hartree 平均场处理显著的非局域库仑相互作用, 系统考察了非局域库仑相互作用对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中可能存在的电荷序行为的影响. 特别地, 区别于此前 DMFT 研究中普遍采用的量子蒙特卡罗 (QMC) 杂质求解器, 本工作构建了基于矩阵乘积态 (MPS) 结合密度矩阵重整化群 (DMRG) [48] 与含时变分原理 (TDVP) [49,50] 方法的高效杂质求解器. 结合杂质模型的自然轨道基矢表

示 [51–54], 该方法能够高精度地获取实频谱函数, 为后续相关谱学实验提供可靠的理论参考.

2 计算方法

2.1 密度泛函计算及低能模型构建

首先, 我们采用 VASP 程序 [55] 对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在 $P = 20.0$ GPa 下的高对称结构 $I4/mmm$ 相进行 DFT 计算. 计算过程中采用 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof) 交换-关联泛函 [56], 平面波能量截断设置为 520 eV, 结构弛豫采用以 Γ 点为中心的 $13 \times 13 \times 3$ 的 k 网格, 原子受力和总能量的收敛标准分别为 0.001 eV/Å 和 10^{-6} eV. 图 1(a) 展示了 DFT 计算得到的能带图. 与文献 [1, 6–8, 10, 11, 18, 20] 研究一致, 在费米能级 E_F 附近分布的 4 条能带主要来源于原胞内两个 Ni 原子的 $d_{x^2-y^2}$ 与 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道, 总电子占据数为 3/8. 从轨道分布特性定性分析, $d_{x^2-y^2}$ 轨道在晶体面内延展, 层间耦合较弱, 形成两条近似简并的能带 (在 $M-\Gamma$ 路径上严格简并), 且带宽较大. 而 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道则沿垂直方向延展, 与内顶点氧离子的 $2p_z$ 轨道发生强烈 σ 键杂化, 形成能量劈裂约为 1.5 eV 的成键与反成键态. 进一步的轨道杂化使这对劈裂态在费米面上下形成带宽相对较窄、由 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道主导的能带. 在原子极限近似下, 低能的 $d_{3z^2-r^2}$ 成键轨道被完全占据, 对应 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的 1/2 填充, 而 $d_{x^2-y^2}$ 轨道则保留约 1/4 填充.

为了进一步刻画 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中多轨道电子关联行为, 我们基于原胞中双层上下两个 Ni 原子的 $d_{x^2-y^2}$ 与 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道构建四轨道紧束缚模型, 并在此基础上开展 DMFT 计算. 利用 Wannier90 软件 [57] 生成最大局域化 Wannier 轨道 [58,59], 构建得到的紧束缚模型能带与原始 DFT 结果高度一致, 如图 1(a) 所示. 该模型计算得到的态密度分布如图 1(b) 所示, 其中每个 Ni 上 $d_{x^2-y^2}$ 与 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的占据分别为 0.32 与 0.43, 受轨道杂化与能带展宽影响, 略微偏离前述原子极限下 1/4 与 1/2 的定性预期. 为得到该模型下的库仑相互作用参数进行了 cRPA [60] 计算, 使用以 Γ 点为中心的 $5 \times 5 \times 5$ 的 k 网格并考虑能量上限 59 eV 的未占据态以计算极化函数, 得到有效 Kanamori 型的旋转不变的库仑相互作用参数 $U = 3.4$ eV 以及 $J = 0.6$ eV. 值得注意的是, 可能由于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 准

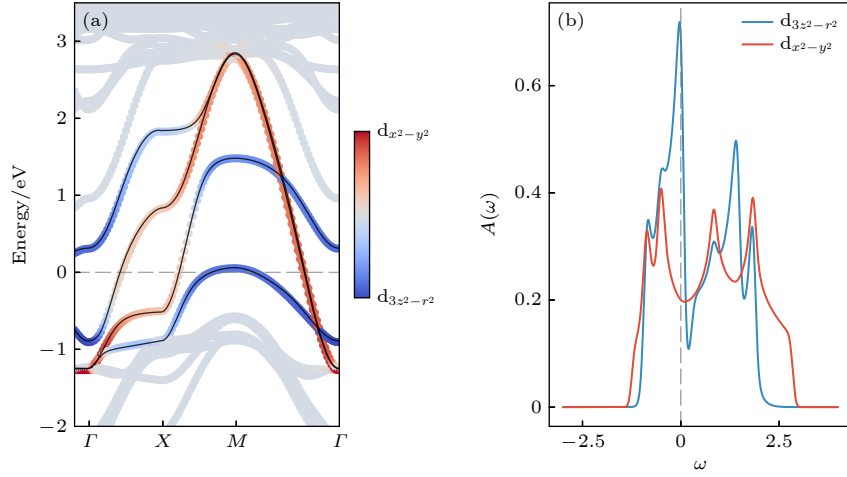


图 1 (a) DFT 能带结构与 Wannier 投影低能带 (黑色实线) 对比; (b) 轨道分辨的态密度

Fig. 1. (a) Comparison between the DFT band structure and the low-energy Wannier-projected bands (black solid lines); (b) orbital-resolved density of states.

二维电子结构中较弱的电荷屏蔽效应, cRPA 计算还显示其存在显著的最近邻 Ni 原子间的库仑相互作用, 平均为 $V = 0.7$ eV, 与文献 [8] 报道的结果相当. 在后续计算中, 我们将 V 作为可调参数, 系统研究其对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 关联电子结构的影响.

2.2 结合 Hartree 平均场处理的非局域相互作用下的 DMFT 计算

我们考虑如下形式的相互作用哈密顿量:

$$H = H_0 + H_U + H_V, \quad (1)$$

其中, H_0 表示在 2.1 节中构建的四轨道紧束缚模型, H_U 是每个 Ni 格点上旋转不变的 Kanamori 型局域库仑相互作用项. 非局域库仑相互作用项 H_V 的具体形式为

$$H_V = V \sum_{\langle ij \rangle, \sigma \sigma'} \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma'}, \quad (2)$$

其中 $\hat{n}_{i\sigma}$ 为格点 i 上自旋为 σ 的总电子数算符, $\langle ij \rangle$ 表示在最近邻格点对之间求和, σ 和 σ' 表示自旋自由度. 为了简化讨论, 假设面内与面外最近邻 Ni-Ni 间的非局域库仑相互作用相同, 统一取为 V .

在传统的 DMFT 框架内, 非局域相互作用无法被直接处理. 为此, 采用 Hartree 平均场的方法对该项进行处理. 由于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的双层镍氧结构构成了标准的二分晶格, 两个子晶格 (记为 A , B) 中每个 Ni 格点受到的平均场可表示为

$$zV\hat{n}_A\hat{n}_B \approx zV\langle\hat{n}_A\rangle\hat{n}_B + zV\langle\hat{n}_B\rangle\hat{n}_A - zV\langle\hat{n}_A\rangle\langle\hat{n}_B\rangle, \quad (3)$$

其中 $z = 5$ 为每个格点的配位数. 引入上述平均场

处理后, DMFT 自洽循环作相应调整. 我们以无相互作用格林函数 $G_0(\omega)$ 作为初始 Weiss 场 $\mathcal{G}(\omega)$ 开始自治求解, 具体步骤如下.

1) 以给定的 $\mathcal{G}(\omega)$ 分别求解两个 Ni 原子的杂质模型. 通过 DMRG 求解得到基态 $|\psi_0^l\rangle$, 其中 $l \in (A, B)$. 谱函数通过 TDVP 计算两个含时格林函数得到:

$$G_\tau^{>(l)}(t) = \langle \psi_0^l | \hat{c}_\tau e^{-i(H-E_0)t} \hat{c}_\tau^\dagger | \psi_0^l \rangle, \quad (4)$$

$$G_\tau^{<(l)}(t) = \langle \psi_0^l | \hat{c}_\tau^\dagger e^{-i(-H+E_0)t} \hat{c}_\tau | \psi_0^l \rangle, \quad (5)$$

其中 τ 集合了轨道与自旋自由度. 由此得到杂质格林函数:

$$G_\tau^l(\omega) = \frac{-i}{\sqrt{2\pi^{3/2}}} \int_0^\infty dt (G_\tau^{>(l)}(t) + G_\tau^{<(l)}(t)) e^{i\omega t} \quad (6)$$

及谱函数 $A_\tau^l(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} G_\tau^l(\omega)$. 系统的总格林函数即为两个杂质格林函数的直和 $G(\omega) = G_\tau^A(\omega) \oplus G_\tau^B(\omega)$. 由 $A(\omega)$ 可得到 A, B 两个子格点的占据数 $n_l = \sum_\tau \int_{-\infty}^\mu d\omega A_\tau^l(\omega)$, 以此获得格点间库仑相互作用平均场的自能:

$$\Sigma_V(\omega) = zV\langle\hat{n}_A\rangle\hat{n}_B + zV\langle\hat{n}_B\rangle\hat{n}_A - zV\langle\hat{n}_A\rangle\langle\hat{n}_B\rangle. \quad (7)$$

2) 通过 Dyson 方程解得局域 Kanamori 相互作用的自能:

$$\Sigma_U(\omega) = \mathcal{G}^{-1}(\omega) - G^{-1}(\omega). \quad (8)$$

3) 通过自能与 G_0 可得到新的局域格林函数:

$$G(\omega) = G_0[\omega + \mu - \Sigma_U(\omega) - \Sigma_V(\omega)]. \quad (9)$$

其中我们需要寻找合适的化学势 μ 以保证总占据 $n_A + n_B = 3$ 不变.

4) 由 Dyson 方程得到新的 $\mathcal{G}(\omega)$:

$$\mathcal{G}^{-1}(\omega) = G^{-1}(\omega) + \Sigma_U(\omega). \quad (10)$$

返回步骤 1) 开始新一轮的循环, 直至结果收敛.

需要注意的是, 在格林函数 (4) 式与 (5) 式的计算中, 系统的纠缠熵会随时间演化不断增长, 从而显著增加计算复杂度, 并限制对低频区域的计算精度. 为在保持高精度的同时提高计算效率, 本工作采用了复时间演化方法^[54]. 该方法通过在时间演化中引入部分的虚时分量将量子态投影至低能空间, 能够有效抑制系统纠缠增长, 从而降低准确描述时间演化态所需的键维度. 我们以复时间:

$$z \equiv \int_0^t e^{-i\alpha_0 \exp(-t'/(2\pi))} dt', \quad (11)$$

取代实时间 t 进行演化, 并可通过对 α_0 的微扰展开得到实时间 ($\alpha_0 = 0$) 的动态关联函数^[54]. 在本文的计算中, 以 $\alpha_0 = 0.2$ 、步长 $dt = 0.1 \text{ eV}^{-1}$ 计算至 $t = 20 \text{ eV}^{-1}$, 并结合线性预测方法外推至 $t = 80 \text{ eV}^{-1}$. DMFT 自洽循环中采用的每轨道链长为 $N = 120$, 最大键维度设为 $\chi_{\max} = 150$. 在此设置下, DMRG 与 TDVP 的总截断误差分别控制在 $\epsilon_{\text{DMRG}} \sim 10^{-9}$ 与 $\epsilon_{\text{TDVP}} \sim 10^{-8}$ 以内. 下文中所有能量单位均采用 eV.

3 结果与讨论

3.1 无近邻相互作用下的电子结构特征

首先讨论 $V = 0$ 的情况, 其谱函数如图 2(a) 所示, 对应的轨道占据数分别为 $n_{3z^2-r^2} = 1.72$ 和

$n_{x^2-y^2} = 1.28$. 相较于图 1(b) 中的态密度, 电子关联显著重整化了谱函数的特征结构. 费米能级附近的准粒子能量被压缩, $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的范霍夫奇点变得更加尖锐. 而高能部分特征则因库仑散射而模糊化, 并在 ω 约为 -1.0 处与 2.0 以上出现了典型的 Hubbard 带. 值得注意的是, 两个轨道的上 Hubbard 带均显示出明显的多峰劈裂结构, 分别位于 $\omega \approx 2.8, 4.0, 5.6$, 而这一多峰特征在此前基于虚频轴的 DMFT 计算中尚未被解析^[8,11,13]. 这些峰位高于无相互作用态密度中相应结构的能量, 表明其来源并非源于单粒子谱的重叠, 而是强关联效应的体现. 该结构可通过相应的原子物理模型加以理解. 对于总占据数为 1.5 的双轨道系统, 其局域电子排布主要由单占据态与双占据态的叠加构成. 忽略晶体场劈裂的影响, 将每个 d 轨道单占据时的能量设为 $\epsilon_d = 0$. 在 Kanamori 相互作用下, 双占据态的能量分别为 $U - 3J$ (三重简并)、 $U - J$ (二重简并) 和 $U + J$ (非简并). 以参数 $U = 3.4$ 和 $J = 0.6$ 为例, 对于初始为单占据的基态构型, 添加一个电子将激发至双占据态, 对应的激发能量分别为 $1.6, 2.8$ 和 4.0 . 其中, 1.6 处的激发峰由于能量较低, 与准粒子能带重叠, 可能不易分辨. 类似地, 对于初始为双占据的构型, 若再加入一个电子变为三占据态, 总能量为 $3U - 5J$ (四重简并). 相对于双占据基态 $U - 3J$, 该激发过程的能量差为 $2U - 2J$, 对应谱函数中约 5.6 处的高能激发峰. 这些能量与图 2(a) 中观察到的激发峰位置大致一致, 微小的偏差可归因于 d 电子的在位能 ϵ_d 以及系统偏离原子极限所带来的修正. 上述原子极限下的分析同样适用于下 Hubbard 带的结构理解. 对于电子移除过程, 即从双占据基态激发至单占据态, 或从

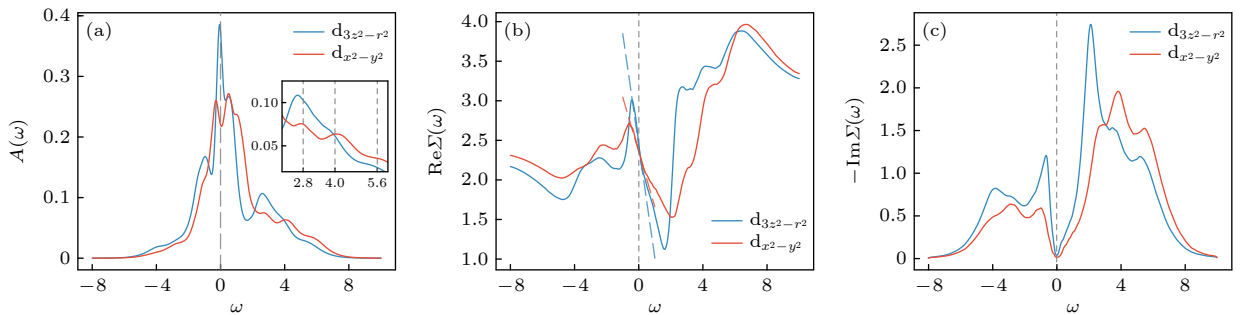


图 2 $V = 0$ 时 (a) 谱函数, 插图展示了谱函数中多重激发态特征结构的细节; (b) 自能实部; (c) 自能虚部; (b), (c) 虚线展示了两个轨道 $\text{Re}\Sigma(\omega) \sim \text{Re}\Sigma(0) + (1 - 1/Z)\omega$ 的线性拟合

Fig. 2. For $V = 0$: (a) Spectral function, inset shows the details of the multiplet excitations features; (b) real part of self energy; (c) imaginary part of self energy; dashed lines in (b), (c) show the linear fits of $\text{Re}\Sigma(\omega) \sim \text{Re}\Sigma(0) + (1 - 1/Z)\omega$.

单占据态激发至空态, 相关激发过程均对应唯一的能量跃迁, 因此理论上不会产生类似上 Hubbard 带中的多峰劈裂结构. 仅当基态具备更高占据数 (如三占据及以上) 时, 才可能出现源于多重最终态的能级劈裂. 然而, 在平均占据数为 1.5 的体系中, 高占据组态所占的谱权重本就较低, 削弱了下 Hubbard 带中激发结构的可分辨性. 计算结果也未呈现出明显的多峰结构.

电子关联特征还可通过自能进一步揭示, 如图 2(b), (c) 所示. 在费米能级附近, 自能实部 $\text{Re } \Sigma(\omega)$ 随 ω 呈线性变化, 虚部 $\text{Im } \Sigma(\omega)$ 则呈现出对 ω 的平方依赖, 两者均展现出典型的费米液体行为. 根据自能实部的重整化因子计算结果:

$$Z = \left(1 - \left. \frac{d\text{Re}\Sigma(\omega)}{d\omega} \right|_{\omega=0} \right)^{-1}, \quad (12)$$

$Z_{d_{3z^2-r^2}} \approx 0.41$ 显著小于 $Z_{d_{x^2-y^2}} \approx 0.59$, 表明前者受到更强的关联重整化. 相应地, 自能虚部显示, 在费米能级附近, $d_{3z^2-r^2}$ 轨道的准粒子激发寿命明显短于 $d_{x^2-y^2}$, 进一步反映出轨道间关联强度的差异. $d_{3z^2-r^2}$ 更强的关联效应一方面源于其轨道接近半填充状态, 另一方面则与其在费米能级附近的范霍夫奇点有关. 此前研究指出, 费米面附近的高态密度特征可显著增强局域电子关联效应^[61,62].

3.2 近邻相互作用诱导的电荷序

在讨论了 $V = 0$ 情况下的关联电子结构之后, 我们进一步引入有限近邻库仑相互作用 V , 以探究其对电子态的影响. 图 3 展示了 A 与 B 两个子格点间的密度极化随近邻库仑相互作用强度 V 的演化, 其中密度差定义为 $n_{\text{diff}} = n_A - n_B$ (以下默认 $A(B)$ 为多数 (少数) 占据子格点, 即 $n_A \geq n_B$).

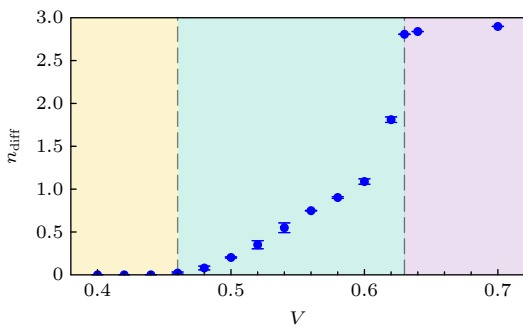


图 3 子格点密度极化 n_{diff} 随近邻相互作用强度 V 的变化

Fig. 3. Sublattice density polarization n_{diff} as a function of nearest-neighbor interaction V .

可以看出, n_{diff} 随 V 的变化大致可分为 3 个阶段. 在较小的 V 区间 ($V \leq V_{c1} \approx 0.46$) 内, 体系对密度扰动表现出较强的鲁棒性, 子格点间对称性仍然保持, 局域谱函数与 $V = 0$ 的结果在数值误差范围内一致 (图 4). 此时, 近邻库仑相互作用主要导致能带相对化学势的整体平移, 对电子关联性质影响甚微.

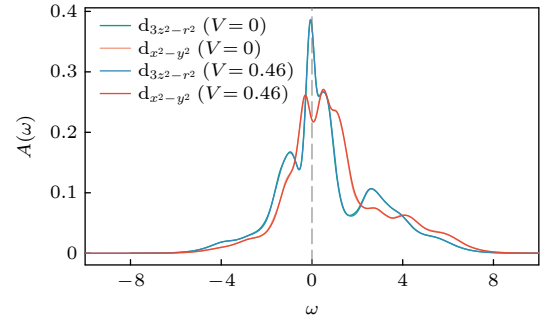


图 4 $V = 0$ 与 $V = 0.46$ 的谱函数对比

Fig. 4. Comparison of spectral functions for $V = 0$ and $V = 0.46$.

当 $V > V_{c1}$ 时, 相邻格点之间交替的高低电荷密度分布所带来的 V 项能量增益, 超过了克服局域 U 排斥所需的能量, 从而引发体系电荷密度极化, 标志着电荷有序态的形成. 随着 V 的进一步增大, 极化程度单调增强, 最终在临界值 $V_{c2} \approx 0.63$ 处达到完全极化状态. 此时一个子格点几乎处于空态, 另一子格点的电子占据数约为 3.0, 其轨道占据分别为 $n_{3z^2-r^2} = 1.65$, $n_{x^2-y^2} = 1.35$, 相比 $V = 0$ 时两轨道的占据更为接近.

图 5 展示了在电荷极化程度较低的区间 $0.48 \leq V \leq 0.56$ 内谱函数的演化行为. 随着 V 的增大以及极化程度的增强, 多数占据的子格点 A 上的谱函数在 $\omega < 0$ 区域的权重逐渐增大, 整体呈现向低能方向移动的趋势 (图 5(a), (b)). 与之相对, B 子格点的谱函数 (图 5(c), (d)) 则表现出相反的演化特征. 与此同时, $A(B)$ 格点上对应的 Hubbard 带及其多峰劈裂结构也随 V 增大而整体向低能 (高能) 方向偏移, 反映出不同子格点上激发能量在 V 增强下的重整化效应. 相较于 $V = 0$ 的情形 (参见 3.1), 对于给定的密度极化 n_{diff} , 在 A 和 B 子格点上添加一个电子所需的激发能量之差为 $\delta\omega = -zVn_{\text{diff}}$. 以 $V = 0.56$, $n_{\text{diff}} \approx 0.75$ 为例, 对应能量差为 $\delta\omega \approx 2.1$, 这与图 5(a), (c), 图 5(b), (d) 中所观察到的 Hubbard 峰之间的相对能量位移呈良好的一致性.

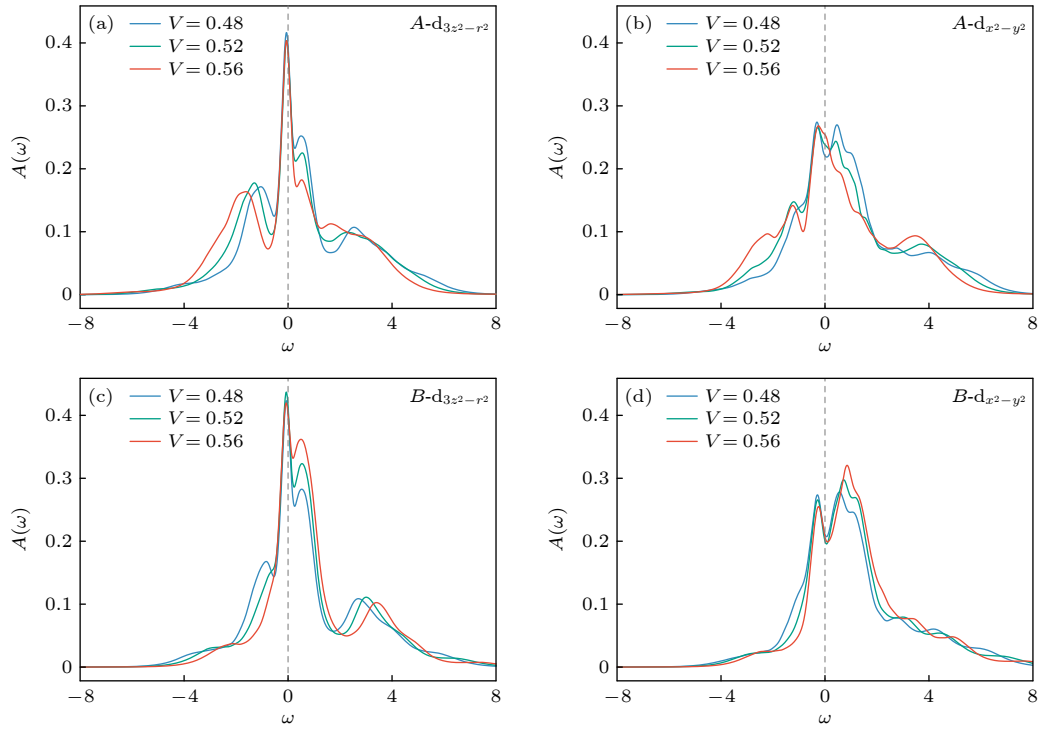

 图 5 谱函数在参数区间 $0.48 \leq V \leq 0.56$ 内的演化

 Fig. 5. Spectral functions in the parameter range $0.48 \leq V \leq 0.56$.

图 6(a)–(c) 展示了在更大 V 值范围内谱函数的演化行为. 随着 V 及密度极化 n_{diff} 的进一步增强, 谱函数相较于 $V = 0$ 时发生了显著重构. 与较小 V 情况下主要表现为谱权重平滑转移不同 (图 6(a)), 当 $V = 0.6$ 时, 谱函数结构本身已发生明显变化 (图 6(b)), 特别是在下 Hubbard 带中也出现了清晰的多峰特征. 此时体系的密度极化达到 $n_{\text{diff}} \approx 1.1$, 多数子格点 A 上的电子数接近 $n_A \approx 2.05$, 基态中三占据等高占据组态的权重显著上升. 根据前述原子极限分析, 从三占据态移除一个电子将产生一组能量间隔为 $2J = 1.2$ eV 的激发峰, 这可能对应于下 Hubbard 带中观察到的 $\omega \approx -2.5$ 和 $\omega \approx -1.3$ 的双峰结构. 两峰之间另一个相对清晰的激发峰则可能来源于受 V 重整化后的双占据组态的电子移除过程. 相比之下, 上 Hubbard 带中的多峰结构更为复杂, 反映出多个基态占据组分的协同激发所引起的多重能量结构. 对于少数占据格点 B , 其占据数 $n_B \approx 0.95$, 因而电子移除过程观察不到明显的下 Hubbard 带. 当 V 进一步增强时, 其引入的有效晶体场作用驱动体系进入完全电荷极化态. 从图 6(c) 中的谱函数可以看出, B 子格点的谱权重从费米能附近完全移除, 表明该子格点

处于近乎空态. 与此同时, A 子格点在费米能附近的谱权重也发生变化, 由此前主要由 $d_{3z^2-r^2}$ 轨道主导转变为由 $d_{x^2-y^2}$ 轨道占主导地位. 同时, 下 Hubbard 带中的多峰结构 (分别位于 $\omega = -4.1, -2.9, -1.7$) 变得更加清晰, 表明 A 子格点上的电子关联强度进一步增强, 体系行为更接近局域的原子极限.

图 6(d)–(f) 展示了与图 6(a)–(c) 中谱函数相对应的自能, 进一步揭示了 V 对不同子格点轨道关联效应的调制作用. 在体系进入完全极化、导致少数占据格点 B 的自能趋近于零之前, 在数值误差范围内, 各轨道自能的虚部 $\text{Im} \Sigma(\omega)$ 在 $\omega = 0$ 附近均呈现出典型的 ω^2 频率依赖, 表明 A 与 B 子格点在不同 V 条件下均保持费米液体行为. 总体而言, 多数占据格点 A 上的准粒子激发寿命始终短于 B , 且该差异随极化程度增强而进一步扩大. 这一趋势与 A 格点比 B 始终更接近半填充状态相一致, 符合关联效应在轨道接近半填充时最为显著的一般预期^[63].

图 7 总结了不同子格点、不同轨道的准粒子重整化因子 Z 随 V 的演化行为. 随着 V 的增大, 少数占据层中两个轨道的重整化因子呈单调增加趋势, 表明关联效应逐渐减弱. 而多数占据层的轨道

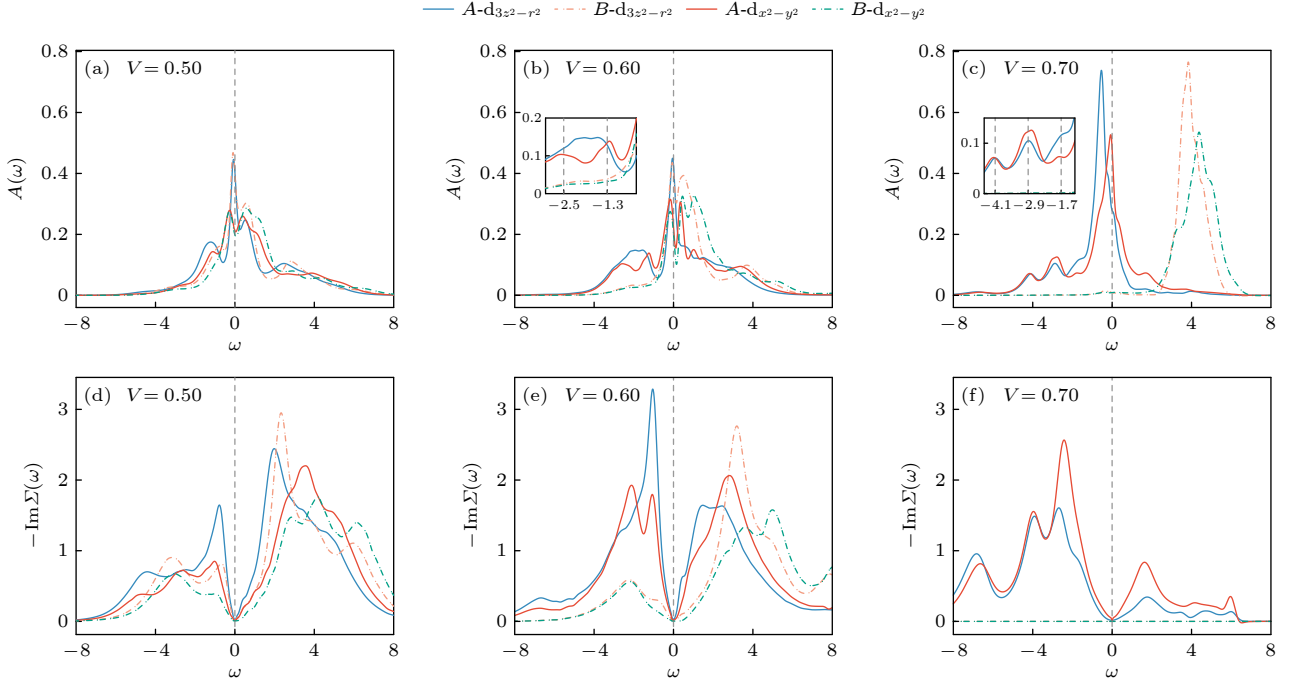


图 6 代表性 V 值的谱函数 (上) 与自能 (下), 其中 $A(B)$ 为多数 (少数) 占据格点, 内嵌图展示了下 Hubbard 带多峰结构的细节
Fig. 6. Spectral functions (top) and self energies (bottom) for representative values of V , where $A(B)$ denotes the majority (minority) occupied sublattice. Insets show the details of the lower Hubbard band features.

则表现出非单调变化, 在极化初期, Z 随 V 增大而减小, 反映出关联效应的增强, 而在 $V \geq 0.6$ 后, Z 值开始回升, 显示出关联程度有所减弱。

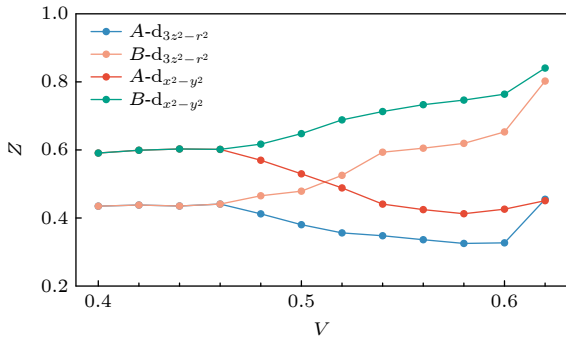


图 7 重整化因子 Z 随 V 增大的演化
Fig. 7. Evolution of renormalization factor with increasing V .

值得注意的是, $V = 0.58$ 和 $V = 0.6$ 时体系的密度极化分别达到 $n_{\text{diff}} \approx 0.9$ 与 $n_{\text{diff}} \approx 1.1$, 即 A 子格点占据分别为 1.95 和 2.05, 最接近半填充状态, 两者的 Z 值在误差范围内相当接近, 对应的关联效应达到最大. 这一结果也与图 6 中的自能的表现一致. 在完全极化后, A 格点自能虚部在 $\omega = 0$ 附近相较 $V = 0.6$ 时变得更加平缓, 表明准粒子激发寿命随之延长。

4 结 论

本文基于 DFT+DMFT 的理论框架, 并结合 Hartree 平均场处理近邻格点间库仑作用, 系统研究了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中非局域库仑相互作用驱动的电荷序行为及其对轨道选择性电子关联效应的影响. 在不包含非局域库仑相互作用时, 体系呈现典型的多轨道强关联费米液体特征, 谱函数与自能均表现出显著的轨道依赖性重整化行为, 揭示了由顶点氧诱导的 $d_{3z^2-r^2}$ 成键轨道相较于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道具有更强的关联效应. 此外, 通过高精度的实轴谱函数计算, 我们首次解析出源于原子多重态结构导致的 Hubbard 能带劈裂. 引入近邻库仑作用 V 后, 体系从子格点对称态逐步演化为电荷极化态, 最终进入完全极化相, 伴随谱函数结构的显著重构与局域关联强度的重新分布. 在 $V \leq V_{c1} \approx 0.46$ eV 区间内, 体系保持子格点对称性, 电子关联特性基本不变; 当 $V > V_{c1}$ 时, 对称性被打破, 体系进入电荷有序相, 极化程度随 V 增大而持续增强, 并在 $V_{c2} \approx 0.63$ eV 时达到完全极化状态. 值得注意的是, 计算得到的临界值 V_{c2} 与此前 cRPA 方法估算的近邻相互作用强度相当; 但鉴于 Hartree 平均场往往

高估有序态的稳定性, 计算中出现的完全极化电荷序在真实材料中实现的可能性较低, 其实际存在性仍有待进一步检验. 计算结果显示, 在极化演化过程中, Hubbard 带的能量位置及其多峰结构随 V 呈现系统性变化, 这一特征有望为后续实验提供谱学判据, 以反演材料中实际的非局域相互作用强度与电荷序程度.

本研究明确揭示了近邻非局域库仑作用在驱动电荷序形成与调控电子关联中的关键作用, 为理解高压条件下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中超导的竞争序态提供了新视角. 需要指出的是, 受限于本工作采用的原胞尺寸, 我们得到的电荷序周期为 2, 对应波矢为 (π, π) 的棋盘状或者 $(\pi, 0)/(0, \pi)$ 的条纹状电荷序, 尚无法探讨更长周期电荷序的稳定性与竞争态势, 未来工作可进一步扩展至包含更大周期或非平凡对称破缺的有序构型, 以全面揭示该体系中密度波与超导态之间的相互作用与调控机制.

参考文献

- [1] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
- [2] Wang M, Wen H H, Wu T, Yao D X, Xiang T 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 077402
- [3] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 17
- [4] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, Uchida S, Zaanen J 2015 *Nature* **518** 179
- [5] Botana A S, Norman M R 2020 *Phys. Rev. X* **10** 011024
- [6] Luo Z H, Hu X W, Wang M, Wu W, Yao D X 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 126001
- [7] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Dagotto E 2023 *Phys. Rev. B* **108** L180510
- [8] Christiansson V, Petocchi F, Werner P 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 206501
- [9] Oh H, Zhang Y H 2023 *Phys. Rev. B* **108** 174511
- [10] LaBollita H, Pardo V, Norman M R, Botana A S 2024 arXiv: 2309.17279 [cond-mat.str-el]
- [11] Lechermann F, Gondolf J, Bötzel S, Eremin I M 2023 *Phys. Rev. B* **108** L201121
- [12] Qu X Z, Qu D W, Chen J L, Wu C J, Yang F, Li W, Su G 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 036502
- [13] Shilenko D A, Leonov I V 2023 *Phys. Rev. B* **108** 125105
- [14] Wu W, Luo Z H, Yao D X, Wang M 2024 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **67** 117402
- [15] Yang Y F, Zhang G M, Zhang F C 2023 *Phys. Rev. B* **108** L201108
- [16] Cao Y Y, Yang Y F 2024 *Phys. Rev. B* **109** L081105
- [17] Gu Y H, Le C C, Yang Z S, Wu X X, Hu J P 2023 arXiv: 2306.07275 [cond-mat.supr-con]
- [18] Liu Y B, Mei J W, Ye F, Chen W Q, Yang F 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 236002
- [19] Shen Y, Qin M P, Zhang G M 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 127401
- [20] Yang Q G, Wang D, Wang Q H 2023 *Phys. Rev. B* **108** L140505
- [21] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2024 *Nat. Commun.* **15** 2470
- [22] Lu C, Pan Z M, Yang F, Wu C J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 146002
- [23] Fan Z, Zhang J F, Zhan B, Lv D S, Jiang X Y, Normand B, Xiang T 2024 *Phys. Rev. B* **110** 024514
- [24] Jiang K, Wang Z Q, Zhang F C 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 017402
- [25] Xia C L, Liu H Q, Zhou S J, Chen H H 2025 *Nat. Commun.* **16** 1054
- [26] Wang Y X, Zhang Y, Jiang K 2025 *Chin. Phys. B* **34** 047105
- [27] Yang Y F 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 017301
- [28] Xue J R, Wang F 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 057403
- [29] Ghiringhelli G, Le Tacon M, Minola M, BlancoCanosa S, Mazzoli C, Brookes N, De Luca G, Frano A, Hawthorn D, He F Z, Loew T, Moretti Sala M, Peets D, Salluzzo M, Schierle E, Sutarto R, Sawatzky G, Weschke E, Keimer B, Braicovich L 2012 *Science* **337** 821
- [30] Krieger G, Martinelli L, Zeng S, Chow L E, Kummer K, Arpaia R, Moretti Sala M, Brookes N B, Ariando A, Viart N, Salluzzo M, Ghiringhelli G, Preziosi D 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 027002
- [31] Tam C C, Choi J, Ding X, Agrestini S, Nag A, Wu M, Huang B, Luo H Q, Gao P, GarcíaFernández M, Qiao L, Zhou K J 2022 *Nat. Mater.* **21** 1116
- [32] Rossi M, Osada M, Choi J, Agrestini S, Jost D, Lee Y, Lu H, Wang B Y, Lee K, Nag A, Chuang Y D, Kuo C T, Lee S J, Moritz B, Devereaux T P, Shen Z X, Lee J S, Zhou K J, Hwang H Y, Lee W S 2022 *Nat. Phys.* **18** 869
- [33] Taniguchi S, Nishikawa T, Yasui Y, Kobayashi Y, Takeda J, Shamoto S i, Sato M 1995 *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 1644
- [34] Seo D K, Liang W, Whangbo M H, Zhang Z, Greenblatt M 1996 *Inorg. Chem.* **35** 6396
- [35] Wu G, Neumeier J J, Hundley M F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245120
- [36] Liu Z J, Sun H L, Huo M W, Ma X Y, Ji Y, Yi E K, Li L S, Liu H, Yu J, Zhang Z Y, Chen Z Q, Liang F X, Dong H L, Guo H J, Zhong D Y, Shen B, Li S L, Wang M 2023 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **66** 217411
- [37] Liu Z, Huo M W, Li J, Li Q, Liu Y C, Dai Y M, Zhou X X, Hao J H, Lu Y, Wang M, Wen H H 2024 *Nat. Commun.* **15** 7570
- [38] Shen Y 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 197104 (in Chinese) [沈瑶 2024 物理学报 **73** 197104]
- [39] Zhao D, Zhou Y B, Huo M W, Wang Y, Nie L P, Yang Y, Ying J J, Wang M, Wu T, Chen X H 2025 *Sci. Bull.* **70** 1239
- [40] Kakoi M, Oi T, Ohshita Y, Yashima M, Kuroki K, Kato T, Takahashi H, Ishiwata S, Adachi Y, Hatada N, Uda T, Mukuda H 2024 *J. Phys. Soc. Jpn.* **93** 053702
- [41] Chen K W, Liu X Q, Jiao J C, Zou M Y, Jiang C Y, Li X, Luo Y X, Wu Q, Zhang N Y, Guo Y F, Shu L 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 256503
- [42] Chen X Y, Choi J, Jiang Z C, Mei J, Jiang K, Li J, Agrestini S, García-Fernández M, Sun H L, Huang X, Shen D W, Wang M, Hu J P, Lu Y, Zhou K J, Feng D L 2024 *Nat. Commun.* **15** 9597
- [43] Wang G, Wang N N, Shen X L, Hou J, Ma L, Shi L F, Ren Z A, Gu Y D, Ma H M, Yang P T, Liu Z Y, Guo H Z, Sun J P, Zhang G M, Calder S, Yan J Q, Wang B S, Uwatoko Y, Cheng J G 2024 *Phys. Rev. X* **14** 011040
- [44] Zhang Y N, Su D J, Huang Y N, Shan Z Y, Sun H L, Huo M

- W, Ye K X, Zhang J W, Yang Z H, Xu Y K, Su Y, Li R, Smidman M, Wang M, Jiao L, Yuan H Q 2024 *Nat. Phys.* **20** 1269
- [45] Wang Y X, Jiang K, Wang Z Q, Zhang F C, Hu J P 2024 *Phys. Rev. B* **110** 205122
- [46] Yi X W, Meng Y, Li J W, Liao Z W, Li W, You J Y, Gu B, Su G 2024 *Phys. Rev. B* **110** L140508
- [47] Chen X J, Jiang P H, Li J, Zhong Z C, Lu Y 2025 *Phys. Rev. B* **111** 014515
- [48] Schollwöck U 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 259
- [49] Haegeman J, Cirac J I, Osborne T J, Pižorn I, Verschelde H, Verstraete F 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 070601
- [50] Haegeman J, Mariën M, Osborne T J, Verstraete F 2014 *J. Math. Phys.* **55** 021902
- [51] Lu Y, Höppner M, Gunnarsson O, Haverkort M W 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085102
- [52] Lu Y, Cao X D, Hansmann P, Haverkort M W 2019 *Phys. Rev. B* **100** 115134
- [53] Cao X D, Lu Y, Hansmann P, Haverkort M W 2021 *Phys. Rev. B* **104** 115119
- [54] Cao X D, Lu Y, Stoudenmire E M, Parcollet O 2024 *Phys. Rev. B* **109** 235110
- [55] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [56] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [57] Mostofi A A, Yates J R, Lee Y S, Souza I, Vanderbilt D, Marzari N 2008 *Comput. Phys. Commun.* **178** 685
- [58] Marzari N, Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* **56** 12847
- [59] Souza I, Marzari N, Vanderbilt D 2001 *Phys. Rev. B* **65** 035109
- [60] Aryasetiawan F, Imada M, Georges A, Kotliar G, Biermann S, Lichtenstein A I 2004 *Phys. Rev. B* **70** 195104
- [61] Mravlje J, Aichhorn M, Miyake T, Haule K, Kotliar G, Georges A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 096401
- [62] Kugler F B, Zingl M, Strand H U R, Lee S S B, von Delft J, Georges A 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 016401
- [63] Georges A, Medici L d, Mravlje J 2013 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **4** 137

SPECIAL TOPIC—Research progress on nickelate superconductors

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

DU Zhengzhong¹⁾ LI Jie¹⁾ LU Yi^{1)2)†}

¹⁾ (National Laboratory of Solid State Microstructures, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

²⁾ (Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

(Received 8 May 2025; revised manuscript received 27 May 2025)

Abstract

The bilayer nickelate $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, a member of the Ruddlesden–Popper series, has recently received significant attention due to its superconductivity under high pressure (above 14 GPa) with a transition temperature of approximately 80 K. Its unique bilayer structure results in an electronic configuration significantly different from those observed in cuprates and infinite-layer nickelates. Consequently, understanding its correlated electronic structure and superconducting mechanism has become a topic of major scientific importance. Recent experimental observations have further identified the coexistence of charge and spin density wave orders in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, suggesting a complex interplay between various competing electronic phases and superconductivity.

In this work, the charge order in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ is investigated using a low-energy effective model that explicitly includes the Ni- e_g orbitals. By employing a combined density functional theory and dynamical mean-field theory (DFT+DMFT) framework, the influences of the nearest-neighbor Coulomb interaction V on charge ordering and electronic correlation effects are investigated, with nonlocal interactions treated at the Hartree approximation level. Our computational method features a newly developed tensor-network impurity solver, in which a natural-orbital basis and complex-time evolution are utilized, facilitating efficient and accurate evaluation of the Green's function on the real-frequency axis.

Our analysis indicates that for interaction strengths below a critical value ($V \leq V_{c1} \approx 0.46$ eV), the system retains sublattice symmetry, resulting in minimal changes of the spectral function. Several high-energy fine structures identified within the Hubbard bands correspond to the residual atomic multiplet excitations, enabling the extraction of effective Hubbard parameters. When $V > V_{c1}$, the sublattice symmetry is disrupted and the system transitions to a charge-ordered state. Spectral features systematically evolve with the increase of charge order, providing a clear benchmark for quantitatively evaluating the degree of charge disproportionation based on experimental data. The quasiparticle weight Z exhibits a nonmonotonic behavior with the increase of V , reaching a minimum value of nearly $V \approx 0.60$ eV in the more populated sublattice as it approaches half-filling. When the interaction further increases beyond $V_{c2} \approx 0.63$ eV, the system becomes fully charged polarized, characterized by one sublattice becoming almost empty and the other substance being nearly three-quarters filled.

These findings underscore the critical role of nonlocal Coulomb interactions in driving charge disproportionation and regulating electron correlation, thereby providing new insights into the low-energy ordering phenomena of bilayer nickelates.

Keywords: nickelate superconductors, charge ordering, dynamical mean-field theory

PACS: 71.27.+a, 71.10.Fd, 74.70.-b

DOI: [10.7498/aps.74.20250604](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250604)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250604](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250604)

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFA1403000) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12274207).

† Corresponding author. E-mail: yilu@nju.edu.cn

专题: 镍基超导研究进展

Ruddlesden-Popper 相层状镍基超导配对机理及相关物性的弱耦合理论研究*

张铭^{1) #} 刘玉波^{2) #} 邵芷嫣^{3) #} 杨帆^{3) †}

1) (浙江理工大学物理系, 全省量子物态与光场调控重点实验室, 杭州 310018)

2) (中国科学院理论物理研究所, 北京 100190)

3) (北京理工大学物理学院, 北京 100081)

(2025 年 8 月 30 日收到; 2025 年 9 月 25 日收到修改稿)

压力下双层镍氧超导体展现出高达 80 K 的超导临界温度, 使 Ruddlesden-Popper (RP) 相层状镍氧化物成为研究非常规高温超导机制的新平台. 本文从弱耦合理论计算角度出发, 系统回顾了近期在 RP 相层状镍酸盐中非常规超导配对机制的理论研究进展, 内容涵盖配对对称性、主导轨道成分及其自旋涨落特征等方面, 涉及加压条件下的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 块材以及常压条件下的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜等多个体系. 这些材料普遍表现出以 $\text{Ni-}3d_{z^2}$ 与 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道为主导的低能电子自由度. 在 RP 块材中, 无规相近似、泛函重整化群和涨落交换近似等弱耦合方法普遍支持一种由自旋涨落介导、以层间 d_{z^2} 轨道为主导的 $s^\pm$ 波配对机制. 其中, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 块材的超导可能与费米面上 γ 口袋的出现密切相关, 该口袋源于 d_{z^2} 轨道成键态的金属化过程. 另一方面, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的超导特性主要取决于洪特耦合强度和掺杂浓度, 而非能带细节; 而 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 则因层间约瑟夫森效应, 呈现出穹顶型的压力-超导相图. 对于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜, 理论研究表明其可能存在 $s^\pm$ 波与 d_{xy} 波竞争的配对特征. 此外, 常压下的自旋密度波序与超导存在紧密联系. 整体而言, 弱耦合理论不仅解释了实验现象, 还为在常压下实现高温超导提供了理论思路.

关键词: 非常规超导, 配对对称性, 镍基超导, 弱耦合理论**PACS:** 74.20.-z, 74.20.Rp, 74.70.-b, 74.78.-w**DOI:** 10.7498/aps.74.20251179**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251179

1 引言

近期, Ruddlesden-Popper (RP) 相层状镍氧化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在高压条件下展现出高达 80 K 的超导临界温度^[1-3], 标志着继铜基、铁基之后又一类潜在的非常规高温超导体系的发现, 引起了广泛关注. 后续的实验研究相继在 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ^[4-7], $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ ^[8] 等同类材料中观测到了超导信号, 进一步拓展了 RP 相镍氧化物家族的研究范畴. 纯 RP 相体系

可以由通式 $R_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 1, 2, 3, \dots, \infty$) 表示, 其中 R 为稀土元素, 由 n 层 NiO_6 八面体沿 c 轴方向交错堆叠构成, 典型代表包括 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. 而杂化 RP 相镍氧化物 (如 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$) 则是由不同层 NiO_6 八面体沿 c 轴交替排列所形成.

尽管实验已经揭示出这些材料丰富的物性特征, 如压力诱导的结构相变^[1,4,8]、密度波序^[8-17]以及轨道劈裂行为^[18-21]等, 但其超导配对机制仍缺乏清晰的理论解释. 尤其是在高压实验条件下, 有

* 国家自然科学基金 (批准号: 12234016, 12074031) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: yangfan_blg@bit.edu.cn

限的能带信息使得超导电子结构的细节难以直接获取,从而限制了对配对称性及驱动机制的明确判断.因此,从理论层面系统构建合适的低能有效模型,并借助多体理论方法揭示其超导特征,成为当前该领域亟待解决的核心问题.

在这一背景下,弱耦合理论图像为理解 RP 相镍基氧化物的超导性提供了有力工具.通过紧束缚模型结合多轨道 Hubbard 型相互作用,可以捕捉体系低能电子的关键自由度.在此基础上,无规相近似 (RPA)^[22]、泛函重整化群 (FRG)^[23]、涨落交换近似 (FLEX)^[24] 等弱耦合方法被广泛应用于分析超导配对的可能通道、主导轨道成分及其与自旋涨落的耦合特征.这些研究不仅为理解 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的高压超导机制提供了理论支撑,同时也对 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 与 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 等相关体系在不同压力和掺杂条件下的配对对称性进行了预测与验证.

目前,对镍基超导的实验和理论综述^[25-28]各有侧重,而本文系统梳理并总结了近年来围绕 RP 相层状镍基超导体在弱耦合理论框架下的研究进展,重点讨论 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 与 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 等材料在不同压力与掺杂条件下的配对对称性、主导轨道及其与自旋涨落的耦合特征.通过比较不同计算方法所得结论之间的一致性与差异性,探讨超导态与母态密度波序之间的可能联系,并展望常压下实现高温超导的理论途径,为理解镍基超导体的本质机制提供理论支持与思路参考.第 2 节简要介绍实验对几种 RP 相镍氧材料在超导态和正常态中观测到的结构和物性特征.第 3 节则介绍基于密度泛函理论 (DFT) 计算得到的能带结构.第 4 节梳理并总结几种弱耦合方法在 RP 相层状镍基超导材料的配对机理方面的研究进展.第 5 节则重点梳理和总结弱耦合方法在该类材料自旋密度波 (SDW) 方面的研究现状.第 6 节对弱耦合理论在 RP 相层状镍基超导配对机理及相关物性研究中取得的成果作一个简单的总结和展望.

2 RP 相镍基材料的实验进展

2023 年,中山大学王猛团队与合作者^[1]对双层 RP 相镍氧材料 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 进行了压力调控的研究.研究表明,在 10 GPa 附近,体系会发生结构相变;当压力超过 14 GPa 时,体系被观测到超导信号,其超导临界温度 T_c 约为 80 K.如图 1(c) 和图 1(d)

所示,后续的低温零电阻以及完全抗磁性实验证据确认 RP 相镍基材料是继铜基超导体之后的第二类进入液氮温区的氧化物高温超导体^[2,3].图 1(a) 展示了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的晶体结构,每个元胞包含四层与 CuO_2 面类似的 NiO_2 面结构.其中两个双层之间被 La 原子分隔导致耦合很弱,所以该材料的晶格结构通常被进一步提炼为双层结构.双层之间借助镍与内顶角氧形成的 Ni—O—Ni 键实现层间耦合.如图 1(b) 所示,常压时该键角为 168° ,对应 A_{mam} 空间群,加压到约 10 GPa 时键角变为 180° ,体系对称性变为 F_{mmm} 空间群.

一部分实验对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的超导配对机制进行了深入研究.超快动力学实验对常压材料的正常态电子行为进行探测,发现无明显的相干声子振荡信号^[29],说明该材料的电声耦合强度可能无法驱动 $T_c = 80$ K 的高温超导.Andreiev 反射谱实验对超导能隙的测量发现隧穿谱中普遍存在一个零偏压电导峰^[30],可能反映相位变号特征的多分量能隙结构.此外,角分辨光电子能谱 (ARPES) 观测到明显的能带压缩^[18]、光电导谱实验观测到宽的并且分解为两支 Drude 峰的行为^[31].这些实验结果都表明压力下的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 并非是由电声耦合驱动的常规超导体.

典型的非常规超导体如铜氧化物高温超导体、铁基超导体以及重费米子超导体等的一个共同特征是母体为反铁磁体或具有短程反铁磁涨落,这种自旋关联很可能是驱动体系形成高温超导配对的重要因素.因此探测 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 体系的密度波性质是该领域的重要研究方面.实验上,如图 2(a) 所示,电阻-温度曲线的扭结表明可能存在密度波态.对多晶 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 上的 ^{139}La 的核磁共振 (NMR),实验表明其在约 150 K 时出现密度波信号^[9],并被 μ 子散射 (μSR)^[10,11]、NMR^[12,13] 以及软 X 射线散射 (RIXS) 实验证实^[14,15].其中,RIXS^[14,15] 和 NMR^[12] 实验探测到该密度波的波矢约为 $(0.5\pi, 0.5\pi)$,图 2(b) 展示了 RIXS 的实验结果.这种密度波对应实空间的磁矩分布如图 2(c) 所示,称为对角双条纹结构.

另一部分实验则致力于通过调控实验参数以提高镍基超导的临界温度 T_c .通过调控压力, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 展现出一种非典型的超导相图,其临界温度随压力升高迅速增加,在约 18 GPa 处达到峰值 $T_c \approx 83$ K,随后随压力继续升高而逐渐下

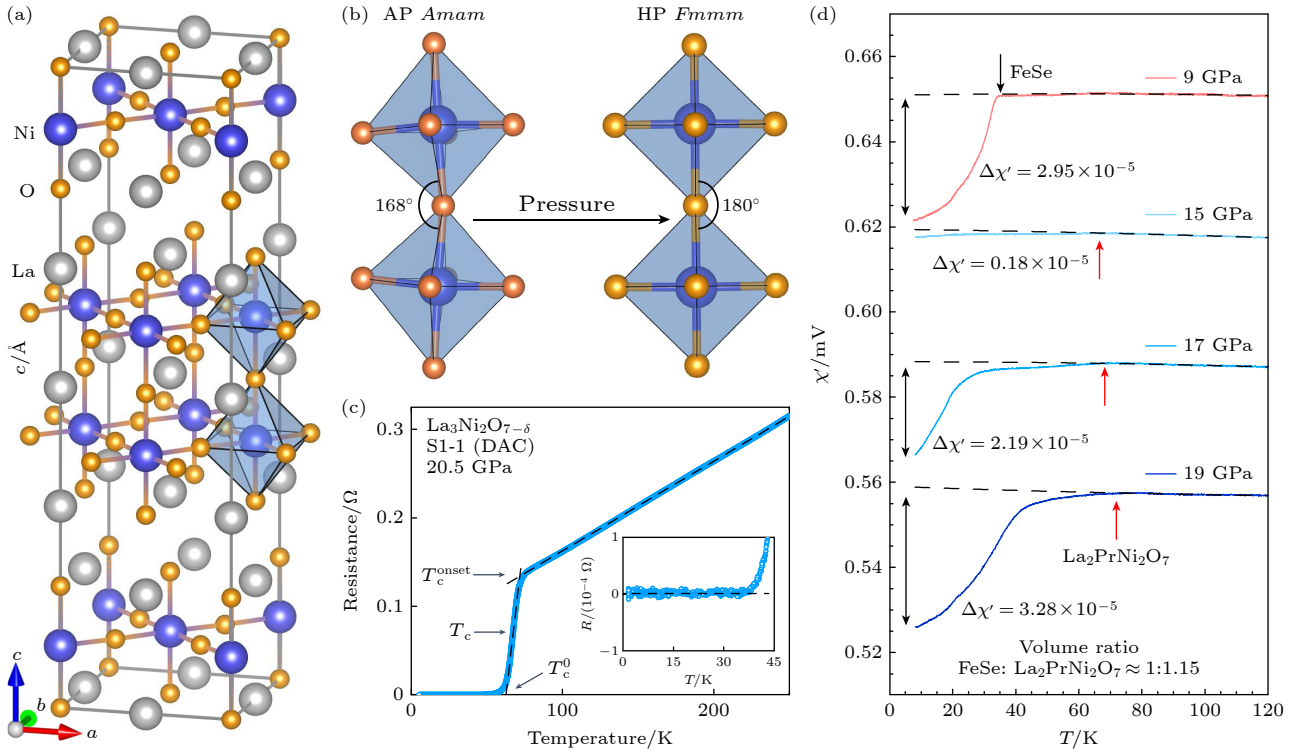


图1 加压 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的晶格结构和超导电性 (a) 结构侧视图^[1]. (b) 压力导致的结构相变^[1], 层间 Ni—O—Ni 键角由 168° 转变为 180° . (c) 20.5 GPa 压力下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电阻-温度曲线^[2], 插图为低温零电阻区域的放大图. (d) 以 FeSe 为对照, 不同压力下 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 的磁化率-温度曲线^[3], 当压力超过 17 GPa 时存在明显的抗磁信号

Fig. 1. Crystal structure and superconductivity of pressurized $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. (a) Side view of the crystal structure^[1]. (b) Pressure-induced structural phase transition, the interlayer Ni—O—Ni bond angle changes from 168° to 180° ^[1]. (c) Temperature dependence of resistivity for $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ under 20.5 GPa. The inset shows a magnified view of the zero-resistance region at low temperature^[2]. (d) Temperature-dependent magnetic susceptibility of $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ under different pressures, using FeSe as a reference. A clear diamagnetic signal emerges when the applied pressure exceeds 17 GPa^[3].

降, 形成一个近似“右三角”形状的压力- T_c 相图 (图 3)^[32]. 实验上还使用同为 La 系的 Pr 和 Sm 等元素分别对 La 进行元素替代, 得到的 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ ^[3,33] 和 $\text{La}_2\text{SmNi}_2\text{O}_7$ ^[34] 在压力下仍然为高温超导体, 且分别具有更大的超导体积比和更高的 T_c (92 K).

此外, RP 相层状镍基材料家族的层数也是一个重要的调控参数. 多个研究组在加压的三层 RP 相镍氧化物 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中观测到超导电性^[4-7], 其超导 T_c 在 69.0 GPa 附近具有 30 K 左右. 虽然超导 T_c 较 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 略低, 但其超导体积率超过 80%, 被确定为体超导. ARPES 实验测得其在费米能级附近存在一个具有强 $3d_{z^2}$ 轨道特征的平坦能带, 表明其与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 具有相似的电子关联性^[19]. 而 X 射线衍射 (XRD) 和中子衍射等测量表明其晶体空间群在常压时为 $P2_1/a$, 属于单斜晶系, 加压到约 15 GPa 发生结构相变, 进入 $I4/mmm$ 的四方相, 如图 4(a) 所示^[4]. 伴随着结构相变, 体系进入

超导态, 其超导-压力相图如图 4(b) 所示. 扫描电子隧道显微镜 (STM) 和中子衍射等实验表明常压下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 为金属, 在约 140 K 时存在交织的非公度的 SDW 和电荷密度波 (CDW)^[16,17].

除了上述纯相 RP 镍氧化物, 研究者在交替堆垛的 RP 相镍氧化物中也观测到超导电性, 例如 1313 结构的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ^[36,37] 以及 1212 结构的 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ ^[8]. 其中 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 的晶格结构如图 4(c) 所示, 由单层和双层的 NiO_6 八面体沿 c 轴方向交替堆垛. 常压时在约 170 K 处体系出现密度波转变, 且该转变温度随着压力增大而逐渐增加. 约 11.7 GPa 时, 伴随密度波序的压制, 体系表现出超导电性. 超导 T_c 随着压力的增加迅速升高, 并在约 21 GPa 达到最大值 64 K, 如图 4(d) 所示. 值得注意的是, $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 在约 4.5 GPa 经历了从正交相向四方相的结构转变, 但与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 不同, 该结构转变对其密度波态和超导行为影响

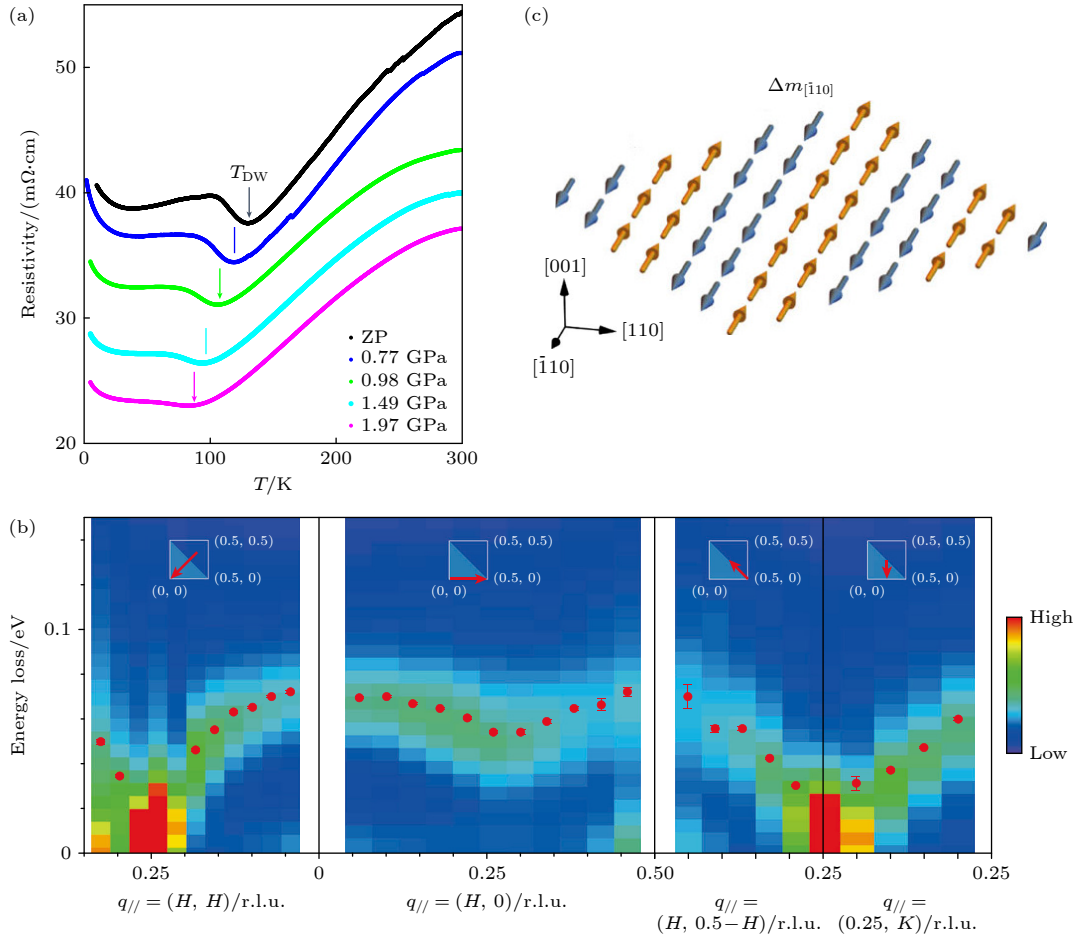


图 2 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中密度波性质的实验探测 (a) 不同压力下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中电阻与温度的关系, 箭头表示密度波的相变温度^[10]; (b) 沿高对称方向的 RIXS 强度图^[14], 红色实心点为磁激发强度的峰值位置; (c) 波矢为 $(\pi/2, \pi/2)$ 的 SDW 在实空间的示意图^[15]

Fig. 2. Experimental probes of density-wave properties in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$: (a) Temperature dependence of resistivity under various pressures, with arrows indicating the density-wave transition temperature^[10]; (b) RIXS intensity map along high-symmetry directions^[14], where red solid circles mark the peak positions of magnetic excitation intensity; (c) real-space schematic of the spin-density wave (SDW) with wave vector $(\pi/2, \pi/2)$ ^[15].

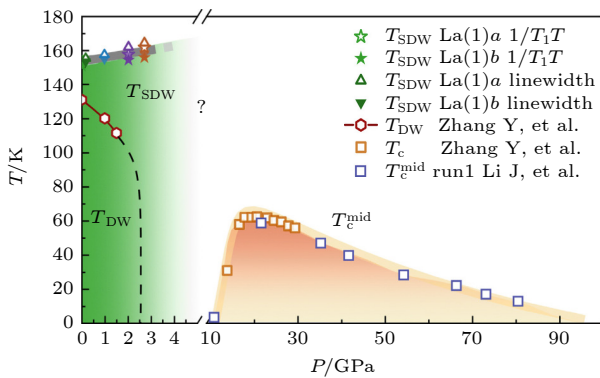


图 3 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的全压力-温度相图, 压力范围从常压到 100 GPa^[35]

Fig. 3. Temperature-pressure phase diagram of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ covering the full pressure range from ambient pressure to 100 GPa^[35].

甚微, 暗示晶格自由度在该体系中作用较弱^[8]. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 块体只在高压下表现出超导性. 然而, 目

前许多可以探测材料性质的实验难以在高压下进行, 给探测超导相 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 块体的性质带来难度, 从而限制了人们对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的超导性质的进一步认知. 此外, 实现高压条件的难度也限制了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 块体材料在工业上的应用. 因此, 人们希望找到 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在常压下实现超导的方法. 近期, 我国南方科技大学研究组与美国斯坦福大学研究组独立发现, 生长在 SrLaAlO_4 衬底 (001) 面厚度仅有几层元胞的 $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超薄膜在常压下具有临界温度超过 McMillan 极限 (≈ 40 K) 的高温超导^[38-41]. 这一发现引起了广泛的研究兴趣.

生长在 SrLaAlO_4 衬底上的 $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜为四方结构, 空间群为 $I4/mmm$, 与高压下的块体相似^[42,43] (图 5(a)), 晶格常数 a 与常压块体相比减少约 2%, 而 c 相对于常压块体增加约 1%^[20,39,40,42].

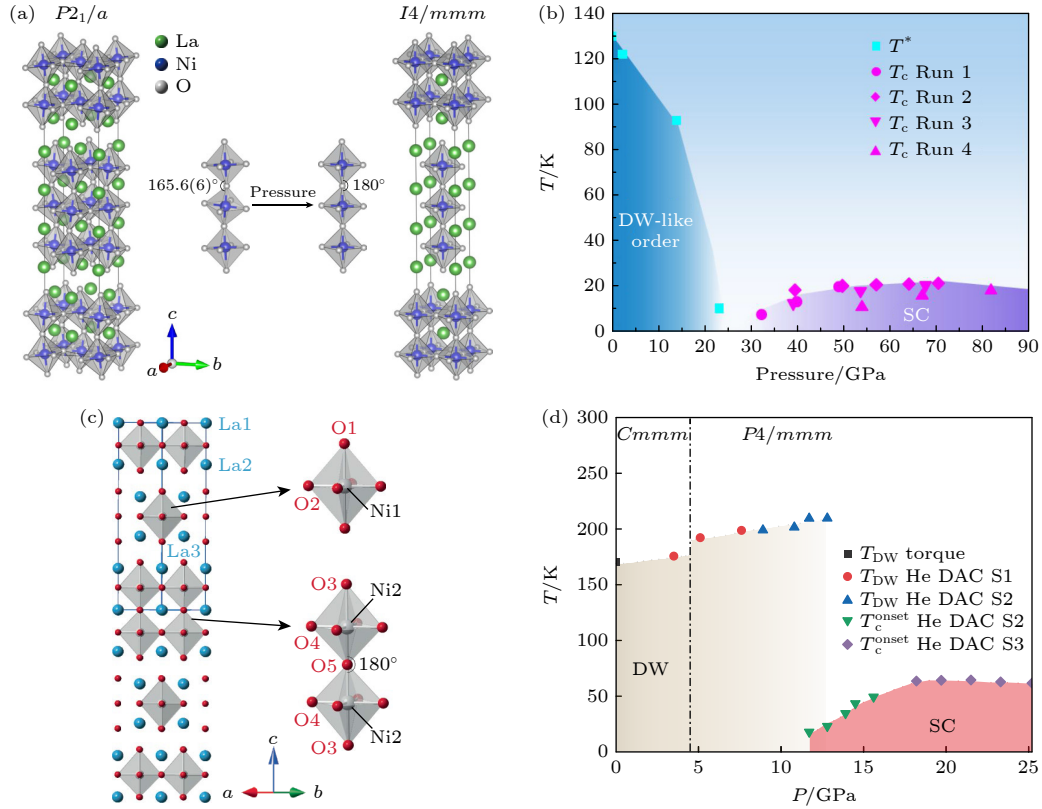


图 4 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 和 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 的结构示意图以及超导-压力相图 (a) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在常压 (左图) 以及加压 (右图) 时的结构示意图^[4]; (b) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的超导-压力相图^[5]; (c) $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 的结构示意图 (左图) 以及单层和双层 NiO_6 八面体堆叠单元 (右图)^[8]; (d) $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 的超导-压力相图^[8]

Fig. 4. Structural schematics and superconductivity-pressure phase diagrams of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ and $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$: (a) Crystal structures of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ at ambient pressure (left) and under high pressure (right)^[4]; (b) superconductivity-pressure phase diagram of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ^[5]; (c) crystal structure of $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ (left) and stacking units of single- and double-layer NiO_6 octahedra (right)^[8]; (d) superconductivity-pressure phase diagram of $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ ^[8].

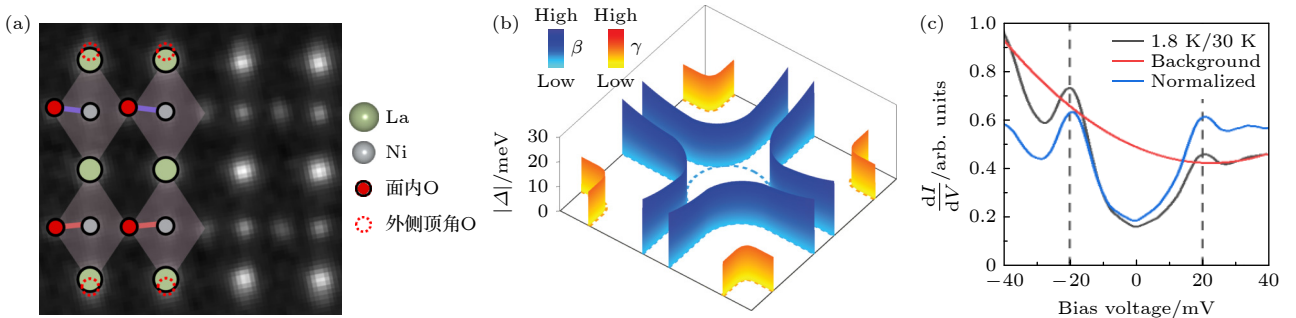


图 5 (a) 生长在 SrLaAlO_4 衬底上的 $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的结构^[43]; (b) ARPES 实验测得的 SrLaAlO_4 衬底上的 $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的超导能隙在费米面上的分布^[44]; (c) 生长在 SrLaAlO_4 衬底上的 $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的 STM 实验结果^[45], 黑色为原始数据, 红色为背景信号, 蓝色为扣除背景的谱

Fig. 5. (a) Structure of $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ thin films grown on SrLaAlO_4 substrates^[43]; (b) superconducting gap distribution on the Fermi surface of $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ thin films on SrLaAlO_4 substrates measured by ARPES^[44]; (c) STM measurements of $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ thin films grown on SrLaAlO_4 substrates^[45], where the black curve shows the raw data, the red curve indicates the background signal, and the blue curve represents the background-subtracted spectrum.

研究者通过 ARPES, STM 等实验手段对生长在 SrLaAlO_4 衬底的 $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的超导性质进行了探测. ARPES 实验测得布里渊区的对角线

附近区域不存在能隙节点 (图 5(b))^[44]. STM 实验得到形状接近“V”的谱 (图 5(c))^[45], 表明费米面上可能存在能隙节点.

此外, 研究者还研究了空穴掺杂^[21,46]和压力(包括衬底产生的应力和静水压)^[38,43,47,48]对 $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜性质的影响. 主要结果包括: 超导临界温度随空穴掺杂程度增加而先升高再降低^[46], 受到衬底提供的压缩应力的薄膜的结构类似高压下的块体, 而受到拉伸应力的薄膜的结构类似常压下的块体^[43], 施加静水压使得在常压下不超导的薄膜表现出超导电性^[47]等.

3 RP 相镍基材料能带结构的实验和理论研究

能带结构是研究 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导电性和配对机理的重要出发点. 通过 DFT 计算得到的块体 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电子结构如图 6(a) 和图 6(c) 所示, 其中图 6(a) 和图 6(c) 分别为在 29.5 和 1.6 GPa 压力下的能带结构^[1]. 由图中的态密度可知, 体系的低能自由度以 Ni- $3d_{x^2-y^2}$ 和 Ni- $3d_{z^2}$ 轨道为主. 如图 6(b) 所示, 高压下的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 存在 3 个费米口

袋, 分别为围绕 Γ 点的电子型费米口袋 (记为 α) 和围绕 M 点的两个空穴型费米口袋 (记为 β 和 γ). 而在常压下, d_{z^2} 轨道的成键态能带 (图 6(c) 箭头所指) 完全在费米能级以下, γ 费米口袋消失, 如图 6(d) 所示.

理论计算上, 对比图 6(a)—(d) 可知, 加压的主要效果在于成键的 d_{z^2} 能带被抬高至跨越费米能, 并形成 γ 费米口袋, 即该能带被金属化. 结合只有高压下的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 才为超导体的实验结论, d_{z^2} 轨道的成键态被金属化 (对应 γ 费米口袋的出现) 被视为该体系实现超导的重要条件之一. 实验上, ARPES 探测了常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的能带结构^[18]. 如图 6(e) 所示, d_{z^2} 轨道的成键态能带位于费米能级以下, 这一结果与图 6(c) 所示的 DFT 能带一致. 除此之外, 实验上还观测到由相互作用导致的能带压缩. 受限于高压环境, ARPES 还无法探测压力下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的能带结构. 对于压力下的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, d_{z^2} 轨道的成键态是否被金属化还缺乏实验证据.

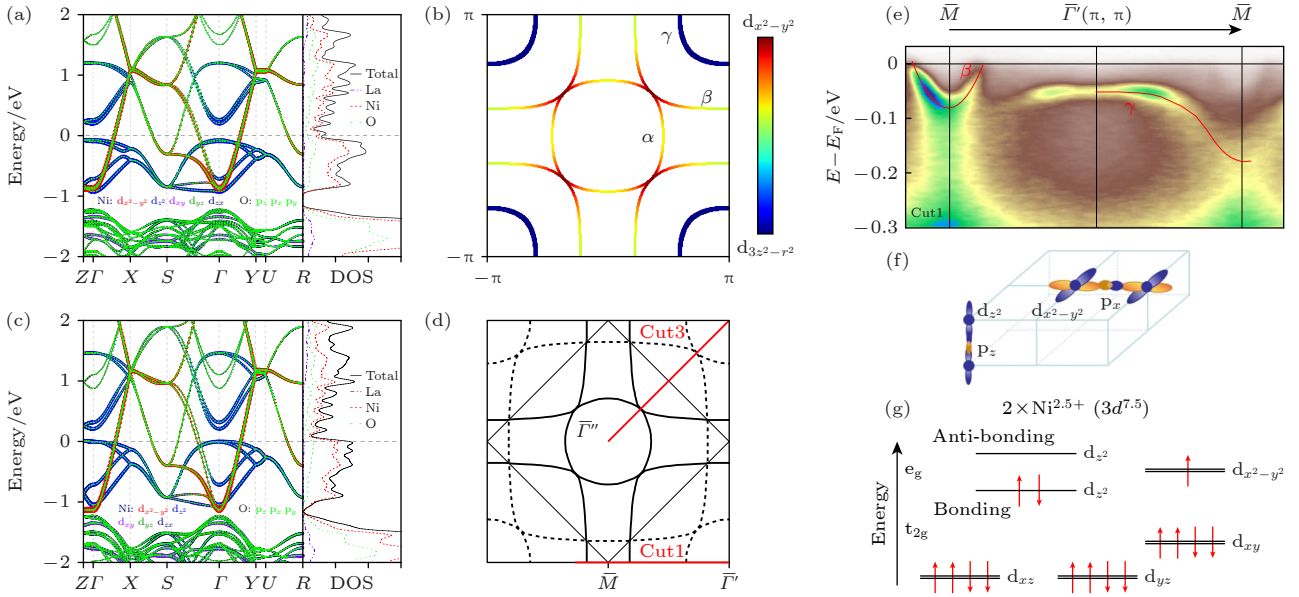


图 6 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电子结构特征 (a) 高压 (29.5 GPa) 下的能带结构及各轨道成分的态密度^[1]; (b) 对应图 (a) 的费米口袋^[49], 颜色表示轨道成分; (c) 低压 (1.6 GPa) 下的能带结构及各轨道成分的态密度^[1]; (d) 与图 (c) 对应的费米口袋^[18]; (e) 常压下 d_{z^2} 轨道成键态能带 (即 γ) 位于费米能级以下的 ARPES 实验证据^[18]; (f) Ni- $d_{x^2-y^2}$ 轨道和 Ni- d_{z^2} 轨道通过与 O- $p_{x,y}$ 轨道和 O- p_z 轨道杂化成键^[1]; (g) 原胞内 2 个 Ni 原子的 3d 电子能级结构与占据情况^[1]

Fig. 6. Electronic structure characteristics of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. (a) Band structure and orbital-resolved density of states at high pressure (29.5 GPa)^[1], with black arrows indicating the bonding d_{z^2} band; (b) corresponding Fermi surface pockets from panel (a), with colors denoting orbital characters^[49]; (c) band structure and orbital-resolved density of states at low pressure (1.6 GPa)^[1], with black arrows marking the bonding d_{z^2} band; (d) Fermi surface pockets corresponding to panel (c)^[18]; (e) ARPES evidence showing that the bonding d_{z^2} band (γ band) lies below the Fermi level at ambient pressure^[18]; (f) schematic of bonding formation between Ni- $d_{x^2-y^2}$ and Ni- d_{z^2} orbitals via hybridization with O- $p_{x,y}$ and O- p_z orbitals^[1]; (g) schematic of the 3d energy-level splitting and electron occupancy of the two Ni atoms in the unit cell^[1].

根据 DFT 计算结果可知, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的能带结构可以被总结为一个双层两轨道模型. 其中, 如图 6(f) 所示, 面内的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道通过与面内 O- $p_{x,y}$ 轨道杂化产生有效跃迁, 而层间的 d_{z^2} 轨道通过与层间的 O- p_z 轨道杂化产生有效跃迁. 计算可知后者的跃迁系数最大, 造成 d_{z^2} 轨道电子的成键态和反键态具有较大的劈裂. 通过 Ni 原子的价态分析, 可以得到 Ni- $3d_{x^2-y^2}$ 和 $3d_{z^2}$ 两轨道的填充情况. 在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中, Ni 为 +2.5 价, 离子最外层为 7.5 个 3d 轨道电子 (不考虑自旋). 如图 6(g) 所示, 处于氧八面体环境下的局域 Ni-3d 轨道能级被劈裂成三个满填充的低能 t_{2g} 轨道和两个部分填充的高能 e_g 轨道, 其中 d_{z^2} 的成键态被填满而反键态未被填充, 导致该轨道的填充分数接近半满. 而 $d_{x^2-y^2}$ 轨道则接近 1/4 填充.

此外, DFT 计算亦揭示了 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在高压

下 ($I4/mmm$ 相) 具有与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 相似的能带特征^[50-56], 如图 7(a) 所示, 其中各轨道的态密度显示在图 7(b). 可以看出, 体系的低能电子态主要由 Ni- $3d_{x^2-y^2}$ 与 $3d_{z^2}$ 轨道主导. 在价带区, Ni- t_{2g} 轨道几乎完全填充, 而 e_g 轨道则部分填充, 两个轨道的占据数均接近 1/3, 显示出较弱的轨道极化. 与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 类似, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中的层间耦合主要通过 Ni- $3d_{z^2}$ 轨道和 O- p_z 轨道的 Ni—O—Ni 杂化实现. 这种强层间耦合使得 $3d_{z^2}$ 轨道主导的能带分裂为成键态、非成键态和反键态 (见图 7(a)). 同样与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 类似, 压力将 d_{z^2} 轨道的成键态能带的顶部抬升至费米能级附近, 导致布里渊区 $M(\pi, \pi)$ 点附近可以形成 γ 空穴口袋, 这一行为被认为与超导态的出现密切相关. 而 d_{z^2} 轨道的非成键态能带是 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中没有的新能带, 该能带在 Γ 点附近费米能级处有一个局部带底, 因此在 Γ 点附近可以

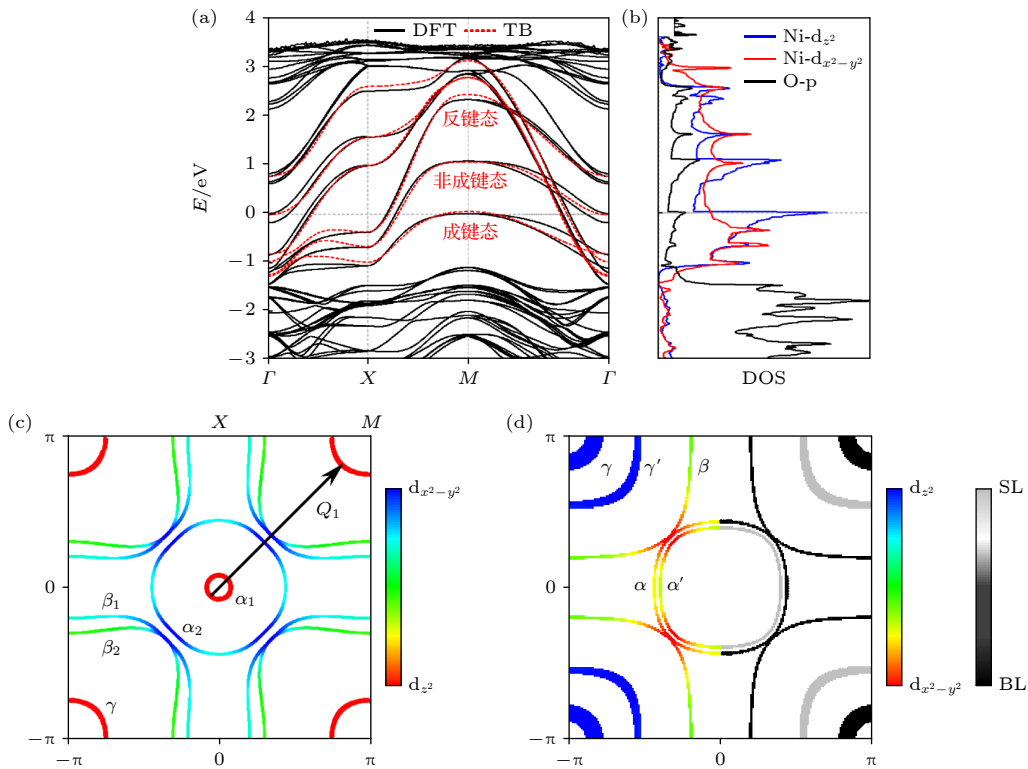


图 7 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的能带结构和费米面以及 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 的费米面 (a), (b) 依据实验参数得到的能带结构和投影态密度^[57]; (c) 图 (a) 中紧束缚能带在第一布里渊区中形成的费米面, 其中有 5 个费米口袋, 颜色表示 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的相对贡献^[57]; (d) $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 的费米面, 图中左半部分的配色方案表示 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的相对贡献, 而右半部分的配色方案表示 Ni 原子在单层和双层子系统中的相对贡献^[58]

Fig. 7. Band structure and the Fermi surface of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, and the Fermi surface of $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$: (a), (b) Band structure and the projected density of state calculated from the experimental results^[57]; (c) Fermi surface in the first Brillouin zone corresponding to the tight-binding band structure in panel (a), in which there exist five pockets, with the color representing the relative weight of the d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals^[57]; (d) Fermi surface of $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$, where the color of the left half represents the relative weight of the d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals, and the color of the right half represents the relative weight of the monolayer (SL) and the bilayer (BL) parts^[58].

形成一个 α_1 电子口袋, 该能带也可能对配对机制很重要. 除了 γ 和 α_1 口袋外, 反键的 d_{z^2} 轨道与 $d_{x^2-y^2}$ 轨道杂化形成空穴的 β_1 和 β_2 口袋, $d_{x^2-y^2}$ 轨道还会形成围绕着 Γ 点的 α_2 电子口袋, 如图7(c)所示. 由于ARPES^[19]以及DFT^[52,57]计算均显示出 γ 和 α_1 口袋较小, 它们的存在与否对能带结构细节非常敏感, 因此, 晶格参数的微小改变可能导致这两个口袋的存在或消失.

对于交替堆垛的镍氧化物 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$, DFT 对其电子结构的计算结果表明, 体系的低能自由度同样由 $\text{Ni-3d}_{x^2-y^2}$ 与 Ni-3d_{z^2} 轨道主导, 并且双层与单层之间的耦合强度较弱, 可以解耦为两个子系统. 其中双层子系统的能带特征与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 类似, 单层子系统的 $d_{x^2-y^2}$ 与 d_{z^2} 轨道也在费米面附近

近提供额外的能带, 导致费米面由5个口袋组成, 如图7(d)所示. 加压的效果与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 类似, 使得成键的 d_{z^2} 能带被抬高^[58-61].

为了解常压下生长在 SrLaAlO_4 衬底的 $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的电子结构, 多个研究组对该材料进行了ARPES探测^[20,21,62], 图8展示了具有代表性的结果, 其中图8(a)和图8(b)来自文献^[62], 图8(c)和图8(d)来自文献^[20]. 图8(a)和图8(c)为ARPES观测结果, 图8(a)为文献^[62]所述的工作测得的费米面形状, 深色部分为费米面所在位置; 而图8(c)为文献^[20]所述的工作测得的沿高对称线的能带, 图中标记了 β 和 γ 能带的位置, 其中 γ 能带的顶部位于蓝色区域. 图8(b)和图8(d)展示了分析ARPES结果得到的费米面. 结果表

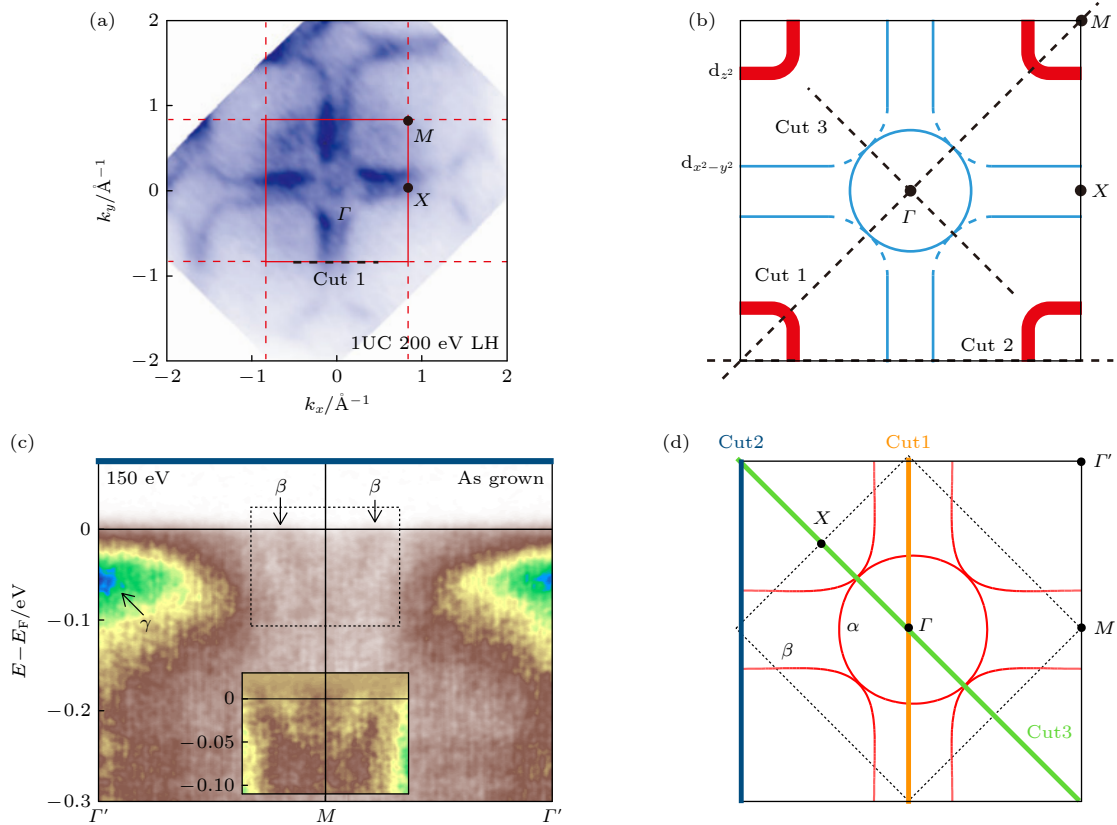


图8 SrLaAlO_4 衬底上的 $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的ARPES实验结果. 对于 Ni-3d_{z^2} 成键能带是否穿过费米能而形成 γ 口袋, 不同实验给出了不同的结果 (a) ARPES测得的费米面形状, 深色部分对应费米面^[62]; (b) 分析ARPES结果得到的费米面^[62]; (c) 沿高对称线的能带结构, 图中标记了 β 和 γ 能带的位置, 其中 γ 能带的顶部位于蓝色区域, 该结果显示 γ 能带完全位于费米能量以下而没有穿过费米能^[20], 小图为大图的虚线框区域的放大; (d) 分析ARPES结果得到的费米面^[20].

Fig. 8. The angle-resolved photoemission spectrum (ARPES) results of the $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ultrathin film grown on the SrLaAlO_4 substrate. For whether the Ni-3d_{z^2} antibonding band crosses the Fermi level forming the γ pocket, different experiments give different results: (a) ARPES results, and the Fermi surface corresponds to the darker region^[62]; (b) Fermi surface obtained from the ARPES results^[62]; (c) band structure along high-symmetry line with the β and γ bands labeled^[20]. Top of the γ band is located at the blue region, indicating that the γ band does not cross the Fermi level with the top of this band below the Fermi level^[20]. The inset is the zoom in of the rectangular region in the dashed box; (d) Fermi surface obtained from the ARPES results^[20].

明, 该材料的费米面包含围绕 Γ 点的 α 口袋和围绕 M 点的 β 口袋^[20,21,62]. 而对于 Ni-3d_{z²} 成键能带是否穿过费米能量而形成围绕 M 点的 γ 口袋, 不同实验给出了不同结果. 文献^[62] 中的实验探测到存在 γ 口袋 (图 8(a) 和图 8(b)), 而文献^[20,21] 中的实验探测表明 Ni-3d_{z²} 成键能带完全位于费米能量以下, 不存在 γ 口袋 (图 8(c) 和图 8(d)).

对生长在 SrLaAlO₄ 衬底上的 La₃Ni₂O₇ 薄膜进行的 DFT 计算显示, 其能带结构与块体材料相似, 低能自由度由 Ni-d_{z²} 轨道与 Ni-d_{x²-y²} 轨道主导^[20,42,63,64]. 由于计算采用的晶格结构参数等细节的不同, 在得到的能带结构中, d_{z²} 成键能带可能穿过费米能^[42,63,64] 或完全在费米能以下^[20].

4 配对机理研究

弱耦合的计算方法多基于 Hubbard 模型, 哈密顿量为

$$H = H_{\text{TB}} + H_{\text{int}}, \quad (1)$$

其中 H_{TB} 为紧束缚哈密顿量, 一般形式为

$$H_{\text{TB}} = \sum_{ij\mu\nu\alpha\beta\sigma} t_{i\mu\alpha,j\nu\beta} c_{i\mu\alpha\sigma}^\dagger c_{j\nu\beta\sigma}, \quad (2)$$

其中 $c_{i\mu\alpha\sigma} (c_{i\mu\alpha\sigma}^\dagger)$ 在 i 元胞的 μ 原子的 α 轨道消灭 (产生) 一个自旋 σ 的电子, t 为跃迁系数, 可由 Wannier 拟合 DFT 能带得到; 而 H_{int} 取标准的多轨道排斥型 Hubbard 相互作用形式:

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} = & U \sum_{i\mu\alpha} n_{i\mu\alpha\uparrow} n_{i\mu\alpha\downarrow} + V \sum_{i\mu\sigma\sigma', \alpha < \beta} n_{i\mu\alpha\sigma} n_{i\mu\beta\sigma'} \\ & + J_H \sum_{i\mu, \alpha < \beta} \left[\left(\sum_{\sigma\sigma'} c_{i\mu\alpha\sigma}^\dagger c_{i\mu\beta\sigma'}^\dagger c_{i\mu\alpha\sigma'} c_{i\mu\beta\sigma} \right) \right. \\ & \left. + \left(c_{i\mu\alpha\uparrow}^\dagger c_{i\mu\alpha\downarrow}^\dagger c_{i\mu\beta\downarrow} c_{i\mu\beta\uparrow} + \text{h.c.} \right) \right], \quad (3) \end{aligned}$$

其中 $n_{i\mu\alpha\sigma}$ 为 i 元胞的 μ 原子的 α 轨道的自旋为 σ 的粒子数算符.

以 (1) 式为出发点, 用弱耦合方法分别研究了几种 RP 相层状镍基超导材料, 具体结果如下.

4.1 压力下 La₃Ni₂O₇ 块材的超导配对对称性和临界温度调控

在超导配对机理方面, 实验^[29] 和理论计算^[65-67] 都表明该体系的电-声相互作用不足以驱动块体 La₃Ni₂O₇ 中 80 K 左右的高温超导, 很可能是由电

子-电子相互作用所驱动. 弱耦合图像认为电子之间可以通过交换一些短程涨落来产生有效吸引作用, 从而导致配对. 常见的弱耦合方法, 如 RPA, FRG 和 FLEX 等, 都已被用于研究块体 La₃Ni₂O₇ 的配对机制, 并得出一些定性一致的结论.

基于由拟合 DFT 能带得到的双层双轨道紧束缚模型^[49], 并考虑标准的两轨道排斥 Hubbard 相互作用, RPA 计算^[68] 首先通过求解自旋极化率 $\chi^s(k)$ 的最大本征值的动量依赖来确定最强的自旋涨落模式. 如图 9(a) 所示, 对于加压的 La₃Ni₂O₇, $\chi^s(k)$ 在布里渊区中存在多个峰值, 其中以波矢为 $Q_1 \approx (\pi, 0)$ 的自旋涨落最强, 这一结果与 FRG 的计算定性一致^[69]. 这些峰值的波矢分别对应着费米口袋之间的嵌套, 其中波矢为 $Q_1 \approx (\pi, 0)$ 的最强自旋涨落源于 α 和 β 费米口袋之间的嵌套 (见图 9(c) 的矢量 Q_1). 随后, RPA 方法考虑交换密度波涨落的有效相互作用, 通过求解自洽能隙函数方程得出超导的配对对称性以及能隙在费米面上的分布情况. 加压 La₃Ni₂O₇ 中各种对称性的配对本征值 λ ($T_c \sim e^{-1/\lambda}$) 如图 9(b) 所示, 其中 s 波配对的本征值最大, 说明该体系会实现 s 波配对超导. 图 9(c) 展示了该 s 波超导的能隙函数在费米面上的分布, γ 和 α 费米口袋上的能隙与 β 费米口袋上的能隙符号相反, 进一步表明加压 La₃Ni₂O₇ 体系是 s[±] 配对的非常规超导体. 对于上述的配对机理研究, FRG^[69], FLEX^[70] 的计算结果与 RPA 基本一致.

通过计算实空间的能隙函数分布, RPA^[68], FRG^[69] 和 FLEX^[70] 的结果都表明加压 La₃Ni₂O₇ 体系中的超导态是由 d_{z²} 轨道的层间配对所主导. 其中, 文献^[70] 还利用 FLEX 研究两轨道耦合对超导 T_c 的影响, 如图 10(a) 所示, 计算发现无论是解除轨道间的杂化, 还是解除轨道间的相互作用 (或者二者同时解除), 超导 T_c 都可以得到明显的增强, 这说明与 d_{x²-y²} 轨道的耦合会压制由 d_{z²} 轨道所主导的超导态.

目前该领域普遍认为 La₃Ni₂O₇ 体系只有在高压下才会存在 γ 费米口袋, 结合只在高压下才有超导现象的实验结果, γ 费米口袋被认为对超导的实现十分重要. 在 RPA 的计算中, γ 费米口袋提供了最强的自旋涨落, 从而增强了有效的相互作用. 此外, 如图 10(b) 所示, γ 费米口袋的存在还增加了费米能附近的电子态密度. 这些因素都十分有利于超导态的实现. 根据上述分析, 若对常压下的块材

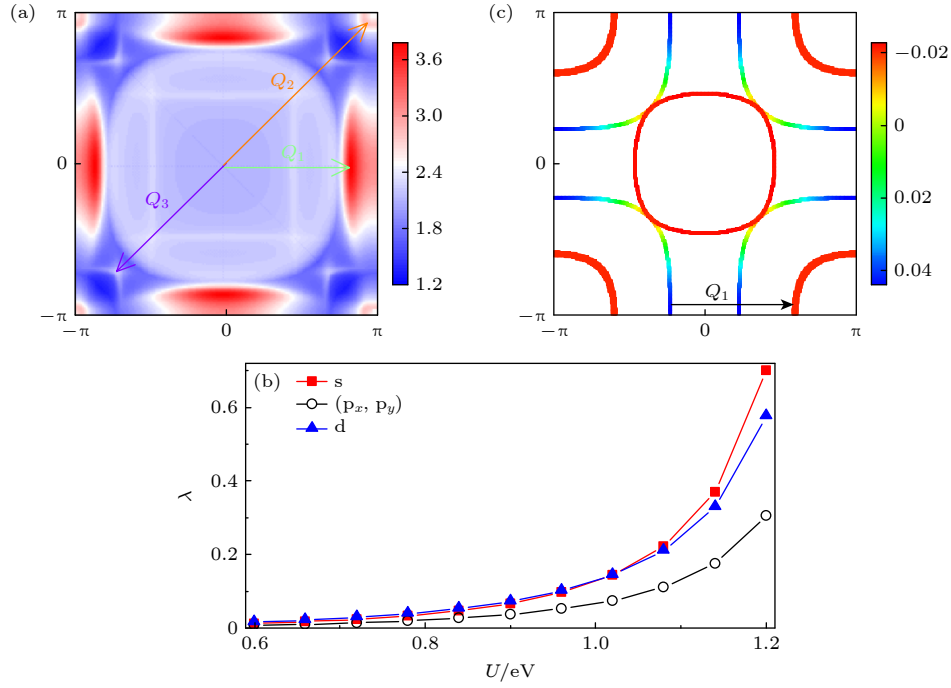


图 9 高压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的 RPA 计算结果^[68] (a) χ^s 的最大本征值在布里渊区的分布, 最强自旋涨落的波矢记为 Q_1 , 其余较强的自旋涨落波矢记为 Q_2 , Q_3 ; (b) 不同配对对称性的配对本征值 λ 随 U 变化的函数关系; (c) $s^\pm$ 配对的能隙函数在费米面上的分布, Q_1 为费米口袋的嵌套矢量, 与图 (a) 中的自旋涨落矢量相等

Fig. 9. Random phase approximation (RPA) results of the pressurized bulk $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ^[68]: (a) Distribution of the largest eigenvalue of χ^s in the first Brillouin zone. Q_1 marks the wave vector of the strongest spin fluctuation mode. Q_2 and Q_3 mark the wave vectors of other relatively strong spin fluctuation modes; (b) pairing eigenvalue λ for different pairing symmetries as functions of the interaction strength U ; (c) distribution of the gap function of the $s^\pm$ -wave pairing on the Fermi surface. Here Q_1 marks the nesting vector of the Fermi surface, which is just the same as the wave vector Q_1 of spin fluctuation shown in panel (a).

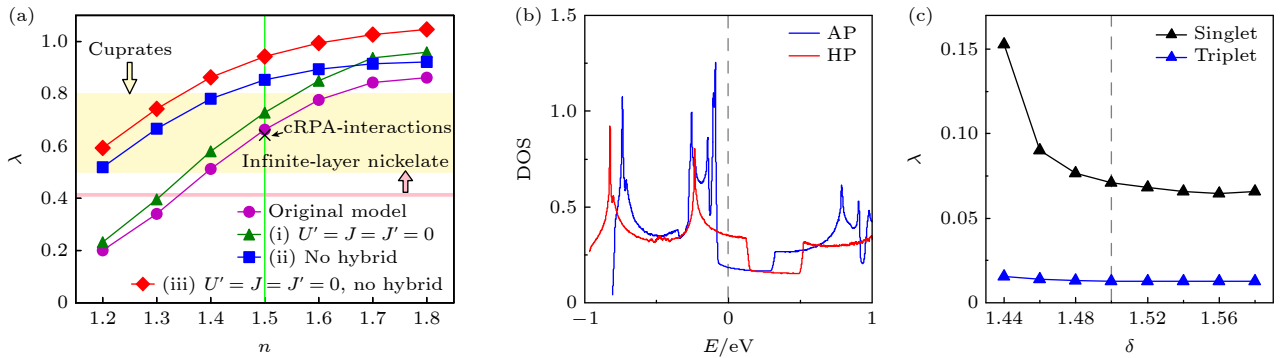


图 10 (a) 高压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的 FLEX 计算结果^[70]. 在解除两轨道的耦合后 (绿、蓝、红线), λ (对应超导 T_c) 升高. (b) 高压 (HP) 和常压 (AP) 下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在费米能附近的态密度^[71], 虚线为费米能级. (c) 常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的配对本征值 λ 与电子掺杂浓度 δ 的关系^[71]. 虚线为零掺杂位置

Fig. 10. (a) The fluctuation-exchange (FLEX) approximation results of the pressurized bulk $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ^[70]. λ (corresponding to the critical temperature T_c of superconductivity) increases when removing the coupling between the d_{z^2} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals (green, blue and red lines). (b) Density of states of bulk $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ under high pressure (HP) and at ambient pressure (AP)^[71]. The dashed line marks the Fermi level. (c) Pairing eigenvalue λ of bulk $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ at AP as functions of particle number δ ^[71]. The dashed line marks the particle number without doping.

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 体系进行空穴掺杂, 使得 γ 费米口袋重新出现, 同时提高态密度, 则块材 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 体系在常压下也可能实现超导. RPA^[71] 的计算印证了上述推论, 图 10(c) 展示了常压下的块材 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$

中配对本征值与掺杂水平的关系. 随着空穴掺杂水平的增加, λ 明显增加, 即超导 T_c 迅速上升.

块材 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 体系中超导电性的参数调控是重要的理论研究方向. 弱耦合方法可以研究诸如压

力、元素替代、相互作用强度、晶体场劈裂等参数对超导电性的影响. 文献 [72, 73] 分别采用 RPA 和 FRG 方法研究块材 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 体系中超导 T_c 与压力的关系. 如图 11 所示, 随着压力的逐渐增加, 超导 T_c 逐渐下降, 形成一个近似“右三角”形状的压力- T_c 相图, 结果与实验观测定性一致 [32]. 将 La 元素替换为其他 La 系元素则是另一个可行的调控方案. 文献 [74] 研究发现, 从 La 到 Lu 晶格常数逐渐减小, 从而导致体系的动能增加, 关联效应减弱, 最终使得超导 T_c 逐渐下降. 此外, 体系进入四方相所需的相关变压力也逐渐增加. 所以 La 可能

已经是镍基超导中的最佳元素. 此外, 文献 [75,76] 还利用 RPA 方法研究块材 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 体系中超导态与晶体场劈裂或层间最近邻相互作用的关系. 计算结果表明, 通过调整晶体场劈裂或层间最近邻相互作用的强度, 该体系的超导态的配对对称性可能在 $s^\pm$ 和 d_{xy} 之间转换.

实验发现当顶角氧缺陷浓度超过 8% 后, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 材料将变为弱绝缘体而不再超导 [1]. Yang 团队 [68] 使用 RPA 方法在实空间研究顶角氧缺陷浓度对超导的影响. 如图 12(a) 所示, 对随机的缺陷情况采用统计平均, RPA 的计算结果表明体系

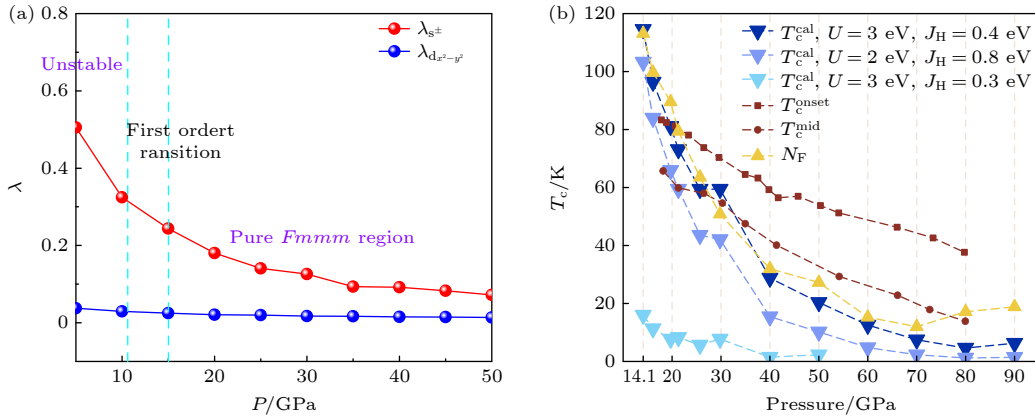


图 11 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的超导 T_c 与压力的关系 (a) 通过 RPA [72] 计算得出的 T_c 与压力的关系, 青色虚线标记了结构相变; (b) 通过 FRG [73] 计算得出的 T_c 与压力的关系, 不同参数下的计算结果 (倒三角) 与实验数据 (深红色的正方形和圆形) 对比

Fig. 11. Relationship between the critical temperature T_c of superconductivity in bulk $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and pressure: (a) Relationship obtained from random phase approximation (RPA) study [72]. The cyan dashed lines mark the pressure under which the structural phase transition happens; (b) relationship obtained from functional renormalization group (FRG) study [73]. Here, the results obtained from different sets of parameters (inverted triangles) are compared with experimental results (wine squares and circles).

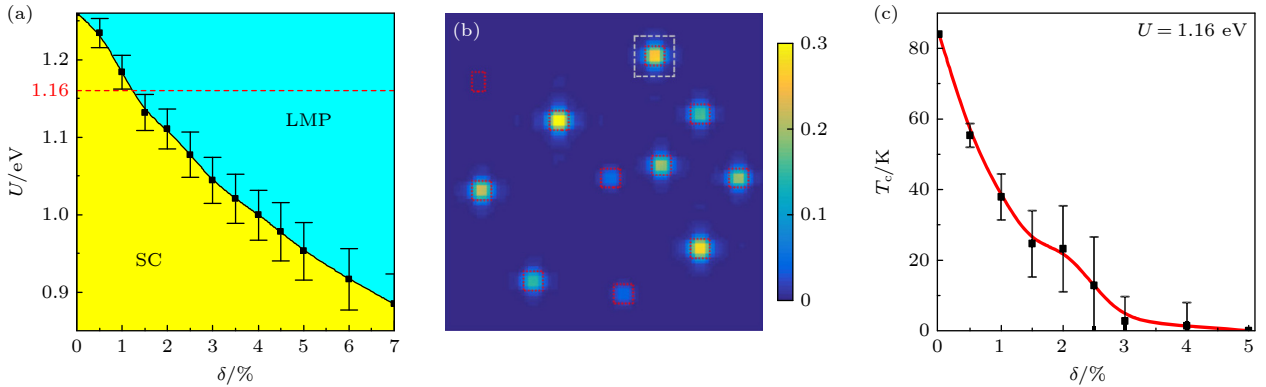


图 12 高压 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中顶角氧缺陷对超导的影响的 RPA 研究 [68] (a) 相互作用强度 U -顶角氧缺陷浓度 δ 相图, SC 和 LMP 分别表示超导和局域磁序, 黑色实线表示临界相互作用 U_c ; (b) 磁矩在实空间的分布, 颜色表示磁矩大小, 红色虚线框内为顶角氧缺陷位置; (c) 超导 T_c 与顶角氧缺陷浓度 δ 的关系

Fig. 12. Effect of the apical oxygen vacancy to the superconductivity in pressurized $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ obtained from random phase approximation (RPA) study [68]: (a) The interaction strength U -density of the apical oxygen vacancy δ phase diagram. SC and LMP represent superconductivity and local moment phase, respectively. The blue solid line represents the critical interaction strength U_c ; (b) the real space distribution of the magnetic moment with the color represents the amplitude of the moment. The red dashed boxes mark the positions of the apical oxygen vacancy; (c) relationship between the critical temperature T_c of superconductivity and δ .

的临界相互作用 U_c 随着顶角氧缺陷的浓度增加而下降. 在 RPA 的框架中, 当相互作用强度 $U < U_c$ 时, 自旋极化率为有限值, 体系通过交换短程的自旋涨落而实现超导配对. 而当相互作用强度 $U > U_c$ 时, 自旋极化率发散, 体系将会形成 SDW. 因此, 随着顶角氧缺陷浓度的增加, 体系将会由超导态变为 SDW 态. 通过分析实空间的磁矩分布 (图 12(b)) 可知, 氧缺陷处会形成局域磁矩并破坏超导. 随着氧缺陷浓度的增加, 超导 T_c 逐渐减小直至为 0. 图 12(c) 展示了该结果, 与实验观测的结论定性吻合.

4.2 压力下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 和 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 的配对对称性和临界温度调控

对于压力下的 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, 基于 DFT 计算构建的多轨道紧束缚模型, 引入 Hubbard 相互作用, RPA 方法通过求解自旋极化率确定最强的自旋涨落模式, 如图 13(a) 所示, 其波矢为 $\mathbf{Q}_1 \approx (\pi, \pi)$, 该矢量联系了 γ 口袋 (成键态 d_{z^2} 轨道贡献) 和 α_1 口袋 (非

成键态 d_{z^2} 轨道贡献) 之间的费米面嵌套. 进一步考虑自旋涨落介导的配对相互作用, RPA 可以得到超导配对本征值 λ 和相应的配对能隙分布. 在比较不同配对对称性 (包括 s 波、 d_{xy} 波、 $d_{x^2-y^2}$ 波和 (p_x, p_y) 波) 的 λ 值之后, RPA 方法确定该体系为 $s^\pm$ 波配对超导 (图 13(b)), 其配对能隙主要分布在 α_1 和 γ 口袋, 且在 α_1 和 γ 口袋上符号相反 (图 13(c))^[52,57]. 此外, 实空间分析表明, 体系的超导配对由元胞内上下外层的 d_{z^2} 轨道之间的层间配对主导. 研究还发现, 这种 $s^\pm$ 波配对模式对能带结构的细节不敏感. RPA 对掺杂的研究结果如图 13(d) 所示, 轻微电子掺杂能够显著提升超导转变温度 T_c , 但在进一步掺杂后体系将进入具有尼尔序的 SDW 相.

FRG 在研究加压 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中的自旋涨落特征、超导配对对称性以及掺杂对超导 T_c 的效果等方面得到与 RPA 定性一致的结论^[56], 而对基于 α_1 口袋缺失的能带结构得到的费米面嵌套以及超导能隙分布的特征与 RPA 略有不同. 前者认为此时

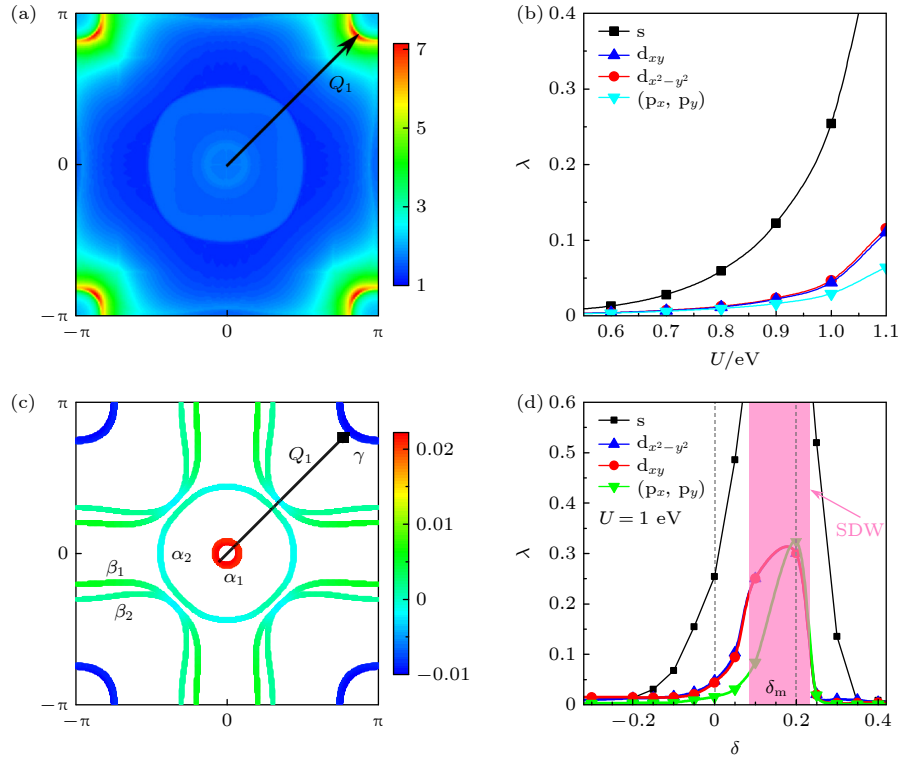


图 13 RPA 计算得到的 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的自旋极化率以及超导^[57] (a) RPA 重整化自旋极化率在第一布里渊区的分布, 其最大值位于 $\mathbf{Q}_1$; (b) 各配对对称性的配对本征值 λ 的最大值对 U 的依赖; (c) 体系中主导的配对能隙 $s^\pm$ 波在费米面的分布, 其中 $\mathbf{Q}_1$ 矢量联系了 α_1 口袋和 γ 口袋之间的费米面嵌套; (d) 各配对对称性的配对本征值 λ 的最大值对掺杂浓度 δ 的依赖

Fig. 13. Spin susceptibility and superconductivity of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ calculated by RPA^[57]: (a) Distribution of the RPA-renormalized spin susceptibility $\chi^s(\mathbf{q})$ in the Brillouin zone. The maximum of the $\chi^s(\mathbf{q})$ locates at $\mathbf{q} = \mathbf{Q}_1$; (b) the largest λ of the various pairing symmetries as function of U ; (c) distribution of the leading pairing gap function on the Fermi surface, $\mathbf{Q}_1$ is the Fermi surface nesting vector connecting α_1 and γ pocket; (d) the largest λ of the various pairing symmetries as function of doping level δ .

的费米面嵌套主要发生在 α_2 口袋与 β_2 口袋之间以及 β_2 口袋与 γ 口袋之间, 能隙在 α_2 口袋和 γ 口袋上的符号相同, 而 β_1 口袋、 β_2 口袋的符号与之相反, 如图 14(a) 所示^[56]. 同样采用 α_1 口袋缺失的能带结构, 后者认为费米面嵌套除了发生在 α_2 口袋与 β_1 口袋以及 β_1 口袋与 γ 口袋之间以外, 还保留了 $Q_1 \approx (\pi, \pi)$ 矢量所联系的嵌套关系, 所不同的是, 此时的 Q_1 是虚拟嵌套矢量. RPA 对超导能隙计算的结果显示, Γ 点附近以及 γ 口袋上的能隙幅值依然是最大的, 如图 14(b), 与 α_1 口袋未消失时得到的结论一致^[57], 说明能带微调不影响 RPA 的计算结论. 此外, FRG 的计算还揭示了洪特耦合 J_H 对体系超导配对的作用: 随着 J_H 强度增大, 体系的反铁磁涨落增强, 从而进一步增强 $s^\pm$ 波超导配对强度和超导临界温度. 而继续增大 J_H , 体系最终会由超导态转变为 SDW 态 (图 14(c)). FLEX 方法的计算还显示了随电子填充的变化, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的 λ (与 RPA 中含义相同) 整体低于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, 意味着其超导 T_c 始终低于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (图 14(d))^[54].

在 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 中, 双层子系统由两个 NiO_2 层

构成, 形成类 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的结构单元, 而单层子系统则为类 La_2NiO_4 的单个 NiO_2 层. 由于耦合较弱, Yang 团队将其作解耦近似, 其中单层子系统对双层子系统的作用为电子掺杂. RPA 计算表明, 超导配对主要发生在双层子系统内, 并为 Ni-d_{z^2} 轨道主导的 $s^\pm$ 波层间配对. 与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 类似, 其主要的费米面嵌套也是发生在 Ni-d_{z^2} 轨道主导的 γ 口袋与由混合的 e_g 轨道组成的 β 口袋之间. 而对于实验中观测到的穹顶型压力相图, 研究组认为与其中的约瑟夫森效应有关: 若系统为纯的双层结构, 那么只需依据 RPA 计算得到的如图 15(a) 中的超导随压力的增大而减小的关系, 便可与纯双层相的超导-压力实验结果定性一致. 然而却无法解释 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 中穹顶型的压力相图. 这是因为在具有混合相结构的 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 中, 超导双层之间夹杂着 SDW 金属单层, 从而形成如图 15(b) 中的超导态-正常态-超导态约瑟夫森结构, 超导双层之间的耦合强度 $J_\perp^{\text{BB}}$ 随着层间距离 $d_\perp$ 的减小而增大. 因此, 在超导初始阶段, 相邻双层之间的层间约瑟夫森耦合 (IJC) 被严重抑制, 随着压力增加, 层间距离 $d_\perp$

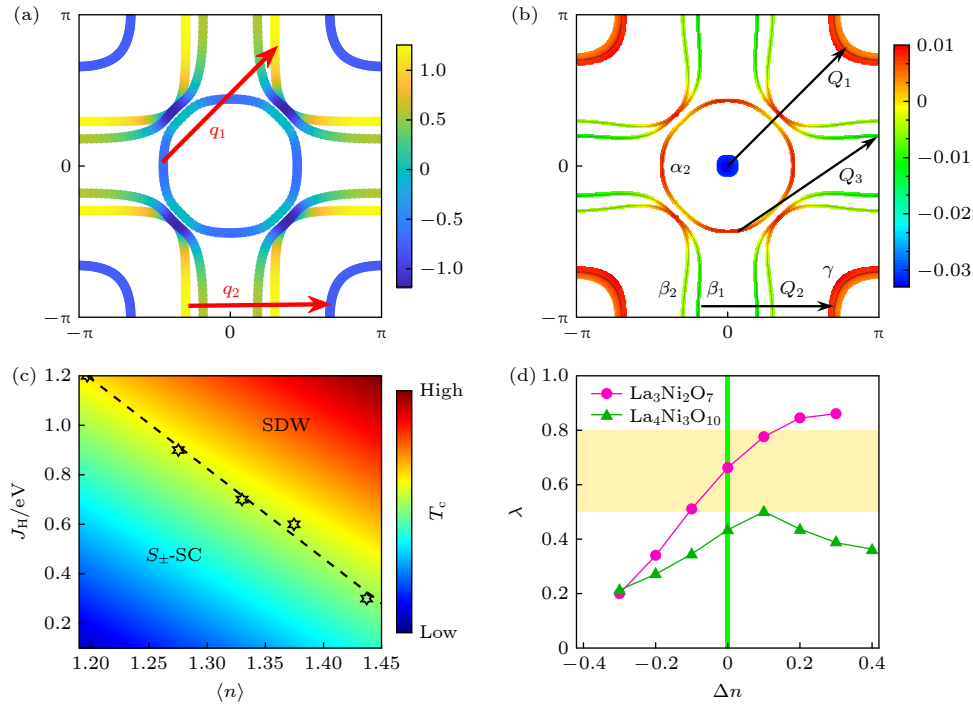


图 14 对 α_1 口袋缺失的 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 模型的研究 (a) 和 (b) 分别是 FRG^[56] 和 RPA^[57] 计算得到的费米面嵌套以及超导能隙在费米面上的分布特征; (c) FRG 得到的体系相对于掺杂水平 $\langle n \rangle$ 和洪特耦合 J_H 的相图^[56]; (d) FLEX 对 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (绿色线) 和 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (粉色线) 的 λ 随电子填充 Δn 变化的研究^[54]

Fig. 14. Research on the TB model of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ without α_1 pocket: (a), (b) The Fermi surfaces nesting and the distribution of pairing gap function on the Fermi surface calculated by FRG^[56] and RPA^[57], respectively; (c) phase diagram of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ with respect to the filling level and J_H , calculated by FRG^[56]; (d) the pairing eigenvalue λ calculated by FLUX^[54] for $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (green line) and $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (pink line) are plotted as the function of filling Δn .

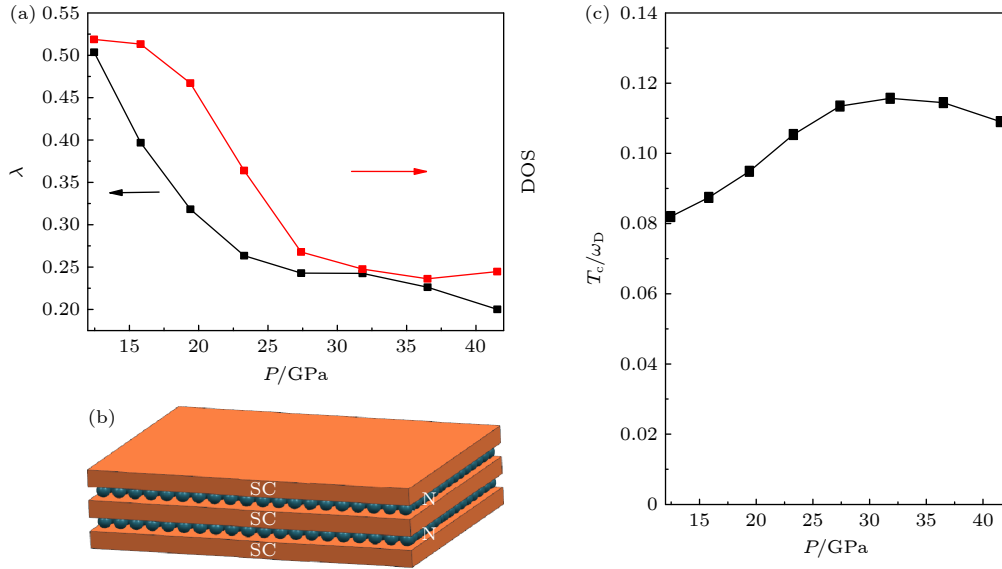


图 15 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 中超导对压力的依赖^[58] (a) 体系态密度 (DOS, 红线) 和 RPA 计算得到的超导配对本征值 λ (黑线) 对压力的依赖; (b) $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 中超导态-正常态-超导态的约瑟夫森结构示意图; (c) $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 中超导 T_c 的压力依赖

Fig. 15. Pressure dependence of the superconductivity of $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ ^[58]: (a) Pressure dependence of the pairing eigenvalue λ (black line) and the DOS (red line); (b) schematic of the S-N-S Josephson Junction structure of $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$; (c) the superconducting T_c of $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ as the function of pressure.

减小, IJC 显著增强, 导致 T_c 快速上升. 进一步加压后, IJC 效应对 T_c 的影响趋于饱和, 态密度在费米面处的抑制作用成为主导因素, 致使 T_c 回落, 得到如图 15(c) 所示的超导-压力相图. 因此, IJC 与费米面态密度这两种因素的竞争最终导致实验观测到的穹顶型超导-压力关系.

4.3 $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7/\text{SrLaAlO}_4(001)$ 薄膜的配对对称性研究

为了解 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的超导性质, Yang 等^[63] 考虑费米面存在 γ 口袋的情形, 基于 DFT 计算构建包含 Ni- e_g 轨道的紧束缚模型并引入 Hubbard 相互作用, 他们使用 RPA 方法进行求解. 该研究工作中使用的紧束缚模型得到的费米面包含电子口袋 α 以及空穴口袋 β 和 γ , 此外在空穴掺杂程度较小时还存在一个围绕 Γ 点的较小的电子口袋 η (图 16(d)), 在空穴掺杂程度接近文献 [42, 62] 认为的值 $\delta = 0.21$ 附近, η 口袋消失 (图 16(g)). 超导配对对称性与空穴掺杂程度的关系如图 16(a), 空穴掺杂程度 $\delta < 0.12$ 时自旋涨落波矢 Q_1 (图 16(b)) 对应 η 口袋与 γ 口袋之间的嵌套矢量 (图 16(d)), 由自旋涨落引起的超导的配对对称性为 γ 口袋与 η 口袋上能隙函数符号相反, 而 α 口袋和 β 口袋上能隙函数的值相对较小的 $s^\pm$ 波配对 (图 16(c) 和

图 16(d)); 而在空穴掺杂程度 $\delta > 0.12$ 时, 自旋涨落波矢 Q_2 (图 16(e)) 对应 γ 口袋不同部分之间的嵌套矢量 (图 16(g)), 由自旋涨落引起的超导的配对对称性为 γ 口袋不同位置上能隙函数符号相反而其他口袋上的能隙函数的值相对较小的 d_{xy} 波配对 (图 16(f)–(g)). 文献 [42, 62] 认为的空穴掺杂程度 $\delta = 0.21$ 属于 $\delta > 0.12$ 情形, 上述计算认为此时超导配对对称性为 d_{xy} 波, 能隙函数在 β 和 γ 口袋上没有节点, 而在 α 口袋与 x 轴或 y 轴的交点存在能隙节点. 该特征与目前对于超导性质的实验观测^[44,45] 不矛盾. 对于文献 [42, 62] 认为的空穴掺杂程度附近, 在超导态的实空间能隙函数构型中, 轨道内的层间配对和最近邻配对被对称性所禁戒, 主要配对为 d_{z^2} 电子次近邻配对, $d_{x^2-y^2}$ 电子次近邻配对能隙小于 d_{z^2} 电子次近邻配对能隙的 1/10.

此外, 对于费米面存在 γ 口袋的情形, 有团队得到了 s 波超导. 例如, Yue 等^[42] 基于动力学平均场方法重整化的能带结构进行 RPA 计算, 重整化之后的能带对应的费米面的 γ 口袋较小, 不利于 γ 口袋的不同部分之间形成嵌套, 计算得到自旋涨落波矢为 β 口袋与 γ 口袋之间的嵌套矢量, 该自旋涨落诱导 β 口袋与 γ 口袋能隙符号相反的 $s^\pm$ 波配对 (图 17(a)); Cao 等^[77] 研究中 FRG 计算采用的 TB 参数使得费米面的 α 口袋、 β 口袋和 γ 口袋

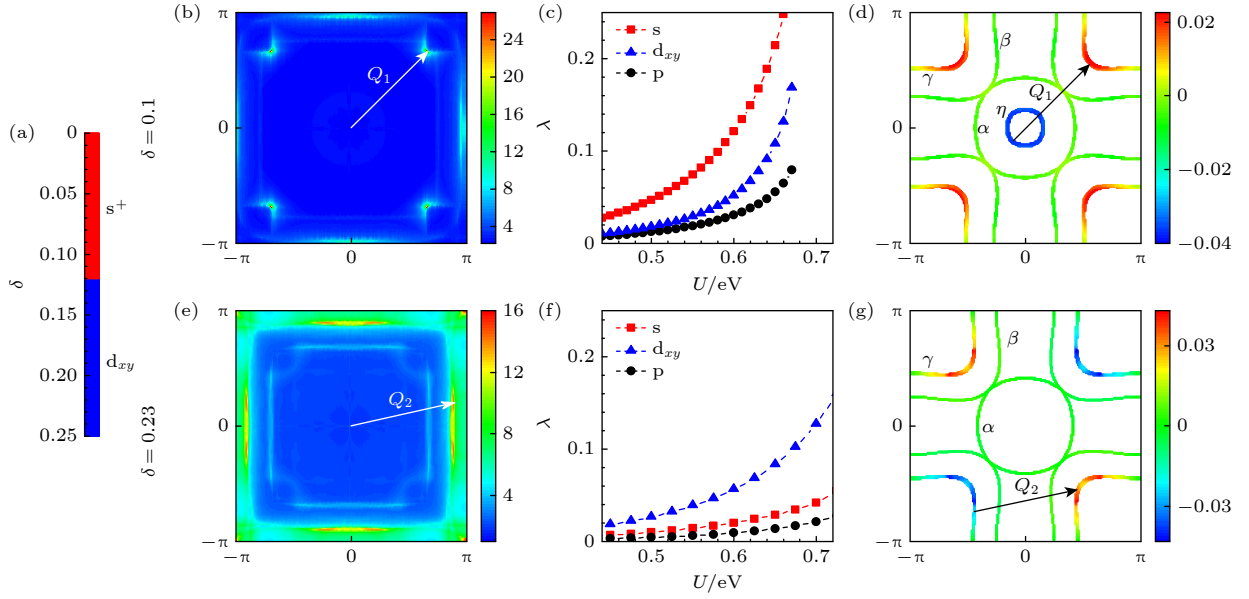


图 16 $(\text{La, Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7/\text{SrLaAlO}_4$ 薄膜的 RPA 计算结果^[63] (a) 超导配对对称性与空穴掺杂程度 δ 的关系. (b)–(d) 空穴掺杂程度 $\delta = 0.1$ 情形 (b) 自旋极化率的最大本征值在布里渊区的分布, Q_1 为最大值所在位置; (c) 不同配对对称性的配对本征值 λ 随 U 的变化, 在所有 U 下均有 s 波的 λ 最大, 体系最终实现的超导配对为 s 波; (d) 费米面上的能隙函数分布, Q_1 为费米面嵌套矢量. (e)–(g) 空穴掺杂程度 $\delta = 0.23$ 情形 (e) 自旋极化率的最大本征值在布里渊区的分布, Q_2 为最大值所在位置; (f) 不同配对对称性的配对本征值 λ 随 U 的变化. 在所有 U 下均有 d_{xy} 波的 λ 最大, 体系最终实现的超导配对为 d_{xy} 波; (g) 费米面上的能隙函数分布, Q_2 为费米面嵌套矢量

Fig. 16. The RPA calculated results of $(\text{La, Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7/\text{SrLaAlO}_4$ film^[63]: (a) The hole-doping dependence of the leading pairing symmetry. (b)–(d) RPA results for $\delta = 0.1$: (b) Distribution of the spin susceptibility $\chi^{(s)}(k)$ in the BZ. The maximum of the $\chi^{(s)}(k)$ locates at Q_1 ; (c) the largest λ of the various pairing symmetries as function of U . The leading s -wave pairing throughout the range of U indicates the realization of s -wave pairing superconductivity; (d) distribution of s -wave pairing gap function on the Fermi surfaces, and Q_1 is nesting vector. (e)–(g) RPA results for $\delta = 0.23$: (e) Distribution of the spin susceptibility $\chi^{(s)}(k)$ in the BZ. The maximum of the $\chi^{(s)}(k)$ locates at Q_2 ; (f) the largest λ of the various pairing symmetries as function of U . The leading d_{xy} -wave pairing throughout the range of U indicates the realization of d_{xy} -wave pairing superconductivity; (g) distribution of d_{xy} -wave pairing gap function on the Fermi surfaces, and Q_2 is nesting vector.

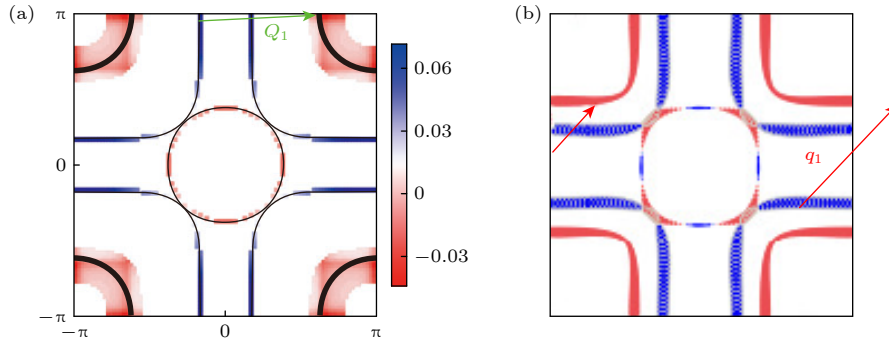


图 17 $(\text{La, Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7/\text{SrLaAlO}_4$ 薄膜的其他计算结果 (a) 费米面附近能隙函数的动力学平均场结合 RPA 计算结果^[42], 颜色代表能隙的相对大小, Q_1 为费米面嵌套矢量; (b) 费米面附近能隙函数的 FRG 计算结果, 图中点的颜色代表能隙函数的正负号, 点的大小代表能隙的相对大小, q_1 为费米面嵌套矢量^[77]

Fig. 17. Other calculated results of $(\text{La, Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7/\text{SrLaAlO}_4$ film: (a) Distribution of the gap function around the Fermi level, calculated by the combination of DMFT and RPA, where the colors represent the relative values of the gap function and Q_1 marks the Fermi surface nesting vector^[42]; (b) distribution of the gap function on the Fermi surfaces, calculated by FRG, where the color and size of data points represent the sign and magnitude of the gap function, q_1 marks the Fermi surface nesting vector^[77].

形状均接近于边的方向垂直于布里渊区边界的正方形, 利于形成不同口袋之间的嵌套, 计算得到自旋涨落波矢为 β 口袋与 γ 口袋之间的嵌套矢

量, 该自旋涨落诱导 β 口袋和 γ 口袋上能隙较大且符号相反而 α 口袋上的能隙较小的 $s^\pm$ 波超导 (图 17(b)), 等.

4.4 小结

本节介绍了在几种 RP 相镍基材料中的弱耦

合理论工作, 其使用的计算方法、模型和主要结论各有异同, 表 1 对其进行了汇总.

表 1 RP 相镍基超导弱耦合理论研究汇总对比

Table 1. Summary and comparison table of weak coupling theory research on RP-phase nickelate superconductors.

材料体系	计算方法	模型关键特征	主要结论摘要
$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (块材, 高压)	RPA ^[68]	双层两轨道 ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$)	1) 最强自旋涨落波矢 $Q \approx (\pi, 0)$; 2) $s^\pm$ 波配对, 能隙在 γ/α 口袋与 β 口袋上符号相反; 3) 超导由层间 d_{z^2} 轨道配对主导.
	FRG ^[69]	双层两轨道 ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$)	与 RPA ^[68] 定性一致.
	FLEX ^[70]	双层两轨道 ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$)	1) 与 RPA/FRG 结论一致; 2) 发现解除 $d_{x^2-y^2}$ 与 d_{z^2} 轨道间的杂化能显著增强 T_c .
$\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (块材, 高压)	RPA ^[57]	三层多轨道模型	1) 最强自旋涨落波矢 $Q \approx (\pi, \pi)$; 2) $s^\pm$ 波配对, 对能带细节不敏感; 3) 超导由外层 d_{z^2} 轨道间层间配对主导.
	FRG ^[56]	三层多轨道模型 (考虑 α_1 口袋缺失)	1) 与 RPA 定性一致, 支持 $s^\pm$ 波配对; 2) 强调洪特耦合对超导的影响; 3) 费米面嵌套和能隙分布细节与 RPA 略有不同.
	FLEX ^[54]	三层多轨道模型	解释其相对较低的 T_c .
$\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ (块材, 高压)	RPA ^[58]	解耦近似 (单层+双层子系统)	1) 超导主要发生在双电子子系统内, 为 $s^\pm$ 波配对; 2) 穹顶型 T_c - P 相图与层间约瑟夫森耦合有关.
$(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (薄膜, 常压)	RPA ^[63]	存在 γ 口袋的假说	1) 配对对称性随空穴掺杂 δ 变化; 2) 在实验关注的 $\delta \sim 0.21$ 附近, 为 d_{xy} 波.
	DMFT+RPA ^[42]	动力学平均场重整化能带	得到 $s^\pm$ 波配对.
	FRG ^[77]	费米口袋形状近正方形	不同口袋间嵌套支持 $s^\pm$ 波配对.

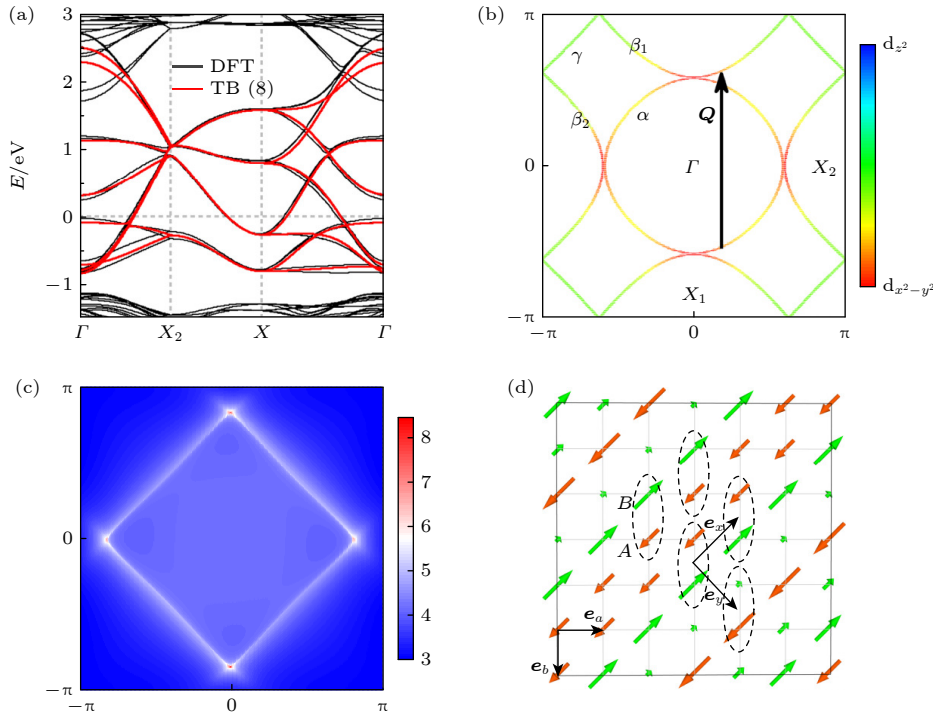


图 18 常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的 RPA 计算结果^[71] (a) 常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在折叠布里渊区中的能带结构, TB 能带 (红线) 与 DFT 能带 (黑线) 在低能附近基本一致. (b) 与图 (a) 能带对应的费米口袋, Q 为费米口袋嵌套矢量. (c) 自旋极化率 $\chi^s(\mathbf{k})$ 的最大本征值在布里渊区的分布, 其最大值位置对应图 (b) 中的费米口袋嵌套矢量 Q . (d) 磁矩在实空间的面内分布, 元胞 (虚线椭圆) 包含 A , B 子格, $\mathbf{e}_{x/y}$ 与 $\mathbf{e}_{a/b}$ 为两套格矢, 分别对应折叠和扩展的布里渊区

Fig. 18. RPA results of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ at ambient pressure^[71]. (a) Band structure of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ at ambient pressure. Band structure of the TB-model (red line) is consistent with the DFT band structure (black line). (b) Fermi surfaces in the folded BZ. The FS nesting vector is marked by Q . (c) Distribution of the spin susceptibility $\chi^s(\mathbf{k})$ in the folded BZ. The maximal value of $\chi^s(\mathbf{k})$ just locates at $\mathbf{k} = Q$. (d) Schematic pattern of SDW. Each dashed oval represents a unit cell. The length and orientation color of the arrows represent the magnitude and sign of the magnetic moment, respectively.

5 常压下镍基材料中的自旋密度波

不同的实验方法都已确认常压时 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 块材中存在 SDW 态. 这种 SDW 态被认为与高压下的超导态密切相关, 理解其性质十分必要. 因此, Yang 等^[57,71] 采用 RPA 方法分别对两个体系进行研究.

相比于高压下的晶格结构, 常压下的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 块材中氧八面体结构交替倾斜, 导致元胞相较于高压情况扩大一倍, 并对应折叠的布里渊区. 该体系中, 研究者首先根据 DFT 计算得到常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的八轨道紧束缚模型能带结构. 如图 18(a) 和图 18(b) 所示, 常压 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中, d_{z^2} 轨道的成键态能带完全在费米能以下, 并未形成费米口袋, 这点与 ARPES 实验的观测结果一致. 以该紧束缚模型为基础, RPA 计算^[71] 通过求解自旋极化率 $\chi^s(k)$ 的最大本征值的动量依赖来确定 SDW 的波矢. 如图 18(c) 所示, 对于常压下的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\chi^s(k)$ 在折叠布里渊区中 $Q \approx (0, \pm 0.84\pi)$ 处出现一个尖锐的峰值, 该

峰值的波矢对应着 α 与 β_1 费米口袋之间的嵌套 (见图 18(b)). 这一结果表明常压下的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 存在一个波矢 $Q \approx (0, \pm 0.84\pi)$ (折叠布里渊区, 对应的展开布里渊区中的波矢为 $Q_0 \approx (0.58\pi, 0.58\pi)$) 的 SDW 态, 这与 μSR , RIXS, NMR 等实验观测结果中约 $(\pi/2, \pi/2)$ 的波矢定性一致. 进一步的实空间分析表明, SDW 在层内呈现出单向对角双条纹排列, 且两层之间呈反铁磁. 图 18(d) 描述了这种此结构, 这与 RIXS 实验观察到的条纹状自旋序模式基本吻合. 随着压力的增加, 该 SDW 态可能被压制为短程的自旋涨落, 并进一步介导超导配对.

在常压的 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 块材体系中, 研究者首先根据 DFT 理论计算构建出体系的十二轨道紧束缚模型, 多轨道 RPA^[78] 计算表明, 体系呈现出以波矢 $Q \approx (\pm 0.7\pi, 0)$ 为特征的条纹状 SDW 序, 这与实验中观测到的非公度的 SDW 波矢接近. 进一步的分析揭示, 这一 SDW 主要由外层主导的 α_1 电子口袋与 β_1 空穴口袋之间的嵌套作用驱动, 如图 19(a) 所示. 在自旋涨落模式方面, 如图 19(b) 所示, 上下外层之间呈现反铁磁排列, 而中间层的

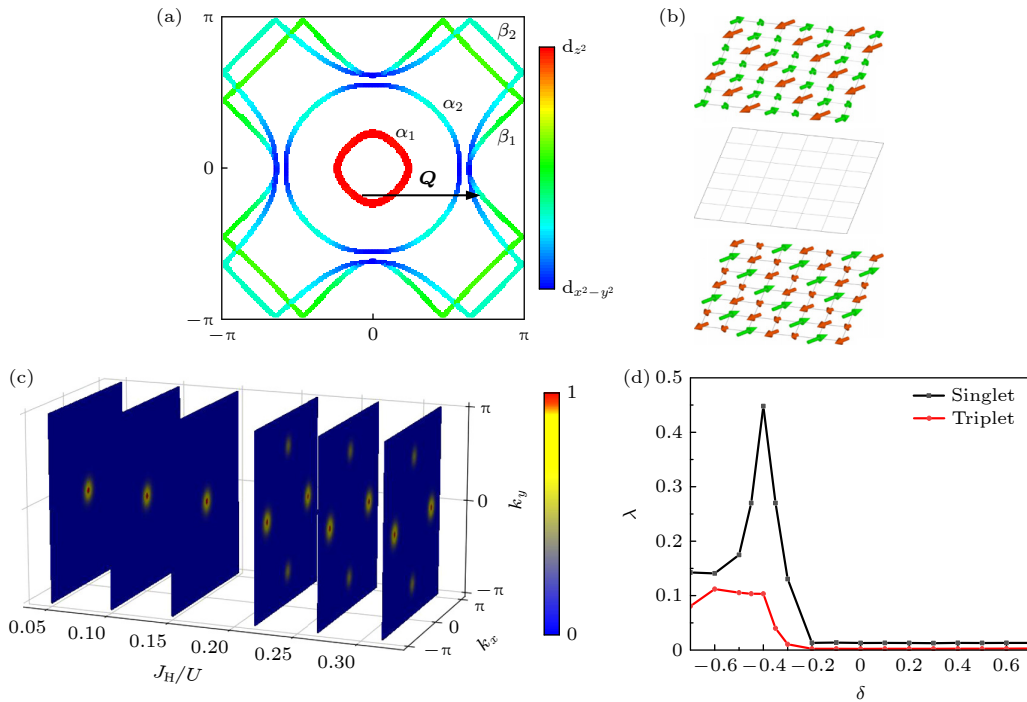


图 19 常压下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的 RPA 计算结果^[78] (a) 常压下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在第一布里渊区的费米面, Q 矢量表示费米面嵌套; (b) 实空间中的 SDW 模式; (c) 当 $V = 0$ 时, $\chi^s(k)$ 随 J_H 的变化情况, 其中亮点代表自旋密度波波矢所在位置; (d) λ 的最大值对掺杂浓度 δ 的依赖, 其中 $J_H = U/6$

Fig. 19. RPA results of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ at ambient pressure^[78]: (a) Fermi surfaces in the folded BZ. Q marks the FS nesting vector; (b) schematic pattern of SDW in real space; (c) evolution of the distribution of $\chi^s(k)$ with J_H when $V = 0$. Bright spots indicate the location of the vectors of SDW; (d) the largest pairing eigenvalues λ as a function of doping, with fixed $J_H = U/6$.

磁矩则接近零, 形成 SDW 节点. 此外, 洪特耦合作用 J_H 被确定为驱动该 SDW 的关键因素, 如图 19(c) 所示, 仅在 J_H/U 较大的情况下该 SDW 才得以稳定. 研究还指出, 通过空穴掺杂 ($\delta = -0.4$) 可增强费米面嵌套效应, 从而在常压条件下诱导超导态的出现, 见图 19(d).

6 总结与讨论

本文系统梳理了近年来关于 RP 相层状镍基超导体在弱耦合理论框架下的研究进展. 现有实验表明, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 与 $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 等材料在高压或外延应力条件下均能展现出超导电性, 并伴随密度波序的消失或减弱. 能带结构的对比显示, Ni-d_{z^2} 轨道和 $\text{Ni-d}_{x^2-y^2}$ 轨道在低能自由度中起主导作用.

在配对机理方面, 基于 RPA, FRG 和 FLEX 等弱耦合方法的计算结果普遍指出, 这些材料的超导配对由自旋涨落介导, 主要体现为层间 d_{z^2} 轨道配对, 配对对称性多为不同口袋间存在能隙反号的 $s^\pm$ 波. 对于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, γ 口袋的出现不仅增强了自旋涨落, 还提高了费米能附近的态密度, 从而有利于超导的形成; 对常压体系的空穴掺杂或结构调控同样可能诱导超导. $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中, $s^\pm$ 波配对模式对能带细节不敏感, 但洪特耦合强度及掺杂水平对配对强度和 T_c 的影响显著. $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 的研究则表明, 约瑟夫森效应与费米面态密度的竞争导致其超导-压力关系呈现穹顶形. 对于外延生长的 $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜, RPA 和 FRG 等理论预测了随掺杂不同可能出现 $s^\pm$ 或 d_{xy} 波配对, 与实验中观测到的有无节点的超导能隙结果均可兼容.

另一方面, 常压下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中均观测到自旋密度波序, 其波矢与费米面嵌套特征密切相关. 理论计算指出, SDW 态在压力下可能被压制为短程涨落, 并进而有利于形成超导配对. 这一结果表明, 镍基 RP 相超导体的超导与母态密度波序之间存在紧密联系.

总体而言, RPA, FRG 和 FLEX 等方法可以很好地研究 RP 镍基超导中由反铁磁涨落介导的配对机制, 然而由于非常规超导配对机制的复杂性, 这些弱耦合计算方法难以准确描述体系的强关联效应. 必须强调的是, 强耦合方法^[79–81]同样可以得到一系列重要结论, 研究者需要结合强弱耦合两

种视角, 甚至发展新的理论框架来完整理解镍基超导的配对机理. 尽管如此, 弱耦合理论仍成功解释了实验所揭示的部分关键现象, 并对配对对称性及其起源给出了较为一致的预测. 然而, 当前理论仍面临一些挑战, 例如不同轨道间竞争效应的统一描述、高压与常压态之间的联系以及晶格畸变和缺陷对配对机制的影响等. 未来的工作需要进一步结合实验测量和多体理论, 以期建立更全面的理论框架, 揭示 RP 相层状镍基氧化物的非常规超导本质.

感谢南方科技大学物理系陈伟强教授、梅佳伟副教授、叶飞教授, 南方科技大学量子科学与工程研究院孙红义博士和刘奇航教授, 中山大学物理学院姚道新教授、陈翠群以及北京化工大学数理学院刘敏博士的讨论.

参考文献

- [1] Sun H, Huo M, Hu X, Li J, Liu Z, Han Y, Tang L, Mao Z, Yang P, Wang B, Cheng J, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
- [2] Zhang Y, Su D, Huang Y, Shan Z, Sun H, Huo M, Ye K, Zhang J, Yang Z, Xu Y, Su Y, Li R, Smidman M, Wang M, Jiao L, Yuan H 2024 *Nat. Phys.* **20** 1269
- [3] Wang N, Wang G, Shen X, et al. 2024 *Nature* **634** 579
- [4] Zhu Y, Peng D, Zhang E, et al. 2024 *Nature* **631** 531
- [5] Zhang M, Pei C, Peng D, et al. 2025 *Phys. Rev. X* **15** 021005
- [6] Li Q, Zhang Y J, Xiang Z N, Zhang Y, Zhu X, Wen H H 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 017401
- [7] Huang X, Zhang H, Li J, Huo M, Chen J, Qiu Z, Ma P, Huang C, Sun H, Wang M 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 127403
- [8] Shi M, Peng D, Fan K, et al. 2025 arXiv: 2502.01018 [cond-mat.supr-con]
- [9] Fukamachi T, Kobayashi Y, Miyashita T, Sato M 2001 *J. Phys. Chem. Solids* **62** 195
- [10] Khasanov R, Hicken T J, Gawryluk D J, Sazgari V, Plokhikh I, Sorel L P, Bartkowiak M, Bötzel S, Lechermann F, Eremin I M, Luetkens H, Guguchia Z 2025 *Nat. Phys.* **21** 430
- [11] Chen K, Liu X, Jiao J, et al. 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 256503
- [12] Dan Z, Zhou Y, Huo M, Wang Y, Nie L, Wang M, Wu T, Chen X 2024 arXiv: 2402.03952 [cond-mat.supr-con]
- [13] Kakoi M, Oi T, Ohshita Y, Yashima M, Kuroki K, Kato T, Takahashi H, Ishiwata S, Adachi Y, Hatada N, Uda T, Mukuda H 2024 *J. Phys. Soc. Jpn.* **93** 053702
- [14] Chen X, Choi J, Jiang Z, et al. 2024 *Nat. Commun.* **15** 9597
- [15] Gupta N K, Gong R, Wu Y, et al. 2025 *Nat. Commun.* **16** 6560
- [16] Zhang J, Phelan D, Botana A, et al. 2020 *Nat. Commun.* **11** 6003
- [17] Khasanov R, Hicken T J, Plokhikh I, et al. 2025 arXiv: 2503.04400 [cond-mat.supr-con]
- [18] Yang J, Sun H, Hu X, Xie Y, Miao T, Luo H, Chen H, Liang B, Zhu W, Qu G, et al. 2024 *Nat. Commun.* **15** 4373
- [19] Li H, Zhou X, Nummy T, Zhang J, Pardo V, Pickett W E, Mitchell J F, Dessau D S 2017 *Nat. Commun.* **8** 704

- [20] Wang B Y, Zhong Y, Abadi S, Liu Y, Yu Y, Zhang X, Wu Y M, Wang R, Li J, Tarn Y, Ko E K, Thampy V, Hashimoto M, Lu D, Lee Y S, Devereaux T P, Jia C, Hwang H Y, Shen Z X 2025 [arXiv: 2504.16372 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [21] Sun W, Jiang Z, Hao B, Yan S, Zhang H, Wang M, Yang Y, Sun H, Liu Z, Ji D, Gu Z, Zhou J, Shen D, Feng D, Nie Y 2025 [arXiv: 2507.07409 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [22] Graser S, Maier T, Hirschfeld P, Scalapino D 2009 *New J. Phys.* **11** 025016
- [23] Wang W S, Xiang Y Y, Wang Q H, Wang F, Yang F, Lee D H 2012 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **85** 035414
- [24] Kubo K 2007 *Phys. Rev. B* **75** 224509
- [25] Lu H Y, Wang Q H 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 177401 (in Chinese) [路洪艳, 王强华 2025 物理学报 **74** 177401]
- [26] Li Y D, Yang L X 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 177402 (in Chinese) [李义典, 杨乐仙 2025 物理学报 **74** 177402]
- [27] Du Z Z, Li J, Lu Y 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 177103 (in Chinese) [杜政忠, 李婕, 卢毅 2025 物理学报 **74** 177103]
- [28] Zheng Y Y, Mo S C, Wu W 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 177403 (in Chinese) [郑姚远, 莫世聪, 吴为 2025 物理学报 **74** 177403]
- [29] Li Y, Cao Y, Liu L, et al. 2025 *Sci. Bull.* **70** 180
- [30] Liu C, Huo M, Yang H, Li Q, Zhang Y, Xiang Z, Wang M, Wen H H 2025 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **68** 247412
- [31] Liu Z, Huo M, Li J, et al. 2024 *Nat. Commun.* **15** 7570
- [32] Li J, Peng D, Ma P, et al. 2025 *National Science Review* nwaf220
- [33] Wang G, Wang N, Wang Y, et al. 2023 [arXiv: 2311.08212 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [34] Li F, Xing Z, Peng D, et al. 2025 [arXiv: 2501.14584 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [35] Zhao D, Zhou Y, Huo M, Wang Y, Nie L, Yang Y, Ying J, Wang M, Wu T, Chen X 2025 *Sci. Bull.* **70** 1239
- [36] Abadi S, Xu K J, Lomeli E G, et al. 2025 *Phys. Rev. Lett.* **134** 126001
- [37] Puphal P, Reiss P, Enderlein N, et al. 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 146002
- [38] Ko E K, Yu Y, Liu Y, Bhatt L, Li J, Thampy V, Kuo C T, Wang B Y, Lee Y, Lee K, Lee J S, Goodge B H, Muller D A, Hwang H Y 2025 *Nature* **638** 935
- [39] Zhou G, Liti W, Wang H, et al. 2025 *Nature* **640** 641
- [40] Liu Y, Ko E K, Tarn Y, Bhatt L, Li J, Thampy V, Goodge B H, Muller D A, Raghu S, Yu Y, Hwang H Y 2025 *Nat. Mater.* **24** 1221
- [41] Chen Z Y, Huang H L, Xue Q K 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 097401 (in Chinese) [陈卓昱, 黄浩亮, 薛其坤 2025 物理学报 **74** 097401]
- [42] Yue C, Miao J J, Huang H, Hua Y, Li P, Li Y, Zhou G, Liti W, Yang Q, Yang F, Sun H, Sun Y J, Lin J, Xue Q K, Chen Z, Chen W Q 2025 *National Science Review* nwaf253
- [43] Bhatt L, Jiang A Y, Ko E K, et al. 2025 [arXiv: 2501.08204 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [44] Shen J, Zhou G, Miao Y, et al. 2025 [arXiv: 2502.17831 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [45] Fan S, Ou M, Scholten M, Li Q, Shang Z, Wang Y, Xu J, Yang H, Eremin I M, Wen H H 2025 [arXiv: 2506.01788 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [46] Hao B, Wang M, Sun W, Yang Y, Mao Z, Yan S, Sun H, Zhang H, Han L, Gu Z, Zhou J, Ji D, Nie Y 2025 [arXiv: 2505.12603 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [47] Osada M, Terakura C, Kikkawa A, Nakajima M, Chen H Y, Nomura Y, Tokura Y, Tsukazaki A 2025 *Commun. Phys.* **8** 1
- [48] Li Q, Sun J, Boetzel S, Ou M, Xiang Z N, Lechermann F, Wang B, Wang Y, Zhang Y J, Cheng J, Eremin I M, Wen H H 2025 [arXiv: 2507.10399 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [49] Luo Z, Hu X, Wang M, Wu W, Yao D X 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 126001
- [50] Chen C Q, Luo Z, Wang M, Wu W, Yao D X 2024 *Phys. Rev. B* **110** 014503
- [51] Leonov I V 2024 *Phys. Rev. B* **109** 235123
- [52] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 136001
- [53] Tian P F, Ma H T, Ming X, Zheng X J, Li H 2024 *J. Phys. Condens. Matter* **36** 355602
- [54] Sakakibara H, Ochi M, Nagata H, et al. 2024 *Phys. Rev. B* **109** 144511
- [55] Wang J X, Ouyang Z, He R Q, Lu Z Y 2024 *Phys. Rev. B* **109** 165140
- [56] Yang Q G, Jiang K Y, Wang D, Lu H Y, Wang Q H 2024 *Phys. Rev. B* **109** L220506
- [57] Zhang M, Sun H, Liu Y B, Liu Q, Chen W Q, Yang F 2024 *Phys. Rev. B* **110** L180501
- [58] Zhang M, Chen C Q, Yao D X, Yang F 2025 [arXiv: 2505.15906 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [59] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Okamoto S, Maier T A, Dagotto E 2025 [arXiv: 2503.05075 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [60] Ouyang Z, He R Q, Lu Z Y 2025 [arXiv: 2503.08682 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [61] LaBollita H, Botana A S 2025 [arXiv: 2505.07394 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [62] Li P, Zhou G, Liti W, et al. 2025 *National Science Review* nwaf205
- [63] Shao Z Y, Liu Y B, Liu M, Yang F 2025 *Phys. Rev. B* **112** 024506
- [64] Hu X, Qiu W, Chen C Q, Luo Z, Yao D X 2025 [arXiv: 2503.17223 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [65] Ouyang Z, Gao M, Lu Z Y 2024 *npj Quantum Mater.* **9** 80
- [66] You J Y, Zhu Z, Del Ben M, Chen W, Li Z 2025 *npj Comput. Mater.* **11** 3
- [67] Zhan J, Gu Y, Wu X, Hu J 2025 *Phys. Rev. Lett.* **134** 136002
- [68] Liu Y B, Mei J W, Ye F, Chen W Q, Yang F 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 236002
- [69] Yang Q G, Wang D, Wang Q H 2023 *Phys. Rev. B* **108** L140505
- [70] Sakakibara H, Kitamine N, Ochi M, Kuroki K 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 106002
- [71] Liu Y B, Sun H, Zhang M, Liu Q, Chen W Q, Yang F 2025 *Phys. Rev. B* **112** 014510
- [72] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2024 *Nat. Commun.* **15** 2470
- [73] Jiang K Y, Cao Y H, Yang Q G, Lu H Y, Wang Q H 2025 *Phys. Rev. Lett.* **134** 076001
- [74] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2023 *Phys. Rev. B* **108** 165141
- [75] Xia C, Liu H, Zhou S, Chen H 2025 *Nat. Commun.* **16** 1054
- [76] Braz L B, Martins G B, da Silva L G G V D 2025 *Phys. Rev. Res.* **7** 033023
- [77] Cao Y H, Jiang K Y, Lu H Y, Wang D, Wang Q H 2025 [arXiv: 2507.13694 \[cond-mat.supr-con\]](#)
- [78] Zhang M, Sun H, Liu Y B, Liu Q, Chen W Q, Yang F 2025 *Phys. Rev. B* **111** 144502
- [79] Pan Z, Lu C, Yang F, Wu C 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 087401
- [80] Lu C, Pan Z, Yang F, Wu C 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 146002
- [81] Shen Y, Qin M, Zhang G M 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 127401

SPECIAL TOPIC—Research progress on nickelate superconductors

Weak coupling studies on pairing mechanism and related properties of Ruddlesden-Popper phase layered nickelate based superconductors^{*}ZHANG Ming^{1) #} LIU Yubo^{2) #} SHAO Zhiyan^{3) #} YANG Fan^{3) †}¹⁾ (*Zhejiang Key Laboratory of Quantum State Control and Optical Field Manipulation, Department of Physics, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China*)²⁾ (*Institute of Theoretical Physics, Chinese Academic of Sciences, Beijing 100190, China*)³⁾ (*School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

(Received 30 August 2025; revised manuscript received 25 September 2025)

Abstract

The discovery of superconductivity in Ruddlesden-Popper (RP) phase layered nickelates under high pressure has opened a new avenue for exploring nontraditional pairing mechanisms beyond cuprates and iron-based superconductors. In particular, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ exhibits a superconducting transition temperature (T_c) as high as 80 K at ~ 15 GPa, making it the second class of oxides that achieve liquid-nitrogen temperature superconductivity. Subsequent experiments have extended superconductivity to related compounds such as $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ and $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$, as well as epitaxially grown thin films at ambient pressure. These findings have motivated extensive theoretical efforts to elucidate the microscopic pairing mechanism.

This review summarizes recent progress from the perspective of weak-coupling theories, including random phase approximation (RPA), functional renormalization group (FRG), and fluctuation-exchange (FLEX) approaches. Density functional theory (DFT) calculations reveal that the low-energy degrees of freedom are dominated by Ni $3d_{z^2}$ and $3d_{x^2-y^2}$ orbitals. In $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, pressure-induced metallization of the bonding $3d_{z^2}$ band produces the γ pocket, enhancing spin fluctuations, and stabilizing superconductivity. These fluctuations support superconductivity through interlayer $3d_{z^2}$ pairing characterized by an $s^\pm$ gap. Hole doping or substitution may restore the γ pocket and achieve bulk superconductivity at ambient pressure.

For $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, theoretical calculations indicate predominantly $s^\pm$ pairing from interlayer $3d_{z^2}$ orbitals, with weaker strength than $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, explaining its lower T_c and showing little sensitivity to band structure. In $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$, composed of alternating single-layer and bilayer units, superconductivity mainly arises from the bilayer subsystem, again dominated by $3d_{z^2}$ orbitals. Interestingly, the interplay between inter-bilayer Josephson coupling and the suppression of density of states leads to a dome-shaped T_c -pressure phase diagram, differing from the monotonic behavior of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$.

Epitaxial $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ thin films display superconductivity above 40 K at ambient pressure. Theory predicts doping-dependent pairing: $s^\pm$ symmetry is favored at low doping levels, while d_{xy} pairing emerges at higher doping, in agreement with experimental indications of both nodeless and nodal gap behaviors.

In addition to superconductivity, the experiments reveal the spin-density-wave (SDW) sequence in bulk $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ at ambient pressure. Weak-coupling calculations confirm that these SDWs are driven by Fermi surface nesting and that their suppression under pressure gives rise to strong spin fluctuations which

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12234016, 12074031).[#] These authors contributed equally.[†] Corresponding author. E-mail: yangfan_blg@bit.edu.cn

act as the glue for Cooper pairing. This highlights the intimate connection between the density-wave parent states and high-pressure superconductivity in nickelates.

In summary, weak-coupling theories provide a unified framework for RP nickelates, highlighting the key roles of $3d_{z^2}$ orbitals, interlayer pairing, and spin fluctuations. They suggest that pressure, doping, substitution, and epitaxial strain can optimize superconductivity and potentially achieve high- T_c phases at ambient pressure. Key challenges remain in clarifying orbital competition, the SDW-superconductivity interplay, and strong-correlation effects, requiring close collaboration between advanced experiments and multi-orbital many-body theory.

Keywords: unconventional superconductivity, pairing symmetry, nickelate superconductors, weak-coupling theory

PACS: 74.20.-z, 74.20.Rp, 74.70.-b, 74.78.-w

DOI: [10.7498/aps.74.20251179](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251179)

CSTR: [32037.14.aps.74.20251179](https://cstr.net/urn:identifier:cn:32037.14.aps.74.20251179)

专题: 镍基超导研究进展

三层镍氧化物高温超导研究进展*

张明鑫¹⁾ 裴翠颖¹⁾ 齐彦鹏^{1)2)3)4)†}

1) (上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210)

2) (上海科技大学, 量子功能材料全国重点实验室, 上海 201210)

3) (上海科技大学, 拓扑物理实验室, 上海 201210)

4) (上海科技大学, 上海高分辨电子显微学重点实验室, 上海 201210)

(2025 年 7 月 9 日收到; 2025 年 9 月 9 日收到修改稿)

近期, 双层镍氧化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在压力下呈现的高温超导电性引发了广泛关注, 进一步推动了镍基超导领域的研究热潮. 对不同非常规超导体开展系统的比较研究, 有助于深化对高温超导机制的理解. 相较于铜基超导体, 镍基体材料在晶体结构、电子结构与物性行为上存在显著差异, 其实验研究亦面临更多挑战, 例如静水性对零电阻、抗磁性测试的影响, 单晶氧空位缺陷以及压力下诱导的结构相变等. 本文针对三层镍氧化物体材料, 总结了高温超导研究进展及相关挑战, 为后续镍氧化物新超导体体系的研究提供了参考.

关键词: 镍基超导体, 非常规超导, 高温超导电性**PACS:** 74.25.-q, 74.70.-b, 74.62.Fj**DOI:** 10.7498/aps.74.20251258**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251258

1 引言

2019 年, Li 等^[1] 在无限层结构 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 镍基薄膜 (112 薄膜) 中首次观测到 9—15 K 的超导转变, 引起了广泛关注. 无限层镍基薄膜制备工艺复杂, 需要首先在衬底上生长 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$ (113 相) 前驱体, 随后经拓扑氢化还原转化为无限层 112 薄膜. 受还原程度等关键因素制约, 制备具有优异超导性能的高质量薄膜存在显著技术挑战. 2023 年, Sun 等^[2] 在加压的双层堆垛 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中发现接近 80 K 的高温超导电性, 此后, 在三层镍氧化物 ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) 和 1212 堆垛结构 ($\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$) 中也陆续发现高温超导电性^[3-9], 进一步推动了镍基超导体的研究热潮. 与铜基超导体相比, 镍基体材料的物性对氧缺陷更为敏感, 其超导

通常在压力下出现, 且费米面表现为多带多轨道特征. 探索新型镍基超导体, 并系统比对不同非常规超导体之间的结构与物性特征, 将深化对于非常规超导机制的理解. 当前, 镍基超导研究尚处于起步阶段, 在单晶制备、超导测量、理论模型等方面仍面临诸多挑战, 亟待进一步探索.

本文聚焦镍氧化物在压力下的超导研究, 重点介绍近期在三层结构镍氧化物 ($n = 3$) 材料中探索高温超导的研究进展. 首先, 介绍层状钙钛矿镍氧化物材料的基本概况 (晶体结构、基本物性和氧缺陷等), 进一步介绍 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶在压力下的高温超导, 并引出相关研究挑战 (单晶中的氧缺陷和堆垛缺陷, 以及压力下静水环境对超导的影响). 其次, 在此基础上介绍三层镍氧化物 ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) 中的超导探索, 并与双层堆垛比较. 结合已有的研究进展, 为探索新体系的镍基超导材料

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2023YFA1607400) 和国家自然科学基金 (批准号: 52272265) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qiyp@shanghaitech.edu.cn

提供重要参考.

2 镍基氧化物及其超导研究背景

Ruddlesden-Popper (R-P) 相是一类具有特定层状结构的钙钛矿衍生氧化物. 以镍酸镧体系为例, 其基本化学通式为 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$, 其中 n 为整数. 图 1 展示了不同 n 值下 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ 的堆垛结构示意图. 常见的 R-P 相有 La_2NiO_4 ($n = 1$, K_2NiF_4 型结构), $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ($n = 2$), $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ($n = 3$) 和 LaNiO_3 ($n = \infty$, 三维钙钛矿结构). 从结构角度, $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ 相可视为由共顶角堆垛的 NiO_6 八面体和填充的 La 原子构成, 层内 Ni-O 面与铜基超导体中的 Cu-O 面结构类似. 随着 n 值增大, 其基本结构单元中氧化物的堆垛层相应增加. 当 $n > 1$ 时, c 方向相邻 NiO_6 八面体通过共用顶角氧连接. 受填充原子半径和层数影响, 相邻八面体之间存在倾角, 导致层内 Ni-O 面呈现褶皱特征. 从价态上分析, 随 n 值增大, Ni 离子的平均价态呈现升高趋势 (由 +2 向 +3 价过渡). 结构与价态的协同演化调控着 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ 相的基态物性: 当 $n = 1$ 时, La_2NiO_4 为反铁磁绝缘体 [10,11]; 当 $n > 1$ 时, R-P 相 ($\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) 基态为金属态, 并伴有自旋/电荷密度波转变 [12–15]; 当 $n = \infty$ 时,

LaNiO_3 呈现典型金属导电行为, 且无明显密度波转变 [16–18]. 此外, 实验表明 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ 体系普遍存在氧空位缺陷, 且该缺陷对其物性具有显著影响 [15,17,18].

图 2(a) 展示了双层堆垛 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶在压力下的超导电性 [2]. 在小压力下, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶由金属行为转变为弱半导体行为, 压力高于 14 GPa 后开始出现超导转变. 在交流磁化率测试下, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶在约 77 K 表现出抗磁性 (图 2(b)), 表明电阻转变由超导引起. 值得注意的是, 在固体传压介质 (溴化钾) 下超导态存在剩余电阻, 引发了关于零电阻是否存在的争议. 在高压实验中, 一般使用“静水性”好坏来衡量实验腔体内的压力环境多大程度上接近理想的“静水压”状态. 理想的静水压下, 测试样品内部不存在剪切应力, 只承受均匀压缩; 而非静水压下, 不同方向施加的压力大小不一, 样品内部产生剪切应力, 进而发生形变, 可能影响物性测量结果. 考虑到静水性对超导测量的影响, 多个研究组 [19,20] 采用液体传压介质 (Daphne 7373, 甘油) 进一步测试了压力下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶的物性, 均实现了零电阻, 有力支持了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的超导电性. 该体系的物性具有如下关键特征: 1) 在超导转变温度之上区域, 电阻随温度呈线性依赖关系, 表明正常态为奇异金属行为 (图 2(c)); 2) 外加磁

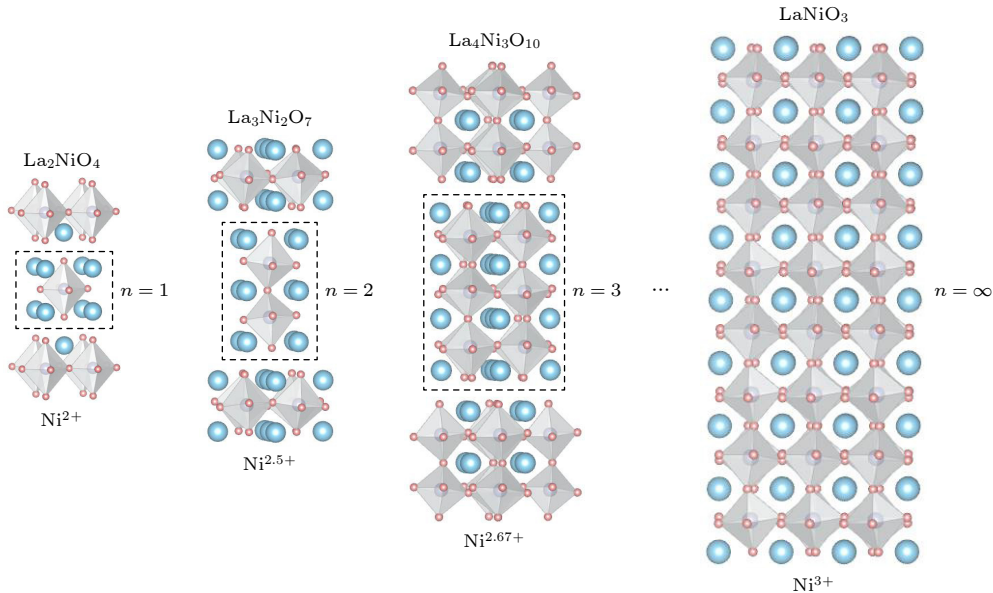


图 1 Ruddlesden-Popper 相 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$. 从左至右分别为 La_2NiO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 和 LaNiO_3 ; 蓝色、紫色、红色小球分别代表 La, Ni 和 O 原子, 虚线框内结构代表不同 n 值下的层数变化

Fig. 1. Ruddlesden-Popper phases $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$. From left to right: La_2NiO_4 , $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ and LaNiO_3 ; the blue, purple and red small balls represent La, Ni, and O atoms, respectively, the structures within the dashed box represent the changes in the layers under different n values.

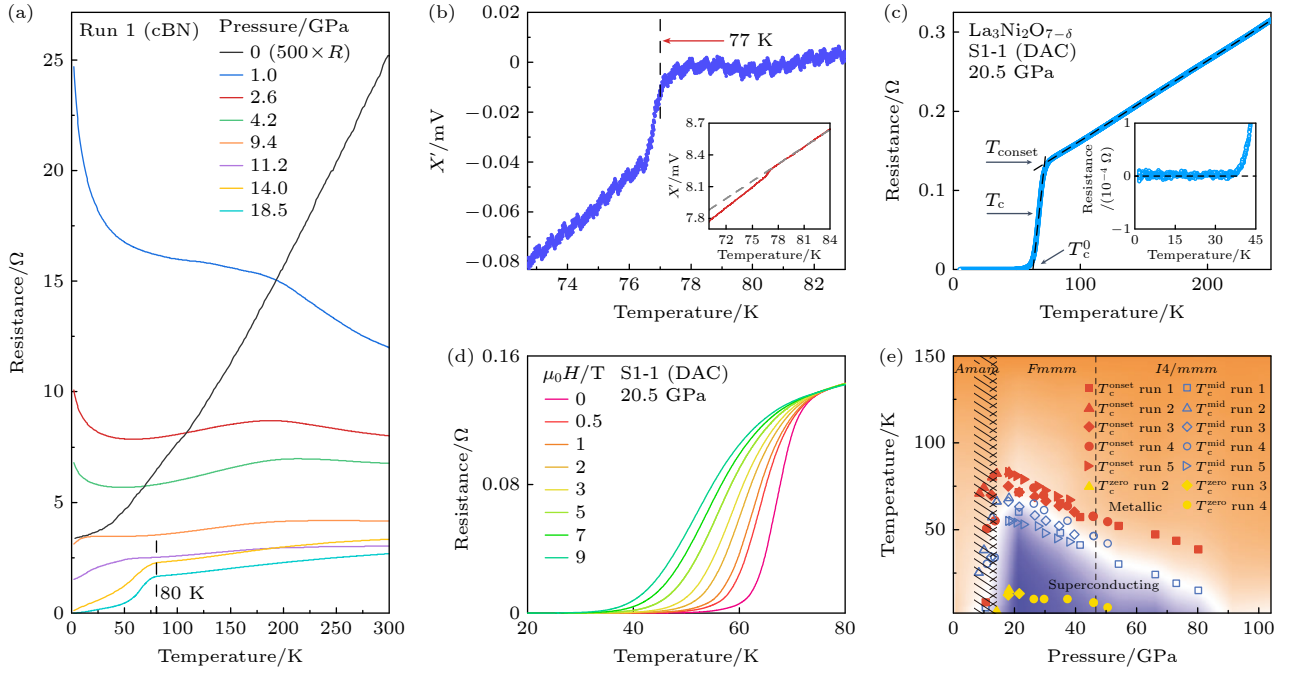


图 2 压力下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶的超导电性 (a) 固体传压介质 (立方氮化硼) 下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电阻曲线^[2]; (b) 压力下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的交流磁化率^[2]; (c) 液体传压介质 (Daphne 7373) 下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的零电阻和奇异金属态^[19]; (d) 不同磁场下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电阻曲线^[19]; (e) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在压力下的超导相图^[21]

Fig. 2. Superconductivity of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ single crystal under pressure: (a) Resistance curves of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ measured with solid as pressure-transmitting medium (cubic boron nitride)^[2]; (b) the a.c. susceptibility of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ under pressure^[2]; (c) the zero resistance and strange metal behavior of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ with liquid as pressure-transmitting medium (Daphne 7373)^[19]; (d) resistance curves of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ under various magnetic fields^[19]; (e) superconductivity phase diagram of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ under pressure^[21].

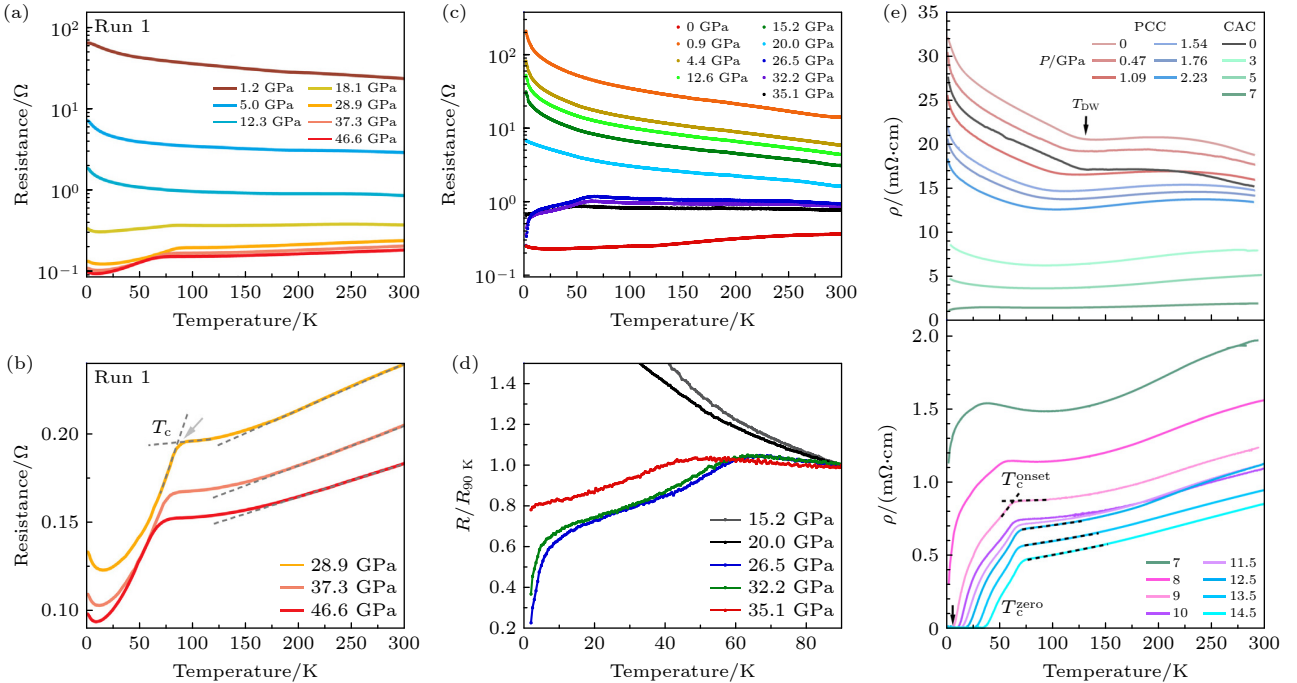


图 3 压力下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 多晶的超导电性 (a)–(d) 固体传压介质 (氮化硼) 下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (固相反应) 的电阻曲线^[22,23]; (e) 液体传压介质 (Daphne 7373, 甘油) 下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (溶胶凝胶法) 的电阻曲线^[24]

Fig. 3. Superconductivity of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ polycrystalline under pressure: (a)–(d) Resistance curves of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (solid state reaction) measured with solid as pressure-transmitting medium (cubic boron nitride)^[22,23]; (e) resistance curves of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (Sol-gel method) under pressure with liquid as pressure-transmitting medium (Daphne 7373, glycerol)^[24].

场下, 超导起始温度 (T_c^{onset}) 缓慢降低, 与铜氧化物超导体类似 (图 2(d)); 3) 从相图上看, 超导转变温度 (T_c) 随压力呈穹顶状演化, T_c 最高值出现在结构相变临界压力附近, 此后随压力增大而系统性降低 (图 2(e))^[21]. 此外, 不同研究组的单晶测试结果存在一定差异, 这可能源于浮区炉生长的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶内部氧缺陷呈现空间上的不均匀性. 从单晶生长角度分析, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 相较其他镍氧化物 (如 La_2NiO_4 , $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) 氧压生长窗口更狭窄 (15 bar 左右)^[13,14], 生长参数的细微波动易导致单晶质量及氧化学计量比的显著变化.

此外, 多个课题组在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 多晶体系中报道了超导电性^[22-24]. 实验结果表明, 利用氮化硼传

压时, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 多晶样品在 18 GPa 开始出现超导转变 (图 3(a)—(d)), 且正常态呈现线性电阻行为^[22]. 当采用液体传压介质 (Daphne 7373, 甘油) 时, 多晶体系可以实现零电阻态 (图 3(e)), 进一步证实了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品中的超导电性^[24]. 然而, 尽管零电阻现象在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 多晶中得到复现, 不同课题组报道的抗磁信号强度却存在显著分歧, 由此引发了关于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导体积分数的讨论^[24-26]. 透射电子显微镜实验结果表明, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶内存在不均匀的氧空位缺陷, 且该缺陷主要位于 NiO_6 八面体的顶角氧位点 (图 4(a)—(c))^[27]. 鉴于双层 R-P 结构中 c 方向相邻八面体间仅一个共用顶角氧位点, 该位点氧缺陷对于 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电子

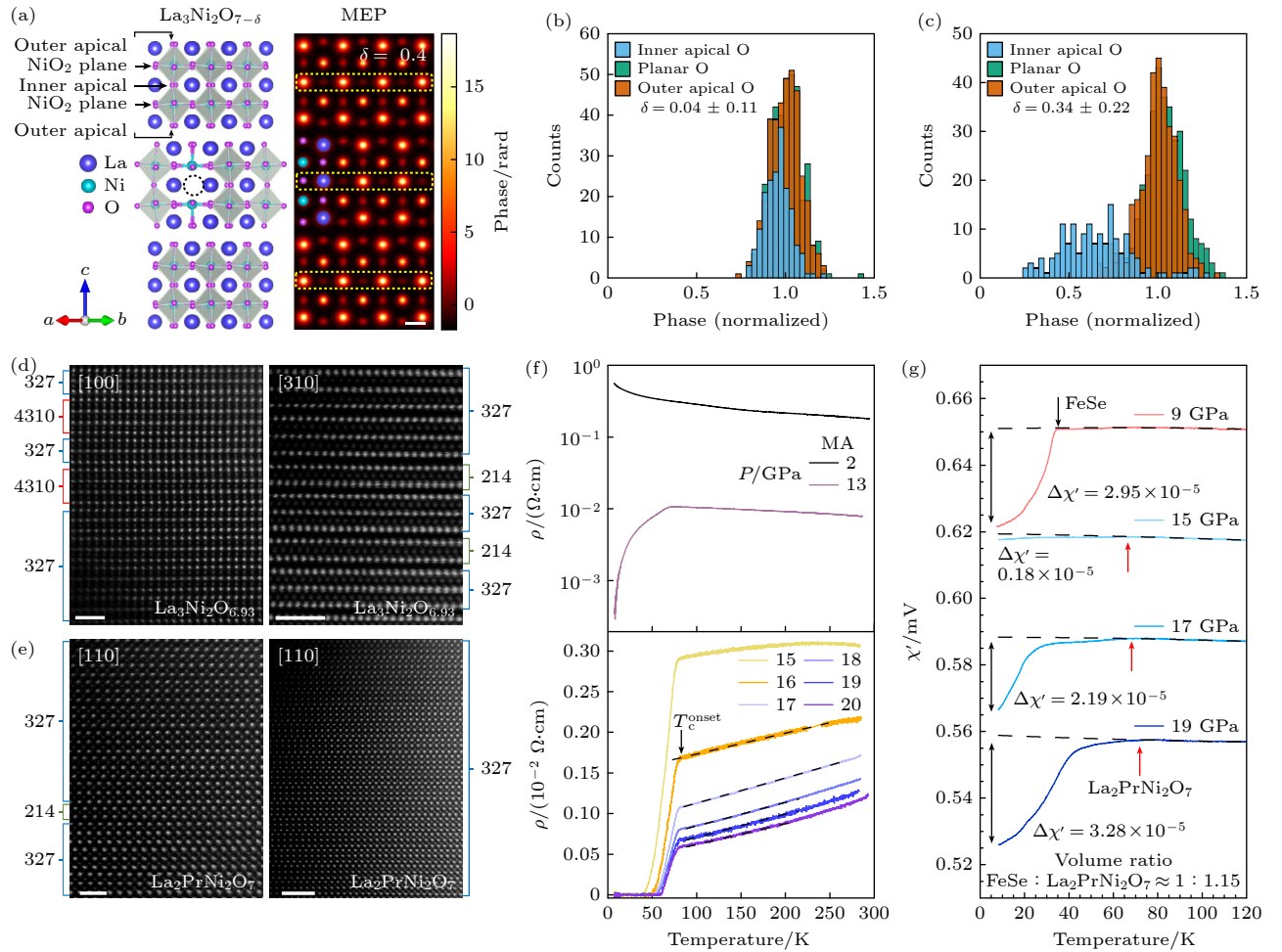


图 4 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶中的氧空位及压力下 $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 多晶的超导电性 (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶中的氧空位; (b), (c) 不同氧空位含量下不同氧位点的相位直方图^[27]; (d) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 多晶中的堆垛缺陷^[43]; (e) $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 多晶中的长程有序^[43]; (f), (g) $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ 多晶在压力下的零电阻和抗磁性^[43]

Fig. 4. The oxygen vacancies in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ single crystals and superconductivity of $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ polycrystalline under pressure: (a) The oxygen vacancies in $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ single crystals; (b), (c) the phase histograms from distinct oxygen sites with different oxygen vacancy concentrations^[27]; (d) the stacking faults of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ polycrystalline^[43]; (e) the long-range orders of $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ polycrystalline^[43]; (f), (g) zero resistance and diamagnetic signals of $\text{La}_2\text{PrNi}_2\text{O}_7$ polycrystalline under pressure^[43].

结构影响显著. 许多理论研究者也从不同角度探讨了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的超导起源问题^[28-41]. 有理论计算表明, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中的超导配对主要来自 Ni 的 d_{z^2} 轨道, 顶角位点的氧缺陷对于超导的层间配对影响很大, 这可能解释了不同样品中输运性质、超导体积分数不同的现象. 如图 4(d) 所示, 除氧缺陷外, 采用溶胶凝胶法制备的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 多晶中还普遍存在明显的无序堆垛^[42,43]. 这种缺陷会破坏多晶样品中的有序性, 阻碍体超导的实现. 为了进一步减少体系中的无序堆垛, Wang 等^[43] 利用原子半径更小的 Pr 对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 相进行掺杂, 有效抑制了 327 多晶中的无序堆垛 (图 4(e)), 在加压的掺杂多晶样品中同时实现了零电阻和体超导 (图 4(f), (g)). 这表明通过不断提高样品质量, 在双层 327 体系中可以实现体超导.

高质量的单晶样品是研究超导机理的重要基础. 当前, 受限于浮区炉生长 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 相的氧压窗口狭窄, 高质量单晶的制备参数还需要进一步探索. 近期, 实验上陆续报道了一些利用助熔剂生长镍酸盐单晶的方法^[8,44,45], 单晶尺寸为 100—200 μm , 取得了很大的进步. 如何生长高质量、大尺寸的镍氧化物单晶是下一步实验关注的重点. 同时在 R-P 相家族中, 还存在许多其他体系的镍氧化物材料, 是否同样具有超导电性仍有待实验的进一步研究. 从结构与物性角度, 镍基超导体中

的 Ni-O 面与铜基超导体中的 Cu-O 面具有相似性. 值得注意的是, 铜基高温超导体中存在明确的层数依赖规律: 具有三层 Cu-O 面的结构 (例如 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$) 普遍表现出体系最高的超导转变温度^[46]. 该规律为镍基超导研究提供了启示, 进一步激发了近期在三层镍氧化物体系 (例如 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) 中的高温超导探索, 以期建立层状镍基 R-P 相中结构维度与超导电性的普适关系.

3 三层结构镍氧化物超导体

3.1 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 超导体

鉴于镍基和铜基超导体在晶体结构上的相似性, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中超导电性的发现引发了对类铜氧三层镍氧结构 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的超导探索^[22,23]. 研究结果表明, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 单晶及多晶中同样存在压力诱导的超导态^[3,4,23]. 该材料在常压下具有密度波转变 (~ 136 K), 在不同输运上 (电学、磁学、比热) 都表现出明显的转变. 值得关注的是, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 单晶具备较宽的生长氧压窗口, 有利于获得高质量的单晶样品. 如图 5(a) 所示, 在固体传压介质 (氯化钠) 下, 密度波转变随压力升高逐渐被抑制, 同时低温下开始出现超导转变, T_c 最高可达 25 K^[3]. 同时在超导温度以上表现出线性电阻行为^[3,4], 与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶行为类似. 在气体传压介质 (氦气) 下

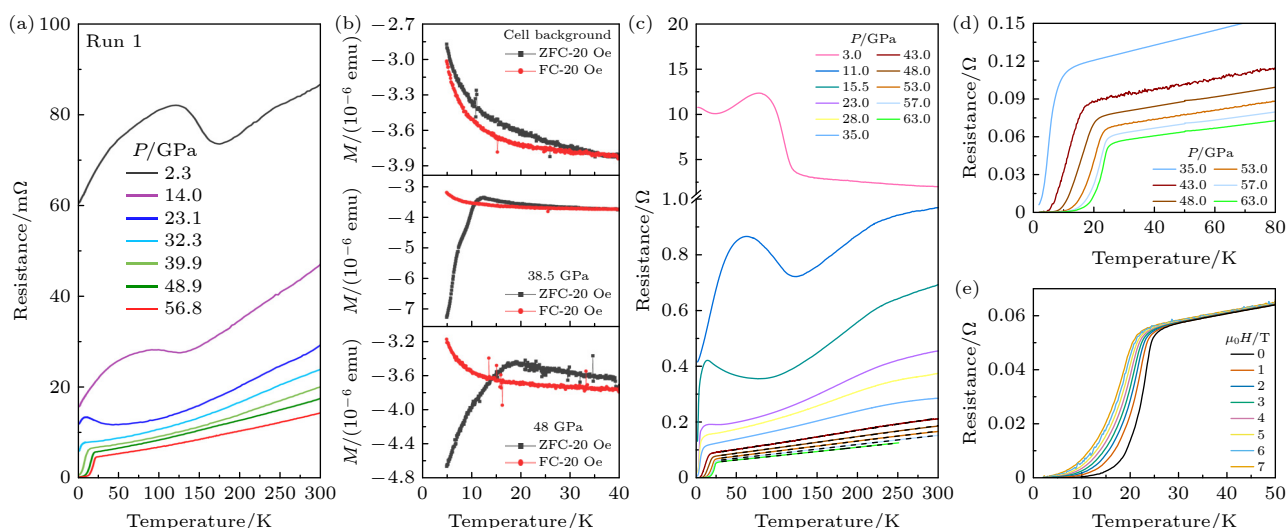


图 5 压力下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 单晶的超导电性 (a) 固体传压介质 (氯化钠) 下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的电阻曲线^[3]; (b) 气体传压介质 (氦气) 下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的直流磁化率^[3]; (c), (d) 气体传压介质 (氦气) 下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的零电阻^[4]; (e) 不同磁场下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的电阻曲线 (氦气)^[4]

Fig. 5. Superconductivity of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ single crystal under pressure: (a) Resistance curves of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ measured with solid as pressure-transmitting medium (NaCl)^[3]; (b) the d.c. susceptibility curves of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ measured with gas as pressure-transmitting medium (neon)^[3]; (c), (d) the zero resistance of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ measured with gas as pressure-transmitting medium (helium)^[4]; (e) resistance curves as a function of pressure under various magnetic fields (helium)^[4].

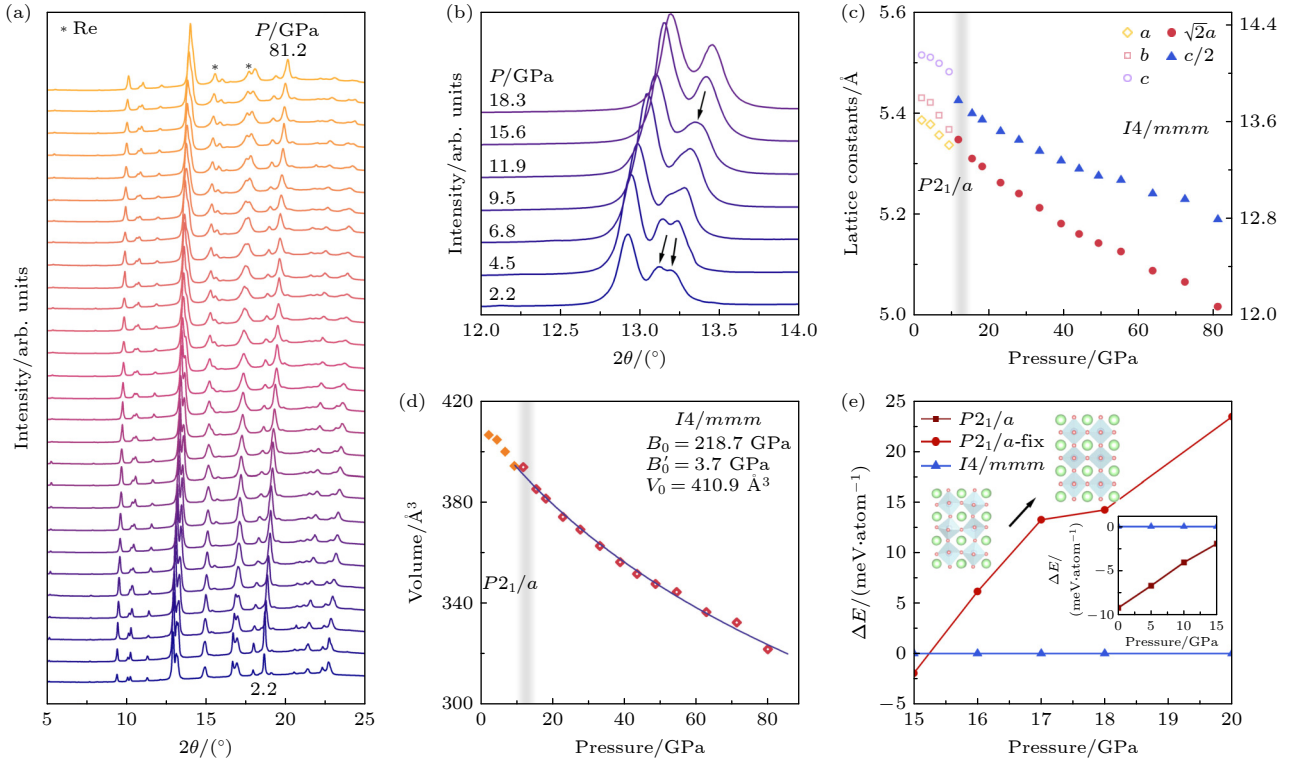


图6 压力下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 单晶的结构相变^[3] (a), (b) 压力下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的同步辐射 X 射线衍射; 压力下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的晶胞参数 (c) 和体积 (d) 变化; (e) $P2_1/a$ 和 $I4/mmm$ 空间群的焓差随压力的变化

Fig. 6. Phase transition of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ single crystal under pressure^[3]: (a), (b) Synchrotron X-ray diffraction patterns of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$; the lattice parameters (c) and cell volume (d) as a function of pressure in $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$; (e) the enthalpy between the space groups $P2_1/a$ and $I4/mmm$ as a function of pressure.

的直流磁化率测试中, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 单晶在压力下呈现明显的抗磁转变 (图 5(b)), 进一步证实了其压力诱导的超导电性. 根据抗磁信号变化量可估算其最大超导体积分数超过 80%, 确证了体超导性质^[3,4]. 随着压力的进一步增大, 超导转变温度升高的同时抗磁信号开始减小, 表明单晶中的超导体积分数开始降低. 该现象源于高压区静水压条件的劣化, 表明镍氧化物单晶的超导态对静水性高度敏感. 实验上, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中 T_c 随压力增大逐渐升高 (25 K@60 GPa), 仅在气体传压介质下实现零电阻 (图 5(c)—(e)). 与双层体系 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (80 K@20 GPa) 相比, 三层体系 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的 T_c 更低但实现压力更高, 对静水性的要求更为苛刻.

同步辐射 X 射线衍射实验揭示了 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在压力下的结构演化 (图 6(a)—(d)). 实验表明, 在临界压力区间 (10—20 GPa), (020) 和 (20 $\bar{1}$) 衍射峰发生合并, 基于精修结果确认该体系在此压力范围发生单斜相 ($P2_1/a$) 到四方相 ($I4/mmm$) 的结构相变. 从结构演化上分析, 高压下 NiO_6 八面体在沿 c 轴方向上由倾斜堆垛重构为垂直堆垛, 晶体

结构的对称性进一步提高. 在焓值上, 相变后的四方结构相较单斜结构具有更低的焓值 (图 6(e)), 表明结构相变是压力诱导的热力学稳定化过程.

图 7 总结了压力下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 单晶的超导相图. 在压力下, 密度波转变逐渐被抑制, 随后体系进入超导态, 其超导转变温度随压力的增大逐渐升高, 最高可达 25—30 K. 超导态的出现与结构相变

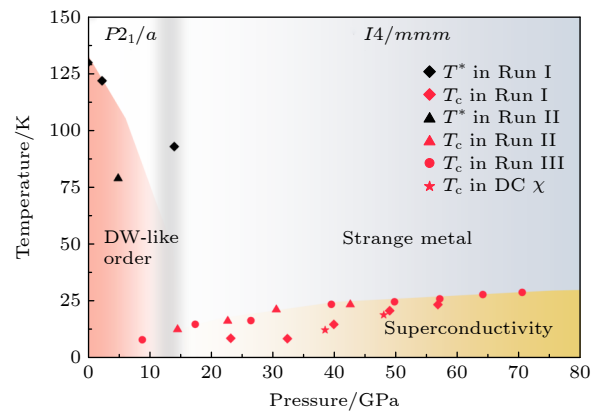


图7 压力下 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 单晶的超导相图^[3]

Fig. 7. Superconductivity phase diagram of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ single crystal under pressure^[3].

协同发生, 该体系中压力诱导的结构演化行为与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶呈现显著相似性.

3.2 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 超导体

除 La 系元素外, 其他稀土元素也可形成镍氧化物 R-P 相^[13,47–51], 且随着稀土元素原子半径的减小, 结构中 NiO_6 八面体间的倾斜程度呈现增大趋势, 等同于在体系中引入化学压力. 当前, 实验上确认稳定存在的 Pr 基 R-P 相有 Pr_2NiO_4 , $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 和 PrNiO_3 ($\text{Pr}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 可能热力学不稳定), 常压物性表征揭示, Pr_2NiO_4 表现为绝缘体行为, $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 表现为具有密度波转变的金属态^[49], PrNiO_3 则在 135 K 发生金属-绝缘体转变^[50]. 在单晶生长方面, 由于 Pr 的原子半径更小, $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 和 PrNiO_3 单晶稳定生长所需的氧压远高于 La 系 R-P 相, 实验上一般在 140 bar ($\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) 和 300 bar (PrNiO_3) 左右^[13,49,51].

图 8 展示了压力下 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 多晶的超导电性^[52], 多晶样品在常压下表现为具有密度波转变 (~ 156 K) 的金属态. 在压力下, 密度波转变随压力升高逐渐被抑制, 进一步加压后电阻开始出现下降, 且随压力增大电阻转变持续增强, 表明 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 发生超导转变. 从相图上看, $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的结构相变发生在 20–30 GPa, 相变伴随超导出现, 且超导转变温度逐渐升高.

除了多晶体系外, $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 单晶中的超导电性也被多个研究组独立验证^[5,6,53]. 与 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 类似, 该体系的超导同样对传压介质表现出敏感性. 采用固体传压介质 (溴化钾) 时, 超导转变普遍较弱. 图 9(a), (b) 展示了液体传压介质 (矿物油) 下

$\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 单晶的变温电阻曲线: 单晶在 29.7 GPa 开始出现超导转变, 最大减小比例可达 95%. 直流磁化率测试表明, 液体传压介质下其超导体积分分数约为 6%(10 K)^[53]. 当采用气体 (氦气) 作传压介质时, $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 单晶中可以实现零电阻并且超导转变温度可以达到近 40 K(图 9(c), (e)). 外加磁场下超导转变逐渐被抑制, 50.2 GPa 下其上临界磁场可达 49.4 T(图 9(f)). 气体作传压介质下, 根据直流抗磁信号变化量估算其最大超导体积分分数超过 80%, 表明 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在压力下同样可以实现体超导 (图 9(d), (g), (h))^[6]. 低温高压同步辐射 X 射线衍射实验结果表明 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在 20–30 GPa 之间发生与 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 类似的结构相变, 并且证实超导相为四方结构 ($I4/mmm$)(图 10(a)–(d)). $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 是首个报道的 Pr 基镍氧化物超导体, T_c 与 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 比较有明显提高, 在其他原子半径更小的稀土元素中是否存在更多高温超导体还有待实验上的进一步探索.

3.3 分析讨论

如图 11(a) 所示, 在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中, Ni 价态为 $+2.5(3d^{7.5})$, $3d_{z^2}$ 轨道接近半满, $3d_{x^2-y^2}$ 处于 $1/4$ 填充状态, 费米面处 Ni 的两轨道均有贡献, 且与 O 的 $2p$ 轨道杂化^[28–40]. 由于结构和价态的相似性, $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中的基本电子构型为 $\text{Ni}^{+2.67}(3d^{7.33})$, 其 e_g 轨道同样部分填充 (图 11(b)), 两个 $3d$ 轨道接近 $1/3$ 填充. 这与铜氧化物超导体中 $d_{x^2-y^2}$ 轨道主导费米面不同, 镍氧化物体系中 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 两轨道共同参与费米面的形成^[54–57]. 与铜氧化物超导体具有较弱的层间耦合不同, 由于层间存在顶

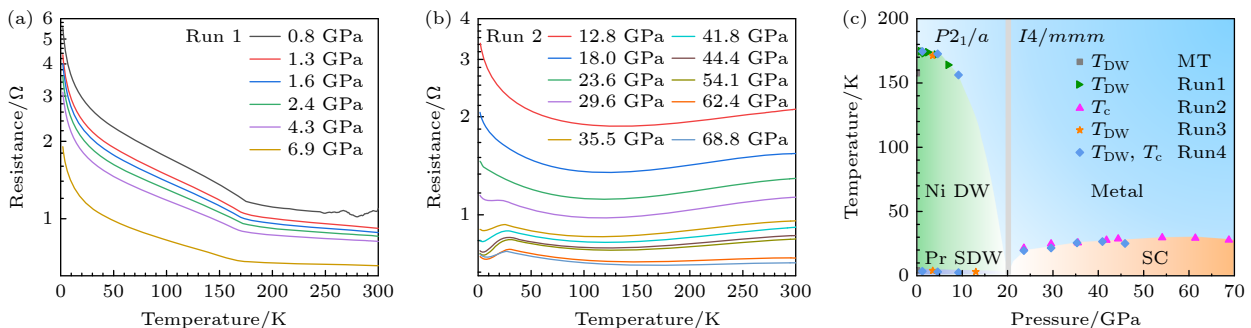


图 8 压力下 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 多晶的超导电性^[52] (a), (b) 压力下 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 多晶的电阻曲线; (c) 压力下 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 多晶的超导相图
Fig. 8. Superconductivity of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ polycrystalline under pressure^[52]: (a), (b) Resistance curves of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ polycrystalline under pressure; (c) superconductivity phase diagram of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ polycrystalline under pressure.

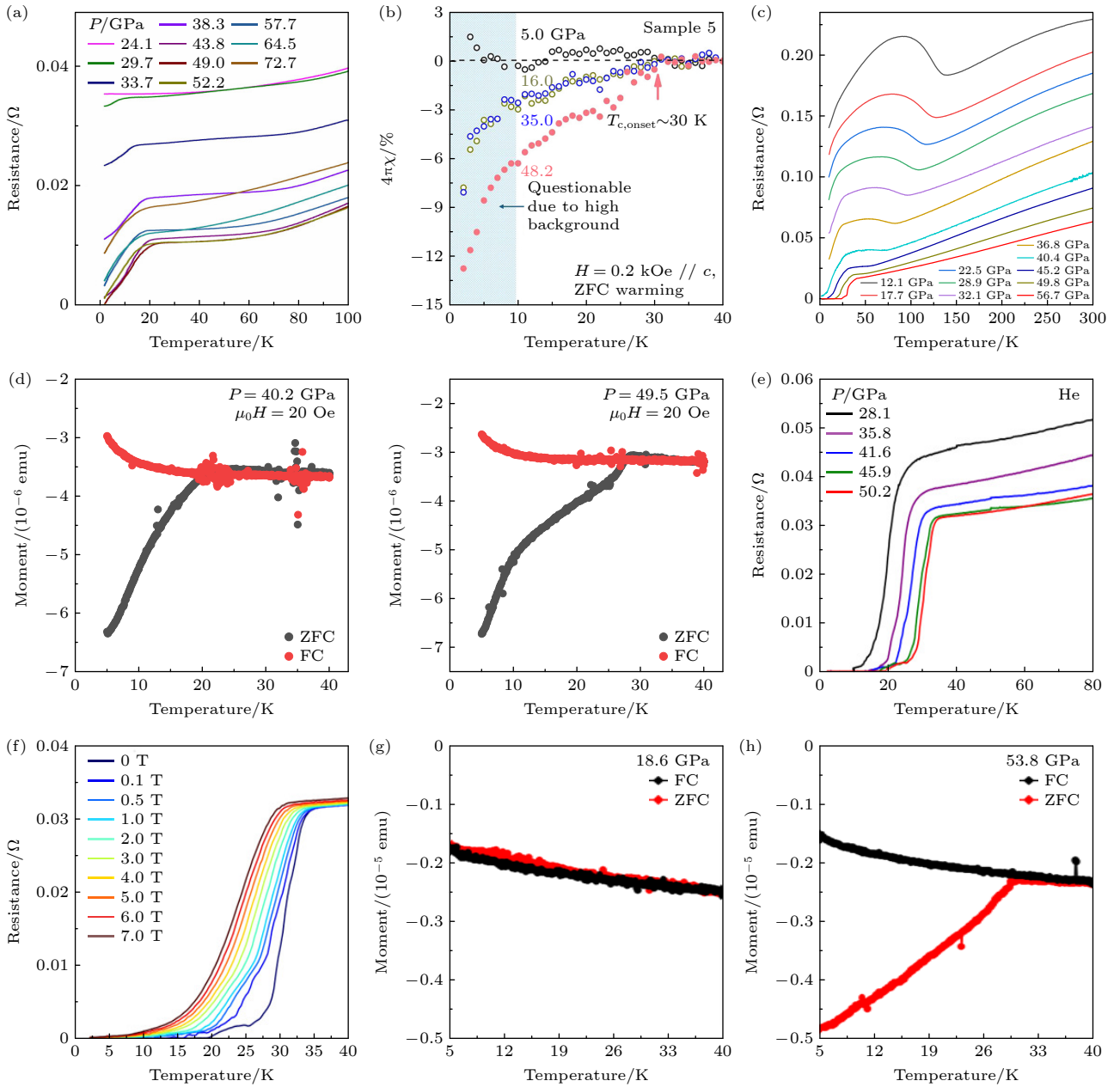


图9 压力下 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 单晶的超导电性^[6,53] (a), (b) 液体传压介质(矿物油)下单晶的电阻曲线和直流磁化率^[53]; (c), (d) 气体传压介质下单晶的电阻曲线(氦气)^[6]和直流磁化率(氦气)^[6]; (e), (f) 气体传压介质(氦气)下的零电阻及其在不同磁场下的电阻曲线^[5]; (g), (h) 气体传压介质(氦气)下的直流磁化率^[5]

Fig. 9. Superconductivity of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ single crystal under pressure^[6,53]: (a), (b) Resistance curves and d.c. susceptibility of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ single crystal measured with liquid as pressure-transmitting medium (nujol)^[53]; (c), (d) resistance curves (helium) and d.c. susceptibility (neon) measured with gas as pressure-transmitting medium^[6]; (e), (f) zero resistance and the resistance curves under various magnetic fields measured with gas as pressure-transmitting medium (helium)^[5]; (g), (h) the d.c. susceptibility measured with gas as pressure-transmitting medium (neon)^[5].

角氧, 镍氧化物中的 d_{z^2} 轨道具有较强的层间跃迁, 导致层间超交换相互作用^[54]. 在铜氧化物超导体中, 原胞内具有三层 $\text{Cu}-\text{O}$ 面的体系具有最高的超导温度^[46], 而三层结构镍氧化物的超导温度($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 和 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$)明显要低于双层结构($\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$). 理论分析表明^[54], 在双层结构中, 配

对主要发生在相邻两层八面体间^[36-38], 没有阻挫效应, 而三层结构中相邻两层配对后, 余层电子会寻求面内配对, 而面内配对易受热涨落影响, 因此在三层结构中存在配对阻挫效应, 与双层结构 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 相比, 超导温度显著降低. 在配对机制上, 多数理论工作倾向 $S\pm$ 配对^[54-60].

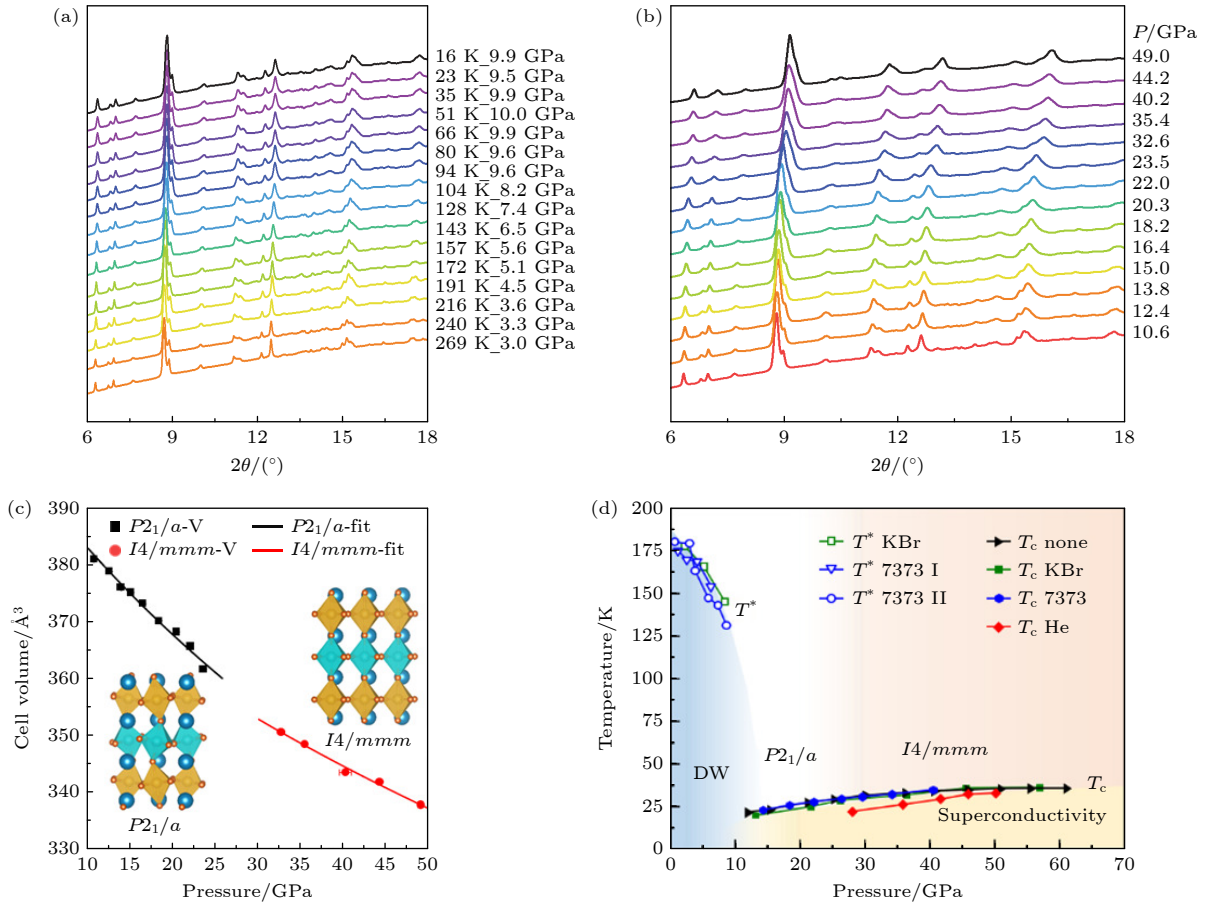


图 10 压力下 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 单晶的结构相变 (a), (b) 降温与加压过程中 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的同步辐射 X 射线衍射图谱; (c) 压力下 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的晶胞体积变化; (d) 压力下 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的超导相图

Fig. 10. Phase transition of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ single crystal under pressure: (a), (b) Synchrotron X-ray diffraction patterns of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ measured during cooling process and compression process; (c) the cell volume as a function of pressure in $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$; (d) the superconductivity phase diagram of $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ under pressure.

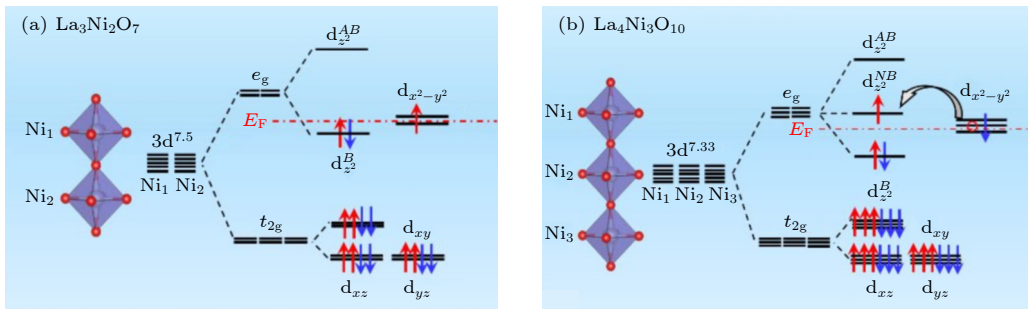


图 11 镍氧化物的简化电子能级 (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$; (b) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$

Fig. 11. Simplified electronic energy levels of the nickelates: (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$; (b) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.

4 总结与展望

镍氧化物高温超导体的发现, 为非常规超导体的物性研究开辟了新方向. 三层结构镍氧化物 ($\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$) 在压力下表现出接近 25—40 K 的超导电性. 同步辐射结果表明超导的

出现与压力下的结构相变有关, 同时体系内的密度波转变逐渐被抑制. 三层结构镍氧化物体系为研究密度波与超导的关系、压力下的电子结构演化提供了平台. 同时, 相较于铜基、铁基超导体系, 三层镍氧化物 R-P 相的超导研究更具挑战性. 首先, 氧缺陷对镍基单晶的物性影响较大, 单晶质量的差异会直接影响压力下的超导电性, 这一点上双层堆垛

的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 要更加明显. 由于浮区炉生长所需的氧压更高, 三层镍氧化物相较双层镍氧化物在单晶质量上普遍提高, 样品质量对超导的影响较小. 其次, 与双层结构类似, 三层镍氧化物体材料的超导电性对压力环境的静水性表现出显著依赖性. 不同传压介质下的超导体积分数存在显著差异, 零电阻的实现依赖于高静水性环境. 这种静水性的敏感性可能源于镍氧化物相变前后结构变化较小、受剪切应力影响较大以及氧化物塑性较差等因素. 随着研究的深入和实验方法的不断进步, 上述挑战有望得到系统性解决.

三层镍基高温超导研究方兴未艾, 展现出广阔的探索空间. 从实验结果看, 通过化学预压可以使三层体系超导温度得到进一步提高, 而镧系元素中仍然有许多未被探索的三层镍基氧化物体系 (例如 $\text{Sm}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$). 在未来, 通过不断优化生长参数得到更多种类的三层镍基单晶样品、探索不同稀土元素的镍氧化物超导相图, 可以进一步明确稀土元素在镍基超导中发挥的作用, 为更高转变温度的超导材料设计提供指导和参考. 探索新的镍氧化物超导体系, 进一步与铜氧化物、铁基等高温超导体系相互印证、提炼共性, 将为探索高温超导的普适机理提供重要线索. 最近, 南方科技大学的薛其坤、陈卓昱团队与美国斯坦福大学 Harold Y. Hwang 团队在薄膜领域取得进展, 两团队独立在常压环境下生长出了 327 镍基超导薄膜, 并实现了高于 40 K 的超导^[7,61–63]. 这一重要发现不仅拓宽了镍基超导的研究维度, 也展示了在常压下实现高温超导的潜力. 相信在后续全面、多方位的物性测量基础上, 镍基氧化物高温超导研究将深化对于非常规超导机制的理解, 为建立统一的高温超导理论提供重要参考.

参考文献

- [1] Li D F, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [2] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
- [3] Zhang M X, Pei C Y, Peng D, Du X, Hu W X, Cao Y T, Wang Q, Wu J F, Li Y D, Liu H Y, Wen C H P, Song J, Zhao Y, Li C H, Cao W Z, Zhu S H, Zhang Q, Yu N, Cheng P H, Zhang L L, Li Z W, Zhao J K, Chen Y L, Jin C Q, Guo H J, Wu C J, Yang F, Zeng Q S, Yan S C, Yang L X, Qi Y P 2025 *Phys. Rev. X* **15** 021005
- [4] Zhu Y H, Peng D, Zhang E K, Pan B Y, Chen X, Chen L X, Ren H F, Liu F Y, Hao Y Q, Li N N, Xing Z F, Lan F J, Han J Y, Wang J J, Jia D H, Wo H L, Gu Y Q, Gu Y M, Ji L, Wang W B, Gou H Y, Shen Y, Ying T P, Chen X L, Yang W G, Cao H B, Zheng C L, Zeng Q S, Guo J G, Zhao J 2024 *Nature* **631** 531
- [5] Pei C, Zhang M, Peng D, Shen Y, Huangfu S, Zhu S, Wang Q, Wu J, Wang J, Xing Z, Zhang L, Kadobayashi H, Kawaguchi S, Chen Y, Zhao J, Yang W, SUO H, Guo H, Zeng Q, Zhang G, Qi Y 2026 <http://engine.scichina.com/doi/10.1007/s11433-025-2852-4> (in press)
- [6] Zhang E K, Peng D, Zhu Y H, Chen L X, Cui B K, Wang X Y, Wang W B, Zeng Q S, Zhao J 2025 *Phys. Rev. X* **15** 021008
- [7] Ko E K, Yu Y, Liu Y, Bhatt L, Li J, Thamby V, Kuo C T, Wang B Y, Lee Y, Lee K, Lee J S, Goodge B H, Muller D A, Hwang H Y 2025 *Nature* **638** 935
- [8] Shi M, Peng D, Fan K, Xing Z, Yang S, Wang Y, Li H, Wu R, Du M, Ge B, Zeng Z, Zeng Q, Ying J, Wu T, Chen X 2025 *Nat. Phys.* **21** 1780
- [9] Li Q, Zhang Y J, Xiang Z N, Zhang Y H, Zhu X Y, Wen H H 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 017401
- [10] Poirot N, Phuoc V T, Gruener G, Gervais F 2005 *Solid State Sci.* **7** 1157
- [11] Kumar Y, Kumar P, Dixit G, Asokan K 2013 *AIP Conf. Proc.* **1536** 1021
- [12] Wu G, Neumeier J, Hundley M 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245120
- [13] Zhang J J, Zheng H, Chen Y S, Ren Y, Yonemura M, Huo A, Mitchell J F 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 083402
- [14] Liu Z, Sun H, Huo M, Ma X, Ji Y, Yi E, Li L, Liu H, Yu J, Zhang Z 2023 *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **66** 217411
- [15] Taniguchi S, Nishikawa T, Yasui Y, Kobayashi Y, Takeda J, Shamoto S I, Sato M 1995 *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** 1644
- [16] Zhang J J, Zheng H, Ren Y, Mitchell J F 2017 *Cryst. Growth Des.* **17** 2730
- [17] Sánchez R, Causa M, Caneiro A, Butera A, Vallet-Regi M, Sayagués M, González-Calbet J, Garcia-Sanz F, Rivas J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 16574
- [18] Zheng H, Wang B X, Phelan D, Zhang J J, Ren Y, Krogstad M, Rosenkranz S, Osborn R, Mitchell J 2020 *Crystals* **10** 557
- [19] Zhang Y N, Su D J, Huang Y E, Shan Z Y, Sun H L, Huo M W, Ye K X, Zhang J W, Yang Z H, Xu Y K, Su Y, Li R, Smidman M, Wang M, Jiao L, Yuan H Q 2024 *Nat. Phys.* **20** 1269
- [20] Hou J, Yang P T, Liu Z Y, Li J Y, Shan P F, Ma L, Wang G, Wang N N, Guo H Z, Sun J P, Uwatoko Y, Wang M, Zhang G M, Wang B S, Cheng J G 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 117302
- [21] Li J Y, Peng D, Ma P Y, Zhang H Y, Xing Z F, Huang X, Huang C X, Huo M W, Hu D Y, Dong Z X, Chen X, Xie T, Dong H L, Sun H L, Zeng Q S, Mao H K, Wang M 2025 *Natl. Sci. Rev.* **12** nwaf220
- [22] Zhang M X, Pei C Y, Wang Q Y, Zhao Y, Li C H, Cao W Z, Zhu S H, Wu J F, Qi Y P 2024 *J. Mater. Sci. Technol.* **185** 147
- [23] Sakakibara H, Ochi M, Nagata H, Ueki Y, Sakurai H, Matsumoto R, Terashima K, Hirose K, Ohta H, Kato M, Takano Y, Kuroki K 2024 *Phys. Rev. B* **109** 144511
- [24] Wang G, Wang N N, Shen X L, Hou J, Ma L, Shi L F, Ren Z A, Gu Y D, Ma H M, Yang P T, Liu Z Y, Guo H Z, Sun J P, Zhang G M, Calder S, Yan J Q, Wang B S, Uwatoko Y, Cheng J G 2024 *Phys. Rev. X* **14** 011040
- [25] Gao R, Jin L, Huyan S Y, Ni D R, Wang H Z, Xu X H, Bud'ko S L, Canfield P, Xie W W, Cava R J 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 66857

- [26] Zhou Y, Guo J, Cai S, Sun H, Li C, Zhao J, Wang P, Han J, Chen X, Chen Y, Wu Q, Ding Y, Xiang T, Mao H K, Sun L 2025 *Matter Radiat. Extrem.* **10** 027801
- [27] Dong Z, Huo M, Li J, Li J, Li P, Sun H, Gu L, Lu Y, Wang M, Wang Y, Chen Z 2024 *Nature* **630** 847
- [28] Luo Z, Hu X, Wang M, Wu W, Yao D X 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 126001
- [29] Shen Y, Qin M, Zhang G M 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 127401
- [30] Yang Y F, Zhang G M, Zhang F C 2023 *Phys. Rev. B* **108** L201108
- [31] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Dagotto E 2023 *Phys. Rev. B* **108** L180510
- [32] Luo Z, Lü B, Wang M, Wu W, Yao D X 2024 *npj Quantum Mater.* **9** 61
- [33] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2023 *Phys. Rev. B* **108** 165141
- [34] Yang Q G, Wang D, Wang Q H 2023 *Phys. Rev. B* **108** L140505
- [35] Sakakibara H, Kitamine N, Ochi M, Kuroki K 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 106002
- [36] Lu C, Pan Z M, Yang F, Wu C J 2024 *Phys. Rev. B* **110** 094509
- [37] Pan Z M, Lu C, Yang F, Wu C J 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 087401
- [38] Lu C, Pan Z M, Yang F, Wu C J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 146002
- [39] Lechermann F, Gondolf J, Bötzel S, Eremin I M 2023 *Phys. Rev. B* **108** L201121
- [40] Liu Y B, Mei J W, Ye F, Chen W Q, Yang F 2023 *Phys. Rev. Lett.* **131** 236002
- [41] Shi L, Luo Y, Wu W, Zhang Y W 2025 *Chin. Phys. B* **34** 077403
- [42] Carvalho M, Costa F A, Pereira I S, Bassat J, Grenier J 1997 *J. Mater. Chem.* **7** 2107
- [43] Wang N N, Wang G, Shen X L, Hou J, Luo J, Ma X P, Yang H X, Shi L F, Dou J, Feng J, Yang J, Shi Y Q, Ren Z A, Ma H M, Yang P T, Liu Z Y, Liu Y, Zhang H, Dong X L, Wang Y X, Jiang K, Hu J P, Nagasaki S, Kitagawa K, Calder S, Yan J Q, Sun J P, Wang B S, Zhou R, Uwatoko Y, Cheng J G 2024 *Nature* **634** 579
- [44] Li F Y, Guo N, Zheng Q, Shen Y, Wang S L, Cui Q H, Liu C, Wang S P, Tao X T, Zhang G M, Zhang J J 2024 *Phys. Rev. Mater.* **8** 053401
- [45] Li F Y, Wang S L, Ma C, Wang X L, Liu C, Fan C Y, Han L, Wang S P, Tao X T, Zhang J J 2024 *Cryst. Growth Des.* **24** 347
- [46] Chu C W, Deng L Z, Lü B 2015 *Physica C* **514** 290
- [47] Rout D, Mudi S R, Hoffmann M, Spachmann S, Klingeler R, Singh S 2020 *Phys. Rev. B* **102** 195144
- [48] Obradors X, Martinez B, Batlle X, Rodriguez-Carvajal J, Fernandez-Diaz M T, Martinez J L, Odier P 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 6329
- [49] Huangfu S, Jakub G D, Zhang X, Blacque O, Puphal P, Pomjakushina E, von Rohr F O, Schilling A 2020 *Phys. Rev. B* **101** 104104
- [50] Torrance J B, Lacorre P, Nazzari A I, Ansaldo E J, Niedermayer C 1992 *Phys. Rev. B* **45** 8209
- [51] Zheng H, Zhang J, Wang B, Phelan D, Krogstad M J, Ren Y, Phelan W A, Chmaissem O, Poudel B, Mitchell J F 2019 *Crystals* **9** 324
- [52] Huang X, Zhang H, Li J, Huo M, Chen J, Qiu Z, Ma P, Huang C, Sun H, Wang M 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 127403
- [53] Chen X, Poldi E H T, Huyan S, Chapai R, Zheng H, Bud'ko S L, Welp U, Canfield P C, Hemley R J, Mitchell J F, Phelan D 2025 *Phys. Rev. B* **111** 094525
- [54] Lu C, Pan Z, Yang F, Wu C 2025 *Phys. Rev. B* **111** 134515
- [55] Chen C Q, Luo Z, Wang M, Wu W, Yao D X 2024 *Phys. Rev. B* **110** 014503
- [56] Yang Q G, Jiang K Y, Wang D, Lu H Y, Wang Q H 2024 *Phys. Rev. B* **109** L220506
- [57] Zhang Y, Lin L F, Moreo A, Maier T A, Dagotto E 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 136001
- [58] Zhang M, Sun H, Liu Y B, Liu Q, Chen W Q, Yang F 2024 *Phys. Rev. B* **110** L180501
- [59] Qin Q, Wang J, Yang Y F 2024 *The Innovation Materials* **2** 100102
- [60] Huang J K, Zhou T 2024 *Phys. Rev. B* **110** L060506
- [61] Zhou G D, Lü W, Wang H, Nie Z H, Chen Y Q, Li Y Y, Huang H L, Chen W Q, Sun Y J, Xue Q K, Chen Z Y 2025 *Nature* **640** 641
- [62] Liu Y, Ko E K, Tarn Y, Bhatt L, Li J, Thampy V, Goodge B H, Muller D A, Raghu S, Yu Y, Hwang H Y 2025 *Nat. Mater.* **24** 1221
- [63] Chen Z Y, Huang H L, Xue Q K 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 097401 (in Chinese) [陈卓昱, 黄浩亮, 薛其坤 2025 物理学报 **74** 097401]

SPECIAL TOPIC—Research progress on nickelate superconductors

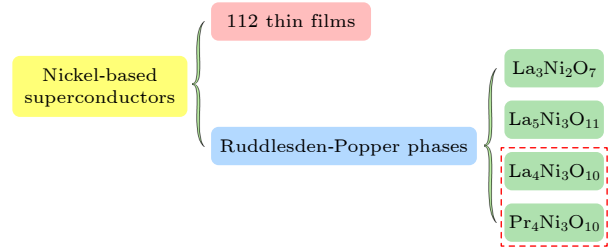
Research progress of high-temperature superconductivity in trilayer nickelate*

ZHANG Mingxin¹⁾ PEI Cuiying¹⁾ QI Yanpeng^{1)2)3)4)†}¹⁾ (School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)²⁾ (State Key Laboratory of Quantum Functional Materials, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)³⁾ (ShanghaiTech Laboratory for Topological Physics, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)⁴⁾ (Shanghai Key Laboratory of High-resolution Electron Microscopy, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

(Received 9 July 2025; revised manuscript received 9 September 2025)

Abstract

The recent discovery of high-temperature superconductivity in the bilayer nickelate $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ under high pressure has drawn significant attention, further catalyzing intensive research on nickel-based superconductors. Systematic comparative studies of unconventional superconductors are vital for advancing the mechanistic understanding of high- T_c superconductivity. In contrast to cuprates, bulk nickelates exhibit significant differences in crystal structure, electronic properties, and physical behaviors, and their experimental investigation faces specific challenges including the influences of hydrostatic conditions on the measurements of zero resistance and diamagnetic response, oxygen vacancy defects in single crystals, and pressure-induced structural phase transitions. This review comprehensively examines high-temperature superconductivity and the related research challenges in trilayer nickelate bulk materials, and provides experimental insights for future studies on nickel-based superconducting systems.



Keywords: nickel-based superconductors, unconventional superconductivity, high-temperature superconductivity

PACS: 74.25.-q, 74.70.-b, 74.62.Fj

DOI: 10.7498/aps.74.20251258

CSTR: 32037.14.aps.74.20251258

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant No. 2023YFA1607400) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52272265).

† Corresponding author. E-mail: qiyp@shanghaitech.edu.cn

专题: 镍基超导研究进展·封面文章

镍基 Ruddlesden-Popper 相高温超导薄膜的
制备与优化*吕威¹⁾ 聂子豪¹⁾ 汪恒¹⁾²⁾ 陈亚奇¹⁾ 黄浩亮¹⁾²⁾
周广迪¹⁾²⁾ 薛其坤¹⁾²⁾³⁾ 陈卓昱^{1)2)†}

1) (南方科技大学物理系, 量子功能材料全国重点实验室, 深圳 518055)

2) (粤港澳大湾区量子科学中心, 深圳 518045)

3) (清华大学物理系, 北京 100084)

(2025 年 8 月 11 日收到; 2025 年 9 月 17 日收到修改稿)

常压镍基高温超导电性的发现, 为深入地探索镍基超导机理带来了新平台. 然而, Ruddlesden-Popper 相镍氧化物在热力学上处于亚稳态, 对其结构和氧含量的精准控制极具挑战. 本文介绍了利用强氧化原子逐层外延生长技术在 LaAlO_3 和 SrLaAlO_4 衬底上制备单相、高质量的 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (Ln 为镧系元素) 薄膜的系统方法. 其中, $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7/\text{SrLaAlO}_4$ 超导薄膜的超导起始转变温度 ($T_{\text{c,onset}}$) 达到 50 K. 阳离子化学计量偏差、逐层原子覆盖度、薄膜与衬底界面重构和氧化条件是影响薄膜 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 晶体质量和超导性能的 4 个重要因素: 1) 精准的阳离子化学计量控制会抑制晶体杂相的产生; 2) 原子逐层的完整覆盖和 3) 优化的界面重构可以减少薄膜的堆垛层错; 4) 准确的氧含量调控则是实现超导单转变和高 $T_{\text{c,onset}}$ 的关键. 这些发现对各类氧化物高温超导薄膜的逐层外延生长具有借鉴意义.

关键词: 镍氧化物超导薄膜, Ruddlesden-Popper 相, 强氧化原子逐层外延, 界面重构**PACS:** 74.78.-w, 74.70.-b, 74.25.-q, 81.15.-z**DOI:** 10.7498/aps.74.20251080**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251080

1 引言

高温超导机理问题被公认为凝聚态物理核心难题之一, 一个重要的解决思路便是在镍氧化物中寻找类铜超导体^[1-3]. 2019 年, 无限层 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜被发现具有超导转变温度 (T_{c}) 约为 15 K 的超导电性^[4-9]. 通过镧系元素替换以及衬底应力等手段, 在掺杂的 SmNiO_2 薄膜中的 T_{c} 可以提升至接近 40 K 的麦克米兰极限^[10]. 2023 年以来, 镍氧

化物 Ruddlesden-Popper 相 (RP, $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$) 中的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (327 相) 与 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (4310 相) 被相继报道在高压条件下呈现超导电性, 其 T_{c} 分别达到约 80 K 和 30 K^[11-14]. 不同于无限层镍氧化物和铜氧超导体, 镍氧 RP 相中的镍离子位于八面体晶体场当中, 由于内顶角氧的存在, $3d_{z^2}$ 轨道将发生劈裂并邻近于费米面, 因此可能在超导配对过程中提供了额外的强层间耦合作用^[15-17]. 此外, 镍氧 RP 相 T_{c} 随单胞镍氧层数目的依赖关系与铜氧超导体具有显著不同. 在三层铜氧面的铜氧超导体中,

* 国家重点研发计划 (批准号: 2024YFA1408101, 2022YFA1403101)、国家自然科学基金 (批准号: 92265112, 12374455, 52388201)、广东省量子科学战略专项 (批准号: GDZX2401004, GDZX2201001)、深圳市资助共建计划 (批准号: SZZX2401001, SZZX2301004) 和深圳市科技计划 (批准号: KQTD20240729102026004) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenhuoyu@sustech.edu.cn

不同位置的铜氧层将分别具有高配对能与相位刚度, 以此相互配合达到同体系内的最高 T_c [18–20]. 然而在镍氧化物 RP 相中, 双层 327 相的 T_c 却显著高于三层的 4310 相. 探究上述问题的关键在于对其电子结构的精确表征, 但镍氧 RP 相需要在高压条件下才可呈现出超导电性, 对超导态块体样品开展相关实验具有巨大的技术困难.

近期, 在 SrLaAlO_4 (SLAO) 衬底上外延生长的 $(\text{La}, \text{Pr})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜被证实常在常压下具有超导电性, 其超导起始转变温度 ($T_{c,\text{onset}}$) 超过 40 K. 这一发现标志着镍氧化物 RP 相薄膜成为新一类突破麦克米兰极限的高温超导体 [21–23]. SLAO 衬底提供的约 2% 面内压应力、臭氧的精准氧化和高结晶质量是获取超导薄膜样品的三个必要条件 [22–27]. $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的高结晶质量对表征其本征物性至关重要. 一方面, 由于 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 属于 $n = 2$ 的镍氧化物 RP 相, 当阳离子化学计量产生偏差时, $n = 1$ 的反铁磁绝缘体 Ln_2NiO_4 (214) 以及 $n = 3$ 的金属性 $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (4310) 都会容易以杂相的形式出现, 进而影响到样品的超导和正常态行为 [28–32]. 另一方面, 镍氧化物 RP 相之间结构的相似性, 导致其在面外方向容易形成堆垛层错. 对于薄膜的逐层生长而言, 增大 LnO 层与 NiO_2 层的能量差异并实现逐层原子覆盖度的精准控制便显得尤为重要 [32]. 此外, $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜中的氧含量不仅直接决定了样品空穴掺杂浓度, 也会显著影响层内或层间超交换作用大小, 并可能对库珀对配对凝聚产生重要影响. 因此, 精准的氧含量调控对获取高超导性能样品十分必要.

本文使用强氧化原子逐层外延技术 (GAE) 生长出了单相、高结晶质量的 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜, 并系统地研究了阳离子化学计量偏差、逐层原子覆盖度、界面重构和氧化条件对薄膜晶体质量和输运性质的影响规律. 当薄膜阳离子化学计量产生偏差时, 对应富集组分的 RP 杂相将会形成, 使得样品的物性趋向于杂相特征. 逐层原子覆盖度偏差则会破坏 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 晶体的长程序, 相应的缺陷结构将使得超导样品中出现残余电阻. 通过未处理 SLAO 衬底上预先生长 LnO-NiO-LnO , 发现该界面结构可以显著改善薄膜的整体晶体质量, 表现为 XRD 中全套 RP 相衍射峰的出现. 最后, 精准的氧含量控制可以提高薄膜的 $T_{c,\text{onset}}$, 是获取单转变样品的关键. 本文提供了优化 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜晶体质量和

氧含量切实可行的规律与方法, 可拓宽至其他复杂镍氧 RP 相等氧化物薄膜的逐层外延生长制备, 对进一步探寻新型镍氧 RP 相超导薄膜具有普适的借鉴意义.

2 实验方法

2.1 样品生长

$\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜通过 GAE 技术生长. 常规的脉冲激光沉积技术具有宽氧化空间调节的优势, 但缺乏原子逐层生长的能力. 氧化物分子束外延虽可实现原子逐层外延, 但由于其较低的粒子动能, 因此只能在较低的生长气压下 (约 10^{-5} mbar, 1 mbar = 100 Pa) 工作. GAE 技术同时具有强氧化与逐层生长的双重优势, 并以此得名. 通过该技术所揭示的外延生长规律, 对于其他依赖这两种机制的生长方法也具有普遍的指导意义 [22]. GAE 技术的生长示意图如图 1(a) 所示. 在该方法中, 自动化程序将控制脉冲激光按照 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiO}_x \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiO}_x \rightarrow \text{Ln}_2\text{O}_3$ 的顺序交替轰击 $\text{Ln}_2\text{O}_3/\text{NiO}_x$ 靶材, 以此实现薄膜 LnO 层与 NiO_2 层的外延生长. 调控不同靶材的轰击激光数和激光能量可以实现阳离子化学计量的精准控制. 通常实验的单层脉冲数在 100–200 之间, 由此提供了优于 1% 的阳离子化学计量调控精度. 反射高能电子衍射 (RHEED) 被用于原位检测薄膜的外延生长行为, 该设备配备了差分式真空系统, 可在最高 50 Pa 的高气压条件下正常工作. 在 GAE 技术中, 较高气压的高纯臭氧极易使得样品发生过氧化, 而仅使用较低气压的纯臭氧气氛则会显著地减少沉积 LnO/NiO 层的轰击脉冲数, 进而降低阳离子化学计量的调控精度. 为调和二者矛盾, 我们采用了氧气与臭氧的混合气作强氧化生长气氛. 混合气氛的总气压为 1×10^{-1} mbar, 其中臭氧分压为 $(1-2) \times 10^{-2}$ mbar, 剩余部分则为高纯氧气. 我们选择 $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 作为研究体系 ($\text{La}:\text{Pr}:\text{Sm} = 2:1:1$). 其中, Pr 元素的掺杂用以提升结构稳定性, 从而拓宽薄膜的生长与氧化调控窗口. Sm 元素的引入则旨在调控晶格参数, 以研究其对物性的影响. 本文所有样品均具有完全相同的化学组分, 保证了生长及物性调控规律并不会受到稀土元素种类的影响. 在 SLAO 衬底上生长的超导样品厚度为 3UC (unit-cell), 但由于晶体结构的相似性, 该衬底与薄膜的部分 X 射线衍射

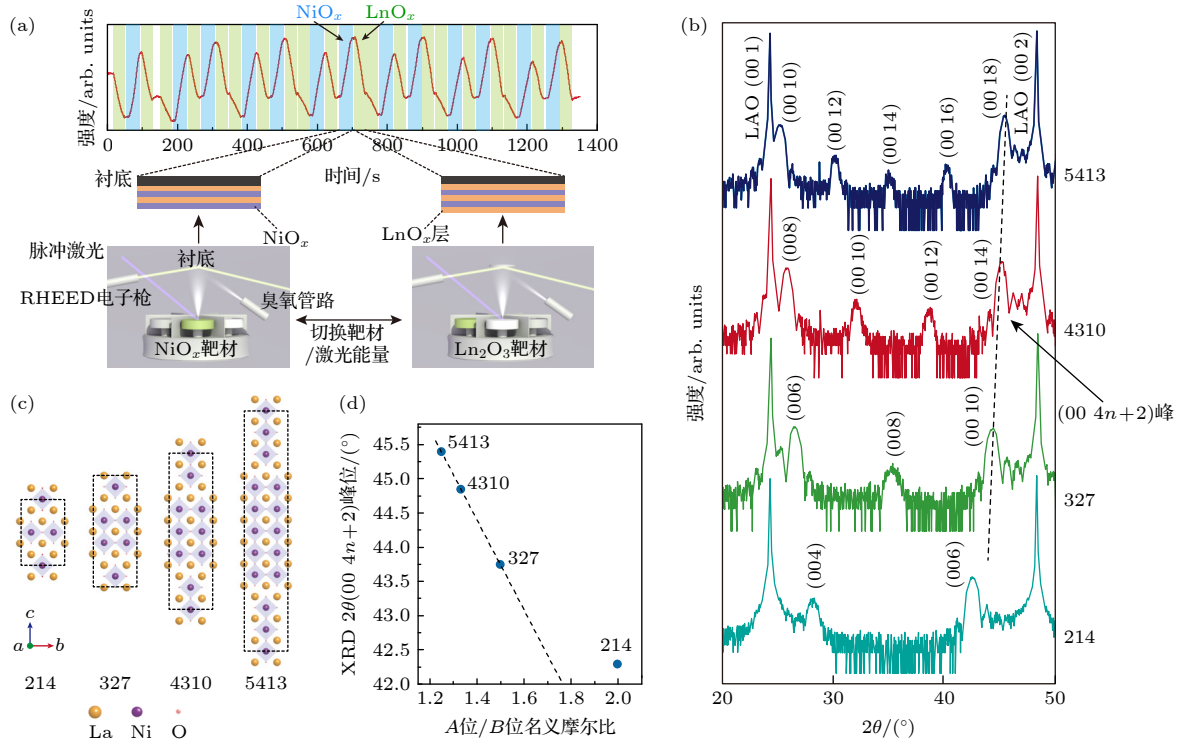


图1 (a) GAE生长示意图; (b) $n = 1, 2, 3, 4$ 镍氧化物 RP 相 XRD θ - 2θ 扫描结果和 (c) 结构示意图; (d) $(00 4n+2)$ 峰位对于 RP 相 A/B 位名义摩尔比的依赖关系^[22]

Fig. 1. (a) Schematic diagram of GAE; (b) XRD θ - 2θ scan results and (c) structural schematic diagram for RP phase nickelates with $n = 1-4$; (d) dependence of the $(00 4n+2)$ peak position on the nominal A/B -site molar ratio of the RP phase^[22].

峰 (XRD) 会发生一定重叠. 因此, 在 LaAlO_3 (LAO) 衬底上生长了 5 UC $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品, 用于进一步研究晶体质量的关联规律. 样品的生长温度均为 760 $^{\circ}\text{C}$, 同时升降温速率控制为 100 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 以确保氧含量的精准调控. 部分 SLAO 衬底采用以下工艺处理: 将 LAO 与 SLAO 衬底面对面叠放, 并在 1 atm (1 atm = 101325 Pa) 下, 于 1100 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理 2 h. 退火后的 SLAO 衬底将具有类 327 相的界面重构, 用于研究不同界面重构对外延生长的影响. La_2O_3 , NiO_x 及掺杂 (La, Pr, Sm) $_2\text{O}_3$ 靶材分别使用 La_2O_3 , NiO_x 以及化学计量配比的 La_2O_3 , Pr_2O_3 和 Sm_2O_3 粉末在 1100 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 6 h 获得, 其中掺杂 (La, Pr, Sm) $_2\text{O}_3$ 靶材会经过多次粉碎煅烧, 以保证组分均匀性.

2.2 表征方法

使用 SmartLab 型 X 射线衍射仪 (Rigaku Corporation) 进行 θ - 2θ 扫描以及 X 射线反射测量, 以对薄膜的晶体结构及厚度进行表征. 其中, X 射线功率为 9 kW, 波长 1.5406 $\text{\AA}$. 低温电学输运测试在闭环无液氮系统中进行. 测试前, 样品覆盖预图

案化的掩模版并使用直流磁控溅射系统制备 Hall bar 构型的 Pt 电极. 此外, 在生长过程中, RHEED 被用于原位实时监测薄膜表面的状态.

3 阳离子化学计量偏差的影响

在 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的生长中, 首要问题是寻找判断样品实际阳离子化学计量的通用方法. 根据布拉格定律, RP 相的 $(00 4n+2)$ 峰位直接反映了 NiO_2 层与 LnO 层之间的晶面间距, 且受到晶体长程序的影响较小. 图 1(b) 展示了在 LAO 衬底上生长 $n = 1, 2, 3, 4$ (简称为 214, 327, 4310 和 5413) 镍氧化物 RP 相 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ 的 XRD θ - 2θ 扫描结果^[22]. 可见随着 n 值的增大, $(00 4n+2)$ 峰位将逐渐向高角度方向移动, 相应的 NiO_2 - LnO 层晶面间距将逐渐减小. 从图 1(c) 的 RP 相晶体结构示意图中可见, 不同 n 值的 RP 相在结构上具有相似性, 其主要区别在于单胞中 LnNiO_3 层数目的不同, 由此导致了 c 轴方向上相应面间距的系统变化. 图 1(d) 总结了 LAO 衬底上不同 RP 相 $(00 4n+2)$ 峰位随 Ln/Ni (A/B 位) 比值的变化关系. 除 214

相外, 其他 RP 相 $(00\ 4n+2)$ 峰位随 A/B 位比值呈现出了近似线性的变化规律. 在生长 327 相薄膜时, XRD $(00\ 10)$ 峰的左移和右移便分别对应 214 和 4310 杂相的产生. 这一规律提供了一种判断薄膜实际阳离子化学计量的简单可行方法.

上述规律适用于在 SLAO 衬底上生长 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜. 图 2(a) 展示了在 SLAO 衬底上生长的三组 $3\text{UC}(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的 XRD θ - 2θ 扫描结果, 其 Ni 分别为富镍 (S1, +7%)、缺镍 (S3, -11%) 和阳离子化学计量平衡 (S2). 对于阳离子化学计量平衡的样品, 其 XRD(006) 和 $(00\ 10)$ 峰位准确, 分别为 25.82° 和 43.74° , 同时该样品具有 (002) 到 $(00\ 16)$ 全套的 327 相衍射峰, 表明其具有较高的结晶质量. 富镍样品倾向于形成 4310 杂相, 其 (006) 和 $(00\ 10)$ 峰位分别移至 25.6° 和 44.28° , 呈现出展宽的趋势. 缺镍样品的 (006) 和 $(00\ 10)$ 峰位移动规律则与富镍情况相反, 双峰分别位于 26.32° 和 43.68° , 表明存在 214 杂相. 同时, 两个阳离子化学计量偏差的样品均伴随有部分衍射峰的缺失和强度下降, 说明其结晶质量显著劣化. 图 2(b) 展示了 S1 和 S2 样品的电阻-温度 (R - T) 曲线. 富镍样品表现出类似 4310 相的金属性行为, 并在低温区出现金属绝缘体转变; 而缺镍样品在整个温区均呈现绝缘特性. 相比之下, 阳离子化学计量平衡的 $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品 S2 则展现出 $T_{\text{c,onset}} = 50\text{ K}$ 的

超导转变 (图 2(c)). 这三类截然不同的电阻-温度响应行为表明阳离子化学计量偏差对镍氧 RP 相薄膜的超导性质具有显著影响.

RHEED 作为原位监测薄膜生长的有力手段, 其振荡强度同样可以反映阳离子化学计量偏差的影响. 图 3 展示了阳离子化学计量比对 $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm})\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品 RHEED 振荡曲线的影响规律. 实验结果表明, 沉积镍组分时振荡强度上升, 而沉积镧系组分时振荡强度下降. 图 3(a) 和图 3(b) 展示了阳离子化学计量准确样品 S6 的典型振荡曲线及其生长前后的 RHEED 图样. 可见该样品在整个生长过程中振荡幅度基本保持恒定, 表明其实现了理想的层状生长模式, 并形成了低粗糙度的平滑表面. 缺镍样品 S3 的 RHEED 振荡曲线及其局部放大图如图 3(c), (d) 所示. 当阳离子化学计量平衡时, 完成首层镍沉积后, 其振荡强度将显著高于衬底初始值, 而在缺镍情况下则无法达到正常水平 ($\Delta I_{\text{Ni-deficient}} < \Delta I_{\text{Ni-normal}}$), 且曲线整体振幅呈现逐渐衰减的趋势. 这表明阳离子化学计量偏差存在累积效应: 随着薄膜生长的持续进行, 偏差程度加剧, 导致表面粗糙度持续增大. 图 3(e) 和图 3(f) 展示了富镍样品的 RHEED 振荡曲线及其局部放大图. 可见组分偏差导致的累积效应同样存在于富镍样品的生长过程中. 此外, 富镍样品在沉积完镍层后, 振荡强度会先上升后下降, 形成明显的双峰特征 [33]. 这一现象与缺

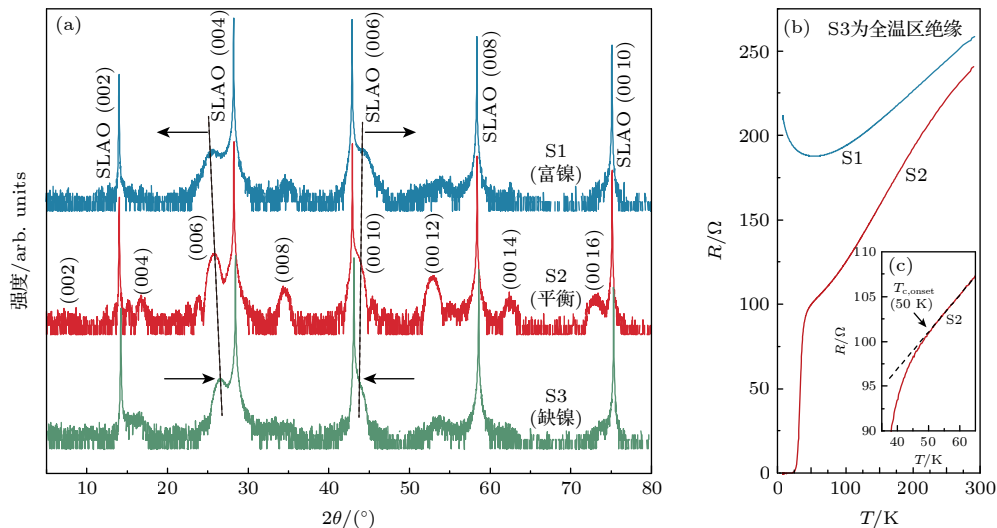


图 2 (a) SLAO 衬底上富镍 7%(S1)、阳离子化学计量平衡 (S2) 和缺镍 11%(S3) $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品 XRD θ - 2θ 扫描结果; (b) R - T 曲线和 (c) 起始转变区域放大图. 阳离子化学计量通过改变 LnO_x 与 NiO_x 靶材的轰击脉冲数比例实现调控

Fig. 2. (a) XRD θ - 2θ scans and (b) R - T curves for 7% Ni-rich (S1), cation-stoichiometric (S2), and 11% Ni-deficient (S3) $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ samples on SLAO substrates; (c) an enlarged plot showing the onset of the transition. The cation stoichiometry is controlled by the pulse ratio of the LnO_x and NiO_x targets.

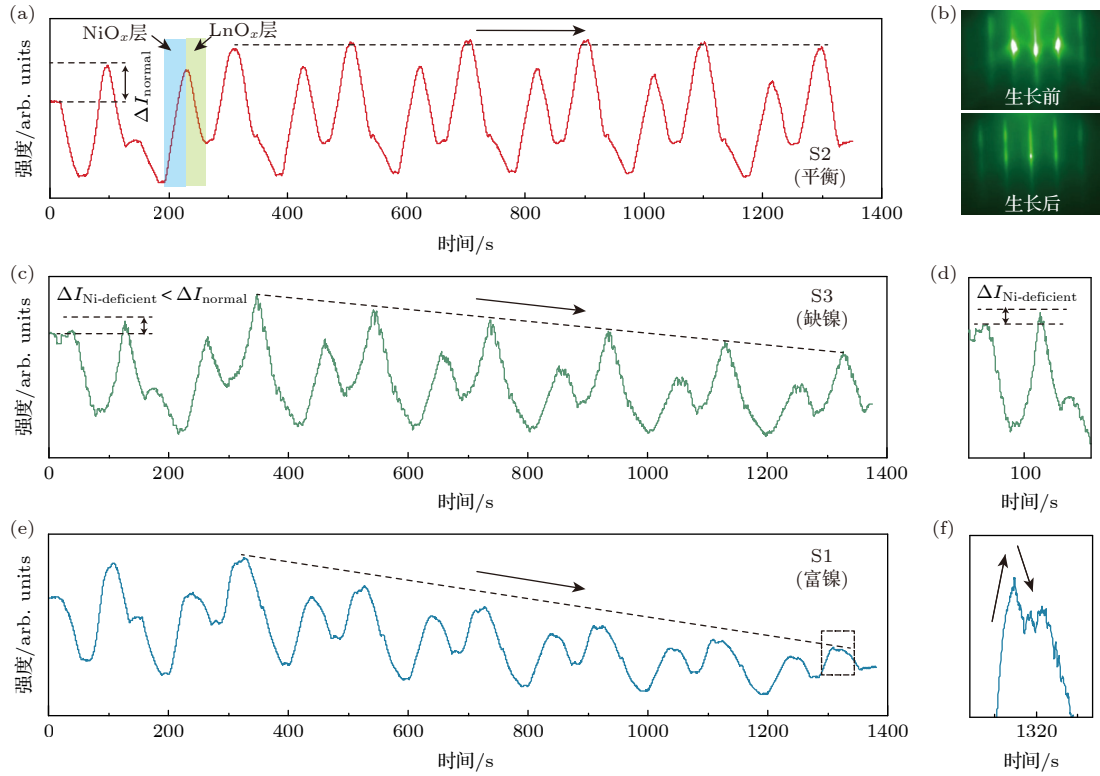


图3 阳离子化学计量平衡样品 (a) RHEED 振荡曲线及其 (b) 生长前后 RHEED 衍射图样; 缺镍 11% 样品 (c), (d) 和富镍 7% 样品 (e), (f) RHEED 振荡曲线及其区域放大图. 各样品中 LnO_x 层的沉积对应 RHEED 强度的下降, 而 NiO_x 层的沉积则会使强度上升

Fig. 3. (a) RHEED intensity oscillations and (b) diffraction patterns before and after growth for the cation-stoichiometric sample; RHEED oscillation curves and their zoom-in views for the (c), (d) Ni-deficient (-11%) and (e), (f) Ni-rich (+7%) sample. For all samples, the deposition of the LnO_x layer corresponds to a decrease in RHEED intensity, while that of the NiO_x layer leads to an increase.

镍情况具有鲜明的区别, 由此提供了一种在 RHEED 振荡曲线上判断阳离子化学计量偏差的通用方法.

4 逐层原子覆盖度的影响

在逐层生长技术中, 精准控制每一层的原子覆盖度, 是保证下一层成功生长的关键. 图 4(a) 展示了逐层原子覆盖度分别为 116%(S4), 101.5%(S5) 和 100%(S6) 样品 XRD θ - 2θ 扫描结果. 其中覆盖度为 116% 的样品是在 LAO 衬底上生长的 5UC $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜, 而其他样品为 SLAO 衬底上生长的 3UC $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. 通过对比图 4(b) 中 X 射线反射率拟合的样品厚度与标准样品厚度, 计算各样品的相对原子覆盖度. 对于覆盖度偏差较大的 S4 样品, (008) 和 (0014) 衍射峰发生分裂, 且更能反映长程有序性的 (002) 与 (004) 峰未出现. 从晶体结构角度看, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜可近似视为由 LaO 层与 LaNiO_3 层交替构成的超晶格结构. 当单层原

子覆盖度偏离理想值时, 面内原子数量的失配会直接导致面外原子排列的塌陷或隆起, 进而在原平衡位置附近形成晶格参数相近的两套晶格序列, 表现为 XRD 特定衍射峰的分裂现象 [34]. S5 样品的覆盖度为 101.5%, 较小的偏差并没有导致部分衍射峰发生分裂. 额外的晶格序使得该样品的 (008) 与 (0012) 峰却发生了峰型的非对称偏移, 这与具有钟型谱峰的 S6 样品形成了强烈对比. 图 4(c) 展示了对应样品的 R - T 曲线. 当原子覆盖度偏离 100% 时, 样品 S5 虽仍可呈现超导转变, 但伴随有剩余电阻的存在. 值得注意的是, S6 样品较低的 $T_{\text{c, onset}}$ 和两段转变特征主要源于氧化条件的偏差.

5 界面重构的影响

从薄膜原子逐层生长的角度分析, RP 相可视为由稀土氧化物层 (A 位层) 与镍氧层 (B 位层) 按特定堆垛序列交替排列构成. 例如, $n = 1$ 的 214

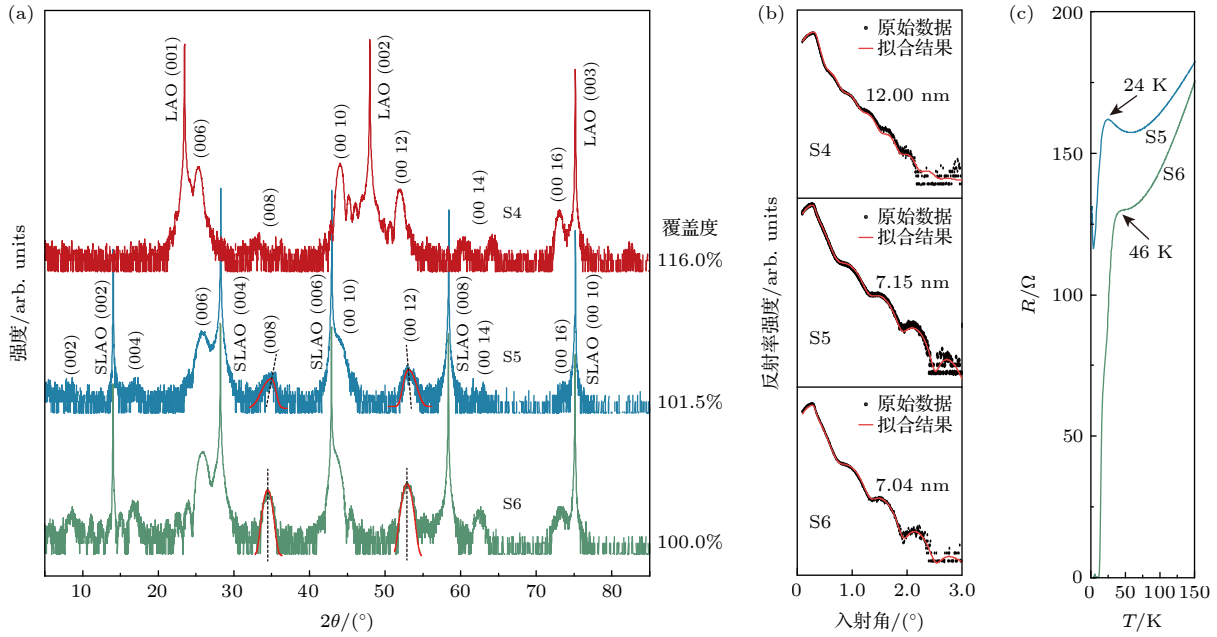


图4 逐层原子覆盖度分别为 116.0%, 101.5% 和 100.0% 样品 (a) XRD θ -2 θ 扫描结果; (b) X 射线反射率及其相应 (c) R - T 曲线. 样品的逐层原子覆盖度通过同比缩放 LnO_x 与 NiO_x 轰击脉冲数实现调控

Fig. 4. (a) XRD θ -2 θ scan results, (b) X-ray reflectivity profiles, and their corresponding (c) R - T curves for samples with layer-by-layer atomic coverages of 116.0%, 101.5%, and 100.0%, respectively. The layer-by-layer atomic coverage is controlled by proportionally scaling the number of laser pulses for the LnO_x and NiO_x targets.

相堆垛序列为 ABO_3 -AO- ABO_3 -AO (简称为 ABA - ABA), 而 $n = 2$ 的 327 相序列则为 ABO_3 - ABO_3 -AO- ABO_3 - ABO_3 -AO (简称为 ABABA - ABABA). 在已形成的 ABA 结构基础上, 后续无论是堆垛 A 位层还是 B 位层, 均属于能量允许的堆垛方式^[35,36]. 如图 5(a) 所示, SLAO 衬底为 K_2NiF_4 型结构, 类似于 RP 相中的 214 相. 由于 A 位层与 B 位层的能量差异较小, 在该类衬底上直接生长 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, 两种堆垛次序会同时形成. 因此, 合理的界面重构对高质量薄膜的生长十分必要.

退火处理衬底是实现界面重构, 改善外延生长的有效方法 (处理工艺见第 2 节). 图 5(b) 展示了临近界面附近 $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品的 RHEED 振荡曲线. 可见在未处理衬底上直接生长时 (S7), 第一循环的振荡模式与后续循环具有显著的差别. 这表明界面附近逐层原子排列具有差异性. 在退火处理后的 SLAO 衬底生长时 (S8), 界面的振荡模式有了明显的改善, 反映为逐层原子排列的延续性. 图 5(c) 展示了两种衬底上 XRD θ -2 θ 扫描结果. 可见 S7 样品的 (002), (004) 及 (00 14) 等特征衍射峰均消失, 表明薄膜的目标堆垛序列遭到破坏, 局部区域可能存在 RP 杂相. 相比之下, S8 则具有 (002) 至 (0016) 的完整衍射峰, 呈现出较高的

结晶质量. 相应的 R - T 测量结果显示 (图 5(d)), S7 样品呈现出了全温区绝缘的行为, 而 S8 样品则出现 31 K 超导转变 (较低的 $T_{\text{c, onset}}$ 源于过氧化). 图 5(a) 展示了热处理前后衬底的结构示意图. 高温热处理可以使得 SLAO 衬底发生重构, 形成类 327 相的界面. 该类界面重构会显著增大 A/B 位的能量差异, 限定了 A 位层起始的外延生长序列.

预沉积构造类 327 相界面是增大 A/B 位能量差异的另一途径. 图 5(b) 展示了预沉积 0.5UC 214 相缓冲层 $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品 (S2) 的 RHEED 振荡曲线. 类似于热处理 SLAO 衬底上生长的情况, 在预沉积 0.5UC 214 层过后, 第一循环振荡模式将与后续振荡行为保持一致, 表明逐层原子排列的延续性. 如图 5(c) 所示, 经界面优化的样品呈现出完整的 327 相衍射峰群, 且清晰可见的厚度干涉条纹表明其界面质量显著改善. 如图 5(d) 所示, 经界面重构的 S2 样品展现出 $T_{\text{c, onset}} = 50$ K 的超导电性, 这与未处理衬底上的 S7 样品形成了鲜明的对比.

6 氧化条件的影响

为对比氧含量对 3UC $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导性能的影响, 三种不同氧化程度的样品在保持

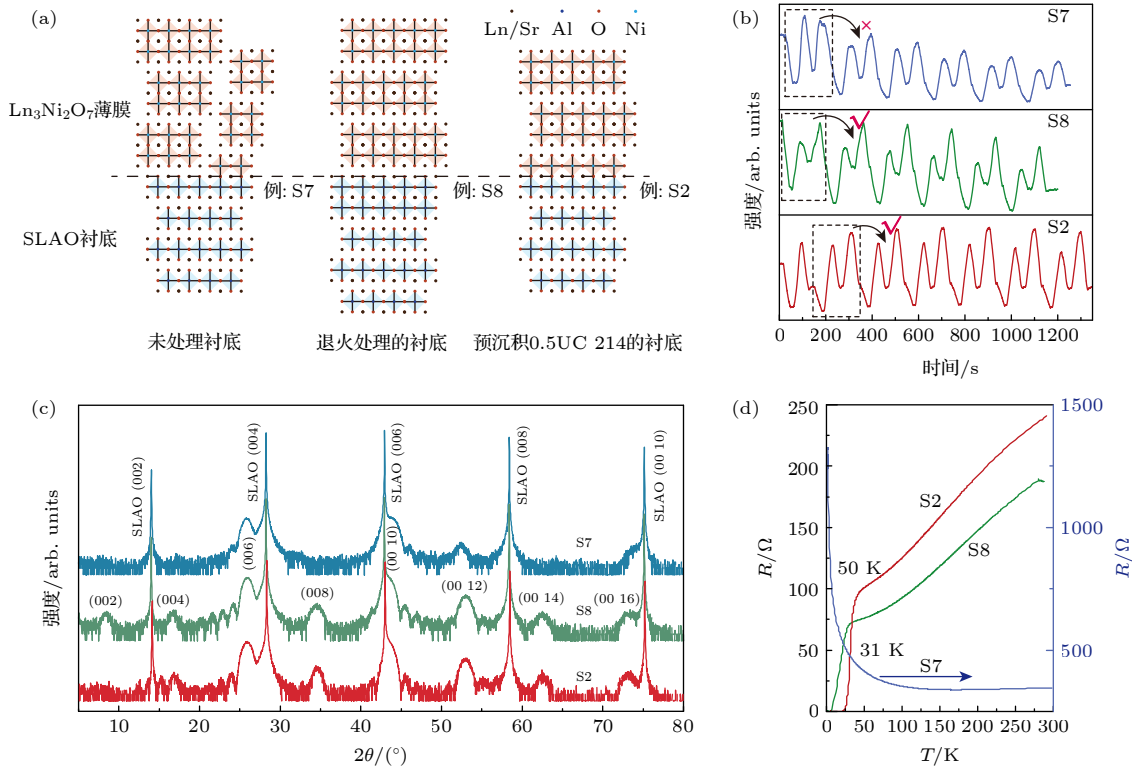


图 5 在未处理 (S7)、退火处理 (S8) 和预沉积缓冲层 (S2) 衬底上生长 $(\text{La, Pr, Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜 (a) 结构示意图; (b) RHEED 振荡曲线; (c) XRD θ - 2θ 扫描结果; (d) R - T 曲线. 其中, S2 样品的生长臭氧分压为 1.2×10^{-2} mbar, S7 和 S8 样品则为 2.0×10^{-2} mbar, 其他生长参数保持一致. S8 样品较低的 $T_{c, \text{onset}}$ 源于样品的过氧化

Fig. 5. $(\text{La, Pr, Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ thin films grown on as-received (S7), annealed (S8), and pre-deposited buffer layer (S2) substrates: (a) Structural schematic diagrams; (b) RHEED intensity oscillations; (c) XRD θ - 2θ scan results; (d) R - T curves. The ozone partial pressure during growth was 1.2×10^{-2} mbar for sample S2, and 2.0×10^{-2} mbar for samples S7 and S8, while all other growth parameters were kept consistent. The lower T_c of S8 originates from over-oxidation.

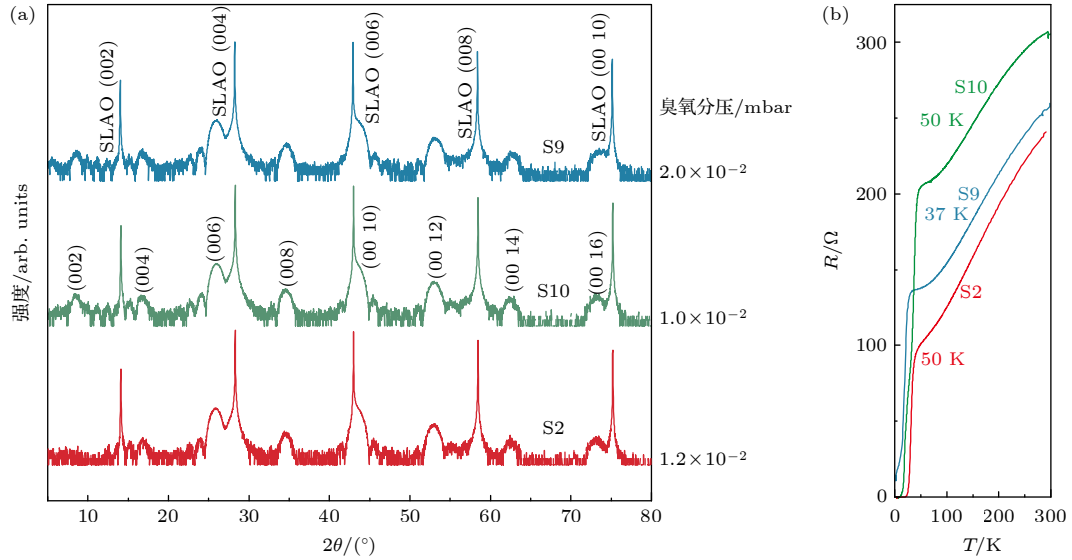


图 6 臭氧分压分别为 1.0×10^{-2} , 1.2×10^{-2} 和 2.0×10^{-2} mbar 下, $(\text{La, Pr, Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的 XRD θ - 2θ 扫描结果 (a) 和 R - T 曲线 (b)

Fig. 6. XRD θ - 2θ scan results (a) and R - T curves (b) for $(\text{La, Pr, Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ thin films deposited at ozone partial pressures of 1.0×10^{-2} , 1.2×10^{-2} , and 2.0×10^{-2} mbar.

臭氧和氧气总气压为 1×10^{-1} mbar 条件下, 分别采用臭氧分压为 1.0×10^{-2} (欠氧化), 1.2×10^{-2} (最佳

氧化) 和 2.0×10^{-2} mbar (过氧化) 的条件进行生长. 图 6(a) 展示了三片样品的 XRD θ - 2θ 扫描结果.

可见所有样品均没有明显的 RP 杂相峰, 表明所有样品均为阳离子化学计量准确的高结晶质量样品. 在图 6(b) 中可见, 在不同臭氧分压下生长的样品, 其 $T_{c,onset}$ 具有较大差别. 最佳氧化样品拥有最高的 $T_{c,onset}$ (50 K), 并具有陡峭的单超导转变. 欠氧化样品同样具有较高的 $T_{c,onset}$, 但该样品却出现了两段超导转变. 这可能是因为总气压恒定的情况下, 较低的臭氧分压会使得样品更容易发生非均匀氧化. 相比之下, 在 2.0×10^{-2} mbar 臭氧分压下生长的样品, 其 $T_{c,onset}$ 仅有 37 K, 且同样产生了两段超导转变. 这表明精确的氧化调控是获取单转变和高 $T_{c,onset}$ 样品的必要条件.

7 结 论

本文系统研究了影响 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜晶体质量和超导性能的 4 个关键因素: 阳离子化学计量精度、逐层原子覆盖度、界面重构和氧化条件. 准确的阳离子化学计量会抑制薄膜内 RP 杂相的形成, 提高晶体的单相性; 精准的逐层原子覆盖度则显著压制晶体堆垛层错的产生, 改善 XRD 衍射峰的分裂及峰位聚拢偏移现象. 针对 SLAO 衬底, 研究发现预先沉积 0.5UC 214 相结构作为缓冲层, 可有效优化界面附近 A/B 位原子层的层状生长质量, 从而显著地提升薄膜整体晶体结构与超导性能. 最后, 在最佳臭氧分压的氧化条件下, 样品可以具有较高的 T_c 和单超导转变特征, 而不合理的氧化条件则会诱导双转变的产生, 并降低 T_c . 上述发现基于 RP 相的晶体结构特点和物性调控规律, 因此不仅可以用于生长优化 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 高温超导薄膜, 同时可适用于其他复杂 RP 相或人工晶格结构的生长与调控, 为探索新型镍氧超导薄膜提供了重要的实验依据和设计指导.

参考文献

- [1] Anisimov V, Bukhvalov D, Rice T 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7901
- [2] Chaloupka J, Khaliullin G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 016404
- [3] Lee K W, Pickett W E 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165109
- [4] Li D, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [5] Li D F, Wang B Y, Lee K, Harvey S P, Osada M, Goodge B H, Kourkoutis L F, Hwang H Y 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 027001
- [6] Zeng S W, Tang C S, Yin X M, Li C J, Li M S, Huang Z, Hu J X, Liu W, Omar G J, Jani H, Lim Z S, Han K, Wan D Y, Yang P, Pannycok S J, Wee A T S, Ariando A 2020 *Phys.*

- Rev. Lett.* **125** 147003
- [7] Osada M, Wang B Y, Lee K, Li D F, Hwang H Y 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 121801
- [8] Lee K, Wang B Y, Osada M, Goodge B H, Wang T C, Lee Y, Harvey S, Kim W J, Yu Y J, Murthy C, Raghu S, Kourkoutis L F, Hwang H Y 2023 *Nature* **619** 288
- [9] Hepting M, Li D, Jia C J, Lu H, Paris E, Tseng Y, Feng X, Osada M, Been E, Hikita Y, Chuang Y D, Hussain Z, Zhou K J, Nag A, Garcia-Fernandez M, Rossi M, Huang H Y, Huang D J, Shen Z X, Schmitt T, Hwang H Y, Moritz B, Zaanen J, Devereaux T P, Lee W S 2020 *Nat. Mater.* **19** 381
- [10] Chow S L E, Luo Z Y, Ariando A 2025 *Nature* **642** 58
- [11] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
- [12] Zhu Y H, Peng D, Zhang E K, Pan B Y, Chen X, Chen L X, Ren H F, Liu F Y, Hao Y Q, Li N A, Xing Z F, Lan F J, Han J Y, Wang J J, Jia D H, Wo H L, Gu Y Q, Gu Y M, Ji L, Wang W B, Gou H Y, Shen Y, Ying T P, Chen X L, Yang W E, Cao H B, Zheng C L, Zeng Q S, Guo J G, Zhao J 2024 *Nature* **631** 531
- [13] Wang N N, Wang G, Shen X L, Hou J, Luo J, Ma X P, Yang H X, Shi L F, Dou J, Feng J, Yang J, Shi Y Q, Ren Z A, Ma H M, Yang P T, Liu Z Y, Liu Y, Zhang H, Dong X L, Wang Y X, Jiang K, Hu J P, Nagasaki S, Kitagawa K, Calder S, Yan J Q, Sun J P, Wang B S, Zhou R, Uwatoko Y, Cheng J G 2024 *Nature* **634** 579
- [14] Li Q, Zhang Y J, Xiang Z N, Zhang Y H, Zhu X Y, Wen H H 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 017401
- [15] Wú W, Luo Z H, Yao D X, Wang M 2024 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **67** 117402
- [16] Lu C, Pan Z M, Yang F, Wu C J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 146002
- [17] Shen Y, Qin M P, Zhang G M 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 127401
- [18] Luo X Y, Chen H, Li Y H, Gao Q, Yin C H, Yan H T, Miao T M, Luo H L, Shu Y J, Chen Y W, Lin C T, Zhang S J, Wang Z M, Zhang F F, Yang F, Peng Q J, Liu G D, Zhao L, Xu Z Y, Xiang T, Zhou X J 2023 *Nat. Phys.* **19** 1841
- [19] Kunisada S, Adachi S, Sakai S, Sasaki N, Nakayama M, Akebi S, Kuroda K, Sasagawa T, Watanabe T, Shin S, Kondo T 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 217001
- [20] Wang Z C, Zou C W, Lin C T, Luo X Y, Yan H T, Yin C H, Xu Y, Zhou X J, Wang Y Y, Zhu J 2023 *Science* **381** 227
- [21] Zhou G D, Huang H L, Wang F Z, Wang H, Yang Q S, Nie Z H, Lü W, Ding C, Li Y Y, Lin J Y, Yue C M, Li D F, Sun Y J, Lin J H, Zhang G M, Xue Q K, Chen Z Y 2025 *Natl. Sci. Rev.* **12** nwae429
- [22] Zhou G D, Lv W, Wang H, Nie Z H, Chen Y Q, Li Y Y, Huang H L, Chen W Q, Sun Y J, Xue Q K, Chen Z Y 2025 *Nature* **640** 18
- [23] Ko E K, Yu Y J, Liu Y D, Bhatt L, Li J R, Thampy V, Kuo C T, Wang B Y, Lee Y, Lee K, Lee J S, Goodge B H, Muller D A, Hwang H Y 2025 *Nature* **638** 17
- [24] Liu Y D, Ko E K, Tarn Y, Bhatt L, Li J R, Thampy V, Goodge B H, Muller D A, Raghu S, Yu Y J, Hwang H Y 2025 *Nat. Mater.* **24** 1221
- [25] Osada M, Terakura C, Kikkawa A, Nakajima M, Chen H Y, Nomura Y, Tokura Y, Tsukazaki A 2025 *Commun. Phys.* **8** 251
- [26] Aggarwal L, Bozovic I 2024 *Materials* **17** 2546
- [27] Cui T, Choi S, Lin T, Liu C, Wang G, Wang N N, Chen S R, Hong H T, Rong D K, Wang Q Y, Jin Q, Wang J O, Gu L, Ge C, Wang C, Cheng J G, Zhang Q H, Si L, Jin K J, Guo E

- J 2024 *Commun. Mater.* **5** 32
- [28] Li J Y, Chen C Q, Huang C X, Han Y F, Huo M W, Huang X, Ma P Y, Qiu Z Y, Chen J F, Hu X W, Chen L, Xie T, Shen B, Sun H L, Yao D X, Wang M 2024 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **67** 117403
- [29] Wu G Q, Neumeier J J, Hundley M F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245120
- [30] Pan G A, Song Q, Segedin D F, Jung M C, El-Sherif H, Fleck E E, Goodge B H, Doyle S, Carrizales D C, N'Diaye A T, Shafer P, Paik H, Kourkoutis L F, El Baggari I, Botana A S, Brooks C M, Mundy J A 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 055003
- [31] Sun W, Li Y, Cai X, Yang J, Guo W, Gu Z, Zhu Y, Nie Y 2021 *Phys. Rev. B* **104** 184518
- [32] Li Z, Guo W, Zhang T T, Song J H, Gao T Y, Gu Z B, Nie Y F 2020 *APL Mater.* **8** 091112
- [33] Lei Q Y, Golalikhani M, Davidson B A, Liu G Z, Schlom D G, Qiao Q, Zhu Y M, Chandrasena R U, Yang W B, Gray A X, Arenholz E, Farrar A K, Tenne D A, Hu M H, Guo J D, Singh R K, Xi X X 2017 *npj Quantum Mater.* **2** 15
- [34] Barone M R, Dawley N M, Nair H P, Goodge B H, Holtz M E, Soukiassian A, Fleck E E, Lee K, Jia Y, Heeg T, Gatt R, Nie Y F, Muller D A, Kourkoutis L F, Schlom D G 2021 *APL Mater.* **9** 021118
- [35] Kim J, Kim Y, Mun J, Choi W, Chang Y, Kim J R, Gil B, Lee J H, Hahn S, Kim H, Chang S H, Lee G D, Kim M, Kim C, Noh T W 2022 *Small Methods* **6** 2200880
- [36] Liu G W, Yang T Y, Jiang Y X, Hossain S, Deng H B, Hasan M Z, Yin J X 2024 *Quantum Front.* **3** 19

SPECIAL TOPIC—Research progress on nickelate superconductors·COVER ARTICLE

Preparation and optimization of nickelate based Ruddlesden-Popper nickelate high-temperature superconducting thin films^{*}

LYU Wei¹⁾ NIE Zihao¹⁾ WANG Heng¹⁾²⁾ CHEN Yaqi¹⁾ HUANG Haoliang¹⁾²⁾
ZHOU Guangdi¹⁾²⁾ XUE Qikun¹⁾²⁾³⁾ CHEN Zhuoyu^{1)2)†}

1) (State Key Laboratory of Quantum Functional Materials, Department of Physics,
Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

2) (Quantum Science Center of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area, Shenzhen 518045, China)

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

(Received 11 August 2025; revised manuscript received 17 September 2025)

Abstract

The discovery of ambient-pressure nickelate high-temperature superconductivity provides a new platform for further exploring the underlying superconducting mechanisms. However, the thermodynamic metastability of Ruddlesden-Popper nickelates $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ (Ln = lanthanide) poses significant challenges for precise control over their structures and oxygen stoichiometry. This study establishes a systematic approach to growing phase-pure, high-quality $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ thin films on LaAlO_3 and SrLaAlO_4 substrates by using gigantic-oxidative atomic-layer-by-layer epitaxy. The films grown under an ultrastrong oxidizing ozone atmosphere are superconducting without further post-annealing. Specifically, the optimal $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7/\text{SrLaAlO}_4$ superconducting film exhibits an onset transition temperature ($T_{\text{c,onset}}$) of 50 K. Four critical factors governing the crystalline quality and superconducting properties of $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ films are identified as follows. 1) Precise cation stoichiometric control

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2024YFA1408101, 2022YFA1403101), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 92265112, 12374455, 52388201), the Quantum Science Strategic Initiative of Guangdong Province, China (Grant Nos. GDZX2401004, GDZX2201001), the Municipal Funding Co-Construction Program of Shenzhen, China, China (Grant Nos. SZZX2401001, SZZX2301004), and the Science and Technology Program of Shenzhen, China (Grant No. KQTD20240729102026004).

† Corresponding author. E-mail: chenzhuoyu@sustech.edu.cn

suppresses secondary phase formation. In an Ni-rich sample (+7%), the thin film forms an $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ secondary phase, and the R - T curve correspondingly exhibits metallic behavior. In contrast, an Ni-deficient sample forms an Ln_2NiO_4 secondary phase, with its R - T curve indicating insulating behavior over the entire temperature range. 2) Complete atomic layer-by-layer coverage minimizes stacking faults. Deviation from ideal monolayer coverage induces in-plane atomic number mismatch, which directly triggers out-of-plane lattice collapse or uplift near bulk-equilibrium positions. 3) Optimized interface reconstruction can improve the atomic arrangement at the interface. This can be achieved through methods such as annealing the SrLaAlO_4 substrate or pre-depositing a 0.5-unit-cell-thick Ln_2NiO_4 -phase buffer layer, which enhances the energy difference between the Ln-site and Ni-site layers to promote proper stacking. 4) Accurate oxygen content regulation is essential for achieving a single superconducting transition and high $T_{\text{c,onset}}$. Although the under-oxidized sample demonstrates a relatively high $T_{\text{c,onset}}$ (50 K), it displays a two-step superconducting transition. Conversely, the over-oxidized sample exhibits a reduced $T_{\text{c,onset}}$ of 37 K and similarly manifests a two-step transition. These findings provide valuable insights into the layer-by-layer epitaxy growth of diverse oxide high-temperature superconducting films.

Keywords: nickelate superconducting thin film, Ruddlesden-Popper phase, gigantic-oxidative atomic-layer-by-layer epitaxy, surface structure

PACS: 74.78.-w, 74.70.-b, 74.25.-q, 81.15.-z

DOI: [10.7498/aps.74.20251080](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251080)

CSTR: [32037.14.aps.74.20251080](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20251080)

专题: 镍基超导研究进展

三种原位原子氢还原手段对无限层
镍氧化物超导体的优化*

郭楠 安志彤 陈志辉 丁翔 李迟昊 樊钰 徐海超 彭瑞†

(复旦大学应用表面物理全国重点实验室, 先进材料实验室, 上海 200433)

(2025 年 7 月 9 日收到; 2025 年 9 月 9 日收到修改稿)

近年来, 无限层镍氧化物薄膜作为首个实现超导电性的镍氧化物体系, 引起研究者广泛关注. 该材料通过将钙钛矿结构前驱体去除顶角氧获得. 传统的 CaH_2 封管还原法虽简单有效, 但属于非原位手段且容易造成表面非晶化, 不适用于表面敏感实验的研究. 为了解决该问题, 本文在超高真空腔体中建立了 3 种不同的原位原子氢还原方式 (科研用射频等离子体裂解源、工业用射频等离子体裂解源和热裂解源), 系统探索各自的最优还原条件, 并比较不同还原方式对薄膜表面形貌和超导转变温度等性质的影响. 多种原位还原方式的优化和对比对于进一步提升无限层镍氧化物的表面质量及超导性能至关重要. 结果表明, 3 种原位手段在降低薄膜表面粗糙度方面相比于 CaH_2 还原表现出优势, 工业用射频等离子体裂解源和热裂解源可实现优于 CaH_2 的超导性能. 研究还系统介绍了各还原方式的参数优化结果, 为实现高质量无限层镍氧化物薄膜的可控还原提供了重要参考.

关键词: 无限层镍氧化物超导, 非常规超导体, 原位原子氢还原**PACS:** 74.78.-w, 92.20.cj**DOI:** 10.7498/aps.74.20250903**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250903

1 引言

在高温超导的研究中, 对铜基超导体和铁基超导体两大类高温超导材料的对比研究, 丰富了研究人员对高温超导机制的认识, 而寻找到新一类的高温超导材料, 将为检验高温超导的规律提供重要依据. 在铜氧化物超导体中, 一般认为促成高温超导的关键因素包括: 以 CuO_2 面为基本单元的准二维层状晶体结构和接近 $3d^9$ 的电子填充数^[1,2]. 镍 (Ni) 元素因其在元素周期表中紧邻铜 (Cu) 元素而备受关注, 研究者们期望寻找或构建具有与铜基超导相似晶体结构和电子结构的镍氧化物体系, 如能实现超导电性, 可以研究其电子结构与铜基超导的

异同点, 探寻高温超导的关键要素. 早在 1999 年, 理论就提出无限层镍氧化物 (如 LaNiO_2 等) 可能是类似于铜基超导的材料, 有望成为新一类高温超导材料^[3,4]. 经过近二十年的探索, 终于在 2019 年, 李丹枫等^[5-7]首次在 Sr 掺杂的无限层镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜中观测到了超导电性, 标志着镍基超导时代的到来^[8]. 无限层镍氧化物 $R\text{NiO}_2$ (112 相, 其中 R 为稀土元素) 可视为 $R_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+2}$ 系列的极限情形 (当 $n \rightarrow \infty$), 其晶体结构中 NiO_2 层呈现出与铜氧化物中 CuO_2 层类似的方平面结构 (square planer structure), 在理论上具有和铜氧化物相同的层状晶体结构和接近 $3d^9$ 轨道电子填充数. 然而, 实际的电子结构、超导能隙结构、伴随超导的有序相等, 是否与铜基超导类似, 这依赖

* 国家自然科学基金 (批准号: 92477206, 12274085) 和国家重点研发计划 (批准号: 2023YFA1406300) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pengrui@fudan.edu.cn

于实验手段的验证.

角分辨光电子能谱 (ARPES) 可直接探测能带结构和超导能隙, 是检验其类铜基超导行为的关键技术. 由于该技术对表面的清洁性、平整度及晶体质量要求极高, 如何制备适合 ARPES 研究的无限层镍基超导样品是一个难题. 与铜氧化物相比, 无限层镍基超导材料目前尚无法直接生长获得, 而需由钙钛矿结构的前驱体 $R\text{NiO}_3$ (113 相) 经局部规整还原后制得^[9-13]. 并且在块体形式的 112 相中尚未实现超导, 因此无法通过解离块体的方式进行 ARPES 实验^[14,15]. 在还原过程中, 需去除钙钛矿结构中 NiO_6 八面体的顶角氧, 同时保留面内氧, 从而形成具有平整 NiO_2 面的无限层结构^[16,17]. 在早期的研究中^[8], 通常采用的是一种非原位的低温化学还原方法: 将 CaH_2 粉末作为还原剂与铝箔包裹的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 薄膜混合并真空密封于石英管中, 在 260—280 °C 下加热 4—6 h 以完成还原. 尽管该方法成功制备了首个超导样品, 但由于非原位的缘故, 还原过程中薄膜表面不可避免地接触空气, 导致表面质量难以满足如 ARPES 和扫描隧道显微镜 (STM) 等表面敏感测量技术的需求. 由于该类电子结构测量实验的长期缺乏, 大大限制了对镍基超导的理解. 实现原位还原并同时保持薄膜优良的表面与晶体结构, 是进行 ARPES 和 STM 实验的关键一步. 这将有助于高分辨观测材料的能带结构、电子态分布和超导能隙特征, 为深入理解无限层镍氧化物超导性的起源提供重要支撑.

如何实现 113 相向 112 相转变, 并避免薄膜表面退化和接触杂质气体, 成为限制电子结构研究的关键问题, 也促使研究者开展对原位还原技术的广泛探索. 例如, 有研究尝试在前驱体薄膜表面沉积金属铝薄层, 将其作为吸氧层来实现由 113 相向 112 相的转变^[18,19]. 然而, 因金属铝覆盖层本身对出射光电子的阻挡, 依然不适用于 ARPES 等测量. 最近, Ding 等^[20]、Parzyck 等^[21] 和 Sun 等^[22] 同期报道了两种不同的原子氢原位还原法, 利用原子氢的高反应活性, 在超高真空环境中实现对 113 相的顶角氧脱嵌, 成功制备出无限层镍基超导薄膜. 目前已有两种原子氢的产生方式: Parzyck 等^[21] 和 Sun 等^[22] 采用热裂解法, 通过高温金属丝 (如钨丝) 将 H_2 分子裂解为原子氢; Ding 等^[20] 则采用等离子体裂解法, 通过射频源形成等离子体, 包括带电粒子和中性的原子氢部分. 为避免高能带电粒

子可能对薄膜表面造成刻蚀与损伤, 我们采用配有扩散板设计的科研用射频等离子体源, 并在灯管前端加入金属遮挡板以屏蔽带电粒子, 从而实现薄膜温和且有效的还原处理. 所得薄膜不仅实现了充分的局部规整化还原反应, 而且在反应最为剧烈的表面, 仍然保持单晶性和原子级平整的表面形貌^[20]. 得益于此, 我们首次实现了对无限层镍基超导薄膜 $(\text{La}, \text{Ca})\text{NiO}_2$ 及其母体 LaNiO_2 的电子结构测量^[20,23], 清晰地观察到类似铜氧化物的能带结构特征. 然而, 实验也显示出该体系具有不可忽略的自掺杂效应, 且其超导态对应的是一种高度空穴掺杂的电子结构, 这与铜氧化物存在明显差异. 这些特征对理解无限层镍氧化物的电子结构及其与超导性的关系打下了重要的基础.

上述结果表明, 原子氢还原法具有优异的可控性与还原均匀性, 在提升薄膜表面质量和洁净度方面表现出明显优势, 成为表面敏感表征的重要前提. 然而, 目前的 ARPES 研究均是在较高的光子能量下进行^[20,23], 其能量和动量分辨率存在一定限制, 且目前的 ARPES 数据质量仍然有较大的提升空间, 费米能量附近的谱重较弱^[20,23]. 如果想要对无限层镍氧化物材料的性质进行更深入的研究, 比如研究超导能隙大小及其对称性、可能存在的赝能隙结构以及能带重整化等性质, 则要求进一步提升样品的表面质量, 并采用更低的光子能量以达到更好的能量和动量分辨率. 此外, 由于较低光子能量激发出的光电子具有较低动能, 其平均自由程有限, 从而使 ARPES 探测更局限于样品表面区域, 即使在极低动能区 (如 7 eV) 光电子平均自由程可能略有回升, 但整体仍主要反映近表面电子结构, 因此也对薄膜表面的平整度和洁净度提出了更高要求. 为了获得高质量的 ARPES 数据, 提升无限层镍氧化物薄膜的表面质量与均匀性、优化其超导性能, 成为不可或缺的前提. 当既有方法在具体体系中已趋近优化极限时, 探索更丰富的原位还原方式有望进一步提升样品质量, 提供新的突破口. 多种还原方法的探索不仅是提升样品表征质量的技术需求, 更是深入揭示无限层镍氧化物电子结构本征特征、厘清其超导机制的基础保障. 不同的还原方法需要对应的细致优化, 进而在最优条件下比较其还原效果.

之前的研究表明, 不同的还原程度会显著改变薄膜的物理性质: 以 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 为例, 通过系

统控制还原时长来控制还原程度的研究发现, 随着还原程度不同而显著改变的薄膜特性包括薄膜的超导转变温度 T_c , c 轴晶格常数以及 Ni 3d 轨道的极化程度^[24]. 随着还原程度的优化, 还原后样品的 c 轴晶格常数逐渐减小, 表明晶体场环境更接近理想的方平面构型^[25], 同时, 在最优还原条件下, 薄膜展现出最高的超导转变温度, XAS 测量结果也显示 Ni 的 3d 轨道极化最强; 当还原不足或过度还原时, 不仅 c 轴常数增大, 轨道极化减弱, 超导 T_c 也会随之减小^[26,27]. 由此可见, 在不同的原位还原方式下, 结合 c 晶格常数的表征和表面形貌的表征, 寻找合适的还原方法与参数, 成为制备高质量无限层镍氧化物超导薄膜的关键环节^[28].

基于上述背景, 本文探索了 3 种不同的原子氢产生方式还原制备无限层镍氧化物薄膜的过程: 科研用射频等离子体裂解源 (后简称科研用等离子体源)、工业用射频等离子体裂解源 (后简称工业用等离子体源), 以及热裂解源. 为了进一步提升薄膜的超导性能与表面平整度, 本文系统对比了这 3 种原子氢来源在还原效率、表面质量、超导性能等方面的差异与优势. 通过电输运测量、X 射线衍射 (XRD) 和原子力显微镜 (AFM) 等技术对不同方式还原后的最优样品进行系统表征. 实验结果显示, 通过 3 种原位原子氢还原方法, 均可通过系统优化获得超导转变清晰、表面形貌优良的无限层镍氧化物薄膜, 而更高效的产氢方式 (工业用等离子体源和热裂解源) 有助于在更温和的温度条件下实现充分还原, 可提升样品的超导性能并降低表面粗糙度, 为后续的高分辨 ARPES 研究与能隙测量提供了新的原位还原方法和最优条件.

2 还原装置介绍

本研究使用的科研用等离子体源、工业用等离子体源, 以及热裂解源, 虽然在功能上均可用于提供高纯度的原子氢以实现了对前驱体薄膜的还原处理, 但其工作原理或运行参数范围存在不同, 选择合适的设备对于获得高质量的无限层镍氧化物薄膜至关重要.

科研与工业常用的等离子体源通常基于射频激发原理, 其核心机制是利用射频电场激发氢气形成等离子体. 具体来说, 氢气被引入到一个由射频

线圈环绕的放电室中, 当射频电源通电后, 线圈中产生交变磁场, 进一步在放电区域内感应出环形电场. 该电场驱动电子运动, 与氢气分子碰撞引发电离, 最终形成等离子体状态. 初始的自由电子可能来源于热电子发射或背景辐射等过程, 一旦形成初始电离, 电子通过加速与碰撞引发雪崩式电离过程, 使气体迅速转变为含有原子氢的等离子体. 一旦等离子体建立, 系统可维持稳定放电并持续产生原子氢^[29]. 为降低等离子体中带电粒子对薄膜表面造成的损伤, 等离子体源放电室的末端设置了扩散板, 利用其亚毫米量级的小孔结构, 使离子在通过孔道过程中发生多次碰撞和部分电中和, 从而提升中性粒子的比例, 降低高能离子的直接轰击对样品表面产生的不利影响.

在这种等离子体装置中, 产氢效率受到两个关键因素的共同影响, 即射频功率与氢气流量, 但这两者的调节并不独立, 而应该相互匹配^[30,31]. 在固定射频功率下, 如果氢气流量过大, 会稀释等离子体中电子的平均能量, 从而降低气体的电离率, 或者改变等离子体的阻抗, 使实际传输到等离子体的功率减小, 最终出现放电不稳定或等离子体“熄灭”的现象; 相反, 如果氢气流量过低, 则反应气体不足, 也会限制原子氢的产量. 因此, 在实际操作中, 需根据不同设备的射频耦合效率和放电腔体体积等因素, 匹配设定合理的射频功率与氢气流量参数, 以获得理想且稳定的原子氢通量.

科研用等离子体源设计紧凑, 射频功率上限为 200 W, 适合用于中低通量的实验研究; 而工业用等离子体源则拥有更大的放电腔体、更强的冷却能力和更高的射频耦合效率, 其最大工作功率可达 500 W, 产生的原子氢通量密度最高可达约 1×10^{16} atoms/(cm²·s). 经光谱仪测量 656.3 nm 发射线的强度估计, 本文使用的工业用等离子体源可产生的原子氢通量密度约为科研用等离子体源的 1.5 倍以上. 通过提升产氢量, 有望降低还原温度, 从而在更温和的条件下实现还原过程, 减少杂质相的产生, 并提升表面质量.

热裂解源利用纯热能对氢气进行分子裂解, 该设备通过将氢气导入被钨丝包裹的毛细管中, 并将钨丝加热至 1800—2500 °C, 在高温条件下使氢分子在毛细管内发生热解反应, 转化为单原子态的氢原子束流. 生成几乎不含高能离子的较高纯度的原子氢, 原子氢通量密度最高可达约 1×10^{16}

atoms/(cm²·s), 高于科研用等离子体源, 与工业用等离子体源相同. 毛细管的直径通常较小, 气体在其中以分子流形式流动, 保证了氢气在高温区内具有足够长的驻留时间, 有助于裂解过程的充分进行^[32]. 热裂解源的产氢效率主要受到两个因素的制约: 灯丝温度 (灯丝加热功率) 和氢气流量, 原子氢通量总体上与灯丝加热功率和氢气流量成正比关系^[32]. 但在实际实验中, 过高的灯丝温度会显著加速钨丝蒸发, 缩短其使用寿命, 并可能引入金属污染, 并且灯丝的热辐射会导致腔体其他部分的温度上升, 影响样品的温度控制; 而氢气流量过大则会影响系统真空度, 降低裂解效率, 甚至带来安全隐患. 因此, 热裂解源的优化并非一味追求高温高流量, 而是需在热效率、裂解充分性与实验环境兼容性之间取得平衡.

本研究在两套独立的真空系统中集成三类原位氢源. 科研用等离子体源集成至一套脉冲激光沉积 (PLD) 系统中 (图 1(a)), 以实现镍氧化物薄膜的原位原子氢还原处理. 在该系统中, 样品垂直向下放置, 等离子体源从下方斜向上朝样品发射原子氢, 通入等离子体源的氢气流量由气体流量计来控制. 实验发现, 尽管扩散板的设计已经使等离子体源主要输出中性原子氢, 但其中仍不可避免地混

杂少量能量较高的粒子, 其对样品表面存在局部轰击效应, 会导致样品在反射高能电子衍射 (RHEED) 表征下衍射图样减弱或消失^[20]. 因此, 我们在样品与原子氢源之间加入了金属掩模版, 通过一定程度的物理遮蔽来进一步提升还原过程的温和性, 加入金属挡板后还原薄膜的 RHEED 图样明显更加清晰和锐利. 此外, 从样品背面引入红外激光加热, 并通过另一束红外激光从样品背面实时监控温度, 对加热激光的功率进行 PID 控制, 确保还原反应在受控的温度条件下顺利进行.

工业用等离子体源与热裂解源则安装于另一套高真空反应腔体中 (图 1(b)), 用于探索不同类型原子氢源在原位还原过程中的适用性. 该系统中样品垂直放置于样品架上, 原子氢源分别位于样品的正下方 (工业等离子体源) 和斜上方 (热裂解源), 这两种原子氢源的氢气流量分别由气体流量计和泄漏阀来控制. 由于在该系统中, 等离子体源的原子氢发射方向与样品表面几乎平行, 带电粒子在束流中对样品造成的垂直轰击较为有限, 因此在该系统中未额外设置遮挡装置. 与科研型系统类似, 我们在该系统中也设置红外激光加热器, 用于在还原过程中稳定控制样品温度.

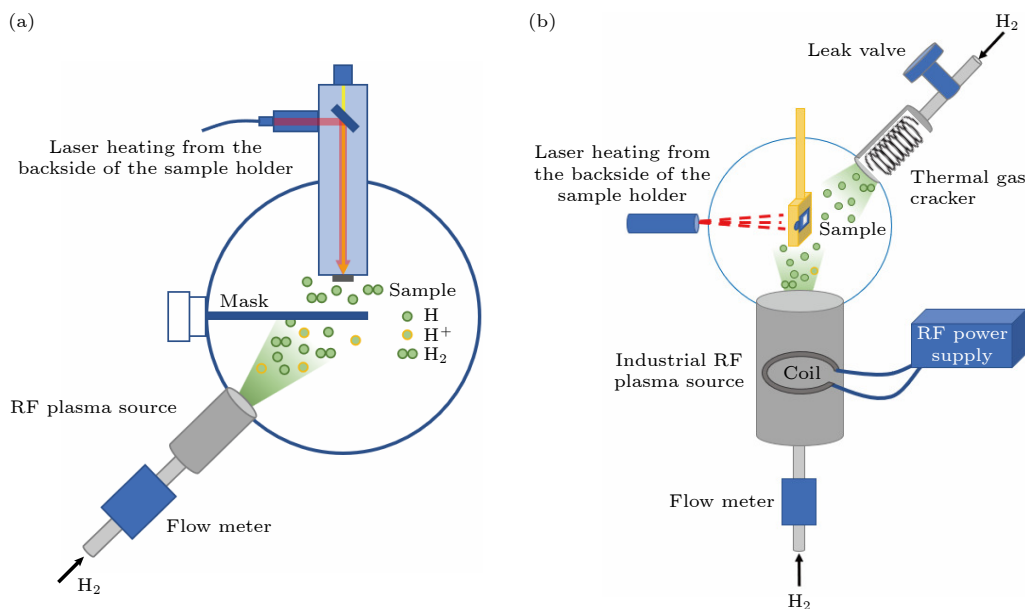


图 1 还原装置示意图 (a) 集成在 PLD 腔体的科研用射频等离子体源示意图; (b) 集成在另一套腔体的工业用等离子体源和热裂解源示意图

Fig. 1. Schematic diagrams of the reduction setups: (a) Schematic of the lab-based RF plasma source integrated into the PLD chamber; (b) schematic of the industrial RF plasma source and the thermal gas cracker integrated into a separate chamber.

3 结果与讨论

基于前文描述的优化原则, 本研究针对 3 种不同的还原方式 (科研用等离子体源、工业用等离子体源和热裂解源) 分别开展了系统的还原条件优化实验. 在下文实验样品编号中, 不同的数字代表不同的前驱体样品, 而相同数字后的 a, b, c 等字母代表同一块前驱体样品切成的不同小块. 同时, 为了便于区分前驱体的化学成分掺杂情况, 编号中的首字母具有特定含义: L 代表未掺杂的 LaNiO_3 , S 代表 20% Sr 掺杂的 LaNiO_3 , C 代表 20% Ca 掺杂的 LaNiO_3 , 比如 S1a 代表编号为 1 的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$

样品切成小块后的 a 部分, 而 S1b 则为同一块 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 样品切开后的 b 部分. 这种编号体系使得后续数据分析和对比更加条理清晰, 便于追踪不同掺杂和还原条件对薄膜性质的具体影响.

3.1 科研用等离子体源还原优化

图 2 为科研用射频等离子体源还原条件的优化结果. 首先, 在射频源的功率上限 200 W 的条件下, 找到可使等离子体源长期保持稳定放电的氢气流量, 最终确定该氢气流量大小为 3 mL/min (标准状态), 此时腔体的真空约为 1×10^{-5} mbar. 接着, 在固定这一射频功率和氢气流量条件的情况下, 寻找合适的还原温度范围和还原时长. 在此

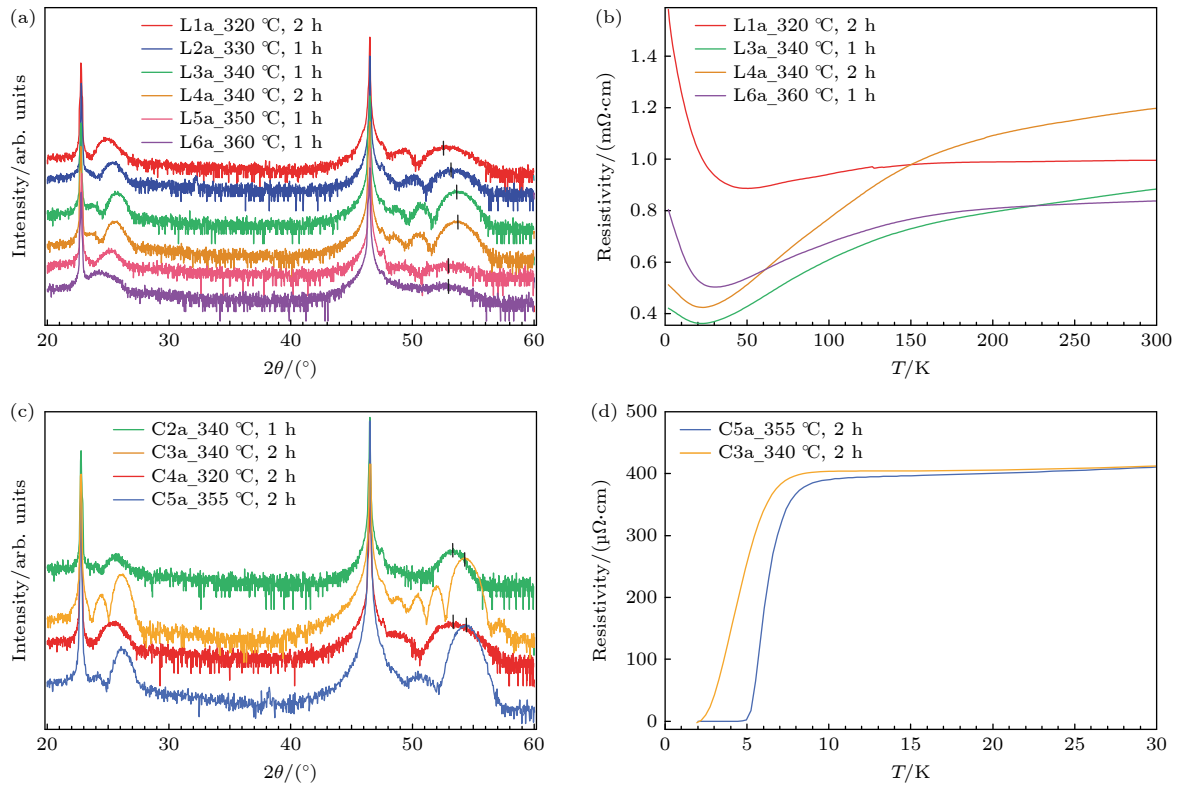


图 2 科研用等离子体源还原条件的优化过程 (a) 采用 LaNiO_3 样品, 固定射频功率为 200 W、氢气流量为 3 mL/min (标准状态) 的条件下, 优化还原温度和还原时长所得的 XRD θ - 2θ 扫描结果; (b) 与图 (a) 相同的条件优化结果对应的电阻率-温度曲线, 其中还原条件并非最优的 L2a 与 L5a 未进行电阻率-温度的测试, 但图中已经包含更加欠还原的 L1a 和更加过还原的 L6a 的电阻数据, 可以反映从最欠还原到最过还原样品的电阻行为的整体演化; (c) 采用 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_3$ 样品, 固定射频功率为 200 W、氢气流量为 3 mL/min (标准状态) 的条件下, 优化还原温度和还原时长所得的 XRD θ - 2θ 扫描结果; (d) 科研用等离子体源最优还原条件 355 °C 与 340 °C 条件下还原的电阻率-温度曲线对比

Fig. 2. Optimization process of reduction conditions using a lab-based RF plasma source: (a) XRD θ - 2θ scan results for optimizing the reduction temperature and reduction time using LaNiO_3 samples under fixed conditions, RF power of 200 W, H_2 flow rate of 3 mL/min (stand conditions); (b) corresponding resistivity-temperature curve under the same conditions as in panel (a), resistivity-temperature data for L2a and L5a were not measured due to the XRD result; however, data from L1a (more under-reduced) and L6a (more over-reduced) capture the overall evolution of resistivity from the most under- to the most over-reduced state; (c) XRD θ - 2θ scan results for optimizing the reduction temperature and reduction time using $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_3$ samples under fixed conditions: RF power of 200 W, H_2 flow rate of 3 mL/min (stand conditions); (d) resistivity-temperature curve under the optimal reduction condition (355 °C) and 340 °C using the lab-based RF plasma source.

之前,我们摸索出使用 CaH_2 粉末还原未掺杂 LaNiO_3 的最优条件为: 在 340 °C 温度下, 还原 1 h. 因此, 在该条件附近, 开始尝试对科研用原子氢还原条件的优化 (图 2(a)).

首先尝试略低于 340 °C 的还原温度, 根据还原后的 XRD 结果可以发现, 无论是在 320 °C 还原 2 h, 或是在 330 °C 还原 1 h, 薄膜衍射峰都较宽, 且强度较弱, 峰位位于 113 相和 112 相之间, 表明样品可能还原不足. 于是, 继续提高还原温度至 340 °C, 此时发现形成了较窄的 112 相薄膜衍射峰, 且在主衍射峰周围出现了清晰的干涉条纹, 表明还原后的薄膜表面比较平整, 晶体质量较好, 同时注意到, 当还原时长为 1 h, 薄膜衍射峰相对于还原时长为 2 h 的略微靠右, 并且还原 1 h 的样品整体电阻率低于还原 2 h 的样品 (图 2(b)), 这说明 1 h 的还原条件更接近于 LaNiO_3 的最优还原条件. 接着, 在保持还原时长都为 1 h 的情况下, 进一步提高还原温度至 350 °C 和 360 °C, 发现薄膜衍射峰明显变宽, 几乎消失不见, 这说明高于 340 °C 的还原温度可能带来了副反应, 薄膜晶格结构被破坏, 晶体质量变差.

由这一系列的对比, 可以确定使用科研用射频等离子体源还原 LaNiO_3 的最优条件为射频功率 200 W, 氢气流量 3 mL/min (标准状态), 样品温度 340 °C, 还原时长 1 h.

为了验证掺杂样品的还原条件是否与未掺杂样品相同, 以 20% Ca 掺杂的 LaNiO_3 薄膜为例 (图 2(c)), 首先在与未掺杂样品相同的条件下进行原位还原, 随后将还原时间延长至 2 h, 结果发现其 XRD 主衍射峰相较于仅还原 1 h 的样品明显右移, 且峰强有明显提升, 干涉条纹也更加清晰, 表明薄膜的结晶性和界面清晰度有所提升. 在此基础上, 我们尝试降低还原温度至 320 °C, 发现 XRD 衍射峰变宽并左移, 且峰形与未掺杂 LaNiO_3 薄膜在相同温度欠还原状态下的峰形相似, 说明薄膜处于欠还原状态. 进一步将还原温度提升至 355 °C 后, 薄膜的 XRD 衍射峰峰形与 340 °C 还原时类似, 但超导转变更加锐利 (图 2(c), (d)), 在 20% Sr 掺杂的样品中, 相同的还原条件也可以还原出超导的样品, 说明射频功率 200 W, 氢气流量 3 mL/min (标准状态), 还原温度 355 °C, 还原时长 2 h 是科研用等离子体源还原掺杂镍氧化物样品的普适条件.

3.2 工业用等离子体源还原优化

图 3 为工业用等离子体源还原条件的优化过程. 首先, 在接近射频功率上限的条件下 (输出功率 480 W, 氢气流量 2 mL/min (标准状态), 对应腔体气压约为 3.2×10^{-5} mbar), 探索合适的还原温度范围. 如图 3(a), (b) 所示, 分别在 280 °C, 330 °C 和 380 °C 下还原 1.5 h 的样品进行 XRD 和电输运测量. 随着还原温度从 280 °C 提升至 330 °C, 薄膜的 XRD 峰位微弱右移, 表明还原反应更加充分, 而当还原温度进一步升高至 380 °C 时, 薄膜的 XRD 峰位反而略微左移. 从电输运结果来看 (图 3(b)), 280 °C 还原后的样品低温下表现为弱绝缘态; 330 °C 还原后, 样品的电阻率在约 5 K 处开始下降, 但并未实现超导零电阻; 而 380 °C 还原后样品的电阻率大幅上升, 并出现先上升后下降的电阻率行为, 同时在 XRD 结果中 $2\theta \approx 29^\circ$ 处出现一杂峰 (图 3(a)), 可能是还原温度过高导致了杂相.

为避免杂相的形成, 接下来在 280—330 °C 温度范围内进一步细化对还原温度的优化, 并延长还原时间至 2 h, 使还原更加充分. 对比样品分别在 290 °C 和 310 °C 还原的结果 (图 3(c), (d)), 二者的 XRD 峰位近似相同, 但 290 °C 还原的样品为弱绝缘态, 310 °C 还原的样品在约 8 K 电阻率开始下降, 在约 5 K 处达到超导零电阻.

为进一步提升产氢效率, 即提高射频功率至射频源的上限 500 W, 相应提高氢气流量至 2.4 mL/min (标准状态), 反而导致超导零电阻温度的下降以及电阻率的整体提高, 除此之外, 样品电阻率在开始下掉之前略微上升 (图 3(f)), 即使 S4a 和 S5a 来自两块不同的前驱体样品, 但这种电阻率上翘的行为在提升功率和流量前的样品均未看到, 因此这种行为应该是还原导致的, 表明样品被过度还原. 因此, 工业用等离子体源的最佳还原条件为: 样品温度 310 °C, 还原时长 2 h, 氢气流量 2 mL/min (标准状态), 射频功率 480 W. 相较于科研用等离子体源需 355 °C 的还原温度, 该方案成功实现了在更温和条件下的有效还原, 达成了我们预期通过提高产氢效率降低还原温度的目标.

3.3 热裂解源还原优化

图 4 给出了热裂解源还原条件的优化过程. 初始采用较温和的还原条件: 样品温度 310 °C, 还原

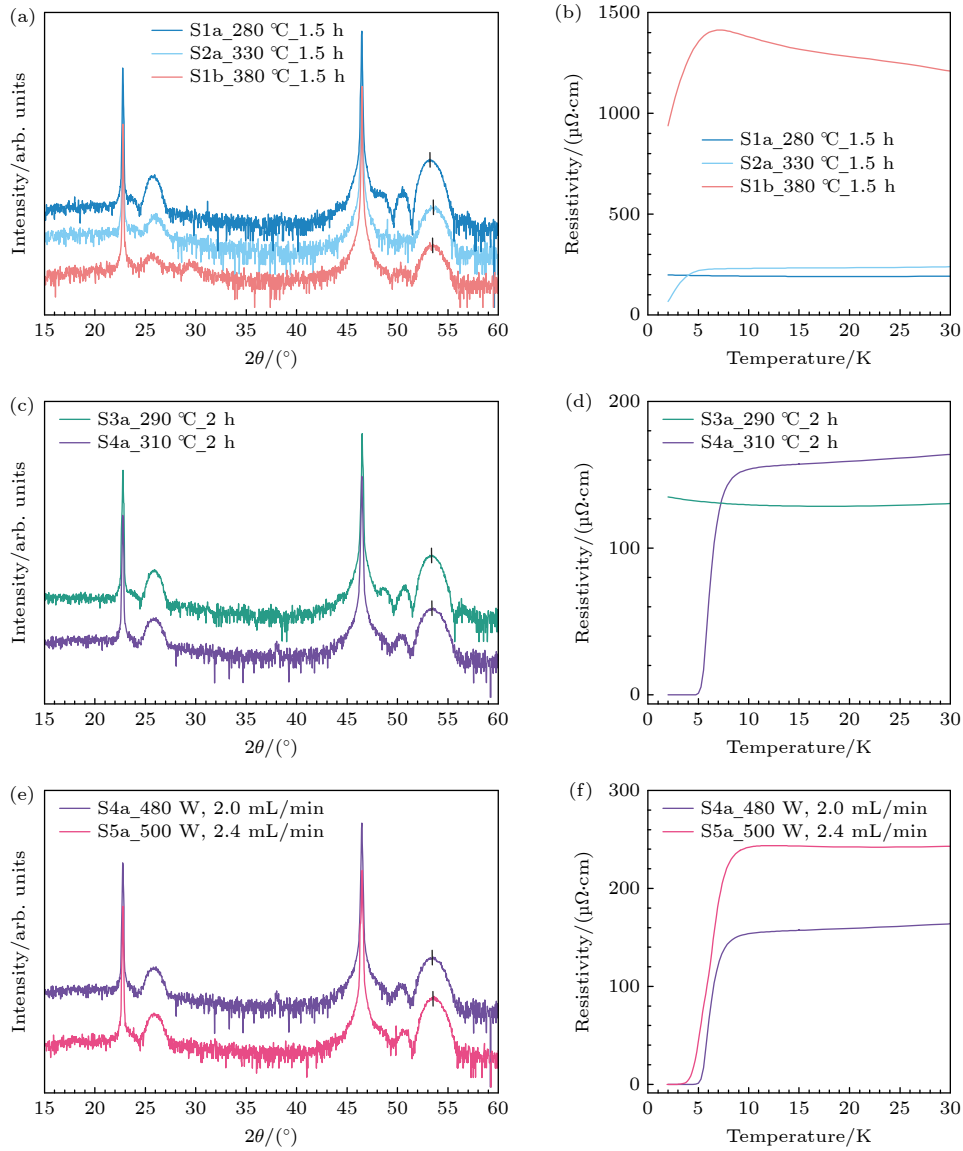


图3 工业用等离子体还原条件的优化结果 (a) 在固定射频功率为480 W、氢气流量为2 mL/min (标准状态)、还原时间为1.5 h的条件下, 优化还原温度所得的XRD θ - 2θ 扫描结果; (b) 与图(a)相同的条件优化结果对应的电阻率-温度曲线; (c) 在延长还原时间至2 h, 其余参数不变 (射频功率480 W、氢气流量2 mL/min (标准状态)) 条件下, 进一步优化还原温度所得的XRD θ - 2θ 扫描结果; (d) 与图(c)相同的条件优化结果对应的电阻率-温度曲线; (e) 在固定样品温度为310 °C、还原时间为2 h的条件下, 优化射频功率与氢气流量所得的XRD θ - 2θ 扫描结果; (f) 与图(e)相同的条件优化结果对应的电阻率-温度曲线

Fig. 3. Optimization process of reduction conditions using an industrial RF plasma source: (a) XRD θ - 2θ scan results for optimizing the reduction temperature under fixed conditions, RF power of 480 W, H_2 flow rate of 2 mL/min (stand conditions), and reduction time of 1.5 h; (b) corresponding resistivity-temperature curve under the same conditions as in panel (a); (c) XRD θ - 2θ scan results for further optimization of reduction temperature by extending the reduction time to 2 h, while keeping RF power and H_2 flow rate unchanged (480 W and 2 mL/min (stand conditions), respectively); (d) corresponding resistivity-temperature curve under the same conditions as in panel (c); (e) XRD θ - 2θ scan results for optimizing RF power and H_2 flow rate under fixed sample temperature (310 °C) and reduction time (2 h); (f) corresponding resistivity-temperature curve under the same conditions as in panel (e).

时长1 h, 氢气气压 1×10^{-5} mbar, 灯丝温度1750 °C. 在保持样品温度和氢气气压不变的前提下, 分别提升还原时间至1.5 h以及灯丝温度至1800 °C, 结果薄膜的XRD峰位没有明显的变化, 且相对于 CaH_2 还原的薄膜峰位明显更靠左 (图4(a)), 说明样品可能欠还原. 随后固定灯丝温度在1750 °C,

进一步延长还原时长至2 h, 并将样品温度升高至350 °C, 薄膜的XRD峰位仍未出现显著变化 (图4(b)), 提示需进一步增强氢原子的还原能力.

为此, 我们尝试升高氢气气压, 以提升热裂解源的产氢效率. 最终, 在样品温度为330 °C, 还原时长2 h, 氢气气压 3×10^{-5} mbar, 灯丝温度1750 °C

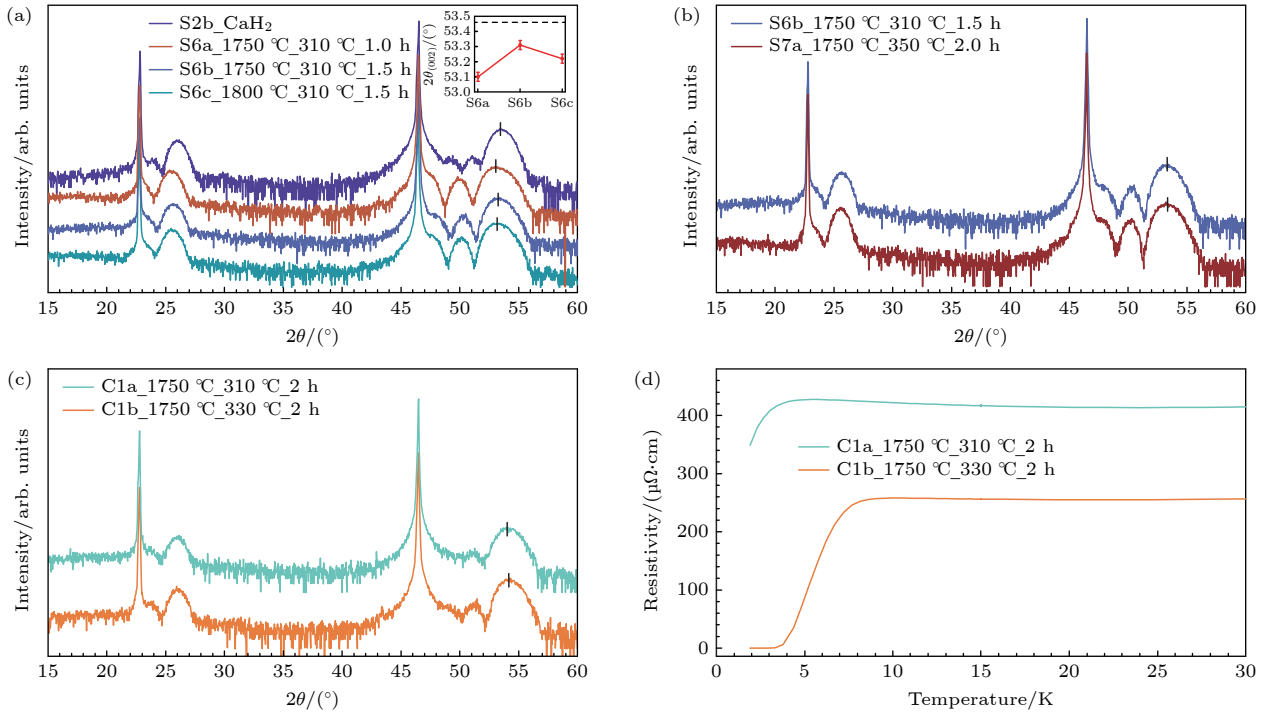


图 4 热裂解源还原条件的优化结果 (a) 在固定样品温度 310 °C、氢气气压 1×10^{-5} mbar 的条件下, 优化还原时长和裂解源灯丝温度所得的 XRD $\theta-2\theta$ 扫描结果, 右上角小图为此几块样品的薄膜 XRD 峰位对比, 虚线标示出 CaH_2 还原的薄膜 XRD 峰位, 即期望的 112 相薄膜峰位; (b) 在固定氢气气压 1×10^{-5} mbar、裂解源灯丝温度 1750 °C 的条件下, 优化样品温度和还原时长所得的 XRD $\theta-2\theta$ 扫描结果; (c) 在固定氢气气压 3×10^{-5} mbar、裂解源灯丝温度 1750 °C、还原时长 2 h 的条件下, 进一步优化样品温度所得的 XRD $\theta-2\theta$ 扫描结果; (d) 与图 (c) 相同的条件优化结果对应的电阻率-温度曲线

Fig. 4. Optimization process of reduction conditions using a thermal gas cracker source: (a) XRD $\theta-2\theta$ scan results for optimizing the reduction time and cracker filament temperature under fixed conditions: sample temperature of 310 °C and hydrogen pressure of 1×10^{-5} mbar, the inset in the upper right corner compares the XRD peak positions of these films, the dashed line indicates the XRD peak position of the CaH_2 -reduced film, corresponding to the expected 112 phase; (b) XRD $\theta-2\theta$ scan results for optimizing the sample temperature and reduction time under fixed conditions: hydrogen pressure of 1×10^{-5} mbar and cracker filament temperature of 1750 °C; (c) XRD $\theta-2\theta$ scan results for further optimization of sample temperature under fixed conditions: hydrogen pressure of 3×10^{-5} mbar, cracker filament temperature of 1750 °C, and reduction time of 2 h; (d) corresponding resistivity-temperature curve under the same conditions as in panel (c).

的条件下, 样品实现了超导, 超导转变温度约为 6 K, 零电阻温度约为 3 K. 如果保持其他条件不变, 仅降低样品温度至 310 °C, 则仅表现出电阻率下降趋势, 无法实现超导零电阻, 且薄膜的 XRD 峰位也相对于 330 °C 还原的略微靠左 (图 4(c), (d)), 表明 310 °C 不足以将样品完全还原.

综合上述, 热裂解源的最佳还原条件为: 样品温度 330 °C, 还原时长 2 h, 氢气气压 3×10^{-5} mbar, 灯丝温度 1750 °C. 这一条件较科研用氢源所需的 355 °C 温度更为温和, 同样达成了通过提升产氢效率降低还原温度的目标.

3.4 几种还原方式的对比

将 3 种原子氢产生方式下、在各自最优还原条件下处理的样品, 与采用 CaH_2 还原的样品进行对

比, 其中 CaH_2 还原的样品均采用相同且最优的还原条件还原. 如图 5 所示, 其中, C5a, S4a 和 C1a 分别为用科研用等离子体源、工业用等离子体源与热裂解源还原的样品, C5b, S4a 和 C1b 为对比样品, 且 C5a 与 C5b, S4a 与 S4c, C1a 与 C1b 分别来源于同一块前驱体薄膜, 因此有良好的可比性. 综合比较结果可以发现: 采用科研用和工业用等离子体源还原的薄膜, 其 XRD 峰位均与 CaH_2 还原样品非常接近 (图 5(a), (b)), 热裂解源还原的薄膜 XRD 峰位甚至比 CaH_2 还原样品略微偏右 (图 5(c)). 这表明从晶体结构的角度来看, 3 种原子氢还原的效果与 CaH_2 还原相当, 甚至可以优于后者.

各还原手段在最优还原条件下制备的样品超导性能如图 6 所示, 并与还原条件较为成熟的 CaH_2 还原结果进行对比. 对于来自同一块前驱体的样品,

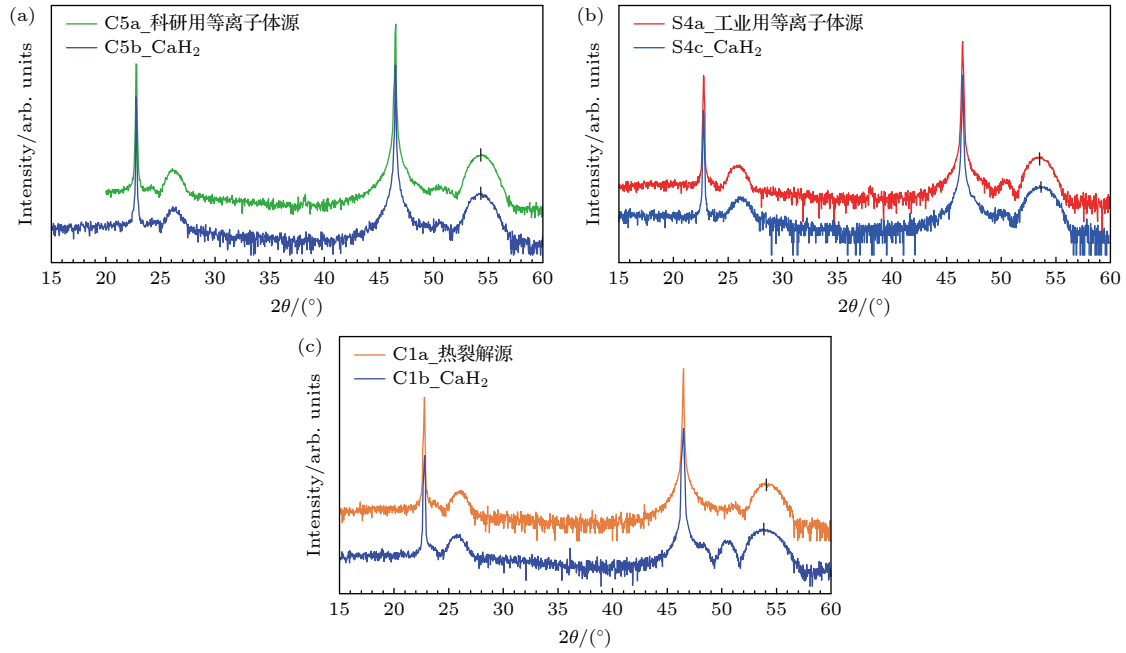


图 5 3 种原子氢产生方式的最优还原条件下, 与 CaH_2 还原样品的 XRD $\theta-2\theta$ 结果对比 (a) 科研用等离子体源最优还原条件与 CaH_2 还原样品 XRD 的 $\theta-2\theta$ 扫描结果对比; (b) 工业用等离子体源最优还原条件与 CaH_2 还原样品 XRD 的 $\theta-2\theta$ 扫描结果对比; (c) 热裂解源最优还原条件与 CaH_2 还原样品 XRD 的 $\theta-2\theta$ 扫描结果对比

Fig. 5. Comparison of XRD $\theta-2\theta$ scan for the same precursor sample reduced under the optimized conditions of three atomic hydrogen sources and CaH_2 reduction: (a) XRD $\theta-2\theta$ comparison between the optimized lab-based RF plasma reduction and CaH_2 reduction; (b) XRD $\theta-2\theta$ comparison between the optimized industrial RF plasma reduction and CaH_2 reduction; (c) XRD $\theta-2\theta$ comparison between the optimized thermal gas cracker reduction and CaH_2 reduction.

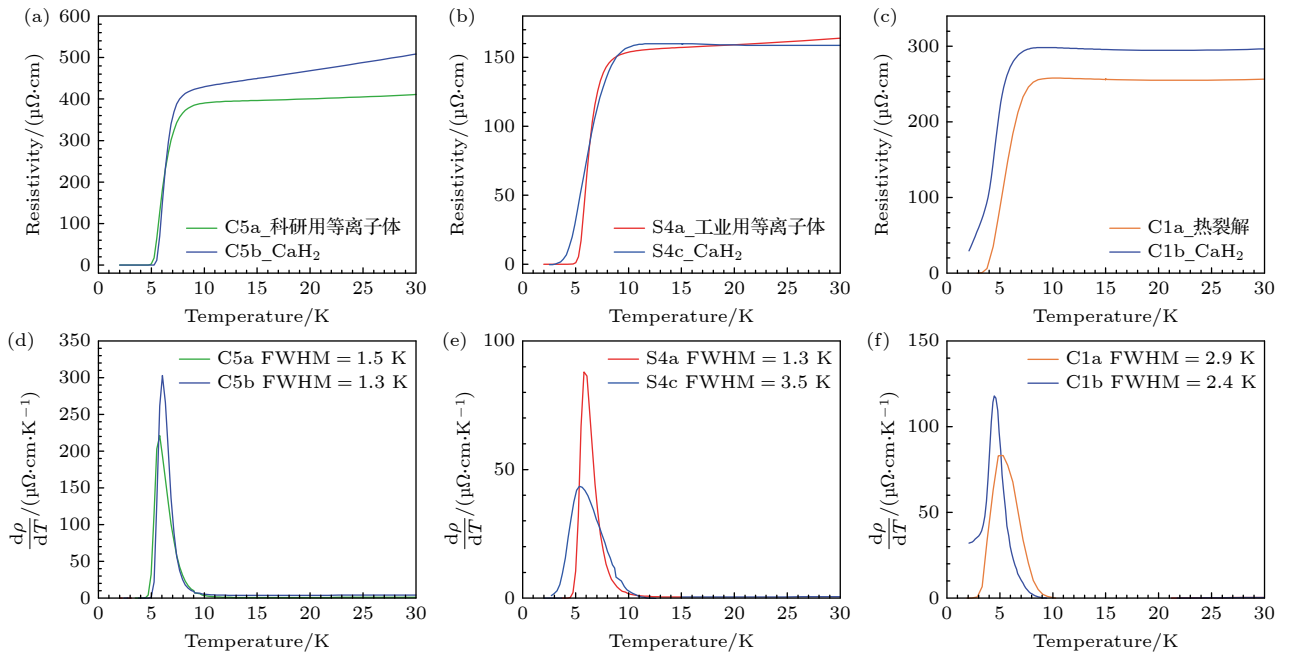


图 6 3 种原子氢产生方式的最优还原条件下, 与 CaH_2 还原同一块前驱体样品的电阻率-温度曲线比较 (a) 科研用射频等离子体源下的电阻率-温度曲线; (b) 工业用等离子体源下的电阻率-温度曲线; (c) 热裂解源下的电阻率-温度曲线; (d) 图 (a) 中电阻率-温度曲线对温度的一阶导数; (e) 图 (b) 中电阻率-温度曲线对温度的一阶导数; (f) 图 (c) 中电阻率-温度曲线对温度的一阶导数

Fig. 6. Comparison of resistivity-temperature curves for the same precursor sample reduced under the optimized conditions of three atomic hydrogen sources and CaH_2 reduction: (a) Resistivity-temperature curve using a standard RF plasma source; (b) resistivity-temperature curve using an industrial RF plasma source; (c) resistivity-temperature curve using a thermal gas cracker source; (d) first derivative of the resistivity-temperature curve in panel (a); (e) first derivative of the resistivity-temperature curve in panel (b); (f) first derivative of the resistivity-temperature curve in panel (c).

科研用等离子体源还原得到的薄膜, 其超导转变温度 ($T_{c,onset}$) 约为 7.3 K, 转变宽度 ($\Delta T_c = T_{p,90\%} - T_{p,1\%}$) 约 2.6 K; 而 CaH_2 还原得到的样品的 $T_{c,onset}$ 为 7.6 K, ΔT_c 为 1.9 K (图 6(a)). 直接对比二者电阻率对于温度的一次微分 (图 6(d)), 也可以发现科研用等离子体源在超导转变温度和转变宽度上与 CaH_2 还原相当. 相比之下, 采用两种产氢效率更高的还原手段, 工业用等离子体源和热裂解源, 则可获得优于 CaH_2 还原的超导性能. 在同一块前驱体样品上, 工业用等离子体源还原所得薄膜的 $T_{c,onset}$ 为 7.6 K, 与 CaH_2 还原得到的 8 K 相近, 但其 ΔT_c 仅为 2.5 K, 显著小于 CaH_2 还原样品的 5.8 K (图 6(b)), 电阻率微分结果 (图 6(e)) 进一步证实了工业用等离子体源可以实现比 CaH_2 还原更窄的超导转变宽度, 说明其还原过程具有更好的均匀性. 热裂解源还原的样品如图 6(c)–(f) 所示, 在同

一块前驱体样品切小后的还原实验中, 热裂解源还原后样品的电阻率在接近还原样品的转变温度附近开始下降, 并最终达到零电阻状态, 其 ΔT_c 约为 2.8 K, 而对应的 CaH_2 还原样品则未能实现零电阻, 说明热裂解源表现出优于 CaH_2 的还原能力.

需要指出的是, CaH_2 还原不同前驱体样品的还原结果差异主要来源于前驱体薄膜本身质量的差异, 但在相同前驱体的条件下, 最优条件下的工业用等离子体源和热裂解源还原的样品相对于 CaH_2 还原均一定程度提高了超导零电阻温度, 说明还原的均匀性高, 而热裂解源还原的样品 XRD 峰位相对于 CaH_2 还原更靠右 (图 5(c)), 且更容易进入零电阻超导态, 表明其还原更加充分.

此外, 对还原后的样品进行表面形貌表征, 并计算了其表面的粗糙度以进行量化比较. 如图 7 所示, 分别展示了工业用等离子体源 (图 7(a))、热裂

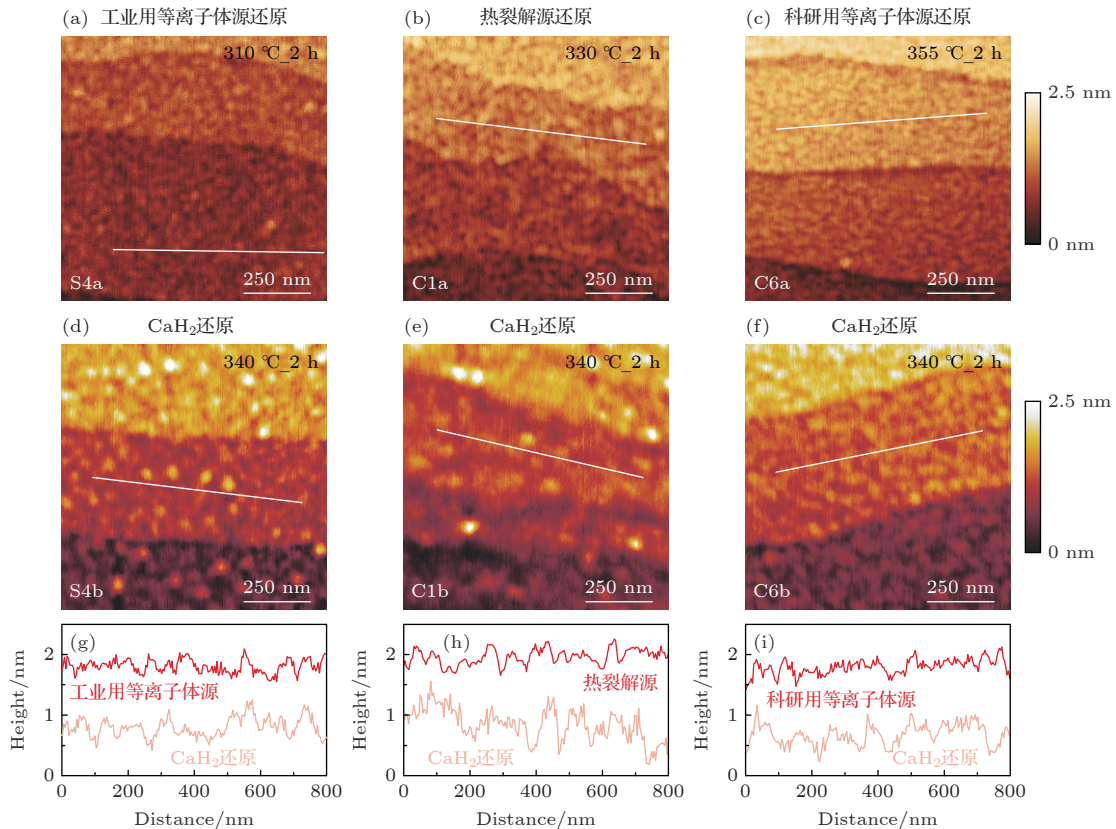


图 7 3 种原子氢产生手段和 CaH_2 最优条件还原样品的 AFM 表面形貌扫描结果对比 (a)–(c) 3 种原子氢产生手段最优条件表面形貌扫描结果; (d)–(f) 相同前驱体样品经 CaH_2 还原后形貌对比, 图中比例尺代表的长度为 250 nm; (g)–(i) 分别为图 (a) 和 (d)、(b) 和 (e)、(c) 和 (f) 中选取剖面线的高度起伏对比. 为便于观察, 曲线已作竖直平移

Fig. 7. AFM surface morphology comparison of samples reduced under optimal conditions using three atomic hydrogen sources and CaH_2 . (a)–(c) AFM surface morphology of samples reduced under the optimal conditions of three atomic hydrogen sources; (d)–(f) Morphology of the corresponding precursor samples reduced by CaH_2 for comparison (scale bar: 250 nm). (g)–(i) Height profile comparisons along representative line scans taken from panels (a), (d), (b), (e), and (c), (f), respectively. For clarity, the curves have been vertically shifted.

表 1 不同原子氢还原方式在最优条件下制备的无限层镍氧化物样品的物理性质汇总 (每种还原方式对应的“超导性质”栏中, 上行为该方式还原的样品, 下行为相同前驱体经 CaH_2 还原样品的性质)

Table 1. Summary of the physical properties of infinite-layer nickelate samples reduced under optimized conditions using different atomic hydrogen sources. (In the “superconducting properties” row for each reduction method, the upper entry corresponds to the sample reduced by the given method, and the lower entry refers to the same precursor reduced by CaH_2 as a reference).

还原方式	超导性质		结构性质	表面形貌	还原条件
	T_c/K	$\Delta T_c/\text{K}$	薄膜衍射峰位与 CaH_2 还原的差异/(°)	表面粗糙度 R_q/nm	还原温度/°C
工业用等离子体源	7.6	2.5	0	0.124	310
CaH_2 (对比)	7.6	4.2		0.188	340
热裂解源	7.2	2.8	+0.3	0.138	330
CaH_2 (对比)	未实现零电阻	未实现零电阻		0.170	340
科研用等离子体源	7.3	2.6	0	0.145	355
CaH_2 (对比)	7.6	1.9		0.172	340

解源 (图 7(b))、科研用等离子体源 (图 7(c)) 以及分别相同前驱体 CaH_2 还原 (图 7(d)—(f)) 条件下获得的样品表面形貌. 从还原温度对表面形貌演化趋势的角度进行一定讨论. 在 3 种原子氢还原方式中, 随着最优还原条件下所对应还原温度的升高, 样品表面的起伏呈逐渐上升的趋势 (图 7(a)—(c)). 相比之下, 采用在较低真空的石英管中进行的 CaH_2 粉末还原所制备的样品, 尽管其还原温度相对较低, 但仍表现出更高的表面起伏 (图 7(d)—(f)). 选取图 7(a)—(f) 中相同长度区域的同一台阶面上的表面高度线剖面数据进行对比 (图 7(g), (h)), 可以直观比较几种还原方式还原后样品的表面起伏大小. 工业用等离子体源还原后的 112 相样品表面起伏略小于其余几种还原方式, 而 CaH_2 还原的样品表面起伏最明显.

对分别采用 3 种不同原子氢产生方式、并在各自最优还原条件下制备的无限层镍氧化物样品的物理性质进行系统总结. 表 1 列出了各还原方式下获得的关键物理参数, 并与使用传统 CaH_2 粉末还原法处理相同前驱体所得到的样品结果进行了对比分析.

从超导性质来看, 我们成功地通过 3 种原子氢产生方式 (科研用等离子体源、工业用等离子体源和热裂解源) 均制备出具有超导转变行为的无限层镍氧化物样品. 进一步比较相同前驱体样品的还原结果可以发现, 工业用等离子体源和热裂解源所还原样品的零电阻温度均高于各自相同前驱体采用 CaH_2 还原的结果, 表明这两种还原方式的还原效果更佳. 此外, 这两种方式所还原出的样品分别实现了约 2.5 K 和 2.8 K 的 ΔT_c , 均小于与之对比的

CaH_2 还原结果, 并且小于采用金属铝覆盖层还原 $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$ 体系所报告的 ΔT_c [19], 与其他研究团队使用热裂解源还原 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 体系获得的 ΔT_c 相近 (~ 2.2 K) [22,23,33], 这表明采用这两种还原方式还原的样品具有较高的均匀性. 从样品的表面形貌来看, 在最优还原条件下, 通过 3 种原子氢还原方式所制备的样品, 其表面粗糙度 (R_q) 均明显小于 CaH_2 还原样品, 表现出更优的表面平整性. 并且 R_q 值随着最优还原条件中样品温度的上升呈上升趋势, 反映出高温对表面平整度的不利影响. 相比于传统的 CaH_2 还原或金属覆盖层还原法, 原位原子氢还原 (无论采用哪种方式) 在提高样品表面平整度方面都表现出显著优势.

4 结 论

本工作首先系统探索了针对 3 种原子氢产生装置优化还原参数的过程, 通过系统调节氢气流量、射频功率 (或灯丝温度) 以及还原温度与时间, 结合 XRD 衍射峰位和超导性能的对比分析, 得到了各自的最优还原条件.

在此基础上, 我们检验了 3 种原子氢还原手段在最优条件下还原制备无限层镍氧化物薄膜的效果, 并与其相同或相当质量前驱体用传统 CaH_2 粉末还原的结果进行对比. 结果表明, 工业用等离子体源因其更高的产氢效率, 能够在较温和的温度下有效去除顶角氧, 同时保持良好的晶体结构, 相对于 CaH_2 还原提升了还原后样品的超导性能 (零电阻温度升高, 超导转变宽度减小), 且还原后薄膜的表面粗糙度较低; 热裂解源能够实现更加充分的还

原,使还原后的零电阻温度有所提升;科研用等离子体源还原后样品的超导性能与 CaH_2 还原相当.同时,3种原子氢还原手段均获得了相较于 CaH_2 还原更低的薄膜表面粗糙度,这说明原子氢还原在提升薄膜表面平整性方面具有显著优势,特别是产氢效率更高的工业用等离子体源,其表面粗糙度更低,进一步表明通过提升产氢效率,在温和条件下实现充分还原,有助于获得更平整的薄膜表面.

值得指出的是,虽然工业用等离子体源与热裂解源已展现出优于 CaH_2 和科研用等离子体源的还原能力,但其进一步优化空间仍有待通过后续的 ARPES 实验来检验,通过对比相同前驱体下,不同还原手段下制备样品的谱峰宽度与费米能级附近的谱重强度,来检验薄膜的能带质量和杂质散射效应是否得到了提升.

综上,结合系统的还原条件优化与高效率原子氢产生装置,本工作为高质量无限层镍氧化物超导薄膜的制备提供了一条可拓展的技术路径,也为后续基于表面敏感探测手段开展的电子结构研究打下了良好的实验基础.

附录A 还原条件优化步骤及样品表征方法

A1 还原条件优化步骤

在对 113 相镍氧化物薄膜进行还原处理的过程中,需要特别避免高温条件下可能引发的副反应,比如,根据 LaNiO_3 块材的研究,当其长时间暴露于超过 200 °C 的高温时, LaNiO_3 会逐渐分解成 Ni 和 La_2O_3 ^[34].因此,还原过程应尽量在温和的温度范围内进行,同时又要确保原子氢具备足够的化学活性,以有效去除 NiO_6 八面体结构中的顶角氧.针对不同的原子氢产生装置,本研究遵循以下优化步骤,以寻找最适宜的还原条件:

首先,通过调节关键参数,包括氢气流量、射频功率(针对等离子体源)或灯丝温度(针对热裂解源),以在不破坏薄膜结构的前提下获得尽量高的产氢效率.这一步的核心目的是确保还原剂——原子氢的供应充足且活性高,从而能够有效地进行顶角氧的去除,但同时避免过激条件带来的结构损害.其次,最优的产氢条件确定后,保持该条件不变,开始探索适宜的还原温度范围和还原时长.在其他条件固定的情况下,还原时长直接决定了还原程度,而样品温度是影响还原反应动力学的主要因素,只有在合适的温度下,原子氢才能高效地与薄膜中的氧结合并去除顶角氧,同

时避免出现副反应或晶体结构的破坏.

随后,在预选出的温度区间内,我们进一步细化调控还原温度,尽量在同一块前驱体薄膜样品上,比较不同还原温度条件下薄膜 XRD 峰位的变化,评估还原的效果.镍氧化物薄膜由 113 相还原为 112 相后,由于 NiO_6 八面体中顶角氧的去除,其 c 轴晶格常数相较于 113 相应显著减小.在欠还原情况下,即顶角氧未被完全去除时,残余的顶角氧会使得 c 轴晶格常数仍大于标准 112 相的 c 轴晶格常数;而在过还原情况下, NiO_2 平面内也会开始产生氧空位,相邻的 Nd 或 Ni 原子填补了面内氧空位的位置,同样会导致 c 轴晶格常数大于标准 112 相的数值^[24,25].因此,通过 XRD 测量薄膜的衍射峰位,可初步判断还原程度.具体来说, XRD 衍射峰的峰位向较高角度(峰位向右)移动,通常表明顶角氧的去除更为充分,因为晶格常数发生了相应的收缩.这种峰位的细微变化为还原效果提供了直接且可靠的物理证据.

最后,我们还将还原后薄膜的超导性能和表面形貌作为重要的综合评价指标.超导转变温度、转变宽度及电阻率的变化,以及表面粗糙度等形貌参数,都直接反映了薄膜的质量.只有在保证这些关键性能指标达到预期标准的前提下,才能确定该组还原条件为最优.

值得注意的是,还原后的 112 相是否可以实现超导,也与前驱体 113 相的质量(比如 Ni/Nd 的元素比例)密切相关^[28,35].考虑到 CaH_2 还原技术及其参数已较为成熟,通过 CaH_2 还原后的样品是否具备超导性,可作为前驱体质量的重要评价标准之一.在本研究中,用于优化三种原子氢还原条件的前驱体样品均被切割成若干等分小块,其中一块采用统一的 CaH_2 还原流程处理,其表征结果被用作参考标准.该非原位还原方式已被证明可用于优化原位还原所需的条件,其优化结果适用于原位样品,同时也有助于实现不同还原方式之间更直观的对比,因此被用于本研究的还原条件优化过程中.

A2 表征方法

本研究所用的 XRD 测试采用 Rigaku SmartLab 系统完成,使用单色化的 $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ 发射线($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)作为 X 射线源.电输运测量在 Quantum Design 公司的 PPMS Dynacool 平台上进行. AFM 形貌表征采用 Park Systems NX20 系列系统,扫描模式为轻敲模式,可在不破坏样品表面的前提下获得高分辨的三维形貌图像,为后续表面敏感型实验提供必要参考.

参考文献

- [1] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, Uchida S, Zaanen J 2015 *Nature* **518** 179
- [2] Norman M R 2016 *Rep. Prog. Phys.* **79** 074502

- [3] Anisimov V I, Bukhvalov D, Rice T M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7901
- [4] Lee K W, Pickett W E 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165109
- [5] Poltavets V V, Lokshin K A, Dikmen S, Croft M, Egami T, Greenblatt M 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 9050
- [6] Poltavets V V, Lokshin K A, Nevidomskyy A H, Croft M, Tyson T A, Hadermann J, Tendeloo G V, Egami T, Kotliar G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 206403
- [7] Li D F 2021 *Sci. Sin. Phys. Mech.* **51** 047405 (in Chinese) [李丹枫 2021 中国科学: 物理学 力学 天文学 **51** 047405]
- [8] Li D, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [9] Kawai M, Inoue S, Mizumaki M, Kawamura N, Ichikawa N, Shimakawa Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 082102
- [10] Crespin M, Levitz P, Gatinneau L 1983 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **79** 1181
- [11] Levitz P, Crespin M, Gatinneau L 1983 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **79** 1195
- [12] Hayward M A, Green M A, Rosseinsky M J, Sloan J 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 8843
- [13] Hayward M A, Rosseinsky M J 2003 *Solid State Sci.* **5** 839
- [14] Li Q, He C P, Si J, Zhu X Y, Zhang Y, Wen H H 2020 *Commun. Mater.* **1** 16
- [15] Wang B X, Zheng H, Krivyakina E, Chmaissem O, Lopes P P, Lynn J W, Gallington L C, Ren Y, Phelan D 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 084409
- [16] Catalano S, Gibert M, Fowlie J, Íñiguez J, Triscone J M, Kreisel J 2018 *Rep. Prog. Phys.* **81** 046501
- [17] Yamamoto T, Kageyama H 2013 *Chem. Lett.* **42** 946
- [18] Wei W Z, Shin K, Hong H, Shin Y, Thind A S, Yang Y, Klie R F, Walker F J, Ahn C H 2023 *Phys. Rev. Mater.* **7** 013802
- [19] Wei W Z, Vu D, Zhang Z, Walker F J, Ahn C H 2023 *Sci. Adv.* **9** eadh3327
- [20] Ding X, Fan Y, Wang X X, Li C H, An Z T, Ye J H, Tang S L, Lei M Y N, Sun X T, Guo N, Chen Z H, Sangphet S, Wang Y L, Xu H C, Peng R, Feng D L 2024 *Natl. Sci. Rev.* **11** nwae194
- [21] Parzyck C T, Anil V, Wu Y, Goodge B H, Roddy M, Kourkoutis L F, Schlom D G, Shen K M 2024 *APL Mater.* **12** 031132
- [22] Sun W J, Wang Z C, Hao B, Yan S J, Sun H Y, Gu Z B, Deng Y, Nie Y F 2024 *Adv. Mater.* **36** 2401342
- [23] Sun W J, Jiang Z C, Xia C L, Hao B, Yan S J, Wang M S, Li Y Y, Liu H Q, Ding J Y, Liu J Y, Liu Z, Liu J T, Chen H H, Shen D W, Nie Y F 2025 *Sci. Adv.* **11** eadr5116
- [24] Zeng S W, Tang C S, Luo Z Y, Chow L E, Lim Z S, Prakash S, Yang P, Diao C Z, Yu X J, Xing Z X, Ji R, Yin X M, Li C J, Wang R S, He Q, Breese M B H, Ariando A, Liu H J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 066503
- [25] Han K, Xie M M, Mei Y F, Lin R J, Xu L Q, Chen P F, Yin P H, Zeng S W, Ge B H, Ariando A, Song D S, Wang X R, Wu W B, Huang Z 2023 *Appl. Phys. Lett.* **123** 182601
- [26] Nomura Y, Arita R 2022 *Rep. Prog. Phys.* **85** 052501
- [27] Kitatani M, Si L, Janson O, Arita R, Zhong Z, Held K, 2020 *npj Quantum Mater.* **5** 59
- [28] Lee K, Goodge B H, Li D F, Osada M, Wang B Y, Cui Y, Kourkoutis L F, Hwang H Y 2020 *APL Mater.* **8** 041107
- [29] Tonks L, Langmuir I 1929 *Phys. Rev.* **34** 876
- [30] Hemke T, Eremin D, Mussenbrock T, Derzsi A, Donkó Z, Dittmann K, Meichsner J, Schulze J 2013 *Plasma Sources Sci. Technol.* **22** 015012
- [31] Satritama B, Cooper C, Fellicia D, Pownceby M I, Palanisamy S, Ang A, Mukhlis R Z, Pye J, Rahbari A, Brooks G A, Rhamdhani M A 2024 *J. Sustain. Metall.* **10** 1845
- [32] Tschersich K, Fleischhauer J, Schuler H 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 034908
- [33] Sun W J, Li Y Y, Liu R X, Yang J F, Li J Y, Wei W, Jin G J, Yan S J, Sun H Y, Guo W, Gu Z B, Zhu Z W, Sun Y, Shi Z X, Deng Y, Wang X F, Nie Y F 2023 *Adv. Mater.* **35** e2303400
- [34] Puphal P, Pomjakushin V, Ortiz R A, Hammoud S, Isobe M, Keimer B, Hepting M 2022 *Front. Phys.* **10** 842578
- [35] Li Y Y, Sun W J, Yang J F, Cai X B, Guo W, Gu Z B, Zhu Y, Nie Y F 2021 *Front. Phys.* **9** 719534

SPECIAL TOPIC—Research progress on nickelate superconductors

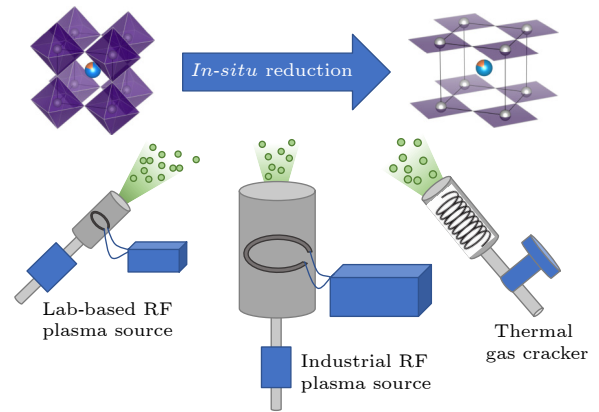
Optimization of infinite-layer nickelate superconductors via three *in-situ* atomic hydrogen reduction methods*GUO Nan AN Zhitong CHEN Zhihui DING Xiang LI Chihao
FAN Yu XU Haichao PENG Rui†

(State Key Laboratory of Surface Physics, and Advanced Materials Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(Received 9 July 2025; revised manuscript received 9 September 2025)

Abstract

Infinite-layer nickelates, obtained by removing the apical oxygen from perovskite precursors, are the first nickelate system to exhibit superconductivity and provide a platform for exploring unconventional superconductivity. Although the traditional CaH_2 sealed-tube reduction method is simple and effective, it is an *ex-situ* process that tends to cause surface contamination or degradation, making it unsuitable for surface-sensitive measurements like angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES). To address this issue, we establish three different *in-situ* atomic hydrogen reduction methods in an ultrahigh vacuum chamber—namely, a lab-based RF plasma cracker, an industrial RF plasma cracker, and a thermal gas cracker. The key parameters including hydrogen flow, RF power or filament temperature, reduction temperature, and time are comprehensively optimized using each of the above methods. Structural evolution is monitored by X-ray diffraction (XRD), surface morphology is characterized by atomic force microscopy (AFM), and superconducting properties are examined through electrical transport measurements. The results show that all three *in-situ* methods can achieve reduction and superconducting properties comparable to or better than CaH_2 reduction. Moreover, all atomic hydrogen approaches yield lower surface roughness than CaH_2 from the same precursor, highlighting their clear advantage in enhancing surface flatness. Notably, the industrial RF plasma source, due to its higher hydrogen production efficiency, enables sufficient reduction under milder conditions, resulting in even smoother surfaces. This study also provides a detailed summary of the parameter optimization for each



method, providing valuable guidance for the controlled reduction of high-quality infinite-layer nickelate thin films.

Keywords: infinite-layer nickelate, unconventional superconductor, *in-situ* atomic hydrogen reduction

PACS: 74.78.-w, 92.20.cj

DOI: 10.7498/aps.74.20250903

CSTR: 32037.14.aps.74.20250903

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 92477206, 12274085) and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2023YFA1406300).

† Corresponding author. E-mail: pengrui@fudan.edu.cn

专题: 镍基超导研究进展 • 封面文章

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

1) (浙江大学关联物质研究中心, 杭州 310058)

2) (浙江大学物理学院, 杭州 310058)

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

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

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

1 引言

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

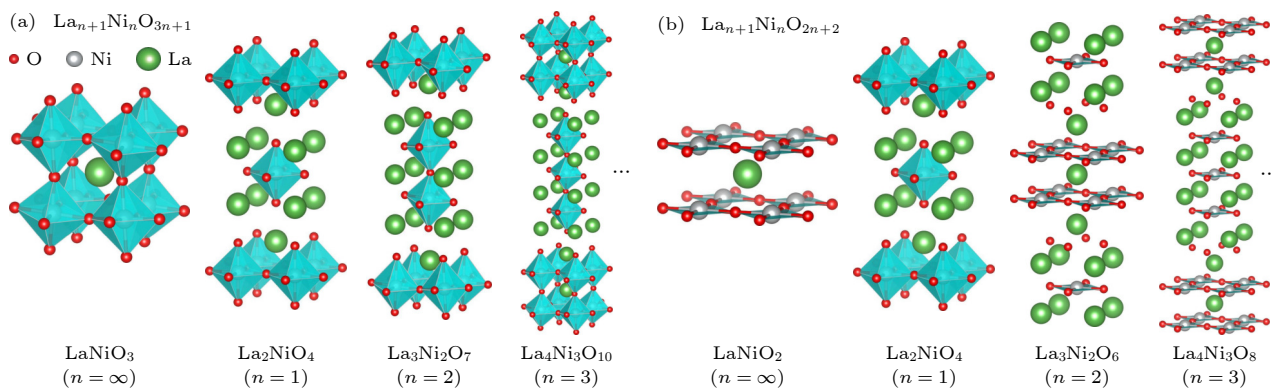
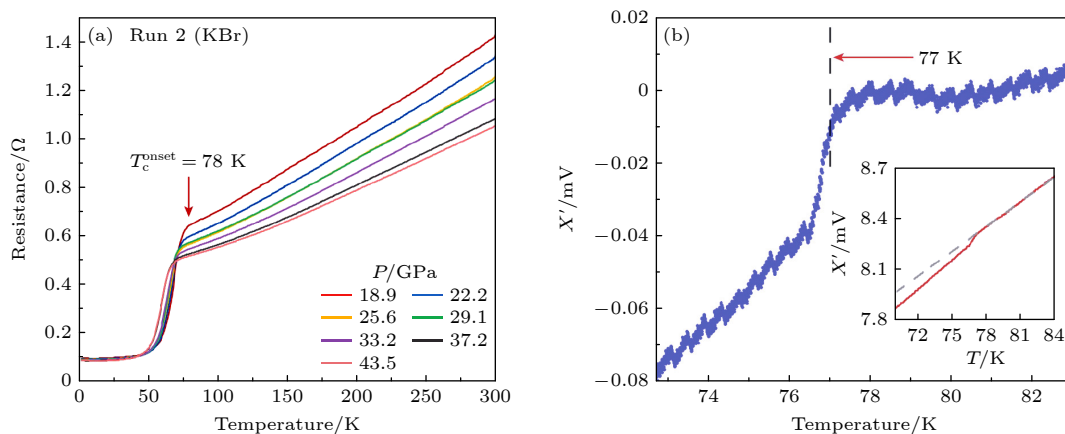
2, 3, ∞ 等不同组分. 在 RP 相中 n 代表每个结构单元中 NiO_6 八面体的层数, 通过改变 n 值, 镍的平均价态会在 +2 ($n = 1$) 到 +3 ($n = \infty$) 之间变化. 此外, 通过化学还原方法去除 NiO_6 八面体顶点的氧原子, 可以得到具有四方平面构型的 RP 相衍生结构 (图 1(b)), 其化学通式为 $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+2}$. 随着层数 n 的增大, $\text{Ni } 3d_{x^2-y^2}$ 能带趋近半填充状态, 当 n 取无穷大时, 其电子结构可以简化为具有 Ni^{+}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

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

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

† 通信作者. E-mail: lin.jiao@zju.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: hqyuan@zju.edu.cn

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

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

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

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

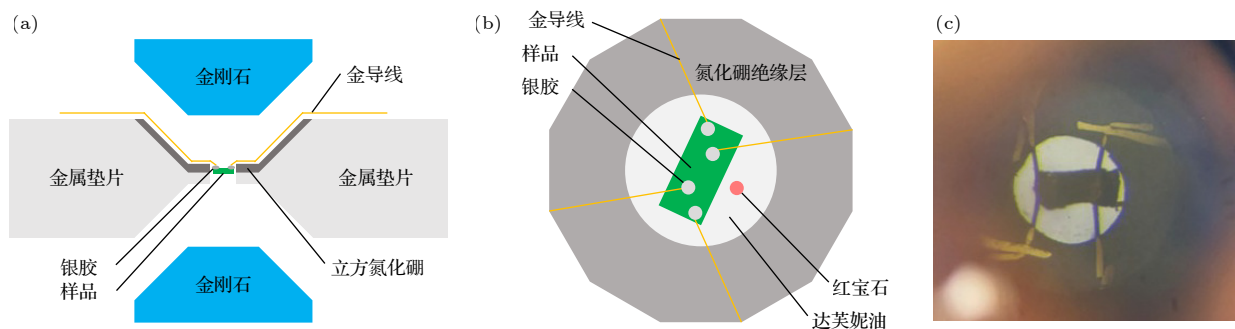


图 3 (a) 金刚石对顶砧压力胞示意图; (b) 压腔内部示意图; (c) 显微镜下高压腔体内部照片

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

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

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

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

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

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

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

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

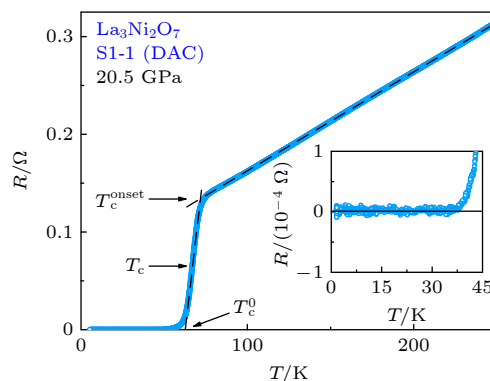


图 4 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶在 20.5 GPa 压力下, 电阻随温度的变化曲线 [24]

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

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

究其超导性质的关键.

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

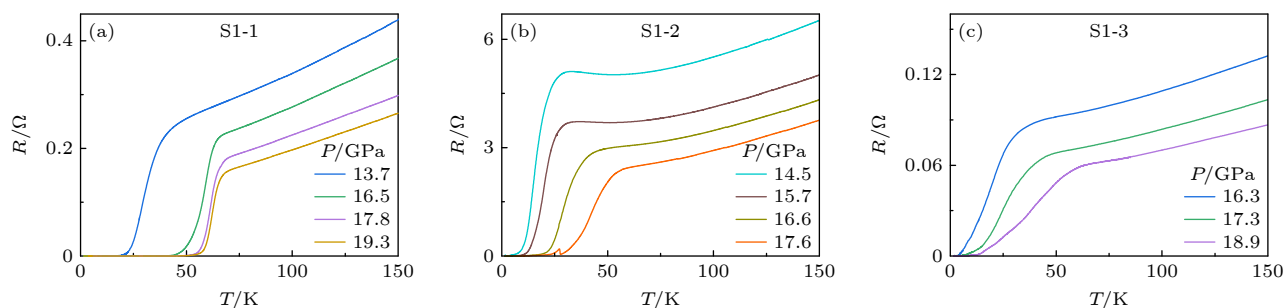


图 5 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品 S1-1, S1-2, S1-3 在压力下的电阻曲线^[24]

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

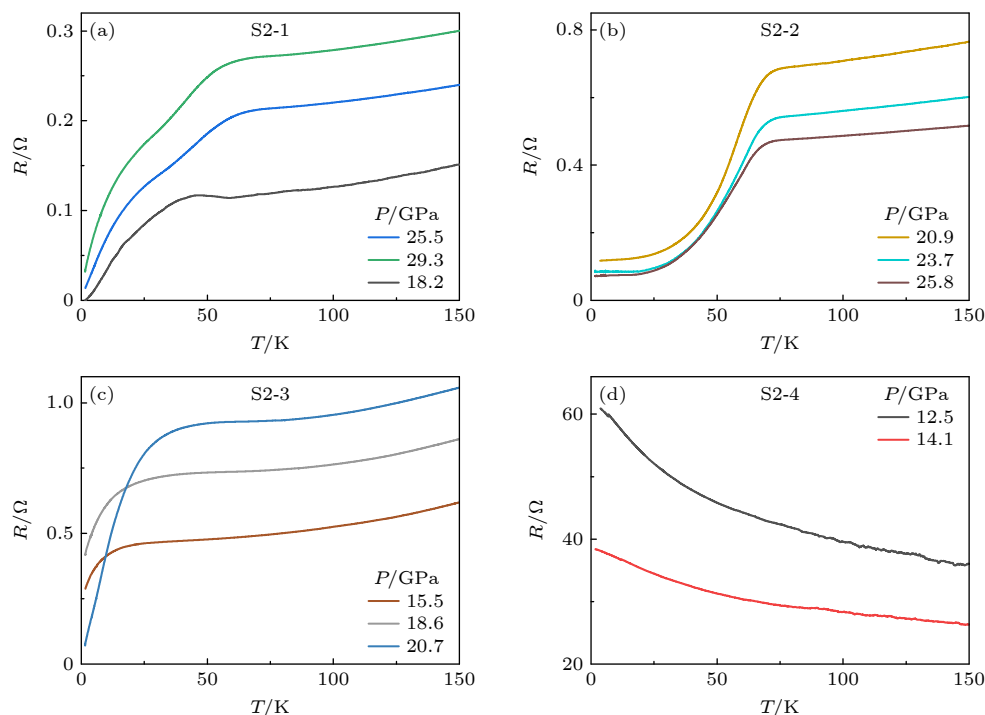


图 6 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品 S2-1, S2-2, S2-3, S2-4 在压力下的电阻曲线^[24]

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

3 超导与奇异金属行为

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

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

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

4 修正后的压力-温度相图

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

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

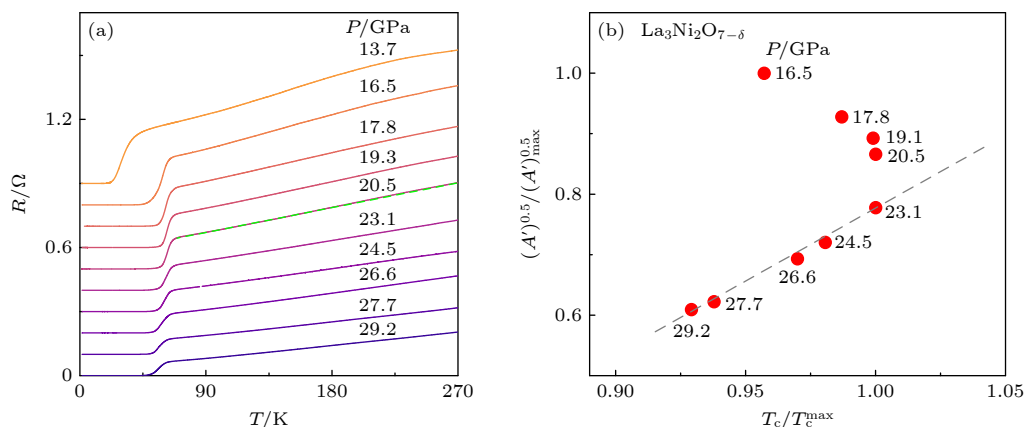


图 7 (a) 超导转变与线性电阻行为随压力的演化, 为清晰起见, 电阻曲线在垂直方向上进行了等量平移^[24]; (b) 归一化的 $\sqrt{A'}$ 与临界温度 T_c 的关系^[24]

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

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

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

随着压力进一步增大, 在密度波转变消失之

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

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

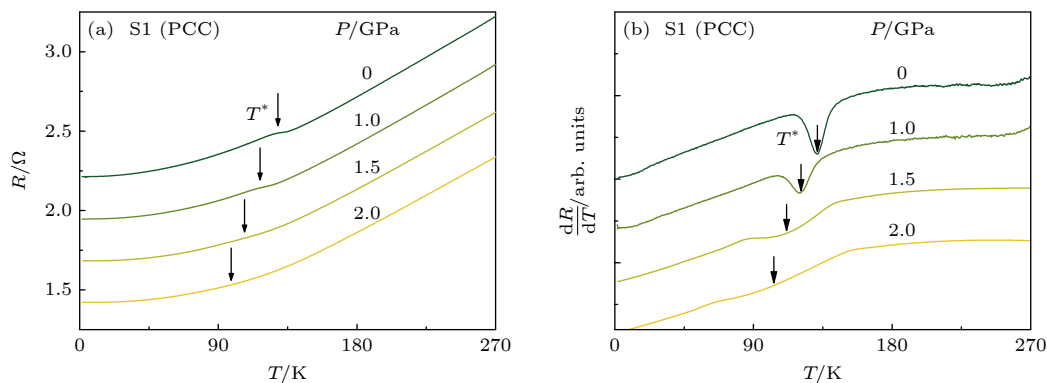


图 8 (a) 在 0—2 GPa 压力范围内, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 电阻曲线随压力演化^[24]; (b) 电阻微分曲线. 为清晰起见, 曲线进行了等量偏移^[24]
Fig. 8. (a) Resistance curves of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ with pressure from 0 GPa to 2 GPa^[24]; (b) the differential resistance curves. For clarity, the curves have been shifted equally^[24].

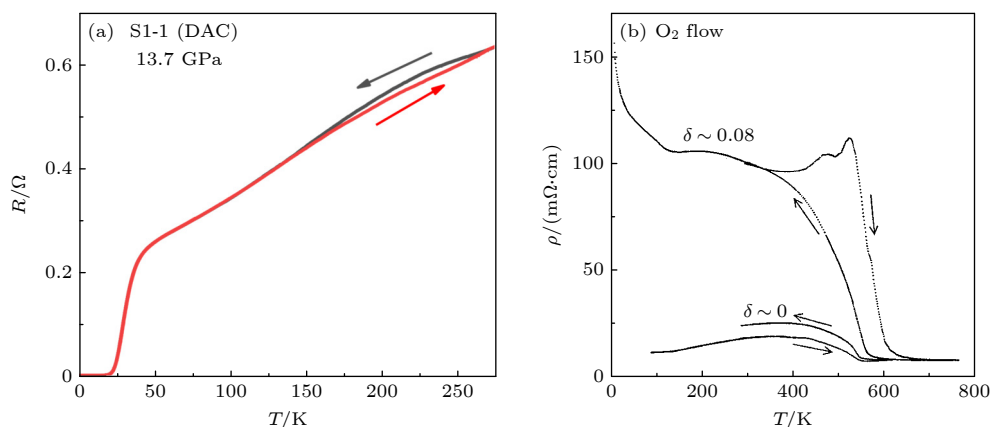


图 9 (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品在 13.7 GPa 的升降温电阻曲线, 其中红色对应于升温过程, 黑色对应于降温过程^[24]; (b) 常压条件下 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 多晶样品的升降温电阻曲线, 该化合物在 550 K 发生结构相变^[45]
Fig. 9. (a) Resistance curves of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ single crystal at 13.7 GPa, where the red curve represents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

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

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

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

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

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

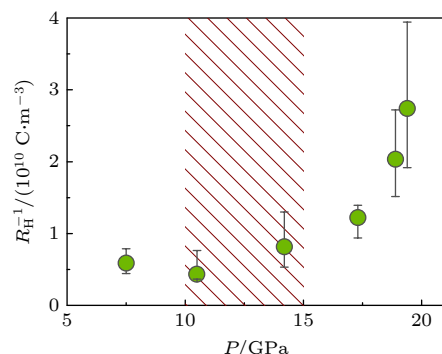


图 10 霍尔系数的倒数 $1/R_H$ 随压力的演化, 结构转变区域用斜纹突出显示^[24]

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

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

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

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

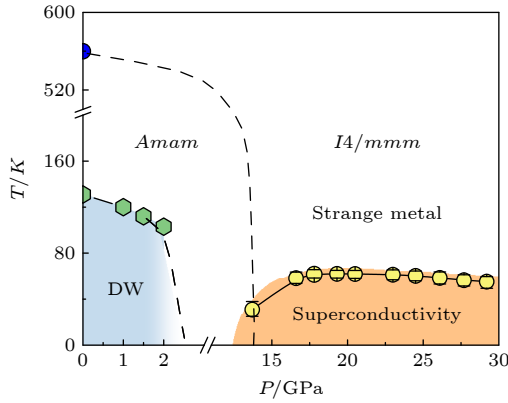


图 11 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的温度-压力相图, 低压的密度波 (DW) 转变随压力增加被逐渐抑制; 压力下, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 发生 Amam 至 I4mmm 的结构转变, 虚线示意了可能的结构相变. 高温超导和奇异金属相出现于高压的 I4mmm 结构相 Fig. 11. Temperature-pressure phase diagram of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, the density wave transition is gradually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

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

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

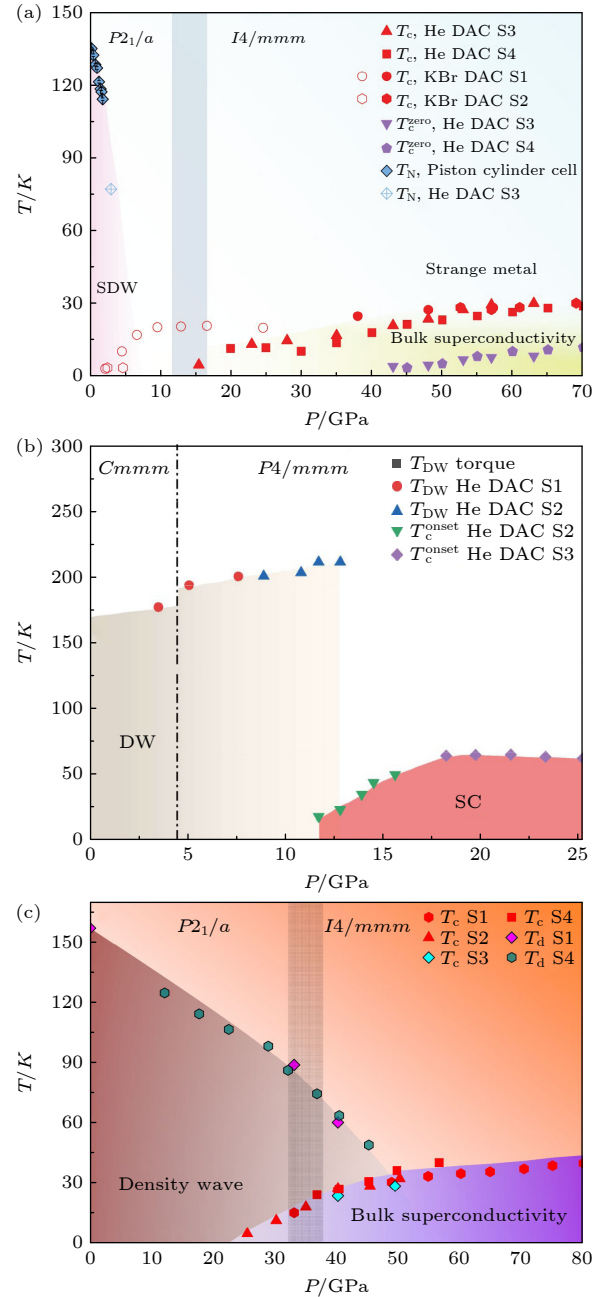


图 12 (a) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的温度-压力相图 [39]; (b) $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$ 的温度-压力相图 [40]; (c) $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的温度-压力相图 [72] Fig. 12. Temperature-pressure phase diagram of (a) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ [39], (b) $\text{La}_5\text{Ni}_3\text{O}_{11}$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

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

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

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

5 总结与展望

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

然而, 镍基超导研究目前仍处于初级阶段, 大

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

参考文献

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

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

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

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

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

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

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

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

Abstract

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

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

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

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

DOI: [10.7498/aps.75.20251207](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251207)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251207](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251207)

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

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

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