

《物理学报》创刊 90 周年

## 抵御大变形超导体的发现\*

郭静<sup>1)</sup> 吴奇<sup>1)</sup> 孙力玲<sup>1)2)3)†</sup>

1) (中国科学院物理研究所, 北京 100190)

2) (北京市高压科学研究中心, 北京 100094)

3) (中国科学院大学, 北京 100190)

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

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

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

## 1 引言

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

同的临界值.

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

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

† 通信作者. E-mail: [llsun@iphy.ac.cn](mailto:llsun@iphy.ac.cn)

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

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

## 2 抵御大变形超导体的发现

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

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

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

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

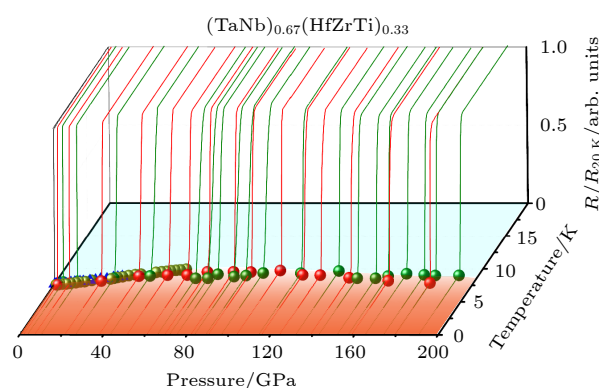


图 1 由电阻-温度曲线确定的超导转变温度与压力关系相图, 压力范围为 0 至 190.6 GPa<sup>[41]</sup>

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

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

## 3 抵御大变形超导现象的普适性

### 3.1 二元合金商用超导体

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

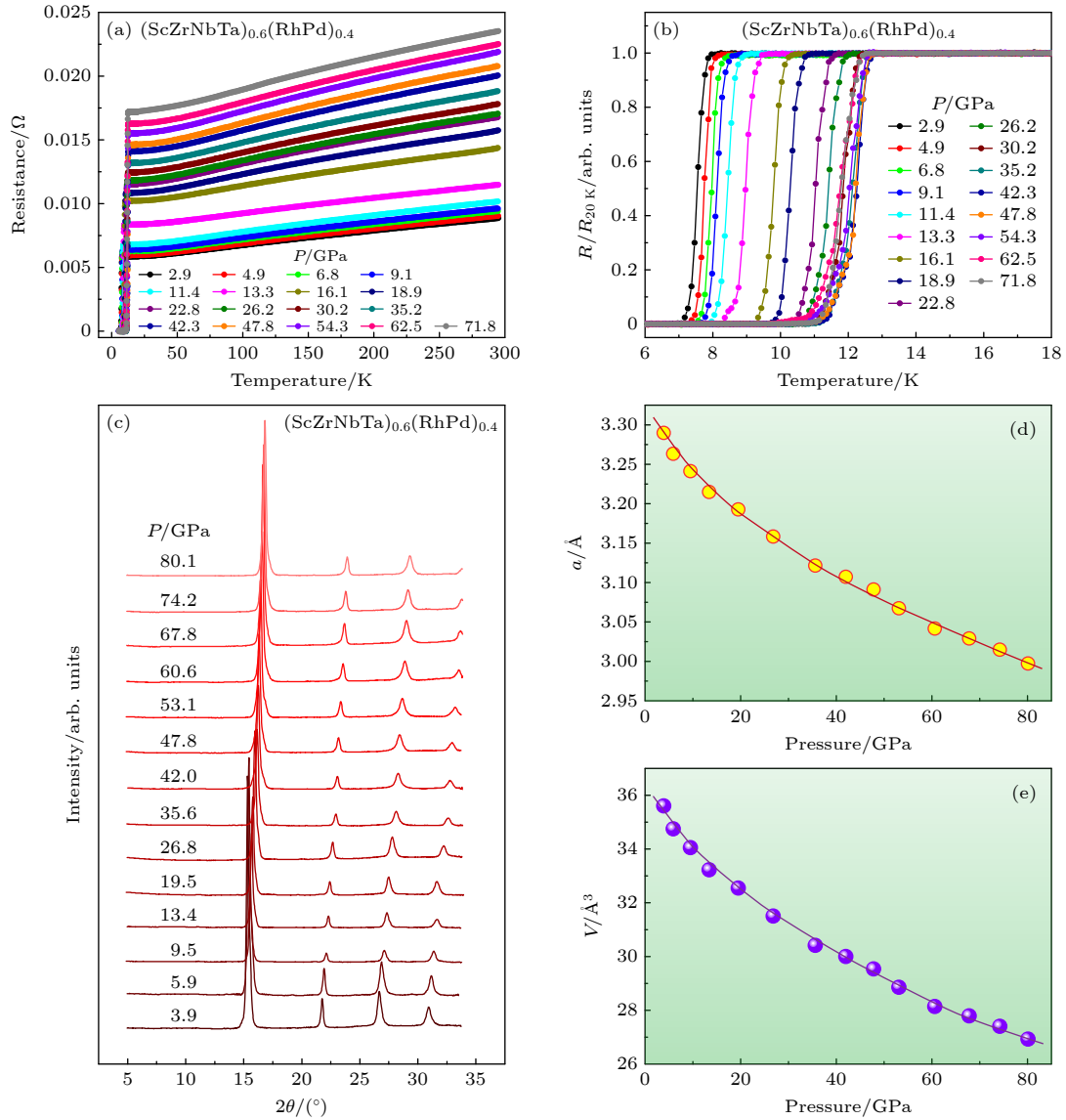


图 2 (a) 高熵合金  $(\text{ScZrNbTa})_{0.6}(\text{RhPd})_{0.4}$  在 2.9—71.8 GPa 压力范围内的电阻随温度变化关系; (b) 较低温度范围的归一化电阻; (c) 3.9—80.1 GPa 压力范围 X 射线粉末衍射图谱; (d), (e) 晶格参数和晶胞体积随压力的变化<sup>[41]</sup>

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

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

应用。

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

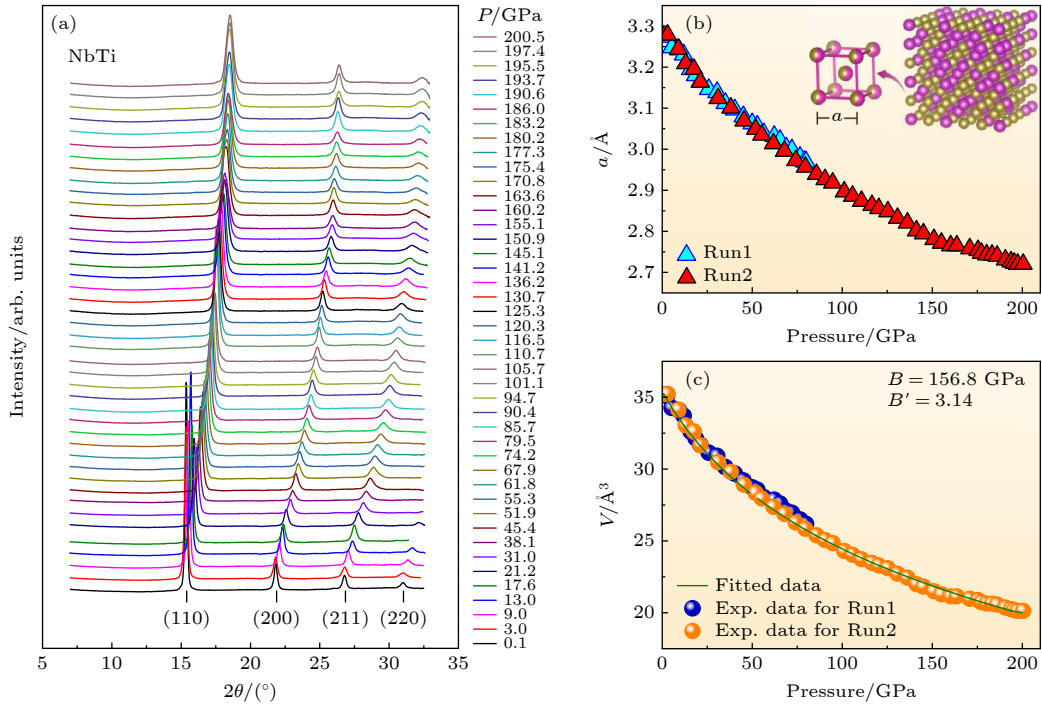


图 3 高压下 NbTi 合金结构信息 (a) 0.1—200.5 GPa 压力范围内 X 射线粉末衍射图谱; (b), (c) 两轮独立测量获得的晶格参数和晶胞体积随压力的变化. 图 (b) 插图 of NbTi 超导体晶体结构示意图 [42]

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

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

### 3.2 金属元素超导体

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

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

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

## 4 分析与讨论

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



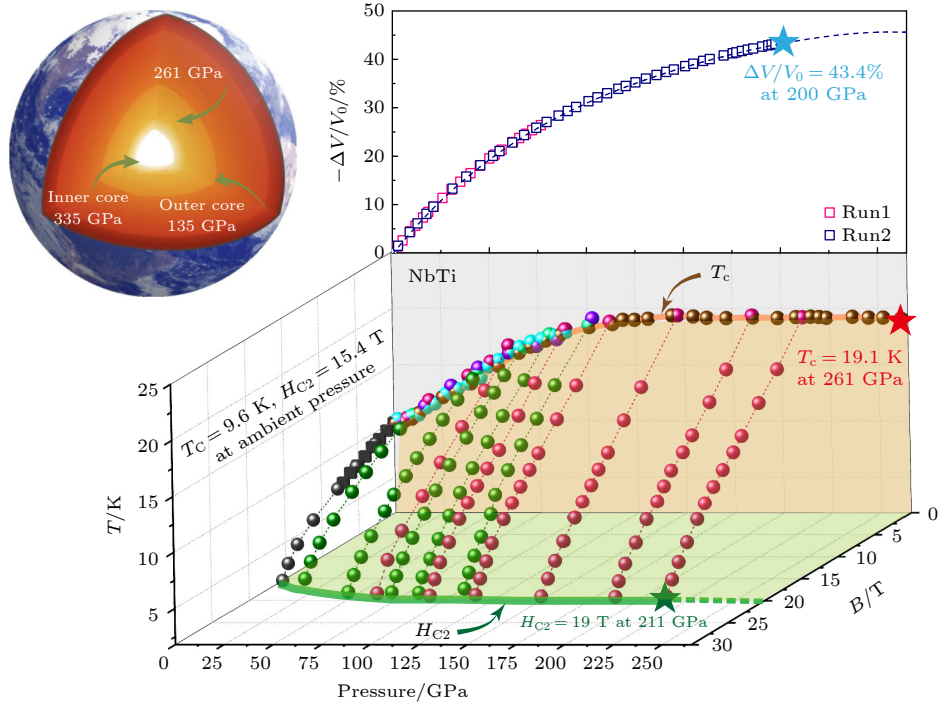


图 4  $\text{Nb}_{0.44}\text{Ti}_{0.56}$  的超导性在不同压力和磁场条件下的变化以及摩尔体积的压力依赖关系. 在压力与超导转变温度 ( $T_c$ ) 关系图中, 彩色球代表来自不同轮实验的  $T_c$  值. 在磁场  $B(T)$  与  $T_c$  关系图中, 黑色、绿色和红色球代表在零磁场和外加磁场下获得的  $T_c$  值. 在压力与体积 ( $-\Delta V = V_p - V_0$ , 其中  $V_p$  是在固定压力下的体积,  $V_0$  是环境压力下的体积) 关系图中, 粉色和蓝色方块表示来自两轮独立实验的结果. 红色五角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

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

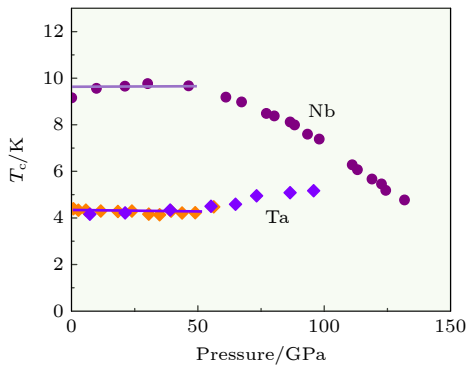


图 5 单质金属 Nb 和 Ta 的超导转变温度随压力的变化. 数据引自 [41, 66, 67]

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

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

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

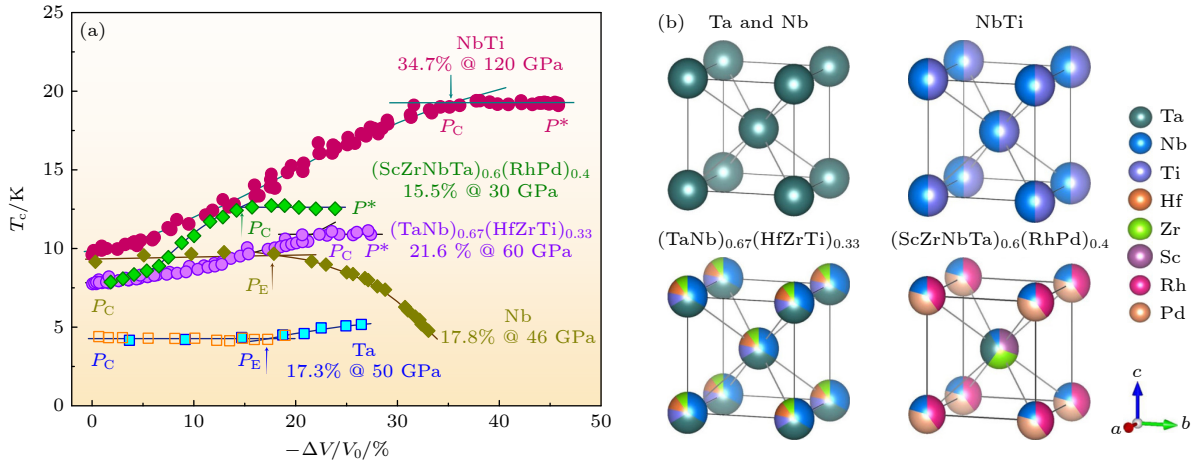


图 6 RSAVS 超导体的超导转变温度随体积的变化 (a)  $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$  和  $(\text{ScZrNbTa})_{0.6}(\text{RhPd})_{0.4}$  高熵合金、NbTi 合金和单质金属 Ta 和 Nb 的超导转变温度 ( $T_c$ ) 随体积的变化. 为了方便对不同材料进行比较, 采用相对体积变化率 ( $-\Delta V/V_0$ ) 作为变量. 图中的箭头表示 RSAVS 状态出现的临界压力 ( $P_C$ ). 对于  $(\text{ScZrNbTa})_{0.6}(\text{RhPd})_{0.4}$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

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

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

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

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

## 5 总结与展望

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

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

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

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

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

## 参考文献

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



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



The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica*

# Discovery of robust superconductivity against volume shrinkage\*

Guo Jing<sup>1)</sup> Wu Qi<sup>1)</sup> Sun Li-Ling<sup>1)2)3)†</sup>

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

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

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

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

## Abstract

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

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

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

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

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

† Corresponding author. E-mail: [llsun@iphy.ac.cn](mailto:llsun@iphy.ac.cn)



## 抵御大变形超导体的发现

郭静 吴奇 孙力玲

### Discovery of robust superconductivity against volume shrinkage

Guo Jing Wu Qi Sun Li-Ling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 237401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231341

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231341>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

Ce-La-Th合金高压相变的第一性原理计算

First-principles calculations of high pressure phase transition of Ce-La-Th alloy

物理学报. 2019, 68(8): 086401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182128>

高压下的铁基超导体:现象与物理

Pressure-induced phenomena and physics in iron-based superconductors

物理学报. 2018, 67(20): 207409 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181651>

温度对CoCrFeMnNi高熵合金冲击响应和塑性变形机制影响的分子动力学研究

Molecular dynamics study of temperature effects on shock response and plastic deformation mechanism of CoCrFeMnNi high-entropy alloys

物理学报. 2022, 71(24): 246101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221621>

高压下富氢高温超导体的研究进展

Progress on hydrogen-rich superconductors under high pressure

物理学报. 2021, 70(1): 017407 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202189>

孪晶界对 $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ 高熵合金力学行为影响的分子动力学模拟

Effect of twin boundary on mechanical behavior of  $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$  high-entropy alloy by molecular dynamics simulation

物理学报. 2021, 70(18): 186201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210324>

方镁石高压结构预测和高温结构稳定性研究

High-pressure structure prediction and high-temperature structural stability of periclase

物理学报. 2019, 68(12): 126201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190204>