

液氮温区镍氧化物高温超导体的发现*

王 猛[†]

(中山大学物理学院 中子科学与技术中心 广东省磁电物性分析与器件重点实验室 广州 510275)

2023-10-11 收到

[†] email: wangmeng5@mail.sysu.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20231001

Discovery of high- T_c superconductivity in a nickelate

WANG Meng[†]

(Guangdong Provincial Key Laboratory of Magnetoelectric Physics and Devices, Center for Neutron Science and Technology, School of Physics, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

摘 要 非常规超导材料探索和机理研究是物理学中重要的研究内容和科学问题。目前主要的非常规超导体材料包括重费米子超导体、铜氧化物高温超导体和铁基超导体。其中只有铜氧化物超导临界温度高于液氮沸点 77 K, 处于液氮温区。镍氧化物与铜氧化物具有相似的材料结构体系, 其中+1 价镍离子与+2 价铜离子具有相同的电子填充数, 是此前研究人员探索超导电性的重点。具有钙钛矿结构单元、双镍氧层的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中镍的价态为+2.5, 常压下呈现顺磁性的金属态。近期作者在 14 GPa 压力下的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品中发现了高达 80 K 的超导临界温度, 超出此前理论预期。文章将简要介绍非常规超导材料体系的研究历史、 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品的生长方法、常压下的物理性质和高压下的结构表征、以及通过电学和磁性测量对超导电性的确认。

关键词 非常规超导, 高温超导, 镍氧化物

Abstract Exploration of unconventional superconductors and elucidation of their mechanism have been important frontiers in condensed matter physics for more than 40 years. Heavy fermi superconductors, copper oxide high- T_c superconductors, and iron-based superconductors are three large families of unconventional superconductors. Cuprates are the only family that hosts high superconducting transition temperatures above the boiling point of nitrogen at ambient pressure. Nickel oxides with Ni^+ are expected to show unconventional superconductivity due to the similarity of the electronic configurations of Cu^{2+} and Ni^+ . Recently, we discovered superconductivity under 14 GPa at 80 K in a bilayer nickelate $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ with an average valent state of $\text{Ni}^{2.5+}$. In this paper, we will describe the verification of superconductivity by electronic and magnetic measurements, as well as the determination of the crystal structure of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ under pressure. The obvious difference of the magnetic ground state of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ from that of copper oxide and iron-based superconductors may be vital for elucidating the mechanism of unconventional superconductivity.

Keywords unconventional superconductivity, high- T_c superconductors, nickelates

* 国家自然科学基金(批准号: 12174454)、广东省磁电物性分析与器件重点实验室(批准号: 2022B1212010008)资助项目; 广东省基础与应用基础研究区域联合基金-重点项目(批准号: 2021B1515120015)

1 引言

1911年,昂内斯(H. K. Onnes)在测量汞电阻时发现4.2 K以下电阻突然降为零,经确认这是汞在低温本征的性质。昂内斯将这一零电阻性质称为超导电性,从此开启了通过低温电输运测量探索超导材料的篇章。昂内斯因对低温下材料物理性质的研究获颁1913年诺贝尔物理学奖。1933年,迈斯纳(W. Meissner)和他的学生奥克森菲尔德(R. Ochsenfeld)发现超导材料在超导态内部磁通量为零,具有完全抗磁性,后被称为迈斯纳效应。迈斯纳效应是超导材料独立于零电阻的一个基本性质。零电阻和抗磁性也成为判定新超导体的必备条件。1960年,贾埃沃(I. Giaever)发现单电子隧穿效应,并测得超导能隙。1962年,约瑟夫森(B. Josephson)从理论上预言:用薄的绝缘体隔绝两个超导材料形成隧道结,在两端不加电压情况下存在隧穿电流;当结两端加直流电压时,隧穿电流会呈现出周期性,这种现象后来被称为约瑟夫森效应。以此为基础发展出的超导量子干涉仪可用于精密磁场测量,其分辨率为一个磁通量子,是由量子理论决定的极限($h/2e$, h 为普朗克常数, e 为基本电荷单元电量)。约瑟夫森和贾埃沃因电子隧穿效应的发现获得了1973年诺贝尔物理学奖。超导材料因其独特的物理性质在精密测量、能源、医疗、交通、前沿科学研究等领域均有重要应用。

自超导电性被发现后,人们就试图理解其物理机理。比较有代表性的理论包括1934年戈特(C. J. Gorter)和卡西米尔(H. B. G. Casimir)提出的二流体模型,将超导材料的电子分为正常电子和超导电子;1935年伦敦兄弟(F. London和H. London)在二流体模型基础上提出描述超导电流与电磁场关系的伦敦方程,可以从电磁学理论上描述零电阻和迈斯纳效应;1950年,金兹堡和朗道(V. L. Ginzburg和L. D. Landau)将二级相变理论应用于超导,提出了金兹堡—朗道方程,可以用于描述超导相变附近的热力学相变。同年,金属单质超导电性的同位素效应被发现,超导临界温度与同位素质量有关,暗示着超导机制与晶格振动有关。

随着超导能隙的发现、库珀电子对概念的提出等实验和理论方面的进展,1957年巴丁(J. Bardeen)、库珀(L. Cooper)和施里弗(J. R. Schrieffer)提出超导的电子—声子耦合理论(BCS理论)^[1],完美地解释了在当时已经发现的超导材料的超导电性。巴丁、库珀、施里弗也因该理论于1972年获诺贝尔物理学奖。人们通常将符合BCS理论的超导体称为常规超导体;无法用BCS电声子耦合机理理解的超导体称为非常规超导体。

2 常规超导体

根据BCS理论,超导临界温度与材料的德拜频率、电子—声子耦合强度、费米面附近电子态密度相关。1968年,美国物理学家麦克米兰(W. L. McMillan)根据强耦合的BCS理论结合实验结果将超导临界温度外推,得到常规超导体的临界温度的上限为40 K,即麦克米兰极限。在常压下,人们在之前和之后的研究中发现的所有符合BCS理论的超导材料确实没有突破麦克米兰极限。常压下,在元素中,Nb的临界温度最高,为9.26 K。在化合物中,1972年发现的 Nb_3Ge 临界温度为23.2 K,曾刷新并保持了多年的超导临界温度记录,目前仍然是应用较为广泛的常规超导体。2001年发现的 MgB_2 超导临界温度达到39 K,保持着目前常规超导体常压下的临界温度记录。根据BCS理论,高压下含氢元素的材料超导临界温度可能超过麦克米兰极限。自2014年起,吉林大学马球铭团队和崔田团队理论预言的富氢化合物先后被实验证实。在 H_3S 中,德国马普所的M. I. Eremets团队利用金刚石对顶砧技术在200 GPa以上发现了超过200 K临界温度的超导电性,目前在高压下 LaH_{10} 中测量到的超导临界温度高达250—260 K^[2]。在元素超导方面,研究人员发现钪在250 GPa以上可以达到36 K的超导临界温度^[3, 4]。

3 非常规超导体

一般来说,超导材料常压下临界温度能否超过麦克米兰极限(40 K)是判断其是否为非常规超

导体的主要判据；而临界温度是否能超过液氮沸点(77 K)，是超导材料规模化实用的重要门槛。目前主要的非常规超导体有三类：重费米子超导体^[5]、铜氧化物超导体^[6]、铁基超导体^[7]。虽然人们也在一些包含过渡金属钒^[8]、铬^[9-11]、锰^[12]、钴^[13]、镍^[14, 15]的化合物中发现了超导电性，但其超导临界温度普遍较低，一部分材料仍然属于BCS常规超导体，一部分材料则展现出非常规超导的特性。受材料体系和临界温度等限制，目前对这些超导材料机理的研究和认识还不完善。

3.1 非常规超导材料探索

1979年，德国科学家施特格利希(F. Steglich)等人在CeCu₂Si₂中发现了0.6 K的超导电性，其中电子的有效质量为自由电子的上千倍，被称为重费米子超导体^[3]。虽然重费米子超导体的超导临界温度较低，但超导临界温度与费米温度之比远超BCS理论预期，是第一个被发现的非常规超导体体系。之后有多个体系被确认为重费米子超导体，包括YbRh₂Si₂、CePd₃Al₂、CeCoIn₅、CeRhIn₅、UTe₂等。在掺杂或压力调控下，目前重费米子超导体的临界温度仍普遍低于2 K，仅有极少数体系能达到15 K以上^[16]，然而重费米子超导体展示出了具有丰富物性的相图，包括反铁磁长程序、穹顶状超导区、反铁磁与超导的共存与竞争等^[5]。

1986年，柏诺茨(J. G. Bednorz)和缪勒(K. A. Müller)在一种Ba-La-Cu-O材料中发现35 K的超导电性^[17]。1987年，中国科学院物理研究所赵忠贤团队和美国朱经武(C. W. Chu)团队分别独立制备出临界温度超过90 K的Y-Ba-Cu氧化物超导体，临界温度首次突破液氮温区^[18]。同时期，美国、日本等研究团队也相继发现了多种铜氧化物超导体体系。铜氧高温超导体的发现，对传统超导理论提出了严峻挑战，至今仍是凝聚态物理研究最前沿且最具挑战的难题之一。目前铜氧化物超导体仍然是唯一在常压下可以在液氮温区超导的材料，其最高超导临界温度为汞系铜氧化物中的133 K^[19]，HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}在23 GPa压力下可以达到目前铜氧化物超导最高临界温度166 K^[20, 21]。

柏诺茨和缪勒因发现铜氧化物超导体于1987年获得诺贝尔物理学奖。

2006年，日本细野秀雄(H. Hosono)团队在LaOFeP中发现5 K的超导电性，因临界温度较低，并未引起人们广泛关注^[22]。该团队于2008年通过在O位掺杂F，在LaO_{1-x}F_xFeAs中观测到了26 K的超导电性^[23]。之后中国科学技术大学陈仙辉团队等很快将超导临界温度提高到40 K以上，突破了麦克米兰极限^[24]。多种研究手段很快确定了铁基超导体是一个新的非常规超导体体系。中国、日本、德国、英国、美国等科学家陆续发现了多个铁基超导体。目前铁基超导体常压下的最高超导临界温度为55 K。在单层FeSe薄膜样品中，超导临界温度达到65 K，一些谱学的测量显示可能存在更高的超导临界温度^[7, 24-26]。

3.2 非常规超导机理研究

由于缺少理论指引，新的非常规超导材料体系的发现几乎都是自由探索的结果。非常规超导体的微观机理两次(2005年、2021年)均入选《科学》杂志公布的125个最具挑战性的科学问题。通过重费米子超导体、铜氧化物高温超导体、铁基超导体的对比研究，研究人员获得了若干关于非常规超导机理可能的关键因素，比如准二维的晶体结构和反铁磁自旋涨落等^[27]。

三种已知的非常规超导体体系的超导态均为反铁磁态的近邻相，通过压力或化学掺杂，可以将反铁磁态抑制从而得到超导态。超导态可能与反铁磁态分离或微观共存并竞争。非常规超导体的母体一般具有长程反铁磁序，存在自旋波激发。当长程反铁磁序被抑制并出现超导态后，自旋涨落依然存在。低能磁激发谱由于受自旋能隙和配对电子散射变化的影响，能隙、色散关系、激发谱强度都会有明显变化。此外，非常规超导材料超导态均存在自旋共振峰。如果用非弹性中子散射谱仪测量，在动量空间可以直观地在超导态观测到自旋涨落增强，其波矢位置一般与母体中反铁磁布拉格散射峰位相同或者与费米面嵌套波矢相同^[28]。在不同非常规超导体体系中，自旋共振峰

的能量与超导临界温度基本呈线性关系；通过非弹性中子散射测量的磁激发谱计算正常态和超导态磁交换关联能的变化，确实大于超导凝聚能，支持自旋涨落驱动的非常规超导电子配对理论^[29]。然而，三种非常规超导体中的差异以及正常态大量反常的量子现象使高温超导理论的建立异常困难^[30]。

4 镍氧化物高温超导体的发现

镍氧化物的研究具有较长的历史，如LaNiO₃、La₂NiO₄在1957年就被合成出来^[31]，LaNiO₂在1983年被成功合成^[32]。铜氧化物高温超导电性被发现后，镍氧化物被认为是最有可能实现高温超导电性的材料体系之一。因为镍氧化物是具有与铜氧化物相似结构的材料体系，另外Ni⁺与Cu²⁺具有相同的电子组态。

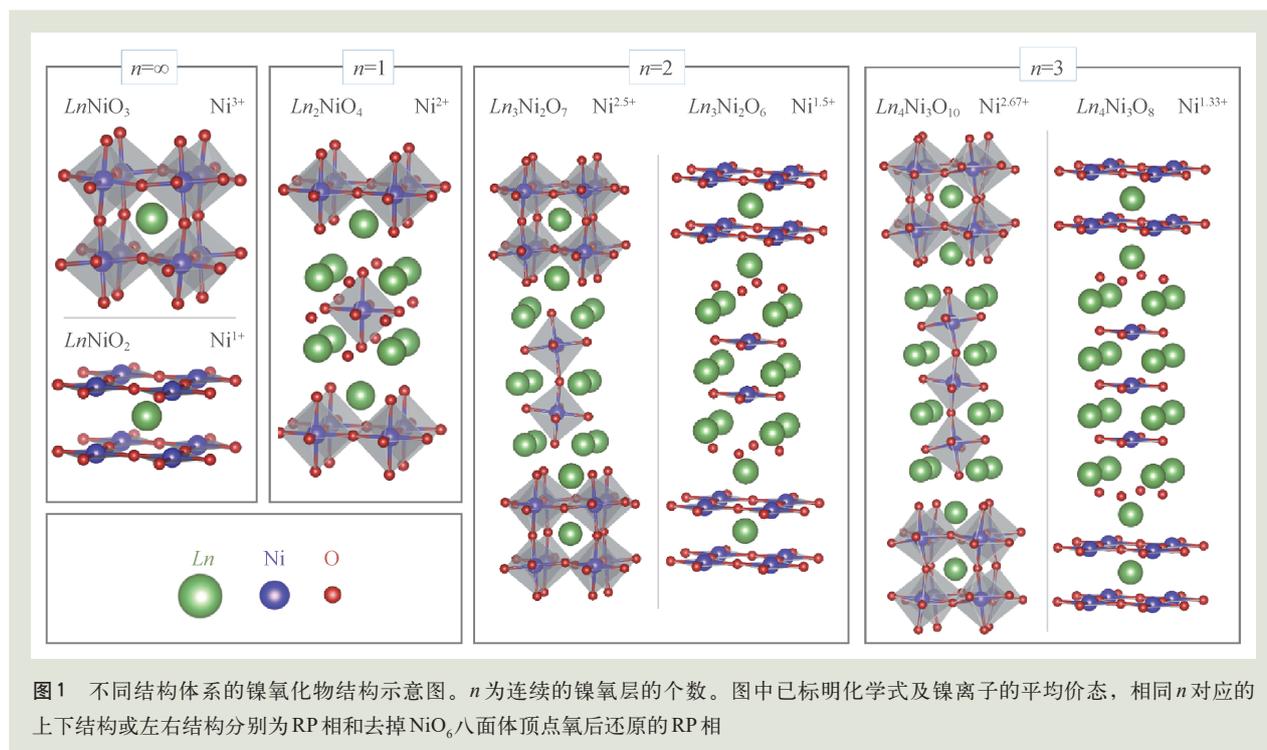
镍氧化物存在多种材料体系，一类组分结构称为Ruddlesden-Popper(RP)相，由LnNiO₃钙钛矿层和LnO层组成，其化学通式可写为Ln_{n+1}Ni_nO_{3n+1}，Ln为稀土元素La、Pr、Nd、Sm等，已合成的材料组分包括n=1、2、3、5和∞。通过软化学氢化的方法可以去掉NiO₆八面体的顶点氧，得到还原

的RP相，其化学式为Ln_{n+1}Ni_nO_{2n+2}。在RP相的镍氧化物中，镍的价态为+2至+3价；在去掉顶点氧后还原的RP相中，镍的价态为+1至+1.5价^[33]，如图1所示。

镍氧化物中+2价镍离子最为稳定，通过高氧压光学浮区方法可以生长更高价态的镍氧化物单晶样品，如双镍氧层La₃Ni₂O₇、三镍氧层La₄Ni₃O₁₀和无限镍氧层LaNiO₃。通过溶胶凝胶法和固相反应可以得到n不同的RP相结构，但是可能存在氧空位，经过高氧压环境退火可以有效减少氧空位。n=3及n=∞的镍氧化物具有丰富的电荷密度波序、自旋密度波序以及由稀土元素改变导致的金属—绝缘体相变等，但均未发现超导电性^[33]。

4.1 无限层镍氧化物超导体

理论工作者根据镍氧化物电子结构的计算以及与铜氧化物超导体的对比，提出在无限层镍氧化物LnNiO₂(112)体系中可能存在超导电性^[34]。直到2019年，斯坦福大学H. Y. Hwang研究组李丹枫等将Sr掺杂的NdNiO₃薄膜生长在SrTiO₃衬底上，通过CaH₂氢化去掉顶点氧，得到



$\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜样品，并在其中观测到具有 15 K 临界温度的超导转变^[35]，其中 Ni 离子的价态为 +1.2。这是首次在镍氧化物中观测到超导电性，受到研究人员广泛关注。随后，多个团队在掺杂的无限层镍氧化物薄膜样品中观测到了超导电性^[36]。在 12.1 GPa 压力下 $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜的超导临界温度可以提升至 31 K^[37]。然而目前尚未在 112 相体材料中观测到超导电性。电子科技大学乔梁等人研究了 112 相超导薄膜样品中氢元素的影响，认为在氢化去顶点氧过程中氢占据了氧位，减少电子杂化，使电子能带结构二维性增强，可能有利于超导的形成^[38]。基于超导样品中镍离子的平均价态，J. A. Mundy 等人生长了同样具有 +1.2 价镍离子的 $\text{Nd}_6\text{Ni}_5\text{O}_{12}$ 薄膜样品，并在其中观察到了 13 K 的超导电性^[39]。

根据预期，镍氧化物 112 相中的磁性应与铜氧化物类似。 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 中有明显的交换偏置效应，预示着可能存在反铁磁序^[40]，但是目前尚未有中子衍射等直接的实验手段观测到反铁磁长程序。这可能与氢化过程对薄膜样品质量的影响有关。共振非弹性 X 射线散射对超导薄膜样品的测量结果显示明显的自旋涨落，其色散关系和能量范围与铜氧化物超导体相当，意味着自旋涨落在 112 相镍基超导体中与铜基超导体具有相似的性质^[41]。然而，镍氧化物 112 相中的超导临界温度远低于铜基同类结构体系，如 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$ 中超导临界温度约为 110 K^[27]。

4.2 RP 相镍氧化物高温超导

早在 1957 年，美国麻省理工大学的 A. Wold 等人就合成了 RP 相镍氧化物 LaNiO_3 和 La_2NiO_4 ，并对其基本性质进行了初步研究^[31]。之后，他

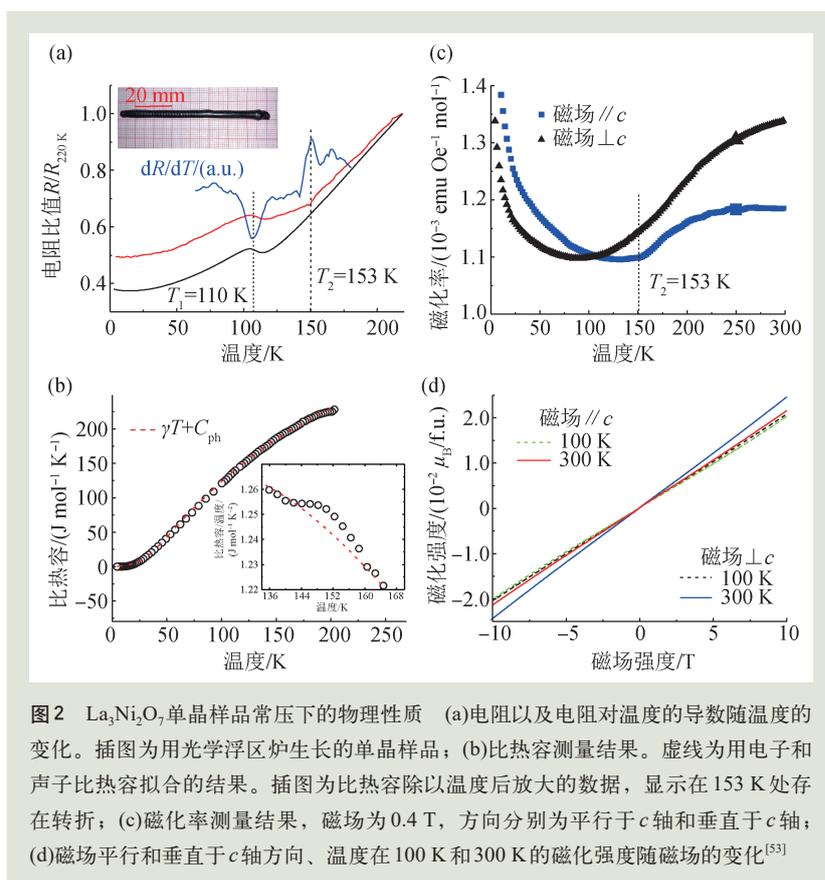


图2 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品常压下的物理性质 (a)电阻以及电阻对温度的导数随温度的变化。插图为用光学浮区炉生长的单晶样品；(b)比热容测量结果。虚线为用电子和声子比热容拟合的结果。插图为比热容除以温度后放大的数据，显示在 153 K 处存在转折；(c)磁化率测量结果，磁场为 0.4 T，方向分别为平行于 c 轴和垂直于 c 轴；(d)磁场平行和垂直于 c 轴方向、温度在 100 K 和 300 K 的磁化强度随磁场的变化^[53]

们用固相反应法加热 $\text{La}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 制备 LaNiO_3 和 La_2NiO_4 时发现其中存在新的镧镍氧相。1980 年，C. Brisi 等人按照 4:3 的比例混合 $\text{La}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 并在 1100 °C 烧结 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 时发现中间过程存在 NiO 和 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ，经过长时间烧结产物转变为 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 。即使按照 3:2 比例混合反应物，在 1100 °C 长时间烧结，最终还是生成 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 。这说明 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 是一个亚稳相，而 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在热力学上更加稳定^[42]。之后，研究人员尝试按照 La:Ni=3:2 的化学计量配比，分别通过 $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 以及 $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ 在硝酸溶液中反应后烧结的方法得到 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 粉末样品^[43-45]，其中氧空位约为 1%。通过高压氧环境退火可以降低氧空位^[46]。在氧空位较少的样品中， $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 样品呈金属性， $\delta > 0.08$ 时样品会呈现弱绝缘甚至绝缘性。 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 粉末样品在磁化率上展示出顺磁性、低温磁化率明显上升，可能由氧空位的局域电子导致^[47-49]。中子衍射和核磁共振等实验方法对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 粉末样品的研究中没有发现长程

磁有序^[50, 51]。2001年和2008年, G. Q. Wu和T. Hosoya等人还分别对粉末样品开展了1.45 GPa和18.5 GPa压力下的电输运测量, 除导电性提升外并无其他性质明显改变^[48, 52]。

生长单晶样品对于材料的物性研究至关重要。利用高压光学浮区炉调节氧气压力可以生长不同相 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3, \infty$)单晶^[54]。镍的价态越高, 需要的氧压越大, 其中 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 相的氧压范围最窄, 约为10—18 bar。需要说明的是, 即使在合适的氧压范围也容易出现 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 与 La_2NiO_4 或 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的混合相。刘增家等人通过高压光学浮区法生长的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 可以得到毫米量级的单晶, 电阻呈现金属性、50 K以下磁化率上翘被抑制, 说明氧空位明显降低。电阻在110 K左右呈现明显的转折, 可能对应电荷密度波等相变。对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品进一步的电学、磁学、比热测量均发现在153 K存在另一个较弱的转折。类似的转折在 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 和 LaNiO_3 中150 K附近也存在, 可能是和自旋相关的演生序, 目前还无法完全排除是杂相的影响^[53], 如图2所示。

压力对材料的物理性质有很强的调控作用。

孙华蕾等利用金刚石对顶砧技术使用立方氮化硼作为传压介质测量 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品在压力下的电阻, 如图3(a)所示: 低压下呈现弱绝缘性质, 随着压力升高到10 GPa附近出现金属化, 继续增加压力到14 GPa, 电阻在80 K以下明显下降。增加磁场, 80 K以下的电阻明显增强, 与铜氧化物超导体中磁场对超导的抑制导致的电阻增强行为相似。如果换成硬度更低的KBr作为传压介质, 压力更加均匀, 在18.9—43.5 GPa压力测量范围内电阻特性展现出明显的非常规超导行为: 临界温度以上电阻呈线性, 表现为奇异金属态; 78 K以下电阻快速下降; 转变温度以下电阻恒定(图3(b), (d))。这里转变温度以下电阻不为零的现象可能与压力或样品不均匀有关^[55]。类似的高压诱导超导态电阻不为零的情况在 BaFe_2S_3 中也出现过, 最终改用液体传压介质即测量到了零电阻^[56]。然而利用金刚石对顶砧技术测量, 在15 GPa以上使用液体传压介质, 技术上是比较有挑战的。确定超导电性需要测量迈斯纳效应, 即测量样品的抗磁性。这对于15 GPa以上的测量同样难以达到。孙华蕾等利用交流磁化率单锁相方法测量了

金刚石对顶砧高压包内样品磁化强度随温度变化导致的感应线圈电压变化。实验中确实在电阻出现明显下降的温度观测到了感应线圈输出电压的明显下降, 而该变化在压力没有达到超导范围时没有显现(图3(c))。由此, 可以说明通过交流磁化率测量到的信号转折起源于超导态的抗磁性^[55]。结合电阻和磁化率的测量结果, 可以说明, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品在压力下出现了80 K的超导相变。使用金兹堡—朗道方程

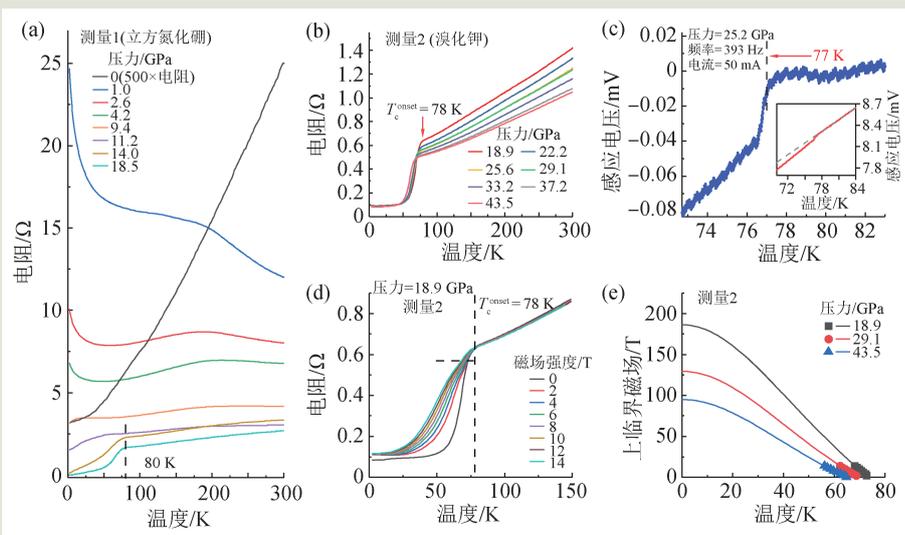


图3 高压诱导的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品超导电性 (a, b)样品1和样品2电阻曲线随压力的变化。样品1和2分别采用立方氮化硼和溴化钾为传压介质, 并且分别在14.0 GPa和18.9 GPa时显示出临界温度为80 K和78 K的电阻下降; (c) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的高压交流磁化率随温度变化扣除线性背景的曲线(25.2 GPa), 插图为未扣除背景原始数据; (d, e) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶超导临界温度附近电阻随外磁场变化的曲线(18.9 GPa), 以及依据金兹堡—朗道方程拟合得到的不同压力的上临界磁场^[55]

拟合不同压力下超导态的上临界磁场，结果在 100—200 T 之间 (图 3(c))。

根据中子衍射确定的结构^[50]， $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在常压下为正交结构(空间群： $Amam$)，组成双镍氧层的 NiO_6 八面体在 c 方向形成 168° 角。根据同步辐射 X 射线测量结果，其晶格常数在压力下减小，晶格散射峰向高角度偏移。然而，在 10—18 GPa 范围内，散射峰偏移比例明显不同，预示着可能出现了结构相变。压力下晶格一般会向高对称方向转变^[55]。用空间群为 $Fmmm$ 的正交结构可以很好地拟合 18 GPa 以上的 X 射线衍射数据。两种结构的主要差别是在 c 方向 Ni-O-Ni 角度由 168° 转变为 180° 。通过理论计算 $Amam$ 和 $Fmmm$ 两种结构对应的焓，10 GPa 以下 $Amam$ 能量更低，20 GPa 以上 $Fmmm$ 能量更低，与实验结果一致。因此可以推断，高压导致相变后的结构空间群为 $Fmmm$ ，如图 4 所示。

通过实验精修的结构，借助密度泛函理论计算 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在不同压力下的电子结构，可以了解其超导态的性质。常压下 Ni 的 $3d_{x^2-y^2}$ 能带和 O 的 $2p$ 轨道穿过费米面，导电电子主要由 $3d_{x^2-y^2}$ 能带贡献；而 $3d_{z^2}$ 的能级劈裂，其中一个在费米面以下 50 meV 处，另一个在费米面以上。如图 5 所示，在 29.5 GPa 压力下，电子能带的主要变化是处于费米面以下 $3d_{z^2}$ 的能级被抬高并穿过费米面，形成等效的空穴掺杂^[55, 57]。这与 MgB_2 超导时对应的 σ 键金属化有相似之处^[58]。如果从镍离子电子排布的角度理解，对于双 NiO 层结构，两个镍共有 15 个电子，其中 t_{2g} 轨道容纳 12 个电子， e_g 轨道容纳 3 个电子。

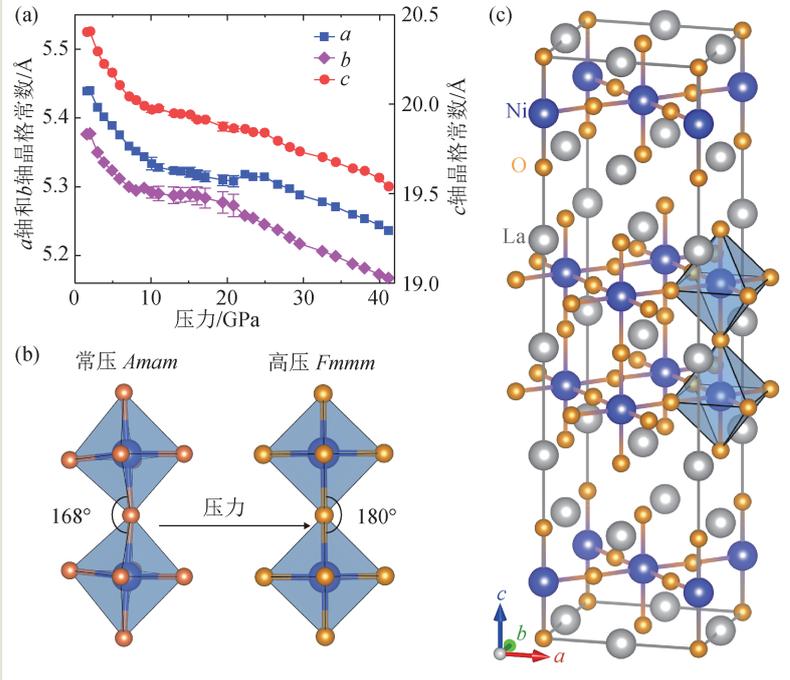


图 4 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在高压下的晶体结构演化 (a)由结构精修得到的晶胞参数随压力的演化；(b)相邻两个 NiO_6 八面体层形成的 Ni-O-Ni 夹角由常压时的 168° 转变为高压时的 180° ；(c) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的正交晶系结构^[55]

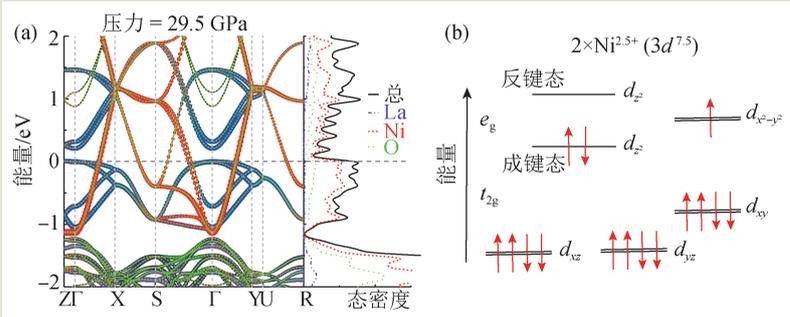


图 5 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电子能带结构 (a)理论计算压力为 25.9 GPa 的能带结构。图中不同轨道能带由不同颜色区分，轨道权重用曲线粗细表示。图右侧展示了态密度分布，不同原子的贡献由不同颜色区分；(b)双层 NiO_6 八面体结构中由两个相邻 $\text{Ni}^{2.5+}(3d^{7.5})$ 形成的能级及电子排布^[55]

沿 c 方向，Ni-O-Ni 分别为成键态和反键态，将 $3d_{z^2}$ 能级劈裂，其中处于低能级的成键态 $3d_{z^2}$ 能级占据 2 个电子， $3d_{x^2-y^2}$ 轨道仅占据一个电子。对于 $3d_{z^2}$ 轨道电子来说为半占据，因此电子关联较强，形成了自旋单态；对于 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道电子来说为 $1/4$ 占据，电子关联较弱，不会形成长程磁结构。一种可能的唯象解释是， $3d_{x^2-y^2}$ 轨道电子通过洪特耦合或跳跃(hopping)经 $3d_{z^2}$ 轨道电子形成相干的库珀电子对，产生超导电性。

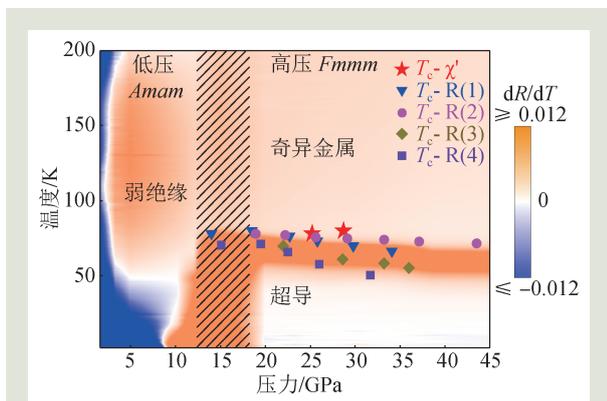


图6 压力下高温超导体 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的超导临界温度相图。图中背景色指代的数值及正负由电阻对温度的一阶导数定义。超导温度以上颜色较为均一的区域对应着呈现线性电阻的奇异金属态^[5]

5 总结

如图6所示, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在压力下出现超导电性, 最高温度达到 80 K, 超过液氮沸点。液氮温区镍氧化物超导体的发现具有重要意义。一方面, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中镍的平均价态为 +2.5 价, 远离此前理论预期出现超导电性的 +1 价; 另一方面, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 粉末样品已经合成超过 40 年, 并被广泛研究, 但是包括高压方面的测量在内, 并没有重要的物理性质发现。自铜氧化物高温超导体被发现后, 经过 37 年的研究, 还没有其他氧化物体系超导临界温度可以达到液氮温区。从材料体系上看,

参考文献

- [1] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. *Phys. Rev.*, 1957, 108: 1175
- [2] 单鹏飞, 王宁宁, 孙建平等. *物理*, 2021, 50: 217
- [3] Ying J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2023, 130: 256002
- [4] He X *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2023, 40: 107403
- [5] 焦琳. *物理*, 2020, 49: 586
- [6] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R *et al.* *Nature*, 2015, 518: 179
- [7] Hosono H *et al.* *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2015, 16: 033503
- [8] Ortiz B R *et al.* *Phys. Rev. Mater.*, 2021, 5: 034801
- [9] Wu W *et al.* *Nat. Commun.*, 2014, 5: 5508
- [10] Cai W *et al.* *Phys. Rev. B*, 2020, 102: 144525
- [11] Bao J K *et al.* *Phys. Rev. B*, 2015, 91: 180404
- [12] Cheng J G *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 114: 117001
- [13] Foo M L *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92: 247001
- [14] Tegel M, Bichler D, Johrendt D. *Solid State Sci.*, 2008, 10: 193
- [15] Neilson J R *et al.* *Phys. Rev. B*, 2012, 86: 054512
- [16] Sarrao J L *et al.* *Nature*, 2002, 420: 297
- [17] Bendnorz J G, Muller K A. *Z. Phys. B-Condensed Matter*, 1986, 64: 189
- [18] Wu M K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58: 908
- [19] Schilling A, Cantoni M, Guo J D *et al.* *Nature*, 1993, 363: 56
- [20] Gao L *et al.* *Phys. Rev. B*, 1994, 50: 4260
- [21] Ca H, Cu O. *Europhys. Lett.*, 2005, 72: 458
- [22] Kamihara Y *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128: 10012
- [23] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 3296
- [24] Chen X H *et al.* *Nature*, 2008, 453: 761
- [25] Stewart G R. *Rev. Mod. Phys.*, 2011, 83: 1589
- [26] Chen C *et al.* *Nat. Phys.*, 2020, 16: 536

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 是与 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜样品完全不同的一个超导体, 而且超导临界温度大幅提高; 从磁性上来看, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 为顺磁性, 与其他非常规超导体具有反铁磁结构的母体明显不同; 根据关联强度区分, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 为强关联电子体系; 从能带结构上看, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 比铁基超导体更为简单。综合以上信息, 镍氧化物高温超导电性的发现给研究人员带来了全新的材料体系和理解高温超导电性的视角, 必将对破解高温超导机理起到重要作用。根据目前的实验结果, 样品均匀性还不高, 仅有部分样品在高压下超导。例如, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶样品中可能混有 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 相, 少量氧空位依然存在。氧空位可能是导致部分 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 单晶样品不超导的原因。之前人们没有在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 粉末样品高压研究中发现超导电性应该也是由于氧空位所致。因此, 实验方面对于镍氧化物高质量 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 纯相单晶样品的生长、氧含量的精确调控和测量、高压下多途径的物性表征还需要大量研究工作。如果双层镍氧化物体系可在常压下调控出 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在高压状态的电子结构, 将很有可能出现常压高温超导。通过对体材料的化学掺杂或者对薄膜样品的应力调控是可能的实现途径。镍氧化物超导体在样品生长和高压测量方面相较铜氧化物和铁基超导体更加困难, 但是在液氮温区超导临界温度的驱动下, 镍氧化物高温超导电性的研究一定会很快取得进展!

- [27] Scalapino D J. *Rev. Mod. Phys.*, 2012, 84: 1383
- [28] Dai P. *Rev. Mod. Phys.*, 2015, 87: 855
- [29] Wang M *et al.* *Nat. Commun.*, 2013, 4: 2874
- [30] 向涛, 薛健. *物理*, 2017, 46: 514
- [31] Wold B A, Banks E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79: 4911
- [32] 李庆, 闻海虎. *物理*, 2022, 51: 633
- [33] Zhang J, Tao X. *Cryst. Eng. Comm.*, 2021, 23: 3249
- [34] Rice T M. *Phys. Rev. B*, 1999, 59: 7901
- [35] Li D *et al.* *Nature*, 2019, 572: 624
- [36] 李丹枫. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2021, 51: 047405
- [37] Zhang Q H, Zhu Z H, Uwatoko Y *et al.* *Nat. Commun.*, 2022, 13: 4367
- [38] Ding X *et al.* *Nature*, 2023, 615: 50
- [39] Pan G A *et al.* *Nat. Mater.*, 2022, 21: 160
- [40] Zhou X *et al.* *Adv. Mater.*, 2022, 34: 2106117
- [41] Lu H *et al.* *Science*, 2021, 373: 213
- [42] Brisi C, Vallino M, Abbattista F. *J. Less-Common Met.*, 1981, 79: 215
- [43] Drennan J, Tavares C P, Steele B C H. *Phys. Today*, 1982, 35: 111
- [44] Ram R A M, Ganapathi L, Ganguly P *et al.* *J. Solid State Chem.*, 1986, 63: 139
- [45] Carvalho M D *et al.* *J. Mater. Chem.*, 1997, 7: 2107
- [46] Zhang Z, Greenblatt M, Goodenough J B. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, 108: 402
- [47] Taniguchi S *et al.* *J. Phys. Soc. Japan*, 1995, 64: 1644
- [48] Wu G, Neumeier J J, Hundley M F. *Phys. Rev. B*, 2001, 63: 245120
- [49] Poltavets V V, Lokshin K A, Egami T *et al.* *Mater. Res. Bull.*, 2006, 41: 955
- [50] Ling C D, Argyriou D N, Wu G *et al.* *J. Solid State Chem.*, 1999, 152: 517
- [51] Toubi Y, Essehli R, Dušek M *et al.* *J. Phys. Chem. Solids*, 2001, 62: 195
- [52] Hosoya T *et al.* *J. Phys. Conf. Ser.*, 2008, 121: 052013
- [53] Liu Z *et al.* *Sci. China Physics, Mech. Astron.*, 2023, 66: 217411
- [54] Zhang J *et al.* *Phys. Rev. Mater.*, 2020, 4: 83402
- [55] Sun H *et al.* *Nature*, 2023, 621: 493
- [56] Takahashi H *et al.* *Nat. Mater.*, 2015, 14: 1008
- [57] Pardo V, Pickett W E. *Phys. Rev. B*, 2011, 83: 245128
- [58] 高森, 卢仲毅, 向涛. *物理*, 2015, 44: 421

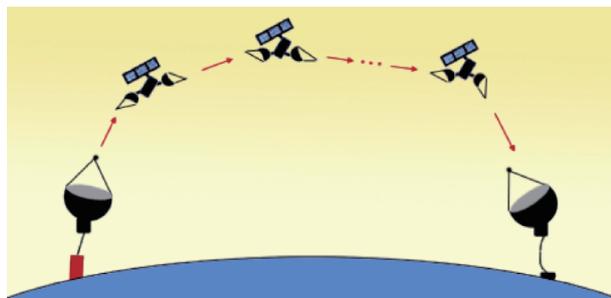
· 物理新闻和动态 ·

用卫星链路进行全球量子通信

长距离量子通信可以通过在太空中直接发送光来实现——用轨道卫星作为光学透镜实现链路。

量子信息的远距离传输是开发全球量子网络必须解决的问题，但是光量子比特传输通常采用光纤，它在长距离上存在固有的高光子损耗。为了解决这个问题，加拿大卡尔加里大学的 Sumit Goswami 和中佛罗里达大学的 Sayandip Dhara 提出了通过卫星网络实现远距离量子信息中继。

该方案利用近地轨道卫星实现链路。每颗卫星都配备有一对反射望远镜，其中一个望远镜接收光量子



比特，并用另一个望远镜继续传输，从而在长距离上让光子绕过地球曲率，同时也可以控制光束发散，减小光子损失。这类似于在实验室的光学平台上利用光学元件来调整光的传播。

模拟表明，在间隔 120 km 的卫星间利用直径 60 cm 的望远镜可以消除传输光束发散的损失。在 20000 km 的传输距离上，总损耗(反射损耗、对准和聚焦误差等)可以比几百公里光纤的损耗低几个数量级。如果用超高反射率望远镜可以进一步减少这种损失。

Goswami 和 Dhara 基于这样的设计研究了两种协议。一种是两个纠缠光子从卫星源发射并沿相反方向传输；另一种是源和探测器都在地面上，而量子比特单向传输。尽管存在大气湍流，但后者表现良好，并且具有量子设备可放置于地面上的优势。

(王树峰 编译自 *Physics*, August 18, 2023)