

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

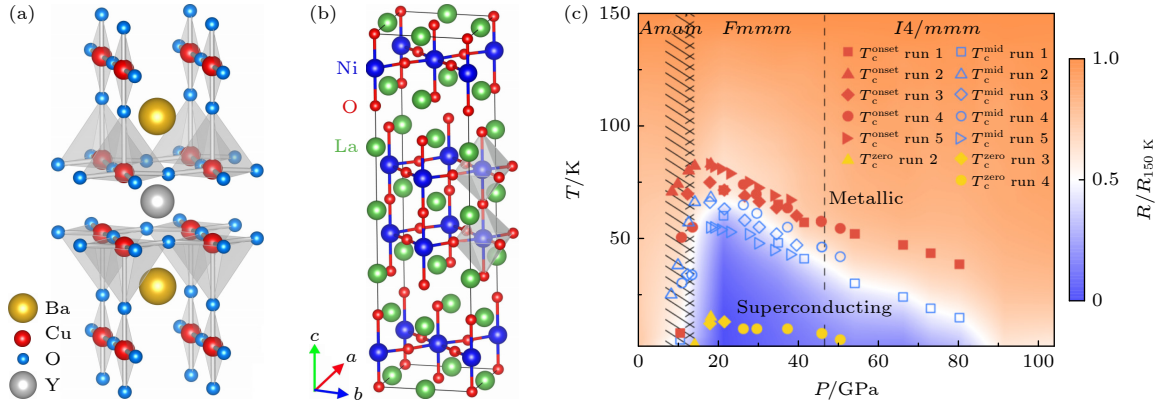


图 1 (a) 铜氧化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 超导体的晶体结构; (b) 镍氧化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导体的晶体结构; (c) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导体压力下的超导相图^[29]

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, 体块的无限层超导体仍然还在寻找之中, 其配对机理和超导理论的研究也还在发展之中^[23-25]. 2023 年, 镍基超导的研究出现了另一个新突破, 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, 其物理基本构成单元是两个准二维 NiO_2 面, 两个 NiO_2 面由层间 $\text{Ni}-3d_{z^2}$ 轨道和 $\text{O}-2p_z$ 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 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道和 $3d_{z^2}$ 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, $3d_{z^2}$ 轨道能量可比 $3d_{x^2-y^2}$ 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 ($3d_{x^2-y^2}$ 和 $3d_{z^2}$) 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 ($3d_{x^2-y^2}/3d_{z^2}$ 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, 而非不同位置镍价态涨落的平均值. 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可能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^[55–57] 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] 发现电阻曲线在 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^[2,76]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, $3d_{z^2}$ 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]经过进一步的DFT计算和理论分析,提出了一个 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导的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 $3d_{z^2}$ 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

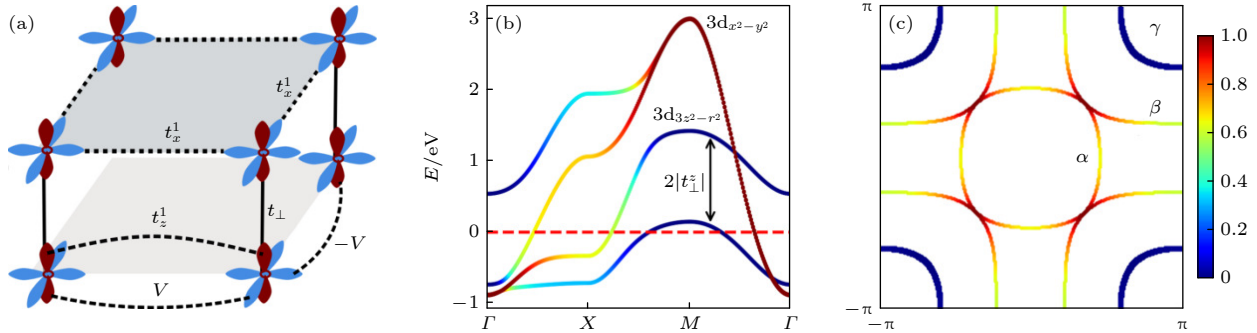


图2 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的电子轨道结构与能带 (a) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的双层 NiO_2 面结构示意图,红色图形代表 $3d_{z^2}$ 轨道,蓝色图形代表 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道,在此图中几个重要的电子跃迁被标识出来, V 代表面内 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道和 $3d_{z^2}$ 轨道的杂化, $t_{\perp}$ 代表 $3d_{z^2}$ 电子之间的层间跃迁, t_x^1 是 $3d_{x^2-y^2}$ 电子面内最近邻跃迁, t_z^1 是 $3d_{z^2}$ 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 $3d_{z^2}$ 轨道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 σ 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

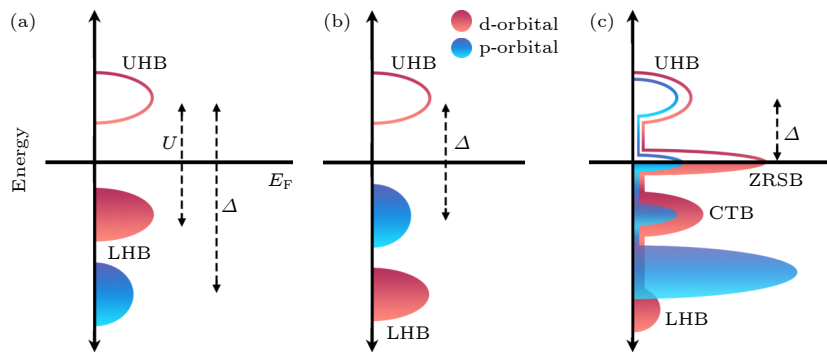


图 3 Mott-Hubbard 绝缘体和 charge-transfer 绝缘体示意图 (a) 大 U 极限下的 Mott-Hubbard 绝缘体; (b) 大 U 极限下的 charge-transfer 绝缘体; (c) 在实际材料中考虑掺杂形成 d-p 关联电子态的电荷转移型关联电子能态, 在费米面附近, Zhang-Rice 单态能带出现, 其中 UHB 代表上哈伯德带, LHB 代表下哈伯德带, CTB 代表电荷转移带, ZRSB 代表 Zhang-Rice 单线带, E_F 代表费米能级, Δ 表示电荷转移能隙

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, 其可能具有轨道内的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] 研究了双层双轨道 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 成键能带的金属化作为超导前提. 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.

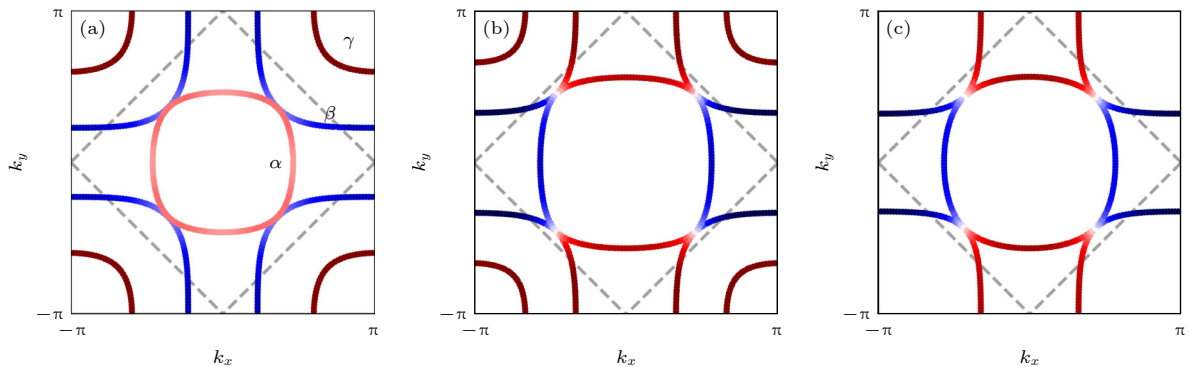


图 4 一些不同超导对称性的配对能隙函数投影到 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 费米面上的图示 (a) $s_{\pm}$ 波, (b) $d_{x^2-y^2} + is_{\pm}$ 波, (c) $d_{x^2-y^2}$ 波, 红色表示正的配对能隙符号, 蓝色表示负的配对能隙符号, 白色代表配对能隙为零的节点区域; 注意当系统有多种不同实空间电子配对键 (pairing bonds) 共存时, 能隙函数可能会比图示的更复杂, 能隙节点的位置也可能变化^[109].

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 $I4/mmm$ 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. 但是还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. supr-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. supr-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. supr-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. supr-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. supr-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. supr-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. supr-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. supr-con]
- [139] Shi L, Luo Y, Wu W, Zhang Y 2025 arXiv: 2503.13197 [cond-mat. supr-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. supr-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



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

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 177403 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250711

CSTR: 32037.14.aps.74.20250711

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250711>

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

新型非常规超导体 UTe_2 的单晶生长方法研究进展

Advances in single crystal growth methods for novel unconventional superconductor UTe_2

物理学报. 2025, 74(8): 087401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241778>

镍基超导体中电荷序的实验研究进展

Experimental research progress of charge order of nickelate based superconductors

物理学报. 2024, 73(19): 197104 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240898>

常压下双层结构镍氧化物薄膜高温超导电性的发现与研究展望

Ambient-pressure Ruddlesden-Popper bilayer nickelate superconductors: From discovery to prospects

物理学报. 2025, 74(9): 097401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250331>

高温超导: 推动量子多体理论革命的引擎

High-temperature superconductivity: A driving force for the revolution in quantum many-body theory

物理学报. 2025, 74(7): 077403 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250313>

自旋涨落与非常规超导配对

Spin fluctuations and unconventional superconducting pairing

物理学报. 2021, 70(1): 017408 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202180>

探索非常规高温超导体

Searching for new unconventional high temperature superconductors

物理学报. 2021, 70(1): 017101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202122>