



## 发现一类不同寻常的铜基高温超导新材料

铜氧化物高温超导体（简称铜基超导）是常压条件下迄今转变温度最高的超导材料体系，对它的微观机制破解入选《Science》125个重大科学难题，目前依然是凝聚态物质科学最大的谜团和挑战之一。由于铜基超导体很强的Jahn Teller效应和层间库伦作用，沿c方向的铜氧键长大于铜氧平面内的键长，导致基本电子构型的铜氧六配位八面体呈现拉伸状态。对于拉伸型的配位结构，铜的3d  $x^2-y^2$  轨道位于 $3z^2-r^2$ 轨道之上，且和面内氧的2P轨道强烈杂化。这个图像构成对铜基超导材料认识的出发点(参阅：Keimer et al **Nature** **518**, 179~186 (2015))。

中国科学院物理研究所/北京凝聚态物理国家研究中心极端条件物理重点实验室靳常青研究员与合作者长期开展铜基超导材料新结构的设计和高压合成，研究对象集中在铜和碱土氧化物体系，这是能够形成铜基超导基本结构的最简单化学组分。选择这个简单组分的独到之处在于既可聚焦产生铜基超导的核心要素，又可回避铜基超导材料在常压制备需要的稀土、铋、汞等昂贵和有毒元素，有助于新材料的进一步应用拓展。运用高压高温制备技术，他们相继发现了“铜系”(Physica C 223, 238 (1994); Phys. Rev. B 61, 778(2000)); 中国科学48, 87405 (2018))、“顶角氧”掺杂系(Nature 375, 301(1995); Phys. Rev. B 74, 100506(R) (2006); Phys. Rev. B 80, 94523 (2009)(Editor's Suggestion))等具有新结构的铜基超导材料体系。其中“铜系”超导材料的 $T_c$ 可高达118 K，并入选“科学通报”纪念液氮温区超导材料发现30周年纪念专辑的封面(科学通报 62, 3947 (2017))，团队20余年围绕铜基超导新材料的系统研究在国际上已形成自己的特色。

通过十万巴级超高氧压合成技术的创新(MRS Advances 2, 2587 (2017))，靳常青指导研究生李文敏制备发现了一类全新的超导材料 $Ba_2CuO_{4-y}$ 。这是目前唯一呈现压缩型铜氧局域配位的铜基超导材料。对于压缩型配位构型，铜的3d  $3z^2-r^2$ 轨道将位于 $x^2-y^2$ 轨道之上，显著有别于“传统”拉伸型配位的轨道序。X射线吸收谱实验表明， $Ba_2CuO_{4-y}$ 超导体处于超过掺杂区，对应“传统”铜基超导体的非超导相区。现有主流理论认为，压缩型配位构型、超过掺杂载流子浓度、以及可能的特殊的面内结构都不利于超导， $Ba_2CuO_{4-y}$ 仍然表现出了具有高达73K的超导转变温度。与基本晶体结构相同，具有正常轨道序的 $La_2CuO_4$ 体系相比， $Ba_2CuO_{4-y}$ 的 $T_c$ 提高了80%以上。这些实验现象表明，不同于以往传统类型， $Ba_2CuO_{4-y}$ 属于一类全新的铜基超导材料。以上工作近期发表在美国科学院院刊上(W. M. Li et al. **Proceedings of the National Academy of Sciences** **116**, 12156 (2019))。美国科学院院士、巴丁奖得主，著名超导理论专家Scalapino教授以“高温超导家族不同分支”(“A different branch of the high  $T_c$  family”)为题，在同期撰写专题评介(这个材料具有短的顶角氧距离和超过掺杂以等特性，意味着它属于铜基高温超导材料不同分支，对现有众多高温超导机制提出挑战：Nevertheless, the remarkably high  $T_c$  of this highly overdoped cuprate with its short Cu apical O separation and its O vacancies in the  $CuO_2$  plane suggest that it is a member of a different branch of high  $T_c$  cuprate materials, which challenges the basic tenants of many high  $T_c$  theories)。美国国家标准局 Q.Z.Huang教授、德国马普物理化学研究所 Z.W.Hu教授、美国哥伦比亚大学Uemura教授在中子衍射、光电子吸收谱和uSR谱等实验表征上给予密切合作，美国佛罗里达大学Stewart教授、日本东京大学Uchida教授参与了实验结果讨论；研究工作得到国家重大研发计划和基金委重大国际合作项目的资助。

论文全文链接：

[www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1900908116](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1900908116)；

[www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1907649116](http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1907649116)

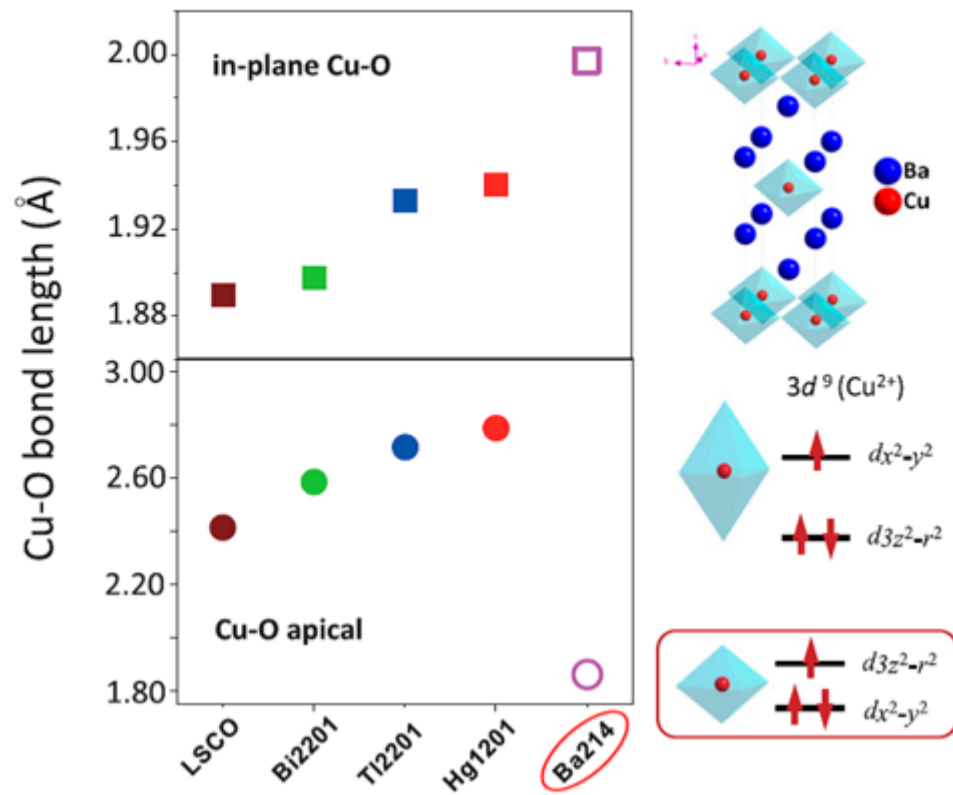


图1. 具有单层铜氧面结构的铜基超导材料的面内氧和顶角氧的铜氧键长、铜氧配位构型、铜的3d  $x^2-y^2$ 和 $3z^2-r^2$ 轨道相对顺序。其中La系、Bi系、Tl(Hg)系的顶角氧距离大于面内铜氧键长，呈现拉伸型铜氧六配位构型，导致 $3dx^2-y^2$ 轨道居于 $3dz^2$ 轨道之上。Ba214的面内铜氧键长大于顶角氧距离，形成目前唯一的压缩型铜氧配位构型，导致 $3dz^2$ 轨道居于 $3dx^2-y^2$ 轨道之上。

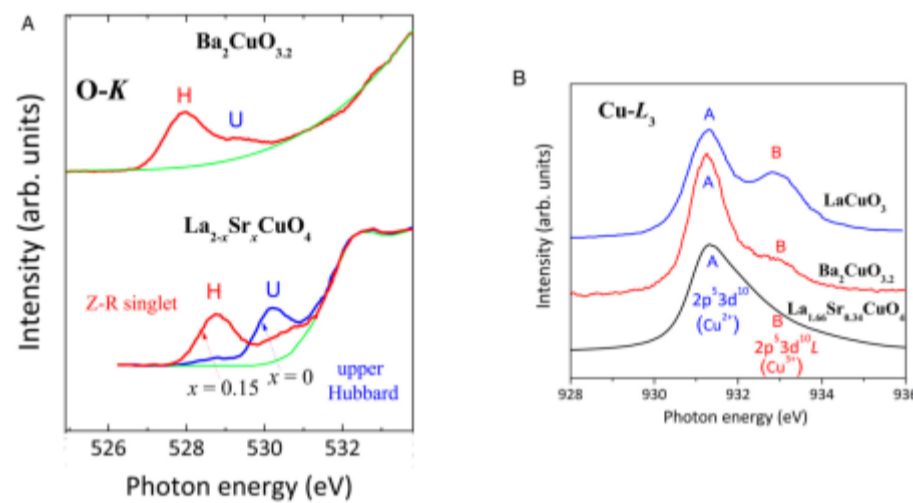


图2. 通过X射线吸收谱测得掺杂浓度。(A) Ba214 and LSCO [ $x = 0$  (blue) and  $0.15$  (red)]的氧K边吸收谱，U和H分别源于O1s芯能级至铜的上Hubbard带和掺杂空穴态，对应于 $\text{Cu}^{2+}$ 态和 $\text{Cu}^{3+}$ 态 (即Zhang Rice单态)。(B)  $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3.2}$ 、过掺杂的LSCO ( $x = 0.34$ )和 $\text{LaCuO}_3$ 的铜L边吸收谱，表明 $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3.2}$ 铜的价态处于超过掺杂状态。