

SSRF 在凝聚态物理中的应用

黄耀波 何建华

(中国科学院上海高等研究院 201204)

上海光源(Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF)是我国第一台工作于中能量范围(3.5 GeV)的第三代同步辐射实验平台。从2009年正式开放至今已过去了十个春秋。十年来,SSRF 服务了来自全国500多家高校、科研院所、医院和企业的两万多名用户,其大规模、高强度的用户实验,极大地支持了我国生命科学、物理、材料、化学等学科的发展,支撑我国科学家取得了一大批高水平研究成果,成为我国多个学科领域前沿研究和高技术发展不可或缺的实验平台。

凝聚态物理学是当今物理学最大的分支学科,经过半个世纪多的发展,凝聚态物理已成为物理学中最重要、最丰富和最活跃的学科,在诸如半导体、磁学、超导体等许多学科领域中的重大成就已在当代高新科学技术领域中起关键性作用。同时,凝聚态物理也是上海光源用户开展的众多研究领域中十分重要的一个。借助于强大的X射线同步辐射的光电子能谱、衍射、成像、吸收谱等实验方法,上海光源用户在拓扑材料、高温超导、过渡金属氧化物、热电材料、玻璃态物质、磁性材料等多个方向开展了持续深入的探索,取得了一系列具有国际影响力的重要突破,为我国相关领域的发展和保持在个别领域的国际领先优势起到了重要的推动作用。本文挑选了具有代表性的成果来展示SSRF在凝聚态物理中的重要应用。

一、拓扑材料中的新奇费米子态

拓扑材料是一大类具有奇异性质的材料,最早

发现于一种具有表面导电性的绝缘体——“拓扑绝缘体”中。近几年来,随着人们对它们的了解越来越深入,更多形形色色的类似材料相继被发现,例如“拓扑半金属”、“拓扑超导体”等。在这种材料中,电子因为相互之间的作用而表现出来的行为与宇宙中的费米子类似,人们于是也用相同的数学和物理模型来描述和研究他们。角分辨光电子能谱(Angle-resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES)便是一种用于探索固体材料中费米子态的强大工具。

ARPES是研究材料中的电子的能量与动量关系的实验方法。它根据“光电效应”的原理,通过测量从材料逸出的光电子的速度和角度,来研究材料内电子的能态信息。针对凝聚态物理中的奇异物性研究,在财政部的支持下,上海光源联合中科院物理所、中科院大连化物所从2010年开始建设“超高分辨宽能段光电子实验系统”(简称“梦之线”,位于BL09U)。其优异的能量分辨率和超宽的能量覆盖达到了世界先进水平^①。

借助于BL09U的宽能段和高分辨优势,来自中国科学院物理所、中国人民大学、复旦大学、武汉大学等用户在拓扑材料电子结构研究取得了一系列重大突破,包括“实验发现外尔费米子”、“三重简并费米子”、“非传统手性费米子”等,掀起了发现新型费米子的热潮。这些重要的发现,源于物理和数学家在研究宇宙基本粒子的探索中建立起来的理论模型。

宇宙中的基本粒子可以分为玻色子和费米子,其中费米子共有三种,分别是(以三位科学家的名字命名)狄拉克(Dirac)费米子、外尔(Weyl)费米子和

马约拉纳(Majorana)费米子。狄拉克费米子包括我们熟悉的电子、质子、中子等,而神秘的外尔费米子和马约拉纳费米子一直还没有在高能物理的实验中观测到。在20世纪50年代,物理学家发现固体中的电子受到晶格和电子-电子相互作用而产生的扰动或激发的效果,集体表现得具有粒子性,被称为“准粒子”,它们是基本粒子在固体中的“影子”。2004发现的石墨烯费米面附近的线性能带被证明具有“无质量”的狄拉克费米子类似的行为^②,开启了人们在固体材料中寻找新型费米子的新世界的大门。

2015年初,在前期研究基础上,中国科学院物理所的理论研究团队翁红明、方忠、戴希研究员小组预言了具有外尔半金属态的一类化合物砷化铋(TaAs),在意识到这类材料的重要性之后,物理所的陈根富研究员很快制备出了高质量的单晶,随即丁洪、钱天研究员小组利用“梦之线”的ARPES,成功在该晶体的电子结构中观测到了外尔费米子态的特征:表面态上的费米弧^③(如图1所示),外尔费米子终于以不同于常规基本粒子的姿态,在固体材料中展现在科学家面前,而中国科学家团队也成为最早发现外尔费米子态的研究组之一^④。

外尔半金属的证实带来了新的科学问题和未来革新性技术突破的希望。研究人员推测,该类材料能实现低能耗的电子传输,有望解决当前电子器件小型化和多功能化所面临的能耗问题,同时由于外尔费米子态非常稳定,可以用来实现高容错的量

子计算。由于该成果所具有的重要理论意义和潜在的应用价值,发现外尔费米子的一系列工作入选了美国物理学会(APS)2015年物理学“标志性进展”、英国物理学会《物理世界》“2015年十大突破”、“2015年中国科技十大进展新闻”和“2015年十大科学发现”。在2018年,该成果也被美国物理学会纪念《物理评论》系列期刊创刊125周年精选论文集,成为唯一入选的来自中国本土的工作。

受外尔费米子发现的启发,物理学家们继续尝试固体材料中探索新费米子。2016年中科院物理所理论团队预言了在一类具有碳化钨晶体结构的材料中存在所谓“三重简并费米子”态,它是不同于狄拉克费米子和外尔费米子的新型费米子。这种新型费米子态并不是宇宙中可能存在的,原因是晶体材料里的电子处在由原子实构成的晶格中,类似于一个具有周期性的“固体宇宙”,然而实际宇宙中的基本粒子并不受这样的限制,由于二者对称性的不同,理论学家推算在“固体宇宙”中会存在真实宇宙里没有的新费米子态。2017年中科院物理所的丁洪、钱天研究员小组与石友国研究员小组、翁红明、方忠研究员小组合作,借助于“梦之线”和瑞士光源的ARPES,成功解析出具有该类晶体结构的磷化铋单晶的电子结构,并观测到了三重简并点,首次证实了这种奇异的“三重简并费米子”态^⑤。该研究团队继续对类似结构的碳化钨进行更细致的能带测绘,除了观察到体态中的三重简并点,同时也

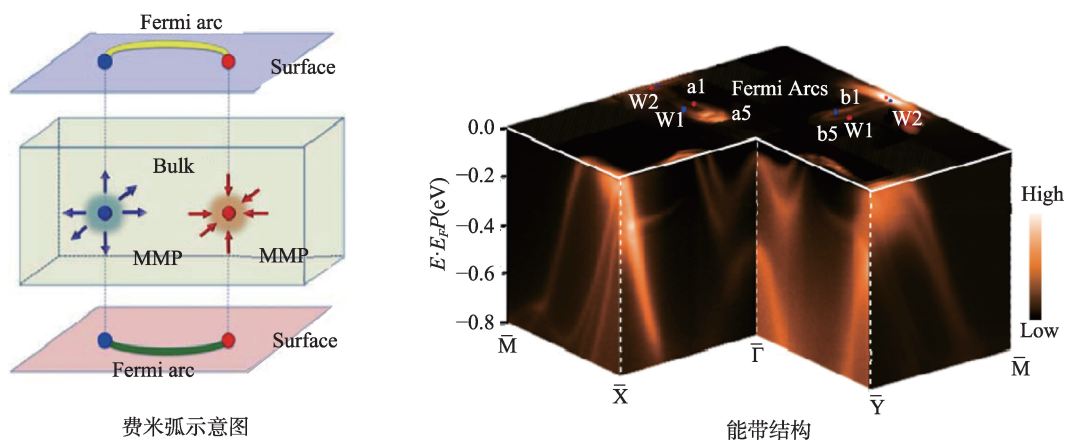


图1 利用上海光源“梦之线”首次在固体材料砷化铋中观察到外尔费米弧表面态(图片引自文献^③)

发现了费米弧表面态,完整地确定了该家族三重简并半金属态的拓扑性质^⑥。

三重简并费米子的发现对于促进人们认识电子拓扑物态,发现新奇物理现象,发展新型电子器件,以及深入理解基本粒子性质都具有重要的意义。该成果入选2017年中国十大科技进展新闻、中国十大科学进展和2017年中科院科技创新亮点成果。

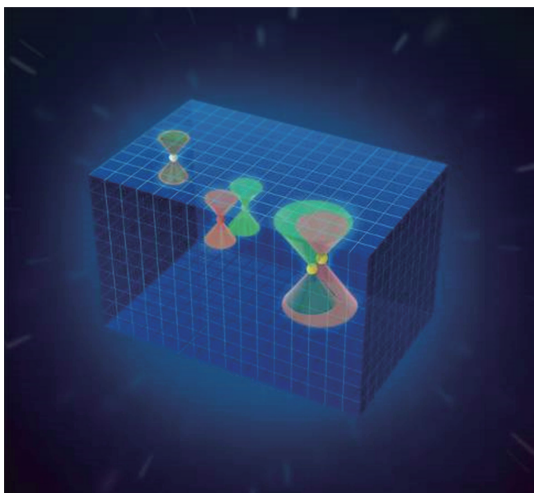


图2 固体材料中实验发现的三种费米子:四重简并的狄拉克费米子(左)、两重简并的外尔费米子(中)、三重简并的新型费米子(右)(图片引自http://www.iop.cas.cn/xwzx/kydt/201706/t20170621_4816358.html)

二、超导材料在高压下的奇异物性

超导电性是某些物质在低温下表现出电阻消失、完全抗磁性等有趣现象的性质,最早由荷兰物理学家卡末林·昂内斯在1911年研究金属汞的低温性质时发现。超导体已经广泛地应用于交通、能源、医疗、精密测量和科研等多个领域,为人类的生产生活带来了极大的便利。从微观上说,超导电性是由材料内的晶格、电荷、轨道和自旋的状态及其相互作用所决定的,也可以通过改变它们的外部条件,比如压力、电磁场等,来观测超导性质的相应变化,以及研究超导的产生机理等。

原位高压X射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)便是一种研究材料在高压条件下结构变化的实验方法。将被研究的样品放置在一对金刚石砧面之间(如图3所示),再将这对金刚石放置于X射线光

路上。金刚石由于极其坚硬,可以承受住极高的压力并传递给样品,而研究者就根据穿透过样品的X光的衍射情况,了解它们的晶格形状和尺寸的变化。上海光源光BL15U1光束线搭建了高压微束XRD,专门研究高压条件下物质的结构与性质的演变。利用此装置,来自于中科院物理所、吉林大学等单位的用户开展了铁基超导、高熵合金超导等方面的研究,取得了多项突破性的成果。

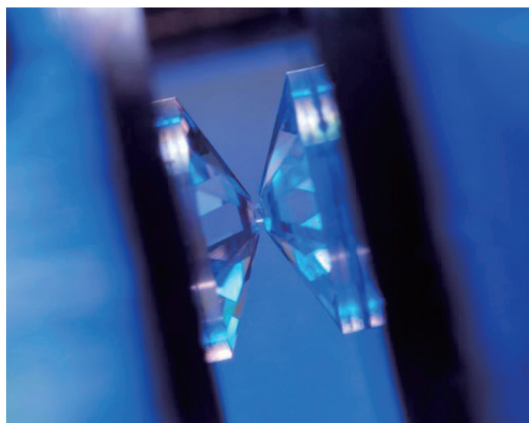


图3 高压XRD研究中使用的金刚石对顶砧(图片引自<https://www.nature.com/articles/d41586-017-08237-x>)

2008年,日本科学家在一种含铁元素的化合物镧铁砷氧中发现了不含铜元素的高温超导^⑦,随后,多个家族的大量的铁基超导化合物如雨后春笋般被持续发现^⑧。2010年中国科学家陈小龙研究员研究组合成了新型的铁基硫族化合物钾铁硒($K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$),它具有的高温超导与很强的反铁磁性共存的反常现象迅速引起广泛地研究兴趣。

为了揭开这种反常现象的原因,中国科学院物理所赵忠贤院士和孙力玲研究员小组与美国卡内基研究院的毛和光院士合作,利用自制的高压-低温-磁场联合测试系统对钾铁硒进行了高压条件下的输运性能和磁性能的研究。他们发现随着压力升高,该材料的超导电性逐渐减弱直至消失,然而当压力超过10万大气压后,材料出乎意料地进入一个新的超导态。它的转变温度(48 K)远高于前一个超导态的导转变温度(32 K),同时也创下了铁基硫族化合物超导转变温度的纪录(如图4所示)。通

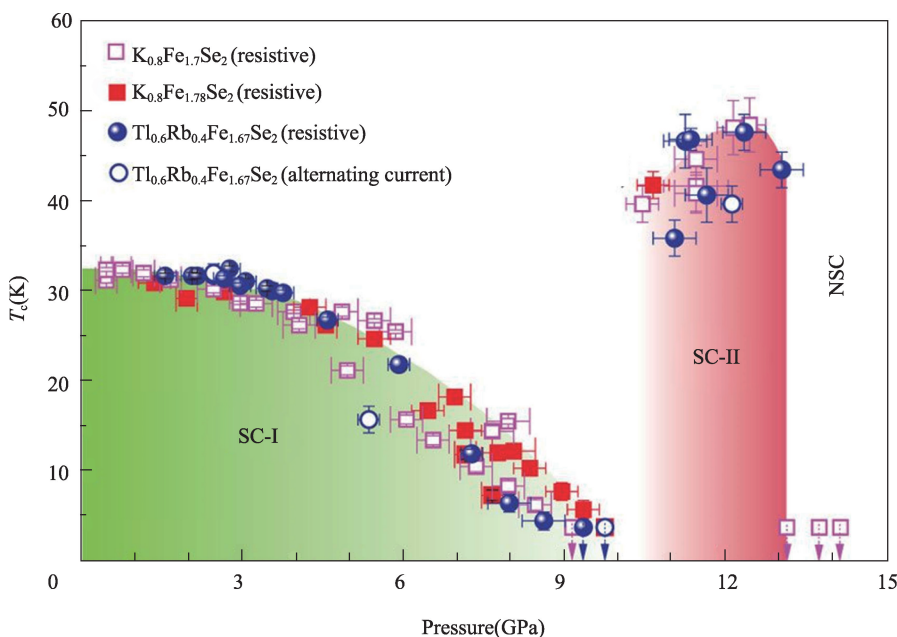


图4 高压实验首次在铁基硫族化合物中发现超导的再现现象。图中横坐标对应着压力的大小,纵坐标代表超导转变温度的高低。标识为SC-I的浅绿色区域代表常压附近出现的超导,随着压力的升高,材料出乎意料地进入一个从未被发现过的浅红色SC-II超导区域,而且SC-II的超导转变温度比SC-I的还高(图片引自文献^⑨)

常,超导转变与晶格结构有紧密联系,为了探索其中的压力对超导态的驱动效果,该研究组与BL15U1线站合作,利用其高压微束XRD,获得了晶体结构与压力关系的直接实验证据。实验发现,该转变过程中没有出现所期待的一级结构相变,表明压力诱发的超导再现现象是在同结构下产生的^⑨;后续研究又证实了上述超导电性的变化与铁元素的空位序密切相关^⑩。这种超导在压力下消失随后又重现的现象在所知的高温超导属于首次被发现,该成果不仅对非常规超导机制提供了宝贵的信息,也为新型超导体探索提供了重要的启发。

原位高压衍射的另一个成功应用的范例是探索“高熵合金”的超导电性。“高熵合金”是20世纪90年代基于对大块非晶合金的研究背景下提出的。它通常由五种或五种以上等原子比或近等原子比的过渡金属元素组成,并且每种元素在晶格点阵上呈无规则的分布,构成具有简单晶体结构的固溶体,从而在热力学上表现为混合熵高。高熵合金具有多方面的优异性质,比如突出的比强度、优异的高温机械性能、低温断裂韧性,以及超导电性^⑪

等,引起了从民用到军用的广泛研究兴趣。

中国科学院物理所的孙力玲研究员组与普林斯顿大学Robert Cava教授研究组合作,对具有超导电性的高熵合金 $(\text{TaNb})_{0.67}(\text{HfZrTi})_{0.33}$ 开展了高压实验。他们发现在1个大气压到高达190万大气压的如此大范围内,材料的超导电性都稳定地存在着;同时,在近100大气压下,虽然体积被压缩了近30%,但是始终没有发生结构相变。该发现为“高熵合金”中的超导机制提供了重要的实验依据,也为超高压等极端条件下服役的超导材料的潜在需求提供了一种候选合金。该结果发表在美国科学院院刊PNAS上^⑫,英国著名的《自然》杂志以“Super-squeezing can't crush this superconductor's powers”为题,在它的亮点成果专栏中作了报道^⑬。

三、过渡金属氧化物的丰富相变

过渡金属氧化物是一大类包含过渡金属和氧元素的材料。由于其内部存在的电荷、自旋、轨道、晶格等多重自由度以及他们之间的复杂相互作用,而表现出极其丰富的物理现象,例如铁电性、铁磁

性、超导体、热电效应、半导体、光电效应、压电效应、磁致伸缩、磁弹性、磁电耦合。由于其独特而丰富的特性,过渡金属氧化物不仅是凝聚态物理、材料、化学等领域的研究热点,同时也被广泛地应用于太阳能电池、交通、磁存储、医疗等众多领域。研究他们对于国民经济发展和新材料探索具有极其重要的意义。

对于过渡金属氧化物,开展对它们结构性质的研究是实现对其物性调控的重要途径,X射线衍射便是直接的实验手段之一。上海光源衍射线站BL14B1集成了同步辐射X射线衍射、反射、散射等先进实验方法,配备了原位氧化物薄膜生长系统,为晶体结构和应变的研究提供了高精度的探测能力。来自南京大学、复旦大学、中国科技大学和新加坡国立大学等单位的研究小组利用此平台,在过渡金属氧化物中极其重要的钙钛矿结构氧化物、巨磁阻氧化物等方向开展了系统地研究,取得了若干重要成果。

钙钛矿结构氧化物是研究得十分广泛的过渡金属氧化物。由于其晶体结构、电子结构和磁性可以方便地设计,成为研究者们实现特定结构和功能器件的实验对象。其中,钽酸铌/钛酸铌的薄膜超晶格是一种人工设计的体系。该体系中的钽酸铌具有磁性,钛酸铌具有超导电性,当两种化学结构合成为钽酸铌/钛酸铌的薄膜超晶格时,表现出对应变的高度敏感性。南京大学吴小山教授研究组借助上海光源BL14B1的高分辨X射线衍射、反射等技术,精确表征了钽酸铌/钛酸铌超晶格的结构和内部应力分布。证明仅仅1个单胞厚度的钽酸铌就已经具有了铁磁性,突破了之前文献报道的4个单胞厚度以上才有铁磁性的极限,这个发现为制备极薄的电极提供了可行的技术路径^⑧。

在过渡金属氧化物的性质研究中,常常需要对材料进行某些化学元素的掺杂来研究材料性质的变化。由于掺入的元素在材料中往往是随机分布的,这便打破了原有的原子规律排布。这种掺杂带来的无序性至今还没有被广泛地研究过,对于巨

磁阻氧化物尤其如此。巨磁阻氧化物被广泛地应用于磁存储材料,由于掺杂元素的空间分布对其物性有直接的影响。复旦大学的沈健教授研究组利用上海光源BL14B1,研究了典型的巨磁阻氧化物 $\text{La}_{1-x-y}\text{Pr}_y\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ (LPCMO)薄膜中的化学掺杂有序性对物性的影响。在样品制备中的过程中,他们人工控制其中的元素Pr的空间排列,生长出了Pr有序排列的LPCMO体系,并与常规条件下Pr原子随机分布的LPCMO薄膜进行比较。结果表明,Pr元素有序排列可以提高体系的铁磁性,使其中的金属-绝缘体相变温度大幅提高近100 K^⑨,该工作为类似电子器件的性能提升带来了重要的启发。

四、其他方向的应用

除了在上述各方向的应用以外,上海光源还为用户提供了X射线成像、X射线吸收谱、X射线光电子显微镜等实验手段,开展在热电材料、玻璃态物质、磁性材料、气体分子的康普顿轮廓等方面的深入研究,取得了丰硕的成果。其中,用户在热电材料和玻璃化转变方面的应用研究对于绿色能源材料的开发和非晶态物理机制理解起到了有意义推动。

热电材料是一种能将热能和电能相互转换的功能材料,主要通过塞贝克效应^⑩和珀耳帖效应^⑪实现废热发电和电能制冷,是一种潜在的绿色能源材料。当前热电材料应用的主要瓶颈是其品质因子很难突破1。最近的研究发现,硒化锡单晶在高温时品质因子达到了创纪录的2.6。由于锡和硒元素在地球上含量丰富,其化合物的合成也非常简便,因而硒化锡被预期有非常广阔的应用前景,理解该材料中高品质因子的机理具有重要的应用价值。

浙江大学物理学系郑毅研究员小组和中国科学院上海微系统所沈大伟研究员小组合作,利用极低温量子输运测量和上海光源“梦之线”的ARPES首次揭示了硒化锡的奇异输运性质,并成功利用“缺陷工程”实现了对该材料电子结构和热电性能的有效调控,为进一步利用能带工程合成和改进高效能热电材料提供了必要依据^⑫。

玻璃化转变的相关研究是上海光源的特色方向。玻璃化转变是凝聚态物理中最重要的问题之一。液体在快速降温时会避免结晶而形成过冷液体,其间伴随着粘滞系数快速增加十几个数量级,最终形成玻璃非晶态。关于玻璃化转变的机制迄今还没有公认的解答。非晶物质实验研究的一个最直接的困难是传统实验手段难以探测其三维微观结构和动力学,而相关信息对理解非晶物质的本质尤为重要。

同步辐射 X 射线计算机断层成像(CT)能够高效、无损地获得玻璃非晶态的三维结构。在过去几年中,上海交通大学王宇杰教授利用上海光源 X 射线成像及生物医学应用光束线站(BL13W1)的同步辐射高速 CT 成像技术,对三维颗粒堆积体系的玻璃化转变的结构和塑性等开展了系统研究,解决了长期以来人们一直在寻找的玻璃化转变中的有序玻璃态结构^⑨。同时,利用颗粒堆积的实空间成像实验,他们也解决了长期困惑了金属玻璃研究的一个非整数幂律的现象,揭示了这一非整数幂律的普适性更可能来源于阻塞相变的临界现象^⑩。此外,该研究组还开展了对非晶体系的玻璃化转变中的塑性的研究,获得了三维颗粒体系在剪切过程中的结构演化等微观动力学过程^⑪,为玻璃非晶态物理理论积累了重要的实验证据。

五、总结

SSRF 开放十年来,除了用户群体稳步壮大以外,用户产出也硕果累累,十年间用户发表的期刊论文约 5000 篇,包括 *Science*、*Nature*、*Cell* 三种顶级国际刊物的论文近 100 篇,SCI-1 区论文约 1500 篇。SSRF 在包括凝聚态物理、结构生物学、材料科学等多个领域根本性地改变了我国科学家主要依赖国外同步辐射装置开展前沿领域研究的局面,支撑着用户在生命科学、凝聚态物理、材料科学、化学催化、生物医学、环境科学、地质考古、文物保护等诸领域开展了全方位、有特色的研究工作。目前,上海光源(二期)线站工程已经开始实施,新规划、设

计和建设的 16 条光束线和配套的辅助实验室计划在 2022 年完成。其投入使用将全面拓展光源的研究领域的实验能力,推动我国基于同步辐射的科学研究实现跨越式提升,为国内外用户的多学科研究起到更加积极地推动作用。

参考文献

- ① http://www.sinap.cas.cn/xwzx/kydt/201411/t20141111_4250613.html
- ② A. H. Castro Neto, *et al.*, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81, 109 (2009)
- ③ B. Q. Lv, *et al.*, Experimental Discovery of Weyl Semimetal TaAs, *Phys. Rev. X* 5, 031013(2015)
- ④ 宣称同时发现外尔费米子的还有美国普林斯顿大学的扎伊德·哈桑团队等研究组。
- ⑤ B. Q. Lv, *et al.*, Observation of three-component fermions in the topological semimetal molybdenum phosphide, *Nature* 546, 627(2017)
- ⑥ J. Z. Ma, *et al.*, Three-component fermions with surface Fermi arcs in tungsten carbide, *Nature Physics* 14, 349(2018)
- ⑦ T. Nomura, *et al.*, Crystallographic phase transition and high-Tc superconductivity in LaFeAsO:F, *Superconductor Science and Technology*, 21, 12(2008)
- ⑧ G. R. Stewart, Superconductivity in Iron Compounds, *Rev. Mod. Phys.* 83, 1589 (2011)
- ⑨ L. L. Sun, *et al.*, Re-emerging superconductivity at 48 kelvin in iron chalcogenides, *Nature* 483, 67 (2012)
- ⑩ J. Guo, *et al.*, Pressure-Driven Quantum Criticality in Iron-Selenide Superconductors, *Phys. Rev. Lett.* 108, 197001(2012)
- ⑪ P. Koželj, *et al.*, Discovery of a superconducting high-entropy alloy, *Phys. Rev. Lett.* 113, 107001(2014)
- ⑫ J. Guo, *et al.*, Robust zero resistance in a superconducting high-entropy alloy at pressures up to 190 GPa, *PNAS*, 114, 13144(2017)
- ⑬ <https://www.nature.com/articles/d41586-017-08237-x>
- ⑭ M. Gu, *et al.*, Magnetic Ordering and Structural Phase Transitions in a Strained Ultrathin SrRuO₃/SrTiO₃ Superlattice. *Phys. Rev. Lett.* 109, 157003 (2012)
- ⑮ Y. Zhu, *et al.*, Chemical ordering suppresses large-scale electronic phase separation in doped manganites, *Nature Communications* 7,11260(2016)
- ⑯ <https://baike.baidu.com/item/塞贝克效应/2771007>
- ⑰ <https://baike.baidu.com/item/珀耳帖效应/3833205>
- ⑱ Z. Wang, *et al.*, Defects controlled hole doping and multivalley transport in SnSe single crystals, *Nature Communications* 9, 47(2018)
- ⑲ C. Xia, *et al.*, The structural origin of the hard-sphere glass transition in granular packing, *Nature Communications* 6, 8409 (2015)
- ⑳ C. Xia, *et al.*, Origin of Noncubic Scaling Law in Disordered Granular Packing, *Phys. Rev. Lett.* 118, 238002 (2017)
- ㉑ Y. Cao, *et al.*, Structural and topological nature of plasticity in sheared granular materials, *Nature Communications* 9, 2911(2018)