

镍氧化物超导研究 ——非常规高温超导研究的重要启示

李庆 闻海虎[†]

(南京大学物理学院 超导物理与材料研究中心 南京 210093)

Nickelate superconductors ——important inspiration for unconventional high-temperature superconductivity

LI Qing WEN Hai-Hu[†]

(Center for Superconducting Physics and Materials, School of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2022-08-08 收到

[†] email: hhwen@nju.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20220905

摘要 最近几年, 镍基氧化物超导材料方面的研究进展吸引了广大科研工作者的密切关注, 其原因是镍基超导的母体 $RNiO_2$ (R 为稀土元素) 与铜氧化物高温超导母体之一 $CaCuO_2$ 具有相似的晶体结构, 而且其最外层轨道电子排布 ($3d^9$) 与众多的铜氧化物超导体的母体相似。因此, 对相关镍氧化物进行深入的探索和研究, 可以帮助我们进一步理解非常规高温超导的物理起源。文章对近年来镍基超导材料的发展进行了概述, 主要包括镍基薄膜中超导电性的发现; 112 相的晶体结构和电子结构; 薄膜生长条件的优化及相关研究进展和相图。最后, 对镍基超导材料的发展给出简要总结和展望。

关键词 镍氧化物, 非常规超导电性, 薄膜生长, 输运性质

Abstract In recent years, superconductivity in nickelates has attracted much attention because the infinite layer nickelates $RNiO_2$ (R represents rare-earth element) have the same crystal structure and $3d^9$ outer-shell electronic orbital as $CaCuO_2$, a parent phase of high-temperature cuprate superconductors. Therefore, further study and analysis of nickelates can help us understand the physical origin of unconventional high-temperature superconductivity. This paper will review the current development of nickelate superconductors, mainly covering the discovery of superconductivity in nickelate thin films, the crystal and electronic structure of the 112 phase, the optimization of thin film growth conditions, recent research progress and phase diagram. Finally, a brief summary and future perspectives are presented.

Keywords nickelates, unconventional superconductivity, film growth, transport properties

1 引言

1986年, J. G. Bednorz 和 K. A. Müller 在 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 中发现 35 K 的超导电性, 开启了铜氧化物高温超导材料研究的大门^[1]。经过长时间的材料探索, 超导转变温度 (T_c) 在 Hg-Ba-Ca-Cu-O (1223) 体系中常压下最高可以达到 133 K, 进一步施加高压可达 164 K^[2, 3], 然而其超导机理却不能用经典的 BCS 理论, 即电-声子耦合图像来进行解释^[4]。之后铁基高温超导体系的发现^[5], 更说明了上述超导现象是建立在强关联背景上的非常规超导电性, 但是其内在的超导机制, 学界一直未能达成共识^[6]。为了改变这一现状, 寻找新的具有非常规高温超导特性的材料体系, 探索更多非常规超导的实验证据, 无疑是最直接、最有效的方法。通过对以铜氧化物为首的高温超导材料研究 30 多年后, 人们普遍认为某些典型的特征应该对非常规超导电性的产生至关重要, 如准二维的晶体结构、强关联特性和长程反铁磁序等, 这些特征也成为了探索下一代高温超导材料的出发点^[7]。

铜氧化物高温超导的母体是莫特绝缘体, Cu^{2+} 的最外层电子轨道排布为 $3d^9$, 能量最高的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道处于半满填充的状态, 使 $3d$ 轨道总自旋态 $S=1/2$, 从而形成长程反铁磁有序的磁结构^[8]。同时由于晶体场效应, 很容易形成强的 d 电子轨道的退简并和较强的 $p-d$ 轨道杂化, 这些都是铜氧化物高温超导母体的主要特征。由于 $3d$ 族元素有强的关联特性, 并且镍在元素周期表中正好与铜相邻, 因此很早就有研究者从理论模拟的角度讨论了镍基材料与铜氧化物在晶体结构和能带结构上的异同点, 并指出镍基材料有望成为下一个高温超导的材料体系^[9, 10]。其中一个比较受关注的镍基材料体系是具有无限层结构的 $R\text{NiO}_2$ ($R=\text{La}, \text{Nd}$)^[11, 12], 由于其晶体结构与铜氧化物高温超导母体之一 CaCuO_2 ^[13] 一致, 且

$\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ 与铜氧化物母体中 $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ 具有类似的核外电子排布, 可以很好地类比于铜基高温超导材料。在实验上, 虽然 LaNiO_2 在 1983 年就被 Crespin 等人^[14] 通过低温局部还原的方法成功合成, 但是相关研究一直没有发现超导信号^[15]。此外, 也有理论研究指出 $\text{LaNiO}_3/\text{LaMO}_3$ (M 为正三价离子) 的超晶格结构^[16] 和具有平整镍氧面的 T' 结构 $R_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+2}$ ($R=\text{La}, \text{Pr}, n=2, 3$) 也可能支撑高温超导电性^[17, 18]。人们通过各种各样的方式尝试在镍氧化物中诱导出超导电性, 但是由于理论预测和实际实验上的差异等种种原因, 基于上述思路的实验尝试在相当长的一段时间内都没有取得成功。直到 2019 年, 美国斯坦福大学的研究组在一种无限层结构的镍基薄膜 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 中发现了 9—15 K 的超导电性^[19]。随后众多的理论和实验学家跟进研究, 发现镍基薄膜中的超导电性有很多奇异的非常规特性, 使得镍基超导正逐渐发展成为超导材料研究领域的一个热点和前沿课题, 相关的阶段性综述文章见文献[20—26]。本文将聚焦于镍基超导材料, 特别是无限层结构超导薄膜中的实验研究进展, 以期对相关读者提供一个关于镍基超导研究比较清晰和全面的综述材料。

2 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜中超导电性的发现

通常情况下, 镍氧化物中镍的最稳定价态是 +2 价, 具有 $3d^8$ 电子构型, 如 NiO 和 La_2NiO_4 等。在高氧压下也可以形成 $3d^7$ (Ni^{3+}) 核外电子排布, 如 $R\text{NiO}_3$ ($R=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 等)^[27, 28]。为了得到与铜氧

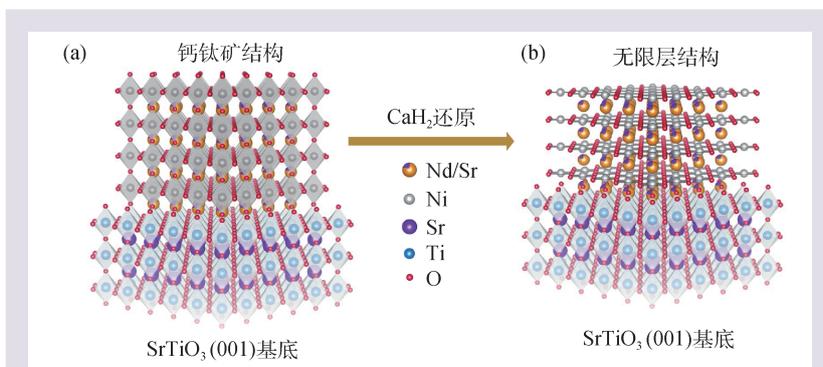


图1 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ (a)和 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ (b)的晶体结构及其软化学还原过程示意图^[19]

化物母体类似的 $3d^9$ (Ni^{2+}) 电子构型, 需要使用一种软化学还原方法将钙钛矿结构 $RNiO_3$ (113 相) 中 NiO_6 八面体的顶点氧去掉, 得到具有平整镍氧面的无限层结构 $RNiO_2$ (112 相)^[29, 30]。在这个结构中, 镍在二维 NiO_2 平面内具有四方平面氧配位。随后有研究表明, 该氧离子去插层现象同样可以发生在外延生长的薄膜中, 并且外延薄膜的特征是在基底附近得到单一取向的 112 相, 但是早期在上述薄膜材料中的研究并没有发现超导电性^[31]。

2019 年美国斯坦福大学的 Li 等人^[19] 通过激光脉冲沉积 (PLD) 技术在钛酸锶 ($SrTiO_3$) 基底上生长了 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ 薄膜, 并通过低温软化学还原的方法得到了无限层结构的 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 薄膜, 如图 1 所示。他们发现 $NdNiO_3$ 在 200 K 以下存在金属—绝缘体转变, 而 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ 在全温区内表现出良好的金属性 (图 2(a))。经过低温还原反应形成 112 相后, 尽管 $NdNiO_2$ 在低温 50 K 以下仍然呈现出电阻上升的趋势, 但是 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 的低温电输运测试表明, 薄膜在约 15 K 发生了超导转变, 如图 2(b), (c) 所示。值得一提的是, $NdNiO_2$ 的霍尔系数在所测温区内都为负值, 说明母体中的载流子类型为电子型。而在 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 中, 其霍尔系数在低温区间发生变号, 超导态之上的载流子类型变为空穴型 (图 2(d)), 说明该材料中存在有效的空穴掺杂和可能的多带行为。同时, 不同磁场下的电阻率随温度变化曲线表明该材料中的超导具有强配对的特性。更细致的磁场下输运测量还发现, $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ 在低温下具有几乎各向同性的上临界场和顺磁极限效应, 以及可能归因于 FFLO 态或多带效应的上临界场在低温 (小于 4 K) 强磁场下的反常上翘行为^[32, 33]。不过随后的研究发现, $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ 薄膜中超导态

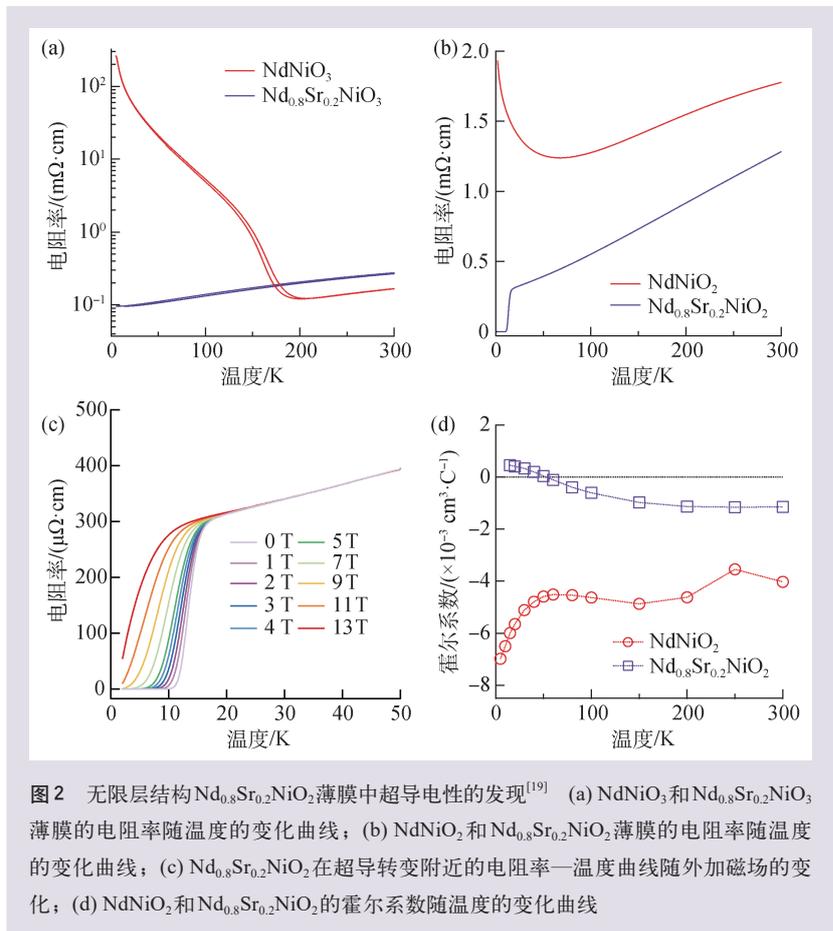


图2 无限层结构 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 薄膜中超导电性的发现^[19] (a) $NdNiO_3$ 和 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ 薄膜的电阻率随温度的变化曲线; (b) $NdNiO_2$ 和 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 薄膜的电阻率随温度的变化曲线; (c) $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 在超导转变附近的电阻率—温度曲线随外加磁场的变化; (d) $NdNiO_2$ 和 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 的霍尔系数随温度的变化曲线

的各向异性会随着 Sr 掺杂量的降低而升高^[34]。另外, 研究者也在不同厚度的 $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ 薄膜 (6—17 nm) 中观测到了超导的完全抗磁性, 更加明确了超导电性的存在和可能的体超导特性^[35]。总之, 由于该无限层结构化合物是一系列可以被还原的层状结构镍氧化物中的一员, 而且其母体 $NdNiO_2$ 具有与铜氧化物超导材料类似的 $3d^9$ 最外层电子排布, 因此人们憧憬该材料体系可以成为一个新的研究高温超导机理的平台, 并有可能发展成为下一代非常规高温超导材料体系, 所以该发现一经报道就得到了相关理论和实验方面的极大关注^[36—56]。

3 无限层结构 112 相的晶体结构和电子结构

无限层结构镍氧化物 $RNiO_2$ 是 $R_{n+1}Ni_nO_{2n+2}$ 系列镍氧化物中的一员^[57, 58], 其中 n 代表每个单元中

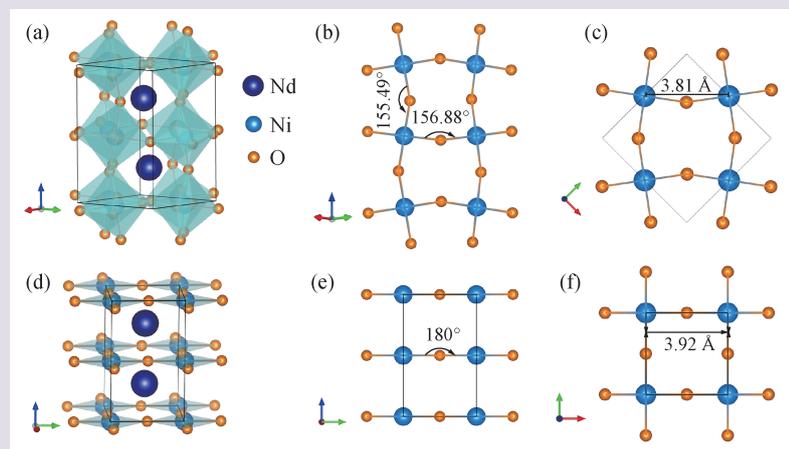


图3 NdNiO₃(113)相和NdNiO₂(112)相的晶体结构对比 (a)—(c) NdNiO₃的晶体结构示意图, 由于氧八面体畸变, Ni-O-Ni键角发生扭转; (d)—(f) NdNiO₂的晶体结构示意图, 此时 ab 面内Ni-O-Ni键角为标准的180°, 具有平整的NiO₂平面

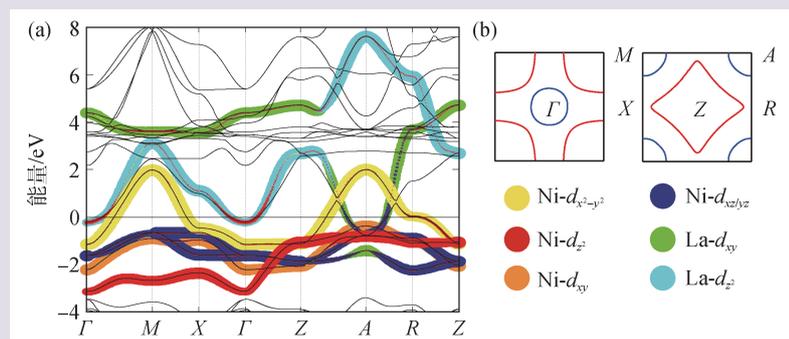


图4 LaNiO₂的能带结构(a)和二维费米面(b)示意图, 其中Wannier轨道权重由线的粗细表示, 不同轨道的能带用不同颜色进行了区分, (b)左上图和右上图分别表示 $k_x=0$ 和 $k_x=\pi$ 的费米面截面, 其中红色和蓝色分别表示起源于Ni和La轨道的费米面^[46]

NiO₂平面的层数, 当 $n=\infty$ 时就是无限层结构的RNiO₂。上述结构可以通过还原具有NiO₆八面体的RNiO₃母体来得到^[19]。图3给出了钙钛矿结构(NdNiO₃)和无限层结构(NdNiO₂)的晶体结构对比。NdNiO₃(113相)在室温时具有正交结构(空间群: $Pbnm$), 由于氧八面体畸变, 其 ab 面内Ni-O-Ni键角约为156°, 如图3(a), (b)所示, 通过软化学还原的方法将NdNiO₃还原得到NdNiO₂后, 晶体结构从正交转变为四方结构。在此过程中, 位于NiO₆八面体顶点处的O被移除, 同时 ab 面内Ni-O-Ni键角伸展为标准的180°, 形成平整的镍氧面, 如图3(d), (e)所示。另外, 在NdNiO₃中, ab 面内最近邻Ni-Ni之间的距离约为3.81 Å, 而当其结构转变为无限层的NdNiO₂相后, 面内最

近邻Ni-Ni之间的距离被拉伸为3.92 Å, 如图3(c), (f)所示。需要指出的是, 在Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₃/SrTiO₃异质结中基底SrTiO₃的面内晶格常数为3.91 Å。也就是说113相薄膜在生长过程中受到了基底拉应力的作用, 而当薄膜被还原为112相后, 基底又会给予其微弱的压应力。在Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂薄膜中的超导电性被报道后的一段时间内, 人们很难重复出其中的超导信号^[53]。之后经过较长时间的摸索, 逐渐有一些研究组重复出薄膜中的超导电性^[59-63], 这说明镍氧化物中超导电性的实现是富有挑战性的, 其原因可能也与基底对薄膜施加的应力难以有效控制有关。

Nd_{1-x}Sr_xNiO₂中的超导电性被发现之后, 很多理论工作者跟进研究了RNiO₂($R=La, Nd$)的电子结构, 并比较了其于铜氧化物的异同点^[9, 10, 37, 45, 46, 64]。RNiO₂与铜氧化物高温超导体一样具有类似的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道半满填充态, 因此可以很好地类比于铜氧化物高温超

导^[65]。然而, 越来越多的研究发现镍氧化物中的超导电性并不仅仅是铜氧化物的简单复制, 其超导行为和内在物理机理与铜氧化物有相似之处, 但是也存在明显的不同。例如, 在铜氧化物中Cu-3d和O-2p轨道存在很强的杂化, 而在镍氧化物中由于O-2p轨道过于远离费米面, 因此其与Ni-3d轨道的杂化作用基本不予考虑。图4为无限层结构112相(LaNiO₂)的能带结构及其二维费米面的示意图。从图中可以看到, 与铜氧化物高温超导体的能带结构类似, Ni-3d _{x^2-y^2} 轨道会穿过费米面, 并在 k 空间 $k_x=0$ 的面上, 围绕M点形成一个空穴口袋; 但是又在 $k_x=\pi$ 的面上围绕Z点形成一个电子口袋。同时, 稀土元素La的5d轨道也会参与与费米面附近。 k 空间 Γ 点和A点的两个电

子口袋，就是通过 La-5d 电子与 Ni-3d 电子杂化而成，从而使镍的 3d 轨道表现出自掺杂的特征^[40, 47, 64]。与 LaNiO₂ 不同的是，由于 Nd 与 La 相比存在 4f 轨道电子，NdNiO₂ 中 Nd 接近费米面的 4f 电子能带还会与 Ni-3d_{x²-y²} 轨道发生杂化，并穿过费米面，从而对材料的超导或磁性产生进一步的影响^[49]。综上所述，112 相镍氧化物在能带结构上与铜氧化物有明显的不同，具有典型的多带特征。除了 Ni-3d 轨道的参与，R-5d 轨道（甚至 4f 轨道）都参与到费米面附近的能带结构中。值得一提的是，最近研究者在掺杂的 LaNiO₂ 中同样观察到了超导电性^[66, 67]。由于 La 是缺少 4f 轨道的，因此 f 轨道在镍基超导中不起决定性作用，其所扮演的具体角色还有待进一步的探究。

4 Nd_{1-x}Sr_xNiO₂ 薄膜生长条件的优化及相关研究进展

如上文所述，112 相薄膜中超导电性被报道之后，早期大家都很难得到超导的样品^[59, 60]。Zhou 等人^[53]通过控制氧压的方式，尝试通过一步反应得到无限层结构的 112 相，但是不仅没有发现超导，反而得到了绝缘性很强的 Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_x 相。同时，Li 等人^[51]采用高温高压固相反应和低温软化学还原相结合的方法制备得到了 Nd_{1-x}Sr_xNiO₂ 系列块材多晶样品，尽管 Sr 被有效掺杂到了 Nd 位，但是输运测试表明多晶材料在低温表现出很强的绝缘体行为，没有发现超导。随后 Wang 等人^[52]通过自燃烧和高压氧处理以及低温还原处理相结合的方法同样重复了多晶块材中的绝缘行为，说

明在镍氧化物块体材料中实现超导电性是有一定难度的。

Lee 等人^[68]在随后的工作中详细地介绍了 112 相超导薄膜制备过程中需要注意的两个重要过程：(1) 高质量钙钛矿结构 Nd_{1-x}Sr_xNiO₃ 薄膜的生长；(2) 低温软化学还原过程的控制。在 113 相薄膜生长过程中需要维持高的氧压和激光能量密度来保证 Nd_{1-x}Sr_xNiO₃ 中镍的高价态，同时，Sr

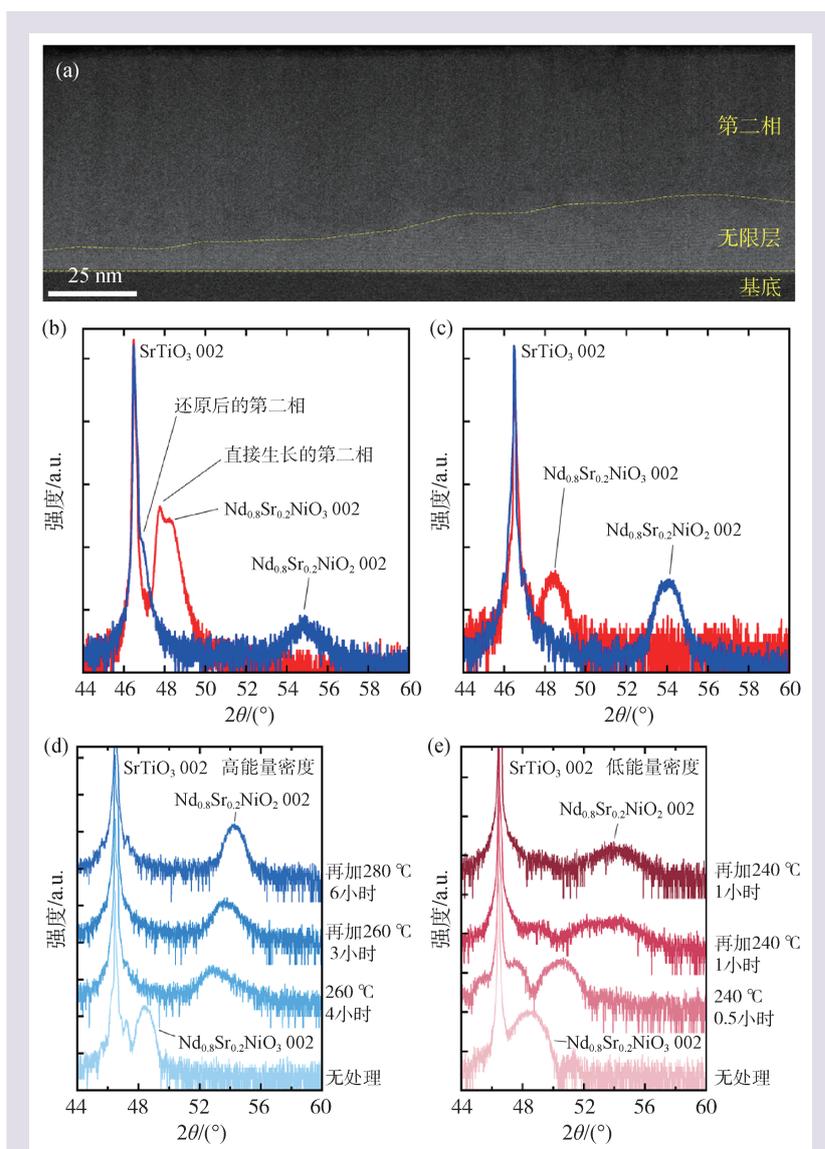


图5 镍基超导薄膜生长和还原条件的优化^[68] (a)非最佳生长条件下还原得到薄膜样品的扫描透射电子显微镜高角环形暗场像截面图，在远离基底的位置可以清楚地看到第二相的存在；(b)，(c)不同生长条件下得到的 113 相以及还原处理之后的薄膜样品 X 射线衍射谱，其中(c)为高激光能量密度生长且加盖保护层的样品；(d)，(e)不同激光能量密度生长的 Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₃ 002 衍射峰随还原温度和时间增加的变化情况

的掺杂会导致材料结构稳定性降低和Ni价态的进一步升高,使得高质量Nd_{1-x}Sr_xNiO₂薄膜的生长窗口变窄,在实际生长过程中更容易生成镍价态偏低的杂相。另外,薄膜在生长过程中会受到钛酸锶基底应力的影响,导致还原处理后超导薄膜的厚度只能维持在约10 nm左右。当使用低激光能量密度(low-fluence)在较低氧压下制备Nd_{1-x}Sr_xNiO₃薄膜时,在X射线衍射谱中可以明显地看到杂相的衍射峰。通过该薄膜还原得到的112相,在远离基底的地方存在很大区域的第二相,如图5(a),(b)所示。当使用高激光能量密度(high-fluence)的生长条件后,可以在一定厚度内得到纯相的高质量Nd_{1-x}Sr_xNiO₃薄膜(图5(c))。对于软化学还原过程,目前普遍选用更稳定的CaH₂作为还原介质。通常CaH₂的适宜处理温度在260 °C到340 °C之间。Lee等人^[68]通过对不同处理条件的对比发现,高质量112相超导薄膜可以在一定的反应窗口内稳定得到,如图5(d),(e)所示。同时他们也指出

加盖SrTiO₃保护层对镍基薄膜中超导电性的实现至关重要,但是后续Zeng等人^[35, 60]发现对于未加保护层的薄膜样品,也可以在一定条件下得到超导转变很好的112相。

在Lee等人^[68]的文章发表之后,逐渐有一些研究组也重复了112相薄膜中的超导电性。Gao等人^[61]和Zhou等人^[62]相继制得超导的112相薄膜,同样指出高的激光能量密度和小的激光斑点对高质量超导薄膜的生长非常重要。此外,在早期镍基薄膜的生长中,人们已经发现元素化学计量比对薄膜的生长有明显的影响^[69, 70]。随后,在早期使用分子束外延生长得到Nd_{1-x}Sr_xNiO₂超导薄膜的基础上^[59],Li等人^[63]通过后续的工作指出:113相薄膜中阳离子的化学计量比和c轴晶格常数存在明显关联性,如图6(a),(b)所示。当Nd:Ni接近1:1时c值最小,且此时得到的113相薄膜经过低温软化学处理就可以得到纯的112相(图6(c))。而当阳离子为非最佳比例时,处理后的薄膜(002)衍射峰会消失,可能对应于第二相(杂质相)的形成。最终,具有标准阳离子化学计量比的薄膜经低温处理之后是超导的,而非标准比例的薄膜则是绝缘的(图6(d))。综上所述,为了得到高质量的113相薄膜,小的激光斑点、更高的激光能量密度和氧分压都有利于具有镍高价态的Nd_{1-x}Sr_xNiO₃薄膜的形成;同时,保证靶材最佳的阳离子化学计量比和限制薄膜的厚度也有利于高质量113相薄膜的生长。在低温软化学还原过程中加盖钛酸锶保护层、足够温和的反应时间和温度是得到112相超导薄膜的必要条件。

加盖SrTiO₃保护层对镍基薄膜中超导电性的实现至关重要,但是后续Zeng等人^[35, 60]发现对于未加保护层的薄膜样品,也可以在一定条件下得到超导转变很好的112相。

Nd_{1-x}Sr_xNiO₂超导薄膜发现以来,相关实验研究已经表明镍基超导薄膜中存在非平庸的超导特性,如霍尔系数在低温

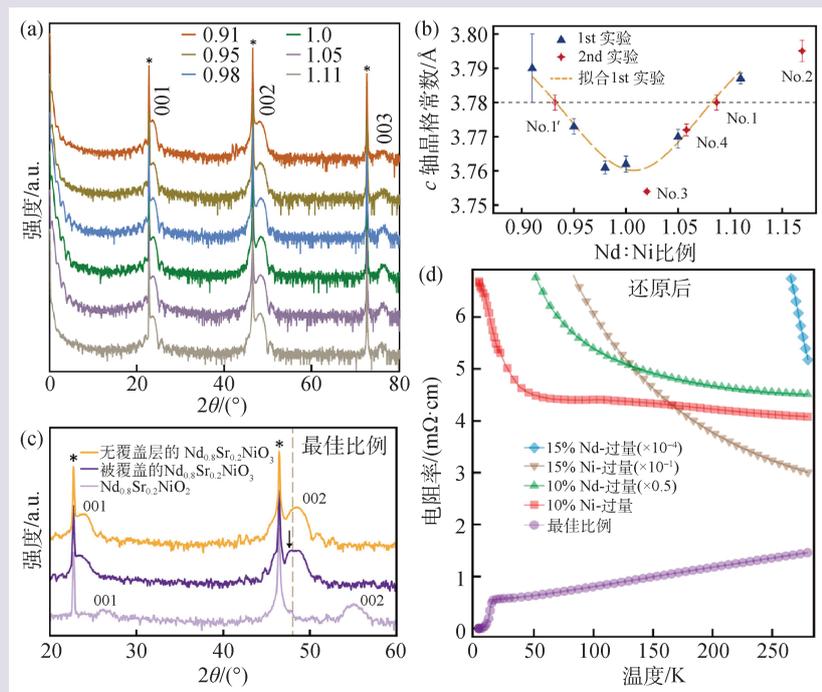


图6 阳离子比例对薄膜的生长和超导电性的影响^[63] (a),(b)不同阳离子比例下113相薄膜的XRD图谱和对应的c轴晶格常数,可以看到当Nd:Ni=1时113相薄膜的c值最小;(c)最佳阳离子比例下薄膜处理前后的X射线衍射峰的变化,加盖保护层的113相薄膜可以还原得到纯的112相;(d)不同阳离子比例下生长的镍基薄膜被还原后的电阻率随温度变化曲线,为了方便阅读,对图中几个样品的电阻进行了缩放

的变号^[19, 60, 71], 各向同性的上临界场和顺磁极限效应^[32, 33]等。Hepting 等人^[38]研究了母相 $RNiO_2$ ($R=La, Nd$) 薄膜中 O 的 K 边 X 射线吸收谱(XAS)和发射谱(XES), 发现氧在费米面附近的影响很小, 说明在 $RNiO_2$ 中 Ni-3d 轨道和 O-2p 轨道的杂化作用可以不计。同时, 他们使用共振非弹性 X 射线散射谱(RIXS)技术研究了 Ni 的 L_3 边散射谱, 发现 Ni 元素 3d⁹ 的电子排布和与 5d 轨道强的杂化作用。Goode 等人^[72]研究了不同掺杂浓度 $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ 薄膜的电子能量损失谱(EELS), 发现氧的 K 边吸收峰的峰前结构随掺杂基本不变, 而 3d 轨道能谱

有明显变化, 说明空穴掺杂主要影响了 Ni-3d 轨道。而在铜氧化物中, 通常认为空穴是掺杂到 O-2p 轨道, 或称为电荷转移轨道^[65]。同时, Rossi 等人^[73]通过 XAS 和 RIXS 能谱分析认为, $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ 中的空穴掺杂到了 Ni-3d 轨道, 并使 Ni 形成了低自旋的 3d⁸ 电子态。Lu 等人^[74]利用 RIXS 研究了母体 $NdNiO_2$ 薄膜, 观察到带宽约为 200 meV 且具有较大阻尼的准二维磁激发, 预示该系统的磁交换能与铜氧化物超导体是类似的。需要指出的是, 目前无论是在薄膜还是块材形式的 112 相中都没有观测到与铜氧化物母体类似的长程磁有序的存在^[51, 52, 75-78], 只能在有限温度观察到一定的反铁磁涨落, 其原因可能是 Ni-3d 轨道的自掺杂效应使 $RNiO_2$ 母体类比于铜氧化物的欠掺杂区域, 此时超导和长程磁有序都不存在^[79]。

为了甄别 $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ 薄膜中的超导配对对称性, 我们组^[59]利用单粒子隧道谱首次研究了 112 相超导薄膜超导态的能隙结构。我们首先通过低温软化学还原, 对已经表现出部分超导的 112 相超导薄膜处理, 随后继续在高真空中进行退火, 得到了超导转变很好且相对于 CaH_2 直接还原更为平整的薄膜表面。图 7 给出了在 $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ 超

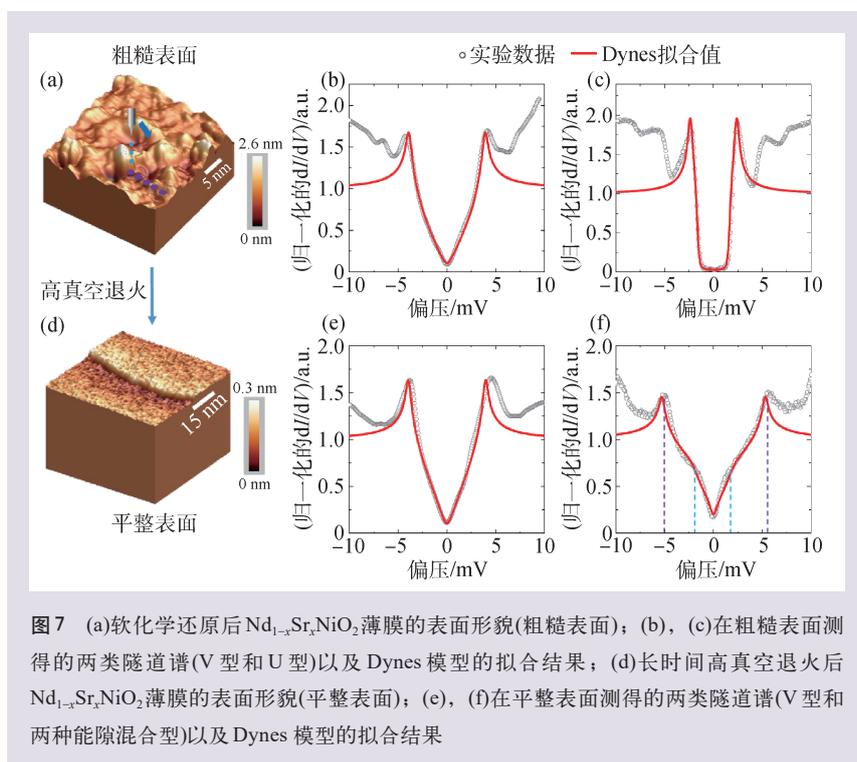


图 7 (a)软化学还原后 $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ 薄膜的表面形貌(粗糙表面); (b), (c)在粗糙表面测得的两类隧道谱(V型和U型)以及 Dynes 模型的拟合结果; (d)长时间高真空退火后 $Nd_{1-x}Sr_xNiO_2$ 薄膜的表面形貌(平整表面); (e), (f)在平整表面测得的两类隧道谱(V型和两种能隙混合型)以及 Dynes 模型的拟合结果

导薄膜不同表面(粗糙表面(图 7(a))和平整表面(图 7(b)))观测到的两类超导能隙对应的隧道谱。图 7 (b), (e)为实验测得的 V 形能隙结构, 与铜氧化物中 d 波超导的能隙类似, 并且 V 形隧道谱在粗糙和平整的表面都可以测得, 因此是主流能隙。同时, 在粗糙的表面还得到了完全打开能隙的 U 形隧道谱(图 7(c))。需要指出, 在平整的表面是不容易观测到 U 形隧道谱的, 反而更容易观测到两种能隙结构的混合, 如图 7(f)所示。通过比较理论模型^[80-82]与测得的实验数据, 我们认为: 超导配对能隙是 d 波形式, 主要发生在 Ni-3d_{x²-y²} 轨道上面; 而对应 s 波(U 形隧道谱)的能隙主要发生在两个小的电子型口袋上面。可以通过轨道选择配对、随掺杂导致的配对对称性变化或薄膜不同终止面导致配对对称性的不同等来解释 112 相超导薄膜中观测到的两类超导能隙。镍基超导的基本起因应该与铜氧化物超导体很相似, 即都极有可能起因于关联电子效应导致的配对, 然而多能带的参与增加了其能隙函数的复杂性。值得指出的是, 目前无论是费米面还是能隙结构都还没有动量分辨的实验结果。等到样品的表面状态允许, 这些实验是非常急需的。

5 镍基超导材料的发展及其相图

$\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜中的超导电性被报道之后, 人们比较关注其随掺杂浓度变化的超导相图以及不同元素替代之后是否会形成“家族式”的超导体系。Li 等人^[71]很快报道了 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 的超导 T_c 和霍尔系数随掺杂浓度的变化(图 8(a), (b)), 与此同时, Zeng 等人^[60]也独立地得到了相似的实验结果。他们发现, 在 $0.15 \leq x \leq 0.225$ 的掺杂浓度内, 超导 T_c 随掺杂量变化表现出类似穹顶状的超导区域。在欠掺杂($x < 0.125$)和过掺杂($x > 0.25$)区域, 超导转变消失, 电阻曲线在低温都出现上翘。镍基超导在过掺杂区域的行为与铜氧化物超导体不同, 铜氧化物超导体在过掺杂区域的电阻在全温区都表现出金属性, 而且似乎满足朗道费米液体行为。Zhang 等人^[40]分析了母相 LaNiO_2 和 NdNiO_2 低温的电阻和霍尔数据, 发现这两个物理量在低温下的对数温度依赖特性, 表明镍基薄膜低温的弱绝缘态可能与近藤效应相关, 即巡游的

稀土 $5d$ 电子与非常局域的 $\text{Ni-}3d$ 电子形成近藤单态, 不过这种单态是否存在目前还缺乏实验上的证据。Hsu 等人^[83]利用面外磁场压制超导后, 研究了超导区域正常态的低温电阻行为, 发现低温电阻上翘行为依然存在, 而在 $x = 0.225$ 时低温电阻上翘消失, 正常态的低温电阻表现出金属性行为。需要指出的是, 最近 Lee 等人^[84]在 $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{TaAlO}_6)_{0.7}[\text{LSAT}]$ 基底上生长了超导 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 薄膜, 并发现过掺杂区域正常态电阻的上翘消失了, 反而表现出符合费米液体行为的电阻率与温度平方的线性依赖关系。Osada 等人^[85, 86]使用 Pr 替代 Nd, 同样得到了 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 的电阻率和霍尔信号随温度的依赖关系, 其最高超导转变温度约为 12 K, 如图 8(c), (d) 所示, 与 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 中观察到的现象类似。

$\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 和 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 薄膜中的超导电性相继被发现, 而邻近的稀土元素 La, 如 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$, 却一直没有发现超导。人们猜测其原因可能与 La 相比于其他两个稀土元素缺乏 f 轨道电子^[49], 或是薄膜质量还没有被优化到最佳状态^[19], 亦或者

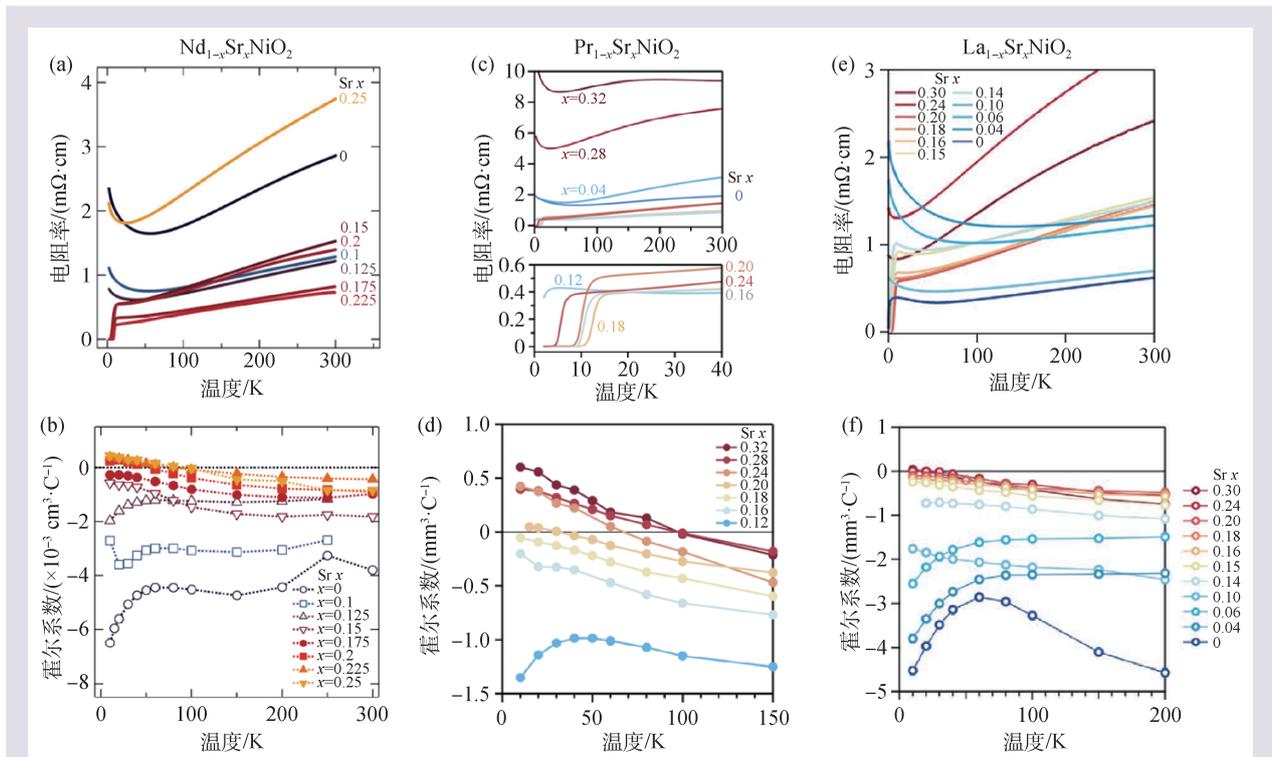


图 8 (a), (b) 不同 Sr 掺杂浓度下 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 的电阻率和霍尔系数随温度的变化曲线^[71]; (c), (d) 不同 Sr 掺杂浓度下 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 的电阻率和霍尔系数随温度的变化曲线^[86]; (e), (f) 不同 Sr 掺杂浓度下 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 的电阻率和霍尔系数随温度的变化曲线^[66]

是LaNiO₂中更容易生成含H相,如LaNiO₂H^[87],从而阻止了超导的发生有关。经过一段时间的摸索,Osada等人^[66]和Zeng等人^[67]通过对生长条件的进一步优化,在La_{1-x}(Sr,Ca)_xNiO₂中分别独立地发现了最高约9 K的超导电性。经过进一步的合成条件改进,Sun等人^[88]最近在La_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂薄膜中观察到了最高约18 K的超导电性。图8(e),(f)为La_{1-x}Sr_xNiO₂薄膜的电阻率和霍尔系数随温度的变化曲线。至此,在空穴掺杂的不同稀土离子主导的无限层结构RNiO₂(R=La,Pr,Nd)薄膜中都发现了超导电性。

图9(a)展示了112相超导薄膜c轴晶格常数随掺杂浓度的变化情况,其面内晶格常数由于应力效应与基底保持一致($a=b=3.91\text{ \AA}$)。随着Sr的掺杂c轴晶格常数增大,这是由于Sr²⁺离子半径大于R³⁺离子所致。同样,如果使用半径更小的Ca²⁺离子,c轴晶格常数会随掺杂浓度增加而减小,但是超导依然会出现。这说明相比于掺杂离子的价态(+2价,空穴掺杂),掺杂离子的半径对超导电性的产生与否影响有限。图9(b)为R_{1-x}A_xNiO₂(R=La,Pr,Nd;A=Sr,Ca)薄膜在超导转变温度之上($T=20\text{ K}$)时的霍尔系数随掺杂浓度的变化。随着空穴掺杂,几乎所有材料都在低温区间发生了霍尔系数的变号(La_{1-x}Sr_xNiO₂的霍尔系数在高掺杂浓度接近于零^[66]),说明材料的载流子类型从电子型转变为空穴型。在铜氧化物,如La_{2-x}Sr_xCuO₄中,母体的霍尔系数为正并随着空穴掺杂逐渐减小,属于典型的单带行为^[89]。而在镍氧化物中,霍尔系数随掺杂的变号以及明显的温度依赖行为都说明该材料体系是一个多带系统。我们将112相镍基超导薄膜的所有性质,包括超导转变温度 T_c ,霍尔系数变号温度 T_H 以及非超导区域低温的弱绝缘态总结在图9(c)中。可以看到所有材料都与铜氧化物高温超导相图一样呈现出穹顶状的超导区域^[65],但其超导窗口要比铜氧化物更窄。同时,在La_{1-x}Sr_xNiO₂和Nd_{1-x}Sr_xNiO₂超导相图的最佳掺杂附近还存在 T_c 的反常降低,可能对应于某种隐藏的量子临界行为^[60,66]。

无限层结构镍氧化物中的超导电性已经被广泛研究,不仅在不同稀土族元素的112相中观察

到了超导电性,最近Ren等人^[90]在不同衬底的Pr_{1-x}Sr_xNiO₂薄膜中也实现了超导电性,告别了之前超导薄膜对钛酸锶基底的依赖。另外Pan等^[91]也在NdGaO₃基底(110)方向生长的具有5层NiO₂

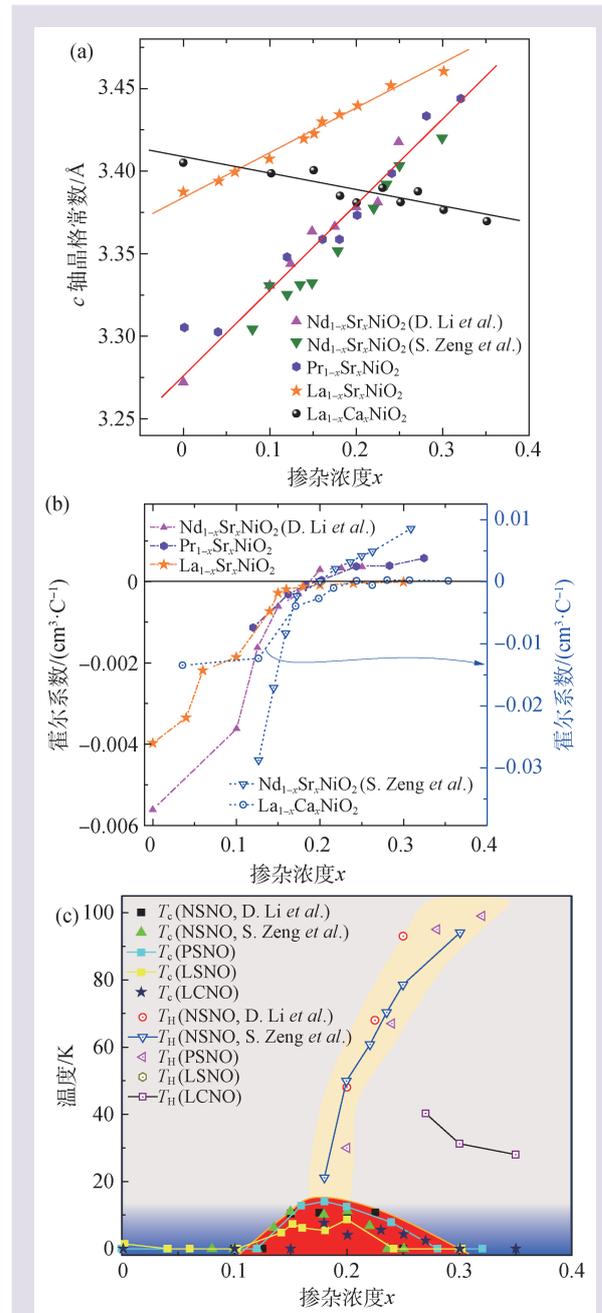


图9 RNiO₂(R=La,Pr,Nd)薄膜中c轴晶格常数(a)和霍尔系数(b)随掺杂浓度的变化曲线;(c)超导转变温度 T_c 和霍尔系数变号温度 T_H 随掺杂浓度变化的相图,图中的线是为了指示数据点延伸的方向,上述数据取自文献[60,66,67,71,86]。其中,NSNO表示Nd_{1-x}Sr_xNiO₂,PSNO表示Pr_{1-x}Sr_xNiO₂,LSNO表示La_{1-x}Sr_xNiO₂,LCNO表示La_{1-x}Ca_xNiO₂

平面单元的Nd₆Ni₅O₁₂中观察到了最高约13 K的超导电性,说明镍氧化物有发展成为一个新超导体体系的潜质。Wang等人^[92]研究了Pr_{1-x}Sr_xNiO₂超导薄膜在高压下的行为,发现压力可以明显提升薄膜的超导转变温度,在12.1 GPa左右超导转变温度超过了30 K,并且没有表现出要饱和的迹象,说明镍基超导材料有发展成为高温超导体的潜力。近期又有一些新的工作关注到了R_{1-x}(Ca/Sr)_xNiO₂(R=La, Pr, Nd)中上临界场的稀土离子依赖行为,并且在La_{1-x}(Ca/Sr)_xNiO₂中观察到了极高的上临界场和可能的二维超导特性^[34, 88, 93]。

镍基薄膜中的超导电性发现至今,一直有观点认为薄膜中的超导电性可能来源于基底作用的界面效应^[53-55]。虽然目前为止在块体材料中还没有实现超导^[51, 52],但需要强调的是,现有的实验证据倾向于证明112相薄膜中的超导电性更可能是该材料本征的性质。首先超导电性的厚度依赖和磁化上测试到的完全抗磁性说明薄膜中的超导是非常强健的。另外,我们知道界面超导往往发生在基底和薄膜界面1—2个单胞的厚度,而目前超导薄膜在低温2 K测得的临界电流是很高的(Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂:170 kA/cm²; Pr_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂:334 kA/cm²),已经远远超过了界面超导所能承受的值^[94],因此界面效应导致超导的可能性应该很低。关于基底是否通过提供应力或者注入额外的载流子来优化

其晶格结构或电子结构,为112相中超导电性的发生提供帮助,还需要进一步的实验探究。

6 总结与展望

综上所述,我们从不同方面总结了镍基薄膜中超导电性的相关研究,并且探究了其非常规超导的特性以及与同样具有3d⁹电子态的铜氧化物高温超导体的异同点。作为一个迅速发展的领域,镍基超导在实验上还有很多亟待解决的科学问题,如112相母体中是否存在磁有序,这是目前镍基超导与铜氧化物和铁基高温超导家族最大的分歧点。虽然在块材核磁共振和薄膜RIXS研究中,已经观察到112母相在有限温度下存在一定的磁激发和自旋涨落,但是长程反铁磁序的缺失是否与Ni-3d轨道的自掺杂或近藤效应有关还需要更多的实验来证明。其次,关于镍基超导的配对机理问题,V形隧道谱对应的d波超导能隙很可能来源于Ni-3d_{x²-y²}轨道,但是U形隧道谱的来源还需要进一步甄别。在质量更高薄膜上的相位敏感准粒子散射相干(QPI)实验和高分辨的角分辨光电子能谱实验是必要的。另外,由于薄膜材料的限制,很多先进的物性表征手段都无法顺利展开,所以块体材料中超导电性的实现,对镍基材料的发展也极其重要。

参考文献

- [1] Bednorz J G, Müller K A. Z. Phys. B: Condens. Matter., 1986, 64: 189
- [2] Schilling A, Cantoni M, Guo J D *et al.* Nature, 1993, 363: 56
- [3] Gao L, Xue Y Y, Chen F *et al.* Phys. Rev. B, 1994, 50: 4260
- [4] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. Phys. Rev., 1957, 108: 1175
- [5] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 3296
- [6] Anderson P W. Science, 2007, 316: 1705
- [7] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G. Rev. Mod. Phys., 2006, 78: 17
- [8] Vaknin D, Sinha S K, Moncton D E *et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 2802
- [9] Anisimov V I, Bukhvalov D, Rice T M. Phys. Rev. B, 1999, 59: 7901
- [10] Lee K W, Pickett W E. Phys. Rev. B, 2004, 70: 165109
- [11] Hayward M A, Green M A, Rosseinsky M J *et al.* J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 8843
- [12] Hayward M A, Rosseinsky M J. Solid State Sci., 2003, 5: 839
- [13] Azuma M, Hiroi Z, Takano M *et al.* Nature, 1992, 356: 775
- [14] Crespin M, Levitz P, Gatineau L. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1983, 79: 1181
- [15] Ikeda A, Manabe T, Naito M. Phys. C, 2013, 495: 134
- [16] Chaloupka J, Khaliullin G. Phys. Rev. Lett., 2008, 100: 016404
- [17] Poltavets V V, Lokshin K A, Nevidomskyy A H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 104: 206403
- [18] Zhang J, Botana A S, Freeland J W *et al.* Nat. Phys., 2017, 13: 864
- [19] Li D, Lee K, Wang B Y *et al.* Nature, 2019, 572: 624
- [20] Norman M R. Physics, 2020, 13: 85
- [21] Ji Y, Liu J, Li L *et al.* J. Appl. Phys., 2021, 130: 060901
- [22] Botana A S, Bernardini F, Cano A. J. Exp. Theor. Phys., 2021, 132(4): 618
- [23] Zhang J, Tao X. CrystEngComm, 2021, 23: 3249
- [24] 李丹枫. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51(4): 047405

- [25] Nomura Y, Arita R. *Rep. Prog. Phys.*, 2022, 85:052501
- [26] Gu Q, Wen H H. *The Innovation*, 2022, 3(1):100202
- [27] Alonso J A, Martínez-Lope M J, Hidalgo M A. *J. Solid State Chem.*, 1995, 116:146
- [28] Torrance J B, Lacorre P, Nazzari A I. *Phys. Rev. B*, 1992, 45:8209
- [29] Catalano S, Gibert M, Fowlie J *et al.* *Rep. Prog. Phys.*, 2018, 81:046501
- [30] Yamamoto T, Kageyama H. *Chem. Lett.*, 2013, 42:946
- [31] Kawai M, Inoue S, Mizumaki M *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94:082102
- [32] Xiang Y, Li Q, Li Y *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2021, 38:047401
- [33] Wang B Y, Li D, Goodge B H *et al.* *Nat. Phys.*, 2021, 17:473
- [34] Chow L E, Yip K Y, Pierre M *et al.* 2022, arxiv:2204.12606
- [35] Zeng S W, Yin X M, Li C J *et al.* *Nat. Commun.*, 2022, 13:743
- [36] Hirsch J E, Marsiglio F. *Physica C: Supercond. Appl.*, 2019, 566:1353534
- [37] Botana A S, Norman M R. *Phys. Rev. X*, 2020, 10:011024
- [38] Hepting M, Li D, Jia C J *et al.* *Nat. Mater.*, 2020, 19:381
- [39] Wu X, Sante D D, Schwemmer T *et al.* *Phys. Rev. B*, 2020, 101:060504
- [40] Zhang G M, Yang Y F, Zhang F C. *Phys. Rev. B*, 2020, 101:020501
- [41] Gu Y, Zhu S, Wang X *et al.* *Commun. Phys.*, 2020, 3:84
- [42] Nomura Y, Hirayama M, Tadano T *et al.* *Phys. Rev. B*, 2019, 100:205138
- [43] Liu Z, Ren Z, Zhu W *et al.* *npj Quantum Mater.*, 2020, 5:31
- [44] Zhou T, Gao Y, Wang Z. *Sci. China: Phys. Mech. Astron.*, 2020, 63:287412
- [45] Karp J, Botana A S, Norman M R *et al.* *Phys. Rev. X*, 2020, 10:021061
- [46] Sakakibara H, Usui H, Suzuki K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2020, 125:077003
- [47] Zhang H, Jin L, Wang S *et al.* *Phys. Rev. Res.*, 2020, 2:013214
- [48] Wan X, Ivanov V, Resta G *et al.* *Phys. Rev. B*, 2021, 103:075123
- [49] Choi M Y, Lee K W, Pickett W E. *Phys. Rev. B*, 2020, 101:020503(R)
- [50] He R, Jiang P, Lu Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 2020, 102:035118
- [51] Li Q, He C, Si J *et al.* *Commun. Mater.*, 2020, 1:16
- [52] Wang B X, Zheng H, Krivyakina E *et al.* *Phys. Rev. Mater.*, 2020, 4:084409
- [53] Zhou X R, Feng Z X, Qin P X *et al.* *Rare Metals*, 2020, 39(4):368
- [54] Bernardini F, Cano A. *J. Phys. Mater.*, 2020, 3:03LT01
- [55] Geisler B, Pentcheva R. *Phys. Rev. B*, 2020, 102:020502(R)
- [56] Ding X, Shen S, Leng H *et al.* *Sci. China: Phys. Mech. Astron.*, 2022, 65:267411
- [57] Li Q, He C, Zhu X *et al.* *Sci. China: Phys. Mech. Astron.*, 2021, 64:227411
- [58] LaBollita H, Botana A S. *Phys. Rev. B*, 2021, 104:035148
- [59] Gu Q, Li Y, Wan S *et al.* *Nat. Commun.*, 2020, 11:6027
- [60] Zeng S, Tang C S, Yin X *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2020, 125:147003
- [61] Gao Q, Zhao Y, Zhou X J *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2021, 38(7):077401
- [62] Zhou X R, Feng Z X, Qin P X *et al.* *Rare Met.*, 2021, 40(10):2847
- [63] Li Y, Sun W, Yang J *et al.* *Front. Phys.*, 2021, 9:717534
- [64] Lechermann F. *Phys. Rev. B*, 2020, 101:081110(R)
- [65] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R *et al.* *Nature*, 2015, 518:179
- [66] Osada M, Wang B Y, Goodge B H *et al.* *Adv. Mater.*, 2021, 33:2104083
- [67] Zeng S, Li C, Chow L *et al.* *Sci. Adv.*, 2022, 8:eabl9927
- [68] Lee K, Goodge B H, Li D *et al.* *APL Mater.*, 2020, 8:041107
- [69] Preziosi D, Sander A, Barthélémy A *et al.* *AIP Adv.*, 2017, 7:015210
- [70] Breckenfeld E, Chen Z, Damodaran A R *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6:22436
- [71] Li D, Wang B Y, Lee K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2020, 125:027001
- [72] Goodge B H, Li D, Lee K *et al.* *PNAS*, 2021, 118(2):e2007683118
- [73] Rossi M, Lu H, Nag A *et al.* *Phys. Rev. B*, 2021, 104:L220505
- [74] Lu H, Rossi M, Nag A *et al.* *Science*, 2021, 373:213
- [75] Cui Y, Li C, Li Q *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2021, 38(6):067401
- [76] Zhao D, Zhou Y B, Fu Y *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2021, 126:197001
- [77] Lin H, Gawryluk D J, Klein Y M *et al.* *New J. Phys.*, 2022, 24:013022
- [78] He C, Ming X, Li Q *et al.* *J. Phys.: Condens. Matter*, 2021, 33(26):265701
- [79] Rice T M, Yang K Y, Zhang F C. *Rep. Prog. Phys.*, 2012, 75:016502
- [80] Wang Z, Zhang G M, Yang Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 2020, 102:220501(R)
- [81] Wu X, Jiang K, Sante D D *et al.* 2020, arxiv:2008.06009v2
- [82] Iavarone M, Karapetrov G, Koshelev A E *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89:187002
- [83] Hsu Y T, Wang B Y, Berben M *et al.* *Phys. Rev. Res.*, 2021, 3:L042015
- [84] Lee K, Wang B Y, Osada M *et al.* 2022, arXiv:2203.02580
- [85] Osada M, Wang B Y, Goodge B H *et al.* *Nano Lett.*, 2020, 20:5735
- [86] Osada M, Wang B Y, Lee K *et al.* *Phys. Rev. Mater.*, 2020, 4:121801(R)
- [87] Si L, Xiao W, Kaufmann J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2020, 124:166402
- [88] Sun W, Li Y, Liu R *et al.* 2022, arxiv:2204.13264
- [89] Takagi H, Ido T, Ishibashi S *et al.* *Phys. Rev. B*, 1989, 40:2254
- [90] Ren X, Gao Q, Zhao Y *et al.* 2021, arXiv:2109.05761
- [91] Pan G A, Ferenc S D, LaBollita H. *Nat. Mater.*, 2022, 21:160
- [92] Wang N N, Yang M W, Chen K Y *et al.* *Nat. Commun.*, 2022, 13:4367
- [93] Wang B Y, Wang T C, Hsu Y T *et al.* 2022, arxiv:2205.15355
- [94] Chen Z, Liu Y, Zhang H *et al.* *Science*, 2021, 372:721



实验室小型真空设备无油革命 —安捷伦 IDP 系列干式真空泵

- 适用于真空干燥箱、冻干箱、手套箱等
- 无需加油换油，杜绝排气油雾造成的实验室空气污染
- 低振动低噪音，维护保养间隔长
- 全密封抽气通道，被抽气体不会与轴承等部件接触
- 标准抽气接口，安装替换方便
- 大小双气镇*，抽水蒸气能力强

*IDP-3 为单气镇



安捷伦科技（中国）有限公司真空事业部
800 820 6778（固定电话拨打）
400 820 6778（手机拨打）

下载样本或了解更多，请扫描上方二维码，
或登陆安捷伦官方网站：www.agilent.com
(点击“产品”选择“真空产品”)。