

镍基超导中隐藏的氢元素

张姝 杜希贤 乔梁[†]

(电子科技大学物理学院 成都 610054)

2023-05-04收到

[†] email: liang.qiao@uestc.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20230605

超导材料以其神奇的零电阻和完全抗磁性的特点,已经令我们着迷了一个多世纪。1986年,高温超导现象首次在铜氧化物中被报道,并迅速获得了诺贝尔奖^[1, 2]。从此,一代又一代的超导科学家们不断刷新超导转变温度的记录,希望有朝一日可以实现室温超导。在很长一段时间内,铜氧化物体系独占鳌头,是破译高温超导密码的理想模型体系。在铜氧化物体系研究陷入瓶颈时,人们将目光投注于元素周期表中“铜”元素左边紧邻的“镍”元素,希望通过对结构类似的镍氧化物的对比研究,加深对铜基超导的理解。2019年,李丹枫等人在基于无限层结构镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 的外延单晶薄膜中发现了期待已久的超导电性(镍基超导)^[3, 4],但此类薄膜的制备条件非常苛刻,全世界仅有少数课题组可以成功制备零电阻薄膜,而且不同研究团队间复现性很差。这些现象表明镍基超导还处于研究的起步阶段,其材料制备过程可能存在不为人知的因素,隐蔽地影响着材料的性能、电子的结构和超导态的实现。

科学的发展总是不断克服原有的旧观念,并取代以更精确、丰富和完善的新概念。回首超导研究的历史进程,可以发现我们的理解和认识也是一个逐渐进步的过程。实验无法复现可能是一个信号,提醒我们或许之前的理论不够精确,存在某个关键的“幕后主使”在“暗中操作”材料的物理性质。那么,这个隐变量到底是什么呢?

我们不妨从“假设存在幕后主使”这个思路逆推,它一定具备难以被检测到的性质,但存在难以忽略的数量。抱着这个态度,我们重新审视了化学元素周期表,纵观实验所使用的材料和涉及到的化学元素,氢元素进入了视野。氢(H)——位于元素周期表榜首,拥有着最小的原子半径

与质量,具有难以被常规手段检测到的性质,因为H与常规探测媒介(光子、电子等)相互作用很弱、散射截面很小。但是仔细思考一番发现,H在自然环境中无处不在。不仅如此,在制备镍基超导材料时,使用了很关键的固体强还原剂——金属氢化物 CaH_2 。那么这个“幕后主使”是否就是H呢?

在科学史上,H还是有“前科”的,不可不谓“罪行累累”。最典型的“犯罪记录”是,基于GaN的蓝光二极管(LED)的故事。20世纪80年代,制备蓝光LED的主要限制是缺乏稳定有效的P型半导体GaN。在Mg掺杂GaN实现了蓝光LED若干年后,理论研究才发现“罪魁祸首”竟然是H。一方面H有助于稳定P型GaN的晶格结构,另一方面H离子的介入“暗中”补偿了空穴,致使GaN不导电^[5-7]。发现H的作用后,成功实现了蓝光LED的产业化,向“赛博朋克”更进一步。另一个例子是在经典的复杂氧化物中,科学家发现H的存在可以显著改变材料的电学、光学甚至是磁学性能^[8]。

这些科学史让我们对H的怀疑更上一层楼,那么,接下来自然该调查H的“犯罪证据”了。既然想追踪H的行动过程,就要“挖地三尺”找到这个爱“捉迷藏”的小家伙,将可能存在H的每个“作案现场”逐一调查清楚。李政道曾说“21世纪是真空能世纪”,真空不空是能量海,是物质的凝聚态^[9],看似平静的真空腔体也有H存在的可能性,依然会有吸附的水分子或H分子。在材料生长过程中,使用的高纯氧气中也可能存在少量水分子和H元素,甚至靶材在放置和使用过程中因长期与空气接触都可能含有水分。更为重要的是,利用碱金属氢化物(CaH_2)作为催化剂在母体上进行软化学拓扑还原法,这是镍酸盐体

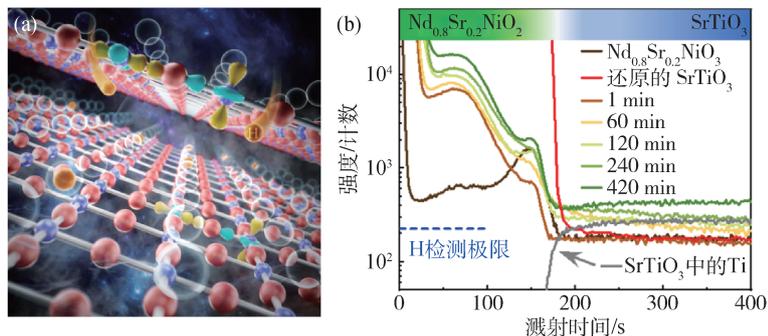


图1 (a)镍基超导薄膜中H元素作用的示意图；(b)SIMS实验结果，可以看出在薄膜中H元素的信号强度远远高于基片，证明了H的存在

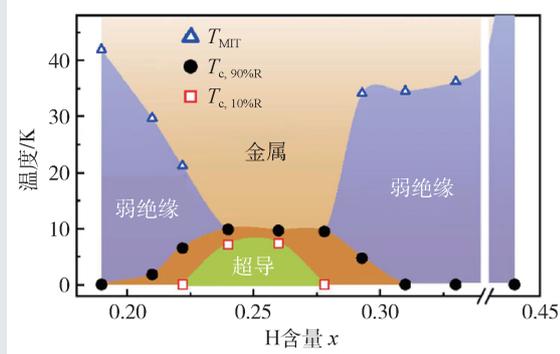


图2 H含量调控的超导相图

系目前唯一能实现无限层镍基超导体“涅槃重生”（华丽蜕变）的途径。镍基超导家族 $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 和 $\text{Nd}_6\text{Ni}_5\text{O}_{12}$ 等材料的闪亮登场， CaH_2 可谓功不可没，起到了关键性的作用。 CaH_2 催化剂的优点是在较低的温度下实现较强的还原性环境，相比于需要较高操作温度的 H_2 更能保留母体的结构完整性。那么只是“过客”的催化剂 CaH_2 中含有的H会是“清白”的吗？在还原的过程中必须考虑 CaH_2 本身也包含大量的H元素，这些都将是H趁虚而入的藏身之处。

为此，我们设计了特殊样品的制备实验，对一系列相同的钙钛矿结构 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 样品分别进行不同时长的拓扑还原，得到一系列 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜(图1(a))^[10]。采用高灵敏度的二次离子质谱(SIMS)进行 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜和衬底的元素分析(图1(b))，发现在所有薄膜中都清晰地检测到了很强的H信号，并且强度比 SrTiO_3 单晶衬底水信号高出两个数量级。这些结果明确表明无限层镍

酸盐中存在着丰富的H，形成 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2\text{H}_x$ ，并且未经过 CaH_2 处理的原始薄膜也显示出明显的H信号。进一步的研究显示，在多晶 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 靶材或母相的薄膜中也发现了H，不排除在使用前靶材放置时与空气接触从而含水的影响，如残余水或生长室中的 H_2 ^[10]。因此，“捉迷藏”的H可能来源于样品生长和还原的细节过程。

既然H元素确实存在于薄膜中，那么其对无限层镍氧化物的超导电性是否有影响呢？我们通过极低温强磁场输运性质研究发现，在Sr含量不变的情况下，通过调控H元素的含量，可以实现“弱绝缘→超导→弱绝缘”的连续相变(图2)。有趣的是，这个新相图同样显示了一个拱形超导区的存在，是一个和Sr掺杂相图非常相似的H掺杂相图^[11, 12]，其最佳H掺杂范围为 $0.22 \leq x \leq 0.28$ 。欠掺杂和过掺杂的样品均显示出弱绝缘行为，弱绝缘态与金属态之间被金属—绝缘体转变温度 (T_{MIT}) 曲线分开，在图中以三角形表示。与Sr掺杂 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 相图的相似之处表明，除了Sr掺杂以外， CaH_2 还原引入的“隐藏H”可能对超导性也起到关键的作用。这也可以部分解释新型镍基超导薄膜制备困难的原因：实现薄膜的超导性需要H含量 x 分布在如此狭窄的范围内。进一步，这些结果也可以解释为什么镍基超导外延薄膜的生长如此困难，在世界范围内仅有少数课题组可以成功制备零电阻超导样品，而且样品重复性差。主要原因就是之前的实验没有考虑H元素对超导的影响，没有精确控制样品的H含量。

虽然SIMS的方法可以确定H的存在，但无法告知H的具体存在位置和价态等进一步的信息。由于H元素的特殊性，其他实验方法也难以准确地回答这些问题，为此我们采用基于量子力学第一性原理(DFT)的方法从理论入手寻找可能性。计算结果显示，晶体中的H原子更倾向于占据顶点氧空位的晶格位点，即原来钙钛矿结构八面体由于还原脱氧形成的顶点氧空位(AOV)，从而形

成NiO₂H₂的局部环境和较低的能量状态。而占据其他间隙晶格点位或形成OH⁻或H取代面内四边形中的O点位，都会导致不稳定的结构和较高的系统能量^[10]。进一步的DFT计算表明，H更倾向于沿平面外方向形成一个有序的H-Ni-H链，但对平面内的有序状态没有很强的偏好。更深入的DFT研究揭示，镍基超导中的H元素并非以中性元素或常见的H⁺离子形式存在，而是以带有负电性H⁻的“身份”存在^[10]。这些结果都表明，H元素在材料中以较为特殊的形式存在。那么其对材料的电子结构或超导电性的影响规律是什么呢？

我们通过同步辐射的共振X射线非弹性散射(RIXS)技术首次在实验上观察到费米能级以上存在一个奇异电子态，即巡游的间隙位s轨道(IIS)，如图3(a)中的“纺锤形小包”(绿色椭圆框内)所示。其实早在2021年7月，在研究镍基超导母体NdNiO₂的电荷有序，即电荷密度波(CDW)现象时，我们就发现了类似的“纺锤形小包”存在的证据^[13]。只不过那时，我们还不太理解镍基超导的电子结构，而且不清楚H元素的存在，因此没有能够进行深入研究，去发现两者的关联。在发现了H的存在后，我们开始考虑是否可以找到氢存在的电子态证据，此时又想起了那个悬而未决的“纺锤形小包”之谜。我们再次仔细查阅了其他已发表的RIXS实验文章，发现有的实验中其实隐约出现过类似的“小包”，只不过被研究人员忽略了^[14, 15]。

假定“小包”就是理论预言的IIS轨道，对实验结果进行反推有助于解释氢元素与IIS轨道的关系及其对超导的影响。我们进一步通过DFT方法，研究了材料在费米面附近的电子能带结构，图3(b)中左边部分是费米面附近的电子能带结构图，右边部分是其对应的态密度分布图。可以看出，IIS轨道在费米能级以上1—2 eV附近确实贡献着明显的电子态密

度，与RIXS中观察到的“纺锤形小包”在费米能级以上1—2 eV的能量位置(图3(a))相吻合。而且更进一步的研究表明，这个“纺锤形小包”的形状不依赖于入射X光的偏振方向，即呈现各向同性的s轨道的特征。因此，这个“纺锤形小包”可能就是IIS轨道的贡献。

根据对铜基超导材料研究的经验，对超导起决定性作用的是费米面附近金属元素的3d轨道。我们通过DFT计算研究了镍基超导体费米面附近的电子结构。图3(c)中左边是不考虑H时的轨道作用模型图，右边是考虑H时的轨道作用模型图。可以发现在镍基超导体费米面附近的电子结构中，IIS、Ni 3d、Nd 5d等轨道之间存在较强的相互作用。因此，IIS轨道的强烈吸引导致费米面附近Ni 3d轨道的有效占据减少，丧失了超导能力。进一步结合实验研究，发现H元素与IIS轨道的杂化，有利于降低Ni 3d—Nd 5d和Ni 3d—IIS的轨道耦合，进而实现“准二维”3d_{x²-y²}轨道主导的、类似于铜基超导的费米面电子结构，促进超导态的出现。因此，通俗来讲，氢元素的加入填满了轨道空隙，如一只无形的手，导致IIS轨道没法

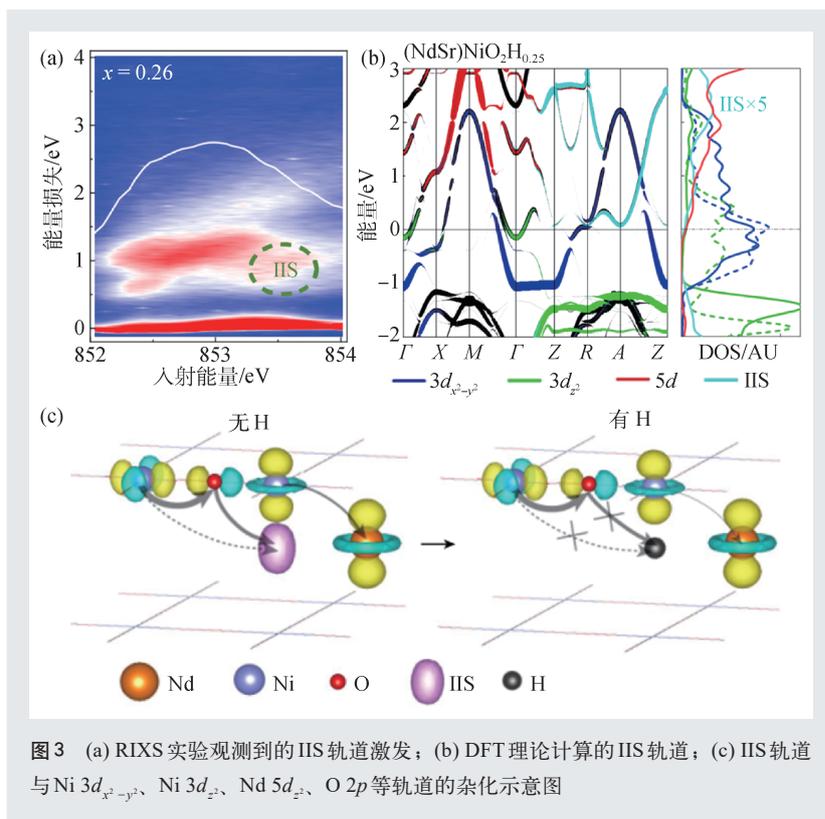


图3 (a) RIXS实验观测到的IIS轨道激发；(b) DFT理论计算的IIS轨道；(c) IIS轨道与Ni 3d_{x²-y²}、Ni 3d_{z²}、Nd 5d_{z²}、O 2p等轨道的杂化示意图

“拖拽”Ni 3d轨道，产生了类似于铜基超导的费米面电子结构，促进了超导态的出现。但如果氢元素超过一定的数量，会进一步改变Ni 3d轨道极化情况，不利于实现超导。

综上所述，我们的研究首次证明了新型镍基超导薄膜中H元素的存在，而且H元素就像一只“看不见的手”，在无限层结构镍基氧化外延单晶薄膜的制备过程中悄悄地起到改变费米面电子结构的作用，并在镍基材料超导电性的产生过程中扮演着关键性角色。由于H元素的探测困难，关于镍基超导样品中H元素的讨论仅限制在第一性原理的理论框架中，大部分理论和实验研究都未考虑H元素的影响，这可能导致不正确的物理图像。该研究结果纠正了我们对此类材料电子结构的认识，为理解镍基超导的物理起源提供了关键信息，也为未来深入理解镍基超导的相关物理和材料性能提供了准确的物理模型。进一步，对镍基超导的深入理解可以对经典的铜基超导起到借

鉴作用，进而破解高温超导的密码，为实现“常压室温超导”奠定基础。随着对超导机制理解的不断深入，我们期待越来越多的新超导材料在未来不断涌现，甚至彻底改变我们的生活。

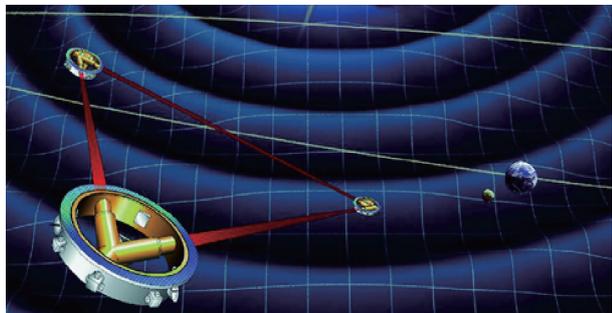
参考文献

- [1] Bednorz J G, Müller K A. *Z. Physik B-Condensed Matter*, 1986, 64:189
- [2] Wu M K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58:908
- [3] Li D F *et al.* *Nature*, 2019, 572:624
- [4] 李丹枫. *中国科学*, 2021, 51(4):047405
- [5] Nakamura S *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, 31: 1258
- [6] Vechten J A V *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1992, 31:3662
- [7] Nakamura S. *Science*, 1998, 281:956
- [8] Lu N P *et al.* *Nature*, 2017, 546: 124
- [9] 丁亦兵. *现代物理知识*, 1994, 6(6):18
- [10] Ding X *et al.* *Nature*, 2023, 615:50
- [11] Li D F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2020, 125:027001
- [12] Zeng S W *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2020, 125:147003
- [13] Charles C T *et al.* *Nat. Mater.*, 2022, 21:1116
- [14] Krieger *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2022, 129:027002
- [15] Lu H *et al.* *Science*, 2021, 373:213

分析引力波天空

激光干涉仪空间天线(LISA)计划在2037年发射。与现有的探测器相比，LISA对来自更多引力源的引力波敏感。综合的数据分析方法要比在嘈杂的环境中区分单独的引力源可能更实用。美国国家航空航天局的Tyson Littenberg和蒙大拿州立大学的Neil Cornish如今开发出了这样的一种综合方法。

LISA的三架航天器将以三角形队形在地球围绕太阳运动的轨道上跟踪地球，每架航天器与其他两架相距250万公里。通过将激光相互照射，航天器将作为一



物理新闻和动态

台巨大的三臂干涉仪来探测引力波。LISA的最佳工作频率是在引力波源中大量存在的毫赫兹带。某些引力波是预计到的，如超大质量黑洞双星。但是可能出现其他更奇异的引力波源，包括宇宙膨胀过程中产生的引力波。

LISA团队认识到数据分析难度很大，因而建立了一套由类似于银河和银河外的引力波源加上探测器噪声组成的模拟数据。Littenberg和Cornish使用这套数据检验了他们称作GLASS(全球LISA分析软件)的系统。GLASS是建立在一种叫作阻塞马尔可夫链蒙特卡罗方法的基础上的。当GLASS处理数据时，在一定范围(数据块)内改变一定的参数，而其余的参数保持不变，直到达到整体拟合。这些数据块对应着预期类型的引力波源。研究人员需要将参数改变几十万次才能得到这样的拟合。

GLASS成功地描绘了数据中引力波源的特点以及背景噪声。但是还需要进一步的改进，扩展潜在的引力波源的范围，并缩短5天的计算时间。

(周书华 编译自 *Physics*, March 7, 2023)