

镍基高温超导体中的氧空位和配位空穴态*

董泽昊¹ 陈震^{2,†} 王亚愚^{1,††}

(1 清华大学物理系 北京 100084)

(2 中国科学院物理研究所 北京 100190)

2024-07-04收到

† email: zhen.chen@iphy.ac.cn

†† email: yayuwang@tsinghua.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20240706

超导体在其临界转变温度(T_c)以下具有零电阻和完全抗磁性,在输电、精密测量、核磁共振等领域具有重要的应用价值。1957年建立的BCS理论引入电子配对机制,在微观上圆满解决了超导机理问题^[1],可是在BCS理论框架下,超导转变温度的上限估计为40 K,这被称为McMillan极限^[2]。1986年合成的铜氧化物超导体^[3]转变温度可以高于液氮沸点(大于77 K),具有广阔的应用前景,同时也打破了传统超导研究的理论范式,此类高温超导体的机理至今仍在争论之中。近年来,研究者开始探讨镍氧化物中是否存在与铜氧化物类似的高温超导体。2019年斯坦福大学的研究者首次发现NdNiO₃薄膜在掺杂后可以获得转变温度约15 K的超导相^[4]。2023年,中山大学研究人员合成的镍氧化物单晶La₃Ni₂O_{7- δ} 在高压下具有高达80 K的超导转变温度^[5],标志着镍基高温超导体的发现,为研究高温超导机理提供了新的视角。

在镍氧化物这一新兴的超导家族中,

存在许多未解决的问题:镍氧化物和铜氧化物的关系是什么,其中的物理是否相似?La₃Ni₂O₇和NdNiO₃两类体系有何差异,以至于 T_c 的区别如此之大?导致超导的电子来自镍(Ni)原子轨道还是氧(O)原子轨道,亦或两者兼有?此前的理论和实验都表明,La₃Ni₂O₇中垂直于NiO₂面的Ni-3d_{z²}轨道电子具有强关联性,可能是形成高温超导相的重要因素^[6, 7]。由于La₃Ni₂O₇特殊的双层结构(图1(b)),3d_{z²}电子之间的相互作用只能通过层间耦合来介导,该过程中连接上下两层NiO₂面的顶点O

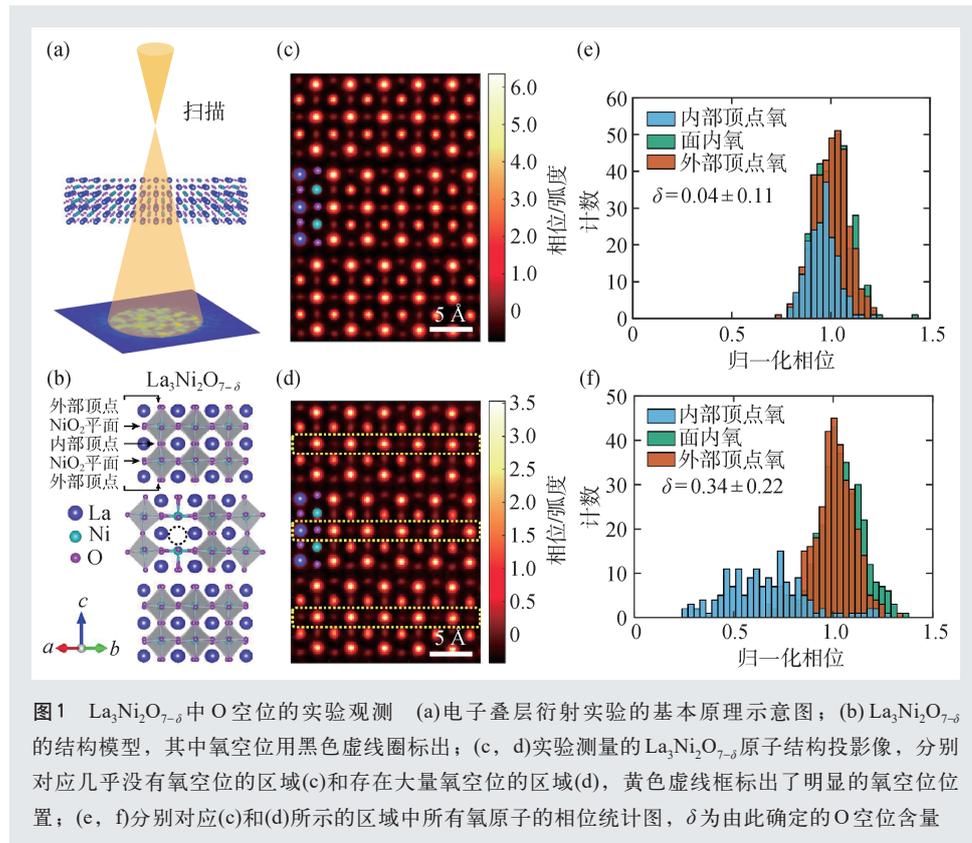


图1 La₃Ni₂O_{7- δ} 中O空位的实验观测 (a)电子叠层衍射实验的基本原理示意图;(b)La₃Ni₂O_{7- δ} 的结构模型,其中氧空位用黑色虚线圈标出;(c),(d)实验测量的La₃Ni₂O_{7- δ} 原子结构投影像,分别对应几乎没有氧空位的区域(c)和存在大量氧空位的区域(d),黄色虚线框标出了明显的氧空位位置;(e),(f)分别对应(c)和(d)所示的区域中所有氧原子的相位统计图, δ 为由此确定的O空位含量

* 国家自然科学基金(批准号:52388201;U22A6005;52273227)、国家重点研发计划(批准号:2023YFA1406400)资助项目,广东省基础与应用基础研究重大项目(批准号:2021B0301030003)、合肥实验室项目(批准号:2021ZD0302502)、新基石研究员项目

起到重要作用，少量的顶点O空位就可能抑制 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 的层间耦合，从而削弱超导相^[8]。因此，实际上 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 中存在少量的O空位，准确的分子式为 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ ，探究O空位对 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 的影响可能触及超导机理的关键。

为了在原子尺度上对样品中可能存在的O空位进行定量分析，扫描透射电子显微镜(STEM)是一种理想的实验手段。由于O的原子序数通常比金属原子小得多，传统上对O原子成像需要使用环形明场像(ABF)或者积分差分相位衬度像(iDPC)。不过，ABF像强度与投影方向的原子个数存在非线性的复杂关系^[9]，而iDPC像的可靠性也依赖于薄样品的相位物体近似^[10]，这阻碍了两种技术应用于定量分析O空位。电子叠层衍射(MEP)技术是近年来在电子显微学领域的重要进展^[11]，除了前所未有的0.2 Å空间分辨率之外，对于O原子也具有出色的分辨能力^[12, 13]。这种高分辨率是通过解决样品对电子束的多重散射问题实现的。MEP的实验原理如图1(a)所示，利用过焦的会聚电子束在样品上扫描，记录每一个扫描点处的衍射图案，随后利用迭代算法来求解样品对电子束的透射函数。该透射函数在每个空间点上都是一个复数，其相位正比于原子在该处产生的静电势，因此能够直接反映投影方向的原子个数^[13]。该原理可用于确定局域原子空位和掺杂原子的数量，但此前尚未在实验中实现如此高精度的定量测量。我们在MEP实验中进一步引入电子能量过滤器，以去除非弹性散射

电子对实验结果的影响，极大地提高了重构图像的精度，首次实现了原子尺度氧空位含量的精确测量^[14]。

$\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 的晶胞由两层 NiO_2 面组成，其中的氧原子占据三个不等价的位置：外部顶点位(位于 NiO_2 面外侧)、平面位(位于 NiO_2 面内)、内部顶点位(位于两层 NiO_2 面之间)，如图1(b)所示。MEP成像结果表明，样品中O空位含量在纳米尺度出现明显区别：图1(c)中展示的区域几乎没有氧空位，而图1(d)中存在大量的氧空位。更重要的是，O空位主要占据内部顶点位，因此对于层间耦合和超导相具有强烈的抑制作用。为了确定局部化学计量比，我们在这两个区域附近统计了大量氧原子的相位，测得的氧空位含量 δ 分别为0.04和0.34，如图1(e, f)所示。

由于局部O含量的变化，相应的电子结构也会被调制。我们在这些区域采集了O-K边的电子能量损失谱(EELS)，即电子从O-1s轨道跃迁至O-2p轨道的激发谱。如图2(a)所示，在几乎没有氧空位的区域，EELS谱在约528 eV处显示出一个极强的前置峰，对应于大量的O-2p轨道空穴型电子态，也被称为配位空穴态。这表明 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 中存在强的p-d轨道杂化，费米能附近的电子态可以类比于铜氧化物中的Zhang-Rice单态(图2(b))^[15]。此外，图2(a)中随着O空位的增加，前置峰迅速减弱直至完全消失，证明O空位诱导的掺杂电子主要占据配位空穴态，而非进入空的Ni-3d轨道。因此，根据强关联氧化物的Zaanen—

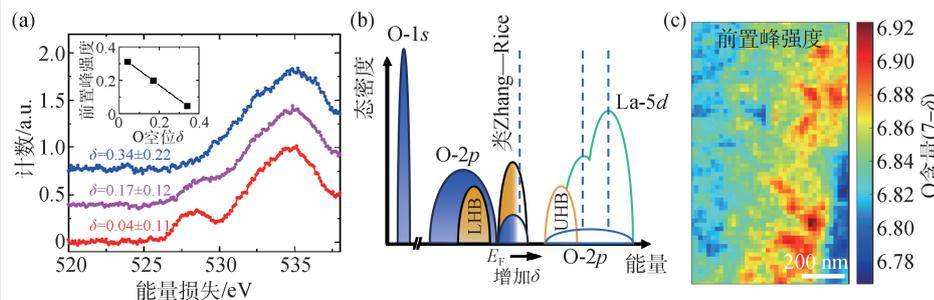


图2 O-K边EELS谱和O空位的空间分布 (a)样品中三个O含量不同区域的平均EELS谱，小图展示了前置峰强度随着氧空位含量的变化；(b)根据EELS推断的能带结构示意图，其中不同原子轨道的态密度用不同的颜色表示。与EELS谱相关的电子跃迁末态用蓝色虚线表示，LHB和UHB分别表示下Hubbard能带和上Hubbard能带；(c)利用大面积EELS成像得到的O含量空间分布图

Sawatzky—Allen 分类法^[16]， $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 处于电荷转移区间，使其接近铜氧化物高温超导体^[17]，但与位于Mott—Hubbard区间的 NdNiO_2 ($T_c \approx 20$ K)形成鲜明的对比^[18, 19]。这种差异可能与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 较高的超导转变温度密切相关。

另一方面，前置峰的强度也可以作为局部氧含量多少的标准。图2(a)中的小图展示了不同O含量对应的前置峰归一化强度，表明两者存在接近线性的反相关关系。由此确定的O含量无须借助高分辨率的原子成像，从而使大范围的O含量分布测定成为

可能。图2(c)展示了样品在 $1.3 \times 0.8 \mu\text{m}^2$ 范围内O-K边前置峰的强度分布，该区域平均 δ 值约为0.15，但也同时含有 $\delta < 0.08$ (红色区域)和 $\delta > 0.23$ (蓝色区域)的部分。此结果证实该体系O含量在约100 nm的尺度下具有显著的不均匀性，可能导致了利用交流磁化率测得的超导体积分不足5%^[20]。

我们进一步利用STEM-EELS的原子级空间分辨率，揭示了不同O原子位置的配位空穴态密度分布。如图3(a, b)所示，O-K边的前置峰主要存在于内部顶点氧和平面氧上，其强度也随着O空位含量增加同步减弱。因此，配位空穴态也主要存在于面内和内部顶点氧上，而掺杂的电子也等权重地分布在这两个位置上，说明在这两个氧位上存在强 $p-d$ 轨道杂化和共价性，如图3(c)中的示意图所示。这也意味着在与 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 相关的有效模型中，有必要考虑来自这两个位置的

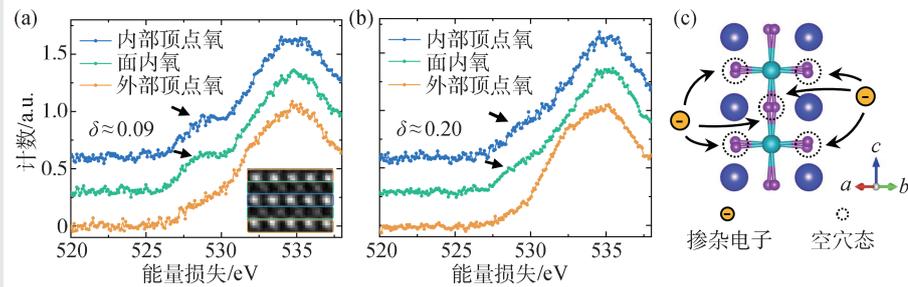


图3 原子面分辨EELS谱和O-2p轨道空穴态的分布 (a, b)氧空位含量 δ 分别为0.09和0.20的区域中，不等价的O位上测得的EELS谱，其中前置峰用黑色箭头强调，图(a)右下的图是原子分辨图，指示EELS谱来自的不同原子面，颜色框对应曲线颜色；(c) O-2p轨道空穴态和掺杂电子分布的示意图

O-2p轨道的贡献。

该工作是国际上首次在原子尺度精确测量了氧化物中O空位的含量，进而将 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ 中局域O含量和电子结构直接关联起来，证明体系中存在强 $p-d$ 轨道杂化和电荷转移机制，为镍基高温超导机理的研究提供了重要的实验依据。同时，该研究也发展了一种精确测定原子尺度轻元素含量的技术，为固体材料中普遍存在的原子缺陷提供了一种新的定量表征工具。相关研究成果近期发表在*Nature*上^[14]。

致谢 感谢南京大学物理学院卢毅教授、中山大学物理学院王猛教授和理学院孙华蕾副教授、清华大学材料学院谷林教授等对研究工作的贡献。该工作使用了清华大学北京电子显微镜中心共享仪器平台的设备。

参考文献

- [1] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. *Phys. Rev.*, 1957, 108: 1175
- [2] McMillan W L. *Phys. Rev.*, 1968, 167: 331
- [3] Bednorz J G, Müller K A. *Z. Physik B - Condensed Matter*, 1986, 64: 189
- [4] Li D, Lee K, Wang B Y *et al.* *Nature*, 2019, 572: 624
- [5] Sun H, Huo M, Hu X *et al.* *Nature*, 2023, 621: 493
- [6] Yang J, Sun H, Hu X *et al.* *Nat. Commun.*, 2024, 15: 4373
- [7] Yang Y, Zhang G M, Zhang F C. *Phys. Rev. B*, 2023, 108: L201108
- [8] Liu Y B, Mei J W, Ye F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2023, 131: 236002
- [9] Findlay S D, Shibata N, Sawada H *et al.* *Ultramicroscopy*, 2010, 110: 903
- [10] Close R, Chen Z, Shibata N *et al.* *Ultramicroscopy*, 2015, 159: 124
- [11] 陈震. *物理*, 2023, 52(5): 335
- [12] Jiang Y, Chen Z, Han Y *et al.* *Nature*, 2018, 559: 343
- [13] Chen Z, Jiang Y, Shao Y T *et al.* *Science*, 2021, 372: 826
- [14] Dong Z, Huo M, Li J *et al.* *Nature*, 2024, 630: 847
- [15] Zhang F C, Rice T M. *Phys. Rev. B*, 1988, 37: 3759
- [16] Zaanen J, Sawatzky G A, Allen J W. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55: 418
- [17] Chen C T, Sette F, Ma Y *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1991, 66: 104
- [18] Hepting M, Li D, Jia C J *et al.* *Nat. Mater.*, 2020, 19: 381
- [19] Goodge B H, Li D, Lee K *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2021, 118: e2007683118
- [20] Zhou Y, Guo J, Cai S *et al.* 2023, arXiv: 2311.12361