

亚稳相钙钛矿稀土镍酸盐薄膜材料的可控生长与电子相变性质*

周轩弛^{1)2)†} 焦勇杰¹⁾

1) (山西师范大学化学与材料科学学院, 磁性分子与磁信息材料教育部重点实验室, 太原 030031)

2) (山西师范大学材料科学研究院, 先进永磁材料与技术省部共建协同创新中心, 太原 030031)

(2024 年 4 月 28 日收到; 2024 年 8 月 29 日收到修改稿)

稀土镍酸盐 (ReNiO_3 , Re 为镧系稀土元素) 由特征温度场、氢化、临界电场及应力场等多物理参量引发的多重电子相变及物性突变引起了凝聚态物理和材料科学领域的广泛关注, 在突变式敏感电阻元器件、人工智能、能量转换及弱电场传感等领域展现出可观的应用前景. 然而, ReNiO_3 材料本征的热力学亚稳性仍制约其在关联电子器件中的实际应用. 本文利用激光分子束外延法制备出原子级平整的亚稳态 ReNiO_3 (Re = Nd, Sm 及 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x$) 薄膜材料, 阐明高氧压原位退火在稳定其 Ni^{3+} 扭曲钙钛矿结构中的关键作用, 结合同步辐射和 X 射线光电子能谱等先进表征手段厘清 ReNiO_3 薄膜材料的化学环境及电子结构, 并揭示出其各向异性的电子相变功能特性. 本文为制备原子级平整的亚稳态钙钛矿稀土镍酸盐薄膜材料提供了方向, 并引入全新的功能调控自由度——晶体学各向异性, 为进一步探索稀土镍酸盐材料体系中的新型电子相和功能特性奠定基础.

关键词: 稀土功能材料, 金属-绝缘体转变, 稀土镍酸盐, 亚稳态薄膜

PACS: 71.27.+a, 71.30.+h, 68.35.Rh, 83.60.Np

DOI: 10.7498/aps.73.20240584

CSTR: 32037.14.aps.73.20240584

1 引言

强关联氧化物中电荷、轨道、晶格及自旋等自由度间的关联、耦合与重构, 使其材料体系展现出丰富的物理内涵和新奇的物理现象, 如金属-绝缘体转变 (metal-to-insulator transition, MIT)、超导转变、拓扑霍尔效应等^[1-6]. 稀土镍酸盐 (ReNiO_3 , Re 为镧系稀土元素) 是一类具有电子相变特性的新型稀土功能材料, 其可由特征温度场^[7-9]、氢化或质子化^[10,11]、临界电场^[12,13]及应力场^[14-17]等多物理参量诱导的多重电子相变引起了凝聚态物理和

材料科学领域的广泛关注. 近年来, 氢化相关的占据调控莫特电子学 (filling-controlled Motttronics) 通过改变 Ni-3d 轨道的电子占据和轨道构型在室温下触发基于 $\text{Ni}^{3+}(t_{2g}^6 e_g^1)$ 电子游离基态的 ReNiO_3 向电子局域化的 $\text{Ni}^{2+}(t_{2g}^6 e_g^2)$ 构型发生轨道重构^[18], 引发可逆的新型氢致电子相变, 在类脑神经元逻辑器件^[10,19]、海洋弱电场传感^[20]及能量转换器件^[21]等领域展现出可观的应用价值. 值得注意的是, ReNiO_3 材料中源于 Ni-3d 和 O-2p 轨道间库仑相互作用的电子相变特性与其扭曲钙钛矿结构中高度可调的 NiO_6 八面体构型高度相关^[22,23], 如图 1(a) 所示. 因而, 不同于 VO_2 ^[24-27]、 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ^[28]

* 国家自然科学基金 (批准号: 52401240, 12174237) 和天津市光电检测技术与系统重点实验室开放课题 (批准号: 2024LODTS102) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xuanchizhou@sxnu.edu.cn

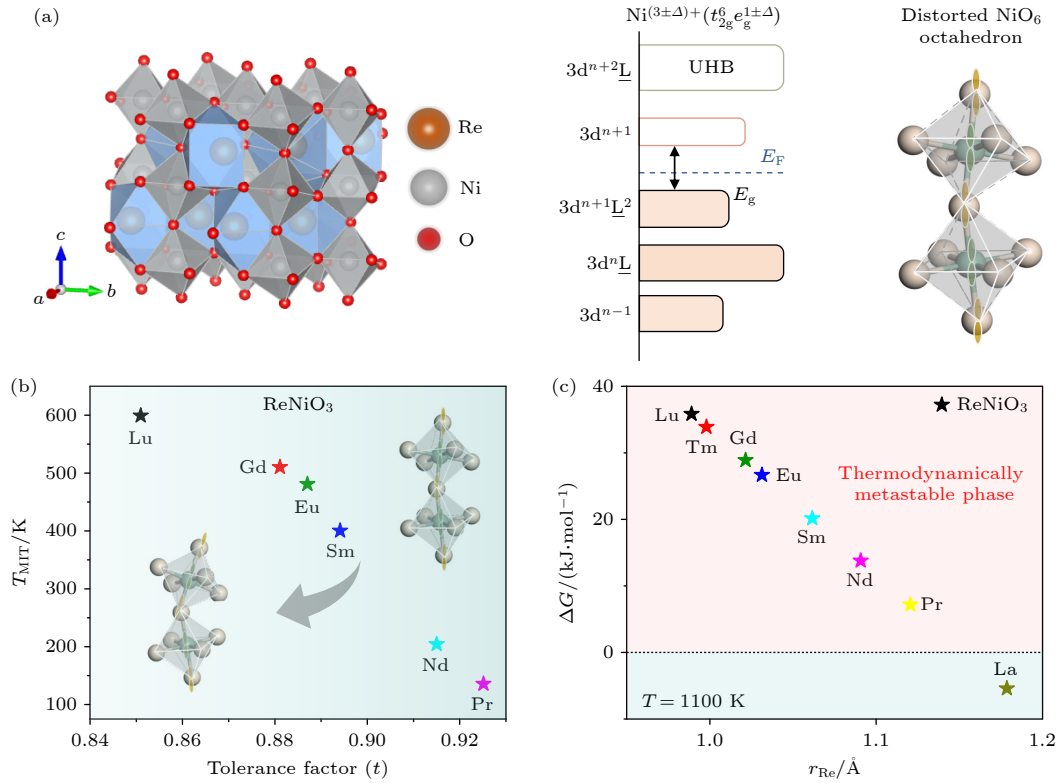


图 1 稀土镍酸盐 (ReNiO_3) 的电子相变特性 (a) ReNiO_3 的晶体结构及 ReNiO_3 绝缘相的电子结构和扭曲的 NiO_6 八面体; (b) ReNiO_3 的 T_{MIT} 随其扭曲钙钛矿结构容忍因子的变化; (c) 温度为 1100 K 时 ReNiO_3 的吉布斯自由能 (ΔG) 随稀土离子半径的变化

Fig. 1. Electronic phase transitions for rare-earth nickelates (ReNiO_3): (a) Crystal structure for ReNiO_3 and the electronic structure and distorted NiO_6 octahedron for the insulating phase of ReNiO_3 ; (b) transition temperature (T_{MIT}) for ReNiO_3 plotted as a function of the tolerance factor of distorted perovskite structure; (c) Gibbs free energy (ΔG) for ReNiO_3 plotted as a function of the ionic radius of Re elements at 1100 K.

等传统电子相变材料, ReNiO_3 材料体系的电子相变温度在 100—600 K 的宽温域内高度可调, 这进一步拓展了 ReNiO_3 电子相变功能特性在关联电子器件中的应用空间^[29]. 例如, 利用具有较小稀土离子半径的重稀土元素取代 ReNiO_3 材料占据 A 位的轻稀土元素, 可降低其钙钛矿结构的容忍因子, 而具有更为扭曲 NiO_6 八面体结构的 ReNiO_3 其 Ni—O—Ni 键角较小, 弱化 Ni-3d 与 O-2p 轨道间的杂化程度, 有利于稳定其绝缘相的电子轨道构型, 进而提升 ReNiO_3 的电子相变温度 (T_{MIT}), 如图 1(b) 所示^[30–33].

不同于传统热力学稳定的电子相变材料, 在关联氧化物中建立热力学亚稳态可以突破热力学平衡相图的限制, 进一步探索源于非平衡态的新型电子相和关联物性. 从氢致电子相变的视角而言, ReNiO_3 材料正向的吉布斯自由能可提升氢化过程的驱动力, 实现更高能量尺度的物性调控; 然而, 过高的正向吉布斯自由能则会导致亚稳相 ReNiO_3 材料失稳分解为 NiO 和 Re_2O_3 前驱体氧化物, 而非

预期氢相关拓扑转变. 然而, 钙钛矿 ReNiO_3 ($\text{Re} \neq \text{La}$) 材料本征的热力学亚稳性 (图 1(c)) 使其材料难以通过常规的化学反应进行有效合成, 制约其电子相变功能特性的器件化. 传统上, 基于 GPa 量级的高压与高温的辅助作用, 通过裂解封闭在制囊体中的稀土氧化物前驱体、NiO 和制氧剂, 可制备出毫克级的 ReNiO_3 粉体材料^[34]. 近年来, 通过引入 KCl 等与 ReNiO_3 母相结构共格匹配的助溶剂, 诱导 ReNiO_3 籽晶在助溶剂的表面进行非均匀形核, 进一步将 ReNiO_3 的合成氧压大幅降低至 MPa 量级, 并实现其粉体材料的放量制备, 为构筑面向宽温域应用的 ReNiO_3 基敏感电子器件奠定基础^[35]. 上述研究结果进一步表明, 降低亚稳态 ReNiO_3 正向吉布斯自由能 (ΔG), 关键在于引入高氧压或界面异质形核过程辅助稳定 ReNiO_3 中高价 Ni^{3+} 的扭曲钙钛矿结构. 这为基于外延异质结中基底的模板作用, 利用物理真空沉积技术构筑出原子级平整的亚稳相 ReNiO_3 薄膜材料指明了方向, 为从原子尺度精准控制 ReNiO_3 薄膜的关联物

性提供了可能.

本文基于激光分子束外延 (laser molecular beam epitaxy, LMBE) 方法, 利用单晶铝酸镧 (LaAlO_3 , LAO) 基底的外延模板作用, 诱导亚稳相 ReNiO_3 的界面异质形核, 制备出系列原子级平整的亚稳态 ReNiO_3 薄膜材料 (NdNiO_3 , $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{NiO}_3$ 及 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{NiO}_3$ 等), 其展现出由临界温度触发的优异电阻开关效应. 基于精准控制 LMBE 沉积 ReNiO_3 薄膜中的原位退火过程, 揭示出高氧压原位退火对于稳定 ReNiO_3 中基于 Ni^{3+} 的钙钛矿结构的关键作用. 最后, 我们还进一步阐明亚稳态 ReNiO_3 薄膜电输运行行为的各向异性, 为进一步操控亚稳相 ReNiO_3 材料体系的电子相变特性引入了新的功能调控自由度.

2 实 验

基于 LMBE 系统在 (001) 及 (111) 取向的单晶 LAO 衬底上分别制备出 NdNiO_3 , $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{NiO}_3$ 及 $\text{Nd}_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{NiO}_3$ 等薄膜材料. 利用 248 nm 脉冲激光以 5 Hz 的频率轰击具有预期化学计量比的 ReNiO_3 靶材, 所产生的等离子体由靶材向衬底传输, 进而在单晶 LAO 衬底上沉积出 ReNiO_3 薄膜材料, 优选沉积温度为 700 °C, 氧分压均控制在 30 Pa, 靶材与衬底间距离调整为 43 mm, 所制备 ReNiO_3 薄膜的厚度控制在 60 nm 左右. 沉积 ReNiO_3 薄膜后, 在 LMBE 腔体中对其进行原位高氧压退火, 退火氧压为 300 Torr (1 Torr = 133.322 Pa), 保温 1 h, 而后冷却至室温. 选用 X-射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) (RIGAKU, Smartlab) 对所制备的 ReNiO_3 薄膜的物相和晶体结构进行表征, 利用原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) (Bruker, Dimension ICON) 表征样品的表面形貌及粗糙度, 利用台阶轮廓仪定性测量 ReNiO_3 薄膜的厚度 (Bruker, Dektak XTL). 为进一步分析所制备 ReNiO_3 薄膜材料的化学环境, 利用 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) (Kratos, K-Alpha) 对 ReNiO_3 薄膜中 Ni-2p 和 O-1s 核心能级的谱图进行定性分析, 利用综合物性测量系统 (physical property measurement system, PPMS) 表征其电输运特性. 同步辐射 X 射线近边吸收谱 (near-edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS) 表征在上海

同步辐射光源 BL08 U1 A 线站完成, 用以表征 ReNiO_3 薄膜的电子结构.

3 结果与讨论

为了进一步厘清高氧压原位退火在 LMBE 法制备亚稳相稀土镍酸盐薄膜材料中的作用, 将经 300 Torr 高氧压原位退火 1 h 后 $\text{NdNiO}_3/\text{LAO}$ (001) 异质结的 XRD 图谱与未经原位退火的样品进行对比, 如图 2(a) 所示. 从图 2(a) 中原位退火后 $\text{NdNiO}_3/\text{LAO}$ (001) 异质结的 XRD 图谱可以看出, 仅有对应于 NdNiO_3 薄膜 (002) 面的衍射峰 ($\sim 47.64^\circ$) 毗邻位于 48.04° LAO 衬底的衍射峰. 这进一步表明, $\text{NdNiO}_3/\text{LAO}$ (001) 异质结中 LAO 单晶衬底 ($a_0 = 3.789 \text{ \AA}$) 与 NdNiO_3 薄膜间 ($a_0 = 3.807 \text{ \AA}$) 相近的晶格参数可通过界面异质形核而稳定亚稳态 NdNiO_3 的钙钛矿结构. 为了探究亚稳相 NdNiO_3 薄膜材料的结构稳定性, 进一步对比放置于空气中 4 个月后样品的 XRD 谱图. 放置于空气中 4 个月后的样品仍具有明晰的对应于 (002) 面的衍射峰, 其略微左移至 47.56° . 然而, 未经高氧压原位退火 NdNiO_3 薄膜 (002) 面对应衍射峰的峰位却向左偏移到 47.52° . 这与未经高氧压原位退火的 NdNiO_3 样品难以稳定其薄膜 Ni^{3+} 价态, 而在 NdNiO_3 晶格中存在部分的氧空位而引发的晶格膨胀有关. 为了表征所制备 NdNiO_3 薄膜的表面粗糙度, 对原位退火后的 NdNiO_3 薄膜进行了 AFM 表征 (图 2(b)), 其薄膜表面的均方根粗糙度仅为 0.309 nm, 这表明基于 LMBE 技术所制备的 NdNiO_3 材料具有原子级平整度, 为从原子尺度精准设计和调控 NdNiO_3 的关联物性奠定基础.

图 2(c) 为原位退火后与未经原位退火 $\text{NdNiO}_3/\text{LAO}$ (001) 异质结的阻温特性曲线 (即 ρ - T 曲线). 从图 2(c) 可以看出, 经原位退火后 $\text{NdNiO}_3/\text{LAO}$ (001) 异质结在相变温度处展现出明显的金属-绝缘体转变行为, 相变前后其电阻变化率 ($\rho_{\text{Insul.}}/\rho_{\text{Metal.}}$) 接近 4 个数量级. 这一由临界温度触发的电阻变化率与 NdNiO_3 单晶的电阻变化率相近, 且该数值超过基于湿化学法制备的 NdNiO_3 薄膜近 2 个数量级, 如图 2(d) 插图所示^[36]. 这表明基于本工作所优选的 LMBE 生长条件, 经高氧压原位退火后的 NdNiO_3 薄膜具有优异的温致电子相变特性, 其由特征温度触发的电阻开关效应及原子级表

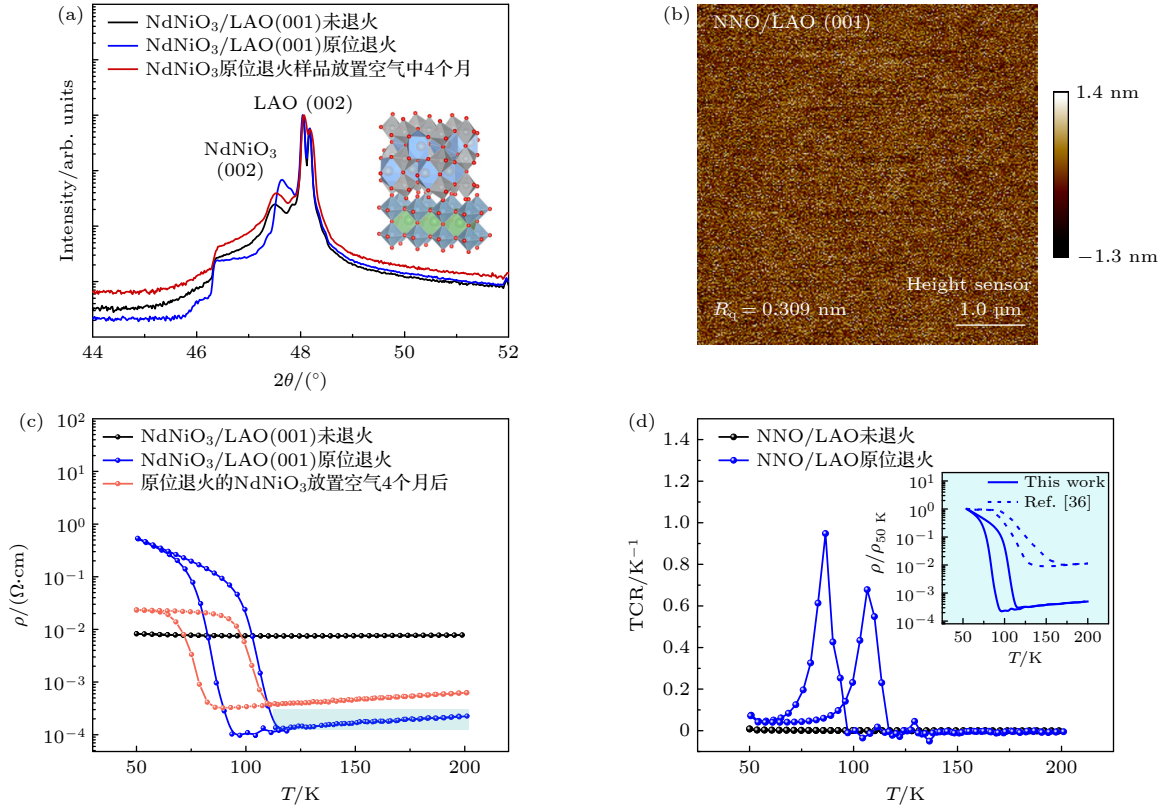


图 2 揭示高氧压原位退火在沉积 ReNiO_3 薄膜中的关键作用 (a) 未经原位退火、经原位退火及放置空气中 4 个月后 NdNiO_3 的 X 射线衍射图谱 (XRD); (b) 经原位退火 NdNiO_3 薄膜的原子力显微镜 (AFM) 图; (c) 原位退火、放置于空气中 4 个月及未经原位退火 NdNiO_3 的阻温特性曲线 (ρ - T 曲线); (d) 原位退火及未经原位退火 NdNiO_3 的电阻温度系数与温度的变化关系图 (TCR - T 曲线), 插图为本工作制备的 NdNiO_3 薄膜的归一化特性曲线与文献 [36] 的对比图

Fig. 2. Revealing the critical role of *in situ* annealing upon high oxygen pressure in depositing the ReNiO_3 film material: (a) X-ray diffraction for the as-deposited NdNiO_3 film before and after *in-situ* annealing and exposed to the air for 4 months; (b) image of atomic force microscope for NdNiO_3 film upon *in-situ* annealing; (c) resistance temperature characteristic curves (ρ - T tendency) of NdNiO_3 after *in-situ* annealing, 4 months in air, and without *in-situ* annealing; (d) temperature dependance of the temperature coefficient of resistance (TCR) for the NdNiO_3 film before and after *in-situ* annealing, while the normalized ρ - T tendency for as-deposited NdNiO_3 film as compared for the previously reported one were shown in the inset [36].

面粗糙度对构筑新型敏感电阻元器件具有重要意义. 将原位退火的 NdNiO_3 薄膜材料放置于空气中 4 个月后, 仍具有与 Ni^{3+} 电荷歧化相关的典型温致电子相变功能特性, 但其电子相变尖锐度有所下降, 这与文献 [37] 中报道的利用物理真空沉积法制备的稀土镍酸盐薄膜材料具有较好的稳定性相一致. 与之相反的是, 未经高氧压原位退火 $\text{NdNiO}_3/\text{LAO}(001)$ 异质结在测试温度区间内没有表现出金属-绝缘体转变特性. 这与由图 2(a) 中 XRD 测试所得到的分析结果相一致, 即高氧压原位退火有助于稳定 NdNiO_3 中基于 Ni^{3+} 的扭曲钙钛矿晶体结构, 而未经原位退火的 NdNiO_3 薄膜晶格中存在氧空位, 抑制其温致电子相变特性. 值得注意的是, 传统电子相变材料 $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 异质结的电阻温度系数在相变温度 (340 K) 以上

仍为负 ($d\rho/dT < 0$) [38], 这表明 VO_2 材料在发生电子相变后仍有少量残余绝缘相的存在. 因此, 相比于传统电子相变材料 VO_2 而言, NdNiO_3 金属相的正电阻温度系数及在氧化性气氛或空气气氛中更高的材料稳定性有利于其在关联电子器件中的实际应用. 与此同时, ReNiO_3 扭曲钙钛矿结构中 $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$ 键角与 A 位稀土离子半径高度相关, 进而可调控其 $\text{Ni}-3d$ 与 $\text{O}-2p$ 轨道重叠程度及其电子相变特性. 因此, 仅改变 ReNiO_3 材料占据钙钛矿结构 A 位稀土离子半径, 可实现对其相变温度在 100—600 K 宽温域的可控调节. 相比于 VO_2 材料, ReNiO_3 ($\text{Re} \neq \text{Nd}, \text{Pr}$) 材料电子相变特性的温度滞回宽度较小, 有利于构筑先进的高精度温度传感器. 然而, VO_2 薄膜材料的电子相变特性可与传统硅基半导体加工过程兼容, 其粉体材料的制备过

程不需引入 MPa—GPa 量级的高氧压退火, 有利于大规模的热敏电阻实际应用.

图 2(d) 为经原位退火后和未经原位退火的 NdNiO₃/LAO(001) 异质结电阻温度系数 (TCR) 随温度的变化关系图. 通常而言, 电子相变材料的相变温度可由其升温 and 降温过程 TCR-*T* 曲线极大值的平均值所决定. 因此, 从图中可看出, 经原位退火后所制备 NdNiO₃ 薄膜的相变温度为 97 K, 这一数值低于 NdNiO₃ 块体材料的相变温度 (~120 K)^[39]. 考虑到 NdNiO₃ 薄膜的 *a* 轴晶格参数略大于 LAO 衬底, 因而 NdNiO₃/LAO(001) 外延异质结中的面内双轴压缩应力会提升其 Ni-3d 和 O-2p 轨道间重叠程度, 进而降低 NdNiO₃ 薄膜的相变温度. 然而, 未经高氧压原位退火 NdNiO₃ 薄膜的 TCR 值相对较低, 没有表现出明显的特征温度触发的电阻开关效应. 以上结果充分表明, 高氧压原位退火是稳定 NdNiO₃ 薄膜中 Ni³⁺ 钙钛矿结构及优化其电子相变特性的关键因素, 这与 ReNiO₃ 粉体材料合成中需引入的高氧压条件相一

致^[35]. 高氧压原位退火过程的引入主要是为进一步消除 ReNiO₃ 薄膜材料中的氧空位, 稳定材料中基于高价 Ni³⁺ 离子的 $t_{2g}^6 e_g^1$ 构型.

为了进一步表征所制备 NdNiO₃ 薄膜的价态和化学环境, 对薄膜样品进行了 X 射线光电子能谱 (XPS) 的表征, 其 Ni-2p 与 O-1s 核心能级谱图分别如图 3(a), (b) 所示. 在利用 XPS 谱图分析 NdNiO₃ 薄膜的化学环境前, 将 XPS 谱图的 C-1s 特征峰与位于 284.8 eV 处无定形碳的基准峰对比进行荷电校准. 由于 Ni-2p 核心能级谱图存在较多的卫星峰而导致其 Ni-2p 谱图较为复杂, 因而 Ni-2p 谱图中 Ni-2p_{3/2} 特征峰的峰位可定性地表征薄膜材料中 Ni 元素的价态^[40]. 一般而言, Ni³⁺-2p_{3/2} 特征峰位于 ~855.6 eV, 而二价镍则位于较低结合能 ~853.7 eV 处. 从图 3(a) 可以看出, 所制备 NdNiO₃ 薄膜中 Ni-2p_{3/2} 特征峰位于 855.4 eV 处, 因此基于高氧压原位退火辅助的 LMBE 技术制备的 NdNiO₃ 薄膜中 Ni 元素价态为预期的 +3 价. 从图 3(b) 的 O-1s 核心能级谱图可以看出, NdNiO₃

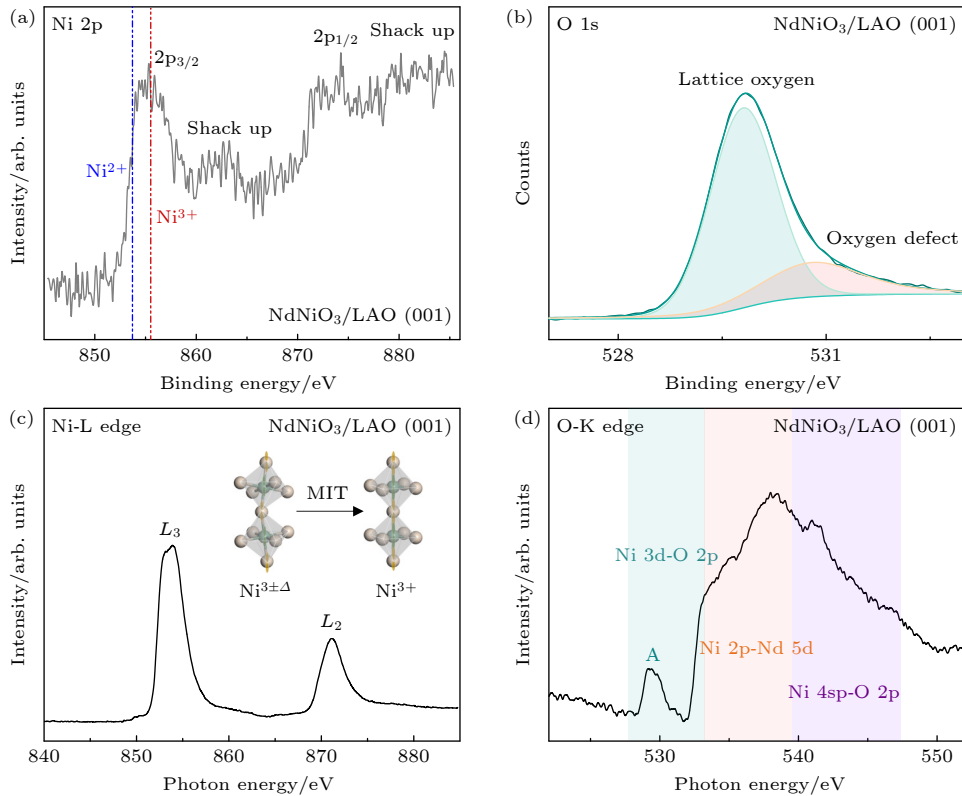


图 3 所制备 NdNiO₃ 薄膜的 X 射线光电子能谱 (XPS) (a) Ni-2p 核心能级, (b) O-1s 核心能级. 所制备 NdNiO₃ 薄膜的同步辐射 X 射线近边吸收谱 (NEXAFS) (c) Ni-L 边, (d) O-K 边

Fig. 3. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for NdNiO₃ film: (a) Ni-2p core-level peak; (b) O-1s core-level peak. Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) for NdNiO₃ film: (c) Ni-L edge, (d) O-K edge.

薄膜中 O-1s 特征峰位于~530 eV 左右, 对应于晶格氧的特征峰 (即 Ni—O 键), 而对应于缺陷氧的特征峰 (~531 eV) 的相对强度较低. 这一结果表明, 所制备 NdNiO₃ 薄膜中氧空位相对较少, 与在图 2(c) 中观测到其优异的温致电子相变特性相一致.

上述有关 NdNiO₃ 薄膜价态的分析与 NdNiO₃ 薄膜的同步辐射 X 射线近边吸收谱 (NEXAFS) 的结果相一致, 如图 3(c) 所示. 此外, Ni-L 边的吸收谱对应于 Ni-2p→Ni-3d 间的电子跃迁, 其中 Ni³⁺ ($t_{2g}^6 e_g^1$) 的特征峰约位于 853.78 eV, 而 Ni²⁺ ($t_{2g}^6 e_g^2$) 的特征峰位于~855.58 eV 处^[40]. 从图 3(c) 可以看出, NdNiO₃ 薄膜 Ni-L 边的特征峰位于 853.8 eV 处, 证实其 Ni 元素的价态为+3 价, 与上述图 3(a) 中 XPS 的结果相一致. 值得注意的是, ReNiO₃ 中 Ni³⁺ 离子在相变温度处会发生电荷歧化 (Ni^{3+δ} + Ni^{3-δ} ↔ 2 Ni³⁺) 和 NiO₆ 八面体的扭转: ReNiO₃ 绝缘相的 NiO₆ 八面体发生扭曲, 其 Ni 元素的价态为 Ni^{3±δ}; 而其金属相 Ni 元素的价态为+3 价, 且 NiO₆ 八面体中 Ni—O—Ni 键角为 180°. 本工作中所制备的 NdNiO₃ 薄膜的相变温度为 97 K, 在室温下表征的 NEXAFS 图谱对应于 NdNiO₃ 薄膜金属相的电子结构, 因而其 Ni-L 边谱图表现为 Ni³⁺ ($t_{2g}^6 e_g^1$) 构型的峰形符合预期. 图 3(d) 为 NdNiO₃ 薄膜的同步辐射 O-K 边谱图, 对应于 O-1s→O-2p 间的电子跃迁. 考虑到 ReNiO₃ 中 NiO₆ 八面体的扭曲, 不同光子能量的 O-K 边谱图中可一定程度上分别反映 Ni-3d 与 O-2p 间的轨道杂化、Ni-2p 与 Ni-5d 间的轨道杂化及 Ni-4sp 与 O-2p 间的轨道杂化程度. 由上述 XPS 和 NEXAFS 可知, 在室温下所制备 NdNiO₃ 薄膜中 Ni 元素价态为+3 价, 具有预期的 $t_{2g}^6 e_g^1$ 电子轨道构型.

为了进一步有效调控 NdNiO₃ 薄膜的电子相变温度, 选用具有较小稀土离子半径的 Sm 元素与 Nd 元素共占据扭曲钙钛矿结构的 A 位 (即 Nd_{1-x}Sm_xNiO₃), 如图 4 所示. 一般而言, 选用其他稀土元素替代 ReNiO₃ 钙钛矿结构 A 位的稀土离子应满足二者稀土离子半径相近的原则, 因而也可选用稀土离子半径较为相近的 La 元素进行 A 位替代调控其电子相变温度^[41]. 值得指出的是, 文中所提及 Nd_{1-x}Sm_xNiO₃ 材料中的 x 值来源于 LMBE 制备薄膜材料时所选用靶材的化学计量比. 图 4(a) 为 Nd_{1-x}Sm_xNiO₃/LAO(001) ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

异质结的 XRD 图谱. 从图中可以看出, 当亚稳态 Nd_{1-x}Sm_xNiO₃ 薄膜中 Sm 元素的共占据量 x 低于 0.5 时, XRD 图谱中仅有对应于 Nd_{1-x}Sm_xNiO₃ (002) 晶面的衍射峰出现在 LAO 衬底 (002) 晶面的左侧, 证实 Nd_{1-x}Sm_xNiO₃ 的扭曲钙钛矿结构可以被 LMBE 的沉积过程所稳定. 与之相反的是, 当继续提高占据 A 位的 Sm 元素比例至 0.75 (Nd_{0.25}Sm_{0.75}NiO₃) 时, 在其 XRD 图谱中出现了明显对应前驱体氧化物杂相的衍射峰, 这一特征在 SmNiO₃ 的 XRD 图谱中更为明显, 如图 4(a) 插图所示. 图 4(b) 为 Nd_{1-x}Sm_xNiO₃ 薄膜 ($x=0, 0.25, 0.5$) (002) 晶面衍射峰的峰位随 Sm 元素占据比例的变化关系图. 从图中可以看出, 随着 Sm 元素占据 ReNiO₃ 钙钛矿结构 A 位比例的增大, (002) 晶面衍射峰逐渐向右偏移, 这表明面外方向晶格参数的降低. 相比于三价轻稀土 Nd 元素的离子半径 (1.162 Å), Sm 元素的离子半径相对较小 (1.131 Å), 进而导致 Nd_{1-x}Sm_xNiO₃ 薄膜 c 轴晶格参数的降低. 随着 ReNiO₃ 钙钛矿结构中占据 A 位稀土离子半径的减小 (例如从 Nd 到 Sm), 其 NiO₆ 八面体更为扭曲, ReNiO₃ 材料的正向吉布斯自由能 ΔG 更高, 因而当 Nd_{1-x}Sm_xNiO₃ 中占据 A 位的 Sm 元素比例提高至 0.75 后难以通过外延衬底模板作用相关的界面异质形核稳定其扭曲的钙钛矿结构, 在 XRD 图谱中出现了对应于稀土氧化物或镍氧化物的杂质峰.

为了进一步表征所制备 Nd_{1-x}Sm_xNiO₃ 薄膜的电子相变特性, 对 Nd_{1-x}Sm_xNiO₃/LAO(001) ($x=0, 0.25, 0.5$) 异质结的阻温特性进行对比, 如图 4(c) 所示. 从图 4(c) 可以看出, NdNiO₃ 及 Nd_{0.75}Sm_{0.25}NiO₃ 薄膜具有典型的温致电子相变特性. 然而, Nd_{0.5}Sm_{0.5}NiO₃ 薄膜仅表现出类半导体的输运行为, 其 TCR 值较低, 没有展现出特征温度触发的电阻突变, 如图 4(d) 插图所示. 这一结果进一步表明亚稳态 ReNiO₃ 电子相变特性的高度敏感性, 其中微结构的变化难以通过 XRD 进行精准观测, 但会影响金属-绝缘体转变特性. 由特征温度触发 NdNiO₃ 及 Nd_{0.75}Sm_{0.25}NiO₃ 薄膜电阻率的变化值均超过 3 个数量级. 图 4(d) 为 Nd_{1-x}Sm_xNiO₃/LAO(001) ($x=0, 0.25$) 异质结的电子相变温度随 A 位 Sm 元素占据比例的变化关系图. 从图中可以看出, Nd_{0.75}Sm_{0.25}NiO₃ 薄膜的相变温度 (~151 K) 高于 NdNiO₃ 薄膜. NdNiO₃ 薄膜钙钛矿结构中随

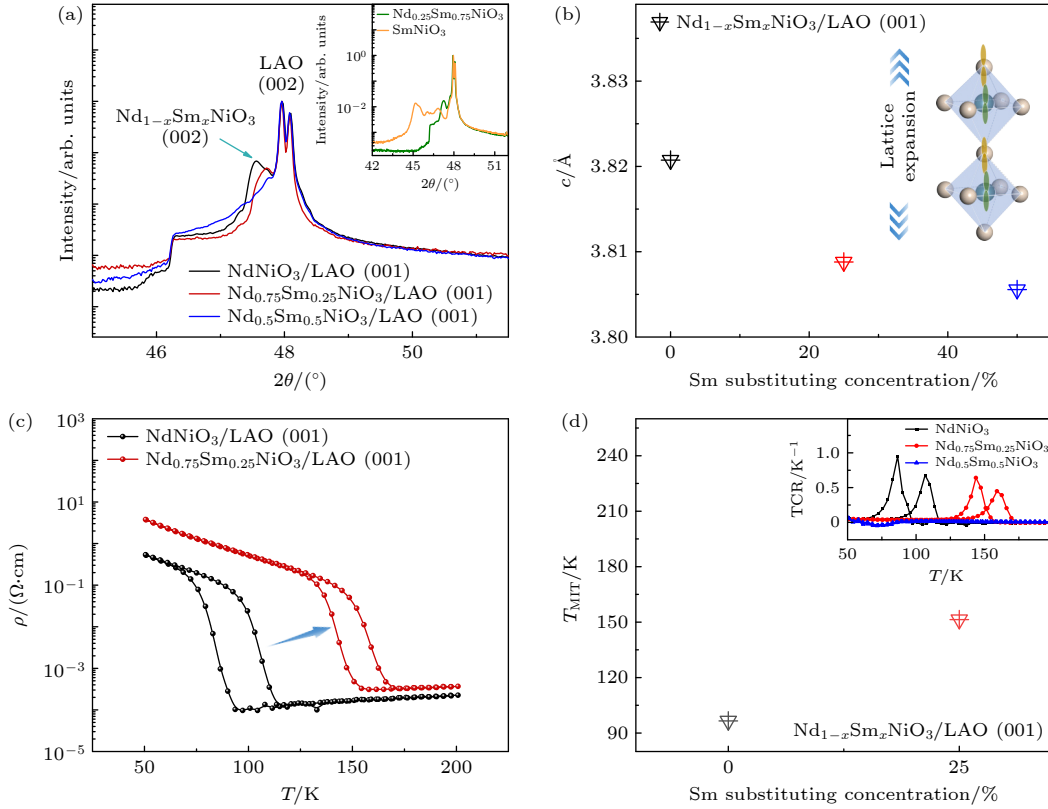


图4 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ 薄膜的晶体结构和电子相变特性 (a) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5$) 薄膜的XRD图谱, 插图是 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0.75, 1$) 薄膜的XRD图谱; (b) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5$) 薄膜 c 轴晶格参数随 A 位 Sm 元素共占据比例的变化关系图; (c) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0.25$) 薄膜的阻温特性曲线; (d) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0.25$) 薄膜的相变温度随 A 位 Sm 元素共占据比例的变化关系图, 插图是 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5$) 薄膜的TCR- T 曲线

Fig. 4. Crystal structure and electronic phase transition for $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ film material: (a) The XRD spectra for as-deposited $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ films ($x = 0, 0.25, 0.5$), while the XRD spectra for as-deposited $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ films ($x = 0.75, 1$) was shown in the inset; (b) the c -axis lattice constant for $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5$) films plotted as a function of Sm substituting concentration; (c) the ρ - T tendency for $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ films ($x = 0, 0.25$); (d) T_{MIT} for as-grown $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0.25$) films plotted as a function of Sm substituting concentration; while the TCR- T tendency as achieved in the $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ ($x = 0, 0.25, 0.5$) film was shown in the inset.

着 A 位稀土离子半径的减小, 其扭曲钙钛矿结构的容忍因子减小, 即 NiO_6 八面体结构更为扭曲, $\text{Ni}-\text{O}-\text{Ni}$ 键角减小. 考虑到 NdNiO_3 薄膜中轨道与晶格自由度的高度关联耦合, NdNiO_3 材料 Ni-3d 与 O-2p 轨道重叠程度会进一步减弱, 进而提升其绝缘相的相对稳定性, 升高材料的电子相变温度. 因此, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ 薄膜的电子相变温度随具有更小离子半径 Sm 元素的掺杂而升高.

图 5(a) 为 $\text{NdNiO}_3/\text{LAO}(111)$ 异质结的 XRD 图谱, 可以看出, 对应于 $\text{NdNiO}_3(222)$ 晶面的衍射峰 (41.04°) 位于衬底 LAO (222) 晶面衍射峰 (41.42°) 的肩膀处. 在图 5(b) 中将 $\text{NdNiO}_3/\text{LAO}(111)$ 异质结的阻温特性曲线与 $\text{NdNiO}_3/\text{LAO}(001)$ 异质结进行对比, 证实了 NdNiO_3 薄膜电输运行行为的各向异性. 依据 $\text{NdNiO}_3/\text{LAO}(001)$ 和

$\text{NdNiO}_3/\text{LAO}(111)$ 异质结的 TCR- T 曲线进一步将不同晶体学取向的 NdNiO_3 薄膜的相变温度, 如图 5(c) 所示. 从图 5(c) 可以看出, 在 LAO(111) 衬底上沉积的 NdNiO_3 薄膜相变温度为 100.4 K, 高于 $\text{NdNiO}_3/\text{LAO}(001)$ 异质结 (~ 96.5 K), 这与文献 [42] 所报道的 $\text{SmNiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结电子相变功能特性的各向异性相一致. 这与各向异性 LAO 衬底所诱导的 NiO_6 八面体面内对称性及轨道熵的差异有关. 值得注意的是, 这一 ReNiO_3 电输特性的各向异性在 $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{NiO}_3$ 薄膜材料中也被观测到, 如图 5(d) 所示. 从图 5(d) 可以看出, $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{NiO}_3/\text{LAO}(111)$ 异质结的相变温度 (167.6 K) 高于 $\text{Nd}_{0.75}\text{Sm}_{0.25}\text{NiO}_3/\text{LAO}(001)$ 异质结 (151.3 K), 且其电子相变尖锐度较低. 以上结果为调控 ReNiO_3 的电子相变特性引入了一个

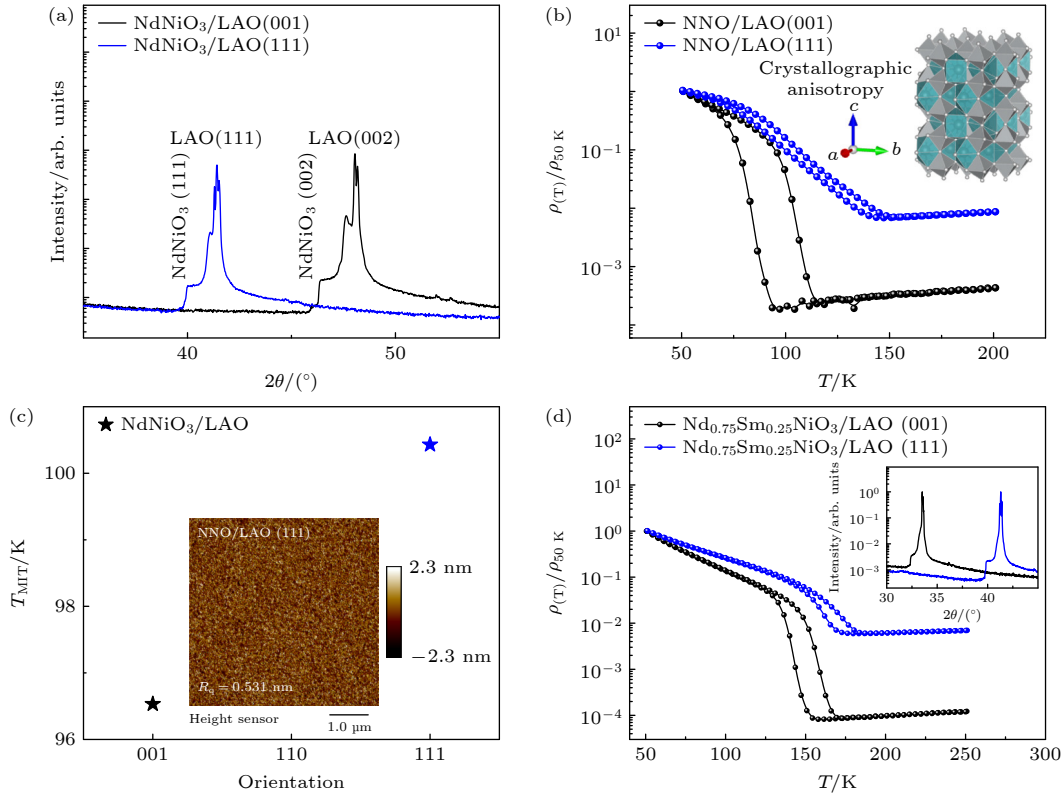


图 5 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ 电输运特性的各向异性 (a) 不同取向 NdNiO_3 薄膜的 XRD 图谱; (b) 不同取向 NdNiO_3 的归一化阻温特性曲线; (c) NdNiO_3 相变温度随晶体学取向的变化关系图, 插图中为 $\text{NdNiO}_3/\text{LAO}(111)$ 异质结的 AFM 图; (d) 不同取向 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ 薄膜的归一化阻温特性曲线, 插图为其 XRD 图谱

Fig. 5. Anisotropy in the electrical transport properties for $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$: (a) XRD spectra for differently oriented NdNiO_3 films; (b) the normalized ρ - T tendency for differently oriented NdNiO_3 films; (c) T_{MIT} for NdNiO_3 films plotted as a function of crystallographic orientation, while the respective AFM spectra of $\text{NdNiO}_3/\text{LAO}(111)$ heterostructure was shown in the inset; (d) the normalized ρ - T tendency for differently oriented $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ films, while the respective XRD spectra are shown in the inset.

全新的功能调控自由度——晶体学各向异性, 为进一步探索强关联电子相变氧化物材料体系中的新奇物性及功能特性奠定了基础。

4 结 论

通过激光分子束外延法制备出具有优异温致电子相变特性的原子级平整的亚稳态稀土镍酸盐薄膜材料, 并阐明沉积过程中高氧压原位退火在稳定亚稳相稀土镍酸盐扭曲钙钛矿结构中的关键作用, 所制备的 NdNiO_3 薄膜由临界温度触发的电阻突变值 (~ 4 个数量级) 较化学法制备的 NdNiO_3 薄膜高 2 个数量级. 利用 XPS 和 NEXAFS 的表征手段, 进一步证实了经高氧压原位退火制备的亚稳态稀土镍酸盐薄膜材料中 Ni 元素处于 +3 价的高价态及 $t_{2g}^6 e_g^1$ 游离态电子轨道构型. 基于稀土镍酸盐中高度可调的 NiO_6 八面体构型相关的电子结构, 利用稀土离子半径较小的 Sm 元素取代 NdNiO_3

钙钛矿结构 A 位的 Nd 元素, 通过调节 NiO_6 八面体的扭曲程度, 减小 Ni—O—Ni 键角及 Ni-3d 轨道与 O-2p 轨道间的重叠程度, 实现对 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ 薄膜电子相变温度的连续调控. 我们还揭示出不同晶体学取向的 LAO 衬底会引发 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ 薄膜中 NiO_6 八面体面内对称性的各向异性, 进而导致 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3/\text{LAO}(111)$ 异质结 ($x = 0, 0.25$) 的相变温度均高于 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3/\text{LAO}(001)$ 异质结, 为调控亚稳态钙钛矿稀土镍酸盐引入全新的功能调控自由度, 有望进一步探索关联电子相变氧化物材料体系中的新型电子相和功能特性。

参考文献

- [1] Ding X, Tam C C, Sui X L, Zhao Y, Xu M H, Choi J, Leng H Q, Zhang J, Wu M, Xiao H Y, Zu X T, Garcia-Fernandez M, Agrestini S, Wu X Q, Wang Q Y, Gao P, Li S A, Huang B, Zhou K J, Qiao L 2023 *Nature* **615** 50
- [2] Jeong J, Aetukuri N, Graf T, Schladt T D, Samant M G, Parkin S S 2013 *Science* **339** 1402

- [3] Vistoli L, Wang W B, Sander A, Zhu Q X, Casals B, Cicheler R, Barthélémy A, Fusil S, Herranz G, Valencia S, Abrudan R, Weschke E, Nakazawa K, Kohno H, Santamaria J, Wu W D, Garcia V, Bibes M 2019 *Nat. Phys.* **15** 67
- [4] Zhou X C, Li H F 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 117102 (in Chinese) [周轩弛, 李海帆 2024 *物理学报* **73** 117102]
- [5] Zhou X C, Shang Y L, Gu Z J, Jiang G Z, Ozawa T, Mao W, Fukutani K, Matsuzaki H, Jiang Y, Chen N F, Chen J K 2024 *Appl. Phys. Lett.* **124** 082103
- [6] Li D F, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y C, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [7] Bisogni V, Catalano S, Green R J, Gibert M, Scherwitzl R, Huang Y B, Strocov V N, Zubko P, Balandeh S, Triscone J M, Sawatzky G, Schmitt T 2016 *Nat. Commun.* **7** 13017
- [8] Domínguez C, Georgescu A B, Mundet B, Zhang Y J, Fowlie J, Mercy A, Waelchli A, Catalano S, Alexander D T L, Ghosez P, Georges A, Millis A J, Gibert M, Triscone J M 2020 *Nat. Mater.* **19** 1182
- [9] Song Q, Doyle S, Pan G A, El Baggari I, Segedin D F, Carrizales D C, Nordlander J, Tzschaschel C, Ehrets J R, Hasan Z, El-Sherif H, Krishna J, Hanson C, LaBollita H, Bostwick A, Jozwiak C, Rotenberg E, Xu S Y, Lanzara A, N'Diaye A T, Heikes C A, Liu Y H, Paik H, Brooks C M, Pamuk B, Heron J T, Shafer P, Ratcliff W D, Botana A S, Moreschini L, Mundy J A 2023 *Nat. Phys.* **19** 522
- [10] Zhang H T, Park T J, Islam A, Tran D S J, Manna S, Wang Q, Mondal S, Yu H M, Banik S, Cheng S B, Zhou H, Gamage S, Mahapatra S, Zhu Y M, Abate Y, Jiang N, Sankaranarayanan S, Sengupta A, Teuscher C, Ramanathan S 2022 *Science* **375** 533
- [11] Shi J, Zhou Y, Ramanathan S 2014 *Nat. Commun.* **5** 4860
- [12] Shi J, Ha S D, Zhou Y, Schoofs F, Ramanathan S 2013 *Nat. Commun.* **4** 2676
- [13] Scherwitzl R, Zubko P, Lezama I G, Ono S, Morpurgo A F, Catalan G, Triscone J M 2010 *Adv. Mater.* **22** 5517
- [14] Phillips P J, Rui X, Georgescu A B, Disa A S, Longo P, Okunishi E, Walker F, Ahn C H, Ismail-Beigi S, Klie R F 2017 *Phys. Rev. B* **95** 205131
- [15] Zhao W Y, Ma Z W, Shi Y, Fu R J, Wang K, Sui Y M, Xiao G J, Zou B 2023 *Cell Rep. Phys. Sci.* **4** 101663
- [16] Zhao D L, Cong M, Liu Z, Ma Z W, Wang K, Xiao G J, Zou B 2023 *Cell Rep. Phys. Sci.* **4** 101445
- [17] Shi Y, Zhao W Y, Ma Z W, Xiao G J, Zou B 2021 *Chem. Sci.* **12** 14711
- [18] Zhou X C, Li H F, Jiao Y J, Zhou G W, Ji H H, Jiang Y, Xu X H 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2316536
- [19] Zhang H T, Park T J, Zahuzhnyy I A, Wang Q, Wadekar S N, Manna S, Andrewis R, Sprau P O, Sun Y F, Zhang Z, Huang C Z, Zhou H, Zhang Z, Narayanan B, Srinivasan G, Hua N, Nazaretski E, Huang X J, Yan H F, Ge M Y, Chu Y S, Cherukara M J, Holt M V, Krishnamurthy M, Shpyrko O G, Sankaranarayanan S, Frano A, Roy K, Ramanathan S 2020 *Nat. Commun.* **11** 2245
- [20] Zhang Z, Schwanz D, Narayanan B, Kotiuga M, Dura J A, Cherukara M, Zhou H, Freeland J W, Li J R, Sutarto R, He F Z, Wu C Z, Zhu J X, Sun Y F, Ramadoss K, Nonnenmann S S, Yu N F, Comin R, Rabe K M, Sankaranarayanan S, Ramanathan S 2018 *Nature* **553** 68
- [21] Zhou Y, Guan X F, Zhou H, Ramadoss K, Adam S, Liu H J, Lee S, Shi J, Tsuchiya M, Fong D D, Ramanathan S 2016 *Nature* **534** 231
- [22] Yang Z, Ko C, Ramanathan S 2011 *Annu. Rev. Mater. Res.* **41** 337
- [23] Mattoni G, Zubko P, Maccherozzi F, van der Torren A J H, Boltje D B, Hadjimichael M, Manca N, Catalano S, Gibert M, Liu Y, Aarts J, Triscone J M, Dhesi S S, Caviglia A D 2016 *Nat. Commun.* **7** 13141
- [24] Zhou X C, Li H F, Meng F Q, Mao W, Wang J O, Jiang Y, Fukutani K, Wilde M, Fugetsu B, Sakata I, Chen N F, Chen J K 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 8078
- [25] Zhou X C, Cui Y C, Shang Y L, Li H F, Wang J O, Meng Y, Xu X, Jiang Y, Chen N F, Chen J K 2023 *J. Phys. Chem. C* **127** 2639
- [26] Zhou X C, Li H F, Shang Y L, Meng F Q, Li Z A, Meng K K, Wu Y, Xu X G, Jiang Y, Chen N F, Chen J K 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 21908
- [27] Zhou X C, Jiao Y J, Li H F 2024 *Appl. Phys. Lett.* **125** 032103
- [28] Schiffer P, Ramirez A P, Bao W, Cheong S W 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 3336
- [29] Catalano S, Gibert M, Fowlie J, Iñiguez J, Triscone J M, Kreisel J 2018 *Rep. Prog. Phys.* **81** 046501
- [30] Nikulin I V, Novojilov M A, Kaul A R, Mudretsova S N, Kondrashov S V 2004 *Mater. Res. Bull.* **39** 775
- [31] Escote M T, da Silva A M L, Matos J R, Jardim R F 2000 *J. Solid State Chem.* **151** 298
- [32] Chen X G, Zhang X, Koten M A, Chen H H, Xiao Z Y, Zhang L, Shield J E, Dowben P A, Hong X 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701385
- [33] Hadjimichael M, Mundet B, Domínguez C, Waelchli A, De Luca G, Spring J, Jöhr S, Walker S M, Piamonteze C, Alexander D T L, Triscone J M, Gibert M 2023 *Adv. Electron. Mater.* **9** 2201182
- [34] Demazeau G, Marbeuf A, Pouchard M, Hagenmuller P 1971 *J. Solid State Chem.* **3** 582
- [35] Chen J K, Li Z A, Dong H L, Xu J N, Wang V, Feng Z J, Chen Z Q, Chen B, Chen N F, Mao H K 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2000987
- [36] Chen J K, Hu H Y, Wang J O, Yajima T, Ge B H, Ke X Y, Dong H L, Jiang Y, Chen N F 2019 *Mater. Horiz.* **6** 788
- [37] Chen J H, Chen J K, Ren Z Y, Zhao D D, Wang M X, Miao J, Xu X G, Jiang Y, Chen N F 2021 *J. Rare Earths* **39** 174
- [38] Zhou X C, Wu Y, Yan F B, Zhang T Z, Ke X Y, Meng K K, Xu X G, Li Z P, Miao J, Chen J K, Jiang Y 2021 *Ceram. Int.* **47** 25574
- [39] Catalan G 2008 *Phase Transit.* **81** 729
- [40] Zhou X C, Mao W, Cui Y C, Zhang H, Liu Q, Nie K Q, Xu X G, Jiang Y, Chen N F, Chen J K 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2303416
- [41] Zhong J, Li Z, Zheng Y Q, Jiang P H, Zhang F, Zhang T, Cui Y C, Zhong Z C, Chen N F, Chen J K 2023 *J. Am. Ceram. Soc.* **106** 5067
- [42] Chen J K, Hu H Y, Meng F Q, Yajima T, Yang L X, Ge B H, Ke X Y, Wang J O, Jiang Y, Chen N F 2020 *Matter* **2** 1296

Controllable growth and electronic phase transitions for metastable perovskite rare-earth nickelate films^{*}

Zhou Xuan-Chi^{1)2)†} Jiao Yong-Jie¹⁾

1) (Key Laboratory of Magnetic Molecules and Magnetic Information Materials of Ministry of Education, School of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031, China)

2) (Collaborative Innovation Center for Shanxi Advanced Permanent Magnetic Materials and Technology, Research Institute of Materials Science, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031, China)

(Received 28 April 2024; revised manuscript received 29 August 2024)

Abstract

The multiple electronic phase transition achieved in the metastable perovskite (ReNiO_3 , where Re denotes a lanthanide rare-earth element) by using critical temperature, hydrogenation, electrical field and interfacial strain has attracted considerable attention in condensed matter physics and materials science, making it promising applications in the critical temperature thermistor, artificial intelligence, energy conversion and weak electric field sensing. Nevertheless, the above abundant applications are still bottlenecked by the intrinsically thermodynamic metastability related to ReNiO_3 . Herein, we synthesize the atomic-level flat ReNiO_3 film material with thermodynamic metastability using laser molecular beam epitaxy (LMBE) that exhibits excellent thermally-driven electronic phase transitions. Notably, the interfacial heterogeneous nucleation of ReNiO_3 film can be triggered by the template effect of (001)-oriented LaAlO_3 substrates, owing to the similar lattice constants between LaAlO_3 substrate and ReNiO_3 film. In addition, we elucidate the key role of *in situ* annealing under oxygen-enriched atmosphere in stabilizing the distorted perovskite structure related to ReNiO_3 . Apart from the depositing process related to LMBE, the ReNiO_3 with heavy rare-earth composition exhibits a more distorted NiO_6 octahedron and a higher Gibbs free energy that is rather difficult to synthesize by using physical vacuum deposition. As a representative case, the *in situ* annealing-assisted LMBE process cannot be utilized to deposit the SmNiO_3 film, in which the impurity peaks related to Re_2O_3 and NiO are observed in its XRD spectra. With the assistance of X-ray photoelectron spectroscopy and near-edge X-ray absorption fine structure, the valence state of nickel for ReNiO_3 is found to be +3, and the $t_{2g}^6 e_g^1$ configuration is observed. Considering the highly tunable electronic orbital configuration of ReNiO_3 related to the NiO_6 octahedron, co-occupying the A-site of perovskite structure with Nd and Sm elements regulates the transition temperature (T_{MIT}) for ReNiO_3 within a broad temperature range. Furthermore, we demonstrate the anisotropy in the electronic phase transitions for $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$, in which case the T_{MIT} achieved in the $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3/\text{LaAlO}_3$ (111) heterostructure exceeds the one deposited on the (001)-oriented LaAlO_3 substrate. The presently observed anisotropy in the electrical transportation for $\text{Nd}_{1-x}\text{Sm}_x\text{NiO}_3$ film material is related to the anisotropic in-plane NiO_6 octahedron configuration triggered by differently oriented LaAlO_3 substrates. The present work is expected to introduce a new degree of freedom to regulate the electronic phase transition, explore new electronic phase in ReNiO_3 material system, and pave the way for growing atomic-level flat ReNiO_3 film materials with expected electronic phase transitions.

Keywords: rare-earth functional material, metal-to-insulator transition, rare-earth nickelate, thermodynamically metastable film

PACS: 71.27.+a, 71.30.+h, 68.35.Rh, 83.60.Np

DOI: 10.7498/aps.73.20240584

CSTR: 32037.14.aps.73.20240584

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52401240, 12174237) and the Open Project of Tianjin Key Laboratory of Optoelectronic Detection Technology and System, China (Grant No. 2024LODTS102).

[†] Corresponding author. E-mail: xuanchizhou@sxnu.edu.cn

亚稳相钙钛矿稀土镍酸盐薄膜材料的可控生长与电子相变性质

周轩弛 焦勇杰

Controllable growth and electronic phase transitions for metastable perovskite rare-earth nickelate films

Zhou Xuan-Chi Jiao Yong-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 197102 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240584

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240584>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

强关联电子相变氧化物材料及多场调控

Research on the electronic phase transitions in strongly correlated oxides and multi-field regulation

物理学报. 2024, 73(11): 117102 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240289>

微纳尺度稀土掺杂晶体的量子相干性能及其应用研究进展

Research progress of quantum coherence performance and applications of micro/nano scale rare-earth doped crystals

物理学报. 2023, 72(12): 120302 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222166>

间隔层调控 $\text{SrVO}_3/\text{SrTiO}_3$ 超晶格铁磁半金属-铁磁绝缘体转变

Spacer-layer-tunable ferromagnetic half-metal-ferromagnetic insulator transition in $\text{SrVO}_3/\text{SrTiO}_3$ superlattice

物理学报. 2022, 71(23): 237301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221765>

掺杂维度和浓度调控的 δ 掺杂的 La:SrTiO_3 超晶格结构金属-绝缘体转变

Tuning metal-insulator transition in δ -doped La:SrTiO_3 superlattice by varying doping dimensionality and concentration

物理学报. 2021, 70(22): 227102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210830>

$(\text{SrVO}_3)_5/(\text{SrTiO}_3)_1$ (111)异质结金属-绝缘体转变和磁性调控的第一性原理研究

First principle study of tuning metal-insulator transition and magnetic properties of $(\text{SrVO}_3)_5/(\text{SrTiO}_3)_1$ (111) heterostructures

物理学报. 2022, 71(18): 187301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220627>

稀土发光铁电薄膜的研究进展

Research progress in rare earth doping photoluminescent ferroelectric thin films

物理学报. 2020, 69(12): 127712 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200738>