

无限层镍基超导薄膜界面结构的电子显微学研究*

李泊玉 胡柯钧 林仁菊 韩昆† 黄振 葛炳辉 宋东升‡

(安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽大学杂化材料结构与功能调控教育部重点实验室,

信息材料与智能感知安徽省实验室, 合肥 230601)

(2025 年 2 月 11 日收到; 2025 年 4 月 7 日收到修改稿)

无限层镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜中超导电性的发现, 建立了另一类非常规超导体, 其结构和电子配对方式和铜氧化物超导体类似. 不同于铜氧化物超导体的是, 无限层镍氧化物仅在薄膜样品中观察到了超导性, 其中界面结构、元素掺杂和无限层结构等因素是理解薄膜超导机制的关键. 因此, 薄膜与衬底之间的界面效应对超导机制的影响值得我们探究, 然而目前对超导和非超导的镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x$ 薄膜界面结构的对比研究还没有报道过. 本文基于扫描透射电镜技术, 以 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 和 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 为主要研究对象, 探究了镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x$ 薄膜在还原前后相分布和界面结构产生的变化, 观测到界面处元素混合、原子台阶以及晶格常数变化等现象, 同时发现了镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜在靠近界面处 1—2 层单胞内未被完全还原成超导无限层结构. 本研究强调了镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x$ 薄膜与衬底之间界面的原子重构及调制作用, 为无限层镍基薄膜超导结构的研究提供了帮助.

关键词: 电子显微学, 镍氧化物超导体, 无限层结构**PACS:** 87.64.Ee, 74.78.-w, 74.62.Dh**DOI:** 10.7498/aps.74.20250171**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250171

1 引言

随着铜氧化物高温超导体的研究不断深入, 人们致力于寻找具有相似结构的超导材料, 镍氧化物因其与铜氧化物超导体类似的原子和电子结构^[1-3]引起了研究者的关注. 1999 年 Anisimov 等^[4]通过理论计算提出 LaNiO_2 作为铜氧化物超导体的类似物可能具有超导特性, 这是由于镍氧化物中存在 Ni^{1+} 与铜氧化物中 Cu^{2+} 相似的 $3d^9$ 电子构型以及类似的平面四边形结构. Crespin 等^[5]和 Hayward 等^[6]成功地制备出一系列无限层结构的镍基材料, 包含 LaNiO_2 和 NdNiO_2 , 但在这些镍氧化物母相中并未发现超导电性. 直至 2019 年李丹枫等^[7]首

次成功在镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 薄膜中实现超导, 其中 Sr 的掺杂浓度在 0.125—0.25^[8]之间可将适量的空穴引入到 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜样品中, 从而使镍氧化物在 15 K 以下产生超导现象, 这标志着进入了镍氧化物超导体研究的新时代.

镍氧化物的超导特性首次在 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜样品中发现, 研究者主要从碱土金属元素取代进而引入空穴以及样品中形成的无限层结构等方面来探究其超导机制. 此外, 薄膜中原子结构与超导电性之间存在强关联性, 已有理论计算的研究表明薄膜界面重构会对电子结构产生影响, 猜测界面处存在高载流子密度的二维电子气 (two-dimensional electron gas, 2DEG) 或其他电子不稳定性的形式^[9]. Goodge 等^[3]实验上观察到界面处形成的

* 国家自然科学基金 (批准号: 52173215, 52473226) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hankun@ahu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: dsong@ahu.edu.cn

单一原子层 $\text{Nd}(\text{Ti}, \text{Ni})\text{O}_3$ 结构, 结合 STEM-EELS 实验和 DFT+U 计算表明 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 薄膜中界面处 Ni 的部分占据有效抑制了界面 2DEG 的形成. 另外, 目前在 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 块体制备的报道中尚未发现超导迹象^[10,11], 然而, 近日研究人员将软化学技术与外延可溶性缓冲层异质结构相结合, 合成了尺寸从毫米到 100 μm 范围内的具有超导性的独立无限层镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 异质结构^[12], 有利于促进无限层镍氧化物超导体摆脱基底的限制. 但另一方面, 双层镍氧化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 在单晶和薄膜材料中均能观察到超导现象^[13,14], 不过高压限制了 La-Ni-O 体系超导相的发展. 2025 年, Ko 等^[14]通过在 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜上施加应力, 发现该体系在常压下具有 26—42 K 的超导转变温度. 最近, 薛其坤团队^[15]通过稀土元素 Pr 掺杂以及衬底诱导薄膜产生压缩应变的手段, 在 $\text{La}_{2.85}\text{Pr}_{0.15}\text{Ni}_2\text{O}_7/\text{SrLaAlO}_4$ 薄膜中实现了常压下 45 K 的超导转变. 这表明薄膜和衬底异质结构之间的界面效应^[16,17]在镍氧化物超导性中发挥了重要作用, 探索界面处存在的原子重构对样品超导性的影响, 为镍基超导机制的研究提供了帮助.

本研究利用球差校正的扫描透射电子显微镜 (scanning transmission electron microscopy, STEM) 对还原前后的镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x$ 薄膜与 SrTiO_3 (STO) 衬底界面处的原子结构进行了详细的表征, 实验结果发现镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x$ 薄膜在拓扑还原反应前后的界面附近出现了元素混合和原子台阶等现象, 并确定了无限层结构的分布. 结合高角环形暗场像 (high-angle annular dark field, HAADF)、积分差分相位衬度成像 (integrated differential phase contrast, iDPC) 和原子级能量色散 X 射线光谱 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 等手段进行精细分析, 观察到薄膜中靠近界面 1—2 层单胞内未被完全还原, 并且存在原子混合和晶格畸变等现象, 这些结构有助于缓解突变界面的强极性不连续性^[3,17], 探究了镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜还原前后界面结构的变化.

2 实验与方法

2.1 薄膜样品制备

薄膜样品 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x$ 的制备通过两步合成处理得到, 首先利用脉冲激光沉积方法在 (001) 面

的 SrTiO_3 衬底上生长 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 薄膜样品, 衬底温度和氧分压分别设置为 600 $^{\circ}\text{C}$ 和 150 mTorr (1 mTorr = 0.133 Pa). 薄膜沉积完成后, 采用拓扑还原法得到 (用 CaH_2 和 H_2 等还原剂去除 NiO_6 氧八面体的两侧顶端氧) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜样品, 将第一步生长得到的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 样品切成 2.5 mm $\times$ 5 mm 大小的两片, 把每一片松散地包裹在铝箔中, 然后与约 0.1 g CaH_2 粉混合后真空密封在耐热玻璃管中 (压力 < 0.1 mTorr). 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率将试管加热到 260—280 $^{\circ}\text{C}$, 并在此温度下保持 4—6 h, 最后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却到室温, 可得到具有无限层结构的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 样品.

2.2 透射样品制备及结构表征

实验利用聚焦离子束-电子束双束电镜 (Cross-beam 550 L FIB-SEM) 制备透射样品, 采用 30 kV 电压和 0.1—7 nA 电流, 对样品进行沉积、提取、转移以及减薄, 获得厚度为 50 nm 左右的薄片并应用 2 kV, 10 pA 低压电流去除样品表面的非晶层和损伤层. HAADF, iDPC 和 EDS 的图像和数据是使用配备探针校正器和图像校正器的 Thermo Fisher 的 Titan Themis Z 透射电子显微镜在 300 kV 下进行观察与采集. 最后利用 Atomap 软件中的高斯拟合和质心细化方法精确定位 HAADF 图像中各个原子柱的位置.

3 结果与讨论

实验上分别测量了 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 和 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 的电阻率随温度的变化, 如图 1(e) 所示. 结果表明 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜在 $T = 14$ K 时产生了超导转变, 且在 9.8 K 时电阻率接近 0, 而 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 薄膜随着温度的降低一直表现出金属特性, 没有展现出超导特性. 为了深入地理解镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x$ 薄膜还原后界面结构的变化, 我们对超导 ($\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$) 和非超导 ($\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$) 两种薄膜样品的晶体结构进行了详细的分析. $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 母相是正交结构, 空间群为 $Pbnm$, 采用立方晶胞的晶格参数为 $a = b = 3.808$ $\text{\AA}$, $c = 3.805$ $\text{\AA}$. 无限层结构的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 为四方结构, 晶格参数为 $a = b = 3.92$ $\text{\AA}$, $c = 3.34$ $\text{\AA}$. SrTiO_3 具有简单立方结构, 空间群为 $Pm\bar{3}m$, 其晶格参数为 $a = b = c = 3.905$ $\text{\AA}$. 由于薄膜和衬底的晶胞

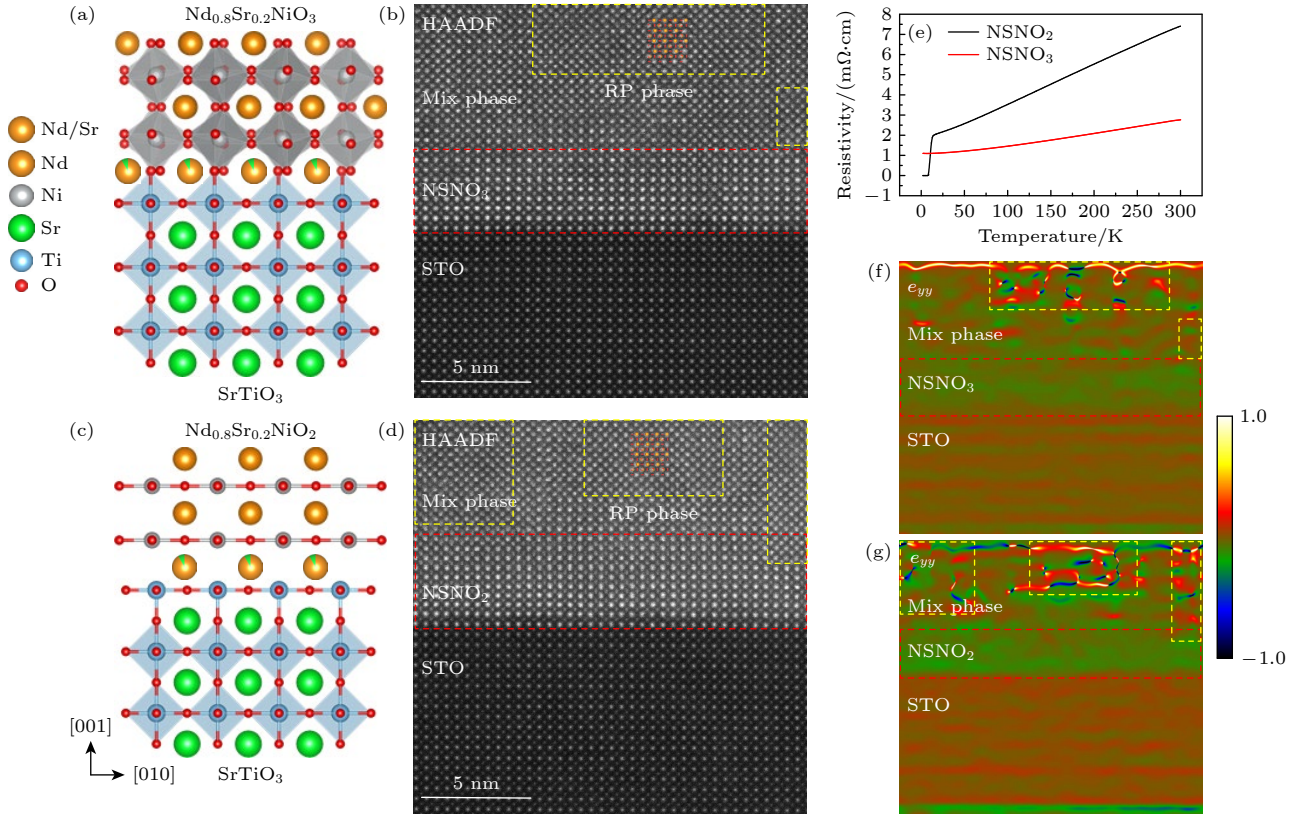


图 1 (a), (b) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 原子模型图及对应的 HAADF 图像; (c), (d) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 原子模型图及对应的 HAADF 图像; (e) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$, $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 的电阻率随温度的变化; (f), (g) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$, $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 的几何相位图, 黄框标记的为 RP 相区域

Fig. 1. (a), (b) Atomic structure model and HAADF image of the $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$; (c), (d) the atomic structure model and HAADF image of the $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$; (e) the temperature-dependent resistivity profile of $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ and $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$; (f), (g) the geometric phase analysis of $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ and $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$, the RP phase regions marked by yellow boxes.

参数不完全一致, 这就导致 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 薄膜和 SrTiO_3 衬底之间存在面内拉应力, 而 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜和 SrTiO_3 衬底之间存在轻微的面内压应力. $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 结构相较于 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 结构沿 c 轴方向的晶格常数缩短, Ni 在二维平面内形成 NiO_2 面, 与 Nd 原子面交替排列, 形成类钙钛矿结构, 如图 1(a) 和图 1(c) 中结构模型所示. 图 1(b), (d) 为 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 和 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 包含衬底和薄膜的 HAADF 图像, 证明了薄膜整体具有较高的晶体质量, 薄膜与衬底共格生长, 界面处原子级的平整, 且薄膜厚度约为 10 nm.

由于 Nd, Sr, Ni, Ti 的原子序数不同, 从 HAADF 图像中可以分辨出来薄膜和衬底的边界. 同时我们也观察到由钙钛矿单元和 AO 岩盐单元 (其中 A 对应 A 位阳离子) 沿 c 轴方向交替排列形成的 Ruddlesden-Popper(RP) 相, 其具有明显的晶格畸变和均匀的原子衬度特征. 这是由于 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$

薄膜中 Ni 可能具有更高的价态并且 Sr 的引入使得材料生长困难且稳定性下降, 容易生成缺陷结构^[18]. 此外, 这些岩盐层的频繁出现打破了钙钛矿相的长程有序结构, 影响了薄膜性质^[19,20]. 我们根据 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 和 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 的 HAADF 图得到对应的几何相位分析 (geometric phase analysis, GPA) 图, 如图 1(f) 和图 1(g) 所示. HAADF 和 GPA 图相结合能清楚地区分出钙钛矿结构 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 相分布在衬底附近, 而不规则的 RP 相通常分布在薄膜内远离衬底的 4—5 nm 处^[7,21], 如图 1 中黄框所示. $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜相分布与 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 薄膜类似, 靠近界面的是无限层结构的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 相, 远离界面的薄膜区域是包含无序的 RP 相的混合相.

为了确定 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 和 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 的界面化学成分, 使用 EDS 技术对样品进行元素分析. 图 2(a) 为 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/$

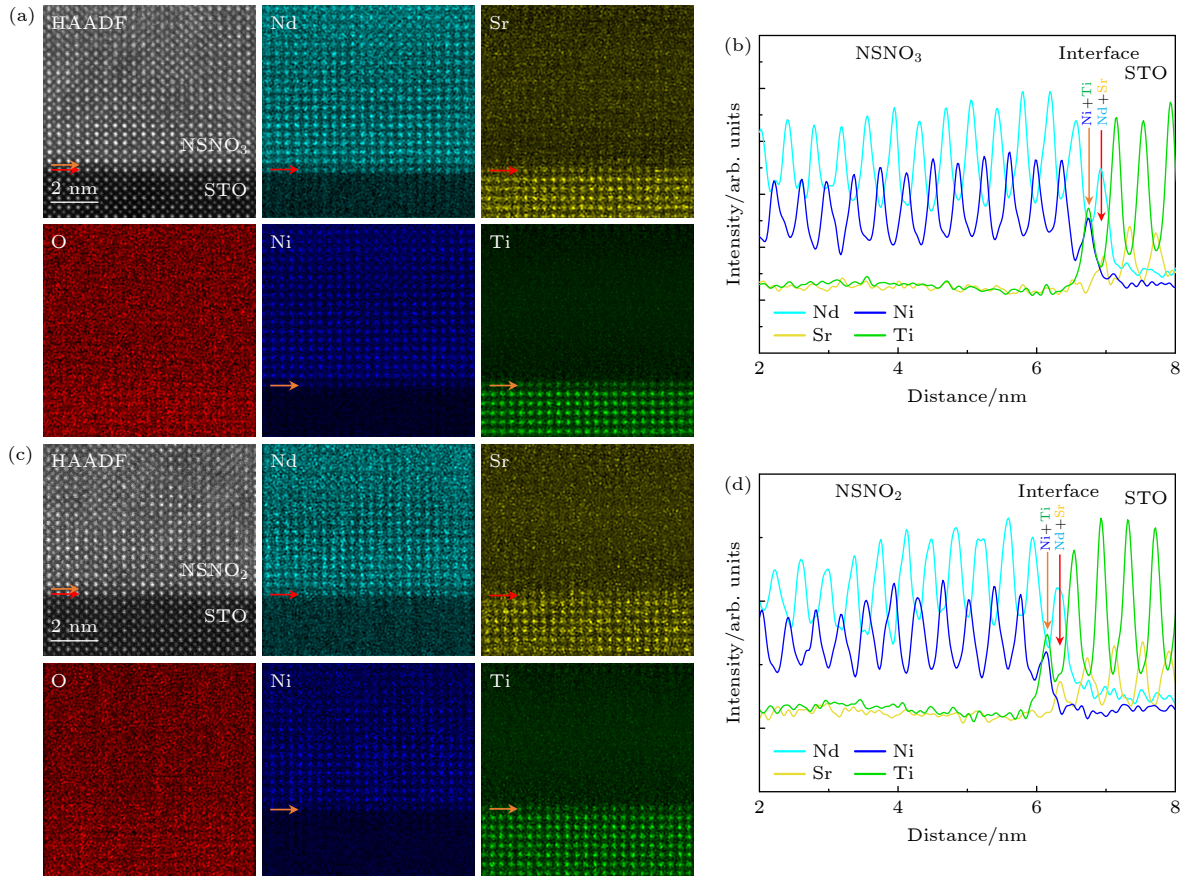


图 2 (a) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{STO}$ 界面 [100] 取向的 HAADF 图像及相应的 EDS 分布图; (b) 图 (a) 对应的 EDS 积分强度分析图; (c) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{STO}$ 界面 [100] 取向 HAADF 图像及相应的 EDS 分布图; (d) 图 (c) 对应的 EDS 积分强度分析图

Fig. 2. (a) HAADF image at [100] orientation of the $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{STO}$ interface and corresponding EDS mapping images; (b) the EDS integrated line intensity analysis corresponding to panel (a); (c) the HAADF image at [100] orientation of the $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{STO}$ interface and corresponding EDS mapping images; (d) the EDS intensity analysis corresponding to panel (c).

SrTiO_3 沿 [100] 取向的 HAADF 图和对应的原子分辨的 EDS 元素分布图. 结果表明 O, Ni, Nd 元素在薄膜内部均匀分布, Sr, Ti, O 元素在衬底中均匀分布. 然而, 在薄膜和衬底界面附近的第一、二原子层内 (如图 2(a) 中红色和黄色箭头标记的原子层所示), A 位 Nd 原子和 Sr 原子以及 B 位 Ni 原子和 Ti 原子之间发生了混合. 接下来对得到的原子级 EDS 元素分布图中不同元素的积分强度在沿薄膜到衬底的 y 轴方向上的变化进行分析, 如图 2(b) 所示. 在界面处第一、二原子层内 Nd 和 Ni 元素的积分强度开始降低, Sr 和 Ti 元素的积分强度开始升高, 证实了在界面处的第一、二原子层内 Nd 和 Sr, Ni 和 Ti 元素发生混合. 图 2(c) 说明了经还原后得到的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 薄膜在界面处也表现出类似的现象, 且图 2(d) 中各个元素的积分强度图也展示了相同的结果. 这表明在镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x$ 薄膜界面处均存在元素混合

的现象并且不会受到还原反应的影响. 异质界面处的原子突变易引起极性薄膜与非极性衬底之间的极性强不连续, 研究表明 LaAlO_3 薄膜与 SrTiO_3 衬底之间存在较强的极性强不连续导致电子重构, 影响了材料界面处的磁性和超导性 [22]. 而 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 界面处观察到的原子混合与之前报道的异质界面处的元素扩散不同, 它表明了界面处存在原子突变, 揭示了界面处 $(\text{Nd}, \text{Sr})(\text{Ti}, \text{Ni})\text{O}_3$ 过渡层的形成, 可以缓解突变界面形成较强的极性强不连续 [3].

然而, HAADF-STEM 技术只对重原子敏感, 为了探究 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x/\text{SrTiO}_3$ 界面和薄膜中氧原子的分布情况, 我们利用了 iDPC-STEM 技术同时成像重原子和轻原子, 这一技术已被很好地应用到亚埃尺度下原子结构的表征中. 结合图 3(a) 展示的沿 [100] 取向 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 原子分辨的 HAADF 和 iDPC 图像观察到衬底 SrTiO_3 、

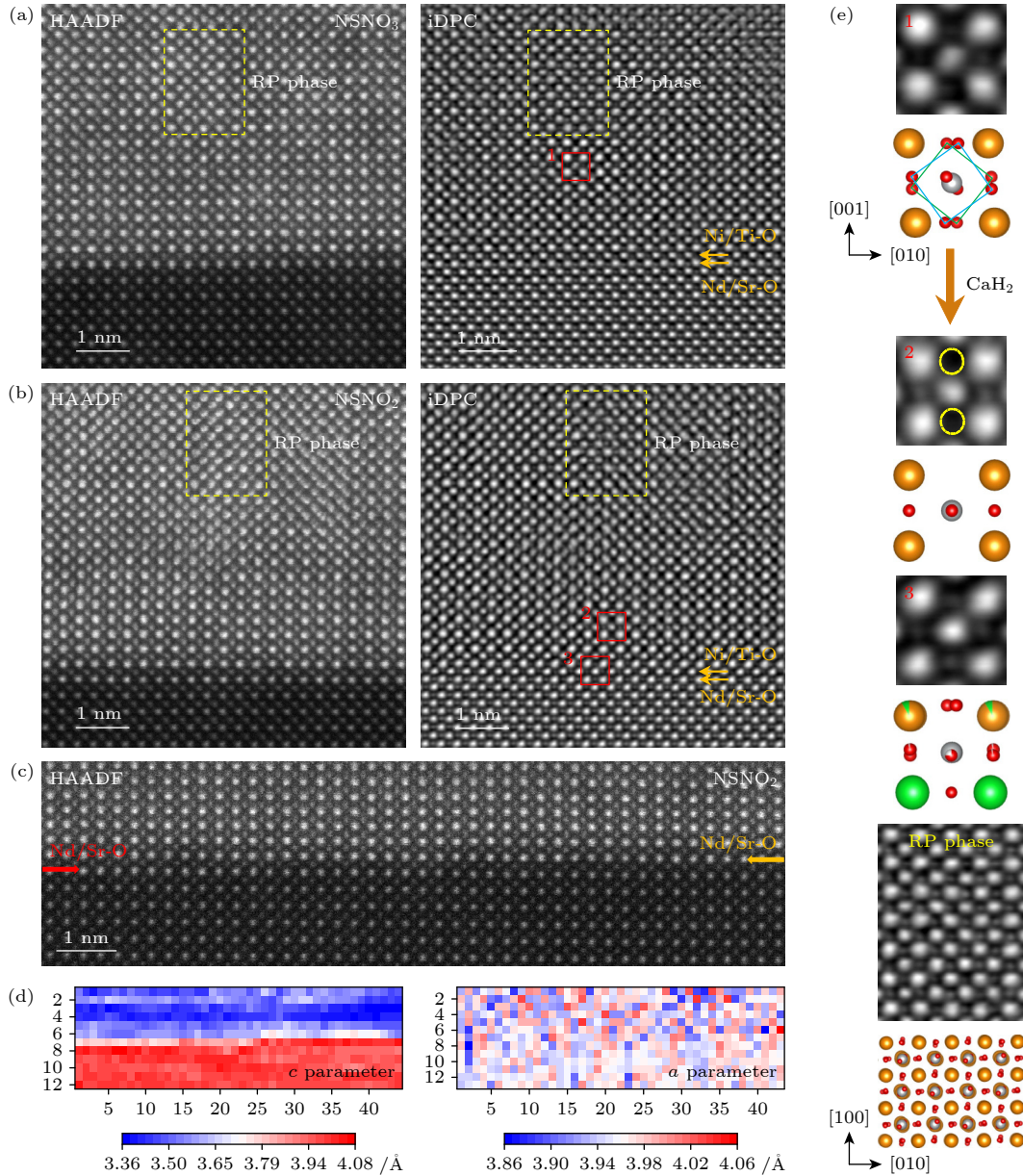


图 3 (a) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 沿 [100] 方向 HAADF 和 iDPC 图像; (b) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 沿 [100] 方向 HAADF 和 iDPC 图像; (c) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 界面处原子台阶 HAADF 图像; (d) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 界面处面内 a 和面外 c 晶格常数在空间上的变化; (e) 1, 2, 3 三个区域对应的放大 iDPC 图和原子模型图

Fig. 3. (a) HAADF and iDPC images in the direction of [100] of the $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$; (b) HAADF and iDPC images in the direction of [100] of the $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$; (c) HAADF image of atomic steps appear at the $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ interface; (d) spatial variation of the in-plane (a) and out-of-plane (c) lattice parameters across the $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$; (e) the magnified iDPC images and structure model corresponding to regions 1, 2 and 3.

薄膜 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 以及界面处复杂的氧原子位置和分布. 钙钛矿型 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 中氧八面体的结构存在扭转, 如图 3(e) 的 1 放大结构所示, 氧原子柱呈现出拉长的现象. 图 3(e) 也呈现了 RP 相沿 [001] 取向的原子结构模型及 iDPC 图像并且说明沿该取向能够清晰地看到氧原子柱. 图 3(b) 展示的是沿 [100] 取向的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 中氧原子的结构, 与 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 中氧原子

的位置进行对比, 结果表明 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜中靠近界面 3—8 个单胞内, 在经过拓扑还原后去除了 NiO_6 的顶端氧. 因此, 我们在 Nd-Nd 原子之间没有观察到氧原子的衬度, Nd-O 层中的氧原子缺失 (见图 3(e) 中 2 放大的结构示意图的黄色虚线圆圈部分), 得到了具有平整 NiO_2 面的无限层 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 相. 而图 3(e) 中 3 展示的结构表明在界面处 1—2 单胞内 Nd-O 层中能观察到明显的

氧原子衬度, 这说明 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜未能完全发生还原反应, 界面处 Nd-O 层依然存在部分氧残余, 保留完整的 NiO_6 结构. 结合图 2 中原子级 EDS 和图 3 的 iDPC 图像, 我们确定了 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 界面附近第一、二层晶胞内存在 A 位原子 Nd 和 Sr 的混合, B 位原子是 Ti 和 Ni 的混合, 阻碍了 Nd-O 面中顶端氧的去除, 保留着完整的 TiO_6 和 NiO_6 八面体结构, 限制了无限层结构的形成.

此外, 我们在 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 界面处观察到明显的原子台阶, 并且分析了 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜和 SrTiO_3 衬底界面附近面内 a 和面外 c 晶格常数的变化. 由于 HAADF 是基于原子序数衬度的成像, 通过衬度的差异在界面处能够明显地观察到 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜左右两侧 Nd/Sr-O 原子层 (图 3(c) 中左侧红色箭头和右侧黄色箭头所指示的原子层) 并不在同一层, 相差了一个晶胞单元, 从而导致原子台阶结构的出现. 结合 HAADF 图和 Atomap 软件可量化 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜界面附近晶胞的面内和面外晶格常数的变化, 如图 3(d) 所

示. 原子台阶处面外晶格常数 c 分布图中存在明显的过渡层, 面内晶格常数 a 由于薄膜和衬底之间晶格参数相差不大, 未呈现出明显的变化趋势.

基于以上结果, 定量分析镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x$ 薄膜还原前后界面附近晶胞的面内和面外晶格常数的变化, 得到的结果如图 4 所示. $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$, $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 以及 SrTiO_3 单胞的晶格常数 a 相差不大, 因此自衬底向薄膜的 a 值变化较小, 呈现出较为平整的曲线, 如图 4(b) 和图 4(d) 所示. 而衬底和薄膜之间的面外晶格常数 c 相差较大, 还原前后 c 值都表现出先减小后增加的趋势. 这是由于在薄膜 1—3 nm 处主要为 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x$ 相, 其中, 还原后的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 靠近界面的 3—8 个单胞内晶格常数 c 最小, 这是因为 NiO_6 的顶端氧原子被完全脱嵌, 晶体结构为无限层 NiO_2 平面结构. 在最靠近界面的第一层单胞 (如图 4 中标记 ± 1 处) 中顶端氧并未完全去除, 晶格常数 c 并没有明显减小. 远离薄膜界面的高密度缺陷 RP 相中的晶格完全弛豫, 导致混合相的晶格常数 c 增加.

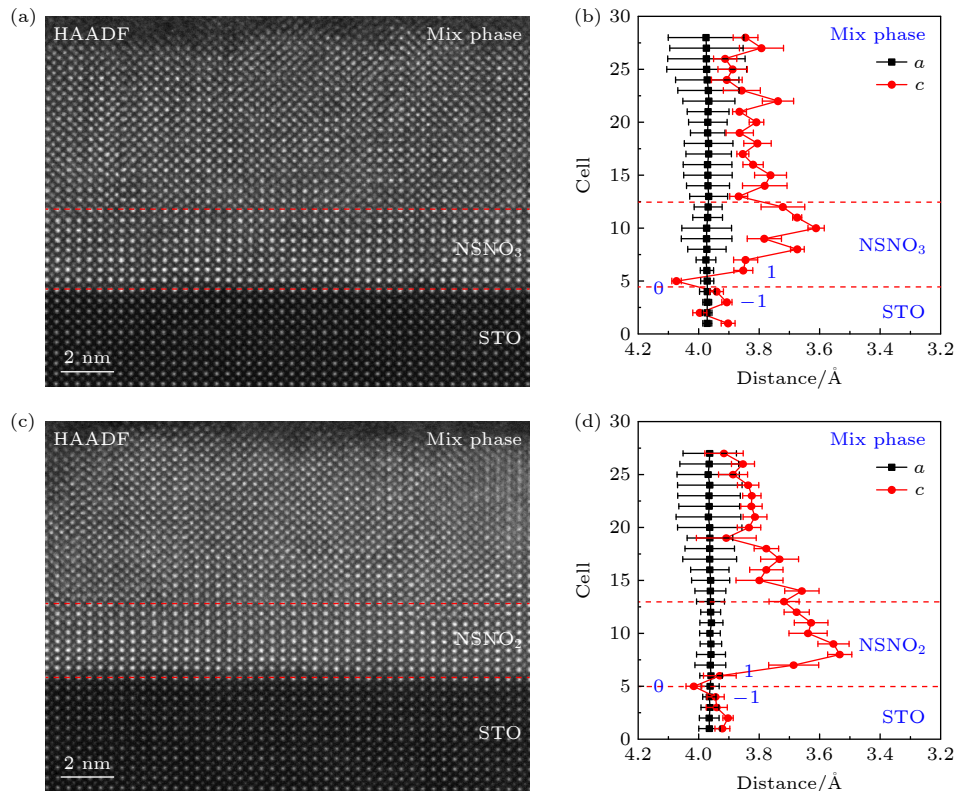


图 4 (a), (c) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 薄膜沿 [100] 带轴的 HAADF 图像; (b), (d) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$, $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 沿面内和面外方向的晶格常数随位置的变化

Fig. 4. (a), (c) HAADF images of the $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$ and $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ films along the [100] axis; (b), (d) variation of the lattice constants along the in-plane and out-of-plane directions as a function of position for $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$ and $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$ films.

与此同时, 在界面第 0 层晶格常数 c 产生突变 (如图 4 中标记 0 处所示), 根据相关理论计算研究表明, 这种现象可能是由于界面元素混合并且重构导致晶格突变, 晶格常数 c 明显增大^[3]. 尽管如此, $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜界面附近的 3—8 个单胞存在无限层结构, 满足镍氧化物产生超导电性的晶体结构条件. 我们通过对镍氧化物薄膜结构进行分析, 揭示了还原前后 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x$ 薄膜中的相分布, 深刻理解了镍氧化物中界面结构对其超导性的影响.

4 结 论

本研究基于球差透射电镜实验对还原前后的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x/\text{SrTiO}_3$ 薄膜的相分布和界面结构进行了详细的表征. 实验结果表明, 在 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 样品中发现了超导特性, 而 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 样品并未表现出超导性. 通过对比两者的结构, 发现这两个样品中均存在相应的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x$ 相和混合相, 且界面处均存在元素混合的现象. 同时对还原前后得到的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x$ 样品进行 HAADF, iDPC 图像表征及面内和面外晶格常数分析, 发现在 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 界面处总是存在未被还原的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 钙钛矿结构, 表明 NiO_6 氧八面体的顶端氧并未彻底去除; 此外, 在 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 样品中还观察到了原子台阶结构. 界面处元素混合、原子台阶以及残留的顶端氧原子这些结构缓解了界面较强的极性不连续, 同时为深入理解无限层镍氧化物的界面结构提供了一定的实验依据.

参考文献

- [1] Gu Q Q, Li Y Y, Wan S Y, Li H Z, Guo W, Yang H, Li Q, Zhu X Y, Pan X Q, Nie Y F, Wen H H 2020 *Nat. Commun.* **11** 6027
- [2] Hepting M, Li D, Jia C J, Lu H, Paris E, Tseng Y, Feng X, Osada M, Been E, Hikita Y, Chuang Y D, Hussain Z, Zhou K J, Nag A, Garcia Fernandez M, Rossi M, Huang H Y, Huang D J, Shen Z X, Schmitt T, Hwang H Y, Moritz B, Zaanen J, Devereaux T P, Lee W S 2020 *Nat. Mater.* **19** 381
- [3] Goodge B H, Geisler B, Lee K, Osada M, Wang B Y, Li D F, Hwang H Y, Pentcheva R, Kourkoutis L F 2023 *Nat. Mater.* **22** 466
- [4] Anisimov V I, Bukhvalov D, Rice T M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7901
- [5] Crespin M, Levitz P, Gatineau L 1983 *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **79** 1181
- [6] Hayward M A, Green M A, Rosseinsky M J, Sloan J 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 8843
- [7] Li D F, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [8] Li D F, Wang B Y, Lee K, Harvey S P, Osada M, Goodge B H, Kourkoutis L F, Hwang H Y 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 027001
- [9] Puphal P, Wu Y M, Fürsich K, Lee H, Pakdaman M, Bruin J A N, Nuss J, Suyolcu Y E, van Aken P A, Keimer B, Isobe M, Hepting M 2021 *Sci. Adv.* **7** eabl8091
- [10] Li Q, He C P, Si J, Zhu X Y, Zhang Y, Wen H H 2020 *Commun. Mater.* **1** 16
- [11] Wang B X, Zheng H, Krivyakina E, Chmaissem O, Lopes P P, Lynn J W, Gallington L C, Ren Y, Rosenkranz S, Mitchell J F 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 084409
- [12] Lee Y, Wei X, Yu Y J, Bhatt L, Lee K, Goodge B H, Harvey S P, Wang B Y, Muller D A, Kourkoutis L F, Lee W S, Raghu S, Hwang H Y 2025 *Nat. Synth.* DOI: 10.1038/s44160-024-00714-2
- [13] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S 2023 *Nature* **621** 493
- [14] Ko E K, Yu Y J, Liu Y D, Bhatt L, Li J R, Thampy V, Kuo C T, Wang B Y, Lee Y, Lee K, Lee J, Goodge B H, Muller D A, Hwang H Y 2025 *Nature* **638** 935
- [15] Zhou G D, Lü W, Wang H, Nie Z H, Chen Y Q, Li Y Y, Huang H L, Chen W Q, Sun Y J, Xue Q K 2025 *Nature* **640** 641
- [16] Bernardini F, Olevano V, Blase X, Cano A 2020 *J. Phys. Mater.* **3** 035003
- [17] Geisler B, Pentcheva R 2020 *Phys. Rev. B* **102** 020502
- [18] Lee K, Goodge B H, Li D F, Osada M, Wang B Y, Cui Y, Kourkoutis L F, Hwang H Y 2020 *APL Mater.* **8** 041107
- [19] Tokuda Y, Kobayashi S, Ohnishi T, Mizoguchi T, Shibata N, Ikuhara Y, Yamamoto T 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 033110
- [20] Bak J, Bae H B, Kim J, Oh J, Chung S Y 2017 *Nano Lett.* **17** 3126
- [21] Goodge B H, Li D F, Lee K, Osada M, Wang B Y, Sawatzky G A, Hwang H Y, Kourkoutis L F 2021 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **118** e2007683118
- [22] Reyren N, Thiel S, Caviglia A D, Kourkoutis L F, Hammerl G, Richter C, Schneider C W, Kopp T, Rüetschi A S, Jaccard D, Gabay M, Muller D A, Triscone J M, Mannhart J 2007 *Science* **317** 1196

Electron microscopy study of interface structure in infinite-layer nickelate-based superconducting thin films^{*}

LI Boyu HU Kejun LIN Renju HAN Kun[†]
HUANG Zhen GE Binghui SONG Dongsheng[‡]

(Information Materials and Intelligent Sensing Laboratory of Anhui Province, Key Laboratory of Structure and Functional Regulation of Hybrid Materials of Ministry of Education, Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China)

(Received 11 February 2025; revised manuscript received 7 April 2025)

Abstract

The discovery of superconductivity in infinite-layer nickelate $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ has established another type of unconventional superconductors, whose structure and electron pairing mechanism are similar to those of cuprate superconductors. Unlike in cuprate superconductors, superconductivity in infinite-layer nickelates has only been observed in thin film samples, where heterointerface structures, elemental doping, and the infinite-layer configuration are critical for epitaxial systems. Therefore, the film-substrate interfacial effects require exploration for understanding superconductivity. However, comparative studies on the interfacial structures between superconducting and non-superconducting $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x$ nickelate thin films have not been reported in the literature so far.

This work focuses on $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3/\text{SrTiO}_3$ and $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2/\text{SrTiO}_3$, and the phase distribution and interfacial structural changes in superconducting and non-superconducting nickelate thin films are characterized in detail by using scanning transmission electron microscopy (STEM). Further analysis of the corresponding atomic high-angle annular dark field (HAADF), integrated differential phase contrast (iDPC) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) maps reveals the phenomena such as elements mixing, atomic steps, and changes in lattice parameters at the interfaces. These results also show that in the $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ film, the first 1–2 unit cells near the interface are not fully reduced to the superconducting infinite-layer structure. Such findings contribute to alleviating the strong polarity discontinuity at the sharp interface.

This study also emphasizes the atomic reconstruction and the modulation effect at the interface between the substrate and the film, thus enriching the understanding of the structural properties of the $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_x$ films, and providing crucial experimental evidence for understanding the interfacial structure of infinite-layer nickelates.

Keywords: electron microscopy, nickelate superconductors, infinite layer structure

PACS: 87.64.Ee, 74.78.–w, 74.62.Dh

DOI: 10.7498/aps.74.20250171

CSTR: 32037.14.aps.74.20250171

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52173215, 52473226).

[†] Corresponding author. E-mail: hankun@ahu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: dsong@ahu.edu.cn



无限层镍基超导薄膜界面结构的电子显微学研究

李泊玉 胡柯钧 林仁菊 韩昆 黄振 葛炳辉 宋东升

Electron microscopy study of interface structure in infinite-layer nickelate-based superconducting thin films

LI Boyu HU Kejun LIN Renju HAN Kun HUANG Zhen GE Binghui SONG Dongsheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 128701 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250171

CSTR: 32037.14.aps.74.20250171

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250171>

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

镍基超导体中电荷序的实验研究进展

Experimental research progress of charge order of nickelate based superconductors

物理学报. 2024, 73(19): 197104 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240898>

原子尺度材料三维结构、磁性及动态演变的透射电子显微学表征

Atomic scale characterization of three-dimensional structure, magnetic properties and dynamic evolutions of materials by transmission electron microscopy

物理学报. 2021, 70(6): 066801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202072>

常压下双层结构镍氧化物薄膜高温超导电性的发现与研究展望

Ambient-pressure Ruddlesden-Popper bilayer nickelate superconductors: From discovery to prospects

物理学报. 2025, 74(9): 097401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250331>

高温超导体电子结构和超导机理的角分辨光电子能谱研究

Angle-resolved photoemission spectroscopy studies on the electronic structure and superconductivity mechanism for high temperature superconductors

物理学报. 2021, 70(1): 017406 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201913>

铜氧化物超导体电荷序的共振X射线散射研究进展

Research progress of resonant X-ray scattering of charge order in cuprate superconductors

物理学报. 2025, 74(8): 087402 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241402>

铁基超导体的输运性质

The transport properties of iron-based superconductors

物理学报. 2021, 70(1): 017404 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201836>