



氢元素在镍氧化物超导体中的重要作用

徐明辉, 赵燕, 乔梁*

电子科技大学物理学院, 成都 611731

*联系人, E-mail: liang.qiao@uestc.edu.cn

收稿日期: 2023-07-29; 接受日期: 2023-09-27; 网络出版日期: 2023-12-01

国家自然科学基金(编号: 12274061, 52072059, 11774044)和四川省科学技术厅项目(编号: 2021JDJQ0015, 2022ZYD0014)资助

摘要 氢(H)是宇宙中最轻的元素, 对大多数最先进的表征技术不敏感, 因此很难确定其在材料中的存在和分布. 但H元素就像一把“隐形的钥匙”, 在材料科学中开启着不同寻常的物理性质. 2019年, 无限层结构镍氧化物超导材料(镍基超导)的发现, 激励了研究人员寻求更多类似于铜氧化物的新型高温超导材料, 以及探究高温超导机理中晶体结构和电子结构的关联. 目前, 镍氧化物超导体主要通过金属氢化物的拓扑还原制得, 随之而来的问题是: 在镍基超导中 CaH_2 辅助的拓扑还原是否会在薄膜中引入“额外”的H元素, 并影响其超导态? 本文着重回顾了H元素对材料物理性能的影响规律, 重点介绍了近年来镍氧化物中H存在的痕迹、H元素在材料内部的原子占据位置, 详细分析了H元素对镍基材料超导电性的影响机制, 并对今后该领域的研究方向和重点展开了开放性讨论.

关键词 氢元素, 拓扑还原, 镍氧化物, 超导

PACS: 74.78.-w, 74.70.-b, 74.25.Dw, 71.27.+a

1 引言

过渡金属氧化物与金属氢化物的拓扑反应被认为是一种简便高效的合成新型或混合阴离子氧化物的方法^[1,2]. 其中, 引入金属氢化物(例如 CaH_2)有两个作用: 掺杂和还原. 然而, 该类拓扑反应过程中“还原”和“掺杂”这两种效应的研究比较零散, 缺乏系统性和聚焦性, 其主要原因是这类拓扑还原反应可能引入难以探测的H元素. 由于H的原子半径较小、电荷密度较低, 其与大多数测量介质(如光、热、电子等)的相互作用非常微弱, 因此即便使用最先进的表征设备, 也难以实现H元素的灵敏探测^[3]. 然而, 当H离子被插入晶格中

时, 它可以通过改变化学键或多面体的旋转模式改变晶体结构的对称性, 并导致相应的晶体场分裂. 因此, “隐形”的H元素可能诱发非凡的物理现象.

20世纪80年代, 如何有效地对GaN进行p型掺杂是制造蓝色二极管(Light Emitting Diode, LED)的一个重要挑战^[4]. 长期以来, 人们对GaN中掺杂Mg而引入空穴的失效问题感到困惑, 直到发现了隐藏的间隙H杂质在其中的关键作用^[5]. 在实验过程中引入H元素, 一方面通过形成稳定的 $\text{Mg}_{\text{Ga}}\text{-H}$ “缺陷对”, 成功实现Mg元素取代Ga元素的格点. 另一方面, H元素的掺杂带来的电子载流子抵消了 Mg_{Ga} 诱导的空穴掺杂, 使得样品绝缘化, 难以制备有效的p-n结实现发光. 直到发现在激光

引用格式: 徐明辉, 赵燕, 乔梁. 氢元素在镍氧化物超导体中的重要作用. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2023, 53: 127412

Xu M H, Zhao Y, Qiao L. Critical role of elemental hydrogen for superconductivity in nickel oxide superconductors (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2023, 53: 127412, doi: 10.1360/SSPMA-2023-0270

或氮气环境下的退火能够消除H元素的电子掺杂效应,才实现了p型GaN高导电性和发蓝光的特性. 这个隐藏H问题的发现和解决被认为是实现蓝色和白色LED的关键步骤^[6,7], 相关研究在2014年获得了诺贝尔物理学奖. 另外, Lu团队^[8]利用离子液体加栅电压的方法, 以 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 为体系模型, 首次通过电场对双离子(H^+ 和 O^{2-})迁移进行调控从而实现了三相可逆结构相变, 发现了全新的结构物相 $\text{HSrCoO}_{2.5}$, 并通过对其结构及电磁特性研究奠定了该类材料的研究基础. 进一步从实验上给出了调控过程中 H^+ 和 O^{2-} 的来源, 理清了相变的调控机理, 提出了一种有别于传统的采用化学掺杂和应力调控手段的新的物相和物性调控方法. 此外, 人们还发现H在非常规高温超导体中发挥作用, 如Reilly等人^[9]详细地研究了 $\text{H}_x\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 体系中H元素对其晶体结构、电子态和超导性能的影响规律, 发现H在氧化物中的溶解浓度达到 $x \sim 0.2$ 时, 有助于提升超导转变温度. 随后, Nakamura和Machida^[10]报道了在1111型 LaFeAsO_{1-x} 超导体中H掺杂导致 T_c 增加的现象. 由于H原子最稳定的位置就是紧邻铁原子的位置, 这使得其晶体结构更适合超导电性. 为了弄清H掺杂引起 T_c 增加的原因, 研究H原子在晶体内部的位置至关重要. 以上这些例子启示我们, H在影响材料的基本物理性质层面有着不容忽视的作用.

2019年, Hwang团队^[11]报道了空穴掺杂的 $\text{Nd}_{0.8}\text{-Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 外延薄膜具有非常规超导电性, 这是一项开创性的工作, 叩启了镍基超导时代的大门. 因此, 镍基超导有望在铜基和铁基高温超导体(HTS)之间建立联系, 为理解HTS中的配对机制提供线索^[12-20]. 目前, 该类材料主要用基于金属氢化物的拓扑反应方式去除顶端氧而将钙钛矿结构转变为无限层结构, 获得相应的外延单晶薄膜. 随之而来的问题是, 在镍基超导材料中 CaH_2 辅助的拓扑还原是否会在薄膜中引入H元素, 并影响其超导态? 事实上, 早在镍基超导被发现之前, Onozuka等人^[21]就提出了镍氧化物 NdNiO_3 薄膜在拓扑还原过程中掺入H的可能性, 该薄膜显示出带有缺陷萤石结构的 $\text{NdNiO}_{3-x}\text{H}_y$ 相表层结构. 随后, 理论研究表明 NdNiO_2 结构是不稳定的, 但发现H的介入能够提高其稳定性. 除此之外, Chen等人^[22]报道了在 SmNiO_3 中, H原子的掺入导致 SmNiO_3 晶格发生扭曲和膨胀的畸变, 进而影响 SmNiO_3 的电子结构. 当H浓度达到一定程度时, 晶格畸变进一步引起 SmNiO_3 的金属-绝缘

体相变. 因此, 这些理论和实验研究均表明无限层结构镍基超导材料中可能存在隐藏的H.

然而, 目前报道的文献中很少有针对H元素介入之后材料的性质变化及电子结构的相关研究, 特别是在镍基超导材料研究领域. 仅有少数团队能够成功地实现无限层结构镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 的超导相^[11,23-29], 这是否归因于H的引入? H扮演什么角色? 本文详细地回顾了近年来H在镍氧化物体系中的存在方式, 包括H的重要角色以及对超导电性机制的影响.

众所周知, H是绝缘体中最常见的溶质之一. 一般而言, H在n型化合物中与阴离子形成化学键, 而在p型化合物中与阳离子形成化学键. 此外, H可以形成多中心键, 例如在 MgO 或 ZnO 中形成H-O键^[30], 在这种情况下, H不再是单一键, 而是成为一个复杂的多原子键的中心, 导致多个原子上的电荷密度重新排列. 综上所述, H的存在对化合物的性质和电荷分布具有重要影响.

2 理论探索

在镍基超导材料中, 关于H作用的研究是一个热点话题, 对于理解这些材料的超导性质和机制具有非常重要的意义. 一般情况下, 通过拓扑还原将稳定的钙钛矿结构 NdNiO_3 还原成亚稳态的无限层结构 NdNiO_2 ^[31], 在这个过程中H可能被引入 NdNiO_2 晶格中^[8,32]. 为了验证这个假设, Malysy等人^[32]通过密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的研究发现, H元素可以自发地被包含在 NdNiO_2 晶格中, 并形成稳定的 NdNiO_2H 相. 形成的 NdNiO_2H 具有类似于 NdNiO_2 的晶格常数, 然而其电学性质却有所不同. 尽管H可能最终会从 NdNiO_2 中脱附, 但计算结果显示H的存在对于维持 NdNiO_2 的热力学稳定性至关重要. 为了证实这一点, 并确定最低能量位点, 在 NdNiO_2 中筛选了35个随机生成的间隙H位置, 并发现在最低能量构型中, H与Ni原子形成两个Ni-H键(图1(a)). 在这种构型中, H从Ni原子中接受电子, 电荷密度差异如图1(a)和(b)所示, 其中 $\rho = \rho(\text{NdNiO}_2\text{H}) - \rho(\text{NdNiO}_2) - \rho(\text{H})$, H指的是原子H, 每个电荷密度 ρ 是针对32个 NdNiO_2 超晶胞中H的最低能量构型计算得出的, 黄色和蓝色等值面分别对应电荷密度的增加和减少. 这些结果表明H充当了受体, 恢复了因化学还原过程中 $\text{A}^{3+}\text{Ni}^{3+}(d^7)\text{O}_3$

化合物变为 $A^{3+}Ni^{1+}(d^9)O_2$ 而引起的部分电荷失衡. 对于 $NdNiO_2$, H从 H_2 中添加到 $NdNiO_2$ 的反应能量为 ΔH , 即 $\Delta H_R = E(NdNiO_2:H) - E(NdNiO_2) - 1/2E(H_2(g))$. H的插入可以降低高浓度H条件下 $NdNiO_2$ 结构的不稳定性; 如图1(b)所示, $NdNiO_2$ 分解为Ni, NiO和 Nd_2O_3 , 分解能为+176 meV/atom; $NdNiO_2H$ 分解为Ni, NiO, Nd_2O_3 和 H_2 , 对应的分解能为+80 meV/atom. 这些数据表明, H不仅可以作为常见的溶质添加剂, 还可以与 $NdNiO_2$ 形成 $NdNiO_2H$ 化合物提升其结构稳定性.

另外, 也有理论研究发现^[33], 拓扑H的插入会导致电子结构的显著变化, $3d^9$ 轨道构型的 $LaNiO_2$ 与掺杂铜氧化物类似, 而 $3d^8$ 轨道构型的 $LaNiO_2H$ 是一个双轨道莫特绝缘体. 这是因为拓扑H改变Ni离子的价态和轨道占据数, 从而影响了费米面附近的能带宽度和电子

相关性.

如果存在拓扑H, 电子结构会发生多大变化? 在无限层 $LaNiO_2$ 中, $Ni-d_{x^2-y^2}$ 轨道呈现出单能带的色散, 不与其他能带混杂, 类似于铜氧化物中的 $Cu-d_{x^2-y^2}$ 轨道的色散. 然而, 与铜氧化物相比, $LaNiO_2$ 中存在一个穿过费米能级的La能带, 如图1(c)所示, 它由La-5d轨道组成, 同时包括La-4f轨道, 并具有一些Ni- t_{2g} 轨道的混合成分. 当La能带与 $Ni-d_{x^2-y^2}$ 能带相交时, 由于两者之间非常弱的混杂作用, 没有明显的混杂能隙. 对于 $LaNiO_2H$, 拓扑H完全改变了DFT带结构, 如图1(d)所示. 首先, 在布里渊区A点附近可以看到穿过费米能级 E_F 的La能带消失了, 这是因为在(110)方向上, La- d_{xy} 轨道在通过H-1s轨道连接时发生了跃迁的符号变化: 从 $LaNiO_2$ 的-0.098 eV变为 $LaNiO_2H$ 的0.224 eV. 其次, 在 $LaNiO_2H$ 中, $Ni-d_{z^2}$ 能带部分被占据, 而在无限层

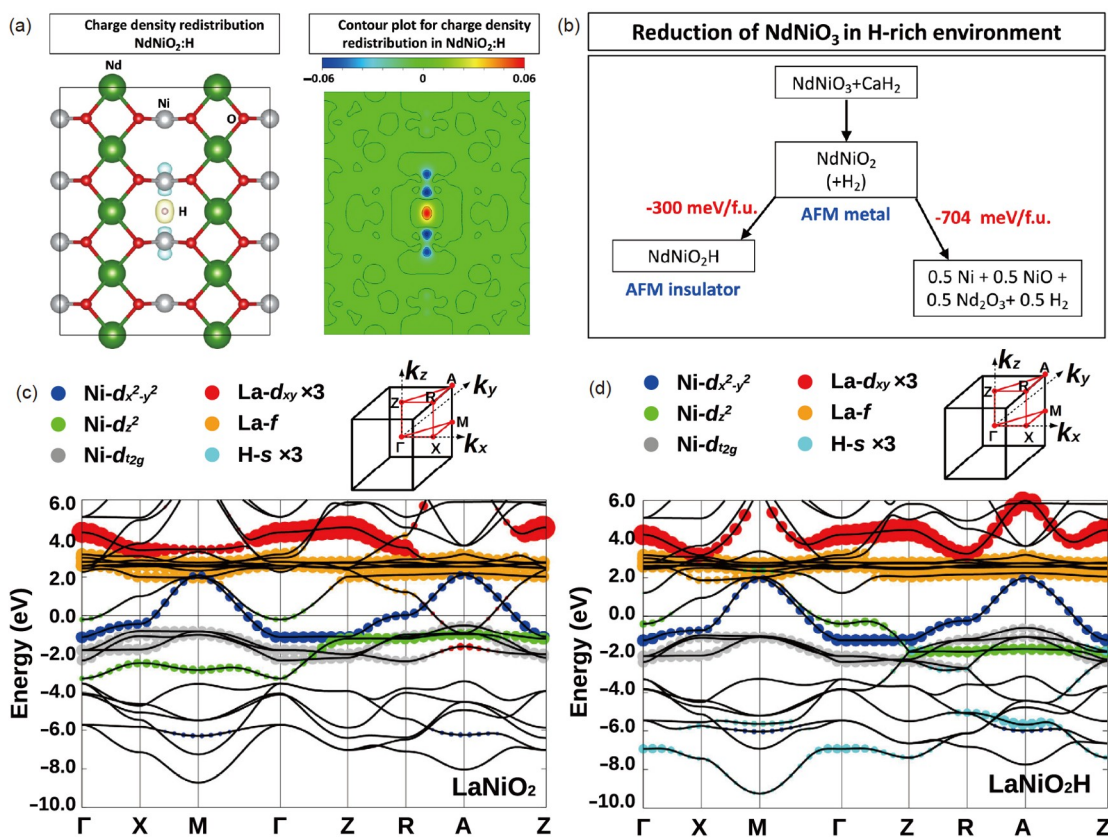


图1 (网络版彩图) (a) 左图: $NdNiO_2$ 波函数平方的差异, 黄色和蓝色等值面分别对应电荷密度增加和减少; 右图: 在左图中显示的波函数平方差异反向图; (b) $NdNiO_3$ 的还原和 $NdNiO_2$ 的主要分解反应^[32]; (c), (d) $LaNiO_2$ 和 $LaNiO_2H$ 的能带结构^[33]. 图片已经获得版权许可

Figure 1 (Color online) (a) Left: Difference in wave function squared of $NdNiO_2$, yellow and blue isosurfaces correspond to charge density increase and charge density reduction, respectively; Right: the corresponding counterplot for the difference in wave function squared shown in left panel; (b) reduction of $NdNiO_3$ and main decomposition reaction for $NdNiO_2$ [32]; the band structures of (c) $LaNiO_2$ and (d) $LaNiO_2H$ [33].

LaNiO₂中是完全占据的. 有三个因素共同作用导致这种变化: (1) 局部的Ni- d_{z^2} 势能上升约1.5 eV, 因为 d_{z^2} 轨道指向带负电荷的H⁻; (2) 沿 k_z 方向(图1(c)和(d)中的 Γ -Z)的 d_{z^2} 电子的同轨、最近邻跃迁发生了符号变化, 从LaNiO₂的-0.308 eV变为LaNiO₂H的0.781 eV; (3) 最后, H⁻将Ni的价态从Ni⁹⁺减少到Ni⁸⁺, 有效降低了费米能级.

总之, 目前关于拓扑还原过程中掺杂与还原这两个作用的研究仍然有限, 特别是在镍基超导材料中的研究相对较少. 前期的理论研究给出了一些思路和假设, 但仍需进一步的实验证实以及深入研究来揭示这些效应对镍基超导的影响. 从实验的角度, 关于镍基超导中拓扑还原的研究确实相对较少, 目前所了解的一些研究是在镍基超导出现之前报道的. 例如, 关于实验研究NdNiO₂结构时, 确实在还原后的NdNiO₂部分发现了H的存在, 这为镍基材料中ANiO₂含有H提供了实验证据.

3 早期实验证据

使用NdNiO₃作为前驱体材料^[21], 通过“软”化学方法制备了NdNiO_xH_y外延薄膜, 通过改变反应温度可以控制其与SrTiO₃的外延关系, 在240°C时, NdNiO_xH_y以(001)取向生长, 另外在NdNiO_xH_y与衬底之间的界面处形成一层薄薄的无限层NdNiO₂; 同时, 在400°C高温反应下形成不含NdNiO₂的(110)取向的NdNiO_xH_y. 图2(a)是在薄膜/基底界面附近拍摄的高分辨率图像, 在靠近基底的区域(ii)观察到一个长方形格子, 其晶格参数为(a , c) = (3.9 Å, 3.3 Å), 代表着 c 轴取向的NdNiO₂; 图2(b)上图显示了在240°C下使用CaH₂处理后, 通过二次离子质谱(Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS)测量得到的H深度剖面分析数据, 这些数据清楚地表明H在薄膜中均匀分布. 图2(b)下图绘制了Sr, Ti, Nd, Ni, O和H元素随厚度变化的微分强度曲线, H的密度在离薄膜-基底界面几纳米处突然下降, 表明H主要存在NdNiO_xH_y相中, 而不是无限层NdNiO₂中.

因此, 从某种程度上说, 后续的理论研究是对前面实验结果的解释, 而进一步研究掺杂H对镍基超导性质的影响将有助于理解这一体系的性质和机制. 根据钙钛矿(ABO₃)体系的研究经验, H的存在一定会改变材料的某种物理性质. 例如, 在SmNiO₃中, H诱导的金

属-绝缘体转变是一个引人注目的现象, 在其转变过程中材料从金属态转变为绝缘体态, 这意味着电子的导电性被压制. 为了进一步详细研究拉伸畸变如何影响SmNiO₃中有关H的迁移问题, 使用密度泛函理论计算了不同张力应变下的能量迁移势垒, 施加约2%的拉伸畸变可降低扩散能垒, 并在室温下使H的转变速率增加14倍^[22]. 由于去H过程中能垒(E_A)降低(如图2(c)所示), 预计通过相同的氢化过程后, 经过空气暴露, 较大拉伸应变的SmNiO₃将具有较小的H含量. 图2(d)更清楚地显示, 随着SmNiO₃的拉伸晶格畸变的增强, 所包含的H浓度减少. 在SmNiO₃中引入2.4%的弹性应变可以将H的浓度从约 10^{21} cm⁻³降低到约 10^{20} cm⁻³, 令人意外的是, 尽管H的浓度较低, 但在受拉伸应变的SmNiO₃中观察到了电阻率的显著改变. 另外, Gao等人^[8]通过使用离子液体门极调控, 实现了对氢化NdNiO₃的电场控制, 并确认了这种新的稳定相为化学计量比的H-NdNiO₃, 揭示了NdNiO₃和H-NdNiO₃之间可逆的相变过程. 如图2(e)所示, 新形成的H-NdNiO₃相的稳定性和非挥发性相变得到了确认, 在相变和去除外部电场后, 对H-NdNiO₃进行XRD测试, 在20天内发现XRD衍射峰强度和位置不变, 可知H-NdNiO₃非常稳定. 此外, 还研究了H插入引起的电子结构变化及其对物理性质的影响, 如图2(f)所示, 原始生长的高质量NdNiO₃显示出温度驱动的一级金属-绝缘体转变, 而在H插入后, 可以观察到电阻率变化达到了7个数量级的金属-绝缘体转变.

4 镍氧化物超导薄膜中H元素的直接探测

尽管理论计算对镍基超导体和类似的无限层氧化物ABO₂中拓扑H的作用进行了详细研究, 包括拓扑H的结合能和电子结构的密度泛函理论计算, 但目前仍缺乏实验上的直接证据. 为了填补这一空白, 本研究团队^[28]设计了一系列改变还原时间的无限层Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂样品, 成功证明通过调整还原时间可以得到一批具有“弱绝缘-超导-弱绝缘”转变的样品. 采用ToF-SIMS的“溅射-分析”技术, 获得了随溅射时间(即薄膜深度)变化H元素信号计数的分布情况(图3(a)). 对经过CaH₂还原的无限层结构薄膜进行研究发现, 所有样品中都存在H元素. 然而, 由于H元素在自然界中无处不在, 因此TOF-SIMS分析中可能存在一些H元素

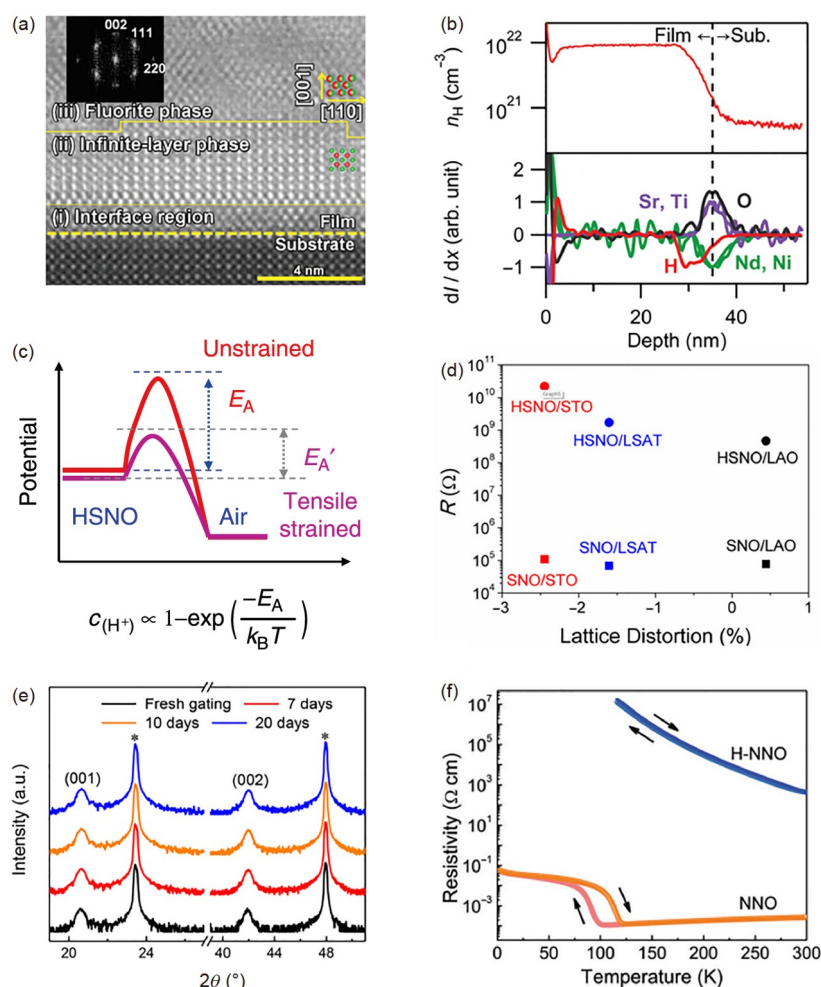


图 2 (网络版彩图) (a) 在240°C下反应12 h后的高角环形暗场像(HAADF-STEM)电镜照片, 插图: 荧光体相区域(iii)的傅里叶变换. 绿色和红色圆圈分别表示Nd和Ni的位置. (b) 上图: 在240°C下原子氢密度(n_H)的深度依赖性; 下图: 每个元素的微分次级离子强度(dI/dx)^[21]; (c) SmNiO_3 的拉伸变形; (d) 在不同应变下薄膜的电阻^[22]; (e) HNdNiO_3 随时间的XRD; (f) 电子反掺杂引起的金属-绝缘体转变^[8]. 图片已经获得版权许可

Figure 2 (Color online) (a) Magnified view of HAADF-STEM images after the reaction at 240°C for 12 h. Inset: Fourier transform of the fluorite phase region (iii). Green and red circles show the positions of neodymium and nickel atoms. (b) Upper: Depth dependence of atomic hydrogen density (n_H) after the reaction at 240°C; Bottom: differential secondary-ion intensity (dI/dx) of each element [21]; (c) tensile distortion of SmNiO_3 ; (d) the values of R for the films with different strain [22]; (e) X-ray diffraction (XRD) of HNdNiO_3 as a function of time; (f) electronic-antidoping-induced metal-insulator transition [8].

的背景信号和污染问题, 导致H元素定量化的误差和不确定性. 为了减少H元素定量化误差, 有以下几种方法. (1) 选择合适的一次离子源和二次离子提取系统, 以提高H元素的信号强度和分辨率. 例如, 使用Bi团簇离子源和反射飞行时间质谱仪(REF-TOF)可以有效地提高H元素的检测效率. (2) 选择合适的标准样品和校正方法, 以提高H元素的定量精度. 例如, 使用含有已知H含量的样品作为标准样品, 或者使用相对敏

感因子(RSF)法进行校正. (3) 选择合适的实验条件和数据处理方法, 以降低H元素的背景噪声和污染影响. 例如, 使用低能量、低剂量的一次离子束进行静态SIMS分析, 或者使用基线校正、峰面积归一化等方法进行数据处理. 综上所述, TOF-SIMS技术对H元素定量化分析具有一定的挑战性, 需要综合考虑多种因素和方法来优化实验设计和数据分析. 为了准确确定 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2\text{H}_x$ 薄膜中H的含量, 利用天然云母的H

信号强度进行比对计算. 实验结果显示, 随着拓扑还原程度的增加, 薄膜中H的含量逐渐增多, 如图3(b)所示.

此外, 还观察到只有当 $0.24 < x < 0.26$ 时, 薄膜才能实现零电阻超导态. 薄膜的输运性质和超导转变与Sr掺杂含量 x 密切相关. 由此建立了一个以H的含量 x 为变量的超导相图, 与Sr掺杂相图非常相似^[29,34]. 在H掺杂相图中, 发现最佳的H掺杂范围为 $0.22 \leq x \leq 0.28$, 如图3(c)所示. 不论是欠掺杂还是过掺杂的样品都显示出了弱绝缘行为, 这可通过金属-绝缘体转变温度(Metal-Insulator Transition, T_{MIT})确定, 即在该温度下 $d\rho(T)/dT = 0$. 除了Sr掺杂外, 由 CaH_2 还原引入

的“隐藏H”可能对观察到的超导性起到了关键的作用. 这可以部分解释新型镍基超导薄膜制备困难的原因: H含量 x 只有在如此狭窄的范围才能实现薄膜的超导性.

为了进一步探索H掺杂对载流子的影响, 还对不同样品的 R_H 进行了测量. 如图3(d)所示, 只有超导样品($x = 0.24, 0.26$ 和 0.28)在接近40 K附近出现载流子的电子-空穴转变. 其余掺杂浓度的样品中, 电子型载流子在整个测量温度范围内都占主导. 研究揭示了15和300 K下 R_H 的 x 相关性, 如图3(e)所示. 在15 K处, 仅在超导圆顶中最佳的H掺杂样品附近显示出空穴传导, 而非最佳掺杂的样品则表现出电子传导.

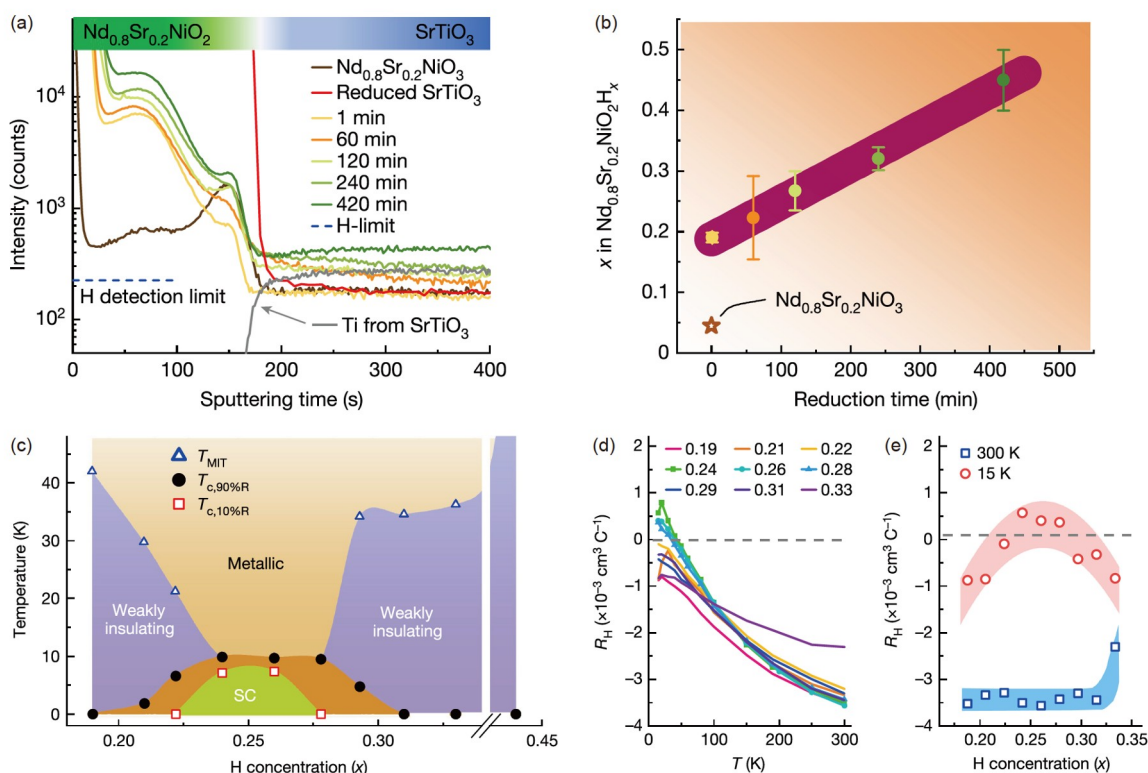


图 3 (网络版彩图) (a) 原始状态下的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 和不同还原时间的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜的SIMS深度剖面, 以及使用最佳拓扑还原条件(300°C 和 120 min)还原的 SrTiO_3 单晶的参考(红色实线). SrTiO_3 衬底的Ti信号被用作界面位置的标记. 通过 SrTiO_3 衬底确定H检测极限(蓝色虚线). (b) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2\text{H}_x$ 中H浓度 x 与还原时间的量化关系. 星号标记表示 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 薄膜的H浓度. (c) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2\text{H}_x$ 关于 x 的相图. 圆形(正方形)代表30 K时电阻率值的90% (10%), 三角形表示MIT温度. (d) 对应于(a)的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2\text{H}_x$ 薄膜 R_H 的温度依赖性. (e) 300和15 K下的 R_H 与H浓度 x 的关系^[28]. 图片已经获得版权许可

Figure 3 (Color online) (a) SIMS depth-profiles of pristine $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ and $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ films under different reduction times, along with a reference reduced SrTiO_3 single crystal using the optimized topotactic reduction condition of 300°C and 120 min (red solid line). The Ti signal from the SrTiO_3 substrate was used as a marker for the interface position. H detection limit (blue dashed line) was determined by the as-received SrTiO_3 substrate. (b) Quantified H concentration x of $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2\text{H}_x$ as a function of reduction time. The star indicates the H concentration of pristine $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$. (c) Phase diagram of $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2\text{H}_x$ with respect to x . Circles (squares) represent 90% (10%) of the resistivity (R) value at 30 K. Open triangles represent the MIT temperature. (d) Temperature dependence of R_H for $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2\text{H}_x$ thin films. (e) R_H at $T = 300$ and 15 K as a function of H concentration x [28].

5 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2\text{H}_x$ 的电子结构

ToF-SIMS 仅对元素的质量敏感, 无法确定掺杂 H 原子的价态及其在晶格中的位置, 更不能从电子结构的角度揭示 H 在无限层超导薄膜中的作用机制. 因此, 另外需要解决的问题是: H 原子是否会影响 $\text{Ni}-d_{x^2-y^2}$ 轨道和其他轨道的杂化程度、其杂化程度对超导性有怎样的影响. Gu 等人^[35] 计算了无限层镍基超导体和其他无限层氧化物 ABO_2 中, $\text{Ni}-d_{x^2-y^2}$ 轨道和间隙电子的杂化强度和电子结构, 为解决前述问题提供了思路. 如图 4(a) 所示, 在 RNiO_2 中, 除了 $\text{Ni}-d_{x^2-y^2}$ 轨道外, 还有一个由间隙 s 轨道 (Itinerant Interstitial s Orbital, IIS) 和稀土元素 d 轨道组成的导带与费米面相交, 这与 CaCuO_2 中只有 $\text{Cu}-d_{x^2-y^2}$ 轨道与费米面相交的情况不同. 此外, $\text{Ni}-d_{x^2-y^2}$ 轨道和其他三个轨道之间存在一个通过 $\text{O}-p$ 轨道的间隙跃迁. 其中, 最大的有效跃迁 (通过一个 $\text{O}-p$ 轨道) 是与间隙 s 轨道相关的跃迁, 如图 4(b) 所示. 另外,

Nomura 等人^[36] 做了类似的研究, 同样发现 RNiO_2 中除了 $\text{Ni}-d_{x^2-y^2}$ 轨道外, 还有另一个导带与费米面相交, 这个导带主要由间隙 s 轨道和稀土 d 轨道组成, 如图 4(c) 所示.

考虑到 H 可能存在于间隙位置, 本研究团队进一步研究了 H 对间隙轨道的影响. 为此, 结合基于同步辐射的共振非弹性 X 射线散射 (Resonant Inelastic X-ray Scattering, RIXS) 测试和 DFT 计算, 系统地研究了 H 在无限层超导薄膜中的重要作用, 并研究了掺入的 H 原子在晶体结构中的位置倾向. 为了找到 H 掺杂的电子态证据, 重新审视了之前无法解释的 RIXS 谱中出现的“纺锤形小包”特征, 发现这一特征在其他 RIXS 实验中也有若隐若现的迹象, 却被研究人员忽视^[37,38]. 假设这一特征 (图 4(d)) 源于理论预言的游离的间隙 s 轨道 (IIS 轨道), 并用它来反演 H 掺杂对电子结构和超导性的影响. 进一步采用 DFT 方法, 计算了费米面附近的电子能带结构和态密度分布, 如图 4(e) 所示, 发现 IIS 轨道在

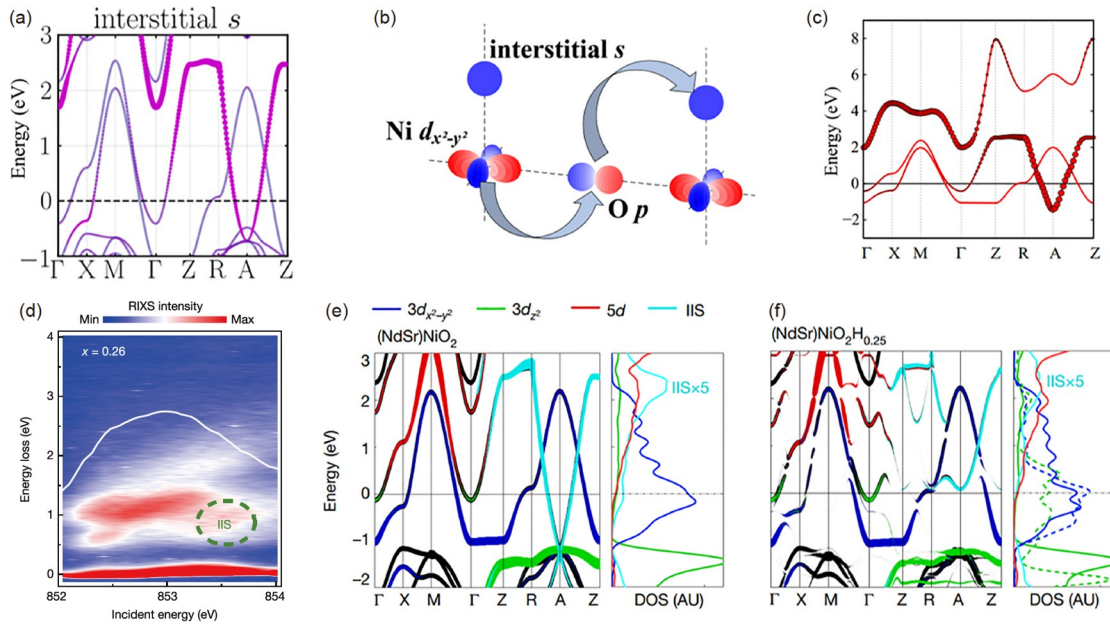


图 4 (网络版彩图) (a) Wannier 函数在接近费米能级的能量窗口的能带结构; (b) 从 $\text{Ni}-d_{x^2-y^2}$ 到间隙 s 轨道的跨晶胞跃迁^[35]; (c) 间隙 s 轨道紧束缚模型的能带^[36]; (d) 在 $T = 20$ K 时测得的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2\text{H}_x$ 的 RIXS 强度图, 其中 $x = 0.26$; (e), (f) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2\text{H}_x$ 的带结构和 DOS^[28]. DOS 中的实线 (虚线) 表示 NiO_4 (NiO_4H_2) 环境中的 $3d$ 轨道. IIS 的 DOS 放大了 5 倍, 以便清楚地看到. 注意, 在 NiO_4H_2 环境中, IIS 态被完全抑制. 费米能级设为零. 图片已经获得版权许可

Figure 4 (Color online) (a) Band structures reproduced by Wannier functions in an energy window close to the Fermi level; (b) inter-cell hopping from $\text{Ni}-d_{x^2-y^2}$ to interstitial s orbital [35]; (c) fat bands of the IIS-orbital tight-binding model [36]; (d) RIXS intensity map of $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2\text{H}_x$ measured at $T = 20$ K with $x = 0.26$; (e), (f) band structures and DOS with orbital projections for $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2\text{H}_x$ ($x = 0$ (e), 0.25 (f)). The solid (dashed) lines in DOS are for the $3d$ orbitals in the NiO_4 (NiO_4H_2) environment. The DOS of IIS is enlarged by five times for clarity. Note that the IIS state is fully suppressed in the NiO_4H_2 environment. The Fermi level is set to zero [28].

费米能级以上1–2 eV处有显著的态密度, 这和RIXS图像中“纺锤形小包”的能量位置(图4(d))一致. 总的来说, IIS带明显存在于费米能级附近, 对应于顶点氧空位(Apical Oxygen Vacancy, AOV)的电子态. H掺杂抑制了IIS轨道, 随着掺杂浓度增大, IIS轨道的DOS向高能量移动的同时权重降低. 结果表明, 掺入的H原子倾向于占据氧脱嵌后的顶点位置, 并在薄膜面外方向形成H-Ni-H的一维链状结构. 而在电子结构上, H⁺占据AOV位点会抑制IIS轨道的强度, 并调整 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道的填充, 使Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂H_x电子结构更加二维, 这有可能是影响镍基超导态的原因之一.

6 最新进展与讨论

最近, 美国耶鲁大学的Charles H. Ahn团队^[39]报道了一种将铝沉积在镍酸盐NdNiO₃薄膜表面的超高真空还原方法, 它通过控制薄膜中的氧含量来实现无限层结构NdNiO₂. 随后该团队又利用同样的还原方法, 将Eu作为NdNiO₂无限层化合物的4f掺杂剂, 并在无限层Nd_{1-x}Eu_xNiO₂中发现了超导性. 通过在钙钛矿型Nd_{1-x}Eu_xNiO₃中掺入少量的铝, 可以在低温下诱导出无限层结构, 并通过Ni-3d–Eu-4f自掺杂机制实现了空穴掺杂, 在 $x = 0.25$ 时观察到约15 K的超导转变温度^[40]. 使用全原位分子束外延还原工艺来实现超导相, 为非原位CaH₂还原工艺提供了一种替代方法来诱导无限层镍酸盐的超导性, 减少了膜内可能存在的杂质, 如热激活的结构缺陷或残余氢. 同时, 该团队认为H在该材料中并不是必不可少的成分.

然而, 我们的工作详细地说明了除还原剂(CaH₂)会引入H以外, PLD装置长期未进行烘烤以及对设备的开腔维护比较频繁, 也会导致里面有不少吸附的氢气和水. 其他类似的氧化物薄膜也有这种H来源的报道^[41]. 另外, 我们所制备的镍酸盐薄膜样品均属于氧

化物薄膜, 均会通入氧气提供氧源, 有报道^[42]称高纯氧中存在极少量水蒸气, 这也可能是引入氢的原因之一.

因此, Charles H. Ahn团队在薄膜生长过程中是否会不经意的引入H呢? 这将值得进一步研究. 无论如何, 在未来的工作中, 可以尝试使用其他具有类似功能的元素或化合物来替代H, 以实现更高效、更稳定、更可控的制备过程.

7 结论和展望

本文综述了近年来镍氧化物中H掺杂的实验证据和理论分析, 揭示了H元素在镍氧化物中的重要作用. 研究表明, 调节Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂H_x薄膜中H元素的浓度可以实现“弱绝缘-超导-弱绝缘”的超导相图, 并影响薄膜的输运性质. 第一性原理计算表明H原子倾向于占据氧空位的顶点位置, 并形成H-Ni-H的一维链状结构. 这种结构会抑制IIS轨道的强度, 并改变 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道的占据数, 使Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂H_x的电子结构更加二维化, 这可能是导致镍基超导态的一个重要因素. 这项研究也为镍基超导材料的物理本质和超导机理提供了一个新的视角和模型. 我们认识到H掺杂在实现镍基超导中扮演着关键角色, 而忽略H掺杂的影响可能是导致镍基超导样品制备困难和不稳定的原因之一. 然而, H在镍基超导中的作用仍存在许多未解之谜, 仍需要进一步深入研究.

另一个重要问题是如何实现对H元素含量和分布的精确控制. 这个问题的解决将有助于更好地理解H元素在镍基超导体中的作用机制以及H元素是否对镍基超导中的其他相关物态产生影响, 如反铁磁性和电荷密度波等. 这些问题值得学者们的关注和深入探索. 本团队的研究为进一步提高镍基超导体的临界温度(T_c)、构建理论模型并深入理解其超导机制提供了重要的参考.

参考文献

- 1 Yamamoto T, Kageyama H. Hydride reductions of transition metal oxides. *Chem Lett*, 2013, 42: 946–953
- 2 Hayward M A. Soft chemistry synthesis of oxides. In: Reedijk J, Poeppelemeier K, eds. *Comprehensive Inorganic Chemistry II*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. 417–453
- 3 He H Y, Hu J, Pan B C. Theoretical study on the interaction of p-type impurities with hydrogen in ZnO (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*,

- 2012, 42: 1124–1134 [何海燕, 胡军, 潘必才. ZnO 中若干p型杂质与氢相互作用行为的理论研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2012, 42: 1124–1134]
- 4 Amano H, Kito M, Hiramatsu K, et al. P-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI). *Jpn J Appl Phys*, 1989, 28: L2112–L2114
- 5 Neugebauer J, Van de Walle C G. Hydrogen in GaN: Novel aspects of a common impurity. *Phys Rev Lett*, 1995, 75: 4452–4455
- 6 Götz W, Johnson N M, Walker J, et al. Activation of acceptors in Mg-doped GaN grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1996, 68: 667–669
- 7 Nakamura S, Iwasa N, Masayuki Senoh M S, et al. Hole compensation mechanism of p-type GaN films. *Jpn J Appl Phys*, 1992, 31: 1258–1266
- 8 Gao L, Wang H, Meng F, et al. Unveiling strong ion-electron-lattice coupling and electronic antidoping in hydrogenated perovskite nickelate. *Adv Mater*, 2023, 35: 2300617
- 9 Reilly J J, Suenaga M, Johnson J R, et al. Superconductivity in $H_xYBa_2Cu_3O_7$. *Phys Rev B*, 1987, 36: 5694–5697
- 10 Nakamura H, Machida M. First-principles studies for the hydrogen doping effects on iron-based superconductors. *J Phys Soc Jpn*, 2011, 80: 073705, arXiv: [1103.3560](#)
- 11 Li D, Lee K, Wang B Y, et al. Superconductivity in an infinite-layer nickelate. *Nature*, 2019, 572: 624–627
- 12 Li D F. The discovery and research progress of the nickelate superconductors (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2021, 51: 047405 [李丹枫. 镍氧化物超导体的发现与研究进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 047405]
- 13 Jin K. Special topic: New techniques and materials in superconductivity research (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2021, 51: 047401 [金魁. 超导研究中的新技术和新材料专题·编者按. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 047401]
- 14 Luo H Q. Room-temperature superconductivity may be achieved (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2021, 51: 117431 [罗会仟. 高压室温超导电性的新进展. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 117431]
- 15 Xing Y, Sun Y, Zhao Y F, et al. Electronic transport properties of topological insulators and low dimensional superconductors (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2013, 43: 1151–1175 [邢颖, 孙伟, 赵彥斐, 等. 拓扑绝缘体与低维超导体的电输运特性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2013, 43: 1151–1175]
- 16 Liu Z, Sun H, Huo M, et al. Evidence for charge and spin density waves in single crystals of $La_3Ni_2O_7$ and $La_3Ni_2O_6$. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2023, 66: 217411, arXiv: [2205.00950](#)
- 17 Ding X, Shen S, Leng H, et al. Stability of superconducting $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$ thin films. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2022, 65: 267411, arXiv: [2201.13032](#)
- 18 Li Q, He C P, Zhu X Y, et al. Contrasting physical properties of the trilayer nickelates $Nd_4Ni_3O_{10}$ and $Nd_4Ni_3O_8$. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2021, 64: 227411, arXiv: [2006.10988](#)
- 19 Zhang C, Wu Q Y, Hong W S, et al. Ultrafast optical spectroscopy evidence of pseudogap and electron-phonon coupling in an iron-based superconductor $KCa_2Fe_4As_4F_2$. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2022, 65: 237411, arXiv: [2109.06460](#)
- 20 Yu J, Liu T, Ruan B B, et al. Co-doping effects on magnetism and superconductivity in the 112-type $EuFeAs_2$ system. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2021, 64: 267411, arXiv: [2107.03525](#)
- 21 Onozuka T, Chikamatsu A, Katayama T, et al. Formation of defect-fluorite structured $NdNiO_{xH_y}$ epitaxial thin films via a soft chemical route from $NdNiO_3$ precursors. *Dalton Trans*, 2016, 45: 12114–12118
- 22 Chen J, Mao W, Ge B, et al. Revealing the role of lattice distortions in the hydrogen-induced metal-insulator transition of $SmNiO_3$. *Nat Commun*, 2019, 10: 694
- 23 Zhou X, Zhang X, Yi J, et al. Antiferromagnetism in Ni-based superconductors. *Adv Mater*, 2022, 34: 2106117, arXiv: [2110.14915](#)
- 24 Gao Q, Zhao Y, Zhou X J, et al. Preparation of superconducting thin films of infinite-layer nickelate $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$. *Chin Phys Lett*, 2021, 38: 077401, arXiv: [2102.10292](#)
- 25 Pan G A, Ferenc Segedin D, LaBollita H, et al. Superconductivity in a quintuple-layer square-planar nickelate. *Nat Mater*, 2022, 21: 160–164, arXiv: [2109.09726](#)
- 26 Ji Y, Gao X, Liu J, et al. Stoichiometry, orbital configuration, and metal-to-insulator transition in $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$ films. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 11353–11359
- 27 Li Y, Sun W, Yang J, et al. Impact of cation stoichiometry on the crystalline structure and superconductivity in nickelates. *Front Phys*, 2021, 9: 719534, arXiv: [2106.02485](#)

- 28 Ding X, Tam C C, Sui X, et al. Critical role of hydrogen for superconductivity in nickelates. *Nature*, 2023, 615: 50–55
- 29 Zeng S, Tang C S, Yin X, et al. Phase diagram and superconducting dome of infinite-layer $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ thin films. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 147003, arXiv: 2004.11281
- 30 Janotti A, van de Walle C G. Hydrogen multicentre bonds. *Nat Mater*, 2007, 6: 44–47
- 31 Lee K, Goodge B H, Li D, et al. Aspects of the synthesis of thin film superconducting infinite-layer nickelates. *APL Mater*, 2020, 8: 041107, arXiv: 2002.07749
- 32 Malyi O I, Varignon J, Zunger A. Bulk NdNiO_2 is thermodynamically unstable with respect to decomposition while hydrogenation reduces the instability and transforms it from metal to insulator. *Phys Rev B*, 2022, 105: 014106, arXiv: 2107.01790
- 33 Si L, Xiao W, Kaufmann J, et al. Topotactic hydrogen in nickelate superconductors and akin infinite-layer oxides ABO_2 . *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 166402, arXiv: 1911.06917
- 34 Li D, Wang B Y, Lee K, et al. Superconducting dome in $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ infinite layer films. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 027001, arXiv: 2003.08506
- 35 Gu Y, Zhu S, Wang X, et al. A substantial hybridization between correlated Ni- d orbital and itinerant electrons in infinite-layer nickelates. *Commun Phys*, 2020, 3: 84, arXiv: 1911.00814
- 36 Nomura Y, Hirayama M, Tadano T, et al. Formation of a two-dimensional single-component correlated electron system and band engineering in the nickelate superconductor NdNiO_2 . *Phys Rev B*, 2019, 100: 205138, arXiv: 1909.03942
- 37 Botana A S, Norman M R. Similarities and differences between LaNiO_2 and CaCuO_2 and implications for superconductivity. *Phys Rev X*, 2020, 10: 011024, arXiv: 1908.10946
- 38 Anisimov V I, Bukhvalov D, Rice T M. Electronic structure of possible nickelate analogs to the cuprates. *Phys Rev B*, 1999, 59: 7901–7906
- 39 Wei W, Shin K, Hong H, et al. Solid state reduction of nickelate thin films. *Phys Rev Mater*, 2023, 7: 013802
- 40 Wei W, Vu D, Zhang Z, et al. Superconducting $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_2$ thin films using *in situ* synthesis. *Sci Adv*, 2023, 9: eadh3327
- 41 Bang J, Matsuishi S, Hosono H. Hydrogen anion and subgap states in amorphous In-Ga-Zn-O thin films for TFT applications. *Appl Phys Lett*, 2017, 110: 232105
- 42 Liu J, Xu T Z. The Contrast and approaching about different determination of moisture in high purity gas (in Chinese). *Low Temp Spec Gase*, 2003, 5: 31–33 [刘建, 徐天中. 高纯气体中微量水测定方法的对比与探讨. *低温与特气*, 2003, 5: 31–33]

Critical role of elemental hydrogen for superconductivity in nickel oxide superconductors

XU MingHui, ZHAO Yan & QIAO Liang*

School of Physics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China

H is the lightest element in the universe, and detecting its presence and distribution in materials is challenging because most of the advanced characterization techniques are not sensitive enough to detect it. However, H plays an important role in materials science, as it can act as an “invisible key” that unlocks unusual physical properties in different materials. For instance, H can induce metal-insulator transition, ferromagnetism, superconductivity, and other phenomena in various oxides, hydrides, and intermetallic compounds. In 2019, the discovery of nickel oxide superconducting materials (nickel-based superconductors) based on the infinite-layer structure has encouraged researchers to find more similar high-temperature superconducting materials. Currently, nickel oxide superconductors are mainly synthesized via the topotactic reduction of metal hydrides, which is a process that removes oxygen atoms from the metal oxide lattice and replaces them with H atoms. The challenge now is to confirm whether the CaH_2 -assisted topotactic reduction in nickel-based superconductors will introduce “extra” H elements in the films and affect their superconducting state. This is an important question because H can remarkably affect the charge carrier density, band structure, electron-phonon coupling, and disorder levels of the materials, which are all related to superconductivity. Thus, this article focuses on reviewing the influence rules of H on the physical properties of materials. Moreover, recent traces of the existence of H in nickel oxides detected by various techniques, such as X-ray absorption spectroscopy and resonant inelastic X-ray scattering, are highlighted, and the atomic occupation positions of H inside the materials are revealed by first-principles calculations and neutron diffraction experiments. Also, the influence mechanism of H on the superconductivity of nickel-based materials is analyzed in detail by considering both intrinsic and extrinsic factors. This paper further discusses future research directions in this field, such as optimization approaches of synthesis conditions and film quality, more accurate and reliable measurements of the H-related physical parameters, and design of novel materials with enhanced superconductivity by using H as a tuning knob.

H elements, topological reduction, nickel oxide, superconductivity

PACS: 74.78.-w, 74.70.-b, 74.25.Dw, 71.27.+a

doi: [10.1360/SSPMA-2023-0270](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2023-0270)