



Nd₄Ni₃O₁₀的红外光谱研究

刘哲, 李庆, 周小祥, 郝家颢, 戴耀民*, 闻海虎*

南京大学物理学院, 南京 210093

*联系人, 戴耀民, E-mail: ymdai@nju.edu.cn; 闻海虎, E-mail: hhwen@nju.edu.cn

收稿日期: 2023-08-28; 接受日期: 2023-10-19; 网络出版日期: 2023-12-04

国家自然科学基金(编号: 12174180, 12061131001, 12204231)和国家重点研发计划(编号: 2022YFA1403201)资助项目

摘要 无限层平面四方相镍氧化物薄膜以及高压下双层Ruddlesden-Popper (RP)相镍氧化物单晶中相继发现的超导电性引起了超导领域的广泛兴趣. 常压下RP相镍氧化物中迄今未观测到超导电性, 但双层和三层RP相镍氧化物中存在金属-金属转变. 本文对三层RP相镍氧化物Nd₄Ni₃O₁₀进行了红外光谱研究, 发现低频的光电导谱存在Drude响应, 和材料的金属性相符. 低频的光电导谱需要两个Drude分量来描述, 说明材料中有多个能带穿过费米能级. 在金属-金属转变温度 T^* 以下, 低频的光电导谱被压制, 表明费米面上有能隙打开; 丢失的谱重被转移到很高的能量范围, 表明电子强关联效应在金属-金属转变中起重要作用. 本文的实验结果为理解RP相镍氧化物中金属-金属转变的本质提供关键信息.

关键词 RP相镍氧化物, Nd₄Ni₃O₁₀, 金属-金属转变, 红外光谱

PACS: 78.20.-e, 78.30.-j, 71.27.+a, 74.70.-b

1 引言

自从1986年非常规的高温超导材料——铜氧化物高温超导体^[1]被发现以来, 人们就对与铜氧化物高温超导体具有类似晶体结构和电子结构的材料产生了极大的兴趣, 希望能模仿铜氧化物的晶体结构和电子结构从中发现新型的高温超导家族, 并帮助理解铜氧化物高温超导的机理. 因为镍和铜在元素周期表中相邻, 而且核外电子结构比较类似, 所以自从20世纪90年代以来, 人们对镍氧化物进行了大量的研究^[2-26]. 受启发于高温超导铜氧化物La_{2-x}Ba_xCuO₄^[1], 人们希望能找到和Cu²⁺(3d⁹)电子结构相似的镍氧化物. Anisimov等人^[2]

认为只有形成Ni³⁺(3d⁹)和O原子的平面, 才能让材料出现类似于铜氧化物母体莫特绝缘体的性质. 对其进行低自旋的空穴掺杂, 则可能实现类似于铜氧化物的高温超导体. 但是Lee和Pickett^[3]发现在LaNiO₂中存在和CaCuO₂完全不同的物理性质, 比如铜氧化物中很强的2p-3d轨道杂化现象, 在镍氧化物中减弱了很多, 似乎镍氧化物的研究并不能简单地照搬铜氧化物的研究过程.

近些年来, 一系列被称为Ruddlesden-Popper (RP)相的镍氧化物和相关的材料引起了人们的广泛关注^[4-11], 其化学通式是Ln_{n+1}Ni_nO_{3n+1} (Ln是镧系元素, $n = 1, 2, 3, \dots$), 这类镍氧化物中存在沿 c 方向纵向排列的, 以Ni原

引用格式: 刘哲, 李庆, 周小祥, 等. Nd₄Ni₃O₁₀的红外光谱研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2023, 53: 127416

Liu Z, Li Q, Zhou X X, et al. Infrared spectroscopic study of Nd₄Ni₃O₁₀ (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2023, 53: 127416, doi: 10.1360/SSPMA-2023-0306

子为中心, O原子在周围的 NiO_6 八面体钙钛矿结构, 这里的 n 是指元胞中钙钛矿结构的个数. 随着 n 的增加, Ni元素的化合价从+2逐渐过渡到+3. 可以使用 CaH_2 等还原剂将材料中八面体结构 c 方向上的顶点氧去掉, 还原成平面四方相结构, 化学通式为 $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+2}$ (Ln是镧系元素, $n = 2, 3 \dots$). 在这类材料中, Ni原子和O原子构建为 NiO_2 平面, n 代表元胞中平面的层数.

对于RP相和平面四方相镍氧化物, 人们已经做出了很多研究^[3-25]. 2019年, 斯坦福大学的Hwang小组^[20]在Sr掺杂的无限层 NdNiO_2 薄膜中发现了超导现象, 掀起了新一轮对镍氧化物研究的热潮. 随后, 人们在镧系的无限层镍氧化物薄膜, 如 $(\text{La/Pr})_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ ^[21-23]和 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_2$ ^[24]等, 以及五层的镍氧化物 $\text{Nd}_6\text{Ni}_5\text{O}_{12}$ ^[25]薄膜中也发现了超导电性. 中山大学的王猛小组^[6]通过加压在双层RP相镍氧化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 单晶中发现了临界温度近80 K的超导电性, 打破了先前镍氧化物块材不超导的僵局, 也将人们的研究兴趣从平面四方相的镍氧化物扩展到了RP相上. 充分理解RP相在常压下的物理性质对镍氧化物中超导电性的探索和机理研究有重要的启示.

在 $n = 3$ 的RP相镍氧化物 $R_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ($R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$)中, 人们发现都存在一个金属到金属的转变^[5,7-11], 引起了众多关注. 这个转变被普遍认为是电荷密度波的不稳定所造成的^[7], 但其中具体的物理机制还不明确, 需要进一步研究. 1997年, Greenblatt^[8]报道了 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中 $T^* = 165$ K的金属到金属的转变, 然而深入的研究并不多见. 随着无限层镍氧化物薄膜中超导电性的发现, 大家才又将目光投向这种材料. 浙江大学的曹光早小组^[9]测量了 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的输运性质和XRD结果, 发现其中金属到金属的转变伴随着磁化率下降、尖锐的比热峰和各向同性晶格收缩等特征. 苏黎世大学的Huangfu等人^[10]发现, $R_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中包含不同稀土离子的材料其性质不相同, 认为主要是因为 NiO_6 八面体畸变时材料的容忍因子不同, Ni-O键和Ni-O-Ni的键长起到了关键作用. 南京大学闻海虎小组^[11]主要报道了 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的晶体结构和输运性质, 发现发生相变时, 载流子浓度显著降低, 霍尔电阻发生剧烈变化, 这表明材料在发生金属-金属相变时可能具有费米面的重构.

红外光谱是研究电荷动力学和晶格动力学的强有力手段^[26-41]. 本文测量了三层RP相镍氧化物 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在不同温度下的反射率谱, 并利用Kramers-Kronig关

系获得了相应的光电导谱. $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的光电导谱在低频下存在Drude响应, 和材料的金属性一致. 低频的光电导谱揭示了两个Drude分量, 表明材料中存在多个费米面. 材料中金属-金属相变伴随着低频光电导谱的压制, 以及谱重由低频向高频区域的转移, 表明费米面上打开了密度波类型的能隙. 光电导谱重的转移涉及非常高的能量范围, 暗示电子强关联效应可能在金属-金属转变中起到了重要作用. 这些实验结果为理解RP相镍氧化物中金属-金属转变的机制提供重要线索.

2 材料和方法

实验采用高纯的 Nd_2O_3 粉末(Aladdin 99.99%)和NiO粉末(Aladdin 99.9%)作为原料, 按照 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的化学计量比在氩气气氛下称量并在研钵中彻底研磨混合, 然后将混合物压制后在 1000°C 下烧结24 h, 然后再经过多次烧结, 所有烧结过程都是在约0.1 MPa的氧气气氛中完成的, 更详细的制备过程参考文献^[11], 然后得到了高质量的 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 多晶样品. 电阻的测量使用常压下标准四引线法在综合物性测量系统(PPMS, Quantum Design)中完成.

反射率谱的测量采用Bruker Vertex 80v型号的傅里叶变换光谱仪完成. 测量了 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在近正入射条件下的反射率谱, 测量的温度范围是5–300 K, 频率范围是40–12000 cm^{-1} . 反射率谱测量中利用了原位镀金技术消除样品几何效应带来的误差^[28], 从而获得样品的绝对反射率谱. 然后采用AvaSpec-2048×14型号的光纤光谱仪, 在室温下将反射率扩展到了50000 cm^{-1} .

$\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的光电导谱利用Kramers-Kronig关系^[29,30]由测量的反射率谱计算得到. 考虑到材料的金属性, 低频极限下使用Hagen-Rubens外推公式, 高频端利用常数外推至12.5 eV, 然后利用自由电子响应 ω^{-4} 外推至高频极限.

3 结果和讨论

3.1 电阻率

图1显示了 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的电阻率随温度的变化. 随着温度从300 K开始降低, 材料的电阻率逐渐下降, 表现出金属的特征. 在 $T^* = 160$ K处, 可以明显地看到电阻率出现一个跳变, 跳变温度以下, 电阻率随着温度的

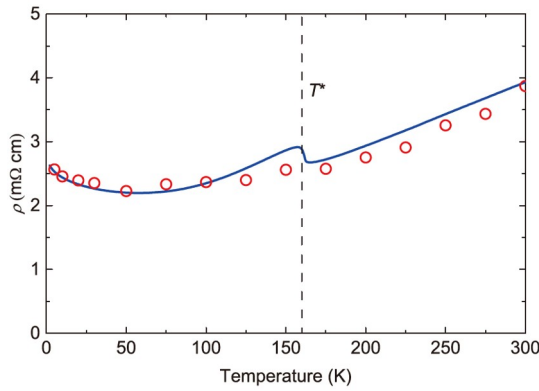


图 1 (网络版彩图) $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的电阻率随温度的变化. 蓝色实线表示 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 从 2 到 300 K 的电阻率随温度的演化. 红色空心圆圈代表用外延至零频的光电导 $\sigma_1(0)$ 计算的电阻. 竖直的虚线表示金属-金属转变温度 $T^* = 160$ K

Figure 1 (Color online) Resistivity of $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ as a function of temperature. The blue solid line represents the resistivity of $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ as a function of temperature from 2 to 300 K. The red open circles show the resistivity extracted from the zero-frequency optical conductivity $\sigma_1(0)$ for $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. The dashed line denotes the metal-to-metal transition temperature $T^* = 160$ K.

降低继续降低, 同样表现出金属行为. 当温度降至 50 K 以下时, 电阻率开始小幅度上升. 这些实验现象与先前报道的实验结果一致^[8-11]. $T^* = 160$ K 处的跳变被归结

为金属-金属相变, 即相变前后材料均表现出金属性质.

3.2 反射率和光电导

图 2(a) 显示了实验测量的 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在远红外 1000 cm^{-1} 以下的反射率谱. 不同颜色的曲线是在 5–300 K 之间的 10 个不同温度下测量的. 为了便于分辨反射率谱随温度的演化, 将低于 175 K 的曲线向下平移了 0.5. 反射率谱上低于 600 cm^{-1} 的尖峰代表了一系列具有远红外活性的声子. 由于样品是多晶, 所以材料中三个不同晶轴方向具有红外活性的声子都会被观测到. 在更低频率的区域, 可以很明显的看到, 趋近零频极限时, 材料的反射率趋近于 1, 这是典型的金属行为. 说明材料在常温和低温下均表现出金属性, 这与输运测量的结果是一致的. 此外, 在 175 K 以上和以下的温度区间, 反射率随温度的演化出现了不同. 例如, 随着温度从 300 K 降低至 175 K 的过程中, 反射率随温度的降低而整体升高, 这是正常的金属行为; 但是在 175 K 以下, 低于大约 200 cm^{-1} 的反射率随温度的降低继续升高, 而 200 cm^{-1} 以上的反射率随温度的降低被压制. 这个现象和密度波类型能隙的打开非常相

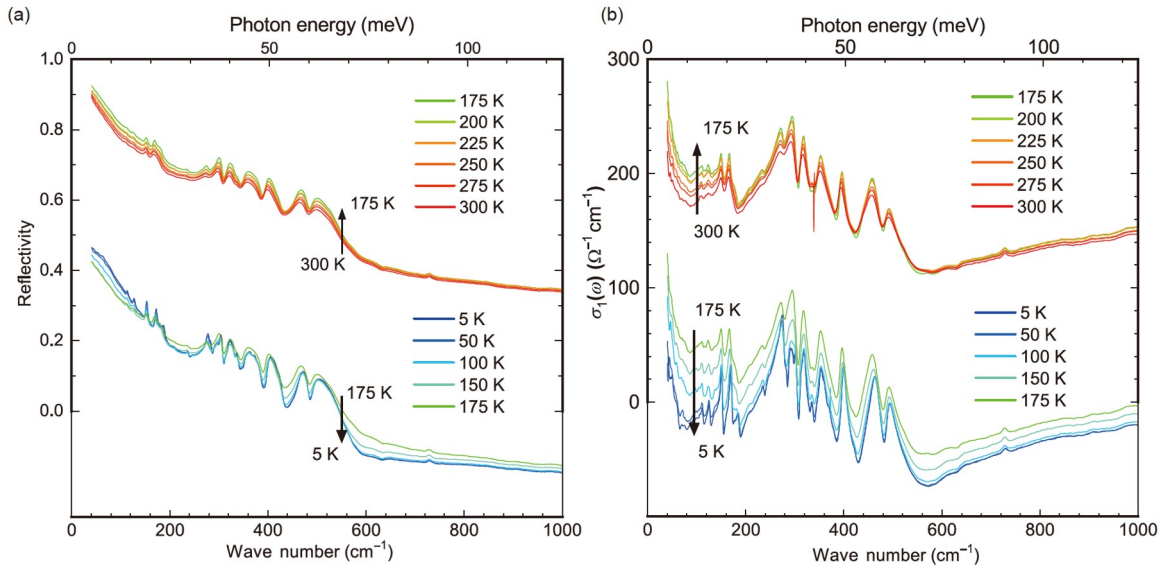


图 2 (网络版彩图) $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 从 5 到 300 K 之间 10 个不同温度的 (a) 远红外波段反射率谱和 (b) 远红外波段光电导 $\sigma_1(\omega)$. 为了更清楚地显示其温度依赖, 将低于 175 K 的反射率谱曲线向下平移了 0.5, 将低于 175 K 的光电导谱曲线向下平移了 100 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. 反射率谱和光电导谱的曲线颜色由蓝到绿再到红表示测量的温度从低到高. 其中 1 $\text{meV} \approx 8.066 \text{ cm}^{-1}$

Figure 2 (Color online) (a) The reflectivity and (b) the real part of the optical conductivity $\sigma_1(\omega)$ for $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ in the far-infrared range at 10 different temperatures from 5 to 300 K. In order to show the temperature dependence more clearly, the reflectivity and $\sigma_1(\omega)$ spectra below 175 K are shifted down by 0.5 and 100 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, respectively. In addition, 1 $\text{meV} \approx 8.066 \text{ cm}^{-1}$.

似^[31-35], 暗示Nd₄Ni₃O₁₀在175 K附近的金属-金属转变可能和密度波有关.

为了进一步研究Nd₄Ni₃O₁₀中的电荷动力学, 利用Kramers-Kronig关系, 将实验测得的反射率谱转换成光电导谱 $\sigma_1(\omega)$. 光电导谱与联合态密度的关系可以由以下的Kubo-Greenwood方程描述^[36]:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{\pi e^2}{m^2} |p_{s's'}(\omega)|^2 D_{s's'}(\omega), \quad (1)$$

其中, $p_{s's'}(\omega)$ 表示 s 到 s' 态的电偶极矩跃迁矩阵元, $D_{s's'}(\omega)$ 表示联合态密度. 由此可见, 光电导谱可以反映材料电子能带结构的变化^[26,37].

图2(b)是Nd₄Ni₃O₁₀在远红外1000 cm⁻¹以下波段的光电导谱, 不同颜色的曲线代表不同温度的光电导谱. 为了更清楚地显示光电导谱随温度的演化, 将175 K以下的光电导曲线向下平移了100 Ω^{-1} cm⁻¹. 在低频区域, Nd₄Ni₃O₁₀的光电导随着频率降低而有上翘行为, 形成一个以零频为中心的峰, 这种特征称为Drude行为, 是金属性材料的典型特征. 光电导谱上Drude峰的积分强度正比于 n/m^* , 这里 n 和 m^* 分别表示载流子浓度和有效质量, 峰宽表示准粒子散射率. Nd₄Ni₃O₁₀光电导谱上的Drude峰积分强度较小, 说明该材料的载流子浓度较低, 或者电子强关联效应导致电子有效质量显著增加. 此外, 远红外波段出现的一系列尖峰源于红外活性的声子, 这里不做详细分析.

在175 K以上, 低频区域的光电导谱随温度降低而整体升高, 这是由于低温下准粒子散射率减小, 对应光电导谱上的Drude峰变窄导致的, 是正常的金属行为. 然而, 低于175 K时, 随着温度降低, 低频光电导谱被

显著压制, 这表明费米能级附近的态密度被压制, 费米面上有能隙打开. 低频丢失的光电导谱权重被转移至高频区域. 谱重由低频向高频转移可能有多种原因, 如铜氧化物超导体中的能隙打开^[38], 铁基超导体中的Hund耦合^[39,40]以及轨道序导致的能带劈裂^[41]等, 但在Nd₄Ni₃O₁₀中的谱重转移发生在金属-金属相变处, 并且该相变在类似材料La₄Ni₃O₁₀中被证实是相互交织的电荷和自旋密度波^[5], 因此认为Nd₄Ni₃O₁₀光电导谱的这种响应可能源于密度波类型的能隙^[31-35].

为了更清晰地反映Nd₄Ni₃O₁₀的光学响应随温度的演化, 取600 cm⁻¹对应的反射率的值和100 cm⁻¹对应的光电导的值, 并将这些值随温度的详细演化分别展示在图3(a)和(b)中, 因为在反射率和光电导谱中由于转变引起变化的频率位置不同, 因此分别选取的是反射率和光电导被压制现象最明显的频率, 来表现转变温度 T^* . 可以看到, 反射率谱和光电导谱突变的温度都和Nd₄Ni₃O₁₀中金属-金属转变的温度相符, 这表明反射率谱的压制以及光电导谱上的能隙特征都和Nd₄Ni₃O₁₀中的金属-金属转变密切相关.

3.3 Drude-Lorentz模型拟合

Nd₄Ni₃O₁₀的光电导谱可以用Drude-Lorentz模型拟合. 基于Drude-Lorentz模型的光电导谱色散关系由下式给出:

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi}{Z_0} \left[\sum_k \frac{\omega_{p,k}^2}{\tau_k(\omega^2 + \tau_k^{-2})} + \sum_i \frac{\gamma_i \omega^2 \omega_{p,i}^2}{(\omega_{0,i}^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2 \omega^2} \right], \quad (2)$$

其中 $Z_0 \approx 377 \Omega$, 表示真空阻抗. 式(2)中第一项是多个

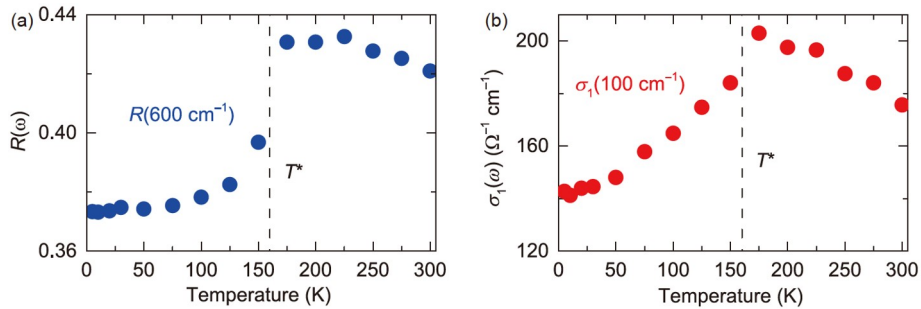


图 3 (网络版彩图) (a) 在600 cm⁻¹处Nd₄Ni₃O₁₀的反射率随温度的变化; (b) 在100 cm⁻¹处Nd₄Ni₃O₁₀的光电导 $\sigma_1(\omega)$ 随温度的变化. 竖直虚线表示金属-金属转变温度 T^* , 反射率和光电导在 T^* 处都存在剧烈转变

Figure 3 (Color online) (a) The temperature dependence of the reflectivity for Nd₄Ni₃O₁₀ at 600 cm⁻¹; (b) the evolution of $\sigma_1(\omega)$ at 100 cm⁻¹ as a function of temperature for Nd₄Ni₃O₁₀. The dashed lines denote the metal-to-metal transition temperature T^* . Both $R(\omega)$ and $\sigma_1(\omega)$ exhibit an abrupt change at T^* .

Drude分量的和, 用于描述材料中自由载流子或带内跃迁的光学响应. 每一个Drude项都有等离子体频率 ω_p 和准粒子散射率 $1/\tau$ 两个参数. 光电导谱上Drude分量的谱重或积分强度对应 $\omega_p^2 = Z_0 n e^2 / 2\pi m^*$; $1/\tau$ 则描述光电导谱上Drude峰的半高宽. 式(2)第二个求和项是多个Lorentz分量的集合, 用来描述材料中束缚电荷或带间跃迁的光学响应. Lorentz项中的参数 $\omega_{0,i}$, γ_i 和 $\omega_{p,i}$ 分别指的是共振频率、阻尼和等离子体频率, 即Lorentz谐振子的位置、线宽和强度.

图4(a)中的品红色曲线是175 K温度下测量的 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的光电导谱, 黑色虚线是Drude-Lorentz模型拟合的结果. 这里只拟合了光电导谱上的电子激发特征, 未拟合红外活性的声子特征. 拟合的结果包含了5个分量: 1个窄的Drude分量D1(红色填充部分), 1个宽的Drude分量D2(绿色阴影部分), 3个Lorentz分量L1(橙色阴影部分)、L2(蓝色阴影部分)和L3(灰色阴影部分). 其中, 两个Drude分量都源于自由载流子或带内跃迁, 表明 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中可能有多个能带穿过费米能级而形成多个费米面, 即表现出多带特征. 这种双Drude特征在多带材料中被广泛观察到, 例如铁基超导体^[42,43]、笼目超导体^[33–35]等. 3个Lorentz分量可能全部起源于电子的带间跃迁激发^[26,29,30,37,44].

图4(b)中的青色曲线是5 K温度下实验测量的光电导谱, 黑色虚线表示拟合的结果, 可见 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在5 K的光电导谱可以用相同的5个分量合理地描述, 只是D1的峰宽变得更窄一些, 同时D2的谱重明显减小, 而其他分量没有明显的变化. D1的峰宽变窄说明准粒子散射率在低温下降低, D2谱重的减小表明部分费米面被移除, 即费米面上有能隙打开.

对每个测量温度的光电导谱都用Drude-Lorentz模型进行拟合, 可以得到各个参数随温度的演化, 从而提供更丰富的信息. 将Drude-Lorentz拟合的光电导零频值取倒数可得到直流电阻率, 即 $\rho_{dc} \equiv 1/\sigma_1(0)$, 如图1中的红色空心圆圈所示, $1/\sigma_1(0)$ 在不同温度下的值和输运测量得到的材料的电阻率基本相符合. 另外, 输运结果发现电阻率在50 K以下有上翘行为, 可能源于材料中 Ni^{3+} 中心的近藤效应^[9], 而这一上翘行为在零频光电导的结果中也同样被观测到. 图5(a)–(d)给出了拟合得到的两个Drude分量的参数随温度的变化关系, 竖直虚线表示金属-金属转变温度 T^* . 从图5(a)和(b)中可以明显看到, 在转变温度 T^* 以上时, D1和D2的谱重 $\omega_{p,D1}^2$ 和 $\omega_{p,D2}^2$ 都几乎不随温度变化, 而Drude的谱重正比于载流子浓度或费米面的面积, 这说明材料的费米面和能

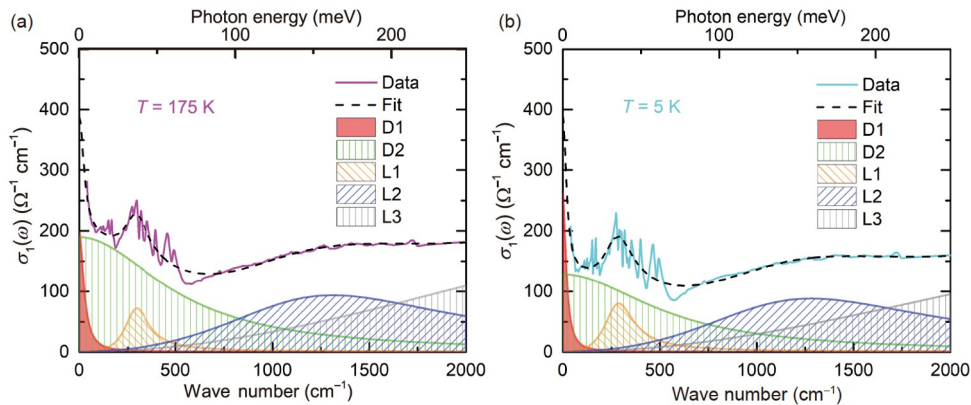


图 4 (网络版彩图) (a) 品红色曲线是175 K下测量到的 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的光电导谱, 黑色虚线是用Drude-Lorentz模型拟合的结果, 拟合的光电导曲线可以分解成一个窄的Drude分量(D1, 红色填充部分), 一个宽的Drude分量(D2, 绿色阴影部分)和三个Lorentz分量(L1, 橙色阴影部分; L2, 蓝色阴影部分; L3, 灰色阴影部分). (b) 5 K下测量到的 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 的光电导谱(青色曲线), 同样有和(a)类似表示的拟合光电导谱, 分解的两个Drude分量和三个Lorentz分量

Figure 4 (Color online) (a) The measured $\sigma_1(\omega)$ of $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ at 175 K (magenta solid curve) and the Drude-Lorentz fitting result (black dashed line). The fitting curve is decomposed into 5 components: a narrow Drude component (D1, red shaded area), a broad Drude component (D2, green hatched area), and three Lorentz components (L1, orange hatched area; L2, blue hatched area; L3, gray hatched area). (b) The measured $\sigma_1(\omega)$ of $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ at 5 K (cyan solid curve), which can be fitted using the same components (two Drude components and three Lorentz components) as that used in (a).

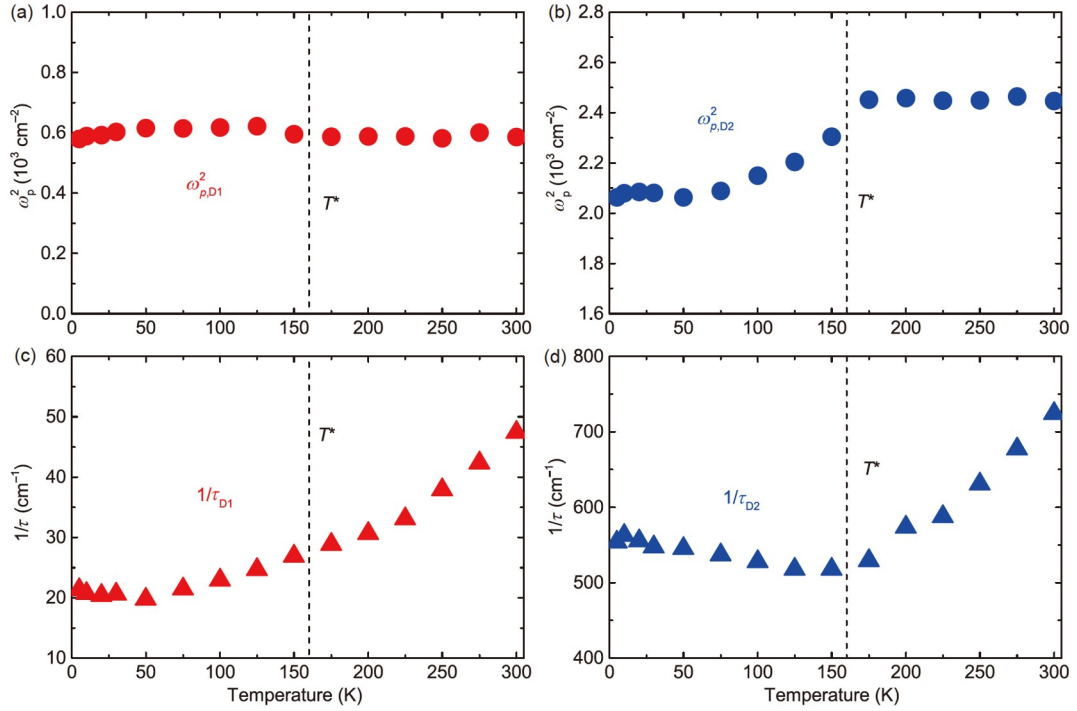


图 5 (网络版彩图) (a)和(b)分别表示通过拟合Nd₄Ni₃O₁₀的光电导得到的两个Drude分量的等离子体频率的平方值 $\omega_{p,D1}^2$ 和 $\omega_{p,D2}^2$, 即谱重, 随温度的变化关系. (c)和(d)分别表示拟合得到的两个Drude分量的散射率 $1/\tau_{D1}$ 和 $1/\tau_{D2}$ 随温度的变化关系. 金属-金属转变温度 T^* 均用虚线标出

Figure 5 (Color online) (a) and (b) display the temperature dependence of the weight of D1 ($\omega_{p,D1}^2$) and D2 ($\omega_{p,D2}^2$), respectively. The scattering rate of D1 ($1/\tau_{D1}$) and D2 ($1/\tau_{D2}$) are plotted as a function of temperature in (c) and (d). The metal-to-metal transition temperature T^* is indicated by dashed lines.

带未发生变化. 但在金属-金属转变温度 T^* 处, D2的谱重 $\omega_{p,D2}^2$ 突然开始下降, 并且持续下降了15%左右, 这说明金属-金属转变在D2对应的费米面上打开了一个部分能隙, 并且这个部分能隙的打开大约移除了D2对应的费米面面积的15%^[31]. 而在金属-金属转变温度 T^* 上下, D1的谱重 $\omega_{p,D1}^2$ 没有出现明显的变化, 这说明D1相关的费米面在金属-金属转变中没有受到影响.

D1和D2分量的散射率 $1/\tau_{D1}$ 和 $1/\tau_{D2}$ 随温度的变化分别在图5(c)和(d)中给出. 由图5(c)可以看出 $1/\tau_{D1}$ 随着温度的降低而逐渐减小, 反映了准粒子散射率随温度的降低而减小的过程. 在金属-金属转变温度 T^* 处, $1/\tau_{D1}$ 未表现出异常行为, 这说明金属-金属转变对D1相关的费米面上的准粒子散射行为未产生明显的影响. 图5(d)给出了D2分量的散射率 $1/\tau_{D2}$ 随温度的演化. 在高于转变温度 T^* 时, $1/\tau_{D2}$ 随温度的降低而减小, 同样表现出金属行为. 然而, 当温度低于 T^* 时, $1/\tau_{D2}$ 随温

度的降低而增大. 这说明D2相关的费米面上的准粒子散射行为在金属-金属相变中受到了显著的影响.

3.4 谱重分析

发生转变时, D2谱重被压制, 然后谱重转移到了一系列很宽频率范围内的Lorentz分量中, 为了探究谱重新分配的变化, 计算了不同频率范围内谱重随温度的变化关系. 谱重可以用下面的公式进行计算:

$$S = \int_0^{\omega_c} \sigma_1(\omega) d\omega, \quad (3)$$

其中光电导曲线是利用Drude-Lorentz拟合的结果外延至零频后再进行积分得到的.

图6展示了5 K的谱重和175 K的谱重相除的结果, 发现5 K的谱重相对于175 K的谱重, 在低频被压制, 而被压制的谱重转移到了高频很宽的频率范围. 对于谱重从低频向高频转移, 谱重比在低频区域会小于1, 随

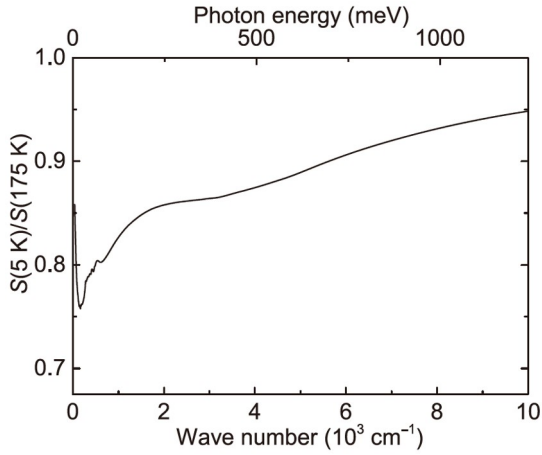


图 6 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 在 5 和 175 K 时的谱重之比
Figure 6 Spectral weight ratio between 5 and 175 K of $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$.

频率的升高而逐渐趋近于 1, 低频压制的谱重被完全找回时, 谱重比达到 1. 在 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中, 一直到 10000 cm^{-1} 谱重比都未达到 1, 说明谱重转移的频率范围很宽, 超出测量范围.

图 7(a)–(d) 分别展示了不同截止频率内的谱重与 300 K 温度下谱重的比值 $S(T)/S(300 \text{ K})$ 随温度的变化关系. 可以看到在截止频率很低时, 如 $\omega_c = 600 \text{ cm}^{-1}$ (图 7(a)) 和 2000 cm^{-1} (图 7(b)), 温度从 300 K 降到转变温度 T^* 时, 谱重逐渐增大, 这是因为正常金属在降温时 Drude 变窄, 低频的谱重会增大. 但是在转变温度 T^* 以下时, $S(T)/S(300 \text{ K})$ 随温度的降低而降低, 说明低频的谱重被压制了, 谱重被转移到了高频.

图 7(c) 和 (d) 是截止频率分别为 $\omega_c = 6000$ 和 10000 cm^{-1} 时宽范围内的谱重变化. 可以明显看到谱

重在转变温度 T^* 处被压制的程度小了很多, 这说明在高频时, 因为谱重守恒, 谱重从低频转移到高频的行为几乎要结束了. 然而可能是因为转移的谱重被重新分配到的高频区域更宽, 所以比值还没有归一. 但是谱重比值 $S(T)/S(300 \text{ K})$ 有接近 1 的趋势, 这足以证明了谱重转移的结论.

通常密度波能隙打开所导致的谱重转移只影响到略高于能隙的能量范围 (大约 4Δ , 这里 Δ 表示密度波能隙), 如 CsV_3Sb_5 中的电荷密度波^[33] 和 $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) 中的自旋密度波^[31] 等. 而在强关联电子体系, 如 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x = 1/8$) 中, 密度波能隙打开导致谱重转移到了非常高的能量范围 (10Δ 以上)^[45]. 我们的结果表明 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 中谱重转移的能量范围非常宽, 因此强关联效应可能在金属-金属转变中起到了关键作用.

4 结论

本文测量了 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 从低温到室温 15 个不同温度下宽频率范围的反射率谱, 并利用 Kramers-Kronig 关系计算得到材料的光电导谱. 低频光电导谱上观测到明显的 Drude 特征, 验证了材料的金属性. 通过 Drude-Lorentz 模型拟合, 发现低频的光电导谱需要两个 Drude 分量才能描述, 表明材料具有多带特征. 金属-金属转变使低频的光电导谱被压制, 说明费米面上有能隙打开. 相应的谱重被转移至很高的能量范围, 表明电子的强关联效应可能在金属-金属转变中扮演了重要角色. 本次实验使用的是多晶样品, 包含材料各个方向的信息, 而 $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 可能存在各向异性, 不同方向的密度波能隙打开的行为可能不同. 多晶的测量是

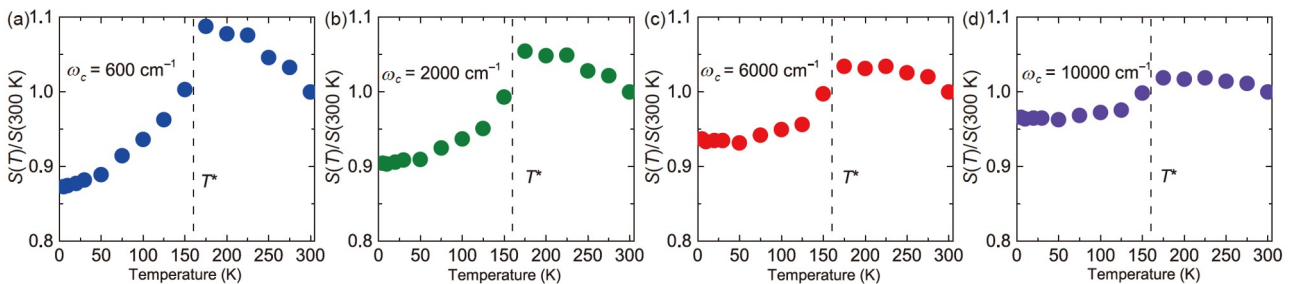


图 7 (网络版彩图) (a)–(d) 对 300 K 归一化的谱重 $S(T)/S(300 \text{ K})$ 在截止频率分别为 $\omega_c = 600, 2000, 6000$ 和 10000 cm^{-1} 时随温度的变化关系. 虚线表示金属-金属转变温度 T^*

Figure 7 (Color online) (a)–(d) The temperature dependence of the spectral weight normalized to the value at 300 K $S(T)/S(300 \text{ K})$ for cutoff frequencies $\omega_c = 600, 2000, 6000$, and 10000 cm^{-1} . The dashed lines show the metal-to-metal transition temperature T^* .

不同方向的平均, 类似LaOFeAs材料的结果^[46,47], 因此, 单晶的测量中密度波现象可能会更明显. 这些实验结果提供了重要信息.

参考文献

- 1 Bednorz J G, Müller K A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z Physik B-Condensed Matter*, 1986, 64: 189–193
- 2 Anisimov V I, Bukhvalov D, Rice T M. Electronic structure of possible nickelate analogs to the cuprates. *Phys Rev B*, 1999, 59: 7901–7906
- 3 Lee K W, Pickett W E. Infinite-layer LaNiO₂: Ni¹⁺ is not Cu²⁺. *Phys Rev B*, 2004, 70: 165109, arXiv: [cond-mat/0405570](#)
- 4 Zhang J, Zheng H, Ren Y, et al. High-pressure floating-zone growth of perovskite nickelate LaNiO₃ single crystals. *Cryst Growth Des*, 2017, 17: 2730–2735
- 5 Zhang J, Phelan D, Botana A S, et al. Intertwined density waves in a metallic nickelate. *Nat Commun*, 2020, 11: 6003, arXiv: [2004.07897](#)
- 6 Sun H, Huo M, Hu X, et al. Signatures of superconductivity near 80 K in a nickelate under high pressure. *Nature*, 2023, 621: 493–498, arXiv: [2305.09586](#)
- 7 Seo D K, Liang W, Whangbo M H, et al. Electronic band structure and madelung potential study of the nickelates La₂NiO₄, La₃Ni₂O₇, and La₄Ni₃O₁₀. *Inorg Chem*, 1996, 35: 6396–6400
- 8 Greenblatt M. Ruddlesden-Popper Ln_{n+1}Ni_nO_{3n+1} nickelates: Structure and properties. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 1997, 2: 174–183
- 9 Li B Z, Wang C, Yang P T, et al. Metal-to-metal transition and heavy-electron state in Nd₄Ni₃O_{10-δ}. *Phys Rev B*, 2020, 101: 195142, arXiv: [2001.09059](#)
- 10 Huangfu S, Zhang X, Schilling A. Correlation between the tolerance factor and phase transition in A_{4-x}B_xNi₃O₁₀ (A and B = La, Pr, and Nd; x = 0, 1, 2 and 3). *Phys Rev Res*, 2020, 2: 033247, arXiv: [2003.08478](#)
- 11 Li Q, He C P, Zhu X Y, et al. Contrasting physical properties of the trilayer nickelates Nd₄Ni₃O₁₀ and Nd₄Ni₃O₈. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2021, 64: 227411, arXiv: [2006.10988](#)
- 12 Zhang J, Chen Y S, Phelan D, et al. Stacked charge stripes in the quasi-2D trilayer nickelate La₄Ni₃O₈. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 8945–8950, arXiv: [1601.03711](#)
- 13 Zhang J, Botana A S, Freeland J W, et al. Large orbital polarization in a metallic square-planar nickelate. *Nat Phys*, 2017, 13: 864–869, arXiv: [1705.00563](#)
- 14 Zhang J, Pajeroski D M, Botana A S, et al. Spin stripe order in a square planar trilayer nickelate. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 247201, arXiv: [1903.03246](#)
- 15 Liu Z, Sun H, Huo M, et al. Evidence for charge and spin density waves in single crystals of La₃Ni₂O₇ and La₃Ni₂O₆. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2023, 66: 217411, arXiv: [2205.00950](#)
- 16 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]
- 17 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 [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]
- 18 Ding X, Shen S, Leng H, et al. Stability of superconducting Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO₂ thin films. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2022, 65: 267411, arXiv: [2201.13032](#)
- 19 Zhou T, Gao Y, Wang Z D. Spin excitations in nickelate superconductors. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2020, 63: 287412, arXiv: [1910.05757](#)
- 20 Li D, Lee K, Wang B Y, et al. Superconductivity in an infinite-layer nickelate. *Nature*, 2019, 572: 624–627
- 21 Osada M, Wang B Y, Goodge B H, et al. A superconducting praseodymium nickelate with infinite layer structure. *Nano Lett*, 2020, 20: 5735–5740, arXiv: [2006.13369](#)
- 22 Osada M, Wang B Y, Goodge B H, et al. Nickelate superconductivity without rare-earth magnetism: (La, Sr)NiO₂. *Adv Mater*, 2021, 33: 2104083, arXiv: [2105.13494](#)
- 23 Wang N N, Yang M W, Yang Z, et al. Pressure-induced monotonic enhancement of T_c to over 30 K in superconducting Pr_{0.82}Sr_{0.18}NiO₂ thin films. *Nat Commun*, 2022, 13: 4367, arXiv: [2109.12811](#)

- 24 Zeng S, Li C, Chow L E, et al. Superconductivity in infinite-layer nickelate $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_2$ thin films. *Sci Adv*, 2022, 8: eabl9927, arXiv: [2105.13492](#)
- 25 Pan G A, Segedin D F, LaBollita H, et al. Superconductivity in a quintuple-layer square-planar nickelate. *Nat Mater*, 2022, 21: 160–164, arXiv: [2109.09726](#)
- 26 Hao J, Fan X, Li Q, et al. Charge-stripe fluctuations in $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ as evidenced by optical spectroscopy. *Phys Rev B*, 2021, 103: 205120, arXiv: [2101.02979](#)
- 27 Li B W, Jiang W C, Chen G Y, et al. Anomalous phonon softening in the topological insulator Sn-doped $\text{Bi}_{1.1}\text{Sb}_{0.9}\text{Te}_2\text{S}$. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2020, 63: 117011
- 28 Homes C C, Reedyk M, Cradles D A, et al. Technique for measuring the reflectance of irregular, submillimeter-sized samples. *Appl Opt*, 1993, 32: 2976–2983
- 29 Dressel M, Grüner G. *Electrodynamics of Solids*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002
- 30 Tanner D B. *Optical Effects in Solids*. Cambridge: Cambridge University Press, 2019
- 31 Hu W Z, Dong J, Li G, et al. Origin of the spin density wave instability in $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$) as revealed by optical spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 257005, arXiv: [0806.2652](#)
- 32 Dai Y M, Akrap A, Bud'ko S L, et al. Optical properties of $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{and Ba}$) single crystals. *Phys Rev B*, 2016, 94: 195142, arXiv: [1608.05709](#)
- 33 Zhou X, Li Y, Fan X, et al. Origin of charge density wave in the kagome metal CsV_3Sb_5 as revealed by optical spectroscopy. *Phys Rev B*, 2021, 104: L041101, arXiv: [2104.01015](#)
- 34 Zhou X, Li Y, Liu Z, et al. Effects of niobium doping on the charge density wave and electronic correlations in the kagome metal $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x)_3\text{Sb}_5$. *Phys Rev B*, 2023, 107: 125124, arXiv: [2303.06915](#)
- 35 Zhou X, Li Y, Fan X, et al. Electronic correlations and evolution of the charge density wave in the kagome metals $A\text{V}_3\text{Sb}_5$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). *Phys Rev B*, 2023, 107: 165123, arXiv: [2208.09804](#)
- 36 Basov D N, Timusk T. *Electrodynamics of high- T_c superconductors*. *Rev Mod Phys*, 2005, 77: 721–779
- 37 Liu Z, Zhang Y, Huang S, et al. Pressure-induced color change arising from transformation between intra- and inter-band transitions in $\text{LuH}_{2+x}\text{N}_y$. arXiv: [2305.06103](#)
- 38 Homes C C, Timusk T, Liang R, et al. Optical conductivity of c axis oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70}$: Evidence for a pseudogap. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 1645–1648
- 39 Wang N L, Hu W Z, Chen Z G, et al. High energy pseudogap and its evolution with doping in Fe-based superconductors as revealed by optical spectroscopy. *J Phys-Condens Matter*, 2012, 24: 294202, arXiv: [1105.3939](#)
- 40 Schafgans A A, Moon S J, Pursley B C, et al. Electronic correlations and unconventional spectral weight transfer in the high-temperature pnictide $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ superconductor using infrared spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 147002
- 41 Wang H, Ye Z, Zhang Y, et al. Band structure reconstruction across nematic order in high quality FeSe single crystal as revealed by optical spectroscopy study. *Sci Bull*, 2016, 61: 1126–1131, arXiv: [1606.02198](#)
- 42 Wu D, Barišić N, Kallina P, et al. Optical investigations of the normal and superconducting states reveal two electronic subsystems in iron pnictides. *Phys Rev B*, 2010, 81: 100512
- 43 Dai Y M, Xu B, Shen B, et al. Hidden T -linear scattering rate in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ revealed by optical spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 117001, arXiv: [1309.2881](#)
- 44 Yu P Y, Cardona M. *Fundamentals of Semiconductors*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010
- 45 Homes C C, Hücker M, Li Q, et al. Determination of the optical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ for several dopings, including the anomalous $x = 1/8$ phase. *Phys Rev B*, 2012, 85: 134510, arXiv: [1110.2118](#)
- 46 Dong J, Zhang H J, Xu G, et al. Competing orders and spin-density-wave instability in $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$. *Europhys Lett*, 2008, 83: 27006, arXiv: [0803.3426](#)
- 47 Yan J Q, Jensen B, Dennis K W, et al. Flux requirements for the growth of $R\text{FeAsO}$ ($R = \text{rare earth}$) superconductors. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 072504

Infrared spectroscopic study of $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$

LIU Zhe, LI Qing, ZHOU XiaoXiang, HAO JiaHao, DAI YaoMin^{*} & WEN Hai-Hu^{*}

Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China

The discovery of superconductivity in infinite-layer planar square phase nickel oxide thin films and bilayer Ruddlesden-Popper (RP)-phase nickel oxide single crystals under high pressure has garnered extensive interest in the superconductivity field. Superconductivity has not yet been observed in RP-phase nickel oxides at ambient pressure, but a metal-to-metal transition in the bilayer and trilayer RP-phase nickel oxides is observed. In this work, the optical properties of the trilayer RP-phase nickel oxide $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ are studied. Low-frequency optical conductivity shows a Drude response, which is consistent with the metallic nature of the material. Two Drude components are needed to describe the low-frequency optical response, demonstrating the presence of multiple electronic bands crossing the Fermi level. Below the metal-to-metal transition temperature T^* , low-frequency optical conductivity is suppressed, suggesting the opening of an energy gap on the Fermi surface; the lost spectral weight is transferred to a very high energy range, hinting that the strong electronic correlation effect plays a significant role in the metal-to-metal transition in $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. This work offers key information to understand the mechanism of the metal-to-metal transition in RP-phase nickel oxides.

nickel oxide RP phase, $\text{Nd}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, metal-to-metal transition, infrared spectroscopy

PACS: 78.20.-e, 78.30.-j, 71.27.+a, 74.70.-b

doi: [10.1360/SSPMA-2023-0306](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2023-0306)