镍氧化物超导体的发现与研究进展

李丹枫*

香港城市大学物理系, 香港 999077

*联系人, E-mail: danfeng.li@cityu.edu.hk

收稿日期: 2020-10-10; 接受日期: 2020-12-10; 网络出版日期: 2021-03-11

香港城市大学启动资金(编号: 9610500)资助项目

摘要 镍氧化物超导材料的发现, 激发起研究人员新一轮对近似铜氧化物新型超导材料的探寻以及对高温超导机理中有关晶体结构-电子结构密切关系的研究兴趣. 本文重点从具有无限层结构的掺杂镍氧化物($\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$)超导体的发现、目前的实验研究进展、对其电子结构及物理机制的研究等方面概述这类新型超导材料的基本特性, 并在结尾对镍基超导体体系的构建、一些亟待解决的物理和材料问题以及今后研究的方向等作开放性讨论.

关键词 镍氧化物超导体, 无限层镍氧化物, 电子结构, 超导相图, 输运性质

PACS: 74.78.-w, 74.70.-b, 74.72.-h, 74.25.Dw, 71.27.+a

1 引言

1986年, IBM苏黎世研究中心的科学家Bednorz和Müller^[1]在铜氧化物中首次发现了高温超导, 并在第二年即获得了诺贝尔物理学奖. 此后, 新的铜氧化物超导体不断被发现, 并持续刷新常压下超导转变温度的记录^[2-4], 使得人们畅想制备出更多新型高温超导材料, 甚至最终达至室温超导. 然而, 在很长一段时间中, 铜氧化物体系一直是唯一的高温超导体体系. 关于该体系超导的物理机制, 科学界始终没有达成共识. 其超导态与相关共生相组成的复杂超导相图也始终是凝聚态物理研究的重点和前沿领域^[5]. 此后, 铁基高温超导体体系的发现更进一步建立起高温超导现象作为电子强关联作用的重要表现形式^[6], 并极大地促进了对强关联体系物理性质的研究和理解^[7,8].

在元素周期表中, 镍(Ni)紧挨在铜(Cu)的旁边. 自从铜氧化物超导体被发现以来, 镍氧化物就被广泛关注, 并被寄予厚望——人们希望制备出以镍为基础的各类高温超导材料.

由于第一种铜氧化物超导体 $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$ (镧钡铜氧化物)具有特殊的、以铜-氧面(CuO_2)为结构单元的层状结构^[1](图1(a)), 科学家们首先关注的是具有同样晶体结构的镧镍氧体系(La_2NiO_4), 并通过化学元素替换法对 La_2NiO_4 进行空穴掺杂, 制备出镧锶镍氧($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$)材料体系^[9,10](图1(a)). 由于镍的价态为(或接近)其最稳定的二价态, 该材料体系易于制备. 在该体系的研究中人们发现了许多新奇的物性, 例如电荷有序^[11,12]和自旋有序^[13]等. 虽然铜氧化物体系中类似的条纹态最近被广泛认为同超导及可能存在的配对密度波有着千丝万缕的联系^[5,14,15], 然而在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x$ -

引用格式: 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

Li D F. The discovery and research progress of the nickelate superconductors (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 047405, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0396

图 1 (网络版彩图) 各类镍氧化物的晶体与电子结构. (a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 和 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 的晶体结构与 3d 轨道电子结构; (b) $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 和经 CaH_2 还原后 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ 的晶体结构^[18]; (c) $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ 和还原后 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 的晶体结构^[19]; 用拓扑化学法^[20]将 (d) 钙钛矿结构的 LaNiO_3 还原为 (e) 钙铁石结构的 $\text{LaNiO}_{2.5}$ 和 (f) 无限层结构的 LaNiO_2

Figure 1 (Color online) Crystal and electronic structures of various nickelate compounds. (a) Crystal structure and the 3d electronic configuration of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$; (b) crystal structure of $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ and the reduced $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ using CaH_2 [18]; (c) crystal structure of $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ and the reduced $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ [19]; topochemical reduction [20] of (d) the perovskite phase, LaNiO_3 , to (e) the brownmillerite phase, $\text{LaNiO}_{2.5}$, and (f) the infinite-layer phase, LaNiO_2 .

NiO_4 体系中, 超导始终未被发现.

通过对以上 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ 体系的进一步研究发现, 尽管该体系的晶体结构同镧钡(锶)铜氧体系一致, 在电子结构方面, 其与后者却有很大差别(图1(a)). 其中最主要的区别在于: 费米能级(E_F)附近的、作为价电子轨道的、二价镍(Ni^{2+})的 3d 轨道电子构成, 同铜氧化物中二价铜(Cu^{2+})的 3d 轨道电子构成有很大不同. 前者 3d 轨道中共有 8 个价电子, 具有 $3d^8$ 的电子填充状态, 进

而形成具有自旋三重态的高自旋态; 而后者同类型轨道中有 9 个价电子, 形成的 3d 电子填充结构和自旋二重态的低自旋态被认为是铜氧化物高温超导的必备条件^[5,16]. 电子填充态的不同, 造成了两个体系中 3d 轨道电子排列和总自旋态(S)的不同, 并在两个体系中形成了本质不同的低能量物理特性.

尽管在许多问题上仍难以取得共识, 然而基于 30 多年来对铜氧化物超导机制的不懈研究, 人们总结出

了几条构成铜氧化物超导必备条件的“黄金法则”^[16]:

(1) 以 CuO_2 面为基础的准二维层状晶体结构, 其中铜离子处在特定晶体场当中; (2) 这种特殊的晶体场打破了3d轨道的简并度, 形成了特殊的亚电子轨道群, 其中具有 x^2-y^2 电子云对称性的 $d_{x^2-y^2}$ 电子轨道处在能量最高的位置; (3) 9个3d轨道的价电子填充形成4个全满的3d亚电子轨道, 而处在最高能量状态的 $d_{x^2-y^2}$ 亚电子轨道处于半满状态, 并由于晶体场形成的能级分裂, 轨道易于形成较大的轨道极化; (4) 处在 $d_{x^2-y^2}$ 亚电子轨道上的未配对电子, 形成一个自旋双重态, 使得3d轨道具有总自旋 $S=1/2$, 该自旋态在考虑电子相互作用情况下可形成系统长程反铁磁有序的磁结构, 并可被铜氧化物低能量物理模型——海森堡反铁磁自旋($S=1/2$)模型有效描述; (5) 该自旋态是铜氧化物空穴掺杂后形成Zhang-Rice自旋单重态^[17]以及超导自旋单重态配对的重要基础; (6) 此外, 系统共价性以及由于铜3d轨道和氧2p轨道之间杂化形成的3d电子和氧的配位态的价键也对铜氧化物超导起到重要作用。

综上所述, 铜氧化物体系中晶体结构-电子结构之间特殊的互为依存的关系是铜氧化物成为高温超导材料不可或缺的因素. 如何制备和控制镍氧化物材料, 使之具备以上所列各项条件具有一定的实验难度. 例如, 若想达成 $3d^9$ 的电子填充态, 需要一价的镍离子. 而此含有低价镍的镍氧化物材料的成功制备^[18-25]是寻找镍氧化物超导材料的研究重点^[26,27].

2 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 超导体的发现

如何在镍氧化物(及其相关材料体系)中构建(类)层状结构、较大的轨道极化、与孤立d电子低自旋态相关的 $S=1/2$ 反铁磁态等是进行镍氧化物材料设计的重要出发点. 本节综述不同的材料结构设计和制备方法, 总结具有无限层结构镍氧化物的制备和表征, 最后简述掺杂无限层镍氧化物 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 超导体的发现.

2.1 钙钛矿镍氧化物及其超晶格结构

几十年以来, 具有钙钛矿结构的稀土镍氧化物($A\text{NiO}_3$, A 为镧及稀土元素)由于其表现出的一级金属-绝缘体转变引发了研究人员极大的关注^[28-30]. 与此金

属-绝缘体转变相关的晶体结构相变与顺磁-反铁磁相变, 以及同稀土元素有关的相变温度演化、相变温度的分离、基态调节、金属-绝缘体转变本质等问题丰富了此类材料的物理内涵. 其中, 低温下与电子强关联密切相关的^[30]电荷有序、磁有序、键歧化, 以及由于钙钛矿结构体系中镍-氧键的共价性、镍的d轨道和氧的p轨道的杂化而导致的电荷转移现象^[31], 始终是该领域研究的热点问题.

由于钙钛矿镍氧化物的单晶较难制备(除 LaNiO_3 外^[32,33], 其余材料大尺寸单晶较难生长), 随着氧化物薄膜制备技术的进步, 近些年来, 对钙钛矿镍氧化物单晶薄膜的研究成为研究该体系的重要载体. 过去10年来, 有关钙钛矿镍氧化物薄膜异质结和超晶格结构的研究取得了长足的发展^[29,30], 其中部分的研究兴趣来源于自2008年起的一系列理论预测^[34-36]. 他们预测在由超薄薄膜组成的超晶格($\text{LaNiO}_3/\text{LaMO}_3$; M , 三价阳离子; 理想状况下每层超晶格组分为单晶胞层, 即1/1超晶格)中, 由于量子势阱效应, 在 LaNiO_3 层中可以实现镍离子3d轨道的轨道极化, 并通过 LaNiO_3 中三价镍离子 $3d^7$ 的电子结构, 实现 $S=1/2$ 的反铁磁态. 这些可以实现的前述高温超导必备条件, 为在镍氧化物体系中找寻超导态提供了新的思路. 此后, 实验上构建此结构的研究如火如荼. 但目前为止, 还未在此类超晶格体系中发现超导迹象. 实验上不能达到足够大的轨道极化态^[37], 以及镍离子3d轨道的实际精细电子结构^[31]与理论预测的差异等因素被认为是未能实现超导的可能原因.

2.2 层状镍氧化物的晶体结构

铜氧化物体系中, 层状晶体结构的主要构成为铜氧八面体(CuO_6)、铜氧金字塔形五面体(CuO_5)及铜氧方平面(CuO_4). 而其中与超导有关的相互作用都处于 CuO_2 面上^[5,38-40]. 镍氧化物中也存在一系列类似的化合物, 即Ruddlesden-Popper化合物^[25], 其化学式为 $A_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$, 其中 A 为镧或稀土元素. 然而, 在这类化合物中, 晶体的主要构成仍为以镍氧八面体(NiO_6)为中心的钙钛矿晶胞结构, 例如, 前文中提到的 La_2NiO_4 即为这一家族成员($n=1$) (图1(a)); 而镍的价态均为二价(除去 $n=\infty$ 的情况, 即 $A\text{NiO}_3$ 的钙钛矿结构, 镍为三价), 3d轨道中均共有8个价电子, 并不能形成铜氧化物中 $3d^9$ 的电子填充态. 制备具有接近 $3d^9$ 电子结构的材

料需要对此类镍氧化物进行还原反应, 使得镍的价态接近一价($\text{Ni}^{1+}/\text{Ni}^{2+}$ 混合). Lacorre^[25]首次通过用氢气还原前驱相——具有T结构的 $R_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ($n=3$; $R=\text{La}$, Pr , Nd)——制备出多晶的、具有T'结构的 $R_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 相(图1(c)). Poltavets等人^[18]利用金属氢化物(CaH_2)作为还原剂还原 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ ($n=2$)相, 首次制备出了 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$ 相(图1(b))并初步研究了其电子结构.

近年来, 美国阿贡国家实验室的Zhang等人^[41–44]在制备 $n=3$ 的单晶材料($A_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$)方面取得了重要进展, 并成功通过氢气将其还原为稳定的具有镍-氧平面(NiO_2)结构的 $A_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 相. 他们证明了该类化合物中镍具有较大3d轨道极化以及接近低自旋态的 $3d^9$ 电子结构, 还在 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 单晶中发现了同电荷有序、自旋有序有关的条纹相^[41,43]; 在 $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ 单晶中观察到了金属性^[42]. 这些成果均是构建镍氧化物超导材料研究中的重要进展.

2.3 无限层结构镍氧化物

还原后的系列层状镍氧化物均具有 $A_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+2}$ 的结构^[18,19,25,45]. 当 n 取无穷大时, 该结构简化为 $A\text{NiO}_2$, 被称为无限层镍氧化物. 无限层镍氧化物中镍的价态为一价, 并在理论上具有和无限层铜氧化物相同的层状晶体结构和相同的3d轨道电子数. 截至目前, 尚无有关采用常规高温生长方式制备出无限层镍氧化物的报道. Crespin等人^[21,22]于1983年首次报道了利用氢气还原 LaNiO_3 制备出钙铁石结构的 $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ 以及无限层结构的 LaNiO_2 . 正因为 LaNiO_2 相与无限层铜氧化物(比如 CaCuO_2)的同构性, 这篇报道引起了人们的关注^[26]. 后来, Hayward等人采用金属氢化物作为还原剂, 成功地在较低温度下分别制备出 LaNiO_2 ^[23]和 NdNiO_2 ^[24]; 尤其是对于后者, 采用 CaH_2 作为还原剂后, 反应较为稳定可控. 稀土元素的可变性促使Lee和Pickett^[27]进一步研究了该类化合物同无限层铜氧化物之间的联系和区别.

在单晶(薄膜)方面, Kawai等人^[20]首次将生长于(001)取向钛酸锶(SrTiO_3)单晶衬底上的 LaNiO_3 薄膜(图1(d)), 通过可逆拓扑转变的方式, 还原为钙铁石 $\text{LaNiO}_{2.5}$ 相(图1(e))和无限层 LaNiO_2 相(图1(f)), 并探索了晶体取向与还原反应温度及时间的关系^[46]. 随后, Ikeda等人对衬底^[47]及金属氢化物还原剂^[48]的选择对 LaNiO_2 无限层晶体结构取向、质量、输运性质的影响作

了系统的研究, 并首次用扫描透射电子显微镜(STEM)观察到了镍氧化物中的无限层结构^[49]. 这一系列的研究都没有尝试对镍氧化物材料进行掺杂处理.

2.4 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 超导体的发现

受到上述研究的启发, Li等人^[50]首先重复了Kawai等人^[20]的结果, 然后采用化学元素置换的方法对镍氧化物薄膜进行掺杂, 再进行还原(图2(c)). 他们首先将部分稀土元素用锶元素替换(20%). 由于与稀土元素通常价态(正三价)不同, 锶离子(正二价)的引入对材料形成空穴掺杂. 所制备出的生长于 SrTiO_3 衬底上的未掺杂 NdNiO_3 薄膜和掺杂后的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 薄膜的电阻率-温度曲线同文献报道一致: 其中 NdNiO_3 薄膜表现出明确的金属-绝缘体相变(转变温度接近200 K)^[30]; $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 薄膜则表现为全温谱的金属性^[51,52](图3(a)). 用 CaH_2 还原后, 获得的 NdNiO_2 薄膜表现出一定的金属性, 但在低温下(低于70–100 K), 电阻率出现了随温度下降而缓慢上升的现象(图3(b)). 该现象以及电阻率与温度的特殊相关性可能同材料中的电子近藤(Kondo)效应有关^[53–55]. 而还原后的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜则在表现出金属性的基础上, 在15 K以下出现了超导现象, 并于9 K左右表现出完全零电阻(图3(b)). 该超导现象也在磁场响应的相关实验中, 通过材料的抗磁性得到了验证(图3(c)和(d))^[50].

该发现回答了人们30多年来对镍氧化物超导材料是否存在的疑问, 并很快激发起超导界对于镍氧化物超导体体系的研究热情^[56].

3 镍氧化物超导材料研究现状

在发现铜氧化物超导体后的30年中, 人们都在试图从镍氧化物中找到与铜氧化物体系类似的超导现象和物理性质. 因而在无限层镍氧化物超导体发现的前后, 其与铜氧化物的相似与不同始终都是研究的重点. 本节尝试从建立可重复的材料生长条件和还原条件、初步构建 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 超导相图、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 系统表现出的输运特性、对其特殊电子结构的实验研究等方面介绍有关研究进展.

3.1 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 的生长与制备

$\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜是通过还原前驱相 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$ -

图 2 (网络版彩图)无限层镍氧化物($\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$)的晶体结构(a)、电子结构(b)及制备过程(c)^[50]

Figure 2 (Color online) Crystal structure (a), electronic structure (b) and synthetic approach (c) of the infinite-layer nickelates ($\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$)^[50].

图 3 (网络版彩图)薄膜镍氧化物的运输特性^[50]. (a) 钙钛矿镍氧化物的电阻率-温度曲线; (b) 无限层镍氧化物的电阻率-温度曲线; (c) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 的电阻率温谱随外加面外直流磁场的变化; (d) $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 的互感线圈信号随温度的变化

Figure 3 (Color online) Transport characteristics of the nickelate thin films^[50]. (a) The resistivity-temperature curves for the perovskite nickelate films; (b) the resistivity-temperature curves for the infinite-layer nickelate films; (c) the temperature-dependent resistivity of a $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ film under a varying magnetic field perpendicular to the sample a - b plane; (d) the voltage signals as a function of temperature in the pickup coil on a $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ film, measured using a two-coil mutual-inductance measurement.

NiO_3 制备出来的^[50](图2(c)). 前驱相的生长与还原反应参数的选择是 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 生长与制备的两个难点^[57].

首先简述 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 薄膜的生长.

文献报道高质量未掺杂 NdNiO_3 薄膜可以采用不同的生长技术, 包括磁控溅射^[58]、脉冲激光沉积(PLD)^[59-61]和分子束外延^[62]等. 其中, PLD技术通常采用高激光能量密度、高氧压的生长条件, 以保证最佳的阳离子化学计量比^[60,61]和氧化环境下镍的高价态(+3). 为了保证有效的氧化环境, 臭氧也被作为氧气氛的补充, 用来辅助生长 NdNiO_3 薄膜^[63]. 掺杂后的 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 薄膜可能具有更高的镍的价态(标称价态为+3.2), 因而其生长也更加困难. 与此同时, Sr的引入使得材料结构的稳定性下降, 并更容易生成具有成相自由能接近的其他二阶相或杂相. 这类 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 亚稳相薄膜的PLD生长窗口相对较小^[57], 并且随着薄膜厚度的增加, 材料从 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 亚稳相变为含有高密度Ruddlesden-Popper缺陷结构的二阶相^[57]. 还原后的薄膜也从 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 相转变为对应的含有低价镍的Ruddlesden-Popper缺陷相(图4(a)).

通过控制薄膜厚度(局限于12 nm以下)以及覆盖外延保护层(SrTiO_3 薄膜), 可获得均匀性良好的单晶单晶 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜^[57]. X射线衍射(XRD)和STEM可以确认样品的厚度以及无限层的相结构(图4(b)). 此外, 围绕激光能量等主要生长参数可以形成不同的生长条件, 得到不同的薄膜晶体质量以及不同的超导转变温度(图4(c)). 有关单晶结构、晶格常数与超导转变温度的关系还未明确, 需继续深入研究. 进一步的薄膜生长优化, 以减少Ruddlesden-Popper类型的晶格缺陷, 是研究该材料体系本征物理性质的必经之路(见4.1节).

目前有关块体 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 制备的报道^[64,65]都未发现超导的迹象, 这使人们对于高质量块体或单晶无限层镍氧化物的制备, 以及超导是否与界面、薄膜所受的应力应变有关等问题产生浓厚兴趣.

3.2 镍氧化物超导相图

在解决材料制备难题的基础上, 控制材料掺杂浓度和研究其与超导转变温度(T_c)之间的关系成为研究镍氧化物体系中电子相互作用的必要一步. Li等人^[66]与Zeng等人^[67]分别研究了该问题, 并独立地初步建立起相似的 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 超导相图(图5(a)). 他们所发现的 T_c 与Sr掺杂浓度的关系高度一致, 具有 T_c 随掺杂浓度变化的非单调关系. 这种非单调关系是许多非常规

图 4 (网络版彩图) 超导 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜的生长优化及材料表征^[57]. (a) STEM 图像显示薄膜厚度较大时, 无限层相与二阶杂项共存; (b) 采用 XRD 薄膜峰曲线拟合方法估算薄膜厚度及高分辨暗场和明场像, 显示薄膜的单相单晶性及无限层的晶体结构 (左图为 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ 薄膜和 SrTiO_3 薄膜通过拟合估算的薄膜厚度与 XRR 测量厚度的比较; 中图所示为 (001) 方向上 SrTiO_3 (覆盖层)/ $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ (约 9.3 nm)/ SrTiO_3 (衬底) 的截面 STEM 图像); (c) 基于激光能量密度的不同生长条件下薄膜的 XRD 曲线、高分辨 STEM 图像和电阻率-温度曲线 (左图分别为 SrTiO_3 , $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$, $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$, Au 等的 XRD 衍射峰)

Figure 4 (Color online) Growth optimization and properties of superconducting $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ films^[57]. (a) Coexistence of the infinite-layer phase and a secondary phase when film is thick, revealed by STEM images; (b) the estimation on the film thicknesses by fitting the XRD film peaks, and the single-phase, single-crystalline films revealed by high-angle annular dark-field and annular bright-field STEM images (left: fitted film thicknesses of $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$ and SrTiO_3 as compared to the XRR measured thicknesses; middle: cross-section STEM image of (001) SrTiO_3 cap/ $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ (9.3 nm)/ SrTiO_3 substrate structure); (c) the XRD spectra, STEM images and the resistivity data of the films grown under different conditions with varied laser fluences.

图 5 (网络版彩图) 薄膜 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 性质随 Sr 含量的变化^[66]. (a) T_c 随 Sr 含量的变化及超导相图; (b) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中 T_c 随 Sr 含量的变化及超导相图(数据来源^[68]); (c) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 电阻率随 Sr 含量的变化

Figure 5 (Color online) Sr doping dependence of the properties of the thin film $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ [66]. (a) Superconducting phase diagram of thin film $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ with the x dependence of T_c ; (b) phase diagram of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ with T_c values adapted from ref. [68]; (c) resistivity at 20 K measured for thin film $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ as a function of x .

超导体的重要特征, 并通常暗示超导相与邻近的竞争相(或其相涨落)之间具有耦合性^[5,7,8]. 与此同时, 这类超导相图的发现也对理解超导形成机制(电-声作用或电-磁作用等)具有重要意义.

与 p 型(空穴)掺杂的铜氧化物体系^[68](图 5(b))比较, 超导相涵盖掺杂范围相对较窄(图 5(a)). 在低掺杂浓度下, 系统在高温下表现出金属性, 而在低温下呈现弱绝缘性. 电阻率随温度变化曲线结合霍尔系数(R_H)的温谱曲线(见 3.3 节)提示此弱绝缘态似与近藤效应相关^[55]. 这与铜氧化物低掺杂浓度下表现出的反铁磁莫

特绝缘相的输运性质非常不同^[68]. 而在过掺杂区域, 铜氧化物表现出与准粒子费米液体性质一致的输运性质^[5,68], 但镍氧化物却仍然表现出弱绝缘性. 此区域内低温下的绝缘性是否同材料缺陷、近藤效应亦或是邻近 1/3 电荷有序相^[11,41,43]有关还需进一步的研究. 与相图有关的研究展望见 4.5 节. 此外, Zeng 等人^[67]通过 R_H 正负号转变的温度(见 3.3 节, 图 6)随掺杂浓度的改变推测: 在超导相的内部隐藏了一个量子临界点, 该量子临界现象可能与 Sr 含量(x)为 0.18–0.2 附近 T_c 的下降有关.

3.3 镍氧化物超导体的输运特性

除图 3 中所示的超导态基本输运特性和 3.2 节所述 T_c 随 x 变化外, 文献^[50,66,67]中主要报道了 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 单晶薄膜的电阻率温谱曲线、 T_c 温度以上正常态电阻率值(图 5(c))以及霍尔效应温谱曲线随 x 值的变化(图 6). 简而言之, 镍氧化物超导体有以下输运特性及提示:

图 6 (网络版彩图) $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 薄膜的霍尔系数^[66]. (a) 霍尔系数随温度及 Sr 浓度的变化; (b) 20 K 的霍尔系数随 Sr 浓度的变化

Figure 6 (Color online) Hall coefficient of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ thin films [66]. (a) Hall coefficient as a function of temperature and x ; (b) Hall coefficient at 20 K for different x .

(1) 正常态的低温电阻率随 x 值增加表现出先下降再上升的趋势^[66]. 而电阻率值的大小通过一个临界电阻率值与超导密切相关: 临界电阻率对应于每层 NiO_2 面的电阻恰为量子电阻; 超导薄膜的电阻率均低于此临界电阻率. 正常态的低温电阻率随 x 值变化曲线与临界电阻率曲线的交叉点大致同超导态的边界重合(图5(c)).

(2) 系统的 R_H 在未掺杂($x=0$)情况下为负值, 对于 x 值和温度均表现出连续变化的特征, 并改变符号、通过零点(图6). 负值的 R_H 表现为电子型输运, 与许多理论计算^[27,55,69-71]得出的自发掺杂现象一致, 可能由Nd的5d游离电子主导(见3.4节). 而 R_H 在低温下随温度的变化($x=0$)以及随 x 的变化趋势与“近藤效应”中的电子屏蔽现象相吻合. 此外, R_H 随温度和 x 的变化趋势与p型掺杂铜氧化物中的实验结果十分不同^[68,72-74], 反而和n型掺杂铜氧化物表现的趋势类似^[75,76]. R_H 连续性符号改变明显与简单的单能带理论或刚性能带结构模型不符, 提示系统具有多能带(多轨道)特性^[27,54,69,71,77-90](见3.4节), 亦或与强关联导致的费米面拓扑结构改变有关^[91].

3.4 镍氧化物超导体的电子结构

由于镍的原子序数比铜小, 对于同样的3d轨道电子数, 镍的3d轨道(无限层镍氧化物)比铜的3d轨道(铜镍氧214结构)能量位置要高出几个电子伏特. 3d轨道与其他轨道的相对位置也发生改变. 相对于铜氧化物, 最明确的不同为: (1) 3d轨道和氧的2p轨道距离增加, 电荷转移能(Δ)增加, 并大于电子间相互作用能(U), 系统中最主要的电荷低能量激发由铜氧化物中的 Δ 变为 U , 系统的莫特性增强; (2) 3d轨道和氧的2p的杂化作用变弱, Zhang-Rice单重态概念和单能带赫巴特(Hubbard)模型适用与否值得讨论; (3) 3d轨道与稀土金属5d轨道能量接近, 5d轨道接近费米能级(见图2(b)), 对费米面有贡献, 并在第一布里渊区的 Γ 点和A点形成额外的电子口袋(如图7所示), 使描述镍氧化物的低能量物理特性需要考虑多能带的贡献(3d和5d轨道; 如3.3节所述). 由于无限层晶体结构中镍元素周围顶角氧离子的缺失以及镍处在方平面结构的 NiO_2 面中, 3d亚轨道和5d亚轨道的能量分布大致如图2(b)所示^[87](不同文献对具体轨道次序的报道略有不同): 含有 z 分量的3d

图7 (网络版彩图)通过第一性原理计算出的无限层镍氧化物的能带结构. (a) CaCuO_2 和(b) LaNiO_2 的第一布里渊区和二维费米面结构示意图^[85]; (c) LaNiO_2 的能带结构和二维费米面结构^[71]

Figure 7 (Color online) First-principles calculation of the band structure of the infinite-layer nickelates. The first Brillouin zone and the 2D Fermi surface calculated for (a) CaCuO_2 and (b) LaNiO_2 ^[85]; (c) the calculated electronic structure and the 2D Fermi surface of LaNiO_2 ^[71].

亚轨道能量较低.

鉴于以上所述的镍氧化物中电子结构与铜氧化物电子结构的诸多差异, 许多研究人员构建了不同的理论模型研究镍氧化物超导的形成与配对机理, 例如:

(1) 超导电子配对机理和超导模型的构建^[70,71,87,92-95](如Hubbard模型, t - J 类模型等);

(2) 特别地, 以 $d_{x^2-y^2}$ 亚电子轨道电子参与配对为基础的d波超导理论预测^[70,71,84,86,87,92,94,96,97];

(3) 在近铜氧化物超导物理机制的基础上, 考虑“近藤效应”的重费米子物理^[54,55,70,84,92];

(4) 镍3d轨道的自掺杂效应^[27,55,69-71];

(5) 镍的3d和稀土金属的5d的杂化效应^[69,83], 以及3d轨道与其他轨道的杂化作用^[89], 及可能的Zhang-Rice单重态的缺失^[69];

(6) 4f轨道的作用^[77,89];

(7) 费米面的拓扑学变化^[80,98];

(8) 掺杂对电子结构的影响以及相图的计算^[88,93,96];

(9) 多体和电子强关联作用对于能带和超导性质的影响等^[79];

(10) 界面效应^[99,100];

(11) 长程反铁磁有序的抑制及自旋激发态^[81,82,101,102];

(12) 镍的多个3d亚轨道的作用、洪特交换作用和三重态^[84,92,94,95]等.

这些计算和理论研究的对人们理解无限层镍氧化物超导体的能带结构、电子结构以及它们与晶体结构、超导现象的关系具有极大的指导意义, 并对实验数据的分析和一些重要物理量的测定起到重要引导作用.

实验方面, 除去3.3节中所述基本输运研究之外, 对电子结构的测定主要集中于利用最先进的X射线散射和能谱技术. 例如, Hepting等人^[54]利用基于同步辐射的X射线吸收能谱(XAS)和共振非弹性X射线散射谱(RIXS)技术首次证明了在无限层镍氧化物超导薄膜的母体相(LaNiO_2 和 NdNiO_2)中, 镍的3d轨道电子排布为 d^9 结构; 他们观测到镍的3d轨道与氧的2p轨道之间杂化作用减弱, 而3d轨道与La或Nd的5d轨道之间的杂化作用增强, 与理论预测吻合(图8). 他们的数据首次从实验上提示无限层 ANiO_2 可能属于氧化物类型的“近藤绝缘体”(或“安德森绝缘体”), 引起了广泛的研究兴趣. 近来, 康奈尔大学的Goodge等人^[103]采用STEM中先进的电子能量损失谱(EELS)技术研究了 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 单晶薄膜系统, 且观测到随着掺杂浓度上升, 氧的K吸收边的边前峰结构仅发生微弱变化(与铜氧化物不同^[104]), 再次证实了3d与2p轨道杂化减弱; 与此同时, 3d轨道能谱有较明显变化, 提示空穴很可能集中作用于镍的3d轨道, 而不是像p型掺杂铜氧化物中的氧的2p轨道^[17,104]. 而最新的极化XAS能谱分析更证实了空穴不仅位于镍的3d轨道, 并且在掺杂后, $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 形成了低自旋(自旋单重态)的 d^8 电子结构^[105]. 这些结果为部分前述理论预测提供了有力的实验证据.

4 镍氧化物超导材料的研究方向

镍氧化物超导被发现1年多以来, 已有接近200篇的相关研究论文. 鉴于镍氧化物的研究还处在起步阶段, 类似铜氧化物研究的早期, 因此还有许多亟待解决的问题, 涵盖材料设计、材料制备以及物理特性等方面. 尤其是目前超导镍氧化物材料局限于单晶薄膜结构, 因此材料的制备手法相对有限. 并且由于薄膜的有限探测体积, 许多先进表征手段, 例如标准中子散射、热容比热测定等, 目前不能够直接应用于对镍氧化物的研究. 相比于铜基、铁基和重费米子等

超导体, 这大大限制了镍氧化物研究体系的建立和发展. 本节简述相关实验难题以及关键物理问题.

4.1 材料改进及化学计量比

前文提到, 目前超导镍氧化物材料还仅限于薄膜结构, 并未有块体(多晶或单晶)超导体的报道. 例如, Li等人^[64]以及后来Wang等人^[65]采用不同的陶瓷制备方法制备出掺杂无限层镍氧化物粉末样品, 但并未发现超导迹象. 单晶的掺杂钙钛矿镍氧化物材料也较难制备. 而掺杂后的粉末多晶块体材料相较于掺杂之前的结晶成相质量也有所下降. 尤其是, 通常有少量的镍以杂质的形式存在于样品中. 这些杂质的存在很大程度上证明实际的掺杂钙钛矿结构中存在大量镍的空位. 而减少此类镍空位或许对制备超导相至关重要. 另一方面, 这些镍杂质的存在对于在块体材料中主要的超导测量手段——磁化率的测量来说可以是致命的, 使得任何小的抗磁性信号都可能被严重干扰, 极难测量. 此外, 由于低温下氢化钙还原反应后所得到的镍氧化物的不稳定性, 烧结高致密陶瓷以便进行输运测量也变得困难. 这些都对在块体材料中探寻超导相提出了挑战. 因此, 如何克服以上困难、提高块体材料样品质量将是镍氧化物超导体研究的一个重要目标和热点.

在前期PLD可控生长 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 单晶薄膜的基础之上^[57], 通过持续的生长参数优化或采用其他薄膜制备手段, 继续提高薄膜质量是镍氧化物材料制备的重要目标, 也是进一步研究其本征物理性质的必备前提. 薄膜的进一步优化, 可为研究低温下各类输运特性(例如近藤效应、电子局域化、量子隧穿、量子振荡等)提供材料基础, 也使得在近干净极限下研究超导性质变得可能. 这些研究将会大大促进对镍氧化物超导体的费米面特性、超导配对机制、低能量物理等的深入理解.

此外, 通过薄膜在不同钙钛矿单晶衬底上的生长优化将为研究超导转变温度(T_c)与晶格常数之间的关系提供不可或缺的平台. 结合块体中无外加应力状态下的研究, 通过对镍氧化物超导薄膜施加不同的外延应变, 实现 NiO_2 平面层间距离以及Ni-O键键长和键角等的调控, 将为研究材料参数对超导相和 T_c 的影响提供重要依据.

最后, 由于薄膜材料自身的限制, 目前缺乏有效的

图 8 (网络版彩图) 镍氧化物的X射线能谱与散射谱研究^[54]. (a) 不同镍氧化物中氧的K边X射线吸收谱(XAS)与发射谱(XES), 以及由此所推测的能带相对位置; (b) 无限层镍氧化物母体相的RIXS的实验图和相应理论计算图

Figure 8 (Color online) X-ray spectroscopy and scattering measurements of different nickel-oxide systems [54]. (a) Oxygen K-edge XAS and XES spectra for different nickel oxides and the inferred band configurations; (b) RIXS maps and the corresponding calculated RIXS maps for the infinite-layer nickelate films.

化学检测手段(如溶液滴定法、电感耦合离子质谱法、热重分析等)精确测量镍氧化物的相关化学计量比, 例如掺杂浓度、氧含量、阳离子配比等. 通常使用

的X射线光电电子能谱、能量色散X射线谱、电子能量损失谱等也都存在有较大误差. 而通常极为精确的卢瑟福背散射谱分析以及次级离子质谱等, 也因为薄膜

厚度原因或缺乏定量分析所用的校准标准, 而无法得到精确测量结果. 如何准确测量对电荷掺杂浓度有影响的掺杂离子(如Sr)浓度、氧的化学计量比以及材料中氢元素的含量将是材料表征的重要问题. 例如, 还原反应中材料对氢的摄入以及氢离子在超导中的作用^[106]等问题均需对氢元素含量进行精确测定.

4.2 配对机理及序参量

目前无限层镍氧化物的最高起始 T_c 大约为15 K, 虽然并没有突破所谓的经验麦克米兰理论极限, 然而对该镍氧化物结构的理论计算表明该材料系统中的电-声耦合强度是比较低的^[86], 不能够解释这样的 T_c . 因此, 如何理解超导的配对机理、电-声耦合对超导的贡献、是否存在磁有序及其对超导的影响、BCS理论是否适用等在其他高温超导体系中所面临的经典难题也将是研究镍氧化物体系中亟待解决的问题.

该系统中电子结构的多能带性对超导的配对和形成机制有重要影响. 是否存在两个(或两个以上)的能带参与超导配对, 是对镍氧化物超导体研究的重要问题. 通常认为, 近似于铜氧化物, $d_{x^2-y^2}$ 轨道应在超导中起到重要作用^[5,17]. 而与此有关的超导序参量的对称性也被认为是d波类型^[107,108]. 而其他轨道的参与与否(如稀土元素的5d轨道和4f轨道等)以及是否存在另一种序参量对称性是未来研究的重点之一. 研究此类问题的方法通常包括极低温下的扫描隧道能谱、高分辨率的角分辨光电子能谱、扫描超导量子干涉仪显微镜、互感线圈实验和4.3节要介绍的介观输运性质研究等. 最近Gu等人^[109]报道的首次扫描隧道能谱实验, 在薄膜镍氧化物的表面观测到符合s波和d波对称性能谱要素的两种类型的超导能隙结构. 它们呈空间分布的原因以及样品表面的影响是摆在研究人员面前十分有趣的难题. 随着相关研究的深入, 以高分辨率的角分辨光电子能谱为代表的, 能够直接探测费米面拓扑性和能带结构的技术将是获知(或证实)相关电子结构和配对机理的重要手段.

4.3 输运特性的研究

下一阶段输运性质的研究应集中于镍氧化物超导系统中不同特征长度尺度的精细测量, 例如电子自由程、超导相干长度、穿透深度等. 其中, 电子自由程可以通过通常的电阻和霍尔效应测量来推断. 而沿不

同方向上的超导相干长度需要通过样品面外^[50]和面内的超导临界磁场(H_c)测量来估算得出^[110,111]. 详细研究 H_c 随温度的变化^[112,113]可以有助于获得镍氧化物超导材料的基态本质以及超导系统的纯净程度等关键信息. 而超导穿透深度可以通过互感应线圈、扫描超导量子干涉仪以及 μ 介子自旋旋转(弛豫)等技术来进行测量和估算.

这些手段, 不仅能够用于估算穿透深度, 还可以通过不同温度下的测量得到有关超导波函数和能隙的对称性信息. 特别是借鉴在铜氧化物研究中, 通过在晶界上构建约瑟夫森结, 利用扫描超导量子干涉仪技术^[109,114], 从输运性质测量中获得令人信服的超导“d波对称性”的实验证据. 由于无限层镍氧化物目前是完全生长于衬底上的薄膜, 同类型的实验可以使我们获得相应的超导配对信息.

4.4 磁性

早期对无限层镍氧化物母相(LaNiO_2 ^[23]和 NdNiO_2 ^[24])粉末样品进行的中子散射研究没有发现明确的长程磁有序现象. 这种与铜氧化物中^[5]磁性的不同可能会改变我们对铜氧化物和类铜氧化物系统高温超导性的理解. 如引言中所述, 在铜氧化物体系中, 电荷转移能——铜的3d轨道与氧的2p轨道之间的能量差——很小, 而3d电子态与2p电子态之间杂化较强. 这造成铜离子之间通过氧离子形成较大的间接相互作用——“超交换作用”. 这类“超交换作用”不仅是铜氧化物母体材料中长程反铁磁序的原因, 也被认为是铜氧化物超导序参量各向异性(d波)的主要原因. 而在无限层镍氧化物中, 长程磁有序(反铁磁序)的缺乏可能源于电荷转移能(镍的3d轨道与氧的2p轨道间)的增大而导致的“超交换作用”减弱、能带宽度减小、电子间相互作用进一步增强等因素.

任何与探测磁有序相关的实验都对理解超导的形成机制非常重要. 但截止目前, 镍氧化物的薄膜结构使得能采用的探测手段十分有限. 磁矩测量、中子散射以及与研究磁-声效应等有关实验方法等都变得困难. 基于同步辐射的X射线散射谱和能谱成为了理解材料磁性质的的重要途径. 如3.4节中所述, 近些年来, RIXS技术获得长足发展, 能量分辨率不断提高, 能够取得许多有意义的系统内低能量激发信息, 例如磁振子的能量与动量分布. 利用先进的高能量分辨RIXS技术探测磁

振子随掺杂浓度的变化, 在铜氧化物的研究中取得了巨大的成功^[115–118]. 能否在镍氧化物体系中观测到类似磁振子信号, 及其对空穴掺杂浓度的依赖关系都是令人饶有兴趣的研究方向. 从磁振子的信号中也可以方便地估算出镍氧化物体系中“超交换作用”(紧邻或次紧邻相互作用等)的能量范围. 另外, 值得一提的是, 各类共振X射线衍射或反射技术也在薄膜和超晶格氧化物体系中取得了一系列重要成果, 其中就包括具有特殊反铁磁波矢的薄膜材料^[119–121]. 在特殊实验条件下, 此类技术是否能用于探测镍氧化物超导体母相中可能的长程反铁磁有序也是值得关注的重要问题之一.

4.5 相图中的竞争相

镍氧化物体系中超导相与磁性的关系进一步引出超导与其他量子态(相)共存和竞争的问题, 如同在铜基和铁基超导体中一样^[122](如图9(a)), 超导与包括磁有序、电荷密度波、自旋密度波、赝能势、量子临界现象、非费米液体奇异金属态等纠缠在一起, 形成互为依存或前驱的关系. 复杂的超导相图是高温超导以及其他强关联系统物理性质的重要标志, 形成凝聚态物理研究中不可或缺的重要热点方向.

在3.2节中回顾的初步构建的 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 体系超导相图中, 有许多前瞻性的问题可以作为下一步研究的重点: (1) 相图左边部分在低掺杂浓度、低温下的弱绝缘态是否同前文所述的近藤效应有关? (2) 如有, 可否获得更多输运实验证据? (3) 近藤效应的存在是否减弱(或破坏)反铁磁长程有序, 使得系统表现出减弱的磁性和相对铜氧化物较低的 T_c ? (4) 相图右侧过掺杂区域内的弱绝缘态也同近藤效应相关, 还是与靠近其他有序绝缘相(例如电荷有序)有关? (5) 在超导相的两端或内部是否存在量子临界现象? (6) 超导相以内, 在超导被抑制后(例如通过强磁场)是否存在其他竞争相? (7) 是否在超导相温度区间以上也存在赝能隙相? 这其中的许多问题受到相关铜氧化物研究的启发, 不仅涵盖许多对强关联系统超导体研究所面临的共同问题, 有些问题也与镍氧化物本身的特性有关.

5 总结与研究展望

基于以上综述, 本文以总结镍氧化物与铜氧化物

体系的不同性质与研究兴趣点结尾, 希望着重强调对镍氧化物体系研究的重要意义^[53,56], 并提出拓展镍氧化物材料体系的未来研究方向.

为什么研究镍氧化物有着重要意义? 从物理方面来说, 首先, 无限层镍氧化物是一个多能带多轨道系统, 与铜氧化物不同(见图7(a)和(b)), 是否可采用单能带模型描述是十分有趣的问题; 稀土金属元素5d轨道的参与及其对镍的3d轨道带来的自掺杂效应丰富了镍氧化物中的低能量物理特性; 5d轨道中游离电子与 NiO_2 面上局域磁矩的关系, 及其与3d轨道的杂化, 对

图 9 (网络版彩图) 镍氧化物超导体研究中的一系列重要物理问题. (a) 铜基超导体与铁基超导体的复杂相图^[122]; (b) 无限层镍氧化物与铜氧化物体系中不同能带的能量相对位置及电荷转移能的不同^[56]; (c) 考虑近藤效应、自掺杂效应等效应的 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 体系的低能量物理模型之一^[55]; (d) 考虑不同能量尺度后可能的 $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ 低能量电子结构^[94]

Figure 9 (Color online) The intriguing physics of the nickelate superconductors. (a) The complex phase diagrams of cuprates and pnictides [122]; (b) the energy landscapes and the band configurations of the cuprates and the infinite-layer nickelates, emphasizing the difference in the charge-transfer energy [56]; (c) one low-energy model for $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ taking into account the Kondo effect and self-doping mechanism [55]; (d) another possible low-energy model for the electronic structure of $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$, considering the strength of different energy terms [94].

超导的形成有着重要影响. 其次, 如3.4节与图9(b)中所述, 由于镍的3d轨道比铜的3d轨道能量要高几个电子伏特, 其与氧2p轨道之间的能量差(电荷转移能)显著大于库仑能(电子相互作用能); 根据Zannen-Sawatzky-Allen相图^[123], 镍氧化物属于莫特绝缘体或处在靠近莫特绝缘体^[97]的区域内; 这使得它与铜氧化物体系(电荷转移绝缘体)十分不同. 此外, 磁有序的缺失以及镍的3d轨道与氧的2p轨道之间杂化的显著降低, 对超导的形成和配对机制有本质的影响. 这使得在讨论该系统低能量物理时构建类似于Zhang-Rice单重态^[17]的理论模型变得困难(或该效应显著减弱^[54]). 最后, 与铜氧化物不同, 空穴掺杂主要集中在镍的3d轨道上; 不同的亚轨道如何参与掺杂过程, 是晶体场能量起主要作用而形成 d^8 的单重态, 还是满足洪特规则的交换能量起主要作用而形成 d^8 的三重态, 将是镍氧化物不同于铜氧化物的一个重要方面^[94].

材料方面, 最近镨锶镍氧材料(Pr, Sr) NiO_2 中超导的发现^[124], 迈出了向构建镍氧化物超导材料家族的重要一步. 此体系具有相近的 T_c (起始温度12 K左右)和较大的临界电流密度(达到330 kA cm^2 左右), 又相对易于生长. 接下来块体无限层镍氧化物材料的烧制可以尝试采用这个系统. 该超导系统的发现, 似乎侧面验证稀土金属元素4f轨道的精细电子结构对超导影响不

大. 此外, 该系统中超导的发现也激发人们进一步探索稀土金属元素的选择对超导的影响, 例如Sm, Eu, Gd等, 以期获得更多的、具有更高 T_c 的无限层镍氧化物超导材料(虽然材料的生长难度也会成倍增加). 最后, 以金属氢化物为代表的拓扑化学制备法可以广泛地用于制备其他类型的、具有特殊结构的镍氧化物材料, 例如前文中提到的 $A_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+2}$ 的结构. 在此结构中, 通过改变 n 的值, 镍的价态 $(1+1/n)$ 可以改变, 有望实现超导. 最近, 利用分子束外延方法成功制备出具有高整数 n 的 $A_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ 前驱相薄膜^[125], 使得在经化学还原后的该材料体系中观察到超导变为可能. 而该系统中普遍较大的“超交换作用”进一步为实现可能的“高温超导”打下基础^[56]. 此外, 通过四价元素(如铈等)的掺杂、化学插层法或者离子液体调控等方法, 探索电子掺杂层状镍氧化物的物理特性, 同样具有广阔的前景.

综上所述, 对镍氧化物超导材料体系的研究还处在早期的蓬勃发展阶段. 随着材料制备水平的不断提升和基于大型实验设施的先进表征技术的进步, 势必会有更多的镍氧化物超导体被不断发现; 对镍氧化物的深入探索也为理解铜氧化物超导, 乃至为整个高温超导机理的研究带来崭新思路. 这个新的超导体系统必将成为各类最新超导研究技术的试验场, 也将对新型超导材料体系的发现和发展产生重要推动.

致谢 感谢Harold Y Hwang教授对本文和有关研究提供的支持. 感谢吴真平教授对本文撰写的帮助.

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 Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 908–910
- 3 Zhao Z X, Chen L Q, Yang Q S, et al. Superconductivity of Ba-Y-Cu oxides in liquid nitrogen temperature region (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 1987, 32: 412–414 [赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, 等. Ba-Y-Cu氧化物液氮温区的超导电性. 科学通报, 1987, 32: 412–414]
- 4 Schilling A, Cantoni M, Guo J D, et al. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Nature*, 1993, 363: 56–58
- 5 Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, et al. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature*, 2015, 518: 179–186
- 6 Hosono H. Layered iron pnictide superconductors: Discovery and current status. *J Phys Soc Jpn*, 2008, 77: 1–8
- 7 Dagotto E. Complexity in strongly correlated electronic systems. *Science*, 2005, 309: 257–262, arXiv: [cond-mat/0509041](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0509041)
- 8 Taillefer L. Scattering and pairing in cuprate superconductors. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2010, 1: 51–70, arXiv: [1003.2972](https://arxiv.org/abs/1003.2972)
- 9 Demazeau G, Pouchard M, Hagenmuller P. Sur quelques nouveaux composés oxygénés du nickel + III de structure K_2NiF_4 . *J Solid State Chem*, 1976, 18: 159–162
- 10 Takeda Y, Kanno R, Sakano M, et al. Crystal chemistry and physical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($0 \leq x \leq 1.6$). *Mater Res Bull*, 1990, 25: 293–

- 11 Cheong S W, Hwang H Y, Chen C H, et al. Charge-ordered states in $(\text{La,Sr})_2\text{NiO}_4$ for hole concentrations $n_h=1/3$ and $1/2$. *Phys Rev B*, 1994, 49: 7088–7091
- 12 Chen C H, Cheong S W, Cooper A S. Charge modulations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+y}$: Ordering of polarons. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 2461–2464
- 13 Tranquada J M, Buttrey D J, Sachan V, et al. Simultaneous ordering of holes and spins in $\text{La}_2\text{NiO}_{4.125}$. *Phys Rev Lett*, 1994, 73: 1003–1006
- 14 Tranquada J M, Sternlieb B J, Axe J D, et al. Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors. *Nature*, 1995, 375: 561–563
- 15 Emery V J, Kivelson S A. Frustrated electronic phase separation and high-temperature superconductors. *Physica C-Supercond*, 1993, 209: 597–621
- 16 Norman M R. Materials design for new superconductors. *Rep Prog Phys*, 2016, 79: 074502, arXiv: 1601.00709
- 17 Zhang F C, Rice T M. Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides. *Phys Rev B*, 1988, 37: 3759–3761
- 18 Poltavets V V, Lokshin K A, Dikmen S, et al. $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_6$: A new double T'-type nickelate with infinite $\text{Ni}^{1+/2+}\text{O}_2$ layers. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 9050–9051
- 19 Poltavets V V, Lokshin K A, Nevidomskyy A H, et al. Bulk magnetic order in a two-dimensional $\text{Ni}^{1+}/\text{Ni}^{2+}(\text{d}^9/\text{d}^8)$ nickelate, isoelectronic with superconducting cuprates. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 206403, arXiv: 1003.3276
- 20 Kawai M, Inoue S, Mizumaki M, et al. Reversible changes of epitaxial thin films from perovskite LaNiO_3 to infinite-layer structure LaNiO_2 . *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 082102
- 21 Crespin M, Levitz P, Gataineau L. Reduced forms of LaNiO_3 perovskite. Part 1.—Evidence for new phases: $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ and LaNiO_2 . *J Chem Soc Faraday Trans 2*, 1983, 79: 1181–1194
- 22 Levitz P, Crespin M, Gataineau L. Reduced forms of LaNiO_3 perovskite. Part 2.—X-ray structure of LaNiO_2 and extended X-ray absorption fine structure study: Local environment of monovalent nickel. *J Chem Soc Faraday Trans 2*, 1983, 79: 1195–1203
- 23 Hayward M A, Green M A, Rosseinsky M J, et al. Sodium hydride as a powerful reducing agent for topotactic oxide deintercalation: Synthesis and characterization of the Nickel(I) oxide LaNiO_2 . *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 8843–8854
- 24 Hayward M A, Rosseinsky M J. Synthesis of the infinite layer Ni(I) phase NdNiO_{2+x} by low temperature reduction of NdNiO_3 with sodium hydride. *Solid State Sci*, 2003, 5: 839–850
- 25 Lacorre P. Passage from T-type to T'-type arrangement by reducing $R_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ to $R_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ ($R = \text{La, Pr, Nd}$). *J Solid State Chem*, 1992, 97: 495–500
- 26 Anisimov V I, Bukhvalov D, Rice T M. Electronic structure of possible nickelate analogs to the cuprates. *Phys Rev B*, 1999, 59: 7901–7906
- 27 Lee K W, Pickett W E. Infinite-layer LaNiO_2 : Ni^{1+} is not Cu^{2+} . *Phys Rev B*, 2004, 70: 165109, arXiv: cond-mat/0405570
- 28 Torrance J B, Lacorre P, Nazzari A I, et al. Systematic study of insulator-metal transitions in perovskites $R\text{NiO}_3$ ($R = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$) due to closing of charge-transfer gap. *Phys Rev B*, 1992, 45: 8209–8212
- 29 Middey S, Chakhalian J, Mahadevan P, et al. Physics of ultrathin films and heterostructures of rare-earth nickelates. *Annu Rev Mater Res*, 2016, 46: 305–334, arXiv: 1606.09291
- 30 Catalano S, Gibert M, Fowlie J, et al. Rare-earth nickelates $R\text{NiO}_3$: Thin films and heterostructures. *Rep Prog Phys*, 2018, 81: 046501
- 31 Bisogni V, Catalano S, Green R J, et al. Ground-state oxygen holes and the metal-insulator transition in the negative charge-transfer rare-earth nickelates. *Nat Commun*, 2016, 7: 13017, arXiv: 1607.06758
- 32 Guo H, Li Z W, Zhao L, et al. Antiferromagnetic correlations in the metallic strongly correlated transition metal oxide LaNiO_3 . *Nat Commun*, 2018, 9: 43, arXiv: 1705.02589
- 33 Wang B X, Rosenkranz S, Rui X, et al. Antiferromagnetic defect structure in $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ single crystals. *Phys Rev Mater*, 2018, 2: 064404
- 34 Chaloupka J, Khaliullin G. Orbital order and possible superconductivity in $\text{LaNiO}_3/\text{LaMO}_3$ superlattices. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 016404, arXiv: 1005.1464
- 35 Hansmann P, Yang X, Toschi A, et al. Turning a nickelate Fermi surface into a cupratelike one through heterostructuring. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 016401, arXiv: 0807.0407
- 36 Han M J, Wang X, Marianetti C A, et al. Dynamical mean-field theory of nickelate superlattices. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 206804, arXiv: 1105.0016
- 37 Disa A S, Kumah D P, Malashevich A, et al. Orbital engineering in symmetry-breaking polar heterostructures. *Phys Rev Lett*, 2015, 114:

026801

- 38 Barisic N, Chan M K, Li Y, et al. Universal sheet resistance and revised phase diagram of the cuprate high-temperature superconductors. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 12235–12240, arXiv: [1207.1504](#)
- 39 Yu Y, Ma L, Cai P, et al. High-temperature superconductivity in monolayer $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Nature*, 2019, 575: 156–163
- 40 Logvenov G, Gozar A, Bozovic I. High-temperature superconductivity in a single copper-oxygen plane. *Science*, 2009, 326: 699–702
- 41 Zhang J, Chen Y S, Phelan D, et al. Stacked charge stripes in the quasi-2D trilayer nickelate $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2016, 113: 8945–8950, arXiv: [1601.03711](#)
- 42 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](#)
- 43 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](#)
- 44 Li H, Zhou X, Nummy T, et al. Fermiology and electron dynamics of trilayer nickelate $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$. *Nat Commun*, 2017, 8: 704
- 45 Poltavets V V, Lokshin K A, Croft M, et al. Crystal structures of $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_8$ (Ln = La, Nd) triple layer $\text{T}^{\prime}$ -type nickelates. *Inorg Chem*, 2007, 46: 10887–10891
- 46 Kawai M, Matsumoto K, Ichikawa N, et al. Orientation change of an infinite-layer structure LaNiO_2 epitaxial thin film by annealing with CaH_2 . *Cryst Growth Des*, 2010, 10: 2044–2046
- 47 Ikeda A, Manabe T, Naito M. Improved conductivity of infinite-layer LaNiO_2 thin films by metal organic decomposition. *Physica C-Supercond*, 2013, 495: 134–140
- 48 Ikeda A, Manabe T, Naito M. Comparison of reduction agents in the synthesis of infinite-layer LaNiO_2 films. *Physica C-Supercond its Appl*, 2014, 506: 83–86
- 49 Ikeda A, Krockenberger Y, Irie H, et al. Direct observation of infinite NiO_2 planes in LaNiO_2 films. *Appl Phys Express*, 2016, 9: 061101
- 50 Li D, Lee K, Wang B Y, et al. Superconductivity in an infinite-layer nickelate. *Nature*, 2019, 572: 624–627
- 51 Cheong S W, Hwang H Y, Batlogg B, et al. Electron-hole doping of the metal-insulator transition compound RENiO_3 . *Physica B-Condensed Matter*, 1994, 194-196: 1087–1088
- 52 García-Muñoz J L, Saaaidi M, Martínez-Lope M J, et al. Influence of carrier injection on the metal-insulator transition in electron- and hole-doped $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{NiO}_3$ perovskites. *Phys Rev B*, 1995, 52: 13563–13569
- 53 Sawatzky G A. Superconductivity seen in a non-magnetic nickel oxide. *Nature*, 2019, 572: 592–593
- 54 Hepting M, Li D, Jia C J, et al. Electronic structure of the parent compound of superconducting infinite-layer nickelates. *Nat Mater*, 2020, 19: 381–385, arXiv: [1909.02678](#)
- 55 Zhang G M, Yang Y, Zhang F C. Self-doped Mott insulator for parent compounds of nickelate superconductors. *Phys Rev B*, 2020, 101: 020501, arXiv: [1909.11845](#)
- 56 Norman M R. Entering the nickel age of superconductivity. *Physics*, 2020, 13: 85
- 57 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](#)
- 58 Scherwitzl R, Zubko P, Lezama I G, et al. Electric-field control of the metal-insulator transition in ultrathin NdNiO_3 films. *Adv Mater*, 2010, 22: 5517–5520
- 59 Liu J, Kareev M, Gray B, et al. Strain-mediated metal-insulator transition in epitaxial ultrathin films of NdNiO_3 . *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 233110, arXiv: [1003.3073](#)
- 60 Breckenfeld E, Chen Z, Damodaran A R, et al. Effects of nonequilibrium growth, nonstoichiometry, and film orientation on the metal-to-insulator transition in NdNiO_3 thin films. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 22436–22444
- 61 Preziosi D, Sander A, Barthélémy A, et al. Reproducibility and off-stoichiometry issues in nickelate thin films grown by pulsed laser deposition. *AIP Adv*, 2017, 7: 015210, arXiv: [1709.00240](#)
- 62 Disa A S, Georgescu A B, Hart J L, et al. Control of hidden ground-state order in NdNiO_3 superlattices. *Phys Rev Mater*, 2017, 1: 024410, arXiv: [1809.07810](#)
- 63 Eguchi R, Okamoto Y, Hiroi Z, et al. Structure and photoemission spectroscopy of strain-controlled metal-insulator transition in NdNiO_3 thin films. *J Appl Phys*, 2009, 105: 056103

- 64 Li Q, He C, Si J, et al. Absence of superconductivity in bulk $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$. *Commun Mater*, 2020, 1: 16
- 65 Wang B X, Zheng H, Krivyakina E, et al. Synthesis and characterization of bulk $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ and $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$. *Phys Rev Mater*, 2020, 4: 084409, arXiv: [2006.09548](#)
- 66 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: 27001, arXiv: [2003.08506](#)
- 67 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](#)
- 68 Takagi H, Ido T, Ishibashi S, et al. Superconductor-to-nonsuperconductor transition in $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{CuO}_4$ as investigated by transport and magnetic measurements. *Phys Rev B*, 1989, 40: 2254–2261
- 69 Lechermann F. Late transition metal oxides with infinite-layer structure: Nickelates versus cuprates. *Phys Rev B*, 2020, 101: 081110, arXiv: [1911.11521](#)
- 70 Zhang H, Jin L, Wang S, et al. Effective Hamiltonian for nickelate oxides $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$. *Phys Rev Res*, 2020, 2: 013214, arXiv: [1909.07427](#)
- 71 Sakakibara H, Usui H, Suzuki K, et al. Model construction and a possibility of cupratelike pairing in a new d^9 nickelate superconductor (Nd, Sr)- NiO_2 . *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 77003, arXiv: [1909.00060](#)
- 72 Ong N P, Wang Z Z, Clayhold J, et al. Hall effect of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$: Implications for the electronic structure in the normal state. *Phys Rev B*, 1987, 35: 8807–8810
- 73 Hwang H Y, Batlogg B, Takagi H, et al. Scaling of the temperature dependent Hall effect in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Phys Rev Lett*, 1994, 72: 2636–2639
- 74 Narduzzo A, Albert G, French M M J, et al. Violation of the isotropic mean free path approximation for overdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Phys Rev B*, 2008, 77: 220502, arXiv: [0707.4601](#)
- 75 Armitage N P, Fournier P, Greene R L. Progress and perspectives on electron-doped cuprates. *Rev Mod Phys*, 2010, 82: 2421–2487, arXiv: [0906.2931](#)
- 76 Wang Z Z, Chien T R, Ong N P, et al. Positive Hall coefficient observed in single-crystal $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ at low temperatures. *Phys Rev B*, 1991, 43: 3020–3025
- 77 Choi M Y, Lee K W, Pickett W E. Role of 4f states in infinite-layer NdNiO_2 . *Phys Rev B*, 2020, 101: 20503, arXiv: [1911.02999](#)
- 78 Bernardini F, Olevano V, Cano A. Magnetic penetration depth and T_c in superconducting nickelates. *Phys Rev Res*, 2020, 2: 013219, arXiv: [1910.13269](#)
- 79 Karp J, Botana A S, Norman M R, et al. Many-body electronic structure of NdNiO_2 and CaCuO_2 . *Phys Rev X*, 2020, 10: 021061, arXiv: [2001.06441](#)
- 80 Choi M Y, Pickett W E, Lee K W. Fluctuation-frustrated flat band instabilities in NdNiO_2 . *Phys Rev Res*, 2020, 2: 033445
- 81 Leonov I, Skornyakov S L, Savrasov S Y. Lifshitz transition and frustration of magnetic moments in infinite-layer NdNiO_2 upon hole doping. *Phys Rev B*, 2020, 101: 241108, arXiv: [2003.04368](#)
- 82 Liu Z, Ren Z, Zhu W, et al. Electronic and magnetic structure of infinite-layer NdNiO_2 : Trace of antiferromagnetic metal. *npj Quantum Mater*, 2020, 5: 31, arXiv: [1912.01332](#)
- 83 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](#)
- 84 Lechermann F. Multiorbital processes rule the $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ normal state. *Phys Rev X*, 2020, 10: 041002, arXiv: [2005.01166](#)
- 85 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](#)
- 86 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](#)
- 87 Wu X, Di Sante D, Schwemmer T, et al. Robust $d_{x^2-y^2}$ -wave superconductivity of infinite-layer nickelates. *Phys Rev B*, 2020, 101: 060504, arXiv: [1909.03015](#)
- 88 Ryee S, Yoon H, Kim T J, et al. Induced magnetic two-dimensionality by hole doping in the superconducting infinite-layer nickelate $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$. *Phys Rev B*, 2020, 101: 064513, arXiv: [1909.05824](#)
- 89 Jiang P, Si L, Liao Z, et al. Electronic structure of rare-earth infinite-layer RNiO_2 ($R = \text{La}, \text{Nd}$). *Phys Rev B*, 2019, 100: 201106
- 90 Hirayama M, Tadano T, Nomura Y, et al. Materials design of dynamically stable d^9 layered nickelates. *Phys Rev B*, 2020, 101: 075107, arXiv: [1910.03974](#)

- 91 Wang W O, Ding J K, Moritz B, et al. DC Hall coefficient of the strongly correlated Hubbard model. *npj Quantum Mater*, 2020, 5: 51
- 92 Zhang Y H, Vishwanath A. Type-II t - J model in superconducting nickelate $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$. *Phys Rev Res*, 2020, 2: 023112, arXiv: [1909.12865](#)
- 93 Kitatani M, Si L, Janson O, et al. Nickelate superconductors—A renaissance of the one-band Hubbard model. *npj Quantum Mater*, 2020, 5: 59, arXiv: [2002.12230](#)
- 94 Hu L H, Wu C. Two-band model for magnetism and superconductivity in nickelates. *Phys Rev Res*, 2019, 1: 032046, arXiv: [1910.02482](#)
- 95 Werner P, Hoshino S. Nickelate superconductors: Multiorbital nature and spin freezing. *Phys Rev B*, 2020, 101: 041104, arXiv: [1910.00473](#)
- 96 Wang Z, Zhang G M, Yang Y, et al. Distinct pairing symmetries of superconductivity in infinite-layer nickelates. *Phys Rev B*, 2020, 102: 220501, arXiv: [2006.15928](#)
- 97 Jiang M, Berciu M, Sawatzky G A. Critical nature of the Ni spin state in doped NdNiO_2 . *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 207004, arXiv: [1909.02557](#)
- 98 Gao J, Peng S, Wang Z, et al. Electronic structures and topological properties in nickelates $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+2}$. *Natl Sci Rev*, 2020, doi: [10.1093/nsr/nwaa218](#)
- 99 He R, Jiang P, Lu Y, et al. Polarity-induced electronic and atomic reconstruction at $\text{NdNiO}_2/\text{SrTiO}_3$ interfaces. *Phys Rev B*, 2020, 102: 035118, arXiv: [2006.00656](#)
- 100 Geisler B, Pentcheva R. Fundamental difference in the electronic reconstruction of infinite-layer versus perovskite neodymium nickelate films on SrTiO_3 (001). *Phys Rev B*, 2020, 102: 020502, arXiv: [2001.03762](#)
- 101 Jin H S, Pickett W E, Lee K W. Proposed ordering of textured spin singlets in a bulk infinite-layer nickelate. *Phys Rev Res*, 2020, 2: 033197, arXiv: [2007.03185](#)
- 102 Zhou T, Gao Y, Wang Z D. Spin excitations in nickelate superconductors. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2020, 63: 287412, arXiv: [1910.05757](#)
- 103 Goodge B H, Li D, Osada M, et al. Doping evolution of the Mott-Hubbard landscape in infinite-layer nickelates. arXiv: [2005.02847](#)
- 104 Chen C T, Sette F, Ma Y, et al. Electronic states in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ probed by soft-X-ray absorption. *Phys Rev Lett*, 1991, 66: 104–107
- 105 Rossi M, Lu H, Nag A, et al. Orbital and spin character of doped carriers in infinite-layer nickelates. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2021, 118: e2007683118, arXiv: [2011.00595](#)
- 106 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](#)
- 107 Tsuei C C, Kirtley J R. Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Rev Mod Phys*, 2000, 72: 969–1016
- 108 Tsuei C C, Kirtley J R, Chi C C, et al. Pairing symmetry and flux quantization in a tricrystal superconducting ring of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys Rev Lett*, 1994, 73: 593–596
- 109 Gu Q, Li Y, Wan S, et al. Single particle tunneling spectrum of superconducting $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ thin films. *Nat Commun*, 2020, 11: 6027
- 110 Wang B Y, Li D, Goodge B H, et al. Isotropic Pauli-limited superconductivity in the infinite-layer nickelate $\text{Nd}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{NiO}_2$. *Nat Phys*, 2021. arXiv: [2012.06560](#)
- 111 Xiang Y, Li Q, Li Y, et al. Magnetic transport properties of superconducting $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_2$ thin films. arXiv: [2007.04884](#)
- 112 Helfand E, Werthamer N R. Temperature and purity dependence of the superconducting critical field, H_{c2} . II. *Phys Rev*, 1966, 147: 288–294
- 113 Werthamer N R, Helfand E, Hohenberg P C. Temperature and purity dependence of the superconducting critical field, H_{c2} . III. Electron spin and spin-orbit effects. *Phys Rev*, 1966, 147: 295–302
- 114 Mannhart J, Chaudhari P, Dimos D, et al. Critical currents in [001] grains and across their tilt boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films. *Phys Rev Lett*, 1988, 61: 2476–2479
- 115 Braicovich L, Ament L J P, Bisogni V, et al. Dispersion of magnetic excitations in the cuprate La_2CuO_4 and CaCuO_2 compounds measured using resonant X-ray scattering. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 167401
- 116 Le Tacon M, Ghiringhelli G, Chaloupka J, et al. Intense paramagnon excitations in a large family of high-temperature superconductors. *Nat Phys*, 2011, 7: 725–730, arXiv: [1106.2641](#)
- 117 Dean M P M, Dellea G, Springell R S, et al. Persistence of magnetic excitations in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ from the undoped insulator to the heavily overdoped non-superconducting metal. *Nat Mater*, 2013, 12: 1019–1023, arXiv: [1303.5359](#)
- 118 Minola M, Lu Y, Peng Y Y, et al. Crossover from collective to incoherent spin excitations in superconducting cuprates probed by detuned resonant inelastic X-ray scattering. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 097001, arXiv: [1708.00663](#)
- 119 Frano A, Schierle E, Haverkort M W, et al. Orbital control of noncollinear magnetic order in nickel oxide heterostructures. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 106804, arXiv: [1304.1469](#)

- 120 Catalano S, Gibert M, Bisogni V, et al. Tailoring the electronic transitions of NdNiO₃ films through (111)_{pc} oriented interfaces. *APL Mater*, 2015, 3: 062506, arXiv: [1505.00652](#)
- 121 Gibert M, Viret M, Zubko P, et al. Interlayer coupling through a dimensionality-induced magnetic state. *Nat Commun*, 2016, 7: 11227
- 122 Basov D N, Chubukov A V. Manifesto for a higher T_c . *Nat Phys*, 2011, 7: 272–276
- 123 Zaanen J, Sawatzky G A, Allen J W. Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds. *Phys Rev Lett*, 1985, 55: 418–421
- 124 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](#)
- 125 Li Z, Guo W, Zhang T T, et al. Epitaxial growth and electronic structure of Ruddlesden-Popper nickelates (La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}, $n = 1-5$). *APL Mater*, 2020, 8: 091112

The discovery and research progress of the nickelate superconductors

LI DanFeng^{*}

Department of Physics, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China

The discovery of the nickelate superconductors has motivated the search for new unconventional superconductors, analogous to cuprates and spurred the revolving interest on the mechanism of high-temperature superconductivity, with the focus on the relationship between the crystal structure and the detailed electronic structure. This article briefly reviews the discovery of the nickelate superconductors with the infinite-layer structure, the on-going experimental efforts, and the evolving understanding of the physics on this new superconducting system. It also discusses the open questions regarding (but not limited to) the exploration of a whole family of nickelate superconductors, materials growth issues, physics problems, and immediate research topics/directions in this new field.

nickelate superconductors, infinite layer nickelate, electronic structure, superconducting phase diagram, transport properties

PACS: 74.78.-w, 74.70.-b, 74.72.-h, 74.25.Dw, 71.27.+a

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0396](#)