

专题: 镍基超导研究进展

# 三种原位原子氢还原手段对无限层 镍氧化物超导体的优化\*

郭楠 安志彤 陈志辉 丁翔 李迟昊 樊钰 徐海超 彭瑞†

(复旦大学应用表面物理全国重点实验室, 先进材料实验室, 上海 200433)

(2025年7月9日收到; 2025年9月9日收到修改稿)

近年来, 无限层镍氧化物薄膜作为首个实现超导电性的镍氧化物体系, 引起研究者广泛关注. 该材料通过将钙钛矿结构前驱体去除顶角氧获得. 传统的  $\text{CaH}_2$  封管还原法虽简单有效, 但属于非原位手段且容易造成表面非晶化, 不适用于表面敏感实验的研究. 为了解决该问题, 本文在超高真空腔体中建立了3种不同的原位原子氢还原方式(科研用射频等离子体裂解源、工业用射频等离子体裂解源和热裂解源), 系统探索各自的最优还原条件, 并比较不同还原方式对薄膜表面形貌和超导转变温度等性质的影响. 多种原位还原方式的优化和对比对于进一步提升无限层镍氧化物的表面质量及超导性能至关重要. 结果表明, 3种原位手段在降低薄膜表面粗糙度方面相比于  $\text{CaH}_2$  还原表现出优势, 工业用射频等离子体裂解源和热裂解源可实现优于  $\text{CaH}_2$  的超导性能. 研究还系统介绍了各还原方式的参数优化结果, 为实现高质量无限层镍氧化物薄膜的可控还原提供了重要参考.

**关键词:** 无限层镍氧化物超导, 非常规超导体, 原位原子氢还原**PACS:** 74.78.-w, 92.20.cj**DOI:** 10.7498/aps.74.20250903**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250903

## 1 引言

在高温超导的研究中, 对铜基超导体和铁基超导体两大类高温超导材料的对比研究, 丰富了研究人员对高温超导机制的认识, 而寻找到新一类的高温超导材料, 将为检验高温超导的规律提供重要依据. 在铜氧化物超导体中, 一般认为促成高温超导的关键因素包括: 以  $\text{CuO}_2$  面为基本单元的准二维层状晶体结构和接近  $3d^9$  的电子填充数<sup>[1,2]</sup>. 镍(Ni)元素因其在元素周期表中紧邻铜(Cu)元素而备受关注, 研究者们期望寻找或构建具有与铜基超导相似晶体结构和电子结构的镍氧化物体系, 如能实现超导电性, 可以研究其电子结构与铜基超导的

异同点, 探寻高温超导的关键要素. 早在1999年, 理论就提出无限层镍氧化物(如  $\text{LaNiO}_2$  等)可能是类似于铜基超导的材料, 有望成为新一类高温超导材<sup>[3,4]</sup>. 经过近二十年的探索, 终于在2019年, 李丹枫等<sup>[5-7]</sup>首次在Sr掺杂的无限层镍氧化物  $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$  薄膜中观测到了超导电性, 标志着镍基超导时代的到来<sup>[8]</sup>. 无限层镍氧化物  $R\text{NiO}_2$  (112相, 其中  $R$  为稀土元素) 可视为  $R_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{2n+2}$  系列的极限情形(当  $n \rightarrow \infty$ ), 其晶体结构中  $\text{NiO}_2$  层呈现出与铜氧化物中  $\text{CuO}_2$  层类似的方平面结构(square planer structure), 在理论上具有和铜氧化物相同的层状晶体结构和接近  $3d^9$  轨道电子填充数. 然而, 实际的电子结构、超导能隙结构、伴随超导的有序相等, 是否与铜基超导类似, 这依赖

\* 国家自然科学基金(批准号: 92477206, 12274085)和国家重点研发计划(批准号: 2023YFA1406300)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: pengrui@fudan.edu.cn

于实验手段的验证.

角分辨光电子能谱 (ARPES) 可直接探测能带结构和超导能隙, 是检验其类铜基超导行为的关键技术. 由于该技术对表面的清洁性、平整度及晶体质量要求极高, 如何制备适合 ARPES 研究的无限层镍基超导样品是一个难题. 与铜氧化物相比, 无限层镍基超导材料目前尚无法直接生长获得, 而需由钙钛矿结构的前驱体  $RNiO_3$  (113 相) 经局部规整还原后制得<sup>[9-13]</sup>. 并且在块体形式的 112 相中尚未实现超导, 因此无法通过解离块体的方式进行 ARPES 实验<sup>[14,15]</sup>. 在还原过程中, 需去除钙钛矿结构中  $NiO_6$  八面体的顶角氧, 同时保留面内氧, 从而形成具有平整  $NiO_2$  面的无限层结构<sup>[16,17]</sup>. 在早期的研究中<sup>[8]</sup>, 通常采用的是一种非原位的低温化学还原方法: 将  $CaH_2$  粉末作为还原剂与铝箔包裹的  $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_3$  薄膜混合并真空密封于石英管中, 在 260—280 °C 下加热 4—6 h 以完成还原. 尽管该方法成功制备了首个超导样品, 但由于非原位的缘故, 还原过程中薄膜表面不可避免地接触空气, 导致表面质量难以满足如 ARPES 和扫描隧道显微镜 (STM) 等表面敏感测量技术的需求. 由于该类电子结构测量实验的长期缺乏, 大大限制了对镍基超导的理解. 实现原位还原并同时保持薄膜优良的表面与晶体结构, 是进行 ARPES 和 STM 实验的关键一步. 这将有助于高分辨观测材料的能带结构、电子态分布和超导能隙特征, 为深入理解无限层镍氧化物超导性的起源提供重要支撑.

如何实现 113 相向 112 相转变, 并避免薄膜表面退化和接触杂质气体, 成为限制电子结构研究的关键问题, 也促使研究者开展对原位还原技术的广泛探索. 例如, 有研究尝试在前驱体薄膜表面沉积金属铝薄层, 将其作为吸氧层来实现由 113 相向 112 相的转变<sup>[18,19]</sup>. 然而, 因金属铝覆盖层本身对出射光电子的阻挡, 依然不适用于 ARPES 等测量. 最近, Ding 等<sup>[20]</sup>、Parzyck 等<sup>[21]</sup> 和 Sun 等<sup>[22]</sup> 同期报道了两种不同的原子氢原位还原法, 利用原子氢的高反应活性, 在超高真空环境中实现对 113 相的顶角氧脱嵌, 成功制备出无限层镍基超导薄膜. 目前已有两种原子氢的产生方式: Parzyck 等<sup>[21]</sup> 和 Sun 等<sup>[22]</sup> 采用热裂解法, 通过高温金属丝 (如钨丝) 将  $H_2$  分子裂解为原子氢; Ding 等<sup>[20]</sup> 则采用等离子体裂解法, 通过射频源形成等离子体, 包括带电粒子和中性的原子氢部分. 为避免高能带电粒

子可能对薄膜表面造成刻蚀与损伤, 我们采用配有扩散板设计的科研用射频等离子体源, 并在灯管前端加入金属遮挡板以屏蔽带电粒子, 从而实现薄膜温和且有效的还原处理. 所得薄膜不仅实现了充分的局部规整化还原反应, 而且在反应最为剧烈的表面, 仍然保持单晶性和原子级平整的表面形貌<sup>[20]</sup>. 得益于此, 我们首次实现了对无限层镍基超导薄膜  $(La, Ca)NiO_2$  及其母体  $LaNiO_2$  的电子结构测量<sup>[20,23]</sup>, 清晰地观察到类似铜氧化物的能带结构特征. 然而, 实验也显示出该体系具有不可忽略的自掺杂效应, 且其超导态对应的是一种高度空穴掺杂的电子结构, 这与铜氧化物存在明显差异. 这些特征对理解无限层镍氧化物的电子结构及其与超导性的关系打下了重要的基础.

上述结果表明, 原子氢还原法具有优异的可控性与还原均匀性, 在提升薄膜表面质量和洁净度方面表现出明显优势, 成为表面敏感表征的重要前提. 然而, 目前的 ARPES 研究均是在较高的光子能量下进行<sup>[20,23]</sup>, 其能量和动量分辨率存在一定限制, 且目前的 ARPES 数据质量仍然有较大的提升空间, 费米能量附近的谱重较弱<sup>[20,23]</sup>. 如果想要对无限层镍氧化物材料的性质进行更深入的研究, 比如研究超导能隙大小及其对称性、可能存在的赝能隙结构以及能带重整化等性质, 则要求进一步提升样品的表面质量, 并采用更低的光子能量以达到更好的能量和动量分辨率. 此外, 由于较低光子能量激发出的光电子具有较低动能, 其平均自由程有限, 从而使 ARPES 探测更局限于样品表面区域, 即使在极低动能区 (如 7 eV) 光电子平均自由程可能略有回升, 但整体仍主要反映近表面电子结构, 因此也对薄膜表面的平整度和洁净度提出了更高要求. 为了获得高质量的 ARPES 数据, 提升无限层镍氧化物薄膜的表面质量与均匀性、优化其超导性能, 成为不可或缺的前提. 当既有方法在具体体系中已趋近优化极限时, 探索更丰富的原位还原方式有望进一步提升样品质量, 提供新的突破口. 多种还原方法的探索不仅是提升样品表征质量的技术需求, 更是深入揭示无限层镍氧化物电子结构本征特征、厘清其超导机制的基础保障. 不同的还原方法需要对应的细致优化, 进而在最优条件下比较其还原效果.

之前的研究表明, 不同的还原程度会显著改变薄膜的物理性质: 以  $Nd_{0.8}Sr_{0.2}NiO_2$  为例, 通过系

统控制还原时长来控制还原程度的研究发现,随着还原程度不同而显著改变的薄膜特性包括薄膜的超导转变温度  $T_c$ ,  $c$  轴晶格常数以及 Ni 3d 轨道的极化程度<sup>[24]</sup>. 随着还原程度的优化,还原后样品的  $c$  轴晶格常数逐渐减小,表明晶体场环境更接近理想的方平面构型<sup>[25]</sup>,同时在全最优还原条件下,薄膜展现出最高的超导转变温度, XAS 测量结果也显示 Ni 的 3d 轨道极化最强;当还原不足或过度还原时,不仅  $c$  轴常数增大,轨道极化减弱,超导  $T_c$  也会随之减小<sup>[26,27]</sup>. 由此可见,在不同的原位还原方式下,结合  $c$  晶格常数的表征和表面形貌的表征,寻找合适的还原方法与参数,成为制备高质量无限层镍氧化物超导薄膜的关键环节<sup>[28]</sup>.

基于上述背景,本文探索了 3 种不同的原子氢产生方式还原制备无限层镍氧化物薄膜的过程: 科研用射频等离子体裂解源(后简称科研用等离子体源)、工业用射频等离子体裂解源(后简称工业用等离子体源),以及热裂解源. 为了进一步提升薄膜的超导性能与表面平整度,本文系统对比了这 3 种原子氢来源在还原效率、表面质量、超导性能等方面的差异与优势. 通过电输运测量、X 射线衍射 (XRD) 和原子力显微镜 (AFM) 等技术对不同方式还原后的最优样品进行系统表征. 实验结果显示,通过 3 种原位原子氢还原方法,均可通过系统优化获得超导转变清晰、表面形貌优良的无限层镍氧化物薄膜,而更高效的产氢方式(工业用等离子体源和热裂解源)有助于在更温和的温度条件下实现充分还原,可提升样品的超导性能并降低表面粗糙度,为后续的高分辨 ARPES 研究与能隙测量提供了新的原位还原方法和最优条件.

## 2 还原装置介绍

本研究中使用的科研用等离子体源、工业用等离子体源,以及热裂解源,虽然在功能上均可用于提供高纯度的原子氢以实现前驱体薄膜的还原处理,但其工作原理或运行参数范围存在不同,选择合适的设备对于获得高质量的无限层镍氧化物薄膜至关重要.

科研与工业常用的等离子体源通常基于射频激发原理,其核心机制是利用射频电场激发氢气形成等离子体. 具体来说,氢气被引入到一个由射频

线圈环绕的放电室中,当射频电源通电后,线圈中产生交变磁场,进一步在放电区域内感应出环形电场. 该电场驱动电子运动,与氢气分子碰撞引发电子,最终形成等离子体状态. 初始的自由电子可能来源于热电子发射或背景辐射等过程,一旦形成初始电离,电子通过加速与碰撞引发雪崩式电离过程,使气体迅速转变为含有原子氢的等离子体. 一旦等离子体建立,系统可维持稳定放电并持续产生原子氢<sup>[29]</sup>. 为降低等离子体中带电粒子对薄膜表面造成的损伤,等离子体源放电室的末端设置了扩散板,利用其亚毫米量级的小孔结构,使离子在通过孔道过程中发生多次碰撞和部分电中和,从而提升中性粒子的比例,降低高能离子的直接轰击对样品表面产生的不利影响.

在这种等离子体装置中,产氢效率受到两个关键因素的共同影响,即射频功率与氢气流量,但这两者的调节并不独立,而应该相互匹配<sup>[30,31]</sup>. 在固定射频功率下,如果氢气流量过大,会稀释等离子体中电子的平均能量,从而降低气体的电离率,或者改变等离子体的阻抗,使实际传输到等离子体的功率减小,最终出现放电不稳定或等离子体“熄灭”的现象;相反,如果氢气流量过低,则反应气体不足,也会限制原子氢的产量. 因此,在实际操作中,需根据不同设备的射频耦合效率和放电腔体体积等因素,匹配设定合理的射频功率与氢气流量参数,以获得理想且稳定的原子氢通量.

科研用等离子体源设计紧凑,射频功率上限为 200 W,适合用于中低通量的实验研究;而工业用等离子体源则拥有更大的放电腔体、更强的冷却能力和更高的射频耦合效率,其最大工作功率可达 500 W,产生的原子氢通量密度最高可达约  $1 \times 10^{16}$  atoms/(cm<sup>2</sup>·s). 经光谱仪测量 656.3 nm 发射线的强度估计,本文使用的工业用等离子体源可产生的原子氢通量密度约为科研用等离子体源的 1.5 倍以上. 通过提升产氢量,有望降低还原温度,从而在更温和的条件下实现还原过程,减少杂质相的产生,并提升表面质量.

热裂解源利用纯热能对氢气进行分子裂解,该设备通过将氢气导入被钨丝包裹的毛细管中,并将钨丝加热至 1800—2500 °C,在高温条件下使氢分子在毛细管内发生热解反应,转化为单原子态的氢原子束流. 生成几乎不含高能离子的较高纯度的原子氢,原子氢通量密度最高可达约  $1 \times 10^{16}$

atoms/(cm<sup>2</sup>·s), 高于科研用等离子体源, 与工业用等离子体源相同. 毛细管的直径通常较小, 气体在其中以分子流形式流动, 保证了氢气在高温区内具有足够长的驻留时间, 有助于裂解过程的充分进行<sup>[32]</sup>. 热裂解源的产氢效率主要受到两个因素的制约: 灯丝温度 (灯丝加热功率) 和氢气流量, 原子氢通量总体上与灯丝加热功率和氢气流量成正比关系<sup>[32]</sup>. 但在实际实验中, 过高的灯丝温度会显著加速钨丝蒸发, 缩短其使用寿命, 并可能引入金属污染, 并且灯丝的热辐射会导致腔体其他部分的温度上升, 影响样品的温度控制; 而氢气流量过大则会影响系统真空度, 降低裂解效率, 甚至带来安全隐患. 因此, 热裂解源的优化并非一味追求高温高流量, 而是需在热效率、裂解充分性与实验环境兼容性之间取得平衡.

本研究在两套独立的真空系统中集成三类原位氢源. 科研用等离子体源集成至一套脉冲激光沉积 (PLD) 系统中 (图 1(a)), 以实现镍氧化物薄膜的原位原子氢还原处理. 在该系统中, 样品垂直向下放置, 等离子体源从下方斜向上朝样品发射原子氢, 通入等离子体源的氢气流量由气体流量计来控制. 实验发现, 尽管扩散板的设计已经使等离子体源主要输出中性原子氢, 但其中仍不可避免地混

杂少量能量较高的粒子, 其对样品表面存在局部轰击效应, 会导致样品在反射高能电子衍射 (RHEED) 表征下衍射图样减弱或消失<sup>[20]</sup>. 因此, 我们在样品与原子氢源之间加入了金属掩模版, 通过一定程度的物理遮蔽来进一步提升还原过程的温和性, 加入金属挡板后还原薄膜的 RHEED 图样明显更加清晰和锐利. 此外, 从样品背面引入红外激光加热, 并通过另一束红外激光从样品背面实时监控温度, 对加热激光的功率进行 PID 控制, 确保还原反应在受控的温度条件下顺利进行.

工业用等离子体源与热裂解源则安装于另一套高真空反应腔体中 (图 1(b)), 用于探索不同类型原子氢源在原位还原过程中的适用性. 该系统中样品垂直放置于样品架上, 原子氢源分别位于样品的正下方 (工业等离子体源) 和斜上方 (热裂解源), 这两种原子氢源的氢气流量分别由气体流量计和泄漏阀来控制. 由于在该系统中, 等离子体源的原子氢发射方向与样品表面几乎平行, 带电粒子在束流中对样品造成的垂直轰击较为有限, 因此在该系统中未额外设置遮挡装置. 与科研型系统类似, 我们在该系统中也设置红外激光加热器, 用于在还原过程中稳定控制样品温度.

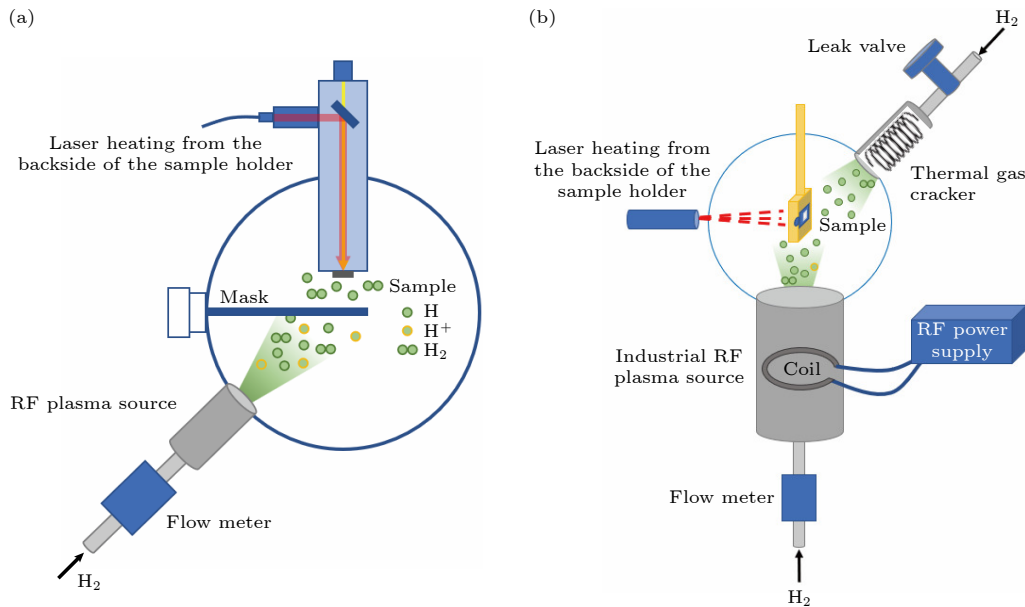


图 1 还原装置示意图 (a) 集成在 PLD 腔体的科研用射频等离子体源示意图; (b) 集成在另一套腔体的工业用等离子体源和热裂解源示意图

Fig. 1. Schematic diagrams of the reduction setups: (a) Schematic of the lab-based RF plasma source integrated into the PLD chamber; (b) schematic of the industrial RF plasma source and the thermal gas cracker integrated into a separate chamber.

### 3 结果与讨论

基于前文描述的优化原则, 本研究针对 3 种不同的还原方式 (科研用等离子体源、工业用等离子体源和热裂解源) 分别开展了系统的还原条件优化实验. 在下文实验样品编号中, 不同的数字代表不同的前驱体样品, 而相同数字后的 a, b, c 等字母代表同一块前驱体样品切成的不同小块. 同时, 为了便于区分前驱体的化学成分掺杂情况, 编号中的首字母具有特定含义: L 代表未掺杂的  $\text{LaNiO}_3$ , S 代表 20% Sr 掺杂的  $\text{LaNiO}_3$ , C 代表 20% Ca 掺杂的  $\text{LaNiO}_3$ , 比如 S1a 代表编号为 1 的  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$

样品切成小块后的 a 部分, 而 S1b 则为同一块  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$  样品切开后的 b 部分. 这种编号体系使得后续数据分析和对比更加条理清晰, 便于追踪不同掺杂和还原条件对薄膜性质的具体影响.

#### 3.1 科研用等离子体源还原优化

图 2 为科研用射频等离子体源还原条件的优化结果. 首先, 在射频源的功率上限 200 W 的条件下, 找到可使等离子体源长期保持稳定放电的氢气流量, 最终确定该氢气流量大小为 3 mL/min (标准状态), 此时腔体的真空约为  $1 \times 10^{-5}$  mbar. 接着, 在固定这一射频功率和氢气流量条件的情况下, 寻找合适的还原温度范围和还原时长. 在此

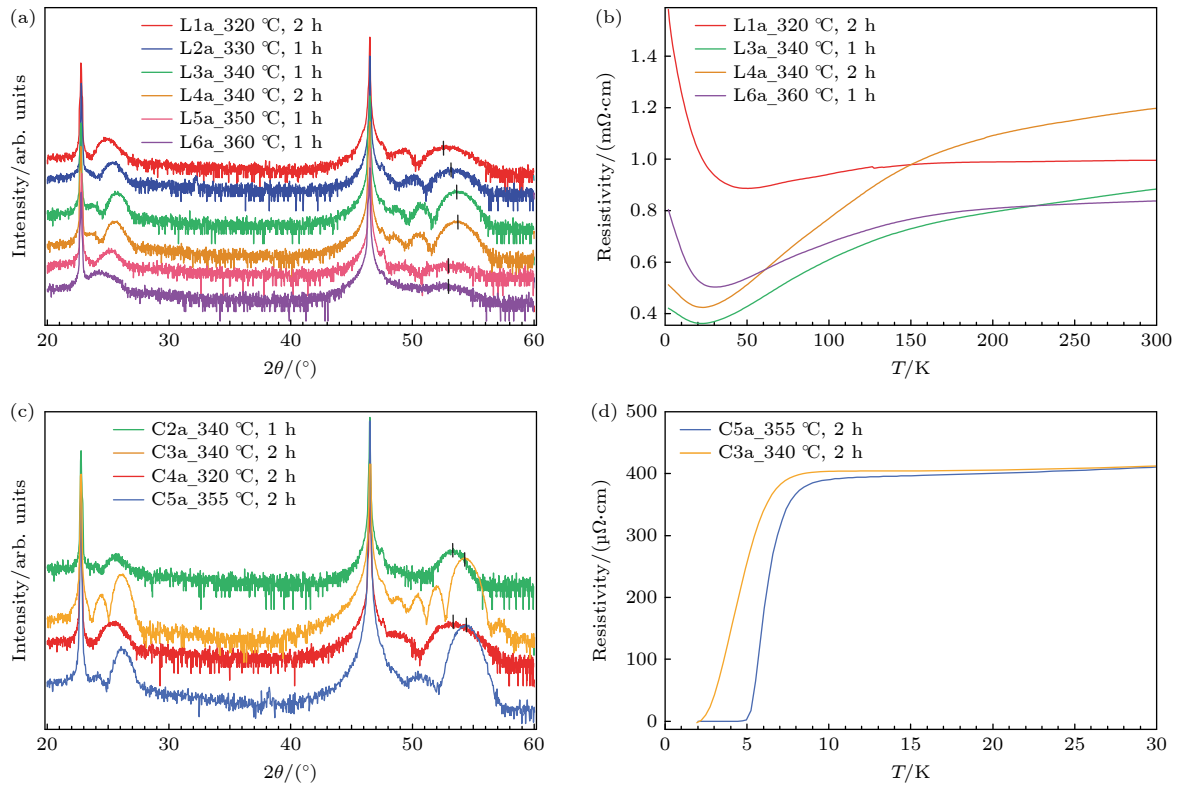


图 2 科研用等离子体源还原条件的优化过程 (a) 采用  $\text{LaNiO}_3$  样品, 固定射频功率为 200 W、氢气流量为 3 mL/min (标准状态) 的条件下, 优化还原温度和还原时长所得的 XRD  $\theta-2\theta$  扫描结果; (b) 与图 (a) 相同的条件优化结果对应的电阻率-温度曲线, 其中还原条件并非最优的 L2a 与 L5a 未进行电阻率-温度的测试, 但图中已经包含更加欠还原的 L1a 和更加过还原的 L6a 的电阻数据, 可以反映从最欠还原到过还原样品的电阻行为的整体演化; (c) 采用  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_3$  样品, 固定射频功率为 200 W、氢气流量为 3 mL/min (标准状态) 的条件下, 优化还原温度和还原时长所得的 XRD  $\theta-2\theta$  扫描结果; (d) 科研用等离子体源最优还原条件 355 °C 与 340 °C 条件下还原的电阻率-温度曲线对比

Fig. 2. Optimization process of reduction conditions using a lab-based RF plasma source: (a) XRD  $\theta-2\theta$  scan results for optimizing the reduction temperature and reduction time using  $\text{LaNiO}_3$  samples under fixed conditions, RF power of 200 W,  $\text{H}_2$  flow rate of 3 mL/min (stand conditions); (b) corresponding resistivity-temperature curve under the same conditions as in panel (a), resistivity-temperature data for L2a and L5a were not measured due to the XRD result; however, data from L1a (more under-reduced) and L6a (more over-reduced) capture the overall evolution of resistivity from the most under- to the most over-reduced state; (c) XRD  $\theta-2\theta$  scan results for optimizing the reduction temperature and reduction time using  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{NiO}_3$  samples under fixed conditions: RF power of 200 W,  $\text{H}_2$  flow rate of 3 mL/min (stand conditions); (d) resistivity-temperature curve under the optimal reduction condition (355 °C) and 340 °C using the lab-based RF plasma source.

之前,我们摸索出使用  $\text{CaH}_2$  粉末还原未掺杂  $\text{LaNiO}_3$  的最优条件为: 在  $340\text{ }^\circ\text{C}$  温度下, 还原  $1\text{ h}$ . 因此, 在该条件附近, 开始尝试对科研用原子氢还原条件的优化(图 2(a)).

首先尝试略低于  $340\text{ }^\circ\text{C}$  的还原温度, 根据还原后的 XRD 结果可以发现, 无论是在  $320\text{ }^\circ\text{C}$  还原  $2\text{ h}$ , 或是在  $330\text{ }^\circ\text{C}$  还原  $1\text{ h}$ , 薄膜衍射峰都较宽, 且强度较弱, 峰位位于  $113$  相和  $112$  相之间, 表明样品可能还原不足. 于是, 继续提高还原温度至  $340\text{ }^\circ\text{C}$ , 此时发现形成了较窄的  $112$  相薄膜衍射峰, 且在主衍射峰周围出现了清晰的干涉条纹, 表明还原后的薄膜表面比较平整, 晶体质量较好, 同时注意到, 当还原时长为  $1\text{ h}$ , 薄膜衍射峰相对于还原时长为  $2\text{ h}$  的略微靠右, 并且还原  $1\text{ h}$  的样品整体电阻率低于还原  $2\text{ h}$  的样品(图 2(b)), 这说明  $1\text{ h}$  的还原条件更接近于  $\text{LaNiO}_3$  的最优还原条件. 接着, 在保持还原时长都为  $1\text{ h}$  的情况下, 进一步提高还原温度至  $350\text{ }^\circ\text{C}$  和  $360\text{ }^\circ\text{C}$ , 发现薄膜衍射峰明显变宽, 几乎消失不见, 这说明高于  $340\text{ }^\circ\text{C}$  的还原温度可能带来了副反应, 薄膜晶格结构被破坏, 晶体质量变差.

由这一系列的对比, 可以确定使用科研用射频等离子体源还原  $\text{LaNiO}_3$  的最优条件为射频功率  $200\text{ W}$ , 氢气流量  $3\text{ mL/min}$  (标准状态), 样品温度  $340\text{ }^\circ\text{C}$ , 还原时长  $1\text{ h}$ .

为了验证掺杂样品的还原条件是否与未掺杂样品相同, 以  $20\%$   $\text{Ca}$  掺杂的  $\text{LaNiO}_3$  薄膜为例(图 2(c)), 首先在与未掺杂样品相同的条件下进行原位还原, 随后将还原时间延长至  $2\text{ h}$ , 结果发现其 XRD 主衍射峰相较于仅还原  $1\text{ h}$  的样品明显右移, 且峰强有明显提升, 干涉条纹也更加清晰, 表明薄膜的结晶性和界面清晰度有所提升. 在此基础上, 我们尝试降低还原温度至  $320\text{ }^\circ\text{C}$ , 发现 XRD 衍射峰变宽并左移, 且峰形与未掺杂  $\text{LaNiO}_3$  薄膜在相同温度欠还原状态下的峰形相似, 说明薄膜处于欠还原状态. 进一步将还原温度提升至  $355\text{ }^\circ\text{C}$  后, 薄膜的 XRD 衍射峰峰形与  $340\text{ }^\circ\text{C}$  还原时类似, 但超导转变更加锐利(图 2(c), (d)), 在  $20\%$   $\text{Sr}$  掺杂的样品中, 相同的还原条件也可以还原出超导的样品, 说明射频功率  $200\text{ W}$ , 氢气流量  $3\text{ mL/min}$  (标准状态), 还原温度  $355\text{ }^\circ\text{C}$ , 还原时长  $2\text{ h}$  是科研用等离子体源还原掺杂镍氧化物样品的普适条件.

### 3.2 工业用等离子体源还原优化

图 3 为工业用等离子体源还原条件的优化过程. 首先, 在接近射频功率上限的条件下(输出功率  $480\text{ W}$ , 氢气流量  $2\text{ mL/min}$  (标准状态), 对应腔体气压约为  $3.2 \times 10^{-5}\text{ mbar}$ ), 探索合适的还原温度范围. 如图 3(a), (b) 所示, 分别在  $280\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $330\text{ }^\circ\text{C}$  和  $380\text{ }^\circ\text{C}$  下还原  $1.5\text{ h}$  的样品进行 XRD 和电输运测量. 随着还原温度从  $280\text{ }^\circ\text{C}$  提升至  $330\text{ }^\circ\text{C}$ , 薄膜的 XRD 峰位微弱右移, 表明还原反应更加充分, 而当还原温度进一步升高至  $380\text{ }^\circ\text{C}$  时, 薄膜的 XRD 峰位反而略微左移. 从电输运结果来看(图 3(b)),  $280\text{ }^\circ\text{C}$  还原后的样品低温下表现为弱绝缘态;  $330\text{ }^\circ\text{C}$  还原后, 样品的电阻率在约  $5\text{ K}$  处开始下降, 但并未实现超导零电阻; 而  $380\text{ }^\circ\text{C}$  还原后样品的电阻率大幅上升, 并出现先上升后下降的电阻率行为, 同时在 XRD 结果中  $2\theta \approx 29^\circ$  处出现一杂峰(图 3(a)), 可能是还原温度过高导致出现了杂相.

为避免杂相的形成, 接下来在  $280\text{--}330\text{ }^\circ\text{C}$  温度范围内进一步细化对还原温度的优化, 并延长还原时间至  $2\text{ h}$ , 使还原更加充分. 对比样品分别在  $290\text{ }^\circ\text{C}$  和  $310\text{ }^\circ\text{C}$  还原的结果(图 3(c), (d)), 二者的 XRD 峰位近似相同, 但  $290\text{ }^\circ\text{C}$  还原的样品为弱绝缘态,  $310\text{ }^\circ\text{C}$  还原的样品在约  $8\text{ K}$  电阻率开始下降, 在约  $5\text{ K}$  处达到超导零电阻.

为进一步提升产氢效率, 即提高射频功率至射频源的上限  $500\text{ W}$ , 相应提高氢气流量至  $2.4\text{ mL/min}$  (标准状态), 反而导致超导零电阻温度的下降以及电阻率的整体提高, 除此之外, 样品电阻率在开始下掉之前略微上升(图 3(f)), 即使 S4a 和 S5a 来自两块不同的前驱体样品, 但这种电阻率上翘的行为在提升功率和流量前的样品均未看到, 因此这种行为应该是还原导致的, 表明样品被过度还原. 因此, 工业用等离子体源的最佳还原条件为: 样品温度  $310\text{ }^\circ\text{C}$ , 还原时长  $2\text{ h}$ , 氢气流量  $2\text{ mL/min}$  (标准状态), 射频功率  $480\text{ W}$ . 相较于科研用等离子体源需  $355\text{ }^\circ\text{C}$  的还原温度, 该方案成功实现了在更温和条件下的有效还原, 达成了我们预期通过提高产氢效率降低还原温度的目标.

### 3.3 热裂解源还原优化

图 4 给出了热裂解源还原条件的优化过程. 初始采用较温和的还原条件: 样品温度  $310\text{ }^\circ\text{C}$ , 还原

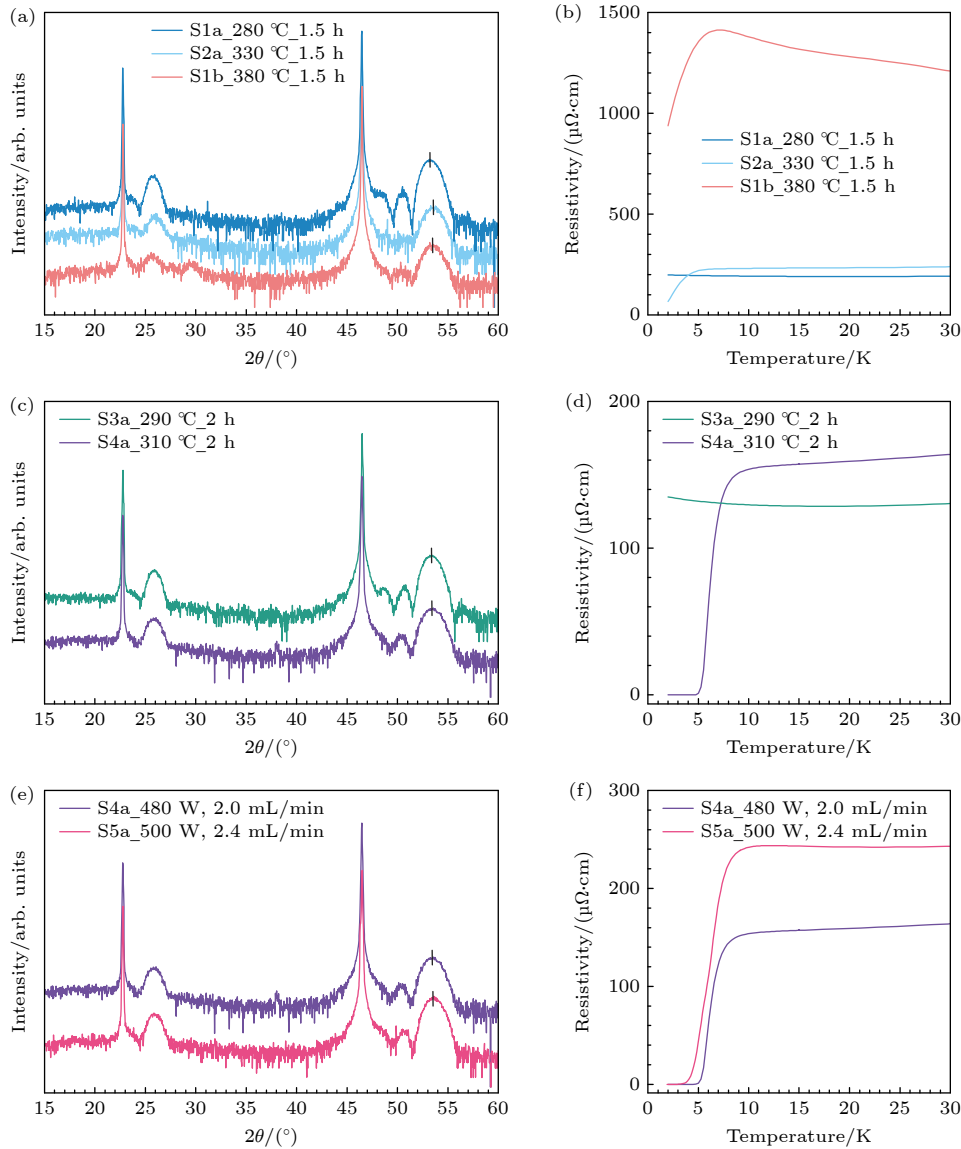


图3 工业用等离子体源还原条件的优化结果 (a) 在固定射频功率为480 W、氢气流量为2 mL/min(标准状态)、还原时间为1.5 h的条件下,优化还原温度所得的XRD  $\theta$ - $2\theta$ 扫描结果;(b) 与图(a)相同的条件优化结果对应的电阻率-温度曲线;(c) 在延长还原时间至2 h、其余参数不变(射频功率480 W、氢气流量2 mL/min(标准状态))条件下,进一步优化还原温度所得的XRD  $\theta$ - $2\theta$ 扫描结果;(d) 与图(c)相同的条件优化结果对应的电阻率-温度曲线;(e) 在固定样品温度为310  $^{\circ}$ C、还原时间为2 h的条件下,优化射频功率与氢气流量所得的XRD  $\theta$ - $2\theta$ 扫描结果;(f) 与图(e)相同的条件优化结果对应的电阻率-温度曲线

Fig. 3. Optimization process of reduction conditions using an industrial RF plasma source: (a) XRD  $\theta$ - $2\theta$  scan results for optimizing the reduction temperature under fixed conditions, RF power of 480 W,  $H_2$  flow rate of 2 mL/min(stand conditions), and reduction time of 1.5 h; (b) corresponding resistivity-temperature curve under the same conditions as in panel (a); (c) XRD  $\theta$ - $2\theta$  scan results for further optimization of reduction temperature by extending the reduction time to 2 h, while keeping RF power and  $H_2$  flow rate unchanged (480 W and 2 mL/min (stand conditions), respectively); (d) corresponding resistivity -temperature curve under the same conditions as in panel (c); (e) XRD  $\theta$ - $2\theta$  scan results for optimizing RF power and  $H_2$  flow rate under fixed sample temperature (310  $^{\circ}$ C) and reduction time (2 h); (f) corresponding resistivity-temperature curve under the same conditions as in panel (e).

时长1 h, 氢气气压 $1 \times 10^{-5}$  mbar, 灯丝温度1750  $^{\circ}$ C. 在保持样品温度和氢气气压不变的前提下, 分别提升还原时间至1.5 h以及灯丝温度至1800  $^{\circ}$ C, 结果薄膜的XRD峰位没有明显的变化, 且相对于 $CaH_2$ 还原的薄膜峰位明显更靠左(图4(a)), 说明样品可能欠还原. 随后固定灯丝温度在1750  $^{\circ}$ C,

进一步延长还原时长至2 h, 并将样品温度升高至350  $^{\circ}$ C, 薄膜的XRD峰位仍未出现显著变化(图4(b)), 提示需进一步增强氢原子的还原能力.

为此, 我们尝试升高氢气气压, 以提升热裂解源的产氢效率. 最终, 在样品温度为330  $^{\circ}$ C, 还原时长2 h, 氢气气压 $3 \times 10^{-5}$  mbar, 灯丝温度1750  $^{\circ}$ C

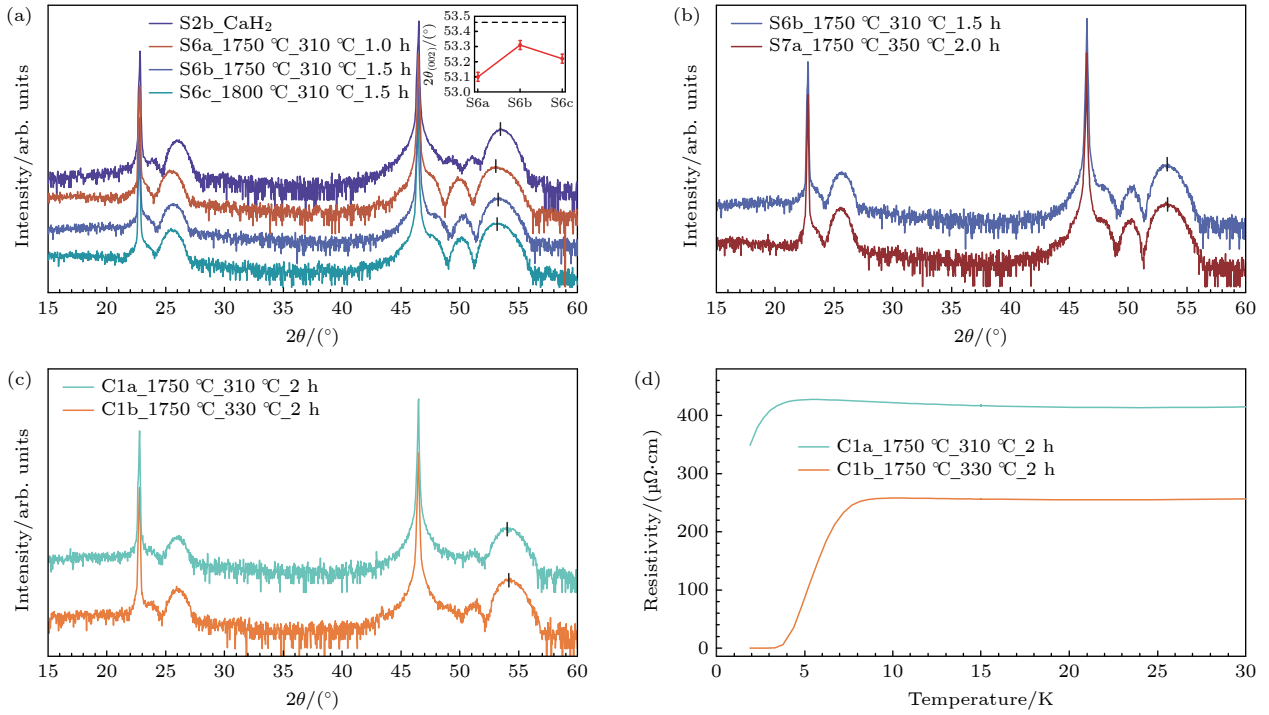


图4 热裂解源还原条件的优化结果 (a) 在固定样品温度 310 °C、氢气气压  $1 \times 10^{-5}$  mbar 的条件下, 优化还原时长和裂解源灯丝温度所得的 XRD  $\theta-2\theta$  扫描结果, 右上角小图为这几块样品的薄膜 XRD 峰位对比, 虚线标示出  $\text{CaH}_2$  还原的薄膜 XRD 峰位, 即期望的 112 相薄膜峰位; (b) 在固定氢气气压  $1 \times 10^{-5}$  mbar、裂解源灯丝温度 1750 °C 的条件下, 优化样品温度和还原时长所得的 XRD  $\theta-2\theta$  扫描结果; (c) 在固定氢气气压  $3 \times 10^{-5}$  mbar、裂解源灯丝温度 1750 °C、还原时长 2 h 的条件下, 进一步优化样品温度所得的 XRD  $\theta-2\theta$  扫描结果; (d) 与图 (c) 相同的条件优化结果对应的电阻率-温度曲线

Fig. 4. Optimization process of reduction conditions using a thermal gas cracker source: (a) XRD  $\theta-2\theta$  scan results for optimizing the reduction time and cracker filament temperature under fixed conditions: sample temperature of 310 °C and hydrogen pressure of  $1 \times 10^{-5}$  mbar, the inset in the upper right corner compares the XRD peak positions of these films, the dashed line indicates the XRD peak position of the  $\text{CaH}_2$ -reduced film, corresponding to the expected 112 phase; (b) XRD  $\theta-2\theta$  scan results for optimizing the sample temperature and reduction time under fixed conditions: hydrogen pressure of  $1 \times 10^{-5}$  mbar and cracker filament temperature of 1750 °C; (c) XRD  $\theta-2\theta$  scan results for further optimization of sample temperature under fixed conditions: hydrogen pressure of  $3 \times 10^{-5}$  mbar, cracker filament temperature of 1750 °C, and reduction time of 2 h; (d) corresponding resistivity-temperature curve under the same conditions as in panel (c).

的条件下, 样品实现了超导, 超导转变温度约为 6 K, 零电阻温度约为 3 K. 如果保持其他条件不变, 仅降低样品温度至 310 °C, 则仅表现出电阻率下降趋势, 无法实现超导零电阻, 且薄膜的 XRD 峰位也相对于 330 °C 还原的略微靠左 (图 4(c), (d)), 表明 310 °C 不足以将样品完全还原.

综合上述, 热裂解源的最佳还原条件为: 样品温度 330 °C, 还原时长 2 h, 氢气气压  $3 \times 10^{-5}$  mbar, 灯丝温度 1750 °C. 这一条件较科研用氢源所需的 355 °C 温度更为温和, 同样达成了通过提升产氢效率降低还原温度的目标.

### 3.4 几种还原方式的对比

将 3 种原子氢产生方式下、在各自最优还原条件下处理的样品, 与采用  $\text{CaH}_2$  还原的样品进行对

比, 其中  $\text{CaH}_2$  还原的样品均采用相同且最优的还原条件还原. 如图 5 所示, 其中, C5a, S4a 和 C1a 分别为用科研用等离子体源、工业用等离子体源与热裂解源还原的样品, C5b, S4a 和 C1b 为对比样品, 且 C5a 与 C5b, S4a 与 S4c, C1a 与 C1b 分别来源于同一块前驱体薄膜, 因此有良好的可比性. 综合比较结果可以发现: 采用科研用和工业用等离子体源还原的薄膜, 其 XRD 峰位均与  $\text{CaH}_2$  还原样品非常接近 (图 5(a), (b)), 热裂解源还原的薄膜 XRD 峰位甚至比  $\text{CaH}_2$  还原样品略微偏右 (图 5(c)). 这表明从晶体结构的角度来看, 3 种原子氢还原的效果与  $\text{CaH}_2$  还原相当, 甚至可以优于后者.

各还原手段在最优还原条件下制备的样品超导性能如图 6 所示, 并与还原条件较为成熟的  $\text{CaH}_2$  还原结果进行对比. 对于来自同一块前驱体的样品,

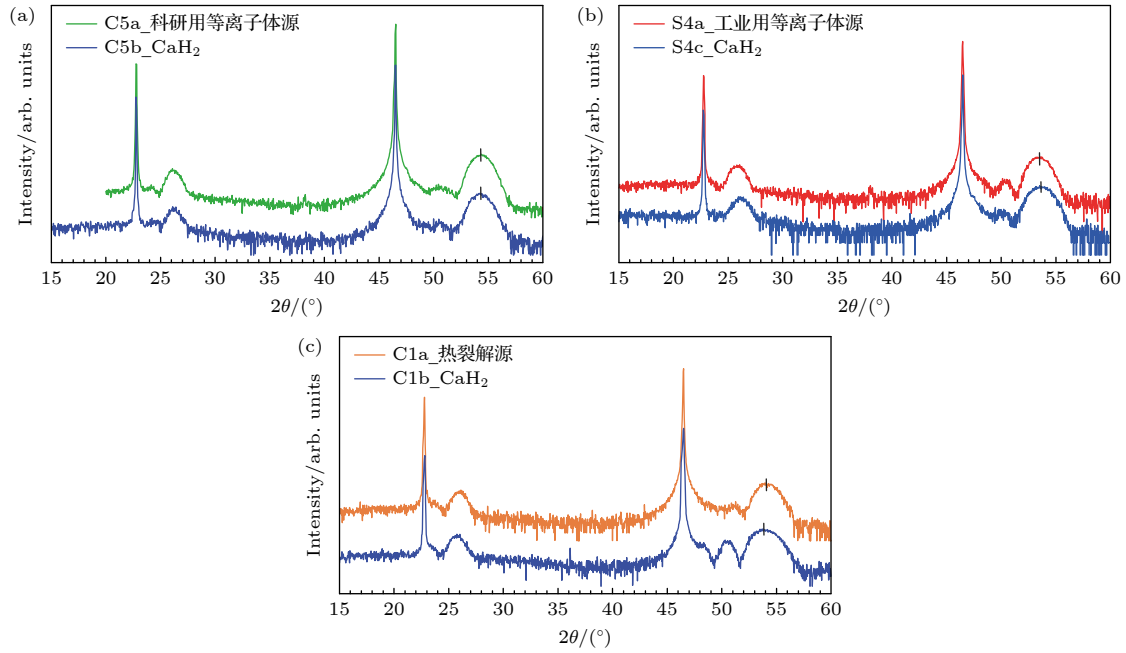


图 5 3 种原子氢产生方式的最优还原条件下, 与  $\text{CaH}_2$  还原样品的 XRD  $\theta-2\theta$  结果对比 (a) 科研用等离子体源最优还原条件与  $\text{CaH}_2$  还原样品 XRD 的  $\theta-2\theta$  扫描结果对比; (b) 工业用等离子体源最优还原条件与  $\text{CaH}_2$  还原样品 XRD 的  $\theta-2\theta$  扫描结果对比; (c) 热裂解源最优还原条件与  $\text{CaH}_2$  还原样品 XRD 的  $\theta-2\theta$  扫描结果对比

Fig. 5. Comparison of XRD  $\theta-2\theta$  scan for the same precursor sample reduced under the optimized conditions of three atomic hydrogen sources and  $\text{CaH}_2$  reduction: (a) XRD  $\theta-2\theta$  comparison between the optimized lab-based RF plasma reduction and  $\text{CaH}_2$  reduction; (b) XRD  $\theta-2\theta$  comparison between the optimized industrial RF plasma reduction and  $\text{CaH}_2$  reduction; (c) XRD  $\theta-2\theta$  comparison between the optimized thermal gas cracker reduction and  $\text{CaH}_2$  reduction.

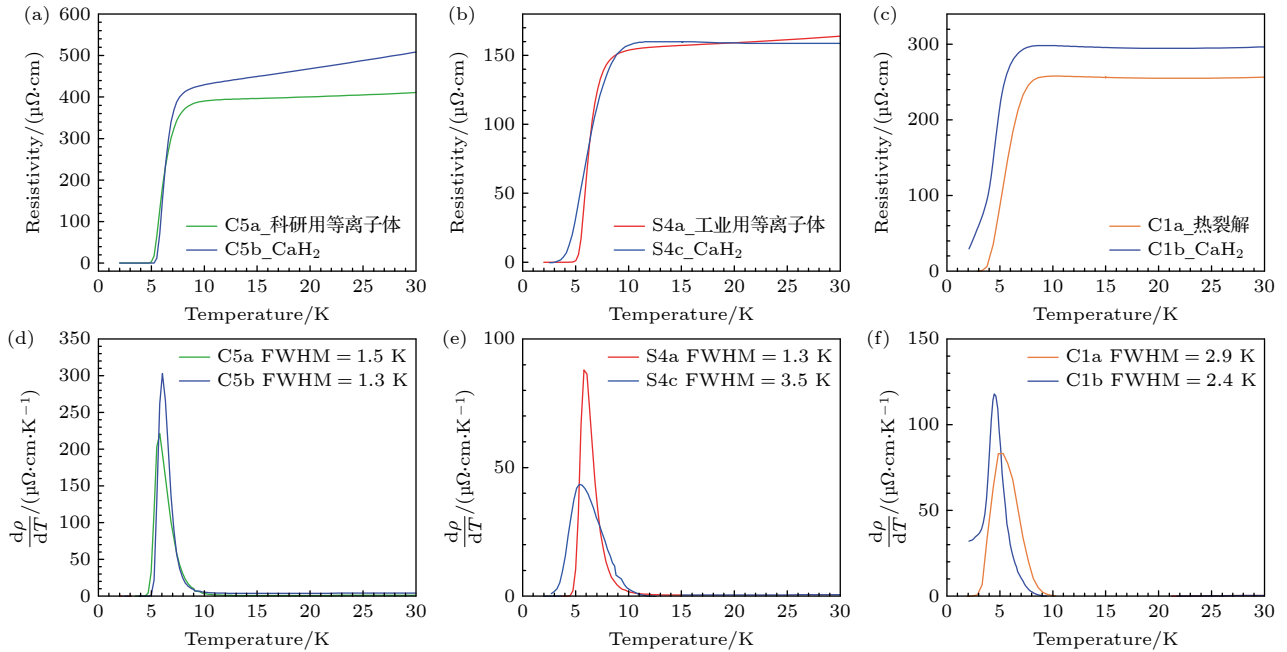


图 6 3 种原子氢产生方式的最优还原条件下, 与  $\text{CaH}_2$  还原同一块前驱体样品的电阻率-温度曲线比较 (a) 科研用射频等离子体源下的电阻率-温度曲线; (b) 工业用等离子体源下的电阻率-温度曲线; (c) 热裂解源下的电阻率-温度曲线; (d) 图 (a) 中电阻率-温度曲线对温度的一阶导数; (e) 图 (b) 中电阻率-温度曲线对温度的一阶导数; (f) 图 (c) 中电阻率-温度曲线对温度的一阶导数

Fig. 6. Comparison of resistivity-temperature curves for the same precursor sample reduced under the optimized conditions of three atomic hydrogen sources and  $\text{CaH}_2$  reduction: (a) Resistivity-temperature curve using a standard RF plasma source; (b) resistivity-temperature curve using an industrial RF plasma source; (c) resistivity-temperature curve using a thermal gas cracker source; (d) first derivative of the resistivity-temperature curve in panel (a); (e) first derivative of the resistivity-temperature curve in panel (b); (f) first derivative of the resistivity-temperature curve in panel (c).

科研用等离子体源还原得到的薄膜, 其超导转变温度 ( $T_{c,onset}$ ) 约为 7.3 K, 转变宽度 ( $\Delta T_c = T_{p,90\%} - T_{p,1\%}$ ) 约 2.6 K; 而  $\text{CaH}_2$  还原得到的样品的  $T_{c,onset}$  为 7.6 K,  $\Delta T_c$  为 1.9 K (图 6(a)). 直接对比二者电阻率对于温度的一次微分 (图 6(d)), 也可以发现科研用等离子体源在超导转变温度和转变宽度上与  $\text{CaH}_2$  还原相当. 相比之下, 采用两种产氢效率更高的还原手段, 工业用等离子体源和热裂解源, 则可获得优于  $\text{CaH}_2$  还原的超导性能. 在同一块前驱体样品上, 工业用等离子体源还原所得薄膜的  $T_{c,onset}$  为 7.6 K, 与  $\text{CaH}_2$  还原得到的 8 K 相近, 但其  $\Delta T_c$  仅为 2.5 K, 显著小于  $\text{CaH}_2$  还原样品的 5.8 K (图 6(b)), 电阻率微分结果 (图 6(e)) 进一步证实了工业用等离子体源可以实现比  $\text{CaH}_2$  还原更窄的超导转变宽度, 说明其还原过程具有更好的均匀性. 热裂解源还原的样品如图 6(c)–(f) 所示, 在同

一块前驱体样品切小后的还原实验中, 热裂解源还原后样品的电阻率在接近还原样品的转变温度附近开始下降, 并最终达到零电阻状态, 其  $\Delta T_c$  约为 2.8 K, 而对应的  $\text{CaH}_2$  还原样品则未能实现零电阻, 说明热裂解源表现出优于  $\text{CaH}_2$  的还原能力.

需要指出的是,  $\text{CaH}_2$  还原不同前驱体样品的还原结果差异主要来源于前驱体薄膜本身质量的差异, 但在相同前驱体的条件下, 最优条件下的工业用等离子体源和热裂解源还原的样品相对于  $\text{CaH}_2$  还原均一定程度提高了超导零电阻温度, 说明还原的均匀性高, 而热裂解源还原的样品 XRD 峰位相对于  $\text{CaH}_2$  还原更靠右 (图 5(c)), 且更容易进入零电阻超导态, 表明其还原更加充分.

此外, 对还原后的样品进行表面形貌表征, 并计算了其表面的粗糙度以进行量化比较. 如图 7 所示, 分别展示了工业用等离子体源 (图 7(a))、热裂

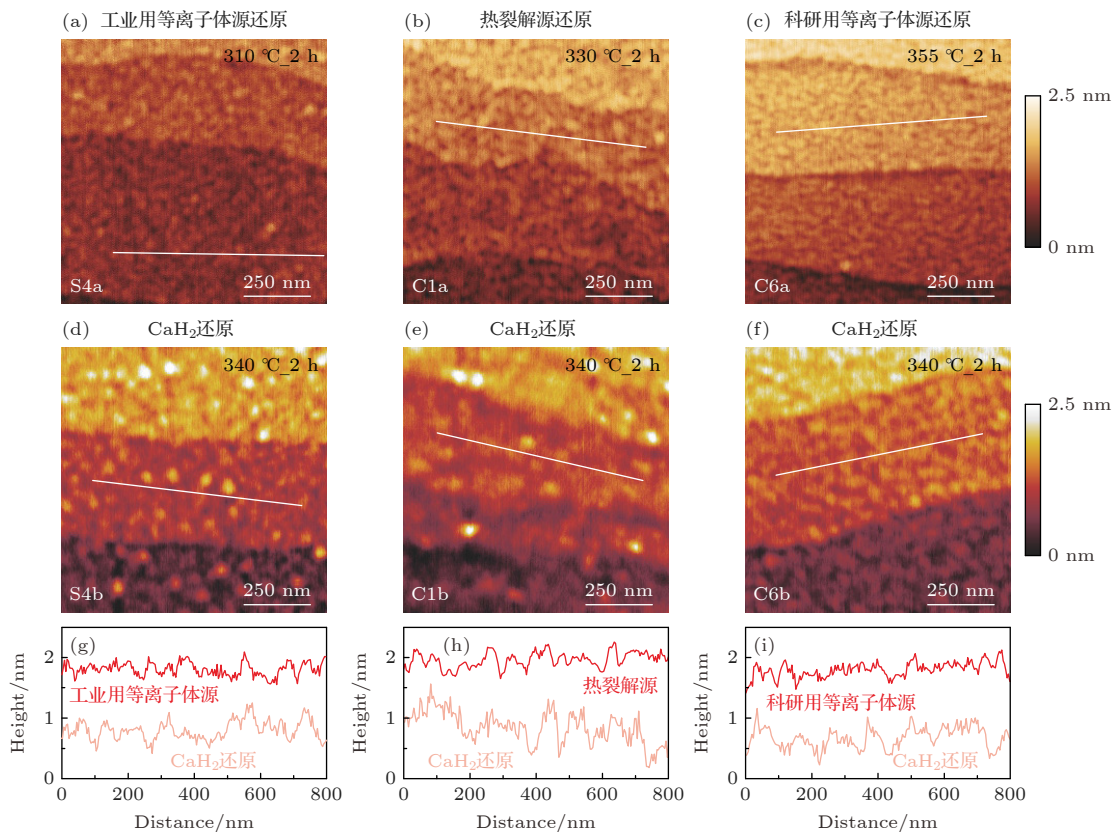


图 7 3 种原子氢产生手段和  $\text{CaH}_2$  最优条件还原样品的 AFM 表面形貌扫描结果对比 (a)–(c) 3 种原子氢产生手段最优条件表面形貌扫描结果; (d)–(f) 相同前驱体样品经  $\text{CaH}_2$  还原后形貌对比, 图中比例尺代表的长度为 250 nm; (g)–(i) 分别为图 (a) 和 (d)、(b) 和 (e)、(c) 和 (f) 中选取剖面线的高度起伏对比. 为便于观察, 曲线已作竖直平移

Fig. 7. AFM surface morphology comparison of samples reduced under optimal conditions using three atomic hydrogen sources and  $\text{CaH}_2$ . (a)–(c) AFM surface morphology of samples reduced under the optimal conditions of three atomic hydrogen sources; (d)–(f) Morphology of the corresponding precursor samples reduced by  $\text{CaH}_2$  for comparison (scale bar: 250 nm). (g)–(i) Height profile comparisons along representative line scans taken from panels (a), (d), (b), (e), and (c), (f), respectively. For clarity, the curves have been vertically shifted.

表 1 不同原子氢还原方式在最优条件下制备的无限层镍氧化物样品的物理性质汇总 (每种还原方式对应的“超导性质”栏中, 上行为该方式还原的样品, 下行为相同前驱体经  $\text{CaH}_2$  还原样品的性质)

Table 1. Summary of the physical properties of infinite-layer nickelate samples reduced under optimized conditions using different atomic hydrogen sources. (In the “superconducting properties” row for each reduction method, the upper entry corresponds to the sample reduced by the given method, and the lower entry refers to the same precursor reduced by  $\text{CaH}_2$  as a reference).

还原方式	超导性质		结构性质	表面形貌	还原条件
	$T_c/\text{K}$	$\Delta T_c/\text{K}$	薄膜衍射峰位与 $\text{CaH}_2$ 还原的差异/ $^\circ$	表面粗糙度 $R_q/\text{nm}$	还原温度/ $^\circ\text{C}$
工业用等离子体源	7.6	2.5	0	0.124	310
$\text{CaH}_2$ (对比)	7.6	4.2		0.188	340
热裂解源	7.2	2.8	+0.3	0.138	330
$\text{CaH}_2$ (对比)	未实现零电阻	未实现零电阻		0.170	340
科研用等离子体源	7.3	2.6	0	0.145	355
$\text{CaH}_2$ (对比)	7.6	1.9		0.172	340

解源 (图 7(b))、科研用等离子体源 (图 7(c)) 以及分别相同前驱体  $\text{CaH}_2$  还原 (图 7(d)—(f)) 条件下获得的样品表面形貌. 从还原温度对表面形貌演化趋势的角度进行一定讨论. 在 3 种原子氢还原方式中, 随着最优还原条件下所对应还原温度的升高, 样品表面的起伏呈逐渐上升的趋势 (图 7(a)—(c)). 相比之下, 采用在较低真空的石英管中进行的  $\text{CaH}_2$  粉末还原所制备的样品, 尽管其还原温度相对较低, 但仍表现出更高的表面起伏 (图 7(d)—(f)). 选取图 7(a)—(f) 中相同长度区域的同一台阶面上的表面高度线剖面数据进行对比 (图 7(g), (h)), 可以直观比较几种还原方式还原后样品的表面起伏大小. 工业用等离子体源还原后的 112 相样品表面起伏略小于其余几种还原方式, 而  $\text{CaH}_2$  还原的样品表面起伏最明显.

对分别采用 3 种不同原子氢产生方式、并在各自最优还原条件下制备的无限层镍氧化物样品的物理性质进行系统总结. 表 1 列出了各还原方式下获得的关键物理参数, 并与使用传统  $\text{CaH}_2$  粉末还原法处理相同前驱体所得到的样品结果进行了对比分析.

从超导性质来看, 我们成功地通过 3 种原子氢产生方式 (科研用等离子体源、工业用等离子体源和热裂解源) 均制备出具有超导转变行为的无限层镍氧化物样品. 进一步比较相同前驱体样品的还原结果可以发现, 工业用等离子体源和热裂解源所还原样品的零电阻温度均高于各自相同前驱体采用  $\text{CaH}_2$  还原的结果, 表明这两种还原方式的还原效果更佳. 此外, 这两种方式所还原出的样品分别实现了约 2.5 K 和 2.8 K 的  $\Delta T_c$ , 均小于与之对比的

$\text{CaH}_2$  还原结果, 并且小于采用金属铝覆盖层还原  $\text{Nd}_{1-x}\text{Eu}_x\text{NiO}_3$  体系所报告的  $\Delta T_c$  [19], 与其他研究团队使用热裂解源还原  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$  体系获得的  $\Delta T_c$  相近 ( $\sim 2.2$  K) [22,23,33], 这表明采用这两种还原方式还原的样品具有较高的均匀性. 从样品的表面形貌来看, 在最优还原条件下, 通过 3 种原子氢还原方式所制备的样品, 其表面粗糙度 ( $R_q$ ) 均明显小于  $\text{CaH}_2$  还原样品, 表现出更优的表面平整性. 并且  $R_q$  值随着最优还原条件中样品温度的上升呈上升趋势, 反映出高温对表面平整度的不利影响. 相比于传统的  $\text{CaH}_2$  还原或金属覆盖层还原法, 原位原子氢还原 (无论采用哪种方式) 在提高样品表面平整度方面都表现出显著优势.

## 4 结论

本工作首先系统探索了针对 3 种原子氢产生装置优化还原参数的过程, 通过系统调节氢气流量、射频功率 (或灯丝温度) 以及还原温度与时间, 结合 XRD 衍射峰位和超导性能的对比分析, 得到了各自的最优还原条件.

在此基础上, 我们检验了 3 种原子氢还原手段在最优条件下还原制备无限层镍氧化物薄膜的效果, 并与其相同或相当质量前驱体用传统  $\text{CaH}_2$  粉末还原的结果进行对比. 结果表明, 工业用等离子体源因其更高的产氢效率, 能够在较温和的温度下有效去除顶角氧, 同时保持良好的晶体结构, 相对于  $\text{CaH}_2$  还原提升了还原后样品的超导性能 (零电阻温度升高, 超导转变宽度减小), 且还原后薄膜的表面粗糙度较低; 热裂解源能够实现更加充分的还

原,使还原后的零电阻温度有所提升;科研用等离子体源还原后样品的超导性能与  $\text{CaH}_2$  还原相当.同时,3种原子氢还原手段均获得了相较于  $\text{CaH}_2$  还原更低的薄膜表面粗糙度,这说明原子氢还原在提升薄膜表面平整性方面具有显著优势,特别是产氢效率更高的工业用等离子体源,其表面粗糙度更低,进一步表明通过提升产氢效率,在温和条件下实现充分还原,有助于获得更平整的薄膜表面.

值得指出的是,虽然工业用等离子体源与热裂解源已展现出优于  $\text{CaH}_2$  和科研用等离子体源的还原能力,但其进一步优化空间仍有待通过后续的 ARPES 实验来检验,通过对比相同前驱体下,不同还原手段下制备样品的谱峰宽度与费米能级附近的谱重强度,来检验薄膜的能带质量和杂质散射效应是否得到了提升.

综上,结合系统的还原条件优化与高效率原子氢产生装置,本工作为高质量无限层镍氧化物超导薄膜的制备提供了一条可拓展的技术路径,也为后续基于表面敏感探测手段开展的电子结构研究打下了良好的实验基础.

## 附录A 还原条件优化步骤及样品表征方法

### A1 还原条件优化步骤

在对 113 相镍氧化物薄膜进行还原处理的过程中,需要特别避免高温条件下可能引发的副反应,比如,根据  $\text{LaNiO}_3$  块材的研究,当其长时间暴露于超过 200 °C 的高温时,  $\text{LaNiO}_3$  会逐渐分解成 Ni 和  $\text{La}_2\text{O}_3$ <sup>[34]</sup>.因此,还原过程应尽量在温和的温度范围内进行,同时又要确保原子氢具备足够的化学活性,以有效去除  $\text{NiO}_6$  八面体结构中的顶角氧.针对不同的原子氢产生装置,本研究遵循以下优化步骤,以寻找最适宜的还原条件:

首先,通过调节关键参数,包括氢气流量、射频功率(针对等离子体源)或灯丝温度(针对热裂解源),以在不破坏薄膜结构的前提下获得尽量高的产氢效率.这一步的核心目的是确保还原剂——原子氢的供应充足且活性高,从而能够有效地进行顶角氧的去除,但同时避免过激条件带来的结构损害.其次,最优的产氢条件确定后,保持该条件不变,开始探索适宜的还原温度范围和还原时长.在其他条件固定的情况下,还原时长直接决定了还原程度,而样品温度是影响还原反应动力学的主要因素,只有在合适的温度下,原子氢才能高效地与薄膜中的氧结合并去除顶角氧,同

时避免出现副反应或晶体结构的破坏.

随后,在预选出的温度区间内,我们进一步细化调控还原温度,尽量在同一块前驱体薄膜样品上,比较不同还原温度条件下薄膜 XRD 峰位的变化,评估还原的效果.镍氧化物薄膜由 113 相还原为 112 相后,由于  $\text{NiO}_6$  八面体中顶角氧的去除,其  $c$  轴晶格常数相较于 113 相应显著减小.在欠还原情况下,即顶角氧未被完全去除时,残余的顶角氧会使得  $c$  轴晶格常数仍大于标准 112 相的  $c$  轴晶格常数;而在过还原情况下,  $\text{NiO}_2$  平面内也会开始产生氧空位,相邻的 Nd 或 Ni 原子填补了面内氧空位的位置,同样会导致  $c$  轴晶格常数大于标准 112 相的数值<sup>[24,25]</sup>.因此,通过 XRD 测量薄膜的衍射峰位,可初步判断还原程度.具体来说, XRD 衍射峰的峰位向较高角度(峰位向右)移动,通常表明顶角氧的去除更为充分,因为晶格常数发生了相应的收缩.这种峰位的细微变化为还原效果提供了直接且可靠的物理证据.

最后,我们还将还原后薄膜的超导性能和表面形貌作为重要的综合评价指标.超导转变温度、转变宽度及电阻率的变化,以及表面粗糙度等形貌参数,都直接反映了薄膜的质量.只有在保证这些关键性能指标达到预期标准的前提下,才能确定该组还原条件为最优.

值得注意的是,还原后的 112 相是否可以实现超导,也与前驱体 113 相的质量(比如 Ni/Nd 的元素比例)密切相关<sup>[28,35]</sup>.考虑到  $\text{CaH}_2$  还原技术及其参数已较为成熟,通过  $\text{CaH}_2$  还原后的样品是否具备超导性,可作为前驱体质量的重要评价标准之一.在本研究中,用于优化三种原子氢还原条件的前驱体样品均被切割成若干等分小块,其中一块采用统一的  $\text{CaH}_2$  还原流程处理,其表征结果被用作参考标准.该非原位还原方式已被证明可用于优化原位还原所需的条件,其优化结果适用于原位样品,同时也有助于实现不同还原方式之间更直观的对比,因此被用于本研究的还原条件优化过程中.

### A2 表征方法

本研究所用的 XRD 测试采用 Rigaku SmartLab 系统完成,使用单色化的  $\text{Cu-K}\alpha_1$  发射线 ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) 作为 X 射线源.电输运测量在 Quantum Design 公司的 PPMS Dynacool 平台上进行. AFM 形貌表征采用 Park Systems NX20 系列系统,扫描模式为轻敲模式,可在不破坏样品表面的前提下获得高分辨的三维形貌图像,为后续表面敏感型实验提供必要参考.

## 参考文献

- [1] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, Uchida S, Zaanen J 2015 *Nature* **518** 179
- [2] Norman M R 2016 *Rep. Prog. Phys.* **79** 074502

- [3] Anisimov V I, Bukhvalov D, Rice T M 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7901
- [4] Lee K W, Pickett W E 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165109
- [5] Poltavets V V, Lokshin K A, Dikmen S, Croft M, Egami T, Greenblatt M 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 9050
- [6] Poltavets V V, Lokshin K A, Nevidomskyy A H, Croft M, Tyson T A, Hadermann J, Tendeloo G V, Egami T, Kotliar G 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 206403
- [7] Li D F 2021 *Sci. Sin. Phys. Mech.* **51** 047405 (in Chinese) [李丹枫 2021 中国科学: 物理学 力学 天文学 **51** 047405]
- [8] Li D, Lee K, Wang B Y, Osada M, Crossley S, Lee H R, Cui Y, Hikita Y, Hwang H Y 2019 *Nature* **572** 624
- [9] Kawai M, Inoue S, Mizumaki M, Kawamura N, Ichikawa N, Shimakawa Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 082102
- [10] Crespin M, Levitz P, Gatineau L 1983 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **79** 1181
- [11] Levitz P, Crespin M, Gatineau L 1983 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **79** 1195
- [12] Hayward M A, Green M A, Rosseinsky M J, Sloan J 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 8843
- [13] Hayward M A, Rosseinsky M J 2003 *Solid State Sci.* **5** 839
- [14] Li Q, He C P, Si J, Zhu X Y, Zhang Y, Wen H H 2020 *Commun. Mater.* **1** 16
- [15] Wang B X, Zheng H, Krivyakina E, Chmaissem O, Lopes P P, Lynn J W, Gallington L C, Ren Y, Phelan D 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 084409
- [16] Catalano S, Gibert M, Fowlie J, Íñiguez J, Triscone J M, Kreisel J 2018 *Rep. Prog. Phys.* **81** 046501
- [17] Yamamoto T, Kageyama H 2013 *Chem. Lett.* **42** 946
- [18] Wei W Z, Shin K, Hong H, Shin Y, Thind A S, Yang Y, Klie R F, Walker F J, Ahn C H 2023 *Phys. Rev. Mater.* **7** 013802
- [19] Wei W Z, Vu D, Zhang Z, Walker F J, Ahn C H 2023 *Sci. Adv.* **9** eadh3327
- [20] Ding X, Fan Y, Wang X X, Li C H, An Z T, Ye J H, Tang S L, Lei M Y N, Sun X T, Guo N, Chen Z H, Sangphet S, Wang Y L, Xu H C, Peng R, Feng D L 2024 *Natl. Sci. Rev.* **11** nwae194
- [21] Parzyck C T, Anil V, Wu Y, Goodge B H, Roddy M, Kourkoutis L F, Schlom D G, Shen K M 2024 *APL Mater.* **12** 031132
- [22] Sun W J, Wang Z C, Hao B, Yan S J, Sun H Y, Gu Z B, Deng Y, Nie Y F 2024 *Adv. Mater.* **36** 2401342
- [23] Sun W J, Jiang Z C, Xia C L, Hao B, Yan S J, Wang M S, Li Y Y, Liu H Q, Ding J Y, Liu J Y, Liu Z, Liu J T, Chen H H, Shen D W, Nie Y F 2025 *Sci. Adv.* **11** eadr5116
- [24] Zeng S W, Tang C S, Luo Z Y, Chow L E, Lim Z S, Prakash S, Yang P, Diao C Z, Yu X J, Xing Z X, Ji R, Yin X M, Li C J, Wang R S, He Q, Breese M B H, Ariando A, Liu H J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **133** 066503
- [25] Han K, Xie M M, Mei Y F, Lin R J, Xu L Q, Chen P F, Yin P H, Zeng S W, Ge B H, Ariando A, Song D S, Wang X R, Wu W B, Huang Z 2023 *Appl. Phys. Lett.* **123** 182601
- [26] Nomura Y, Arita R 2022 *Rep. Prog. Phys.* **85** 052501
- [27] Kitatani M, Si L, Janson O, Arita R, Zhong Z, Held K, 2020 *npj Quantum Mater.* **5** 59
- [28] Lee K, Goodge B H, Li D F, Osada M, Wang B Y, Cui Y, Kourkoutis L F, Hwang H Y 2020 *APL Mater.* **8** 041107
- [29] Tonks L, Langmuir I 1929 *Phys. Rev.* **34** 876
- [30] Hemke T, Eremin D, Mussenbrock T, Derzsi A, Donkó Z, Dittmann K, Meichsner J, Schulze J 2013 *Plasma Sources Sci. Technol.* **22** 015012
- [31] Satritama B, Cooper C, Fellicia D, Pownceby M I, Palanisamy S, Ang A, Mukhlis R Z, Pye J, Rahbari A, Brooks G A, Rhamdhani M A 2024 *J. Sustain. Metall.* **10** 1845
- [32] Tschersich K, Fleischhauer J, Schuler H 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 034908
- [33] Sun W J, Li Y Y, Liu R X, Yang J F, Li J Y, Wei W, Jin G J, Yan S J, Sun H Y, Guo W, Gu Z B, Zhu Z W, Sun Y, Shi Z X, Deng Y, Wang X F, Nie Y F 2023 *Adv. Mater.* **35** e2303400
- [34] Puphal P, Pomjakushin V, Ortiz R A, Hammoud S, Isobe M, Keimer B, Hepting M 2022 *Front. Phys.* **10** 842578
- [35] Li Y Y, Sun W J, Yang J F, Cai X B, Guo W, Gu Z B, Zhu Y, Nie Y F 2021 *Front. Phys.* **9** 719534

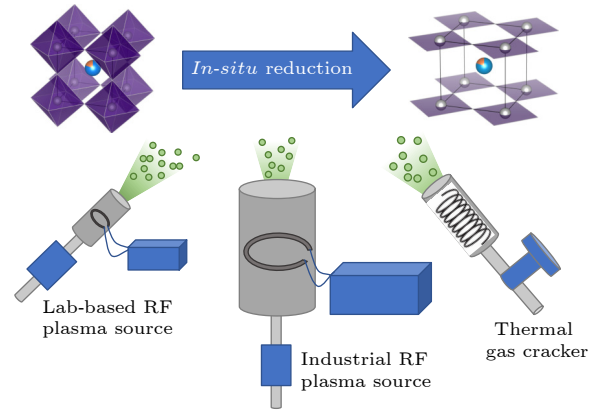
## SPECIAL TOPIC—Research progress on nickelate superconductors

**Optimization of infinite-layer nickelate superconductors via three *in-situ* atomic hydrogen reduction methods\***GUO Nan AN Zhitong CHEN Zhihui DING Xiang LI Chihao  
FAN Yu XU Haichao PENG Rui<sup>†</sup>*(State Key Laboratory of Surface Physics, and Advanced Materials Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433, China)*

( Received 9 July 2025; revised manuscript received 9 September 2025 )

**Abstract**

Infinite-layer nickelates, obtained by removing the apical oxygen from perovskite precursors, are the first nickelate system to exhibit superconductivity and provide a platform for exploring unconventional superconductivity. Although the traditional  $\text{CaH}_2$  sealed-tube reduction method is simple and effective, it is an *ex-situ* process that tends to cause surface contamination or degradation, making it unsuitable for surface-sensitive measurements like angle resolved photoemission spectroscopy (ARPES). To address this issue, we establish three different *in-situ* atomic hydrogen reduction methods in an ultrahigh vacuum chamber—namely, a lab-based RF plasma cracker, an industrial RF plasma cracker, and a thermal gas cracker. The key parameters including hydrogen flow, RF power or filament temperature, reduction temperature, and time are comprehensively optimized using each of the above methods. Structural evolution is monitored by X-ray diffraction (XRD), surface morphology is characterized by atomic force microscopy (AFM), and superconducting properties are examined through electrical transport measurements. The results show that all three *in-situ* methods can achieve reduction and superconducting properties comparable to or better than  $\text{CaH}_2$  reduction. Moreover, all atomic hydrogen approaches yield lower surface roughness than  $\text{CaH}_2$  from the same precursor, highlighting their clear advantage in enhancing surface flatness. Notably, the industrial RF plasma source, due to its higher hydrogen production efficiency, enables sufficient reduction under milder conditions, resulting in even smoother surfaces. This study also provides a detailed summary of the parameter optimization for each



method, providing valuable guidance for the controlled reduction of high-quality infinite-layer nickelate thin films.

**Keywords:** infinite-layer nickelate, unconventional superconductor, *in-situ* atomic hydrogen reduction**PACS:** 74.78.-w, 92.20.cj**DOI:** 10.7498/aps.74.20250903**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250903

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 92477206, 12274085) and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2023YFA1406300).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: pengrui@fudan.edu.cn



## 三种原位原子氢还原手段对无限层镍氧化物超导体的优化

郭楠 安志彤 陈志辉 丁翔 李迟昊 樊钰 徐海超 彭瑞

### Optimization of infinite-layer nickelate superconductors via three *in-situ* atomic hydrogen reduction methods

GUO Nan AN Zhitong CHEN Zhihui DING Xiang LI Chihao FAN Yu XU Haichao PENG Rui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 227404 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250903

CSTR: 32037.14.aps.74.20250903

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250903>

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

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

无限层镍基超导薄膜界面结构的电子显微学研究

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

物理学报. 2025, 74(12): 128701 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250171>

探索非常规高温超导体

Searching for new unconventional high temperature superconductors

物理学报. 2021, 70(1): 017101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202122>

镍基超导体中电荷序的实验研究进展

Experimental research progress of charge order of nickelate based superconductors

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

双层镍氧化物 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导体理论研究近期进展与展望

Recent advances and prospects in theoretical study of bilayer nickelate superconductor  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$

物理学报. 2025, 74(17): 177403 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250711>

新型非常规超导体 $\text{UTe}_2$ 的单晶生长方法研究进展

Advances in single crystal growth methods for novel unconventional superconductor  $\text{UTe}_2$

物理学报. 2025, 74(8): 087401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241778>

自旋涨落与非常规超导配对

Spin fluctuations and unconventional superconducting pairing

物理学报. 2021, 70(1): 017408 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202180>