

专题: 镍基超导研究进展·封面文章

镍基 Ruddlesden-Popper 相高温超导薄膜的制备与优化*

吕威¹⁾ 聂子豪¹⁾ 汪恒¹⁾²⁾ 陈亚奇¹⁾ 黄浩亮¹⁾²⁾
周广迪¹⁾²⁾ 薛其坤¹⁾²⁾³⁾ 陈卓昱^{1)2)†}

1) (南方科技大学物理系, 量子功能材料全国重点实验室, 深圳 518055)

2) (粤港澳大湾区量子科学中心, 深圳 518045)

3) (清华大学物理系, 北京 100084)

(2025年8月11日收到; 2025年9月17日收到修改稿)

常压镍基高温超导电性的发现, 为深入地探索镍基超导机理带来了新平台. 然而, Ruddlesden-Popper 相镍氧化物在热力学上处于亚稳态, 对其结构和氧含量的精准控制极具挑战. 本文介绍了利用强氧化原子逐层外延生长技术在 LaAlO_3 和 SrLaAlO_4 衬底上制备单相、高质量的 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (Ln 为镧系元素) 薄膜的系统方法. 其中, $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7/\text{SrLaAlO}_4$ 超导薄膜的超导起始转变温度 ($T_{c,\text{onset}}$) 达到 50 K. 阳离子化学计量偏差、逐层原子覆盖度、薄膜与衬底界面重构和氧化条件是影响薄膜 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 晶体质量和超导性能的 4 个重要因素: 1) 精准的阳离子化学计量控制会抑制晶体杂相的产生; 2) 原子逐层的完整覆盖和 3) 优化的界面重构可以减少薄膜的堆垛层错; 4) 准确的氧含量调控则是实现超导单转变和高 $T_{c,\text{onset}}$ 的关键. 这些发现对各类氧化物高温超导薄膜的逐层外延生长具有借鉴意义.

关键词: 镍氧化物超导薄膜, Ruddlesden-Popper 相, 强氧化原子逐层外延, 界面重构**PACS:** 74.78.-w, 74.70.-b, 74.25.-q, 81.15.-z**DOI:** 10.7498/aps.74.20251080**CSTR:** 32037.14.aps.74.20251080

1 引言

高温超导机理问题被公认为凝聚态物理核心难题之一, 一个重要的解决思路便是在镍氧化物中寻找类铜超导体^[1-3]. 2019 年, 无限层 $\text{Nd}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_2$ 薄膜被发现具有超导转变温度 (T_c) 约为 15 K 的超导电性^[4-9]. 通过镧系元素替换以及衬底应力等手段, 在掺杂的 SmNiO_2 薄膜中的 T_c 可以提升至接近 40 K 的麦克米兰极限^[10]. 2023 年以来, 镍氧

化物 Ruddlesden-Popper 相 (RP, $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$) 中的 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ (327 相) 与 $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ (4310 相) 被相继报道在高压条件下呈现超导电性, 其 T_c 分别达到约 80 K 和 30 K^[11-14]. 不同于无限层镍氧化物和铜氧超导体, 镍氧 RP 相中的镍离子位于八面体晶体场当中, 由于内顶角氧的存在, $3d_{z^2}$ 轨道将发生劈裂并邻近于费米面, 因此可能在超导配对过程中提供了额外的强层间耦合作用^[15-17]. 此外, 镍氧 RP 相 T_c 随单胞镍氧层数目的依赖关系与铜氧超导体具有显著不同. 在三层铜氧面的铜氧超导体中,

* 国家重点研发计划 (批准号: 2024YFA1408101, 2022YFA1403101)、国家自然科学基金 (批准号: 92265112, 12374455, 52388201)、广东省量子科学战略专项 (批准号: GDZX2401004, GDZX2201001)、深圳市资助共建计划 (批准号: SZZX2401001, SZZX2301004) 和深圳市科技计划 (批准号: KQTD20240729102026004) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenzhuoyu@sustech.edu.cn

不同位置的铜氧层将分别具有高配对能与相位刚度, 以此相互配合达到同体系内的最高 T_c [18–20]. 然而在镍氧化物 RP 相中, 双层 327 相的 T_c 却显著高于三层的 4310 相. 探究上述问题的关键在于对其电子结构的精确表征, 但镍氧 RP 相需要在高压条件下才可呈现出超导电性, 对超导态块体样品开展相关实验具有巨大的技术困难.

近期, 在 SrLaAlO₄(SLAO) 衬底上外延生长的 (La, Pr)₃Ni₂O₇ 薄膜被证实常在常压下具有超导电性, 其超导起始转变温度 ($T_{c, \text{onset}}$) 超过 40 K. 这一发现标志着镍氧化物 RP 相薄膜成为新一类突破麦克米兰极限的高温超导体 [21–23]. SLAO 衬底提供的约 2% 面内压应力、臭氧的精准氧化和高结晶质量是获取超导薄膜样品的三个必要条件 [22–27]. Ln₃Ni₂O₇ 薄膜的高结晶质量对表征其本征物性至关重要. 一方面, 由于 Ln₃Ni₂O₇ 属于 $n = 2$ 的镍氧化物 RP 相, 当阳离子化学计量产生偏差时, $n = 1$ 的反铁磁绝缘体 Ln₂NiO₄(214) 以及 $n = 3$ 的金属性 Ln₄Ni₃O₁₀(4310) 都会容易以杂相的形式出现, 进而影响到样品的超导和正常态行为 [28–32]. 另一方面, 镍氧化物 RP 相之间结构的相似性, 导致其在面外方向容易形成堆垛层错. 对于薄膜的逐层生长而言, 增大 LnO 层与 NiO₂ 层的能量差异并实现逐层原子覆盖度的精准控制便显得尤为重要 [32]. 此外, Ln₃Ni₂O₇ 薄膜中的氧含量不仅直接决定了样品空穴掺杂浓度, 也会显著影响层内或层间超交换作用大小, 并可能对库珀对配对凝聚产生重要影响. 因此, 精准的氧含量调控对获取高超导性能样品十分必要.

本文使用强氧化原子逐层外延技术 (GAE) 生长出了单相、高结晶质量的 Ln₃Ni₂O₇ 薄膜, 并系统地研究了阳离子化学计量偏差、逐层原子覆盖度、界面重构和氧化条件对薄膜晶体质量和输运性质的影响规律. 当薄膜阳离子化学计量产生偏差时, 对应富集组分的 RP 杂相将会形成, 使得样品的物性趋向于杂相特征. 逐层原子覆盖度偏差则会破坏 Ln₃Ni₂O₇ 晶体的长程序, 相应的缺陷结构将使得超导样品中出现残余电阻. 通过未处理 SLAO 衬底上预先生长 LnO-NiO-LnO, 发现该界面结构可以显著改善薄膜的整体晶体质量, 表现为 XRD 中全套 RP 相衍射峰的出现. 最后, 精准的氧含量控制可以提高薄膜的 $T_{c, \text{onset}}$, 是获取单转变样品的关键. 本文提供了优化 Ln₃Ni₂O₇ 薄膜晶体质量和

氧含量切实可行的规律与方法, 可拓宽至其他复杂镍氧 RP 相等氧化物薄膜的逐层外延生长制备, 对进一步探寻新型镍氧 RP 相超导薄膜具有普适的借鉴意义.

2 实验方法

2.1 样品生长

Ln₃Ni₂O₇ 薄膜通过 GAE 技术生长. 常规的脉冲激光沉积技术具有宽氧化空间调节的优势, 但缺乏原子逐层生长的能力. 氧化物分子束外延虽可实现原子逐层外延, 但由于其较低的粒子动能, 因此只能在较低的生长气压下 (约 10⁻⁵ mbar, 1 mbar = 100 Pa) 工作. GAE 技术同时具有强氧化与逐层生长的双重优势, 并以此得名. 通过该技术所揭示的外延生长规律, 对于其他依赖这两种机制的生长方法也具有普遍的指导意义 [22]. GAE 技术的生长示意图如图 1(a) 所示. 在该方法中, 自动化程序将控制脉冲激光按照 Ln₂O₃ → NiO_x → Ln₂O₃ → NiO_x → Ln₂O₃ 的顺序交替轰击 Ln₂O₃/NiO_x 靶材, 以此实现薄膜 LnO 层与 NiO₂ 层的外延生长. 调控不同靶材的轰击激光数和激光能量可以实现阳离子化学计量的精准控制. 通常实验的单层脉冲数在 100—200 之间, 由此提供了优于 1% 的阳离子化学计量调控精度. 反射高能电子衍射 (RHEED) 被用于原位检测薄膜的外延生长行为, 该设备配备了差分式真空系统, 可在最高 50 Pa 的高气压条件下正常工作. 在 GAE 技术中, 较高气压的高纯臭氧极易使得样品发生过氧化, 而仅使用较低气压的纯臭氧气氛则会显著地减少沉积 LnO/NiO 层的轰击脉冲数, 进而降低阳离子化学计量的调控精度. 为调和二者矛盾, 我们采用了氧气与臭氧的混合气作强氧化生长气氛. 混合气氛的总气压为 1 × 10⁻¹ mbar, 其中臭氧分压为 (1—2) × 10⁻² mbar, 剩余部分则为高纯氧气. 我们选择 (La, Pr, Sm)₃Ni₂O₇ 作为研究体系 (La:Pr:Sm = 2:1:1). 其中, Pr 元素的掺杂用以提升结构稳定性, 从而拓宽薄膜的生长与氧化调控窗口. Sm 元素的引入则旨在调控晶格参数, 以研究其对物性的影响. 本文所有样品均具有完全相同的化学组分, 保证了生长及物性调控规律并不会受到稀土元素种类的影响. 在 SLAO 衬底上生长的超导样品厚度为 3UC (unit-cell), 但由于晶体结构的相似性, 该衬底与薄膜的部分 X 射线衍射

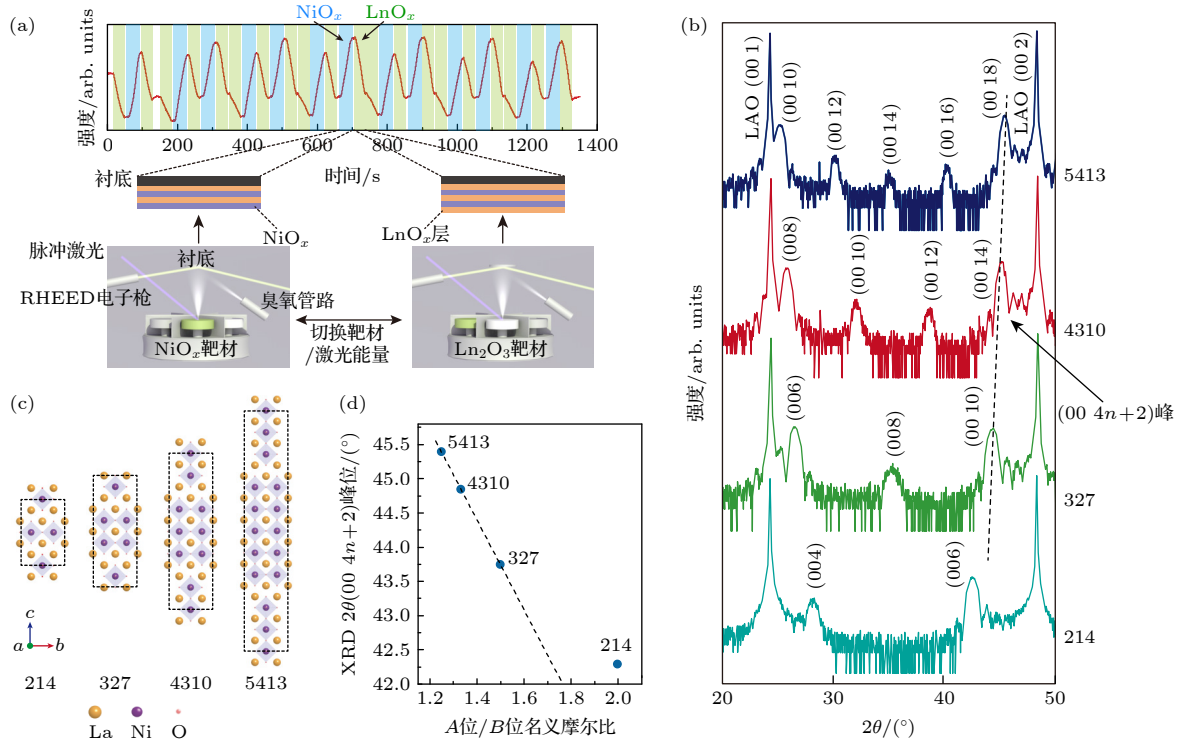


图 1 (a) GAE 生长示意图; (b) $n = 1, 2, 3, 4$ 镍氧化物 RP 相 XRD θ - 2θ 扫描结果和 (c) 结构示意图; (d) $(00\ 4n+2)$ 峰位对于 RP 相 A/B 位名义摩尔比的依赖关系^[22]

Fig. 1. (a) Schematic diagram of GAE; (b) XRD θ - 2θ scan results and (c) structural schematic diagram for RP phase nickelates with $n = 1-4$; (d) dependence of the $(00\ 4n+2)$ peak position on the nominal A/B -site molar ratio of the RP phase^[22].

峰 (XRD) 会发生一定重叠. 因此, 在 LaAlO_3 (LAO) 衬底上生长了 5 UC $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品, 用于进一步研究晶体质量的关联规律. 样品的生长温度均为 $760\text{ }^\circ\text{C}$, 同时升降温速率控制为 $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 以确保氧含量的精准调控. 部分 SLAO 衬底采用以下工艺处理: 将 LAO 与 SLAO 衬底面对面叠放, 并在 1 atm ($1\text{ atm} = 101325\text{ Pa}$) 下, 于 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理 2 h. 退火后的 SLAO 衬底将具有类 327 相的界面重构, 用于研究不同界面重构对外延生长的影响. La_2O_3 , NiO_x 及掺杂 ($\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$) $_2\text{O}_3$ 靶材分别使用 La_2O_3 , NiO_x 以及化学计量配比的 La_2O_3 , Pr_2O_3 和 Sm_2O_3 粉末在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 6 h 获得, 其中掺杂 ($\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}$) $_2\text{O}_3$ 靶材会经过多次粉碎煅烧, 以保证组分均匀性.

2.2 表征方法

使用 SmartLab 型 X 射线衍射仪 (Rigaku Corporation) 进行 θ - 2θ 扫描以及 X 射线反射测量, 以对薄膜的晶体结构及厚度进行表征. 其中, X 射线功率为 9 kW , 波长 1.5406 \AA . 低温电学输运测试在闭环无液氮系统中进行. 测试前, 样品覆盖预图

案化的掩模版并使用直流磁控溅射系统制备 Hall bar 构型的 Pt 电极. 此外, 在生长过程中, RHEED 被用于原位实时监测薄膜表面的状态.

3 阳离子化学计量偏差的影响

在 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的生长中, 首要问题是寻找判断样品实际阳离子化学计量的通用方法. 根据布拉格定律, RP 相的 $(00\ 4n+2)$ 峰位直接反映了 NiO_2 层与 LnO 层之间的晶面间距, 且受到晶体长程序的影响较小. 图 1(b) 展示了在 LAO 衬底上生长 $n = 1, 2, 3, 4$ (简称为 214, 327, 4310 和 5413) 镍氧化物 RP 相 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ 的 XRD θ - 2θ 扫描结果^[22]. 可见随着 n 值的增大, $(00\ 4n+2)$ 峰位将逐渐向高角度方向移动, 相应的 NiO_2 - LnO 层晶面间距将逐渐减小. 从图 1(c) 的 RP 相晶体结构示意图中可见, 不同 n 值的 RP 相在结构上具有相似性, 其主要区别在于单胞中 LnNiO_3 层数目的不同, 由此导致了 c 轴方向上相应面间距的系统变化. 图 1(d) 总结了 LAO 衬底上不同 RP 相 $(00\ 4n+2)$ 峰位随 $\text{Ln}/\text{Ni}(A/B)$ 位比值的变化关系. 除 214

相外, 其他 RP 相 (00 $4n+2$) 峰位随 A/B 位比值呈现出了近似线性的变化规律. 在生长 327 相薄膜时, XRD (00 10) 峰的左移和右移便分别对应 214 和 4310 杂相的产生. 这一规律提供了一种判断薄膜实际阳离子化学计量的简单可行方法.

上述规律适用于在 SLAO 衬底上生长 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜. 图 2(a) 展示了在 SLAO 衬底上生长的三组 $3\text{UC}(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的 XRD θ - 2θ 扫描结果, 其 Ni 分别为富镍 (S1, +7%)、缺镍 (S3, -11%) 和阳离子化学计量平衡 (S2). 对于阳离子化学计量平衡的样品, 其 XRD(006) 和 (00 10) 峰位准确, 分别为 25.82° 和 43.74° , 同时该样品具有 (002) 到 (00 16) 全套的 327 相衍射峰, 表明其具有较高的结晶质量. 富镍样品倾向于形成 4310 杂相, 其 (006) 和 (00 10) 峰位分别移至 25.6° 和 44.28° , 呈现出展宽的趋势. 缺镍样品的 (006) 和 (00 10) 峰位移动规律则与富镍情况相反, 双峰分别位于 26.32° 和 43.68° , 表明存在 214 杂相. 同时, 两个阳离子化学计量偏差的样品均伴随有部分衍射峰的缺失和强度下降, 说明其结晶质量显著劣化. 图 2(b) 展示了 S1 和 S2 样品的电阻-温度 (R - T) 曲线. 富镍样品表现出类似 4310 相的金属性行为, 并在低温区出现金属绝缘体转变; 而缺镍样品在整个温区均呈现绝缘特性. 相比之下, 阳离子化学计量平衡的 (La, Pr, Sm) $_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品 S2 则展现出 $T_{c,\text{onset}} = 50$ K 的

超导转变 (图 2(c)). 这三类截然不同的电阻-温度响应行为表明阳离子化学计量偏差对镍氧 RP 相薄膜的超导性质具有显著影响.

RHEED 作为原位监测薄膜生长的有力手段, 其振荡强度同样可以反映阳离子化学计量偏差的影响. 图 3 展示了阳离子化学计量比对 (La, Pr, Sm) Ni_2O_7 样品 RHEED 振荡曲线的影响规律. 实验结果表明, 沉积镍组分时振荡强度上升, 而沉积镧系组分时振荡强度下降. 图 3(a) 和图 3(b) 展示了阳离子化学计量准确样品 S6 的典型振荡曲线及其生长前后的 RHEED 图样. 可见该样品在整个生长过程中振荡幅度基本保持恒定, 表明其实现了理想的层状生长模式, 并形成了低粗糙度的平滑表面. 缺镍样品 S3 的 RHEED 振荡曲线及其局部放大图如图 3(c), (d) 所示. 当阳离子化学计量平衡时, 完成首层镍沉积后, 其振荡强度将显著高于衬底初始值, 而在缺镍情况下则无法达到正常水平 ($\Delta I_{\text{Ni-deficient}} < \Delta I_{\text{Ni-normal}}$), 且曲线整体振幅呈现逐渐衰减的趋势. 这表明阳离子化学计量偏差存在累积效应: 随着薄膜生长的持续进行, 偏差程度加剧, 导致表面粗糙度持续增大. 图 3(e) 和图 3(f) 展示了富镍样品的 RHEED 振荡曲线及其局部放大图. 可见组分偏差导致的累积效应同样存在于富镍样品的生长过程中. 此外, 富镍样品在沉积完镍层后, 振荡强度会先上升后下降, 形成明显的双峰特征^[33]. 这一现象与缺

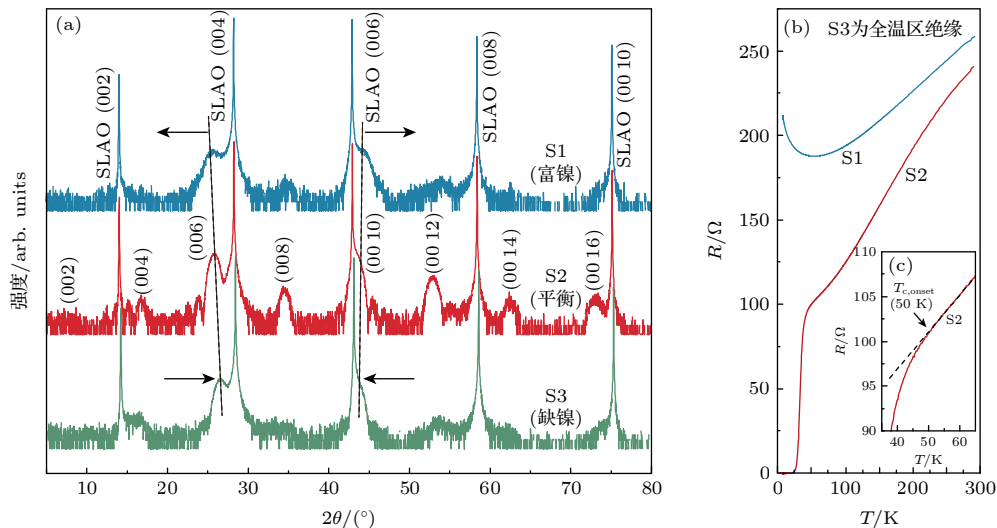


图 2 (a) SLAO 衬底上富镍 7%(S1)、阳离子化学计量平衡 (S2) 和缺镍 11%(S3)(La, Pr, Sm) $_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品 XRD θ - 2θ 扫描结果; (b) R - T 曲线和 (c) 起始转变区域放大图. 阳离子化学计量通过改变 LnO_x 与 NiO_x 靶材的轰击脉冲数比例实现调控

Fig. 2. (a) XRD θ - 2θ scans and (b) R - T curves for 7% Ni-rich (S1), cation-stoichiometric (S2), and 11% Ni-deficient (S3) (La, Pr, Sm) $_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ samples on SLAO substrates; (c) an enlarged plot showing the onset of the transition. The cation stoichiometry is controlled by the pulse ratio of the LnO_x and NiO_x targets.

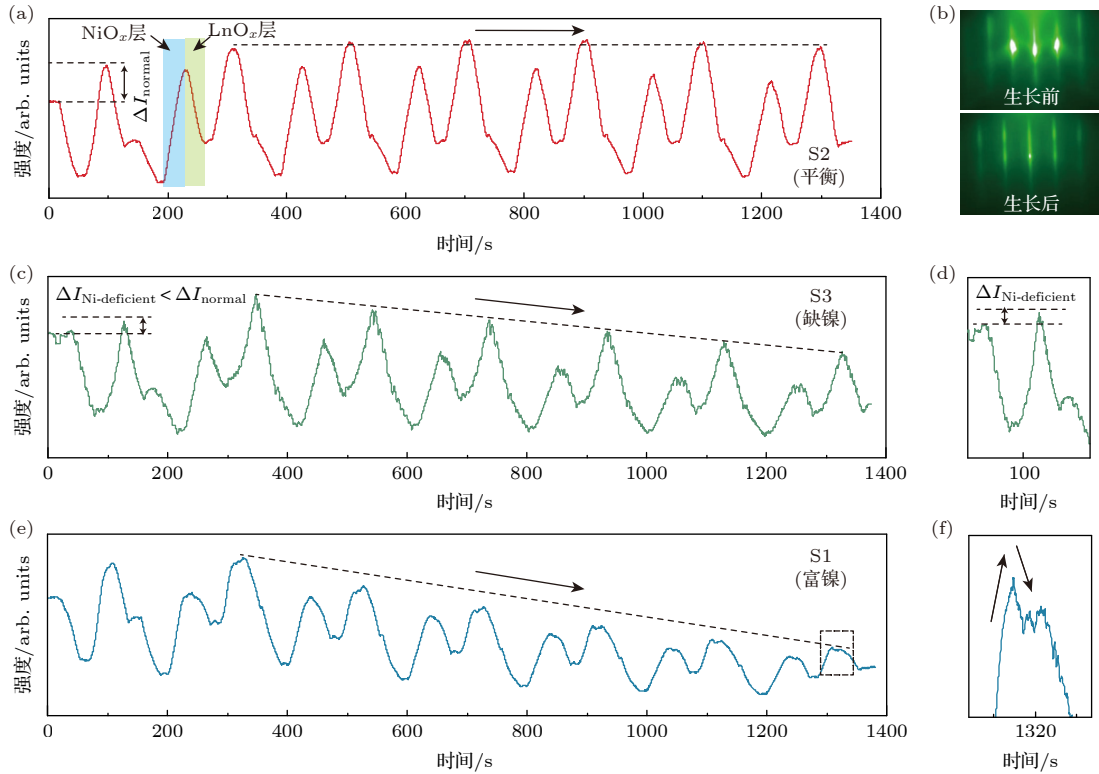


图3 阳离子化学计量平衡样品 (a) RHEED 振荡曲线及其 (b) 生长前后 RHEED 衍射图样; 缺镍 11% 样品 (c), (d) 和富镍 7% 样品 (e), (f) RHEED 振荡曲线及其区域放大图. 各样品中 LnO_x 层的沉积对应 RHEED 强度的下降, 而 NiO_x 层的沉积则会使强度上升

Fig. 3. (a) RHEED intensity oscillations and (b) diffraction patterns before and after growth for the cation-stoichiometric sample; RHEED oscillation curves and their zoom-in views for the (c), (d) Ni-deficient (-11%) and (e), (f) Ni-rich (+7%) sample. For all samples, the deposition of the LnO_x layer corresponds to a decrease in RHEED intensity, while that of the NiO_x layer leads to an increase.

镍情况具有鲜明的区别, 由此提供了一种在 RHEED 振荡曲线上判断阳离子化学计量偏差的通用方法.

4 逐层原子覆盖度的影响

在逐层生长技术中, 精准控制每一层的原子覆盖度, 是保证下一层成功生长的关键. 图 4(a) 展示了逐层原子覆盖度分别为 116%(S4), 101.5%(S5) 和 100%(S6) 样品 XRD θ - 2θ 扫描结果. 其中覆盖度为 116% 的样品是在 LAO 衬底上生长的 5UC $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜, 而其他样品为 SLAO 衬底上生长的 3UC $(\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$. 通过对比图 4(b) 中 X 射线反射率拟合的样品厚度与标准样品厚度, 计算各样品的相对原子覆盖度. 对于覆盖度偏差较大的 S4 样品, (008) 和 (0014) 衍射峰发生分裂, 且更能反映长程有序性的 (002) 与 (004) 峰未出现. 从晶体结构角度看, $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜可近似视为由 LaO 层与 LaNiO_3 层交替构成的超晶格结构. 当单层原

子覆盖度偏离理想值时, 面内原子数量的失配会直接导致面外原子排列的塌陷或隆起, 进而在原平衡位置附近形成晶格参数相近的两套晶格序列, 表现为 XRD 特定衍射峰的分裂现象^[34]. S5 样品的覆盖度为 101.5%, 较小的偏差并没有导致部分衍射峰发生分裂. 额外的晶格序使得该样品的 (008) 与 (0012) 峰却发生了峰型的非对称偏移, 这与具有钟型谱峰的 S6 样品形成了强烈对比. 图 4(c) 展示了对应样品的 R - T 曲线. 当原子覆盖度偏离 100% 时, 样品 S5 虽仍可呈现超导转变, 但伴随有剩余电阻的存在. 值得注意的是, S6 样品较低的 $T_{c,\text{onset}}$ 和两段转变特征主要源于氧化条件的偏差.

5 界面重构的影响

从薄膜原子逐层生长的角度分析, RP 相可视为由稀土氧化物层 (A 位层) 与镍氧层 (B 位层) 按特定堆垛序列交替排列构成. 例如, $n = 1$ 的 214

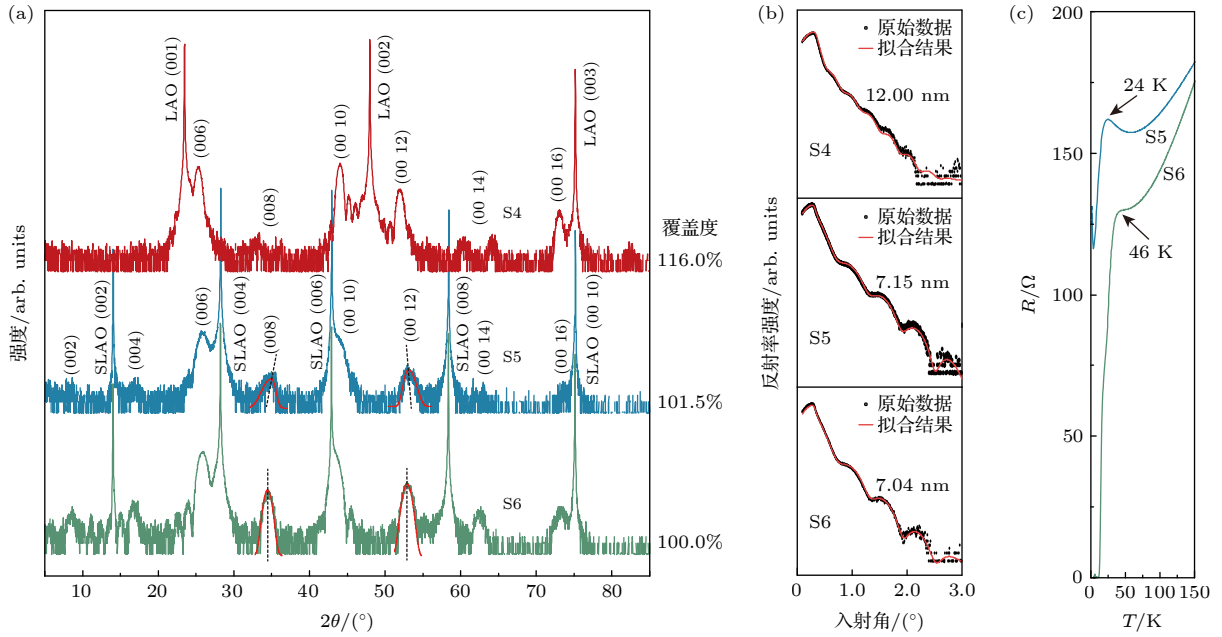


图 4 逐层原子覆盖度分别为 116.0%, 101.5% 和 100.0% 样品 (a) XRD θ - 2θ 扫描结果; (b) X 射线反射率及其相应 (c) R - T 曲线. 样品的逐层原子覆盖度通过同比缩放 LnO_x 与 NiO_x 轰击脉冲数实现调控

Fig. 4. (a) XRD θ - 2θ scan results, (b) X-ray reflectivity profiles, and their corresponding (c) R - T curves for samples with layer-by-layer atomic coverages of 116.0%, 101.5%, and 100.0%, respectively. The layer-by-layer atomic coverage is controlled by proportionally scaling the number of laser pulses for the LnO_x and NiO_x targets.

相堆垛序列为 ABO_3 - AO - ABO_3 - AO (简称为 ABA-ABA), 而 $n = 2$ 的 327 相序列则为 ABO_3 - ABO_3 - AO - ABO_3 - ABO_3 - AO (简称为 ABABA-ABABA). 在已形成的 ABA 结构基础上, 后续无论是堆垛 A 位层还是 B 位层, 均属于能量允许的堆垛方式^[35,36]. 如图 5(a) 所示, SLAO 衬底为 K_2NiF_4 型结构, 类似于 RP 相中的 214 相. 由于 A 位层与 B 位层的能量差异较小, 在该类衬底上直接生长 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$, 两种堆垛次序会同时形成. 因此, 合理的界面重构对高质量薄膜的生长十分必要.

退火处理衬底是实现界面重构, 改善外延生长的有效方法 (处理工艺见第 2 节). 图 5(b) 展示了临近界面附近 $(\text{La, Pr, Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品的 RHEED 振荡曲线. 可见在未处理衬底上直接生长时 (S7), 第一循环的振荡模式与后续循环具有显著的差别. 这表明界面附近逐层原子排列具有差异性. 在退火处理后的 SLAO 衬底生长时 (S8), 界面的振荡模式有了明显的改善, 反映为逐层原子排列的延续性. 图 5(c) 展示了两种衬底上 XRD θ - 2θ 扫描结果. 可见 S7 样品的 (002), (004) 及 (00 14) 等特征衍射峰均消失, 表明薄膜的目标堆垛序列遭到破坏, 局部区域可能存在 RP 杂相. 相比之下, S8 则具有 (002) 至 (0016) 的完整衍射峰, 呈现出较高的

结晶质量. 相应的 R - T 测量结果显示 (图 5(d)), S7 样品呈现出了全温区绝缘的行为, 而 S8 样品则出现 31 K 超导转变 (较低的 $T_{c,\text{onset}}$ 源于过氧化). 图 5(a) 展示了热处理前后衬底的结构示意图. 高温热处理可以使得 SLAO 衬底发生重构, 形成类 327 相的界面. 该类界面重构会显著增大 A/B 位的能量差异, 限定了 A 位层起始的外延生长序列.

预沉积构造类 327 相界面是增大 A/B 位能量差异的另一途径. 图 5(b) 展示了预沉积 0.5UC 214 相缓冲层 $(\text{La, Pr, Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 样品 (S2) 的 RHEED 振荡曲线. 类似于热处理 SLAO 衬底上生长的情况, 在预沉积 0.5UC 214 层过后, 第一循环振荡模式将与后续振荡行为保持一致, 表明逐层原子排列的延续性. 如图 5(c) 所示, 经界面优化的样品呈现出完整的 327 相衍射峰群, 且清晰可见的厚度干涉条纹表明其界面质量显著改善. 如图 5(d) 所示, 经界面重构的 S2 样品展现出 $T_{c,\text{onset}} = 50$ K 的超导电性, 这与未处理衬底上的 S7 样品形成了鲜明的对比.

6 氧化条件的影响

为对比氧含量对 3UC $(\text{La, Pr, Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导性能的影响, 三种不同氧化程度的样品在保持

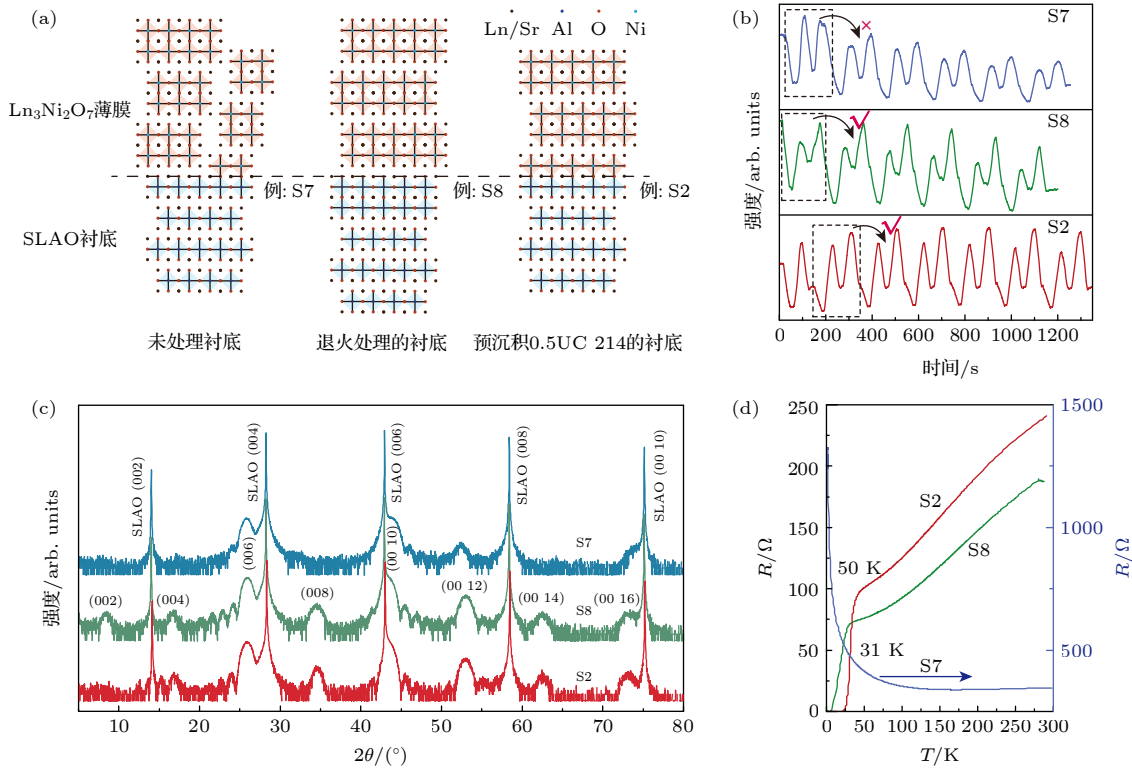


图 5 在未处理 (S7)、退火处理 (S8) 和预沉积缓冲层 (S2) 衬底上生长 $(\text{La, Pr, Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜 (a) 结构示意图; (b) RHEED 振荡曲线; (c) XRD θ - 2θ 扫描结果; (d) R - T 曲线. 其中, S2 样品的生长臭氧分压为 1.2×10^{-2} mbar, S7 和 S8 样品则为 2.0×10^{-2} mbar, 其他生长参数保持一致. S8 样品较低的 $T_{c, \text{onset}}$ 源于样品的过氧化

Fig. 5. $(\text{La, Pr, Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ thin films grown on as-received (S7), annealed (S8), and pre-deposited buffer layer (S2) substrates: (a) Structural schematic diagrams; (b) RHEED intensity oscillations; (c) XRD θ - 2θ scan results; (d) R - T curves. The ozone partial pressure during growth was 1.2×10^{-2} mbar for sample S2, and 2.0×10^{-2} mbar for samples S7 and S8, while all other growth parameters were kept consistent. The lower T_c of S8 originates from over-oxidation.

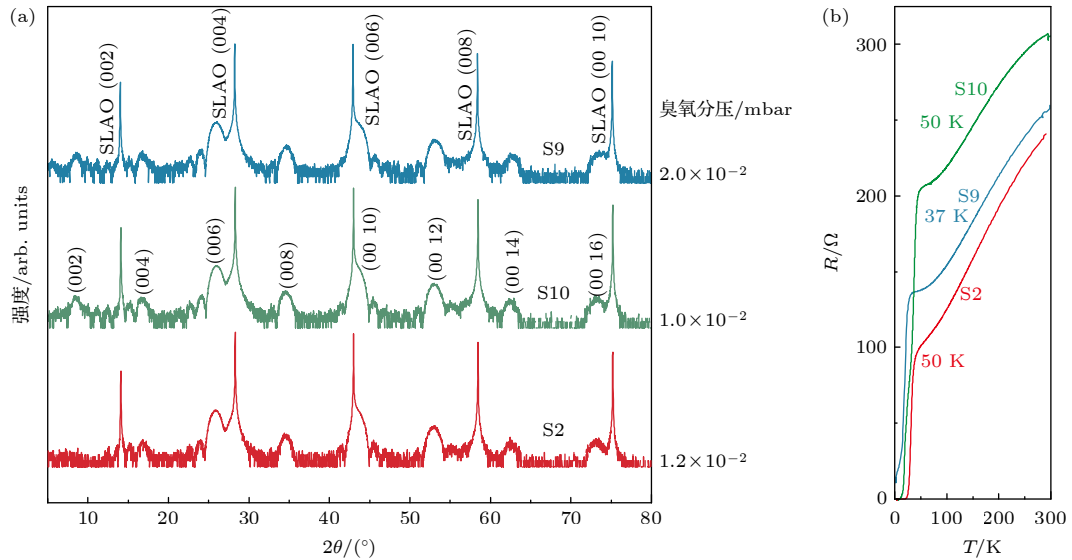


图 6 臭氧分压分别为 1.0×10^{-2} , 1.2×10^{-2} 和 2.0×10^{-2} mbar 下, $(\text{La, Pr, Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜的 XRD θ - 2θ 扫描结果 (a) 和 R - T 曲线 (b)

Fig. 6. XRD θ - 2θ scan results (a) and R - T curves (b) for $(\text{La, Pr, Sm})_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ thin films deposited at ozone partial pressures of 1.0×10^{-2} , 1.2×10^{-2} , and 2.0×10^{-2} mbar.

臭氧和氧气总气压为 1×10^{-1} mbar 条件下, 分别采用臭氧分压为 1.0×10^{-2} (欠氧化), 1.2×10^{-2} (最佳

氧化) 和 2.0×10^{-2} mbar (过氧化) 的条件进行生长. 图 6(a) 展示了三片样品的 XRD θ - 2θ 扫描结果.

可见所有样品均没有明显的 RP 杂相峰, 表明所有样品均为阳离子化学计量准确的高结晶质量样品. 在图 6(b) 中可见, 在不同臭氧分压下生长的样品, 其 $T_{c,onset}$ 具有较大差别. 最佳氧化样品拥有最高的 $T_{c,onset}$ (50 K), 并具有陡峭的单超导转变. 欠氧化样品同样具有较高的 $T_{c,onset}$, 但该样品却出现了两段超导转变. 这可能是因为是在总气压恒定的情况下, 较低的臭氧分压会使得样品更容易发生非均匀氧化. 相比之下, 在 2.0×10^{-2} mbar 臭氧分压下生长的样品, 其 $T_{c,onset}$ 仅有 37 K, 且同样产生了两段超导转变. 这表明精确的氧化调控是获取单转变和高 $T_{c,onset}$ 样品的必要条件.

7 结 论

本文系统研究了影响 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 薄膜晶体质量和超导性能的 4 个关键因素: 阳离子化学计量精度、逐层原子覆盖度、界面重构和氧化条件. 准确的阳离子化学计量会抑制薄膜内 RP 杂相的形成, 提高晶体的单相性; 精准的逐层原子覆盖度则显著压制晶体堆垛层错的产生, 改善 XRD 衍射峰的分裂及峰位聚拢偏移现象. 针对 SLAO 衬底, 研究发现预先沉积 0.5UC 214 相结构作为缓冲层, 可有效优化界面附近 A/B 位原子层的层状生长质量, 从而显著地提升薄膜整体晶体结构与超导性能. 最后, 在最佳臭氧分压的氧化条件下, 样品可以具有较高的 T_c 和单超导转变特征, 而不合理的氧化条件则会诱导双转变的产生, 并降低 T_c . 上述发现基于 RP 相的晶体结构特点和物性调控规律, 因此不仅可以用于生长优化 $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 高温超导薄膜, 同时可适用于其他复杂 RP 相或人工晶格结构的生长与调控, 为探索新型镍氧超导薄膜提供了重要的实验依据和设计指导.

参考文献

[1] Anisimov V, Bukhvalov D, Rice T 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7901
 [2] Chaloupka J, Khaliullin G 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 016404
 [3] Lee K W, Pickett W E 2004 *Phys. Rev. B* **70** 165109
 [4] 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
 [5] Li D F, Wang B Y, Lee K, Harvey S P, Osada M, Goodge B H, Kourkoutis L F, Hwang H Y 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 027001
 [6] Zeng S W, Tang C S, Yin X M, Li C J, Li M S, Huang Z, Hu J X, Liu W, Omar G J, Jani H, Lim Z S, Han K, Wan D Y, Yang P, Pennycook S J, Wee A T S, Ariando A 2020 *Phys.*

Rev. Lett. **125** 147003
 [7] Osada M, Wang B Y, Lee K, Li D F, Hwang H Y 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 121801
 [8] Lee K, Wang B Y, Osada M, Goodge B H, Wang T C, Lee Y, Harvey S, Kim W J, Yu Y J, Murthy C, Raghu S, Kourkoutis L F, Hwang H Y 2023 *Nature* **619** 288
 [9] Hepting M, Li D, Jia C J, Lu H, Paris E, Tseng Y, Feng X, Osada M, Been E, Hikita Y, Chuang Y D, Hussain Z, Zhou K J, Nag A, Garcia-Fernandez M, Rossi M, Huang H Y, Huang D J, Shen Z X, Schmitt T, Hwang H Y, Moritz B, Zaenen J, Devereaux T P, Lee W S 2020 *Nat. Mater.* **19** 381
 [10] Chow S L E, Luo Z Y, Ariando A 2025 *Nature* **642** 58
 [11] Sun H L, Huo M W, Hu X W, Li J Y, Liu Z J, Han Y F, Tang L Y, Mao Z Q, Yang P T, Wang B S, Cheng J G, Yao D X, Zhang G M, Wang M 2023 *Nature* **621** 493
 [12] Zhu Y H, Peng D, Zhang E K, Pan B Y, Chen X, Chen L X, Ren H F, Liu F Y, Hao Y Q, Li N A, Xing Z F, Lan F J, Han J Y, Wang J J, Jia D H, Wo H L, Gu Y Q, Gu Y M, Ji L, Wang W B, Gou H Y, Shen Y, Ying T P, Chen X L, Yang W E, Cao H B, Zheng C L, Zeng Q S, Guo J G, Zhao J 2024 *Nature* **631** 531
 [13] Wang N N, Wang G, Shen X L, Hou J, Luo J, Ma X P, Yang H X, Shi L F, Dou J, Feng J, Yang J, Shi Y Q, Ren Z A, Ma H M, Yang P T, Liu Z Y, Liu Y, Zhang H, Dong X L, Wang Y X, Jiang K, Hu J P, Nagasaki S, Kitagawa K, Calder S, Yan J Q, Sun J P, Wang B S, Zhou R, Uwatoko Y, Cheng J G 2024 *Nature* **634** 579
 [14] Li Q, Zhang Y J, Xiang Z N, Zhang Y H, Zhu X Y, Wen H H 2024 *Chin. Phys. Lett.* **41** 017401
 [15] Wú W, Luo Z H, Yao D X, Wang M 2024 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **67** 117402
 [16] Lu C, Pan Z M, Yang F, Wu C J 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 146002
 [17] Shen Y, Qin M P, Zhang G M 2023 *Chin. Phys. Lett.* **40** 127401
 [18] Luo X Y, Chen H, Li Y H, Gao Q, Yin C H, Yan H T, Miao T M, Luo H L, Shu Y J, Chen Y W, Lin C T, Zhang S J, Wang Z M, Zhang F F, Yang F, Peng Q J, Liu G D, Zhao L, Xu Z Y, Xiang T, Zhou X J 2023 *Nat. Phys.* **19** 1841
 [19] Kunisada S, Adachi S, Sakai S, Sasaki N, Nakayama M, Akebi S, Kuroda K, Sasagawa T, Watanabe T, Shin S, Kondo T 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 217001
 [20] Wang Z C, Zou C W, Lin C T, Luo X Y, Yan H T, Yin C H, Xu Y, Zhou X J, Wang Y Y, Zhu J 2023 *Science* **381** 227
 [21] Zhou G D, Huang H L, Wang F Z, Wang H, Yang Q S, Nie Z H, Lü W, Ding C, Li Y Y, Lin J Y, Yue C M, Li D F, Sun Y J, Lin J H, Zhang G M, Xue Q K, Chen Z Y 2025 *Natl. Sci. Rev.* **12** nwae429
 [22] Zhou G D, Lv W, Wang H, Nie Z H, Chen Y Q, Li Y Y, Huang H L, Chen W Q, Sun Y J, Xue Q K, Chen Z Y 2025 *Nature* **640** 18
 [23] Ko E K, Yu Y J, Liu Y D, Bhatt L, Li J R, Thampy V, Kuo C T, Wang B Y, Lee Y, Lee K, Lee J S, Goodge B H, Muller D A, Hwang H Y 2025 *Nature* **638** 17
 [24] Liu Y D, Ko E K, Tarn Y, Bhatt L, Li J R, Thampy V, Goodge B H, Muller D A, Raghu S, Yu Y J, Hwang H Y 2025 *Nat. Mater.* **24** 1221
 [25] Osada M, Terakura C, Kikkawa A, Nakajima M, Chen H Y, Nomura Y, Tokura Y, Tsukazaki A 2025 *Commun. Phys.* **8** 251
 [26] Aggarwal L, Bozovic I 2024 *Materials* **17** 2546
 [27] Cui T, Choi S, Lin T, Liu C, Wang G, Wang N N, Chen S R, Hong H T, Rong D K, Wang Q Y, Jin Q, Wang J O, Gu L, Ge C, Wang C, Cheng J G, Zhang Q H, Si L, Jin K J, Guo E

- J 2024 *Commun. Mater.* **5** 32
- [28] Li J Y, Chen C Q, Huang C X, Han Y F, Huo M W, Huang X, Ma P Y, Qiu Z Y, Chen J F, Hu X W, Chen L, Xie T, Shen B, Sun H L, Yao D X, Wang M 2024 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **67** 117403
- [29] Wu G Q, Neumeier J J, Hundley M F 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245120
- [30] Pan G A, Song Q, Segedin D F, Jung M C, El-Sherif H, Fleck E E, Goodge B H, Doyle S, Carrizales D C, N'Diaye A T, Shafer P, Paik H, Kourkoutis L F, El Baggari I, Botana A S, Brooks C M, Mundy J A 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 055003
- [31] Sun W, Li Y, Cai X, Yang J, Guo W, Gu Z, Zhu Y, Nie Y 2021 *Phys. Rev. B* **104** 184518
- [32] Li Z, Guo W, Zhang T T, Song J H, Gao T Y, Gu Z B, Nie Y F 2020 *APL Mater.* **8** 091112
- [33] Lei Q Y, Golalikhani M, Davidson B A, Liu G Z, Schlom D G, Qiao Q, Zhu Y M, Chandrasena R U, Yang W B, Gray A X, Arenholz E, Farrar A K, Tenne D A, Hu M H, Guo J D, Singh R K, Xi X X 2017 *npj Quantum Mater.* **2** 15
- [34] Barone M R, Dawley N M, Nair H P, Goodge B H, Holtz M E, Soukiassian A, Fleck E E, Lee K, Jia Y, Heeg T, Gatt R, Nie Y F, Muller D A, Kourkoutis L F, Schlom D G 2021 *APL Mater.* **9** 021118
- [35] Kim J, Kim Y, Mun J, Choi W, Chang Y, Kim J R, Gil B, Lee J H, Hahn S, Kim H, Chang S H, Lee G D, Kim M, Kim C, Noh T W 2022 *Small Methods* **6** 2200880
- [36] Liu G W, Yang T Y, Jiang Y X, Hossain S, Deng H B, Hasan M Z, Yin J X 2024 *Quantum Front.* **3** 19

SPECIAL TOPIC—Research progress on nickelate superconductors·COVER ARTICLE

Preparation and optimization of high-temperature superconducting Ruddlesden-Popper nickelate thin films*

LYU Wei¹⁾ NIE Zihao¹⁾ WANG Heng¹⁾²⁾ CHEN Yaqi¹⁾ HUANG Haoliang¹⁾²⁾
 ZHOU Guangdi¹⁾²⁾ XUE Qikun¹⁾²⁾³⁾ CHEN Zhuoyu^{1)2)†}

1) (*State Key Laboratory of Quantum Functional Materials, Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China*)

2) (*Quantum Science Center of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area, Shenzhen 518045, China*)

3) (*Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

(Received 11 August 2025; revised manuscript received 17 September 2025)

Abstract

The discovery of ambient-pressure nickelate high-temperature superconductivity provides a new platform for further exploring the underlying superconducting mechanisms. However, the thermodynamic metastability of Ruddlesden-Popper nickelates $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ (Ln = lanthanide) poses significant challenges for precise control over their structures and oxygen stoichiometry. This study establishes a systematic approach to growing phase-pure, high-quality $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ thin films on LaAlO_3 and SrLaAlO_4 substrates by using gigantic-oxidative atomic-layer-by-layer epitaxy. The films grown under an ultrastrong oxidizing ozone atmosphere are superconducting without further post-annealing. Specifically, the optimal $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7/\text{SrLaAlO}_4$ superconducting film exhibits an onset transition temperature ($T_{c,\text{onset}}$) of 50 K. Four critical factors governing the crystalline quality and superconducting properties of $\text{Ln}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ films are identified as follows. 1) Precise cation stoichiometric control suppresses secondary phase formation. In an Ni-rich sample (+7%), the thin film forms an $\text{Ln}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ secondary phase, and the R - T curve correspondingly exhibits metallic behavior. In contrast, an Ni-deficient sample forms

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2024YFA1408101, 2022YFA1403101), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 92265112, 12374455, 52388201), the Quantum Science Strategic Initiative of Guangdong Province, China (Grant Nos. GDZX2401004, GDZX2201001), the Municipal Funding Co-Construction Program of Shenzhen, China, China (Grant Nos. SZXX2401001, SZXX2301004), and the Science and Technology Program of Shenzhen, China (Grant No. KQTD20240729102026004).

† Corresponding author. E-mail: chenzhuoyu@sustech.edu.cn

an Ln_2NiO_4 secondary phase, with its R - T curve indicating insulating behavior over the entire temperature range. 2) Complete atomic layer-by-layer coverage minimizes stacking faults. Deviation from ideal monolayer coverage induces in-plane atomic number mismatch, which directly triggers out-of-plane lattice collapse or uplift near bulk-equilibrium positions. 3) Optimized interface reconstruction can improve the atomic arrangement at the interface. This can be achieved through methods such as annealing the SrLaAlO_4 substrate or pre-depositing a 0.5-unit-cell-thick Ln_2NiO_4 -phase buffer layer, which enhances the energy difference between the Ln-site and Ni-site layers to promote proper stacking. 4) Accurate oxygen content regulation is essential for achieving a single superconducting transition and high $T_{\text{c,onset}}$. Although the under-oxidized sample demonstrates a relatively high $T_{\text{c,onset}}$ (50 K), it displays a two-step superconducting transition. Conversely, the over-oxidized sample exhibits a reduced $T_{\text{c,onset}}$ of 37 K and similarly manifests a two-step transition. These findings provide valuable insights into the layer-by-layer epitaxy growth of diverse oxide high-temperature superconducting films.

Keywords: nickelate superconducting thin film, Ruddlesden-Popper phase, gigantic-oxidative atomic-layer-by-layer epitaxy, surface structure

PACS: 74.78.-w, 74.70.-b, 74.25.-q, 81.15.-z

DOI: [10.7498/aps.74.20251080](https://doi.org/10.7498/aps.74.20251080)

CSTR: [32037.14.aps.74.20251080](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20251080)

镍基Ruddlesden–Popper相高温超导薄膜的制备与优化

吕威 聂子豪 汪恒 陈亚奇 黄浩亮 周广迪 薛其坤 陈卓昱

Preparation and optimization of high-temperature superconducting Ruddlesden–Popper nickelate thin films

LYU Wei NIE Zihao WANG Heng CHEN Yaqi HUANG Haoliang ZHOU Guangdi XUE Qikun
CHEN Zhuoyu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 227403 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20251080

CSTR: 32037.14.aps.74.20251080

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20251080>

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

常压下双层结构镍氧化物薄膜高温超导电性的发现与研究展望

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

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

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>

Ge掺杂增强Ruddlesden–Popper结构准二维 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 陶瓷杂化非本征铁电性的物理机制

Physical mechanism of Ge doping enhanced Ruddlesden–Popper structure quasi-2D $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ceramic hybrid improper ferroelectricity

物理学报. 2024, 73(14): 147702 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240583>

双层镍酸盐 $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ 超导转变温度的压力依赖: 巡游电子与局域自旋图像

Pressure dependence of superconducting transition temperature in bilayer nickelate $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$: Itinerant electrons and local spin picture

物理学报. 2025, 74(17): 177401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250696>

$n = 2$ Ruddlesden–Popper $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$) 非常规铁电性的第一性原理研究

First-principle investigation of hybrid improper ferroelectricity of $n = 2$ Ruddlesden–Popper $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{Se}_7$ ($B = \text{Zr}, \text{Hf}$)

物理学报. 2021, 70(11): 116302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202142>

层状镍基超导体的电子结构和超快动力学

Electronic structure and ultrafast dynamics of nickel-based high-temperature superconductors

物理学报. 2025, 74(17): 177402 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250856>