常压镍酸盐超导体候选材料 $Sr_3Ni_2O_5Cl_2$的价带、电子关联以及费米能级附近电子结构可能存在的温度依赖性变化

Ryota Goban[1], Daiki Ootsuki[1,2], Kenichi Ozawa[3], Akira Yasui[4], Masayuki Ochi[5,6,7], Kazuhiko Kuroki[6], Ryo Matsumoto[8], Kensei Terashima[8], Yoshihiko Takano[8], Yuji Muraoka[1,2], 和 Takayoshi Yokoya[1,2*]

[1]冈山大学环境、生命、自然科学与技术研究生院，日本冈山市津岛中 *1-1-1*，邮编 *700-8530*[2] 冈山大学跨学科科学研究所，日本冈山市津岛中 *1-1-1*，邮编 *700-8530*[3] 高能加速器研究机构材料结构科学研究所 *(IMSS)*，光子工厂，日本茨城县筑波市大穗 *1-1*，邮编 *305-0801*[4] 日本同步辐射研究所 *(JASRI)*，日本兵库县佐用郡光都 *1-1-1*，邮编 *6795198*[5]大阪大学前沿研究中心，日本大阪府丰中市待兼山町 *1-1*，邮编 *560-0043*[6] 大阪大学物理学系，日本大阪府丰中市待兼山町 *1-1*，邮编 *560-0043*[7]理化学研究所计算科学研究中心，日本埼玉县和光市广泽 *2-1*，邮编 *351-0198*[8]物质材料研究机构材料纳米架构国际中心 *(MANA)*，日本茨城县筑波市千现 *1-2-1*，邮编 *305-0047*

（收稿日期：XXX XX，2026年）

我们对常压双层镍酸盐超导体候选材料 $Sr_3Ni_2O_5Cl_2$ (Sr3252)进行了光电子能谱（PES）研究，以探究其电子结构。将价带谱与密度泛函理论（DFT）及 DFT+ *U*计算结果进行比较后发现，主要的 Ni 3*d* t_{2g}轨道态位于约 0.6 eV 结合能处，且在约 0.2 eV 处有一个肩峰，可归因于以 Ni $3d_{3z^2-r^2}$ 轨道态为主的态。DFT+ *U*的模拟谱（= 3 eV）对整体价带形状的再现效果更好，由此可实验估算电子关联强度。费米能级E_F附近的高分辨率光电子能谱表现出显著的温度依赖性；仅用光生空穴与声子耦合所导致的展宽无法充分解释这一现象，说明电子结构可能发生了变化。这些结果提供了 Sr3252 的基本电子结构信息，有助于进一步探索 Sr3252 的超导性。

1. 引言

在发现无限层镍酸盐[1], 超导性之后，随后又发现加压条件下双层镍酸盐 La_3Ni_2 [illegible]开展了大量研究[illegible]超导性的机制，发现具有更高T_c值的镍酸盐，并开发能够在常压下实现高T_c超导性的超导体[3]。

关于寻找常压高T_c镍酸盐超导体，薄膜研究是一项可靠的策略，事实上已有研究报[illegible]超导性似乎与四方具体结构密切相关[5]。而 La327 和 La$_3$Ni$_2$O$_5$ (La4310)[6,7] 在常压下无法形成这种结构。目前，理论研究已预测出若干在常压下具有四方结构的候选超导体[8,9]。有趣的是，Ochi 等人从理论上预测，与 La327 具有相同 Ruddlesden–Popper 型晶体结构的 $Sr_3Ni_2O_5Cl_2$ (Sr3252) 在常压下呈四方结构。他们还基于能够解释 La327 [10]和 La4310 [6]超导性的脉络交换理论，预测其超导温度T_c高于 La327 [9]。[illegible]

受这一理论预测的启发，Yamane 等人成功合成了微小单晶，并证实其在常压下[illegible]K 附近出现微弱的拐点，迄今为止，降温至 2 K 仍未观测到超导性。通过实验阐明 Sr3252 的电子态并将其与理论预测进行比较，对于理解这种材料为何不具有金属导电性，以及超导性出现需要哪些条件，具有重要意义。

本文报道了对 Sr3252（一种常压镍酸盐超导体候选材料）的光电子能谱研究，以通过实验阐明其电子态。通过与理论计算[illegible]以及价带的轨道特征，我们还观察到费米能级附近的结构随温度显著变化（E_F）。这为理解电阻率随温度呈现的半导体行为提供了线索。

2. 实验方法

Sr3253 样品采用高压技术合成，原料为 SrO_2, SrO、$SrCl_2$, 和 NiO 的化学计量混合物。详细说明见参考文献 [12]。真空紫外（VUV）光电子能谱（PES）实验在光子工厂的 BL-28A 光束线上进行，使用 Scienta DA30能谱仪。实验采用能量为 $h\nu = 75$ eV 的圆偏振光子，总能量分辨率为 18 meV。样品温度设定为 $T = 50$ K，以减小温度展宽。测量腔室内的压力低于 1.6×10^{-8} Torr。硬X射线光电子能谱（HAXPES）实验在 SPring-8 的 BL09XU 光束线上进行，使用 Scienta R4000能谱仪。实验采用能量为 $h\nu = 7940$ eV 的线偏振光子，总能量分辨率为 180 meV。样品温度设定为 $T = 20$ K。测量腔室内的压力低于 1.7×10^{-7} Pa。高分辨率光电子能谱实验在冈山大学进行，使用 Scienta R4000能谱仪和 Xe Iα （$h\nu = 8.44$ eV）共振谱线。考虑到 E_F 附近的信号极弱，总能量分辨率设为 8 meV。样品温度设定在 $T = 10$ K 至 300 K 之间。测量腔室内的压力低于 5.1×10^{-9} Torr。所有光电子能谱实验均通过刮擦样品获得洁净样品表面。 测量前后 10 K 下的谱图一致，表明测量过程中样品几乎没有退化，后文将对此进行展示。

我们采用广义梯度近似的Perdew-Burke-Ernzerhof参数化[13] 以及投影缀加波（PAW）方法进行第一性原理能带计算，该方法由*Vienna*第一性原理模拟软件包（VASP）[14-18]实现。我们使用了[12]中报道的实验晶体结构。对于DFT+U计算，我们采用简化旋转不变方法[19]，对Ni-d电子加入 $+U$ 修正。Kohn-Sham轨道的平面波截断能设为600 eV。为简化起见，计算中未包含自旋轨道耦合。在自洽计算中，布里渊区采用$12 \times 12 \times 12$ k网格进行采样。计算态密度（DOS）时，我们使用了$22 \times 22 \times 22$ k网格。

3. 结果与讨论

图1(a)显示了使用光子能量为$h\nu = 75$ eV和7940 eV的光子获得的价带谱，并以结合能为4.5 eV处的强度进行归一化。$h\nu = 75$eV下的能谱在约0.5、2.0、3.0和4.5 eV处有四个结构。约0.5 eV处的尖峰

伴有约0.2 eV处的肩峰结构。我们将它们标记为A、B、C、D和E，如图1(a)所示。在E_F附近，强度向E_F方向减小，而E_F处的强度极低。使用$h\nu$ = 7940 eV光子能量测得的能谱在结合能5.5 eV处显示出最高强度，我们将其标记为F。众所周知，使用硬X射线光电子能谱测得的谱图与使用低能光子测得的谱图在形状上有显著差异，这可归因于硬X射线区域中s和p轨道电子的光电离截面增大 [20]。对于Sr3252，在$h\nu$ = 7940 eV下的能谱中，结构F的大幅增强可由Ni 4*s*相对较大的光电离截面解释；Ni 4*s*在结合能5.5 eV处呈现出占主导地位的结构（图1(b)）。在较低结合能区域，使用$h\nu$ = 75 eV光子观测到的结构A–E对应的能量位置，以及E_F处极低的强度，在$h\nu$ = 7940 eV光子测得的能谱中也同样可见，这表明$h\nu$ = 75 eV下的能谱反映了体电子态。

在图1(b)中，我们展示了基于密度泛函理论（DFT）和DFT+ U（U = 2、3和4 eV）计算结果得到的模拟谱，并与 hν = 75 eV 下的能谱进行比较。同时还展示了 DFT 和 DFT+ U（U = 3 eV）计算得到的 Ni d轨道、O p轨道和 Cl p轨道分波态密度（pDOS）；这些轨道对价带的贡献占主导地位。模拟谱通过将 Ni d轨道、O p轨道和 Cl p轨道的分波态密度相加，并考虑 hν = 75 eV 光子的光电离截面[21] 而得到，随后乘以温度为 T = 50 K 时的费米-狄拉克分布函数。为便于比较实验光谱与计算结果，模拟谱暂以半高全宽为 0.2 eV 的高斯函数进行展宽。DFT 模拟谱在 E_F 至 1 eV 之间呈现高强度区域，且强度趋向 E_F时逐渐增加。此外，在约 1.4 eV 处还有一个峰，并呈现明显的凹陷结构。尽管这一带有凹陷结构的峰似乎对应观测到的 C 结构，但 C 的能量位置为 1.7 eV，与计算结果略有不同。此外，E_F 附近计算得到的结构无法解释 E_F 附近的实验能谱形状：其在 0.5 eV 处有峰，且强度朝 E_F方向逐渐降低。在基于 DFT + U 的模拟谱中，与 DFT 结果相比，引入 U 会系统性地将近 E_F 结构的重心移向较高结合能一侧，同时使 4 eV 附近的谱权重略有增加。DFT+ U（= 3 eV）模拟谱的整体谱特征，尤其是对应 A、B 和 C 结构的部分，似乎能更好地再现实验光谱。根据 U 引起的对应 A、B 两个结构的高结合能位移，我们或许可以将 U 值范围设定为 3 ±1 eV。U = 3.0 eV 与其他镍酸盐La327报道的数值（3.5

eV）[22], 处于相同范围内[22], ，这为 Sr3252 的 U 估值提供了依据。这支持理论研究中采用 U = 3eV 的做法；这些研究预测了 Sr3252 [9] 的超导性。

模拟结果能更好地再现实验能谱，因此可以判定这些结构的轨道起源。模拟中E_F附近（约 4 eV）的结构，是具有反键特征（成键特征）的 Ni 3d 与 O 2p 杂化态，分别对应于观测到的结构 A 和 B（C）。两者之间的态对应于 C，尤其是 D，其中 Cl 3p 轨道的贡献更大，且具有非成键特征。为更详细地研究E_F 附近各态的 Ni 3d轨道成分，我们进一步将实验能谱与密度泛函理论计算得到的轨道分辨 Ni 3d 分波态密度（pDOS）和 O 2p pDOS 进行比较，结果如图 2 所示。计算得到的、位于 0.9 至 0.1 eV 以及 -0.9 至 -1.7 eV 范围内的态，分别是 $3d_{3z^2\text{-}r^2}$ 能带的成键和反键成分。$3d_{xy}$ 能带位于 1.2 至 0.3 eV 之间。$3d_{yz}$ 和 $3d_{zx}$ 能带位于 0.9 至 0.1 eV 之间。由于 Ni$d_{x^2\text{-}y^2}$衍生能带的带宽较大，且大多位于E_F以上，因此它们在E_F 以下的强度较小，而在E_F以上则相当平坦。研究发现，模拟主峰的能量位置与实验能谱中的主峰一致。结构 B 主要源自与 O 2p杂化的 Ni 3d t_{2g} 能带（d_{xy}、d_{yz}和d_{zx} 轨道）。此外，我们发现，实验能谱中的肩峰结构 A 可与模拟中约 0.2 eV 处、具有显著 $3d_{3z^2\text{-}r^2}$ 特征的峰相关联。因此，可以认为肩峰结构 A 源自 Ni $3d_{3z^2\text{-}r^2}$ 轨道。

关于镍酸盐高温超导性的理论，Ni 3T_c 轨道发挥着关键作用，因为它会诱导介导库珀配对的自旋涨落[9,10]。据报道，La327 中 Ni $3d_{3z^2\text{-}r^2}$ 的结合能约为 50 meV。Sr3252 中 Ni $3d_{3z^2\text{-}r^2}$ 轨道的结合能深于 La327，这是 Ni $3d_{3z^2\text{-}r^2}$ 成键与反键能带的劈裂能、Ni $3d_{3z^2\text{-}r^2}$ 与 $3d_{x^2\text{-}y^2}$ 能级之间的能级间隔，以及d电子数共同作用的结果。不过，实验光谱与计算结果吻合良好，这支持了以下估计：Sr3252 中 Ni $3d_{3z^2\text{-}r^2}$ 的电子占据数高于 La327（接近半满）；这也支持了关于 Sr3252 [9]具有超导性的理论预测。

将 Sr3252 的整体价带结构与 La327[24] 进行比较颇有意义。通过硬X射线光电子能谱研究的 La327 价带显示，在 2 至 7 eV 范围内存在一个较宽的能带，这归因于 O 2p 与 Ni 3d 杂化态；由于高能区的光电离截面增强，La 5p也有较大贡献。能谱在 1.5 eV 附近有一个结构，主要归因于 Ni 3d t_{2g} 衍生态。其强度

在 E_F 附近，Ni 3*d* e_g 态的强度可忽略不计，这一点曾结合密度波和/或其涨落进行讨论。La327 中 1.5 eV 处由 Ni 3*d* t_{2g} 衍生的峰，对应于 Sr3252 中 0.5 eV 处的峰。与 La327 （ $Ni^{2.5+}$ ）相比，Sr3252 （ Ni^{3+} ）中占主导地位的 Ni 3*d* 能带向 E_F 移动，这与 Sr3252 中的电子掺杂相符，也符合根据 Ni 的形式价态所作的预期。

观测到的整体价带结构与理论价带结构基本吻合，后者预测了金属基态和高T_c超导性 [9]。相比之下，实验表明 Sr3252 是非金属且不具超导性 [12]。为探究这一差异，我们使用 Xe共振线研究E_F附近的电子结构，如图3所示。图3(a)下半部分的能谱显示，在约 0.5 eV 和 0.15 eV 的结合能处存在结构。约 0.5 eV 处的结构对应图1(a)中的结构 B，归因于 Ni 3*d* 衍生态。约 0.15 eV 处的结构与结构 A 有关。E_F 处极低的强度与在 VUV 和硬 X 射线下测得的谱图一致。上半部分显示了T = 10 K 和 300 K 下的谱图，这些谱图按 0.45 至 - 0.3 eV 范围内的谱权重进行了归一化。与T = 10 K 时相比，数据表明T = 300 K 时谱形显著展宽，稍后将对此进行详细讨论。

为研究电子结构随温度变化的详细情况，我们进行了能量分辨率更高（8 meV）的光电子发射实验，结果如图3(b)下方的谱图所示。谱图以结合能为 0.17 eV 处的强度进行归一化，该处是图3(a)中T依赖的归一化谱图的交点。上方的能谱是各温度下的谱图除以费米-狄拉克函数与对应于各温度总能量分辨率的高斯函数卷积后的结果。随着温度降低，0.15 eV 附近的谱强度发生变化，同时E_F处的强度减弱。乍看之下，这种变化似乎表明出现了赝能隙形成。然而，考虑到更宽能量范围内谱图显著展宽（图3(a)），仍需进一步分析。

为研究展宽的影响，我们沿用了先前的研究方法：这些研究通过高斯函数分析温度依赖谱图，该函数表示光生空穴与声子的耦合。这种分析最初应用于芯能级谱 [25],，但也应用于价带 [26,27]。在本研究中，我们以最低温度 T = 10 K 下的数据为基础构建了模型态密度（图4中的虚线）。我们假设在E_F 以上态密度恒定，并平滑衔接至能谱。随后，将模型态密度与半高全宽不同的高斯函数进行卷积。接着应用费米分布函数

T = 300 K下的费米分布函数，从而得到模拟谱。半高全宽为150 meV的模拟光谱大致再现了T = 300 K下实验光谱的谱形。需要注意的是，150 meV的声子展宽并非大得不合理，因为已有研究报道，金在300 K时的价带展宽约为200 meV [28]。在E_F 附近（插图），半高全宽越大，E_F 处的强度越高。这表明，正如观测到的那样，T依赖的展宽本身就能提高E_F处的强度，因此我们无法据此断定低T下形成了赝能隙。另一方面，研究发现，尽管半高全宽为150 meV的模拟谱能够再现实验光谱中较高结合能一侧的特征，但通过改变半高全宽的数值，很难再现70 meV附近的谱形（图4插图）。这表明，观测到的T依赖性无法仅用展宽来解释，并提示在这一T范围内，电子结构本身发生了变化。在La327中，常压下温度依赖电阻率数据中的异常曾被从电子有序（电荷和自旋密度波）的角度加以讨论[29]。这种有序与镍酸盐高T_c 超导性之间的关系，是尚待解答的问题之一。在Sr3252中，T依赖电阻率数据在T = 200 K附近呈现出一个微弱的拐点。结合本研究的结果，这或许表明Sr3252中可能形成了某种有序相，并阻碍超导性。如果确实如此，抑制这种有序相的形成对于实现超导性至关重要。然而，目前关于该材料物理性质的数据有限，因此难以进一步探讨电子结构变化的起因。理解其起因，或许是实现Sr3252超导性的重要一步。

4. 总结

总之，我们对 Sr3252 进行了光电子能谱研究。Sr3252 是一种常压下的候选高T_c 超导体。价带谱显示，主要的 Ni 3d 派生态位于约 0.6 eV 结合能处，在约 0.2 eV 处有一个肩峰，可归因于具有 Ni 3$d_{3z^2-r^2}$ 特征的态。密度泛函理论+ U（= 3 eV）的模拟谱更好地再现了价带的整体形状，由此得到电子关联U的实验值。在E_F 附近进行的高分辨率光电子能谱显示，谱形随T发生显著变化。单靠高斯函数展宽无法解释这种谱形变化，这表明电子结构可能因未知的电子有序态而发生改变。这些结果提供了Sr3252 的基础电子结构信息，也有助于探讨实现 Sr3252 金属化和超导性的策略。

致谢

感谢 Nae Yamaguchi、Mayuka Kumura、Shotaro Ikeda 和 Atsuhiro Matsuno 在光电子发射实验期间给予的支持。光子工厂（PF）的光电子能谱实验依据光子工厂提案编号 2024U001 和 2026G126 开展。SPring-8 的光电子能谱实验依据提案编号 2025A1739 和 2025B1917 开展。本研究部分获得了文部科学省 JSPS 科研费项目（JP23H0112515、JP25K07184、JP25K04857、JP26H02014）、JST K 计划项目（项目编号 JPMJKP25Z3），以及 JSPS 建设日本顶尖研究型大学（J-PEAKS）项目（项目编号 JPJS00420230010）的支持。

*电子邮件：yokoya@cc.okayama-u.ac.jp

1) D. Li等人，《自然》572, 624 (2019)。2) H. Sun等人，《自然》621, 493 (2023)。3) 综述参见 Y. Wang等人，《国家科学评论》12, nwaf373 (2025)。4) G. Zhou等人，《自然》640, 641-646 (2025)。5) L. Wang等人，《美国化学学会志》146, 7506-7514 (2024)。6) H. Sakakibara等人，《物理评论B》109, 144511 (2024)。7) Y. H. Zhu等人，《自然》631, 531 (2024)。8) S. Wu等人，arXiv: 2403.11713。9) M. Ochi等人，《物理评论B》111, 064511 (2024)。10) H. Sakakibara等人，《物理评论快报》132, 106002 (2024)。11) M. Nakata、D. Ogura、H. Usui和K. Kuroki，《物理评论B》95, 214509 (2017)。12) K. Yamane等人，《晶体学报》C辑81, 259 (2025)。13) J. P. Perdew等人，《物理评论快报》77, 3865 (1996)。14) G. Kresse和D. Joubert，《物理评论B》59, 1758 (1999)。15) G. Kresse和J. Hafner，《物理评论B》47, 558 (1993)。16) G. Kresse和J. Hafner，《物理评论B》49, 14251 (1994)。17) G. Kresse和J. Furthmüller，《计算材料科学》6, 15 (1996)。18) G. Kresse和J. Furthmüller，《物理评论B》54, 11169 (1996)。19) S. L. Dudarev等人，《物理评论B》57, 1505 (1998)。20) D. Takegami等人，《物理评论B》99, 165101 (2019)。21) J. J. Yeh和I. Lidau，《原子数据与核数据表》32, 1-155 (1985)。

22) Jiangang Yang 等人，《自然》**15**, 4373 (2024)。23) H. Sakakibara 等人.《物理评论快报》**132**, 106002 (2024)。24) D. Takegami 等人，《物理评论B》**109**, 125119 (2024)。25) J. A. D. Matthews和M. G. Devey，《物理学杂志C》。**7**, L335 (1974)。26) G. K. Wertheim、J. E. Rowe、D. N. E. Buchanan和P. H. Citrin，《物理评论B》**51**, 13675 (1995)。27) G. K. Wertheim，《物理评论B》**51**, 10248 (1995)。28) T. Yokoya、A. Chainani和T. Takahashi，《物理评论B》 **55**, 5574 (1997)。29) Z. Liu 等人，《中国科学：物理学、力学、天文学》**66**, 217411 (2023)。

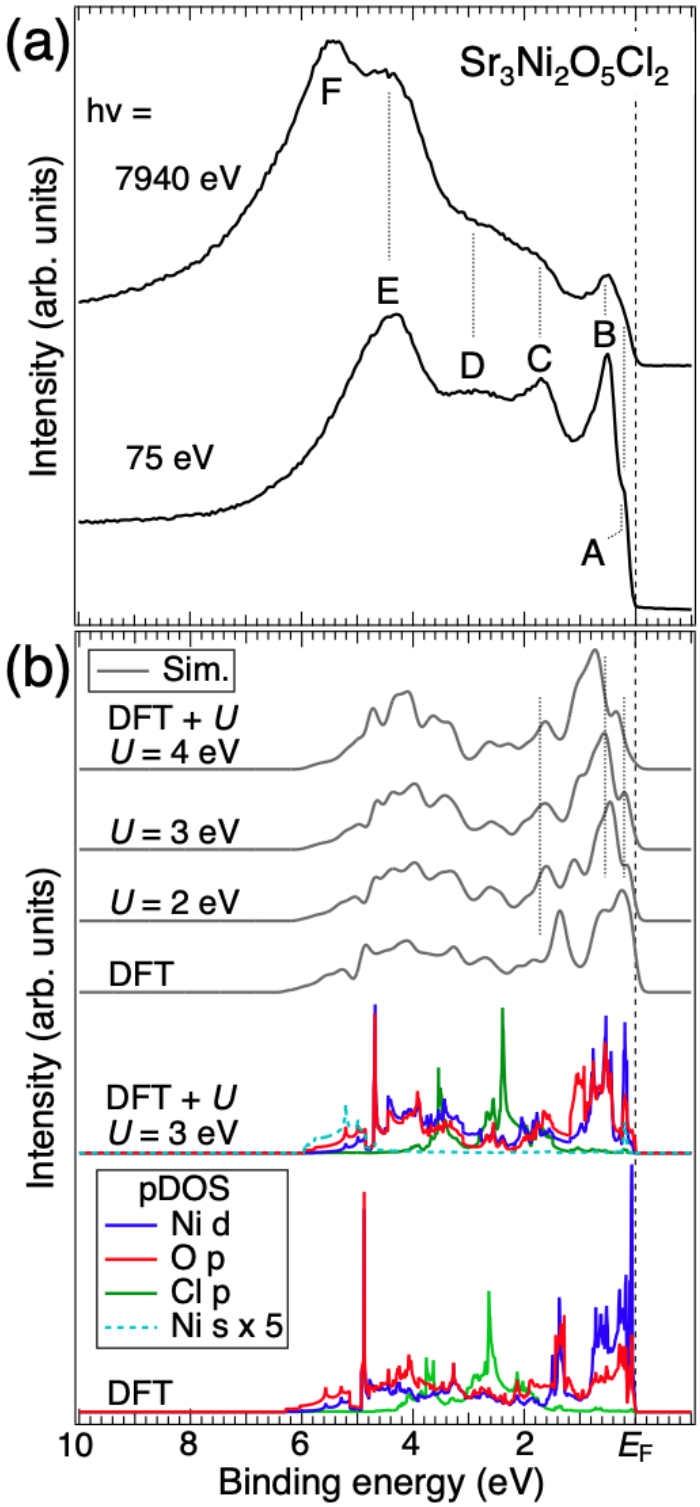

图 1. (a) 使用$h\nu$ = 75 和 7940 eV 光子能量获得的价带谱，并以结合能为 4.5 eV 处的强度归一化。(b) 基于密度泛函理论（DFT）和 DFT + U（=2、3 和 4 eV）得到的模拟光谱（灰线）。图中还显示了 DFT 和 DFT + U（U = 3 eV）的 Ni 3d、O 2p 和 Cl 3p 分波态密度。对于 DFT + U（U = 3 eV），图中显示了 Ni 3s。三条竖线标示了 (a) 中结构 A、B 和 C 的结合能。

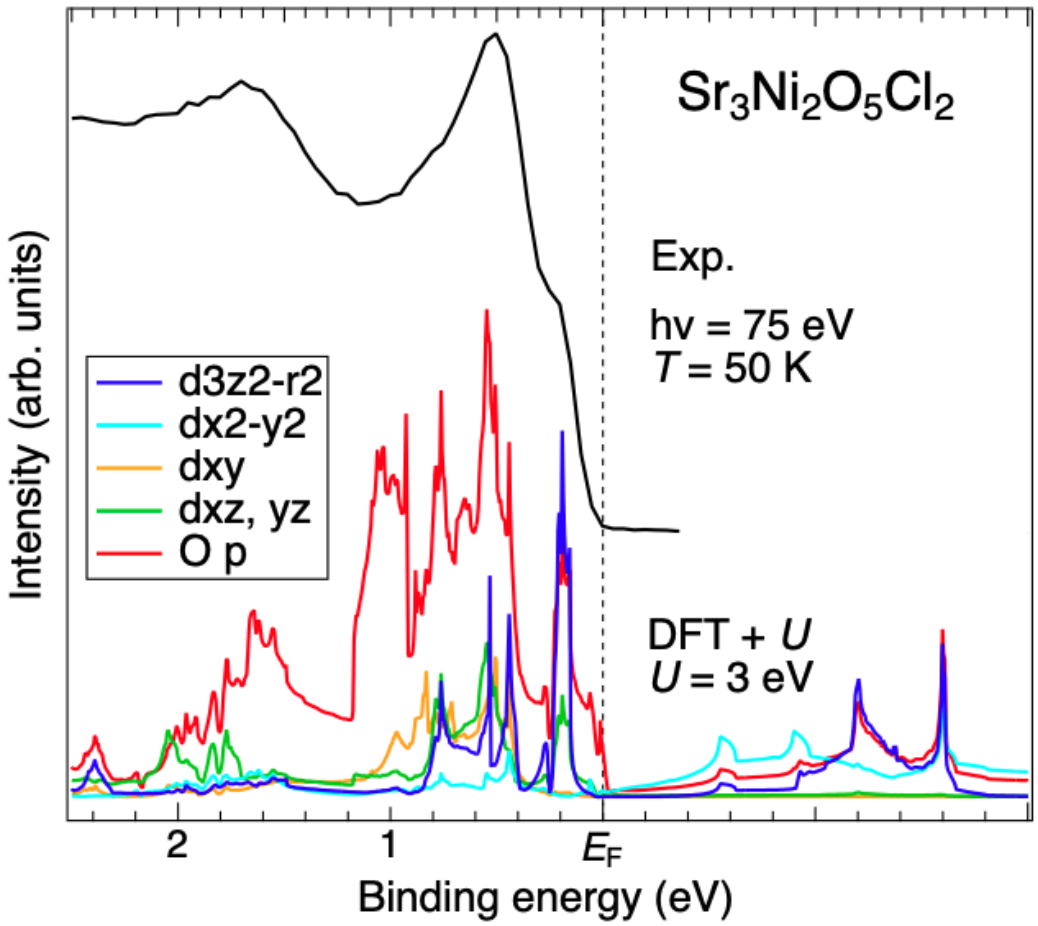

图 2。在 $h\nu$ = 75 eV 下测得的价带谱，与 Ni 3d 的 $3z^2$-r^2, x^2-y^2, xy、xz 和 yz 分波态密度以及 O 2p 的分波态密度进行比较。

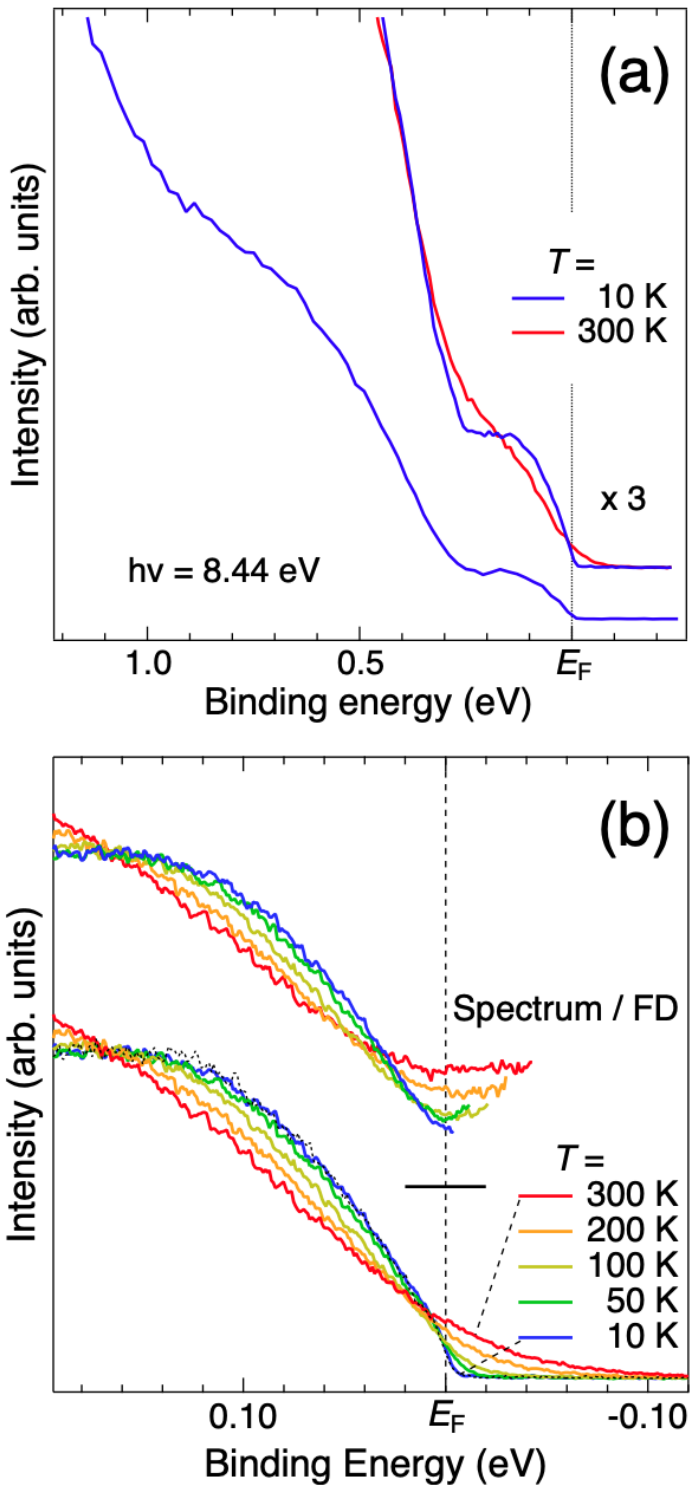

图3。（a）使用Xe共振线在$T = 10$ K下测得的Sr3252光电子发射谱。同时还显示了在$T = 10$ K和300 K下测得的E_F 附近的强度放大谱。（b）Sr3252高分辨率光电子发射谱的T依赖性（底部），以及将相应T下的费米-狄拉克分布函数除以相同数据后的结果（顶部）。测量顺序为10 K、50 K、100 K、200 K、300 K和10 K。在300 K下测量后获得的10 K能谱以点线叠加在原始数据上。

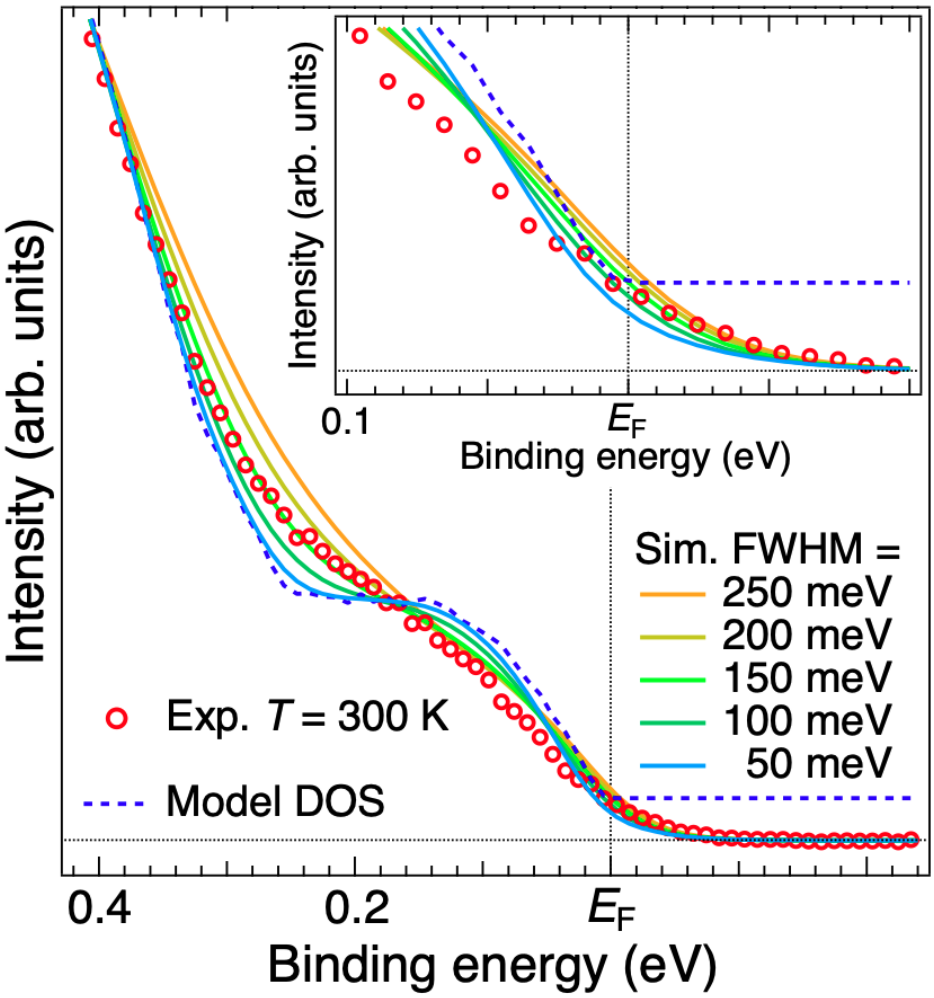

图4. 不同高斯函数半高全宽下展宽的模拟光谱（实线）与T = 300 K时的实验能谱（空心圆）进行比较。图中还显示了模型态密度（虚线）。插图：近E_F 区域数据的放大图。