

密级 \_\_\_\_\_



**中国科学院大学**  
University of Chinese Academy of Sciences

# 博士学位论文

基于组合薄膜建立电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 高  
维相图

作者姓名: \_\_\_\_\_ 于和善

指导教师: \_\_\_\_\_ 金魁 研究员

\_\_\_\_\_ 中国科学院物理研究所

学位类别: \_\_\_\_\_ 理学博士

学科专业: \_\_\_\_\_ 凝聚态物理

研究所: \_\_\_\_\_ 中国科学院物理研究所

2017年4月



Establishment of Multidimensional Phase Diagram  
of Electron-doped Cuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$   
by Combinatorial Thin Films

By

Heshan Yu

A Dissertation Submitted to  
The University of Chinese Academy of Sciences  
In partial fulfillment of the requirement  
For the degree of  
Doctor of Condensed Matter Physics

Institute of Physics  
Chinese Academy of Sciences

April, 2017



## 摘 要

自从二十多年前铜氧化物被发现以来，高温超导体陆续被发现，迄今其超导电性的起源依旧没有研究清楚。作为强关联电子体系，其正常态表现出很多独特的性质和多重有序态，例如反铁磁序，条纹相，电荷序等，这些有序态被认为与认识超导电性有很大的关联。与空穴型铜氧化物相比，电子铜氧化物具有较低的上临界场而且不存在赭能隙，非常容易利用磁场压制超导，进而研究其正常态特性以及多重有序态与超导电性之间的关系，探究高温超导电性起源。

在本论文中，我们的研究主要是围绕电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 开展，该体系在电子型铜氧化物中具有最高的超导转变温度，能够覆盖整个超导掺杂区域并且稳定存在的薄膜样品。我们能制备出高质量的单晶薄膜，通过电输运特手段，研究该体系正常态的奇异性质，解释超导序和反铁磁序之间的关系，进而探究超导电性的起源。我的具体内容如下：

(1) 通过对不同Ce掺杂和氧含量的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 进行面内磁电阻的研究，发现面内负磁电阻和线性磁电阻行为。我们指出其面内负磁电阻与静态反铁磁序相关；欠掺杂区域的线性负磁电阻和最佳掺杂区域的线性正磁电阻，分别与网格结构和密度波相变相关。

(2) 通过对不同氧含量的 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的强磁场输运特性的研究，确立了静态和动态反铁磁序的边界，同时建立了包含Ce掺杂、氧含量和温度的高维相图，并提出了体系内量子临界点的移动机制。我们还确认自旋密度波和超导序之间存在竞争关系，与此同时我们发现实验数据支持导电纳米条纹网格模型(该模型由我们的理论合作者提出)，利用该模型我们对电子型铜氧化物的超导电性提出了一种可能的解释。

(3) 利用高通量实验技术制备了掺杂从 $x = 0.1$ 到 $x = 0.19$ 的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 梯度组分薄膜，通过结构，成分和输运特性的测试，证明其成分是连续分布的。进一步通过模拟组合薄膜的生长过程证明样品的成分偏离小于 $1.54 \times 10^{-4}$ ，这为进行量子临界性的研究打下基础。

**关键词：** 电子型铜氧化物，高通量组合薄膜，输运特性， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ，

超导薄膜

## Abstract

Since the discovery of cuprates about twenty years ago, many high - temperature superconductors have been uncovered. But the origin of superconductivity is still under debate. As a strongly correlated system, there are many unique properties and composite orders in the normal state, such as antiferromagnetic order, stripe order and charge order, etc. which are considered to be closely related to the formation of Cooper pairs. Compared with the hole-doped cuprates, there are low upper critical field and disappearance of Pseudogap in the electron-doped counterpart. So it is very convenient to suppress the superconductivity by magnetic field to study the properties and composite orders in the normal state, which is very meaningful to research the origin of superconductivity.

In this paper, we mainly focus on the electron-doped cuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  (LCCO) which has the highest superconducting transition temperature in the electron-doped cuprates and high quality samples over a wide range of doping levels. Through the study of properties in normal state, we plan to give the interpretations on the unique properties and the relation between the antiferromagnetic order and superconductivity. The main contents are as follows:

(1) Through the study of the in-plane magnetoresistance on the LCCO thin films with different Ce dopings and oxygen contents, we observe that there exist unique properties in the normal state, such as negative and linear magnetoresistance. Then we propose that the negative in-plane magnetoresistance is related to the static antiferromagnetic order. The linear in-plane magnetoresistance in the under-doped regime and near optimal doping level, are relevant to network and density wave transition, respectively.

(2) By taking the transport measurements for LCCO thin films with different oxygen contents in high magnetic field up to 58Tesla, we confirm the boundaries of static and dynamic antiferromagnetic order, and then establish the multidimensional phase diagram. We also give an illustration of the quantum critical point in this system: there are two quantum critical points in this system and they will

move in different directions when the magnetic field is applied. Meanwhile, we also consider that the spin density wave competes with superconductivity. Since our results could be interpreted by the conducting nano-filament network, we give one possible explain on the superconductivity in the electron-doped cuprates.

(3) The LCCO combinatorial thin films from  $x = 0.1$  to  $x = 0.19$  were successfully fabricated by the combi laser-MBE technique. Through the structural, content and transport measurements, the distribution of gradient content is verified to be continuous. Meanwhile, we take simulations of the film growth and show that the deviation of composition from the linear distribution is smaller than  $1.54 \times 10^{-4}$ , which is good enough to study the quantum criticality in future.

**Keywords:** electron-doped cuprates, combinatorial thin films, transport properties,  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ , superconducting thin films



## 目 录

摘要 .....	i
Abstract .....	iii
目录 .....	v
第一章 引言 .....	1
1.1 超导的发展与应用 .....	1
1.1.1 超导的发展 .....	1
1.1.2 超导的应用 .....	5
1.2 铜氧化物发展现状 .....	6
1.2.1 空穴型铜氧化物 .....	7
1.2.2 电子型铜氧化物 .....	10
1.3 本文主要结构 .....	13
第二章 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜制备与表征 .....	15
2.1 薄膜制备技术及原理 .....	16
2.1.1 靶材制备 .....	16
2.1.2 脉冲激光沉积(PLD)技术及原理 .....	17
2.1.3 激光分子束外延(Laser-MBE)技术及原理 .....	20
2.2 薄膜表征技术及原理 .....	22
2.2.1 薄膜结构表征 .....	23
2.2.2 薄膜形貌, 厚度和成分表征 .....	24
2.2.3 薄膜基本物性表征 .....	27
2.3 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜退火过程分析 .....	28

<b>第三章</b>	<b>电子型铜氧化物<math>\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}</math>面内磁电阻输运特性研究</b>	<b>31</b>
3.1	实验背景	31
3.2	实验测量	33
3.2.1	样品制备	33
3.2.2	样品刻蚀	35
3.2.3	样品测量	36
3.3	实验结果	37
3.4	分析与讨论	40
3.4.1	面内负磁电阻的起源	40
3.4.2	面内线性磁电阻的起源	42
3.5	本章小结	44
<b>第四章</b>	<b>电子型铜氧化物<math>\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}</math>高维相图</b>	<b>47</b>
4.1	实验背景	47
4.2	实验测量	49
4.2.1	样品制备与刻蚀	49
4.2.2	样品测量	49
4.3	实验结果	51
4.4	分析与讨论	56
4.4.1	自旋密度波与超导电性	56
4.4.2	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 高维相图	58
4.4.3	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 中的导电纳米条纹网络	61
4.5	本章小结	63
<b>第五章</b>	<b>电子型铜氧化物<math>\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}</math>组合薄膜制备及输运特性研究</b>	<b>65</b>
5.1	实验背景	65
5.2	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜制备	68
5.2.1	组合薄膜生长过程	68
5.2.2	组合薄膜生长的主要控制因素	69

---

5.3 实验结果 .....	72
5.4 组合薄膜生长过程模拟 .....	74
5.5 本章小结 .....	78
<b>第六章 总结与展望 .....</b>	<b>79</b>
<b>附录 A 导电的纳米条纹(conducting nano-filament, CNF)网格模型的研究 .....</b>	<b>81</b>
A.1 自旋轨道极化子 .....	81
A.2 自旋轨道极化子的能带结构 .....	82
A.2.1 两个铜原子的自旋轨道极化子 .....	83
A.2.2 三个铜原子的自旋轨道极化子 .....	84
A.3 导电纳米条纹的性质 .....	85
A.4 导电纳米条纹与反铁磁序 .....	90
A.5 导电纳米条纹与超导电性 .....	92
A.6 导电纳米条纹结构中的电输运特性 .....	93
<b>参考文献 .....</b>	<b>97</b>
<b>个人简历 .....</b>	<b>119</b>
<b>发表文章目录 .....</b>	<b>121</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>123</b>
<b>学位论文原创性声明和使用授权说明 .....</b>	<b>125</b>



## 插图

1.1	超导材料的零电阻和迈斯纳效应	1
1.2	超导材料发展示意图	2
1.3	空穴型铜氧化物的相图	6
1.4	空穴型铜氧化物费米面的演化	8
1.5	铜氧化物载流子浓度的变化	9
1.6	铜氧化物中的线性电阻	10
1.7	电子型铜氧化物的相图	11
1.8	电子型铜氧化物中的电荷序	12
2.1	铜氧化物结构示意图	16
2.2	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材XRD结果	18
2.3	脉冲激光沉积示意图	19
2.4	激光分子束外延装置示意图	20
2.5	RHEED装置示意图及原理	21
2.6	$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 组合薄膜反射式电子衍射图	22
2.7	X射线衍射装置示意图及薄膜衍射结果	24
2.8	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜质量表征结果	25
2.9	多通道 $R-T$ 快速测量杆	26
2.10	不同生长温度的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜X射线衍射结果	27
2.11	电子型铜氧化物晶胞中氧的位置示意图	28
2.12	$\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 超导转变温度随 $c$ 长度的变化	29
3.1	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 电阻率和霍尔系数随温度的变化	33
3.2	磁电阻测量光刻桥路示意图	34
3.3	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 面内磁电阻随角度的变化	35
3.4	不同的Ce掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 面内磁电阻结果	37

3.5	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}(x = 0.15)$ 面内磁电阻随氧含量的变化	38
3.6	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 面内线性磁电阻	39
3.7	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 相图	41
3.8	四引脚电阻器网络结构示意图	44
4.1	不同氧含量的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}(x = 0.1)$ 薄膜XRD结果	48
4.2	不同氧含量的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}(x = 0.1)$ 薄膜 $\phi$ 扫描和倒易空间扫描结果	50
4.3	不同氧含量的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}(x = 0.1)$ 薄膜 $R - T$ 结果	51
4.4	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}(x = 0.1)$ 薄膜强磁场磁电阻和霍尔结果	52
4.5	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}(x = 0.1)$ 的输运结果	53
4.6	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}(x = 0.1)$ 在不同温度下霍尔系数随磁场的变化	54
4.7	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}(x = 0.1)$ 在不同磁场的 $R - T$ 曲线	55
4.8	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}(x = 0.1)$ 在不同磁场下霍尔电阻率随温度变化的曲线	56
4.9	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 中自旋密度波和超导之间的关联	57
4.10	不同Ce掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 磁电阻的极大值点随温度的变化	58
4.11	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 高维相图	59
4.12	量子临界点的移动示意图	60
4.13	导电纳米条纹网络(CNF network)示意图	61
4.14	含有导电纳米条纹网络系统的磁电阻和霍尔电阻随磁场变化的模拟曲线	62
5.1	三代组合薄膜制备技术	66
5.2	阵列掩膜板示意图	67
5.3	高通量测量技术	68
5.4	组合薄膜生长周期示意图	69
5.5	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜微区XRD扫描结果	71
5.6	增大掩膜板和衬底之间的距离后所获取的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜微区XRD扫描结果	72

---

5.7	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜同步辐射扫描结果	73
5.8	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜成分分析	74
5.9	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的 $R-T$ 测试结果	75
5.10	考虑阴影效果与否的组合薄膜的溅射效果	76
5.11	考虑阴影效果后形成的拖尾效应	76
5.12	组合薄膜生长过程的拟合结果	77
A.1	自旋轨道极化子示意图	82
A.2	两铜原子的自旋轨道极化子及其能带图	83
A.3	$p_{min}$ 随着极化能系数 $\alpha$ 的变化趋势	84
A.4	三个铜原子的极化子能带图	86
A.5	导电纳米条纹(conducting nano-filament)示意图	87
A.6	导电纳米条纹(conducting nano-filament)能带图	88
A.7	导电纳米条纹(conducting nano-filament)系统能量随 $p$ 的变化趋势	89
A.8	考虑同为排斥能后导电纳米条纹(conducting nano-filament)能带图	90
A.9	四种复合粒子示意图	91
A.10	六种复合粒子对示意图	92





## 第一章 引言

自从1911年昂纳斯发现汞在4.2K附近呈现超导电性开始，超导体的发展已经经历了上百年的时间。在此期间，人们发现了上千种的新型超导材料，同时超导转变温度也在不断的提高，目前最高转变温度已经超过200K<sup>[1]</sup>。超导电性的研究几乎覆盖了整个凝聚态物理领域，研究涉及了材料制备以及磁、热、光、电等物理性质的研究。特别是铜氧化物<sup>[2]</sup>和铁基超导体<sup>[3]</sup>的发现，使电子强关联系统及其相关问题成为凝聚态研究的前沿。与此同时，超导体也在强电和弱电领域获得了大量的应用，已经深入我们的日常生活。

本章首先简单介绍超导的发展，主要包括超导材料的探索和超导电性理论的研究，同时简单介绍超导体的应用。随后将重点介绍跟论文主要内容相关的铜氧化物的研究现状及其物理特性，主要针对目前在空穴型和电子型铜氧化物中研究的热点问题。

### 1.1 超导的发展与应用

#### 1.1.1 超导的发展

超导体，具有两个独立的判据：零电阻和迈斯纳效应，两者缺一不可。依据这两个判据，在过去的一百多年里人们发现了大量的超导材料，如图1.1所示，下面我们先就简单回顾一下这些材料的探索历程。

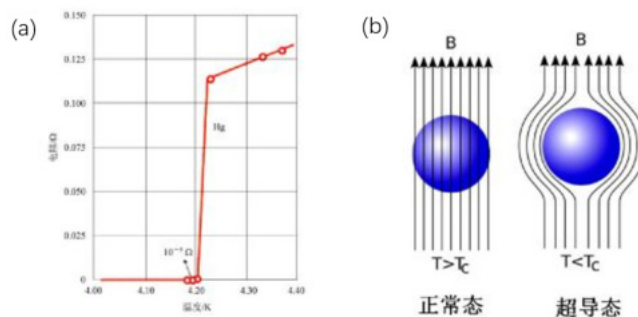


图 1.1: 超导材料两个基本性质和判据：(a)零电阻效应；(b)迈斯纳效应<sup>[4]</sup>。

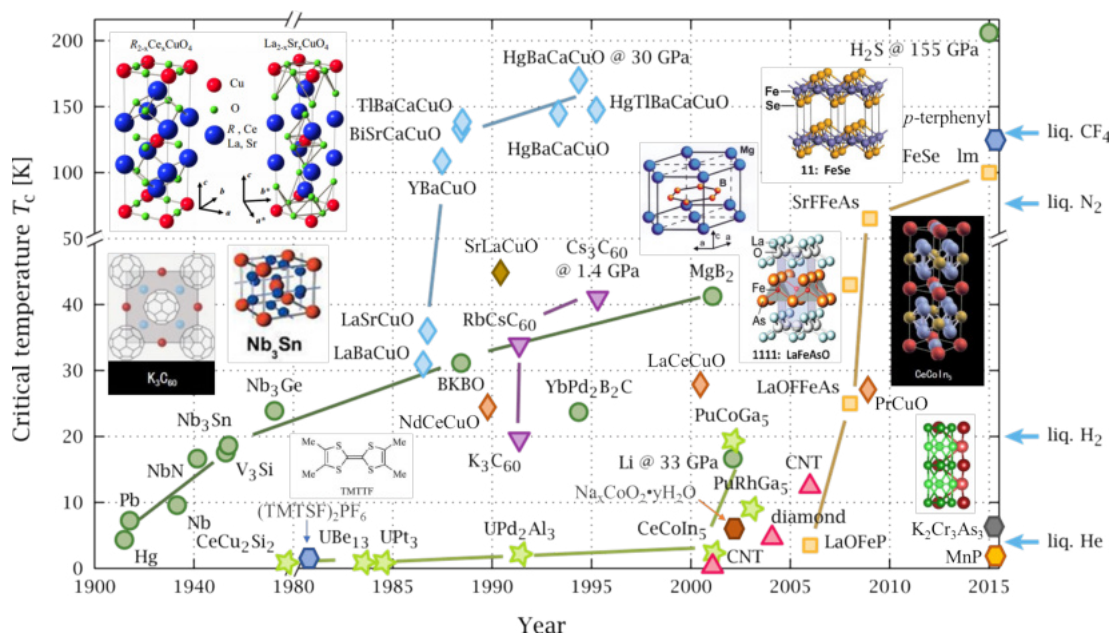


图 1.2: 超导材料发展示意图, 包括了材料的发现时间和超导转变温度, 同时还给出了部分超导材料的结构<sup>[13]</sup>。

I. 自从1911年第一个单元素的超导体Hg被发现以来, 大量的合金超导陆续被发现<sup>[5]</sup>, 并且超导转变温度从4.2K提高到了22.4K, 这一纪录直到铜氧化物被发现后才被打破。到目前为止, 被发现具有超导电性的元素总共有五十多种<sup>[6]</sup>。

II. 上世纪60年代开始, 除了传统金属超导体之外, 其他类型超导体, 例如氧化物等超导体的研究也陆续开始。对于氧化物超导体, 例如 $\text{SrTiO}_3$ 会在0.4K附近出现超导, 而进行Nb掺杂之后超导转变温度会升高<sup>[7]</sup>。1973年, 具有尖晶石结构的超导体 $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 被发现<sup>[8]</sup>, 其超导转变温度约为13.7K, 而且这也是目前知道的唯一一类尖晶石结构的超导体。后来Cava等人将Ba-Pb-Ti-O体系的超导温度提高到了30K<sup>[9]</sup>。

III. 自从重费米子材料被发现以来<sup>[10]</sup>, 其是否具有超导电性一直引起人们很大的兴趣。到1979年, 经典的重费米子超导体 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ 被证实, 从此大量的重费米子超导体陆续被发现<sup>[11,12]</sup>。重费米子超导体与铜氧化物都属于强关联电子体系, 性质有很多相似之处, 目前依旧引起人们很大的兴趣。

IV. 二十世纪八十年代初, 有机材料(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>被发现具有超导电性。从此之后大量的有机超导体被陆续发现<sup>[14]</sup>, 同时超导转变温度也提高到十几开尔文。最近, 国内一个课题组<sup>[15]</sup>发现超导超导体的 $T_c$ 可能达到123K, 如果被证实, 这势必会引起有机超导体新一轮的研究热潮。

V. 继单质Hg被发现具有超导电性之后, 超导材料迎来又一个重大的突破: 铜氧化物La-Ba-Cu-O被发现具有高达35K的超导转变温度<sup>[2]</sup>, 这引起了铜氧化物的研究热潮。大量铜氧化物材料陆续被发现<sup>[16-18]</sup>, 其中朱经武课题组<sup>[19]</sup>和赵忠贤课题组<sup>[20]</sup>分别独立用Y代替La, 发现Y-Ba-Cu-O的超导转变温度超过90K, 这是首次获得液氮温区的超导材料。后来Hg-Ba-Ca-Cu-O体系被发现具有高达134K的超导电性<sup>[21]</sup>, 这是目前常压下最高的超导转变温度。在高压下Hg-Ba-Ca-Cu-O体系的超导转变温度可以提高到165K<sup>[22]</sup>, 这一记录一直保持到2015年。除了上述发现的以空穴作为主要载流子的空穴型铜氧化物, 还有电子型铜氧化物<sup>[23]</sup>和无限层超导体<sup>[24]</sup>陆续被发现, 极大地丰富了铜氧化物的种类和特性。

VI. 继铜氧化物被发现之后, 超导电性的研究就一直处于凝聚态的前沿领域, 特别是2008年La[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs的发现<sup>[3]</sup>, 掀起了人们对于铁基超导体研究的热潮, 随后11, 1111, 11111等体系陆续被发现<sup>[25]</sup>。特别是11体系中, 单层FeSe薄膜的出现, 极大提高了FeSe体系的超导转变温度(提高了将近5倍)<sup>[26]</sup>, 后来又发现其可能具有超过100K的超导转变温度<sup>[27]</sup>, 这对界面超导及相关的配对起源提出了新的挑战。

VII. 自从铜氧化物和铁基超导体被发现之后, 人们也没有停止对其它超导体的研究。在2003年, Nagamatsu等人发现以Co-O层作为导电层的Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>·yH<sub>2</sub>O具有大约5K的超导<sup>[28]</sup>。同时, MgB<sub>2</sub>也被发现具有高达40K的超导电性<sup>[29]</sup>, 这已经突破传统电声耦合超导体所预言的超导转变温度极限。2015年处于高压条件下的H<sub>2</sub>S被证实有超过200K的超导转变温度<sup>[1]</sup>, 这是目前已知的最高的超导转变温度, 这也再次引起人们对于电声耦合超导体转变温度的期盼。特别是最近金属氢被报道已成功实现, 又让我们对具有更转变高温的超导体有了新的期待。与此同时, 以MnP为代表的Mn基超导材料<sup>[30]</sup>和以KCr<sub>2</sub>As<sub>3</sub>为代表的Cr基超导材料<sup>[31]</sup>也被陆续发现, 使人们对于超导序与反铁磁序之间的关系有了新的认识, 这也让我们坚信未来将会有更多的新型超导体出现, 这将对超导电性机理的研究具有极大的促进作用。

在新型超导材料探索的同时，超导电性的机理也得到了广泛的研究。下面就简单介绍一下超导电性相关理论研究的发展，由于目前铜氧化物和铁基超导体的理论种类繁多，相互之间存在很大的争议，因此下面主要介绍传统电声耦合超导体的理论研究。

I. 上世纪二十年代，基于相变热力学，唯象的超导二流体模型被提出<sup>[32]</sup>。该模型认为在超导转变温度以下，体系具有超导电子和正常电子两部分：当温度达到转变温度时，凝聚的超导电子开始产生，到达绝对零度时，全部电子凝聚成超导电子。该理论成功解释了超导体的零电阻效应，但是没办法解释迈斯纳效应。

II. 三十年代，伦敦兄弟提出了London方程，并且第一次引进了穿透深度的概念，解释了超导体的迈斯纳效应。后来Pippard对London方程做了修正，引进了相干长度的概念来描述超导电子之间的相关联距离。

III. 基于朗道相变理论，Ginzberg建立了一套唯象理论，将超导电子的复数序参量用赝波函数表示，并得到了Ginzberg-Landau方程。后来Abrikosov基于这套理论成功求解出第II类超导体在混合态磁通具有周期性结构；而Gorkov证明了Ginzberg-Landau方程可利用格林函数方法获得，并且给出了该方程在磁矢量和序参量随空间位置的变化缓慢时适用。这套理论成功解释了超导体在转变温度附近的许多实验现象，取得了极大的成功<sup>[32]</sup>。

IV. Frohlich在上世纪五十年代提出通过交换声子，两个电子之间能够存在间接的相互作用，而该作用有可能是相互吸引作用。后来Cooper指出可以通过电子与晶格之间的相互作用，使两个电子之间存在相互吸引作用，进而能够形成两个电子的束缚态，即Cooper对：两个电子的动量和自旋方向均相反<sup>[33]</sup>。

V. 1957年，Bardeen, Cooper和Schrieffer提出了具有划时代意义的BCS理论<sup>[34]</sup>：建立了超导波函数和超导温度的计算方程，让人们意识到Cooper对是超导产生的必要条件：当温度到达超导转变温度时，有电子开始形成Cooper对，随着温度的降低，晶格振动逐渐减弱，Cooper对的数目逐渐增多，到绝对零度时所有的电子都凝聚成Cooper对。而Cooper对具有波色子特性，能够避免费米统计导致的有效排斥，有利于相位相干。BCS理论成功地解释了大部分传统超导体的实验现象，获得了巨大成功。

VI. 后来Josephson提出了约瑟夫森效应，即在SIS结中存在直流和交流隧道效应<sup>[35]</sup>。后被实验证实，给BSC理论强有力的支持。

上述便是传统超导理论的研究进程，到目前为止传统超导理论已经基本完备，但在铜氧化物和铁基超导体中，已经有很多理论被提出，例如RVB理论<sup>[36]</sup>及由其发展起来的Luttinger 液体理论和规范场理论，哈伯德模型<sup>[37]</sup>，轨道电流理论<sup>[38]</sup>，量子相变及相关的自旋涨落模型<sup>[39][40]</sup>，自旋口袋模型<sup>[41]</sup>和SO(5)模型<sup>[42]</sup>等等，每个理论也都有自己的成功之处，但是都不能完全解释高温超导体正常态的行为，仍旧存在很大的争议。而目前仅在：(1)超导态依然是Cooper对的相干凝聚，(2)超导各个特征量具有很强的各向异性，(3)正常态的很多行为已经超出了常规费米液体的范畴，而且体系内具有很强的临界涨落效应等方面大概能够达成共识<sup>[43]</sup>，而解决其机理需要理论学家和实验学家的共同努力。

### 1.1.2 超导的应用

目前，已经有大量的超导材料被发现，为超导材料走向应用打下了坚实的基础。目前，被应用的超导体主要是传统的合金超导体，但是由于超导转变温度较低，这严重阻碍了其广泛的推广。而高温超导材料具有高的转变温度和上临界场，这克服了传统超导体的不足，为工业应用提供了极大的便利。但是由于目前高温超导体材料内部具有较多的缺陷，大大降低了临界电流密度，这严重阻碍了材料的实际应用。目前超导材料的应用主要分为强电和弱电应用。

在强电应用方面，主要是把超导材料制作成线带材，应用于超导输电和超导发电等方面。此外，也会利用超导材料获得强磁场。由于超导体的零电阻和完全抗磁性，只要材料内的环形电流密度没有超过临界电流密度，就可以很容易的获得较高的磁场，也可以避免热效应导致的能量损耗。目前超导磁体已经广泛地应用到医疗和科研领域，例如PPMS和医院中的核磁共振，都是应用超导材料提供磁场。

在弱电应用方面，主要是利用超导材料研制各类超导器件，例如基于约瑟夫森效应制备的超导量子干涉器，利用超导材料制作的具有极低射频损耗的微波谐振腔，利用超导材料在超导转变附近 $dR/dt$ 变化很大而制备成微桥来实现光子探测等等。此外超导材料也是实现量子比特存储和读取，实现量子计算机的重要候选。

除此之外，利用超导体的完全抗磁性而设计的磁悬浮列车，已经在实际中得到了应用。随着超导材料的质量和超导转变温度的不断提高，相信在不久的



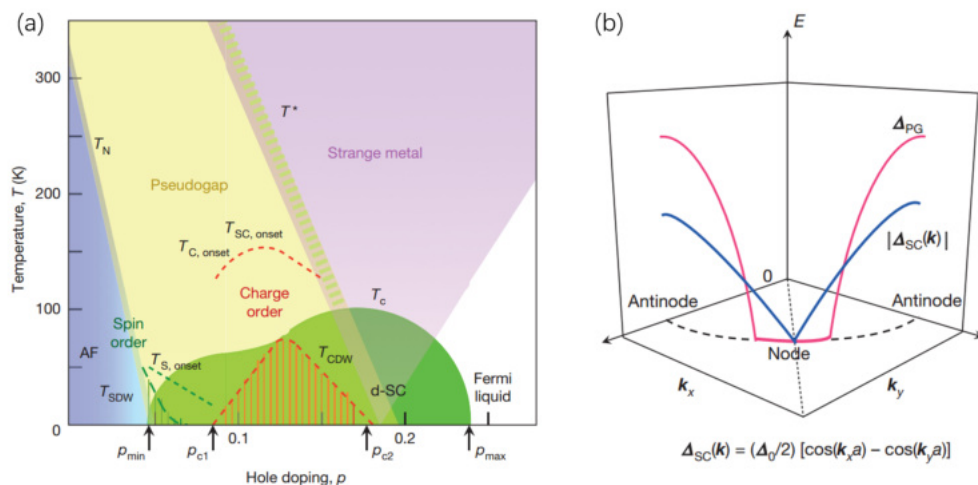


图 1.3: (a)空穴型铜氧化物的相图, (b)布里渊区内超导能隙和赝能隙的结构[45]。

将来, 它会得到更加广泛的应用[44]。

## 1.2 铜氧化物发展现状

铜氧化物, 作为强关联电子体系, 与传统超导体相比, 在结构及物理性能上都有很多独特的特征。在结构上, 铜氧化物一般是钙钛矿结构的衍生结构, 具有一个或者多个铜氧面, 在铜氧面之间是绝缘的载流子库层, 而载流子库层能够向铜氧面提供载流子而产生超导电[46]。在物理性能上, 铜氧化物具有显著的非费米液体行为, 并且体系内具有多重的有序态, 量子临界行为及相关的量子涨落, 这远远超过了传统BCS理论能够描述的范围。目前, 通过约瑟夫森效应, Andreev反射等测量[47-49]确定铜氧化物的超导电性也是由Cooper对在低温下凝聚产生。但是包括超导配对起源在内, 铜氧化物还存在很多的争议。下面从空穴型和电子型铜氧化物的相图出发, 主要介绍目前研究的热点和存在的争议。

### 1.2.1 空穴型铜氧化物

如图1.3所示，在空穴型铜氧化物赝能隙(pseudogap)区域中存在电荷序(charge order)等有序态，费米液体区域边界处存在奇异金属区，赝能隙结束的掺杂浓度恰好与量子临界点重合<sup>[45]</sup>。在已经确定空穴型铜氧化物中Cooper 对的自旋处于自旋单态<sup>[50]</sup>，超导能隙(或者空间波函数)具有 $d_{x^2-y^2}$  对称性<sup>[51-55]</sup>(如图1.4 所示)的情况下，研究有序态和超导序的关系，费米液体边界处的量子临界性等，对于研究空穴型超导配对的起源具有重要的意义。

赝能隙，在图1.3(a)中用特征温度 $T^*$ 标记，最直接的特点就是在低能时部分态密度缺失。它首先是在核磁共振实验中被发现<sup>[56,57]</sup>，随后在输运<sup>[58,59]</sup>和红外电导<sup>[60]</sup>实验中得到验证。当温度位于 $T_c$ 和 $T^*$ 之间时，赝能隙在布里渊区的结构已经直接由角分辨电子能谱得出，如图1.3(b)所示，发现其结构与超导能隙类似：能隙只存在在反节点处，而在反节点处超导能隙( $d$ 波)最大。这预示着在赝能隙处电子对就已经形成，但是没有长程的相干，直到 $T_c$ 处，形成长程相干，超导产生<sup>[61-63]</sup>，即赝能隙是超导的前驱：预配对机制<sup>[64]</sup>，这也得到了电导率涨落实验的支持<sup>[65]</sup>。但是赝能隙与超导之间的关系仍处于争论之中，除了预配对机制外，另外一种观点认为赝能隙和超导之间是竞争关系<sup>[66]</sup>，因为角分辨电子能谱在温度低于 $T_c$ 时观测到两个能隙，表明赝能隙在超导态时还存在<sup>[67]</sup>，并且与超导能隙有不同的起源<sup>[68,69]</sup>。

中子散射结果显示在长程反铁磁序消失之后，在赝能隙区域内存在很强的自旋涨落<sup>[74,75]</sup>，这暗示赝能隙的起源可能与反铁磁序相关。除此之外，在赝能隙也存在电荷序<sup>[76]</sup>和条纹相<sup>[77]</sup>，它们也可能与赝能隙的起源息息相关。目前，存在很多理论解释赝能隙的起源，例如共振价键理论，电荷或者自旋密度波， $d$ 波密度波等，目前仍处于争论之中。但赝能隙对铜氧化物正常态性质有很大的影响：例如赝能隙区域存在对称性破缺<sup>[78]</sup>；在进入赝能隙区域之后存在载流子浓度从 $(1+p)$ 到 $p$ 的变化<sup>[79]</sup>(如图1.6)等等，这些都表明在赝能隙内体系的性质具有奇异性。但是在欠掺杂区域量子振荡的发现<sup>[80,81]</sup>，又预示着至少强磁场下，赝能隙区内体系的性质符合费米液体行为<sup>[82,83]</sup>。这使赝能隙的起源变得更加复杂。

在赝能隙区域内，与超导区域有交叠的有序态主要是条纹相(stripe order)和电荷序。其中，条纹相主要是在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 及相关的体系内发现的，在其它体系内强度都比较弱<sup>[84,85]</sup>。它与超导序之间的关系仍处于探索阶段，其中有

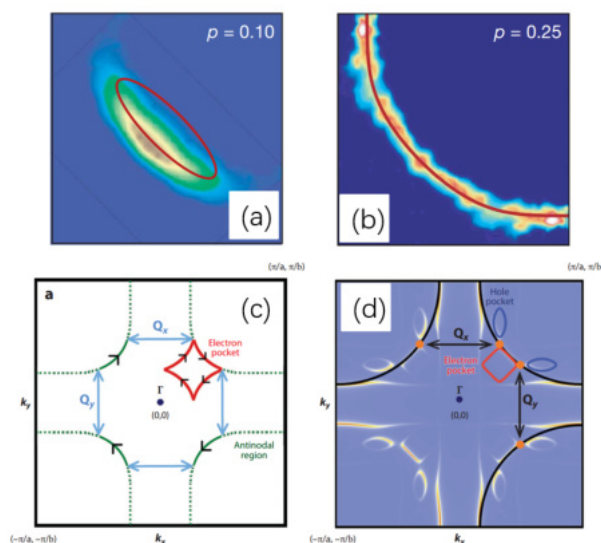


图 1.4: 空穴型铜氧化物费米面的演化: 角分辨电子能谱测量获得的: (a) 赝能隙内的费米面<sup>[70]</sup>, (b) 过掺杂区的费米面<sup>[71]</sup>; (c) 由电荷序 $Q_x$  和 $Q_y$  导致费米面重构的实验分析结果<sup>[72]</sup>; (d) 由电荷序 $Q_x$  和 $Q_y$  导致费米面重构的理论计算结果<sup>[73]</sup>。

一种观点认为具有条纹相的体系有可能形成配对密度波(pair density wave), 这种密度波能够破坏层与层之间的约瑟夫森耦合从而促进二维超导态的产生<sup>[86]</sup>, 这与一些输运结果一致<sup>[87,88]</sup>。目前, 电荷序已经在Y-123和Hg-2201等铜氧化物中被发现<sup>[76,89]</sup>, 通过测量电荷序的强度随着温度( $T < T^*$ ) 的变化, 发现电荷序的强度随着温度的降低先升高, 到 $T_c$ 处达到最大, 当 $T < T_c$  时, 强度随着温度的降低而降低, 说明电荷序和超导序之间存在竞争关系<sup>[84,90,91]</sup>。

目前对空穴型铜氧化物费米面的演化也进行了大量的研究。在过掺杂区域, 角分辨能谱显示费米面是一个大的空穴口袋<sup>[71]</sup>, 如图1.4(b)所示, 这与量子振荡<sup>[92]</sup>和霍尔测试<sup>[79]</sup> 的结果一致。进入赝能隙区域后, 角分辨能谱结果<sup>[70]</sup>显示对于掺杂 $p = 0.1$ 样品, 在其布里渊区的节点处存在费米弧(Fermi arc), 如图1.4(a)。但是结合电荷密度波 $Q_x$  和 $Q_y$ 的发现<sup>[90,93,94]</sup>, 量子振荡<sup>[95]</sup>和霍尔<sup>[96]</sup>结果显示在电荷密度波区域内体系正常态的费米面在节点附近存在由电荷序重构得到的电子型电子口袋<sup>[72]</sup>, 如图1.4(c)。图1.4(d)是理论计算结果, 证明由电荷序 $Q_x$  和 $Q_y$  导致的费米面重构确实在节点处存在电子型口袋, 但是



理论计算结果在电子口袋旁边还存在两个空穴口袋<sup>[73]</sup>。当掺杂浓度低于电荷密度波的起始掺杂浓度时，正常态的费米面在节点处存在一个空穴型的口袋，如图1.5(a)插图所示。关于角分辨电子能谱和输运在赝能隙区获得的费米面不同的原因仍在讨论之中<sup>[97]</sup>。

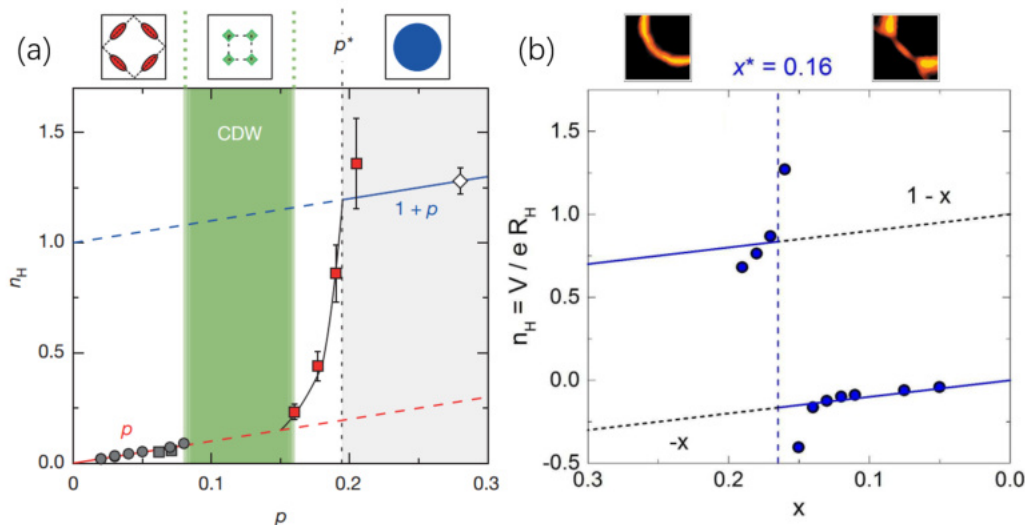


图 1.5: (a)空穴型铜氧化物载流子浓度随掺杂的变化，插图为其费米面的演化图<sup>[79]</sup>。(b)电子型铜氧化物载流子浓度随掺杂的变化<sup>[98]</sup>，插图为其费米面的演化图<sup>[99]</sup>。

与重费米子体系类似，在铜氧化物中量子临界点附近的量子涨落可能会促进超导配对。如图1.3(a)所示，赝能隙边界紧靠奇异金属区，而奇异金属通常会跟量子临界现象联系在一起。那么在 $T=0K$ 时，赝能隙边界处存在量子临界点吗？通过比热<sup>[100]</sup>，输运<sup>[101]</sup>和角分辨电子能谱<sup>[102]</sup>测量，并结合电荷序在赝能隙边界附近消失<sup>[84]</sup>和通过量子振荡获得的有效质量在赝能隙边界处发散<sup>[103]</sup>，可以确认在赝能隙边界处存在量子临界点，如1.3(a)所示。通过总结发现不同体系线性电阻的系数和超导转变温度成正相关，系数变为零时超导电性消失，如图1.6(a)所示，表明线性电阻和超导电性具有相似的起源<sup>[101]</sup>。此外，很多空穴型铜氧化物的超导区域具有两个dome，通过比热<sup>[104]</sup>和其他测量<sup>[105]</sup>确认在每个dome顶峰下面都存在量子临界点，而通过量子振荡<sup>[103,106]</sup>和RXS测

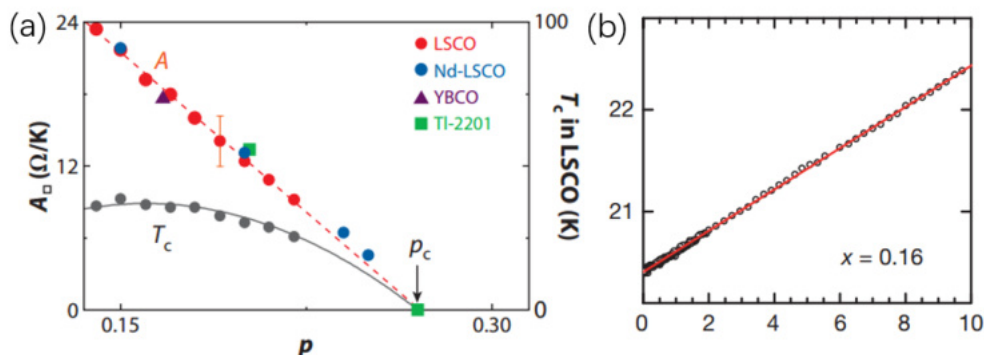


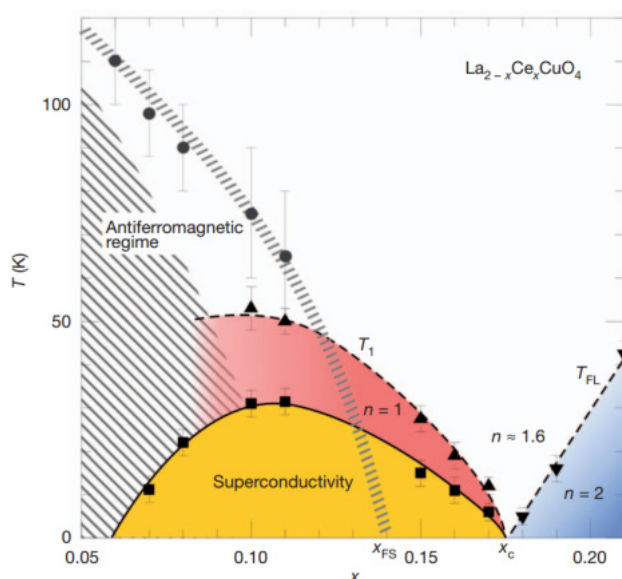
图 1.6: (a)空穴型铜氧化物中线性电阻项的系数随超导转变温度的关系<sup>[101]</sup>。(b)电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系内的线性电阻<sup>[109]</sup>。

量<sup>[84,107]</sup>发现这两个量子临界点正好对应着电荷序起始和终止的掺杂浓度，即在量子临界点附近超导转变温度达到极大值，表明量子相变及其附近的量子涨落对超导电性起到了重要的作用。但是赝能隙边界处的量子临界点与电荷序消失处的量子临界点是否重合？目前在各个体系还没有获得一致的结论；此外是否整个超导区域(或者至少是过掺杂区域)都处于量子临界区<sup>[108]</sup>，而不是几个独立的量子临界点？这些都需要进一步的研究。

### 1.2.2 电子型铜氧化物

与空穴型铜氧化物相比，电子型铜氧化物的相图则“干净”了很多，如图1.7所示。而电子型铜氧化物也具有自己独特的特点：例如随着掺杂的增加， $T_N$ 下降的比空穴型要慢得多；除了元素替代之外，氧含量的变化也会影响体系的特性<sup>[110,111]</sup>；超导转变温度较低且掺杂范围小等等。目前，电子型铜氧化物主要研究的方面为：反铁磁量子临界点的位置，费米面的演化，电荷序以及费米液体边缘的量子临界性等等，除此之外退火过程的机理，超导能隙对称性等问题依旧存在争议，需要进一步的探究。

与空穴型铜氧化物公认的 $d_{x^2-y^2}$ 对称性相比，电子型铜氧化物超导能隙的对称性仍具有很大的争议。部分穿透深度测量<sup>[112,113]</sup>和隧道谱<sup>[114]</sup>实验显示电子型铜氧化物具有s波对称性；而在最佳掺杂附近的三晶结<sup>[115]</sup>和角分辨电子能谱实验<sup>[116,117]</sup>支持其具有d波对称性；此外还有实验显示随着掺杂的增加，

图 1.7: 电子型铜氧化物的相图<sup>[109]</sup>

电子型铜氧化物的对称性会发生变化：在欠掺杂区域具有 $d$ 波对称性，而在过掺杂区域具有 $s$ 波对称性<sup>[118,119]</sup>。此外，为了解释这些争议的实验结果，非单调 $d$ 波的概念也被提出<sup>[120]</sup>。这些都需要进一步的探索。对于退火过程的机理，我们将在第二章进行讨论，此处就不再详细叙述。

如图1.7所示，在电子型铜氧化物中，反铁磁序区比空穴型体系拓展了很多，这意味着反铁磁序对于超导配对会有更大的影响。但是，目前反铁磁序的边界以及在 $T = 0\text{K}$ 时反铁磁边界处是否具有量子临界点，仍旧存在很大的争议。在中子散射实验中，Yamada等人<sup>[121]</sup>证实电子型铜氧化物中存在公度的反铁磁序，并且发现反铁磁序可以和超导序共存<sup>[121,122]</sup>。但是Motoyama等人发现在 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 长程反铁磁序结束在掺杂 $x = 0.13$ ，即超导序开始出现之前<sup>[123]</sup>。而且他把之前反铁磁序和超导序共存的结果归结为样品未进行最佳退火处理，这也得到中子散射<sup>[124]</sup>和输运测试<sup>[125]</sup>的支持：退火过程可以改变体系的反铁磁序强度。同时，在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系， $\mu\text{SR}$ 测量<sup>[126]</sup>也发现反铁磁边界位于欠掺杂区域。而输运实验，例如霍尔<sup>[127]</sup>，磁电阻<sup>[128]</sup>，热电势<sup>[129]</sup>和面内转角测量<sup>[125,130]</sup>等，却表明反铁磁边界位于最佳掺杂附近或者过掺杂区域。而且利用中子散射获得的自旋刚度 $\rho_s$ 可以采用 $\omega/T$ 进行标度<sup>[123,124]</sup>，表明反铁磁边界处具有量子临界点。而中子散射发现在整个超导区域内都存在

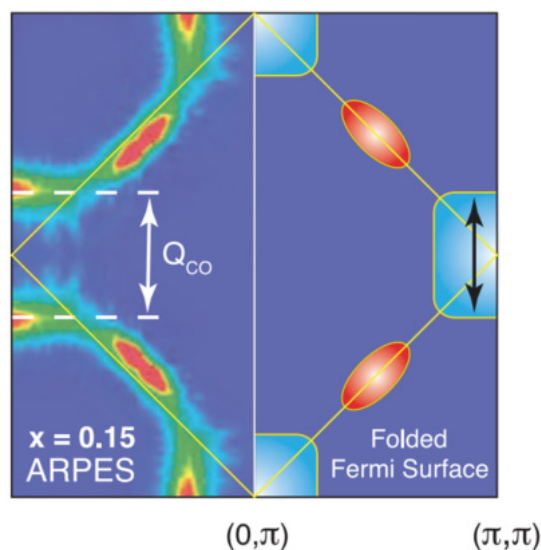


图 1.8: 电子型铜氧化物中的电荷序<sup>[140]</sup>

低能自旋涨落<sup>[131]</sup>，这表明量子临界点附近的量子涨落对超导配对起到了促进作用<sup>[109]</sup>。而量子临界点位置的矛盾，可能与测试手段的不同或者样品氧含量的影响<sup>[46]</sup>，因此需要进一步开展更加精确的测试。

探究费米面的演化对超导电性及正常态性质的研究具有重要的意义。目前，角分辨电子能谱<sup>[132,133]</sup>结果显示费米面在过掺杂区域是大的空穴口袋，而在最佳掺杂附近是电子空穴口袋共存，如图1.5(b)插图所示。同时发现对于 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系在 $x = 0.16$ 和 $x = 0.17$ 之间存在费米面重构<sup>[99]</sup>，这与输运获得的反铁磁序边界一致<sup>[127]</sup>，也与量子振荡<sup>[134-136]</sup>得到的费米面演化结果一致。只不过量子振荡在强场下由于磁性崩溃效应的存在<sup>[137]</sup>，会出现两个振荡频率。在电子型铜氧化物中，该费米面重构被认为与自旋密度波相关<sup>[138]</sup>。该重构不仅使样品表现出双带的性质，而且载流子浓度也会发生类似空穴型铜氧化物的转变<sup>[98]</sup>，如图1.5(b)所示。不仅仅是Ce掺杂，氧含量的变化也会引起能带的变化，进而影响能带的结构<sup>[139]</sup>。因此费米面的演化需要同时考虑Ce和氧的变化，此外载流子的浓度在重构点的变化也需要进一步的探究。

与空穴型铜氧化物相似，通过RXS测量发现，在电子型铜氧化物中存在电荷序<sup>[140]</sup>，其波矢的大小恰好是在倒易空间位于 $(\pi, 0)$ 处的两个电子带之间的距离，如图1.8所示，暗示在 $(\pi, 0)$ 处的电子带的形成可能与电荷序有关。后来

又研究电荷序随掺杂的变化，显示电荷序与反铁磁序存在竞争关系<sup>[141]</sup>。但是电子型铜氧化物中的电荷序是否跟空穴型中的一样，能够导致费米面重构？或者是否与量子临界性相关？这些需要进一步的研究。

在电子型铜氧化物的费米液体区域边缘附近，存在量子临界点<sup>[142]</sup>：其输运结果可以用 $\Delta B/T$ 标度率进行标度。随着磁场的增加，该量子临界点会向低掺杂方向移动。在超导转变之前， $R-T$ 曲线存在线性区域，并且将超导压制之后，该线性行为会一直延续到mK量级<sup>[109]</sup>，如图1.6(b)所示，表明超导区域处于量子临界区，而线性电阻和超导的起源都与自旋涨落相关<sup>[109]</sup>。但是由于量子临界点的成分要求非常精确，已经远远超出传统制备技术的能力，所以需要借助更先进的合成技术，例如组合激光分子束外延技术，对量子临界现象的研究。

### 1.3 本文主要结构

本文的工作主要是围绕电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系开展的。而选择 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系的主要原因：(1)在电子型铜氧化物中该体系具有最高的超导转变温度；(2)具有完整的相图；(3)能够制备出从欠掺杂区到费米液体区很大掺杂范围的高质量薄膜样品；(4) $\text{La}^{3+}$ 没有磁矩，不会影响测量结果；(5)样品能够进行光刻，便于进行相关输运测量。

接下来文章主要分为六部分：(1)第二章主要介绍 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的生长和退火过程，以及实验过程中使用的薄膜制备技术和测量技术的原理；(2)第三章主要介绍 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜面内磁电阻输运特性的研究，发现随着Ce和氧的变化都存在负磁阻到正磁电阻的转换，以及奇异的线性磁电阻行为，并把这些奇异行为归结为体系内的网格结构；(3)第四章主要介绍不同氧含量的最佳掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 膜的强磁场输运特性的研究，利用输运结果我们建立了包含氧，Ce和温度的高维相图，并成功地解释了体系内反铁磁序的演化，同时给出了量子临界点移动的图像；利用导电的纳米条纹网格模型对电子型铜氧化物的超导电性的起源给了一种可能的解释；(4)第五章主要是介绍 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜的制备和输运特性研究，希望能够利用组合薄膜的优势，在前一章高维相图的基础上，建立更加完善的相图。(5)第六章是总结与展望；(6)最后附录部分是介绍一下我们的理论合作者提出的导电的纳米条纹网格模型(conducting nano-filament network)，使大家对该理论有初步的了解

便于前面章节的实验结果分析。

我们的工作是在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系完整的 $(\text{Ce}, T)$ 相图的基础上，继续对体系内奇异的行为，比如线性磁阻等进行探究；同时考虑氧含量的影响，建立包含 $(\text{Ce}, O, T, B)$ 的高维相图；进一步开展组合薄膜的生长，是为了获得更精确的高维相图和深入了解量子临界现象。



## 第二章 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜制备与表征

电子型铜氧化物，与空穴型铜氧化物铜氧面为八面体结构(T相)不同，其铜氧面上每个Cu原子近邻只有四个处于同一平面的氧原子( $\text{CuO}_2$ , T')，其上、下方的氧原子移动到稀土元素元素层<sup>[110]</sup>，如图2.1所示。而且电子型铜氧化物样品在制备完成之后，需要经历退火过程才能获得超导电性。因此对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系，为了获取高质量的样品，不仅需要获取稳定的T'结构，同时需要寻找合适的退火条件。

那么如何可以获取稳定的T'结构？Bringley和Manthiram等人<sup>[143,144]</sup>利用钙钛矿结构的容忍因子 $t$ 作为判据，具体表达式：

$$t = \frac{r_i(\text{Ln}^{3+}) + r_i(\text{O}^{2-})}{\sqrt{2}(r_i(\text{Cu}^{2+}) + r_i(\text{O}^{2-}))} \quad (2.1)$$

其中 $r_i(\text{Ln}^{3+})$ ， $r_i(\text{O}^{2-})$ 和 $r_i(\text{Cu}^{2+})$ 分别是稀土元素，氧和铜的离子半径， $t$ 反映了稀土元素层和铜氧层的化学键失配程度。他们发现当 $0.86 \leq t \leq 0.99$ 时，T相结构才是稳定的，当 $0.83 \leq t \leq 0.86$ 时，T'结构才是稳定的。此外，考虑到化学键长随温度的变化，Goodenough等人发现Ln-O键的热膨胀系数要比Cu-O键大， $t$ 随着温度升高会增大，也就是说温度越高越容易形成T相，因此可以合理地控制材料生长温度来合成稳定的T'相结构。

对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系，其母体 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 的容忍因子是0.868，处于T相范围。虽然用半径较小的Ce取代La可以降低容忍因子，使合成T'结构的温度上升，但还是距获得高结晶质量的块材的合成温度较远<sup>[18]</sup>。之前也有很多课题组尝试合成 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 块材，例如Muromachi等人制备出 $\text{La}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ 块材，但没有获得超导电性<sup>[145]</sup>。1994年，Yamada等人合成了超导电性的T'相的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ，但是结晶性很不好，很难开展进一步的研究<sup>[146]</sup>。2003年，Oka等人利用浮区法合成 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的单晶，但很遗憾是非超导的T相<sup>[147]</sup>。诸多实验结果表明合成超导电性的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 块材是一个几乎不太可能完成的任务。而对于薄膜材料而言，其合成温度比块材低很多，而且基片的外延作用能够稳定很多亚稳态结构，给我们提供了另一个合成超导电性 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 样品的方法。2000年Naito课题组<sup>[148]</sup>利用

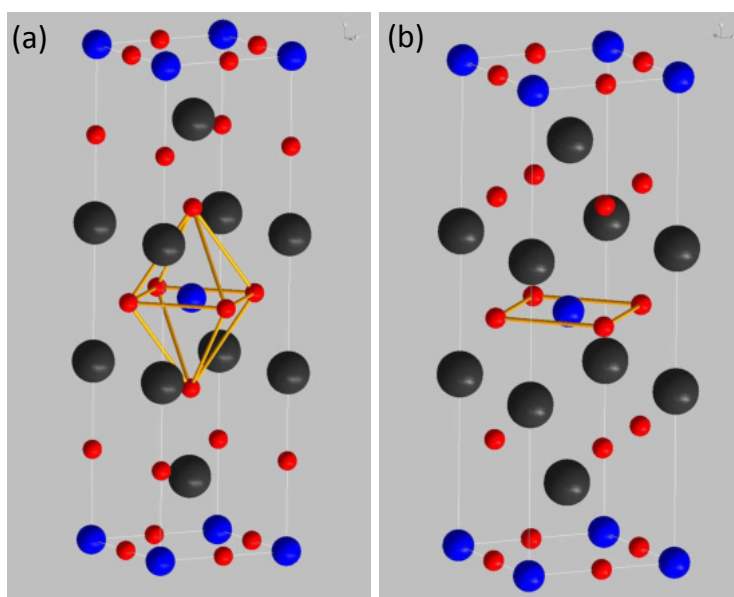


图 2.1: (a)T相结构示意图。(b)T'相结构示意图<sup>[111]</sup>

分子束外延(MBE)技术合成了超导电性的 $\text{La}_{1.891}\text{Ce}_{0.109}\text{CuO}_4$ 薄膜，超导转变温度可以达到30K。2003年，Sawa等人<sup>[149]</sup>利用脉冲激光沉积(PLD) 成功在具有钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )作为缓冲层的钛酸锶( $\text{SrTiO}_3$ )衬底上制备出 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 超导薄膜。随后，国内的课题组也成功用磁控溅射和脉冲激光沉积制备出超导的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜<sup>[17]</sup>。

对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系，上述成功制备出的超导薄膜，在材料生长完成后都需要经历退火过程，但是退火过程的条件却存在差异：真空条件或者低氧压氛围。而在母体材料 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 中获取超导电性<sup>[150]</sup>需要进行的“两步退火法”。目前对退火过程的机理也存在很大的争议：除去的少量的氧具体在什么位置，顶点氧，面内氧或者稀土元素层的氧？探究退火过程的机理对材料生长以及物性研究非常有意义。

## 2.1 薄膜制备技术及原理

### 2.1.1 靶材制备

如果要制备的高质量薄膜，首先必须制备高质量的靶材：质地致密，成分均匀且准确几乎无偏析，没有明显的缺陷。而为了将靶材应用于组合薄膜制



备,除了上述要求之外,不同掺杂的靶材需要质量相同,压制的压力相同,这样可以在靶材方面控制不同的成分之间沉积速度大致相同。我们主要制备Ce掺杂从 $x=0.07 \sim 0.20$ 的一系列靶材靶材,具体制备过程如下:

(1) 预烧氧化镧:由于常温情况下氧化镧容易吸水,因此在配料之前需要在 $900^\circ\text{C}$ 的条件下预烧8~12小时,除去其中的水分;

(2) 配料:按照靶材配比计算出需要的氧化镧,氧化铈和氧化铜的质量,然后进行称量,称量时精确到千分位。其中预烧氧化镧需要在温度还没有降到室温(一般在 $70^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ )取出进行称量,防止再次吸水,同时氧化铜一般过量3%~5%;

(3) 初步研磨预烧:称量结束后将原料均匀混合于研钵之中,然后进行研磨,研磨时间一般为2小时。研磨结束后将混合料在 $920^\circ\text{C}$ 的条件下连续预烧48小时,使原料混合反应均匀。

(4) 高温研磨预烧:等待降温后取出混合物研磨1.5~2小时,然后再在 $940^\circ\text{C}$ 预烧24小时。此过程重复2~3次。

(5) 预压靶:高温预烧结束后将混合物研磨成粉末,然后再 $20 \sim 25\text{MPa}$ 的条件下进行压靶。此过程不是最终的压靶过程,因此压制的靶材具有一些裂纹没有关系,没有必要严格控制靶材的质量。然后再在 $940^\circ\text{C}$ 条件下烧24小时。此过程能够让混合物更加彻底的反应。

(6) 压靶:将预压靶过程烧结结束的混合物研磨成粉末,然后控制每个靶的质量为12克,利用磨具在小型油压机上以 $40\text{MPa}$ 的压力压制成靶,此时严格控制靶材的质量,不能出现裂纹。随后在 $960^\circ\text{C}$ 条件下烧24小时,随炉缓冷。

这样烧结的靶材颜色呈乌黑色,质地坚硬,用万用电表测量表面电阻小于 $1\text{k}\Omega$ ,如图2.2插图所示。然后用XRD测量其结构,靶材主要为T相结构,具有少量的氧化铜的衍射峰,没有其他杂峰,如图2.2(b)所示。为了使用脉冲激光沉积时生长的薄膜更加均匀致密,羽辉更加均匀对称,靶材应该越致密越好,即压制时采用的压力越大;但是考虑磨具的承受能力,过高的压力可能会使磨具发生形变,因此在实验中采用的 $40\text{MPa}$ 。

### 2.1.2 脉冲激光沉积(PLD)技术及原理

脉冲激光沉积(PLD)技术,主要利用高能的脉冲激光作为能量源,通过激

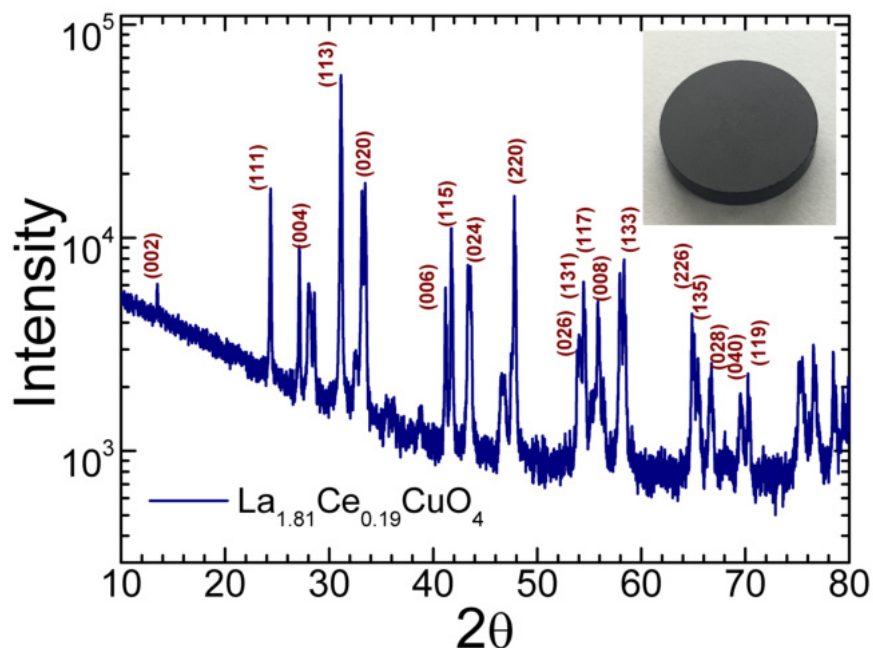
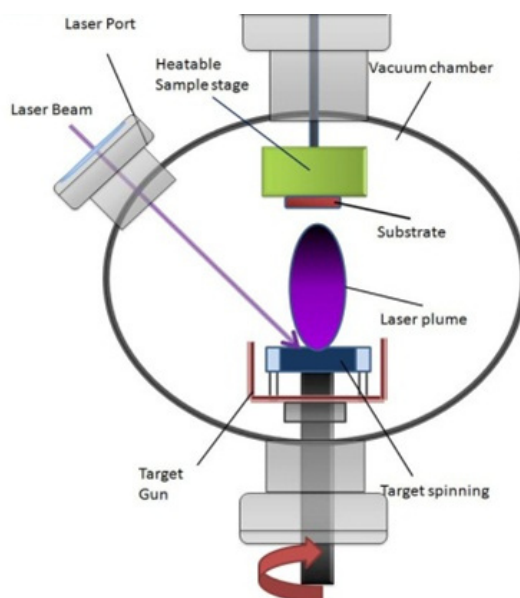


图 2.2:  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材XRD结果, 除了高角度衍射区少量氧化铜、氧化亚铜的衍射峰和 $27^\circ$ 附近氧化镧的衍射峰, 并没有其他不属于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的衍射峰, 说明靶材中并没有其它的杂相。插图是烧结完成的靶材的照片, 可见靶材质地致密, 呈现乌黑色, 并没有明显的裂纹。

光与靶材之间的相互作用, 使靶材表面的物质瞬间蒸发、光解, 进而脱离靶材产生高能的等离子体束, 随后等离子体束运动到基片表面, 沉积成膜, 如图2.3所示。以 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜生长为例, 具体分为如下三个过程:

(1) 聚焦脉冲激光束作用到靶材表面, 产生等离子体束: 当不透明的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材表面被高能激光照射时, 局部温度会瞬间升到 $2000^\circ$ 以上, 从而材料会迅速气化并脱离靶材表面向外喷射, 形成含有原子离子成分的等离子体(簇)。该离子体(簇)能量很高( $10 \sim 100\text{eV}$ ), 而且束流密度大, 可以达到 $10^{19} \sim 10^{21}\text{cm}^{-3}$ , 大大提高了薄膜的沉积速度。由于等离子是瞬间形成, 等离子体中的成分配比会与靶材成分大体一致, 因此能够有效地降低沉积过程中的成分偏析。

(2) 等离子脱离靶材表面, 形成羽辉。由于在靶材表面温度很高, 而且等离子瞬间形成, 所以等离子会迅速向外喷射, 形成“羽辉”。羽辉的形状和成分分布直接影响薄膜的沉积质量。在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜沉积时, 一般会充

图 2.3: 脉冲激光沉积示意图<sup>[151]</sup>

入 $10^{-2} \sim 10^{-1}\text{Torr}$ 的氧气，这种情况下理想的羽辉的形状是饱满的烛光形状。当羽辉形状偏离最佳状态时，会影响羽辉之中成分的均匀分布，造成薄膜成分不均匀。此外当靶材表面单位面积的激光能量过高时(例如提高激光能量密度或者调整激光聚焦情况)，会导致羽辉中出现液滴，影响薄膜外延生长。由于铜元素的质量比稀土元素小很多，因此铜的等离子产生速度更快，并且在运动过程中更容易受到散射，所以为了保证薄膜的配比与靶材相同，在烧制靶材时会使铜稍微过量。

(3)等离子体运动到基片表面，沉积成膜。当等离子体运动到衬底表面，与衬底表面会发生吸附，反射，反溅射和再蒸发等不同的过程，主要的决定因素是等离子束流密度和基片表面的温度：当衬底表面的温度较低(表面激活能低)或者等离子体束流强时，容易发生反射和反溅射；再蒸发的过程是难以避免的，衬底表面温度越高，再蒸发过程越剧烈，但是整体上再蒸发过程是很微弱的；控制合适的温度(提供合适的激活能)，以吸附过程为主。被吸附的等离子体会在衬底表面扩散，不同的原子按比例结合，成核，生长。由于羽辉的动能和基片的外延应力可以降低成相的激活能，因此薄膜的最佳成相温度比块材低很多。而衬底提供的应力和表面的台阶可以促进成核过程。被吸附的粒子在衬底表面生长主要分为岛状生长，层状生长和混合生长。当吸附速度大于粒子

扩散速度，容易发生岛状生长；当吸附的粒子有足够长的时间进行扩散，则会层状生长。处于中间状况则会混合生长。对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜，为了获取高质量的单一取向的样品，我们会控制合适的羽辉形状大小和衬底表面的温度，让薄膜尽量保持层状生长；但是由于脉冲激光沉积速度很快，很难避免岛状生长，只能尽量减弱。

### 2.1.3 激光分子束外延(Laser-MBE)技术及原理

激光分子束外延，如图2.4所示，生长原理与脉冲激光沉积类似，以脉冲激光作为激发源，将靶材激发为等离子体束沉积在衬底上，完成薄膜生长。它既可以完成普通脉冲激光沉积的生长模式，但是也可以进行比普通脉冲激光更加精确的生长控制，同时能够借助二级差分的反射式高能电子衍射(Reflection high-energy electron diffraction, RHEED)实现逐层的外延生长。其主要原理和优势如下：

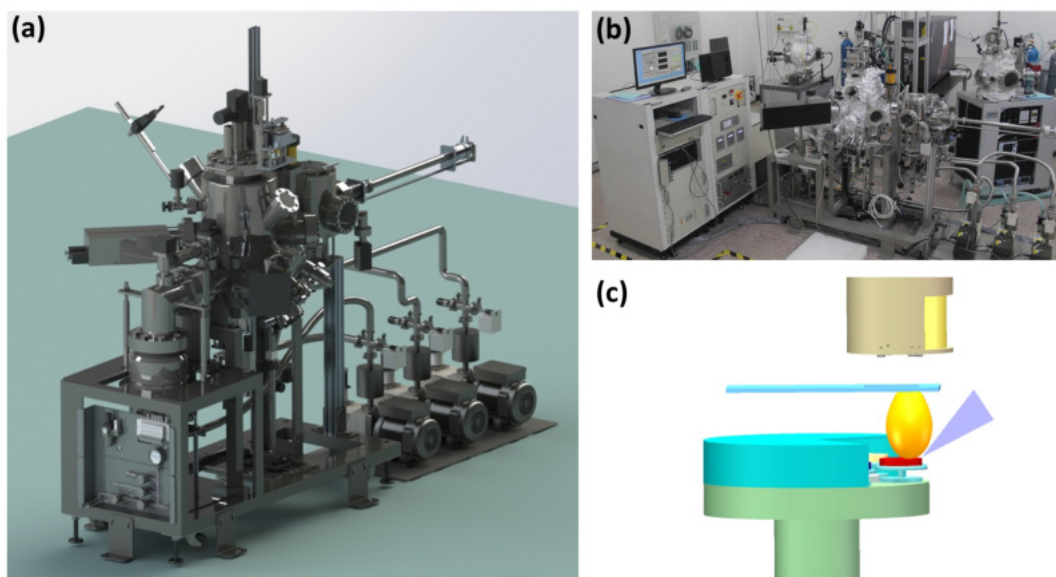


图 2.4: (a)激光分子束外延装置solidworks的3D示意图。(b)激光分子束外延实际设备图。(c)设备内部靶台，移动掩膜版和基片台示意图

- 1、具有可以实现精确位置控制的可连续移动的掩膜板(Mask)，如图2.4(c)所

示。在薄膜沉积时，利用在靶材和薄膜之间连续移动的掩膜版，可以精确控制溅射的材料在基片上的分布，生长连续梯度的薄膜样品：成分连续梯度，厚度连续梯度等。除此之外，还可以在掩膜板上设计特殊的开口，尝试生长特殊形状的异质结，平面结等。甚至可以利用两个或者多个掩膜板，生长二维甚至多维的梯度薄膜或者异质结。由于掩膜板移动是连续的，因此在设计的梯度范围之内，可以获取任何一种成分或厚度等，便于材料的快速合成和新型功能材料的探索，并且解决了普通脉冲激光沉积技术在材料合成的成分偏析问题，能够合成任何一种特定分配比的材料。我们已经利用该技术成功合成  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  和  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  组合薄膜，具体细节请见第六章。

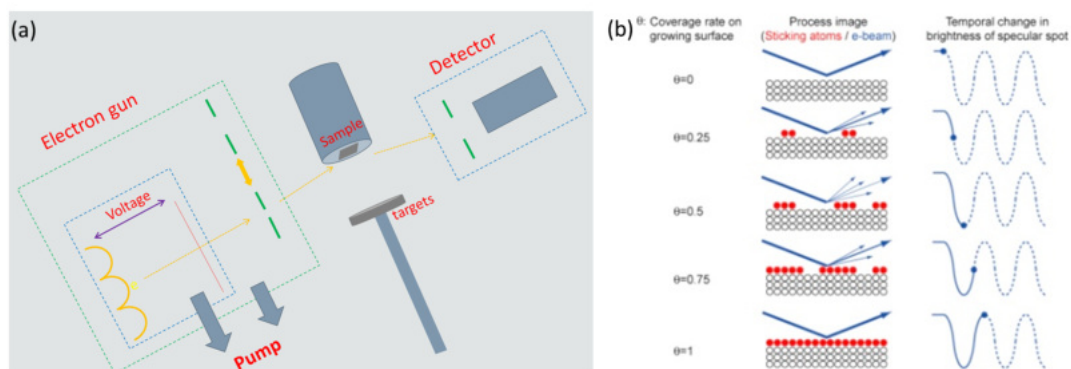


图 2.5: (a)反射式高能电子衍射装置示意图。(b)RHEED监测薄膜外延生长的原理<sup>[152]</sup>。

2、具有二级差分反射式高能电子衍射，能够实现逐层外延生长。反射式高能电子衍射，类似于X射线衍射，只是用高能电子束代替X射线。在薄膜的生长过程中，利用小角度的掠入射，检测薄膜的生长平整性和外延层数。其具体原理如图2.5所示。调整好高能电子束的方向(与基片之间存在小角度的夹角)后，电子束在晶格处发生衍射，产生多级的直线衍射条纹。产生的衍射条纹与电子束和基片的夹角，腔体内的气压和基片的平整度有关：夹角过大，腔体内气压过高或者基片不平整有缺陷，都有可能导导致衍射条纹不清晰。然后选取一段衍射条纹(一般为零级或者一级条纹内清晰均匀的区域)，进行衍射强度检测，衍射强度会随着生长的层数呈现周期性振荡，如图2.5(b)所示：当薄膜表面是一个完整的晶面时( $\theta = 0$ )，衍射强度最强。当薄膜继续生长时，由于晶面上覆



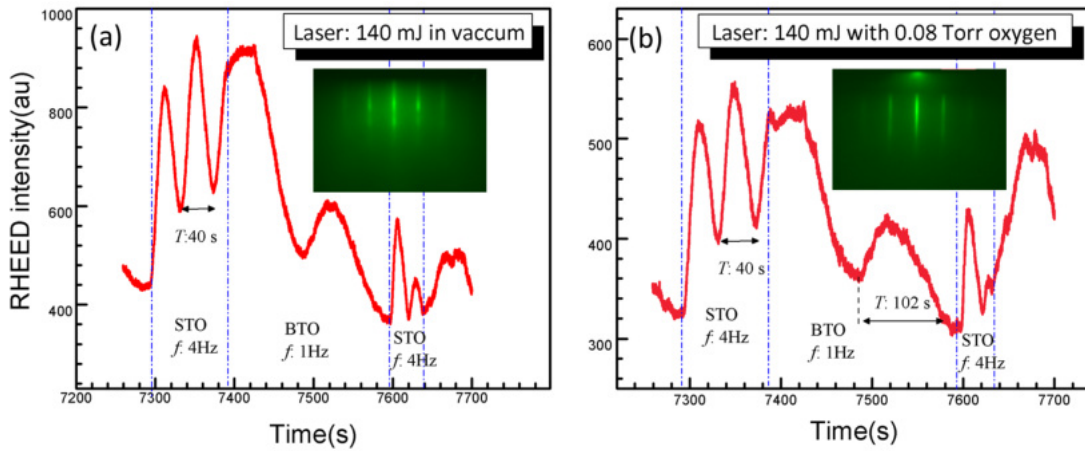


图 2.6: (a)真空情况下 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 组合薄膜反射式电子衍射强度随薄膜生长的周期性变化，插图为真空条件下的条形衍射条纹。(b)低氧压情况下 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 组合薄膜反射式电子衍射强度随薄膜生长的周期性变化，插图为低氧压情况下的条形衍射条纹。

盖的原子或团簇会对电子束有散射作用，因此衍射强度下降( $\theta = 0.25$ )。当覆盖面积达到一半时( $\theta = 0.5$ )，衍射强度最小。薄膜继续生长时，新的晶面的大部分区域已经形成，衍射强度就会逐渐增强，直达新的晶面完全形成( $\theta = 1$ )。而采用二级差分的反射式高能电子衍射，主要是该设备具有两级的真空系统，如图2.5(a)，能够应用在较高的气压的情况下。我们已经使用RHEED监控 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 组合薄膜生长，结果如图2.6，无论在高真空还是较高的氧压状况下，都能够形成均匀清晰的衍射条纹，并且衍射强度表现出周期性振荡，表明激光分子束外延技术能够实现薄膜的逐层外延生长。

(3) 具有完善的程序控制系统，激光频率，脉冲数，掩膜板的位置，移动速率，靶材的选择，基片的角度和温度等参数都能够实现程序的精确控制，进而能够精确完成所设计的结构的生长，例如各类组合薄膜，异质结以及梯度厚度薄膜等；同时生长条件比较稳定，薄膜的成功率也会比较高。

## 2.2 薄膜表征技术及原理

薄膜制备完成之后，需要对薄膜的质量进行表征。对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 超导(组合)薄膜，需要进行结构，表面形貌，膜厚，成分和超导电性等性质的

表征，下面主要介绍这些表征所需要的部分技术及原理。

### 2.2.1 薄膜结构表征

薄膜的结构表征主要利用X射线衍射技术，一般是在实验内部的小型X射线衍射装置和同步辐射装置上完成。两者的区别在于X射线的产生方式和强度不同。实验室中的X射线装置主要是利用电子轰击金属靶产生X射线，以铜靶为例：在高真空中电子轰击铜靶，受到靶中原子核库伦场的作用而运动的速度和方向会发生变化，从而发生轫致辐射，产生连续(X射线)谱；当高速电子进入靶物质后，其动能会被铜的内壳层电子获得，内层电子会脱离原子核的束缚而逃逸，从而内壳层出现空位，外壳层的电子就会向内壳层跃迁，从而向外辐射X射线产生特征(X射线)谱，强度比连续谱强很多。对于铜靶，主要有 $k_{\alpha 1}$ ， $k_{\alpha 2}$  ( $L \rightarrow K$ ) 和 $k_{\beta}$  ( $M \rightarrow K$ ) 三条特征谱，实验中主要会采用 $k_{\alpha 1}$ ，波长为0.154nm。同步辐射主要是利用高速运动的电子在圆形加速器内连续的动量变化产生X射线，由于同步辐射内电子的能量和动量的变化连续可调，因此可以产生波长范围更广的连续(X射线)谱，而且强度更强。所以采用同步辐射进行结构测量精度更高。

两种技术的结构测试原理相似，下面就以实验室内部的小型X射线衍射装置为例，装置示意图2.6(a)。采用X射线表征结构时，一般会进行 $\theta/2\theta$ 扫描，摇摆曲线， $\varphi$ 扫描和倒易空间扫描等，其示意结果如图2.6：(1) $\theta/2\theta$ 扫描(对称旋转 $\omega$ 和 $\theta$ )，主要探测薄膜的取向，能获得薄膜有无杂相或者是否有非外延取向的存在,如图2.7(b)所示，单组份 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜X射线衍射结果；(2)摇摆曲线(定 $\theta$ ，旋转 $\omega$ )用来表征薄膜的外延质量，衍射峰的半高宽越窄，薄膜的外延性越好；(3) $\varphi$ 扫描(定 $\theta$ 和 $\chi$ ，旋转 $\varphi$ )也是用来验证薄膜外延的质量，当薄膜旋转一周，在不同 $\varphi$ 值的衍射峰(衍射峰的个数会与测试选取的晶面满足的对称性相关)高度越相近，薄膜的外延性越好；(4)倒易空间扫描(旋转 $\omega$ 和 $2\theta$ )，也是用来表征薄膜外延的质量，该测试可以获取薄膜某一晶面在倒易空间的形状。因此测量结果获得的晶面的形状越像一个圆形，并且衍射区域越小，说明薄膜的外延性质量越高。

除此之外，对于组合薄膜，我们需要进行空间分辨的X射线测试：微区X射线衍射。该技术采用更聚焦的X射线光斑，配合可移动的样品台，在一次测量的过程中对同一样品不同的位置进行结构测量。如图2.6(c)，此

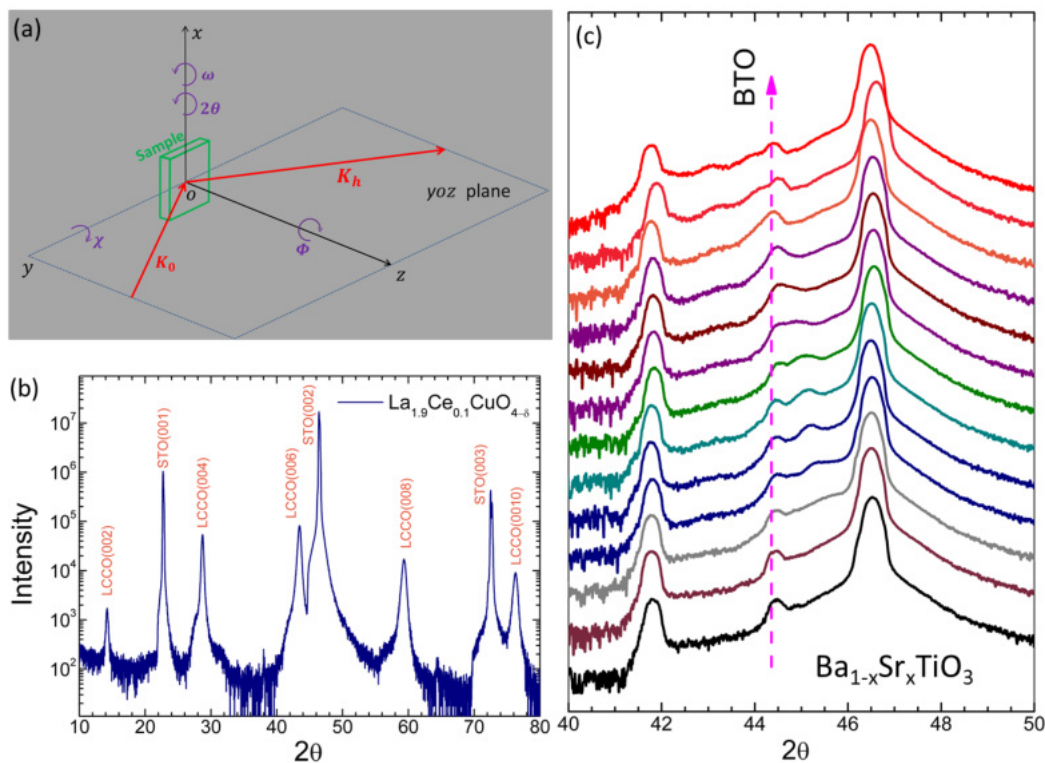


图 2.7: (a)X射线装置示意图，具有 $\omega$ ,  $2\theta$ ,  $\varphi$ ,  $\chi$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$ -axes等旋转轴，对应着不同的测量方式。(b) $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的X射线衍射结果。(c) $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 组合薄膜X射线衍射结果。

为 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 组合薄膜的微区X射线衍射结果，可以非常清楚的看到 $\text{BaTiO}_3$ 衍射峰随着掺杂浓度的变化，其中有的衍射峰一分为二可能与成相不均匀有关。如果需要对样品的结构进行更加精细的表征，也可以采用劳厄衍射仪或者透射电镜。

## 2.2.2 薄膜形貌，厚度和成分表征

薄膜形貌的分析主要使用原子力显微镜(AFM)完成，基本原理：利用探测针尖上的原子与样品表面之间的原子之间的相互作用，使探针连接的悬臂发生弯曲。探针悬臂同时连接着力传感器，通过移动三维可调的样品台，调节



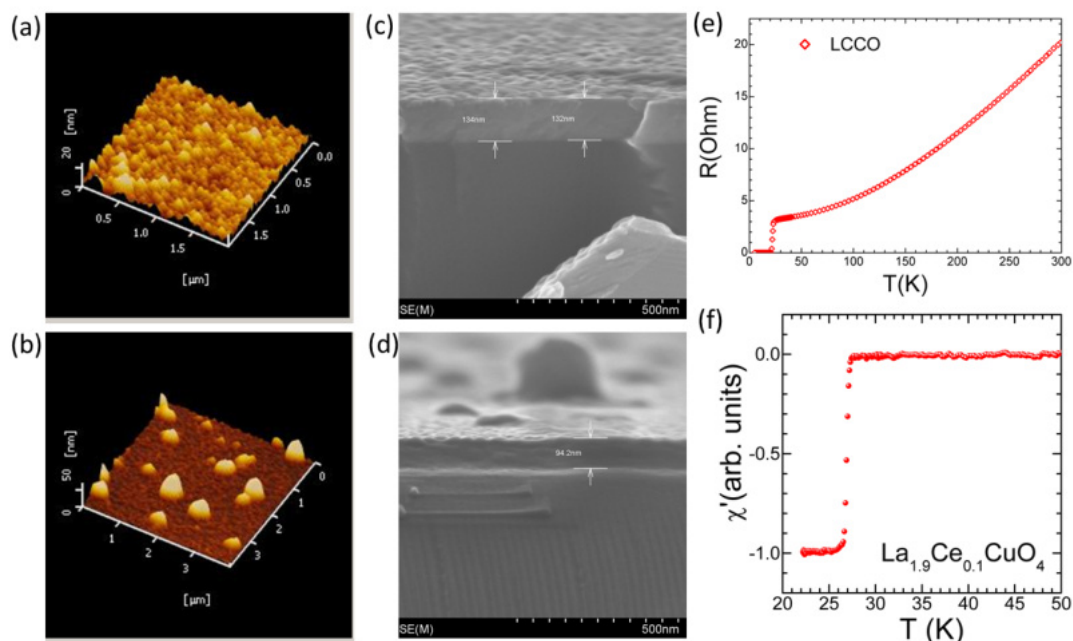


图 2.8:  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  薄膜: (a) 单组分薄膜的形貌结果, (b) 组合薄膜的形貌结果; (c) 单组分薄膜的厚度测量结果; (d) 组合薄膜的厚度测量结果; (e) 单组分薄膜的  $R - T$  测量结果; (f) 单组份薄膜的  $M - T$  结果。

样品的高低, 使探针在每个测量点感知的相互作用力相同(探针和样品表面距离相同)。然后用聚焦光照射悬臂背面一点, 用位置探测器探测反射光斑的位置变化, 转换成悬臂弯曲程度的变化, 进而转换还原出样品表面的形貌。如图 2.8(a) 和 (b) 分别为普通脉冲激光沉积制备的单组分的和激光分子束外延设备制备的组的  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  超导薄膜。

薄膜的厚度主要采用 X 射线反射和扫描电子显微术。其中 X 射线反射原理: 采用小角度的 X 射线掠入射, 薄膜的上表面反射的光, 与薄膜和衬底界面反射的光在某一角度(该角度时两束光的光程差正好相差整数倍的波长)发生衍射, 随着角度的变化出现相干信号强度的周期性振荡, 利用振荡周期, 薄膜和衬底的电子密度拟合得出薄膜的厚度。这种方法要求薄膜上表面, 薄膜和衬底的界面要平整, 同时薄膜不能太厚(最好  $\leq 50\text{nm}$ ), 否则不容易产生振荡周期。扫描电子显微术, 利用高能入射电子与样品之间的相会作用, 能够使表面原子的外

壳层电子逃逸，产生二次电子，二次电子信号主要来自样品表面5 ~ 10nm 的深度范围，而且强度范围与原子序数没有明确的关系，因此利用其信号的强弱能够显示样品的表面形貌衬度；此外高能入射电子与样品相互作用产生的背散射电子也能够反映表面形貌，但是分辨率比二次电子信号弱很多。用扫描电镜观测薄膜样品的截面的形貌衬度，薄膜往往与衬底的衬度不同，因此能够获知样品的厚度。如图2.8(c)和(d)分别是扫描电镜得到的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  单组分和组合薄膜的厚度测量结果。

薄膜的成分表征主要是采用能量色散谱（X-ray Energy dispersive spectrometer, EDS）和波长色散谱（Wavelength dispersive spectrometer, WDS），两者都是电子显微镜的附属设备，主要原理基本相同：利用高能电子入射样品，在样品内原子的内壳层产生空穴，随后外层电子向内壳层跃迁产生标识X射线，不同的原子的标识X射线不同。能量色散谱主要是测量这些标识X射线的能量和强度来辨别原子的种类和数量，从而进行成分分析；而波长色散谱则是测试标识X射线的波长和强度，分析原子的种类和数量。相比而言，波长色散谱的分辨率比能量色散谱强一些，对于组合薄膜一般采用波长色散谱进行成分分析。

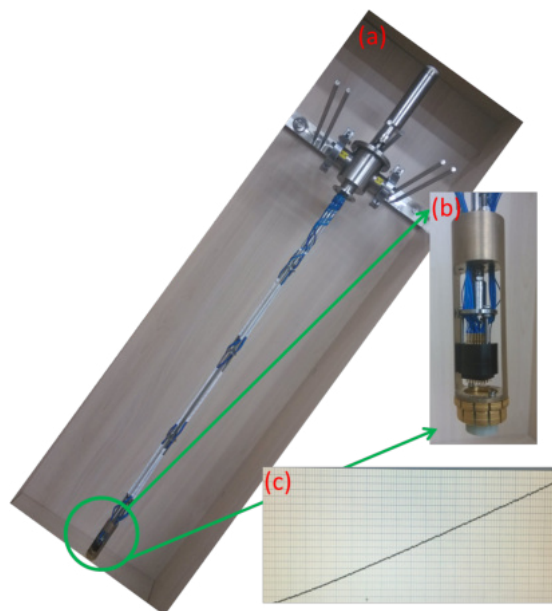


图 2.9: (a)多通道快速测量杆实物图。(b)多通道快速测量杆探针平台。(c)其中一个通道 $R - T$ 测量结果。

### 2.2.3 薄膜基本物性表征

超导样品最基本的性质是具有零电阻和迈斯纳效应，而这两种性质的测量一般会在综合物性测量系统(PPMS)和磁性测量系统(MPMS)完成，如图2.7(e)和(f)是在这两个系统内获取的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的 $R-T$ 和 $M-T$ 曲线。PPMS的核心就是内置的锁相放大器，而MPMS的主要部分就是超导量子干涉仪。对于薄膜样品，完成光刻后，在PPMS系统还能完成高达正负14T的磁阻和霍尔测量。通过外接测量杆和测量设备，能够完成更多的精细测量，例如热输运，点接触等测量。

为了快速的测量组合薄膜不同区域的电阻，我们设计了基于探针阵列的测量杆，如图2.9所示。在不进行光刻的情况下，能够完成12通道的电阻测量。如果对组合薄膜样品进行光刻，光刻图样如图2.9(b)，能够进行磁电阻和霍尔的快速表征，非常的方便快捷。

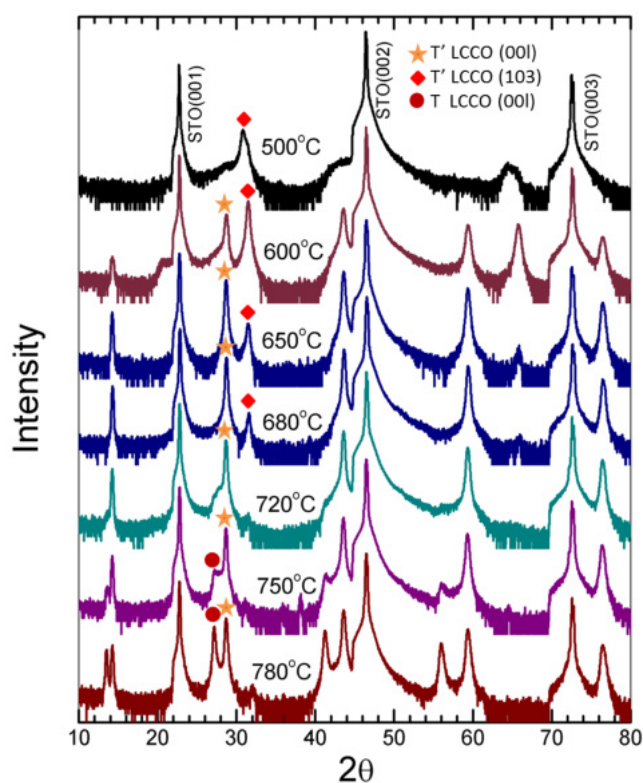


图 2.10: 不同生长温度的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜X射线衍射结果。

### 2.3 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜退火过程分析

$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的生长主要经历薄膜沉积过程和退火过程，沉积过程的主要因素包括衬底温度，氧压，羽辉形状和激光频率能量等；退火过程的主要因素为退火时间，温度和氧压等。在2.2节已经介绍过，脉冲激光沉积关键因素：羽辉。在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜生长过程中由于需要充氧，理想的羽辉形状是烛光的形状。溅射时的最佳气压为 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Torr，在理想的气压范围内，通过调节激光的聚焦状况，需要将羽辉调节为饱满的烛光形状。但是激光的能量不能太高，羽辉的上端最好距离衬底有2 ~ 3mm的距离，减少反溅射。为了使薄膜能够层状生长，要适当控制激光的频率，使粒子在衬底表面有足够的弛豫时间，避免岛状生长。此外，Manthriam和Goodenough提出由于Ln-O键和Cu-O键随着温度增长的热膨胀系数不同，因此可以通过控制合成温度来实现T/T'相的控制<sup>[143][144]</sup>。我们通过调节生长温度，发现薄膜的结构随温度的升高出现明显的变化，如图2.10所示：当溅射温度为500°C时，薄膜只有(103)取向，并且薄膜很薄，说明该温度下衬底表面的激活能不足，粒子很难沉积在衬底表面，反射过程比较剧烈；随着温度的升高，(103)取向逐渐减小，同时T'相衍射强度逐渐增大；到720°C时，(103)取向完全消失，薄膜是T'结构；随着温度再度升高，T相结构出现并且逐渐增大。因此可通过控制温度实现T/T'相的控制。

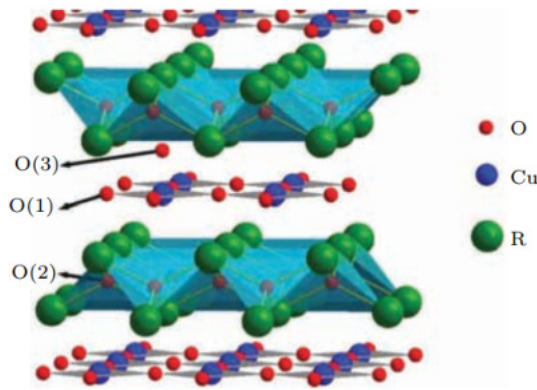


图 2.11: 电子型铜氧化物晶胞中氧的位置示意图<sup>[153]</sup>

电子型铜氧化物的退火过程是样品获得超导电性的关键，但是机理目前仍处于争议之中。如图2.11所示，在电子型铜氧化物中，氧原子一共有三个等效位置<sup>[153]</sup>，通过对退火过程的研究，目前总共有三个观点<sup>[46,110]</sup>：(1)未退

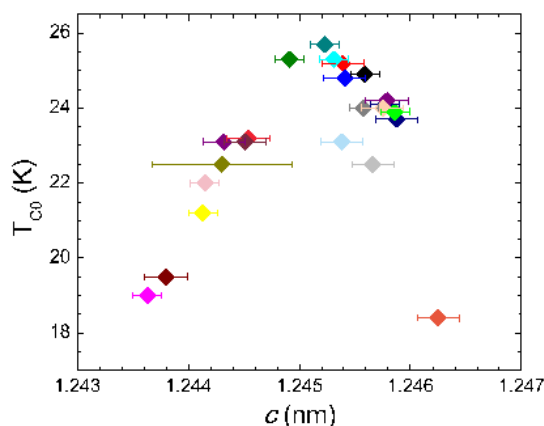


图 2.12: 电子型铜氧化物 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 超导转变温度随着 $c$ 轴长度增加呈现穹顶(dome)的形状。

火的样品由于铜原子的缺失，多余的氧削弱了掺杂效应，所以样品不会出现超导电性；退火过程会在局域产生 $\text{R}_2\text{O}_3$ 的寄生相，从而补全缺失的铜，从而产生超导<sup>[154]</sup>；(2)在未退火的样品中存在少量的T相结构，而多余的顶点氧(在O(3)位置的氧)会作为散射中心而破坏库珀对的形成。退火的作用就是去除这部分顶点氧，从而获取更多的T'相结构<sup>[155-158]</sup>。(3)退火过程去除的氧不是顶点氧，在低掺杂区去除的是O(2)位置的氧，而高掺杂区去除的是O(1)位置的氧；在铜氧面内存在氧空位能够破坏反铁磁序，诱导超导<sup>[159]</sup>。我们在生长 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜过程中，在最佳成相的温度区间内，极欠退火的样品在X射线衍射的结果中会存在T相的衍射峰，并且随着退火时间的增加T相衍射峰强度减少直至消失，也证明了退火过程存在去除顶点氧的过程。特别是母体超导的出现，例如 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ，或者T相 $\text{La}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 通过退火可以形成T'相结构，也在某种程度验证了退火过程能够去除顶点氧。除此之外，我们总结了大量最佳掺杂的样品 $c$ 轴长度和超导转变温度 $T_{c0}$ 的关系，如图2.12所示：具有超导电性的样品的 $c$ 轴长度具有一定范围，如果样品的 $c$ 轴长度不在这个范围内，就很难具有超导电性；而且超导样品的转变温度 $T_{c0}$ 随着 $c$ 轴长度的增加也呈现一个穹顶(dome)的形状，说明退火过程对于超电性的影响与掺杂效果一致；同时，随着退火时间的增长，样品的 $c$ 轴长度也会减小，说明退火过程会缩小铜氧面之间的距离，有可能会进一步影响能带结构，与此同时，由于样品内的氧含量不好准确标定，所以可以应用 $c$ 轴的长度标定氧样品内氧含量的变化。





## 第三章 电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 面内磁电阻输运特性研究

通过探究电子型铜氧化物面内输运特性，对其正常态的性质，特别是反铁磁序性质的研究，具有极其重要的意义。当磁场平行于铜氧面时，在 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系内，面内磁电阻随着电流和磁场夹角的变化具有四重对称性与二重对称性共存；而在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系内，面内磁电阻随着电流和磁场夹角的变化呈现二重对称性，这些对称性行为经过后续研究都证明与反铁磁序相关；在 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_x\text{CeCuO}_{4\pm\delta}$ 体系内，面内磁电阻随电流和磁场的夹角的变化呈现的四重对称性被证明与spin-flop相变相关。同时，面内磁电阻的异常行为，例如负磁电阻，线性磁电阻等，也往往与奇异的自旋散射，甚至是量子临界性关联在一起。因此研究电子型铜氧化物正常态面内输运的特性，对其内部相关的散射机制，探究多重有序态有重要的意义。因此，我们对不同Ce含量和氧含量的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 样品进行了面内磁电阻的测量，探究其奇异的输运特性的起源以及体系内各种有序态，例如超导电性和反铁磁序之间的关联。

### 3.1 实验背景

铜氧化物，作为目前常压下最高零电阻转变温度纪录的保持者，与由电声耦合起主导作用的传统超导体存在很大的不同。就结构而言，铜氧化物是准二维的层状结构，由铜氧面和载流子库存层交替排列而成（除了少量的无限层结构中没有载流子库存层）。就性质而言，除了超导序之外，铜氧化物内还存在反铁磁序，自旋密度波，电荷密度波等有序态<sup>[45,46]</sup>。因此为了理解超导的配对机理以及各种序参量之间的相互关系，对铜氧化物正常态特性的研究就非常的有必要，其中，磁电阻往往会作为重要的特性被广泛的研究<sup>[160]</sup>。

在铜氧化物中，随着掺杂比例的增大，材料体系内的反铁磁序逐渐减弱，当超导序产生时，长程反铁磁序消失。特别是在电子型铜氧化物中，反铁磁序随掺杂增大消失的更加缓慢<sup>[46]</sup>，因此研究体系内反铁磁序随掺杂的演化，以及其与超导序之间的关系，对探究超导机理有着重要的意义。对于二维体系，当

磁场平行于 $ab$ 面时，其 $ab$ 面内输运的散射主要由自旋散射贡献；因此研究不同掺杂情况下的面内输运特性，对于研究铜氧面的自旋特性及其对体系正常态性质的影响有非常重要的意义。

自铜氧化物被发现以来，其面内输运特性，特别是磁电阻效应得到了广泛的研究。例如，在空穴型铜氧化物 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6\pm\delta}$ 中，当磁场 $B$ 平行于 $c$ 轴时，其负磁电阻行为符合二维弱局域化理论，反映了该体系的负磁电阻行为与样品本征的不均匀性密切相关<sup>[161]</sup>；而Preyer等人发现：当磁场 $B$ 平行于 $ab$ 面时， $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $0.02 \leq x \leq 0.1$ )样品的面内磁电阻呈现出负磁电阻的行为，该奇异的磁电阻行为被归结为反常的自旋散射<sup>[162]</sup>。在电子型铜氧化物中，类似的奇异磁电阻行为，例如负磁电阻和线性磁电阻，也得到了广泛的研究。对于负磁电阻，Fournier等人发现在 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系内，当磁场 $B$ 垂直于 $ab$ 面时，负磁电阻行为符合二维弱局域化理论<sup>[163]</sup>，与空穴型铜氧化物行为类似；但Sekitani等人通过对 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ， $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 三个体系的负磁电阻行为研究发现：负磁电阻行为的产生与磁场压制铜氧面内的 $\text{Cu}^{2+}$ 离子的散射相关，同时负磁电阻随磁场的变化趋势满足对数函数，得出这几个体系的负磁电阻行为与近藤散射相关<sup>[164]</sup>。同样，线性磁电阻也得到了广泛的研究，在 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系内，其欠掺杂区域存在线性负磁电阻<sup>[165]</sup>，而在最佳掺杂附近，出现线性正磁电阻<sup>[166]</sup>。在 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系的欠掺杂区域也存在类似的线性负磁电阻<sup>[167]</sup>。除此之外，当磁场 $B$ 平行于 $ab$ 面时，面内磁电阻随磁场和电流夹角的变化表现出的二重或者四重对称性被证明与反铁磁序相关。例如，在 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系内四重对称性和二重对称性共存<sup>[125]</sup>， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系内二重对称性<sup>[130]</sup>和 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系内的四重对称性<sup>[168]</sup>，其消失的掺杂浓度对应着反铁磁序的边界。

在电子型铜氧化物中，除了Ce掺杂之外，氧含量的变化也会对材料的正常态性质有很大的影响<sup>[46]</sup>。在 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系内，通过对不同氧含量的样品进行磁电阻和霍尔效应的测量，发现氧含量的变化对材料性质的影响主要包括掺杂效应和无序效应<sup>[169]</sup>。中子散射<sup>[124]</sup>和输运测量<sup>[125]</sup>结果都表明随着退火时间的增加，体系内的反铁磁序强度逐渐减弱。通过对 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 最佳掺杂的样品进行强磁场的磁电阻和霍尔研究，发现退火过程也会影响长程反铁磁序的边界：稍微欠退火的样品的反铁磁边界会向高 $Ce$ 掺杂区域移动，与未退火的 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 样品的中子测量结果相一致<sup>[170]</sup>。与 $Ce$ 欠掺杂区



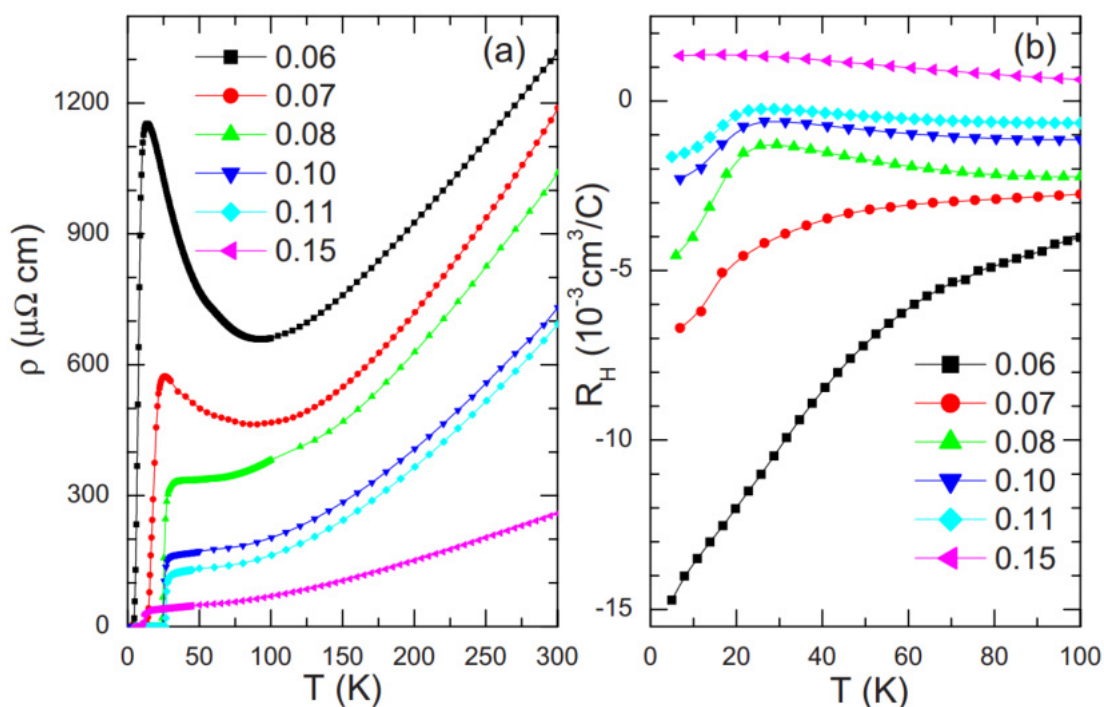


图 3.1: (a)不同Ce掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜样品 $R - T$ 结果。(b)不同Ce掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜样品在 $B = 14\text{T}$ 时霍尔系数随温度的变化<sup>[130]</sup>

域的样品相类似，欠退火的 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 样品会出现负磁电阻行为<sup>[171]</sup>，同时霍尔系数也会向负的区域移动<sup>[155]</sup>。此外，随着氧含量地减少，位于布里渊区 $(\pi/2, \pi/2)$ 附近的空穴带逐渐向费米面上方移动，“口袋”的有效面积逐渐增大<sup>[139]</sup>。目前，虽然关于Ce掺杂和氧含量对电子型铜氧化物性质影响的研究已经开展了很多，但是缺少既调节氧又调节Ce含量的工作，因此我们选取 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系开展了系统的研究工作。

## 3.2 实验测量

### 3.2.1 样品制备

$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜样品是利用高能脉冲激光沉积的方法获得。其主要的溅射条件：沉积温度为 $700^\circ\text{C}$ ，氧压为 $1.5 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ ，溅射时间为20min。沉积结束后，样品需要在高真空的条件下进行原位退火处理，从而获得超导电

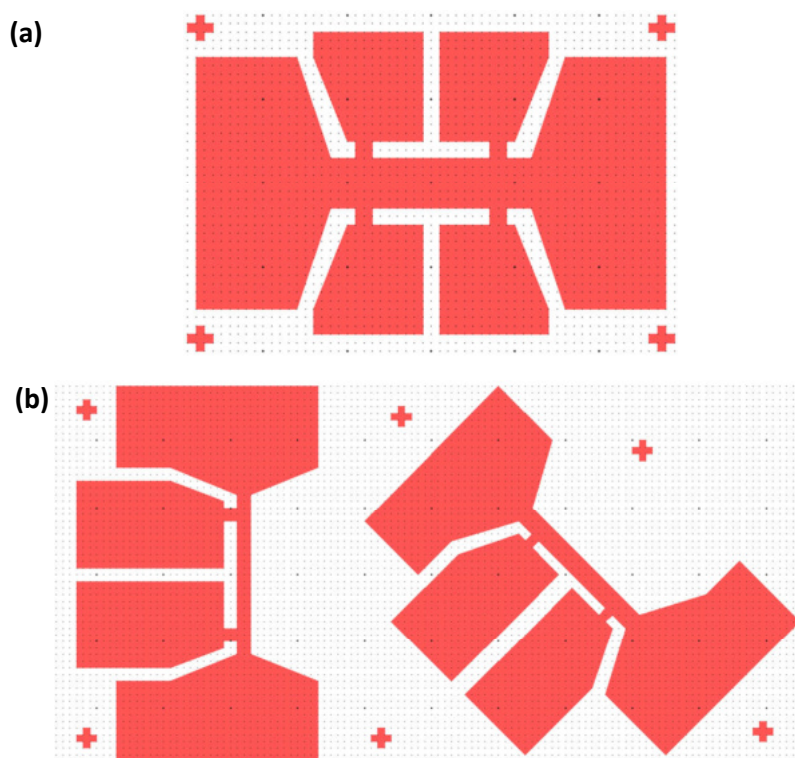


图 3.2: (a)*Hall bar*桥路示意图; (b)夹角为 $45^\circ$ 的磁电阻测量桥路示意图

性。通过对不同Ce含量样品 ( $x = 0.06, x = 0.07, x = 0.08, x = 0.10, x = 0.11$  和  $x = 0.15$ ) 的退火时间进行精细地调节, 我们获得了每个Ce 掺杂浓度超导转变温度最高并且转变区间最窄的样品, 即为最佳退火的样品。不同Ce掺杂最佳退火样品的  $R - T$  曲线如图3.1(a)所示: 对于欠掺杂样品, 在超导转变之前, 电阻随着温度的降低会出现轻微上翘的行为, 即绝缘性行为; 而对于最佳掺杂和过掺杂样品, 在超导转变之前, 样品全部呈现金属性行为。对于Ce掺杂为  $x = 0.15$  的样品, 精细地调节其退火时间的长短, 获得不同氧含量的样品: 未退火样品 (as-grown samples, 没有经历退火过程的样品), 欠退火样品 (short-annealed samples, 经历的退火时间比最佳退火时间短), 最佳退火样品 (optimally annealed samples) 和过退火样品 (over-annealed samples, 经历的退火时间比最佳退火时间长)。

### 3.2.2 样品刻蚀

$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜样品制备完成之后, 为了进行面内磁电阻的测量, 我们需要将样品制备成如图3.2(a)所示的桥路形状(即Hall-bar桥路), 桥路长为 $l$ , 宽为 $w$ 。在 $I^+$ 和 $I^-$ 电极之间加电流 $I$ , 在 $V_L^+$ 和 $V_L^-$ 电极之间测量纵向电压降 $V_L$ , 可以获得纵向电阻; 在 $V_H^+$ 和 $V_H^-$ 之间测量横向电压降 $V_H$ , 可以得到横向电阻, 即霍尔电阻。然后根据公式

$$\rho_{xx} = \frac{V_L dw}{I l}, \rho_{xy} = \frac{V_H d}{I} \quad (3.1)$$

得出霍尔电阻率 $\rho_{xy}$ 和纵向电阻率 $\rho_{xx}$ , 其中 $d$ 是薄膜的厚度,  $l$ 是两个纵向电压电极之间的距离,  $w$ 是桥路的宽度。

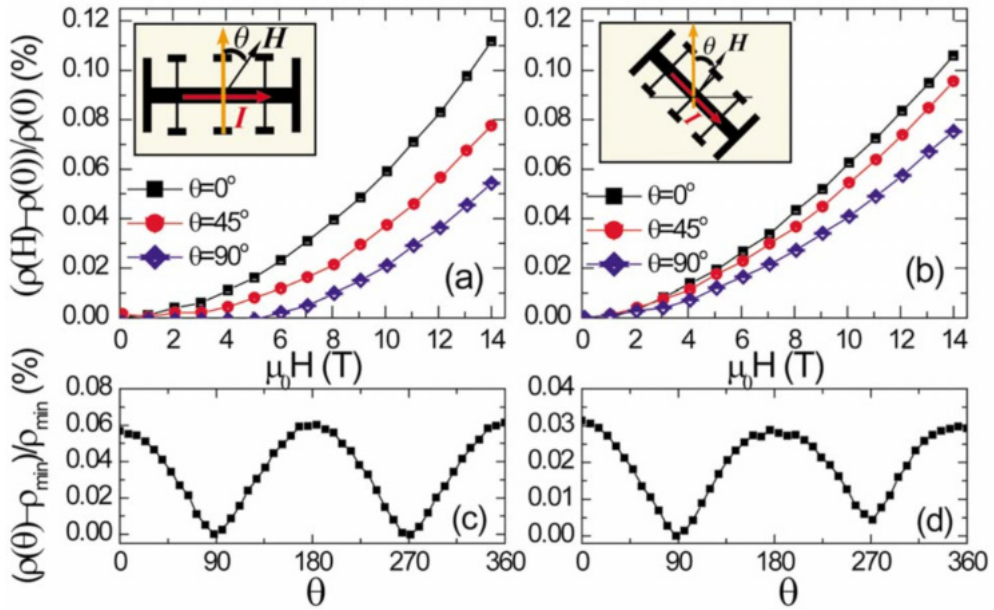


图 3.3: (a)和(b)为在电流和磁场的夹角为 $\theta = 0^\circ, 45^\circ$ 和 $90^\circ$ , 掺杂为 $x = 0.08$ 的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜在图4.2(b)所示的夹角为 $45^\circ$ 的两个桥路测量得到的磁电阻。(c)和(d)为相对应的面内磁电阻随电流和磁场夹角的变化趋势<sup>[130]</sup>

该系列薄膜桥路的制备过程主要分为两部分: 紫外光刻和氩离子刻蚀。其中, 紫外光刻主要分为甩胶, 紫外曝光和显影几个过程, 具体操作如下: 首先使用匀胶机, 在薄膜表面均匀涂抹一层光刻胶, 其厚度与甩胶的转速相关。然后将样品放置在 $110^\circ\text{C}$ 的加热台上烘烤60s, 使薄膜表面的光刻胶变粘稠并且能

够紧黏在薄膜表面。随后利用紫外曝光设备以及掩模板，将所需的桥路形状印在光刻胶表面，曝光时间与光刻胶的厚度成正相关的关系，一般光刻胶越厚所需的曝光时间越长；如果曝光时间过短，桥路形状会不清晰，反之时间过长，桥路会变窄甚至有可能断掉。最后进行显影操作：如果采用的是正胶，则显影过程会将被曝光的光刻胶去除，如果采用的是反胶，则显影过程会把未曝光的光刻胶去掉；显影时间的长短与光刻胶厚度及曝光时间都相关，需要根据这两个条件寻找最合适的显影时间。如果显影时间过短，则显影图像不清晰，并且被曝光的部分会出现条纹状的图案；如果显影时间过长，则样品桥路表面的颜色会呈现暗灰色，并且桥路会变窄。如果时间太长，桥路形状也会变得不清晰。紫外光刻完成后，再对样品进行氩离子刻蚀，该过程主要是利用带电的氩离子，将桥路部分之外的薄膜去除。该过程也要寻找合适的时间：如果时间过短，则非桥路部分的薄膜去除不彻底，桥路制备不成功；如果刻蚀时间过长，则有可能将桥路部分的薄膜去掉一部分或者完全去除。刻蚀过程的刻蚀速度，与粒子束流，加速电压，中和电压等都有关系，需要仔细调节各个参数，寻找合适的刻蚀速度与刻蚀时间。

### 3.2.3 样品测量

该系列样品的 $R - T$ ，霍尔电阻率和面内磁电阻测试全部是在带有14T磁体的PPMS设备内完成。不同Ce掺杂最佳退火的样品 $R - T$ 测量的温度区间为2 - 300K，霍尔电阻率的测量是在 $B//c$ 轴的条件下完成：采用定温扫场的方式，测试温度为2 K，磁场范围为-14 T - 14 T。不同Ce掺杂和不同氧含量样品的面内磁电阻是在 $B//ab$ 面的情况下获得的，磁场范围为-14 T - 14 T；对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系，面内的上临界场<sup>[172]</sup>高达34 T，而且超导涨落<sup>[129,173]</sup>存在的上限温度约为30 K，因此为了避免超导涨落的影响，掺杂为 $x = 0.06, x = 0.07, x = 0.08, x = 0.10$ 和 $x = 0.11$ 样品的测试温度为35K。对于不同退火条件的 $x = 0.15$ 的样品，在 $T_c(\sim 13\text{K})$ 以上基本没有超导涨落，因此测试温度定在15K也不会有超导涨落的影响。为了确保样品的 $ab$ 面绝对平行于磁场的方向，也设计了两个夹角为 $45^\circ$ 的桥路，如图3.2(b)所示，在同一个样品上刻蚀出这两个桥路，在 $B//ab$ 面的情况下，样品沿着 $c$ 轴旋转 $360^\circ$ ，如果从这两个桥路上得到的磁电阻信号随着角度变化的趋势和幅度基本一致，则说明该样品在测试时 $ab$ 面绝对平行于磁场 $B$ 的方向。

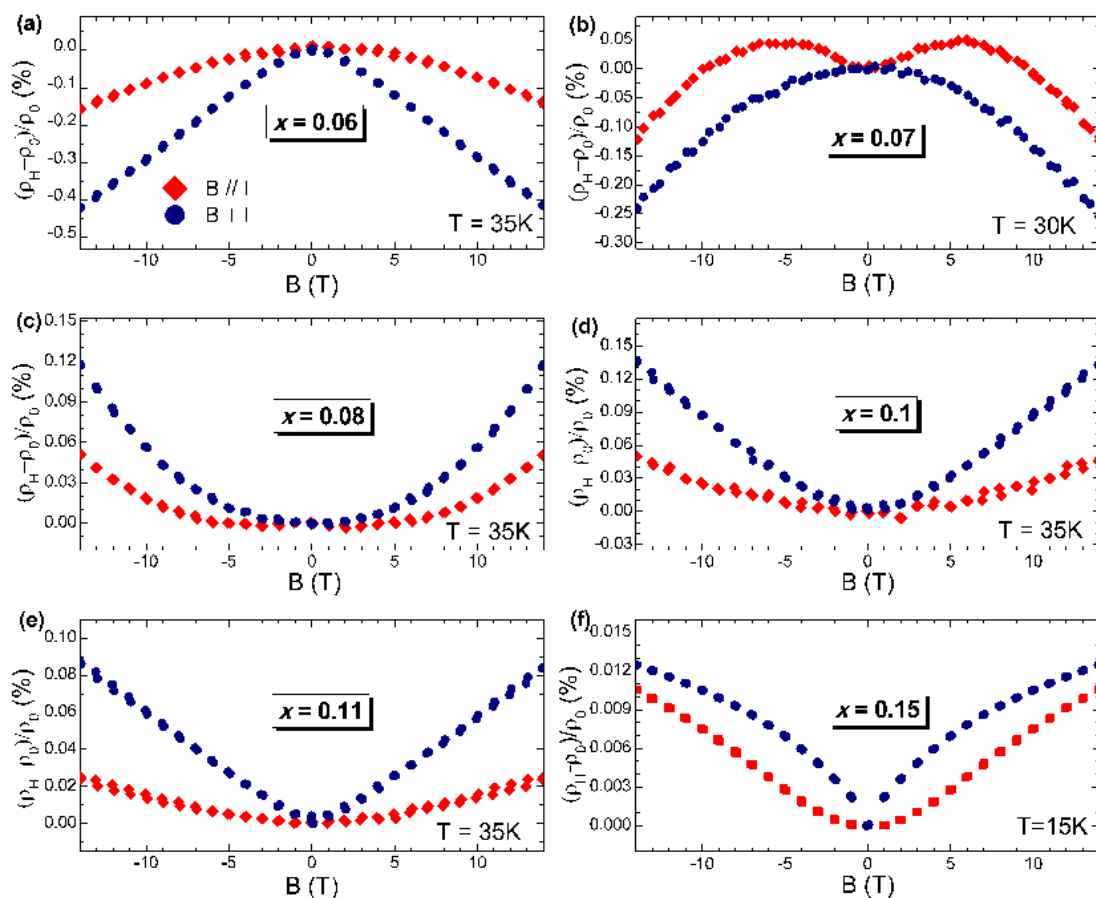


图 3.4: 当 $B//ab$ 面时, 不同Ce掺杂最佳退火的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜面内磁电阻随磁场的变化: 在(a) $x = 0.06$ 和(b) $x = 0.07$ 时, 样品表现为负磁电阻效应, 在(c) $x = 0.08$ , (d) $x = 0.1$ , (e) $x = 0.11$ 和(f) $x = 0.15$ , 样品表现为面内正磁电阻

### 3.3 实验结果

不同Ce掺杂的最佳退火样品的 $R - T$ 数据如图3.1(a)所示, 样品的超导转变区间大约为2K, 并且最佳掺杂和过掺杂的样品没有上翘行为, 样品具有较高的质量。随后我们在2K的情况下进行了霍尔测量, 如图3.1(b)所示, 掺杂为 $x = 0.15$ 的样品, 霍尔系数是正值, 且随着温度降低变化幅度不大。随着Ce掺杂浓度的减小, 霍尔系数整体向负方向移动, 表明参与输运的电子逐渐



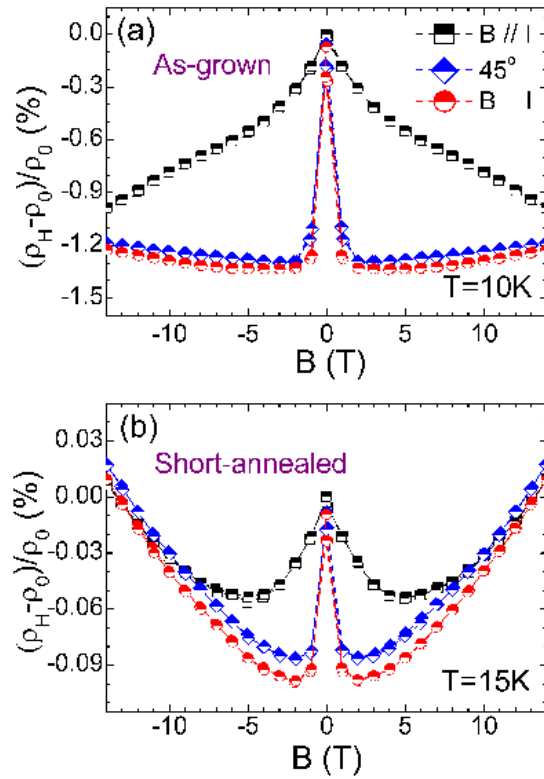


图 3.5: 当磁场 $B$ 与电流 $I$ 的夹角为 $0^\circ$ ,  $45^\circ$ 和 $90^\circ$ 时, (a)未退火样品和(b)欠退火样品面内磁随磁场的变化趋势。

增多。并且对于每个Ce掺杂浓度, 在低温段霍尔系数会随温度变化出现一个明显的拐点, 拐点之后霍尔系数随温度变化的曲线斜率出现明显的变化, 这也表明在低温区电子对运输的贡献逐渐增大。为了证明测量时磁场完全平行于样品的 $ab$ 面, 我们在一个样品上光刻了如图3.2(b)所示的桥, 然后测量时让样品绕 $c$ 轴旋转一周, 发现两个桥路的变化趋势和幅度一致, 其中一个掺杂的样品的结果如图3.3所示, 证明磁场是完全平行于样品的 $ab$ 面, 并且样品角度依赖的二重对称性和电流的方向无关。随后我们对每个样品进行了面内磁电阻运输的测量, 具体结果如下。

图3.4展示了 $B//ab$ 面时, 不同Ce含量的最佳退火的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的面内磁电阻行为。如图3.4所示, 当 $x = 0.06$ 时, 在 $B//I$ 和 $B\perp I$ 时, 面内磁电阻都表现为负磁电阻行为。当 $x = 0.07$ 时, 在 $B//I$ 时, 面内磁电阻表现为负磁电阻; 但是在 $B\perp I$ 时, 低磁下面内磁电阻表现为正磁电阻, 高磁下面表现为

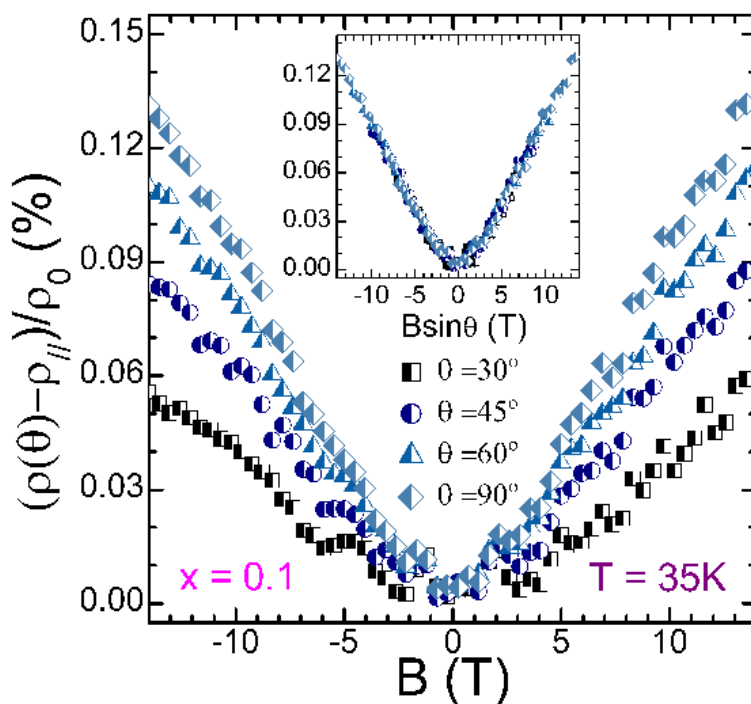


图 3.6: 对于最佳掺杂 $x = 0.1$ 的样品, 当磁场 $B$ 与电流 $I$ 的夹角为 $30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ 和 $90^\circ$ 时, 面内磁电阻随磁场的变化。插图为当磁场 $B$ 乘以一个三角函数 $\sin\theta$ 时, 不同夹角获取的磁电阻随磁场变化的曲线都重合为一条直线。

负磁电阻。在 $x = 0.07$ 和 $x = 0.08$ 之间发生正负面内磁电阻的转变。该转变的临界掺杂与 $\mu\text{SR}$ 获得的静态反铁磁序边界相一致。当掺杂浓度高于 $x = 0.08$ 时, 在 $B//I$ 和 $B\perp I$ 时, 样品都表现为面内正磁电阻。该正磁电阻效应在掺杂为 $x = 0.15$ 时就很难被观测到了。

随后我们研究了氧含量对面内磁电阻输运的影响: 对Ce掺杂为 $x = 0.15$ 的不同退火的样品进行了面内磁电阻输运的测量, 结果如图3.5所示。对于没有退火的样品, 在磁场 $B$ 和电流 $I$ 夹角为 $0^\circ, 45^\circ$ 和 $90^\circ$ 时, 都表现为面内负磁电阻效应。而对于欠退火的样品, 在磁场 $B$ 和电流 $I$ 夹角为 $0^\circ, 45^\circ$ 和 $90^\circ$ 时, 低磁场下都表现为负磁电阻, 而在高磁场时表现为正磁电阻。对于最佳退火样品, 如图3.4(f)所示, 在 $B//I$ 和 $B\perp I$ 时都表现为正磁电阻。随着退火时间的改变, 出现类似正负磁电阻转变的现象在其它很多体系里也观测到<sup>[171]</sup>。

令人惊奇的是, 如图3.4 (a) 所示, 当 $B\perp I$ 时,  $x = 0.06$ 的欠掺杂样品表现为线性负磁电阻。而在最佳掺杂附近,  $x = 0.1$ 和 $x = 0.11$ 掺杂的样品则表现

为线性正磁电阻，如图3.4(d)和(e)。对于最佳掺杂的样品 $x = 0.1$ 的样品，当我们将磁电阻和磁场的关系作进一步的处理时：将磁场乘以一个三角函数 $\sin\theta$ ，其中 $\theta$ 为磁场 $B$ 和电流 $I$ 的夹角，那么在不同夹角 $\theta$ 下获取的磁电阻随磁场变化的趋势，都会落在一条直线上，如图3.6插图所示。这在某种程度上表明磁场沿着垂直于电流的分量贡献线性磁电阻。类似的线性磁电阻行为最近也在拓扑绝缘体<sup>[174]</sup>和拓扑半金属<sup>[175]</sup>等材料中发现，但铜氧化物中此类现象的机理还在探索之中。

### 3.4 分析与讨论

在此工作中，我们主要报道了一下几个奇异的面内磁电阻输运特性，如图3.7所示：(1)对于最佳退火的样品，负磁电阻到正磁电阻的转变发生在Ce掺杂 $x = 0.07$ 和 $x = 0.08$ 之间，与 $\mu\text{SR}$ 得到的三维反铁磁序边界一致，如图3.7插图中的紫色圆点所示；在极低Ce掺杂区域，如图3.7中的蓝色区域，最佳退火的样品表现为面内负磁电阻行为。(2)类似的负磁电阻到正磁电阻的转变也通过调节样品内的氧含量而观测到；(3)在最佳退火的欠掺杂样品 $x = 0.06$ ，在 $B \perp I$ 时观测到线性负磁电阻，而在最佳掺杂附近，最佳退火的样品 $x = 0.10$ 和 $x = 0.11$ 观测到线性正磁电阻，如图3.7中的星状图形所示。下面我们主要讨论这几个现象的起源。

#### 3.4.1 面内负磁电阻的起源

对于奇异的负磁电阻行为，在电子型铜氧化物中主要采用二维弱局域化理论<sup>[163]</sup>，近藤散射图像<sup>[164]</sup>和CNF network模型来解释。对于二维弱局域化，在二维体系里面，当样品沿着 $a$ 轴或者 $b$ 轴旋转时，假设磁场和样品表面之间的夹角为 $\theta$ 时，磁电阻随角度 $\theta$ 的变化趋势满足 $\sin\theta$ 函数：当磁场 $B$ 垂直于 $ab$ 面时，样品的磁电阻效应最大，当磁场平行于 $ab$ 面时，样品没有磁电阻效应<sup>[176]</sup>。但是对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜，当磁场 $B$ 平行于样品的 $ab$ 面时，依旧存在磁电阻效应，因此二维弱局域化理论不能用来描述上述的磁电阻行为。对于近藤效应，磁电阻随着磁场的变化满足对数函数。但是在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜中，存在面内的线性磁电阻行为，这不满足近藤散射机制，所以近藤散射不能用来解释 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜中的磁电阻行为。面内磁电阻正负转变的掺杂浓度与静态反铁磁序边界一致，反映了低掺杂区域的负磁电阻行为反铁磁序相关。



对于电子型铜氧化物，其欠掺杂区域的样品存在本征的缺陷<sup>[126]</sup>，会引起样品的不均匀性，导致样品可能存在两相或者多相共存。利用我们在附录中介绍的CNF network的模型，能够对 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 强磁场下的负磁阻行为进行拟合，本实验中的面内负磁电阻行为与此理论模型也比较相符，具体物理解释如下。

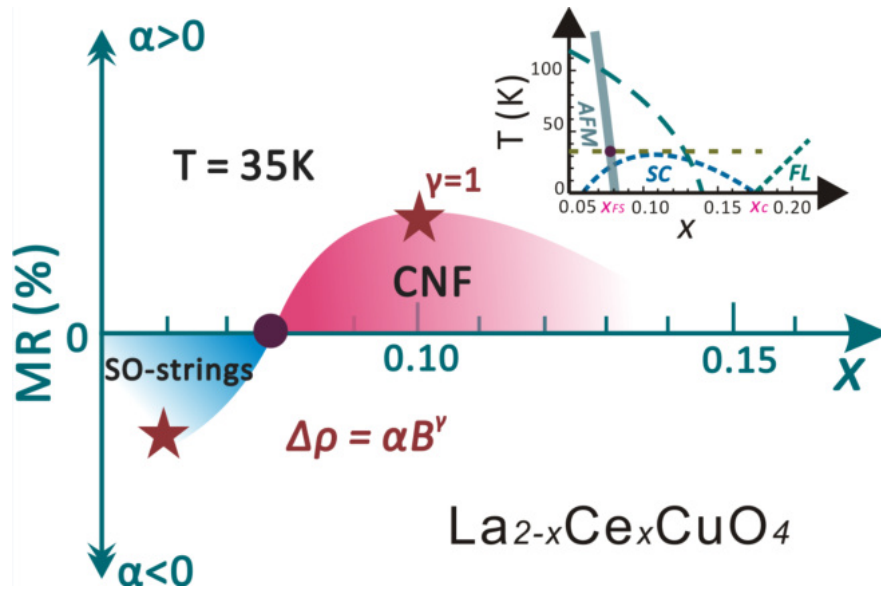


图 3.7: 电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 在 $T = 35\text{K}$ 时的相图。当掺杂浓度低于 $x = 0.07$ 时，实验观测到样品表现为面内负磁电阻。面内磁电阻由负转换为正发生在掺杂浓度 $x = 0.07$ 和 $x = 0.08$ 之间(如插图中紫色圆点)。掺杂浓度高于 $x = 0.08$ 时，样品就表现为正磁电阻，并且正磁电阻效应在 $x = 0.15$ 就很难被观测到了。在掺杂浓度为 $x = 0.06$ ， $x = 0.1$ 和 $x = 0.11$ 时，出现线性磁电阻的行为。插图为 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 掺杂和温度的相图。长程反铁磁边界（灰色的实线）是由 $\mu\text{SR}$ 测量得到的。

首先我们考虑Ce欠掺杂区域的负磁电阻行为。根据我们附录理论部分的介绍，在电子型铜氧化物中，当电子被掺杂到铜氧面之后，会形成自旋轨道的极化子。该极化子会减弱面与面之间以及面内的反铁磁耦合。当掺杂少量的电子时，由于产生的自旋轨道极化子数目较少，不会完全破坏静态的反铁磁耦合，因此静态反铁磁序会一直稳定存在直到临界掺杂浓度。随着掺杂的电子数目增多，这种自旋轨道极化子的数目会逐渐增多，直到临界掺杂浓度发生相变，

形成CNF network。在形成network之前，体系整体上是反铁磁序，在其中存在少量的自旋轨道极化子。由于此时铜氧面是绝缘的，电子主要在极化子内部以及极化子之间运动；在极化子之间的运动是通过隧穿效应实现的。由于面与面之间的隧穿几率很小，因此只考虑电子在面内的极化子之间的隧穿效应。当磁场存在的时候，这些处于极化子内的电子的自旋会发生极化，从而会降低自旋散射，电阻减小，即产生负磁电阻效应。随着掺杂的继续增大，自旋轨道极化子的数目越来越多，同时极化子也会破坏面与面之间以及面内的反铁磁耦合。当Ce掺杂浓度达到临界浓度，即 $x = 0.08$ ，静态的反铁磁序被破坏，CNF network形成，与由 $\mu\text{SR}$ 获得的静态反铁磁序边界一致，如图4.7插图的紫色圆点所示。铜氧面变成导电的，电子可以在铜氧面上移动，此时电子在极化子内部及之间的运动过程就显得不是很重要，极化子内部的自旋极化就会变得很弱。因此负磁电阻效应消失，从负磁电阻到正磁电阻的转变发生在该临界掺杂浓度 $x = 0.08$ 。

然后我们考虑欠退火样品内存在的负磁电阻行为。对于电子型铜氧化物，中子散射<sup>[157]</sup>和输运测量<sup>[169]</sup>获知：未经退火处理的样品会存在少量的T相，而退火过程的作用就是除去T相中 $\text{CuO}_6$ 八面体的顶点氧，从而使整个样品都尽可能使T'结构。因此当样品的退火时间少于最佳退火过程的时间时，样品内会存在少量的顶点氧。而输运<sup>[125]</sup>和中子散射<sup>[124]</sup>测试都表明随着退火时间的增加，样品内的反铁磁序强度会减弱。少量的顶点氧会诱导反铁磁序的产生：（1）当外加磁场时，磁场会压制反铁磁序，从而产生负磁电阻；（2）在CNF network的模型下，由于顶点氧的存在，会影响铜氧面内氧的P轨道的极化，从而不利于自旋轨道极化子的形成，因此会减少铜氧面内自旋轨道极化子的数目。因此对于掺杂为 $x = 0.15$ 的样品，虽然在最佳退火的情况下，样品内部不存在反铁磁序。但是部分顶点氧的存在，会诱导反铁磁序，同时也会减少自旋轨道极化子的数目。因此在局部区域，由于反铁磁序的存在，铜氧面会再变为绝缘的，被掺杂的电子会在自旋轨道极化子之间发生隧穿效应。所以当外加磁场以后，这些极化子内的电子的自旋会发生极化，这种极化能够造成负磁电阻效应，与 $x = 0.06$ 和 $x = 0.07$ 的负磁电阻效应相类似。

### 3.4.2 面内线性磁电阻的起源

对于线性磁电阻，主要有下面三种解释：（1）量子磁电阻，（2）四引脚电阻器网格，（3）密度波相变。Abrikosiv提出当一个体系处于量子极限情况下，

即所有的电子都掺杂在第一朗道能级，线性的量子磁电阻会出现<sup>[177]</sup>。在与 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系性质相似的 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系内，进行强磁场输运测量时发现当磁场高于60T时，量子振荡才会出现<sup>[136]</sup>。而量子振荡与朗道能级息息相关：随着磁场的增加，朗道能级的间距增大，并且从高到低逐一越过费米面。在此过程中，电子的态密度出现周期性的振荡，因此很多与态密度相关的物理量随着磁场的变化出现量子振荡。所以， $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系在高于60T时才出现量子振荡说明朗道能级在高磁场情形下才会出现。在低磁场下 ( $B \leq 60\text{T}$ ) 体系内不会形成朗道能级，因此样品不可能处于量子极限状态。而在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系内，其面内线性磁电阻在磁场小于14T时就已经出现了，因此该模型不能够解释该线性磁电阻行为。

Parish和Littlewood提出在一个不均匀的系统内，该样品可以被认为是一个由很多四引脚电阻器组成的网格<sup>[178]</sup>，如图3.8所示。在进行磁电阻测量时，在某些局部区域内实际上测量获得的信号是霍尔信号。如果该体系的霍尔信号随着磁场的变化是线性的，那么就会出现线性的磁电阻行为。在铜氧化物中，RIXS测量显示在 $ab$ 面内氧含量的分布是不均匀的<sup>[179]</sup>；同时 $\mu\text{SR}$ 测量发现样品内的磁性的强度沿着 $c$ 轴有梯度的分布<sup>[126]</sup>，这些都反映了电子型铜氧化物样品内部的不均匀性，因此在不同的铜氧面之间有可能存在四引脚的电阻器：沿着 $c$ 方向有 $M$ 个单元，沿着 $a$ 或者 $b$ 方向有 $N$ 个单元。当我们进行测量时，整体上电流是沿着 $a$ 方向，但是由于存在四引脚电阻器的网格结构，在某些局部区域，电流有可能沿着 $c$ 方向，而磁场是沿着 $ab$ 面，因此该局部的电流能够贡献霍尔信号，并且该霍尔信号在 $ab$ 面内且与磁场方向垂直。在电子型铜氧化物欠掺杂区域，霍尔效应<sup>[180]</sup>和角分辨电子能谱<sup>[133]</sup>都证明在费米面上只有电子口袋。单带的霍尔信号随磁场呈线性变化，因此能够引起线性的磁电阻行为。当磁场方向垂直于电流方向时，随磁场线性变化的霍尔信号沿着 $a$ 方向，即与电流的方向相同，此时线性磁电阻应该行为更加明显，这正与我们的实验结果一致：如图3.4(a)所示，在掺杂为 $x = 0.06$ 时，线性面内负磁电阻在磁场方向与电流方向垂直时更加明显。因此四引脚电阻器网格结构模型给面内线性负磁电阻一个合理的解释，该线性负磁电阻主要是由随磁场线性变化的霍尔信号贡献。该模型也能够合理解释其它电子型铜氧化物欠掺杂区域的负磁电阻行为<sup>[165]</sup>。但是在最佳掺杂附近，霍尔信号随着磁场不在是线性变化，因此最佳掺杂附近的面内线性正磁电阻不能仅用四引脚电阻器网格模型来解释，它的起源需要进一步的研究。

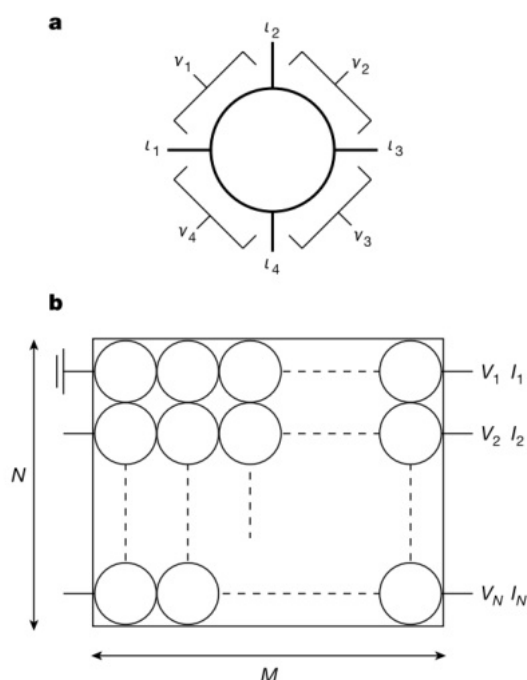


图 3.8: (a)四引脚电阻器示意图; (b)不均匀的样品内, 四引脚电阻器网格示意图<sup>[178]</sup>。在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 系统内, 该网格结构被认为一条边沿着 $c$ 轴方向, 另外一条边沿着 $a$  或者 $b$  方向<sup>[178]</sup>。

除此之外, 线性磁电阻被证明有可能存在于密度波相变附近<sup>[181]</sup>。此时, 由密度波相变导致的费米面重构会产生类似“cusp”的费米面, 磁电阻主要由该“尖端”附近的部分准粒子贡献, 因此会导致非解析的线性磁电阻响应。而且在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系最佳掺杂附近有可能存在自旋密度波相变, 所以密度波相变是最佳掺杂附近面内线性正磁电阻的一种可能解释。但是当初该计算是在磁场垂直于 $ab$ 面的情况下完成的, 因此该解释需要进一步的研究。

### 3.5 本章小结

本章我们通过仔细地调节 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的退火时间, 制备出一系列最佳退火的不同Ce掺杂的样品, 以及Ce掺杂为 $x = 0.15$ 时不同氧含量的样品。进而在磁场 $B // ab$ 面时, 研究了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 正常态的面内磁电阻效应随着Ce掺杂和氧含量的变化, 主要结果如下: (1)对于最佳退火的样品, 当Ce掺杂浓度低于 $x = 0.07$ 时, 样品表现为面内负磁电阻行为; 面内磁电阻由负到正

的转变发生在Ce掺杂为 $x = 0.07$ 和 $x = 0.08$ 之间，与由 $\mu\text{SR}$ 获得的静态反铁磁边界一致。当掺杂高于 $x = 0.08$ ，样品表现为面内正磁电阻，并且此正磁电阻效应在 $x = 0.08$ 就基本观测不到了。(2)通过仔细调节Ce掺杂为 $x = 0.15$ 的样品的退火时间，发现未退火的样品表现为面内负磁电阻；欠退火的样品在低磁场下表现为面内负磁电阻，但在高磁场下表现为面内正磁电阻；而最佳退火的样品则表现为面内正磁电阻。(3)在欠掺杂 $x = 0.06$ 的样品内观测到面内负磁电阻，而在最佳掺杂附近 $x = 0.1$ 和 $x = 0.11$ 的样品内，观测到面内正磁电阻。同时我们发现在Ce极欠掺杂的以及欠退火的样品内的负磁电阻行为符合CNF network的模型，能够利用反铁磁序和自旋轨道极化子共存的模型来解释该负磁电阻行为。同时在Ce欠掺杂区域存在线性负磁电阻的行为符合四引脚电阻器网格模型，而位于最佳掺杂附近的线性正磁电阻行为的来源很大可能与密度波相变相关。这些发现对电子型铜氧化物正常态性质的研究给了一些新的认识，但是相关的线性磁电阻起源需要进一步的研究。



## 第四章 电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 高维相图

在铜氧化物中，超导电性的产生被认为与反铁磁序，自旋密度波或者电荷密度波相关。但是在电子型铜氧化物中，反铁磁序能否与超导序共存，以及反铁磁边界处的量子临界点的位置仍旧存在很大的争议。我们通过对不同氧含量的最佳掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 样品进行高达58T的磁电阻和霍尔测量，确定两个特征温度： $T_1 = 62.5 \pm 7.5\text{K}$ 和 $T_2 = 25.0 \pm 5\text{K}$ ，分别与静态和动态的反铁磁序相关。结合之前的实验结果，建立了包含氧和Ce掺杂的高维相图，并解释了不同探测手段获取的反铁磁量子临界点位置不同的矛盾。同时也发现了自旋密度波和超导之间存在竞争关系，但自旋涨落对超导配对起促进作用。我们的发现为理解电子型铜氧化物内反铁磁序和超导序之间的关系提供了新的思路。

### 4.1 实验背景

在铜氧化物中存在多重的竞争序<sup>[45,46]</sup>，例如反铁磁序，赝能隙，自旋密度波，电荷密度波等，它们与超导序之间的关系依旧处于争论之中。但它们之间存在的量子相变(或量子临界点)及相关的自旋或电荷涨落，以及与这些有序态相关的费米面重构，对称性破缺等现象，被认为与超导电性息息相关。目前相关量子临界点的位置仍处于争论之中，这妨碍了超导电性起源的探究。与空穴型铜氧化物相比，在电子型铜氧化物中反铁磁序消失的更加缓慢，因此确定反铁磁序消失处的量子临界点的位置，对于研究超导电性的起源非常重要。

在电子型铜氧化物 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 中，对于面内磁电阻(AMR)，与反铁磁相关的四重与二重对称性共存的现象消失在最佳掺杂附近<sup>[125]</sup>；极低温的霍尔系数随着掺杂在 $x = 0.14$ 和 $x = 0.15$ 之间存在明显的拐点<sup>[127]</sup>；加磁场压制超导之后，发现在 $x = 0.15$ 和 $x = 0.17$ 之间存在金属绝缘转变<sup>[128]</sup>；对于热输运测量，热电势随着掺杂在 $x = 0.14$ 和 $x = 0.15$ 之间也存在明显的拐点<sup>[129]</sup>。而在 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ，量子振荡在掺杂 $x = 0.16$ 和 $x = 0.17$ 之间存在震荡频率的变化<sup>[134,137]</sup>，而角分辨能谱也表明在 $x = 0.16$ 和 $x = 0.17$ 之间存在费米面重构<sup>[99,133]</sup>。这些测量都表明与反铁磁相关的量子临界点位于最佳掺杂附近( $x_{FS} \sim 0.16$ )。但是对 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系的中子散射研究<sup>[123]</sup>结果表明长



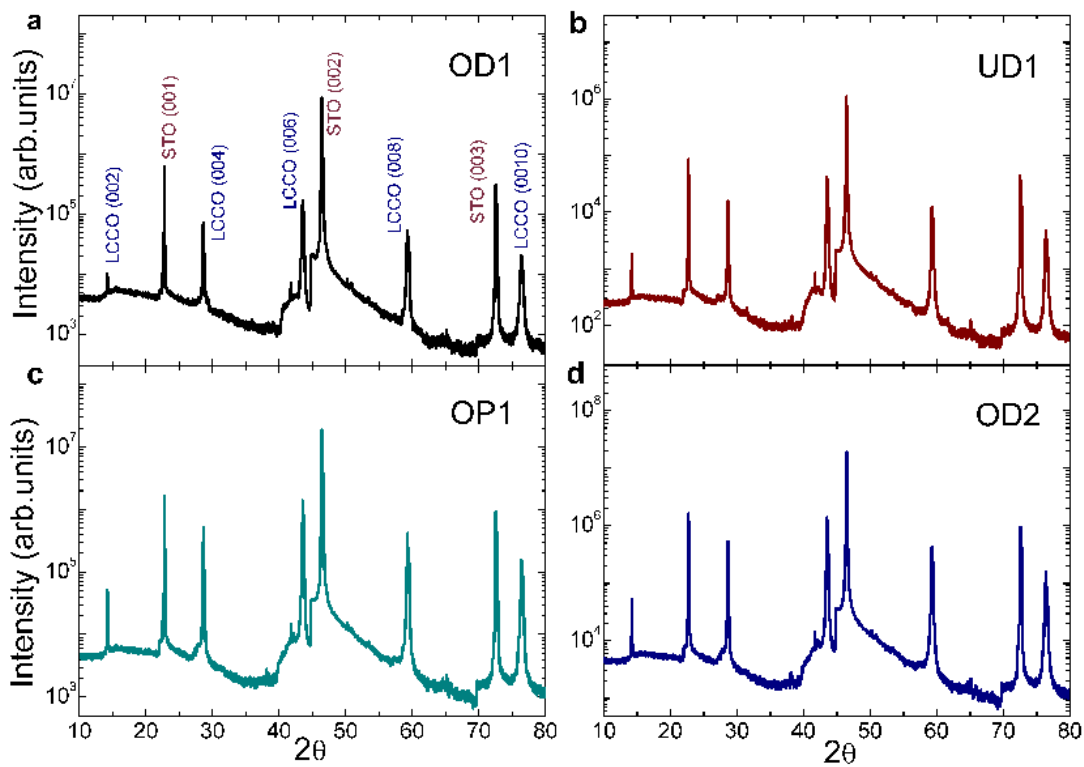


图 4.1: 不同氧含量的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.1$ ) 薄膜: (a) 过退火的样品OD1, (b)欠退火的样品UD1, (c)最佳退火的样品OP1, (d)过退火的样品OD2的XRD结果。

程反铁磁序消失在 $x \sim 0.13$ , 恰好在超导产生之前。

关于与反铁磁相关的量子临界点的位置, 相似的矛盾也在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系(最佳掺杂在 $x = 0.10$ )内存在。面内磁电阻表明与反铁磁相关的二重对称性消失在过掺杂区域<sup>[130]</sup>; 霍尔测量也表明霍尔系数随磁场的变化在 $x = 0.13$ 和 $x = 0.15$ 之间存在线性到非线性的转换<sup>[180]</sup>。这些都表明与反铁磁相关的量子临界点在掺杂 $x = 0.13$ 和 $x = 0.15$ 之间。但是 $\mu\text{SR}$ 测量表明长程反铁磁序消失在掺杂 $x = 0.08$ 附近, 靠近超导起始的掺杂浓度<sup>[126]</sup>。量子临界点位置的矛盾可能与不同测试手段的时间尺度响应不同, 氧含量的变化以及磁场因素有关。因此, 我们对不同氧含量的Ce最佳掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 进行了强磁场输运, 希望能够对该矛盾给出一个合理的解释。



## 4.2 实验测量

### 4.2.1 样品制备与刻蚀

$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.1$ )的薄膜样品是利用高能脉冲激光沉积的方法沉积到 $\text{SrTiO}_3$ 衬底上所获得。为了精确调节样品内氧含量的变化，我们在保证每个薄膜的沉积条件和退火的真空度一致，仅仅改变退火时间来调节样品的氧含量。薄膜的主要沉积条件为：温度为 $700^\circ\text{C}$ ，氧压为 $1.5 \times 10^{-1}\text{Torr}$ ，溅射时间为 $20\text{min}$ 。而依次改变样品的退火时间：从 $2\text{min} \sim 5\text{min}$ ，每隔 $1\text{min}$ 获取一个样品。其中 $3\text{min}$ 为最佳退火时间，所获取的样品命名为OP1和OP2；退火时间为 $2\text{min}$ 的欠退火样品为UD1；退火时间为 $4\text{min}$ 和 $5\text{min}$ 的过退火样品依次为OD1和OD2。然后为了方便进行强磁场测量，我们将样品切割成 $2 \times 3\text{mm}$ 的矩形薄膜样品，每个样品能够切成两个这种尺寸大小的样品，其中一个用于测量，另外一个作为备份。

在完成结构表征之后，对样品进行刻蚀从而进一步完成输运测量。薄膜刻蚀的桥路形状如图3.2(a)所示：能够同时完成磁电阻和霍尔测量。具体的刻蚀过程请见3.2.2节。

### 4.2.2 样品测量

样品的结构表征是在实验室内部的X射线衍射仪上完成，设备原理图如图2.7(a)所示。首先需要表征样品的结构，确认样品是否是沿着衬底取向外延生长，内部是否有杂峰，需要采用 $\theta/2\theta$ 扫描完成：具体的是对称地变化 $\omega$ 和 $\theta$ 完成扫描。四个样品的扫描范围为 $\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ ，扫描结果如图4.1所示。随后为了表征薄膜的外延质量，我们进行了 $\varphi$ 扫描和倒易空间扫描： $\varphi$ 扫描主要是固定衍射面(即固定 $\omega$ 和 $\theta$ 的角度)，然后让样品绕垂直于表面的轴旋转 $360^\circ$ ，测量衍射峰随 $\varphi$ 变化的趋势。出现衍射峰的个数与所测量的面满足的对称性相关。对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x=0.1$ )薄膜，我们选择(103)面进行测量，具体结果见图4.2(a)~(d)。最后，我们对样品OD1，OD2，UD1和OP1进行了倒易空间扫描，该扫描能够将衍射面在倒易空间的形状绘出：理想状况下晶面在倒易空间是一个点，但是实际情况由于样品的外延状况跟理想状况有一定差距，因此扫描出的晶面形状越小而且越接近圆形，则说明样品的外延性越好。对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.1$ )薄膜，我们选取薄膜的(109)和衬底的(103)进行倒易空间扫描，具体结果如图4.2(e)~(h)。

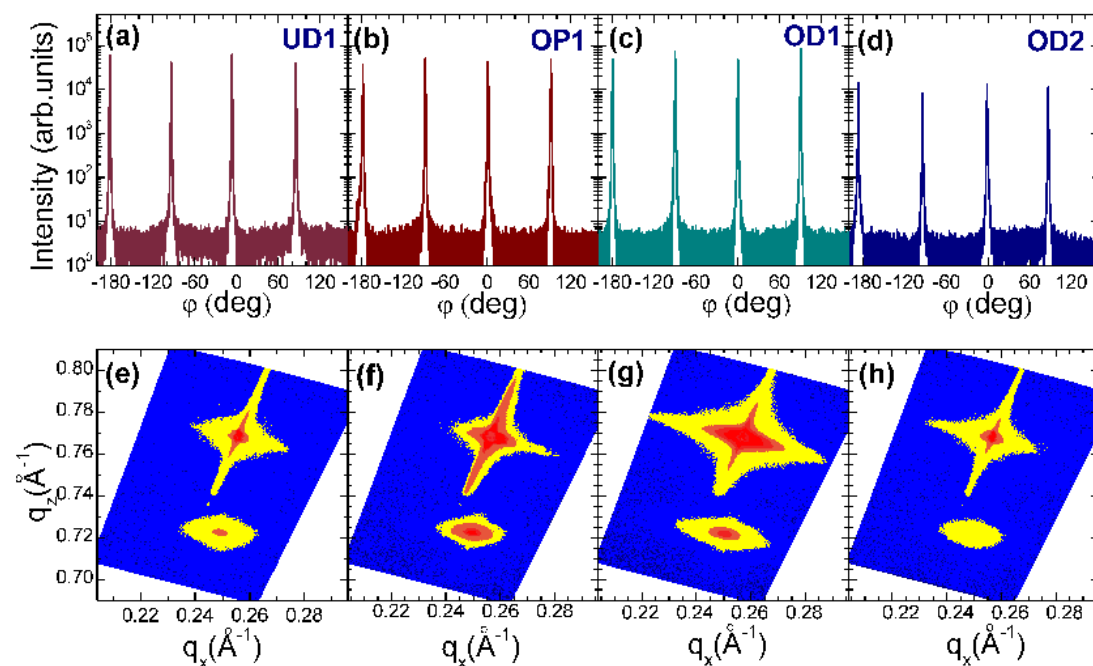


图 4.2: 不同氧含量的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.1$ )薄膜: (a)欠退火的样品UD1, (b)最佳退火的样品OP1, (c)过退火的样品OD1, (d)过退火的样品OD2的 $\phi$ 扫描结果; (e)欠退火的样品UD1, (f)最佳退火的样品OP1, (g)过退火的样品OD1, (h)过退火的样品OD2的倒易空间扫描结果。

样品完成刻蚀后，首先需要进行电极的连接，一般为了减少接触电阻，会先在薄膜的电极表面覆盖一薄层铂金、金或者银，然后再在电极表面焊接一些钢，与此同时用电极上的钢包裹一条细金线作为电极的引线；为了防止在强磁场下电极脱落，在做好钢电极之后会在电极外层包裹一层AB银胶，由于AB银胶烘干之后非常牢固，因此这样做好的电极就会很牢固。样品的 $R - T$ ，低磁场的磁电阻和霍尔测量都是在9T的PPMS中完成： $R - T$ 测量的温度范围为2K~300K，结果如图4.3所示。由于进行强磁场输运测量时，低磁场的信号有时候噪声很大。因此会先在低磁场下获取高信噪比的信号作为有效的补充 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.1$ )薄膜的低磁场霍尔和磁电阻测量采用定温扫场的方式，磁场范围为-9T~9T，测试的温度点为：2K, 5K, 8K, 11K, 15K, 20K, 25K, 30K, 40K, 55K, 70K, 85K, 100K。为了避免光刻时产生的桥路不对称而造成测量的不准确，在测量时往往会采用正反场的方式，磁电阻和霍尔的

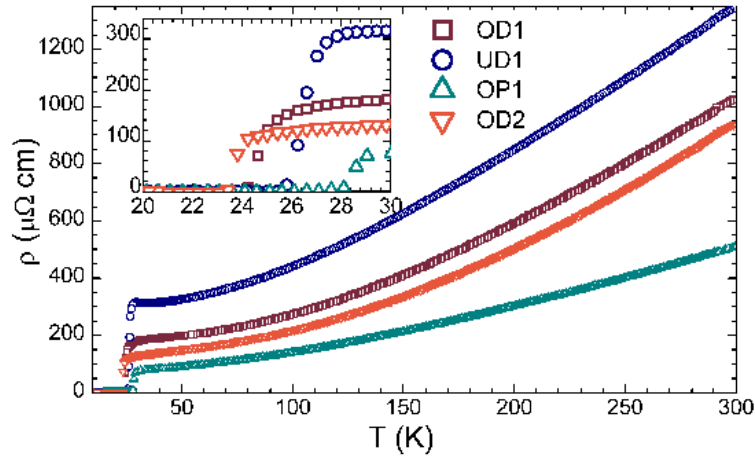


图 4.3: 不同氧含量的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.1$ ) 薄膜: 欠退火的样品UD1, 最佳退火的样品OP1, 过退火的样品OD1, 过退火的样品OD2的 $R - T$ 结果。

计算方式为:

$$R_{xx} = \frac{1}{2} \left( \frac{V_L^+}{I^+} + \frac{V_L^-}{I^-} \right), R_{xy} = \frac{1}{2} \left( \frac{V_H^+}{I^+} - \frac{V_H^-}{I^-} \right), \quad (4.1)$$

其中 $R_{xx}$ 和 $R_{xy}$ 分别为磁电阻和霍尔电阻,  $V_L^+, V_L^-$ 分别为正场, 负场的纵向电压降,  $V_H^+, V_H^-$ 分别为正场, 负场的横向电压降,  $I^+, I^-$ 分别为正场, 负场的电流。磁电阻率和霍尔电阻率可以根据等式3.1计算获得。

强磁场下的磁电阻和霍尔测量是在武汉脉冲强磁场中心完成的, 采用定温扫场的方式进行测量: 磁场是采用脉冲场, 在磁场达到最高值之后逐渐衰减到零的短暂过程中获取数据, 正场和负场分别测量一次来获取磁电阻和霍尔信号, 磁场范围为 $-58\text{T} \sim 58\text{T}$ , 测量的温度点为: 2K, 5K, 8K, 11K, 15K, 20K, 25K, 30K, 40K, 55K, 70K, 85K, 100K。样品OD1的测量结果如图4.4所示。

### 4.3 实验结果

样品的结构表征结果如图4.1~4.3所示:  $\theta/2\theta$ 扫描结果表明: 样品都是沿着(00l)取向生长, 没有杂相和其它取向。 $\varphi$ 扫描的四个衍射峰的强度基本上相等, 而且倒易空间扫描显示薄膜(103)面的衍射区域呈现光滑的椭圆区域, 并且衍射区域也比较小, 说明薄膜的外延质量很高。样品的 $R - T$ 结果如图5.4所示: 最佳退火的样品OP1超导转变温度最高, 缩短或者延长退火时间都会导致

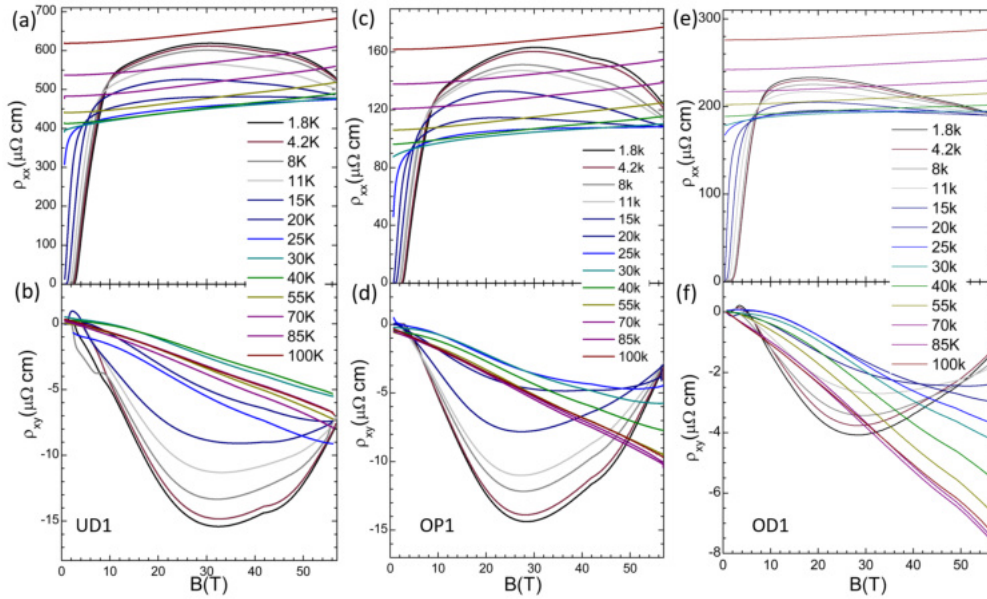


图 4.4:  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.1$ ) 薄膜样品: (a)和(b)为UD1, (c)和(d)为OP1, (e)和(f)为OD1的磁阻和霍尔结果。

退火时间下降。根据样品的 $\theta/2\theta$ 结果, 利用布拉格衍射公式 $sdsin\theta = \lambda$ 计算出样品的 $c$ 轴长度, 可以发现随着退火时间的增长 $c$ 轴长度逐渐缩短, 与图2.12结果一致。随后我们可以发现随着退火时间的增长, 样品的超导转变温度呈现穹顶(dome)的形状, 如图5.5(a)所示, 与Ce掺杂的效果一致。

图4.4显示在低温强场条件下, 这几个样品都会出现负磁电阻行为, 在超导转变温度之上, 负磁电阻效应消失, 这与之前的工作结果一致<sup>[182]</sup>。图4.4和4.5(b)显示: 霍尔电阻率(或霍尔系数)在高温下随着磁场的增加呈现线性变化, 而低温下转变成非线性的变化。同时在低温下, 随着磁场的增加, 霍尔系数出现一个明显的拐点, 在拐点之后随着磁场的增加霍尔电阻率逐渐向正方向移动, 这表明空穴对于运输的贡献逐渐增大。这种拐点行为与负磁电阻行为相似, 也是在超导转变温度以上逐渐消失。

如图4.6所示, 对于欠退火样品UD1, 最佳退火样品OP1和过退火的样品OD1, 霍尔系数与磁场之间的关系, 从线性到非线性都发生在 $T_1 = 62.5 \pm 7.5\text{K}$ 左右。在高温段霍尔电阻率随磁场的变化呈线性, 表明在高温段体系内只

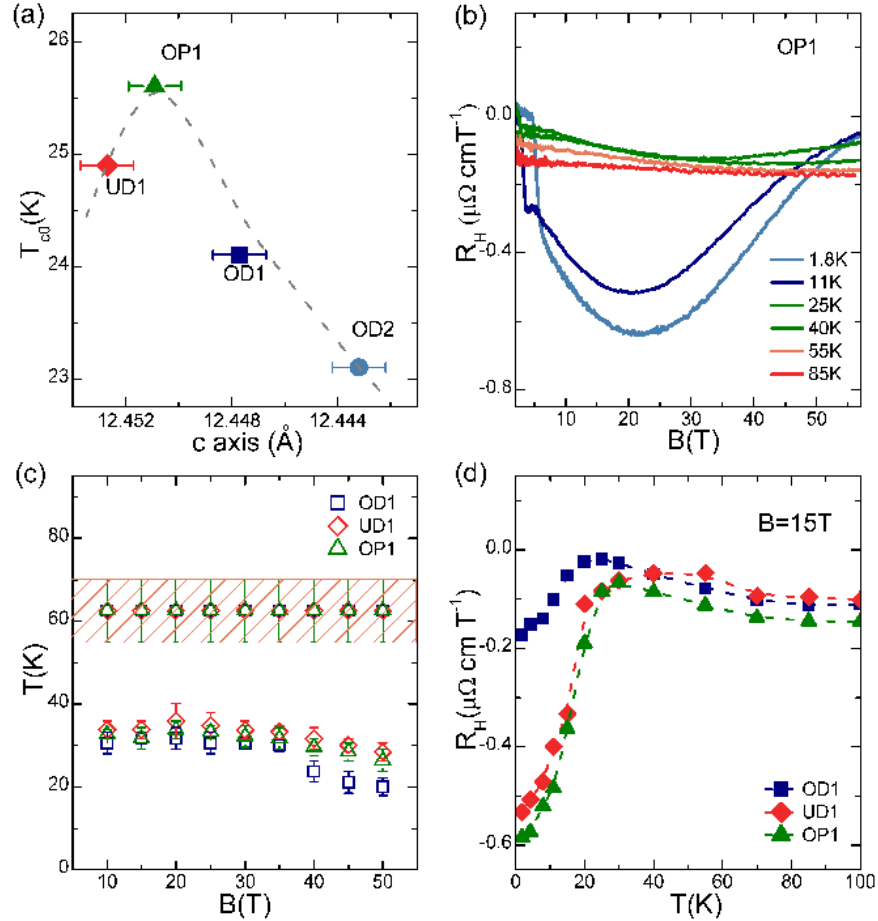


图 4.5: (a) $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.1$ )薄膜样品随着退火时间的增加超导转变温度呈现穹顶(dome)的形状。(b)在不同温度下样品OP1霍尔系数随磁场的变化: 高温下霍尔系数随着磁场的增加呈现线性变化, 而在低温下变成非线性变化。(c) $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.1$ )体系内的两个特征温度:  $T_1$ 不受磁场和氧含量的影响, 对应着动态的反反铁磁边界;  $T_2$ 在低磁场下保持不变, 当磁场高于30T后开始移动, 对应着静态的反铁磁边界。(d)当磁场 $B = 15$ T时, 样品UD1, OP1和OD1的霍尔系数随着温度的变化曲线在 $T = 25 \pm 5$ K都出现明显的拐点。

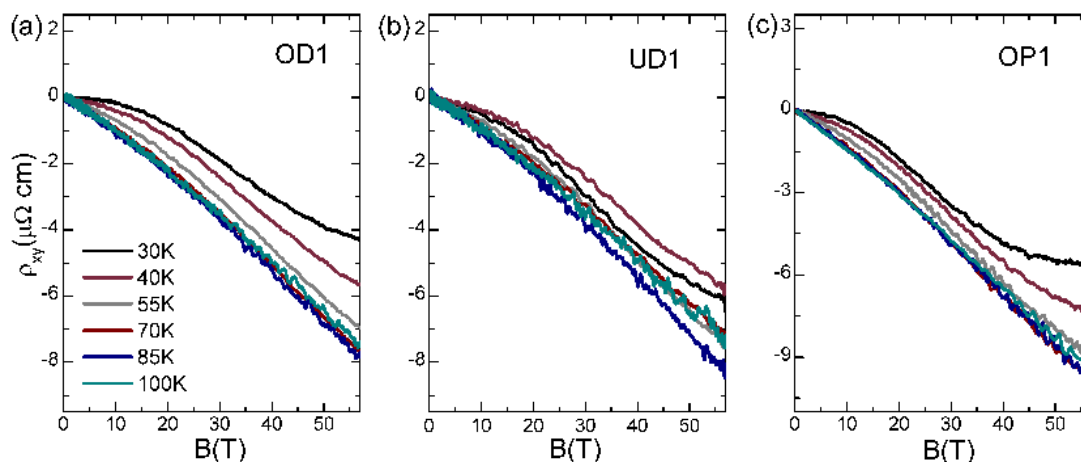


图 4.6:  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.1$ ) 薄膜样品(a)OD1, (b)UD1, (c)OP1 在不同温度下霍尔系数随磁场的变化。

有一种载流子：电子，属于单带行为。低温段的非线性行为很显然与双带行为联系在一起。说明在温度 $T_1$ 附近费米面发生变化，有可能从单带演化为双带，也有可能空穴载流子的迁移率发生的巨大的变化，但这都与新的有序态的产生关联在一起。 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系的面内转角测试<sup>[130]</sup>获知在最佳掺杂附近，与反铁磁序相关的二重对称性消失的温度大约在65K附件，与 $T_1$ 的范围相似，表明特征温度 $T_1$ 与反铁磁序相关。而且 $T_1$ 在误差范围之内随磁场( $B \leq 58T$ )的增加保持不变，如图5.5(c)所示，因此特征温度 $T_1$ 对应的有序态是动态的反铁磁序(耦合强度是几百个meV)。当然我们目前氧含量的变化范围比较小， $T_1$ 没有变化，但当较大程度改变氧含量时，该特征温度有可能会发生变化。

图4.7(a)~(c)所示，在15T的磁场下，样品UD1，OP1和OD1都随着温度的降低有上翘的行为，而且在不同的磁场下该上翘行为都存在(图4.7(d)~(f))。该低温下的绝缘行为在之前被认为跟与反铁磁相关的自旋散射<sup>[172]</sup>或者无序效应<sup>[183]</sup>有关，而且对于没有处于最佳退火的样品内也存在无序效应<sup>[169]</sup>，但是最佳退火的样品内无序效应会非常弱，因此OP1的绝缘行为却不能完全用无序效应来解释。我们需要注意的是：样品UD1出现上翘行为的温度高于超导起始转变温度，而最佳退火样品OP1的上翘起始温度更超导起始转变温度相近，而过退火样品OD1的上翘起始温度低于超导起始转变温度，而且上翘起始温度是随着退火时间的增加而逐渐降低。如果是无序是导致上翘的原因，



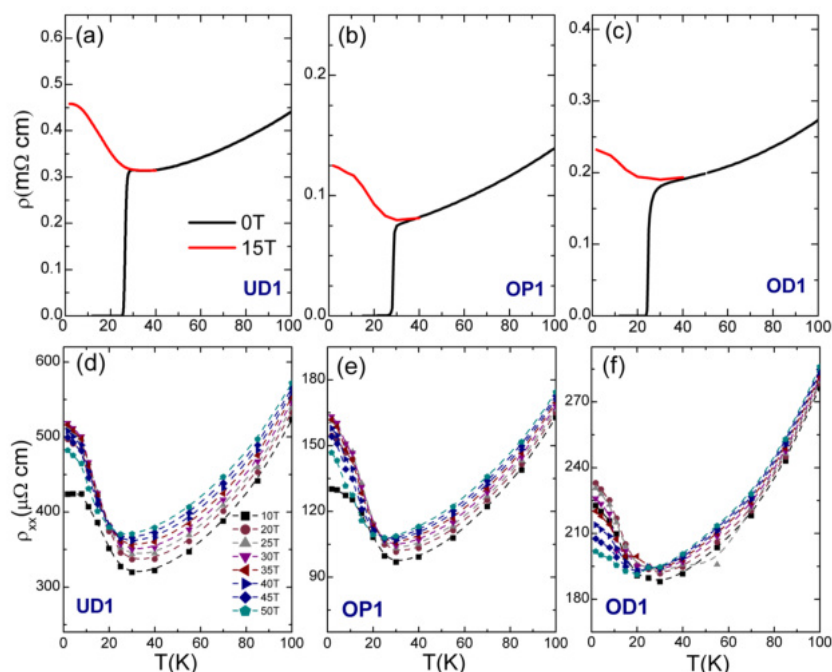


图 4.7:  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.1$ ) 样品: (a)UD1, (b)OP1, (c)OD1 在  $B = 0\text{T}$  和  $B = 15\text{T}$  时的  $R - T$  曲线; (d)UD1, (e)OP1, (f)OD1 在不同磁场下的  $R - T$  曲线。

那么过退火样品的无序度更高，但其上翘起始温度比最佳退火样品低，所以说 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  低温的绝缘行为在只用无序效应的情况下是没法解释的。而随着退火时间的增加，反铁磁序的强度是逐渐减弱的<sup>[124,125]</sup>，因此上翘行为可能与反铁磁相关的自旋散射相关。该上翘起始温度随着退火时间的增加逐渐减小，而且在低磁场下保持不变，但当磁场高于30T后开始移动。

如图4.5(d)和图4.8所示，随着温度的降低，不同退火条件的样品的霍尔系数随温度变化的曲线都会在25K附近出现明显的拐点，拐点前后曲线的斜率出现很大的变化：在温度高于拐点处的温度，曲线大致保持水平或有一点微微上翘，但是在拐点温度以下，霍尔系数随着温度的降低会明显地向负方向移动，这表明在拐点温度附近，体系的载流子浓度或者迁移率出现了很大的变化，应该与新的有序态出现相关。并且该温度与 $R - T$ 曲线的起始上翘温度相近，变化趋势一致：在低磁场下保持不变，但是当磁场高于30T时开始移动；同时该温度随着退火时间的增加而逐渐降低。所以这两个温度对应着一个特征

温度，我们就定义该特征温度为 $T_2$ ，能够被大约30T左右的磁场压制，对应着大约5meV的能量尺度，该能量尺度正好对应着静态的反铁磁耦合的强度，因此 $T_2$ 是静态的反铁磁序的特征温度。

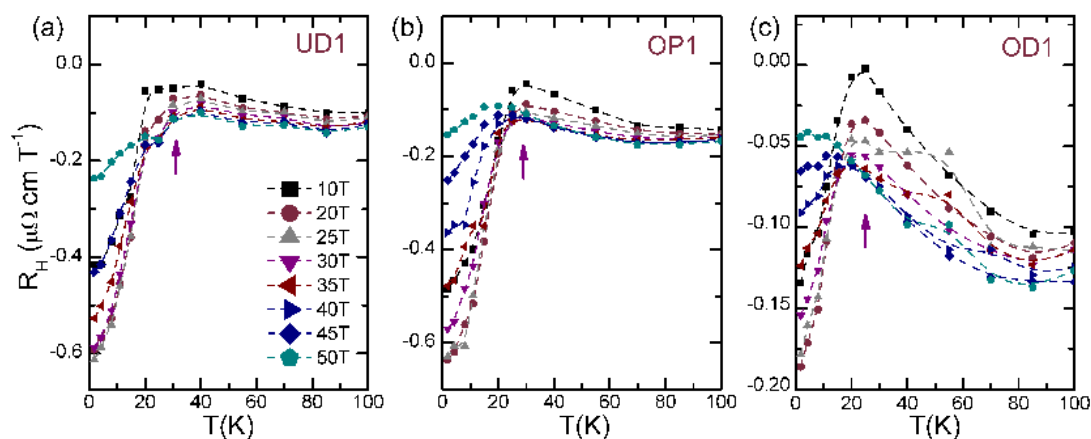


图 4.8:  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.1$ ) 样品: (a)UD1, (b)OP1,(c)OD1在不同磁场下霍尔电阻率随温度变化的曲线。

## 4.4 分析与讨论

### 4.4.1 自旋密度波与超导电性

在图4.4和图4.9(a)(b)中，当温度低于超导转变温度时，磁电阻随着磁场的变化有极大值( $B_{max}$ )，即在高磁场出现负磁电阻，而负磁电阻起源有可能与去局域化<sup>[184]</sup>，压制自旋密度波<sup>[185]</sup>，库珀对拆对效应<sup>[186]</sup>等相关。但是之前 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 磁电阻测量将负磁电阻与压制自旋密度波关联在一起<sup>[182]</sup>。而霍尔电阻率随着磁场变化出现极小值( $B_{min}$ )，极小值之后霍尔电阻率随磁场向正的方向移动，说明在拐点附近电子或者空穴的载流子浓度或者迁移率出现了较大的变化，这往往与新的有序态的出现相关。将 $B_{max}$ 和 $B_{min}$ 的随温度的变化提取出来，可以发现对于两个最佳退火的样品，都是随着温度的增长先减小到最低点然后迅速增大。类似的结果也在不同的Ce掺杂的样品中获得<sup>[182]</sup>，如图4.10所示。而 $B_{max}$ 和 $B_{min}$ 在数值上的微小差距可能与磁电阻和霍尔电阻率对载流子浓度和迁移率变化的响应不同。结合之前的工作，该有序态



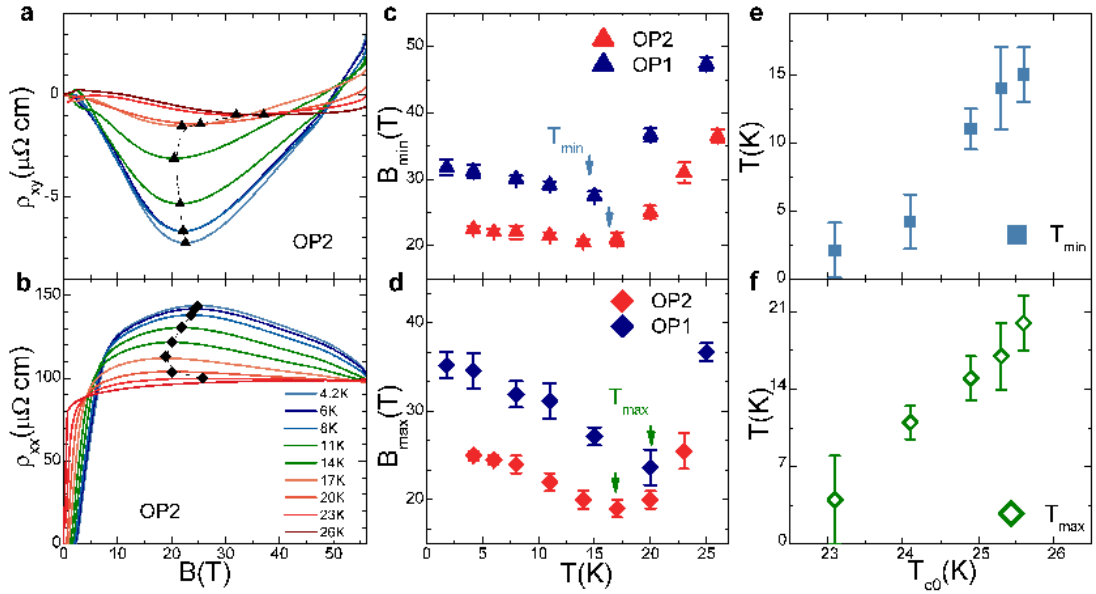


图 4.9: (a)和(b)样品OP2在不同温度下磁电阻和霍尔随磁场的变化。(c) 霍尔随磁场变化的极小点处的磁场( $B_{min}$ )随温度的变化。(d)磁电阻随磁场变化的极大点处的磁场( $B_{max}$ )随温度的变化。(e)和(f) $B_{min}$ 和 $B_{max}$ 随温度变化的最小值处的温度:  $T_{min}$ 和 $T_{max}$ 跟超导转变温度成正比。

被认为为自旋密度波,  $B_{max}$ 和 $B_{min}$ 表示在每个温度点自旋密度波被压制在霍尔和磁电阻信号中的响应。 $B_{max}$ 和 $B_{min}$ 随着温度增高先降低到最低点(分别标记为 $T_{max}$ 和 $T_{min}$ ), 表明自旋密度波的强度随着温度的增加逐渐减弱, 到最低点 $T_{max}$ 和 $T_{min}$ 时, 自旋密度波能隙关闭。然后涨落占主导。在不同Ce掺杂的样品中, 如图4.10,  $x = 0.09$ 和 $x = 0.12$ 的样品存在类似的行为, 表明样品在低场时存在自旋密度波; 而 $x = 0.15$ 和 $x = 0.17$ 的样品只显示存在自旋密度波涨落, 这与自旋密度波导致费米面的图像一致, 在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系内费米面的重构发生在 $x = 0.13$ 和 $x = 0.14$ 之间。如图4.9(e)和(f)所示,  $T_{max}$ 和 $T_{min}$ 都与超导转变温度成线性关系, 表明自旋密度波与超导序之间存在竞争关系, 自旋密度波涨落促进超导配对。

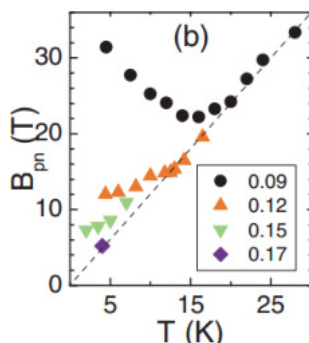


图 4.10: 不同Ce掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 磁电阻的极大值点 $B_{pm}$ 随温度的变化。

#### 4.4.2 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 高维相图

结合之前在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系内的工作和我们本次实验的结果，我们建立了包含Ce掺杂，氧浓度和温度的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的高维相图，如图4.11所示。沿着Ce掺杂的轴，静态反铁磁序边界(蓝色三角形和虚线)是根据不同Ce掺杂的样品正常态电阻开始上翘的温度获取的<sup>[130]</sup>；而动态的反铁磁序边界(绿色圆形和虚线)是由面内磁电阻的结果获得<sup>[130]</sup>；动态的反铁磁序消失在Ce掺杂 $x = 0.13$ 和 $x = 0.14$ 之间，而超导被压制之后静态反铁磁序消失在过掺杂区域，很有可能跟二维反铁磁序消失的掺杂浓度相同，但这需要进一步的确认。沿着氧轴，静态反铁磁序(橘黄色三角形)是根据正常态的电阻在低温的上翘点的温度和霍尔电阻率随温度变化曲线上的拐点处的温度共同获得，最佳退火的样品的静态反铁磁序边界与沿着Ce轴的结果一致。三维反铁磁受氧含量的影响，随着退火时间的增加，强度逐渐减小；动态反铁磁序(红色圆形)是根据霍尔电阻率跟磁场的关系从线性到非线性的特征温度确定的，也与沿着Ce轴的动态反铁磁序边界一致。无论是沿着Ce轴还是氧轴，超导转变温度都呈现穹顶(dome)的形状。

根据高维相图所示，当超导被压制之后，体系的静态反铁磁序结束在过掺杂区域，但是 $\mu\text{SR}$ 结果<sup>[126]</sup>显示在零磁场时静态反铁磁序终结在欠掺杂区域，但是通过输运结果显示静态反铁磁序终结在过掺杂区域，那么如何解释这两种有矛盾的结果？Sachdev提出超导序和自旋密度波之间的相互作用能够改变量子临界点的位置<sup>[187]</sup>，如图4.12所示：在正常态时，量子临界点的位置位

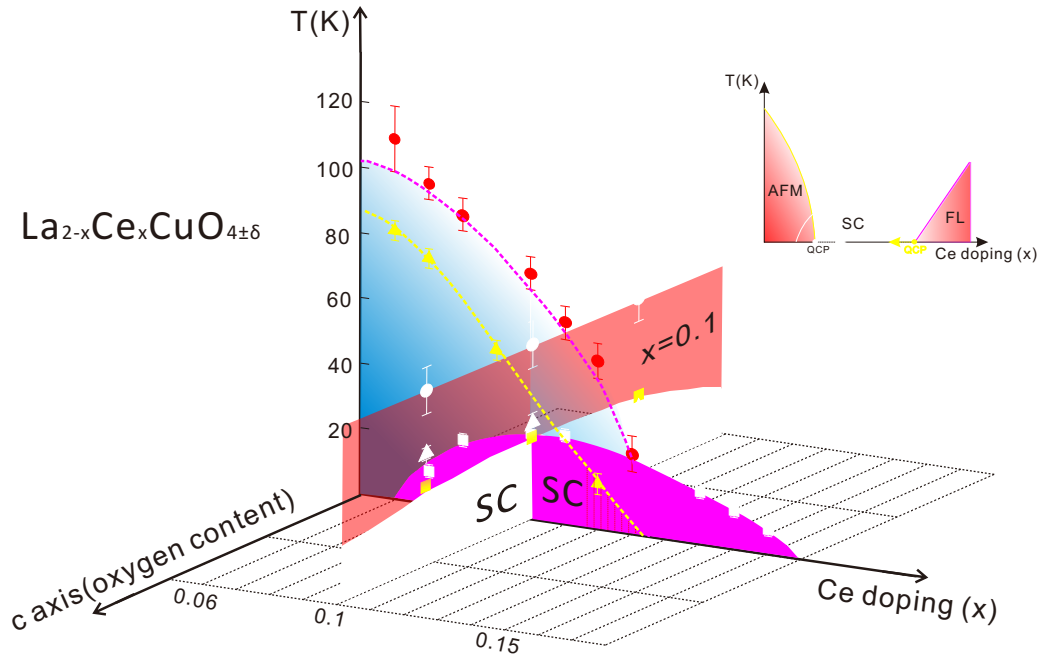


图 4.11:  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 高维相图: 包含Ce掺杂轴, 氧轴和温度轴, 蓝色区域为反铁磁序区, 黄色区域为超导区。沿着Ce掺杂轴, 蓝色三角形符号和虚线表示静态反铁磁序的边界, 是根据不同Ce掺杂的样品正常态电阻开始上翘的温度获取的, 在正常态时静态反铁磁序结束在过掺杂区域; 绿色圆形符号和虚线表示动态反铁磁序边界, 是根据面内磁电阻的测量结果获得的; 在正常态时静态反铁磁序和动态反铁磁序有可能结束在同一个掺杂浓度。沿着氧轴, 橘黄色三角形符号表示静态反铁磁序边界, 是根据电阻上翘的温度和霍尔电阻率随温度变化曲线上拐点的温度确定的, 受氧含量的影响; 红色圆形符号表示二维反铁磁序边界, 根据霍尔电阻率跟磁场的关系从线性到非线性的特征温度确定的。插图是该体系内量子临界点的示意图: 在零磁场时, 存在两个量子临界点, 当外加磁场后, 两个量子临界点向相反的方向移动, 最后有可能重合在一起。

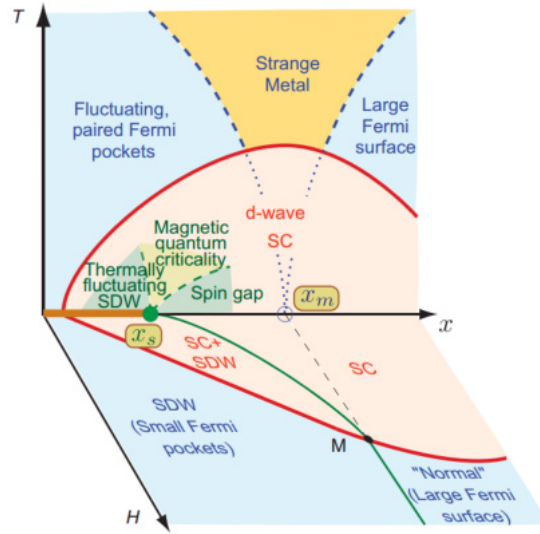


图 4.12: 超导和自旋密度波之间的相互作用会导致量子临界点位置像低掺杂方向移动至 $x_s$ 点, 当外加磁场后, 超导会被压制, 从而减弱超导和自旋密度波之间的相互作用, 量子临界点会逐渐移回到 $x_m$ 点<sup>[187]</sup>。

于 $x_m$ 点; 在零场时, 由于超导序的存在, 超导和自旋密度波之间的相互作用, 会使量子临界点从 $x_m$ 点向低掺杂移动到 $x_s$ 点。当外加磁场之后, 磁场会压制超导序, 从而减弱超导和自旋密度波之间的相会作用, 从而量子临界点会再从 $x_s$ 点向高掺杂方向移动。超导完全被压制之后, 量子临界点就移动回 $x_m$ 点。这与我们的实验结果一致: 输运结果都是超导被压制之后的正常态获得, 量子临界点的位置位于 $x = 0.13$ 和 $x = 0.14$ 之间, 而 $\mu\text{SR}$ 结果是在零磁场的情形下获取的, 由于超导和自旋密度波之间的相互作用, 量子临界点移动到欠掺杂区域 $x = 0.07$ 和 $x = 0.08$ 之间。进而我们提出了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系量子临界点示意图, 如图5.11 插图所示: 在超导存在的时候, 存在两个量子临界点, 一个是反铁磁量子临界点<sup>[123]</sup>, 而另外一个位于费米液体边界的量子临界点<sup>[109,142]</sup>, 当外加磁场后, 超导逐渐被压制, 两个量子临界点向相反的方向移动, 最后超导消失两个量子临界点碰撞在一起。当然也可以换一种思路来理解: 正常态时存在一个量子临界区, 而其附近存在很强的量子涨落促进超导配对, 而超导区域便处于一个量子临界区内<sup>[108]</sup>, 两个量子临界点便是量子临界区的边界。当超导被压制后量子临界区缩小, 直到最后成为量子临界点。

4.4.3  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 中的导电纳米条纹网络

本工作中的实验结果，同样能够用我们在附录提出的导电纳米条纹(conducting nano-filament)网络模型来解释，而且电子型铜氧化物中存在的不均匀性：欠掺杂样品内存在的缺陷<sup>[188]</sup>，样品内部氧分布的不均匀<sup>[179]</sup>等，都有可能致样品内部存在两相：导电纳米条纹和反铁磁序，能够对电子型铜氧化物的输运行为给出合理的解释。

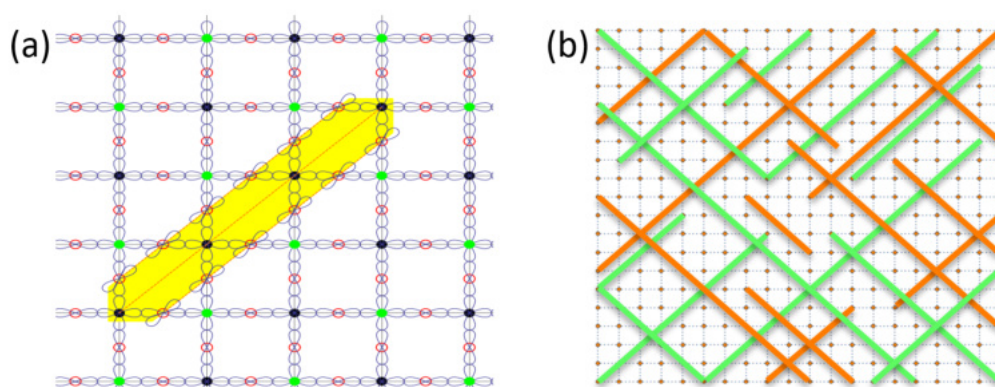


图 4.13: (a)自旋轨道极化子和反铁磁序共存示意图。(b)电纳米条纹网络(CNF network)示意图。

首先，能够合理解释反铁磁序随着Ce掺杂，氧含量的演化。当电子被掺杂到铜氧面后，会形成自旋轨道极化子。而被掺杂的电子被束缚在极化子所形成的势阱之中，在极化子内部电子可以近似自由的运动，但是不能够独自离开极化子。在极欠掺杂的区域，由于掺杂的电子数目很少，因此在铜氧面上形成的自旋轨道极化子数目较少，同时极化子是链状的，因此在铜氧面上占据的面积也很少，所以不能够破坏铜氧面内以及面间的反铁磁耦合。因此在电子型铜氧化物中极欠掺杂区域长程反静态铁磁序可以稳定存在，如图4-13(a)所示。虽然少量的极化子不能够完全破坏长程反铁磁序，但是极化子的存在也会在反铁磁区域内形成组错，对反铁磁关联起到破坏的作用。随着掺杂的电子数目越来越多，在铜氧面上形成的极化子数目也越来越多，体积(或长度)也越来越大(长)，对于反铁磁面间和面内关联的破坏作用越来越大。当达到临界掺杂是，在零温时发生相变，静态反铁磁序消失(对应着图4-11中沿着Ce掺杂轴的静态反铁磁



边界), 同时也伴随着导电纳米条纹网格(CNF network)的形成, 如图4-13(b)。静态反铁磁序(长程反铁磁序)消失后, 只存在动态的反铁磁耦合(很有可能是二维反铁磁序), 同时体系的铜氧面变为导电的。随着电子继续掺杂, 自旋轨道极化子的数目会进一步的增多, 导电纳米条纹网格(CNF network) 会被破坏, 同时动态的反铁磁序也被破坏, 进而进入费米液体区域。在该模型下, 费米液体区域也会存在自旋轨道极化子, 但此时整个体系处于“导电纳米条纹气体”状态, 不同的条纹之间相会作用会变得很弱。

除了掺杂之外, 体系内氧原子含量的多少也会影响其反铁磁序强弱, 该模型也给出了解释: 由于该自旋轨道极化子形成在铜氧面上, 即氧原子的轨道极化也是在铜氧面上。但是对于未退火的系统, 其内部存在顶点氧, 其轨道会影响铜氧面上的氧原子极化轨道的极化方向, 会向面外发生偏转, 从而不利于自旋轨道极化子的形成, 因此对于欠退火的样品, 自旋轨道极化子的数目会明显少于最佳退火的样品, 因此样品内的长程反铁磁序强度更强一些。而特征温度 $T_2$ 就对应着导电纳米条纹网格形成的温度。

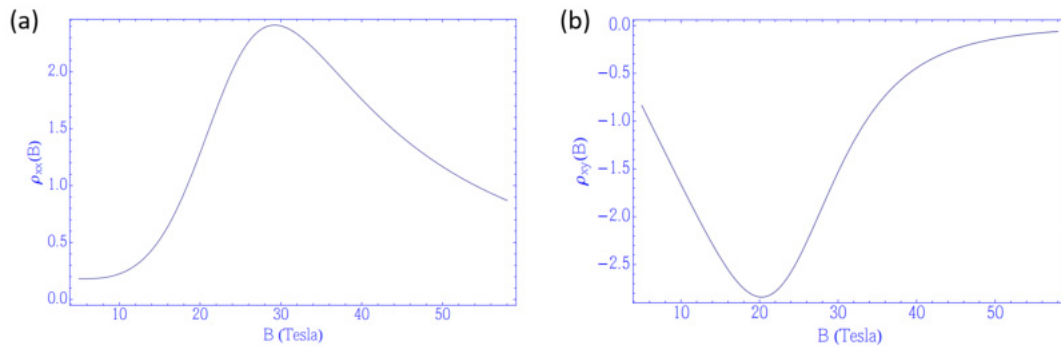


图 4.14: (a)磁电阻随着磁场变化的模拟曲线。(b)霍尔电阻率随磁场变化的模拟曲线。在拟合过程中,  $\sigma_{AFM} = 0.005, x_{AFM} = 1.9$ 和 $\sigma_{CNF} = 0.005, x_{CNF} = 1.9$ 。

在导电纳米条纹网格结构中, 在不同的自旋轨道极化子之间的存在复合粒子对的隧穿(具体请见附录), 这种隧穿过程有利于库珀对的形成。而库珀对的形成会伴随着正负磁通对的形成, 因此超导转变与BKT相变相关。超流密度与复合粒子对的隧穿几率呈正相关关系, 也与超导转变温度成正比。根

据Luttinger液体理论中，可以得出该隧穿过程与密度波之间存在竞争关系：在微观机理出发解释超导和自旋密度波之间存在的竞争关系。除此之外，基于导电纳米条纹网格中存在两相：绝缘的反铁磁序区域和导电的纳米条纹，能够拟合样品的磁电阻和霍尔电阻率随磁场的变化，具体过程请见附录，其中令 $\sigma_{AFM} = 0.005$ ,  $x_{AFM} = 1.9$ 和 $\sigma_{CNF} = 0.005$ ,  $x_{CNF} = 1.9$ ，可得系统磁电阻和霍尔电导率随磁场的变化，如图4.14所示，随着磁场的变化，磁电阻和霍尔电阻率都表现出非线性的行为，与我们的实验结果一致。而且该理论与压制自旋密度波能隙导致负磁电阻行为观点不矛盾，在该理论中也可以给出超导能隙和自旋密度波能隙的关系： $\Delta_{SC} = \Delta_{SDW} \exp[-1/N(E_{k_F})U]$ ，与自旋口袋模型相一致<sup>[41]</sup>。

#### 4.5 本章小结

本章我们通过仔细地调节最佳掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的退火时间，制备出一系列不同氧含量的样品，进而在 $B \perp ab$ 面时，对不同氧含量的最佳掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.1$ )薄膜样品进行了强磁场的磁电阻和霍尔电阻率的输运测量，具体结果如下：(1)确定了两个特征温度 $T_1 = 62.5 \pm 7.5\text{K}$ 和 $T_2 = 25.0 \pm 5\text{K}$ ，分别对应着动态和静态的反铁磁序。(2)发现自旋密度波能隙关闭的温度跟超导转变温度成正比，证明超导序与自旋密度波之间存在竞争关系，而且自旋密度波涨落能够促进超导配对。(3)结合之前在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系内的输运结果，建立了包含Ce掺杂，氧含量和温度的高维相图；并且利用超导和自旋密度波之间的相互作用，成功地解释了不同测量手段获得的反铁磁量子临界点位置不同的矛盾；同时给出了该体系的量子临界点的分析：超导序强度减弱能够使两个量子临界点向相反的方向移动，最后有可能碰撞在一起。当然也有可能是超导序存在于量子临界区内，我们观测到的两个量子临界点实际是量子临界区的边界。(4)实验结果符合导电纳米网格模型，该模型能够对我们的实验数据：反铁磁序随Ce掺杂和氧含量的演化，超导序和自旋密度波之间的竞争，强磁场下的负磁电阻行为和低温时随磁场变化的非线性霍尔电阻率等，给出合理的解释。





## 第五章 电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜制备及输运特性研究

在过去的几十年里，高通量组合薄膜制备技术一直是材料快速合成的有效手段，已经应用在超导，介电，铁电和能源等材料中，大大加快了材料的合成速度。特别是最近连续移动掩膜板技术的出现，实现了成分的精确控制。而超导材料，对于成分的变化非常敏感，特别是超导体系内的临界现象，将该技术应用用于超导材料，对于研究其临界行为以及绘制相图更加的便捷。因此我们利用该技术合成电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜，通过结构，成分和输运表征表明该组合薄膜已经成功合成。随后利用脉冲激光沉积薄膜生长模型，模拟薄膜的生长，证明薄膜成分偏析小于 $1.54\times 10^{-4}$ ，满足量子临界现象的成分要求。

### 5.1 实验背景

目前，高通量手段已经广泛应用到生物信息和制药的工业中<sup>[189]</sup>，而对于高通量手段，将其推广到实际应用中的关键的实验技术便是组合方法<sup>[190]</sup>。而高通量方法的主要思想便是在一个过程中能够合成不同物理化学组分或条件的样品，而且能够同时对不同条件的区域进行表征。这个想法在上世纪六十年代首先被Hanak提出<sup>[191]</sup>，但是由于当时缺少能够对大量数据进行收集和处理的设备，因此这个很有前瞻性的想法没有引起足够的重视。

在过去的二十年中，信息技术的高速发展，促进了高通量相关技术和设备的出现和完善，因此高通量的实验得到了广泛的开展。在1995年，项晓东等人<sup>[192]</sup>通过高通量的手段，在一个 $2.5\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ 的衬底上同时制备出1024种不同组分的铜氧化物，这在当时引起了轰动(Science杂志封面)。2011年，金魁等人利用共磁控溅射法，成功制备了Fe-B超导体<sup>[193]</sup>。2013年，Bozovic等人利用分子束外延在一个衬底上合成了连续组分梯度的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜，并利用光刻等微加工手段将薄膜制作成微桥完成磁电阻和霍尔的测量<sup>[194,195]</sup>。对于超导材料而言，由于组合技术能够在一个衬底上生长出不同组分的薄膜，因此更加方便建立体系的相图，同时研究体系内的临界现象。目前除了超导材

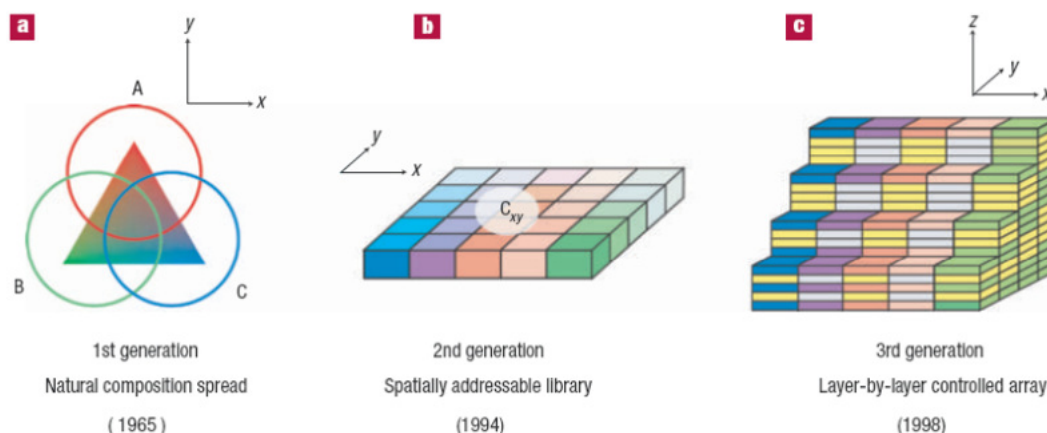


图 5.1: (a)第一代组合薄膜技术：共磁控溅射法；(b)第二代组合薄膜技术：带有不连续通孔的旋转掩模板技术；(c) 第三代组合薄膜技术：激光分子束外延技术<sup>[190]</sup>。

料之外，组合方法也被广泛地应用于介电材料，多铁材料和记忆金属等材料的合成和筛选<sup>[196-206]</sup>大大提高了材料的合成和筛选速度。

高通量手段的核心技术之一：组合薄膜的制备技术，经过半个世纪的发展，该技术已经发展到第三代，如图5.1所示，(a)为第一代组合薄膜技术：共磁控溅射法，在磁控溅射中，利用氩离子轰击靶材产生羽辉，进而沉积到衬底表面完成薄膜生长。而由于羽辉的大小有限，因此在羽辉的正上方，边缘和更远的区域，等离子体的沉积速率是不一样的，因此在生长过程中同时溅射三个靶材，同时让三个靶材溅射的区域有重叠的部分，就会在衬底表面存在三种靶材按照不同比例混合的区域，如图中三个圆圈交叠的区域，便形成了组合薄膜。这种方法是利用衬底上相对羽辉不同位置的沉积速率不同自然形成的梯度，因而成分混合比例很难精确控制。(b)为第二代组合薄膜技术，该技术是基于磁控溅射或者脉冲激光沉积，但是在靶材和衬底之间加了阵列掩模板，该掩模板上有不连续的通孔。在溅射不同的靶材时，掩模板在相对衬底不同的位置打开不同的通孔(如图5.2所示)，从而在衬底不同位置使不同的靶材按照不同的比例混合，从而实现同一个衬底上生长不同组分的样品。这种技术虽然可以控制衬底不同位置的成分配比，但是由于掩模板上的通孔是不连续的，因此该技术获取的组合薄膜的成分只能是准连续的。(c)为第三代组合薄膜技术：激光分

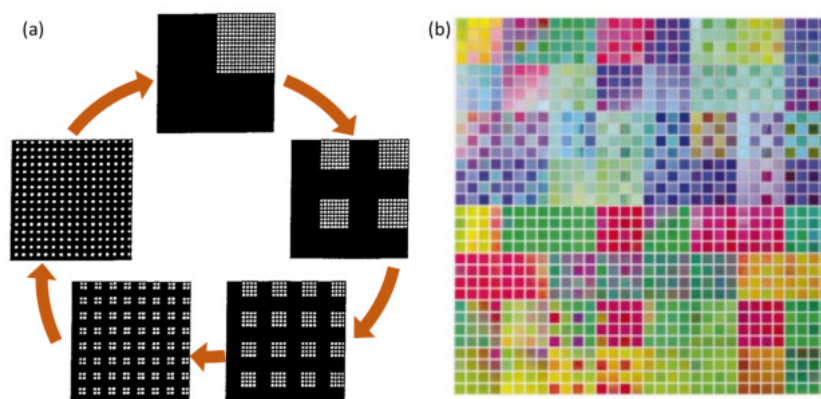


图 5.2: (a)阵列掩膜板示意图：在生长过程中，溅射不同的靶材，掩膜板打开不同的通孔，从而在衬底表面实现不同组分薄膜的生长；(b)采用阵列掩膜板制备的薄膜<sup>[211]</sup>。

子束外延技术，利用可连续移动的掩膜板<sup>[207-210]</sup>，能够使薄膜在衬底表面外延生长，进而在一个衬底上实现连续组分梯度分布。我们生长 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜就是利用第三代组合薄膜技术。

组合薄膜，能够提供一维甚至二维的成分梯度分布，基本思想就是通过使几个前驱体在一个原胞内按照不同的比例混合从而在一个衬底上实现连续梯度分布。随后通过将组合薄膜分成独立细小的区域进行表征或者采用具有扫描功能的能够进行微区扫描的测量手段，例如扫描隧道显微镜和角分辨能谱，就可以得到该体系物理特性随成分的变化关系。在这种情况下，成分的分辨率就主要决定于测量技术的空间分辨率，所以在发展组合制备技术的同时，也必须发展具有高空间分辨率的测量技术。目前快速表征方法也得到了快速的发展。如图5.3所示：压针式电输运测量系统，弹簧探针阵列的电输运快速表征系统，扫描式热输运测量系统和带有移动平台的光学测量系统等<sup>[197]</sup>。对于组合薄膜，为了提高成分分辨率，针对需要进行接触式测量的手段，比如电输运和热输运，要求测量系统与薄膜接触尽可能的小；而一些非接触式测量，比如角分辨电子能谱，扫描隧道显微镜，扫描电子显微术等，由于具有扫描探头或者可移动平台，对组合薄膜的测量就非常方便。

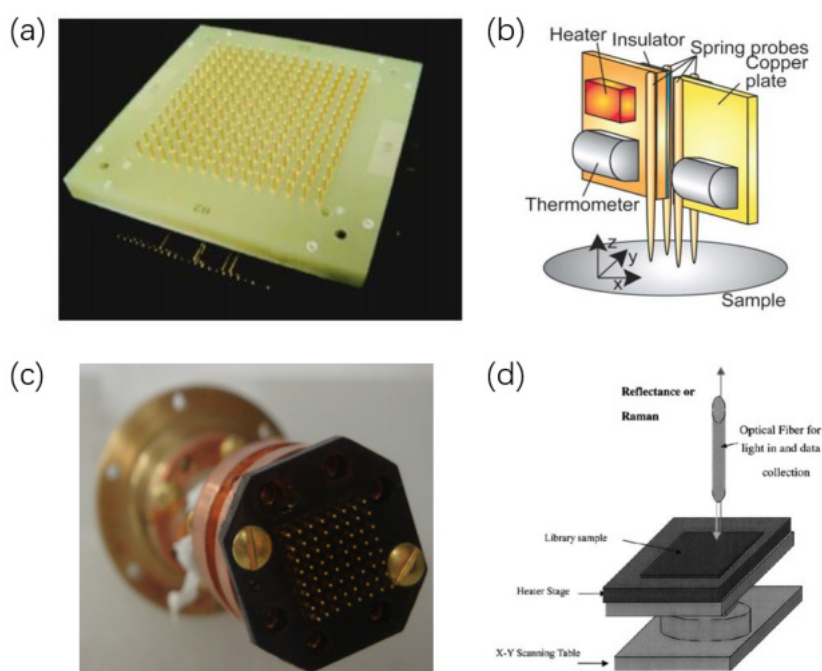


图 5.3: (a)压针式电输运测量系统；(b)弹簧探针阵列的电输运快速表征系统；(c)扫描式热输运测量系统；(d)带有移动平台的光学测量系统。 [197]

## 5.2 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜制备

### 5.2.1 组合薄膜生长过程

目前，主要是利用可连续移动的掩膜板的技术进行成分分布控制，其装置示意图请见图2.4所示：在靶材和衬底之间具有可连续移动的掩膜板，控制衬底上的薄膜成分分布。具体生长过程如图5.4所示：第一步溅射A靶，同时使掩膜板从右往左以恒定的速度连续移动，逐渐遮挡住整个衬底，这样在衬底表面形成A成分的梯度分布(从左到右逐渐减少)。第二步溅射B靶，同时使掩膜板继续以恒定的速度从右往左连续移动(生长过程中也可以选择相反的运动方向)，逐渐使整个衬底暴露在B靶之上，这样也会形成B的梯度分布(从右向左逐渐减少)。第三步是一个溅射周期结束后，给薄膜一段弛豫时间，让两种成分在一个原胞内混合。然后沿着掩膜板运动的方向便形成了 $\text{A}_x\text{B}_{1-x}$ 的成分梯度分布。然后重复数个周期完成相应厚度的薄膜生长。

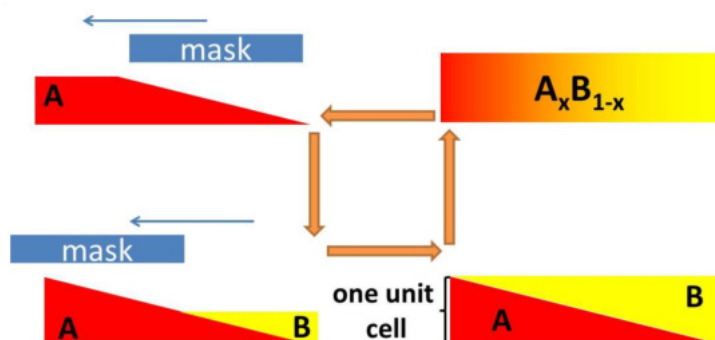


图 5.4: 组合薄膜生长过程中一个生长周期示意图

在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜生长过程中, 我们选择A靶为 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ , B靶为 $\text{La}_{1.81}\text{Ce}_{0.19}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ , 衬底为 $\text{SrTiO}_3$ 。生长温度选择 $720^\circ$ , 生长周期数为80, 每个周期溅射90个激光脉冲, 溅射氧压为 $2.0 \times 10^{-1}$  Torr, 组合薄膜的有效面积为 $3\text{cm} \times 8\text{cm}$ 。

### 5.2.2 组合薄膜生长的主要控制因素

激光分子束外延, 也是建立在脉冲激光沉积(基本已经原理在第二章介绍)的基础之上, 因此我们下面主要介绍组合薄膜生长过程中需要额外或者特别注意的因素, 主要包括衬底表面温度控制, 薄膜沉积速率, 氧压得分布, 掩模板的移动速度和掩模板与衬底的距离等因素, 由于由于很多因素是相互影响的, 因此我们主要从提高薄膜质量的角度出发, 介绍这些因素的优化和控制。

首先, 跟普通的脉冲激光沉积一样, 组合薄膜的样品生长关键之一便是理想的结构。对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系, 掺杂从 $x = 0.1$ 到 $x = 0.19$ 最佳成相温度差别不大,  $710^\circ \sim 740^\circ$  都可以, 因此生长温度比较好选择。但是如果成分A和B的最佳成相温度差别较大, 则需要尽可能选择两者成相温度的交叠区域或者距离两者成相温度都最近的温度。此外需要注意的是, 在生长过程中, 由于掩模板的移动, 也会导致衬底表面的温度变化较大, 而且掩模板距离衬底表面越近变化越大, 温度的变化有可能会影响薄膜的成相质量, 特别是较大的变化有可能导致衬底表面温度超出薄膜最佳成相温度而导致其它相的形成。所以对生长温度较为敏感的材料, 掩模板最好不要距离衬底太近, 但是需要在温度允许的情况下尽可能近一些。



而要求掩膜板距离衬底尽可能近一些，这关系到组合薄膜连续梯度分布的形成。如果衬底距离薄膜过远，由于等离子体经过掩膜板存在阴影效应(shadowing effect)，如图5.10所示，等离子体能够“绕”到挡板后方，从而使原本该被掩膜板遮挡的部分也会被溅射到，如果掩膜板距离衬底越远，被溅射的区域越大，从而掩膜板的遮挡效果越弱，从而组合薄膜成分梯度变化就越小(如图5.5和5.6)，这不是我们想要的结果。因此在温度允许的条件下，掩膜板距离衬底越近越好。当然，除了掩膜板和衬底之间的距离外，溅射过程中的氧压也会影响阴影效应的强弱，一般情况下氧压越高，阴影效应越弱。

其次，在组合薄膜的生长过程中，尽量避免超晶格的形成，即每个周期生长的薄膜厚度不要超过一个原胞。由于激光能量，氧压，激光聚焦效果等都会影响辉光的大小，进而影响沉积速率，所以我们在这些条件固定的情况下讨论：在这种情况下，影响薄膜厚度的条件就仅仅剩下每个周期激光的脉冲数。如何确定每个脉冲数？我们可以在与组合薄膜生长一致的条件下溅射N个脉冲，然后测量薄膜的厚度，确定每个脉冲可以生长的厚度，就可以确定每个周期生的脉冲数的上限。还可以原位的RHEED，确定生长一个周期需要的脉冲数。当然由于在生长过程中需要两个靶材，最好两种成分的脉冲数能够单独确认，特别是沉积速率差别比较大两个靶材。然后就可以根据每个周期的脉冲数和激光频率，来确定掩膜板的运动速度。

再者就是掩膜板的控制，一般理想状况下掩膜板是从衬底一端开始运动，在相对的另一端结束，但是一般在衬底边缘薄膜厚度比较薄，因此为了薄膜的厚度均匀，一般会让掩膜板运动的范围比衬底的长度或宽度稍微大一些。其次对于薄膜沉积，沉积不要过快，因为掩膜板的运动速度有可能跟不上；其次考虑到掩膜板机械的稳定性，沉积时间不要过长。在条件的允许下，沉积速率越慢越好，这样薄膜的沉积质量会越高，一般会采用2~3 小时。

然后便是羽辉的形状。由于在生长组合薄膜时，是假定在整个衬底表面等离子体的沉积速率相同，因此必须调整羽辉成为饱满的烛光的形状，并且羽辉不要出现较大的倾斜，这样才可以保证在整个衬底表面等离子体的沉积速率相同。除了羽辉的形状，还有激光光斑的位置，对于不同的材料，其最佳的沉积位置不同：有的材料衬底在羽辉正上方最好，有些材料需要衬底相对于羽辉位置稍微偏一些最好，因此针对不同的材料需要调整激光光斑的位置，确保沉积的均匀性。



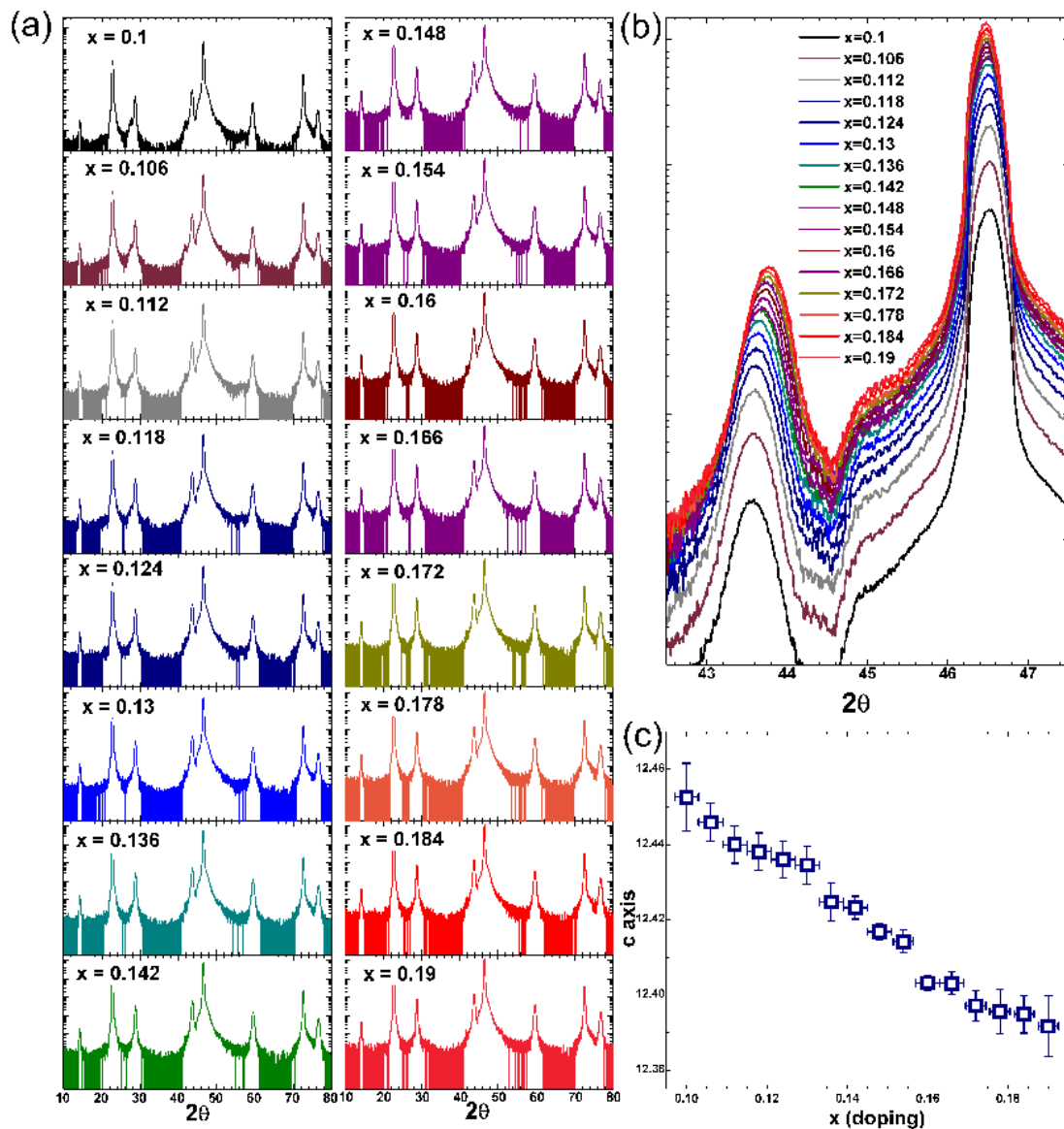


图 5.5: (a)不同微区的X射线衍射结果: 每个微区扫描区间为 $10^\circ \sim 80^\circ$ , 为了衍射角度的准确性, 均采用步进扫描。(b)不同微区的 $\text{SrTiO}_3$ 衬底的(002)衍射峰和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜的(006)衍射峰: 随着掺杂的增大, 衬底的衍射峰基本保持不变, 而薄膜的衍射峰向高角度移动。(c)不同微区样品 $c$ 轴长度的变化:  $c$ 轴的长度随掺杂的增加而单调性变小。图中的Ce掺杂浓度为名义组分。

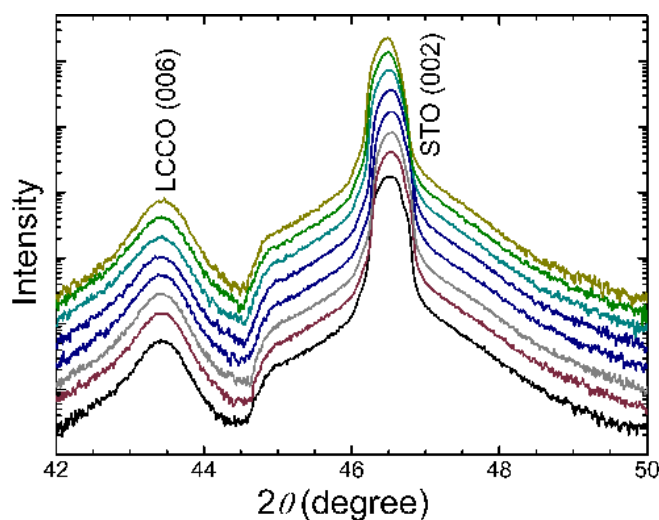


图 5.6: 增大掩模板和衬底之间的距离后所获取的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜微区XRD扫描结果: 薄膜衍射峰随着名义组分的增加而没有明显的变化, 说明薄膜没有形成明显的成分梯度。

最后便是氧压和退火控制。由于可移动掩模板的存在, 可能会对流动氧的流向有影响: 如果氧气的出口在掩模板的下面, 可能会导致掩膜板上氧压与出氧口有差距, 因此生长组合薄膜时氧压需要根据未使用掩模板时的氧压做一些调整。关于退火控制, 需要注意的是在组合薄膜每个周期内和结束后, 都有一段没有溅射的时间, 实际上这段时间内样品就已经经历了原位退火, 最后的退火过程需要考虑这段时间, 如果对于氧化物, 特别是对氧含量特别敏感的样品, 一般会在低氧压条件下生长。而在生长过程中没有溅射的时间内, 样品实际已经在进行短暂的退火过程, 这时候样品内的氧含量会发生变化, 因此最后的退火过程需要考虑这段时间内的氧含量的变化。当然对于不同的材料需要注意的条件也不一样, 需要根据实际材料进行具体的调整。

### 5.3 实验结果

$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜制备结束之后, 需要表征其质量, 包括: 结构测量, 成分测量和 $R-T$ 测量。图5.5是在超导实验室内X射线衍射设备上进行的微区X射线测量结果: 聚焦光的宽度为4mm, 在薄膜上一共选择了16个测量点, 在每个测量点都进行一次 $\theta/2\theta$ 扫描, 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ , 结果如图5.5(a)所

示，在每个测量点结果显示薄膜都是沿着(001)方向生长，没有其它取向或者杂相。随着名义组分的增加，薄膜的衍射峰逐渐向高角度方向移动，如图5.5(b)，而且薄膜的 $c$ 轴的长度随名义掺杂的增加也单调性变小，与之前通过传统方法合成的单组分薄膜的结果一致<sup>[148,149]</sup>。由于实验室内的X射线的强度不够，所以局部地方存在的缺陷或者成分的不连续变化不能探知，因此我们随后进行了同步辐射的测量，发现了无论 $c$ 轴还是 $a$ 轴都随着掺杂的增加呈现单调性变化，如图5.7所示，证明我们合成的组合薄膜的晶格常数是连续变化的，不存在明显的缺陷。

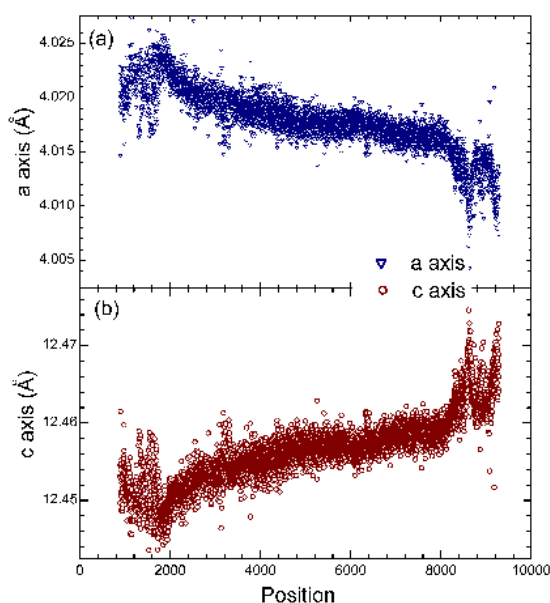


图 5.7: 对薄膜的表面进行了 $a$ 和 $b$ 两个方向进行了扫描: (a) $c$ 轴长度随成分的变化趋势; (b) $a$ 轴长度随掺杂的变化趋势。 $c$ 轴和 $a$ 轴的长度随掺杂的变化都是连续的，证明样品的沉积质量很高。

随后我们用波长色散谱(WDS)进行了薄膜的成分扫描，如图5.8所示: Ce的含量随着名义组分的增加而单调增加，而测量结果与名义组分之间存在差距，可能是由阴影效应导致的，我们在5.4节模拟部分会进行讨论。

对于超导样品，我们还需要测量其 $R - T$ 曲线来确定其超导转变温度，如图5.9所示。我们采用套刻的方式进行 $R - T$ 测试，总共可以获得320条 $R - T$ 曲线，成分分辨率可以达到 $\delta \approx 0.0002$ 。首先将薄膜光刻成如图5.9(a)所示的桥路，然后对每个桥路采用范德堡法测量电阻随温度的变化曲线，结果如

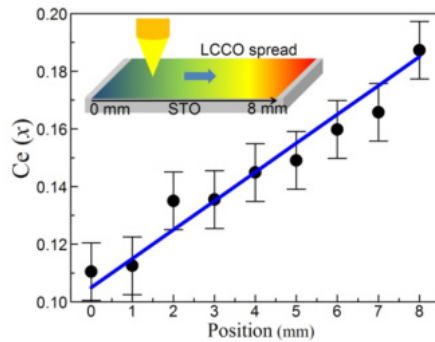


图 5.8:  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜的波长色散谱(WDS)测试结果: Ce的实际含量变化随着名义组分的增加而单调增加。

图5.9(b)所示: 从最佳掺杂一端开始, 超导转变温度逐渐降低, 到达另外一端, 超导电性消失。为了寻找超导电性消失的精确掺杂浓度, 为下一步研究其量子临界性做准备, 所以我们根据第一次测量的结果, 选取包含超导电性消失的浓度的桥路进行下一步光刻, 光刻图样如图5.9(c)所示, 然后采用共电流端的测试方法, 具体结果如图5.9(d): 从一端到另外一端超导转变温度逐渐降低然后消失。最后再选择包含超导消失浓度的桥路, 进行最后一次光刻, 光刻图样如图5.9(e), 具体 $R-T$ 曲线如图5.9(f)所示, 可以非常精确的获得超导消失的掺杂浓度, 而且总体上超导转变温度随掺杂的增多而逐渐降低, 与之前用传统方法合成的单组分薄膜结果一致<sup>[109,149]</sup>。但是由于样品最佳端的超导转变温度仅仅为21K, 因此样品需要进一步的优化, 而得到的超导消失浓度自然就与最佳退火的样品有些差距。通过结构, 成分和输运测量可知 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜已经由激光分子束技术成功制备。

## 5.4 组合薄膜生长过程模拟

在生长过程中, 激光都是脉冲不连续的, 每个脉冲持续的时间是微秒( $\mu\text{s}$ )量级的<sup>[212]</sup>。而掩模板的移动速度是 $\sim 0.6\text{mm/s}$ , 每步移动几个微米( $\mu\text{m}$ ), 意味着掩模板每移动一步对应的时间尺度是毫秒( $\text{ms}$ )量级。因此在我们的系统里, 决定薄膜存在不连续可能性的条件便是脉冲的激光, 而不是掩模板的移动。在一般的测量中, 由微秒( $\mu\text{s}$ )量级产生的不连续性一般不会对测量造成很大的影响, 例如输运等测量的分辨率没有这么高。但是对于一些高分辨率的设备, 例如扫描隧道显微镜, 它的分辨率可以达到原子尺度, 因此由

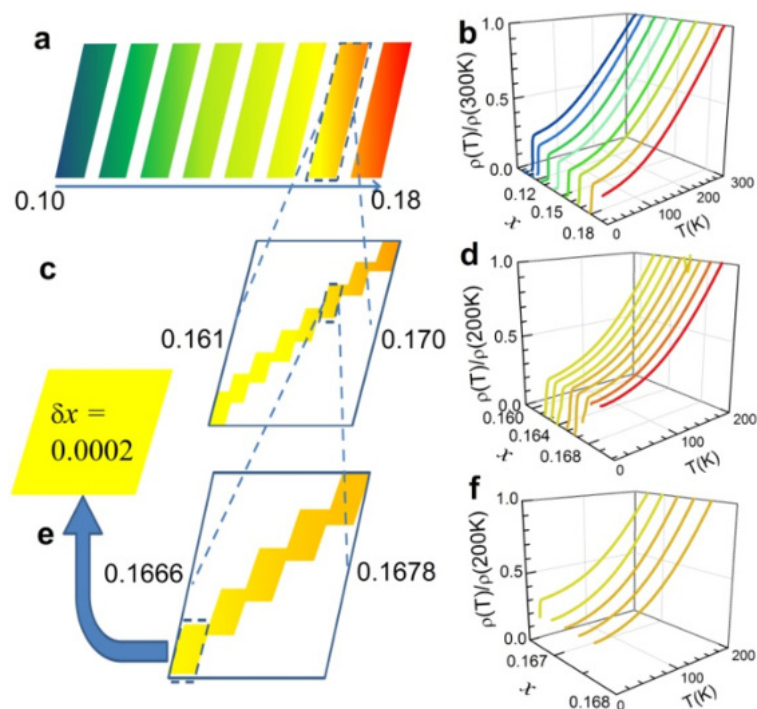


图 5.9:  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜的 $R - T$ 测试结果: (a)第一次光刻采用的光刻图样; (b)第一次光刻结束后各个桥路的 $R - T$ 结果, 超导转变温度随着掺杂的增加而逐渐降低, 到接近 $x=0.19$ 的一端超导电性消失; (c)第二次光刻采用的光刻图样; (d)第二次光刻结束后各个通道的 $R - T$ 结果; (e)第三次光刻采用的光刻图样; (f)第三次光刻结束后各个桥路的 $R - T$ 结果。

微秒( $\mu\text{m}$ )量级造成的成分偏离就需要考虑了。所以下面我们对组合薄膜的生长进行了模拟, 估测薄膜每个位置实际的成分跟我们设计的成分有多大的偏离。

在本次模拟中, 我们采用了脉冲激光沉积中经常用的模型<sup>[213,214]</sup>, 同时也考虑了掩模板的移动和阴影效应等因素<sup>[215]</sup>。在不考虑阴影效应时, 溅射在衬底表面形成的薄膜具有两个陡峭的边缘。如果加入沿着一个方向可连续移动的掩模板(如图5.10(a)), 则薄膜会形成一些陡峭的台阶, 如图5.10(b)所示。在这种情况下, 跟理想的线性成分分布偏离最远的地方在每个台阶的边缘, 偏离值为 $\Delta x = (x_2 - x_1)/N$ , 其中 $x_1$ 和 $x_2$ 为两个前驱体的成分,  $N$ 为在一个周期内脉冲激光溅射的脉冲数。因此我们似乎可以通过提高每个周期的脉冲数来减小成分偏离, 但是实际情况我们还需要考虑阴影效应, 那么薄膜就不会形成陡峭的台阶, 而是会有拖尾效应, 如图5.10(c)和(d)所示, 因此便不能简单通过提高每



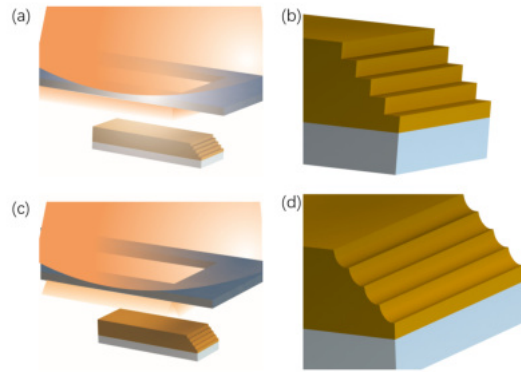


图 5.10: (a)和(b)不考虑阴影效应等因素的理想状况下, 组合薄膜的溅射效果和边缘形成的陡峭的台阶。(c)和(d)考虑了阴影效应等因素, 组合薄膜的溅射效果和边缘拖尾效应造成的起伏不平的边缘状态。

个周期内的脉冲数来减小成分的偏离。

拖尾的形状受掩模板和衬底之间的距离, 溅射时的氧压等因素影响。我们假设拖尾的形状满足关系式:  $f \sim e^{-l/\lambda}$ , 其中 $f$ 是等效的厚度,  $l$ 为距离理想状况时台阶边缘的距离,  $\lambda$ 是有效的扩散长度, 如图5.11所示。随后我们在 $N = 100$ 进行了组合薄膜生长过程的模拟, 获得了在不同条件下的化学成分和位置的关系。在模拟的过程中我们均匀选择1000个点, 在不考虑阴影效果时, 会形成100个台阶, 则在每个理想的台阶上选择10个点,  $l$ 则为每个台阶(理想状况)上的10个点分别距离台阶边缘的距离, 不同的台阶的情况是一致的。如果我们的组合薄膜的长度为8mm, 则 $l$ 分别约为 $8\mu\text{m}$ ,  $16\mu\text{m}$ ,  $24\mu\text{m}$ ,  $32\mu\text{m}$ ,  $40\mu\text{m}$ ,  $48\mu\text{m}$ ,  $56\mu\text{m}$ ,  $64\mu\text{m}$ ,  $72\mu\text{m}$ ,  $80\mu\text{m}$ 。

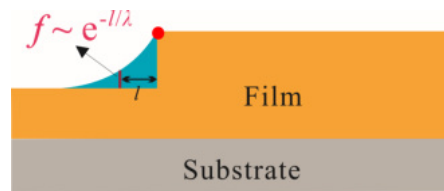


图 5.11: 考虑阴影效果后形成的拖尾效应, 满足关系式:  $f \sim e^{-l/\lambda}$ , 其中 $f$ 是等效的厚度,  $l$ 为距离理想状况时台阶边缘的距离,  $\lambda$ 是有效的扩散长度。

首先我们改变 $\lambda$ 的数值: 从1到1000, 然后获得1000条Ce含量随位置变化的曲线, 其中10条在图5.12(a)中。我们发现薄膜两端的成分跨度 $\Delta x$ 随着 $\lambda$ 的增大

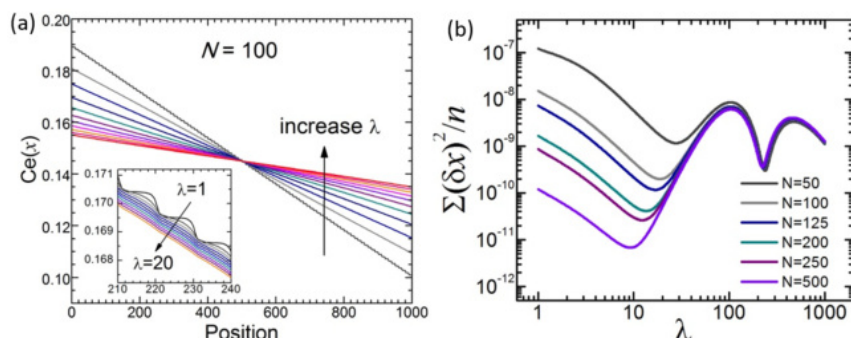


图 5.12: (a)成分随位置变化的拟合曲线，插图显示随着 $\lambda$ 增大，拟合曲线的起伏逐渐减小；(b)在不同的 $N$ (一个周期内脉冲激光溅射的脉冲数)的取值的情况下，方差 $\sigma$ 随有效扩散长度 $\lambda$ 变化的拟合曲线。

而减小。也就是说有效扩散长度越大，生长的组合薄膜的成分跨度就越小，所以在可以制备出高质量的组合薄膜的基础上，衬底表面的温度越低成分跨度会越大。图5.12(a)中的插图显示随着 $\lambda$ 增大，曲线的起伏越小，说明随着 $\lambda$ 增大薄膜上每个点的成分分布越接近一条直线。

随后利用线性的最小方差方法： $\sigma = \sum \delta x_i^2/n$ ，用直线去拟合每条成分随位置变化的曲线，其中 $\delta x_i^2$ 是曲线上每个位置偏离拟合直线的距离， $n$ 是拟合时采用的位置数目，结果如图5.12(b)所示。我们发现方差 $\sigma$ 在 $\lambda$ 数值小的时候会随着 $N$ 的增加而显著减小，而在 $\lambda$ 数值大的时候基本保持不变，这也表明可以通过调整生长参数来减小 $\delta x_i^2$ ：例如在 $\lambda$ 数值小的时候(例如高真空的情况下)可以通过提高每个周期的激光的溅射数目来减小 $\delta x_i^2$ 。与此同时也可以通过调整沉积时的氧压或者掩膜板和衬底之间的距离调整 $\lambda$ 的大小。通过对 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 进行成分分析(如图5.8)可得：薄膜两端的成分跨度为 $\Delta = 0.08$ ，对应的 $\lambda = 53$ ，则根据最小方差方法： $\sigma = \sum \delta x_i^2/n$ ，计算所选取的1000个点处成分偏离方差的平均值，即得出成分的偏离为 $\sigma = 2.37 \times 10^{-9}$ 。由于我们采用的 $N = 100$ ，则在理想状况下会有100个台阶，考虑了阴影效应之后，也就会存在大约100个起伏，每个起伏都会存在一个距离线性分布最远的点，则我们假设所有的误差全部来源于这100个点，则 $\sigma = 1.54 \times 10^{-4}$ 。所以在目前薄膜的制备条件下，薄膜上每个点距离线性成分分布的偏离小于 $1.54 \times 10^{-4}$ ，这已经能够满足临界行为研究对成分精度的要求。



## 5.5 本章小结

我们应用激光分子束外延技术合成了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜，通过对薄膜质量的表征，我们发现：(1)波长散射谱的测试显示Ce含量的变化趋势和名义组分趋势一致；(2)结构测量发现薄膜是整体都沿着(001)方向生长的单一取向薄膜，并且 $c$ 轴长度随着掺杂浓度的增大而单调减小；(3)输运结果显示超导转变温度随掺杂浓度增大也单调减小，这些都与传统方式合成的单组分的薄膜结果一致；(4)通过对组合薄膜生长过程的模拟，发现在目前的制备条件下，组合薄膜成分跟线性成分分布的偏差小于 $\sim 10^{-4}$ ，高于传统合成方式的成分精度( $\sim 10^{-3}$ )。而且组合薄膜的成分精度满足了一些对成分精度要求高的测试，例如量子临界行为；同时由于连续成分扩散薄膜技术(例如，组合薄膜技术)能够在一个衬底上一次性合成成分跨度较大的连续组分梯度薄膜，因此能够提高相图绘制的精度，同时也大大缩短了相图绘制的时间。

## 第六章 总结与展望

本论文主要研究电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 单组分均匀薄膜以及连续梯度组分薄膜的输运特性，得到了以下的主要结果：

1、详细地研究了不同Ce掺杂的最佳退火的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的样品和Ce掺杂为 $x = 0.15$ 的不同退火样品的面内磁电阻特性，发现：当Ce掺杂小于 $x = 0.07$ 时，体系表现为面内负磁电阻，而在 $x = 0.07$ 和 $x = 0.08$ 之间存在正负磁电阻的转变，这个转变与 $\mu\text{SR}$ 得到的静态反铁磁序边界一致。对于Ce掺杂为 $x = 0.15$ 但没有经历退火的样品，表现为负磁电阻。随着退火时间的增加，也会出现正负磁电阻的转变，而最佳退火的样品呈现正磁电阻行为。在Ce掺杂为 $x = 0.06$ 和最佳掺杂附近分别存在线性负磁电阻和线性正磁电阻。将体系内奇异的金属行为与样品内部的不均匀性联系起来，采用导电纳米条纹网格可以理解欠掺杂的负磁电阻行为。同时样品的不均匀性也会导致样品内存在四引脚电阻器网格，从而负的线性霍尔信号贡献负掺杂 $x = 0.6$ 的线性负磁电阻，而最佳掺杂附近的线性正磁电阻被认为与密度波相变相关。这些发现加深了对 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系正常态特性的理解，体系的不均匀性会使材料内部存在网格结构，会诱导奇异的输运行为；但是这些行为是否与超导体的本征特性有关，还是仅仅由无序效应导致的，都值得进一步的深入研究。

2、系统地研究了不同氧含量的最佳掺杂 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的在高达58T的磁场下磁电阻和霍尔特性，发现在低温强磁场下会出现负磁电阻；随着温度的降低，霍尔电阻率随磁场的变化趋势会从线性变为非线性；同时在20K附近霍尔系数随温度的变化曲线会出现明显的拐点，这与正常态磁电阻上翘的特征温度一致。根据我们的测试结果，确定了两个特征温度 $T_1$ 和 $T_2$ ，分别对应着动态的反铁磁关联(有可能是二维反铁磁序或者涨落)和静态的反铁磁序(有可能是三维反铁磁序)，这与面内转角和 $\mu\text{SR}$ 测量结果一致，同时发现静态的反铁磁序边界受氧含量变化的影响，随着氧含量的降低，其强度逐渐减弱，而动态的反铁磁边界不受氧含量的影响。同时确认强磁场下的负磁电阻起始磁场和霍尔随磁场变化曲线拐点处的磁场都与自旋密度波能隙关闭有关，而且自旋密度波能隙关闭的温度与超导转变温度成正相关，说明自旋密度波与超导序之间是竞争关系，自旋密度波涨落能够促进超导配对。然后我们结合之前在该体系的输运结

果，建立了包含氧，Ce和温度的高维相图，同时提出了该体系的量子临界点运动示意图：在零场的时候该体系的两个量子临界点分别位于欠掺杂区域和过掺杂区域的边界，当外加磁场后，两个量子临界点向相反的方向移动，最终有可能重叠在一起，但这需要进一步的研究。最后，我们发现导电的纳米条纹网络(CNF network)模型能够解释电子型铜氧化物中反铁磁序的演化，但是该模型需要微观测量进行进一步的验证，这需要在高分辨率的测量技术进行下一步的研究。

3、详细地研究了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜的生长和输运特性，利用可连续移动掩模板技术，成功地制备了掺杂从 $x = 0.1$ 到 $x = 0.19$ 的连续梯度组分变化的组合薄膜：通过微区结构测试验证该薄膜的整体都是沿着(001)方向生长的单一取向的外延薄膜，并且 $c$ 轴长度随着掺杂的增加而单调减少，与之前的传统制备方法结果一致；同时利用同步辐射测试发现不仅是 $c$ 轴还有 $a$ 轴的长度变化都随着掺杂的增加而单调变化，这说明组合薄膜的结构是连续变化的。随后WDS结果显示薄膜的成分变化与设计的成分变化一致。并采用套刻的方式对薄膜的进行了 $R - T$ 测量，其 $T_c$ 变化随着掺杂浓度的增加而单调下降，并且精确地找到了费米液体边界处的量子临界点的位置，成分分辨率可以达到 $0.0002$ 量级。随后我们对组合薄膜的生长过程进行了模拟，发现其成分偏离线性分布的大小不超过 $1.54 \times 10^{-4}$ ，能够将量子临界性的研究组分范围提升两个量级。

目前对铜氧化物的研究已经逐步深入，与超导序相关的有序态，例如条纹相，电荷序也陆续被发现，铜氧化物的相图也越来越完整。而目前研究重点便是这些有序态有超导序之间的关系，以及位于有序态边界处的量子临界性对于超导电性的影响。与此同时，空穴型和电子型铜氧化物的相图越来越相似，特别是母体超导体的发现，将两者更加紧密的联系在一起。因此，电子型铜氧化物的研究对于解决铜氧化物，甚至是铁基超导体的超导机理具有重要的意义。而现在，组合薄膜的成功制备，以及其严格可控的生长过程和成分连续梯度分布，恰好为量子临界行为的研究，高维相图的建立提供了稳定便捷的基础，会进一步推动电子型铜氧化物的研究进程。

## 附录 A 导电的纳米条纹(conducting nano-filament, CNF)网格模型的研究

自从铜氧化物被发现以来，超导配对机制就被广泛的研究：量子相变与量子涨落（例如自旋涨落），分子电流，RVB等理论相继被提出，每个理论都有各自的成功之处，但也都有难以解释的实验结果。对于电子型铜氧化物，除了化学元素替代，样品的氧含量也会影响样品的超导电性。诸多实验表明电子型铜氧化物具有不同于空穴型铜氧化物的独特性质：反铁磁序区域可以延伸到更高的掺杂浓度，不存在赝能隙等。因此，电子型铜氧化物可能会具有独特的配对机制，至少有一种特有的配对因素。基于电子型铜氧化物样品本征的不均匀性可能会导致样品内存在多相的共存，我们和理论合作者一起提出了导电的纳米条纹网格(CNF network)，用来解释电子型铜氧化物超导电性的起源和正常态的性质。下面我们将从基本物理模型出发，简要地介绍该网格状模型。

### A.1 自旋轨道极化子

铜氧化物的母体，例如 $La_2CuO_4$ ，是反铁磁的莫特绝缘体，能够用哈伯德模型对其能带及性质进行描述。对于空穴型铜氧化物，空穴主要被掺杂到下哈伯德带，因此我们在处理时只需要处理下哈伯德带，而且被掺杂空穴的铜离子是一个简泰勒(Jahn-Teller)离子，有可能在材料中产生反铁电性。但是在电子型铜氧化物中，电子被掺杂到铜的 $3d^{10}$ 轨道，属于上哈伯德带，因此铜离子不再处于简泰勒态，但需要克服哈伯德能 $U$ 。如果该能量高于氧的 $2p$ 轨道的能级，则会产生类似空穴型铜氧化物中Zhang-Rice单带的能带。由于掺杂的电子只能排布在与自己自旋方向相反的铜原子上，因此为了降低同位排斥能，该电子的电子云会稍微远离这个铜原子，进而可能扩展到临界的氧原子上。因此氧原子上的 $p$ 轨道电子云有可能被极化，特别氧原子内没有参与形成 $p-d$ 化学键的电子云。这种极化进而有可能影响到次紧邻的甚至更远的氧原子，从而为该电子形成极化的量子阱。被掺杂的电子就会被这种占据几个自旋相同的铜原子的极化电子云所束缚，如图A.1所示。被极化的不同氧原子的 $p_x$ 或者 $p_y$ 轨道的电子云之间会有交叠，会有极化能，定义为 $p$ 。

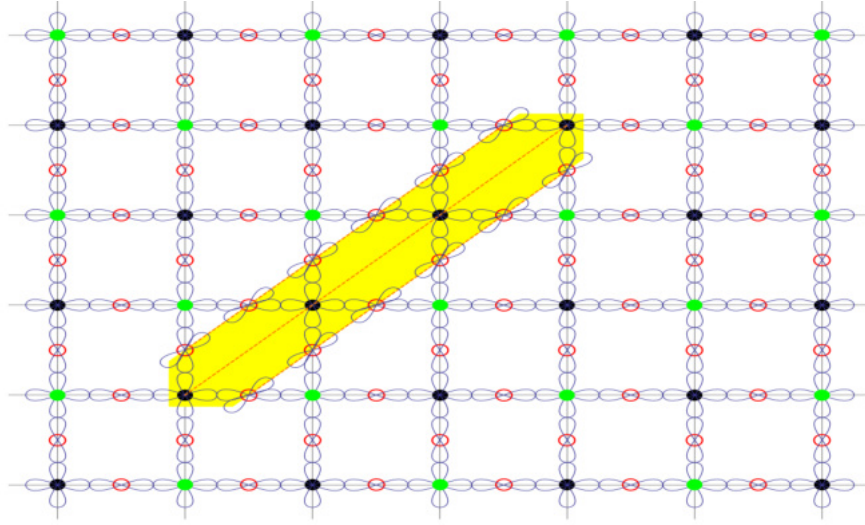


图 A.1: 电子型铜氧化物中自旋轨道极化子的示意图，极化子方向沿着铜氧面对角线的方向，一般占据几个自旋方向相同的铜原子以及其之间的氧原子，氧原子内没有参与成键的 $p$ 轨道电子云发生极化从而形成该线性的势阱，被掺杂的电子就被束缚在这个势阱之中，如图中黄色区域所示。

## A.2 自旋轨道极化子的能带结构

铜氧化物的母体的海森堡反铁磁态一般都会用哈伯德模型来描述，哈密顿量如下：

$$H = t \sum_{\langle ij \rangle} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (\text{A.1})$$

其中 $C_{i\sigma}^\dagger$ ， $C_{j\sigma}$ 是电子的产生和湮灭算符， $n_{i\uparrow}$ 和 $n_{i\downarrow}$ 是粒子数算符， $U$ 是同位排斥能。在半满的情况下，该哈密顿量可以简写为海森堡哈密顿量：

$$H_S = J \sum_{\langle ij \rangle} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (\text{A.2})$$

其中 $\vec{S}_i$ 是海森堡自旋算符， $J = 4t^2/U$ 。当我们考虑电子掺杂时，掺杂的电子需要进入上哈伯德带，因此需要克服同位排斥能而产生双占据的形式。但是掺杂的电子会向近邻的氧原子方向移动从而能够部分的避免双占据的形式，同时也能够对没有参加成键的氧原子 $p$ 轨道产生极化。这样能够在次近邻的铜原子之间产生一条跳跃（或隧穿）的途径： $\text{Cu} - \text{O} - \text{O} - \text{Cu}$ 。所以应当考虑这种

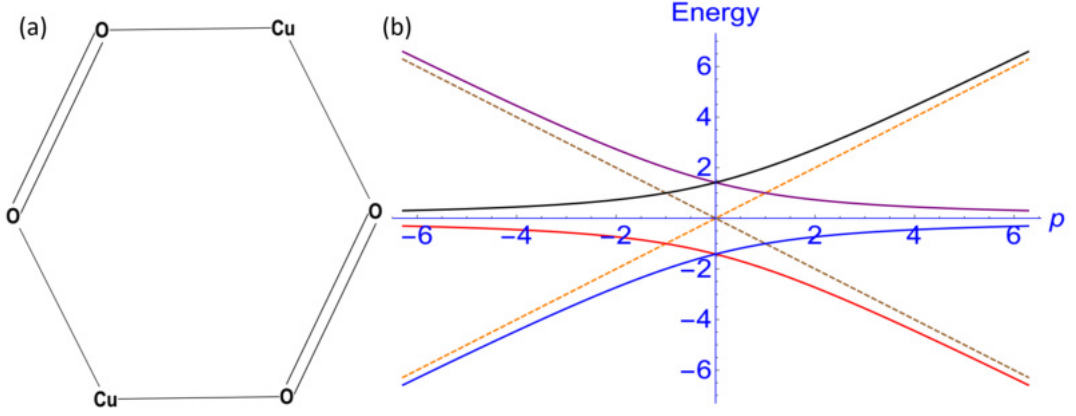


图 A.2: (a)两个铜原子的自旋轨道极化子, 是由两个铜原子以及其之间的四个氧原子两两极化组成, 具有以下的能级:  $E = \{\pm p, \pm \frac{1}{2}(\sqrt{p^2 + 8t^2} + p), \pm \frac{1}{2}(\sqrt{p^2 + 8t^2} - p)\}$ 。(2)两个铜原子的极化子考虑极化能之后的能带图, 图中虚线表示电子完全在氧原子上的情形。

隧穿效应, 因此需要在等式(A.2) 的基础上添加修正项:

$$H_2 = \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle} t'_{ij} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} \quad (\text{A.3})$$

其中  $t'_{ij}$  是次近邻铜原子之间的跃迁积分, 一般情况下其大小为  $t'_{ij} = t' \sim 0.1t$ 。此处我们只考虑了  $t'$  中与氧原子轨道极化相关的部分: 即其跳跃的途径为  $Cu - O - O - Cu$ 。下面我们就从最简单的极化子出发, 分析其能带结构。

### A.2.1 两个铜原子的自旋轨道极化子

如图A.2(a)所示, 包含两个铜原子的自旋轨道极化子, 是由两个铜原子及其之间的四个氧原子构成的六边形结构。根据等式(A.2)和(A.3)组成的哈密顿量, 在近紧束缚近似下, 可以得到极化子会有六个能级:

$$E = \{\pm p, \pm \frac{1}{2}(\sqrt{p^2 + 8t^2} + p), \pm \frac{1}{2}(\sqrt{p^2 + 8t^2} - p)\} \quad (\text{A.4})$$

下面假设系统的极化能为  $E_p = \alpha p^2$ , 其中  $\alpha$  为描述系统极化强度的常数。然后根据Pekar极化理论<sup>[216]</sup>, 将该极化能添加到最小的本征值后面, 可得:

$$J_{\text{Pekar}}(p) = \frac{1}{2}(-\sqrt{p^2 + 8t^2} - p) + \alpha p^2 \quad (\text{A.5})$$

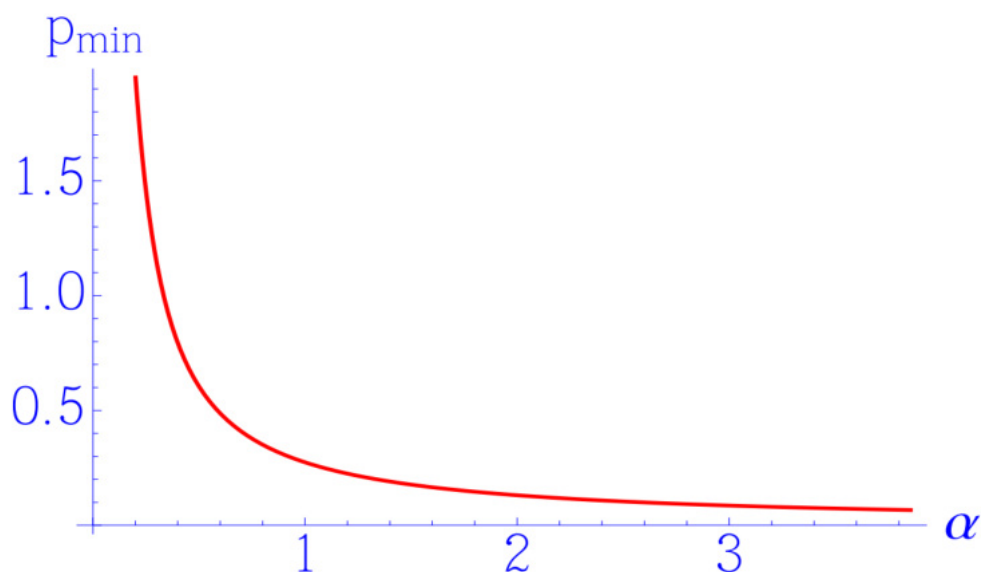


图 A.3: 能量处于最小值的位置 $p_{min}$ 随着极化能系数( $E_p = \alpha p^2$ )的增大逐渐减小。

其中 $p$ 描述氧原子轨道的极化。很显然，等式(A.5)有最小值，但是最小值所在的位置 $p_{min}$ 依赖 $t$ 和 $\alpha$ 的大小，例如当 $\alpha = 0.165/t$ 时， $p_{min} \approx 1.41t$ 。 $p_{min}$ 的变化趋势如图A.3所示， $p_{min}$ 随着 $\alpha$ 的增大逐渐减小，同时可以给出其近似表达式：

$$p_{min} = \frac{1}{4}\alpha + \frac{1}{4\alpha}\sqrt{\frac{1}{1 + 32t^2\alpha^2}} \quad (\text{A.6})$$

从等式(A.5)可以得知，当 $p = 0$ 时系统是不稳定的，它的能量会随着 $p$ 的增加而减小，到 $p_{min}$ 达到最小。需要注意的是当极化子形成之后，被掺杂的电子更加靠近氧原子的位置，因此铜原子处的同位排斥能 $U$ 对于系统整体的能量影响就不大了。所以氧原子轨道的极化能 $p$ 是影响系统能量的主要因素，如图A.2(b)所示：图中的虚线表示电子完全在氧原子上的状态，考虑能量最低的态，随着 $p$ 的增加，电子逐渐从铜原子的位置转移到氧原子上，并且当 $p > 1$ 时，电子基本上全部在氧原子上，铜原子处的同位排斥能对系统基本上没有影响了。

### A.2.2 三个铜原子的自旋轨道极化子

我们现在考虑三个铜原子的极化子，是由有一个公共铜原子的两个六边形



组成，掺杂的电子是被四对氧原子形成的极化轨道束缚，在紧束缚近似下，其系统的哈密顿量可以表示为：

$$H = \begin{pmatrix} U & -t & 0 & 0 & 0 & -t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t & 0 & -p & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 & -t & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -t & U & -t & 0 & -t & 0 & 0 & 0 & -t \\ 0 & 0 & 0 & -t & 0 & -p & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -t & 0 & 0 & 0 & -p & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -t & 0 & 0 & 0 & -p & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -p & 0 & -t & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t & U & -t & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -t & 0 & -p \\ 0 & 0 & 0 & -t & 0 & -t & 0 & 0 & 0 & -p & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.7})$$

可得能级随 $p$ 变化的表达式如下：

$$E = \left\{ 0, \pm p, \pm \sqrt{p^2 + 2}, \pm \frac{\sqrt{p^2 - \sqrt{p^4 + 12p^2 + 4} + 6}}{\sqrt{2}}, \pm \frac{\sqrt{p^2 + \sqrt{p^4 + 12p^2 + 4} + 6}}{\sqrt{2}} \right\} \quad (\text{A.8})$$

能级随极化能 $p$ 的变化示意图如图A.4所示，结果与两铜原子的极化子结果一致：随着 $p$ 的增加，电子逐渐从铜原子的位置转移到氧原子上，并且当 $p > 1$ 时，电子基本上全部在氧原子上，铜原子处的同位排斥能对系统基本上没有影响。

### A.3 导电纳米条纹的性质

下面我们假设有很多电子被束缚在极化形成的势阱中，为了尽量减少电子之间的库伦排斥能，势阱一般都是长条状(极化条纹)<sup>[217,218]</sup>，包含自旋相同的铜原子和其之间极化的氧原子，如图A.5所示。在紧束缚近似下，电子在这条纹状的势阱中运动可以用以下方程描述：

$$-t\phi_n - p\phi_{an} = E\psi_{an} \quad (\text{A.9})$$

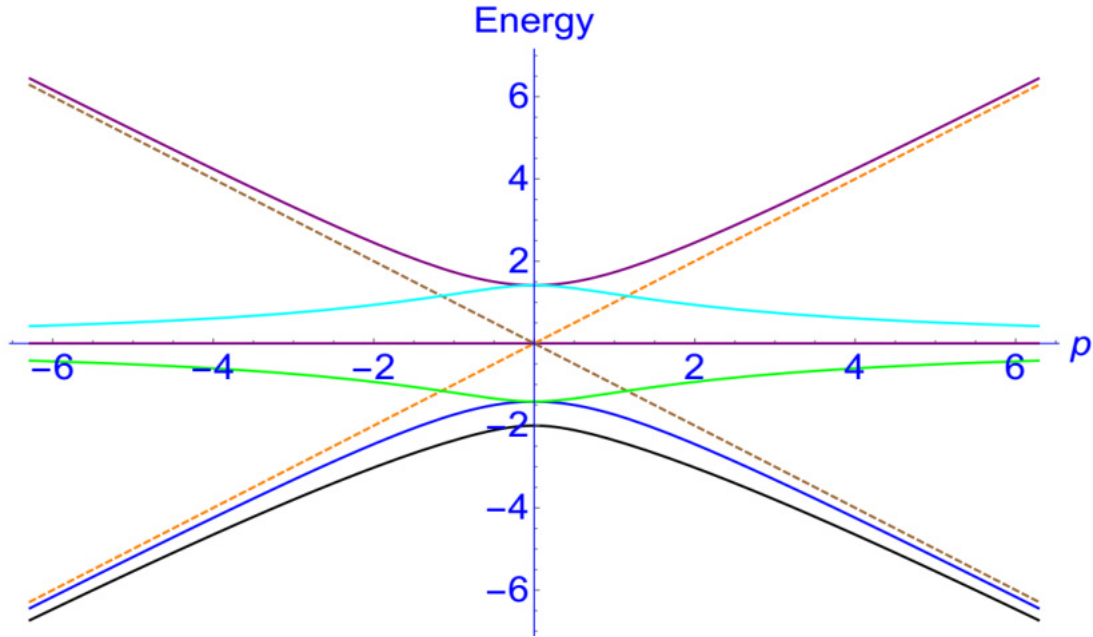


图 A.4: 三个铜原子的极化子能带图，图中虚线表示电子完全在氧原子上的情形。随着 $p$ 的增加，电子逐渐从铜原子的位置转移到氧原子上，并且当 $p > 1$ 时，电子基本上全部在氧原子上，铜原子处的同位排斥能对系统基本上没有影响。

$$-p\psi_{an} - t\phi_{n+1} = E g_{an} \quad (\text{A.10})$$

$$-t\phi_n - p g_{bn} = E\psi_{bn} \quad (\text{A.11})$$

$$-p\psi_{bn} - t\phi_{n+1} = E g_{bn} \quad (\text{A.12})$$

其中 $g_{a(b)n}$ 和 $(\psi)_{a(b)n}$ 分别表示在铜原子左，右和上（下）的氧原子的在位波函数， $\phi_n$ 表示铜原子的占据波函数：

$$-t\psi_{an} - t g_{an-1} - t\psi_{bn} - t g_{bn-1} = E\phi_n \quad (\text{A.13})$$

由等式(A.9)(A.10)以及(A.11)(A.12)可得：

$$-p g_{mn} = E\psi_{mn} \quad (\text{A.14})$$

$$-p\psi_{mn} = E g_{mn} \quad (\text{A.15})$$

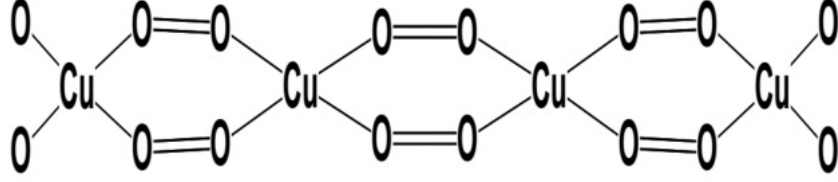


图 A.5: 导电纳米条纹(conducting nano-filament)示意图

其中  $g_{mn} = g_{an} - g_{bn}$ ,  $\psi_{mn} = \psi_{an} - \psi_{bn}$ 。这个系统具有两个解析解:  $E = \pm p$  和两个正交的波函数:  $(g_{mn}, \psi_{mn}) = (1, 1), (1, -1)$ , 用来描述电子完全在氧原子上的状态。

其余的解可有下面三个等式获得, 其中等式(A.16)是有等式(A.9)(A.11)获得, 等式(A.17)是由等式(A.10)(A.12)获得:

$$-2t\phi_n - pg_{pn} = E\psi_{pn} \quad (\text{A.16})$$

$$-p\psi_{pn} - 2t\phi_{n+1} = Eg_{pn} \quad (\text{A.17})$$

其中  $g_{pn} = g_{an} + g_{bn}$ ,  $\psi_{pn} = \psi_{an} + \psi_{bn}$ , 在这种转换条件下, 等式(A.13)可以写为:

$$-t\psi_{pn} - tg_{pn-1} = E\phi_n \quad (\text{A.18})$$

等式(A.16)(A.17)和(A.18)描述无限长的链, 具有平面波形式的解:  $g_{pn} = g_0 \exp(ikdn)$ ,  $\psi_{pn} = \psi_0 \exp(ikdn)$ ,  $\phi_n = \phi_0 \exp(ikdn)$ ,  $d$ 是相邻的铜原子的距离。将上述三个解代入等式(A.16)(A.17)和(A.18)可得:

$$-2t\phi_0 - pg_0 = E\psi_0 \quad (\text{A.19})$$

$$-p\psi_0 - 2t\phi_0 \exp(ikd) = Eg_0 \quad (\text{A.20})$$

$$-t\psi_0 - tg_0 \exp(-ikd) = E\phi_0 \quad (\text{A.21})$$

该系统的解即为下述矩阵的本征值和本征波函数:

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & -e^{ikd} \\ -2 & 0 & -p \\ -2e^{ikd} & -p & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.22})$$

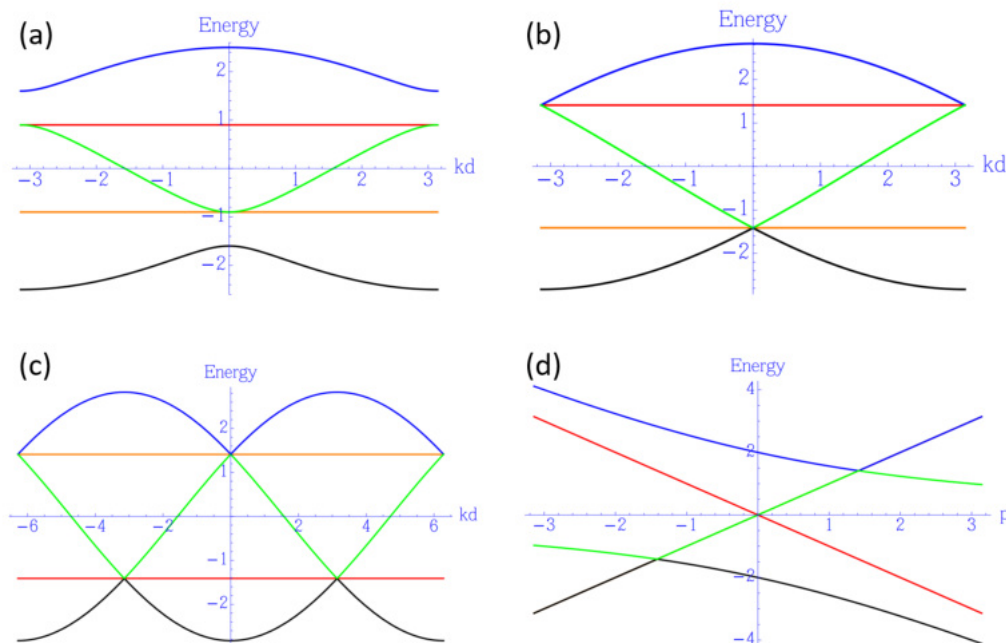


图 A.6: 导电纳米条纹(conducting nano-filament)在 $p$ 和 $k$ 取不同值时的能带图: (a) $p = -0.9t$ ,  $k$ 没有限制。 (b) $p = -\sqrt{2}t$ ,  $k$ 没有限制。 (c) $p = \sqrt{2}t$ ,  $k$ 没有限制。 (d) $k = 0$ 时能级随 $p$ 的增加呈现线性变化

对于每个极化能 $p$ , 该矩阵的本征值为:

$$E = \frac{2\sqrt{p^2 + 4}\cos\left(\frac{1}{3}\left(2\pi n \pm \cos^{-1}\left(-\frac{6\sqrt{3}p\cos(kd)}{(p^2+4)^{3/2}}\right)\right)\right)}{\sqrt{3}} \quad (\text{A.23})$$

其中 $n$ 是任意整数, 这个表达式定义了三个独立的能级, 如果再加上氧原子的计划能 $E = \pm p$ , 一共有五个能级, 如图A.6所示,  $p$ 取不同的值, 其能级的相对位置会发生变化, 在特定的值会出现狄拉克点或者费米弧。同时如果取 $k = 0$ , 导电纳米条纹的能级随着 $p$ 线性变化, 特别是能量最低的能级随着 $p$ 增加线性下降, 说明系统处于极化状态的能量比没有极化的能量低。

下面我们考虑氧原子的极化能( $E_p = \alpha p^2$ ), 则 $J_{pekar} = E_p + E_{lowest}(p, k = 0)$ ,  $E_{lowest}(p, k = 0)$ 是最低能带的能量。当 $p$ 增大时,  $J_{pekar}$ 会在特定的 $p$ 值达到极小值, 如图A.7所示, 说明导电的条纹在氧原子轨道极化能不为零的时候形

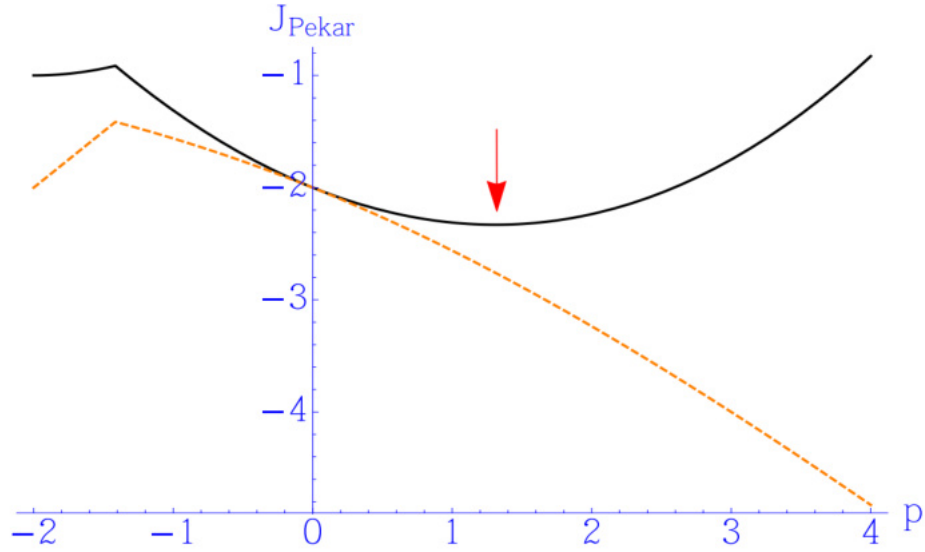


图 A.7: 导电纳米条纹(conducting nano-filament)系统在考虑了极化能 $E_p = \alpha p^2$ 之后系统的能量随着 $p$ 的变化在 $p \neq 0$ 是存在最小值, 说明系统发生极化后系统能量更低, 该状态可以稳定存在。

成。

上述讨论都是在没有考虑同位排斥能 $U$ 的情况下, 如果考虑 $U \gg p$ 的情况下, 矩阵(A.22)可以写为:

$$\begin{pmatrix} U & -t & -e^{ikd} \\ -2t & 0 & -p \\ -2te^{ikd} & -p & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.24})$$

根据上述矩阵可以求解出导电条纹的能带结构, 如图A.8所示: 此时 $p = 1.4t$ 和 $U = 2t$ , 同位排斥能 $U$ 将上哈伯德带与其它能带分离开, 其余的能带都位于能量区间 $-p - t$ 到 $p$ 之间, 两个平带是由氧原子的轨道极化导致的, 大小分别为 $\pm p$ , 与同为排斥能无关。在如图所示的情况下, 在布里渊区边界处, 由于下哈伯德带与平带相切, 会使态密度突然增大, 这种情况下有利于超导的形成。改变 $p$ 和 $U$ 会改变能带的位置发生相对变化, 但是上哈勃带依旧与其它能带分开, 其余能带及平台的位置发生相对变化, 即平带与其它能带相交的位置发生变化。

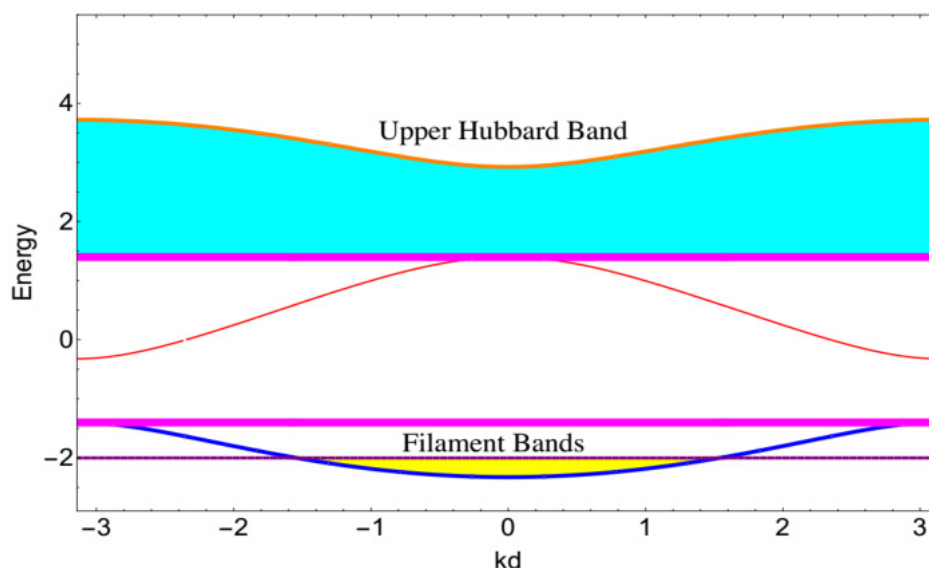


图 A.8: 导电纳米条纹(conducting nano-filament)在考虑了同为排斥能之后的能带图( $p = -1.4t, U = 2t$ ): 图中紫色的虚线为费米面(任意选取), 在布里渊区边界处能量最低的能带的顶部与平带(紫色实线)相交, 该能带的态密度会突然增大, 有利于超导配对机制。两条平带的位置仅仅由氧原子的极化能决定( $E = \pm p$ ), 与其它因素无关。同为排斥能 $U$  是上哈伯德带(橙色实线)与其余能带相距较远。

#### A.4 导电纳米条纹与反铁磁序

在电子型铜氧化物中, 反铁磁序区域比空穴型铜氧化物大了很多, 并且反铁磁边界处零温时发生量子相变; 同时随着掺杂的增加, 体系会从静态反铁磁序过渡到自旋涨落区域(也有可能是二维反铁磁序区域), 随后进入费米液体区域; 而且氧含量的变化也会引起体系内反铁磁序的变化<sup>[124,125]</sup>。导电纳米条纹模型能够对上述演化给出合理的解释, 在本节我们主要讨论在该模型的框架下体系内反铁磁序的演化。

如3.1节所述, 当电子被掺杂到铜氧面后, 会形成自旋轨道极化子, 如图A.1所示。而被掺杂的电子被束缚在极化子所形成的势阱之中, 在极化子内部电子可以近似自由的运动, 但是不能够独自离开极化子。在极欠掺杂的区域, 由于掺杂的电子数目很少, 因此在铜氧面上形成的自旋轨道极化子数目较少, 同时极化子是链状的, 因此在铜氧面上占据的面积也很少, 所以不能够破



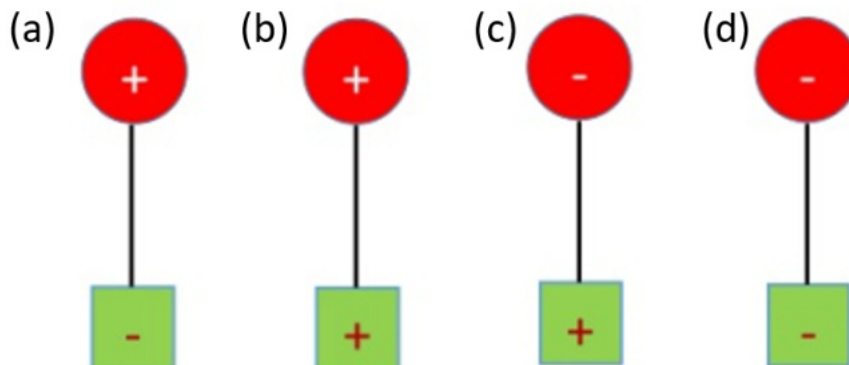


图 A.9: 四种复合粒子示意图

坏铜氧面内以及面间的反铁磁耦合。因此在电子型铜氧化物中极欠掺杂区域静态反铁磁序可以稳定存在。但是在这个区域内，系统内存在两相：绝缘的反铁磁区域和导电的自旋轨道极化子，而且铜氧面是绝缘的。

虽然少量的极化子不能够完全破坏反铁磁序，但是极化子的存在也会在反铁磁区域内形成组错，对反铁磁关联起到破坏的作用。随着掺杂的电子数目越来越多，在铜氧面上形成的极化子数目也越来越多，体积(或长度)也越来越大(长)，对于反铁磁面间和面内关联的破坏作用越来越大，达到临界掺杂时，静态反铁磁消失，在零温时发生相变，同时也伴随着导电纳米条纹网格(CNF network)的形成。静态反铁磁序(很有可能是长程反铁磁序)消失后，只存在动态的反铁磁耦合或者涨落，同时体系的铜氧面变为导电的。随着电子继续掺杂，自旋轨道极化子的数目会进一步的增多，导电纳米条纹网格(CNF network)会被破坏，动态反铁磁序消失，进而进入费米液体区域。在该模型下，费米液体区域也会存在自旋轨道极化子，但此时整个体系处于“导电纳米条纹气体”状态，不同的条纹之间相会作用会变得很弱。

除了掺杂之外，体系内氧原子含量的多少也会影响其反铁磁序强弱，该模型也给出了解释：由于该自旋轨道极化子形成在铜氧面上，即氧原子的轨道极化也是在铜氧面上。但是对于未退火的系统，其内部存在顶点氧，其轨道会影响铜氧面上的氧原子极化轨道的极化方向，会向面外发生偏转，从而不利于自旋轨道极化子的形成，进而不利于导电纳米条纹网格的形成，从而静态的反铁

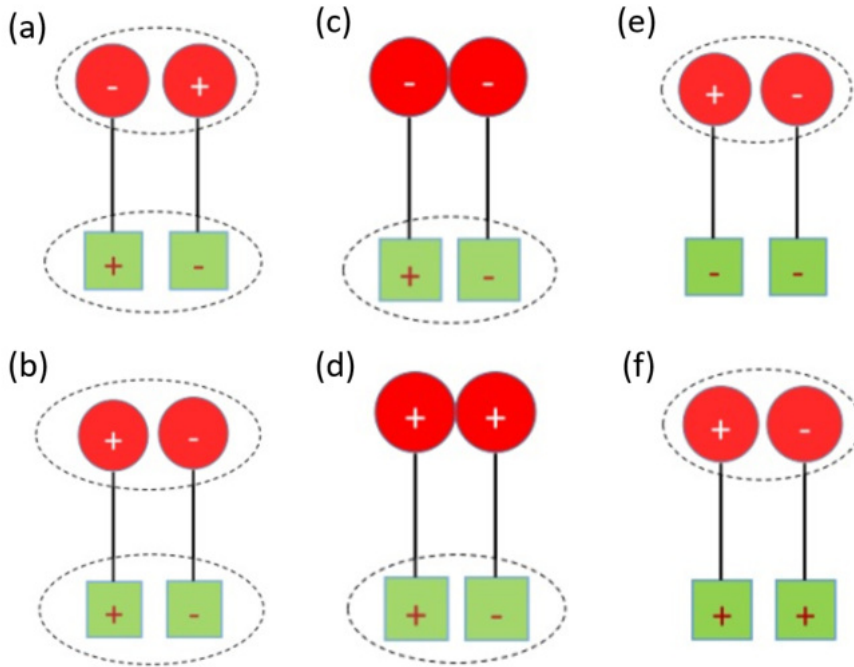


图 A.10: (a)和(b)表示中性复合粒子对，总电荷 $Q_e = 0$ ，总磁通 $Q_m = 0$ 。(c)和(d)表示复合粒子中的电荷对，总电荷 $Q_e = 2$ ，总磁通 $Q_m = 0$ 。(e)和(f)表示复合粒子对中的磁通对，总电荷 $Q_e = 0$ ，总磁通 $Q_m = 2$ 。

磁序可以稳定存在到更高的掺杂浓度。与中子散射的结果一致<sup>[170]</sup>。

### A.5 导电纳米条纹与超导电性

在自旋轨道极化子或者导电纳米条纹网格存在的系统，可以采用Luttinger液体理论进行描述：电荷会耦合一个磁通(或者磁单极子)组成复合粒子，类似于分数量子霍尔效应，在每个条纹边缘会存在不同运动方向的复合粒子。该符合粒子一共有四种形式，如图A.9所示：正的电荷和负的磁通，正的电荷和正的磁通，负的电荷和正的磁通，负的电荷和负的磁通。

在这四种复合的粒子中，极性相反的电荷或者磁通之间存在相互吸引的作用，从而能够组成复合粒子对，在不同的条纹之间发生隧穿，如图A.10所示：(a)和(b)表示的中性的复合粒子对，总电荷和总磁通为零；在不同的条纹中进

行隧穿时不会造成电荷或者磁通的变化，因此这种复合粒子对对于超导没有作用。(c)和(d)表示总磁通为零，总电荷为2的复合粒子，在不同的条纹之间隧穿会转移电荷，该过程定义为 $S_1$ 。(e)和(f)表示总磁通为2，总电荷为0的复合粒子，在不同的条纹之间隧穿会转移磁通，该过程定义为 $S_2$ 。过程 $S_1$ 和 $S_2$ 都会与电荷密度波之间存在竞争关系<sup>[219]</sup>，且由过程 $S_1$ 和 $S_2$ 所导致的磁涨落有利于超导的形成<sup>[220]</sup>。在铜氧化物中，库珀对的产生主要是由于过程 $S_1$ ：在过程 $S_1$ 中存在磁通涡旋对的集体激发，即发生BKT相变，超流密度与隧穿的复合粒子对数量息息相关。

## A.6 导电纳米条纹结构中的电输运特性

在导电纳米条纹网格的模型下，样品被认为是不均匀的两相系统，其输运特性与这两相的性质息息相关。在磁场垂直于 $ab$ 面的情况下，包含两相的系统的磁电阻和霍尔电阻可以通过准确的二元对角转换获得<sup>[221]</sup>，主要是利用零场时的表达式，通过转换得到加场情况下的表达式。

一般情况下，任何一个包含两相的二维体系的有效电阻应该满足：

$$\hat{\sigma} = \sigma_{ik} = \sigma_d \delta_{ik} + \sigma_t \epsilon_{ik}, \sigma_d(B) = \sigma_d(-B), \sigma_t(B) = -\sigma_t(-B) \quad (\text{A.25})$$

其中 $\sigma_{ik}$ 是Kronecker符号， $\epsilon_{ik}$ 是反对称的矩阵元。同时两相各自的有效电阻 $\sigma_{id}$ ， $\sigma_{it}$ ( $i=1, 2$ ，分别表示系统内的两相)和浓度 $x_i$ 满足：

$$\hat{\sigma}_e(\hat{\sigma}_1, x_1 | \hat{\sigma}_2, x_2) = \hat{\sigma}_e(\hat{\sigma}_2, x_2 | \hat{\sigma}_1, x_1) \quad (\text{A.26})$$

然后为了方便计算区分，将纵向分量设为实部，横向分量设为虚部：

$$z = x + iy, j = j_x + ij_y, e = e_x + ie_y, \sigma = \sigma_d + i\sigma_t \quad (\text{A.27})$$

下面我们介绍等效的(conformal)电导率，其转换形式为：

$$\sigma' = T(\sigma) = \frac{c\sigma - ib}{-id\sigma + a} \quad (\text{A.28})$$

其中 $a, b, c, d$ 是实参数。由于这四个参数满足等式A.27，实际上有三个自由变量。我们用 $a, b, c$ 分别除以 $d$ 构造出三个新的自由参数： $\bar{a} = a/d, \bar{b} = b/d, \bar{c} =$

$c/d$ , 所以转换等式 $T(\sigma)$ 可以用这三个新变量表示。电导率分量 $\sigma_d$ 和 $\sigma_t$ 的最终表达形式为(具体过程可见参考文献<sup>[221]</sup>):

$$\sigma'_d = \sigma_d \frac{ac + bd}{(d\sigma_d)^2 + (a + d\sigma_t)^2} = \bar{c}\sigma_d \frac{\bar{a} + \bar{b}/\bar{c}}{(\sigma_d)^2 + (\bar{a} + \sigma_t)^2} \quad (\text{A.29})$$

$$\sigma'_t = \frac{cd\sigma_d^2 + (a + d\sigma_t)(c\sigma_t - b)}{(d\sigma_d)^2 + (a + d\sigma_t)^2} = \bar{c} \frac{\sigma_d^2 + (\bar{a} + \sigma_t)(\sigma_t - b/c)}{(\sigma_d)^2 + (\bar{a} + \sigma_t)^2} \quad (\text{A.30})$$

其中系数 $a$ ,  $b' = b/c$ ,  $c$ 依赖于每个相的电导率, 具体表达式如下:

$$a_{\pm} = -c = \frac{|\sigma_2|^2 - |\sigma_1|^2 \pm \sqrt{C}}{2(\sigma_{1t} - \sigma_{2t})}, b'_{\pm} = \frac{|\sigma_1|^2 - |\sigma_2|^2 \pm \sqrt{C}}{2(\sigma_{1t} - \sigma_{2t})} \quad (\text{A.31})$$

$$C = [(\sigma_{1t} - \sigma_{2t})^2 + (\sigma_{1d} - \sigma_{2d})^2][(\sigma_{1t} - \sigma_{2t})^2 + (\sigma_{1d} + \sigma_{2d})^2] \quad (\text{A.32})$$

其中 $|\sigma_i|^2 = \sigma_{id}^2 - \sigma_{it}^2$ 。所以等式A.28~A.31就是两相系统有无磁场电导率的转换式。

下面就可以应用这些等式求解包含两相系统的磁电阻和霍尔电阻随磁场的变化行为。对于两相系统, 在没有磁场的情况下电导率满足:

$$\sigma_e(\{\sigma\}, \{x\}) = \sqrt{\langle \sigma \rangle / \langle \sigma^{-1} \rangle} = \sqrt{\sigma_1 \sigma_2} \left( \frac{x_1 \sigma_1 + x_2 \sigma_2}{x_1 \sigma_2 + x_2 \sigma_1} \right) \quad (\text{A.33})$$

所以等效(conformal)电导率为:

$$\sigma'_e(\{\sigma\}, \{x\}) = c \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_{a1}} \frac{\sigma_2}{\sigma_{a2}} \right)^{1/2} \left( \frac{x_1 \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_{a1}} \right) + x_2 \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_{a2}} \right)}{x_1 \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_{a2}} \right) + x_2 \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_{a1}} \right)} \right)^{1/2} \quad (\text{A.34})$$

其中 $\sigma_{ai} = a + \sigma_{it}$ 。将等式A.33中的实部和虚部分别代入等式A.29可得纵向电导率表达式为:

$$\sigma_{ed}(\{\sigma\}, \{x\}) = (a - b/a) \frac{\left( \frac{\sigma_1}{\sigma_{a1}} \frac{\sigma_2}{\sigma_{a2}} \right)^{1/2} \left( \frac{x_1 \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_{a1}} \right) + x_2 \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_{a2}} \right)}{x_1 \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_{a2}} \right) + x_2 \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_{a1}} \right)} \right)^{1/2}}{1 + \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_{a1}} \frac{\sigma_2}{\sigma_{a2}} \right)^{1/2} \left( \frac{x_1 \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_{a1}} \right) + x_2 \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_{a2}} \right)}{x_1 \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_{a2}} \right) + x_2 \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_{a1}} \right)} \right)} \quad (\text{A.35})$$

将等式A.33中的实部和虚部分别代入等式A.30可得横向电导率表达式为:

$$\sigma_{et}(\{\sigma\}, \{x\}) = a \frac{-b/a^2 + \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_{a1}} \frac{\sigma_2}{\sigma_{a2}} \right) \left( \frac{x_1 \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_{a1}} \right) + x_2 \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_{a2}} \right)}{x_1 \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_{a2}} \right) + x_2 \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_{a1}} \right)} \right)}{1 + \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_{a1}} \frac{\sigma_2}{\sigma_{a2}} \right)^{1/2} \left( \frac{x_1 \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_{a1}} \right) + x_2 \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_{a2}} \right)}{x_1 \left( \frac{\sigma_2}{\sigma_{a2}} \right) + x_2 \left( \frac{\sigma_1}{\sigma_{a1}} \right)} \right)} \quad (\text{A.36})$$

在电子型铜氧化物中，由于系统存在导电纳米条纹网格，因此包含导电的条纹和绝缘的(静态或者动态的)反铁磁区。反铁磁区内载流子的有效质量远远大于导电纳米条纹内载流子的有效质量： $m_{AFM}^* \gg m_{CNF}^*$ ，而反铁磁区内载流子的弛豫时间远远小于导电纳米条纹内载流子的弛豫时间： $\tau_{AFM} \ll \tau_{CNF}$ 。在被掺杂的半导体其纵向和横向电导率的表达式分别为：

$$\sigma_{xx} = \frac{ne^2}{m^*} \left\langle \frac{\tau}{1 + (\gamma\tau B)^2} \right\rangle \quad (\text{A.37})$$

$$\sigma_{xy} = \frac{ne^2}{m^*} (\gamma B) \left\langle \frac{\tau}{1 + (\gamma\tau B)^2} \right\rangle \quad (\text{A.38})$$

其中 $m^*$ 为电子有效质量， $\tau$ 为电子的弛豫时间， $\gamma = e/m^*c$ ， $e$ 为电子电荷， $c$ 为光速。令 $\beta = \gamma\tau B$ ，则相对于导电纳米网格区域，反铁磁区域载流子的 $\beta$ 就是一个小量( $\beta_{AFM} \ll \beta_{CNF}$ )，因此对于反铁磁区域，可以对等式A.37和A.38以 $\beta_{AFM}$ 进行泰勒展开，取低阶项可得：

$$\sigma_{xx} = \frac{ne^2 \langle \tau \rangle}{m^*} - \frac{ne^2 \gamma^2 B^2 \langle \tau^3 \rangle}{m^*} \quad (\text{A.39})$$

$$\sigma_{xy} = \frac{ne^2 \gamma B \langle \tau^2 \rangle}{m^*} - \frac{ne^2 \gamma^3 B^3 \langle \tau^3 \rangle}{m^*} \quad (\text{A.40})$$

其中 $\sigma_{AFM} = \frac{ne^2 \langle \tau \rangle}{m^*} = \sigma_{d1}$ ， $\sigma_{t1} = s_{t1} B - s'_{t1} B^3$ ，且 $s_{t1} = \frac{ne^2 \gamma \langle \tau^2 \rangle}{m^*}$ ， $s'_{t1} = \frac{ne^2 \gamma^3 \langle \tau^3 \rangle}{m^*}$ 。

对于导电纳米条纹区域，由于其载流子的弛豫时间很长，因此可以认为 $\langle \tau \rangle \approx \tau$ 和 $\langle \tau^2 \rangle \approx \tau^2$ 。因此纵向和横向电导率为：

$$\sigma_{xx} = \frac{ne^2}{m^*} \frac{\tau}{1 + (\gamma\tau B)^2} = \frac{\sigma_{CNF}}{1 + \beta_{CNF}^2} \quad (\text{A.41})$$

$$\sigma_{xy} = \frac{ne^2}{m^*} (\gamma B) \frac{\tau}{1 + (\gamma\tau B)^2} = \frac{\sigma_{CNF} \beta_{CNF}}{1 + \beta_{CNF}^2} \quad (\text{A.42})$$

将等式A.39~A.42代入等式A.35和A.36即可得出系统的纵向和横向电导率随磁场的变化。



## 参考文献

- [1] A. P. Drozdov, E. M. I., I. A. Troyan, V. Ksenofontov, S. I. Shylin. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature* **525**, 73–76 (2015).
- [2] J. G. Bednorz, K. A. Müller. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B* **64**, 189–193 (1986).
- [3] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono. Iron-based layered superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0.05-0.12$ ) with  $T_c = 26$  K. *J. American Chem. Soc.* **130**, 3296–3297 (2008).
- [4] 图片来源于百度图片搜索: <http://www.wanzhou.tv/news/96f7milc620140123c6n394034216.html> .
- [5] J. R. Gavaler. Superconductivity in NbGe films above 22 K. *Appl. Phys. Lett.* **23**, 480 (1973).
- [6] C. Buzea, K. Robbie. Assembling the puzzle of superconducting elements: a review. *Supercond. Sci. and Technol.* **18**, R1 (2005).
- [7] J. F. Schooley, W. R. Hosler, M. L. Cohen. Superconductivity in semiconducting  $\text{SrTiO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.* **12**, 474–475 (1964).
- [8] D. Johnston, H. Prakash, W. Zachariasen, R. Viswanathan. High temperature superconductivity in the Li-Ti-O ternary system. *Mater. Res. Bull.* **8**, 777 – 784 (1973).
- [9] R. J. Cava, *et al.* Superconductivity near 30 K without copper: the  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{BiO}_3$  perovskite. *Nature* **332**, 814–816 (1988).
- [10] R. De Voe, *et al.* Measurement of the Muonium Hfs Splitting and of the Muon Moment by "Double Resonance," and a New Value of  $\alpha$ . *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1779–1783 (1970).



- [11] F. Steglich, *et al.* Superconductivity in the presence of strong pauli paramagnetism:  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ . *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892–1896 (1979).
- [12] G. R. Stewart. Heavy-fermion systems. *Rev. Mod. Phys.* **56**, 755–787 (1984).
- [13] 图片来源于维基百科: <http://zh.wikipedia.org/wiki/超导材料>.
- [14] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard. Superconductivity in a synthetic organic conductor  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ . *J. Phys. Lett.* **41**, L95–L98 (1980).
- [15] R.-S. Wang, G. Yun, Z.-B. Huang, X.-J. Chen. Superconductivity above 120 kelvin in a chain link molecule. *arXiv* 1703.06641 (2017).
- [16] C. W. CHU, P. H. HOR, R. L. MENG, L. GAO, Z. J. HUANG. Superconductivity at 52.5 K in the Lanthanum-Barium-Copper-Oxide System. *Science* **235**, 567–569 (1987).
- [17] 袁洁. 电子型高温超导体薄膜及其相关氧化物p-n结的研究. 中科院博士学位论文 (2007).
- [18] 金魁. 电子型高温超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜运输特性的研究. 中科院博士学位论文 (2008).
- [19] M. K. Wu, *et al.* Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908–910 (1987).
- [20] 赵忠贤, 陈立泉, 崔长庚, 黄玉珍, 刘金湘, 陈庚华, 李山林, 郭树全, 何业治. Ba-Y-Cu氧化物液氮温区的超导电性. *科学通报* **32**, 412–414 (1987).
- [21] A. Schilling, M. Cantoni, G. J. D., H. R. Ott. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Nature* **363**, 56–58 (1993).

- 
- [22] L. Gao, *et al.* Superconductivity up to 164 K in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$  ( $m=1, 2,$  and  $3$ ) under quasihydrostatic pressures. *Phys. Rev. B* **50**, 4260–4263 (1994).
- [23] Y. Tokura, H. Takagi, S. Uchida. A superconducting copper oxide compound with electrons as the charge carriers. *Nature* **337**, 345–347 (1989).
- [24] M. Azuma, Z. Hiroi, Y. Takano, Y. Takeda. Superconductivity at 110 K in the infinite-layer compound  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-y}\text{CuO}_2$ . *Nature* **356**, 775–776 (1992).
- [25] Z.-A. Ren, *et al.* Superconductivity at 55K in iron-based F-doped layered quaternary compound  $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ . *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2215 (2008).
- [26] Q.-Y. Wang, *et al.* Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on  $\text{SrTiO}_3$ . *Chin. Phys. Lett.* **29**, 037402 (2012).
- [27] J.-F. Ge, *et al.* Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped  $\text{SrTiO}_3$ . *Nature Mater.* **14**, 285–289 (2015).
- [28] R. E. Schaak, T. Klimczuk, M. L. Foo, R. J. Cava. Superconductivity phase diagram of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ . *Nature* **424**, 527–529 (2003).
- [29] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature* **410**, 63–64 (2001).
- [30] J.-G. Cheng, *et al.* Pressure induced superconductivity on the border of magnetic order in MnP. *Phys. Rev. Lett.* **114**, 117001 (2015).
- [31] J.-K. Bao, *et al.* Superconductivity in quasi-one-dimensional  $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{As}_3$  with significant electron correlations. *Phys. Rev. X* **5**, 011013 (2015).
- [32] 张裕恒. 超导物理 (中国科学技术大学出版社, 合肥, 2008).
- [33] L. N. Cooper. Bound electron pairs in a degenerate fermi gas. *Phys. Rev.* **104**, 1189–1190 (1956).

- [34] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.* **108**, 1175–1204 (1957).
- [35] B. D. Josephson. Possible new effect in superconductivity tunnelling. *Phys. Lett.* **1**, 251–253 (1962).
- [36] P. W. Anderson. The resonating valence bond state in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . *Science* **235**, 1196–1198 (1987).
- [37] P. A. Lee, N. Nagaosa, X.-G. Wen. Doping a mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Rev. Mod. Phys.* **78**, 17–85 (2006).
- [38] V. Aji, C. M. Varma. Spin order accompanying loop-current order in cuprate superconductors. *Phys. Rev. B* **75**, 224511 (2007).
- [39] S. Sachdev. Colloquium:order and quantum phase transitions in the cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 913–932 (2003).
- [40] D. J. Scalapino. A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1383–1417 (2012).
- [41] J. R. Schrieffer, X.-G. Wen, S.-C. Zhang. Spin-bag mechanism of high-temperature superconductivity. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 944–947 (1988).
- [42] C. Wu, J.-p. Hu, S.-c. Zhang. Exact  $\text{SO}(5)$  symmetry in the spin-3/2 fermionic system. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 186402 (2003).
- [43] J. Orenstein, A. J. Millis. Advances in the physics of high-temperature superconductivity. *Science* **288**, 468–474 (2000).
- [44] 闻海虎. 超导科学研究现状和展望 (科学出版社, 北京, 2006).
- [45] B. Keimer, S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida, J. Zaanen. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature* **518**, 179–186 (2015).
- [46] N. P. Armitage, P. Fournier, R. L. Greene. Progress and perspectives on electron-doped cuprates. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2421–2487 (2010).

- 
- [47] T. J. Witt. Accurate determination of  $\frac{2e}{h}$  in Y-Ba-Cu-O Josephson junctions. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1423–1426 (1988).
- [48] P. L. Gammel, P. A. Polakos, C. E. Rice, L. R. Harriott, D. J. Bishop. Little-parks oscillations of  $T_c$  in patterned microstructures of the oxide superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ : Experimental limits on fractional-statistics-particle theories. *Phys. Rev. B* **41**, 2593–2596 (1990).
- [49] J. C. Campuzano, *et al.* Direct observation of particle-hole mixing in the superconducting state by angle-resolved photoemission. *Phys. Rev. B* **53**, R14737–R14740 (1996).
- [50] M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, Z. Fisk. Spin susceptibility in superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  from  $^{63}\text{Cu}$  knight shift. *Phys. Rev. B* **39**, 7371–7374 (1989).
- [51] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, R. Liang, K. Zhang. Precision measurements of the temperature dependence of  $\lambda$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ : Strong evidence for nodes in the gap function. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3999–4002 (1993).
- [52] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley. Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 969–1016 (2000).
- [53] D. A. Wright, *et al.* Low-temperature specific heat of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $0 \leq \delta \leq 0.2$ : Evidence for  $d$ -wave pairing. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1550–1553 (1999).
- [54] M. Sutherland, *et al.* Thermal conductivity across the phase diagram of cuprates: Low-energy quasiparticles and doping dependence of the superconducting gap. *Phys. Rev. B* **67**, 174520 (2003).
- [55] A. Damascelli, Z. Hussain, Z.-X. Shen. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473–541 (2003).

- [56] W. W. Warren, *et al.* Cu spin dynamics and superconducting precursor effects in planes above  $T_c$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$ . *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1193–1196 (1989).
- [57] H. Alloul, T. Ohno, P. Mendels.  $^{89}\text{Y}$  NMR evidence for a fermi-liquid behavior in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1700–1703 (1989).
- [58] B. Bucher, P. Steiner, J. Karpinski, E. Kaldis, P. Wachter. Influence of the spin gap on the normal state transport in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2012–2015 (1993).
- [59] T. Ito, K. Takenaka, S. Uchida. Systematic deviation from T-linear behavior in the in-plane resistivity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ : Evidence for dominant spin scattering. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3995–3998 (1993).
- [60] C. C. Homes, T. Timusk, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy. Optical conductivity of c axis oriented  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.70}$ : Evidence for a pseudogap. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1645–1648 (1993).
- [61] D. S. Marshall, *et al.* Unconventional electronic structure evolution with hole doping in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ : Angle-resolved photoemission results. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 4841–4844 (1996).
- [62] H. Ding, *et al.* Spectroscopic evidence for a pseudogap in the normal state of underdoped high- $T_c$  superconductors. *Nature* **382**, 51–54 (1996).
- [63] A. G. Loeser, *et al.* Excitation gap in the normal state of underdoped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . *Science* **273**, 325–329 (1996).
- [64] V. J. Emery, S. A. Kivelson. Importance of phase fluctuations in superconductors with small superfluid density. *Nature* **374**, 434–437 (1995).
- [65] J. Corson, R. Mallozzi, J. N. Orenstein, J. and Eckstein, I. Bozovic. Vanishing of phase coherence in underdoped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . *Nature* **398**, 221–223 (1999).

- 
- [66] M. R. Norman, D. Pines, C. Kallin. The pseudogap: friend or foe of high  $T_c$ ? *Adv. Phys.* **54**, 715–733 (2007).
- [67] K. Tanaka, *et al.* Distinct fermi-momentum-dependent energy gaps in deeply underdoped Bi-2212. *Science* **314**, 1910–1913 (2006).
- [68] T. Kondo, T. Takeuchi, A. Kaminski, S. Tsuda, S. Shin. Evidence for two energy scales in the superconducting state of optimally doped  $(\text{Bi, Pb})_2(\text{Sr, La})_2\text{CuO}_{6+\delta}$ . *Phys. Rev. Lett.* **98**, 267004 (2007).
- [69] K. Terashima, *et al.* Anomalous momentum dependence of the superconducting coherence peak and its relation to the pseudogap of  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.* **99**, 017003 (2007).
- [70] K. M. Shen, *et al.* Nodal quasiparticles and antinodal charge ordering in  $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ . *Science* **307**, 901–904 (2005).
- [71] M. Platé, *et al.* Fermi surface and quasiparticle excitations of overdoped  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ . *Phys. Rev. Lett.* **95**, 077001 (2005).
- [72] N. Harrison, S. E. Sebastian. Protected nodal electron pocket from multiple- $\mathbf{Q}$  ordering in underdoped high temperature superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 226402 (2011).
- [73] A. Allais, D. Chowdhury, S. Sachdev. Connecting high-field quantum oscillations to zero-field electron spectral functions in the underdoped cuprates. *Nature Commun.* **5**, 5771 (2014).
- [74] H. F. Fong, *et al.* Spin susceptibility in underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . *Phys. Rev. B* **61**, 14773–14786 (2000).
- [75] P. Dai, H. A. Mook, R. D. Hunt, F. Doğan. Evolution of the resonance and incommensurate spin fluctuations in superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . *Phys. Rev. B* **63**, 054525 (2001).
- [76] T. Wu, *et al.* Magnetic-field-induced charge-stripe order in the high-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Nature* **477**, 191–194 (2011).

- [77] J. M. Tranquada, B. J. Sternlied, J. D. Axe, Y. Nakamura, S. Uchida. Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors. *Nature* **375**, 561–563 (1995).
- [78] R. Daou, *et al.* Broken rotational symmetry in the pseudogap phase of a high- $T_c$  superconductor. *Nature* **463**, 519–522 (2010).
- [79] S. Badoux, *et al.* Change of carrier density at the pseudogap critical point of a cuprate superconductor. *Nature* **531**, 210–214 (2015).
- [80] S. Badoux, *et al.* Quantum oscillations and the fermi surface in an underdoped high- $T_c$  superconductor. *Nature* **447**, 565 (2007).
- [81] S. E. Sebastian, *et al.* A multi-component fermi surface in the vortex state of an underdoped high- $T_c$  superconductor. *Nature* **454**, 200–203 (2008).
- [82] S. E. Sebastian, *et al.* Fermi-liquid behavior in an underdoped high- $T_c$  superconductor. *Phys. Rev. B* **81**, 140505 (2010).
- [83] S. E. Sebastian, C. Proust. Quantum oscillations in hole-doped cuprates. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **6**, 411–430 (2015).
- [84] S. Blanco-Canosa, *et al.* Resonant x-ray scattering study of charge-density wave correlations in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . *Phys. Rev. B* **90**, 054513 (2014).
- [85] E. H. da Silva Neto, *et al.* Ubiquitous interplay between charge ordering and high-temperature superconductivity in cuprates. *Science* **343**, 393–396 (2014).
- [86] E. Fradkin, S. A. Kivelson, J. M. Tranquada. Colloquium: Theory of intertwined orders in high temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **87**, 457–482 (2015).
- [87] S. Tajima, T. Noda, H. Eisaki, S. Uchida.  $c$ -axis optical response in the static stripe ordered phase of the cuprates. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 500–503 (2001).



- 
- [88] Q. Li, M. Hücker, G. D. Gu, A. M. Tsvelik, J. M. Tranquada. Two-dimensional superconducting fluctuations in stripe-ordered  $\text{La}_{1.875}\text{Ba}_{0.125}\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.* **99**, 067001 (2007).
- [89] R. Comin, *et al.* Charge order driven by fermi-arc instability in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ . *Science* **343**, 390–392 (2014).
- [90] G. Ghiringhelli, *et al.* Long-range incommensurate charge fluctuations in  $(\text{Y}, \text{Nd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . *Science* **337**, 821–825 (2012).
- [91] J. Chang, *et al.* Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ . *Nature Phys.* **8**, 871 (2012).
- [92] B. Vignolle, *et al.* Quantum oscillations in an overdoped high- $T_c$  superconductor. *Nature* **455**, 952 (2008).
- [93] A. J. Achkar, *et al.* Distinct charge orders in the planes and chains of ortho-iii-ordered  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  superconductors identified by resonant elastic X-ray scattering. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 167001 (2012).
- [94] E. Blackburn, *et al.* X-ray diffraction observations of a charge-density-wave order in superconducting ortho-ii  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.54}$  single crystals in zero magnetic field. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 137004 (2013).
- [95] S. E. Sebastian, *et al.* Normal-state nodal electronic structure in underdoped high- $T_c$  copper oxides. *Nature* **511**, 61–64 (2014).
- [96] D. LeBoeuf, *et al.* Electron pockets in the fermi surface of hole-doped high- $T_c$  superconductors. *Nature* **450**, 533–536 (2007).
- [97] L. Nie, G. Tarjus, A. Kivelson. Quenched disorder and vestigial nematicity in the pseudogap regime of the cuprates. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111**, 7980 (2014).
- [98] Y. Dagan, R. L. Greene. Fermi surface reconstruction in the electron-doped cuprate  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . *arXiv* 1612.01703 (2016).

- [99] H. Matsui, *et al.* Evolution of the pseudogap across the magnet-superconductor phase boundary of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B* **75**, 224514 (2007).
- [100] J. L. Tallon, G. V. M. Williams, M. P. Staines, C. Bernhard. Energy and length scales in the superconducting phase diagram for HTSC cuprates. *Physica C* **235-240**, 1821–1822 (1994).
- [101] L. Taillefer. Scattering and pairing in cuprate superconductors. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **1**, 51–70 (2010).
- [102] I. M. Vishik, *et al.* Phase competition in trisected superconducting dome. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109**, 18332 (2012).
- [103] B. J. Ramshaw, *et al.* Quasiparticle mass enhancement approaching optimal doping in a high- $T_c$  superconductor. *Science* **348**, 317–320 (2015).
- [104] J. W. Loram, K. A. Mirza, J. R. Cooper, W. Y. Liang. Electronic specific heat of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  from 1.8 to 300 K. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1740–1743 (1993).
- [105] C. Panagopoulos, *et al.* Evidence for a generic quantum transition in high- $T_c$  cuprates. *Phys. Rev. B* **66**, 064501 (2002).
- [106] S. Sebastian, *et al.* Metal-insulator quantum critical point beneath the high  $T_c$  superconducting dome. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107**, 6175 (2010).
- [107] M. Hücker, *et al.* Competing charge, spin, and superconducting orders in underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Phys. Rev. B* **90**, 054514 (2014).
- [108] R. A. Cooper, *et al.* Anomalous criticality in the electrical resistivity of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Science* **323**, 603–607 (2009).
- [109] K. Jin, N. P. Butch, K. Kirshenbaum, J. Paglione, R. L. Greene. Link between spin fluctuations and electron pairing in copper oxide superconductors. *Nature* **476**, 73 (2011).

- 
- [110] Y.-L. Jia, *et al.* A brief analysis of annealing process for electron-doped cuprate superconductors. *Acta Physica Sinica* **64**, 0217402 (2015).
- [111] J. Yuan, *et al.* Research trends in electron-doped cuprate superconductors. *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **58**, 107401 (2015).
- [112] D. H. Wu, *et al.* Temperature dependence of penetration depth and surface resistance of  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.* **70**, 85–88 (1993).
- [113] L. Alff, *et al.* Anomalous low temperature behavior of superconducting  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ . *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2644–2647 (1999).
- [114] S. Kashiwaya, *et al.* Tunneling spectroscopy of superconducting  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ . *Phys. Rev. B* **57**, 8680–8686 (1998).
- [115] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley. Phase-sensitive evidence for  $d$ -wave pairing symmetry in electron-doped cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 182–185 (2000).
- [116] N. P. Armitage, *et al.* Superconducting gap anisotropy in  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ : Results from photoemission. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1126–1129 (2001).
- [117] H. Matsui, *et al.* Direct observation of a nonmonotonic  $d_{x^2-y^2}$ -wave superconducting gap in the electron-doped high- $T_c$  superconductor  $\text{Pr}_{0.89}\text{LaCe}_{0.11}\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.* **95**, 017003 (2005).
- [118] A. Biswas, *et al.* Evidence of a  $d$ - to  $s$ -wave pairing symmetry transition in the electron-doped cuprate superconductor  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.* **88**, 207004 (2002).
- [119] J. A. Skinta, M.-S. Kim, T. R. Lemberger, T. Greibe, M. Naito. Evidence for a transition in the pairing symmetry of the electron-doped cuprates  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$  and  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ . *Phys. Rev. Lett.* **88**, 207005 (2002).
- [120] G. Blumberg, *et al.* Nonmonotonic  $d_{x^2-y^2}$  superconducting order parameter in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.* **88**, 107002 (2002).

- [121] K. Yamada, *et al.* Commensurate spin dynamics in the superconducting state of an electron-doped cuprate superconductor. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 137004 (2003).
- [122] T. Ueguji, K. Kurahashi, M. Fujita, M. Matsuda, K. Yamada. Electron-doping effect on magnetic order and superconductivity in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  single crystals. *Physica C* **378-381**, 273–277 (2002).
- [123] E. M. Motoyama, *et al.* Spin correlations in the electron-doped high-transition-temperature superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ . *Nature* **445**, 186–189 (2007).
- [124] S. D. Wilson, *et al.* Evolution of low-energy spin dynamics in the electron-doped high-transition-temperature superconductor  $\text{Pr}_{0.88}\text{LaCe}_{0.12}\text{CuO}_{4-\delta}$ . *Phys. Rev. B* **74**, 144514 (2006).
- [125] W. Yu, J. S. Higgins, P. Bach, R. L. Greene. Transport evidence of a magnetic quantum phase transition in electron-doped high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B* **76**, 020503 (2007).
- [126] H. Saadaoui, *et al.* The phase diagram of electron-doped  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ . *Nature Commun.* **6**, 6041 (2015).
- [127] Y. Dagan, M. M. Qazilbash, C. P. Hill, V. N. Kulkarni, R. L. Greene. Evidence for a quantum phase transition in  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  from transport measurements. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 167001 (2004).
- [128] P. Fournier, *et al.* Insulator-metal crossover near optimal doping in  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  : Anomalous normal-state low temperature resistivity. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4720–4723 (1998).
- [129] P. Li, K. Behnia, R. L. Greene. Evidence for a quantum phase transition in electron-doped  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  from thermopower measurements. *Phys. Rev. B* **75**, 020506 (2007).

- 
- [130] K. Jin, X. H. Zhang, P. Bach, R. L. Greene. Evidence for antiferromagnetic order in  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  from angular magnetoresistance measurements. *Phys. Rev. B* **80**, 012501 (2009).
- [131] M. Fujita, M. Matsuda, S. H. Lee, M. Nakagawa, K. Yamada. Low-energy spin fluctuations in the ground states of electron-doped  $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107003 (2008).
- [132] N. P. Armitage, *et al.* Anomalous electronic structure and pseudogap effects in  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.* **87**, 147003 (2001).
- [133] N. P. Armitage, *et al.* Doping dependence of an  $n$ -type cuprate superconductor investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 257001 (2002).
- [134] T. Helm, *et al.* Evolution of the fermi surface of the electron-doped high-temperature superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  revealed by shubnikov-de haas oscillations. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 157002 (2009).
- [135] T. Helm, *et al.* Correlation between fermi surface transformations and superconductivity in the electron-doped high- $T_c$  superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B* **92**, 094501 (2015).
- [136] N. P. Breznay, *et al.* Shubnikov-de haas quantum oscillations reveal a reconstructed fermi surface near optimal doping in a thin film of the cuprate superconductor  $\text{Pr}_{1.86}\text{Ce}_{0.14}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ . *Phys. Rev. B* **94**, 104514 (2016).
- [137] T. Helm, *et al.* Magnetic breakdown in the electron-doped cuprate superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ : The reconstructed fermi surface survives in the strongly overdoped regime. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 247002 (2010).
- [138] J. Lin, A. J. Millis. Theory of low-temperature hall effect in electron-doped cuprates. *Phys. Rev. B* **72**, 214506 (2005).
- [139] M. Horio, *et al.* Suppression of the antiferromagnetic pseudogap in the electron-doped high-temperature superconductor by protect annealing. *Nature Commun.* **7**, 10567 (2016).

- [140] E. Silva Neta, *et al.* Charge ordering in the electron-doped superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . *Science* **347**, 282 (2015).
- [141] E. H. da Silva Neto, *et al.* Doping dependent charge order correlations in electron-doped cuprates. *arXiv* 1607.06094 (2016).
- [142] N. P. Butch, K. Jin, K. Kirshenbaum, R. L. Greene, J. Paglione. Quantum critical scaling at the edge of fermi liquid stability in a cuprate superconductor. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109**, 8440 (2012).
- [143] A. Manthiram, J. B. Goodenough. Thermal-expansion mismatch and intergrowth types in the system  $\text{La}_{2-y}\text{NdCuO}_4$ . *J. Solid State Chem.* **92**, 231 (1991).
- [144] A. Manthiram, J. B. Goodenough. Crystal-chemistry of the  $\text{La}_{2-y}\text{LnCuO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ). *J. Solid State Chem.* **87**, 402 (1990).
- [145] E. Takayama-Muromachi, Y. Uchida, K. Kata. Electron-doped system  $(\text{La}, \text{Nd}, \text{Ce})_2\text{CuO}_4$  and preparation of T'-type  $(\text{La}, \text{Ln})\text{CuO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Y}$ ). *Physica C* **165**, 147–151 (1990).
- [146] T. Yamada, T. Kinoshita, H. Shibata. Synthesis of superconducting T'- $(\text{La}_{1-x}, \text{Ce}_x)_2\text{CuO}_4$ . *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L168–L169 (1994).
- [147] K. Oka, H. Shibata, S. Kashiwaya, H. Eisaki. Crystal growth of  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . *Physica C* **388**, 389–390 (2003).
- [148] M. Naito, M. Hepp. Superconducting T'- $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  films grown by molecular beam epitaxy. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, L485–L487 (2003).
- [149] A. Sawa, M. Kawasaki, H. Takagi, Y. Tokura. Electron-doped superconductor  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  : preparation of thin films and modified doping range for superconductivity. *Phys. Rev. B* **66**, 014531 (2002).
- [150] Y. Krockenberger, *et al.* Emrging superconductivity hidden beneath charge-transfer insulators. *Sci. Rep.* **3**, 2235 (2013).

- 
- [151] 图片来源: <http://adnano-chs.weebly.com/3418033180277853121525216264153161620171.html> .
- [152] 图片来源: <http://www.pascal-co-ltd.co.jp/solutions/index.html> .
- [153] Y.-L. Wang, *et al.* Annealing effect on the electron-doped superconductor  $\text{Pr}_{0.88}\text{LaCe}_{0.12}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ . *Phys. Rev. B* **80**, 094513 (2009).
- [154] H. J. Kang, *et al.* Microscopic annealing process and its impact on superconductivity in T'-structure electron-doped copper oxides. *Nature Mater.* **6**, 224–229 (2007).
- [155] X. Q. Xu, S. N. Mao, W. Jiang, J. L. Peng, R. L. Greene. Oxygen dependence of the transport properties of  $\text{Nd}_{1.78}\text{Ce}_{0.22}\text{CuO}_{4-\delta}$ . *Phys. Rev. B* **53**, 871–875 (1996).
- [156] P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, J. L. Peng, R. L. Greene. Evidence of apical oxygen in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_y$  determined by single-crystal neutron diffraction. *Phys. Rev. B* **49**, 15322–15326 (1994).
- [157] A. J. Schultz, J. D. Jorgensen, J. L. Peng, R. L. Greene. Single-crystal neutron-diffraction structures of reduced and oxygenated  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_y$ . *Phys. Rev. B* **53**, 5157–5159 (1996).
- [158] C. R. Rotundu, *et al.* High-pressure effects on single crystals of electron-doped  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B* **87**, 024506 (2013).
- [159] G. Riou, *et al.*  $\text{Pr}^{3+}$  crystal-field excitation study of apical oxygen and reduction processes in  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ . *Phys. Rev. B* **69**, 024511 (2004).
- [160] X. Zhang, *et al.* Transport anomalies and quantum criticality in electron-doped cuprate superconductors. *Physica C* **525-526**, 018 (2016).
- [161] T. W. Jing, N. P. Ong, T. V. Ramakrishnan, J. M. Tarascon, K. Retschnig. Anomalous enhancement of the electron dephasing rate from magnetoresistance data in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ . *Phys. Rev. Lett.* **67**, 761–764 (1991).



- [162] N. W. Preyer, M. A. Kastner, C. Y. Chen, R. J. Birgeneau, Y. Hidaka. Isotropic negative magnetoresistance in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+y}$ . *Phys. Rev. B* **44**, 407–410 (1991).
- [163] P. Fournier, *et al.* Anomalous saturation of the phase coherence length in underdoped  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  thin films. *Phys. Rev. B* **62**, R11993–R11996 (2000).
- [164] T. Sekitani, M. Naito, N. Miura. Kondo effect in underdoped n-type superconductors. *Phys. Rev. B* **67**, 174503 (2003).
- [165] S. Finkelman, *et al.* Resistivity at low temperatures in electron-doped cuprate superconductors. *Phys. Rev. B* **82**, 094508 (2010).
- [166] P. Li, F. F. Balakirev, R. L. Greene. High-field hall resistivity and magnetoresistance of electron-doped  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ . *Phys. Rev. Lett.* **99**, 047003 (2007).
- [167] T. Sekitani, H. Nakagawa, N. Miura, M. Naito. Negative magneto-resistance of the normal state in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  below  $T_c$  and the effect of high magnetic fields. *Physica B* **294**, 358 (2001).
- [168] T. Wu, *et al.* Giant anisotropy of the magnetoresistance and the spin valve effect in antiferromagnetic  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 275226 (2008).
- [169] J. S. Higgins, Y. Dagan, M. C. Barr, B. D. Weaver, R. L. Greene. Role of oxygen in the electron-doped superconducting cuprates. *Phys. Rev. B* **73**, 104510 (2006).
- [170] P. K. Mang, O. P. Vajk, A. Arvanitaki, J. W. Lynn, M. Greven. Spin correlations and magnetic order in nonsuperconducting  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ . *Phys. Rev. Lett.* **93**, 027002 (2004).
- [171] W. Jiang, *et al.* Anomalous transport properties in superconducting  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ . *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1291–1294 (1994).

- 
- [172] Y. Dagan, *et al.* Origin of the anomalous low temperature upturn in the resistivity of the electron-doped cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057005 (2005).
- [173] Y. Dagan, M. M. Qazilbash, R. L. Greene. Tunneling into the normal state of  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.* **94**, 187003 (2005).
- [174] D.-X. Qu, Y. S. Hor, J. Xiong, R. J. Cava, N. P. Ong. Quantum oscillations and hall anomaly of surface states in the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . *Science* **329**, 821 (2010).
- [175] J. Feng, *et al.* Large linear magnetoresistance in dirac semimetal  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  with fermi surfaces close to the dirac points. *Phys. Rev. B* **92**, 081306 (2015).
- [176] P. A. Lee, T. V. Ramakrishnan. Disordered electronic systems. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287–337 (1985).
- [177] A. A. Abrikosov. Quantum magnetoresistance. *Phys. Rev. B* **58**, 2788–2794 (1998).
- [178] M. M. Parish, P. B. Littlewood. Non-saturating magnetoresistance in heavily disordered semiconductors. *Nature* **426**, 162 (2003).
- [179] M. Fratini, *et al.* Scale-free structural organization of oxygen interstitials in  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$ . *Nature* **466**, 841–844 (2010).
- [180] K. Jin, B. Y. Zhu, B. X. Wu, L. J. Gao, B. R. Zhao. Low-temperature hall effect in electron-doped superconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  thin films. *Phys. Rev. B* **78**, 174521 (2008).
- [181] J. Fenton, A. J. Schofield. Breakdown of weak-field magnetotransport at a metallic quantum critical point. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247201 (2005).
- [182] K. Jin, *et al.* Normal-state transport in electron-doped  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  thin films in magnetic fields up to 40 Tesla. *Phys. Rev. B* **77**, 172503 (2008).

- [183] Y. Li, W. Tabis, G. Yu, N. Barišić, M. Greven. Hidden fermi-liquid charge transport in the antiferromagnetic phase of the electron-doped cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **117**, 197001 (2016).
- [184] M. Z. Cieplak, A. Malinowski, S. Guha, M. Berkowski. Localization and interaction effects in strongly underdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.* **92**, 187003 (2004).
- [185] Y. Onose, Y. Taguchi, K. Ishizaka, Y. Tokura. Doping dependence of pseudogap and related charge dynamics in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. Lett.* **87**, 217001 (2001).
- [186] M. A. Steiner, G. Boebinger, A. Kapitulnik. Possible field-tuned superconductor-insulator transition in high- $T_c$  superconductors: Implications for pairing at high magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 107008 (2005).
- [187] S. Sachdev. Where is the quantum critical point in the cuprate superconductors? *Phys. Status Solidi B* **247**, 537–543 (2010).
- [188] K. Jin, *et al.* Anomalous enhancement of the superconducting transition temperature of electron-doped  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  and  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  cuprate heterostructures. *Phys. Rev. B* **83**, 060511 (2011).
- [189] R. Potyrailo, *et al.* Combinatorial and high-throughput screening of materials libraries: review of state of the art. *ACS Comb. Sci.* **13**, 579–633 (2011).
- [190] I. Takeuchi, *et al.* Identification of novel compositions of ferromagnetic shape-memory alloys using composition spreads. *Nature Mater.* **2**, 180–184 (2003).
- [191] J. J. Hanak. Multiple-sample-concept in materials research -synthesis, compositional analysis and testing of entire multicomponent systems. *J. Mater. Sci.* **5**, 964 (1970).

- 
- [192] X.-D. Xiang, *et al.* Multiple-sample-concept in materials research - synthesis, compositional analysis and testing of entire multicomponent systems. *Science* **268**, 1738 (1995).
- [193] K. Jin, *et al.* Combinatorial search of superconductivity in Fe-B composition spreads. *APL Mater.* **1**, 042101 (2013).
- [194] I. Bozovic, X. He, J. Wu, A. T. Bollinger. Dependence of the critical temperature in overdoped copper oxides on superfluid density. *Nature* **536**, 309–311 (2016).
- [195] J. Wu, A. T. Bollinger, Y. Sun, I. Bozovic. Hall effect in quantum critical charge-cluster glass. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113**, 4284 (2016).
- [196] D. C. Webster, B. J. Chisholm, S. J. Staflien. Mini-review: Combinatorial approaches for the design of novel coating systems. *Biofouling* **23**, 179 (2007).
- [197] M. L. Green, I. Takeuchi, J. R. Hattrick-Simpers. Applications of high throughput (combinatorial) methodologies to electronic, magnetic, optical, and energy-related materials. *J. Appl. Phys.* **113**, 231101 (2013).
- [198] O. Borodin, M. Olguin, C. E. Spear, K. W. Leiter, J. Knap. Towards high throughput screening of electrochemical stability of battery electrolytes. *Nanotechnology* **26**, 354003 (2015).
- [199] R. B. van Dover, L. F. Schneemeyer, R. M. Fleming. Discovery of a useful thin-film dielectric using a composition-spread approach. *Nature* **392**, 162 (1998).
- [200] D. Lederman, *et al.* Detection of new superconductors using phase-spread alloy films. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3677–3679 (1995).
- [201] D. Xiang, X. Combinatorial materials synthesis and screening: An integrated materials chip approach to discovery and optimization of functional materials. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 149 (1999).

- [202] H. Koinuma, H. N. Aiyer, Y. Matsumoto. Combinatorial solid state materials science and technology. *Sci. Tech. Adv. Mater.* **1**, 1 (2000).
- [203] K. S. Chang, *et al.* Exploration of artificial multiferroic thin-film heterostructures using composition spreads. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3091 (2004).
- [204] C. Gao, *et al.* Measurement of the magnetoelectric coefficient using a scanning evanescent microwave microscope. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 153505 (2005).
- [205] C. Gao, *et al.* Quantitative microwave evanescent microscopy of dielectric thin films using a recursive image charge approach. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4647–4649 (2004).
- [206] J. Wu, I. Bozovic. Perspective: Extremely fine tuning of doping enabled by combinatorial molecular-beam epitaxy. *APL Mater.* **3**, 062401 (2015).
- [207] P. Ahmet, Y. Z. Yoo, K. Hasegawa, H. Koinuma, T. Chikyow. Fabrication of three-component composition spread thin film with controlled composition and thickness. *Appl. Phys. A* **79**, 837–839 (2004).
- [208] M. Murakami, *et al.* Tunable multiferroic properties in nanocomposite  $\text{PbTiO}_3\text{CoFe}_2\text{O}_4$  epitaxial thin films. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 112901 (2005).
- [209] Z. H. Barber, M. G. Blamire. High throughput thin film materials science. *Mater. Sci. Tech.* **24**, 757–770 (2013).
- [210] R. Cremer, D. Neuschütz. Development of functional materials by a composition spread approach. *Mater. Res. Soc. Symp. P.* **700**, 75 (2002).
- [211] J. Wang, *et al.* Identification of a blue photoluminescent composite material from a combinatorial library. *Science* **279**, 1712–1714 (1998).
- [212] M. T., H. F. Sakeek, A. Elastal, W. G. Graham, D. G. Walmsley. Absorption and emission-spectra of the YBCO laser plume. *J. Supercond.* **7**, 823 (1994).

- 
- [213] H. M. Christen, S. D. Silliman, K. S. Harshavardhan. Continuous compositional-spread technique based on pulsed-laser deposition and applied to the growth of epitaxial films. *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 2673 (2001).
- [214] A. Marcu, C. Grigoriu, K. Yatsui. Particles interaction with obstacles in a pulsed laser deposition system. *Appl. Surf. Sci.* **248**, 466–469 (2005).
- [215] M. Tachiki, E. Morita, K. Yamada, X. Fang, T. Kobayashi. Advanced pulsed laser deposition method (eclipse angle). *P. Soc. Photo-Opt. Ins.* **175**, 347 (1998).
- [216] M. Dykman, E. Rsshba. The roots of polaron theory. *Physics Today* **68**, 10 (2015).
- [217] F. V. Kusmartsev. Formation of electron strings in narrow band polar semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 530–533 (2000).
- [218] F. V. Kusmartsev. Erratum: Formation of electron strings in narrow band polar semiconductors [Phys. Rev. Lett. 84, 530 (2000)]. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5026–5026 (2000).
- [219] S. A. Kivelson, E. Fradkin, V. J. Emery. Electronic liquid-crystal phases of a doped mott insulator. *Nature* **393**, 550–553 (1998).
- [220] A. Nersesyan, A. Luther, F. V. Kusmartsev. Scaling properties of the 2-chain model. *Phys. Lett. A* **176**, 363–370 (1993).
- [221] F. V. Bulgalagurov, S. and Kusmartsev. Large linear magnetoresistivity in strongly inhomogeneous planar and layed system. *Phys. Lett. A* **342**, 188–195 (1993).





## 个人简历

### 基本情况

于和善，男，山东省济南人，1990年2月出生，已婚，中国科学院物理研究所在读博士研究生。

### 教育状况

2008年9月至2012年6月：山东大学物理系学士，物理学专业；

2012年9月至2017年6月：中国科学院物理研究所硕博连读研究生，凝聚态物理专业。

### 获奖情况

2014年获中国科学院大学三好学生；

2014年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖；

2015年获中国科学院大学三好学生；

2015年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖；

2016年获中国科学院大学三好学生；

2016年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖。

### 联系方式

通讯地址：北京市海淀区中关村南三街8号，中国科学院物理研究所

邮编：100190

E-mail: yuheshan90@163.com



## 发表文章目录

- [1] **Heshan Yu**, Jie Yuan, Beiyi Zhu and Kui Jin. Manipulating composition gradient in cuprate superconducting thin films. Accepted by Sci. China-Phys. Mech. Astron.
- [2] **H. S. Yu**, G. He, Y. L. Jia, X. Zhang, J. Yuan, B. Y. Zhu, A. Kusmartseva, F. V. Kusmartsev and K. Jin. Anomalous in-plane magnetoresistance of electron-doped cuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ . Submitted to Phys. Rev. B.
- [3] **Heshan Yu**, Ge He, Zinquan Lin, Anna F. Kusmartseva, Jie Yuan, Beiyi Zhu, Yi-feng Yang, Tao Xiang, Liang Li, Junfeng Wang, Feodor V. Kusmartsev and Kui Jin. A conducting nano-filament (CNF) network as a precursor to the origin of superconductivity in electron-doped copper oxides. Submitted to Phys. Rev. B.
- [4] Yanli Jia, Ge He, **Heshan Yu**, Wei Hu, Jinan Shi, Zefeng Lin, Jie Yuan, Beiyi Zhu, Kai Liu, Lin Gu, Hong Li and Kui Jin. Crystallographic dependence transport properties and oxygen issue in superconducting  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  thin films. arXiv: 1608.06683
- [5] Xu Zhang, **Heshan Yu**, Ge He, Wei Hu, Jie Yuan, Beiyi Zhu and Kui Jin. Transport anomalies and quantum criticality in electron-doped cuprate superconductors. Physica C **525**, 18 (2016), invited review.
- [6] Jia Yan-Li, Yang Hua, Yuan Jie, **Yu He-Shan**, Feng Zhong-Pei, Xia Hai-Liang, Shi Yu-Jun, He Ge, Hu Wei, Long You-Wen, Zhu Bei-Yi, Jin Kui. Acta Physica Sinica **64**, 0217402 (2015), invited review.
- [7] M. C. Wang, **H. S. Yu**, Y.-F. Yang, S. N. Luo, J. Xiong, K. Jin and J. Qi. Bosonic excitations and electron pairing in an electron-doped cuprate superconductor. Submitted to Nature Mater.

- [8] Minglin Zhao, Jie Lian, Zhaozong Sun, Wenfu Zhang, Mengmeng Li, Ying Wang, **Heshan Yu**, Kui Jin and Xueyuan Hu. *Opt. Mater. Express* **5**,244232 (2015).
- [9] K. Jin, G. He, X. Zhang, S. Maruyama, S. Yasui, R. Suchoski, J. Shin, Y. Jiang, **H. S. Yu**, J. Yuan, L. Shan, F. V. Kusmartsev, R. L. Greene and I. Takeuchi. *Nature Commun.* **6**, 6041 (2015).
- [10] Xavier D.A. Baumans, Joseph Lombardo, Jeremy Brisbois, Gorky Shaw, S. Vyacheslav S. Zharinov, Ge He, **Heshan Yu**, J. Yuan, Beiyi Zhu, Kui Jin, Roman B. G. Kramer, Joris Van de Vondel and Alejandro V. accepted by *Small*.
- [11] 袁洁, 于和善, 金魁, 探针式快速输运测量系统, 实用新型专利, CN 204515049 U.

## 致 谢

值此论文即将完成之际，我首先要感谢我的导师金魁研究员。我的博士学位论文是在导师辛勤指导下完成的，其中的每一个工作都凝聚了导师大量的心血。金老师待人热忱，平易近人，工作积极，对待科研锲而不舍，带领我们从零开始，逐步建立和完善我们的实验室，这种积极乐观的工作态度深深感染着我，让我对未来的科研道路充满期待。而且金老师头脑灵活，知识渊博，对物理问题理解深刻，会有独特创新的想法，每次讨论都让我受益匪浅。金老师对我的教育更是无微不至，从一开始手把手教我做实验，亲自教我绘制实验数据图，到后来引导我分析数据，写文章，一步步的引导我学会如何进行科研工作，同时也注意培养我的独立实验和思考的能力，而且也给我提供很多开会和夏令营的机会，使我在这五年里能够不断进步，提高自己的科研素养和水平。不仅仅是在科研上，在生活上金老师也给我提供了很多建议和帮助，帮我解决很多生活上遇到的问题。教诲如春风，师恩深似海，导师对我的教导和关爱我一定将铭记于心！

我然后要感谢袁洁副主任工程师。袁老师几乎是和我同时来到这个课题组的，一起参与实验室的建设。作为课题组的“大管家”，袁老师对于我的帮助无微不至：在工作上，小到切割基片，焊接电极，大到实验设备维修，袁老师都会亲自给我演示，手把手的交给我。袁老师任劳任怨，无论在什么时候，只要遇到问题，袁老师都会过来帮我解决，同时袁老师待人热情，工作认真仔细，在实验上对我严格要求，帮我养成了很多良好的实验习惯，我的很多实验技巧和经验，特别是薄膜的生长，都是袁老师亲自演示和教导的。在生活上袁老师也给予我很大的帮助，帮我解决了遇到的很多难题。在此，谨向袁老师表示最诚挚的感谢和最崇高的敬意！

同时，我也要感谢朱北沂副研究员和许波老师。感谢朱老师在论文写作方面给予我的帮助，感谢他在我第一次出国时在异国他乡给予我的帮助。感谢许波老师在工作生活的帮助，没有许老师的保障，我的工作不会这么顺利。

感谢超导实验室董晓莉研究员、单磊研究员、罗会仟副研究员和邓辉老师等以及物理所向涛院士、杨义峰研究员、孟子扬研究员、龙有文研究员和金爱子老师等在实验和理论上的帮助，感谢中国科学与技术大学吴涛教授，四川大

学齐静波教授，美国马里兰大学R.L.Greene教授和I.Takeuchi教授，英国拉夫堡大学F.V.Kusmartsev教授，华中科技大学王俊峰教授等在工作上有益讨论和指导。感谢超导实验室公共平台杨立红老师，黄伟文老师，张鹰子老师和贾顺莲老师，极端条件实验室苏少奎老师等在样品测试上的无私帮助。

然后，我要感谢何格、魏鑫健、贾艳丽、胡卫、冯中沛、张旭、石玉君、杨桦、秦明阳、魏忠旭、林泽丰、李栋和江星宇等SC02组每一位师弟师妹，感谢你们在这5年的研究生科研生活给我的帮助。其次，我还要感谢身边的每一位同学。感谢物理所杨润、戴建洪、周龙、龚冬良、黄克强、梁爱基等，四川大学王明聪，英国拉夫堡大学的Anna Kusmartsev，华中科技大学林梓泉等合作和生活中给予我的支持和帮助。感谢我的舍友尹传昊在工作和生活上对我的照顾！

最后，我要感谢我的父母，感谢他们给我创造了最好的教育和生活环境，让我快乐健康的成长；感谢我的爱人许秋楠，与我一起携手走过了大学和研究生九年的时光，与我一起面对这一路走来的风风雨雨，给我无微不至的爱和坚定的支持。

谨以此文献给所有我爱的和爱我的你们！

## 学位论文原创性声明和使用授权说明

### 原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。本论文所参考的其他个人或集体已经发表或撰写的成果、数据和观点等，均已在文中明确注明出处。除此之外，尽我所知，本论文不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文研究成果做出贡献的个人和集体，本人已在文中作了明确的说明并表示谢意。

本人愿意承担由此声明而产生的一切法律责任。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

### 关于学位论文使用授权的声明

本人声明：本人在毕业后发表、使用与本论文直接相关的学术论文或成果时，本人的第一署名单位仍然为中国科学院物理研究所（以下简称为物理所）；本人同意物理所保留并向国家有关部门或机构提交本学位论文的纸质版和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权物理所将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，并可以采用复印、缩印或其它手段保存和汇编本学位论文。

本人特别声明：因\_\_\_\_\_的原因，授权研究所在一年/ 二年/ 三年以后在物理所所内办公平台公开本学位论文电子版。（备注：一般情况下，学位论文电子版应在毕业前在物理所所内办公平台公布。如确因特殊情况，需延迟公布本论文电子版，请如实填写延迟原因。如无特殊情况，请将此段删除。）

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日