



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

## 博士学位论文

电子型铜氧化物及尖晶石钛氧化物超导物性的研究

作者姓名: 胡卫

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

培养单位: 中国科学院物理研究所

2019 年 12 月



**Researches on the superconducting properties of electron-doped  
cuprates and spinel oxide superconductors**

**A dissertation submitted to  
University of Chinese Academy of Sciences  
in partial fulfillment of the requirement  
for the degree of  
Doctor of Philosophy  
in Condensed Matter Physics**

**By**

**Hu Wei**

**Supervisor: Professor Jin Kui**

**Institute of Physics  
Chinese Academy of Sciences**

**December 2019**



## 中国科学院大学

### 研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：

日 期：

## 中国科学院大学

### 学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分內容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日 期：

导师签名：

日 期：



## 摘要

高温超导作为凝聚态物理最核心的领域之一，它的魅力主要表现在两个方面。其一，顾名思义，它的超导转变温度  $T_c$  很高，这一点极大地打开了超导的潜在应用空间。其二，它的电子与电子之间存在着强关联，这一点将高温超导机理与如今凝聚态理论中最核心的领域——强关联物理，紧密地联系起来。

对于高温超导机理的研究，目前主要面临着两个问题。一是当前没有一个合适的描述强关联体系的微观理论。二是高温超导的物性非常复杂多样，同时存在着多种有序态：反铁磁、电荷密度波、向列相等，这使得实验中往往难以只针对它们中的一个进行调节，从而难以很好地定出它们与  $T_c$  之间关系。

因此，在研究高温超导机理的过程中，一方面，我们可以继续发展理论以找到对强关联体系合适的描述，或者发展实验技术手段以实现材料性质的严格调节。

另一方面，我们也可以在其它体系中寻找导致高温超导的线索。众所周知，约翰·巴丁、里奥·库伯和约翰·施里弗在 1957 年建立的 BCS 理论，已经成功地描述了金属、合金和简单化合物等非强关联体系中的超导电性。BCS 理论虽然不能完整地描述高温超导电性，但其中最为核心的电子配对思想依然适用，只是目前我们还没能完全理解高温超导的配对机制。

本文研究的内容主要围绕配对机制展开。第一阶段，我们针对电子型铜氧化物的配对对称性进行了研究。第二阶段则主要集中于研究与高温超导有互补性的尖晶氧化物超导体。以下是本文所取得结果的简介：

I. 我们研究了最佳掺杂电子型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.105$ ) 磁通液态的霍尔电阻变号行为。定性和定量的分析都指出  $\text{La}_{1.895}\text{Ce}_{0.105}\text{CuO}_4$  中电子带和空穴带之间的耦合为弱耦合。而且在完全不考虑耦合的情况下，空穴带的超导转变温度  $T_c$  更高，电子带的上临界场  $H_{c2}$  则更大。这一结果支撑了关于最佳掺杂电子型铜氧化物为双能隙超导的观点：空穴带的配对对称性为 d 波，电子带的配对对称性为 s 波。因此，这一结果也指明了我们在分析最佳掺杂电子型铜氧化物超流密度随温度变化的行为时，需要考虑这一双能隙模型。

II. 我们发现尖晶石氧化物超导体  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  的超导特性，与电子型铜氧化物电子带的非常相似，这表明了  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  的库珀对配对方式也有非常规的特征。通过离子液体电化学调控将  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  的  $T_c$  连续地从~11 K 调至了~14 K 后发现， $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  的  $T_c$  与它的线性电阻密切相关。

III. 我们通过脉冲激光沉积薄膜生长技术，成功地在具有莫特绝缘属性的尖晶石氧化物  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  中压制了轨道序，进而实现了超导。该超导体具有如下特征：零温上临界场超过了泡利极限（Pauli limit）； $T_c$  与 c 轴长度密切相关。这进一步显示了尖晶石氧化物超导体的配对机制可能是非常规的。

相比于铜氧化物超导体，尖晶石氧化物超导体的正常态没有那么复杂，薄膜生长流程也更为简单，适合更多的团队开展研究。

**关键词：**高温超导机理，电子型铜氧化物超导，尖晶石氧化物超导，超导薄膜



## Abstract

As one of the key issues in condensed matter physics, the charm of high temperature superconductors is mainly manifested by two points. One is its high superconducting transition temperature  $T_c$ , which enormously expands the application of superconductors. The other is the strong correlation between its electrons, which closely relates the high- $T_c$  mechanism with the core of condensed matter theory nowadays, i.e. strong-correlated physics.

As for the research of high- $T_c$  mechanism, it now mainly faces two challenges. One is that the strong-correlated system haven't be well described by theory yet. The other is due to the complicated properties of high temperature superconductors, in which abundant orders such as antiferromagnetism, charge density wave and nematic phase have been observed. As a consequence, it is hard for us to regulate one of them without influence the others in experiments. So that, the relations between them and superconductivity can hardly be well determined.

Therefore, during the research of high- $T_c$  mechanism, on one hand, we can pursue theory to well describe the strong-correlated system or develop experimental techniques to regulate the properties of the high temperature superconductors rigidly.

On the other hand, we also can search clues for high- $T_c$  mechanism in other superconducting systems. As we know, BCS theory built by Bardeen, Cooper and Schrieffer in 1957 successfully described the superconductivity of conventional superconductors, such as metal, alloy and simple compound superconductors. Although the BCS theory cannot completely explain the high- $T_c$  mechanism, its core concept that electrons are combined to form cooper pairs can still be used, only the pairing mechanism of high temperature superconductor has not totally been clarified yet.

The main content of my dissertation is to explore key information on pairing symmetry. At the first stage, we have studied the paring symmetry of electron-doped cuprate superconductors. At the second stage, we mainly concentrate our attention on the superconductivity of spinel oxide superconductors,

which are complementary to cuprate superconductors. The main results are summarized below:

I. We have studied the Hall sign reversals of optimally electron-doped  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.105$ ) in the vortex liquid region. Both quantitative and qualitative analyses point to that the superconducting coupling between the electron and hole band is weak. Moreover, in the absence of coupling, the hole band has a higher  $T_c$  at zero field, while the electron band possesses a larger upper critical field  $H_{c2}$  at zero temperature. Such result supports the two-gap model of optimally electron-doped cuprate superconductors: the pairing symmetries of hole and electron band are  $d$  wave and  $s$  wave, respectively. Therefore, it also points out that in optimally electron-doped cuprate superconductors, analyses on temperature dependent superfluid densities should take this two-gap model in account.

II. According to the results of the first stage, we have found that the superconducting properties of spinel oxide superconductor  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  are much similar to those of the electron band in electron-doped cuprate superconductor, indicating the unconventional pairing mechanism of  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ . Furthermore, by tuning the  $T_c$  of  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  from  $\sim 11$  K to  $\sim 14$  K via electrochemical gating of ionic liquid, it is found that the  $T_c$  of  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  is closely related to its linear resistivity behavior.

III. Through pulsed laser deposition technique, we have successfully suppressed the orbital ordering in a spinel oxide  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  with Mottness and obtained superconductivity in it. This superconductor exhibits the following features:  $H_{c2}$  at zero temperature surpasses the Pauli limit;  $T_c$  is positively correlated with the length of  $c$ -axis parameter. Those further indicate that the pairing mechanism of spinel oxide superconductors is unconventional.

Compared to cuprate superconductors, the normal states of spinel oxide superconductors are not so complicated and the growth is relatively simple. Therefore, it is suitable for more groups to carry out extensive study.

**Key words:** high- $T_c$  superconductor, electron-doped cuprate, spinel oxide superconductor, superconducting thin film

## 目 录

摘 要 .....	I
Abstract .....	III
目 录 .....	V
图表目录 .....	IX
第 1 章 引言 .....	1
1.1 超导的研究价值 .....	2
1.2 超导简介 .....	3
1.2.1 超导材料 .....	3
1.2.2 超导机理 .....	13
1.2.3 小结 .....	29
1.3 本文研究问题和结构 .....	29
第 2 章 超导薄膜的生长与作用 .....	31
2.1 薄膜生长技术简介 .....	31
2.1.1 磁控溅射 .....	32
2.1.2 脉冲激光沉积 .....	33
2.1.3 分子束外延 .....	35
2.1.4 小结 .....	36
2.2 超导薄膜的作用 .....	37
2.2.1 合成亚稳相材料 .....	37
2.2.2 电输运测量 .....	38
2.2.3 制备异质结及超晶格 .....	39
2.2.4 小结 .....	48
第 3 章 最佳掺杂电子型铜氧化物双能隙的研究 .....	49
3.1 磁通态霍尔电阻变号的研究背景 .....	49
3.2 最佳掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ( $x=0.105$ ) 薄膜的制备及电输运测量 .....	50
3.3 电输运测量结果及其可重复性 .....	51
3.3.1 霍尔电导率在磁通态随温度和磁场的变号 .....	51
3.3.2 霍尔电阻变号在不同氧含量样品中的可重复性 .....	52

3.4	霍尔电阻变号的分析与讨论 .....	55
3.4.1	基于双能隙的定性分析 .....	55
3.4.2	基于唯像 Ginzburg-Landau 理论的定量拟合 .....	56
3.5	小结 .....	57
3.6	拓展与展望 .....	58
第 4 章	尖晶石氧化物超导 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 中的非常规超导特性 .....	60
4.1	LTO 的研究背景 .....	60
4.1.1	LTO 与电子型铜氧化物电子带的超导相似性 .....	60
4.1.2	LTO 中电子间的关联 .....	61
4.1.3	LTO 中反铁磁自旋涨落和轨道相关态 .....	62
4.1.4	生长氧压对 LTO 薄膜性质的影响 .....	63
4.2	LTO 薄膜的制备、电输运测量及离子液体调控 .....	64
4.3	LTO 的非常规超导特性 .....	65
4.3.1	离子液体调控中 $T_c$ 的变化 .....	65
4.3.2	离子液体调控中轨道相关态和载流子浓度的变化 .....	66
4.3.3	离子液体调控中线性电阻的变化 .....	67
4.4	超导起始转变温度随生长氧压的变化 .....	68
4.5	小结 .....	70
第 5 章	新型尖晶石氧化物超导 $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ 的探索 .....	71
5.1	尖晶石氧化物的研究背景 .....	71
5.2	超导 MTO 薄膜的生长过程 .....	72
5.2.1	激光溅射能量密度对薄膜性质的调节 .....	73
5.2.2	生长温度对薄膜性质的调节 .....	75
5.2.3	构建 $[\text{MTO}/\text{SrTiO}_3]_2$ 超晶格 .....	76
5.2.4	其它条件对薄膜性质的调节 .....	78
5.3	MTO 超导的性质 .....	79
5.4	MTO 超导的来源 .....	80
5.4.1	不同样品间的 Mg/Ti 值的变化 .....	80
5.4.2	Ti 的化合价在超导薄膜中的演变 .....	82
5.4.3	理论计算 .....	83
5.4.4	小结 .....	84
5.5	结构表征 .....	84

5.5.1 样品的结晶性 .....	85
5.5.2 样品的外延性 .....	85
5.6 展望 .....	86
5.7 小结 .....	87
第 6 章 总结与展望 .....	88
参考文献 .....	91
致 谢 .....	105
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果 .....	107



图表目录

图 1.1: 迄今为止所发现的单质超导体.....5

图 1.2: 1935 年前所发现的合金和简单化合物超导体.....6

图 1.3: 迄今为止所发现的空穴型铜氧化物.....8

图 1.4: 电子型铜氧化物超导的  $T_c$  随面内晶格常数的变化 .....9

图 1.5: 各种铁基超导体发现时间及其超导临界温度.....10

图 1.6: 各种重费米超导的基本信息及其中的有序态.....11

图 1.7: 超导穿透深度及相干长度的定义.....14

图 1.8: 各超导体系  $T_c$  与  $\sigma(T \rightarrow 0)$  之间的关系.....16

图 1.9: 高温超导不同掺杂下  $T_c$ ,  $T^{MF}$ ,  $T_\theta^{max}$  之间的关系的示意图 .....17

图 1.10: 铜氧化物相图.....18

图 1.11: 不同超导体系的相图.....19

图 1.12:  $\beta\text{-Fe}_{1.01}\text{Se}$  样品在不同压强下以及不超导的  $\beta\text{-Fe}_{1.03}\text{Se}$  样品在零压下的  $1/(T_1T)$  随温度的变化.....20

图 1.13: 有机超导  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  及铁基超导  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  的  $T_c$  与线性电阻斜率的关系.....21

图 1.14: 过掺杂区域中  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  中  $T_c$ ,  $A_1$  和  $A_2$  随掺杂的演化 .....22

图 1.15: 层状硒化物  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  的相图.....23

图 1.16: 不同氧含量的  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$  样品的超导转变温度  $T_c$  和霍尔系数  $R_H$ .....24

图 1.17: 不同 Ce 掺杂浓度的  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  的 APRES .....25

图 1.18: 不同掺杂  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  薄膜的在不同温度下的霍尔电阻率随磁场的变化.....26

图 1.19: 最佳掺杂电子型铜氧化物能隙在  $k$  空间的演化.....27

图 1.20:  $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  空穴带能隙在  $k$  空间的演化.....27

图 1.21: 不同掺杂的  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  超流密度随温度的变化 .....28

图 1.22: 铜氧化物中  $T_c$  与  $\lambda_{ab}^{-2}$  之间的关系 .....28

图 2.1: 气相沉积薄膜生长技术详细分类。.....	31
图 2.2: 一般溅射方法所用仪器示意图.....	32
图 2.3: 磁控溅射的溅射示意图.....	33
图 2.4: PLD 溅射示意图.....	34
图 2.5: PLD 中激光能量在非金属靶材中的传递示意图.....	34
图 2.6: PLD 中激光能量在金属靶材中的传递示意图.....	35
图 2.7: 真空热蒸发成膜示意图.....	35
图 2.8: 真空简介.....	36
图 2.9: 不同钛氧化物超导薄膜的 RT 曲线.....	38
图 2.10: 霍尔测量示意图.....	39
图 2.11: 各类界面示意图.....	40
图 2.12: 界面效应.....	41
图 2.13: 界面处的对称性破缺.....	42
图 2.14: 非常规超导体中晶格常数对超导转变温度的影响.....	43
图 2.15: $\text{KTaO}_3$ 通过离子液体静电场调控获得超导流程.....	44
图 2.16: $\text{MoS}_2$ 体系中超导上临界场随温度的变化.....	44
图 2.17: $\text{MoS}_2$ 的层状结构示意图以及离子液体静电场调控后 $\text{MoS}_2$ 的导电性在空间上的演化.....	45
图 2.18: $\text{SrTiO}_3/\text{CaCuO}_2/\text{NdGaO}_3$ 异质结的结构示意图及原子分辨图.....	46
图 2.19: $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 体系各类异质结中 $T_c$ 随 $c$ 轴长度的变化.....	46
图 3.1: 不同空穴型铜氧化物体系中 $\sigma_{xy}$ 在不同温度下随磁场的变化.....	50
图 3.2: 最佳退火 $\text{La}_{1.895}\text{Ce}_{0.105}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的电输运测量结果.....	51
图 3.3: 不同磁场和温度下的 $\sigma_{xy}^s/B$ .....	52
图 3.4: 杂质对高温铜氧化物磁通液态中 $\sigma_{xy}$ 的影响.....	53
图 3.5: 不同退火条件下的 $\text{La}_{1.895}\text{Ce}_{0.105}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的电输运测量结果.....	54
图 3.6: 最佳氧含量附近 $\text{La}_{1.895}\text{Ce}_{0.105}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的 H-T 相图.....	55
图 3.7: 对磁通液态中 $\sigma_{xx}^s$ 和 $\sigma_{xy}^s$ 的拟合结果.....	57
图 3.8: 不同最佳掺杂电子型铜氧化物体系中 $\sigma_{xy}$ 在磁通液态的变号.....	58



图 3.9: 真空下不同退火时长的 $\text{Pr}_{0.9}\text{LaCe}_{0.10}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的 $\rho_{xy}$ 在低磁场下随温度变化的曲线。.....	58
图 4.1: LTO 超导态的各个物理量.....	60
图 4.2: 不同超导体系中的 $T_c$ 和 $\lambda_{ab}^{-2}$ 之间的关系.....	61
图 4.3: LTO 电输运和磁性质.....	63
图 4.4: 不同氧压下生长的 LTO 薄膜的电输运性质.....	63
图 4.5: 不同氧压下生长的 LTO 薄膜中, $T_{ch}$ 随 RRR 的变化.....	64
图 4.6: LTO 电流压制超导实验中所用窄桥.....	65
图 4.7: 离子液体调控中 LTO 超导转变温度的变化.....	65
图 4.8: LTO 磁电阻和霍尔电阻随离子液体调控的变化.....	66
图 4.9: LTO 中线性电阻随调控的演变.....	67
图 4.10: 不同氧压下生长的 LTO 薄膜 RT 上的线性电阻.....	68
图 4.11: 不同氧压下生长的 LTO 样品中, 超导起始转变温度随 RRR 的变化.....	69
图 4.12: 不同氧压下生长的 LTO 薄膜中电流对超导的压制.....	70
图 5.1: $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ 的电阻率和磁化率随温度变化的曲线.....	72
图 5.2: 第一次 MTO 薄膜生长所用条件及其性质.....	73
图 5.3: 不同激光能量密度下的薄膜的 XRD 和 RT.....	74
图 5.4: 不同激光能量密度下薄膜的摇摆曲线.....	74
图 5.5: 不同生长温度下的薄膜的 XRD 和 RT.....	75
图 5.6: $[\text{MTO}/\text{STO}]_2$ 超晶格磁场下的 RT 曲线以及 MT 曲线.....	76
图 5.7: $[\text{MTO}/\text{STO}]_2$ 超晶格的上临界场.....	77
图 5.8: $[\text{MTO}/\text{STO}]_2$ 超晶格中 MTO/STO 界面附近的原子分辨图以及电子能量损失谱.....	78
图 5.9: 最佳基片摆放位置.....	79
图 5.10: MTO 超导的面外晶格常数和它的 $T_c$ 之间的关系.....	80
图 5.11: 超导与绝缘 MTO 薄膜中 Ti/Mg 值的变化.....	81
图 5.12: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 的电子能量损失谱.....	82

图 5.13: 不同条件下理论计算所得的 MTO 的态密度以及 Ti 的电子云的分 布.....	83
图 5.14: 不同温度下生长的 MTO 薄膜的摇摆曲线.....	85
图 5.15: Phi 扫描和倒易空间二维扫面图 .....	86
图 5.16: STO/MTO 界面对超导 MTO 性质的调控 .....	87

## 第 1 章 引言

1911 年到今，超导研究已经走过了百多年的历程。108 年的艰辛探索可以用超导领域所被授予的五次诺贝尔物理学奖作为里程碑，每一个奖的背后都凝聚着一代人的智慧，都对应着激动人心的发现。

卡末林·昂尼斯在 1911 年将金属汞的温度降低到 4.2K 以后，发现其电阻突然转变为零，从而开启了超导研究的历程。1913 年的诺贝尔奖颁发给卡末林·昂尼斯以奖励他成功地将氦气液化。

1972 年的诺贝尔奖颁发给了约翰·巴丁、里奥·库伯和约翰·施里弗以奖励他们在 1957 年成功建立了描述常规超导电性的 BCS 理论。BCS 理论的建立不仅是我们对超导认知的一个巨大突破，也是人们对量子尺度微观世界更为深入的了解。

1973 年的诺贝尔物理学奖部分颁给了布莱恩·约瑟夫森和伊瓦尔·贾埃沃以奖励他们分别在理论上的预言和在实验上验证了两个超导之间的量子隧穿效应。这一些现象的发现极大地丰富了超导应用，这其中包括新兴的超导量子干涉仪和超导量子计算机的研究。

1987 年的诺贝尔物理学奖颁发给了柏诺兹和缪勒以奖励他们发现了在当时全新的铜氧化物超导体镧-钡-铜-氧 (La-Ba-Cu-O) 体系。正是这一发现开创了高温超导研究的先河。随后，中国科学院物理研究所的赵忠贤团队和美国休斯顿大学朱经武团队分别独立地用 Y 取代 La 合成钇-钡-铜-氧 (Y-Ba-Cu-O) 体系后，发现其  $T_c$  提高到了约 93K。因为通过液氮就可以得到 77K 的低温，所以这一发现意味着超导的应用可以不需要液氮，从而极大地提高了超导的应用前景。

最近的关于超导的诺贝尔奖在 2003 年颁给了金兹堡和阿布里科索夫以奖励他们早期在超导唯像理论上做出的突出贡献。微观的 BCS 理论在解释高温超导的机理时有一定的局限性，但是这里所建立的唯像理论却可以很好地解释高温超导中各种唯像的现象，对于高温超导的应用具有十分重要的指导意义。

那么下一次关于超导的重大突破在哪里呢？这就要落脚到现如今高温超导研究的两个最主要的方向：寻找  $T_c$  接近室温的超导体和解决高温超导机理。可以预见室温超导体的发现和高温超导机理的解决都会获得诺贝尔奖。

笔者在博士期间主要致力通过实验手段研究高温超导机理，期望本文中的研究内容和结果能够引发大家的一点兴趣，吸引更多的研究者投入到高温超导机理研究的行列！

## 1.1 超导的研究价值

自 1911 年，卡末林·昂尼斯通过液化氦气得到 4.2 K 的极低温，进而发现第一种超导体 Hg 以来，这一神奇的材料到如今已经走过了 108 个年头。在这 108 年里，超导一直活跃在凝聚态物理的最前沿，吸引着一代代青年俊杰们投身其中。那么，这种材料究竟有何神奇之处，使其具有了如此强大的生命力？

首先，顾名思义，超导的导电性非常好，以至于其电阻在超导态下会转变到零，也就是说根据焦耳定律，电流从超导体上流过时不会产生热能。这就表明，如果我们用超导制作电缆来进行远距离电能传输，这个过程中将不会有能量损耗！同样，因为超导的零电阻特性，用超导制作线圈的电磁场可以以更简单的设计、更小的能耗获得比常规磁铁更为稳定的磁场。医院里经常会用到的核磁共振设备中所用的磁场就是采用的超导线圈。

当然，超导的神奇之处肯定是不仅于此的。除了零电阻，超导还有另外一个神奇的特性，即完全抗磁性。这代表，将处在超导态的超导体放入磁场中，其内部感应的磁场会和外部磁场完全抵消，进而使其内部的磁感始终为零。这一现象是由瓦尔特·迈斯纳与罗伯特·奥克森菲尔德在 1933 年发现的，所以现在普遍称其为迈斯纳效应。利用超导的完全抗磁性，人们目前已经制作出了超导磁悬浮列车。此外，利用上述的抗磁性质，超导还可以制作性能更为优良的滤波器以及太赫兹发生器和接收器，在信息通讯上有十分重要的应用。

除了奇特的电磁性质，超导本身就是宏观量子效应。在超导发现之前，人们从量子力学中的量子隧穿效应就知道，两个导体之间如果有一层薄的绝缘层，电子是可以从一个导体隧穿到另一个导体中去进而形成电流的。而对于超导体，布耐恩·约瑟夫森在 1962 年从理论上预言了，超导态下库珀对也是可以进行量子隧穿的，也就是说对于超导体 - 绝缘体 - 超导体结 (Superconductor-Insulator-Superconductor, S-I-S 结)，库珀对可以从一端隧穿到另外一端而形成稳定的超流。这一现象也因此被称为约瑟夫森效应。实际上，约瑟

夫森预言之前，人们就已经观察到这种现象，只是当时人们认为这是短路或者绝缘层被破坏所导致的。约瑟夫森效应是超导器件应用非常关键的一个特性。超导量子干涉仪和超导量子计算机的设计都是基于该特性。超导量子干涉仪（superconducting quantum interference device, SQUID）是一种对磁场极度敏感的测量仪器，对磁场的分辨率可以达到  $10^{-11}$  高斯的量级。SQUID 除了对磁信号敏感，对可以转换成磁信号的其它物理量如电压、电感等也可以进行高分辨率的探测，因而在信号探测领域具有广泛的应用。

除了极具潜力的应用前景，高温超导机理的研究在凝聚态物理中也占据着十分重要的地位。虽然高温超导机理目前还未解决，但高温超导机理的研究促进着角分辨光电子能谱、扫描隧道显微镜、中子散射以及组合薄膜等实验技术的发展。此外，因为高温超导中电子间的强关联，高温超导机理与强关联的量子多体理论密切相关，对高温超导机理的研究也就推动着量子多体理论的发展<sup>[1]</sup>。

## 1.2 超导简介

整体来看，超导可以分为三个方面来介绍：超导材料、超导机理以及超导应用。其中超导的应用在上文中已经有了比较详细的介绍，所以这里我们主要对超导材料和超导机理进行介绍。

### 1.2.1 超导材料

在超导研究的百多年历史里，已经有成百上千种材料被发现具有超导电性。这些超导材料以其超导机制可以分为传统超导体和非传统超导体。

自昂尼斯发现超导之后，超导以其神奇的电磁特性引起了人们的广泛关注，许多其它元素、合金以及简单化合物的超导电性也进而相继被发现。但可惜的是，它们出现超导电性的临界温度  $T_c$  都普遍较低（均在 25 K 以下）。这些超导体的超导电性可以很好地被 BCS 理论所描述。根据这一理论，麦克米兰预言超导体的  $T_c$  不会超导 40 K。这一限制无疑是对超导研究的一个莫大的打击。

所幸的是，科学研究的历史无数次告诉我们，理论都是有其适用的范围。

1986 年，两位 IBM 公司的工程师柏诺兹和缪勒在一种复杂的化合物 La-Ba-Cu-O 体系中发现了  $T_c$  达到了 35 K 的超导电性。随后不久，中国科学院物

理研究所的赵忠贤团队和美国休斯敦大学的朱经武团队将 La 用 Y 替代之后在 Y-Ba-Cu-O 体系中实现了  $T_c \sim 93$  K 的超导电性，一举大幅突破了麦克米兰极限，引起了全世界的轰动。

麦克米兰的极限被突破，这标志着这类超导体并不能用 BCS 理论来解释。至此，超导体被分为两个大类，一类为符合 BCS 理论的传统超导体，一类为脱离 BCS 理论框架的非传统超导体。实际上，在 La-Ba-Cu-O 发现之前，德国科学家 Steglich 等人<sup>[2]</sup>就在重费米材料  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  中发现了超越了 BCS 理论框架的超导电性，但由于其  $T_c$  不高仅有 0.6 K 而未能在当时引起广泛的关注，不过现如今，重费米子超导以其材料的多样性和物性的丰富性，在超导机理研究中扮演着十分重要的角色，成为了超导研究中极具特色的一个分支。

除了以超导机制来分类，超导还可以从其结构、元素组成、物理性质等来划分，细致来说可以分为元素、合金、简单化合物、铜基、铁基、重费米、铬锰基、层状硫化物以及钛氧化物超导等等。

#### 1.2.1.1 单质超导

在发现 Hg 的超导电性后，昂尼斯在随后的两年里又分别在 Pb 和 Sn 中观察到了超导电性。随后在 1932 年，Ti, In, Ga, Ta, Ti, Th 和 Nb 的超导电性也相继被发现<sup>[3]</sup>。继而在 1935 年，1946 年，1954 年分别有 15, 19, 22 种单质被观察到具有超导电性。到如今，所有的单质超导体的信息如图 1.1 所示<sup>[4]</sup>。

H		ambient pressure superconductor										high pressure superconductor										He						
		$T_c$ (K) $T_c^{max}$ (K) P(GPa)										$T_c^{max}$ (K) P(GPa)																
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne											He
0.0004 14 30	0.026											11 250			0.6 100													
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar											
												1.14	8.2 15.2	13 30	17.3 190													
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr											
	25 161	19.6 106	0.39 3.35 56.0	5.38 16.5 120			2.1 21				0.875	1.091 7 1.4	5.35 11.5	2.4 32	8 150	1.4 100												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe											
	7 50	19.5 115	0.546 11 30	9.50 9.9 10	0.92	7.77	0.51	.00033			0.56	3.404	3.722 5.3 11.3	3.9 25	7.5 35	1.2 25												
Cs	Ba	insert La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg- $\alpha$	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn											
1.3 12	5 18		0.12 4.483 8.6 62	4.5 43	0.012	1.4	0.655	0.14			4.153	2.39	7.193	8.5 9.1														
Fr	Ra	insert Ac-Lr	Rf	Ha																								
		La-fcc	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu												
		6.00 13 15	1.7 5													12.4 174												
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr												
			1.368	1.4	0.8( $\beta$ ) 2.4( $\alpha$ ) 1.2			0.79 2.2 6																				

图 1.1: 迄今为止所发现的单质超导体<sup>[4]</sup>。Figure 1.1. The elemental superconductors discovered so far<sup>[4]</sup>.

所有单质超导体的超导电性都可以很好地被 BCS 理论所描述。当前，单质超导的贡献主要体现在超导的应用中。比如最近在量子计算中的突破性的工作（通过超导实现了 20 个量子比特）中所使用的超导就是 Al<sup>[5]</sup>。此外在建造粒子加速器中所使用的超导加速腔则用到了 Nb。

### 1.2.1.2 合金及简单化合物超导

在 Hg 单质被发现具有超导电性后不久，人们就陆续在 HgAu, HgCd, HgSn 和 PbSn 等合金中观察到了超导电性<sup>[3]</sup>。到 1932 年，大量的二元合金和化合物被发现具有超导电性。对于二元合金超导，人们发现其  $T_c$  既可以高于也可以低于它组成元素的  $T_c$ 。比如在 Nb ( $T_c=9.2$  K) 中加入 20-30% 的 Zr ( $T_c=1.1$  K) 可以将  $T_c$  提高到 11 K。然而，在 Nb 中融入 8% 的 Sn，则会使得  $T_c$  降低到 5.6 K。对于二元化合物超导，人们则发现，两种均不是超导的金属元素合成化合物之后可以变成超导，如 Au<sub>2</sub>Bi。此外，超导单质与绝缘单质也可以构成二元化合物超导，如  $T_c=10.1$  K 的 NbC。更进一步地，非超导金属单质和绝缘单质也可以形成化合物超导，如  $T_c=1.6$  K 的 CuS 以及许多其它二元化合物材料，尤其在硫化物，氮化

物和碳化物中。如图 1.2 所示是截止到 1935 年，人们所发现的二元合金和化合物超导<sup>[6]</sup>。

Material	$T_c$	Material	$T_c$
$\text{Bi}_6\text{Tl}_3$	6.5 K	TiN	1.4 K
$\text{Sb}_2\text{Tl}_7$	5.5	TiC	1.1
$\text{Na}_2\text{Pb}_5$	7.2	TaC	9.2
$\text{Hg}_5\text{Tl}_7$	3.8	NbC	10.1
$\text{Au}_2\text{Bi}$	1.84	ZrB	2.82
CuS	1.6	TaSi	4.2
VN	1.3	PbS	4.1
WC	2.8	Pb-As alloy	8.4
$\text{W}_2\text{C}$	2.05	Pb-Sn-Bi	8.5
MoC	7.7	Pb-As-Bi	9.0
$\text{Mo}_2\text{C}$	2.4	Pb-Bi-Sb	8.9

图 1.2: 1935 年前所发现的合金和简单化合物超导体<sup>[6]</sup>。

**Figure 1.2.** The alloy and simple compound superconductors discovered till 1935<sup>[6]</sup>.

相比于单质超导，合金及简单化合物超导拥有更加高的  $T_c$ 、上临界场；而相对于下文所提到高温超导，合金及简单化合物超导则拥有更为成熟的加工工艺以及更为优良的硬度、延展性等工艺参数。因此，合金及简单化合物超导在超导应用中有着举足轻重的地位，如 NbTi 合金超导和  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  化合物超导就是超导磁铁应用的首选材料。

### 1.2.1.3 铜氧化物超导

自柏诺兹和缪勒在 La-Ba-Cu-O 体系中发现超导电性之后，一时间超导吸引了全世界的目光，在十年之内（1986 年到 1996 年）人们就发现了上百种铜氧化物超导体<sup>[7]</sup>，并于 1993 年就在 Hg-Ba-Ca-Cu-O 体系中将  $T_c$  推向了常压下的最高值 133 K，这一记录至今没有被打破，由此可见当年铜氧化物研究之盛况。此外，铜氧化物也是目前唯一确认了  $T_c$  在常压下超过液态温区（77 K）的超导体，是真正严格意义上的高温超导体。

铜氧化物根据其掺入的载流子类型又可以分为空穴型铜氧化物和电子型铜氧化物。比如在  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  用低价的 Sr 取代 La 形成  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  后，La 的化合价会相应地升高，即在 La 位掺入了空穴，从而我们称  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  为空穴型铜氧化物。同理，用高价的 Ce 取代 La 所形成的  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  就称为电子型铜氧化



物。C. W. Chu 等人在文献<sup>[7]</sup>中罗列了迄今为止所发现的空穴型铜氧化物超导，如图 1.3 所示：

LMCO-214 type					
Compounds	Symmetry	Symbol	No. of CuO <sub>2</sub> planes	Max T <sub>c</sub> (ambient pressure)	Max T <sub>c</sub> (high pressure)
<i>LMCO-214 type</i>					
(La, M) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	T	0201	1	36.2 K	52.5 K
La <sub>2</sub> CuO <sub>4+x</sub>	O	0201	1	45 K	~48 K
La <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub> F <sub>x</sub>	T	0201	1	~35 K	-
(Nd, Ce) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	T	0201	1	~25 K	~25(-dT <sub>c</sub> /dP)
(Nd, Ce, Sr) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	T			28 K	-
Sr <sub>2</sub> CuO <sub>3+x</sub>	T	0201	1	94 K	-
Sr <sub>2-x</sub> Ba <sub>x</sub> CuO <sub>3+δ</sub>	T	0201	1	98 K	-
(A, A') <sub>2</sub> CuO <sub>2-x</sub> B <sub>2+x</sub> : A = Ca, Sr, A' = Na; B = Cl or F	T	0201	1	~46 K	-dT <sub>c</sub> /dP
<i>YBCO-related type</i>					
Compounds	Symmetry	Symbol	No. of CuO <sub>2</sub> planes	Max T <sub>c</sub> (ambient pressure)	Max T <sub>c</sub> (high pressure)
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	O	1212	2	93 K	93 K
RBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> (R = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, and Lu)	O	1212	2	93 K	93 K
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	O	2212	2	81	108
Y <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>15-δ</sub>	O	1212 + 2212	2	92?	-
YSr <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub> (under high oxygen pressure)	T	1212	2	60 K	-
(Cu, M)Sr <sub>2</sub> (Y, Ca)Cu <sub>2</sub> O <sub>7</sub> M stabilized Sr 123 M = Li, Al, Ga, Fe, Co, Ti, Ge, V, Cr, Mo, W, Re, Pb, B, SO <sub>4</sub> , CO <sub>3</sub> , PO <sub>4</sub> , (Bi + Cd)	T	1212	2	~73 K	+dT <sub>c</sub> /dP
LaBaCaCu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	T	1212	2	~78 K	
(La, Sr) <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	T	0212	2	60	
(Ca, Na) <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	T	0212	2	49 K	
(Sr, Ca) <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>4+x</sub> Cl <sub>2-y</sub>	T	0212	2	80 K	
NbSr <sub>2</sub> (Nd, Ce) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	T	1222	2	28 K	
GaSr <sub>2</sub> (Y, Ca)Cu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	O	1212	2	70 K	
PbBaSr(Y, Ca)Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	T			65 K	
Ru <sub>1</sub> Sr <sub>2</sub> Gd <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	T	1212	2	26 K	
RuSr <sub>2</sub> (Ln <sub>1+x</sub> Ce <sub>1-x</sub> )Cu <sub>2</sub> O <sub>10</sub> (Ln = Nd, Sm, Eu and Gd)	T	1222	2	40 K	
<i>Tl-based type</i>					
Compounds	Symmetry	Symbol	No. of CuO <sub>2</sub> planes	Max T <sub>c</sub> (ambient pressure)	Max T <sub>c</sub> (high pressure)
<i>Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+4</sub> (n = 1, 2, 3, 4):</i>					
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CuO <sub>6</sub>	T	2201	1	90	
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	T	2212	2	110	
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	T	2223	3	125	131
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	T	2234	4	104	
<i>TlBa<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+3</sub> (n = 1, 2, 3, 4):</i>					
TlBa <sub>2</sub> Cu <sub>1</sub> O <sub>5</sub>	T	1201	1	<40	
TlBa <sub>2</sub> Ca <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	T	1212	2	82	
TlBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	T	1223	3	116	
TlBa <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	T	1234	4	122	
TlBa <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Cu <sub>5</sub> O <sub>13</sub>	T	1245	5	<100	
TlBa <sub>2</sub> (Eu, Ce) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	T	1222	2	<40	
<i>Hg-based type</i>					
Compounds	Symmetry	Symbol	No. of CuO <sub>2</sub> planes	Max T <sub>c</sub> (ambient pressure)	Max T <sub>c</sub> (high pressure)
<i>HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+2</sub> (n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7):</i>					
HgBa <sub>2</sub> CuO <sub>4+x</sub>	T	1201	1	95	118
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>6+x</sub>	T	1212	2	114	154
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+x</sub>	T	1223	3	133	164
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>10+x</sub>	T	1234	4	125	143
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>4</sub> Cu <sub>5</sub> O <sub>12+x</sub>	T	1245	5	110	
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>5</sub> Cu <sub>6</sub> O <sub>14+x</sub>	T	1256	6	107	
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>6</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>16+δ</sub>	T	1267	7	<90	
Hg <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> (Y, Ca)Cu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	T	2212	2	~70	
(Hg <sub>0.7</sub> W <sub>0.3</sub> )Sr <sub>2</sub> (Ce <sub>0.58</sub> Eu <sub>0.42</sub> ) <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>11+δ</sub>	T	1232	2	33	

<i>Bi, Pb-based type</i>					
Compounds	Symmetry	Symbol	No. of CuO <sub>2</sub> planes	Max T <sub>c</sub> (ambient pressure)	Max T <sub>c</sub> (high pressure)
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>2n+4</sub> (n = 1, 2, 3, 4):					
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>6</sub>	T	2201	1	<10	
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	T	2212	2	~84	+
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	T	2223	3	~110	135
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	T	2234	4	90	
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> (Ln, Ce) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	T	2222	2	34	
(Bi, M)Sr <sub>2</sub> (R, Ce)Cu <sub>2</sub> O <sub>y</sub> (M = Cu, Cd; R = Nd, Gd)	T	1212	2	~68	
(Bi, Sr) <sub>2</sub> YCu <sub>2</sub> O <sub>6+x</sub>	T	0212	2	75	
(Bi, Cu)Sr <sub>2</sub> (Ln, Ce) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>z</sub>	T	1222	2		
(Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>6</sub> ) <sub>n</sub> (Sr <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) <sub>n'</sub> (n = 1, n' = 1 or 2)	T	Intergrowth	1	40	
Pb <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> (Ln, Ca)Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	O	3212	2	70	
Pb <sub>2</sub> (Sr, La) <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	O	3201	1	26	
(Pb, Cu) Sr <sub>2</sub> (Y, Ca)Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	O	1212	2	~60	
PbSr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>x</sub>	T	1223	3	115	
PbSr <sub>2</sub> CuO <sub>5+δ</sub>	T	1201	1	40	
Pb <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10+y</sub>	T	3222	2	<24	
Pb(Sr, La) <sub>2</sub> Ln <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>z</sub>	T	1222	2	<30	
<i>Infinite layer and related</i>					
Compounds	Symmetry	Symbol	No. of CuO <sub>2</sub> planes	Max T <sub>c</sub> (ambient pressure)	Max T <sub>c</sub> (high pressure)
Sr <sub>1-x</sub> Nd <sub>x</sub> CuO <sub>2</sub>	T	0011	Infinite	40	
Sr <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> CuO <sub>2</sub>	T	0011	Infinite	90	
Sr <sub>1-x</sub> CuO <sub>2</sub>	T	0011	Infinite	110	
Sr <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> CuO <sub>2</sub>	T		Infinite	~100	
Sr <sub>n+1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>2n+1+δ</sub> (n = 1, 2, 3, ...)	T		n	100	
Ca <sub>1.35</sub> Sr <sub>0.5</sub> Cu <sub>2.4</sub> O <sub>41</sub> (6 MPa applied pressure only)	T			~12 K	
<i>Other distinct types</i>					
Compounds	Symmetry	Symbol	No. of CuO <sub>2</sub> planes	Max T <sub>c</sub> (ambient pressure)	Max T <sub>c</sub> (high pressure)
Sr <sub>2</sub> Ca <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>2n+δ</sub> F <sub>2z</sub> y (n = 2; T <sub>c</sub> = 99 K, n = 3; T <sub>c</sub> = 111 K)	T	n	n	111 K	
(Sr, Ca) <sub>2</sub> (Sr, Ca) <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>x</sub> (n = 2, 3, 4)	T	0212	n	~85	
		0223			
		0234			
CuBa <sub>2</sub> Ca <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>2n+2+x</sub> :	T	12(n-1)n	n	117	
GaSr <sub>2</sub> Ca <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>x</sub> (n = 3, 4)	O	12(n-1)n	n	107 K	
(Cu <sub>1-x</sub> (CO <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> ) <sub>m</sub> (Ba, Sr) <sub>2</sub> Ca <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> O <sub>y</sub> m = 1; n = 2, 3, 4, 5; x ≠ 0 or x = 0 m = 2; n = 3, 4, 5; x ≠ 0	T	m2(n-1)n	n	117	
Ba <sub>2</sub> Ca <sub>n-1</sub> Cu <sub>n</sub> (Ca <sub>x</sub> Cu <sub>y</sub> )O <sub>8+δ</sub>	T	02(n-1)n	n	126	

图 1.3: 迄今为止所发现的空穴型铜氧化物<sup>[7]</sup>。

Figure 1.3. The holed-doped cuprates discovered so far<sup>[7]</sup>.

空穴型掺杂的 La-Ba-Cu-O 体系发现后不久, Y. Tokura 等人就在 1989 年通过在 Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 中掺入 Ce, 发现了电子型铜氧化物 Nd<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> 超导<sup>[8]</sup>。相对于空穴型铜氧化物的多样性, 电子型铜氧化物超导的种类要相对简单一些, 主要可以分为三大类: R<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> 系列 (R=La, Pr, Nd, Sm 或 Eu, M=Ce 或者 Th)<sup>[9]</sup>, 母体超导 R<sub>2</sub>CuO<sub>4-δ</sub> (R=La, Pr, Nb, Sm, Eu, Gd)<sup>[10-13]</sup>以及无限层超导 Sr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub> (M=La, Nb, Sm, Gd)<sup>[14-17]</sup>。这其中以最佳掺杂的无限层超导 Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub> (x=0.1) 的 T<sub>c0</sub> 最高, 可达到~42 K<sup>[17]</sup>。对于 R<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>, 其最佳掺杂的 T<sub>c</sub> 则和面内晶格常数有如图 1.4 所示的关系, 表明 R 原子的半径在 R<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> 的超导中扮演中重要的地位<sup>[18]</sup>。

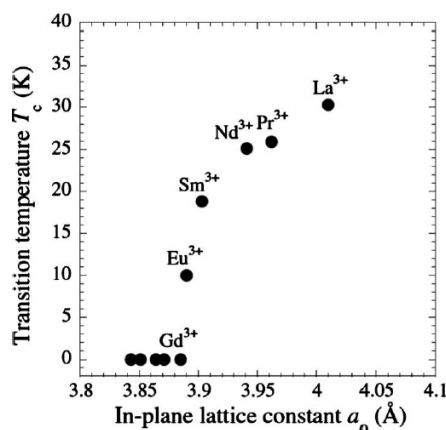


图 1.4: 电子型铜氧化物超导的  $T_c$  随面内晶格常数的变化<sup>[18]</sup>。

Figure 1.4. The in-plan lattice constant dependent  $T_c$  of electron-doped cuprates<sup>[18]</sup>.

#### 1. 2. 1. 4 铁基超导

铜氧化物超导无疑是超导领域中一颗闪亮的明珠,但是其在应用和理论研究方面却有着两道难以逾越的障碍。在应用上,因为铜氧化物本质为陶瓷材料,其柔韧性和延展性都大大逊于传统的金属,所以它虽然拥有非常高的  $T_c$ ,但却难以应用于超导电缆以及超导线圈。在微观机理方面,铜氧化物超导的电子之间存在着很强的关联效应,而对于强电子关联体系,一直到如今都还没有很好的理论去描述。

因此,尽管经过了三十多年的不懈奋斗,人们在铜氧化物超导机理上所达成的共识寥寥无几,更遑论用理论来指导实验寻找临界温度更高的超导体。所以褪去了铜氧化物超导发现之初的研究热情之后,超导领域又开始走向低迷。

铁基超导就在这样一个大背景之下应运而生。

2008年2月23日,日本的细野秀雄研究小组在氟掺杂的 La-Fe-As-O 体系中发现了 26 K 的超导电性,这吸引了中国科学家的注意。在很短的时间内,我们的科学家就采用稀土元素替代以及高压合成的方法,将这类材料的临界温度提高到了 55 K,使其成为了继铜氧化物超导后第二个突破麦克米兰极限的超导体体系,从而吸引了全世界的目光,带来了铁基超导体研究的热潮。

如图 1.5 列举了 2012 年以前铁基超导的发现时间和临界温度<sup>[19]</sup>,从中我们也可以看到中国科学家在铁基超导领域做出了十分突出的贡献,走在了世界的前列。

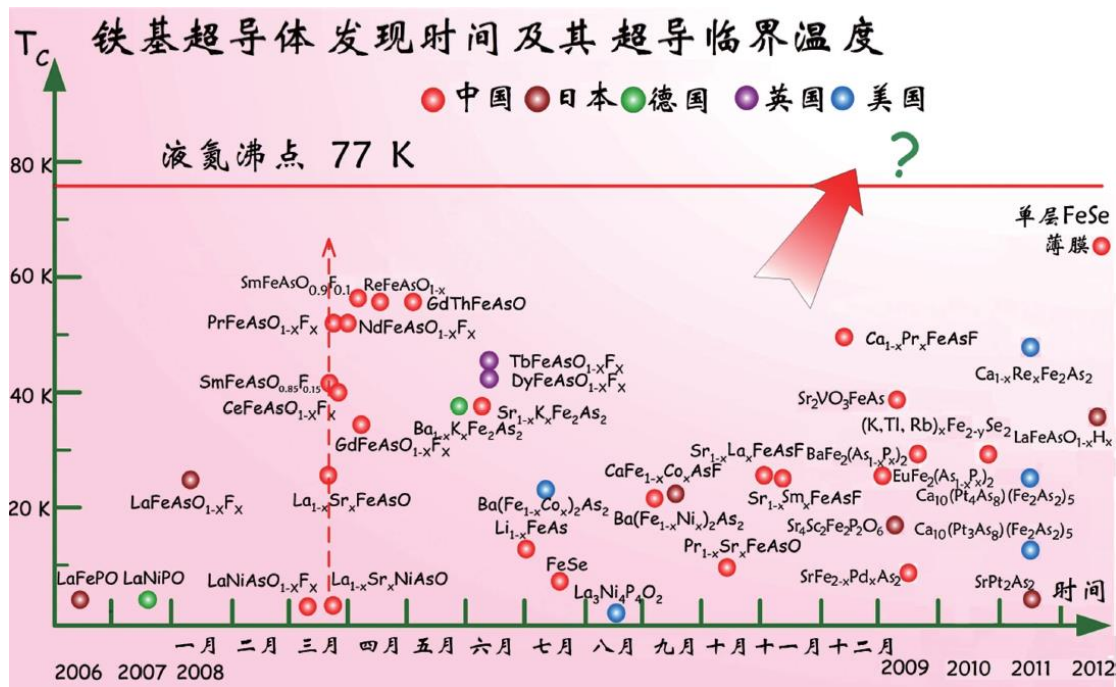


图 1.5: 各种铁基超导体发现时间及其超导临界温度<sup>[19]</sup>。

Figure 1.5. The discovering times and the superconducting transition temperatures for different iron-based superconductors<sup>[19]</sup>.

虽然铁基超导的临界温度要较铜氧化物偏低，但是其延展性却要更好，所以在应用上其更利于制作超导电缆和线圈。另外，铁基超导的电子之间虽然也有较强的关联，但是要弱于铜氧化物的。而对于库珀对的配对，铁基超导的配对媒介与铜氧化物类似，但配对方式却更接近传统超导体。这些方面都表明，铁基超导在传统超导和铜氧化物超导之间建立了一座桥梁，为我们通往高温超导机理提供了可行之路<sup>[19]</sup>。

### 1.2.1.5 重费米子超导

重费米超导，顾名思义，是指电子有效质量非常大（是自由电子质量的几百到上千倍）的超导体。它是除了铜氧化物和铁基超导外的第三大超导家族。如图 1.6 所示<sup>[20]</sup>，目前所发现的重费米子超导有四十多种，大多为包含 Ce, Yb, U 等稀土或锕系元素的金属化合物。

类别	化合物	$T_c$ /K	$\gamma$	节点	超导与竞争序的关系
$CeM_2X_2$	CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	0.6—0.7	1000	?	
	CeCu <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	0.64(10.1 GPa)	200	—	
	CePd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	0.43 (3 GPa)	65	—	SC 出现在 AFM 边界
	CeRh <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	0.42 (1.06 GPa)	23	—	
	CeAu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	2.5 K(22.5 GPa)	—	—	
	CeNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	0.3	350	—	NFL, 未发现磁性长程序
$Ce_nM_mIn_{3n+2m}$	CeIn <sub>3</sub>	0.23 (2.46 GPa)	140	线	
	CeIrIn <sub>5</sub>	0.4	750	线	
	CeCoIn <sub>5</sub>	2.3	250	线	SC 出现在 AFM 边界; 两者可共存
	CeRhIn <sub>5</sub>	2.4 (2.3 GPa)	430	—	
	CePt <sub>2</sub> In <sub>7</sub>	2.3 (3.1 GPa)	340	—	
	Ce <sub>2</sub> RhIn <sub>8</sub>	2.0 (2.3 GPa)	400	—	
	Ce <sub>2</sub> PdIn <sub>8</sub>	0.68	550	线	NFL, 未发现磁性长程序
	Ce <sub>2</sub> CoIn <sub>8</sub>	0.4	500	—	
	Ce <sub>3</sub> PdIn <sub>11</sub>	0.42	290	—	常压下有 AFM(1.49 K), 两相共存
Ce 基非中心对称反铁磁超导体	CePt <sub>3</sub> Si	0.75	390	线	SC 出现在 AFM 边界, 共存
	CeIrSi <sub>3</sub>	1.65 (2.5 GPa)	120	—	
	CeRhSi <sub>3</sub>	1.0 (2.6 GPa)	120	—	SC 出现在 AFM 边界
	CeCoGe <sub>3</sub>	0.69 (6.5 GPa)	32	—	
其他 Ce 基反铁磁超导体	CeNiGe <sub>3</sub>	0.43 (6.8 GPa)	45	—	
	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> Ge <sub>5</sub>	0.26 (4.0 GPa)	90	—	SC 出现在 AFM 边界
	CePd <sub>5</sub> Al <sub>2</sub>	0.57 (10.8 GPa)	56	—	
Yb 基反铁磁超导体	YbRh <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	0.002	—	—	SC 位于 AFM 相之下, 但可能源自核自旋涨落
U 基反铁磁超导体	UPd <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	2.0	210	线	SC 与 AFM 共存
	UNi <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	1.06	120	—	
	UBe <sub>13</sub>	0.95	1000	?	Th 掺杂下低温 SC 相有磁性
	U <sub>6</sub> Fe	3.8	157	—	—
	UPt <sub>3</sub>	0.53, 0.48	440	线, 点	SC 出现在 AFM 内部, 但可能源自铁磁涨落
U 基铁磁超导体	UGe <sub>2</sub>	0.8 (~1.2 GPa)	34	线	SC 在 FM 内部, 两者共存
	URhGe	0.3	164	—	
	UCoGe	0.6	57	点	SC 在 FM 边界, 可共存
	UIr	0.15 (~2.6 GPa)	49	—	SC 出现在 FM 边界
	U <sub>2</sub> PtC <sub>2</sub>	1.47	150	—	存在 FM 涨落
U 基隐藏序	URu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1.53	70	线	SC 位于 HO 内, 两者共存
Pr 基电四极矩超导体	PrOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	1.85	500	点	磁场下诱导出 AFQ, 和 SC 相不重叠
	PrTi <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	0.2, 1.1(8.7 GPa)	100	—	SC 出现在 FQ(2.0 K) 下
	PrV <sub>2</sub> Al <sub>20</sub>	0.05	90	—	SC 出现在 AFQ(0.6 K) 下
Pu-115 超导体	PuCoGa <sub>5</sub>	18.5	77	线	
	PuCoIn <sub>5</sub>	2.5	200	线	未发现磁性序; 价态或磁涨落诱导 SC
	PuRhGa <sub>5</sub>	8.7	70	线	
	PuRhIn <sub>5</sub>	1.6	350	线	
Np 基超导体	NpPd <sub>5</sub> Al <sub>2</sub>	4.9	200	点	NFL, 未发现磁性序
Yb 基超导体	$\beta$ -YbAlB <sub>4</sub>	0.08	150	—	未发现磁性序; 价态涨落诱导 SC?

图 1.6: 各种重费米超导的基本信息及其中的有序态<sup>[20]</sup>。Figure 1.6. The basic information and ordered states of different heavy fermion superconductors<sup>[20]</sup>.

从图 1.6 中我们也可以看到, 重费米子超导的  $T_c$  普遍不高, 大多处在几十毫开尔文到几开尔文这个量级, 最高的 PuCoGa<sub>5</sub> 的  $T_c$  也仅到了 18.5 K, 远远不如铜氧化物和铁基超导。

但重费米子超导之所以能称为超导界的第三大家族，肯定是有其过人之处。首先，重费米子超导是最早发现的超越了常规 BCS 框架的超导体。1979 年，德国科学家 Steglich 等人发现第一个重费米超导  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  后，对其物性进行测量后发现，其电子的费米温度( $T_F \sim 10 \text{ K}$ )要小于声子的德拜温度 ( $\Theta_D \sim 200 \text{ K}$ )，从而无法用常规的电-声子耦合超导的框架( $\Theta_D < T_F$ )来解释。其次，如图 1.6 所示，重费米子超导中除了超导序外，还富有许多其它的有序态，从而为研究超导序和其它有序态之间的关系提供了绝佳的平台，极大地丰富了非常规超导的研究内容。

### 1.2.1.6 钛氧化物超导

钛与铜和铁一方面都是常见的金属，另一方它们的最外层电子都在 3d 轨道上。但不同于铜和铁分别引领铜基和铁基超导，钛氧化物的超导电性虽然于 1964 年就在  $\text{SrTiO}_3$  中观察到了<sup>[21]</sup>，却在后续很长一段时间内仅有  $\text{TiO}_x$ <sup>[22]</sup>和  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ <sup>[23]</sup>被发现具有超导电性。不过，虽然钛氧化物超导在块材方面表现不佳，但随着薄膜生长技术的发展，其开始越来越多地出现在人们的视野之中：

I. Reyren 等人于 2007 年在两个绝缘层  $\text{LaAlO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  界面处的二维电子气中发现  $\sim 200 \text{ mK}$  的超导电性后，人们因其全新的超导形式对其超导的机制和性质展现出了极为浓厚的兴趣，一时间相关的研究工作层出不穷直至今日<sup>[24-32]</sup>。

II. 虽然尖晶石钛氧化物超导  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  (LTO) 的库珀对配对方式与传统的 BCS 超导体一样为 s 波，但是它的电子态的性质却与高温铜氧化物超导有许多相似之处，因而也曾经引起过人们的关注，但是因为缺乏高质量的单晶样品，一时间阻碍了人们对其的进一步研究。2012 年，Kumatani 等人<sup>[33]</sup>通过 PLD 薄膜生长技术生长出了质量非常高的单晶 LTO 薄膜，引领了一波新的研究 LTO 性质的风潮，使得人们对 LTO 的认识进一步加深，同时也挖掘出了许多潜在的研究价值<sup>[34-39]</sup>。同样地，C. Zhang 等人于 2017 年通过生长  $\text{TiO}$  薄膜，将该体系的超导临界温度从  $\sim 2 \text{ K}$  提高到了  $\sim 7.4 \text{ K}$ <sup>[40]</sup>。更进一步，J. J. Xu 等人于 2018 年，通过生长  $\text{TiO}$  纳米线，在该体系中观察到了  $11 \text{ K}$  的超导起始转变温度<sup>[41]</sup>。

III. 近三年（2017 年到 2019 年），钛氧化物  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ 、 $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  以及  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  等体系的超导电性陆续以薄膜的形式被发现<sup>[42-44]</sup>，标志着钛氧化物在新超导薄膜领域中的巨大潜力。

前面我们曾提到，铁基超导的配对媒介与铜氧化物相似，但配对方式却与传统超导类似，因而为我们从传统超导机理通往高温超导机理提供了一座桥梁。

在元素周期表上，铁位于铜之前，而钛又位于铁之前。由此，我们可以进一步期待，钛氧化物超导体的物理机制或许是位于传统超导体和铁基超导体之间的，那么对研究钛氧化物超导体，也许会为我们架起一座通往高温超导机理的便利之桥。

实际上如果我们在上面第二点中所言，这一点在对尖晶石氧化物超导  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  的研究中已初显端倪！

### 1.2.2 超导机理

对超导机理的研究大致可以分为两个阶段。第一阶段是对单质、合金以及简单化合物等超导体机理的研究。这些超导体中电子间的相互作用可以忽略不计，因此可以很好的用基于平均场近似的 BCS 理论所描述。第二阶段则是对铜氧化物、铁基、重费米子等复杂超导体机理的研究。这些超导体电子间的关联不可忽略，使得对它们超导电性的研究需要考虑十分复杂的量子多体效应，因而目前还未能有一个公认的描述它们超导电性的理论。下面，我们将这两个阶段的研究历史和现状展开较为详细的介绍。

#### 1.2.2.1 基于传统超导的超导唯像及微观理论

自超导发现以来，人们就它发生的原因充满了好奇。我们知道，超导发现的 20 世纪初是一个群星璀璨的年代。实际上，的确有许多顶尖的物理学家如爱因斯坦、海森堡、费曼等人都曾尝试过建立超导的微观理论，但最终都以失败告终了。不过，相比于微观理论建立之困难，超导的唯像理论却发展迅速。

首先，Gorter 和 Casimir 基于相变热力学提出了一个唯像的二流体模型：在处于超导态的材料中，除了有超导电子外也有正常电子，但参与运输的只有超导电子。接着，伦敦兄弟 F. London 和 H. London 结合该模型与麦克斯韦方程并假设超导电子密度不随磁场变化，求出了外加磁场下超导体内部磁场的分布。他们发现外加磁场只能穿透到超导表面约 1nm 的范围内，成功地解释了迈斯纳效应。但由于磁场能够破坏超导，超导电子密度实际上是会随着磁场强度的改变而改变

的。故而 Pippard 在 London 兄弟的基础上进一步考虑了磁场对超导电子密度的影响，引入了相干长度的概念来表述超导电子密度从超导表面到内部的变化。

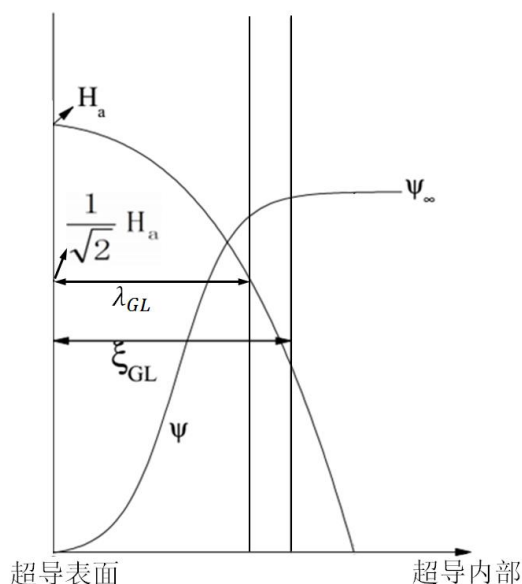


图 1.7: 超导穿透深度及相干长度的定义。

Figure 1.7. The definitions of superconducting penetration depth and coherence length.

基于 London 和 Pippard 的理论，Ginzburg 和 Landou 进一步引入了序参量  $\psi$  来描述超导电子的空间分布，序参量的模平方  $|\psi|^2$  即超导电子密度。根据 Landou 二级相变及稳定体系吉布斯自由能最低的原理，他们建立了第一和第二 GL 方程，分别用来求解超导电子和磁场在超导体中的分布。通过 GL 方程，人们定义从超导表面到内部，磁场降至外加磁场的  $1/\sqrt{2}$  处的长度为磁场穿透深度  $\lambda_{GL}$ ；超导电子密度增加至值恒定处的长度为超导电子相干长度  $\xi_{GL}$ ，如图 1.7 所示。

基于此，Abrikosov 在  $T_c$  附近对 GL 方程进行解析求解发现，当  $\lambda_{GL}/\xi_{GL} > 1/\sqrt{2}$  时，超导与正常态之间的界面能会为负，这个时候，在外加磁场下，会出现一个新的正常态和超导态混合在一起的态，即如今所说的混合态或者磁通态。

当然，在唯象理论发展的同时，微观理论也并非止步不前。

随着量子理论的发展，1957 年，由 Bardeen, Cooper 和 Schrieffer 建立起来的 BCS 理论便是其中的代表作。BCS 理论提出，电子之间可以通过交换虚声子克服排斥力来相互吸引。这种吸引作用会使得原先的电子分布失稳而在费米面附近打开一个能隙，能隙内的电子则在吸引的作用下，按相反的自旋和动量两两选择结合成著名的库珀对。在外加电场下，库珀对中的电子通过交换虚声子来维持体



系的动态平衡,在这个过程中库珀对的总动量始终不变,因而也就不会产生电阻,这就是超导零电阻的来源。

BCS 超导体的核心是电声子耦合所产生的电子间的吸引作用。这一作用的大小决定了  $T_c$  大小,并与声子的性质直接相关。 $T_c$  与声子之间的关系具体可以表示成  $T_c M^{1/2} = \text{常数}$ , 其中  $M$  是金属原子的质量。从这个表达式我们可以看到,金属原子质量越轻,  $T_c$  越高。因此,有人据此预言金属氢是室温超导。但金属氢的实现,需要用到超高的压力,到如今也还没能稳定地制备出来。不过,德国的研究小组在前几年通过 155GPa 的极高压将  $H_3S$  金属化得到了 203 K 的超导转变<sup>[45]</sup>。最近,这个小组更是在  $LaH_{10}$  中通过 170GPa 的极高压实现了 250 K 的超导转变<sup>[46]</sup>!

### 1.2.2.2 高温超导机理

如我们上文所介绍,高温超导 Y-Ba-Cu-O 体系的临界温度(~93 K)已经远超过了麦克米兰在 BCS 框架下所预言的临界温度的麦克米兰极限(~40 K)。因此,除了高  $T_c$  外,高温超导的超导机制也引起了人们极大的兴趣。而经过这些年的研究后,人们发现其超导机理的确与传统电声耦合配对的 BCS 超导体的超导机理有着本质区别。

#### 1.2.2.2.1 高温超导机理研究的起源

高温超导与传统 BCS 超导机制的不同,最早是由 Y. J. Uemura 等人在不同体系所建立的  $T_c$  与零温  $\mu$  子自旋弛豫率  $\sigma$  之间的关系所奠定的<sup>[47,48]</sup>。如图 1.8(a)所示, Y. J. Uemura 等人先是通过研究不同的铜氧化物体系,发现它们的  $T_c$  在欠掺杂区域与  $\sigma$  成正比(这一存在于空穴型铜氧化物中的规律因由 Y. J. Uemura 等人发现而被称为 Uemura plot)。发现这一规律后,他们又更进一步研究了在铜氧化物发现之前的其它复杂化合物超导,将铋酸盐超导(Ba, K)BiO<sub>3</sub> (BKBO); Chevrel 相超导  $LaMo_6Se_8$ ,  $LaMo_6S_8$ ,  $PbMo_6S_8$  等;有机超导(BEDT-TTF)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub> (BEDT)以及重费米子超导  $UPt_3$ ,  $UBe_{13}$  也都纳入到了规律之中(如图 1.8(b)所示)。

而对于传统的 BCS 超导体(图 1.8(b)中的 Nb),它们的  $T_c$  较低而  $\sigma$  却很大,且  $T_c$  和  $\sigma$  之间并没有上述的正比的关系。所以这样一种,存在于包括高温超导

铜氧化物在内的多种不同体系中的,  $T_c$  与  $\sigma$  的正比关系, 象征这些超导体的背后存在着一种 BCS 理论所没有涵盖的超导机制。

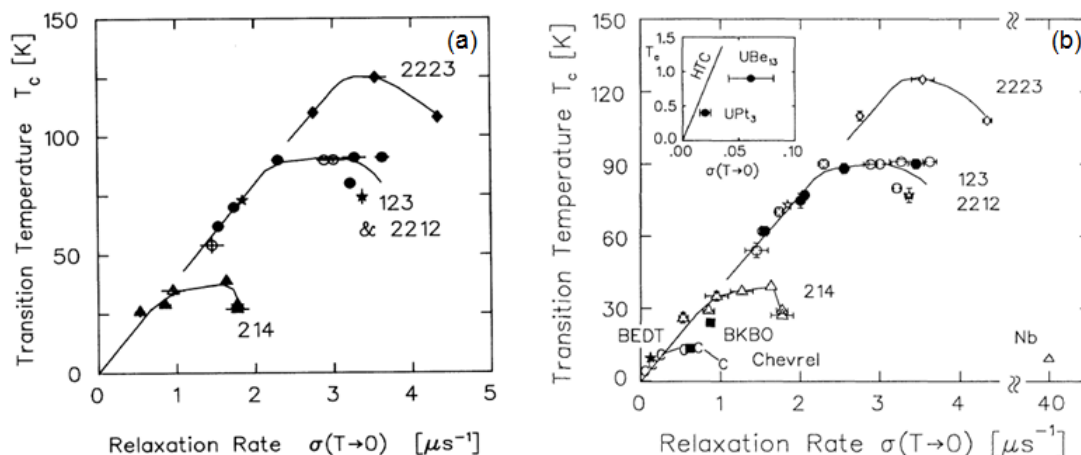


图 1.8: 各超导体体系  $T_c$  与  $\sigma(T \rightarrow 0)$  之间的关系<sup>[47,48]</sup>。

**Figure 1.8.** The relationship between  $T_c$  and  $\sigma(T \rightarrow 0)$  in different superconducting systems<sup>[47,48]</sup>.

Uemura 等人发现上述规律后, 引起了理论学家们的极大兴趣。在当时人们已经通过 BCS 理论知道超导所需的两个必要条件, 一是载流子之间配对形成库珀对, 二是库珀对之间相位相干。

基于此, V. J. Emery 和 S. A. Kivelson 针对以上的现象提出<sup>[49]</sup>, 对于传统的 BCS 超导体, 因为其超流密度很大, 库珀对容易相干, 所以库珀对的配对和相干是同时发生的, 这时  $T_c$  是由库珀对配对温度决定的。而对于我们上面所提到的铜氧化物、有机物、重费米子等超导体体系, 因为它们在欠掺杂区域的载流子浓度较低、超流密度较小, 库珀对相干较难, 从而会出现库珀对先配对再相干的现象, 这时超导转变温度就变成了由库珀对相干温度来决定。所以就观察到了上面所介绍的  $T_c$  与  $n_s/m^*$  ( $\sigma$  与  $n_s/m^*$  成正比) 成正比的现象。

据此, V. J. Emery 和 S. A. Kivelson 提出了如图 1.9 所示的, 针对这些体系的相图示意图。图中  $T^{MF}$  是 BCS 理论框架中的平均场转变温度, 表征库珀对的配对温度;  $T_{\theta}^{max}$  表示库珀对相位相干的温度;  $\delta_h$  表示掺杂浓度。可以看到, 这幅相图清晰地表达出, 在过掺杂载流子浓度较大的区域,  $T_c$  由  $T^{MF}$  所决定, 类似于传统的 BCS 超导体。而在欠掺杂载流子浓度较小的区域,  $T_c$  则由  $T_{\theta}^{max}$  所决定, 从而出现了一段库珀对仅配对但没有相干的特殊温度区域! 不过值得一提的是, 最近于 2016 年, I. Božović 等人<sup>[50]</sup>通过更为细致的薄膜生长和更为精确的测量发

现,  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  的  $T_c$  在过掺杂区域也很好地与  $n_s/m^*$  正相关, 这一发现引起了新一轮的研究争议。

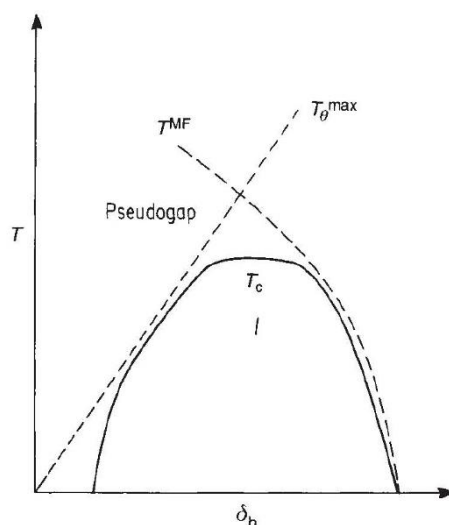


图 1.9: 高温超导不同掺杂下  $T_c$ ,  $T^{MF}$ ,  $T_\theta^{max}$  之间的关系的示意图<sup>[49]</sup>。

Figure 1.9. The doping dependent  $T_c$ ,  $T^{MF}$ ,  $T_\theta^{max}$  for high temperature superconductors<sup>[49]</sup>.

上面所介绍的 Uemuro 等人 and Emery 等人的工作对高温超导发生超导的图像有了基本的唯像的描述, 高温超导机制与传统的不同这一点奠定了基础。但要真正弄清其背后的物理, 还需要从微观的角度出发去理解它。

如我们上文所介绍, 在传统的 BCS 超导体中, 电子通过与声子耦合而产生吸引势, 进而结合成库珀对。可以看到在这个过程中, 声子对于电子的配对起着媒介的作用, 所以 BCS 超导体又被称为电声耦合配对超导体, 其库珀对的结合能要小于声子的能量<sup>[51]</sup>。因为声子的能量一般都比较小, 所以 BCS 超导体的库珀对的结合能也较低, 因而它们的  $T_c$  也普遍比较低。对于高温超导体, 可以肯定的是, 其超导依然是通过载流子 (电子或空穴) 配对进而实现相干的。

但一方面如我们上面所回顾, 其超导机制和传统的 BCS 超导体有很大的不同, 另一方面如上文所说声子能量一般较低, 难以满足其高  $T_c$  的需求。所以现在人们普遍认为, 高温超导中载流子并不是通过与声子的耦合来配对的。因而当前高温超导研究的核心就是确定高温超导库珀对的配对媒介, 进而描述出库珀对通过该媒介配对的过程。对于确定库珀对的配对媒介, 研究其它有序态与超导态之间的关系是十分重要且有效的手段; 而对于描述库珀对配对的过程, 确定库珀对的配对对称性则十分关键。下面我们将分别对这两个部分进行介绍。

#### 1. 2. 2. 2. 2 库珀对的配对媒介

在探索高温超导配对媒介的过程中,寻找高温超导中除超导有序外的其它有序态是广为研究也是十分关键的一部分。如同传统 BCS 超导体中  $T_c$  取决于声子的德拜频率或者德拜温度,如果我们能在高温超导中建立其它有序的特征量与  $T_c$  之间正相关的关系,那么我们会向高温超导机理前进一大步。在过去高温超导领域发展的 30 多年里,反铁磁序(antiferromagnetic order, AF)和电荷序(charge order)等有序态陆续在空穴型铜氧化物中被发现,如图 1.10(a)所示<sup>[51]</sup>。

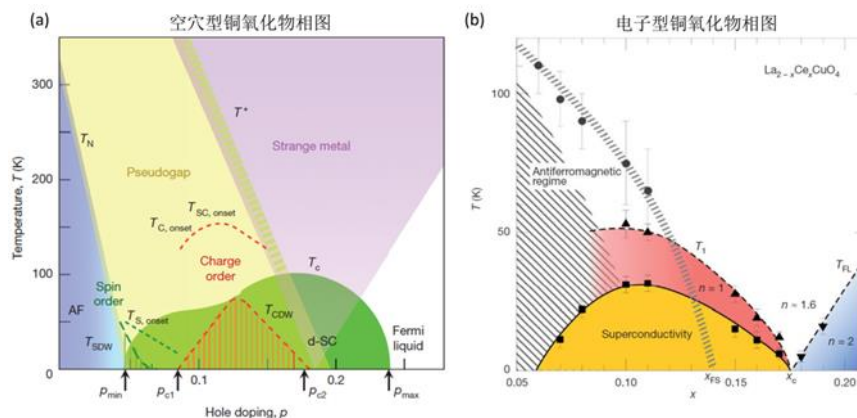
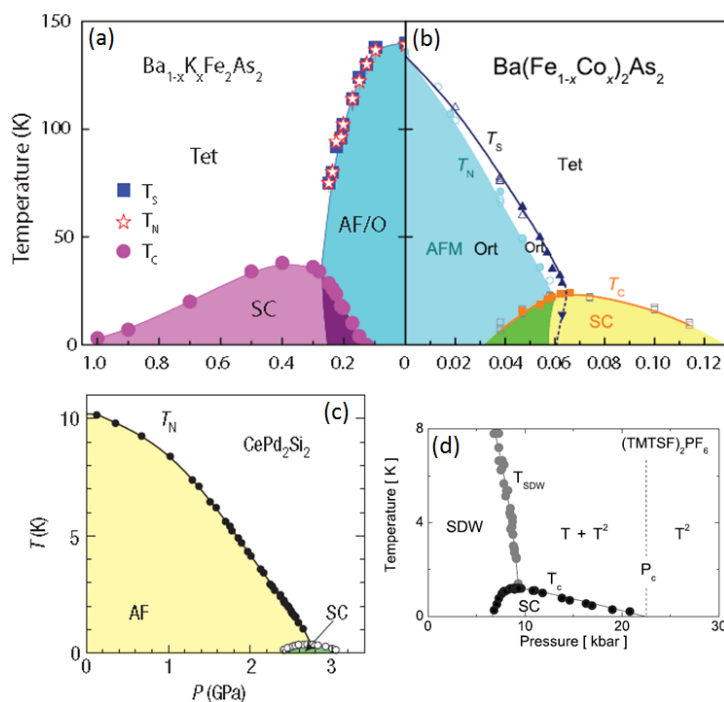


图 1.10: 铜氧化物相图<sup>[51,52]</sup>。

Figure 1.10. Phase diagram of cuprate superconductors<sup>[51,52]</sup>.

最近, Wu 等人更是通过在  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  薄膜中测量没有外加磁场下的纵向电阻随面内电流方向的依赖关系,指出在  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  的所有掺杂中直到室温都存在一种电子态向列相<sup>[53]</sup>。而电子型铜氧化物这一端的相图则要相对简单一些。如图 1.10(b)所示,长久以来在电子型铜氧化物中除了超导序外仅完全确定了反铁磁序的存在。可以看到两种体系的相图在有序态上的共性就是都存在反铁磁序,且它们的超导序都是伴随着反铁磁序的压制出现的。

实际上,这样一种关系还更普遍地存在于许多其它非常规超导体中,如铁基超导<sup>[54,55]</sup>、有机超导<sup>[56]</sup>以及重费米子超导<sup>[57]</sup>(如图 1.11)。据此,现在主流认为这些超导体背后的配对机制是一致的,即反铁磁自旋涨落(AF spin fluctuations)配对<sup>[58]</sup>。这些年许多研究结果也都支持这一观点,主要有以下几个方面。

图 1.11: 不同超导体系的相图<sup>[54-57]</sup>。Figure 1.11. Phase diagrams of different superconducting systems<sup>[54-57]</sup>.

首先, 如果某一有序态的涨落是超导配对的媒介, 那么其肯定是与超导序共存的。而在对不同体系的核磁共振和中子散射的测量中, 人们的确观察到超导与反铁磁涨落共存的现象<sup>[58]</sup>。

再则, 如上文所言, 声子的能量较低, 所以在传统 BCS 超导体中, 通过声子配对的库珀对结合能较小, 从而其  $T_c$  也普遍较低。而对于反铁磁涨落, 其典型的特征就是其能量很高, 很容易就超过了在传统超导体中的最大的声子能量, 所以通过其配对的库珀对的结合能会更大,  $T_c$  也就更高了<sup>[59]</sup>。

更为定量地, D. J. Scalapino 等人<sup>[58,60]</sup>通过正常态和超导态的反铁磁交换能之差  $\Delta E_{ex}$  来表征反铁磁与库珀对之间的耦合, 发现这一能量要大于超导实际的凝聚能  $U_c$ , 所以反铁磁涨落与库珀对之间的耦合完全有能力为其提供配对的能量。而且他们还发现, 空穴型铜氧化物  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  的  $\Delta E_{ex}/U_c$  与重费米子超导  $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$  十分接近, 从而更近一步表明, 反铁磁自旋涨落配对很有可能是这些非常规超导配对的普遍机制。另外, T. Dahm 等人<sup>[61]</sup>在  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$  中结合由角分辨光电子能谱(angle-resolve photoemission, ARPES)所测得的电荷激发谱和由非弹性中子散射(inelastic neutron scattering, INS)所测得的自旋激发谱进行分析, 指出通过反铁磁自旋涨落配对,  $T_c$  可以到 150 K, 从而也说明了反铁磁涨落是有能力提供高温超导电子配对所需的凝聚能的。

另外，在传统 BCS 超导体中，表征超导序的  $T_c$  与表征声子的德拜温度  $\theta_D$  或德拜频率  $\omega_D$  是直接相关的，据此，建立  $T_c$  与表征反铁磁涨落的物理量之间的关联是确定反铁磁涨落为高温超导配对媒介中十分关键的一步。在这一方面，之前的研究在不同超导体系的核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)、中子散射(neutron scattering, NS)和电输运测量中都观测到了相关迹象，主要有以下几个方面：

I. 在  $\beta\text{-Fe}_{1.01}\text{Se}$  超导中通过测量不同压强下的 NMR，发现反映低频自旋涨落的  $1/(T_1T)$ （其中  $T_1$  是 NMR 测得自旋晶格弛豫时间）会和  $T_c$  一起随着压强增加而增加<sup>[62]</sup>。

如图 1.12 所示，不同样品的  $1/(T_1T)$  在高温段基本重叠，而对于超导的样品当温度开始接近  $T_c$  时， $1/(T_1T)$  会急剧增加，且  $T_c$  越大的样品增加的幅度越大；而对于不超的样品，因为没有  $T_c$  所以没有这一变化。进一步提取，我们可以看到， $T_c$  越大的样品 50K 处的  $1/(T_1T)$  越大，从而表明  $T_c$  与低频自旋涨落存在着正关联。

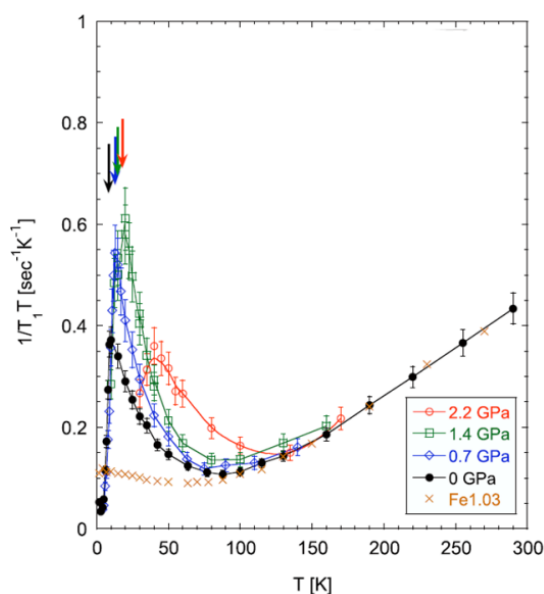


图 1.12:  $\beta\text{-Fe}_{1.01}\text{Se}$  样品在不同压强下以及不超导的  $\beta\text{-Fe}_{1.03}\text{Se}$  样品在零压下的  $1/(T_1T)$  随温度的变化<sup>[62]</sup>。

**Figure 1.12.** Temperature dependent  $1/(T_1T)$  for superconducting  $\beta\text{-Fe}_{1.01}\text{Se}$  under various pressures and nonsuperconducting  $\beta\text{-Fe}_{1.03}\text{Se}$  under zero pressure<sup>[62]</sup>。

II. 在过掺杂的  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $0.25 \leq x \leq 0.28$ ) 中通过中子散射测量不同能量  $\omega$  下的动态自旋磁化率  $\chi''(\omega)$  发现，所有的样品在低温 ( $T=8\text{K}$ ) 低能 ( $\omega \sim 6\text{meV}$ ) 处都存

在一个非公度的自旋激发，且这个激发的强度随  $T_c$  的增加而增加，表明自旋涨落和超导之间存在着正关联<sup>[63]</sup>。

III. N. Doiron-Leyraud 等人<sup>[56]</sup>对不同压强下的有机超导  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  进行研究发现，其  $T_c$  之上的一段温度区间中电阻率随温度变化的曲线，即  $\rho(T)$  曲线，并不符合一般金属中的费米液体行为，而是多出了一个线性项，即对曲线用多项式  $\rho(T)=\rho_0+AT+BT^2$  进行拟合时， $A$  不为零。然后，他们结合之前的 NMR 等研究，指出这一线性项是来源于反铁磁自旋涨落的散射。更进一步，他们在不同压强下的  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  以及不同掺杂的铁基超导  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  中提取了  $A$  与  $T_c$  的关系，发现在这两个体系中它们都是正相关，如图 1.13 所示。从而他们推测在这两个体系中  $T_c$  与  $A$  源于同一机制，即反铁磁自旋涨落。

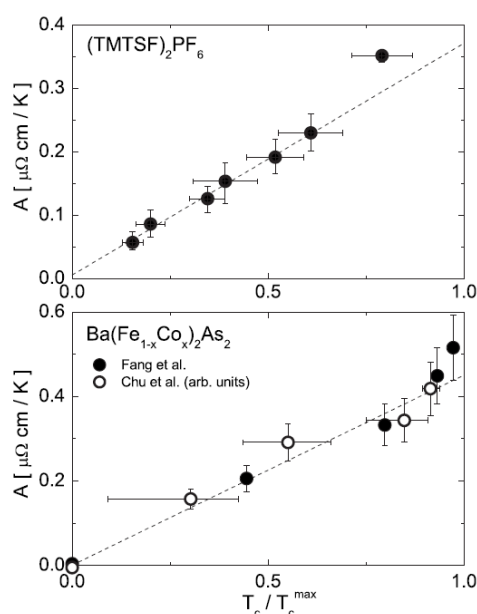


图 1.13: 有机超导  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  及铁基超导  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  的  $T_c$  与线性电阻斜率的关系<sup>[56]</sup>。

**Figure 1.13.** The relationship between the slope of linear resistivity and  $T_c$  in organic superconductor  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  and iron-based superconductor  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ <sup>[56]</sup>.

随后，K. Jin 等人<sup>[52]</sup>在  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ （最佳掺杂为  $x=0.105$ ）的最佳掺杂及过掺杂区域发现：i. 超导样品的  $\rho-T$  曲线在  $T_c$  之上的一段温度区间内是线性的，即  $\rho(T)=\rho_0+A_1T$ ，且对  $x=0.15$  和  $x=0.16$  的过掺杂样品用磁场压制其超导后，发现线性  $\rho(T)$  可以一直维持到测量的最低温 20mK；ii. 不超导的样品  $\rho(T)$  在低温段呈现费米液体行为，即  $\rho(T)=\rho_0+A_2T^2$ ，并也可以维持到测量的最低温度 20mK；iii. 超导样品的  $A_1$  随着  $T_c$  的下降而下降，不超导的样品的  $A_2$  则在超导到不超导的掺杂处，即  $\rho(T)$  在低温段从线性行为转变成费米液体行为处，发散，如图 1.14

所示。这些发现表明,  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  在过掺杂区域的  $\rho(T)$  从线性到费米液体行为的转变是量子相变, 从而说明线性  $\rho(T)$  反应的是超导样品基态的信息。再结合在上一节提到的在电子型铜氧化物中除了超导序仅存在反铁磁序, 以及  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  中的  $\rho(T)$  的线性项来源于反铁磁自旋涨落的散射, 笔者推测这里的线性  $\rho(T)$  也是来源于反铁磁自旋涨落的散射。又因为这里,  $A_1$  也与  $T_c$  成正比, 所以可以进一步推测在电子型铜氧化物中超导也起源于反铁磁自旋涨落。

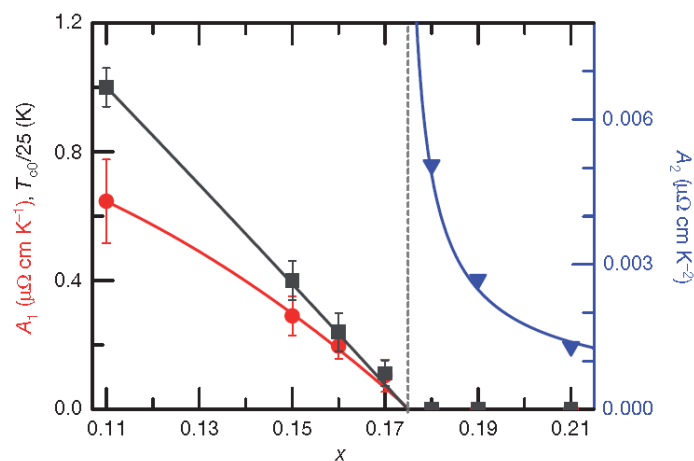


图 1.14: 过掺杂区域中  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  中  $T_c$ ,  $A_1$  和  $A_2$  随掺杂的演化<sup>[52]</sup>。

Figure 1.14. Doping dependent  $T_c$ ,  $A_1$  and  $A_2$  in over-doped region of  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ <sup>[52]</sup>.

从上面的介绍我们可以看到, 在针对高温超导机制研究的过程中, 许多证据都表明其载流子是通过反铁磁涨落配对的。不过, 因为难以定量地描述反铁磁涨落与载流子之间的关联, 且这种困难在铜氧化物这样的强关联体系 (电子-电子关联很强) 中尤为明显, 所以目前还没有一种公认的能描述高温超导机制的理论<sup>[59]</sup>。解决这个问题一方面固然依赖理论的发展, 另一方面也需要更为丰富多样的实验手段去更为直接地表征出反铁磁涨落与超导的关联。

更为普遍地, 既然除了电声子耦合配对, 反铁磁涨落也可以成为配对的媒介, 那么除了这两种有序态的其它有序态也当然有可能成为配对媒介。在我们讨论的这些配对机制极有可能为反铁磁涨落的超导体中, 一个很明显的特征是其超导的出现总是伴随着长程反铁磁被压制。以此类比, 如果在另外一个超导体系中发现其超导伴随着另外一种长程序的压制而出现 (如在层状硒化物体系中, 超导的出现就是伴随着电荷密度波 CDW 的压制而出现的<sup>[64]</sup>, 如图 1.15 所示), 那么这种序的涨落就也有可能是其配对媒介。建立这种序与超导之间的联系, 也将会对反铁磁涨落配对的研究有极大的借鉴作用。



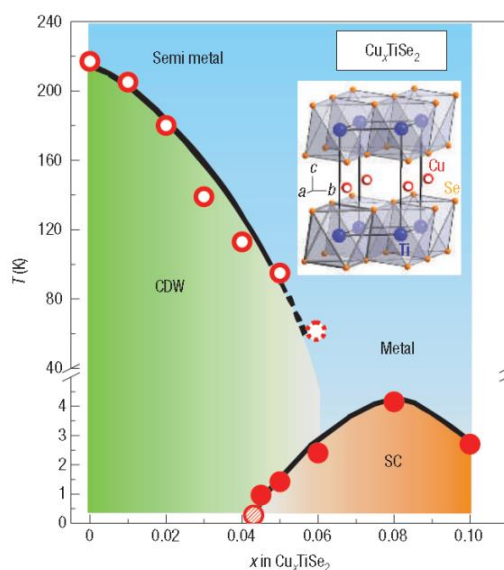


图 1.15: 层状硒化物  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$  的相图<sup>[64]</sup>。

Figure 1.15. Phase diagram for layered selenide  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ <sup>[64]</sup>.

### 1. 2. 2. 2. 3 库珀对的配对对称性

库珀对的配对对称性反映的是库珀对配对强度在  $k$  空间的演化。对于传统的电声子耦合配对，配对对称性是  $s$  波，即配对强度和库珀对波函数的相位在实空间各个方向上（ $k$  空间的各点）都一致。而对于空穴型铜氧化物，在不同体系上的各种不同的测量方式都表明其配对对称性为  $d_{x^2-y^2}$  对称（以下简称  $d$  波）<sup>[65]</sup>。这一对称性最典型的特征是其配对强度在某个  $k$  点处为零，即所谓的“节点”。其库珀对波函数的相位在穿过节点时会发生从正到负的变化。

但是对于电子型铜氧化物，情况就变得比较复杂了，主要有两个方面的原因：一是电子型铜氧化物虽然掺入的是电子，但实际上其在最佳掺杂附近除了有一个电子型的费米口袋外，还有一个空穴型的；二是受样品的质量影响，用同样的测量手段，不同的研究组会得到不同的结果。

因为下文中我们针对电子型铜氧化物的配对对称性开展了相关的研究，所以在这里我们对这一部分内容展开了详细的介绍，首先来看一下电子型铜氧化物的双带发展背景与研究进展。

关于电子型铜氧化物的正常态能带结构，经过不同手段如角分辨光电子能谱 (angular-resolved photoemission spectroscopy, ARPES)<sup>[66-68]</sup>、强场下的磁阻量子振

荡(magnetoresistance quantum oscillations)<sup>[69,70]</sup>以及霍尔效应(Hall effect)<sup>[71-73]</sup>在不同体系上的表征,人们目前对其已经有了一个清晰的认识。

早期,对最佳掺杂不同氧含量的  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $x=0.15$ )样品的霍尔测量结果显示,随着样品的氧含量从过到欠,一方面  $T_c$  会先增加后减少,另一方面霍尔系数  $R_H$  会逐渐由负值变为正值,如图 1.16 所示<sup>[71]</sup>。其中霍尔系数由负逐渐到正暗示着,其能带结构可能发生了“单电子带—电子空穴带共存—单空穴带”的转变。

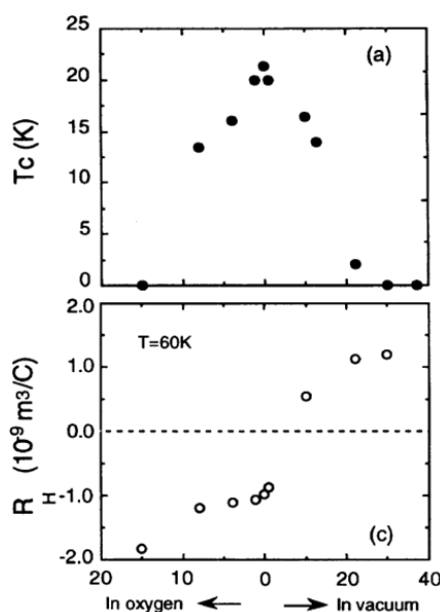


图 1.16: 不同氧含量的  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$  样品的超导转变温度  $T_c$  和霍尔系数  $R_H$ <sup>[71]</sup>。

**Figure 1.16.** Oxygen content dependent  $T_c$  and  $R_H$  for  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+\delta}$ <sup>[71]</sup>。

后来人们在不同 Ce 掺杂的  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  样品上进行 ARPES 测量,直接观测到了这一能带结构的演变<sup>[66,68]</sup>。如图 1.17 所示,随着 Ce 掺杂浓度的增加,先是在  $(\pi, 0)$  点出现一个电子带,然后在  $(\pi/2, \pi/2)$  处逐渐浮现出一个空穴带,最后这两个带合成一个大的空穴带。

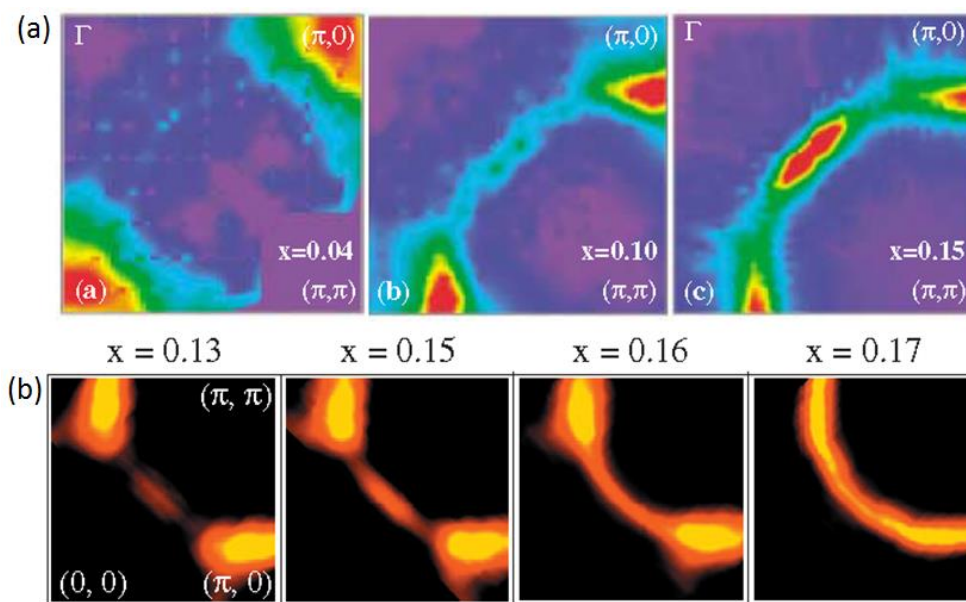


图 1.17: 不同 Ce 掺杂浓度的  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  的 APRES<sup>[68][66]</sup>。

Figure 1.17. APRES of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  for different doping<sup>[68][66]</sup>。

随后在最佳掺杂的  $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  ( $x=0.15$ ) 的 APRES 上也看到了电子空穴带的共存。而对于没有高质量单晶样品的  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  和  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  体系, 人们在不同 Ce 掺杂的薄膜样品上进行霍尔测量, 也看到了相似的转变<sup>[72,73]</sup>。如图 1.18 所示, 欠掺杂不超导的  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $x=0.08$ ) 薄膜的霍尔电阻率( $\rho_{xy}$ )随磁场( $\mu_0 H$ )变化在不同温度下都呈现负斜率并且为过原点的直线, 表示其能带结构为单电子带。对于最佳掺杂的样品( $x=0.105$ ),  $\rho_{xy}-\mu_0 H$  则变成了不过原点的曲线并且在不同温度和磁场  $\rho_{xy}$  会发生正负的转变, 表示其既具有电子带也有空穴带。随着掺杂浓度的进一步增加到过掺杂( $x=0.15$ ), 不同温度下的  $\rho_{xy}-\mu_0 H$  都转变成了正斜率的过原点的直线, 表示其能带结构转变成了单空穴带。

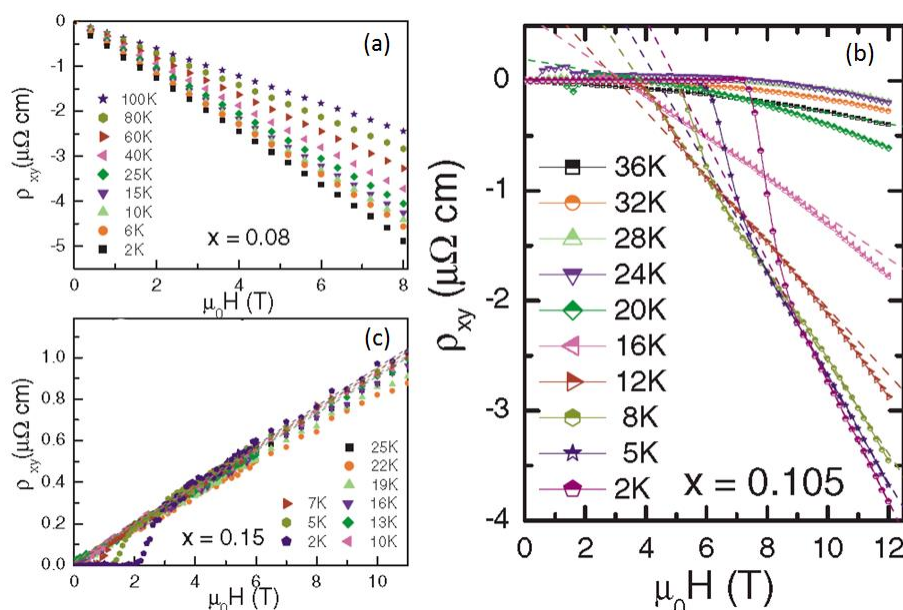


图 1.18: 不同掺杂  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  薄膜的在不同温度下的霍尔电阻率随磁场的变化<sup>[73]</sup>.

Figure 1.18. Hall resistivity of  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  thin films with different doping<sup>[73]</sup>.

从上面的研究结果我们可以看出,对于各种最佳 Ce 掺杂的电子型铜氧化物,当通过退火调节其氧含量至最佳  $T_c$  附近时,其能带结构都会呈现出电子和空穴带共存的状态。

在上文中,我们详细介绍了电子型铜氧化物正常态的双能带结构。实际上,在欠掺杂空穴型铜氧化物  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  和  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  中,通过电运输和热运输表征,也看到了电子和空穴带共存的现象<sup>[74-76]</sup>。另外,传统超导体中常压下  $T_c$  最高记录的保持着  $\text{MgB}_2$  也是一个典型的多带超导体<sup>[77]</sup>。而对于铁基超导则几乎所有体系都具有多带特征<sup>[78-81]</sup>。因此,近些年针对多带超导体配对对称性的测量和分析方法有了长足的发展<sup>[82]</sup>,在电子型铜氧化物中则主要有以下几个方面的工作。

#### I. 直接测量能隙大小在 $k$ 空间的演化。

如图 1.19 所示,最佳掺杂的  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  和  $\text{Pr}_{0.89}\text{LaCe}_{0.11}\text{CuO}_4$  能隙在  $k$  空间一方面具有能隙为零的节点,另一方其随  $k$  非单调的演化规律却又不同于单调的  $d$  波,所以一般称之为非单调  $d$  波<sup>[83,84]</sup>。但实际上结合我们在图 1.17 中所展示的正常态的能带结构图,可以看到  $\Phi$  从 45 度变到零度的过程中,前半部分能隙递增的部分是来自于空穴带,而后面能隙变平的部分则是来自于电子带。因此这种非单调  $d$  波的行为很有可能是  $d$  波对称的空穴带和  $s$  波对称的电子带的叠加效果。

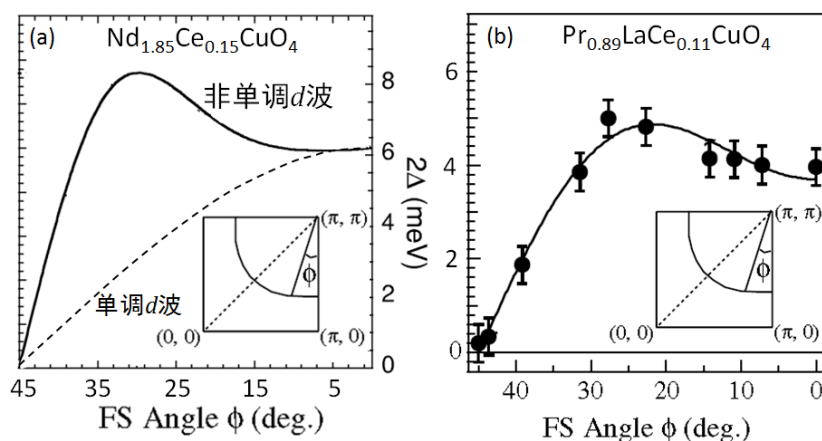


图 1.19: 最佳掺杂电子型铜氧化物能隙在 k 空间的演化<sup>[83,84]</sup>。

Figure 1.19. The evolution of superconducting energy gap in k-space for optimally electron-doped cuprates<sup>[83,84]</sup>.

据此, Santander-Syro 等人<sup>[67]</sup>在最佳掺杂  $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  中对空穴带的能隙作了完整的测量, 发现其的确符合 d 波对称的行为, 如图 19 所示。

实际上, 非单调 d 波和双能隙这两种说法的差别就在与前者认为电子空穴带在超导态耦合强度较强, 两者可以结合到一起对待; 后者则认为它们之间的超导耦合较弱, 需要分别对待。

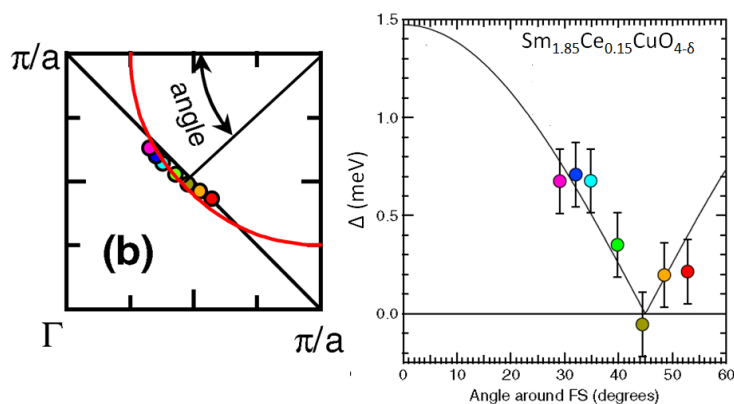


图 1.20:  $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  空穴带能隙在 k 空间的演化<sup>[67]</sup>。

Figure 1.20. The evolution of superconducting energy gap in k-space for the hole pocket of  $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$ <sup>[67]</sup>.

## II. 超流密度随温度变化曲线上的转折。

如图 1.21(a) 中的实线所示, M. Kim 等人测的最佳掺杂附近的  $\text{Pr}_{1.848}\text{Ce}_{0.152}\text{CuO}_4$  的超流密度随温度变化的曲线在  $T/T_c$  约 0.75 处斜率发生了剧烈的突变<sup>[85]</sup>。据此, H. G. Luo 等人<sup>[86]</sup>提出了一种弱耦合双能隙的理论解释了这一现象。在一理论中, 他们指出, 电子和空穴带在超导态是弱耦合的, 且在不考虑耦合的情况下, 空穴带要先于电子带进入超导, 即  $T_{c,h} > T_{c,e}$ 。所以在  $T_{c,e}$  到  $T_{c,h}$

温度区间，超流密度主要是来源于空穴带，而当温度低于  $T_{c,e}$  时，电子开始大量凝聚，就使得超流密度随温度变化曲线的斜率发生剧烈的改变。更进一步地，他们设定电子带为 s 波（图 1.21(a)所示红虚线）空穴带为 d 波（图 1.21(a)所示黑电线），可以极好地拟合上各个掺杂的超流密度随温度变化的曲线，如图 1.21(b) 所示。所以他们认为电子型铜氧化物同空穴型铜氧化物一样，超导态都是由 d 波对称的空穴带所主导的。

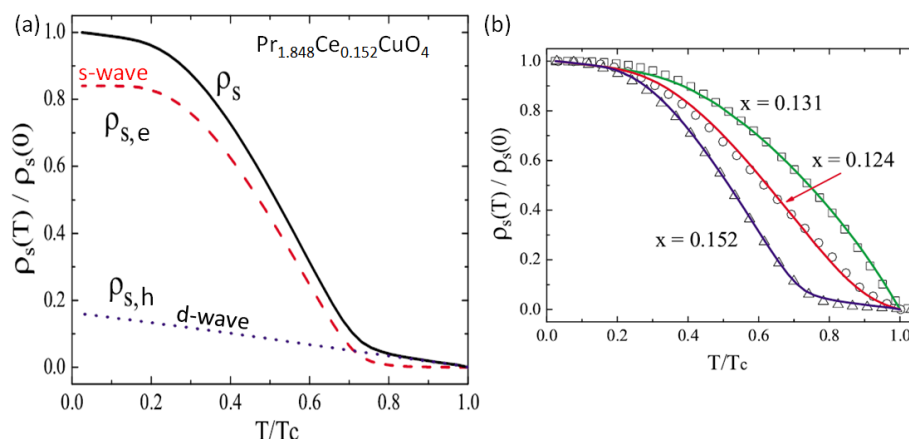


图 1.21: 不同掺杂的  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  超流密度随温度的变化<sup>[85,86]</sup>。

Figure 1.21. Temperature dependent superfluid densities of  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  with different doping<sup>[85,86]</sup>。

最近，Y. M. Li 等人<sup>[87]</sup>从同样的角度出发，提取了不同体系电子型铜氧化物中空穴带  $\lambda_{ab}^{-2}$  ( $\lambda_{ab}$  为 ab 面内的穿透深度)随  $T_c$  的变化，发现实际上也符合上文中我们提到的在空穴型铜氧化物中所建立的 Uemura plot，如图 22 示。这就更进一步证实了电子型和空穴型铜氧化物超导的一致性。

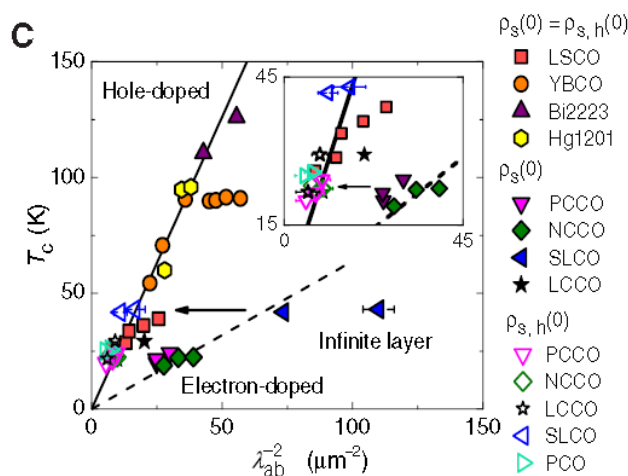


图 1.22: 铜氧化物中  $T_c$  与  $\lambda_{ab}^{-2}$  之间的关系<sup>[87]</sup>。

Figure 1.22. The relationship between  $T_c$  and  $\lambda_{ab}^{-2}$  in cuprate superconductors<sup>[87]</sup>。

但超流密度的测量实际上受样品质量的影响很大<sup>[88]</sup>，所以上述结果还有赖更多相似的测量以及其它测量手段的检验。

### 1.2.3 小结

总的来说，关于高温超导载流子配对的媒介，许多理论和实验的工作都表明其为反铁磁自旋涨落。而关于库珀对的配对对称性，空穴型铜氧化物超导中已经基本确定是 d 波对称。对于电子型铜氧化物，拉曼散射、APRES 以及超流密度的测量结果显示其空穴带的超导特性与空穴型铜氧化物里的一致，但是电子带的配对对称性却为传统的各向同性的 s 波。不过因为超流密度在电子型铜氧化物中的测量结果有较强的样品依赖性，所以这一结论还有待更多测量的验证。

可以看到，对于高温铜氧化物的配对媒介和配对对称性，目前已经有了一个较为清晰的图像，但是因为强关联多体效应的复杂性，目前还没能进一步建立起反铁磁自旋涨落与库珀对耦合的定量表达式。这一问题的解决，还需要理论的进一步发展，以及在实验建立起超导和反铁磁涨落更为直接的联系。

## 1.3 本文研究问题和结构

本文主要致力于研究最佳掺杂电子型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  以及尖晶石氧化物体系的配对机制。因为这两个体系都是薄膜质量优于块材，所以我们选取了它们的超导薄膜来展开研究。对于电子型铜氧化物，我们主要澄清了其弱耦合的双能隙即 d 波对称的空穴能隙和各向同性 s 波对称的电子能隙。据此，我们进一步研究了库珀对配对对称性是各向同性 s 波，但电子与电子间也有较强关联的  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ ，以确认其背后的配对机制是否是非传统的。在看到了其配对机制非常规的相关迹象之后，我们进一步摸索了一种新的尖晶石氧化物超导体—— $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  薄膜，以便对这一体系的配对机制展开更为广泛和深入的研究。根据这里的思路，本文的行文结构如下。

第二章概述了超导薄膜的生长方法及其在超导机理和新超导材料发现中所起的作用。

第三章通过研究最佳掺杂电子型铜氧化物磁通液态本征的霍尔电阻变号行为，确认了其弱耦合的双能隙超导体，即其超导态中包含 s 波对称的电子能隙和 d 波对称的空穴能隙。

第四章通过离子液体电化学调控对  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  超导薄膜的  $T_c$  进行了调节, 给出了  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  配对机制为非传统配对的相关证据。

第五章集中于探索新的尖晶石氧化物超导体, 通过压制具有莫特绝缘属性的尖晶石氧化物  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  的轨道序, 成功在其中实现了超导, 并在对其超导特性的初步探索中看到了一些非传统的超导特性。

最后在第六章中, 我们对全文进行了总结以及对今后的工作进行了展望。



## 第 2 章 超导薄膜的生长与作用

超导材料依据其存在的形式大致可以分为两类：块材和薄膜。早期关于新超导体的发现以及超导机理的研究基本上都是在块材上进行。近些年，随着薄膜生长技术的飞速发展，超导薄膜对超导领域的研究起着越来越大的推动作用，也取得了许多令人瞩目的成果，例如，通过高质量的  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  薄膜首次建立了电子型铜氧化物的完整相图<sup>[52]</sup>，通过在  $\text{SrTiO}_3$  衬底上生长  $\text{LaAlO}_3$  薄膜发现了全新的二维电子气界面超导<sup>[24]</sup>，通过在  $\text{SrTiO}_3$  衬底上生长单层  $\text{FeSe}$ ，极大地提高了  $\text{FeSe}$  的  $T_c$ <sup>[89-93]</sup>，以及通过离子液体在薄膜上实现的多种多样的超导调控<sup>[94-108]</sup>。

本章我们将先简介薄膜生长技术的发展历程和现状，之后再详细介绍超导薄膜相对于块材，在超导机理和新超导体探索中的重要作用。

### 2.1 薄膜生长技术简介

薄膜技术发展至今，最常用的就是气相沉积的方法。所谓的气相沉积技术是指利用气相中发生的物理、化学过程在衬底或基片上沉积薄膜的技术。其详细的划分以及发展的历程如图 2.1 中的流程图所示。

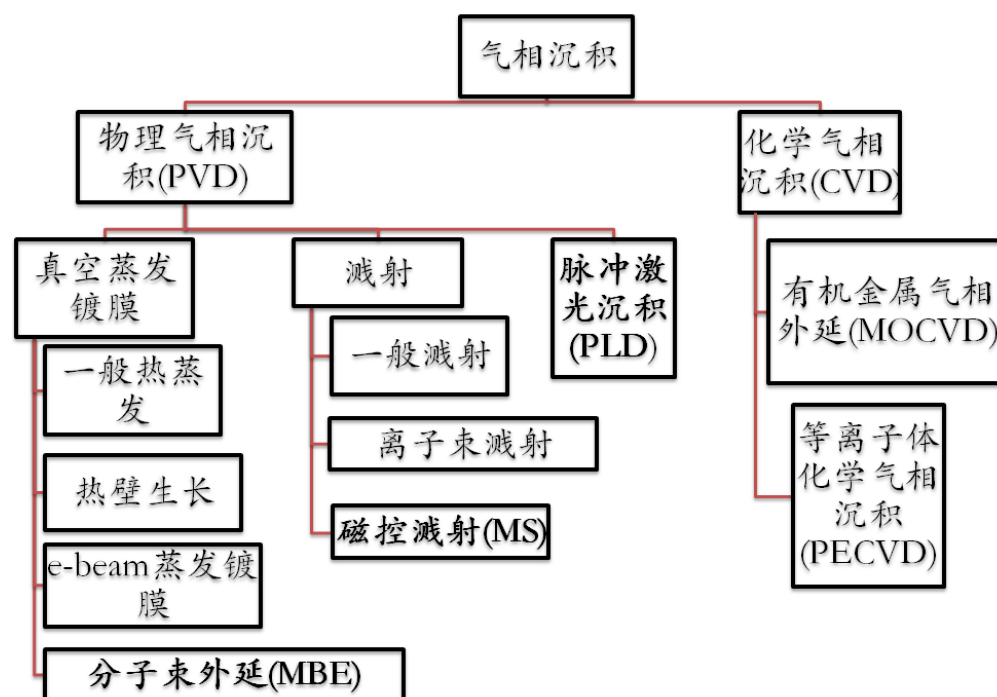


图 2.1: 气相沉积薄膜生长技术详细分类。

Figure 2.1. Detailed classification of vapor deposition thin film growth technology.

其中化学气相沉积的方法适合生长大面积的薄膜，在实际应用中运用得比较广泛。在针对新超导体发现和超导机理的研究中，超导薄膜主要是以物理气相沉积的方法来进行生长。其中比较常用的就是流程图中粗体所标示的三种方法：磁控溅射、脉冲激光沉积和分子束外延，笔者将在该部分较为详细地介绍以上技术的原理及其在应用方面的优势和局限。

### 2.1.1 磁控溅射

在介绍磁控溅射之前，我们首先来回顾一下早期一般的溅射方法。因为磁控溅射可以被视为是早期一般溅射的优化，介绍后者的基本原理有助于我们加深对磁控溅射的理解。

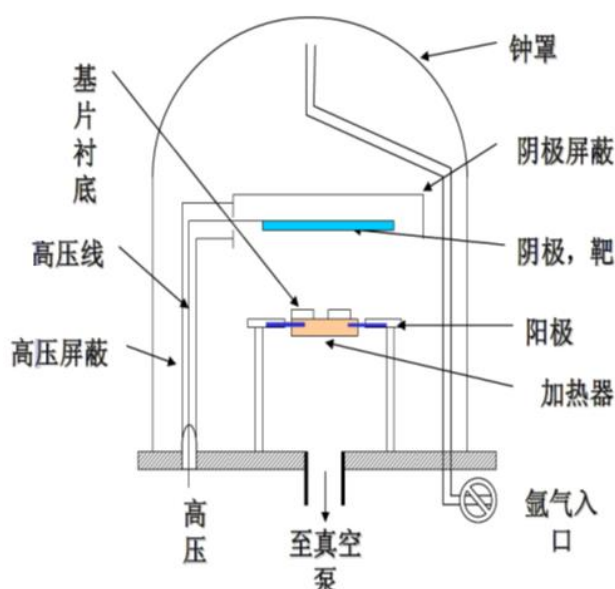


图 2.2: 一般溅射方法所用仪器示意图<sup>[109]</sup>。

Figure 2.2. Instrument diagram of general sputtering method<sup>[109]</sup>.

图 2.2 是一般溅射方法所用的仪器示意图<sup>[109]</sup>。在这种方法中，靶材和基片台分别连接高压电的阴极和阳极，从而在二者之间形成很强的电场。氩气进入高真空的腔体后，首先会在这一电场中被部分电离成氩离子，然后氩离子在电场中加速之后轰击靶材，把部分动量传给靶原子，这些靶原子再和其它靶原子碰撞，形成级联过程。

在这一过程中，表面附近的一些靶原子会获得向外运动的足够动量而离开靶材，从而扩散到衬底上，沉积形成薄膜。此外，靶原子也有可能被氩离子直接轰击成二次离子和二次电子。其中，二次离子会在电场的作用下重新回到靶材。但

是二次电子却会在电场的作用下加速到阳极处对薄膜进行轰击，而使得薄膜产生缺陷。这也是这种溅射方法的主要缺点之一。如图 2.3(a)是一般溅射方法的溅射示意图。

为了解决这种二次电子轰击薄膜的问题，经过一段时间的发展，人们十分机智地在靶材附近通过磁通施加了一个磁场，这样，一方面可以把二次电子束缚在靶材周围而不去轰击薄膜，另一方面，二次电子在磁场中运动会对其周围的氩气进行轰击，使其进一步电离而大大增加氩气的电离率，进而大大增加了溅射的效率。这种一举两得的技术方法就是现在所称的磁控溅射。其溅射示意图如图 2.3(b)所示。

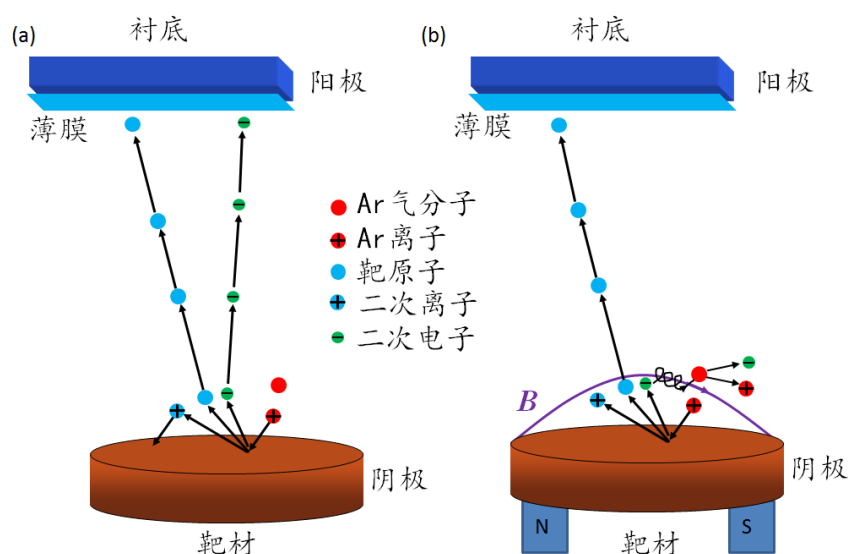


图 2.3: (a) 一般溅射的溅射示意图, (b) 磁控溅射的溅射示意图。

Figure 2.3. (a) Schematic diagram of general sputtering, (b) Schematic diagram of magnetron sputtering.

但是磁控溅射不太适合于生长靶材是绝缘体的材料。绝缘体的靶原子因为没有外层电子，而很难被氩离子轰击成二次电子和二次离子，二次电子的缺乏会导致氩气的电离度大大降低，所以磁控溅射在生长这种材料的时候效率会很低。这个时候我们就要用到下面所说的脉冲激光沉积的技术了。

### 2.1.2 脉冲激光沉积

脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)，顾名思义是通过激光轰击靶材进行溅射沉积的技术。对于激光，我们都知道其鲜明的特点就是相干性好，能量

高，所以这一技术的溅射过程是直接将靶材轰击成等离子气，然后再在基片上重新成键结合成薄膜。其溅射过程看起来较磁控溅射要简单，如图 2.4 所示。

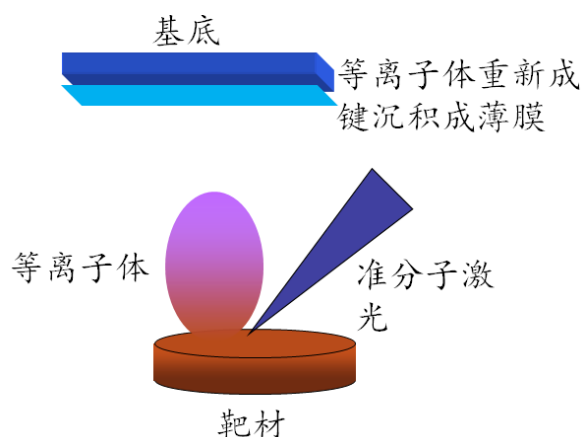


图 2.4: PLD 溅射示意图。

Figure 2.4. Sputtering diagram of PLD.

但实际上由于激光的高能特性，能量在靶材中的传递是一个十分复杂的过程。为了能够简单地把这一过程示意出来，我们将激光能量从非金属靶材的表面到深处的传递过程整理成了图 2.5。图中红色圆圈代表激光，其大小代表激光能量的大小。

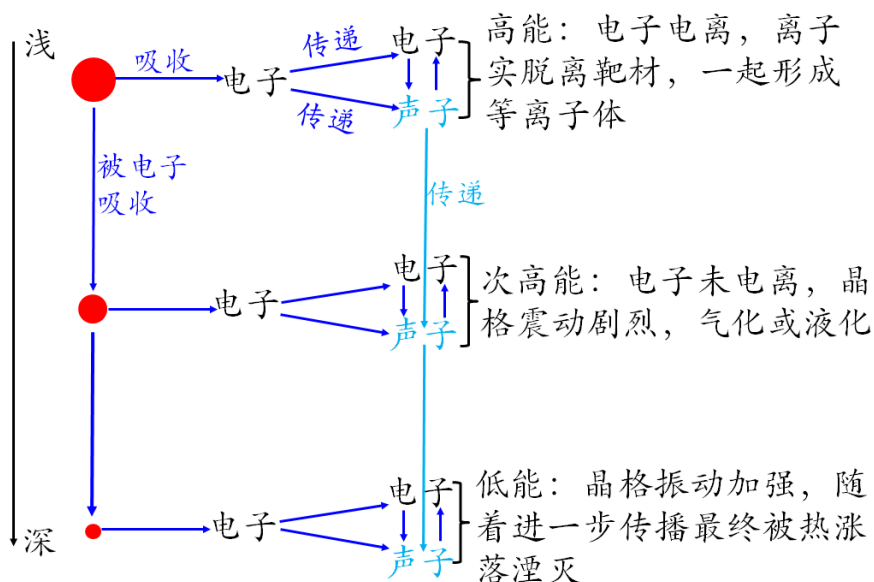


图 2.5: PLD 中激光能量在非金属靶材中的传递示意图。

Figure 2.5. Energy transfer diagram of PLD laser in nonmetallic target.

相比于磁控溅射，PLD 因其使用的高能激光，可以高效率地生长靶材为绝缘体的材料，但反过来却不适合于生长靶材是金属的材料，其原因我们整理在如图 2.6 所示的示意图中。所以 PLD 和磁控溅射实际上两种互补的长膜技术。

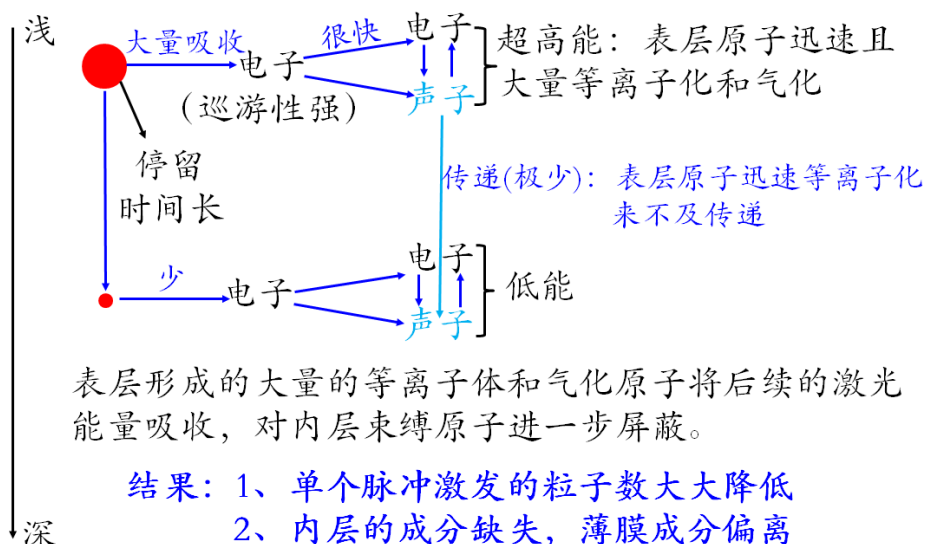


图 2.6: PLD 中激光能量在金属靶材中的传递示意图。

Figure 2.6 Energy transfer diagram of PLD laser in metallic target.

### 2.1.3 分子束外延

不同于磁控溅射和 PLD，分子束外延（molecular beam epitaxy, MBE）是通过真空热蒸发的方式来生长薄膜的。所以我们首先来看一下一般的真空热蒸发生长薄膜的方式。

图 2.7 是真空热蒸发长膜过程的简单示意图：单质源被高温蒸发产生原子气，原子气在真空中运动到基片上，最终沉积成膜。MBE 简单来讲就是一种在超高真空下（一般在  $10^{-8}$ Torr 以下）进行热蒸发镀膜的方式。其可以通过同时热蒸发多个单质源来进行化合物的生长。

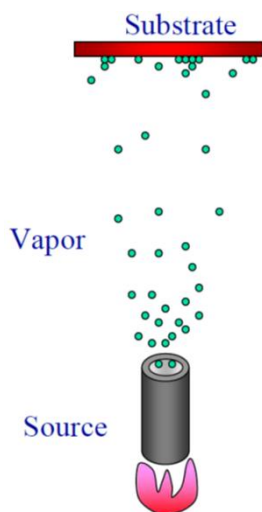


图 2.7: 真空热蒸发成膜示意图。

**Figure 2.7.** Schematic diagram of vacuum evaporation film formation.

相比于磁控溅射和 PLD, MBE 的典型特点, 一是其热蒸发出来的原子气运动到基片的过程中, 不会被腔体中的杂质气体散射(这就是需要超导真空的原因)。MBE 可以精确地控制薄膜以单原胞堆叠的方式进行外延生长, 因此生长出来的样品质量极高, 同时也十分适合超薄膜的生长。不过, 因为 MBE 需要超高真空, 所以不太适合生长需要气氛的材料, 比如在生长氧化物薄膜时, 就需要活性比较高的臭氧来进行生长。

### 2.1.4 小结

本节对磁控溅射、脉冲激光沉积和分子束外延三种常用的制膜方式做了简单的介绍, 可以看到这三种方式各有优缺点, 所以我们在实际长膜中要根据具体情况选取合适的长膜方式。

此外我们可以看到这三种方法在正式长膜之前都要求腔体有较好的真空度, 分子束外延更是需要超高真空。所以我们在这里提供一份取自达道安主编的《真空设计手册》第三版<sup>[110]</sup>中, 十分有用的关于真空的表格, 如图 2.8 所示。

真空区域	粗真空	低真空	高真空	超高真空	极高真空
范围 (帕)	$10^5 \sim 10^3$	$10^3 \sim 10^{-1}$	$10^{-1} \sim 10^{-6}$	$10^{-6} \sim 10^{-12}$	$< 10^{-12}$
物理现象	能实现气体放电, 以分子间相互碰撞为主	能实现气体放电, 分子间相互碰撞和分子与器壁碰撞不相上下	主要是分子与器壁的碰撞	分子碰撞器壁的次数减少, 形成一个单分子层的时间已到达数分钟以上	分子数目极为稀少, 以致统计涨落现象比较严重 (大于5%) 经典统计规律产生了偏差
分子密度 (厘米 <sup>-3</sup> )	$10^{19} \sim 10^{17}$	$10^{17} \sim 10^{13}$	$10^{13} \sim 10^8$	$10^8 \sim 10^2$	$< 10^2$
平均自由程 (厘米)	$10^{-5} \sim 10^{-3}$	$10^{-3} \sim 10$	$10 \sim 10^7$	$10^7 \sim 10^{12}$	$> 10^{12}$
抽气系统	机械泵 吸附泵	机械泵 吸附泵	扩散泵 分子泵	超高真空机组 分子泵 离子泵 低温泵	
测量仪器	U形管压差 汁压力真空 表	麦克劳压强计 电阻真空计 热偶真空计	麦克劳压强计 电离真空计 潘宁规	超高真空电 离计	
离地面高度 (千米)	14~30	30~90	90~440	440~20000	>20000
应用举例	真空形成, 真空运输, 真空浓缩	真空蒸馏, 干燥、冷冻、真空绝热, 真空焊接	真空冶金, 真空镀膜, 电真空器件, 粒子加速器	表面物理, 热核反应	

**图 2.8:** 真空简介<sup>[110]</sup>。

**Figure 2.8.** Brief introduction of vacuum<sup>[110]</sup>.

## 2.2 超导薄膜的作用

相比于块材, 超导薄膜在超导机理的研究和新超导材料的探索中的作用主要体现在以下几个方面: 合成亚稳相材料; 优化电输运测量以及制备异质结及超晶格。

### 2.2.1 合成亚稳相材料

在上面介绍的三种常用的超导薄膜的生长方式中, 我们可以看到薄膜是通过高能的等离子体或者原子气在基片上结晶而成的。而在块材的生长过程中, 用于结晶的原料是处于稳态(能量最低态)的单质或者化合物。所以在薄膜生长中所需的结晶温度比块材要低, 这对于那些不适合高温生长的材料十分关键。

比如对于电子型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , 如果生长温度过高, 生成的就不是超导的 T' 相而是绝缘的 T 相<sup>[111]</sup>。而在对其的块材生长中, 所需的结晶温度又较高, 所以难以得到高质量的 T' 相单晶样品<sup>[112-114]</sup>。但是对于薄膜生长, 其结晶温度可以降低到适于生成 T' 相的温度范围内, 所以可以长出高质量的单晶薄膜<sup>[115-118]</sup>。因此电子型铜氧化物的完整相图是在通过  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  薄膜建立的, 如图 1.10(b)所示。而且如我们第一章中所介绍, 这幅相图为反铁磁自旋涨落配对提供了十分重要的证据, 由此我们可以看到超导薄膜在高温超导机理研究中的重要地位。

此外, 薄膜还可以通过晶格应力稳定亚温相来提高样品质量。比如, 我们下文中会提到的尖晶石氧化物超导体  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ , 退化严重而难以合成高质量的块材样品。因此, 对其超导机理的研究也一直难以展开。直到近几年, 高质量的单晶薄膜被长出后<sup>[33,119]</sup>, 关于这方面的研究才如雨后春笋一般涌现<sup>[34-39,120]</sup>。

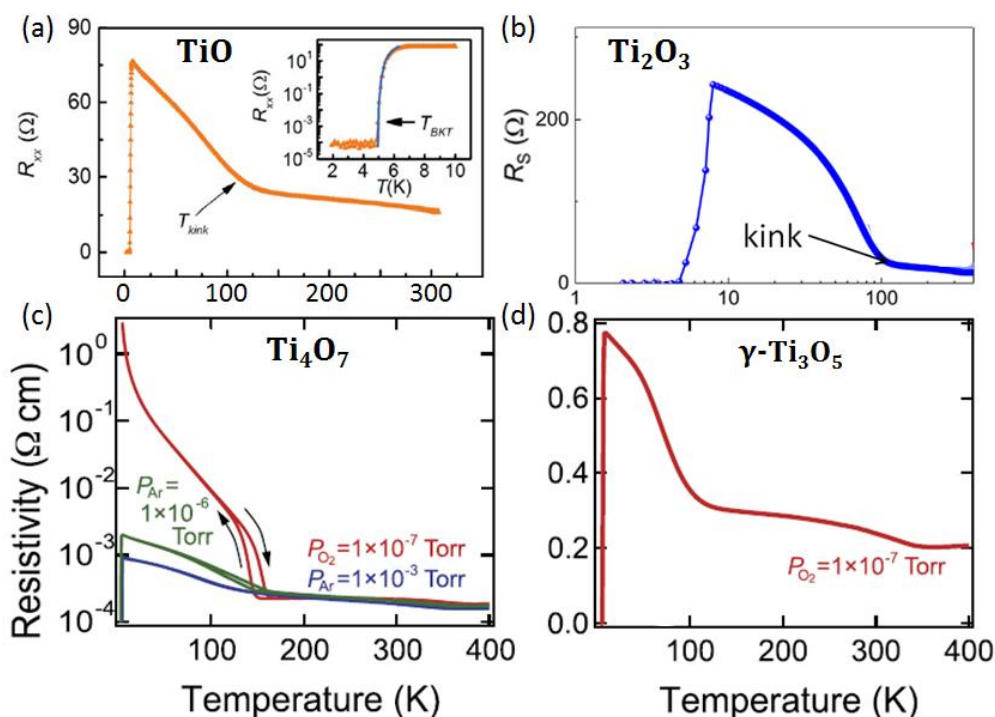


图 2.9: 不同钛氧化物超导薄膜的 RT 曲线<sup>[40,42,43]</sup>。

Figure 2.9. RT curves for different superconducting titanium oxide thin films<sup>[40,42,43]</sup>。

有鉴于此, C. Zhang 等人<sup>[40]</sup>最近通过薄膜将原来块材中~2K 的  $T_c$  提高到了~7.4K。另外一些课题组<sup>[42,43]</sup>更是通过薄膜的形式发现了新的钛氧化物超导  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ,  $\gamma\text{-Ti}_3\text{O}_5$  以及  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 。而且, 如图 2.9, 这些超导体的 RT 在正常态中都有一个类似于有序态介入的 kink, 其中  $\text{Ti}_4\text{O}_7$  超导的出现更是伴随着 kink 出现温度的降低和强度的下降, 这暗示着它们的超导机制也可能是非常规的。

此外, K. Kaminaga 等人还长出了新的 LaO 超导薄膜, 为构建新的超晶格超导提供了结构单元<sup>[121]</sup>。

## 2.2.2 电输运测量

图 2.10 是理想的霍尔测量的简单示意图: 垂直于样品施加磁场, 然后横向通电流分别测量横向和纵向电压, 从而得到电阻  $R_{xx} = \frac{V_{xx}}{I_x}$  和霍尔电阻  $R_{xy} = \frac{V_{xy}}{I_x}$ 。再根据样品的尺寸计算对应的电阻率  $\rho_{xx}$  和霍尔电阻率  $\rho_{xy}$ 。在这个过程中, 相对于块材, 薄膜有两个突出的优势。



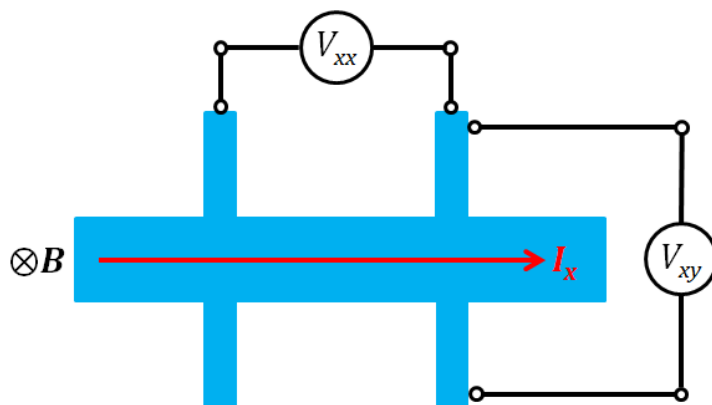


图 2.10: 霍尔测量示意图。

Figure 2.10. Schematic diagram of Hall measurement.

首先，由霍尔效应我们知道霍尔电阻率的表达式为  $\rho_{xy} = \frac{1}{ne} B = R_H B$ ，其中  $n$  表示载流子浓度（对电子为负值，对空穴为正值）。对于金属性的材料，因为载流子浓度很大，所以  $\rho_{xy}$  的值很小。比如在铜氧化物超导体中  $\rho_{xy}$  就处在  $10^{-1} \mu\Omega \cdot \text{cm}$  到  $10^0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  这个量级。所以我们设计样品的形状时，要使霍尔电阻  $R_{xy}$  尽可能的大，这样其才不会轻易地被测量中的噪音所掩盖。根据  $R_{xy} = \frac{V_{xy}}{I_x}$  以及  $\rho_{xy} = \frac{E_{xy}}{J_x}$ ，我们可以推得  $R_{xy} = \frac{\rho_{xy}}{t}$ 。所以样品越薄， $R_{xy}$  也就越大，也就更利于得到精确的  $R_{xy}$ 。

其次，薄膜可以通过光刻技术严格控制其参与电输运部分的尺寸<sup>[122]</sup>，从而有利于我们精确计算电阻率以及霍尔电阻率。

### 2.2.3 制备异质结及超晶格

制备异质结及超晶格，本质上来讲，就是希望通过界面来对材料的性质进行调控。而所谓界面(interface)，就是原子级别结合的两种材料中结合的区域。对于所有的薄膜，其与衬底之间都存在界面，如图 2.11(a)所示。此外，还可以通过将两种组分不同的材料交叠生长在一起构建界面，如图 2.11(b)所示（这种两种组分不同的膜生长在一起的结构被称为异质结，而如果对其进行多周期的生长则称之为超晶格）。

更广泛地讲，近几年在超导体上兴起的离子液体双层场效应晶体管(electrical double layer transistor, EDLT)调控技术中，离子液体与薄膜接触的地方也属于界面，因而离子液体场调控本质上来讲是界面调控。如图 2.11(c)所示，离子液体

中的正负离子在外加电场的作用下，分别吸附在样品和门电极(Gate)的表面（一般定义这种情形下的外加电压为正电压），其中样品表面的正离子产生的静电场会吸引样品中的电子聚集到表面，从而增加其表面的电子浓度。反之，如果吸附在样品表面的是负离子，则会增加其表面的空穴浓度。外加电场越大，界面处聚集的电荷也就越多，载流子浓度变化的量也就越大。

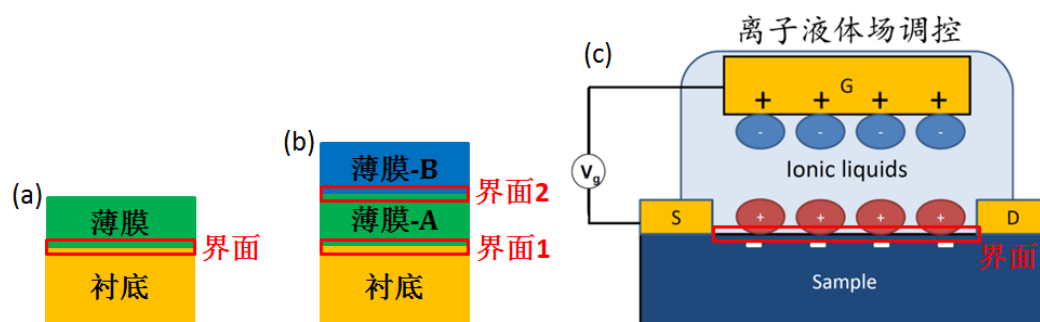


图 2.11: 各类界面示意图。

Figure 2.11. Schematic diagram of different kinds of interfaces.

界面之所以引起人们的广泛关注，是因为界面处两种材料的电荷、轨道、自旋以及晶格之间的相互作用会引发许多有意思的物理现象，比如图 2.12 所示中所示的几种<sup>[123]</sup>：对称性破缺(Symmetry breaking)、界面应力(Strain)、静电耦合(electrostatic coupling)、电荷转移(charge transfer)以及不同有序态之间的交错(Frustration)，除此之外界面处还会发生电荷聚集、元素转移等。这些现象都与超导有着密切联系，因此对超导的研究有着重要的作用。下面我们将先对这些作用与超导之间的联系展开简单的介绍，然后列举一些超导研究中与之相关的典型界面。

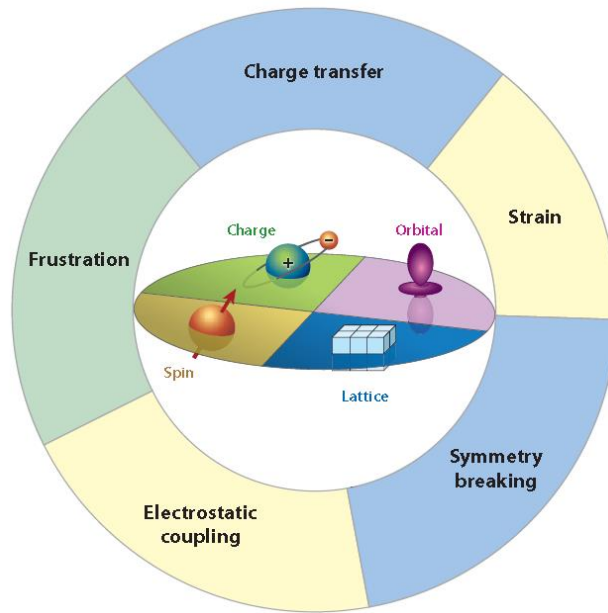


图 2.12: 界面效应<sup>[123]</sup>。

Figure 2.12. Interface effects<sup>[123]</sup>。

### I. 对称性破缺

如我们在第一章中所介绍的, 超导机理的研究实际上就是研究超导序与其它序之间的关系。对称性破缺实质上就对应着有序态的引入, 所以我们可以通过在超导薄膜表面构建界面, 增强已有的有序态或者引入新的有序态, 进而研究其它有序态与超导之间的关系。

如图 2.13 所示, H. Y. Hwang 等人<sup>[124]</sup>总结了几种会在过渡金属氧化物界面被调制的对称性, 以及这些对称性单一破缺、两两破缺所对应的会出现在材料中的有序态。

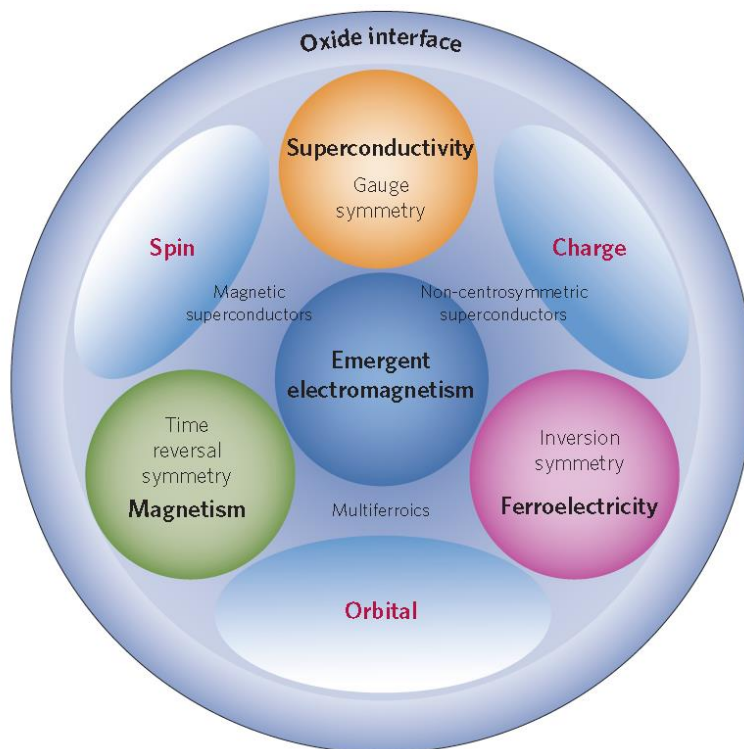


图 2.13: 界面处的对称性破缺<sup>[124]</sup>。

Figure 2.13. Different kinds of symmetry breaking at interface<sup>[124]</sup>.

## II. 电荷转移、电荷聚集以及元素转移

这三种作用实质上都是在界面处对材料的载流子浓度进行调控，其中电荷转移和电荷聚集仅仅是电子的转移，对材料的晶格不会有影响。元素转移则类似于化学掺杂，但其比化学掺杂更加精确，即其可以仅对材料特定层的元素进行调控而维持其它层的元素不变。我们知道高温超导是与载流子浓度密切相关的，所以通过这三种方式我们可以在界面处实现对超导的调控。

## III. 界面应力和静电耦合

界面应力和静电耦合都可以对薄膜的晶格常数进行调控<sup>[125,126]</sup>。在研究高温超导的过程中，许多超导体系都被发现  $T_c$  与它们的晶格常数有着密切的关系。比如，如图 2.14(a)所示，对比各种最佳掺杂电子型铜氧化物  $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{La}$ )，我们可以看到它们的  $T_c$  与面内晶格常数成正比<sup>[88]</sup>。再比如，如图 2.14(b)所示，最近 Z. P. Feng 等人通过组合薄膜技术在 FeSe 薄膜中发现了  $T_c$  与  $c$  轴长度成正比，与  $a$  轴长度成反比的现象<sup>[127]</sup>。所以我们可以利用界面应力和静电耦合调控材料的晶格常数，进而对材料的超导进行调控。

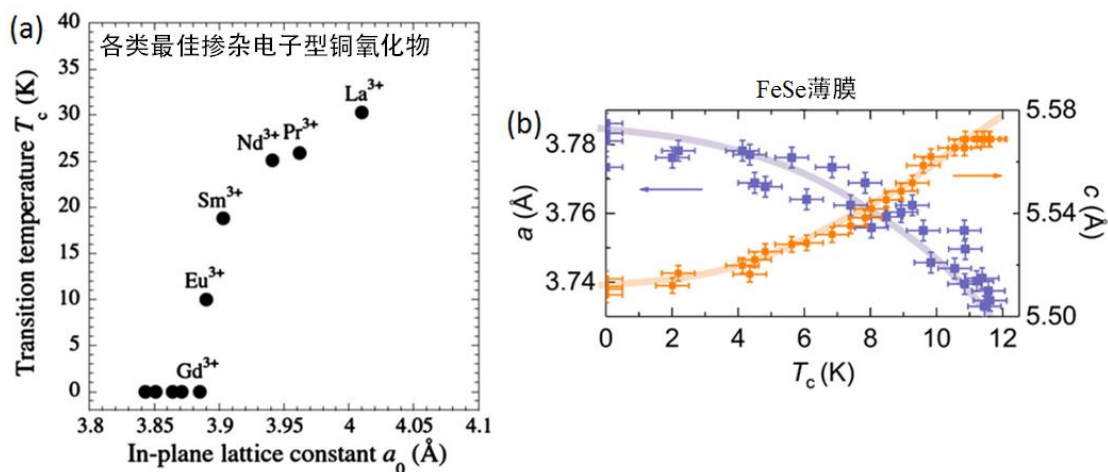


图 2.14: 非常规超导体中晶格常数对超导转变温度的影响<sup>[18][127]</sup>。

Figure 2.14. The influence of lattice constant on transition temperature of unconventional superconductors<sup>[18][127]</sup>.

一般情况下，在一种材料上生长另外一种材料时，所生长的材料的成相在最开始的几层会比较差，所以难以得到比较好的、清晰的界面。不过随着薄膜技术的发展，越来越多的清晰平整的、与超导相关的界面被生长出来，为超导机理的研究以及新超导体的发现提供了许多十分重要的信息。下面我们将选取几种典型的能反映上述效应的见面来进行简单的介绍。

### 2.2.3.1 $KTaO_3$ 的离子液体静电场调控

如我们上面所介绍，离子液体静电场调控实际上就是在界面处聚集薄膜中的电荷，从而对薄膜的载流子浓度进行调控。在几乎所有其它关于超导的离子液体调控实验中，所用材料本身实际上在化学掺杂中就曾实现了超导<sup>[96,97,99,104,105,107,108]</sup>。但对于  $KTaO_3$ ，因为我们上面所介绍的容忍因子的问题，通过化学掺杂在  $KTaO_3$  中能得到的载流子浓度的上限在  $10^{20}/\text{cm}^{-3}$  附近，且在这个载流子浓度下没能得到超导，如图 2.15(a)所示<sup>[103]</sup>。

虽然如此，根据图中其它体系的  $T_c$  与载流子浓度的关系，我们可以合理地推测，如果能再进一步增加  $KTaO_3$  的载流子浓度，超导很有可能就会在其中出现。而之前的研究表明<sup>[94,128]</sup>，离子液体静电场调控对样品载流子浓度的调控力度非常大，在  $10^{21}/\text{cm}^{-3} \sim 10^{22}/\text{cm}^{-3}$  这个量级。据此，K. Ueno 等人<sup>[103]</sup>利用离子液体静电场对  $KTaO_3$  的载流子浓度进行了调控，的确将其载流子浓度调节到了更大的浓度，进而得到了 50mK 的超导，如图 2.15(b)所示。

这就表明通过离子液体场调控的确可以在材料中获得通过化学掺杂所难以获得的载流子浓度，从而为我们寻找更多的新的超导体提供了十分有效的方向。

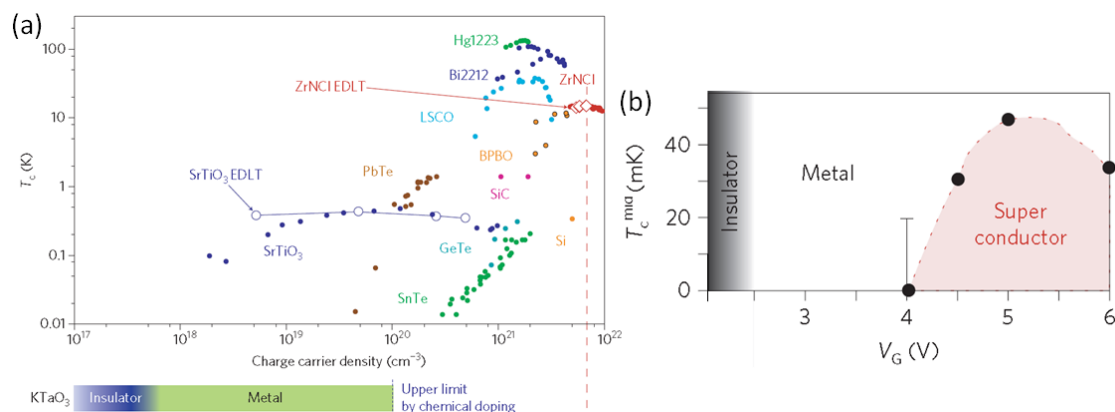


图 2.15:  $\text{KTaO}_3$  通过离子液体静电场调控获得超导流程<sup>[103]</sup>。

Figure 2.15. The process that  $\text{KTaO}_3$  acquires superconductivity via electrostatic field gating of ionic liquid<sup>[103]</sup>.

### 2. 2. 3. 2 $\text{MoS}_2$ 的离子液体静电场调控

不同于  $\text{KTaO}_3$ ， $\text{MoS}_2$  实际上已经通过各种化学掺杂实现了超导。在此介绍这一调控的关键点在于：因为界面调控的对称性破缺， $\text{MoS}_2$  中通过调控得到的超导的上临界场要远大于通过化学掺杂得到的上临界场<sup>[102]</sup>（如图 2.16 所示）。

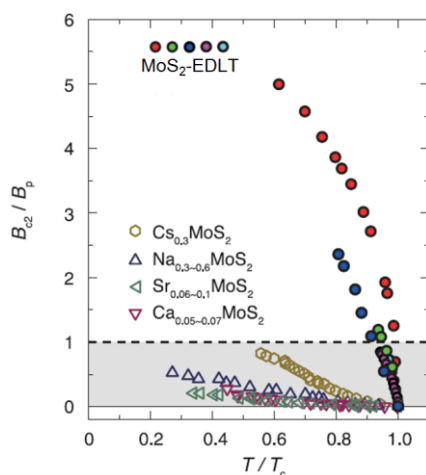


图 2.16:  $\text{MoS}_2$  体系中超导上临界场随温度的变化<sup>[102]</sup>。

Figure 2.16. Temperature dependent upper critical field for  $\text{MoS}_2$  system<sup>[102]</sup>.

图 2.17(a)所示的是  $\text{MoS}_2$  层状的晶格结构，它在晶格对称方面主要有两个鲜明的特点。一是其层内的镜面对称性是破缺的，这会在其中引入非常强的自旋轨道耦合，产生~100T 的有效场  $B_{\text{eff}}$ ，从而将自旋绑定在一个方向。二是其相邻层

之间是空间反演对称的，导致它们之间的有效场的方向是相反的，使得这一作用在相邻层之间被相互抵消了。

所以在  $\text{MoS}_2$  各种化学掺杂超导体中，自旋轨道耦合的作用并没有被体现出来。对于离子液体静电场调控，因为静电屏蔽的作用，材料中载流子浓度被调控的地方实际上是局限在界面处  $1\sim 2\text{nm}$  范围内的。因此在这个实验中， $\text{MoS}_2$  仅表面一层被调节成超导而维持下面的层数依旧为绝缘体，如图 2.17(b)所示。这就从电子态上破坏了  $\text{MoS}_2$  相邻层之间的反演对称性，从而使得自旋轨道耦合的作用在超导这一层中被凸显出来，进而极大地抬高了其上临界场<sup>[102]</sup>。

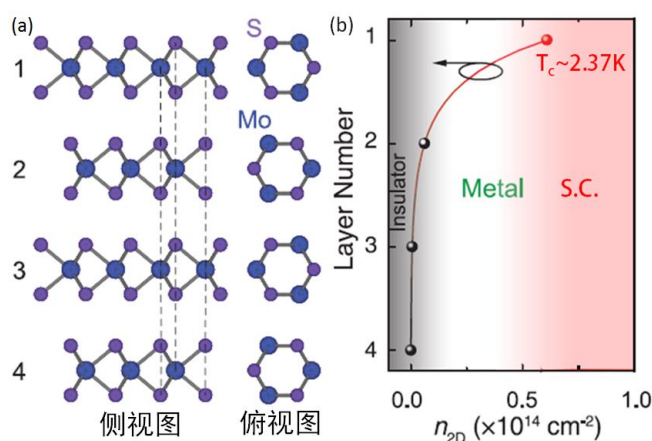


图 2.17:  $\text{MoS}_2$  的层状结构示意图以及离子液体静电场调控后  $\text{MoS}_2$  的导电性在空间上的演化<sup>[102]</sup>。

**Figure 2.17.** The layered structure of  $\text{MoS}_2$  and evolution of its carrier density in space after electrostatic field gating of ionic liquid<sup>[102]</sup>.

### 2. 2. 3. 3 $\text{SrTiO}_3/\text{CaCuO}_2$ 界面

$\text{SrTiO}_3/\text{CaCuO}_2$  界面是在界面处通过元素迁移实现超导的典型界面。 $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{CaCuO}_2$  本身都是绝缘体，但是将它们组合在一起形成异质结后，在界面处， $\text{SrTiO}_3$  中的  $\text{TiO}_2$  层中的氧会迁移到  $\text{CaCuO}_2$  中的  $\text{Ca}$  层中去扮演顶点氧的角色，并为  $\text{CuO}_2$  面提供空穴型载流子，从而使其从绝缘转变成超导<sup>[129]</sup>。这一过程的示意图和实拍电镜图如图 2.18 所示。

这一工作表明，我们在探索新的超导体的过程中，可以尝试通过界面来调控材料中的元素从而实现超导。类似的离子迁移还存在于铜氧化物的（欠掺杂绝缘体）/（过掺杂金属）界面中<sup>[130,131]</sup>。

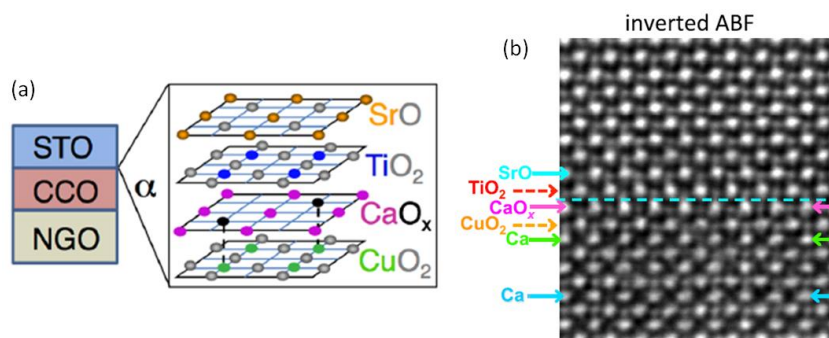


图 2.18:  $\text{SrTiO}_3/\text{CaCuO}_2/\text{NdGaO}_3$  异质结的结构示意图及原子分辨图<sup>[129]</sup>。

Figure 2.18. Structure diagram and atomic resolution diagram for  $\text{SrTiO}_3/\text{CaCuO}_2/\text{NdGaO}_3$  heterostructure<sup>[129]</sup>.

#### 2. 2. 3. 4 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}/\text{La}_{1.55}\text{Sr}_{0.45}\text{CuO}_4$ 界面

$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}/\text{La}_{1.55}\text{Sr}_{0.45}\text{CuO}_4$  界面是通过两种材料的静电耦合, 来增加薄膜的  $c$  轴长度进而增加其  $T_c$  的典型。A. Gozar 等人<sup>[132]</sup>将  $T_c \sim 35\text{K}$  的  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  和过掺杂不超导的金属  $\text{La}_{1.55}\text{Sr}_{0.45}\text{CuO}_4$  一起长在  $\text{LaSrAlO}_4$  基片上构成  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}/\text{La}_{1.55}\text{Sr}_{0.45}\text{CuO}_4/\text{LaSrAlO}_4$  异质结 (M-S) 后, 发现  $T_c$  ( $\sim 50\text{K}$ ) 超过了单相  $\text{La-Cu-O}$  掺杂系列化合物所能达到的最高  $T_c$  (单相  $T_c$  最高约  $40\text{K}$ ), 这表明界面在其中起着一种通过掺杂所无法获得的提高  $T_c$  的作用。

后来, 经过系统的研究 M-S 结、 $\text{La}_{1.55}\text{Sr}_{0.45}\text{CuO}_4/\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{LaSrAlO}_4$  异质结 (I-M, I 指绝缘母体  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ) 以及  $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{La}_{1.55}\text{Sr}_{0.45}\text{CuO}_4/\text{LaSrAlO}_4$  (M-I) 结的  $c$  轴长度, 他们发现这里  $T_c$  的增加源于界面处经典耦合所致的  $c$  轴长度的增加 (在这里异质结中上下两层薄膜的  $c$  轴长度因为静电耦合是一致的), 如图 2.19 所示<sup>[125]</sup>。

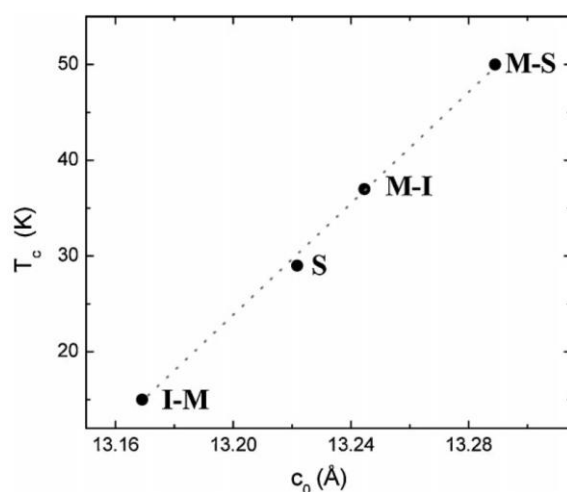


图 2.19:  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  体系的各类异质结中  $T_c$  随  $c$  轴长度的变化<sup>[125]</sup>。



**Figure 2.19.** The relation between  $c$ -axis lattice constant and  $T_c$  in different kinds of heterostructures of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  system<sup>[125]</sup>.

### 2. 2. 3. 5 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面

$\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  界面有许多十分有趣的性质<sup>[24,25,133]</sup>。它虽然由绝缘的  $\text{LaAlO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  组合而成，但却是迁移率极高的二维电子气系统<sup>[133]</sup>。利用  $\text{SrTiO}_3$  的高介电性，可以十分便利地对其载流子浓度进行静电场调控，进而引发超导绝缘转变<sup>[25]</sup>。

而对于超导研究最有意义的，当属在其中除了有  $T_c$  为 200mK 的二维超导<sup>[24,26,27]</sup>外，还存在之前无论是在  $\text{LaAlO}_3$  还是  $\text{SrTiO}_3$  中都没有看到过的铁磁序<sup>[28-32]</sup>，从而为研究铁磁序与超导序之间的关系提供了极好的平台。这一现象也极好地支撑上文中谈对称性破缺时提到的设想：在超导薄膜表面通过构建界面来破坏对称性，增强原有的有序态或者引入新的有序态，进而研究其它序列与超导序之间的关系。

### 2. 2. 3. 6 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 界面

要论近几年最受关注的超导界面，无疑是  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$  界面。

2012 年，清华大学薛其坤课题组通过 MBE 在(001)取向的  $\text{SrTiO}_3$  上生长出了仅一个原胞厚的  $\text{FeSe}$ ，发现其  $T_c$  从厚膜中的约 8K 提高到了近 53K(RT 上的起始转变温度)<sup>[89]</sup>！后续的 ARPES 测量更是观察到在 65K 下其超导能隙依旧存在的迹象<sup>[91]</sup>。

这种单层膜  $T_c$  远高于厚膜的现象表明  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$  界面处的效应对提高  $T_c$  有十分显著的作用，进而引发了对其研究的热潮。虽然现在对于这里  $T_c$  提高背后的机理还没有完全的定论，但其中有两个点十分值得我们关注：一是在单层  $\text{FeSe}$  中看到了厚膜中没有观察到的反铁磁序<sup>[126,134]</sup>。二是单层  $\text{FeSe}$  中的电子与  $\text{SrTiO}_3$  中的声子的耦合<sup>[135-137]</sup>。前者被认为会在注入载流子后被削弱成反铁磁涨落，进而为库珀对配对提供所需的配对强度。后者则被认为虽然不是  $\text{FeSe}$  库珀对配对的方式，但是会增强  $\text{FeSe}$  的  $T_c$ 。

#### 2.2.4 小结

在这一节中,我们详细介绍了超导薄膜相对于块材在超导机理研究和新超导材料探索中所起到的作用。可以看到,随着薄膜技术的发展,越来越多新奇的物理现象和新超导材料通过薄膜被发现。其中,尤为关键的是,我们可以通过界面同时调控超导序和其它电子有序态,从而为我们研究它们之间的关系,进而探索超导配对机制提供了极好的平台!

### 第 3 章 最佳掺杂电子型铜氧化物双能隙的研究

如我们在 1.2.2.2 中所介绍的, 针对在最佳掺杂电子型铜氧化物中通过拉曼散射和 ARPES 测量所得到的能隙在  $k$  空间的演化, 可以有两种解释: 电子空穴带超导耦合较强, 可以将它们统一看成非单调  $d$  波; 电子和空穴带超导耦合较弱, 可以将它们分开看成两个能隙的  $d+s$  波, 其中  $d$  波对应空穴带能隙,  $s$  波对应电子带能隙。

这两种解释的关键差别在于超导耦合的强弱。在对超流密度的研究中, H. G. Luo 等人<sup>[86]</sup>指出了, 它们之间的超导耦合是弱耦合, 但因为超流密度的测量受样品质量的影响较大, 所以还需要重复性测量以及更多其它的测量去验证它的本征性。本章我们通过最佳掺杂  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.105$ ) 磁通液态本征的霍尔变号对这个问题进行了研究。

#### 3.1 磁通态霍尔电阻变号的研究背景

磁通态运输最典型的特征就是霍尔电导率( $\sigma_{xy} = \frac{\rho_{xy}}{\rho_{xy}^2 + \rho_{xx}^2}$ ), 其中除了有来自磁通芯子内部的正常态的贡献( $\sigma_{xy}^n$ )外, 还有来自磁通运动的贡献( $\sigma_{xy}^s$ ),  $\sigma_{xy} = \sigma_{xy}^n + \sigma_{xy}^s$ 。BCS 理论框架下<sup>[138-140]</sup>, 在正常态附近的磁通液体区域(vortex liquid region),  $\sigma_{xy}^s$ 的符号与  $\text{sign}(q) \frac{\partial N(\mu)}{\partial \mu} \Big|_{\mu=E_F}$  一致, 其中  $E_F$  是费米能,  $N(\mu)$  是态密度,  $\text{sign}(q)$  是载流子的符号, 空穴为正, 电子为负。

对于铜氧化物, T. Nagaoka 等人<sup>[141]</sup>在不同空穴型铜氧化物体系的欠掺杂和过掺杂样品中, 对磁通液体区域的  $\sigma_{xy}^s$  进行了研究, 发现它们符合同一规律, 即在欠掺杂为负, 在过掺杂为正, 如图 3.1 所示。由此, 他们认为  $\sigma_{xy}^s$  符号的变化是来源于欠掺杂样品和过掺杂样品在能带结构上某个特征的差别。后来, K. Kumagai 等人<sup>[142]</sup>进一步揭示出磁通的能带结构会影响磁通内部电荷的聚集, 进而影响磁通的运动和  $\sigma_{xy}^s$ 。

从上面可以看出, 无论是传统的 BCS 超导体还是高温空穴铜氧化物超导体, 它们磁通液体区域的  $\sigma_{xy}^s$  的符号都跟能带结构紧密相关。而对于最佳掺杂的电子型铜氧化物, 其电子和空穴带的能带结构定然有较大的差别, 所以电子空穴带对

应的磁通液态的 $\sigma_{xy}^s$ 符号就很有可能是相反的，这时如果它们之间的超导耦合很弱的话，我们就极有可能观察到，因为它们的竞争而在磁通液态区域发生的 $\sigma_{xy}^s$ 变号！

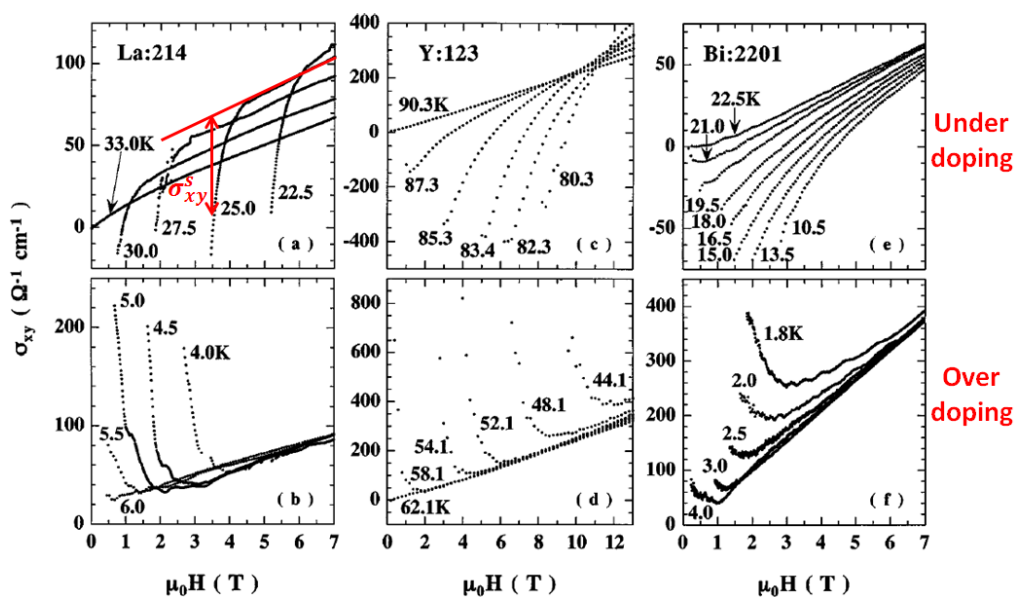


图 3.1: 不同空穴型铜氧化物体系中 $\sigma_{xy}$ 在不同温度下随磁场的变化<sup>[141]</sup>。

Figure 3.1. Field dependent  $\sigma_{xy}$  at different temperatures of different hole-doped cuprates<sup>[141]</sup>.

实际上，已有很多研究<sup>[100,143-147]</sup>在多种电子型铜氧化物体系中，观察到了丰富的 $\sigma_{xy}^s$ 变号现象。这就更加激励我们开展系统的研究，来验证电子和空穴带之间在超导态中的弱耦合。

### 3.2 最佳掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ( $x=0.105$ ) 薄膜的制备及电输运测量

我们用磁控溅射的方法制备了氧含量不同的三片最佳掺杂的  $\text{La}_{1.895}\text{Ce}_{0.105}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  薄膜，薄膜的厚度均在 100nm 以上，以排除薄膜厚度对样品质量的影响<sup>[148]</sup>。最佳氧含量的样品， $T_{c0}$  为 26.5K，其余两个样品的  $T_{c0}$  则分别为 22K 和 21K。用光刻技术将薄膜刻成标准六电极霍尔桥路之后，我们用 PPMS-9 对其进行了霍尔电阻测量。详细的薄膜制备与霍尔电阻测量流程可以参考课题组于和善和冯中沛的博士论文<sup>[122,149]</sup>。

## 3.3 电输运测量结果及其可重复性

## 3.3.1 霍尔电导率在磁通态随温度和磁场的变号

实验中直接测得的最佳退火样品 S1 在不同磁场下的电阻率  $\rho_{xx}$ ，电导率  $\sigma_{xx} (= \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xy}^2 + \rho_{xx}^2})$  以及霍尔电导率对磁场的比值  $\sigma_{xy}/B$ ，随温度的变化趋势如图 3.2(a)(b)(c) 所示。从图 3.2(c) 中可以看到，正常态的(磁场为 9T)  $\sigma_{xy}$  随着温度下降发生了两次变号，这显然是因为电子带和空穴带在正常态中对电输运贡献的竞争而导致的。

这里更有意思的现象发生在磁通液体区域。磁通液体的  $\sigma_{xy}/B$  在低磁场下随着温度的下降而上升，在高磁场下则转变成随着温度的下降而下降。我们从图 3.2(c) 中提取了不同温度下  $\sigma_{xy}/B$  随磁场的变化，如图 3.2(d) 所示。可以清晰地看到磁通液体区域的  $\sigma_{xy}/B$  在 30K 到 16K 的高温段是随着磁场下降而上升的，而在 15K 到 14.3K 的中间温度段则是先下降后上升，在 12K 以下的低温段则均为下降。

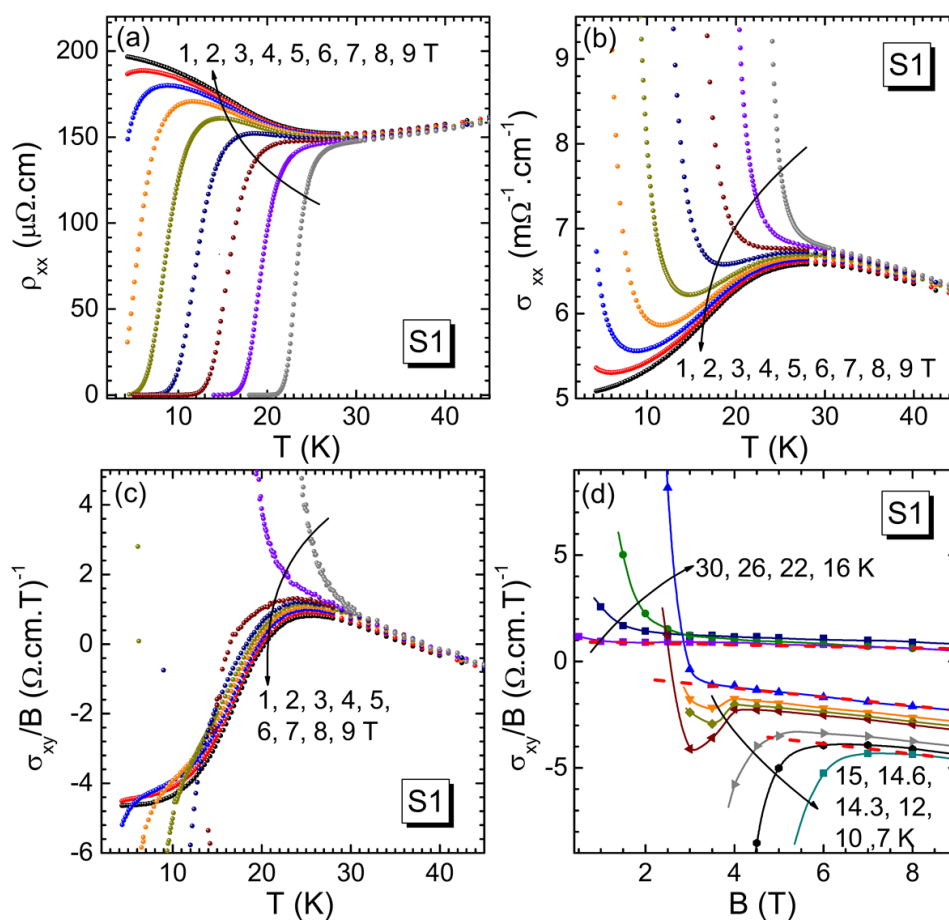


图 3.2: 最佳退火  $\text{La}_{1.895}\text{Ce}_{0.105}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  的电输运测量结果。

**Figure 3.2.** The measuring results of electrical transport for  $\text{La}_{1.895}\text{Ce}_{0.105}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  with the optimal annealing condition.

如我们上文所述，磁通态的  $\sigma_{xy} = \sigma_{xy}^n + \sigma_{xy}^s$ 。这里因为转变是发生在磁通液体区域，所以这种转变显然是因为  $\sigma_{xy}^s$  的转变造成的。为此我们首先需要提取  $\sigma_{xy}^s/B$  随温度和磁场的变化。如图 3.2(d) 的点线所标识，样品正常态的  $\sigma_{xy}^n/B$  实际上是随磁场线性变化的。又因为从正常态进入磁通态后  $\sigma_{xy}^n/B$  并不会发生变化，所以我们可以通过对正常态的  $\sigma_{xy}^n/B$  进行线性拟合，然后外延到磁通态就可以得到磁通态处的  $\sigma_{xy}^n/B$ ，再根据公式  $\sigma_{xy} = \sigma_{xy}^n + \sigma_{xy}^s$  就可以得到磁通态的  $\sigma_{xy}^s/B$  了。

如图 3.3(a) 和 (b) 所示，是经过提取后得到的不同温度下  $\sigma_{xy}^s/B$  随磁场的变化曲线，以及不同磁场下  $\sigma_{xy}^s/B$  随温度变化的曲线。从图 3.3(a) 可以看到，根据  $\sigma_{xy}^s/B$  在磁通液体区域的正负性，温度可以被划分为三个区间：[7K, 12K] 中  $\sigma_{xy}^s/B$  为负；[14.3K, 15K] 中  $\sigma_{xy}^s/B$  有正有负；[16K, 30K] 中  $\sigma_{xy}^s/B$  为正。同样地，图 3.3(b) 中的磁场也被分为三个区域：[0.5T, 2.5T]  $\sigma_{xy}^s/B$  为正；[3T, 4.5T] 中  $\sigma_{xy}^s/B$  有正有负；[5T, 7T] 中  $\sigma_{xy}^s/B$  为负。

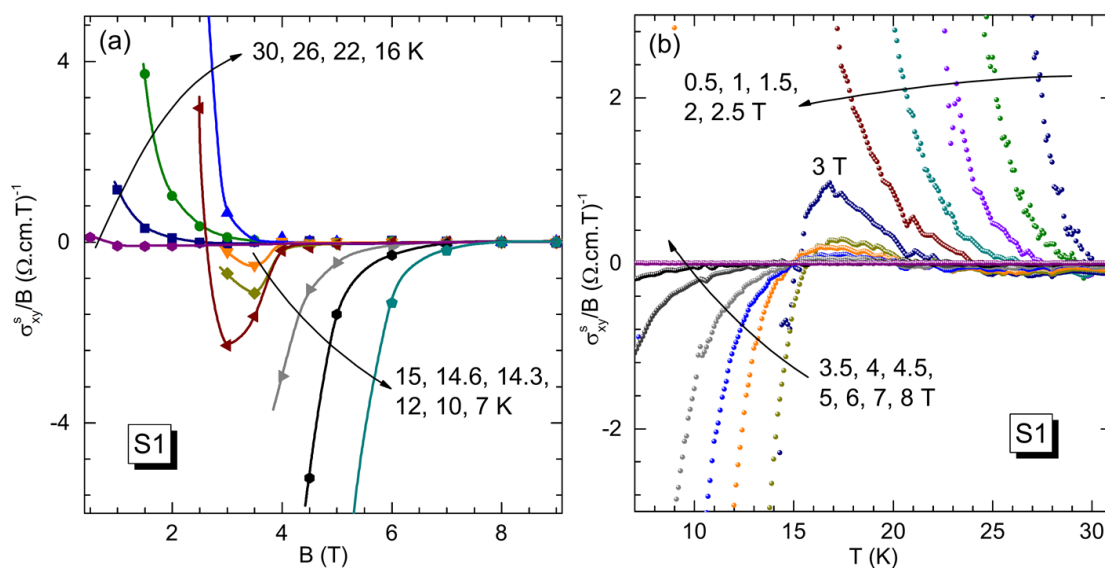


图 3.3: 不同磁场和温度下的  $\sigma_{xy}^s/B$ 。

Figure 3.3.  $\sigma_{xy}^s/B$  at different temperatures and fields.

### 3.3.2 霍尔电阻变号在不同氧含量样品中的可重复性

对于电子型铜氧化物，许多物理量的测量结果受样品质量的影响比较大，比如我们上文中提到的超流密度<sup>[88]</sup>。因此，对于之前工作没有揭示出来的测量结

果, 我们首先需要做的是, 确定它的可重复性。对此, 我们给出了两个方面的证据。

I. 上文反复强调过, 我们所研究的范围是限制在磁通液态区域的, 在这个区域因为磁通数目比较多, 磁通之间的相互作用比较大, 来自于样品中的杂质和缺陷的钉扎力, 对磁通的运动并不会产生影响。之前的实验<sup>[150]</sup>和理论工作<sup>[151]</sup>也都表明了磁通液态的 $\sigma_{xy}$ 并不会随着样品中的杂质和缺陷浓度的变化而改变。如图 3.4 所示, 在对  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  和  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  进行离子轰击, 从而人为制造出大量缺陷的实验中<sup>[150]</sup>,  $T_c$  附近磁通液态区域里的 $\sigma_{xy}$ 在轰击前(空心圆圈)和轰击后(轰击后)并没有发生明显的变化。

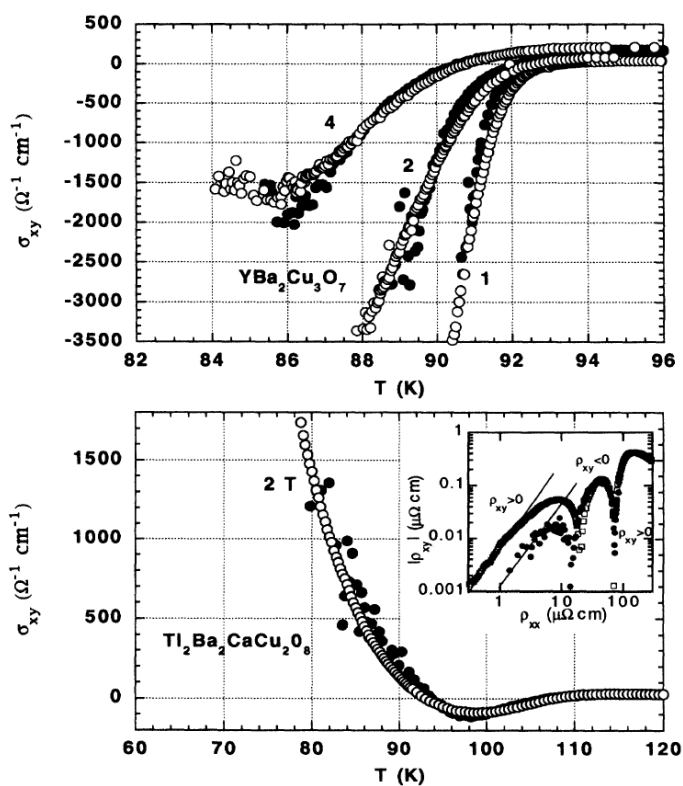


图 3.4: 杂质对高温铜氧化物磁通液态中 $\sigma_{xy}$ 的影响<sup>[150]</sup>。

**Figure 3.4.** The influence of impurities on  $\sigma_{xy}$  in vortex liquid region<sup>[150]</sup>.

II. 我们在另外两个氧含量不同的样品 (S1 和 S2) 上开展了同样的测量。因为前人的研究结果显示, 电子型铜氧化物的能带结构也会随着样品的氧含量有很大的变化。所以这里为了保证这些不同氧含量样品能带结构的相似性, 我们只在较小的范围内对氧含量进行了调控。

如图 3.5(a)所示, 从 S1 到 S3,  $T_c$  和 RRR 都在连续下降, 但  $T_c$  变化程度并不大, 表示它们的氧含量差别相差不大。同 S1 一样, 我们测量了 S2 和 S3 在不同

磁场下的 $\sigma_{xy}/B$ 随温度变化的曲线,如图 3.5(b)和(c)所示。可以看到,首先它们的正常态(磁场为 9T)曲线的行为与 S1 样品的行为基本一致,表示它们正常态的能带结构的确是相似的。磁通液态的 $\sigma_{xy}/B$ 也经历了前面在 S1 样品中所提到的一样的转变。因此,我们按照在 S1 样品中所用的方法,进一步提取了这两个样品的 $\sigma_{xy}^s/B$ 在不同温度下随磁场变化的曲线,如图 3.5(d)和(e)所示。显然,同 S1 一样,它们的温度也按高低次序被 $\sigma_{xy}^s/B$ 的正负性分为了三个区域:高温段 $\sigma_{xy}^s/B$ 为正;中间温段 $\sigma_{xy}^s/B$ 有正有负;低温段 $\sigma_{xy}^s/B$ 为负。

上述的结果表明,我们所测的实验结果在一定调氧范围内是可以重复的。从而进一步验证我们实验结果的可靠性。

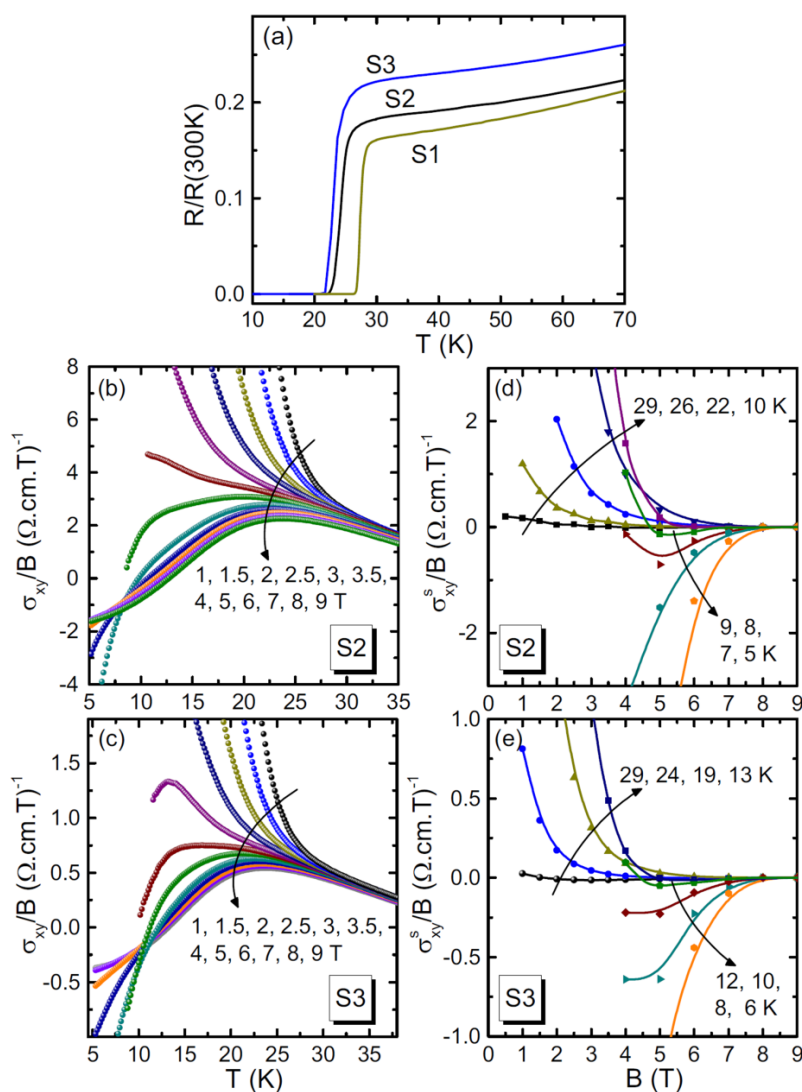


图 3.5: 不同退火条件下的  $\text{La}_{1.895}\text{Ce}_{0.105}\text{CuO}_{4+\delta}$  的电输运测量结果。

Figure 3.5. The measuring results of electrical transport for  $\text{La}_{1.895}\text{Ce}_{0.105}\text{CuO}_{4+\delta}$  with the different annealing conditions.



## 3.4 霍尔电阻变号的分析与讨论

## 3.4.1 基于双能隙的定性分析

如我们上面提到的，磁通液体区域的 $\sigma_{xy}^s$ 的符号是和磁通的能带结构直接相关的。一般而言，温度和磁场对能带结构的影响可以忽略不计。所以在单能隙或者强耦合的双能隙情形下，不同温度和磁场下，磁通的能带结构并不会发生变化，从而不能解释我们上面所提到的 $\sigma_{xy}^s$ 在磁通液体区域的变号现象。

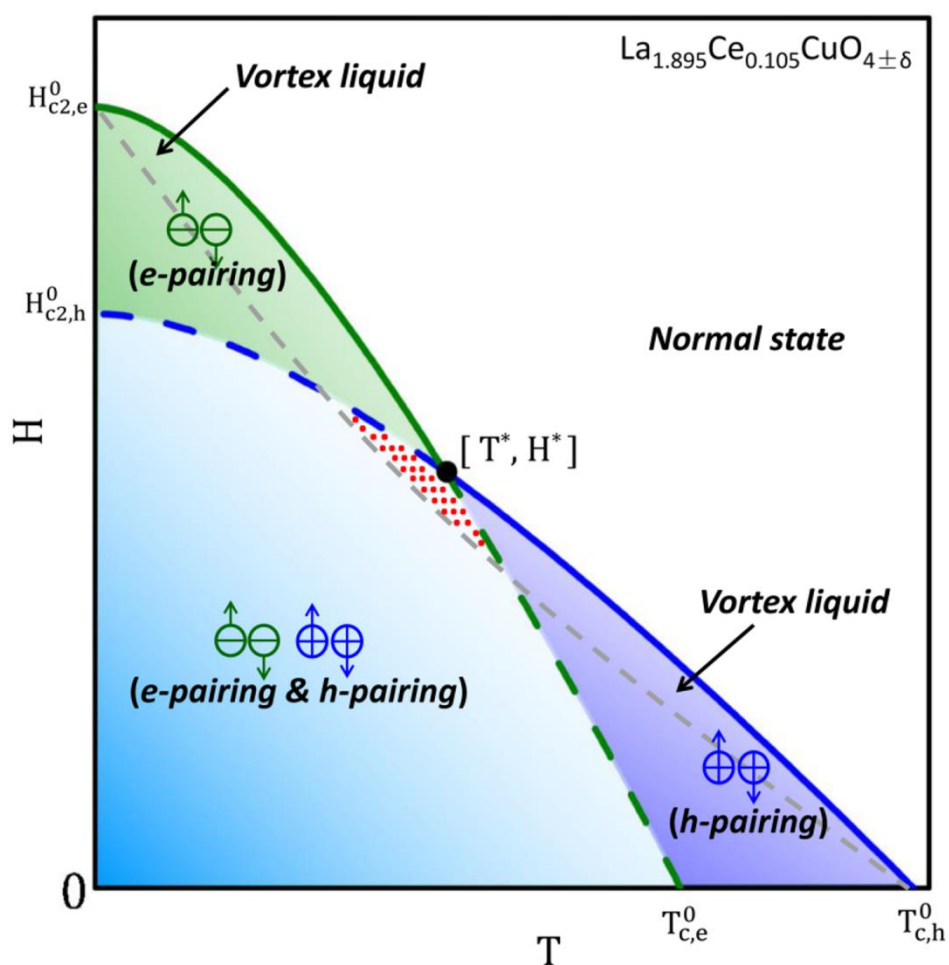


图 3.6: 最佳氧含量附近  $\text{La}_{1.895}\text{Ce}_{0.105}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  的 H-T 相图。

Figure 3.6. H-T phase diagram of  $\text{La}_{1.895}\text{Ce}_{0.105}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  with the oxygen content near the optimal level.

对于弱耦合的双能隙，一方面最佳掺杂电子型铜氧化物的能隙在  $k$  空间的演化结果<sup>[67,83,84]</sup>给出了空穴带是  $d$  波，电子带是  $s$  波，另一方面超流密度的分析结果<sup>[85,86]</sup>给出了  $d$  波的  $T_c$  更高，从而我们可以推测出空穴带的  $T_c$  比电子带的高。

据此，可以进一步推测图 3.3(b) 中低场部分  $T_c$  附近的磁通态是由空穴带主导，所以正的  $\sigma_{xy}^s/B$  是源于空穴带的磁通运动，那么高场部分  $T_c$  附近的  $\sigma_{xy}^s/B$  则是源

于电子带的磁通运动。从而我们可以建立如图 3.6 所示的完全不考虑两带之间超导耦合的相图。

从这个相图出发，我们也可以清晰的看到高温部分  $H_{c2}$  附近的  $\sigma_{xy}^s/B$  由空穴带主导为正，低温部分  $H_{c2}$  附近的  $\sigma_{xy}^s/B$  由电子带主导为负，从而也就很好的解释图 3.3(a) 中的实验现象。更进一步地，我们可以看到，在中间温度或者磁场的磁通液体区域（红点标示的部分）中，电子和空穴配对都存在，它们之间的竞争会使得  $\sigma_{xy}^s/B$  发生符号的改变。这就很好地解释了图 3.3(a) 和 (b) 中，中间温度和磁场段的磁通液态区域中  $\sigma_{xy}^s/B$  有正有负的行为。

### 3.4.2 基于唯像 Ginzburg-Landau 理论的定量拟合

虽然如我们第一章所介绍，在微观机制上，传统的 BCS 理论已经不再适用于高温铜氧化物超导体，但是唯像的 GL 理论还是有其适用性的<sup>[152-157]</sup>。因此，在建立了图 3.6 所示的相图之后，我们更进一步地分别在空穴和电子带主导的磁通液态区域中对  $\sigma_{xx}^s$  和  $\sigma_{xy}^s/B$  用单带的唯像的 Ginzburg-Landau 理论进行了定量的拟合。

其中对  $\sigma_{xx}^s$  的提取方法与上述的提取  $\sigma_{xy}^s/B$  的方法一致。拟合的公式及其详细推导过程见文献<sup>[158]</sup>。拟合的结果如图 3.7 所示。

我们可以看到，无论是在电子带还是空穴带主导的区域，拟合曲线和实验曲线都贴合得比较好。拟合可以分别得到电子和空穴带的  $T_c$  和上临界场信息，即空穴带  $T_{c0,h}=26.5\text{K}$ ,  $H_{c2,h}^* = 10.9\text{T}$ ；电子带  $T_{c0,e}=18.5\text{K}$ ,  $H_{c2,e}^* = 14.3\text{T}$ （其中

$$H_{c2}^* = -T_c \left. \frac{dH_{c2}(T)}{dT} \right|_{T=T_c} \text{）}。$$

根据 WHH (Werthamer-Helfand-Hohenberg) 理论<sup>[159]</sup>给出的零温上临界场  $H_{c2}^0 = 0.693H_{c2}^*$ ，可以进一步得到  $H_{c2,h}^0 = 7.55\text{T}$ ,  $H_{c2,e}^0 = 9.9\text{T}$ 。从这些拟合参数我们可以看到：i. 空穴带的  $T_{c0}$  与实际的  $T_{c0}$  一致，电子带的  $H_{c2}^0$  与文献<sup>[73]</sup>所定出的实际上临界场一致；ii.  $T_{c0,e}/T_{c0,h} \sim 0.69$  与文献<sup>[86]</sup>给出的十分接近。这两点更进一步地证明了拟合的可靠性。而拟合给出的空穴带的  $T_{c0}$  大，电子带的  $H_{c2}^0$  高，也从定量的角度验证了图 3.6 中所示相图的正确性。此外，通过该拟合，我们还可以得到电子带  $T_{c0}$  和空穴  $H_{c2}^0$  这些在实验上不能直接观察到的量。

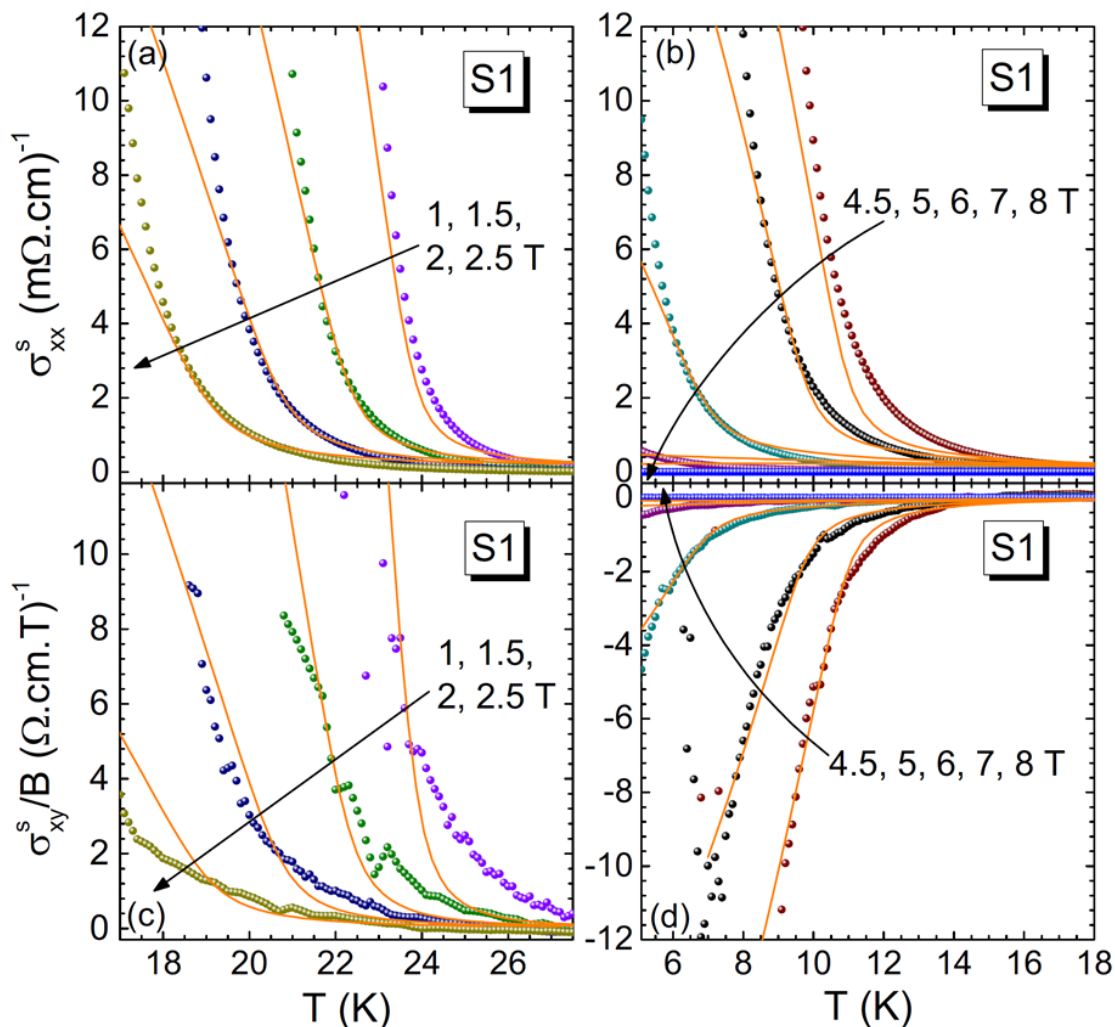


图 3.7: 对磁通液态中 $\sigma_{xx}^s$ 和 $\sigma_{xy}^s/B$ 的拟合结果。

Figure 3.7. Fitting results for  $\sigma_{xx}^s$  and  $\sigma_{xy}^s/B$  in vortex liquid region.

### 3.5 小结

通过对最佳掺杂  $\text{La}_{1.895}\text{Ce}_{0.105}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  磁通液体区域 $\sigma_{xy}^s$ 变号现象定性和定量的研究,我们发现,其电子和空穴带之间的超导耦合为弱耦合,从而确认了最佳掺杂电子型铜氧化物的超导能隙,应该被看成是弱耦合的双能隙,支撑了不论是空穴还是电子型铜氧化物的空穴能隙的对称性都是  $d$  波这一结论。

更进一步地,我们的研究结果还指出,最佳掺杂电子型铜氧化物的  $\rho_s$  随温度的依赖,应该呈现  $d$  波加  $s$  波的弱耦合的双能隙的行为,从而支撑了图 1.22 所示的电子型铜氧化物的  $\rho_s$  与  $T_c$  满足 Uemura plot 的结果,为统一铜氧化物中  $\rho_s$  与  $T_c$  的关系作出了贡献。此外,我们的结果还表明,传统的  $s$  波对称(电子带)也可以对应非常规的配对机制。

### 3.6 拓展与展望

I. 早期的工作在最佳掺杂  $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ <sup>[145]</sup>和  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ <sup>[100]</sup>的磁通液态区域也观察到了类似的 $\sigma_{xy}^s$ 变号现象。除此之外，我们在  $\text{Pr}_{0.9}\text{LaCe}_{0.1}\text{CuO}_4$ 的霍尔测量中也观察到相似的结果，如图 3.8 所示。这表明我们在这里所建立的相图很有可能是最佳掺杂电子型铜氧化物的普适相图。

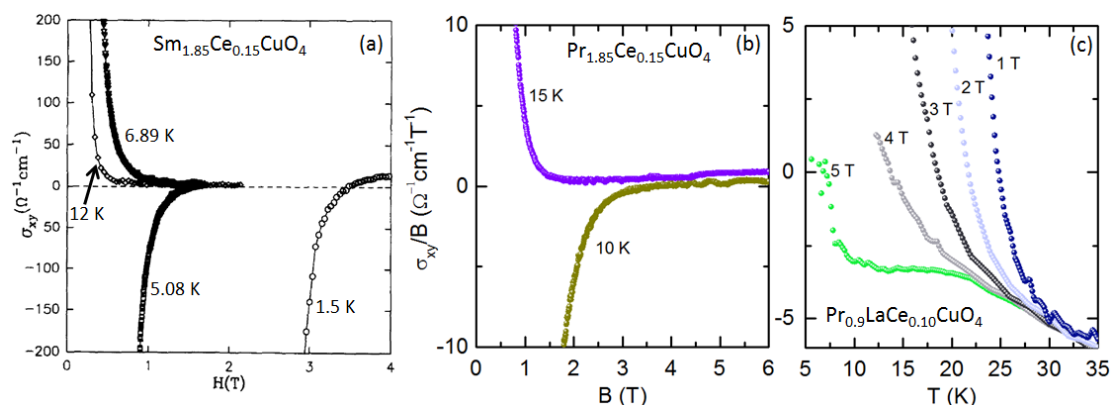


图 3.8: 不同最佳掺杂电子型铜氧化物体系中 $\sigma_{xy}$ 在磁通液态的变号<sup>[145][100]</sup>。

Figure 3.8. The sign reversal of  $\sigma_{xy}$  in vortex liquid region for different optimally electron-doped cuprates<sup>[145][100]</sup>.

II. 根据空穴铜氧化物  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  的超流密度测量已报道的结果，其中可能有一个  $T_c$  比较低的 s 波的电子带能隙<sup>[160]</sup>。进一步的，我们在文献<sup>[161]</sup>中提取了  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  不同温度下的 $\sigma_{xy}/B$ 随随磁场的变化，发现其磁通液体区域的 $\sigma_{xy}^s$ 也会在很低的温度下发生由正到负的转变，这表明这一相图可能可以拓展到其它空穴型铜氧化物中去。

III. 我们之前的在不同退火条件的  $\text{Pr}_{0.9}\text{LaCe}_{0.10}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  样品上的霍尔测量显示：欠掺杂可能存在于电子带主导  $T_c$  的区域。

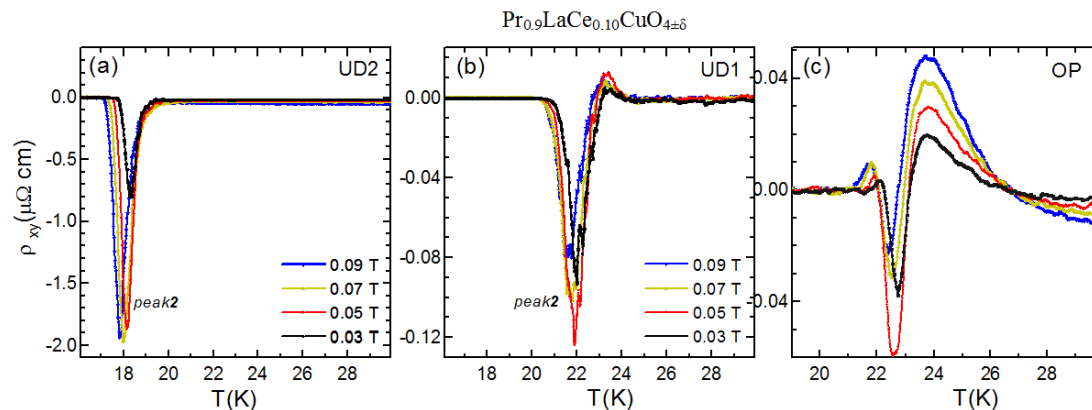


图 3.9: 真空下不同退火时长的  $\text{Pr}_{0.9}\text{LaCe}_{0.10}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  的 $\rho_{xy}$ 在低磁场下随温度变化的曲线。

**Figure 3.9.** Temperature dependent  $\rho_{xy}$  at tiny fields for  $\text{Pr}_{0.9}\text{LaCe}_{0.10}\text{CuO}_{4+\delta}$  with different annealing conditions.

如图 3.9 所示,从 UD2 到 OP 表示,真空退火时长逐渐增加到最佳退火时长,即氧含量逐渐减少到最佳氧含量。去氧的过程实际上就是掺入电子的过程,也就是说从 UD2 到 OP 实际上对应欠掺杂到最佳掺杂的过程。可以看到,在这个过程中,磁通液态区域的  $\rho_{xy}$  亦即  $\sigma_{xy}$  逐渐从负变到正,又因为是在很低的磁场下,这从而表明 UD2 的  $T_c$  是由电子带主导的; UD1 中空穴带开始主导  $T_c$ , 但电子空穴带的  $T_c$  还相差不大; OP 中空穴带继续主导  $T_c$  且电子和空穴的  $T_c$  差被拉大。

从上述的第一二点可以看到,我们这里所绘制的图 3.6 所示的相图很有可能存在于铜氧化物超导的各个体系之中,因此研究这一相图背后的机制,将促进我们统一铜氧化物超导的机制。在第三点中,我们部分给出了这一相图随掺杂演化的信息,弄清其中是否存在电子主导  $T_c$  的掺杂区域,对我们认识铜氧化物超导十分重要。

## 第 4 章 尖晶石氧化物超导 $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ 中的非常规超导特性

如上章中所介绍，电子型铜氧化物高温超导中，出乎我们所料的，有一个配对对称性为传统 s 波的电子能隙，表明各向同性 s 波也可能对应着非常规的配对机制。这就激发了我们去研究尖晶石氧化物单带超导体  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  (LTO) 的配对机制，因为一方面 LTO 的超导态和电子型铜氧化物中电子带相似，另一方面 LTO 的正常态也存在着其它电子有序态，其电子之间也有较强的关联。所以研究 LTO 的超导电性将会对铜氧化物超导机理的研究有重要的借鉴作用。

### 4.1 LTO 的研究背景

#### 4.1.1 LTO 与电子型铜氧化物电子带的超导相似性

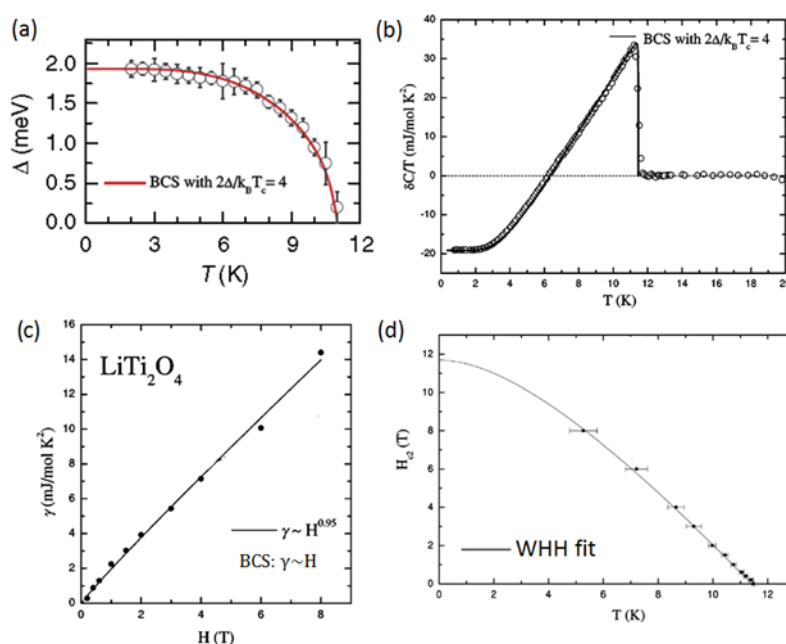


图 4.1: LTO 超导态的各个物理量<sup>[162,163]</sup>。

Figure 4.1. The physical quantities of LTO in superconducting state<sup>[162,163]</sup>.

首先， $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  的库珀对配对对称性是各向同性 s 波<sup>[162,163]</sup>。如图 4.1 所示，隧道谱测得的 LTO 能隙随温度的变化，比热测量中的  $\delta C/T$  ( $\delta C = C - C_n$ ,  $C$  是总比热， $C_n$  是晶格和正常态电子的比热之和) 随温度的变化，电子比热系数  $\gamma$  (比热随温度变化曲线的表达式中线性项的系数) 随磁场的变化以及上临界场随温度的变化都显示出，LTO 的配对对称性与传统的 BCS 超导体一致，均为各向同性的

s 波，且  $2\Delta/k_B T_c=4$ 。图中上临界场随温度变化中的“WHH fit”表示，用基于 BCS 的 Werthamer-Helfand-Hohenberg 理论<sup>[159]</sup>对上临界场的拟合。

其次，我们根据前人的测量<sup>[164]</sup>以及分析<sup>[86]</sup>，分别提取了 LTO 以及  $\text{Pr}_{1.848}\text{Ce}_{0.152}\text{CuO}_4$  电子带（图 4.2 中的 PCCO, e）的  $T_c$  和  $\lambda_{ab}^{-2}$ ，将它们与空穴型铜氧化物和传统超导体的这类数据放到一起后，发现它们处在同一个区域，如图 4.2 所示：都与过掺杂的空穴铜氧化物一样，处在 Uemura plot 和传统 BCS 超导之间，从而进一步说明了电子型铜氧化物中的电子带与 LTO 超导特性上的相似性。

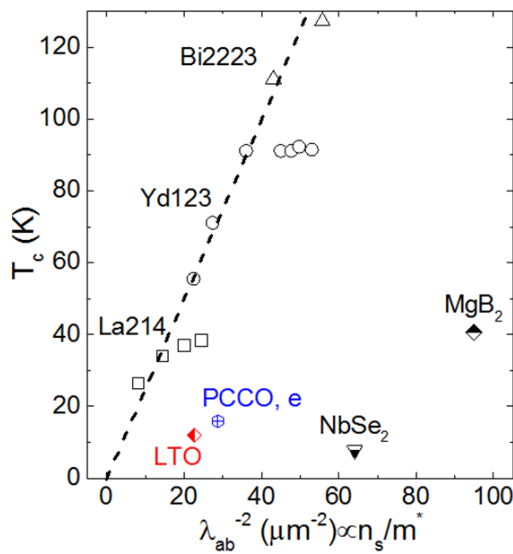


图 4.2: 不同超导体系统中的  $T_c$  和  $\lambda_{ab}^{-2}$  之间的关系<sup>[47,86,163]</sup>。

Figure. 4.2. The relation between  $T_c$  and  $\lambda_{ab}^{-2}$  in different superconducting systems<sup>[47,86,163]</sup>.

#### 4. 1. 2 LTO 中电子间的关联

C. P. Sun 等人<sup>[162]</sup>结合他们自己对 LTO 的比热测量结果和第一性原理算得的 LTO 费米面附近的态密度，计算得到 LTO 的电声耦合强度  $\lambda_{e-p}$  约为 0.65，电子间的关联强度  $\lambda_{e-e}$  约为 0.88（中等强度的电子-电子关联）。这种较强的电子间关联在对 LTO 的软 x 射线共振非弹性散射(resonant inelastic soft-x-ray scattering, RIXS)以及 NMR 测量中也有体现<sup>[165,166]</sup>。LTO 中的这种电子间较强的关联，表明在其中很有可能会存在除了超导序外的其它电子有序态。

### 4.1.3 LTO 中反铁磁自旋涨落和轨道相关态

近几年由于生长出了高质量的单晶 LTO 薄膜, 对 LTO 的研究取得了一系列成果<sup>[34,35,38,39,167]</sup>, 而其中最重要的要属, 发现了轨道相关态和自旋涨落存在的迹象<sup>[34]</sup>。如本文的第一章中所介绍, 研究超导体中其它有序态与超导序之间的关系是揭示其超导配对机制的关键, 所以这一发现为我们研究 LTO 的配对机制提供了直接的研究方向。

K. Jin 等人<sup>[34]</sup>在(00 $l$ )取向的 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 基片上沿真空外延生长了 LTO 超导薄膜, 进而对它的电输运和磁性质进行了系统的研究, 最终在 LTO 中发现了反铁磁自旋涨落以及轨道相关态存在的迹象。

关于反铁磁自旋涨落, K. Jin 等人在文中主要提供了两个方面的证据。其一, 如图 4.3(e)所示, 样品的磁化率随温度的变化曲线, 在~100K 开始脱离居里外斯定律, 这表明从这个温度开始, 介入了一个新的磁有序。其二, 如图 4.3(a)(b)(d)所示, 在对磁电阻的测量中观察到了~100K 以下存在负磁电阻, 在面内转角磁电阻上出现了二重对称性。这两点再结合之前在 La<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> 的相关工作<sup>[168]</sup>, 进一步表明了上面所说的磁有序是反铁磁序。又因为文献<sup>[169]</sup>中提及的长程反铁磁序所对应的磁电阻上的跳变, 在该实验中并没有观察到, 所以 K. Jin 等人进一步推测这一起因为自旋-轨道耦合中心散射。

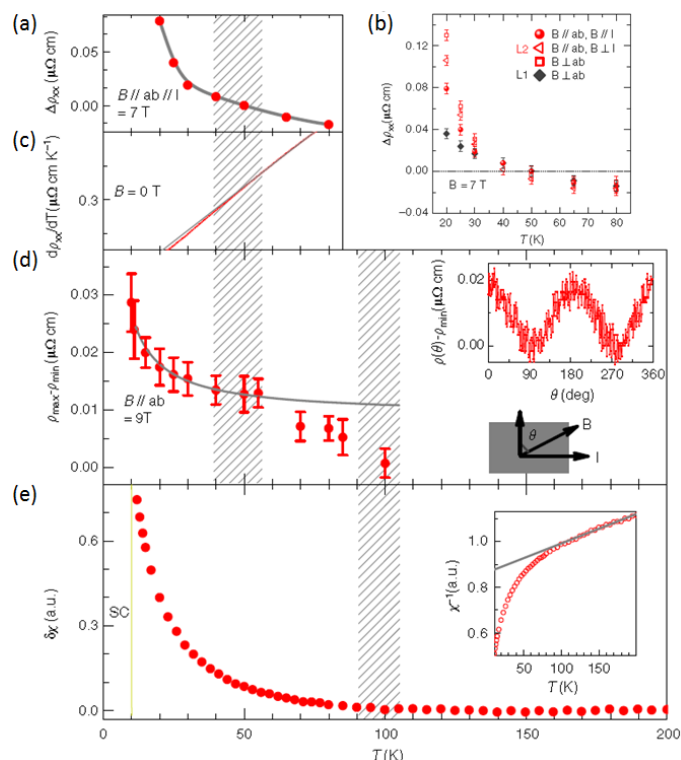




图 4.3: LTO 电运输和磁性质<sup>[34]</sup>。

**Figure 4.3.** The electrical transport results and magnetic property of LTO<sup>[34]</sup>.

关于轨道相关态，文中也主要提供了两个方面的证据。其一，如图 4.3(a)(b)(c)(d)所示，在 50K 左右，电运输上观测到了一系列转变：磁阻从负转变到正，且从各向同性转变成各向异性（图 4.3(a)(b)）；电阻率随温度变化的曲线开始偏离费米液体行为（图 4.3(c)）；面内转角磁阻二重对称性强度显著增强（图 4.3(d)）。另一方面在超导态观察到了 $\Delta \sim -B^2$ 的行为。由此 K. Jin 等人进行了综合的分析推测认为，真空生长的 LTO 在 50K $\pm$ 10K 以下存在轨道相关态。

#### 4.1.4 生长氧压对 LTO 薄膜性质的影响

我们知道，要想研究一个体系的超导机理，首先要在这个体系中实现对  $T_c$  的调控，这样才能研究其它量对  $T_c$  的影响。在高温铜氧化物中，氧含量对它们的  $T_c$  有着显著的调节作用<sup>[71,170-177]</sup>。所以，人们自然而然就会想到通过调节 LTO 中的氧含量来实现对 LTO 薄膜  $T_c$  的调控。Y. L. Jia 等人<sup>[38]</sup>就曾通过在不同的氧压下生长 LTO 薄膜来对此展开研究，主要有以下几个方面的发现：

I. 真空下生长的薄膜是含有大量氧空位的超导 LiTi<sub>2</sub>O<sub>4- $\delta$</sub> （124 相，以下仍然简写其为 LTO）薄膜，高氧压下生长的薄膜则是不含氧空位的绝缘 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>（4512 相）薄膜。

II. 随着氧压的增加，电阻随温度变化曲线(RT)的剩余电阻率（Residual Resistivity Ratio 即 RRR，为超导转变之前的电阻与室温下的电阻的比值，越大表示样品中杂质和缺陷越少）减少， $T_{c0}$  则是先不变后减少，如图 4.4(a)(b)所示。鉴于这里所看到的 RRR 与氧压的单调关系，文中用 RRR 代替氧压，RRR 越大表示氧压越小。

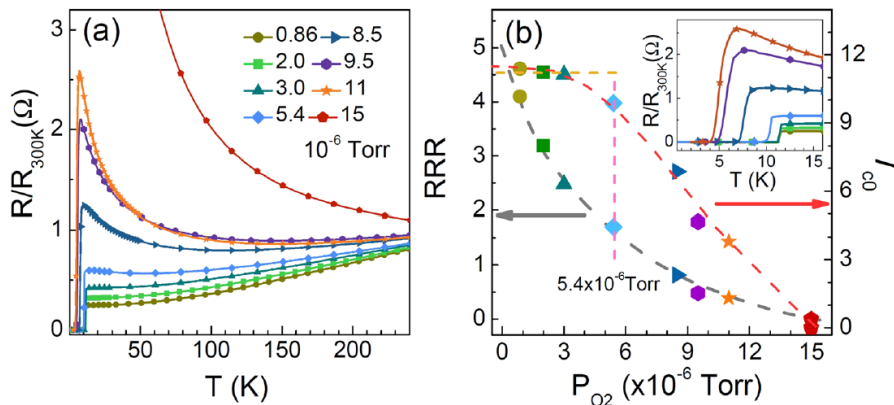
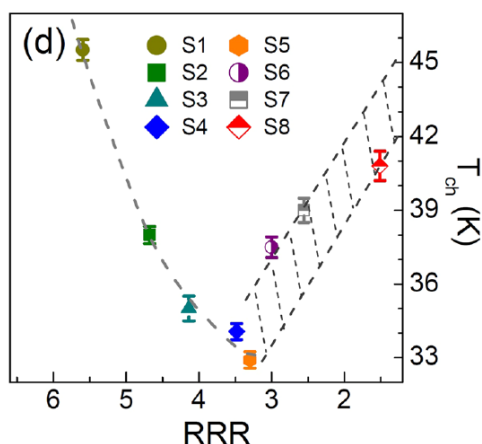


图 4.4: 不同氧压下生长的 LTO 薄膜的电运输性质<sup>[38]</sup>。

**Figure. 4.4.** The electrical transport properties of LTO grown under different oxygen pressures<sup>[38]</sup>.

III. 随着氧压的增加, 上面所说的正负磁电阻转变温度  $T_{ch}$  先下降后上升, 如图 4.5 所示。

**图 4.5:** 不同氧压下生长的 LTO 薄膜中,  $T_{ch}$  随 RRR 的变化<sup>[38]</sup>。**Figure. 4.5.** The relation between  $T_{ch}$  and RRR in LTO grown under different oxygen pressures<sup>[38]</sup>.

针对这些现象, Y. L. Jia 等人提出伴随着氧压的增加, 薄膜中主要发生着两个过程: 氧空位被填充和 4512 相变多。其中 4512 相变多对应着 RRR 的下降, 而当其多到一定程度时(氧压大到一定值), 124 相被隔开,  $T_{c0}$  开始下降。此外 4512 相变多意味着晶界变多, 这会增强正磁电阻<sup>[178,179]</sup>, 对应着  $T_{ch}$  增加的过程。那么  $T_{ch}$  减少的过程则来源于氧空位的填充。氧空位填充增加了 Ti 的化合价, 导致某些 Ti 位失去电子, 从而打断轨道相关态, 降低其强度。轨道相关态的强度降低, 样品中正磁阻的来源则被削弱, 从而出现了  $T_{ch}$  下降的现象。

虽然通过增加生长氧压我们成功调控了正常态中的轨道有序态, 但却没能明显调节  $T_c$ , 因而也就难以在该过程中提取出影响  $T_c$  的物理量。

基于课题组的以上工作, 笔者在 LTO 方面的研究主要集中于调控其  $T_c$  并主要取得了两个方面的进展: 通过离子液体调控成功地将 LTO 的  $T_c$  连续从  $\sim 11$  K 调节到了  $\sim 14$  K, 并从中提取出了一个与  $T_c$  正相关的物理量; 通过细致研究不同氧压下生长的样品的超导起始转变温度, 看到了进一步提高其  $T_c$  的可能。

## 4.2 LTO 薄膜的制备、电输运测量及离子液体调控

不同氧压下的 LTO 薄膜生长的详细过程可以参考课题组贾艳丽的博士论文<sup>[180]</sup>。在提取不同氧压样品的超导起始转变温度时, 我们采用了电流压制的方法。

因为电流压制需要较大的电流密度，因此我们采用紫外光刻和氩离子刻蚀对样品进行了刻桥。刻桥的详细过程可以参考课题组于和善的博士论文<sup>[122]</sup>。刻桥后样品的形貌如图 4.6 所示。对于离子液体调控，其简介我们在 2.2.3 节中已经给出，而我们实验中具体的离子液体调控装置及详细流程可以参考课题组魏鑫健的博士论文<sup>[181]</sup>。

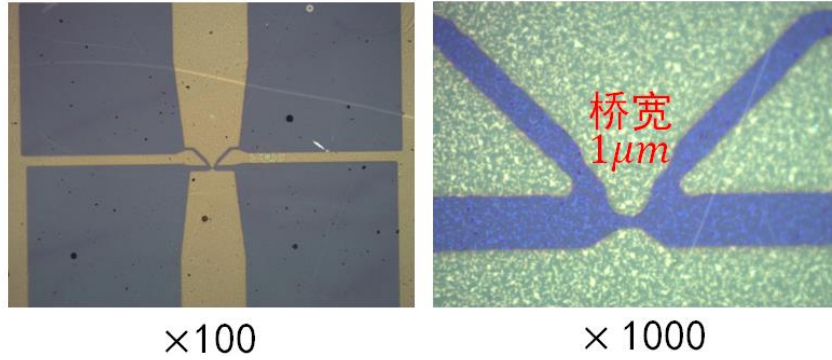


图 4.6: LTO 电流压制超导实验中所用窄桥。

Figure 4.6. The narrow bridge used in the experiment which uses high current density to suppress the superconductivity of LTO.

### 4.3 LTO 的非常规超导特性

#### 4.3.1 离子液体调控中 $T_c$ 的变化

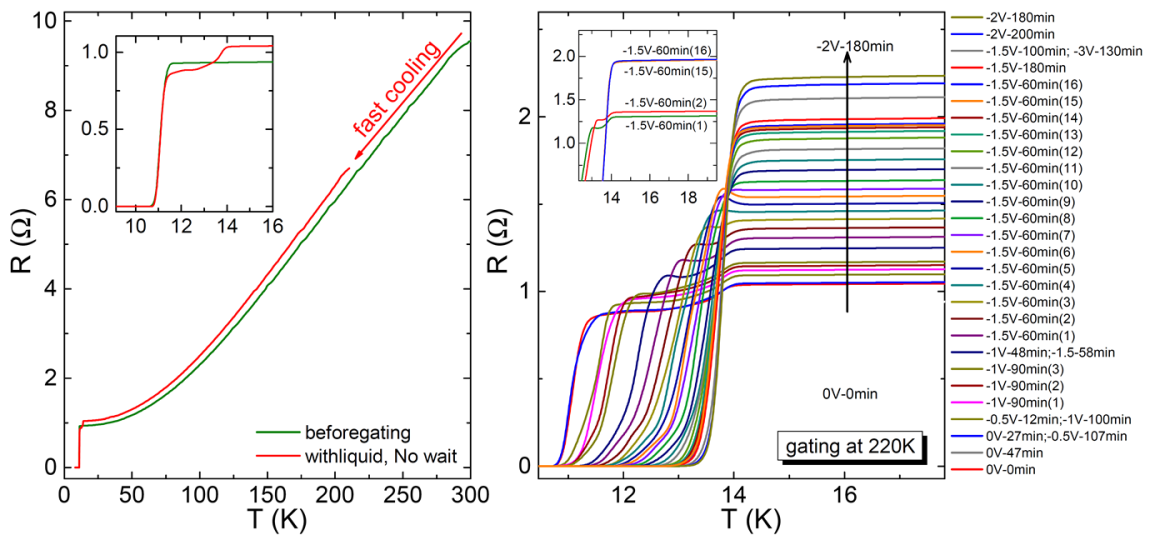


图 4.7: 离子液体调控中 LTO 超导转变温度的变化。

Figure 4.7. The variation of transition temperature of LTO during the ionic liquid gating.

如图 4.7 所示是我们的实验结果。从图 4.7(a)中我们可以看到，即使样品在不加偏压的情况仅仅经过离子液体浸泡后，其  $T_c$  就可以局部增加到 14 K。进一

步的, 在较低的温度和较低的负偏压下经过长时间的离子液体电化学调控后, 样品中更多的区域的  $T_c$  被调高, 超导的转变宽度也相应地变窄, 如图 4.7(b) 所示。所以, 整体来看, 通过离子液体调控, 我们样品的  $T_c$  可以从最原始的  $\sim 11$  K 连续调控至  $\sim 14$  K。

#### 4.3.2 离子液体调控中轨道相关态和载流子浓度的变化

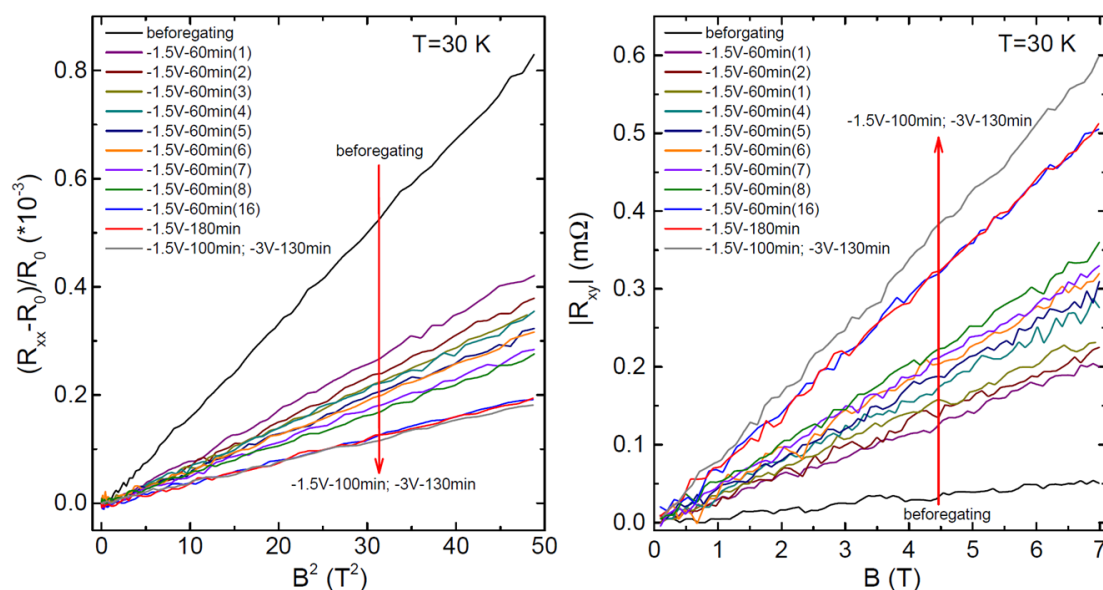


图 4.8: 30 K 的温度下 LTO 中磁电阻和霍尔电阻随离子液体调控的变化。

**Figure 4.8.** The variation of magnetoresistance and Hall resistance of LTO during the ionic liquid gating.

如图 4.8 所示, 我们在调控的过程中还在 30 K 的温度下分别监控了磁电阻和霍尔电阻的变化。可以看到, 随着调控的进行, 一方面正磁电阻会变弱, 另一方面霍尔电阻随磁场变化曲线的斜率逐渐变大。根据我们本章背景部分介绍, 30 K 处的正磁电阻是来自于轨道序, 所以这里磁电阻的变化表明轨道序会随着调控的进行而变弱。而对于霍尔电阻变化, 因为我们样品的尺寸在调控的过程中并不会改变, 所以这很显然地表明样品的载流子浓度在调控的过程中会减少。

从上面的结果可以看出, LTO 中无论是轨道相关态, 还是载流子浓度都没有与  $T_c$  正相关的关系。于是我们进一步对数据进行了分析, 试图找到与  $T_c$  正相关的物理量。

如我们在 1.2.2.2.2 小节中所介绍, 铜基、铁基和有机等超导体中均存在线性电阻与  $T_c$  正相关的关系, 且这一关系是反铁磁涨落配对的关键证据。而如我

们在上一节中所给出, LTO 的 RT 上也存在着线性电阻区域, 因此我们也在在此提取了它的斜率随  $T_c$  的演变, 发现它们之间也存在着正相关的关系!

### 4.3.3 离子液体调控中线性电阻的变化

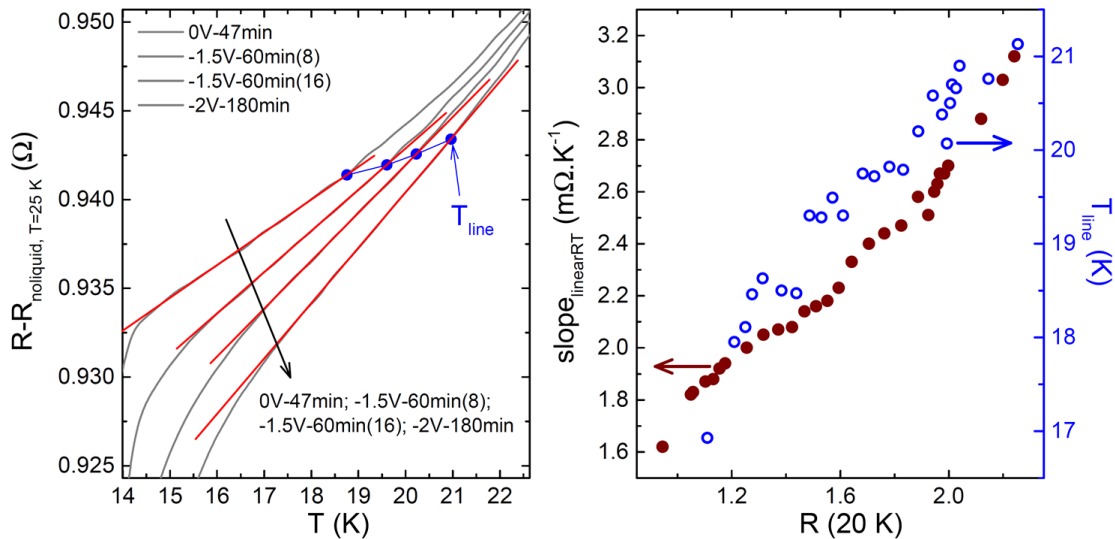


图 4.9: LTO 中线性电阻随调控的演变。

**Figure 4.9.** The variation of linear resistance of LTO during the ionic liquid gating.

如图 4.9(a)所示, 被调控的样品在超导之上的线性电阻区域的斜率随着调控的进行会显著地变大, 且线性电阻开始的温度  $T_{line}$  也随之增加。更为细致的, 我们提取了调控过程中每条曲线的线性电阻的斜率、 $T_{line}$  以及其在 20 K 的电阻, 将它们之间的关系画在了图 4.9(b)中, 可以看到线性电阻斜率和  $T_{line}$  都与 20 K 的电阻呈非常好的正相关关系!

而从图 4.8(b)中我们可以看到, 虽然因为在调控过程中的许多 RT 曲线的超导转变区间比较宽, 使得我们难以提取出每条曲线的  $T_c$  值, 但可以看到在整个调控过程中, 超导的增强始终伴随着正常态电阻的增加。所以图 4.9(b)所示的关系也就表明调控过程中线性电阻的斜率以及  $T_{line}$  是与超导正相关的!

这两者与超导的正相关, 在电子型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  体系中也有很好的呈现, 并且这也是证明电子型铜氧化物的配对媒介为反铁磁涨落的十分关键证据。所以, 又一次地, LTO 与电子型铜氧化物的超导特性的相似性被发现, 与我们在这一章背景中的相关介绍十分好地自洽起来, 表明 LTO 的库珀对也很有可能是通过反铁磁涨落配对的。

不过,比较可惜的是, LTO 的  $T_c$  在这里仅有 2-3K 的变动,这一关系在更大的  $T_c$  范围是否成立还有待我们去进一步验证。那么 LTO 的  $T_c$  是否还有进一步增加的可能呢? 我们在研究不同氧压下生长的 LTO 样品的超导起始转变温度时看到了希望!

#### 4.4 超导起始转变温度随生长氧压的变化

在背景中,我们重点介绍了 LTO 中  $T_{c0}$  和轨道相关态强度随生长氧压的变化。在这里,为了寻找提升 LTO 临界转变温度的线索,我们进一步研究了 LTO 的超导起始转变温度随生长氧压的变化。

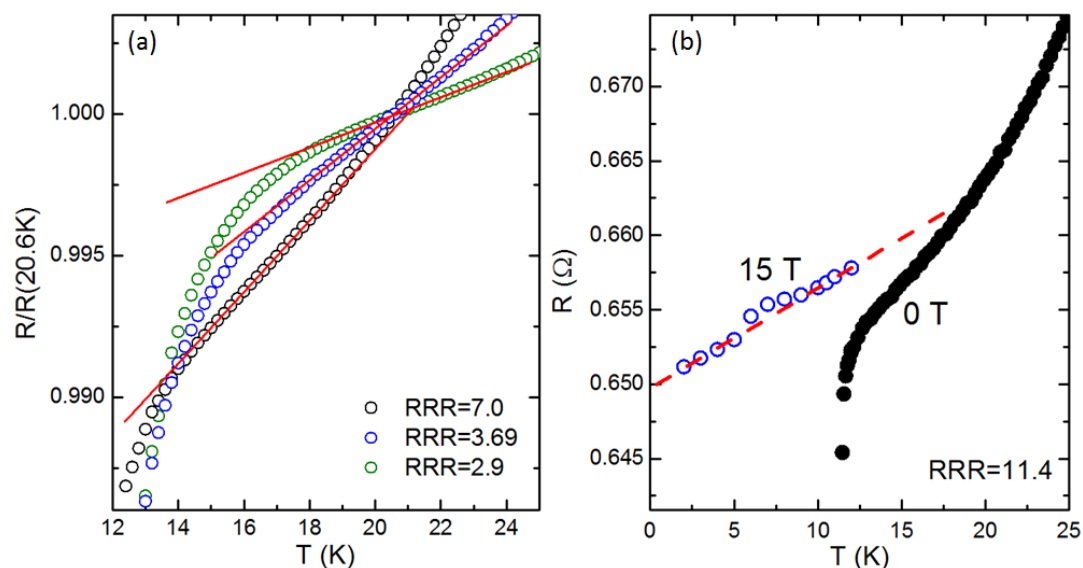


图 4.10: 不同氧压下生长的 LTO 薄膜 RT 上的线性电阻。

**Figure 4.10.** The linear resistance in RT curves of LTO grown under different oxygen pressures.

如 4.10 (a)所示,我们将不同 RRR 样品的 RT 在超导转变附近放大后,看到了一段线性的区域。于是我们选取了一个 RRR 很大的样品,用 15 T 的磁场压制其超导,发现压制后出现的正常态的确是线性的,如图 4.10(b)所示。这里选用 RRR 大的样品的原因有两点。一是之前<sup>[39]</sup>的实验结果表明,不同氧压下生长的样品中,RRR 越大上临界场越小。因此选用 RRR 大的样品,我们更容易通过磁场压制得到其正常态。二是 RRR 大的样品杂质较少,低温电阻受杂质散射的影响较小,更利于我们看到样品中本征的散射信号。

根据 RT 上的线性电阻,我们定义 RT 上偏离线性的点为超导开始的点(ref)。根据这个方法我们提取了低氧压不同 RRR 样品的超导起始转变温度  $T_{c,start}$ ,如图

11 中黑点所示。可以看到  $T_{c, start}$  会随着 RRR 的增加而增加，最高甚至可以增加到 22 K!

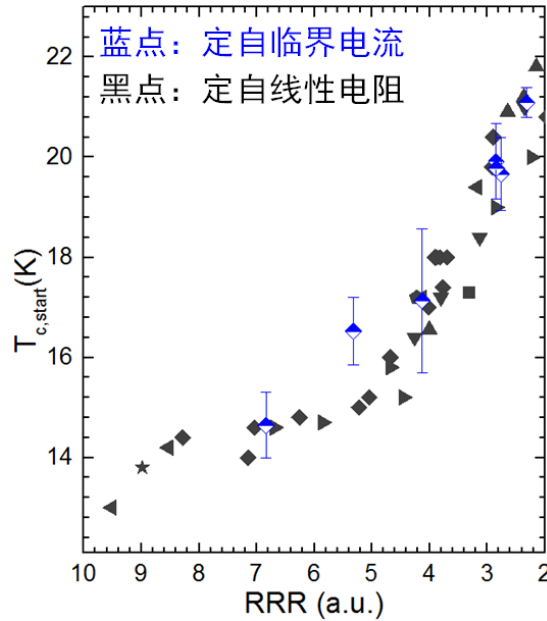


图 4.11: 不同氧压下生长的 LTO 样品中，超导起始转变温度随 RRR 的变化。

Figure 4.11. The relation between initial transition temperature and RRR in LTO grown under different oxygen pressures.

为了进一步验证这一定义的可靠性，我们进一步采用了电流压制的方法来提取  $T_{c, start}$ ，如图 4.12 所示。实验中所用的桥路即图 4.6 所示的  $1\mu\text{m}$  的窄桥。可以看到，高电流密度的确对样品的超导起到了压制作用且压制前后 RT 分离的温度  $T_{c, start}$  与我们在方法二中定义的一样，也是随着 RRR 的增加而增加。于是我们把通过这种方法定出来的  $T_{c, start}$  放在了图 11 中（如图中的蓝点所示）。可以看到，这两种方法定出来的  $T_{c, start}$  基本上重叠在了一起，从而进一步证明了我们这里所得到的  $T_{c, start}$  的确是样品超导开始的温度。

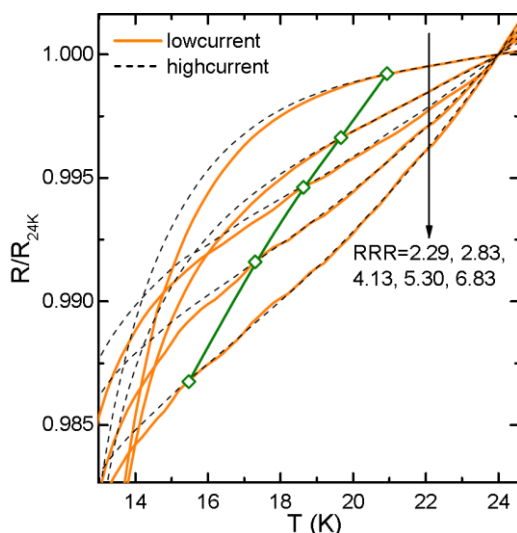


图 4.12: 不同氧压下生长的 LTO 薄膜中电流对超导的压制。

**Figure 4.12.** The suppression of current density on superconductivity in LTO grown under different oxygen pressures.

综上所述我们可以看到， $T_{c0}$  相同但生长氧压不同的样品的超导起始转变温度可以从~13.5K 变化到~22K，弄清楚这一提升背后的机制将对我们进一步显著提升 LTO 的  $T_{c0}$  有重要的指导意义！

#### 4.5 小结

受电子型铜氧化物中各向同性 s 波对称的电子能隙以及线性电阻等研究的启发，本章通过对  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  的超导薄膜性进行了离子液体电化学调控，在这种库珀对为传统的各向同性 s 波配对的超导体中揭示了其配对机制非常规的迹象。而 LTO 相对简单的超导态，以及较铜氧化物要弱的电子-电子关联（中等强度），或许会使得在其中建立其它电子有序态和超导序之间的关系更为容易一些。因此，进一步从理论和实验上对 LTO 的配对机制展开更为细致和全面的研究具有十分重要的意义。



## 第 5 章 新型尖晶石氧化物超导 $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ 的探索

在上一章中，我们详细阐明了唯一尖晶石氧化物  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  配对机制的非常规性，以及深入研究尖晶石氧化物配对机制的重要意义。因此，进一步探索新的尖晶石氧化物超导体就变得十分重要。一方面，因为配对形式的非常规性，我们可以期待在新的超导体中会有更高的  $T_c$ ；另一方面，发现新的超导体将提供更多可供研究的对象，从而促进对该体系超导机制的研究。

### 5.1 尖晶石氧化物的研究背景

虽然之前仅有  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  被发现是超导，但实际上尖晶石氧化物是一个十分古老和庞大的家族。家族中许多成员都拥有电子有序态，比如  $\text{AlV}_2\text{O}_4$  中存在着电荷有序<sup>[182]</sup>， $\text{ZnV}_2\text{O}_4$  和  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  中存在着反铁磁序<sup>[183,184]</sup>以及  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  中存在着轨道序<sup>[185-187]</sup>。而如我们在第一章中所介绍，非常规超导常常伴随着长程电子有序态的压制而出现，所以这些材料都值得我们尝试去在其中实现超导。此外，电子表现为重费米子行为的  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ <sup>[188]</sup>，也有可能通过调控实现重费米子超导。

但尽管前人在这些化合物中展开了化学掺杂的实验<sup>[189-193]</sup>，却都没有发现超导。究其原因，一方面，如我们在第二章中所介绍的，可能是因为容忍因子或者亚稳相的问题，在这些化合物中难以得到质量较好的掺杂的样品，比如 LTO 就没有单晶块材样品。另一方面则可能是这个体系的超导特性在之前并没有受到广泛的关注，相应地，各种技术手段在这个体系中也并没有完全施展开来。

然而，现如今，一方面其超导的重要性已经在 LTO 中体现出来，另一方面则如我们第二章中所介绍，薄膜技术的发展为我们在这个体系中挖掘出新的超导体提供了切实可行的技术支持。

据此，我们选取了  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  (MTO)来进行薄膜生长，进而挖掘其超导机理。这里选取  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  主要有以下几个方面的原因：

I.  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  和  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  仅相差一个元素，且  $\text{Mg}^{2+}$  的离子半径(0.059nm)和  $\text{Li}^+$  的离子半径(0.057nm)非常接近<sup>[193]</sup>。

II.  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  和  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  在有序态方面存在着相似性：前者被发现有轨道相关态存在的迹象<sup>[34]</sup>，后者被证实具有长程轨道序<sup>[185-187]</sup>。 $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  中轨道序的介入会在电输运和磁性质上表现出明显的特征。如图 5.1 所示，MTO 的电阻率随温

度变化的曲线在 260K 附近会发生一个金属绝缘的转变，同时在其磁化率上也会引入一个抗磁的信号。

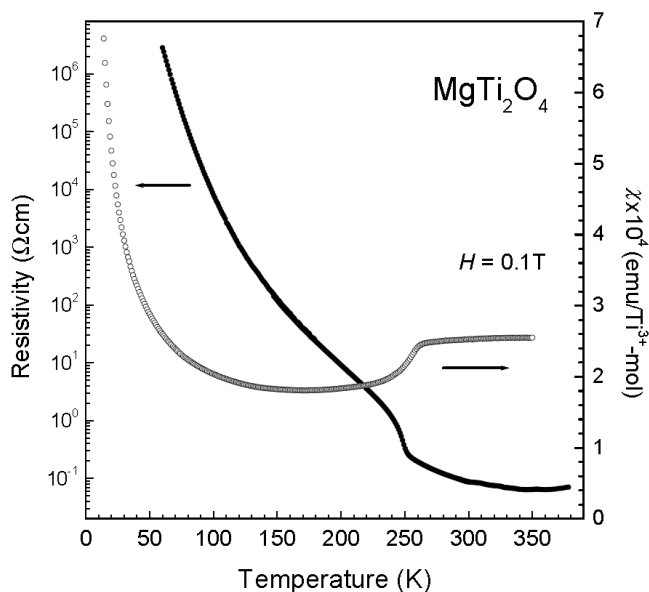


图 5.1:  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  的电阻率和磁化率随温度变化的曲线<sup>[185-187]</sup>。

Figure 5.1. Temperature dependent resistivity and magnetic susceptibility of  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ <sup>[185-187]</sup>。

III.  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  中 La 取代 Mg 的掺杂实验中已经出现了伴随着轨道序被压制的绝缘金属转变的迹象，只是因为容忍因子的问题，La 的掺杂浓度被限制而没能发生完整的转变<sup>[192]</sup>。在 MTO 中掺 La 的作用实际上就是调低 Ti 的化合价，这也可以通过降低  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  中 Mg/Ti 的配比和引入氧空位来实现。PLD 薄膜生长技术恰好可以通过改变生长条件来调节薄膜的元素配比<sup>[38,194,195]</sup>，而且因为薄膜能够稳定亚稳相，所以我们在薄膜中可以将 Ti 的化合价降到更低。所以通过 PLD 以薄膜的形式来降低  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  中 Mg/Ti 的值或者引入氧空位，我们就很有可能找到新的尖晶石氧化物超导体！

## 5.2 超导 MTO 薄膜的生长过程

鉴于 MTO 与 LTO 的相似性，我们一开始选取了和之前生长 LTO 超导薄膜时所用的相似的条件<sup>[38]</sup>，如图 5.2 中表格所示。

在这一条件下生长出的样品的 RT 和 XRD 如图 5.2 所示。从 XRD 可以看到，所生长的薄膜的确成尖晶石相并且沿着基片的取向生长。它的 RT 类似于块材  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ ，但是却并没有像块材  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  那样，在 260K 附近有一个表征轨道序介入的转变。为了对这一样品的元素配比有一个大致的了解，我们将其室温下

的电阻率与 c 轴长度 (( $\rho, c$ )) 和 Mg<sub>1+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 1) 系列块材样品的 ( $\rho, c$ ) 做了对比, 如图 5.2(c) 所示。可以看到, 我们样品的 ( $\rho, c$ ) 和所有这些块材样品的 ( $\rho, c$ ) 都偏离很远, 表明我们的确得到了不同于块材样品的, 具有新的元素配比的尖晶石 MTO。接着我们通过生长温度、激光能量密度、基片位置以及靶材基片间距等条件对其性质进行了进一步的调节, 最终在合适的条件下生长出了超导的 MTO。

下面我们将依次阐述这些条件对薄膜性质的影响, 并借此全面地描述我们将 MTO 薄膜生长成超导的过程。

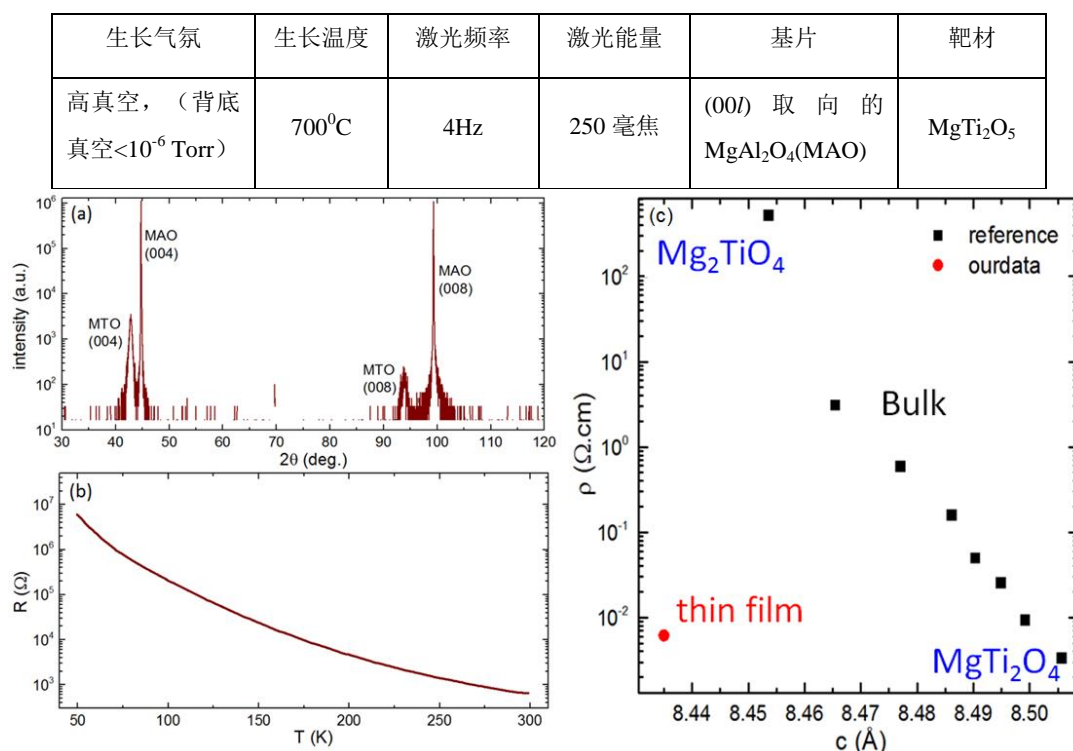


图 5.2: 表中所示生长条件下的薄膜结构和电阻。

Figure. 5.2. The structure and resistance of the film grown under the condition given by the table.

### 5. 2. 1 激光溅射能量密度对薄膜性质的调节

对于 PLD 技术, 激光能量密度是一个十分重要的参数, 对薄膜的元素配比、均匀度等有显著的调节作用<sup>[194]</sup>。在具体的生长过程中, 激光在打到靶材之前会先经过聚焦, 通过调节光斑的聚焦度我们可以显著调节其能量密度。

在我们生长 MTO 的过程中就是通过这个方式来调节激光能量密度的。如图 5.3 所示, 通过增加激光能量密度, 我们可以将薄膜的晶格常数从 ~8.44 Å 拉长至

$\sim 8.46 \text{ \AA}$ ，同时电阻也大幅下降。这表明，要想得到超导的 MTO 薄膜，我们需要在较高的激光能量密度下生长。

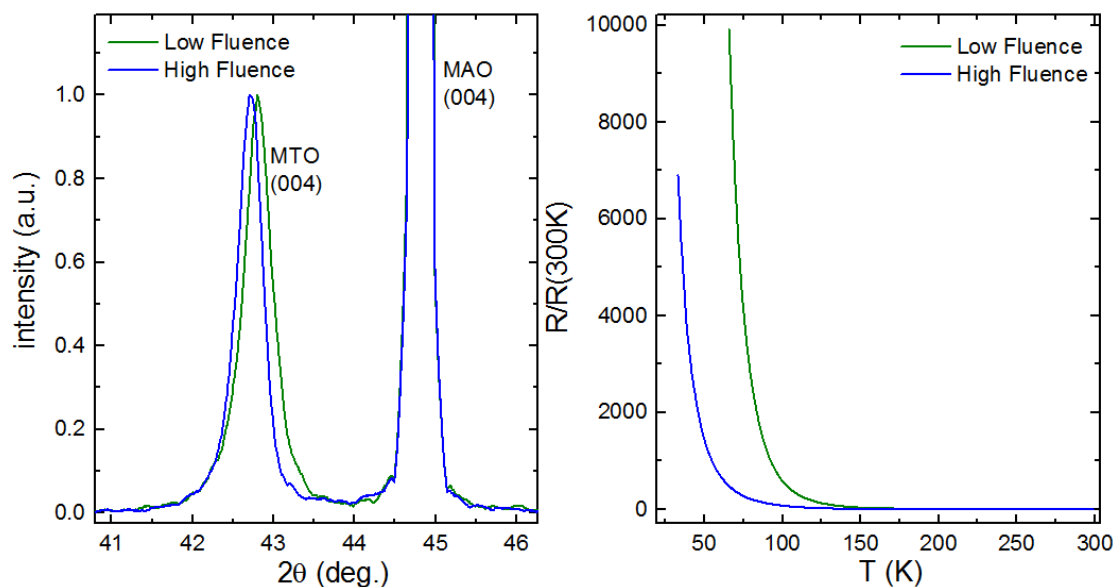


图 5.3: 不同激光能量密度下的薄膜的 XRD 和 RT。

**Figure 5.3.** XRD and RT curves of films grown under different laser energy densities.

此外我们还表征了不同激光能量下生长的薄膜的结晶度，如图 5.4 所示。可以看到，它们摇摆曲线的半峰全宽都落在 0.8 到 0.9 之间，表明它们的结晶度都不错且相差不大。这说明，我们这里所看到的样品晶格常数的增加和电阻的下降很可能是由于样品中的元素配比变化导致的。

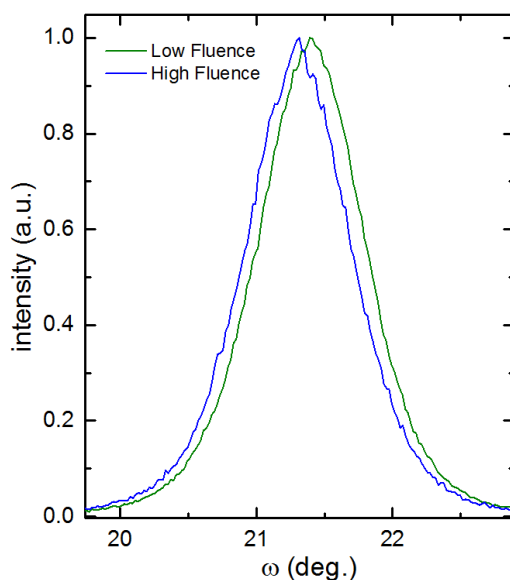


图 5.4: 不同激光能量密度下薄膜的摇摆曲线。

**Figure 5.4.** Rocking curves of films grown under different laser energy densities.

## 5.2.2 生长温度对薄膜性质的调节

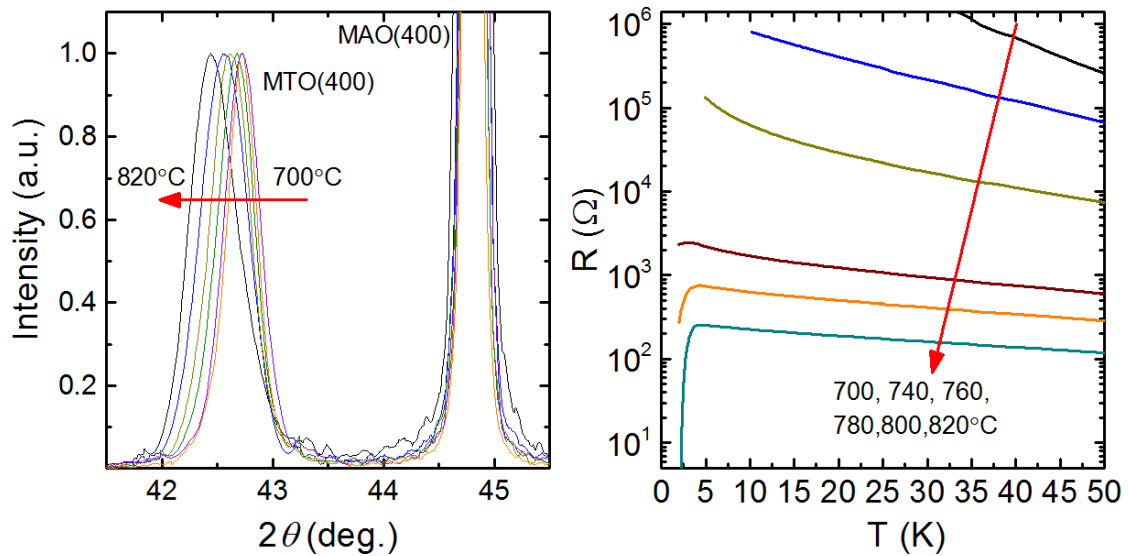


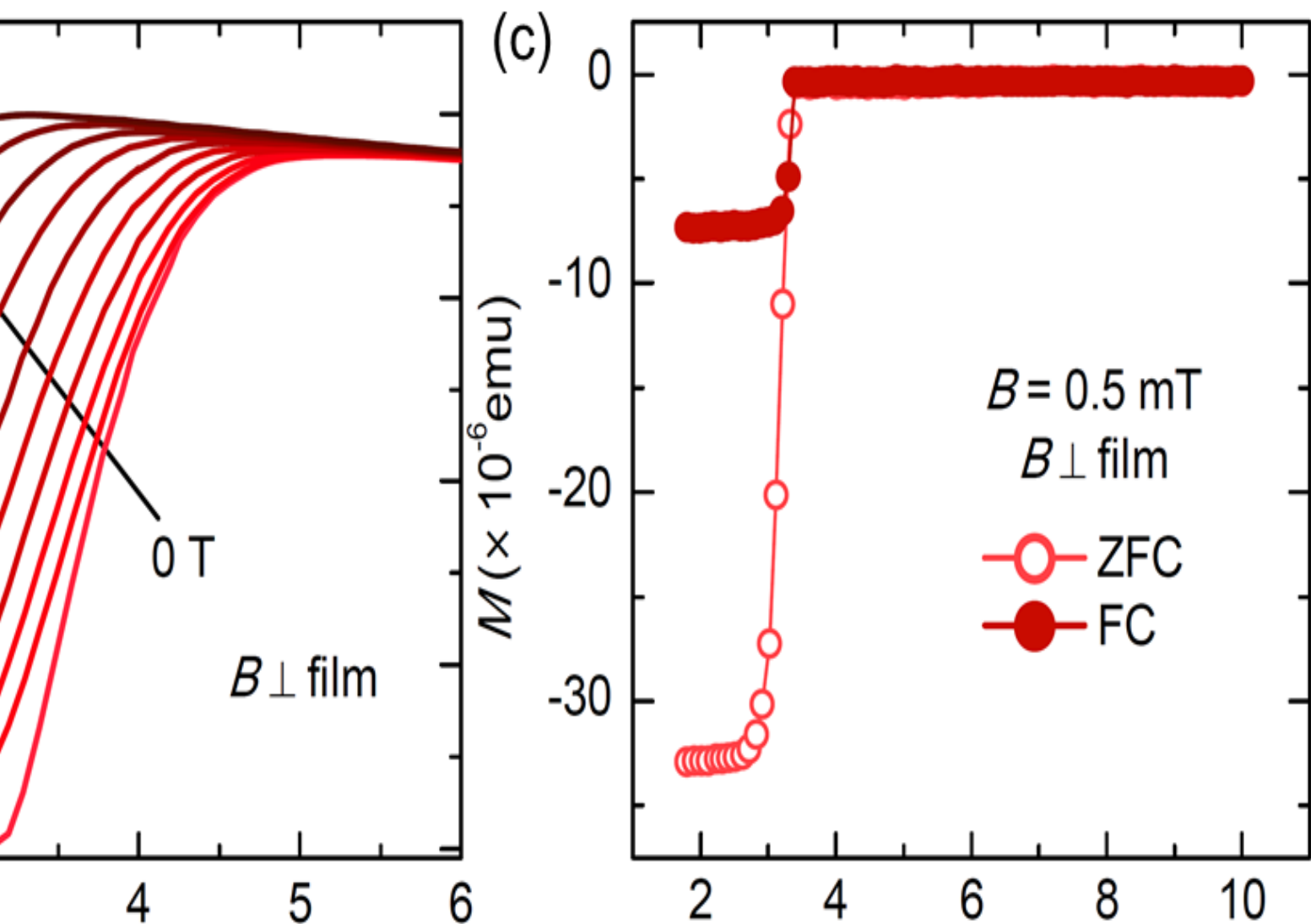
图 5.5: 不同生长温度下的薄膜的 XRD 和 RT。

Figure 5.5. XRD and RT curves of films grown under different temperatures.

无论是生长块材还是薄膜，温度都是最关键的因素之一。对于 PLD 薄膜生长，因为沉积在基片上的物质是能量很高的等离子体，所以其生长特定材料所需的温度要大大低于该材料块材所需的温度。温度对薄膜的成相、结晶、元素配比等都有显著的影响。

相比于激光能量密度，温度可以更大范围地调节 MTO 薄膜的晶格常数和电阻。如图 5.5 所示，从 700°C 到 820°C，薄膜的面外晶格常数可以从~8.46 Å 连续变化至~8.51 Å，同时 RT 从非常绝缘的状态连续转变至超导！这里因为我们的 PLD 腔体所限，不能在比 820°C 更高的温度下进行生长。但可以看到，这里薄膜的晶格常数和 RT 随温度的变化并没有饱和。也就是说在更高的温度下，我们可以得到超导更好的样品。

### 5.2.3 构建[MTO/ SrTiO<sub>3</sub>]<sub>2</sub> 超晶格



5.6(c)所示。这就充分说明  $T_c$  上的转变以及零电阻的确是源于超导！

#### 5.2.3.1 [MTO/ STO]<sub>2</sub> 超晶格中超导的区域

虽然之前我们已经在纯的 MTO 薄膜的 RT 上看到了超导转变的迹象，但是也不能完全排除[MTO/STO]<sub>2</sub> 超晶格中的超导是来自于 MTO/STO 的界面或者是来自于 STO 层。

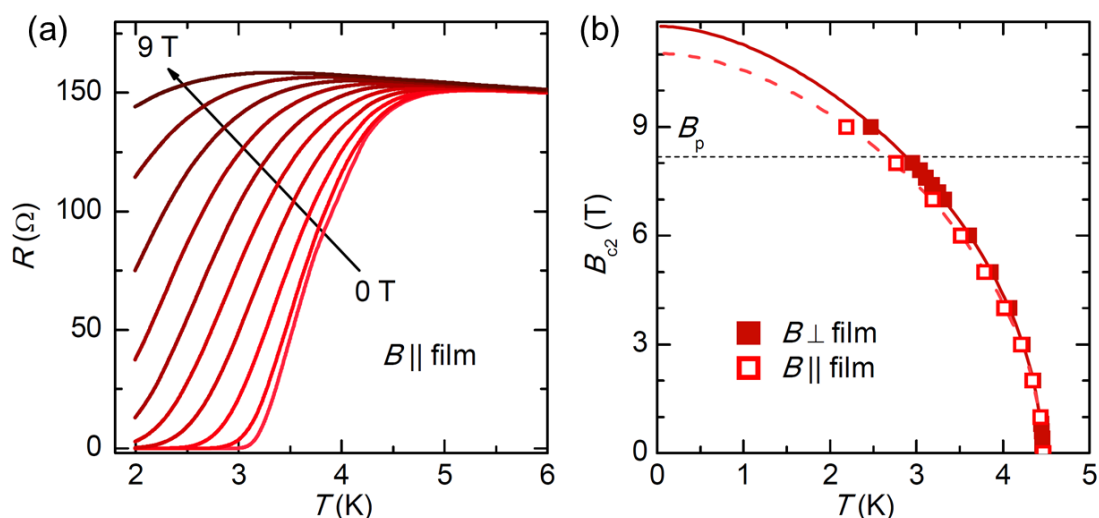


图 5.7: [MTO/STO]<sub>2</sub> 超晶格的上临界场。

Figure 5.7. The upper critical field of [MTO/STO]<sub>2</sub> superlattice.

对于界面超导，因为其二维特性，所以其超导会呈现出非常强的各向异性。基于此，我们进一步测量了沿 *ab* 面的不同磁场强度下的 *RT* 曲线，如图 5.7(a) 所示。进而我们从图 5.6(b) 和图 5.7(a) 中分别提取了 *H*//*c* 和 *H*//*ab* 的上临界场，如图 5.7(b) 所示。可以看到这两个方向的上临界场相差不大，说明其超导并没有很强的各向异性，从而排除 [MTO/STO]<sub>2</sub> 超晶格中的超导来自于界面的可能。

此外我们还用考虑了 Pauli 顺磁性和自旋轨道散射的 WHH 理论对两个方向的上临界场随温度变化的曲线做了拟合，发现它们零温的上临界场明显超过了 Pauli 极限 ( $H_p \sim 1.84T_c$ )，表明了其超导的反常特性。

对于 STO 层，首先之前在 STO 上观察到过的最高  $T_c$  ( $\sim 400\text{mK}$ )<sup>[95]</sup> 要远低于我们这里看到的  $T_c$ 。但是因为通过透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 我们看到了清晰的 STO/MTO 的界面，如图 5.8(a) 所示，所以 STO 层的  $T_c$  也有可能是因为界面的作用而被极大地抬高。基于此，我们进一步看能够反应 Ti 的化合价的电子能量损失谱 (electron energy loss spectroscopy, EELS)。如图 5.8(b) 所示，从 STO 的内部到界面，EELS 谱上的 Ti 的  $L_2$  和  $L_3$  边都劈裂成了  $e_g$  和  $t_{2g}$  两个峰。因为 EELS 谱上的这种特征表征 Ti 的化合价为 +4 价<sup>[38]</sup>，所以 STO 层中，从内部到界面的 Ti 的化合价都是 +4 价，也就是说 STO 层是绝缘的，从而也就排除了 STO 层为 [MTO/STO]<sub>2</sub> 超晶格中超导来源的可能。

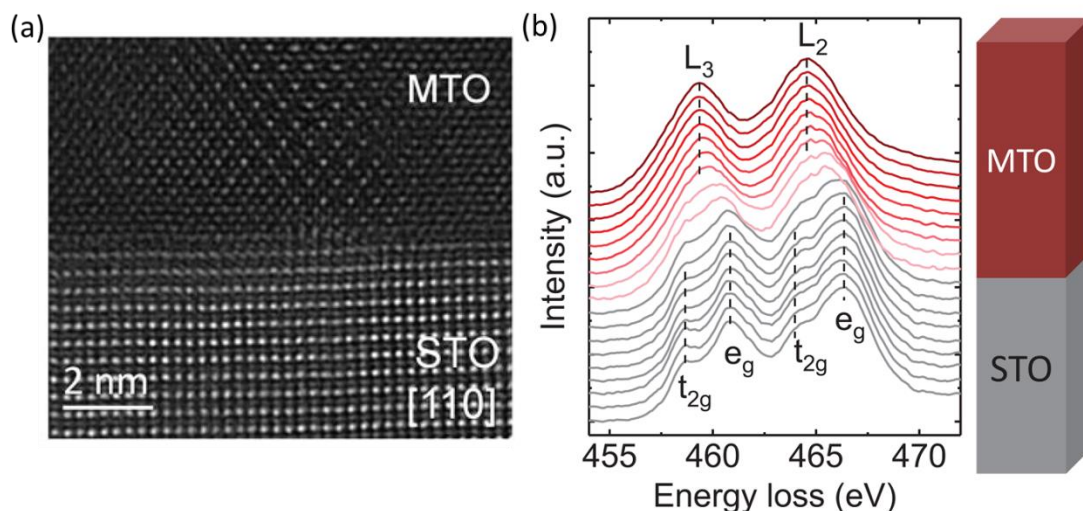


图 5.8:  $[\text{MTO}/\text{STO}]_2$  超晶格中 MTO/STO 界面附近的原子分辨图以及电子能量损失谱。

**Figure 5.8.** The atomic resolution diagram and EELS near the MTO/STO interface in  $[\text{MTO}/\text{STO}]_2$  superlattice.

所以综合来看,  $[\text{MTO}/\text{STO}]_2$  超晶格中的界面对超导出现所起到的作用主要是调控 MTO 层晶格常数。超晶格中的超导依然是来源于 MTO 层的体超导。

#### 5.2.4 其它条件对薄膜性质的调节

为了进一步得到  $T_c$  更高的 MTO 薄膜, 我们在以上生长条件的基础上, 又进一步对生长过程中的靶间距、基片位置和激光能量等条件进行了细致的摸索。

这些条件在较低的温度下, 对薄膜的性质有比较明显的影响, 但一旦升到  $820^\circ\text{C}$  其作用就会被掩盖, 这表明, 其实我们上述的条件已经是一个比较稳定的条件了; 不过, 在较低的温度可以将这些条件调节至最优, 进一步增加腔体的稳定性, 以下是我们当前所得到的这些条件的最优值。

I. 靶材基片间距: 小于等于 55mm; 55mm 是腔体稳定情况下所能达到的最小值, 更小可能更优。

II. 基片: (001) 方向的 MAO 基片; 我们还用过(001) 方向的  $\text{MgO}$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Al}, \text{Ta})\text{O}_3$  (即 LAST)基片以及(111)方向的 MAO 基片。

III. 基片位置: 基片适合摆放于稍微偏离辉光中心的区域, 即如图 5.9 所示的基片所占据的区域。



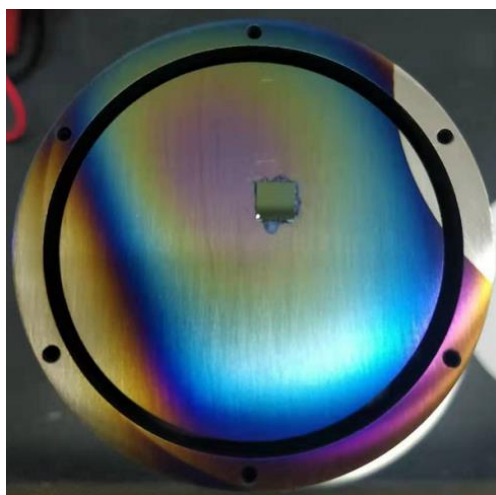


图 5.9: 最佳基片摆放位置。

Figure 5.9. The optimal place for substrate.

### 5.3 MTO 超导的性质

关于 MTO 超导的性质，在上文中已经有所提及。首先是它的上临界场达到了泡利极限( $H_p \sim 1.84T_c$ )的 1.5 倍，这在三维超导体系是从未观察到过的，十分值得我们去开展进一步的研究。其次，我们在不同温度下生长的系列单层 MTO 薄膜中可以看到，它的绝缘到超导的转变是伴随着晶格常数的增加的。为了对这一点进行进一步的验证，我们也在不同温度下生长了  $[\text{MTO}/\text{STO}]_2$  超晶格。如图 5.10(a)(b)所示， $[\text{MTO}/\text{STO}]_2$  超晶格中 MTO 层的面外晶格常数也会随着温度的增加而增加，同时 RT 也会发生绝缘到超导的转变。据此，我们将单层 MTO 薄膜以及  $[\text{MTO}/\text{STO}]_2$  超晶格中 MTO 层的面外晶格常数  $d_{[001]}$  与  $T_c$  的关系绘制了出来，如图 5.10(c)所示。可以看到，MTO 的  $T_c$  与它的面外晶格常数的确紧密相关，而这一常见于非常规超导中的行为也表示了 MTO 超导非常性。

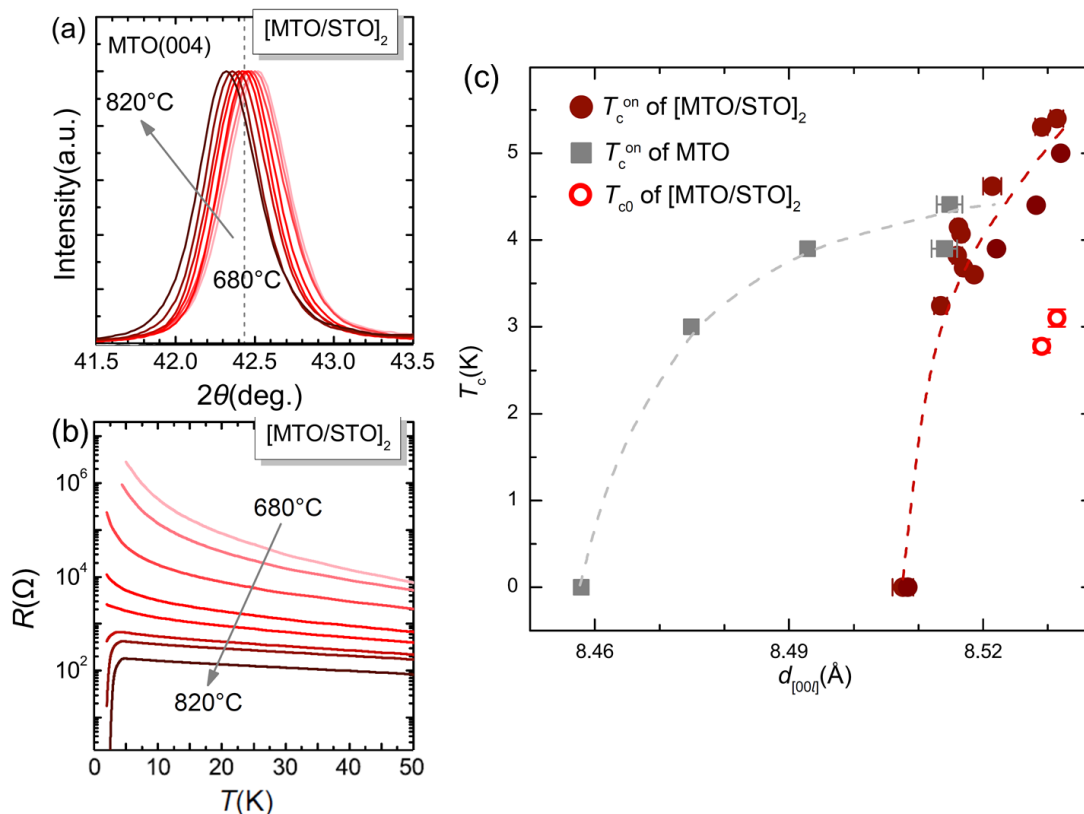


图 5.10: MTO 超导的面外晶格常数和它的  $T_c$  之间的关系。

Figure 5.10. The relation between out-of-plane lattice parameter and  $T_c$  for MTO superconductors.

## 5.4 MTO 超导的来源

上文中我们通过[MTO/STO]<sub>2</sub>超晶格在MTO的RT曲线上实现了完整的超导转变,进而通过迈斯纳以及磁场压制效应对其进行了验证。在这里,我们将对MTO中出现超导的原因进行讨论,主要从不同样品间的Mg/Ti值的变化、Ti的化合价在超导薄膜中的演变以及理论计算三个方面进行展开。

### 5.4.1 不同样品间的 Mg/Ti 值的变化

从上面的介绍中,我们可以看到MTO中的超导是伴随着其晶格常数的增加。所以弄清楚它的晶格常数为什么增加,对于我们找出MTO超导的原因十分重要。

在MTO的块材生长中,从Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>到MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,随着Mg/Ti值的下降,晶格常数也会增加,相应地,材料的电阻率也会下降。由此我们推测,我们这里晶格常数的增加以及对应的电阻率的下降是源于薄膜中Mg/Ti值的下降。

基于此我们通过能量弥散 X 射线 (energy dispersive X-ray, EDX) 标定了不同温度下在 LAST 基片上生长的单层 MTO 的 Mg/Ti 值。这里用 LAST 基片以及单层 MTO 是为了避免 MAO 和 STO 中的 Mg 和 Ti 对测量结果造成影响。

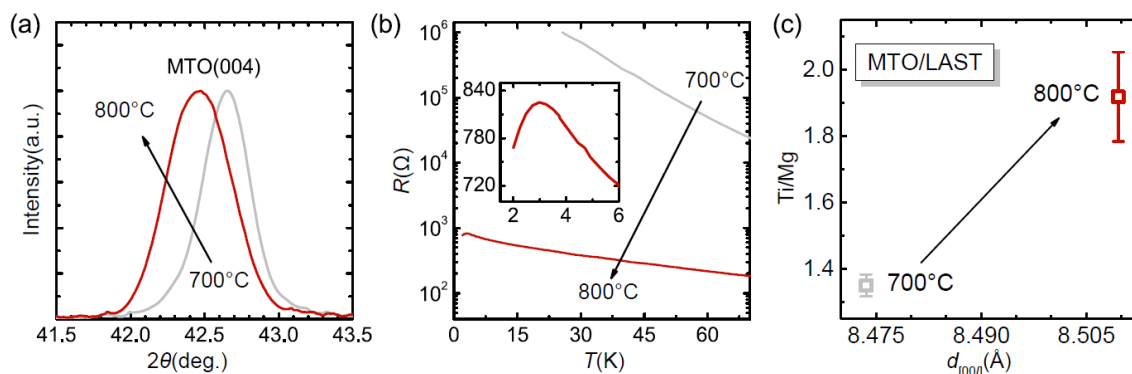


图 5.11: 超导与绝缘 MTO 薄膜中 Ti/Mg 值的变化。

**Figure 5.11.** The variation of Ti/Mg ratio from superconducting to insulating MTO thin film.

这个实验中所用样品的信息，以及对样品的 EDX 测量结果如图 5.11 所示。从图中我们可以十分清晰地看到，样品晶格常数的增加以及超导的出现的确是伴随着 Mg/Ti 值的下降。

对于 EDX 测量，这里有两点需要特别说明一下。一是为了确保测量结果的可靠性，我们实际上分别选取了两个样品，九个不同的区域进行测量，测量的结果均满足一样的规律。图 5.11(c)中的误差棒就取自于这九个区域测量结果的误差。二是通过 EDX 可以测量出不同样品之间 Mg/Ti 值的变化趋势，但是难以给出某个样品 Mg/Ti 值的精确值。

在 MTO 的块材生长中，实际上从  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$  到  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ ，随着 Mg/Ti 值下降，样品的稳定性也会变的越来越差，合成难度也越来越高。这也是没能在块材中进一步降低 Mg/Ti 值的原因。而对于我们的薄膜生长，一方面衬底可以起到稳定晶格的作用，另一方面我们所引入的 STO 层可以进一步稳定晶格，所以最终我们能在  $[\text{MTO}/\text{STO}]_2$  超晶格中实现零电阻转变的超导。

## 5.4.2 Ti 的化合价在超导薄膜中的演变

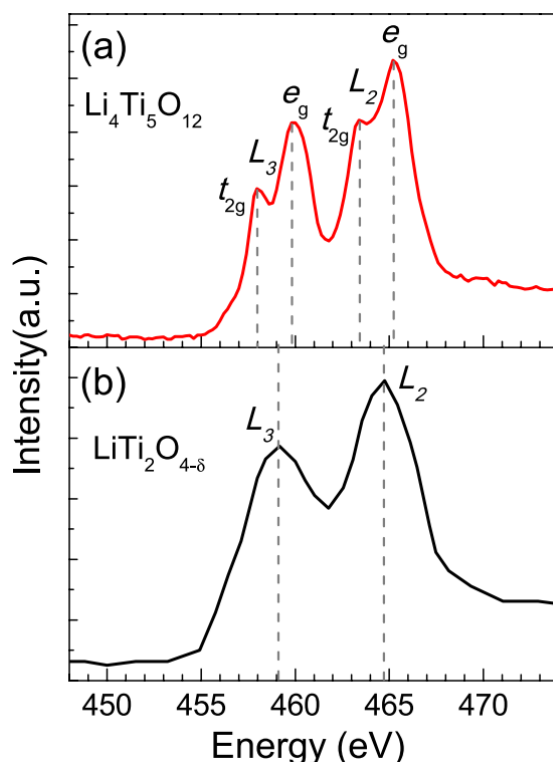


图 5.12:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  的电子能量损失谱<sup>[38]</sup>。

Figure 5.12. EELS of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$ <sup>[38]</sup>.

之前在 5.3.1 节中通过图 5.8(b)已经介绍过, 超导的 $[\text{MTO}/\text{STO}]_2$ 超晶格, 在 STO 层中 Ti 的化合价, 无论在靠近还是远离界面的地方都是+4 价, 从而排除了其是超晶格超导来源的可能。这里我们再来看下图 5.8(b)中 MTO 层的 EELS 谱。

从图中我们可以清晰地看到, 不同于 STO 层, MTO 层的 EELS 谱从界面到内部是会发生改变的, 具体表现为  $L_3$  和  $L_2$  劈裂的消失, 以及它们的峰位向低能移动。显然, 这表明在 MTO 层中, 从界面到内部 Ti 的化合价是逐渐降低至饱和的。从 5.3.1 节中的分析我们知道, MTO 中的超导是体超导。所以, 在这里弄清楚 Ti 的化合价最终在 MTO 层内部降至了多少, 有利于我们进一步澄清 MTO 层中超导的来源。

关于这个问题, 在这里我们与 LTO 做了一个简单的对比。如图 5.12 所示是 Y. L. Jia 等人<sup>[38]</sup>之前所测得的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  和  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  的 EELS 谱, 并且文章指出  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  中因为大量氧空位的存在, Ti 的化合价偏向于+3 价。从图中我们可以看到,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  到  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  的 EELS 谱的变化与我们在 MTO 层中所看到的从界面到内部的 EELS 谱的变化十分相似, 都是  $L_3$  和  $L_2$  劈裂消失和峰位向低能偏移。

不过在 MTO 中,  $L_3$  和  $L_2$  的峰位向低能偏移了  $\sim 1.2\text{eV}$ , 要远大于  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  到  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  对应的峰位偏移 ( $\sim 0.4\text{eV}$ )。因为  $L_3$  和  $L_2$  的峰位越低表明 Ti 的化合价越低, 所以这表明, MTO 层内部的 Ti 的化合价很有可能是要显著低于  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  中 Ti 的化合价, 也就是说要低于 +3 价。如我们上一节中所分析, MTO 层的超导很有可能是因为其在  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  的基础上进一步降低了 Mg/Ti 值所致, 因而其 Ti 的化合价应该要低于 +3 价。

这与我们这里 EELS 谱的结果很好地吻合起来, 从而进一步表明了这一结论的可靠性。

### 5.4.3 理论计算

首先需要说明的是理论计算部分是由中国人民大学物理系刘凯教授及龚本超博士帮助完成。

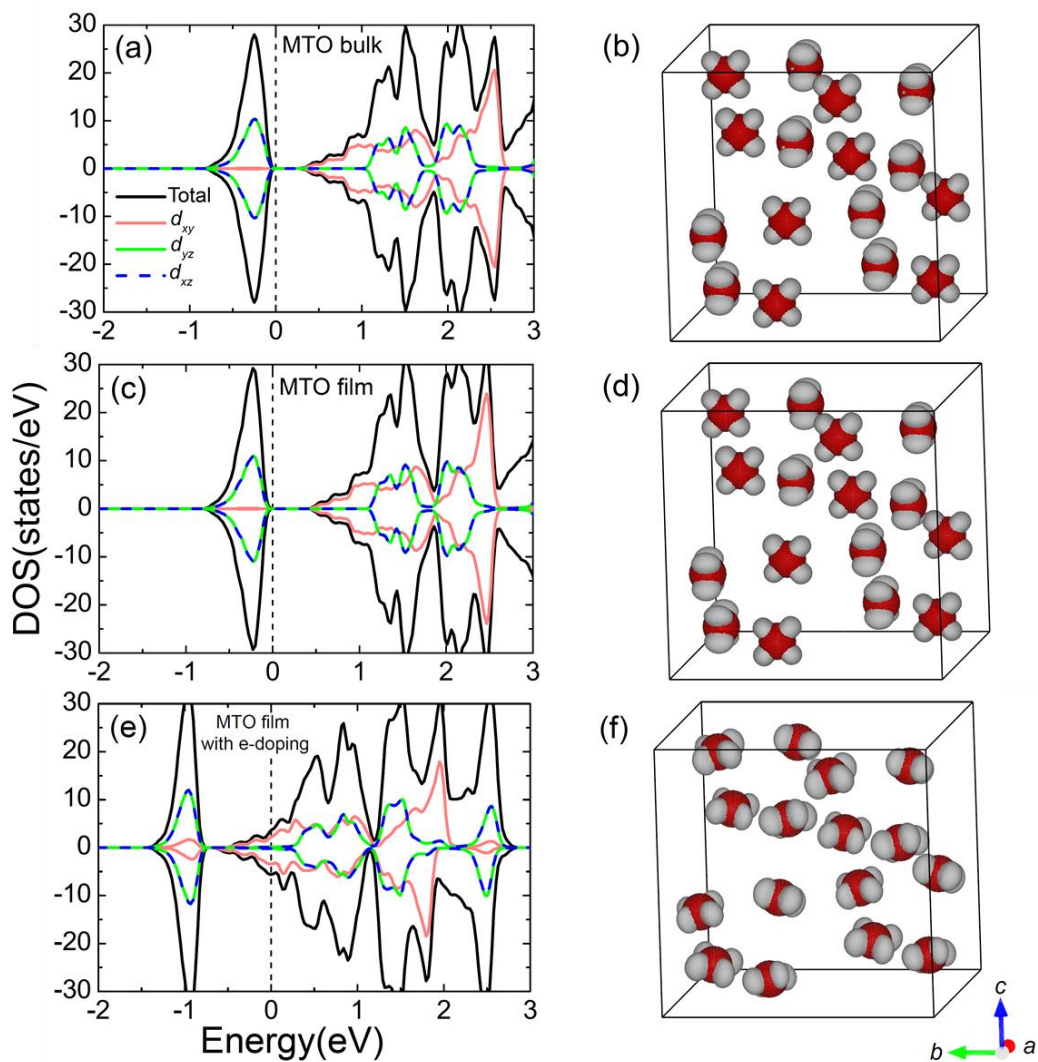


图 5.13: 不同条件下理论计算所得的 MTO 的态密度以及 Ti 的电子云的分布。

**Figure 5.13.** The calculated density of states and distributions of Ti electron cloud for MTO under different conditions.

如我们在本章的背景中所介绍的，MTO 中电子之间存在着较强的关联，因此我们在计算中也将这点考虑了进去，具体所取值为 2.5eV。

如图 5.13 所示是我们理论计算的结果。其中图 5.12(a)和(b)分别表示根据块材 MTO 的晶格常数所算得的态密度，Ti 及其电子云在实空间中的分布。从中可以看到，因为轨道序的存在，块材在费米面附近的态密度为零。进一步的，如前面所介绍，超导的 MTO 层的晶格常数要大于块材的，所以我们在不改变其它条件的情况下用超导的 MTO 层的晶格常数进行了计算，发现无论是费米面附近的态密度（图 5.13(c)）还是 Ti 的电子云分布（图 5.13(d)）都没有明显的改变。

这说明，相对于块材的晶格膨胀并不是 MTO 层超导的原因。更进一步地，5.3.2.1 小节和 5.3.2.2 小节中的结果都表明，MTO 层中的 Mg/Ti 比值相对于块材中的有所下降，所以我们在晶格膨胀的基础上进一步引入了电子掺杂进行计算，所得的结果如图 5.13(e)和(f)所示。可以看到，在引入了电子掺杂之后，费米面附近的态密度不再为零（左），Ti 的电子云分布也不再规律，即轨道序被破坏（右），从而也就表明 MTO 中因 Mg/Ti 值的下降所引入的电子才是 MTO 层超导的关键！

#### 5.4.4 小结

本节中我们从不同样品间的 Mg/Ti 值的变化，Ti 的化合价在超导薄膜中的演变以及理论计算三个方面，共同说明了薄膜样品中 MTO 层的超导源自于相较于块材 MTO 的较低的 Mg/Ti 值。

### 5.5 结构表征

除了上述内容外，我们还对样品进行了摇摆曲线、phi 扫描、倒易空间二维扫描图等结构表征的测量。

## 5.5.1 样品的结晶性

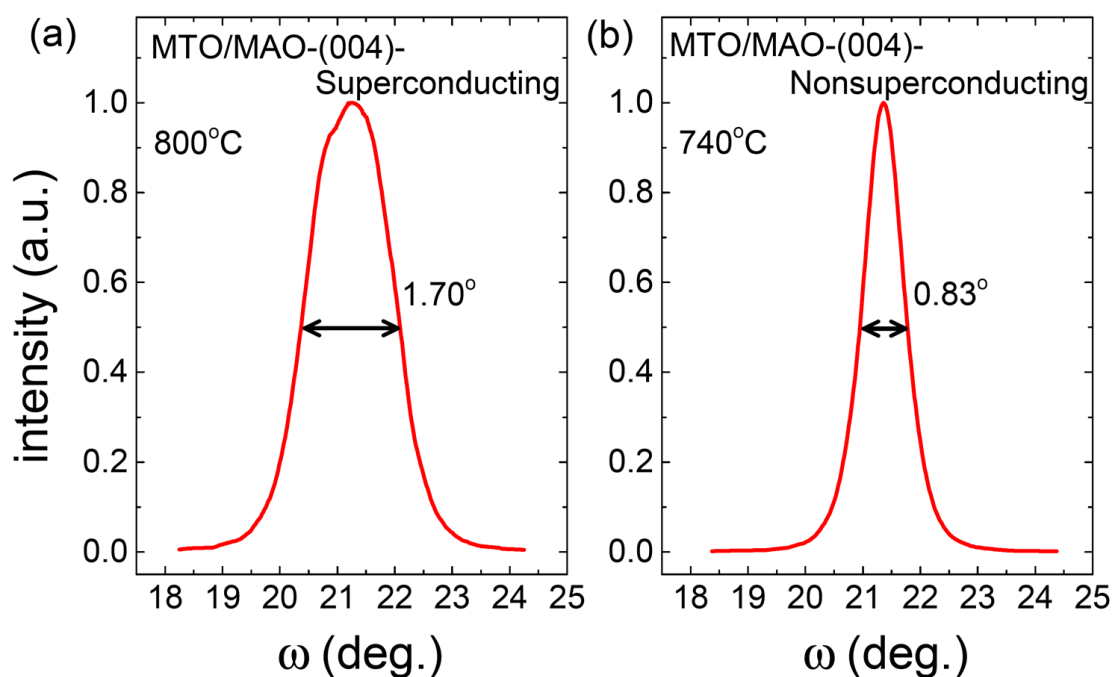


图 5.14: 不同温度下生长的 MTO 薄膜的摇摆曲线。

Figure 5.14. Rocking curves for MTO thin films grown under different temperatures.

如图 5.14 所示, 740°C 下生长的 MTO 薄膜的摇摆曲线的半峰全宽 (the peak full-width at half-maximum, FWHM) 为 0.83°, 表明它具有良好的结晶性。而当我们把生长温度增加至 800°C 后, FWHM 会变宽至 1.70°。这表明, 超导的 MTO 薄膜的结晶性要较非超导的差一些。结合之前的分析结果, 我们认为这是由超导样品中 Mg/Ti 值下降所导致的晶格稳定性变差所造成的。而 [MTO/STO]<sub>2</sub> 超晶格起到了进一步稳定 MTO 层晶格的作用, 所以可以将 MTO 层的晶格调节至更大的值。

## 5.5.2 样品的外延性

如图 5.15 所示是图 5.14 中两个样品的  $\phi$  扫描和倒易空间二维扫描图的测量结果。从图 5.15(a)(b) 中我们可以看到两个样品的  $\phi$  扫描都呈现很好的四重对称性, 表明它们生长的外延性很好。对于倒易空间二维扫描图, 我们分别在两个样品的 MAO 基片的 (004) 和 (115) 晶面的衍射峰附近进行了测量, 如图 5.15(c)(d) 所示。图中薄膜和基片的衍射峰排布在过原点的直线上, 表明 MTO 薄膜的 (004) 和 (115) 晶面可以看成是与基片中对应的晶面相互平行的。这一结果也就进一步说明 MTO 薄膜高质量的外延性。

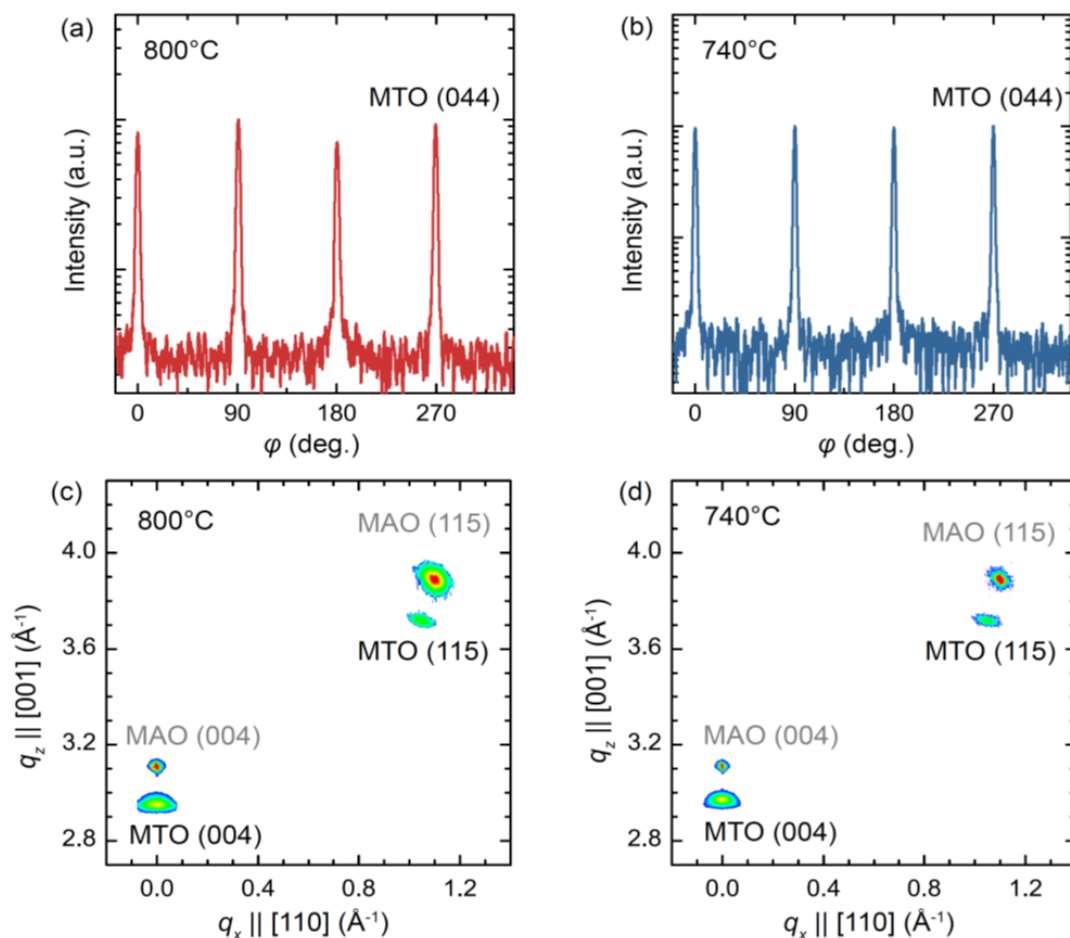


图 5.15: 图 5.14 中两个样品的 phi 扫描和倒易空间二维扫描图。

Figure 5.15. Phi-scan patterns and reciprocal space maps for MTO films shown in Figure 5.14.

## 5.6 展望

在本文 2.2.3 节中，我们曾提到过这样一种设想：在超导薄膜表面通过构建界面来破坏对称性，增强原有的有序态或者引入新的有序态，进而研究其它序列与超导序之间的关系。

在这里，一方面图 5.8(a)已经显示出我们的长膜工艺可以构建出清晰的界面；另一方面如我们在 2.2.3 节中所介绍，在 FeSe/STO 和 STO/LAO 这样的包含 STO 的界面超导中，的确出现了其组合单元中所没有出现的有序态<sup>[28-32,126,134]</sup>。因此，我们进一步研究了在超导的 MTO 层上生长一层 STO 后 STO/MTO 界面对 MTO 超导层性质的调控。

如图 5.16 所示，当我们在 MTO/STO 上面加上一层 STO 后，MTO 层的超导被大幅压制，同时在 100K 左右出现了类似于轨道序介入的转变（RT 上的斜率



突变以及  $d\ln R/d(1/T)$  随温度变化上出现的峰<sup>[190]</sup>。直观来看，这里 STO/MTO 界面对 MTO 层性质的调控就是因为引入了轨道序压制了超导，为我们之后进一步研究轨道序与超导之间的关系提供了一个很好的平台。

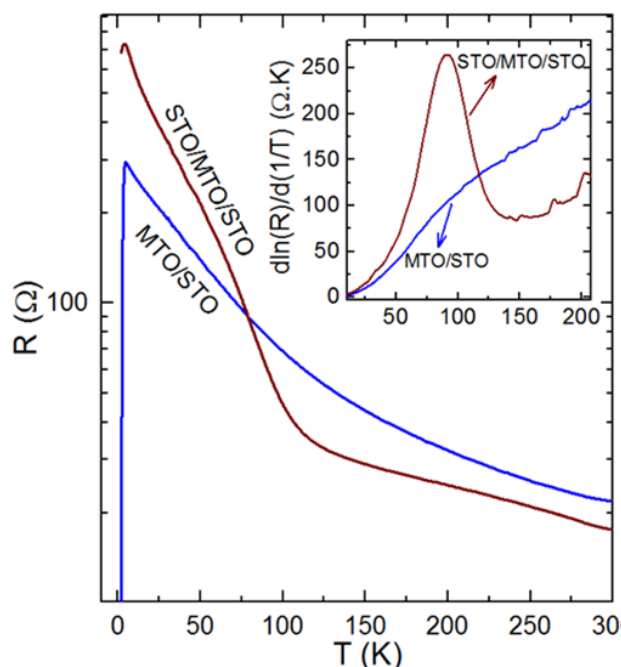


图 5.16: STO/MTO 界面对超导 MTO 性质的调控。

Figure 5.16. The effect of STO/MTO interface on the superconducting MTO.

## 5.7 小结

本章我们采用 PLD 薄膜生长技术，成功地压制了具有莫特绝缘属性的尖晶石氧化物  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  中的轨道序，成功在 MTO 中实现了超导电性，为之前仅有  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  一位成员的尖晶石氧化物超导增添了一位新的成员，使得在  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  中发现的非常规配对机制可以得以拓展。通过详细分析不同样品间的  $\text{Mg}/\text{Ti}$  值的变化，Ti 的化合价在超导薄膜中的演变以及理论计算的结果，我们基本澄清了样品中 MTO 层的超导来源于相较于块材 MTO 而言较低的  $\text{Mg}/\text{Ti}$  值要。此外，我们通过在超导的表面构建 STO/MTO 界面对其性质进行调控后发现，这一界面可以在 MTO 中引入轨道序而压制超导，因此我们可以借助这一平台去深入研究 MTO 中轨道序与超导之间的关系。

我们的发现除了有利于研究尖晶石氧化物的超导机理，还为探索更多的尖晶石氧化物超导体打开了新的方式，相信在不久的将来会有更多的、 $T_c$  更高的尖晶石氧化物超导体以薄膜的形式被发现！

## 第 6 章 总结与展望

高温超导机理的进一步解决依赖于强关联理论的发展,如定量地描述反铁磁涨落与超导序之间的关系;同时也需要样品质量的提高、探测手段的发展,以在实验上直接建立反铁磁涨落与超导序之间的普适关系;当然也需要探索新的非超导体系。

尖晶石氧化物超导  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  一直以来被认为是常规的 BCS 超导体,但我们在研究电子型铜氧化物时发现其电子带的超导特性与  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  的十分相似,激起了我们对 LTO 体系进行深入研究兴趣,以及在其它尖晶石氧化物体系如  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  中进行超导探索的动力。

对所做的研究总结及展望如下:

I. 通过对最佳掺杂  $\text{La}_{1.895}\text{Ce}_{0.105}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  磁通液体区域  $\sigma_{xy}^s$  变号现象的定性分析和定量研究,我们确定了其电子、空穴带之间的超导耦合为弱耦合,验证了在最佳掺杂  $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$  超流密度分析中的弱耦合双能隙模型,澄清了最佳掺杂电子型铜氧化物的超导态有两个能隙,即 d 波对称的空穴带能隙和 s 波对称的电子带能隙。更进一步地,我们发现虽然零场下空穴带的  $T_c$  高,但随着磁场的增加,电子带的  $T_c$  会超过空穴带的  $T_c$ ,从而可以在较高的磁场下,探测到电子带的超导态信息。

根据我们的结论,我们对不同退火条件下生长的  $\text{Pr}_{0.9}\text{LaCe}_{0.10}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  薄膜进行磁通态霍尔数据分析,发现欠掺杂电子带的  $T_c$  可能会高于空穴带的  $T_c$ ,因而下一步,我们可以在不同掺杂的电子型铜氧化物上展开相似的研究,以补充电子型铜氧化物的相图。

II. 通过研究不同氧压下生长的 LTO 薄膜的起始转变温度,我们发现其  $T_c$  有进一步提高的空间。借助于离子液体调控技术,我们将 LTO 的  $T_c$  从 11 K 连续调控至了 14 K,并在该过程中发现 LTO 的  $T_c$  与轨道相关态和载流子浓度并没有直接关系,而是与线性电阻的斜率很好地正相关。这一结果表明, LTO 的库珀对也很有可能与自旋涨落有关联。

因此,进一步从理论和实验上对 LTO 的配对机制展开更为细致和全面的研究具有十分重要的意义。

III. 为了对尖晶石氧化物体系展开更为全面的研究，我们采用 PLD 薄膜生长技术，在具有莫特绝缘属性的尖晶石氧化物  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  中进行了超导的摸索。通过构建  $[\text{MTO}/\text{STO}]_2$  超晶格，我们压制了 MTO 中的轨道序，进而在 MTO 中成功实现了超导。通过实验和理论的进一步分析，我们得到 MTO 的超导源于 Mg/Ti 值的下降所引入的电子掺杂。这种在具有莫特绝缘属性的样品中，通过掺杂压制有序态而实现超导的形式与铜氧化物等超导体的非常相似，表明了 MTO 超导的非常规性。更进一步的，我们在 MTO 超导的表面构建 STO/MTO 界面后发现，这一界面可以在 MTO 层中引入轨道序而压制超导。借助这一平台，我们可以进一步研究 MTO 中轨道序与超导之间的关系。

通过 LTO 和 MTO 超导样品的生长经验，我们可以看到尖晶石氧化物超导块体退化严重，这可能就是到目前为止仅在这两个尖晶石氧化物体系中发现超导的原因。因此文中通过薄膜和超晶格稳定亚稳相的方式可以推广到更多的尖晶石氧化物超导体的探索中去，相信在不久的将来，会有更多的尖晶石氧化物超导体以薄膜或超晶格的形式被发现，一个新的超导家族也或许会因此而诞生。



## 参考文献

- [1] 向涛, 薛健. 高温超导研究面临的挑战. *物理* **46**, 514-520 (2017).
- [2] Steglich, F. *et al.* Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism-CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892-1896 (1979).
- [3] Webb, G. W. *et al.* Superconductivity in the elements, alloys and simple compounds. *Physica C* **514**, 17-27 (2015).
- [4] Debessai, M. *et al.* Comparison of the pressure dependences of T<sub>c</sub> in the trivalent d-electron superconductors Sc, Y, La, and Lu up to megabar pressures. *Phys. Rev. B* **78**, 064519 (2008).
- [5] Song, C. *et al.* Generation of multicomponent atomic Schrödinger cat states of up to 20 qubits. *Nature* **365**, 574-577 (2019).
- [6] H., G. S. & Wilhelm, J. O. Superconductivity. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 237 (1935).
- [7] Chu, C. W. *et al.* Hole-doped cuprate high temperature superconductors. *Physica C: Superconductivity and its Applications* **514**, 290-313 (2015).
- [8] Murayama, C. *et al.* Anomalous Absence of Pressure Effect on Transition-Temperature in the Electron-Doped Superconductor Nd<sub>1.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>CuO<sub>4-δ</sub>. *Nature* **339**, 293-294 (1989).
- [9] Dalichaouch, Y. *et al.* Synthesis, Transport, and Magnetic-Properties of Ln<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4-y</sub> Single-Crystals (Ln = Nd, Pr, Sm). *Physica C* **218**, 309-315 (1993).
- [10] Matsumoto, O. *et al.* Superconductivity in undoped T'-RE<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> with T<sub>c</sub> over 30 K. *Physica C* **468**, 1148-1151 (2008).
- [11] Matsumoto, O. *et al.* Synthesis and properties of superconducting T'-R<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (R=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). *Phys. Rev. B* **79**, 100508 (2009).
- [12] Yamamoto, H. *et al.* MBE growth and properties of T'-La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> thin films. *Physica C* **470**, 1025-1028 (2010).
- [13] Krockenberger, Y. *et al.* Superconducting- and Insulating-Ground States in La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> Structural Isomers. *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 114602 (2014).
- [14] Smith, M. G. *et al.* Electron-Doped Superconductivity at 40 K in the Infinite-Layer Compound Sr<sub>1-y</sub>Nd<sub>y</sub>CuO<sub>2</sub>. *Nature* **351**, 549-551 (1991).

- [15] Kikkawa, G. E. S. *et al.* Structural, Electrical and Magnetic Studies of Infinite-Layered  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  Superconductor. *Physica C* **196**, 271-275 (1992).
- [16] Ikeda, N. *et al.* Synthesis and Superconducting Properties of the Infinite-Layer Compounds  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  (Ln=La,Nd,Sm,Gd). *Physica C-Superconductivity and Its Applications* **210**, 367-372 (1993).
- [17] Karimoto, S. & Naito, M. Electron-doped infinite-layer thin films with  $T_c$  over 40 K grown on  $\text{DyScO}_3$  substrates. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 2136-2138 (2004).
- [18] Naito, M. *et al.* Epitaxy-stabilized n-type superconducting cuprates. *Superconductor Science & Technology* **15**, 1663-1668 (2002).
- [19] 罗会仟. 铁基超导的前世今生. *物理* **43**, 430 (2014).
- [20] 杨义峰, 李宇. 重费米子超导与竞争序. *物理学报* **64**, 217401 (2015).
- [21] Schooley, J. F. *et al.* Superconductivity in Semiconducting  $\text{SrTiO}_3$ . *Phys. Rev. Lett.* **12**, 474-475 (1964).
- [22] Hulm, J. K. *et al.* Superconductivity in the  $\text{TiO}$  and  $\text{NbO}$  Systems. *J. Low Temp. Phys.* **7**, 291-307 (1972).
- [23] Johnston, D. C. *et al.* High-Temperature Superconductivity in Li-Ti-O Ternary-System. *Mater. Res. Bull.* **8**, 777-784 (1973).
- [24] Reyren, N. *et al.* Superconducting interfaces between insulating oxides. *Science* **317**, 1196-1199 (2007).
- [25] Cavaglia, A. D. *et al.* Electric field control of the  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  interface ground state. *Nature* **456**, 624-627 (2008).
- [26] Ben Shalom, M. *et al.* Tuning Spin-Orbit Coupling and Superconductivity at the  $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$  Interface: A Magnetotransport Study. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 126802-126805 (2010).
- [27] Monteiro, A. M. R. V. L. *et al.* Two-dimensional superconductivity at the (111)  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  interface. *Phys. Rev. B* **96**, 020504-020507 (2017).
- [28] Lee, J. S. *et al.* Titanium  $d_{xy}$  ferromagnetism at the  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  interface. *Nat. Mater.* **12**, 703-706 (2013).
- [29] Bert, J. A. *et al.* Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$  interface. *Nat. Phys.* **7**, 767-771 (2011).

- 
- [30] Kalisky, B. *et al.* Critical thickness for ferromagnetism in LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterostructures. *Nat. Commun.* **3**, 922 (2012).
- [31] Dikin, D. A. *et al.* Coexistence of Superconductivity and Ferromagnetism in Two Dimensions. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 056802 (2011).
- [32] Li, L. *et al.* Coexistence of magnetic order and two-dimensional superconductivity at LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> interfaces. *Nat. Phys.* **7**, 762-766 (2011).
- [33] Kumatani, A. *et al.* Growth processes of lithium titanate thin films deposited by using pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 123103 (2012).
- [34] Jin, K. *et al.* Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Nat. Commun.* **6**, 7183-7190 (2015).
- [35] Maruyama, S. *et al.* Reversible electrochemical modulation of the superconducting transition temperature of LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ultrathin films by ionic liquid gating. *Appl. Phys. Lett.* **107**, 142602 (2015).
- [36] He, G. *et al.* Anisotropic electron-phonon coupling in the spinel oxide superconductor LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Phys. Rev. B* **95**, 054510 (2017).
- [37] Okada, Y. *et al.* Scanning tunnelling spectroscopy of superconductivity on surfaces of LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(111) thin films. *Nat. Commun.* **8**, 15975-15981 (2017).
- [38] Jia, Y. L. *et al.* The effects of oxygen in spinel oxide Li<sub>1+x</sub>Ti<sub>2-x</sub>O<sub>4-d</sub> thin films. *Sci. Rep.* **8**, 3995-3801 (2018).
- [39] Wei, Z. X. *et al.* Anomalies of upper critical field in the spinel superconductor LiTi<sub>2</sub>O<sub>4-δ</sub>. *arXiv: 1812.11047* (2019).
- [40] Zhang, C. *et al.* Enhanced superconductivity in TiO epitaxial thin films. *npj Quantum Materials* **2**, 1-5 (2017).
- [41] Xu, J. J. *et al.* Nano Titanium Monoxide Crystals and Unusual Superconductivity at 11 K. *Adv. Mater.* **30**, 1706240 (2018).
- [42] Yoshimatsu, K. *et al.* Superconductivity in Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and gamma-Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> films. *Sci. Rep.* **7**, 12544 (2017).
- [43] Li, Y. Y. *et al.* Observation of superconductivity in structure-selected Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films. *Npg Asia Mater* **10**, 1 (2018).

- [44] Hu, W. *et al.* Emergent Superconductivity in Single Crystalline MgTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Films via Structural Engineering. *arXiv:1905.08641v3* (2019).
- [45] Drozdov, A. P. *et al.* Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature* **525**, 73 (2015).
- [46] Drozdov, A. P. *et al.* Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature* **569**, 528+ (2019).
- [47] Uemura, Y. J. *et al.* Universal Correlations between T<sub>c</sub> and n<sub>s</sub>/m\* (Carrier Density over Effective Mass) in High-T<sub>c</sub> Cuprate Superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2317-2320 (1989).
- [48] Uemura, Y. J. *et al.* Basic similarities among cuprate, bismuthate, organic, Chevrel-phase, and heavy-fermion superconductors shown by penetration-depth measurements. *Phys Rev Lett* **66**, 2665-2668 (1991).
- [49] Emery, V. J. & Kivelson, S. A. Importance of Phase Fluctuations in Superconductors with Small Superfluid Density. *Nature* **374**, 434-437 (1995).
- [50] Bozovic, I. *et al.* Dependence of the critical temperature in overdoped copper oxides on superfluid density. *Nature* **536**, 309-311 (2016).
- [51] Keimer, B. *et al.* From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature* **518**, 179-186 (2015).
- [52] Jin, K. *et al.* Link between spin fluctuations and electron pairing in copper oxide superconductors. *Nature* **476**, 73-75 (2011).
- [53] Wu, J. *et al.* Spontaneous breaking of rotational symmetry in copper oxide superconductors. *Nature* **547**, 432 (2017).
- [54] Avci, S. *et al.* Phase diagram of Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **85**, 184507 (2012).
- [55] Fernandes, R. M. *et al.* Unconventional pairing in the iron arsenide superconductors. *Phys. Rev. B* **81**, 140501 (2010).
- [56] Doiron-Leyraud, N. *et al.* Correlation between linear resistivity and T<sub>c</sub> in the Bechgaard salts and the pnictide superconductor Ba(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B* **80**, 214531 (2009).
- [57] Gegenwart, P. *et al.* Quantum criticality in heavy-fermion metals. *Nat. Phys.* **4**, 186-197 (2008).



- 
- [58] Scalapino, D. J. A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1383-1417 (2012).
- [59] Tranquada, J. M. *et al.* Superconductivity, antiferromagnetism, and neutron scattering. *J Magn Magn Mater* **350**, 148-160 (2014).
- [60] Scalapino, D. J. & White, S. R. Superconducting condensation energy and an antiferromagnetic exchange-based pairing mechanism. *Phys. Rev. B* **58**, 8222-8224 (1998).
- [61] Dahm, T. *et al.* Strength of the spin-fluctuation-mediated pairing interaction in a high-temperature superconductor. *Nat. Phys.* **5**, 217-221 (2009).
- [62] Imai, T. *et al.* Why Does Undoped FeSe Become a High- $T_c$  Superconductor under Pressure? *Phys. Rev. Lett.* **102**, 177005 (2009).
- [63] Wakimoto, S. *et al.* Direct relation between the low-energy spin excitations and superconductivity of overdoped high- $T_c$  superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 217004 (2004).
- [64] Morosan, E. *et al.* Superconductivity in  $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ . *Nat. Phys.* **2**, 544-550 (2006).
- [65] Tsuei, C. C. & Kirtley, J. R. Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 969-1016 (2000).
- [66] Matsui, H. *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).
- [67] Santander-Syro, A. F. *et al.* Two-Fermi-Surface Superconducting State and a Nodal-Wave Energy Gap of the Electron-Doped  $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  Cuprate Superconductor. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 197002 (2011).
- [68] Armitage, N. P. *et al.* Doping dependence of an n-type cuprate superconductor investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 257001 (2002).
- [69] Helm, T. *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).
- [70] Helm, T. *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).

- [71] Jiang, W. *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).
- [72] Dagan, Y. *et al.* Evidence for a quantum phase transition in  $\text{Pr}_{2-x}\text{CeCuO}_{4-\delta}$  from transport measurements. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 167001 (2004).
- [73] Jin, K. *et al.* 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).
- [74] LeBoeuf, D. *et al.* Electron pockets in the Fermi surface of hole-doped high- $T_c$  superconductors. *Nature* **450**, 533-536 (2007).
- [75] Rourke, P. M. C. *et al.* Fermi-surface reconstruction and two-carrier model for the Hall effect in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . *Phys. Rev. B* **82**, 020514 (2010).
- [76] Chang, J. *et al.* Nernst and Seebeck Coefficients of the Cuprate Superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.67}$ : A Study of Fermi Surface Reconstruction. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057005 (2010).
- [77] Liu, A. Y. *et al.* Beyond Eliashberg superconductivity in  $\text{MgB}_2$ : anharmonicity, two-phonon scattering, and multiple gaps. *Phys Rev Lett* **87**, 087005 (2001).
- [78] Hunte, F. *et al.* Two-band superconductivity in  $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$  at very high magnetic fields. *Nature* **453**, 903-905 (2008).
- [79] Singh, D. J. & Du, M. H. Density functional study of  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ : a low carrier density superconductor near itinerant magnetism. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 237003 (2008).
- [80] Dong, X. L. *et al.*  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  superconductor: Ion-exchange synthesis of large single crystal and highly two-dimensional electron properties *Phys. Rev. B* **92**, 064515 (2015).
- [81] Jaroszynski, J. *et al.* Comparative high-field magnetotransport of the oxypnictide superconductors  $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $\text{R}=\text{La}, \text{Nd}$ ) and  $\text{SmFeAsO}_{1-\delta}$ . *Phys. Rev. B* **78**, 064511 (2008).
- [82] Zehetmayer, M. A review of two-band superconductivity: materials and effects on the thermodynamic and reversible mixed-state properties. *Superconductor Science & Technology* **26**, 043001 (2013).
- [83] Blumberg, G. *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).

- 
- [84] Matsui, H. *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).
- [85] Kim, M.-S. *et al.* Magnetic Penetration Depth Measurements of  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  Films on Buffered Substrates: Evidence for a Nodeless Gap. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 087001 (2003).
- [86] Luo, H. G. & Xiang, T. Superfluid response in electron-doped cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 027001 (2005).
- [87] Li, Y. M. *et al.* Hole pocket-driven superconductivity and its universal features in the electron-doped cuprates. *Sci Adv* **5**, 7349 (2019).
- [88] Armitage, N. P. *et al.* Progress and perspectives on electron-doped cuprates. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2421-2487 (2010).
- [89] Wang, Q. Y. *et al.* Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on  $\text{SrTiO}_3$ . *Chin. Phys. Lett.* **29**, 037402-037405 (2012).
- [90] Liu, D. F. *et al.* Electronic origin of high-temperature superconductivity in single-layer FeSe superconductor. *Nat. Commun.* **3**, 931 (2012).
- [91] He, S. L. *et al.* Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65 K in single-layer FeSe films. *Nat. Mater.* **12**, 605-610 (2013).
- [92] Peng, R. *et al.* Measurement of an Enhanced Superconducting Phase and a Pronounced Anisotropy of the Energy Gap of a Strained FeSe Single Layer in  $\text{FeSe}/\text{Nb}:\text{SrTiO}_3/\text{KTaO}_3$  Heterostructures Using Photoemission Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 107001 (2014).
- [93] Peng, R. *et al.* Tuning the band structure and superconductivity in single-layer FeSe by interface engineering. *Nat. Commun.* **5**, 5044 (2014).
- [94] Ahn, C. H. *et al.* Electric field effect in correlated oxide systems. *Nature* **424**, 1015-1018 (2003).
- [95] Ueno, K. *et al.* Electric-field-induced superconductivity in an insulator. *Nat. Mater.* **7**, 855-858 (2008).
- [96] Leng, X. *et al.* Electrostatic Control of the Evolution from a Superconducting Phase to an Insulating Phase in Ultrathin  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Films. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 027001 (2011).

- [97] Leng, X. *et al.* Indications of an Electronic Phase Transition in Two-Dimensional Superconducting  $\text{YBa}_2\text{Ca}_3\text{O}_{7-x}$  Thin Films Induced by Electrostatic Doping. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 067004 (2012).
- [98] Ye, J. T. *et al.* Liquid-gated interface superconductivity on an atomically flat film. *Nat. Mater.* **9**, 125-128 (2010).
- [99] Bollinger, A. T. *et al.* Superconductor-insulator transition in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  at the pair quantum resistance. *Nature* **472**, 458-460 (2011).
- [100] Jin, K. *et al.* Evolution of electronic states in n-type copper oxide superconductor via electric double layer gating. *Sci. Rep.* **6**, 26642 (2016).
- [101] Allain, A. *et al.* Electrical control of the superconducting-to-insulating transition in graphene-metal hybrids. *Nat. Mater.* **11**, 590-594 (2012).
- [102] Lu, J. M. *et al.* Evidence for two-dimensional Ising superconductivity in gated  $\text{MoS}_2$ . *Science* **350**, 1353-1357 (2015).
- [103] Ueno, K. *et al.* Discovery of superconductivity in  $\text{KTaO}_3$  by electrostatic carrier doping. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 408-412 (2011).
- [104] Ye, J. T. *et al.* Liquid-gated interface superconductivity on an atomically flat film. *Nat. Mater.* **9**, 125-128 (2010).
- [105] Piatti, E. *et al.* Strong dopant dependence of electric transport in ion-gated  $\text{MoS}_2$ . *Appl. Phys. Lett.* **111**, 013106 (2017).
- [106] Zhang, L. C. *et al.* The Mechanism of Electrolyte Gating on High- $T_c$  Cuprates: The Role of Oxygen Migration and Electrostatics. *Acs Nano* **11**, 9950-9956 (2017).
- [107] Hanzawa, K. *et al.* Electric field-induced superconducting transition of insulating  $\text{FeSe}$  thin film at 35 K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113**, 3986-3990 (2016).
- [108] Lei, B. *et al.* Evolution of High-Temperature Superconductivity from a Low- $T_c$  Phase Tuned by Carrier Concentration in  $\text{FeSe}$  Thin Flakes. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 077002 (2016).
- [109] 图片来源于中科院大学半导体物理实验室刘丰珍薄膜物理讲义.
- [110] 达道安. 《真空设计手册》第三版.
- [111] Manthiram, A. & Goodenough, J. B. Thermal-Expansion Mismatch and Intergrowth Types in the System  $\text{La}_{2-y}\text{Nd}_y\text{CuO}_4$ . *J. Solid. State. Chem.* **92**, 231-236 (1991).

- [112] Takayamamumachi, E. *et al.* Electron-Doped System (La, Nd, Ce)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> and Preparation of T'-Type (La, Ln)CuO<sub>4</sub> (Ln=Ce, Y). *Physica C* **165**, 147-151 (1990).
- [113] Yamada, T. *et al.* Synthesis of Superconducting T'-(La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>. *Jpn J Appl Phys* **2** **33**, L168-L169 (1994).
- [114] Oka, K. *et al.* Crystal growth of La<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>. *Physica C-Superconductivity and Its Applications* **388**, 389-390 (2003).
- [115] Naito, M. & Hepp, M. Superconducting T'-La<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> films grown by molecular beam epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **39**, L485-L487 (2000).
- [116] Sawa, A. *et al.* Electron-doped superconductor La<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>: Preparation of thin films and modified doping range for superconductivity. *Phys. Rev. B* **66**, 014531 (2002).
- [117] Zhao, L. *et al.* Electron-doped superconducting (La,Ce)<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> thin films grown by dc magnetron sputtering and their transport properties. *Superconductor Science & Technology* **17**, 1361-1364 (2004).
- [118] Yuan, J. *et al.* Metallic oxide p-I-n junctions with ferroelectric as the barrier. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102113 (2007).
- [119] Chopdekar, R. V. *et al.* Growth and characterization of superconducting spinel oxide LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films. *Physica C-Superconductivity and Its Applications* **469**, 1885-1891 (2009).
- [120] Sugiyama, J. *et al.* Lithium diffusion in spinel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> films detected with Li-8 beta-NMR. *Phys. Rev. B* **96**, 094402 (2017).
- [121] Kaminaga, K. *et al.* Superconductivity of Rock-Salt Structure LaO Epitaxial Thin Film. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 6754-6757 (2018).
- [122] 于和善. 基于组合薄膜建立电子型铜氧化物 La<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 高维相图. (2017).
- [123] Zubko, P. *et al.* Interface Physics in Complex Oxide Heterostructures. *Annu Rev Condens Ma P* **2**, 141-165 (2011).
- [124] Hwang, H. Y. *et al.* Emergent phenomena at oxide interfaces. *Nat. Mater.* **11**, 103-113 (2012).
- [125] Butko, V. Y. *et al.* Madelung Strain in Cuprate Superconductors-A Route to Enhancement of the Critical Temperature. *Adv. Mater.* **21**, 3644 (2009).

- [126] Tan, S. Y. *et al.* Interface-induced superconductivity and strain-dependent spin density waves in FeSe/SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Nat. Mater.* **12**, 634-640 (2013).
- [127] Feng, Z. P. *et al.* High-throughput investigation of tunable superconductivity in FeSe films. *arXiv: 1807.01273* (2019).
- [128] Yuan, H. *et al.* High-Density Carrier Accumulation in ZnO Field-Effect Transistors Gated by Electric Double Layers of Ionic Liquids. *Advanced Functional Materials* **19**, 1046-1053 (2009).
- [129] Di Castro, D. *et al.* High-T<sub>c</sub> Superconductivity at the Interface between the CaCuO<sub>2</sub> and SrTiO<sub>3</sub> Insulating Oxides. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 147001 (2015).
- [130] Logvenov, G. *et al.* High-Temperature Superconductivity in a Single Copper-Oxygen Plane. *Science* **326**, 699-702 (2009).
- [131] Jin, K. *et al.* Anomalous enhancement of the superconducting transition temperature of electron-doped La<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> and Pr<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> cuprate heterostructures. *Phys. Rev. B* **83**, 060511 (2011).
- [132] Gozar, A. *et al.* High-temperature interface superconductivity between metallic and insulating copper oxides. *Nature* **455**, 782-785 (2008).
- [133] Ohtomo, A. & Hwang, H. Y. A high-mobility electron gas at the LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> heterointerface. *Nature* **427**, 423-426 (2004).
- [134] Cao, H. Y. *et al.* Interfacial effects on the spin density wave in FeSe/SrTiO<sub>3</sub> thin films. *Phys. Rev. B* **89**, 014501 (2014).
- [135] Lee, J. J. *et al.* Interfacial mode coupling as the origin of the enhancement of T<sub>c</sub> in FeSe films on SrTiO<sub>3</sub>. *Nature* **515**, 245-U207 (2014).
- [136] Lee, D. H. What makes the T<sub>c</sub> of FeSe/SrTiO<sub>3</sub> so high? *Chin. Phys. B* **24**, 117405 (2015).
- [137] Song, Q. *et al.* Evidence of cooperative effect on the enhanced superconducting transition temperature at the FeSe/SrTiO<sub>3</sub> interface. *Nat. Commun.* **10**, 758 (2019).
- [138] Fukuyama, H. *et al.* Fluctuation of Order Parameter and Hall Effect. *Prog. Theor. Phys.* **46**, 1028 (1971).
- [139] Troy, R. J. & Dorsey, A. T. Transport properties and fluctuations in type-II superconductors near H<sub>c2</sub>. *Phys. Rev. B* **47**, 2715-2724 (1993).

- [140] Kopnin, N. B. *et al.* The Flux-Flow Hall-Effect in Type-II Superconductors - an Explanation of the Sign Reversal. *J. Low Temp. Phys.* **90**, 1-13 (1993).
- [141] Nagaoka, T. *et al.* Hall anomaly in the superconducting state of high- $T_c$  cuprates: Universality in doping dependence. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3594-3597 (1998).
- [142] Kumagai, K. *et al.* Charged vortices in high-temperature superconductors probed by NMR. *Phys. Rev. B* **63**, 144502 (2001).
- [143] Hagen, S. J. *et al.* Anomalous Flux-Flow Hall-Effect  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$  and Evidence for Vortex Dynamics. *Phys. Rev. B* **47**, 1064-1068 (1993).
- [144] Seng, P. *et al.* Hall effect and magnetoresistance in  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  films. *Phys. Rev. B* **52**, 3071-3074 (1995).
- [145] Cagigal, M. *et al.* Scaling of the longitudinal and Hall resistivities in superconducting  $\text{L}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (L = Nd, Sm) single crystals. *Physica C: Superconductivity* **248**, 155-161 (1995).
- [146] Charikova, T. B. *et al.* Doping effect on the anomalous behavior of the Hall effect in electron-doped superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ . *Physica C: Superconductivity* **483**, 113-118 (2012).
- [147] Jin, K. *et al.* Sign reversal of the Hall resistance in the mixed-state of  $\text{La}_{1.89}\text{Ce}_{0.11}\text{CuO}_4$  and  $\text{La}_{1.89}\text{Ce}_{0.11}(\text{Cu}_{0.99}\text{Co}_{0.01})\text{O}_4$  thin films. *Physica C: Superconductivity* **479**, 53-56 (2012).
- [148] Wu, B. X. *et al.* Thickness-induced insufficient oxygen reduction in  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  thin films. *Supercond. Sci. Technol.* **22**, 085004 (2009).
- [149] 冯中沛. 基于高通量技术的超导组合薄膜制备及其物性研究. (2019).
- [150] Samoilov, A. *et al.* Mixed-state Hall conductivity in high- $T_c$  superconductors: direct evidence of its independence on disorder. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2351 (1995).
- [151] Vinokur, V. M. *et al.* Scaling of the Hall resistivity in high- $T_c$  superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1242 (1993).
- [152] Rosenstein, B. & Li, D. P. Ginzburg-Landau theory of type II superconductors in magnetic field. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 109-168 (2010).
- [153] Yethiraj, M. *et al.* Small-Angle Neutron-Scattering Study of Flux Line Lattices in Twinned  $\text{YBa}_2\text{CuO}_7$ . *Phys. Rev. Lett.* **70**, 857-860 (1993).

- [154] Franz, M. *et al.* Vortex state in a d-wave superconductor. *Phys. Rev. B* **53**, 5795-5814 (1996).
- [155] Mou, C. Y. *et al.* Nonlocal Conductivity in Type-II Superconductors. *Phys. Rev. B* **51**, 6575-6587 (1995).
- [156] Keimer, B. *et al.* Vortex Lattice Symmetry and Electronic-Structure in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3459-3462 (1994).
- [157] Ren, Y. *et al.* Ginzburg-Landau Equations and Vortex Structure of a  $d_{x^2-y^2}$  Superconductor. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3680-3683 (1995).
- [158] Wang, R. & Li, D. P. Thermal fluctuation conductivity and dimensionality in iron-based superconductors. *Chin. Phys. B* **25**, 097401 (2016).
- [159] Werthamer, N. R. *et al.* Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field,  $H_{c2}$ . III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects. *Phys. Rev.* **147**, 295-302 (1966).
- [160] Khasanov, R. *et al.* Multiple gap symmetries for the order parameter of cuprate superconductors from penetration depth measurements. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 237601 (2007).
- [161] Rourke, P. M. C. *et al.* Fermi-surface reconstruction and two-carrier model for the Hall effect in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . *Phys. Rev. B* **82**, 020514 (2010).
- [162] Sun, C. P. *et al.* Magnetic field dependence of low-temperature specific heat of the spinel oxide superconductor  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . *Phys. Rev. B* **70**, 054519 (2004).
- [163] Tang, L. *et al.* Electrical resistivity and Andreev reflection spectroscopy of the superconducting oxide spinel  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . *Phys. Rev. B* **73**, 184521 (2006).
- [164] Wu, W. D. *et al.* Magnetic Penetration Depth in  $\text{V}_3\text{Si}$  and  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$  Measured by mSR. *Hyperfine Interact* **86**, 615-621 (1994).
- [165] Chen, C. L. *et al.* Role of 3d electrons in the rapid suppression of superconductivity in the dilute V doped spinel superconductor  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ . *Superconductor Science & Technology* **24**, 115007 (2011).
- [166] Tunstall, D. P. *et al.* Titanium Nuclear-Magnetic-Resonance in Metallic Superconducting Lithium Titanate and Its Lithium-Substituted Derivatives  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0 < x < 0.1$ ). *Phys. Rev. B* **50**, 16541-16549 (1994).



- [167] Lu, N. P. *et al.* Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch. *Nature* **546**, 124-+ (2017).
- [168] Jin, K. *et al.* 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).
- [169] Yamada, H. & Takada, S. Magnetoresistance of Antiferromagnetic Metals Due to S-D Interaction. *J. Phys. Soc. Jpn.* **34**, 51-57 (1973).
- [170] Karpinski, J. *et al.* Bulk Synthesis of the 81-K Superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  at High Oxygen-Pressure. *Nature* **336**, 660-662 (1988).
- [171] Gauthier, J. *et al.* Different roles of cerium substitution and oxygen reduction in transport in  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  thin films. *Phys. Rev. B* **75**, 024424 (2007).
- [172] Krockenberger, Y. *et al.* Emerging superconductivity hidden beneath charge-transfer insulators. *Sci. Rep.* **3**, 2235 (2013).
- [173] Kussmaul, A. *et al.* Improved Laser-Ablated Thin-Films of  $\text{Ndcecuo}$  by Use of  $\text{N}_2\text{O}$ . *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2715-2717 (1992).
- [174] Cava, R. J. *et al.* Oxygen Stoichiometry, Superconductivity and Normal-State Properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Nature* **329**, 423-425 (1987).
- [175] Lin, W. T. & Chen, Y. F. Oxygen-Pressure Dependence of in-Situ Growth of  $\text{Ndcecuo}$  Thin-Films by Laser-Ablation. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2157-2159 (1994).
- [176] Higgins, J. S. *et al.* Role of oxygen in the electron-doped superconducting cuprates. *Phys. Rev. B* **73**, 104510 (2006).
- [177] Chaud, X. *et al.* Flux mapping at 77 K and local measurement at lower temperature of thin-wall  $\text{YBaCuO}$  single-domain samples oxygenated under high pressure. *Physica C-Superconductivity and Its Applications* **469**, 1200-1206 (2009).
- [178] Bulgadaev, S. A. & Kusmartsev, F. Large linear magnetoresistivity in strongly inhomogeneous planar and layered systems. *Phys. Lett. A* **342**, 188-195 (2005).
- [179] Hewett, T. H. & Kusmartsev, F. V. Geometrically enhanced extraordinary magnetoresistance in semiconductor-metal hybrids. *Phys. Rev. B* **82**, 212404 (2010).
- [180] 贾艳丽. 过渡金属氧化物超导薄膜的制备及物性研究. (2018).
- [181] 魏鑫健.  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  超导薄膜的制备及超导电性的离子液体调控. (2019).

- [182] Matsuno, K. *et al.* Charge ordering in the geometrically frustrated spinel  $\text{AlV}_2\text{O}_4$ . *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, 1456-1459 (2001).
- [183] Ueda, Y. *et al.* Magnetic and structural transitions in  $(\text{Li}_x\text{Zn}_{1-x})\text{V}_2\text{O}_4$  with the spinel structure. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 778-783 (1997).
- [184] Martinho, H. *et al.* Magnetic properties of the frustrated antiferromagnetic spinel  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  and the spin-glass  $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$  ( $x=0.05, 0.10$ ). *Phys. Rev. B* **64**, 024408 (2001).
- [185] Radaelli, P. G. Orbital ordering in transition-metal spinels. *New Journal of Physics* **7**, 1-22 (2005).
- [186] Khomskii, D. I. & Mizokawa, T. Orbitally induced Peierls state in spinels. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 156402-156405 (2005).
- [187] Schmidt, M. *et al.* Spin singlet formation in  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ : Evidence of a helical dimerization pattern. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 056402-056405 (2004).
- [188] Kondo, S. *et al.*  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ : A heavy fermion transition metal oxide. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3729-3732 (1997).
- [189] Hohl, H. *et al.* Electrical and magnetic properties of spinel solid solutions  $\text{Mg}_{2-x}\text{Ti}_{1+x}\text{O}_4$ ;  $0 \leq x \leq 1$ . *J. Solid. State. Chem.* **125**, 216-223 (1996).
- [190] Zhou, H. D. & Goodenough, J. B. Semiconductor-semiconductor transition in  $\text{Mg}[\text{Ti}_2]\text{O}_4$ . *Phys. Rev. B* **72**, 045118-045122 (2005).
- [191] Isobe, M. & Ueda, Y. Synthesis, structure and physical properties of spinel solid solutions  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ - $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ . *J. Alloy. Compd.* **383**, 85-88 (2004).
- [192] Zhu, Y. Y. *et al.* Transition and transport behavior in spinel oxide  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  and its La-doped counterparts. *J. Alloy. Compd.* **666**, 248-253 (2016).
- [193] Isawa, K. *et al.* Synthesis and Electrical-Conductivity of Spinel Compounds in the  $\text{Mg}[\text{Ti}_2]\text{O}_4$ - $\text{Mg}[\text{MgTi}]\text{O}_4$  System. *Phys. Rev. B* **49**, 1462-1465 (1994).
- [194] Ohnishi, T. *et al.* Improved stoichiometry and misfit control in perovskite thin film formation at a critical fluence by pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 241919-241921 (2005).
- [195] Lee, S. A. *et al.* Phase transitions via selective elemental vacancy engineering in complex oxide thin films. *Sci. Rep.* **6**, 23649 (2016).

## 致 谢

时光匆匆，佳期如梦，蓦然回首，已是六载有余。谢谢金老师在这六年多里对我的关怀与照顾，教导与指引。回首往事，初入物理所之时，与金老师在一个小桌上探讨该如何拟合数据的场景；再入物理所之后，金老师教我画图、教我查文献、教我写论文，在黑板上给我讲解物理图像的场景；开始接触实验之初，金老师教我做实验要胆大心细的场景；都还历历在目。

固执己见，不撞南墙不回头，还爱顶嘴，以我的性格，带起来应该是费心费力的。但这六年来，金老师的身影始终在我身边，包容我，批评我，引导我，感染我，一步步尽他所能地将我带到科研的正途上。虽然现在的我还离老师之期望甚远，但我对科研认真严谨的态度也已非昔日可比，我也将孜孜以求，努力上进，不负师恩。

万分有幸，能入得金老师门下，对老师的感恩之情，用言语只能表达其中之万一，唯有铭记于心，永不敢忘！

我还要感谢组内朱北沂老师，谢谢朱老师当初将我带入到了超导二组这个大家庭中。朱老师总是能设身处地为每一个人着想，在人生的关键选择上给人以重要的指点。此外，朱老师在论文写作上的耐心教导，使我在写作上的能力有了极大的提高。朱老师为我在科研上提供的资源，也让我的科研之路走的更加顺畅。

感谢组内袁洁老师。与袁老师一起在超导足球队中征战了四届春季联赛，结下了深厚的革命友谊，每每看到袁老师守在门前，内心就十分安定，谢谢袁老师每一次精彩的扑救，每次一在我踢球脾气上涌时的耐心劝解，您让我在物理所的足球生涯更加丰富多彩。此外，谢谢袁老师在生活中对我的包容与照顾。袁老师在科研上勤勉、认真、严谨的态度也深深感染着我。

感谢组内许波老师。谢谢您在生活和科研上的关心与帮助，是您在背后的默默付出，才有了我们科研上的一往无前。感谢组内陈其宏老师，虽然与您相识不久，但已经能感觉到与您志趣相投。您平日里的幽默风趣，踢球时的认真执着也感染着我，只可惜即将毕业，不能与您一起征战春季联赛，多踢几场球！

感谢北京大学李定平老师和台湾交通大学的 Rosenstein 教授，与你们一起分析实验数据和写作的经历让我受益良多。你们的认真严谨和对细节的追求给我留下非常深刻的印象，深深地感染着我之后对待科研的态度。谢谢李定平老师在漫长的审稿意见回复中的耐心教导与帮助！

感谢超导实验室董晓莉老师、俞理老师以及物理所向涛老师、杨义峰老师、谷林老师、张庆华老师在实验、理论分析和写作上的帮助。感谢超导实验室公共

平台杨立红老师、张鹰子老师、黄伟文老师和贾顺连老师在测量上的帮助。感谢中国人民大学刘凯老师理论计算上的帮助。感谢美国马里兰大学张晓航老师，英国拉夫堡大学 F. V. Kusmartsev 教授，比利时鲁汶大学 Joris Van de Vondel 教授和列日大学 Alejandro V. Silhanek 教授在工作上的有益指导与讨论。感谢物理所机关的李凡老师、成蒙老师、秦晓宇老师等的关心与帮助。

然后，我要感谢李潜师兄、于和善师兄、何格、魏鑫健、贾艳丽、冯中沛、张旭、秦明阳、魏忠旭、林泽丰、李栋、江星宇、叶灵西、石玉君、倪壮、陈赋聪、许立、熊沛雨、徐娟、陈欣甜、赵展艺、张若舟、刘瑞雯、张丽萍等超导二组的每一位成员，感谢你们在科研生活中的帮助与支持。还要感谢物理所孙建平、周花雪师姐、侯兴元师兄、黄裕龙等的关心与帮助。感谢中国人民大学龚本超，比利时列日大学的 Jeremy Brisbois 等在数据分析和写作上的帮助。

感谢足球队的单磊老师、李世亮老师、金彪老师、肖仕奇、朱宝君、叶亚峰、郭崎、周孟虎以及每一位踢球的伙伴带给我的激情美好的足球时光！

感谢我的父母，是你们这么多年来对我无条件的信任与支持，才让我有了一往无前的动力和勇气；是你们给了我温暖的家庭，才铸就了我乐观开朗，积极向上的性格；是你们用行为教我与人为善，才让我的人生如此幸运。我一路走来的成绩是我的，更是你们的！

感谢我的岳父岳母，谢谢你们的信任，将你们最宝贝的女儿托付与我，谢谢你们的教导与指引，支持与鼓励，让我的人生之路走的更加顺畅。

最后，我要谢谢我的妻子王瑜。

初见时的悸动还依旧清晰，相识五年，携手四年的流光岁月业已经铭刻在心。谢谢你对我无微不至的照顾，你每一个关切的目光都还在眼前，每一顿可口的饭菜都还留有余香，每一次嘘寒问暖都还在耳旁。谢谢你在我前行道路上的陪伴，家、办公室、外出，你的身影就是我内心最温馨稳定的保障。谢谢你在我冥顽不灵、顽固不化时的不离不弃，你耐心的劝说，晓之以理、动之以情、持之有道的开导，让我前行的道路上荆棘不在，坎坷成坦途。因为你，我的生活更加多彩，前行的方向更为笃定，人生也具有了更高的意义。

执子之手与子偕老，谨以此文献给我最爱的你。

## 作者简介及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

### 作者简介:

2009年9月至2013年6月: 武汉科技大学理学院学士, 材料物理专业;

2013年9月至2016年7月: 中国科学院物理研究所硕士研究生, 材料工程专业;

2016年9月至2019年11月: 中国科学院物理研究所博士研究生, 凝聚态物理专业。

### 获奖情况:

2016年获硕士研究生国家奖学金;

2015-2018年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖;

2018年获中国科学院大学三好学生;

2019年获中国科学院物理研究所所长奖学金优秀奖。

### 已发表(或正式接受)的学术论文:

[1] Hu, W. *et al.* Emergent Superconductivity in Single Crystalline  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$  Films via Structural Engineering. [arXiv: 1905.08641v3](https://arxiv.org/abs/1905.08641v3).

[2] Hu, W. *et al.* Two-gap feature in optimal electron-doped cuprates. *Phys. Rev. B* **100** (2019) 094524.

[3] Jin, K., Hu, W. *et al.* Evolution of electronic states in n-type copper oxide superconductor via electric double layer gating. *Sci. Rep.* **6** (2016) 26642.

[4] Wei, Z. X.<sup>†</sup>, He, G.<sup>†</sup>, Hu, W.<sup>†</sup>. *et al.* Anomalies of upper critical field in the spinel superconductor  $\text{LiTi}_2\text{O}_{4-\delta}$  thin films. *Phys. Rev. B* **100** (2019) 184509.

[5] Jia, Y. L., He, G., Hu, W. *et al.* The effects of oxygen in spinel oxide  $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$  thin films. *Sci. Rep.* **8** (2018) 3995.

[6] Zhang, X., Yu H. S., He, G., Hu, W. *et al.* Transport anomalies and quantum criticality in electron-doped cuprate superconductors. *Physica C* **525** (2016) 18.

[7] Ni S. L., Hu, W. *et al.* Different behavior of upper critical field in  $\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$  single crystals. *Chin. Phys. B* **28**, 127401. R (2019).

[8] Li J., Zhang G. F., Hu, W. *et al.* High upper critical fields of superconducting

- $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{1.8}\text{Pt}_{0.2}\text{As}_2)_5$  whiskers. *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 262601.
- [9] Wei X. J., He G., Hu, W. *et al.* Tunable superconductivity in parent cuprate  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$  thin films. *Chin. Phys. B* 28 (2019) 057401.
- [10] Shi Y. J., Lian J., Hu, W. *et al.* Study the relation between band gap value and lattice constant of  $\text{MgTi}_2\text{O}_4$ . *J. Alloy. Comp.*, 788 (2019) 891.
- [11] Feng Z. P. *et al.* Tunable critical temperature for superconductivity in FeSe thin films by pulsed laser deposition. *Sci. Rep.* 8 (2018) 4039.
- [12] Feng Z. P. *et al.* High-throughput investigation of tunable superconductivity in FeSe films. *arXiv: 1807.01273*.
- [13] Huang Y. L. *et al.* Matrix-assisted fabrication and exotic charge mobility of  $(\text{Li,Fe})\text{OHFeSe}$  superconductor films. *arXiv: 1711.02920*.
- [14] Wei X. J. *et al.* Non-Volatile Superconductivity in an Insulating Copper Oxide Induced via Ionic Liquid Gating. *arXiv: 1906.07360*.
- [15] Li J. *et al.* Impurity effects on the normal-state transport properties of  $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Fe}_2\text{As}_2$  superconductors. *Phys. Rev. B* 90 (2014) 024512.
- [16] Dong X. L. *et al.*  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  superconductor: Ion-exchange synthesis of large single-crystal and highly two-dimensional electron properties. *Phys. Rev. B* 92 (2015) 064515 Editor's Suggestion.
- [17] Li D. *et al.* Giant enhancement of critical current density at high field in superconducting  $(\text{Li,Fe})\text{OHFeSe}$  films by Mn doping. *Supercond. Sci. Tech.* 32 (2019) 12LT01.
- [18] Yang H. *et al.* Preparation and characterization of high-quality FeSe single crystal thin films. *Acta Phys. Sin.* 67 (2018) 207416.
- [19] Yuan D. N. *et al.* Synthesis of large FeSe superconductor crystals via ion release/introduction and property characterization. *Chin. Phys. B* 25(2016) 077404.
- [20] Huang Y. L. *et al.* Superconducting  $(\text{Li,Fe})\text{OHFeSe}$  Film of High Quality and High Critical Parameters. *Chin. Phys. Lett.* 34 (2017) 077404 Express Letters.
- [21] Jia Y. L. *et al.* A brief analysis of annealing process for electron-doped cuprate superconductors. *Acta Phys. Sin.* 64 (2015) 0217402.