



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

博士学位论文

基于隧道谱技术探索非常规超导电子态相图

作者姓名: 何格

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

2018 年 6 月

Study of Electronic Phase Diagram in Unconventional

Superconductors by Tunneling Spectroscopy

By

He Ge

A Dissertation Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Condensed Matter Physics

Institute of Physics
Chinese Academy of Sciences

June, 2018

学位论文原创性声明和使用授权说明

原创性声明

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

本人愿意承担由此声明而产生的一切法律责任。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

关于学位论文使用授权的声明

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

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

摘 要

自从上世纪六十年代隧道谱技术被发明以来，其在非常规超导机理研究中表现出不可替代的作用。隧道谱具有极高的能量分辨率，是研究超导能隙、赝能隙、电子-玻色子耦合等的重要手段。在本文中，我们对若干非常规超导体点接触隧道谱进行了系统的研究并自主设计搭建了一台组合激光分子束外延与扫描隧道显微镜联合系统。主要内容如下：

(1) 研究了在 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 、 LiTi_2O_4 和 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-\delta}$ 体系点接触隧道谱上的非本征现象，特别是临界电流效应，并与本征的隧道谱现象如Andreev反射、多能隙、p/d波等行为进行了比较和区分，这对于辨别隧道谱中的非本征现象具有重要的参考意义。

(2) 研究了[001]取向 LiTi_2O_4 薄膜的电输运和隧道谱。发现 LiTi_2O_4 体系在50K以上表现为各向同性负磁阻，而在50K以下则表现为各向异性正磁阻。在超导态，能隙和磁场平方线性相关。我们认为负磁阻起因于自旋涨落或自旋轨道耦合引起的散射而正磁阻则来源于轨道相关态。进入超导态，轨道相关态与库珀对相互作用，引起了能隙与磁场的异常标度行为。

(3) 对比研究了[001]、[110]和[111]取向 LiTi_2O_4 薄膜的点接触隧道谱。我们在[110]和[111]取向的隧道谱上观察到明显的玻色模特征而在[001]取向却观察不到。此外，玻色模一直持续到两倍 T_c 温度和16T的磁场中依然能观察到。玻色模能量尺度与第一性原理计算的声子模能量十分吻合，可以确定来源于电声耦合。进一步研究发现该体系各向异性的电声耦合与氧空位增强的Jahn-Teller畸变有关。声子模一直持续到超导态之上，可能来源于轨道态增强电声耦合。

(4) 研究了 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜正常态能隙起源。我们在不同 T_c 的样品中均观察到正常态能隙。发现正常态能隙对磁场不敏感，但极易被温度压制。此外，随结电阻增加，正常态能隙逐渐增强，并在非超导样品中进一步增强。这些现象可以用AAL理论很好的解释，说明正常态能隙起源于无序诱导的电子-电子关联。

(5) 详细介绍了组合激光分子束外延与扫描隧道显微镜联合系统设计、搭建和调试的全过程。该系统由组合激光分子束外延生长腔、扫描隧道显微镜腔、样品中转腔、样品处理腔、快速进样腔等几部分组成。其能够实现连续梯度组分薄膜的生长与极低温扫描隧道显微镜/隧道谱原位表征。目前该设备极限真空优于 5×10^{-10} Torr，样品区域极限低温降到6K，液氦维持时间为48小时，扫描头在室温成功获得石墨原子分辨、低温获得台阶。系统各项指标目前基本达到设计要求，即将开展初步实验。

关键词： 点接触隧道谱，非传统超导体，超导组合薄膜，扫描隧道显微镜

Abstract

Since the development of the tunneling spectroscopy in the 1960s, it has become an essential method to study the unconventional superconductivity. Due to the high energy resolution, tunneling spectroscopy can be used to detect superconducting energy gap, pseudogap, electron-boson coupling etc. In this thesis, we studied tunneling spectra on several unconventional superconductors by point-contact technique and introduced the design and setting up of a new Combined Laser Molecular Beam Epitaxy and Scanning Tunneling Microscope system (Combi-LMBE-STM system). The main contents are as follows:

(1) We studied the origin of several anomalies in the point-contact tunneling spectra of $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$, LiTi_2O_4 and $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-\delta}$. Although these features are quite similar to some intrinsic superconducting properties, such as Andreev reflection, multigap superconductivity, p/d-wave pairing symmetry, they cannot be accounted for by modified BTK theory, but stem from critical current effects. It is important to make a distinction between these anomalies and intrinsic superconducting properties.

(2) We studied the electrical transport properties and tunneling spectra of the [001]-oriented LiTi_2O_4 thin films. An anomalous magnetoresistance(MR) was observed which changes from nearly isotropic negative to prominently positive with the decrease of temperature. We suggested that the positive MR can be ascribed as the orbital-related state which is also supported by the fact that the energy gap decreases as a quadratic function of magnetic field. The negative MR stems from local spin fluctuations or spin-orbit scattering.

(3) We studied the tunneling spectra of the [111]-, [110]-, and [001]-oriented LiTi_2O_4 thin films. Several prominent bosonic modes are observed in the [111]- and [110]-oriented films but not in the [001]-oriented ones, and these modes exist at $T = 2T_c$ and beyond the H_{c2} . The energy scale of these modes is close to phonon modes which can be confirmed as electron-phonon coupling. We suggested that the anisotropic electron-phonon coupling origins from oxygen vacancies enhanced Jahn-Teller distortion. The robust phonon modes in tunneling spectra may be enhanced by orbital-related state.

(4) We investigated the origination of normal state gap(NSG) in $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ thin films. The NSG can be detected in several films with various T_c . We found that the NSG is insensitive to magnetic field but can be suppressed by temperature. More importantly, the magnitude of the NSG increases with increasing point-contact junction resistance on the superconducting films, which is further enhanced in the nonsuperconducting samples with more oxygen disorder. We ar-

gued that the NSG stems from disorder enhanced electron-electron interactions.

(5) We introduced the design, setting up and debugging of a new Combi-LMBE-STM system. The system is consist of Combi-LMBE chamber, STM chamber, sample transfer chamber, preparation chamber, load-lock chamber etc. It can be used to grow combi-films and measure STM/STS in-situ. So far, the vacuum can be better than 5×10^{-10} Torr, and temperature is down to 6K, and the holding time for liquid Helium is around 48h. We have successfully obtain atomic resolution in room temperature and atomic steps in low temperature. The key technical indexes have already met the requirements. The first run is expected in recently.

Keywords: Point-Contact Tunneling Spectroscopy, Unconventional Superconductors, Superconducting Combinatorial Thin Films, Scanning Tunneling Microscopy

目 录

学位论文原创性声明和使用授权说明	i
摘要	iii
Abstract	v
目录	vii
第一章 引言	1
1.1 隧道谱的研究背景	1
1.1.1 隧道谱的发展历程	1
1.1.2 扫描隧道显微镜/隧道谱在超导研究中的应用	3
1.2 唯一尖晶石氧化物超导体 LiTi_2O_4 的研究背景	5
1.2.1 晶体结构	6
1.2.2 能带结构	6
1.2.3 超导态性质	7
1.2.4 正常态性质	7
1.3 电子型铜氧化物研究背景	7
1.3.1 电子型铜氧化物与空穴型铜氧化物的异同点	8
1.3.2 配对对称性	10
1.3.3 双带起源	11
1.3.4 量子临界行为	13
1.4 高通量技术在超导研究中的应用	14
1.4.1 高通量技术的定义	14
1.4.2 高通量组合薄膜技术的发展历程	15
1.4.3 高通量技术在超导研究中的应用	15
1.5 本文主要结构	17
第二章 隧道谱研究理论与实验基础	19
2.1 单粒子隧道效应	20
2.2 Andreev-Saint-James反射	23
2.3 Blonder-Tinkham-Klapwijk(BTK)理论	23
2.3.1 s-wave情形	23

2.3.2	d-wave情形	27
2.3.3	其它情形	28
2.4	隧道谱实验基础	29
2.4.1	隧道结的制备	29
2.4.2	点接触隧道谱测量杆设计	31
2.4.3	点接触隧道谱实验	34
2.4.4	隧道谱数据处理	35
第三章	点接触隧道谱中的非本征效应	39
3.1	实验背景	39
3.2	临界电流效应理论模型	39
3.2.1	弹道隧穿NIS结	39
3.2.2	非弹道隧穿NIS结	40
3.2.3	NIS结串联SIS结	41
3.3	临界电流效应与本征隧道谱的区分	42
3.3.1	临界电流效应与Andreev反射	42
3.3.2	临界电流效应与多带超导体	43
3.3.3	临界电流效应与p波超导体	44
3.3.4	临界电流效应与d波超导体	44
3.4	其它非本征现象	45
3.5	本章小结	47
第四章	尖晶石氧化物超导体LiTi₂O₄异常磁阻研究	49
4.1	研究背景	49
4.2	实验测量	49
4.2.1	样品制备与结构表征	49
4.2.2	样品测量	50
4.3	实验结果	51
4.3.1	R-T曲线	51
4.3.2	磁电阻	52
4.3.3	转角磁阻	54
4.3.4	点接触隧道谱	54
4.4	分析与讨论	56
4.4.1	LiTi ₂ O ₄ 薄膜相关物理参量的计算	56
4.4.2	$\Delta \sim -B^2$ 理论模型	58
4.4.3	各向异性正磁阻的起因	58
4.4.4	各向同性负磁阻的起因	60
4.5	本章小结	61

第五章 尖晶石氧化物超导体LiTi_2O_4各向异性电声耦合研究	63
5.1 研究背景	63
5.2 实验测量	63
5.2.1 样品制备	63
5.2.2 样品测量	63
5.3 实验结果	64
5.3.1 变温隧道谱	64
5.3.2 变场隧道谱	65
5.3.3 BTK拟合	66
5.4 分析与讨论	68
5.4.1 玻色模起因	68
5.4.2 各向异性电声耦合起因	73
5.5 本章小结	75
第六章 电子型铜氧化物母体超导$\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$正常态能隙研究	77
6.1 研究背景	77
6.2 实验测量	78
6.2.1 样品制备	78
6.2.2 样品测量	78
6.3 实验结果	78
6.3.1 RT曲线	78
6.3.2 正常态能隙的测量	79
6.3.3 磁场对正常态能隙的影响	81
6.3.4 温度对正常态能隙的影响	82
6.3.5 结电阻对正常态能隙的影响	82
6.4 分析与讨论	83
6.4.1 BTK拟合	83
6.4.2 Altshuler-Aronov-Lee理论	84
6.4.3 实验结果的理解	86
6.5 本章小结	87
第七章 组合激光分子束外延-扫描隧道显微镜联合系统的设计与搭建	89
7.1 仪器研发背景	89
7.2 Combi-LMBE-STM系统的设计	90
7.2.1 传样设计	91
7.2.2 LMBE单元	93

7.2.3	STM单元	94
7.2.4	其它模块设计	95
7.3	系统搭建	97
7.4	系统调试	98
7.4.1	传样调试	98
7.4.2	真空调试	98
7.4.3	振动调试	98
7.4.4	低温调试	100
7.4.5	扫图调试	100
7.4.6	长样调试	102
7.5	本章小结	102
第八章	总结与展望	103
附录 A	点接触隧道谱测量电路原理	105
	参考文献	107
	个人简历	123
	发表文章目录	125
	致谢	127

插 图

1.1	Pb-Al ₂ O ₃ -Al隧道结dI/dV曲线	2
1.2	STM工作原理示意图	2
1.3	STM观察到的磁通格子及磁通周围隧道谱	3
1.4	不同掺杂Bi ₂ 212样品准粒子干涉谱	4
1.5	欠掺杂Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8+x} 样品不同温度隧道谱	5
1.6	LiTi ₂ O ₄ 晶体结构模型	6
1.7	电子型铜氧化物和空穴型铜氧化物结构图	8
1.8	电子型铜氧化物和空穴型铜氧化物相图	9
1.9	Pr _{1.5} Ce _{0.5} CuO ₄ 样品定场变温隧道谱	10
1.10	电子型铜氧化物超导dome下从欠掺杂到过掺杂区对称性的转变	11
1.11	Nd _{2-x} Ce _x CuO ₄ 掺杂依赖的费米面演化	12
1.12	La _{2-x} Ce _x CuO ₄ 掺杂依赖的Hall演化	12
1.13	La _{2-x} Ce _x CuO ₄ 掺杂依赖相图	13
1.14	材料基因组计划基础设施示意图	14
1.15	组合薄膜技术发展的三个阶段	15
1.16	铜氧化物组合薄膜	16
1.17	Fe-B二元体系组合薄膜	16
2.1	隧道谱测量原理示意图	19
2.2	NIS结单粒子隧穿示意图	21
2.3	Andreev反射示意图	23
2.4	两种Andreev反射原理图	24
2.5	NS界面电子隧穿示意图	26
2.6	微分电导谱随Z值的变化	27
2.7	正常金属/d波超导体界面反射和透射过程示意图	28
2.8	d波对称超导体隧道谱谱型随 α 角变化	29
2.9	NIS结电子隧穿示意图	30
2.10	平面结示意图	30
2.11	点接触方法示意图	31
2.12	软接触方法示意图	31
2.13	双晶结示意图	32
2.14	点接触测量杆模型与实物图	32

2.15	La _{1.9} Ce _{0.1} CuO _{4-δ} 薄膜隧道谱测量结果	33
2.16	高精度点接触测量杆实物及原理图	34
2.17	NbSe ₂ 单晶样品定场变温及定温变场隧道谱	34
2.18	La _{1.9} Ce _{0.1} CuO _{4-δ} 隧道谱数据归一化示例	36
3.1	点接触隧道结模型与 $I(V)$ 、 $dI/dV(V)$ 特性曲线	40
3.2	临界电流效应与Andreev反射	42
3.3	临界电流效应与多带, p 波对称性	43
3.4	临界电流效应与 d 波对称超导体	44
3.5	La _{1.9} Ce _{0.1} CuO _{4-δ} 薄膜样品2.5K隧道谱	45
3.6	(Li _{1-x} Fe _x)OHFeSe晶体样品变温及变场隧道谱	46
3.7	热效应引起的隧道谱背景异常	47
4.1	LiTi ₂ O ₄ 薄膜XRD结果	50
4.2	电输运测量桥路	50
4.3	转角磁阻测量示意图	51
4.4	LiTi ₂ O ₄ 样品的R-T曲线	52
4.5	不同磁场下R-T曲线与上临界场H _{c2}	53
4.6	磁阻测量示意图与磁阻测量结果	53
4.7	转角磁阻测量结果	54
4.8	LiTi ₂ O ₄ 薄膜微分电导与偏压的关系	54
4.9	LiTi ₂ O ₄ 薄膜隧道谱拟合结果	55
4.10	拟合参数 Γ 和 Z 随温度和磁场的变化	56
4.11	变温XRD测量结果	59
4.12	d 轨道特征及其在八面体晶体场下劈裂示意图	60
4.13	LiTi ₂ O ₄ 结构中Ti原子分布的位置	60
4.14	LiTi ₂ O ₄ 磁化率倒数随温度的关系	61
4.15	自旋涨落示意图	62
4.16	LiTi ₂ O ₄ 电子态相图	62
5.1	不同取向LiTi ₂ O ₄ 薄膜温度依赖的隧道谱	64
5.2	不同取向LiTi ₂ O ₄ 薄膜磁场依赖的隧道谱	65
5.3	不同取向LiTi ₂ O ₄ 薄膜隧道谱正常态和超导态对比	66
5.4	不同取向LiTi ₂ O ₄ 薄膜隧道谱BTK拟合结果	67
5.5	LiTi ₂ O ₄ 薄膜 d^2I/dV^2 谱	68
5.6	声子辅助非弹性隧穿物理机制	70
5.7	隧穿过程中实声子和虚声子过程示意图	71

5.8	Pb和LiTi ₂ O ₄ 归一化态密度的比较	72
5.9	LiTi ₂ O ₄ 能带计算结果与扫描透射电镜图像	73
5.10	(111)面LiTi ₂ O ₄ /SrTiO ₃ 变温隧道谱	74
6.1	Pr ₂ CuO ₄ 样品电阻随温度变化曲线	79
6.2	Pr ₂ CuO ₄ 样品超导态及正常态微分电导谱	80
6.3	Pr ₂ CuO ₄ 样品变温微分电导谱	80
6.4	Pr ₂ CuO ₄ 样品变场微分电导谱	81
6.5	正常态能隙随温度的依赖关系	82
6.6	正常态能隙随结电阻的变化	83
6.7	S23样品选取不同背景拟合结果	84
6.8	Altshuler-Aronov-Lee理论物理图像	84
6.9	超导In薄膜实空间依赖隧道谱	85
6.10	RRR依赖的ZBC	86
6.11	不同样品归一化数据拟合结果	87
7.1	Combi-LMBE-STM系统3D模型	91
7.2	样品架及样品架夹持装置模型和实物	91
7.3	传样机构设计	92
7.4	整体传样流程设计图	93
7.5	LMBE单元设计图	93
7.6	STM单元设计图	94
7.7	扫描头模型及实物照片	95
7.8	系统支架及烘烤系统设计	95
7.9	真空泵组系统设计	96
7.10	实验室布局设计	97
7.11	系统渲染图与搭建完成照片	97
7.12	系统烘烤照片和最终真空度	98
7.13	系统在不同情形下的噪声水平	99
7.14	降温测试及液氦维持时间测试	100
7.15	扫描头调试部分结果	101
7.16	LMBE控制程序面板	102
A.1	点接触隧道谱测量电路原理图	105

第一章 引言

著名的凝聚态物理学家P.W. Anderson曾经说过：“More is different! [1]”，意思是说凝聚态物质中粒子表现的行为不能从理解单个微观粒子行为而得到全面的认识。在凝聚态物质中，由于粒子之间的关联效应，会表现出丰富的集体激发行为，例如声子、极化子、等离激元、自旋波、电荷密度波等。这些集体激发的能量尺度大多数在几个到上百个meV，研究这些集体激发的行为对于理解这些凝聚体的物性具有重要意义。

隧道谱测量能够获得样品费米能附近（包含占据态和空态）几百meV范围内态密度信息，是研究这些凝聚态物质中的集体激发模式不可替代的手段。超导电性自1911年被发现以来，一直是凝聚态物理研究的一个重要载体，特别是铜氧化物、重费米子、铁基超导等体系均表现出极为丰富的集体激发行为和难以理解的超导机制。而超导能隙的能量尺度通常在几个至几十个meV，恰好在隧道谱探测范围内。因此，利用隧道谱来研究超导电性机制具有得天独厚的优势。

本章首先介绍了隧道谱研究的发展历史，然后简单介绍了唯一尖晶石氧化物超导体 LiTi_2O_4 和电子型铜氧化物的研究背景，最后简略介绍了高通量技术的背景。这些内容均与后文的实验研究工作有紧密联系。

1.1 隧道谱的研究背景

1.1.1 隧道谱的发展历程

微观粒子能够以一定几率穿过有限势垒的现象被称为隧道效应，隧道谱是利用隧道效应探测样品态密度信息的一种常用手段。在介绍具体研究工作之前，我们首先来回顾一下隧道谱研究的发展历程。

- 1928年，实验上已经确定三个实验事实，这是隧道效应被认识到的主要依据：（1）重核自然衰变向外辐射 α 粒子；（2）在强电场下氢原子发生离子化；（3）冷的干净金属表面在电场下向外发射电子。这些实验说明粒子可以摆脱势垒的束缚逃逸出来[2]。
- 1958年，L. Esaki首次在半导体的pn结中观察到隧穿效应。他测量结的IV曲线观测到明显的“Hump”行为，其直接反应了费米能到带边的能量差。该方法的科学意义在于能够通过谱学信息直接得到固体的电子结构信息[3]。
- 1960年，I. Giaever受到Esaki的启发，将该方法应用到金属-绝缘体-金属结的研究中，他成功制备出 $\text{Pb-Al}_2\text{O}_3\text{-Al}$ 隧道结，其中氧化层厚度约为 20\AA 。他在极低温下测量隧道结的IV特性曲线，发现明显的非线性行为。微

分电导曲线上电压为 Δ/e 的位置观察到明显的peak（如图1.1所示），这里 Δ 为Pb的超导能隙^[4]。该方法直接验证了BCS理论预言的超导能隙。

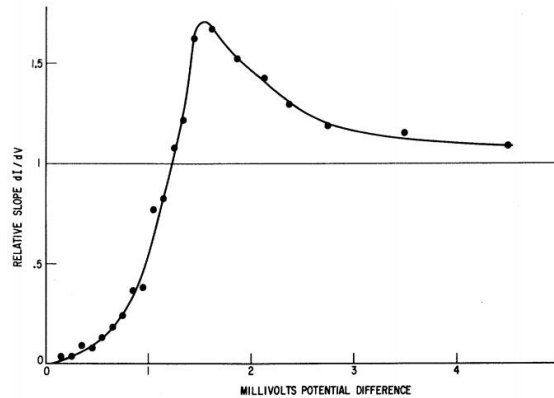


图 1.1: Pb-Al₂O₃-Al隧道结dI/dV曲线^[4]。

- 1962年，B.D. Josephson理论预言两个超导体通过绝缘层隔开，在零偏压下由于Cooper对的隧穿而存在有限的电流，即直流Josephson效应。加上偏压 V 后，会产生交流的激发，其激发频率为 $f = 2eV/h$ ，该效应称为交流Josephson效应^[5]。交流Josephson效应后来被Giaever等人从实验上直接验证^[6]。
- 1973年，诺贝尔物理学奖授予L. Esaki、I. Giaever和B.D. Josephson，以表彰他们在隧道效应理论和实验上的贡献。
- 1981年，IBM苏黎士实验室的Binnig博士和Rohrer博士发明了扫描隧道显微镜（STM）^[7]，他们将隧道效应直接应用到探测样品表面形貌和局域态密度（工作原理如图1.2所示）。STM使得观察原子和操纵原子成为可能。其发明之后被迅速应用于表面物理、凝聚态物理、化学、生物等多个领域。1986年，诺贝尔物理学奖授予STM的两位发明者，以表彰他们在该领域所做出的原创性贡献。

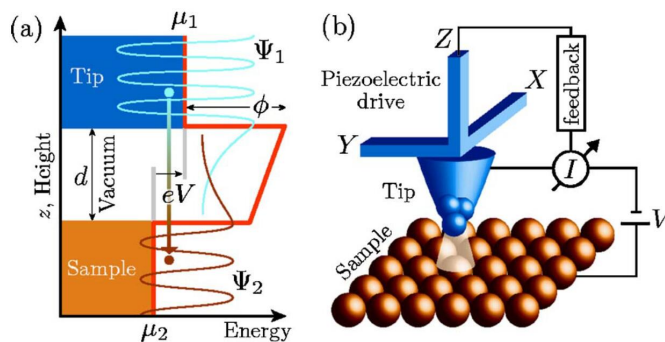


图 1.2: STM工作原理示意图^[8]。(a)针尖和样品之间为真空势垒。针尖电子可以以一定几率隧穿到样品；(b)STM通常由X、Y、Z三个方向的压电陶瓷来精细控制获取表面形貌图，针尖通常为一个原子。

1.1.2 扫描隧道显微镜/隧道谱在超导研究中的应用

经过30多年的发展，扫描隧道显微镜和隧道谱在超导研究中得到了广泛的应用，它成为我们认识超导电性不可或缺的技术。在《Nature Physics》的一篇社论中提到：人们揭秘高温超导材料的动力把实验技术推到了以往无法想象的极限，文章中举了三个例子，STM就是其中之一^[9]。高温超导体丰富的物理为STM技术提供了良好的平台。

超导能隙和配对对称性 隧道谱是探测超导能隙和配对对称性的绝佳手段。正如前文所述，超导能隙的能量尺度在几个到几十个meV，刚好在隧道谱的能量探测范围内。根据BCS理论，超导归一化态密度在能隙位置存在准粒子相干峰，隧道谱能够直接测量相干峰，从而获得能隙值。此外，不同配对对称性，其准粒子激发谱不一样。比如，s波超导体，其能隙内没有准粒子激发，因此隧道谱谱型通常表现为“U”型；而d波对称性，由于能隙存在节点，能隙内存在准粒子激发，所以谱型上表现为“V”型。因此，根据隧道谱谱型就能判断能隙配对对称性。隧道谱测量也可以直接探测多能隙行为。大多数铁基超导体表现出的多个费米面的行为。通常也就对应着多个序参量。测量隧道谱能看到多个相干峰，从而能把每个序参量的信息提取出来。

玻色模 在超导体中集体激发模式与电子发生强耦合时，会使得能隙函数在 $E=\Omega+\Delta$ 的地方有明显的修正，体现在隧道谱上为能隙以外的hump/dip结构。根据该谱型可提取有效玻色子谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ ，其包含着超导配对的指纹信息。最早该现象在Pb的隧道谱测量中被观察到，后被证实为声子^[10]。在铜氧化物^[11,12]、铁基^[13-15]及其它非常规超导体中均有广泛报道，但其起因大多存在争议。主要原因是非常规超导没有成熟的理论。测量得到玻色模信息后只能将其和其它手段得到的能量尺度对比，从而间接判断其属于何种类型的元激发。

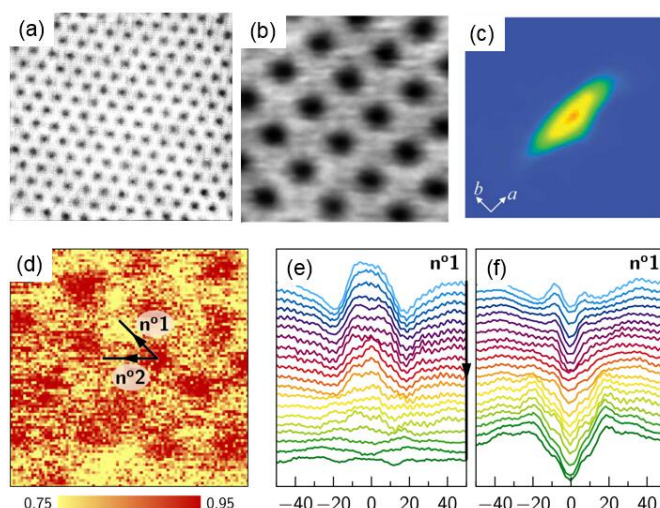


图 1.3: STM观察到的磁通格子及磁通周围隧道谱。(a)在NbSe₂样品中观察到的三角磁通格子^[16]；(b)在LuNi₂B₂C样品中观察到的四方磁通格子^[17]；(c)在FeSe中观察到的椭圆形磁通^[18]；(d)在YBa₂Cu₃O_{7-δ}观察到的磁通^[19]；(e,f)从磁通芯子到边缘沿不同方向隧道谱的演化^[19]。

磁通 1952年, A. A. Abrikosov提出自然界中存在负界面能的超导体, 加磁场之后, 样品内部会产生量子化的磁通涡旋, 磁通线会形成周期格子。STM是观测磁通行为的强有力手段(如图1.3所示)。大多数传统超导体中, 磁通排列为三角格子^[16]。然而, 有些特殊体系中, 磁通却呈现出四方格子^[17]。在FeSe单晶中新奇的发现了椭圆形磁通, 后被证实是超导和向列相共同作用的结果^[18]。研究磁通芯子到磁通边缘谱型的演化规律能够提供体系很多本征的行为。例如, 近期Berthod等人在YBa₂Cu₃O_{7-δ}中观察到Caroli - de Gennes - Matricon磁通态行为与传统超导体十分类似, 因此, 他们认为铜氧化物超导电性仍然可以用平均场理论解释^[19]。

杂质态 利用STM研究杂质态周围隧道谱的演化是探索超导电性机理的一个极其重要的手段。例如, S.H.Pan等人在Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}中掺入Zn可以看到沿节点方向和反节点方向能隙呈现出不同的演化规律^[20]。在J.X. Yin等人在Fe(Te,Se)中杂质Fe位观察到稳定的零能模, 极有可能是Majorana费米子存在的证据^[21]。

准粒子干涉 准粒子波遇到杂质或晶格缺陷引起的无序发生弹性碰撞, 引起的反射波与入射波叠加会形成干涉条纹。利用STM可以直接观测到准粒子波的干涉条纹, 然后对谱图进行傅里叶变换, 得到波矢空间衍射花样。其衍射斑点到原点的波矢对应的是费米面上散射最强的点之间连接形成的波矢, 对应于联合态密度最高的区域。因此, 根据准粒子干涉谱的信息可以直接反推费米面拓扑结构。图1.4给出了不同掺杂Bi2212样品根据准粒子干涉谱推测的费米面结构。

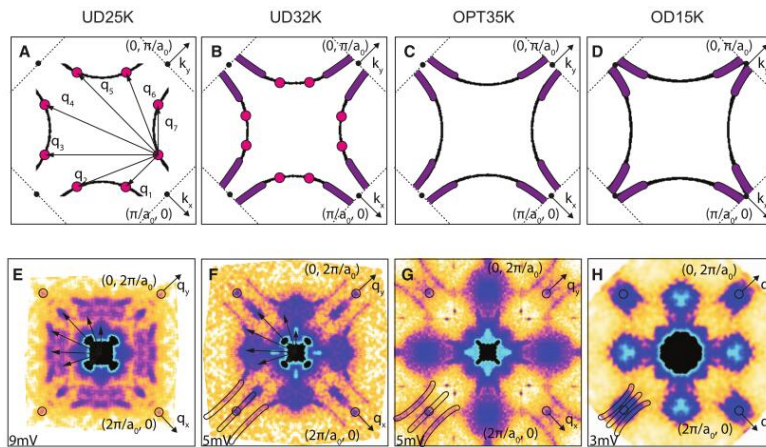


图 1.4: 不同掺杂Bi2212样品准粒子干涉谱^[22]。

赝能隙 在空穴型铜氧化物欠掺杂和最佳掺杂区域, 大量测量手段在T_c之上均观察到能隙的存在, 然而该能隙只在费米面附近某些区域形成, 体系还是金属态, 因此这个能隙也被称为“赝能隙”。关于赝能隙的起源一直以来争议不断, 主要分为两派: 其一是认为赝能隙是超导预配对所致, 其二是认为赝能隙是超导序之外的竞争序。由此, 相图上确定赝能隙边界的T*曲线存在以下三种可能性^[23]: (1) 赝能隙随超导消失而消失, 是预配对图像; (2) 赝能

隙与超导共存，存在一个确定的量子临界点；(3) 赝能隙与超导之间相互竞争，超导出现完全压制赝能隙。1998年，C. Renner等人测量了欠掺杂和最佳掺杂 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 的隧道谱，发现超导能隙平滑演化到 T_c 之上仍能观察到，他们认为该能隙就是赝能隙(如图1.5所示)^[24]。然而，近期Y. F. Lv等人利用氩离子轰击样品表面分别得到 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 的 BiO_2 面， SrO 面及 CuO_2 面，并测量了不同面的隧道谱，他们发现之前测量的赝能隙均来源于 BiO_2 面，而传统观点认为超导来源于 CuO_2 ，在 CuO_2 面内观察到的超导能隙远小于赝能隙(如图1.14所示)。因此他们认为赝能隙和超导能隙具有不同的起源^[25]。

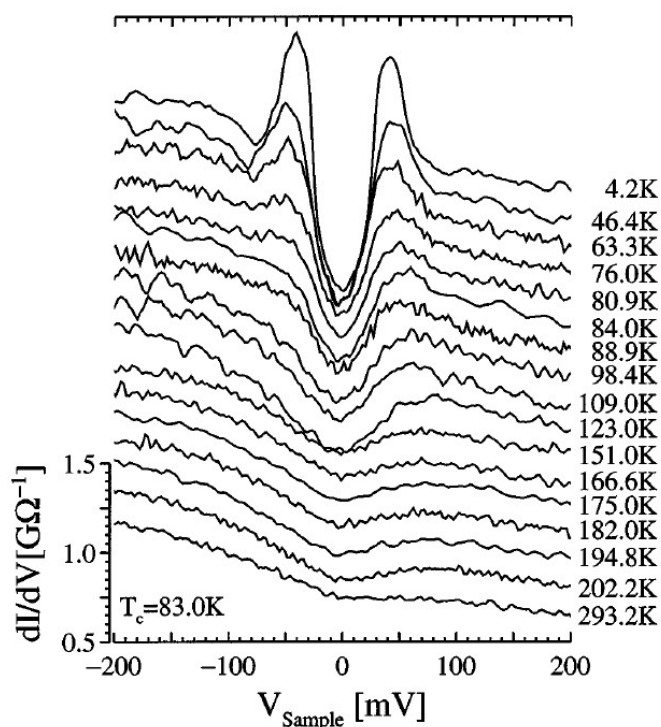


图 1.5: 欠掺杂 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 样品不同温度隧道谱^[24]。

除了以上介绍的几点，STM在超导研究领域还有更多的应用，比如非弹性隧道谱^[26]、自旋极化隧道谱^[8]、直接观察其它有序相（如CDW^[27]、条纹相^[28]等）及研究它们与超导相之间的关系等，这些对我们全面认识超导物理具有十分重要的意义。

1.2 唯一尖晶石氧化物超导体 LiTi_2O_4 的研究背景

尖晶石氧化物以其特有的变价特性及阻挫晶格表现出复杂的电荷序^[29]、轨道序^[30]及自旋涨落^[31]等行为。伴随这些行为出现了铁电^[32]、磁致伸缩^[33]、多铁^[34]、超导电性^[35]、重费米子^[36]等丰富的现象，为研究凝聚体物性提供了良好的平台。在目前发现的近百种尖晶石氧化物中，只有极少数表现出金属特性，而 LiTi_2O_4 是目前为止发现的唯一尖晶石氧化物超导体，其最高 T_c 可达13.7 K^[37]。研究这种在尖晶石氧化物结构中出现的罕见的超导特性具有十分重要的

意义。一方面，它补充了对3d族过渡金属氧化物低d轨道占据的超导电性的认识；另一方面，它为研究复杂相互作用背景下的超导电性提供了研究基础。

1.2.1 晶体结构

LiTi_2O_4 所属空间群为 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ，一个 LiTi_2O_4 晶胞包含有8个 LiTi_2O_4 单元，其中64个四面体位，32个八面体位。1/8的四面体位被Li原子占据，1/2的八面体位被Ti占据。晶胞大小为 8.405\AA 。 LiTi_2O_4 晶体结构如图1.6所示，其由两套子格子交错排列而成，A子格为Ti-O八面体，B子格为Li-O四面体。Ti原子位于O的八面体位，Li原子位于O的四面体位。单独看所有Ti排列为四面体构型。理想的 LiTi_2O_4 124相配比，Ti为+3.5价，Ti原子子晶格存在几何阻挫，其基态有可能是自旋液体态^[38]。

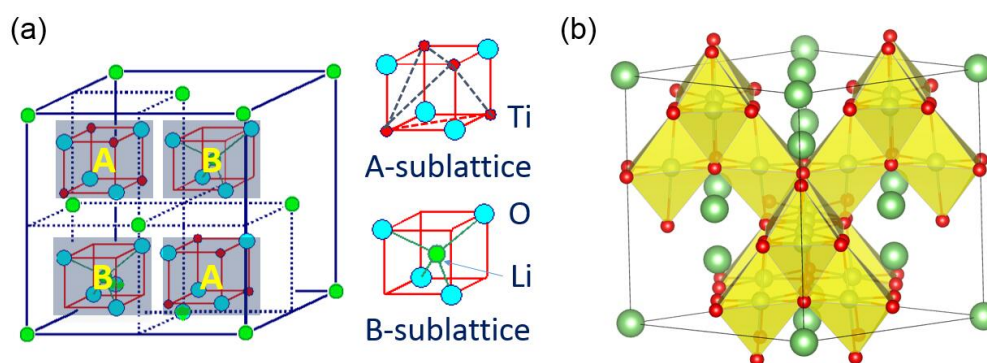


图 1.6: LiTi_2O_4 晶体结构模型。(a) 示意图；(b) 实际模型，其中绿色小球代表Li原子，黄色小球代表Ti原子，红色小球代表O原子。

对于理想 LiTi_2O_4 晶格，O原子组成的子晶格为完美的面心立方结构。然而，对于大多数尖晶石化合物，氧的位置参数 u 偏离理想值0.375。氧离子沿着 $[111]$ 方向远离最近邻的Li离子，朝着Ti离子组成的三角形中心移动，氧原子位置参数 u 最大可达0.425^[39]。在理想结构的 LiTi_2O_4 中，Li原子相对Ti-O八面体的不平衡占据导致晶体场不对称，这会引入Ti-O八面体的畸变，即所谓的Jahn-Teller效应，这可能是氧位畸变的原因之一。这种畸变对能带结构^[40]和电声耦合都会产生一定的影响，其中对电声耦合的影响将在第五章中具体介绍。

1.2.2 能带结构

LiTi_2O_4 单胞包含两个化学式配比的原子，共计14个，因此由Ti贡献的d轨道共20条^[40,41]。在晶体场的作用下五重简并的d轨道劈裂成三重简并的 t_{2g} 轨道和两重简并的 e_g 轨道。O的 $2p$ 轨道的带宽约为 4.7eV ，其与Ti的 t_{2g} 轨道之间的能隙为 2.64eV ，与光激发测量的 3eV 比较接近^[42]。有两条能带穿过费米能级，在 Γ 点存在一个大的电子口袋。两条能带形成的费米面相互嵌套。Ti的 $3d$ 轨道和O的 $2p$ 轨道存在非常弱的杂化。与铜氧化物不同，Cu的 $3d$ 轨道与O的 $2p$ 轨道形成 $dp\sigma$ 键，因此 pd 电子杂化比较明显，而 LiTi_2O_4 中形成的是 $dp\pi$ 键，电子云的重叠很小，因此 pd 杂化相对较小。 μSR 实验给出O对Pauli顺磁的贡献很小，

说明O在传导电子波函数中的贡献很弱^[43], LiTi_2O_4 是一个 d 带主导的体系, 与能带计算结果一致。

O位的畸变对能带结构也会产生相应的影响。态密度上两者也有明显的区别。理想结构计算的态密度为5.9 states/eV/formula unit, 而实际结构计算的态密度为3.2 states/eV/formula unit。低的态密度与O位畸变有关。通常情况下态密度越高系统越不稳定, 因此, O位畸变也有可能来源于电子结构的驱动^[40]。

1.2.3 超导态性质

LiTi_2O_4 比热跳变 $\delta C/\gamma_n T_c=1.78$, 略小于BCS理论预言的1.43, 由此拟合出的电声耦合强度为 $\lambda_{e-ph} = 0.65$ 。这与Massidda等人利用McMillian公式 $T_c = \frac{\theta}{1.45} \exp(-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda-\mu^*(1+0.62\lambda)})$ 计算了 LiTi_2O_4 的电声耦合常数基本一致^[40]。根据归一化的变温比热结果可以拟合得到 $2\Delta_0/k_B T_c \approx 4$, 这说明 LiTi_2O_4 已经超出了弱耦合的极限, 属于中等强度耦合。比热系数随磁场线性变化, 说明 LiTi_2O_4 为 s 波配对超导体。多晶Andreev反射谱测量结果显示 LiTi_2O_4 能隙大小为1.9meV, 与比热测量结果基本一致, 并且符合 s 波配对^[44]。

1.2.4 正常态性质

实验发现, 通过比热测量得到的 LiTi_2O_4 费米面附近态密度为9.2 states/eV/formula unit^[45], 也有实验给出结果为4.9 states/eV/formula unit^[46]。另一方面, 磁化率测量给出的态密度为6.8 states/eV/formula unit^[39]。无论如何比能带计算值要大。实际上, 不同的方法得到的态密度之所以不同是因为它们捕捉的物理过程不一样。能带计算仅仅考虑了无相互作用背景下的态密度。磁化率测量则可以获取自旋涨落对态密度贡献的信息, 而比热测量除了能够捕捉自旋涨落的信息外, 对电声相互作用也很敏感。假设能带计算的态密度为 $N_0(E_F)$, 实际态密度为 $N(E_F)$, 二者之间的关系可表示为:

$$N(E_F) = N_0(E_F)(1 + \lambda_{tot}) \quad (1.1)$$

其中, $\lambda_{tot} = \lambda_{e-ph} + \lambda_{e-e} + \lambda_{SF}$, λ_{e-ph} 为电声耦合强度, λ_{e-e} 为电子-电子关联强度, λ_{SF} 为自旋涨落强度。

实验给出 LiTi_2O_4 的 $\lambda_{tot} = 1.8$, 而计算给出的电声耦合强度 $\lambda_{e-ph} = 0.65$ ^[40], 这说明该体系中电子-电子关联和自旋涨落不能忽略。

由于Ti的子晶格存在较大的几何阻挫, 最低能级只存在有限的退简并, 所以准粒子无法稳定在同一个态上, 除非存在近邻相互作用使得 t_{2g} 轨道进一步劈裂^[41]。八面体畸变的存在为 t_{2g} 轨道的进一步劈裂提供了可能^[47]。 LiTi_2O_4 体系中由于电子关联引起的异常行为我们将在第四章、第五章中进一步讨论。

1.3 电子型铜氧化物研究背景

1986年, Bednorz和Muller在Ba-La-Cu-O体系中发现35K超导转变温度^[48], 这一结果刷新了在这之前75年的记录, 开启了铜氧化物高温超导的时代。他们

在一年之后便被授予诺贝尔物理学奖。随后超导转变温度记录在短时间内被不断刷新，目前为止常压下最高 T_c 高达133K，在 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ 体系获得^[49]。如此高的转变温度吸引了无数研究者的兴趣，然而在铜氧化物体系的种种实验观测均和传统超导体显著不同：其电子配对机制似乎不能用简单的BCS的电子-声子相互作用解释，能隙表现出奇异的 $d_{x^2-y^2}$ 对称^[50-53]。在正常态观察到更多奇异行为，如赝能隙^[24,54-60]、本征不均匀性^[61-63]、自旋密度波^[64-66]、电荷序^[62,67-69]、非费米液体行为^[70,71]等等。铜氧化物母体为反铁磁Mott绝缘体，通过掺杂电子或空穴压制反铁磁性从而获得超导。在这个过程中存在复杂的能量尺度的竞争，给铜氧化物机理研究带来了严峻的挑战。相比空穴型铜氧化物，电子型铜氧化物具有更低的上临界场和更少的竞争序，为探索铜氧化物基态性质和超导机理提供了很好的平台^[72-74]。

1.3.1 电子型铜氧化物与空穴型铜氧化物的异同点

i. 晶体结构

铜氧化物为层状结构，分别由稀土层和 CuO_2 层交替排列而成。其中稀土层作为载流子库层向 CuO_2 层提供电子或者空穴，超导出现在 CuO_2 层。“214型”电子型铜氧化物与空穴型铜氧化物结构如图1.7所示。其中，电子型铜氧化物铜氧面上下不存在顶点氧，称为 T' 结构，空穴型铜氧化物铜氧面上下存在顶点氧，称为 T 结构。此外，两种结构稀土层氧的位置也不相同。 T' 结构中结构氧位于面内，而 T 结构中结构氧位于棱上，由此保证两种结构化学式配比均为2:1:4。

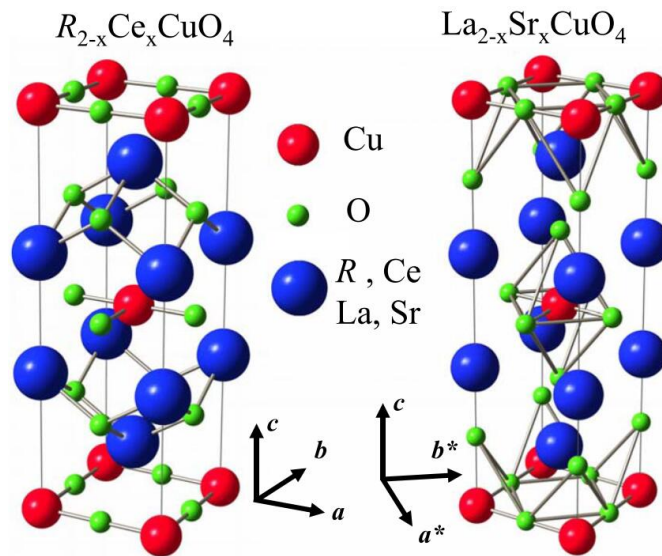


图 1.7: 电子型铜氧化物和空穴型铜氧化物结构图^[72]

ii. 反铁磁边界

根据经典的能带理论，在近自由电子假设下，铜氧化物母体中Cu占据 $3d^9$ ，应该为半满填充的金属态。但所有中子衍射测量并没有观测到金属性，而是反铁磁绝缘态^[75]。这是因为在该体系中电子存在很强的库仑关联，导致能带劈裂成上下Hubbard带，下带被完全填满，而上带为空带，因此表现出绝缘性。从

相图上看，电子型铜氧化物和空穴型铜氧化物母体均为反铁磁Mott 绝缘体，随着掺杂的进行，反铁磁被不断压制^[76]。然而，两者的反铁磁消失的位置显著不同：电子型铜氧化物中反铁磁序一直延续到最佳掺杂附近，而空穴型铜氧化物在超导还没出现时便已经消失，如图1.8所示。研究者认为铜氧化物中反铁磁序起源于 $\text{Cu}^{3d}-\text{O}^{2p}-\text{Cu}^{3d}$ 电子的超交换相互作用^[77]，空穴掺杂发生在氧位上，直接破坏这种超交换相互作用，从而破坏反铁磁序。但电子掺杂在铜位上，只是稀释部分自旋，没有破坏产生反铁磁序的相互作用，所以反铁磁序一直可以存在到很高的掺杂。

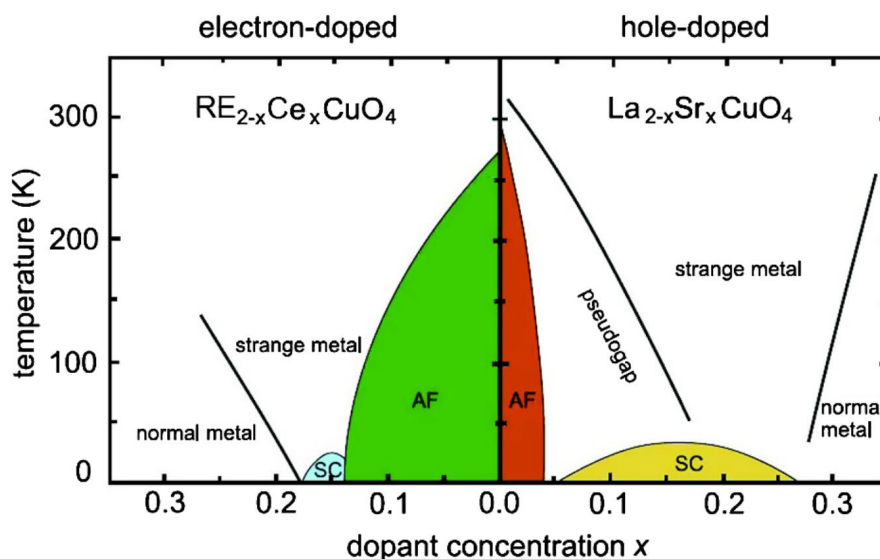


图 1.8: 电子型铜氧化物和空穴型铜氧化物相图^[76]

iii. 赝能隙 v.s. 正常态能隙

在1.1小节中已经提到在空穴型铜氧化物欠掺杂和最佳掺杂区域中利用各种测量均观察到一个赝能隙。然而，此前在电子型铜氧化物中关于赝能隙是否存在一直存在着争议。电子型铜氧化物在超导能隙之上存在着两个特征能量尺度：高能“赝能隙” (0.2-0.4eV) 和低能“赝能隙” ($\sim 5\text{meV}$)^[72]。

高能“赝能隙”在光电导中被首次测出^[78]，能量尺度约为0.2-0.4eV，比空穴型赝能隙能量尺度大近一个量级。此后被ARPES测量验证^[79]。电子型铜氧化物中观察到的赝能隙与空穴型相比有以下几点不同^[72]：(1) 欠掺杂区域长程反铁磁序建立温度 T_N 差不多是 T^* 的一半，而空穴型铜氧化物在超导之前反铁磁序已经消失；(2) 电子型铜氧化物赝能隙能量尺度与反铁磁交换关联能 J 可比拟，而空穴型赝能隙能量尺度比电子型小一个量级；(3) 赝能隙各向异性与二维反铁磁关联特征波矢一致。

除此之外，还有一些特征也与空穴型明显不同：(1) 对空穴型而言，赝能隙最大值出现在 $(\pi, 0)$ 点，而电子型铜氧化物赝能隙最大值出现在 $(\pi/2, \pi/2)$ 点；(2) 对空穴型而言，在ab面测光电导无法检测到赝能隙，而电子型却可以；(3) 电子型欠掺杂区域基态为反铁磁，且赝能隙在该区域已形成，而空穴型在欠掺杂区域基态是超导态。

根据以上几点，说明电子型铜氧化物赝能隙与空穴型不是同一个能隙，对电子型而言，这个赝能隙更有可能是与反铁磁相关的能量尺度。D. J. Scalapino 在最新的Review文章中将电子型铜氧化物中表示赝能隙的 T^* 曲线移除，他指出电子型铜氧化物中只存在一个反铁磁能量尺度，如图1.8所示^[76]。

电子型铜氧化物低能“赝能隙”在隧道谱实验中被观察到，与空穴型铜氧化物隧道谱上看到的赝能隙行为类似，均表现为正常态费米能附近部分态密度的缺失。在电子型铜氧化物中该能隙通常被称为正常态能隙。通常在零场下 T_c 之上，很难直接观察到正常态能隙^[80]。通过磁场压制掉超导之后可以明显看到费米能附近的dip特征，即为正常态能隙的表现。该能隙随温度升高逐渐被压制^[81]（如图1.9所示），但几乎不随磁场变化。关于电子型铜氧化物正常态能隙的起源与空穴型中的赝能隙一样有两种争议：其一是“one-gap”图像，即与超导相关，超导涨落或预配对^[82]等。其二是“two-gap”图像，即来源于超导之外的竞争序^[83]、Coulomb gap^[81]等。

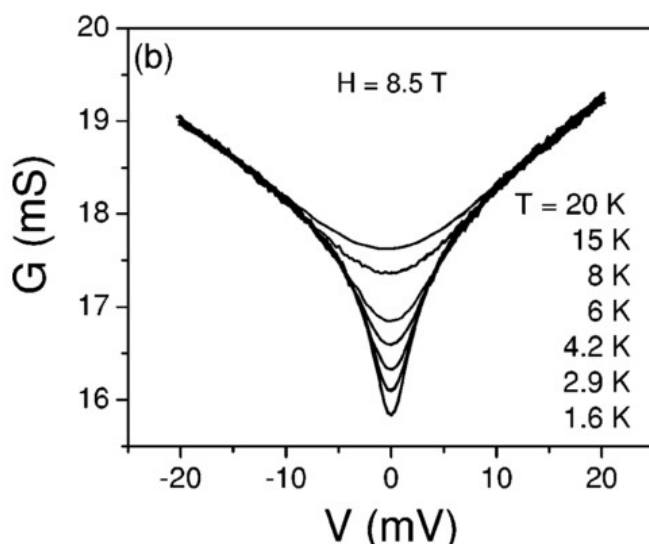


图 1.9: $\text{Pr}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{CuO}_4$ 样品定场变温隧道谱^[81]

1.3.2 配对对称性

目前公认的空穴型铜氧化物为 $d_{x^2-y^2}$ 配对，但电子型铜氧化物配对对称性始终存在争议。要判断一个超导体是否为d波对称，隧道谱实验上关键的证据是零偏电导峰（ZBCP）。在电子型铜氧化物体系开展的隧道谱研究中，ZBCP并不能稳定的观察到，在 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ^[84,85]， $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ^[86,87]， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ^[88]中均有观察到ZBCP的存在。然而，另有一些实验在最佳掺杂 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ^[89-93]和 $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$ ^[89]上并没有看到ZBCP。相敏感实验是研究配对对称性的常用手段。在最佳掺杂和过掺杂的 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 制备的ZigZag结构约瑟夫森结测量发现随着ZigZag结构的数量增多，临界电流的调制信号增强，这是d波对称的直接证据^[94]。C. C. Tsuei等人利用最佳掺杂的 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 和 $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$ 样品制备了三晶结，并利用扫描SQUID显微镜在三晶结出观察到半个磁通量子，证明电子型铜氧化物具有d波对称^[95]。

然而，无论0结和 π 结，Zigzag结构，还是三晶结，其不可避免都会在结区产生无序，无序对超导对称性到底有何影响目前不得而知。

G. Blumberg等人测量了 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 样品方向依赖的拉曼谱，指出由于在hot spots处强烈的反铁磁涨落，使得最大能隙出现在费米面与反铁磁布里渊区的交叉处，而原布里渊区边界能隙较小^[96]，他们指出电子型铜氧化物为非单调d波对称。随后，Dagan等人测量了从欠掺杂到过掺杂的 $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$ 隧道谱，并利用非单调d波能隙函数 $\Delta(\theta) = \Delta_0 \left[1 + \frac{\eta \cos^2(2\theta)}{1-0.9|\cos(2\theta)|} \right]^{-3/2}$ 进行拟合，整个掺杂区都能拟合得很好，因此他们认为电子型铜氧化物为非单调d波对称^[97]。

此外，在 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 掺杂依赖的隧道谱研究发现，谱型逐渐由d波行为（出现ZBCP）过渡到s波行为（“U”型）^[87]。因此研究者认为从欠掺杂到过掺杂过程中发生了从d波到s波对称的转变，在最佳掺杂附近出现量子临界点^[73]（如图1.10所示）。

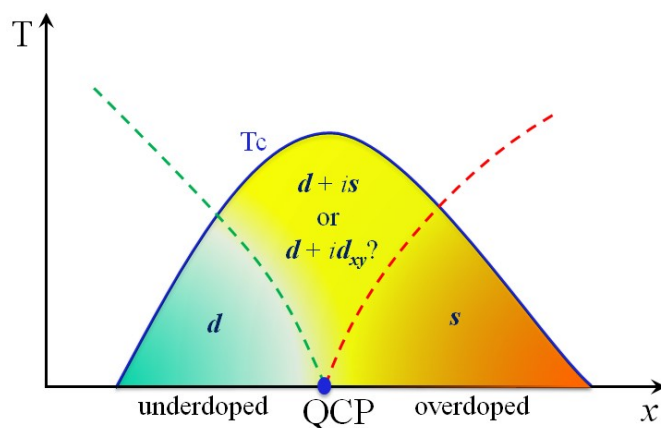


图 1.10: 电子型铜氧化物超导dome下从欠掺杂到过掺杂区对称性的转变^[73]

Santander-Syro等人认为非单调d波可能来源于d波和s波的叠加，他们测量了 $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的ARPES显示在电子口袋表现出s波行为，而在空穴口袋表现出d波行为，因此认为电子型铜氧化物为s+d配对对称性^[98]。由于实验结果的不一致，到目前为止，电子型铜氧化物的配对对称性仍处在争议之中。

1.3.3 双带起源

大多数非常规超导体表现出多带的行为，研究多带的演化对于理解非常规超导电性至关重要。很多实验研究表明最佳掺杂电子型铜氧化物费米面附近存在两个能带，即在 $(0, \pi)$ 点的电子口袋和在 $(\pi/2, \pi/2)$ 点的空穴口袋（如图1.11所示）。从欠掺杂到过掺杂，费米面逐渐从独立的两个电子口袋演化到一个电子口袋和一个空穴口袋再演化到一个大的空穴口袋^[79,99]。

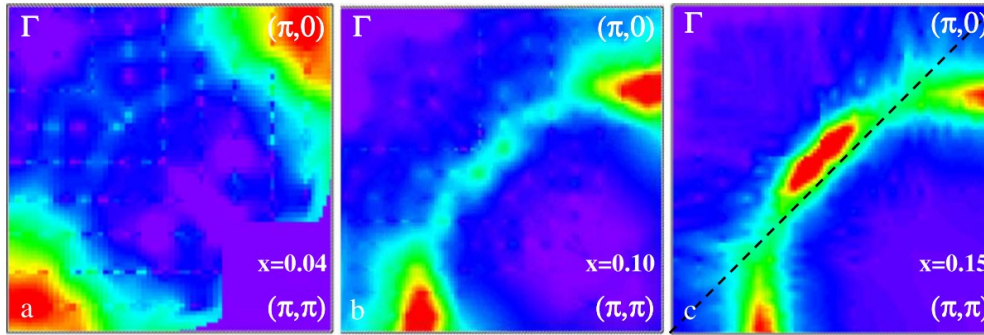


图 1.11: $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 掺杂依赖的费米面演化^[79]。(a) $x=0.04$; (b) $x=0.10$; (c) $x=0.15$

除了ARPES直接观测到双能带之外，电输运测量也直接反应了载流子的双带行为。在最佳掺杂 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 高场磁阻测量中观察到两个频率的量子振荡，证明存在两个带穿过费米面^[100]。除此之外，在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ^[101]， $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ^[102]和 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ^[103]体系的掺杂依赖的Hall测量中均发现载流子首先表现为电子带行为，然后是电子空穴共存，最后演化为单的空穴行为（图1.12为 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 测量结果），也证明了电子型铜氧化物的双带行为。

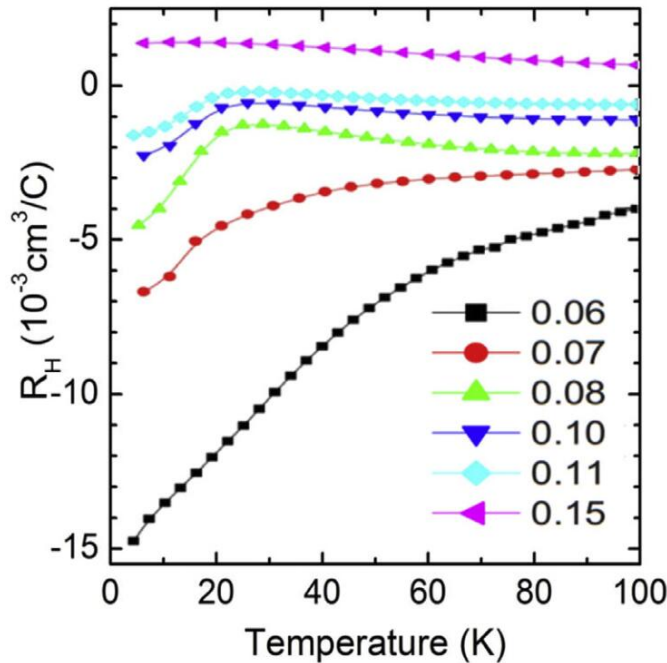


图 1.12: $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 掺杂依赖的Hall演化^[101]

双带的产生与反铁磁序密切相关^[72]。在过掺杂区，反铁磁完全被压制，费米面只有一个大的空穴带。随着掺杂的减少，反铁磁序慢慢引入，反铁磁序布里渊区相当于原布里渊区要减半。减半后，原来的空穴口袋可以平移一个周期，两空穴口袋发生交叠，交点即称为Hot Spot。由于这种能带不能稳定存在，必然在Hot Spot处打开一个能隙，于是便形成了电子口袋和空穴口袋同时存在

的两带结构。实验上，很多测量结果都支持这一图像，比如在 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 体系中观察到Hall系数随掺杂出现kink^[103]、异常温度依赖的超流密度^[104]、面内磁阻异常^[101,105]。此外，中子散射测量在欠掺杂区观察到反铁磁序和自旋涨落^[106]，并且延伸到过掺杂区域^[107]。这些实验结果都支持由于反铁磁引导致费米面重构的图像。

1.3.4 量子临界行为

量子相变是在零温发生的由掺杂、压力、电场等驱动的从有序到无序的相变^[108]。研究量子相变及邻近区域的标度行为对于理解非常规超导机理至关重要。量子相变发生的转变点被称为量子临界点。铜氧化物量子临界点存在很大争议：量子临界点的数量、位置、起源等尚不清楚^[74]。目前，电子型铜氧化物公认的量子临界点有两个^[71]（如图1.13所示），其一为反铁磁量子临界点，即图中的 x_{FS} 点。其二为非费米液体行为消失过渡到费米液体行为的临界点，即图中的 x_c 点。反铁磁量子临界点已被包括Hall^[103]、磁阻^[109]、转角磁阻^[101]、Nernst^[110]、thermopower^[111]、红外光电导^[112]等实验证实。由于电子型铜氧化物大多数体系在高掺杂区域不稳定，无法深入研究极过掺杂行为，然而， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 体系样品可以覆盖整个相区。Jin等人仔细测量了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 过掺杂的电阻率随温度的变化，观察到明显的线性电阻到 T^2 的演化，且拟合得到的散射率在临界点附近发散，证实非费米液体行为到费米液体行为的量子临界行为^[71]。

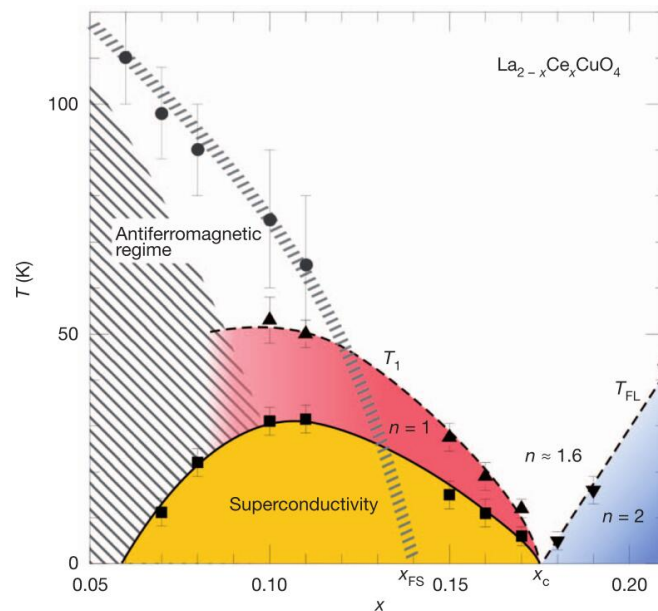


图 1.13: $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 掺杂依赖相图^[71]

在磁场下， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中的 x_c 点发生了较大的移动^[113]，逐渐向低掺杂区迁移。这意味着磁场压制了非费米液体行为。实际上，除了磁场外，氧含量对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的超导电性也会有很大的影响，因此建立更高维的相图对于解决铜氧化物高温超导机理至关重要。

1.4 高通量技术在超导研究中的应用

从古到今，人类社会的进程总是伴随着材料的发展与使用。从石器时代到青铜器时代，再到十八世纪工业革命之后大规模的使用钢铁，再到二十世纪末信息时代的半导体工业。可以说材料直接影响人类社会的发展。进入二十一世纪，人们对材料的需求越来越大。新材料的研发也面临严峻的考验。随着材料的组分和结构变得越来越复杂，探索周期呈现几何级数的增长。要想提高材料的研发效率，必须打破传统模式，寻求更高效的材料研发手段。2011年6月，前美国总统奥巴马在卡耐基梅隆大学演讲时宣布在全美实施“先进制造业伙伴关系计划”。其中，材料基因组计划是该计划的一个重要组成部分。其旨在生物材料、催化剂、树脂基复合材料、关联材料、电子和光子材料、能源材料、轻质结构材料、有机电子材料、聚合物等材料领域将新材料的发现、开发、制造和使用速度提高一倍^[114]。材料基因组计划基础设施包含三个平台：计算工具平台、实验工具平台和数据库及信息平台，三者之间的关系如图1.14所示。该计划为新材料的探索指明了方向，将在人类福利、清洁能源、国家安全和下一代劳动力等领域发挥重要作用。

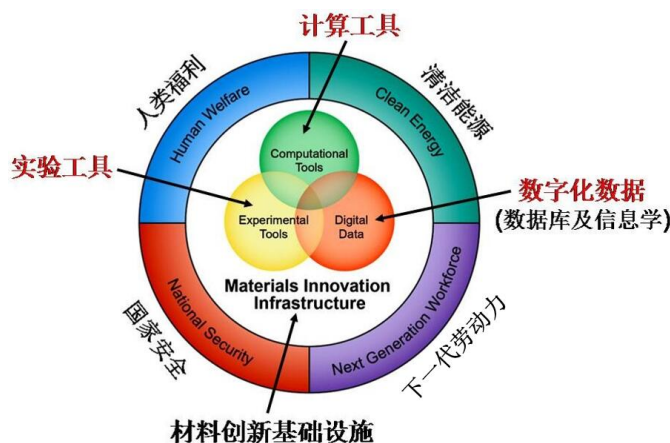


图 1.14: 材料基因组计划基础设施示意图^[115]

1.4.1 高通量技术的定义

高通量技术是材料基因组计划的核心技术，其包括有高通量材料制备、高通量材料表征和高通量计算。所谓高通量并不是简单的通过增加仪器设备数量来达到快速研发材料的目的，而是通过革新材料制备测试手段从而实现从点到线甚至是面的快速探索。除此之外，高通量技术还具备传统材料探索所不具备的优势。例如采用高通量方法单次合成连续组分变化样品时可以严格控制组分精度，获得传统方法很难得到的临界组分。高通量制备技术的主要思想是组合的方法，即将不同组分、不同物理化学反应条件进行组合使其在不同微小区域发生，从而实现材料的高通量制备。高通量表征技术主要包括以探针阵列为主的运输测试手段和以微区扫描为主的测试手段，比如扫描探针显微镜、微区XRD、各种微区扫描光场探测手段等。

1.4.2 高通量组合薄膜技术的发展历程

早在上世纪六七十年代, J.J. Hanak在材料合成领域首次提出组合的思想, 这是最早的高通量技术的萌芽^[116], 但由于当时缺乏样品表征的手段而没有被引起重视。借助这个组合的思想, 高通量组合薄膜制备技术发展经历了三个主要的阶段, 如图1.15所示。第一代组合薄膜方法为共磁控溅射方法, 利用多个源来轰击不同配比的靶材, 其产生的羽辉相互叠加, 由于羽辉本身存在浓度分布, 靠近羽辉中心的浓度必然高于羽辉边缘, 由此在衬底上靠近不同源的地方将沉积不同组分的薄膜, 从而自然形成组分的变化。但该方法很难精确控制组分混合比例。第二代组合薄膜技术是基于磁控溅射和脉冲激光沉积的阵列掩模板方法。在靶材和衬底之间加上带有不连续通孔的阵列掩模板。这种方法可以在不同位置生长不连续组分变化的样品。第三代组合薄膜技术是基于激光分子束外延的连续位移掩模板方法。该方法能够实现薄膜在衬底表面外延生长, 并实现样品在一个甚至两个维度上组分连续梯度变化。

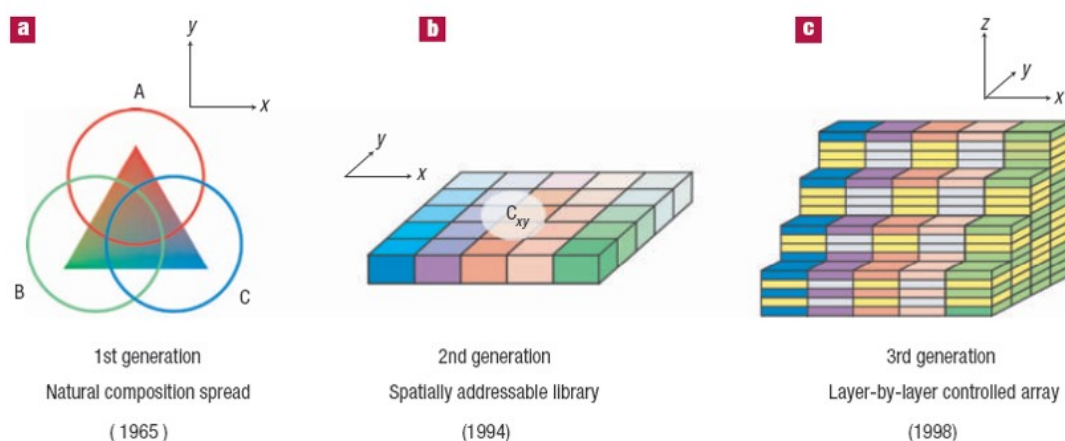


图 1.15: 组合薄膜技术发展的三个阶段^[117]。(a)第一代组合薄膜技术: 共磁控溅射; (b)第二代组合薄膜技术: 阵列掩模板方法; (c)第三代组合薄膜技术: 带有连续位移掩模板的激光分子束外延方法。

1.4.3 高通量技术在超导研究中的应用

超导材料至1911年发现至今已逾百年。从单质元素到二元合金, 再到三元、四元、甚至更多元构成的化合物, 可以发现一个有趣的规律, 随着元素种类越多, 结构越复杂, 其超导转变温度也越高。比如目前为止最高 T_c 体系为Hg-Ba-Ca-Cu-O, 为五元化合物。可以预期更高 T_c 的体系极有可能出现在更多元的体系中。然而, 传统的单个合成单个表征的方法发现新超导材料的周期十分漫长, 已经无法满足需求。将高通量技术引入新超导材料探索为这个传统的研究领域带来了生机。

1995年, 项晓东等人利用阵列掩模板进行多次掩膜在一块 $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 的衬底上生长出1024种组分包含铋系和钇系的铜氧化物高温超导体(如图1.16所

示)。该工作登上了Science 封面，在当时引起不小的轰动^[118]。

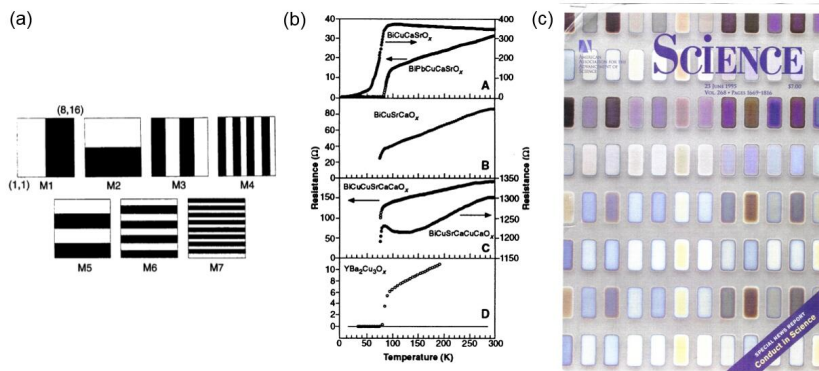


图 1.16: 铜氧化物组合薄膜^[118]。(a)阵列掩模板图案；(b)不同区域样品RT曲线；(c)Science封面报道。

2011年，金魁等人利用共磁控溅射的方法在3英寸的衬底上生长了Fe-B二元体系组合薄膜。他们将样品分割为1cm×1cm的小块，利用8×8弹簧探针阵列同时在1块区域获得16个通道的RT数据。他们发现在Fe-B比例为1:4的区域出现超导电性^[119]（如图1.17所示）。此前第一性原理计算预测FeB₄为新的超导材料^[120]，但从没有被实验证实。该体系为亚稳相，B的熔点高，很难通过固相反应合成。然而，利用组合薄膜的方法可以成功克服这些障碍，获得了目标相。这是迄今为止唯一报道的利用高通量组合薄膜方法发现的新超导材料。

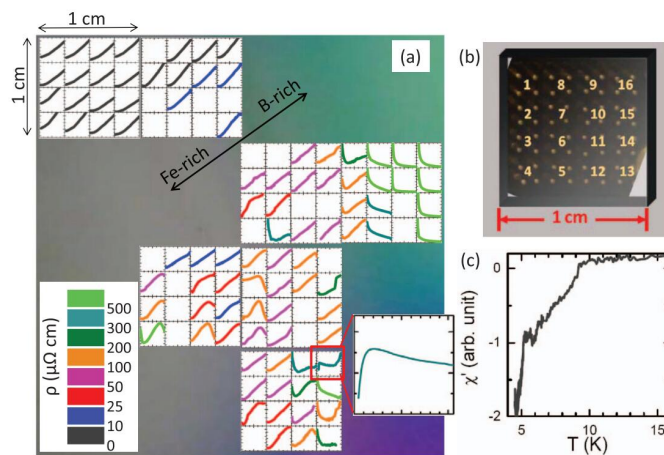


图 1.17: Fe-B二元体系组合薄膜^[119]。(a)不同区域样品RT曲线；(b)弹簧探针阵列；(c)超导区域磁化率曲线。

2013年，Bozovic等人利用分子束外延方法在一块衬底上合成了连续梯度组分的La_{2-x}Sr_xCuO_{4±δ}组合薄膜。他们通过光刻的方法将样品刻成微桥，完成了其电输运性质的测量，快速获得800组有效数据进而推测出铜氧化物超导体的化学势随掺杂的演变规律^[121]。这体现出组合薄膜样品在研究超导机理方面的强大优势。

1.5 本文主要结构

本文的主要工作是研究非常规超导体的隧道谱上的异常行为，主要选择的体系为 LiTi_2O_4 和 Pr_2CuO_4 。这两个体系在隧道谱上都表现出丰富的行为，为我们挖掘其中的新奇物理现象提供了很好的素材。除此之外，我们系统介绍了组合激光分子束外延和扫描隧道显微镜联合系统的设计搭建工作。

论文主要分为以下七个部分：（1）第二章主要介绍了隧道谱的理论与实验基础；（2）第三章主要介绍了我们在点接触隧道谱实验中出现的非本征行为及可能解释；（3）第四章系统介绍了在[001]取向 LiTi_2O_4 薄膜的输运和隧道谱研究；（4）第五章主要介绍了在[001]、[110]和[111]取向 LiTi_2O_4 薄膜隧道谱研究，解释了其各向异性电声耦合的根源；（5）第六章主要介绍了在 Pr_2CuO_4 体系中观察到的正常态能隙，并分析了其起源；（6）第七章主要介绍了组合激光分子束外延和扫描隧道显微镜联合系统的设计、搭建与调试；（7）第八章是总结与展望。

本文每个章节之间是相互关联的：第二章是隧道谱实验研究的前提，涉及隧道谱测量系统的搭建、数据处理与拟合；第三章介绍隧道谱实验初期往往会遇到的各种非本征现象，正确识别这些现象有助于研究本征的超导隧道谱；第四章进入具体实验研究，通过电输运和隧道谱研究弄清 LiTi_2O_4 体系中异常磁阻行为的机理，并给出该体系第一幅电子态相图；第五章延续第四章的研究，测量了不同取向 LiTi_2O_4 薄膜的隧道谱，并首次发现该体系中各向异性电声耦合；第六章转移到母体铜氧化物体系，研究了正常态能隙的起源。所有这些研究结果都是通过传统输运和隧道谱手段获得，要想得到一副完整的电子态相图周期十分漫长。因此，我们引入高通量技术，希望提高材料探索周期，甚至进行更加精细的物理研究。于是我们设计搭建了组合激光分子束外延和扫描隧道显微镜联合系统。

第二章 隧道谱研究理论与实验基础

隧道谱是利用量子力学的隧道效应探测样品态密度信息的一种常用手段。利用隧道谱技术可以直接探测超导能隙、配对对称性、电子-玻色子耦合等信息，在超导机理研究中得到了广泛的应用^[122]。测量隧道谱首先得制备隧道结。隧道结的制备方法有很多种，常见的隧道结有两种：一种是平面结，待测样品和电极之间形成面接触；另外一种为点接触结，利用金属针尖和样品形成隧道结。隧道谱对隧道结势垒的高度非常敏感。通常情况下，根据势垒高度的不同，测量的谱型有两种类型：其一是Andreev反射谱，它对应的势垒高度很小，Andreev反射对电导起主要贡献作用；其二是隧道谱，它对应势垒高度较大，隧穿效应对电导起主要贡献。低温下测量超导样品隧道谱可以看到明显的相干峰，相干峰位置决定了能隙大小。点接触方法和STM测量隧道谱有很大的相似性，其主要区别是STM针尖与样品之间是真空势垒，而点接触方法是利用样品表面天然的氧化层形成势垒。由于隧道电流随针尖样品之间距离呈指数衰减，因此用STM能看到比较局域的态密度信息，具有较好的空间分辨率。而点接触方法针尖和样品很近，因此得到只是平均态密度信息。近年来，铁基超导的发现也引起了广泛的隧道谱研究。由于铁基样品氧化层较薄且样品易碎，利用传统的点接触方法无法形成稳定的隧道结，由此发展了soft point contact方法，它直接利用导电银胶中的银颗粒代替针尖形成隧道结，这种方法具有良好的机械稳定和热稳定性，因此受到广泛的青睐^[123]。

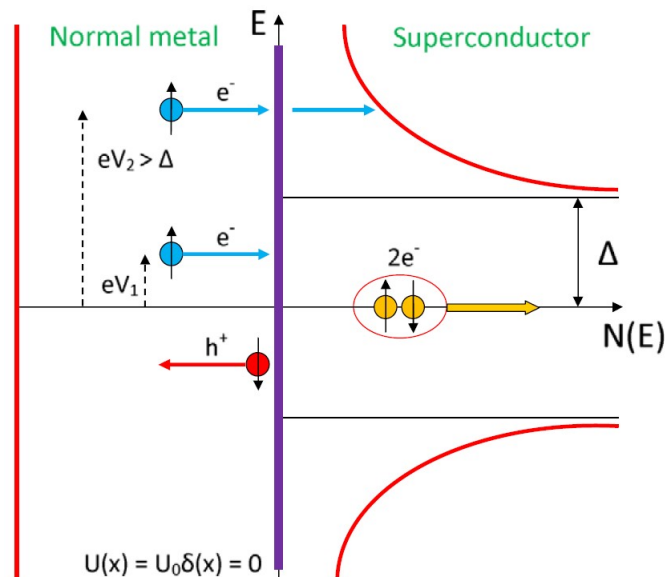


图 2.1: 隧道谱测量原理示意图^[123]。左边为正常金属区，右边为超导区，中间紫色实线为势垒区。在能隙以上，电子（蓝色实心圆）直接隧穿进入超导区形成准粒子；在能隙以下，电子以库珀对形式隧穿，反射一个空穴（红色实心圆）

目前为止，分析隧道谱的主流理论是BTK理论^[124]，这个理论假设隧道结

中的势垒为 δ 势，同时将考虑了针尖和样品间电子费米速度失配的参量 Z 用来决定势垒高度。求解 Bogoliubov-de Gennes 方程，试探解考虑了包括 Andreev 反射 (A)、正常反射 (B)、hole 型准粒子透射 (C) 和 electron 型准粒子透射 (D) 四种过程，将试探解带入方程利用连接条件便可以得到四种过程发生的几率。最后得到的隧道电流正比于 $1+A-B$ 。随后，在这个理论的基础上发展了 d -wave^[125,126]，各向异性 s -wave，多能隙等相关理论，成为拟合隧道谱实验数据的有利工具。

2.1 单粒子隧道效应

这里我们以正常态金属/绝缘层/超导体 (NIS) 结为例简单介绍单粒子隧穿的理论模型^[127]。

我们假设 H_S 和 H_M 分别为超导体和正常态金属的哈密顿量，其对应的本征态分别为 Ψ_S 和 Φ_N ，相应的本征能量为 E_S 和 E_N 。根据 Schrödinger 方程有：

$$H_S\Psi_S = E_S\Psi_S, H_N\Phi_N = E_M\Phi_N. \quad (2.1)$$

电子在正常态金属和超导之间转移的哈密顿量为：

$$H_T = \sum_{k,k'} (M_{k,k'} C_{k'}^{N\dagger} C_k^S + h.c.) \quad (2.2)$$

其中 $M_{k,k'}$ 为从超导体 k 态隧穿到正常态金属 k' 态的隧穿矩阵元。

体系总哈密顿量为：

$$H = H_S + H_N + H_T \quad (2.3)$$

此时，给结的两端加上电压 V ，正常态金属和超导样品之间的费米能相差 eV ，根据费米黄金定则，电子从超导体跃迁到金属的跃迁几率为：

$$\omega_{SN} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\Psi, \Phi} |\langle \Psi | \langle \Phi | \sum_{k,k'} M_{k,k'} C_{k'}^{N\dagger} C_k^S | 0_N \rangle | 0_S \rangle|^2 \times \delta(E_k + eV - E_{k'}) \quad (2.4)$$

其中 $|0_i\rangle$ ($i = S, N$) 代表超导体和正常态金属的基态。因此单粒子隧道电流表达式为：

$$I_{SN} = e\omega_{SN} \quad (2.5)$$

通常情况下， $V \ll E_F$ ，参与跃迁的电子主要来源于费米面附近，我们可以认为 $M_{k,k'}$ 是与 k, k' 无关的常数 M 。隧道结势垒通常变化缓慢，即在粒子 de Broglie 波长变化范围内，从而可以引入 WKB 近似^[128]，即有：

$$M^2 = e^{-2\gamma} \quad (2.6)$$

其中

$$\gamma = \int_0^s \sqrt{\frac{2m\varphi}{\hbar^2}} dx = \frac{s}{\hbar} \sqrt{2m\varphi} \quad (2.7)$$

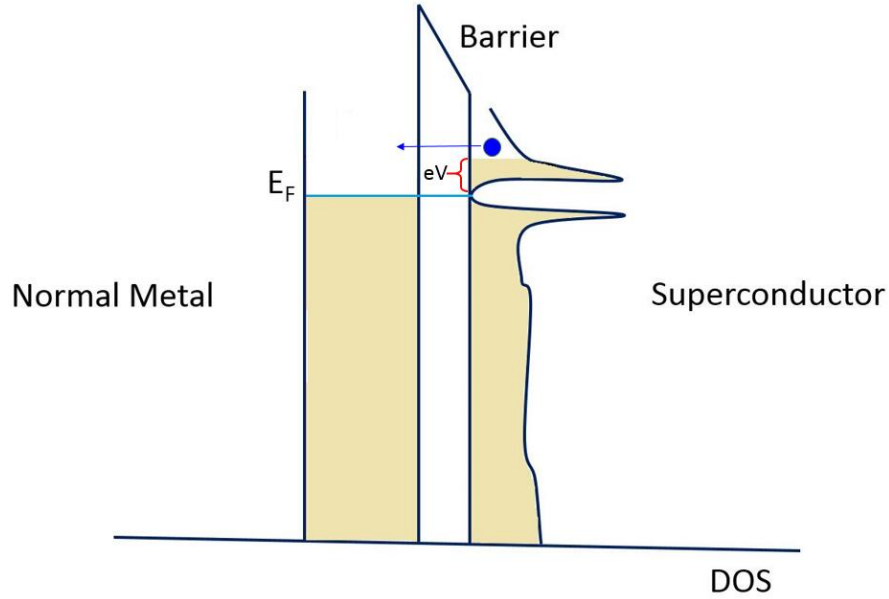


图 2.2: NIS结隧穿示意图。横轴为正常态金属或超导体态密度，纵轴为能量。施加电压抬高超导体费米能，电子从超导体隧穿到正常态金属。

上式中 m 表示电子的质量， s 为针尖与样品之间的距离， φ 为势垒高度，由针尖和样品的功函数决定。

由此，式2.4可以进一步化简为：

$$\begin{aligned} \omega_{SN} &= \frac{2\pi}{\hbar} \exp\left(-\frac{2s}{\hbar} \sqrt{2m\varphi}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} dE \sum_{k,\Psi} |\langle \Psi | C_k^S | 0_S \rangle|^2 \delta(E - E_k) \\ &\times \sum_{k',\Phi} |\langle \Phi | C_{k'}^{N\dagger} | 0_N \rangle|^2 \delta(E + eV - E_{k'}) \quad (2.8) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \exp\left(-\frac{2s}{\hbar} \sqrt{2m\varphi}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} dE n_S(E) n_N(E + eV) \end{aligned}$$

其中

$$n_S(E) \equiv \sum_{k,\Psi} |\langle \Psi | C_k^S | 0_S \rangle|^2 \delta(E - E_k) \quad (2.9)$$

$$n_N(E + eV) \equiv \sum_{k',\Phi} |\langle \Phi | C_{k'}^{N\dagger} | 0_N \rangle|^2 \delta(E + eV - E_{k'}) \quad (2.10)$$

从式2.9和式2.10可以看出电子在从超导体到正常态金属隧穿的过程中发生的物理过程如下：

在超导体内湮灭一个电子，其发生的几率应该正比于超导体占据态电子的数量，即：

$$n_S(E) = g_S(E) f(E) \quad (2.11)$$

在正常态金属内产生一个电子，其发生的几率应该正比于正常态金属空态的数量，即：

$$n_N(E + eV) = g_N(E + eV) (1 - f(E + eV)) \quad (2.12)$$

上式中, $g_S(E)$ 为超导体费米面附近态密度, $g_N(E + eV)$ 为正常态金属费米面附近态密度, $f(E)$ 为费米分布函数。

由此, 单粒子隧道电流表示式可进一步化简为:

$$I_{SN} = \frac{2\pi e}{\hbar} \exp\left(-\frac{2s}{\hbar} \sqrt{2m\varphi}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} dE g_S(E) g_N(E + eV) f(E) [1 - f(E + eV)] \quad (2.13)$$

由式2.13可以得到看出, 从超导体到正常态金属的隧穿必须满足一下条件: (1) 超导体费米面附近态密度不为零, 且相应的态被占据; (2) 正常态金属费米面附近有态密度, 且相应的态为空态。隧道电流正比于 $g_S(E)g_N(E + eV)f(E)[1 - f(E)]$ 。在NIS结隧穿过程中, 既有电子从N到S的隧穿, 也有从S到N的隧穿。因此我们可以计算净电流为:

$$\begin{aligned} I = I_{SN} - I_{NS} &= \frac{2\pi e}{\hbar} \exp\left(-\frac{2s}{\hbar} \sqrt{2m\varphi}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} dE g_S(E) g_N(E + eV) f(E) [1 - f(E + eV)] \\ &\quad - \frac{2\pi e}{\hbar} \exp\left(-\frac{2s}{\hbar} \sqrt{2m\varphi}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} dE g_S(E) g_N(E + eV) [1 - f(E)] f(E + eV) \\ &= \frac{2\pi e}{\hbar} \exp\left(-\frac{2s}{\hbar} \sqrt{2m\varphi}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} dE g_S(E) g_N(E + eV) [f(E) - f(E + eV)] \end{aligned} \quad (2.14)$$

对于正常态金属, 我们可以认为在费米面附近态密度为常数, 因此我们用 $g(0)$ 代替 $g_N(E + eV)$, 则有:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \exp\left(-\frac{2s}{\hbar} \sqrt{2m\varphi}\right) g(0) \int_{-\infty}^{+\infty} dE g_S(E) [f(E) - f(E + eV)] \quad (2.15)$$

进一步计算微分电导得:

$$\frac{dI}{dV} = \frac{2\pi e}{\hbar} \exp\left(-\frac{2s}{\hbar} \sqrt{2m\varphi}\right) g(0) \int_{-\infty}^{+\infty} dE g_S(E) \frac{\partial f(E + eV)}{\partial V} \quad (2.16)$$

低温时, 我们有

$$\frac{\partial f(E + eV)}{\partial V} = \delta(E + eV) \quad (2.17)$$

将式2.17代入2.16得

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV} &= \frac{2\pi e}{\hbar} \exp\left(-\frac{2s}{\hbar} \sqrt{2m\varphi}\right) g(0) \int_{-\infty}^{+\infty} dE g_S(E) \delta(E + eV) \\ &= \frac{2\pi e}{\hbar} \exp\left(-\frac{2s}{\hbar} \sqrt{2m\varphi}\right) g(0) g_S(eV) \\ &\propto g_S(eV) \end{aligned} \quad (2.18)$$

由此, 我们可知, 在低温下测量NIS结的微分电导曲线我们可以得到超导样品的态密度信息。根据BCS理论, 超导体态密度为:

$$g_S(E) = g_1(0) \operatorname{Re} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} \quad (2.19)$$

其中 $g_1(0)$ 为超导体正常态态密度, Δ 为超导能隙函数。

因此测量NIS结隧道谱可以直接获得超导能隙信息。

2.2 Andreev-Saint-James反射

通常情况下，由于超导能隙的存在，电子能量小于超导能隙时无法隧穿通过NIS结。然而当正常金属和超导体形成良好的接触时，电子可以与另一个自旋相反的电子结合形成库珀对隧穿，从而反射一个空穴，如图2.3所示。这种机制通常被称为Andreev反射。实际上，这种电子-空穴反射机制在上世纪60年代被Saint James, de Gennes 和Andreev独立发现，所以通常也被称为Andreev-Saint-James反射^[122]。

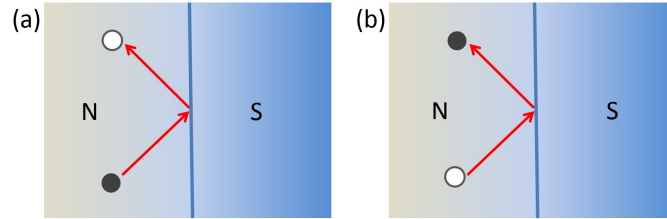


图 2.3: Andreev反射示意图。(a) 在NS界面入射一个电子，反射一个空穴；(b) 在NS界面入射一个空穴，反射一个电子。

1950年，Mendelssohn和Olsen首先报道了超导体热阻在混合态明显增加的现象^[129]。随后，Zavaritskii发现无论是在声子导热主导的低温区还是电子导热主导的高温区，这一现象都十分明显^[130]。Abrikosov等人指出声子主导区的这一现象这可能来源于额外声子的散射，但并不能解释电子主导区的行为。1964年，Andreev提出在混合态由于磁通的出现引入了很多正常态/超导态界面，电子在这些界面处发生了Andreev反射，从而导致热阻的增加^[131]。它引入Bogoliubov-de Gennes方程求解NS界面的电子输运方程（具体的解析形式将在下一小节中给出），发现波动方程的解存在一个反射的空穴型准粒子的波函数，据此求解出的热导随温度的依赖非常好的符合实验现象。

Andreev反射要求在粒子入射的法平面方向上动量守恒，其表达式如下：

$$p_e \sin \theta_{inc} = p_h \sin \theta_{ref} \quad (2.20)$$

其中 p_e 为入射电子动量， p_h 为反射空穴动量， θ_{inc} 为入射电子方向与法线方向夹角， θ_{ref} 为反射空穴与法线方向夹角。

当正常金属费米能远大于超导能隙时，即 $\varepsilon_F \gg \Delta$ ，Andreev反射会在导带上激发空穴，这种情况被称为带内Andreev反射。此时，空穴的有效质量与电子相反，因此 $p_e = -p_h$ ， $\theta_{inc} = -\theta_{ref}$ 。然而，当 $\varepsilon_F \ll \Delta$ 时，为满足能量守恒，Andreev反射只能在价带上激发空穴，这种情况被称为带间Andreev反射。这时，空穴与入射电子有效质量符号相同，因此 $p_e = p_h$ ， $\theta_{inc} = \theta_{ref}$ ，这种情况常见于Graphene和超导体界面^[132-134]。具体情况如图2.4所示。

2.3 Blonder-Tinkham-Klapwijk(BTK)理论

2.3.1 s-wave情形

根据BCS理论，超导电子配对形成库珀对，其所处的状态可用一个二元列

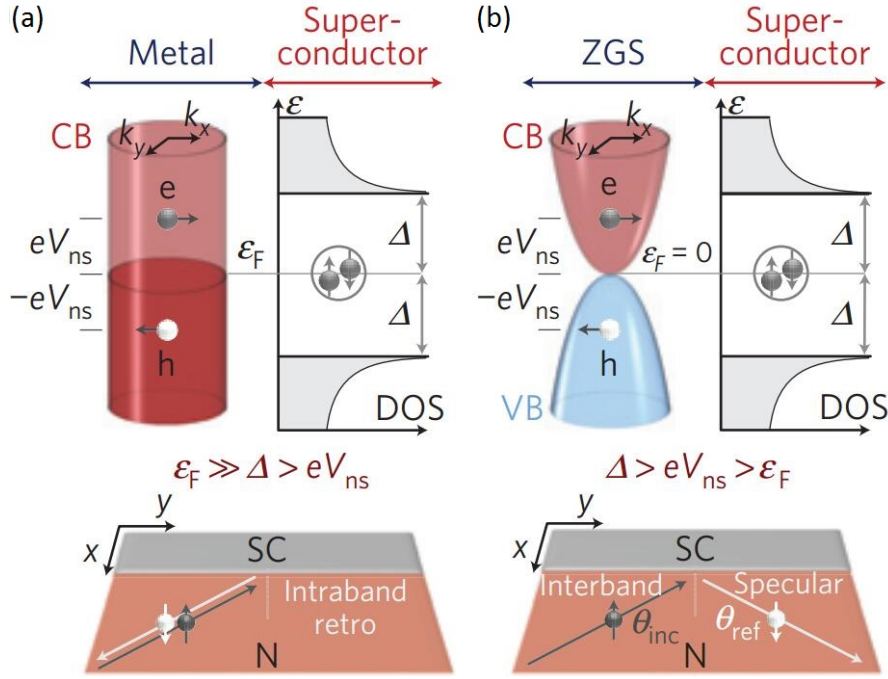


图 2.4: 两种Andreev反射原理图^[132]。(a) 带内Andreev反射；(b) 带间Andreev反射。

向量表示，即：

$$\Psi_k = \begin{bmatrix} u_k(x, t) \\ \nu_k(x, t) \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

其中 $u_k(x, t)$ 为电子占据态几率， $\nu_k(x, t)$ 为电子未占据态几率。 $u_k(x, t)$ 和 $\nu_k(x, t)$ 满足Bogoliubov-de Gennes方程，即：

$$\begin{cases} \Delta(x)\nu_k(x, t) + \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x) - \mu(x) \right] u_k(x, t) = i\hbar \frac{\partial u_k(x, t)}{\partial t} \\ \Delta^*(x)u_k(x, t) - \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(x) - \mu(x) \right] \nu_k(x, t) = i\hbar \frac{\partial \nu_k(x, t)}{\partial t} \end{cases} \quad (2.22)$$

其中 $\Delta(x)$ 为超导能隙， $\mu(x)$ 为化学势， $V(x)$ 为Hartree势。

对于s波超导态电子，可以认为 $\Delta(x)$ 、 $\mu(x)$ 、 $V(x)$ 均为不依赖于 x 变化的常数，方程2.22的解可设为与时间独立的平面波，即：

$$\begin{cases} u_k(x, t) = u_k e^{ikx - \frac{iE_k t}{\hbar}} \\ \nu_k(x, t) = \nu_k e^{ikx - \frac{iE_k t}{\hbar}} \end{cases} \quad (2.23)$$

对于 $V(x) = 0$ ，有：

$$\begin{cases} E_k u_k = \left[-\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right] u_k + \Delta(x) \nu_k \\ E_k \nu_k = \left[-\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu \right] \nu_k + \Delta(x) u_k \end{cases} \quad (2.24)$$

求解式2.24可知，对于每一个能量 E_k ，有四个 k 与之对应，即 $\pm k_{\pm}$ ，有：

$$\frac{\hbar^2 k_{\pm}^2}{2m} = \mu \pm \sqrt{E_k^2 - |\Delta|^2} \quad (2.25)$$

进一步，将2.25代入式2.24得：

$$\begin{cases} u_{k_+}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sqrt{E_k^2 - |\Delta|^2}}{E_k} \right) \equiv u_{k_0}^2 > \frac{1}{2} \\ \nu_{k_+}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{E_k^2 - |\Delta|^2}}{E_k} \right) \equiv \nu_{k_0}^2 < \frac{1}{2} \end{cases} \quad (2.26)$$

$$\begin{cases} u_{k_-}^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{E_k^2 - |\Delta|^2}}{E_k} \right) = \nu_{k_0}^2 < \frac{1}{2} \\ \nu_{k_-}^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sqrt{E_k^2 - |\Delta|^2}}{E_k} \right) = u_{k_0}^2 > \frac{1}{2} \end{cases} \quad (2.27)$$

因此，波函数可以写为：

$$\Psi_{\pm k_{\pm}}^S = \begin{bmatrix} u_{\pm k_{\pm}}(x) e^{-iE_k t/\hbar} \\ \nu_{\pm k_{\pm}}(x) e^{-iE_k t/\hbar} \end{bmatrix} = e^{\pm i k_{\pm} x} \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 \pm \frac{\sqrt{E_k^2 - \Delta^2}}{E_k} \right)} \\ \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 \mp \frac{\sqrt{E_k^2 - \Delta^2}}{E_k} \right)} \end{bmatrix} e^{-iE_k t/\hbar} \quad (2.28)$$

同样，对于正常态， $\Delta(x) = V(x) = 0$ ，所以

$$\frac{\hbar^2 k_{\pm}^2}{2m} = \mu \pm E_k \quad (2.29)$$

波函数为

$$\Psi_{\pm k_+}^S = \begin{bmatrix} u_{\pm k_+}(x) e^{-iE_k t/\hbar} \\ \nu_{\pm k_+}(x) e^{-iE_k t/\hbar} \end{bmatrix} = e^{\pm i k_+ x} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} e^{-iE_k t/\hbar} \quad (2.30)$$

$$\Psi_{\pm k_-}^S = \begin{bmatrix} u_{\pm k_-}(x) e^{-iE_k t/\hbar} \\ \nu_{\pm k_-}(x) e^{-iE_k t/\hbar} \end{bmatrix} = e^{\pm i k_- x} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} e^{-iE_k t/\hbar} \quad (2.31)$$

其中

$$E_k = \begin{cases} \frac{\hbar^2 k_+^2}{2m} - \mu, (|k_+| > k_f) \\ \mu - \frac{\hbar^2 k_-^2}{2m}, (|k_-| < k_f) \end{cases} \quad (2.32)$$

BTK理论假设在NS界面存在一个 δ 势垒，设为 $V(x) = V_0 \delta(x)$ 。假设在隧穿过程为弹性过程，即对于以正群速度隧穿的粒子，其透射粒子只能是正群速度，反射粒子只能是负群速度。这种情况下电子从NS界面隧穿只允许四种物理过程发生（如图2.5所示），即反射一个空穴（A），反射一个电子（B），透射一个电子型准粒子（C），透射一个空穴型准粒子（D）。因此，电子从正常态输运到超

导态的波函数可以表示为:

$$\begin{aligned}
 \Psi_{inc}^N &= \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} e^{ik_+x}, \\
 \Psi_{refl}^N &= a \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} e^{ik_-x} + b \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} e^{-ik_+x}, \\
 \Psi_{trans}^S &= c \begin{bmatrix} u_{k0}^2 \\ \nu_{k0}^2 \end{bmatrix} e^{ik_+x} + d \begin{bmatrix} \nu_{k0}^2 \\ u_{k0}^2 \end{bmatrix} e^{-ik_-x}
 \end{aligned} \tag{2.33}$$

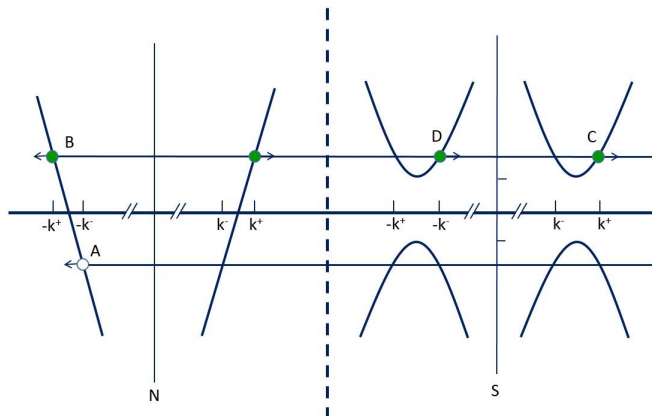


图 2.5: NS界面电子隧穿示意图。

利用波函数连续性条件可以求解参数a-d: (1) 波函数在 $x = 0$ 处连续: $\Psi^N(0) = \Psi^S(0) = \Psi(0)$; (2) 波函数一阶导数满足: $\frac{\hbar}{2m} \frac{d\Psi^S(x)}{dx} \Big|_{x=0} - \frac{\hbar}{2m} \frac{d\Psi^N(x)}{dx} \Big|_{x=0} = V_0 \Psi(0)$ 。从而我们可以获得Andreev反射几率 $A(E)$ 和正常反射几率 $B(E)$:

$$\left. \begin{aligned}
 A(E) &= |a(E)|^2 = \frac{u_0^2 \nu_0^2}{\gamma^2} \\
 B(E) &= |b(E)|^2 = \frac{(u_0^2 - \nu_0^2) Z^2 (1 + Z^2)}{\gamma^2}
 \end{aligned} \right\} (E > \Delta) \tag{2.34}$$

$$\left. \begin{aligned}
 A(E) &= |a(E)|^2 = \frac{\Delta^2}{E^2 + (\Delta^2 - E^2)(1 + 2Z^2)^2} \\
 B(E) &= |b(E)|^2 = 1 - A
 \end{aligned} \right\} (E < \Delta) \tag{2.35}$$

其中,

$$Z = \frac{mV_0}{\hbar^2 k_F} \tag{2.36}$$

$$\gamma = u_0^2 + (u_0^2 - \nu_0^2) Z^2 \tag{2.37}$$

在这里, Z 值是一个无量纲的量, 其反映了势垒高度。但对于实际情况而言, 金属和样品之间的费米速度会存在失配, 从而会引起额外势垒, 其表达式为:

$$Z_{eff} = Z^2 + (1 - r^2)/4r^2 \tag{2.38}$$

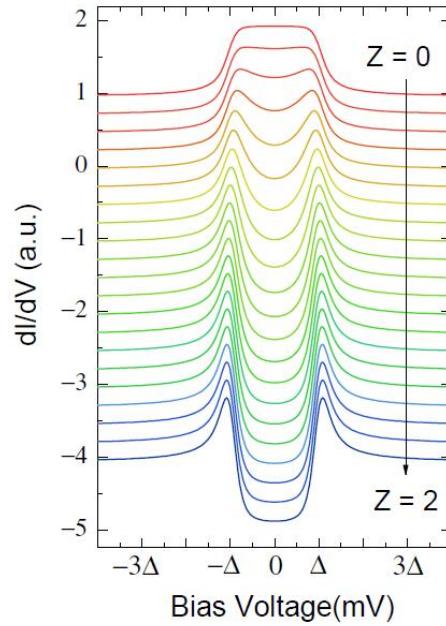


图 2.6: 微分电导谱随 Z 值的变化。 Z 值从0连续调到2, 间隔为0.1.

其中 $r = v_{FN}/v_{FS}$ 。目前没有方法能将介电势垒效应和费米速度失配分离开来讨论, 但这并不影响实验数据的拟合, 拟合的 Z 值实际上就包含了这两者的影响。

当在隧道结两端加上偏压时, 总的隧穿电流大小可表示为:

$$I(V) \propto N(0) \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E - eV) - f(E)][1 + |a(E)|^2 - |b(E)|^2] dE \quad (2.39)$$

由式2.39很容易看出Andreev反射增大隧穿电流而正常反射降低隧穿电流。在零温下, 隧道电导表达式为:

$$\frac{dI}{dV}(V) \propto [1 + |a(E)|^2 - |b(E)|^2] \quad (2.40)$$

微分电导在不同 Z 值下随偏压的变化如图2.6所示。在 $Z = 0$ 时, NS结微分电导在超导能隙内是正常金属电导的两倍。这是因为入射电子发生Andreev反射, 透射电子对携带两个入射电子的电量, 相当于在形成库珀对隧穿。相反, 当势垒很高时, 比较接近真空势垒隧穿的情形。

BTK理论是平均场理论, 其以Bogoliubov - de Gennes方程为基础。因此, 剩余相互作用, 如准粒子的散射和准粒子配对等没有考虑进去。原始的BTK理论描述的是一个正常态金属和一个通常的 s 波超导体之间的隧穿过程。对于研究非常规配对体系, 特别是在空穴掺杂的铜氧化物中的 d 波配对, 并不能给予合理的解释。

2.3.2 d -wave情形

对于空穴型铜氧化物而言, 角分辨光电子能谱、三晶结等实验结果支持 d 波配对情形^[50,53]。这里的 d 波是指 $d_{x^2-y^2}$ 波, 其能隙函数可写为:

$$\Delta(\theta_{\pm}) = \Delta_0 \cos(2\theta \mp 2\alpha) \quad (2.41)$$

其中 θ 和 α 由图2.7给出。

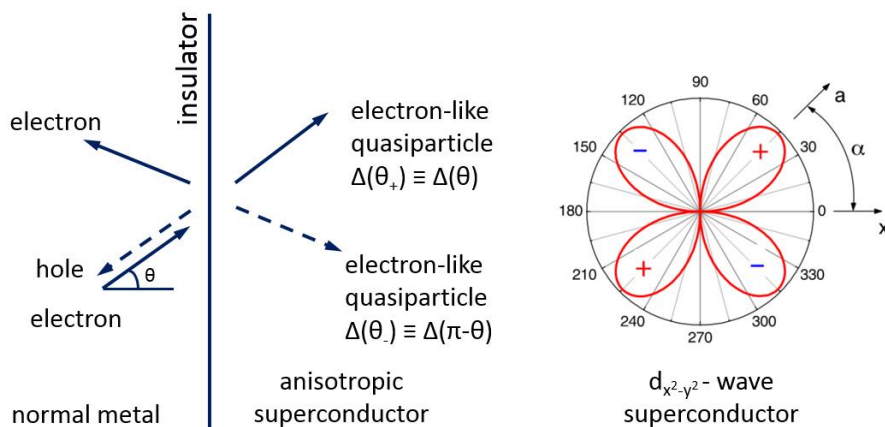


图 2.7: 正常金属/d波超导体界面反射和透射过程示意图。 θ 为电子入射方向与界面法向夹角， α 为样品a轴方向与界面法向夹角。

1995年，Y.Tanaka和S.Kashiwaya将BTK理论扩展到d波情形^[126]，重新计算了Andreev反射几率 $a(E, \theta)$ 和正常电子反射几率 $b(E, \theta)$ ，其表达式如下：

$$a(E, \theta) = \frac{4\cos^2\theta\sqrt{E + \Omega_-}\sqrt{E - \Omega_+}\exp(-i\phi_+)}{(4\cos^2\theta + Z^2)\sqrt{E + \Omega_+}\sqrt{E + \Omega_-} - Z^2\sqrt{E - \Omega_+}\sqrt{E - \Omega_-}\exp[i(\phi_- - \phi_+)]}$$

$$b(E, \theta) = \frac{-Z(Z + 2i\cos\theta)\{\sqrt{E + \Omega_+}\sqrt{E + \Omega_-} - \sqrt{E - \Omega_+}\sqrt{E - \Omega_-}\exp[i(\phi_- - \phi_+)]\}}{(4\cos^2\theta + Z^2)\sqrt{E + \Omega_+}\sqrt{E + \Omega_-} - Z^2\sqrt{E - \Omega_+}\sqrt{E - \Omega_-}\exp[i(\phi_- - \phi_+)]} \quad (2.42)$$

其中

$$\exp(i\phi_{\pm}) = \Delta(\theta_{\pm})/|\Delta(\theta_{\pm})|, \Omega_{\pm} = \sqrt{E^2 - |\Delta(\theta_{\pm})|^2} \quad (2.43)$$

此时，隧道电流的表达式可写为：

$$I(V) \propto \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\pi}^{+\pi} [f(E - eV) - f(E)] \sigma_N(E, \theta) [1 + |a(E, \theta)|^2 - |b(E, \theta)|^2] dE d\theta \quad (2.44)$$

其中

$$\sigma_N(E, \theta) = \frac{4\cos^2\theta}{4\cos^2\theta + Z^2} \quad (2.45)$$

在d波配对情形下，随着 α 角的变化，隧道谱谱型表现出非常丰富的行为，如图2.8所示。

2.3.3 其它情形

1. 各向异性的s波

各向异性的s波能隙函数可以写为 $\Delta(\mathbf{k}) = \Delta_1[\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]^4 + \Delta_2$ ，通过调节 Δ_1 和 Δ_2 的比重可以控制各向异性的程度。各向异性s波通常是由于晶格在某个方向对称性破缺，出现晶格常数的增大或减小导致^[44]。

2. s + is波

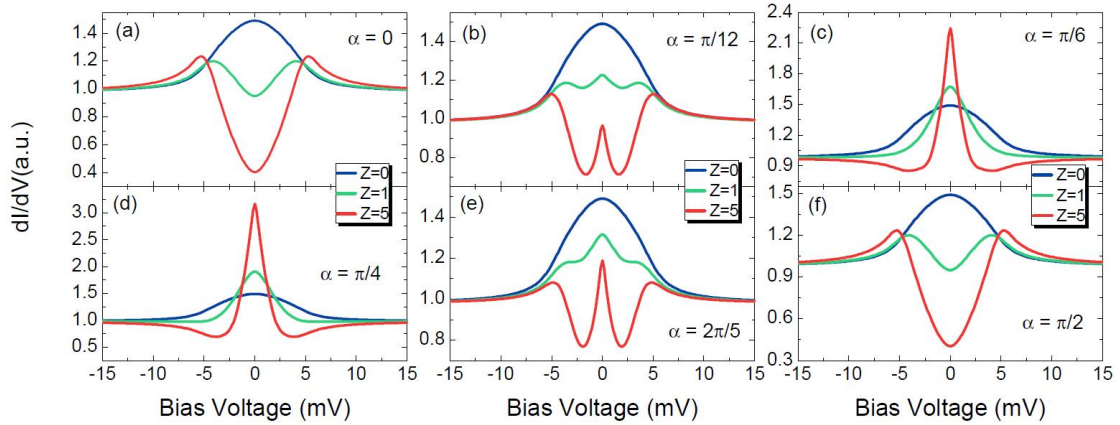


图 2.8: d波对称超导体隧道谱谱型随 α 角变化。(a) $\alpha = 0$, “V”型谱线; (b) $\alpha = \pi/12$, 开始出现零偏电导峰; (c) $\alpha = \pi/6$, 完全变成零偏电导峰; (d) $\alpha = \pi/4$, 零偏电导峰最强; (e) $\alpha = 2\pi/5$, 零偏电导峰衰减; (f) $\alpha = \pi/2$, 恢复“V”型谱线。

这种情形实际上对应的两种s波序参量, 其能隙函数可以表示为 $\Delta(\mathbf{k}) = \varepsilon\Delta_1 + (1 - \varepsilon)\Delta_2$ 。通过调节 ε 的值控制两个能隙的相对比重。MgB₂是典型的两带情形, 具有两个s波对称的能隙, 在隧道谱上可以看到两个明显的相干峰^[135]。对于多带情形可以通过观察隧道谱谱型上相干峰的个数确定能隙的个数。当然, 也有可能存在 $s + id$ 和 $d_{x^2-y^2} + id_{xy}$ 等情形的配对情况, 这在隧道谱上会有更复杂的行为。

对于其它更复杂的情形, 如扩展的s波, p波等在这里就不一一列举, 具体可参考D.J. Van Harlingen的综述文章^[136]。无论对于哪种配对对称性, 只要知道了能隙函数的表达式, 理论上就能计算出隧穿电流的表达式。因此, 隧道谱是一个非常有利的判断超导配对对称性的手段。

2.4 隧道谱实验基础

2.4.1 隧道结的制备

隧道结制备的关键是形成正常金属和超导体之间的稳定的弱连接, 即形成稳定的微区势垒。势垒的大小直接影响隧道谱测量的谱型和结果, 因此对于测量隧道谱十分关键。图2.9所示为典型的NIS结隧穿示意图。应该尽量减少电子在隧穿过程中受结区非弹性散射的影响, 较强的非弹性散射会导致无法准确探测超导区准粒子态密度的信息。此外, 还应该避免超导近邻效应的影响, 因此需要保证结区半径 $r \ll l, r \ll \xi$, 这样才能准确探测超导准粒子态密度, 其中 l, ξ 分别为隧穿电子的平均自由程和超导相干长度。

常见的隧道结制备方法有平面结、点接触 (point-contact)、软接触 (soft-contact)、双晶结 (grain-boundary junctions) 等。

1. 平面结

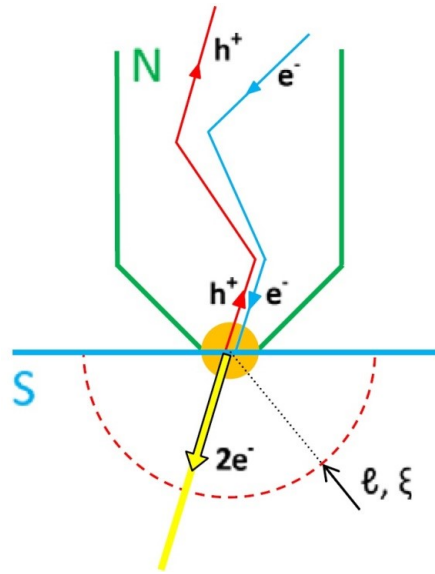


图 2.9: NIS结电子隧穿示意图^[123]。黄色实心圆趋于为势垒区， l 为隧穿电子平均自由程， ξ 为库珀对相干长度。

平面结是最常见的隧道结，通常方法是在超导体表面蒸镀一层Al，利用Al在空气中形成的致密的氧化层作为势垒，再蒸镀一层Au或Ag等作为正常态金属，形成NIS结（如图2.10所示）。对于氧化物超导体样品，使用该方法制备隧道结时需要注意其表面极易被氧化，蒸镀在超导表面的金属可能将超导体中的氧吸出参与化学反应形成氧化物，从而导致超导体表面退化，影响实验结果。

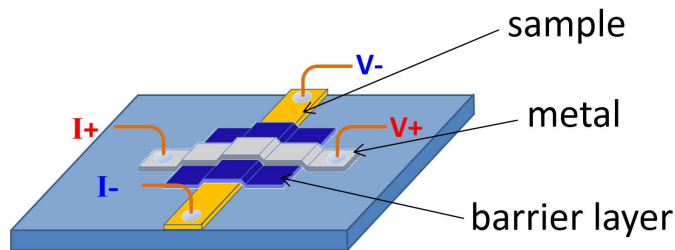


图 2.10: 平面结示意图

2. 点接触

点接触方法利用金属针尖和样品形成隧道结，如图2.11 (a)所示。该方法比较适合测量氧化物样品，因为其表面会形成天然的氧化层，作为势垒，针尖端接触结区体积小，容易观察到较好的隧道信号。点接触方法中针尖通常用平均自由程长，硬度高的金属，例如Pt/Ir合金。为了得到较小的势垒，有时需要用化学腐蚀的方法适当处理样品表面，减薄氧化层^[137]。本文实验研究工作主要采用的这种方法。

点接触方法也有其他一些变体，理论上讲，只要形成单点接触均可称为点接触。如图2.11 (b,c)所示为其它点接触方法。

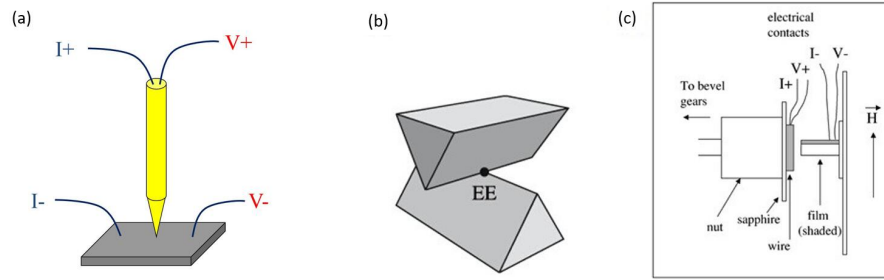


图 2.11: 点接触方法示意图。(a) 传统点接触方法；(b) 将正常金属和超导做成楔形结构，然后靠近形成单点接触；(c) 将金属导线逐渐靠近薄膜侧面，由于薄膜厚度通常为纳米级别，这样便可形成较小的微区点接触，可以测量薄膜面内隧穿的信息 [86]。

3. 软接触

软接触方法主要用于测量铁基超导样品。铁基样品通常表面易退化，且易脆。常规的点接触方法容易破坏样品结构无法获得有用的隧道谱信息。软接触方法直接利用导电银胶中的银颗粒或细小的铟颗粒代替针尖形成隧道结，这种方法具有良好的机械稳定和热稳定性，然而这种方法接触面比点接触方法要大，实际上是同时形成了多个隧道结，导致测得的相干峰展宽较大（非弹性散射强，从而导致准粒子有效寿命短） [123]。

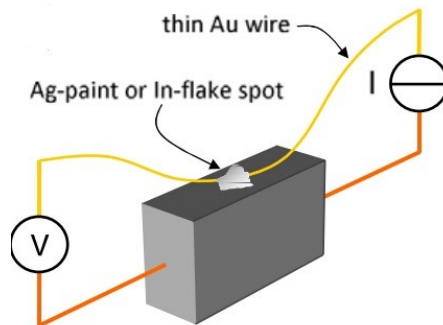


图 2.12: 软接触方法示意图 [123]

4. 双晶结

将基片沿着不同方向切割，烧结在一起。然后利用烧结后的新基片生长薄膜，这样就能形成天然的隧道结，称为双晶结（如图2.13所示）。双晶结有很多的优势。第一，双晶结是原位形成的，不需要做任何后续的处理而引入一些不确定因素；第二，可以实现面内隧穿；第三，面内隧穿的方向可以通过拼接不同切割方向的基片实现 [90]。当然，双晶结的方法有可能导致结区因晶格周期序破坏而出现成分偏析，从而不能代表体超导性质 [86]。

2.4.2 点接触隧道谱测量杆设计

研究超导样品隧道谱通常要在极低温强磁场环境下进行，目前实验室常用

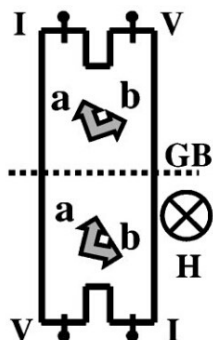


图 2.13: 双晶结示意图^[90]

的低温磁场平台是Quantum Design公司生产的Physical Property Measurement System (PPMS)设备。因此需要设计兼容该设备的隧道谱测量杆。

设计隧道谱测量杆主要有以下几点值得注意：1) 测量杆的漏热。测量杆从一端到另一端温差接近300K，要保证样品台附近降到理想温度，必须降低测量杆漏热；2) 机械稳定性。好的机械稳定性能够有效降低测量杆振动，保证实验测量的稳定性；3) 能够实现精细的进针。在实验过程中，针尖需要缓慢逼近样品表面最终形成稳定的隧道结。精细的进针能够保证针尖不被破坏的情况下形成尽可能小的稳定点接触。基于以上几点，本人设计了一根点接触隧道谱测量杆，其模型和实物如图2.14所示。

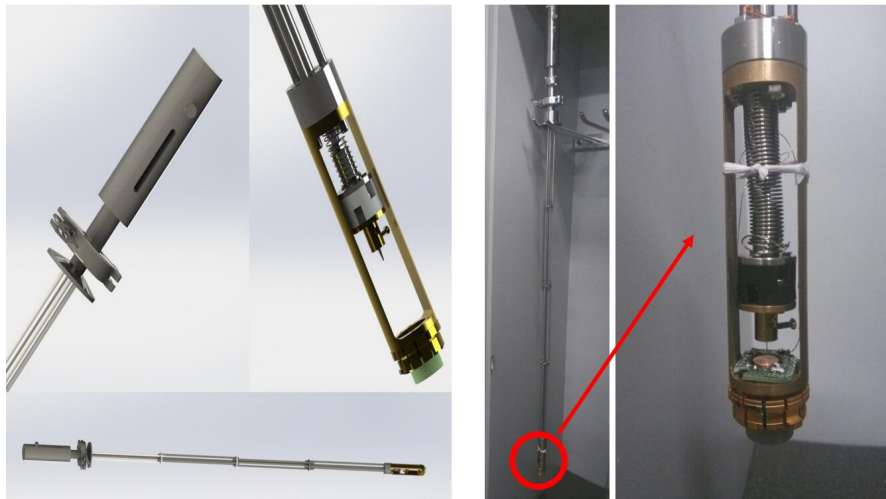


图 2.14: 点接触测量杆模型（左图）与实物图（右图）

该测量杆样品台位于PPMS样品托上，保证了样品的低温环境。针尖座直接连接顶端的差分螺旋，保证进针的精细控制。在针尖座和样品腔之间用劲度系数较大的不锈钢拉簧连接，增强系统机械稳定性。测量杆连接部分采用分立不锈钢管连接，以增大其热阻。设计加工装配完成后进行了低温和真空的测试。PPMS 系统在插入测量杆后可以顺利降温至2K，真空度可抽至其极限真空，说明测量杆漏热和密闭性都满足测量要求。随后，利用该测量杆测试了 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-\delta}$ 薄膜样品，顺利得到一组变温隧道谱，并用d波BTK理论进

行了拟合，如图2.15所示。由此证明该测量杆基本能够实现隧道谱的测量。

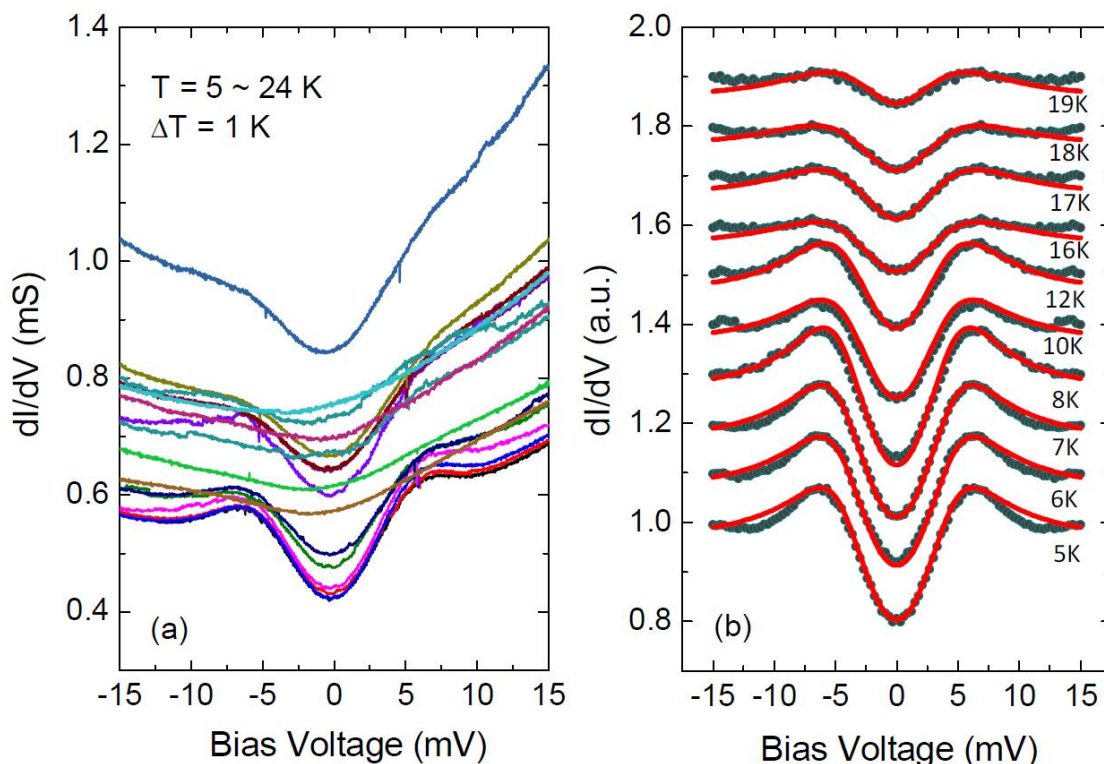


图 2.15: $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-\delta}$ 薄膜隧道谱测量结果。(a) 原始数据；(b) 归一化数据(灰色实心点)及d波BTK理论拟合结果(红色线)

然而，该测量杆还远远无法满足稳定精细隧道谱的测量。其一，针尖座由一根长杆连接，外部震动极易引入；其二，差分螺旋稳定性较差；其三，手动调节差分螺旋力道难以控制；其四，每次测量只能形成一个点接触，成功率极低。因此，要能顺利进行隧道谱实验，必须依赖一根高精度高稳定性的点接触测量杆。为此，本人参与改造了物理所单磊老师组一根高精度点接触测量杆(如图2.16所示)。该测量杆采用两个attocube的压电位移台实现X, Z方向两个维度的精细控制，X方向运动范围为3mm，Z方向运动范围为2.5mm，其控制精度均在亚微米级别。两个维度的运动极大提高了实验的成功率，可以实现3mm范围内不同位置点的点接触谱测量。此外，压电位移器可以高精度控制，不易使样品和针尖破坏。样品腔由弹簧悬吊，极有效的降低了机械振动。然而，这种设计布线较多，此外样品台与PPMS底部样品托插槽隔离，降温方面有所欠缺。通过填充少量氦气的方式可以使温度降至2.3K左右，能够满足大多数超导样品的测量需求。

改造完成后，我们利用该测量杆进行了 NbSe_2 单晶样品的测量。该样品为层状结构，极易解理，并且特别软。常规点接触杆容易破坏其结构，很难测出好的数据。因此它是验证高精度测量杆性能的理想样品。经过尝试，我们在 NbSe_2 样品上获得了非常漂亮的隧道谱，如图2.17所示。由此证明改造后的测

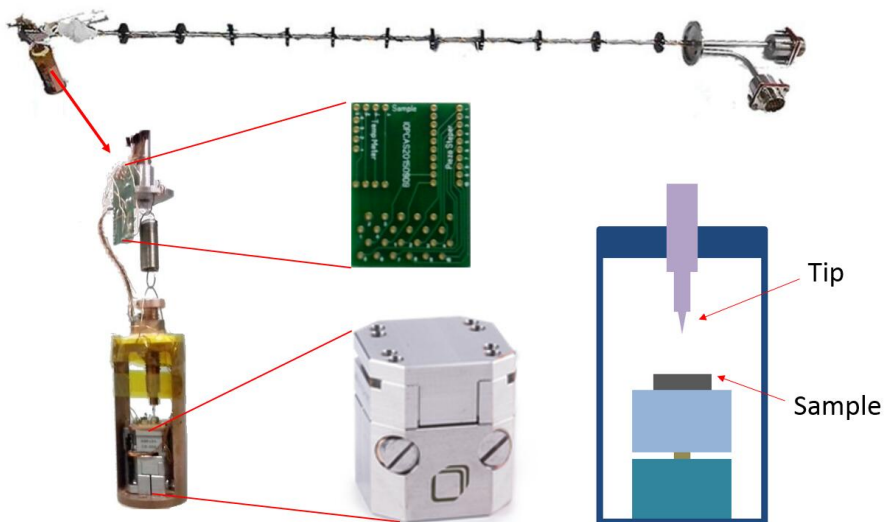


图 2.16: 高精度点接触测量杆实物及原理图

量杆具有良好的机械稳定性和热稳定性，能够完成精细的隧道谱测量。本文的主要结果均由这根测量杆测得。

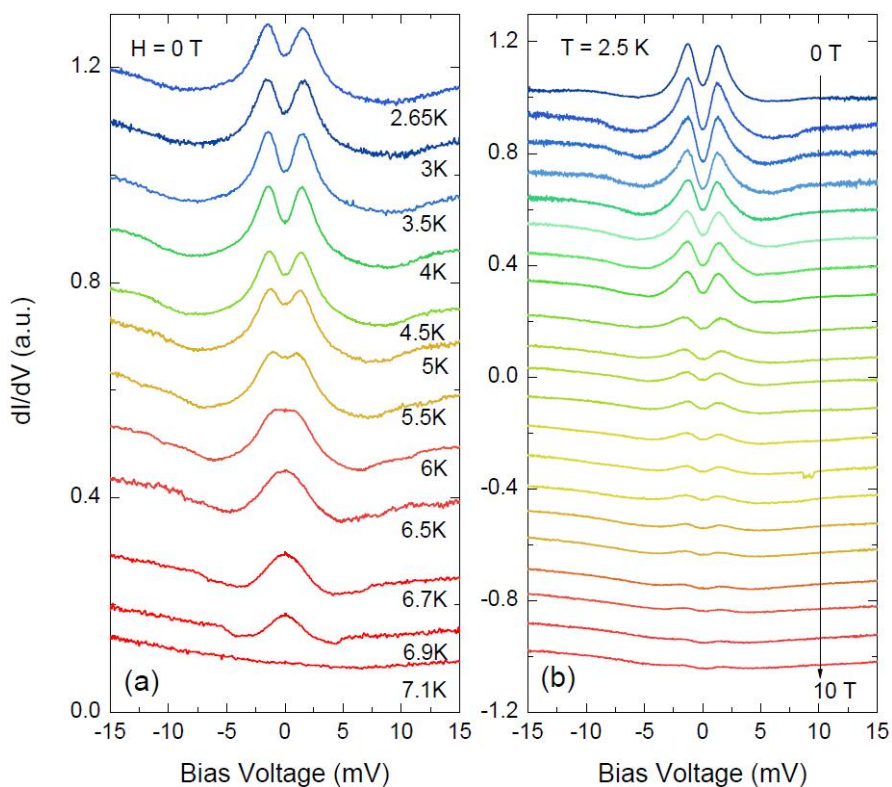


图 2.17: NbSe₂单晶样品定场变温及定温变场隧道谱

2.4.3 点接触隧道谱实验

点接触实验相对输运测量实验而言成功率较低，任何一个细节的疏忽都有可能实验失败。为保证实验的成功率，实验的每一个过程必须非常仔细，严格按照操作流程和要求进行。具体实验步骤和注意事项如下：

1. 制作电极

点接触的电极要求接触电阻尽可能小，这样能有效减少引入电噪声。样品上需要制作两个电极，通常用压钢或者焊钢的方式。电极制作过程中要尽可能减少样品表面污染，干净表面是实验成功的关键。

2. 制备针尖

点接触的针尖通常采用Pt/Ir合金，Au，W等材料。用专用的洁净钳子剪取1cm左右的材料，然后将其装在针尖座上。再用钳子倾斜剪材料的另一端，倾斜角尽可能大，才能保证针尖尖端尽可能细。剪断过程中能听到针尖材料脆断的声音。然后在显微镜下观察，如果针尖不够尖或者出现多个尖端的情形则重复这个步骤，直到获得好的针尖。

3. 安装样品和针尖

用干净的牙签蘸取少量varnish均匀涂抹在样品台上，然后把样品压上去，将电极的另一端连接到样品台上。将针尖座装配在样品腔上，缓慢调节针尖座，使其逐渐逼近样品，差不多距离0.5mm时停止，然后固定针尖座。检查样品端和针尖端接线是否联通，是否存在虚焊等情况。

4. 装入PPMS腔体

将测量杆小心翼翼装入PPMS腔体内，尽量避免任何碰撞。接下来连接锁相放大器、电流源表、纳伏表。然后抽气，注意观察是否漏气。通常做法是将PPMS抽至高真空状态。如果在5min中以内能抽到 10^{-5} Torr，则证明测量杆密闭性良好。然后给腔体充10 ~ 30Torr氦气，用于辅助降温。接下来再次检查线路是否正常，检查压电位移器是否正常工作。最后开始降温，降温速率设置在5K/min左右。

5. 制备隧道结

利用压电位移器控制针尖缓慢逼近样品，同时监控隧道结电阻大小。当结电阻突然减小到千欧级别时更加缓慢的调节压电位移器，使结电阻减小到100欧姆以内，然后开始测量隧道谱（测量电路原理图见附录A），观察是否有超导相干峰信号，进一步调整结电阻大小，直到得到一组满意的信号位置。结电阻并非越小越好，主要还是要根据信号来判断是否需要继续调节位移器。

6. 测量

待调出一组好的信号之后就可以进行变温和变场的隧道谱测量。测量过程中要注意观察谱型是否发生变化，如果出现该状况要及时停止测量程序，避免浪费机时。

2.4.4 隧道谱数据处理

通常情况下我们得到的隧道谱数据是由 $[V, I, dI/dV]$ 构成的矩阵。在拟合数据之前，首先要进行归一化，扣除掉正常态背景。背景扣除步骤如下：

1. 计算正常态样品电阻 R_S

超导样品在正常态出现电阻，会导致谱线偏移。在高偏压下，扣除正常态电阻后，超导态谱线和正常态谱线应该重合。因此，有：

$$\frac{(dV/dI)_S}{(dV/dI)_N - R_S} = 1 \quad (2.46)$$

由此，我们可以得到样品正常态电阻 R_S ，此处 R_S 取高偏压下的平均值。

2. 利用 R_S 归一化超导态数据

i. 超导态数据

$$V \sim dV/dI \quad (2.47)$$

由于超导态 $R_S = 0$ ，所以测得的数据直接反应结电阻的性质。

ii. 正常态数据

$$V - IR_S \sim dV/dI - R_S \quad (2.48)$$

正常态样品电阻不为零，因此原始数据需要扣除样品电阻的部分，得到结电阻部分的数据。

iii. 差值处理

由于正常态扣除样品部分的信号导致超导态和正常态结电阻数据不能严格的对齐，因此需要做差值处理，使正常态和超导态 $V \sim dV/dI$ 数据对齐。

iv. 归一化

$$(dV/dI)_{normalized} = \frac{(dV/dI)_S}{(dV/dI)_N - R_S} \quad (2.49)$$

以 $La_{1.9}Ce_{0.1}CuO_{4-\delta}$ 隧道谱数据为例，其原始数据和归一化数据如图所示。

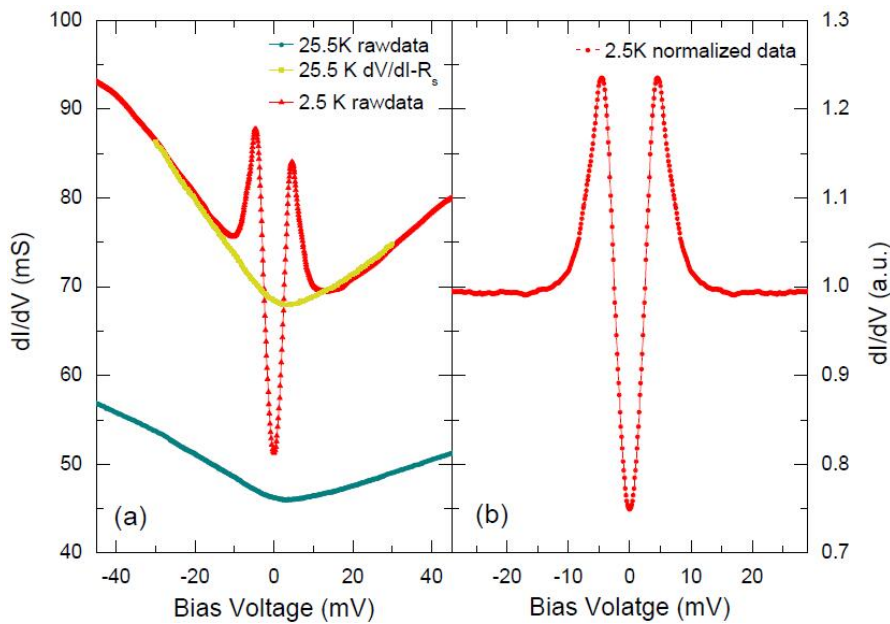


图 2.18: $La_{1.9}Ce_{0.1}CuO_{4-\delta}$ 隧道谱数据归一化示例。(a) 正常态和超导态原始数据及扣除 R_S 后的结果。(b) 超导态归一化数据。

数据归一化完成后，就可以利用BTK理论进行拟合。在实际的隧道谱拟合过程中，需要对2.3节中的BTK理论做部分修改，主要是引入能量衰减因子 Γ ，其反应的物理含义考虑非弹性散射等因素而导致的有限准粒子寿命^[138]。即有：

$$E = E - i\Gamma \quad (2.50)$$

将式2.50代入式2.26有：

$$\begin{cases} u_0^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sqrt{(E - i\Gamma)^2 - |\Delta|^2}}{E - i\Gamma} \right) \\ \nu_0^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{(E - i\Gamma)^2 - |\Delta|^2}}{E - i\Gamma} \right) \end{cases} \quad (2.51)$$

根据式2.51可将式2.34和2.35合并（ u_0 和 ν_0 皆为虚数，因此不用考虑能量的正负问题，直接求虚数的模方即可）为：

$$\begin{aligned} A(E) &= |a(E)|^2 = \frac{u_0^2 \nu_0^2}{\gamma^2} \\ B(E) &= |b(E)|^2 = \frac{(u_0^2 - \nu_0^2) Z^2 (1 + Z^2)}{\gamma^2} \end{aligned} \quad (2.52)$$

从而利用式2.39计算隧道电流，再求微分计算微分电导，最后做归一化，归一化因子为：

$$\sigma = \frac{1}{1 + Z^2} \quad (2.53)$$

归一化的微分电导为：

$$\left(\frac{dI}{dV} \right)_{norm} = \frac{1}{\sigma} \frac{dI}{dV} \quad (2.54)$$

利用式2.54调节参数 Δ 、 Z 、 Γ 就可以拟合归一化的实验数据。

第三章 点接触隧道谱中的非本征效应

实验测量不可避免会存在各种各样的非本征现象，如何正确区分这些非本征现象，从中提炼正确有用的信息是实验人员的基本素养。点接触测量也不例外，经常会因为样品本身、非理想隧道结等而产生如临界电流效应、热效应、近邻效应等非本征现象，而这些现象往往和本征的隧道谱现象十分相似。本章将主要讨论如何区分判断隧道谱中的非本征行为。

3.1 实验背景

相对于传统超导体而言，非传统超导体表现出非常丰富的现象，如赝能隙^[54]、d波/p波配对对称性^[53,139]、多带超导电性^[123,140]等。这些现象在隧道谱上都有直接的反映。比如对于d波超导体而言，沿着节点方向隧穿可以观察到零偏电导峰（ZBCP）。对于p波超导体则可同时观察到ZBCP和正负偏压对称的低谷（dip）^[141,142]。多带超导体，如MgB₂^[143]、FeSe^[15]、Li_{1-x}Fe_xOHFeSe^[144]等可观察到多个超导相干峰。然而，这些隧道谱上的异常现象也可能来源于结区构型不理想而引起的非本征效应，如超导近邻效应^[145]、临界电流效应^[146,147]、热效应等。它们看起来和非传统超导体本征的隧道谱行为十分相似。正确区分这些非本征现象对于研究非传统超导电性机制十分关键。

3.2 临界电流效应理论模型

3.2.1 弹道隧穿NIS结

在第二章中我们讲到理想的隧道结要求结区有效半径 $a \ll l$ ，其中 l 为隧穿电子的平均自由程。在这种情况下，电子隧穿过程中处于弹道极限，不发生任何非弹性碰撞，没有能量损失。结电阻由Sharvin公式给出^[148]：

$$R_S = \frac{4l\rho}{3\pi a^2}, \quad (3.1)$$

这里 ρ 为电阻率，与 l^{-1} 成正比，因此结电阻 R_S 主要依赖于点接触结的几何大小。

假设针尖和样品为理想金属，即满足自由电子近似和球形费米面近似，则 R_S 可写为^[149]：

$$R_S = \frac{2h}{e^2 a^2 k_{F,\min}^2 \tau}, \quad (3.2)$$

其中 $k_{F,\min} = [k_{F,m}, k_{F,s}]$

$$\tau = \frac{4v_{F,m}v_{F,s}}{(v_{F,m} + v_{F,s})^2}. \quad (3.3)$$

其中 k_F 和 v_F 分别表示费米波矢和费米速度。角标 m 和 s 分别指针尖金属和超导样品。

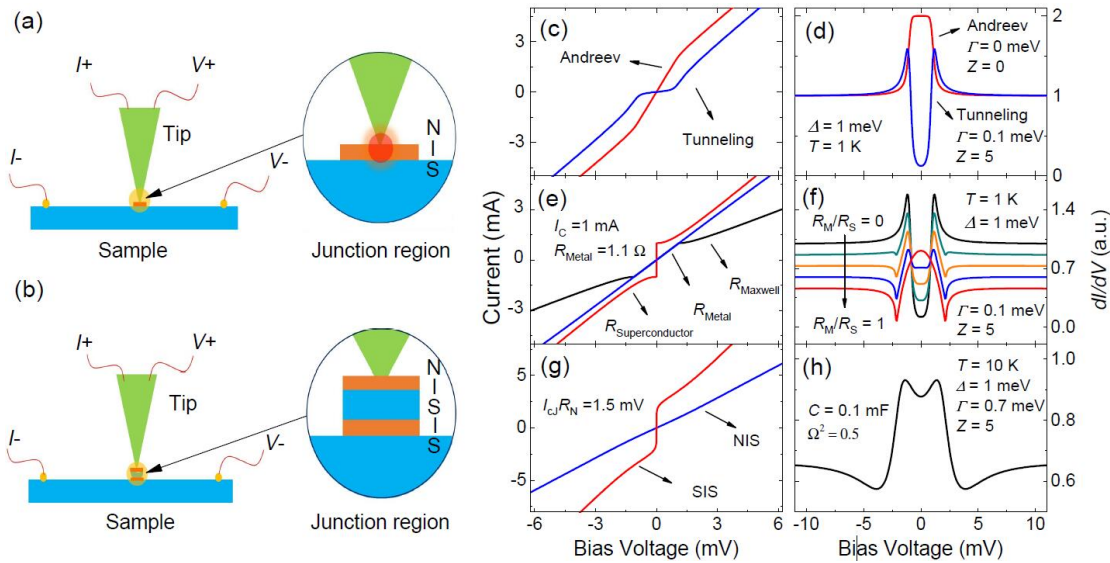


图 3.1: (a-b) 典型的点接触隧道结模型图，其中(a)表示非弹道的NIS结，(b)代表NIS结与SIS结串联模型。(c)由BTK理论计算所得弹道的NIS结的 $I(V)$ 特性曲线，红线代表Andreev反射占主导的情形，蓝线则为隧穿占主导的情形。(d)弹道的NIS结的 $dI/dV(V)$ 曲线。(e)Maxwell电阻 R_M 的 $I(V)$ 特性曲线。(f)非弹道NIS结的 $dI/dV(V)$ 曲线。(g)NIS结与SIS结的 $I(V)$ 特性曲线。(h)为与(g)相应的 $dI/dV(V)$ 曲线

3.2.2 非弹道隧穿NIS结

BTK理论能够很好地描述弹道结的物理性质，但实验中我们无法判断所形成的NIS隧道结是否的确为弹道结。当 l 接近或小于 a 时，结区处于非弹道的状态，此时的结电阻表示为^[150,151]：

$$R = R_S + \Gamma \left(\frac{l}{a} \right) R_M, \quad (3.4)$$

其中 $\Gamma(l/a)$ 是量级为1，随着 (l/a) 缓慢变化的无量纲函数， R_M 为Maxwell电阻，其表达式是：

$$R_M = \frac{\rho_m(T_{\text{eff}}) + \rho_s(T_{\text{eff}})}{4a}. \quad (3.5)$$

式中 ρ_m 为针尖电阻率， ρ_s 为样品电阻率， T_{eff} 为结区有效温度：

$$T_{\text{eff}}^2 = T^2 + \frac{V^2}{4L}, \quad (3.6)$$

因为 $R_S \sim a^{-2}$ ，而 $R_M \sim a^{-1}$ ，所以当 a 较小时，结电阻由 R_S 主导，但是当 a 较大时， R_M 对结电阻的影响更大。图3.1 (e)给出了 R_M 的 $I(V)$ 特性曲线。红色曲线为典型超导体 $I(V)$ 曲线，蓝线表示正常金属的 $I(V)$ 曲线。当采用电流源测量隧道结 $I(V)$ 曲线时， R_M 电阻两端的电压由 V_{Metal} 和 $V_{\text{Superconductor}}$ 共同决定。当电流高于超导体临界电流时，正常金属和超导体均表现出线性的 $I(V)$ 曲线。但当

电流接近临界电流时，超导体电阻迅速下降， R_M 电阻两端的电压也随之迅速下降。直到电流小于临界电流时， R_M 电阻的 $I(V)$ 曲线仅由金属决定。多数情况下，由于同时存在热效应， $I(V)$ 曲线在这个区域也会偏离线性。此外，偏压的增加引起有效温度的上升，使得超导体临界电流值下降，小的偏压足以使样品失超，使临界电流效应更容易发生。因临界电流效应使得样品失超时， R_M 迅速增大并引起结电阻迅速变化。当 R_M 与 R_S 比值较大时，临界电流效应将引起微分电导曲线出现一对关于零偏压对称的dip与ZBCP，如图3.1 (f) 所示。

3.2.3 NIS结串联SIS结

有些情况下，针尖会粘连超导样品碎片，此时针尖与样品形成的结可认为是样品与晶粒形成的结(NIS 结)与晶粒间形成的结(SIS结)的串联，如图3.1 (b) 所示。在这种情形下，我们假定NIS 是弹道的，它的电导特性可由BTK理论描述。至于SIS 结，其电压电流特性可由RSJ 模型给出^[146,152]：

$$V_{\text{SIS}} = \frac{2R_N I_{\text{cJ}} \exp(\pi\gamma I/I_{\text{cJ}}) - 1}{\gamma \exp(\pi\gamma I/I_{\text{cJ}})} T_1^{-1} \left(1 + \Omega^2 \frac{T_2}{T_1} \right), \quad (3.7)$$

$$T_1 = \int_0^{2\pi} d\phi I_0 \left(\gamma \sin \left(\frac{\phi}{2} \right) \right) \exp \left(-\frac{\gamma\phi I}{2I_{\text{cJ}}} \right), \quad (3.8)$$

$$T_2 = \int_0^{2\pi} d\phi \sin \left(\frac{\phi}{2} \right) I_1 \left(\gamma \sin \left(\frac{\phi}{2} \right) \right) \exp \left(-\frac{\gamma\phi I}{2I_{\text{cJ}}} \right), \quad (3.9)$$

式中 I_0 与 I_1 分别为0阶、1阶修正贝塞尔函数， R_N 为SIS结的正常态电阻， I_{cJ} 为约瑟夫森电流的最大值，参数 γ 和 Ω 的表达式则为 $\gamma = hI_{\text{cJ}}/ek_B T_n$ ， $\Omega = (2eI_{\text{cJ}}C/\hbar)^{1/2} T_n$ ， T_n 为S/I/S结的有效温度。

SIS结的典型 $I(V)$ 特性曲线如图3.1 (g)所示。对于一个SIS 结，当隧穿电流满足 $I < I_{\text{cJ}}$ 时，发生隧穿的粒子是Cooper对，故电压始终较小；当 $I > I_{\text{cJ}}$ 时，库伯对的隧穿逐渐减弱，准粒子的隧穿逐渐增强，直至接近正常金属隧穿。

在NIS结与SIS结串联的模型中，总的结电压与微分电导特性可由下式给出：

$$V(I) = V_{\text{NIS}} + V_{\text{SIS}} dI/dV(V) = (dV/dI_{\text{NIS}}(V) + dV/dI_{\text{SIS}}(V))^{-1} \quad (3.10)$$

因此 $I < I_{\text{cJ}}$ 时， V_{NIS} 远大于 V_{SIS} ，NIS结占主导地位；当 I 接近 I_{cJ} 时， V_{SIS} 迅速增加，导致微分电导曲线出现一对关于零偏压对称的谷，如图3.1 (h)所示。值得说明的是，当针尖尖端不够尖锐，Andreev反射在结区所占比重较小时，SIS结在低偏压范围内占据主导地位时，微分电导曲线将出现ZBCP。与Andreev反射所形成的ZBCP不同，由于需要电流大于SIS结临界电流时才能观测到电压，显示在IV曲线上低偏压附近存在很大斜率，从而在 $dI/dV(V)$ 曲线上出现零偏压峰，且归一化值可超过2^[146,153]。因此在理论上有可能观察到既有零偏电导峰，又有超导相干峰和一对谷的微分电导曲线。另外，SIS 结的绝缘势垒层若被正常金属代替(即SNS结)，则电子在S 隧穿至N 再隧穿至S 的过程中可能发生多重Andreev 反射，这也会使得微分电导谱出现值超过2 的零偏电导峰。

3.3 临界电流效应与本征隧道谱的区分

3.3.1 临界电流效应与Andreev反射

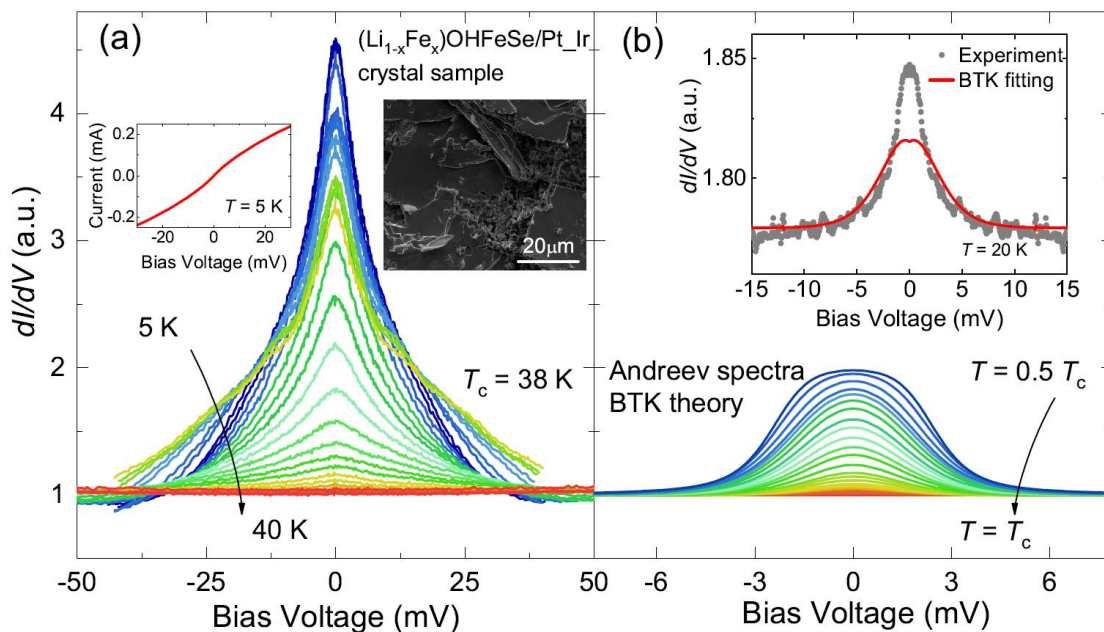


图 3.2: 临界电流效应与Andreev反射。(a) $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 样品($T_c = 38\text{K}$)的隧道谱变温测试结果, 左侧插图为5K下的 $I(V)$ 曲线, 右侧插图为 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 样品SEM表面形貌。(b)BTK 理论计算的归一化变温微分电导谱, 插图 of BTK 理论对实验数据的拟合。

我们测量了 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 晶体样品的变温隧道谱, 如图3.2 (a)所示。可以看出在低温下存在非常强的ZBCP, 归一化后最高峰超过4, 并且随着温度升高逐渐降低, 并在 $T = T_c$ 附近消失。这个行为看起来像纯Andreev反射谱, 但是, 根据BTK理论, 由Andreev反射引起的低偏压电导增强在零偏压最大值不会超过2 (如图3.2 (b)所示)。此外, 我们也拟合了20K的数据 (见图3.2 (b)插图), 发现低偏压附近无法拟合上, 进一步说明该现象并不是Andreev 反射引起的。

经过分析, 我们认为这种现象来源于结区串联SIS (SNS) 结引起的临界电流效应。首先, 该效应足以引起大于2的ZBCP (见3.2节)。其次, 从样品的SEM表面形貌可以看出 (见图3.2 (a)插图), 样品质地疏松。当针尖靠近样品时比较容易形成超导弱连, 从而导致该现象。类似这样的谱经常在铁基超导中观察到^[123], 因为大多数铁基样品都比较易碎, 容易形成SIS或SNS弱连。当然, 更直接的证据需要结区微观图像, 这在目前暂时难以做到。

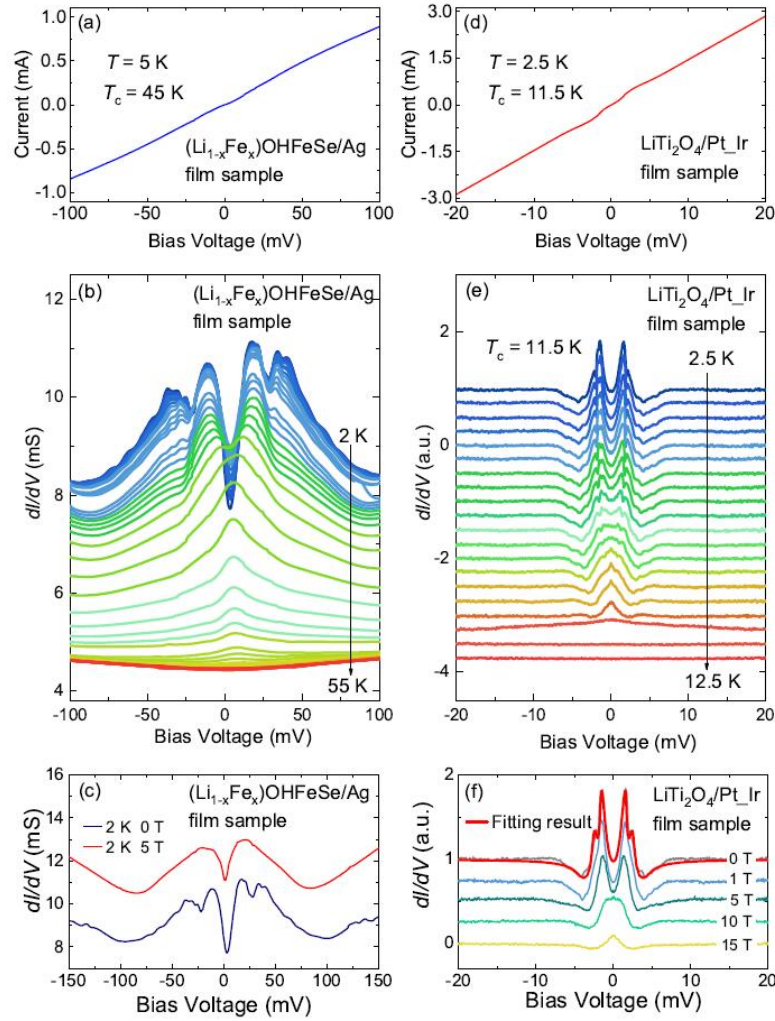


图 3.3: 临界电流效应与多带, p 波对称性。(a-b) $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}/\text{Ag}$ 薄膜样品($T_c = 45\text{K}$)的 $I(V)$ 曲线与变温隧道谱结果。(c) $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 的零场与5T磁场下的测试结果。(d-f) LiTi_2O_4 薄膜样品($T_c = 11.5\text{K}$)的 $I(V)$ 曲线与变温、变磁场隧道谱结果。

3.3.2 临界电流效应与多带超导体

大多数非常规超导体存在多带行为^[79,143,154,155], 比如部分铁基超导体系, 角分辨光电子能谱测量直接观察到费米面附近 Γ 点存在一个空穴口袋, 而在 M 点存在电子口袋^[154,156]。隧道谱是提炼多带关联的有力手段。在很多体系中, 比如 FeSe ^[15], $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ ^[144], 隧道谱测量直接观察到多个超导能隙。但是值得注意的是, 由临界电流效应引起的隧道谱上的dip特征有时非常像多能隙行为。

图3.3 (b)给出了 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 薄膜样品的变温隧道谱, 其 $T_c = 45\text{K}$ 。从其低温谱型来看像存在两个超导能隙。然而仔细提炼较大的超导能隙特征, 我们发现其能隙大小高达 40meV , 但相干峰的消失温度只有 26K 。由此计算的BCS特征常量 $2\Delta/k_B T_c \sim 33$, 远大于BCS理论预言的 3.53 , 所以这个特征不太可能是超导能隙。此外, 我们发现 5T 的磁场就足以压制这个特征(如图3.3

(c)所示)。然而，实验测得的 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 样品的上临界场高达 100T ^[157]。因此，我们认为这里观察到的dip特征来源于形成SIS或SNS弱连从而产生临界电流效应。温度和磁场很容易压制弱连的超导电性，导致该特征消失。

3.3.3 临界电流效应与p波超导体

对于p波超导体，非平庸的拓扑边缘态会导致隧道谱上出现dip和ZBCP。这些特征在 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ^[141]， Cd_3As_2 ^[158]和 TaAs ^[159]等体系里面均有观察到。我们测量了 LiTi_2O_4 薄膜 ($T_c = 11\text{K}$) 的隧道谱，在低温观察到非常相似的p波超导隧道谱行为 (如图3.3 (e)所示)。

然而，在 LiTi_2O_4 样品上观察到的这些特征并不能归因于p波超导电性。理论计算表明 LiTi_2O_4 是常规的金属，能带上不具有拓扑性质^[40,41]。此外，其它隧道谱^[160]和比热^[46]实验证实 LiTi_2O_4 是s波超导体。为了进一步弄清这些特征的来源，我们用一个NIS结串联两个SIS结模型拟合 LiTi_2O_4 低温隧道谱数据 (见图3.3 (f)红色曲线)，理论与实验数据符合的很好，说明在 LiTi_2O_4 上观察到的dip和ZBCP特征可以归因于临界电流效应。

3.3.4 临界电流效应与d波超导体

在第二章中我们讲到铜氧化物是d波超导体，在隧道谱上，d波超导体的典型特征是沿着节点方向测量能观察到ZBCP。该现象来源于Andreev反射过程发生在d波超导体两个不同相位差的能隙函数上，形成零能态。该ZBCP可以远大于2，造成很难区别于临界电流效应。

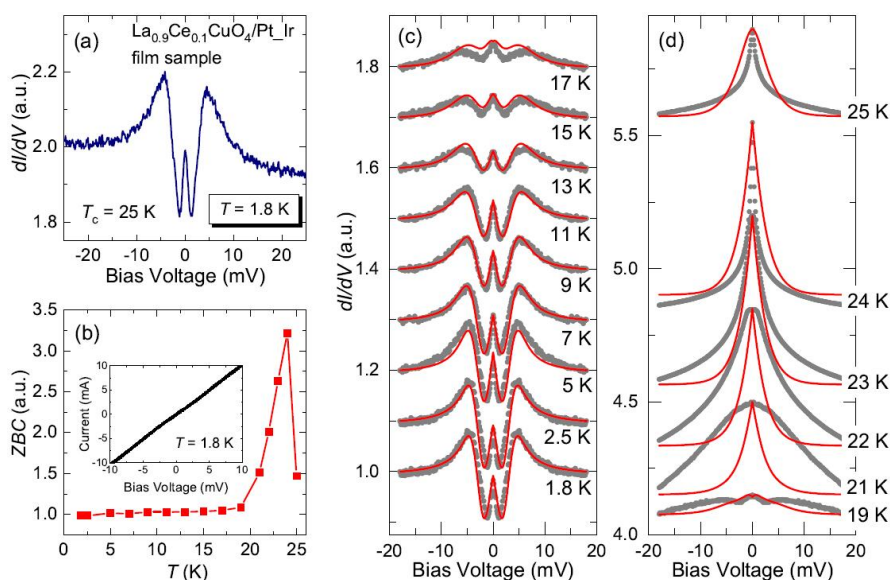


图 3.4: 临界电流效应与d波对称超导体。(a)(c-d) $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-\delta}$ 薄膜样品($T_c = 25\text{K}$)的变温隧道谱曲线。(b)零偏电导峰峰值随温度的变化图，插图为温度1.8K下的 $I(V)$ 曲线

我们测量了 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-\delta}$ 薄膜样品($T_c = 25\text{K}$)的隧道谱 (如图3.4所示)，

观察到明显的ZBCP。在低温区，实验数据可以被d波的BTK理论很好的拟合（如图3.4 (c)所示）。但随着温度的升高，ZBCP 逐渐增强，在 T_c 附近显著增强，当 $T > T_c$ 时迅速下降（见图3.4 (b)），而且高温区的数据无法拟合上（见图3.4 (b)）。如果是d波引起的ZBCP，随着温度的升高，超导相干性会逐渐减弱，ZBCP也会逐渐衰减，并在 T_c 附近消失。这里观察到的ZBCP显然不是由于d波配对引起的，而是来源于临界电流效应。温度较低时临界电流效应较弱，ZBCP比较小。随着温度升高，超导逐渐被压制，临界电流减小，该效应逐渐增强，因此ZBCP增强。超导消失后，ZBCP也跟着消失。

3.4 其它非本征现象

1. 疑似玻色模的特征

在较强的电子玻色子耦合情形下，在隧道谱上可以观察到hump/dip特征。通过提取电子玻色子谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ ，就能得到超导电子配对的关键信息^[12-14]。最典型的如Pb，由于强的电声耦合，在隧道谱上很容易观察到两个hump，其来源于两支声子模式和电子的强耦合。在非传统超导体，如铜氧化物^[12]、铁基超导体^[13,14]、 LiTi_2O_4 ^[161]中也均观察到该现象。但需要指出的是并非隧道谱上观察到的hump/dip 特征均来源于电子玻色子的强耦合，实际上该现象很容易在隧道谱中被观察到。很多时候是由于结区不“干净”，在某个能量附近存在一些中间态的散射，也有可能是上述提到的临界电流效应引起的。其典型特征是不同的隧道结可以观察到hump/dip特征出现在不同的能量位置。如图3.5所示，我们在 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-\delta}$ 不同样品中观察到的hump/dip特征，它们对应的能量位置完全不同。

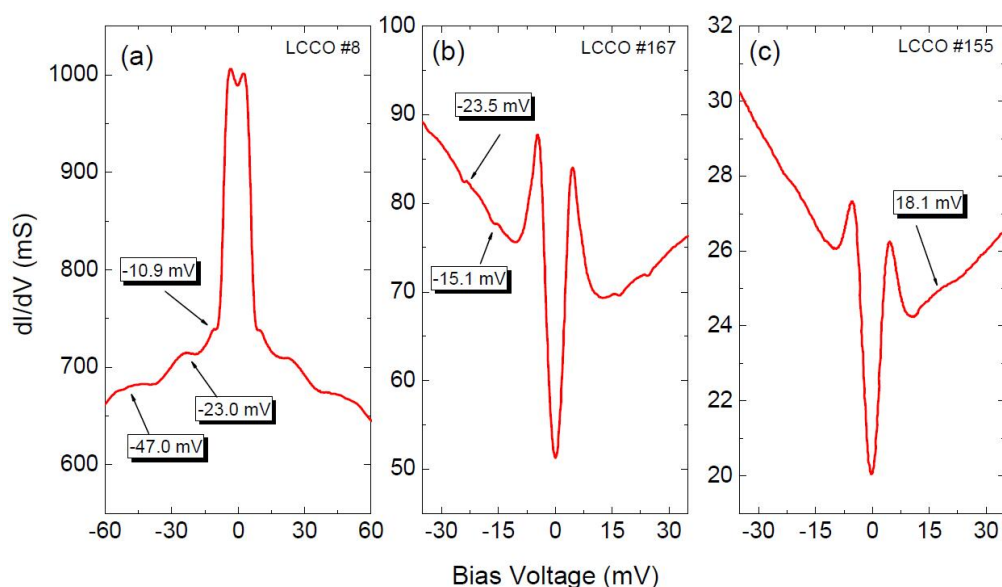


图 3.5: $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-\delta}$ 薄膜样品2.5K隧道谱。不同样品humps出现的位置不同。

2. 大能隙

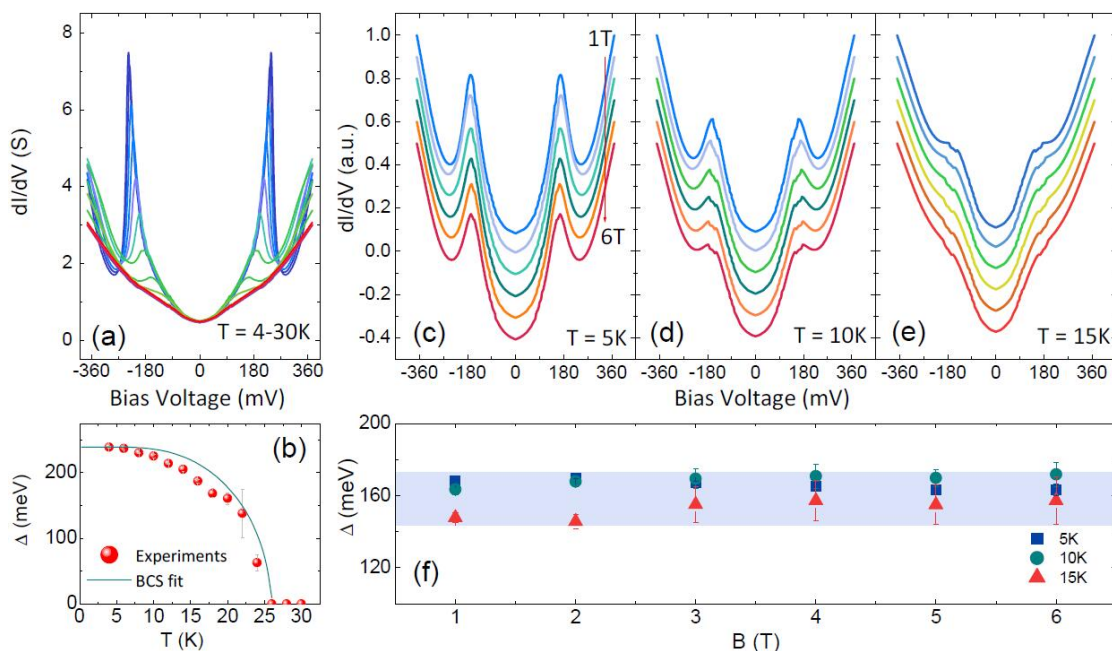


图 3.6: $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 晶体样品变温及变场隧道谱。(a) 温度在4-30K区间内隧道谱；(b) 能隙随温度变化（能隙值为相干峰峰值对应的位置）；(c-e) 不同温度下变场隧道谱；(f) 能隙随磁场的变化

我们利用软接触方法测量 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 晶体样品 ($T_c = 38\text{K}$) 时，发现能量尺度在200meV以上的能隙，并能观察到清晰的相干峰（如图3.6 (a)所示）。随温度升高，相干峰逐渐被压制，在26K左右消失，远低于 T_c 。能隙随温度的依赖可以用BCS理论拟合。此外，加场能明显压制相干峰，但能隙几乎不变化（如图3.6 (c-e)所示）。从表现行为来看，这个能隙有可能来源于体系的某种特殊能量尺度，如库伦能隙，能带带隙等。但更有可能是杂质散射、空间不均匀性或大偏压引起的热效应所致。类似的现象在 $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 样品中也被观察到^[162]。由于这种现象很难重复，因此具体产生的机制难以解释清楚，但目前认为来源于非本征的隧道谱行为可能性较大。

3. 热效应

在隧道结的测量中常常很容易观察到由于纯的热效应引起的非本征现象。随着温度升高或磁场增大，在高偏压处随着偏压的进一步增加dI/dV谱逐渐偏离原来的走势，开始往下掉，并且温度越高，磁场越大，转变起始偏压位置越小。这是由于热效应使样品完全失超，加偏压温度显著增高，样品电阻也显著增大。此外，这种偏离并不能通过简单的扣除样品电阻而使得谱线高偏压背景与低温谱线重合。类似的现象我们在 LiTi_2O_4 和 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 两个体系中均观察到过（如图3.7所示）。实际上，从图3.7 (a)可以看出，当温度非常接近 T_c 附近时谱的表现行为与之前在 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 样品中观察到的谱型非常一致（见图3.2 (a)）。这种热效应出现的偏压较大，可以说明其较之前 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 样品中观察到热效应是相对较弱的。根据之前的讨论，这种现象归结于结电阻过

大引起发热功率过大。更严格的来讲应该是结电阻中的麦克斯韦电阻大引起的。

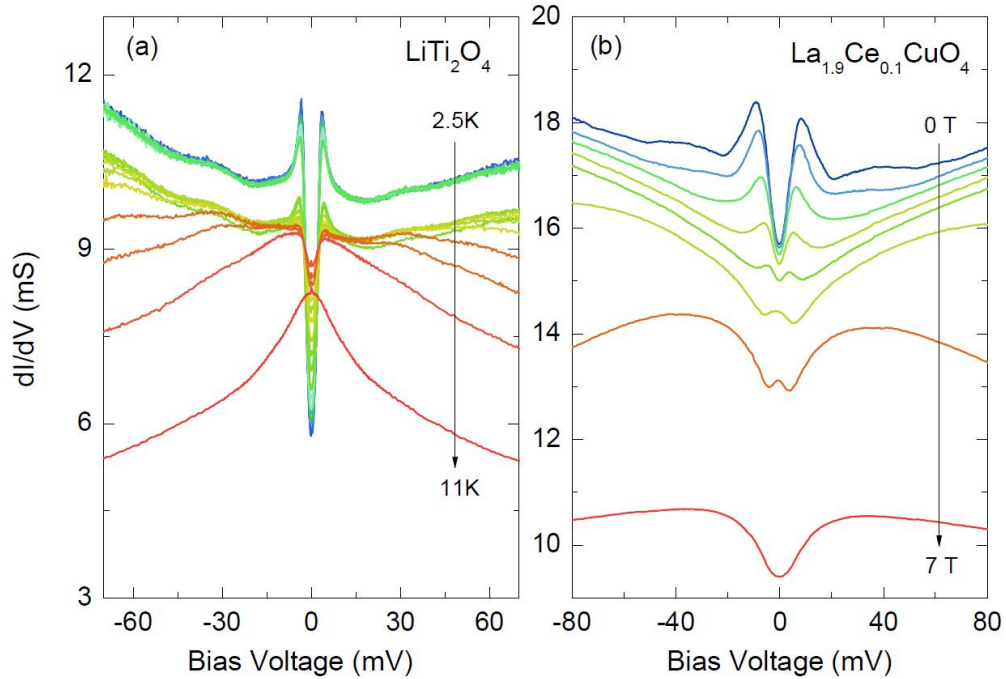


图 3.7: 热效应引起的隧道谱背景异常。(a) LiTi_2O_4 薄膜变温隧道谱; (b) $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 薄膜变场隧道谱。

3.5 本章小结

本章我们首先讨论了由于临界电流效应导致隧道谱中非本征的dip和ZBCP特征的两种模型，即非弹道隧穿下的隧道结和NIS+SIS (SNS) 串联的情形。然后结合我们在 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 、 LiTi_2O_4 和 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-\delta}$ 体系中观察到的非本征现象做了讨论。并将其与本征的Andreev反射、多带、p波/d波超导体的特性做了区分。最后，我们简单讨论隧道谱中其它一些非本征现象，如hump/dip结构、大能隙、高偏压背景电导往下掉等。这为我们今后更清楚的辨别隧道谱中本征和非本征的行为提供了参考。

第四章 尖晶石氧化物超导体LiTi₂O₄异常磁阻研究

LiTi₂O₄是迄今发现的唯一具有尖晶石结构的氧化物超导体，它的超导电性主要受Ti原子的3d电子支配。目前没有高质量的LiTi₂O₄单晶，多晶样品研究表明该体系中存在较强的电子-电子关联。那么是否类似于其它高温超导体，自旋/轨道涨落在其超导机制中也扮演重要的角色？LiTi₂O₄的另一个典型特征是它的Ti原子子晶格呈四面体构型，不利于长程反铁磁序的出现。而铜基、铁基超导材料中通常是破坏了长程序后获得较高的超导转变温度。因此，对LiTi₂O₄的深入研究从某种意义上说是对铜基、铁基等高温超导体中的一个有效补充，有利于全面认识3d电子在超导电性中所起的作用。本章系统研究了LiTi₂O₄薄膜电输运和隧道谱，给出了该体系第一幅电子态相图，揭示了该体系复杂的自旋轨道涨落行为。

4.1 研究背景

1973年，Johnston发现在Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄材料中，当 $x \in [0, 1/3]$ 时出现超导电性，其最高 T_c 可达13.7K^[35]。尽管第一性原理结合McMillian公式计算的LiTi₂O₄的电声耦合常数 $\lambda_{el-ph} = 0.6$ ^[40]，但比热^[46]、磁化率^[39]等手段给出的耦合常数有明显增强，说明该体系存在不可忽略的电子-电子关联。同时，核磁共振^[47]、RXIS^[163]等手段也证实该体系存在d-d电子关联。可以预期这种关联可能与LiTi₂O₄超导电性存在联系。

此外，对比铜氧化物，LiTi₂O₄是立方结构。一方面，Ti的 t_{2g} 带高度简并，电子关联在这样一个窄d带的金属中必然存在^[47,164]；另一方面，理想配比的LiTi₂O₄中存在同等数量的Ti³⁺和Ti⁴⁺离子，且Ti的子晶格为正四面体排布，存在较大的几何阻挫，不利于形成长程自旋序^[38]。我们知道自旋涨落在铜氧化物高温超导中起着十分重要的作用。所以，自旋轨道涨落对该体系超导电性的影响非常值得研究。然而，高质量的单晶样品的缺乏阻碍了该体系的研究进程。近期，LiTi₂O₄高质量的单晶薄膜被成功制备出来^[165]，为更深入的物理研究提供了基础。

4.2 实验测量

4.2.1 样品制备与结构表征

我们利用脉冲激光沉积方法在尖晶石结构(001)-MgAl₂O₄单晶衬底上生长了高质量的LiTi₂O₄单晶薄膜。在沉积之前，将MgAl₂O₄基片在1000°C下退火5小时，获得平整表面。生长采用Li₄Ti₅O₁₂多晶靶材。生长过程基本参数如下：激光频率4HZ，激光能量1.5J/cm²，沉积温度700°C，沉积完成后样品经过自然降温冷却。我们利用XRD表征了样品质量。从XRD $\theta - 2\theta$ 扫描可以看到c轴方向明显的衍射峰（如图4.1 (a)所示），说明我们的样品确实是外延生长的。另外，

我们也进行了 φ 角扫描，可以看到薄膜面内有明显的四重对称性（如图4.1 (b)所示），说明薄膜面内取向良好。

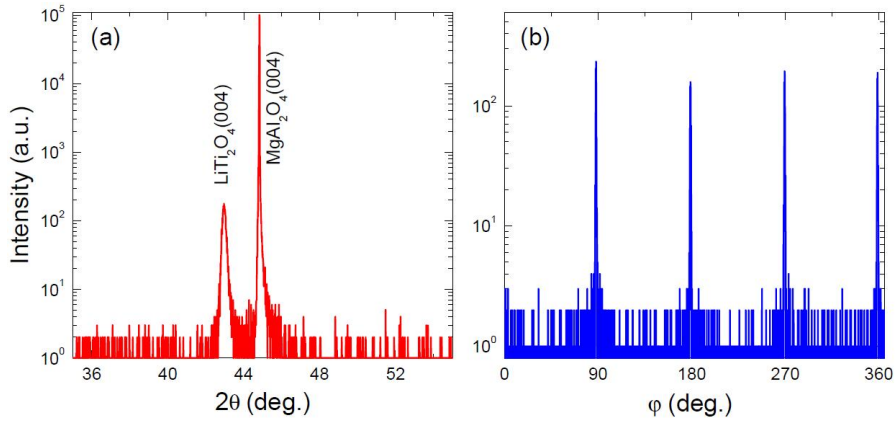


图 4.1: LiTi_2O_4 薄膜XRD结果。(a) $\theta - 2\theta$ 扫描；(b) φ 角扫描

4.2.2 样品测量

我们利用紫外光刻和氩离子刻蚀技术将样品刻蚀成标准的电运输测量桥路，如图4.2所示。

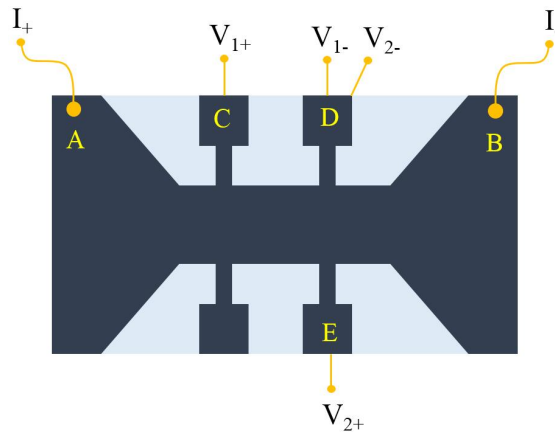


图 4.2: 电运输测量桥路。深色区域为样品，浅色区域为衬底

i. RT曲线的测量

在没有外加磁场的情况下，在A、B两点通电流 I ，测量C、D两点的电压 V_{CD} 。通常情况下我们会通过加正反方向的电流来扣除由于接触电阻带来的影响。由此得到样品电阻表达式为：

$$R_{CD} = \frac{V_{CD}}{I} \quad (4.1)$$

该方法所测得的电阻为横向电阻，设其电阻率为 ρ_{xx} ，C、D之间距离为 l_{CD} ，薄膜厚度为 d ，宽度为 w ，则有：

$$R_{CD} = \rho_{xx} \frac{l_{CD}}{dw} \quad (4.2)$$

即有：

$$\rho_{xx} = \frac{dW R_{CD}}{l_{CD}} = \frac{dW V_{CD}}{I l_{CD}} \quad (4.3)$$

从而便可以得到样品电阻率随温度变化的关系。

ii. 磁阻的测量

固定温度，加垂直于样品表面的磁场，改变磁场来测量样品横向电阻率的变化。正向反向分别加磁场，将测得的值相加取平均，即：

$$\rho_{xx} = \frac{\rho_{xx}^+ + \rho_{xx}^-}{2} \quad (4.4)$$

其中， ρ_{xx}^+ 为正磁场下测得的横向电阻率， ρ_{xx}^- 为负磁场下测得的横向电阻率。由于测量过程中并不能保证正负磁场值完全对应，所以需要对数据进行插值处理，使正负磁场下测得的数据一一对应。

iii. 转角磁阻的测量

将样品ab面平行于磁场放置，绕样品c轴旋转，测量样品电阻随角度的变化得到转角磁阻（如图4.3所示）。

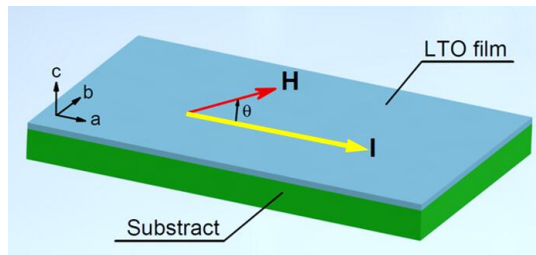


图 4.3: 转角磁阻测量示意图。磁场与电流方向夹角为 θ ，从0到360度变化。

iv. 点接触测量

点接触测量采用Pt/Ir针尖。针尖垂直于样品ab面方向逼近样品表面形成隧道结，具体测量方法在第二章中已经详细介绍，这里不再介绍。

所有测量均在PPMS-14系统中完成，测量温度范围2-300K，磁场范围0-14T。

4.3 实验结果

4.3.1 R-T曲线

我们测量了两个样品的R-T曲线，他们具有相同的 T_c （11.5K），但剩余电阻率不同（如图4.4所示）。剩余电阻率定义为

$$RRR \equiv \frac{\rho_{300K}}{\rho_{T_c}} \quad (4.5)$$

剩余电阻率越高反应得到的超导样品越纯，即杂质越少。从 T_c 相同而剩余电阻率不同我们可以判断两个样品中得到的都是LiTi₂O₄的纯相，只是因为杂质缺陷含量不同才导致了不同的剩余电阻率。

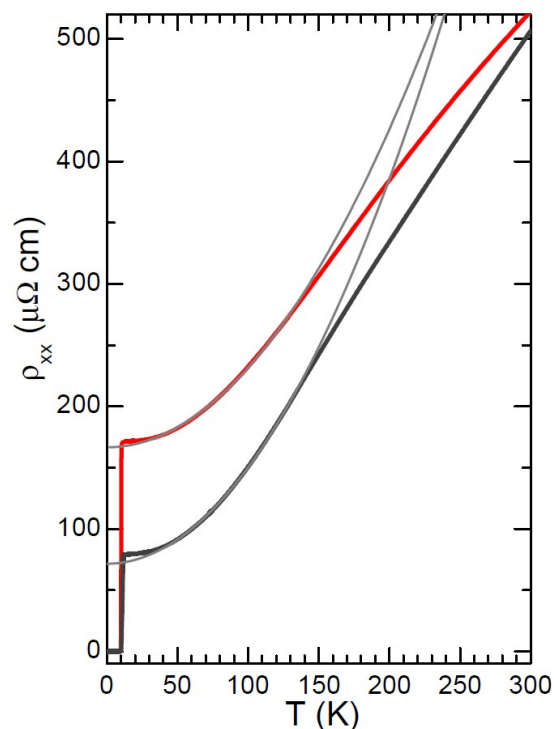


图 4.4: LiTi_2O_4 样品的 R-T 曲线。样品 1 (红色曲线) 剩余电阻率为 3, 样品 2 (黑色曲线) 剩余电阻率为 6.25. 灰色实线是费米液体模型拟合结果。

我们用费米液体模型电阻率 T^2 公式进行了拟合。拟合公式为:

$$\rho = \rho_0 + aT^2 \quad (4.6)$$

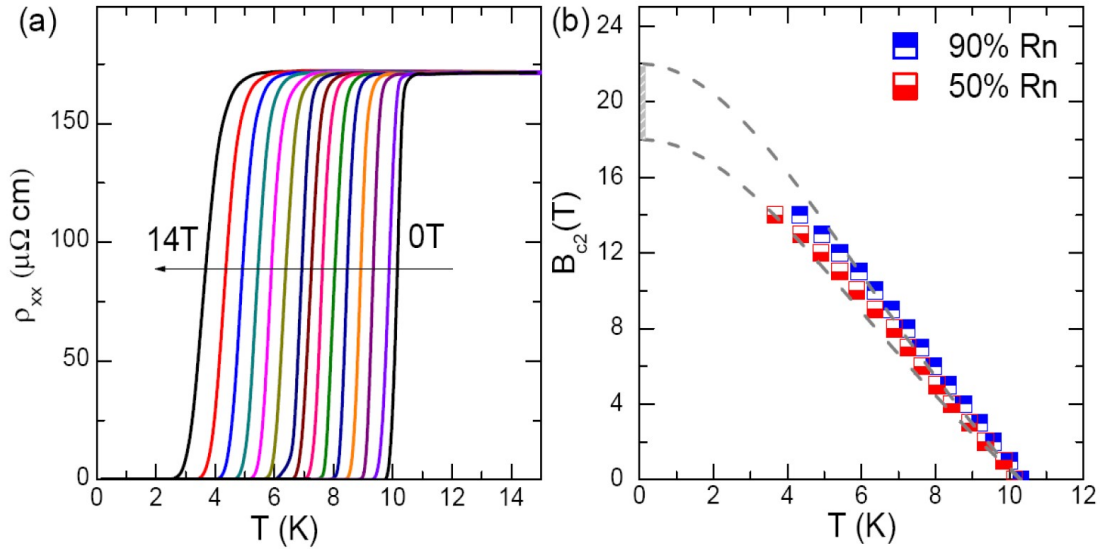
拟合可以看出在 100K 以下, LiTi_2O_4 体系比较符合费米液体行为, 在接近 T_c 时出现了微小的偏离。相对费米液体模型拟合的电阻率, 实验测量值偏大, 则有可能与低温下的电子-电子关联有关, 但目前暂时没有确切的证据。此外, 我们改变磁场从 0T 到 14T, 测量了不同温度下的 R-T 曲线 (如图 4.5 (a) 所示), 在磁场的压制下, T_c 逐渐降低。我们用正常态电阻 R_n 的 90% 和 50% 定义了上临界场 H_{c2} , 并利用 G-L 理论的上临界场公式^[166]:

$$H_{c2} = H_{c2}(0) \frac{\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]}{\left[1 + \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right]} \quad (4.7)$$

进行了拟合。得到结果如图 4.5 (b) 所示。依照 50% R_n 拟合得到的上临界场约为 18T。

4.3.2 磁电阻

LiTi_2O_4 体系表现出十分特别的磁阻行为, 出现了负磁阻到正磁阻的转变, 且正磁阻表现出明显的各向异性, 而负磁阻则趋于各向同性。我们对不同方向的磁阻进行了测量 (如图 4.6 (a-c) 所示)。测量结果显示: 当磁场垂直于面


 图 4.5: 不同磁场下R-T曲线与上临界场 H_{c2}

内时，在50K以下表现出明显的正磁阻效应，而在50K以上则出现负磁阻（如图4.6 (d)所示）。正磁阻与磁场平方成正比，而负磁阻则表现出线性行为。将磁场为7T不同方向测量的横向电阻率的数据取出，可以看出，在50K以下表现出明显的各向异性，且 $\Delta\rho_{xx}(B \perp ab) > \Delta\rho_{xx}(B \perp I) > \Delta\rho_{xx}(B \parallel I)$ ，而在50K以上则趋于各向同性（如图4.6 (e)所示）。

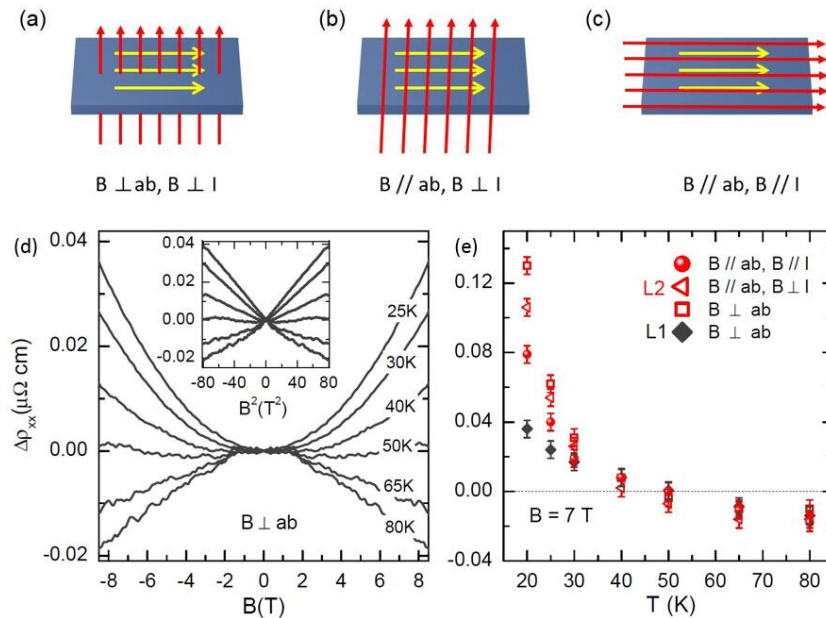


图 4.6: 磁阻测量示意图与磁阻测量结果。(a) 磁场垂直于ab面；(b) 磁场平行于ab面垂直于电流；(c) 磁场平行于ab面平行于电流；(d) 磁场垂直于ab面磁阻；(e) $B=7\text{T}$ 时，不同方向磁阻。

4.3.3 转角磁阻

转角磁阻测量能够直接反映出样品面内磁阻的各向异性。测量结果显示，样品正常态磁电阻表现二重对称性，并且随着温度的升高，磁阻的振幅逐渐减弱，并在50K时会发生突变，在100K时消失（如图4.7所示）。

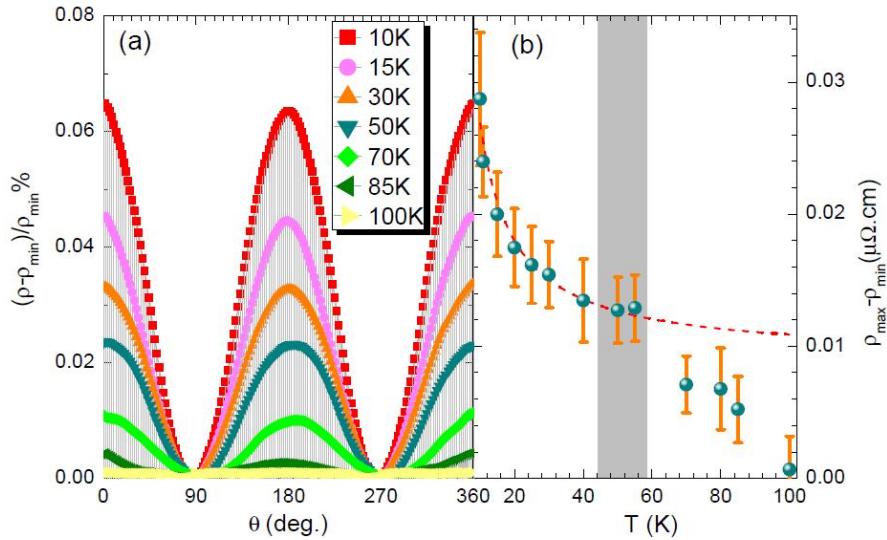


图 4.7: 转角磁阻测量结果。(a) 不同温度下磁阻随角度的变化；(b) 二重性强度随温度的变化。

4.3.4 点接触隧道谱

我们测量了一系列温度和磁场下的隧道谱，低温下可以看到明显的超导相干峰，并且正常态背景与超导态高偏压数据重合很好，可以证明实验结果真实可靠。部分实验结果如图4.8所示。

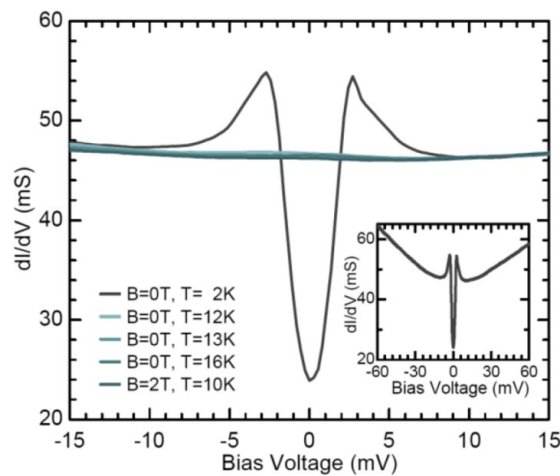


图 4.8: LiTi_2O_4 薄膜微分电导与偏压的关系。（正常态的样品电阻 R_S 已被扣除）。插图为 $T=2\text{K}$ 时高偏压范围内的微分电导曲线。

我们分别用BTK理论和双通道模型拟合了我们的实验结果。其中BTK理论在第二章中已详细介绍，这里不再重复。而双通道理论是在BTK理论在基础上，考虑磁场引入后隧穿电导的两部分贡献，即磁通芯子的正常态和其它部分的超导态^[167]。磁场导致磁通增多，使得正常态电导贡献增大。这里并不考虑磁场对超导态的影响。双通道模型微分电导的表达式为：

$$G = h^\alpha G_N + (1 - h^\alpha) G_S \quad (4.8)$$

其中， $h = H/H_{c2}$ 归一化之后，有：

$$\frac{G}{G_N} = h^\alpha + (1 - h^\alpha) \frac{G_S}{G_N} \quad (4.9)$$

由此，在拟合过程中多出一项拟合参数 α ，它能体现出磁场对正常态的影响程度。

i. 零场下拟合结果

无磁场温度在2~10.5K LiTi₂O₄薄膜隧道谱拟合结果如图4.9 (a)所示。

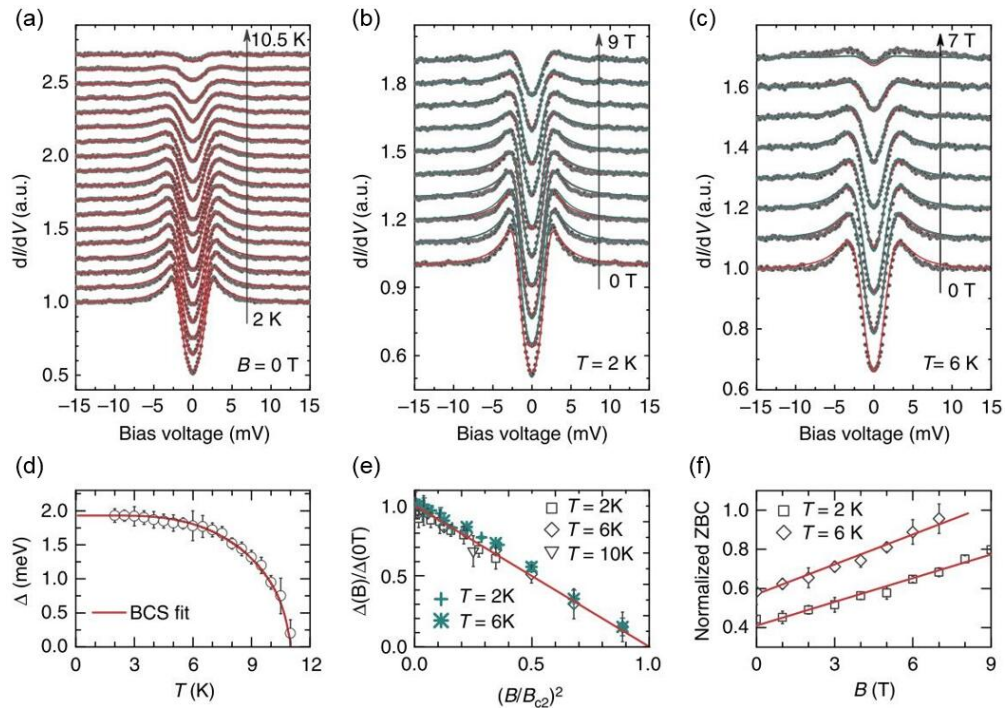


图 4.9: LiTi₂O₄薄膜隧道谱拟合结果。(a) 零场变温隧道谱与拟合结果，黑点表示实验数据，红色实线表示拟合曲线；(b) $T=2\text{K}$, $B=0\sim 9\text{T}$ 归一化数据（黑点），BTK 理论拟合（红色实线），双通道模型拟合（墨绿色实线）；(c) $T=6\text{K}$, $B=0\sim 7\text{T}$ 归一化数据（黑点），BTK理论拟合（红色实线），双通道模型拟合（墨绿色实线）；(d) LiTi₂O₄超导能隙随着温度的变化；(e) 超导能隙与磁场的关系。黑色空心方块、四边形、倒三角为BTK理论拟合结果；墨绿色十字、星号为双通道模型拟合结果；(f) 零偏电导随磁场的变化。黑色空心方块和四边形是实验数据。红色实线为线性拟合结果。

从图中可以看出实验和理论基本一致，拟合的很好。根据拟合的结果，确定 LiTi_2O_4 超导能隙随着温度的变化如图4.9 (d)所示，图中用BCS理论进行了拟合。可以看出， LiTi_2O_4 能隙符合BCS超导体的特性，其 $2\Delta_0/k_B T_c \approx 4$ ，属于中等耦合强度超导体。与此前Andreev反射测量结果一致^[44]。拟合参数 Γ 和 Z 基本不随温度的改变而改变（如图4.10 (a,b)所示），说明结区无明显热效应、杂质散射等。

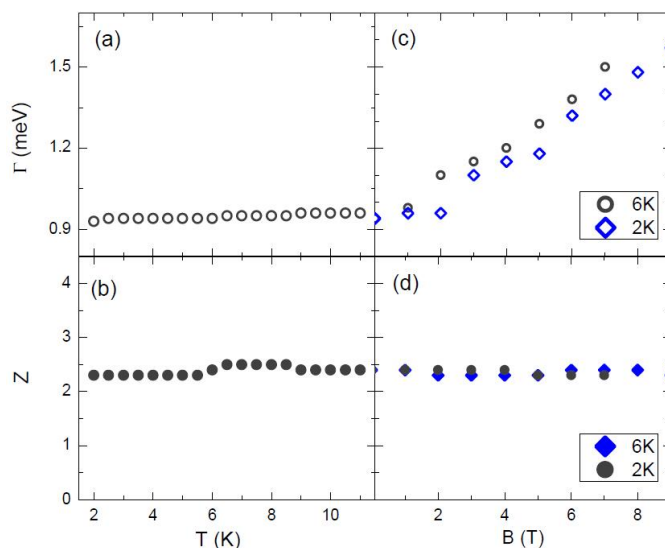


图 4.10: 拟合参数 Γ 和 Z 随温度和磁场的变化

ii. 磁场下拟合结果

磁场下隧道谱数据分别用BTK理论和双通道模型进行了拟合，拟合结果如图4.9 (b,c)所示，两个模型都给出了比较好的拟合结果。其中，双通道模型中取了 $\alpha=2$ 。两个模型均给出了超导能隙与磁场平方的线性依赖关系如图4.9 (e)。由于双通道模型中磁场只对正常态起作用，因此得到的线性依赖关系不具有可讨论性。我们将在下一节重点讨论BTK理论拟合得到的磁场与超导能隙的关系。另外，我们根据拟合得到的参数计算了零偏电导（ZBC）。利用式2.39，取 $Z \rightarrow \infty$ ，将其它参数带入计算零偏电导如图4.9 (f)所示。零偏电导随磁场的变化通常反映了磁场导致的磁通密度增大的趋势。通常情况下，s波超导体零偏电导表现出与磁场的线性依赖关系，而对于像 MgB_2 这样的双带超导体^[135]和d波对称的超导体^[168]则表现出非线性的行为。因此偏离线性的ZBC通常反映出非常规的对称性或能隙。拟合参数 Γ 和 Z 随温度变化如图4.10 (c,d)所示。磁场下BTK理论得到的拟合参数 Γ 随磁场增加而增加，在一定程度上反映了磁场导致的非弹性散射增强。值得注意的是，利用双通道模型得到的拟合参数 Γ 不随磁场变化，可以理解为磁场作用使磁通密度增大，与ZBC分析结果一致。

4.4 分析与讨论

4.4.1 LiTi_2O_4 薄膜相关物理参量的计算

i. 计算平均自由程

从横向电阻率出发，利用单带模型，可以计算Hall系数 R_H :

$$\rho_{xy} = R_H B \quad (4.10)$$

再利用 $R_H = \frac{1}{ne}$ ，可以得到载流子浓度。然后利用球型费米面近似:

$$k_F = (3n\pi^2)^{1/3} \quad (4.11)$$

可以得到费米波矢 k_F ，再利用Drude模型:

$$\rho_0 = \frac{\hbar k_F}{ne^2 l} \quad (4.12)$$

得到载流子平均自由程 l 。

ii. 计算费米面附近态密度

从上临界场 H_{c2} 出发，根据G-L理论:

$$\xi_{GL} = \left(\frac{\Phi_0}{2\pi} \right)^{1/2} \quad (4.13)$$

可以得到GL相干长度 ξ_{GL} ，再根据WHH理论在dirty limit，有:

$$\xi_{GL} = \frac{0.855 \times (\xi_{BCS} l)^{1/2}}{\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}} \quad (4.14)$$

可以得到BCS相干长度 ξ_{BCS} ，再根据BCS理论:

$$\xi_{BCS} = \hbar v_F / \pi \Delta \quad (4.15)$$

可以得到费米速度 v_F ，再利用 $v_F = \hbar k_F / m^*$ ，得到有效质量，最后利用:

$$N(E_F) = \frac{V m^* k_F}{\pi^2 \hbar^2} \quad (4.16)$$

可以得到费米面附近的态密度。

iii. 相关物理量计算结果

将计算结果和之前结果进行比较，如表4.1所示。此前大部分数据是从磁化和低温比热测量多晶样品得到。而我们的数据从薄膜的输运测量得到，可以看出大部分数据和之前的结果都比较一致，另一方面，电输运结合隧道谱测量还能给出之前无法得到的物理量。

表4.1 LiTi₂O₄薄膜相关物理量计算结果及与之前研究结果的比较

*	T _c (K)	Δ(meV)	ξ _{BCS} (nm)	ξ _{GL} (nm)	n(cm ⁻³)	m [*] /m ₀	l(nm)	v _F (m/s)	N(E _F)
Present	11	1.93	14.9	4.47	3 × 10 ²²	8.11	1.84	1.37 × 10 ⁵	0.96
Previous	11.5	1.9 ^[44]	-	4.1-4.6 ^[167]	1.35 × 10 ²² ^[39]	9.4 ^[39]	3.2 ^[46]	-	0.97 ^[39]

4.4.2 $\Delta \sim -B^2$ 理论模型

对于传统超导体而言，理论预言超导能隙和磁场的关系为： $\Delta^2 \sim -B$ ^[169]。但是，在LiTi₂O₄体系却观察到超导能隙和磁场平方的依赖关系。这其中必然存在着新的物理。我们假设在磁场下，库珀对会发生极化，极化后的库珀对能贡献一定的顺磁性，这样超导体的磁化率可写为：

$$\chi_{super} = \chi_{para} + \chi_{dia} \quad (4.17)$$

其中 χ_{para} 表示库珀对极化后贡献的顺磁性， χ_{dia} 表示超导体本身的抗磁性。

χ_{para} 项是库珀对磁矩的函数，这个磁矩由这个体系所有对称不变量来贡献。对于超导体而言，能隙满足这个体系的对称性，因此包含能隙的项都是这个体系的对称不变量。第一项 $\Delta \cdot \Delta$ ，是常量；第二项为 $\Delta \cdot \mathbf{B}$ ；如果体系中存在对称性破缺的序，则会引入第三个对称不变量为 $\Delta \cdot \mathbf{b}$ 。在临界点， Δ_0 主要由第二项来贡献。我们可以将顺磁项写成自变量 $\Delta \cdot \mathbf{b}$ 和 $\Delta \cdot \mathbf{B}$ 的泛函，即 $\chi_{para}(\Delta \cdot \mathbf{b}, \Delta \cdot \mathbf{B})$ 。在相变点附近做泰勒展开，有：

$$\chi_{para}(\Delta \cdot \mathbf{b}, \Delta \cdot \mathbf{B}) = \chi_{para}(0, 0) + \chi'_{para}(0, 0)(\Delta \cdot \mathbf{b}) + \chi'_{para}(0, 0)(\Delta \cdot \mathbf{B}) + O_h \quad (4.18)$$

模仿G-L二级相变理论，我们可以写出在这种情形下的自由能表达式为：

$$F(\Delta) = \alpha(\Delta \cdot \Delta) + \beta(\Delta \cdot \Delta)^2 + \mathbf{M} \cdot \mathbf{B} \quad (4.19)$$

其中

$$\mathbf{M} = \chi_{super} \mathbf{B} \quad (4.20)$$

联立式4.17，4.18和4.20，代入式4.19得：

$$F(\Delta) = \alpha(\Delta \cdot \Delta) + 2\delta\Delta \cdot \mathbf{b})(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}) + \mu(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B}) + O_h \quad (4.21)$$

对自由能变分极小，我们可以得到关于序参量 $\Delta = (\Delta \cdot \Delta)^{1/2}$ 的等式为：

$$\alpha\Delta + 2\beta\Delta^3 = \pm\delta B^2 \quad (4.22)$$

求解式4.22得：

$$\Delta(B) = \Delta_0 - \delta b B^2 / 2|\alpha| \quad (4.23)$$

其中

$$\Delta(0) = \Delta(B = 0) = (-\alpha/2\beta)^{1/2} \quad (4.24)$$

4.4.3 各向异性正磁阻的起因

在具体讨论正磁阻之前，我们先排除了其他因素的影响。首先是CDW，它是电荷密度在空间周期性分布的一种元激发模式。通常是由电子-声子耦合较强而引起。这种相互作用发生在 $Q=2k_F$ 的声子与电子之间，温度降低，这种模式的声子频率逐渐降低，但由于声子是玻色子，在低温下会发生宏观占据的现象。

这种宏观占据由晶格的周期性畸变所显现出来，同时产生CDW。我们通过测量变温XRD可以知道晶格常数随温度是否发生改变从而可以知道是否有CDW存在。我们测试了 LiTi_2O_4 样品的变温XRD，发现晶格常数并没有发生明显的改变(如图4.11所示)，因此我们可以排除CDW的影响。至于CDW的存在对磁阻到底会有什么影响还有待进一步的研究。

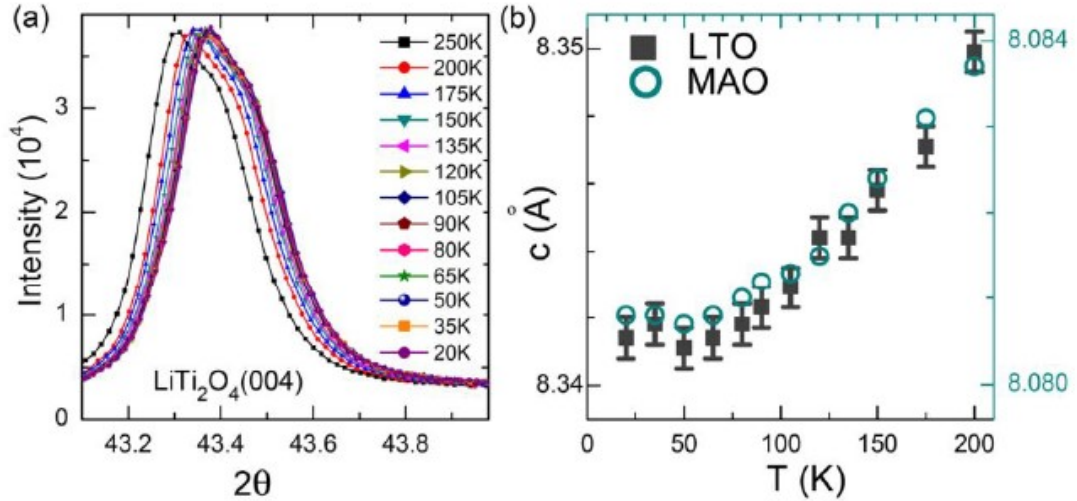


图 4.11: 变温XRD测量结果。(a) 衍射峰位置随温度变化；(b) 晶格常数与温度的关系。

其次，我们排除了晶粒边界散射的影响。根据输运测量可以得到载流子的平均自由程大概为 1.84nm ，约为两个原胞的大小，而晶粒要远大于这个尺度。输运性质与载流子自由程密切相关，它直接反映了载流子散射发生的空间尺度。对于这样短的自由程，晶粒边界散射不太可能是对输运性质起关键影响的散射。

排除以上两个因素之后我们来具体分析 LiTi_2O_4 在 50K 以下表现出正磁阻的起因。对磁场产生响应是系统的磁矩，磁矩的表现形式通常有：轨道磁矩、自旋磁矩、自旋轨道耦合产生的总磁矩。结合能带计算结果^[40]，我们知道Ti原子的 t_{2g} 轨道对 LiTi_2O_4 体系产生了重要的影响。为此，我们首先来讨论一下d轨道的相关性质。d轨道是一个5重简并的轨道，在八面体晶体场中会发生劈裂(如图4.12所示)。

对于 LiTi_2O_4 体系而言，能带计算^[40]和NMR实验^[47]都已经验证由于氧位产生的晶体场导致Ti原子d轨道劈裂为 e_g 和 t_{2g} 。费米面位于 t_{2g} 轨道上。 t_{2g} 具有三重简并，考虑自旋自由度则具有六个等能的占据态。由 LiTi_2O_4 的化学式可知，一个Ti位只允许一个电子填充，或者不填充，这就导致了Ti原子在 LiTi_2O_4 体系中以+3价或+4价形式存在。根据Hont定则，电子填充遵循如下规则：(1) 首先保证S最大；(2) S相等时保持L最大；(3) 填充数量大于半满时， $J = L+S$ ；小于半满时， $J = L-S$ 。根据这个定则，电子总是优先填充在自旋和轨道角动量最大的态。尽管他们能量相等。对于 LiTi_2O_4 而言，Ti原子只有一个电子填充，考

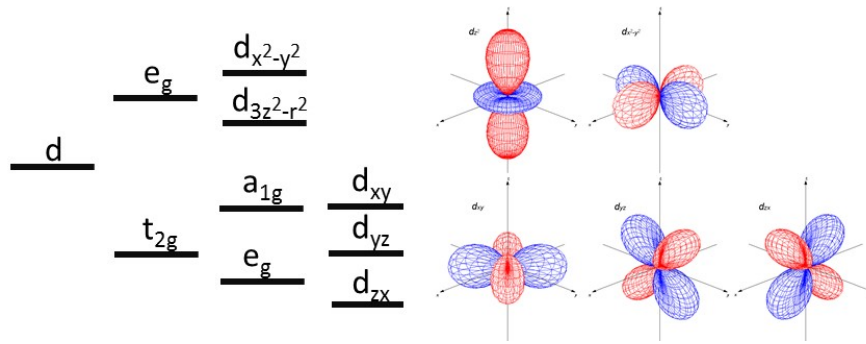


图 4.12: d轨道特征及其在八面体晶体场下劈裂示意图

考虑电子-电子之间的关联，所以比较容易形成轨道有序，更确切的说是轨道相关态。因为此处我们无法确定是否存在长程轨道序。在这里，造成正磁阻可能有两种情况：（1）短程铁磁性轨道序。磁场引起能级进一步劈裂，铁磁性增强，导致参与运输的通道减少，背散射几率增高，电阻增大。（2）长程反铁磁轨道序。增加磁场使一个方向涨落被压制，但另一个方向涨落增强，总的效果有可能增大电阻造成正磁阻^[170]。温度增加，热涨落增大，破坏轨道序，正磁阻效应降低，各向异性程度也随之降低。在这里需要进一步讨论的是，轨道序到底是长程还是短程的。如果是长程序，那正磁阻到负磁阻转变是否应该是不连续的^[170]？此外Ti原子的位子是否会导致轨道反铁磁序呈现螺旋结构？这些问题都有待于进一步研究。无论怎样，在该体系中确实存在一个与轨道自由度相关的自发对称性破缺，正好能够理解解释 $\Delta \sim -B^2$ 理论模型中引入的对称性破缺矢量，从而进一步说明该轨道相关态极有可能与超导态共存。同时，转角磁阻的二重对称性也迎刃而解。

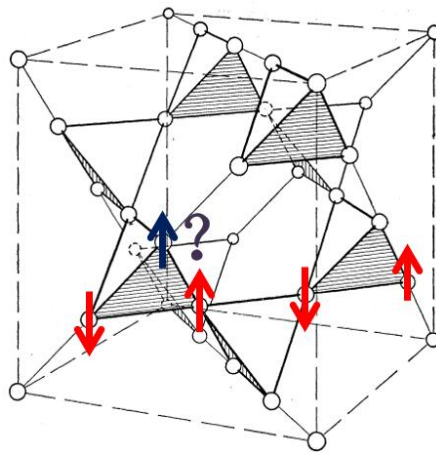


图 4.13: LiTi₂O₄结构中Ti原子分布的位置

4.4.4 各向同性负磁阻的起因

在讨论负磁阻效应之前，我们排除了长程反铁磁序的影响。主要基于以下两个原因：（1）长程反铁磁序导致的正磁阻到负磁阻的转变通常是不连续的跳

变^[170]；(2) LiTi₂O₄的Ti原子交错排列，且包含相等数量的Ti⁺³和Ti⁺⁴，这样的结构存在较强的磁阻挫并不利于形成长程反铁磁序^[38]（如图4.13所示）。

从磁化率测量可以看出，LiTi₂O₄在100K以上表现为顺磁性，在100K以下偏离Curie-Weiss行为（如图4.14所示）。根据Curie-Weiss定律：

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (4.25)$$

其中 T_c 为磁性转变温度，当 $T_c > 0$ 时，体系为铁磁或顺磁，当 $T_c < 0$ 时，体系为反铁磁。

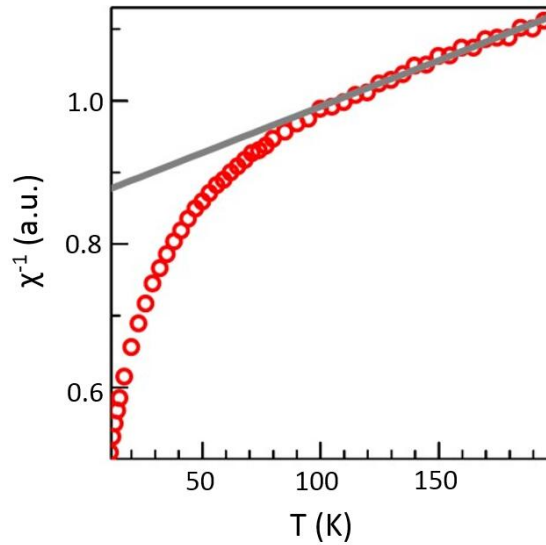


图 4.14: LiTi₂O₄磁化率倒数随温度的关系。红色的圆圈为实验数据，灰色的实线为线性拟合结果

根据LiTi₂O₄磁化率倒数线性拟合的结果，在降温的过程中，LiTi₂O₄趋于反铁磁排列。因此随着温度的降低，可能会出现局域的反铁磁构型的自旋涨落。也就是自旋并不是严格的按照反铁磁序排列，而是在它的格点上出现涨落，这种涨落会增加载流子的散射截面，从而导致电阻增加。局域的涨落不同于长程序，在磁场作用下很容易被压制，从而使散射减弱，电阻降低，出现负磁阻。如图4.15所示，黄色区域代表涨落中心，加磁场压制涨落，该区域减小，散射几率降低，电阻减小。

另外，也不排除自旋轨道耦合效应导致负磁阻。自旋轨道耦合意味着自旋和轨道的自由度降低，从另一方面讲则对应着态密度的降低，由此发生散射的几率增大。因此，这里自旋轨道耦合的作用同样是增大散射截面，形成局域的散射中心，增大电阻。增加磁场，导致自旋轨道退耦合，从而减小散射截面，减小电阻，出现负磁阻效应。

4.5 本章小结

我们用脉冲激光沉积方法在MgAl₂O₄基片上外延生长了高质量的LiTi₂O₄单晶薄膜。然后利用薄膜样品开展了详细的电磁输运和隧道谱的研究。在正常

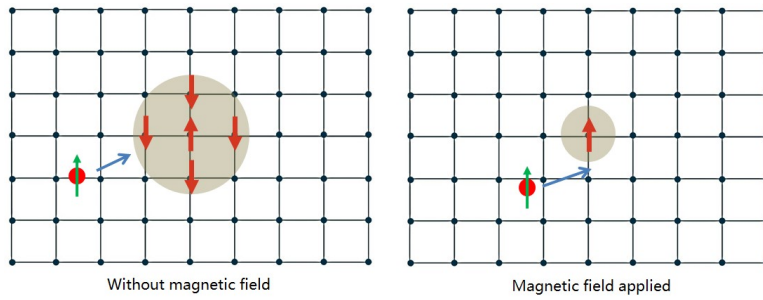


图 4.15: 自旋涨落示意图

态，磁阻测量显示，在50K以上，表现出接近各向同性的负磁阻，而在50K以下，则表现出明显的各向异性正磁阻。角度依赖的面内磁阻表现出明显的二重性，且二重性的强度在50K左右存在一个跳变。我们用传统的点接触方法测量了LiTi₂O₄薄膜不同温度和磁场下的隧道谱。然后用BTK理论进行了拟合。拟合得到的能隙与温度关系比较符合BCS理论， $2\Delta_0/k_B T_c \approx 4$ ，属于中等强度耦合的超导体。此外我们还发现了能隙随磁场平方线性递减。

根据以上的研究，我们可以得到这样一幅相图（如图4.16所示）。在11.5K以下为BCS超导态，升高温度，轨道序开始起到主导作用，在50K以上，自旋涨落开始显现出来，在100K时涨落完全消失。在超导态观察到的隙随磁场平方依赖关系起源于轨道相关态引起的对称性破缺，使正常态和超导态的异常行为得到统一解释，同时也暗示着轨道态与超导共存的可能性。关于轨道态与超导态的相互作用机制值得进一步研究。

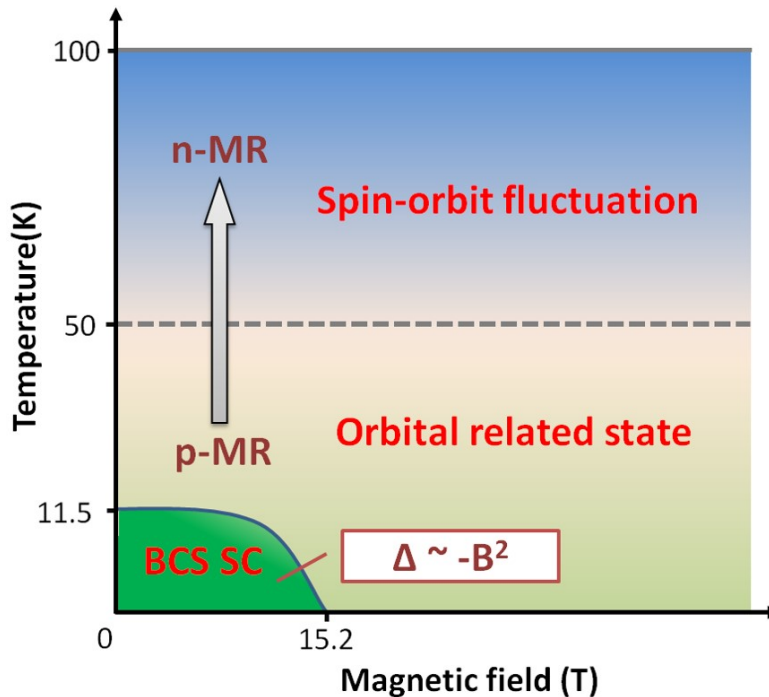


图 4.16: LiTi₂O₄电子态相图

第五章 尖晶石氧化物超导体LiTi₂O₄各向异性电声耦合研究

BCS理论完美解释了传统超导体超导电性来源于电声耦合，在Pb, Nb₃Sn等强电声耦合材料隧道谱测量中直接观测到的声子模给出了更加有力的证据^[171,172]。因此，隧道谱中观测到的玻色模被作为超导配对的基因在铜氧化物和铁基超导中得到广泛研究。大多数实验支持LiTi₂O₄超导为电声子机制，然而在之前[001]取向的薄膜样品隧道谱测量中并没有观测到声子模。实际上，大多数体系玻色模信号很弱，很难被观测到。令人感到新奇的是，我们在[110]和[111]取向的样品上却清晰地观测到了玻色模，其被证实是声子模。本章就LiTi₂O₄中观测到的各向异性电声耦合展开了详细的讨论。

5.1 研究背景

作为目前为止唯一发现的尖晶石氧化物超导体，LiTi₂O₄引起了人们的广泛关注。比热^[46]、隧道谱^[44,160]、第一性原理计算^[40]都支持它是一个中等强度电声耦合的BCS超导体。然而，在正常态，LiTi₂O₄却表现出及其复杂的行为。增强的耦合常数表明该体系存在不可忽视的d-d电子关联^[39,46,47,163]。阻挫的Ti的子晶格表明该体系不存在磁的长程序^[38]，正负磁阻的转变又揭示出该体系在50K以上存在复杂的自旋轨道涨落，而在50K以下存在轨道相关态^[160]。那么，轨道相关态起因如何，对该体系超导态和正常态性质又会产生怎样的影响？与层状的铜氧化物和铁基超导体不同，LiTi₂O₄为立方结构。为进一步研究该体系特性，有必要探索其不同取向的费米面拓扑及其可能存在的各向异性电子关联信息。通过在不同衬底上生长不同取向的LiTi₂O₄薄膜为我们探索其不同取向的电子态信息提供了可能。

5.2 实验测量

5.2.1 样品制备

我们在[001]、[110]、[111]取向的MgAl₂O₄衬底上利用脉冲激光沉积方法生长了[001]、[110]、[111]取向的LiTi₂O₄薄膜。生长条件见第四章。XRD $\theta - 2\theta$ 测量显示在三种不同取向薄膜样品中分别可以观测到(001)、(220)、(111)衍射峰，表明样品取向良好。电阻测量显示样品超导转变温度均在11K附近，转变宽度约为0.5K，表明样品超导相较纯，无明显杂质散射。

5.2.2 样品测量

我们利用高精度点接触测量杆测量了不同取向LiTi₂O₄薄膜的隧道谱。测量杆装入PPMS杜瓦中，以获得低至2K的温度和高至16T的磁场。样品台在x、z方向移动范围分别为3mm和2.5mm，低温下移动精度优于0.1 μ m，能够实现原位

多次测量。针尖材料为Pt-Ir合金，利用专用钳子剪取制备。测量过程中，结电阻约为50-60Ω，以保证隧道结在弹道隧穿区域。

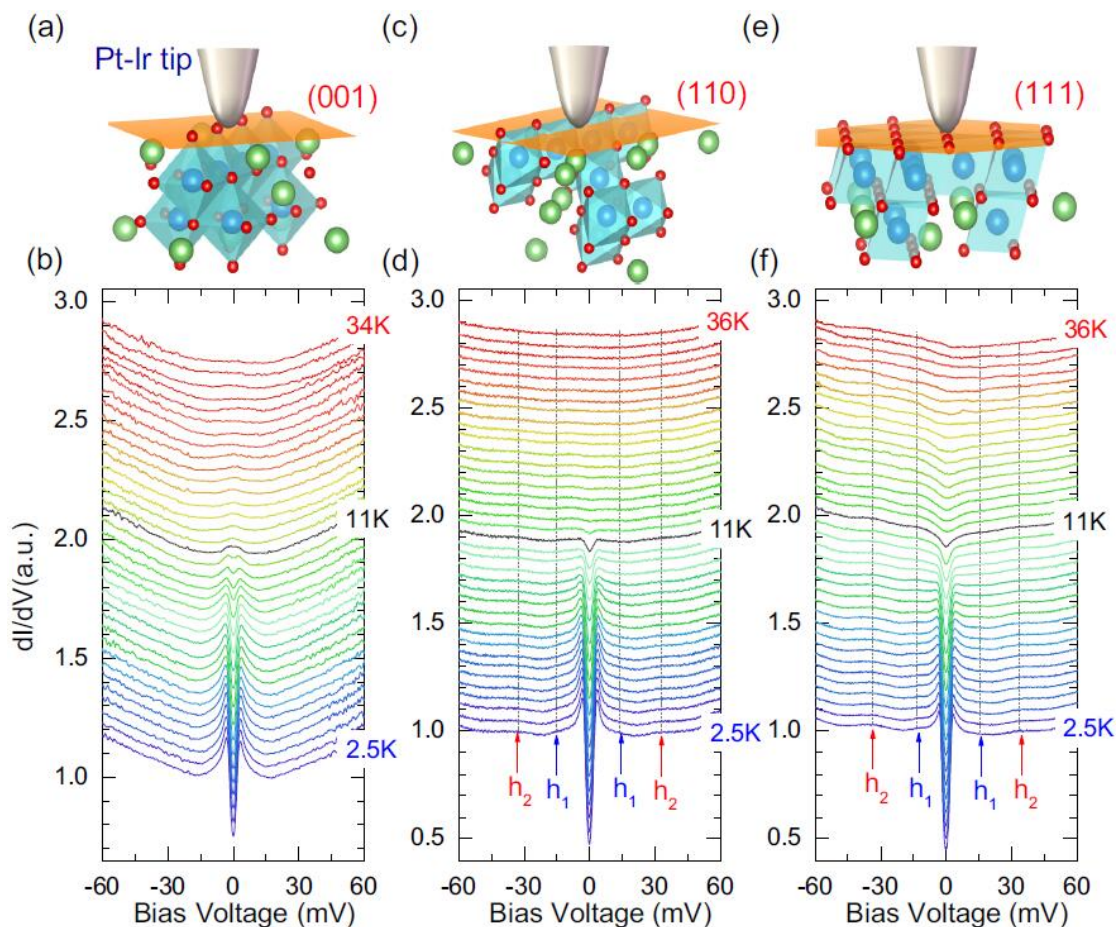


图 5.1: 不同取向 LiTi_2O_4 薄膜温度依赖的隧道谱。(a), (c)和(e) (001), (110), (111)晶面示意图。红色小球表示O, 绿色小球表示Li, 蓝色小球表示Ti; (b), (d)和(f) [001]、[110]、[111]取向的 LiTi_2O_4 薄膜温度依赖的微分电导谱。红色和蓝色箭头标出了玻色模所在位置。 $T \in [2.5\text{K}, 10\text{K}]$ 测量温度间隔为0.5K, $T \in [10\text{K}, 12\text{K}]$ 测量温度间隔为0.25K, $T \in [12\text{K}, 14\text{K}]$ 测量温度间隔为1K, $T \in [14\text{K}, 34\text{K}]$ 测量温度间隔为2K。

5.3 实验结果

5.3.1 变温隧道谱

我们测量了[001]、[110]、[111]取向的 LiTi_2O_4 薄膜的点接触隧道谱，发现[001]取向的样品与之前文章中报道的结果基本一致。在偏压为2meV附近可以观察到明显的超导相干峰，并在 T_c 附近消失（如图5.1）。然而[110]和[111]取向的结果却截然不同。就高偏压背景而言，相对[001]取向较为平缓。最大的不同在于[110]和[111]取向隧道谱上存在若干鼓包结构，其中比较容易辨别的有

两个，出现在 $\pm 15\text{mV}$ (h_1) 和 $\pm 35\text{mV}$ (h_2)，正负偏压基本对称出现（如图5.1(d),(f)所示）。并且这些鼓包随着温度的升高几乎看不到明显移动，在 T_c 以上仍然清晰可见，直到28K左右才开始逐渐消失。除此之外，[111]取向样品的隧道谱鼓包信号更强，并且存在明显的背景不对称性。这种鼓包结构在隧道谱上通常被称为玻色模，是样品中某种特征玻色子和电子相互作用后引起的微分电导的变化。

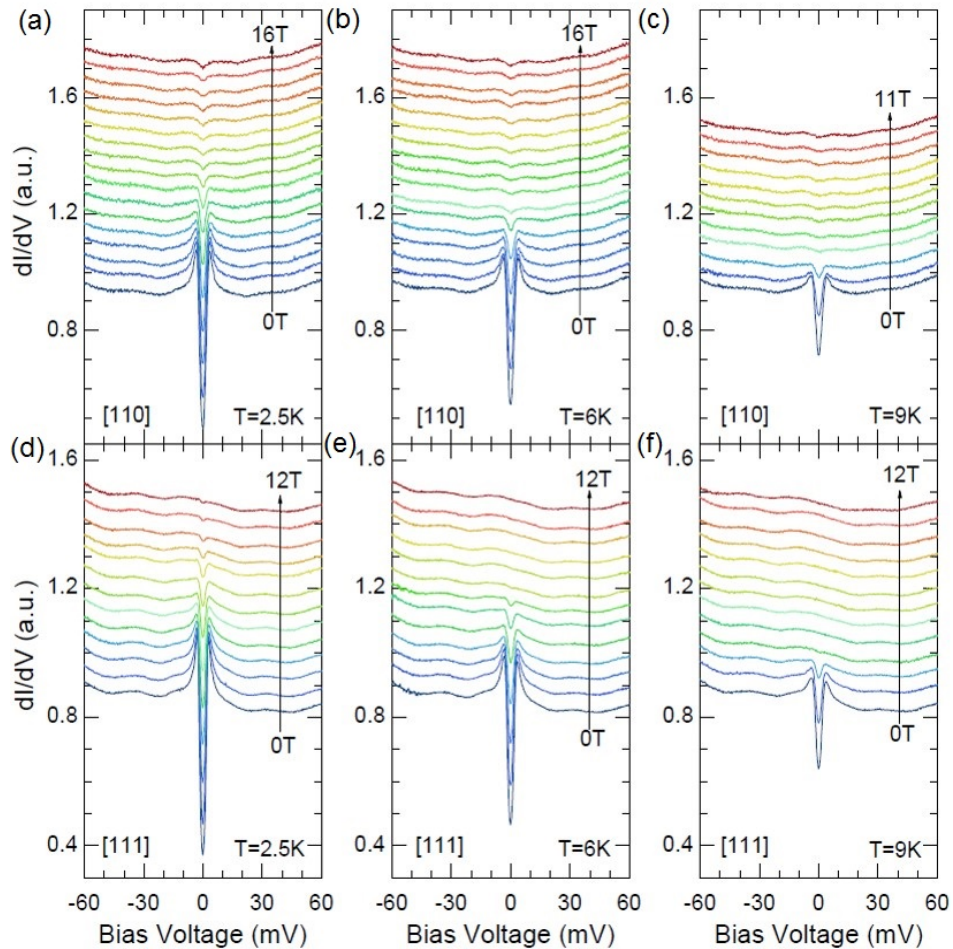


图 5.2: 不同取向 LiTi_2O_4 薄膜磁场依赖的隧道谱。(a-c) [110]取向样品在温度为2.5K, 6K, 9K时的变场隧道谱, 磁场最高加到16T; (d-f) [111]取向样品在温度为2.5K, 6K, 9K时的变场隧道谱。

5.3.2 变场隧道谱

为了更进一步弄清玻色模的起因，我们研究了不同样品变场的隧道谱，如图5.2所示。随着磁场的增加，超导相干峰被逐渐压制，2.5K温度下，当 $H \sim 10\text{T}$ 时，两个取向样品的超导相干峰几乎完全消失，说明该样品的上临界场约为10T，这比输运测量得到的上临界场略低。这可能是由于长程相干被磁场破坏后就很难观测到超导相干峰，但这时还处于混合态，输运上还会有磁通信号的相应，所以输运定义的上临界场会略高。另外，相比于[111]取向，[110]取

向样品在磁场压制超导态之后始终存在一个零偏压dip，似乎超导信号并没有完全消失，关于这个dip的起因目前尚不清楚。

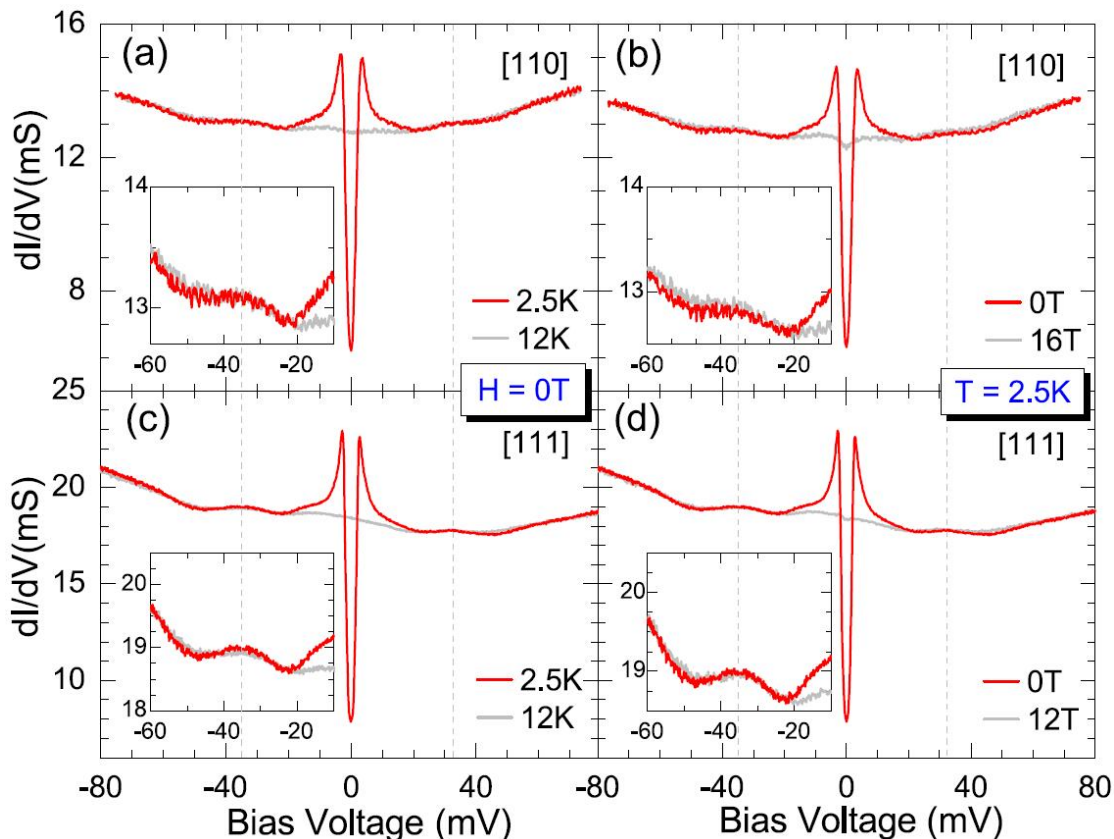


图 5.3: 不同取向LiTi₂O₄薄膜隧道谱正常态和超导态对比。(a,b) [110]取向样品温度、磁场压制超导态后得到正常态的谱与超导态谱的对比；(c, d)[111]取向样品温度、磁场压制超导态后得到正常态的谱与超导态谱的对比。

除此之外，我们发现玻色模对磁场极其不敏感，磁场高至16T时，玻色模依然清晰可见（如图5.2 (a)所示）。随着磁场的增加，玻色模的振幅和能量位置均没有明显变化。为了更清晰地对比超导态和正常态的谱，我们将[110]取向和[111]取向的在2.5K0T, 12K0T, 2.5K12(16)T的谱取出进行对比（如图5.3所示）。可以看出，除了低偏压区域由于超导相干峰存在导致的正常态和超导态区别外，其余部分谱线几乎可以完全重合。进一步，我们放大玻色模区域谱线进行对比（如图5.3插图所示），我们发现正常态和超导态的玻色模结构可以很好的重合。

5.3.3 BTK拟合

为了获得超导能隙随温度和磁场的依赖关系，我们用BTK理论对实验数据进行了拟合，拟合结果如图5.4所示，可以看出实验数据与拟合数据贴合很好。具体的数据处理方法和拟合方法在第二章中已经详述，这里不再重复。拟合参数 Z 和 Γ 基本保持不变，说明测试过程中点接触结比较稳定，进一步证明

实验结果的可靠性。参数 $Z \sim 2.1 - 2.3$ ，说明点接触结在隧道极限范围内。由温度依赖的隧道谱拟合得到能隙随温度的变化关系如图5.4 (e)所示。三个取向样品的能隙随温度依赖曲线均可以很好的用BCS理论拟合，且 $2\Delta_0/k_B T_c \approx 4$ ，与之前[001]取向结果基本一致。[110]取向和[111]取向能隙随磁场的变化关系也满足 $\Delta(H) \sim -H^2$ ，说明之前在[001]取向样品中发现的轨道相关态在[110]取向和[111]取向同样存在^[160]。

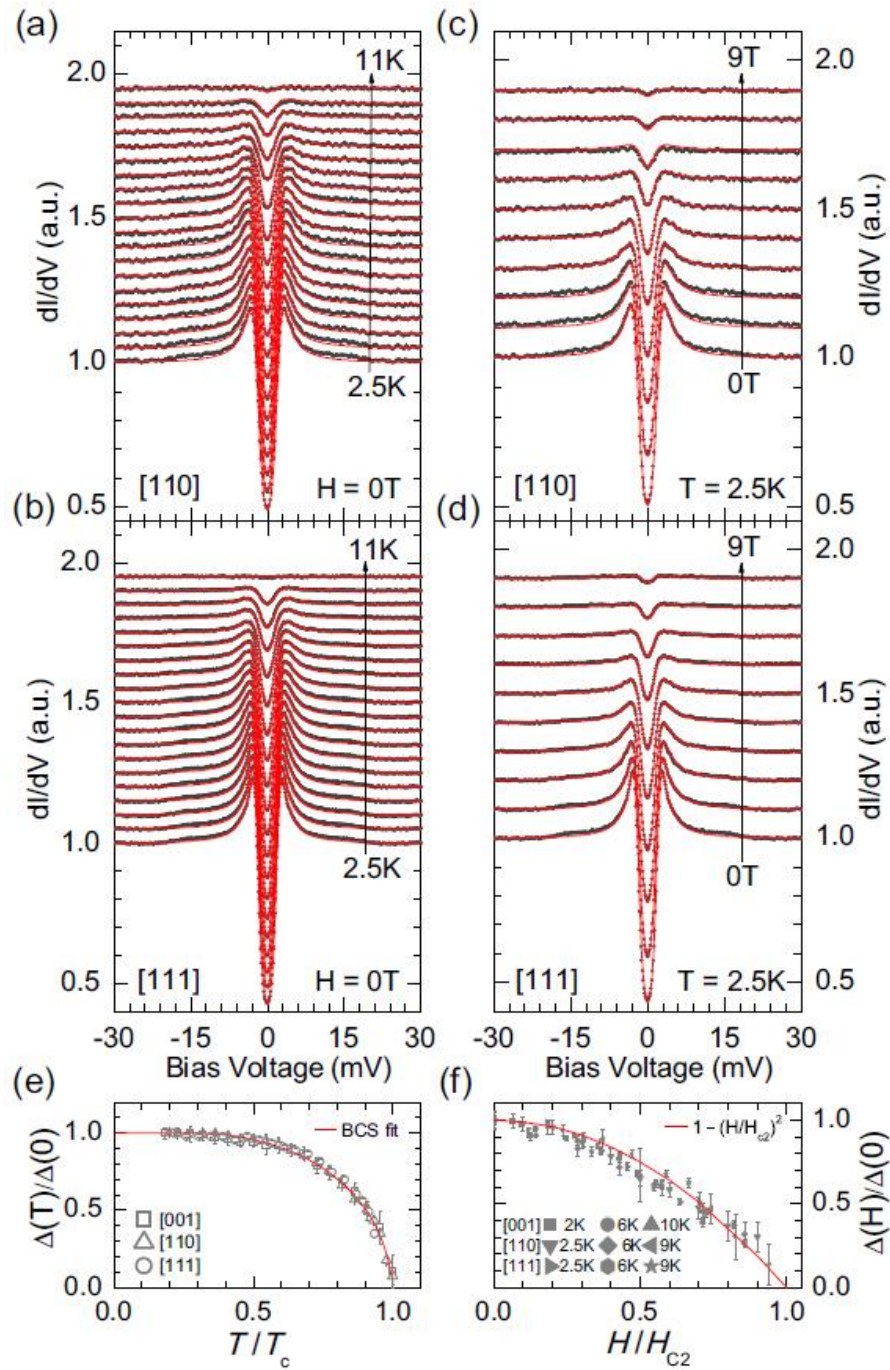


图 5.4: 不同取向 LiTi_2O_4 薄膜隧道谱BTK拟合结果。(a,b) [110]和[111]取向变温隧道谱拟合结果；(c, d)[110]和[111]取向变场隧道谱拟合结果；(e) 能隙随温度的依赖关系；(f) 能隙随磁场的依赖关系

5.4 分析与讨论

5.4.1 玻色模起因

隧道谱实验中观察到玻色模的起因很多, 比如声子^[171,172], 自旋共振^[12,13,15]等。通常情况下, 为了进一步提取玻色模的信息, 需要对谱线求导, 得到二阶谱, 即 d^2I/dV^2 。[111]取向的 d^2I/dV^2 谱如图5.5所示。

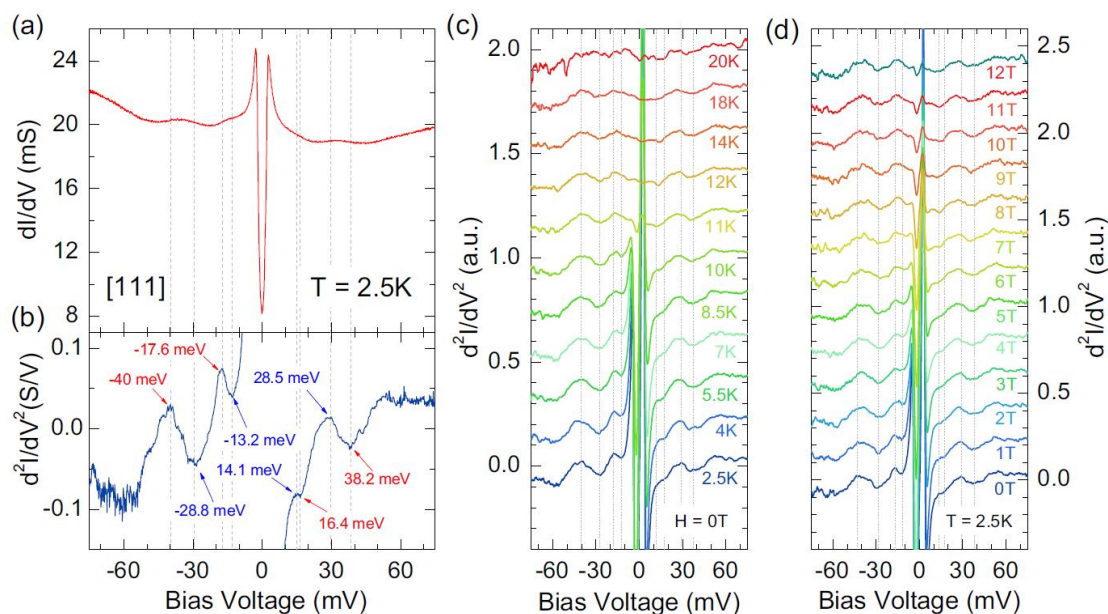


图 5.5: [111] 取向 LiTi_2O_4 薄膜 d^2I/dV^2 谱。(a) [111]取向样品2.5K dI/dV 谱; (b)[111]取向样品2.5K d^2I/dV^2 谱; (c)[111]取向样品变温 d^2I/dV^2 谱; (d)[111]取向样品变场 d^2I/dV^2 谱。

d^2I/dV^2 谱上的峰和谷反应特征玻色子的能量。需要指出的是不同机理对应的玻色模位置不同。对于隧穿过程中非弹性散射引起的玻色模出现在 dI/dV 谱的上升沿^[173,174], 对应于 d^2I/dV^2 谱, 则位于正偏压的峰值($\Omega + \Delta$)和负偏压的谷值($-\Omega - \Delta$), 其中 Ω 为玻色子能量, Δ 为超导能隙。而对于体系电子玻色子耦合引起的自能修正效应, 玻色模出现在 dI/dV 谱的下降沿, 对应于 d^2I/dV^2 谱, 则位于正偏压的谷值($\Omega + \Delta$)和负偏压的峰值($-\Omega - \Delta$)^[175,176]。目前为止, 我们暂时还不知道在 LiTi_2O_4 体系中观察到的玻色模到底来源于什么机制。因此, 我们取出 d^2I/dV^2 谱上所有峰和谷的位置以便于分析。如图5.5 (b)所示, 在[111]取向样品上可以看到在负偏压存在两个峰分别位于 $-17.6 \pm 1 \text{ meV}$ 和 $-40 \pm 1 \text{ meV}$, 两个谷分别位于 $-13.2 \pm 1 \text{ meV}$ 和 $-28.8 \pm 1 \text{ meV}$ 。其在正偏压对应的谷位于 $16.4 \pm 1 \text{ meV}$ 和 $38.2 \pm 1 \text{ meV}$, 峰位于 $14.1 \pm 1 \text{ meV}$ 和 $28.5 \pm 1 \text{ meV}$ 。[110]取向的样品对应的峰和谷几乎在相同的位置。这些峰和谷在28K温度和16T磁场下依然能够清晰可见(如图5.5 (c,d)所示), 且所在位置在仪器分辨率范围内看不出明显移动。

在非传统超导中，隧道谱测量经常可以观测到玻色模，多数被认为是自旋共振模，比如在Pr_{0.88}LaCe_{0.12}CuO₄^[12]，Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ}^[177]，Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂^[178]，LiFeAs^[14]和Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂^[13]体系中均有类似的报道。由自旋共振引起的玻色模通常在T_c附近消失。此外，这些模式通常满足 $\Omega/2\Delta < 1$ ^[179,180]。因为玻色模的能量太高会引起拆对效应，破坏超导。然而，在LiTi₂O₄体系中观察到的玻色模在T_c处依然清晰可见。此外，即使我们选取最小的玻色模能量计算出的 $\Omega/2\Delta = 2.8 > 1$ 。显然，这些玻色模并不是来源于自旋共振。

表5.1 LiTi₂O₄声子模式计算结果及与中子测量的比较

Mode	Frequencies(cm ⁻¹)	E(meV)	Neutron results(meV)
A _{1g}	622.4	77.2	
E _g	331.3	41.1	44
T _{2g} (1)	532.1	66.0	
T _{2g} (2)	472.7	58.6	
T _{2g} (3)	422.4	52.4	
T _{1u} (1)	561.8	70.0	
T _{1u} (2)	396.0	49.1	
T _{1u} (3)	376.6	46.7	
T _{1u} (4)	279.7	34.7	34.1
A _{2u} (1)	592.9	73.5	
A _{2u} (2)	497.3	61.7	
E _u (1)	467.5	58.01	
E _u (2)	203.8	25.3	26.4
T _{1g}	385.2	47.8	
T _{2u} (1)	342.4	42.5	
T _{2u} (2)	116.6	14.5	15.4

那么，另一种可能是来源于声子。实际上，我们观察到的这些玻色模的特征能量与LiTi₂O₄多晶样品中子散射看到的部分声子模能量十分接近^[181]。为了进一步验证其是否来源于声子，我们进行了DFT计算。LiTi₂O₄晶胞由两个原胞组成，共14个原子，存在42支声子模，其中，3支声学支模式，39支光学支模式。我们发现4支声子模，即T_{2u}(2)、E_u(2)、T_{1u}(4)、E_g模式的能量低于42meV，见表5.1。其中，T_{2u}(2)和E_u(2)模式来自于Ti原子的振动。T_{1u}(4)模式来自于Ti原子和Li原子的相对振动。E_g模式来源于氧原子的振动。它们之中，T_{2u}(2)、E_u(2)和E_g模式的能量与d²I/dV²谱观察到的峰和谷的位置非常接近。可以判定在LiTi₂O₄观察到的玻色模即为声子模。

进一步，我们需要辨别dI/dV谱上的这些特征是来源于隧穿过程中由于声子辅助的非弹性隧穿还是电子-声子相互作用引起的自能修正（也称虚声子过程）。在此之前，我们简单介绍一下这两种过程的物理机制。声子辅助的非弹性隧穿过程物理图像如图5.6所示。当针尖电子能量高于样品费米面时，电子在隧穿的过程中可以通过放出一个声子从而到达样品能量较低的态，但是必须满足 $eV > \Omega_0$ 时该过程才会出现。因此在隧道谱上观察到的鼓包结构往往出现

在 $\Omega_0 + \Delta$ 的位置。而当针尖电子能量低于样品费米面时电子隧穿过程中也可以放出一个声子到达样品，同样需要满足 $|-eV| > \Omega_0$ 。在低温情形下，声子几乎不存在，所以很难发生吸收声子的过程。

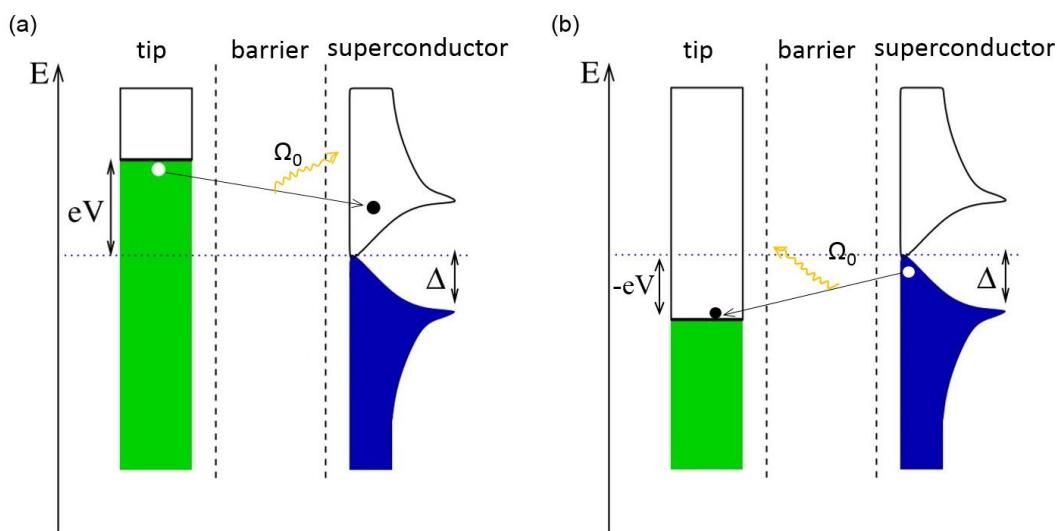


图 5.6: 声子辅助非弹性隧穿物理机制。(a) 针尖电子能量高于样品费米面情形; (b) 针尖电子能量低于样品费米面情形。

对于虚声子过程，物理图像较为复杂。该过程是传统超导体中以声子为媒介引起电子配对的吸引势来源。在电声子耦合较强时，Eliashberg-Nambu理论可以很好的描述由于电子-虚声子相互作用引起的隧道谱上的鼓包特征^[175,176]。在电声子作用很强时，能隙函数不再是定值而具有能量依赖，在电子跟某些声子耦合较强的地方，能隙函数被修正较大。能隙函数满足的方程如下：

$$\left\{ \begin{array}{l} \xi(\omega) = [1 - Z(\omega)]\omega \\ \quad = \int_{\Delta_0}^{\infty} d\omega' \operatorname{Re} \left[\frac{\omega'}{(\omega'^2 - \Delta'^2)^{1/2}} \right] \int d\omega_q \alpha^2(\omega_q) F(\omega_q) [D_q(\omega' + \omega) - D_q(\omega' - \omega)] \\ \varphi(\omega) = \int_{\Delta_0}^{\omega_c} d\omega' \operatorname{Re} \left[\frac{\omega'}{(\omega'^2 - \Delta'^2)^{1/2}} \right] \\ \quad \times \left\{ \int d\omega_q \alpha^2(\omega_q) F(\omega_q) [D_q(\omega' + \omega) - D_q(\omega' - \omega)] - U_c \right\} \end{array} \right. \quad (5.1)$$

其中 $Z(\omega)$ 为正常态自能， $\varphi(\omega)$ 为配对自能， $\alpha^2(\omega_q)F(\omega_q)$ 为声子能量 ω_q 处的有效声子谱函数， U_c 为库伦赅势， Δ_0 为超导能隙， ω_c 为声子截止频率， $D_q(\omega) = 1/(\omega + \omega_q - i\eta^+)$ ， $\Delta(\omega) = \varphi(\omega)/Z(\omega)$ ， $\Delta_0 = \Delta(\Delta_0)$ 。

强耦合情形下，超导态归一化态密度可写为：

$$\frac{N_S(\omega)}{N(0)} = \operatorname{Re} \left\{ \frac{|\omega|}{[\omega^2 - \Delta^2(\omega)]^{1/2}} \right\} \quad (5.2)$$

其中 $N(0)$ 为费米面处态密度。在 $\alpha^2(\omega_q)F(\omega_q)$ 已知的情况下，通过自洽迭代的方法可以数值求解态密度。

实际上，隧道谱上测到的信号是非弹性隧穿过程和虚声子过程共同作用的结果^[26,173,174]，如图5.7所示。

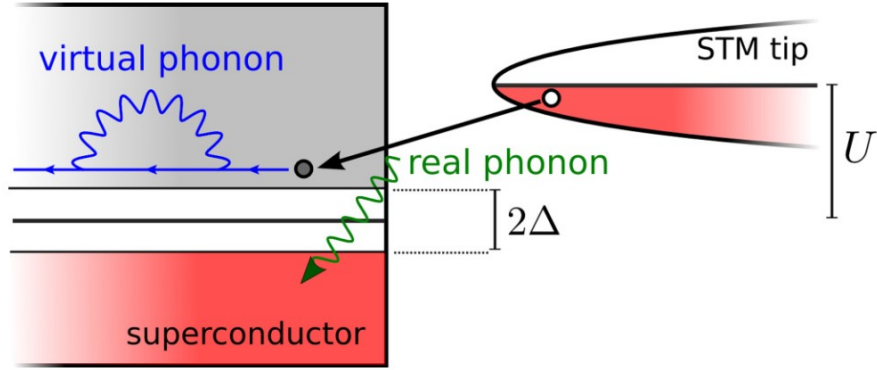


图 5.7: 隧穿过程中实声子和虚声子过程示意图^[173]

可以用以下模型计算考虑这两种过程之后的隧穿电导^[173]。针尖和样品构成和哈密顿量为：

$$H = H_0 + H_t \quad (5.3)$$

其中

$$H_0 = \sum_{p,\sigma} \epsilon_p^T c_{p,\sigma}^\dagger c_{p,\sigma} + \sum_{k,\sigma} \epsilon_k^S c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} + \sum_{q,\mu} \omega_{q,\mu} a_{q,\mu}^\dagger a_{q,\mu} + \frac{1}{\sqrt{V_S}} \sum_{k,k',\sigma,\mu} \alpha_{k-k',\mu} c_{k,\sigma}^\dagger c_{k',\sigma} \phi_{k-k',\mu} \quad (5.4)$$

在这里， $\phi_{q,\mu} = a_{q,\mu} + a_{-q,\mu}^\dagger$

$$H_t = \frac{1}{\sqrt{V_T V_S}} \sum_{k,p,\sigma} T_{k,p} c_{k,\sigma}^\dagger c_{p,\sigma} + H.c. \quad (5.5)$$

$$T_{k,p} = T_{k,p}^e + \frac{1}{V_S} \sum_{q,\mu} T_{k,p,q,\mu}^i \alpha_{q,\mu} \phi_{q,\mu} + O(\phi_{q,\mu}^2) \quad (5.6)$$

其中， $T_{k,p}^e$ 为弹性作用（虚声子过程）隧穿矩阵元， $T_{k,p,q,\mu}^i$ 为非弹性作用隧穿矩阵元。

两个通道对电导的贡献分别可以写为：

$$\sigma^e(U) = \frac{dI^e}{dU} = -e\sigma_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega n'_F(\omega + eU) \tilde{\nu}_S(\omega) \quad (5.7)$$

$$\sigma^i(U) = \sigma_0 \frac{|t^i|^2}{|t^e|^2 \nu_S^0} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \alpha^2 F_{tun}^T(eU + \omega) \tilde{\nu}_S(\omega) n_F(\omega) \quad (5.8)$$

其中

$$\alpha^2 F_{tun}(\omega) \frac{\nu_S^0}{V_S} \sum_{q,\mu} |\alpha_{q,\mu}|^2 \delta(\omega - \omega_{q,\mu}) \quad (5.9)$$

非弹性隧道过程对隧穿电导的贡献约为 $t^i \approx t^e/D$ ，其反比于参与隧穿过程的离壳电子的特征能量尺度。研究发现，Pb中虚声子过程占主导作用，约占总电导的88%^[173]。为了进一步判断在LiTi₂O₄体系中到底是那种物理过程占主导，我们将其和Pb的行为进行对比。首先，利用Eliashberg-Nambu理论进行自洽迭代，可以得到Pb的归一化态密度，如图5.8 (a)所示。第一步迭代取能隙函数为：

$$\Delta(\omega) = \begin{cases} \Delta_0, \omega \leq \omega_D \\ 0, \omega > \omega_D \end{cases} \quad (5.10)$$

其中 ω_D 为德拜频率。其它迭代参数如表5.2所示：

表5.2 Pb归一化态密度计算迭代参数

Δ_0 (meV)	U_c	ω_c (meV)	ω_D (meV)	η^+ (meV)
1.42	0.097	32	32	0.1

通过改变Pb能隙的大小，我们可以获得态密度随能隙的演化。可以看出随能隙减小，态密度曲线上声子模逐渐向低能移动，并且强度逐渐减弱。

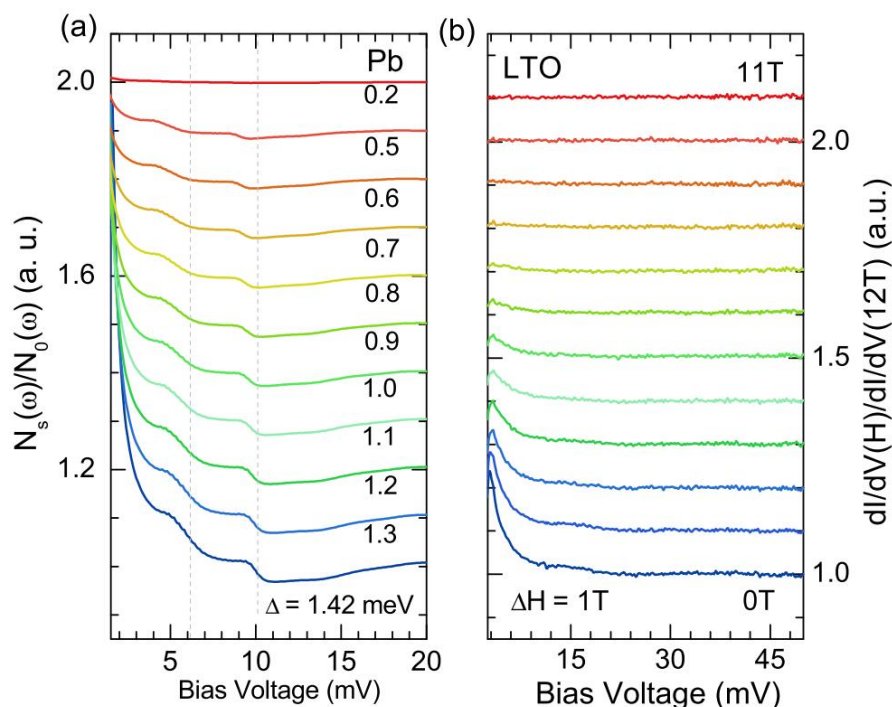


图 5.8: Pb和LiTi₂O₄归一化态密度的比较

在隧道谱实验上，归一化微分电导正比于样品归一化态密度，可以表达为：

$$DOS_{eff} = \frac{(dI/dV)_S}{(dI/dV)_N} \quad (5.11)$$

其中S表示超导态，N表示正常态。我们选择[111]取向2.5K变场的隧道谱，正常态用2.5K12T的数据来归一化，用来模拟能隙减小对归一化态密度的影响，得到

结果如图5.8 (b)所示。可以看出归一化之后几乎看不到声子模的信号，与Pb的行为完全不同。由此我们可以判断LiTi₂O₄体系中声子模来源于非弹性隧穿过程。

那么，为什么在该体系中能够观察到如此强的声子辅助非弹性隧穿效应？考虑到我们在该体系50K以下发现轨道相关态，该体系中可能存在轨道态增强电声耦合，然而目前为止还没有很好的理论。实验上，有研究者报道电荷不均匀性^[182]和自旋关联^[183]都会影响电声耦合。关于LiTi₂O₄体系中轨道态与电声耦合的关系有待进一步研究。

5.4.2 各向异性电声耦合起因

另一个值得关注的问题是为什么在[001]取向样品上观测不到声子模，而在[110]和[111]取向却可以。首先，考虑可能是由于样品与衬底晶格常数的失配引起的。LiTi₂O₄理想晶格常数为8.405Å，MgAl₂O₄衬底晶格常数为8.08Å。不同取向的MgAl₂O₄衬底，其表面晶格基矢不一样，造成的界面应力效果也不一样。可以考虑(001)面晶格常数失配为 $a, b = 0.98a_0$ ，在(111)面基矢夹角 $\alpha = 58^\circ < 60^\circ$ 。然后利用DFT计算晶格失配后的能带，如图5.9 (a,b)所示。

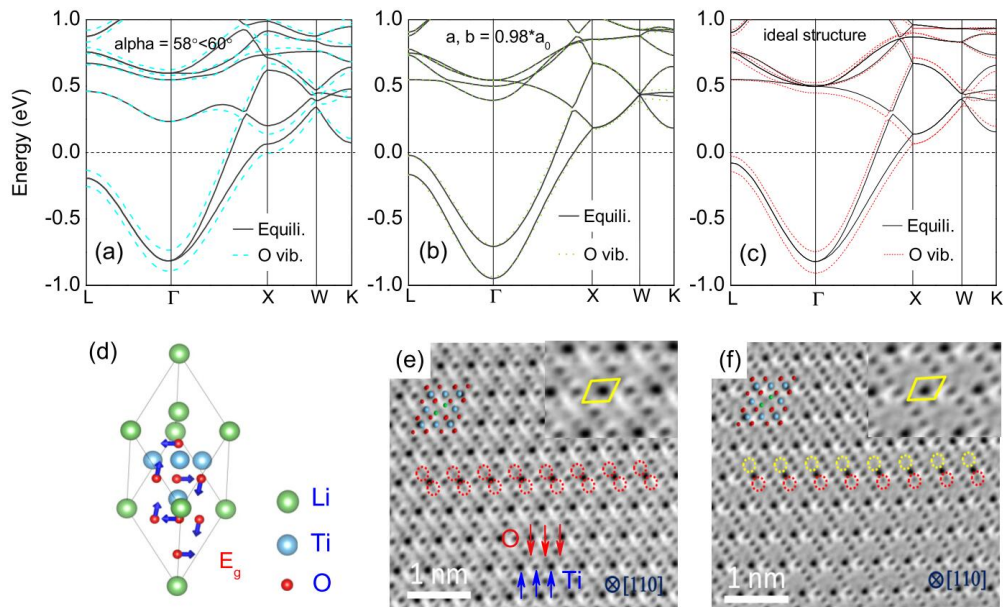


图 5.9: LiTi₂O₄能带计算结果与扫描透射电镜图像。(a)考虑(111)面基矢夹角变化 $\alpha = 58^\circ < 60^\circ$ 后的能带；(b)考虑(001)面晶格常数失配为 $a, b = 0.98a_0$ 后的能带；(c)理想晶格 E_g 模式激活后能带变化；(d) E_g 模式振动花样；(e)LiTi₂O₄理想晶格ABF原子分辨图；(f)LiTi₂O₄缺氧晶格ABF原子分辨图。

在考虑晶格失配后再考虑由于声子激活引起的能带变化可以发现，在[111]取向上O的 E_g 模式激活引起能带显著变化，而在[001]取向上几乎不变。表面上看似很好的解释了各向异性电声耦合的起因。但仔细考虑发现能带计算假设并不符合实验事实。我们利用XRD测量了三个取向薄膜的晶格常数，如表5.3所示。

表5.3 LiTi₂O₄不同取向薄膜样品晶格常数测量结果。晶格常数单位为Å，Software给出的是利用晶体结构计算软件给出的结果，Manual给出的是利用布拉格衍射公式人工计算得到的结果。

Sample	[001]			[110]			[111]		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
Software	9.415	8.466	8.406	8.461	8.397	8.414	8.412	8.373	8.453
Manual	8.414	8.464	8.342	8.469	8.398	8.400	8.414	8.349	8.466

由表5.3可知，LiTi₂O₄晶格结构畸变量不超过0.05Å，而DFT计算考虑了晶格2%的畸变约为0.16Å，远大于测量值。当按实际情况考虑晶格畸变时无法引起能带如此大的变化。此外，通常晶格应力会在若干原胞层内逐渐释放直至消失，而我们测量用的样品膜厚约为200nm，可以忽略晶格应力对样品的影响。

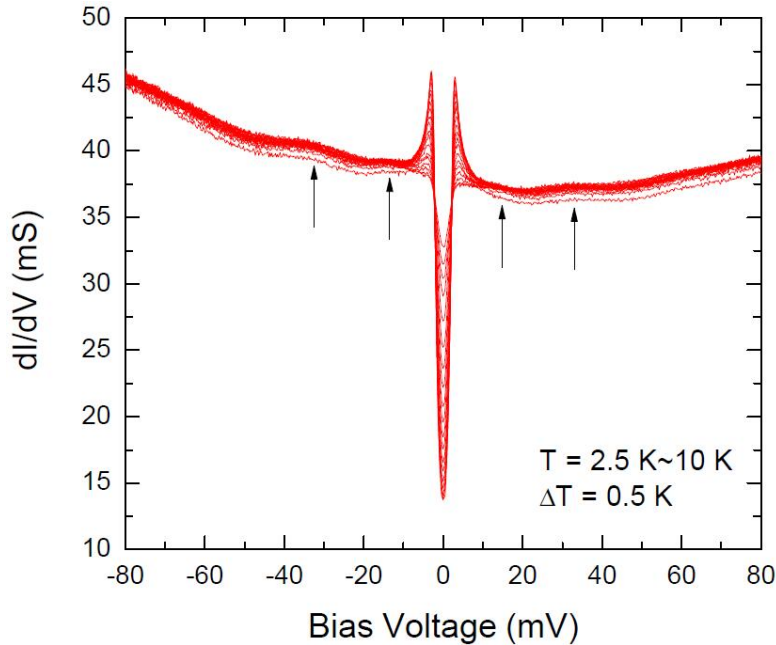


图 5.10: (111)面LiTi₂O₄/SrTiO₃变温隧道谱。

为了更进一步排除晶格应力的影响，我们测量了在[111]取向SrTiO₃衬底上生长的LiTi₂O₄薄膜。SrTiO₃的晶格常数为3.905Å，相对于MgAl₂O₄衬底能引起更大的晶格畸变。测量结果如图5.10所示。可以看出，其与在[111]取向MgAl₂O₃衬底上生长的LiTi₂O₄薄膜的谱线基本一致，玻色模出现的位置和振幅没有明显变化。由此，我们可以完全排除是衬底引起的各向异性电声耦合。

从目前看来，不同取向的LiTi₂O₄薄膜中观察到的各向异性电声耦合极有可能是本征行为。从结构上看，Li和Ti分别占据四面体位和八面体位，O原子相对理想结构会有偏移^[184]，由此，该体系势必存在Jahn-Teller畸变，这种情况下，Ti-O八面体能够产生几度的扭转^[185]，从而引起能带的各向异性调制。为了更定量的研究这个问题，在理想结构基础上。我们考虑O的E_g模式（见图5.9 (d)）激活后计算能带，结果如图5.9 (c)所示。可以看出能带确实产生了各向异

性的变化。在 ΓL 方向能带退简并，劈裂成两条带，这会引入费米面附近态密度的变化。而在 ΓX 方向能带只有相对位置的移动，并不会引起态密度的变化。值得注意的是， ΓL 方向对应的是(111)面，而 ΓX 方向对应的是(001)面，这与隧道谱各向异性结果完全吻合。更进一步，我们观察了样品的扫描透射电镜，如图5.9 (e,f)所示，我们发现在该体系中存在大量氧空位的区域。这些区域必然会引入更大的Ti-O八面体畸变，从而增强各向异性。同样的各向异性电声耦合现象在MgB₂^[186]、2H-NbSe₂^[187]、空穴型掺杂铜氧化物^[183,188]中均有观察到。这其中是否蕴含的统一的物理图像，与超导电性有什么关联值得我们进一步研究。

5.5 本章小结

我们用脉冲激光沉积方法分别在MgAl₂O₄[001], [110]和[111]衬底上生长了高质量的LiTi₂O₄单晶薄膜，并开展了详细的点接触隧道谱研究。[110]和[111]取向的样品与[001]取向在微分电导谱上表现出非常大的差异。在[110]和[111]样品上观察到了明显的humps结构而[001]上没有。除此之外，这些humps特征一直持续到两倍 T_c 以上和16 T磁场下。

玻色模在[110]和[111]取向被观察到而在[001]取向却没有说明该体系存在各向异性的电子关联。此外，这些玻色模式与中子测得的部分声子模非常接近，表明了该体系存在较大的各向异性电声耦合。DFT计算显示晶格畸变很大程度上影响了电声相互作用。而畸变极有可能来源于本征的Jahn-Teller畸变。此外，球差校正TEM直接观察到在LiTi₂O₄薄膜样品中普遍存在有序氧空位，这势必增强了Jahn-Teller畸变。另一方面，玻色模一致持续到超导态之上，极有可能意味着存在第三方有序增强了电声耦合，不排除LiTi₂O₄体系中存在类似于其它尖晶石氧化物体系中所报道的电荷序和轨道序的可能性。Jahn-Teller畸变、电荷/轨道序和各向异性的电声耦合之间的关系以及他们和LiTi₂O₄ 超导之间的关系有待于进一步研究。

第六章 电子型铜氧化物母体超导 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 正常态能隙研究

关于电子型铜氧化物正常态能隙的起源一直以来存在争议。主要观点有两个：其一是认为它与超导同源，是超导涨落或预配对的结果；其二是认为它来源于超导之外的赝能隙、竞争序、电子-电子关联等效应。电子型铜氧化物母体材料 Pr_2CuO_4 自发现以来，其超导电性受到广泛讨论。在该体系中至今尚未有正常态能隙的报道。本章系统研究了 Pr_2CuO_4 体系隧道谱，揭示了该体系正常态能隙的起源。

6.1 研究背景

除了超导电性以外，铜氧化物展现出一系列正常态异常行为，比如赝能隙、非费米液体等。理解这些行为的本质对于研究铜氧化物机理至关重要。在空穴型铜氧化物中，赝能隙的起源存在很大争议：一种观点认为其来源于未相干的Cooper对，也有人认为它是其它竞争序导致的。而在电子型铜氧化物中观察到两个能量尺度的“赝能隙”。高能“赝能隙”（0.2~0.4eV）被证明与反铁磁序有关^[78,79,189]，低能“赝能隙”只能在隧道谱测量中观察到，能量尺度约为5meV，其通常表现为零偏压dip，因为其只在正常态被观察到，通常被称为正常态能隙^[80-83]。

实际上，引起隧道谱上零偏压dip的原因很多，如电子-电子关联^[190]、库仑阻塞^[191]、无序金属颗粒间的跃迁电导^[192]、Kondo散射^[193]、Giaever-Zeller 两步隧穿^[194]等等。L. Alff等人测量了不同掺杂的 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 隧道谱，他们发现随掺杂增加，正常态能隙消失温度随掺杂增加逐渐降低。他们认为正常态能隙是超导之外的竞争序，并给出三点理由：（1）隧道谱随磁场增加连续演化，没有任何迹象表明正常态能隙是在超导被压制之后打开的，正常态能隙在零场下就已经存在。（2）超导相干峰在欠掺杂更容易被压制，说明正常态能隙和超导能隙存在竞争。（3）态密度守恒只有在正常态能隙被完全移除后才成立，同样说明正常态能隙在零场下已经存在^[83]。L. Shan等人测量了不同掺杂的 $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$ 和 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 隧道谱，同时得到超导态和磁场压制超导后正常态的积分谱重随温度变化。他们发现在超导态谱权并不守恒，积分后为负值。然而，如果扣除掉正常态谱重背景，则剩余的谱重正好满足BTK理论得到的结果。因此，他们认为正常态能隙与超导能隙不相关。这种思想与空穴型铜氧化物中的“two gap”图像不谋而合^[80]。然而，Y. Dagan等人认为正常态能隙来源于超导涨落。他们测量了不同掺杂的 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 隧道谱，定义零温正常态能隙热展宽谱与实际有限温测量正常态能隙谱重合时的温度为正常态能隙的消失温度。由此，他们得到不同掺杂样品正常态能隙打开温度。所有掺杂正常态能隙打开温度均高于超导转变温度。此外，从欠掺杂到最佳掺杂，正常态能隙打开温度基本不变，而到过掺杂区，正常态能隙打开温度随超导 T_c 下降逐渐降低^[82]。关于提取正常态能隙打开温度，值得指出的一点是实验观察到的正

常态能隙信号越强，其打开温度理论上讲会越高，因为正常态能隙信号强度随温度会逐渐衰减，且衰减趋势基本一致。然而，对于大多数通过隧道结实验测量的隧道谱，结电阻对实际测量的信号会有很大的影响，结电阻大，散射会增强，测量的信号就会减弱。因此会影响提取正常态能隙打开温度的准确性。此外，电子型铜氧化物对Ce掺杂和氧均十分敏感，少量氧含量的变化对样品性质有显著影响^[72]。

2008年，Naito课题组成功生长出T'相系列电子型掺杂铜氧化物母体化合物 R_2CuO_4 ($R = Pr, Sm, Nd, Eu, Gd$)，均表现出超导电性^[195,196]。目前光电导的测量在该体系中并没有发现高能“赝能隙”^[197]。然而，在该体系中从未报道过正常态能隙的研究。该体系无Ce掺杂的影响，为研究电子型铜氧化物正常态能隙起源提供了非常好的平台。

6.2 实验测量

6.2.1 样品制备

利用溶液法配置Pr和Cu比例为2:1的溶液，往溶液中加入高分子有机物用来绑定Pr和Cu，然后过滤掉小分子杂质，重新得到含高分子的溶液。将溶液甩胶悬涂到 $SiTiO_3$ 衬底上，重复5-6次，然后在700℃预烧结去除有机物。然后800℃充氧200Pa烧结，成相。最后在400~500℃左右充约14Pa氧压退火约10min，最终得到超导相的 Pr_2CuO_4 薄膜。

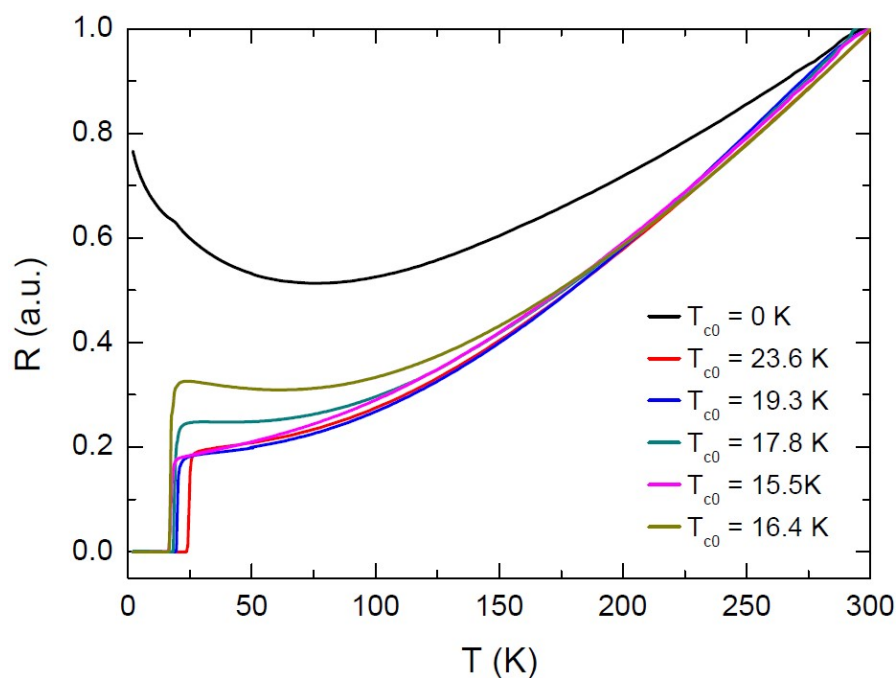
6.2.2 样品测量

利用自主设计的点接触测量杆对不同样品进行了隧道谱的测量。测量杆装有两个Atto Cube公司生产的压电步进器，分别实现x方向和z方向的移动，其中x方向行程为3mm，z方向行程为2.5mm。样品台位于压电步进器上方。针尖固定在样品台正上方。z方向移动，使样品逼近针尖，形成稳定的点接触。x方向的移动实现多点测量。测量杆兼容商业化的低温（2 K）强磁场（16 T）平台，利用传统的lock-in技术，我们可以获得不同温度和磁场的微分电导谱。

6.3 实验结果

6.3.1 RT曲线

本次实验选择测量了6个样品，其中5个为超导体，1个为非超导样品。所有样品室温电阻均小于100 Ω。测量样品的RT如图6.1所示。除了不超导的样品，其它样品超导转变宽度均小于3K，证明样品超导相比较纯。

图 6.1: Pr_2CuO_4 样品电阻随温度变化曲线

根据RT测试结果，我们将隧道谱测量用样品的基本信息统计如表6.1所示。表中RRR定义为 $R(300\text{K})/R(T_c^{\text{onset}})$ ，不超导样品取电阻上翘起始点代替 $R(T_c^{\text{onset}})$ 。可以看出不超导样品比超导样品RRR明显要小。RRR通常反映体系的无序度大小，在 Pr_2CuO_4 体系中，退火很容易引入氧缺陷而导致无序，因此可以说明不超导样品比超导样品具有更多的氧缺陷。

表6.1 隧道谱测量用样品基本信息表

样品编号	T_c^{onset} (K)	T_{c0} (K)	RRR	室温电阻(Ω)
N1(#44)	0	0	1.95	13.7
S15(#55)	18.08	15.5	5.627	19
S16(#63)	17.67	16.4	4.12	6.3
S17(#64)	19.67	17.8	2.77	14.74
S19(#54)	20.3	19.3	5.564	7.763
S23(#70)	25.3	23.6	5.23	16.678

6.3.2 正常态能隙的测量

我们首先分别对S15、S19、S23样品进行了测量，三个样品在超导态均测到相干峰信号（如图6.2 (a, c, e)）。利用磁场压制掉超导之后，可以看到在零偏压附近 $\pm 7.5\text{mV}$ 范围内微分电导相比高温正常态出现dip行为（如图6.2 (b, d, f)所示）。这与之前在 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_4$ 等体系中看到的行为完全一致，这种行为反应的物理是费米面附近部分态密度的缺失，被称为正常态能隙。

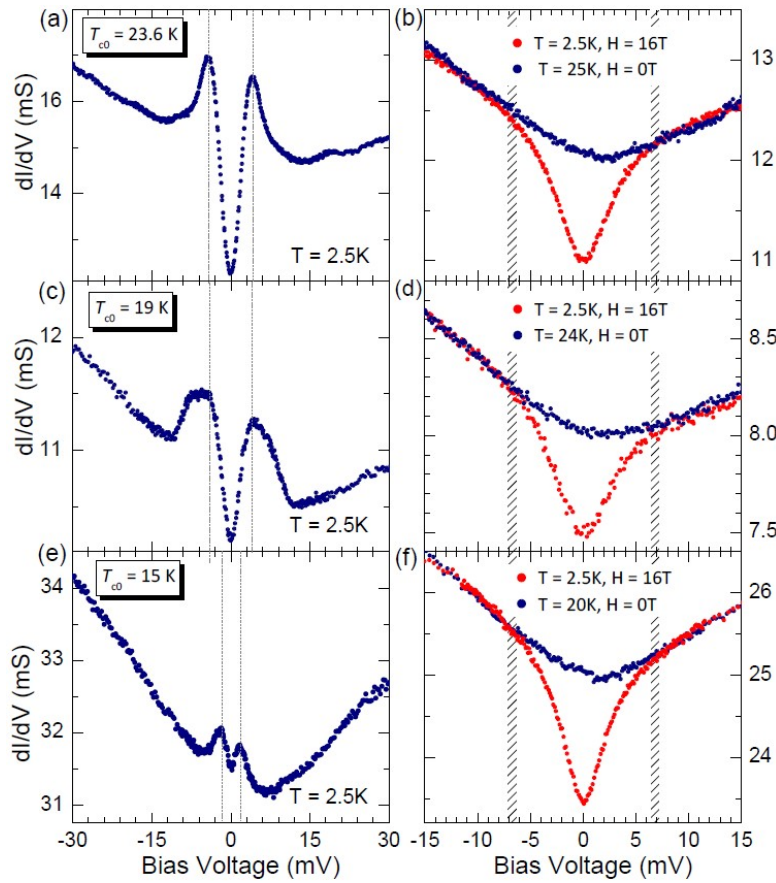


图 6.2: Pr_2CuO_4 样品超导态及正常态微分电导谱。

接下来对不超导的样品N1进行了测量，发现在低温可观察到很强的正常态能隙的信号，并且随温度升高逐渐衰减（如图6.3(a)所示）。超导样品均能观察到明显的相干峰，随温度增加相干峰逐渐减弱，并在 T_c 处消失。在 T_c 之上正常态能隙信号十分微弱或已消失（如图6.3(b-d)所示）。

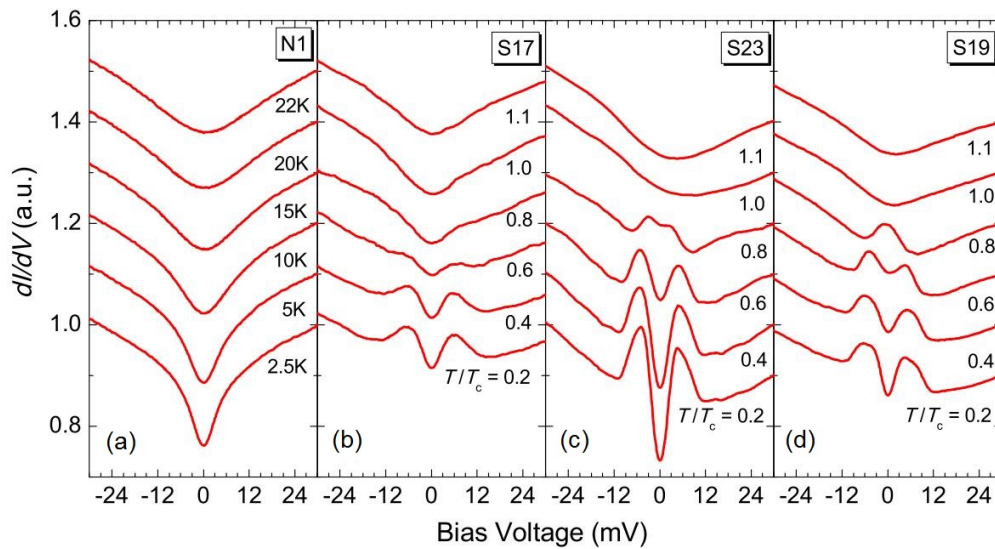


图 6.3: Pr_2CuO_4 样品变温微分电导谱。

6.3.3 磁场对正常态能隙的影响

在低温下加场测量微分电导，可以发现随磁场增加，相干峰被迅速压制，谱型快速过渡到正常态能隙情形（如图6.4(c)所示）。无论超导还是非超导样品，微分电导在高偏压处（10mV）重合（如图6.4(a, b)所示）。从图中可以看出超导相干峰消失磁场低于上临界场 H_{c2} 。一方面，磁场直接破坏超导相干性导致快速压制相干峰（第五章中已提及）。另一方面，正常态能隙本身会导致超导信号的压制，也有可能是相干峰在低于 H_{c2} 时就消失的原因。此前报道的 Pr_2CuO_4 的 H_{c2} 约为6T^[198]， $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 最佳掺杂 H_{c2} 小于10 T^[97]。对于超导样品，我们取10T 以上的零偏压电导（ZBC），基本上保持不变。不超导样品随磁场增加，ZBC也没有任何的变化（如图6.4(d)所示）。此外，升温至15K，正常态能隙已经明显减弱，然后加场至12T 依然没有看到磁场对正常态能隙的明显压制，这与此前报道的磁场压制正常态能隙的行为不一致^[199]。

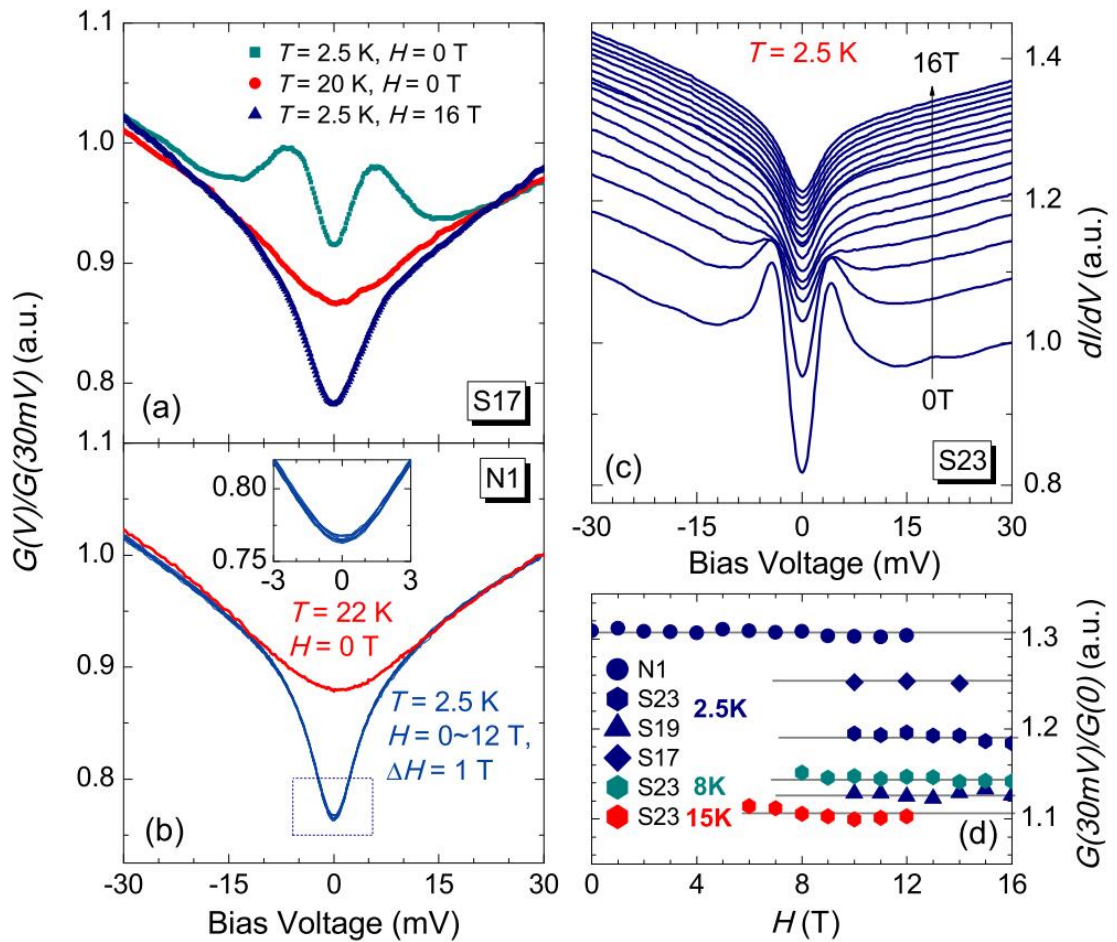


图 6.4: Pr_2CuO_4 样品变场微分电导谱。(a)S15样品低温正常态和高温正常态隧道谱；(b)N1样品变场隧道谱，插图：零偏压附近放大图；(c)S23样品变场隧道谱；(d) $G(30\text{mV})/G(0)$ 随磁场的变化。

6.3.4 温度对正常态能隙的影响

我们也对比研究了温度对不超导和超导样品正常态能隙的影响。与不超导样品类似（如图6.3(a)所示），超导样品在磁场压制相干峰之后，出现正常态能隙，然后保持高场的情形下升温，正常态能隙被明显压制，与此前在其它电子型铜氧化物体系中观察到的现象基本一致。随温度增加，ZBC逐渐增大，且增速并没有明显减缓，但谱型从“log V”型逐渐转变“V²”型，在此过程中无法准确定义正常态能隙在哪个温度消失（如图6.5所示）。考虑到温度效应引起的费米函数展宽对谱型的影响，我们以2.5K16T的数据作为基态数据对测得的谱做费米展宽，计算公式如下：

$$N(eV, T) = \int N(E, 0) \frac{\partial f(E - eV, T)}{\partial E} dE \quad (6.1)$$

图6.5(b)虚线表示考虑费米展宽后G(30mV)/G(0)随温度的变化。可以看出费米展宽引起的正常态能隙压制远小于实验测得值。因此，费米展宽不是导致正常态能隙压制的主要原因。

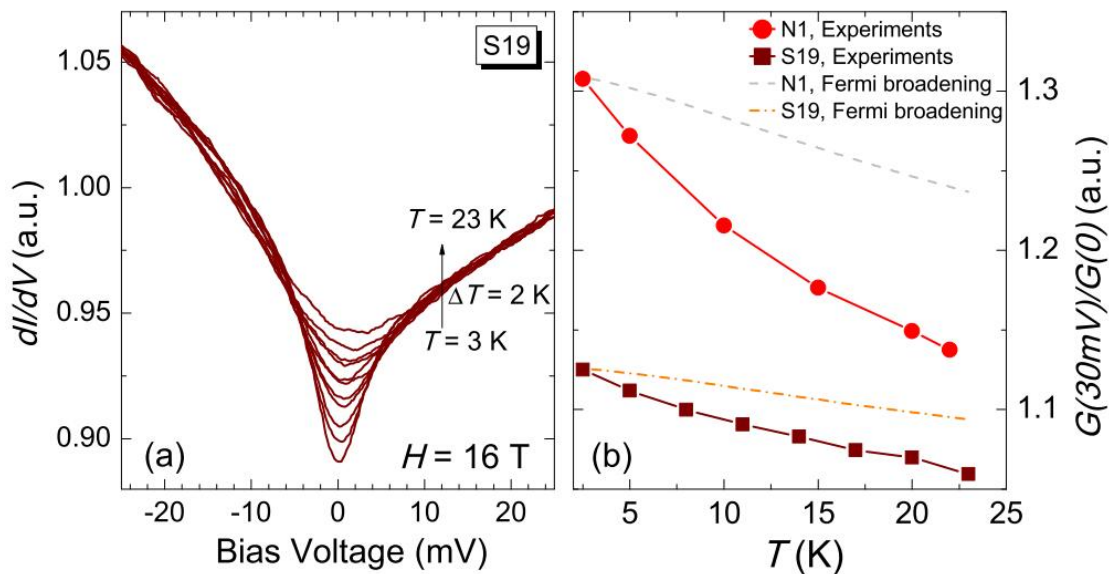


图 6.5: 正常态能隙随温度的依赖关系。

6.3.5 结电阻对正常态能隙的影响

在此前电子型铜氧化物正常态能隙隧道谱研究中忽略了结电阻对正常态能隙的影响。在超导态隧道谱研究中，结电阻对谱型会有显著的影响。根据BTK理论，对隧道电流贡献的有两个物理过程，其一为隧穿过程，其二为Andreev反射。有效势垒大小决定这两部分所占的比重。在正常态隧道谱测量中，势垒层的散射效应也会对测量结果有影响。我们仔细研究结电阻变化对正常态能隙的影响。在点接触测量中，并非标准的四引线法，我们测量回路中得到的电阻除接触电阻外，实际主要包含两部分的贡献，即：

$$R = R_j + R_S \quad (6.2)$$

其中 R_j 为结区电阻， R_S 为样品电阻。在超导态， R_S 为0，无需考虑。但在正常态， R_S 为有限值。在同一点测量中， R_S 相等，我们调节测量电阻，便可以研究 R_j 对正常态能隙的影响。我们发现随结电阻的增加，dip信号逐渐加深。为了更清晰的显示结电阻对正常态能隙的影响，我们定义了 $G(30\text{mV})/G(0)$ 作为正常态能隙强度，该值随结电阻增大线性增加，其它超导样品测量的结果也大体一致（如图6.6所示）。然而非超导的样品正常态能隙信号明显比超导样品要强。需要注意的是非超导样品无法扣除样品电阻的影响，所以测得的结电阻要比实际结电阻大，图6.6(b)中阴影区域显示根据RT曲线估算的非超导样品结电阻定义的误差。

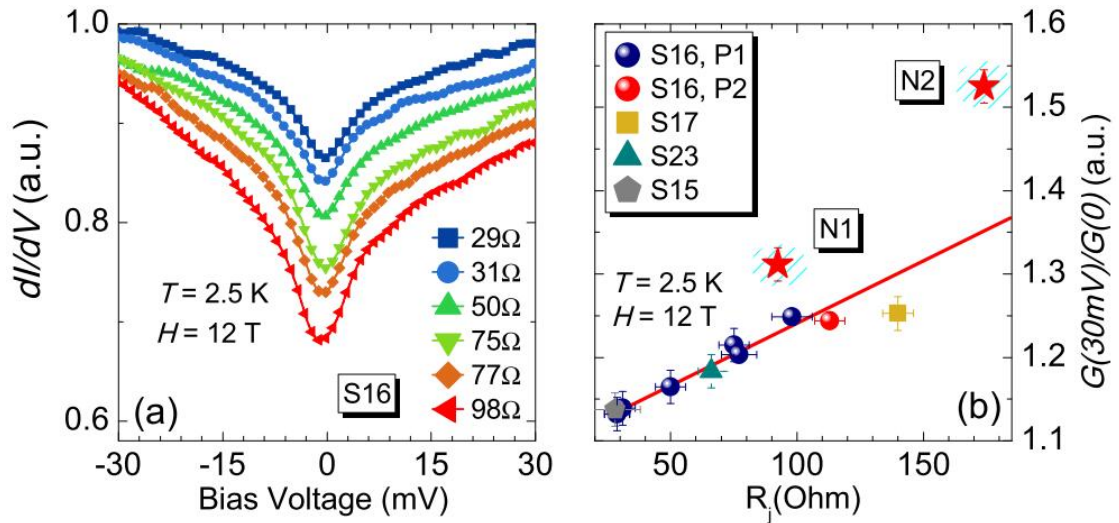


图 6.6: 正常态能隙随结电阻的变化。(a)随结电阻变化的微分电导谱的变化; (b) $G(30\text{mV})/G(0)$ 随结电阻的变化。

6.4 分析与讨论

6.4.1 BTK拟合

在第二章中我们已经详细介绍了BTK理论及拟合方法，这里不再重复。需要指出的是常规超导体中，归一化背景通常选取低温磁场压制超导态之后的数据，其与温度压制超导后的数据基本一致。然而对于电子型铜氧化物而言，磁场压制超导之后存在正常态能隙，与温度压制超导态之后的背景完全不同。拟合背景的选择通常对拟合结果会有很大的影响。我们选取两种不同的背景分别进行了拟合，均能拟合的很好（如图6.7所示）。除了 Z 值以外，其它参数基本保持不变。

理论上讲，实际应该选取的背景应该是扣除掉正常态能隙影响之后的背景。L. Shan等人指出正常态背景会导致部分载流子被冻结无法参与超导，剩余的载流子才能参与超导，因此扣掉正常态能隙之后再拟合是合理的^[80]。

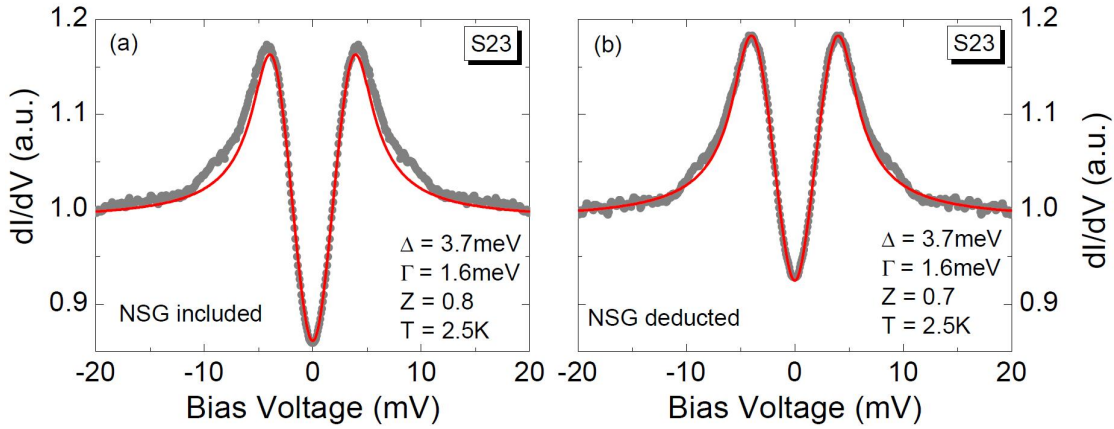


图 6.7: S23样品选取不同背景拟合结果。(a)背景选取为22 K；(b)背景选取为2.5 K, 16 T。

6.4.2 Altshuler-Aronov-Lee理论

为了更进一步理解我们在 Pr_2CuO_4 体系观察到的正常态能隙行为，有必要首先介绍Altshuler-Aronov-Lee理论。对于二维体系，无序通常会引起两种效应^[200]：其一是二维弱局域化。无序会使传导电子的相位相干增强，增大背散射几率，从而减小电导。二维弱局域化会导致电导随温度的对数依赖，同时也是负磁阻的起因；其二是电子-电子关联效应。正常金属电子之间受到正电荷背景的屏蔽，使电子之间长程的库伦相互作用很弱，然而当体系存在无序时，会导致屏蔽势的不均衡，当无序诱导的平均自由程 l 减小到可以跟费米波矢可比拟的时候，即 $k_F l \sim 1$ ，会导致某些地方存在电子-电子之间长程的库伦关联，从而引起费米面附近的态密度会受导明显压制，其物理图像如图6.8所示。

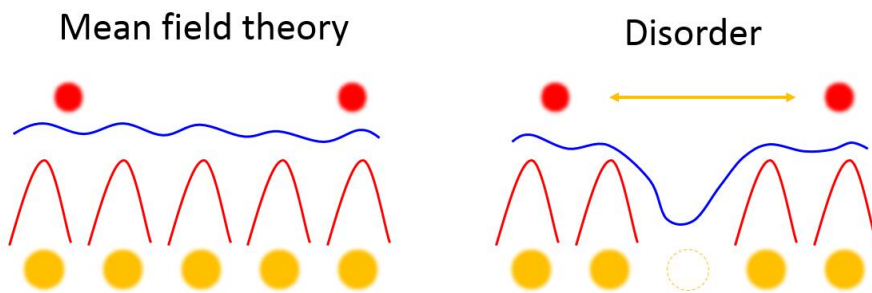


图 6.8: Altshuler-Aronov-Lee理论物理图像。黄色实心圆表示离子实，红色实线表示离子实产生的势场，蓝色实线表示经过电子屏蔽效应之后的实际势场，红色实心圆表示电子

B. L. Altshuler等人利用微扰法计算了无序导致电子-电子关联效应的电子态密度修正^[190]，其表达式为：

$$\frac{\delta N(\epsilon)}{N_1} = \frac{1}{4\pi\epsilon_F\tau} \ln(|\epsilon|\tau) \ln \left| \frac{\epsilon}{(D\kappa^2)^2} \right| \quad (6.3)$$

其中 $\delta N(\epsilon)$ 为能量在 ϵ 处态密度的修正量, N_1 为无相互作用的态密度, 认为是常数。 ϵ_F 为费米能, τ 为弛豫时间, D 为扩散系数, κ 为屏蔽长度的倒数。但在隧道实验中, 针尖和样品之间总是会被氧化层隔开, 这样之前的库伦相互作用就会转变成偶极相互作用^[201], 此时需要用 $\ln(2\kappa\Delta)$ 代替 $\ln\left|\frac{\epsilon}{(D\kappa^2)^2}\right|$, 其中 Δ 为势垒层的厚度。式6.3可化为:

$$\frac{\delta N(\epsilon)}{N_1} = \frac{1}{4\pi\epsilon_F\tau} \ln(2\kappa\Delta) \ln(|\epsilon|\tau) \quad (6.4)$$

在费米能位置, $\epsilon=0$, 态密度修正量取决于 $\frac{1}{4\pi\epsilon_F\tau} \ln(2\kappa\Delta)$, 而 τ 和 κ 均反映系统的无序程度, 无序越强, 这一项值越大。此外势垒层越厚, 该值也越大。对于三维情形, 态密度的表达式为:

$$N(\epsilon) = N(0)[1 + \sqrt{\epsilon/\Delta_g}] \quad (6.5)$$

其中 Δ_g 为关联能隙。而二维体系强无序系统, 则需要用Efros和Shklovskii的理论^[202], 态密度表达式为:

$$N(\epsilon) = \frac{\alpha(4\pi\epsilon_0k)^2\epsilon}{e^4} \quad (6.6)$$

其中 k 为相对介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, α 为无量纲常数。

在很多体系的隧道实验中也观察到上述理论预期的结果。V. Y. Butko等人制备了不同薄片电阻的Be超薄膜, 电阻范围从500欧姆到2.6M欧姆, 并测量了其隧道谱, 他们观察到微分电导与偏压的关系从对数形式过渡到线性形式, 直接反应了从弱无序到强无序的变化^[203]。该现象也在Ni掺杂的 LaCoO_3 体系中被观察到^[204]。S. Yoshizawa等人在Si(111)面生长In的超导薄膜, 并用STM原位研究其隧道谱性质, 他们发现在“干净”区域可以看到明显的超导相干峰, 而在无序较大的区域, 谱型则变成AAL理论所预言的对数修正形式(如图6.8所示)^[205], 无序效应在微观上直接表现出来。

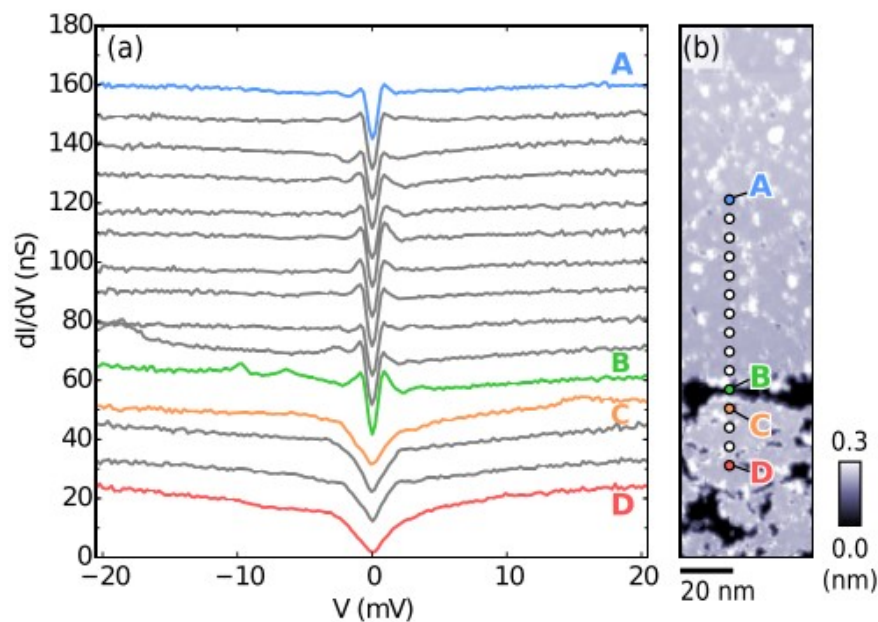


图 6.9: 超导In薄膜实空间依赖隧道谱^[205]

6.4.3 实验结果的理解

前文已提出关于正常态能隙起源主要有两种争论：其一是与超导有关，其二是与超导无关。首先我们来分析是否与超导相关。超导涨落或预配对图像被认为是正常态能隙的起源^[82]。电子型铜氧化物中通常在欠掺杂区域观察到大的Nernst信号被认为是超导涨落导致的，随着 T_c 下降，Nernst信号的打开温度也会下降，超导涨落相继减弱。在空穴型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 体系中磁阻偏离 B^2 关系与超导涨落相关，其偏离温度随超导转变温度降低而降低^[206]。因此，对于不超导的样品超导涨落应该足够弱或者消失。然而我们在 Pr_2CuO_4 中观察到的正常态能隙的信号却并不比超导态信号弱，相比反而更强。另一方面，磁场几乎很难压制正常态能隙（如图6.4(d)所示），因此我们认为正常态不太可能是超导涨落导致。

其它几种可能引起零偏压dip的原因在这里也可以排除：库伦阻塞通常发生在热涨落和量子涨落都足够低的情形下^[191]；无序金属颗粒间跃迁电导引起的零偏压dip要求样品在足够绝缘的区域^[192]；Kondo效应来源于局域磁性原子散射，在 Pr_2CuO_4 中Pr的磁矩很小，因此也可以排除^[193]；Giaever-Zeller两步隧穿过程对磁场很敏感^[194]，也可以排除。

根据 Pr_2CuO_4 隧道谱测量观察到的行为，我们认为正常态能隙来源于无序诱导的电子-电子关联。起初，我们提取正常态能隙强度（以归一化ZBC为衡量标准）与样品RRR的关系，发现ZBC和RRR反相关，认为是直接支持无序引起的电子-电子关联的证据（如图6.10所示）。然而仔细研究发现存在疑点：（1）RRR是一个宏观的输运量，反应样品的整体无序程度，但点接触测量仅仅是局域一点，并不完全能反映整体情况；（2）正常态能隙信号强度与结电阻关系很大（如图6.6所示），此处提取的ZBC信息来源于不同样品的不同结电阻，没有直接可比性。因此，基于以上两点，该关系并不成立。

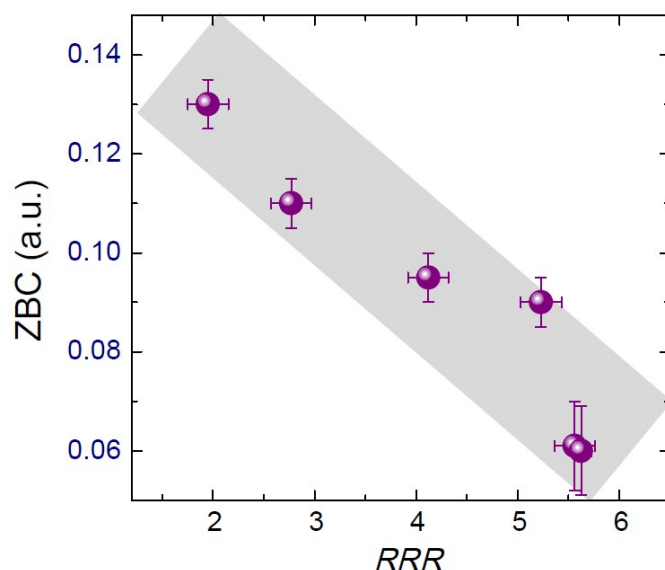


图 6.10: RRR依赖的ZBC

关于结电阻与正常态能隙的信号强弱的关系，值得注意的是结电阻越大，散射会越严重，这种散射会导致测量信号的减弱^[138]。然而此处我们却发现正常态能隙信号是增强的，也就是说这里的散射效应已经不是主导因素。在6.4.2节中我们已经提到无序引起的电子-电子关联强度会随势垒层增加而增加，正好符合我们的实验结果。更进一步，我们利用AAL理论对实验数据进行了拟合。在一定范围内，实验数据可以拟合的很好（如图6.11所示）。

然而，隧道谱正常态背景通常会受很多因素的影响，例如能带带边效应引起的正偏压和负偏压的不对称性^[15]、偏离WKB近似^[207]以及非弹性散射引起的线性背景^[208]等。这些因素会导致谱线在8mV以上偏离拟合值。拟合低偏压处（<2mV）偏离拟合曲线，这是由于热涨落引起^[81]。

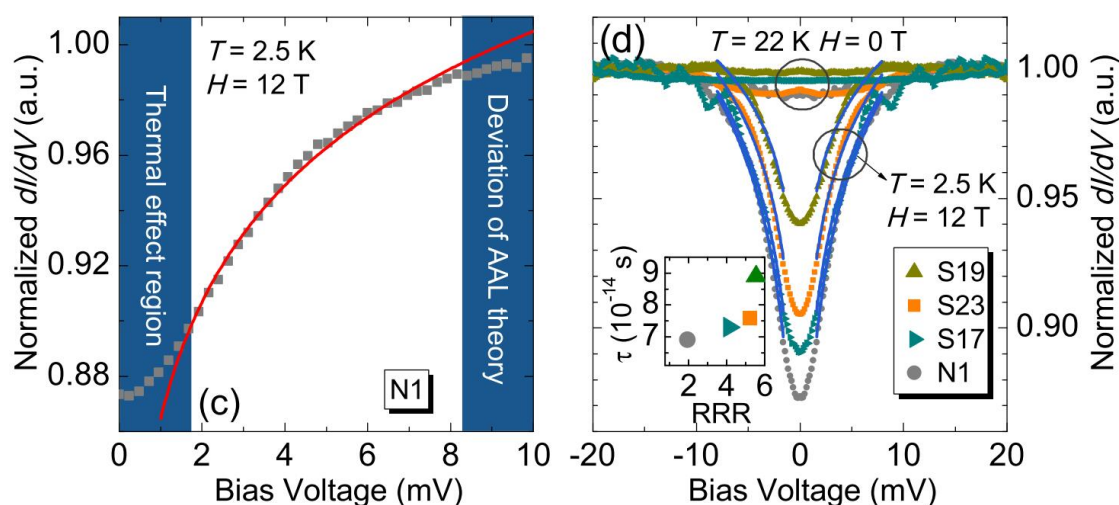


图 6.11: 不同样品归一化数据拟合结果。(a)N1样品2.5K数据拟合结果；(b)S19, S23, S17, 归一化数据及AAL拟合结果，其中蓝色实线为拟合线。插图：不同样品拟合得到的 τ 和RRR之间的关系。

除了拟合之外，还有更进一步的证据能够支撑正常态能隙电子-电子关联的起源。根据AAL理论，电子-电子关联引起的态密度修正大小主要取决于两个因素：其一是势垒层厚度，其二是无序程度。对于我们所测量的样品，不超导样品通常是由于退火不够样品中残余大量顶点氧或者过退火导致铜氧面内氧的缺失，无论如何都是无序的起因，显然要比超导样品无序程度高。从实验数据来看，同等结电阻情形下，不超导样品正常态能隙要更强，因此也支持正常态能隙电子-电子关联的起源这一结论。

6.5 本章小结

我们利用高分子辅助沉积的方法生长出高质量的 Pr_2CuO_4 薄膜，为进一步研究其电子态信息提供了基础。利用点接触方法测量了不同 T_c 样品的隧道谱，并在不超导样品以及超导样品在相干峰被压制之后均观察到正常态能隙。正常态能隙几乎不依赖磁场变化，排除了超导涨落的起因。在 Pr_2CuO_4 中观察到的

正常态能隙的表现行为与一些二维无序非超导体行为非常类似，这说明正常态能隙极有可能起源于无序引起的电子-电子关联效应。理论指出二维弱无序系统电子-电子关联会引起态密度的对数修正，对隧道谱测量而言，修正大小取决于势垒层厚度和无序强度。我们观察到随隧道结电阻的增加，正常态能隙强度确实增加，相比超导样品，不超导样品在同样结电阻下正常态能隙强度更大。以上两个实验证据均支持正常态能隙起源于无序引起的电子-电子关联效应。

第七章 组合激光分子束外延-扫描隧道显微镜联合系统的设计与搭建

随着现代物理学的迅速发展，人们对材料性能要求不断提高、对材料性质的研究不断深入和细化，这需要材料的制备技术和物性测量手段有更新的突破。以凝聚态物理中最重要的研究领域之一的关联电子材料为例，由于电子之间的关联效应，这类材料通常具有新奇的电子态，例如金属-绝缘体转变、高温超导电性、巨磁阻效应、重费米子、量子相变和量子临界、竞争序和多体合作等。由于多种有序或者涨落的存在，材料的物理性质对组分的变化以及温度、磁场和压力等外界调控非常敏感，还可能表现出各种量子相变或者量子临界现象，呈现出复杂的多维电子态相图。因此，要研究这类材料的物理性质，需要将高质量样品的制备和精准的测量手段相结合。材料基因组计划的提出为这类新材料的研究带来了希望。本章系统介绍了基于材料基因组核心技术的组合激光分子束外延-扫描隧道显微镜联合系统（Combi-LMBE-STM）的设计与搭建。

7.1 仪器研发背景

高通量方法至上世纪60年代被提出以来受到了广泛关注，其被成功应用于生物信息和制药工程领域。在材料合成方面，由于受限于当时有限的表征手段，一直没有得到很好的应用。然而，随着对新材料的需求与日俱增，人们亟待提高新材料研发效率。随着技术的不断发展，相应的微区表征手段逐渐完善。这为高通量方法在新材料探索领域的推广提供了很好的契机。以超导材料为例，高超导转变温度是实现大规模应用的前提。然而，从目前发现的超导体中可以看出，高转变温度往往对应着复杂的结构和成分。传统材料合成手段效率极低，已经远远无法满足要求。1995年，项晓东等人首次将组合薄膜的思想代入高温超导研究，成功在一块 $2.5\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ 的衬底上生长出1024种组分包含铋系和钇系的铜氧化物高温超导体^[118]。金魁等人利用共磁控溅射的方法生长Fe-B二元体系组合薄膜，并发现新的超导材料 FeB_4 ^[119]。将高通量方法运用到寻找新型超导材料是必然趋势。

此外，高通量合成在物理研究方面有其独特优势。例如，高温氧化物超导体、氧化物巨磁阻材料、氧化物多铁/铁电/介电等材料体系的物性对氧含量极为敏感，如超导体中百分之几甚至千分之几的氧含量改变会导致材料从绝缘态变为超导态^[209]。利用高通量方法一次性合成多种掺杂的样品，由于是在同一气氛下就不考虑氧含量的因素对样品的影响而只研究掺杂效应。近年来，对铜氧化物高温超导体研究的一个核心问题就是随掺杂变化引起的量子基态竞争以及量子临界效应。然而，即使有十分丰富的样品制备经验，也很难精确合成并重复获得某个量子临界组分，究其原因是该体系相图复杂，难以控制目标组分如氧含量的极微弱变化。这就导致不同课题组报道的结果不完全一致。利用高

通量组合薄膜的方法可以精确寻找量子临界点所在位置，其组分精度控制是传统方法难以企及的。

目前，国际上拥有成熟组合激光分子束外延技术的厂家仅有日本的Pascal公司和荷兰TSST (Twente Solid State Technology BV) 公司，它们几乎囊括了该类设备的国际市场。因此，市场上具有平移掩模板的激光分子束外延系统比常规脉冲激光沉积系统要贵一倍多。成熟的组合激光分子束外延相关的技术基本被这两家公司垄断。当前的组合薄膜掩膜技术都是通过精密机械手周期性往复运动并复位来完成操作，因此1) 对自动化程度要求较高，编写程序复杂；2) 涉及到反复的变向过程，会造成累计误差，从而影响组分分布精度，这对于强关联电子体系中的组分敏感物理现象（如量子临界效应）的研究是不利的；3) 反复大幅度加减速操作，机械部分损耗加快，降低系统稳定性。尤其是利用组合激光分子束外延技术制备准四元组合薄膜的过程中需要同时协调掩模的单轴移动、激光变频、靶材周期性公转，对激光器的要求也大大提高了。以上的因素一定程度上限制了组合外延薄膜技术的推广。此外，对组合薄膜局域电子态进行原位表征的工作尚未见诸报道。

扫描隧道显微镜和扫描隧道谱 (STS) 测量技术是研究导电材料的表面原子结构和局域电子态的重要手段。国际上比较先进的商业STM 的最大探测范围(温度在5K 附近)一般在4mm 以下，而且商业仪器的另外一个不足是，在移动的范围，无法确定针尖相对样品的位置。然而，对于连续组分薄膜性质的研究来说，实际的测量位置与样品组分是一一对应的，失去了位置坐标就失去了组分的信息。在这种情况下，前面提到的商业仪器的不足就比较突出了。

因此，掌握组合薄膜生长的核心技术，实现原位的局域电子态表征具有重要的科学意义和实际应用价值。

7.2 Combi-LMBE-STM系统的设计

Combi-LMBE-STM系统主要功能是生长连续梯度组分组合薄膜和真空原位低温STM/STS表征。该系统由快速进样腔、准备腔、Combi-LMBE腔、样品中转腔、STM腔、缓冲腔组成（如图7.1所示）。设计内容包括：样品架、传样机构、所有真空腔体、系统支架、烘烤单元、低温屏蔽罩、STM扫描头等。整体系统设计以样品架为核心进行展开：首先完成样品架的设计，然后根据样品架的尺寸设计相应的传样机构，之后确定各真空腔体的大小和功能，最后细化每个腔体的具体尺寸和零部件。每个设计环节之间进行仔细检验，确保各部分不相互冲突。

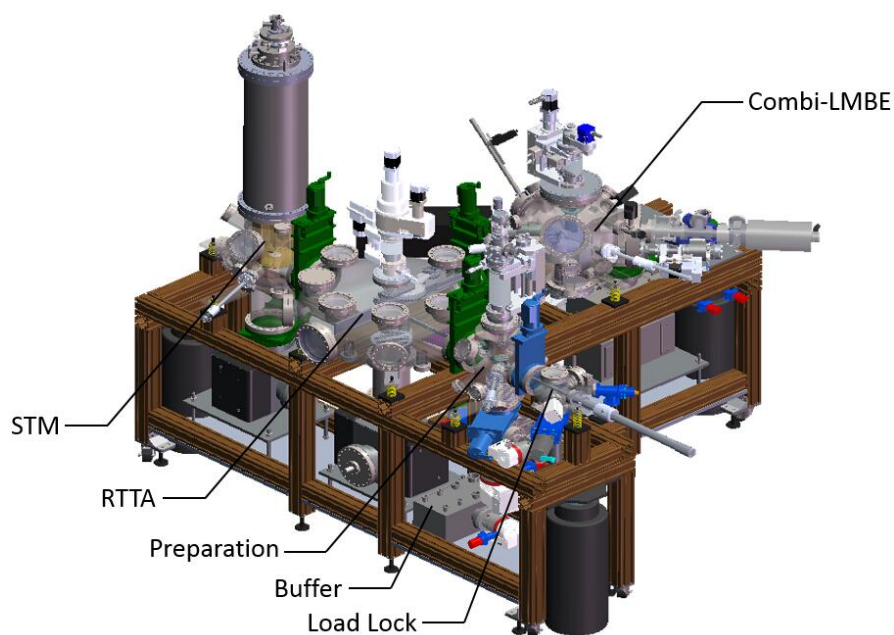


图 7.1: Combi-LMBE-STM系统3D模型。

7.2.1 传样设计

样品架为整个系统的中心，样品生长和STM表征都在样品架上完成。样品架的设计必须考虑多方面的因素，包括耐高温（1000摄氏度以上）、耐低温（4.2K液氮温度）、良好的导电导热性、易于传接、精确定位等因素。在考虑到以上因素后我们进行了系统样品架的设计。在材料选择方面，我们选用Inconel 690合金材料，其各方面的物理化学性能完全满足我们的要求。在设计方面，我们以Omicron公司标准的片状样品架为原型进行设计。具体设计模型和实物见图7.2。由于组合薄膜样品在基片上不同位置组分不同，为了保证生长和表征过程中样品成分与位置能一一对应，因此需要严格控制样品架固定位置，方便我们标定样品成分。我们采用了三个定位球实现样品架在生长腔和STM腔的精确定位。

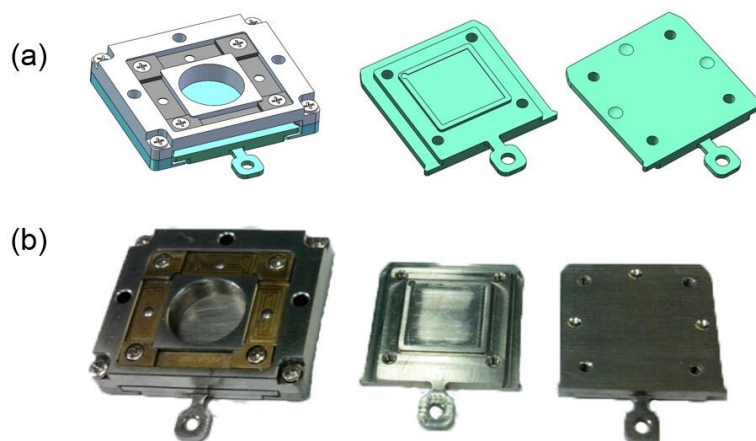


图 7.2: 样品架及样品架夹持装置模型和实物。

传样部分是整个系统机械部分的关键组成部分。传样机制的设计需要从使用者角度考虑其是否操作方便高效。除了上述考虑，我们还考虑到系统将来的可扩展性，我们采用了UHVdesign公司商业化的旋转伸缩传样臂的设计（如图7.3 (a)所示），其可以通过伸缩旋转将样品传递到各个腔室。最大伸长距离为760mm，上下平移 $\pm 25\text{mm}$ ，旋转角度 $0\sim 360^\circ$ 。中转腔采用UFO型设计（如图7.3 (b)所示），系统的各腔体与中转腔相连。中转腔留有预留口方便将来系统的升级扩展。

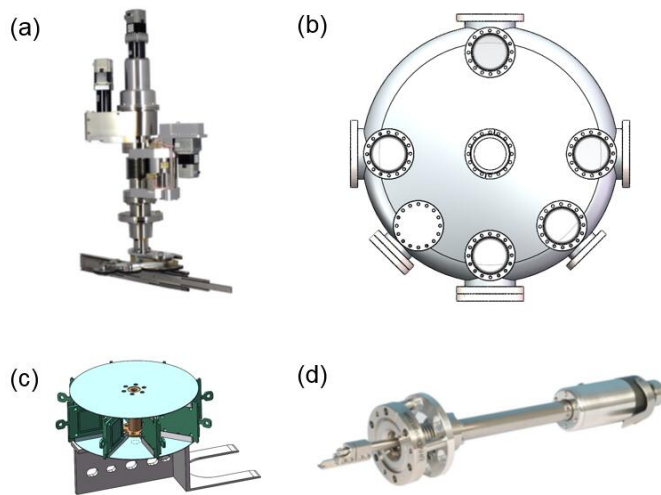


图 7.3: 传样机构设计。(a)旋转伸缩传样臂模型；(b)样品中转腔模型；(c)“旋转木马”式样品存放转移架模型；(d)机械手模型。

在此传样臂的基础上，我们设计了与其兼容了“旋转木马”式样品存放转移架，其一次性可以存放8个样品，极大的提高了传样效率。具体设计见图7.2 (c)。样品存放转移架前端设计有U型叉，用于传接靶。样品的转移采用UHVdesign公司生产的商业化的机械手完成（如图7.3 (d)所示），其伸长量可达250mm，并且具有 $\pm 15^\circ$ 的摇摆功能，使用起来较为方便。我们的样品架兼容该机械手设计，其可以方便抓取样品架，传送到指定位置。

在以上设计的基础上，我们对系统的整体传样方案进行了设计。整体设计图如图7.4所示。我们分别在准备腔、生长腔和STM腔配备有机械手，用于不同腔体样品固定架与旋转传样臂之间样品的传接。具体传样流程如下：（1）由磁力传样杆将装有基片、针尖和靶的样品存放架从进样腔传递至准备腔，准备腔有相关的处理单元可对针尖等进行原位处理。无需处理的物品由机械手1取出，放置在旋转转移臂的样品存放架上。（2）伸缩旋转转移臂，将物品传递到相应的腔室。针尖传递至STM腔，基片和靶传递到生长腔。相应的物品可由机械手取出，放在对应位置上。其中靶的传递无需机械手辅助。（3）生长完的样品由机械手2取出放置在旋转转移臂的样品存放架上。传递至STM腔进行表征。每次开腔传样可同时传递8个基片（或样品、针尖）（注：针尖架和样品架采用兼容的设计，因此可以放置在同样的样品架上）和1个靶。

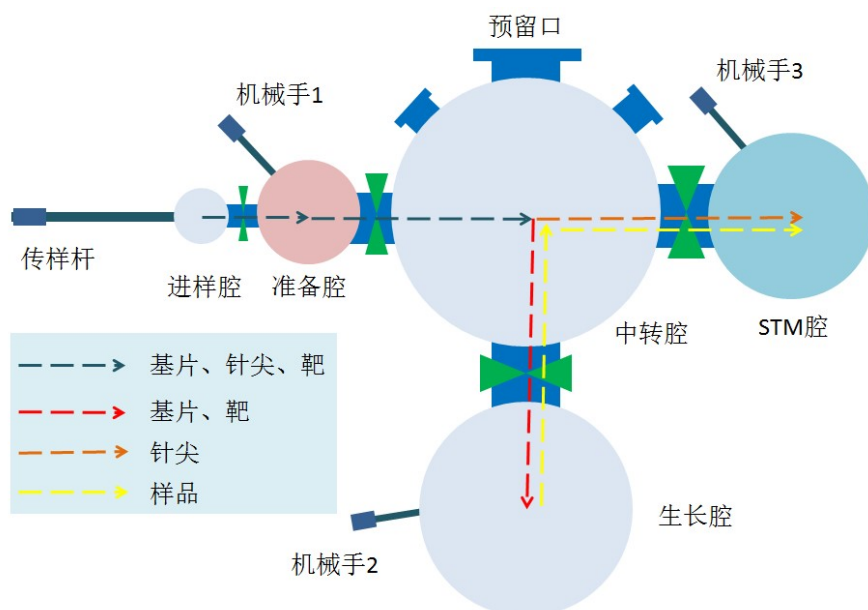


图 7.4: 整体传样流程设计图。

7.2.2 LMBE单元

样品生长腔用于实现组合薄膜的生长。其需要装配控制样品、靶和掩模板运动的移动平台，此外还需装配一个30kV两级差分RHEED作为膜厚的监控。同时设计还需保证传样的顺利进行。因此，各部分的空间布局设计十分具有挑战性。在保证每一部分不能干涉的情况下还需完成传样传靶，组合薄膜样品生长等复杂功能。为了合理利用空间，我们采用球形腔设计。样品、掩模板、靶采用上、中、下布局，RHEED位于与掩模板平行的方向，设计为2度角安装。整体布局如图7.5 (a)所示。具体的3D模型见图7.5 (b)。该腔体的设计真空度为 1×10^{-9} Torr。

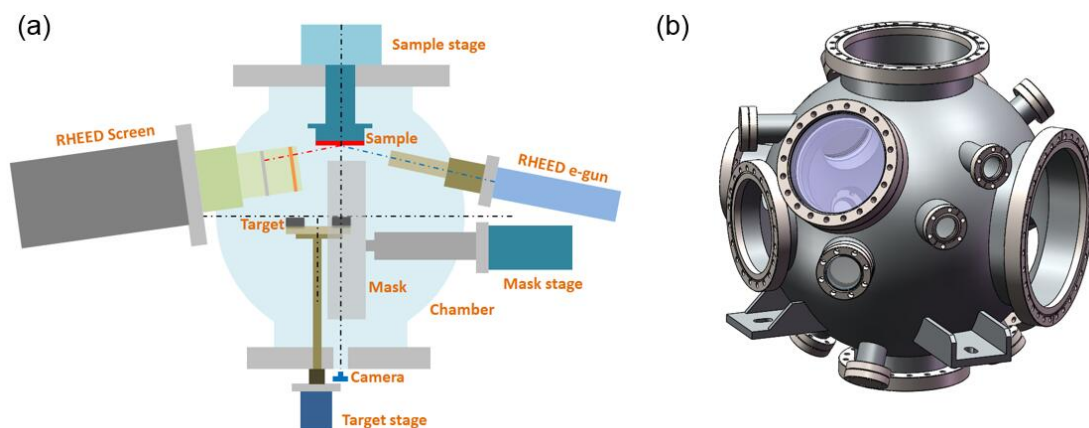


图 7.5: LMBE单元设计图。(a)LMBE单元零部件分布图；(b)LMBE腔体模型。

我们采用圆筒形掩膜板的设计，相比传统的平板型掩膜板，这样能有效消除掩膜板运动的公差，实现掩膜板的高精度运动。掩膜板为水平安装，利用掩膜板移动平台控制其高精度的旋转，旋转分辨率可达0.02度，换算为线性运动约为 $40\mu\text{m}$ 的精度，完全满足我们生长组合薄膜的要求。掩膜板上开有 $10\times 30\text{mm}$ 和 $50\times 30\text{mm}$ 两种大小的通孔各两个，分别用于生长组合薄膜样品和单组分样品。

7.2.3 STM单元

STM单元设计相比LMBE单元存在更多的技术难点，比如减震、低温、传样等。主要设计部分包括STM腔体、低温屏蔽罩、STM扫描头。STM腔体设计兼容了低温恒温器、STM/STS表征、原位换针尖/样品等功能。设计极限真空度为 5×10^{-10} Torr。STM腔3D模型如图7.6 (a)所示。STM腔由两个圆柱形腔体嵌套而成，极大提高了腔体的空间利用率，也有利于传样和更换针尖。低温恒温器是德国CrvoVac公司进口的，包含液氮和液氦两个夹层，设计最低温度为4.2K。如图7.6 (b)所示，杜瓦顶端预留有充足的接线口，用于满足STM扫描头、X/Y平移控制和隧道电流测量的要求。

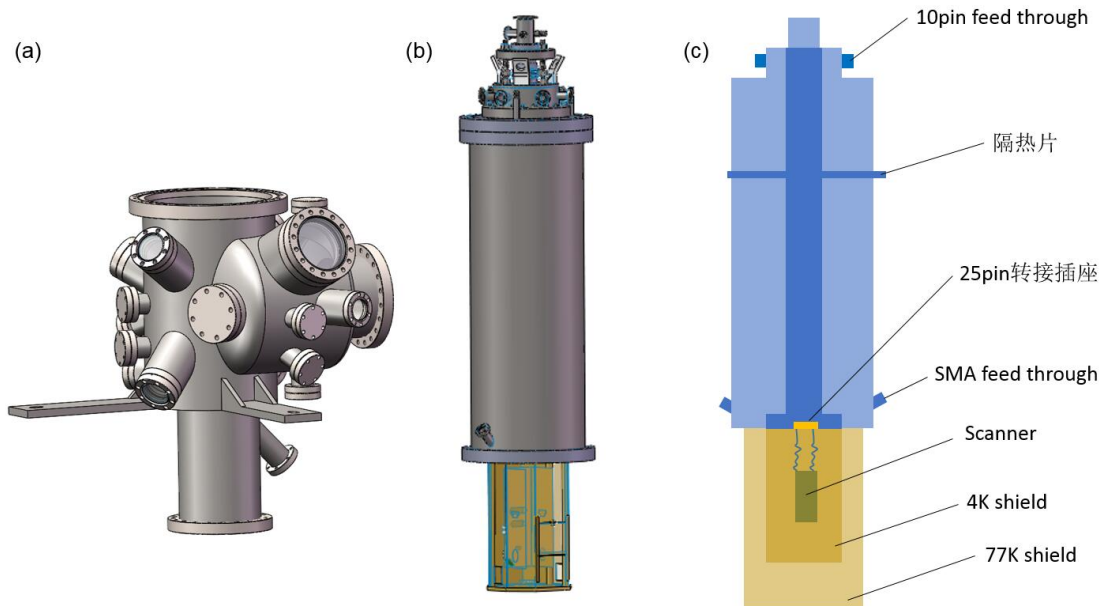


图 7.6: STM单元设计图。(a)STM腔体3D模型；(b)低温恒温器和低温屏蔽罩3D模型；(c)低温恒温器和低温屏蔽罩结构示意图。

STM的核心部件是扫描头，系统的稳定与否90%取决于扫描头是否稳定。扫描头主要由压电步进器、扫描管、X/Y位移台等组成。区别于传统扫描头的设计，该系统中的扫描头在X/Y方向运动范围为 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ ，而且能实现分辨率达到微米级别的准确定位。粗进针采用惯性步进的方式，该方法只需要两根线即可实现，有利于减少系统漏热。扫描头由三根弹簧悬挂安装于低温恒温器底部。扫描头模型及实物照片如图7.7所示。

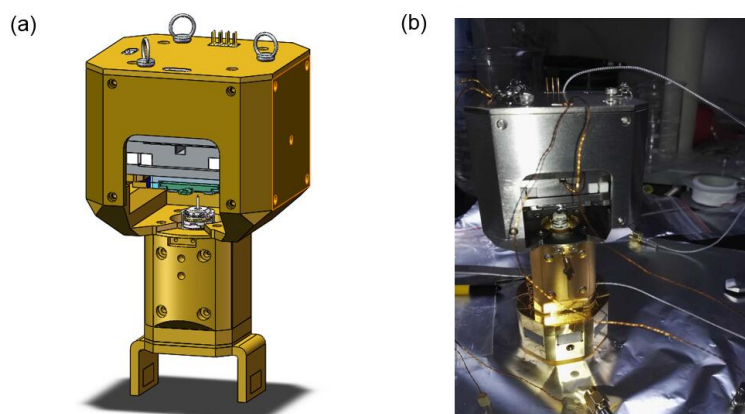


图 7.7: 扫描头模型及实物照片。(a)扫描头3D模型；(b)扫描头照片。

7.2.4 其它模块设计

i. 系统支架

该系统采用80mm×80mm铝合金型材作为支架，具有相当高的支撑强度。考虑到腔体分布和支撑的稳定性，该系统支架结构上采用“T”字型设计（如图7.8 (a, b)所示）。在“T”字型支架的三个端点安装有Newport 公司生产的S-2000A-128型减震气腿，其单条腿的承重量为900kg，减震频率1HZ。STM进入工作状态是，气腿开启，使整个系统悬浮起来，从而实现良好的减震。SolidWorks模拟结果显示系统重心基本位于“T”字型支架的中心，可以保证系统稳定悬浮。

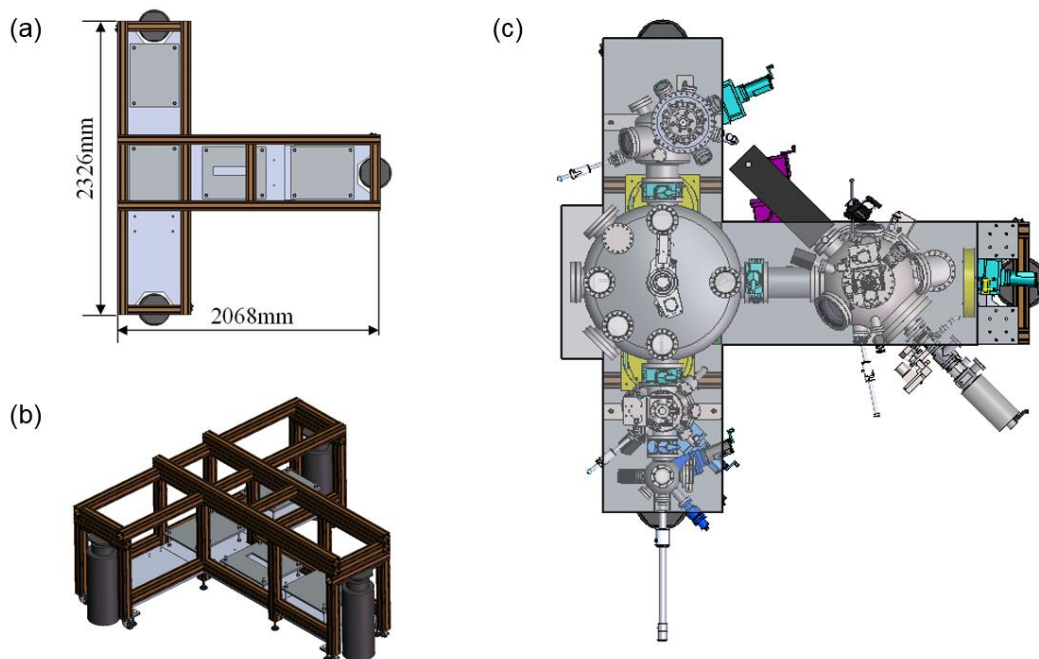


图 7.8: 系统支架及烘烤系统设计。(a)系统支架平面图；(b)系统支架立体图；(c)烘烤系统模型图。

ii. 烘烤单元

在该系统中安装有三个加热单元（图7.8 (c)黄色区域）实现对整个系统的加热烘烤，设计烘烤温度可达150摄氏度。烘烤过程中，整个系统用保温罩完全罩住，将传样杆、步进电机、真空规和分子泵等不能烘烤的部件隔离在保温罩外部。

iii. 真空泵组系统

该系统众多的腔体对泵路的设计提出了很大的挑战。合理选择不同型号的真空泵及相关泵路的设计能够有效节约研发成本，提高抽真空效率。我们采用常规的机械泵、分子泵、离子泵三级真空泵系统实现系统的超高真空。我们选择的系统主分子泵为普发公司生产ATH1603M磁悬浮分子泵，其抽速可达1600L/s。该分子泵负责维持生长腔和中转腔的真空。由于分子泵运转会产生震动，不利于STM工作。我们为生长腔配备有Gamma公司生产的400L离子泵，用于STM工作时，维持生长腔真空度。另外，也为中转腔和STM腔各配备了一台300L的离子泵。准备腔和快速进样腔采用旁抽的形式，可以只用一台300L或80L的分子泵维持这两个腔体的真空度。缓冲腔配有一台80L的分子泵。具体泵路设计如图7.9所示。

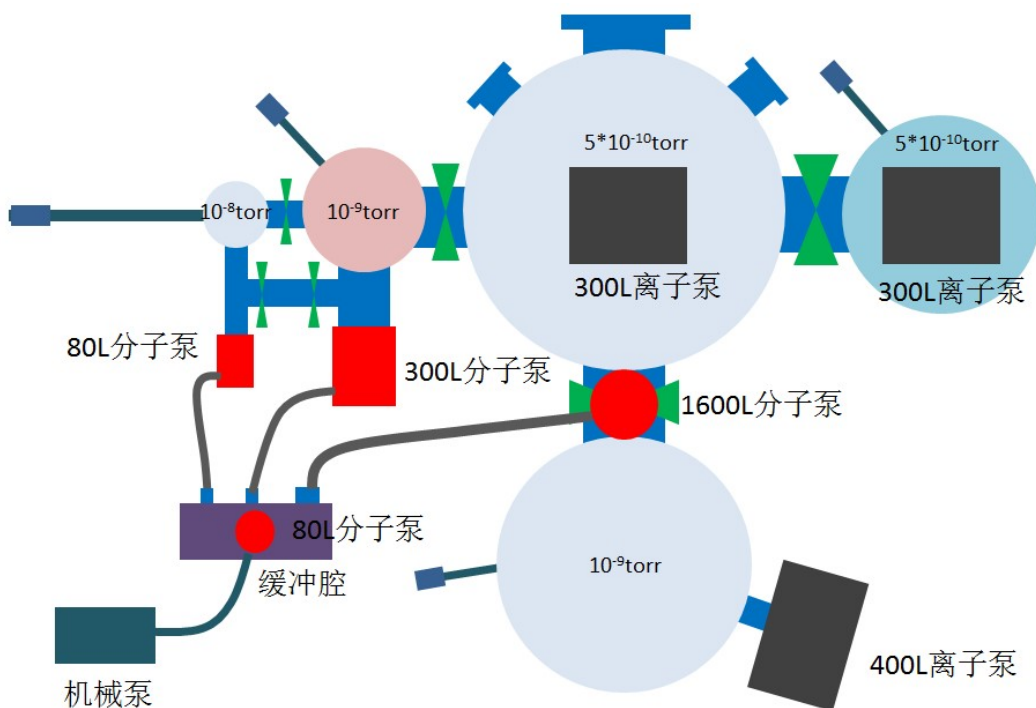


图 7.9: 真空泵组系统设计。

iv. 实验室布局设计

STM系统对振动极其敏感，因此我们选了一间无地下室的实验室。实验室面积为30m²，而受限于实验室的空间，我们将实验室设计为上下两层，一层为实验区，二层为办公区（如图7.10所示）。此外STM测试均在二层进行，有效减小人为因素引入的噪声。

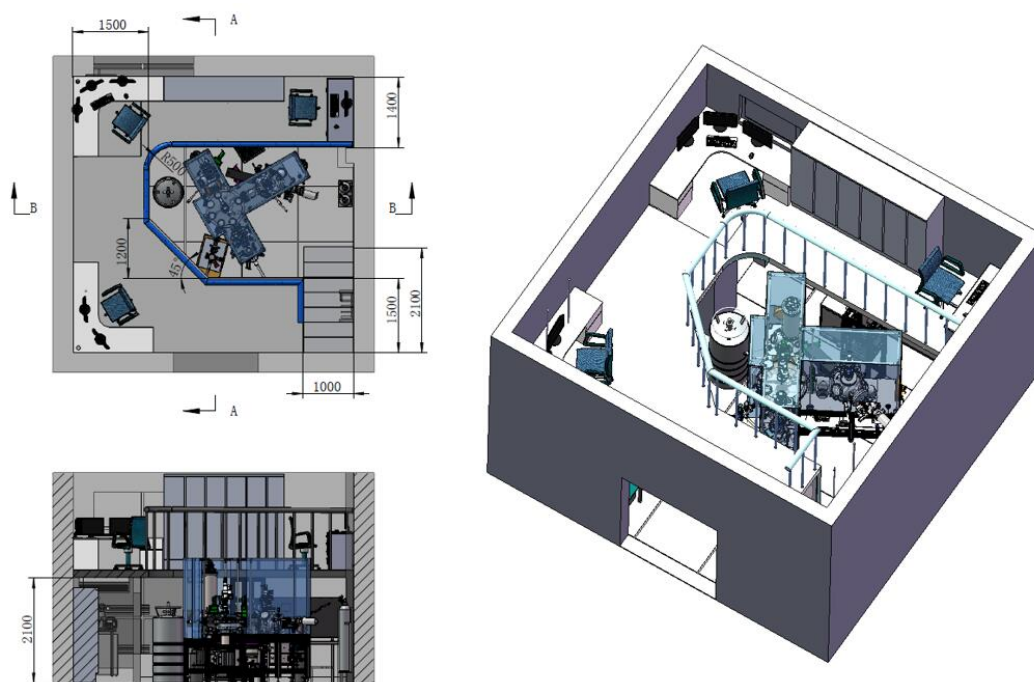


图 7.10: 实验室布局设计。

7.3 系统搭建

在所有设计完成之后，将设计图纸送到不同公司进行加工，同时采购真空泵、阀门、传样杆等标准件。在经过近大半年的加工采购之后，所有部件基本到齐。由于系统十分复杂，装配之前需要考虑整体装配流程再进行安装。系统装配流程如下：（1）调试支架，气腿；（2）安装1600L分子泵、离子泵；（3）安装RTTA腔体；（4）安装准备腔；（5）安装快速进样腔、传样杆；（6）安装STM腔；（7）安装LMBE腔；（8）安装各位移台；（9）安装低温恒温器；（10）安装腔体上盲法兰、观察窗、真空规、温度计等配件；（11）安装气路、循环水等。系统渲染图与搭建完成照片如图7.11所示。

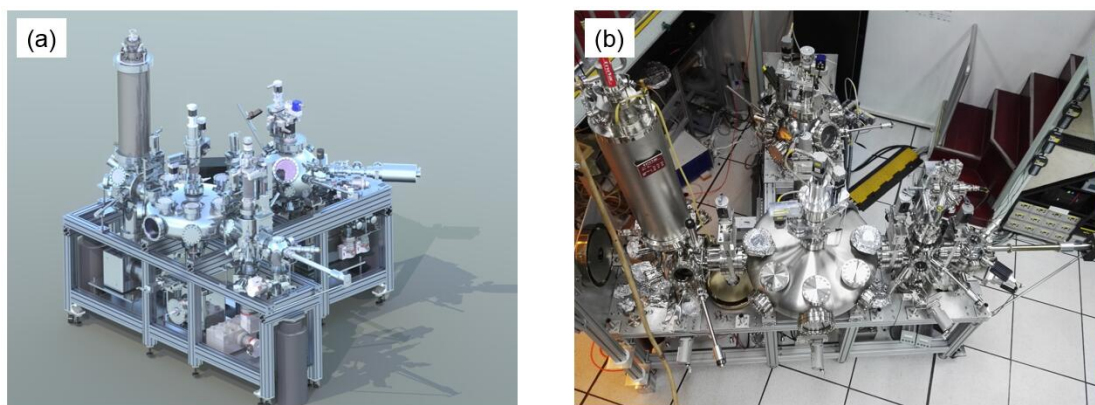


图 7.11: 系统渲染图与搭建完成照片。

7.4 系统调试

系统搭建完成后对系统进行了各个方面的调试，包括传样、真空、振动、低温、扫图等方面的调试，调试结果基本满足设计要求，系统将在短期内开始初步实验。

7.4.1 传样调试

传样是实验过程中使用最频繁的操作，任何操作上的困难都直接影响到实验的成功率。在系统搭建完成后，我们首先进行了传样的调试。调试主要包括：快速进样室载入样品架、针尖、靶材；准备腔交接样品架、针尖和靶材；中转腔传递；LMBE腔传递样品和靶材；STM腔传递样品和针尖。经过多次修改设计细节，目前为止，所有传样均能顺利进行。

7.4.2 真空调试

LMBE系统和STM系统对真空度要求均很高，我们这台系统设计真空度指标为 5×10^{-10} Torr。系统装配完成后，首先进行预抽检漏，确保每个法兰口没有明显的漏气，然后对系统进行烘烤除气。烘烤系统设计已在7.2节中讲到，这里不再重复。系统烘烤最高温度为150摄氏度。总共烘烤三次，每次烘烤时长在一周左右。烘烤结束后，LMBE腔、中转腔、STM腔真空度均达到设计要求。系统烘烤照片和最终真空度如图7.12所示。

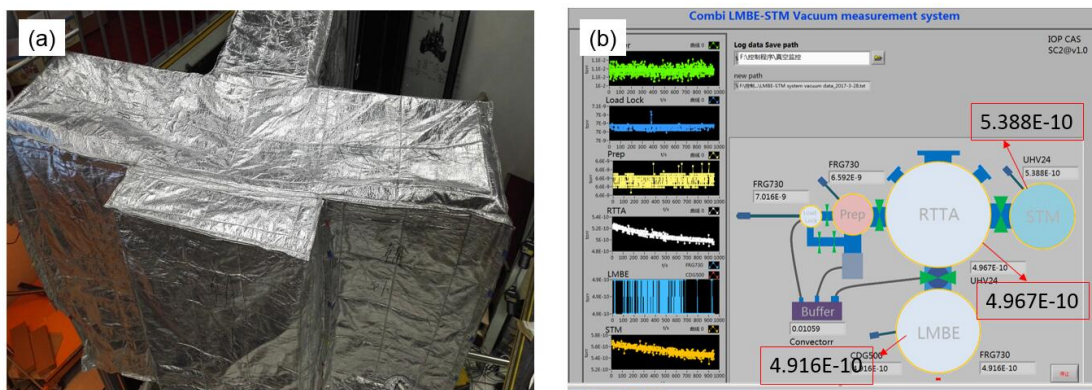


图 7.12: 系统烘烤照片和最终真空度。

7.4.3 振动调试

减震是STM系统搭建过程中非常重要的事情，背底噪声的好坏直接影响系统的稳定性。噪声来源主要包括机械噪声和电噪声。机械噪声主要是低于50Hz的噪声，而电噪声主要来源于市电，因此频率通常在50Hz及其倍频。此外，分子泵、机械泵工作时也会引入一些比较高频的噪声，通常在500Hz以上。因此，在STM系统工作时，必须关掉此类设备。在排除电噪声时要妥善做好接地处理，此外偏压线和电流线不要与供电线路并排走线。前放电源也是降低电

噪声的关键，需要与其它供电电源分开。机械噪声主要靠气腿和弹簧来屏蔽。我们测试了系统在不同情形下的噪声水平如图7.13。

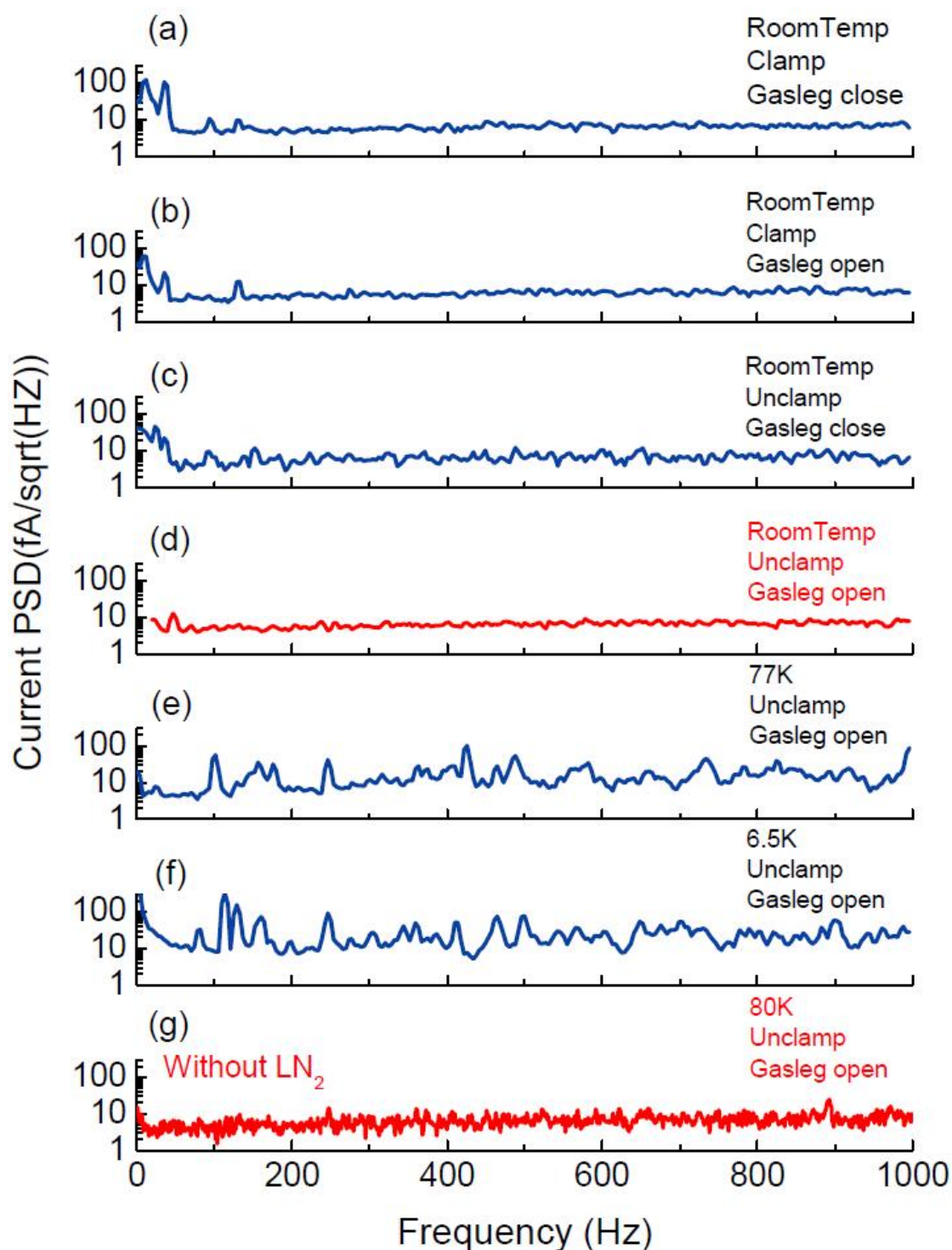


图 7.13: 系统在不同情形下的噪声水平。(a)室温、弹簧拉紧、气腿关闭；(b)室温、弹簧拉紧、气腿打开；(c)室温、弹簧松弛、气腿关闭；(d)室温、弹簧松弛、气腿打开；(e)77K、弹簧松弛、气腿打开；(f)6.5K、弹簧松弛、气腿打开；(g)80K、弹簧松弛、气腿打开、液氮耗尽。

从图中可以看出在弹簧和气腿不工作时，在低频区有很明显的噪声，而当它们都在工作状态时，背底噪声均在 $10\text{fA}/\sqrt{\text{Hz}}$ 左右（见图7.13(d)）。然而，在低温下，背底噪声又开始显著增强，也是由于液氮沸腾挥发所致。当液氮耗尽时，可以看到噪声水平恢复到 $10\text{fA}/\sqrt{\text{Hz}}$ 附近（见图7.13(g)）。

7.4.4 低温调试

对于低温系统而言最重要的两个参数就是极限低温和液氮维持时间。在低温屏蔽罩和系统布线完成后，我们在未安装扫描头的情形下测试了系统的极限低温和液氮维持时间，如图7.14所示。极限低温最好能到4.58K，温度飘移在15mK以内，测温点位于液氮层杜瓦端面；液氮维持时间最长为48h。安装扫描头后在降温方面做了多次改进后得到样品台附近极限低温为6K，液氮维持时长40h。这两项参数均有待进一步改进优化。

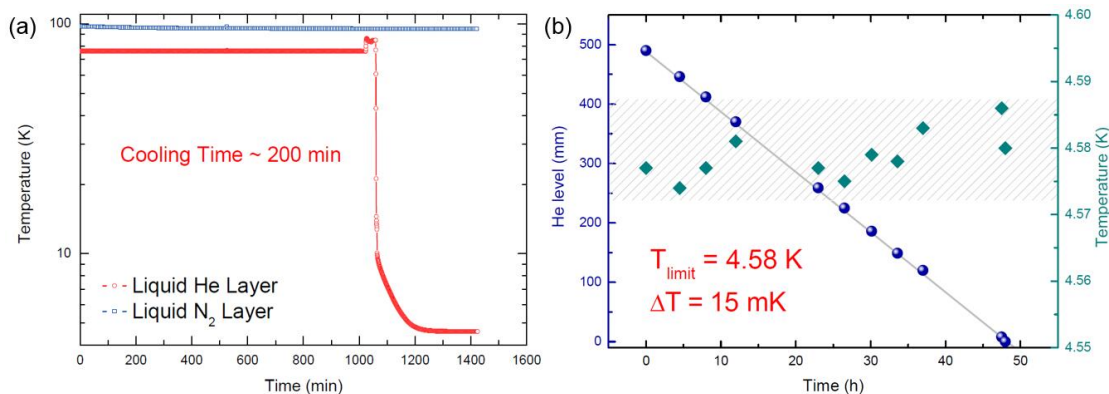


图 7.14: 降温测试及液氮维持时间测试。(a)降温曲线；(b)液氮面及温度随时间变化关系

7.4.5 扫图调试

STM扫图调试是整个调试环节中最为繁琐的一项。扫描图装配完成后首先在自制的扫描头调试架上进行了测试。扫描头用弹簧悬挂在调试架上，调试架固定在光学平台上已达到二级减震的效果。经过一段时间的调试摸索，我们成功扫出石墨台阶和原子分辨像（如图7.15(a,b)所示）。之后，我们将扫描头安装在STM腔内进行测试。在排除了各种噪声之后，我们首先在室温下进行扫图测试，经过一段时间的尝试，我们在室温大气和真空情况下都成功获得石墨台阶和原子分辨像（如图7.15(c,d)所示）。

随后，我们分别在液氮温区和液氮温区进行了多次测试，均只能扫出石墨台阶（如图7.15(e,f)所示），无法成功获得原子分辨。目前判断主要原因是针尖不够干净。在降低温的过程中针尖会吸附很多脏东西，导致低温下扫图成功率降低。现正在尝试各种处理针尖的方法，包括场发射、将针尖扎入金样品表面、打脉冲等。相信一旦摸索到成熟的处理针尖的方法，就可以解决低温扫图的问题。

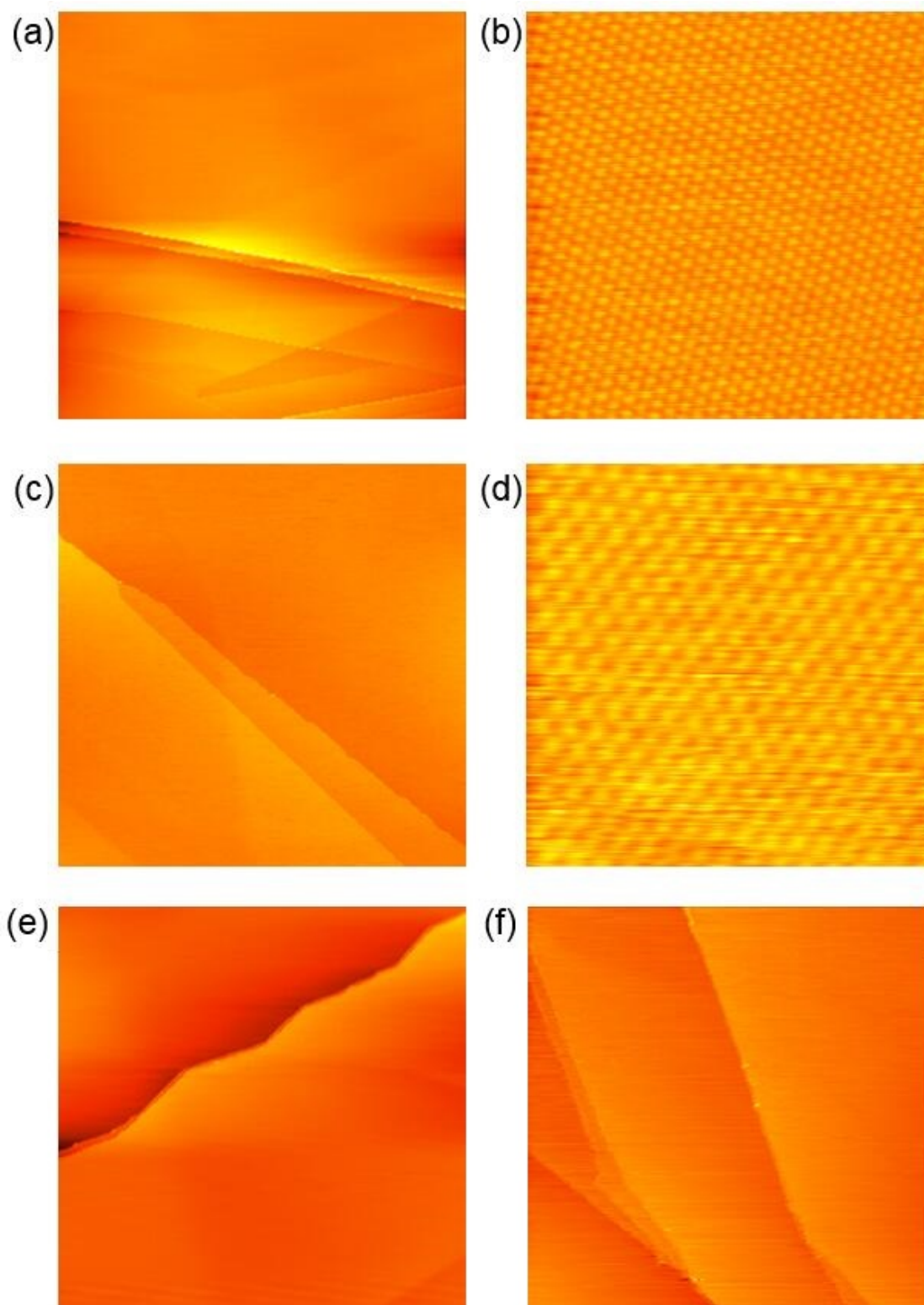


图 7.15: 扫描头调试部分结果。(a)调试架上扫出石墨台阶；(b)调试架上扫出石墨原子；(c)腔体内室温下扫出石墨台阶；(d)腔体内室温下扫出石墨原子；(e)77K下扫出的石墨台阶；(f)6K下扫出的石墨台阶。

7.4.6 长样调试

LMBE腔包括三个移动位移台，即样品台、Mask旋转台、靶位移平台。经过调试，各部分移动配合均满足设计要求。接着，我们进行了控制程序的编写，包括生长单组分薄膜和组合薄膜。控制程序面板如图7.16所示。接下来即将进行光路搭建和激光加热测试。待完成这两部分调试便可以进行样品生长。

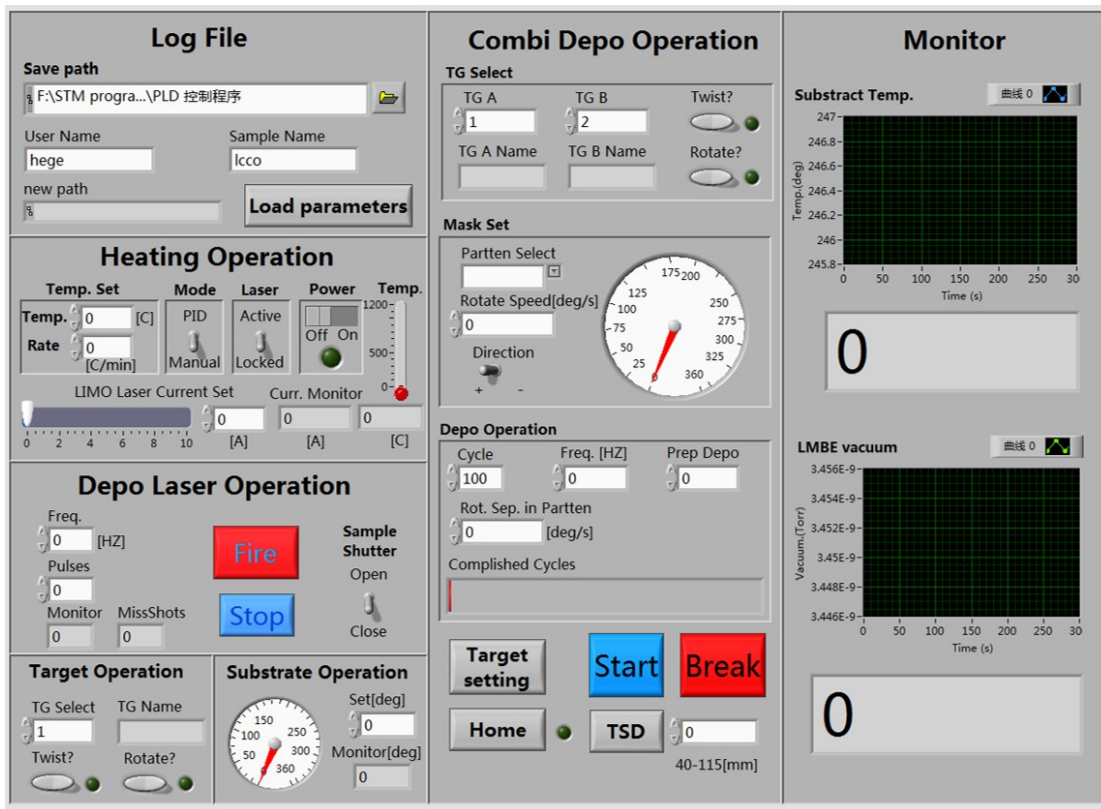


图 7.16: LMBE控制程序面板。

7.5 本章小结

高通量组合薄膜技术作为材料基因组的核心技术在探索新材料研究关键物理问题方面具有广泛的应用前景。本章系统介绍了Combi-LMBE-STM系统从设计到搭建再到调试的全过程。整个系统设计周期历时一年，从样品架、到传样机制、到个真空腔体再到各部分细节的设计，前后改版40多次，最终定稿。然后经过半年多的采购和加工，零部件基本到齐，然后进行仪器装配。之后，又经过一年的时间在传样系统、真空、振动、低温、扫图、生长等多方面的调试，各项指标基本达到设计要求。我们将在未来几个月内开展初步实验研究。

第八章 总结与展望

非传统超导体展现出复杂的正常态行为，往往存在多种能量尺度的相互竞争，这使得揭示非传统超导机理十分困难。利用隧道谱技术可以很好的分辨这些体系中各种能量尺度，对于研究它们与超导序之间的关系和澄清超导机理具有十分重要的意义。本文选取了 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ ， LiTi_2O_4 ， $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 和 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-\delta}$ 等体系进行隧道谱研究。这些体系在正常态均表现出极其复杂的现象，如 LiTi_2O_4 体系中观察到的轨道相关态和各向异性电声耦合，在 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系观察到的正常态能隙等。此外，为了更高效的探索新超导材料和揭示超导机理，我们自主搭建一台组合激光分子束外延-扫描隧道显微镜系统。取得的主要结果如下：

1. 系统研究了 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ ， LiTi_2O_4 和 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-\delta}$ 体系由于实验过程中的非本征效应特别是临界电流效应引起的隧道谱上的异常行为，并将其和本征的隧道谱行为进行了详细比较和区分。我们首先综述了两种临界电流效应模型引起的隧道谱上的peak和dip行为，然后根据具体的实验现象进行讨论。在 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 晶体样品中观察到大的零偏压峰，其与Andreev反射引起的零偏峰非常相似，然而其归一化零偏电导远大于2（超出Andreev反射理论值）。此外，SEM照片显示该样品结构较疏松，所以我们判断这个大的零偏峰是由于针尖串联了超导样品，形成NIS+SIS串联而引起的临界电流效应。在 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 薄膜样品中我们观察到类似两个“相干峰”的行为，但第二个“相干峰”能量尺度很大，远超出BCS理论预言值，而且磁场很容易压制，可以判断这个“相干峰”实际上是由于临界电流效应引起的dip。在 LiTi_2O_4 薄膜样品中，我们观察到两个明显dip行为与p波超导体理论预言的谱型很像。然而，理论和实验结果均表明 LiTi_2O_4 体系是一个简单的电声耦合s波超导体，所以可以排除它是p波配对的可能性。在 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4-\delta}$ 体系中我们观察到明显的零偏压电导峰，可以用d波很好的拟合，但其温度依赖关系明显不符合d波超导体行为，而是临界电流效应所致。在最后，我们列举了其它几种非本征效应，包括疑似玻色模行为、大能隙行为和热效应。这些结果为今后更清楚的辨别隧道谱中本征和非本征的行为提供了有益参考。

2. 系统研究了[001]取向 LiTi_2O_4 薄膜电输运和隧道谱，首次给出第一幅电子态相图。我们发现 LiTi_2O_4 体系存在非常奇异的磁阻行为：在50K以上表现出几乎各向同性的负磁阻而在50K以下变为各向异性的正磁阻。在超导态，我们首次发现超导能隙与磁场平方的标度关系，即 $\Delta \sim -B^2$ 。根据分析，正磁阻主要起因于轨道相关态。轨道态的各向异性导致了磁阻的各向异性。而负磁阻则主要起因与自旋涨落或者自旋轨道耦合构成的散射中心，增加磁场压制这些散射中心从而导致负磁阻。此外，我们提出了一个唯象的理论解释了能隙与磁场的平方依赖关系。假设磁场会导致库珀对部分极化从而产生顺磁性，轨道态会对极化产生的顺磁项造成一定的影响，从而可以得到能隙和磁场的平方依

赖关系。这使正常态和超导态的异常行为得到统一解释，同时也暗示着轨道态与超导共存的可能性。此外，从相图上看，自旋涨落区远离超导相区，这可能是 LiTi_2O_4 体系并未出现高温超导的原因。

3. 系统研究了[001]、[110]和[111]取向 LiTi_2O_4 薄膜的点接触隧道谱。我们在[110]和[111]取向的样品上观察到明显的玻色模特征，而[001]取向的样品上却观察不到。玻色模特征一直持续到两倍 T_c 以上及16T的磁场下仍能观察到。该玻色模的能量尺度与第一性原理计算得到的声子能量尺度非常吻合，可以判断该玻色模激发来源于声子，继而证明该体系存在很强的各向异性电声耦合。我们对其中的两个问题进行了讨论：（1）各向异性的起因；（2）声子模持续到高温和强磁场的原因。首先，我们进行了第一性原理计算，发现氧位畸变对能带能产生各向异性的调制。此外，扫描电镜结果显示该体系中存在明显氧空位的区域，这必然会增强Jahn-Teller畸变。所以我们认为各向异性电声耦合来源于氧空位增强的Jahn-Teller畸变。关于第二个问题，我们分析了电声耦合的起因，确认其来源于隧穿过程中的非弹性散射。然而在大多数超导体系中并没有观察到该现象，所以这里有其特殊性。我们猜测可能轨道态对电声耦合有增强作用，这有待于进一步的实验和理论验证。

4. 详细研究了 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜正常态能隙起源。电子型铜氧化物正常态能隙起源一直存在争议，主要争论点在于是否与超导相关。我们仔细测量了不同 T_c 的 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜样品点接触隧道谱，在所有样品中均观察到正常态能隙，其表现为零偏压dip。正常态能隙强度不随磁场变化，随温度增加逐渐被压制。重要的是随着结电阻增加，正常态能隙强度逐渐增强，而在在非超导样品中存在进一步增强。该结果与AAL理论十分符合。AAL理论指出二维情形下弱无序系统会导致电子之间关联增强，从而引起费米能附近部分态密度被冻结。因此，我们认为电子型铜氧化物中正常态能隙起源于无序诱导的电子-电子关联。

5. 详细介绍了组合激光分子束外延-扫描隧道显微镜系统设计、搭建和调试的全过程。该系统能实现连续梯度组分组合薄膜生长和原位连续电子态表征，其主要包括LMBE腔、STM腔、中转腔、准备腔、快速进样室和缓冲腔等几部分组成。系统设计周期1年，搭建调试周期2年。目前系统各项基本指标，包括真空度、低温、传样、振动等基本达到设计要求，已经进入最后调试阶段。计划在近期开展初步实验研究工作。

对于高温超导机理和室温超导的探索还有很长的路要走，高通量技术的引入无疑带来了希望的曙光。接下来，我们将利用搭建完成的组合激光分子束外延-扫描隧道显微镜系统进行高温超导机理的研究和新型超导材料的探索，相信在不远的将来会有所突破。

附录 A 点接触隧道谱测量电路原理

点接触隧道谱的实验电路原理如图A.1所示。该电路图主要分为以下四个回路：

①号回路中设置一电流源，由该电流源提供隧道电流。②号回路采用纳伏表测量结区的偏压。在样品上引出两根导线，针尖引出一根导线再一分为二，用四引线法测量结电阻阻值。③号回路使用锁相放大器向结区施加一个幅值为 dI 的微小交流电流，结区对该电流的响应由④号电路测得并反馈给锁相放大器。通过锁相放大器输出具有特定频率和相位关系的电流信号，进入锁相环将该信号锁住放大，然后输出得到 dI 信号引起的微小的 dV 。进行从正到负扫电流，便可以得到 dI/dV 随 V 的变化曲线。

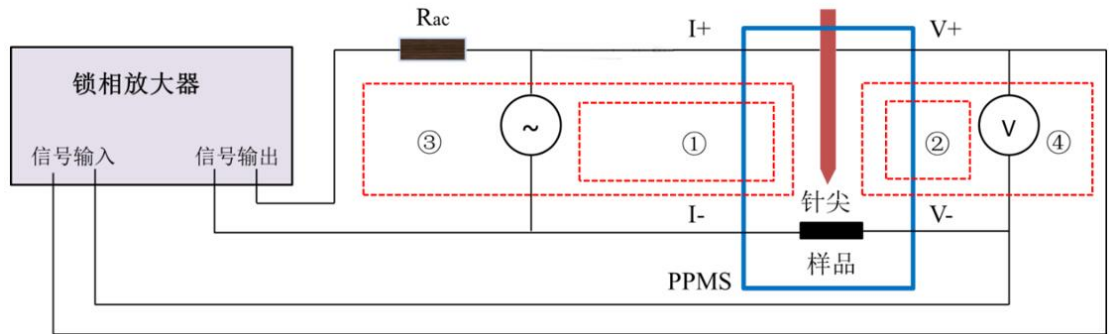


图 A.1: 点接触隧道谱测量电路原理图。

参考文献

- [1] P. W. Anderson. More is different—broken symmetry and nature of hierarchical structure of science. *Science* **177**, 393 (1972).
- [2] E. L. Wolf. *Principles of Electron Tunneling Spectroscopy* (Oxford University Press, INC, New York, 1985).
- [3] L. Esaki. New phenomenon in narrow germanium para-normal-junctions. *Phys. Rev.* **109**, 603–604 (1958).
- [4] I. Giaever. Energy gap in superconductors measured by electron tunneling. *Phys. Rev. Lett.* **5**, 147–148 (1960).
- [5] B. D. Josephson. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Phys. Lett.* **1**, 251–253 (1962).
- [6] I. Giaever. Detection of ac josephson effect. *Phys. Rev. Lett.* **14**, 904 (1965).
- [7] G. Binnig, H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy. *Surface Sci.* **126**, 236–244 (1983).
- [8] O. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod, C. Renner. Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **79**, 353–419 (2007).
- [9] D. N. Basov, A. V. Chubukov. Manifesto for a higher T_c . *Nat. Phys.* **7**, 272–276 (2011).
- [10] J. M. Rowell, P. W. Anderson, D. E. Thomas. Image of the phonon spectrum in the tunneling characteristic between superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **10**, 334–336 (1963).
- [11] J. Lee, *et al.* Interplay of electron-lattice interactions and superconductivity in superconductivity in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Nature* **442**, 546–50 (2006).
- [12] F. C. Niestemski, *et al.* A distinct bosonic mode in an electron-doped high-transition-temperature superconductor. *Nature* **450**, 1058–61 (2007).
- [13] L. Shan, *et al.* Evidence of a spin resonance mode in the iron-based superconductor $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ from scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 227002 (2012).

- [14] S. Chi, *et al.* Scanning tunneling spectroscopy of superconducting lifeas single crystals: Evidence for two nodeless energy gaps and coupling to a bosonic mode. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 087002 (2012).
- [15] Q.-Y. Wang, *et al.* Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO₃. *Chin. Phys. Lett.* **29**, 037402 (2012).
- [16] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. Valles, J. M., J. V. Waszczak. Scanning-tunneling-microscope observation of the Abrikosov flux lattice and the density of states near and inside a fluxoid. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 214–216 (1989).
- [17] Y. DeWilde, *et al.* The superconducting energy gap and vortex lattice structure in LuNi₂B₂C. *Physica C* **282**, 355–358 (1997).
- [18] C. L. Song, *et al.* Direct observation of nodes and twofold symmetry in FeSe superconductor. *Science* **332**, 1410–1413 (2011).
- [19] C. Berthod, I. Maggio-Aprile, J. Bruér, A. Erb, C. Renner. Observation of caroli-de gennes-matricon vortex states in YBa₂Cu₃O_{7+δ}. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 237001 (2017).
- [20] S. H. Pan, *et al.* Imaging the effects of individual zinc impurity atoms on superconductivity in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Nature* **403**, 746–750 (2000).
- [21] J. X. Yin, *et al.* Observation of a robust zero-energy bound state in iron-based superconductor Fe(Te, Se). *Nat. Phys.* **11**, 543–546 (2015).
- [22] Y. He, *et al.* Fermi surface and pseudogap evolution in a cuprate superconductor. *Science* **344**, 608–611 (2014).
- [23] M. R. Norman, D. Pines, C. Kallin. The pseudogap: friend or foe of high T_c? *Adv. Phys.* **54**, 715–733 (2007).
- [24] C. Renner, B. Revaz, J. Y. Genoud, K. Kadowaki, O. Fischer. Pseudogap precursor of the superconducting gap in under- and overdoped Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 149–152 (1998).
- [25] Y. F. Lv, *et al.* Mapping the electronic structure of each ingredient oxide layer of high-T_c cuprate superconductor Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Phys. Rev. Lett.* **115** (2015).
- [26] S. Pilgram, T. M. Rice, M. Sigrist. Role of inelastic tunneling through the insulating barrier in scanning-tunneling-microscope experiments on cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 117003 (2006).

-
- [27] C. G. Slough, *et al.* Atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy of charge-density waves in $1T - \text{TaSe}_2$ and $1T - \text{TaS}_2$. *Phys. Rev. B* **42**, 9255–9258 (1990).
- [28] J. E. Hoffman, *et al.* A four unit cell periodic pattern of quasi-particle states surrounding vortex cores in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Science* **295**, 466–469 (2002).
- [29] K. Matsuno, *et al.* Charge ordering and spin frustration in $\text{AlV}_2\text{Cr}_x\text{O}_4$. *Phys. Rev. Lett.* **90** (2003).
- [30] P. G. Radaelli. Orbital ordering in transition-metal spinels. *New J. Phys.* **7**, 53–53 (2005).
- [31] S. H. Lee, *et al.* Emergent excitations in a geometrically frustrated magnet. *Nature* **418**, 856–858 (2002).
- [32] J. Hemberger, *et al.* Relaxor ferroelectricity and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic CdCr_2S_4 . *Nature* **434**, 364–367 (2005).
- [33] J. Hemberger, H. A. K. von Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl. Large magnetostriction and negative thermal expansion in the frustrated antiferromagnet ZnCr_2Se_4 . *Phys. Rev. Lett.* **98**, 147203 (2007).
- [34] K. Singh, A. Maignan, C. Simon, C. Martin. FeCr_2O_4 and CoCr_2O_4 spinels: Multiferroicity in the collinear magnetic state? *Appl. Phys. Lett.* **99**, 172903 (2011).
- [35] D. C. Johnston, H. Prakash, W. H. Zacharia, R. Viswanat. High-temperature superconductivity in $\text{Li} - \text{Ti} - \text{O}$ ternary-system. *Mater. Res. Bull.* **8**, 777–784 (1973).
- [36] S. Kondo, *et al.* LiV_2O_4 : A heavy fermion transition metal oxide. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3729–3732 (1997).
- [37] E. G. Moshopoulou. Superconductivity in the spinel compound LiTi_2O_4 . *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3317–3320 (1999).
- [38] P. W. Anderson. Ordering and antiferromagnetism in ferrites. *Phys. Rev.* **102**, 1008–1013 (1956).
- [39] D. C. Johnston. Superconducting and normal state properties of spinel compounds, I. preparation, crystallography, superconducting properties, electrical resistivity, dielectric behaviour, and magnetic susceptibility. *J. Low Temp. Phys.* **25**, 145–175 (1976).

- [40] S. Massidda, J. Yu, A. Freeman. Electronic structure and properties of superconducting LiTi_2O_4 . *Phys. Rev. B* **38**, 11352–11357 (1988).
- [41] S. Satpathy, R. Martin. Electronic structure of the superconducting oxide spinel LiTi_2O_4 . *Phys. Rev. B* **36**, 7269–7272 (1987).
- [42] P. P. Edwards, *et al.* A study of the spinel materials LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ by photoelectron-spectroscopy. *J. Solid State Chem.* **54**, 127–135 (1984).
- [43] N. Nishida, *et al.* Mu-sr studies of oxide-superconductors. *Hyper. Inter.* **65**, 1027–1034 (1990).
- [44] L. Tang, *et al.* Electrical resistivity and andreev reflection spectroscopy of the superconducting oxide spinel LiTi_2O_4 . *Phys. Rev. B* **73**, 184521 (2006).
- [45] R. W. McCallum, D. C. Johnston, C. A. Luengo, M. B. Maple. Superconducting and normal state properties of LiTi_2O_4 spinel compounds: Low-temperature heat-capacity. *J. Low Temp. Phys.* **25**, 177–193 (1976).
- [46] C. Sun, *et al.* Magnetic field dependence of low-temperature specific heat of the spinel oxide superconductor LiTi_2O_4 . *Phys. Rev. B* **70**, 054519 (2004).
- [47] D. P. Tunstall, *et al.* Titanium nuclear-magnetic-resonance in metallic superconducting lithium titanate and its lithium-substituted derivatives $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.10$). *Phys. Rev. B* **50**, 16541–16549 (1994).
- [48] J. G. Bednorz, K. A. Muller. Possible high- T_c superconductivity in the Ba – La – Cu – O system. *Z. Phys.* **64**, 189–193 (1986).
- [49] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott. Superconductivity above 130-k in the Hg – Ba – Ca – Cu – O system. *Nature* **363**, 56–58 (1993).
- [50] Z. X. Shen, *et al.* Anomalously large gap anisotropy in the ab plane of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1553–1556 (1993).
- [51] D. A. Wollman, D. J. Vanharlingen, J. Giapintzakis, D. M. Ginsberg. Evidence for $d_{x^2-y^2}$ pairing from the magnetic-field modulation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7 - \text{Pb}$ Josephson-junctions. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 797–800 (1995).
- [52] A. Mathai, Y. Gim, R. C. Black, A. Amar, F. C. Wellstood. Experimental proof of a time-reversal-invariant order-parameter with a pi-shift in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4523–4526 (1995).
- [53] C. C. Tsuei, *et al.* Flux quantization in tricrystal cuprate rings - a new probe of pairing symmetry. *J. Phys. and Chem.Solids* **56**, 1787–1795 (1995).

-
- [54] H. Ding, *et al.* Spectroscopic evidence for a pseudogap in the normal state of underdoped high- T_c superconductors. *Nature* **382**, 51–54 (1996).
- [55] H. Alloul, T. Ohno, P. Mendels. 89Y NMR evidence for a Fermi-liquid behavior in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1700–1703 (1989).
- [56] J. Warren, W. W., *et al.* Cu spin dynamics and superconducting precursor effects in planes above T_c in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1193–1196 (1989).
- [57] C. C. Homes, T. Timusk, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy. Optical conductivity of c axis oriented $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$: Evidence for a pseudogap. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1645–1648 (1993).
- [58] D. N. Basov, H. A. Mook, B. Dabrowski, T. Timusk. c-axis response of single- and double-layered cuprates. *Phys. Rev. B* **52**, R13141–R13144 (1995).
- [59] J. L. Tallon, J. R. Cooper, P. S. de Silva, G. V. Williams, J. W. Loram. Thermoelectric power: A simple, instructive probe of high- T_c superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4114–4117 (1995).
- [60] H. Y. Hwang, *et al.* Scaling of the temperature dependent Hall effect in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2636–2639 (1994).
- [61] S. H. Pan, *et al.* Microscopic electronic inhomogeneity in the high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. *Nature* **413**, 282–285 (2001).
- [62] K. McElroy, *et al.* Atomic-scale sources and mechanism of nanoscale electronic disorder in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Science* **309**, 1048–1052 (2005).
- [63] H. Eisaki, *et al.* Effect of chemical inhomogeneity in bismuth-based copper oxide superconductors. *Phys. Rev. B* **69** (2004).
- [64] A. M. Gabovich, A. I. Voitenko, M. Ausloos. Charge- and spin-density waves in existing superconductors: competition between Cooper pairing and Peierls or excitonic instabilities. *Phys. Rep.-Rev. Sec. Phys. Lett.* **367**, 583–709 (2002).
- [65] D. Haug, *et al.* Neutron scattering study of the magnetic phase diagram of underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. *New J. Phys.* **12** (2010).
- [66] E. G. Moon, S. Sachdev. Competition between spin density wave order and superconductivity in the underdoped cuprates. *Physical Review B* **80** (2009).

- [67] K. M. Shen, *et al.* Nodal quasiparticles and antinodal charge ordering in $\text{Ca}_{2-x}\text{Na}_x\text{CuO}_2\text{Cl}_2$. *Science* **307**, 901–904 (2005).
- [68] R. Comin, *et al.* Charge order driven by Fermi – Arc instability in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$. *Science* **343**, 390–392 (2014).
- [69] E. H. D. Neto, *et al.* Ubiquitous interplay between charge ordering and high-temperature superconductivity in cuprates. *Science* **343**, 393–396 (2014).
- [70] T. Senthil. Critical Fermi surfaces and non-Fermi liquid metals. *Phys. Rev. B* **78** (2008).
- [71] K. Jin, N. P. Butch, K. Kirshenbaum, J. Paglione, R. L. Greene. Link between spin fluctuations and electron pairing in copper oxide superconductors. *Nature* **476**, 73–75 (2011).
- [72] N. P. Armitage, P. Fournier, R. L. Greene. Progress and perspectives on electron-doped cuprates. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2421–2487 (2010).
- [73] J. Yuan, *et al.* Research trends in electron-doped cuprate superconductors. *Sci. Chin.* **58**, 8 (2015).
- [74] X. Zhang, *et al.* Transport anomalies and quantum criticality in electron-doped cuprate superconductors. *Physica C* **525-526**, 18–43 (2016).
- [75] D. Vaknin, *et al.* Antiferromagnetism in $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2802–2805 (1987).
- [76] D. J. Scalapino. A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1383–1417 (2012).
- [77] F. Zhang, T. Rice. Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides. *Phys. Rev. B* **37**, 3759–3761 (1988).
- [78] Y. Onose, Y. Taguchi, K. Ishizaka, Y. Tokura. Doping dependence of pseudogap and related charge dynamics in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 17001 (2001).
- [79] N. P. Armitage, *et al.* Doping dependence of an n-type cuprate superconductor investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 257001 (2002).
- [80] L. Shan, *et al.* Distinction between the normal-state gap and superconducting gap of electron-doped cuprates. *Phys. Rev. B* **78**, 014505 (2008).
- [81] A. Biswas, *et al.* Gapped tunneling spectra in the normal state of $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* **64**, 104519 (2001).

-
- [82] Y. Dagan, M. Qazilbash, R. Greene. Tunneling into the normal state of $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 187003 (2005).
- [83] L. Alff, *et al.* A hidden pseudogap under the 'dome' of superconductivity in electron-doped high-temperature superconductors. *Nature* **422**, 698–701 (2003).
- [84] A. Mourachkine. Andreev reflections and tunneling spectroscopy on under-doped $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$. *Euro. Lett.* **50**, 663–667 (2000).
- [85] F. Hayashi, E. Ueda, M. Sato, K. Kurahashi, K. Yamada. Anisotropy of the superconducting order parameter of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ studied by STM/STS. *J. Phys. Soc. Japan* **67**, 3234–3239 (1998).
- [86] M. Qazilbash, A. Biswas, Y. Dagan, R. Ott, R. Greene. Point-contact spectroscopy of the electron-doped cuprate superconductor $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$: The dependence of conductance-voltage spectra on cerium doping, barrier strength, and magnetic field. *Phys. Rev. B* **68**, 024502 (2003).
- [87] A. Biswas, *et al.* Evidence of a d- to s-wave pairing symmetry transition in the electron-doped cuprate superconductor $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 207004 (2002).
- [88] B. Chesca, *et al.* Observation of Andreev bound states in bicrystal grain-boundary Josephson junctions of the electron-doped superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. *Phys. Rev. B* **71**, 104504 (2005).
- [89] L. Shan, *et al.* Weak-coupling Bardeen – Cooper – Schrieffer superconductivity in the electron-doped cuprate superconductors. *Phys. Rev. B* **77**, 014526 (2008).
- [90] L. Alff, *et al.* Observation of bound surface states in grain-boundary junctions of high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B* **58**, 11197–11200 (1998).
- [91] S. Kashiwaya, *et al.* Tunneling spectroscopy of superconducting $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$. *Phys. Rev. B* **57**, 8680–8686 (1998).
- [92] S. I. Woods, *et al.* Investigation of Nd – Ce – Cu – O planar tunnel junctions and bicrystal grain boundary junctions. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 3917–3920 (1999).
- [93] L. Shan, *et al.* Distinct pairing symmetries in $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4+y}$ and $\text{La}_{1.89}\text{Sr}_{0.11}\text{CuO}_4$ single crystals: Evidence from comparative tunneling measurements. *Phys. Rev. B* **72**, 144506 (2005).

- [94] Ariando, *et al.* Phase-sensitive order parameter symmetry test experiments utilizing $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}/\text{Nb}$ zigzag junctions. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 167001 (2005).
- [95] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley. Phase-sensitive evidence for d-wave pairing symmetry in electron-doped cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 182 (2000).
- [96] G. Blumberg, *et al.* Nonmonotonic $d_{x^2-y^2}$ superconducting order parameter in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 107002 (2002).
- [97] Y. Dagan, R. Beck, R. Greene. Dirty superconductivity in the electron-doped cuprate $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$: Tunneling study. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 147004 (2007).
- [98] A. F. Santander-Syro, *et al.* Two-fermi-surface superconducting state and a nodal d-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** (2011).
- [99] H. Matsui, *et al.* Evolution of the pseudogap across the magnet-superconductor phase boundary of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* **75** (2007).
- [100] T. Helm, *et al.* Evolution of the Fermi surface of the electron-doped high-temperature superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ revealed by Shubnikov-deHaas oscillations. *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009).
- [101] K. Jin, X. Zhang, P. Bach, R. Greene. Evidence for antiferromagnetic order in $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ from angular magnetoresistance measurements. *Phys. Rev. B* **80** (2009).
- [102] W. Jiang, *et al.* Anomalous transport properties in superconducting $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4\pm\delta}$. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1291–1294 (1994).
- [103] Y. Dagan, M. M. Qazilbash, C. P. Hill, V. N. Kulkarni, R. L. Greene. Evidence for a quantum phase transition in $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ from transport measurements. *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004).
- [104] H. G. Luo, T. Xiang. Superfluid response in electron-doped cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 027001 (2005).
- [105] W. Yu, J. S. Higgins, P. Bach, R. L. Greene. Transport evidence of a magnetic quantum phase transition in electron-doped high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B* **76** (2007).

- [106] E. M. Motoyama, *et al.* Spin correlations in the electron-doped high-transition-temperature superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$. *Nature* **445**, 186–9 (2007).
- [107] M. Fujita, M. Matsuda, S. H. Lee, M. Nakagawa, K. Yamada. Low-energy spin fluctuations in the ground states of electron-doped $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107003 (2008).
- [108] H. v. Löhneysen, A. Rosch, M. Vojta, P. Wölfle. Fermi-liquid instabilities at magnetic quantum phase transitions. *Rev. Mod. Phys.* **79**, 1015–1075 (2007).
- [109] Y. Dagan, *et al.* Origin of the anomalous low temperature upturn in the resistivity of the electron-doped cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005).
- [110] P. C. Li, R. L. Greene. Normal-state Nernst effect in electron-doped $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$: Superconducting fluctuations and two-band transport. *Phys. Rev. B* **76** (2007).
- [111] P. Li, K. Behnia, R. L. Greene. Evidence for a quantum phase transition in electron-doped $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ from thermopower measurements. *Phys. Rev. B* **75** (2007).
- [112] A. Zimmers, *et al.* Infrared properties of electron-doped cuprates: Tracking normal-state gaps and quantum critical behavior in $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Euro. Lett.* **70**, 225–231 (2005).
- [113] N. P. Butch, K. Jin, K. Kirshenbaum, R. L. Greene, J. Paglione. Quantum critical scaling at the edge of Fermi liquid stability in a cuprate superconductor. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 8440–8444 (2012).
- [114] J. C. Zhao. 材料基因组计划中的高通量实验方法. *科学通报* **35**, 3647–3655 (2013).
- [115] 图片来源于百度图片搜索: <http://www.sohu.com/a/119553358-465915> .
- [116] J. J. Hanak. Multiple-sample-concept in materials research - synthesis, compositional analysis and testing of entire multicomponent systems. *J. Mater. Sci.* **5**, 964 (1970).
- [117] I. Takeuchi, *et al.* Identification of novel compositions of ferromagnetic shape-memory alloys using composition spreads. *Nat. Mater.* **2**, 180–184 (2003).

- [118] X. D. Xiang, *et al.* A combinatorial approach to materials discovery. *Science* **268**, 1738–1740 (1995).
- [119] K. Jin, *et al.* Combinatorial search of superconductivity in Fe – B composition spreads. *Appl. Phys. Lett.* **1**, 042101 (2013).
- [120] A. N. Kolmogorov, *et al.* New superconducting and semiconducting Fe – B compounds predicted with an ab initio evolutionary search. *Phys. Rev. Lett.* **105** (2010).
- [121] J. Wu, *et al.* Anomalous independence of interface superconductivity from carrier density. *Nat. Mater.* **12**, 877–881 (2013).
- [122] G. Deutscher. Andreev-Saint-James reflections: A probe of cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **77**, 109–135 (2005).
- [123] D. Daghero, R. S. Gonnelli. Probing multiband superconductivity by point-contact spectroscopy. *Supercond. Sci. and Technol.* **23**, 043001 (2010).
- [124] G. Blonder, M. Tinkham, T. Klapwijk. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion. *Phys. Rev. B* **25**, 4515–4532 (1982).
- [125] S. Kashiwaya, Y. Tanaka, M. Koyanagi, H. Takashima, K. Kajimura. Origin of zero-bias conductance peaks in high- T_c superconductors. *Phys. Rev. B* **51**, 1350–1353 (1995).
- [126] Y. Tanaka, S. Kashiwaya. Theory of tunneling spectroscopy of d-wave superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3451–3454 (1995).
- [127] 李正中. 固体理论 (高等教育出版社, 北京, 2002).
- [128] 曾谨言. 量子力学II(第四版) (科学出版社, 北京, 2007).
- [129] K. Mendelssohn, J. L. Olsen. Anomalous heat flow in superconductors. *Phys. Rev.* **80**, 859 (1950).
- [130] N. V. Zavaritskii. The thermal conductivity of superconductors in the intermediate state. *Sov. Phys. JETP-USSR* **11**, 1207–1214 (1960).
- [131] A. F. Andreev. The thermal conductivity of the intermediate state in superconductors. *Sov. Phys. JETP-USSR* **19**, 1228–1231 (1964).
- [132] D. K. Efetov, *et al.* Specular interband Andreev reflections at van der Waals interfaces between graphene and NbSe₂. *Nature Phys.* **12**, 328–U162 (2016).

-
- [133] C. W. J. Beenakker. Specular Andreev reflection in graphene. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 067007 (2006).
- [134] C. W. J. Beenakker. Colloquium: Andreev reflection and Klein tunneling in graphene. *Rev. Mod. Phys.* **80**, 1337–1354 (2008).
- [135] M. R. Eskildsen, *et al.* Scanning tunneling spectroscopy on single crystal MgB₂. *Physica C* **385**, 169–176 (2003).
- [136] D. Van Harlingen. Phase-sensitive tests of the symmetry of the pairing state in the high-temperature superconductors — evidence for $d_{x^2-y^2}$ symmetry. *Rev. Mod. Phys.* **67**, 515–535 (1995).
- [137] L. Shan, *et al.* Weak-coupling bardeen-cooper-schrieffer superconductivity in the electron-doped cuprate superconductors. *Phys. Rev. B* **77**, 014526 (2008).
- [138] R. C. Dynes, J. P. Garno, G. B. Hertel, T. P. Orlando. Tunneling study of superconductivity near the metal-insulator-transition. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2437–2440 (1984).
- [139] H. R. Ott, *et al.* p-wave superconductivity in UBe₁₃. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1915–1918 (1984).
- [140] J. Paglione, R. L. Greene. High-temperature superconductivity in iron-based materials. *Nature Phys.* **6**, 645–658 (2010).
- [141] S. Sasaki, *et al.* Topological superconductivity in Cu_xBi₂Se₃. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 217001 (2011).
- [142] S. Takami, K. Yada, A. Yamakage, M. Sato, Y. Tanaka. Quasi-classical theory of tunneling spectroscopy in superconducting topological insulator. *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 064705 (2014).
- [143] R. S. Gonnelli, *et al.* Direct evidence for two-band superconductivity in MgB₂ single crystals from directional point-contact spectroscopy in magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 247004 (2002).
- [144] Z. Y. Du, *et al.* Scrutinizing the double superconducting gaps and strong coupling pairing in (Li_{1-x}Fe_x)OHFeSe. *Nature Communi.* **7**, 10565 (2016).
- [145] G. Strijkers, Y. Ji, F. Yang, C. Chien, J. Byers. Andreev reflections at metal/superconductor point contacts: Measurement and analysis. *Phys. Rev. B* **63**, 104510 (2001).

- [146] L. Shan, *et al.* s-wave pairing in MgCNi₃ revealed by point contact tunneling. *Phys. Rev. B* **68**, 144510 (2003).
- [147] G. Sheet, S. Mukhopadhyay, P. Raychaudhuri. Role of critical current on the point-contact Andreev reflection spectra between a normal metal and a superconductor. *Phys. Rev. B* **69**, 134507 (2004).
- [148] Y. V. Sharvin. Observation of dynamic intermediate state of superconductors with aid of microcontacts. *JETP Lett.* **2**, 183 (1965).
- [149] H. U. Baranger, A. H. Macdonald, C. R. Leavens. Heterocontact effects in point-contact electron-phonon spectroscopy of the Alkali-metals. *Phys. Rev. B* **31**, 6197–6206 (1985).
- [150] A. M. Duif, A. G. M. Jansen, P. Wyder. Point-contact spectroscopy. *J. Phys. Cond. Matt.* **1**, 3157–3189 (1989).
- [151] G. Wexler. Size effect and non-local Boltzmann transport equation in orifice and disk geometry. *Proc. Phys. Soc. London* **89**, 927 (1966).
- [152] P. A. Lee. Effect of noise on current-voltage characteristics of a Josephson junction. *J. Appl. Phys.* **42**, 325 (1971).
- [153] Z. Mao, *et al.* Experimental determination of superconducting parameters for the intermetallic perovskite superconductor MgCNi₃. *Phys. Rev. B* **67**, 094502 (2003).
- [154] L. Zhao, *et al.* Common electronic origin of superconductivity in (Li, Fe)OHFeSe bulk superconductor and single-layer FeSe/SrTiO₃ films. *Nature Communi.* **7**, 10608 (2016).
- [155] C. Putzke, *et al.* de haas-van alphen study of the fermi surfaces of superconducting LiFeP and LiFeAs. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 047002 (2012).
- [156] T. Shimojima, *et al.* Lifting of xz/yz orbital degeneracy at the structural transition in detwinned FeSe. *Phys. Rev. B* **90**, 121111(R) (2014).
- [157] X. Dong, *et al.* (Li_{0.84}Fe_{0.16})OHFe_{0.98}Se superconductor: Ion-exchange synthesis of large single-crystal and highly two-dimensional electron properties. *Phys. Rev. B* **92**, 064515 (2015).
- [158] H. Wang, *et al.* Observation of superconductivity induced by a point contact on 3d dirac semimetal Cd₃As₂ crystals. *Nature Mater.* **15**, 38–42 (2016).
- [159] H. Wang, *et al.* Discovery of tip induced unconventional superconductivity on Weyl semimetal. *Sci. Bull.* **62**, 425–430 (2017).

-
- [160] K. Jin, *et al.* Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor LiTi_2O_4 . *Nature Communi.* **6**, 7183 (2015).
- [161] G. He, *et al.* Anisotropic electron-phonon coupling in the spinel oxide superconductor LiTi_2O_4 . *Phys. Rev. B* **95**, 054510 (2017).
- [162] Y. G. Naidyuk, *et al.* Exploring point-contact spectra of $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ in the normal and superconducting states. *Phys. Rev. B* **89**, 104512 (2014).
- [163] C. L. Chen, *et al.* Role of 3d electrons in the rapid suppression of superconductivity in the dilute v doped spinel superconductor LiTi_2O_4 . *Supercond. Sci. and Tech.* **24**, 115007 (2011).
- [164] Y. Itoh, N. Moritsu, K. Yoshimura. Emergence of antiferromagnetic correlation in $\text{LiTi}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_4$ via ^7Li NMR. *J. Phys. Soc. Japan* **77**, 123713 (2008).
- [165] A. Kumatani, *et al.* Growth processes of lithium titanate thin films deposited by using pulsed laser deposition. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 123103 (2012).
- [166] 张裕恒. 超导物理 (中国科学技术大学出版社, 合肥, 2009).
- [167] C. W. Smith, P. J. Dolan. Determining transport parameters for superconductor/normal metal point contacts at fixed temperature from conductance versus magnetic field data. *Physica C* **471**, 285–289 (2011).
- [168] T. Hanaguri, *et al.* Coherence factors in a high- T_c cuprate probed by quasi-particle scattering off vortices. *Science* **323**, 923–6 (2009).
- [169] Michael Tinkham. *Introduction to Superconductivity* (Dover Publications, INC, New York, 1996).
- [170] H. Yamada, S. Takada. Magnetoresistance of antiferromagnetic metals due to s-d interaction. *J. Phys. Soc. Japan* **34**, 51–57 (1973).
- [171] P. Townsend, J. Sutton. Investigation by electron tunneling of the superconducting energy gaps in Nb, Ta, Sn, and Pb. *Phys. Rev.* **128**, 591–595 (1962).
- [172] L. Y. L. Shen. Tunneling into a high - T_c superconductor-Nb $_3$ Sn. *Phys. Rev. Lett.* **29**, 1082–1086 (1972).
- [173] J. Jandke, P. Hlobil, M. Schackert, W. Wulfhchel, J. Schmalian. Coupling to real and virtual phonons in tunneling spectroscopy of superconductors. *Phys. Rev. B* **93**, 060505(R) (2016).
- [174] D. J. Scalapino. Superconductivity - Pairing glue or inelastic tunnelling? *Nat. Phys.* **2**, 593–594 (2006).

- [175] G. M. Eliashberg. Interactions between electrons and lattice vibrations in a superconductor. *Sov. Phys.* **11**, 696–702 (1960).
- [176] W. L. Mcmillan, J. M. Rowell. Lead phonon spectrum calculated from superconducting density of states. *Phys. Rev. Lett.* **14**, 108–112 (1965).
- [177] I. Diamant, S. Hacoheh-Gourgy, Y. Dagan. Evolution of a bosonic mode across the superconducting dome in the high- T_c cuprate $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. *Phys. Rev. B* **84**, 104511 (2011).
- [178] M. Tortello, *et al.* Multigap superconductivity and strong electron-boson coupling in Fe-based superconductors: A point-contact Andreev-reflection study of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ single crystals. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 237002 (2010).
- [179] A. Abanov, A. V. Chubukov, M. Eschrig, M. R. Norman, J. Schmalian. Neutron resonance in the cuprates and its effect on fermionic excitations. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 177002 (2002).
- [180] I. Eremin, D. K. Morr, A. V. Chubukov, K. H. Bennemann, M. R. Norman. Novel neutron resonance mode in $d_{x^2-y^2}$ -wave superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 147001 (2005).
- [181] M. A. Green, M. Dalton, K. Prassides, P. Day, D. A. Neumann. Lattice vibrations of the superconducting oxide spinels $(\text{Li, Mg})_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$. *J. Phys. Cond. Matt.* **9**, 10855–10865 (1997).
- [182] D. Reznik, *et al.* Electron-phonon coupling reflecting dynamic charge inhomogeneity in copper oxide superconductors. *Nature* **440**, 1170–3 (2006).
- [183] F. Carbone, D. S. Yang, E. Giannini, A. H. Zewail. Direct role of structural dynamics in electron-lattice coupling of superconducting cuprates. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105**, 20161–6 (2008).
- [184] T. Oda, M. Shirai, N. Suzuki, K. Motizuki. Electron-phonon interaction, lattice-dynamics and superconductivity of an oxide spinel LiTi_2O_4 . *J. Phys. Cond. Matt.* **6**, 6997–7012 (1994).
- [185] E. Pavarini, E. Koch. Origin of Jahn-Teller distortion and orbital order in LaMnO_3 . *Phys. Rev. Lett.* **104**, 086402 (2010).
- [186] H. J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M. L. Cohen, S. G. Louie. First-principles calculation of the superconducting transition in MgB_2 within the anisotropic eliashberg formalism. *Phys. Rev. B* **66** (2002).

- [187] T. Valla, *et al.* Quasiparticle spectra, charge-density waves, superconductivity, and electron-phonon coupling in 2H-NbSe₂. *Phys. Rev. Lett.* **92** (2004).
- [188] T. P. Devereaux, T. Cuk, Z. X. Shen, N. Nagaosa. Anisotropic electron-phonon interaction in the cuprates. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 117004 (2004).
- [189] Y. Onose, Y. Taguchi, K. Ishizaka, Y. Tokura. Charge dynamics in underdoped Nd_{2-x}Ce_xCuO₄:pseudogap and related phenomena. *Phys. Rev. B* **69**, 024504 (2004).
- [190] B. L. Altshuler, A. G. Aronov, P. A. Lee. Interaction effects in disordered fermi systems in two dimensions. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1288–1291 (1980).
- [191] J. P. Pekola, L. J. Taskinen, S. Farhangfar. One- and two-dimensional tunnel junction arrays in weak coulomb blockade regime: Absolute accuracy in thermometry. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3747–3749 (2000).
- [192] N. Ossi, L. Bitton, D. B. Gutman, A. Frydman. Zero-bias anomaly in a two-dimensional granular insulator. *Phys. Rev. B* **87**, 115137 (2013).
- [193] F. Mezei, Zawadows.A. Kinematic change in conduction-electron density of states due to impurity scattering .II. problem of an impurity layer and tunneling anomalies. *Phys. Rev. B* **3**, 3127 (1971).
- [194] I. Giaever, H. R. Zeller. Superconductivity of small tin particles measured by tunneling. *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1504–1507 (1968).
- [195] O. Matsumoto, *et al.* Superconductivity in undoped T' – R₂CuO₄ with T_c over 30k. *Physica C* **468**, 1148–1151 (2008).
- [196] O. Matsumoto, *et al.* Synthesis and properties of superconducting T' – R₂CuO₄(R = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). *Phys. Rev. B* **79**, 100508(R) (2009).
- [197] G. Chanda, *et al.* Optical study of superconducting Pr₂CuO_x with x≈4. *Phys. Rev. B* **90**, 024503 (2014).
- [198] N. P. Breznay, *et al.* Quantum oscillations suggest hidden quantum phase transition in the cuprate superconductor Pr₂CuO_{4±δ}. *arXiv:1510.04268v1* (2016).
- [199] S. Kleefisch, *et al.* Possible pseudogap behavior of electron-doped high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B* **63**, 100507(R) (2001).
- [200] 曹烈兆, 阎守胜, 陈兆甲. 低温物理学 (中国科学技术大学出版社, 合肥, 1999).

- [201] P. A. Lee. Disordered electronic systems. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287–337 (1985).
- [202] A. L. Efros, B. I. Shklovskii. Coulomb gap and low-temperature conductivity of disordered systems. *J.Phys. C* **8**, L49–L51 (1975).
- [203] V. Y. Butko, J. F. DiTusa, P. W. Adams. Coulomb gap: How a metal film becomes an insulator. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1543–1546 (2000).
- [204] A. K. Raychaudhuri, K. P. Rajeev, H. Srikanth, N. Gayathri. Metal-insulator transition in perovskite oxides: Tunneling experiments. *Phys. Rev. B* **51**, 7421–7428 (1995).
- [205] S. Yoshizawa, H. Kim, Y. Hasegawa, T. Uchihashi. Disorder-induced suppression of superconductivity in the Si(111)-(7×3)-in surface: Scanning tunneling microscopy study. *Phys. Rev. B* **92**, 041410(R) (2015).
- [206] P. M. C. Rourke, *et al.* Phase-fluctuating superconductivity in overdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *Nat. Phys.* **7**, 455–458 (2011).
- [207] J. Y. T. Wei, *et al.* Quasiparticle tunneling spectra of the high- T_c mercury cuprates: Implications of the d-wave two-dimensional van hove scenario. *Phys. Rev. B* **57**, 3650–3662 (1998).
- [208] J. R. Kirtley, D. J. Scalapino. Inelastic-tunneling model for the linear conductance background in the high- T_c superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 798–800 (1990).
- [209] Y. Krockenberger, *et al.* Emerging superconductivity hidden beneath charge-transfer insulators. *Sci. Rep.* **3** (2013).

个人简历

基本情况

何格，男，湖北省荆州人，1990年3月出生，已婚，中国科学院物理研究所
在读博士研究生。

教育状况

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2018年6月：中国科学院物理研究所硕博连读研究生，凝聚态
物理专业。

获奖情况

2015年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖；

2016年获中国科学院大学三好学生；

2016年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖；

2017年获中国科学院大学三好学生；

2017年获中国科学院物理研究所所长奖学金优秀奖；

2017年获中国科学院物理研究所所长奖学金特别奖。

联系方式

通讯地址：北京市海淀区中关村南三街8号，中国科学院物理研究所

邮编：100190

E-mail: gehe@iphy.ac.cn

发表文章目录

- [1] K. Jin, **G. He**, X. Zhang, S. Maruyama, S. Yasui, R. Suchoski, J. Shin, Y. Jiang, H. S. Yu, J. Yuan, L. Shan, F. V. Kusmartsev, R. L. Greene and I. Takeuchi. Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor LiTi_2O_4 . *Nature Commun.* **6**, 7183 (2015).
- [2] **G. He**, Y. L. Jia, X. Y. Hou, Z. X. Wei, H. D. Xie, Z. Z. Yang, J. Yuan, L. Shan, B. Y. Zhu, H. Li, L. Gu, K. Liu, T. Xiang and K. Jin. Anisotropic electron-phonon coupling in the spinel oxide superconductor LiTi_2O_4 . *Phys. Rev. B* **95**, 054510 (2017).
- [3] **G. He**, X. J. Wei, X. Zhang, L. Shan, J. Yuan, B. Y. Zhu, Y. Lin and K. Jin. Normal-state gap in the parent cuprate $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$. *Phys. Rev. B* **96**, 104518 (2017).
- [4] **G. He**, Z. X. Wei, J. Brisbois, Y. L. Jia, Y. L. Huang, H. X. Zhou, S. L. Ni, A. V. Silhanek, L. Shan, B. Y. Zhu, J. Yuan, X. L. Dong, F. Zhou, Z. X. Zhao and K. Jin. Distinction between critical current effects and intrinsic anomalies in the point-contact Andreev reflection spectra of unconventional superconductors. *Chin. Phys. B.* **27**, 047403 (2018).
- [5] Y. L. Jia, **G. He**, W. Hu, H. Yang, Z. Z. Yang, H. S. Yu, Q. H. Zhang, J. A. Shi, Z. F. Lin, J. Yuan, B. Y. Zhu, L. Gu, H. Li and K. Jin. The effects of oxygen in spinel oxide $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ thin films. *Sci. Rep.* **8**, 3995 (2018), 共同一作.
- [6] Z. P. Feng, J. Yuan, **G. He**, W. Hu, Z. F. Lin, D. Li, X. Y. Jiang, Y. L. Huang, S. L. Ni, J. Li, B. Y. Zhu, X. L. Dong, F. Zhou, H. B. Wang, Z. X. Zhao and K. Jin. Tunable critical temperature for superconductivity in FeSe thin films by pulsed laser deposition. *Sci. Rep.* **8**, 4039 (2018).
- [7] H. S. Yu, **G. He**, Y. L. Jia, X. Zhang, J. Yuan, B. Y. Zhu, A. Kusmartseva, F. V. Kusmartsev and K. Jin. Anomalous in-plane magnetoresistance of electron-doped cuprate $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$. *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **60**, 097411 (2017).
- [8] J. Yuan, **G. He**, H. Yang, Y. J. Shi, B. Y. Zhu and K. Jin. Research trends in electron-doped cuprate superconductors. *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **58**, 107401 (2015).

- [9] X. Zhang, H. S. Yu, **G. He**, W. Hu, J. Yuan, B. Y. Zhu and K. Jin: Transport anomalies and quantum criticality in electron-doped cuprate superconductors. *Physica C* **525-526**, 18-43 (2016).
- [10] J. D. Ji, J. Yuan, **G. He**, B. B. Jin, B. Y. Zhu, X. D. Kong, X. Q. Jia, L. Kang, K. Jin and P. H. Wu. Vortex ratchet effects in a superconducting asymmetric ring-shaped device. *Appl. Phys. Lett.* **109**, 242601 (2016).
- [11] Y. L. Jia, H. Yang, J. Yuan, H. S. Yu, Z. P. Feng, H. L. Xia, Y. J. Shi, **G. He**, W. Hu, Y. W. Long, B. Y. Zhu and K. Jin. A brief analysis of annealing process for electron-doped cuprate superconductors. *Acta Physica Sinica* **64**, 217402 (2015).
- [12] Y. Huang, X. J. Zhou, Z. S. Gao, H. Wu, **G. He**, J. Yuan, K. Jin, P. J. Pereira, M. Ji, D. Y. An, J. Li, T. Hatano, B. B. Jin, H. B. Wang and P. H. Wu. Evidence for multi-gap symmetry from grain boundary effects in polycrystalline $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ microbridge. *Supercond. Sci. Tech.* **30**, 015006 (2017).
- [13] X. D. A. Baumans, J. Lombardo, J. Brisbois, G. Shaw, S. Vyacheslav S. Zharnov, **G. He**, H. S. Yu, J. Yuan, B. Y. Zhu, K. Jin, R. B. G. Kramer, J. Van de Vondel and A. V. Silhanek. Healing effect of controlled anti-electromigration on conventional and high- T_c superconducting nanowires. *Small* **13**, 1700384 (2017).
- [14] J. D. Ji, X. Y. Jiang, J. Yuan, **G. He**, B. B. Jin, B. Y. Zhu, X. D. Kong, X. Q. Jia, L. Kang, W. W. Xu, J. Chen, K. Jin, P. H. Wu. Ratchet effects in superconducting ring-shaped devices. *Supercond. Sci. Technol.* **30**, 105003 (2017).
- [15] Y. J. Shi, J. Lian, Y. X. Liu, **G. He**, W. Hu, H. Yang, K. Jin, H. N. Song, K. Dai. Optical properties research on MgTi_2O_4 thin films. *Opt. Lett.* under review, 326792.
- [16] 郇庆, 何格, 袁洁, 金魁, 刘利, 组合薄膜生长和原位表征系统, 发明专利 (已受理), 201510446068.7.
- [17] 郇庆, 何格, 袁洁, 金魁, 刘利, 一种支架定位方式, 发明专利 (已授权), 201510524841.7.
- [18] 袁洁, 何格, 董晓莉, 金魁, 多自由度旋转测量杆, 发明专利 (已授权), 201510303162.7.

致 谢

值此论文即将完成之际，我首先要感谢我的导师金魁研究员。我的博士论文是在金老师的辛勤指导下完成的。自从我大四进入物理所以来，从金老师那里学到很多东西，是金老师把我领进了科研的大门，领进了超导研究的大门。他手把手教我如何做实验，如何分析实验数据，如何撰写学术论文，使我养成良好的实验习惯和学术素养。除此之外，他对科研的热情也深深感染了我，使我坚定了人生的方向。不仅仅是在科研上，在生活上金老师也给我提供了很多建议和帮助，帮我解决很多生活上遇到的问题。教诲如春风，师恩深似海，导师对我的教导和关爱我定将铭记于心！

其次，我要感谢袁洁老师。袁老师从本科开始就带我做课外研究项目。他总是不厌其烦的指导我，小到任何一个实验细节。在我刚开始做实验时，袁老师经常陪我熬夜，一起解决我们遇到的问题。在设备搭建过程中，也是袁老师帮我解决很多非常棘手的问题。袁老师总是毫无保留的把他的所有经验都教给我，使我在短时间内有很快的成长。可以说没有袁老师的帮助，我不可能有现在的成绩。在此，谨向袁老师表示最诚挚的感谢和最崇高的敬意！

同时，我也要感谢朱北沂老师和许波老师。感谢朱老师一遍又一遍的帮我修改论文，使我的英文写作有了很大的提升。此外，朱老师总是能在我人生的关键时候给予我很多宝贵的意见，使我能更加看清今后的方向。感谢朱老师在我申请博后的过程中给予很大的帮助。感谢许波老师在工作生活中的关心帮助，是许老师在背后默默的支持与付出才使我工作如此顺利。

感谢技术部郇庆老师和超导实验室单磊老师。非常感谢郇老师在设备搭建方面的耐心指导，在设备设计之初，郇老师给予了很多宝贵意见，使我对真空低温系统有了全面的认识。设备搭建调试环节，郇老师也给予了很多建设性的意见。感谢单磊老师在隧道谱方面的耐心指导，使我快速进入这个研究领域。

感谢超导实验室董晓莉老师、邓辉老师等以及物理所向涛老师、杨义峰老师、孙煜杰老师、谷林老师、王炜华老师、程智刚老师和金爱子老师等在实验和理论上的帮助，感谢技术部刘利老师和竺晓山老师在技术上给予的帮助。感谢中国人民大学刘凯老师，南京大学李军老师，华中科技大学王俊峰老师，美国马里兰大学张晓航老师、R.L.Greene 教授和I.Takeuchi教授，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，以色列特拉维夫大学Y. Dagan教授等在工作上有讨论和指导。感谢超导实验室公共平台黄伟文老师，张鹰子老师等在样品测试上的无私帮助。感谢物理所研究生部张宏伟老师、李军老师、纪海红老师等的关心与帮助。

然后，感谢于和善师兄、李潜师兄、胡卫、冯中沛、魏鑫健、贾艳丽、张旭、石玉君、杨桦、魏忠旭、秦明阳、林泽丰、李栋、江星宇、叶灵西、许立、熊沛雨等SC02组每一位同学，感谢你们在这5年的研究生科研生活给我的帮助。

其次，感谢身边的每一位同学。感谢物理所侯兴元师兄、吴泽宾师兄、马瑞松师兄、黄雄师兄、谢海东师兄、杨振中师兄、周花雪师姐、黄裕龙、王爱伟、严佳浩、黄瑞珍、孙建平、李渊、宋志达、曾进峰、高兆艳、陈喜亚、邹雨婷等，电工所许壮师兄，比利时列日大学Jeremy Brisbois，华中科技大学杨明师兄、林梓泉等在合作和生活中给予我的支持和帮助。

最后，我要感谢父母这么多年来对我的鼓励、信任和支持，是你们给了我前进的动力和战胜困难的勇气，使我一直有一颗热情且乐观的心态对待生活并憧憬着未来，是你们给了我坚强的性格和家庭的温暖；感谢我的妻子邹佳玲，是你陪伴我走过五年的研究生生活。一路走来，我取得成绩，你陪我一起庆祝；我遇到烦恼，你对我耐心开导。感谢你在生活和工作上给予的无微不至的关心与支持，是你的默默付出才有我的今天。

谨以此文献给所有我爱的和爱我的你们！