



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

博士学位论文

Pr₂CuO_{4+δ} 超导薄膜的制备及超导电性的离子液体调控

作者姓名: 魏鑫健

指导教师: 金魁 研究员

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

培养单位: 中国科学院物理研究所

2019年6月

Preparation of Superconducting Pr₂CuO_{4±δ} Thin Films and
Control of Superconductivity via Ionic Liquid Gating

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

By

Xinjian Wei

Supervisor : Professor Kui Jin

Institute of Physics
Chinese Academy of Sciences

June 2019

中国科学院大学
研究生学位论文原创性声明

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

作者签名：

日期：

中国科学院大学
学位论文授权使用声明

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

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日期：

导师签名：

日期：

摘要

本论文主要内容包括探索 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 超导薄膜的制备方法，并系统研究了不同氧含量 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 薄膜的电输运性质，以及利用离子液体调控技术研究了 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 和 FeSe 薄膜中的超导电性。得到的主要结果可分以下几点：

1. 利用高分子辅助沉积法在 SrTiO_3 [001]衬底上制备出高质量、单一取向 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 超导薄膜。在制备过程中，通过控制退火条件调节薄膜中的氧含量，可以得到不同超导临界转变温度 (T_c) 的样品， T_c 最高可达 25 K。

2. 系统研究了不同氧含量 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 超导薄膜的电输运性质。欠退火样品，低温霍尔电阻率为负且随磁场呈线性关系，表明载流子属性为电子；由于短程反铁磁序的存在，低温电阻上翘且磁电阻为负值；随着退火强度增加样品中的氧含量逐渐减少，反铁磁行为逐渐被压制， T_c 逐渐增加。最佳退火样品 (T_c 最高)，霍尔系数随着温度的降低由负变正，且霍尔电阻率与磁场呈非线性关系，表明此时电子型与空穴型载流子共存。同时，全温区的磁电阻为正值。随着退火持续增强，样品中的氧含量进一步降低， T_c 变小，霍尔电阻率为正且随磁场的变化呈线性关系，表明空穴型载流子在输运过程中占主导地位。以上 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 的电输运性质随着氧含量变化与 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 随 Ce 掺杂浓度变化的行为高度一致，这揭示退火去氧形成电子掺杂是铜氧化物 $\text{RE}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (RE=La, Pr, Nd, Eu, Sm, Gd) 具有超导电性的起因。另外，我们以霍尔系数为参量来标定 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 和 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 超导体 T_c 的变化，发现最高 T_c 总是发生在霍尔系数为零附近，为进一步研究高温超导机理提供重要的信息。

3. 开展超导和非超导 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 薄膜的离子液体调控实验。正偏压调控（即 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 薄膜作为阴极）诱导电子掺杂，无论超导或非超导样品的电阻都减小。在非超导样品中我们成功实现绝缘态-超导态转变，在超导样品中实现超导态-非超导金属态转变。该转变过程可逆，亦即撤去偏压，样品回到初始状态。针对非超导 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 样品进行负偏压调控实验（ $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 薄膜作为阳极），当偏压从 0 V 加至-3 V，样品的电阻和霍尔电阻率(负值)几乎没有变化。当偏压加至-4 V 时，电阻突然增加，同时霍尔电阻率突然减小，表明 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 样品中的载流子

浓度降低。当撤去-4 V 偏压后,我们发现该样品获得了超导电性,且在 30 K 时霍尔系数由负变为正。很明显在-4 V 调控时,样品发生了电化学反应,导致样品在撤去偏压后呈现出非易失的超导电性。由于负向调控是去除电子或掺入空穴的过程,因此电化学反应诱导电子掺杂不是非易失超导电性的起因。根据原位 XRD 实验和高分辨扫描透射电镜的实验结果,我们推测负向调控修复了铜氧面的氧空位,进而诱导出非易失超导电性。这项工作为如何实现高温超导电性提供了新的范例。

4. 利用离子液体调控技术研究 FeSe 薄膜的超导电性,并详细地探讨在调控过程中电输运性质的变化。得出以下结论:通过离子液体调控,厚度为 200 nm FeSe 薄膜的 T_c 被提升至 40 K 以上;FeSe 超导电性被触发的起始偏压一般要在 4 V 以上,随着调控时间的增加, T_c 逐渐增加,同时超导转变宽度变窄;可被调至的最高 $T_{c,max}$ 主要取决于初始薄膜的无序度,无序度越高 $T_{c,max}$ 越小。另外,我们发现 FeSe 超导电性的调控分为两个阶段:第一阶段,正常态性质不变, T_c 逐渐增加;第二阶段, T_c 几乎没有变化,但正常态性质发生剧烈变化。

关键词: 高分辅助沉积法、Pr₂CuO_{4+δ}、离子液体调控、FeSe

Abstract

In this thesis, the main contents include exploring the preparation method of superconducting $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ thin films, systematically studying their electrical transport properties with various oxygen content, and manipulating the superconductivity in both $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ and FeSe thin films via ionic liquid gating experiments. The major results obtained are as follows:

1. High-quality and single-orientation superconducting $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ thin films were grown on the substrates SrTiO_3 [001] by polymer assisted deposition method. By controlling the oxygen content of $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ thin films via varying annealing conditions, samples with different superconducting transition temperatures (T_c) can be achieved, and the highest T_c is up to 25 K.
2. We systematically studied the electrical transport properties of superconducting $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ films with different oxygen content. For under-annealed samples, the low-temperature Hall resistivity is negative and linear with magnetic field, indicating that carrier is electron-type. Due to the existence of short-range antiferromagnetic order, the low-temperature resistance shows an upturn behavior and magnetoresistance is negative. With increasing the annealing strength, oxygen content in the sample gradually decreases; antiferromagnetic order is gradually suppressed; T_c increases. For the optimally annealed sample (its T_c is highest), Hall coefficient undergoes a sign change from negative to positive with the decrease of temperature and Hall resistivity has a nonlinear relationship with the magnetic field. This means the coexistence of electron-type and hole-type carriers in the optimally annealed samples. Correspondingly, the magnetoresistance becomes positive. As the annealing strength continues to increase, oxygen content decreases further and T_c becomes smaller. Then the Hall resistivity is positive and linear with the magnetic field, indicating that hole-type carriers dominate the electrical transport properties. The above-mentioned electrical transport properties of $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ with the change of the oxygen content are highly consistent with those of $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ as Ce-doped concentration increases. This finding points to the fact that the doped electrons induced by the oxygen removal are responsible for the superconductivity in the copper oxides cupates $\text{RE}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ (RE=La, Pr, Nd, Sm, Gd). In addition, we set

the Hall coefficient as the horizontal axis to study the evolution of T_c in both Pr₂CuO_{4±δ} and Pr_{2-x}Ce_xCuO₄. It is found that T_c always reaches its maximum near $R_H=0$, which provides important information to further study the high- T_c mechanism.

3. We carried out ionic liquid gating experiments on superconducting and non-superconducting Pr₂CuO_{4±δ} films. Positive bias voltages (i. e. Pr₂CuO_{4±δ} film acts as a cathode) induce electron doping. Thus the resistance decreases in both superconducting and non-superconducting samples. Positive bias gating can drive the insulating sample into superconducting one, and push the superconducting state of sample into a non-superconducting metallic state. Such process is reversible, as the sample returns to the pristine when the gate voltage is removed. In the negative voltage gating process, the non-superconducting Pr₂CuO_{4±δ} film acts as an anode. The resistance and Hall resistivity show an indiscernible change in the voltage range from 0 to -3 V. As the voltage reaches -4 V, the resistance suddenly increases and meanwhile the Hall resistivity drops substantially, indicating that electron carrier density decreases. As the gate voltage -4 V is withdrawn, the non-superconducting Pr₂CuO_{4±δ} film obtains superconductivity. Correspondingly, there is an abrupt sign change of Hall resistivity at 30 K from negative to positive. Obviously, -4 V causes electrochemical reaction and consequently leads to the non-volatile superconductivity. It is known that negative gate voltage would reduce electrons or dope holes. Thus electron doping from electrochemical reaction is unlikely to account for the nature of non-volatile superconductivity. Combined with high-resolution scanning transmission electron microscope (HR-STEM) and *in-situ* x-ray diffraction measurements, here we propose a model that the repairing of oxygen vacancies in the CuO₂ plane under negative voltage gating can be a rather good candidate to understand such new phenomenon. Our findings provide a new paradigm for inducing and manipulating superconductivity in copper oxide superconductors.
4. We utilized ionic liquid gating technique to control the superconductivity of FeSe films, and detailedly investigated the electrical transport properties during ionic liquid gating. The following conclusions are drawn: The T_c in FeSe thin films with 200 nm thickness can be elevated to over 40 K by ionic liquid gating; The threshold bias to enhance FeSe superconductivity is generally above 4 V; As the dwell time

increases, T_c gradually increases and the superconducting transition width becomes narrower; The highest $T_{c \text{ max}}$ mainly depends on the disorder of the pristine film; The higher the degree of disorder is, the lower the $T_{c \text{ max}}$ is. In addition, we find that the gating process of FeSe can be divided into two stages: in the first stage, the normal-state properties are almost unchanged and T_c gradually increases; in the second stage, T_c almost does not change, but the normal-state properties show a dramatic transformation.

Keywords: Polymer-assisted deposition method, $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$, Ionic liquid gating, FeSe

目 录

摘 要	I
Abstract	III
目 录	VII
第一章 引言	1
1.1 铜氧化物超导体简介	1
1.1.1 铜氧化物超导体的晶体结构	1
1.1.2 铜氧化物超导体的能带结构	3
1.1.3 铜氧化物超导体的正常态性质	4
1.1.4 铜氧化物超导体的超导态性质	6
1.2 RE ₂ CuO ₄ (RE=La, Pr, Nd, Eu, Sm, Gd)超导体的研究背景	7
1.2.1 RE ₂ CuO ₄ 超导电性的研究历程	8
1.2.2 RE ₂ CuO ₄ 超导电性的退火机制	9
1.3 离子液体调控技术简介	10
1.3.1 离子液体调控的基本原理	11
1.3.2 离子液体调控的应用	13
1.4 本文的主要结构	16
第二章 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜的制备与表征	17
2.1 薄膜制备技术概述	18
2.2 化学溶液法制备 Pr ₂ CuO _{4±δ} 超导薄膜的探索	19
2.3 高分子辅助沉积法制备 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜	21
2.3.1 高分子辅助沉积法简介	21
2.3.2 高分子辅助沉积法制备 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜的工艺流程	23
2.4 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜的基本物性表征	27
2.4.1 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜的 XRD 测量	27
2.4.2 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜的 SEM 测量	29
2.4.3 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜的 RT 测量	30
2.5 本章小结	31
第三章 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜电输运性质的研究	33

3.1 研究背景.....	34
3.2 Pr ₂ CuO _{4±δ} 样品的制备及电输运性质测量	35
3.2.1 不同氧含量 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜的制备	35
3.2.2 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜磁电阻与霍尔电阻的测量	35
3.3 实验结果.....	36
3.3.1 不同氧含量 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜的 RT 与 XRD 测量.....	36
3.3.2 不同氧含量 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜的磁电阻与磁场关系	37
3.3.3 不同氧含量 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜的霍尔电阻率与磁场关系	37
3.4 讨论与分析.....	39
3.4.1 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜负磁电阻的起因	39
3.4.2 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜非线性霍尔电阻率的起因	41
3.4.3 Pr ₂ CuO _{4±δ} 超导电性的讨论	43
3.5 本章小结.....	45
第四章 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的离子液体调控	47
4.1 研究背景.....	47
4.2 Pr ₂ CuO _{4±δ} 样品的实验测试	48
4.2.1 XRD 与 RT	48
4.2.2 STEM 测量原理与 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜的实验.....	49
4.2.3 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜的离子液体调控原位电输运与 XRD 测量方法.....	49
4.3 实验结果.....	51
4.3.1 超导和非超导 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜的离子液体调控原位电输运测量	51
4.3.2 非超导 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜的离子液体调控原位 XRD 测量.....	53
4.3.3 非超导与超导 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜的 STEM 实验.....	53
4.4 讨论与分析.....	54
4.4.1 非超导 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜正偏压诱导超导电性的机制	54
4.4.2 非超导 Pr ₂ CuO _{4±δ} 薄膜负偏压诱导超导电性的机制	56
4.5 本章小结.....	59
第五章 FeSe 薄膜的离子液体调控	61
5.1 研究背景.....	61
5.2 实验测试.....	63
5.2.1 FeSe 薄膜样品的基本性质.....	63
5.2.2 FeSe 薄膜的离子液体调控原位电输运与 XRD 测量方法.....	64

5.3 实验结果.....	65
5.3.1 FeSe 薄膜的离子液体调控原位 RT 测量	65
5.3.2 FeSe 薄膜的离子液体调控原位磁电阻与霍尔电阻测量.....	66
5.3.3 FeSe 薄膜的离子液体调控原位 XRD 测量	68
5.4 讨论与分析.....	69
5.4.1 FeSe 的离子液体调控机制.....	69
5.4.2 离子液体调控提高 FeSe 超导电性的讨论.....	71
5.5 本章小结.....	73
第六章 总结与展望	75
附录 77	
A. SrTiO ₃ 基片酸处理方法	77
B. 薄膜光刻技术	78
参考文献	81
个人简历	103
致谢	107

第一章 引言

1986年瑞士的科学家 Bednorz 和 Müller 独辟蹊径,通过 Ba 元素替代绝缘铜氧化物 La_2CuO_4 中的 La 元素,发现了超导转变温度 T_c 约 30 K 的超导电性^[1]。随后的一段时间,人们利用不同的合成方法制备出几十种铜氧化物超导体,常压下 T_c 最高可达 135 K^[2], 远远高于传统超导理论预言的麦克米兰极限 (39 K)。然而,关于高温超导的机理至今没有统一的认识。如此高的 T_c 及未解的超导机制,引起大批材料学家和理论物理学家的研究热情。尽管铜氧化物超导体已发现三十多年,然而获得高质量的铜氧化物超导体至今仍是一件十分艰巨的工作。而有些铜氧化物超导体无法获得单晶或多晶样品,只能制备出超导的薄膜材料^[3,4]。那么制备出高质量的铜氧化物超导体,对高温超导体的应用与超导机制的研究具有重要意义。

通过化学方法改变铜氧化物的化学组分,是获得高温超导电性最常用的途径。传统方法不仅过程复杂、操作难、耗时、花费高,而且很难精确控制,重复性差。离子液体调控 (Ionic Liquid gating, ILG) 是基于场效应晶体管原理,通过电场效应改变材料载流子浓度的一门技术手段。由于该方法简单、高效、廉价等优点,近年来被广泛应用于超导电性的实验研究。

本章首先简述了铜氧化物超导体的基本知识和研究现状;然后介绍离子液体调控技术的基本原理和应用;最后给出本论文的主要结构。

1.1 铜氧化物超导体简介

1.1.1 铜氧化物超导体的晶体结构

铜氧化物超导体的晶体结构为层状的钙钛矿结构,由铜氧层和绝缘层交替堆叠组成。绝缘层一般由稀土元素氧化物组成,通过改变稀土层的化学组分为铜氧层提供载流子,因此铜氧层为导电层,绝缘层常被称作载流子库层。当掺杂的载流子为空穴时,称该材料为空穴型铜氧化物超导体;而掺杂的载流子为电子时,称该材料为电子型铜氧化物超导体。在已发现的铜氧化物超导体中,大多数为空穴型铜氧化物超导体,比较典型的有 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 。

而目前发现的电子型铜氧化物超导体从结构上分仅有两种，T'结构(点群D_{4h}¹⁷, 空间群 I4/mmm) 和无限层结构(点群D_{4h}¹, 空间群 P4/mmm) [5]。图 1.1 为“214 型”铜氧化物的晶体结构。其中图 1.1 (a)是空穴型铜氧化物超导体的晶体结构，铜原子的周围有八个氧原子形成铜氧八面体结构，而稀土元素原子形成岩盐结构，常称该结构为 T 结构。图 1.1 (b)是电子型铜氧化物 RE_{2-x}Ce_xCuO₄ (RE=La, Pr, Nd, Eu, Sm) 的晶体结构图。与空穴型不同，它是由萤石结构的稀土层 (RE₂O₂) 和铜氧层(CuO₂)交替堆叠而成，铜原子的上方没有氧原子，常称该结构为 T'结构。

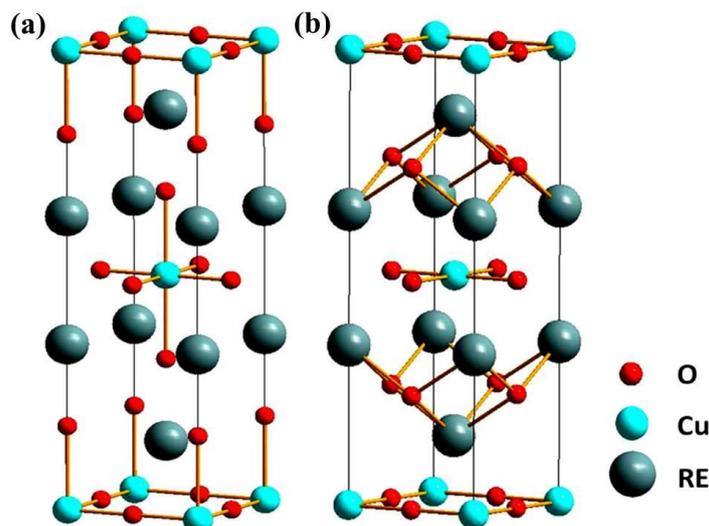


图 1.1: “214”型铜氧化物的晶体结构，RE 代表稀土元素原子^[6]。(a) 空穴型铜氧化物的晶体结构；(b) 电子型铜氧化物的晶体结构。

虽然“214 型”铜氧化物的元素化学配比相同，但晶体结构大为不同。对于这两种结构的稳定性，Bringley^[7]和 Manthiram^[8]利用容忍因子 (t) 的概念给予很好的解释，材料的容忍因子公式为：

$$t = \frac{r(\text{RE}^{3+}) + r(\text{O}^{2-})}{\sqrt{2}[r(\text{Cu}^{2+}) + r(\text{O}^{2-})]} \quad (1.1)$$

其中 $r(\text{RE}^{3+})$ 、 $r(\text{Cu}^{2+})$ 、 $r(\text{O}^{2-})$ 分别为 RE^{3+} 、 Cu^{2+} 、 O^{2-} 离子半径(注意离子半径不仅取决于离子的价态还取决于离子的配位数)。由此公式可以看出：稀土离子半径越大， t 越大。由于键长会随着温度的升高而增加，而离子键 RE-O 的热膨胀系数要大于共价键 Cu-O 的热膨胀系数，所以 t 随着温度的升高也会增加。当 $0.8 < t < 0.878$ 时，T'结构为稳定相；而 $0.878 < t < 1$ 时，T 结构为稳定相。例如，

对于 La_2CuO_4 , $t(1000^\circ\text{C})=0.888$, 所以高温合成的一般为 T 相; 而对于 Pr_2CuO_4 , $t(1000^\circ\text{C})=0.858$, 高温合成一般为 T' 相。容忍因子的概念为制备高质量 T' 或 T 相铜氧化物超导体提供非常重要的依据。例如, 常规的固态反应法无法制备出 T'- $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 多晶或单晶超导体, 需要通过衬底对铜氧面的拉伸以及降低生长温度来降低容忍因子稳定 T' 相。目前制备高质量的 T' 相电子型铜氧化物超导体, 需要严格控制合成的温度、时间、氧压等条件。即便如此, 未经退火的 T' 相铜氧化物, 或多或少会存在一些间隙氧, 而这些间隙氧占据铜离子的上方, 简称顶点氧。研究表明这些顶点氧对材料物性的影响十分显著^[9]。

1.1.2 铜氧化物超导体的能带结构

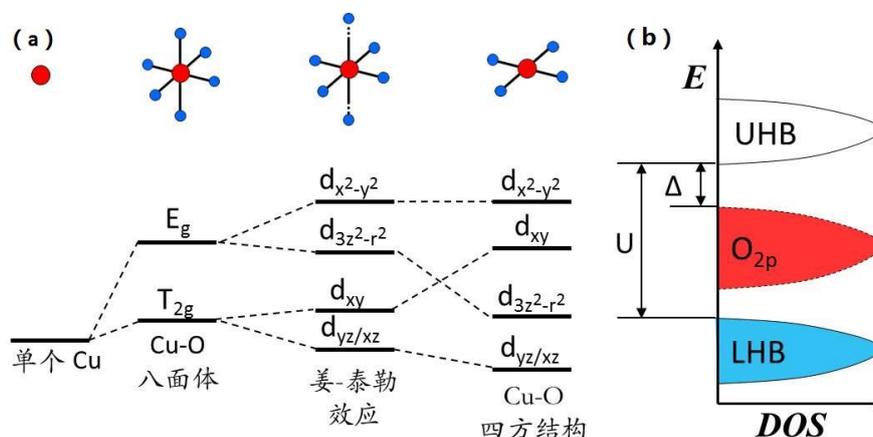


图 1.2: 铜氧化物的能级结构图。

图 1.2 为铜氧化物的能级结构图。对于一个独立的铜原子, 它的 3d 轨道是五重简并可以容纳十个电子。对于 T- La_2CuO_4 , 铜离子位于八面体中间, 由于周围的氧离子破坏了空间旋转对称性, 3d 轨道分裂成两个能级 T_{2g} 和 E_g 。当八面体结构沿 z 轴方向拉伸形成姜-泰勒畸变, 进一步降低了空间对称性, E_g 将劈裂成 $d_{x^2-y^2}$ 和 $d_{3z^2-r^2}$ 两个能级, 而 T_{2g} 劈裂成 d_{xy} 和 $d_{yz/xz}$ 两个能级。而对于 T' 相电子型铜氧化物, Cu 的 3d 轨道劈裂为 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{xy} 、 $d_{3z^2-r^2}$ 和 $d_{yz/xz}$ 四个能级。但可以看出无论是 T 相还是 T' 相铜氧化物, 最高能级都是 3d 轨道的 $d_{x^2-y^2}$ 能级。

铜氧化物超导体的母体中 Cu 为 +2 价, 那么 3d 轨道有 9 个电子, 根据能带理论 $d_{x^2-y^2}$ 能级将处于半满状态, 母体应该为金属。而实际却恰恰相反, 这类材料表现出反铁磁绝缘体特征。这是因为铜氧化物的电子-电子之间存在很强的库伦排斥作用 (强关联), 基于单电子近似的能带理论失效。如图 1.2 (b) 所示,

强库伦排斥作用使 Cu 的 $d_{x^2-y^2}$ 能带劈裂成两个能带，上哈伯德带（空带）和下哈伯德带（满带），能隙大小为 U (6-10 eV)。而实际光谱学等手段测得铜氧化物能隙的大小仅为 1~2 eV^[10]。这是由于上下哈伯德之间存在 O-2p 能带，电子跃迁最低的激发能并不是 U 而是 Δ （上哈伯德带与 O-2p 带之间的能隙），所以也常称其为电荷转移绝缘体。可以看出，若向母体中掺杂电子型载流子，引入的电子占据 Cu-3 $d_{x^2-y^2}$ 能带；而掺杂空穴型载流子，引入的空穴占据铜氧面上的 O-2p 能带。

1.1.3 铜氧化物超导体的正常态性质

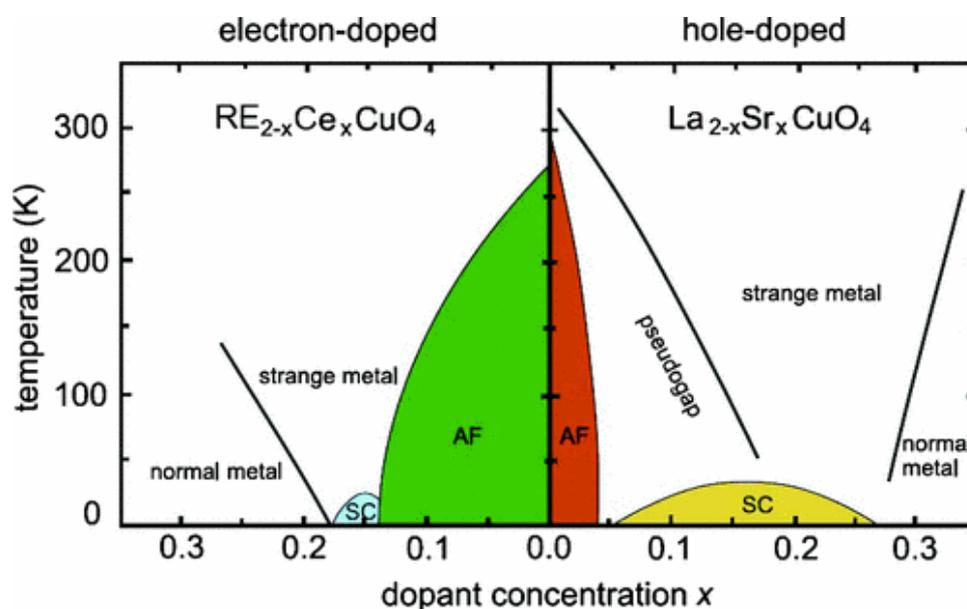


图 1.3: 铜氧化物的掺杂相图^[11]。

为了研究高温超导的机理，科学家们经常会绘制出超导态和正常态随着化学掺杂的变化关系，即掺杂相图（如图 1.3 所示）。本小节将借助相图，逐一介绍铜氧化物的正常态性质。图 1.3 右边为空穴型铜氧化物 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 超导相图^[11]。母体为反铁磁的绝缘体，随着掺杂浓度的增加，反铁磁逐渐消失。铜氧化物的反铁磁序源于近邻 Cu 原子上的电子通过中间的 O 原子形成超交换作用，空穴掺杂破坏超交换作用的媒介 O，从而破坏反铁磁序。在反铁磁和超导的上方存在很宽的赝能隙区域。所谓的赝能隙就是在超导能隙出现之前，在费米面某些特定区域打开能隙，能隙的大小随着掺杂逐渐减小^[12]。目前关于赝能隙的起源仍然处于争论之中，主要有两种观点：1），赝能隙态是由电子-电子预配对引起的，但

是由于库珀对的相位没有长程相干，所以无法形成超导态^[13]；2），它是一种有序态，与超导态存在竞争关系^[14]。当载流子掺杂到一定浓度时超导出现，且 T_c 随着掺杂浓度的变化呈“穹”形状（dome）。在超导区上方，存在一块“奇异”金属区域。按照传统的费米液体理论，低温电阻-温度曲线应该呈二次方关系。而在大部分的铜氧化物超导体中，发现电阻随温度变化呈近乎完美的线性关系。目前关于线性电阻的微观机制仍处于争论之中。Moriya 等人认为线性电阻是由于反铁磁的自旋涨落引起的^[15]。而 Abrahams 等人通过研究二维金属中的弹性和非弹性散射机制，提出线性电阻源于边缘费米液体^[16]。最近研究发现铜氧化物超导体中线性电阻行为与电子的散射率到达了普朗克耗散极限有关^[17]。在过掺杂区进入朗道费米液体区域，超导电性消失，材料的物性变得“正常”，研究相对较少。然而，最近 Y.Y. Peng 等人通过共振 X 散射实验发现过掺杂 $(\text{Bi,Pb})_{2.12}\text{Sr}_{1.88}\text{CuO}_{6+\delta}$ 样品存在电荷序^[18]。

图 1.3 的左侧为电子型铜氧化物的相图。对比右侧空穴型铜氧化物的相图，可以明显地看出以下几点不同：1），反铁磁区域较宽，与超导区重叠；2），最佳掺杂样品的 T_c 较空穴型的偏低；3），没有赝能隙相。中子散射^[19]、 μSR (muon spin rotation)^[20] 以及角分辨光电子能谱 (Angle-resolved Photoelectron Spectroscopy, ARPES)^[21] 等实验证实了在电子型铜氧化物中三维长程反铁磁序与超导态并不共存，与超导共存的是短程反铁磁序。在电子型铜氧化物中，其实也存在两个能量尺度的正常态能隙，在某些文献中有时也会被称为“赝能隙”^[22]。这两个正常态能隙，一个是由反铁磁序引起，能量尺度为 0.2-0.4 eV；而另一个，能量尺度约 5 meV，仅在隧道谱的实验中被观察到。目前关于低能正常态能隙有多种不同的看法。L. Alff 等人认为它源自某种有序态，与超导态为竞争关系^[23]。另外，Y. Dagan 等人通过研究 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 正常态能隙随着掺杂、温度、磁场的关系，猜测正常态能隙可能源于超导涨落^[24]。L. Shan 等人通过研究 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ 和 $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ 单晶样品的隧道电导与温度、磁场的依赖关系，认为超导能隙和正常态能隙互不相关^[25]。近期我们测试了系列不同氧含量 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 薄膜的点接触隧道谱，发现超导与非超导样品都存在正常态能隙。能隙大小随着样品的无序度减小而减小，推测它可能源于无序引起电子-电子之间的关联增强，从而导致态密度缺失^[26]。

随着 Ce 掺杂浓度逐渐增加，电子型铜氧化物的载流子属性由电子型转变为空穴型。在最佳掺杂附近，ARPES 实验观察到费米面发生重构^[27, 28]，霍尔电阻率表现为双载流子特性^[6, 22, 29]。向涛等^[30]认为双带的起源是由于 O-2p 带和 Cu-3d 轨道随着掺杂相互吸引，在最佳掺杂附近重合。这项研究在 Pr_{2-x}Ce_xCuO₄ 超导薄膜的离子液体调控实验中得到印证^[31]。然而，J. Lin 等人认为费米面重构是由于反铁磁序的介入。反铁磁序的存在使晶格的周期性加倍，空穴型的费米面发生交叠，在交点处打开能隙（交点处常被称为 Hot spot 区域），导致大的空穴型费米面重构为电子和空穴两个口袋^[32]。随着研究的不断深入，相图所呈现出来的内容越来越精准和丰富，最近 Neto 等人通过共振 X 射线散射实验在 Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ 和 La_{2-x}Ce_xCuO₄ 体系中发现电荷序^[33, 34]。另外，最新的研究结果显示在电子型铜氧化物的重度过掺杂区存在铁磁序^[35]。复杂的正常态性质一直困扰着研究者们，至今无法判断究竟哪些正常态性质与高温超导电性直接相关。

1.1.4 铜氧化物超导体的超导态性质

在介绍铜氧化物超导态性质之前，我们简单回顾一些关于超导的基本知识。超导的两大基本特性：1），在某一温度（ T_c ）以下，材料的电阻完全消失（零电阻效应）；2）超导态具有完全抗磁性（Meissner 效应），即在临界磁场（ H_c ）以下磁力线无法进入超导体，被完全排斥在超导体之外^[36]。磁场穿过超导体表面层建立完全抗磁效应的深度称为穿透深度 λ 。1957 年，Bardeen、Cooper 和 Schrieffer 建立了超导的微观机制，提出了著名的 BCS 理论^[37]。该理论指出两个电子通过声子作用相互吸引配对，形成库伯对。由于库伯对具有玻色子属性，在临界温度以下会凝聚形成超导态。库伯对的尺寸为超导的相干长度 ξ 。对于两电子体系，自旋态可以分为自旋单态和自旋三重态^[38]。为了确保两电子总波函数的交换反对称，当两电子处于自旋单态时，电子交换自旋是反对称的，这时需要电子的轨道角动量 l 只能取偶数值，即 $l=0$ （s 波）、 $l=2$ （d 波）…；当处于自旋三重态，两电子交换自旋是对称的，这时需要电子的轨道角动量 l 只能取奇数值， $l=1$ （p 波）…。因此按照超导波函数的对称性分类，超导体可分为自旋单态 s 波超导体、自旋单态 d 波超导体、自旋三重态 p 波超导体…^[39]。目前发现的大部分超导体为自旋单态 s 波超导体。需要强调的是这

里所说的 s 波、p 波、d 波与配对电子所处的轨道无关，也就是说 d 轨道的电子也可形成 s 波超导体。基于以上的超导知识，接下来我们简单介绍铜氧化物的超导态性质。

与奇异的正常态性质相比，铜氧化物的超导态性质“正常”许多。实验上通过对铜氧化物超导体的 Josephson 效应^[40]、Andreev 反射^[41]、Little-Parks 磁通量子化^[42]以及电子-空穴混合 (particle-hole mixing)^[43] 等现象的研究证实了超导库伯对的存在。铜氧化物超导电性依然是源于低温电子发生配对凝聚。核磁共振实验证明电子配对是自旋单态配对性，空间波函数是对称的^[44]。空穴型铜氧化物超导体的穿透深度^[45]、比热^[46]、热导^[47]、角分辨光电子谱^[48]以及三晶结实验^[49]等证明超导配对对称性呈 d 波特性。不过最近利用扫描隧道显微镜测试在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 上单层 CuO_2 薄膜的隧道谱，发现了 s 波的证据^[50]。他们认为早期的 d 波信号来源于绝缘层。目前关于电子型铜氧化物的配对对称性同样存在争议。主要的观点有两种：非单调 d 波^[51, 52]和 d 波加 s 波^[5, 53]。

最佳掺杂空穴型铜氧化物的超导转变温度 T_c 几乎都在 40 K 以上，零温上临界场 $H_{c2}(0)$ 为几十至上百特斯拉，远高于常规超导体的上临界磁场。 $H_{c2}(0) = \Phi_0 / 2\pi\zeta$ ，这里 Φ_0 是磁通量子， ζ 为相干长度。 $H_{c2}(0)$ 很高，说明 ζ 很小。另外，空穴型铜氧化物的载流子浓度较低，意味着穿透深度 λ 相对较大。例如，最佳掺杂的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ，面内的 λ 约 130 nm，面外的 λ 更大。相对于空穴型铜氧化物超导体，电子型铜氧化物超导体的 T_c 较低。 $H_{c2}(0)$ 只有约 10 特斯拉，因此可以轻易通过磁场压制超导，研究电子型铜氧化物的正常态性质。典型的电子型铜氧化物超导体面内 ζ 约 5~7 nm，面内 λ 约 100~400 nm^[54]。

1.2 RE_2CuO_4 (RE=La, Pr, Nd, Eu, Sm, Gd) 超导体的研究背景

所谓“母体”是相对掺杂而言，研究掺杂前铜氧化物的物性不仅有利于揭开高温超导机制的面纱，还可以为探索新的高温超导材料提供线索。铜氧化物超导体的母体长久以来被认为是反铁磁的莫特绝缘体。许多的高温超导理论都是建立在掺杂莫特绝缘体的基础之上。然而，2008 年日本的 M. Naito 研究小组发现“无掺杂”的电子型铜氧化物超导体的母体通过两步退火法同样可以获得超导电性，这一发现对传统的观点提出了挑战。

1.2.1 RE₂CuO₄ 超导电性的研究历程

无论采用什么方法合成电子型掺杂铜氧化物超导体，低氧压环境下退火是获得超导电性的必要条件^[55]。异常氧敏感的超导电性使得不同研究组给出的相图不尽相同。1995年，Brinkmann 等人^[56]采用保护性退火的方式（将单晶 Pr_{2-x}Ce_xCuO₄ 样品外包裹一层多晶粉末，在氩气和氧气的混合气氛下高温 1080°C 退火超过三天，其退火时间远长于常规退火时间），得到了一个全新的相图，把超导区推至更低的掺杂 $x=0.04$ ，有趣地是随着掺杂量的减少 T_c 呈增加趋势。同期，光电子能谱实验（X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS）研究了母体 Nd₂CuO₄ 和最佳掺杂 Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄ 的电子结构，发现退火后的 Nd₂CuO₄ 具有清晰的费米能边界，与 Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄ 没有本质上的不同^[9, 57]。经过退火的 Nd₂CuO₄ 和 Pr₂CuO₄ 呈现良好的导电性（ $\rho(300\text{ K})\sim 10\text{-}20\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ），而且 200 K 以上随着温度的升高电阻率逐渐增加，这与莫特绝缘体行为明显不符。2005年，Tsukada 等人对 T'-La₂CuO₄ 中 La 进行等价替换，第一次在“不掺杂电子”的 T' 结构电子型铜氧化物中发现了超导电性^[58-60]。这些都暗示在“214”型电子型铜氧化物的母体中可能存在超导电性。直到 2008年，M. Naito 研究组采用金属有机物沉积法（Metal Organic Deposition, MOD）通过低温高真空退火成功制备出系列母体 T'-RE₂CuO₄ 超导薄膜，并且发现了新的 T'相铜氧化物超导体 Gd₂CuO₄（见图 1.4）^[4]。后续，他们又通过分子束外延技术（Molecular Beam Epitaxy, MBE）制备出 T'-La₂CuO₄、Nd₂CuO₄、Pr₂CuO_{4±δ} 等母体超导薄膜^[54, 61, 62]。

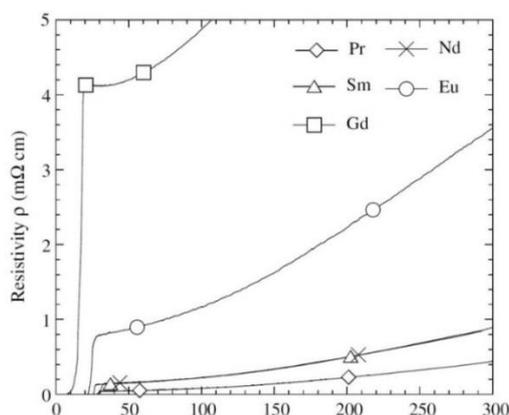


图 1.4: 电子型铜氧化物母体中的超导电性^[4]

早期的理论工作者，采用全势线性缀加平面波法计算电子型铜氧化物超导体母体的电子结构发现，考虑电子-电子关联作用母体为绝缘体，而不考虑电子-电

子关联作用母体为金属，与空穴型铜氧化物超导体的母体完全一致^[63]。因此，他们认为电子型和空穴型铜氧化物超导体的母体都为莫特绝缘体。母体超导电性发现以后，H. Das 等人利用动态平均场理论计算 T 和 T' 结构 La_2CuO_4 的电子结构，发现即便考虑关联效应，T' 相仍可能为金属而 T 相为绝缘体^[64]。另外，局域态密度近似联合动态平均场理论同样计算 T' 和 T 相的电子结构，考虑电子-电子关联效应，得出电子型铜氧化物的母体并不是莫特绝缘体，而是 Slater 绝缘体（母体的绝缘性不是由于电子-电子之间的强关联引起的，而是源于反铁磁序）^[65, 66]。

1.2.2 RE_2CuO_4 超导电性的退火机制

关于电子型铜氧化物制备过程中的退火机制一直处于争论之中。热重分析结果显示退火过程去除了样品中少量的氧^[67]。虽然只去掉很少一部分氧，但带来物性变化却是十分显著。早期中子散射实验研究结果表明退火过程有少量的顶点氧被去除^[68, 69]。而 P. Richard 和 G. Riou 等利用拉曼和红外透射技术分别研究了电子型铜氧化物 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 和 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的 Nd^{3+} 和 Pr^{3+} 的离子晶体场，得出退火过程铜氧面的氧被去除，产生的氧空位同时破坏了反铁磁序^[70, 71]。另外，H. J. Kang 等人认为未经退火处理的样品存在 Cu 缺陷，退火过程中由于寄生相 RE_2O_3 的析出修复了 Cu 缺陷，同时产生氧空位提供巡游的载流子使样品获得超导电性^[72]。

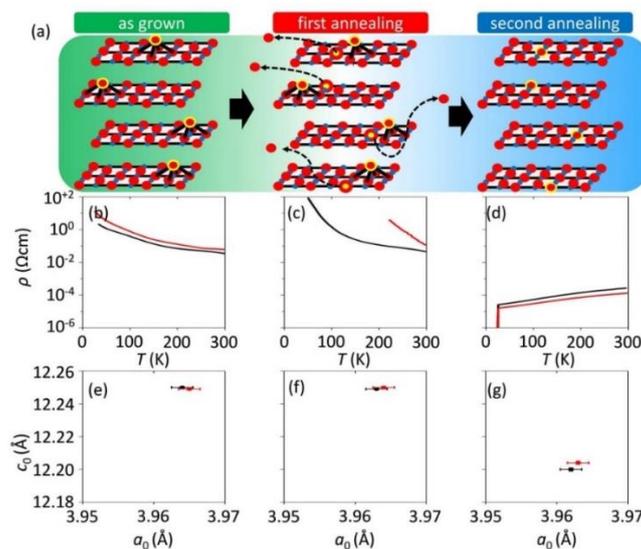


图 1.5: 退火前后 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 薄膜的结构和电阻的变化^[73]。(a) 结构变化示意图；(b) - (d) 电阻-温度曲线变化；(e) - (f) c 轴晶格常数变化。

图 1.5 是 Pr₂CuO_{4+δ} 退火前后的电阻-温度曲线和 c 轴晶格常数^[73]。Y. Krockenberger 等人认为原位生长的 Pr₂CuO_{4+δ} 薄膜中存在一定量的顶点氧，而顶点氧诱导局域反铁磁序破坏超导电性。因此，原位生长的样品为绝缘态，由于顶点氧的存在拉长了 c 轴长度。他们推测第一次退火铜氧面产生了氧空位，所以电阻和 c 轴晶格常数变化不大；而第二次退火顶点氧填充到面内的氧空位处， c 轴晶格常数减小。退火一方面去除了顶点氧，另一方面又修复了铜氧面。他们认为完美的 T' 相母体本身就是超导体，少量的顶点氧是电子型铜氧化物绝缘的根源。然而，Wei 等人利用 ARPES 测试 T'-La₂CuO₄ 超导薄膜的电子结构，发现其载流子浓度为 $0.09 \pm 0.02 e^-/\text{Cu}$ ，并且通过 Sr 替代 La 掺杂空穴载流子 T'-La_{2-x}Sr_xCuO₄ 变为莫特绝缘体^[74]。因此他们推测退火形成了氧空位引起电子掺杂是电子型铜氧化物母体超导的起因，这一结论也得到了最近 X 射线光谱学研究的支持^[75]。

1.3 离子液体调控技术简介

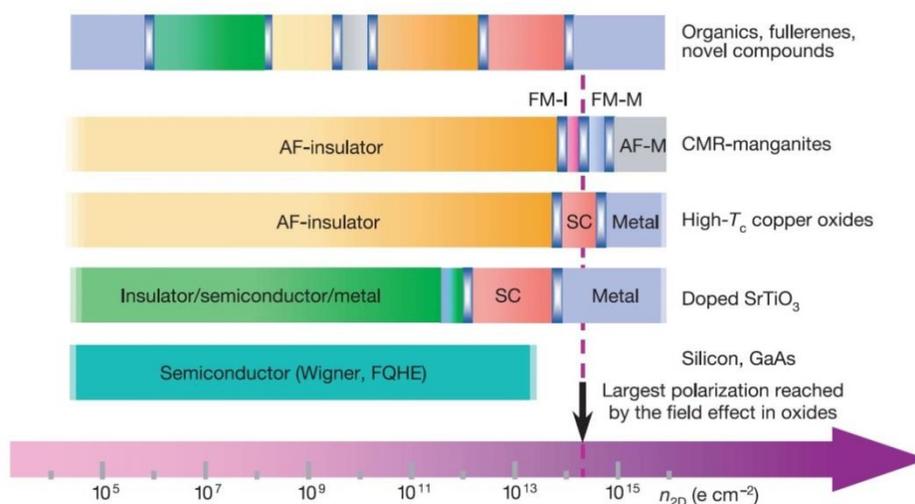


图 1.6: 材料物性与载流子关系示意图^[76]。

载流子浓度是材料最为关键的参量之一，决定着材料的基本物性^[76]。例如半导体、强关联氧化物、巨磁阻材料以及一些有机物等材料在不同载流子浓度区间呈现出来不同的物性，如图 1.6 所示。目前改变材料载流子浓度的方法主要可以分为两类：化学方法和物理方法。化学方法是通过化学反应改变材料的化学组分来调整材料的载流子浓度。例如，上一节提到的 Sr²⁺ 替换 La³⁺ 制备铜氧化物超导体 La_{2-x}Sr_xCuO₄，以及半导体工业中用磷 (P) 掺杂半导体 Si 制备 n 型半导体。

物理方法比较常见的有压力、温度、光场以及电场。例如，场效应晶体管中，用电场改变半导体的载流子浓度。对比两种方法，化学方法的优点是载流子的调控力度大，但是工艺复杂、成本高且常常会引入不确定因素。物理方法的主要优点有易操作、调控可连续、成本低，但一般载流子的调控力度有限。ILG 是一种基于场效应晶体管原理的电场调控技术，兼顾了传统化学方法和物理方法的优点，且载流子调控力度甚至可以与化学方法相媲美。近年来被广泛用于材料的超导电性、磁学性质、光学性质以及新物性探索等方面。

1.3.1 离子液体调控的基本原理

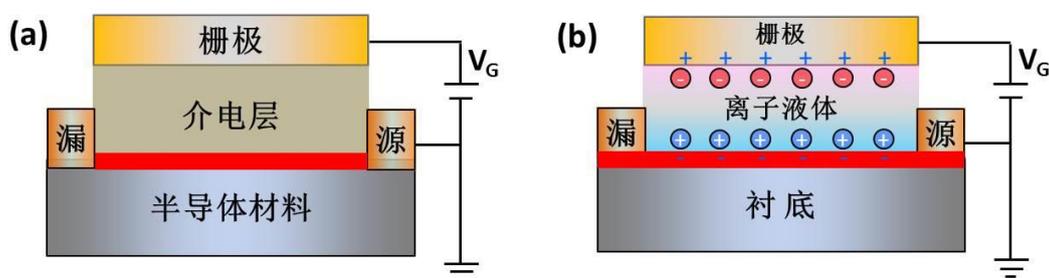


图 1.7: 场效应晶体管载流子调控示意图。(a) 传统固态场效应晶体管调控示意图；(b) 离子液体场效应晶体管调控示意图。

为了能够深入地理解 ILG 技术，我们首先介绍一下场效应晶体管调控的基本原理。图 1.7 为场效应晶体管的几何构型图，主要包括栅极、介电层、半导体、源极以及漏极。其中栅极、介电层和半导体构成一个电容器。当施加偏压 V_G ，电荷聚集在半导体和介电层界面附近（即图中的红色区域，通常被称为“沟道”），从而改变界面处的载流子浓度。物理机制是强电场效应导致半导体表面发生能带弯曲，改变了化学势的相对位置。电场穿透深度取决于材料的托马斯费米屏蔽长度， $\lambda_{TF} = (\epsilon E_F / 6\pi n e^2)^{1/2}$ ，其中 ϵ 为材料的介电常数， E_F 为费米能， n 为载流子浓度， e 为电子电荷^[77]。从公式可以看出调控厚度与载流子浓度成反比。对于一个标准的金属而言， λ_{TF} 一般为原胞尺寸量级，实现调控需要制备超薄膜；而对载流子浓度较低的材料 λ_{TF} 相对较大。例如掺 Nb 的 SrTiO_3 ， $n = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ， $E_F = 30 \text{ meV}$ ，300 K 时 λ_{TF} 约 30 Å，5 K 时 λ_{TF} 可达 210 Å。这也是场效应晶体管多应用于半导体材料，很少用于金属的原因。

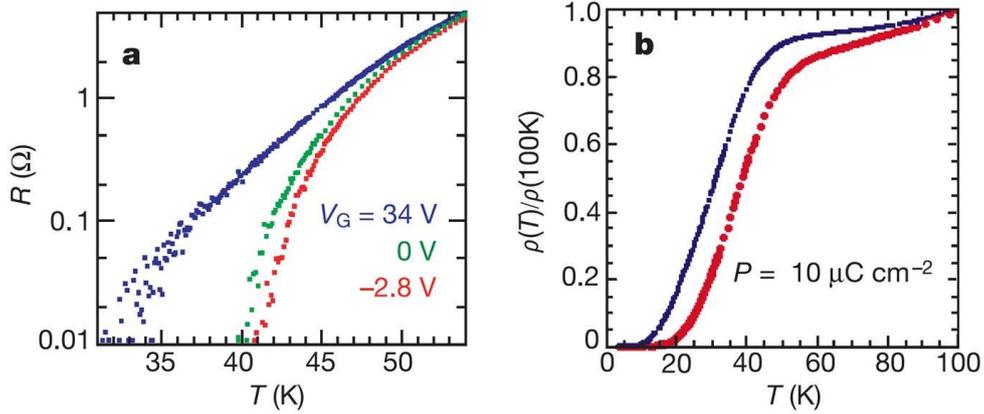


图 1.8: 固态场效应调控铜氧化物超导电性^[76]。(a) YBa₂Cu₃O₇ 在不同偏压下的电阻-温度曲线, 介电层为 Ba_{0.15}Sr_{0.85}TiO₃ (300 nm); (b) GdBa₂Cu₃O₇ 在不同偏压下的电阻-温度曲线, 介电层为 Pb(Zr,Ti)O₃ (300 nm)。

载流子的调控能力取决于场效应晶体管的电容。由平行板电容器的电容公式可得到调控的面电荷密度:

$$\sigma = \frac{Q}{S} = \frac{CV_G}{S} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r V_G}{d}, \quad (1.2)$$

这里 ϵ_r 是材料的相对介电常数、 ϵ_0 是真空介电常数, S 为两极板正对面积, d 为两板间距离。从这个公式可以看出, 在门偏压一定的情况下, 要想尽可能大地调控载流子浓度, 可以通过降低介电层的厚度以及选用介电常数比较大的材料。在实际过程中, 一般还要考虑到介电层击穿以及材料生长工艺的难度等问题。以SiO₂ ($\epsilon_r=3.9$)为例, 当 d 为200 nm, 可以施加的极限偏压 V_G 是200 V, 这时可调动的面载流子浓度为 $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ($3 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$)。许多有趣的物理现象都发在载流子浓度为 10^{19} - 10^{22} cm^{-3} 范围内, 因而需要调控的面载流子浓度至少要达到 10^{14} cm^{-2} 。早期一般采用高介电氧化物材料, 例如SrTiO₃、Pb(Zr,Ti)O₃, 调控载流子幅度可达到 10^{14} cm^{-2} 量级。如图1.8所示, 采用高介电材料Ba_{0.15}Sr_{0.85}TiO₃和Pb(Zr,Ti)O₃作为介电层调控YBa₂Cu₃O₇和GdBa₂Cu₃O₇薄膜超导电性的实验结果, T_c 变化在10 K以内, 远低于化学掺杂的效果^[76]。

离子液体是一种完全由阴阳离子组成, 室温下呈现液态的物质。ILG技术是把场效应晶体管中传统固态介电材料换成离子液体(见图1.7(b)), 其载流子的调控能力可达 10^{14} cm^{-2} , 甚至更高。它的基本原理和场效应晶体管相同, 只不过在施加偏压的时候, 离子液体中正负离子分别富集在栅极和样品表面, 形成双电

层结构。这种结构可以简单的看成两个电容器串联，每个电容器上下极板的距离只有分子大小，如此小的极板间距导致离子液体调控具有超强的载流子调控能力。假设样品端的电容器参数为： C_1 、 S_1 、 d_1 、 ε_1 、 Q_1 ，栅极端的电容器参数： C_2 、 S_2 、 d_2 、 ε_2 、 Q_2 ，那么根据串联电容的基本原理得：

$$C_1 = \frac{\varepsilon_1 S_1}{d_1}, \quad C_2 = \frac{\varepsilon_2 S_2}{d_2}, \quad (1.3)$$

$$Q_1 = C_1 U_1, \quad Q_2 = C_2 U_2, \quad (1.4)$$

$$V_G = U_1 + U_2, \quad (1.5)$$

$$Q_1 = Q_2,$$

$$(1.6)$$

结合公式 (1.3) - (1.6) 可得到面极化电荷密度：

$$\sigma = \frac{Q_1}{S_1} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{d_2 \varepsilon_1 \frac{S_1}{S_2} + d_1 \varepsilon_2} \cdot V_G, \quad (1.7)$$

从公式可以看出，为了增强调控力度，要尽可能减小样品面积和栅极面积的比例。

1.3.2 离子液体调控的应用

ILG 可分为静电场调控和电化学调控。IL 静电场调控是仅仅通过电场作用改变材料的载流子浓度，并不改变材料本身的结构和化学组成。而 IL 电化学调控是当施加的偏压超过某一阈值时，材料与电解液发生电化学反应从而改变材料的物性，这一过程通常伴随材料结构和化学组分的改变。静电场调控的特点是：调控过程可逆且对样品无损伤，撤去偏压样品很快会回到初始状态；调控深度取决于材料的托马斯费米屏蔽长度，一般需要样品为超薄膜；调控结果一般与调控偏压有关，而与调控时间无关。早期，为了避免电化学反应得到纯的静电场调控，会选择电化学窗口较宽的离子液体，调控温度也尽可能的低。最近几年，越来越多的实验发现 IL 电化学调控拥有许多静电场调控所不具有的优势，在物性调控和新材料探索方面取得了许多重大研究成果^[78-85]。电化学调控的特点是：调控的非易失性，撤去偏压样品依然保持调控的状态；调控结果不仅取决于偏压，还取决于调控的时间和温度。目前研究表明这两种效应对物性的调控和探索都扮演了十分重要的角色。

● 静电场调控

近年来,利用 IL 静电场技术在超导电性调控方面取得了许多重大科研成果,表 1.1 列出了相关工作。2008 年 K. Ueno 等人第一次利用 IL 静电场调控技术大幅度调整 SrTiO₃ 载流子浓度, 3.5 V 偏压调控幅度可达 10¹⁴ cm⁻², 并实现了绝缘体-超导体转变^[86]。随后, ILG 调控超导电性的工作如雨后春笋般冒出。其中,通过该方法在 KTaO₃ 中第一次发现了超导电性^[87]。在此之前,通过化学掺杂的方法 KTaO₃ 无法获得超导电性。另外,借助该方法在过渡金属硫族化合物 MoS₂^[88, 89]和 WS₂^[90]中,发现了 Ising 超导电性的证据。Bollinger 等人通过 IL 静电场调控方法在 La_{2-x}Sr_xCuO₄ 体系实现金属-绝缘体转变^[91], 并发现转变的临界电阻为 $R=h/(2e)^2=6.45$ kΩ。这意味着在超导出现之前库伯对可能已经形成,量子相位涨落和库伯对的局域化诱导了铜氧化物中的超导-绝缘体转变。在 TiSe₂ 中, L.J. Li 等人实现了电荷序和超导态的调控,并提出空间调制的电子态对二维超导电性至关重要^[92]。

表 1.1 近年来 IL 静电场调控超导体列表。

材料	初态	调控态	参考文献
SrTiO ₃	绝缘	$T_c=0.4$ K	[86]
KTaO ₃	绝缘	$T_c=50$ mK	[87]
TiSe ₂	半导体	$T_c=3$ K	[92]
ZrNCl	绝缘	$T_c=15.2$ K	[93]
MoS ₂	绝缘	$T_c=10.8$ K	[89, 94, 95]
WS ₂	半导体	$T_c=4$ K	[90, 96]
SnSe ₂	半导体	$T_c=3.9$ K	[97]
La ₂ CuO _{4+δ}	$T_c=45$ K	绝缘	[98]
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	$T_c=77$ K	绝缘	[99]
La _{2-x} Sr _x CuO ₄	半导体	$T_c=30$ K	[91]
Pr _{2-x} Ce _x CuO ₄	半导体	$T_c=14$ K	[100]
La _{2-x} Ce _x CuO ₄	半导体	$T_c=22$ K	[101]
FeSe	$T_c\sim 5.2$ K	$T_c=48$ K	[102]

除了超导方面,IL 静电场调控磁性质方面同样取得了不凡的成绩^[80]。例如, Y. Yamada 等人通过 ILG 技术在(Ti,Co)O₂ 薄膜中成功诱导出铁磁序^[103]。最近, Q. Yang 等人利用 ILG 控制 FeCoB/Ru/FeCoB 和(Pt/Co)₂/Ru/(Co/Pt)₂ 多层膜中的 Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY)相互作用来操纵反铁磁-铁磁转变^[104]。

● 电化学调控

清华大学于浦教授研究组在钙铁石结构氧化物 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 的 ILG 实验中，发现离子液体中少量的水在调控过程中会分解为 H^+ 和 O^{2-} 离子，而这些离子会与样品发生化学反应^[81]。如图 1.9 所示，正偏压调控， H^+ 离子会被注入到样品中，生成以前从未发现的新相 $\text{HSrCoO}_{2.5}$ ；负偏压调控，样品会被氧化成 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 相。电场诱导三相之间可逆转变的同时伴随着电致色变和磁电效应，这为探索新的物相和物性提供范例。随后，他们再次采用该方法在 WO_3 和 NiCo_2O_4 中实现了 H^+ 离子的注入，生成了新的物相 H_xWO_3 和 $\text{H}_x\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ^[83, 85]。其中，在 NiCo_2O_4 体系中，物相转变的同时还伴随着顺磁-反铁磁转变。

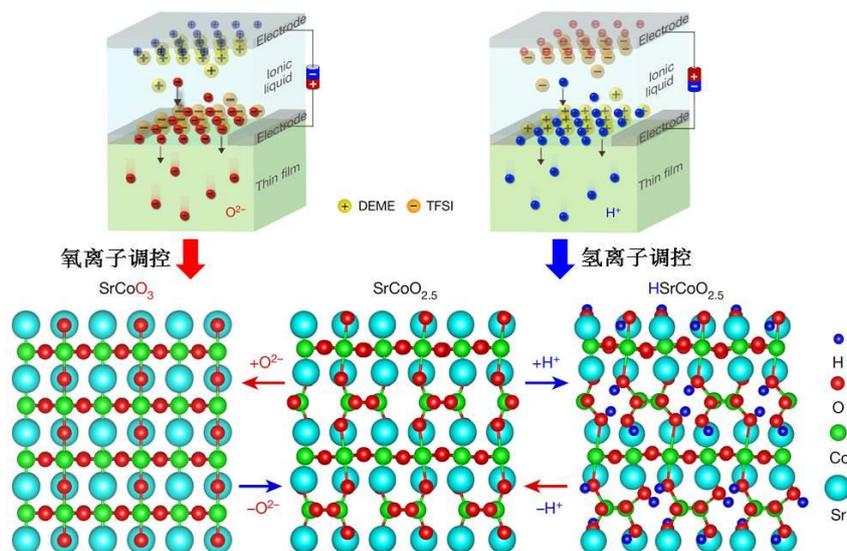


图 1.9: $\text{SrCoO}_{2.5}$ 的 IL 电化学调控^[81]。左边负偏压发生氧化反应；右边正偏压注入 H^+ 离子。

近年来，IL 电化学调控在超导研究方面受到越来越多研究者的关注。A. M. Perez-Muñoz 等人对离子液体调控 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 的实验过程进行了详细地研究^[82]。通过原位 X 射线吸收谱实验和第一性原理计算，他们认为调控过程中 Cu-O 链上的 O 发生了迁移。Y. Cui 等人对铁基超导体进行 ILG 研究，发现了非易失的高温超导电性^[84]。核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 实验证实调控过程发生了注 H^+ 效应。另外，通过采用含有 Li^+ 离子的离子液体进行调控，可以向超导材料中注入 Li^+ 离子。例如，在 $(\text{Li,Fe})\text{OHFeSe}$ 超导体中，通过 IL 电化学调控实现了 Li^+ 的注入，诱导超导-反铁磁绝缘体转变^[105]； FeSe 薄膜通过 IL 电化学调控注入 Li^+ ， T_c 从 8.5 K 被提升至 44 K^[106]。

1.4 本文的主要结构

本文的主要工作包括两个方面：第一，探索化学溶液沉积法制备高质量 Pr₂CuO_{4±δ} 超导薄膜；第二，超导电性的离子液体调控。自发现电子型铜氧化物超导体的母体具有超导电性以来，仅有 MOD 和 MBE 两种方法被报道成功制备出母体的超导薄膜。探索一种简单、高效、低成本的合成方法不仅可以为研究高温超导机制提供好的样品，而且还有助于促进铜氧化物高温超导体实用化。本论文涉及的离子液体调控工作主要是围绕着 Pr₂CuO_{4±δ} 和 FeSe 两个体系开展的，主要原因有以下几点：1) 它们分别是铜基和铁基两大非常规超导家族中结构最为简单，且物性又极为丰富的材料；2) Pr₂CuO_{4±δ} 的超导电性对氧含量异常敏感，是离子液体电化学调控超导电性的极好平台；3) FeSe 的 T_c 可被大幅度的调制，目前物理机制尚不清楚。

文章内容分为六章：第一章为概述，介绍了铜氧化物超导体的研究背景和离子液体调控技术的原理与应用；第二章介绍了探索制备 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的过程，并详细介绍了高分子辅助沉积法制备 Pr₂CuO_{4±δ} 超导薄膜的工艺流程，以及表征 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜基本物性的方法和原理；第三章主要介绍了我们通过控制退火条件制备出不同 T_c 的 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜，并详细地研究了它们的电输运性质，分析了母体超导电性的起因；第四章主要介绍了利用离子液体调控技术调控 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的超导电性，发现了两种不同的超导态，并对背后的物理机制进行了详细地探讨；第五章主要展示不同衬底的 FeSe 薄膜离子液体调控实验结果，并讨论了调控机制以及 T_c 大幅度提升的可能原因；第六章对全文进行了总结与展望。

我们的工作具有系统性和完整性，全文涵盖了非常规超导材料的制备，超导电性的调控，以及物性的研究。每个章节对实验的动机、研究背景、测量的方法与原理、实验的结果与结论都进行了详细地陈述与讨论。

第二章 Pr₂CuO_{4+δ} 薄膜的制备与表征

2008 年, 日本 M. Naito 研究组第一次通过 MOD 制备出超导的母体 T'-RE₂CuO₄ 薄膜, 其 T_c 甚至比最佳 Ce 掺杂 RE_{2-x}Ce_xCuO₄ 的还高^[4]。这一发现不仅重新修订了电子型铜氧化物的相图, 同时还为理解高温超导电性提供了重要的线索, 因此迅速引起同行们的广泛关注。然而目前关于母体超导的起因仍处于争论之中。

表 2.1 MOD 制备母体超导薄膜的工艺参数^[9]。

金属有机物	RE 和 Cu 的环烷酸盐
基片	DyScO ₃ (110) for Pr, Nd SrTiO ₃ (001) for Nd, Sm, Eu, Gd
低温去有机物	空气中 400℃退火 30 分钟
高温烧结	850-900℃/1 小时/氧压 10 ⁻⁴ -10 ⁻² atm (氮气和氧气的混合气)
低温退火	400-450℃真空退火 10 分钟

对于 T'-RE₂CuO₄ 超导电性的起因, 他们认为原位生长的样品中存在顶点氧, 这些顶点氧是阻止其超导的主要原因。传统的高温退火法虽然可以去除顶点氧, 但是同时铜氧面会引入大量氧空位, 同样对超导不利。只有在保证铜氧面完整性的前提下去除顶点氧, 才可以获得良好的超导电性。与物理气相沉积方法制备的薄膜相比, MOD 方法制备的薄膜晶粒较小, 增加晶粒表面体积比大大地提高了退火效率。表 2.1 给出了 MOD 方法制备母体超导薄膜的工艺参数^[9, 107]。金属离子源是稀土元素和 Cu 的环烷酸盐, 溶剂为甲苯。按照化学计量比配制溶液, 采用旋涂法制备薄膜。对于 Pr₂CuO₄ 和 Nd₂CuO₄, 采用的基片是 DyScO₃; 对于 RE₂CuO₄ (RE= Nd, Sm, Eu, Gd), 可采用 SrTiO₃ 基片。薄膜的烧结主要分三步: 第一次烧结, 400℃空气中保持 30 分钟, 去除有机物; 第二次烧结, 850-900℃在氮气和氧气混合气氛中烧结 1 小时, 保持氧压为 10⁻⁴-10⁻² atm; 第三步, 400-

450℃真空退火。尤其是第二步最为关键，低氧压烧结是为了减少顶点氧引入，有利于后续的退火。

自母体的超导电性被发现以来，只有 MOD 和 MBE 两种方法成功制备出超导的 RE₂CuO₄ 薄膜。其中，MOD 所需的高纯环烷酸盐在市场上很少见且造价不菲，而 MBE 设备非常昂贵且薄膜制备工艺复杂。因此，发展一种高效、低成本的母体超导薄膜制备方法是十分必要的，一方面有助于研究高温超导的机制，而另一方面为商业应用奠定基础。本章详细地介绍了探索化学溶液沉积法制备母体超导薄膜的过程，最终我们采用了高分子辅助沉积法制备出高质量的 Pr₂CuO_{4±δ} 超导薄膜，并表征了薄膜的基本物性。

2.1 薄膜制备技术概述

目前，薄膜的制备方法主要可概括为三大类：物理气相方法、化学气相沉积、化学溶液沉积。物理气相沉积法表示在真空条件下，采用物理方法将材料源气化成气态的原子、分子或离子，这些粒子沉积在衬底表面在一定的温度下烧结成相。物理气相沉积的主要方法有分子束外延、脉冲激光沉积法、磁控溅射镀膜、真空蒸镀等等。该方法最大的优点是薄膜质量高、重复性好，但是一般设备比较昂贵且操作复杂。化学气相沉积是一种化工技术，该技术主要是利用含有薄膜元素的一种或几种气相化合物或单质，在衬底表面上进行化学反应生成薄膜的方法。目前常用的化学气相沉积有：普通的金属有机物气相沉积法、激光增强化学气相沉积、等离子体增强化学气相沉积。该方法最大的优点沉积速率快、可制备大面积薄膜，适合大批量生产。但缺点是原材料不易获得。化学溶液沉积法是软化学溶液法沉积薄膜的统称：包括溶胶-凝胶法、MOD 法等，它是将有机盐或者无机盐溶于共同的溶剂中形成均匀的前驱溶液，将所配置的前驱溶液通过旋涂或提拉等方法覆盖在衬底上，最后经过适当的热处理便得到所需的薄膜。该方法具有设备简单、操作容易、成本低、组分容易控制等优点，但制膜纯净度和均匀度较低，薄膜表面粗糙度较大，前驱溶液稳定性差，且具有一定的毒性。

以上提到的三种薄膜制备方法都可以用于铜氧化物超导薄膜的制备。考虑到化学溶液沉积法制备的薄膜晶粒较小，晶粒的表面体积比大，退火效率高，

对获得母体超导电性十分有利。因此，本章主要介绍化学溶液沉积法制备 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜。

2.2 化学溶液法制备 Pr₂CuO_{4±δ} 超导薄膜的探索

无论是 MOD、溶胶凝胶法、高分子辅助沉积法，首先都是获得稳定的金属有机盐溶液，然后通过旋涂或者提拉法在衬底上形成一层均匀的有机膜，最后进行低温烧结去除有机物、高温烧结成相。良好的前驱溶液对高质量薄膜的制备起着非常关键的作用。为了配制出良好且稳定的 Pr₂CuO_{4±δ} 前驱溶液，我们探索了以下几种实验方法：

异辛酸盐法 采用该方法主要原因是异辛酸盐是一种和环烷酸盐性能相似的有机盐。但我们发现试剂放置一段时间变得特别粘稠，且按化学计量比称量异辛酸镨和异辛酸铜混合搅拌 6 小时后溶液变成固体，导致实验终止。

柠檬酸法^[108, 109] 该方法的金属离子源是硝酸镨和硝酸铜，我们尝试了去离子水和乙二醇甲醚两种溶剂。两种溶剂都可以配制出稳定的前驱溶液。但在旋涂过程中，我们发现乙二醇甲醚作为溶剂的溶液粘滞度较高，膜不均匀且烧结容易出现皴裂；而去离子水作为溶剂的溶液粘滞度低，膜依然不均匀且旋涂的有机膜容易收缩，导致实验无法继续。

冰乙酸和聚乙烯吡咯烷酮 该方法以往主要用于铁电材料的制备^[110]。本实验以硝酸镨、硝酸铜为溶质，以乙二醇甲醚为溶剂。按照化学计量比称取溶质原料，一同溶于乙二醇甲醚中，搅拌半个小时后加入一滴乙醇胺以调节溶液 pH 值，再充分搅拌半小时加入冰乙酸以调节溶液黏度。室温下继续搅拌至充分溶解，得到溶液 A。称取一定量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)，溶解在无水乙醇和 N-N 二甲基甲酰胺的混合溶液中，搅拌 2 小时使 PVP 完全溶解，得到无色透明 B 溶液。最后将 A 溶液逐滴滴入到 B 溶液中，但在搅拌过程中发现溶液出现大量白色沉淀，导致实验中断。

乙酸盐法(MOD) 目前 MOD 法制备 YBa₂Cu₃O₇ 超导薄膜已经相当成熟^[111, 112]，因此可以借鉴制备 YBa₂Cu₃O₇ 的方法来配制 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的前驱溶液。MOD 制备 YBa₂Cu₃O₇ 超导薄膜前驱溶液的种类很多，这里我们采用乙酸盐作为溶质。首先我们做了乙酸盐的溶解性实验，发现乙酸盐易溶于水但很难溶于乙二

醇甲醚和甲醇等有机溶剂中。尝试向溶剂中添加乳酸、乙酸、甲基丙烯酸、二乙烯三胺、丙酸等，我们发现丙酸可以显著地增加乙酸铜的溶解性，但是乙酸镨仍很难溶解有机物中。最终我们选择硝酸镨作为镨离子源，乙酸铜作为铜离子源，而丙酸作为添加剂，甲醇作为溶剂。图 2.1 是乙酸盐法配制的流程图。首先将乙

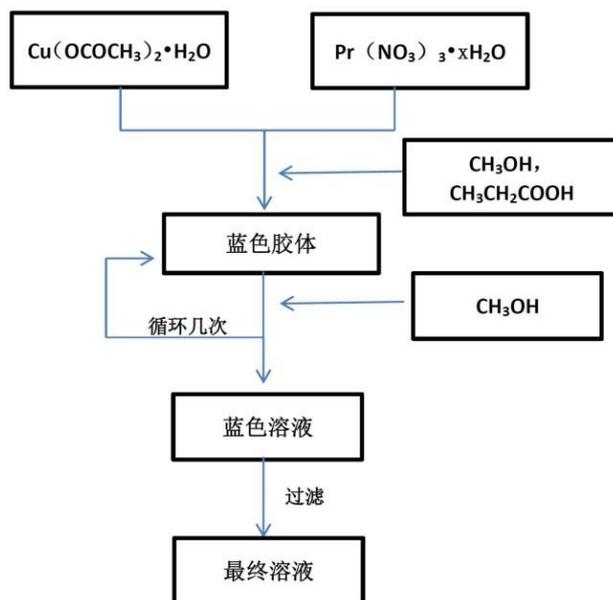


图 2.1: 乙酸盐法配制溶液流程图

酸铜和硝酸镨溶于甲醇之中，待搅拌溶解后加入丙酸；然后加热搅拌蒸馏得到蓝色胶体，再次加入甲醇加热搅拌蒸馏，重复几次便可得到蓝色的前驱溶液；最后过滤溶液中的杂质得到前驱溶液，溶液静止 12 小时后便可使用。

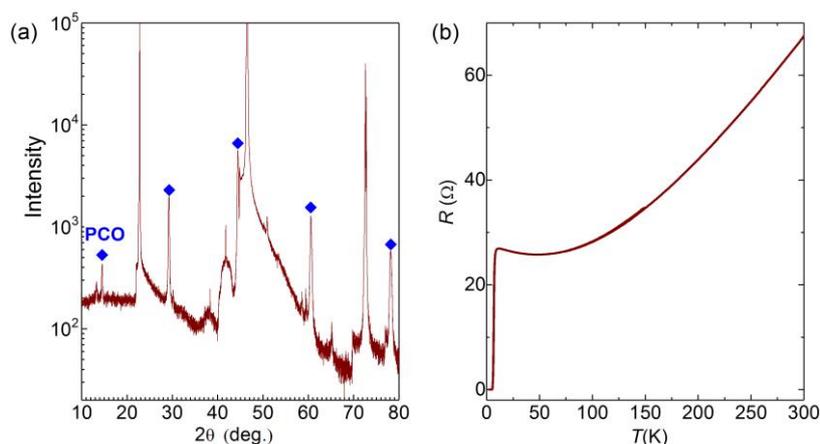


图 2.2: 乙酸盐法制备的 Pr₂CuO_{4±δ} 超导薄膜。(a) Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的 XRD 衍射峰；(b) Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的电阻温度曲线。

我们在 2015 年 11 月份, 采用该方法成功制备出 Pr₂CuO_{4±δ} 超导薄膜。图 2.2 (a) 给出了 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的 XRD 衍射峰, 可以看出薄膜是单一取向的。电阻-温度曲线显示薄膜的 T_c 约为 4 K, 远低于 M. Naito 小组给出 27 K。进一步实验发现该方法溶剂为甲醇易挥发, 溶液很不稳定, 导致超导薄膜很难重复。这对后续摸索最佳制备条件十分不利, 使得我们继续探索新的薄膜制备方法来满足我们的要求。

2.3 高分子辅助沉积法制备 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜

2.3.1 高分子辅助沉积法简介

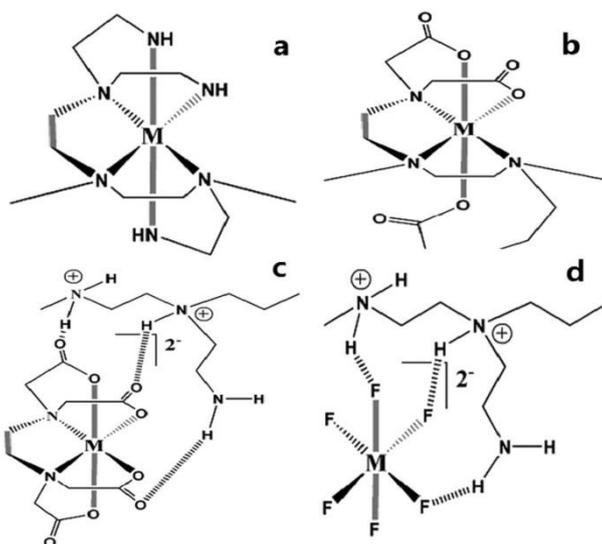


图 2.3: (a) 金属离子与高分子 PEI 的绑定示意图; (b) 金属离子与羧化高分子 PEI 的绑定示意图; (c) EDTA 络合物与质子化的 PEI 绑定; (d) 氟化的金属离子与质子化的 PEI 绑定。上图源自参考文献^[113]。

高分子辅助沉积法 (Polymer Assisted Deposition, PAD) 是近年来发展起来的一种化学溶液沉积方法^[113-115]。该方法前驱溶液的配制原理是将金属离子绑定在高分子聚合物上面形成稳定的溶液。最常用的高分子聚合物是聚乙烯亚胺 (Polyethyleneimine, PEI) 以及它的衍生物, 金属源可以是硝酸盐、醋酸盐、氯化物等, 溶剂可以是水、甲醇、乙醇、丙醇等。图 2.3 展示了四种最常见的绑定方式: 第一种, PEI 中氮原子的孤对电子与金属离子形成共价键 (如图 2.3 (a));

第二种是针对一些难绑定的金属，如钛，需要先对 PEI 进行羧酸化，这样可以提供一个稳定的配位环境（如图 2.3 (b)）；第三种，金属离子与乙二胺四乙酸（Ethylenediaminetetraacetic Acid, EDTA）形成带负电的金属络合物（值得注意的是 EDTA 可以与大部分金属络合），再与质子化的 PEI 配位（如图 2.3 (c)）；第四种，金属离子与 HF 形成带负电的氟化物，再与质子化的 PEI 配位（如图 2.3 (d)）。其中第三和第四种方式带负电的金属化合物是通过氢键和静电作用与质子化的 PEI 结合，且同样适用于 PEI 的衍生物。通过这四种方式元素周期表中的大部分金属都可以与聚合物配位（目前图 2.4 元素周期表中被圈起来的元素都可以与高分子聚合物绑定），配制出稳定的 PAD 前驱溶液。

IA																	VIIIA
H	IIA											IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII B		IB	IIB	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	†	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	‡	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn						
		†	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		‡	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

图 2.4: 元素周期表中圈出的金属为 PAD 适用的金属^[113]。

PAD 相对于现有的溶胶-凝胶法或其它化学溶液沉积法具有明显的优势。第一，由以上表述可知，PAD 适应于元素周期表中的大部分金属；第二，前驱溶液的粘度不仅可以通过去水或用去离子水稀释来调节，还可以通过选择聚合物的分子量来控制；第三，聚合物可用作金属前驱体的粘合剂，使得可以生长相对较厚且无裂缝的金属氧化物膜，这一点在传统的溶胶-凝胶法或其他化学溶液沉积法中很难实现^[116-118]；第四，相对于溶胶-凝胶法中使用的大部分有机金属盐易发生水解反应，PAD 前驱溶液则非常稳定；第五，高分子量聚合物允许通过 Amicon 超滤杯过滤去除任何不需要的阴离子或阳离子，使得前驱溶液在分子水平上均匀。

PAD 不仅可以制备高质量的氧化物薄膜，还可以制备高质量的非氧化物薄膜^[119, 120]。例如，制备氮化物薄膜 NbN^[121]和 SrTiN₂^[122]。图 2.5 (a) 给出 NbN

超导薄膜的 TEM 数据和电阻温度曲线；图 2.5 (b) 给出 SrTiN₂ 不同晶轴方向的 TEM 数据。制备氮化物薄膜的流程和氧化物类似，只需要把生长气氛改为氨气。另外，PAD 法还可以制备单一取向且外延的碳化物薄膜 SiC（见图 2.5 (c)），只要把生长气氛换成乙烯^[123]。

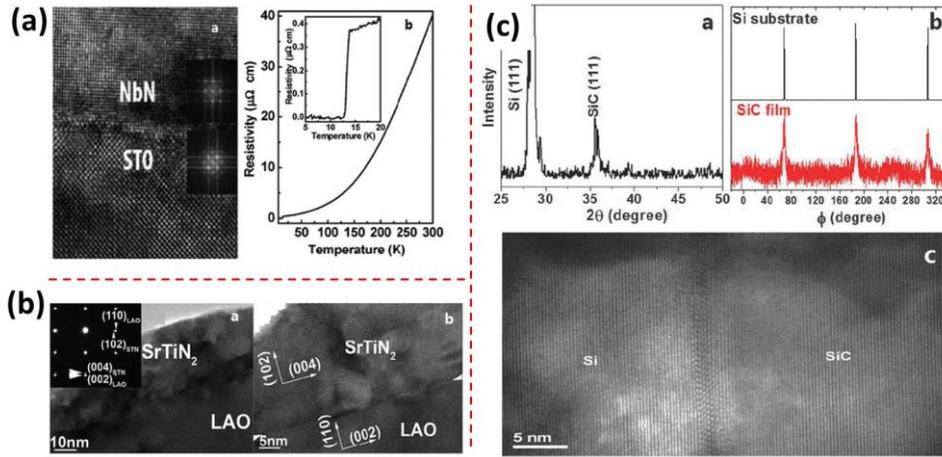


图 2.5: PAD 法制备高质量氮化物和碳化物。(a) NbN; (b) SrTiN₂; (c) SiC

2.3.2 高分子辅助沉积法制备 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的工艺流程

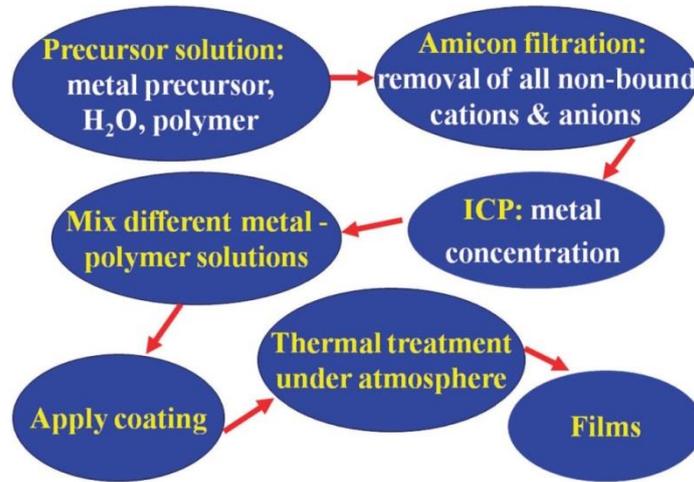


图 2.6: PAD 法制备薄膜的工艺流程图^[113]。

图 2.6 给出 PAD 法制备薄膜的流程图，主要包括：金属高分子溶液的配制、前驱溶液的纯化、电耦合等离子体原子发射光谱（Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES）测试金属离子浓度、配制目标溶液、涂膜以及热处理。接下来我们将从前驱溶液的配制、薄膜的制备、薄膜的烧结三个

方面介绍 PAD 法制备 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的实验流程。表 2.2 列出实验过程中所需的试剂名称、规格、供应商以及用途。图 2.7 展示了实验过程中所需的设备。

表 2.2 高分子辅助沉积法制备 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜所需的材料。

所需材料	规格	供应商	用途
硝酸铜	99%	Alfa	Cu 离子源
硝酸镨	99%	Alfa	Pr 离子源
聚乙烯亚胺 (PEI)	99%	Alfa	聚合物
乙二胺四乙酸 (EDTA)	99%	Alfa	增强绑定
去离子水	--	库房	溶剂
SrTiO ₃	5×5 mm ²	科晶	基片

1. 前驱溶液的配制

- 配制 Cu 溶液：准备两个干净烧杯（烧杯 A 和烧杯 B），向烧杯 A 倒入约 100 ml 的去离子水，然后加入 10 g 的 PEI 搅拌使其溶解；称取 10 g 的 EDTA 加入烧杯 A，搅拌使其溶解；向烧杯 B 加入约 50 ml 的去离子水，加入与 EDTA 同等摩尔数的硝酸铜 6.4 g 搅拌使其溶解；等烧杯 B 中的硝酸铜全部溶解，将烧杯 B 的溶液缓慢加入烧杯 A 中搅拌（此时由于高分子绑定铜离子，可以看到溶液会发生变色）；然后用超滤杯（图 2.8 (a)）过滤烧杯 A 溶液，去除未绑定的小分子（超滤杯中的滤膜可以过滤掉分子量小于 1000 的分子或离子）；最后用装有 0.25 μm 微孔过滤膜的超滤杯，去除溶液中的杂质。
- 同样的流程配制 Pr 溶液。
- ICP 分别测定 Pr 溶液和 Cu 溶液的金属离子浓度。按照 Pr 与 Cu 摩尔比为 2:1.5 量取溶液，混合搅拌 5 小时以上，然后静止 12 小时，这样便可得到制备 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的前驱溶液。注意 Cu 过量 50% 是为了防止在制备过程中产生 Cu 缺陷。

2. 薄膜的制备

我们采用旋涂法涂膜，图 2.8 (c) 是匀胶机的实物图。该匀胶机的最高转速可达 10000 rpm，转速精度 0.1%，适用基片尺寸范围 φ 5-100 mm。实验中，选用低转速和高转速两个档位进行旋涂。低转速的范围一般设置为 400 rpm，旋转 10 秒，目的是让溶液在基片上均匀地平铺开；高转速的范围一

般设置为 7000 rpm，旋转 40 秒，甩开多余的溶液制备均匀平整的前驱薄膜。对于新配置的溶液需要进行多次旋涂实验，寻找最佳旋涂参数。衬底为 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 的 SrTiO₃ 基片，[001] 取向（SrTiO₃ 基片在使用之前需要进行酸处理，获得原子级别平整的衬底，具体方法见附录 A）。

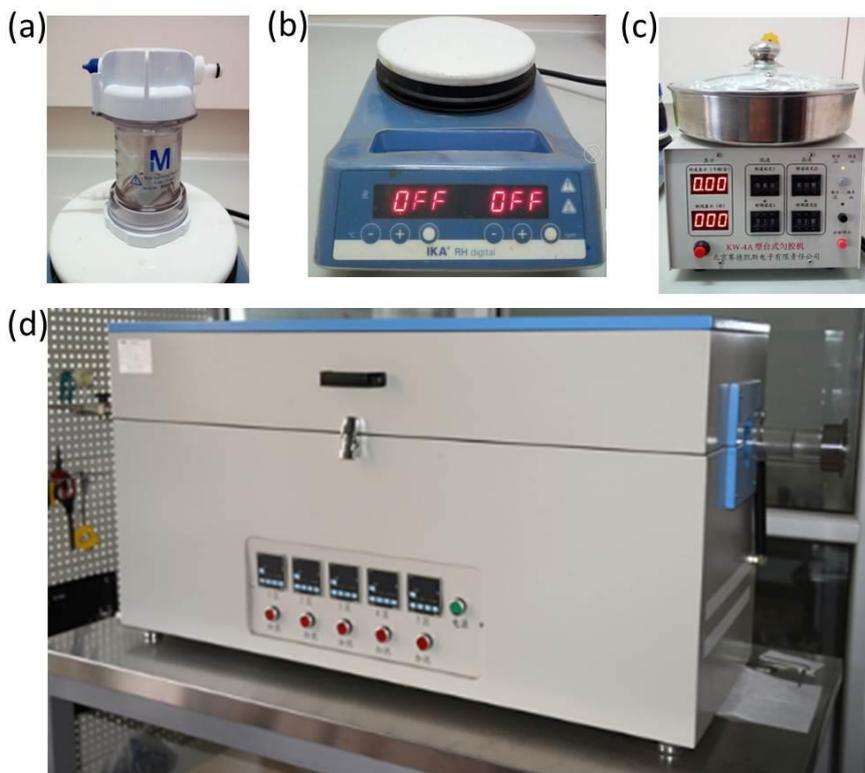


图 2.8: 实验过程中所用到的设备。(a) 超滤杯；(b) 磁力搅拌机；(c) 匀胶机；(d) 高真空五温区管式炉。

3. 薄膜的烧结

这一过程主要分为三步：第一步烧结去除有机物；第二步高温烧结，结晶成相；第三步低温退火。我们的烧结实验主要是在高真空五温区管式炉中（图 2.8 (d)）进行。五个不同温区可以同时改变烧结的温度和时间，大大地缩减这两个参量的摸索时间。另外，管式炉配有普发组合泵、精密的氧气流量计和复合真空规，可以精确控制管炉内的氧压。炉子的背底真空可达 10^{-4} - 10^{-5} Pa。接下来将详细介绍这三步烧结实验方法：

- 为了确定有机物的分解温度，我们分别对铜溶液和镧溶液进行热重分析，图 2.9 为实验结果。从图中可以看出，铜溶液和镧溶液的分解温度

几乎相同,约 510°C。为了充分去除有机物,烧结条件设置为空气中 550°C 保持 2 小时,升温速度 2 K/分钟。

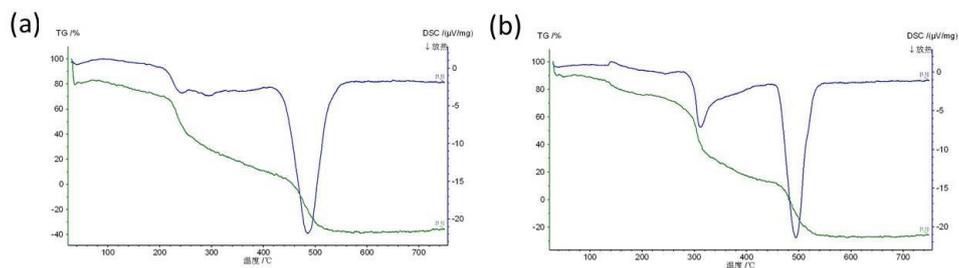


图 2.9: 前驱溶液的热重分析结果。(a) Cu 溶液的热重分析结果; (b) Pr 溶液的热重分析结果。

- 第二步是整个实验中最难也是最重要的一步,它需要精确地控制烧结氧压。烧结氧压偏离最佳值的样品经过后续退火无法获得超导电性。而且最佳氧压对溶液的浓度和薄膜的厚度都十分敏感。实验表明最佳烧结氧压接近 Pr₂CuO_{4±δ} 的分解气压^[73]。图 2.10 给出不同氧压下 Pr₂CuO_{4±δ} 样品的 XRD 和室温电阻的数据,其中氧压在 20-40 Pa 的样品经过后续退火是可以获得超导电性。从图中还可以看出,氧压偏低会有氧化铜相析出,氧压过高电阻变大成相变差。烧结的温度和时间一般设为固定值: 850°C 保持 1 小时。

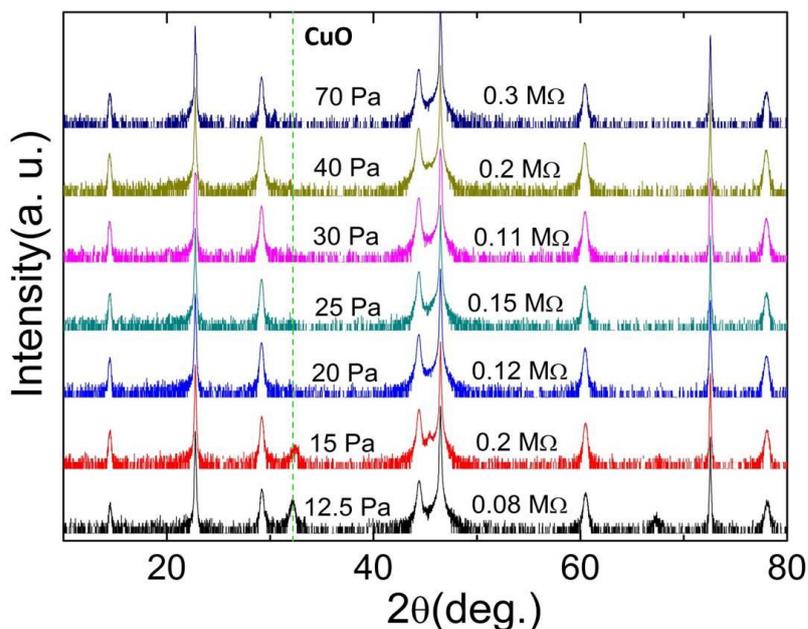


图 2.10: 不同氧压下烧结 Pr₂CuO_{4±δ} 样品的 XRD。

- 退火温度一般设置在 400-600℃之间，停留时间 10 分钟。与 M. Naito 小组报道的真空退火不同^[4]，我们的退火过程需要维持氧压在 1 Pa 左右，而真空退火可以使样品电阻减小一个量级但样品无法获得超导电性。需要强调的是第三步退火是非原位，这有利于判断样品非超导的原因。

2.4 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的基本物性表征

在薄膜的制备过程中，一般会即时表征样品的结构、形貌以及电输运等基本物性，给出样品的基本物性随着实验参量改变的变化规律，为探索最佳实验条件指明方向。下面将主要介绍这些基本物性的部分表征技术、实验原理以及对应 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的实验结果。

2.4.1 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的 XRD 测量

结构表征的手段有多种，如中子散射、透射电镜、扫描隧道显微镜等，这里主要介绍几乎每个材料实验室都必备的仪器，单晶 X 射线衍射仪。它最基本的功能是检测样品的物相，也就是我们经常测试的 $2\theta/\theta$ 或 $2\theta/\omega$ ，其原理在固体物理教材可作了解，在这里就不再赘述。除此之外，在薄膜测试中我们还会经常用到 X 射线反射率 (X-ray reflectivity, XRR)、摇摆曲线 (Rocking Curve)、 ϕ 扫描 (Phi Scanning)、倒易空间扫描 (Reciprocal Space Mapping, RSM) 等测试手段。下面将这对几种功能展开讨论：

- XRR 测试的基本原理是 X 射线在薄膜表面发生反射和折射，而折射的光在薄膜与衬底的界面或者下一层界面再次发生反射和折射，两束反射光发生干涉，产生条纹。通过软件拟合 XRR 数据，可以得到薄膜厚度 (0.1-1000 nm)、材料密度 (1-2%) 和薄膜表面粗糙度 (<3-5 nm) 的信息。但是 XRR 测试要求样品表面粗糙度小于 5 nm，薄膜与衬底或不同膜层之间存在显著的物质或电子密度的差异。
- ϕ 扫描：首先根据薄膜的取向 $[x_1y_1z_1]$ ，选择所要测试的取向 $[x_2y_2z_2]$ ，计算两个晶向的夹角 κ_0 ($\cos\kappa_0 = \frac{x_1x_2+y_1y_2+z_1z_2}{\sqrt{x_1^2+y_1^2+z_1^2}\sqrt{x_2^2+y_2^2+z_2^2}}$)；然后将薄膜样品整体旋转 κ_0 度 (κ 角)；最后薄膜面内旋转 360 度 (ϕ 扫描) 测衍射峰。外延性较好的

薄膜，一般 φ 扫描会出现几个强度相近的衍射峰，衍射峰的个数取决于选择晶向的对称性。

- 摇摆曲线扫描：首先选定薄膜样品的某个衍射峰，然后扫 ω 角（保持 2θ 不变），扫描范围一般设为： $-5^\circ \sim 5^\circ$ 。通常衍射峰的半峰全宽（Full Width at Half Maximum, FWHM）越小，表明薄膜质量越好。但 FWHM 依赖于薄膜厚度，所以两个膜厚相近的薄膜比较 FWHM 才有意义。
- 倒易空间扫描：通过改变两个变量（ θ 和 ω ）来测试样品和衬底的衍射峰，这样可以得到衬底或薄膜倒易空间某个面的信息，即二维倒易空间点阵。通过比较衬底和样品衍射峰区域的大小、位置和形状可以判断薄膜外延和应力等情况。

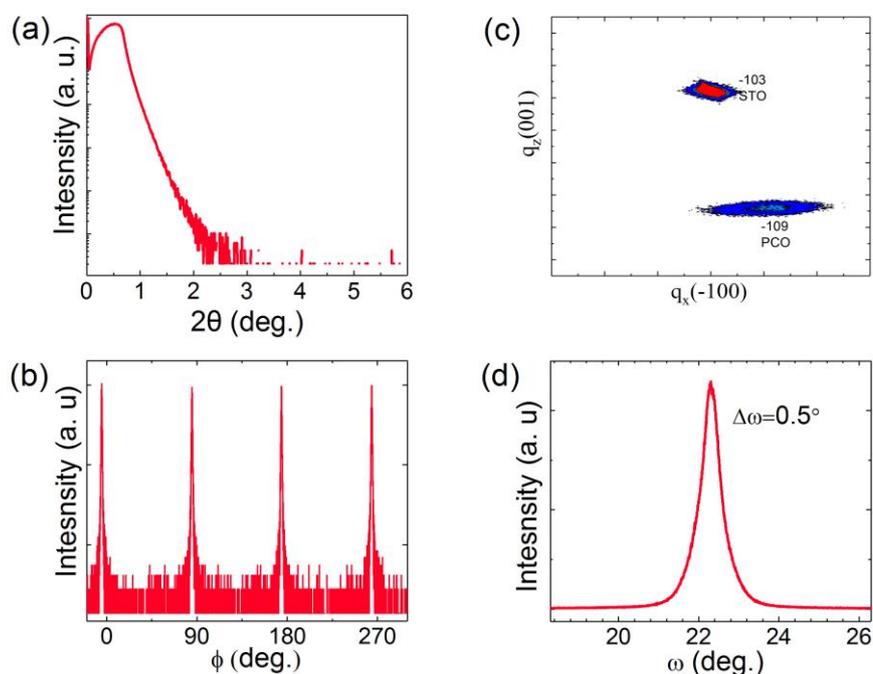


图 2.11: Pr₂CuO_{4+δ} 薄膜的 XRR (a)、 ϕ 扫描 (b)、倒易空间扫描 (c) 以及摇摆曲线 (d) 的实验结果。

图 2.11 展示了 Pr₂CuO_{4+δ} 薄膜的 X 射线反射率、 ϕ 扫描、摇摆曲线以及倒易空间扫描的测试结果。在图 2.11 (a) 中，并没有看到干涉引起的振荡峰，表明该薄膜的表面粗糙度可能大于 3 nm，因此不能通过该方法获得薄膜的厚度。从图 2.11 (b) 和 (c) 中，可以看出 ϕ 扫描的四个衍射峰峰强几乎相同，以及倒易空间中 Pr₂CuO_{4+δ} [-109]取向衍射峰的区域较小，这些说明了 PAD 法制备的薄膜具有较好的外延性。图 2.11 (d) 给出摇摆曲线扫描的 FWHM 为 0.5° ，要大于文

献中报道的数据（用 MBE 和 MOD 生长的薄膜）^[54, 124]，这一方面是因为 PAD 法制备薄膜的质量要比 MBE 的稍差，另一方面可能是因为我们的薄膜厚度较薄。另外，我们采用扫描电子显微镜（SEM）直接观察薄膜的界面，来测量薄膜的厚度，这将在下一小节予以介绍。

2.4.2 Pr₂CuO_{4+δ} 薄膜的 SEM 测量

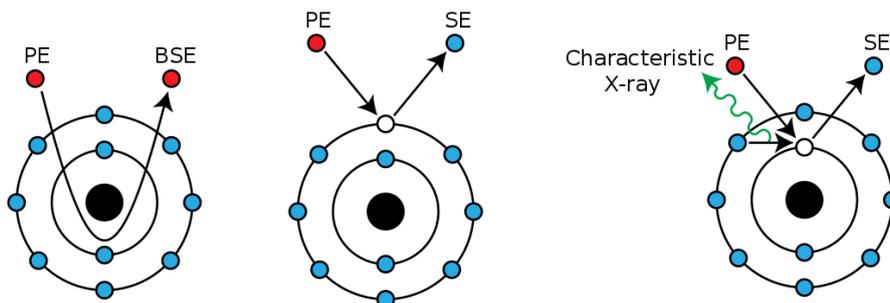


图 2.13: 扫描电镜三种信号的原理图，这里 PE 为入射电子，BSE 为背散射电子，SE 表示两次散射电子。注意第三图中的 SE 也称俄歇电子。（图取自维基百科）

扫描电子显微镜（Scanning Electron Microscope, SEM）原理：利用聚焦的高能电子束在样品上扫描，高能电子束与样品物质相互作用产生背散射电子、二次电子、特征 X 射线等信号。通过对这些信息的接收、放大和显示成像，获得测试样品表面各种物理、化学性质的信息。背散射电子是指被原子核反弹回来的入射电子，包括弹性背散射电子和非弹性背散射电子，产生范围在 100 nm-1mm 深度。它的成像分辨率大概在 50-200 nm。背散射电子的产额随原子序数的增加而增加，所以利用背散射电子作为成像信号不仅能分析形貌特征，也可以用来显示原子序数衬度，定性进行成分分析。二次电子是指被入射电子轰击出来的核外电子，一般来自距离表面 5-10 nm 的区域内，能量为 0-50 eV。由于它发自试样表层，入射电子还没有被多次散射，因此产生二次电子的面积与入射电子的照射面积没有多大区别，所以二次电子的分辨率较高，一般可达到 5-10 nm。二次电子产额随原子序数的变化不大，它主要取决于表面形貌。SEM 的分辨率一般就是二次电子分辨率。特征 X 射线是入射电子激发原子核内层电子能级跃迁，辐射具有特征能量和波长的一种电磁波。X 射线一般在试样的 500 nm-5 mm 深处发出。目前的 SEM 一般都会配有 X 射线显微分析系统，主要用于元素的定性和定量分析，并可分析样品微区的化学成分等信息。

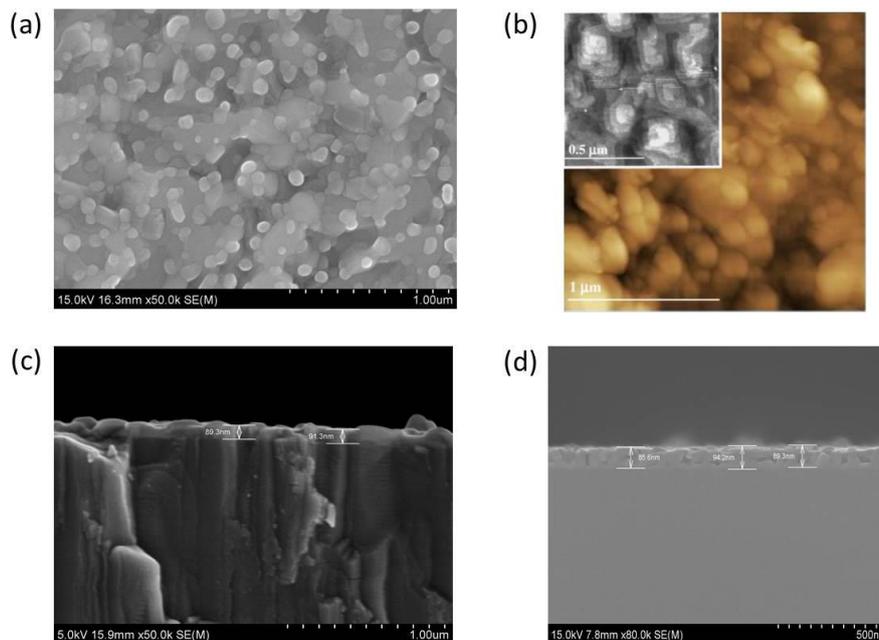


图 2.14: Pr₂CuO_{4±δ} 样品的表面形貌和截面图。(a) PAD 法制备的 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜形貌图；(b) MOD 法制备的 Nd₂CuO₄ 薄膜形貌图，插图 MBE 制备 Nd₂CuO₄ 薄膜形貌图；(c) PAD 法制备的 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜界面图；(d) MOD 法制备的 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜截面图。

我们利用 SEM 观察了 Pr₂CuO_{4±δ} 样品的表面和界面形貌图，如图 2.14 所示。图 2.14 (a) 是我们采用 PAD 制备的 Pr₂CuO_{4±δ} 形貌图；2.14 (b) 是 M. Naito 小组通过 MOD 和 MBE 法制备 Nd₂CuO₄ 薄膜形貌图^[124]。可以看出，PAD 制备的薄膜平整度和 MOD 差不多，但晶粒大小要稍大于 MOD。无论是 PAD 薄膜还是 MOD 薄膜的质量都要明显差于 MBE 薄膜。图 2.14 (c) 和 (d) 分别是 PAD 法制备 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的截面图和我们早期采用 MOD 法制备 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的截面图。相对于 PAD 法制备的薄膜，MOD 法制备的薄膜存在少量孔洞。

2.4.3 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的 RT 测量

电阻-温度曲线 (RT) 测试主要是在中国科学院物理所超导国家重点实验室公共平台的综合物性测量系统 (Physical Property Measurement System, PPMS) 上进行。所需实验器材：样品、PPMS、样品托、金线 (直径 50 μm)、镊、电烙铁、镊子。四线法测电阻可以消除引线和接触电阻，另外正反电流 (AC 模式) 测试可以扣除热电势的影响。我们以 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜样品 RT 的测量为例，详细介绍测试步骤：

- 1) 制作电极：先用电烙铁在样品四个角涂上银，然后再把金线的一端也涂上银，最后把涂有银端的金线分别焊在样品四个角位置。把做好电极的样品焊到 PPMS 的样品托上，样品托上有十二个通道，每次可以同时测试三个样品。
- 2) 检查电极：电极的好坏直接决定着测试数据的准确与否，在测试之前一定要反复检查电极是否为欧姆接触、是否牢固，检查样品托电极和底座是否短路。
- 3) 装样测试：首先要检查 PPMS 的状态（温度 300 K、磁场~0 Oe、液氮面、气压 1 torr 左右、电阻率测试模式）；然后充气开腔，确保腔中没有样品和桥路测试电流已关闭，开始装样；打开桥路，选定测试电流，一般需要确保电阻四位有效数字的稳定。
- 4) 洗气，根据需求编写程序，运行程序。

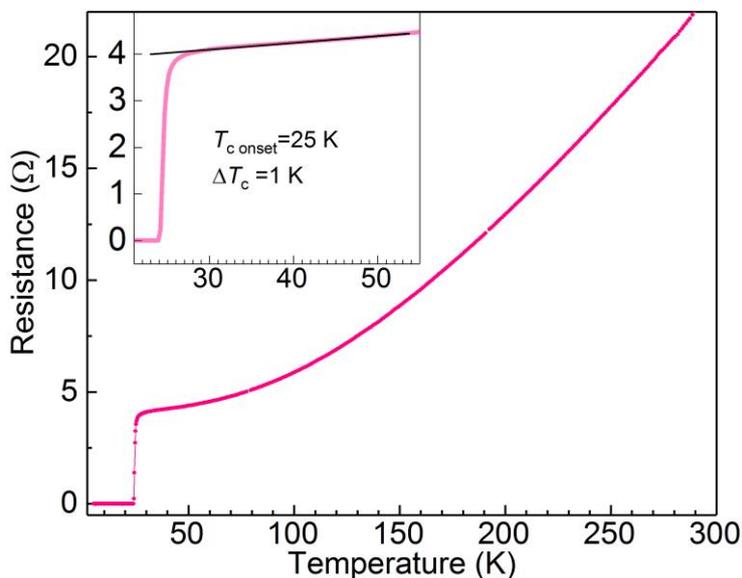


图 2.15: 最佳退火 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的 RT 曲线

图 2.15 是最佳退火 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的 RT 曲线。可以看出 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜超导起始温度是 25 K，且超导转变的宽度仅为 1 K。在 50 K 以下，电阻随温度呈线性关系；50 K 以上，近似为温度的二次方关系。

2.5 本章小结

本章首先介绍了薄膜制备的基础知识，以及前期利用化学溶液法制备 Pr₂CuO_{4±δ} 超导薄膜的经验；然后详细地阐述了高分子辅助沉积法的基本原理，前驱溶液的配制过程，以及制备 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的工艺参数；最后我们介绍了 X

射线衍射仪, SEM 以及 PPMS 等基本表征手段的实验原理、测量方法, 同时展示了 Pr₂CuO_{4+δ} 薄膜的实验结果。最终, 我们得出高分子辅助沉积法可以制备出单一取向、无杂相、外延的 Pr₂CuO_{4+δ} 超导薄膜, T_c 最高可达 25 K。

第三章 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 薄膜电输运性质的研究

自 2008 年电子型铜氧化物超导体的母体被发现具有超导电性以后，科学家们对其超导态和正常态分别进行了深入地研究。利用光学测量手段获得了超导薄膜 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 的穿透深度，算出超流密度随温度呈二次方关系（如图 3.1 (a) 所示），表明其超导的配对对称性为 d 波^[125, 126]。值得注意的是， $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 穿透深度 ($T=0$ K) 高达 $1.6 \mu\text{m}$ 远大于最佳掺杂 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 样品 ($0.2-0.3 \mu\text{m}$)^[125]。由于超流密度的大小与穿透深度成反比，也就是说尽管母体超导转变温度相对较高，但其超流密度较小。Wei 等人^[74]通过 ARPES 测试母体 $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ 超导薄膜的费米面，发现 $(\pi, 0)$ 处存在电子型费米面而 $(\pi/2, \pi/2)$ 存在空穴型费米面（见图 3.1 (b)），这与最佳掺杂电子型铜氧化物超导体高度一致。最近，硬 X 射线光电谱（Hard X-Ray Photoemission Spectroscopy）和软 X 射线吸收谱（Soft X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS）研究发现在退火前后 Nd_2CuO_4 的化学势发生了明显变化（见图 3.1 (d)）^[75]。另外， $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 的点接触隧道谱实验发现超导和非超导样品都存在正常态能隙，如图 3.1 (c) 所示^[26]。

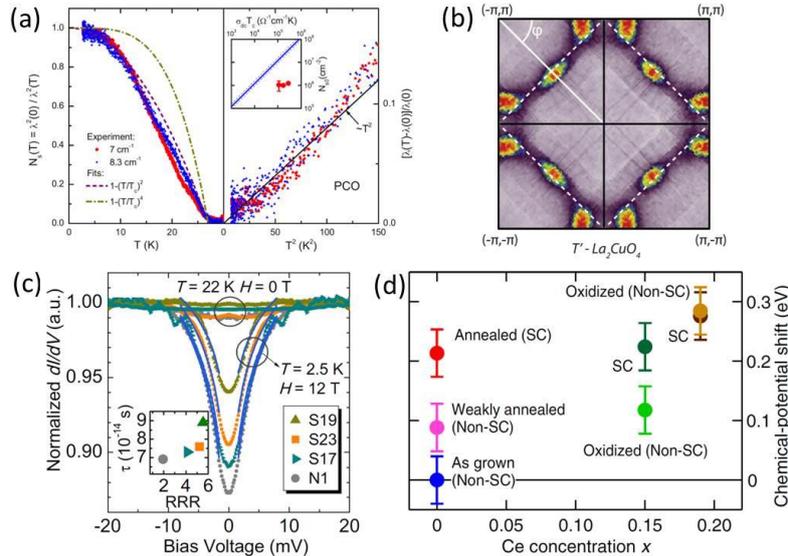


图 3.1: (a) 通过光学手段测得 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 超导薄膜的穿透深度，算出超流密度随温度变化呈二次方关系^[125]；(b) ARPES 测试 $\text{T}'\text{-La}_2\text{CuO}_4$ 超导薄膜的费米面结构^[74]；(c) 点接触隧道效应测试超导和非超导 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 薄膜的 dI/dV 谱^[26]；(d) 硬 X 射线光电谱和软 X 射线吸收谱测得 Nd_2CuO_4 薄膜退火前后化学势的变化^[75]。

尽管母体的超导电性已发现近十年，然而仍缺乏相关细致的电输运性质研究。本章我们通过高分子辅助沉积法制备出不同氧含量的 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜，并系统地研究了它们的磁电阻与霍尔电阻率。

3.1 研究背景

正确认识铜氧化物高温超导体的母体不仅是揭示高温超导机理的关键，而且为探索新型超导体提供重要线索。长期以来铜氧化物超导体的母体被认为是反铁磁莫特绝缘体，需要引入一定量的载流子，才能实现超导^[127]。例如，对 T-La₂CuO₄ 的 La 位掺杂 Sr 形成空穴型铜氧化物超导体，对 T'-RE₂CuO₄ 的稀土位掺杂 Ce 形成电子型超导体。除了 Ce 掺杂浓度以外，电子型铜氧化物的超导电性对氧含量十分敏感^[22]。1995 年，Brinkman 通过保护性退火的方法发现欠掺杂区样品的超导电性甚至比最佳掺杂的还高^[56]。2005 年，Noda 等人发现对电子型铜氧化物的母体进行等价掺杂同样可以获得超导电性^[59]。2008 年，Matsumoto 等人发现通过两步退火法在不进行任何掺杂的母体材料 T'-RE₂CuO₄ 薄膜中也获得了超导电性^[4]。这一发现似乎挑战了长久以来人们普遍接受的观点：铜氧化物超导体是通过掺杂莫特绝缘体获得。

到目前为止，母体超导电性的物理本质仍然处于争论之中。Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的光电导测试揭示母体中不存在反铁磁相关的“赝能隙”^[125]，这意味着 T'相的母体本身就是金属，低温进入超导态。事实上，在薄膜的制备过程中，不可避免会引入氧空位，而这些氧空位形成电子掺杂导致超导。Wei 等人^[74]发现超导的 T'-La₂CuO₄ 的载流子浓度为 $0.09 \pm 0.02 e^-/\text{Cu}$ ，并且通过 Sr 掺杂可被调至莫特绝缘体态，所以他们认为电子型铜氧化物的母体和空穴型的一样为莫特绝缘体，母体超导源于电子掺杂。另外，一些理论研究者认为电子型铜氧化物母体为弱关联 Slater 绝缘体或金属^[64-66]，而不是强关联的莫特绝缘体，而母体超导电性的发现似乎印证了这一点。

在高温超导研究领域，电输运测试是十分常见且重要的研究手段，多用于探索材料的电子态信息。例如，对于 Ce 掺杂的电子型铜氧化物而言，大量研究表明不同掺杂浓度样品的磁电阻与霍尔效应行为与其内在电子态紧密相关^[3, 6, 128-131]。在欠掺杂区由于短程反铁磁序的存在，样品呈现负磁电阻的特性；在最佳掺

杂区发生量子相变，费米面重构，电子带和空穴带共存，霍尔磁阻随磁场呈非线性行为，霍尔系数随温度变化由负变正；在过掺杂区，磁电阻为正，空穴型载流子主导电输运性质。

3.2 Pr₂CuO_{4±δ} 样品的制备及电输运性质测量

3.2.1 不同氧含量 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的制备

首先采用第二章第 2 节介绍的方法配制高分子辅助沉积法的前驱溶液，为了防止在制备过程中产生铜缺陷，前驱溶液的铜过量约 50%；将配制的前驱溶液通过旋转涂胶法覆盖到 SrTiO₃ [001]基片上，旋涂参数：400 rpm 旋转 10 秒、7000 rpm 旋转 40 秒；在空气中 700°C 烧结 2 小时，去除有机物；之后 850°C 烧结 1 小时，保持炉内氧压约 200 Pa，得到单相非超导的 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜；最后在 400-600°C 退火 10 分钟，氧压约为 1 Pa，得到不同 T_c 的 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜。为了增加薄膜厚度，旋涂和去除有机物这两步一般会重复 5 次。

3.2.2 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜磁电阻与霍尔电阻的测量

在做电输运测试之前，通过高分辨 X 射线衍射仪测试样品的 $\theta/2\theta$ ，检测样品结构和质量。然后样品会被刻成霍尔桥路的形状（手刻或者光刻，光刻的具体方法见附录 B），精确得到样品的几何参数，便于计算电阻率。图 3.2 (a) 是手刻桥路的形状；图 3.2 (b) 是光刻桥路的形状。我们采用扫场的模式测试了样品在不同温度下的磁电阻与霍尔电阻，磁场范围为 -9-9 T，且磁场垂直于膜面。另外，面内磁电阻的测试需要将样品装在旋转样品托上进行。所有的电输运实验都是在 Quantum Design 公司 PPMS-9 T 设备上进行的。我们系统地测试了七个不同超导转变温度样品的电输运性质，样品按照退火的强度依次编号为：S1-S7。

无论是手刻桥路还是光刻桥路，不可避免电极不对称。这会导致磁电阻中有霍尔电阻率的信息，而霍尔电阻率有磁电阻的信息。为了扣除这些测量误差，采用如下磁电阻和霍尔电阻数据处理方法：

$$\rho_{xy}(B) = t[R_{xy}(+B) - R_{xy}(-B)]/2, \quad (3.1)$$

$$\rho_{xx}(B) = Wt[R_{xx}(+B) + R_{xx}(-B)]/2L, \quad (3.2)$$

这里的 t 、 W 、 L 分别代表样品的厚度、宽度、长度， R_{xy} 和 R_{xx} 分别是纵向的霍尔电阻和横向电阻。

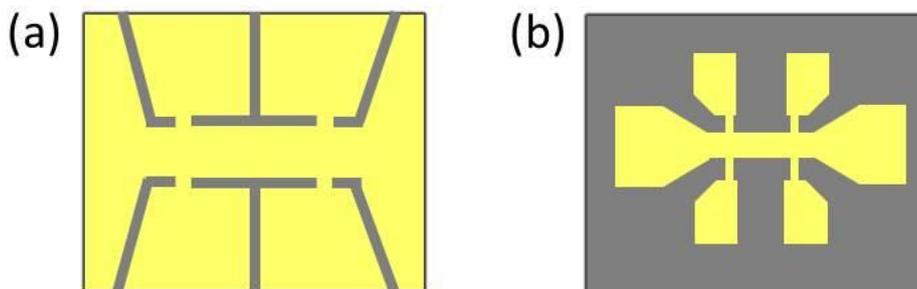


图 3.2: 电输运霍尔测量桥路。(a) 手刻; (b) 光刻

3.3 实验结果

3.3.1 不同氧含量 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的 RT 与 XRD 测量

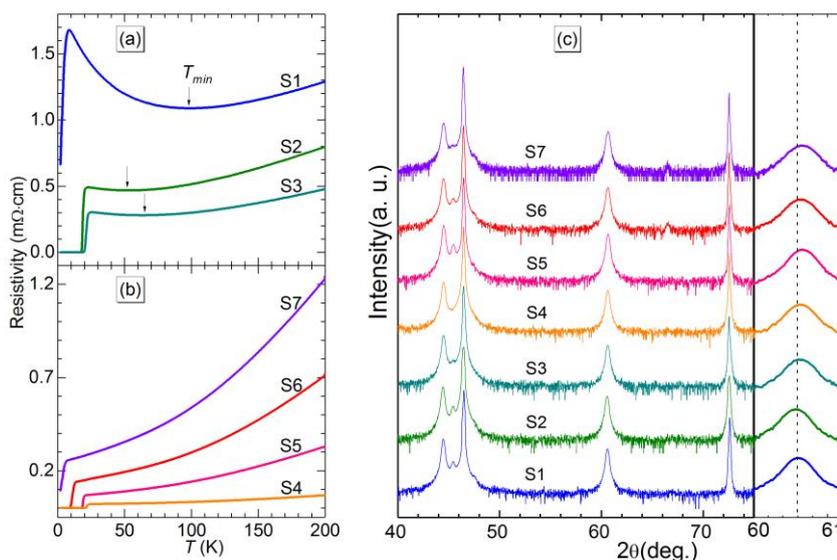


图 3.3: (a) 和 (b) 是不同 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜样品的 RT 曲线; (c) 是不同样品的 X 射线衍射峰。

图 3.3 展示了 7 个不同样品的 RT 和 XRD 测量结果。欠退火的样品低温电阻呈现上翘行为，上翘的温度定义为 T_{min} 。随着退火强度增加上翘行为逐渐被压制，电阻率减小， T_c 增加。S4 电阻率最低， T_c 最高且超导转变宽度最窄。当继续增加退火强度，电阻率呈上升趋势，且 T_c 逐渐减小。从 XRD 结果上看，样品为纯相、无杂质，不过在 45° 附近会出现一个小的衍射峰，该峰可能是

Pr₂CuO_{4±δ} [200]衍射峰。从图 3.3 (c) 的右图可以看出, 随着退火强度增加, Pr₂CuO_{4±δ} [008]的峰位向右移动, 表明 c 轴长度逐渐减小。 c 轴长度的变化是由样品氧含量的不同引起^[132]。总体来看, 尽管样品的电输运发生如此显著变化, 但 c 轴变化却十分微弱。这说明了极少氧含量的变化对母体材料的电输运性质产生十分显著的影响。

3.3.2 不同氧含量 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的磁电阻与磁场关系

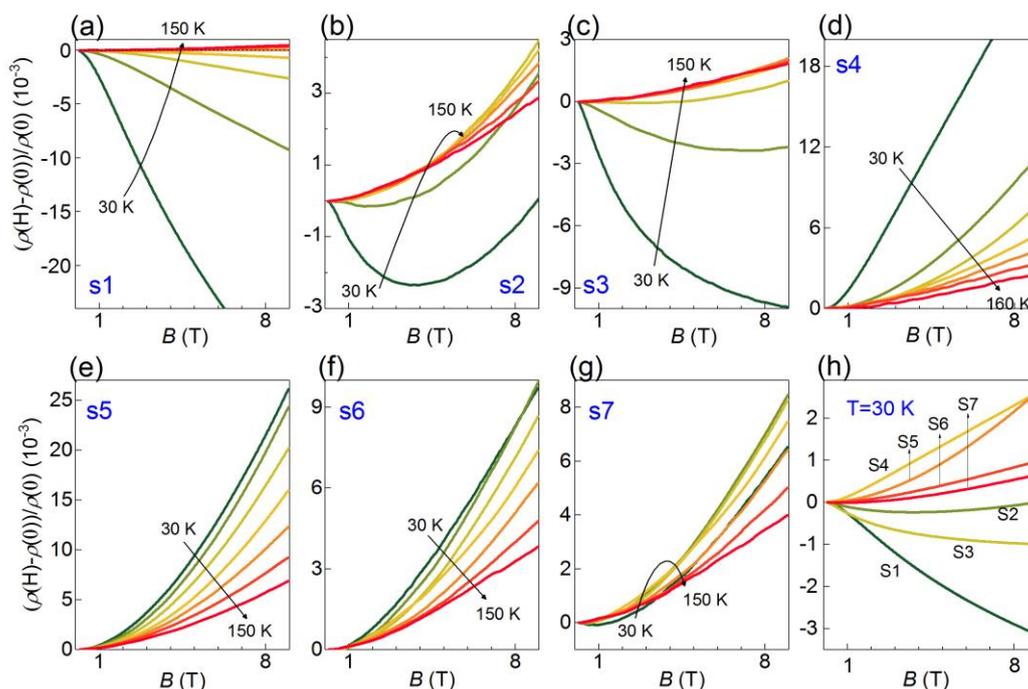


图 3.4: 不同温度下 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的磁电阻随磁场变化关系

图 3.4 是 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜在不同温度下磁电阻随着磁场的变化关系。欠退火样品 S1、S2、S3 的磁电阻为负, 随着温度的增加磁电阻变为正。而随着退火强度的增加, 负磁电阻消失。奇怪的是 S7 样品在低温低场下再次出现负磁电阻效应, 这可能是由于重度退火强度破坏了铜氧面中的氧, 导致二维弱局域化效应。图 3.4 (h) 画出七个样品在 30 K 时, 磁电阻随磁场的变化关系。可以看出, 随着退火的增强, 磁电阻并非单调变化。

3.3.3 不同氧含量 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的霍尔电阻率与磁场关系

图 3.5 分别给出 S1-S7 样品不同温度的霍尔电阻率随着磁场的变化曲线。欠退火样品 S1、S2、S3 的霍尔电阻率为负值, 随着温度升高逐渐增大, 且随

磁场的依赖关系为线性行为，意味着电子型载流子在电输运过程中占主导地位；当退火强度进一步增强，S4 和 S5 样品的霍尔电阻率随着温度的降低由负变正，且 30 K 霍尔电阻率随磁场随呈现非常明显的非线性行为；而 S6、S7 样品的霍尔电阻率在低温以下全为正值且非线性行为消失，说明其主要载流子为空穴型。

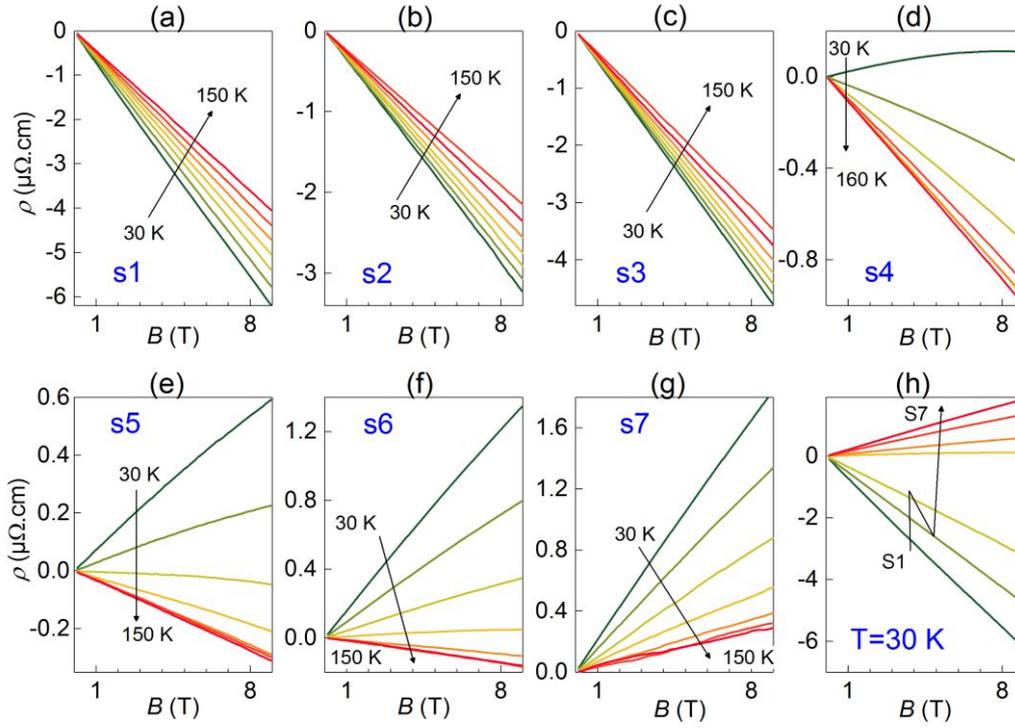


图 3.5: Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的霍尔电阻率随着磁场的变化曲线。

表 3.1，我们列举了 S1-S7 样品的电输运和晶格结构的参数，其中超导转变温度 T_c 定义为正常态电阻减半的温度； T_{\min} 低温电阻上翘的起始点； T_0 正负磁电阻转变的温度； c_0 是 c 轴的晶格常数； RRR 是 300 K 的电阻与 30 K 的电阻的比值。随着退火强度的增加，电输运和晶格结构展现出一定的规律性。 T_c 先增加后减小； T_{\min} 和 T_0 存在明显的关联，表明负磁电阻与低温电阻上翘的起因相同； c_0 逐渐减小，意味着氧含量逐渐减少； RRR 先增加后减小。

表 3.2 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜电输运和晶格结构的参数。T_c 定义为正常态电阻减半的温度；T_{min} 低温电阻上翘的起始点；T₀ 正负磁电阻转变的温度；c₀ 是 c 轴的晶格常数；RRR 是 300 K 的电阻与 30 K 的电阻的比值。

样品	T _c (K)	T _{min} (K)	T ₀ (K)	c ₀ (Å)	RRR
S1	2.5	98	105	12.213	1.2
S2	18.7	52	55	12.211	2.4
S3	21.2	65	75	12.212	2.5
S4	21.9			12.205	4.8
S5	18.9			12.202	7.8

3.4 讨论与分析

3.4.1 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜负磁电阻的起因

样品的电阻随外加磁场变化而变化的现象被称为磁电阻效应。一般定义磁电阻的公式为： $MR = \frac{R(H)-R(0)}{R(0)}$ ，是一个无量纲的物理量。对于一个常规金属来说，电阻会随着磁场的增加而增加表现为正磁电阻，物理图像是磁场使电子做回旋运动，减小电子的平均自由程导致电阻变大。根据玻尔兹曼方程可以算出磁电阻正比于磁场的平方 ($MR \sim B^2$)，这显然不能解释我们的负磁电阻现象。

电子型铜氧化物的低温电阻上翘被磁场压制，表现为负磁电阻行为。Tanda 等人^[133, 134]发现磁电阻与磁场的关系满足二维弱局域化理论，他们认为可能是由于氧缺陷诱导二维弱局域化效应，导致金属绝缘转变。按照二维弱局域化理论：低温电阻-温度依赖关系为 $\log T$ ，一般不会饱和； $\log T$ 的系数为常数且不依赖于材料。然而，T. Sekitani 等人^[135]在 La_{2-x}Ce_xCuO₄, Pr_{2-x}Ce_xCuO₄, Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ 体系中发现低温电阻饱和且面外转角磁电阻的角度依赖关系不是很强，所以他们认为负磁电阻的起源是 Kondo 效应，而不是二维弱局域化效应引起的。但是 S. Finkelman 等人^[136]研究欠掺杂超导体 Pr_{1.88}Ce_{0.12}CuO₄ 电输运性质得出低温电阻上翘或负磁电阻的起源于不是二维弱局域化或者 Kondo 效应，因为等温扫场曲

线并不满足标度规律，以及自旋磁电阻项不是 $\log B$ 关系。因此，他们推测负磁电阻源于无序诱导反铁磁液滴的近邻效应^[137]。

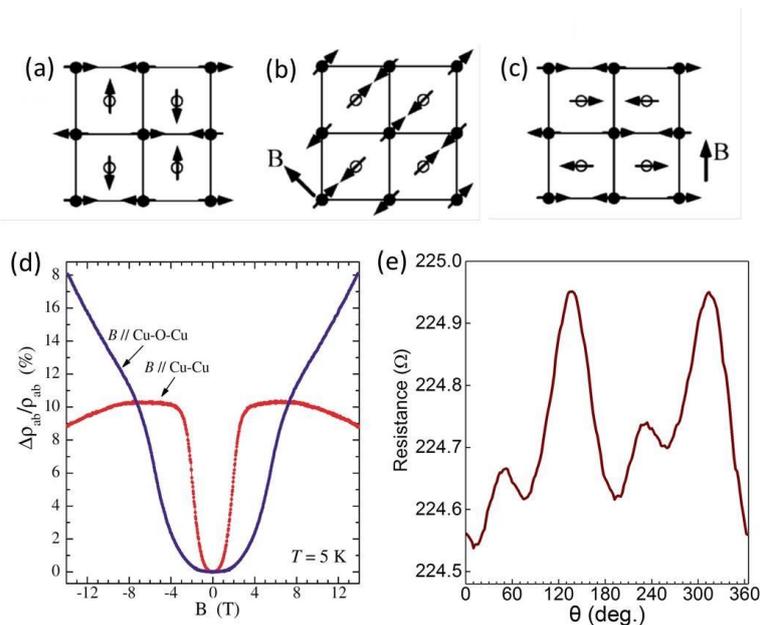


图 3.6: (a) 反铁磁绝缘体 Pr₂CuO_{4±δ} 的自旋结构图; (b) 磁场沿着[110]方向, Pr₂CuO_{4±δ} 的自旋排布; (c) 磁场沿着[001]方向, Pr₂CuO_{4±δ} 的自旋排布; (d) : Pr_{1-x}LaCe_xCuO₄ 面内转角磁电阻与磁场的关系; (e) 欠退火 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的面内转角磁电阻。

面内转角磁电阻 (Angular Magnetoresistance, AMR), 即施加平行于薄膜表面的稳定磁场, 旋转样品同时测试材料的电阻。由于材料本身存在某种对称性破缺, 不同方向磁场会影响电子的散射过程, 从而使得 AMR 随着样品旋转表现为振荡行为。例如, 电子型铜氧化物中存在四重或二重对称性的面内磁电阻^[138, 139], 空穴型铜氧化物^[140, 141]、铁基超导体^[142]以及钛氧化物超导中存在二重对称性的面内磁电阻^[143]。Lavrov 等人^[138]在欠掺杂的 Pr_{1.29}La_{0.7}Ce_{0.01}CuO₄ 中发现了四重对称性的 AMR, 如图 3.6 (d) 所示。他们认为这是因为欠掺杂的铜氧化物存在非共线的反铁磁序, 即沿着 c 轴方向相邻铜氧面中的自旋排布方向不同, 如图 3.6 (a) 所示。当磁场平行于 Cu-Cu [110]方向磁场可以诱导出共线的反铁磁序 (见图 3.6 (b)), 而磁场平行于 Cu-O-Cu [001]方向很难诱导出共线反铁磁序 (见图 3.6 (c))。后续, 在 Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ 和 Pr_{2-x}Ce_xCuO₄ 等体系中都发现了四重对称的 AMR^[139, 144, 145], 且 Pr_{2-x}Ce_xCuO₄ 中的四重 AMR 消失温度与反铁磁消失温度一致。这些都表明四重的 AMR 可以作为电子型铜氧化物反铁磁序的一个特征。在 La_{2-x}Ce_xCuO₄ 体系中, 二重性 AMR 被用于研究相图中反铁磁的边界问题

(量子临界点)^[130,131]。图 3.6 (e) 是我们测得欠退火 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的 AMR 数据, 可以看出非常明显四重对称性和 Pr_{2-x}Ce_xCuO₄ 的欠掺杂样品一致, 暗示欠退火样品存在反铁磁序。所以我们推测低温电阻上翘和负磁电阻现象是因为欠退火的样品存在反铁磁序。

目前对母体中反铁磁与超导电性的认识有两种绘景。第一种绘景是, 样品中少量的顶点氧诱导反铁磁序, 而反铁磁的介入导致在费米能附近打开能隙, 形成绝缘体, 即 Slater 绝缘体。退火过程为去除顶点氧, 超导电性出现。第二种绘景是电子之间较强的库伦排斥作用致使母体绝缘, 即莫特绝缘体, 近邻铜原子上的电子通过超交换作用形成反铁磁序。退火过程引入载流子破坏反铁磁序, 超导电性出现。这表明电子型铜氧化物超导体的母体无论是 Slater 绝缘体还是莫特绝缘体, 都可以通过退火过程实现超导。

另外, S7 样品的低场磁电阻表现为负, 高场磁电阻为正值。结合该样品晶格常数以及电阻率数据, 明显看出其负磁电阻效应的原因与欠退火样品不同。一方面, 退火去氧形成电子掺杂, S7 样品的电子掺杂浓度更高, 而电阻率却明显高于 S4、S5、S6 样品。另一方面, 我们计算 30 K 时 S5、S6 和 S7 三个样品的迁移率, 发现 S7 的迁移率为 6.75 cm²/vs 明显小于 S5 的 8.86 cm²/vs 和 S6 的 9.12 cm²/vs。所以我们认为 S7 的负磁电阻效应是退火过程去除铜氧面中的氧, 增加无序导致, 这点在 Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ 体系中也得到实验证实^[146]。

3.4.2 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜非线性霍尔电阻率的起因

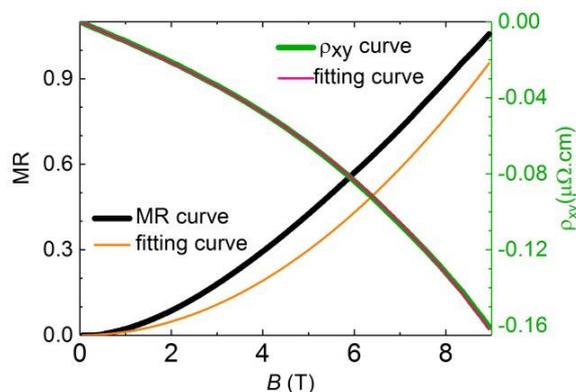


图 3.7: 双带模型拟合 S4 样品的磁电阻和霍尔电阻率

在发现电子型铜氧化物的早期, 研究者就发现它的霍尔系数对氧含量十分敏感^[146, 147]。最佳掺杂 Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ 霍尔系数随着氧的去除从负变为正。后来, 热

运输和ARPES实验等实验都证明电子型铜氧化物超导体为双带体系，电子型和空穴型载流子共存^[27, 148, 149]。对于一个单带体系，我们知道霍尔系数与磁场呈线性关系。而对于双带体系而言，根据Drude模型可以推导出双带的磁电阻和霍尔而电阻率随磁场的公式为^[31]：

$$MR = \frac{\sigma_h \sigma_e (\sigma_h + \sigma_e) (\sigma_h R_h^2 + \sigma_e R_e^2) - \sigma_h^2 \sigma_e^2 (R_h - R_e)^2}{(\sigma_h + \sigma_e)^2 + \sigma_h^2 \sigma_e^2 (R_h - R_e)^2 B^2} B^2, \quad (3.3)$$

$$\rho_{xy} = \frac{\sigma_h^2 R_h - \sigma_e^2 R_e - \sigma_h^2 \sigma_e^2 R_h R_e (R_h - R_e) B^2}{(\sigma_h + \sigma_e)^2 + \sigma_h^2 \sigma_e^2 (R_h - R_e)^2 B^2} B, \quad (3.4)$$

这里 $\sigma_i = \frac{n_i q^2 \tau_i}{m_i^*}$ ， $R_i = \frac{1}{n_i q}$ ， n 、 τ 、和 m^* 分别表示材料的载流子浓度、弛豫时间以及有效质量， $i=h$ 或 e 对应着空穴或电子能带。可以看出，霍尔电阻率随磁场呈非线性行为。需要注意的是 $\rho_{xy}-B$ 是线性关系并不能作为单带的判据，因为对于补偿金属而言，电子和空穴型载流子浓度相同， ρ_{xy} 随磁场也呈线性关系。从图 3.5 可知，S1、S2、S3 霍尔电阻率为负值且随磁场变化呈现很好的线性行为，表明样品具有单电子带特性；S4 和 S5 样品的低温霍尔电阻率与磁场呈非线性关系，这表明电子带与空穴带共存；S6 和 S7 低温霍尔电阻率为正值且随磁场变化呈现很好的线性行为，表明样品具有单空穴带特性。为了进一步获取双带中的电子和空穴相关信息，我们试图利用公式 (3.3) 和 (3.4) 去拟合 S4 样品的数据（如图 3.7 所示），发现很难用相同的参数同时拟合磁电阻和电阻率。这可能是由于电子型铜氧化物为强关联体系，电子之间存在很强的关联，Drude 模型已经不再适用。

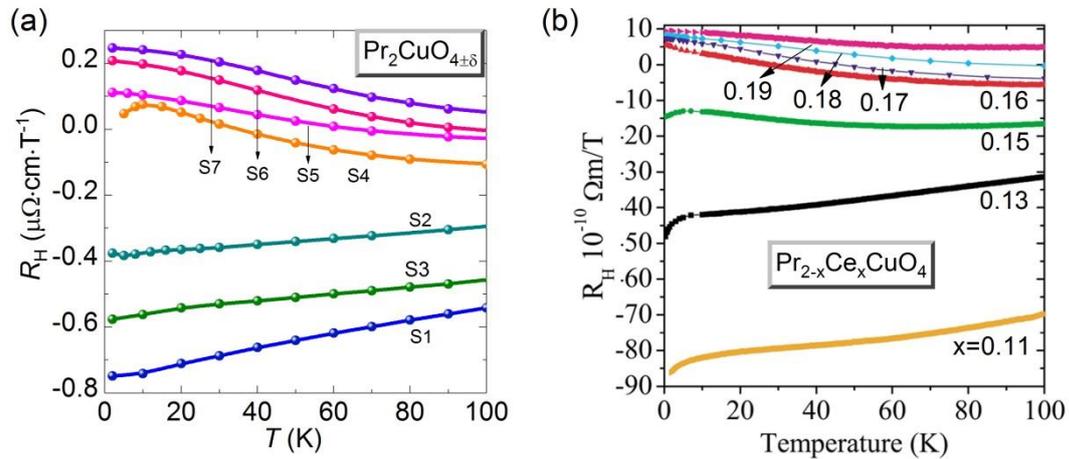


图 3.8: (a)为 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 样品的霍尔系数随温度的变化曲线，其中霍尔系数 $R_H = \rho_{xy}/B$ ；(b) $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 不同掺杂浓度霍尔系数随着温度变化关系^[150]。

图 3.8 (a) 给出不同退火条件 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 样品的霍尔系数随温度变化关系；图 3.8 (b) 是不同 Ce 掺杂浓度 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的霍尔系数随温度的变化关系图。可以看出在 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 体系中通过退火变氧与 Ce 掺杂引起霍尔系数的变化高度相似。在最佳退火或掺杂的附近，霍尔系数随着温度降低由负变正，再次证明了双带的存在。在引言中，我们提到双带的起因有两种可能：哈伯德能带与氧 O-2p 能带杂化或者反铁磁诱导费米面重构。依据我们的实验结果尚无法判断双带起因是哪一种。

3.4.3 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 超导电性的讨论

综合以上结果，我们可以看出电子型铜氧化物母体 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 超导薄膜随着氧含量的变化，其磁电阻和霍尔电阻率行为与 Ce 掺杂结果一致。这表明退火去氧形成电子掺杂是母体超导的起因，近期 ARPES、XPS 和 XAS 实验研究的结果也证实了这一观点^[74,75]。而合成 Ce 掺杂电子型铜氧化物超导体一般需要在低氧压下退火，导致在制备样品的过程中存在 Ce 和 O 两个变量。根据 Bringley 和 Manthriam 等人提出的钙钛矿结构稳定性判据，可知不同 Ce 掺杂浓度样品的结

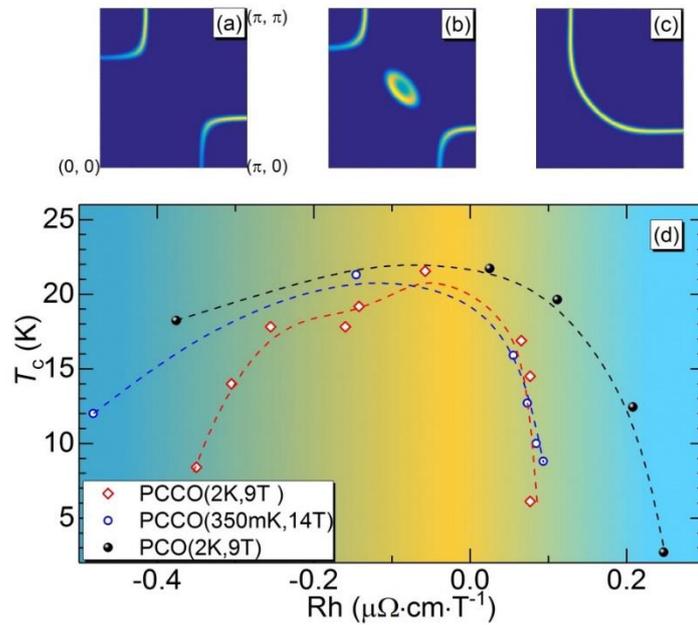


图 3.9: 电子型铜氧化物的超导转变温度 T_c 随霍尔系数变化的相图，其中 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (2 K, 9 T) 取自参考文献， $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (340 mK, 14 T) 取自参考文献^[150,151]， $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ (2 K, 9 T) 为我们的实验结果。

构稳定性不同。这导致即使相同退火条件也很难确保不同 Ce 掺杂浓度样品中的氧含量相同。这就不难理解电子型铜氧化物超导相图强烈依赖退火过程。在 Pr_{1-x}LaCe_xCuO₄ 体系中, Song 等人^[21]对不同掺杂和不同退火条件下的样品进行了 ARPES 研究, 发现以实际掺杂电子数目作为相图的横坐标可以更为准确地反映超导随着掺杂的演变规律。而霍尔系数可以很好刻画样品的载流子特征, 所以我们给出 Pr_{2-x}Ce_xCuO₄ 和 Pr₂CuO_{4±δ} 样品的超导转变温度与霍尔系数的变化关系(如图 3.9 所示)。我们发现尽管实验数据来自不同的研究组且测试条件也不尽相同, 但随着 R_H 逐渐增加, T_c 总是先增加后减小。这再次证明退火去氧形成电子掺杂是母体超导的起因。另外, 我们发现 T_c 总是在 $R_H \sim 0$ 附近达到最高, 这表明电子-空穴平衡有利于电子型铜氧化物超导电性的产生, 与 Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄ 离子液体调控的结果一致^[31]。

对于欠掺杂区的电子型铜氧化物而言, R_H 随着温度降低而减小且不依赖于磁场强度, 所以欠掺杂区两组 Pr_{2-x}Ce_xCuO₄ 数据不重合主要是由于温度的不同。当然我们不能排除反铁磁序和无序的影响。在过掺杂区, 两组 Pr_{2-x}Ce_xCuO₄ 的数据可以很好的重合, 这是因为过掺杂区样品的霍尔系数对温度的依赖较小。从图 3.9 还可以看出, 无论是在欠掺杂区还是过掺杂区, 相同霍尔系数 Pr₂CuO_{4±δ} 的 T_c 总是要大于 Pr_{2-x}Ce_xCuO₄。而过掺杂样品的超导转变温度的变化主要来源于载流子浓度的变化和结构无序, 即 $\Delta T_c = \Delta T_c(R_H) + \Delta T_c(\text{disorder})$ 。对于 Pr₂CuO_{4±δ} 样品来说, $\Delta T_c(R_H)$ 项主要来自退火去氧形成电子掺杂, $\Delta T_c(\text{disorder})$ 主要来自去氧形成结构上的畸变。而对于 Pr_{2-x}Ce_xCuO₄ 而言, $\Delta T_c(R_H)$ 项主要来自 Ce 掺杂和 O 含量变化, $\Delta T_c(\text{disorder})$ 也来自 Ce 掺杂和 O 含量变化引起的无序。当 R_H 相等时, 我们可以看出 $\Delta T_c(\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta})$ 的绝对值要小于 $\Delta T_c(\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4)$ 的绝对值, 说明 Ce 掺杂引起的无序要大于氧的变化。这可以解释最佳退火母体的 T_c 高于最佳 Ce 掺杂样品。

对于一个二维体系而言, 无序诱导霍尔系数的改变正比于电阻的变化^[152], 即 $\Delta R_H/R_H = 2\Delta R/R$ 。然而, 从图 3.3 和 3.8 中, 我们可以看出氧的去除引起霍尔系数的改变与电阻的改变并不满足上面的关系。另外, S6 样品的 RRR 大于 S5, 说明 S6 中的无序少于 S5。这也说明 S6 的 T_c 小于 S5, 并不是无序引起的。这再次证明了母体超导源于退火去氧形成电子掺杂。

3.5 本章小结

本章我们采用高分子辅助沉积法通过控制退火条件制备出不同 T_c 的 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 超导薄膜。XRD 结果显示我们的薄膜为纯相，大部分为单一取向。为精确测试电输运性质，我们把所有样品都刻成霍尔桥形状。利用 PPMS 系统地测试了样品的磁电阻与霍尔电阻率。具体实验结果如下：1) 欠退火样品，低温电阻上翘且低温磁电阻为负；2) 随着退火强度的增加，电阻上翘行为被抑制，负磁电阻消失；3) 过退火引起无序，会导致低温低场表现出负磁电阻行为；4) 从欠退火到过退火，霍尔系数从负变正；5) 最佳退火样品的霍尔电阻率与磁场呈非线性行为，意味着电子带与空穴带的共存。以上结果与 Ce 掺样品的电输运性质高度一致。这暗示退火去氧形成电子掺杂是母体超导的起因。另外，我们以霍尔系数为参量来标定电子型铜氧化物超导体 T_c 的变化，发现电子铜氧化物超导体的最高 T_c 总是发生在霍尔系数为零附近，这为进一步研究高温超导机理提供重要的信息。

第四章 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的离子液体调控

从上一章内容,我们得出可以通过调节 Pr₂CuO_{4±δ} 的氧含量来实现超导-绝缘转变。我们知道 ILG 不仅可以通过静电场效应调控载流子的浓度,还可以通过强的电场效应诱导轻离子 (H⁺、Li⁺、O²⁻等) 的迁移^[79, 81, 153-156]。那么能不能利用 ILG 实现 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜中的超导-绝缘转变呢? 本章我们对超导和非超导 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜进行 ILG 实验。同时,利用原位 XRD 测量技术探测调控过程中样品结构的变化。另外,通过高分辨扫描透射电镜 (High-resolution Scanning Transmission Electron Microscope, HR-STEM) 测量超导和非超导样品的晶格结构,为研究调控过程中氧的变化提供重要信息。

4.1 研究背景

相对于常规超导体而言,铜氧化物超导体具有高超导转变温度 T_c , 一直被认为具有广泛的应用前景。向反铁磁绝缘的母体材料中引入载流子是获得铜氧化物超导体最常用的方法,例如,阳离子的替换或者改变氧含量^[22, 157]。尽管高温超导铜氧化物被发现已超过三十多年,然而实际应用仍处于相对滞后的状态,其中最主要的原因是因为铜氧化物的超导电性以及相关性质对材料的化学组分十分敏感,在制备过程中很难控制^[131, 158]。早期,研究者们通过做大量实验去提高铜氧化物的超导电性^[19, 72]。最近,一种复杂的两步退火法被用于调控电子型铜氧化物母体中的氧含量,从而获得超导电性^[4, 73]。然而退火温度高达几百摄氏度,远高于一般半导体材料所能承受的温度,这很大程度上限制了超导体与其他材料的集成。因此探索一种低温、高效、易操作的方法去获得铜氧化物的超导电性将有助于促进铜氧化物高温超导体的实际应用。

ILG 技术通过静电场效应可以大幅度调控材料的载流子浓度 (载流子的变化幅度约 10^{14} - 10^{15} cm⁻²), 最近被广泛用于诱导物性相变^[80, 86, 159-162]。例如,在 ZrNCl^[93]、MoS₂^[89]、KTaO₃^[87]、La_{2-x}Sr_xCuO₄^[91]等体系中,实现了超导-绝缘转变。这种相变一般可逆,当撤去偏压后,材料会回到初始状态。最近,研究者通过 ILG 手段在铁基化合物中诱导出非易失的超导电性^[84]。他们认为是在

调控的过程中离子液体会电离出 H⁺ 离子被注入到材料中形成电子掺杂，从而诱导出超导电性。但具体的微观机制仍需要进一步澄清。除了静电场效应和 H⁺ 的注入，ILG 还可以通过电化学反应诱导材料中氧离子的进出，驱动材料进入新的电子相。这种调控在 SrCoO_{2.5}^[81]、VO₂^[154]、SrTiO₃^[155] 等体系中被发现。然而，到目前为止还没有人报道通过 ILG 调整样品中的氧含量，驱动绝缘体变成超导体。因此，通过 ILG 调控铜氧化物氧含量来操纵高温超导电性，是一个十分重要且可行的课题。

4.2 Pr₂CuO_{4±δ} 样品的实验测试

4.2.1 XRD 与 RT

利用高分子辅助沉积法在 SrTiO₃ [001] 基片上制备 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜（详细的过程见第二章），通过调节退火条件，可以获得超导与非超导 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜。利用 SEM 测量薄膜界面，确定薄膜的厚度约 60 nm。图 4.1 为本章用于电输运离子液体调控三个不同 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜样品的 XRD (a) 和 RT 曲线 (b)。从图中可以看出样品 S1 和 S3 为非超导样品，低温电阻上翘；S2 为超导样品，且它的 [008] 峰位相对于非超导样品向右稍有移动，这与前期的工作一致。

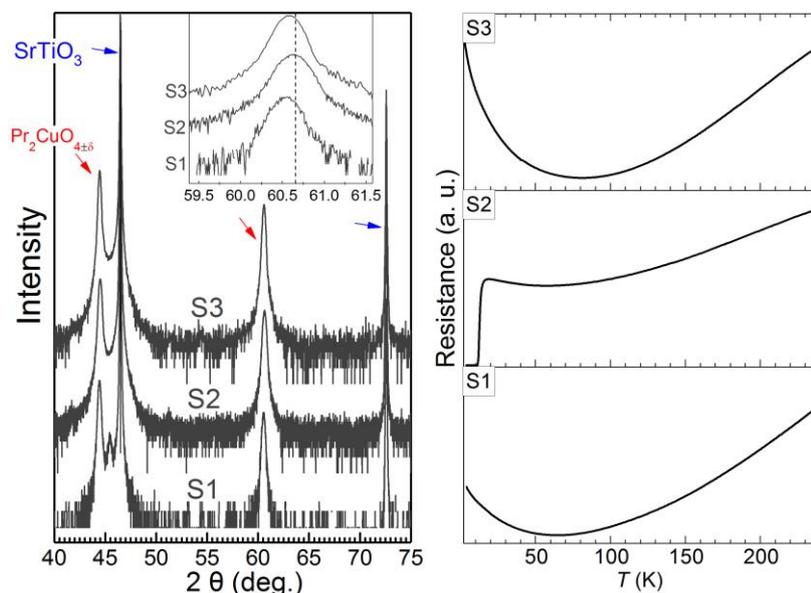


图 4.1: Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜样品的 XRD 以及 RT 数据

4.2.2 STEM 测量原理与 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的实验

STEM 成像原理: STEM 成像不同于一般的平行电子束 TEM 成像,它是利用会聚的电子束在样品上扫描来完成。在扫描模式下,场发射电子源发射出电子,通过在样品前磁透镜以及光阑把电子束会聚成原子尺度的束斑。电子束斑聚焦在样品表面后,通过线圈控制逐点扫描样品的一个区域。在每扫描一点的同时,样品下面的探测器同步接收被散射的电子。对应于每个扫描位置探测器接收到的信号转换成电流强度显示在荧光屏或计算机显示器上,样品上的每一点与所产生的像点一一对应。从探测器中间孔洞通过的电子可以利用明场探测器形成一般高分辨的明场像,明场图像中黑色圆点代表原子。环形探测器接收的电子形成暗场像,亮点代表原子。电子能量损失谱学 (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) 原理:高能电子束穿过样品,与样品发生非弹性散射,电子损失的能量大小为样品内部某个元素的原子核内层电子跃迁到导带或者未占据态所需能量的大小,因而 EELS 能够对薄样品微区的元素组成、化学键及电子结构等进行分析。

HR-STEM 实验 该实验是在物理所先进材料实验室完成的,仪器是日本电子株式会社研制的冷场发射双球差校正原子分辨和分析型透射电镜 ARM-200CF,标配扫描透射环形明场(Angular bright field, ABF)成像模式,通过 STEM-ABF 图像能直接观察晶体样品中轻元素的原子阵列。为了能够准确地获取铜氧面信息,我们选择观察[110]晶面。采用聚焦离子束 (Focused Ion Beam, FIB) 技术制备 Pr₂CuO_{4±δ} 的电镜样本,超导和非超导样本的厚度分别是 40 nm 和 60 nm。实验的加速电压 200 keV; 为了避免电子束灼伤样品, ABF 和谱图(Spectrum Images, SI)的探测电流分别是 23 pA 和 68 pA。SI 数据的采集速率是 0.1s/像素。为了提高信噪比, SI 的能量分散设定为 0.25 eV /像素。EELS 的采集半角是 100 mrad。

4.2.3 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的离子液体调控原位电输运与 XRD 测量方法

离子液体的种类繁多,本文所采用的离子液体是 DEME-TFSI。它的分子结构图如 4.2 (a) 所示, DEME 为阳离子, TFSI 为阴离子。图 4.2 (b) 中的表格列出了离子液体基本的物理和化学性质。值得注意的是, DEME-TFSI 具有较宽的电化学窗口 (可达 5.4 V), 这使得在调控过程中可以施加较高的偏压,从而可以大幅度调节载流子浓度。

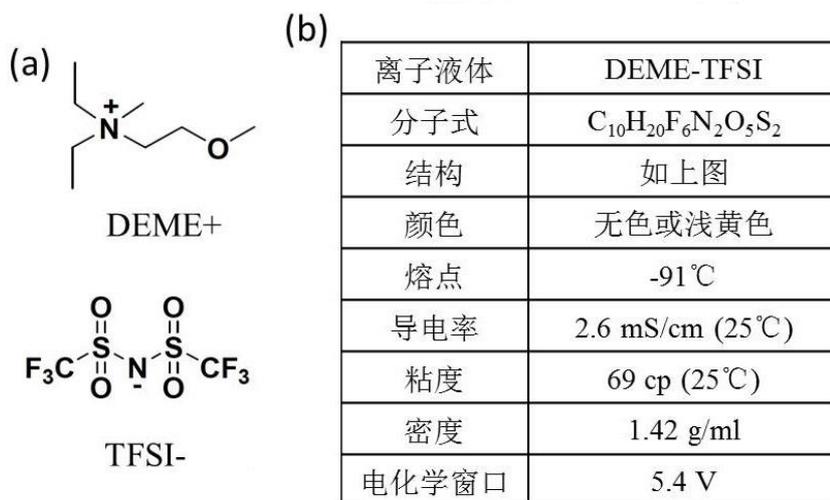


图 4.2: (a) 离子液体的分子结构示意图; (b) 离子液体的基本性质

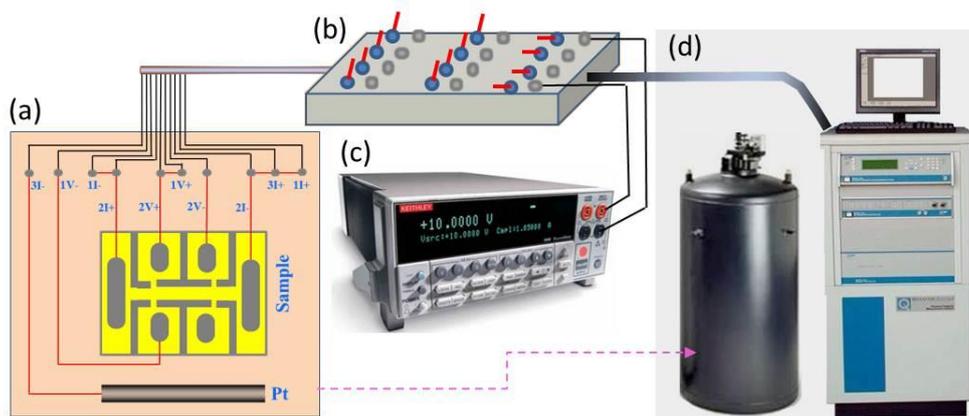


图 4.3: 调控装置和线路示意图。(a) 样品的线路示意图; (b) 电运输线路开关盒子; (c) 吉时利 2400 源表; (d) 综合物性测量系统 (PPMS)。

电运输调控测试 基本步骤如下: 1) 通过手刻的方式把样品制成霍尔桥路形状; 2) 焊钢电极, 为了同时测试霍尔电阻率, 采用的是五线法测试, 导线为金线 (注意: 为了避免钢电极在调控的过程中被氧化, 做完电极后在钢电极的表面涂上低温胶 (Varnish)); 3) 将做好电极的样品放入调控的玻璃槽内连接线路。线路连接示意图见图 4.3 (a), 2 号通道测试样品电阻。将 2 号通道 I- 与 3 号的通道 I+ 连接, 而铂栅极与 3 号通道 I- 端连接, 这样我们可以通过 3 号通道的电流线施加偏压。而 1 号通道用作测试霍尔电阻率。向玻璃槽内加入一定量的离子液体, 然后将样品放入 PPMS。利用自制的开关盒子将 3 号通道断开, 吉时利 2400 源表施加偏压, 如图 4.3 (b) 和 (c) 所示。调控的温度为

250 K；每个偏压等待时间 20 分钟。另外，霍尔电阻率测试采用的是定温扫场模式，温度设定在 30 K，磁场范围为-5-5 T。

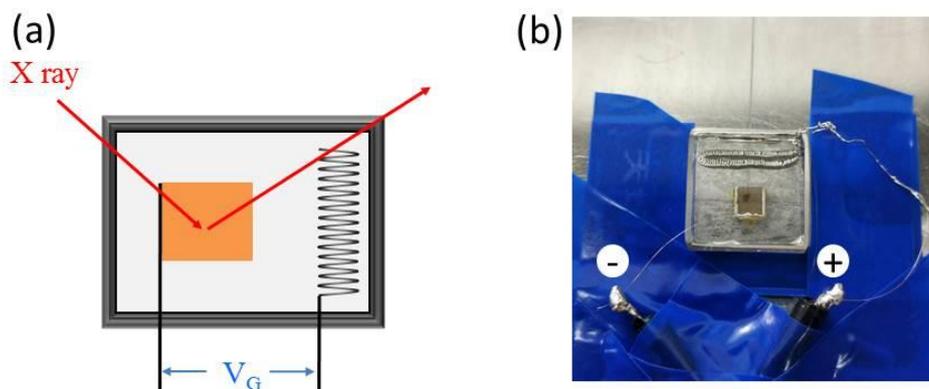


图 4.4: 原位 XRD 调控装置。(a) 为示意图；(b) 为实物图。

原位 XRD 测量 图 4.4 是原位 XRD 调控装置的示意图 (a) 和实物图 (b)，样品粘贴在玻璃槽底部，铂丝放在样品一侧。同样采用 2400 源表施加偏压。调控是在空气中室温条件下进行的，仪器是日本理学株式会社的高分辨 XRD 衍射仪 (Smartlab, Rigaku)，单色器是 Cu K α 1 (X 射线波长 $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)。调控偏压过程：0 V \rightarrow 2.5 V \rightarrow 0 V \rightarrow -2.5 V \rightarrow 0 V；调控步长 0.5 V。由于调控的装置会遮挡低角度 X 射线， 2θ 的范围设置为 41-49°。需要注意的是离子液体会吸收 X 射线，所以离子液体添加的量要适中。

4.3 实验结果

4.3.1 超导和非超导 Pr₂CuO_{4+δ} 薄膜的离子液体调控原位电输运测量

图 4.5 展示了三个不同 Pr₂CuO_{4+δ} 样品的离子液体调控结果。随着正偏压的增加，样品 S1 的电阻逐渐减小，低温电阻上翘温度有上升趋势，这与最近 La_{2-x}Ce_xCuO₄ 和 Pr_{2-x}Ce_xCuO₄ 调控结果一致^[100, 101]。当偏压加至 2.1 V 时，超导电性出现；偏压为 2.3 V 时，电阻上翘行为消失， T_c 接近 23 K。相应的霍尔电阻率，随偏压的增加逐渐增大，这意味着电子型载流子浓度增加，如图 4.5 (b) 所示。以上行为与 Ce 掺杂的变化规律极为相似^[22]。当撤去偏压时，超导立刻消失，电阻较原先有所增加，这可能是由于调控过程中存在腐蚀效应。对于超导样品 S2，当正偏压为 3 V 时，电阻明显减小，超导消失，且电阻-温度曲线似费米液体行

为，这一般出现在电子型铜氧化物的过掺杂区。正偏压调控为电子注入的过程，所以我们推测这一过程等同于 Ce 掺杂效应。

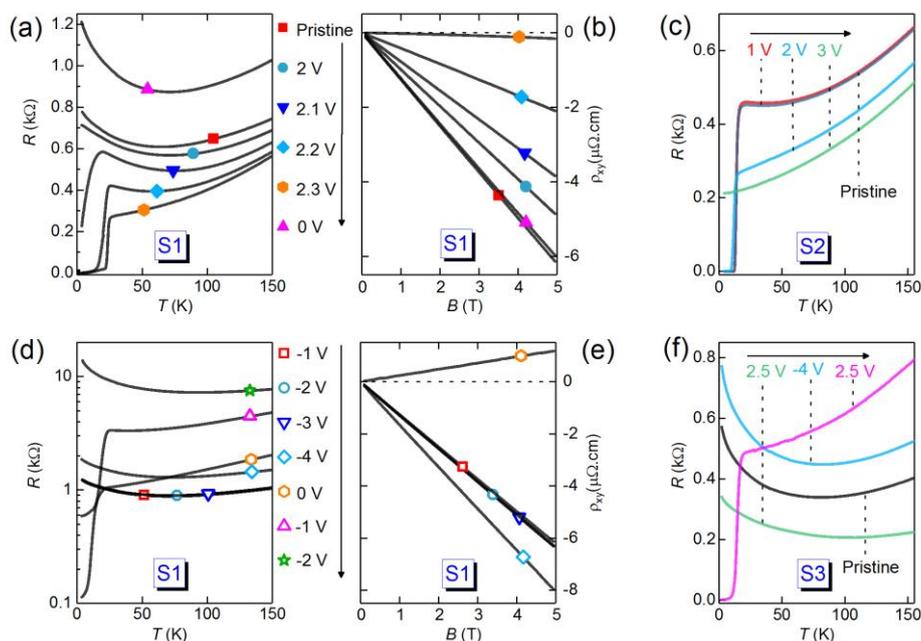


图 4.5: Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜原位电输运调控结果 (a) 样品 S1 正向调控的电阻-温度曲线, 相应的霍尔系数随磁场的变化关系见图 (b); (c) 超导样品 S2 正向调控的电阻-温度曲线; (d) S1 负向调控的电阻-温度曲线, 相应的霍尔数据在 (e) 图中; (f) 非超导样品 S3 的调控结果。

如图 4.5 (d) 所示, 在-1 V、-2 V、-3 V 调控电压下, 样品 S1 的电阻几乎没有变化, 相应的霍尔电阻率-磁场曲线几乎重合 (见图 4.5 (e)), 说明材料整体的载流子浓度几乎没有变化。当偏压加到-4 V 时, 电阻突然增大, 霍尔电阻率减小。非常有趣的是, 当撤去负偏压后, 超导电性出现。更奇怪的是霍尔电阻率也突然由负变为正值。从上一章内容我们知道, 电子型铜氧化物的霍尔电阻率在最佳掺杂附近, 随着电子掺杂的增加, 霍尔系数会逐渐由负变正^[29, 150]。值得注意的是, 负偏压调控是注入空穴或去除电子的过程。因此, 这一奇特现象完全不能用电子掺杂绘景给予解释, 非易失的超导电性完全不同于上一段所提到正偏压诱导的超导电性。为了进一步验证负偏压调控的非易失性, 我们对非超导 Pr₂CuO_{4±δ} 样品 S3 进行 ILG 实验。如图 4.5 (f) 所示, 正偏压 2.5 V 调控, 样品电阻大幅度下降但并没有出现超导电性; 当负偏压-4 V 调控, 样品电阻迅速增加, 无超导电性; 当再次施加 2.5 V 偏压时, 超导电性出现。

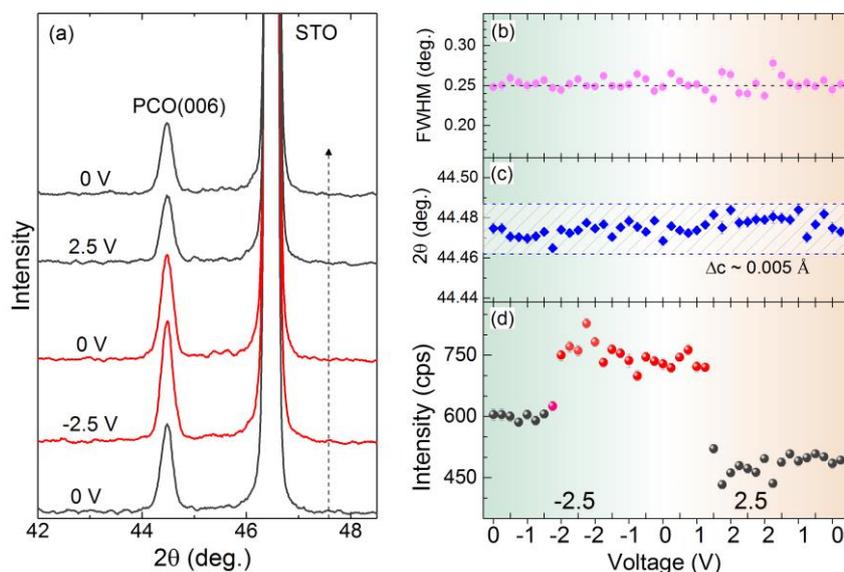
4.3.2 非超导 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的离子液体调控原位 XRD 测量

图 4.6: 非超导 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜原位 XRD 测量结果。(a) 几个代表性偏压下的 XRD 衍射峰, 虚线箭头代表调控方向; (b) 调控过程中 Pr₂CuO_{4±δ} [006] 峰的半峰全宽 (FWHM) 随着偏压的变化; (c) *c* 轴长度随着调控偏压的变化; (d) 调控过程中 Pr₂CuO_{4±δ} [006] 峰的强度随着偏压的变化

为了研究调控过程中样品结构的变化, 我们对非超导样品调控实验做了原位 XRD 测量。图 4.6 (a) 给出几个代表性偏压下的 XRD 衍射峰, -2.5 V 和第二次 0 V 时样品 XRD 峰强明显要高于其它偏压, 衍射峰位置无明显变化。图 4.6(b)-(d) 给出调控过程中 Pr₂CuO_{4±δ} [006] 峰的半峰全宽 (FWHM)、峰位、峰强度随着电压变化关系图。FWHM 和峰的位置几乎没有任何变化; 负向偏压 -2.5 V 峰强迅速增加, 即便回到 0 V 这种状态依然保持; 只有当施加正偏压, 峰强明显回落。这同样说明负偏压调控的非易失性。

4.3.3 非超导与超导 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜的 STEM 实验

图 4.7 (a) 和 (b) 是明场模式下单原子分辨的 STEM 图像。不同大小黑色点代表不同的原子, 最大的黑点表示 Pr 原子的位置, 次之是 Cu 原子, 最小是 O 原子。为了获得超导和非超导样品铜氧面的信息, 我们任意选取图 4.7

(a) 和 (b) 中铜氧层数据作图 (d) 和 (e), 图中较深的谷代表 Cu 原子的衬度数据, 较浅的谷代表 O 原子的衬度数据 (空心倒三角标出)。很明显超导样品中 O 的衬度数据较非超导更加平整, 这说明非超导样品铜氧面可能存在氧空

位。另外，图 4.7 (f) 是超导与非超导 Pr₂CuO_{4±δ} 样品 EELS 实验的 O K 边谱图。从图中可以看出以下几点不同：1)，超导样品 535 eV 附近的峰较非超导样品更加显著；2)，超导样品的峰较非超导向低角度移动；3)，550 eV 附近超导样品有一个鼓包，而非超导样品没有。

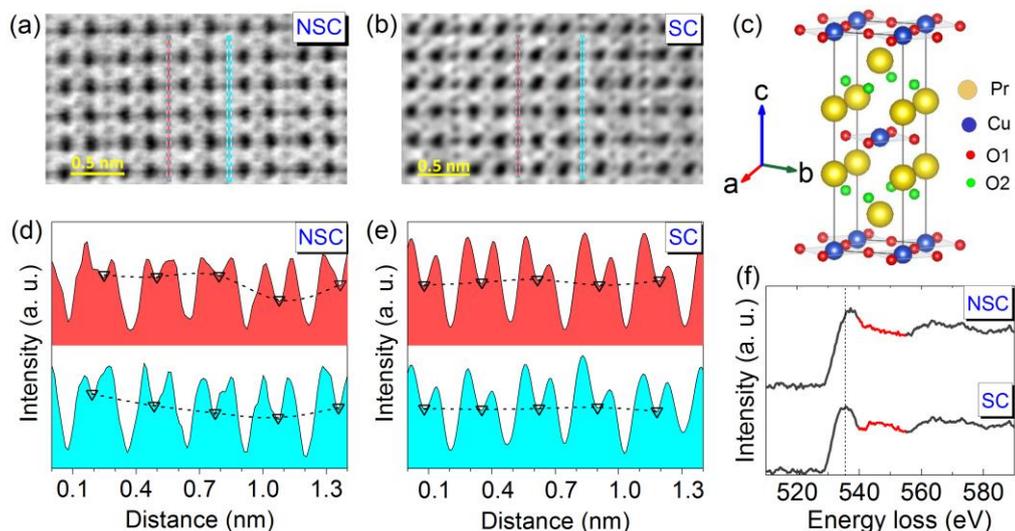


图 4.7: 超导和非超导 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜高分辨的 STEM 和 EELS 实验结果。(a) 和 (b) 分别表示非超导和超导 Pr₂CuO_{4±δ} 样品的单原子分辨明场 STEM 图，带轴[110]；(c) Pr₂CuO_{4±δ} 的晶格结构图，黄色代表 Pr 原子，蓝色代表 Cu 原子，红色的 O1 代表铜氧面上的氧原子，绿色的 O2 代表稀土层的氧原子；(d) 和 (e) 分别对应着图 (a) 和 (b) 标出的铜氧层数据，较浅的谷为氧原子的数据，用倒三角标出；(f) 非超导和超导 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜 EELS 实验 O K 边数据。

4.4 讨论与分析

4.4.1 非超导 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜正偏压诱导超导电性的机制

正偏压调控，离子液体中的阴离子 (TFSI⁻) 堆积在铂电极周围，离子液体中的阳离子 (DEME⁺) 堆积在样品表面，如图 4.8 (a) 所示。在样品的表面形成强电场，而电场穿透样品的深度一般称作托马斯-费米屏蔽长度，一般约几个原胞层厚，这在第一章已详细地介绍过。本章实验所用的 Pr₂CuO_{4±δ} 薄膜厚度约 60 nm，远远大于托马斯-费米屏蔽长度。而正向调控样品的电阻以及霍尔电阻率发生明显变化，表明调控是体效应，因此可以推断正偏压调控不是静电场调控。除了静电场效应，最近的研究表明正偏压调控还可能引起以下几种结果：

氧离子的迁移^[163]、晶格畸变^[164]、氧的去除^[82, 155, 165]、氢离子的注入^[81, 83, 85]。

接下来我们将对这几种可能逐一讨论：

- **氧离子的迁移** 离子液体调控实验原位同步辐射 XRD 测量发现 La_{2-x}Sr_xCuO₄ 超薄膜（五个原胞层厚）在正偏压调控过程中会引起氧原子向薄膜表面迁移，且 *c* 轴长度并没有发生变化^[163]。另外，氧原子的迁移效应是非易失的，需要负偏压的调控才能使样品回到初始状态，这显然与我们的实验不符（见图 4.5）。
- **晶格畸变** D. Okuyama 等人利用原位同步辐射 XRD 实验发现 VO₂ 薄膜在离子液体调控过程中 *c* 轴晶格常数发生巨大变化，并且这种变化是发生在整个 70 nm 厚的薄膜之中^[164]。而我们的原位 XRD 实验结果显示 *c* 轴长度并没有发生明显变化。
- **氧的去除** Pr₂CuO_{4±δ} 样品中一般存在三种结构的氧：铜氧面上的氧原子 O1、稀土层中的氧原子 O2、位于间隙位的杂质氧原子 O3（即 Cu 原子的上方，常被称为顶点氧）。其中去除顶点氧势必会引起 *c* 轴的变化，所以去除顶点氧这一观点可以被排除。去除 O1 增加导电层的缺陷，从而导致电阻的增加，这和我们电输运的结果不符（见图 4.5）。O2 与稀土离子是通过离子键结合是三种氧中最稳定最难去除，很难想象在其他两种氧没有被去除的前提下先去除 O2。另外，最为重要的一点是氧的去除效应应该为非易失效应，这也和我们的实验不一致。
- **氢离子的注入** 最近大量实验报道离子液体中存在少量的水会在调控的过程中分解出 H⁺ 离子，正偏压会使 H⁺ 离子注入到样品^[81, 83-85]。如果 H⁺ 离子和样品中的离子结合成键，调控结果将为非易失；而如果 H⁺ 离子只是进入样品的间隙并未成键，那么调控结果易失。Pr₂CuO_{4±δ} 结构中铜氧层和稀土层之间有充分的空间，足以让 H⁺ 进入。结合我们正偏压诱导的超导态为易失的，所以我们推测正偏压调控过程很可能是由于离子液体中的水分解出 H⁺ 离子进入 Pr₂CuO_{4±δ} 的间隙之中，当撤去偏压 H⁺ 离子移出。H⁺ 离子的注入形成电子掺杂，从而导致超导电性的出现。

自母体超导电性被发现以来，电子型铜氧化物超导电性的起因一直存在争议。有些研究者甚至认为电子型铜氧化物的母体本身就是超导体，无需额外的电子掺杂^[9]。他们认为母体之所以不超导是因为原位生长的样品中存在的顶点

氧诱导反铁磁序，去除顶点氧便可实现母体超导。而我们的实验证实正偏压向非超导的母体中仅仅注入电子，就可以使母体获得超导电性，并且整个过程中并没有发现顶点氧被去除。同时，也说明电子型铜氧化物的母体为莫特绝缘体，与空穴型相同。

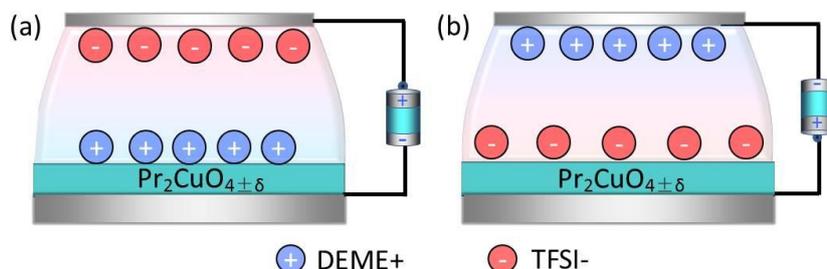


图 4.8: 离子液体调控示意图。(a) 正偏压调控; (b) 负偏压调控

4.4.2 非超导 Pr₂CuO_{4+δ} 薄膜负偏压诱导超导电性的机制

负偏压调控，离子液体中的阳离子 (DEME⁺) 堆积在铂电极周围，离子液体中的阴离子 (TFSI⁻) 堆积在样品表面，如图 4.8 (b) 所示。如果调控为静电场效应，那么此过程为向样品中注入空穴 (或抽出电子)。显然，我们的负偏压调控不是静电场效应，而是电化学调控。最近许多实验证实，在一些氧化物体系中 (如 SrCoO_{2.5}^[81], YBa₂Cu₃O_{7-x}^[82], La₂CuO₄^[166])，当调控偏压超过某一阈值会产生氧化反应。从实验结果来看，负偏压调控极可能诱发氧化反应。接下来，将结合原位 XRD 测量和 STEM 实验详细地分析了氧化反应中氧原子的占位，讨论非易失超导电性的起因。

对于单一取向 (例如 [001] 取向) 薄膜而言，XRD 衍射峰的位置反映 [001] 晶面的面间距；FWHM 与薄膜的质量及膜厚有关；峰的强度反映晶面内电子密度分布情况或者面内的晶格结构。如图 4.6 (c) 所示，Pr₂CuO_{4+δ} 的 [006] 峰位没有明显变化，表明 *c* 轴方向上的层间距没有变化，这说明氧进入层间形成化学键的可能性很小；FWHM 没有明显变化 (见图 4.6 (b))，说明调控过程中没有引入额外的杂质以及薄膜没有明显地被腐蚀减薄；而峰强的增加暗示铜氧面的电子浓度分布或者面内晶格结构发生了变化。以上分析暗示负偏压调控的电化学反应发生在铜氧面。与电输运调控结果不同 (电化学反应发生在 -4 V)，室温 XRD 调控的阈值偏压是 -2.5 V，这是因为离子液体调控诱导电化学反应的阈值电压与调控温度密切相关，室温下阈值下降。

STEM 的明场图像简单来说亮区为接收到电子的区域，暗区是由于原子的存在对电子形成散射导致电子无法到达的区域（电子到达的几率很小）。对于轻元素而言，对电子散射几率较小，所以衬度很低；而较重的元素对电子散射几率大，所以衬度高。这可以很好解释图 4.7 (a) 和 (b) 中，Pr 原子衬度最高，Cu 原子次之，O 原子最不明显。入射电子在某一位点收到的散射并不是一个原子，而是纵向一系列原子的叠加（取决于试样的厚度）。那么如果某个元素存在缺陷，就会导致相同元素衬度不同。图 4.7 (d) 和 (e) 给出 STEM 的明场图像铜氧层数据，在非超导样品中 O 原子数据高低起伏，说明了铜氧层存在氧缺陷。O K 边 EELS 谱表示入射电子与 O 发生非弹性散射，入射电子损失的能量为 O 的 1s 电子跃迁到未占据态所需的能量。以往研究表明主峰（536 eV 附近的峰）为 O-2p 与稀土离子能带的杂化^[167-170]；而 545 eV 附近的峰为 O-2p 带与 Cu-4p 带的杂化。非超导样品的主峰在更高能量尺度，可能是由于顶点氧的存在，提高了杂化能级；非超导样品铜氧层的氧空位破坏了 O-2p 带与 Cu-4p 带的杂化，导致 545 eV 没有显著峰。综合以上结果，我们可以得出非超导样品的铜氧层存在氧空位。

当施加的偏压足够高，离子液体中少量的水会分解为带正电的 H⁺离子和带负电的 O²⁻离子。而负偏压驱使带负电的 O²⁻离子富集在样品的表面。由于铜氧层中的氧空位可以看作带正电荷中心，当施加的电场足以使 O²⁻离子克服晶格能，那么 O²⁻离子将会与氧空位结合。因此，我们合理地推测-4 V 修复了铜氧层的氧空位，改变了面内电子密度的分布，这同时很好地解释了原位 XRD 测量的结果。

与 s 波超导体不同，d 波超导体的超导电性对非磁性杂质异常敏感。因此，铜氧层的氧空位会对库伯对形成散射阻止原始样品超导，修复铜氧层将有利于超导电性的出现。然而，我们无法理解与超导电性一同出现的正霍尔电阻率（空穴型载流子），以及为什么仅仅通过修复铜氧面就可使母体获得超导电性。为此我们提出两个可能的机制：

- **双带吸引的模型** 2009 年中国科学院物理所的向涛研究员为了解释电子型铜氧化物中的载流子随着掺杂的演化规律，提出了这一理论模型^[30]。他们认为向莫特绝缘体中注入电子，增加库伯屏蔽效应，减小电子-电子之间关联，导致 Cu 的上哈伯德能带下移；同时，由于 Cu 离子

的电子增多，O 离子与 Cu 离子的库伦相互作用增强，将提升 O-2p 能带。所以在欠掺杂区，费米能级处于上哈伯德能带（电子带）之中，参与运输的载流子为电子型；随着电子掺杂浓度的增加，Cu 的上哈伯德带下移同时 O-2p 带（空穴带）上移，在最佳掺杂区重叠，电输运行为表现为电子与空穴型载流子共存；过掺杂区，O-2p 带占主导，载流子表现为空穴型。这一理论当时很好地解释了 ARPES 和光谱测量中电子结构随着掺杂的演化规律^[10, 148]。最近最佳掺杂 Pr_{2-x}Ce_xCuO₄ 离子液体调控实验发现在调控过程中，电子和空穴型载流子浓度同增同减， T_c 却没有变化，再次证明了这一理论模型的正确性^[31]。如图 4.9 所示，我们采用这一模型可以很好地解释 Pr₂CuO_{4±δ} 的 ILG 结果。负偏压调控时，-4 V 虽然修复了铜氧层，但是由于氧的注入以及静电场效应大大减少了载流子浓度从而阻碍了双带的重叠，导致无法超导。但撤去负偏压，载流子浓度（较-4 V）增加，双带重叠且空穴带占主导地位，所以霍尔电阻率为正。另外，霍尔电阻率随磁场的非线性行为表明电子带与空穴带同时存在。

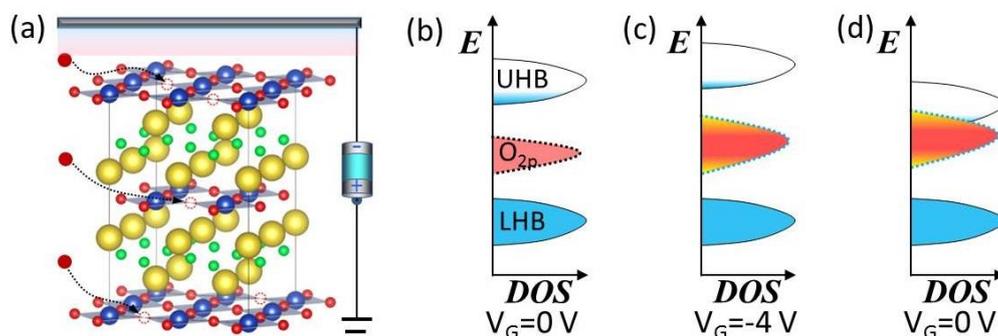


图 4.9: Pr₂CuO_{4±δ} 离子液体调控机制示意图。

- **表面氧的富集** 中国科学院大学 Kavli 理论科学研究所张富春教授对此提出另一种可能的解释。负偏压调控不仅修复了铜氧层的氧空位，同时还向间隙层注入了氧离子。这些氧离子分布在薄膜当中，导致薄膜载流子浓度剧烈下降（-4 V 霍尔电阻率减小）。当撤去偏压时，由于没有电场的存在，间隙位的氧离子慢慢地聚集在薄膜的表面，样品表面形成重度的空穴掺杂，所以霍尔电阻率为正。此种机制暗示在电子型铜氧化物的母体中，

HR-STEM 实验表明在负向调控的过程中修复了非超导样品中的氧空位（见图 4.10（c））。最后我们针对负偏压诱导的超导电性提出两种可能的物理机制：
1) 修复铜氧面中的氧空位促使 Cu-3d 上哈伯德能带与 O-2p 带发生交叠，导致霍尔电阻率变号，并伴随着超导电性的出现；2) 负偏压修复铜氧的同时，部分的氧离子进入间隙位。当撤去偏压时，间隙氧离子富集在样品表面，形成空穴掺杂获得空穴型超导体。

第五章 FeSe 薄膜的离子液体调控

除了铜氧化物超导体以外，铁基超导体同样具有很高的超导转变温度(T_c)，是当前研究高温超导机制的重要材料。而 FeSe 因为结构简单， T_c 可调范围大，又是铁基超导家族中最受研究者们青睐的超导材料之一。目前通过化学掺杂^[171, 172]、高压实验^[173, 174]、界面效应^[175-177]、电场调控^[78, 102]、光辐照^[178]等手段都可使 FeSe 的 T_c 大幅度提升，其中最高 T_c 可达 109 K。作为载流子浓度调控的利器，ILG 自然成为研究 FeSe 超导电性不可或缺的方法。最近，J. Shiogai 和 B. Lei 等人利用 ILG 技术成功地把 FeSe 的 T_c 从约 8 K 提高到 40 K 以上^[78, 102]。但是调控的机制以及 T_c 提升的物理本质，至今没有统一的解释。本章我们通过 ILG 技术对不同衬底 FeSe 薄膜展开实验，详细地研究了调控过程中磁电阻和霍尔电阻率随 T_c 的演化规律，并分析和讨论了相关物理机制。

5.1 研究背景

与铜氧化物超导材料一样，铁基超导化合物也是层状材料^[179]。FeSe 超导体的晶格结构是四方相 PbO 结构，由共边四面体 FeSe₄ 沿着 c 轴方向交替堆叠组成^[180]。空间群为 P4/nmm， $a=b=0.376$ nm， $c=0.548$ nm。FeSe 层与层之间为范德瓦尔斯力结合，这使得单晶样品容易解理以及可以通过化学方法向层间插入离子^[181-186]。块体 FeSe 的超导转变温度约 10 K，不同方法算出的上临界磁场有所不同，在零温时范围是 18-30 T，超导相干长度约 3-4 nm^[187]。FeSe 材料最大的特点是通过不同的手段都可以大幅度提高 T_c 。例如，Te 元素替换 Se， T_c 可提高至 21 K^[172]；Na 离子插层 T_c 可达 46 K^[188]；FeSe 薄膜表面蒸钾可以使 T_c 提高至 48 K^[189]；插层结合高压实验， T_c 甚至可调至 55 K^[190]；单层 FeSe 生长在 SrTiO₃ 上， T_c 约 65 K^[175]；单层 FeSe 生长在掺 Nb 的 SrTiO₃ 上， T_c 甚至可以超过 100 K^[177]。最近，M. Yang 等人利用紫外光照单层 FeSe 薄膜发现可以实现非易失的超导调控， T_c 由 24 K 被调至 30 K^[178]。他们推测这是由于紫外光诱导界面的电荷转移引起。对于单层 FeSe 而言，ARPES 研究表明 T_c 增高的原因可能是界面处存在电荷转移和电子-声子相互作用^[176]。

J. Shiogai 等人对不同衬底十几纳米厚 FeSe 样品进行离子液体调控, 发现 T_c 都可以被调至 40 K 以上^[78, 191, 192]。另外他们还发现在不同温度下进行 ILG, 实验结果并不同。在 220 K 进行调控实验, FeSe 薄膜的电输运性质几乎没有变化。在 250 K 调控过程中发生电化学腐蚀效应, 薄膜被刻蚀减薄至某一临界膜厚, T_c 大幅度上升。不同衬底上高温超导出现的临界厚度也不同。有趣的是, SrTiO₃ 和 KTaO₃ 衬底上的 FeSe 薄膜被减薄至一个原胞层厚时, 即使撤去偏压高温超导仍然存在 (非易失); 而 MgO 衬底上的 FeSe 超导电性总是易失的。他们认为高温超导出现的前提是 FeSe 薄膜被减薄至静电场能够触及衬底。为了解释这一现象, 他们还提出了分离超导的模型, 上层是静电场调控层、中层是非调控层、下层是界面电荷转移层。对于 SrTiO₃ 和 KTaO₃ 衬底上 FeSe 厚膜, 样品被减薄至静电场可以触及衬底时, 高温超导出现, 同时静电场会在界面处诱导出电荷转移层。即使撤去偏压, 由于电荷转移层的存在, 高温超导依然存在 (非易失超导电性)。对于 MgO 衬底而言, 界面处不存在电荷转移故超导易失。此外他们还发现不同衬底的高温超导电性发生在 $R_H(50\text{ K})=0$ 附近, 这再次证明 FeSe 高温超导源于载流子的掺杂。

最近, S. Kouno 等人对不同衬底上的 FeSe_{0.8}Te_{0.2} 薄膜进行 ILG 实验, 也发现了减薄效应^[193]。不同的是, 即便样品的初始状态以及衬底不同, 当薄膜被刻蚀至约 30 nm 时 T_c 便可被调至 38 K, 而且调控前后的样品电阻和霍尔系数变化非常小。他们认为此时仅仅是样品的表面被调动了。这也说明离子液体调控诱导的 FeSe 高温超导电性与界面效应无关 (薄膜与衬底的界面)。当样品减薄至可被整体调控时, 霍尔系数会发生剧烈变化。当撤去偏压, 样品回到初始的低 T_c 超导态。

另外, B. Lei 等人通过解理单晶获得厚度约 10 nm 的 FeSe 薄膜, 在 220 K 进行 ILG 同样实现了 48 K 的超导电性^[102]。这说明调控过程中衬底对 FeSe 高温超导电性的获得没有必然关系。同时, 通过测试调控过程中的霍尔效应, 发现载流子从空穴型变为电子型, 他们认为 ILG 诱导了 Lifshitz 相变^[102]。此后, 通过固态离子调控技术向 FeSe 薄膜中注 Li⁺、Na⁺ 等离子同样可以大幅度提高 T_c , 发现 FeSe 超导电性随着载流子的演化并不是连续变化^[194, 195]。值得注意的是, 无论是静电场调控还是 Li 或者 Na 注入实验, 诱导出的 FeSe 高温超导电性均为易失。最近, T. Miyakawa 等人研究不同价态离子液体对 FeSe 薄膜调控的影响, 发

现阴离子为-2 价的离子液体调控 FeSe 的 T_c 最高^[196]。他们把这一结果归因于不同价态的离子液体在界面处引起不同的电势起伏。并且他们也发现在 $R_H(50\text{ K})=0$ 附近 FeSe 的 T_c 最高。

总而言之，对于较厚的 FeSe 薄膜来说，在离子液体调控过程中，存在两个效应：电化学反应和静电场效应。电化效应起到了减薄的作用，而静电场效应诱导了 FeSe 的高温超导电性。如果以上的研究结论是正确的，那么为什么厚膜在 220 K 时静电场效应没有效果？FeSe 高温超导的物理机制是什么？

5.2 实验测试

5.2.1 FeSe 薄膜样品的基本性质

FeSe 薄膜是由组内冯中沛和林泽丰两位同学采用脉冲激光沉积法制备的。采用的衬底有 SrTiO₃ 基片、LiF 基片、CaF₂ 基片等。腔体的背底真空为 8×10^{-7} Torr。薄膜生长条件：基片温度 350°C，溅射时间 60 分钟，激光能量 350 mJ，激光频率 4 Hz，退火温度 400°C，退火时间 60 分钟。详细的实验细节可查阅本组冯中沛同学的博士毕业论文。薄膜的厚度约 200 nm（通过 SEM 测量薄膜界面）。

表 5.1 用于离子液体调控 FeSe 薄膜的基本信息

样品名称	衬底	T_{c0} (K)	$T_{c\text{ onset}}$ (K)	RRR
S1	SrTiO ₃	2.7	5.2	2.6
S2	LiF	11.5	12.4	4.3
S3	CaF ₂	8.7	9.7	4.7
S4	CaF ₂	9.1	10.5	3.8

本章用于离子液体调控的 FeSe 薄膜样品有四个，命名为 S1、S2、S3、S4。在调控之前，我们测试了它们的电阻-温度曲线和 XRD，实验结果如图 5.1 所示。除了 S1，其他三个样品的超导转变宽度仅约为 1 K，这表明薄膜质量非常高。XRD 数据证明样品都是单一取向（[001]方向）且无杂项。样品基本信息见表 5.1。表中 RRR 定义为 $R(250\text{ K})$ 与 $R(20\text{ K})$ 的比值，反映样品的无序度， RRR 越大，样

品中的无序度越小。可以看出 S1 的 RRR 明显小于其他样品，说明 S1 样品较其他样品无序度较大。

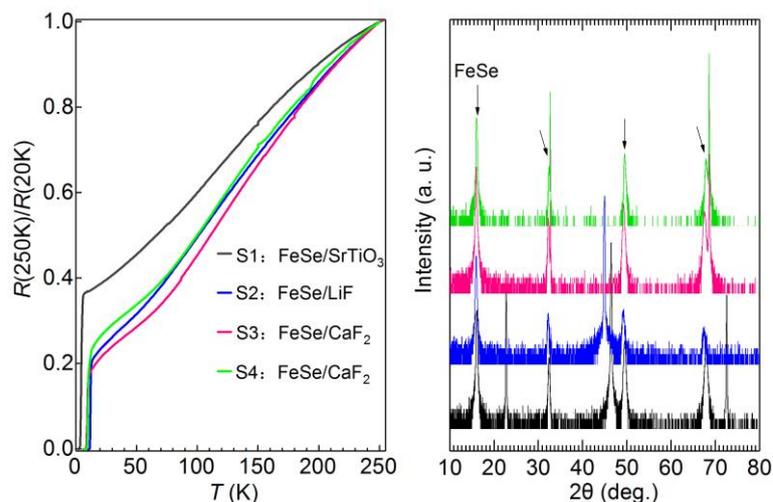


图 5.1: (a) FeSe 薄膜的 RT 曲线; FeSe 薄膜的 XRD

5.2.2 FeSe 薄膜的离子液体调控原位电输运与 XRD 测量方法

电输运调控测试 该实验是在中国科学院物理研究所超导国家实验室四组的 PPMS 上完成。样品放在玻璃槽内覆盖上离子液体，固定在样品托上放入 PPMS 中（详细的调控方法见第四章）。采用含 Li⁺离子和不含 Li⁺离子的 DEME-TFSI 离子液体进行调控实验。调控的温度固定在 250 K，调控电压源为吉时利 2400 表。为了精确得到电阻率、磁电阻以及霍尔电阻率的数据，样品被手刻成霍尔桥路形状。磁场的方向垂直于薄膜表面，范围-9~9 T。本章 FeSe 的调控全部采用的正偏压，即加偏压时样品表面富集正电荷离子。

原位 XRD 测量 调控的方法和 4.2 节基本相同。调控是在空气中室温条件下进行，仪器是日本理学株式会社的高分辨 XRD 衍射仪 (Smartlab, Rigaku)，单色器是 Cu K_{α1} (X 射线波长 $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)，测量偏压的范围 0–4 V；调控步长 0.5 V。由于调控的装置会遮挡低角度 X 射线， 2θ 范围设置为 42–52°。需要注意的是离子液体会吸收 X 射线，所以添加离子液体的量非常重要。

5.3 实验结果

5.3.1 FeSe 薄膜的离子液体调控原位 RT 测量

图 5.2 是不同基片和不同离子液体的 FeSe 薄膜的调控结果。当偏压加至 4.25 V, S1 样品的 T_c 开始被调动。随着调控时间的增加, T_c 逐渐增加。 T_c 被调至约 25 K 时, 继续增加调控时间, T_c 增加不明显。当继续升高偏压, 发现 T_c 先减小后增大。最终 S1 样品的 T_c 被调至最高 ($T_{c\max}$) 约 38 K, 低于文献报道的数据^[102]。FeSe 薄膜 Li^+ 注入实验表明当样品引入无序, $T_{c\max}$ 将大大减小^[195]。因此我们推测 S1 样品中存在较多的无序可能是 $T_{c\max}$ 无法进一步被提高的原因。另外, 高温电阻是随着调控逐渐增加, 而低温电阻变化不是很明显, 这可能源于调控过程中样品发生减薄效应或者电子结构发生了变化。

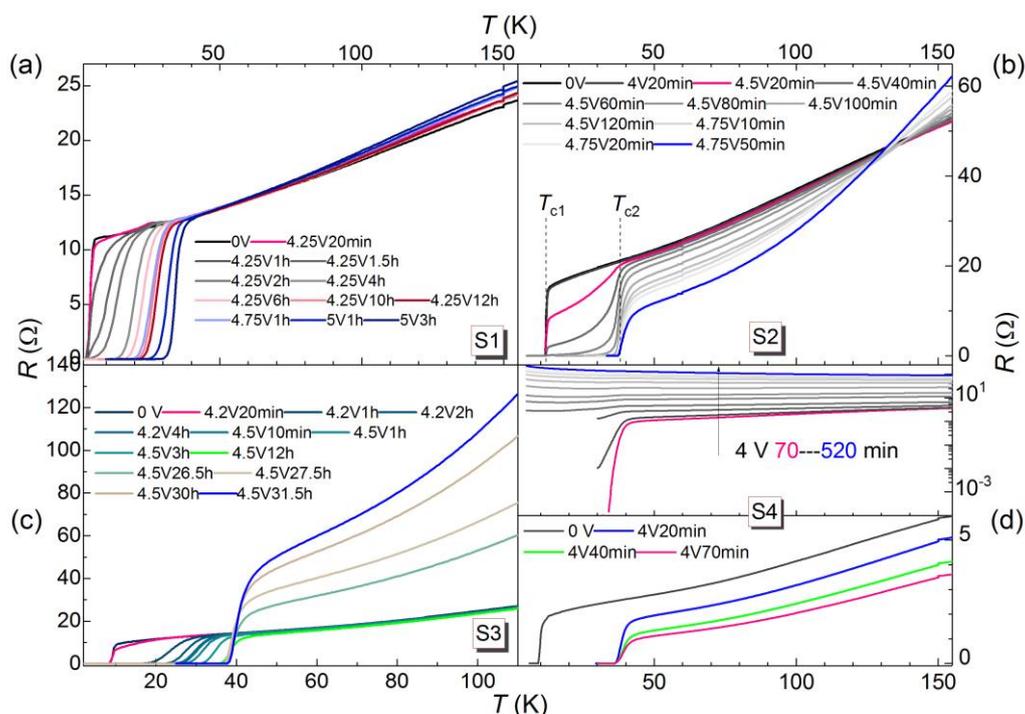


图 5.2: 不同衬底和不同离子液体的 FeSe 离子液体调控结果。(a) SrTiO_3 基片上 FeSe 薄膜 (S1) 的离子液体调控结果, 离子液体为 DEME-TFSI; (b) LiF 基片上 FeSe 薄膜 (S2) 的离子液体调控结果, 离子液体为 DEME-TFSI; (c) CaF_2 基片上 FeSe 薄膜 (S3) 的离子液体调控结果, 离子液体为 DEME-TFSI; (d) CaF_2 基片上 FeSe 薄膜 (S4) 的离子液体调控结果, 离子液体为掺 Li 离子的 DEME-TFSI。

S2 样品 T_c 调动起始偏压为 4.5 V, 超导起始温度 $T_{c\text{onset}}$ 最高可被调至约 43 K, 零电阻转变温度 T_{c0} 约 37 K 要大于 J. Shioyai 和 B. Lei 等人的实验结果^[78, 102];

在调控过程中，高温区电阻随调控电压增大而逐渐增加，与 S1 相同。但低温区电阻明显减小，这导致 RT 曲线在 130 K 附近相交，和单晶 FeSe 薄膜的 ILG 结果十分相似。另外，值得注意的是 T_c 随着调控并不是连续变化的，出现两个分立的超导电性 (T_{c1} , T_{c2})，这和最近固态离子调控 FeSe 的实验结果相似^[195]。通过向 FeSe 薄膜中注 Li⁺或 Na⁺离子，存在三个分立的 T_c ，这和其它非常规超导体不同。不过我们并没有观察到三个超导转变。

为了排除 LiF 衬底在调控的过程中被刻蚀有 Li⁺离子溢出对调控产生影响，我们对 CaF₂ 衬底上 S3 样品进行了全面细致的调控，如图 5.2 (c) 所示。S3 样品 T_c 被调动的起始电压为 4.2 V。 T_c 是随着调控逐渐增加，没有出现分立的 T_c 。最高 T_c 与 S2 样品几乎相同。不同的是，S3 的调控大致分为两个阶段：第一个阶段， T_c 逐渐提升达到最大，正常态电阻轻微的减小；第二个阶段，正常态电阻，逐渐增加，但 T_c 几乎没有变化。对于这一过程后续将给予详细的讨论。

相对于不含 Li⁺的溶液，含 Li⁺的溶液对 FeSe 薄膜超导电性的调控更加容易。如图 5.2 (d) 所示，当施加 4 V 偏压调控 20 分钟， T_c 就可以调至最大约 40 K；增加调控时间，正常态电阻明显减小，但 T_c 变化不明显；当继续增加调控时间，超导电性被逐渐破坏，最后变为绝缘体。这一结果明显与纯的 DEME-TFSI 调控结果不同。B. Lei 等人^[194]利用固态离子调控技术证实由于 Li⁺的注入，首先 FeSe 会变成新的超导相 Li_xFe₂Se₂-I；当继续注 Li⁺，会生成绝缘的 Li_xFe₂Se₂-II 相。

总结以上 S1-S4 的调控结果，我们可以得出：第一，FeSe 薄膜 T_c 被调动的起始偏压大于或等于 4 V；第二，最高调控 T_c 与样品的初始状态有关，无序度越大 $T_{c\max}$ 越小，最近 Li⁺注入实验结果同样支持这一观点；第三，不同衬底的 FeSe 薄膜 T_c 都可被调至 40 K 以上，同样支持界面效应对 ILG 的结果无影响；第四，不含 Li⁺离子的溶液，无法把 FeSe 调至绝缘。

5.3.2 FeSe 薄膜的离子液体调控原位磁电阻与霍尔电阻测量

图 5.3 给出 S3 样品在调控过程中，不同温度的霍尔电阻率随着磁场的变化曲线。为了确保数据的可靠性，图中所有的数据都是采用正场的数据减去负场的数据除以 2 的方式获得，这样可以扣除由于霍尔桥路不对称导致霍尔电阻率数据携带磁电阻的信息。原始样品的高温霍尔电阻率为负值，且随着温度的降低变为正值，这说明载流子的属性发生变化。之前的理论和实验也都证明 FeSe 为多带

体系,电子带和空穴带共存^[179]。在前一章我们提到,对于双载流子体系根据 Drude 模型,霍尔电阻率将随磁场呈非线性行为,除非两种载流子的浓度相同(补偿金属)。如果调控简单的看成是电子型载流子的注入,为什么霍尔电阻率可以一直保持如此好的线性关系。另外,对于 RT 调控的第一阶段,对应的霍尔电阻的变化非常微弱,如图 5.3 (a) - (e) 所示;而第二阶段,霍尔电阻率发生了显著的变化。如图 5.3 (g) 和 (h) 所示,霍尔电阻率全为负值,随温度呈非单调变化。

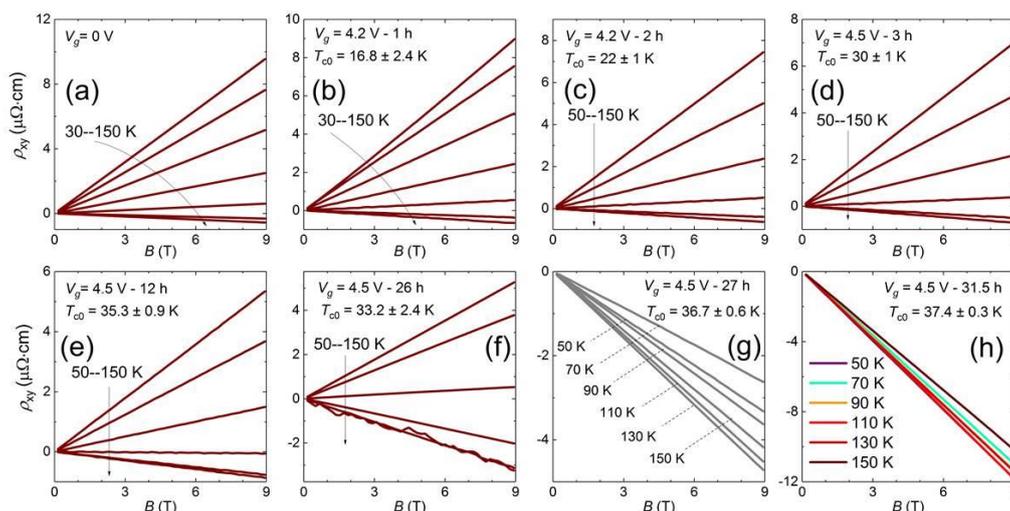
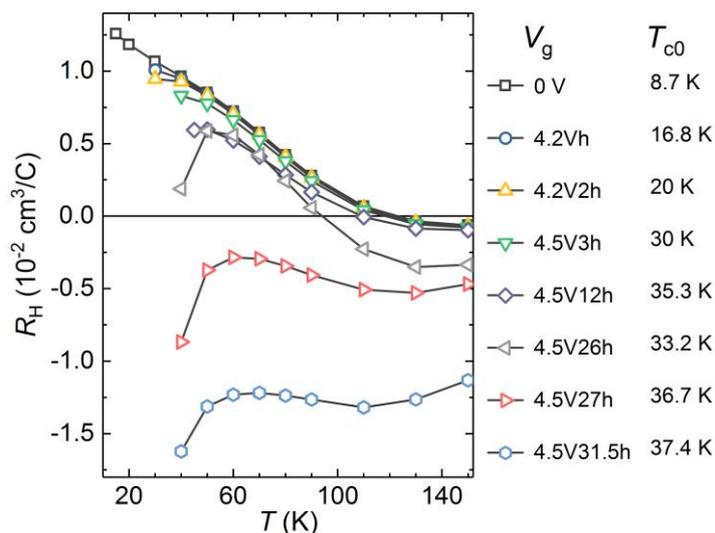
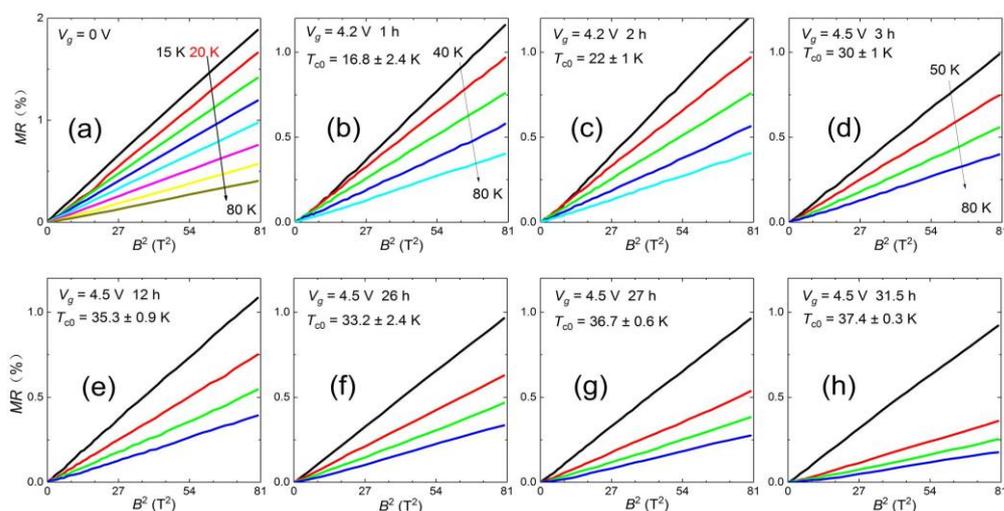


图 5.3: CaF₂ 上 FeSe 薄膜 (S3 样品) 不同偏压和调控时间下霍尔电阻率随着磁场的变化关系。

图 5.4 中的每个数据点(霍尔系数 R_H) 是对应图 5.3 中 $\rho_{xy}-B$ 曲线的斜率。原始样品随着温度的降低, R_H 由负变为正值,转变的温度点约 120 K。调控的第一阶段: R_H-T 的曲线几乎重叠,说明样品的电子态没有发生明显变化。当进入第二阶段, R_H 变号温度向低温移动,最后全温区 R_H 变为负值。这一过程样品可能发生了 Lifshitz 相变。

如图 5.5 所示, S3 样品不同温度的磁电阻与 B^2 关系。图中所有磁电阻数据都是采用正场的数据加负场的数据除以 2 的方式获得,这样可以扣除由于霍尔桥路不对称导致磁电阻数据携带霍尔电阻率的信息,以确保我们数据的可靠性。图中所有数据的磁电阻与 B^2 都是线性关系,且磁电阻随温度呈单调变化,温度越高磁电阻越小。调控的第一阶段:磁电阻变化不是很明显。调控第二阶段:高温的磁电阻突然变小。奇怪的是在整个调控过程中,我们发现 50 K 的磁电阻几乎没有变化,至于其原因有待进一步确认。

图 5.4: CaF₂ 上 FeSe 薄膜 (S3) 不同调控状态下 R_H - T 曲线图 5.5: CaF₂ 上 FeSe 薄膜 (S3) 不同调控状态下磁电阻随着 B^2 的变化关系。

5.3.3 FeSe 薄膜的离子液体调控原位 XRD 测量

如图 5.6 所示, 当偏压小于 3.5 V 时, FeSe 薄膜与 LiF 基片衍射峰的峰强与峰的角度 (峰位) 几乎都没有明显变化。当偏压大于 3.5 V 时, FeSe 衍射峰的峰位没有变化, 但 LiF 衍射峰发生明显展宽, 这可能是由于电化学腐蚀 LiF 基片的原因。若保持 4V 偏压不变改变调控时间 (如图 5.6 (b) 所示), FeSe 衍射峰的峰强明显减弱, 但峰位几乎没有变化。峰强变弱暗示调控过程中的确存在减薄效应。FeSe 薄膜 Li⁺注入实验, 显示调控过程中 FeSe 峰位始终没有变化只是峰强逐渐减弱, 伴随着 Li_xFe₂Se₂ 衍射峰显现并逐渐增强^[194]。这说明 FeSe 薄膜 Li⁺注入实验不是一个渐变过程, 这一定程度上可以解释为什么 FeSe 薄膜注 Li⁺实验

获得的超导电性是分立的。由于我们原位 XRD 的测量装置会遮挡低角度的 X 射线，无法获得低角度的信息。因此即便峰位没有发生偏移，也不能判断是否有离子注入到 FeSe 薄膜之中。

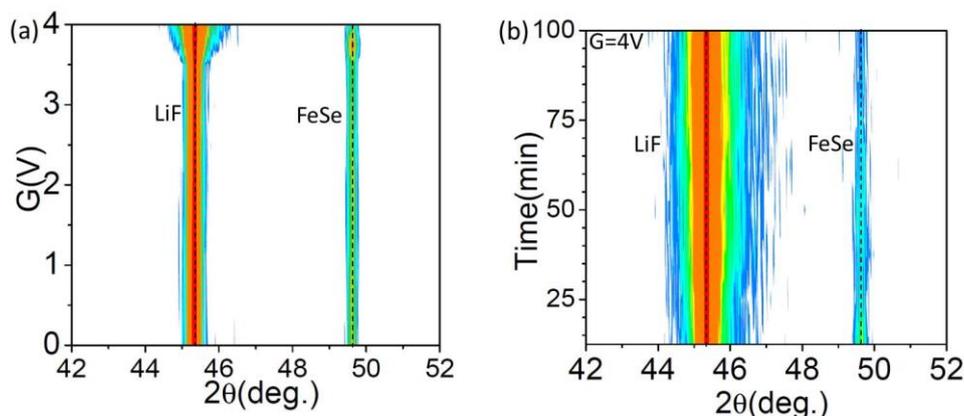


图 5.6: LiF 衬底上 FeSe 薄膜 ILG 实验的原位 XRD 测量结果。(a) 随着调控电压的变化, LiF 基片和 FeSe 衍射峰的峰强变化; (b) 固定调控偏压 4 V, 随着调控时间的增加, 基片和样品衍射峰的峰强变化。

5.4 讨论与分析

5.4.1 FeSe 的离子液体调控机制

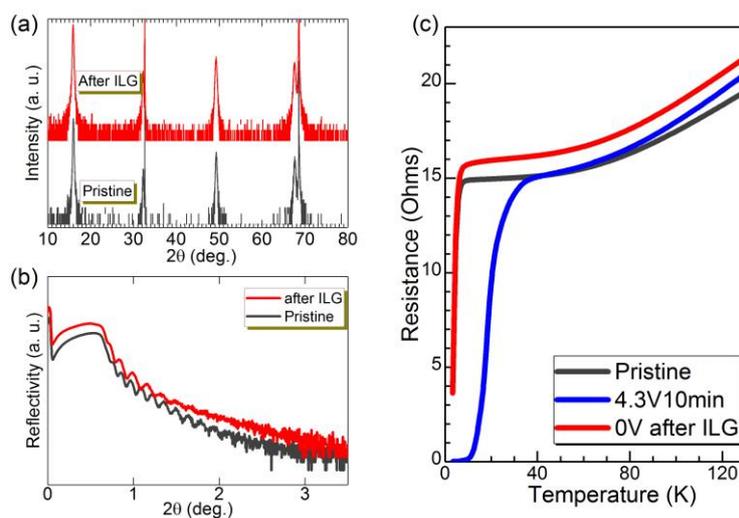


图 5.7: (a) FeSe 薄膜调控前后的 XRD 测量结果; (b) 调控前后的 XRR 结果; (c) 调控前后 RT 曲线。

目前关于 FeSe 的离子液体调控主要有两种机制: (1) FeSe 厚膜需要先被减薄至大概 10 个原胞层(静电场能够穿透整个薄膜), T_c 才可被调动; (2) FeSe 厚膜在减薄的同时存在静电场效应, 调控样品表面。这两种机制只是调控过程不

同，本质都是静电场效应。首先为了验证第一种情况，我们选择一个膜厚约为 50 nm 的 FeSe 薄膜进行离子液体调控。测试了调控前后样品的 RT 曲线、XRD、以及 XRR，如图 5.7 所示。4.3 V 调控时间 10 分钟， T_c 被调至约 30 K。当撤去偏压，高温超导电性消失，正常态电阻稍微增加。XRD 数据调控前后几乎没有明显变化。通过拟合 XRR 数据，我们发现样品确实被减薄，而且薄膜的粗糙度变大了。但是减薄后的薄膜仍然有约 30 nm 厚，远大于 J. Shiogai 等人给出的临界厚度。另外，对于厚度约 200 nm 的 S3 样品， T_c 被调至 40 K 以上，但是正常态的电阻几乎没变化。这也说明调控的减薄效应并不明显。

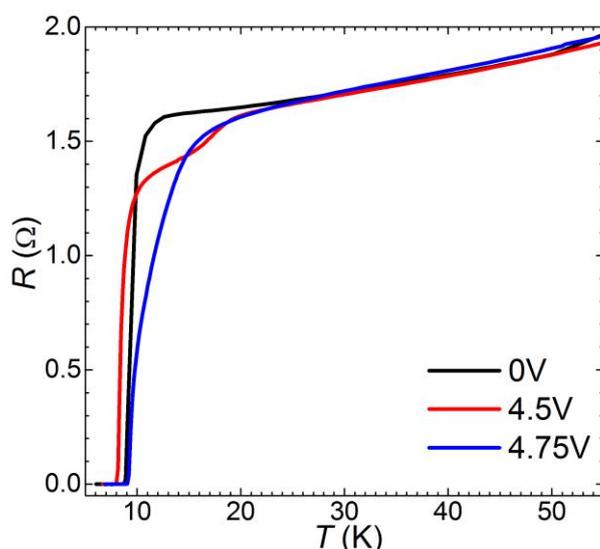


图 5.8: 不同偏压下的 FeSe 薄膜 RT 曲线，这里离子液体在调控之前进行除水处理。

我们知道静电场调控的效果应该是随着偏压增加逐渐增加，与调控时间没有关系，这一点显然与目前的实验结果不符。如果是静电场调控，当调控温度是 220 K 时，FeSe 厚膜的 T_c 也应该发生改变。这样我们可以排除第二种调控机制。那么调控的机制到底是什么呢？在使用的离子液体中或多或少都会存在水，而这些水会在调控的过程中分解为 H^+ 离子和 O^{2-} 离子。最近在很多体系中，发现正向偏压调控 H^+ 会被注入到材料之中（负向偏压调控样品会发生氧化反应）^[81, 85]。为了验证调控过程中是不是发生了注 H^+ 效应，我们做了以下实验。首先把做好的测试装置放入我们的电输运测量系统中（低温恒温器，Motana），室温真空抽至 30 Pa 左右。由于气压远低于水的饱和蒸气压，可以明显看到离子液体中出现大量小的气泡。当液体中不再有气泡产生，开始进行调控实验。调控温度 255 K，每次调控停留时间 20 分钟。图 5.8 展示了 4.5 V 和 4.75 V 的调控结果，与调控

之前相比 T_c 没有显著变化。这说明了离子液体中少量水的存在对厚膜 FeSe 超导调控至关重要。

因此，我们推测 FeSe 调控过程中可能存在注 H^+ 效应，与注 Li^+ 效果类似。220 K 之所以无法调控有可能是因为无法电离出 H^+ 离子。在 250 K 时， T_c 调动的起始偏压高于室温水分解电压 1.3 V，这可能是由于低温水分解的偏压高于室温或者是 H^+ 进入 FeSe 需要克服一定的能量。当偏压足够高， H^+ 离子进入 FeSe 层间隙，撤去偏压 H^+ 逃出样品，所以高温超导表现出易失性。

5.4.2 离子液体调控提高 FeSe 超导电性的讨论

为了理解 FeSe 薄膜在调控过程中 T_c 变化的物理机制，接下来我们将对 S3 样品的电输运数据展开详细地分析与讨论。如图 5.9 (a) 所示，第一阶段， T_c 显著增大（从~10 K 增大到~40 K），但是正常态部分的 RT 却基本没变；第二阶段， T_c 基本不变，而正常态部分的 RT 却显著抬升。图 5.9 (b) 和 (c) 分别为不同调控时间点的磁电阻系数和霍尔角系数随温度的变化（磁电阻系数 MR/B^2 ，霍尔角 $\tan\theta = \rho_{xy}/\rho_{xx}$ ，霍尔角系数 $\tan\theta/B$ ），与图 5.9 (a) RT 变化所呈现的调控过程两个阶段正好对应：第一阶段，磁电阻系数和霍尔角系数随温度的变化曲线基本不变，霍尔角系数在约 130 K 时发生变号；而后一阶段，磁电阻系数和霍尔角系数随温度的变化曲线发生显著变化，霍尔角系数在测量的整个正常态温区内始终为负。我们进一步提取了调控过程中 60 K 的电阻、磁电阻系数和霍尔角系数并与 T_c 的变化对比（见图 5.9 (d)、(e)、(f)）。从图中可以清楚看到两个过程阶段的变化特征：第一阶段， T_c 显著提升，而 60 K 的电阻、磁电阻系数、霍尔角系数基本不变；第二阶段， T_c 基本不变，而正常态输运发生显著变化，60 K 时电阻显著增加，磁电阻系数显著减小，霍尔角系数显著较小且很快由正变负。在同一偏压下， T_c 随调控时间变化，说明这是电化学调控。进入第二阶段后，样品的正常态电阻突然大幅度提升，对应磁电阻系数和霍尔角系数也同时发生变化。因为霍尔电阻系数和霍尔角系数与样品厚度无关，因此第二阶段正常态输运性质的变化不完全是减薄效应引起的，是样品的本征行为。同时也说明了第二阶段样品是大部分区域被调动。以上结果进一步证明了调控过程注 H^+ 的可能性。

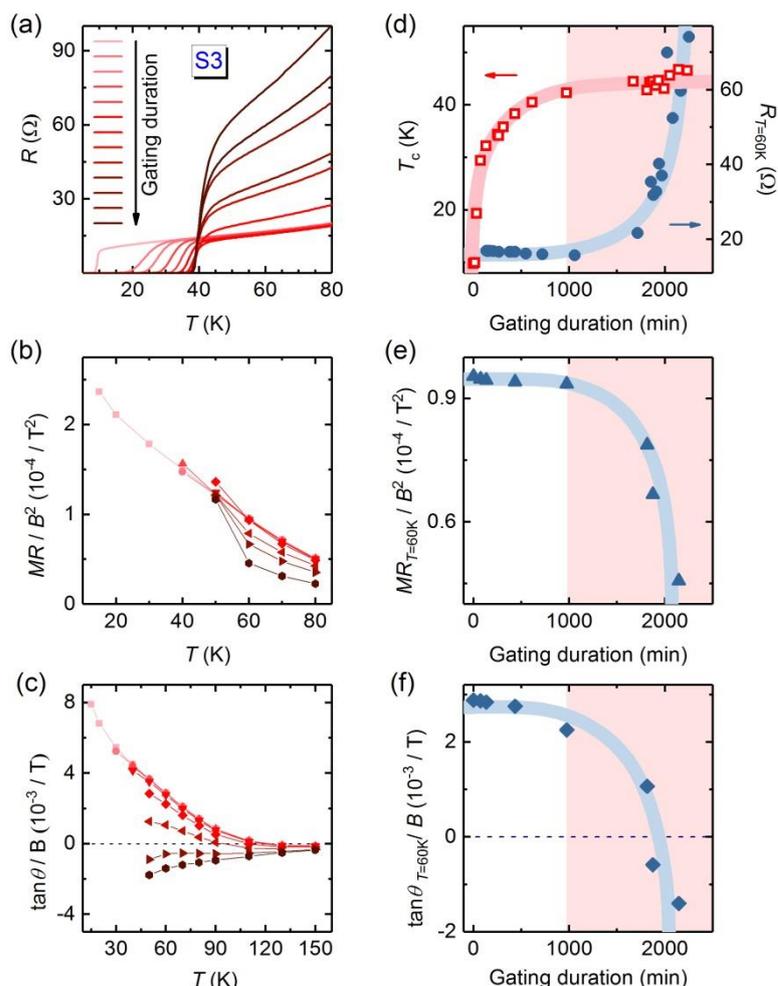


图 5.9: FeSe 薄膜 (S3 样品) 调控过程中的电输运数据。(a) 不同调控状态下的电阻-温度曲线; (b) 磁电阻系数随温度的变化; (c) 霍尔角系数随温度的变化; (d) T_c 和 60 K 电阻随调控时间的变化; (e) 60 K 的磁电阻系数随调控时间的变化; (e) 60 K 的霍尔角系数随调控时间的变化。

经过调控, T_c 最高达到 40 K 以上, 这和以往进行插层^[188, 197, 198]、离子液体调控^[78, 102]以及表面沉积钾^[189, 199]等实验得到的最高 T_c 是一致的。以往研究表明, 这些 T_c 相对较高的 FeSe 基超导体有一个相同特征: 布里渊区中心没有空穴口袋^[200-202], 因此很多工作认为 FeSe 基超导体的超导电性与费米面拓扑结构有关^[102, 202, 203], 布里渊区中心空穴口袋的消失有利于超导。在我们的工作中, 从第一阶段过渡到第二阶段时, 磁电阻系数和霍尔角系数发生突变, 说明存在 Lifshitz 相变, 且第二阶段霍尔角逐步变为负, 这与以往报道的空穴型费米面消失相图是一致的。不同的是, 我们调控的过程中, T_c 是准连续变化, 在空穴型费米面消失 (霍尔角变为负) 之前, T_c 已达到极大值且保持不变, 说明费米面拓扑结构的改变不

是引起高 T_c 的原因。相反，正是 T_c 达到极大值后，才发生了费米面拓扑结构的改变。

对于调控过程中 T_c 的演化以及正常态输运的变化，还有很多问题需要回答：

(1) 调控第一阶段，正常态输运不变，而 T_c 大幅提升；第二阶段， T_c 基本不变，而正常态输运发生显著变化。超导态与正常态性质为什么呈现出相反的变化规律？(2) 引起 T_c 提升的原因是什么？(3) 为什么 T_c 达到~40 K 后就不再增加而保持不变？(4) 为什么会发生 Lifshitz 相变？我们初步认为有以下可能性：超导态与正常态性质在调控的两个阶段之所以呈现相反的变化规律是由于 FeSe 的轨道选择性关联导致的^[204-206]。超导和正常态输运分别由来自不同轨道的电子主导；调控第一阶段，主导超导电性的轨道的能带色散关系发生改变，使得 T_c 提升，而主导正常态输运的轨道的能带没有发生变化，因而正常态输运不变；当 T_c 达到~40 K 后，主导超导电性的轨道的色散关系不再改变，此时电子掺杂使得化学势提升，因而使得空穴带下沉到费米面以下，发生 Lifshitz 相变；化学势提升时， T_c 没有变化，说明此时主导超导电性的轨道的能带是准二维的；根据霍尔角的符号以及空穴型费米面消失后正常态输运的显著变化，结合 FeSe 的能带结构^[207]，对正常态输运起主导作用的很可能是 d_{xz}/d_{yz} 轨道，而对超导电性起主导作用的很可能是 d_{xy} 。

5.5 本章小结

本章主要对 PLD 生长的 200 nm 厚 FeSe 薄膜进行离子液体调控，详细地研究了 FeSe 薄膜在调控过程中电输运与结构的变化。得出以下结论：(1) FeSe 超导电性被调动的起始偏压一般要在 4 V 以上，随着调控时间的增加， T_c 逐渐增加，同时超导转变宽度变窄；(2) 不同衬底的 FeSe 薄膜调控结果不同；(3) 调控的机制可能是注 H^+ 效应；(4) 可被调至的最高 $T_{c\max}$ 主要取决于初始薄膜的无序度，无序度越高， $T_{c\max}$ 越小；(5) FeSe 超导调控分为两个阶段：第一个阶段，正常态性质不变， T_c 逐渐增加；第二个阶段， T_c 几乎没有变化，但正常态性质发生剧烈变化。

第六章 总结与展望

本论文主要研究内容包括电子掺杂铜氧化物母体 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 超导薄膜的制备, 以及它的电输运性质研究和超导电性的离子液体调控。另外, 我们对 PLD 制备的厚度为 200 nm 的 FeSe 薄膜也进行了离子液体调控实验, 研究了 FeSe 超导电性随调控演化的物理化学机制。得到的主要结果如下:

1. 通过探索各种方法制备 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 薄膜的前驱溶液, 发现高分子辅助沉积法配置的前驱溶液, 稳定性好、制备的薄膜质量高、重复率较高。最终, 通过高分子辅助沉积法在 $\text{SrTiO}_3[001]$ 衬底上制备出了高质量、单一取向、无杂相、外延的 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 超导薄膜, T_c 最高可达 25 K。通过控制退火条件, 可以得到不同 T_c 的 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 样品。另外, 与 MBE 以及 MOD 的方法不同, 我们发现在低温退火过程中, 通入少量的氧气是获得超导电性的必要条件。

2. 系统地研究了不同氧含量 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 超导薄膜的电输运性质。得出以下结论: 1) 欠退火超导 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 样品的低温电阻上翘和磁电阻为负, 同时面内磁电阻表现出四重对称性, 表明反铁磁序与超导共存, 霍尔系数为负说明载流子属性为电子型; 2) 最佳退火样品的 T_c 最高, 霍尔电阻随磁场的非线性行为暗示电子与空穴载流子共存, 表明后续退火可以促使费米面发生重构; 3) 过退火样品的 T_c 变小, 霍尔系数为正说明载流子属性变为空穴型; 4) 过度退火会破坏铜氧面, 同样会导致低温低场出现负磁电阻行为。这些与 Ce 掺样品的电输运性质高度一致, 暗示退火去氧形成电子掺杂是母体超导的起因。另外, 我们以霍尔系数为参量来标定电子型铜氧化物超导体 T_c 的变化, 发现电子铜氧化物超导体的最高 T_c 总是发生在霍尔系数为零附近, 为进一步研究高温超导机理提供重要的信息。

3. 研究了超导和非超导 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 薄膜的离子液体调控实验。正偏压调控可以使非超导的 $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 薄膜获得超导电性, 同时可以驱使超导的样品进入超导相图的费米液体区。结合原位 XRD 测量实验以及调控过程中霍尔电阻率的变化, 我们推测正偏压调控可能向样品中注入氢离子 H^+ 形成电子掺杂, 这和 Ce 掺杂类似。这也说明了电子型铜化物的超导电性可以仅仅通过电子掺杂获得。非超导样品经过负偏压的调控后获得了非易失的超导电性, 同时霍尔电阻率符号发生了突变 (由负变正)。原位 XRD 实验与 HR-STEM 实验表明在负向调控的过程中修

修复了非超导样品铜氧面的氧空位。针对负偏压诱导的超导电性，我们提出两种可能的物理机制：1) 修复铜氧面中的氧空位促使上哈伯德能带与 O-2p 带发生交叠，导致霍尔电阻率变号并伴随着超导电性的出现；2) 负偏压修复铜氧的同时部分的氧离子进入间隙位，当撤去偏压时，间隙氧离子富集在样品表面形成较高浓度的空穴，从而获得空穴型超导体。

4. 详细地研究了 FeSe 薄膜在调控过程中电输运与结构的变化。得出以下结论：FeSe 超导电性被调动的起始偏压一般要在 4 V 以上，随着调控时间的增加， T_c 逐渐增加，同时超导转变宽度变窄；可调配最高 T_c 取决于施加的偏压以及初始薄膜的无序度，不同衬底的 FeSe 薄膜调控结果不同；调控的机制可能是注 H⁺ 的过程。另外，我们发现 FeSe 超导调控可分为两个阶段：第一个阶段，正常态性质不变， T_c 逐渐增加；第二个阶段， T_c 几乎没有变化，但正常态性质发生剧烈变化。

下一步工作主要包括两个方面：

- (1) **制备新的薄膜** 高分子辅助沉积法是一种操作方法简单、低成本、前驱溶液稳定、适应性广的薄膜制备方法。下一步可以将该方法推广，应用于制备其他超导材料或非超导材料。结合离子液体调控技术，研究高温超导的机制以及探索新的超导体。
- (2) **功能化的离子液体物性调控** 最近研究显示利用顺磁性离子液体可以在 Pt 薄膜上诱导出铁磁态和 Kondo 效应。这一研究启发我们可以开展类似相关工作。同时，寻找新的功能化离子液体用于调控材料的物性。

附录

A. SrTiO₃ 基片酸处理方法

SrTiO₃ 基片是制备超导薄膜最常用的衬底之一，在室温下具有立方钙钛矿结构，晶格常数为 3.905 Å。直接购买的 SrTiO₃ 基片表层终结面一般为 SrO，同时还可能由于抛光过程使表面污染。为了生长高质量的外延薄膜，我们需要获得原胞尺度平整的表面。实验室常用的方法是利用强酸腐蚀去除 SrTiO₃ 基片表面的 SrO 层和杂质。本节我们详细地介绍利用缓冲氧化物刻蚀液（BOE，氢氟酸与氟化铵按照一定比例混合的水溶液）处理 SrTiO₃ 基片的方法，具体实验步骤如下：（1）将基片按顺序放入丙酮—酒精—去离子水烧杯中超声清洗，每次 5 分钟；（2）清洗干净的 SrTiO₃ 基片放入干净的聚四氟乙烯杯中，倒入约四分之一杯 BOE，用密封纸密封后超声 30 分钟。注意 BOE 具有强腐蚀性和毒性，需要在通风橱里进行，同时操作人需要穿戴防酸服和防腐蚀的手套；（3）将处理后的基片放在去离子水中超声两次，每次 5 分钟，去除表面残留的 BOE 溶液；（4）用氮气枪吹走表面的去离子水放入陶瓷方舟内，然后放入管式炉内在空气中进行烧结。烧结的程序：首先以 10°C 每分钟升到 200°C，保持 5 分钟；然后再以 5°C 每分钟升到 950°C，保持 3 小时；最后 50 分钟降温至 500°C，再自然降温。图 A.1 是处理后基片的 AFM 表面形貌图，可以明显看出 TiO₂ 面的台阶，说明我们的 SrTiO₃ 基片达到了原胞级别的平整度。

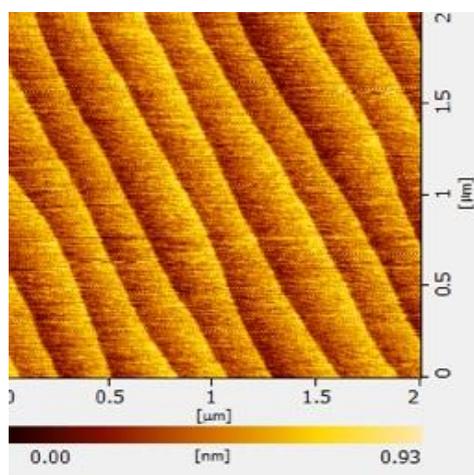


图 A.1: BOE 处理后的 SrTiO₃ 基片表面形貌图

B. 薄膜光刻技术

光刻技术的原理：首先在薄膜样品表面覆盖一层具有高度光敏感性光刻胶，再用紫外光透过掩膜版照射在硅片表面，被光线照射到的光刻胶会发生反应。此后用特定溶剂洗去被照射/未被照射的光刻胶（显影），就实现了电路图从掩膜版到薄膜样品的转移。光刻完成后对没有光刻胶保护的样品部分进行刻蚀，最后洗去剩余光刻胶，在样品上实现设计的电路构型。光刻胶一般分为正性光刻和负性光刻两种，区别在于显影的过程不同，正性光刻显影过程去除曝光的部分，而负性光刻显影的过程去除未曝光的部分。

下面以刻蚀 Pr₂CuO_{4+δ}/SrTiO₃ 薄膜的霍尔桥路为例，详细地介绍正性光刻的实验流程，具体步骤如下：

1. **涂胶** 将样品粘贴到匀胶机的真空吸盘上，用一次性滴管取少量光刻胶，均匀地滴在样品表面，使样品表面需完全被光刻胶覆盖。然后盖上盖板，启动匀胶机旋转涂胶，转速参数一转 400rpm，旋涂 10 秒；二转 5000 rpm，旋涂 60 秒。最后将涂好光刻胶的样品放在加热台上，115℃烘烤 60 秒。此过程需要注意的是涂胶之前要确保样品表面干净、无灰尘；滴胶的过程中确保光刻胶中无气泡；若涂胶不均匀可以洗掉重新操作。

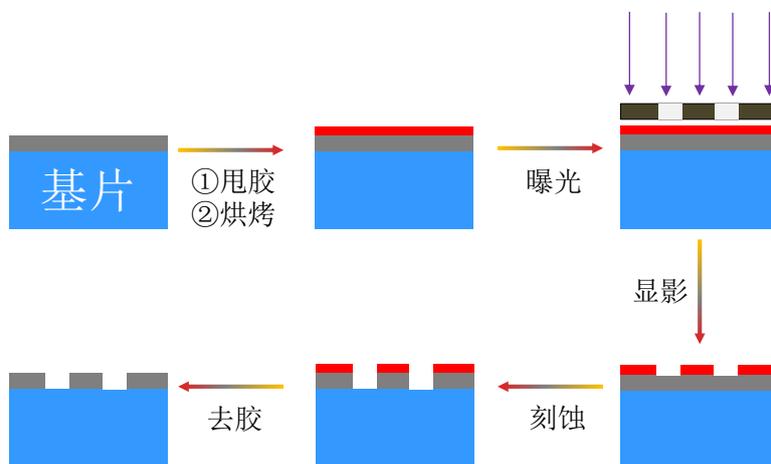


图 B.1:光刻过程示意图

2. **曝光** 将具有霍尔桥路的掩膜版安装到曝光设备上；降低样品台，放样，调整样品与掩膜版的距离；然后开始曝光，时间为 5 秒；降低样品台，取样。最后将曝光设备关闭。

3. **显影** 清洗两个干净的烧杯，烧杯 I 盛放显影液（正胶显影液），烧杯 II 盛放去离子水（定影液）。用镊子夹住样品先在显影液中快速晃动 30 秒，后再在去离子水中快速晃动 10 秒，再用墙上的气枪吹干样品。
4. **氩离子束刻蚀** 将样品用真空脂粘贴在样品台上，关腔体，抽真空至 5×10^{-4} Pa；打开氩气阀，将流量计的开关打到阀控，调节氩气流量使真空示数稳定在 2×10^{-2} Pa；然后调节设备参数开始刻蚀，刻蚀的过程中需要将样品台倾斜 30 度，另外为了防止刻蚀产生热效应破坏样品，每次刻蚀时间为 1 分钟，中间等待 30 秒冷却样品再次刻蚀，刻蚀的次数依薄膜的厚度而定；取样。此过程特别需要注意刻蚀时间，时间过长 SrTiO₃ 基片会因为氩离子的轰击而变为导体；时间过短薄膜样品没有刻蚀透。
5. **去胶** 将样品先后用丙酮、酒精超声各 5 分钟，并用气枪吹净后置于显微镜下观察光刻效果。

参考文献

- [1]. J. G. Bednorz, K. A. Müller, Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64**, 189-193 (1986).
- [2]. 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).
- [3]. K. Jin, B. Y. Zhu, J. Yuan, H. Wu, L. Zhao, B. X. Wu, Y. Han, B. Xu, L. X. Cao, X. G. Qiu, B. R. Zhao, Evolution of charge carriers for transport in electron-doped cuprate superconductor $\text{La}_{1.89}\text{Ce}_{0.11}\text{CuO}_4$ thin films. *Phys. Rev. B* **75**, 214501 (2007).
- [4]. O. Matsumoto, A. Utsuki, A. Tsukada, H. Yamamoto, T. Manabe, M. Naito, Superconductivity in undoped $\text{T}^2\text{-RE}_2\text{CuO}_4$ with T_c over 30 K. *Physica C* **468**, 1148-1151 (2008).
- [5]. J. Yuan, G. He, H. Yang, Y. Shi, B. Zhu, K. Jin, Research trends in electron-doped cuprate superconductors. *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **58**, (2015).
- [6]. X. Zhang, H. S. Yu, G. He, W. Hu, J. Yuan, B. Y. Zhu, K. Jin, Transport anomalies and quantum criticality in electron-doped cuprate superconductors. *Physica C* **525**, 18-43 (2016).
- [7]. J. F. Bringley, S. S. Trail, B. A. Scott, An Ionic Model of the Crystal-Chemistry in the Superconducting Copper Oxides of Stoichiometry Re_2CuO_4 . *J. Solid State Chem.* **86**, 310-322 (1990).
- [8]. Manthiram A, G. J. B., Crystal chemistry of the $\text{La}_{2-y}\text{Ln}_y\text{CuO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$) systems. *J. Solid State Chem.* **87**, 402-407 (1990).
- [9]. M. Naito, Y. Krockenberger, A. Ikeda, H. Yamamoto, Reassessment of the electronic state, magnetism, and superconductivity in high- T_c cuprates with the Nd_2CuO_4 structure. *Physica C* **523**, 28-54 (2016).
- [10]. N. L. Wang, G. Li, D. Wu, X. H. Chen, C. H. Wang, H. Ding, Doping evolution of the chemical potential, spin-correlation gap, and charge dynamics of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* **73**, 184502 (2006).
- [11]. D. J. Scalapino, A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1383-1417 (2012).
- [12]. T. Timusk, B. Statt, The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey. *Rep. Prog. Phys.* **62**, 61-122 (1999).

- [13]. V. J. Emery, S. A. Kivelson, Importance of phase fluctuations in superconductors with small superfluid density. *Nature* **374**, 434-437 (1995).
- [14]. M. R. Norman, D. Pines, C. Kallin, The pseudogap: friend or foe of high T_c ? *Adv. Phys.* **54**, 715-733 (2005).
- [15]. T. Moriya, K. Ueda, Spin fluctuations and high temperature superconductivity. *Adv. Phys.* **49**, 555-606 (2000).
- [16]. E. Abrahams, C. M. Varma, Hall effect in the marginal Fermi liquid regime of high- T_c superconductors. *Phys. Rev. B* **68**, 094502 (2003).
- [17]. A. Legros, S. Benhabib, W. Tabis, F. Laliberté, M. Dion, M. Lizaire, B. Vignolle, D. Vignolles, H. Raffy, Z. Z. Li, P. Auban-Senzier, N. Doiron-Leyraud, P. Fournier, D. Colson, L. Taillefer, C. Proust, Universal T-linear resistivity and Planckian dissipation in overdoped cuprates. *Nat. Phys.* **15**, 142-147 (2018).
- [18]. Y. Y. Peng, R. Fumagalli, Y. Ding, M. Minola, S. Caprara, D. Betto, M. Bluschke, G. M. De Luca, K. Kummer, E. Lefrancois, M. Salluzzo, H. Suzuki, M. Le Tacon, X. J. Zhou, N. B. Brookes, B. Keimer, L. Braicovich, M. Grilli, G. Ghiringhelli, Re-entrant charge order in overdoped (Bi,Pb)_{2.12}Sr_{1.88}CuO₆. outside the pseudogap regime. *Nat. Mater.* **17**, 697-702 (2018).
- [19]. E. M. Motoyama, G. Yu, I. M. Vishik, O. P. Vajk, P. K. Mang, M. Greven, Spin correlations in the electron-doped high-transition-temperature superconductor Nd_{2-x}Ce_xCuO₄. *Nature* **445**, 186-189 (2007).
- [20]. H. Saadaoui, Z. Salman, H. Luetkens, T. Prokscha, A. Suter, W. A. MacFarlane, Y. Jiang, K. Jin, R. L. Greene, E. Morenzoni, R. F. Kiefl, The phase diagram of electron-doped La_{2-x}Ce_xCuO₄. *Nat. Commun.* **6**, 6041 (2015).
- [21]. D. Song, G. Han, W. Kyung, J. Seo, S. Cho, B. S. Kim, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, Y. Yoshida, H. Eisaki, S. R. Park, C. Kim, Electron Number-Based Phase Diagram of Pr_{1-x}LaCe_xCuO_{4-δ} and Possible Absence of Disparity between Electron- and Hole-Doped Cuprate Phase Diagrams. *Phys. Rev. Lett.* **118**, 137001 (2017).
- [22]. N. P. Armitage, P. Fournier, R. L. Greene, Progress and perspectives on electron-doped cuprates. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2421-2487 (2010).
- [23]. L. Alff, Y. Krockenberger, B. Welter, M. Schonecke, R. Gross, D. Manske, M. Naito, A hidden pseudogap under the 'dome' of superconductivity in electron-doped high-temperature superconductors. *Nature* **422**, 698 (2003).

- [24]. Y. Dagan, M. M. Qazilbash, R. L. Greene, Tunneling into the Normal State of $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 187003 (2005).
- [25]. L. Shan, Y. L. Wang, Y. Huang, S. L. Li, J. Zhao, P. Dai, H. H. Wen, Distinction between the normal-state gap and superconducting gap of electron-doped cuprates. *Phys. Rev. B* **78**, 014505 (2008).
- [26]. G. He, X. Wei, X. Zhang, L. Shan, J. Yuan, B. Zhu, Y. Lin, K. Jin, Normal-state gap in the parent cuprate $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$. *Phys. Rev. B* **96**, 104518 (2017).
- [27]. N. P. Armitage, F. Ronning, D. H. Lu, C. Kim, A. Damascelli, K. M. Shen, D. L. Feng, H. Eisaki, Z. X. Shen, P. K. Mang, N. Kaneko, M. Greven, Y. Onose, Y. Taguchi, Y. Tokura, Doping dependence of an n-type cuprate superconductor investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 257001 (2002).
- [28]. H. Matsui, T. Takahashi, T. Sato, K. Terashima, H. Ding, T. Uefuji, K. Yamada, Evolution of the pseudogap across the magnet-superconductor phase boundary of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. B* **75**, 224514 (2007).
- [29]. P. Li, F. F. Balakirev, R. L. Greene, High-field Hall resistivity and magnetoresistance of electron-doped $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 047003 (2007).
- [30]. T. Xiang, H. G. Luo, D. H. Lu, K. M. Shen, Z. X. Shen, Intrinsic electron and hole bands in electron-doped cuprate superconductors. *Phys. Rev. B* **79**, 014524 (2009).
- [31]. K. Jin, W. Hu, B. Zhu, D. Kim, J. Yuan, Y. Sun, T. Xiang, M. S. Fuhrer, I. Takeuchi, R. L. Greene, Evolution of electronic states in n-type copper oxide superconductor via electric double layer gating. *Sci. Rep.* **6**, 26642 (2016).
- [32]. J. Lin, A. J. Millis, Theory of low-temperature Hall effect in electron-doped cuprates. *Phys. Rev. B* **72**, 214506 (2005).
- [33]. R. C. Eduardo H. da Silva Neto, Feizhou He, Ronny Sutarto, Yeping Jiang, Richard L. Greene, George A. Sawatzky, Andrea Damascelli, Charge ordering in the electron-doped superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Science* **347**, (2015).
- [34]. E. H. da Silva Neto, B. Yu, M. Minola, R. Sutarto, E. Schierle, F. Boschini, M. Zonno, M. Bluschke, J. Higgins, Y. Li, G. Yu, E. Weschke, F. He, M. Le Tacon, R. L. Greene, M. Greven, G. A. Sawatzky, B. Keimer, A. Damascelli, Doping-dependent charge order correlations in electron-doped cuprates. *Sci. Adv.* **2**, e1600782 (2016).
- [35]. Ferromagnetic order in a cuprate superconductor, arXiv:1902.11235.

- [36]. 张裕恒, *超导物理*. (中国科学技术大学出版社, 合肥, ed. 第三版, 2008).
- [37]. J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Theory of Superconductivity. *Phys. Rev.* **108**, 1175-1204 (1957).
- [38]. 曾谨言, *量子力学 卷I*. (科学出版社, 北京, ed. 第五版, 2013), pp. 307.
- [39]. 冯端/金国钧, *凝聚态物理学*. (高等教育出版社, 北京, 2013), vol. I.
- [40]. T. J. Witt, Accurate determination of $2e/h$ in Y-Ba-Cu-O Josephson junctions. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1423-1426 (1988).
- [41]. P. J. M. Van Bentum, H. F. C. Hoevers, H. Van Kempen, L. E. C. Van De Leemput, M. J. M. F. de Nivelte, L. W. M. Schreurs, R. T. M. Smokers, P. A. A. Teunissen, Determination of the energy gap in YBa₂Cu₃O_{7-δ} by tunneling, far infrared reflection and andreev reflection. *Physica C* **153-155**, 1718-1723 (1988).
- [42]. P. L. Gammel, P. A. Polakos, C. E. Rice, L. R. Harriott, D. J. Bishop, Little-Parks oscillations of T_c in patterned microstructures of the oxide superconductor YBa₂Cu₃O₇: Experimental limits on fractional-statistics-particle theories. *Phys. Rev. B* **41**, 2593-2596 (1990).
- [43]. J. C. Campuzano, H. Ding, M. R. Norman, M. Randeira, A. F. Bellman, T. Yokoya, T. Takahashi, H. Katayama-Yoshida, T. Mochiku, K. Kadowaki, Direct observation of particle-hole mixing in the superconducting state by angle-resolved photoemission. *Phys. Rev. B* **53**, R14737-R14740 (1996).
- [44]. M. Takigawa, P. C. Hammel, R. H. Heffner, Z. Fisk, Spin susceptibility in superconducting YBa₂Cu₃O₇ from Cu63 Knight shift. *Phys. Rev. B* **39**, 7371-7374 (1989).
- [45]. W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, R. Liang, K. Zhang, Precision measurements of the temperature dependence of λ in YBa₂Cu₃O_{6.95}: Strong evidence for nodes in the gap function. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3999-4002 (1993).
- [46]. D. A. Wright, J. P. Emerson, B. F. Woodfield, J. E. Gordon, R. A. Fisher, N. E. Phillips, Low-Temperature Specific Heat of YBa₂Cu₃O_{7-δ}, $0 \leq \delta \leq 0.2$: Evidence for d-Wave Pairing. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1550-1553 (1999).
- [47]. M. Sutherland, D. G. Hawthorn, R. W. Hill, F. Ronning, S. Wakimoto, H. Zhang, C. Proust, E. Boaknin, C. Lupien, L. Taillefer, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, R. Gagnon, N. E. Hussey, T. Kimura, M. Nohara, H. Takagi, Thermal

- conductivity across the phase diagram of cuprates: Low-energy quasiparticles and doping dependence of the superconducting gap. *Phys. Rev. B* **67**, 174520 (2003).
- [48]. H. Matsui, T. Sato, T. Takahashi, S. C. Wang, H. B. Yang, H. Ding, T. Fujii, T. Watanabe, A. Matsuda, BCS-like Bogoliubov quasiparticles in high- T_c superconductors observed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 217002 (2003).
- [49]. C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **72**, 969-1016 (2000).
- [50]. Y. Zhong, Y. Wang, S. Han, Y.-F. Lv, W.-L. Wang, D. Zhang, H. Ding, Y.-M. Zhang, L. Wang, K. He, R. Zhong, J. A. Schneeloch, G.-D. Gu, C.-L. Song, X.-C. Ma, Q.-K. Xue, Nodeless pairing in superconducting copper-oxide monolayer films on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Sci. Bull.* **61**, 1239-1247 (2016).
- [51]. G. Blumberg, A. Koitzsch, A. Gozar, B. S. Dennis, C. A. Kendziora, P. Fournier, R. L. Greene, 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).
- [52]. Y. Dagan, R. Beck, R. L. Greene, Dirty superconductivity in the electron-doped cuprate $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$: tunneling study. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 147004 (2007).
- [53]. A. Biswas, P. Fournier, M. M. Qazilbash, V. N. Smolyaninova, H. Balci, R. L. Greene, 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).
- [54]. Y. Krockenberger, H. Yamamoto, A. Tsukada, M. Mitsuhashi, M. Naito, Unconventional transport and superconducting properties in electron-doped cuprates. *Phys. Rev. B* **85**, 184502 (2012).
- [55]. 贾艳丽, 杨桦, 袁洁, 于和善, 冯中沛, 夏海亮, 石玉君, 何格, 胡卫, 龙有文, 朱北沂, 金魁, 浅析电子型掺杂铜氧化物超导体的退火过程. *物理学报* **64**, 217402 (2015).
- [56]. M. Brinkmann, T. Rex, H. Bach, K. Westerholt, Extended superconducting concentration range observed in $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4927-4930 (1995).
- [57]. H. Yamamoto, M. Naito, H. Sato, Surface and interface study on MBE-grown $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ thin films by photoemission spectroscopy and tunnel spectroscopy. *Phys. Rev. B* **56**, 2852-2859 (1997).

- [58]. A. Tsukada, Y. Krockenberger, M. Noda, H. Yamamoto, D. Manske, L. Alff, M. Naito, New class of T'-structure cuprate superconductors. *Solid State Commun.* **133**, 427-431 (2005).
- [59]. M. Noda, A. Tsukada, H. Yamamoto, M. Naito, Origin of superconducting carriers in “non-doped” T'-(La,RE)₂CuO₄ (RE=Sm, Eu, Gd, Tb, Lu, and Y) prepared by molecular beam epitaxy. *Physica C* **426-431**, 220-224 (2005).
- [60]. A. Tsukada, M. Noda, H. Yamamoto, M. Naito, Role of impurity oxygen in superconductivity of “non-doped” T'-(La,RE)₂CuO₄. *Physica C* **426-431**, 459-463 (2005).
- [61]. H. Yamamoto, O. Matsumoto, A. Tsukada, M. Naito, MBE growth and properties of T'-La₂CuO₄ thin films. *Physica C* **470**, 1025-1028 (2010).
- [62]. Y. Krockenberger, H. Yamamoto, M. Mitsuhashi, M. Naito, Universal Superconducting Ground State in Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄ and Nd₂CuO₄. *Jpn J. Appl. Phys.* **51**, 010106 (2012).
- [63]. S. Massidda, N. Hamada, J. Yu, A. J. Freeman, Electronic structure of Nd-Ce-Cu-O, a Fermi liquid superconductor. *Physica C* **157**, 571-574 (1989).
- [64]. H. Das, T. Saha-Dasgupta, Electronic structure of La₂CuO₄ in the T and T' crystal structures using dynamical mean field theory. *Phys. Rev. B* **79**, 134522 (2009).
- [65]. C. Weber, K. Haule, G. Kotliar, Strength of correlations in electron- and hole-doped cuprates. *Nat. Phys.* **6**, 574-578 (2010).
- [66]. C. Weber, K. Haule, G. Kotliar, Apical oxygens and correlation strength in electron- and hole-doped copper oxides. *Phys. Rev. B* **82**, 125107 (2010).
- [67]. J. S. Kim, D. R. Gaskell, The phase stability diagrams for the systems Nd₂CuO_{4±δ} and Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4±δ}. *Physica C* **209**, 381-388 (1993).
- [68]. P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, J. L. Peng, R. L. Greene, Evidence of apical oxygen in Nd₂CuO_y determined by single-crystal neutron diffraction. *Phys. Rev. B* **49**, 15322-15326 (1994).
- [69]. A. J. Schultz, J. D. Jorgensen, J. L. Peng, R. L. Greene, Single-crystal neutron-diffraction structures of reduced and oxygenated Nd_{2-x}Ce_xCuO_y. *Phys. Rev. B* **53**, 5157-5159 (1996).
- [70]. P. Richard, G. Riou, I. Hetel, S. Jandl, M. Poirier, P. Fournier, Role of oxygen nonstoichiometry and the reduction process on the local structure of Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ}. *Phys. Rev. B* **70**, 064513 (2004).

- [71]. G. Riou, P. Richard, S. Jandl, M. Poirier, P. Fournier, V. Nekvasil, S. N. Barilo, L. A. Kurnevich, Pr³⁺ crystal-field excitation study of apical oxygen and reduction processes in Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ}. *Phys. Rev. B* **69**, 024511 (2004).
- [72]. H. J. Kang, P. Dai, B. J. Campbell, P. J. Chupas, S. Rosenkranz, P. L. Lee, Q. Huang, S. Li, S. Komiya, Y. Ando, Microscopic annealing process and its impact on superconductivity in T'-structure electron-doped copper oxides. *Nat. Mater.* **6**, 224-229 (2007).
- [73]. Y. Krockenberger, H. Irie, O. Matsumoto, K. Yamagami, M. Mitsuhashi, A. Tsukada, M. Naito, H. Yamamoto, Emerging superconductivity hidden beneath charge-transfer insulators. *Sci. Rep.* **3**, 2235 (2013).
- [74]. H. I. Wei, C. Adamo, E. A. Nowadnick, E. B. Lochocki, S. Chatterjee, J. P. Ruf, M. R. Beasley, D. G. Schlom, K. M. Shen, Electron Doping of the Parent Cuprate La₂CuO₄ without Cation Substitution. *Phys. Rev. Lett.* **117**, 147002 (2016).
- [75]. M. Horio, Y. Krockenberger, K. Yamamoto, Y. Yokoyama, K. Takubo, Y. Hirata, S. Sakamoto, K. Koshiishi, A. Yasui, E. Ikenaga, S. Shin, H. Yamamoto, H. Wadati, A. Fujimori, Electronic Structure of Ce-Doped and Undoped Nd₂CuO₄ Superconducting Thin Films Studied by Hard X-Ray Photoemission and Soft X-Ray Absorption Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 257001 (2018).
- [76]. C. H. Ahn, J. M. Triscone, J. Mannhart, Electric field effect in correlated oxide systems. *Nature* **424**, 1015-1018 (2003).
- [77]. K. S. Takahashi, M. Gabay, D. Jaccard, K. Shibuya, T. Ohnishi, M. Lippmaa, J. M. Triscone, Local switching of two-dimensional superconductivity using the ferroelectric field effect. *Nature* **441**, 195-198 (2006).
- [78]. J. Shioyai, Y. Ito, T. Mitsuhashi, T. Nojima, A. Tsukazaki, Electric-field-induced superconductivity in electrochemically etched ultrathin FeSe films on SrTiO₃ and MgO. *Nat. Phys.* **12**, 42-46 (2015).
- [79]. K. Shibuya, A. Sawa, Modulation of Metal-Insulator Transition in VO₂ by Electrolyte Gating-Induced Protonation. *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1500131 (2016).
- [80]. S. Z. Bisri, S. Shimizu, M. Nakano, Y. Iwasa, Endeavor of Iontronics: From Fundamentals to Applications of Ion-Controlled Electronics. *Adv. Mater.* **29**, 1607054 (2017).
- [81]. N. Lu, P. Zhang, Q. Zhang, R. Qiao, Q. He, H. B. Li, Y. Wang, J. Guo, D. Zhang, Z. Duan, Z. Li, M. Wang, S. Yang, M. Yan, E. Arenholz, S. Zhou, W. Yang, L.

- Gu, C. W. Nan, J. Wu, Y. Tokura, P. Yu, Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch. *Nature* **546**, 124-128 (2017).
- [82]. A. M. Perez-Munoz, P. Schio, R. Poloni, A. Fernandez-Martinez, A. Rivera-Calzada, J. C. Cezar, E. Salas-Colera, G. R. Castro, J. Kinney, C. Leon, J. Santamaria, J. Garcia-Barriocanal, A. M. Goldman, In operando evidence of deoxygenation in ionic liquid gating of YBa₂Cu₃O_{7-x}. *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A* **114**, 215-220 (2017).
- [83]. M. Wang, S. Shen, J. Ni, N. Lu, Z. Li, H. B. Li, S. Yang, T. Chen, J. Guo, Y. Wang, H. Xiang, P. Yu, Electric-Field-Controlled Phase Transformation in WO₃ Thin Films through Hydrogen Evolution. *Adv. Mater.* **29**, 1703628 (2017).
- [84]. Y. Cui, G. Zhang, H. Li, H. Lin, X. Zhu, H.-H. Wen, G. Wang, J. Sun, M. Ma, Y. Li, D. Gong, T. Xie, Y. Gu, S. Li, H. Luo, P. Yu, W. Yu, Protonation induced high-*T_c* phases in iron-based superconductors evidenced by NMR and magnetization measurements. *Sci. Bull.* **63**, 11-16 (2018).
- [85]. M. Wang, X. Sui, Y. Wang, Y. H. Juan, Y. Lyu, H. Peng, T. Huang, S. Shen, C. Guo, J. Zhang, Z. Li, H. B. Li, N. Lu, A. T. N'Diaye, E. Arenholz, S. Zhou, Q. He, Y. H. Chu, W. Duan, P. Yu, Manipulate the Electronic and Magnetic States in NiCo₂O₄ Films through Electric-Field-Induced Protonation at Elevated Temperature. *Adv. Mater.*, e1900458 (2019).
- [86]. K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, A. Ohtomo, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, M. Kawasaki, Electric-field-induced superconductivity in an insulator. *Nat. Mater.* **7**, 855-858 (2008).
- [87]. K. Ueno, S. Nakamura, H. Shimotani, H. T. Yuan, N. Kimura, T. Nojima, H. Aoki, Y. Iwasa, M. Kawasaki, Discovery of superconductivity in KTaO₃ by electrostatic carrier doping. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 408-412 (2011).
- [88]. K. Taniguchi, A. Matsumoto, H. Shimotani, H. Takagi, Electric-field-induced superconductivity at 9.4 K in a layered transition metal disulphide MoS₂. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 042603 (2012).
- [89]. J. T. Ye, Y. J. Zhang, R. Akashi, M. S. Bahramy, R. Arita, Y. Iwasa, Superconducting dome in a gate-tuned band insulator. *Science* **338**, 1193-1196 (2012).
- [90]. J. Lu, O. Zheliuk, Q. Chen, I. Leermakers, N. E. Hussey, U. Zeitler, J. Ye, Full superconducting dome of strong Ising protection in gated monolayer WS₂. *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A* **115**, 3551-3556 (2018).

- [91]. A. T. Bollinger, G. Dubuis, J. Yoon, D. Pavuna, J. Misewich, I. Božović, Superconductor–insulator transition in $\text{La}_{2-x}\text{S}_{rx}\text{CuO}_4$ at the pair quantum resistance. *Nature* **472**, 458-460 (2011).
- [92]. L. J. Li, E. C. O'Farrell, K. P. Loh, G. Eda, B. Ozyilmaz, A. H. Castro Neto, Controlling many-body states by the electric-field effect in a two-dimensional material. *Nature* **529**, 185-189 (2016).
- [93]. J. T. Ye, S. Inoue, K. Kobayashi, Y. Kasahara, H. T. Yuan, H. Shimotani, Y. Iwasa, Liquid-gated interface superconductivity on an atomically flat film. *Nat. Mater.* **9**, 125-128 (2010).
- [94]. Y. Saito, Y. Nakamura, M. S. Bahramy, Y. Kohama, J. Ye, Y. Kasahara, Y. Nakagawa, M. Onga, M. Tokunaga, T. Nojima, Y. Yanase, Y. Iwasa, Superconductivity protected by spin–valley locking in ion-gated MoS_2 . *Nat. Phys.* **12**, 144-149 (2015).
- [95]. J. M. Lu, O. Zheliuk, I. Leermakers, N. F. Q. Yuan, U. Zeitler, K. T. Law, J. T. Ye, Evidence for two-dimensional Ising superconductivity in gated MoS_2 . *Science* **350**, 1353-1357 (2015).
- [96]. S. Jo, D. Costanzo, H. Berger, A. F. Morpurgo, Electrostatically induced superconductivity at the surface of WS_2 . *Nano Lett.* **15**, 1197-1202 (2015).
- [97]. J. Zeng, E. Liu, Y. Fu, Z. Chen, C. Pan, C. Wang, M. Wang, Y. Wang, K. Xu, S. Cai, X. Yan, Y. Wang, X. Liu, P. Wang, S. J. Liang, Y. Cui, H. Y. Hwang, H. Yuan, F. Miao, Gate-Induced Interfacial Superconductivity in 1T- SnSe_2 . *Nano Lett.* **18**, 1410-1415 (2018).
- [98]. J. Garcia-Barriocanal, A. Kobrinskii, X. Leng, J. Kinney, B. Yang, S. Snyder, A. M. Goldman, Electronically driven superconductor-insulator transition in electrostatically doped $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ thin films. *Phys. Rev. B* **87**, (2013).
- [99]. X. Leng, J. Garcia-Barriocanal, S. Bose, Y. Lee, A. M. Goldman, Electrostatic Control of the Evolution from a Superconducting Phase to an Insulating Phase in Ultrathin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Films. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 027001 (2011).
- [100]. S. W. Zeng, Z. Huang, W. M. Lv, N. N. Bao, K. Gopinadhan, L. K. Jian, T. S. Heng, Z. Q. Liu, Y. L. Zhao, C. J. Li, H. J. Harsan Ma, P. Yang, J. Ding, T. Venkatesan, Ariando, Two-dimensional superconductor-insulator quantum phase transitions in an electron-doped cuprate. *Phys. Rev. B* **92**, 020503(R) (2015).

- [101]. H. Matsuoka, M. Nakano, M. Uchida, M. Kawasaki, Y. Iwasa, Signatures of charge-order correlations in transport properties of electron-doped cuprate superconductors. *Phys. Rev. B* **98**, 144506 (2018).
- [102]. B. Lei, J. H. Cui, Z. J. Xiang, C. Shang, N. Z. Wang, G. J. Ye, X. G. Luo, T. Wu, Z. Sun, X. H. Chen, Evolution of High-Temperature Superconductivity from a Low- T_c Phase Tuned by Carrier Concentration in FeSe Thin Flakes. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 077002 (2016).
- [103]. Y. Yamada, K. Ueno, T. Fukumura, H. T. Yuan, H. Shimotani, Y. Iwasa, L. Gu, S. Tsukimoto, Y. Ikuhara, M. Kawasaki, Electrically Induced Ferromagnetism at Room Temperature in Cobalt-Doped Titanium Dioxide. *Science* **332**, 1065-1067 (2011).
- [104]. Q. Yang, L. Wang, Z. Zhou, L. Wang, Y. Zhang, S. Zhao, G. Dong, Y. Cheng, T. Min, Z. Hu, W. Chen, K. Xia, M. Liu, Ionic liquid gating control of RKKY interaction in FeCoB/Ru/FeCoB and (Pt/Co)₂/Ru/(Co/Pt)₂ multilayers. *Nat. Commun.* **9**, 991 (2018).
- [105]. B. Lei, Z. J. Xiang, X. F. Lu, N. Z. Wang, J. R. Chang, C. Shang, A. M. Zhang, Q. M. Zhang, X. G. Luo, T. Wu, Z. Sun, X. H. Chen, Gate-tuned superconductor-insulator transition in (Li,Fe)OHFeSe. *Phys. Rev. B* **93**, 060501(R) (2016).
- [106]. A. M. Alekseeva, O. A. Drozhzhin, K. A. Dosaev, E. V. Antipov, K. V. Zakharov, O. S. Volkova, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, C. Koz, U. Schwarz, H. Rosner, Y. Grin, New superconductor Li_xFe_{1+δ}Se ($x \leq 0.07$, T_c up to 44 K) by an electrochemical route. *Sci. Rep.* **6**, 25624 (2016).
- [107]. A. Ikeda, O. Matsumoto, H. Yamamoto, T. Manabe, M. Naito, RE dependence of superconductivity in parent T'-RE₂CuO₄. *Physica C* **471**, 686-689 (2011).
- [108]. N. J. Tang, W. Zhong, H. Y. Jiang, X. L. Wu, W. Liu, Y. W. Du, Nanostructured magnetite (Fe₃O₄) thin films prepared by sol-gel method. *J. Magn. Mater.* **282**, 92-95 (2004).
- [109]. N. J. Tang, W. Zhong, H. Y. Jiang, X. L. Wu, W. Liu, Y. W. Du, Nanostructured magnetite (Fe₃O₄) thin films prepared by sol-gel method. *J. Magn. Mater.* **282**, 92-95 (2004).
- [110]. 石玉君, 张旭, 秦雷, 金魁, 袁洁, 朱北沂, 竺云, Bi_{1-x}La_xFeO_{3±δ} 薄膜的快速制备及铁电性. *物理学报* **65**, 58101 (2016).

- [111]. T. Araki, I. Hirabayashi, Review of a chemical approach to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -coated superconductors—metalorganic deposition using trifluoroacetates. *Supercond. Sci. Technol.* **16**, R71-R94 (2003).
- [112]. W. T. Wang, M. H. Pu, W. Wang, H. Zhang, C. H. Cheng, Y. Zhao, Influence of Partial Melting Temperature on Structure and Superconducting Properties of YBCO Film by Non-fluorine MOD. *J. Supercond. Nov. Magn.* **23**, 989-993 (2010).
- [113]. G. F. Zou, J. Zhao, H. M. Luo, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, Q. X. Jia, Polymer-assisted-deposition: a chemical solution route for a wide range of materials. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 439-449 (2013).
- [114]. Q. X. Jia, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, Y. Lin, G. E. Collis, H. Wang, A. D. Li, S. R. Foltyn, Polymer-assisted deposition of metal-oxide films. *Nat. Mater.* **3**, 529-532 (2004).
- [115]. A. K. Burrell, T. Mark McCleskey, Q. X. Jia, Polymer assisted deposition. *Chem. Commun. (Camb)*, 1271-1277 (2008).
- [116]. H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano, K. Katayama, Crack-free, thick ceramic coating films via non-repetitive dip-coating using polyvinylpyrrolidone as stress-relaxing agent. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **19**, 205-209 (2000).
- [117]. S. Takenaka, H. Kozuka, Sol-gel preparation of single-layer, 0.75 μm thick lead zirconate titanate films from lead nitrate-titanium and zirconium alkoxide solutions containing polyvinylpyrrolidone. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3485-3487 (2001).
- [118]. S. Yu, K. Yao, S. Shannigrahi, F. T. E. Hock, Effects of poly(ethylene glycol) additive molecular weight on the microstructure and properties of sol-gel-derived lead zirconate titanate thin films. *J. Mater. Res.* **18**, 737-741 (2011).
- [119]. H. Luo, H. Wang, Z. Bi, G. Zou, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, E. Bauer, M. E. Hawley, Y. Wang, Q. Jia, Highly Conductive Films of Layered Ternary Transition-Metal Nitrides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 1490-1493 (2009).
- [120]. H. Luo, Y. Lin, H. Wang, J. H. Lee, N. A. Suvorova, A. H. Mueller, A. K. Burrell, T. M. McCleskey, E. Bauer, I. O. Usov, M. E. Hawley, T. G. Holesinger, Q. Jia, A Chemical Solution Approach to Epitaxial Metal Nitride Thin Films. *Adv. Mater.* **21**, 193-197 (2009).
- [121]. G. Zou, M. Jain, H. Zhou, H. Luo, S. A. Baily, L. Civale, E. Bauer, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, Q. Jia, Ultrathin epitaxial superconducting niobium nitride

- films grown by a chemical solution technique. *Chem. Commun. (Camb)*, 6022-6024 (2008).
- [122]. H. Luo, H. Wang, Z. Bi, D. M. Feldmann, Y. Wang, A. K. Burrell, T. M. McCleskey, E. Bauer, M. E. Hawley, Q. Jia, Epitaxial ternary nitride thin films prepared by a chemical solution method. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15224-15225 (2008).
- [123]. G. Zou, H. Wang, N. Mara, H. Luo, N. Li, Z. Di, E. Bauer, Y. Wang, T. McCleskey, A. Burrell, X. Zhang, M. Nastasi, Q. Jia, Chemical Solution Deposition of Epitaxial Carbide Films. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 2516-2517 (2010).
- [124]. O. Matsumoto, A. Tsukada, H. Yamamoto, T. Manabe, M. Naito, Material characterization of superconducting T'-Nd₂CuO₄ films synthesized by metal organic decomposition. *Physica C* **470**, 1029-1032 (2010).
- [125]. G. Chanda, R. P. S. M. Lobo, E. Schachinger, J. Wosnitza, M. Naito, A. V. Pronin, Optical study of superconducting Pr₂CuO_x with $x \approx 4$. *Phys. Rev. B* **90**, 024503 (2014).
- [126]. A. V. Pronin, T. Fischer, J. Wosnitza, A. Ikeda, M. Naito, Temperature dependence of the London penetration depth in Pr₂CuO₄ from millimeter-wave optical experiments. *Physica C* **473**, 11-13 (2012).
- [127]. P. A. Lee, N. Nagaosa, X. G. Wen, Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Rev. Mod. Phys.* **78**, 17-85 (2006).
- [128]. K. Jin, B. Y. Zhu, B. X. Wu, L. J. Gao, B. R. Zhao, Low-temperature Hall effect in electron-doped superconducting La_{2-x}Ce_xCuO₄ thin films. *Phys. Rev. B* **78**, 174521 (2008).
- [129]. K. Jin, B. Y. Zhu, B. X. Wu, J. Vanacken, V. V. Moshchalkov, B. Xu, L. X. Cao, X. G. Qiu, B. R. Zhao, Normal-state transport in electron-doped La_{2-x}Ce_xCuO₄ thin films in magnetic fields up to 40 Tesla. *Phys. Rev. B* **77**, 172503 (2008).
- [130]. K. Jin, X. H. Zhang, P. Bach, R. L. Greene, Evidence for antiferromagnetic order in La_{2-x}Ce_xCuO₄ from angular magnetoresistance measurements. *Phys. Rev. B* **80**, 012501 (2009).
- [131]. 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).

- [132]. O. Matsumoto, A. Utsuki, A. Tsukada, H. Yamamoto, T. Manabe, M. Naito, Synthesis and properties of superconducting $T'-R_2CuO_4$ ($R=Pr, Nd, Sm, Eu, Gd$). *Phys. Rev. B* **79**, 100508 (2009).
- [133]. S. Tanda, M. Honma, T. Nakayama, Critical sheet resistance observed in high- T_c oxide-superconductor $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ thin films. *Phys. Rev. B* **43**, 8725-8728 (1991).
- [134]. P. Fournier, J. Higgins, H. Balci, E. Maiser, C. J. Lobb, R. L. Greene, Anomalous saturation of the phase coherence length in underdoped $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ thin films. *Phys. Rev. B* **62**, 11993-11996 (2000).
- [135]. T. Sekitani, M. Naito, N. Miura, Kondo effect in underdoped n -type superconductors. *Phys. Rev. B* **67**, 174503 (2003).
- [136]. S. Finkelman, M. Sachs, G. Droulers, N. P. Butch, J. Paglione, P. Bach, R. L. Greene, Y. Dagan, Resistivity at low temperatures in electron-doped cuprate superconductors. *Phys. Rev. B* **82**, 094508 (2010).
- [137]. W. Chen, B. M. Andersen, P. J. Hirschfeld, Theory of resistivity upturns in metallic cuprates. *Phys. Rev. B* **80**, 134518 (2009).
- [138]. A. N. Lavrov, H. J. Kang, Y. Kurita, T. Suzuki, S. Komiya, J. W. Lynn, S. H. Lee, P. Dai, Y. Ando, Spin-flop transition and the anisotropic magnetoresistance of $Pr_{1.3-x}La_{0.7}Ce_xCuO_4$: unexpectedly strong spin-charge coupling in the electron-doped cuprates. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 227003 (2004).
- [139]. W. Yu, J. S. Higgins, P. Bach, R. L. Greene, Transport evidence of a magnetic quantum phase transition in electron-doped high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B* **76**, 020503(R) (2007).
- [140]. Y. Ando, A. N. Lavrov, K. Segawa, Magnetoresistance anomalies in antiferromagnetic $YBa_2Cu_3O_{6+x}$: Fingerprints of charged stripes. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2813-2816 (1999).
- [141]. Y. Ando, A. N. Lavrov, S. Komiya, Anisotropic magnetoresistance in lightly doped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$: impact of antiphase domain boundaries on the electron transport. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 247003 (2003).
- [142]. X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, H. Chen, Y. L. Xie, J. J. Ying, Y. J. Yan, R. H. Liu, X. H. Chen, Anisotropy in the electrical resistivity and susceptibility of superconducting $BaFe_2As_2$ single crystals. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 117005 (2009).

- [143]. 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, I. Takeuchi, Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor LiTi₂O₄. *Nat. Commun.* **6**, 7183 (2015).
- [144]. A. I. Ponomarev, L. D. Sabirzyanova, A. A. Ivanov, A. S. Moskvina, Y. D. Panov, Anisotropic low-temperature in-plane magnetoresistance in electron doped Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4+δ}. *Jetp Lett.* **81**, 394-399 (2005).
- [145]. T. Wu, C. H. Wang, G. Wu, D. F. Fang, J. L. Luo, G. T. Liu, X. H. Chen, Giant anisotropy of the magnetoresistance and the ‘spin valve’ effect in antiferromagnetic Nd_{2-x}Ce_xCuO₄. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 275226 (2008).
- [146]. W. Jiang, S. N. Mao, X. X. Xi, X. Jiang, J. L. Peng, T. Venkatesan, C. J. Lobb, R. L. Greene, Anomalous transport properties in superconducting Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1291-1294 (1994).
- [147]. X. Q. Xu, S. N. Mao, W. Jiang, J. L. Peng, R. L. Greene, Oxygen dependence of the transport properties of Nd_{1.78}Ce_{0.22}CuO₄. *Phys. Rev. B* **53**, 871-875 (1996).
- [148]. A. F. Santander-Syro, M. Ikeda, T. Yoshida, A. Fujimori, K. Ishizaka, M. Okawa, S. Shin, B. Liang, A. Zimmers, R. L. Greene, N. Bontemps, Two-Fermi-surface superconducting state and a nodal d-wave energy gap of the electron-doped Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄ cuprate superconductor. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 197002 (2011).
- [149]. P. Li, R. L. Greene, Normal-state Nernst effect in electron-doped Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ}: Superconducting fluctuations and two-band transport. *Phys. Rev. B* **76**, 174512 (2007).
- [150]. Y. Dagan, M. M. Qazilbash, C. P. Hill, V. N. Kulkarni, R. L. Greene, Evidence for a quantum phase transition in Pr_{2-x}Ce_xCuO₄ from transport measurements. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 167001 (2004).
- [151]. S. Charpentier, G. Roberge, S. Godin-Proulx, X. Bechamp-Laganiere, K. D. Truong, P. Fournier, P. Rauwel, Antiferromagnetic fluctuations and the Hall effect of electron-doped cuprates: Possibility of a quantum phase transition at underdoping. *Phys. Rev. B* **81**, 104509 (2010).
- [152]. 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).
- [153]. D. Daghero, F. Paolucci, A. Sola, M. Tortello, G. A. Ummarino, M. Agosto, R. S. Gonnelli, J. R. Nair, C. Gerbaldi, Large conductance modulation of gold thin films

- by huge charge injection via electrochemical gating. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 066807 (2012).
- [154]. N. A. J. Jeong, T. Graf, T. D. Schladt, M. G. Samant, S. S. P. Parkin, Suppression of Metal-Insulator Transition in VO₂ by Electric Field-Induced Oxygen Vacancy Formation. *Science* **339**, 1402-1405 (2013).
- [155]. M. Li, W. Han, X. Jiang, J. Jeong, M. G. Samant, S. S. Parkin, Suppression of ionic liquid gate-induced metallization of SrTiO₃ (001) by oxygen. *Nano Lett.* **13**, 4675-4678 (2013).
- [156]. T. A. Petach, M. Lee, R. C. Davis, A. Mehta, D. Goldhaber-Gordon, Mechanism for the large conductance modulation in electrolyte-gated thin gold films. *Phys. Rev. B* **90**, 081108(R) (2014).
- [157]. B. Keimer, S. A. Kivelson, M. R. Norman, S. Uchida, J. Zaanen, From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature* **518**, 179-186 (2015).
- [158]. I. Bozovic, X. He, J. Wu, A. T. Bollinger, Dependence of the critical temperature in overdoped copper oxides on superfluid density. *Nature* **536**, 309-311 (2016).
- [159]. H. Yuan, H. Shimotani, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, Y. Iwasa, High-Density Carrier Accumulation in ZnO Field-Effect Transistors Gated by Electric Double Layers of Ionic Liquids. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1046-1053 (2009).
- [160]. R. Scherwitzl, P. Zubko, I. G. Lezama, S. Ono, A. F. Morpurgo, G. Catalan, J. M. Triscone, Electric-field control of the metal-insulator transition in ultrathin NdNiO₃ films. *Adv. Mater.* **22**, 5517-5520 (2010).
- [161]. H. Y. Hwang, Y. Iwasa, M. Kawasaki, B. Keimer, N. Nagaosa, Y. Tokura, Emergent phenomena at oxide interfaces. *Nat. Mater.* **11**, 103-113 (2012).
- [162]. Q. H. Chen, J. M. Lu, L. Liang, O. Zheliuk, A. Ali, P. Sheng, J. T. Ye, Inducing and Manipulating Heteroelectronic States in a Single MoS₂ Thin Flake. *Phys. Rev. Lett.* **119**, 147002 (2017).
- [163]. G. Dubuis, Y. Yacoby, H. Zhou, X. He, A. T. Bollinger, D. Pavuna, R. Pindak, I. Bozovic, Oxygen Displacement in Cuprates under Ionic Liquid Field-Effect Gating. *Sci. Rep.* **6**, 32378 (2016).
- [164]. D. Okuyama, M. Nakano, S. Takeshita, H. Ohsumi, S. Tardif, K. Shibuya, T. Hatano, H. Yumoto, T. Koyama, H. Ohashi, M. Takata, M. Kawasaki, T. Arima, Y.

- Tokura, Y. Iwasa, Gate-tunable gigantic lattice deformation in VO₂. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 023507 (2014).
- [165]. L. Zhang, S. Zeng, X. Yin, T. C. Asmara, P. Yang, K. Han, Y. Cao, W. Zhou, D. Wan, C. S. Tang, A. Rusydi, Ariando, T. Venkatesan, The Mechanism of Electrolyte Gating on High-*T_c* Cuprates: The Role of Oxygen Migration and Electrostatics. *ACS nano* **11**, 9950-9956 (2017).
- [166]. J. Kinney, J. Garcia-Barriocanal, A. M. Goldman, Homes scaling in ionic liquid gated La₂CuO_{4+x} thin films. *Phys. Rev. B* **92**, 100505 (2015).
- [167]. H. Romberg, M. Alexander, N. Nücker, P. Adelman, J. Fink, Electronic structure of the system La_{2-x}Sr_xCuO_{4+δ}. *Phys. Rev. B* **42**, 8768-8771 (1990).
- [168]. M. Alexander, H. Romberg, N. Nücker, P. Adelman, J. Fink, J. T. Markert, M. B. Maple, S. Uchida, H. Takagi, Y. Tokura, A. C. W. P. James, D. W. Murphy, Electronic structure studies on then-type doped superconductors R_{2-x}M_xCuO_{4-δ} (R=Pr, Nd, Sm; M=Ce, Th) and Nd₂CuO_{4-x}F_x by electron-energy-loss spectroscopy. *Phys. Rev. B* **43**, 333-343 (1991).
- [169]. J. Fink, N. Nücker, E. Pellegrin, H. Romberg, M. Alexander, M. Knupfer, Electron-Energy-Loss and X-Ray-Absorption Spectroscopy of Cuprate Superconductors and Related-Compounds. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **66**, 395-452 (1994).
- [170]. M. Haruta, T. Nagai, N. R. Lugg, M. J. Neish, M. Nagao, K. Kurashima, L. J. Allen, T. Mizoguchi, K. Kimoto, Atomic resolution chemical bond analysis of oxygen in La₂CuO₄. *J. Appl. Phys.* **114**, 083712 (2013).
- [171]. B. C. Sales, A. S. Sefat, M. A. McGuire, R. Y. Jin, D. Mandrus, Y. Mozharivskyj, Bulk superconductivity at 14 K in single crystals of Fe_{1+y}Te_xSe_{1-x}. *Phys. Rev. B* **79**, 094521 (2009).
- [172]. E. Bellingeri, I. Pallecchi, R. Buzio, A. Gerbi, D. Marrè, M. R. Cimberle, M. Tropeano, M. Putti, A. Palenzona, C. Ferdeghini, *T_c*=21 K in epitaxial FeSe_{0.5}Te_{0.5} thin films with biaxial compressive strain. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 102512 (2010).
- [173]. J. P. Sun, G. Z. Ye, P. Shahi, J. Q. Yan, K. Matsuura, H. Kontani, G. M. Zhang, Q. Zhou, B. C. Sales, T. Shibauchi, Y. Uwatoko, D. J. Singh, J. G. Cheng, High-*T_c* Superconductivity in FeSe at High Pressure: Dominant Hole Carriers and Enhanced Spin Fluctuations. *Phys. Rev. Lett.* **118**, 147004 (2017).

- [174]. Y. Mizuguchi, F. Tomioka, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano, Superconductivity at 27 K in tetragonal FeSe under high pressure. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 152505 (2008).
- [175]. S. He, J. He, W. Zhang, L. Zhao, D. Liu, X. Liu, D. Mou, Y. B. Ou, Q. Y. Wang, Z. Li, L. Wang, Y. Peng, Y. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, X. Chen, X. Ma, Q. Xue, X. J. Zhou, Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65 K in single-layer FeSe films. *Nat. Mater.* **12**, 605-610 (2013).
- [176]. J. J. Lee, F. T. Schmitt, R. G. Moore, S. Johnston, Y. T. Cui, W. Li, M. Yi, Z. K. Liu, M. Hashimoto, Y. Zhang, D. H. Lu, T. P. Devereaux, D. H. Lee, Z. X. Shen, Interfacial mode coupling as the origin of the enhancement of T_c in FeSe films on SrTiO₃. *Nature* **515**, 245 (2014).
- [177]. J. F. Ge, Z. L. Liu, C. Liu, C. L. Gao, D. Qian, Q. K. Xue, Y. Liu, J. F. Jia, Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃. *Nat. Mater.* **14**, 285-289 (2015).
- [178]. M. Yang, C. Yan, Y. Ma, L. Li, C. Cen, Light induced non-volatile switching of superconductivity in single layer FeSe on SrTiO₃ substrate. *Nat. Commun.* **10**, 85 (2019).
- [179]. H. Hosono, K. Kuroki, Iron-based superconductors: Current status of materials and pairing mechanism. *Physica C* **514**, 399-422 (2015).
- [180]. F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, M.-K. Wu, Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe. *Proc. Natl. Acad. Sci. U S A* **105**, 14262-14264 (2008).
- [181]. M. Burrard-Lucas, D. G. Free, S. J. Sedlmaier, J. D. Wright, S. J. Cassidy, Y. Hara, A. J. Corkett, T. Lancaster, P. J. Baker, S. J. Blundell, S. J. Clarke, Enhancement of the superconducting transition temperature of FeSe by intercalation of a molecular spacer layer. *Nat. Mater.* **12**, 15 (2012).
- [182]. X. F. Lu, N. Z. Wang, H. Wu, Y. P. Wu, D. Zhao, X. Z. Zeng, X. G. Luo, T. Wu, W. Bao, G. H. Zhang, F. Q. Huang, Q. Z. Huang, X. H. Chen, Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in (Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe. *Nat. Mater.* **14**, 325-329 (2015).

- [183]. X. Lu, N. Wang, G. Zhang, X. Luo, Z. Ma, B. Lei, F. Huang, X. Chen, Superconductivity in LiFeO₂Fe₂Se₂ with anti-PbO-type spacer layers. *Phys. Rev. B* **89**, 020507 (2014).
- [184]. Y. Mizuguchi, H. Takeya, Y. Kawasaki, T. Ozaki, S. Tsuda, T. Yamaguchi, Y. Takano, Transport properties of the new Fe-based superconductor K_xFe₂Se₂ ($T_c=33$ K). *Appl. Phys. Lett.* **98**, 042511 (2011).
- [185]. A. F. Wang, J. J. Ying, Y. J. Yan, R. H. Liu, X. G. Luo, Z. Y. Li, X. F. Wang, M. Zhang, G. J. Ye, P. Cheng, Z. J. Xiang, X. H. Chen, Superconductivity at 32 K in single-crystalline Rb_xFe_{2-y}Se₂. *Phys. Rev. B* **83**, 060512 (2011).
- [186]. H.-D. Wang, C.-H. Dong, Z.-J. Li, Q.-H. Mao, S.-S. Zhu, C.-M. Feng, H. Q. Yuan, M.-H. Fang, Superconductivity at 32 K and anisotropy in Tl_{0.58}Rb_{0.42}Fe_{1.72}Se₂ crystals. *Europhys. Lett.* **93**, 47004 (2011).
- [187]. S. I. Vedenev, B. A. Piot, D. K. Maude, A. V. Sadakov, Temperature dependence of the upper critical field of FeSe single crystals. *Phys. Rev. B* **87**, (2013).
- [188]. T. P. Ying, X. L. Chen, G. Wang, S. F. Jin, T. T. Zhou, X. F. Lai, H. Zhang, W. Y. Wang, Observation of superconductivity at 30~46 K in A_xFe₂Se₂ (A = Li, Na, Ba, Sr, Ca, Yb, and Eu). *Sci. Rep.* **2**, 426 (2012).
- [189]. Y. Miyata, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Sato, T. Takahashi, High-temperature superconductivity in potassium-coated multilayer FeSe thin films. *Nat. Mater.* **14**, 775 (2015).
- [190]. P. Shahi, J. P. Sun, S. H. Wang, Y. Y. Jiao, K. Y. Chen, S. S. Sun, H. C. Lei, Y. Uwatoko, B. S. Wang, J. G. Cheng, High- T_c superconductivity up to 55 K under high pressure in a heavily electron doped Li_{0.36}(NH₃)yFe₂Se₂ single crystal. *Phys. Rev. B* **97**, 020508(R) (2018).
- [191]. J. Shiogai, T. Miyakawa, Y. Ito, T. Nojima, A. Tsukazaki, Unified trend of superconducting transition temperature versus Hall coefficient for ultrathin FeSe films prepared on different oxide substrates. *Phys. Rev. B* **95**, 115101 (2017).
- [192]. J. Shiogai, S. Kimura, S. Awaji, T. Nojima, A. Tsukazaki, Anisotropy of the upper critical field and its thickness dependence in superconducting FeSe electric-double-layer transistors. *Phys. Rev. B* **97**, (2018).
- [193]. S. Kouno, Y. Sato, Y. Katayama, A. Ichinose, D. Asami, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Maeda, K. Ueno, Superconductivity at 38 K at an electrochemical interface

- between an ionic liquid and FeSe_{0.8}Te_{0.2} on various substrates. *Sci. Rep.* **8**, 14731 (2018).
- [194]. B. Lei, N. Z. Wang, C. Shang, F. B. Meng, L. K. Ma, X. G. Luo, T. Wu, Z. Sun, Y. Wang, Z. Jiang, B. H. Mao, Z. Liu, Y. J. Yu, Y. B. Zhang, X. H. Chen, Tuning phase transitions in FeSe thin flakes by field-effect transistor with solid ion conductor as the gate dielectric. *Phys. Rev. B* **95**, 020503(R) (2017).
- [195]. T. P. Ying, M. X. Wang, X. X. Wu, Z. Y. Zhao, Z. Z. Zhang, B. Q. Song, Y. C. Li, B. Lei, Q. Li, Y. Yu, E. J. Cheng, Z. H. An, Y. Zhang, X. Y. Jia, W. Yang, X. H. Chen, S. Y. Li, Discrete Superconducting Phases in FeSe-Derived Superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **121**, 207003 (2018).
- [196]. T. Miyakawa, J. Shiogai, S. Shimizu, M. Matsumoto, Y. Ito, T. Harada, K. Fujiwara, T. Nojima, Y. Itoh, T. Aida, Y. Iwasa, A. Tsukazaki, Enhancement of superconducting transition temperature in FeSe electric-double-layer transistor with multivalent ionic liquids. *Phys. Rev. Mater.* **2**, 031801(R) (2018).
- [197]. J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, X. Chen, Superconductivity in the iron selenide K_xFe₂Se₂ (0 ≤ x ≤ 1.0). *Phys. Rev. B* **82**, 180520 (2010).
- [198]. X. F. Lu, N. Z. Wang, H. Wu, Y. P. Wu, D. Zhao, X. Z. Zeng, X. G. Luo, T. Wu, W. Bao, G. H. Zhang, F. Q. Huang, Q. Z. Huang, X. H. Chen, Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in (Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe. *Nat. Mater.* **14**, 325-329 (2015).
- [199]. C. H. P. Wen, H. C. Xu, C. Chen, Z. C. Huang, X. Lou, Y. J. Pu, Q. Song, B. P. Xie, M. Abdel-Hafiez, D. A. Chareev, A. N. Vasiliev, R. Peng, D. L. Feng, Anomalous correlation effects and unique phase diagram of electron-doped FeSe revealed by photoemission spectroscopy. *Nat. Commun.* **7**, 10840 (2016).
- [200]. T. Qian, X. P. Wang, W. C. Jin, P. Zhang, P. Richard, G. Xu, X. Dai, Z. Fang, J. G. Guo, X. L. Chen, H. Ding, Absence of a holelike fermi surface for the iron-based K_{0.8}F_{1.7}Se₂ superconductor revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **106**, 187001 (2011).
- [201]. X. H. Niu, R. Peng, H. C. Xu, Y. J. Yan, J. Jiang, D. F. Xu, T. L. Yu, Q. Song, Z. C. Huang, Y. X. Wang, B. P. Xie, X. F. Lu, N. Z. Wang, X. H. Chen, Z. Sun, D. L. Feng, Surface electronic structure and isotropic superconducting gap in (Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe. *Phys. Rev. B* **92**, 060504 (2015).

- [202]. L. Zhao, A. Liang, D. Yuan, Y. Hu, D. Liu, J. Huang, S. He, B. Shen, Y. Xu, X. Liu, L. Yu, G. Liu, H. Zhou, Y. Huang, X. Dong, F. Zhou, K. Liu, Z. Lu, Z. Zhao, C. Chen, Z. Xu, X. J. Zhou, Common electronic origin of superconductivity in (Li,Fe)OHFeSe bulk superconductor and single-layer FeSe/SrTiO₃ films. *Nat. Commun.* **7**, 10608 (2016).
- [203]. X. Shi, Z. Q. Han, X. L. Peng, P. Richard, T. Qian, X. X. Wu, M. W. Qiu, S. C. Wang, J. P. Hu, Y. J. Sun, H. Ding, Enhanced superconductivity accompanying a Lifshitz transition in electron-doped FeSe monolayer. *Nat. Commun.* **8**, 14988 (2017).
- [204]. M. Yi, Z. K. Liu, Y. Zhang, R. Yu, J. X. Zhu, J. J. Lee, R. G. Moore, F. T. Schmitt, W. Li, S. C. Riggs, J. H. Chu, B. Lv, J. Hu, M. Hashimoto, S. K. Mo, Z. Hussain, Z. Q. Mao, C. W. Chu, I. R. Fisher, Q. Si, Z. X. Shen, D. H. Lu, Observation of universal strong orbital-dependent correlation effects in iron chalcogenides. *Nat. Commun.* **6**, 7777 (2015).
- [205]. R. Yu, J.-X. Zhu, Q. Si, Orbital-selective superconductivity, gap anisotropy, and spin resonance excitations in a multiorbital- J_1 - J_2 model for iron pnictides. *Phys. Rev. B* **89**, 024509 (2014).
- [206]. P. O. Sprau, A. Kostin, A. Kreisel, A. E. Böhmer, V. Taufour, P. C. Canfield, S. Mukherjee, P. J. Hirschfeld, B. M. Andersen, J. C. S. Davis, Discovery of orbital-selective Cooper pairing in FeSe. *Science* **357**, 75-80 (2017).
- [207]. M. D. Watson, T. K. Kim, A. A. Haghighirad, N. R. Davies, A. McCollam, A. Narayanan, S. F. Blake, Y. L. Chen, S. Ghannadzadeh, A. J. Schofield, M. Hoesch, C. Meingast, T. Wolf, A. I. Coldea, Emergence of the nematic electronic state in FeSe. *Phys. Rev. B* **91**, 155106 (2015).

个人简历

基本情况

魏鑫健，男，汉族，安徽灵璧人，1989年4月出生，已婚，中国科学院物理研究所研究生

教育经历

2008年9月——2012年7月，在安徽大学物理与材料科学学院获得学士学位。

2012年9月——2015年7月，在中国科学院合肥物质科学研究院获得硕士学位。2015年9月——2019年6月，在中国科学院物理研究所攻读博士。

获奖情况

2016年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖；

2017年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖；

2018年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖；

2018年获中国科学院大学三好学生。

联系方式

地址：北京市海淀区中关村南三街8号物理所B楼

邮编：100190

邮箱：xinjianwell@gmail.com

已发表的学术论文:

1. **X. Wei**, G. He, W. Hu, X. Zhang, M. Qin, J. Yuan, B. Zhu, Y. Lin, K. Jin, Tunable superconductivity in parent cuprate $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ thin films. *Chin. Phys. B* 28, 057401(2019).
2. **X. Wei**, H.-B. Li, Q. Zhang, D. Li, M. Qin, W. Hu, G. He, Q. Huan, L. Yu, Q. Chen, J. Miao, J. Yuan, B. Zhu, A. Kusmartseva, F. V. Kusmartsev, A. V. Silhanek, T. Xiang, W. Yu, Y. Lin, L. Gu, P. Yu, and K. Jin, Non-Volatile Superconductivity in an Insulating Copper Oxide Induced via Ionic Liquid Gating, submitted to *Advanced Materials*.
3. G. He, **X. Wei**, X. Zhang, L. Shan, J. Yuan, B. Zhu, Y. Lin, K. Jin, Normal-state gap in the parent cuprate $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$. *Phys. Rev. B* 96, 104518 (2017).

致 谢

光阴荏苒，日月如梭，转眼间已在物理所度过了四个年头。首先感谢我的导师金魁研究员过去四年在科研、学习、生活上的指导与帮助。记得刚来物理所，对超导和薄膜制备的知识几乎一无所知。百忙之中，金老师总是会抽空给我们讲解电输运和超导相关的知识，同时还教我们如何做好实验笔记、如何阅读文献、如何做好学术报告，以及如何撰写学术论文、如何思考科研问题、如何提高工作效率。实验上遇到任何问题，也总是能想办法帮我解决。在他的指导下，我的科研能力及学术素养有了大幅度的提升。除此之外，他严谨的科研作风和积极乐观的生活态度，无不深深地感染了我。不仅在工作上，生活上只要有困难，金老师尽可能的提供帮助和建议。谨向导师表示衷心的感谢和崇高的敬意！

另外，要感谢我们组其他三位老师。感谢“无所不能”的袁洁老师，实验上袁老师总是有求必应，小到帮我做电极做测试，请教任何科研问题也总是得到满意的答案。如果实验上所需的小设备，也可以帮我做出来。感谢朱北沂老师教我如何写学术论文，并不厌其烦一遍又一遍帮我修改文章，大大提升我的科技论文写作能力。同时还要感谢朱老师在学术规划方面的指导与建议，以及生活上的帮助。非常感谢许波老师“许导”在博后申请过程中给予的帮助。生活上，许导组织的多次活动为紧张的科研生活增添了乐趣。科研工作有条不紊的进行离不开以上三位老师无私毫无保留的付出。

感谢成都电子科技大学的林媛老师和梁伟正同学，在薄膜制备技术方面的耐心指导，使我熟练掌握了高分子辅助沉积法，确保科研工作顺利进行。感谢清华大学于浦老师、李好博师兄以及王猛同学把离子液体调控的实验经验毫无保留地传授予我，使我快速进入这个领域并完成相关工作。

感谢物理所向涛院士，董晓莉研究员，谷林研究员，杨槐馨研究员，俞理副研究员，李子安老师和张庆华老师在实验和理论方面的指导与帮助。感谢英国拉夫堡大学 F. V. Kusmartsev 和 A. Kusmartseva 教授，比利时列日大学 Alejandro V. Silhanek 教授，中国人民大学于伟强教授，北京科技大学苗君教授，荷兰格罗宁根大学陈其宏老师等在工作上的讨论与指导。感谢超导实验室公共平台杨立红老

师、张鹰子老师、黄伟文老师、贾顺莲老师以及极端条件实验室的苏少奎老师等在样品测试上给予的帮助与支持。

然后，我要感谢李潜师兄、于和善师兄、何格、胡卫、贾艳丽、冯中沛、张旭、秦明阳、魏忠旭、林泽丰、李栋、江星宇、叶灵西、石玉君、许立、熊沛雨、陈欣甜、赵展艺、张若舟、张丽萍等超导二组的每一位成员，感谢你们在过去四年科研生活中的帮助与支持。还要感谢物理所刘少博、黄裕龙、张洪瑞等同学在实验上的帮助。

最后，特别要感谢我的父母，感谢你们对我工作的理解、支持与信任，是你们给了我勇往直前、永不放弃、不懈努力的动力。母亲的坚强、勇敢、乐观、善良是我永远学习的榜样。另外，还要感谢我的妻子邵贝贝，感谢你在过去九年时间里的陪伴，感谢你对我工作的理解与支持，以及在遇到困难时的鼓励。

谨以此文献给我最爱的母亲潘敏和妻子邵贝贝。