



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

博士学位论文

通过电热输运对高温超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 和 FeSe 费米面结构
的研究

作者姓名: _____ 张旭 _____

指导教师: _____ 金魁 (研究员) _____

_____ 中国科学院物理研究所 _____

学位类别: _____ 理学博士 _____

学科专业: _____ 凝聚态物理 _____

培养单位: _____ 中国科学院物理研究所 _____

2021 年 6 月

Study on Fermi surface structure of high- T_c superconductors

La_{2-x}Ce_xCuO₄ and FeSe by electrical and thermal transport

A dissertation submitted to

University of Chinese Academy of Sciences

in partial fulfillment of the requirement

for the degree of

Doctor of Philosophy

in Condensed matter physics

By

Zhang Xu

Supervisor: Professor Jin Kui

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences

June 2021

中国科学院大学研究生学位论文原创性声明

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

作者签名：

日 期：

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

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

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日 期：

导师签名：

日 期：

摘要

高温超导体的超导电性可以通过多种非温度参量调节，如掺杂、磁场、压强等。在这个调控过程中，超导体的电子态和费米面结构经历了复杂的变化。为探索高温超导配对机制，厘清电子态和费米面结构的演化尤为重要。输运是一种方法相对简单但可以有效反映各种电子态信息的测量手段。例如，通过测量霍尔可以得到材料载流子浓度，测量热电势得到材料费米能，测量转角磁电阻研究电子态的对称性等。本文通过发展电热输运技术围绕两类高温超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (LCCO) 和 FeSe 开展对其费米面结构的研究。

首先，通过强磁场电输运对最佳掺杂电子型铜基超导体 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$ 中的反铁磁量子相变做了细致研究。在反铁磁作用下，LCCO 的费米面发生重构，随之电阻和霍尔曲线分别出现低温上翘和扭折行为。随着磁场的增加，这两种行为逐渐被抑制。在大约 60T，体系发生从反铁磁态到极化铁磁态的量子相变。此时，霍尔数从 -0.1 变为 0.9，表明费米面结构从电子口袋恢复为空穴口袋。这种强关联体系的磁性相变可以很好地被全息模型所描述。在弱场极限下，奈尔温度与磁场的平方成正比，与朗道相变理论的结果相同。但在临界点 B_c 附近，奈尔温度与磁场满足对数关系，展现出类似 Beresinskii-Kosterlitz-Thouless 相变的行为。

通过磁电阻研究，发现在 LCCO 的反铁磁区域内部存在着正负磁电阻转变。负磁电阻出现的特征场与霍尔数偏离 -0.1 的磁场一致，说明负磁电阻来自于磁场对反铁磁自旋的调制。由强磁场诱导出的自旋分量为载流子提供铁磁通道，从而提高电导率。而正磁电阻行为无法在 Drude 模型下得到合理解释。这种异常的正磁电阻不仅只存在于反铁磁区域内部，并且与超导有着密切联系。我们的理论合作者构建了一种拓扑序的微观结构，可以自洽解释该异常正磁电阻行为。尽管，正磁电阻的微观图像还有待进一步证实，但正磁阻、短程反铁磁有序以及高温超导电性这三者之间的联系已从强磁场实验中显现出来。

其次，分别基于 Montana 和 PPMS 平台设计并制作了热输运测量装置。在进行标准样品测试后，完成了 LCCO, $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, LiTi_2O_4 和 MgTi_2O_4 等超导体的

热电势测量。在此基础上，我们把离子液体调控技术融合到该实验装置中，来实现在调控薄膜超导电性的同时对其费米面结构的研究。

最后，对调控 FeSe 的费米面结构演化做了细致研究。 FeSe 是典型的多带体系，其电子和空穴型载流子的强烈竞争导致霍尔系数 (R_H) 和 Seebeck (S) 展现出复杂的温度依赖行为。通过调控， FeSe 的 T_c 从 11K 升高至 40K。在此过程中，电子型载流子在输运中逐渐占主导地位，并且 R_H 和 S/T 曲线在 T_c 饱和后不再随温度变化，预示着费米面只包含一个电子口袋。我们基于 Drude 模型提炼出输运参量，发现随着调控电子型载流子浓度从 $9.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 增长至 $2.1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ，而费米能减小到 80meV，由此得到的调控后电子有效质量为 $3.4m_e$ 。这种载流子浓度增加，但费米能减小的行为可以很好地被电子关联增强的图像解释。因此，随着 T_c 的增加，一个清晰的费米面结构演化图像如下：空穴带逐渐沉入费米能级以下，体系发生 Lifshitz 相变；电子带逐渐变平，电子关联性增强。

关键词： $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ， FeSe ，输运测量，离子液体调控，强磁场。

Abstract

The superconductivity of high- T_c superconductors can be tuned by a variety of parameters, such as doping, magnetic field, pressure and so on. During this process, both electronic states and Fermi surface (FS) structures of high- T_c superconductors undergo complex changes. To understand the mechanism of electron pairing, it is essential to elucidate the nature of the evolutions of both. Transport measurement is an easy but effectively method to study the ground state of the material. For examples, one can measure the Hall coefficient to obtain carrier concentration, measure the Seebeck to achieve the Fermi energy, and measure the angular magnetoresistance to study the symmetry of electronic states. Therefore, in this thesis, we study the FS of high- T_c superconductors $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (LCCO) and FeSe by developing the electrical and thermal transport measurements.

Firstly, we perform systematic magnetotransport measurements up to 60 T on optimally doped LCCO thin films ($x = 0.10$) to study the antiferromagnetic (AF) phase transition. Due to the band folding caused by the AF order, the FS of LCCO is reconstructed, accordingly the resistivity and Hall coefficient curves show "upturn" and "kink" behaviors, respectively. With increasing magnetic field, both behaviors are gradually inhibited. At about 60 T, a quantum phase transition from AF state to polarized ferromagnetic state emerges. At this time, the Hall number changes from -0.1 to 0.9, indicating the FS structure has been restored to a hole pocket from an electron pocket. The AF phase transition emerging in such strongly correlated system can be well described by the holographic model. In weak field limits, the Néel temperature (T_N) depends quadratically on the magnetic field, which agrees with the expectation of the mean-field theory. However, near the critical field B_c , the function of T_N has a logarithmic behavior, similar to the Beresinkii-Kosterlitz-Thouless transition.

In AF region, there exists a crossover from positive (p-) to negative (n-) magnetoresistance (MR) with increasing magnetic field. The starting field of n-MR is

consistent with the magnetic field where Hall number deviates from -0.1 , indicating that the n-MR can be attributed to the spin modulation. The spin component induced by strong magnetic field can provide a polarized FM channel for carriers, thus improving the conductivity. The p-MR cannot be properly explained by the Drude model. This abnormal p-MR exists only within the AF region, and is also closely related to superconductivity. Our collaborators propose a reasonable configuration of topological order, by which the p-MR can be explained consistently. Although the p-MR effect needs further study, the relationship among the short-range AF order, p-MR, and superconductivity has been emerged from our experiments.

Secondly, two thermal transport devices for Montana and PPMS equipment have been designed and built. After calibrated by standard sample, the Seebeck measurements on superconductors LCCO, $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, LiTi_2O_4 and MgTi_2O_4 have been carried out. Besides that, we integrate ionic liquid gating (ILG) technique into thermal transport measurement device, by which the FS structure of superconductors can be obtained while its superconductivity is tuned by ILG.

Finally, the evolution of FS structure has been studied during ILG on FeSe films. The S/T and R_H curves of FeSe film display a complex temperature dependence, indicating the intense competition between electron and hole carriers. By ILG, the T_c of FeSe is enhanced from 11 K to 40 K. At final state, the electron carriers dominant the transport and both S/T and R_H curves are independent of temperature, which indicate that the FS consists of only one electron pocket. We refine the transport parameters based on the Drude model and found that the carrier density of electron increases from $9.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ to $2.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, while the Fermi energy decreased to 84.4 meV during gating, with an effective mass of about $3.4m_e$. These behaviors provide support for an electron-correlation scenario. Therefore, a clear picture of FS structure evolution can be drawn that the hole band gradually disappears and the electron band is gradually flattened as T_c increases.

Key Words: $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, FeSe, Transport measurement, Ionic liquid gating technique, High magnetic field.

目 录

第 1 章 引言.....	1
1.1 超导发展现状.....	1
1.2 复杂的高温超导体.....	2
1.3 电子型铜基超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$	6
1.3.1 晶体结构.....	6
1.3.2 能带结构.....	7
1.3.3 磁结构.....	8
1.3.4 能带结构随掺杂的演化.....	9
1.3.5 LCCO 相图.....	11
1.4 铁基超导体 FeSe.....	12
1.4.1 FeSe 的晶体结构.....	12
1.4.2 FeSe 的结构相变和向列序.....	13
1.4.3 FeSe 的能带结构.....	14
1.4.4 FeSe 中的磁性.....	16
1.5 本文结构介绍.....	18
第 2 章 电热输运理论基础.....	19
2.1 玻尔兹曼方程.....	19
2.2 电输运.....	20
2.2.1 半经典的准粒子运动方程.....	21
2.2.2 电导率.....	22
2.2.3 磁电阻和霍尔系数.....	23
2.2.4 电输运的双带模型表达式.....	24
2.2.5 补偿金属的电输运特征.....	25
2.3 热输运.....	26
2.3.1 热电势的微观表达式.....	26
2.3.2 自由电子气模型下的热电势.....	28
2.3.3 热电势的物理意义.....	28
2.3.4 能斯特简单介绍.....	29
2.3.5 热输运的双带公式.....	29

2.3.6	电热输运之间的联系	30
2.4	电热输运在高温超导体中的研究	31
2.4.1	电阻率与温度的依赖关系	31
2.4.2	铜基超导体中的单双带演化	32
2.4.3	霍尔数与费米面重构	34
2.4.4	高温超导体中的磁电阻分析	35
2.4.5	电输运双带公式的定性分析	36
2.4.6	FeSe 中的 Lifshitz 相变	37
2.5	待解决问题	38
2.5.1	电子型铜基超导体中过掺杂区域的费米面重构	38
2.5.2	电子型铜基超导体中的铁磁态	38
2.5.3	不同形态 FeSe 的能带结构差异	39
2.5.4	FeSe 超导转变温度的连续性	40
第3章	实验测量	41
3.1	电输运测量	41
3.2	热输运测量	42
3.2.1	热输运测量装置	42
3.2.2	温度计标定	45
3.2.3	热电势测量	46
3.2.4	电极引线的热电势	47
3.2.5	标准样品测试	49
3.2.6	实际问题与解决方案	49
第4章	通过强磁场电输运对 LCCO 反铁磁量子临界现象的研究	55
4.1	样品制备和表征	55
4.2	费米面重构：霍尔 ‘kink’ 和电阻 ‘upturn’	56
4.3	霍尔数在反铁磁相变点的跳变	57
4.4	反铁磁边界的平均场和全息模型拟合	59
4.5	异常的正磁电阻行为	62
4.6	拓扑序	64
4.7	非常规正磁电阻与超导电性	65
4.8	LCCO 的磁场-温度相图	66
第5章	通过原位电热输运对调控 FeSe 费米面结构的研究	69

5.1	实验测量	69
5.2	样品表征	70
5.3	FeSe 薄膜的霍尔系数和热电势	70
5.4	离子液体调控电输运测量	72
5.5	离子液体调控热电势测量	75
5.6	调控 FeSe 薄膜费米面结构的演化	77
第 6 章	总结与展望	81
	参考文献	87
	致谢	103
	作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	105

图形列表

图 1.1 第一个超导体汞的超导转变.....	1
图 1.2 超导体发展历程.....	2
图 1.3 空穴型铜基超导体相图.....	3
图 1.4 高温超导体的关联性.....	3
图 1.5 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 中的量子临界现象.....	4
图 1.6 量子临界点在磁场下的移动.....	5
图 1.7 高温超导体中的标度率.....	6
图 1.8 铜基超导体的晶体结构.....	7
图 1.9 Mott 绝缘体和电荷转移绝缘体的能带结构.....	8
图 1.10 T'相和 T 相晶体结构的反铁磁排列.....	9
图 1.11 不同掺杂 NCCO 的费米面结构.....	10
图 1.12 电子型铜基超导体中的费米面重构.....	11
图 1.13 LCCO 的温度-掺杂 ($T-x$) 相图.....	12
图 1.14 β -FeSe 晶格结构.....	13
图 1.15 FeSe 中的结构相变.....	13
图 1.16 FeSe 中的向列序.....	14
图 1.17 FeSe 的能带结构.....	16
图 1.18 单晶 FeSe 中的磁涨落.....	17
图 1.19 压强下 FeSe 中的反铁磁序.....	18
图 2.1 电输运测量示意图.....	21
图 2.2 补偿金属电输运行为与单带体系的相似性.....	26
图 2.3 热输运测量示意图.....	26
图 2.4 准粒子的电荷、熵, 以及磁通之间的耦合.....	31
图 2.5 不同掺杂 LCCO 电阻随温度的演化曲线.....	32
图 2.6 不同掺杂 LCCO 的霍尔电阻率和热电势曲线.....	33
图 2.7 不同掺杂 PCCO 的磁电阻和能斯特曲线.....	34
图 2.8 霍尔数跳变与费米面重构.....	35
图 2.9 FeSe 和 LCCO 中的磁电阻行为.....	36
图 2.10 不同温度下块材 FeSe 的霍尔电阻率随磁场的演化.....	37

图 2.11 T_c 和载流子浓度随调控电压的演化	37
图 2.12 过掺杂 NCCO 中的费米面重构	38
图 2.13 LCCO 中的铁磁态	39
图 2.14 不同形态的单晶 FeSe 的霍尔系数	40
图 2.15 FeSe 超导转变温度随 K 离子掺杂演化	40
图 3.1 薄膜样品霍尔桥示意图	41
图 3.2 热输运单端加热的样品实物图	43
图 3.3 热输运测量装置	44
图 3.4 温度计标定曲线	46
图 3.5 金属镍的电势差随温度梯度的变化	47
图 3.6 引线热电势	48
图 3.7 纯铜和磷铜线热电势随温度的演化曲线	49
图 3.8 标准样品镍的热输运测量	49
图 3.9 背景电压漂移对热电势的影响	50
图 3.10 样品温度和背景电压的周期振荡行为	51
图 3.11 温度计与样品连接示意图	52
图 3.12 MgTi_2O_4 的热电势随温度的演化曲线	52
图 3.13 LCCO 热电势在两次测量之间的差异	53
图 4.1 最佳掺杂 LCCO 样品电阻和 XRD 表征	56
图 4.2 霍尔‘kink’和电阻率‘upturn’在磁场下的行为	57
图 4.3 霍尔数和反铁磁相变	58
图 4.4 最佳掺杂 LCCO 热电势随温度的演化曲线	59
图 4.5 反铁磁边界的平均场和全息模型拟合	61
图 4.6 反铁磁区域内的异常磁电阻行为	62
图 4.7 非“常规”正磁阻行为	63
图 4.8 拓扑序的微观结构示意图	65
图 4.9 非常规正磁电阻的特征量与超导电性	66
图 4.10 最佳掺杂 LCCO 的磁场-温度 (B - T) 相图	67
图 5.1 离子液体调控原理图	70
图 5.2 FeSe 样品电阻表征	70
图 5.3 S1 样品 R_H 和 S/T 随温度的演化曲线	71
图 5.4 S2 样品在不同调控电压下的电阻曲线	73

图 5.5 调控初态和终态的电输运特性对比.....	74
图 5.6 Drude 模型下双带拟合结果.....	75
图 5.7 离子液体调控热电势测量示意图.....	76
图 5.8 S3 样品在不同调控条件下的电阻和 S/T 曲线.....	76
图 5.9 $\Delta S/T$ 、 T_c 和 ϵ_F 随调控的演化.....	77
图 5.10 FeSe 费米面结构示意图.....	78
图 6.1 基于 LCCO 组合薄膜的磁电阻研究.....	82
图 6.2 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 的热电势研究.....	83
图 6.3 热电势高通量表征技术.....	85
图 6.4 热电势对研究 LTO 轨道相关态的优势.....	86

Figure list

Figure 1.1 Superconducting transition of first superconductor Hg.....	1
Figure 1.2 Development of superconductors	2
Figure 1.3 Phase diagram of hole-doped cuprates	3
Figure 1.4 Electron correlation of high- T_c superconductors.....	3
Figure 1.5 Quantum criticality in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$	4
Figure 1.6 Shift of quantum critical points in magnetic fields.	5
Figure 1.7 Scaling laws in high- T_c superconductors.....	6
Figure 1.8 Crystal structures of cuprates	7
Figure 1.9 Mott and charge transfer insulator band structures	8
Figure 1.10 Spin structures for T' phase and T phase	9
Figure 1.11 Fermi surface of NCCO.....	10
Figure 1.12 Reconstruction of Fermi surface in electron-doped cuprates.....	11
Figure 1.13 Temperature–doping ($T-x$) phase diagram of LCCO.....	12
Figure 1.14 Crystal structures of β -FeSe	13
Figure 1.15 Structural transition of FeSe.....	13
Figure 1.16 Nematic order in FeSe.	14
Figure 1.17 Fermi surface structure of FeSe.....	16
Figure 1.18 Spin fluctuations in FeSe.....	17
Figure 1.19 Anti-ferromagnetic order in FeSe under pressure	18
Figure 2.1 Schematic diagram of electrical transport	21
Figure 2.2 Comparison between compensation metal and single band conductor in electrical transport properties.....	26
Figure 2.3 Schematic diagram of thermal transport.....	26
Figure 2.4 The link between three transport properties in a Fermi liquid	31
Figure 2.5 Temperature dependent resistivity of different doped LCCO	32
Figure 2.6 Hall resistivity and Seebeck of different doped LCCO.....	33
Figure 2.7 Magnetoresistance and Nernst of different doped PCCO	34
Figure 2.8 Jump of Hall number and Fermi surface reconstruction	35
Figure 2.9 Magnetoresistance of LCCO and FeSe	36

Figure 2.10 Filed dependent Hall resistivity of bulk FeSe at different temperature....	37
Figure 2.11 T_c and carrier density as a function of gate voltage.....	37
Figure 2.12 Reconstruction of Fermi surface in over-doped NCCO.....	38
Figure 2.13 Ferromagnetic order in LCCO.....	39
Figure 2.14 Hall coefficient of different form FeSe	40
Figure 2.15 The T_c of FeSe as a function of K^+ doping.....	40
Figure 3.1 Schematic diagram of Hall bridge on film	41
Figure 3.2 Physical diagram of a sample for thermal transport measurements	43
Figure 3.3 Thermal transport devices	44
Figure 3.4 Thermometer calibration curve	46
Figure 3.5 Electric potential difference vs temperature difference in Ni.....	47
Figure 3.6 Seebeck of electrode wire.....	48
Figure 3.7 Seebeck of pure copper and phosphorus copper.	49
Figure 3.8 Seebeck measurements of standard sample Ni.....	49
Figure 3.9 Influence of background voltage drift on thermoelectric potential	50
Figure 3.10 Periodic oscillation of sample temperature and background voltage.....	51
Figure 3.11 Schematic diagram of connection between thermometer and sample.....	52
Figure 3.12 Temperature dependent Seebeck of MgTi_2O_4	52
Figure 3.13 A deviation between two measurements on the same LCCO sample	53
Figure 4.1 Resistivity and XRD characterization on LCCO samples.....	56
Figure 4.2 Hall kink and resistivity upturn under magnetic field	57
Figure 4.3 Hall number and AF transition	58
Figure 4.4 Temperature dependent S/T of optimal-doped LCCO.....	59
Figure 4.5 AF boundary fittings by mean-field theory and holographic model	61
Figure 4.6 Abnormal magnetoresistance in anti-ferromagnetic region	62
Figure 4.7 Abnormal positive magnetoresistance.....	63
Figure 4.8 Schematic diagram of topological order configuration	65
Figure 4.9 The characteristic quantities of p-MR related to T_c	66
Figure 4.10 Filed-temperature (B - T) phase diagram of optimal-doped LCCO	67
Figure 5.1 Schematic diagram of ionic liquid gating.....	70
Figure 5.2 Resistivity characterization on FeSe samples.....	70
Figure 5.3 Temperature dependent R_H and S/T of sample S1	71

Figure 5.4 Temperature dependent resistivity under different gating voltage.....	73
Figure 5.5 Comparison of electrical transport properties between initial and final state	74
Figure 5.6 Drude model fitting results.....	75
Figure 5.7 Schematic diagram of sample for <i>in situ</i> Seebeck measurement	76
Figure 5.8 Resistance and S/T of gated FeSe.....	76
Figure 5.9 $\Delta S/T$, T_c and ϵ_F as a function of gating step of FeSe.....	77
Figure 5.10 Fermi surface structure of gated FeSe.....	78
Figure 6.1 Study on magnetoresistance of LCCO Combi-film	82
Figure 6.2 Study on Seebeck of FeSe _{1-x} Te _x film	83
Figure 6.3 High-throughput technique of Seebeck	85
Figure 6.4 Advantages of Seebeck in the study of orbital related state in LTO	86

表格列表

表 2.1 不同散射机制下电阻率与温度的函数关系.....	31
表 3.1 两次热电势测量在 180K 的数据对比.....	53
表 5.1 FeSe 薄膜调控前后的运输参量.....	78

Table list

Table 2.1 Resistivity as a function of temperature under different scattering mechanisms.....	31
Table 3.1 Comparison of two Seebeck measurements at 180K.....	53
Table 5.1 Transport parameters of pristine and gated FeSe.....	78

第1章 引言

1.1 超导发展现状

自 1911 年 Onnes 发现第一个超导体以来 (Onnes, 1911), 寻找超导机理一直是凝聚态领域的前沿课题。早在 60 多年前, Bardeen, Cooper 和 Schrieffer (1957) 三人建立了 BCS 超导理论, 给出了“传统”超导体产生超导电性的微观机制。该理论认为动量相反的电子通过交换声子的方式形成库珀对。这种库珀对集体凝聚的状态便是超导态。结合金兹堡-朗道方程 (张裕恒, 2009), 该理论可以近乎完美地解释‘传统’超导体的所有宏观超导现象, 例如 Abrikosov 磁通 (Abrikosov, 1957); 隧道谱 (Giaever, 1960); Josephson 效应等 (Josephson, 1982)。

根据 BCS 理论, 超导凝聚能为

$$\Delta \approx 2\hbar\omega_D \exp\left[-\frac{1}{g(0)V}\right]. \quad \dots (1.1)$$

其中, ω_D 为超导体德拜频率, $g(0)$ 为零温电子态密度, V 是电子与晶格之间的势能。超导转变温度

$$T_c \approx \Delta/1.76k_B. \quad \dots (1.2)$$

McMillan (1968) 基于此给出超导转变温度的上限为 39K。人们在之后发现的合金类超导体的 T_c 都没有超过 23K (Gavaler, 1973; Buzea and Robbie, 2005)。也再一次证实了 BCS 理论的正确性。

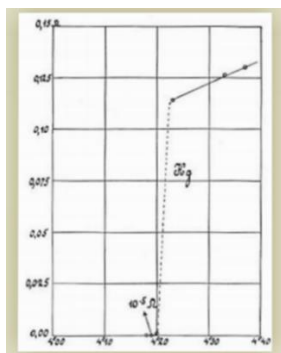


图 1.1 第一个超导体汞的超导转变。

Figure 1.1 Superconducting transition of first superconductor Hg.

在 20 世纪 80 年代, Bednorz 和 Müller (1986) 发现了一种超导转变温度约为 35K 的铜氧化物超导体 La-Ba-Cu-O。虽然, 该超导体的 T_c 没有突破

麦克米兰极限，但材料本身的性质引起了人们极大重视。在此之前，人们认为超导体应该是无磁性的导体。而这种铜氧化物超导体的母体不仅是绝缘体，而且具有很强的反铁磁性。“这种‘非常规’超导体的出现是否意味着存在另外一种超导机制？”以及“这种超导机制是否可以打破麦克米兰极限？”便成为超导界最为关注的问题。果不其然，仅在半年后，赵忠贤等（1987）人和 Wu 等（1987）人通过用元素替代的方法发现超导转变温度高达 92K 的超导体 Y-Ba-Cu-O 。从此之后，各种铜氧化物高温超导体（铜基超导体）不断被发现，其超导转变温度也不断提高。目前，在常压下超导转变温度的最高记录是 Hg-Ba-Ca-Cu-O 的 135K（Schilling 等, 1993）。

在 2008 年，Hosono 研究组发现第一个含有 Fe 元素的超导体 $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ （Kamihara 等, 2008）。任治安等（2008）人用 Sm 取代 La 得到超导转变温度为 55K 的铁基超导体 $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ 。这一突破使铁基超导体成为继铜基超导体后的第二类高温超导体。

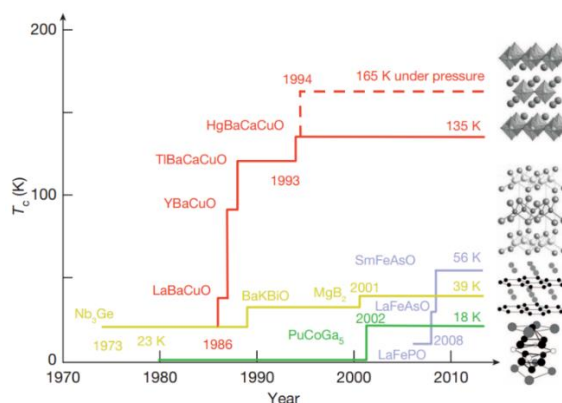


图 1.2 超导体发展历程（Keimer 等, 2015）。

Figure 1.2 Development of superconductors (Keimer et al., 2015).

1.2 复杂的高温超导体

高温超导体的发现又一次掀起了超导研究的浪潮。不过，相较于“传统”超导体而言，高温超导体的物理性质十分复杂。以空穴型铜基超导体为例，整个高温超导体的相图可以分为多个特征区域（Keimer 等, 2015）：如图 1.3 展示，相图中不仅存在与超导态竞争的反铁磁序和电荷序，而且在有限温度下还存在着赝能隙和奇异金属两个特征区域。这两个区域有着新奇的物理现象。在赝能隙区域通过角分辨光电子能谱 (ARPES) 可以观测到类似超导能隙的赝能隙 (Timusk and Statt,

1999; Damascelli 等, 2003); 而在奇异金属区域存在着线性电阻和线性磁电阻行为(Giraldo-Gallo 等, 2018; Legros 等, 2018)。目前这些现象还没有得到统一认识, 这为寻找高温超导体机理带来不小的困难。

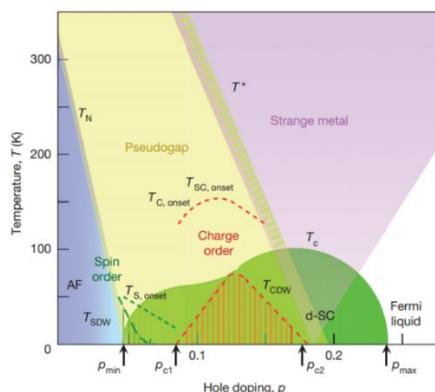


图 1.3 空穴型铜基超导体相图 (Keimer 等, 2015)。

Figure 1.3 Phase diagram of hole-doped cuprates (Keimer et al., 2015).

高温超导体物性复杂的根源是其有着极强的电子关联。图 1.4 总结了部分高温超导体和“传统”超导体的电子关联强度 (Qazilbash 等, 2009)。 K_{exp} 是通过红外光谱测量得到的电子实际动能。 K_{band} 是通过能带计算的理论值。二者的偏差越大代表电子关联性越强。对于金属 Ag 和 Cu, 其电子的实际动能和理论计算值几乎相等, 电子关联性可以忽略不记。 MgB_2 有着“传统”超导体最高的 T_c (目前), 其动能比值大于 0.8, 较为接近典型金属。但是无论是铜基超导体还是铁基超导体, 其动能比值均小于 0.5, 所展现出来的电子关联性远远大于“传统”超导体。

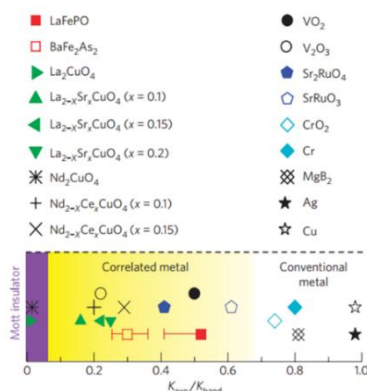


图 1.4 高温超导体的关联性 (Qazilbash 等, 2009)。

Figure 1.4 Electron correlation of high- T_c superconductors (Qazilbash et al., 2009).

电子关联性可以直接影响材料能带结构。当能带带宽相对较窄时，电子关联可以造成电子的局域化，使体系基态性质发生根本改变。例如，电子型铜基超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的母体能带为半满带，但在欠掺杂区费米面结构为电子口袋便是由电子关联决定的。这部分内容将在 1.3.2 节中做详细介绍。其次，电子关联与各种有序态有着直接或间接的关联。例如，在铜基超导体中存在反铁磁序，电荷序，电荷密度波 (Grüner, 1988) 等；在铁基超导体中存在自旋密度波 (Grüner, 1994) 和向列序等。这些竞争序不仅极大丰富了材料物性，而且由这些竞争序产生的量子临界点会引发新奇的量子临界现象。图 1.5 展示的是 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 的相图 (Kasahara 等, 2010)。自旋密度波 (SDW) 的量子临界点位于超导区域内部。在该量子临界点的上方存在着扇形的量子涨落区。在该区域内部，电阻不再满足温度的平方关系。

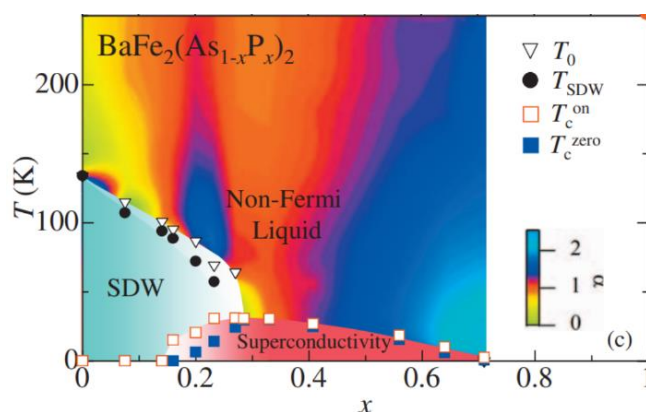


图 1.5 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 中的量子临界现象 (Kasahara 等, 2010)。

Figure 1.5 Quantum criticality in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ (Kasahara et al., 2010).

此外，这些竞争序与超导态的基态能非常接近，在通过参量（如掺杂，磁场，压强等）调节超导的同时很容易改变体系的量子临界行为。Sachdev (2010) 认为铜基超导体这种的反铁磁量子临界点会随着磁场向高掺杂移动 (图 1.6 (a))。Butch 等 (2012) 人在电子型铜基超导体中观察到量子临界点位置随着调控参量发生改变的现象。超导相到费米液体的量子临界点在磁场下向低掺杂移动 (图 1.6 (b))。因此高温超导体的物理性质很难通过单一变量得到完整认识。

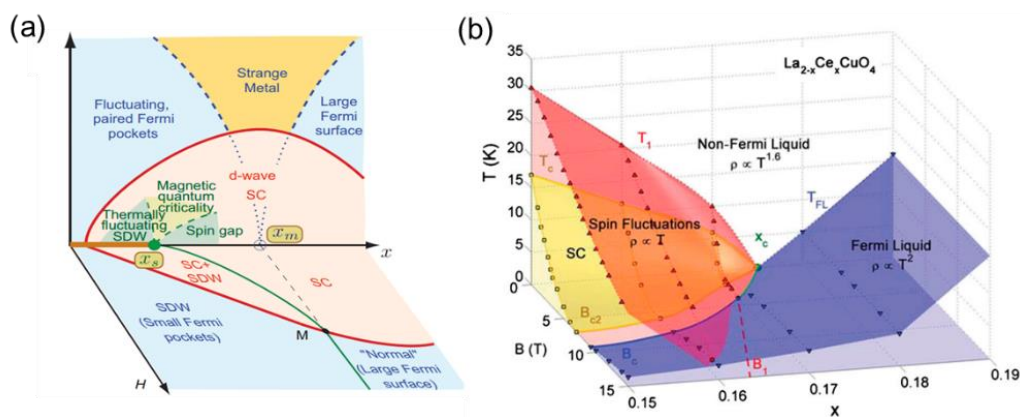


图 1.6 量子临界点在磁场下的移动 (Sachdev, 2010; Butch 等, 2012)。

Figure 1.6 Shift of quantum critical points in magnetic fields (Sachdev, 2010; Butch et al., 2012).

BCS 理论在“传统”超导体的成功并非是一蹴而就的。早在理论建立之前，人们通过同位素替换的方式找到了超导温度和原子质量的标度率 (Maxwell, 1950)。该标度率暗示了声子与电子配对之间的联系，为 BCS 理论建立打下了基础。在高温超导体中，人们同样发现了很多标度率行为：Uemura 等 (1989) 人在 1991 年发现超导转变温度与超流密度 n_s 存在 $T_c \propto \frac{n_s}{m^*}$ 的关系 (图 1.7 (a))。不过这个标度率似乎只适用于铜基超导体的欠掺杂部分。Homes 等 (2004) 人给出更为普适的规律，其在总结铜基和铁基超导体的规律后发现超流密度与直流电导和超导转变温度之积成线性关系， $\frac{n_s}{m^*} \propto T_c \sigma_{dc}$ (图 1.7 (b))。2016 年，Božović 等 (2016) 人发现超流密度与超导转变温度存在两种标度行为：对于高 T_c 样品存在 $T_c \sim \rho_{s0}$ ；而对于低 T_c 样品， $T_c = \gamma \sqrt{\rho_{s0}}$ (图 1.7 (c))。2021 年，袁洁等 (2021) 人在电子型铜基超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中利用组合薄膜技术发现新的标度率，即超导转变温度与线性电阻斜率的 1/2 次方成正比。高温超导体中的这些标度率不仅形式各异，而且每个标度率只能适用于几个体系，无法对所有高温超导体进行统一描述。这也是目前高温超导体面临的问题之一。但是，如果所有高温超导体有着相同的超导机理，这些标度率必然存在着内在联系，那么这些联系应该便是理解高温超导机理的关键所在！

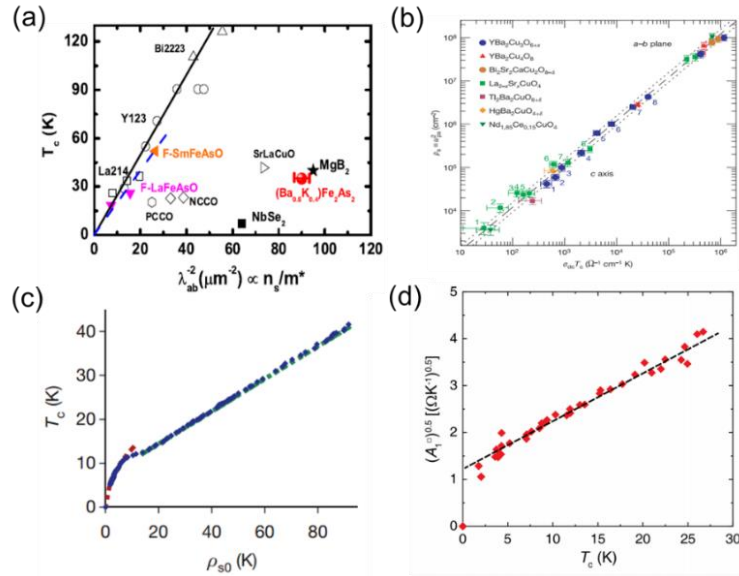


图 1.7 高温超导体中的标度率。(a) Uemura 标度率 (Uemura 等, 1989)。(b) Homes 标度率 (Homes 等, 2004)。(c) Božović 标度率 (Božović 等, 2016)。(d) 线性电阻斜率与超导转变温度的标度率 (Yuan 等, 2021)。

Figure 1.7 Scaling laws in high- T_c superconductors. (a) Uemura's law (Uemura et al., 1989). (b) Homes' law (Homes et al., 2004). (c) Božović's law (Božović et al., 2016). (d) The scaling law between T_c and slop of linear-temperature resistivity (Yuan et al., 2021).

1.3 电子型铜基超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

铜基超导体的母体是典型的 Mott 绝缘体，通过向母体掺杂实现超导。根据掺杂元素所提供的载流子类型不同，铜基超导体可分为电子型和空穴型铜基超导体。例如，电子型铜基超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (LCCO) 是用+4 价元素 Ce 替换原+3 价稀土元素 La 实现电子掺杂。目前，LCCO 是唯一一个可以通过掺杂实现从 Mott 绝缘体（母体）到费米液体完整演化的电子型铜基超导体。因此，它是研究电子型铜基超导体物性的理想载体。

1.3.1 晶体结构

如图 1.8 所示，电子型铜基超导体的母体是 T 相的钙钛矿结构 (Zhang 等, 2016)。由氧原子和铜原子形成的正八面体交错等距排列，稀土原子位于铜氧八面体间隙。因此，母体的晶体结构可以看作由导电层和载流子库层交替排列组成。导电层是由铜、氧原子组成的 Cu-O 面，决定着超导体的运输性质。载流子库层

由稀土元素和氧原子组成，在通过元素掺杂后向铜氧面提供载流子。由于载流子库层本身并不导电，铜基超导体的铜氧面内和面外有着很强的各向异性。掺杂后，电子型铜基超导体的晶体结构发生改变。原正八面体的顶点氧移动到稀土元素间隙，剩余的氧原子与铜原子组成独立的铜氧面，称之为 T'相。对于 LCCO，图 1.8 中的 RE 代表元素 La 和掺杂元素 Ce。

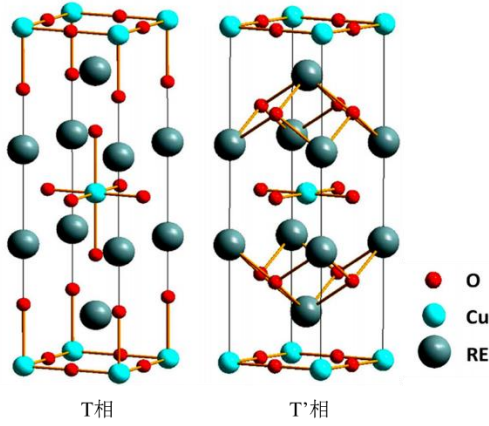


图 1.8 铜基超导体的晶体结构 (Zhang 等, 2016)。

Figure 1.8 Crystal structures of cuprates (Zhang et al., 2016).

1.3.2 能带结构

在母体 La_2CuO_4 (LCO) 中，铜离子为+2 价，拥有 9 个 d 轨道电子。由于 Jahn-Teller 畸变，位于正八面体上下顶点的氧原子向远端拉伸。在此晶体场的作用下，铜离子的最高轨道能级 $d_{x^2-y^2}$ 被一个电子占据。由于体系中存在极强的同位排斥能 U ，单粒子哈密顿量为 (李正中, 2002)

$$H = \sum_{ij} t_{ij} c_j^\dagger c_i + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad \dots (1.3)$$

利用格林函数方法近似求解得到的体系本征能量为

$$E_{\sigma\pm} = \frac{1}{2} \left[E_k + U + t_0 \pm \sqrt{(E_k - U - t_0)^2 + 4U \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle (E_k - t_0)} \right] \quad \dots (1.4)$$

其中， $t_0 = t_{ii}$ ， $E_k = t_0 + t_1 \sum_R e^{-ikR}$ ， $t_1 = t_{ii\pm 1}$ 。当电子关联能远大于能带带宽时，(1.4) 式可近似化简为

$$\begin{cases} E_{\sigma-} \approx t_0 + (E_k - t_0)(1 - \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle) \\ E_{\sigma+} \approx U + t_0 + (E_k - t_0) \langle n_{\bar{\sigma}} \rangle \end{cases} \quad \dots (1.5)$$

在半满填充的情况下，(1.5) 式给出两个能量分别为 t_0 和 $U + t_0$ 的能级。因此，由

$d_{x^2-y^2}$ 轨道形成的能带在电子关联的作用下发生劈裂，分别形成一个空带（上 Hubbard 带）和一个满带（下 Hubbard 带）（图 1.9 (a)）。氧的 $p_{x,y}$ 轨道形成的满带位于上下 Hubbard 带之间（图 1.9 (b)），从严格意义上讲母体 LCO 是电荷转移带 Mott 绝缘体。通过谱学测量，电荷转移带和上 Hubbard 带之间的能隙在 1.5-2eV 之间（Basov and Timusk, 2005）。当向母体掺杂电子时，电子填充在上 Hubbard 带中，其能带结构如图 1.9 (c) 所示。

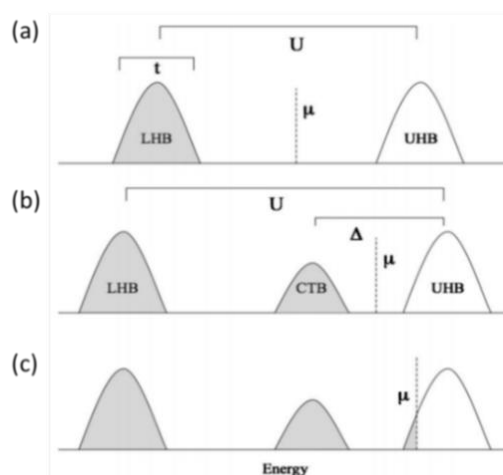


图 1.9 Mott 绝缘体和电荷转移绝缘体的能带结构（Armitage 等，2010）。

Figure 1.9 Mott and charge transfer insulator band structures (Armitage et al, 2010).

1.3.3 磁结构

铜基超导体的母体具有较强的反铁磁性。通过中子散射实验，人们对其磁性结构已有了充分认识。图 1.10 展示的是 T 相（空穴型）和 T' 相（电子型）晶体结构的反铁磁自旋排列（Armitage 等, 2010）。两种晶体结构的自旋磁矩都平行铜氧面，但面内自旋磁矩的方向有着很大差别。对于 T 相结构，铜上电子的自旋磁矩方向指向次近邻的铜原子，而不同铜氧面的反铁磁排列一致，形成共线型反铁磁。而对于 T' 相，其自旋磁矩方向指向邻位氧原子，而不同铜氧面的反铁磁磁矩方向相互垂直，形成非共线型反铁磁结构。这两种结构的差异很可能是由于 T' 相结构中缺少了由顶点氧提供的超交换作用。由于载流子库层的存在，电子型铜基超导体的反铁磁强度在面内、面外同样有着很强的各向异性。通过拉曼测量得到的 LCO（T 相）， Nd_2CuO_4 （NCO）以及 Sm_2CuO_4 （SCO）的面内反铁磁交换能分别为 128, 108, 110meV（Armitage 等, 2010）。而通过中子散射确定的 NCO

的面外反铁磁交换能仅为 $5 \times 10^{-3} \text{meV}$ (Thurston 等, 1990)。

在电子型铜基超导体中, 掺杂电子占据铜的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道, 使被掺杂电子的铜原子不再具有净磁矩, 削弱了体系反铁磁关联。因此随着掺杂, 反铁磁逐渐被抑制。根据 μ 子散射实验 (Saadaoui 等, 2015), LCCO 的长程反铁磁序 (反铁磁关联长度大于平均自由程) 消失在欠掺杂区, 而短程反铁磁和反铁磁涨落延伸至超导内部, 与超导有着很大的交叠区。由于在该区域内存在二重对称性破缺, 以及费米面重构, 因此该短程反铁磁有序是一种静态磁有序。(值得说明的是, 由于单晶 LCCO 只以薄膜形式存在, 因此缺少中子散射实验结果。不过, 不同电子型铜基超导体的物性相近, 一般认为 LCCO 与 NCCO 等其它电子型铜基超导体有着相同的自旋排列。)

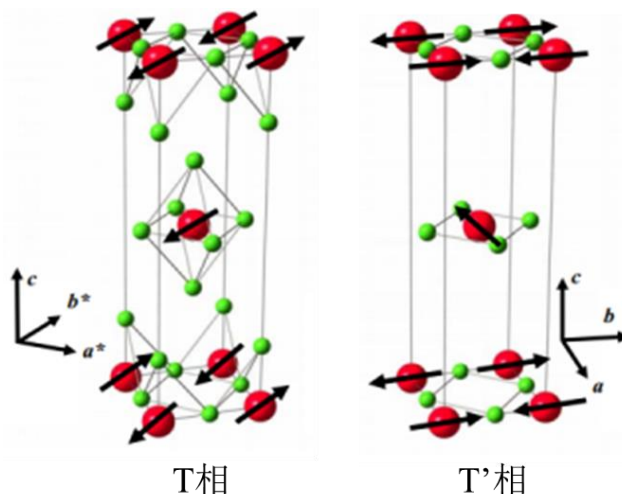


图 1.10 T 相和 T'相晶体结构的反铁磁排列 (Armitage 等, 2010)。

Figure 1.10 Cu spin structures for the noncollinear structure of T' phase and the collinear structure of T phase (Armitage et al, 2010).

1.3.4 能带结构随掺杂的演化

图 1.11 展示的是不同掺杂电子型铜基超导体 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO) 的费米面结构 (Armitage 等, 2002; Matsui 等, 2007)。经过人们的研究, 所有电子型铜基超导体的费米面结构随掺杂都有着相同的演化规律: 随着掺杂的增加, 其费米面结构发生从一个小的电子口袋, 到电子和空穴口袋共存, 再到一个大的空穴口袋的演化。电子型铜基超导体的母体是 Mott 绝缘体, 掺杂电子填充在上 Hubbard 带中, 因此其费米面结构是一个位于 $(0, \pi)$ 的电子口袋 (见图 1.11 (a))。而随着

掺杂增加，电子屏蔽效应增强，体系的同位排斥能逐渐减小，上下 Hubbard 带不再劈裂。考虑晶体结构，根据紧束缚近似下的能带理论，其哈密顿量可以表示为

$$H_{ij} = - \sum_{ij} t_{ij} \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}_{ij}) \quad \dots (1.6)$$

其中， t_{ij} 表示电子跃迁能， \vec{R}_{ij} 是原子之间位移矢量。在二维体系中，能带的色散关系为

$$\epsilon(k_x, k_y) = -2t(c_x + c_y) + 4t'c_x c_y - 4t''(c_x^2 + c_y^2 - 1) \quad \dots (1.7)$$

其中， $c_i = \cos k_i a$ 。 a 为面内晶格常数。 t, t', t'' 分别是最近邻，次近邻，以及第三近邻原子间跃迁能。由此得到的费米面结构是一个以 (π, π) 为中心的费米口袋（见图 1.11 (c)）。

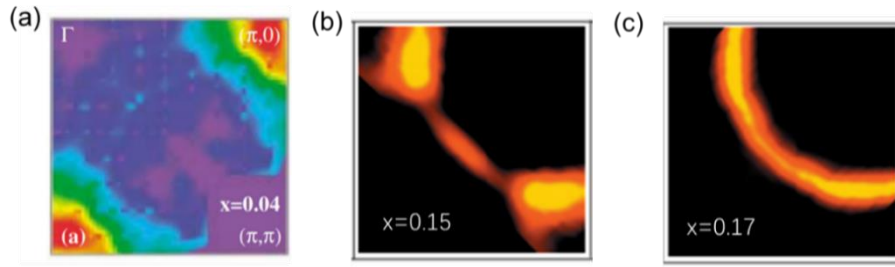


图 1.11 不同掺杂 NCCO 的费米面结构 (Armitage 等, 2002; Matsui 等, 2007)。

Figure 1.11 Fermi surface of NCCO with different doping (Armitage et al., 2002; Matsui et al., 2007).

最佳掺杂样品的费米面结构较为复杂，无法简单通过紧束缚能带理论或者 Hubbard 模型计算得到。Lin 和 Millis (2005) 提出的反铁磁导致费米面重构的模型可以很好地解释最佳掺杂附近的费米面结构。在过掺杂区，费米面为一个大的空穴口袋(图 1.12(a))。当体系随着掺杂降低进入反铁磁序区域后，位于铜 $d_{x^2-y^2}$ 轨道上的电子自旋形成反铁磁排列，导致原晶格的对称周期增加一倍。相应地，布里渊区缩减为原来的一半。考虑反铁磁自旋排列的对称性，新形成的第一布里渊区为图 1.12 中虚线围成的方形，其倒格矢为 $q = (\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a})$ 。原费米面在平移一个新的倒格矢后发生能带交叠，在布里渊区边界打开能隙 Δ (图 1.12 (b))，形成电子和空穴口袋共存的费米面结构。重构后的能带结构可以通过公式描述

$$\epsilon_{k\pm} = \frac{1}{2} \left[\epsilon_k + \epsilon_{k+q} \pm \sqrt{(\epsilon_k - \epsilon_{k+q})^2 + 4\Delta^2} \right] \quad \dots (1.8)$$

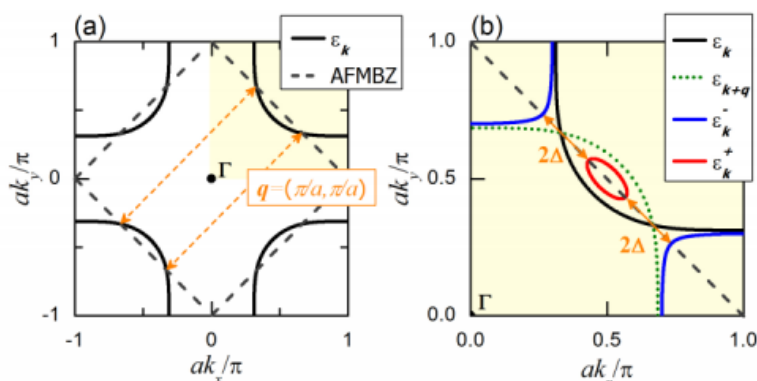


图 1.12 电子型铜基超导体中的费米面重构 (Helm, 2013)。(a) 过掺杂样品的费米面是一个以 $(\pi/a, 0)$ 为圆心的空穴口袋。图中虚线表示的是磁布里渊区。(b) 发生重构后的费米面包括一个电子口袋 (蓝色) 和一个空穴口袋 (红色)。在布里渊区边界打开的能隙为 Δ 。

Figure 1.12 Reconstruction of Fermi surface in electron-doped cuprates (Helm, 2013). (a) Hole-like FS of over-doped sample centered around $(\pi/a, 0)$. The dashed, grey line highlights the antiferromagnetic Brillouin zone. (b) Suggested reconstructed FS in the first quadrant of the Brillouin zone consisting of hole- (red) and electron-like (blue) parts, in the presence of a $(\pi/a, \pi/a)$ -ordering represented by the energy gap Δ .

除此之外，对于最佳掺杂附近的费米面结构还存在另外两种观点。Kusko 等 (2002) 人和 Kyung 等 (2004) 人认为最佳掺杂样品的空穴带来自下 Hubbard 带。他们在考虑同位排斥能 U 的作用后，通过自洽重整化和动力学平均场理论计算出最佳掺杂的能带结构，其结果与 ARPES 观测一致。Xiang 等 (2009) 人则是着重考虑了电荷转移带和上 Hubbard 带之间的有效同位排斥能 U' 对能带结构的影响，认为随着掺杂电子的增多，铜原子与相邻氧原子上的电子之间的同位排斥能增大，最终导致氧的能带上移。在最佳掺杂附近，其能带穿过费米面形成空穴带。

1.3.5 LCCO 相图

图 1.13 是 LCCO 随 Ce 掺杂的相图 (Jin 等, 2011)，清楚地展示了 LCCO 物性随掺杂的演化。LCCO 的母体是具有反铁磁的 Mott 绝缘体。随着掺杂的逐渐

增加，反铁磁性逐渐被抑制。超导出现在掺杂 $x = 0.06$ 处，其 T_c 随着掺杂先增大后减小 (T_c 在 $x = 0.1$ 掺杂达到最大，在 $x_c = 0.175$ 处消失)，形成圆弧形 (dome)。在超导结束后，体系展现出费米液体行为，即电阻与温度的平方呈正比。LCCO 的反铁磁区域与超导区域有着很大的交叠，其反铁磁量子临界点位于掺杂 $x_{\text{FS}} = 0.14$ 处。在超导温度之上，体系电阻率与温度成正比。这种奇异金属行为很可能来自反铁磁自旋涨落。

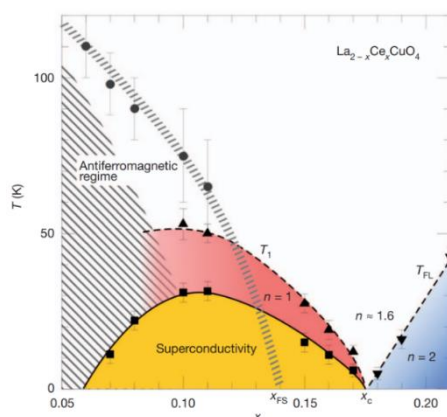


图 1.13 LCCO 的温度-掺杂 ($T-x$) 相图 (Jin 等, 2011)。

Figure 1.13 Temperature-doping ($T-x$) phase diagram of LCCO (Jin et al., 2011).

1.4 铁基超导体 FeSe

FeSe 是结构最为简单的铁基超导体。虽然其单晶块材的超导转变温度只有 8 K (Böhmer 等, 2013)，但通过离子液体调控 (Lei 等, 2016)、表面蒸钾 (Miyata 等, 2015)、加压 (Sun 等, 2016) 等手段可以调控 T_c 至 40 K 以上。在 SrTiO_3 上生长的单层 FeSe 薄膜的超导能隙打开温度可以达到 65 K (He 等, 2013)。因此，FeSe 一直受到人们的广泛关注。

1.4.1 FeSe 晶体结构

FeSe 的二元化合物有很多种，其中 $\beta\text{-FeSe}$ 是具有 8K 超导转变温度的超导体 (Hsu 等, 2008) (该文献中标注的是 α 相，实际是 β 相结构)。如图 1.14 所示， $\beta\text{-FeSe}$ 在常温下具有氧化铅晶体结构，空间群为 $P4/nmm$ 。由于 FeSe 的层状结构，面内和面外有着很强的各向异性。同一层的铁、硒原子分别处于不同平面，交替排列。与铁原子配位的 4 个硒原子构成四面体结构，铁原子位于该四面体的中心。沿 c 轴方向看，铁原子与硒原子形成正方形网格，不同铁硒层有着相同的

原子排布。

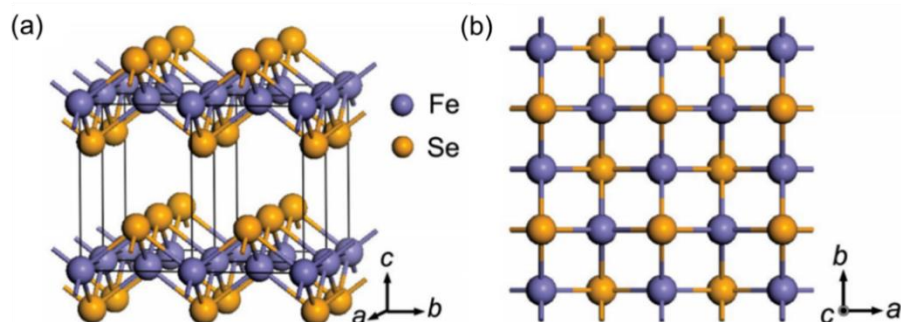


图 1.14 β -FeSe 晶格结构 (Hsu 等, 2008)。

Figure 1.14 Crystal structures of β -FeSe (Hsu et al., 2008).

1.4.2 FeSe 的结构相变和向列序

FeSe 随着温度的降低会发生从四方相到正交相的结构相变 (Margadonna 等, 2008) (1.15 (a))。在相变处, 其电阻曲线出现明显的拐点 (Kasahara 等, 2014) (图 1.15 (b)), 定压比热发生跳变 (Böhmer 等, 2015) (图 1.15 (c))。从晶格常数和热力学参量随温度的变化可以看出, 该结构相变属于二级连续相变。

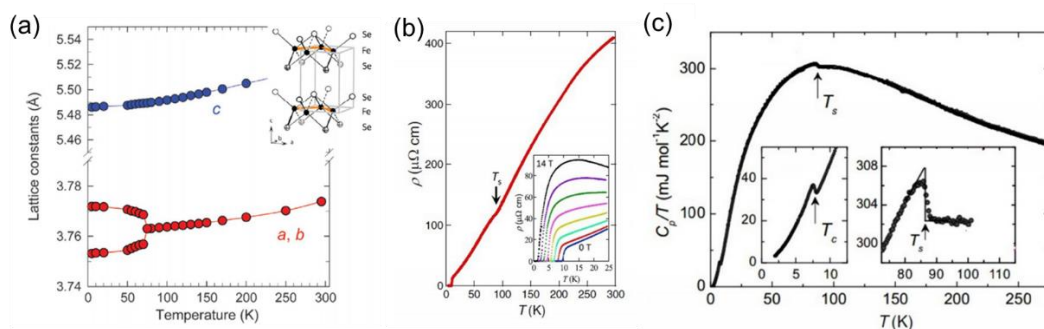


图 1.15 FeSe 中的结构相变。(a) 多晶 FeSe 的晶格常数 a , b , c 随温度的变化 (Margadonna 等, 2008)。(b) 单晶 FeSe 电阻率随温度的变化曲线 (Kasahara 等, 2014)。(c) 定压比热在结构相变处的跳变 (Böhmer 等, 2015)。

Figure 1.15 Structural transition of FeSe. (a) Temperature-dependent lattice parameters a , b and c of FeSe showing the tetragonal-to-orthorhombic transition in polycrystalline FeSe (Margadonna et al., 2008). (b) Resistivity of high-quality FeSe single crystal (Kasahara et al., 2014). (c) Heat capacity divided by temperature of FeSe single crystal (Böhmer et al., 2015).

向列序是一种电子有序态, 其在保留平移对称性的前提下破坏了晶体的旋转四重对称性。目前在大部分铁基超导体中都探测到向列序的存在。在 FeSe 单轴

拉应力的电阻测量中，不同轴向的电阻率存在明显差异 (Tanatar 等, 2016) (图 1.16 (a)), 表明其电子态的各向异性。而在 FeSe 核磁共振的实验中观测到 Se 的卫星峰的劈裂(图 1.16(b))为 FeSe 中存在向列序提供有利证据(Baek 等, 2015)。

目前，铁基超导体中的向列序起源存在三种观点 (Fernandes 等, 2014)。由于结构相变和向列序的特征温度十分接近，第一种观点认为向列序起源于由结构相变引起的对称性破缺。不过，最近有工作报道能带劈裂发生在结构相变之前 (Watson 等, 2017; Shen 等, 2017)。而另外两种观点认为向列序分别与轨道/电荷序和自旋序有关。在核磁共振测量中，Baek 等 (2015) 人没有观测到自旋涨落共振现象，因此作者更倾向于轨道序的观点。而 Wang 等 (2015 and 2016b) 人在随后的中子散射实验中发现自旋涨落和结构相变存在联系，为自旋驱动向列序提供支持。目前向列序的起源还处于争论之中。

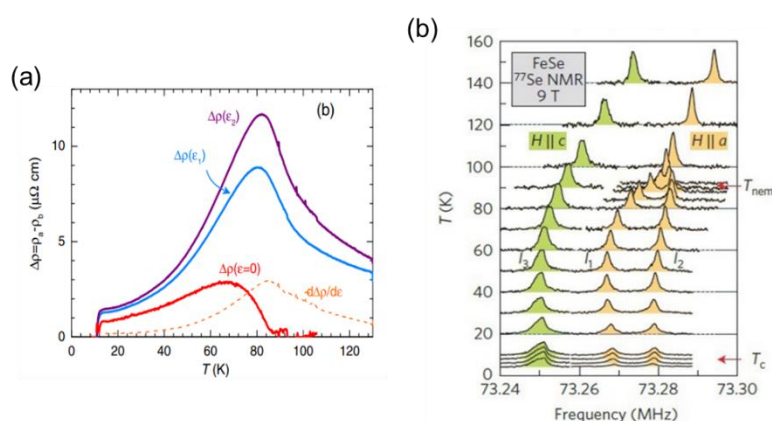


图 1.16 FeSe 中的向列序。(a) 单轴拉应力下的各向异性电阻率 ($\Delta\rho = \rho_a - \rho_b$) 随温度的变化曲线 (Tanatar 等, 2016)。 $\Delta\rho(\varepsilon = 0)$ 表示晶体本征的各向异性电阻率。(b) 核磁共振 Se 的卫星峰在 91K 以下发生劈裂 (Baek 等, 2015)。

Figure 1.16 Nematic order in FeSe . (a) Resistivity anisotropy $\Delta\rho = \rho_a - \rho_b$ for the two values of strain, ε_1 and ε_2 . $\Delta\rho(\varepsilon = 0)$ is the intrinsic (strain-free) in-plane anisotropy of the resistivity (Tanatar et al., 2016). (b) Nuclear magnetic resonance spectra of an FeSe single crystal. The ^{77}Se line splits into two lines (l_1 and l_2) at $T = 91$ K (Baek et al., 2015).

1.4.3 FeSe 的能带结构

FeSe 中 Fe 离子的化合价为+2，最外层有 6 个 d 轨道电子。在晶体场作用下， d 轨道劈裂为 t_{2g} 和 e_g 两组能级。 e_g 能级能量较低为满带， t_{2g} 能级上占据两

个电子。虽然，FeSe 的能带结构同样起源于 d 轨道，但考虑到晶格畸变以及能带交叠，其能带结构十分复杂。

图 1.17 展示的是密度泛函理论计算的 FeSe 二维费米面结构 (Watson 等, 2015a)。FeSe 在布里渊区 M 点有两个电子口袋，在布里渊区 Γ 点有三个空穴口袋。下面对图 1.17 中展现的费米面嵌套行为做简单说明 (Sprau 等, 2017)。在考虑一个 Fe 原子和一个 Se 原子形成的原胞时 (图 1.17 (b) 中虚线)，包括 M 在内的四个布里渊区对称点的费米面为一个椭圆型的电子口袋。四个电子口袋两两正交。由于 Se 原子上下起伏，相对 Fe 的位置不同，实际 FeSe 的原胞中包含两个 Fe 原子和两个 Se 原子，所形成的原胞如图 1.13 (b) 中实线所示。因此，实际的布里渊区变为原来一半 (类似电子型铜基超导体中考虑反铁磁有序后的布里渊区形状，见图 1.12 (a))。因此，相互正交的两个椭圆形费米口袋在平移一个倒格矢后发生费米面嵌套，形成如图 1.17 (a) 中所展示的费米面结构。

在实际测量中 ARPES 给出的能带结构略有不同。位于 Γ 点的三个空穴带中只有 α 和 β 带穿过费米能级 (图 1.17 (c))。其中， α 带形成在 k_z 方向有轻微色散关系的柱状费米面； β 带仅在布里渊区 Z 点穿过费米能级形成一个三维空穴口袋 (Watson 等, 2015a)。而由 d_{xy} 轨道形成的 γ 带位于费米能级之下大约 50 meV 处。而且 γ 带比理论预期更为扁平，重整化后的电子有效质量大约为 $9m_e$ (Böhmer and Kreisel, 2018)。由于自旋轨道耦合效应， α 带和 β 带的带底能量相差 20 meV (Borisenko 等, 2015)。当低温下，能带发生劈裂 (Watson 等, 2017) (图 1.17(d))。 β 带沉入费米能级以下；而 α 带形成的费米面变为椭圆型。

对于 M 点的电子带，ARPES 观测到的能带比理论计算小很多 (Watson 等, 2016)。由 d_{xy} 轨道形成的能带有效质量大约为 $4m_e$ (Watson 等, 2015a)。在低温下， $d_{xz/yz}$ 与 d_{xy} 轨道能级同样发生劈裂，能量间隔大约为 50 meV (Watson 等, 2016)。这种巨大的能量劈裂很可能与向列序有关。在 2016 年的一篇 ARPES 工作报道观测到 d_{xz} 与 d_{yz} 的劈裂，其能量间隔大约为 10 meV (Fedorov 等, 2016)。不过，在大部分实验中并未观测到这一现象。

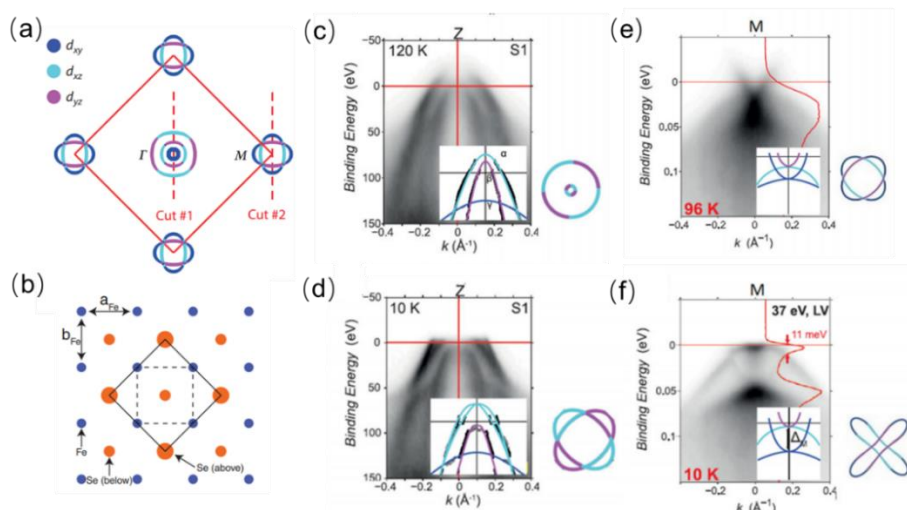


图 1.17 FeSe 的能带结构 (Watson 等, 2015a; 2016)。 (a) 密度泛函理论计算的费米面结构图。 (b) FeSe 的原子排列。虚线表示包含一个 Fe 原子的原胞, 实线是晶体实际原胞 (Sprau 等, 2017)。 (c-f) 不同温度下, FeSe 在布里渊区 Z 点和 M 点的 ARPES 切面图。

Figure 1.17 Fermi surface structure of FeSe (Watson 等, 2015a; 2016). (a) Fermi surfaces according to DFT calculations predict hole cylinders around the zone center and electron cylinders in the zone corners with orbital contents as indicated. (b) FeSe crystal structure. Dashed lines represent the 1-Fe unit cell, and solid lines show the actual unit cell (Sprau et al., 2017). (c-f) Fermi surface map and cuts across the Z and M points at different temperature.

1.4.4 FeSe 的磁性

单晶 FeSe 中并不存在静态磁有序。但在近些年的非弹性中子散射实验中, 人们发现 FeSe 中存在“stripe”和“Neel”两种类型的磁涨落 (Rahn 等, 2015; Wang 等, 2016b; Wang 等, 2016c; Ma 等, 2017), 总的自旋涨落磁矩大约为 $\sim 5.1\mu_B/\text{Fe}$ (Wang 等, 2016c)。这两种不同类型的磁涨落随温度存在竞争关系 (图 1.18 (a))。在低温下, “stripe”类型的磁涨落占主导, 并且可以一直延伸到超导内部。Wang 等 (2016b) 人发现“stripe”类型的磁涨落在 T_c 存在增强行为 (图 1.18 (b)), 这为自旋涨落配对理论提供支持。

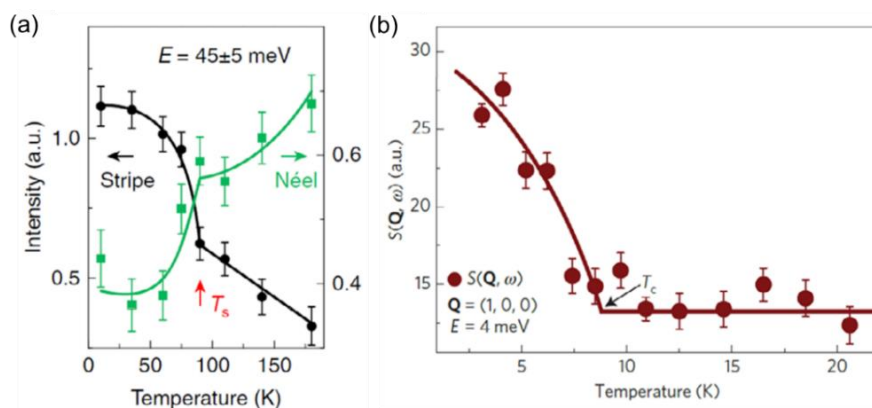


图 1.18 单晶 FeSe 中的磁涨落 (Wang 等, 2016b)。(a) “stripe” 和 “Néel” 两种不同类型磁涨落的竞争。(b) “stripe” 类型磁涨落在超导温度内增强。

Figure 1.18 Spin fluctuations in single crystal FeSe (Wang et al., 2016b). (a) Competition between the stripe-type and Néel-type wave vectors of spin fluctuations. (b) Temperature dependence of the low-energy dynamic spin correlation around the stripe-type wave vector enhanced by the resonance below T_c .

FeSe 在压力下会出现磁有序。图 1.19 (a) 展示的是磁有序和超导态随压力的演化相图 (Sun 等, 2016)。磁有序的特征温度 T_m 展现出类似超导 dome 的行为, 并在 4 GPa 达到最大值 45 K。在磁有序存在的压强范围内, T_c 明显下降, 表明磁有序和超导存在竞争关系。Wang 等 (2016a) 人通过对单晶 FeSe 的核磁共振发现压力下的磁有序结构与 122 体系的“stripe”类型反铁磁序一致(图 1.19(b)) (Vaknin, 2016)。这一结论在随后的 μ 子散射实验也得到证实 (Khasanov 等, 2017)。通过 μ 子散射得到的铁原子磁矩为 $\sim 0.2\mu_B$ (图 1.19 (c)) (Bendele 等, 2012), 与 Mössbauer 光谱测量给出的结果一致 (Kothapalli 等, 2016)。

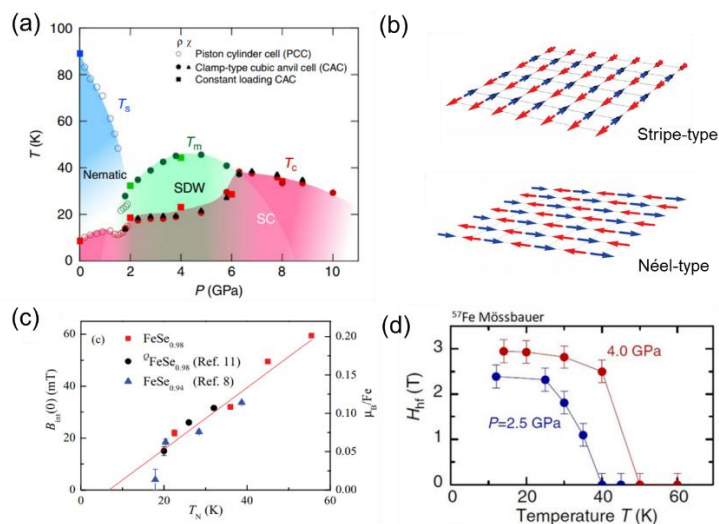


图 1.19 压强下 FeSe 中的反铁磁序。(a) 单晶 FeSe 随压强的相图 (Sun 等, 2016)。(b) “stripe” 和 “Néel” 类型反铁磁自旋排列 (Lee, 2018)。(c) 铁原子磁矩与反铁磁特征温度的关系 (Bendele 等, 2012)。(d) 单晶 FeSe 在不同压力下的 Mössbauer 光谱测量 (Kothapalli 等, 2016)。

Figure 1.19 Anti-ferromagnetic order in FeSe under pressure. (a) Pressure-temperature phase diagrams of FeSe (Sun et al., 2016). (b) Stripe-ordered and Néel-ordered antiferromagnetic patterns (Lee, 2018). (c) The relationship between the magnetic moment of Fe and the characteristic temperature of anti-ferromagnetism (Bendele et al., 2012). (d) Temperature dependence of the magnetic hyperfine field at the iron-site at 2.5GPa and 4.0GPa (Kothapalli et al., 2016).

1.5 本文结构介绍

本文的主要工作是研究高温超导体的电子态及其费米面结构随调控参量的演化规律。本文分别选取两种典型高温超导体作为研究载体：电子型铜基超导体 LCCO 和铁基超导体 FeSe ，并在强磁场和离子液体调控下开展电热输运研究工作。本文的主要内容分为以下五个部分：第二章是电热输运相关理论介绍。第三章为实验测量部分，详细介绍了整个实验平台的搭建以及本文涉及到的实验测量。第四章主要介绍了 LCCO 在强磁场下的量子临界现象的相关工作。第五章主要介绍了对调控 FeSe 费米面结构的相关研究。第六章是总结与展望。

第2章 电热输运理论基础

在外电场、磁场或者温度场的作用下，材料的化学势和分布函数发生改变，导致载流子在材料内部发生输运行为。这个过程在宏观上展现出电阻、磁电阻、霍尔效应、温差电现象等。通过研究材料的输运特性可获得材料的能带结构等重要信息。本章从玻尔兹曼方程出发，主要讨论载流子在电场、磁场以及温度场作用下的输运行为。最后，根据实际案例介绍电热输运在高温超导体研究中的应用。本章涉及到的推导过程来自文献（Wilson, 1953; Ashcroft and Mermin, 1976; Behnia 等, 2004; Behnia, 2015; Behnia and Aubin, 2016）。

2.1 玻尔兹曼方程

电子的分布函数为

$$f_0 = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T} + 1} \quad \dots (2.1)$$

其中， ε 为电子能量， μ 为电子化学势。在外场作用下，电子体系处于非平衡态，其分布函数 $f(r, k, t)$ 是位置 r 、波矢 k ，以及时间 t 的函数。引起分布函数改变的原因主要有两个：一是外场引起的漂移项 $(\frac{\partial f}{\partial t})_a$ ；二是由散射引起的碰撞项 $(\frac{\partial f}{\partial t})_c$ 。整个物理过程可以分为四步描述：

- a) 当只考虑外场作用时， t 时刻 (r, k) 处的电子必定来自 $t - dt$ 时刻 $(r - vdt, k - \frac{dk}{dt} dt)$ 处。所以有

$$f(\vec{r}, \vec{k}, t) = f\left(\vec{r} - \vec{v}dt, \vec{k} - \frac{d\vec{k}}{dt} dt, t - dt\right) \quad \dots (2.2)$$

其中右式可一阶展开为

$$f\left(\vec{r} - \vec{v}dt, \vec{k} - \frac{d\vec{k}}{dt} dt, t - dt\right) = f(\vec{r}, \vec{k}, t) - \left(\vec{v} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{d\vec{k}}{dt} \frac{\partial f}{\partial k} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_a\right) dt \quad \dots (2.3)$$

由此得到的漂移项表达式为

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_a = -\left(\vec{v} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{\hbar} \vec{F} \frac{\partial f}{\partial k}\right) \quad \dots (2.4)$$

- b) 当只考虑碰撞时，分布函数 f 经过弛豫时间 τ 恢复到初始态 f_0 。在弛豫时

间近似下，碰撞项的表达式为

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad \dots (2.5)$$

c) 系统在外场和碰撞共同作用下达到动态平衡

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_d + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = 0 \quad \dots (2.6)$$

得到碰撞项表达式

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c = \left(\vec{v} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{\hbar} \vec{F} \frac{\partial f}{\partial k}\right) \quad \dots (2.7)$$

d) 把 (2.7) 式代入 (2.5) 式中，最终得到分布函数的表达式

$$f = f_0 - \tau \left(\vec{v} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{\hbar} \vec{F} \frac{\partial f}{\partial k}\right) \quad \dots (2.8)$$

2.2 电输运

图 2.1 展示的是电输运示意图。当在材料 x 方向施加电场 \vec{E} 时，在导体内部形成电流，根据欧姆定律，电流密度 \vec{j} 满足公式

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad \dots (2.9)$$

其中， σ 为电导率，描述材料的导电性能。相反地，可以定义电阻率 ρ 来描述导体对电流的阻碍作用

$$\rho = \frac{\vec{E}}{\vec{j}} \quad \dots (2.10)$$

电阻率是单位长度、单位截面积的电阻，从 (2.10) 式可以得到最一般的电阻表达式

$$R = \frac{V}{I} \quad \dots (2.11)$$

其中， V 为导体两端电势差， I 为导体内部电流。

沿垂直电流方向施加磁场 B ，电子受到洛伦兹力的作用发生偏转。此时在材料横向产生电场 E_y ，称之为霍尔效应。定义霍尔系数为

$$R_H = \frac{\rho_{xy}}{B} = \frac{E_y}{jB} \quad \dots (2.12)$$

ρ_{xy} 为霍尔电阻率。与此同时，材料电阻在磁场下会发生改变。定义由磁场引起的电阻变化为磁电阻，表达式为

$$\Delta\rho = \frac{\rho(B) - \rho(0)}{\rho(0)} \quad \dots (2.13)$$

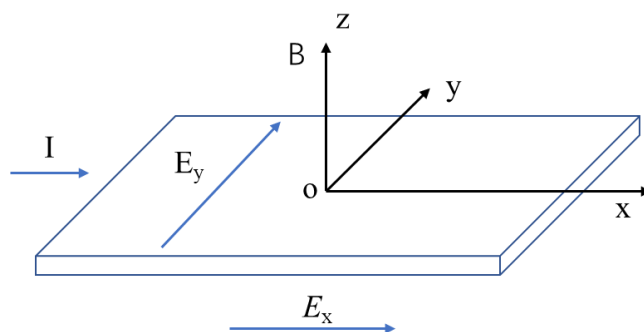


图 2.1 电输运测量示意图。

Figure 2.1 Schematic diagram of electrical transport.

2.2.1 半经典的准粒子运动方程

在经典理论中，电子被看作是服从经典的运动规律的粒子。Drude 认为在金属中，除碰撞外，电子无其它相互作用。电子发生碰撞的平均时间为 τ ，并通过碰撞与周围环境达到热平衡。但在量子理论中，自由电子的状态用波矢为 \vec{k} 的平面波描述。由于不确定性原理，粒子的位置和动量不可能同时确定。为克服这一问题，通常采用准经典近似，用波矢 \vec{k} 附近 Δk 范围内的平面波组成的波包描述电子。电子的位置分布在以波包中心 \vec{r} 附近 Δr 的范围内。 Δk 和 Δr 满足不确定关系。这样电子可以被看作一种准经典粒子，在外场作用下满足运动方程

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F}。 \quad \dots (2.14)$$

其中， \vec{F} 是电子在外场中受到的力。例如，外场为单方向的均匀电场，电子所受到的外力为 $-e\vec{E}$ 。积分（2.14）式得：

$$k(t) - k(0) = -\frac{e}{\hbar}Et \quad \dots (2.15)$$

因此电子获得的额外速度为 $v = -\frac{e\tau}{m}E$ ，所形成的电流密度为

$$\vec{j} = -nev = \sigma\vec{E} \quad \dots (2.16)$$

电导率为

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad \dots (2.17)$$

其中 m 为电子有效质量， n 为载流子浓度。

2.2.2 电导率

考虑一均匀导体，电场 \vec{E} 沿 x 方向。由 (2.8) 式得到的分布函数方程为

$$\frac{f - f_0}{\tau} = \nabla_k f \frac{e}{\hbar} \vec{E} \quad \dots (2.18)$$

把分布函数按电场 \vec{E} 的幂级数展开 $f = f_0 + f_1 + f_2 + \dots$ ，并带入 (2.18) 式得到两边级数相同的方程组

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= \frac{\tau e \vec{E}}{\hbar} \nabla_k f_0 \\ f_2 &= \frac{\tau e \vec{E}}{\hbar} \nabla_k f_1 \\ &\dots \dots \end{aligned} \right\} \quad \dots (2.19)$$

在考虑分布函数一阶近似的情况下，电流密度为

$$j = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \vec{v}(k) (f_0 + f_1) d\vec{k} \quad \dots (2.20)$$

由于无外场作用下，导体的净电流为零，(2.20) 式中含有 f_0 项的积分为零。根据电子速度与能量 $\epsilon(k)$ 的关系 $\vec{v}(k) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \epsilon(k)$ 。电流密度为

$$j = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \frac{\nabla_k \epsilon(k)}{\hbar} \frac{\tau e \vec{E}}{\hbar} \nabla_k f_0 d\vec{k} \quad \dots (2.21)$$

带入变换 $\nabla_k f_0 = \nabla_\epsilon f_0 \frac{\partial \epsilon}{\partial k}$

$$j = -\frac{2e^2}{(2\pi)^3 \hbar^2} \int \tau(k) \nabla_k \epsilon(k) \nabla_k \epsilon(k) \nabla_\epsilon f_0 d\vec{k} \quad \dots (2.22)$$

因此，电导率为

$$\sigma_{\alpha\beta} = -\frac{2e^2}{(2\pi)^3 \hbar^2} \int \tau(k) \frac{\partial \epsilon}{\partial k_\alpha} \frac{\partial \epsilon}{\partial k_\beta} \nabla_\epsilon f_0 d\vec{k} \quad \dots (2.23)$$

其中 α, β 为直角坐标系主轴方向。电导率 σ 是一个二阶张量，与费米面形状相关。

考虑各项同性的球形费米面， $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ，费米波矢满足 $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ ，利用 $-\nabla_\epsilon f_0 \approx \delta(\epsilon - \epsilon_F)$ ，由 (2.23) 计算出的电导率为

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{ne^2 \langle \tau \rangle}{m} \quad \dots (2.24)$$

2.2.3 磁电阻和霍尔系数

在电场和磁场共同作用下的玻尔兹曼方程为

$$\frac{f - f_0}{\tau} = \nabla_k f \frac{e}{\hbar} (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad \dots (2.25)$$

同理，把配分函数按照电场的幂级数展开，得到一级近似下的玻尔兹曼方程

$$f_1 = -e\hbar\tau\vec{E}_0 \frac{\vec{k}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} - e\tau\nabla_k f_1 \cdot \frac{\vec{k}}{m} \times \vec{B} \quad \dots (2.26)$$

电流密度为

$$\vec{j} = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \frac{\nabla_k \epsilon(k)}{\hbar} (-e\hbar\tau\vec{E}_0 \frac{\vec{k}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} - e\tau\nabla_k f_1 \cdot \frac{\vec{k}}{m} \times \vec{B}) d\vec{k} \quad \dots (2.27)$$

令 $\vec{B} = (0, 0, B)$ ，考虑球形费米面。在弱磁场极限下， $(\frac{e\tau}{m})^2 \vec{B} \cdot \vec{B} \ll 1$ ，把 (2.27)

式二项式展开，忽略磁场的三次方项，得到电流密度为

$$\vec{j} = \frac{ne^2\langle\tau\rangle\vec{E}}{m} + \frac{ne^3\langle\tau^2\rangle}{m^2} \vec{E} \times \vec{B} + \frac{ne^4\langle\tau^3\rangle}{m^3} [(\vec{E} \cdot \vec{B})\vec{B} - \vec{E}(\vec{B} \cdot \vec{B})] \quad \dots (2.28)$$

电流密度的分量表达式为

$$\begin{cases} j_x = \frac{ne^2\langle\tau\rangle E_x}{m} + \frac{ne^3\langle\tau^2\rangle}{m^2} E_y B - \frac{ne^4\langle\tau^3\rangle}{m^3} E_x B^2 + \dots \\ j_y = \frac{ne^2\langle\tau\rangle E_y}{m} - \frac{ne^3\langle\tau^2\rangle}{m^2} E_x B - \frac{ne^4\langle\tau^3\rangle}{m^3} E_y B^2 + \dots \end{cases} \quad \dots (2.29)$$

已知导体 y 方向净电流为零，只考虑磁场一次方项

$$E_y = \frac{e\langle\tau^2\rangle}{m\langle\tau\rangle} E_x B \quad \dots (2.30)$$

把 (2.30) 式带入 (2.29) 式中，得

$$j_x = \frac{ne^2\langle\tau\rangle E_x}{m} + \frac{ne^3\langle\tau^2\rangle e\langle\tau^2\rangle}{m^2 m\langle\tau\rangle} E_x B^2 - \frac{ne^4\langle\tau^3\rangle}{m^3} E_x B^2 + \dots \quad \dots (2.31)$$

根据磁电阻的定义

$$\begin{aligned} \Delta R &= \frac{R(B) - R(0)}{R(0)} = \frac{j(0) - j(B)}{j(0)} \\ \Delta\rho &= \left[-\frac{ne^3\langle\tau^2\rangle e\langle\tau^2\rangle}{m^2 m\langle\tau\rangle} E_x B^2 + \frac{ne^4\langle\tau^3\rangle}{m^3} E_x B^2 \right] / \frac{ne^2\langle\tau\rangle}{m} E_x \\ &= \frac{-\langle\tau^2\rangle^2 + \langle\tau^3\rangle\langle\tau\rangle e^2}{\langle\tau\rangle^2} \frac{1}{m} B^2 \quad \dots (2.32) \end{aligned}$$

从 (2.32) 式可以看出，在对导体施加外磁场后，电阻受到的影响与弛豫时间有关，并且磁电阻与磁场的平方成正比。一般情况下，导体的磁电阻为正磁电阻 ($\Delta\rho > 0$)，且随着弛豫时间增加而减小。

根据霍尔系数的定义，把 (2.30) 式带入 (2.12) 式中得

$$R_H = -\frac{e\langle\tau^2\rangle E_x B / m\langle\tau\rangle}{j_x B} = -\frac{e\langle\tau^2\rangle E_x / m\langle\tau\rangle}{\frac{ne^2\langle\tau\rangle}{m} E_x} = -\frac{\langle\tau^2\rangle}{ne\langle\tau\rangle^2} \approx -\frac{1}{ne} \quad \dots (2.33)$$

材料的霍尔系数反比于载流子浓度。

2.2.4 电输运的双带模型表达式

在之前的章节中，通过玻尔兹曼方程推导出单带的电导率、磁电阻以及霍尔系数的表达式。在实际研究中，许多材料往往具有多个能带，两种类型载流子共存。在这种情况下，需要把上述公式推广至双带体系。

假设某种材料的费米面包括一个电子带和一个空穴带。因为在一个电子点位，出现电子和空穴的概率和为 1。所以空穴的分布函数为

$$f_0^+ = 1 - f_0 = 1 - \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/k_B T} + 1} = \frac{1}{1 + e^{-(\epsilon-\mu)/k_B T}} \quad \dots (2.34)$$

按照级数展开法，可以得到 f_1^+ 的表达式，从而计算出各电输运参量的表达式。根据电子和空穴产生的电流可以相加的原则，推导出电导率和霍尔系数的双带公式为

$$\sigma = \frac{(\sigma_e + \sigma_h)^2 + B^2 \sigma_e^2 \sigma_h^2 (R_{H,e} + R_{H,h})^2}{(\sigma_e + \sigma_h) + B^2 \sigma_e \sigma_h (\sigma_e R_{H,e}^2 + \sigma_h R_{H,h}^2)} \quad \dots (2.35)$$

$$R_H = \frac{\sigma_e^2 R_{H,e} + \sigma_h^2 R_{H,h} + B^2 \sigma_e^2 \sigma_h^2 R_{H,e} R_{H,h} (R_{H,e} + R_{H,h})}{(\sigma_e + \sigma_h)^2 + B^2 \sigma_e^2 \sigma_h^2 (R_{H,e} + R_{H,h})^2} \quad \dots (2.36)$$

这里介绍一种更为简单直观的方法推导双带模型下的输运公式。电子在电场和磁场同时作用下的运动方程：

$$m \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \vec{v} = -e (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad \dots (2.37)$$

得到欧姆定律表达式

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} \quad \dots (2.38)$$

其中， $\sigma_{xx} = \sigma_{xy} = \frac{\sigma_0}{1+(\omega_c \tau)^2} (\omega_c \tau)$ ， $\sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \frac{-\sigma_0 \omega_c \tau}{1+(\omega_c \tau)^2}$ ， $\omega_c = \frac{eB}{m}$ ， $\sigma_0 = \frac{ne^2 \tau}{m}$ 。

由于电导率的可加性，双带的欧姆定律为

$$[j] = ([\sigma_e] + [\sigma_h])[E]$$

最后，可以求解电导率的逆矩阵 $[\rho] = [\sigma]^{-1}$ 即可得到电阻率和霍尔电阻率。

2.2.5 补偿金属的电输运特征

通过公式推导分别得到单双带模型下的电输运表达式。在单带下，霍尔系数不随磁场改变，磁电阻与磁场的平方呈正比。而对于双带体系，电阻和霍尔系数展现出很强的磁场依赖关系。但是，对于有些多带材料，其磁电阻和霍尔系数展现出类似单带的行为，其中最具代表性的要数电子和空穴载流子浓度相同的补偿金属。在考虑 $n_e = n_h$ 后，(2.35) 式和 (2.36) 式简化为

$$\sigma = \frac{(\sigma_e + \sigma_h)^2}{(\sigma_e + \sigma_h) + B^2 \sigma_e \sigma_h (\sigma_e R_{H,e}^2 + \sigma_h R_{H,h}^2)} \quad \dots (2.39)$$

$$R_H = \frac{\sigma_e^2 R_{H,e} + \sigma_h^2 R_{H,h}}{(\sigma_e + \sigma_h)^2} \quad \dots (2.40)$$

根据磁电阻的定义

$$\Delta\rho = \sigma_n \sigma_h R_H^2 B^2 \quad \dots (2.41)$$

因此，对于补偿金属而言，其霍尔系数不再随磁场变化，磁电阻同样与 B^2 成正比。不过由于 (2.40) 式中包含弛豫时间，补偿金属和单带体系可以通过测量不同温度的霍尔系数来区分。图 2.2 展示的是两种超导材料 LiTi_2O_4 和 $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$ 的电输运测量结果 (Dong 等, 2015; Jin 等, 2015)。 LiTi_2O_4 的正常态霍尔电阻率正比于磁场，而且在不同温度下，所有霍尔电阻率曲线重合，体现出典型的单带特征。而对于 $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$ ，其霍尔电阻率同样展现出线性行为，磁电阻与磁场的平方呈正比。不过，其霍尔电阻率的斜率在不同温度下发生变化。因此 $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$ 的霍尔行为需要从多带超导体理解，其电子和空穴的载流子浓度近似相等。

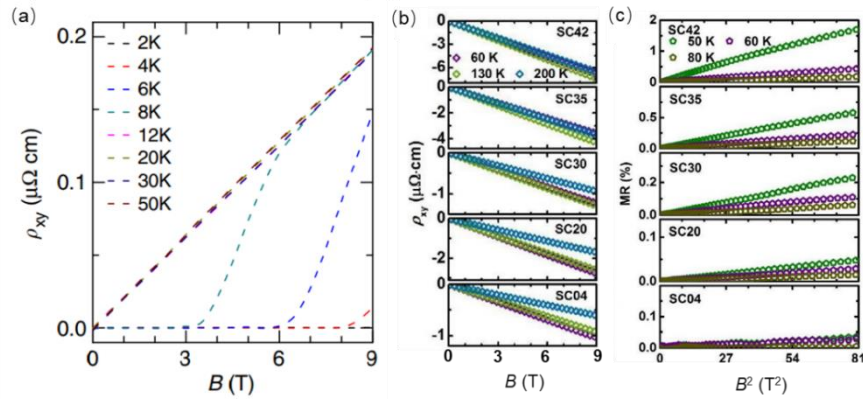


图 2.2 补偿金属电输运行为与单带体系的对比。(a) 不同温度下, LiTi_2O_4 的霍尔电阻率随磁场的变化曲线 (Jin 等, 2015)。(b, c) 不同超导转变温度 $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$ 样品的霍尔电阻率和磁电阻随磁场的变化曲线 (Dong 等, 2015)。

Figure 2.2 Comparison between compensation metal and single band conductor in electrical transport properties. (a) Field dependence of Hall resistivity of LiTi_2O_4 (Jin et al., 2015). (b, c) Field dependent Hall resistivity and magnetoresistance of $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$ with different T_c (Dong et al., 2015).

2.3 热输运

热输运 (热电输运) 是一种通过温度场驱动材料载流子运动来研究材料物性的测量手段, 主要包括热电势 (Seebeck) 和能斯特 (Nernst) 两部分。如图 2.3 所示, 在材料一端加热, 沿 x 方向建立温差 ΔT 。由于温差电现象, 材料两端会形成电压差 V_x 。定义热电势为

$$S = -\frac{V_x}{\Delta T} = \frac{E_x}{\nabla_x T} \quad \dots (2.42)$$

与霍尔效应类似, 当垂直样品表面施加外磁场 B , 在样品横向会产生电场 E_y 。定义 Nernst 为

$$N = \frac{E_y}{\nabla_x T} \quad \dots (2.43)$$

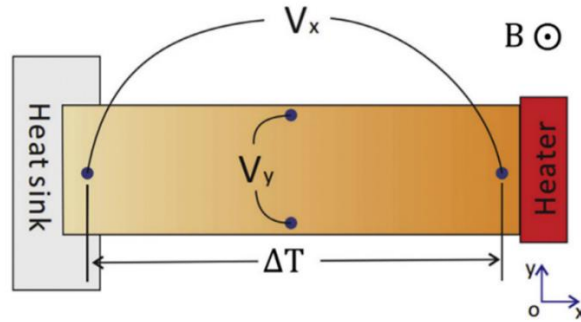


图 2.3 热输运测量示意图。

Figure 2.3 Schematic diagram of thermal transport.

2.3.1 热电势的微观表达式

在导体中, 由温度场引起的电流密度表达式为

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} - \alpha \nabla T \quad \dots (2.44)$$

其中 α 为 Peltier 电导率。当系统达到平衡时，净电流为零。根据热电势定义

$$S = \frac{\vec{E}}{\nabla T} = \frac{\alpha}{\sigma} \quad \dots (2.45)$$

下面通过玻尔兹曼方程求解在温度场下电导率和 Peltier 电导率的表达式。

由于样品存在温度梯度， $\frac{\partial f}{\partial r} \neq 0$ 。电子的分布函数为

$$f = f_0 - \tau \left(\vec{v} \frac{\partial f}{\partial r} - \frac{e\vec{E}}{\hbar} \frac{\partial f}{\partial k} \right) \quad \dots (2.46)$$

根据偏导递推公式 $\frac{\partial f}{\partial r} \approx \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T$ ， $\frac{\partial f}{\partial k} \approx \hbar v \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}$ （考虑一阶近似），并带入（2.46）式中得

$$f = f_0 - \tau \left(\vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T - e\vec{v}\vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial k} \right) \quad \dots (2.47)$$

则电流密度为

$$j = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int \tau \vec{v} \left(\vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial T} \nabla T - e\vec{v}\vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) d\vec{k} \quad \dots (2.48)$$

通过对比（2.44）和（2.48）式，得到 σ 和 α 的表达式分别为

$$\sigma = -\frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int \tau \vec{v} \cdot \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\vec{k} \quad \dots (2.49)$$

$$\alpha = -\frac{2e}{(2\pi)^3} \int \tau \vec{v} \cdot \vec{v} \frac{\partial f_0}{\partial T} d\vec{k} \quad \dots (2.50)$$

根据平衡态电子分布函数的定义， $\frac{\partial f_0}{\partial T} = -\frac{(\epsilon - \mu)}{T} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon}$ ，因此

$$\alpha = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int \tau \vec{v} \cdot \vec{v} \frac{(\epsilon - \mu)}{T} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} d\vec{k} \quad \dots (2.51)$$

已知体系的态密度为 $N(\epsilon)$ ，式（2.49）和（2.50）变为

$$\sigma = -\frac{2e^2}{(2\pi)^3} \int \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \Lambda(\epsilon) d\epsilon \quad \dots (2.52)$$

$$\alpha = \frac{2e}{(2\pi)^3} \int \frac{(\epsilon - \mu)}{T} \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \Lambda(\epsilon) d\epsilon \quad \dots (2.53)$$

其中 $\Lambda(\epsilon) = N(\epsilon) \tau \vec{v} \cdot \vec{v}$ 。把上两式积分按照 $\frac{k_B T}{\epsilon_F}$ 的幂级数展开，取一阶近似，

$$\sigma = -\frac{2e^2}{(2\pi)^3} [\Lambda(\epsilon_F) + \dots] \quad \dots (2.54)$$

$$\alpha = \frac{2e}{(2\pi)^3} \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \left[\frac{\partial \Lambda(\epsilon)}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon_F} + \dots \right] \quad \dots (2.55)$$

对比（2.54）和（2.55）式，即可得到 σ 和 α 的关系

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon_F} \quad \dots (2.56)$$

把 (2.56) 式带入 (2.45) 式, 得到热电势的微观表达式为

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{\partial \ln \sigma}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon_F} \quad \dots (2.57)$$

2.3.2 自由电子气模型下的热电势

已知导体电导率公式为 $\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$, (2.57) 式可写为

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{1}{e} \left[\frac{\partial \ln n}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon_F} + \frac{\partial \ln \tau}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon_F} - \frac{\partial \ln m}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon_F} \right] \quad \dots (2.58)$$

在自由电子气模型下, 载流子浓度 $n = \frac{2m}{3\hbar^2\pi^2} \epsilon_F^{\frac{3}{2}}$; 有效质量 m 不随能量变化; 弛豫时间 $\tau(\epsilon) = \tau_0 \epsilon^\zeta$ 。式 (2.58) 变化为

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \frac{1}{e} \frac{1}{\epsilon_F} \left(\frac{3}{2} + \zeta \right) \quad \dots (2.59)$$

因此导体的热电势正比于温度, 反比于材料的费米能。此外, 根据 Wilson 的结论, 在高温下, $\zeta = \frac{3}{2}$; 在低温下 $\zeta = -\frac{1}{2}$ 。

2.3.3 热电势的物理意义

根据热力学定律, 具有熵 (S_{en}) 的粒子在温度场的作用下受到的作用力为

$$\vec{F} = -S_{en} \nabla T \quad \dots (2.60)$$

在该力的作用下, 载流子分布不再均匀, 从而形成相同方向的电场 \vec{E} 。这使得向材料一端移动的载流子受到相反的作用力 Eq 。当二力相等时, 系统达到平衡

$$Eq = -S_{en} \nabla T \quad \dots (2.61)$$

热电势为

$$S = \frac{S_{en}}{q} \quad \dots (2.62)$$

因此, 热电势的本质是载流子单位电荷所携带的熵。

根据热力学公式, 电子比热和熵的关系为

$$S_{en} = \int \frac{C_e}{T} dt \quad \dots (2.63)$$

对于自由电子气模型

$$C_e = \frac{\pi^2 k_B^2}{2 \epsilon_F} \quad \dots (2.64)$$

把 (2.63) 和 (2.64) 式带入 (2.62) 式中得

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{2 e \epsilon_F} \quad \dots (2.65)$$

通过比热求得的热电势和 (2.59) 式中取弛豫时间近似 ($\zeta = 0$) 的结果一致。

2.3.4 能斯特的简单介绍

本篇论文并未涉及 Nernst 的实验研究, 但为了保证完整性, 在这一小节中对 Nernst 做简单介绍。

在外磁场作用下, 电导率 σ 和 Peltier 电导率 α 变为二阶张量。(2.44) 式的分量表达式为

$$\begin{cases} j_x = \sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy} E_y - \alpha_{xx} \partial_x T - \alpha_{xy} \partial_y T = 0 \\ j_y = \sigma_{yx} E_x + \sigma_{yy} E_y - \alpha_{yx} \partial_x T - \alpha_{yy} \partial_y T = 0 \end{cases} \quad \dots (2.66)$$

考虑 Onsager 倒易关系, $\sigma_{xy} = -\sigma_{yx}$, $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$, $\alpha_{xy} = -\alpha_{yx}$, $\alpha_{xx} = \alpha_{yy}$, 并忽略 y 方向温度梯度 $\partial_y T \sim 0$ 。根据热电势和 Nernst 的定义, 可以得到

$$S = \frac{\alpha_{xx} \sigma_{xx} + \alpha_{xy} \sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \quad \dots (2.67)$$

$$N = \frac{\alpha_{xx} \sigma_{xy} - \alpha_{xy} \sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \quad \dots (2.68)$$

当 $\sigma_{xx} \gg \sigma_{xy}$ 时,

$$S \approx \frac{\alpha_{xx}}{\sigma_{xx}} \quad \dots (2.69)$$

$$N = \frac{\alpha_{xx} \sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2} - \frac{\alpha_{xy}}{\sigma_{xx}} \quad \dots (2.70)$$

把 $\alpha = -\frac{\pi^2 k_B T}{3 e} \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon_F}$ 带入 (2.70) 式中得到 Nernst 的微观表达式为

$$N = \frac{\pi^2 k_B T}{3 e} \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}} \right) \Big|_{\epsilon_F} \quad \dots (2.71)$$

2.3.5 热输运的双带公式

同样考虑电子带和空穴带共存的双带情况, 由于电导率可以直接线性叠加, (2.69) 和 (2.70) 式可直接扩展为

$$S = \frac{(\alpha_{xx}^h + \alpha_{xx}^e)}{(\sigma_{xx}^h + \sigma_{xx}^e)} = \frac{S^h \sigma_{xx}^h + S^e \sigma_{xx}^e}{\sigma_{xx}} \quad \dots (2.72)$$

$$N = \frac{(\alpha_{xx}^h + \alpha_{xx}^e)(\sigma_{xy}^h + \sigma_{xy}^e) - (\alpha_{xy}^h + \alpha_{xy}^e)(\sigma_{xx}^h + \sigma_{xx}^e)}{(\sigma_{xx}^h + \sigma_{xx}^e)^2} \quad \dots (2.73)$$

从公式上看，双带模型下的热输运十分复杂，一般情况下无法定量计算，只能根据实际情况进行定性分析。

2.3.6 电热输运之间的联系

虽然电输运和热输运分别是通过电场和温度场来驱动载流子运动，但是各系数之间存在内在关联。为了更清楚地说明，本节我们将在二维系统中讨论各系数之间的联系。

首先引入费米波长 $\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F}$ 和德布罗意波长 $\Lambda^2 = \frac{\hbar^2}{2\pi m k_B T}$ 。在二维系统中， $k_F = (2\pi n)^{\frac{1}{2}}$ ，热电势变换为

$$S = -\frac{\pi k_B}{3 e} \left(\frac{\lambda_F}{\Lambda} \right)^2 \quad (2.75)$$

Peltier 电导率的非对角项为

$$\alpha_{xy} = \frac{e k_B l^2 \lambda_F^2}{h l_B^2 \Lambda^2} \quad (2.76)$$

其中 $l_B = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$ ，平均自由程 $l = \tau v$ 。

当 $\omega_c B \ll 1$ 时，霍尔电导率变化为

$$\sigma_{xy} = \frac{e^2 l^2}{h l_B^2} \quad (2.77)$$

从公式(2.75)-(2.77)可以看出，热电势、Nernst，以及霍尔效应这三个宏观输运现象起源于三个最基本物理量，分别是电荷 e 、磁通 $\frac{\hbar}{e}$ ，以及熵 k_B 。这三个物理量有着相对应的特征长度，电荷对应的特征长度为平均自由程 l 、磁通对应的特征长度为磁场特征长度 l_B ，以及熵对应的特征长度为德布罗意波长 Λ 。热电势、Nernst，以及霍尔效应的系数大小由这三个相应特征长度的比值决定 (Behnia and Aubin, 2016)。

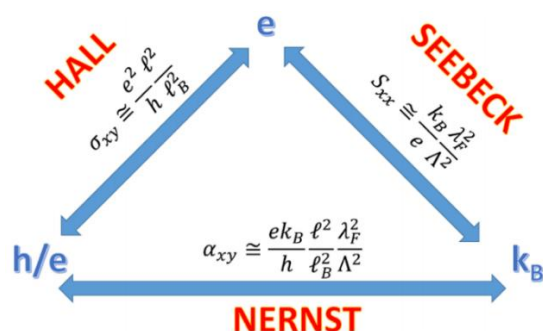


图 2.4 准粒子的电荷、熵，以及磁通之间的耦合 (Behnia and Aubin, 2016)。

Figure 2.4 The link between three transport properties (electric charge, magnetic flux and entropy) in a Fermi liquid (Behnia and Aubin, 2016).

2.4 电热输运在高温超导体中的研究

本节通过结合所研究体系(电子型铜基超导体 LCCO 以及铁基超导体 FeSe) 的最新进展，来阐述电热输运在研究材料物性中的应用。

2.4.1 电阻率与温度的依赖关系

电导率与温度的关系主要受弛豫时间的影响。对于不同的散射机制，弛豫时间与温度的关系不同，随之电阻率会展现出不同的温度依赖关系。表 2.1 总结了部分不同散射机制下的电阻率行为 (Ashcroft and Mermin, 1976; Moriya and Ueda, 2000)。

表 2.1 不同散射机制下电阻率与温度的函数关系。

Table 2.1 Resistivity as a function of temperature under different scattering mechanisms.

散射机制	电阻率-温度关系
3D-铁磁	$\rho \sim T^{5/3}$
2D-铁磁	$\rho \sim T^{4/3}$
3D-反铁磁	$\rho \sim T^{3/2}$
2D-反铁磁	$\rho \sim T$
电子-电子散射 (费米液体)	$\rho \sim T^2$
电子-晶格散射 (大于德拜温度)	$\rho \sim T$
电子-晶格散射 (大于德拜温度)	$\rho \sim T^5$
.....

图 2.5 展示了不同掺杂 LCCO 样品电阻率随温度的变化曲线 (Jin 等, 2009;

2011)。对于欠掺杂样品，电阻展现出类似‘金属-绝缘转变’的行为（图 2.5 (a)），通过该行为的出现可以确定反铁磁边界。在过掺杂区，样品在整个温区呈现金属性，不过其电阻率存在两种不同的温度依赖关系。对于有超导转变的样品，其低温电阻率与温度成正比，对应着反铁磁涨落。当通过磁场压制超导后，该线性电阻行为可以一直持续到 20 mK（见图 2.5 (b)）。而对于无超导转变的样品（极过掺杂），其低温电阻率与温度平方成正比（见图 2.5 (c)），展现出费米液体行为。因此，通过电阻测量可以给出该体系的简单相图：随着掺杂的增加，LCCO 的基态发生从 Mott 绝缘体到费米液体的演化，而超导出现在反铁磁自旋涨落的区域内。

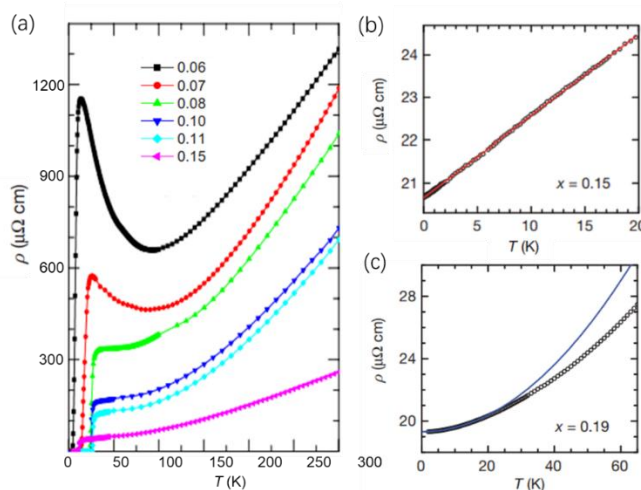


图 2.5 不同掺杂 LCCO 电阻随温度的演化曲线 (Jin 等, 2009; 2011)。(a) 欠掺杂样品的“金属绝缘转变”行为。(b) 0.15 掺杂样品的线性电阻行为。(c) 极过掺杂样品的费米液体行为。

Figure 2.5 Temperature dependent resistivity of different doped $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (Jin et al., 2009; 2011). (a) ‘Upturn’ behavior of under-doped sample. (b) Linear-temperature resistivity of LCCO with $x = 0.15$. (c) Fermi liquid behavior in strongly over-doped ($x = 0.19$) sample.

2.4.2 电子型铜基超导体中的单双带演化

图 2.6 展示的是 LCCO 不同掺杂样品的霍尔电阻率随磁场的变化曲线 (Jin 等, 2008a)。对于 Ce 掺杂 8% 的样品， $\rho_{xy} - B$ 曲线呈线性，但不同温度下的斜率不同，呈现出类似补偿金属特性；最佳掺杂样品 ($x = 0.1$) 的霍尔电阻率随磁场变化为不通过原点的曲线，表现出双带的典型特性；过掺杂样品 ($x = 0.15$) 的霍尔电阻率为正，且斜率几乎不随温度变化，说明该掺杂的能带结构为空穴单带。

图 2.6 (d-f) 展示的是不同掺杂热电势随温度的变化曲线。对于掺杂为 0.06 的样品，其热电势为负，且在低温下随温度呈线性关系，说明其费米面为单电子带。而最佳掺杂和过掺杂样品的热电势曲线所展现出来的行为与相同掺杂霍尔电阻率的行为类似。总结所有霍尔电阻率和热电势的测量结果，可以给出电子型铜基超导体 LCCO 的能带随掺杂的演化：随着掺杂含量增加，其费米面结构经历从单电子带，到双带共存，再到单空穴带的演化。

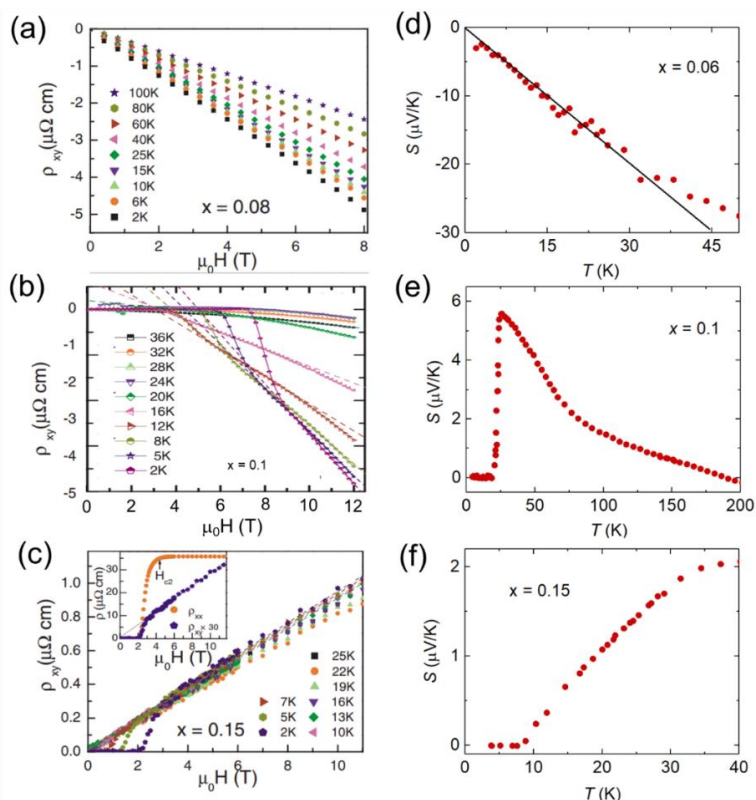


图 2.6 不同掺杂 LCCO 的霍尔电阻率和热电势曲线 (Jin 等, 2008a)。(a) 0.08 掺杂 LCCO 霍尔电阻率曲线。(b) 0.10 掺杂 LCCO 霍尔电阻率曲线。(c) 0.15 掺杂 LCCO 霍尔电阻率曲线。(d) 0.06 掺杂 LCCO 热电势曲线。(e) 0.10 掺杂 LCCO 热电势曲线。(f) 0.15 掺杂 LCCO 热电势曲线。

Figure 2.6 Hall resistivity and Seebeck curves of different doped LCCO (Jin et al., 2008a). Field dependent Hall resistivity of (a) $x = 0.08$, (b) $x = 0.10$, (c) $x = 0.15$ LCCO. Temperature dependent Seebeck of (d) $x = 0.06$, (e) $x = 0.10$, (f) $x = 0.15$ LCCO.

磁电阻和 Nernst 在一定程度上也可以反映能带结构。电子型铜基超导体 $\text{Pe}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (PCCO) 的磁电阻随掺杂的演化展现出与超导温度相同的规律 (Li and

Greene, 2007)。从公式 (2.35) 中可推导出磁电阻的一般表达式为

$$\Delta\rho \sim \sigma_e \sigma_h (\sigma_h R_{H,h} - \sigma_e R_{H,e})^2 B^2 \quad \dots (2.78)$$

当体系存在两种类型的载流子时, 磁电阻会明显增大。因此, PCCO 磁阻随掺杂的变化反映出费米面结构单双带的演化。

在热输运测量中, 导体内部净电流为零。由洛伦兹力引发的横向电场非常小, Nernst 信号十分微弱。但当体系为双带时, 由于电子与空穴的电热耦合 (即由热场引起的空穴浓度分布必定会形成电场影响电子, 反之亦然), Nernst 信号会额外增强。在电子型铜基超导体的实际测量中发现, 不同掺杂 PCCO 的 Nernst 信号大小相差一个量级以上 (2.7 (b)) (Li and Greene, 2007)。Nernst 表达式可以用电导率、霍尔系数、热电势表示为

$$N = \frac{N_e \sigma_e + N_h \sigma_h}{\sigma} + \frac{\sigma_h \sigma_e (S_h - S_e) (\sigma_h R_{H,h} - \sigma_e R_{H,e})}{\sigma^2} \quad \dots (2.79)$$

(2.79) 式中同样包含因式 $(\sigma_h R_{H,h} - \sigma_e R_{H,e})$ 。这表明磁电阻和 Nernst 随着掺杂有着相同的演化规律。

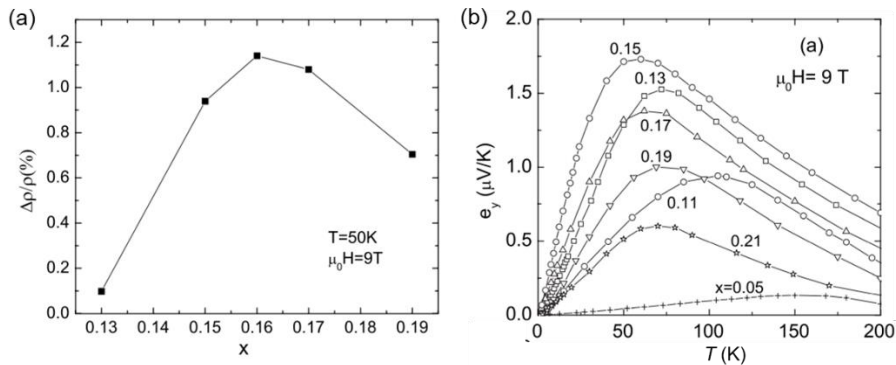


图 2.7 不同掺杂 PCCO 的磁电阻和 Nernst (Li and Greene, 2007)。(a) PCCO 磁电阻随掺杂的演化。(b) 不同掺杂 PCCO 样品的 Nernst 随温度的演化曲线。

Figure 2.7 Magnetoresistance and Nernst of different doped PCCO (Li and Greene, 2007). (a) Magnetoresistance of PCCO as a function of doping. (b) Temperature dependent Nernst of different doped PCCO.

2.4.3 霍尔数与费米面重构

霍尔系数反比于载流子浓度, 可以反映能带相关信息。为进一步定量描述掺杂含量与能带的关系, 定义霍尔数

$$n_H = \frac{V}{eR_H(0)} \quad (2.80)$$

其中, V 为原胞体积; e 为基本电荷; $R_H(0)$ 是零温霍尔系数。霍尔数代表每个原胞中参与导电的电子数。对于 LCCO 而言, 由于 +4 价 Ce 原子替换 +3 价 La 原子, 每个掺杂原子提供一个电子。因此每个原胞中参与导电的电子数等于掺杂电子数。如果空带掺电子, 霍尔数 n_H 与掺杂量 x 应满足 $n_H = -x$ 关系; 如果向半满带掺电子, 则霍尔数满足 $n_H = 1 - x$ 的关系。图 2.8 (a) 展示的是 LCCO 霍尔数随掺杂的演化 (Sarkar 等, 2017)。霍尔数在 0.14 掺杂处发生从 $n_H = 1 - x$ 到 $n_H = -x$ 的跳变。因此可以认为 LCCO 的费米面在掺杂 0.14 处发生从空穴口袋到电子口袋的重构。在空穴型铜基超导体中 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) 也观察到类似的现象 (Badoux 等, 2016b)。如图 2.8 (b) 所示, 在 0.2 掺杂附近, 霍尔数发生从 $1+p$ 到 p 的跳变, 说明 LSCO 随掺杂同样经历着费米面结构上的改变。

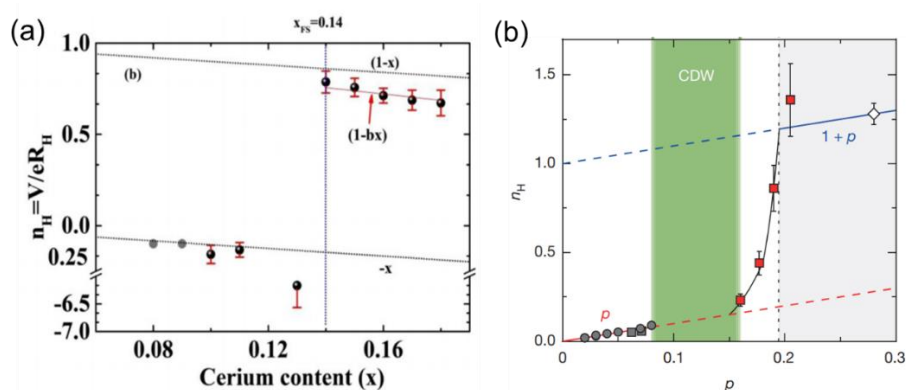


图 2.8 霍尔数跳变与费米面重构。LCCO (a) 和 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (b) 的霍尔数随掺杂的演化 (Sarkar 等, 2017; Badoux 等, 2016b)。

Figure 2.8 Hall number jumps at which the Fermi surface reconstructs. Doping dependence of the Hall number in LCCO (a) and $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (b) (Sarkar et al., 2017; Badoux et al., 2016b).

2.4.4 不同电子态的磁电阻行为

图 2.9 (a) 展示的是不同温度下 FeSe 磁电阻随磁场的演化 (冯中沛, 2019)。在 20 K - 80 K 温度区间内, 磁电阻与磁场的平方成正比 (图中红色曲线是拟合曲线)。随着温度增加, 载流子的迁移率降低, 正磁电阻效应逐渐减弱。这种磁电阻规律符合费米液体行为。图 2.9 (b) 展示的是不同掺杂 LCCO 样品磁电阻曲线 (Jin 等, 2009)。随着掺杂的增加, 磁电阻发生从负磁电阻到正磁电阻的转变。结合之前电阻的研究, 这种负磁电阻出现在绝缘区域, 意味着负磁电阻与反铁磁

息息相关。对于反铁磁的磁电阻行为，目前还没有严格的理论解释。但是，在众多电子型铜基超导体的研究中，人们普遍认为负磁电阻是反铁磁相的特征，而产生负磁电阻的根源在于磁场增强了反铁磁自旋涨落。

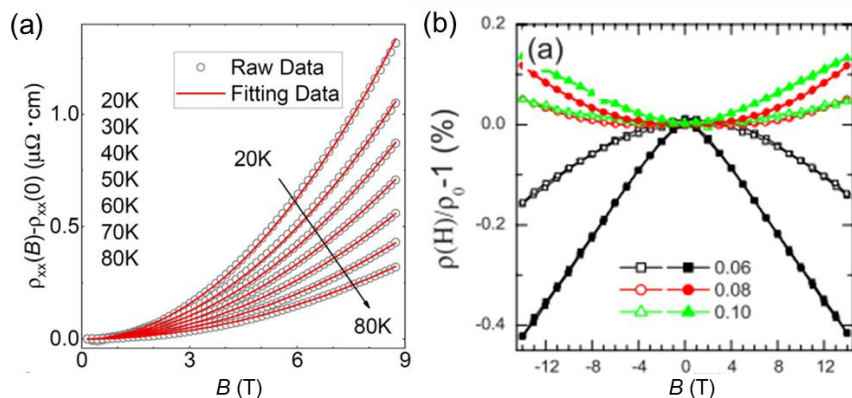


图 2.9 LCCO 和 FeSe 中的磁阻行为。(a) 不同温度下 FeSe 磁电阻随磁场的演化 (冯中沛, 2019)。(b) 不同掺杂 LCCO 样品磁电阻随磁场的演化 (Jin 等, 2009)。

Figure 2.9 Magnetoresistance (MR) in LCCO and FeSe . (a) Field dependent MR of FeSe at different temperature (Feng, 2019). (b) Field dependent MR of LCCO with different doping (Jin et al., 2009).

2.4.5 电输运双带公式的定性分析

FeSe 是典型的多带体系，其霍尔电阻率有着复杂的温度依赖关系。通过双带模型下的霍尔电阻率公式，可以对 FeSe 中的载流子浓度和迁移率做定性分析。图 2.10 展示的是不同温度下， FeSe 霍尔电阻率随磁场的变化曲线 (Watson 等, 2015b)。在低温下，霍尔电阻率为负值，意味着电子型载流子在输运中占主导地位。随着磁场的增加，霍尔电阻率向正向偏转。根据公式 (2.36)，当磁场逐渐增大时，霍尔电阻率逐渐由 $B^2 \sigma_e^2 \sigma_h^2 R_{H,e} R_{H,h} (R_{H,e} + R_{H,h})$ 项主导。因此，随磁场正向偏转的霍尔电阻率意味着空穴型载流子浓度大于电子型。而当磁场趋近于零时，霍尔电阻率的正负由 $\sigma_e^2 R_{H,e} + \sigma_h^2 R_{H,h}$ 项决定，结合空穴型载流子浓度大的结果，可以得出空穴型载流子的迁移率小于电子型。当温度升高时，霍尔电阻率曲线展现出补偿金属特性，意味着在高温下，空穴和电子型载流子浓度相近。从霍尔电阻率曲线的斜率为正可以判断出空穴型载流子的迁移率大于电子型。

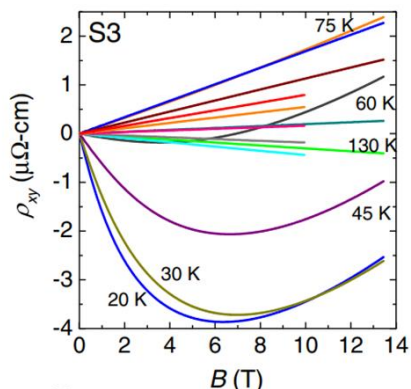


图 2.10 不同温度下 FeSe 块材的霍尔电阻率随磁场的演化 (Watson 等, 2015b)。

Figure 2.10 Field dependent Hall resistivity of bulk FeSe at different temperature (Watson et al., 2015b).

2.4.6 FeSe 中的 Lifshitz 相变

通过离子液体调控, FeSe 的超导转变温度可以从 8 K 增长至 40 K 以上。Lei 等 (2016) 人测量了调控 FeSe 的霍尔系数, 并通过霍尔系数计算出相应的载流子浓度。图 2.11 展示的是 FeSe 的载流子浓度和 T_c 随调控电压的关系。在调控电压大约为 4 V 时, 载流子浓度从 0.05/Fe 突变为 -0.25/Fe, 说明体系的费米面结构发生改变。与此同时, 超导转变温度从 9 K 突变至 30 K 以上。结合 ARPES 的测量结果, FeSe 中载流子浓度的突变主要来自空穴带的消失。因此, 超导转变温度的升高很可能与 Lifshitz 相变有关。

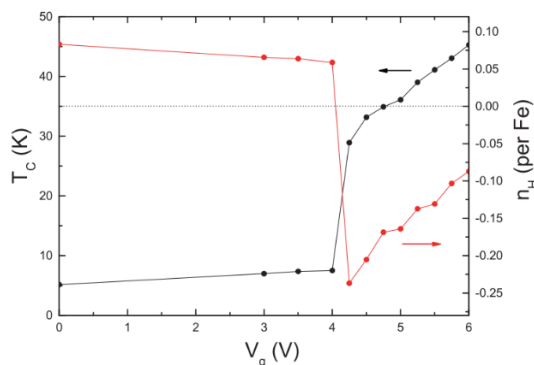


图 2.11 T_c 和载流子浓度随调控电压的演化 (Lei 等, 2016)。

Figure 2.11 T_c and carrier density as a function of gate voltage (Lei et al., 2016).

2.5 待解决问题

2.5.1 电子型铜基超导体中过掺杂区域的费米面重构

通过 ARPES 和输运测量结果，人们对电子型铜基超导体的能带结构有了较为完整的认识。然而，Helm 等 (2010) 人在对 NCCO 的高场电运输的研究中发现，其过掺杂区域（反铁磁区域外）存在分别为 $(10.9 \pm 0.5) \times 10^3 \text{T}$ 和 $250 \pm 10 \text{T}$ 两个振荡周期（如图 2.12 所示）。Helm 等人认为低频振荡来自小的费米面，而高频振荡来自小费米面之间的隧穿，因此展现出大费米面的行为。这说明费米面在该掺杂趋于发生费米面重构。而随后的 ARPES 实验也在过掺杂 NCCO 样品中观察到能隙 (He 等, 2019) (见图 2.12 (b))，这给了量子振荡的结果很大的支持。对于电子型铜基超导体而言，反铁磁序导致能带交叠一直被认为是费米面重构的原因。但是在如此高的掺杂，反铁磁并不能稳定存在。这种短程反铁磁序或者反铁磁涨落如何导致费米面重构是一个很难回答的问题。

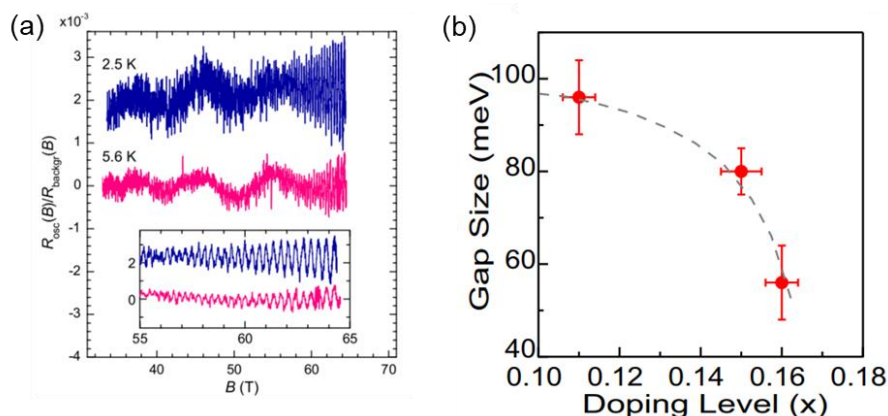


图 2.12 过掺杂 NCCO 中的费米面重构 (a) 在强磁场下， $\text{Nd}_{1.83}\text{Ce}_{0.17}\text{CuO}_4$ 样品电阻的两种频率的量子振荡行为 (Helm 等, 2010)。 (b) NCCO 能隙随掺杂的演化 (He 等, 2019)。

Figure 2.12 Reconstruction of Fermi surface in over-doped NCCO. (a) Slow and fast SdH oscillations in the resistance of $\text{Nd}_{1.83}\text{Ce}_{0.17}\text{CuO}_4$ (Helm et al., 2010). (b) Doping dependence of the gap size (He et al., 2019).

2.5.2 电子型铜基超导体中的铁磁态

根据之前的研究，LCCO 在超导消失后进入费米液体区。而最新的一篇文章报道在 LCCO 的费米液体区域内部发现了铁磁态 (Sarkar 等, 2020a)。在该区域内部，无论是磁电阻还是磁矩都展现出明显的磁滞行为 (图 2.13)。这一发现不

仅重新定义了电子型铜基超导体的相图,而且对于磁性态随掺杂的演化有了新的认识。超导态的出现和消失是否与这种磁性态的演化相关值得做进一步的研究。

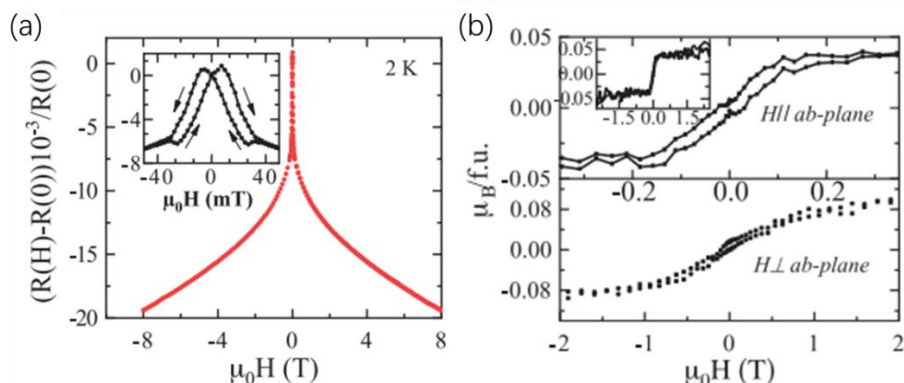


图 2.13 LCCO 中的铁磁态 (Sarkar 等, 2020a)。(a) 2K 温度下, 磁电阻随磁场的演化曲线。

(b) 在 2K 下, 磁化率随磁场的演化曲线。

Figure 2.13 Ferromagnetic order in LCCO (Sarkar et al., 2020a). (a) Field dependence of magnetoresistance at 2 K. (b) Magnetization versus magnetic field at 2 K.

2.5.3 不同形态 FeSe 的能带结构差异

图 2.14 展示的是不同材质的 FeSe 样品的霍尔系数。在高温区间, FeSe 单晶块材的霍尔系数随温度的演化和薄膜一致。但是, 两者的霍尔系数在低温有着明显的区别。单晶块材 FeSe 的霍尔系数在低温下为负, 意味着电子带在运输中占主导地位 (Watson 等, 2015b)。但是薄膜样品 (冯中沛, 2019) 在低温区的霍尔系数却为正。这种霍尔系数的正负差异说明不同形态 FeSe 的费米面结构有着很大不同。而造成这种差异的原因目前还没有定论。FeSe 块材的 T_c 为 8 K, 而薄膜样品的 T_c 最高可以达到 14 K (衬底 CaF_2 或 LiF)。薄膜样品更高的超导转变温度是否与不同的费米面结构有关还需进一步研究。

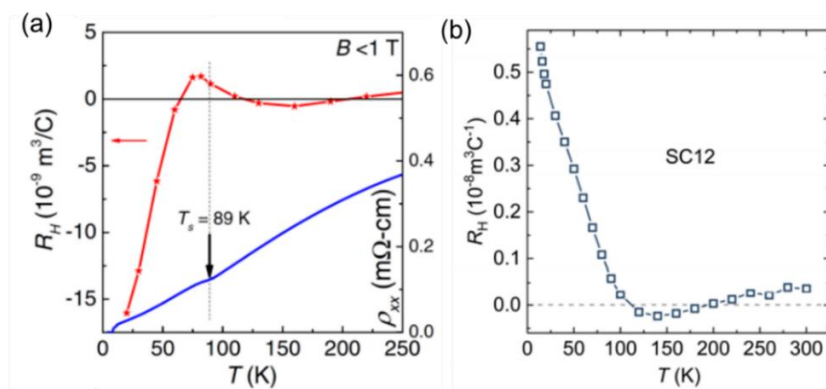


图 2.14 不同形态单晶 FeSe 的霍尔系数。(a) 单晶块材 FeSe (Watson 等, 2015b) 和 (b) 单晶薄膜 FeSe 的霍尔系数随温度的演化曲线 (冯中沛, 2019)。

Figure 2.14 Hall coefficient of different form FeSe. Temperature dependent Hall coefficient of FeSe bulk (a) and film (b) (Watson et al., 2015b; Feng, 2019).

2.5.4 FeSe 超导转变温度的连续性

FeSe 的超导转变温度可以通过多种方法调节。其中 2.4.6 节提到的离子液体调控便是较为常见的方法。除此之外，通过表面蒸 K 的方法向 FeSe 注入载流子也可以实现 T_c 的调控。图 2.15 展示 FeSe 超导转变温度随 K^+ 离子掺杂的演化 (Yao 等, 2019)。随着掺杂含量逐渐增加，超导转变温度先增大后减小，形成超导 dome 的形状。这种 T_c 可连续调节结果与离子液体调控有着很大不同。因此，离子液体调控和表面蒸 K 虽然都可以使超导转变温度升高，但相应调节的参量似乎有着区别。此外，在超导转变温度可连续变化的前提下，Lifshitz 相变似乎不再是影响 T_c 的关键因素。找出影响 T_c 的关键因素也是 FeSe 研究的重点问题。

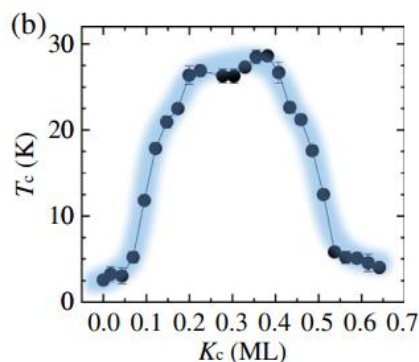


图 2.15 FeSe 超导转变温度随 K 离子掺杂的演化 (Yao 等, 2019)。

Figure 2.15 Superconducting temperature of FeSe as a function of K^+ doping (Yao et al., 2019).

第3章 实验测量

3.1 电输运测量

电输运包括横纵两个方向电阻的测量。对于薄膜样品而言，为了方便计算样品的电阻率 ρ ，通常利用光刻技术把样品做成规整的几何形状。图 3.1 (a) 展示的是用于电输运测量的霍尔桥路，图中蓝色部分为待测样品，灰色部分为衬底。样品的左右两端为电流端，为降低电极的接触电阻过大而引起的热效应，电流端的面积尽可能大。四个电压端分布在样品上下两侧，且两两相对。六个接线端通过金线与外电路连接。常用的电极制作方法包括焊钢、压钢、粘银胶以及超声点焊等。

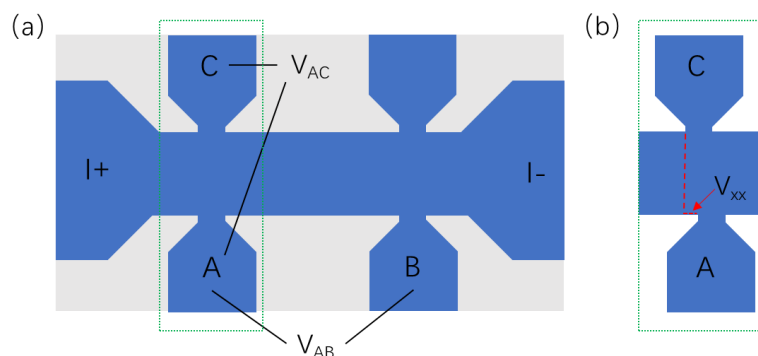


图 3.1 薄膜样品霍尔桥示意图。

Figure 3.1 Schematic diagram of Hall bridge on film.

向样品通入电流 I ，垂直膜面向外施加磁场 B ，测可得样品的 A ， B 两端电势差为 V_{AB} ； C ， E 两端的电势差为 V_{AC} 。根据样品尺寸， A ， B 之间距离为 l_{AB} ，薄膜厚度为 d ，宽度为 l_{AC} ，则纵向电阻率为

$$\rho_{xx} = R_{xx} \frac{dl_{AC}}{l_{AB}} = \frac{V_{AB}}{I} \frac{dl_{AC}}{l_{AB}} \quad (3.1)$$

同理，根据霍尔电阻率定义

$$\rho_{xy} = \frac{E_y}{j_x} \quad \dots (3.2)$$

又因为 $E_y = \frac{V_{AC}}{l_{AC}}$ ， $j_x = \frac{I}{dl_{AC}}$ 。霍尔电阻率为

$$\rho_{xy} = \frac{V_{AC}}{I} d \quad \dots (3.3)$$

从 (3.3) 式可以看到, 霍尔电阻率与薄膜厚度成正比。通常, 材料的霍尔电压相对较小。因此在相同的电流下, 可以通过减小薄膜厚度提高电压信号。

在实际测量中, 霍尔桥路不能保证完全对齐, 如图 3.1 (b) 所示。测量得到的霍尔电压会引入纵向电压信号 (部分电阻电压)。由于纵向电阻率比霍尔电阻率大很多, 因此桥路上的这种微小错位会严重影响霍尔信号的测量。根据第 2 章中的公式推导, 电阻率是磁场的偶函数, 而霍尔电阻率是磁场的奇函数。因此, 可以通过正反磁场相减的方法得到准确的霍尔电压。详细过程如下:

这里用“+”“-”区分磁场方向。在施加正向磁场时, A, C 两端的电势差为

$$V_{AC}^+ = V_{xx} + V_{xy} = IR_{xx} + V_{xy} \quad \dots (3.4)$$

加负向磁场时, A, C 两端的电势差为

$$V_{AC}^- = V_{xx} - V_{xy} = IR_{xx} - V_{xy} \quad \dots (3.5)$$

将 (3.4) 式与 (3.5) 式做差, 得到真实的霍尔电压

$$V_{xy} = \frac{1}{2}(V_{AC}^+ - V_{AC}^-) \quad \dots (3.6)$$

3.2 热输运测量

3.2.1 热输运测量装置

热输运测量按加热方式可以分为单端直流加热法、交流加热法以及双端加热法等。双端加热法可以有效消除背景电压的影响。对于我们所研究的体系, 其低温电阻较小, 可以忽略背景电压随温度变化的影响。因此, 本文中涉及到的热输运实验装置均采用更为简单的单端直流加热方法。图 3.2 展示的是用于热输运测量的样品实物图。加热器通过 GE-Varnish 粘在样品一端。样品的另一端预留出与样品托的冷台相连的空间。测量电极采用焊锡的方法焊接在样品上, 并尽量增大电极间距以便建立温度梯度。这里, 为保证温度梯度均匀分布在样品上, 电极横向贯穿整个样品 (图 3.2 (b))。从两个电极引出的测量线 (磷铜线) 与外接电路相连, 最终连入 Keithley2182 电压表。相应的温度差通过两个位于电极正上方的温度传感器 (Lakeshore CX-1050-BG, 简称温度计) 测量得到 (图 3.2 (c))。温度计示数读取以及加热器功率控制通过 Lakeshore350 控温仪完成。

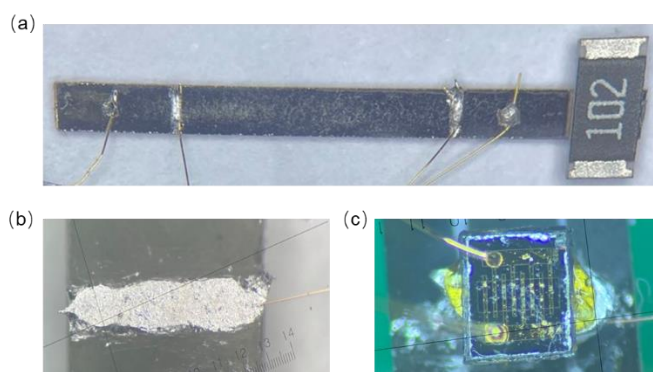


图 3.2 热运输单端加热的样品实物图。(a) 整体图。(b) 测量电极。(c) 温度计通过 Varnish 粘连在电极上。

Figure 3.2 Physical diagram of a sample for thermal transport measurements. (a) The overall picture. (b) Measuring electrode. (c) Thermometer is glued to the electrode by GE-Varnish.

图 3.3 展示的是用于 Montana 低温控温系统的样品托和用于综合物性测量系统 (PPMS) 测量杆。样品托和测量杆的设计遵循以下两个原则：一是减少漏热，控制热涨落；二是减少电压信号的噪声。Montana 系统的样品托主体为纯铜材质。样品托与控温系统的冷台紧密接触 (图 3.3 (a))。为了使整个样品处于温度稳定的环境，样品托上方用纯铜屏蔽罩笼罩，形成相对封闭的样品腔。样品通过 GE-Varnish 胶粘连到冷台上 (图 3.3 (b))。从样品引出的所有引线 (共 16 根，分别为：温度计 8 根，加热器 2 根，电压 2 根，电流 2 根，栅极电压 2 根) 全部焊接在样品台表面的电路板上。而从电路板上引出的 16 条导线在经过热沉后 (图 3.3 (a)) 通过控温平台腔体的航空插头接出。为避免漏热，16 条导线均选用磷铜线。

测量杆的设计原理与 Montana 样品托相同。只是在原有基础上增加了可拆卸分体式测量杆设计 (图 3.3 (c))。测量杆下端为样品台。样品台在 Puck 的基础上加工完成。测量杆上端由可拆卸式握柄和软连接的法兰组成。在 Puck 与 PPMS 完成对接后拆除测量杆握柄，并用法兰封真空。采取此设计是因为热运输需要在高真空环境下测量，而 PPMS 系统在高真空状态下制冷量有限，测量杆的漏热严重影响热运输测量。这种分体式设计在测量中可以阻绝热量沿测量杆的传递 (热运输需要在高真空环境下测量的原因将在 3.2.7 中阐述)。4 条电压信号线经过热沉后沿着测量杆从腔体上方法兰处引出，剩余 12 条引线经 Puck 连入 PPMS 内部，最终从 PPMS 的 Lemo 接口引出。

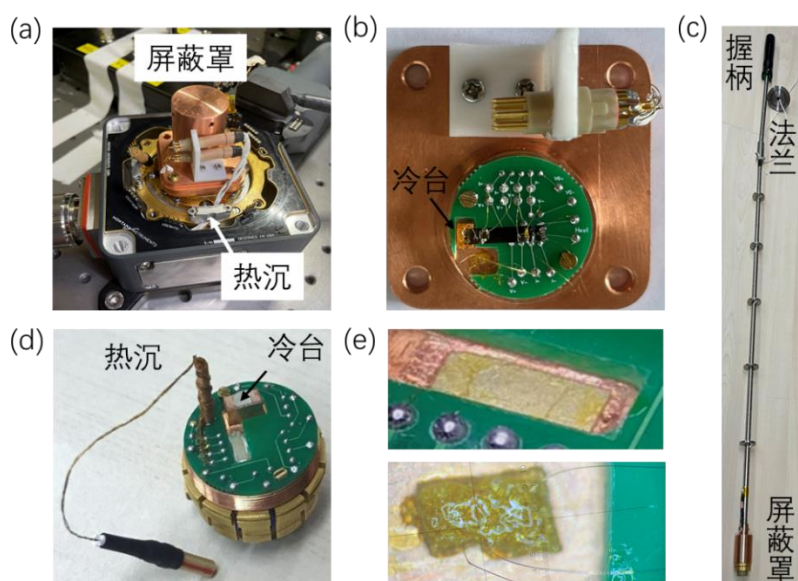


图 3.3 热输运测量装置。(a) Montana 平台样品腔。(b) Montana 平台样品托。(c) PPMS 平台的测量杆。(d) PPMS 测量杆底部的样品托。(e) 氧化铝共热贴片。

Figure 3.3 Thermal transport devices. (a) Sample chamber of Montana cryostation. (b) Sample holder for Montana cryostation. (c) Measuring rod for PPMS. (d) The sample holder of Measuring rod for PPMS. (e) Alumina co-thermal patch.

金属性良好的材料的热电势通常很小。在建立 1 K 的温度梯度下，电压变化在百纳伏到微伏量级。因此外界的电磁干扰，导线连接点的非欧姆接触，以及整个样品台的热扰动都会严重影响信噪比。为避免上述问题可以采取如下措施：首先尽量减少非焊接的导线连接。除维持仪器真空选择的航空插头以外，从样品到仪表的整个线路均用焊接连接。仪器腔体外部导线与仪表做一体化屏蔽。其次，电压信号线采用双绞线。双绞线不仅可以起到屏蔽噪声的作用，而且可以保证正负电压线的温度分布一致，消除导线的温差电现象。最后，在样品托上设置共热端（图 3.3 (e)）。对于非双绞线部分，我们把两条线粘连在导热良好但绝缘的共热片上，减少额外热电势，尤其要保证焊接点两侧导线的温度一致，减少 Peltier 效应。我们的实验装置的背景电压在百纳伏量级，噪声小于 10 nV。

3.2.2 温度计标定

温度传感器（温度计）按照电子元器件特性可以分为热电偶和热电阻两种。热电偶的原理是利用温差电现象，通过测量电压得到相应温度差。但在低温下，温差电现象逐渐减弱，热电偶的灵敏度逐渐下降，并不适用于低温物性测量。热电阻则是通过测量温度计电阻得到相应温度。由于不同材料有着各自的电阻-温度曲线，因此热电阻式温度传感器更能满足各种测试的需求。例如 Lakeshore 公司的 Cernox-1050（CX1050）温度传感器，其电阻随着温度降低呈指数增长，更适用于低温测量。

温度计在使用前需要进行电阻标定。在 10 K 以下温度计 CX1050 的电阻可以达到千欧量级。为防止激发电流过大引起温度计产生自热，温度计的激发电流选取为 10 μA ，使其自热功率在 1 μW 以内。温度计电极的接触电势以及导线的自身热电势都会影响温度计电阻的准确性，因此可以采取低频交流或正反直流法测量温度计电阻。

图 3.4（a）展示的是 CX1050 电阻随温度的变化曲线。在得到离散温度点的电阻值后，通过切比雪夫多项式进行拟合插值，得到连续连续温度点的电阻值。切比雪夫多项式为

$$T(x) = \sum_{i=0}^n a_i t_i(x) \quad \dots (3.7)$$

其中， $T(x)$ 为温度， $t_i(x)$ 为切比雪夫级数，满足

$$\begin{aligned} t_{i+1}(x) &= 2xt_i(x) - t_{i-1}(x) \\ t_0 &= 1, t_1 = x \end{aligned} \quad \dots (3.8)$$

x 是归一化变量

$$x = \frac{(R - R_L)(R_U - R)}{(R_U - R_L)} \quad \dots (3.9)$$

其中， R 为电阻， R_L 和 R_U 分别为第一区间电阻下限和上限。图 3.4（b）展示的是通过切比雪夫多项式拟合得到的结果。

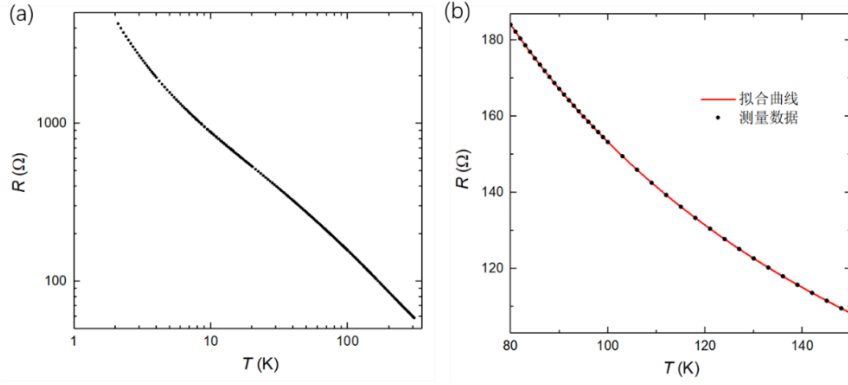


图 3.4 温度计标定曲线。(a) 温度计电阻随温度变化曲线。(b) 切比雪夫多项式拟合。

Figure 3.4 Thermometer calibration curve. (a) Temperature dependent resistance of thermometer. (b) Chebyshev polynomials fitting.

3.2.3 热电势测量

在进行温度计标定之后，即可开展材料热电势的测量。加热器采用 1000 欧的贴片电阻，通过改变电流控制加热器功率。由于存在接触电势 ΔV ，实际测到的电压为

$$\Delta V_{\text{exp}} = -S\Delta T + \Delta V \quad \dots (3.10)$$

扣除接触电势的方法可以通过建立多个温度梯度作差实现。分别建立两个温度梯度 ΔT_1 和 ΔT_2 ，得到的电势差分别为

$$\Delta V_{\text{exp}}^1 = -S\Delta T_1 + \Delta V \quad \dots (3.11)$$

$$\Delta V_{\text{exp}}^2 = -S\Delta T_2 + \Delta V \quad \dots (3.12)$$

即样品本征热电势为

$$S = -\frac{\Delta V_{\text{exp}}^1 - \Delta V_{\text{exp}}^2}{\Delta T_1 - \Delta T_2} \quad \dots (3.13)$$

因此在实际操作中，通常采用建立多个温度梯度线性拟合的方法得到样品的热电势。如图 3.5 所示，在 50 K 背景温度下，分别建立 236 mK、503 mK、775 mK、830 mK 和 1021 mK 五个温度梯度，其电势差呈现出良好的线性依赖关系。通过线性拟合，该斜率为 $4.62 \mu\text{V}/\text{K}$ 。因此得到样品在 50.6 K 的热电势为 $-4.62 \mu\text{V}/\text{K}$ （50.6 K 为在建立 503 mK 温度梯度时样品冷热两端温度的平均值）。

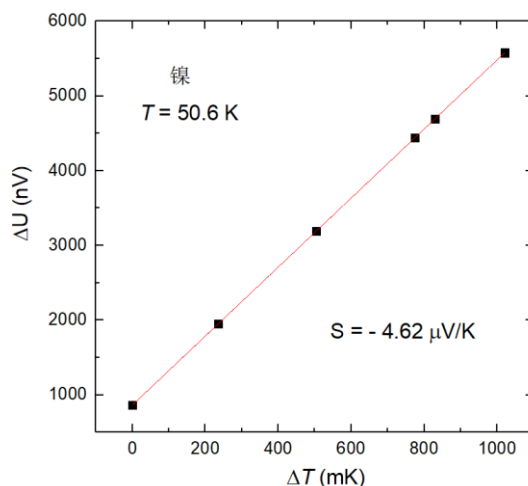


图 3.5 金属镍的电势差随温度梯度的变化。

Figure 3.5 Electric potential difference versus the temperature difference in Ni.

3.2.4 电极引线的热电势

图 3.6 (a) 展示的是最佳掺杂 LCCO 样品的热电势和电阻曲线。该样品的零电阻温度 (T_{c0} , 超导转变温度) 为 22 K。虽然热电势在该温度同样发生跳变, 但是在 T_{c0} 以下, 热电势并不为零。这种非本征的热电势主要来自电极引线 (图 3.6 (b))。不妨设冷台的温度为 T_0 , 样品热端温度为 T_1 , 冷端温度为 T_2 。样品的热电势为 S , 电极引线的热电势为 S_w 。测量到的电势差来自热端引线、样品以及冷端引线的三者贡献之和

$$V = -S_w(T_0 - T_1) - S(T_1 - T_2) - S_w(T_2 - T_0) = (S_w - S)(T_1 - T_2) \quad \dots (3.14)$$

$$S_{\text{实际}} = -\frac{V}{(T_1 - T_2)} = S - S_w \quad \dots (3.15)$$

因此在测量样品热电势时, 不可避免地引入负的电极引线热电势 $-S_w$ 。我们选取超导转变温度大于 80 K 的 Y-Ba-Cu-O 靶材进行热电势测量, 标定出 80K 以下引线的热电势 (图 3.6 (c))。在扣除引线热电势后, LCCO 超导温度以内的热电势变为零 (图 3.6 (d))。

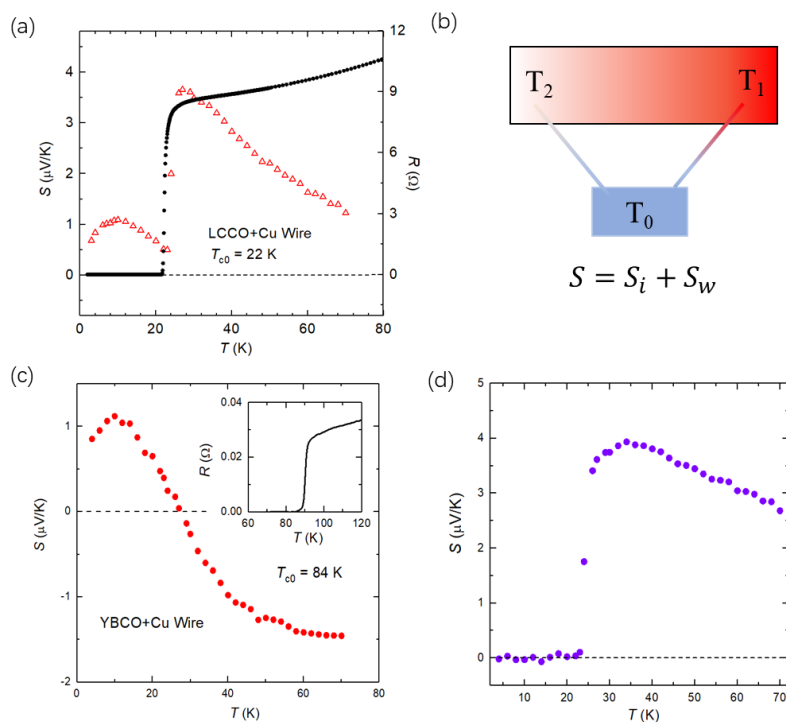


图 3.6 引线热电势。(a) 铜引线测量得到的 LCCO 热电势和电阻随温度变化曲线。(b) 引线和样品的热电势示意图。(c) 铜引线测量得到的 YBCO 热电势随温度变化曲线。插图：YBCO 电阻曲线。(d) LCCO 的本征热电势曲线。

Figure 3.6 Seebeck of electrode wire. (a) Seebeck and resistance curves of LCCO measured by Cu wire. (b) The measured Seebeck signal consists of two parts. (c) Seebeck curves of YBCO measured by Cu wire. Inset: temperature dependent resistance of YBCO. (d) The intrinsic Seebeck of LCCO.

虽然通过上述‘扣除’的方法可以得到样品本征的热电势，但是该方法不仅受限于标定温度上限的限制（仅能得到 80K 以下的样品本征热电势），而且铜线（或金线）的热电势会受到磁场的影响。这极大增加了测量难度。磷铜是一种热电势十分微弱的材料，并且其热电势几乎不受磁场影响。图 3.7 展示的是铜和磷铜的热电势随温度的变化曲线（Mun 等, 2010）。在整个温度区间磷铜线的热电势小于 $0.1\mu\text{V/K}$ 。对于 LCCO、FeSe 等超导体，其正常态的热电势在 $10\mu\text{V/K}$ 量级。因此由磷铜线引入的测量误差小于 1%，满足测量需求。

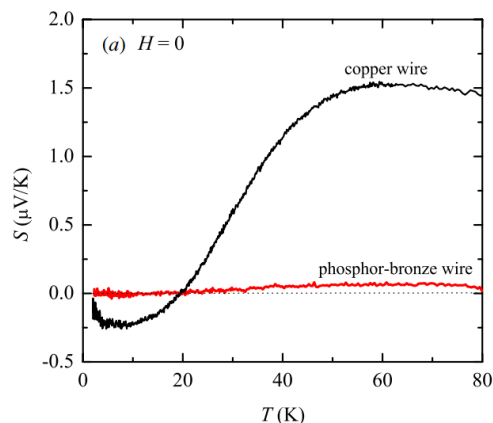


图 3.7 纯铜和磷铜线热电势随温度的变化曲线 (Mun 等, 2010)。

Figure 3.7 Seebeck curves of pure copper and phosphorus copper (Mun et al., 2010).

3.2.5 标准样品测试

图 3.8 展示的是标准样品镍的热电势测量数据。无论是基于 Montana 平台还是 PPMS 平台，通过我们的装置得到的热电势与标准数据一致。

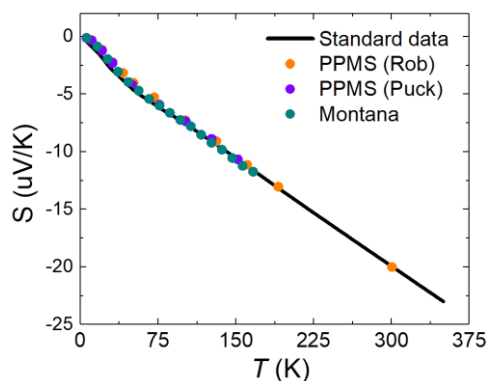


图 3.8 标准样品（镍）的热输运测量。

Figure 3.8 Seebeck measurements of standard sample Ni.

3.2.6 实际问题与解决方案

由于没有理想的绝热材料来限制热流，塑造理想的热量分布，在实际的热电势测量中会遇到许多问题会影响实验测量的准确性。在此罗列了 4 个最为常见，但容易被忽视的问题。

3.2.6.1 电压信号漂移

通过之前的章节了解到，热电势测量会存在背景电压。背景电压的来源既包括接触电势，也包括整个系统温度的不均匀。在测量过程中，背景电压会出

现漂移的情况。如图 3.9 (a) 所示, 初始背景电压为 -290nV 。在完成一个周期的加热后, 背景电压漂移至 -360nV (红色圆点)。在这种情况下拟合得到的热电势为 $-2.27\mu\text{V/K}$ 。当不存在电压漂移时, 重新建立温度梯度, 测量得到的热电势为 $-2.39\mu\text{V/K}$ (见图 3.9 (b)), 由这种电压漂移带来的测量误差为 6%。值得注意的是, 无论是否出现背景电压漂移, 电势差和温度梯度呈现出很好的线性依赖关系, 因此这种误差经常被忽视。

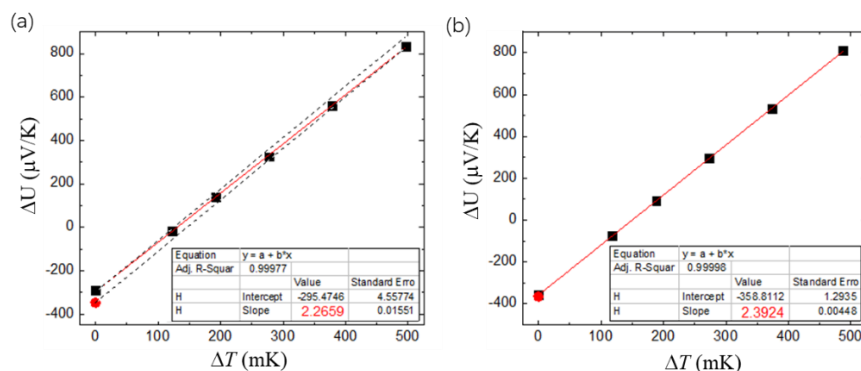


图 3.9 背景电压漂移对热电势的影响。(a) 有电压漂移下电势差与温度梯度的关系。(b) 无电压漂移下电势差与温度梯度的关系。

Figure 3.9 Influence of background voltage drift on Seebeck. (a) The relationship between potential difference and temperature gradient with voltage drift. (b) The relationship between potential difference and temperature gradient without voltage drift.

对于金属性较好的材料测量时, 这种电压的漂移主要与仪器 (Montana 或 PPMS) 本身控温系统有关。图 3.10 展示的是在 PPMS 中样品冷热两端温度以及背景电压随时间的变化。在 30K 的背景温度下, 冷热端温度计存在 30mK 左右的热涨落, 但电压信号展现出剧烈的周期振荡行为。虽然样品上的温度涨落无法提供如此大的电压变化, 但是温度和电压信号相同的振荡周期表明电压信号与整个仪器的控温系统有着密切联系。仪器的控温是处于一种‘增加制冷量-温度过低-减少制冷量-温度升高-增加制冷量-……’的循环状态。虽然样品台温度涨落控制在 30mK 以内, 但是仪器内部存在有大幅度温度变化。如果电压测量线经过该部分, 电压信号就会受到控温的影响。我们在其 3.2.1 节中介绍的利用测量杆把测量线引出的设计方案可以有效解决上述问题。

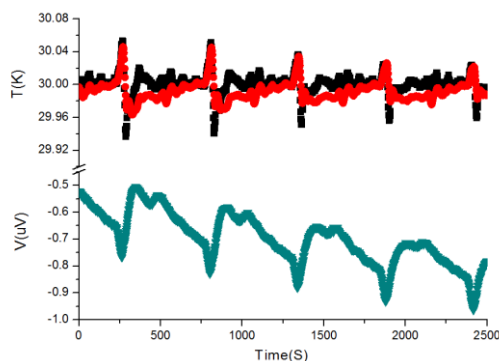


图 3.10 样品温度和背景电压的周期振荡行为。

Figure 3.10 Periodic oscillation of sample temperature and background voltage.

3.2.6.2 样品实际温度与测量温度的差异

温度计与样品存在温差是无法避免的，但如果温度计与样品接触不良或存在严重漏热会对测量产生巨大影响。图 3.11 展示的是温度计与样品连接的示意图，我们以此简单计算温度计与样品之间的温差。温度计 CX1050 的引线为直径 0.03mm 的金线。金线线长为 10mm。温度计通过 Varnish 粘连到样品电极上，接触面积为 1mm^2 ，厚度为 0.01mm^2 。设样品台温度为 8K，样品温度为 10K，样品与电极之间不存在温差。考虑在 10K 下，金的热导率大约在 100W/cmK 量级，Varnish 的热导率大约在 0.001W/cmK 量级。由于从样品传递到温度计的总热量等于从温度计传递到样品台的热量。由此可计算出此时温度计的温度约为 9.9K。

如果 Varnish 胶过厚，温度计与样品接触面积过小，温度计导线过短，都可以引起非常大的温度误差。除此之外，气体热传导也是温度计漏热的重要因素。因此在热输运测量时应该保持高真空状态（Montana 和 PPMS 可以达到的真空度为 10^{-5}torr ）。当然为了保证温度测量的准确性，也可以采取如下措施：例如把金线换成磷铜线减少温度计漏热。除此之外，温度计与样品的温度差大小还受到样品与样品台温度差的影响。在上述条件不变的前提下，样品、温度计以及样品台之间的温度比例不再改变。如果减小样品和样品台之间的温度差，就会减小温度计读数的误差。因此通过优化样品与样品台的接触，减小样品厚度等方法缩小样品与样品台之间的温度差，可以间接提高温度计温度的准确性。

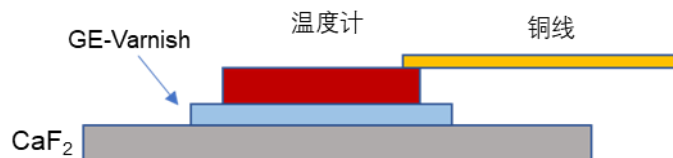


图 3.11 温度计与样品连接示意图。

Figure 3.11 Schematic diagram of connection between thermometer and sample.

3.2.6.3 热电势随温度周期性振荡行为

图 3.12 展示的是 MgTi_2O_4 样品热电势随温度的变化曲线。在 50K 到 175K 的温度区间内，热电势展现出随温度的周期振荡行为。这种行为在多次改变测试条件后（热弛豫等待时间、温度梯度、温度间隔）依然存在。热电势的周期性振荡行为主要是温度计标定的温度间隔过大导致的。Lakeshore350 控温仪采用线性算法对温度计标定数据进行插值。当标定的温度点间隔过大时，便会发生实际温度偏离标定值的情况。最终导致测量结果以标定温度间隔和测量温度间隔的最小公倍数为周期发生振荡行为。当标定温度间隔不是均匀分布时，测量数据展现出无规律性，这与噪声十分类似。

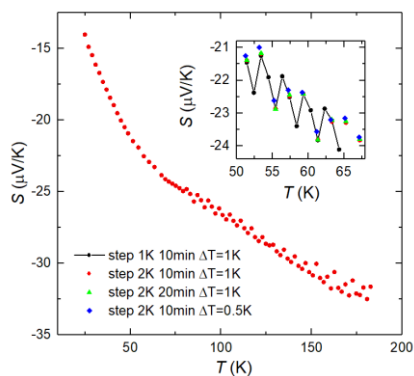


图 3.12 MgTi_2O_4 的热电势随温度的演化曲线。插图：不同测试条件下的热电势。

Figure 3.12 Temperature dependent Seebeck of MgTi_2O_4 . Inset: Seebeck measured under different conditions.

3.2.6.4 多次测量曲线不重合

图 3.13 展示的是对同一个 LCCO 样品两次热电势测量结果。这两条曲线在 240K 下并不重合。通过对比两次测量的详细数据（见表 3.1），可以断定这种情况主要由于温度计松动造成的。在同一背景温度下建立相同的温度梯度时，样品

温度以及加热功率应该相同。但是，第二次测量的样品温度和加热功率明显大于第一次测量。这说明在第二次测量时，测量得到的温度梯度小于实际建立的温度梯度。当热端温度计与样品的热接触不良时，温度计温度小于实际样品热端温度。要建立“相同”温度梯度需要更大的加热功率，也从而导致了更高的样品温度。在此情况下，测量得到的温度梯度小于实际建立的温度梯度，得到比实际偏高的热电势。

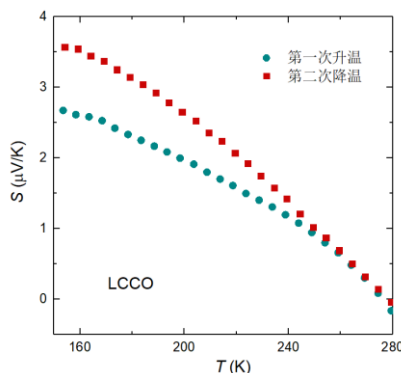


图 3.13 LCCO 两次热电势测量结果的差异。

Figure 3.13 A deviation between two measurements on the same LCCO sample.

由此，图 3.13 中两次测量结果的差异可以解释为：在第一次测量过程中，随着温度升高，温度计在 240K 与样品的热接触发生改变，造成实际温差与测量温差的不同。在之后的降温测试中，热电势明显偏高。

表 3.1 两次热电势测量在 180K 的数据对比。

Table 3.1 Comparison of two Seebeck measurements at 180K.

散射机制	冷端温度(K)	热端温度(K)	加热功率(%)	热电势($\mu\text{V}/\text{K}$)
第一次升温	182.406	184.530	19	2.251
第二次降温	183.155	185.199	25	3.044

上述我们介绍了四种常见的问题。由于材料的热电势很小，我们通常会误以为得到准确的热电势信号在于提高电压信号的信噪比，而忽略了温度的准确性。其实，纯粹的电压信号信噪比可以简单地通过增加温度梯度来提高。但是，温度的不准确会隐藏在测量过程中，很难通过改变测量条件来补救。而且电压的噪声在很多情况下都是由于系统温度的不稳定引起的。总的来说，热输运测量的核心在于温度测量的准确性。

第4章 通过强磁场电输运对 LCCO 反铁磁量子临界现象的研究

铜基超导体随掺杂的相图已经基本确立, 但还遗留着许多问题有待解决。在电子型铜基超导体中: 中子和 μ 子散射给出的实验结果表明长程反铁磁有序消失在超导出现之前 (存在于极欠掺杂区) (Motoyama 等, 2007; Saadaoui 等, 2015)。而短程反铁磁有序 (反铁磁相干长度小于平均自由程) 一直延伸到超导区域内部 (Dagan 等, 2004; Jin 等, 2009; Sarkar 等, 2017)。在该反铁磁的作用下, 体系发生对称性破缺和费米面重构。虽然该图像普遍被人们接受, 但是“为什么短程反铁磁有序可以导致费米面重构 (能带需要周期性边界条件)? ”“这种短程反铁磁序与长程反铁磁序对电子散射有何区别?” 等问题一直没有得到解决。除此之外, 最新的研究发现, LCCO 在超导结束后出现铁磁有序。因此在电子型铜基超导体中, 从超导的出现到消失都伴随着磁性态的演化。因此, 厘清超导体中的磁有序态演化过程以及磁有序态和超导态的相互作用十分重要。

磁场是一个可以调节超导以及各种磁有序态的参量。但是到目前为止, 人们还没有建立起一个较为完整的铜基超导体随磁场演化的相图。因此, 我们开展了对最佳掺杂 LCCO 的强磁场电输运研究, 希望借此可以给出其电子态及其费米面结构随磁场的演化。

4.1 样品制备和表征

最佳掺杂 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 超导薄膜通过激光脉冲沉积 (PLD) 沿 c 轴外延生长在 SrTiO_3 衬底上。图 4.1 (a) 展示的是 4 个不同 T_c 样品的 $R-T$ 曲线。四个样品 (S1-S4) 均展现出良好的金属性, 其零电阻特征温度 (T_{c0}) 依次为 25.6K、25.3K、24.1K 和 23.1K。图 4.2 (b) 和 (c) 展示的是 X 射线衍射扫描图谱 (XRD)。四个样品均有着很高的结晶质量: $\theta/2\theta$ 扫描图谱展示样品衍射峰强度可以达到 10^6 量级, 且无杂相; 沿晶面 (103) 的 φ 扫描图谱展示出四个近乎等高的特征峰。

强磁场的电输运测量在武汉脉冲强磁场中心进行。磁场为 58T 的脉冲场, 其采样率为 60 MS/s。样品的电输运测量方法详见 3.1 节。

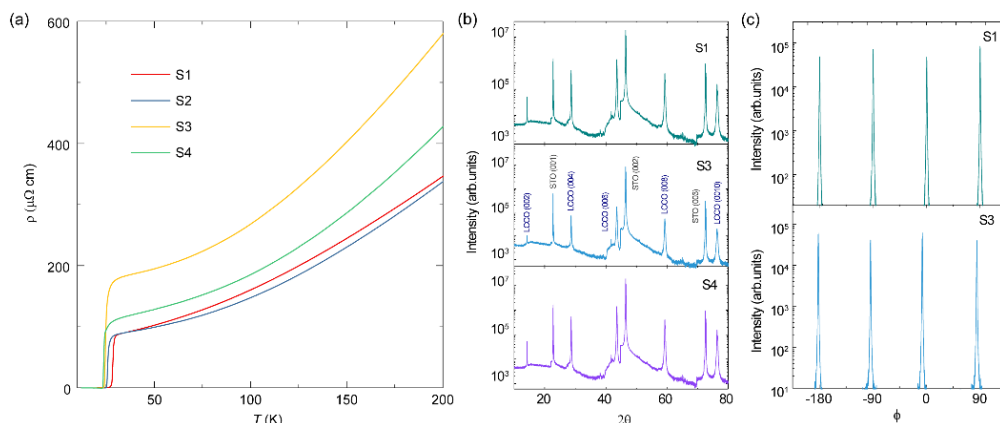


图 4.1 最佳掺杂 LCCO 样品电阻和 XRD 表征。(a) 最佳掺杂 LCCO 电阻随温度变化曲线。

(b) S1-S4 样品的 $\theta/2\theta$ 扫描图谱。(c) S1 和 S3 样品的 ϕ 扫描图谱。

Figure 4.1 Resistivity and XRD characterization on LCCO samples. (a) Temperature dependent resistivity of LCCO samples S1-S4. (b) $\theta/2\theta$ scan results of LCCO ($x = 0.1$). (c) The ϕ scans of (103) plane for samples S1 and S2.

4.2 费米面重构：霍尔‘kink’和电阻‘upturn’

电子型铜基超导体的上临界场在 9T 左右。较低的上临界场可以很更容易地通过磁场压制超导，得到正常态信息。图 4.2 (a) 展示的是在 15T 磁场下霍尔系数 ($R_H = \rho_{xy}/B$) 和电阻率随温度的变化曲线。在磁场抑制超导后，其正常态霍尔系数和电阻率都展现出复杂的温度依赖行为：随着温度降低，霍尔系数在温度 $T_k = 29 \pm 3$ K 处达到极大值后迅速下降；而电阻率则在相近的温度 ($T_u = 32 \pm 4$ K) 展现出类似“金属-绝缘转变”的行为。人们通常把这两种现象称为霍尔‘kink’和电阻‘upturn’。由于霍尔系数反比于载流子浓度，对于一般金属而言，载流子浓度几乎不随温度改变。这种霍尔‘kink’行为意味着费米面结构的剧烈变化。根据之前的研究，电子型铜基超导体在过掺杂区会发生费米面重构 (Armitage 等, 2002; Matsui 等, 2007)，因此导致霍尔系数的剧烈变化 (Dagan 等, 2004)。费米面重构后会打开能隙，增强了电子散射 (Lin and Millis, 2005)，电阻曲线便展现出类似“金属-绝缘转变”的特征。对于 LCCO，该量子临界点位于 0.14 掺杂处。对于其它掺杂区域，费米面重构则发生在有限温度下。因此霍尔“kink”（电阻“upturn”）的特征温度 T_k (T_u) 被视为费米面重构的特征温度 (Sarkar 等, 2017)。

图 4.2 (b) 展示的是不同磁场下的 $R_H(T)$ 和 $\rho_{xx}(T)$ 曲线。随着磁场的增加，

霍尔‘kink’和电阻‘upturn’逐渐被抑制，并且两个行为的特征温度 $T_k(B)$ 和 $T_u(B)$ 温度逐渐被磁场压制到零，展现出量子相变的特征（图 4.2 (c)）。由于霍尔系数更能直接反应费米面的结构，因此我们这里选取特征温度 T_k 作为费米面重构的特征温度。外延 $T_k(B)$ 曲线，分别取零场和零温极限，得到零场的费米面重构特征温度 T_k^0 和发生量子相变的临界磁场 B_c 。

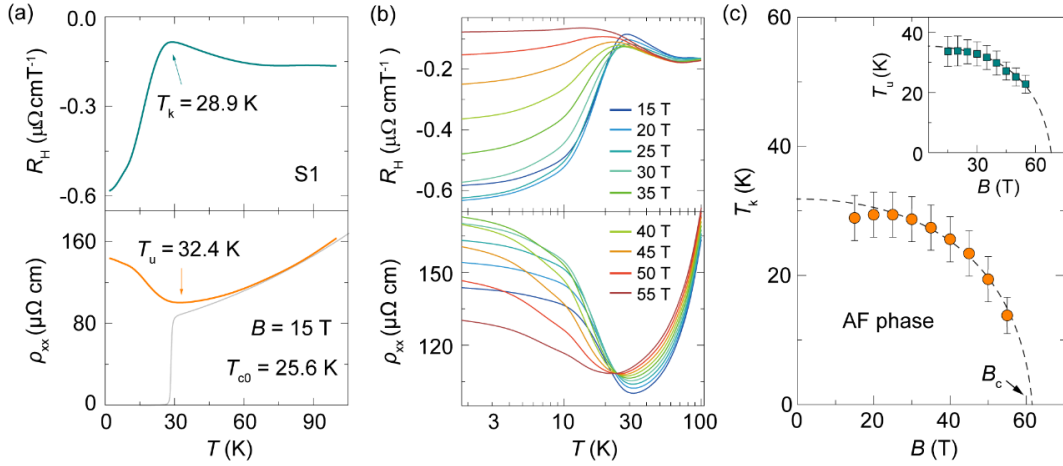


图 4.2 磁场下霍尔‘kink’和电阻率‘upturn’的行为。(a) 在 15T 磁场下，霍尔系数和电阻率随温度的演化。 T_k 和 T_u 分别是霍尔系数和电阻率极值点的特征温度。(b) 不同磁场下电阻率和霍尔系数随温度的演化关系。(c) 特征温度 T_k 以及 T_u 与磁场的依赖关系。

Figure 4.2 Hall kink and resistivity upturn under magnetic field. (a) Temperature dependence of R_H and ρ_{xx} at 15 T. T_k (T_u) is extracted from the maximum (minimum) of the R_H (ρ_{xx}) curves. (b) Temperature dependence of the R_H and R_H at different fields. (c) The magnetic field dependence of T_k . Inset: The magnetic field dependence of T_u .

4.3 霍尔数在反铁磁相变点的跳变

1.3.4 节介绍了电子型铜基超导体费米面结构。在过掺杂区，费米面是以 (π, π) 为圆心的大的空穴口袋。随着掺杂降低费米面发生重构，费米面由小的空穴口袋和电子口袋组成。在欠掺杂区 ($x=0.10$)，空穴口袋消失，费米面仅为一个位于 $(\pi, 0)$ 处的电子口袋。霍尔系数反比于载流子浓度，可以反映能带相关信息。为进一步定量描述掺杂含量与能带的关系，引入霍尔数 $n_H = \frac{V}{eR_H(0)}$ （其物理含义以及在费米面结构上的引用详见 2.4.3 节）。图 4.3 (a) 展示了 S2 样品的霍尔数随磁场的变化。该样品通过外延 $T_k(B)$ 曲线得到的临界磁场 B_c 小于 55T，因此可以

得到霍尔数随相变的完整演化。在低磁场下，S2 样品的霍尔数 $n_{\text{H}} = -0.1$ 。随着磁场的增加，霍尔数发生由负到正的变化。当霍尔‘kink’被完全抑制后(见图 4.3 (a) 插图)，霍尔数趋近于 0.9。在考虑最佳掺杂 LCCO 的掺杂量 $x = 0.1$ 后，我们的数据完全符合费米面从电子口袋 ($n_{\text{H}} = -x$) 变为空穴口袋 ($n_{\text{H}} = 1 - x$) 的演化规律 (图 4.3 (b))。

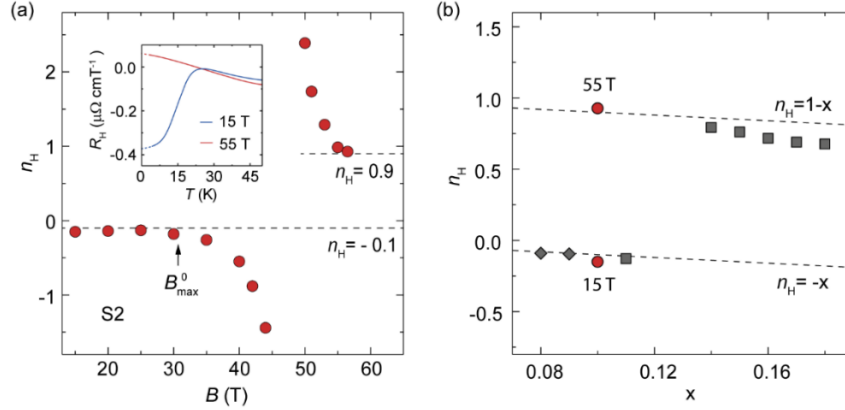


图 4.3 霍尔数和反铁磁相变。(a) 样品 S2 的霍尔数 n_{H} 随磁场的演化。 n_{H} 在磁场大于 B_{max}^0 后偏离 -0.1。插图：霍尔系数在 15T 和 55T 磁场下随温度的变化曲线。(b) 不同掺杂 LCCO 的 n_{H} (菱形数据点来自文献(Jin 等, 2008a); 方形数据点来自文献(Sarkar 等, 2017))。两条虚线分别代表方程 $n_{\text{H}} = 1 - x$ 和 $n_{\text{H}} = -x$ 。

Figure 4.3 Hall number and AF transition. (a) The Hall number n_{H} of S2 as a function of magnetic field. n_{H} deviates from -0.1 at B_{max}^0 . Inset: Temperature dependence of the Hall coefficient at 15 and 55 T for sample S2. (b) The n_{H} as a function of Ce doping (square from Ref. (Sarkar et al, 2017) and diamond from Ref. (Jin et al, 2008a)). The upper dashed line marks $n_{\text{H}} = 1 - x$; the lower dashed line marks $n_{\text{H}} = -x$.

电子型铜基超导体中的费米面重构现象一直备受人们关注。自发现以来，有不少理论被提出来解释这种费米面结构随掺杂的演化行为 (Kusko 等, 2002; Senechal and Tremblay, 2004; Lin and Millis, 2005; Xiang 等, 2009)。其中反铁磁导致的能带交叠是目前最被人们接受的理论，也因此霍尔‘kink’和电阻率‘upturn’通常被用来确定反铁磁边界 (Sarkar 等, 2017; Mandal 等, 2019)。反铁磁导致费米面重构的理论 (见 1.3.4 节) 得到了许多实验的支持。首先，Lin and Millis (2005) 考虑一个不稳定的二维自旋密度波系统，计算了霍尔系数在量子临界点附近的变化，其计算结果与 Dagan 等 (2004) 人的实验一致。其次，中子散射观测到在该

量子临界点附近存在着反铁磁自旋涨落 (Fujita 等, 2008)。而从输运上也观测到反铁磁自旋涨落的特征: Jin 等 (2011) 人在对 LCCO 的电阻研究中发现超导被压制后, 材料电阻率正比于温度。这种线性电阻行为可以很好地用反铁磁自旋涨落解释 (Moriya and Ueda, 2000)。而对于热电势, 在非费米液体的准二维自旋涨落系统中, S 满足方程, $S/T \propto \frac{g_0^2 N'(0)}{e \varepsilon_F \omega_s N(0)} \ln T$ (Paul and Kotliar, 2001; Mandal 等, 2019)。其中, e 为单位电荷, ε_F 为费米能, $N(0)$ 为费米能的态密度, g_0^2 是电子与自旋耦合量。图 4.4 展示 LCCO 最佳掺杂样品的热电势随温度的演化, 其正常态的 S/T 正比于 $-\ln T$, 并其 S/T 偏离 $\ln T$ 关系的温度与线性电阻消失的特征温度一致。除此之外, 面内和面外转角实验 (Dagan 等, 2005; Jin 等, 2009) 在一定程度上也证实了该费米面重构的量子临界点与自旋存在关联。最后从我们的实验结果看, 这种费米面重构可以被磁场调制, 更是说明费米面重构的起因与自旋有关, 在一定程度上验证了费米面重构起源于反铁磁的物理图像。因此通过强磁场诱导出反铁磁量子相变, 并得到了反铁磁特征温度 (T_k) 和磁场的关系。值得说明的是, 由 μ 子散射实验给出的长程反铁磁边界在欠掺杂区域, 我们这里认为最佳掺杂附近存在的反铁磁序为静态短程反铁磁有序。

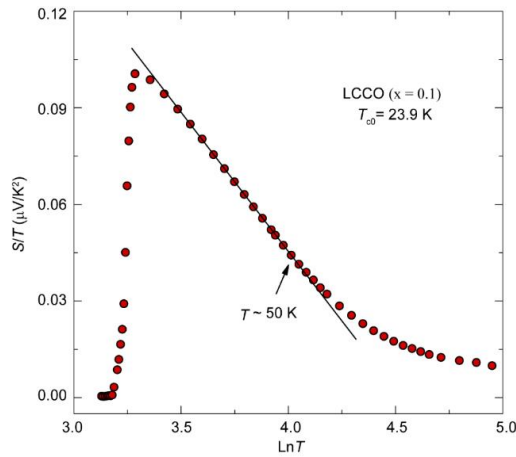


图 4.4 最佳掺杂 LCCO 热电势随温度的演化曲线。 S/T 在 50K 偏离 $\ln T$ 关系。

Figure 4.4 Temperature dependent S/T of optimal-doped LCCO. The curve deviates from $S/T \sim \ln T$ at 50 K.

4.4 反铁磁边界的平均场和全息模型拟合

为了描述该反铁磁相变, 分别采用平均场理论和全息模型对反铁磁边界进行拟合。考虑反铁磁的朗道自由能表达式为 (Landau and Lifshitz, 1984):

$$F = AL^2 + bL^4 + D(BL)^2 + D'(BL)^2 - \chi_P B^2 + \beta(L_x^2 + L_y^2) - \frac{1}{2}\gamma(B_x^2 + B_y^2) - \frac{B^2}{8\pi} \quad (4.2)$$

其中, L 为反铁磁序参量, 等于两个自旋晶格的磁矩之差 $L = M_1 - M_2$; $A = a(T - T_N^0)$; 参量 A , b , D 和 D' 可通过实验测量确定; T_N^0 为奈尔温度。当反铁磁自旋沿面内排列时, $\beta < 0$ 。由平均场理论得到的反铁磁序参量 L 满足 $\sqrt{(a(T - T_N^0)/2b + \beta/2b)}$, 而奈尔温度满足 $T_N(B) = T_N^0 - D' B^2/a - \beta/2a$ 。因此从朗道自由能出发, 通过平均场理论得到的奈尔温度与磁场满足二次方关系。图 4.5 中黑色虚线是通过平均场理论计算得到的拟合曲线。该拟合曲线在高场与实际测量数据有很大的偏差, 其拟合得到的临界磁场远高于实际测量数据。

近几年从弦论发展出一种名叫‘全息模型 (holographic model)’的全新数学方法。该方法把具有强关联的 d 维量子系统‘全息对偶’到弱关联的 $d+1$ 维反德赛特 (anti-de Sitter) 时空中, 因此被广泛地应用到高温超导体 (Hartnoll 等, 2008; Zaanen, 2019), Mott 绝缘体 (Andrade 等, 2018) 以及非费米液体 (Liu 等, 2011) 等强关联体系的研究中。在考虑自发磁矩后, 该模型在研究反铁磁相变上也取得了很大的进展 (Cai 等, 2015a; 2015b)。这里考虑拥有负宇宙常数和两个反对称张量场 $M_{\mu\nu}^{(1)}$ 和 $M_{\mu\nu}^{(2)}$ 的三维的爱因斯坦 - 麦克斯韦方程,

$$S = \int d^4x \sqrt{-g} \left[R - 2\Lambda - \frac{1}{4} F^2 - \lambda^2 (L_1 + L_2 + V_{12}) \right] \quad \dots (4.3)$$

其中 L_1 和 L_2 是两种不同自发磁矩的拉格朗日量; V_{12} 是两个不同自发磁矩间的相互作用。通过理论拟合, 可以得到反铁磁边界的渐进方程 (具体推导过程见文献 (Cai 等, 2015b))。在弱场极限下, 全息模型给出与平均场理论相同的结论, 即奈尔温度与磁场呈二次方关系。但在高场下, 归一化的奈尔温度和磁场满足如下的对数关系: $\tilde{T}_N / \ln \tilde{T}_N \cong -0.7393 \left(1 - \frac{B}{B_c}\right)$ 。这里 $\tilde{T}_N = \frac{T_N}{T_N^0}$, 在本文中对应 $\frac{T_k}{T_k^0}$ 。图 4.5 中的黑色实线是全息模型的拟合曲线。在整个磁场范围内全息模型都可以很好地描述我们的实验现象。

全息模型给出的对数关系与 Beresinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 相变的结果十分类似。暗示在反铁磁内部很可能存在类似超导磁通的自旋涡旋, 而这也是平均场理论无法描述该量子相变的根本原因。最后, 需要指出的是, 由于实验误差的存在以及缺少临界点附近的数据。我们无法精确验证温度与磁场的对数关系。不过, 在临界点之前的特征温度与磁场的关系较为符合对数关系的渐进行为

$\tilde{T}_N \sim (1 - B/B_c)$, 与平均场理论有着明显差别。

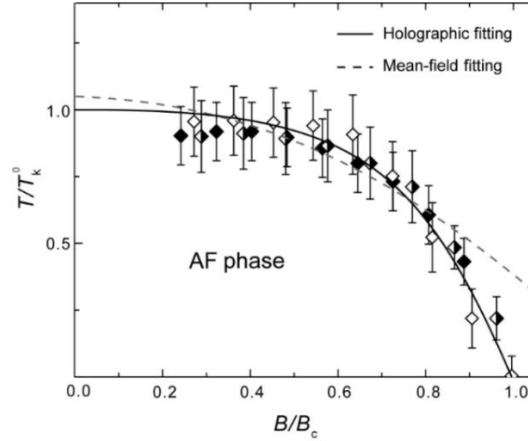


图 4.5 反铁磁边界的平均场（虚线）和全息模型（实线）拟合。虚线在 B_c 附近明显偏离实验数据。

Figure 4.5 The AF boundary fitting based on holographic model (solid line) and mean-field theory (dashed line). The dashed line deviates from the experiment data near B_c .

通过全息模型可以清楚地描述整个反铁磁相变过程。在零场下，反铁磁自旋沿 ab 面内排布。随着磁场增加，自旋沿 c 轴方向出现倾角，面内反铁磁关联强度逐渐减弱。当磁场达到 B_c 时，系统内部静态反铁磁消失，所有自旋处于一种无序的状态。当磁场进一步增大，自旋沿 c 轴做相位无关的进动。在这种自旋“极化”态中，存在着自旋激发能隙，当 $0 < \frac{B}{B_c} - 1 \ll 1$ 时，满足 $\Delta \sim k_B T_k^0 \left(\frac{B}{B_c} - 1 \right)$ 。该自旋激发能隙已在另一种反铁磁材料 $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中通过中子散射实验观测到（Ruff 等, 2008）。

最近的一篇 Science 工作发现在 LCCO 的极过掺杂区（非超导区）存在铁磁态（Sarkar 等, 2020a）。该铁磁态的量子临界点很可能位于超导的截止掺杂 $x = 0.175$ 处。在 LCCO 中，反铁磁的量子临界点在掺杂 $x = 0.14$ 处。通过强磁场实验，最佳掺杂 LCCO 在大约 60T 发生从反铁磁到极化铁磁态的量子相变。随着掺杂的增加，反铁磁关联强度逐渐减弱，可以推测临界磁场 B_c 逐渐减小，最终在量子临界点 $x = 0.14$ 处等于零。因此，这两个随 Ce 掺杂出现的量子临界点（反铁磁和铁磁的量子临界点）极有可能在超导消失后重合在一起。

4.5 异常的正磁电阻行为

在电子型铜基超导体中，负磁电阻行为一直被认为与反铁磁有关。但是，在最佳掺杂 LCCO 的反铁磁区域内存在正负磁电阻转变。图 4.6 展示的是不同温度下 S1 样品电阻率 $\rho_{xx}(B)$ 随磁场的变化曲线。随着磁场增加，正常态电阻率先增大后减小，表现出正负磁电阻转变行为（图 4.6 (a)）。随着温度的升高，该行为逐渐消失，最终 $\rho_{xx}(B)$ 曲线展现出单一的正磁电阻行为（图 4.6 (b)）。

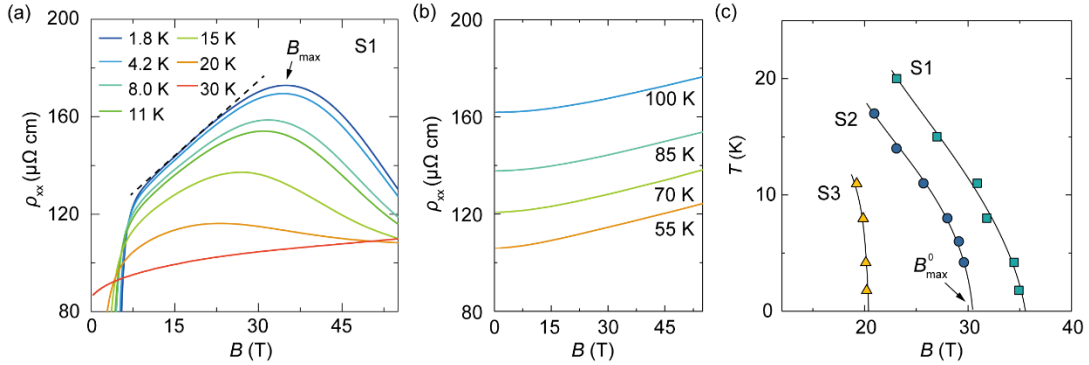


图 4.6 反铁磁区域内的异常磁电阻行为。(a) 和 (b) 不同温度下电阻率随磁场的变化曲线。在 30K 以下，体系出现正负磁电阻转变。正负磁电阻转变的特征场为 B_{max} 。(c) 不同样品的 B_{max} 随温度的变化。

Figure 4.6 Abnormal magnetoresistance (MR) in anti-ferromagnetic region. (a) and (b) Field dependent resistivity of sample S1 at different temperature. The crossover from positive (p-) to negative (n-) MR emerges below 30 K. The B_{max} is the characteristic field of this crossover. (c) B_{max} as a function of temperature for sample S1-S3.

我们用电阻率最大值对应的磁场 B_{max} 作为正负磁电阻转变的特征场。在提取不同温度下的 B_{max} 后，通过外延得到零温极限下的正负磁电阻转变磁场 B_{max}^0 （图 4.6 (c)）。该磁场与霍尔数发生改变的起始特征场一致（见图 4.3 (a)）。根据上节讨论，霍尔数改变意味着反铁磁自旋排布发生反转。因此高场下的负磁电阻行为可以解释为：具有 c 轴分量的反铁磁自旋排列为载流子提供一个铁磁通道，从而增强电导，导致负磁电阻效应。但是在低磁场区的正磁电阻却与常规正磁电阻有着明显区别。我们定义磁电阻强度为 $\delta\rho(B) = \frac{d\rho(B)}{dB} \frac{1}{\rho(B)}$ 。图 4.7 (a) 展示的是三个最佳掺杂样品 $\delta\rho(12\text{T})$ 随温度的变化。在高温区， $\delta\rho$ 变化平缓。当温度小于反铁磁特征温度 T_k^0 后， $\delta\rho$ 迅速增加。两个温区的 $\delta\rho$ 相差了一个量级以上。

而对于掺杂为 0.16 的样品(无反铁磁),低温区的 $\delta\rho(12\text{T})$ 远低于最佳掺杂样品,并和高温区的 $\delta\rho$ 有着相同的温度依赖关系。

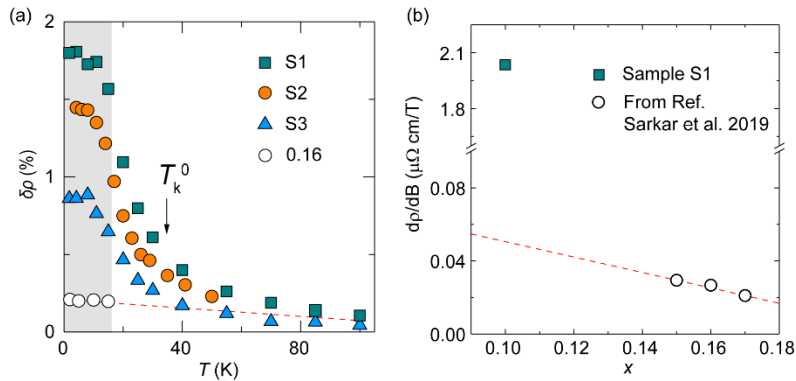


图 4.7 非“常规”正磁阻行为。(a) 不同 LCCO 样品 $\delta\rho = \left. \frac{d\rho}{dB} \frac{1}{\rho(B)} \right|_{B=12\text{T}}$ 随温度的依赖关系。

(b) 不同掺杂样品正磁电阻在低温下的斜率。方形数据点的温度为 1.8K, 圆形数据点的温度为 400mK。图中白色空心圆数据点来自文献(Sarkar 等, 2019)。

Figure 4.7 Abnormal p-MR. (a) $\delta\rho = \left. \frac{d\rho}{dB} \frac{1}{\rho(B)} \right|_{B=12\text{T}}$ as a function of temperature for different LCCO samples (white dots for $x = 0.16$ from Ref. (Sarkar et al., 2019)). (b) The slope of $\rho_{xx}(B)$ for LCCO with different dopings (square at 1.8 K and circles at 400 mK from Ref. (Sarkar et al., 2019)).

最佳掺杂 LCCO 的上临界场大约为 9T, 而其超导涨落也只存在于大于上临界场几个特斯拉或者大于超导转变温度几个开尔文的范围内(Li and Greene, 2007; Mandal 等, 2018)。因此由超导涨落导致的正磁电阻不可能持续到 34T。最近, Neto 等(2015; 2016)人和 Kang 等(2019)人发现在电子型铜基超导体中同样存在电荷序, 而 Matsuoka 等(2018)人通过离子液体调控实验认为该电荷序会导致电阻的‘upturn’行为。但是一方面电荷关联会受到自旋的调制, 在反铁磁区域外电荷序关联长度会迅速增加(Neto 等, 2016; Kang 等, 2019)。不过, 在过掺杂区正磁电阻并没有出现异常行为(见图 4.7(b))(Sarkar 等, 2019)。另一方面, 之前在空穴型超导体中的研究表明, 电荷序与超导存在竞争关系(Chang 等, 2012; Ghiringhelli 等, 2012)。而 T_c 更高的样品明显拥有更强的正磁电阻行为。因此, 电荷序并非是导致非常规正磁电阻的起因。其实, 从图 4.7(a)中总结的正磁电阻规律可以发现, 无论是改变温度还是掺杂, 该正磁电阻只存在于反铁磁区域内部,

说明该正磁电阻与反铁磁有着密切联系。在进一步阐述正磁电阻与反铁磁的关联之前，需要排除另一种与反铁磁有关的起因。反铁磁序会导致费米面重构，当体系中存在两种不同类型的载流子时，正磁电阻会增强（见 2.4.2 节）。但是最佳掺杂样品的霍尔数为-0.1，表明在输运过程中单的电子带占主导，因此可以排除双带的贡献。

4.6 拓扑序

虽然在电子型铜基超导体中，短程反铁磁序被认为是导致费米面重构的原因，但是短程有序如何影响能带结构一直无法得到合理解释。Sachdev 把拓扑序引入到铜基超导体中（Sachdev, 2019）用来理解铜基超导体中的费米面重构现象。根据 Luttinger 定理，被掺杂电子的反铁磁态会在低温产生拓扑序。在引入拓扑序后，短程反铁磁序的表达式经过数学变化可以满足长程有序的要求，从而引起能带的变化。因此，在 NCCO 过掺杂区，Helm 等（2010）人通过量子振荡观测到费米面重构，以及 He 等（2019）人通过 ARPES 观测到能隙都可以通过拓扑序得到合理解释。由于反铁磁边界方程与 BKT 相变的结果十分类似，暗示在其内部存在类似超导磁通的自旋涡旋。因此，我们的理论合作者在此基础上提出了一种拓扑序的微观结构可以自洽解释非常规正磁电阻现象。

图 4.8 (a) 展示的是拓扑序的微观几何构型。该拓扑序可以被看作是以被掺杂的铜原子为中心以及相邻氧原子为顶点的矩形在铜氧面上的排列。每个矩形由四个具有手性的拓扑缺陷（三角形）组成。掺杂电子由于受到铜原子上电子的同位排斥能作用更倾向于移动到相邻的氧原子上。这两个电子自旋相反，并且可以在铜原子和相邻的氧原子之间跃迁。其中一个可能的跃迁回路如图 4.8(b)所示：不妨设电子的初始位置和自旋如‘过程 1’所示。在考虑同位排斥能的效应后，铜原子上的电子只能跃迁到氧原子 b 上（‘过程 2’）。随后氧原子 a 上的电子跃迁至铜原子上（‘过程 3’）。在电子从氧原子 b 跃迁到氧原子 a 之后（‘过程 4’），完成一个电子跃迁回路。这样得到了一个与之前电荷相同，但自旋相反的微观结构。只有在完成两次完整跃迁过程后，才能得到相同的电子微观结构。因此整个跃迁过程满足 Z_2 规范，在发生跃迁后每个态相差一个相位因子 $e^{i\pi}$ 。由于电子可以发生两种方向的跃迁（顺时针跃迁和逆时针跃迁，文中描述的是顺时针跃迁），因此每个拓扑缺陷存在两种手性。由于铜氧面结构的限制，构成矩形单元的拓扑缺

陷的手性两两相同（见图 4.8 (a)），矩形单元的总磁通量为零。随着掺杂，这种矩形单元逐渐增加，并随机分布在铜氧面上，形成拓扑序（图 4.8 (a)）。这种磁通量子的产生本质是一种自旋轨道耦合效应。这种自旋轨道耦合可以屏蔽外磁场与自旋相互作用，从而抑制自旋沿外磁场反向的翻转。因此，系统在低磁场下表现为正磁电阻行为。但磁场可以打破不同手性拓扑缺陷之间的平衡。随着磁场的增强，手性方向与磁场方向一致的拓扑缺陷增强。这使得绑定磁通量子之间的凝聚能减小。当磁场增大到临界值时，磁通量子之间脱耦，拓扑序消失（图 4.8(c)）。此时出现正负磁电阻转变。

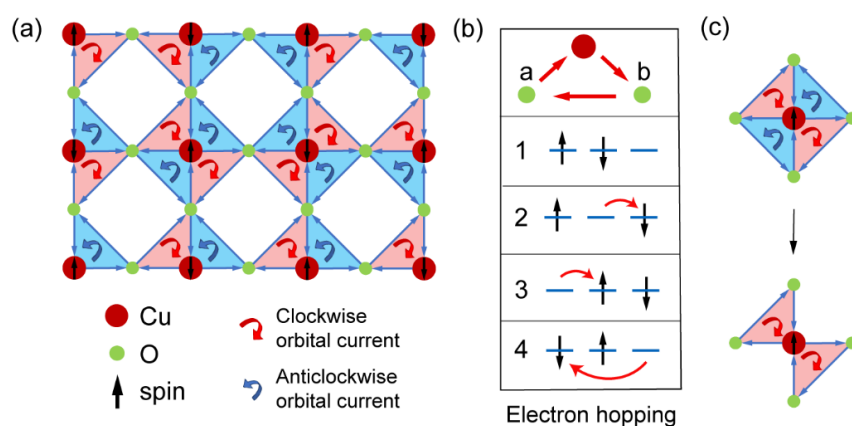


图 4.8 拓扑序的微观结构示意图。(a) 拓扑序在铜氧面的微观几何结构。顺时针和逆时针的轨道电流/磁矩分别用粉色和蓝色表示。(b) 掺杂电子跃迁示意图。(c) 在磁场下，正反磁通对的离解示意图。

Figure 4.8 Schematic diagram of topological order configuration. (a) The topological order is best visualized by considering a Cu-O-O triangular plaquette on the Cu-O plane. Clockwise and counterclockwise orbital currents or moments are shown in pink and blue, respectively. (b) The sequence tunneling of a doped electron. (c) A schematic depiction of the dissociation of the vortex-antivortex pairs (or clockwise and counterclockwise orbital currents) by magnetic field.

4.7 非常规正磁电阻与超导电性

图 4.9 展示的是不同样品 $\delta\rho(12\text{T})$ 以及 B_{max}^0 随 T_c 的演化。对于 T_c 更高的样品不仅具有更强的正磁电阻，而且有更大的正磁电阻区域。之前关于 LCCO 磁电阻的研究表明，在没有超导的极欠掺杂区，体系展现出负磁电阻行为。随着掺杂增加，正磁电阻和超导同时出现。而对于超导样品 ($x=0.08$)，当通过调氧抑制超

导后，磁电阻又转变为负磁电阻 (Yu 等, 2015a; Jin 等, 2009)。这些现象说明这种非常规的正磁电阻行为与超导有着内在联系。在高温超导体中，线性电阻和线性磁电阻一直伴随着超导出现 (Giraldo-Gallo 等, 2018; Legros 等, 2018)。Sarkar 等 (2020b) 人通过强磁场压制“upturn”行为后，电阻在反铁磁特征温度以下依然展现出与温度的线性行为。因此，线性电阻和线性磁阻隐藏在反铁磁特征下。在低温低磁场区域，拓扑序屏蔽磁场与反铁磁自旋的相互作用，因此磁电阻展现出线性磁电阻的行为 (见图 4.6 (a) 中虚线)。不过，值得注意的是，反铁磁区域内的线性磁电阻的斜率远高于过掺杂样品 (见图 4.7 (b))，这可能与反铁磁区域内部的自旋关联有关。当然，该物理图像还需要进一步确认。

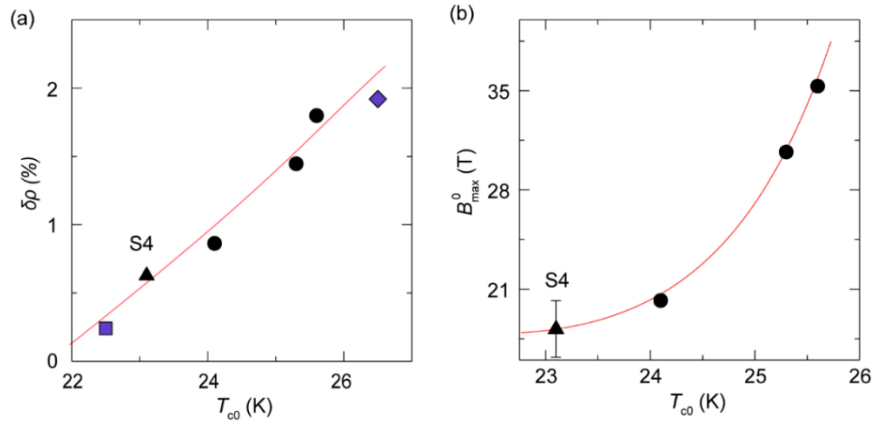


图 4.9 非常规正磁电阻的特征量与超导电性。(a) 不同 LCCO 样品的 $\delta\rho$ 与 T_{c0} 正相关。实心圆数据温度为 1.8K，三角形数据温度为 8K，方形数据温度为 2K 来自文献(Jin 等, 2008b)，菱形数据温度为 4.5K 来自文献(Jin 等, 2008a)。(b) S1-S4 样品的 B_{\max}^0 与 T_{c0} 正相关。

Figure 4.9 The characteristic quantities of p-MR related to T_c . (a) The correlation between $\delta\rho$ and T_{c0} for different LCCO samples (solid circles at 1.8 K, triangle at 8 K, and square at 2 K from Ref. (Jin et al., 2008b); diamond at 4.5 K from Ref. (Jin et al., 2008a)). (d) The correlation between B_{\max}^0 and T_{c0} .

4.8 LCCO 的磁场-温度相图

通过强磁场电输运实验得到一幅相对完整的 LCCO 随磁场演化相图 (图 4.10)。在零场下，最佳掺杂样品的反铁磁特征温度与超导温度大致相同。随着磁场的增加，超导和反铁磁序先后被抑制。在大约 60T，体系发生从反铁磁到极化铁磁态的量子相变。整个物理过程可以很好地被全息模型描述。通过全息模型拟

合，该反铁磁边界的奈尔温度在弱场极限下与磁场呈二次方关系，在临界点附近满足方程 $\tilde{T}_N/\ln\tilde{T}_N \cong -0.7393\left(1 - \frac{B}{B_c}\right)$ 。在反铁磁区域内部存在着正负磁电阻竞争。其中负磁电阻起源于反铁磁自旋翻转；而正磁电阻与拓扑序和反铁磁自旋关联有着密切联系。虽然，正磁电阻的起源还有待进一步证实，不过从我们的实验已经可以体现出正磁电阻、短程反铁磁有序和高温超导电性这三者有着密不可分的联系。

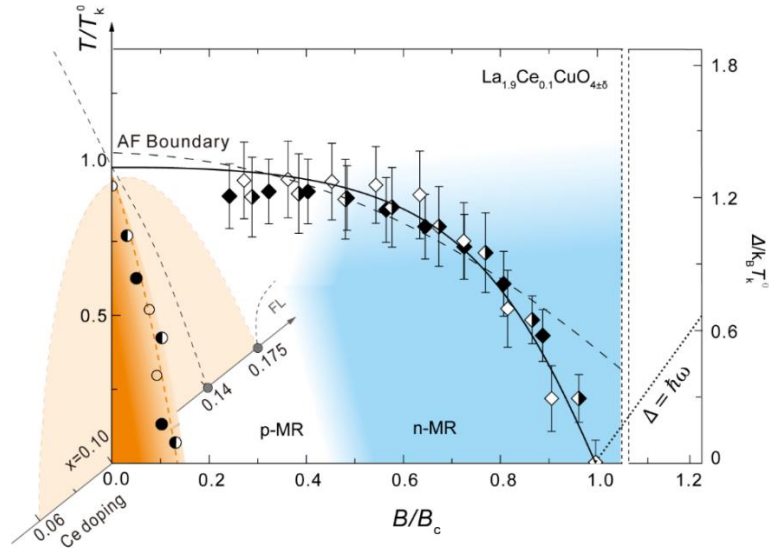


图 4.10 最佳掺杂 LCCO 随磁场-温度 ($B-T$) 相图。位于左边的坐标轴展示的是 LCCO 随 Ce 掺杂的相图。超导转变温度在最佳掺杂处 ($x=0.1$) 达到最大值。主坐标轴展示的是磁场-温度相图。横纵坐标轴分别通过 B_c 和 T_k^0 进行归一化处理 (对于 S1-S3 三个样品, B_c 分别为 62, 55 和 52T; T_k^0 分别为 32, 27, 和 26K)。三个样品的反铁磁边界在归一化后可以很好地被全息模型描述。整个相图分为三个区域, 负磁电阻区域 (蓝色), 正磁电阻区域 (白色) 和超导区域 (橘黄色)。

Figure 4.10 Field-temperature ($B-T$) phase diagram of optimal-doped LCCO. The side panel illustrates the Ce doping dependence of the superconducting dome. With increasing doping, LCCO exhibits a maximum T_c at $x = 0.10$. The main panel shows the field-temperature ($B-T$) diagram of $x = 0.10$ samples (S1-S3). The coordinate axes are normalized by two characteristic quantities B_c and T_k^0 , respectively. Here, B_c is obtained by extrapolating the boundary of the canted AF state to the zero-temperature limit (for the three samples, $B_c \sim 62, 55, \text{ and } 52 \text{ T}$). T_k^0 corresponds to the temperature of the Fermi surface reconstruction in the zero-field limit (for the three samples, $T_k^0 \sim 32, 27, \text{ and } 26 \text{ K}$). The normalized boundaries of the three samples can be fitted by the holographic

model (black solid line), which also predicts an energy gap (dotted line) above B_c . Three regions can be identified in the B - T diagram, i.e., n-MR (blue), p-MR (white), and superconducting (orange) regions.

第5章 通过原位电热输运对调控 FeSe 费米面结构的研究

离子液体调控是一种可以调节材料物性的技术手段。通过离子液体调控不仅可以诱导绝缘-超导转变,而且可以大范围调节材料 T_c 。其中最典型的例子是通过调控 FeSe 的 T_c 从 8K 提高到 40K 以上。如此大的超导温度调节范围为研究高温超导机理提供平台。但是,离子液体调控有着明显缺陷,附着在材料表面的液体阻碍了进一步的物性测量。因此很难通过 ARPES 等实验探究材料费米面结构的变化。霍尔系数和热电势是两种比较常见的可以反应费米面结构的输运测量手段。前者反比于载流子浓度,后者反比于费米能。这两种测量手段分别都有与离子液体调控结合的成功案例 (Lei 等, 2016; Shimizu 等, 2019)。因此,我们通过对实验装置的开发把霍尔和热电势测量结合到离子液体调控的实验中,并开展了对调控 FeSe 薄膜费米面结构的研究。

5.1 实验测量

离子液体调控是一种基于场效应晶体管原理的电场调控技术,通过施加栅极电压,向材料内部注入载流子或其他离子,从而引起材料物性改变。离子液体调控主要包括两种效应:静电场效应 (Ye 等, 2012; Shi 等, 2015; Chen 等, 2017; 2018) 和电化学反应 (Perez-Munoz 等, 2017; Rafique 等, 2019; Wei 等, 2020)。当施加偏压时,离子液体中的带电离子聚集在样品表面形成电容。材料在感受到静电场作用后,载流子浓度发生相应改变。该电场的有效作用范围受到托马斯费米屏蔽长度的限制($\lambda_F = (\frac{\epsilon\epsilon_F}{6\pi n e^2})^{1/2}$)。在导体中,静电场的作用范围一般在几个原胞层以内。而电化学反应是当偏压大于某一阈值后,离子液体和材料发生电化学反应的过程。这个过程通常伴随着材料的结构和化学组分的变化。于浦团队对离子液体调控的原理做了细致研究 (Lu 等, 2017; Cui 等, 2018)。其发现在离子液体中存在少量的水分子。在正向偏压的作用下,由水分子分解的氢离子会注入到材料中 (图 5.1 (a))。氢离子不仅为原材料提供载流子,并且可以形成新的相。在本章实验中, FeSe 薄膜厚度大约为 200nm。调控后,其正常态电阻发生大于 25% 的变化。因此在我们的实验中电化学反应主导着整个调控过程。

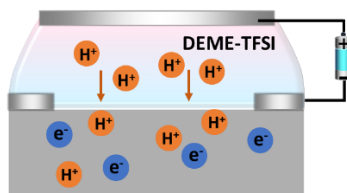


图 5.1 离子液体调控原理图。

Figure 5.1 Schematic diagram of ionic liquid gating.

5.2 样品表征

FeSe 薄膜样品通过激光脉冲沉积技术生长在 LiF 衬底上。图 5.2 展示的是 S1-S3 号样品的归一化电阻曲线。在整个温度区间这三个样品都展现出良好的金属性，其 T_c 通过微分曲线的最大值给出，分别为 10.4 K，11.9 K 和 10.3 K（见图 5.2 (b)）。根据之前有关报道，FeSe 中存在结构相变 (Huynh 等, 2014; Kasahara 等, 2014; Knöner 等, 2015)，其单晶块材的电阻曲线在相变的特征温度 90K 附近出现‘kink’行为，但是这个特征在薄膜样品中并未被观测到 (Shiogai 等, 2015; Imai 等, 2017; 冯中沛, 2019)。

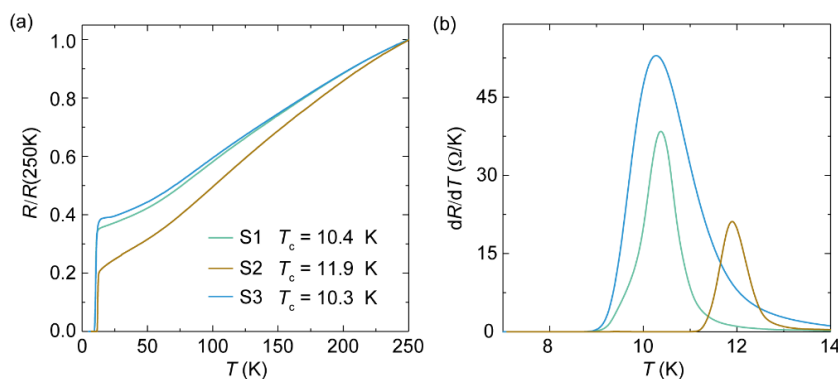


图 5.2 FeSe 样品电阻表征。(a) 样品 (S1-S3) 的归一化电阻随温度的变化曲线。(b) S1-S3 号样品的微分电阻曲线。

Figure 5.2 Resistivity characterization on FeSe samples. (a) Normalized resistance as a function of temperature for sample S1-S3. (b) Differential resistance curves for S1-S3.

5.3 FeSe 薄膜的霍尔系数和热电势

首先，对 S1 号样品进行了霍尔电阻和热电势测量。FeSe 薄膜的霍尔电阻率 ρ_{xy} 在 20K-250K 温度区间内正比于磁场 (见图 5.3 插图)，因此 R_H 可以简单地通

过公式 $R_H = \rho_{xy}/B$ 提取出。图 5.3 展示的是 S1 号样品 R_H 和 S/T 随温度的变化曲线。两条曲线展现出十分相近的温度依赖关系：在低温区， R_H 和 S/T 的值均为正，表明空穴型载流子在输运中占主导。随着温度的升高， R_H 和 S/T 迅速减小，在 T_k 处达到最小值后缓慢增加。在此过程中，曲线发生两次变号，暗示着电子和空穴型载流子之间的强烈竞争。

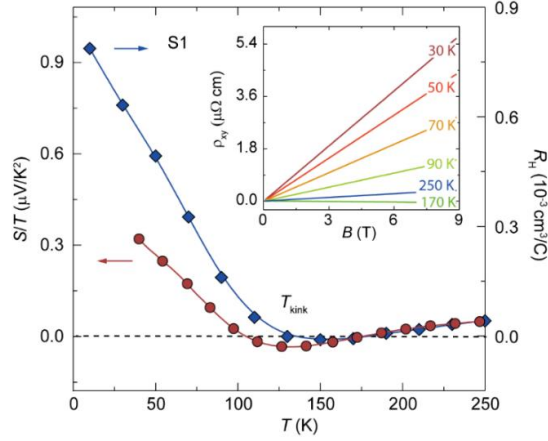


图 5.3 S1 样品 R_H 和 S/T 随温度的演化曲线。插图：不同温度下霍尔电阻率随磁场的演化曲线。

Figure 5.3 Temperature dependent R_H and S/T of sample S1. Inset: Field dependent Hall resistivity at different temperature.

R_H 和 S/T 曲线随温度的变化关系可以通过双带模型来定性理解。已知 $\sigma = \mu n e$ ， $S \sim \frac{1}{\epsilon_F}$ ，公式 (2.36) 和 (2.72) 可改写为

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{(\mu_h^2 n_h - \mu_e^2 n_e) - B^2 \mu_h^2 \mu_e^2 (n_h - n_e)}{(\mu_h n_h + \mu_e n_e)^2 + B^2 \mu_e^2 \mu_h^2 (n_h - n_e)^2} \quad \dots (5.1)$$

$$S/T = \frac{k_B^2 \mu_h n_h / \epsilon_F^h - \mu_e n_e / \epsilon_F^e}{3e (\mu_h n_h + \mu_e n_e)} \quad \dots (5.2)$$

其中 ϵ_F^h (ϵ_F^e)， μ_h (μ_e) 和 n_h (n_e) 分别为空穴（电子）的费米能，迁移率和载流子浓度。由于霍尔电阻率始终正比于磁场，霍尔系数中的 B^2 项可以忽略，公式 (5.1) 并简化为：

$$R_H = \frac{1}{e} \frac{(\mu_h^2 n_h - \mu_e^2 n_e)}{(\mu_h n_h + \mu_e n_e)^2} \quad \dots (5.3)$$

通过简单的近似处理, R_{H} 和 S/T 的表达式有着十分相近的形式。一般情况下, 导体的载流子浓度和费米能不随温度改变, R_{H} 和 S/T 随温度的依赖关系主要由载流子的迁移率决定。随着温度的降低, 体系中散射强度逐渐降低。迁移率随温度的变化展现出单调行为。在低温区间 R_{H} 和 S/T 曲线出现上翘的行为不能简单地通过弛豫时间来解释。因此, 很可能在特征温度 T_{k} 处, 材料的散射机制或者载流子浓度发生根本变化。

这种非单调温度依赖行为普遍存在于 FeSe 体系中。无论是单晶块材, 单晶薄膜, 还是 Co 掺杂 FeSe, 其 R_{H} 和 S/T 曲线都在 100K-150K 温度区间内存在极小值点 (Thomas 等, 2009; Watson 等, 2015b; Lei 等, 2016; Shimizu 等, 2019)。通常, 这种随温度降低霍尔系数或热电势出现拐点的行为与费米面结构改变有关。例如, 在铜基超导体中, 费米面在反铁磁序或电荷序的作用下发生重构后, R_{H} 和 S/T 曲线便会出现这种类似的行为 (Doiron-Leyraud 等, 2013; Badou 等, 2016a; Sarkar 等, 2017; Mandal 等, 2019) (本文的第 4 章已对这种行为做了更深入的研究)。而铁基超导体存在着向列序。向列序通常伴随着结构相变和能带劈裂的出现, 可以引起费米面结构上的变化。在对单晶 FeSe 的研究中发现, 霍尔系数曲线存在两个特征温度: 其中第一个特征温度大约为 90K, 对应结构相变, 在该处霍尔系数发生剧烈变化 (Watson 等, 2015b); 而另一个更高的特征温度与我们的结果一致。在 ARPES 的实验中发现, 铁基超导体的能带劈裂发生在更高的温度 (结构相变之前) (Watson 等, 2017)。而在 FeSe 薄膜中, Shen 等 (2017) 人更是在 130K 观测到能带劈裂的迹象。这与我们观测到的 R_{H} 和 S/T 曲线上翘的特征温度十分接近。除此之外, 冯中沛 (2019) 在对薄膜 FeSe 面内转角的实验中发现该特征温度之内存在二重旋转对称性。因此, 我们推测这种 R_{H} 和 S/T 曲线的这种非单调行为与向列序导致的能带劈裂有关。

5.4 离子液体调控电输运测量

图 5.4 展示的是 S2 样品在不同调控电压下的 $R-T$ 曲线。当调控电压低于 4.5V 时, 薄膜与离子液体并未发生电化学反应, 样品的电阻曲线与原始曲线重合。在 4.5 V 电压下调控 20min 后, FeSe 薄膜在 35K 左右出现第二个超导转变。随着调控, 薄膜中处于高 T_{c} 状态的体积分数逐渐增加, 低温正常态电阻逐渐减小。当电压提高到 5V 后, 超导转变和低温正常态电阻均不随调控时间改变, 说明薄膜整

体已调控均匀。此时，薄膜 T_c 从 11.9 K 增长至 37.6 K。当进一步提高调控电压（5.5V）后，FeSe 薄膜发生明显腐蚀效应，即薄膜 T_c 下降，正常态电阻增大（黑色曲线）。因此，我们把 T_c 饱和但薄膜未发生腐蚀的状态（调控条件 5V-20min）作为样品的调控终态。此时样品正常态的输运行为可以反映高 T_c 态的本征信息。

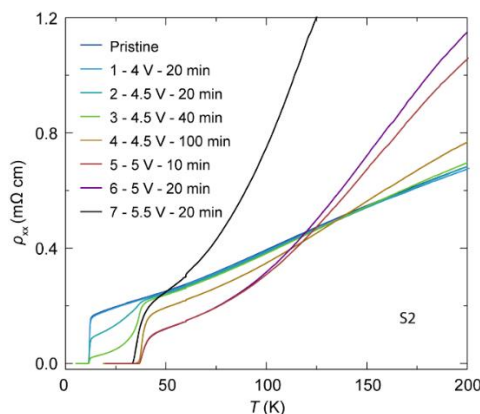


图 5.4 不同调控电压下的电阻曲线。

Figure 5.4 Temperature dependent resistivity under different gating voltage.

图 5.5 展示的是 S2 号样品初态和终态的磁电阻和霍尔电阻率曲线。在 20K-80K 温度区间内，初态和终态磁电阻($\Delta\rho = \rho(B) - \rho(0)$)都与磁场的平方成正比。但当温度高于 80K 时，初态磁电阻与磁场的关系逐渐趋近于线性（见图 5.5 (a) 中插图）。这种偏离磁场平方关系的行为在终态磁电阻曲线上表现得更为明显（图 5.5 (c)）。图 5.5 (e) 展示的是 8T 磁场下磁电阻随温度的变化关系。初态 FeSe 的磁电阻随着温度增加单调减小，但在 90K 前后明显存在两种温度依赖关系，而终态的磁电阻在 90K 后出现明显转折。对于一般导体，磁电阻大小由载流子的弛豫时间决定。随着温度升高，载流子弛豫时间减小，‘常规’正磁电阻相应减小。而在 FeSe 中这种非‘常规’正磁电阻行为的出现很可能意味着散射机制的改变。当然，这种磁阻的变化是否为本征信息还需进一步确认。

无论是初态还是终态，S2 号样品的霍尔电阻率在整个温度区间都保持与磁场的线性依赖关系。通常双带体系中的线性霍尔电阻率的起源被归结于补偿金属 ($n_h = n_e$)。不过， $n_h = n_e$ 是一个很强的限定条件，通常在材料中并不满足。根据之前的实验研究，对于不同超导转变温度的 FeSe 薄膜，其两种类型载流子浓度并不相同，而线性霍尔电阻率却始终出现（冯中沛, 2019）。由于 FeSe 的载流子迁移率大约在 10^{-2} 量级，很容易造成磁场的平方项远小于非磁场项的情况。此

时，霍尔电阻率便会展现出随磁场的线性关系（这里对此情况加以说明：假设空穴的载流子浓度是电子的两倍 $n_h = 2n_e = n$ ，而在某一温度两种载流子的迁移率相等 $\mu_h = \mu_e = \mu$ 。由于迁移率在 10^{-2} 量级，因此从公式 (5.1) 得到的霍尔系数为 $R_H = \frac{1}{en} \frac{1-B^2\mu^2}{(9+B^2\mu^2)} \approx \frac{1}{9en}$ ，近似与磁场无关）。通过霍尔电阻率曲线的斜率提取的霍尔系数展示在图 5.5 (f) 中。初态 FeSe 霍尔系数的温度依赖行为与 S1 样品一致。而终态的霍尔系数在低温下与温度无关，展现出单带特征。

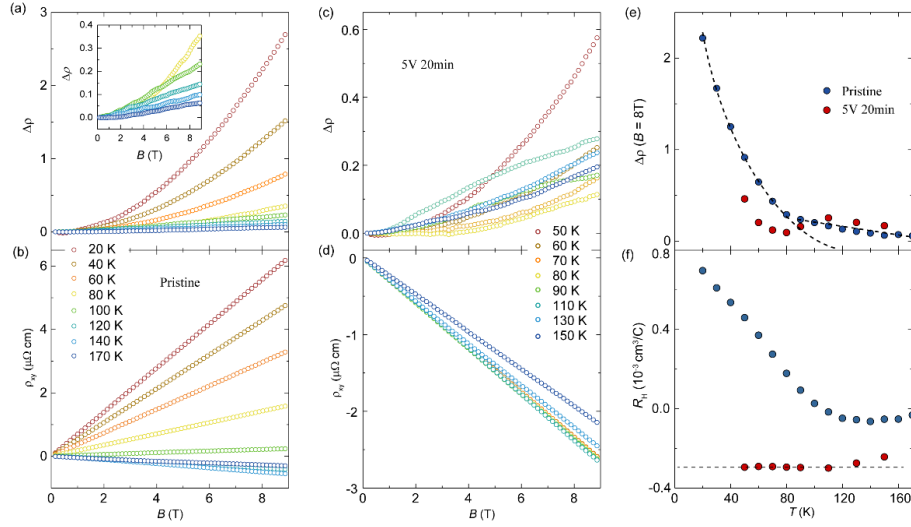


图 5.5 调控初态和终态电输运特性的对比。不同温度下 FeSe 薄膜的初态磁电阻 (a)、初态霍尔电阻率 (b)、终态磁电阻 (c)、终态霍尔电阻率 (d) 随磁场的演化。(e) 在 8T 磁场下， FeSe 的正磁电阻随温度的变化曲线。(f) FeSe 薄膜初态和终态霍尔系数随温度的变化曲线。

Figure 5.5 Comparison of electrical transport properties between initial and final state. Field dependent magnetoresistance (a) and Hall resistivity (b) of FeSe at initial state with different temperature. Field dependent magnetoresistance (c) and Hall resistivity (d) of FeSe at final state with different temperature. (e) Temperature dependent magnetoresistance of FeSe at 8T. (f) Temperature dependent Hall coefficient of FeSe .

我们用双带模型公式（公式 (2.35) 和 (2.36)）对初态电阻率和霍尔电阻率进行同时拟合。在 20K-70K 温度区间内，薄膜初态的空穴和电子型载流子浓度和迁移率比较接近：前者大约在 10^{20}cm^{-3} 量级，随着温度增加而升高；而后者大约在 $10^{-2}\text{m}^2/\text{Vs}$ 量级，随着温度增加而降低。在调控终态，霍尔系数展现出单带行为。电子型载流子浓度和迁移率通过单带公式计算出，并展示在图 5.6 中。电子型载流子浓度在调控后从 $9.5 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 增长到 $2.1 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ ($T =$

50 K)，等效每个 Fe 原子平均掺杂 0.08 个电子。随着离子的注入，体系中散射逐渐增强，电子带迁移率从 $1.166 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{Vs}$ 减小到 $0.244 \times 10^{-2} \text{m}^2/\text{Vs}$ (50K)，因此有更小的磁电阻。

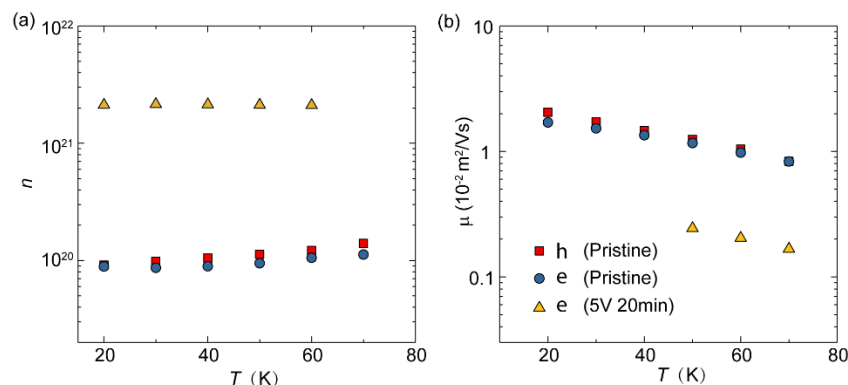


图 5.6 Drude 模型的拟合结果。(a) 载流子浓度随温度的演化。(b) 迁移率随温度的演化。

Figure 5.6 Drude model fitting results. (a) Temperature dependent carrier density for both electron and hole carriers. (b) Mobility of both types carriers as a function of temperature.

5.5 离子液体调控热电势测量

通过原位电输运研究，我们初步了解了 FeSe 薄膜各输运参量在调控过程中的演化。但是，单从载流子浓度并不能完全反应出 FeSe 薄膜的能带结构。而且电输运的调控方式是把样品完全浸润在离子液体中。由于调控力度过大，FeSe 薄膜与离子液体发生电化学反应后，其 T_c 迅速增长至 30K 以上，无法展现处调控的中间过程。因此我们不仅需要更改样品与离子液体的接触方式，而且需要通过另一种测量得到更多可以反映能带结构的信息。

因此，我们对 S3 号样品进行离子液体调控热电势测量。图 5.7 展示的是测量样品示意图。FeSe 薄膜通过掩膜板生长在衬底一侧，并通过刻蚀形成图中桥路。衬底的另一侧镀金作为调控的正向电极。离子液体附着在绝缘膜上，并依托绝缘膜覆盖金电极与样品待测区域。由于附着在绝缘膜上的离子液体有限，这种方法可以有效地减小调控过程中发生的电化学反应速率。衬底两端分别与加热电阻和平台冷端连接。通过加热电阻建立的温差范围在 0.5K-1K 之间。

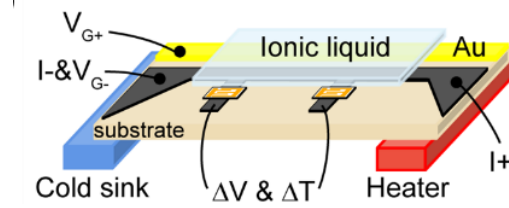


图 5.7 离子液体调控热电势测量示意图。

 Figure 5.7 Schematic diagram of sample for *in situ* thermal transport measurement.

图 5.8 (a) 展示的是在不同调控条件下的电阻随温度的变化曲线。在 260 K 施加 4 V 电压后，电阻曲线出现第二个超导转变，其电阻微分曲线最大值对应的温度约为 18 K。为降低样品腐蚀效应，我们采取低电压、长等待时间的调控模式。在整个调控过程中，样品的 T_c 逐渐从 18 K 升高至 39.6 K，低温正常态电阻下降，展现出与 S2 号样品相同的行为。

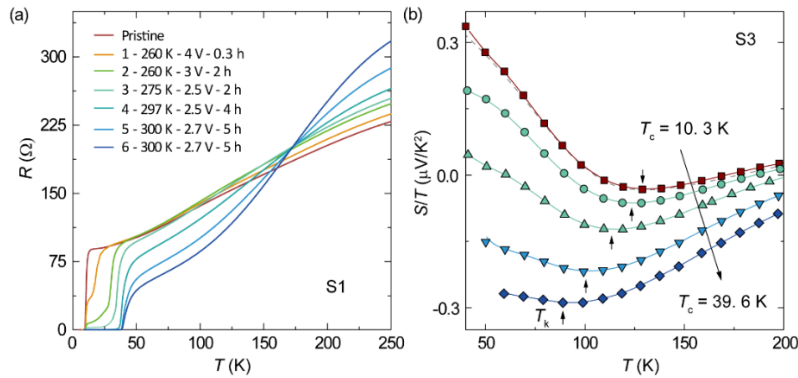


图 5.8 FeSe 原位热输运测量结果。(a) S2 样品在不同调控条件下的电阻曲线。(b) S/T 曲线随调控的演化。

Figure 5.8 *In situ* thermal transport results of FeSe. Temperature dependent resistance (a) and S/T (b) of FeSe under different conditions.

图 5.8 (b) 展示的是原位热电势测量结果。在调控下 S/T 曲线的整体变化趋势与霍尔系数相同，不过展现出更多的细节。其主要变化包括两方面：一是 S/T 曲线的低温上翘行为逐渐消失，并且曲线最小值点的特征温度逐渐减低；二是除上翘行为被抑制外， S/T 曲线整体向负向移动。根据上一节的讨论，霍尔系数在调控终态展现出单电子带行为。而对于 S/T 曲线上翘行为的消失也可以用该物理图像解释。在调控终态，低温 S/T 几乎不随温度变化，我们利用单带热电势公式

$$S/T = -\frac{k_B^2}{3e} \frac{1}{\epsilon_F^2},$$

计算得到的终态电子带费米能约为 84.4 meV。在对 K^+ 掺杂 FeSe

薄膜的研究中，当电子掺杂量达到 0.12/Fe 时，ARPES 只观测到电子带，其费米能约为 60meV，这为我们结论提供很大的支持。

在之前的报道中，Iwasa 研究团队在 FeSe 中观测到绝对值很大的热电势，并且把这种大的热电势归因于电子有效质量的增加 (Shimizu 等, 2019)。在单带体系中，热电势反比于费米能。热电势向负向移动意味着电子带费米能的减小。对于双带体系 (参照公式 (5.2))，热电势的负向移动由两个因素决定：一是空穴带比重的降低；二是电子带费米能的减小。在调控过程中，电子带的载流子浓度增加了两个量级。因此在调控后期空穴带比重减小的贡献可以忽略不计。而在调控过程中， $S(T_k)/T$ 始终减小，并未出现饱和趋势。因此可以推测出电子带费米能随着调控逐渐减小。此外，图 5.3 (b) 中最后两条曲线的上翘行为已经十分微弱，反而 $S(T_k)/T$ 有着更大的变化。这也说明电子带费米能变化影响着 $S(T_k)/T$ 。图 5.9 中展示了调控过程中费米能的变化。

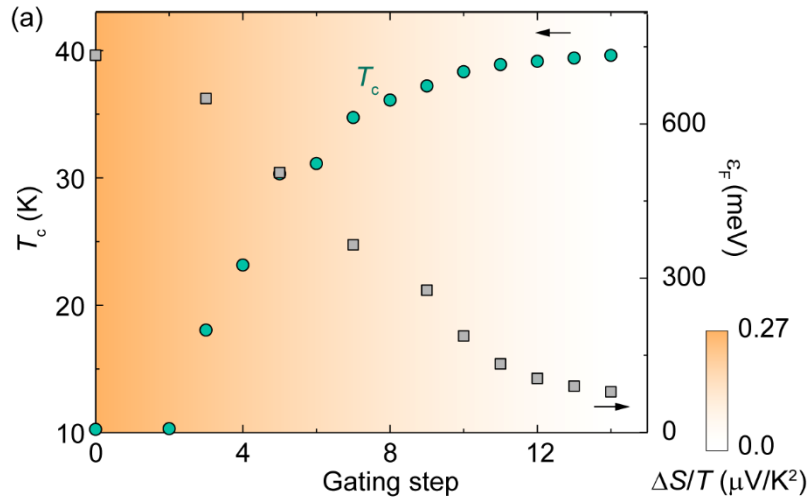


图 5.9 $\Delta S/T$ 、 T_c 和 ϵ_F 随调控的演化。其中， ϵ_F 通过公式 $S/T = -\frac{k_B^2}{3e} \frac{1}{\epsilon_F}$ 计算得到。

Figure 5.9 $\Delta S/T$, T_c and ϵ_F as a function of gating step of FeSe. Here, the Fermi energy is calculated from $S/T(T_k)$.

5.6 调控 FeSe 薄膜费米面结构的演化

通过离子液体调控，FeSe 薄膜的 T_c 逐渐从 10K 升高至 40K；体系中电子型载流子逐渐主导输运。为了定量描述空穴带在输运中的贡献，我们定义 $\Delta S/T = S/T(60\text{K}) - S/T(T_k)$ ，并给出 $\Delta S/T$ 和 T_c 随调控的变化。如图 5.9 所示，随着调控， T_c 逐渐升高，空穴型载流子贡献逐渐减弱。当 $\Delta S/T = 0$ 时，意味着体系发生

Lifshitz 相变。在这过程中，电子型载流子浓度从 $9.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 增长至 $2.1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ ，其费米能逐渐减小到 84.4meV 。这种载流子增加、费米能减小的行为可以很好地被电子关联性增强（有效质量增加）的物理图像解释。在考虑二维 Drude 模型后 ($k_F = (2\pi n)^{1/2}$)，终态的电子有效质量为 $3.4m_e$ 。电子有效质量的增加也符合该物理图像的预期。计算出的所有输运参量展示在表 5.1 中。

表 5.1 FeSe 薄膜调控前后的输运参量。

Table 5.1 Transport parameters of pristine and gated FeSe .

T_c (K)	n_e (cm^{-3})	n_h (cm^{-3})	μ_e (m^2/Vs)	μ_h (m^2/Vs)	m^* (m_e)	k_F (m^{-1})	v_F (m/s)	τ (s)	l (nm)
~ 10 K	9.5×10^{19}	1.1×10^{20}	1.2×10^{-2}	1.2×10^{-2}					
~ 40 K	2.1×10^{21}	/	2.0×10^{-3}	/	3.4	2.7×10^9	9.2×10^4	3.9×10^{-14}	3.6

因此， FeSe 薄膜的费米面结构总共包含两个变化（见图 5.10）：一是位于 Γ 点的空穴带沉入费米能级以下，体系最终发生 Lifshitz 相变；二是位于 M 点的电子带逐渐变平，电子有效质量增加。

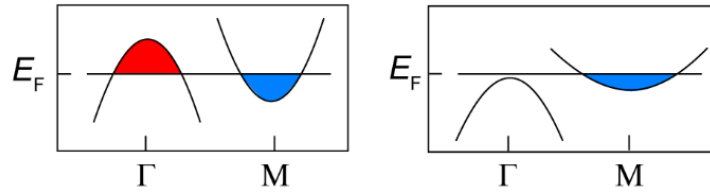


图 5.10 FeSe 费米面结构示意图。

Figure 5.10 Schematic diagram of evolution of Fermi surface structure of FeSe .

目前，对于 T_c 升高存在两种主流观点：1) 之前的研究发现 T_c 的升高总是伴随着 Lifshitz 相变发生。例如在 FeSe 的离子液体调控实验 (Lei 等, 2016) 和单层 FeSe 的实验 (Shi 等, 2017) 中都发现了这一现象。因此，Lifshitz 相变被认为是理解 FeSe 超导转变温度升高的关键；2) 另一种观点认为电子关联性影响着 T_c 。在蒸钾 FeSe 的 ARPES 实验发现 (Wen 等, 2016)，位于 M 点的电子带随着 T_c 增加逐渐扁平化，电子有效质量从 $\sim 2.3m_e$ 增加到 $\sim 5.3m_e$ 。另一个对 FeSe 表面蒸钠的实验也得到相似的结果 (Seo 等, 2016)。当 FeSe 的 T_c 从 8K 增加到 22K 后，电子有效质量从 $\sim 1.1m_e$ 增加至 $\sim 2.7m_e$ 。在我们的调控实验中， T_c 的升高同样伴随着电子有效质量的增加，而 Lifshitz 相变发生在 T_c 饱和后。而且从图 5.9

中可以看到, T_c 和费米能有着相同的变化规律(当 T_c 迅速增加时, 费米能迅速减小; 当 T_c 饱和后, 费米能也趋于饱和)。因此, 我们的实验结果更支持电子关联性增强的物理图像。不过值得说明的是, 从诸多的实验来看, 空穴带的消失和电子带关联性增强是同时发生的, 很难把二者分离。除此之外, 无论是离子液体调控、表面蒸钾、蒸钠, 以及加压 (Sun 等, 2017) 等实验, FeSe 薄膜 T_c 的提高伴随着载流子浓度的增加。因此, 也很难排除载流子浓度对提高 T_c 的贡献。

根据 5.3 节的讨论, S/T 最小值的特征温度 T_k 对应着向列序特征温度。随着 T_c 增高, T_k 逐渐减小。因此 T_c 的升高还存在另一种可能性。位于 Γ 点的空穴口袋来自 d_{xz}/d_{yz} 轨道。Wu 等 (2016) 人通过理论计算认为该轨道与向列序有着非常紧密的关联。由于向列序与超导存在竞争关系 (Coldea 等, 2019), 因此可以得到非常自洽的物理图像: 由于初态 FeSe 存在向列序, 霍尔和 S/T 曲线出现低温上翘行为。低温下, 空穴型载流子在输运中占主导地位。随着调控, 向列序逐渐被抑制, 表现为输运曲线的上翘行为逐渐消失, 随之 T_c 逐渐增加。这种通过压制竞争序实现 T_c 升高的物理图像和铜基超导体的相图十分类似。

除此之外, 表面蒸钾和离子液体调控都可以使 FeSe 的 T_c 升高至 40K 以上。根据密度泛函计算 (Choi and Choi, 2019), FeSe 表面的 K 离子产生电场效应, 影响相邻 Fe 原子之间电子的跃迁, 进而使 Fe 的 d 轨道能带变窄, 增强了电子关联。离子液体调控则是通过向薄膜注入氢离子来调控超导。被注入的氢离子很可能起到与 K 离子相同的作用。不过, 二者也有着明显不同。Yao 等 (2019) 人通过表面蒸钾发现 FeSe 的超导转变温度先增大后减小, 形成类似超导 dome 的形状。而通过离子液体调控的 FeSe 薄膜在 T_c 达到 40K 左右后, 不再随调控发生明显变化。因此这两种手段在调控 T_c 的方式上还存在区别。此外, 离子液体注入的 H 离子可以被视为一个裸露的质子。H 离子是否影响 FeSe 中的磁性相互作用还需进一步研究。

第6章 总结与展望

本文主要涉及到以下三个方面的工作：

首先，通过强磁场电输运对电子型铜基超导体 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4+\delta}$ 的磁性相变做了细致研究。最佳掺杂 LCCO 在大约 60T 发生从反铁磁到极化铁磁态的量子相变。相变后，费米面结构从电子口袋变为空穴口袋。这种强关联体系的反铁磁相变可以很好地被全息模型描述。在弱场极限下，反铁磁特征温度与磁场平方成正比。在临界点附近，其特征温度满足 $\tilde{T}_N/\ln\tilde{T}_N \cong -0.7393\left(1 - \frac{B}{B_c}\right)$ 的关系，并展现出类似 KBT 相变的行为。在反铁磁区域内部，体系存在着正负磁电阻转变。负磁电阻来自于反铁磁的自旋偏转，而正磁电阻无法用常规正磁电阻解释，并与反铁磁和超导都有着密切联系。这种存在于反铁磁区域内部的正磁电阻很可能起源于拓扑序。

其次，我们分别基于 Montana 和 PPMS 平台设计并制作了热输运测量装置，并利用该装置完成了 LCCO, $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$, LiTi_2O_4 和 MgTi_2O_4 等超导体的热电势测量。在此基础上，我们把离子液体调控技术和电输运测量融合到该装置中，通过该装置可以在调控薄膜超导电性的同时完成电热输运的测量，从而实现对材料费米面结构的研究。

最后，通过上述装置开展了对调控 FeSe 的原位输运研究。通过离子液体调控，FeSe 薄膜的 T_c 从 10K 连续升高至 40K。在此过程中，空穴带逐渐沉入费米能级以下。在 T_c 饱和后，体系发生 Lifshitz 相变。而电子带的载流子浓度从 $9.5 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 增长至 $2.1 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ ，而费米能减小到 84.4meV。这种载流子浓度增加，但费米能减小的行为可以很好地被电子关联增强的图像解释。通过计算，在调控终态电子的有效质量为 $3.4m_e$ 。

结合已完成的工作，计划开展以下四个方面的工作：

1. 关于 LCCO 组合薄膜磁电阻的研究

在 LCCO 的研究中，Jin 等 (2011) 人发现在过掺杂区域存在线性电阻行为。随后 Sarkar 等 (2019) 人相同的区域发现存在着线性磁电阻 (图 6.1 (a))。线

性电阻斜率 α 和线性磁电阻斜率 β 不仅与 T_c 正相关（图 6.1 (b)），而且满足标度率方程 $\alpha k_B T + \beta \mu_B B = \Gamma$ 。其中， Γ 代表能量尺度。

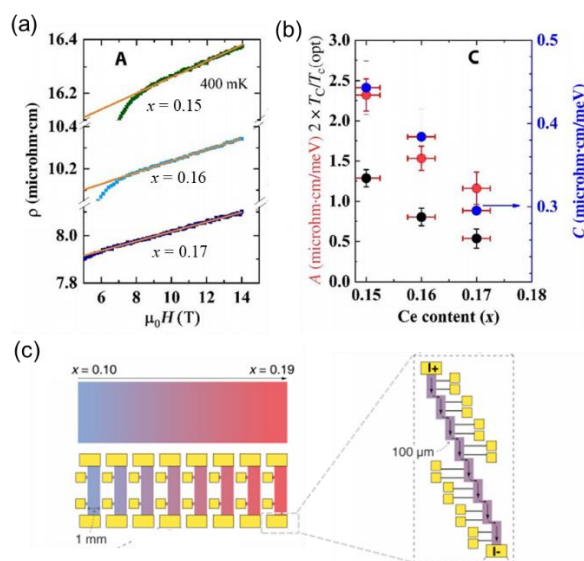


图 6.1 LCCO 组合薄膜磁电阻的研究。(a)LCCO 不同掺杂样品的磁电阻(Sarkar 等, 2019)。

(b)线性磁电阻斜率 C 和超导温度 T_c 随掺杂的演化。(c)LCCO 组合薄膜桥路示意图(Yuan 等, 2021)。

Figure 6.1 Study on magnetoresistance of LCCO Combi-film. (a) Field dependent magnetoresistance of LCCO samples with different doping (Sarkar et al., 2019). (b) T_c and slop of linear-field magnetoresistance as a function of Ce doping. (c) Configurations of the patterned bridges for transport measurements on LCCO Combi-film (Yuan et al., 2021).

在最新的一篇关于 LCCO 的强磁场研究发现，其电阻曲线在通过磁场压制“upturn”行为后同样展现出线性电阻行为(Sarkar 等, 2020b)。这意味着线性电阻隐藏在反铁磁特征下。在第 4 章中，我们在观测到的正磁阻在低温下也展现出类似的线性特征（图 4.6 (a) 中虚线），很可能是由于拓扑序屏蔽磁场与自旋的相互作用使线性磁阻显现出来。因此，我们推测在反铁磁区域内部可能存在着有关线性电阻和磁电阻新的标度率（由于反铁磁区域内的磁电阻非常大）。

我们计划利用 LCCO 组合薄膜开展研究。组合薄膜可以实现在一片薄膜上掺杂的连续分布。图 6.1 (c) 展示的是 LCCO 组合薄膜桥路示意图(Yuan 等, 2021)。通过套刻技术可以在一块样品上得到涵盖从 0.1 到 0.19 的 80 个掺杂样品的磁电阻数据。可以预想到，正磁电阻斜率随着掺杂增加逐渐减小，在经过反

铁磁量子临界点后 ($x=0.14$) 后迅速衰减。反铁磁区域外的正磁电阻斜率应该符合文献 (Sarkar 等, 2019) 中报道的结果。而反铁磁区域内的正磁电阻斜率很可能满足新的标度率。这种标度率的差异极可能与反铁磁自旋散射有着密切联系。

2. 关于 $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 薄膜的离子液体调控热输运研究

FeTe 具有反铁磁有序。通过用 Se 替换等价元素 Te 实现超导。 $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ (FST) 的相图与电子型铜基超导体 LCCO 十分相似 (Hosono 等, 2018) (图 6.2 (a)), 其短程反铁磁与超导有很大的交叠区域。在 FST 单晶的研究中发现, 其霍尔系数随温度的曲线出现极小值行为, 该极小值的特征温度与 T_c 正相关 (Liu 等 2020)。这个结果与我们在第 5 章中观察到的现象不同 (在调控下, T_c 升高, T_k 减小)。我们初步对 Te 含量为 0.5 和 0.2 的薄膜样品进行了热电势测量。如图 6.2 (c) 所示, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 和 $\text{FeSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ 样品的热电势曲线并没有出现极值行为, 而 S/T 在低温发散的行为与 LCCO 十分相似, 很可能与反铁磁涨落有关 (图 6.2 (d))。对于电输运与热输运, 以及 FeSe 与 FST 上的差异, 我们计划结合离子液体调控对不同元素配比的 FST 进行原位电热输运研究, 得到 FST 的高维相图, 从而深入了解 FST 能带结构以及磁性态的演化。

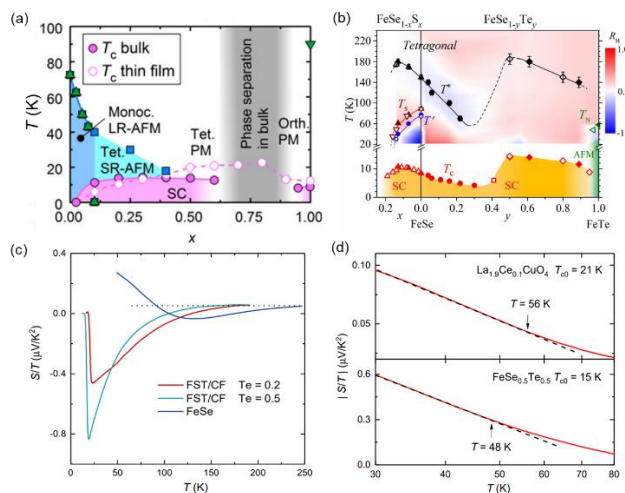


图 6.2 $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ 薄膜的热输运研究。(a) $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 相图 (Hosono 等, 2018)。(b) $\text{FeSe}_{1-y}\text{Te}_y$ 和 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 的 T_c 和 T^* 随掺杂演化关系 (Liu 等 2020)。(c) 不同元素配比 FST 薄膜的热电势曲线。(d) 最佳掺杂 LCCO 和 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 的 S/T 随温度的演化。

Figure 6.2 Study on Seebeck of $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ film. (a) Phase diagram of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ (Hosono et al., 2018). (b) The T_c and T^* as functions of doping in $\text{FeSe}_{1-y}\text{Te}_y$ and $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ compounds (Liu et al., 2018).

2020). (c) Temperature dependent S/T of FST with different ratio of the element. (d) Temperature dependent S/T of LCCO (Top) and $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ (bottom).

3. 关于高通量热电势测量装置的研发

利用高通量组合薄膜生长和表征技术研究材料物性是目前的发展趋势。对于高温超导体而言，元素配比的细微差别可以引起材料物性的极大改变。通过高通量技术不仅可以提高效率，而且可以避免生长批次或测量不同引入的实验误差。目前，我们课题组已成功得到高质量 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的组合薄膜 (Yu 等, 2017b)，并且结合高通量电输运表征技术得到掺杂-线性电阻斜率-超导转变温度之间的标度率 (Yuan 等, 2021)。不过，仅通过电输运测量来研究性质复杂的高温超导体是远远不够的。热输运是一种很好的补充测量手段，其中热电势直接与材料费米能相关。在本文的第 5 章中，我们结合霍尔和热电势测量得到了 FeSe 薄膜费米面结构。

目前热电势的高通量表征方法主要依托于移动探针平台 (Wong-Ng 等, 2014)。如图 6.3 (a) 所示，该装置通过探针加热的方式为样品建立温度梯度。这种方法有着明显缺陷。针尖传热会导致样品与温度计之间存在温差。由于探针和样品的热导率不同，样品与温度计之间的温差是温度的函数。在这种情况下，不可避免地会引入非样品本征的特征。图 6.3 (b) 展示的是一种基于微加工技术的热电势测量方法 (Watanabe 等, 2007)。该方法把温度计以及加热器集成到待测样品上。由于导热载体是衬底，在相同温度梯度下温度计与实际样品的温差为定值。理论上该方法在整个温度区间范围内引入的误差可以用常数扣除。此外，该方法集成度高，非常适合薄膜材料的高分辨热电势测量。因此，下一步工作计划是基于该方法开发一套适用于组合薄膜的热输运测量装置。

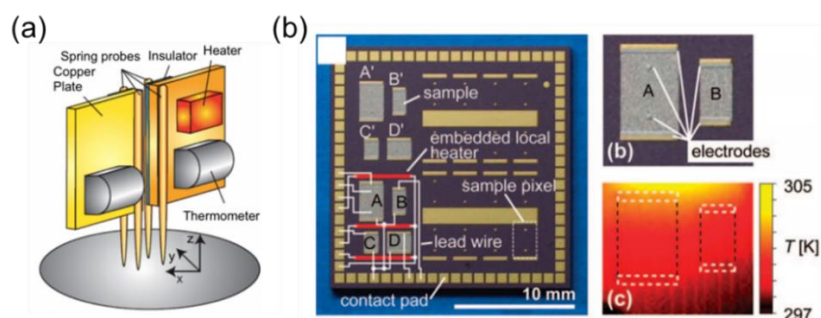


图 6.3 热电势高通量表征技术。(a) 扫描探针式热电势测量装置 (Wong-Ng 等, 2014)。

(b) 利用微加工技术测量薄膜样品热电势 (Watanabe 等, 2007)。在 Al_2O_3 衬底上集成 4 个用于测量热电势的样品, 以及三个嵌入式加热器 (红色线)。

Figure 6.3 High-throughput characterization of Seebeck. (a) Schematic of the screening probe to measure Seebeck coefficient (Wong-Ng et al., 2014). (b) Photograph of an integrated Al_2O_3 substrate having four constantan thin films on the left side for measuring Seebeck (Watanabe et al., 2007). Embedded local heaters are marked by red lines.

4. 关于尖晶石氧化物超导体热电势的研究

由于存在轨道有序, MgTi_2O_4 (MTO) 在 250K 发生 Peierls 转变, 其电阻曲线展现出很强的绝缘特性。通过改变 Mg/Ti 比抑制轨道序后, 该材料可以实现超导 (Hu 等, 2020)。不过, 对于绝缘性较强的材料, 很难得到准确的霍尔信号, 因此 MTO 的能带结构以及轨道序与超导的关系还没有得到认识。热电势不仅可以反映能带结构, 而且相比霍尔还存在两个优势。首先, 热电势反映的是电导率在费米能附近的变化率

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\left. \frac{\partial \ln n}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon_F} + \left. \frac{\partial \ln \tau}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon_F} - \left. \frac{\partial \ln m}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon_F} \right] \quad (6.1)$$

通过热电势可以得到更多的信息, 特别是弛豫时间随温度的变化 (式中括号中第二项)。例如, LTO 中存在着自旋涨落与轨道相关态的竞争 (Jin 等, 2015), 导致 LTO 的磁阻随着温度降低发生由负到正的转变 (图 6.4 (a))。由于这两种机制并不影响载流子浓度, 无法通过霍尔系数研究这两种机制的散射行为 (见图 6.4

(b) 插图, 霍尔系数不随温度改变)。但是, LTO 的热电势却展现出极强的温度依赖关系 (图 6.4 (b))。在高温下, S/T 随温度变化缓慢。当 $T < 150\text{K}$ 时, S/T 迅速增加, 在 40K 达到最大之后再次减小。 S/T 迅速增加和减小的温度区间正好对应着自旋涨落和轨道相关态的作用范围。其次, 热电势本质反应的是载流子的熵。因此更适合应用到半导体性质材料的研究中。因此我们计划通过热输运测量来研究 MTO 中费米面结构、轨道序等物理问题。

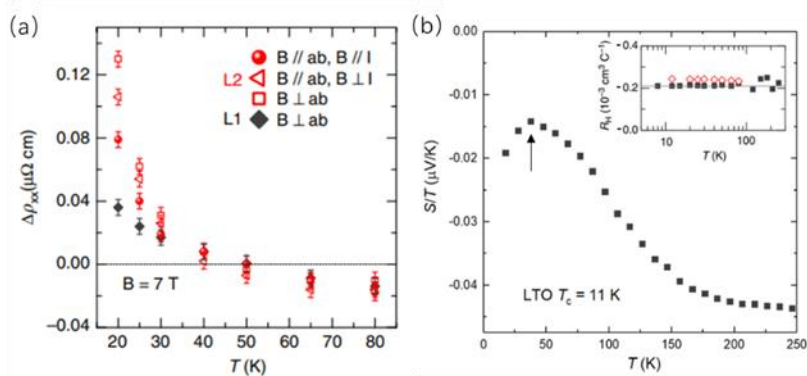


图 6.4 热电势在研究 LTO 轨道相关态的优势。(a) LTO 的磁阻随温度的变化 (Jin 等, 2015)。(b) LTO 霍尔系数和 S/T 曲线的对比。

Figure 6.4 Advantages of Seebeck in the study of orbital related state in LTO. (a) Temperature dependent $\Delta\rho_{xx}$ of LTO (Jin et al., 2015). (b) Comparison between $S/T(T)$ and $R_H(T)$ curves in LTO.

参考文献

- Abrikosov A A. On the magnetic properties of superconductors of the second group[J]. Soviet Phys. JEPT, 1957, 5(6): 1174.
- Andrade T, Krikun A, Schalm K et al. Doping the holographic Mott insulator[J/OL]. Nat. Phys., 2018, 14(10): 1049-1055. <https://doi.org/10.1038/s41567-018-0217-6>
- Armitage N P, Fournier P, Greene R L. Progress and perspectives on electron-doped cuprates[J/OL]. Rev. Mod. Phys., 2010, 82(3): 2421. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.82.2421>
- Armitage N P, Ronning F, Lu D H et al. Doping dependence of an n-type cuprate superconductor investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2002, 88(25): 257001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.257001>
- Ashcroft N W, Mermin N D. Solid State Physics[M]. Philadelphia: Saunders college publishing, 1976.
- Badoux S, Afshar S A A, Michon B et al. Critical doping for the onset of Fermi-Surface Reconstruction by charge-density-wave order in the cuprate superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [J/OL]. Phys. Rev. X, 2016a, 6(2): 021004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.6.021004>
- Badoux S, Tabis W, Laliberte F et al. Change of carrier density at the pseudogap critical point of a cuprate superconductor[J/OL]. Nature, 2016b, 531(7593): 210-214. <https://doi.org/10.1038/nature16983>
- Baek S H, Efremov D V, Ok J M et al. Orbital-driven nematicity in FeSe[J/OL]. Nat. Mater., 2015, 14(2): 210-214. <https://doi.org/10.1038/nmat4138>
- Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. Theory of superconductivity[J/OL]. Phys. Rev., 1957, 108(5): 1175-1204. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175>
- Basov D N, Timusk T. Electrodynamics of high- T_c superconductors[J/OL]. Rev. Mod. Phys., 2005, 77(2): 721. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.77.721>
- Bednorz J G, Müller K A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system[J/OL]. Z.Phys.B, 1986, 64(2): 189-193. <https://doi.org/10.1007/BF01303701>
- Behnia K. Fundamentals of Thermoelectricity[M]. Oxford: Oxford University 2015.

- Behnia K, Aubin H. Nernst effect in metals and superconductors: a review of concepts and experiments[J/OL]. Rep. Prog. Phys., 2016, 79(4): 046502. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/79/4/046502>
- Behnia K, Jaccard D, Flouquet J. On the thermoelectricity of correlated electrons in the zero-temperature limit[J/OL]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004, 16(28): 5187-5198. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/28/037>
- Bendele M, Ichsanow A, Pashkevich Y et al. Coexistence of superconductivity and magnetism in FeSe_{1-x} under pressure[J/OL]. Phys. Rev. B, 2012, 85(6): 064517. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.064517>
- Böhmer A E, Arai T, Hardy F et al. Origin of the tetragonal-to-orthorhombic phase transition in FeSe: a combined thermodynamic and NMR study of nematicity[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2015, 114(2): 027001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.027001>
- Böhmer A E, Hardy F, Eilers F et al. Lack of coupling between superconductivity and orthorhombic distortion in stoichiometric single-crystalline FeSe[J/OL]. Phys. Rev. B, 2013, 87(18): 180505(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.180505>
- Böhmer A E, Kreisel A. Nematicity, magnetism and superconductivity in FeSe[J/OL]. J. Phys.: Condens. Matter, 2018, 30(2): 023001. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa9caa>
- Borisenko S V, Evtushinsky D V, Liu Z H et al. Direct observation of spin-orbit coupling in iron-based superconductors[J/OL]. Nat. Phys., 2015, 12(4): 311-317. <https://doi.org/10.1038/nphys3594>
- Božović I, He X, Wu J et al. Dependence of the critical temperature in overdoped copper oxides on superfluid density[J/OL]. Nature, 2016, 536(7616): 309-311. <https://doi.org/10.1038/nature19061>
- Butch N P, Jin K, Kirshenbaum K et al. Quantum critical scaling at the edge of Fermi liquid stability in a cuprate superconductor[J/OL]. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2012, 109(22): 8440-8444. <https://doi.org/10.1073/pnas.1120273109>
- Buzea C, Robbie K. Assembling the puzzle of superconducting elements: a review[J/OL]. Supercond. Sci. Technol., 2005, 18(1): R1-R8. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/18/1/r01>

- Cai R-G, Yang R-Q, Kusmartsev F V. Holographic antiferromagnetic quantum criticality and AdS₂ scaling limit[J/OL]. Phys. Rev. D, 2015a, 92(4): 046005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.92.046005>
- Cai R-G, Yang R-Q, Kusmartsev F V. Holographic model for antiferromagnetic quantum phase transition induced by magnetic field[J/OL]. Phys. Rev. D, 2015b, 92(8): 086001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.92.086001>
- Chang J, Blackburn E, Holmes A T et al. Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in YBa₂Cu₃O_{6.67}[J/OL]. Nat. Phys., 2012, 8(12): 871-876. <https://doi.org/10.1038/nphys2456>
- Chen Q, Lu J, Liang L et al. Continuous low-bias switching of superconductivity in a MoS₂ transistor[J/OL]. Adv. Mater., 2018, 30(28): e1800399. <https://doi.org/10.1002/adma.201800399>
- Chen Q H, Lu J M, Liang L et al. Inducing and manipulating heteroelectronic states in a single MoS₂ thin flake[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2017, 119(14): 147002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.147002>
- Choi Y W, Choi H J. Role of electric fields on enhanced electron correlation in surface-doped FeSe[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2019, 122(4): 046401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.046401>
- Coldea A I, Blake S F, Kasahara S et al. Evolution of the low-temperature Fermi surface of superconducting FeSe_{1-x}S_x across a nematic phase transition[J/OL]. npj Quantum Mater., 2019, 4(1): 2. <https://doi.org/10.1038/s41535-018-0141-0>
- Cui Y, Zhang G, Li H et al. Protonation induced high- T_c phases in iron-based superconductors evidenced by NMR and magnetization measurements[J/OL]. Sci. Bull., 2018, 63(1): 11. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.12.009>
- Dagan Y, Barr M C, Fisher W M et al. Origin of the anomalous low temperature upturn in the resistivity of the electron-doped cuprate superconductors[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2005, 94(5): 057005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.057005>
- Dagan Y, Qazilbash M M, Hill C P et al. Evidence for a quantum phase transition in Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-δ} from transport measurements[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2004, 92(16): 167001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.167001>

- Damascelli A, Hussain Z, Shen Z-X. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors[J/OL]. *Rev. Mod. Phys.*, 2003, 75(2): 473-541. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.473>
- Doiron-Leyraud N, Lepault S, Cyr-Choinière O et al. Hall, Seebeck, and Nernst coefficients of underdoped $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$: Fermi-surface reconstruction in an archetypal cuprate superconductor[J/OL]. *Phys. Rev. X*, 2013, 3(2): 021019. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.3.021019>
- Dong X, Jin K, Yuan D et al. $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}$ Sesuperconductor: Ion-exchange synthesis of large single-crystal and highly two-dimensional electron properties[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2015, 92(6): 064515. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.064515>
- Fedorov A, Yaresko A, Kim T K et al. Effect of nematic ordering on electronic structure of FeSe [J/OL]. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 36834. <https://doi.org/10.1038/srep36834>
- Fernandes R M, Chubukov A V, Schmalian J. What drives nematic order in iron-based superconductors?[J/OL]. *Nat. Phys.*, 2014, 10(2): 97-104. <https://doi.org/10.1038/nphys2877>
- Fujita M, Matsuda M, Lee S H et al. Low-energy spin fluctuations in the ground states of electron-doped $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ cuprate superconductors[J/OL]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101(10): 107003. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.107003>
- Ghiringhelli G, Tacon M L, Minola M et al. Long-range incommensurate charge fluctuations in $(\text{Y,Nd})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [J/OL]. *Science*, 2012, 337(6096): 821-825. <https://doi.org/10.1126/20science.1223532>
- Gavaler J R. Superconductivity in Nb–Ge films above 22 K[J/OL]. *Appl. Phys. Lett.*, 1973, 23(8): 480-482. <https://doi.org/10.1063/1.1654966>
- Giaever I. Energy gap in superconductors measured by electron tunneling[J/OL]. *Phys. Rev. Lett.*, 1960, 5(4): 147-148. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.5.147>
- Giraldo-Gallo P, Galvis J A, Stegen Z et al. Scale-invariant magnetoresistance in a cuprate superconductor[J/OL]. *Science*, 2018, 361(6401): 479. <https://doi.org/10.1126/science.aan3178>
- Grüner G. The dynamics of charge-density waves[J/OL]. *Rev. Mod. Phys.*, 1988, 60(4): 1129-1181. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.60.1129>

- Grüner G. The dynamics of spin-density waves[J/OL]. *Rev. Mod. Phys.*, 1994, 66(1): 1-24.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.66.1>
- Hartnoll S A. Theory of universal incoherent metallic transport[J/OL]. *Nat. Phys.*, 2014, 11(1): 54-61. <https://doi.org/10.1038/nphys3174>
- Hartnoll S A, Herzog C P, Horowitz G T. Building a holographic superconductor[J/OL]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101(3): 031601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.031601>
- He J, Rotundu C R, Scheurer M S et al. Fermi surface reconstruction in electron-doped cuprates without antiferromagnetic long-range order[J/OL]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2019, 116(9): 3449. <https://doi.org/10.1073/pnas.1816121116>
- He S, He J, Zhang W et al. Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65 K in single-layer FeSe films[J/OL]. *Nat. Mater.*, 2013, 12(7): 605-610. <https://doi.org/10.1038/nmat3648>
- Helm T. Electronic properties of electron-doped cuprate superconductors probed by high-field magnetotransport[D]. München. Technische Universität München, 2013.
- Helm T, Kartsovnik M V, Sheikin I et al. Magnetic breakdown in the electron-doped cuprate superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$: the reconstructed Fermi surface survives in the strongly overdoped regime[J/OL]. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105(24): 247002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.247002>
- Homes C C, Dordevic S V, Strongin M et al. A universal scaling relation in high-temperature superconductors[J/OL]. *Nature*, 2004, 430(29): 539-541. <https://doi.org/10.1038/nature02673>
- Hosono H, Yamamoto A, Hiramatsu H et al. Recent advances in iron-based superconductors toward applications[J/OL]. *Materials Today*, 2018, 21(3): 278-302. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.09.006>
- Hsu F-C, Luo J-Y, Yeh K-W et al. Superconductivity in the PbO-type structure -FeS [J/OL]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2008, 105(38): 14262-14264. <https://doi.org/10.1073/pnas.0807325105>
- Hu W, Feng Z, Gong B-C et al. Emergent superconductivity in single-crystalline MgTi_2O_4 films via structural engineering[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2020, 101(22): 220510(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.220510>

- Huynh K K, Tanabe Y, Urata T et al. Electric transport of a single-crystal iron chalcogenide FeSe superconductor: Evidence of symmetry-breakdown nematicity and additional ultrafast Dirac cone-like carriers[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2014, 90(14): 144516. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.144516>
- Imai Y, Sawada Y, Nabeshima F et al. Control of structural transition in $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ thin films by changing substrate materials[J/OL]. *Sci. Rep.*, 2017, 7: 46653. <https://doi.org/10.1038/srep46653>
- Jin K, Butch N P, Kirshenbaum K et al. Link between spin fluctuations and electron pairing in copper oxide superconductors[J/OL]. *Nature*, 2011, 476(7358): 73-75. <https://doi.org/10.1038/nature10308>
- Jin K, He G, Zhang X et al. Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor LiTi_2O_4 [J/OL]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 7183. <https://doi.org/10.1038/Ncomms8183>
- Jin K, Hu W, Zhu B Y et al. Evolution of electronic states in n-type copper oxide superconductor via electric double layer gating[J/OL]. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 26642. <https://doi.org/10.1038/srep26642>
- Jin K, Zhang X H, Bach P et al. Evidence for antiferromagnetic order in $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ from angular magnetoresistance measurements[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2009, 80(1): 012501. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.012501>
- Jin K, Zhu B Y, Wu B X et al. Low-temperature Hall effect in electron-doped superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ thin films[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2008a, 78(17): 174521. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.174521>
- Jin K, Zhu B Y, Wu B X et al. Normal-state transport in electron-doped $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ thin films in magnetic fields up to 40 Tesla[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2008b, 77(17): 172503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.172503>
- Josephson B D. Possible new effects in superconductive tunnelling[J/OL]. *Phys. Lett.*, 1982, 1(7): 251-253. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.1.251>
- Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M et al. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K[J/OL]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(11): 3296-3297. <https://doi.org/10.1021/ja800073m>

- Kang M, Pellicciari J, Frano A et al. Evolution of charge order topology across a magnetic phase transition in cuprate superconductors[J/OL]. *Nat. Phys.*, 2019, 15(4): 335-340. <https://doi.org/10.1038/s41567-018-0401-8>
- Kasahara S, Shibauchi T, Hashimoto K et al. Evolution from non-Fermi- to Fermi-liquid transport via isovalent doping in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ superconductors[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2010, 81(18): 184519. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.184519>
- Kasahara S, Watashige T, Hanaguri T et al. Field-induced superconducting phase of FeSe in the BCS-BEC cross-over[J/OL]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2014, 111(46): 16309-16313. <https://doi.org/10.1073/pnas.1413477111>
- Keimer B, Kivelson S A, Norman M R et al. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides[J/OL]. *Nature*, 2015, 518(7538): 179-186. <https://doi.org/10.1038/nature14165>
- Khasanov R, Guguchia Z, Amato A et al. Pressure-induced magnetic order in FeSe: A muon spin rotation study[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2017, 95(18): 180504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.180504>
- Knöner S, Zielke D, Köhler S et al. Resistivity and magnetoresistance of FeSe single crystals under helium-gas pressure[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2015, 91(17): 174510. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.174510>
- Kothapalli K, Bohmer A E, Jayasekara W T et al. Strong cooperative coupling of pressure-induced magnetic order and nematicity in FeSe[J/OL]. *Nat. Commun.*, 2016, 7: 12728. <https://doi.org/10.1038/ncomms12728>
- Kusko C, Markiewicz R S, Lindroos M et al. Fermi surface evolution and collapse of the Mott pseudogap in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ [J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2002, 66(14): 140513(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.140513>
- Kyung B, Hankevych V, Dare A M et al. Pseudogap and spin fluctuations in the normal state of the electron-doped cuprates[J/OL]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93(14): 147004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.147004>
- Landau L D, Lifshitz E M. *Electrodynamics of continuous media*[M]. Oxford: Oxford university press, 1984.

- Lee D-H. Routes to high-temperature superconductivity: A lesson from FeSe/SrTiO₃[J/OL]. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2018, 9(1): 261-282. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-033117-053942>
- Legros A, Benhabib S, Tabis W et al. Universal T -linear resistivity and Planckian dissipation in overdoped cuprates[J/OL]. *Nat. Phys.*, 2018, 15(2): 142. <https://doi.org/10.1038/s41567-018-0334-2>
- Lei B, Cui J H, Xiang Z J et al. Evolution of high-temperature superconductivity from a Low- T_c phase tuned by carrier concentration in FeSe thin flakes[J/OL]. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 116(7): 077002. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.077002>
- Li P, Greene R L. Normal-state Nernst effect in electron-doped $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$: Superconducting fluctuations and two-band transport[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2007, 76(17): 174512. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.174512>
- Li Y, Tabis W, Tang Y et al. Hole pocket-driven superconductivity and its universal features in the electron-doped cuprates[J/OL]. *Sci. Adv.*, 2019, 5(2): eaap7349. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aap7349>
- Lin J, Millis A J. Theory of low-temperature Hall effect in electron-doped cuprates[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2005, 72(21): 214506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.214506>
- Liu H, McGreevy J, Vegh D. Non-Fermi liquids from holography[J/OL]. *Phys. Rev. D*, 2011, 83(6): 065029. <https://doi.org/10.1103/PhysRevD.83.065029>
- Liu S, Yuan J, Huh S et al. Electronic phase diagram of iron chalcogenide superconductors $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ and $\text{FeSe}_{1-y}\text{Te}_y$ [J/OL]. *arXiv*, 2020, 2009: 13286. <https://arxiv.org/abs/2009.13286>
- Lu N, Zhang P, Zhang Q et al. Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch[J/OL]. *Nature*, 2017, 546(7656): 124-128. <https://doi.org/10.1038/nature22389>
- Ma M, Bourges P, Sidis Y et al. Prominent role of spin-orbit coupling in FeSe revealed by inelastic neutron scattering[J/OL]. *Phys. Rev. X*, 2017, 7(2): 021025. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.7.021025>
- Mandal P R, Sarkar T, Greene R L. Anomalous quantum criticality in the electron-doped cuprates[J/OL]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2019, 116(13): 5991-5994. <https://doi.org/10.1073/pnas.1817653116>

- Mandal P R, Sarkar T, Higgins J S et al. Nernst effect in the electron-doped cuprate superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [J/OL]. Phys. Rev. B, 2018, 97(1): 014522. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.014522>
- Margadonna S, Takabayashi Y, McDonald M T et al. Crystal structure of the new FeSe_{1-x} superconductor[J/OL]. Chem. Commun., 2008, 43: 5607-5609. <https://doi.org/10.1039/b813076k>
- Matsui H, Takahashi T, Sato T et al. Evolution of the pseudogap across the magnet-superconductor phase boundary of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [J/OL]. Phys. Rev. B, 2007, 75(22): 224514. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.224514>
- Matsuoka H, Nakano M, Uchida M et al. Signatures of charge-order correlations in transport properties of electron-doped cuprate superconductors[J/OL]. Phys. Rev. B, 2018, 98(14): 144506. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.144506>
- Maxwell E. Isotope Effect in the Superconductivity of Mercury[J/OL]. Phys. Rev., 1950, 78(4): 477-477. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.78.477>
- McMillan W L. Transition temperature of strong-coupled superconductors[J/OL]. Phys. Rev., 1968, 167(2): 331-344. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.167.331>
- Miyata Y, Nakayama K, Sugawara K et al. High-temperature superconductivity in potassium-coated multilayer FeSe thin films[J/OL]. Nat. Mater., 2015, 14(8): 775-779. <https://doi.org/10.1038/nmat4302>
- Moriya T, Ueda K. Spin fluctuations and high temperature superconductivity[J/OL]. Advances in Physics, 2000, 49(5): 555-606. <https://doi.org/10.1080/000187300412248>
- Motoyama E M, Yu G, Vishik I M et al. Spin correlations in the electron-doped high-transition-temperature superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ [J/OL]. Nature, 2007, 445(7124): 186. <https://doi.org/10.1038/nature05437>
- Mun E, Bud'ko S L, Torikachvili M S et al. Experimental setup for the measurement of the thermoelectric power in zero and applied magnetic field[J/OL]. Meas. Sci. Technol., 2010, 21(5): 055104. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/21/5/055104>
- Neto E H, Yu B, Minola M et al. Doping-dependent charge order correlations in electron-doped cuprates[J/OL]. Sci. Adv., 2016, 2(8): e1600782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1600782>

- Neto E H, Comin R, Sutarto F H et al. Charge ordering in the electron-doped superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [J/OL]. *Science*, 2015, 347(6219): 282-285. <https://doi.org/10.1126/science.1256441>
- Onnes H K. The superconductivity of mercury[J/OL]. *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* 1911, 122-124.
- Paul I, Kotliar G. Thermoelectric behavior near the magnetic quantum critical point[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2001, 64(18): 184414. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.184414>
- Perez-Munoz A M, Schio P, Poloni R et al. In operando evidence of deoxygenation in ionic liquid gating of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [J/OL]. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2017, 114(2): 215. <https://doi.org/10.1073/pnas.1613006114>
- Qazilbash M M, Hamlin J J, Baumbach R E et al. Electronic correlations in the iron pnictides[J/OL]. *Nat. Phys.*, 2009, 5(9): 647. <https://doi.org/10.1038/nphys1343>
- Rafique M, Feng Z, Lin Z et al. Ionic liquid gating induced protonation of electron-doped cuprate superconductors[J/OL]. *Nano Lett.*, 2019, 19(11): 7775-7780. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02776>
- Rahn M C, Ewings R A, Sedlmaier S J et al. Strong $(\pi,0)$ spin fluctuations in $\beta\text{-FeSe}$ observed by neutron spectroscopy[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2015, 91(18): 180501(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.180501>
- Ren Z-A, Lu W, Yang J et al. Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ [J/OL]. *Chin. Phys. Lett.*, 2008, 25(6): 2215-2216. <http://cpl.iphy.ac.cn/Y2008/V25/I6/02215>
- Ruff J P C, Clancy J P, Bourque A et al. Spin waves and quantum criticality in the frustrated XY pyrochlore antiferromagnet $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [J/OL]. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 101(14): 147205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.147205>
- Saadaoui H, Salman Z, Luetkens H et al. The phase diagram of electron-doped $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [J/OL]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 6041. <https://doi.org/10.1038/ncomms7041>
- Sachdev S. Where is the quantum critical point in the cuprate superconductors?[J/OL]. *Phys. Status Solidi B*, 2010, 247(3): 537-543. <https://doi.org/10.1002/pssb.200983037>
- Sachdev S. Topological order, emergent gauge fields, and Fermi surface reconstruction[J/OL]. *Rep. Prog. Phys.*, 2019, 82(1): 014001. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/aae110>

- Sarkar T, Mandal P R, Higgins J S et al. Fermi surface reconstruction and anomalous low-temperature resistivity in electron-doped $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2017, 96(15): 155449. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.155449>
- Sarkar T, Mandal P R, Poniatowski N R et al. Correlation between scale-invariant normal-state resistivity and superconductivity in an electron-doped cuprate[J/OL]. *Sci. Adv.*, 2019, 5(5): eaav6753. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav6753>
- Sarkar T, Wei D S, Zhang J et al. Ferromagnetic order beyond the superconducting dome in a cuprate superconductor[J/OL]. *Science*, 2020a, 368(3490): 532-534. <https://doi.org/10.1126/science.aax1581>
- Sarkar T, Poniatowski N R, Higgins J S et al. Strange Metallic Transport in the Antiferromagnetic Regime of Electron Doped Cuprate[J/OL]. *arXiv*, 2020b, 2007: 12765. <https://arxiv.org/abs/2007.12765>
- Schilling A, Cantoni M, Guo J D et al. Superconductivity above 130K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system[J/OL]. *Nature*, 1993, 363(6): 56-58. <https://doi.org/10.1038/363056a0>
- Senechal D, Tremblay A M. Hot spots and pseudogaps for hole- and electron-doped high-temperature superconductors[J/OL]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92(12): 126401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.92.126401>
- Seo J J, Kim B Y, Kim B S et al. Superconductivity below 20 K in heavily electron-doped surface layer of FeSe bulk crystal[J/OL]. *Nat. Commun.*, 2016, 7: 11116. <https://doi.org/10.1038/ncomms11116>
- Shen B, Feng Z-P, Huang J-W et al. Electronic structure and nematic phase transition in superconducting multiple-layer FeSe films grown by pulsed laser deposition method[J/OL]. *Chin. Phys. B*, 2017, 26(7): 077402. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/7/077402>
- Shi W, Ye J, Zhang Y et al. Superconductivity series in transition metal dichalcogenides by ionic gating[J/OL]. *Sci. Rep.*, 2015, 5: 12534. <https://doi.org/10.1038/srep12534>
- Shi X, Han Z Q, Peng X L et al. Enhanced superconductivity accompanying a Lifshitz transition in electron-doped FeSe monolayer[J/OL]. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 14988. <https://doi.org/10.1038/ncomms14988>

- Shimizu S, Shioyai J, Takemori N et al. Giant thermoelectric power factor in ultrathin FeSe superconductor[J/OL]. Nat. Commun., 2019, 10(1): 825. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08784-z>
- Shioyai J, Ito Y, Mitsuhashi T et al. Electric-field-induced superconductivity in electrochemically etched ultrathin FeSe films on SrTiO_3 and MgO[J/OL]. Nat. Phys., 2015, 12(1): 42. <https://doi.org/10.1038/nphys3530>
- Sprau P O, Kostin A, Kreisel A et al. Discovery of orbital-selective Cooper pairing in FeSe[J/OL]. Science, 2017, 357(6346): 75. <https://doi.org/10.1126/science.aal1575>
- Sun J P, Matsuura K, Ye G Z et al. Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe[J/OL]. Nat. Commun., 2016, 7: 12146. <https://doi.org/10.1038/ncomms12146>
- Sun J P, Ye G Z, Shahi P. High- T_c Superconductivity in FeSe at High Pressure: Dominant Hole Carriers and Enhanced Spin Fluctuations[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2017, 118(14): 147004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.147004>
- Tanatar M A, Bohmer A E, Timmons E I et al. Origin of the resistivity anisotropy in the nematic phase of FeSe[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2016, 117(12): 127001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.127001>
- Thomas E L, Wong-Ng W, Phelan D et al. Thermopower of Co-doped FeSe[J/OL]. J. Appl. Phys., 2009, 105(7): 073906. <https://doi.org/10.1063/1.3100198>
- Thurston T R, Matsuda M, Kakurai K et al. Antiferromagnetic spin correlations in $(\text{Nd,Pr})_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [J/OL]. Phys. Rev. Lett., 1990, 65(2): 263-266. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.263>
- Timusk T, Statt B. The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey[J/OL]. Rep. Prog. Phys., 1999, 62(1): 61-122. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/62/1/002>
- Uemura Y J, Luke G M, Sternlieb B J et al. Universal correlations between T_c and n_s/m (carrier density over effective mass) in high- T_c cuprate superconductors[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 1989, 62(19): 2317-2320. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.2317>
- Vaknin D. Magnetic nematicity: A debated origin[J/OL]. Nat. Mater., 2016, 15(2): 131-132. <https://doi.org/10.1038/nmat4546>

- Wang F, Kivelson S A, Lee D-H. Nematicity and quantum paramagnetism in FeSe[J/OL]. *Nat. Phys.*, 2015, 11(11): 959-963. <https://doi.org/10.1038/nphys3456>
- Wang P S, Sun S S, Cui Y et al. Pressure induced stripe-order antiferromagnetism and first-order phase transition in FeSe[J/OL]. *Phys. Rev. Lett.*, 2016a, 117(23): 237001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.237001>
- Wang Q, Shen Y, Pan B et al. Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe[J/OL]. *Nat. Mater.*, 2016b, 15(2): 159. <https://doi.org/10.1038/nmat4492>
- Wang Q, Shen Y, Pan B et al. Magnetic ground state of FeSe[J/OL]. *Nat. Commun.*, 2016c, 7: 12182. <https://doi.org/10.1038/ncomms12182>
- Watanabe M, Kita T, Fukumura T, et al. High-throughput screening for combinatorial thin-film library of thermoelectric materials[J/OL]. *J. Comb. Chem.*, 2007, 10(2): 175-178. <https://doi.org/10.1021/cc700094a>
- Watson M D, Haghighirad A A, Takita H et al. Shifts and splittings of the hole bands in the nematic phase of FeSe[J/OL]. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2017, 86(5): 053703. <https://doi.org/10.7566/jpsj.86.053703>
- Watson M D, Kim T K, Haghighirad A A et al. Emergence of the nematic electronic state in FeSe[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2015a, 91(15): 155106. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.155106>
- Watson M D, Kim T K, Rhodes L C et al. Evidence for unidirectional nematic bond ordering in FeSe[J/OL]. *Phys. Rev. B*, 2016, 94(20): 201107(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.201107>
- Watson M D, Yamashita T, Kasahara S et al. Dichotomy between the hole and electron behavior in multiband superconductor FeSe probed by ultrahigh magnetic fields[J/OL]. *Phys. Rev. Lett.*, 2015b, 115(2): 027006. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.027006>
- Wei X, Li H-B, Zhang Q et al. A selective control of volatile and non-volatile superconductivity in an insulating copper oxide via ionic liquid gating[J/OL]. *Sci. Bull.*, 2020, 65(19): 1607-1613. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.05.013>

- Wen C H, Xu H C, Chen C et al. Anomalous correlation effects and unique phase diagram of electron-doped FeSe revealed by photoemission spectroscopy[J/OL]. Nat. Commun., 2016, 7: 10840. <https://doi.org/10.1038/ncomms10840>
- Wilson A H. The theory of metals[M]. Cambridgeshire: Cambridge university press, 1953.
- Wong-Ng W, Yan Y, Otani M et al. High throughput screening tools for thermoelectric materials[J/OL]. J. Electron. Mater., 2014, 44(6): 1688-1696. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3519-1>
- Wu M K, Ashburn J R, Torng C J et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 1987, 58(9): 908-910. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.908>
- Wu X, Liang Y, Fan H et al. Nematic orders and nematicity-driven topological phase transition in FeSe[J/OL]. arXiv, 2016, 1603: 02055. <https://arxiv.org/pdf/1603.02055.pdf>
- Xiang T, Luo H G, Lu D H et al. Intrinsic electron and hole bands in electron-doped cuprate superconductors[J/OL]. Phys. Rev. B, 2009, 79(1): 014524. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.014524>
- Yao G, Duan M C, Liu N et al. Diamagnetic response of potassium-adsorbed multilayer FeSe film[J/OL]. Phys. Rev. Lett., 2019, 123(25): 257001. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.257001>
- Ye J T, Zhang Y J, Akashi R et al. Superconducting dome in a gate-tuned band insulator[J/OL]. Science, 2012, 338(6111): 1193-1196. <https://doi.org/10.1126/science.1228006>
- Yu H, He G, Jia Y et al. Anomalous in-plane magnetoresistance of electron-doped cuprate $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ [J/OL]. Sci. China-Phys. Mech. Astron., 2017a, 60(9): 097411 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11433-017-9050-7>
- Yu H, Yuan J, Zhu B et al. Manipulating composition gradient in cuprate superconducting thin films[J/OL]. Sci. China-Phys. Mech. Astron., 2017b, 60(8): 087421. <https://doi.org/10.1007/s11433-017-9036-x>
- Yuan J, Chen Q, Jiang K et al. Universal scaling of the critical temperature and the strange-metal scattering rate in unconventional superconductors[J/OL]. arXiv, 2021, 2103: 08355. <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/2103/2103.08355.pdf>

Zaanen J. Planckian dissipation, minimal viscosity and the transport in cuprate strange metals[J/OL].

SciPost Phys., 2019, 6(5): 061. <https://doi.org/10.21468/SciPostPhys.6.5.061>

Zhang X, Yu H, He G, et al. Transport anomalies and quantum criticality in electron-doped cuprate

superconductors[J/OL]. Physica C, 2016, 525: 18-43. [https://doi.org/10.1016/j.physc.2016.](https://doi.org/10.1016/j.physc.2016.03.014)

[03.014](https://doi.org/10.1016/j.physc.2016.03.014)

冯中沛, 基于高通量技术的超导组合薄膜制备及其物性研究[D]. 北京. 中国科学院大学, 2019.

李正中. 固体理论[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.

张裕恒. 超导物理[M]. 安徽: 中国科学技术大学出版社, 2009.

赵忠贤, 陈立泉, 崔长庚等. Ba-Y-Cu 氧化物液氮温区的超导电性[J/OL]. 科学通报, 1987,

32(6): 412. <https://doi.org/10.1360/csb1987-32-6-412>

致 谢

研究生生活即将结束，在这七年里有刚入物理所时的意气风发，有找不到科研方向的迷茫，有在实验前担心实验结果的惴惴不安，有实验频繁失败后的沮丧，也有再失败后终获成功的欣喜，不过更值得铭记的是我在这科研道路上一路走来，陪伴在身边的老师、同学、家人和朋友给予的帮助。在本文即将结束之前，谨以此感谢那些可爱的人们。

金魁老师是我科研道路上的指路人。当我怀揣梦想来到物理所时，除了满腔热情，对科研知之甚少。是金老师为我指明了前进方向，传授宝贵科研经验。在金老师的指导下，我找到了属于自己的科研道路（与离子液体相结合的电热输运研究）。独自一人探索新的领域固然艰辛，但回顾这七年的点点滴滴，收获颇丰。我从一个只懂得书本知识的大学生成长为一个可以独立设计实验、搭建测试平台、进行实验研究的科研工作者。在此由衷感谢金老师的培养。

同样要感谢我们组的另外四位老师。首先，我要感谢袁洁老师。从我进入超导 2 组那天起，不论我是在电输运测量上遇到问题，还是在测量杆的制作上遇到困难，大到仪器修理小到电极制作，袁老师总能抽出时间耐心为我解答。其次，我要感谢陈其宏老师，是您带来了新的离子液体调控方式，促使我完成离子液体调控热输运的测量。最后，我要感谢朱北沂老师和许波老师。我的每一篇论文都经过朱老师的细心修改，从您身上学到许多写文章的技巧。许波老师负责我们组的财务，是您的付出我才能把大部分时间和精力用在科研上。

柴一晟老师是我热输运测量的启蒙老师。在我刚接触热输运时，是您指导我如何制作测量杆，如何测量材料热电势。这些经历为我提供宝贵的测量经验，是我之后成功发展离子液体调控热输运技术的基础。目前，您已离开物理所，希望您在今后的工作中一帆风顺。

感谢公共实验平台的杨立红老师、苏少奎老师、黄伟文老师、张鹰子老师，是您对设备的细心维护为我们提供了性能优异的测试平台。

对于组里的兄弟姐妹，我首先要感谢于和善师兄。在我刚进课题组时，于和善师兄在实验和生活上给予我很大的帮助。虽然于和善师兄已毕业多年，但在我临近毕业期间还多次为我提供博后的招聘信息，为我分享博后的经验，对此我深表感谢。

感谢贾艳丽师姐和冯中沛师兄在薄膜生长上对我的帮助。我从他们身上学习到了许多长膜技巧。

感谢何格师兄、胡卫师兄、秦明阳师弟、魏忠旭师弟、江星宇师妹。在和你们的交流讨论中，我学到了很多知识，受益匪浅。这里偷偷给江星宇师妹道个歉，在讨论时总对你发脾气（深表自责），不过我们的关系还是那么好。

感谢徐娟师妹和程文欣师弟。你们在学习热输运测量的同时在科研和生活上给予我很多帮助。并且在本文完成之际给出大量修改意见，深表感谢。

感谢组里的张衍敏师姐、李潜师兄、魏鑫健师兄、石玉君、林泽丰师弟、叶灵西师妹、张丽萍师妹、许立师弟、熊沛雨师妹、倪壮师弟、陈赋聪师弟、张若舟师弟、张劲松师弟、涂思佳师妹、柏欣博师弟、陈欣甜师妹、以及赵展艺师弟。我们在一起共同生活，共同成长。这段相处的时间将会是我一生中抹不去的记忆。

感谢我的大学同学杨哲森和魏春成。我们一起参加考研、一起搬砖、一起奋斗。虽然每年聚在一起的次数不多，但每一次都可以使我从疲惫中摆脱，重新振作。希望我们在今后道路上都可以实现自己的理想。

最后，感谢我的家人，你们的支持是我前进的最大动力。

最后的最后写给那些和我一样患有焦虑抑郁的人：要有被别人讨厌的勇气！

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

基本情况

张旭，男，北京人，1990年8月出生，未婚，中国科学院物理研究所博士在读博士研究生。

教育状况

2008-09–2012-06 吉林大学物理学院学士

2014-09–2017-06 中国科学院物理研究工程硕士

2017-09 至今 中国科学院物理研究所博士在读博士研究生

获奖情况

在 2016-2020 四个学年度中均荣获‘所长奖学金表彰奖’；

在 2019-2020, 2020-2021 学年度中荣获‘三好学生’称号。

已发表（或正式接受）的学术论文：

[1] **Zhang X**, Feng Z, Wei X, Lin Z, Jiang X, Hu W, Wei Z, Qin M, Xu J, Xiong R, Shi J, Yuan J, Zhu B, Chen Q, Jin K. Evidence for the enhancement of correlation in ion-gated FeSe film by *in situ* Seebeck and Hall measurements, *Phy. Rev. B*, 2021, Accepted.

[2] **Zhang X**, Yu H, Chen Q, Yang R, He G, Lin Z, Li Q, Yuan J, Zhu B, Li L, Yang Y, Xiang T, Cai R-G, Kusmartseva A, Kusmartsev F, Wang J-F, Jin K. Quantum criticality tuned by magnetic field in optimally electron-doped cuprate thin films, *Phys. Rev. B*, 2021, 103(1): 014517. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.014517>

[3] Xinjian Wei, Ge He, Wei Hu, **Zhang X**, Qin M, Yuan J, Zhu B, Lin Y, Jin K. Tunable superconductivity in parent cuprate $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$ thin films, *Chin. Phys. B*, 2019, 28(5): 057401. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/28/5/057401>

[4] He G, Wei X, **Zhang X**, Shan L, Yuan J, Zhu B, Lin Y, Jin K. Normal-state gap in the parent cuprate $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$, *Phys. Rev. B*, 2017, 96(10): 104518. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.104518>

[5] Yu H, He G, Jia Y, **Zhang X**, Yuan J, Zhu B, Kusmartseva A, Kusmartsev F, Jin K. Anomalous in-plane magnetoresistance of electron-doped cuprate $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$, *Sci.*

China-Phys. Mech. Astron., 2017, 60(9): 097411. <https://doi.org/10.1007/s11433-017-9050-7>

[6] **Zhang X**, Yu H, He G, Hu W, Yuan J, Zhu B, Jin K. Transport anomalies and quantum criticality in electron-doped cuprate superconductors, Physica C, 2016, 525: 18-43. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2016.03.014>

[7] 石玉君, **张旭**, 秦雷, 金魁, 袁洁, 朱北沂, 竺云. $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_{3\pm\delta}$ 薄膜的快速制备及铁电性, 物理学报, 2016, 65(5): 058101. <https://doi.org/10.7498/aps.65.058101>

已授权（或受理）的专利：

[1] **张旭**, 徐娟, 朱北沂, 袁洁, 陈其宏, 金魁. 一种原位测量装置. 中国, 发明专利, 已受理.