



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

博士学位论文

高温超导组合薄膜的制备与物性研究

作者姓名: 林泽丰

指导教师: 金魁 研究员、董晓莉 研究员

中国科学院物理研究所

学位类别: 工学博士

学科专业: 材料物理与化学

培养单位: 中国科学院物理研究所

2022 年 6 月

**Syntheses and properties of high critical transition temperature
superconducting combinatorial films**

**A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Engineering
in Materials Physics and Chemistry**

By

Lin Zefeng

Supervisor: Professor Jin Kui

Professor Dong Xiaoli

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences

June 2022

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：所提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：

导师签名：

日 期：

日 期：

摘要

高温超导体包括铜氧化物和铁基超导体两个家族。目前，高温超导机理悬而未决，*Science* 杂志多次将其列入 125 个重要科学问题中。而且，高温超导体因其较高的超导临界参数而具有广泛的应用前景。因此，高温超导一直是凝聚态物理领域的热门课题。本文的主要研究对象是铁基和铜氧化物超导家族中的两种典型超导体：结构最简单的 $\text{Fe}_y\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜，以及电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜；主要研究方法是组合激光分子束外延技术和微区表征的结合。对于 $\text{Fe}_y\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ ，本文验证了其在超导射频领域的应用潜力，并且建立了基于连续组分薄膜的二维电子态相图；对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ，本文通过 ARPES 研究了电子结构，并且通过连续组分薄膜的输运测量研究奇异金属行为和量子临界现象。以下是本文取得的成果简介：

(1) 在 FeSe/Nb 异质结中发现了增强的下临界场 (B_{c1})，比单组分的 FeSe 以及 Nb 薄膜的 B_{c1} 高 10 倍，并且计算得到的过热场 (B_{sh}) 比块材 Nb 更高，证明铁基超导体应用在超导射频腔的潜力。

(2) 利用组合激光分子束外延技术成功在一片衬底上制备出 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜， Se 掺杂 x 从 0.0 到 1.0，且 Fe 含量在整个薄膜中保持不变。通过一个连续组分薄膜可以快速地建立随 x 演变的二维相图。进一步通过微调生长参数，改变 Fe 含量并建立包含 x 、 y 的三维相图，为寻找准确的定量化关系奠定基础。

(3) 优化 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 单组分薄膜生长工艺和后退火处理，并利用角分辨光电子能谱 (ARPES) 系统地研究了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的电子结构，发现长程反铁磁序在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中受到了压制。电子结构的表征对研究铜氧化物机理是重要的补充。

(4) 结合 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜 ($0.1 < x < 0.19$) 和微区输运测试，发现超导转变温度 T_c 、相对掺杂水平 ($x - x_c$) 和线性电阻散射系数 A_1^\square 的量化规律 $T_c \sim (x - x_c)^{0.5} \sim (A_1^\square)^{0.5}$ 。该规律可以推广到空穴型铜氧化物、铁基超导体、有机超导体等非常规超导体中，表明奇异金属态与非常规超导可能有共同的作用机制。

(5) 利用 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜, 得到 T_c 与零温上临界场 $B_{c2}(0)$ 的关系, 进而获得 T_c 与零温相干长度 $\xi(0)$ 的量化关系 $\xi(0) \sim T_c^{-1}$, 幂指数在 T_c 小于某一特征温度时偏离-1。该规律能够帮助我们理解高温超导中的量子临界现象。

本文运用的连续组分外延薄膜制备以及高通量表征技术, 在高效建立精确的相图以及寻找与超导相关的定量化规律中扮演重要的角色。

关键词: 高温超导薄膜, 相图, 定量化规律, 超导腔应用

Abstract

High- T_c (high superconducting critical transition temperature) superconductors contain two families, cuprate and iron-based superconductors. Nowadays, the mechanism of high- T_c superconductivity is still an open issue. ‘Science’ regards it as one of 125 important scientific puzzles. Moreover, the high- T_c superconductors show great potential in various applications due to high superconducting critical parameters. Therefore, the research on high- T_c superconductivity is not only a challenging topic in the field of condensed matter physics but a hot issue in application fields. The main research objects of this paper are two kinds of typical high- T_c superconductors, the $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ and $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, belonging to the iron-based superconductors and the cuprate, respectively. The key research methods are the state-of-the-art combinatorial laser molecular beam epitaxy (CLMBE) and micro-region characterizations. X-ray diffraction, transporting measurements and angle-resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) have been utilized to reveal the composition dependence of evolution in structure, electronic state and physical properties. In this way, detailed phase diagram of these two families can be figured out, which supplies ‘big’ reliable data for high- T_c superconducting research especially for the phenomenon near quantum critical point. Besides, we uncovered the practical value of FeSe film in superconducting radio-frequency cavities. A brief introduction to the results is as follows.

(1) The enhanced lower critical field (B_{c1}) is observed in the superconducting heterostructure, FeSe/Nb, which exhibits 10 times higher B_{c1} than both FeSe and Nb films. The calculated superheating field (B_{sh}) is higher than that of bulk Nb, verifying the potential of the iron-based superconductors in superconducting radio-frequency application.

(2) We utilized CLMBE to grow the composition-spread $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ film on single substrate, with Se doping x ranging from 0 to 1 and uniform Fe concentration $y=0.8$ across the film. Then, a two-dimensional phase diagram is quickly established

via the micro-region characterizations of such a film. Furthermore, by subtly tuning the growth parameters to change Fe concentration (to $y=0.74$), a three-dimensional phase diagram as functions of x and y is established, which lays the foundation for exploring the precise quantitative relations.

(3) Benefitting from the optimization in the growth and post-annealing processes of single-component $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ films, the systematic electronic structures of $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ were obtained by ARPES measurements. It is found that the long-range antiferromagnetic order was suppressed in $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. The results of electronic structure are important supplements to comprehend the mechanism of high- T_c .

(4) Combined the composition-spread $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ films (x ranges from 0.1 to 0.19) with the micro-region electrical transport measurements, a precise quantitative scaling law $T_c \sim (x - x_c)^{0.5} \sim (A_1^\square)^{0.5}$ is found, where, x_c is the critical doping level in which superconductivity disappears and A_1^\square is linear-in- T scattering coefficient per CuO_2 plane. It is striking that the scaling law can be extended to other unconventional superconductors, such as hole-doped cuprate, iron-based and organic superconductors, suggestive of a common underlying mechanism governing both the strange-metal behavior and unconventional superconductivity.

(5) We obtained the relation between T_c and zero-temperature upper critical field ($B_{c1}(0)$) in the composition-spread $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ films. Moreover, a quantitative scaling law $\xi(0) \sim T_c^{-1}$ was uncovered, where $\xi(0)$ is the coherence length at zero temperature. However, the power exponent deviated from -1 while T_c below a characteristic temperature. The quantitative law will be important to comprehend quantum critical phenomena in high- T_c superconductors.

The high-throughput synthesis and fast screening techniques of the composition-spread epitaxial films are playing an essential role in establishing precise phase diagram and quantitative laws related to superconductivity in a much efficient way.

Key Words : high- T_c superconducting film, phase diagram, quantitative law, superconducting cavity application

目 录

第 1 章 引言:超导的研究	1
1.1 超导的研究和应用.....	1
1.1.1 超导的基本概念.....	1
1.1.2 超导家族的发现.....	3
1.1.3 超导理论.....	4
1.1.4 超导应用.....	7
1.2 高温超导简介.....	8
1.2.1 铜氧化物超导.....	8
1.2.2 铁基超导.....	14
1.2.3 高温超导应用.....	19
1.3 高通量组合薄膜技术.....	21
1.4 本论文的主要研究内容.....	23
第 2 章 薄膜制备与表征技术	25
2.1 薄膜制备技术.....	25
2.1.1 组合激光分子束外延技术原理.....	25
2.1.2 反射高能电子衍射.....	28
2.2 薄膜表征技术.....	35
2.2.1 形貌分析.....	35
2.2.2 结构和厚度表征.....	35
2.2.3 成分分析.....	36
2.2.4 磁性测量.....	37
2.2.5 光刻技术和电输运测试.....	37
第 3 章 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜研制和超导腔应用研究	39
3.1 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜研制的背景	39
3.1.1 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 块材的研究进展和局限性	39
3.1.2 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜的优势	42
3.2 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 靶材制备	43
3.3 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜的研制与物性	44
3.3.1 薄膜质量优化.....	44

3.3.2 利用连续厚度薄膜研究 SIT.....	53
3.4 Fe _y Te _{1-x} Se _x /Nb 的超导电应用研究.....	57
3.4.1 超导电研究动机.....	57
3.4.2 FeSe/Nb 异质结的研制.....	70
3.4.3 FeSe/Nb 中下临界场的增强.....	74
3.5 本章总结.....	77
第 4 章 Fe_yTe_{1-x}Se_x 相图研究	79
4.1 Fe _y Te _{1-x} Se _x 连续组分薄膜研究相图的优势	79
4.2 Fe _y Te _{1-x} Se _x 连续组分薄膜的制备与表征	79
4.2.1 连续组分薄膜的研制.....	79
4.2.2 成分分析.....	81
4.2.3 结构表征.....	82
4.3 基于连续组分薄膜的 Fe _y Te _{1-x} Se _x 相图	84
4.4 本章总结.....	91
第 5 章 La_{2-x}Ce_xCuO₄ 离子液体调控和电子结构演变	93
5.1 La _{2-x} Ce _x CuO ₄ 的研究动机.....	93
5.2 La _{2-x} Ce _x CuO ₄ 靶材制备	94
5.3 La _{2-x} Ce _x CuO ₄ 薄膜的制备与物性.....	95
5.3.1 La _{1.9} Ce _{0.1} CuO ₄ /SrTiO ₃ 薄膜.....	95
5.3.2 La _{1.9} Ce _{0.1} CuO ₄ /(La,Sr)(Al,Ta)O ₃ 薄膜	98
5.4 离子液体调控中的注氢过程.....	99
5.5 电子结构演变和长程反铁磁序的抑制.....	106
5.6 本章总结.....	113
第 6 章 过掺杂 La_{2-x}Ce_xCuO₄ 中的奇异金属态和量子涨落.....	115
6.1 研究背景.....	115
6.2 La _{2-x} Ce _x CuO ₄ 连续组分薄膜的制备与表征.....	115
6.2.1 连续组分薄膜的制备.....	115
6.2.2 薄膜成分、结构表征.....	116
6.3 奇异金属态与超导态的关系.....	118
6.3.1 线性电阻行为.....	118
6.3.2 线性电阻散射率 A ₁ 与 T _c 的标度关系	122
6.4 相干长度随超导转变温度的演化.....	126

6.4.1 量子涨落.....	126
6.4.2 铜氧化物中的 B_{c2}	127
6.4.3 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中 ζ 与 T_c 的标度关系	130
6.5 本章总结.....	134
第 7 章 总结与展望	135
参考文献.....	137
致 谢.....	157
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果.....	159

图形列表

图 1.1 超导体的零电阻性 (a) 和完全抗磁性 (b)。	1
图 1.2 理想导体和超导体在磁场下的区别。	2
图 1.3 临界参数 T_c 、 J_c 和 B_c 的关系。	2
图 1.4 1900 年至 2020 年间超导材料的重要发现。	4
图 1.5 超导体的穿透深度和相干长度。	6
图 1.6 铜氧化物晶体结构。	9
图 1.7 空穴型 (a) 和电子型铜氧化物 (b) 的相图。	10
图 1.8 过掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中散射率和掺杂的依赖关系 ^[39] 。	11
图 1.9 Uemura 的标度律 (Uemura law) ^[47] 。	12
图 1.10 高温超导体温度随掺杂的相图示意图 ^[48] 。	12
图 1.11 Homes 的标度律 (Homes law) ^[49] 。	13
图 1.12 过掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中 T_c 和 $\rho_S(0)$ 的关系 ^[55] 。	14
图 1.13 几种典型的铁基超导体晶体结构。	15
图 1.14 铁基超导体 h_{anion} 与 T_c (a) ^[69] 以及 α 与 T_c 的关系 (b) ^[70] 。	16
图 1.15 BaFe_2As_2 (a) 和 FeSe (b) 随掺杂和压力演化相图 ^[71] 。	17
图 1.16 FeSe 基超导体的 T_c 演化 ^[96] 。	18
图 1.17 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ (a)、单层 FeSe (b)、 $(\text{Tl,Rb})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (c) 的费米面拓扑结构 ^[106] 。	19
图 1.18 高温超导体的应用范例。	21
图 1.19 三代组合薄膜技术 ^[133] 。	23
图 2.1 三种薄膜生长技术。	27
图 2.2 连续组分薄膜的生长示意图 (a) 和结构示意图 (b)。	28
图 2.3 RHEED 电子枪示意图 ^[140] 。	29
图 2.4 RHEED 原理示意图 ^[141] 。	29
图 2.5 倒空间与 Ewald 球 ^[142] 。	30
图 2.6 不同结晶表面对应的 RHEED 图像 ^[143] 。	31
图 2.7 单晶薄膜表面形貌和对应的 RHEED 图像 ^[140] 。	32

图 2.8 RHEED 强度随膜厚增加的演化。	34
图 2.9 生长模式与对应的 RHEED 强度演变 ^[144] 。	34
图 2.10 (a) AFM 原理示意图。(b) 针尖-样品间距和作用力的关系。	35
图 2.11 光刻后的选区金相显微图 (a) 和实物照片 (b)。	38
图 3.1 FeSe-11 体系的晶格结构和 T_c 。	40
图 3.2 FeTe _{1-x} Se _x 样品的归一化 $\rho - T$ ^[147] 。	40
图 3.3 FeSe 结构转变。	41
图 3.4 FeTe _{1-x} Se _x 随 Se 掺杂的相图 ^[108] 。	42
图 3.5 FeSe _{1-x} Te _x 薄膜相图。	42
图 3.6 Fe-Te (a) ^[154] 和 Fe-Se (b) ^[155] 化学合成相图。	45
图 3.7 不同生长温度 FeSe/CaF ₂ 薄膜的 $\theta - 2\theta$ 。	46
图 3.8 不同生长温度的 FeTe _{0.5} Se _{0.5} 薄膜对比。	47
图 3.9 不同激光能量密度的 FeTe _{0.5} Se _{0.5} 薄膜对比。	48
图 3.10 不同激光能量密度下 SrTiO ₃ 薄膜的 c 轴晶格常数 ^[158] 。	49
图 3.11 Fe(Se,Te)/LaAlO ₃ 薄膜不同生长阶段的 AFM 和 RHEED 图形 ^[165] 。 ..	50
图 3.12 SrTiO ₃ 薄膜的 RHEED 数据。	51
图 3.13 FeSe/SrTiO ₃ 薄膜生长中的 RHEED 图形。	52
图 3.14 FeSe/SrTiO ₃ 薄膜生长中的 RHEED 强度振荡。	53
图 3.15 连续厚度薄膜的生长示意图 (a) 和结构示意图 (b)。	54
图 3.16 FeTe _{0.5} Se _{0.5} 连续厚度薄膜的膜厚。	55
图 3.17 FeTe _{0.5} Se _{0.5} 连续厚度薄膜的晶体结构。	56
图 3.18 FeTe _{0.5} Se _{0.5} 连续厚度薄膜的输运测量。	57
图 3.19 超导射频腔工作示意图。	58
图 3.20 外加磁场和绝对零度下 Meissner 态的稳定性。	60
图 3.21 Bean-Livingston 势垒的原理。	61
图 3.22 S-I-S 结构的理想模型。	63
图 3.23 $x=x_0$ 处的 vortex 和满足边界条件的镜像 vortex ^[182] 。	64
图 3.24 S-I-S 结构磁场和电流密度的分布。	65
图 3.25 γ 因子随 S 层厚度 $d\lambda_1$ 的变化 ^[182] 。	66
图 3.26 NbN-I-Nb 的 B_{max} 随 S 层和 I 层厚度的等值线 (单位: mT) ^[182] 。 ..	69

图 3.27 多晶 Nb 衬底上的 FeSe 薄膜。	71
图 3.28 FeSe/Nb/CaF ₂ 和 Nb/CaF ₂ 的结构表征。	72
图 3.29 FeSe/Nb/CaF ₂ 为 S-S 结构的验证。	73
图 3.30 B_{c1} 测量。	75
图 3.31 Nb (a)、NbN (b) 和 NbN/MgO/Nb (c) 的面内 $m-H$ 曲线。	76
图 3.32 FeTe _{0.5} Se _{0.5} /Nb/Al ₂ O ₃ 的 $R-T$ (a) 和 $m-T$ 数据 (b)。	77
图 3.33 不同 λ 下 FeSe/Nb 的 B_{c1} 随 FeSe 膜厚演变的模拟。	77
图 4.1 Fe _y Te _{1-x} Se _x /CaF ₂ 连续组分薄膜的制备。	80
图 4.2 Fe _y Te _{1-x} Se _x /CaF ₂ 的 EDX 成分分析。	81
图 4.3 Fe _y Te _{1-x} Se _x /CaF ₂ 连续组分薄膜的成分分析。	82
图 4.4 Fe _{0.8} Te _{1-x} Se _x /CaF ₂ 连续组分薄膜的结构。	83
图 4.5 LaAlO ₃ 和 Nb 衬底上的 Fe _y Te _{1-x} Se _x 连续组分薄膜。	84
图 4.6 Fe _{0.8} Te _{1-x} Se _x /CaF ₂ 连续组分薄膜的微区输运性质。	85
图 4.7 Fe _{0.8} Te _{1-x} Se _x /CaF ₂ 连续组分薄膜随 x 演化的二维相图。	86
图 4.8 Fe _{0.74} Te _{1-x} Se _x /CaF ₂ 连续组分薄膜的表征。	88
图 4.9 Fe _y Te _{1-x} Se _x /CaF ₂ 连续组合薄膜随 x 、 y 演化的三维相图。	89
图 4.10 Fe _y Te _{1-x} Se _x 中磁性结构随 x 和 T 的演化示意图 ^[217] 。	90
图 4.11 基于 $d\rho/dT - T$ 的 Fe _{0.8} Te _{1-x} Se _x /CaF ₂ 二维相图。	91
图 5.1 空穴型 (a) ^[38] 和电子型铜氧化物 (b) ^[39] 的相图。	93
图 5.2 La _{2-x} Ce _x CuO ₄ 靶材。	95
图 5.3 不同 Cu 过量 (a)、不同 Ce 掺杂 (b) 靶材的 $\theta - 2\theta$ 数据。	95
图 5.4 不同生长温度下 La _{1.9} Ce _{0.1} CuO ₄ 薄膜的 $\theta - 2\theta$ 数据 ^[219] 。	96
图 5.5 不同 Cu 过量 La _{1.9} Ce _{0.1} CuO ₄ 薄膜的 $\theta - 2\theta$ 数据。	97
图 5.6 不同 Ce 掺杂 La _{2-x} Ce _x CuO ₄ 薄膜的 $\theta - 2\theta$ (a) 和 $R-T$ (b) 数据。	98
图 5.7 La _{1.9} Ce _{0.1} CuO ₄ /LSAT 的 $\theta - 2\theta$ (a) 和 $R-T$ (b) 数据。	99
图 5.8 48 nm 厚的 La _{1.9} Ce _{0.1} CuO ₄ /SrTiO ₃ 。	101
图 5.9 40 nm 厚的 La _{1.9} Ce _{0.1} CuO ₄ /SrTiO ₃ 。	101
图 5.10 La _{1.9} Ce _{0.1} CuO ₄ 的 ILG 调控的基本信息。	102
图 5.11 La _{1.9} Ce _{0.1} CuO ₄ 的 ILG 调控过程中的输运性质。	103
图 5.12 La _{1.9} Ce _{0.1} CuO ₄ 的 ILG 调控过程中的结构和成分分析。	105

图 5.13 早期 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜的 ARPES 能谱图 ^[234] 。	107
图 5.14 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜的 XRD (a)、 $R-T$ (b) 和 SEM 横截面 (c)。 ...	107
图 5.15 退火前后 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的 RHEED 图形。	107
图 5.16 不同退火条件下的 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的相图 ^[235] 。	108
图 5.17 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 退火后的电子掺杂和相图。	108
图 5.18 电子掺杂 $n \sim 0.06$ 的电子结构。	109
图 5.19 最佳掺杂 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的反铁磁能隙 ^[236] 。	110
图 5.20 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的费米面演化。	111
图 5.21 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的费米面重构点 ^[231] 。	112
图 5.22 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的反铁磁能隙演变。	113
图 6.1 前期 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜的运输测量 ^[241] 。	115
图 6.2 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜的 SEM 横截面。	116
图 6.3 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜的 RHEED 图形。	116
图 6.4 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜 x 的分布。	117
图 6.5 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜整体的 $\theta - 2\theta$ 扫描。	117
图 6.6 微区 $\theta - 2\theta$ (a) 和 c 轴晶格常数 (b)。	118
图 6.7 $\text{La}_{1.825}\text{Sr}_{0.175}\text{CuO}_4$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的 $\rho - T$ 曲线 ^[243] 。	119
图 6.8 零磁场和强磁场下 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的 $\rho - T$ 曲线 ^[244] 。	120
图 6.9 过掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的 $\rho - T$ 曲线及拟合 ^[244] 。	121
图 6.10 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜的运输测量。	123
图 6.11 A_1^\square 和 T_c 随 x 的变化。	124
图 6.12 块材 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中 T_c 随 x 的变化 ^[251] 。	124
图 6.13 线性电阻行为的标度关系。	125
图 6.14 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的涡旋相图 ^[266] 。	128
图 6.15 几种铜氧化物超导体的 $B_{vs}(T)$ 拟合 ^[268, 269] 。	130
图 6.16 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜的运输测量。	131
图 6.17 $B_{c2}(0)$ (a) 和 $\zeta(0)$ (b) 随 T_c 的演化。	132
图 6.18 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结中 $\zeta(0)$ 随 T_c 的演变 ^[271] 。	133
图 6.19 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜中 $\zeta(0)^{-1}$ 随 T_c 的演变。	134

表格列表

表 3.1 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 靶材的预期原子比和实际原子比。	44
表 3.2 备选 S 层材料的理论参数和典型报道。	70
表 5.1 几种氧化物衬底的晶格常数。	99

符号列表

缩写

G-L	Ginzberg-Landau
BCS	Bardeen-Cooper- Schrieffer
ARPES	Angle-resolved photoemission spectroscopy
MBE	Molecular beam epitaxy
PLD	Pulsed laser deposition
CLMBE	Combinatorial laser molecular beam epitaxy
RHEED	Reflection high-energy electron diffraction
U.C.	Unit cell
AFM	Atomic force microscope
XRD	X ray diffraction
XRR	X ray reflectivity
SEM	Scanning electron microscope
EDX	Energy-dispersive X-ray spectrometer
WDS	Wavelength dispersive spectrometer
ZFC	Zero-field-cooling
FC	Field-cooling
SIT	Superconductor insulator transition
S-I-S	Superconductor-insulator-superconductor
ILG	Ionic liquid gating

第 1 章 引言:超导的研究

1.1 超导的研究和应用

1.1.1 超导的基本概念

超导电性指的是某类材料在温度低至某一特征温度时电阻变为零的性质，这类材料被称为超导体，特征温度被称为超导临界转变温度 (T_c)。1911 年，低温物理学家 H. Kamerlingh Onnes 首次发现金属 Hg 的电阻在 4.2 K 以下突然消失，即 T_c 约 4.2 K (如图 1.1 (a) 所示)^[1]。除了零电阻这一基本属性外，超导体还具有完全抗磁性。1933 年德国科学家 W. Meissner 和 R. Ochsebfekd 在磁场下测量金属 Sn 超导体周围的磁力线分布时，发现 Sn 内部的磁感应强度始终为零，且与施加磁场的历史顺序无关^[2]，如图 1.1 (b) 所示。这种性质不能用零电阻性质来解释，而是另一种基本性质——完全抗磁性，或者称为 Meissner 效应。

在完全抗磁性被发现之前，人们认为超导体本质上是电阻为零的理想导体。对于电阻率 $\rho = 0$ 的理想导体，电导率 $\sigma = 1/\rho \rightarrow \infty$ 。根据欧姆定律 $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ 可以知道理想导体表面不可能有电场 ($\mathbf{E} = 0$)；进一步根据法拉第电磁感应定律 $\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$ ，可以知道理想导体内部磁感应强度 \mathbf{B} 始终不变^[3]。所以理想导体的磁性质与施加磁场的历史顺序有关，超导体的完全抗磁性决定了其与理想导体的差异 (如图 1.2)。

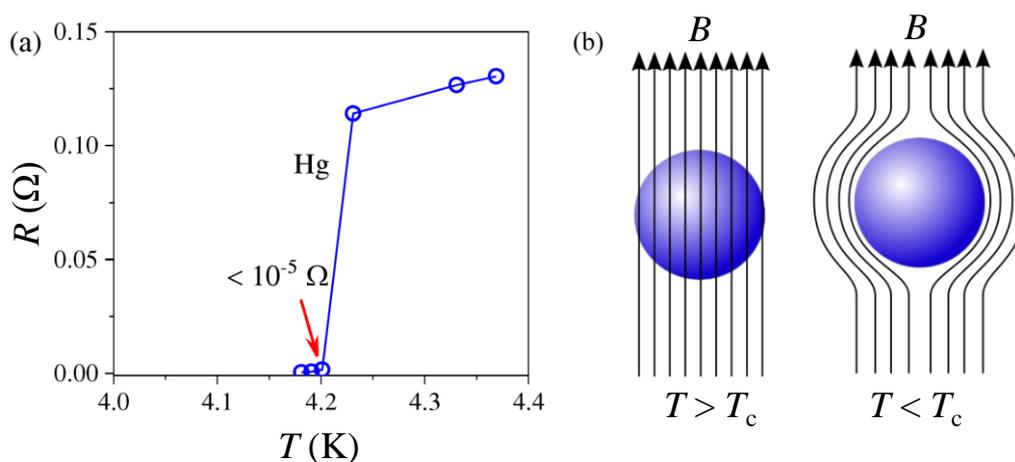


图 1.1 超导体的零电阻性 (a) 和完全抗磁性 (b)。

Figure 1.1 The zero resistance (a) and perfect diamagnetism (b) of superconductors.

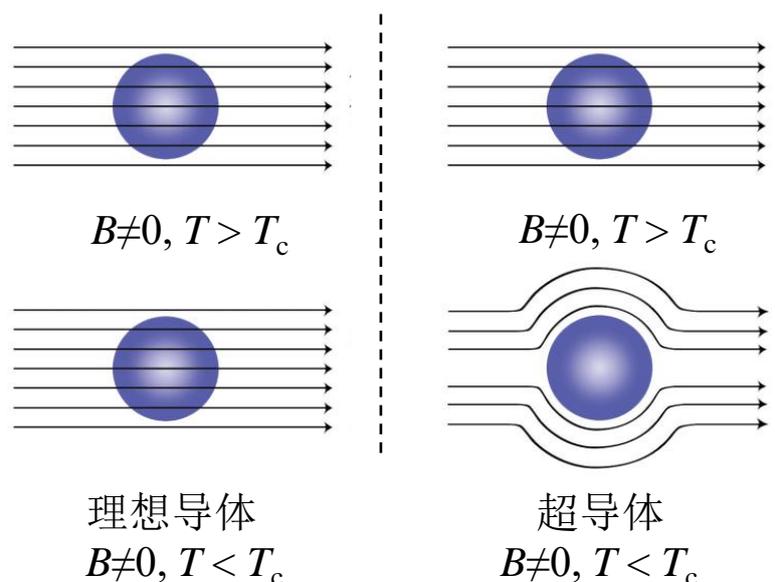


图 1.2 理想导体和超导体在磁场下的区别。理想导体在温度降到 T_c 以下时仍然有磁感线穿透；超导体在温度降到 T_c 以下时将磁感线排出。

Figure 1.2 Differences between ideal conductors and superconductors at magnetic field. When the temperature below T_c , ideal conductors can be penetrated into by the magnetic fluxes, which however are expelled from superconductors.

超导体的新奇性质吸引了一批物理学家的注意。实验上人们发现，强磁场和大电流密度能够破坏超导电性。当超导体的外加磁场强度超过临界磁场 B_c 时，超导体失去超导电性变为正常态；当通过超导体的电流密度超过临界电流密度 J_c 时，超导体同样会进入正常态。因此，超导转变温度 T_c 、临界磁场 B_c 和临界电流密度 J_c 共同限制了材料的超导态区间（如图 1.3）。

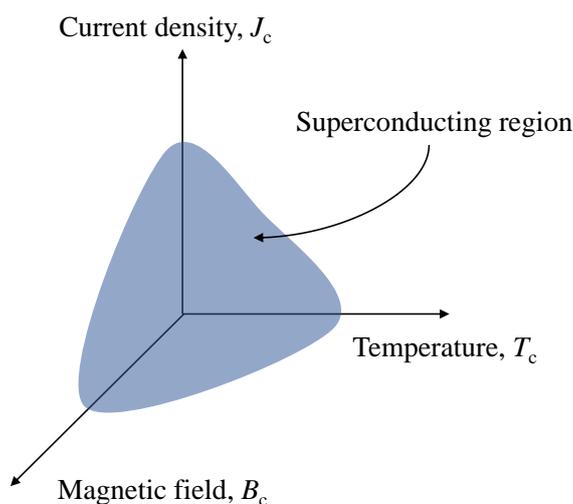


图 1.3 临界参数 T_c 、 J_c 和 B_c 的关系。

Figure 1.3 The relationship among critical parameters T_c , J_c and B_c .

1.1.2 超导家族的发现

早期的研究人员主要从金属、二元化合物和合金中寻找超导电性。1973 年人们发现 Nb_3Ge 薄膜的 T_c 达到 22.3 K^[4], 是当时的最高记录。为了寻找更高 T_c 的超导体, 人们开始关注三元及更多元的化合物。1972 年 T. Matthias 小组报道了三元化合物 PbMo_6S_8 的 T_c 达到 14.7 K。随后更多的钼硫化合物被发现具有超导电性。对于氧化物, 人们发现 SrTiO_3 在 0.4 K 以下出现超导, 而掺杂 Nb 元素可以提高 T_c ^[5]。1973 年, 第一个具有尖晶石结构的超导体 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ 被发现, 其 T_c 约 13.7 K^[6]。1979 年 F. Steglich 等人发现了第一个重费米子超导体 CeCu_2Si_2 ^[7], 接着有多种重费米子超导体被合成, 形成了一个大家族。尽管这类超导体的 T_c 不高, 但作为强关联电子体系, 其丰富的物性和相图至今仍吸引人们的研究。二十世纪八十年代初, 有机超导体 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 被发现, 此后大量的有机超导体不断涌现。截止到 1986 年, 超导体的 T_c 仍然没有突破 40 K 的 McMillan 极限, 限制了超导的应用推广, 但激发了研究人员寻找更高 T_c 的动力。

1986 年瑞士科学家 J. G. Bednorz 和 K. A. Müller 开创性地用 Ba 元素部分取代绝缘铜氧化物 La_2CuO_4 中的 La 元素, 发现了 T_c 高达 35 K 的超导电性, 开启了铜氧化物超导体的研究热潮^[8]。次年, 美国 Houston 大学的朱经武等人通过加压的方法使 La-Ba-Cu-O 体系的超导起始转变温度提高至 52 K^[9], 中科院物理所赵忠贤、陈立泉等人在 La-Sr-Cu-O 体系中发现了 48.6 K 的 T_c ^[10]。这些结果都突破了 McMillan 极限^[11]。之后不久, 赵忠贤课题组和朱经武课题组分别独立地合成 T_c 高达 90 K 的 Y-Ba-Cu-O 高温超导体, 将超导转变温度从液氦温区提高到了液氮温区^[12, 13]。目前常压下 T_c 的最高记录 (~134 K) 仍然由铜氧化物超导体 Hg-Ba-Ca-Cu-O 所保持^[14]。

2008 年, H. Hosono 小组合成了 T_c 达 26 K 的 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 超导体^[15], 引起科学界的广泛重视。它的发现, 颠覆了人们长期以来认为磁性强的元素不利于产生超导的观念。2008 年 3 月, 中国科学技术大学的陈仙辉等人^[16]、中科院物理所陈根富、王楠林等人^[17]先后制备出 T_c 超过 40 K 的 $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ 和 $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 超导体。同年 4 月, 中科院物理所的赵忠贤团队提出轻稀土元素替代和高温高压的合成方案, 将铁基超导体的 T_c 提高到创记录的 55 K^[18], 显著突破了 McMillan 极限。这些成果使铁基超导体成为铜氧化物超导家族之后的第二个高温超导家族, 从而掀起了人们对铁基超导的研究热潮。短时间内, 大量

子, 则有超流电流密度:

$$\mathbf{J}_s = -n_s e \mathbf{v}_s \quad (1.2)$$

其中 n_s 为超导电子密度, \mathbf{v}_s 为超流电子的速度。在外电场 \mathbf{E} 下超流电子做加速运动:

$$m \frac{\partial \mathbf{v}_s}{\partial t} = e \mathbf{E} \quad (1.3)$$

其中 m 为电子质量。结合(1.2)和(1.3)式, 得到 London 第一方程:

$$\frac{\partial \mathbf{J}_s}{\partial t} = \frac{1}{\Lambda} \mathbf{E} \quad \left(\Lambda = \frac{m}{n_s e^2} \right) \quad (1.4)$$

London 第一方程结合 Maxwell 方程 $\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$, 得到 London 第二方程:

$$\nabla \times \mathbf{J}_s = -\frac{\mathbf{B}}{\Lambda} \quad (1.5)$$

London 第一方程描述了超导体的零电阻特性, 第二方程描述了完全抗磁性, 它们与 Maxwell 方程组共同构建了超导体的电磁学基础。此外, 由 London 第二方程和 Maxwell 方程 $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}_s$ 和 $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$, 得到

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{\mu_0}{\Lambda} \mathbf{B} \quad (1.6)$$

该方程反映了在超导体内部, 磁感应强度快速地衰减, 进而定义出 London 穿透深度:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{\Lambda}{\mu_0}} = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \quad (1.7)$$

尽管 London 方程解释了 Meissner 效应, 但其是一个局域理论, 忽略了电子波函数在空间的分布。1950年, A. B. Pippard 对 London 方程做了非局域修正, 引入相干长度的概念来描述超导电子相关联的距离^[22]。

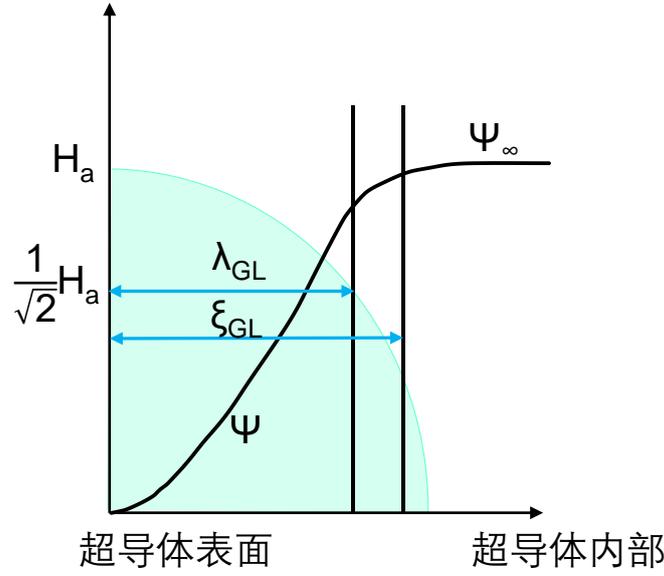


图 1.5 超导体的穿透深度和相干长度。

Figure 1.5 The penetration depth and coherence length of superconductors.

1.1.3.2 Ginzburg-Landau 理论

基于 L. D. Landau 二级相变理论，V. L. Ginzburg 建立了唯象理论^[23]，假设超导相为有序相，并且可以用序参量 Ψ 来描述。无磁场下，体系的自由能密度函数 g_s 可以按序参量的幂次展开写为：

$$g_s = g_n + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \dots \quad (1.8)$$

通过将 g_s 对 Ψ 取变分并求最小值，得到 $|\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$ ，其中 $\frac{\alpha}{\beta} < 0$ 。在外磁场下磁矢势 $\mathbf{A} \neq 0$ ，体系的自由能为

$$g_s(H) = g_n(0) + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{2m} | -i\hbar\nabla - e\mathbf{A}\Psi |^2 + \frac{B^2}{2\mu_0} - \mathbf{B} \cdot \mathbf{H} \quad (1.9)$$

从自由能极小值出发可以得到 Ginzburg-Landau (G-L) 方程：

$$\frac{1}{2m} (-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})^2 \Psi + \alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi = 0 \quad (1.10)$$

$$\mathbf{J}_s = \frac{\hbar e}{2im} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{e^2}{m} |\Psi|^2 \mathbf{A} \quad (1.11)$$

从 G-L 方程出发，讨论无磁场下一维的情形，(1.10)式简化为

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + \alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi = 0 \quad (1.12)$$

假定与平衡态相比，序参量有微小的变化，令 $\Psi = \Psi_0 + f$ ， $f \ll 1$ ，则

$$\frac{d^2 f}{dx^2} - \frac{4m|\alpha|}{\hbar^2} f = 0 \quad (1.13)$$

从而相干长度

$$\xi_{GL} = \frac{\hbar}{\sqrt{4m|\alpha|}} \quad (1.14)$$

反映出序参量在相干长度范围内发生了空间变化（如图 1.5）。在足够大的磁场下，G-L 方程可以给出超导体的上临界磁场

$$H_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\xi_{GL}^2} \quad (1.15)$$

这里引入了磁通量子 ϕ_0 。G-L 理论还定义了一个新物理量 $\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_{GL}}$ 作为超导体分类的重要参数。当 $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ 时，属于第一类超导体，界面能为正；反之 $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ 时，为第二类超导体，界面能为负。

1.1.3.3 BCS 理论

1957 年，Bardeen, Cooper 和 Schrieffer 建立了第一个超导的微观理论——BCS 理论^[24]。它的物理图像为：正常态下，电子形成费米球分布；当到达超导态时（温度降到 T_c 以下），发生了电声耦合配对，即费米面附近的电子通过交换虚声子互相吸引，动量和自旋相反的电子两两结合形成 Cooper 对。电子配对后形成的 Cooper 对具有玻色子的性质，避免了费米统计造成的电子间排斥作用，有利于相位相干。配对是超导的必要条件，通过形成 Cooper 对，体系的能量降低。根据 BCS 理论还可以得到几个推论^[25]：超导体存在能隙 Δ ；根据 T_c 与德拜温度 θ_D 的关系，可以知道该理论下 T_c 存在 40 K 的理论极限。原因在于，BCS 理论中的电声耦合配对使得 Cooper 对的结合能不超过声子的能量。由于声子的能量一般比较小，所以 Cooper 对的结合能也比较小，从而 T_c 也偏低； Δ 随温度改变， T_c 与零温的能隙 $\Delta(0)$ 存在普适关系 $\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c} \approx 3.53$ ；由电子对能量和动量的不确定度可以得到 Cooper 对的尺寸，即相干长度 $\xi_0 = \frac{\hbar P_F}{\Delta(0)m}$ 。总之，BCS 理论成功解释了很多传统超导体的实验结果，具有划时代的意义。然而，BCS 理论中的电声耦合配对无法解释高温超导体的 T_c 能够远超 McMillan 极限的现象，因此人们仍在寻找可以解释高温超导的理论。

1.1.4 超导应用

超导体的零电阻特性和完全抗磁性极具应用价值。超导体的应用可以分为

强电应用、弱电应用和抗磁性应用三大类^[26]。

强电应用，主要是把超导材料制成线带材，不仅可以用作超导输电线^[27]，也可以绕制成线圈作为超导磁铁，从而获得强磁场。目前 NbTi、Nb₃Sn 等超导材料被广泛应用于超导磁铁。和常规磁铁相比，超导磁铁的优势在于热效应小，容易获得强磁场。实验室的物性测量系统（PPMS）、医院的核磁共振^[28]、粒子加速器和“人造太阳”中的磁铁都是耳熟能详的强电应用范例。

弱电应用，可以利用超导体的约瑟夫森（Josephson）效应^[29]制备超导量子干涉器件^[30, 31]，测量微弱的磁场；能够实现量子比特的存储和读取，有望发展成超导量子计算机；可以制作成不同频率、损耗极小的超导射频腔，用于加速不同种类的粒子；还可以做成单光子探测器，其具有很高的灵敏度。

抗磁性应用则主要是超导磁悬浮列车，目前已经在实际中得到了应用。由于超导体的 T_c 还不够高，所以磁悬浮列车的维护成本较高。随着更高转变温度的新超导体的发现和合成工艺的优化，超导应用的前景会更加广阔。

1.2 高温超导简介

1986 年发现的铜氧化物超导体和 2008 年发现的铁基超导体是目前人们已知的两大高温超导家族。本小节将简介这两个高温超导家族的研究进展。

1.2.1 铜氧化物超导

1.2.1.1 晶体结构

铜氧化物超导体的晶体结构具有共同的特征，即由铜氧层和绝缘层交替堆叠组成层状的钙钛矿结构。绝缘层一般由稀土元素氧化物组成，通过改变稀土层的化学组分可以为导电的铜氧层提供载流子，因此也被称为载流子库层。空穴掺杂和电子掺杂铜氧化物超导体可以根据掺杂的载流子类型来区分。当掺杂的载流子为空穴，比如用 Sr^{2+} 部分替代 La^{3+} 时为空穴型铜氧化物；当载流子为电子，比如 Ce^{4+} 部分替代 La^{3+} 时为电子型铜氧化物^[32]。目前发现的铜氧化物超导体大多属于空穴型，例如 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ （LSCO）， $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ （YBCO）， $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ （BSCCO）等。如图 1.6（a）所示，LSCO 的晶体结构为“214”型，该结构中铜原子与周围的八个氧原子形成铜氧八面体，也被称为 T 结构。与空穴型铜氧化物相比，电子型铜氧化物成员较少，从结构上划分有 T' 结构

(点群 D_{4h}^{17} , 空间群 $I4/mmm$, 如图 1.6 (b)) 和无限层结构 (点群 D_{4h}^1 , 空间群 $P4/mmm$ ^[33], 如图 1.6 (c)) 两类。与 T 结构不同的是, T'结构的铜原子上方没有氧原子。本文研究的 $La_{2-x}Ce_xCuO_4$ (LCCO) 属于电子型铜氧化物的 T'结构。

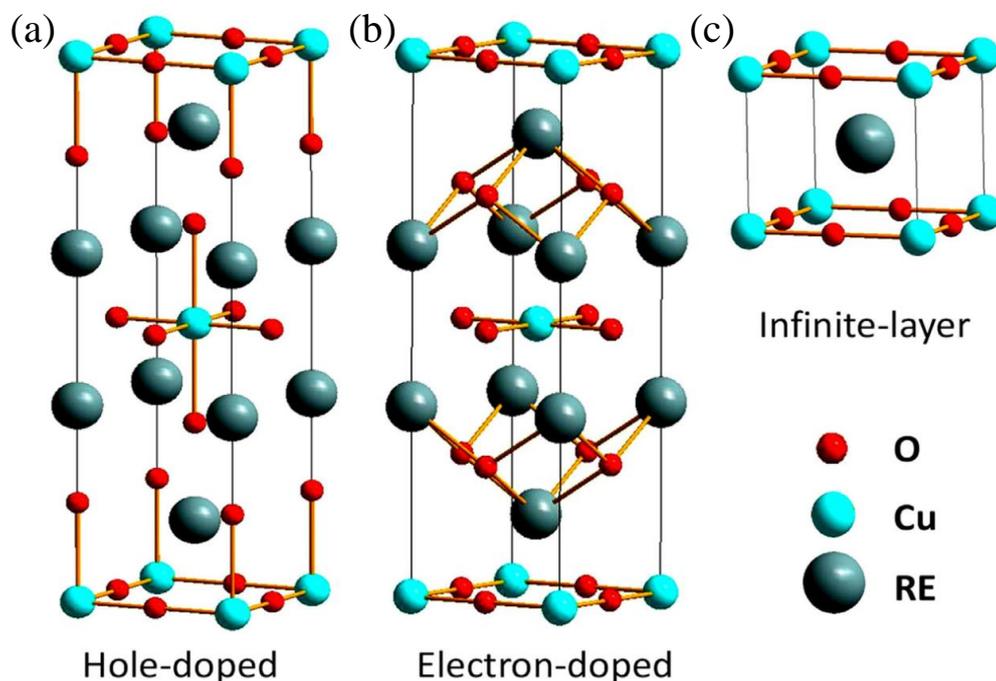


图 1.6 铜氧化物晶体结构。(a) 空穴型铜氧化物晶体结构; (b) 电子型铜氧化物晶体结构; (c) 无限层铜氧化物晶体结构。其中 RE 代表稀土离子^[34]。

Figure 1.6 The crystal structure of cuprates. (a) Hole-doped cuprates. (b) Electron-doped cuprates and (c) Infinite-layer cuprates. RE represents the rare-earth ions^[34].

1.2.1.2 配对机理

铜氧化物超导体的母体为 Mott 绝缘体, 通过空穴掺杂和电子掺杂可以变为超导体。铜氧化物高温超导体的机理仍然处于争议中, 目前主要分为强耦合和弱耦合两种类型。强耦合模型的代表是 RVB 理论^[35], 物理图像是: 空穴子和自旋子是两种独立的准粒子, 在 T_c 以上自旋配对形成, 导致正常态能隙出现, 对应赝能隙和自旋能隙; 空穴子需要在 T_c 以下才能形成相位相干, 出现超导能隙。弱耦合模型的代表是自旋涨落模型^[36, 37], 物理图像为: 随着掺杂增加, 反铁磁长程序被破坏, 但 Cu 格点处的电子间仍存在短程的反铁磁关联和较强的自旋涨落效应。一般来说自旋涨落和超导相关, 载流子交换反铁磁自旋涨落有利于形成超导配对。

在探究铜氧化物超导机理的过程中, 实验物理学家们建立了随掺杂水平演

化的相图。图 1.7 (a) 和 (b) 分别是空穴型铜氧化物^[38]和电子型铜氧化物相图^[39]。过去三十多年，电荷序、反铁磁序等在空穴型铜氧化物中陆续被发现，因此相图较为复杂。相比之下，电子型铜氧化物的相图比较简单，除了超导区域以外只确定了反铁磁序的存在。这两类铜氧化物在相图上的共同点是存在反铁磁序，并且随着反铁磁序的压制，超导区域出现并呈现穹顶形状 (superconducting dome)， T_c 最高的掺杂称为最佳掺杂。除了铜氧化物超导体，反铁磁序和超导的关系还存在于其他的体系，比如铁基超导体^[40-42]、重费米子超导体^[43]和有机超导体^[44]。因此，自旋涨落理论是更主流的观点，很多实验结果也支持了该理论^[36]。

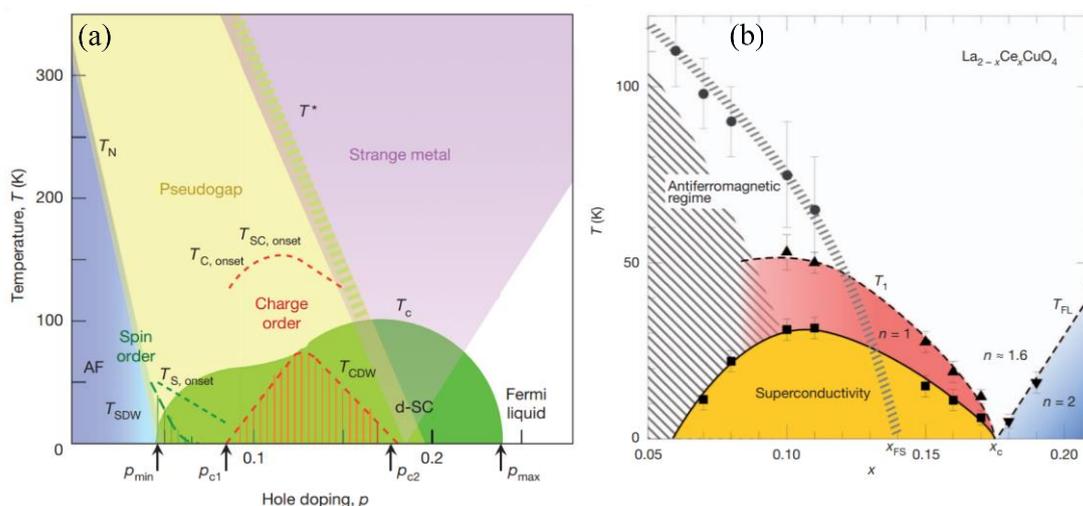


图 1.7 空穴型 (a) 和电子型铜氧化物 (b) 的相图。

Figure 1.7 Phase diagrams of hole-doped (a) and electron-doped cuprates (b).

例如，在核磁共振和中子散射的测量中，人们发现 T_c 以下存在反铁磁涨落，说明其与超导共存。结合 YBCO 的角分辨光电子能谱 (angle-resolve photoemission, ARPES) 和非弹性中子散射测试，T. Dahm 等人指出反铁磁自旋涨落配对下的 T_c 能够达到 150 K，说明反铁磁涨落足以提供高温超导配对所需的能量^[45]。

S. Wakimoto 等人通过中子散射测量过掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ，发现在低能低温处均存在自旋激发，且强度与 T_c 正相关，说明自旋涨落和超导间存在正相关关系^[46]。K. Jin 等人通过对过掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的电输运测试发现，电阻率-温度 ($\rho - T$) 曲线在 T_c 以上的一段温度是线性的，并且用磁场压制超导后线性电阻可以延伸到极低温 (如图 1.8)^[39]。这里的线性电阻规律可能来源于反铁磁自旋涨落。以上的实验证据暗示了载流子是通过反铁磁涨落配对。不过，证

明这个推论还需要更加直接的手段和更定量的规律。

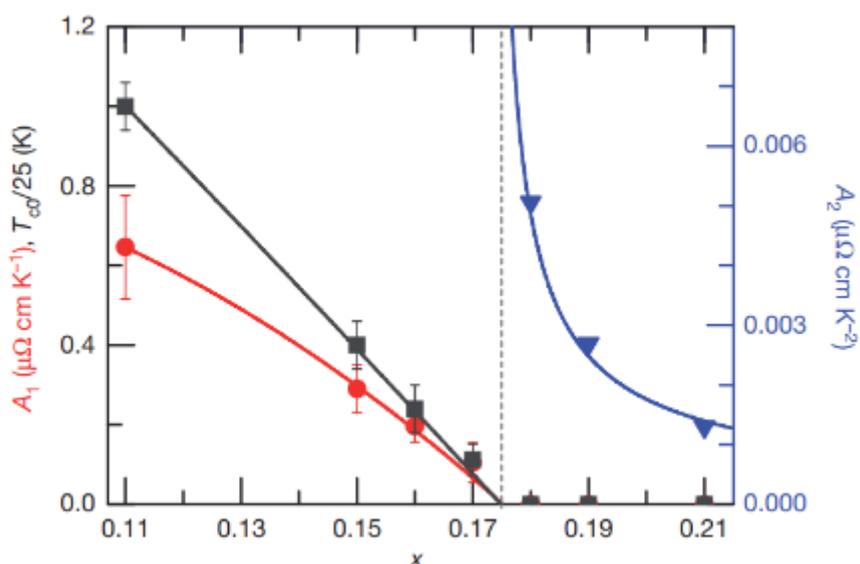


图 1.8 过掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中散射率和掺杂的依赖关系^[39]。

Figure 1.8 Doping dependence of scattering rates in over-doped $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ^[39].

1.2.1.3 普适规律

第一个超导微观理论——BCS 理论诞生的驱动力来源于同位素效应的发现，而同位素效应的发现是从大量的超导材料中总结出了一个简单的定量化规律：

$T_c \propto M^{-\frac{1}{2}}$ (M 为同位素原子质量)。受此启发，铜氧化物超导体被发现以来，人们就开始努力寻找和 T_c 相关的定量化规律。最早是 1989 年 Y. J. Uemura 等人利用 μ 子自旋共振技术 (μSR) 在欠掺杂铜氧化物中发现 $T_c \propto \frac{n_s(0)}{m^*}$ (Uemura law)，其中 n_s 为超流密度。根据 n_s 与相位刚度 ρ_s 以及 $\frac{1}{\lambda^2}$ 的正比关系，Uemura law 也可以写成 $T_c \propto \frac{1}{\lambda(0)^2}$ 。之后 Uemura 等人发现有机超导、重费米子超导等体系也满足相同的正比关系 (如图 1.9) ^[47]。

根据此规律，V. J. Emery 和 S. A. Kivelson 认为，传统的 BCS 超导体由于其超流密度大，Cooper 对容易相干，此时配对和相干是同时发生的，因此 T_c 大小由配对温度决定的；对于 Uemura 等人研究的铜氧化物、有机物、重费米子等体系在欠掺杂区域的载流子浓度较低、 n_s 较小，Cooper 对不容易相干，此时出现 Cooper 对先配对再相干的现象，因此 T_c 变为由相干温度来决定^[48]。该理论解释了 T_c 与 n_s 成正比的现象。进一步，Emery 和 Kivelson 还提出了图 1.10 所示的随掺杂水平 δ_h 演化的相图，其中 T_θ^{max} 为 Cooper 对相干温度， T^{MF} 为 Cooper

对配对温度。该相图展示了在欠掺杂区域， n_s 较小， T_c 大小由 T_θ^{max} 决定；而在过掺杂区域 T_c 大小由 T^{MF} 决定，类似于 BCS 理论。

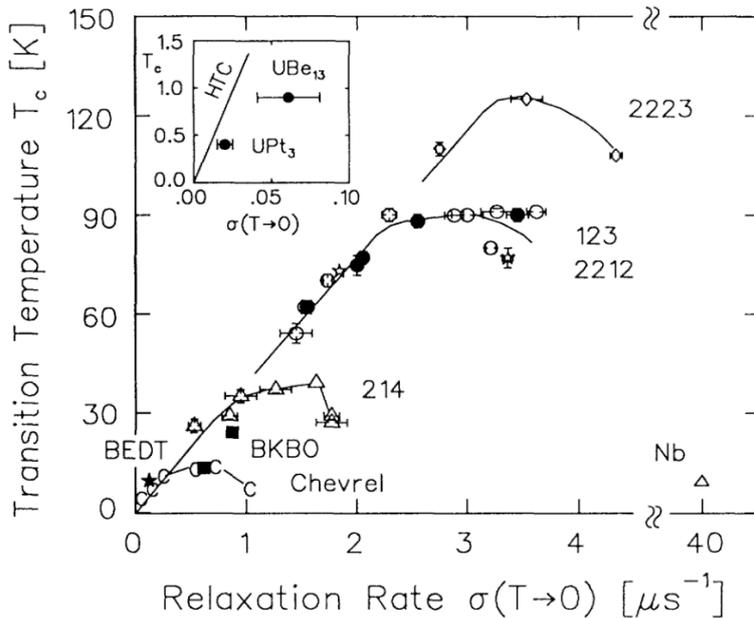


图 1.9 Uemura 的标度律 (Uemura law) [47]。

Figure 1.9 Uemura law [47].

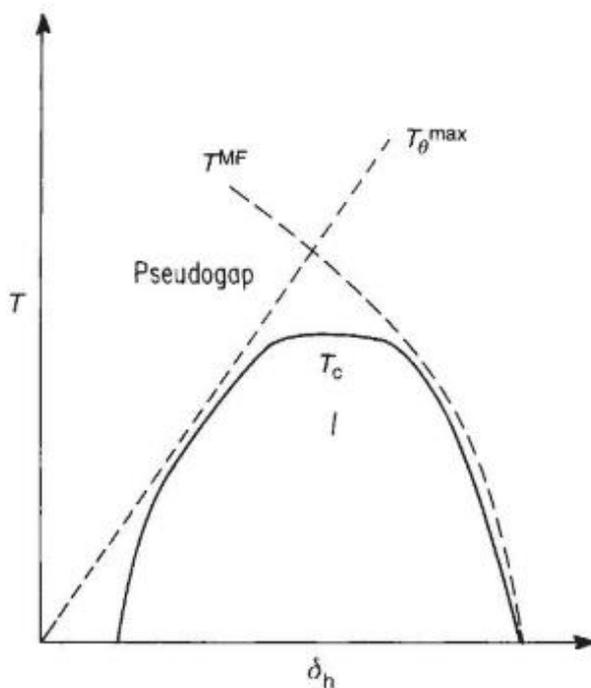


图 1.10 高温超导体温度随掺杂的相图示意图 [48]。

Figure 1.10 Schematic phase diagram of high- T_c superconductors [48].

Uemura law 无法描述最佳掺杂以及过掺杂区域。2004 年，C. C. Homes 等人发现了 $T_c \propto \frac{n_s(0)}{m^* \sigma}$ 的标度律 (如图 1.11)，对欠掺杂、最佳掺杂和过掺杂区域都

适用（其中 σ 为接近 T_c 处的直流电导）^[49]。该标度律被称为 Homes law，Uemura law 被当作是它的一个特例。之后 Homes 等人指出 Homes law 可以用脏极限（dirty-limit）的 BCS 理论解释^[50]。V. G. Kogan 也认为 Homes law 是 BCS 理论的另一证实现^[51]。

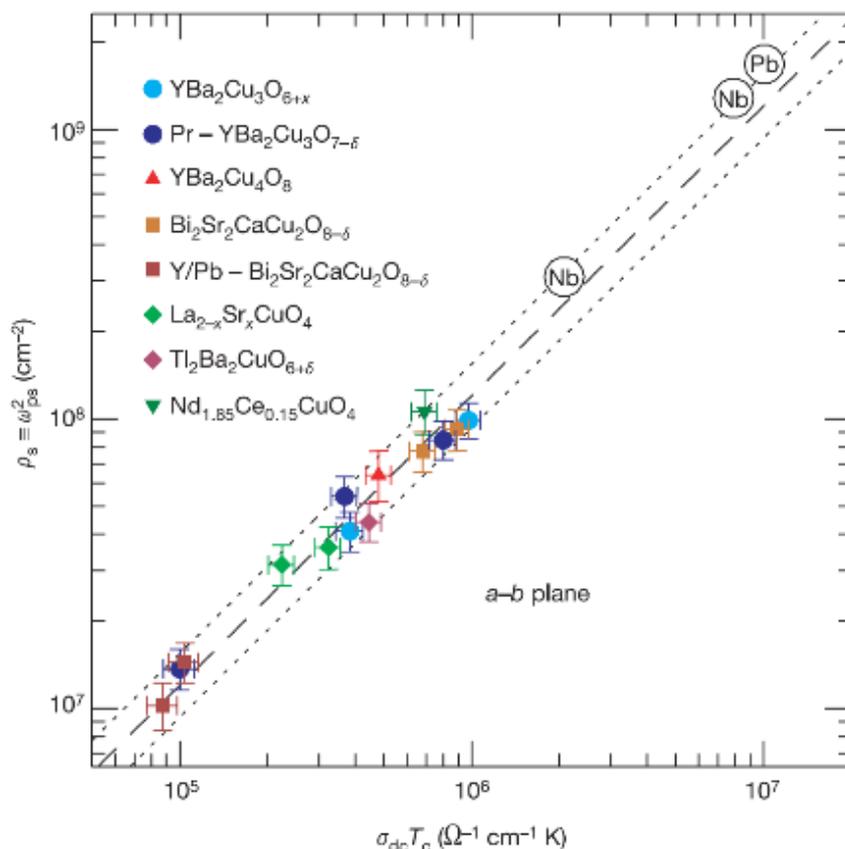


图 1.11 Homes 的标度律 (Homes law) ^[49]。

Figure 1.11 Homes law^[49].

尽管如此，一些学者怀疑 Homes law 不能适用于极欠掺杂和极过掺杂样品。2006 年，J. L. Tallon 等人首先报道了极过掺杂样品不能满足 Homes law^[52]。对于极欠掺杂样品，一些实验结果暗示 T_c 和 $n_s(0)$ 不满足线性的关系^[53]。然而，2007 年，I. Hetel 等人利用双线圈互感技术测量了极欠掺杂 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜的 λ ，支持了极欠掺杂处 $T_c \propto n_s(0)$ 的关系^[54]。2016 年，I. Bozovic 等人通过 2000 多个 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 薄膜样品的积累和测量，发现在过掺杂区域标度律从 $T_c \propto \rho_s(0)$ 过渡到 $T_c \propto \sqrt{\rho_s(0)}$ ，呈现出两段标度律（如图 1.12）^[55]。尽管随后有理论学家认为，该标度律中 $T_c \propto \sqrt{\rho_s(0)}$ 的演化是掺杂 Sr 时无序增加导致的^[56]，但 I. Bozovic 等人认为这些现象并不能用脏极限的 BCS 理论解释^[57-59]。

目前，对于极过掺杂处，也就是量子临界点附近的标度律还没有达成共识。

人们提出了一些可能的模型，例如强电子关联^[60, 61]、量子相位涨落^[62-64]、强配对相互作用^[65]等。基于以上的实验结果，我们还需要寻找更多定量化关系，来验证 Bozovic 等人提出的标度律的普适性，同时从其它物理量与 T_c 的关系上寻求机理上的突破。

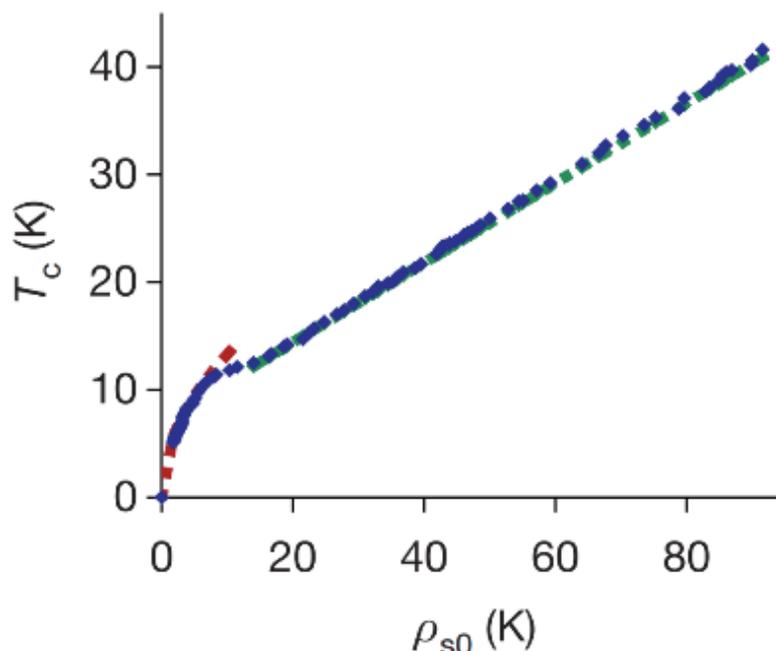


图 1.12 过掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中 T_c 和 $\rho_s(0)$ 的关系^[55]。

Figure 1.12 The relation between T_c and $\rho_s(0)$ in over-doped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ^[55].

1.2.2 铁基超导

1.2.2.1 晶体结构

铁基超导体可以分为 FeAs 基和 FeSe 基高温超导体两类，分别以 FeAs_4 和 FeSe_4 四面体层作为基本的导电单元（如图 1.13 所示）。人们根据 FeAs 基超导体的化学元素比，细分为 FeAs-111（ LiFeAs ）、FeAs-122（ $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ）、FeAs-1111（ $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ）、FeAs-112（ $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$ ）、FeAs-1144（ $\text{KCaFe}_4\text{As}_4$ ）和 FeAs-12442（ $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ ）六类。类似地，FeSe 基超导体可以细分为 FeSe-11（通过掺杂 Te 或者 S 成为 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 或 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ）、FeSe-122（ $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ）以及插层 FeSe 结构（比如 $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$ ）。FeAs 基和 FeSe 基超导体具有层状结构，由导电层 FeAs_4 或 FeSe_4 和插入层堆叠而成。插入层为导电层提供电子或者空穴的载流子，因此也叫载流子库层。这种结构和铜氧化物超导体十分相似。

$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 在高压下 T_c 的升高，暗示着晶体结构上的微小变化可能影响

铁基超导体的 T_c ^[67, 68]。FeAs₄ (或 FeSe₄) 四面体中 As³⁻ (或 Se²⁻) 离子和 Fe 平面的高度差定义为 h_{anion} , 两个等高的键角为 α , 四个不等高的键角为 β 。Y. Mizuguchi 等人总结了 h_{anion} 与 T_c 的关系, 如图 1.14 (a) 所示^[69]。可以看出, T_c 随着 h_{anion} 的增加呈现先增大后减小的趋势。

如图 1.14 (b), C. H Lee 等人则是总结了每个体系中最高 T_c 与键角 α 的关系, 发现键角 α 越接近规则四面体的键角值, T_c 越高^[70]。这些统计结果表明不同的铁基超导体很可能具有相同的超导机理。

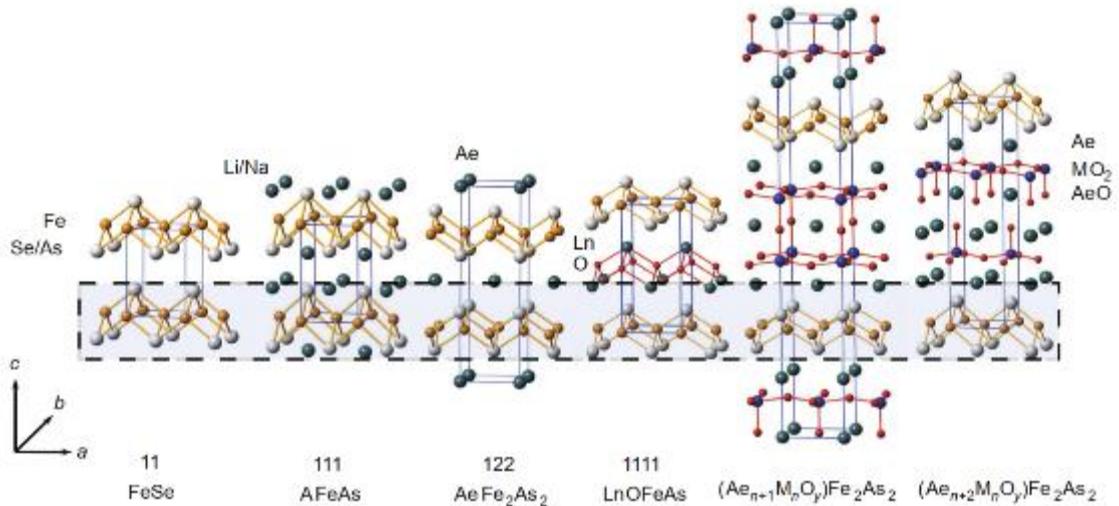


图 1.13 几种典型的铁基超导体晶体结构。其中 A、Ae、Ln 和 M 分别代表碱金属、碱土金属、镧系元素、过渡金属原子^[66]。

Figure 1.13 Crystal structures of some typical iron-based superconductors. A, Ae, Ln and M represent atoms of alkali, alkaline earth, lanthanide, and transition metals atoms, respectively^[66].

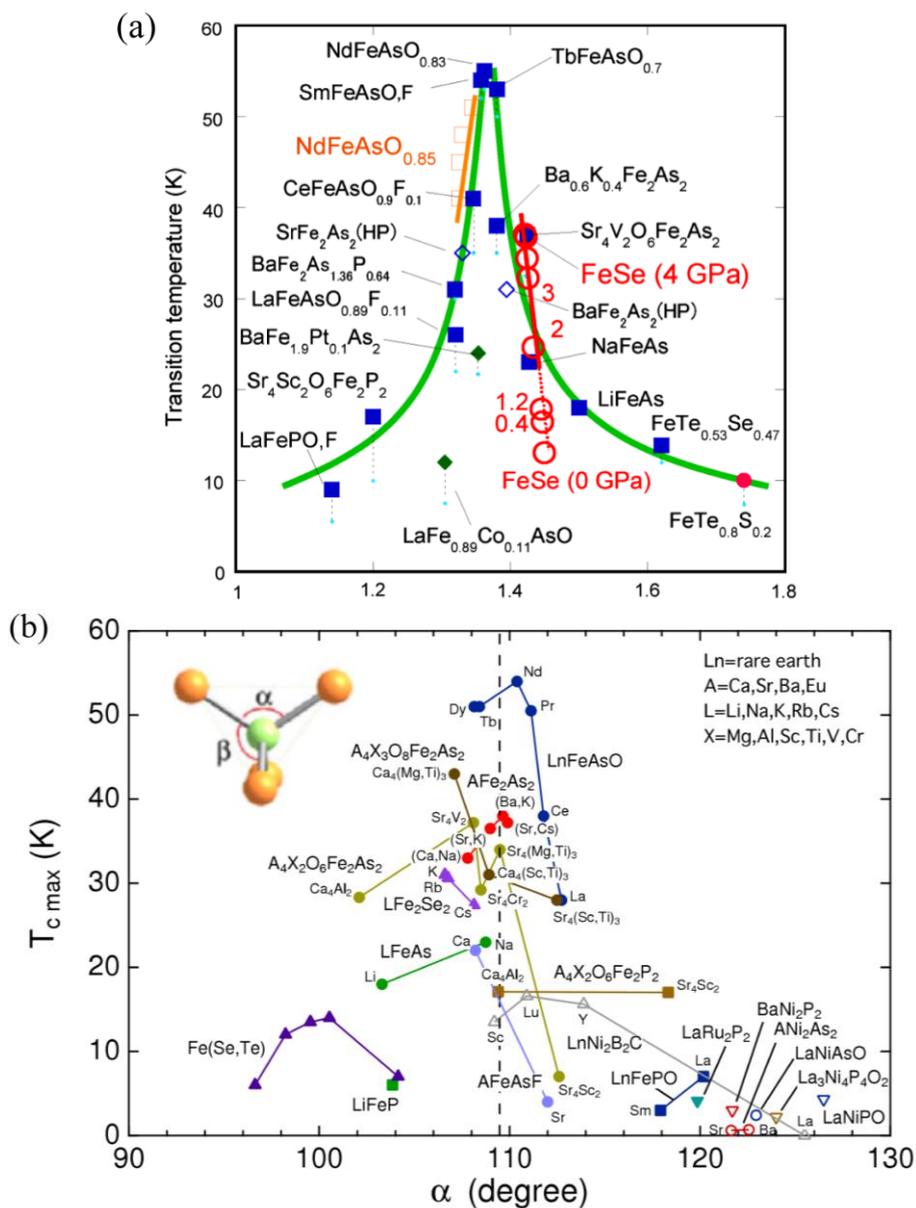


图 1.14 铁基超导体 h_{anion} 与 T_{c} (a) [69]以及 α 与 T_{c} 的关系 (b) [70]。

Figure 1.14 The relations between h_{anion} (a) [69] or α (b) [70] and T_{c} of iron-based superconductors.

1.2.2.2 机理研究

铁基材料中，一些体系可以通过空穴掺杂和电子掺杂变为超导体，比如 BaFe_2As_2 掺杂 K 或者掺杂 Co (如图 1.15 (a))；还有一些体系可以实现等价掺杂，比如 FeSe 掺杂 Te 或者 S (如图 1.15 (b)) [71]。大量的实验证据表明，铁基和铜氧化物超导体一样是非常规超导体，也就是说，配对不是由声子作为媒介驱动的 [72, 73]。铁基超导有很多有趣的现象，比如电子可以占据多个轨道。在它们被发现之前，非常规配对与具有非零角动量和能隙节点的 Cooper 对是同一种概念，比如铜氧化物超导体中的 d 波超导态 [38]。然而，在铁基超导体中，人

们普遍认为 Cooper 对的角动量为零，它们的非常规性质来自于它们在不同能带上的相位差异^[72, 74]。虽然各种形式的配对被观测到，但它们都归因于相同的配对机制。此外，铁基超导体的正常态也非比寻常。与许多量子材料相似，电子和电子的相互作用在构建铁基超导相图中起着重要的作用。由于这些材料具有多轨道特性，人们认为洪特相互作用（Hund's interaction）扮演重要的角色^[75]，导致“洪特金属”处于高温下非相干原子态和低温下相干原子态之间^[76]。在中间温度下，电荷和轨道自由度似乎是巡游的，而自旋自由度似乎是局域的^[77]。作为对比，在铜氧化物超导体中哈伯德（Hubbard）排斥是主导的相互作用；在重费米子超导中，局域电子和巡游电子之间是近藤（Kondo）耦合。铁基超导体的另一个显著特征是，虽然不同的 Fe 轨道经历了相同的洪特相互作用，但它们存在不同程度的关联性，这一现象被称为轨道选择性^[76, 78-82]。

从这种关联的正常态中出发，不仅会产生超导电性，其他电子有序态也会出现。大部分铁基超导体存在磁有序^[83]。例如， BaFe_2As_2 在 134 K 的临界温度以下展现出条纹状的磁有序（如图 1.15 (a)），空穴掺杂的样品则存在更多自旋构型。一些铁基超导体，如 FeSe，在常压下没有呈现出磁有序（如图 1.15 (b)）。在具有超导的化学组分中，条纹序波矢处普遍存在磁涨落。2010 年 D. Inosov 等人通过中子散射，观测到在这种特定波矢量处有磁性相关的共振^[84, 85]，反映了超导能隙的符号改变和磁涨落在配对相互作用中发挥了关键作用^[44]。

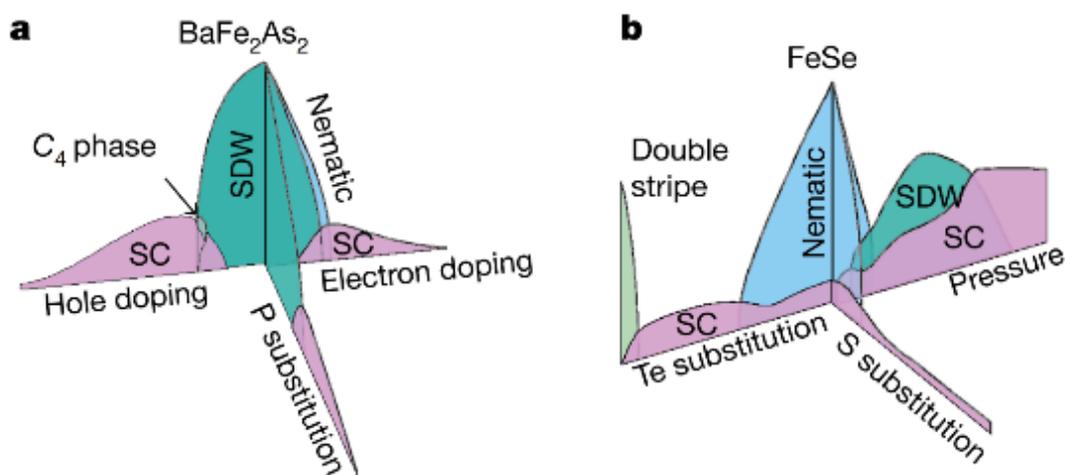


图 1.15 BaFe_2As_2 (a) 和 FeSe (b) 随掺杂和压力演化相图^[71]。

Figure 1.15 Phase diagrams of BaFe_2As_2 (a) and FeSe (b) as functions of doping and pressure^[71].

铁基超导相图的另一个共同特征是四方到正交的相变。它通常发生在温度等于或高于磁转变的地方。FeSe 体系则比较特殊，在常压下它的结构转变在没

有磁有序的情况下出现（如图 1.15 (b)）。很多实验证明了晶格应力不是该结构相变的一阶参量^[86]。借用液晶的描述，这种结构转变的态被称为电子向列相，其中电子自由度之间的相互作用驱动了旋转对称性破缺，而平移对称性不受影响^[87]。实验表明，向列相的涨落在相图中可以延伸得很远，这引发了一个问题，即向列相在这些超导体中扮演什么角色^[44, 88]。近几年，一些有代表性的铁基超导体（比如 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ）表现出拓扑的非平庸能带结构^[89]，它们展现出各种拓扑现象，如自旋-动量锁定的表面态和半金属的狄拉克（Dirac）体态。由于其固有的全能隙的非常规超导电性，铁基超导体已经成为寻找鲁棒的拓扑超导态及其相关的马约拉纳（Majorana）激发的主要候选材料^[90]。经过 14 年的研究，人们对于相图中各种态的性质有了广泛的共识。在朗道范式中，对称性的破缺标志着这些态的出现。不过，了解这些态具体是什么，和了解它们是如何产生和关联是不一样的。这引出一系列有趣的问题，比如向列相、反铁磁序等磁有序和超导态的关系是什么。近些年，人们通过 FeSe-11 体系做了很多这方面的研究，特别是 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 和 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 。这两种材料的向列相和反铁磁序的区域没有交叠，是研究它们与超导态的关系的理想平台^[91-95]。

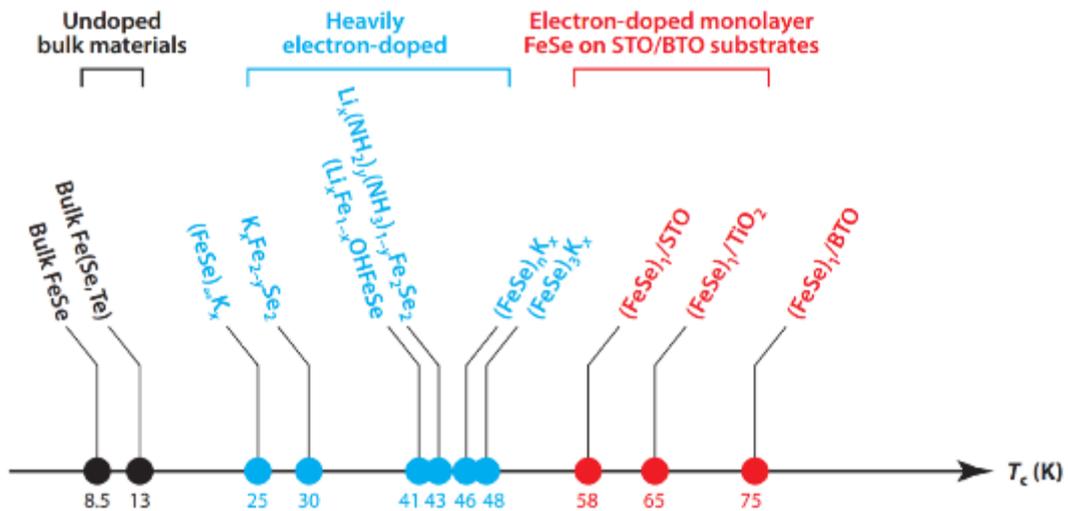


图 1.16 FeSe 基超导体的 T_c 演化^[96]。

Figure 1.16 T_c evolution in FeSe-based superconductors^[96].

此外，FeSe-11 体系因为其非常广的 T_c 跨度而备受关注。如图 1.16，块体性质的 FeSe 的 T_c 约 9 K^[97]；通过加压^[98, 99]、离子调控^[100, 101]、表面蒸钾^[102]、插层^[103, 104]等方法可以使其 T_c 提高到 40 K；最引人瞩目的当属分子束外延（MBE）技术生长的单层 FeSe 薄膜，其超导能隙打开的温度可以超过 65 K^[105]，

暗示该体系可能存在超过液氮温度的超导电性。块体性质的 FeSe 单晶的费米面由 Γ 点的空穴口袋和 M 点的电子口袋组成，而 ARPES 结果表明单层 FeSe 和 $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$ 只有电子口袋，不存在空穴口袋（如图 1.17）^[106]。中国科学技术大学的陈仙辉团队发现通过离子液体调控技术能将 FeSe 单晶的 T_c 从约 9 K 提高到约 48 K，该过程伴随着 Lifshitz 相变^[100]。因此，很多人认为费米面拓扑结构的变化使 T_c 显著增强。对于单层 FeSe 薄膜可能存在超过 70 K 的 T_c ，D. Li 等人认为从 40 K 到 70 K 的 T_c 增强源于 FeSe 的电子和衬底 SrTiO_3 的声子之间的耦合。据此，他们提出了 FeSe 和 SrTiO_3 的超晶格结构，并认为该结构可以获得单层 FeSe 薄膜的 T_c ^[107]。针对 FeSe 体系 T_c 提高的机理，至今没有形成统一的认识，还有待进一步的探究。

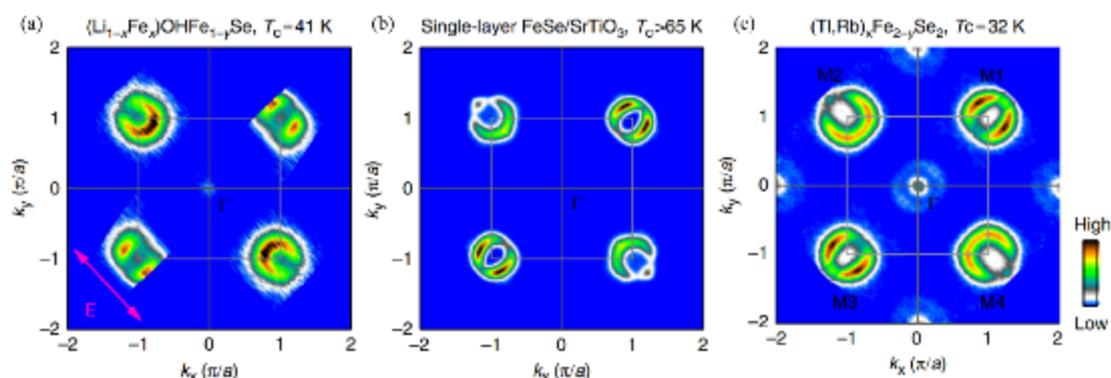


图 1.17 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ (a)、单层 FeSe (b)、 $(\text{Tl,Rb})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (c) 的费米面拓扑结构^[106]。

Figure 1.17 Fermi surface topology of $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ (a), single-layer FeSe (b), and $(\text{Tl,Rb})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (c)^[106].

1.2.3 高温超导应用

高温超导体具有高临界转变温度 T_c 、高上临界磁场 B_{c2} 和高临界电流密度 J_c 等，因此非常有应用潜力。图 1.18 罗列了高温超导体在应用方面的重要进展。强电应用方面，2014 年中科院电工所的团队进一步发展了多芯复合包套技术，制作出世界上首条 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 铁基超导百米长线^[108]，测试结果显示该铁基超导线拥有均匀的 J_c ，有望替代 NbTi 和 Nb_3Sn 超导体做高温超导磁铁（图 1.18 (a)）；2019 年 S. Hahn 等人通过绕制 Re-Ba-Cu-O 带材，结合电磁铁获得了 45.5 T 的直流磁场，创造了当时的世界纪录（图 1.18 (b)）^[109]。令人吃惊的是，Re-Ba-Cu-O 带材绕制的磁铁长度仅为 53.1 mm。尽管带材边缘的损伤会导致磁铁稳定性下降，但它的成功研制还是为磁铁的小型化奠定了基础。

弱电应用方面，主要体现在不同用途的超导谐振腔的研制。图 1.18 (c) 展示了轴子探测腔的研制和应用^[110]。轴子探测腔需要工作在高磁场下，同时能够保持较高的品质因数，因此选择易于制造而且上临界场比较高的 Y-Ba-Cu-O 带材作为拼接的原材料，然而接缝处损耗大等问题仍待解决。目前已经具备“上天”作业的超导滤波器，使用了高质量的 Y-Ba-Cu-O 或 Dy-Ba-Cu-O 薄膜，其优势是工作温度较常规超导体更高，同时能在微波下保持较低表面阻抗（图 1.18 (d)）^[111, 112]。抗磁性应用方面，由于高温超导磁悬浮列车成本较高，因此还处在实验室研发阶段（图 1.18 (e)）^[113-115]。

既然高温超导体具有高临界参数，那么他们是否可以完全替代现有的常规超导体呢？事实上高温超导体也有天生的“缺陷”。比如，它们的表面电阻比常规超导体大。另外，双晶实验表明 Y-Ba-Cu-O 的 J_c 随着材料晶界角度的增大呈指数衰减^[116]。为了解决这个问题，人们把 Y-Ba-Cu-O 做成单晶薄膜带材，规避了晶界角的影响^[117]；通过辐照^[118]、掺杂^[119, 120]、低温生长^[121]等方法在薄膜中引入钉扎中心可以提高 J_c 。铁基超导体的 T_c 比铜氧化物超导体低，且加工过程中的退化相比常规超导体更显著。尽管如此，优越的晶界性质、低各向异性、低成本使得铁基超导体可以制作成线材，在某些场合可以弥补铜氧化物的易脆性和高成本。Q. Li 团队在金属基带上制备了 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜，发现其在强磁场下钉扎力强，能承载大电流^[122]。他们还通过退火^[123]和辐照^[124]进一步提高 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 的 J_c ；C. B. Eom 团队通过制备 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 超晶格，引入了薄膜面内方向的钉扎，从而促进了 J_c 在磁场下的各向同性^[125]。这些铁基材料都有望做成高质量的超导带材。在 1.2.2 节我们提到 FeSe 超晶格可能存在超过 40 K 的 T_c ，该结构的成功制备将弥补 40-60 K 应用区间的空白。可见，应用场合的选择、制造方法的优化都离不开实验室阶段的基础研究。

以上的种种案例表明，高温超导原材料的质量和加工工艺优化是广泛实用化的关键。从应用场合来看，高温超导薄膜的地位举足轻重。从工艺优化的角度，薄膜的基础研究可以帮助节约成本、提高效率，有十分重要的指导意义。



图 1.18 高温超导体的应用范例。(a) 百米铁基超导导线^[108]；(b) 铜氧化物高温超导磁铁^[109]；(c) YBCO 轴子探测腔^[110]；(d) 铜氧化物超导滤波器^[112]；(e) 高温超导磁悬浮列车^[115]。
Figure 1.18 Examples of the application in high- T_c superconductors. (a) Iron-based superconducting wire with 100 m length^[108]. (b) Cuprate superconducting magnets^[109]. (c) YBCO axion detecting cavities^[110]. (d) Cuprate superconducting filter^[112]. (e) High- T_c superconducting maglev trains^[115].

1.3 高通量组合薄膜技术

在生物和医药行业，基因组合和药物配方数量众多，按照传统方法逐一合成和测试是不现实的。高通量的概念和技术应运而生，它能够并行处理大量的样本信息，极大地提高了研发效率。与生物和医药的发展类似，凝聚态物理中的材料体系越来越复杂，主要体现在元素种类和组分变化的增加。因此，高通量思想被引入材料科学中。值得一提的是，过去三十年高通量实验技术得到了很好的发展，其包括材料的高通量合成和高通量表征，而高通量合成中的组合

薄膜技术应用最广^[126-128]。

经过半个世纪的发展，组合薄膜技术历经三代（如图 1.19）。第一代组合薄膜制备技术是共溅射法。1965 年 K. Kennedy 等人通过电子束共蒸发技术，在一片边长 10 英寸的等边三角形金属片上沉积了 Fe-Cr-Ni 三元组合薄膜，并快速获得了三元数据库^[129]。最近几年，磁控共溅射技术被用来制备金属玻璃组合薄膜^[130]。2013 年，K. Jin 等人利用磁控共溅射技术，在一片直径 3 英寸的硅片上合成了 Fe-B 二元组合薄膜，快速筛选出了具有超导的成分^[131]。可见，该技术可以快速绘制化学合成相图以及筛选需要的组分。

第二代组合薄膜技术可以追溯到 1995 年，X. Xiang 等人利用多重掩模和磁控溅射技术，成功在一片 10mm × 10mm 衬底上获得了 128 种不同组分的铜氧化合物材料库，实现了 YBCO 和 BSCCO 两种高温超导体的并行合成^[132]。这是首次把组合薄膜技术应用在超导体合成上，Science 杂志将其发表在封面后引起了全世界的关注。然而，第二代组合薄膜技术的缺点是获得的成分数据库是分立的，而非连续的。

第三代组合薄膜制备技术，即组合激光分子束外延（combinatorial laser molecular beam epitaxy, CLMBE），是最新一代的组合薄膜制备技术。它结合了激光分子束外延（LMBE）和连续移动的掩模板，能够在一片衬底上生长出化学组分连续变化的组合薄膜^[133]。高温超导体往往包含三种及以上的元素，建立准确的掺杂相图和定量化规律是一个很大的挑战。例如，铜氧化物超导体的实际掺杂浓度受氧含量的影响，而氧含量则受氧分压、退火等合成条件的影响。这些条件在不同实验批次中很难保持完全一致，导致样品间的质量和均匀性存在差异。此外，研究相图时，传统试错法制备样品的化学掺杂精度通常只能达到百分位，相图边界和量子临界点常常用外推方式获得，难以确定临界点的定量规律；如果用传统方法确定相图边界和量子临界点附近的规律，需要大量的数据和高精度的成分控制，其工作量巨大，且影响了研究效率^[127, 134]。图 1.12 的规律正是基于 2000 多个 LSCO 薄膜的数据，而这些样品花费了 12 年的时间^[55]。

CLMBE 技术相比传统方法的优势是能够实现不同组分样品的快速合成，同时保证实验环境的一致性，极大地缩短了实验周期。CLMBE 技术将帮助我们高效地建立高温超导相图和定量化规律。

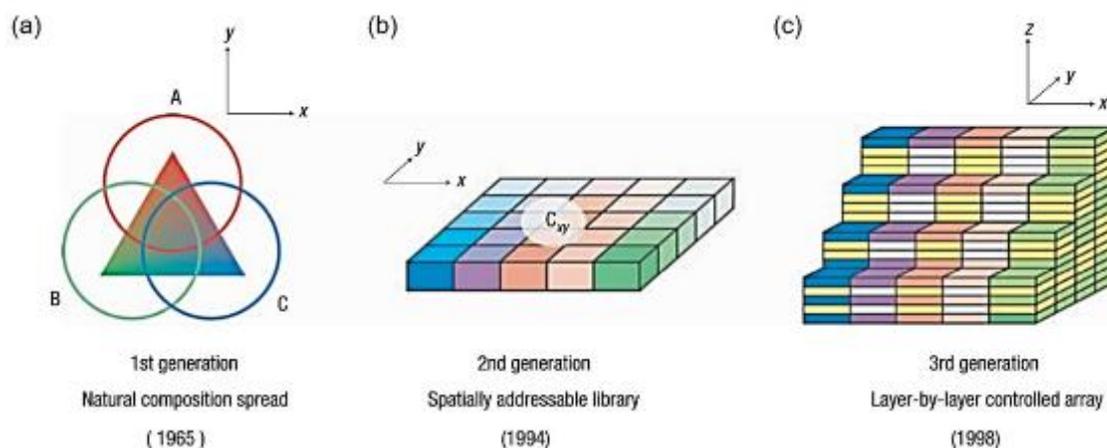


图 1.19 三代组合薄膜技术^[133]。(a) 共溅射技术；(b) 阵列掩模技术；(c) 组合激光分子束外延。

Figure 1.19 Three generations of combinatorial films^[133]. (a) Co-sputtering. (b) A series of physical masks. (c) Combinatorial laser molecular beam epitaxy.

1.4 本论文的主要研究内容

本论文主要致力于通过制备高质量的 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 单组分和连续组分薄膜来开展高温超导机理和应用研究。本文的结构如下：

第一章为引言，概述了超导材料、超导机理和应用的发展，介绍了最新的组合薄膜制备技术，让读者了解我们的研究目的和方法。

第二章介绍了实验中用到的重要设备和技术原理。

第三章主要介绍 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 单组分薄膜的优化，并且在 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x/\text{Nb}$ 异质结中发现了下临界场 B_{c1} 增强现象，进而验证了铁基超导体在超导射频领域的应用潜力。

第四章主要介绍 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜的制备，结合输运表征，快速建立了 Se 掺杂的二维相图，为寻找定量化规律奠定基础。

第五章介绍了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的离子液体调控中的注氢作用；以及利用 ARPES 测试获得不同电子掺杂浓度 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的电子结构。

第六章通过 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜的制备和电输运测量，研究了奇异金属态与超导态的关系，给出了 $\xi(0)$ 随 T_c 的演化规律。

最后在第七章中，我们总结了全文并展望了今后的工作。

这些工作囊括了铁基和铜氧化物两类高温超导体，涵盖了超导机理和应用的研究，展示了组合薄膜技术与高温超导研究的结合。对每个工作我们都会按

照研究背景、实验结果、结论和展望的顺序进行阐述，希望给读者一个清晰的脉络。

第 2 章 薄膜制备与表征技术

本章将介绍组合薄膜制备中使用的组合激光分子束外延技术 (CLMBE)，和薄膜表征中使用的结构表征、成分分析、电输运测试等技术原理。

2.1 薄膜制备技术

2.1.1 组合激光分子束外延技术原理

分子束外延技术 (molecular beam epitaxy, MBE) 最早在 20 世纪 60 年代开始被 J. R. Arthur 应用于研究薄膜生长的原理和动力学, A. Y. Cho 用反射高能电子衍射 (reflection high-energy electron diffraction, RHEED) 技术原位检测薄膜生长过程, 后来逐渐发展成一种原子级尺寸控制的薄膜生长技术^[135]。MBE 在高真空条件下 ($10^{-8}\sim 10^{-12}\text{Torr}$), 通过加热蒸发源, 把加热产生的分子束喷射到衬底上 (如图 2.1 (a))。气态的分子束撞击到衬底上, 被吸附的分子在表面发生迁移、扩散和分解。每个分子在连续碰撞间的路程为平均自由程^[136]。由热力学统计, 平均自由程

$$\lambda \approx \frac{kT}{\sqrt{2}\pi\sigma^2P} \quad (2.1)$$

其中 k 为玻尔兹曼常数, T 为热力学温度, σ 为分子直径, P 为压强。如果在室温 ($25\text{ }^\circ\text{C}$) 情况下, (2.1) 式近似写为

$$\lambda \approx \frac{0.005}{P} \text{ (cm)} \quad (2.2)$$

P 的单位为 Torr。可见高真空下气态分子的平均自由程非常大, 确保了分子到达衬底前的碰撞几率很小。MBE 系统配备的 RHEED 可以实时原位监测薄膜的生长情况, 一般来说 MBE 的沉积速率很慢, 确保了薄膜的外延生长, 能够获得晶格结构完整的单晶薄膜。MBE 技术的用途广泛, 可以生长金属、半导体、绝缘体薄膜。然而, MBE 系统价格昂贵; 蒸发源的限制导致很难制备高熔点材料; 薄膜沉积速率低, 这些条件限制了 MBE 的使用场景。

脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 技术, 伴随激光技术的发展而发展起来。20 世纪 60 年代, 人们发现激光照射固体材料时, 电子、离子和中性原子会从材料表面逸出^[137], 如果让这些等离子体在衬底上沉积, 那么就可以

形成薄膜。到 20 世纪 70 年代，短脉冲激光的出现使 PLD 技术取得大的突破，它使得激光功率密度上升到 10^8 W/cm^2 。脉冲持续时间的变短，使得固体材料烧蚀深度变浅，减少等离子体中的液滴，提高了薄膜质量。激光技术的发展拓展了薄膜种类的可选范围。1987 年，Bell 实验室的 D. Dijkamp 等人首次利用 PLD 制备出铜氧化物高温超导薄膜 YBCO，掀起了利用 PLD 技术制备功能材料薄膜的热潮^[138]。

PLD 原理是：高能脉冲激光聚焦在靶材，发生声子相互作用。这种相互作用的时间约几十纳秒量级。靶材的实际烧蚀过程很复杂，可以简单描述为：激光聚焦在靶材表面，靶材表面产生超热层，瞬时温度可以达到 10^4 K ，靶材的各种组分几乎同时蒸发，并快速向空间膨胀，产生溅射。从靶材表面溅射产生的气态离子形成等离子体羽辉。等离子体羽辉由离子、电子、中性原子、原子团簇和分子等组成，羽辉在距离靶材不远的衬底上沉积成膜（如图 2.1 (b)）。

PLD 技术有以下特点：

(1) 溅射的粒子密度高达 $10^{19} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ，使得薄膜沉积速率大，制备周期短。

(2) 衬底的温度要求不高。激光烧蚀靶材时，粒子的动能在 $10 \sim 100 \text{ eV}$ 范围，比热蒸发的粒子动能高一个量级。高能粒子抵达衬底表面时，动量的交换使衬底局部加热，促进粒子在衬底表面的扩散，降低了对衬底温度的要求。

(3) 可以很好地保持期望的化学计量比。等离子体羽辉包含了靶材的各种组分，且化学计量比与靶材相似。这点有利于高温超导材料等多组分化合物薄膜的制备。在制备氧化物薄膜时，会出现氧原子的挥发，导致薄膜的化学计量比偏离预期。即便如此，如果在氧氛围下制备氧化物薄膜，就能保证薄膜具有预期的化学计量比。

(4) 工艺参数灵活，能够原位制备多种结构的异质结或超晶格。相比于磁控溅射等方法，PLD 在生长过程可以任意调节参数。

(5) 羽辉方向性强（羽辉总是垂直于靶面），因此对制备腔体的污染较少，不至于对后面的实验带来污染。

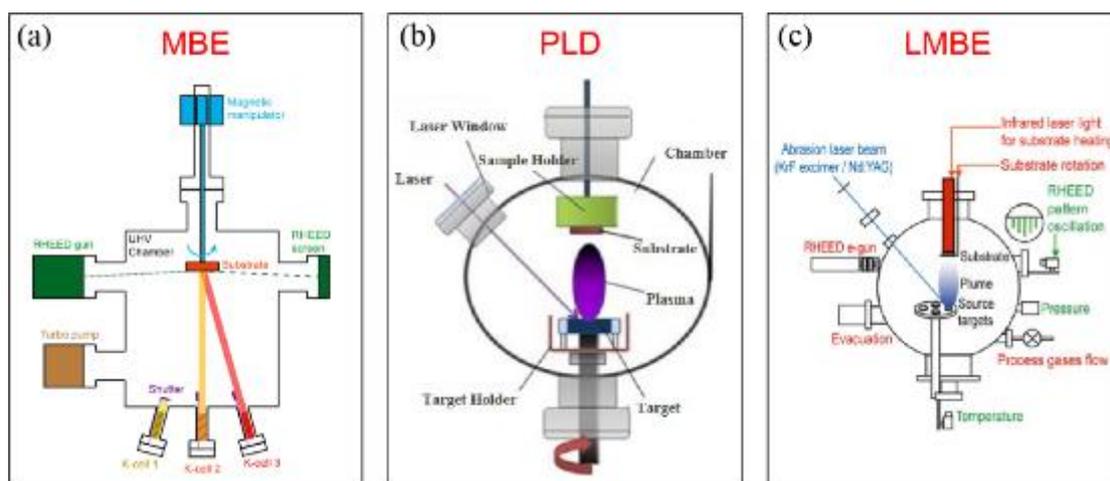


图 2.1 三种薄膜生长技术。(a) 分子束外延 [引自 Zeljkovic lab]、(b) 脉冲激光沉积、(c) 激光分子束外延 [引自 Pascal]。

Figure 2.1 Three kinds of film-growth techniques. (a) Molecular beam epitaxy [from Zeljkovic lab]. (b) Pulsed laser deposition. (c) Combinatorial laser molecular beam epitaxy [from Pascal].

近年来，异质结、超晶格界面间的新奇物理现象引发人们的广泛关注，它们的研究对薄膜厚度精确监控、结晶质量提出了更高的要求。人们把 MBE 和脉冲激光沉积（PLD）技术结合起来，开发了激光分子束外延（laser molecular beam epitaxy, LMBE）技术（如图 2.1 (c)）^[139]。LMBE 集 PLD 技术的沉积速度快、化学计量比准确等特点和传统 MBE 技术的高真空精确控制沉积速率和外延生长的原位实时监控等优点于一身，不但可以生长半导体超晶格，而且适用于生长高熔点、多元素、复杂层次结构的高温超导、铁电等薄膜。

目前，LMBE 通常定义为高真空下配备原位实时监控 RHEED 的 PLD。最新一代的组合薄膜技术——组合激光分子束外延（combinatorial laser molecular beam epitaxy, CLMBE）技术，是在 LMBE 基础上增加了可连续移动的掩模板。连续组分的组合薄膜的生长如图 2.2 (a) 所示。具体生长原理如下：两个不同组分的靶材为 A 靶和 B 靶，连续移动的掩模板通过遮挡激光烧蚀靶材产生的部分羽辉，来控制衬底上薄膜沉积的区域和厚度。前半个周期 A 靶移至衬底下方，然后掩模板连续向右移动的同时 A 靶发生溅射，从而在衬底上生长出 A 组分的楔形薄膜。在后半个周期，B 靶移动到衬底下方，然后掩模板连续向左移动的同时 B 靶发生溅射，从而生长出 B 组分的楔形薄膜。两个楔形组合成 $A_{1-x}B_x$ 的连续成分分布，如图 2.2 (b) 所示。为了避免形成超晶格结构，一个周期内的薄膜厚度应仔细地控制在一个原胞（U.C.）内。配备的 RHEED 可以很好地监控生长速率。通过重复多个生长周期，我们可以得到需要的薄膜厚度。

我们实验中用到的两种 CLMBE 设备来自日本 Pascal 公司，一种配备了常规的差分 RHEED，能在高真空下制备 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜；另一种配备了二级差分 RHEED，可以在低真空环境工作，适合制备需要充氧的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜。

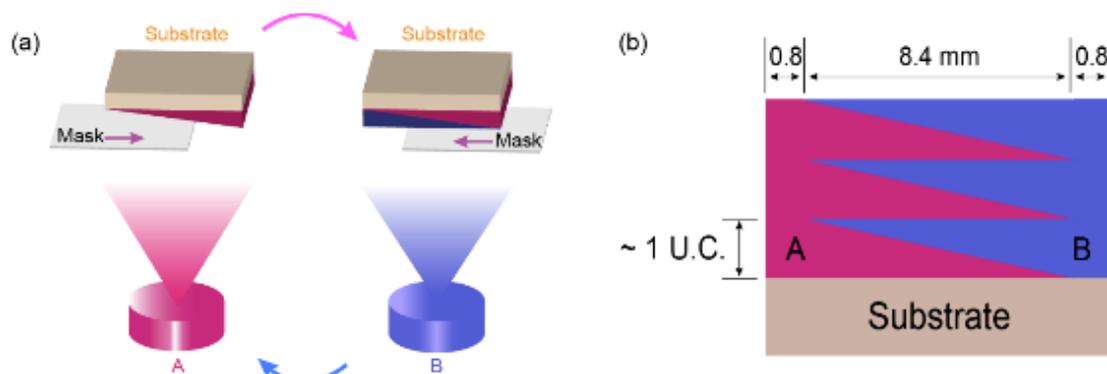


图 2.2 连续组分薄膜的生长示意图 (a) 和结构示意图 (b)。

Figure 2.2 Schematic diagrams of the growth (a) and structure (b) of composition-spread film.

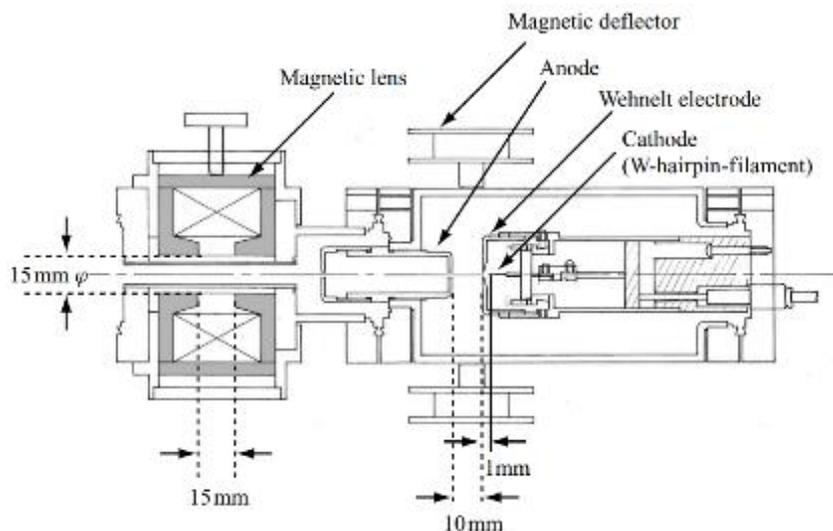
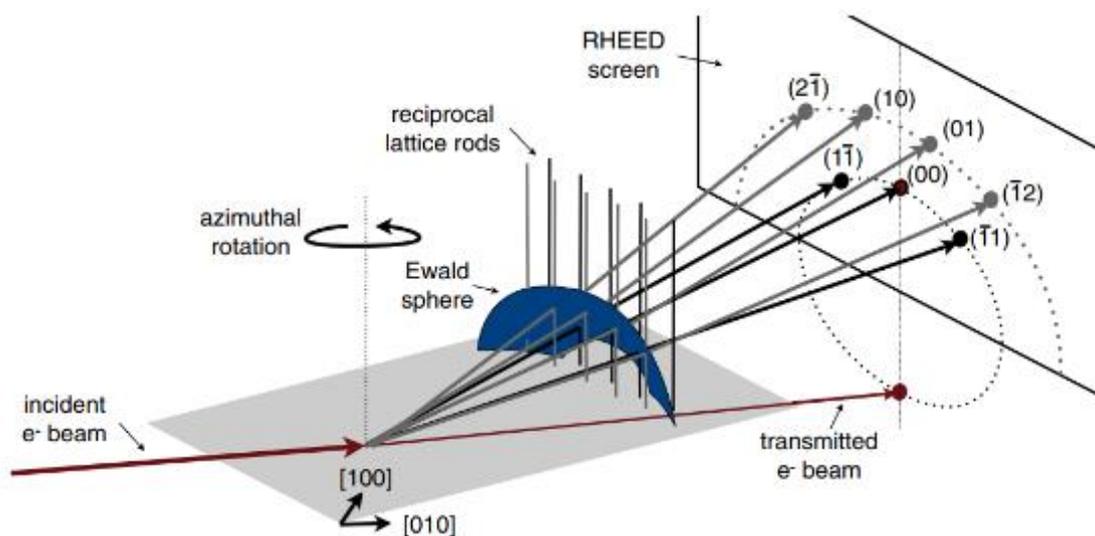
2.1.2 反射高能电子衍射

2.1.2.1 RHEED 原理

RHEED 可以原位实时监控薄膜生长过程，有助于解释薄膜生长机理和增强我们对薄膜质量的控制力。具体应用体现在：

- (1) 监测生长模式随时间的演变；
- (2) 衍射的强度振荡可以计算出生长速率；
- (3) RHEED 图像可以反映表面情况，如台阶、表面重构、尖峰等；
- (4) 菊池线可以用来分析外延薄膜的空间群和原子位置等。

如图 2.3，RHEED 的信号产生流程是：阳极加正高压，加速从阴极受热发射的电子。栅极（Wehnelt 电极）通过加负偏压，调控电子发射量并使其聚焦。磁偏转器调控并固定电子束方向。磁透镜通过改变透镜线圈电流来改变磁场强度，使电子束进一步聚焦。最后聚焦的电子束以很小的角度（ $1 - 3^\circ$ ）掠入射到样品表面发生衍射，由荧光屏接收光信号（如图 2.4）^[140]。

图 2.3 RHEED 电子枪示意图^[140]。Figure 2.3 Schematic diagram of RHEED electron gun^[140].图 2.4 RHEED 原理示意图^[141]。Figure 2.4 Schematic diagram of RHEED^[141].

由于电子束是以很小的角度掠入射，则电子在样品中的穿透深度

$$d = \frac{l}{2} \sin \theta \quad (2.3)$$

l 为电子注入样品的平均自由程，当入射电子束能量为 15 keV 时 l 约为 150 Å。考虑入射角 $\theta \sim 2^\circ$ ， d 约为 5 Å。因此可以认为 RHEED 接收的信息来自表面几个原子层。根据加速电压 V 可以推导出电子束的波长

$$\lambda = \frac{12.16856}{\sqrt{V(1 + 0.977789 \times 10^{-6}V)}} \quad (2.4)$$

电压越高波长越小。一般来说 RHEED 的工作电压约 10-30 kV，则波长为 0.069

$\sim 0.12 \text{ \AA}$ ，远小于晶面间距。衍射发生的条件——布拉格方程：

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_{out} - \mathbf{k}_{in} = \mathbf{G} \quad (2.5)$$

其中 \mathbf{k}_{in} ， \mathbf{k}_{out} ， \mathbf{G} 分别为入射波矢，出射波矢，倒格矢。利用 Ewald 球可以将倒易点阵和衍射束方向联系起来。如图 2.5 (a) 的二维倒易点阵，以样品表面作为球心 C，入射波矢的大小 $1/\lambda$ 为半径做 Ewald 球，倒格矢 \mathbf{G} 与 Ewald 球相截时满足衍射条件。在三维情况下 (图 2.5 (b))，RHEED 电子束照射到薄膜样品，由于 RHEED 的 λ 很小，则 Ewald 球的半径 $1/\lambda$ 非常大，局部区域甚至可以当作平面。薄膜的形状可以看成二维结构，它的倒易格点延展为垂直于薄膜平面方向的倒易杆。因此，Ewald 球和倒易杆相交成一个准平面，并与球相交成为一个个同心圆环，称为劳厄环。由于倒易杆的存在，衍射点延展为条纹。薄膜表面的缺陷导致衍射条纹出现不同程度的宽化，从而接收屏呈现图 2.5 (b) 的 RHEED 图像。

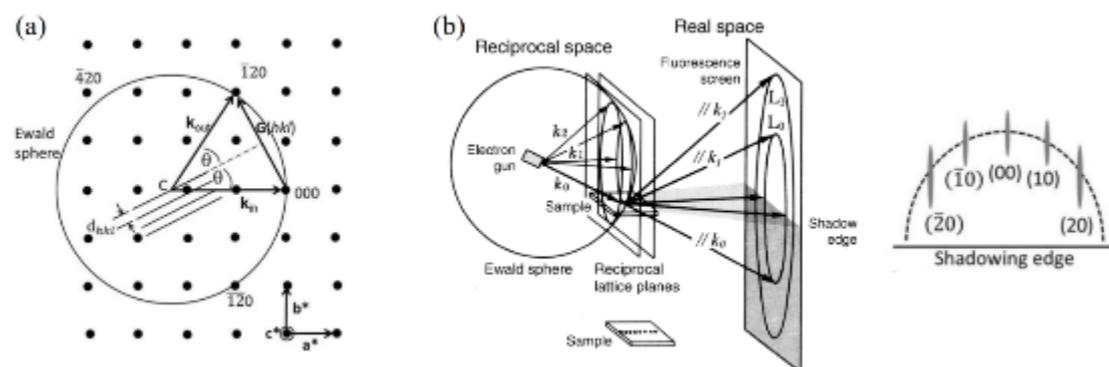


图 2.5 倒空间与 Ewald 球^[142]。(a) 二维倒空间和 Ewald 球；(b) RHEED 三维实空间、倒空间和 Ewald 球。

Figure 2.5 Reciprocal space and Ewald sphere^[142]. (a) Two-dimensional reciprocal space and Ewald sphere. (b) Three-dimensional real space of RHEED, reciprocal space and Ewald sphere.

2.1.2.2 RHEED 图像

RHEED 图像对表面形貌和结晶性十分敏感。图 2.6 展示了三种结晶情况的 RHEED 衍射图像。(1) 当电子束照射在平滑的单晶表面 (图 2.6 (a))，RHEED 图像呈现出上文描述的理想条纹。图像的下半部分是阴影区域，因为衍射图像被衬底遮挡。入射电子束直射产生的斑点位于阴影区域，镜面反射点处于(00)位置。根据直射点、镜面反射点(00)、样品到接收屏的距离可以算出入射角度。处于同一衍射环上的衍射条纹间距反映了晶格垂直于电子束方向的周期。(2) 当单晶表面有很多小岛时 (图 2.6 (d))，电子束会穿透这些岛，形成

透射衍射，因此衍射图像呈现出类似透射电镜的衍射斑点。值得注意的是，由于表面粗糙，透射图像一般没有镜面反射点。这可以用来判断 RHEED 图像是反射还是透射。透射图像中平行阴影边界方向的斑点周期反映了晶格垂直于电子束方向的周期；垂直阴影边界方向的斑点周期则反映晶格面外方向的周期。

(3) 电子束照射在多晶薄膜表面时（图 2.6 (g)），随机取向的晶体使得倒易空间结构成为倒易球，其与 Ewald 球相交成同心圆环，直射点在圆心。如果多晶薄膜存在择优取向，那么圆环变为分段的圆弧。

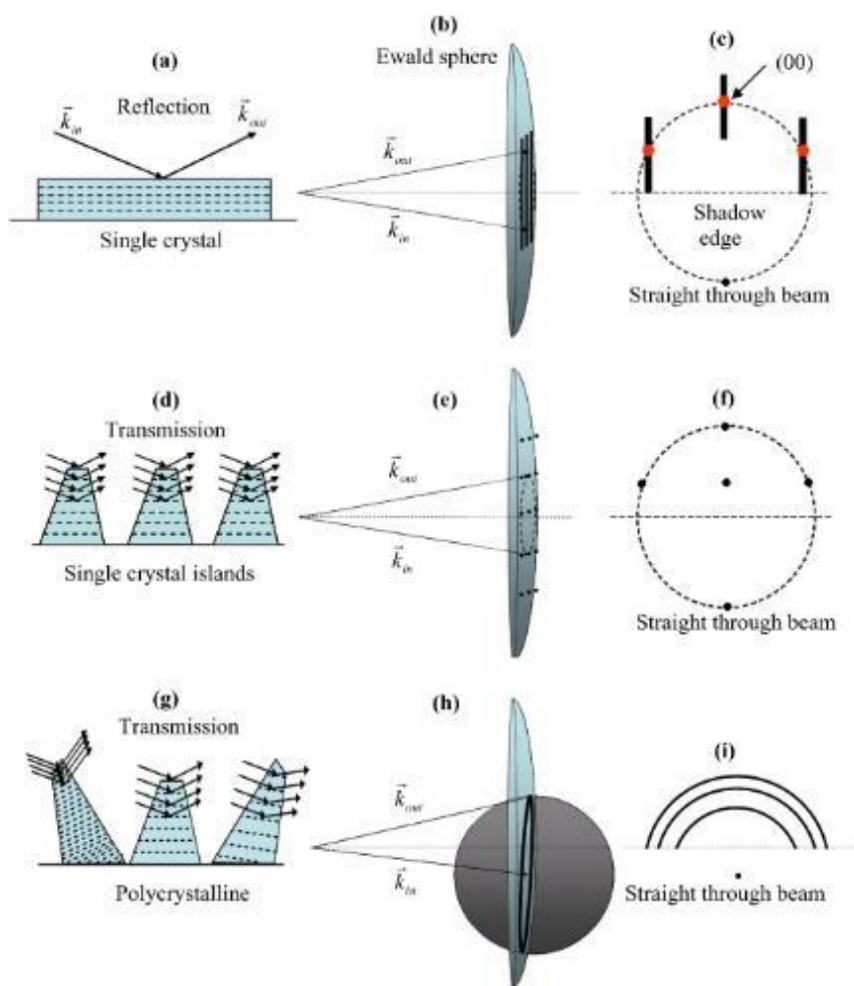


图 2.6 不同结晶表面对应的 RHEED 图像^[143]。

Figure 2.6 RHEED images of different crystallographic surfaces^[143].

图 2.7 总结了单晶薄膜生长中表面形貌和对应的 RHEED 图像。

(1) 图 2.7 (a)：样品为平整的单晶表面，此时倒易杆很细，RHEED 呈现理想的镜面反射，衍射点分布在劳厄环上。

(2) 图 2.7 (b)：表面平整，但存在小的晶畴，使倒易杆发生宽化，衍射条纹变宽，宽度越大晶畴越小。

(3) 图 2.7 (c): 表面存在两种高度的台阶, 对电子束而言相当于光栅, 在某些位置衍射强度发生了干涉抵消, 因此衍射条纹分为正常条纹和卫星条纹两部分。

(4) 图 2.7 (d): 表面存在多种高度层次的台阶, 衍射条纹相当于情况 (3) 中的条纹发生多重叠加, 成为衍射强度调制的条纹。

(5) 图 2.7 (e): 表面存在小角度的晶面斜切, 倒易杆垂直于样品表面, 同时出现情况 (3) 中的光栅现象, 从而出现倾斜的卫星条纹。

(6) 图 2.7 (f): 样品表面粗糙 (有很多岛状结构), 电子束发生透射, RHEED 图像和透射电镜照射单晶岛的衍射斑点一致。

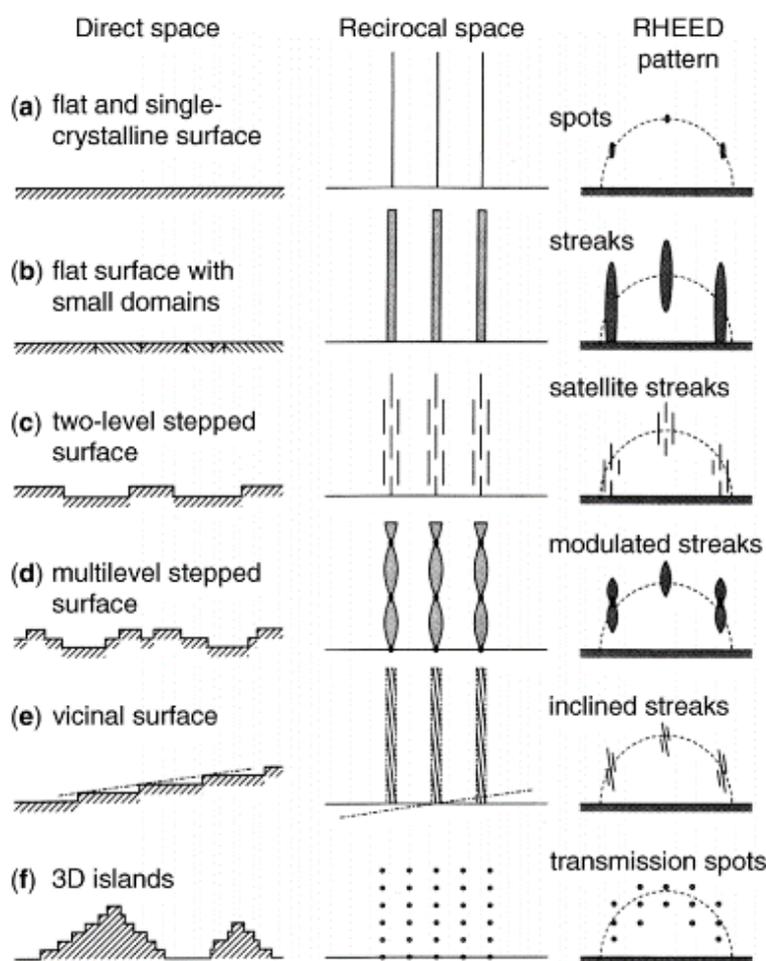


图 2.7 单晶薄膜表面形貌和对应的 RHEED 图像^[140]。

Figure 2.7 RHEED images of different surfaces in single-crystal films^[140].

2.1.2.3 RHEED 强度振荡

在薄膜生长的过程中, 可以监测 RHEED 衍射条纹的强度变化。如图 2.8, 起初样品表面很平整, 衍射强度为极大值; 开始沉积薄膜时, 表面覆盖的原子

和团簇对电子束起散射作用，衍射强度下降；表面覆盖率达到一半时衍射强度为极小值；薄膜继续生长，覆盖率过半，表面粗糙度开始好转，衍射强度增强，整个晶胞层生长结束时衍射强度恢复到极大值。整个过程形成了一个周期的强度振荡。

RHEED 强度振荡常用于判断薄膜生长模式和计算膜厚，从而便于精确控制外延生长和生长速率。按照薄膜生长过程中表面形貌的演化，可以把生长模式分为如图 2.9 的四类，它们有各自的 RHEED 强度振荡特征：

(1) 层状生长 (图 2.9 (a))：第一层原子铺满且充分弛豫后，第二层才开始生长，此时 RHEED 振荡持续，而且振幅没有明显的衰减。这是理想的生长模式。

(2) 岛状生长 (图 2.9 (b))：第一层原子还未铺平，后来的原子就开始沉积，导致表面出现不同高度的台阶。该情况下入射电子束受到漫散射，RHEED 强度急剧下降，不会出现震荡，停止沉积后 RHEED 强度也不会有显著地升高。沉积速率过快，衬底温度偏低容易出现岛状生长。

(3) 层状-岛状生长 (图 2.9 (c))：薄膜生长初期，由于衬底表面足够平整或者应力作用，生长模式以层状生长为主。随着膜厚增加，稍快的沉积速率导致原子逐渐来不及弛豫，岛的数量逐渐累积，从而生长模式从层状主导变为岛状主导，RHEED 强度从振荡变为迅速衰减。该生长模式处于层状生长和岛状生长之间。

(4) 台阶生长 (图 2.9 (d))：当表面存在台阶，且尺寸比原子扩散尺寸小很多时，原子会迅速扩散到能量较低的台阶边缘成核。薄膜刚开始生长时，衬底表面沉积少量原子，RHEED 强度有所下降；生长一小段时间后，台阶密度保持稳定，RHEED 强度几乎不变。停止沉积后原子铺满并充分弛豫，RHEED 强度将恢复到初始值。台阶生长是一种特殊的层状生长模式。

有了 RHEED 实时监控，我们就可以及时调整生长参数，使生长模式往层状生长发展。当然，RHEED 强度振荡还与电子束入射角、衬底方位等相关，因此选用合适的衍射条件也是观测到振荡的关键。

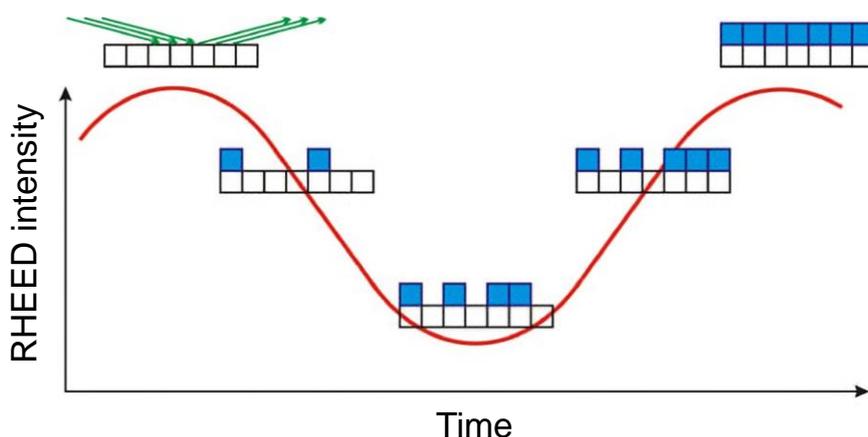


图 2.8 RHEED 强度随膜厚增加的演化。

Figure 2.8 The film thickness dependence of RHEED intensity.

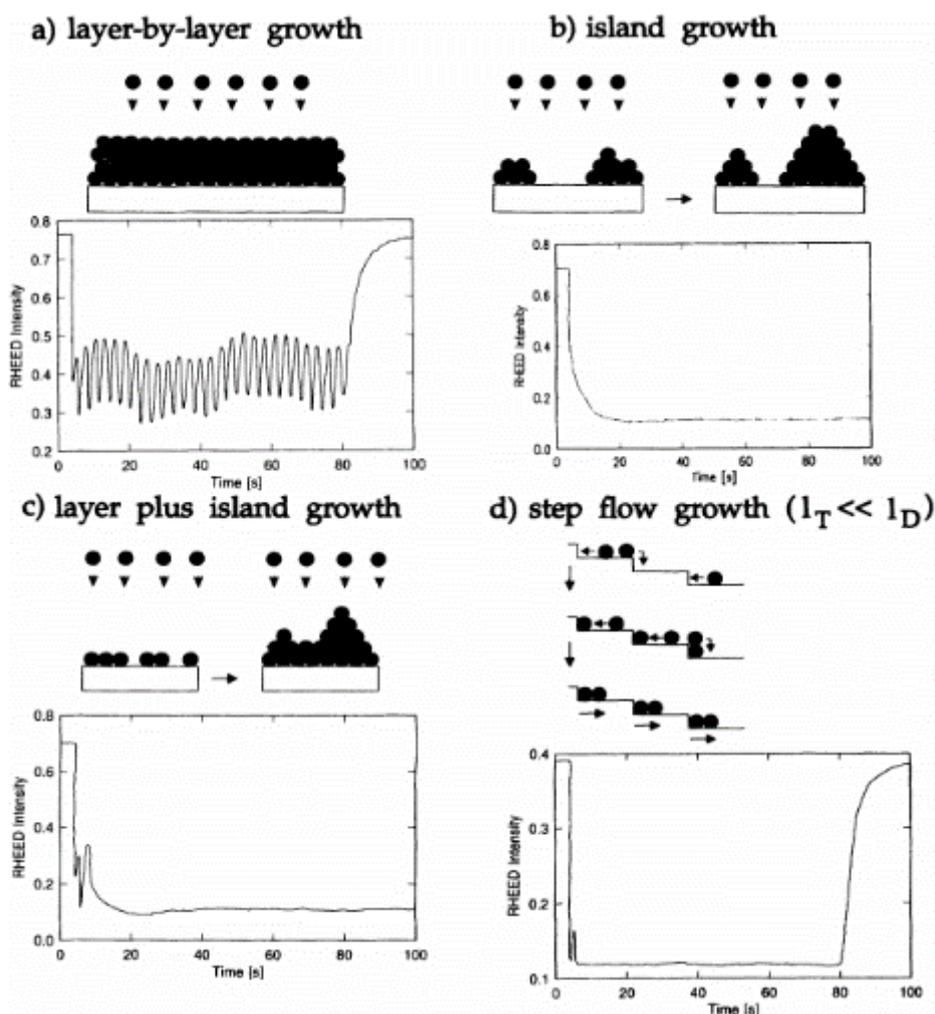


图 2.9 生长模式与对应的 RHEED 强度演变^[144]。(a) 层状生长；(b) 岛状生长；(c) 层状-岛状生长；(d) 台阶生长。

Figure 2.9 Four growth modes and the corresponding evolution of RHEED intensity^[144]. (a) Layer-by-layer growth (Frank-van der Merwe). (b) Island growth (Volmer-Weber). (c) Layer plus island growth (Stranski-Krastanovs). (d) Step flow growth.

2.2 薄膜表征技术

制备好薄膜后，我们需要对它们进行表征，如形貌分析、结构和厚度表征、成分分析、磁性测试。微区的电输运测试还需要使用光刻技术。

2.2.1 形貌分析

表面形貌分析使用原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM)，型号是德国 Bruker 公司的 Edge。工作原理如图 2.10 (a)：弹性悬臂一端固定，另一端装有纳米级针尖。当针尖扫描样品时，针尖-样品原子间相互作用力 F （范德瓦尔斯力、静电力等）与间距存在确定关系，如图 2.10 (b) 所示。根据公式 $F = k \times \Delta z$ (k 为悬臂的弹性系数) 可知，相互作用力 F 与悬臂的形变量 Δz 成正比。利用照射在悬臂尖端的激光反射来探测形变，形变在光电检测器上产生激光点位移，由此产生的电压变化对应着形变，即针尖-样品间距。通过驱动压电扫描器可以维持针尖-样品间距不变，得到样品表面起伏信息，最后传输给计算机还原出表面形貌。

AFM 的测试模式分为接触式、非接触式和轻敲式三种 (如图 2.10 (b))。接触模式下针尖离样品很近，测试分辨率高，但可能损伤样品表面；非接触模式的分辨率较低；轻敲模式介于前两者之间，分辨率高，同时因为接触短暂，对样品表面损害小。我们在测量中使用轻敲模式。

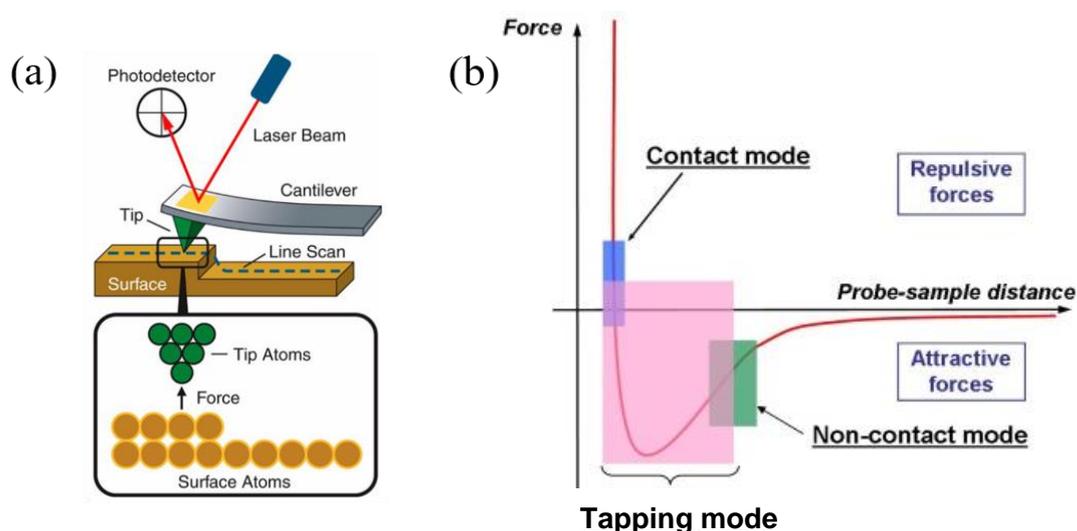


图 2.10 (a) AFM 原理示意图。(b) 针尖-样品间距和作用力的关系。

Figure 2.10 (a) Schematic diagram of AFM. (b) The relation between tip-sample distance and atomic force.

2.2.2 结构和厚度表征

薄膜结构表征主要使用的是 X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), 型号是日本 Rigaku 公司的 SmartLab (9kW), 其配备了微区扫描部件。X 射线是通过高真空中电子轰击铜靶产生, 它包含了 $k_{\alpha 1}$, $k_{\alpha 2}$ 和 k_{β} 三种特征谱线。XRD 配置的 Ge(220)单晶可以过滤 $k_{\alpha 2}$ 和 k_{β} , 保留波长为 0.154 nm 的 $k_{\alpha 1}$ 。XRD 有六种表征薄膜结构的扫描模式: (1) $\theta/2\theta$ 扫描: 反映薄膜面外的取向, 用来判断薄膜是否有杂相, 以及获得面外晶格常数; (2) ω 扫描 (摇摆曲线): 针对某个衍射峰, 样品做小角度摇摆。摇摆曲线的半峰全宽越窄, 薄膜结晶性越好; (3) φ 扫描: 反映薄膜面内的对称性和外延性, 半峰全宽越窄, 面内结晶性越好; (4) 面内小角度掠入射: 可以得到面内的晶格常数; (5) 倒易空间扫描 (reciprocal space mapping, RSM): 可以得到薄膜某个晶面在倒易空间的形状。晶面形状越圆, 区域越小, 说明外延质量高; (6) X 射线反射率 (X-ray reflectivity, XRR): 通过小角度入射, 测量薄膜的厚度、粗糙度、密度等信息。XRR 曲线的振荡周期越大, 膜厚越小。

衍射仪配备的微区扫描部件, 通过样品台 x 和 y 方向的移动和定位, 可以与上述任意扫描模式结合, 从而表征薄膜微区结构, 也能用来反映大尺寸单组分薄膜的均匀性。入射 X 光的光斑宽度有 0.4 mm 和 0.1 mm 两种, 可以在 10 mm 长的组合薄膜上获取 25-100 个数据线。

薄膜厚度表征除了使用 XRR 以外, 还使用扫描电子显微镜 (scanning electron microscopy, SEM)。我们使用的 SEM 是日本的 Hitachi SU5000。用 SEM 可以观测薄膜样品的截面, 从而得到薄膜的厚度。

2.2.3 成分分析

本文使用的成分分析手段有三种, 感应耦合等离子体发射光谱仪 (induced coupling plasma-atomic emission spectrum, ICP-AES)、X 射线能量色散谱 (energy-dispersive X-ray spectrometer, EDX) 和 X 射线波长色散谱 (wavelength dispersive spectrometer, WDS)。ICP-AES 优点是精度较高 (1%), 可以分析绝大多数元素, 缺点是对样品具有破坏性, 因此利用它测试靶材和单组分薄膜的元素配比。EDX 和 WDS 一般附属于 SEM 系统, 它测量速度快, 不损伤样品, 但分析轻元素时误差较大。相比之下, WDS 的分辨率比 EDX 略好一些。我们使用 EDX 或 WDS 分析单组分薄膜, 或者组合薄膜不同区域的成分。

2.2.4 磁性测量

薄膜的磁性测量在 Quantum Design 公司的 MPMS-XL1 和 MPMS-XL3 系统上进行。两种系统都利用超导量子干涉仪 (SQUID) 测量超导薄膜在弱磁场中的零场冷 (zero-field-cooling, ZFC) 和场冷 (field-cooling, FC) 两种模式下的磁矩-温度 ($m-T$) 曲线, 来接收屏蔽信号和 Meissner 信号。超导体的缺陷或边缘会导致磁通钉扎, 使 ZFC 和 FC 曲线不重合。MPMS-XL1 系统的剩余磁场非常小 ($< 4 \text{ mOe}$), 可以对超导薄膜展开精细的磁性测量。

2.2.5 光刻技术和电输运测试

光刻技术对精确测量薄膜, 特别是组合薄膜的微区输运性质是十分重要的。我们采用紫外曝光在薄膜上勾勒出图形, 然后通过干法或者湿法刻蚀把图形外的区域去除。具体流程如下:

(1) 匀胶: 用匀胶机将 AZ6130 光刻胶 (正胶) 均匀涂在薄膜表面, 实际转速为 4500 转/分钟, 胶厚度约 $2.5 \mu\text{m}$ 。

(2) 烘烤: 在加热台上以 115°C 烘烤样品 1 分钟, 使光刻胶固化。

(3) 曝光: 把光刻版和薄膜紧密贴合, 用紫外曝光机 (MIDAS 公司, 型号 MDA-400M) 曝光 5.2 秒。这一步是让被曝光区域的光刻胶改性。

(4) 显影: 把样品放入正胶显影液中显影 30 秒, 去除被曝光的光刻胶, 显示出曝光的图形。

(5) 定影: 显影后快速把样品转移到去离子水中定影 12 秒, 终止显影过程。

(6) 刻蚀: 我们采用干法刻蚀或湿法刻蚀将曝光区域的薄膜去除, 留下需要的图形。 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜使用干法刻蚀; $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜主要采用湿法刻蚀。干法刻蚀采用 Ar 离子束刻蚀, 以“一分钟刻蚀加半分钟等待”的方式, 同时用冷却水冷却样品台, 防止样品在刻蚀过程中温度过高。湿法刻蚀采用稀磷酸溶液。

(7) 除胶: 刻蚀结束后, 用丙酮洗去薄膜表面的光刻胶。

如图 2.11 (a), 我们可以在一个组合薄膜上获得 135 个标准的四线法电阻桥, 桥长为 $60 \mu\text{m}$, 桥宽为 $50 \mu\text{m}$ 。下一步用焊钢法在电流和电压端焊上电极 (如图 2.11 (b)), 并利用多通道表在 PPMS (Quantum Design 公司) 或者

CFM（低温自循环系统，Cryogenic 公司）批量测试不同通道的电阻率。

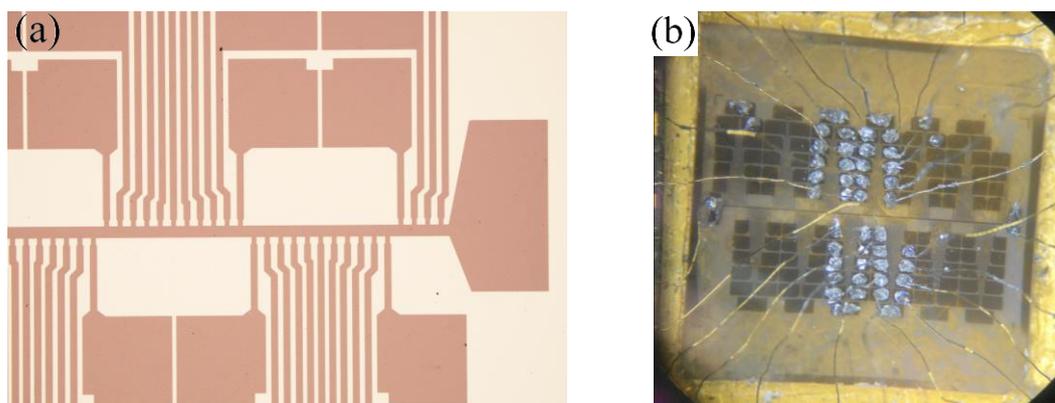


图 2.11 光刻后的选区金相显微图 (a) 和实物照片 (b)。

Figure 2.11 The metallographic capture (a) and photo (b) of the patterned film.

第3章 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜研制和超导腔应用研究

3.1 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜研制的背景

$\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 体系在铁基超导体中具有最简单的结构，只包含超导发生层 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})_4$ ，但如 1.2.2 节所述， $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 特别是 FeSe 展现出奇特的物性，其 T_c 跨度可以从块材的 9 K 跨越到单层薄膜的 65 K 以上。最近， $\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ 体系中观测到了 Majorana 束缚态，为拓扑量子计算提供了潜在的平台^[90]。因此，该体系自发现以来一直是铁基超导家族中的研究热门。

3.1.1 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 块材的研究进展和局限性

2008 年 M. Wu 小组首次在反氧化铅结构的 β - FeSe 体系发现了 $T_c \sim 8$ K 的超导电性，其属于简单四方晶系，室温下空间群为 $P4/nmm$ （如图 3.1 (a) 和 (b)）^[97]。同一年，M. Fang 等人合成了系列 Te 掺杂的 $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_{0.82}$ 多晶粉末^[145]。他们发现， c 轴和 a 轴晶格常数随着 Te 掺杂增加而增大（如图 3.1 (d)），在 Te 掺杂位于 0.15 和 0.3 之间的区域 XRD 的 $\theta - 2\theta$ 数据呈现出两套峰型，表明在此区间的样品存在化学相分离（如图 3.1 (c)）。此外输运结果表明，超导存在于 Te 掺杂为 0 至 0.9 区间，最高 T_c 位于 Te 掺杂 0.6 附近（如图 3.1 (e)）。在 FeTe 端样品是不超导的， $\rho - T$ （电阻率 ρ 随温度 T 的变化）曲线在 75 K 附近出现了反常的扭折（kink），结合 $\chi - T$ （磁化率 χ 随温度 T 的变化）测量和中子散射实验^[95]可以判断 kink 所在温度对应长程反铁磁（long-range antiferromagnetic, LR-AFM）转变温度 T_N ，且伴随着温度低于 T_N 时，晶体结构从四方 $P4/nmm$ 到正交或者单斜的转变。 T_N 以下不同的晶体结构与 Fe_yTe 中 Fe 的含量 y 相关^[146]。当 y 大于 1.12 时， FeTe 在低温下为正交空间群 $Pmmn$ ； y 小于 1.12 时， FeTe 在低温下为单斜空间群 $P2_1/m$ 。从 FeTe 端开始，随着 Se 的掺杂， T_N 逐渐减小，到 Se 掺杂 ~ 0.1 时 LR-AFM 消失（如图 3.2）。

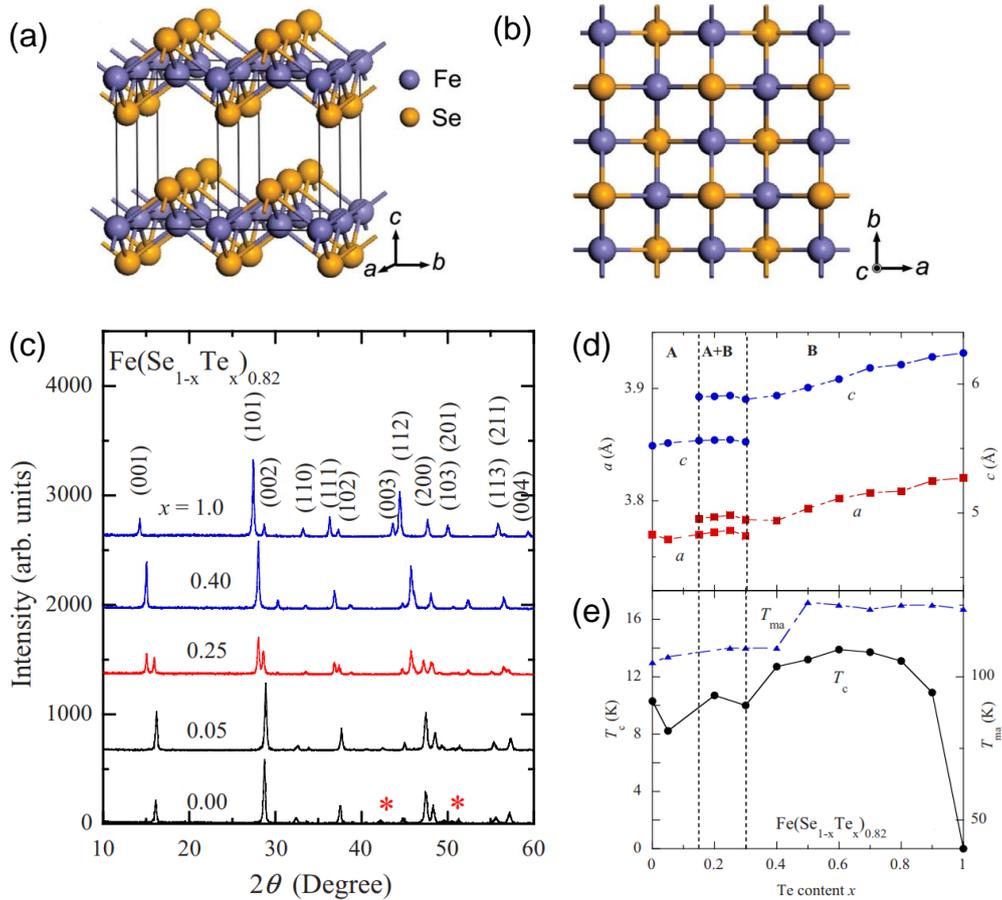


图 3.1 FeSe-11 体系的晶格结构和 T_c 。FeSe 晶格结构立体图 (a) 和沿着 c 方向的俯视图 (b)^[97]。Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0.82} 多晶中 XRD 的 $\theta - 2\theta$ 数据 (c)、晶格常数 (d)、磁性反常温度 T_{ma} 、超导转变温度 T_c (e) 随 Te 含量的演变^[145]。

Figure 3.1 The crystal structure and T_c of FeSe-11. The stereogram (a) and the overhead view along the c direction (b) of FeSe crystal structure^[97]. The XRD $\theta - 2\theta$ data (c), the lattice parameters (d), the anomaly temperature in magnetic susceptibility (T_{ma}) and the superconducting transition temperature T_c (e) evolution with Te doping level in Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0.82} polycrystal^[145].

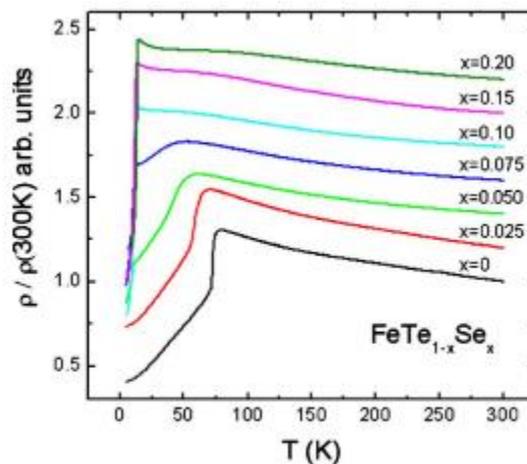


图 3.2 FeTe_{1-x}Se_x 样品的归一化 $\rho - T$ ^[147]。

Figure 3.2 The normalized $\rho - T$ of FeTe_{1-x}Se_x^[147].

FeSe 端也有类似的结构转变。如图 3.3 (a) 所示, 随着温度降低到 90 K 以下, FeSe 的晶体结构发生了从四方到正交 (空间群 $Cmma$) 的转变, 并且只有超导的 FeSe 样品会发生结构转变。对于不超导的样品, 低温下没有观测到结构转变的迹象 (图 3.3 (c)) [148]。电输运 $\rho - T$ 曲线在 90 K 处也有明显的 kink (图 3.3 (b)) [149]。这个转变被认为是由电子自由度驱动的, 因此称为向列相 (nematicity) 转变。与 FeTe 不同的是, FeSe 的结构转变没有伴随长程磁有序的出现, 这点可以从变温的 Mossbauer 实验结果得到 (图 3.3 (d)) [148]。

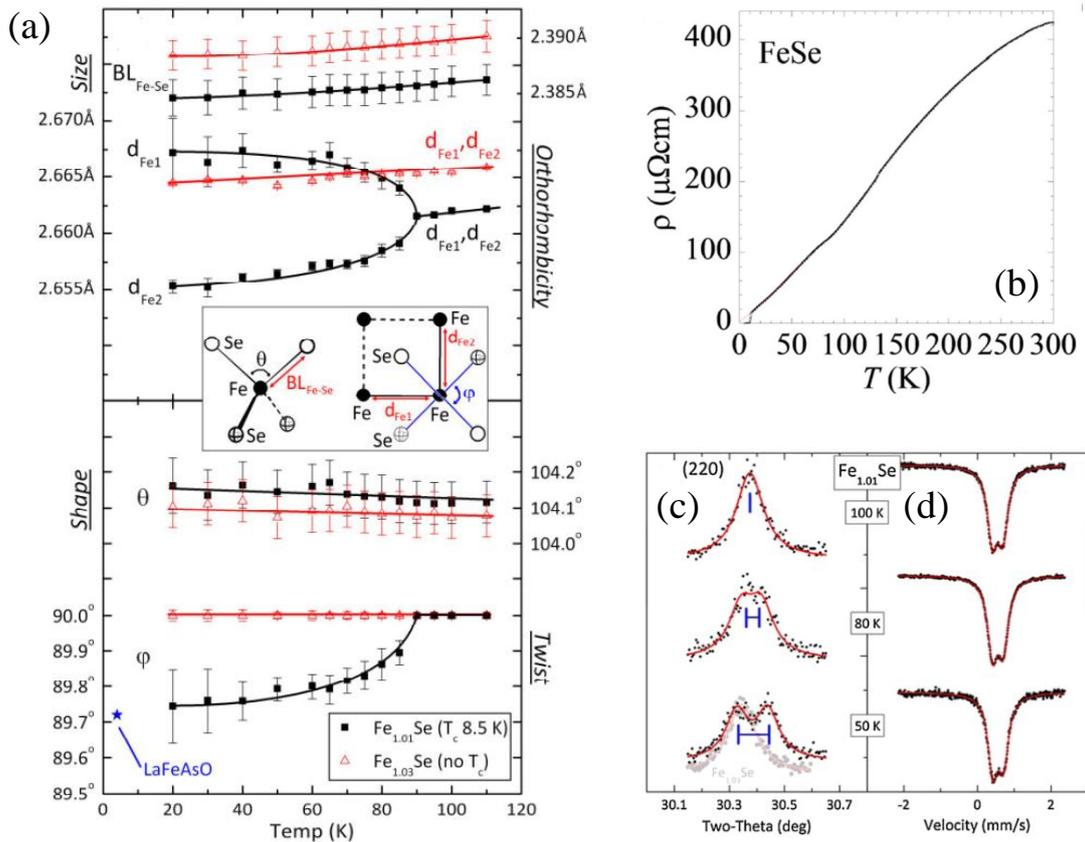


图 3.3 FeSe 结构转变。(a) 降温时超导的 $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ 经历了结构转变, 非超导的 $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}$ 则没有结构转变[148]。(b) FeSe 样品的 $\rho - T$ 曲线[149]。(c) FeSe 样品(220)峰的低温同步辐射 XRD 实验。(d) FeSe 样品的低温 Mossbauer 谱[148]。

Figure 3.3 The structural transition in FeSe. (a) The superconducting $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ undergoes a structural transition in cooling process, which is absent in non-superconducting $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}$ [148]. (b) $\rho - T$ curve of FeSe[149]. (c) Low-temperature synchrotron radiation XRD of FeSe (220) peak. (d) Low-temperature Mossbauer spectrum of FeSe[148].

如图 3.4, 单晶或多晶的实验结果总结出 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 温度-掺杂相图。尽管人们在样品合成工艺上做了很多努力, 单晶[150]或多晶[145]样品在 $0.6 < x < 0.9$ 掺杂始终存在化学相分离区域, 不利于对该区域开展细致的物性研究, 也给建立

基于掺杂的完整相图制造了困难。

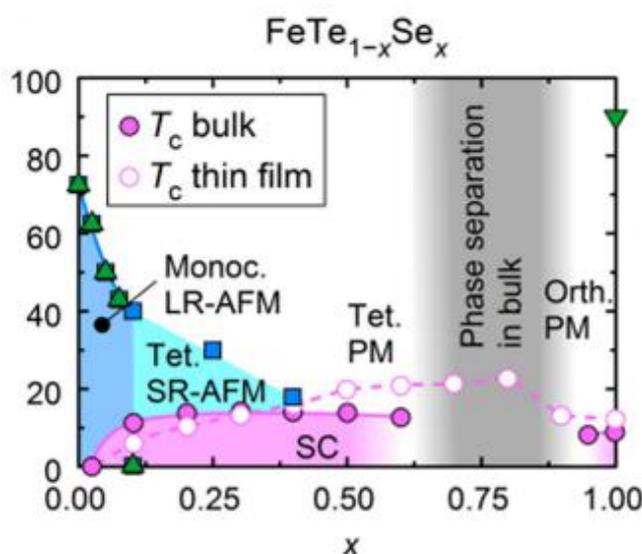


图 3.4 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 随 Se 掺杂的相图^[108]。

Figure 3.4 Phase diagram of $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ as a function of Se doping level^[108].

3.1.2 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜的优势

幸运的是，薄膜制备条件的成熟克服了相分离的困难。S. Dou 小组通过 PLD 制备了系列掺杂的 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜，建立了薄膜的相图（如图 3.5 (a)）。他们发现，薄膜在块材相分离掺杂区域的成相呈现单一取向^[151]。无独有偶，A. Maeda 小组同样利用 PLD 在 CaF_2 和 LaAlO_3 衬底上均生长出无相分离的系列 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜样品^[152, 153]。值得注意的是， $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 最高 T_c 可达 23 K，对应的掺杂 $\text{Te} \sim 0.2$ 正处在相分离区域（如图 3.5 (b)）。这些结果说明，衬底对抑制 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜中的相分离起了重要作用。此外，薄膜的 T_c 比块材高出 10 K，在应用方面更有前景。

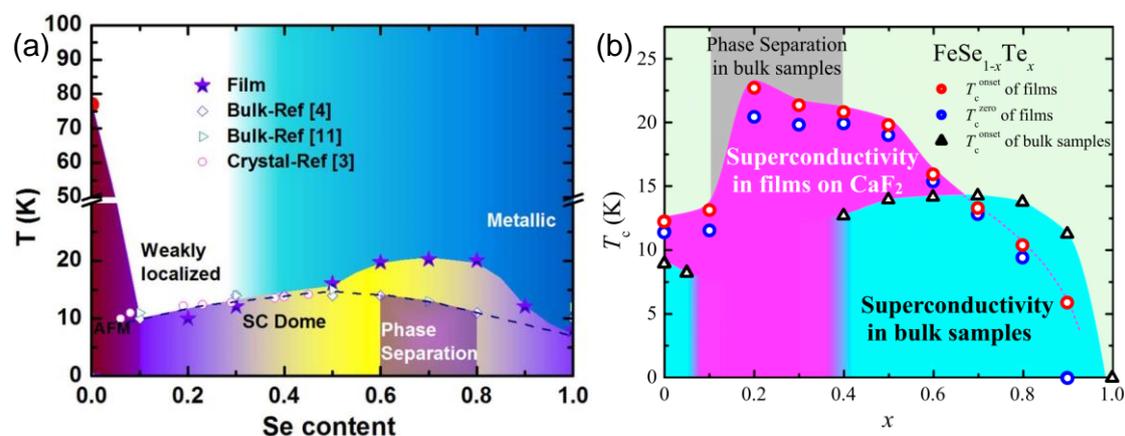


图 3.5 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜相图。(a) 和 (b) 分别为 S. Dou 小组^[151]和 A. Maeda 小组的报道^[152]。

Figure 3.5 Phase diagrams of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ films reported by S. Dou's group (a)^[151] and A. Maeda's

group (b)^[152].

除了超导机理方面, $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜在超导应用方面也极具潜力。首先, FeAs 基超导体含有毒元素 As , 而 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 不含有毒元素, 安全性更高; 其次, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 在强磁场下的 J_c 仍保持高水平, 加工带材后有望制成强场磁铁; $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 表面电阻低, 临界磁场高, 被认为是超导射频腔镀层的重要候选材料; 此外, $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜还有成本低廉、柔韧性好、对衬底和温度等合成条件要求不高的特点。因此, 制备出高质量 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜是十分有意义的。在本章中, 我们制备 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜有两个目的。一是细致地优化 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜工艺, 为之后的连续组分薄膜打基础; 二是在金属 Nb 衬底上制备 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜, 研究其在超导射频领域的应用前景。下面将具体介绍研究内容和成果。

3.2 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 靶材制备

靶材是 LMBE 制备薄膜的源材料, 它的纯度、元素配比、致密度会显著影响薄膜的质量。因此, 合成配比准确、致密度高的靶材是高质量薄膜的前提条件。我们采用固相反应法制备多种化学配比的 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 靶材, 原料为 Alfa Aesar 公司的 99.998% 纯度的 Fe 粉末、99.999% 纯度的 Te 粉末和 99.999% 纯度的 Se 粉末。具体的靶材制备流程如下:

(1) 配料和预合成: 在手套箱中按照需要的化学计量比称量相应质量的 Fe 粉末、 Te 粉末和 Se 粉末, 在烧杯中混合并用玻璃棒搅拌 10 分钟。然后使用本课题组改良的压靶模具压制粉末成型, 转移至石英管中进行高真空封管 (气压 $\sim 10^{-5}\text{Pa}$), 之后将石英管放入马弗炉中以 450°C 烧结 24 小时。这一步使粉末初步反应。

(2) 多次研磨烧结: 从石英管中取出预合成的 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 块材, 砸碎并研磨 2~3 小时, 重新压靶并进行高真空封管, 然后将石英管以 450°C 烧结 48 小时。该步骤重复两次以保证块材成分均匀和结晶充分。

(3) 成靶和烧结: 将多次研磨烧结的块材再次研磨成细小颗粒, 用模具在油压机以 30 MPa 压强 (提供的压力等效于 52 吨) 下将靶材压制成型, 最后真空封管并以 450°C 烧结 48 小时。

以上流程的配料、研磨和压靶过程均在手套箱中完成, 手套箱中 O_2 和 H_2O 含量均小于 1 ppm。这样我们获得了一系列不同配比的、直径 25 mm, 厚度约 5

mm 的靶材，靶材致密度高、表面呈金属光泽。通过 ICP-AES 分析 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 靶材的成分，从表 3.1 可以看出， $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 靶材的 Fe、Te、Se 原子比例和起始配料比例非常接近，误差不超过 6%，说明研磨和烧结过程中元素损失很小。这些靶材保障了后续高质量 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜的制备。

表 3.1 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 靶材的预期原子比和实际原子比。

Table 3.1 Nominal and actual atom ratios of $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ targets.

序号	预期原子比例	实际原子比例
1	FeTe	$\text{Fe}_{0.96}\text{Te}$
2	$\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	$\text{FeTe}_{0.495}\text{Se}_{0.505}$
3	$\text{Fe}_{1.05}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	$\text{Fe}_{1.08}\text{Te}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$
4	$\text{FeTe}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$	$\text{Fe}_{1.01}\text{Te}_{0.394}\text{Se}_{0.606}$
5	$\text{FeTe}_{0.3}\text{Se}_{0.7}$	$\text{Fe}_{0.94}\text{Te}_{0.299}\text{Se}_{0.701}$
6	$\text{FeTe}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$	$\text{Fe}_{1.01}\text{Te}_{0.394}\text{Se}_{0.606}$
7	$\text{Fe}_{1.05}\text{Te}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$	$\text{Fe}_{1.07}\text{Te}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$
8	FeSe	$\text{Fe}_{0.97}\text{Se}$
9	$\text{Fe}_{1.05}\text{Se}$	$\text{Fe}_{1.05}\text{Se}$

3.3 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜的研制与物性

获得高质量靶材后，我们开展了系列 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 单组分薄膜的制备和物性研究。首先我们在常规的绝缘衬底上摸索并优化 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 生长工艺，然后根据生长经验，在金属衬底上开展薄膜制备和研究。期间，为了探索薄膜性质与膜厚的关系，我们引入高通量的方法制备了连续厚度的薄膜。

3.3.1 薄膜质量优化

我们利用 LMBE 技术在取向为(00 l)的 CaF_2 、 SrTiO_3 和 LaAlO_3 衬底上生长 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 单组分薄膜。 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜生长的参数有：靶材-衬底间距、生长温度、激光能量密度、激光频率、退火温度及时间等。下面我们将对 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜研制中遇到的主要问题展开介绍，包括薄膜生长温度和激光能量密度，之后介绍生长过程中 RHEED 监测结果。

3.3.1.1 薄膜生长温度

$\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 的不同物相中 β 相具有超导电性，是我们需要合成的相。早在 20 世纪九十年代，H. Okamoto 和 L. E. Tanner 就建立了 $\text{Fe-Te}^{[154]}$ 和 $\text{Fe-Se}^{[155]}$ 的化学

合成相图（如图 3.6 (a) 和 (b)）。从两个相图可以看出， β 相组分区间很狭窄，意味着Fe: (Te + Se)需要接近 1:1；Fe-Te 和 Fe-Se 的 β 相温度区间为 0-844 °C。当然，块材的合成条件和薄膜有所不同，所以探索最佳生长温度是薄膜成相的关键一步。

前期我们课题组使用 PLD 制备了不同生长温度的 FeSe/CaF₂ 薄膜，通过 XRD 的 $\theta/2\theta$ 扫描表征成相情况^[156]。如图 3.7 所示，生长温度在 50-450 °C时 FeSe 均成(00 l)的 β 相，其中 300-450 °C区间内 XRD 包含整套(00 l)峰型，且峰展宽小，说明结晶性较好。生长温度超过 550 °C时，薄膜出现(101)取向和 δ 相，同时伴随着 Fe₂O₃ 的杂相。生长温度达到 650 °C时， β 相已经完全消失。因此 FeSe 薄膜的最佳成相温度区间为 300-450 °C。

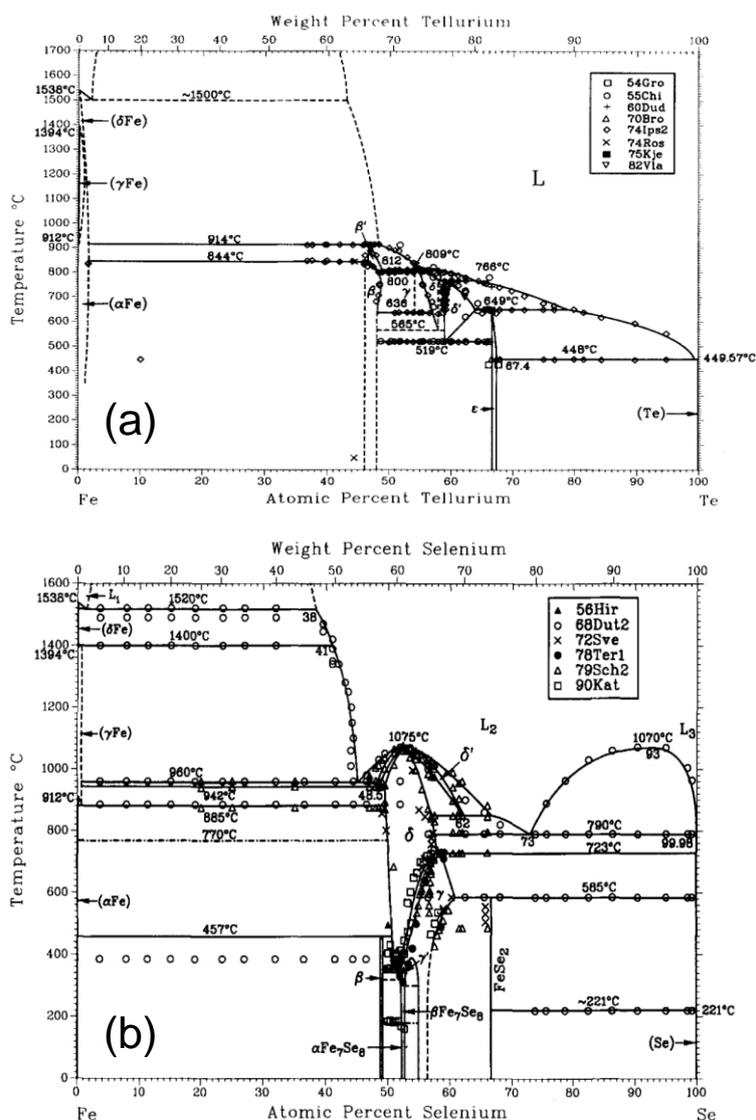


图 3.6 Fe-Te (a)^[154]和 Fe-Se (b)^[155]化学合成相图。

Figure 3.6 Chemical synthesis phase diagrams of Fe-Te (a)^[154] and Fe-Se (b)^[155].

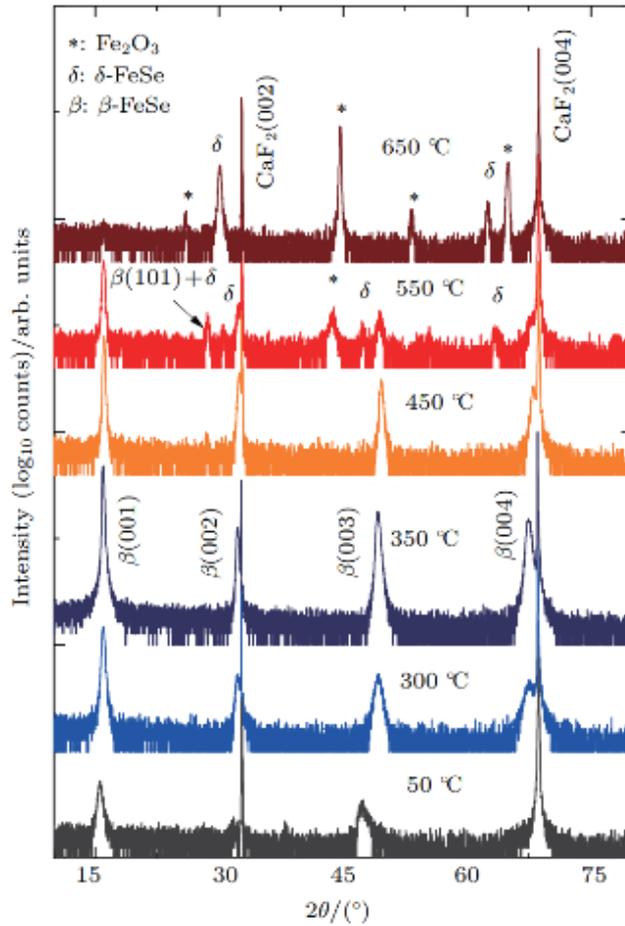


图 3.7 不同生长温度 FeSe/CaF₂ 薄膜的 $\theta - 2\theta$ 。

Figure 3.7 $\theta/2\theta$ data of FeSe/CaF₂ films under different growth temperatures.

我们选择了 FeTe_{0.5}Se_{0.5} 靶材来研究包含 Te 掺杂薄膜的最佳生长温度。根据 FeSe/CaF₂ 的经验和以往文献报道，我们在不同生长温度下制备了 FeTe_{0.5}Se_{0.5}/CaF₂ 薄膜，并表征了物相和电输运。如图 3.8 (a) 所示，在 300-350 °C 下 FeTe_{0.5}Se_{0.5} 成(00 l)纯相，没有明显杂相。温度升高到 500 °C 时，薄膜出现杂相，且(00 l)峰位整体右移，说明 c 轴晶格常数变小，Se: Te 比例发生了改变。从图 3.8 (b) 的电输运结果看出，300 °C 的样品低温下金属性更好，350 °C 以上的样品在超导转变前 $\rho - T$ 出现上翘，可能是由于 Fe 含量偏高导致。我们注意到 S. Seo 等人报道了随着生长温度升高，薄膜中实际 Fe 含量增大的现象^[157]，这与我们的结果吻合。另外，随着生长温度 T_s 升高，超导零电阻转变温度 (T_{c0}) 减小，转变宽度 ΔT_c 增大，说明样品的不均匀性增强了，可能是 Fe 含量增大导致薄膜有轻微的相分离。所以，300 °C 是 Fe _{y} Te_{1- x} Se _{x} 薄膜更好的生长温度。

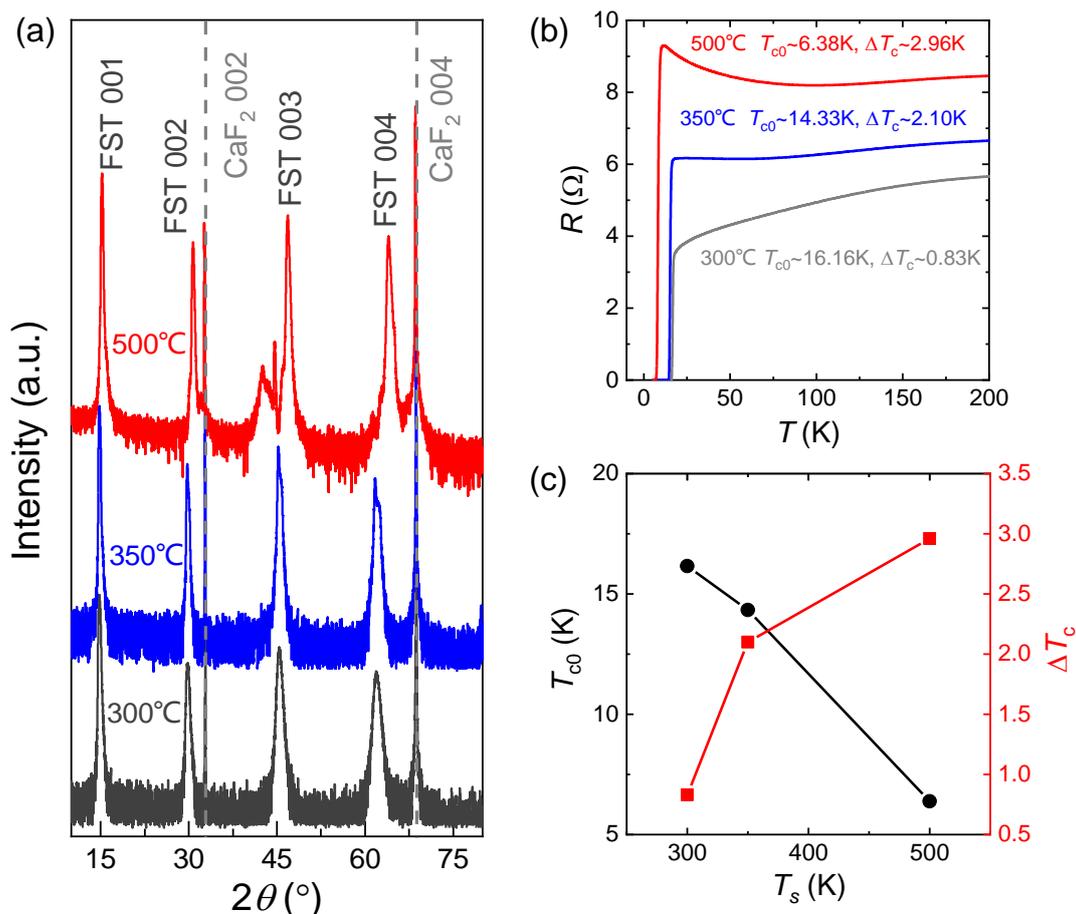


图 3.8 不同生长温度的 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 薄膜对比。(a) XRD 的 $\theta/2\theta$ 数据。(b) R - T 数据。(c) T_c 、 ΔT_c 与生长温度 T_s 的关系。

Figure 3.8 Comparison of $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ films under different growth temperatures. (a) XRD $\theta/2\theta$ data. (b) R - T data. (c) The relation between T_c or ΔT_c and the growth temperature T_s .

3.3.1.2 激光能量密度

我们固定生长温度为 300 °C，开展激光能量密度的对照实验。和探索生长温度一样，我们选择了 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 薄膜作为研究对象，激光能量设置为 550 mJ、450 mJ 和 350 mJ，聚焦光斑大小不变。如图 3.9 (a) 所示，三种激光能量下薄膜的 R - T 行为基本一致，都呈现金属性。而且，三个样品的 T_c 大小非常接近。从 R - T 数据上看似乎 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 薄膜对激光能量变化不敏感。然而，PLD 或 LMBE 技术中，激光能量的改变往往能够调节薄膜的元素比例。例如，通过调节激光能量密度， SrTiO_3 薄膜的 c 轴晶格常数可以变化 0.1 Å，源于 Sr 和 Ti 元素比例的改变。一般来说，激光能量密度越高越有利于薄膜中重元素的富集，反之，则有利于轻元素的富集。因此，我们采用 EDX 分析三种激光能量 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 薄膜的 Se 掺杂量，如图 3.9 (b)。激光能量为 550 mJ 的薄膜 Se 掺杂

严重偏离预期的 0.5，350 mJ 的薄膜 Se 和 Te 比例最接近靶材。另外，随着激光能量增大，质量更大的 Te 元素比例增大，符合以上的讨论。尽管从 $R-T$ 数据上很难看出三种样品的区别，但是成分分析给出了元素比例与靶材最接近的激光能量为 350-450 mJ。

结合上一小节的讨论，我们知道生长温度和激光能量都能够影响最终 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜的元素比。对于这类包含易挥发元素（Se, Te 等）的材料，生长它们的薄膜要格外关注元素的成分偏析，而不能仅从 T_c 等参数来判断薄膜的好坏。符合化学计量比的薄膜需要综合考虑生长温度和激光能量等条件。针对 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜体系，我们可以确定其合适的生长条件范围为 300-350 °C 的生长温度，350-450 mJ 的激光能量。

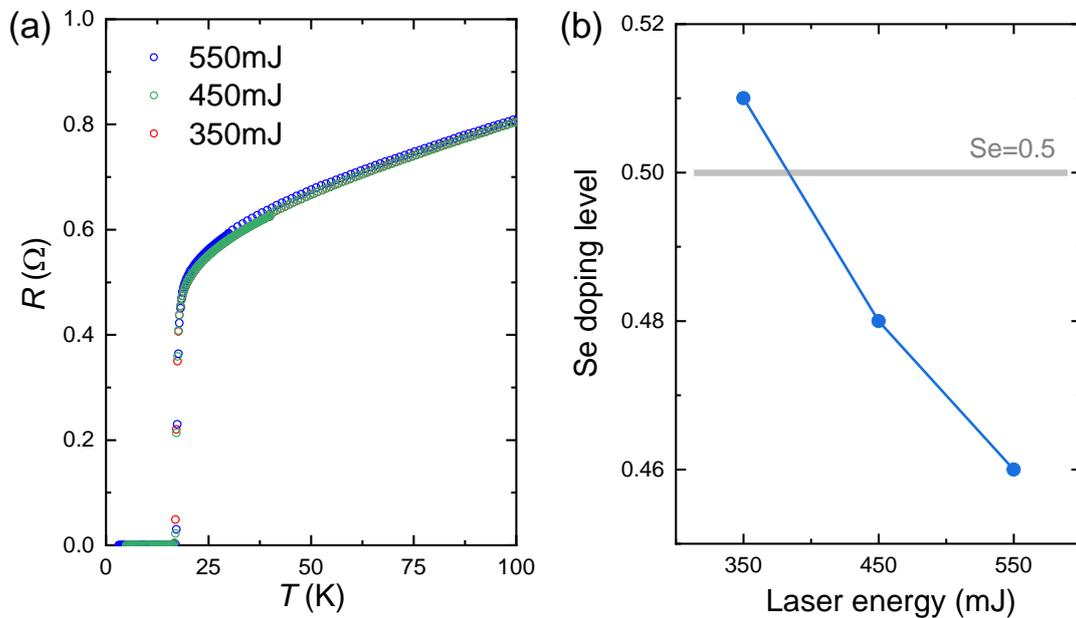


图 3.9 不同激光能量密度的 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 薄膜对比。(a) 归一化的电阻随温度的曲线。(b) 薄膜的 Se 含量。

Figure 3.9 Comparison of $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ films grown under different laser energy densities. (a) Temperature dependence of normalized resistance. (b) Se doping levels.

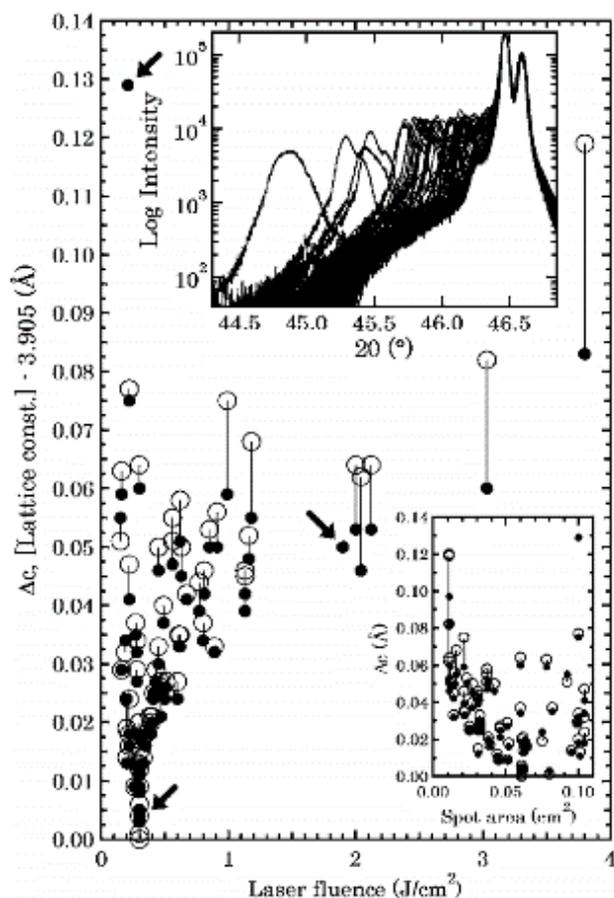


图 3.10 不同激光能量密度下 SrTiO_3 薄膜的 c 轴晶格常数^[158]。

Figure 3.10 The c -axis lattice parameters of SrTiO_3 films grown under different laser energy densities^[158].

3.3.1.3 RHEED 图形及强度振荡

近些年，异质结或超晶格的界面处涌现了许多有趣的物理现象。典型的例子有，绝缘的 SrTiO_3 和 LaAlO_3 层组合后可以成为迁移率很高的二维电子气系统^[159]；绝缘的 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 层和金属的 $\text{La}_{1.55}\text{Sr}_{0.45}\text{CuO}_4$ 层组合后 T_c 高达 50 K^[160]，超过 La-Cu-O 体系中的最高 T_c ； $\text{KTaO}_3/\text{LaAlO}_3$ 界面出现超导电性^[161, 162]； $\text{CrN}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ 超晶格表现室温铁磁性特征，居里温度约为 325 K^[163]； $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 界面使 T_c 提高到 65 K^[105]。这些新现象的发现对薄膜外延生长的品质提出了很高的要求。

一般来说，LMBE 或者 PLD 的薄膜生长速率比 MBE 快很多，容易导致岛状生长模式占主导，使得 RHEED 不会出现强度振荡，甚至 RHEED 图形不能呈现很好的条纹。这种情况在高真空下尤为明显，因为激光轰击靶材后粒子在生长腔体中几乎不受到散射作用就到达衬底，短时间内衬底表面就聚集大量粒子。

S. Haindl 在《Iron-based superconducting thin films》书中用一个小节专门介绍了铁基超导薄膜的 RHEED 观测结果^[164]，其中包含了 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜很好的 RHEED 条纹图案（如图 3.11）。然而，还没有利用 LMBE 观测铁基超导薄膜 RHEED 振荡的例子，足以说明困难程度。

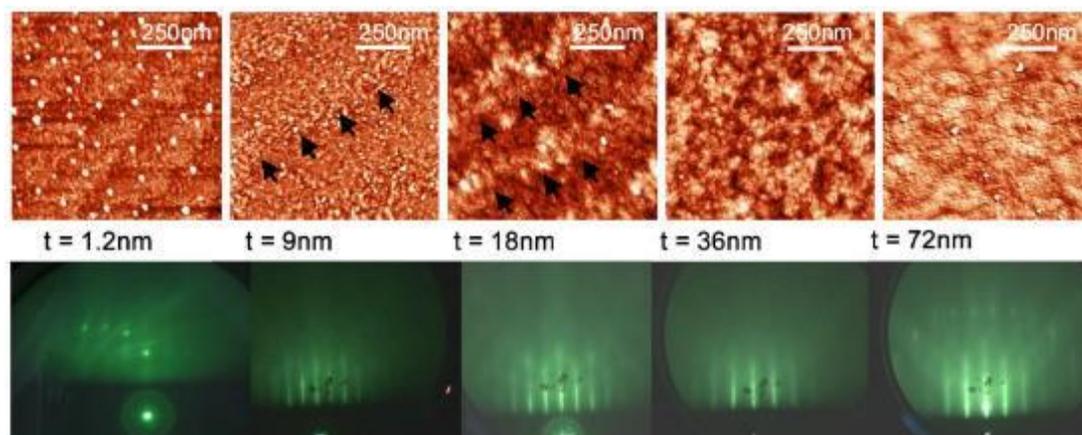


图 3.11 $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})/\text{LaAlO}_3$ 薄膜不同生长阶段的 AFM 和 RHEED 图形^[165]。

Figure 3.11 The AFM images and RHEED patterns of $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})/\text{LaAlO}_3$ films in different growth stages^[165].

在挑战 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜 RHEED 振荡之前，我们先尝试在高真空下生长比较简单的体系—— $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 薄膜，其相当于同质外延。我们对商业化的 SrTiO_3 衬底进行了预处理：使用 BOE 腐蚀液（HF 与 NH_4F 按不同比例混合而成）酸处理衬底，清洗干净后在空气中以 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 3 小时。具体流程可以参考本组魏鑫健同学的博士毕业论文^[166]。这样 SrTiO_3 表面可以处理成 TiO_2 为截止面的台阶形貌^[167]，RHEED 图形表现出重构状（如图 3.12 (b)）。在生长前，我们先利用激光加热在 $650\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ 下退火 SrTiO_3 衬底半小时。然后经过工艺摸索，我们采用 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 生长温度、 1 Hz 激光频率、 300 mJ 激光能量、 50 mm 靶材-衬底间距的条件生长 SrTiO_3 薄膜，并成功观测到 RHEED 振荡（如图 3.12 (a)）。一个振荡周期对应 SrTiO_3 的一个原胞厚度，由此可以计算出该条件下 SrTiO_3 薄膜的生长速率约为 0.01562 nm/s 。如图 3.12 (b) 所示，RHEED 图形在生长过程中仍保持条纹状，没有观察到明显的岛，说明层状生长模式占主导。尽管薄膜生长环境为高真空， SrTiO_3 薄膜没有氧的补充，RHEED 振荡仍然持续 100 个周期以上，振幅也没有明显衰减。可以说，我们实现了高真空下 SrTiO_3 薄膜的层状外延生长。

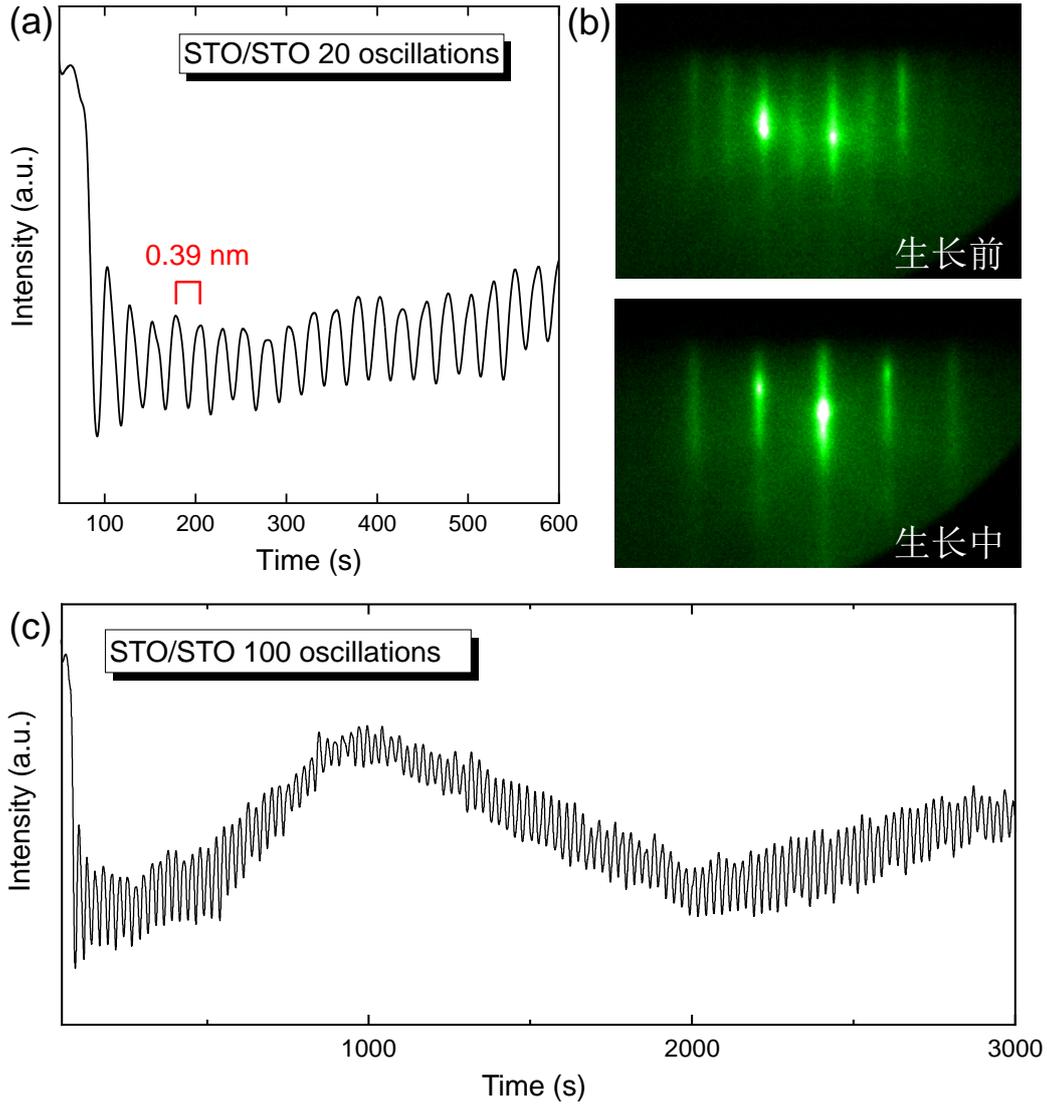


图 3.12 SrTiO_3 薄膜的 RHEED 数据。(a) SrTiO_3 薄膜生长中的 RHEED 振荡。(b) SrTiO_3 薄膜生长前后的 RHEED 图形。(c) 100 个 RHEED 振荡周期。

Figure 3.12 The RHEED data of SrTiO_3 films. (a) The RHEED oscillations in the growth of SrTiO_3 film. (b) The RHEED patterns before and after the growth of SrTiO_3 film. (c) 100 RHEED oscillation periods.

在生长 SrTiO_3 薄膜的经验基础上，我们多次尝试生长 FeSe 薄膜并用 RHEED 实时监测。衬底仍然选择相对平整的 SrTiO_3 衬底，生长温度为 300-350 $^{\circ}\text{C}$ ，激光能量为 350 mJ，靶材-衬底间距为 50 mm。薄膜生长期间的探索过程可以简化为图 3.13，下面介绍这五个过程的具体现象：

(1) 生长前， SrTiO_3 被处理成 TiO_2 为截止面的台阶形貌，并在 650-800 $^{\circ}\text{C}$ 下退火半小时，这时 RHEED 展示出很好的表面重构。

(2) 降低衬底温度至 300-350 $^{\circ}\text{C}$ ，以 1 Hz 的激光脉冲频率生长 FeSe 。开

始生长时衬底的条纹图案迅速变暗直至消失，约 30 个脉冲后方才出现②中的衍射条纹，并且开始观测到 RHEED 强度振荡（如图 3.14），说明此时表面的粒子刚刚铺平。这种现象跟 $\text{SrTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ 有很大的不同， SrTiO_3 薄膜生长过程中 RHEED 图形一直保持很好的衍射条纹。E. Bellingeri 等人和 W. D. Kong 等人也观测过这类现象，他们认为初始生长模式为岛状生长主导，达到某个临界厚度后层状生长逐渐主导，从而衍射条纹出现，表面变得平整。临界厚度以下的岛状生长模式可能与 FeSe 与 SrTiO_3 较大的晶格失配度，以及 FeSe 的范德瓦尔斯成键有关。

（3）在 1 Hz 的激光频率下，衍射条纹可以一直保持到至少 900 脉冲后（膜厚约 30 个原胞厚度），但在这个过程中 RHEED 强度逐渐减弱，振荡也随之逐渐消失，说明表面可能出现了少量的岛。RHEED 强度振荡可以持续~30 个周期。一个振荡周期对应 FeSe 的一个原胞厚度，由此计算出该条件下 FeSe 薄膜的生长速率约为 0.0222 nm/s。

（4）尝试将激光频率增加到 2 Hz，衍射条纹仍然很明显，RHEED 强度变弱，暗示此时的生长速率可能使层状生长主导开始转向层状-岛状生长。

（5）继续增加激光频率至 3 Hz，条纹间出现明显的岛的特征，条纹展宽变大，说明生长模式为岛状生长。

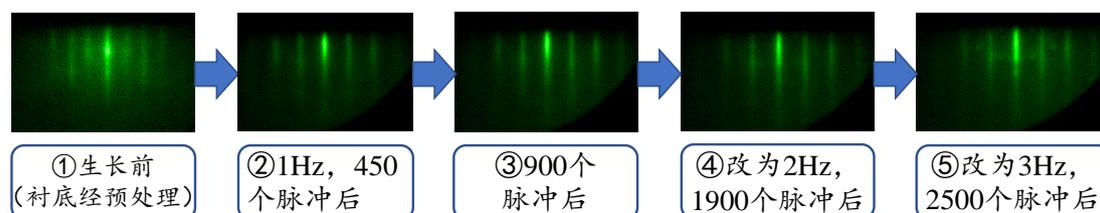


图 3.13 FeSe/ SrTiO_3 薄膜生长中的 RHEED 图形。

Figure 3.13 The RHEED patterns in the growth of FeSe/ SrTiO_3 .

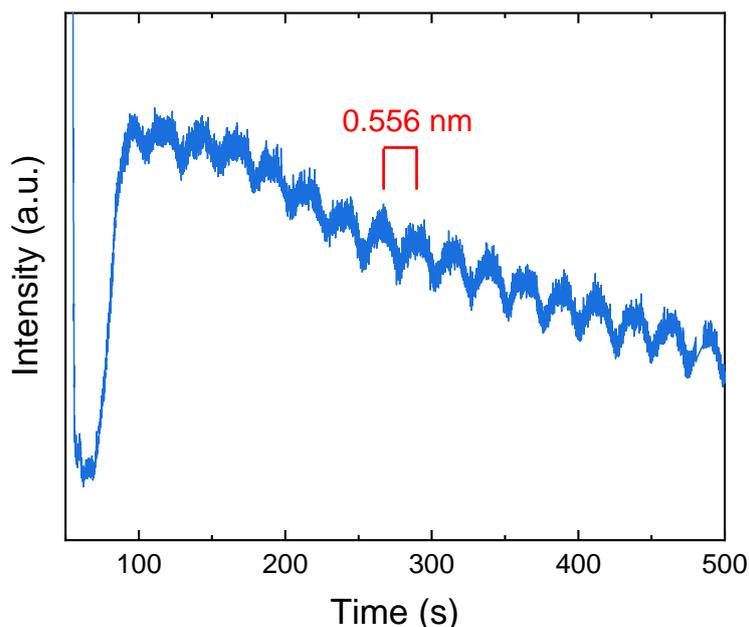


图 3.14 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 薄膜生长中的 RHEED 强度振荡。

Figure 3.14 The RHEED intensity oscillations in the growth of $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$.

综上，我们成功地在 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 薄膜制备中观测到 RHEED 强度振荡，振荡可以持续~30个周期。根据 RHEED 振荡和图形的演变可以知道，合适的沉积速率是层状生长的关键。当表面足够平整，粒子沉积的数量、粒子动能和生长温度互相匹配时，薄膜趋向于层状生长。与衬底晶格失配小的薄膜往往容易外延生长，也经常可以观测到振荡。由于 FeSe 刚开始生长趋向于岛状生长，一旦生长速率偏高，岛的数量逐渐增多，生长模式也就很难回到层状生长。因此，有人通过提高生长温度来加快粒子在衬底表面的迁移速度^[165]，抑制岛的生成，但这样容易生成 FeSe 的其他物相。为了保证纯 β 相，我们把温度限制在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ ，减小沉积速率来获得强度振荡，确保了 FeSe 薄膜的层状生长，为异质结或超晶格提供足够平整的界面。

3.3.2 利用连续厚度薄膜研究 SIT

许多材料通过调节参数（如无序性^[168, 169]、外加磁场^[170-172]或电场调控^[173, 174]），在二维和零温情况下经历超导体-绝缘体转变（superconductor-insulator transition, SIT）^[175]。SIT 的理论解释必须解决超导如何随无序增加而消失的问题。高温超导薄膜大多是准二维结构。随着膜厚减小至 20 nm 以下，无序性往往增强，超导随着逐渐消失，最后薄膜变得绝缘。因此，不同膜厚的高温超导薄膜是研究 SIT 的良好载体。此前也有这类研究被报道^[176]，本课题组也制备了

不同厚度的 FeSe 薄膜^[156]或者连续厚度 FeSe 薄膜^[177]。这些样品中，系列厚度的单组分薄膜制备存在效率低、不同批次下难以保持同质性等问题；连续厚度 FeSe 薄膜整体偏厚，无法放大 SIT 区域。前面我们利用 RHEED 可以生长出平整的超薄膜，在此基础上，我们利用 CLMBE 在 CaF_2 衬底上生长连续厚度的 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 薄膜，更细致地表征 SIT 区域。选择 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 的原因是其在 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 体系中比较不容易退化，可以承受后续的加工和测试。

3.3.2.1 制备方法

连续厚度薄膜的生长方法相当于连续组分薄膜的前半个周期（如图 3.15 (a)），区别在于不需要把厚度控制在一个原胞内，可以随意改变厚度。通过匹配激光脉冲数和掩模板的移动速度，可以在一个 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 的 CaF_2 衬底上生长出如图 3.15 (b) 的楔形薄膜，其最厚处的膜厚可以通过改变激光脉冲来调整。结合先前的报道和我们的多次薄膜制备和表征实验，我们发现最厚处的厚度应该控制在 40 nm 以内，才可以显著地放大 SIT 区域。因此，最厚处的膜厚设定为 40 nm，其它生长条件和 3.3.1 节的条件一致，从而生长出如图 3.16 (a) 所示的薄膜。

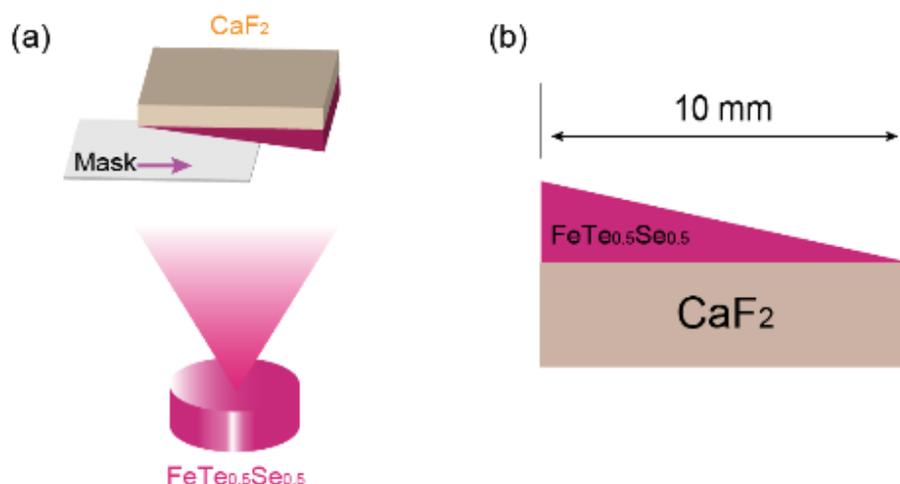


图 3.15 连续厚度薄膜的生长示意图 (a) 和结构示意图 (b)。

Figure 3.15 Schematic diagrams of growth (a) and structure (b) of the thickness-spread film.

3.3.2.2 微区结构表征和电输运测试

制备出薄膜后，首先表征图 3.16 (a) 中样品的微区 X 射线反射率 (XRR)，以获得从上往下膜厚的变化。我们把原始的微区 XRR 曲线画在图 3.16 (b) 中，可以看出从上往下，曲线的振荡周期逐渐减小，说明膜厚逐渐增大。通过

Global Fit 软件可以逐个拟合 XRR 曲线，得到每个位置的膜厚，如图 3.16 (c)。膜厚随位置改变几乎是线性变化至饱和，且膜厚最大为 40 nm，很好地符合我们的预期。为了探究物相随膜厚的演变，我们表征了微区 XRD 的 $\theta - 2\theta$ 测试，测试角度的范围为 $28-34^\circ$ ，包括了 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (002)峰位和 CaF_2 (002)峰位。如图 3.17 (a)，随着膜厚增大， CaF_2 (002)峰位完全一致， $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 保持(00 l)单一取向，没有其他杂相； $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (002)峰的 2θ 值不完全相同。根据布拉格公式 $2d \sin \theta = n\lambda$ ，我们从 2θ 值中提取了 c 轴晶格常数，并与所处位置的膜厚建立联系，如图 3.17 (b)。随着膜厚增加， c 轴晶格常数先增大后保持不变。 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 在 CaF_2 衬底上的外延方式是沿着 ab 面对角线外延^[156]，而 CaF_2 的 a/b 轴的 $1/\sqrt{2}$ 约为 3.86 \AA ，略大于 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 厚膜或块材的 a/b 轴晶格常数 $\sim 3.77(3) \text{ \AA}$ 。这说明 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 在 CaF_2 上外延时受到衬底的拉伸应力， $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 超薄膜的 a/b 轴相比厚膜或者块材增大，导致 c 轴减小，从而可以解释 32 nm 以下 c 轴偏小的原因。此外，随着厚度增大， c 轴晶格常数开始逐渐增大，很可能是衬底对薄膜的应力作用逐渐减弱，薄膜的 c 轴逐渐接近块材 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (如图 3.17 (b))；厚度增大至 32 nm 后，薄膜中的应力完全释放，因此 c 轴和块材一致并保持不变。结合连续厚度薄膜和微区结构表征，我们可以很快地得到推论，32 nm 以上的薄膜结构和块材一致。因此，通过测量 0-32 nm 区间的输运性质，可以获得完整的 SIT 转变。

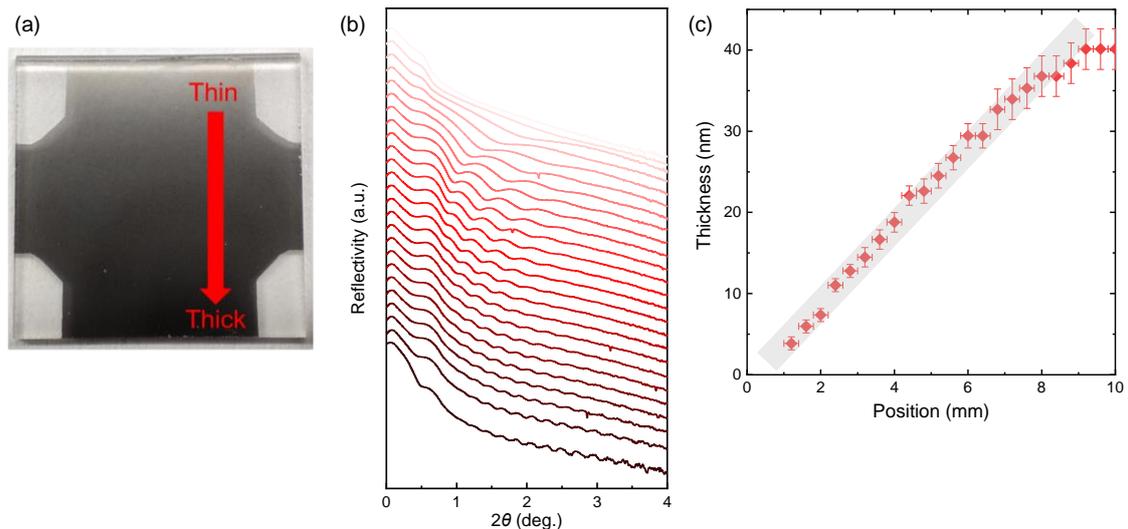


图 3.16 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 连续厚度薄膜的膜厚。(a) 实物照片。(b) 微区 XRR 数据。(c) 膜厚与位置的关系。

Figure 3.16 The thickness of the thickness-spread $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ film. (a) The photo. (b) Micro-region XRR data. (c) The position dependence of thickness.

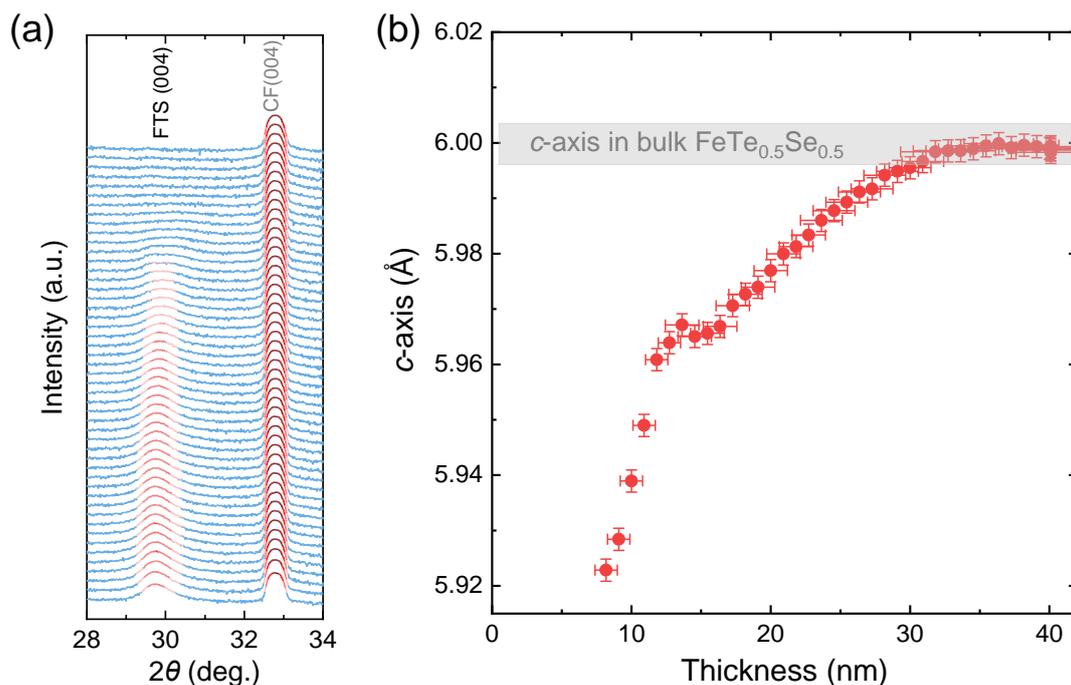


图 3.17 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 连续厚度薄膜的晶体结构。(a) 微区 XRD 数据。(b) c 轴晶格常数与膜厚的关系。

Figure 3.17 The crystal structure of the thickness-spread $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ film. (a) Micro-region XRD data. (b) The thickness dependence of c -axis lattice parameter.

我们使用图 3.18 (a) 所示的掩模板图形, 把连续厚度薄膜光刻成 135 个电阻通道。I+和 I-之间的电流桥宽度为 $50 \mu\text{m}$, 每两个电压端间距为 $60 \mu\text{m}$, 测试电流为 $50 \mu\text{A}$ 。于是, 我们测试了一些典型通道的 $R-T$ 曲线。根据片电阻定义 $R_s = R/d$ (d 为薄膜的 c 轴晶格常数, 可以从图 3.17 (b) 中获得), 不同厚度的归一化 $R_s - T$ 可以绘制成图 3.18 (b)。随着厚度减小, $R_s - T$ 展现出连续的 SIT 转变。需要注意的是, 这里我们只挑取了 135 通道中的 14 个进行测试, 剩余通道的测试将完善 SIT 的标度分析。系统的测试和分析正在进行中。

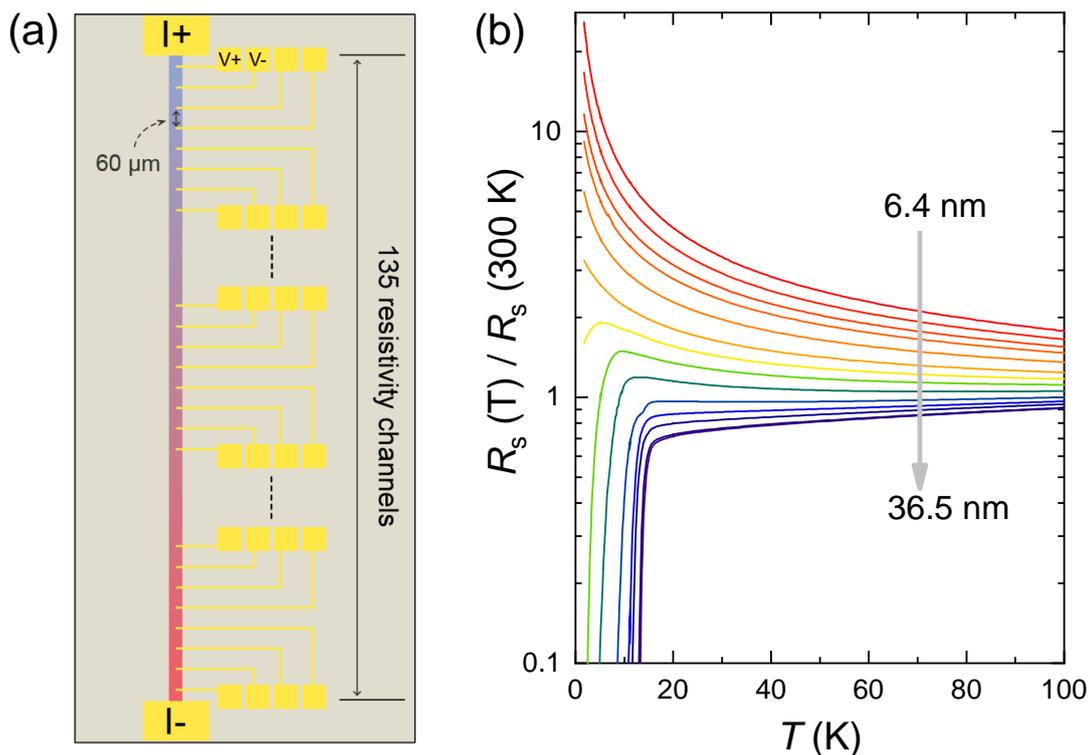


图 3.18 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 连续厚度薄膜的运输测量。(a) 用于微区 $R-T$ 测试的光刻图形。(b) 微区 $R-T$ 数据。

Figure 3.18 The electrical transport of the thickness-spread $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ film. (a) The pattern for micro-region $R-T$ measurements. (b) The micro-region $R-T$ data.

3.4 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{Nb}$ 的超导腔应用研究

目前运行和在建的大型粒子加速器，大多数采用超导射频腔（superconducting radio-frequency cavities, SRF cavities）负责加速带电粒子，因此超导腔可以说是现代粒子加速器的核心。截至目前，超导腔还是使用常规超导体，即块材 Nb，高温超导体只有一些理论上的预测，并没有实际应用。我们开展 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{Nb}$ 异质结的研究，就是为了验证理论的预测，证明高温超导的应用潜力。接下来我们先从超导腔镀膜的研究背景讲起，然后再介绍我们的成果，最后是对超导腔镀膜研究的展望。

3.4.1 超导腔研究动机

3.4.1.1 超导腔基本知识

在低温下，超导射频腔是通过施加交变电场来加速带电粒子，根据 Maxwell 方程，交变电场会在腔体内产生交变磁场，如图 3.19 所示。能够看到

在椭球形超导腔中电场是沿着粒子运动方向的，磁场则平行于腔内壁。块材 Nb 之所以能够广泛用于超导腔，主要有两方面原因：（1）Nb 在单质超导体中拥有最高的 T_c (~ 9.25 K) 和最高的下临界场 (B_{c1})^[178]；（2）Nb 材因为拥有良好的机械性能，从而易于制造和加工。超导腔性能具有两个重要指标：加速梯度 (E_{acc}) 和品质因子 (Q_0)。 Q_0 代表腔的效率， Q_0 越高，代表在腔壁中损耗的功率越少； E_{acc} 则决定了将粒子束能量提高到给定值所需的有效加速长度，它与平行于腔内表面的峰值磁场 (B_{pk}) 成正比。对于 Tesla 型腔^[179]：

$$\frac{B_{pk}}{E_{acc}} = 4.18 \text{ mT} \cdot \frac{\text{m}}{\text{MV}} \quad (3.1)$$

因此，Nb 腔受到 B_{pk} 的限制：一旦 B_{pk} 达到超导体理论极限下的过热磁场 (B_{sh})，磁通将以涡旋的形式穿透超导体并产生损耗^[180, 181]。损耗的增加将促使超导腔局部温度升高，当温度高于 T_c 时超导腔发生“熄火” (quench) 现象而无法继续工作。

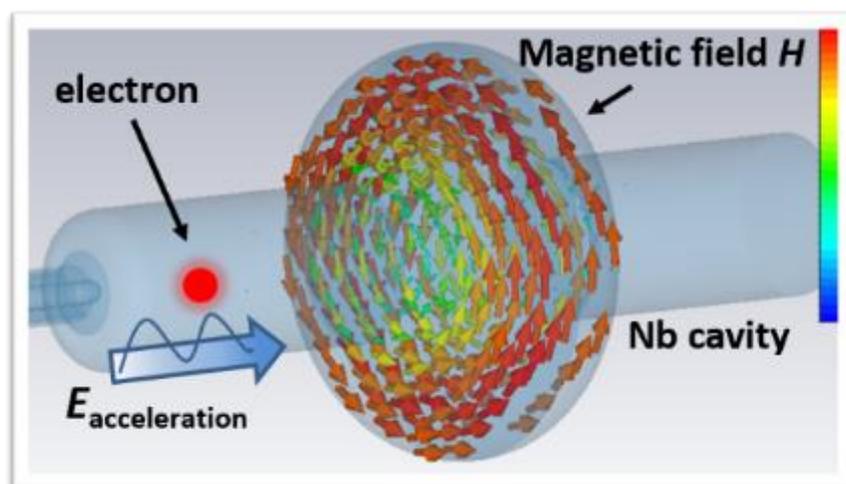


图 3.19 超导射频腔工作示意图。

Figure 3.19 Schematic diagram of a superconducting radio-frequency cavity.

随着加工工艺的不断完善，Nb 腔的性能得到显著改善，目前已接近固有材料极限 ($B_{sh}^{Nb}(0 \text{ K}) \approx 240 \text{ mT}$)^[182]，其对应 $E_{acc} = 57 \text{ MV/m}$ 。例如，在一些实验室中，Tesla 型 1.3 GHz 的 9 单元腔的最高 E_{acc} 超过 40 MV/m (对应的 $B_{pk} > 165 \text{ mT}$)^[183-185]。一旦接近理论磁场极限 B_{sh} ，超导 Nb 腔就只有很小的提升余地。因此，未来加速器对更高加速梯度的迫切需求使人们对替代材料产生了兴趣。综述文章^[186]给出了潜在的超导腔候选材料，它们的理论极限 B_{sh} 比 Nb 高。在这些候选材料中， Nb_3Sn 镀层腔已经成功制备完成并进行了低温测试^[187]，其

加速梯度 E_{acc} 接近25 MV/m, 然而其对应的超导腔失超磁场 B_q 仍然远低于理论值^[188]。

A. Gurevich 认为, 通过在 Nb 腔内表面间隔制备绝缘薄膜层和超导薄膜层, 从而与 Nb 基底共同形成 S-I-S (superconductor-insulator-superconductor) 异质结构可以将腔体原本的理论极限磁场 $B_{\text{sh}}^{\text{Nb}}$ 提高到薄膜材料的理论极限磁场 $B_{\text{sh}}^{\text{film}}$ 的水平^[189]。简单地说, 最外层的超导薄膜可以作为保护层, 使外界磁场在经过外层超导薄膜之后降低很多, 而中间的绝缘层有助于磁通钉扎, 即帮助延缓降低后的磁场进入 Nb 基底的时间, 综合的效果就是减轻基底所受外磁场的影响, 整体形成的 S-I-S 结构比单独的 Nb 能承受更高的磁场^[190]。一旦 S-I-S 结构拥有更高的 B_{sh} , 那么超导腔的加速梯度 E_{acc} 有望进一步提高, 超过 Nb 腔。下面从过热场 B_{sh} 的定义出发, 具体介绍 Nb 腔中 S-I-S 结构的机理和目前的候选材料。

过热场 B_{sh} 实际上是 Meissner 态变得完全不稳定时的磁场。当外磁场 $B_0 < B_{c1}$ 时, 第二类超导体处于 Meissner 态, 对应了自由能的最小值; 当 $B_0 > B_{c1}$ 时, 超导体处于 vortex (涡旋) 态, 此时 vortex 态自由能小于 Meissner 态。然而, 从 Meissner 态到 vortex 态并不总是直接转变。原因是: 这两个态通过序参量的有限变化相连接, 它们的中间态的自由能比 Meissner 态高, Meissner 态是阻止相变发生的能量势垒。甚至当 $B_0 > B_{c1}$ 时, Meissner 态仍会以一个亚稳态的形式继续存在。在 $B_0 = B_{\text{sh}} (> B_{c1})$ 时, 如果有微扰作用于 Meissner 态, 那么形成的“中间态”的自由能将小于 Meissner 态, 也就是说有微扰存在时 Meissner 态是不稳定的, 容易转变为“中间态”^[182]。C. P. Bean 和 J. D. Livingston 研究了 London 理论下的一种特殊而又重要的中间态: 超导体表面附近的 vortex 态^[191]。他们提出, 当 vortex 穿透超导体时, 超导体表面和刚刚进入超导体的 vortex 存在吸引力, 其阻止 vortex 穿透超导体, 吸引力相当于一种势垒。这就是所谓的“Bean-Livingston 势垒”。他们通过计算 Bean-Livingston 势垒消失的磁场 (称之为涡旋穿透场, vortex penetration field, B_v) 得到了 B_{sh} 的粗略估计值, 这个粗略估计值与 B_{sh} 的真实值略有区别。在 G-L 理论和准经典理论下, 可以计算出更严格的 B_{sh} , 它们分别适用于 T_c 附近和 $0 < T < T_c$ 的任意温度。

当 $B_0 > B_{\text{sh}}$ 时, 只有 vortex 态存在, 这时 vortex 态产生大量耗散, 直接导致超导腔失超。因此, 在 GHz 或者 MHz 频率下过热场 B_{sh} 定义了超导腔的理论极限磁场。那么是否可以寻找一种具有更高 B_{sh} 的材料来提高理论极限呢? 这种

材料必然具有比 Nb 更小的 B_{c1} ，在 $B_0 > B_{c1}$ 时 Meissner 态不再稳定，而且可能转变到 vortex 态（如图 3.20）。Bean-Livingston 势垒虽然可以保护材料免受 vortex 的穿透，但在超导腔应用中它还不足以提供充足的保护。例如，实际的超导腔内表面存在大量的缺陷，这些缺陷减弱了势垒的作用，导致在 $B_0 \sim B_{c1}$ 处 vortex 发生局部穿透。特别地，在超导腔运行所需的低温下，在这样的缺陷处局部穿透的 vortex 将发展成热磁流“雪崩”并导致超导腔失去超导。因此，即便使用比 Nb 的 B_{sh} 更高的材料（比如 Nb_3Sn 或 NbN）做成超导腔，也只能将超导腔磁场提高到离图 3.20 深蓝色区域不远的地方。

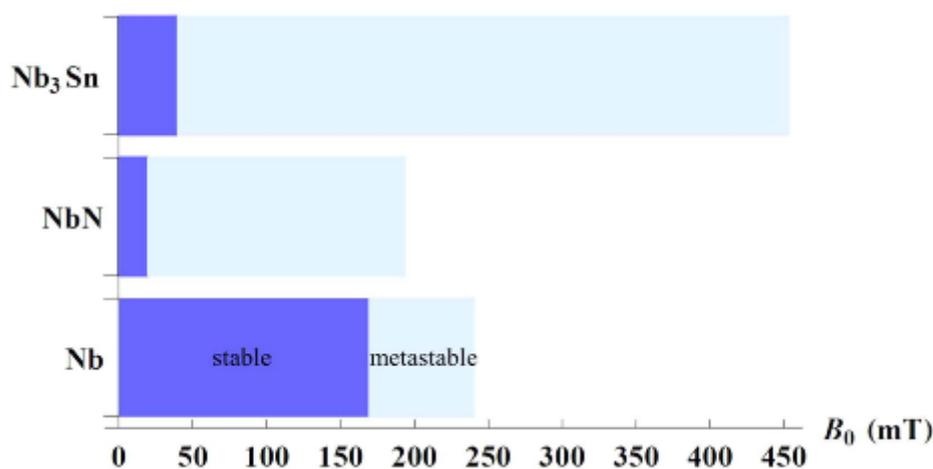


图 3.20 外加磁场和绝对零度下 Meissner 态的稳定性。深蓝色区域代表稳定的 Meissner 态 ($B_0 < B_{c1}$)；浅蓝色区域代表亚稳的 Meissner 态 ($B_{c1} < B_0 < B_{sh}$)，可以转变为更稳定的 vortex 态^[182]。

Figure 3.20 The stability of the Meissner states under magnetic field at zero temperature. The dark blue areas represent stable Meissner states ($B_0 < B_{c1}$). The light blue areas represent metastable Meissner states ($B_{c1} < B_0 < B_{sh}$), which can be changed into more stable vortex states^[182].

3.4.1.2 块材超导体的 B_{sh} 推导

要寻找具有更高 B_{sh} 的超导材料，首先应该了解 B_{sh} 与哪些参量有关。根据 London 理论、G-L 理论或准经典理论都可以推导出 B_{sh} 。由于 London 理论忽略了电流密度引起的拆对效应，因此该理论只能给出 B_{sh} 的数量级。接下来我们简要介绍 London 理论和 G-L 理论如何推导 B_{sh} 。

前面我们提到，Bean-Livingston 势垒消失的磁场 B_v 与 B_{sh} 的真实值略有区别。这里我们通过研究 London 理论框架内的中间态来估算 B_v ，与 Bean 和 Livingston 的方法相同。假设图 3.21 (a) 的半无限大、具有理想界面的超导体

是 κ 值很大的第二类超导体（穿透深度 λ 远大于相干长度 ξ ）。如果把带有一个磁通量子（ $\phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} \text{Wb}$ ）的 vortex 放置在平行于 z 轴的 $\mathbf{r}_0 = (x_0, 0)$ 位置，那么 vortex 将会感受到两个力 $\mathbf{f}_M(x_0)$ 和 $\mathbf{f}_B(x_0)$ 。前者由 Meissner 屏蔽电流 $\mathbf{J} = j\mathbf{y}$ 产生，可以表示为 $\mathbf{f}_M(x_0) = \mathbf{J}(x_0) \times \phi_0 \mathbf{z} = \phi_0 J(x_0) \mathbf{x}$ 。当 vortex 在超导体最表面时（ $x_0 = \xi$ ），

$$\mathbf{f}_M(x_0)|_{x_0=\xi} \cong \phi_0 J(0) \mathbf{x} \quad (3.2)$$

这个力把 vortex 推向超导体内部。后者 $\mathbf{f}_B(x_0)$ 是界面与 vortex 的相互作用。计算 $\mathbf{f}_B(x_0)$ 最简单的方法是采用镜像法：去除边界，将所有空间视为超导体，在满足边界条件的情况下放置一个镜像 vortex，并计算由于镜像 vortex 导致的力 $\mathbf{f}_B(x_0)$ 。镜像 vortex 的位置为 $(-x_0, 0)$ ，这样垂直于界面的电流为零的边界条件才成立。此时 $\mathbf{f}_B(x_0) = \mathbf{J}_{img}(x_0) \times \phi_0 \mathbf{z} = -\left(\frac{\phi_0^2}{4\pi\mu_0\lambda^2 x_0}\right) \mathbf{x}$ ， $\mathbf{J}_{img}(x_0) = -\left(\frac{\phi_0}{2\pi\mu_0\lambda^2 \cdot 2x_0}\right) \mathbf{y}$ 是当 $x_0 < \lambda$ 时，环绕镜像 vortex（antivortex）的电流（图 3.21（b））。关于 $\mathbf{J}_{img}(x_0)$ 的具体计算可以参考文献^[182]。当 vortex 位于表面时（ $x_0 = \xi$ ），可以得到

$$\mathbf{f}_B(x_0)|_{x_0=\xi} = -\left(\frac{\phi_0^2}{4\pi\mu_0\lambda^2 \xi}\right) \mathbf{x} \quad (3.3)$$

这个力把 vortex 吸引至界面。

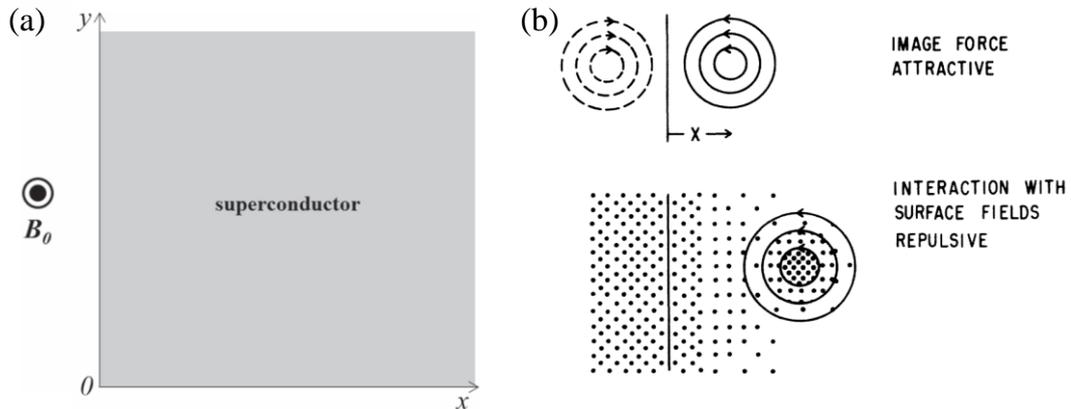


图 3.21 Bean-Livingston 势垒的原理。(a) 半无限大超导体模型。超导体表面平行于 y - z 平面，并垂直于 x 轴。外加磁场 B_0 沿 z 轴方向^[182]。(b) 理想表面附近的 vortex 受力示意图。上半部分表示镜像 vortex 产生的吸引力，下半部分表示 vortex 与表面磁场相互作用产生的排斥力^[191]。

Figure 3.21 Bean-Livingston barrier. (a) Semi-infinite superconductor model. The surface of superconductor is parallel to the y - z plane, and perpendicular to the x -axis. The magnetic field B_0

is in the direction of the z -axis^[182]. (b) Schematic diagrams of the forces on vortex closed to the ideal surface. The top panel shows the attractive force from the image, and the bottom panel shows the repulsive force from the magnetic field^[191].

当屏蔽电流密度 $J(0)$ 很小时 $|f_B| > |f_M|$ ，合力指向 x 轴的负方向，vortex 很难穿透到超导体内部，从而形成了势垒，即 Bean-Livingston 势垒。当 $|f_B| < |f_M|$ 时势垒消失，vortex 被推进超导体内。 $|f_B| = |f_M|$ 时材料刚好能够抵抗 vortex 的穿透，此时最大屏蔽电流为

$$J_{max,L} = \frac{\phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2\xi} \quad (3.4)$$

下标 L 代表 London 理论。使用 London 方程 $J(0) = -A(0)/\mu_0\lambda^2$ ，方程(3.4)可以表示为

$$A_{max,L} = \frac{\phi_0}{4\pi\xi} \quad (3.5)$$

与方程(3.4)和(3.5)对应的磁场即 vortex 穿透场 B_v 。为了得到 B_v ，需要知道 B_0 和 J (或 A) 的关系。接下来求解 London 方程

$$A'' - \frac{1}{\lambda^2}A = 0 \quad (3.6)$$

方程(3.6)在边界条件 $B_0 = A'(0)$ 的解有 $A(x) = -\lambda B_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}$ 或 $J(x) = \left(\frac{B_0}{\mu_0\lambda}\right) e^{-\frac{x}{\lambda}}$ 。由于 $B_0 = \mu_0\lambda(0)$ ， $B_v = \mu_0\lambda J_{max,L}$ 或

$$B_v = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda\xi} = \frac{1}{\sqrt{2}}B_c \cong 0.71B_c \quad (3.7)$$

其中 $B_c = \frac{\phi_0}{2\sqrt{2}\pi\lambda\xi}$ 为热力学临界磁场。值得注意的是，在界面处力的平衡意味着界面处的势垒消失。在 London 理论中，力与自由能在 vortex 穿透场的计算是等价的。然而，vortex 穿透场的定义不令人满意，因为 London 理论忽略了电流密度引起的拆对效应，用半径为 ξ 的正常态导电线代替了 vortex 芯子，所以 B_v 只能给出真实过热场 B_{sh} 的数量级。因此，要严格地讨论 B_{sh} ，至少 GL 理论是必要的。

在用 G-L 理论计算 B_{sh} 时，必须限定在 $T \cong T_c$ 处^[192]。通过一系列计算^[193]，可以得到

$$B_{sh,GL} = \sqrt{2}B_c \sqrt{\frac{5}{18}} = \frac{\sqrt{5}}{3}B_c \cong 0.745B_c \quad (3.8)$$

这就是 $\kappa \rightarrow \infty$ 的超导体在 $T \approx T_c$ 处的 B_{sh} 。值得注意的是，对于一个有限值 κ ，方程(3.8)可以被修正。例如，Nb ($\kappa \approx 1$) 的 B_{sh} 在 T_c 附近为 $B_{sh}^{Nb} \approx 1.2B_c^{Nb}$ 。从这里的推导可以知道， B_{sh} 与材料的 κ 和 B_c 有关。

3.4.1.3 S-I-S 结构的 B_{sh} 推导

2006 年 Gurevich 提出，超导腔内表面的 S-I-S 结构可以提高腔体的理论极限磁场 B_{sh}^{Nb} ，从而有望提高超导腔的加速梯度 E_{acc} 。London 理论、G-L 理论或准经典理论推导出的 S-I-S 结构的 B_{sh} 结果相同，因此本小节只从 London 理论出发，讨论 S-I-S 结构中 B_{sh} 提高的机理。开头首先根据 London 理论，研究理想界面和忽略 I 层厚度的情况下的 B_{sh} 。之后逐步讨论更定量的模型。本节的末尾介绍有限厚度的 I 层的多层结构，并介绍准经典理论下的最大 B_{sh} 和最佳参数，其适用于 $0 \leq T \leq T_c$ 的情况。

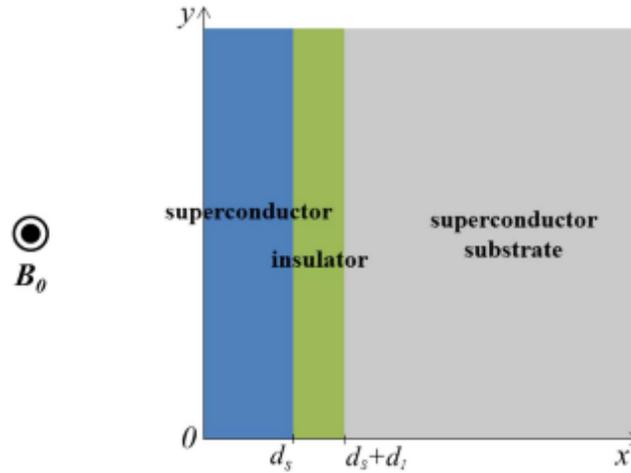


图 3.22 S-I-S 结构的理想模型。S 层和 I 层的厚度分别为 d_s 和 d_i 。S 层镀层和衬底材料的相干长度和穿透深度分别为 (ξ_1, λ_1) 和 (ξ_2, λ_2) [182]。

Figure 3.22 The ideal S-I-S structure. The thicknesses of S-layer and I-layer are d_s and d_i , respectively. The coherence length and penetration depth of coating material and substrate are (ξ_1, λ_1) and (ξ_2, λ_2) , respectively [182].

虽然 London 理论只提供了对 S-I-S 结构 B_{sh} 的粗略估计，但基于 London 理论的分析包含了膜厚优化和材料组合的本质。考虑图 3.22 的模型，先假设 I 层的厚度 $d_i \sim 0$ 。在上一小节我们提到，vortex 穿透场可以由作用在 vortex 的两个力的平衡得到：来自屏蔽电流的力 f_M 和来自边界的力 f_B 。像方程(3.2)一样，前者 f_M 为

$$f_M(x_0)|_{x_0=\xi_1} = J(\xi_1) \times \phi_0 z = \phi_0 J(\xi_1) x \cong \phi_0 J(0) x \quad (3.9)$$

其中 $J = jy$ 即屏蔽电流密度。后者 f_B 可通过镜像法计算：移除 $x = 0$ 和 $x = d_S$ 处的两个边界，将 S 层材料延伸至整个空间，放置适当的镜像 vortex 以满足边界条件（在 $x = 0$ 和 $x = d_S$ 处，垂直于边界的电流为零），并计算所有镜像产生的力。所以对 S-I-S 结构来说，需要引入无限个镜像 vortex 来满足边界条件，如图 3.23 所示。所有的镜像都与 $x = x_0$ 处的 vortex 发生吸引或者排斥作用。

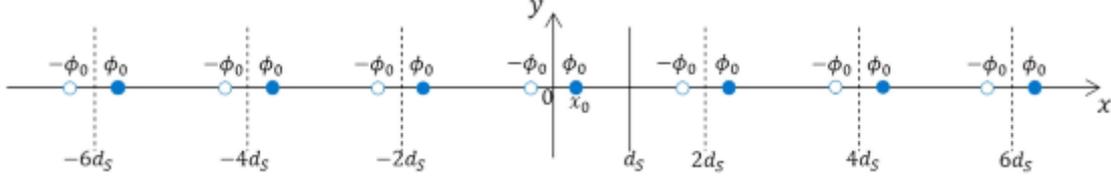


图 3.23 $x=x_0$ 处的 vortex 和满足边界条件的镜像 vortex^[182]。

Figure 3.23 A vortex at $x = x_0$ and the images for satisfying boundary conditions at $x = 0$ and $x = d_S$ ^[182].

根据求和结果，当 $d_S \leq \lambda_1$ 时 f_B 的求和为

$$\begin{aligned} f_B(x_0) &= \frac{\phi_0^2}{4\pi\mu_0\lambda_1^2} \left[-\frac{1}{x_0} + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{nd_S - x_0} - \frac{1}{nd_S + x_0} \right) \right] x \\ &= -\frac{\phi_0^2}{4\pi\mu_0\lambda_1^2 d_S} \pi \cot \frac{\pi x_0}{d_S} x \end{aligned} \quad (3.10)$$

当 vortex 位于界面处 $x_0 = \xi_1$ ，且 $\xi_1 \ll d_S$ ，此时方程(3.10)可以简化为

$$f_B(x_0)|_{x_0=\xi_1} = -\frac{\phi_0^2}{4\pi\mu_0\lambda_1^2 \xi_1} x \quad (3.11)$$

显然对应于半无限超导体的方程(3.3)。当 $J(0)$ 很大时 $|f_M(\xi_1)| > |f_B(\xi_1)|$ ，势垒将会消失，vortex 会被推进材料中。最大电流可以通过 f_M 和 f_B 力的平衡来得到：

$$J_{max,L}^{(S)} = \frac{\phi_0}{4\pi\mu_0\lambda_1^2 \xi_1} \quad (3.12)$$

L 指代 London 理论。通过假设 d_1 足够小并解 London 方程，可以得到磁场分布：

$$B = B_0 \frac{\cosh \frac{d_S - x}{\lambda_1} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \sinh \frac{d_S - x}{\lambda_1}}{\cosh \frac{d_S}{\lambda_1} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \sinh \frac{d_S}{\lambda_1}} \quad (0 \leq x \leq d_S) \quad (3.13)$$

$$B = B_0 \frac{e^{-\frac{x-d_S}{\lambda_2}}}{\cosh \frac{d_S}{\lambda_1} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \sinh \frac{d_S}{\lambda_1}} \quad (d_S < x < \infty) \quad (3.14)$$

这里 λ_1 和 λ_2 分别为表层超导层和衬底超导层的穿透深度。类似的，电流密度分布可以由 $J(x) = -B'(x)/\mu_0$ 给出：

$$J = \frac{B_0}{\mu_0 \lambda_1} \frac{\sinh \frac{d_S - x}{\lambda_1} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \cosh \frac{d_S - x}{\lambda_1}}{\cosh \frac{d_S}{\lambda_1} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \sinh \frac{d_S}{\lambda_1}} \quad (0 \leq x \leq d_S) \quad (3.15)$$

$$J = \frac{B_0}{\mu_0 \lambda_2} \frac{e^{-\frac{x-d_S}{\lambda_2}}}{\cosh \frac{d_S}{\lambda_1} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \sinh \frac{d_S}{\lambda_1}} \quad (d_S < x < \infty) \quad (3.16)$$

磁场和电流密度示意图如图 3.24。

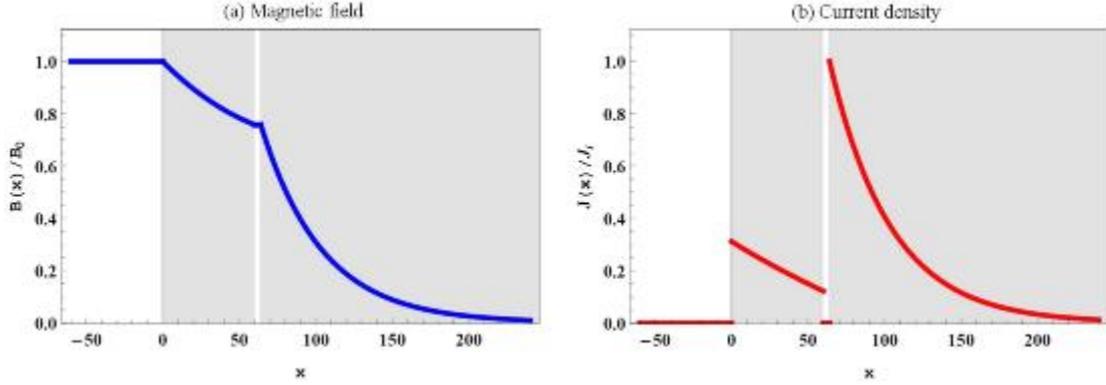


图 3.24 S-I-S 结构磁场和电流密度的分布。磁场用 B_0 归一化，电流密度用界面处的电流密度 J_i 归一化^[182]。每一层参数设定为 $d_S = 60$ nm， $d_1 = 4$ nm， $\lambda_1 = 120$ nm 和 $\lambda_1 = 40$ nm。

Figure 3.24 The distributions of magnetic field and current density of S-I-S structure. The magnetic field is normalized by B_0 , and the current density is normalized by J_i at the interface^[182]. The assumed parameters of layers are $d_S = 60$ nm, $d_1 = 4$ nm, $\lambda_1 = 120$ nm, and $\lambda_1 = 40$ nm.

那么在结构的表面，我们得到

$$J(0) = \gamma_1 \frac{B_0}{\mu_0 \lambda_1} \quad (3.17)$$

参考上一小节的半无限大超导体中 $J(0) = \frac{B_0}{\mu_0 \lambda}$ ， γ_1 为

$$\gamma_1 \equiv \frac{\sinh \frac{d_S}{\lambda_1} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \cosh \frac{d_S}{\lambda_1}}{\cosh \frac{d_S}{\lambda_1} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \sinh \frac{d_S}{\lambda_1}} \quad (3.18)$$

代表 S-I-S 结构和半无限超导体表面电流密度的差异因子。这个因子来源于衬底材料诱导的逆电流。这里，直观的解释为：假设 S 层与衬底材料界面处的磁场为 B_i ，S 层诱导的电流产生的磁场平行于界面处的 $-z$ ，对 B_i 有负的贡献；另一方面，衬底诱导的电流产生的磁场平行于界面处的 z ，对 B_i 有正的贡献，这两种贡献决定了 B_i 。当衬底材料与 S 层相同时 ($\lambda_1 = \lambda_2$)，磁场分布即为简单的半

无限超导体的指数衰减： $B_i = B_0 e^{-\frac{d_S}{\lambda_1}}$ 。如果我们用一种穿透深度较小的 λ_2 ($\lambda_2 < \lambda_1$) 的材料代替衬底材料，则衬底贡献的磁场增加， B_i 也会增加。因此有 $B_i > B_0 e^{-\frac{d_S}{\lambda_1}}$ ，说明具有较小穿透深度的衬底引起的逆电流抑制了 S 层中的磁场衰减程度（图 3.24 (a)）。电流密度可以由磁场衰减的斜率得到，S 层中磁场衰减程度的减慢使得电流密度减小（图 3.24 (b)）。显然这种情况下 $\gamma_1 < 1$ 。反过来如果 $\lambda_2 > \lambda_1$ ，衬底诱导的电流的正贡献减小，此时 $B_i < B_0 e^{-\frac{d_S}{\lambda_1}}$ ，在 S 层的磁场衰减程度增强了，意味着表面电流提高了，此时 $\gamma_1 > 1$ 。

通过方程(3.17)或 $B_0 = \gamma_1^{-1} \mu_0 \lambda_1 J(0)$ ，对应于 $J_{max,L}^{(S)}$ 或 $A_{max,L}^{(S)}$ 的磁场为

$$B_{max,L}^{(S)} = \gamma_1^{-1} \mu_0 \lambda_1 J_{max,L}^{(S)} = \gamma_1^{-1} \frac{\phi_0}{4\pi \lambda_1 \xi_1} = \gamma_1^{-1} \frac{B_c^{(S)}}{\sqrt{2}} = \gamma_1^{-1} B_v^{(S)} \quad (3.19)$$

这里 $B_c^{(S)}$ 和 $B_v^{(S)}$ 分别是 S 层的热力学临界磁场和 vortex 穿透场， $B_{max,L}^{(S)}$ 是 S 层所能承受的最大磁场。只有当

$$\lambda_2 < \lambda_1 \quad (3.20)$$

时 $\gamma_1 < 1$ 。这样 $B_{max,L}^{(S)}$ 就超过了 S 层自身材料的 $B_v^{(S)}$ 了，提高因子为 γ_1^{-1} 。 $B_{max,L}^{(S)}$ 的提高来源于表面电流的减小。反过来 $\lambda_2 > \lambda_1$ ， $B_{max,L}^{(S)}$ 就比 $B_v^{(S)}$ 小了。图 3.25 展示了 γ_1^{-1} 随 S 层厚度的变化。当 $\lambda_2 < \lambda_1$ ，因子 γ_1^{-1} 随着 d_S 减小而增大。也就是 S 层越薄， $B_{max,L}^{(S)}$ 越大（如图 3.25 蓝色实线）。

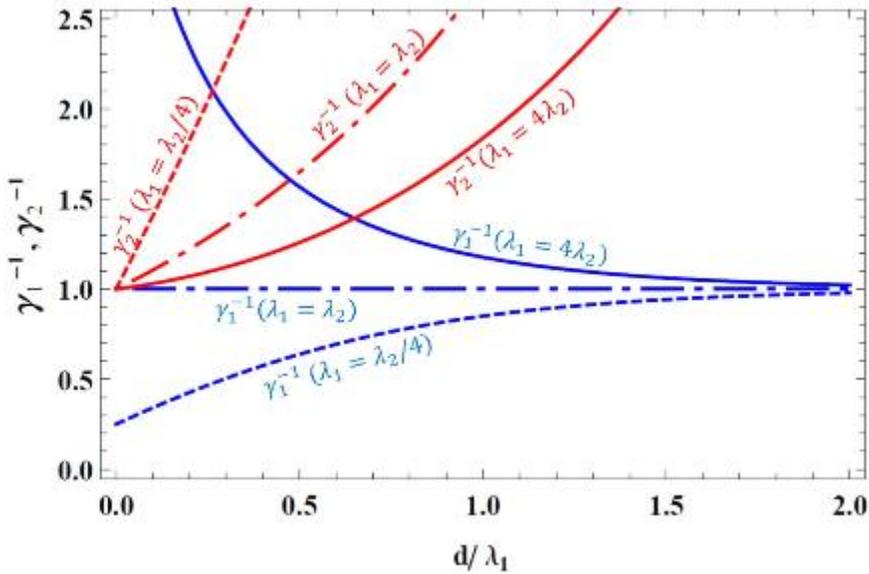


图 3.25 γ 因子随 S 层厚度 d/λ_1 的变化^[182]。

Figure 3.25 The evolutions of γ factors with the thickness of S layer^[182].

接下来，我们假设 $\lambda_2 < \lambda_1$ 。当很薄的 S 层提高了 $B_{max,L}^{(S)}$ 时，不一定能起到保护衬底的作用。当衬底界面处的磁场

$$B_i \equiv B(d_S) = \gamma_2 B_0, \quad \gamma_2 \equiv \frac{1}{\cosh \frac{d_S}{\lambda_1} + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \sinh \frac{d_S}{\lambda_1}} \quad (3.21)$$

超过了衬底的磁场极限 $B_{max}^{(Sub)}$ ，超导腔发生失超现象。因此，为了改善整个 S-I-S 结构的磁场极限 $B_{max,L}$ ，我们需要优化 d_S ，使 $B_{max,L}^{(S)}$ 增加的同时减小 B_i 。对于给定的 d_S ， $B_{max,L}$ 由 B_0 给出且应该同时满足 $B_0 < B_{max,L}^{(S)}$ 和 $B_i < B_{max}^{(Sub)}$ ，即

$$B_{max,L} = \min\{\gamma_1^{-1} B_V^{(S)}, \gamma_2^{-1} B_{max}^{(Sub)}\} \quad (3.22)$$

为了得到 $B_{max,L}$ 的最大值，我们首先观察图 3.25 中 $\lambda_2 < \lambda_1$ 的实线。随着 d_S 减小 γ_1^{-1} 增大，随着 d_S 增加 γ_2^{-1} 增大。只有当 $\gamma_1^{-1} B_V^{(S)} = \gamma_2^{-1} B_{max}^{(Sub)}$ 时 $B_{max,L}$ 才能取最大。那么相当于求解二次方程 $(1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1})u^2 - 2ru - (1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}) = 0$ ，其中 $u \equiv e^{\frac{d_S}{\lambda_1}}$ ， $r \equiv B_V^{(S)}/B_{max}^{(Sub)}$ 。方程的解由 $u = \left(r + \sqrt{r^2 + 1 - \lambda_2^2/\lambda_1^2}\right) / \left(1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) \equiv u_0$ 给出最佳 S 层的厚度

$$d_S^{\text{opt}} = \lambda_1 \log u_0 = \lambda_1 \log \left[\frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} \frac{B_V^{(S)}}{B_{max}^{(Sub)}} + \sqrt{\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2} \frac{B_V^{(S)}}{B_{max}^{(Sub)}}\right)^2 + \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2}} \right] \quad (3.23)$$

把 $u = u_0$ 带入 $\gamma_2^{-1} = \frac{1}{2}(u + u^{-1}) + \frac{1}{2}\left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)(u - u^{-1})$ ，可以得到 $\gamma_2^{-1} = \sqrt{r^2 + 1 - \lambda_2^2/\lambda_1^2}$ 。所以最优化的 $B_{max,L}$ 为

$$B_{max,L}^{\text{opt}} = \gamma_1^{-1} B_V^{(S)} = \gamma_2^{-1} B_{max}^{(Sub)} = \sqrt{\left(B_V^{(S)}\right)^2 + \left(1 - \frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2}\right) \left(B_{max}^{(Sub)}\right)^2} \quad (3.24)$$

方程(3.24)与方程(3.23)、(3.20)为 S-I-S 结构在 I 层厚度趋于零时的最佳条件。

到目前为止，我们已经在 London 理论的框架内研究了 S-I-S 结构，其中的主要结果明显依赖于 S 层材料的 vortex 穿透场 $B_V^{(S)}$ 。然而，如上一小节末尾所述，London 理论中定义的 vortex 穿透场可能不是最恰当的结果，主要结果应该用 G-L 或准经典理论的过热场来表示。根据 G-L 理论可以给出 S-I-S 的极限场 [194]

$$B_{max,GL}^{opt} = \sqrt{\left(B_{sh,GL}^{(S)}\right)^2 + \left(1 - \frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2}\right)\left(B_{max}^{(Sub)}\right)^2} \quad (3.25)$$

此时要求 $\xi_1 \ll \xi_2$, $T \approx T_c$ 。而准经典理论给出 $0 < T < T_c$ 的极限场^[181]

$$B_{max}^{opt} = \sqrt{\left(B_{sh}^{(S)}\right)^2 + \left(1 - \frac{\lambda_2^2}{\lambda_1^2}\right)\left(B_{max}^{(Sub)}\right)^2} \quad (3.26)$$

这里不再介绍推导过程。显然，方程(3.24)、(3.25)和(3.26)的形式相同。(3.34)

适用于 $0 < T < T_c$ 的情形，当 S 层材料的 $\kappa \gg 1$ 时， $B_{sh}^{(S)} = 0.84B_c^{(S)}$ ，此时要求材料中只有非磁性杂质。

上面的推导都假设 $d_1 \sim 0$ ，当考虑 I 层厚度为有限值时，准经典理论给出 S-I-S 结构的最佳参数^[194]：

$$\lambda_1 > \lambda_2 + d_1, \quad d_1 \leq 10nm \quad (3.27)$$

$$d_s = \lambda_1 \log \left[\frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2 + d_1} \frac{B_s^{(S)}}{B_{max}^{(Sub)}} + \sqrt{\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_1 + \lambda_2 + d_1} \frac{B_s^{(S)}}{B_{max}^{(Sub)}}\right)^2 + \frac{\lambda_1 - \lambda_2 - d_1}{\lambda_1 + \lambda_2 + d_1}} \right] \quad (3.28)$$

$$B_{max}^{opt} = \sqrt{\left(B_s^{(S)}\right)^2 + \left(1 - \frac{(\lambda_2 + d_1)^2}{\lambda_1^2}\right)\left(B_{max}^{(Sub)}\right)^2} \quad (3.29)$$

当 $d_1 \ll \lambda_2$ ，这些方程简化为(3.25)和(3.26)。T. Kubo 通过计算 NbN-I-Nb 结构的 B_{max} （如图 3.26），发现当 $d_1 \geq 100nm$ 时整个结构的 B_{max} 剧烈减小。要唯像地理解这个结果，需要回顾 Maxwell 方程。由于磁场在 I 层也会减小，随着 d_1 的增加，衬底界面处的电磁场减小，衬底上的界面电流也减小。这意味着衬底引起的逆电流减少，促进了 S 层中的磁场衰减。S 层中迅速的磁场衰减意味着表面电流密度的增加，从而抑制了 S 层的磁场极限。一个极端的例子是 $d_1 \rightarrow \infty$ 的 S-I-S 结构，它相当于一侧施加磁场的孤立薄膜。由于没有衬底产生的逆电流，整个结构的磁场极限等于 $B_s^{(S)}$ 。除上述考虑外，考虑到 I 层的介电损耗和低热导率，较小的 d_1 值是比较理想的。因此，Kubo 提出 S-S 结构也可以有效提高超导腔的磁场极限。

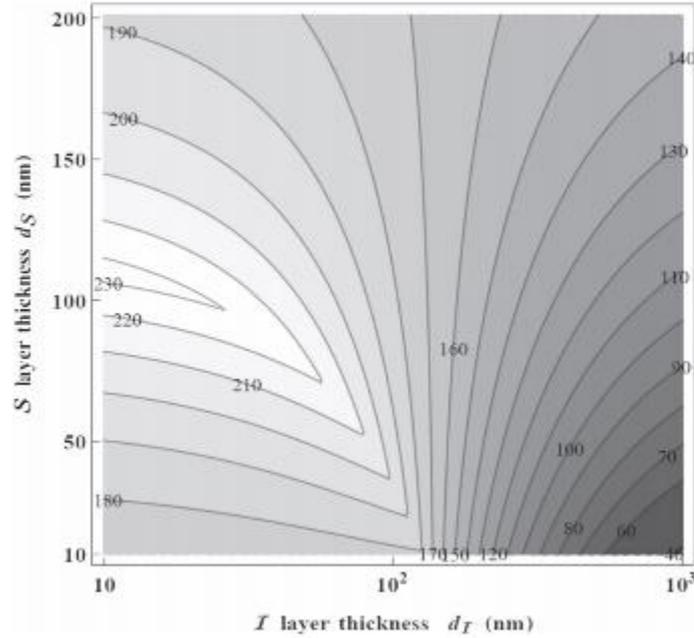


图 3.26 NbN-I-Nb 的 B_{max} 随 S 层和 I 层厚度的等值线 (单位: mT) [182]。各参数假设为: $B_c^{(\text{NbN})} = 230\text{mT}$, $\lambda_1 = 200\text{nm}$; $B_{max}^{(\text{Sub})} = 170\text{mT}$, $\lambda_2 = 40\text{nm}$ 。

Figure 3.26 The B_{max} of NbN-I-Nb as functions of S layer and I layer in units of mT [182]. The assumed parameters are $B_c^{(\text{NbN})} = 230\text{mT}$, $\lambda_1 = 200\text{nm}$, $B_{max}^{(\text{Sub})} = 170\text{mT}$, and $\lambda_2 = 40\text{nm}$.

3.4.1.4 S-I-S (S-S) 结构的候选材料

对于 S-I-S 或 S-S 结构, 结合文献 [178] 给出的标准和上一小节的计算, 我们列举了 S 层表层候选材料的标准:

- (1) 高 T_c 材料。
- (2) s 波超导体。
- (3) 较低的正常态电阻率, 较低的表面电阻。
- (4) 高 B_{sh} 。
- (5) 穿透深度 λ 比 Nb 大得多。
- (6) 高的热导率。
- (7) 容易制备高质量薄膜, 能够承受表面处理。

根据文献 [178], 我们将备选 S 层材料的理论参数整理出来, 见表 3.2。其中 Nb 的化合物 NbN 和 Nb_3Sn 的 T_c 约为 Nb 的两倍, B_{sh} 比 Nb 更高, 且元素数目较少易于制备, 因而作为常见的 S 层被很多课题组制备并研究 [188, 195-198]; MgB_2 作为 T_c 高达 40 K 的新型金属超导体也引起人们的关注, 其高 T_c 有利于提高超导腔的工作温度 [199, 200]; 从表 3.2 可以清楚地看出, 铁基超导体具有很高的临界

参数^[201]，可惜的是还没有相关实验佐证。目前，更高水平的大型加速器成本昂贵，且加速梯度的提高遇到了瓶颈。因此寻找新的 S 层材料，比如高临界参数的铁基超导体镀层，有望提升超导腔性能，以期降低加速器的建造成本。基于此，我们利用 LMBE 技术在 Nb 衬底上制备 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜，通过研究这种 S-S 结构的小样品，来验证未来超导腔中铁基超导镀层的可行性。接下来将具体介绍实验结果^[202]。

表 3.2 备选 S 层材料的理论参数和典型报道。

Table 3.2 The theoretical parameters of alternative S layer materials and corresponding research.

Alternative material		T_c (K)	λ (nm)	B_{sh} (mT)	References
Nb and its compound	Nb	9.2	40	200	<i>IEEE Trans. Appl. Supercond.</i> 19 ,1394-8(2009)
	NbN	16	200-350	190	<i>Phys. Rev. ST Accel. Beams</i> 13 , 121001 (2010) <i>Appl. Phys. Lett.</i> 102 ,102603(2013) <i>Supercond. Sci. Technol.</i> 32 , 085005(2019)
	Nb_3Sn	18	160	450	<i>Phys. Rev. Lett.</i> 115 , 047101(2015) <i>Supercond. Sci. Technol.</i> 30 , 033004(2017)
MgB_2		40	140	360	<i>Phys. Rev. ST Accel. Beams</i> 17 , 012001 (2014) <i>Sci. Rep.</i> 6 , 35879 (2016)
Iron-based	FeSe	9-12	400	385	
	$\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$	14-21	400-1300	513	
	$\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$	36	100-200	1852	

3.4.2 FeSe/Nb 异质结的研制

我们首先在两种多晶 Nb 衬底上制备 FeSe 薄膜，一种是厚度约 0.4 mm 的 Nb 薄片，另一种是从 Nb 超导腔上切割下来的曲面 Nb 片。FeSe 薄膜的生长条件与 3.3.1 节中的条件基本相同。生长后的样品如图 3.27 (a-e) 所示。尽管这些 Nb 衬底为多晶，表面的粗糙度高达~ 0.1 μm 量级，FeSe 薄膜仍然成单一的 (001)取向 (如图 3.27 (f))。这说明在合适的生长条件下，衬底的取向和粗糙度对 FeSe 成相影响很小。超导腔后期加工往往需要适当拉伸或压缩空腔来调谐频率，因此材料承受弯曲的韧性程度影响着其是否能够用于超导腔。图 3.27 (a-d) 分别展示了 Nb 薄片上的 FeSe 薄膜反复地以不同角度向内或向外弯曲时，FeSe 层仍然与衬底表面紧密结合，表明 FeSe 具有较高的韧性。此前的报道展示了， $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜也能生长在玻璃和 Al_2O_3 缓冲层的金属衬底上，而且薄膜可以实现很好的弯曲^[203]。这些结果为铁基超导体薄膜作为超导腔的 S 层奠定了基础。

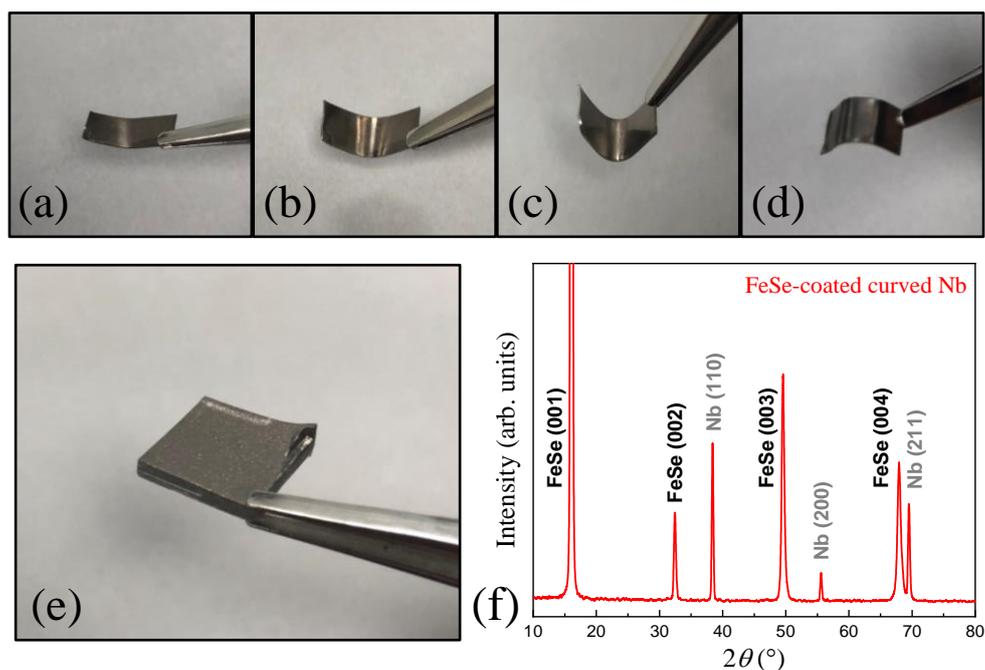


图 3.27 多晶 Nb 衬底上的 FeSe 薄膜。(a-d) FeSe/Nb 弯曲成不同角度。(e) 曲面的 FeSe/Nb 样品。(f) FeSe/Nb 样品的 XRD 数据。

Figure 3.27 The FeSe films on Nb polycrystals. (a-d) FeSe/Nb bent at different angles. (e) Curved FeSe/Nb. (f) XRD data of FeSe/Nb.

为了验证 Nb 衬底上的 FeSe 层具有超导电性，即 FeSe/Nb 是我们想要研究的 S-S 结构，通过电输运或磁性表征 FeSe 的 T_c 是必不可少的。然而，Nb 衬底的导电性极好，在 $R-T$ 测试中电流几乎不从 FeSe 薄膜经过，使得 FeSe 薄膜的输运性质不容易被反映出来；Nb 衬底的抗磁信号很强，在 $M-T$ 测试中掩盖了 FeSe 薄膜的磁信号，因而也无法分辨出 FeSe 薄膜的抗磁信号。为了解决表征超导的难题，将 Nb 层尽量减薄，可以减弱表征过程中 Nb 的信号。于是，我们利用磁控溅射在 CaF_2 衬底上沉积一层 Nb 膜，然后在 Nb 膜上生长 FeSe。

图 3.28 (a) 展示了在(00 l)的 CaF_2 衬底上生长的 Nb 薄膜 (Nb/ CaF_2) 的 XRD $\theta - 2\theta$ 测试。图 3.28 (b) 展示了在 Nb/ CaF_2 上生长的 FeSe 薄膜 (FeSe/Nb/ CaF_2) 的 $\theta - 2\theta$ 扫描。对于 Nb 层，在 $2\theta \sim 38.5^\circ$ 处的衍射峰代表 Nb 的(110)取向。对于 FeSe/Nb/ CaF_2 ，FeSe 层只有(00 l)衍射峰，表明其面外方向的晶格排布良好。图 3.28 (c) 为 Nb/ CaF_2 的 SEM 横截面图，表明 Nb 层厚度均匀，约为 117 nm。图 3.28 (d) 显示了清晰的 FeSe/Nb 双层结构，FeSe 层约为 130 nm。这表明我们可以很好地控制 FeSe 和 Nb 层的膜厚，并保证它们之间的界面清晰。Nb/ CaF_2 的 AFM 扫描图如图 3.28 (e) 所示，其均方根粗糙度约为 0.773

nm, 几乎与商业化的 CaF_2 衬底表面一样平整。FeSe/Nb/ CaF_2 的均方根粗糙度为 1.89 nm (图 3.28 (f)), 与 Nb/ CaF_2 的均方根粗糙度相当。均匀的膜厚和较小的粗糙度都有利于 Bean-Livingston 势垒的形成, 它可以阻止 vortex 的穿透, 并产生较高的 B_{sh} 。

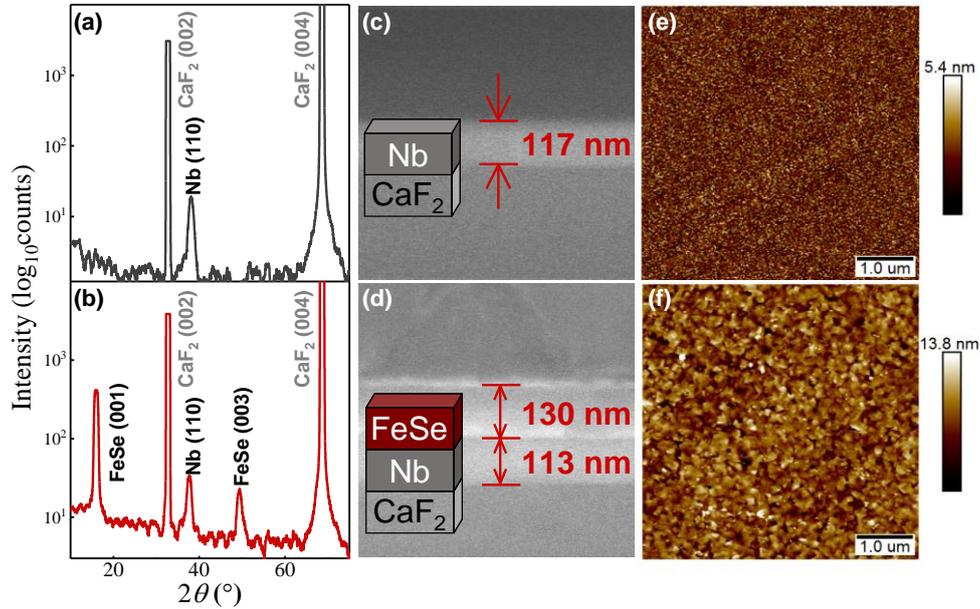


图 3.28 FeSe/Nb/ CaF_2 和 Nb/ CaF_2 的结构表征。Nb/ CaF_2 的 $\theta - 2\theta$ 测试 (a)、SEM 横截面图 (c) 和 AFM 图 (e)。FeSe/Nb/ CaF_2 的 $\theta - 2\theta$ 测试 (b)、SEM 横截面图 (d) 和 AFM 图 (f)。

Figure 3.28 The structural characterizations of FeSe/Nb/ CaF_2 and Nb/ CaF_2 . The $\theta - 2\theta$ scans (a), SEM cross-sectional image (c) and AFM image (e) of Nb/ CaF_2 . The $\theta - 2\theta$ scans (b), SEM cross-sectional image (d) and AFM image (e) of FeSe/Nb/ CaF_2 .

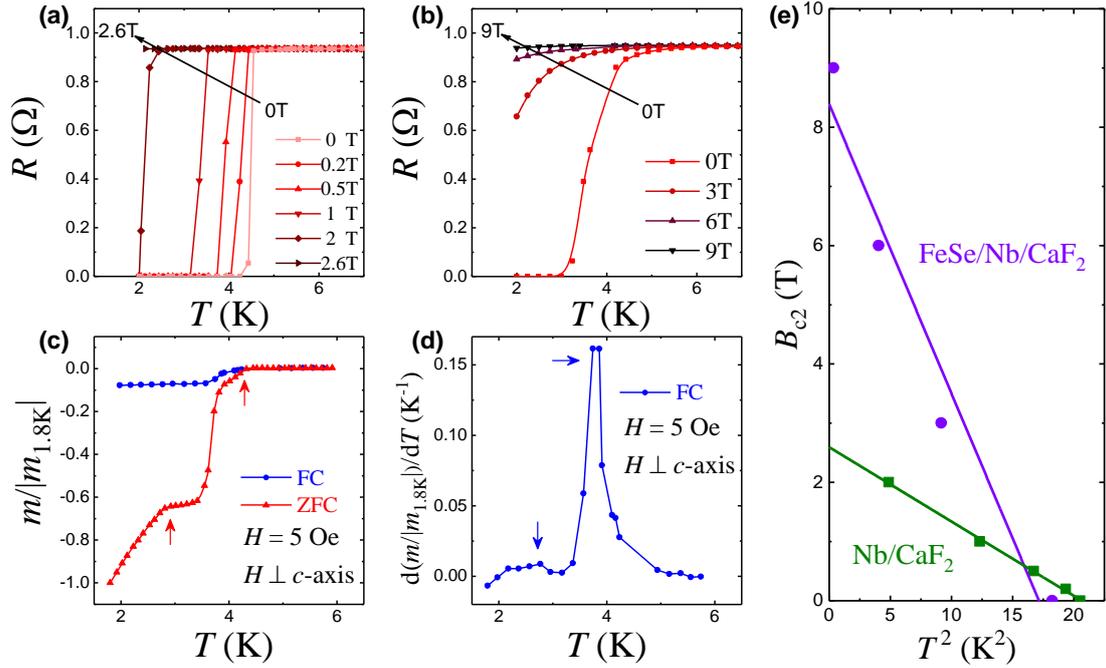


图 3.29 $\text{FeSe}/\text{Nb}/\text{CaF}_2$ 为 S-S 结构的验证。Nb/CaF₂ (a) 和 $\text{FeSe}/\text{Nb}/\text{CaF}_2$ (b) 在不同磁场下的 R - T 。(c) 零场冷 (ZFC) 和场冷 (FC) 模式下的直流归一化磁矩。(d) FC 模式下直流归一化磁矩的微分, 箭头表示超导转变。(e) Nb/CaF₂ 和 $\text{FeSe}/\text{Nb}/\text{CaF}_2$ 的 B_{c2} 随 T^2 的变化。拟合直线使用了公式 $B_{c2}(T) = B_{c2}(0)[1 - (T/T_c)^2]$ 。

Figure 3.29 Verification of S-S structure. R - T curves of Nb/CaF₂ (a) and $\text{FeSe}/\text{Nb}/\text{CaF}_2$ (b) under magnetic fields. (c) The normalized DC magnetic moment under ZFC and FC modes. (d) The differential DC magnetic moment under FC mode, where the arrows refer to the superconducting transitions. (e) T^2 dependence of B_{c2} in Nb/CaF₂ and $\text{FeSe}/\text{Nb}/\text{CaF}_2$, which are fitted by the formula $B_{c2}(T) = B_{c2}(0)[1 - (T/T_c)^2]$.

接下来我们验证 $\text{FeSe}/\text{Nb}/\text{CaF}_2$ 是否为 S-S 结构。图 3.29 (a) 和 (b) 展示了 Nb/CaF₂ 和 $\text{FeSe}/\text{Nb}/\text{CaF}_2$ 在不同磁场下的 R - T 曲线, 其中磁场方向垂直薄膜表面。Nb/CaF₂ 的 T_{c0} (零电阻转变温度) 约为 4.24 K, 零场下的超导转变非常陡直。当磁场达到 2.6 T 时, 超导被完全抑制。然而对于 $\text{FeSe}/\text{Nb}/\text{CaF}_2$, 情况则有所不同。 $\text{FeSe}/\text{Nb}/\text{CaF}_2$ 在零磁场下的超导转变比 Nb/CaF₂ 的超导转变更平滑 (图 3.29 (b))。 $\text{FeSe}/\text{Nb}/\text{CaF}_2$ 的 T_c 约为 4.43 K, T_{c0} 约为 2.97 K。通过正常态电阻值的 90% 在超导转变处的磁场和温度可以估算出上临界场 B_{c2} , 从而 Nb/CaF₂ 和 $\text{FeSe}/\text{Nb}/\text{CaF}_2$ 的 B_{c2} 与 T^2 依赖关系如图 3.29 (e) 所示。采用公式 $B_{c2}(T) = B_{c2}(0)[1 - (T/T_c)^2]$ 拟合 Nb/CaF₂ 和 $\text{FeSe}/\text{Nb}/\text{CaF}_2$ 的 $B_{c2}(T)$ 关系^[204]。显然, $\text{FeSe}/\text{Nb}/\text{CaF}_2$ 的 $B_{c2}(0)$ 明显大于 Nb/CaF₂, 说明 FeSe 层对 $\text{FeSe}/\text{Nb}/\text{CaF}_2$ 的超导电性有贡献。为了更直观地验证该结构为 S-S 结构, 我们利用 MPMS 测量了

FeSe/Nb/CaF₂ 异质结构的归一化直流磁化率 $m-T$ (图 3.29 (c) 和 (d))。在 ZFC 模式下, 直流磁化率在 4.28 K 和 2.90 K 处发生了两次超导转变, 表明存在两种超导态。从图 3.29 (c) 中 FC 模式的 $m-T$ 可以提取微分磁矩 dm/dT 随 T 的变化曲线, 如图 3.29 (d)。曲线有两个明显的峰, 说明这两个超导转变分别由 FeSe 和 Nb 层贡献, 而不是由任意一层超导层的不均匀性产生。以上的电输运和磁性表征可以证明, 我们制备的 FeSe/Nb/CaF₂ 满足 S-S 结构的基本要求。

3.4.3 FeSe/Nb 中下临界场的增强

方程(3.8)告诉我们, 超导体的 B_{sh} 与 B_c 成正比。更准确的计算给出^[193], 当 $\kappa \geq 1/\sqrt{2}$ 时,

$$B_{sh}/B_c \approx \sqrt{2} \cdot (\sqrt{10}/6 + 0.3852\kappa^{-1/2}) \quad (3.30)$$

而 B_c 与 B_{c1} 、 B_{c2} 可以建立联系^[204]

$$B_c/B_{c1} = \sqrt{2}\kappa/\ln \kappa \quad (3.31)$$

$$B_{c2} = \sqrt{2}\kappa B_c \quad (3.32)$$

继而有

$$B_{c2} = \frac{2\kappa^2 B_{c1}}{\ln \kappa} \quad (3.33)$$

上一小节我们已经得到了 FeSe/Nb/CaF₂ 的 B_{c2} , 如果可以测量 B_{c1} , 那么我们就可以得到 κ 和 B_c , 进而得到 B_{sh} 。通过 MPMS 测量磁矩-磁场强度 ($m-H$) 曲线并进行拟合, 是获得 B_{c1} 的常用方法。为了对比 S-S 结构和单独的 S 层结构, 我们测量三类薄膜样品: Nb/CaF₂、FeSe/CaF₂ 和 FeSe/Nb/CaF₂, 它们的 T_c 都为 4 K 左右, 其中 FeSe/CaF₂ 的膜厚和 FeSe/Nb/CaF₂ 中 FeSe 层的膜厚一致。

这三类样品被切割成小于 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ 的尺寸, 测量 $m-H$ 时薄膜样品摆放方向与磁场平行, 仿照了超导腔内磁场平行内表面的情形。于是, 不同温度下 Nb/CaF₂、FeSe/CaF₂ 和 FeSe/Nb/CaF₂ 的面内 $m-H$ 曲线绘制在图 3.30 (a-c) 中。 B_{c1} 的值从 $m-H$ 曲线偏离线性的磁场大小来确定, 数据如图 3.30 (d) 和 (e)。用公式 $B_{c1}(T) = B_{c1}(0)[1 - (T/T_c)^2]$ 拟合 $B_{c1}(T)$ 与 T^2 的关系^[204], 并将 B_{c1} 外推至零, 可以得到 Nb/CaF₂、FeSe/CaF₂ 和 FeSe/Nb/CaF₂ 的 T_c 值分别为 4.12 K、4.80 K 和 3.90 K。此外, 将 T^2 外推至零, Nb/CaF₂、FeSe/CaF₂ 和 FeSe/Nb/CaF₂ 的 $B_{c1}(0)$ 分别为 0.83 mT、0.64 mT 和 14.8 mT。很明显, FeSe/Nb/CaF₂ 的 $B_{c1}(T)$ 整体较大, 特别是 FeSe/Nb/CaF₂ 的 $B_{c1}(0)$ 比 Nb/CaF₂ 和 FeSe/CaF₂ 的 $B_{c1}(0)$ 高 10

倍以上。因此，FeSe 与 Nb 层结合成 S-S 结构可以有效提高 $B_{c1}(T)$ 。我们注意到此前在 Nb 层上沉积的 NbN 也有类似的现象。C. Z. Antoine 等人同样利用 MPMS 测量了 Nb 薄膜、NbN 薄膜和 NbN/MgO/Nb 异质结的面内 $m-H$ 曲线（如图 3.31）^[195]。他们发现，NbN/MgO/Nb 异质结的 $B_{c1}(T)$ 比单层膜高 5.3 倍。

在磁场平行于 FeSe/Nb/CaF₂ 表面的情况下，第一个磁通将从 FeSe 层或 Nb 层进入 FeSe/Nb/CaF₂ 结构，而 FeSe/Nb/CaF₂ 结构整体的 $B_{c1}(0)$ 为 14.8 mT，意味着 FeSe 层自身的 $B_{c1}(0)$ 必不小于 14.8 mT。假设 FeSe 层的 $B_{c1}(0) = 14.8$ mT，根据文献，FeSe 的 κ 值约 80^[205] 或 72^[206]，然后利用方程(3.30)和(3.31)，可以估算 FeSe 层的 $B_{sh}(0)$ 约为 312 mT 或 288 mT，比块材 Nb 高 40% 以上。另外，假设 FeSe 的 $B_{c2}(0)$ 各向异性约为 2，根据测量的 $B_{c2}(0)$ 和 $B_{c1}(0)$ 值，可保守估计出 κ 值约为 47， $B_{sh}(0)$ 约为 210 mT，略高于块材 Nb。值得注意的是，FeSe/Nb/CaF₂ 样品的 T_c 仅仅只有 4 K，而 B_{c1} 和 B_{sh} 却已经超过 $T_c \sim 9.2$ K 的 Nb，足以证明 FeSe 材料及其 S-S 结构在超导腔中的应用潜力。FeSe 层的关键参数 T_c 、 B_{c2} 、 B_{c1} 仍有很大的改善空间。特别是，在磁场平行于薄膜表面的情况下，当膜厚远小于穿透深度 λ 时， B_{c1} 会进一步提高^[112]。因此，在 FeSe/Nb 结构中， B_{sh} 很有希望得到显著的改善。

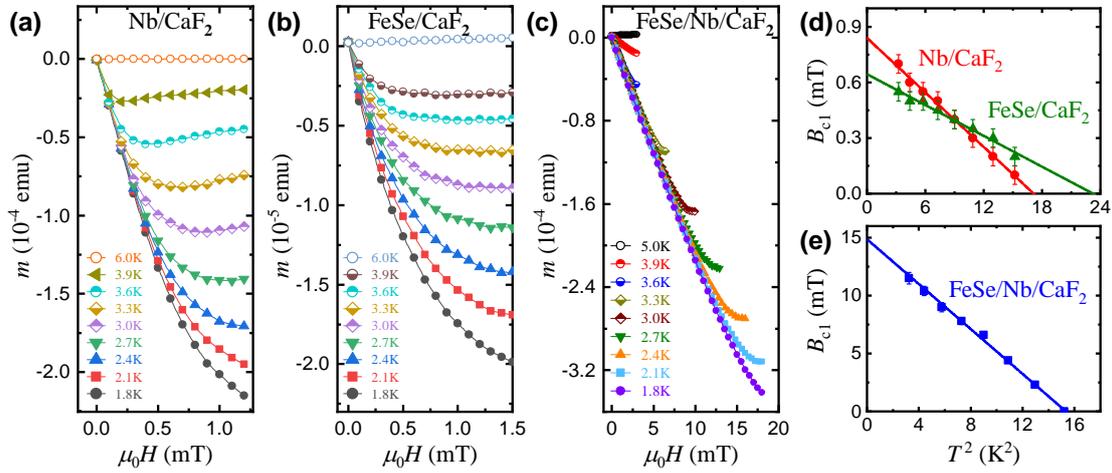


图 3.30 B_{c1} 测量。不同温度下 Nb/CaF₂ (a)、FeSe/CaF₂ (b) 和 FeSe/Nb/CaF₂ (c) 的面内 $m-H$ 曲线。Nb/CaF₂、FeSe/CaF₂ (d)、FeSe/Nb/CaF₂ (e) 的 B_{c1} 与 T^2 的依赖关系。拟合曲线使用的公式为 $B_{c1}(T) = B_{c1}(0)[1 - (T/T_c)^2]$ 。

Figure 3.30 B_{c1} results. The in-plane $m-H$ curves of Nb/CaF₂ (a), FeSe/CaF₂ (b) and FeSe/Nb/CaF₂ (c) at different temperatures. B_{c1} of Nb/CaF₂, FeSe/CaF₂ (d) and FeSe/Nb/CaF₂ (e) dependence of T^2 . The lines are fitted by formula $B_{c1}(T) = B_{c1}(0)[1 - (T/T_c)^2]$.

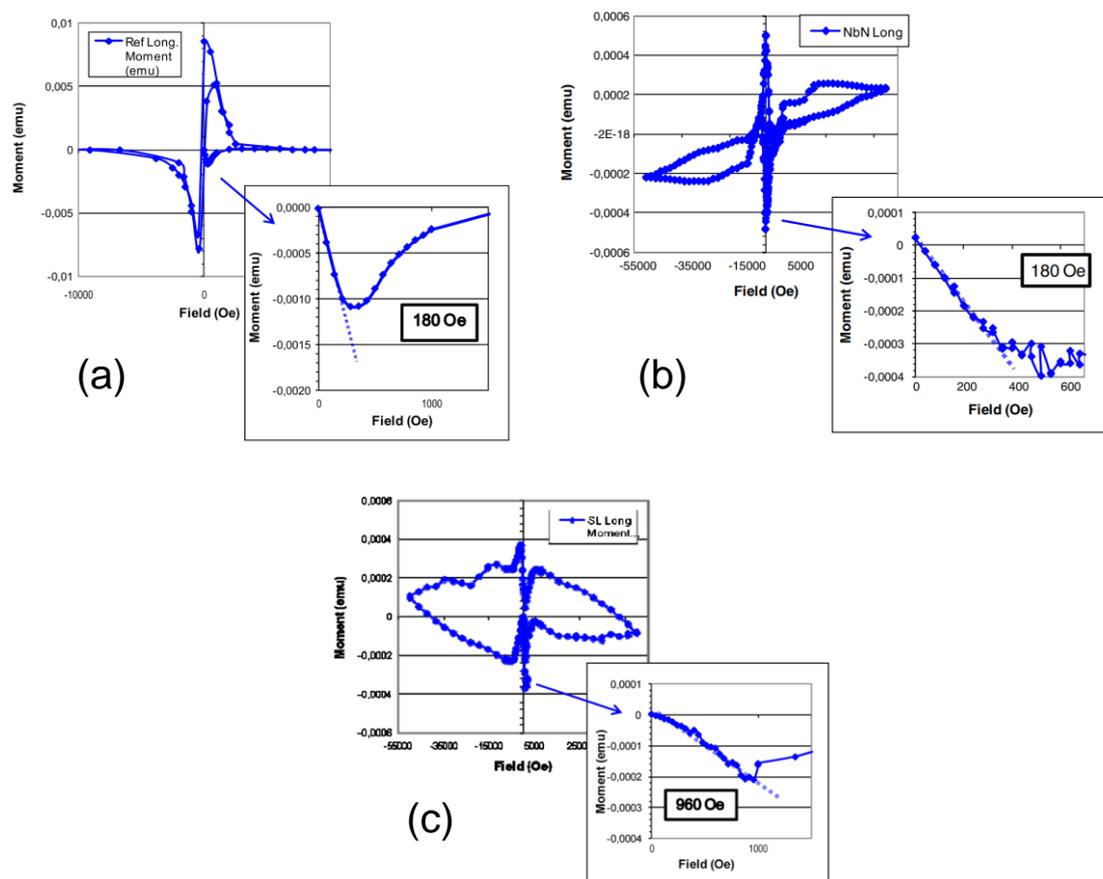


图 3.31 Nb (a)、NbN (b) 和 NbN/MgO/Nb (c) 的面内 $m-H$ 曲线。

Figure 3.31 The in-plane $m-H$ curves of Nb film (a), NbN film (b), and NbN/MgO/Nb (c).

$\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 体系中，块体性质的 FeSe 薄膜的超导临界参数往往比 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 低，因此我们也尝试在 Nb 上生长 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 薄膜。 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}/\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在图 3.32 的 $R-T$ 和 $m-T$ 数据中展现出两个超导转变，根据抗磁信号强弱可以判断出 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 的 $T_c \sim 8.5$ K，比之前的 FeSe/Nb 更高。当然， T_c 尚未达到 CaF_2 衬底上 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 的水平，所以 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}/\text{Nb}$ 的最佳工艺条件有待优化。S-S 结构中，S 层厚度影响了整体结构的 B_{sh} 大小，这点从方程(3.28)可以看出。方程(3.28)中的 λ_1 也是重要的参量。根据 B_{c1} 和 B_{c2} 结果，我们计算出 Nb 和 FeSe 单组分薄膜的 B_{sh} 分别为 22.2 mT 和 43.56 mT。假设 Nb/ CaF_2 的 λ 值和文献^[190] 的 Nb 薄膜一样为 300 nm，考虑 FeSe 不同的 λ 值，我们可以用 3.4.1.3 节的方法模拟出 FeSe/Nb 结构的 B_{sh} 随 FeSe 膜厚的演变。如图 3.33 所示，不同 λ 下 B_{sh} 随 FeSe 膜厚增加均呈现先增大后减小的趋势，表明 B_{sh} 存在极大值。FeSe 不同的 λ 也影响着最大 B_{sh} 对应的膜厚。因此，后续的基础研究应该把重点放在寻找 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 最佳膜厚，以及精确测量 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 的 λ 上。在薄膜制备方面，FeSe 超晶格结构也有希望获得更高的超导临界参数。另外，

要想更好地模拟超导腔的磁场分布状态以及获得更精确的临界磁场，我们需要搭建新的线圈装置，使磁场只从 S-S 结构的一侧进入。

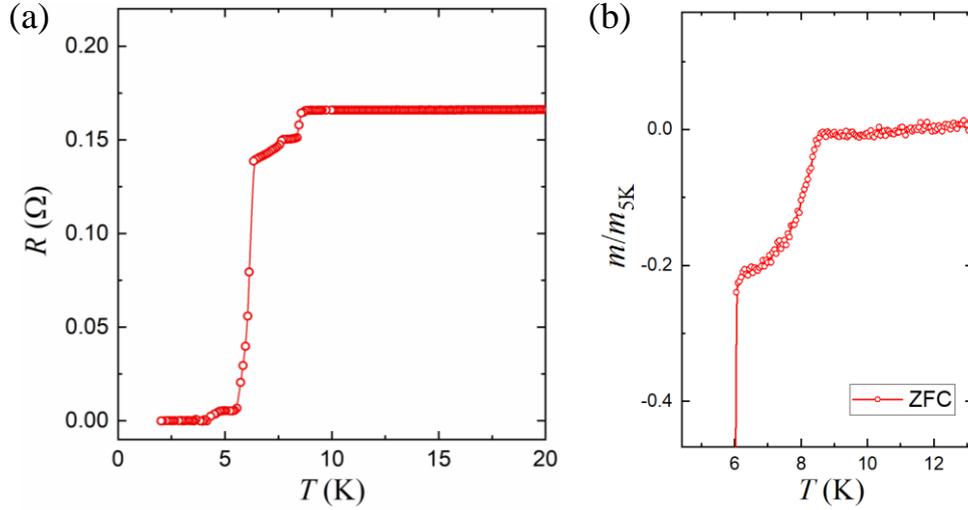


图 3.32 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}/\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 R - T (a) 和 m - T 数据 (b)。

Figure 3.32 The R - T (a) and m - T data (b) of $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}/\text{Nb}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

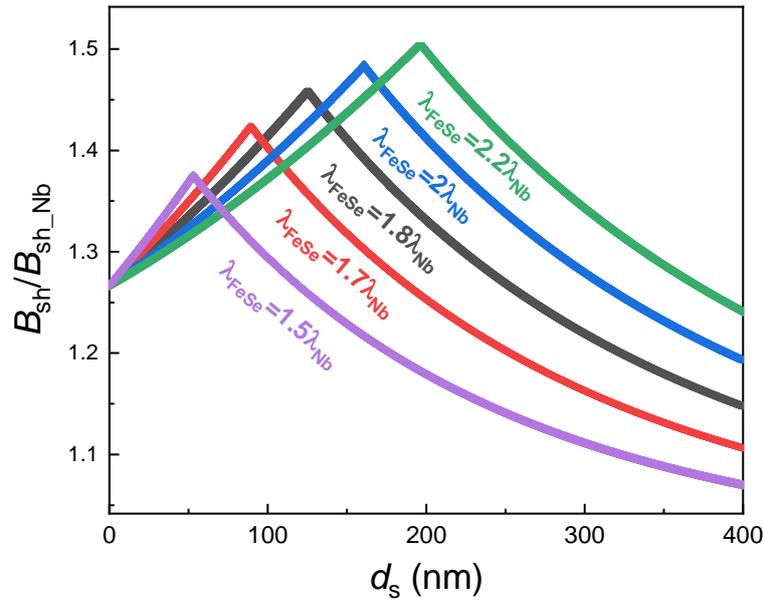


图 3.33 不同 λ 下 FeSe/Nb 的 B_{c1} 随 FeSe 膜厚演变的模拟。

Figure 3.33 The thickness of the FeSe layer dependence of B_{c1} in FeSe/Nb with different λ by simulation.

3.5 本章总结

我们利用 CLMBE 在绝缘衬底上制备并优化了 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 单组分薄膜，以及在 Nb 衬底上生长 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 单组分薄膜来开展该体系在超导射频腔的应用基础研究。具体结果如下：

(1) 摸索 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 单组分薄膜的最佳生长条件, 成功地在 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{SrTiO}_3$ 薄膜制备中观测到 RHEED 强度振荡。根据振荡随时间的变化, 可以推断出 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 初始生长模式趋于岛状生长, 然后转为层状生长。通过优化生长参数, RHEED 强度振荡可以持续约 30 个周期 (约 18 nm)。这为即将开展的异质结或超晶格制备打下基础。

(2) 通过控制薄膜生长速率和掩模板移动, 在一片 CaF_2 衬底上生长出膜厚范围为 0-40 nm 的 $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 连续厚度薄膜。微区结构表征表明膜厚随位置连续且均匀地变化、 c 轴晶格常数随膜厚增加先增大后饱和。微区电输运表征表明随着膜厚减小, $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 发生了 SIT。高通量的制备和表征将提高 SIT 研究的效率。

(3) 虽然铁基超导体具有比大多数传统超导体更高的超导临界参数, 但它们在超导腔的应用研究极少。我们通过制备和表征 FeSe/Nb 异质结, 发现其 B_{c1} 相比单一组分薄膜有显著增强, 同时 B_{sh} 也高于块材 Nb 的水平, 说明基于 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 体系的 S-S 结构有望提高现有超导腔的性能。 FeSe/Nb 的研究能让更多研究人员关注铁基超导体在超导射频领域的应用前景^[202]。

第 4 章 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 相图研究

4.1 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜研究相图的优势

$\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜在 $0.6 < x < 0.9$ 掺杂区间可以避免块材中存在的相分离现象, 因此人们通过制备不同掺杂的 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜来研究相图。S. Dou 小组^[151]和 A. Maeda 小组^[152]通过 PLD 制备系列掺杂的 $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ 薄膜, 并各自建立了相图, 如图 3.5 所示。建立这样一个跨越全掺杂范围的相图至少需要 10 个左右的不同掺杂的靶材来制备薄膜样品, 如果考虑每个薄膜的工艺优化和表征, 那么整个过程将会耗费大量的时间。此外, 在研究 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 中诸如量子相变这类需要精细控制材料化学成分的课题时, 传统的薄膜生长技术已不能满足研究需要。相比之下, CLMBE 可以在一片衬底上得到组分连续分布的薄膜, 在提高效率的同时提高了化学成分控制精度。因此, $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜有利于快速建立高精度的相图, 以及更系统地研究量子临界现象。因此, 制备 Se 掺杂连续分布的 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜具有重要的科研价值。

4.2 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜的制备与表征

4.2.1 连续组分薄膜的研制

在不同衬底中, $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 与 CaF_2 衬底晶格失配度较小, 薄膜稳定性较好且 T_c 最高。因此, 我们使用 CaF_2 衬底生长 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜。精确控制薄膜生长速率, 是制备 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜的前提条件。这里, 我们制备单组分 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜, 并利用 RHEED 来观测生长速率。在 3.3.1.3 节, RHEED 强度振荡表明 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 可以在 SrTiO_3 衬底上很好地外延。借鉴 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{SrTiO}_3$ 的制备经验, 我们将 $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$, (00 l)取向的 CaF_2 单晶衬底加热到 300°C 。腔体背景真空为 10^{-9} Torr, 衬底与靶材之间的距离为 50 mm。设置 KrF 准分子激光器 (波长为 248 nm) 的能量为 450 mJ, 脉冲频率为 2 Hz。我们使用这些参数生长单组分 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ ($x = 1$) 薄膜, 通过 RHEED 可以观察到周期性强度振荡, 如图 4.1 (a) 所示, 说明生长模式以层状生长为主。根据两个相邻振荡峰的时间间隔, 可以知道约 52 个脉冲对应一个原胞 (U.C.) 厚度。此外, 条纹状的 RHEED 图形表明在生长过程中薄膜表面是平整的 (见

图 4.1 (b))。

接下来采用 2.1.1 节介绍的制备方法制备 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜，使用的两个靶材名义组分为 FeSe 和 FeTe ，实际组分分别为 $\text{Fe}_{0.97}\text{Se}$ 和 $\text{Fe}_{0.96}\text{Te}$ 。如图 4.1 (c) 所示。为了避免形成超晶格结构以及确保两种组分混合均匀，一个生长周期产生的膜厚应精确地控制在一个 U.C.内 (如图 4.1 (d))。因此，根据图 4.1 (a) 的 RHEED 振荡结果，半个周期的脉冲数应设置为 52。于是，我们重复了 180 个周期的生长，在一片 CaF_2 上获得了 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜，组分分布控制在 8.4 mm 的长度范围内 (如图 4.1 (d))。图 4.1 (e) 为薄膜沿着组分变化方向的三个不同位置的 SEM 横截面图，厚度均在 100 nm 左右，表明 FeSe 和 FeTe 两个成分的生长速率一致。膜厚除以周期数 (100 nm / 180) 可以算出一个周期的膜厚为 0.56 nm，而 0.56 nm 约等于 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 的 1 个 U.C.厚度，与 RHEED 强度振荡结果一致，很好地符合图 4.1 (d) 的要求。因此，我们生长的 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜能够同时实现面内方向的成分分布，和面外方向膜厚的精细控制。

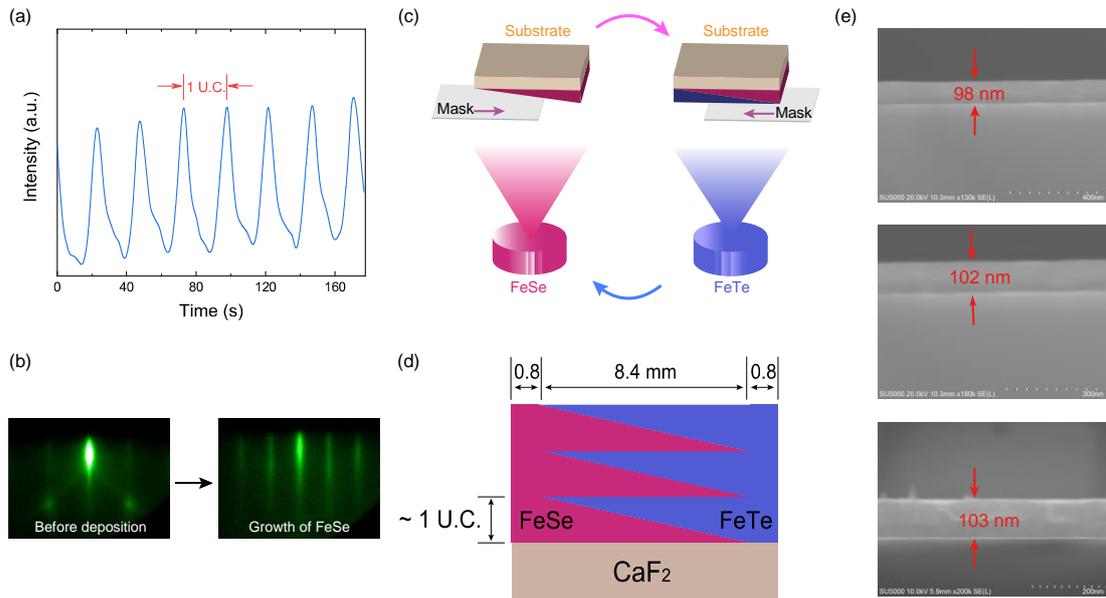


图 4.1 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ 连续组分薄膜的制备。(a) 单组分 FeSe/CaF_2 薄膜生长的 RHEED 强度振荡。(b) 单组分 FeSe/CaF_2 薄膜在生长前和生长过程中的 RHEED 图形。(c) $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ 连续组分薄膜一个周期内的生长示意图。(d) 多个生长周期后的连续组分薄膜示意图。(e) 连续组分薄膜在三个不同位置的 SEM 横截面图。

Figure 4.1 The growth of the composition-spread $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ film. (a) RHEED intensity oscillations for the growth of single-component FeSe/CaF_2 films. (b) RHEED patterns before and during the growth of single-component FeSe/CaF_2 films. (c) The schematic illustration of the

composition-spread $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ film synthesis procedure within one period. (d) The schematic illustration of the composition-spread film after several growth periods. (e) SEM cross-sectional images at three different positions of the composition-spread film.

4.2.2 成分分析

我们使用 EDX 分析薄膜的化学组分。我们发现， CaF_2 衬底中 Ca 元素的 K 边和薄膜中 Te 元素的 L 边的能谱峰重叠（如图 4.2），影响了 CaF_2 衬底上 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜成分分析的准确性，而且 SrTiO_3 衬底上的 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜也存在类似的情况。此前，文献^[157]报道了相同的问题。幸运的是， LaAlO_3 衬底上的 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜没有能谱峰的重叠。所以，我们使用相同的生长条件在 LaAlO_3 衬底上生长了 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜，沿着 Se 掺杂水平 (x) 变化方向在薄膜上标注了一系列记号（图 4.3 (a) 中红色方框内的白点），然后使用 EDX 测量了这些记号所在位置的成分。

Se 掺杂水平 (x) 和 Fe 浓度 (y) 与位置的关系如图 4.3 (b)。经多次测量，误差值估计为 ± 0.04 。在误差范围内 x 值随位置线性变化， x 值跨越了 $0 \leq x \leq 1$ 的范围，证明 x 的演变符合我们的预期，从而 x 值与薄膜上的位置可以实现一一对应。同时我们测得 Fe 浓度 y 值约为 0.8，在沿着 x 演化方向上 y 值几乎相同。它表明，通过 CLMBE 技术我们能够确保整个薄膜的组分只有 x 这一个变量。另外，该样品的 Fe 浓度低于靶材，反映了非化学计量比的现象。我们注意到此前有报道通过调整 PLD 制备参数或靶材元素配比，可以改变薄膜中的 y 值^[207]。这启发我们可以通过生长不同 y 值的连续组分薄膜来建立三维组分相图。

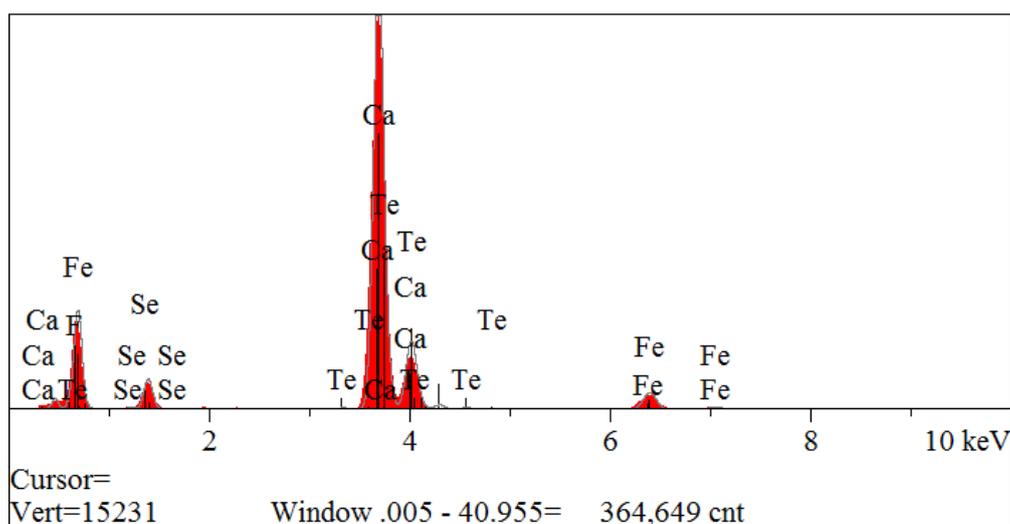


图 4.2 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ 的 EDX 成分分析。

Figure 4.2 The compositional analysis of the $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ film by EDX.

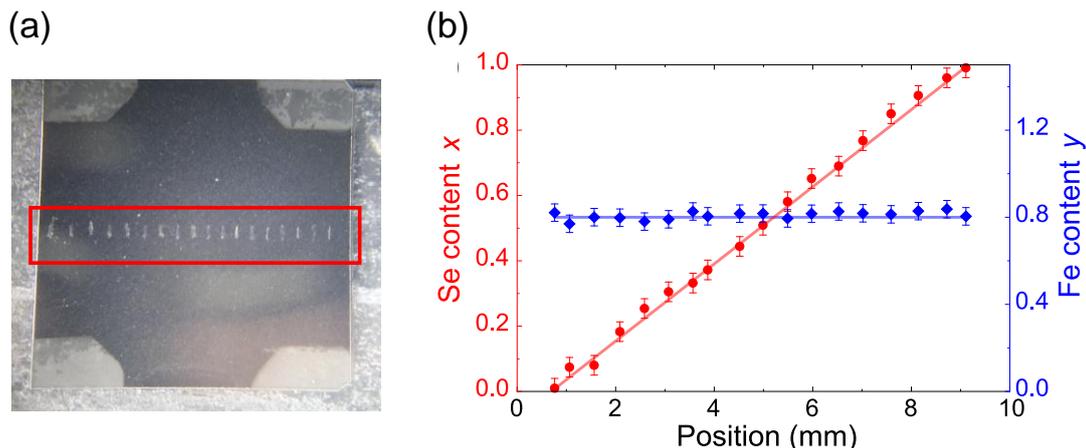


图 4.3 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ 连续组分薄膜的成分分析。(a) 测量薄膜成分的位置标记。(b) Se 含量 x 和 Fe 含量 y 随位置的变化。

Figure 4.3 The compositional analysis of the composition-spread $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ films. (a) The marked locations for film compositional measurement. (b) The Se doping level (x) and Fe content (y) mapped across the composition-spread film by EDX.

4.2.3 结构表征

我们对 $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ 连续组分薄膜进行了微区 XRD 测试，测试过程中的 X 光斑宽度为 0.4 mm。图 4.4 (a) 展示了沿组分变化方向每隔 0.2 mm 处的 $\theta - 2\theta$ 曲线。随着 x 的增大， $\text{CaF}_2(004)$ 衍射峰位的位置不变，而 $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x(004)$ 衍射峰位向高角度移动。我们注意到，在所有掺杂区域，包括块材相分离区域 $0.6 \leq x \leq 0.9$ ， $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ 薄膜没有出现衍射峰劈裂的现象，表明薄膜在所有掺杂处的面外晶格排布良好。可见， $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ 连续组分薄膜和单组分薄膜一样可以抑制相分离的出现。

如图 4.4 (b) 所示，由 2θ 值计算出的 c 轴晶格常数随 x 增加而单调减小，与 S. Dou 小组和 A. Maeda 小组报道的单组分薄膜规律一致。可以看出，对于名义组分 x 相同的单组分薄膜，不同合成批次之间 c 轴晶格常数的波动较大。这种波动很可能是由于某些批次生长的薄膜中，实际的 x 值显著偏离了名义组分。靶材实际组分、生长温度、激光能量密度等合成参数都会影响薄膜的实际组分，意味着薄膜实际组分在不同批次的实验中很难实现严格的统一。以靶材为例，用传统方法获得 c 轴晶格常数演化规律需要至少 10 个不同组分的靶材，那么合成靶材时每个靶材的 Fe:Se:Te 都要保证准确，这无疑是一个困难又繁琐的任务。相比之下，连续组分薄膜只需要准确控制两个靶材的 Fe:Se 和 Fe:Te，

极大地减小了组分偏离预期所带来的误差。图 4.4 (b) 中平滑的 c 轴演化规律便证明了这个优势。此外，一个连续组分薄膜就可以建立起丰富的晶格数据库。有趣的是，在 LaAlO_3 衬底，甚至 Nb 多晶薄膜上生长的 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜也没有发生相分离（如图 4.5），反映了相分离的抑制与晶格失配度无关。

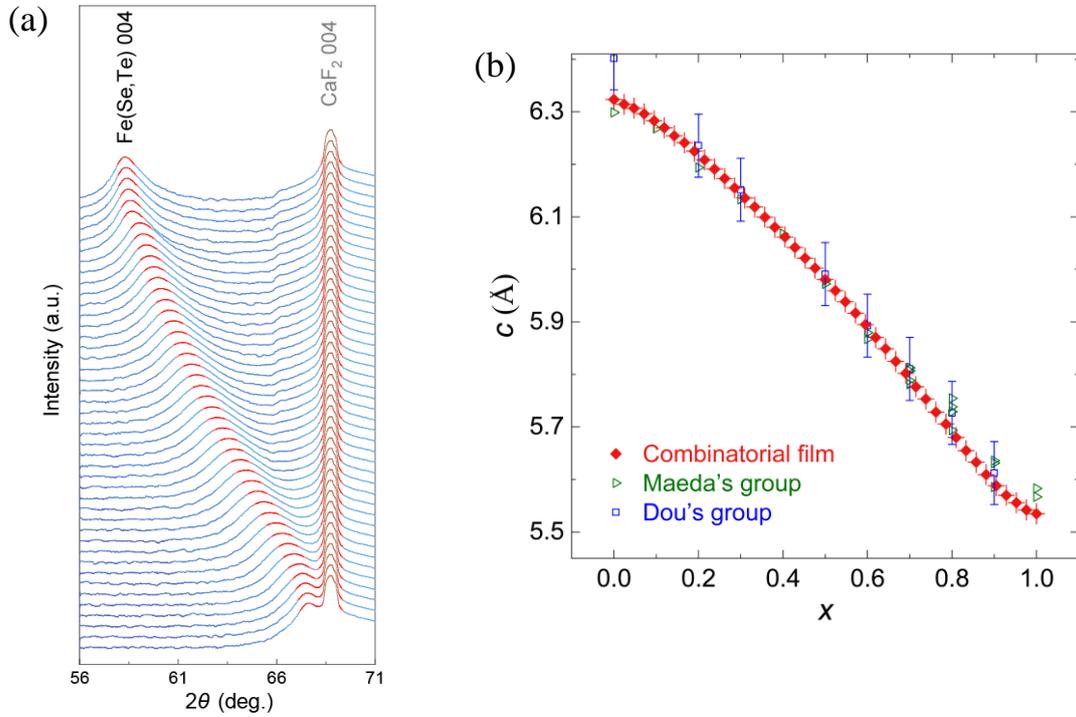


图 4.4 $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ 连续组分薄膜的结构。(a) 微区 XRD $\theta - 2\theta$ 数据。(b) c 轴晶格常数。

Figure 4.4 The structure of the composition-spread $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ film. (a) The micro-region XRD $\theta/2\theta$ scans. (b) The c -axis lattice parameters.

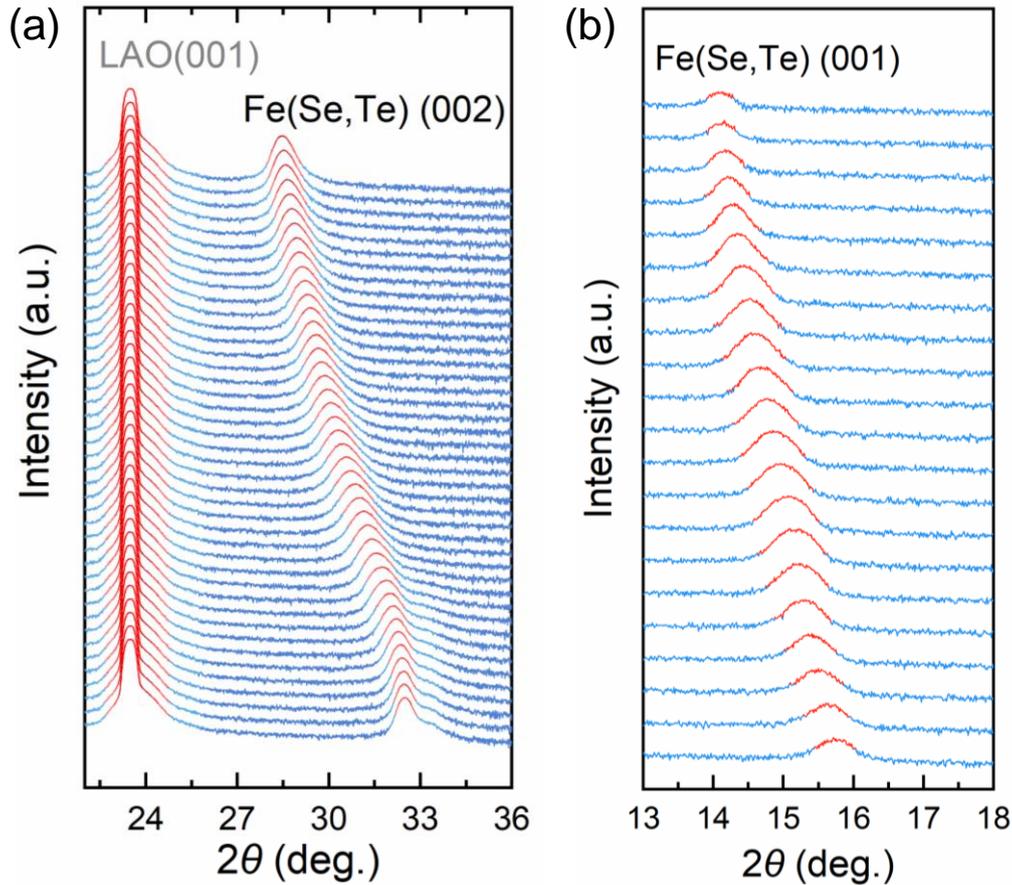


图 4.5 LaAlO_3 和 Nb 衬底上的 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜。 $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{LaAlO}_3$ 连续组分薄膜 (a) 和 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{Nb}$ 连续组分薄膜 (b) 的微区 $\theta - 2\theta$ 数据。

Figure 4.5 The structural characterizations of the composition-spread $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ films on LaAlO_3 and Nb substrates. The micro-region $\theta/2\theta$ scans of composition-spread $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{LaAlO}_3$ film (a) and $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{Nb}$ film (b).

4.3 基于连续组分薄膜的 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 相图

我们采用如图 3.18 (a) 所示的掩模板, 将 $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜光刻成包含 135 个电阻通道的阵列, x 分辨率达到 0.0074。图 4.6 (a) 展示了已测的部分通道的归一化 $\rho - T$ 曲线, 其中 $x \sim 0.1$ 至 $x \sim 1$ 的通道呈现出超导转变。图 4.6 (b) 选取了三个具有代表性的超导通道, 可以看出超导转变展宽很小, 说明样品质量很高。这里, T_c 定义为正常态电阻与超导转变曲线的切线交点。当 x 接近 0 时 (FeTe 端), 超导转变消失, 而 $\rho - T$ 在 75 K 左右出现明显的 kink, 对应于长程反铁磁 (LR-AFM) 特征温度 T_N (图 4.6 (c))。Kink 出现的区域位于 $x \sim 0.9$ 至 $x \sim 1$ 之间, 与单晶^[95]和多晶^[145]样品的结果一致。对于 x 接近 1 的通道 (FeSe 端), 如图 4.6 (d), 在 100 K 以下, $\rho - T$ 曲线不能清楚地观察到像图

3.3 (b) 那样象征着四方到正交结构转变（或者说向列相（nematicity））的 kink。如果提取出这些通道的微分电阻率随温度的变化 $d\rho/dT - T$ ，我们可以观察到除了 $x \sim 0.837$ 以外的通道，它们的 $d\rho/dT - T$ 曲线在 100 K 以下存在极大值（图 4.6 (e) 箭头所示）。我们注意到，此前一些发生结构转变的 FeSe 单晶和薄膜的 $d\rho/dT - T$ 曲线在 100 K 以下存在极大值^[153, 208]，在单晶中该极大值与 $\rho - T$ 中 kink 的位置重合。因此， $d\rho/dT - T$ 极大值所在的温度可以视为结构转变或者说 nematicity 的特征温度 (T^*)。

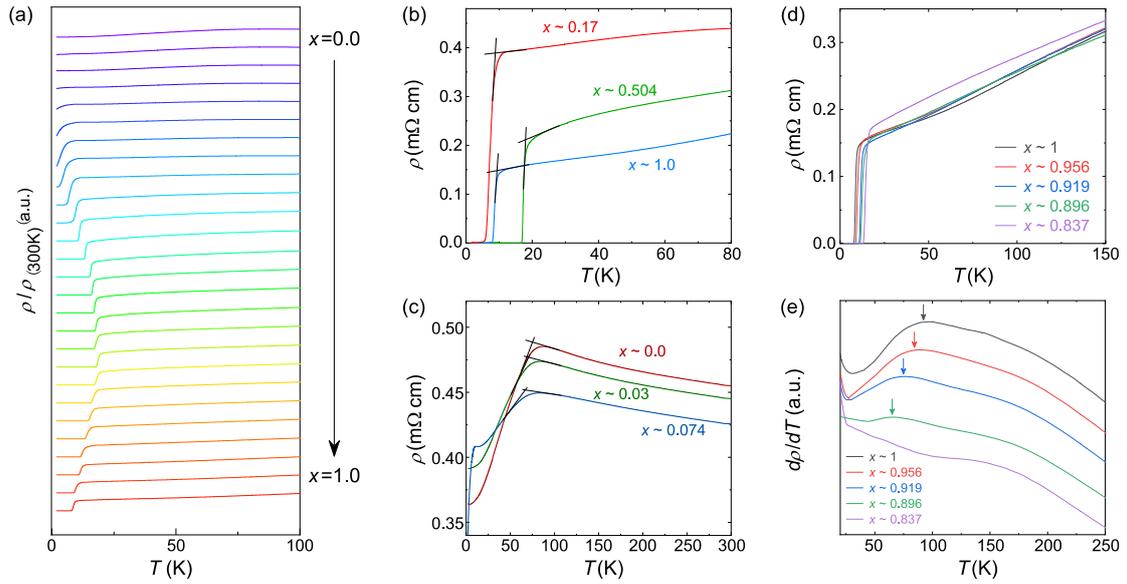


图 4.6 $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ 连续组分薄膜的微区输运性质。(a) x 的范围从 0 到 1 的归一化 $\rho - T$ 曲线。(b) 三个典型的超导通道 ($x \sim 0.17, 0.504$ 和 1) 的 $\rho - T$ 曲线。(c) 靠近 FeTe 端 ($x \sim 0, 0.03$ 和 0.074) 的 $\rho - T$ 曲线。(d) 靠近 FeSe 端 ($x \sim 0.837, 0.896, 0.919, 0.956$ 和 1) 的 $\rho - T$ 曲线。(e) 从 (d) 中提取的 $d\rho/dT - T$ 曲线。

Figure 4.6 The micro-region electrical transport properties of the composition-spread $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ film. (a) Normalization $\rho - T$ at different x ranging from 0 to 1. (b) $\rho - T$ of three representative superconducting channels ($x \sim 0.17, 0.504$, and 1). (c) $\rho - T$ close to FeTe region ($x \sim 0, 0.03$, and 0.074). (d) $\rho - T$ close to FeSe region ($x \sim 0.837, 0.896, 0.919, 0.956$, and 1). (e) $d\rho/dT - T$ extracted from (d).

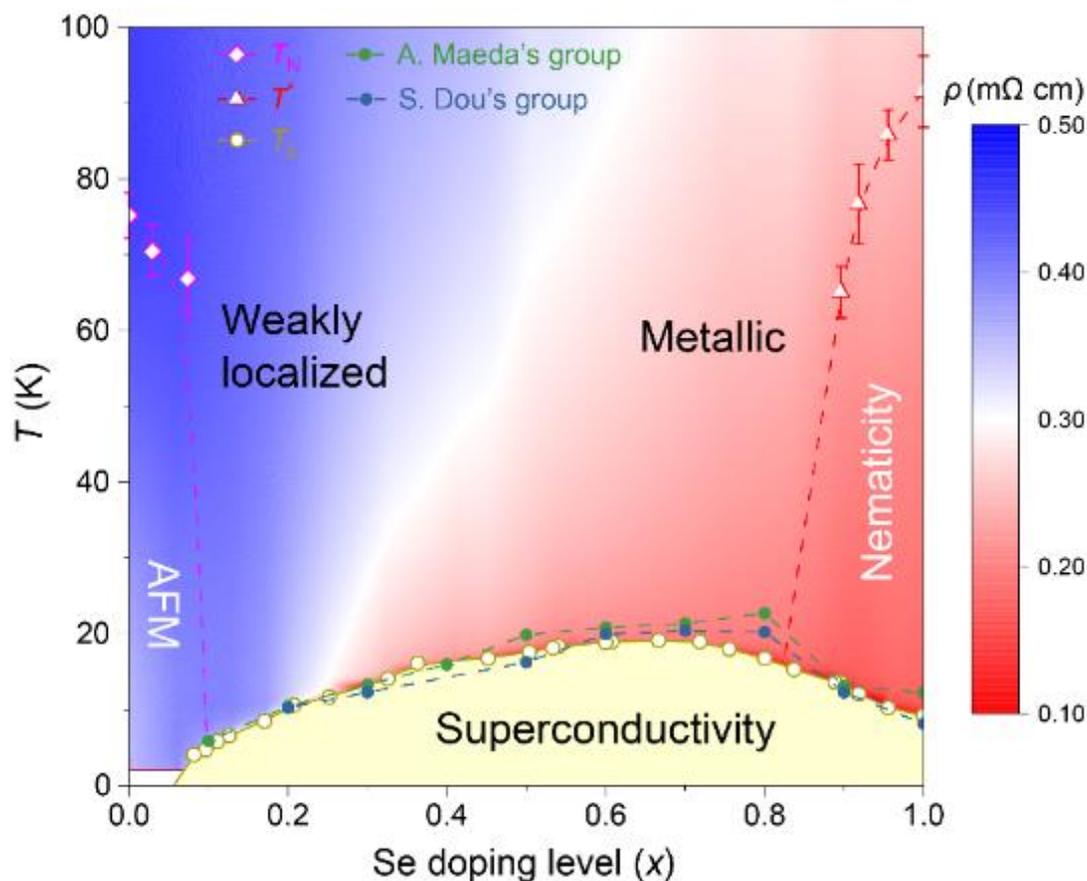


图 4.7 $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ 连续组分薄膜随 x 演化的二维相图。

Figure 4.7 The 2-dimensional phase diagram of the composition-spread $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ film as a function of (x).

基于以上的 $\rho - T$ 数据，我们构建了如图 4.7 所示的二维相图。根据上述测定的所有 T_c 、 T_N 和 T^* 值，可以把超导态、长程反铁磁和向列相区域绘制在相图中。在靠近 FeSe 一侧，随着 x 的增大，正常态的金属性越强。在靠近 FeTe 一端，随着 x 的减小， ρ 变大，且超导转变前 $\rho - T$ 存在 upturn 行为。这种 upturn 行为是载流子弱局域化引起^[95]，伴随着低温下霍尔系数的绝对值变大^[151]。

超导区域呈现出铁基超导体中常见的 dome 形状。为了便于比较，我们将 S. Dou 小组和 A. Maeda 小组报道的 T_c 值添加到相图中。可以看出，它们的形状不完全相同。一方面，A. Maeda 小组描绘的 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 的 T_c 相图不是 dome 形状，认为 $0.8 < x < 0.9$ 时 T_c 显著减小；而 S. Dou 小组的薄膜和我们的连续组分薄膜没有观察到这个现象。另一方面，A. Maeda 小组报道的 T_c 最大值位于 $x \sim 0.8$ 处，而连续组分薄膜的 T_c 最大值位于 $x \sim 0.7$ 处。此外， $x > 0.5$ 时，S. Dou 小组和 A. Maeda 小组报道的 T_c 值略高于连续组分薄膜，但 $0.2 < x < 0.5$ 时 T_c 值略低于连续组分薄膜。总而言之，三个相图的 T_c 演化规律存在差异，这种差异影响着人

们对该体系的认识。

那么相图的差异可能来源于什么？首先，大多数已报道的工作默认 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜的组分与靶材的名义组分相同，事实上不同的生长参数很可能使薄膜的组分偏离预期。例如，S. Seo 等人仅仅利用一个 $x \sim 0.55$ 的靶材就制备出一系列的 x 从 0.28 至 0.36 的 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜^[157]。他们认为，薄膜之所以拥有比块材更高的 T_c ，是因为高 T_c 恰恰隐藏在块材的相分离区域，而薄膜中高 T_c 起源于 Se 含量的增加。可见， T_c 对 Se:Te 非常敏感。在 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜中，我们仔细测量了不同位置的 Se:Te，并验证了 Se:Te 随薄膜位置线性变化，证明我们的样品中 T_c 值可以和 Se:Te 准确对应。

其次，即便有一些报道考虑了薄膜组分的偏离并表征薄膜的实际 Se:Te，仍然有更多的报道忽略了 Fe 含量对薄膜物性的影响。最近，Y. Zhang 等人研究了 x 和 y 对 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜超导电性的影响，并建立了基于 x 、 y 的三维 T_c 相图^[209]。他们的相图表明 T_c 对 y 的变化很敏感。针对这个结果，我们微调薄膜生长参数来调节薄膜中的 Fe 含量，制备出 Fe 含量 y 为 0.74 的 $\text{Fe}_{0.74}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜。与 $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 类似， $\text{Fe}_{0.74}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜中 Fe 含量 y 依旧保持了很好的一致性，我们也表征了 $\text{Fe}_{0.74}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜的微区 $\rho - T$ （如图 4.8）。根据两个不同 y 的连续组分薄膜，我们在图 4.9 中建立了一个新的三维 T_c 相图，并加入了 Y. Zhang 等人报道的相图数据。 $\text{Fe}_{0.74}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜的 y 值比 $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 小 ~ 0.06 ，而 T_c 低了 ~ 2 K，如果定义 T_c 对 Fe 含量 y 的敏感程度为 $\Delta T_c / \Delta y$ ，那么 $\Delta T_c / \Delta y$ 可以估算为 $3.3 \text{ K} / 0.1(\text{Fe})$ 。同理，我们估算 T_c 对 x 的敏感程度，发现其与 T_c 对 y 的敏感程度相当。这意味着 y 对 T_c 的影响不能被忽略，测定样品中实际的 y 值和测定 x 值同样重要。很多研究表明， $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 单晶样品的物性对 y 的变化也十分敏感^[210]。

从三维相图还可以看出，随着 y 从 0.8 减小到 0.74，最高 T_c 对应的 x 值从 0.7 变为 0.6，暗示了部分报道中相图的差异可能是由于 y 值没有保持很好的一致。如果不同实验批次的单组分薄膜的 y 不相同，那么基于这些薄膜建立的二维相图实际上勾勒了三维相图的一个特定路径，这个路径可能是“曲折的”。通过对比图 4.9 中连续组分薄膜和单组分薄膜的相图，我们可以清楚地看到，连续组分薄膜更容易确保 y 的一致性，在建立相图方面具有天然的优势。第三点，我们在 3.3.2.2 节展示的结果说明，膜厚通常会影响 T_c 值。最近，T. Kobayashi

等人报道了 10 nm 厚 FeSe 薄膜的 T_c 高达 30 K^[211]。他们认为界面效应是 T_c 提高的主因。在连续组分薄膜中，精确控制的生长速率确保了膜厚的均匀性，排除了膜厚差异对相图的影响。综上所述， $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜可以建立更准确的二维相图，并且通过逐步调节 Fe 含量能够高效地建立三维相图。

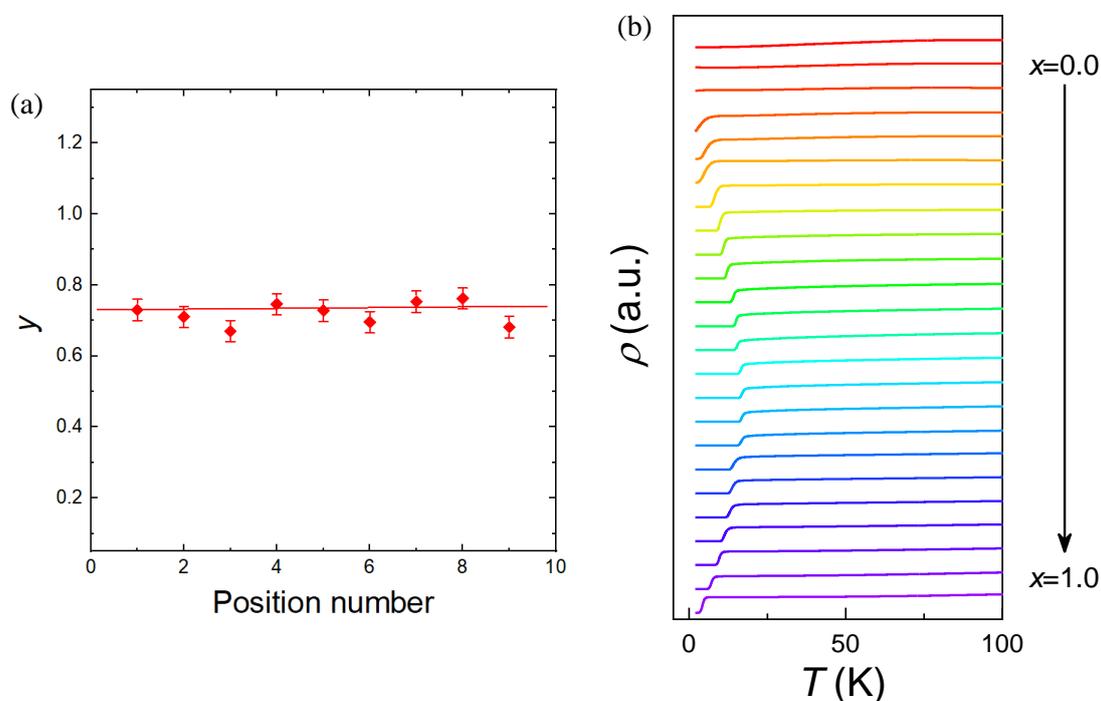


图 4.8 $\text{Fe}_{0.74}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ 连续组分薄膜的表征。(a) 不同位置的 Fe 含量。(b) 微区 $\rho - T$ 曲线。

Figure 4.8 The compositional analysis and electrical transport characterizations of the composition-spread $\text{Fe}_{0.74}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ film. (a) The Fe content (y) mapped across the composition-spread film. (b) The micro-region $\rho - T$.

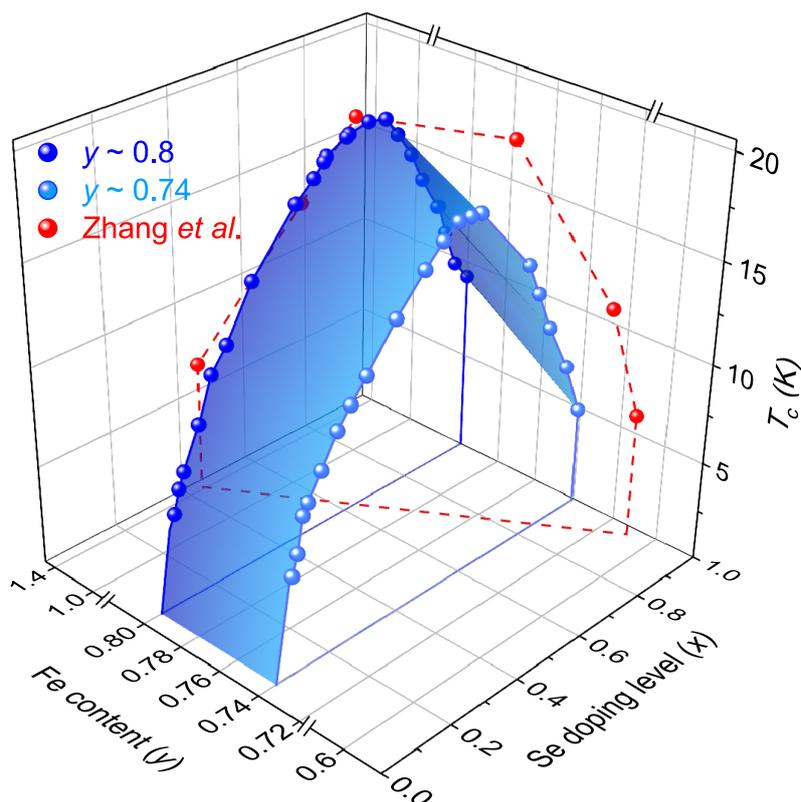


图 4.9 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ 连续组合薄膜随 x 、 y 演化的三维相图。

Figure 4.9 The 3-dimensional phase diagram of the composition-spread $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ films as functions of x and y .

在多带的铁基超导体中，存在着多种磁性的短程自旋结构，其与超导电性的出现密切相关。中子散射实验观察到 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 中的双共线（bi-collinear）自旋结构与绝缘行为共存，单条纹（stripe）自旋结构与超导电性共存^[212]。ARPES 研究表明，随着不同自旋结构的形成， $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 的自能和能带相干性会相应地改变。 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 在中等的 Se 掺杂水平及高温下具有 bi-collinear 自旋结构，其电子带与 Se 含量较小的 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 相似^[213]，它们都抑制了超导^[214]。此外，光诱导的 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 电子带结构在这些 Se 掺杂水平和温度区间处也发生改变，表明自旋结构、能带结构和超导之间存在内在联系^[215]。在 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 中，由于不同的能带对轨道选择 Mott 相的贡献不同^[216]，自旋结构和能带相干性的变化可以通过电阻率曲线的鼓包来表征^[95]。

我们绘制了 $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜的 $d\rho/dT$ 的等值相图，如图 4.11 所示。在 $d\rho/dT$ 中可以清楚地观察到 $x \sim 0$ 处的长程反铁磁区域。对于相图的大部分空间， $d\rho/dT$ 可以根据数值的大小划分为两个区域（蓝色和红色）。两者之间的白色边界意味着能带相干性和自旋结构的改变。为了获得更多的信息，我们在图

4.11 中覆盖了中子散射实验报道的自旋结构（如图 4.10）^[217]。对于 $x \sim 0$ 或在更高的温度下（蓝色区域），存在 $d\rho/dT < 0$ （绝缘）和 bi-collinear 自旋结构。随着 x 的增加和温度进一步下降， $d\rho/dT > 0$ （金属）和 stripe 自旋结构出现。显然， $d\rho/dT$ 的变化与中子散射测量的短程自旋结构图的变化规律一致，通过统一 $d\rho/dT$ 和自旋结构的演化可以建立一个完整的相图。根据报道，Se 的掺杂可以调节磁关联，而 stripe 自旋结构在相对低的温度下是超导出现所必需的^[217]。然而，随着 Se 含量 x 的增加，从 bi-collinear 向 stripe 自旋结构转变的温度（白色边界）单调增加， T_c 随 x 的演化却是非单调的。可见， $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 的超导不只是受正常态的迁移率和载流子密度的影响^[100, 101]， T_c 随 x 的演化规律需要进一步的研究来澄清和理解。 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 自旋结构和电阻率的直观联系，得益于足够密集的运输数据，有力证明了连续组分薄膜在挖掘物理规律方面的优越性。

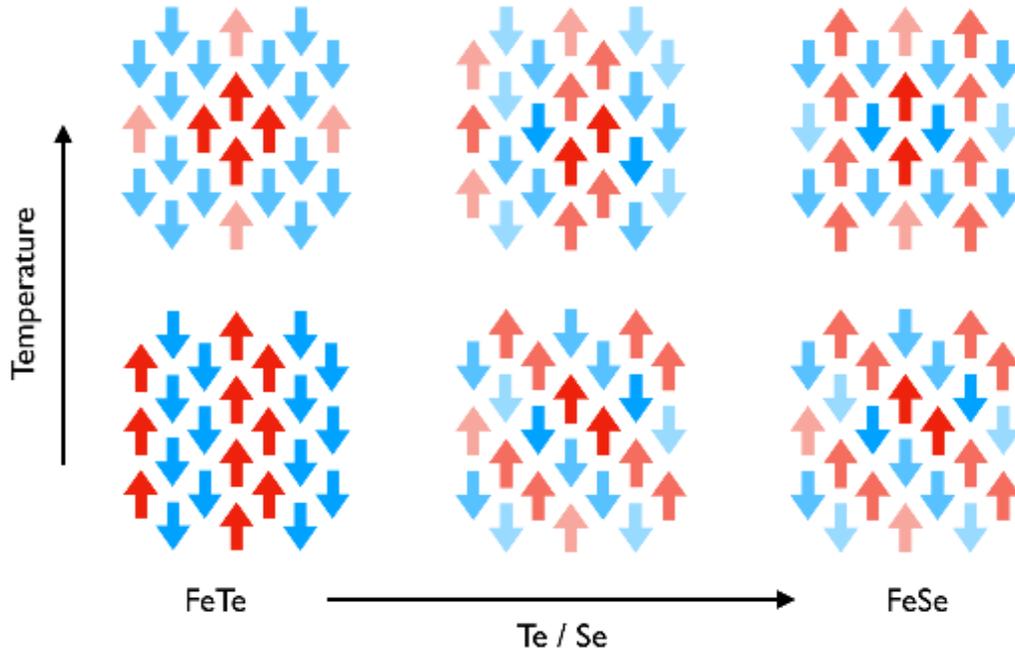


图 4.10 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 中磁性结构随 x 和 T 的演化示意图^[217]。

Figure 4.10 The schematic illustration of magnetic structures of $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ as functions of x and T ^[217].

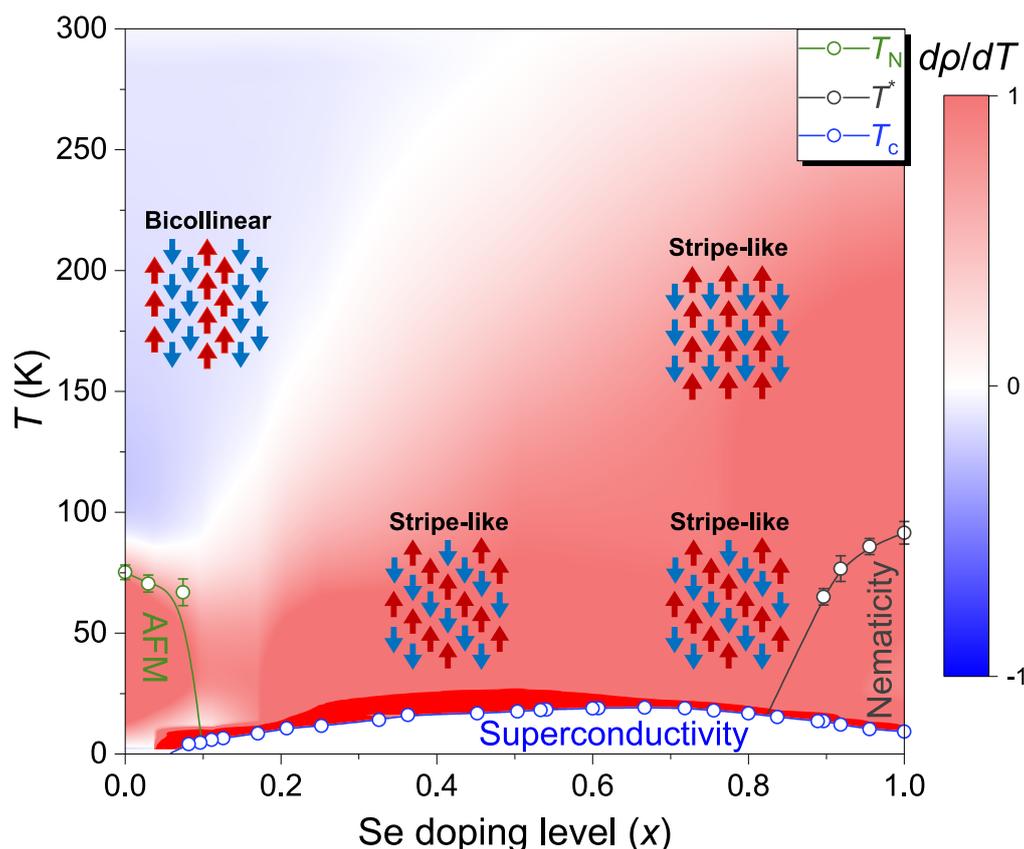


图 4.11 基于 $dp/dT - T$ 的 $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ 二维相图。

Figure 4.11 The 2-dimensional phase diagram of $\text{Fe}_{0.8}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CaF}_2$ based on $dp/dT - T$.

4.4 本章总结

$\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 体系的物性对 Se 掺杂和 Fe 含量十分敏感，因此传统合成方法往往难以保证不同实验批次的样品具有很好的对照性，这对建立可靠的相图和量化关系非常不利。因此，我们把组合薄膜技术拓展到 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 体系，开展了以下工作：

(1) 制备 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜。通过原位的 RHEED 强度振荡和非原位的 SEM 横截面测试，我们确保了薄膜的层状外延生长，而且一个生长周期内的薄膜厚度精确地控制在一个 U.C. 内，避免了超晶格的形成。成分分析验证了 x 的连续演变和 y 的一致性；结构表征反映了薄膜成相为单一的(00 l)取向，并且在 $0.6 \leq x \leq 0.9$ 的区域没有发生相分离。由于不同衬底上 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜均为单一的(00 l)取向，可以证明相分离被抑制的现象与衬底对薄膜的应力作用无关。

(2) 连续组分薄膜的微区输运测量帮助我们快速地建立准确的 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$

二维相图。通过调节 y 含量，我们可以建立包含 x 、 y 的三维相图，这依赖于精准的成分和膜厚控制。此外，我们统一了微分电阻率和自旋结构的演化规律，并绘制了完整的二维相图。可以预见， $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜这一平台可以加速高维相图的建立，系统地研究超导与磁性的量化关系。

第 5 章 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 离子液体调控和电子结构演变

5.1 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的研究动机

在理解铜氧化物高温超导电性的过程中，电子掺杂铜氧化物的相图令人困惑，这主要是因为它相比空穴掺杂铜氧化物，具有更强的反铁磁且没有赝能隙。目前尚不清楚电子-空穴掺杂的不对称性是本征的还是偶然现象。在空穴掺杂铜氧化物中，赝能隙区域内可能存在的电荷密度波（charge density wave, CDW）、自旋密度波（spin density wave, SDW）与超导的能量尺度相近，难以将它们剥离开来研究反铁磁与超导的相互作用（如图 5.1）。而电子掺杂铜氧化物的相图更简单，而且通过其与空穴掺杂铜氧化物作对比，有利于我们理解电子-空穴掺杂的对称性和非对称性，揭示铜氧化物高温超导的内在机制。

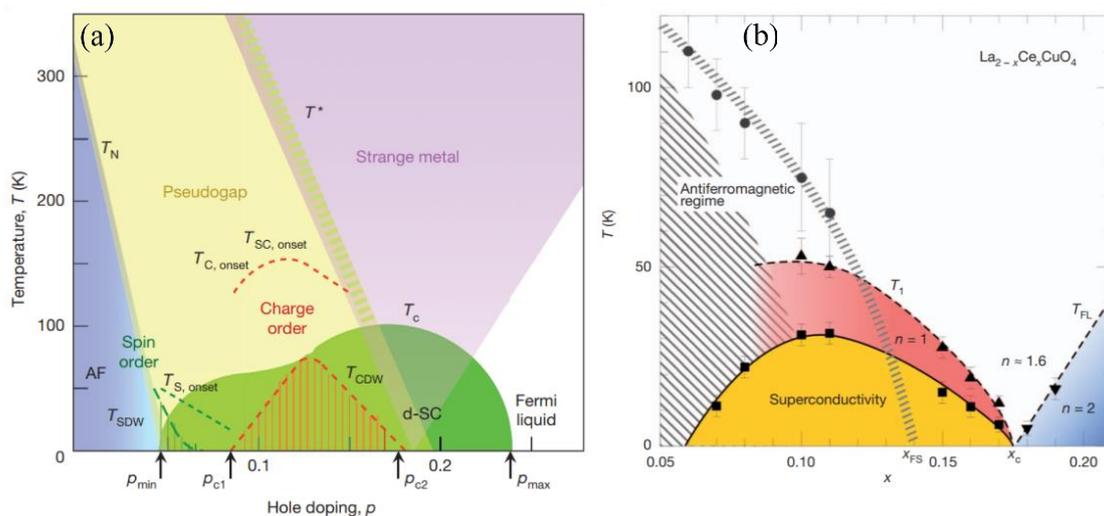


图 5.1 空穴型 (a) [38] 和电子型铜氧化物 (b) [39] 的相图。

Figure 5.1 The phase diagrams of hole-doped (a) [38] and electron-doped cuprates (b) [39].

T'结构的电子掺杂铜氧化物化学式是 $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ，其中 $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ 或 Gd ，离子半径逐渐减小。由于它们的超导相是 T'结构，因此生长完的样品需要经过适当的还原过程来去除顶点氧^[218]。在 $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 具有最高的 T_c ，而且是唯一一个掺杂范围可以覆盖最佳掺杂到极过掺杂的体系，这可能是与空穴掺杂铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 最接近的电子掺杂铜氧化物。然而，T'结构的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 只能以薄膜形式稳定生长。目前，针对 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的输运结果已经有不少报道，然而利用对表面敏感的实验手段（比如角分辨光电子能谱（ARPES）、扫描隧道显微镜（STM）等）研究 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$

的报道却寥寥无几。这主要是由于缺乏高质量表面的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜样品和合适的后退火工艺。要想全面理解电子掺杂铜氧化物的机理，使用多种实验手段表征样品是必不可少的。因此， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜表面质量的优化工作至关重要。

在本章中，我们利用 CLMBE 制备 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 单组分薄膜有三个目标。一是为连续组分薄膜的制备打基础；二是通过将薄膜减薄开展离子液体调控实验；三是优化薄膜表面质量，并通过后退火处理和 ARPES 研究 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 电子结构。下面将具体介绍研究内容和成果。

5.2 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 靶材制备

我们采用固相反应法制备多种化学配比的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 靶材，原料为 Alfa Aesar 公司的 99.999% 纯度的 La_2O_3 粉末、99.999% 纯度的 CeO_2 粉末和 99.995% 纯度的 CuO 粉末。 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的最佳掺杂 $x \sim 0.1$ ， $x < 0.1$ 为欠掺杂， $x > 0.1$ 为过掺杂。本文的研究重点为最佳掺杂至过掺杂的样品，不涉及欠掺杂样品。具体的靶材制备流程如下：

(1) 预烧 La_2O_3 ： La_2O_3 粉末在室温下容易吸水，因此配料前在 900°C 预烧 La_2O_3 粉末 12 小时，去除其中的水分；

(2) 配料：按照需要的化学计量比称量相应质量的 La_2O_3 粉末、 CeO_2 粉末和 CuO 粉末，在玛瑙研钵中混合。其中 La_2O_3 粉末需要在 $\sim 80^\circ\text{C}$ 时快速称量，以防 La_2O_3 粉末吸水造成配比偏离预期； CuO 粉末一般要过量，以弥补薄膜生长过程中的 Cu 缺少。

(3) 多次研磨烧结：将混合后的粉末在研钵中研磨 2 小时至均匀，然后将粉末放入马弗炉中以 900°C 烧结 24 小时。烧结后取出粉末研磨 2 小时，而后以 930°C 烧结 24 小时。研磨和烧结的步骤重复两至三次以保证粉末成分均匀和结晶充分。

(4) 成靶和烧结：将多次研磨烧结的块材再次研磨成细小颗粒，用模具在油压机以 30MPa 压强将粉末压制成型，最后以 930°C 烧结 24 小时。

通过以上流程我们获得的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 靶材成相均匀、致密度高、表面呈现釉面光泽（如图 5.2）。靶材电阻约 $0.5 - 1.5 \text{ k}\Omega$ 。根据薄膜制备需求，我们制备了不同 Cu 过量比例、不同 Ce 掺杂水平的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 靶材，XRD 结构表征

的数据如图 5.3。从 XRD 数据可以看出， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 主要为 T 结构，并伴有 CuO 相，不存在 T' 结构。随着 Cu 过量增加，CuO 峰强度逐渐增加。



图 5.2 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 靶材。

Figure 5.2 The photo of a $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ target.

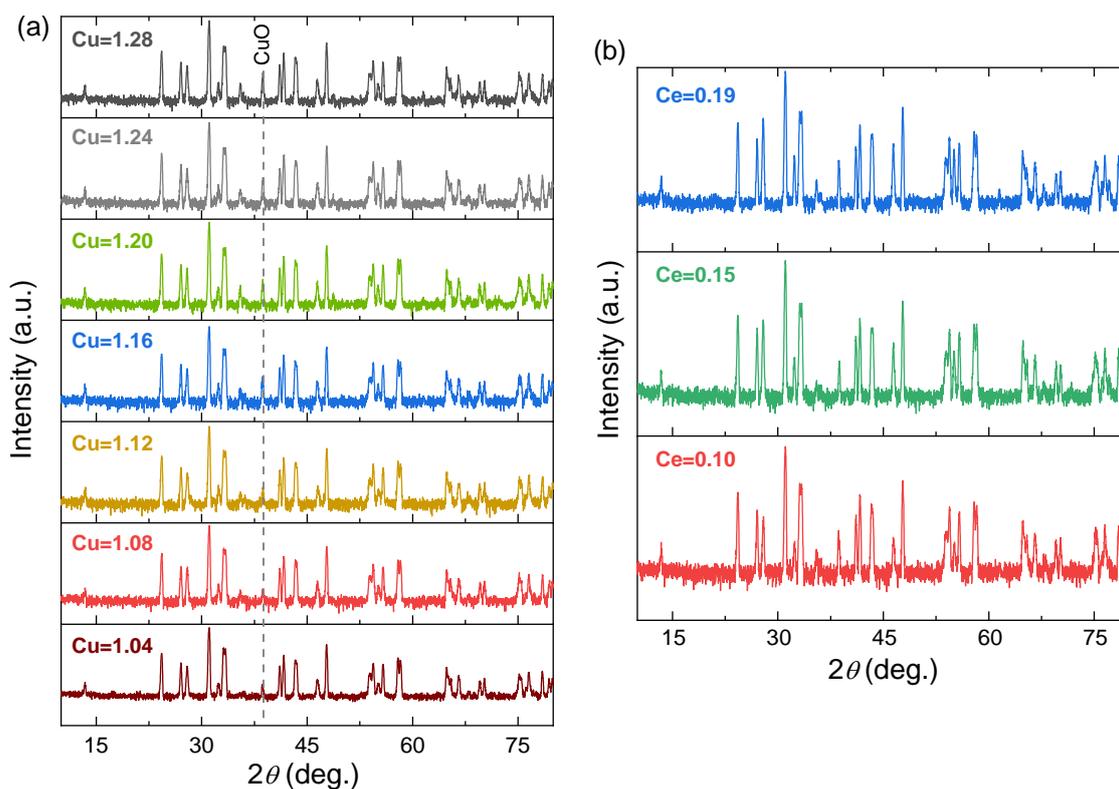


图 5.3 不同 Cu 过量 (a)、不同 Ce 掺杂 (b) 靶材的 $\theta - 2\theta$ 数据。

Figure 5.3 The $\theta - 2\theta$ scans of targets with different Cu contents (a) and Ce doping levels (b).

5.3 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜的制备与物性

5.3.1 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ 薄膜

基于本课题组在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 制备上的经验，我们使用 CLMBE 生长 La_{2-}

$x\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜的条件设定为:

(1) 生长温度为 700-760 °C。如图 5.4, 过低的生长温度容易形成(103)取向, 而过高的温度容易出现 T 结构^[219];

(2) 生长时氧压为 0.1-0.15 Torr, 主要是补充薄膜中的氧;

(3) 靶材-衬底距离为 50 mm;

(4) 激光能量密度为 $1.5 - 3 \text{ J/cm}^2$ 。通过调节激光能量大小或者聚焦程度, 把羽辉调节成饱满的烛火形状, 羽辉上端距离衬底至少 2 mm。激光能量密度还需要与生长温度、激光频率相匹配, 生长速率过快容易导致岛状生长, 继而出现(200)取向;

(5) 退火温度为 660-760 °C, 退火气压为 10^{-5} Torr, 退火时间为 0-30 分钟。这一步目的是去除顶点氧, 得到 T 结构。

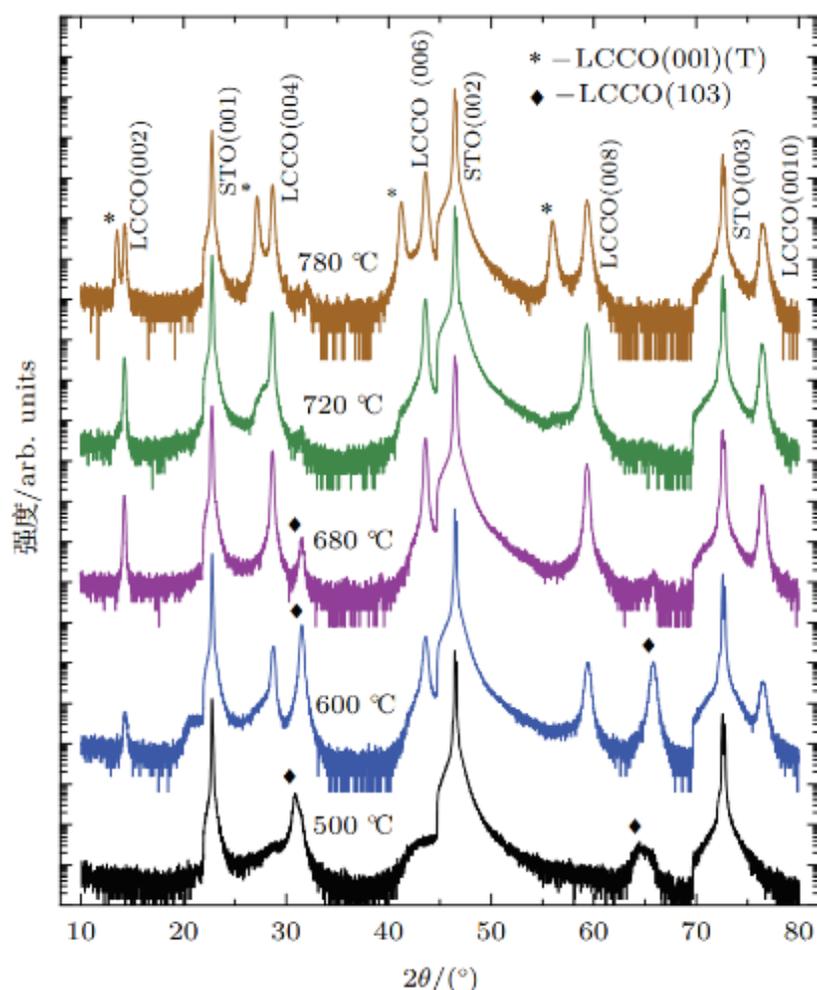


图 5.4 不同生长温度下 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 薄膜的 $\theta - 2\theta$ 数据^[219]。

Figure 5.4 The $\theta - 2\theta$ scans of $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ films at different growth temperatures^[219].

对于表征结构和运输的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜, 一般使用晶格失配度小的

SrTiO_3 衬底。在摸索 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 的成相条件时，我们发现 XRD 数据容易出现 La_2O_3 、 CeO_2 峰，推测生长过程存在 Cu 偏少的现象。于是我们利用不同 Cu 过量的 $x=0.1$ 的靶材生长薄膜（如图 5.5），靶材的名义 Cu 过量为 4% 和 8% 时， La_2O_3 、 CeO_2 衍射峰明显，说明样品析出了这两种杂质；Cu 过量 12% 及以上时， La_2O_3 、 CeO_2 衍射峰显著减弱；Cu 过量 20% 及以上时， La_2O_3 、 CeO_2 衍射峰消失，但 Cu_2O 衍射峰出现。因此最好的成相在 Cu 过量 12~16% 之间。减少 La_2O_3 、 CeO_2 和 Cu_2O 的析出，能够有效提高薄膜表面平整度，对 ARPES、STM 等测试尤为关键。优化以上的（1-5）条件后， $x=0.1$ 、0.15 和 0.19 的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ 薄膜均能够成单一的(00 l)取向， 2θ 从 10 至 80 度的范围内无明显的杂相（图 5.6 (a)）。如图 5.6 (b)，随着 x 增加， T_c 减小； $x=0.19$ 时低温下 $R-T$ 呈现费米液体行为 ($\rho \propto T^2$)。电输运 $R-T$ 结果基本符合 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 相图。

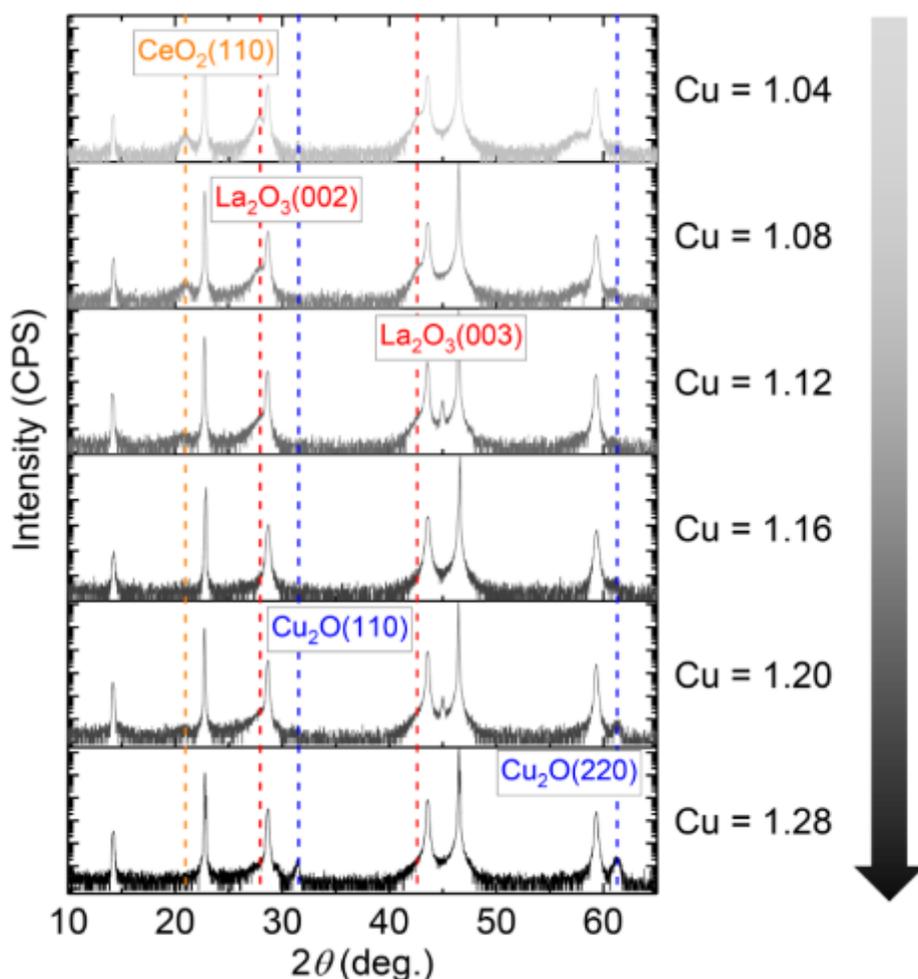


图 5.5 不同 Cu 过量 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 薄膜的 $\theta - 2\theta$ 数据。

Figure 5.5 The $\theta - 2\theta$ scans of $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ films with different Cu contents.

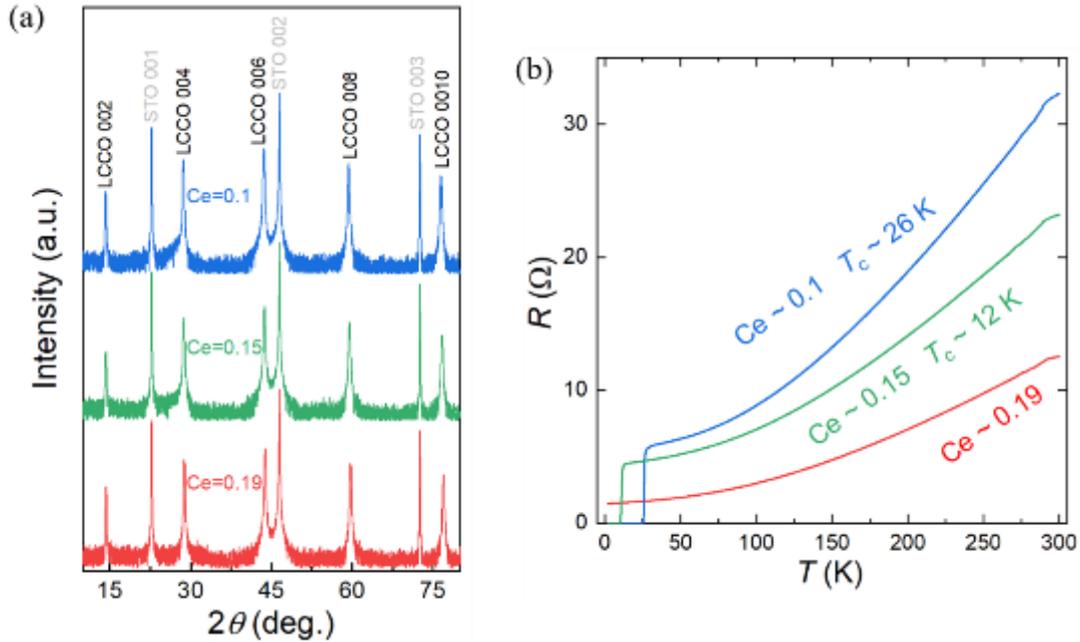


图 5.6 不同 Ce 掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜的 $\theta - 2\theta$ (a) 和 $R-T$ (b) 数据。

Figure 5.6 The $\theta - 2\theta$ scans (a) and $R-T$ data (b) of $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ films with different Ce doping levels.

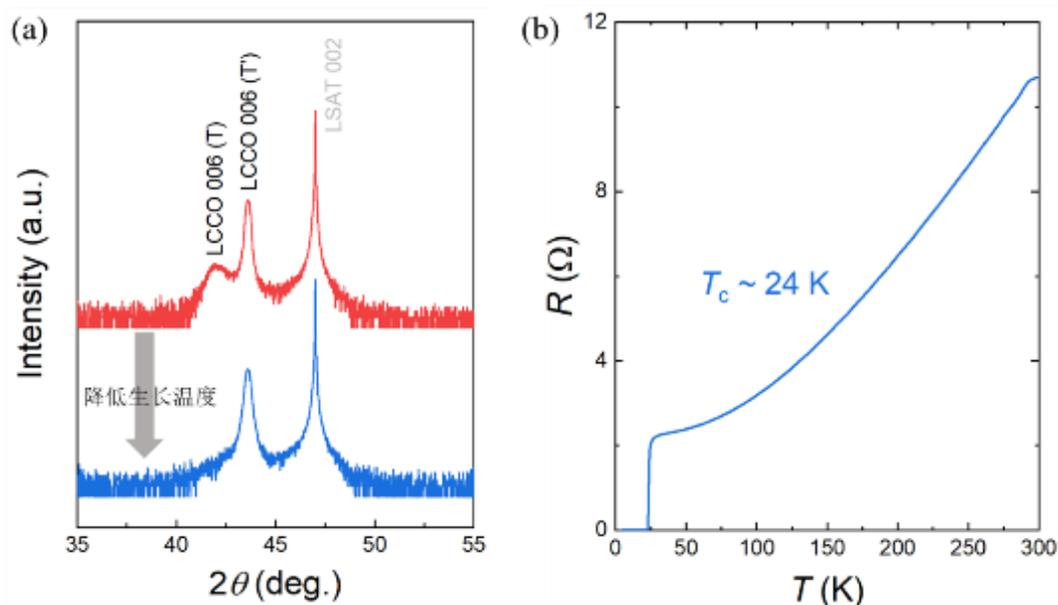
5.3.2 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4/(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$ 薄膜

由于 SrTiO_3 透光率极低, $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ 薄膜无法满足一些光学表征, 如太赫兹光谱等测试, 因此在透光率高的衬底上生长出 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 具有重要的科研价值。表 5.1 列举了常用氧化物衬底的晶格常数, 以及它们与 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 面内晶格常数 ($a \sim 4.015 \text{ \AA}$) 的失配度。 SrTiO_3 和掺杂 Nb 的 SrTiO_3 (Nb:SrTiO_3) 与 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的晶格失配度最小; LaAlO_3 、 $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$ 、 MgO 和 $(\text{La,Sr})\text{AlO}_4$ 具有良好的透光率, 它们之中 $(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$ (简称 LSAT) 与 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 失配度最小, 因此我们尝试生长最佳掺杂 $x=0.1$ 的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4/\text{LSAT}$ 。使用此前在 SrTiO_3 衬底上的生长条件, 我们发现 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4/\text{LSAT}$ 可以成(00 l)取向, 但同时经常伴有 T 结构的出现 (如图 5.7 (a) 红色曲线)。T 结构的 a 轴晶格常数比 T' 结构略小, 因此可以推测, LSAT 较小的晶格常数可能使 T 结构比 T' 结构更容易稳定。然而, 在图 5.4 中我们知道生长温度偏低的时候更容易得到 T' 结构, 那么进一步降低生长温度, 有可能在 LSAT 上抑制 T 结构的出现。于是我们尝试降低生长温度, 成功得到了纯 T' 结构的 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4/\text{LSAT}$ (如图 5.7 (a) 蓝色曲线), 且 T_c 约 24 K, 接近 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ 的结果。这样的样品可以满足太赫兹光谱等测试。

表 5.1 几种氧化物衬底的晶格常数。

Table 5.1 The lattice parameters of some oxide substrates.

衬底	外延晶面	外延格点间距(\AA)	晶格失配度(%)
SrTiO_3	(001)	$a = b = 3.9050$	2.7
Nb:SrTiO_3	(001)	$a = b = 3.9050$	2.7
LaAlO_3	(001)	$a = b = 3.7920$	5.6
$(\text{La,Sr})(\text{Al,Ta})\text{O}_3$	(001)	$a = b = 3.8680$	3.7
MgO	(001)	$a = b = 4.2110$	4.9
$(\text{La,Sr})\text{AlO}_4$	(001)	$a = b = 3.7560$	6.9

图 5.7 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4/\text{LSAT}$ 的 $\theta - 2\theta$ (a) 和 $R-T$ (b) 数据。Figure 5.7 The $\theta - 2\theta$ scans (a) and $R-T$ data (b) of $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4/\text{LSAT}$ films.

5.4 离子液体调控中的注氢过程

将 H^+ 、 Li^+ 、 O^{2-} 等离子注入到材料中，可以深刻地改变其电学、光学性质和磁性，具有重要的研究意义和应用潜力。一个典型的例子是利用离子液体调控 (ionic liquid gating, ILG) 技术在 VO_2 中实现了金属-绝缘转变^[220]。一般来说，当调控温度较低、偏压较低时，ILG 表现为静电场调控；调控温度较高、偏压较高时电化学过程会发生。近年来，关于过渡金属氧化物的 ILG 实验证明了氧空位和氢离子（质子）的调控是可逆的。例如，P. Yu 课题组利用 ILG 成功实现了 $\text{SrCoO}_{2.5}$ 、 SrCoO_3 和全新的 $\text{HSrCoO}_{2.5}$ 相之间的来回转换^[221]。在高温超导的研究中 ILG 也是一种强大的工具，它可以在绝缘 FeSe 薄膜中调控出超导电性

[222]; 此外, 在空穴掺杂铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [173]、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [174] 和电子掺杂铜氧化物 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [223]、 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [224] 体系中, ILG 也可以实现 SIT, 从而在一个样品上得到欠掺杂到最佳掺杂的相图。然而直到最近, ILG 对铜氧化物高温超导体的电化学反应才为人们所知。通过 X 射线吸收谱, 人们在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的 ILG 实验中观察到了脱氧过程 [225]。而对于电子掺杂铜氧化物, 最近 Pr_2CuO_4 的 ILG 研究表明, 正偏压可以实现电子掺杂, 负偏压则实现了氧空位填充 [226]。一方面, 大部分研究把关注点放在氧离子或者氧空位的转移上, 很少涉及氢离子注入的过程, 这影响了人们对 ILG 过程的理解。另一方面, 通过 ILG 连续地将样品调控到过掺杂区域的研究有利于我们开展后续的原位磁性测量 [227]。因此, 我们通过生长最佳掺杂 ($x=0.1$) 的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜并进行 ILG 实验, 同时开展这两方面的研究 [228]。

要实现均匀的 ILG, 薄膜厚度应至少控制在几十纳米量级。前面我们提到的 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ 薄膜厚度为 100-200 nm, 不适合开展 ILG 实验, 因此我们首先要制备出更薄的样品, 且基本物性要接近百纳米量级的薄膜。在之前生长条件的基础上, 我们通过减少激光脉冲来减小膜厚。为了尽量减小薄膜生长初期产生的死层厚度, 我们通过降低激光频率来减缓生长速率, 从而使薄膜在沉积时得到充分的弛豫。图 5.8 展示了减薄后薄膜的结构和输运性质: XRR 曲线拟合的厚度约为 48 nm; XRD $\theta - 2\theta$ 扫描说明薄膜仍然成(001)取向而不存在杂相; 薄膜的 T_c 约 22.6 K, 相比厚膜偏低, 且剩余电阻率 (RRR, 可定义为 $\rho_{300\text{K}}/\rho_{30\text{K}}$) 比厚膜偏小, 说明薄膜减薄后, 死层厚度 (约 10-20 nm) 占据的比例增大, 无序度也随之增大。进一步把膜厚减少至 40 nm, 如图 5.9, T_c 约为 21.4 K。由此可见, 膜厚不小于 40 nm 时, $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ 可以保持 21 K 以上的 T_c 。然而, 40 nm 样品的 $R-T$ 曲线在超导转变前出现了轻微的 upturn, 暗示着无序度的进一步增加, 这意味着扣除死层厚度后, 超导的膜厚可能只有 20-30 nm。考虑到过少的超导成分很可能导致样品快速退化, 因此用于 ILG 的薄膜厚度控制在 50-60 nm 范围内。

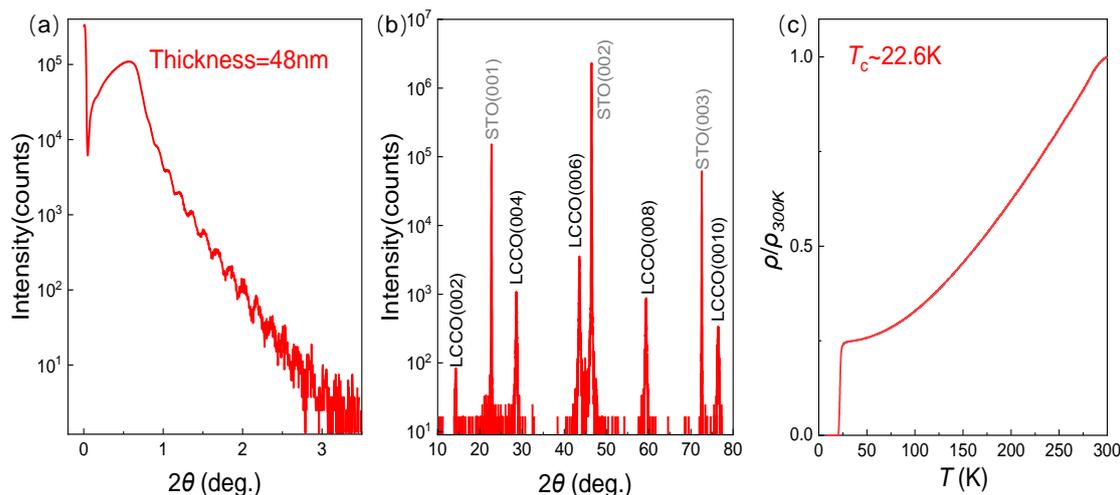


图 5.8 48 nm 厚的 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ 。(a) XRR 数据。(b) XRD $\theta - 2\theta$ 数据。(c) $R-T$ 数据。

Figure 5.8 48 nm-thick $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ film. (a) XRR data. (b) XRD $\theta - 2\theta$ scans. (c) $R-T$ data.

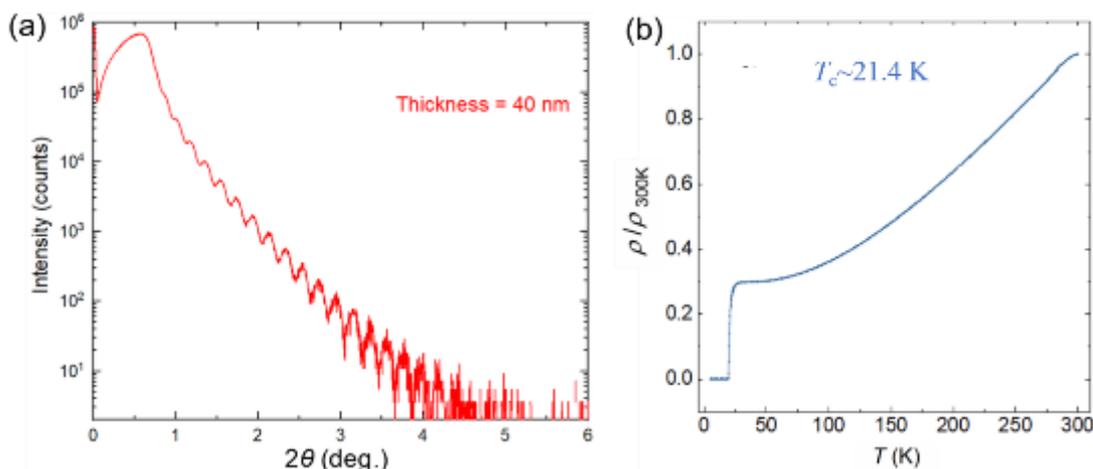


图 5.9 40 nm 厚的 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ 。(a) XRR 数据。(b) $R-T$ 数据。

Figure 5.9 40 nm-thick $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ film. (a) The XRR scans. (b) $R-T$ data.

我们与 M. Rafique 等人合作，在 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4/\text{SrTiO}_3$ 超薄膜上开展了 ILG 调控实验。图 5.10 (a) 是 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 薄膜的 ILG 示意图。小偏压 (V_g) 和低调控温度 (T_g) 下调控为静电场过程，反之，大 V_g 和高 T_g 下调控发生电化学过程 (图 5.10 (b))。S1 和 S2 样品厚度分别为 ~ 50 nm 和 ~ 60 nm。图 5.10 (c) 和 (d) 绘制了 S1 和 S2 的调控条件和 $R-T$ 关系随调控顺序的变化。 $T_g=220$ K 时，直到 $V_g=3$ V 样品都没有被明显调控。这是因为电场很容易被屏蔽，而运输性质反映的是大部分未被调控的薄膜性质^[229]。进一步增加 V_g 到 3.5 V 和 T_g 到 230 K，此时调控进入电化学过程，S1 样品的 R 和 T_c 立即发生了显著变化 (如图 5.10 (c) 中实心箭头所示)。然后设定 $V_g=4$ V, $T_g=240$ K 并持续一小时，随后冷却

到 2 K 再返回至 240 K。超导电性在 10 次这样的循环后完全被压制，反映了电化学反应的体调控。在连续 10 小时的调控后，绝缘性变得非易失：即 V_g 回到 0 V 时，薄膜仍保持绝缘性（如图 5.10 (c) 中空箭头所示）。超导只有当 V_g 为 -3.5 V 时才会恢复。这种滞后现象是电化学反应的一种表现形式，而静电场过程则往往是易失的。调控过后 T_c 低于初始值，正常态电阻升高，表明长时间调控后可逆程度有限。

图 5.10 (d) 展示了在 $T_g=300$ K、很低 V_g 和很短的调控时间下，样品发生了 SIT。此时进入电化学区域的阈值电压降低到 1.2-1.4 V，这和电解水的标准电压 (1.23 V) 非常接近。它暗示我们 H^+ 离子可能产生并注入到 $La_{1.9}Ce_{0.1}CuO_4$ 中。在 1.2 V 下延长调控时间， T_c 减半；在 1.4 V 下调控则导致超导被完全抑制（图 5.10 (e)）。由于调控时间较短，S2 样品中的 SIT 是易失的，因为电压回到 0 V 时超导逐步恢复。恢复后的超导转变有明显的拖尾，可能是无序增加导致的，通过负偏压调控，超导再次被压制。我们推测，水电解过程中产生的氧离子可以注入样品。它们填补了氧空位并减少载流子，使样品变得绝缘。

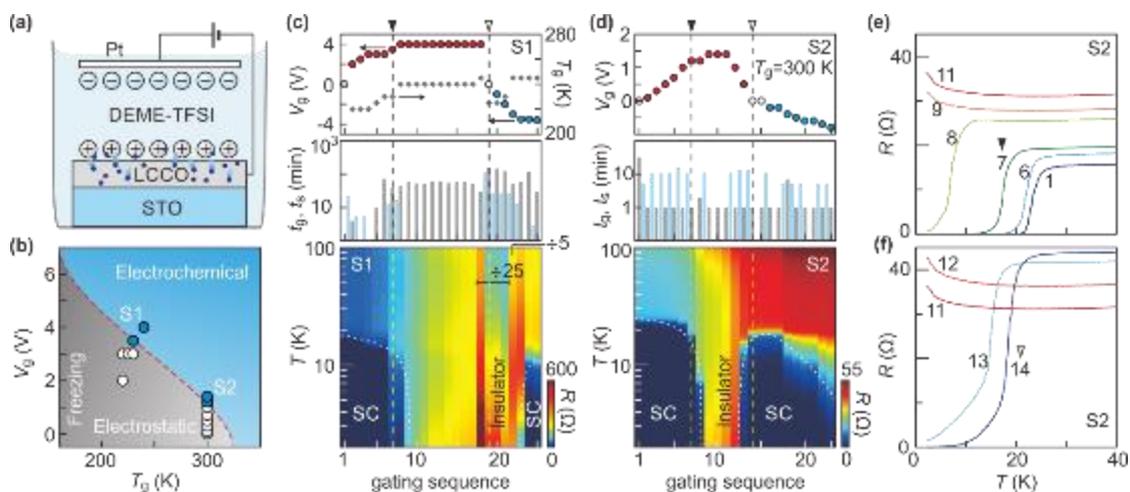


图 5.10 $La_{1.9}Ce_{0.1}CuO_4$ 的 ILG 调控的基本信息。(a) 正向电压下 $La_{1.9}Ce_{0.1}CuO_4$ 的 ILG 示意图。(b) $La_{1.9}Ce_{0.1}CuO_4$ 的 ILG 条件示意图。圆圈表示调控条件。实心圆表示电化学反应，空心圆表示静电场调控。(c-d) 随着调控进行，两个样品(S1 和 S2)电阻随温度的演化。中间插图的灰色和蓝色柱代表调控持续时间和改变偏压花费的时间。(e-f) S2 样品在某些条件下的 R - T 曲线。数字即 (d) 中的调控顺序。

Figure 5.10 ILG of the $La_{1.9}Ce_{0.1}CuO_4$ films. (a) Schematic diagram of ILG in the positively gated situation. (b) Illustration of the operation of ILG. Circles represent the gating. Filled (empty) circles indicate that an electrochemical (electrostatic) process is involved. (c-d) ILG gating conditions and the resulted temperature-dependent resistances of the two samples (S1 and S2).

Gray and blue bars in the middle panels represent the gating time period and the time spent for ramping V_g . (e-f) R - T of sample S2 in certain gating conditions. The numbers represent gating sequences in (d).

ILG 还可以恢复退化样品的超导电性。 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 超薄膜长期暴露在空气中会失去超导电性，如图 5.11 (a) 中的 0 V 曲线。刚生长完的样品表现出超导电性 (图 5.11 (b))，而样品退化很可能是由于吸收水分子引起的，因为根据经验，如果将样品储存在干燥的盒子里可以解决退化的问题。我们通过在退化样品上施加负偏压，尝试去除水分子。当 V_g 低于 -2 V 时，正常态电阻突然下降且超导出现。进一步的调控使样品出现了零电阻， T_c 低于刚生长过后的样品。可以推测，ILG 将 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 吸收的水分子分解成氢离子和氧离子。当氢离子从样品中逸出时，氧离子停留在样品中并贡献空穴，从而导致样品从最佳掺杂向欠掺杂移动。

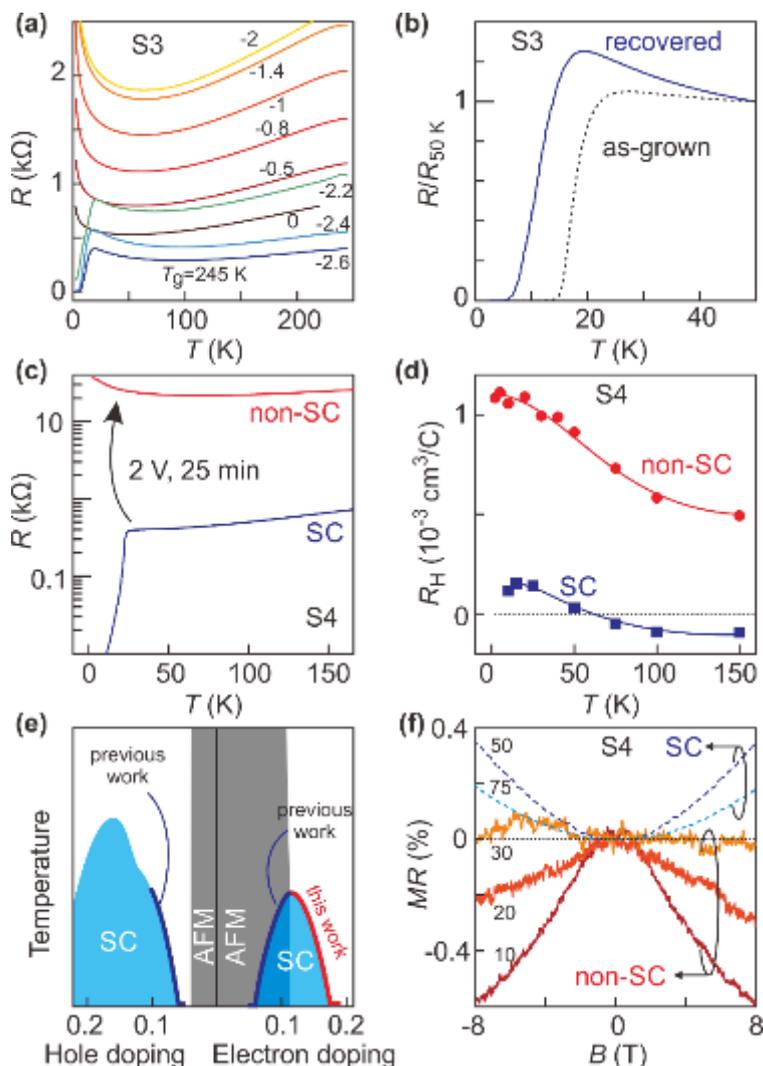


图 5.11 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 的 ILG 调控过程中的运输性质。(a) $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ (S3) 在不同调

控电压下的 R - T 曲线。(b) 初始样品与超导恢复后样品的 R - T 比较。在 2 V 正偏压、300 K 下持续 25 分钟前后, $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ (S4) 的 R - T (c)、Hall 系数 (d) 和磁电阻 (f)。(e) 电子/空穴掺杂铜氧化物的相图。

Figure 5.11 The electrical transport properties of $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ ILG. (a) R - T of sample S3 in the corresponding gated states. (b) R - T of the pristine and the recovered samples. R - T (c), Hall coefficient (d), and magnetoresistance (f) of $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ (S4) before and after positive gating at 2 V, 300 K, for 25 min. (e) Phase diagrams of the electron/hole-doped cuprates.

磁运输的研究可以估算正偏压下 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 的电子掺杂水平。图 5.11 (c) 显示了在 2 V 正偏压、300 K 下持续 25 分钟前后的 R - T 曲线。如图 5.11 (d), 从样品 S4 调控前的霍尔系数 R_H ($R_H = \frac{d\rho_{xy}}{dB}$) 随温度演化可以看出, R_H 在 60 K 左右出现符号反转, 符合最佳掺杂样品的性质^[230]。然而, 对于调控后的样品, 霍尔测量表明 R_H 为正, 说明样品被调控到费米面重构点 ($x_c=0.14$) 之后^[231]。与以前的研究结果相比, R_H 随温度变化的行为反映了样品的电子掺杂等效于 Ce 掺杂 $x > 0.18$, 因此, 样品处于极过掺杂 (如图 5.11 (e))。因此, ILG 是一种把样品调控到过掺杂区域的有效方法。当然, 通过调控得到的过掺杂样品与直接化学掺杂的样品有不同之处。例如, Ce 过掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中显示出费米液体行为, 而正偏压 ILG 调控的样品则发生了金属-绝缘转变。另外, 正偏压调控的样品的低温绝缘相具有负磁电阻行为, 如图 5.11 (f) 所示。这种负磁电阻行为以前只在欠掺杂区域中看到, 通常归因于自旋涨落或局域效应^[230], 然而此时负磁电阻在 ILG 的过掺杂区域中出现, 表明杂质散射的增强, 可能是由于 H^+ 离子的存在导致。

ILG 调控掺杂与化学掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的区别还体现在其结构上。对于化学掺杂的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$, 随着 Ce 含量的增加, c 轴晶格常数减小; 对于 ILG 正向调控, c 轴晶格常数增大。图 5.12 (a) (b) 显示了 S5 样品 c 轴晶格常数随调控的变化, 其中 (a) 图为提高 V_g 时得到的原位 XRD, (b) 图是第 k 条曲线与第 1 条曲线的差值。正偏压下(006)峰明显往更小的角度移动, c 轴晶格常数增大。即使最后 V_g 回到 0 V, c 轴晶格常数仍然比初始值偏大, 表明调控的非易失过程。进一步到 $V_g=-1$ V 时, (006)峰逐渐向高角度移动, 图 5.12 (b) 中的 XRD 强度下降。

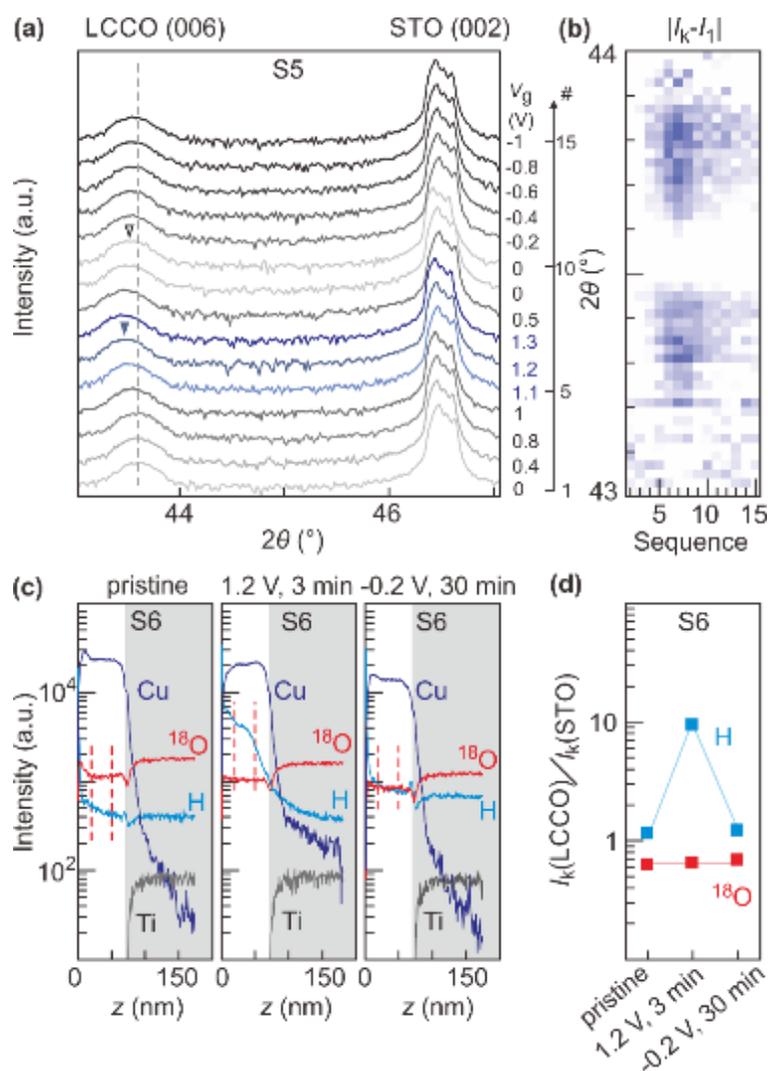


图 5.12 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 的 ILG 调控过程中的结构和成分分析。(a) 样品 S5 在不同调控电压下的 XRD 扫描。(b) 第 k 个 XRD 曲线与第 1 个曲线的差值。(c) 不同调控过程下的 TOF-SIMS 数据。根据 Cu 和 Ti 元素的分布可以划分出白色的薄膜区域和灰色的衬底区域。(d) (c) 中 H 离子和 ^{18}O 离子在不同门控阶段的归一化强度。

Figure 5.12 The structure and composition of $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ by ILG. (a) XRD scans of sample S5 at different gating stages. (b) The absolute difference between the XRD data of the k th gating sequence and the first one. (c) TOF-SIMS data at different gating stages. The white (grey) region represents the film (substrate) according to the distribution of Cu and Ti elements. (d) The normalized intensity of H ions and ^{18}O ions at different gating stages in (c).

为了阐明调控的电化学作用，我们采用了飞行时间二次离子质谱仪（TOF-SIMS）来研究元素分布。图 5.12 (c) 展示了不同调控阶段下几种元素沿垂直于膜表面方向的分布，其中左图展示了原始样品的 SIMS 数据；中间图展示了样品在 1.2 V 调控 3 分钟后的 SIMS 数据；右图为 -0.2 V 下调控 30 分钟后的 SIMS 数据。Cu 的信号来自薄膜（白色区域），Ti 的信号来自 SrTiO_3 衬底（灰

色区域)。在初始样品中, H 的信号强度在样品表面很高, 而在样品内部迅速衰减, 可能是由于氢氧根或碳氢化合物的吸附作用^[232]。在 1.2 V 的正偏压调控后, $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 中 H 的强度显著增强, 而 SrTiO_3 衬底内 H 的强度比较低。经过负偏压调控后, $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 中 H^+ 离子的强度回到初始水平, 证明了注氢过程是可逆的。图 5.12 (d) 进一步绘制了三个阶段内 H 和 ^{18}O 元素的归一化强度。对于氧离子, 主要监测 ^{18}O 的信号, 因为 ^{16}O 的信号强度过饱和。显然, H 的强度在正偏压调控时增加了一个数量级, 在负偏压调控时下降。相比之下, ^{18}O 的信号在整个调控过程中几乎不变, 可以说明 SIT 出现不是因为氧空位的产生。因此, ILG 的正偏压调控导致了 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 中出现注氢过程。

5.5 电子结构演变和长程反铁磁序的抑制

受限于样品表面的质量, 早期 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的 ARPES 数据质量不高, 除了图 5.13 的数据。为了获得更加系统的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 电子结构, 我们与唐岑瑶等人合作, 通过制备不同 Ce 掺杂的薄膜, 再结合“两步退火”方法, 一方面获得了不同电子掺杂浓度的样品, 另一方面使样品在转移到 ARPES 系统后能保证高质量的表面^[233]。如图 5.14, 生长在 SrTiO_3 衬底上的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 成(00 l)取向且没有杂相, 电输运测试表明 $x = 0.1$ 的样品 $T_c \sim 25$ K, 而 $x = 0.19$ 的样品为金属性且没有超导转变, SEM 测得膜厚约 200 nm。由于 ARPES 测试要求样品具有良好的导电性, 防止局部电荷积累, 而且用于“两步退火”的 MBE 系统是直流加热模式, 要求衬底具有导电性。因此, 我们在导电的 Nb: SrTiO_3 衬底上生长 $x = 0.1$ 、0.15 和 0.19 的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜。因为 Nb: SrTiO_3 与 SrTiO_3 晶格常数大小几乎相同, 所以在 Nb: SrTiO_3 衬底上的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜同样具有高质量。

我们使用的“两步退火”方法如下(图 5.15):

(1) 首先初始生长的样品必须有很好的 RHEED 图形, 确保表面足够平整且结晶性好。我们生长的样品大小为 $2 \times 10 \text{ mm}^2$, 通过优化工艺使整个样品都具有很好的 RHEED 图形;

(2) 退火的第一步是在臭氧分压 $\sim 5 \times 10^{-7}$ Torr 和温度 700-730 °C 下, 退火 30 分钟。这一步可以通过补氧使得电子掺杂浓度达到极欠掺杂。另外, CLMBE 生长完的样品在转移到 MBE 系统前暴露了大气, 高温退火可以去除样品表面的杂质。可以看出, 臭氧退火后的 RHEED 图形出现表面重构的条纹。

(3) 退火的第二步是在 400-700 °C 下真空退火 30 分钟。这一步可以去除样品中的部分氧，调控电子掺杂浓度。随着退火温度提高，电子掺杂可以逐渐增加，这样可以在一个样品上连续地改变掺杂。相比于暴露了大气后的样品，高温退火后的样品 RHEED 强度更大，更多高阶衍射斑点被观测到，说明样品表面质量得到了恢复。

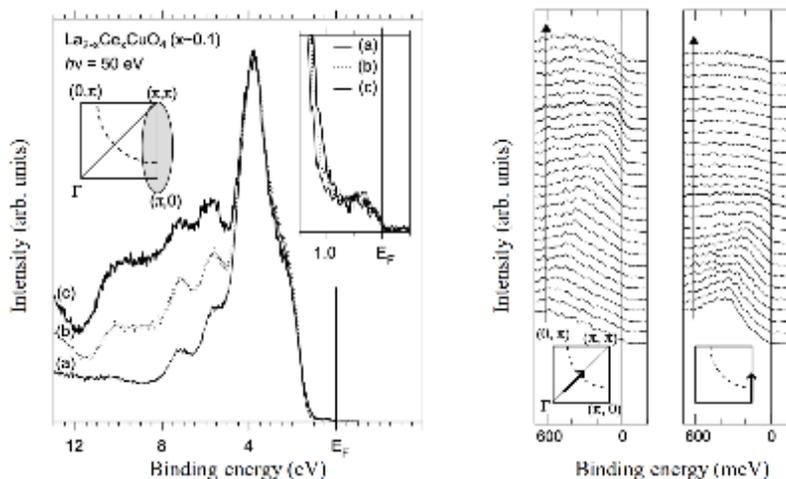


图 5.13 早期 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜的 ARPES 能谱图^[234]。

Figure 5.13 The ARPES spectrum of early $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ film^[234].

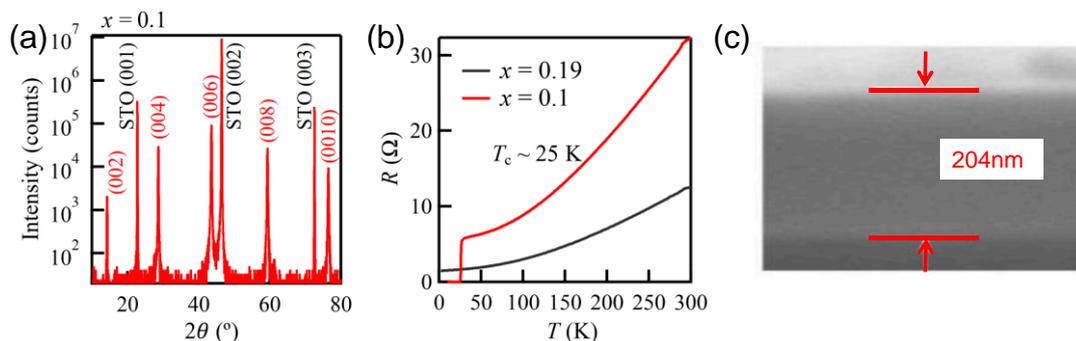


图 5.14 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜的 XRD (a)、 R - T (b) 和 SEM 横截面 (c)。

Figure 5.14 XRD scans (a), R - T (b) and SEM cross-sectional images (c) of $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ films.

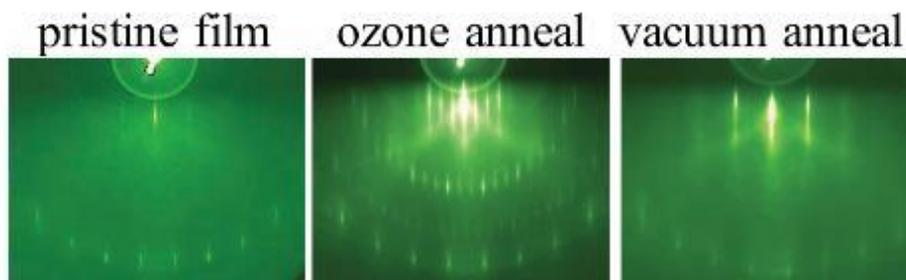


图 5.15 退火前后 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的 RHEED 图形。

Figure 5.15 RHEED patterns of $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ before and after annealing.

$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中 Ce 的掺杂量和氧含量的改变，都会影响总的电子掺杂浓度

n 。退火过程目的就是改变样品中实际的电子掺杂。比如图 5.16 是 C. Lin 等人报道的不同退火条件下的 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 相图。ARPES 实验中实际的电子掺杂浓度 n 由费米面大小决定。

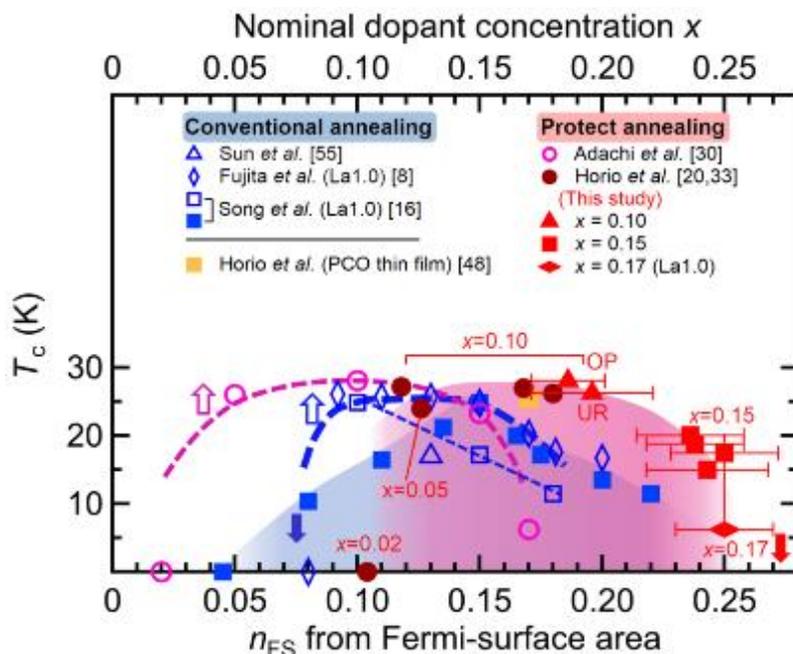


图 5.16 不同退火条件下的 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的相图^[235]。

Figure 5.16 Phase diagram of $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ in different annealing conditions^[235].

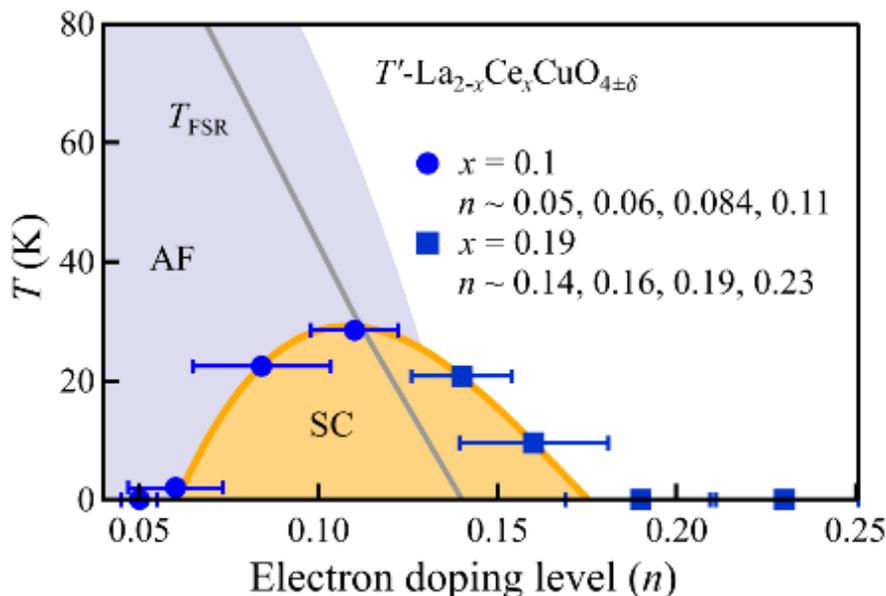


图 5.17 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 退火后的电子掺杂和相图。

Figure 5.17 Phase diagram and electron doping levels of $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ after annealing.

图 5.17 是 ARPES 测量 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜对应的电子掺杂。通过退火，在 $x = 0.1$ 的样品上得到了电子掺杂 $n \sim 0.05, 0.06, 0.084, 0.11$ ，对应图 5.17 中的蓝色圆形点；在 $x = 0.19$ 的样品则得到了 $n \sim 0.14, 0.16, 0.19, 0.23$ ，对应蓝色方

形点。为了比较其他电子掺杂铜氧化物的电子结构，并反映退火后的薄膜质量，图 5.18 展示了电子掺杂 $n \sim 0.06$ 的电子结构。根据相图， $n \sim 0.06$ 处于欠掺杂区域，所以反铁磁相互作用很强，导致费米面发生重构。反铁磁区域边界和费米面交点处的费米面强度被压制，能隙打开。图 5.18 (b) 是对应的费米面，用紧束缚模型拟合的费米面如红色虚线，而红色实线则代表反铁磁边界。图 5.18 (c) 的 10 K 下能带色散图中 cut1-cut4 对应的位置如图 5.18 (b) 黑色实线所示，分别称为节点 (node)、热点 (hotspot)、近热点 (near hotspot) 和反节点 (antinode)。可见，在热点处反铁磁能隙打开，而在近热点处呈现出一个能带的扭折 (kink)，如黑色箭头所注。

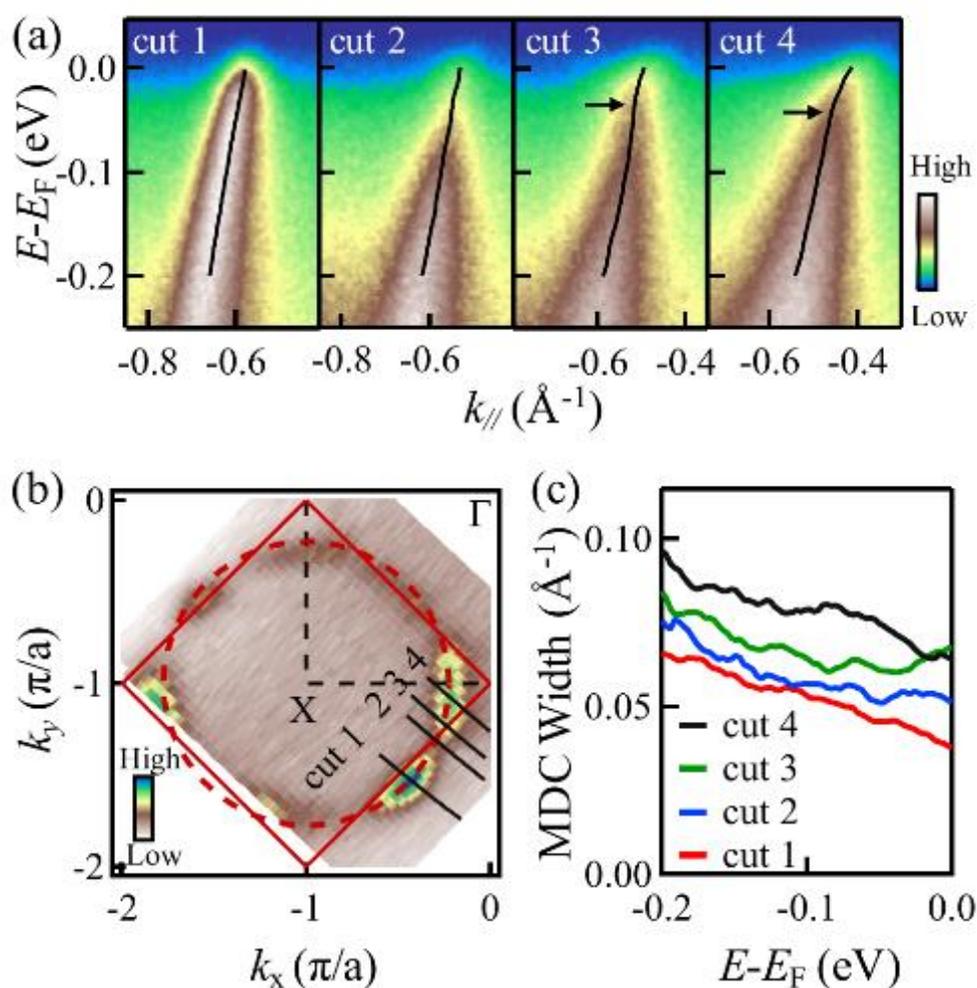


图 5.18 电子掺杂 $n \sim 0.06$ 的电子结构。

Figure 5.18 The electronic structure at electron doping level $n \sim 0.06$.

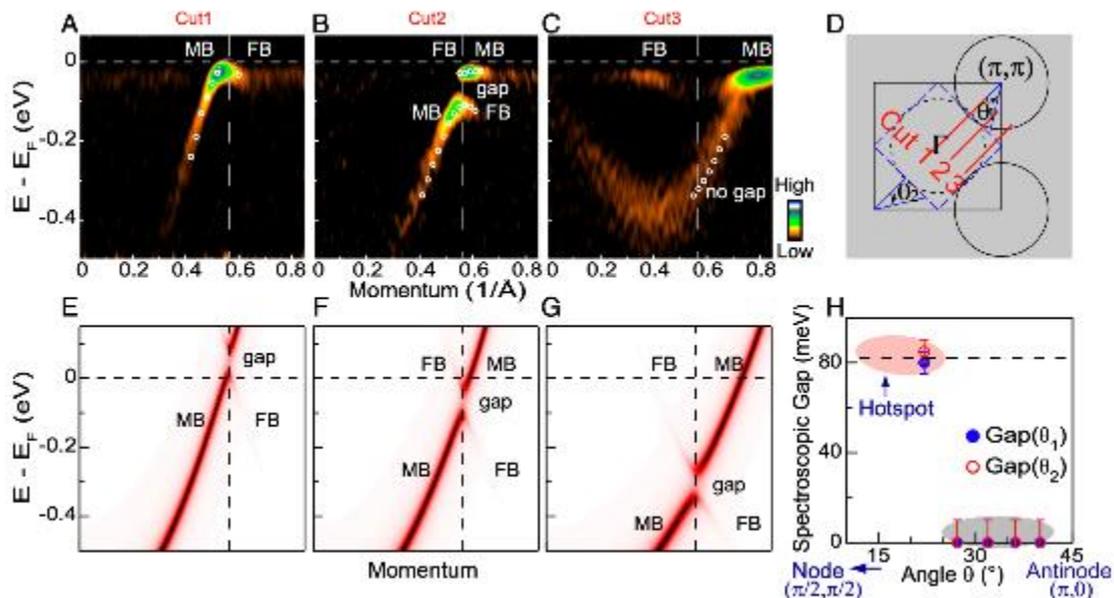


图 5.19 最佳掺杂 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的反铁磁能隙^[236]。

Figure 5.19 The antiferromagnetic energy gap of optimal doping $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ^[236].

反铁磁能隙的打开，取决于能隙与费米能的相对位置。例如图 5.19 所示的最佳掺杂 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ，A-C 图分别代表节点、近热点和反节点的能带色散关系，对应 E-G 所示平均场模拟的结果。在节点处，能带与反铁磁区域边界的交点在费米能以上。ARPES 只能探测费米能以下的信息，在节点处的能带观测不到反铁磁能隙，只有微弱的反铁磁折叠。在热点处的费米能位于反铁磁中间，在近热点处反铁磁能隙在费米能以下打开，kink 的位置实际就是反铁磁能隙打开的位置。由于电子掺杂铜氧化物的信号比较弱，因此反铁磁能隙需要二次微分才能观测到。节点处能带展现比较锋利，与之相反，反节点处的能带也出现了 kink，但是反节点处的 kink 并不是反铁磁能隙导致的，可能是由其他的电子-玻色子耦合引起。可以说， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的能带展宽是比较小的，说明了退火后样品保持了很高的质量。从能带结构来看， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 与其它电子掺杂铜氧化物没有显著区别，最大的区别在于费米面重构对应的电子掺杂浓度。

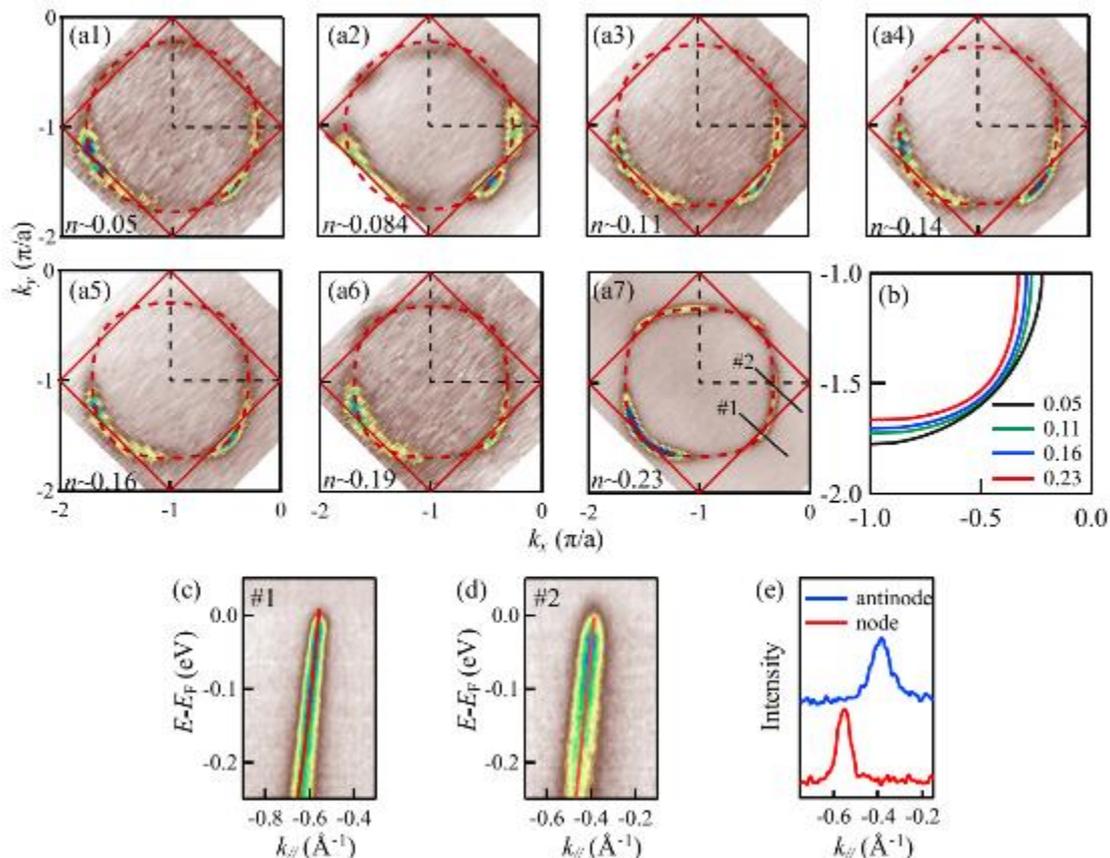
图 5.20 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的费米面演化。Figure 5.20 The evolution of Fermi surface for $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

图 5.20 展示了不同电子掺杂浓度的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 费米面演化，(a1-a7) 对应电子掺杂浓度 $n \sim 0.05-0.23$ 的费米面，(b) 则是用紧束缚模型拟合极欠掺杂到极过掺杂的费米面。随着掺杂水平的增加，空穴口袋面积减小，反节点处的曲率比节点处的曲率逐渐增大，费米面也从圆形渐渐过渡到方形。 $n \sim 0.05$ 时，ARPES 数据没有出现能隙，然而输运^[39]和低能 μSR 的结果^[237]表明 $n \sim 0.06$ 处存在长程反铁磁序，说明退火后的样品反铁磁作用减弱，超导 dome 可能扩展到更低的掺杂。图 5.20 (c-d) 是 $n \sim 0.23$ 时节点和反节点的能带色散图，用费米面拟合时可以说明紧束缚模型的合理性。值得注意的是，费米面重构在 $n \sim 0.11$ 消失。在 30 K 以下，小于 $n \sim 0.11$ 掺杂均能观测到费米面重构导致的反铁磁能隙打开，费米面强度在热点处被压制。大于 $n \sim 0.11$ 掺杂的费米面都是完整的圆形。这个结果符合输运测量的结果（图 5.21）。对于其它电子掺杂铜氧化物，在最高 T_c 温度下，费米面重构消失的电子掺杂很接近样品的最佳掺杂，基本都在 $n \sim 0.15$ 。唯独 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的最佳掺杂以及费米面重构点的掺杂在 $n \sim 0.11$ 。这说明反铁磁序在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中受到了压制，使得超导 dome 区域扩大，从而

更接近空穴掺杂铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的相图。

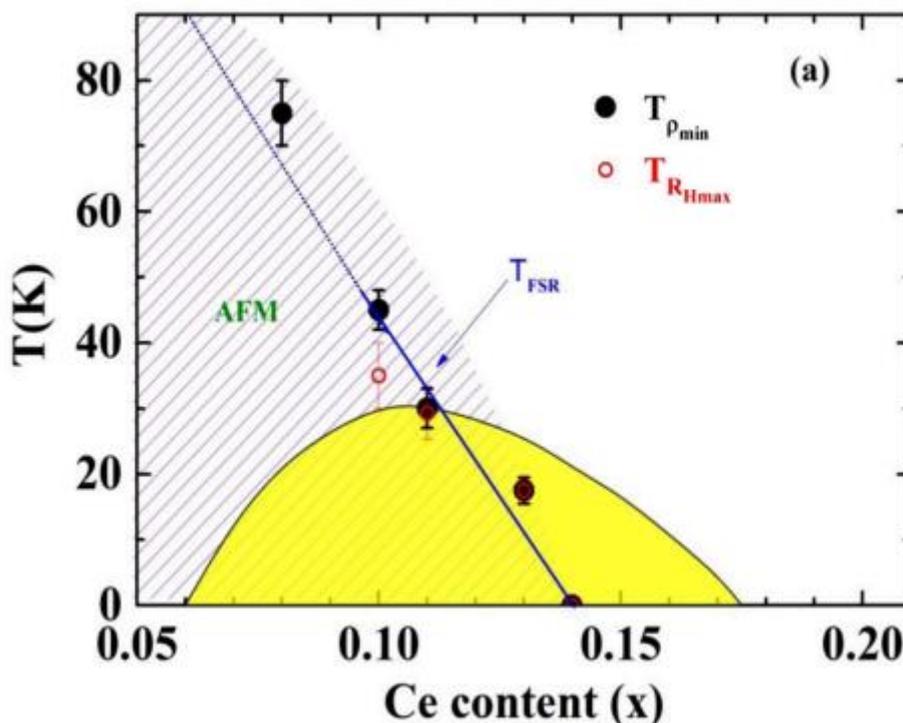
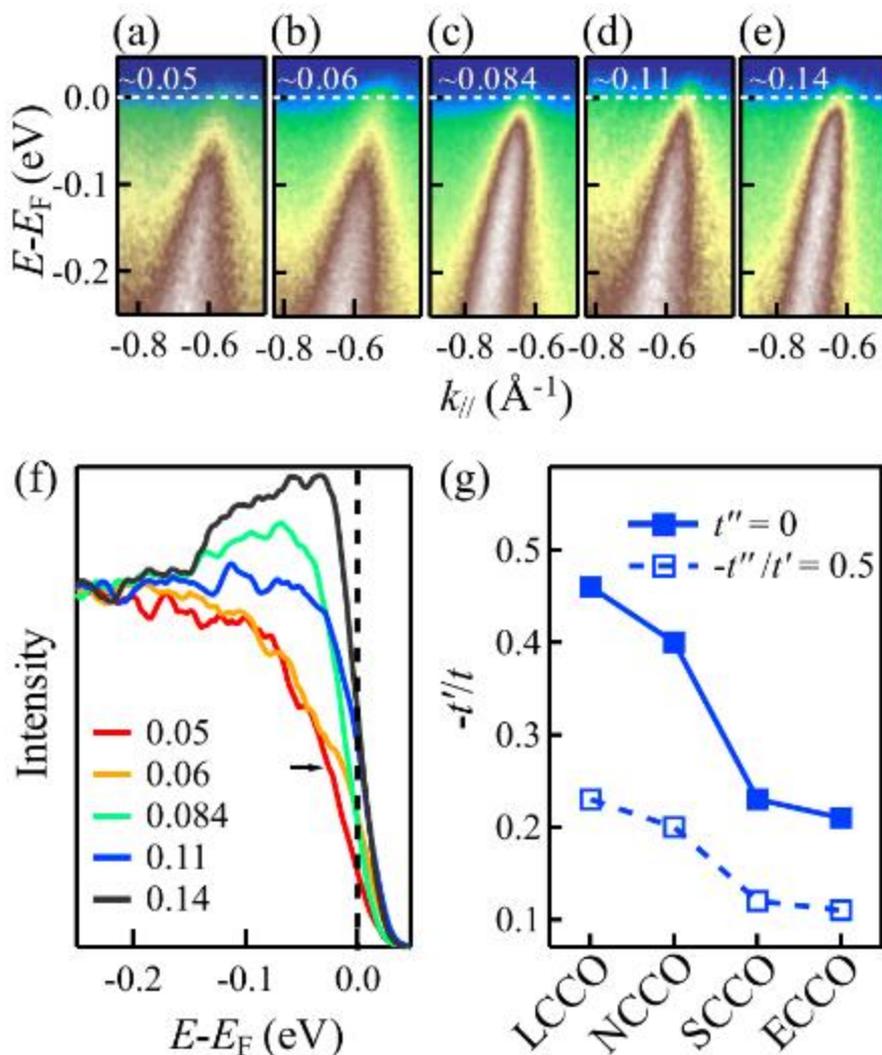


图 5.21 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的费米面重构点^[231]。

Figure 5.21 The Fermi surface reconstruction position of $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ^[231].

上面提到费米面重构点往低掺杂移动，可以说明反铁磁被压制。此外，反铁磁能隙减小也能证明这一点。首先，文献给出了 $n \sim 0.045$ 的 $\text{Pr}_{1.3-x}\text{La}_{0.7}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 样品反铁磁能隙 ~ 100 meV^[238]； $n \sim 0.11$ 的 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 样品的反铁磁能隙 ~ 95 meV^[236]。图 5.22 (a-e) 是 $n \sim 0.05-0.14$ 的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 样品在热点处的能带。随着电子掺杂增加，反铁磁能隙逐渐减小。为了得到定量的信息，图 5.22 (f) 总结了 k_F 处的能量分布曲线 (EDC)，可以得到 $n \sim 0.05$ 对应的反铁磁能隙大小 ~ 50 meV。因此我们可以知道，在电子掺杂铜氧化物中 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 不仅费米面重构点向低掺杂移动了 ~ 0.04 ，而且反铁磁能隙也小得多。反铁磁被压制的原因，可能来源于紧束缚模型中增强的次近邻 Cu 格点间跃迁积分 t' 。图 5.22 (g) 总结了电子掺杂铜氧化物的 $-t'/t$ 参数 (t 为最近邻 Cu 格点间的跃迁积分)。实际上，在空穴和电子掺杂铜氧化物中，有研究工作提出 $-t'/t$ 与 $T_{C,\max}$ 正相关。较大的 $-t'/t$ 可能会增强超导配对、压制条纹序来减弱反铁磁作用。另外，增大的 t' 加强了次近邻的反铁磁交换作用^[239, 240]，破坏整体的反铁磁背景，从而压制反铁磁。

图 5.22 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的反铁磁能隙演变。Figure 5.22 The evolution of antiferromagnetic energy gap of $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

5.6 本章总结

我们利用 CLMBE 制备了 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 超薄膜和具有高质量表面的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜，分别研究薄膜在 ILG 中的注氢过程，和不同电子掺杂样品的电子结构演化。具体结果如下：

(1) 通过 ILG 调控 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 超薄膜。在正偏压下， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 表现出可逆的 SIT，对应了最佳掺杂 ($x \sim 0.1$) 到过掺杂 ($x \sim 0.18$) 区间的演变。此外，过掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 表现出负磁阻行为和绝缘性，表明超导被抑制时散射增强。元素分析揭示了调控中可逆的注氢过程。负偏压调控不仅可以逆转注氢过程，而且可以恢复受潮的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜的超导电性。这种调控的可逆性在实现氧化物 p-n 结等功能器件方面具有潜在的应用价值^[228]。

(2) 利用两步退火法在 CLMBE 生长的不同 Ce 掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜中得到平整的表面。改变真空退火的温度可以调节氧含量，从而改变样品的实际电子掺杂浓度 n 。用这种方法在 $x=0.1, 0.19$ 两种 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜得到了 $n\sim 0.05-0.23$ 的样品，然后利用 ARPES 测量能带结构。结果反映了费米面重构发生在 $n\sim 0.11$ 附近 (30 K 下)，而其它电子掺杂铜氧化物中，费米面重构一般发生在 $n\sim 0.15$ 处。另外 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的反铁磁能隙相比其它电子掺杂铜氧化物小得多，可以证明 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中长程反铁磁序被压制。系统的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 电子结构表征对研究铜氧化物电子-空穴掺杂的对称性和非对称性，揭示铜氧化物高温超导的内在机制提供了重要的补充^[233]。

第 6 章 过掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中的奇异金属态和量子涨落

6.1 研究背景

铜氧化物高温超导体发现以来，研究者不断尝试寻找决定高温超导 T_c 的基本物理量，期待得到高温超导的“同位素效应”。 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 是唯一能够覆盖全超导掺杂区的电子型铜氧化物体系，是研究铜氧化物如何从超导过渡到费米液体的理想对象。在前期工作中，我们发现线性电阻散射率 (A_1) 与超导转变温度 (T_c) 呈正相关 (图 1.8) [39]。然而，受限于传统方法的化学掺杂的控制精度 (通常只能达到百分位)，难以获得准确的标度规律。此前，我们课题组在多年的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜生长经验的基础上，成功制备出 Ce 掺杂 (x) 从 0.1 至 0.19 连续分布的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 组合薄膜， T_c 随着 x 增加而逐渐降低 [241]。这一结果实现了高温超导组合薄膜从零到一的突破，下一步我们将优化工艺和表征技术，以期获得准确的、有价值的标度律。

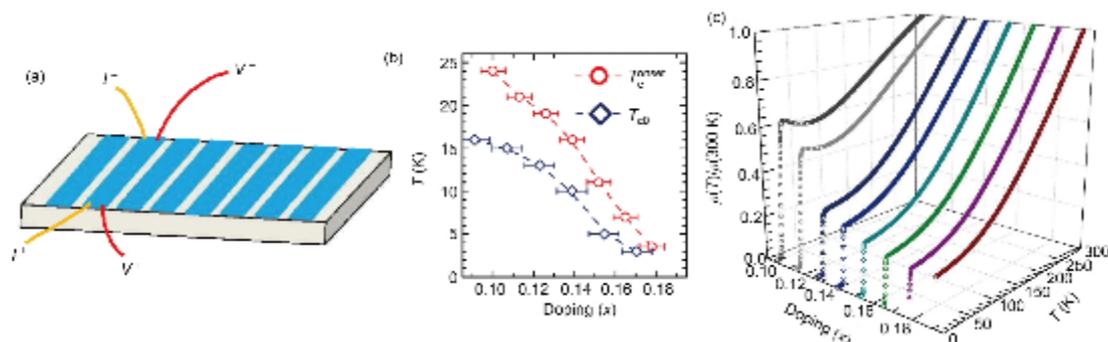


图 6.1 前期 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜的运输测量 [241]。

Figure 6.1 The electrical transport measurements of the early composition-spread $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ films [241].

6.2 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜的制备与表征

6.2.1 连续组分薄膜的制备

我们利用 CLMBE 在 SrTiO_3 衬底上生长 $x=0.1-0.19$ 的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜，生长流程见 2.1.1 节图 2.2，其中 A 靶为 $x=0.19$ 的靶材，B 靶为 $x=0.1$ 的靶材。通过 80-120 个周期的生长，我们可以在一片 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 衬底上获得 100-150 nm 厚的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜。图 6.2 是 120 个周期生长后的薄膜在不同位置的 SEM 横截面图，反映了在 10 mm 长度内膜厚是均匀的。可以

用总厚度~150 nm 除以周期数 120 得到每个周期的膜厚约为 1.25 nm, 与 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的一个 U.C.厚度一致, 说明 $x=0.1$ 和 $x=0.19$ 两种组分在一个 U.C.内完成了均匀混合, 避免了超晶格结构的形成。值得一提的是, RHEED 观测到薄膜表面呈现出很明显的衍射条纹 (如图 6.3), 甚至可以看到高阶条纹, 说明表面结晶度和平整度很好, 可以满足对表面敏感的测试手段的要求。

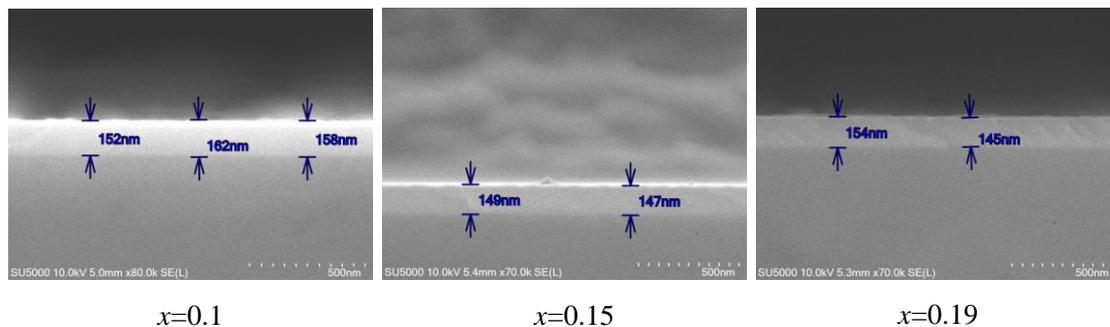


图 6.2 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜的 SEM 横截面。

Figure 6.2 SEM cross-sectional images of the composition-spread $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ film.

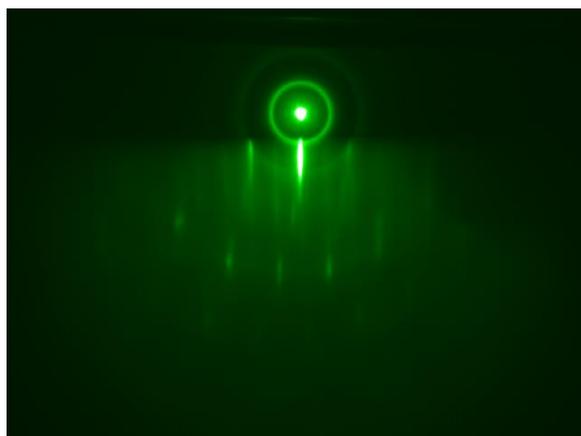


图 6.3 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜的 RHEED 图形。

Figure 6.3 The RHEED pattern of the composition-spread $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ film.

6.2.2 薄膜成分、结构表征

我们使用 X 射线波长色散谱 (WDS) 分析薄膜的 x 成分分布。如图 6.4, Ce 掺杂浓度 x 显示出预期的位置依赖性, 范围为 $0.1 \leq x \leq 0.19$ 。WDS 误差通常为~2%。图 6.5 展示了整个薄膜的 XRD 的 $\theta - 2\theta$ 扫描, 反映出薄膜为单一 (001)取向的 T'结构。图 6.6 (a) 展示了沿着成分连续分布方向, 微区 XRD 的 $\theta - 2\theta$ 扫描, 扫描范围囊括了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4(006)$ 和 $\text{SrTiO}_3(002)$ 衍射峰位。随着 x 的增加, $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4(006)$ 峰位向更高的角度移动, 而 $\text{SrTiO}_3(002)$ 的峰位保持不变。图 6.6 (b) 展示了计算得到的 c 轴晶格常数随 x 的变化, 在整个薄膜上 c

轴晶格常数的演变规律很平滑，很好地反映了 c 轴随 x 的连续变化。

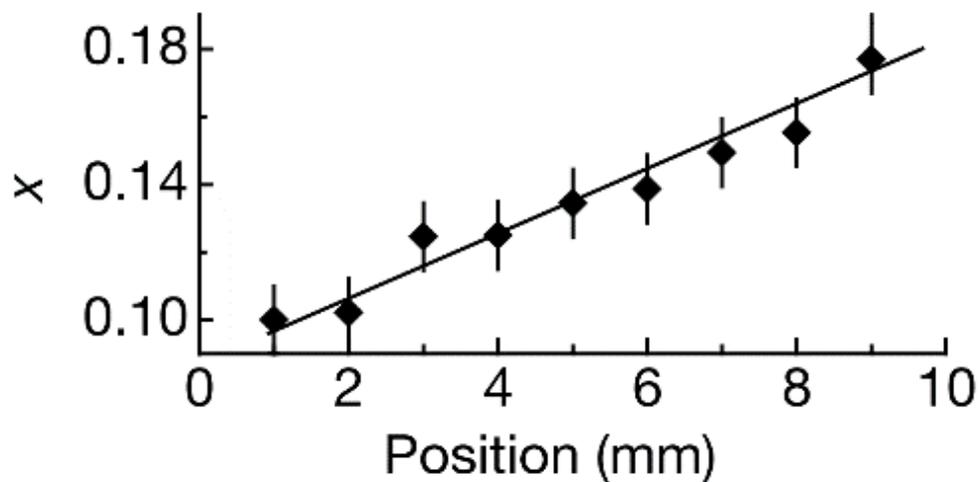


图 6.4 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜 x 的分布。

Figure 6.4 The Ce doping levels (x) mapped across the composition-spread $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ film.

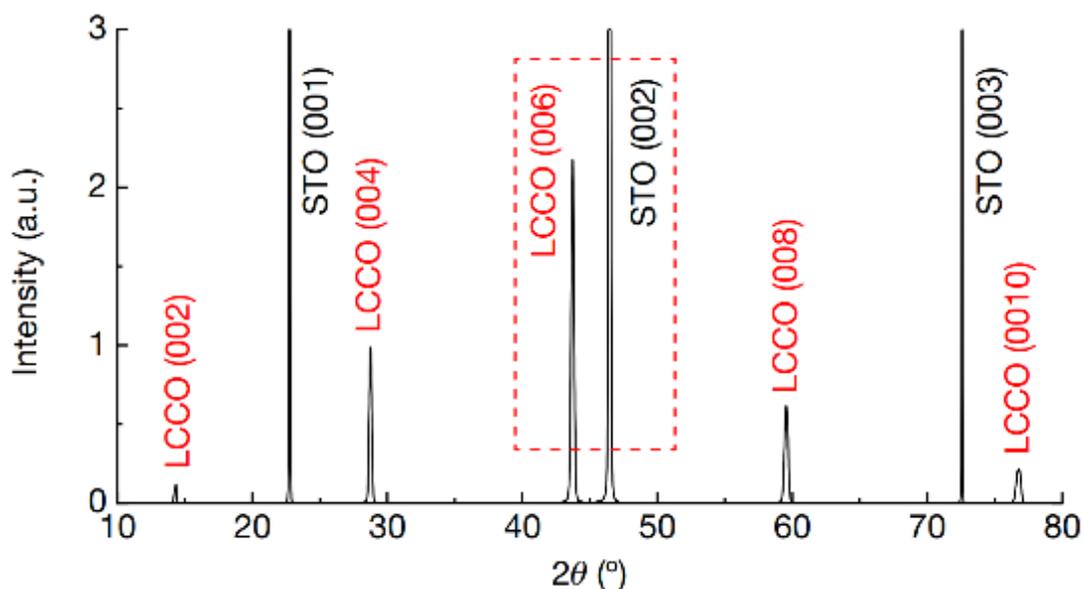


图 6.5 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜整体的 $\theta - 2\theta$ 扫描。

Figure 6.5 The $\theta - 2\theta$ scans of the composition-spread $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ film.

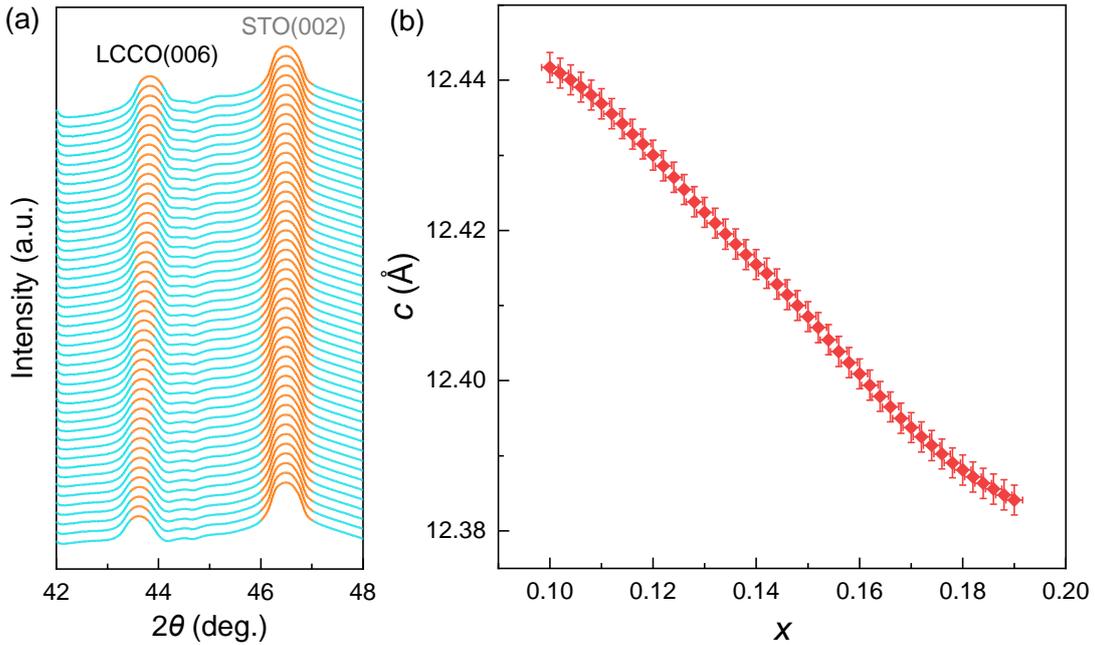


图 6.6 微区 $\theta - 2\theta$ (a) 和 c 轴晶格常数 (b)。

Figure 6.6 The micro-region $\theta - 2\theta$ scans (a) and c -axis lattice parameters (b).

6.3 奇异金属态与超导态的关系

6.3.1 线性电阻行为

理解材料中的输运现象，是贯穿凝聚态物理研究的一大主题。基于准经典近似下的 Bloch-Boltzmann 电子输运理论为凝聚态物理研究提供了极为重要的物理图像。即使在理论和实验更贴合量子力学的今天，在研究具有少量无序的导体中的电导率、霍尔系数、磁电阻随温度和缺陷密度的变化时，Bloch-Boltzmann 理论所给出的关键结论依然值得参考。对于电子-电子相互作用占据主导的量子多体系统，朗道的费米液体理论给出了极低温下 $\rho \propto T^2$ 行为的重要结论。对实验物理学家而言，Bloch-Boltzmann 理论的局限是显而易见的，这种弱散射极限下的理论总是给出 $\frac{d\rho}{dT} > 0$ 的结果。A. F. Ioffe、A. R. Regel^[242]以及 N. F. Mott、G. A. Davis 意识到该理论的成立条件在于：电子的德布罗意波长应该远远小于其平均自由程，这称为 Mott-Ioffe-Regel (MIR) 准则。当两者量级相当时 $k_F l \sim 1$ 且 $E_F \tau \sim 1$ ，随机的无序分布将在一定尺度上扰乱晶格周期势场，打破 Bloch 电子的基本假设。这意味着当体系的电阻率大到一定的程度时 ($\rho \sim 100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)，准经典的输运理论会出现问题，称为 Ioffe-Regel 判据。这一判据将大多数半导体和半金属排除在外，并启发人们寻找强无序情况下的输

运理论，这其中就包括 Anderson 提出的局域化理论。

在铜氧化物高温超导体的研究中，部分样品在超导转变前出现的电阻随温度线性变化的输运行为很早就引起了大家的注意。1987 年，M. Gurvitch 等人针对铜氧化物高温超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 开展了高温 $\rho - T$ 测量（如图 6.7），其中 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 在 1100 K 的高温以下，正常态电阻率随温度始终保持着良好的线性关系；而 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 在 600 K 以下有着同样的性质，直到材料中的氧在高温下析出^[243]。这种极宽温区下的线性电阻行为和传统金属导体十分相似，但是电阻率的绝对值却已经接近 Ioffe-Regel 提出的电阻判据量级。Gurvitch 指出，受到 MIR 准则的限制，当体系平均自由程接近晶格常数的量级时，电阻率会出现饱和，而在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中并未观察到电阻率的饱和行为；他们结合能带计算的结果发现 MIR 准则在高温已经被打破，在当时他们将这个矛盾归结为计算采用的等离激元频率过高导致的，而没有针对这一输运行为本身提出问题。2009 年，R. A. Cooper 等人通过施加磁场压制 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的超导转变（如图 6.8）^[244]，证实了这种线性电阻行为可以延伸至 2 K 以下的极低温，而未出现费米液体的 $\rho \propto T^2$ 规律，这极大地刷新了人们对该现象的认识，也证实了这种行为是奇异的金属输运行为。

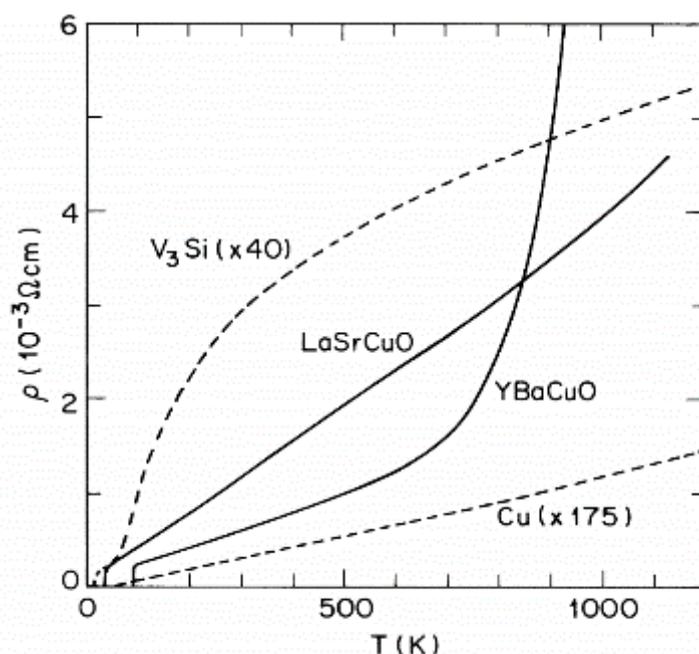


图 6.7 $\text{La}_{1.825}\text{Sr}_{0.175}\text{CuO}_4$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的 $\rho - T$ 曲线^[243]。

Figure 6.7 $\rho - T$ curves of $\text{La}_{1.825}\text{Sr}_{0.175}\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ^[243].

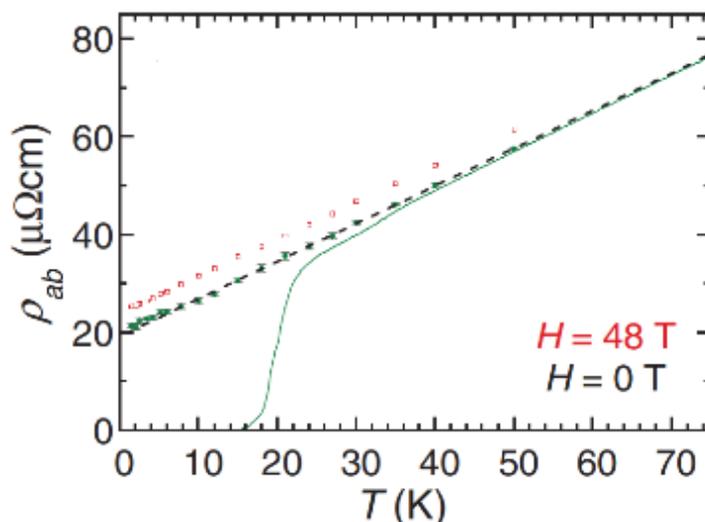


图 6.8 零磁场和强磁场下 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的 $\rho - T$ 曲线^[244]。

Figure 6.8 $\rho - T$ curves of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ at 0 T and 48 T magnetic fields^[244].

在此后很长一段时期内，利用空穴掺杂铜氧化物中开展的研究，仅在最佳掺杂附近非常狭小的区间内观察到奇异金属行为，而且结合早期的光谱实验结果，奇异金属行为出现在绝缘-金属相变的过渡区域，其光电导未呈现出正常金属的 Drude 峰，因此当时奇异金属行为往往被视为量子临界行为的反映，进而人们支持在最佳掺杂下方可能存在着量子临界点的观点。非相干运输的物理图像被用于解释线性电阻，即电荷输运应被视为经典粒子耗散过程，而非能带电子的输运。

2008 年，L. Taillefer 团队在 $\text{La}_{1.6-x}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 观测到延伸至零温的奇异金属行为^[245]。在此基础上，R. A. Cooper 等人针对 LSCO 体系开展了更为系统的电输运实验，他们首次发现这种奇异金属行为可以扩展到过掺杂区域，直至体系的基态变为费米液体（如图 6.9）^[244]。他们通过分析线性段所反映的特征散射强度，提出奇异金属行为中隐含着普朗克耗散，即散射弛豫时间 τ 应该满足如下关系式：

$$\frac{\hbar}{\tau} \sim k_B T \quad (6.1)$$

“普朗克耗散”这一概念最早在 2004 年由 J. Zaanen 引入到铜氧化物高温超导研究领域^[246]。Zaanen 通过对 Homes 提出的定量规律^[49]

$$\rho_s \propto \sigma_{dc} T_c \quad (6.2)$$

进行量纲分析，提出这一关系暗示着高温超导体中隐含有一个特征的时间尺度：

$$\tau \sim \frac{\hbar}{k_B T_c} \quad (6.3)$$

而 Cooper 等人改写了 Zaanen 给出的关系式，并假设费米波矢和费米速度与化学掺杂无关，带入验证了修改之后的(6.1)关系式。J. A. N. Bruin 等人在 2013 年基于普朗克耗散假设^[247]，对具备线性电阻行为的传统金属和不同超导体系统中的特征弛豫时间进行了归纳，发现这些不同体系体现出了普适的散射强度：

$$\frac{\hbar}{\tau} = k_B T \quad (6.4)$$

2018 年 A. Legros 等人通过归纳过掺杂铜氧化物的奇异金属行为，给出了同样的结论^[248]。由于普朗克耗散这一假设缺少理论支撑，到目前为止依然面临着诸多争论。

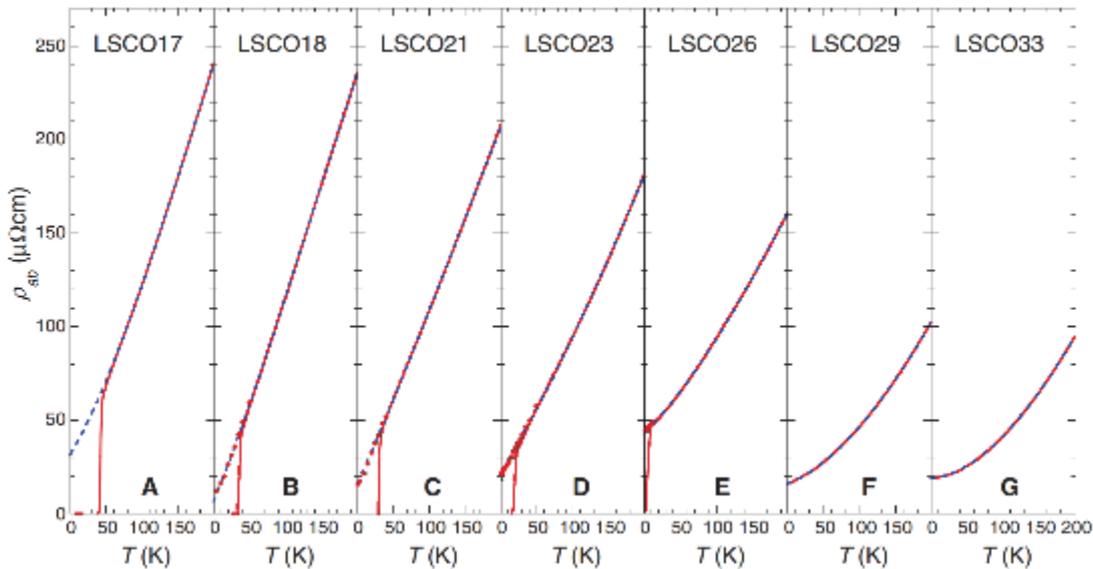


图 6.9 过掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的 $\rho - T$ 曲线及拟合^[244]。

Figure 6.9 $\rho - T$ curves and their fitting curves for over-doped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ^[244].

对于电子掺杂铜氧化物，2011 年，K. Jin 等人在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中开展了系统的输运测量，并发现奇异金属行为可以跨越整个过掺杂区域，并且和超导相一同消失在 $x = 0.175$ 处（如图 5.1 (b)）^[39]；极低温输运实验证实了奇异金属行为可以延伸至 50 mK，这与 Cooper 等人的结论非常相近。2021 年，T. Sarkar 等人针对电子型铜氧化物 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 开展高场输运测量，发现低温下正常态电阻存在 upturn 行为的欠掺杂样品，通过施加磁场可以压制 upturn 并变为延伸至零温的线性电阻行为^[249]，打破了早期奇异金属行为作为绝缘-金属量子临界现象的认识。奇异金属行为的一个重要特征是线性电阻率的系数 A_1 （由 $\rho = \rho_0 + A_1 T$ 得到）与 T_c 呈正相关关系，表明正常态与超导态之间存

在着密切的联系。人们一直在努力寻找随着掺杂变化, A_1 和 T_c 之间的定量化关系。然而, 由于缺乏足够的数据点, 定量化关系的具体表达形式尚不清楚。

6.3.2 线性电阻散射率 A_1 与 T_c 的标度关系

我们在 6.2 节介绍的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜正是研究这一定量化关系的良好载体。为此, 我们将 $0.1 \leq x \leq 0.19$ 的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜按照如图 6.10 (a) 所示的图案, 光刻成一系列沿着 x 分布的电阻桥并表征输运性质。起初, 整个薄膜被光刻成八个桥, 每个桥的宽度为 1 mm, 用于快速测量连续不同组分的超导电性。然后将每个桥分成八个较小的桥, 每个桥的宽度为 100 μm 。最后, 在超导消失位置的附近光刻出最细的桥宽为 20 μm , 来获得量子相变临界点附近的输运行为^[250]。这样, 我们从 100 μm 的电阻桥上获得了一系列 $\rho - T$ 曲线, 如图 6.10 (b)。

当 x 较小时, $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 具有超导电性, 最高 $T_c \approx 24$ K。这里 T_c 定义为超导转变开始的温度。随着 x 的增加, T_c 逐渐降低, 最终 x 较大时 $\rho - T$ 仅展现出金属行为, 其中电阻率随着温度的降低而降低, 直到 2 K 电阻率都没有突然下降。超导消失的位置对应于 $x_c \approx 0.177$ 的掺杂水平, 这与之前的相图一致 (如图 6.10 (c))。当 $x > x_c$, 低温下 $\rho - T$ 满足费米液体行为, 即 $\rho = \rho_0 + A_2 T^2$ (如图 6.10 (d)), 并且随着 x 的增加, $\rho \propto T^2$ 的关系会持续到更高的温度, 与先前的结果高度一致。对于线性电阻 (奇异金属) 行为, 即图 6.10 (c) 中的红色区域, 这个区域内 $x < x_c$, 正常态电阻率在低温下呈现出线性电阻行为 ($\rho \propto T$), 正如上文所说, 这种行为普遍存在于铜氧化物超导体。如图 6.10 (e), 当施加磁场压制超导时, 线性电阻行为可以一直延伸到最低测量温度, 此时 $\rho = \rho_0 + A_1 T$ 可以很好地拟合 $\rho - T$ 曲线。对于图 6.10 (c) 中红色区域的掺杂, $\rho - T$ 曲线都满足这个规律。

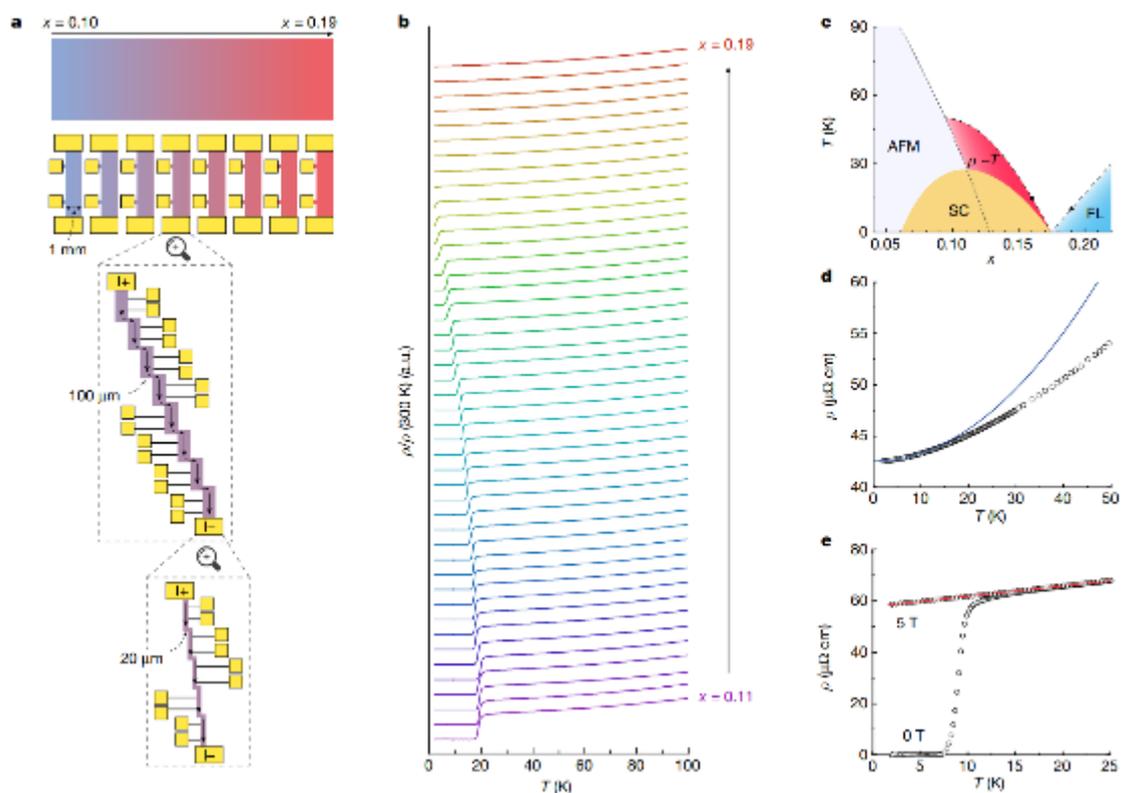


图 6.10 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜的运输测量。(a) 光刻示意图。(b) 微区 $\rho - T$ 曲线。(c) $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 相图。(d) $x=0.19$ 的 $\rho - T$ 曲线及费米液体 $\rho \propto T^2$ 拟合。(e) 零磁场和磁场下 $x=0.16$ 的 $\rho - T$ 曲线。

Figure 6.10 The micro-region electrical transport properties of the composition-spread $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ film. (a) The schematic diagram of the patterned bridges for transport measurements. (b) The micro-region $\rho - T$. (c) The phase diagram of $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. (d) $\rho - T$ for $x=0.19$ and the fitting using the Fermi liquid formula: $\rho = \rho_0 + A_2 T^2$. (e) $\rho - T$ for $x=0.16$ under magnetic fields.

图 6.11 (下图) 展示了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜中 T_c 随 x 的演变关系。与通过传统合成方法获得的数据点 (浅蓝色方块) 相比, $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜给出了足够多的数据点, 从而勾勒出遵循平方根关系 $T_c \propto (x_c - x)^{0.5}$ 的超导边界 (如虚线所示)。这个关系与过掺杂极限下, 从超导到正常金属的量子相变理论预测的结果一致。此前, 该理论可以拟合过掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的数据 (如图 6.12)。

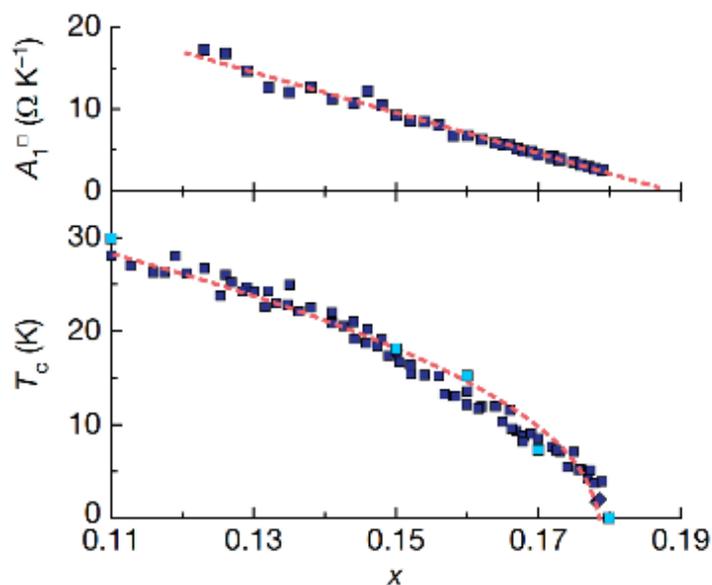


图 6.11 A_1^\square 和 T_c 随 x 的变化。

Figure 6.11 x dependence of T_c and A_1^\square .

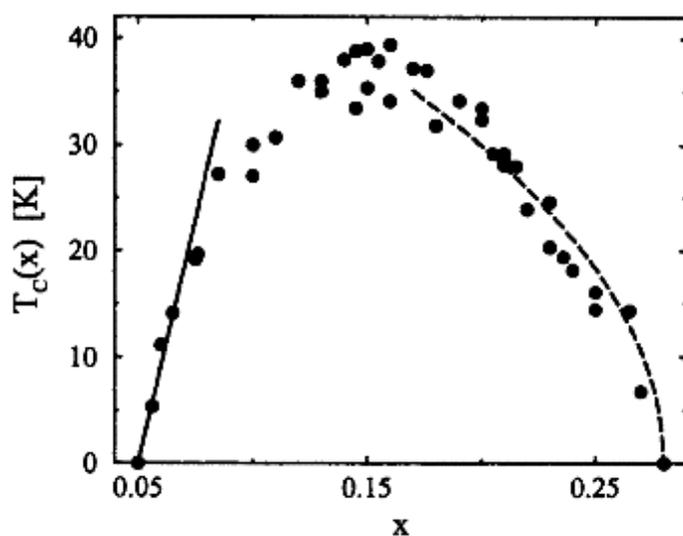


图 6.12 块材 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中 T_c 随 x 的变化^[251]。

Figure 6.12 x dependence of T_c for bulk $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ^[251].

接下来我们从图 6.10 (b) 的 $\rho - T$ 曲线提取线性电阻行为 $\rho = \rho_0 + A_1 T$ 中的系数 A_1 。根据 A. Legros 等人提出的方法^[248]，我们把 A_1 归一化为 $A_1^\square = A_1/d$ ，其中 d 为相邻铜氧面的距离，在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中 $d = c/2$ ，而 c 轴晶格常数可以从图 6.6 中得到。如图 6.11 的上图， A_1^\square 随 x 呈现很好的线性变化。值得注意的是，此前由于数据点的弥散， A_1^\square 和 x 没有明确的定量化关系。因此，如果不利用连续组分薄膜的制备技术，很难获得如此准确、系统的数据。

进一步地，从图 6.11 可以提取出 A_1^\square 的平方根与 T_c 的关系。如图 6.13 (a)，

$(A_1^\square)^{0.5}$ 与 T_c 呈现出很好的线性关系—— $(A_1^\square)^{0.5} = \alpha T_c + \beta$ ，可以算出 $\alpha = 0.10 (\Omega\text{K}^{-1})^{0.5}\text{K}^{-1}$ ， $\beta = 1.22 (\Omega\text{K}^{-1})^{0.5}$ 。这个线性关系促使我们对比 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 和其他非传统超导体。对于空穴掺杂铜氧化物的典型—— $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ，我们从 I. Bozovic 小组报道的数据^[55]中提取了 $(A_1^\square)^{0.5}$ 与 T_c 的关系。如图 6.13 (b)，归一化的 $(A_1^\square)^{0.5}$ 和 T_c 的关系展现出线性关系，与 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的结果类似。除铜氧化物外，单带的有机超导体 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 和铁基超导体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 中也观察到 $(A_1^\square)^{0.5}$ 和 T_c 之间的关系^[252]。这些非常规超导体展现了相同的 $T_c \propto (A_1^\square)^{0.5}$ 标度律，暗示着这一定量化规律具有普适性，表明奇异金属行为和非常规超导电性具有共同的潜在机理。

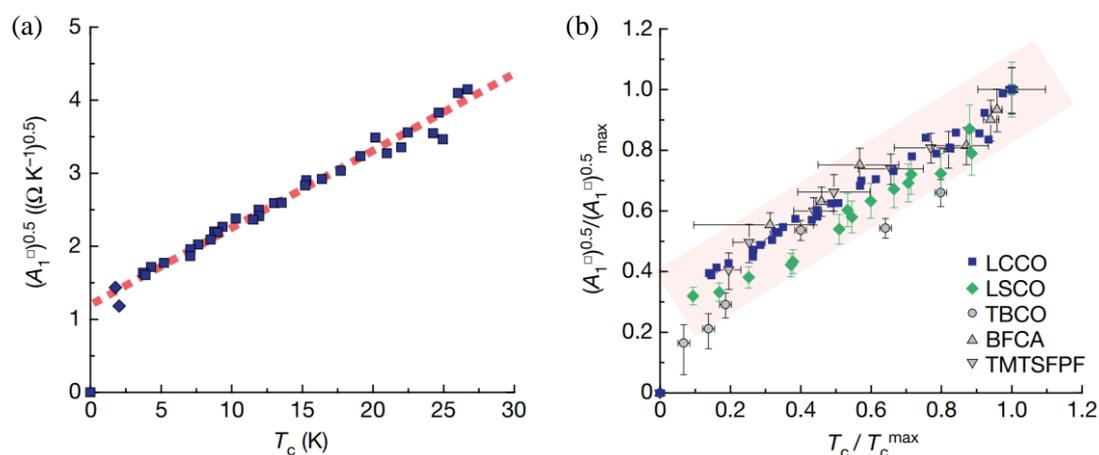


图 6.13 线性电阻行为的标度关系。(a) $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中 $(A_1^\square)^{0.5}$ 与 T_c 的关系。(b) 几种超导体中归一化 $(A_1^\square)^{0.5}$ 与归一化 T_c 的关系。

Figure 6.13 The scaling relation of the linear-in- T behavior. (a) $(A_1^\square)^{0.5}$ as a function of T_c for $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. (b) The relation between normalized $(A_1^\square)^{0.5}$ and normalized T_c for different superconducting systems.

迄今为止，人们提出了各种理论来解释铜氧化物超导体的线性电阻行为。其中一个猜想就是前面提到的普朗克耗散，表达式为(6.4)。尽管普朗克耗散为空穴掺杂铜氧化物从高温到最低测量温度 2 K 的线性电阻行为提供了合理的描述，但对于电子掺杂铜氧化物，普朗克极限只在低温时出现；在较高温度下， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的电阻率随温度呈现幂指数依赖，偏离了线性电阻行为。这种偏离之前已经在电子掺杂铜氧化物中被观察到^[253]。我们发现 A_1^\square 和 x 之间的线性

关系明显不同于普朗克耗散给出的计算。基于 $A_1^{\square} \propto 1/T_F \propto m^*/n$ ，普朗克耗散从电子掺杂和空穴掺杂铜氧化物提取出 A_1^{\square} 和 x 之间的关系是非线性的，这里 T_F 是费米温度， m^* 是有效质量， n 是载流子浓度。

除了普朗克耗散，线性电阻行为也可能源于量子相变临界关联的反铁磁自旋涨落^[44, 254, 255]。这个物理图像在有机超导体 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 中得到了证实，在该体系中超导与自旋涨落密切相关，当温度接近零时可以观察到完美的线性电阻率^[256]。 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 和 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 相图中相似的输运性质和基态可能暗示着反铁磁自旋涨落也在电子掺杂铜氧化物中起了作用。回顾 $T_c \propto (x_c - x)^{0.5}$ 的规律，其与过掺杂极限下从超导到正常金属的量子相变理论预测的结果一致，也就是说，配对能的变化是影响 T_c 的主要因素。我们认为，与电子关联相关的反铁磁自旋涨落可以解释超导和正常态下的奇异金属行为。有趣的是，线性电阻行为出现在反铁磁自旋涨落所在的相图区域，这个结果符合反铁磁自旋涨落配对的物理图像，这种现象也在铁基超导体 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 中出现^[257]。虽然空穴掺杂铜氧化物的相图很复杂，但 $T_c \propto (A_1^{\square})^{0.5}$ 标度律可能是反铁磁自旋涨落配对的共同特征。关于自旋涨落配对的微观描述，在 1.2.1 节我们提到它仍然是一个悬而未决的问题。在图 6.13 (a) 中， $(A_1^{\square})^{0.5}$ 规律线性外推到 $T_c = 0$ 处是一个有限值，这在 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ 和 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 体系中也有类似现象^[258, 259]。然而， $T_c = 0$ 处接近量子临界点，此时线性电阻行为消失， A_1^{\square} 随即变为 0。这种偏差可能是由于量子临界点附近的强量子涨落或强配对涨落导致的^[260]，从而 $(A_1^{\square})^{0.5}$ 在 $T_c = 0$ 附近偏离线性规律。可惜的是，在量子临界点附近确定 T_c 的误差和线性电阻范围的缩小，使我们目前很难获得临界点附近的定量规律，进一步的研究正在进行中。

6.4 相干长度随超导转变温度的演化

6.4.1 量子涨落

量子临界相变处时常衍生出许多新奇的现象，关于量子相变的研究是凝聚态物理中的一个重要课题。很多异常现象的产生来源于量子涨落。量子涨落即在零温附近，由于不确定性原理，原子与分子不可能处于静止状态而发生“零

点运动”。这种运动会诱发量子相变。量子临界现象就是量子相变所对应的临界现象，研究量子临界现象的理论框架基于 J. A. Hertz 的先驱性工作^[261]。由于量子临界现象一般发生趋于零温下的体系，Hertz 将统计物理配分函数中的参量“温度 T ”的倒数作为第四维“虚时间”，继而建立了虚时量子场论来描述强关联系统中的量子涨落现象。目前，Hertz 的虚时量子场论已经成为研究量子临界现象的基本分析架构。

实验方面，我们在上文提到的“ $(A_1^\square)^{0.5}$ 在 $T_c = 0$ 附近偏离线性规律”以及 1.2.1.3 节中“过掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 标度律从 $T_c \propto \rho_s(0)$ 过渡到 $T_c \propto \sqrt{\rho_s(0)}$ ”的现象，可能是量子涨落导致了两段标度律的出现。Y. Tao 基于 Hertz 的虚时量子场论，提出了相对论金兹堡-朗道方程，并用它解释了 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的两段标度律^[64, 262]。进一步，该理论预测了过掺杂铜氧化物中零温相干长度 $\xi(0)$ 和 T_c 同样存在两段标度律：

$$\xi(0) \propto T_c^{-1}, \quad T_c \geq T^* \quad (6.5)$$

$$\xi(0) \propto T_c^{-1.31}, \quad T_c \leq T^* \quad (6.6)$$

其中特征温度 T^* 与材料的费米能、晶格常数有关。Tao 认为第一段标度是平均场结果，而第二段标度是量子涨落放大后引发的反常标度。这个两段标度律有待进一步的实验验证。另外，I. Bozovic 指出，获得 $\xi(0)$ 的规律，可以厘清 $\rho_s(0)$ 的反常标度是否可以用 dirty-limit 的 BCS 理论描述^[58]。寻找 $\xi(0)$ 与 T_c 的标度关系对了解过掺杂端的超导起源也是很好的补充。

6.4.2 铜氧化物中的 B_{c2}

获得相干长度的常用方法是测量材料的 $B_{c2}(0)$ ，然后通过公式(1.15)计算出 $\xi(0)$ 。在传统超导体和铁基超导体中磁阻可以忽略，可以通过加磁场的 $R-T$ 测试，然后取正常态电阻的 10 %、50 % 或 90 % 并拟合数据的方法^[263]来提取这些材料的 $B_{c2}(0)$ 。然而在电子掺杂铜氧化物中，磁阻等温线十分复杂，包含不饱和的正负磁阻，如果要取正常态电阻则会造成拟合误差很大且得到的 $B_{c2}(0)$ 不可靠。因此有必要寻找其他可靠的提取 $B_{c2}(0)$ 的方法。

L. Taillefer 小组提供了一种获得 $B_{c2}(0)$ 的有效方法^[264]，即通过拟合涡旋融化场 $B_{vs}(T)$ 来得到 $B_{vs}(0)$ ，进而由 $B_{c2}(0) = B_{vs}(0)$ 关系得到 $B_{c2}(0)$ 。热力学临界场 B_c 是 I 类超导体中超导被破坏的磁场，它与超导基态的凝聚能直接相关。在

II 类超导体中，磁场可以在低于 B_c 的磁场（比如 B_{c1} ）下穿透样品。磁场高于 B_{c1} 时，磁场以涡旋的形式穿透超导体，每个涡旋都是围绕一个正常态的芯子运动的超导电流，并包含一个量子化的磁通。这些涡旋的芯子大小约为 $\xi(0)$ ，处于正常态；在芯子之外，磁场强度在 $\lambda(0)$ 的长度范围内衰减，而对于 II 类超导体，如铜氧化物， $\lambda(0)$ 远大于 $\xi(0)$ 。这些涡旋可以形成一个垂直于外加磁场的二维点阵（涡旋点阵），格点间距随着磁场的增加而缩小。当磁通的热位移和磁通之间距离相当时，这种二维点阵结构就会融化^[265]。在各向异性的高温超导体中（如 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ），融化发生时的磁场小于 B_{c2} 。而且，强热涨落促使融化发生。只要涡旋保持钉扎，零电阻性质会保留在材料中。涡旋芯子会在磁场达到 B_{c2} 时重叠，此时超导电性被破坏。

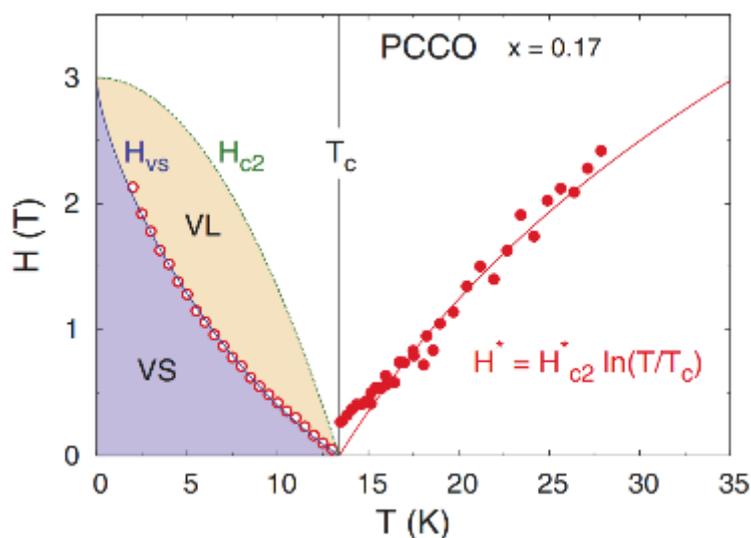


图 6.14 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的涡旋相图^[266]。

Figure 6.14 Vortex phase diagram of $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ^[266].

在铜氧化物高温超导体中，涡旋点阵（涡旋固态）可以在低于 B_{c2} 的情况下融化成涡旋液态。熔化的 Lindemann 准则要求点阵的热位移值是平均格点常数的某个分数值（定义为 c_L ）。A. Houghton 等人使用 Lindemann 准则^[267]，发现由于铜氧化物具有大的各向异性，涡旋点阵在远离 0 K 和 T_c 处的中间温度下可以在远低于 B_{c2} 的磁场 B_{vs} 处融化， B_{c2} 代表涡旋液态与正常态的交界线（如图 6.14）。在传统的相图中，由于零温下不存在涡旋液态，所以零温下的涡旋融化场 $B_{vs}(0)$ 和上临界场 $B_{c2}(0)$ 是相等的。为了将实验数据与涡旋点阵融化理论进行比较，L. Taillefer 等人使用了 A. Houghton、G. Blatter 等人提出的 $B_{vs}(0) = B_{c2}(0)$ 的假设。 $B_{vs}(0)$ 由以下式子给出：

$$\frac{\sqrt{B_{\text{vs}}(T)/B_{\text{c2}}(0)}}{1 - B_{\text{vs}}(T)/B_{\text{c2}}(0)} \frac{T/T_c}{\sqrt{1 - T/T_c}} \left[\frac{4(\sqrt{2} - 1)}{\sqrt{1 - B_{\text{vs}}(T)/B_{\text{c2}}(0)}} + 1 \right] = \frac{2\pi c_L^2}{9.225 \times 10^8 (\text{Wb}^{-1}\text{K}^{-1}) \times B_{\text{c2}}(0) T_c \lambda_{ab}(0) \lambda_c(0)} \quad (6.7)$$

Lindemann 数 c_L 表示涡旋点阵格点常数的分数，格点常数 $a_v \equiv \sqrt{\frac{\Phi_0}{B}}$ 。为了使涡旋点阵融化，热位移必须达到 a_v 的量级。根据理论计算，对于铜氧化物而言 c_L 的值在 0.2-0.4 之间，但是它更适合作为拟合参数。为了方便拟合，我们把 $\frac{c_L^2}{\lambda_{ab}(0)\lambda_c(0)}$ 整体作为一个拟合参数，公式(6.7)中 $B_{\text{vs}}(T)$ 和 T_c 已知，那么只需要拟合 $\frac{c_L^2}{\lambda_{ab}(0)\lambda_c(0)}$ 和 $B_{\text{c2}}(0)$ 。

为了在实验上验证 $B_{\text{vs}}(0)$ 和 $B_{\text{c2}}(0)$ 是相等的，L. Taillefer 小组对空穴掺杂铜氧化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 和 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ 体系开展了热导率和电输运测量^[268]，发现在接近零温时 $B_{\text{vs}} = B_{\text{c2}}$ （如图 6.15 (a-c)）。对于电子掺杂铜氧化物，能斯特测量结果表明 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ （图 6.14）^[266] 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ （图 6.15 (d)）^[269] 同样满足 $B_{\text{vs}}(0) = B_{\text{c2}}(0)$ 。因此，通过输运测量得到一系列 $B_{\text{vs}}(T)$ ，然后用公式(6.7)拟合出 $B_{\text{vs}} - T$ 曲线，曲线和纵轴的截距值即为 $B_{\text{c2}}(0)$ 。

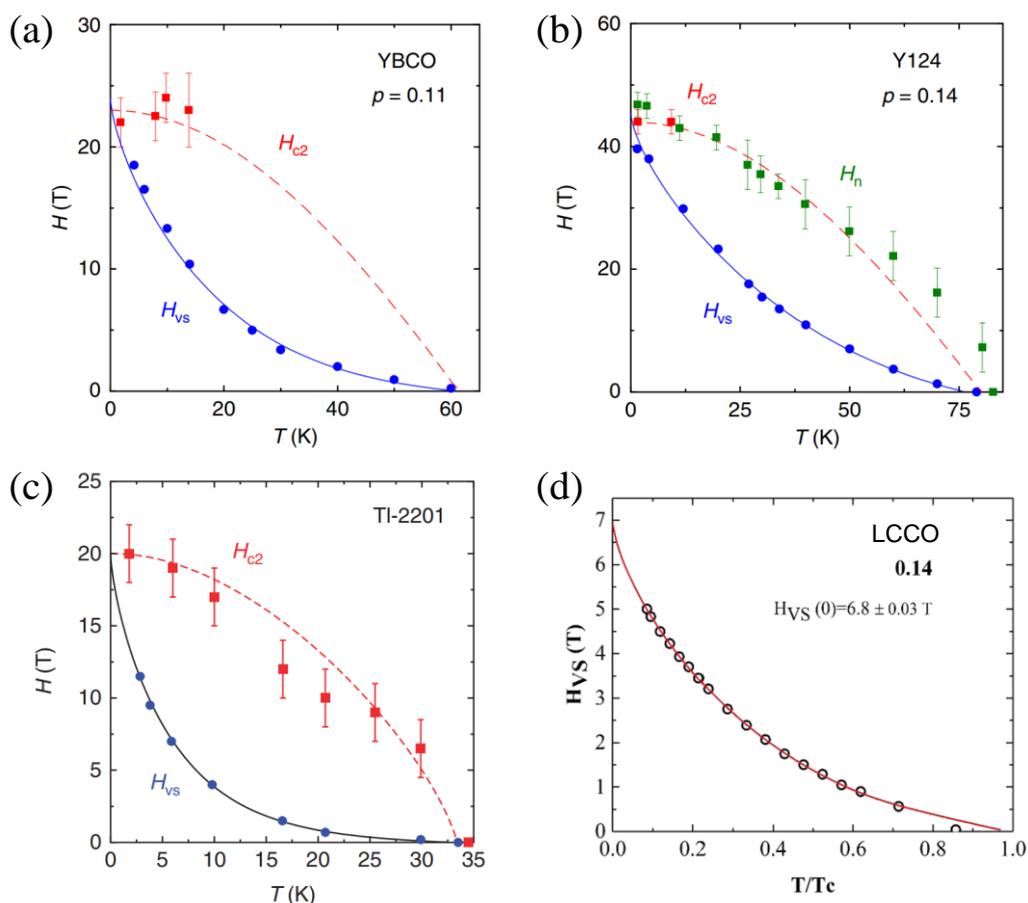


图 6.15 几种铜氧化物超导体的 $B_{vs}(T)$ 拟合^[268, 269]。

Figure 6.15 $B_{vs}(T)$ fitting of some cuprate superconductors^[268, 269].

6.4.3 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中 ξ 与 T_c 的标度关系

目前，利用 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 体系来研究过掺杂区域 $\xi(0)$ 与 T_c 的标度关系具有得天独厚的优势，主要原因有两点：

(1) $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的 $B_{c2}(0)$ 比空穴掺杂铜氧化物低很多。比如最佳掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的 $B_{c2}(0) < 10$ T，而最佳掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 的 $B_{c2}(0) > 30$ T，这意味着表征 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的 B_{c2} 只需要实验室的 PPMS 设备，不需要借助强磁场装置；

(2) 我们可以制备出覆盖整个过掺杂区域的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜，再结合微区输运测量，能够高效地获得足够多的 $\xi(0)$ 和 T_c 数据，从而建立可靠的标度律。

我们将 $0.1 \leq x \leq 0.19$ 的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜光刻成电阻桥阵列，然后通过磁输运测量表征超导组分通道。图 6.16 (a) 展示了其中一个样品 S5 不同通道归一化的 $\rho - T$ 曲线。要获得某个超导通道（或者说某个掺杂）的 $B_{c2}(0)$ ，

我们需要进行不同温度下的磁电阻测量。如图 6.16 (b) 展示了 $T_c \approx 18.3$ K 通道从 2 K 到 18 K 的等温磁电阻曲线，在这些曲线斜率最大处取切线（灰色实线），与零电阻的交点即每个测量温度的 $B_{vs}(T)$ （蓝色实心圆）。把 $B_{vs}(T)$ 数据点放到图 6.16 (c) 中的 B - T 相图中，利用公式(6.7)拟合出 $B_{vs}(T)$ 曲线，即涡旋融化线。 $B_{vs}(T)$ 曲线与纵轴的交点 $B_{vs}(0)$ 等于 $B_{c2}(0)$ ，继而通过公式 $B_{c2}(0) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi(0)^2}$ 可以得到 $\xi(0)$ 。 T_c 的定义方法类似于 $B_{vs}(T)$ ，是 $R - T$ 线斜率最大处的切线与零电阻的交点。

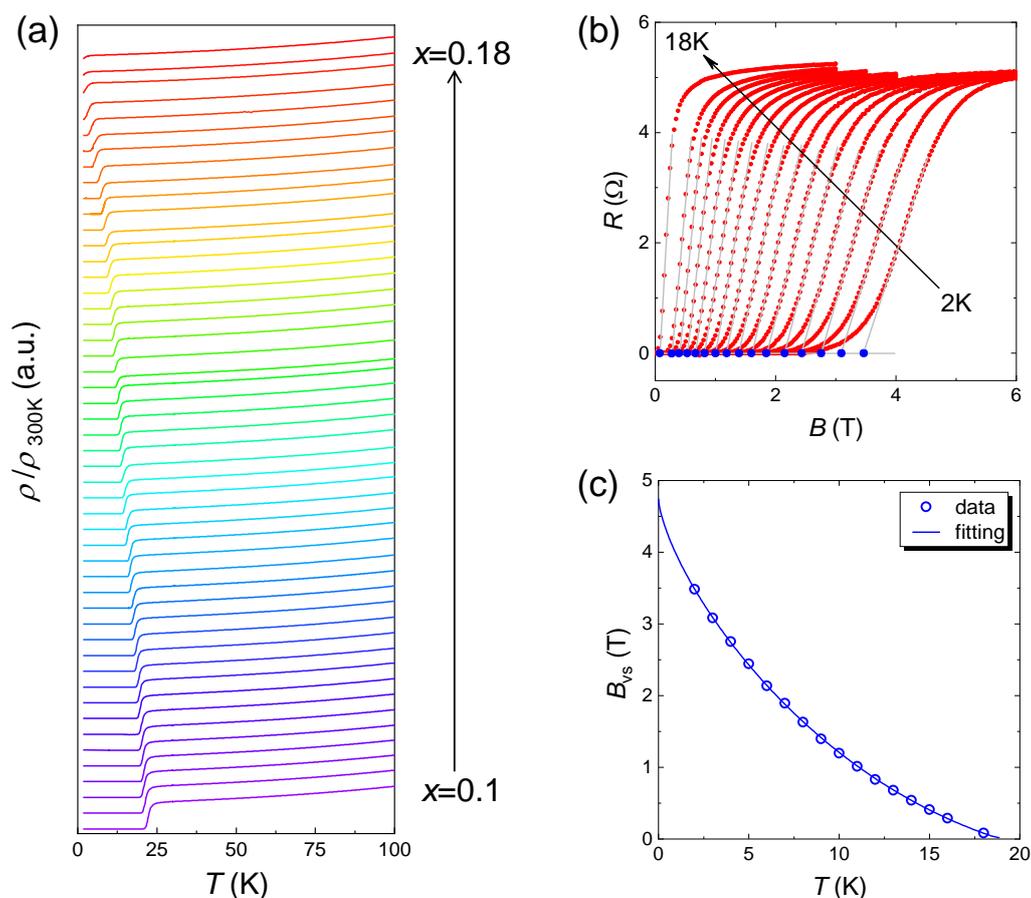


图 6.16 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜的输运测量。(a) 微区的归一化 $\rho - T$ 曲线。(b) 等温磁电阻测量和 $B_{vs}(T)$ 数据点提取。(c) $B_{vs}(T)$ 拟合。

Figure 6.16 The electrical transport properties of the composition-spread $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ film. (a) The micro-region normalized $\rho - T$. (b) Isothermal magnetoresistance measurements and extracted $B_{vs}(T)$. (c) $B_{vs}(T)$ fitting.

我们把 S1-S5 样品测得的 $B_{c2}(0)$ 样本放到图 6.17 (a) 中，整体的 T_c 从 4 K 跨越至 23 K。需要特别说明的是，对于 T_c 较大的样本 ($T_c > 8$ K)，2 K 的磁电阻最低测量温度可以满足拟合需求；而对于 T_c 较小的样本 ($T_c < 8$ K)，2 K 的磁电阻最低测量温度难以获得准确的 $B_{c2}(0)$ ，原因是拟合曲线在低温下是接近发

散的行为，0-2 K 数据点的缺乏使拟合曲线的截距误差增大。因此，我们与邹雨婷等人合作开展了极低温的磁电阻测量，最低测量温度为 0.1 K，这部分测量主要为了准确获得低 T_c 的 $B_{vs}(T)$ 。S4 为极低温下测量的样品。其余 S1、S2、S3 和 S5 样品在 PPMS（物性测量系统）或者 CFM（低温自循环系统）测量，最低测量温度为 2 K。

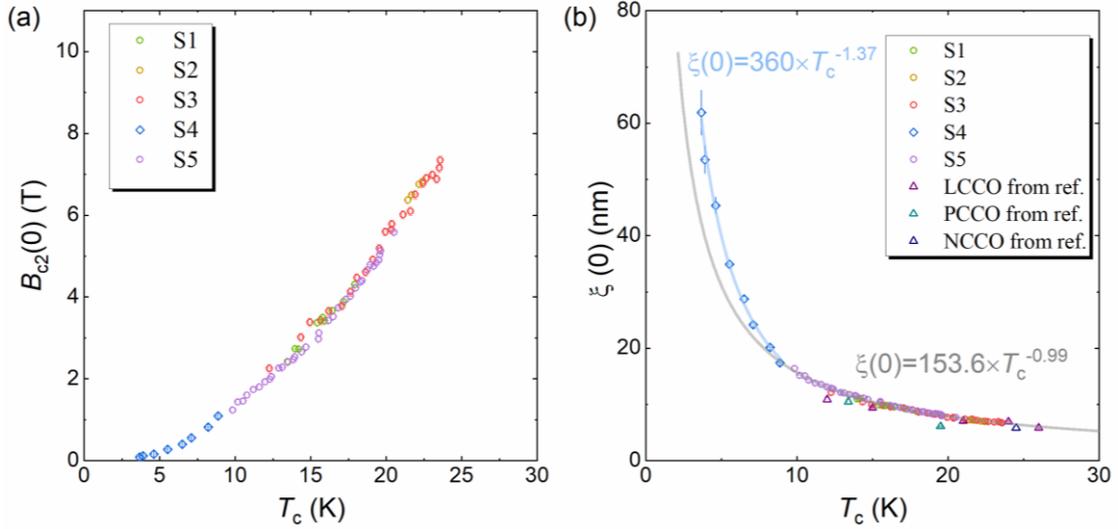


图 6.17 $B_{c2}(0)$ (a) 和 $\xi(0)$ (b) 随 T_c 的演化。

Figure 6.17 Evolution of $B_{c2}(0)$ (a) and $\xi(0)$ (b) with T_c .

我们从图 6.17 (a) 计算出 $\xi(0)$ 绘制在图 6.17 (b) 中，并且提取之前不同研究组报道的三种电子掺杂铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 和 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的 $\xi(0)$ 以便比较^[266, 269, 270]。当 $T_c > 10$ K时， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组合薄膜的 $\xi(0)$ 随 T_c 演化规律，与文献给出的数据点呈现的规律基本一致，相比之下连续组合薄膜给出了更密集的数据点。考虑公式(6.5)给出高 T_c 区间的标度律 $\xi(0) \propto T_c^{-1}$ ，我们尝试用公式 $\xi(0) = \alpha \times T_c^{-\beta}$ 拟合了 $T_c > 10$ K的数据点，发现最佳拟合参数 $\alpha = 153.6$ ， $\beta = 0.99$ ，与标度律 $\xi(0) \propto T_c^{-1}$ 非常符合。

此前，T. Schneider 等人通过静电场调控 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结的界面超导电性，发现 $\xi(0)$ 正比于 T_c^{-1} （图 6.18），并把这种现象归因于为掺杂变化时二维 SIT 的 BKT 临界行为，该行为可以解释欠掺杂至最佳掺杂附近的现象^[271, 272]。然而，在过掺杂 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中，随着掺杂 x 增加发生超导-金属转变，因此在极过掺杂处很可能不满足 BKT 临界行为，反映在 $T_c < 10$ K时图 6.17 (b) 中的数据点无法用 $\xi(0) \propto T_c^{-1}$ 很好地拟合。另外，所有数据点无法用一条 $\xi(0) = \alpha \times T_c^{-\beta}$ 曲线拟合。图 6.19 展示了 $\xi(0)^{-1}$ 随 T_c 的演变，可以清楚地看出 $T_c >$

10 K 时数据点可以落到一条直线上，而 10 K 以下数据则发生了偏离，意味着 BKT 行为无法解释低 T_c 的现象。有趣的是， $T_c < 10$ K 的数据点同样可以用 $\xi(0) = \alpha \times T_c^{-\beta}$ 拟合，而参数 $\beta = 1.37$ 接近公式(6.6)的预测（如图 6.17 (b)）。这似乎验证了在临界温度 T^* 以下，量子涨落的影响被放大了，从而平均场理论给出的 $\xi(0) \propto T_c^{-1}$ 不再有效。那么，图 6.17 (b) 展示的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 中 $\xi(0)$ 与 T_c 的两段标度关系很可能与 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 中 $\rho_s(0)$ 与 T_c 的两段标度有着共同的机理。假设该推论成立，那么 dirty-limit 的 BCS 理论无法很好地解释极过掺杂的异常标度关系。这是因为 dirty-limit 的 BCS 理论认为在过掺杂处，随着掺杂增加无序增加，此时 $B_{c2}(0)$ 将增大， $\xi(0)$ 随之减小或者不呈现发散行为；然而我们的数据表明，在极过掺杂处，随着掺杂增加 $\xi(0)$ 急剧发散。进一步的验证和讨论需要更多的极过掺杂样品数据。

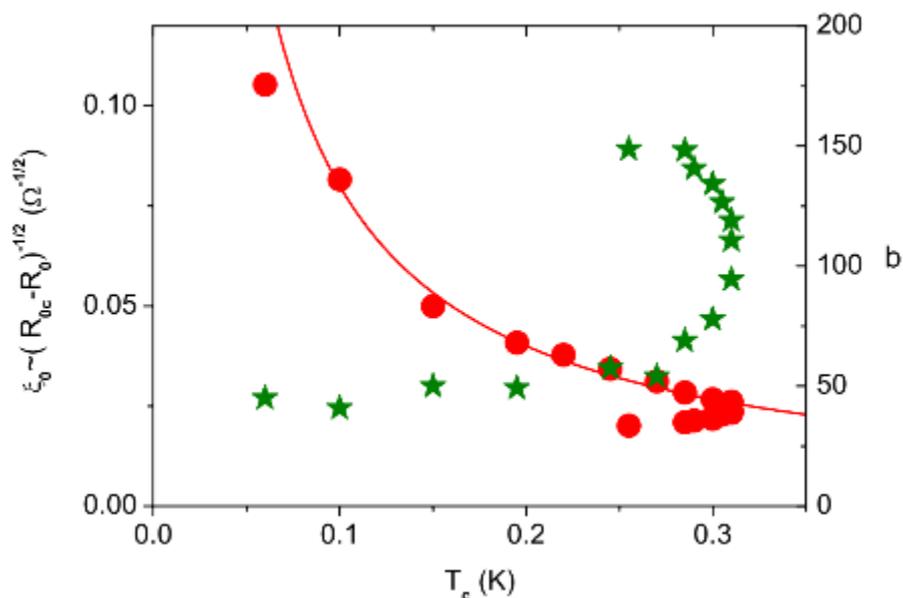


图 6.18 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 异质结中 $\xi(0)$ 随 T_c 的演变^[271]。

Figure 6.18 Evolution of $\xi(0)$ with T_c in $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructure^[271].

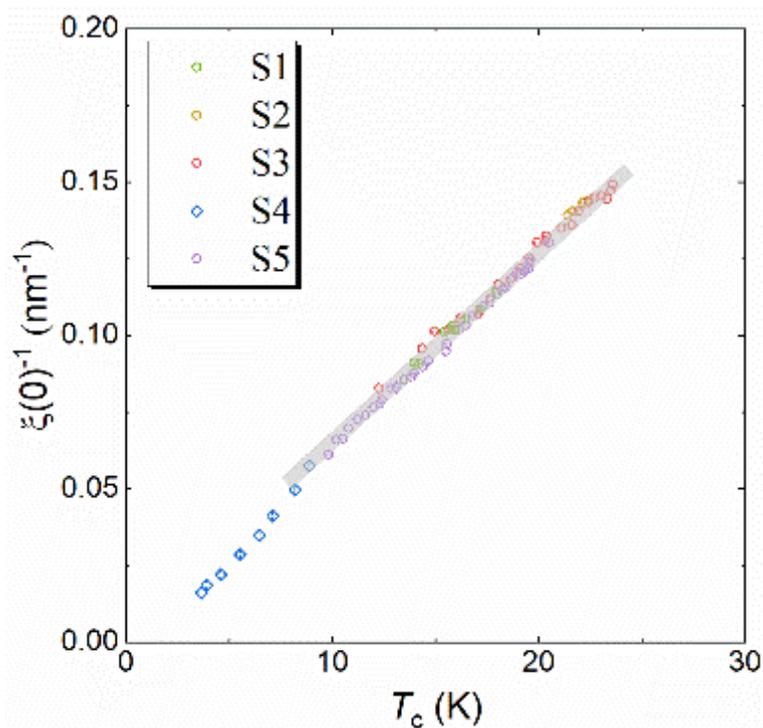


图 6.19 La_{2-x}Ce_xCuO₄ 连续组分薄膜中 $\xi(0)^{-1}$ 随 T_c 的演变。

Figure 6.19 Evolution of $\xi(0)^{-1}$ with T_c for the composition-spread La_{2-x}Ce_xCuO₄ films.

6.5 本章总结

在本章中，我们通过 CLMBE 在 10 mm 长的衬底上制备出 La_{2-x}Ce_xCuO₄ ($0.10 \leq x \leq 0.19$) 的连续组分薄膜，并实现微米级别的输运表征，等效于将化学成分的控制精度提升两个量级至万分之一。通过这样的高通量制备和表征，我们在 La_{2-x}Ce_xCuO₄ 体系建立了两个有价值的量化规律：

(1) 得到超导转变温度与线性电阻散射率的量化关系 $T_c \propto (A_1^\square)^{0.5}$ ，认识到奇异金属行为与超导有着共同的驱动因素，进一步发现这一定量化规律具有普适性，可推广至其他非常规超导体，如铁基超导体、有机超导体等。该工作实现了高温超导相图从定性到定量认识的突破，是高通量方法与超导研究的交叉融合的成功案例^[250]。

(2) 得到超导转变温度与零温相干长度的量化关系 $\xi(0) \propto T_c^{-1}$ ，该规律在 T_c 小于某一特征温度后发生了偏离，暗示着 $\xi(0)$ 的规律可能与空穴掺杂铜氧化物 La_{2-x}Sr_xCuO₄ 中 $\rho_s(0)$ 与 T_c 的两段标度关系具有相同的机制，进一步的研究正在进行中（该工作尚未发表）。

第 7 章 总结与展望

薄膜在高温超导应用和机理研究中扮演着重要的角色，特别是在 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 两种高温超导体系中。这体现在 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 薄膜可以克服块材的相分离问题，而 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 也只能够以薄膜的形式稳定存在。更重要的是，高通量组合薄膜技术和这两个体系的结合，使我们可以高效地建立准确的相图和量化规律。本论文主要利用 CLMBE 技术生长了 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 单组分薄膜和连续组分薄膜，并对它们开展深入的物性研究。具体成果如下：

$\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 体系：

(1) 通过对 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x/\text{Nb}$ 异质结的制备和磁性测量，发现这种 S-S 结构的下临界磁场 $B_{c1}(0)$ 比单组分薄膜高 10 倍以上，不仅验证了 S-S 结构可以有效提高材料的临界磁场，而且证明了铁基超导材料在超导射频领域具有潜在的应用价值。接下来，对异质结的优化和超晶格结构的制备能够将超导临界参数提高一个台阶。

(2) 在一片衬底上生长了 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 连续组分薄膜 ($0 \leq x \leq 1$)，其结构为单一的(00 l)取向，在所有掺杂均没有相分离的发生。通过微区输运测量，我们快速绘制了二维相图，并将输运结果与自旋结构的演化建立起合理联系。此外，组合薄膜技术可以保证一片样品上不同位置的 Fe 含量 (y) 一致，使基于组合薄膜的相图更加准确。

$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 体系：

(1) 制备 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_4$ 超薄膜并开展了离子液体调控。在正偏压下，随着调控的进行， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 发生了最佳掺杂到过掺杂的演化，元素分析揭示了调控中可逆的注氢过程。在负偏压下，注氢过程可以被逆转，而且能够恢复退化样品的超导电性。这种调控的可逆性在制备氧化物 p-n 结等器件方面具有应用潜力。

(2) 通过优化薄膜表面质量，结合两步退火法在 $x=0.1, 0.19$ 两种 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜中得到了电子掺杂浓度为 $n \sim 0.05-0.23$ 的样品，然后利用 ARPES 测量电子结构。结果表明，费米面重构发生在 $n \sim 0.11$ 附近 (30 K 下)，

而其它电子掺杂铜氧化物的费米面重构则发生在 $n \sim 0.15$ 处。另一方面 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 的反铁磁能隙相比其它电子掺杂铜氧化物小很多，可以证明 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 体系中长程反铁磁序被压制。系统的电子结构测量对研究电子-空穴掺杂的对称性和非对称性，揭示高温超导机理提供了关键的补充。

(3) 通过 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜的制备和微区的物性表征技术，发现了超导转变温度与线性电阻散射率的量化关系 $T_c \propto (A_1^\square)^{0.5}$ ，进一步发现这一量化关系具有普适性，可推广至其他非常规超导体系。该规律反映出奇异金属态与超导具有共同的潜在机理。

(4) 通过 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜测量系列掺杂的 $B_{c2}(0)$ ，进而得到零温相干长度与超导转变温度的量化关系 $\xi(0) \propto T_c^{-1}$ ，该量化关系在 T_c 小于某一特征温度后发生了偏离，暗示着 $\xi(0)$ 的规律可能与空穴掺杂铜氧化物中 $\rho_s(0)$ 与 T_c 的两段标度关系具有相同的机制，下一步的测量和分析正在进行中。

本文深度融合高通量薄膜制备技术和高温超导体，构建了随掺杂演化的相图和量化规律。未来，对于 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 体系，由于组合薄膜能够克服富 Se 区域块材中存在的相分离问题，因此接下来可以研究该区域向列相与超导的定量关系，为揭示该体系超导起源提供重要的补充。对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 体系，最近的研究发现，线性电阻的奇异金属行为，和线性磁电阻行为存在着内在联系^[273]。因此，之后将通过磁电阻的研究，利用能量标度的形式将线性电阻和磁电阻行为统一起来^[258, 274]。更进一步地，生长和退火处理高质量的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 连续组分薄膜，结合电子结构表征和输运测量，可以建立基于 Ce 掺杂和氧含量的完整的高维电子态相图，从而厘清 Ce 掺杂和氧含量在铜氧化物超导中各自扮演的角色。

此外，在组合薄膜中引入界面，可能会产生新奇的、连续演化的物理规律。比如，生长 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 组合薄膜和 SrTiO_3 超晶格，可以高效地研究界面效应对不同 Se 掺杂样品的影响。这是组合薄膜技术可以拓展的方向之一。高通量超导研究模式有可能为高温超导的应用和机理带来重大突破。

参考文献

- [1] van Delft D, Kes P. The discovery of superconductivity[J]. *Physics Today*, 2010, 63: 38-43.
- [2] Meissner W, Ochsenfeld R. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit[J]. *Die Naturwissenschaften*, 1933, 21: 787-788.
- [3] 张裕恒. 超导物理[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009.
- [4] Gavalier J R. Superconductivity in Nb-Ge films above 22 K[J]. *Applied Physics Letters*, 1973, 23: 480.
- [5] Schooley J F, Hosler W R, Cohen M L. Superconductivity in Semiconducting SrTiO₃[J]. *Physical Review Letters*, 1964, 12: 474-475.
- [6] Johnston D C, Prakash H, Zachariasen W H, Viswanathan R. High temperature superconductivity in the Li-Ti-O ternary system[J]. *Materials Research Bulletin*, 1973, 8: 777-784.
- [7] Steglich F, Aarts J, Bredl C D, Lieke W, Meschede D, Franz W, Schäfer H. Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism: CeCu₂Si₂[J]. *Physical Review Letters*, 1979, 43: 1892-1896.
- [8] Bednorz J G, Muller K A. Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System[J]. *Z. Phys. B - Condensed Matter*, 1986, 64: 189-193.
- [9] Chu C W, Hor P H, Meng R L, Gao L, Huang Z J. Superconductivity at 52.5 K in the lanthanum-barium-copper-oxide system[J]. *Science*, 1987, 235: 567-569.
- [10] 赵忠贤. Sr(Ba)-La-Cu 氧化物的高临界温度超导电性[J]. *科学通报*, 1987, 32: 177-179.
- [11] McMillan W L. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors[J]. *Physical Review*, 1968, 167: 331-344.
- [12] 赵忠贤. Ba-Y-Cu 氧化物液氮温区的超导电性[J]. *科学通报*, 1987, 32: 412-414.
- [13] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, Hor P H, Meng R L, Gao L, Huang Z J, Wang Y Q, Chu C W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure[J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58: 908-910.
- [14] Schilling A, Cantoni M, Guo J D, Ott H R. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system[J]. *Nature*, 1993, 363: 56-58.
- [15] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H. Iron-based layered superconductor La(O_{1-x}F_x)FeAs ($x = 0.05 - 0.12$) with $T_c = 26$ K[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3296-3297.
- [16] Chen X, Wu T, Wu G, Liu R, Chen H, Fang D. Superconductivity at 43 K in SmFeAsO_{1-x}F_x[J]. *Nature*, 2008, 453: 761-762.
- [17] Chen G, Li Z, Wu D, Li G, Hu W, Dong J, Zheng P, Luo J, Wang N. Superconductivity at 41 K and its competition with spin-density-wave instability in layered CeO_{1-x}F_xFeAs[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 247002.
- [18] Ren Z, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X, Cai Z, Che G, Dong X, Sun L, Zhou F, Zhao Z.

- Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ [J]. Chinese Physics Letters, 2008, 25: 2215-2216.
- [19] Drozdov A P, Kong P P, Minkov V S, Besedin S P, Kuzovnikov M A, Mozaffari S, Balicas L, Balakirev F F, Graf D E, Prakapenka V B, Greenberg E, Knyazev D A, Tkacz M, Eremets M I. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures[J]. Nature, 2019, 569: 528-531.
- [20] Gorter C J, Casimir H. On supraconductivity I[J]. Physica, 1934, 1: 306-320.
- [21] London F, London H. The electromagnetic equations of the supraconductor[J]. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1935, 149: 0071-0088.
- [22] Pippard A B. An Experimental and Theoretical Study of the Relation between Magnetic Field and Current in a Superconductor[J]. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1953, 216: 547-568.
- [23] Landau L D, Ginzburg V L. On the theory of superconductivity[J]. Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1950, 20: 1064.
- [24] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. Theory of Superconductivity[J]. Physical Review, 1957, 108: 1175-1204.
- [25] 李正中. 固体理论[M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [26] 金魁. 电子型高温超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 薄膜输运特性的研究[D], 中国科学院物理研究所, 2008.
- [27] 张京业, 唐文冰, 肖立业. 超导技术在未来电网中的应用[J]. 物理, 2021, 50: 92.
- [28] Jiang X, Xue P, Huang W, Li Y. Technology challenges of 14 T whole-body superconducting MRI magnets —A target of high-field superconducting magnet technology for large scale applications in next decade[J]. Acta Physica Sinica, 2021, 70: 018401.
- [29] Josephson B D. Possible new effects in superconductive tunnelling[J]. Physics Letters, 1962, 1: 251-253.
- [30] Zheng D. Superconducting quantum interference devices[J]. Acta Physica Sinica, 2021, 70: 018502.
- [31] Li C, Wang J, Wu Y, Wang X, Sun L, Dong H, Gao B, Li H, You L, Lin Z, Ren J, Li J, Zhang W, He Q, Wang Y, Wei L, Sun H, Wang H, Li J, Qu J. Recent progress of superconducting electronics in China[J]. Acta Physica Sinica, 2021, 70: 018501.
- [32] Tokura Y, Takagi H, Uchida S. A Superconducting Copper-Oxide Compound with Electrons as the Charge-Carriers[J]. Nature, 1989, 337: 345-347.
- [33] Yuan J, He G, Yang H, Shi Y, Zhu B, Jin K. Research trends in electron-doped cuprate superconductors[J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2015, 58:
- [34] Zhang X, Yu H, He G, Hu W, Yuan J, Zhu B, Jin K. Transport anomalies and quantum criticality in electron-doped cuprate superconductors[J]. Physica C: Superconductivity and its Applications, 2016, 525-526: 18-43.

- [35] Anderson P W, Lee P A, Randeria M, Rice T M, Trivedi N, Zhang F C. The physics behind high-temperature superconducting cuprates: the plain vanilla version of RVB[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16: R755-R769.
- [36] Li J. Spin fluctuations and unconventional superconducting pairing[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70: 017408.
- [37] 韩汝珊, 闻海虎, 向涛. 铜氧化物高温超导电性实验与理论研究[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [38] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, Uchida S, Zaanen J. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides[J]. *Nature*, 2015, 518: 179-186.
- [39] Jin K, Butch N P, Kirshenbaum K, Paglione J, Greene R L. Link between spin fluctuations and electron pairing in copper oxide superconductors[J]. *Nature*, 2011, 476: 73-75.
- [40] Avci S, Chmaissem O, Chung D Y, Rosenkranz S, Goremychkin E A, Castellan J P, Todorov I S, Schlueter J A, Claus H, Daoud-Aladine A, Khalyavin D D, Kanatzidis M G, Osborn R. Phase diagram of $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ [J]. *Physical Review B*, 2012, 85: 184507-184501.
- [41] Fernandes R M, Pratt D K, Tian W, Zarestky J, Kreyssig A, Nandi S, Kim M G, Thaler A, Ni N, Canfield P C, McQueeney R J, Schmalian J, Goldman A I. Unconventional pairing in the iron arsenide superconductors[J]. *Physical Review B*, 2010, 81: 140501-140501.
- [42] Doiron-Leyraud N, Auban-Senzier P, René de Cotret S, Bourbonnais C, Jérôme D, Bechgaard K, Taillefer L. Correlation between linear resistivity and T_c in the Bechgaard salts and the pnictide superconductor $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ [J]. *Physical Review B*, 2009, 80: 214531-214531.
- [43] Gegenwart P, Si Q, Steglich F. Quantum criticality in heavy-fermion metals[J]. *Nature Physics*, 2008, 4: 186-197.
- [44] Scalapino D J. A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2012, 84: 1383-1417.
- [45] Dahm T, Hinkov V, Borisenko S V, Kordyuk A A, Zabolotnyy V B, Fink J, Büchner B, Scalapino D J, Hanke W, Keimer B. Strength of the spin-fluctuation-mediated pairing interaction in a high-temperature superconductor[J]. *Nature Physics*, 2009, 5: 217-221.
- [46] Wakimoto S, Zhang H, Yamada K, Swanson I, Kim H, Birgeneau R J. Direct relation between the low-energy spin excitations and superconductivity of overdoped high- T_c superconductors[J]. *Physical Review Letters*, 2004, 92: 217004.
- [47] Uemura Y J, Le L P, Luke G M, Sternlieb B J, Wu W, Brewer J H, Riseman T M, Seaman C L, Maple M B, Ishikawa M, Hinks D G, Jorgensen J D, Saito G, Yamochi H. Basic similarities among cuprate, bismuthate, organic, Chevrel-phase, and heavy-fermion superconductors shown by penetration-depth measurements[J]. *Physical Review Letters*, 1991, 66: 2665-2668.
- [48] Emery V J, Kivelson S A. Importance of Phase Fluctuations in Superconductors with Small

- Superfluid Density[J]. *Nature*, 1995, 374: 434-437.
- [49] Homes C C , Dordevic S V , Strongin M, Bonn D. A , Liang R , Hardy W N , Komiya S , Ando Y , Yu G, Kaneko N , Zhao X , Greven M, Basov D N , T T. A universal scaling relation in high temperature superconductors[J]. *Nature*, 2004, 430: 536-539.
- [50] Homes C C, Dordevic S V, Valla T, Strongin M. Scaling of the superfluid density in high-temperature superconductors[J]. *Physical Review B*, 2005, 72: 134517-134511.
- [51] Kogan V G. Homes scaling and BCS[J]. *Physical Review B*, 2013, 87: 220507-220501.
- [52] Tallon J L, Cooper J R, Naqib S H, Loram J W. Scaling relation for the superfluid density of cuprate superconductors: Origins and limits[J]. *Physical Review B*, 2006, 73: 180504-180501.
- [53] Liang R, Bonn D A, Hardy W N, Broun D. Lower critical field and superfluid density of highly underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ single crystals[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 94: 117001.
- [54] Hetel I, Lemberger T R, Randeria M. Quantum critical behaviour in the superfluid density of strongly underdoped ultrathin copper oxide films[J]. *Nature Physics*, 2007, 3: 700-702.
- [55] Božović I, He X, Wu J, Bollinger A T. Dependence of the critical temperature in overdoped copper oxides on superfluid density[J]. *Nature*, 2016, 536: 309-311.
- [56] Lee-Hone N R, Dodge J S, Broun D M. Disorder and superfluid density in overdoped cuprate superconductors[J]. *Physical Review B*, 2017, 96: 024501.
- [57] Božović I, He X, Wu J, Bollinger A T. The Vanishing Superfluid Density in Cuprates—and Why It Matters[J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2018, 31: 2683-2690.
- [58] Božović I, Bollinger A T, Wu J, He X. Can high- T_c superconductivity in cuprates be explained by the conventional BCS theory?[J]. *Low Temperature Physics*, 2018, 44: 519-527.
- [59] Herrera C, Franklin J, Božović I, He X, Sochnikov I. Scanning SQUID characterization of extremely overdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [J]. *Physical Review B*, 2021, 103: 024528.
- [60] Khodel V A, Clark J W, Zverev M V. Impact of electron-electron interactions on the superfluid density of dirty superconductors[J]. *Physical Review B*, 2019, 99: 184503.
- [61] Phillips P W, Yeo L, Huang E W. Exact theory for superconductivity in a doped Mott insulator[J]. *Nature Physics*, 2020, 16: 1175-1180.
- [62] Mahmood F, He X, Bozovic I, Armitage N P. Locating the Missing Superconducting Electrons in the Overdoped Cuprates $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [J]. *Physical Review Letters*, 2019, 122: 027003.
- [63] Tao Y. BCS quantum critical phenomena[J]. *Europhysics Letters (EPL)*, 2017, 118: 57007.
- [64] Tao Y. Relativistic Ginzburg–Landau equation: An investigation for overdoped cuprate films[J]. *Physics Letters A*, 2020, 384: 126636.
- [65] Lakhno V. Superconducting properties of a nonideal bipolaron gas[J]. *Physica C*:

- Superconductivity and its Applications, 2019, 561: 1-8.
- [66] Luo X, Chen X. Crystal structure and phase diagrams of iron-based superconductors[J]. *Sci China Mater*, 2015, 58: 77-89.
- [67] Lu W, Yang J, Dong X, Ren Z, Che G, Zhao Z. Pressure effect on superconducting properties of $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ($x = 0.11$) superconductor[J]. *New Journal of Physics*, 2008, 10: 063026.
- [68] Takahashi H, Igawa K, Arii K, Kamihara Y, Hirano M, Hosono H. Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ [J]. *Nature*, 2008, 453: 376-378.
- [69] Mizuguchi Y, Takano Y. Review of Fe Chalcogenides as the Simplest Fe-Based Superconductor[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2010, 79: 102001.
- [70] Lee C H, Kihou K, Iyo A, Kito H, Shirage P M, Eisaki H. Relationship between crystal structure and superconductivity in iron-based superconductors[J]. *Solid State Communications*, 2012, 152: 644-648.
- [71] Fernandes R M, Coldea A I, Ding H, Fisher I R, Hirschfeld P J, Kotliar G. Iron pnictides and chalcogenides: a new paradigm for superconductivity[J]. *Nature*, 2022, 601: 35-44.
- [72] Mazin I I, Singh D J, Johannes M D, Du M H. Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101: 057003.
- [73] Chubukov A. Pairing Mechanism in Fe-Based Superconductors[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2012, 3: 57-92.
- [74] Kuroki K, Usui H, Onari S, Arita R, Aoki H. Pnictogen height as a possible switch between high- T_c nodeless and low- T_c nodal pairings in the iron-based superconductors[J]. *Physical Review B*, 2009, 79: 224511.
- [75] Haule K, Kotliar G. Coherence-incoherence crossover in the normal state of iron oxy-pnictides and importance of Hund's rule coupling[J]. *New Journal of Physics*, 2009, 11: 025021.
- [76] Yin Z, Haule K, Kotliar G. Kinetic frustration and the nature of the magnetic and paramagnetic states in iron pnictides and iron chalcogenides[J]. *Nature Materials*, 2011, 10: 932-935.
- [77] Stadler K M, Yin Z, von Delft J, Kotliar G, Weichselbaum A. Dynamical Mean-Field Theory Plus Numerical Renormalization-Group Study of Spin-Orbital Separation in a Three-Band Hund Metal[J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115: 136401.
- [78] de' Medici L, Hassan S R, Capone M, Dai X. Orbital-selective Mott transition out of band degeneracy lifting[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102: 126401.
- [79] Bascones E, Valenzuela B, Calderón M J. Orbital differentiation and the role of orbital ordering in the magnetic state of Fe superconductors[J]. *Physical Review B*, 2012, 86: 174508.
- [80] Yu R, Si Q. Orbital-selective Mott phase in multiorbital models for alkaline iron selenides

- $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110: 146402.
- [81] de' Medici L, Giovannetti G, Capone M. Selective Mott physics as a key to iron superconductors[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112: 177001.
- [82] Georges A, Medici L d, Mravlje J. Strong Correlations from Hund's Coupling[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2013, 4: 137-178.
- [83] Dai P. Antiferromagnetic order and spin dynamics in iron-based superconductors[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2015, 87: 855-896.
- [84] Lumsden M D, Christianson A D. Magnetism in Fe-based superconductors[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010, 22: 203203.
- [85] Inosov D S, Park J T, Bourges P, Sun D L, Sidis Y, Schneidewind A, Hradil K, Haug D, Lin C T, Keimer B, Hinkov V. Normal-state spin dynamics and temperature-dependent spin-resonance energy in optimally doped $BaFe_{1.85}Co_{0.15}As_2$ [J]. *Nature Physics*, 2009, 6: 178-181.
- [86] Fernandes R M, Chubukov A V, Schmalian J. What drives nematic order in iron-based superconductors?[J]. *Nature Physics*, 2014, 10: 97-104.
- [87] Fradkin E, Kivelson S A, Lawler M J, Eisenstein J P, Mackenzie A P. Nematic Fermi Fluids in Condensed Matter Physics[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2010, 1: 153-178.
- [88] Gallais Y, Fernandes R M, Paul I, Chauviere L, Yang Y X, Measson M A, Cazayous M, Sacuto A, Colson D, Forget A. Observation of incipient charge nematicity in $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111: 267001.
- [89] Zhang P, Yaji K, Hashimoto T, Ota Y, Kondo T, Okazaki K, Wang Z, Wen J, Gu G, Ding H, Shin S. Observation of topological superconductivity on the surface of an iron-based superconductor[J]. *Science*, 2018, 360: 182-186.
- [90] Wang D, Kong L, Fan P, Chen H, Zhu S, Liu W, Cao L, Sun Y, Du S, Schneeloch J, Zhong R, Gu G, Fu L, Ding H, Gao H. Evidence for Majorana bound states in an iron-based superconductor[J]. *Science*, 2018, 362: 333-335.
- [91] Mukasa K, Ishida K, Imajo S, Qiu M, Saito M, Matsuura K, Sugimura Y, Liu S, Uezono Y, Otsuka T, Culo M, Kasahara S, Matsuda Y, Hussey N E, Watanabe T, Kindo K, T S. Enhanced superconducting pairing strength near a nonmagnetic nematic quantum critical point[J]. *arXiv*, 2022, 1807: 01273.
- [92] Ishida K, Onishi Y, Tsujii M, Mukasa K, Qiu M, Saito M, Sugimura Y, Matsuura K, Mizukami Y, Hashimoto K, T S. Pure nematic quantum critical point accompanied by a superconducting dome[J]. *arXiv*, 2022, 2202: 11674.
- [93] Licciardello S, Buhot J, Lu J, Ayres J, Kasahara S, Matsuda Y, Shibauchi T, Hussey N E. Electrical resistivity across a nematic quantum critical point[J]. *Nature*, 2019, 567: 213-217.
- [94] Hosoi S, Matsuura K, Ishida K, Wang H, Mizukami Y, Watashige T, Kasahara S, Matsuda Y, Shibauchi T. Nematic quantum critical point without magnetism in $FeSe_{1-x}S_x$

- superconductors[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2016, 113: 8139-8143.
- [95] Liu T, Hu J, Qian B, Fobes D, Mao Z, Bao W, Reehuis M, Kimber S A J, Prokes K, Matas S, Argyriou D N, Hiess A, Rotaru A, Pham H, Spinu L, Qiu Y, Thampy V, Savici A T, Rodriguez J A, Broholm C. From $(\pi,0)$ magnetic order to superconductivity with (π,π) magnetic resonance in $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ [J]. Nat Mater, 2010, 9: 716-720.
- [96] Lee D-H. Routes to High-Temperature Superconductivity: A Lesson from $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ [J]. Annual Review of Condensed Matter Physics, 2018, 9: 261-282.
- [97] Hsu F-C, Luo J-Y, Yeh K-W, Chen T-K, Huang T-W, Wu P M, Lee Y-C, Huang Y-L, Chu Y-Y, Yan D-C, Wu M-K. Superconductivity in the PbO-type structure α - FeSe [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2008, 105: 14262-14264.
- [98] Medvedev S, McQueen T M, Troyan I A, Palasyuk T, Eremets M I, Cava R J, Naghavi S, Casper F, Ksenofontov V, Wortmann G, Felser C. Electronic and magnetic phase diagram of β - $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ with superconductivity at 36.7 K under pressure[J]. Nature Materials, 2009, 8: 630-633.
- [99] Margadonna S, Takabayashi Y, Ohishi Y, Mizuguchi Y, Takano Y, Kagayama T, Nakagawa T, Takata M, Prassides K. Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor $\text{FeSe}(T_c = 37 \text{ K})$ [J]. Physical Review B, 2009, 80: 064506.
- [100] Lei B, Cui J, Xiang Z, Shang C, Wang N, Ye G, Luo X, Wu T, Sun Z, Chen X. Evolution of High-Temperature Superconductivity from a Low- T_c Phase Tuned by Carrier Concentration in FeSe Thin Flakes[J]. Physical Review Letters, 2016, 116: 077002.
- [101] Shikama N, Sakishita Y, Nabeshima F, Maeda A. Positive and negative chemical pressure effects investigated in electron-doped FeSe films with an electric-double-layer structure[J]. Physical Review B, 2021, 104: 094512.
- [102] Miyata Y, Nakayama K, Sugawara K, Sato T, Takahashi T. High-temperature superconductivity in potassium-coated multilayer FeSe thin films[J]. Nature Materials, 2015, 14: 775-779.
- [103] Guo J, Jin S, Wang G, Wang S, Zhu K, Zhou T, He M, Chen X. Superconductivity in the iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$)[J]. Physical Review B, 2010, 82: 180520(R).
- [104] Burrard-Lucas M, Free D G, Sedlmaier S J, Wright J D, Cassidy S J, Hara Y, Corkett A J, Lancaster T, Baker P J, Blundell S J, Clarke S J. Enhancement of the superconducting transition temperature of FeSe by intercalation of a molecular spacer layer[J]. Nature Materials, 2013, 12: 15-19.
- [105] Wang Q, Li Z, Zhang W, Zhang Z, Zhang J, Li W, Ding H, Ou Y, Deng P, Chang K, Wen J, Song C, He K, Jia J, Ji S, Wang Y, Wang L, Chen X, Ma X, Xue Q. Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on SrTiO_3 [J]. Chinese Physics Letters, 2012, 29: 037402.

- [106] Zhao L, Liang A, Yuan D, Hu Y, Liu D, Huang J, He S, Shen B, Xu Y, Liu X, Yu L, Liu G, Zhou H, Huang Y, Dong X, Zhou F, Liu K, Lu Z, Zhao Z, Chen C, Xu Z, Zhou X. Common electronic origin of superconductivity in (Li,Fe)OHFeSe bulk superconductor and single-layer FeSe/SrTiO₃ films[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 10608.
- [107] Coh S, Lee D-H, Louie S G, Cohen M L. Proposal for a bulk material based on a monolayer FeSe on SrTiO₃ high-temperature superconductor[J]. *Physical Review B*, 2016, 93: 245138.
- [108] Hosono H, Yamamoto A, Hiramatsu H, Ma Y. Recent advances in iron-based superconductors toward applications[J]. *Materials Today*, 2018, 21: 278-302.
- [109] Hahn S, Kim K, Kim K, Hu X, Painter T, Dixon I, Kim S, Bhattacharai K R, Noguchi S, Jaroszynski J, Larbalestier D C. 45.5-tesla direct-current magnetic field generated with a high-temperature superconducting magnet[J]. *Nature*, 2019, 570: 496-499.
- [110] Ahn D, Kwon O, Chung W, Jang W, Lee D, Lee J, Youn S W, Byun H, Youm D, K S Y. First prototype of a biaxially textured YBa₂Cu₃O_{7-x} microwave cavity in a high magnetic field for dark matter axion search[J]. *arXiv*, 2021, 2103: 14515.
- [111] Li C, Wang X, Wang J, Sun L, He Y. The high temperature superconducting filters and its application progress[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62: 4010-4024.
- [112] Sun L, He Y. Research Progress of High Temperature Superconducting Filters in China[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2014, 24: 1-8.
- [113] Deng Z, Zhang W, Zheng J, Ren Y, Jiang D, Zheng X, Zhang J, Gao P, Lin Q, Song B, Deng C. A High-Temperature Superconducting Maglev Ring Test Line Developed in Chengdu, China[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2016, 26: 1-8.
- [114] Deng Z, Zhang W, Zheng J, Wang B, Ren Y, Zheng X, Zhang J. A High-Temperature Superconducting Maglev-Evacuated Tube Transport (HTS Maglev-ETT) Test System[J]. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2017, 27: 1-8.
- [115] Wang L, Deng Z, Kou L, Li H, Lei W, Ke Z, Li Q. Stiffness characteristic of high temperature superconducting upper maglev system[J]. *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2022, 167: 108614.
- [116] Dimos D, Chaudhari P, Mannhart J, LeGoues F K. Orientation dependence of grain-boundary critical currents in YBa₂Cu₃O_{7-δ} bicrystals[J]. *Physical Review Letters*, 1988, 61: 219-222.
- [117] MacManus-Driscoll J L, Wimbush S C. Processing and application of high-temperature superconducting coated conductors[J]. *Nature Reviews Materials*, 2021, 6: 587-604.
- [118] Jia Y, LeRoux M, Miller D J, Wen J, Kwok W K, Welp U, Rupich M W, Li X, Sathyamurthy S, Fleshler S, Malozemoff A P, Kayani A, Ayala-Valenzuela O, Civale L. Doubling the critical current density of high temperature superconducting coated conductors through proton irradiation[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103: 122601.
- [119] Majkic G, Pratap R, Xu A, Galstyan E, Selvamanickam V. Over 15 MA/cm² of critical current density in 4.8 microm thick, Zr-doped (Gd,Y)Ba₂Cu₃O_x superconductor at 30 K,

- 3T[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 6982.
- [120] Majkic G, Pratap R, Xu A, Galstyan E, Higley H C, Prestemon S O, Wang X, Abraimov D, Jaroszynski J, Selvamanickam V. Engineering current density over 5 kA mm^{-2} at 4.2 K, 14 T in thick film REBCO tapes[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2018, 31: 10LT01.
- [121] Yoshida Y, Miura S, Tsuchiya Y, Ichino Y, Awaji S, Matsumoto K, Ichinose A. Approaches in controllable generation of artificial pinning center in REBa₂Cu₃O_y-coated conductor for high-flux pinning[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2017, 30: 104002.
- [122] Si W, Han S J, Shi X, Ehrlich S N, Jaroszynski J, Goyal A, Li Q. High current superconductivity in FeSe_{0.5}Te_{0.5}-coated conductors at 30 tesla[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1347.
- [123] Zhang C, Si W, Li Q. Doubling the critical current density in superconducting FeSe_{0.5}Te_{0.5} thin films by low temperature oxygen annealing[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109: 202601.
- [124] Ozaki T, Wu L, Zhang C, Jaroszynski J, Si W, Zhou J, Zhu Y, Li Q. A route for a strong increase of critical current in nanostrained iron-based superconductors[J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13036.
- [125] Lee S, Tarantini C, Gao P, Jiang J, Weiss J D, Kametani F, Folkman C M, Zhang Y, Pan X Q, Hellstrom E E, Larbalestier D C, Eom C B. Artificially engineered superlattices of pnictide superconductors[J]. *Nature Materials*, 2013, 12: 392-396.
- [126] Yuan J, Stanev V, Gao C, Takeuchi I, Jin K. Recent advances in high-throughput superconductivity research[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2019, 32: 123001.
- [127] Jin K, Wu J. Combinatorial film and high-throughput characterization methods of phase diagram for high- T_c superconductors[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70: 017403.
- [128] Takeuchi I, Famodu O O, Read J C, Aronova M A, Chang K S, Craciunescu C, Lofland S E, Wuttig M, Wellstood F C, Knauss L, Orozco A. Identification of novel compositions of ferromagnetic shape-memory alloys using composition spreads[J]. *Nat Mater*, 2003, 2: 180-184.
- [129] Kennedy K, Stefansky T, Davy G, Zackay V F, Parker E R. Rapid Method for Determining Ternary - Alloy Phase Diagrams[J]. *Journal of Applied Physics*, 1965, 36: 3808-3810.
- [130] Li M, Zhao S, Lu Z, Hirata A, Wen P, Bai H, Chen M, Schroers J, Liu Y, Wang W. High-temperature bulk metallic glasses developed by combinatorial methods[J]. *Nature*, 2019, 569: 99-103.
- [131] Jin K, Suchoski R, Fackler S, Zhang Y, Pan X, Greene R L, Takeuchi I. Combinatorial search of superconductivity in Fe-B composition spreads[J]. *APL Mater*, 2013, 1: 042101.
- [132] Xiang X, Sun X, Briceno G, Lou Y, Wang K, Chang H, Wallace-Freedman W G, Chen S, Schultz P G. A combinatorial approach to materials discovery[J]. *Science*, 1995, 268: 1738-1740.

- [133] Koinuma H, Takeuchi I. Combinatorial solid-state chemistry of inorganic materials[J]. Nature Materials, 2004, 3: 429-438.
- [134] Qin M, Lin Z, Wei Z, Zhu B, Yuan J, Takeuchi I, Jin K. High-throughput research on superconductivity[J]. Chinese Physics B, 2018, 27: 127402.
- [135] Arthur J R. Molecular beam epitaxy[J]. Surface Science, 2002, 500: 189-217.
- [136] 杨邦朝, 王文生. 薄膜物理与技术[M]. 成都: 电子科技大学出版社, 1994.
- [137] Honig R E, Woolston J R. Laser - Induced Emission of Electrons, Ions, and Neutral Atoms from Solid Surfaces[J]. Applied Physics Letters, 1963, 2: 138-139.
- [138] Dijkkamp D, Venkatesan T, Wu X D, Shaheen S A, Jisrawi N, Min - Lee Y H, McLean W L, Croft M. Preparation of Y - Ba - Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material[J]. Applied Physics Letters, 1987, 51: 619-621.
- [139] Kanai M, Kawai T, Kawai S. Atomic layer and unit cell layer growth of (Ca,Sr)CuO₂ thin film by laser molecular beam epitaxy[J]. Applied Physics Letters, 1991, 58: 771-773.
- [140] Ichimiya A, Cohen P I. Reflection High-Energy Electron Diffraction[M]. Cambridge University Press, 2004.
- [141] Ingle N J C, Yuskauskas A, Wicks R, Paul M, Leung S. The structural analysis possibilities of reflection high energy electron diffraction[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2010, 43: 133001.
- [142] 唐岑瑶. 电子型掺杂铜基超导体的角分辨光电子能谱研究[D], 中国科学院大学, 2021.
- [143] Tang F, Parker T, Wang G, Lu T. Surface texture evolution of polycrystalline and nanostructured films: RHEED surface pole figure analysis[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2007, 40: R427-R439.
- [144] Frey T, Chi C C, Tsuei C C, Shaw T, Bozso F. Effect of atomic oxygen on the initial growth mode in thin epitaxial cuprate films[J]. Physical Review B, 1994, 49: 3483-3491.
- [145] Fang M, Pham H M, Qian B, Liu T, Vehstedt E K, Liu Y, Spinu L, Mao Z. Superconductivity close to magnetic instability in Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0.82}[J]. Physical Review B, 2008, 78: 224503.
- [146] Bao W, Qiu Y, Huang Q, Green M A, Zajdel P, Fitzsimmons M R, Zhernenkov M, Chang S, Fang M, Qian B, Vehstedt E K, Yang J, Pham H M, Spinu L, Mao Z Q. Tunable ($\delta\pi$, $\delta\pi$)-Type Antiferromagnetic Order in α -Fe(Te,Se) Superconductors[J]. Physical Review Letters, 2009, 102: 247001.
- [147] Martinelli A, Palenzona A, Tropeano M, Ferdeghini C, Putti M, Cimberle M R, Nguyen T D, Affronte M, Ritter C. From antiferromagnetism to superconductivity in Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x ($0 \leq x \leq 0.20$): Neutron powder diffraction analysis[J]. Physical Review B, 2010, 81: 094115.
- [148] McQueen T M, Williams A J, Stephens P W, Tao J, Zhu Y, Ksenofontov V, Casper F, Felser C, Cava R J. Tetragonal-to-Orthorhombic Structural Phase Transition at 90 K in the Superconductor Fe_{1.01}Se[J]. Physical Review Letters, 2009, 103: 057002.

- [149] Huynh K K, Tanabe Y, Urata T, Oguro H, Heguri S, Watanabe K, Tanigaki K. Electric transport of a single-crystal iron chalcogenide FeSe superconductor: Evidence of symmetry-breakdown nematicity and additional ultrafast Dirac cone-like carriers[J]. *Physical Review B*, 2014, 90: 144516.
- [150] Terao K, Kashiwagi T, Shizu T, Klemm R A, Kadowaki K. Superconducting and tetragonal-to-orthorhombic transitions in single crystals of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0 \leq x \leq 0.61$)[J]. *Physical Review B*, 2019, 100: 224516.
- [151] Zhuang J, Yeoh W K, Cui X, Xu X, Du Y, Shi Z, Ringer S P, Wang X, Dou S. Unabridged phase diagram for single-phased $\text{FeSe}_x\text{Te}_{1-x}$ thin films[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 7273.
- [152] Imai Y, Sawada Y, Nabeshima F, Maeda A. Suppression of phase separation and giant enhancement of superconducting transition temperature in $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ thin films[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2015, 112: 1937-1940.
- [153] Imai Y, Sawada Y, Nabeshima F, Asami D, Kawai M, Maeda A. Control of structural transition in $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ thin films by changing substrate materials[J]. *Sci Rep*, 2017, 7: 46653.
- [154] Okamoto H. The Fe-Te (Iron-Tellurium) System[J]. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1990, 11: 371-376.
- [155] Okamoto H. The Fe-Se (Iron-Selenium) System[J]. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1991, 12: 383-389.
- [156] Yang H, Feng Z, Lin Z, Hu W, Qin M, Zhu B, Yuan J, Jin K. Preparation and characterization of high-quality FeSe single crystal thin films[J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67: 207416.
- [157] Seo S, Kang J H, Oh M J, Jeong I S, Jiang J, Gu G, Lee J W, Lee J, Noh H, Liu M, Gao P, Hellstrom E E, Lee J H, Jo Y J, Eom C B, Lee S. Origin of the emergence of higher T_c than bulk in iron chalcogenide thin films[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 9994.
- [158] Ohnishi T, Lippmaa M, Yamamoto T, Meguro S, Koinuma H. Improved stoichiometry and misfit control in perovskite thin film formation at a critical fluence by pulsed laser deposition[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 241919.
- [159] Ohtomo A, Hwang H Y. A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface[J]. *Nature*, 2004, 427: 423-426.
- [160] Gozar A, Logvenov G, Kourkoutis L F, Bollinger A T, Giannuzzi L A, Muller D A, Bozovic I. High-temperature interface superconductivity between metallic and insulating copper oxides[J]. *Nature*, 2008, 455: 782-785.
- [161] Chen Z, Liu Z, Sun Y, Chen X, Liu Y, Zhang H, Li H, Zhang M, Hong S, Ren T, Zhang C, Tian H, Zhou Y, Sun J, Xie Y. Two-Dimensional Superconductivity at the $\text{LaAlO}_3/\text{KTaO}_3(110)$ Heterointerface[J]. *Physical Review Letters*, 2021, 126: 026802.
- [162] Sun Y, Liu Y, Hong S, Chen Z, Zhang M, Xie Y. Critical Thickness in Superconducting

- LaAlO₃/KTaO₃(111) Heterostructures[J]. *Physical Review Letters*, 2021, 127: 086804.
- [163] Jin Q, Wang Z, Zhang Q, Yu Y, Lin S, Chen S, Qi M, Bai H, Huon A, Li Q, Wang L, Yin X, Tang C, Wee A T S, Meng F, Zhao J, Wang J, Guo H, Ge C, Wang C, Yan W, Zhu T, Gu L, Chambers S A, Das S, Charlton T, Fitzsimmons M R, Liu G, Wang S, Jin K, Yang H, Guo E. Room-Temperature Ferromagnetism at an Oxide-Nitride Interface[J]. *Physical Review Letters*, 2022, 128: 017202.
- [164] Haindl S. Iron-Based Superconducting Thin Films[M]. 2021.
- [165] Bellingeri E, Pallecchi I, Buzio R, Gerbi A, Marrè D, Cimberle M R, Tropeano M, Putti M, Palenzona A, Kaciulis S, Ferdeghini C. Critical Temperature Enhancement by Biaxial Compressive Strain in FeSe_{0.5}Te_{0.5} Thin Films[J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2010, 24: 35-41.
- [166] 魏鑫健. Pr₂CuO_{4±δ} 超导薄膜的制备及超导电性的离子液体调控[D], 中国科学院大学, 2019.
- [167] Kawasaki M. Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface[J]. *Science*, 1994, 266: 1540-1542.
- [168] Goldman A M, Marković N. Superconductor - Insulator Transitions in the Two - Dimensional Limit[J]. *Physics Today*, 1998, 51: 39-44.
- [169] Marković N, Christiansen C, Goldman A M. Thickness–Magnetic Field Phase Diagram at the Superconductor-Insulator Transition in 2D[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 81: 5217-5220.
- [170] Lin Y H, Goldman A M. Magnetic-field-tuned quantum phase transition in the insulating regime of ultrathin amorphous Bi films[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 106: 127003.
- [171] Yazdani A, Kapitulnik A. Superconducting-insulating transition in two-dimensional a-MoGe thin films[J]. *Physical Review Letters*, 1995, 74: 3037-3040.
- [172] Zhang X, Lita A E, Liu H, Verma V B, Zhou Q, Nam S W, Schilling A. Size dependent nature of the magnetic-field driven superconductor-to-insulator quantum-phase transitions[J]. *Communications Physics*, 2021, 4: 100.
- [173] Bollinger A T, Dubuis G, Yoon J, Pavuna D, Misewich J, Bozovic I. Superconductor-insulator transition in La_{2-x}Sr_xCuO₄ at the pair quantum resistance[J]. *Nature*, 2011, 472: 458-460.
- [174] Leng X, Garcia-Barriocanal J, Bose S, Lee Y, Goldman A M. Electrostatic control of the evolution from a superconducting phase to an insulating phase in ultrathin YBa₂Cu₃O_{7-x} films[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107: 027001.
- [175] Kapitulnik A, Kivelson S A, Spivak B. Colloquium: Anomalous metals: Failed superconductors[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2019, 91: 011002.
- [176] Schneider R, Zaitsev A G, Fuchs D, v. Lohneysen H. Superconductor-insulator quantum phase transition in disordered FeSe thin films[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108: 257003.

- [177] He G, Wei Z, Feng Z, Yu X, Zhu B, Liu L, Jin K, Yuan J, Huan Q. Combinatorial laser molecular beam epitaxy system integrated with specialized low-temperature scanning tunneling microscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2020, 91: 013904.
- [178] Feliciano V, Marie A. Superconducting RF materials other than bulk niobium: a review[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2016, 29: 113002.
- [179] Juntong N, Jones R M. High-gradient SRF cavity with minimized surface E.M. fields and superior bandwidth for the ILC[C]. Berlin, Germany 2009.
- [180] Matricon J, Saint-James D. Superheating Field In Superconductors[J]. *Physics Letters A*, 1967, 24: 241-242.
- [181] Catelani G, Sethna J P. Temperature dependence of the superheating field for superconductors in the high- κ London limit[J]. *Physical Review B*, 2008, 78: 224509.
- [182] Kubo T. Multilayer coating for higher accelerating fields in superconducting radio-frequency cavities: a review of theoretical aspects[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2017, 30: 023001.
- [183] Singer W, Aderhold S, Ermakov A, Iversen J, Kostin D, Kreps G, Matheisen A, Möller W D, Reschke D, Singer X, Twarowski K, Weise H, Brokmeier H G Development of large grain cavities[J]. *Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams*, 2013, 16: 012003.
- [184] Romanenko A, Grassellino A, Barkov F, Ozelis J P. Effect of mild baking on superconducting niobium cavities investigated by sequential nanoremoval[J]. *Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams*, 2013, 16: 012001.
- [185] Grassellino A, Romanenko A, Trenikhina Y, Checchin M, Martinello M, Melnychuk O S, Chandrasekaran S, Sergatskov D A, Posen S, Crawford A C, Aderhold S, Bice D. Unprecedented quality factors at accelerating gradients up to 45 MVm^{-1} in niobium superconducting resonators via low temperature nitrogen infusion[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2017, 30: 094004.
- [186] Gurevich A. Theory of RF superconductivity for resonant cavities[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2017, 30: 034004.
- [187] Posen S, Lee J, Seidman D N, Romanenko A, Tennis B, Melnychuk O S, Sergatskov D A. Advances in Nb_3Sn superconducting radiofrequency cavities towards first practical accelerator applications[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2021, 34: 025007.
- [188] Posen S, Valles N, Liepe M. Radio frequency magnetic field limits of Nb and Nb_3Sn [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 115: 047001.
- [189] Gurevich A. Enhancement of rf breakdown field of superconductors by multilayer coating[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 012511.
- [190] Kubo T, Iwashita Y, Saeki T. Radio-frequency electromagnetic field and vortex penetration in multilayered superconductors[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104: 032603.
- [191] Bean C P, Livingston J D. Surface Barrier in Type-II Superconductors[J]. *Physical Review*

- Letters, 1964, 12: 14-16.
- [192] Kramer L. Stability Limits of the Meissner State and the Mechanism of Spontaneous Vortex Nucleation in Superconductors[J]. Physical Review, 1968, 170: 475-480.
- [193] Transtrum M K, Catelani G, Sethna J P. Superheating field of superconductors within Ginzburg-Landau theory[J]. Physical Review B, 2011, 83: 094505.
- [194] Gurevich A. Maximum screening fields of superconducting multilayer structures[J]. AIP Advances, 2015, 5: 017112.
- [195] Antoine C Z, Berry S, Bouat S, Jacquot J F, Villegier J C, Lamura G, Gurevich A. Characterization of superconducting nanometric multilayer samples for superconducting rf applications: First evidence of magnetic screening effect[J]. Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams, 2010, 13: 121001.
- [196] Antoine C Z, Villegier J C, Martinet G. Study of nanometric superconducting multilayers for RF field screening applications[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102: 102603.
- [197] Antoine C Z, Aburas M, Four A, Weiss F, Iwashita Y, Hayano H, Kato S, Kubo T, Saeki T. Optimization of tailored multilayer superconductors for RF application and protection against premature vortex penetration[J]. Superconductor Science and Technology, 2019, 32: 085005.
- [198] Sundahl C, Makita J, Welander P B, Su Y F, Kametani F, Xie L, Zhang H, Li L, Gurevich A, Eom C B. Development and characterization of Nb₃Sn/Al₂O₃ superconducting multilayers for particle accelerators[J]. Scientific Reports, 2021, 11: 7770.
- [199] Tan T, Wolak M A, Xi X, Tajima T, Civale L. Magnesium diboride coated bulk niobium: a new approach to higher acceleration gradient[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 35879.
- [200] Tan T, Wolak M A, Acharya N, Krick A, Lang A C, Sloppy J, Taheri M L, Civale L, Chen K, Xi X. Enhancement of lower critical field by reducing the thickness of epitaxial and polycrystalline MgB₂ thin films[J]. APL Materials, 2015, 3: 041101.
- [201] C. Ren, Z. Wang, H. Luo, H. Yang, L. Shan, L. Wen. Evidence for two energy gaps in superconducting Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ single crystals and the breakdown of the Uemura plot[J]. Physical Review Letters, 2008, 101: 257006.
- [202] Lin Z, Qin M, Li D, Shen P, Zhang L, Feng Z, Sha P, Miao J, Yuan J, Dong X, Dong C, Qin Q, Jin K. Enhancement of the lower critical field in FeSe-coated Nb structures for superconducting radio-frequency applications[J]. Superconductor Science and Technology, 2021, 34: 015001.
- [203] Huang J, Chen L, Jian J, Khatkhatay F, Jacob C, Wang H. A simplified superconducting coated conductor design with Fe-based superconductors on glass and flexible metallic substrates[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 647: 380-385.
- [204] Tinkham M. Introduction to Superconductivity[M]. New York: McGraw-Hill, 1996.
- [205] Kasahara S, Watashige T, Hanaguri T, Kohsaka Y, Yamashita T, Shimoyama Y, Mizukami Y, Endo R, Ikeda H, Aoyama K, Terashima T, Uji S, Wolf T, von Lohneysen

- H , Shibauchi T , Y M. Field-induced superconducting phase of FeSe in the BCS-BEC cross-over[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, 111: 16309-16313.
- [206] Yang H, Chen G, Zhu X, Xing J, Wen H. BCS-like critical fluctuations with limited overlap of Cooper pairs in FeSe[J]. Physical Review B, 2017, 96: 064501.
- [207] Feng Z, J. Yuan, G. He, Hu W, Lin Z, Li D, Jiang X, Huang Y, Ni S, Li J, Zhu B, Dong X, Zhou F, Wang H, Zhao Z, Jin K. Tunable critical temperature for superconductivity in FeSe thin films by pulsed laser deposition[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 4039.
- [208] Mendoza D, Benítez J L, Morales F, Escudero R. Magnetic anomaly in superconducting FeSe[J]. Solid State Communications, 2010, 150: 1124-1127.
- [209] Zhang Y, Wang T, Wang Z, Xing Z. Effects of Te- and Fe-doping on the superconducting properties in $\text{Fe}_y\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ thin films[J]. Scientific Reports, 2022, 12: 391.
- [210] Sun Y, Shi Z, Tamegai T. Review of annealing effects and superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ superconductors[J]. Superconductor Science and Technology, 2019, 32: 103001.
- [211] Kobayashi T, Ogawa H, Nabeshima F, Maeda A. Interface superconductivity in FeSe on SrTiO_3 thin films grown by the PLD technique[J]. arXiv, 2022, 2203: 04534.
- [212] Li Y, Zaki N, Garlea V O, Savici A T, Fobes D, Xu Z, Camino F, Petrovic C, Gu G, Johnson P D, Tranquada J M, Zaliznyak I A. Electronic properties of the bulk and surface states of $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ [J]. Nature Materials, 2021, 20: 1221-1227.
- [213] Gerber S, Yang S-L, Zhu D, Soifer H, Sobota J A, Rebec S, Lee J J, Jia T, Moritz B, Jia C, Gauthier A, Li Y, Leuenberger D, Zhang Y, Chaix L, Li W, Jang H, Lee J-S, Yi M, Dakovski G L, Song S, Glowonia J M , Nelson S, Kim K W, Chuang Y-D, Hussain Z, Moore R G, Devereaux T P, Lee W-S, Kirchmann P S, Shen Z-X. Femtosecond electron-phonon lock-in by photoemission and x-ray free-electron laser[J]. Science, 2017, 357: 71-75.
- [214] Yin W-G, Lee C-C, Ku W. Unified picture for magnetic correlations in iron-based superconductors[J]. Physical Review Letters, 2010, 105: 107004.
- [215] Nevola D, Zaki N, Tranquada J M, Yin W-G, Gu G-D, Li Q, D J P. Metastable melting of superconductivity in an iron-based superconductor[J]. arXiv, 2022, 2203: 00678.
- [216] Yi M, Liu Z K, Zhang Y, Yu R, Zhu J X, Lee J J, Moore R G, Schmitt F T, Li W, Riggs S C, Chu J H, Lv B, Hu J, Hashimoto M, Mo S K, Hussain Z, Mao Z Q, Chu C W, Fisher I R, Si Q, Shen Z X, Lu D H. Observation of universal strong orbital-dependent correlation effects in iron chalcogenides[J]. Nature Communications, 2015, 6: 7777.
- [217] Tranquada J M, Xu G, Zaliznyak I A. Magnetism and superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2019, 32: 374003.
- [218] Naito M, Hepp M. Superconducting $\text{T}'\text{-La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ films grown by molecular beam epitaxy[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2001, 357-360: 333-336.
- [219] 贾艳丽, 杨桦, 袁洁, 于和善, 冯中沛, 夏海亮, 石玉君, 何格, 胡卫, 龙有文, 朱北沂, 金魁.

- 浅析电子型掺杂铜氧化物超导体的退火过程[J]. 物理学报, 2015, 64: 217402.
- [220] Nakano M, Shibuya K, Okuyama D, Hatano T, Ono S, Kawasaki M, Iwasa Y, Tokura Y. Collective bulk carrier delocalization driven by electrostatic surface charge accumulation[J]. Nature, 2012, 487: 459-462.
- [221] Lu N, Zhang P, Zhang Q, Qiao R, He Q, Li H, Wang Y, Guo J, Zhang D, Duan Z, Li Z, Wang M, Yang S, Yan M, Arenholz E, Zhou S, Yang W, Gu L, Nan C, Wu J, Tokura Y, Yu P. Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch[J]. Nature, 2017, 546: 124-128.
- [222] Qin M, Jiang X, Zhang L, Zhang R, Chen F, Xu J, Wei Z, Xiong P, Zhang X, Xu L, Yuan J, Zhu B, Chen Q, Leridon B, Jin K, Zhao Z. Granular metallicity as a minimal normal state for superconductivity[J]. Physical Review B, 2021, 104: 174511.
- [223] Zeng S, Huang Z, Lv W, Bao N, Gopinadhan K, Jian L, Herng T S, Liu Z, Zhao Y, Li C, Harsan Ma H J, Yang P, Ding J, Venkatesan T, Ariando. Two-dimensional superconductor-insulator quantum phase transitions in an electron-doped cuprate[J]. Physical Review B, 2015, 92:
- [224] Matsuoka H, Nakano M, Uchida M, Kawasaki M, Iwasa Y. Signatures of charge-order correlations in transport properties of electron-doped cuprate superconductors[J]. Physical Review B, 2018, 98: 144506.
- [225] Perez-Munoz A M, Schio P, Poloni R, Fernandez-Martinez A, Rivera-Calzada A, Cezar J C, Salas-Colera E, Castro G R, Kinney J, Leon C, Santamaria J, Garcia-Barriocanal J, Goldman A M. In operando evidence of deoxygenation in ionic liquid gating of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2017, 114: 215-220.
- [226] Wei X, Li H, Zhang Q, Li D, Qin M, Xu L, Hu W, Huan Q, Yu L, Miao J, Yuan J, Zhu B, Kusmartseva A, Kusmartsev F V, Silhanek A V, Xiang T, Yu W, Lin Y, Gu L, Yu P, Chen Q, Jin K. A selective control of volatile and non-volatile superconductivity in an insulating copper oxide via ionic liquid gating[J]. Science Bulletin, 2020, 65: 1607-1613.
- [227] Qin M, Zhang R, Lin Z, Feng Z, Wei X, Blanco Alvarez S, Dong C, Silhanek A V, Zhu B, Yuan J, Qin Q, Jin K. In situ Magnetic Measurements of Ionic-Liquid-Gated Superconducting Films[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2019, 33: 159-163.
- [228] Rafique M, Feng Z, Lin Z, Wei X, Liao M, Zhang D, Jin K, Xue Q. Ionic Liquid Gating Induced Protonation of Electron-Doped Cuprate Superconductors[J]. Nano Letters, 2019, 19: 7775-7780.
- [229] Zhang L, Zeng S, Yin X, Asmara T C, Yang P, Han K, Cao Y, Zhou W, Wan D, Tang C S, Rusydi A, Ariando, Venkatesan T. The Mechanism of Electrolyte Gating on High- T_c Cuprates: The Role of Oxygen Migration and Electrostatics[J]. ACS Nano, 2017, 11: 9950-9956.

- [230] Jin K, Zhu B, Wu B, Vanacken J, Moshchalkov V V, Xu B, Cao L, Qiu X, Zhao B. 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]. *Physical Review B*, 2008, 77: 172503.
- [231] Sarkar T, Mandal P R, Higgins J S, Zhao Y, Yu H, Jin K, Greene R L. Fermi surface reconstruction and anomalous low-temperature resistivity in electron-doped $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [J]. *Physical Review B*, 2017, 96:
- [232] Shibuya K, Sawa A. Modulation of Metal-Insulator Transition in VO_2 by Electrolyte Gating-Induced Protonation[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2016, 2: 1500131.
- [233] Tang C, Lin Z, Zhang J, Guo X, Guan J, Gao S, Rao Z, Zhao J, Huang Y, Qian T, Weng Z, Jin K, Sun Y, Ding H. Suppression of antiferromagnetic order in the electron-doped cuprate $\text{T}'\text{-La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ [J]. *Physical Review B*, 2021, 104: 155125.
- [234] Yamamoto H, Naito M, Tsukada A, Suzuki S. In situ angle-resolved photoemission study of MBE-grown $(\text{La,Ce})_2\text{CuO}_4$ thin films[J]. *Physica C: Superconductivity*, 2004, 412-414: 134-138.
- [235] Lin C, Adachi T, Horio M, Ohgi T, Baqiya M A, Kawamata T, Sato H, Sumura T, Koshiishi K, Nakata S, Shibata G, Hagiwara K, Suzuki M, Ono K, Horiba K, Kumigashira H, Ideta S, Tanaka K, Koike Y, Fujimori A. Extended superconducting dome revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy of electron-doped cuprates prepared by the protect annealing method[J]. *Physical Review Research*, 2021, 3: 013180.
- [236] He J, Rotundu C R, Scheurer M S, He Y, Hashimoto M, Xu K, Wang Y, Huang E W, Jia T, Chen S, Moritz B, Lu D, Lee Y S, Devereaux T P, Shen Z. Fermi surface reconstruction in electron-doped cuprates without antiferromagnetic long-range order[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116: 3449-3453.
- [237] Saadaoui H, Salman Z, Luetkens H, Prokscha T, Suter A, MacFarlane W A, Jiang Y, Jin K, Greene R L, Morenzoni E, Kiefl R F. The phase diagram of electron-doped $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6041.
- [238] Song D, Han G, Kyung W, Seo J, Cho S, Kim B S, Arita M, Shimada K, Namatame H, Taniguchi M, Yoshida Y, Eisaki H, Park S R, Kim C. Electron Number-Based Phase Diagram of $\text{Pr}_{1-x}\text{LaCe}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ and Possible Absence of Disparity between Electron- and Hole-Doped Cuprate Phase Diagrams[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118: 137001.
- [239] Delannoy J Y P, Gingras M J P, Holdsworth P C W, Tremblay A M S. Low-energy theory of the $t\text{-}t'\text{-}t''\text{-}U$ Hubbard model at half-filling: Interaction strengths in cuprate superconductors and an effective spin-only description of La_2CuO_4 [J]. *Physical Review B*, 2009, 79: 235130.
- [240] Peng Y, Dellea G, Minola M, Conni M, Amorese A, Di Castro D, De Luca G M, Kummer K, Salluzzo M, Sun X, Zhou X J, Balestrino G, Le Tacon M, Keimer B, Braicovich L, Brookes N B, Ghiringhelli G. Influence of apical oxygen on the extent of in-plane exchange interaction in cuprate superconductors[J]. *Nature Physics*, 2017, 13: 1201-1206.

- [241] Yu H, Yuan J, Zhu B, Jin K. Manipulating composition gradient in cuprate superconducting thin films[J]. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2017, 60: 087421.
- [242] Ioffe A F, Regel A R. Noncrystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors[J]. *Progress in Semiconductors*, 1960, 4: 237.
- [243] Gurvitch M, Fiory A T. Resistivity of $\text{La}_{1.825}\text{Sr}_{0.175}\text{CuO}_4$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ to 1100 K: Absence of saturation and its implications[J]. *Physical Review Letters*, 1987, 59: 1337-1340.
- [244] Cooper R A, Wang Y, Vignolle B, Lipscombe O J, Hayden S M, Tanabe Y, Adachi T, Koike Y, Nohara M, Takagi H, Proust C, Hussey N E. Anomalous criticality in the electrical resistivity of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [J]. *Science*, 2009, 323: 603-607.
- [245] Daou R, Doiron-Leyraud N, LeBoeuf D, Li S Y, Laliberté F, Cyr-Choinière O, Jo Y J, Balicas L, Yan J Q, Zhou J S, Goodenough J B, Taillefer L. Linear temperature dependence of resistivity and change in the Fermi surface at the pseudogap critical point of a high- T_c superconductor[J]. *Nature Physics*, 2008, 5: 31-34.
- [246] Zaanen J. Superconductivity: why the temperature is high[J]. *Nature*, 2004, 430: 512-513.
- [247] Bruin J A, Sakai H, Perry R S, Mackenzie A P. Similarity of scattering rates in metals showing T-linear resistivity[J]. *Science*, 2013, 339: 804-807.
- [248] Legros A, Benhabib S, Tabis W, Laliberté F, Dion M, Lizaire M, Vignolle B, Vignolles D, Raffy H, Li Z Z, Auban-Senzier P, Doiron-Leyraud N, Fournier P, Colson D, Taillefer L, Proust C. Universal T-linear resistivity and Planckian dissipation in overdoped cuprates[J]. *Nature Physics*, 2018, 15: 142-147.
- [249] Sarkar T, Poniatowski N R, Higgins J S, Mandal P R, Chan M K, Greene R L. Hidden strange metallic state in underdoped electron-doped cuprates[J]. *Physical Review B*, 2021, 103: 224501.
- [250] Yuan J, Chen Q, Jiang K, Feng Z, Lin Z, Yu H, He G, Zhang J, Jiang X, Zhang X, Shi Y, Zhang Y, Qin M, Cheng Z G, Tamura N, Yang Y-f, Xiang T, Hu J, Takeuchi I, Jin K, Zhao Z. Scaling of the strange-metal scattering in unconventional superconductors[J]. *Nature*, 2022, 602: 431-436.
- [251] Schneider T, Singer J M. Phase Transition Approach to High Temperature Superconductivity[M]. 2000.
- [252] Taillefer L. Scattering and Pairing in Cuprate Superconductors[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2010, 1: 51-70.
- [253] Greene R L, Mandal P R, Poniatowski N R, Sarkar T. The Strange Metal State of the Electron-Doped Cuprates[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2020, 11: 213-229.
- [254] Moriya T, Ueda K. Spin fluctuations and high temperature superconductivity[J]. *Advances in Physics*, 2000, 49: 555-606.
- [255] Monthoux P, Pines D. Spin-fluctuation-induced superconductivity and normal-state

- properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ [J]. *Physical Review B*, 1994, 49: 4261-4278.
- [256] Bourbonnais C, Sedeki A. Link between antiferromagnetism and superconductivity probed by nuclear spin relaxation in organic conductors[J]. *Physical Review B*, 2009, 80: 085105.
- [257] Fang L, Luo H, Cheng P, Wang Z, Jia Y, Mu G, Shen B, Mazin I I, Shan L, Ren C, Wen H. Roles of multiband effects and electron-hole asymmetry in the superconductivity and normal-state properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [J]. *Physical Review B*, 2009, 80: 140508.
- [258] Ayres J, Berben M, Culo M, Hsu Y T, van Heumen E, Huang Y, Zaanen J, Kondo T, Takeuchi T, Cooper J R, Putzke C, Friedemann S, Carrington A, Hussey N E. Incoherent transport across the strange-metal regime of overdoped cuprates[J]. *Nature*, 2021, 595: 661-666.
- [259] Hussey N E, Gordon-Moys H, Kokalj J, McKenzie R H. Generic strange-metal behaviour of overdoped cuprates[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2013, 449: 012004.
- [260] Maier T A, Karakuzu S, Scalapino D J. Overdoped end of the cuprate phase diagram[J]. *Physical Review Research*, 2020, 2: 033132.
- [261] Hertz J A. Quantum critical phenomena[J]. *Physical Review B*, 1976, 14: 1165-1184.
- [262] Tao Y. Parabolic Scaling in Overdoped Cuprate: a Statistical Field Theory Approach[J]. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2020, 33: 1329-1337.
- [263] Werthamer N R, Helfand E, Hohenberg P C. Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2} . III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects[J]. *Physical Review*, 1966, 147: 295-302.
- [264] Ramshaw B J, Day J, Vignolle B, LeBoeuf D, Dosanjh P, Proust C, Taillefer L, Liang R, Hardy W N, Bonn D A. Vortex lattice melting and H_{c2} in underdoped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [J]. *Physical Review B*, 2012, 86: 174501.
- [265] Blatter G, Feigel'man M V, Geshkenbein V B, Larkin A I, Vinokur V M. Vortices in high-temperature superconductors[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1994, 66: 1125-1388.
- [266] Tafti F F, Laliberté F, Dion M, Gaudet J, Fournier P, Taillefer L. Nernst effect in the electron-doped cuprate superconductor $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$: Superconducting fluctuations, upper critical field H_{c2} , and the origin of the T_c dome[J]. *Physical Review B*, 2014, 90: 024519.
- [267] Houghton A, Pelcovits R A, Sudb A. Flux lattice melting in high- T_c superconductors[J]. *Physical Review B*, 1989, 40: 6763-6770.
- [268] Grissonnanche G, Cyr-Choiniere O, Laliberte F, Rene de Cotret S, Juneau-Fecteau A, Dufour-Beausejour S, Delage M E, LeBoeuf D, Chang J, Ramshaw B J, Bonn D A, Hardy W N, Liang R, Adachi S, Hussey N E, Vignolle B, Proust C, Sutherland M, Kramer S, Park J H, Graf D, Doiron-Leyraud N, Taillefer L. Direct measurement of the upper critical field in cuprate superconductors[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3280.
- [269] Mandal P R, Sarkar T, Higgins J S, Greene R L. Nernst effect in the electron-doped cuprate superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [J]. *Physical Review B*, 2018, 97:
- [270] Wang Y, Ono S, Onose Y, Gu G, Ando Y, Tokura Y, Uchida S, Ong N P. Dependence of

- Upper Critical Field and Pairing Strength on Doping in Cuprates[J]. *Science*, 2003, 299: 86.
- [271] Schneider T, Caviglia A D, Gariglio S, Reyren N, Triscone J M. Electrostatically-tuned superconductor-metal-insulator quantum transition at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface[J]. *Physical Review B*, 2009, 79: 184502.
- [272] Schneider T, Weyeneth S. Quantum superconductor-insulator transition: implications of BKT critical behavior[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2013, 25: 305701.
- [273] Sarkar T, Mandal P R, Poniatowski N R, Chan M K, Greene R L. Correlation between scale-invariant normal-state resistivity and superconductivity in an electron-doped cuprate[J]. *Science Advances*, 2019, 5: eaav6753.
- [274] Giraldo-Gallo P, Galvis J A, Stegen Z, Modic K A, Balakirev F F, Betts J B, Lian X, Moir C, Riggs S C, Wu J, Bollinger A T, He X, Bozovic I, Ramshaw B J, McDonald R D, Boebinger G S, Shekhter A. Scale-invariant magnetoresistance in a cuprate superconductor[J]. *Science*, 2018, 361: 479-481.

致 谢

时光荏苒，博士生涯即将结束。六年的科研生活除了教会我知识和能力，更重要的是教会我很多做人的道理。这段时间内，很多人给予我关心、指导和帮助，在此我向你们表示真诚的感谢！

感谢金魁老师。金老师思路清晰，总能准确把握我的研究方向，在我迷茫时洞见症结。他时常与我们分享自己在博士和博士后期间的科研故事，令我受益匪浅。金老师鼓励我出国参加学术会议，寻找合作者推进我的工作，给予了许多的指导和帮助。我还清楚地记得第一次与金老师交流的场景，金老师教导我要从某个小的切入点开展研究，这样才能事半功倍，至今回忆起来仍然对自己有很好的提醒作用。他在科研上干劲十足，经常和我们交流并及时解决我们在研究思路和实验细节上的困惑，给我树立了很好的榜样。

感谢董晓莉老师。董老师对我的日常学习生活无微不至。董老师很擅长精细的磁性测量，耐心地教导我很多磁性测量和分析的方法，而且帮我争取了充足的测试条件。董老师对工作认真严谨、对细节精准把握的态度很值得我学习。感谢袁洁老师。袁老师堪称组里的“及时雨”，而且精通仪器操作和软件编程。每次我遇到难以解决的实验问题时，袁老师总是风雨无阻地赶来指导和帮助我。袁老师的付出帮助我的实验水平稳步提高。

我还要感谢组里的其他几位老师。感谢朱北沂老师。朱老师设身处地地帮我规划未来的方向，不厌其烦地帮我修改论文。他的为人处世深深地感染了我；感谢陈其宏老师、李洋沐老师、王旭老师在我的几个研究课题上的无私帮助，他们的关键指导往往使我拨云见日；感谢许波老师和单青老师。许老师和单老师帮我处理了很多繁琐的事务，使我能够全身心投入科研；感谢金彪老师在理论方面提供的指导和帮助；感谢张华老师在样品测量上的帮助。

感谢中科院高能所的董超老师。董老师带我进入应用领域，给我打开了研究方向的另一扇窗。与董老师一起讨论和写作的经历让我获益良多；感谢西南大学的陶勇老师在数据分析上的指导；感谢物理所的程智刚老师在极低温测量上的指导；感谢物理所的靳常青老师、近物所的谭腾老师、浙江大学的谢燕武

老师在样品上的支持；感谢西北工业大学的薛存老师在磁通模拟方面的帮助；感谢美国欧道明大学的 A. Gurevich 教授和日本高能加速器研究组织的 T. Kubo 教授在超导腔研究方面的指导；感谢东京大学的 A. Maeda 教授在铁基薄膜制备上的指导；感谢高能所的 Marc 教授在写作上的指导；感谢南京大学的闻海虎老师、东南大学的施智祥老师、比利时列日大学的 A. V. Silhanek 教授和安特卫普大学的 M. Milosevic 教授在磁通方面的指导；感谢超导实验室的杨立红老师、黄伟文老师在样品表征上的指导和帮助。

然后，我要感谢李潜师兄、张衍敏师姐、赵国强师兄、于和善师兄、何格师兄、胡卫师兄、冯中沛师兄、魏鑫健师兄、贾艳丽师姐、石玉君师姐、张旭师兄、杨桦师姐、秦明阳、魏忠旭、张丽萍、江星宇、叶灵西、刘瑞雯、许立、倪壮、陈赋聪、熊沛雨、徐娟、于晓东、涂思佳、陈欣甜、赵展艺、张若舟、柏欣博、张劲松、刘天想、王雪玮、程文欣、李世恩、张翔宇、袁长红、史秋艳、孙伟轩、王丹、张济全等超导二组的同学，与你们一起奋斗的时光是宝贵的财富；感谢黄裕龙师兄、周花雪师姐、倪顺利师兄、刘少博师兄、李栋、马晟、鲁邹有为、张宇航、刘樾等超导四组的同学在科研生活中的无私帮助；感谢关剑宇师姐、唐岑瑶师姐、M. Rafique、赵康师兄、赵建发师兄、田金鹏、沈沛沛、邹雨婷、黄宗耀、胡志伟、冯虹元、谢东航等同学对我的帮助。

感谢我的大学同学，人民大学的杨凡、理论所的郝振翔和高能所的王烨凡。和你们分享科研生活、一起游玩的经历弥足珍贵，令人难忘。感谢数学所的胡泓昇，从高中舍友到一起读研，这些年彼此的互相关照是友情的见证。还要感谢支持和帮助我的很多朋友，你们给予了我无限的动力，你们的关心我铭记在心。

最后感谢我的家人，你们鼓励我做自己感兴趣的事，给我信任和支持，是我最坚强的后盾。

2022年6月

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简历:

2012年9月——2016年6月,在山东大学物理学院获得学士学位。

2016年9月——2022年6月,在中国科学院物理研究所攻读博士学位。

获奖情况:

2020年获中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖;三好学生

2021年获中国科学院物理研究所所长奖学金优秀奖;三好学生

学术论文(按年份顺序):

1. **Zefeng Lin**, Sijia Tu, Juan Xu, Yujun Shi, Beiyi Zhu, Chao Dong, Jie Yuan, Xiaoli Dong, Qihong Chen, Yangmu Li, Kui Jin and Zhongxian Zhao. Phase diagrams on composition-spread $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ films. *Science Bulletin under review* (2022).
2. Cenyao Tang, **Zefeng Lin**, Jiaxin Zhang, Xingchen Guo, Jianyu Guan, Shunye Gao, Zhicheng Rao, Jin Zhao, Yaobo Huang, Tian Qian, Zhengyu Weng, Kui Jin, Yujie Sun and Hong Ding. Antinodal kink in the band dispersion of electron-doped cuprate $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$. *npj Quantum Mater.* 7, 53 (2022). (**Co-first author**)
3. Jie Yuan, Qihong Chen, Kun Jiang, Zhongpei Feng, **Zefeng Lin**, Heshan Yu, Ge He, Jinsong Zhang, Xingyu Jiang, Xu Zhang, Yujun Shi, Yanmin Zhang, Mingyang Qin, Zhi Gang Cheng, Nobumichi Tamura, Yi-feng Yang, Tao Xiang, Jiangping Hu, Ichiro Takeuchi, Kui Jin, and Zhongxian Zhao. Scaling of the strange-metal scattering in unconventional superconductors. *Nature* 602, 431 (2022).
4. Chao Dong, **Zefeng Lin**, Peng Sha, Baiqi Liu, Lingxi Ye, Xiangcong He. Preliminary research of niobium cavity coating with Nb_3Sn film at IHEP. *Physica C under review* (2022). (**Co-first author**)
5. **Zefeng Lin**, MingYang Qin, Dong Li, Peipei Shen, Liping Zhang, Zhongpei Feng, Peng Sha, Jun Miao, Jie Yuan, Xiaoli Dong, Chao Dong, Qing Qin, Kui Jin. Enhancement of the lower critical field in FeSe-coated Nb structures for

- superconducting radio-frequency applications. *Supercond. Sci. Technol.* 34, 015001 (2021).
6. Cenyao Tang, **Zefeng Lin**, Jiaxin Zhang, Xingchen Guo, Jianyu Guan, Shunye Gao, Zhicheng Rao, Jin Zhao, Yaobo Huang, Tian Qian, Zhengyu Weng, Kui Jin, Yujie Sun and Hong Ding. Suppression of antiferromagnetic order in the electron-doped cuprate T'-La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ}. *Phys. Rev. B* 104, 155125 (2021). (**co-first author**)
 7. Xu Zhang, Zhongpei Feng, Xinjian Wei, **Zefeng Lin**, Xingyu Jiang, Wei Hu, Zhongxu Wei, Mingyang Qin, Juan Xu, Rui Xiong, Jing Shi, Jie Yuan, Beiyi Zhu, Qihong Chen, and Kui Jin. Enhancement of electron correlations in ion-gated FeSe film by in situ Seebeck and Hall measurements. *Phys. Rev. B* 103, 214505 (2021).
 8. Mingyang Qin, Ruozhou Zhang, **Zefeng Lin**, Zhongpei Feng, Xinjian Wei, Sylvain Blanco Alvarez, Chao Dong, Alejandro V. Silhanek, Beiyi Zhu, Jie Yuan, Qing Qin, Kui Jin. In situ Magnetic Measurements of Ionic-Liquid-Gated Superconducting Films. *J. Supercond. Nov. Magn.* 33, 159–163(2020).
 9. Mohsin Rafique, Zhongpei Feng, **Zefeng Lin**, Xinjian Wei, Menghan Liao, Ding Zhang, Kui Jin, Qi-Kun Xue. Ionic Liquid Gating Induced Protonation of Electron-Doped Cuprate Superconductors. *Nano Lett.* 19, 7775-7780 (2019).
 10. Yanmin Zhang, Wen Xu, Zhongpei Feng, **Zefeng Lin**, Kui Jin, Jie Zhang, Shun Zhou, Zhaojun Liu, Chen Guan, Tiandi Chen, Junqi Wang, Lan Ding, Sasa Zhang. Near-Infrared Reflectivity of Superconducting FeSe Thin Films. *IEEE Photonics J.* 11, 6500609 (2019).
 11. MingYang Qin, **Zefeng Lin**, ZhongXu Wei, BeiYi Zhu, Jie Yuan , Ichiro Takeuchi and Kui Jin. High-throughput research on superconductivity. *Chin. Phys. B* 27, 127402 (2018).
 12. Yanli Jia, Ge He, Wei Hu, HuaYang, ZhenzhongYang, HeshanYu, Qinghua Zhang, Jinan Shi, **Zefeng Lin**, JieYuan, Beiyi Zhu, Lin Gu, Hong Li, Kui Jin. The effects of oxygen in spinel oxide Li_{1+x}Ti_{2-x}O_{4-δ} thin films. *Sci. Rep.* 8, 3995 (2018).
 13. Zhongpei Feng, Jie Yuan, Ge He, Wei Hu, **Zefeng Lin**, Dong Li, Xingyu Jiang, Yulong Huang, Shunli Ni, Jun Li, Beiyi Zhu, Xiaoli Dong, Fang Zhou, Huabing Wang, Zhongxian Zhao, Kui Jin. Tunable critical temperature for superconductivity in FeSe thin films by pulsed laser deposition. *Sci. Rep.* 8, 4039

(2018).

14. Hua Yang, Zhongpei Feng, **Zefeng Lin**, Wei Hu, Mingyang Qin, Beiyi Zhu, Jie Yuan, Kui Jin. Preparation and characterization of high-quality FeSe single crystal thin films. *Acta Phys. Sin.* 67, 207416 (2018).