



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

# 博士学位论文

FeSe 在电子掺杂下的超导演化及正常态研究

作者姓名: \_\_\_\_\_ 江星宇 \_\_\_\_\_

指导教师: \_\_\_\_\_ 金魁 研究员 \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ 中国科学院物理研究所 \_\_\_\_\_

学位类别: \_\_\_\_\_ 理学博士 \_\_\_\_\_

学科专业: \_\_\_\_\_ 凝聚态物理 \_\_\_\_\_

培养单位: \_\_\_\_\_ 中国科学院物理研究所 \_\_\_\_\_

2023 年 6 月

**Evolution of Superconductivity and the Normal State in**  
**Electron-Doped FeSe**

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

**By**

**JIANG Xingyu**

**Supervisor: Professor JIN Kui**

**Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences**

**June, 2023**

**中国科学院大学**  
**研究生学位论文原创性声明**

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。承诺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享有著作权的研究成果，未在以往任何学位申请中全部或部分提交。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人或集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

作者签名：

日 期：

**中国科学院大学**  
**学位论文使用授权声明**

本人完全了解并同意遵守中国科学院大学有关收集、保存和使用学位论文的规定，即中国科学院大学有权按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则，保留并向国家指定或中国科学院指定机构送交学位论文的电子版和印刷版文件，且电子版与印刷版内容应完全相同，允许该论文被检索、查阅和借阅，公布本学位论文的全部或部分内 容，可以采用扫描、影印、缩印等复制手段以及其他法律许可的方式保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日 期：

导师签名：

日 期：



## 摘要

超导是从一个什么样的正常态中衍生出来的？这是超导研究中的基本问题之一。研究正常态对于理解超导机理具有十分重要的意义。铁基超导体 FeSe 经过电子掺杂可实现超导电性的大幅度增强，为研究高温超导机理提供了一个理想的平台。在本论文中，我们通过离子液体调控技术引入连续的电子掺杂，系统研究了在电子掺杂下 FeSe 超导产生及增强的过程中正常态的演化，并结合理论计算，从不同的方面探索了超导与正常态之间的关系，旨在从正常态的角度出发找到决定超导的关键因素。主要包括：

(1) 通过离子液体调控技术在 FeSe 绝缘薄膜中引入超导电性，研究了超导—绝缘相变过程中对应的正常态电阻演化，给出了超导产生的正常态临界条件。我们发现当电阻表现为变程跃迁行为时，超导不会产生；当电阻表现为随温度的对数依赖行为 ( $R \propto \ln(1/T)$ ) 时，低温下可观察到超导。这表明  $\ln(1/T)$  电阻是支持超导产生的最小正常态导电条件，其在微观上起源于颗粒金属性。也就是说，超导的产生至少需要在绝缘的背景上存在金属颗粒。

(2) 通过离子液体调控技术在 FeSe 超导薄膜中实现  $T_c$  的连续提升（从  $\sim 10$  K 到  $\sim 45$  K），研究了超导增强过程中对应的正常态电阻演化，首次获得了 FeSe 体系奇异金属态的实验证据，并给出了奇异金属态与超导之间的定量规律。通过用高磁场压制超导，我们观察到 FeSe 表现出典型的奇异金属行为，包括：强磁场下正常态电阻随温度线性依赖、低温下正常态电阻随磁场线性依赖以及磁电阻对温度 ( $T$ ) 和磁场 ( $H$ ) 的  $H/T$  标度行为。在此基础上，我们通过离子液体精细调控获得了在很宽的掺杂范围内  $T_c$  和奇异金属态线性电阻斜率  $A_1$  的系统数据，得到了二者之间的定量关系： $T_c \propto A_1^{0.5}$ 。该关系对于铜基、铁砷基以及有机盐超导体同样适用，表明高温超导与奇异金属态之间的相互作用具有普适性。

(3) 通过理论计算研究了 FeSe 的正常态电子关联性、费米面拓扑结构和超导态配对强度随库仑相互作用、电子掺杂量的演化。计算表明，费米面拓扑结构的改变对超导的影响十分微小，而电子关联性的增强会对超导起到显著的增强作用，高电子掺杂、高  $T_c$  的 FeSe 基材料的电子关联性应是显著增强的，这与实验结果一致。

**关键词：** FeSe 薄膜，离子液体调控，超导演化，正常态，奇异金属



## Abstract

What is the normal state from which superconductivity emerges? It is one of the fundamental questions for the study of superconductivity. Understanding the normal state is of great importance to unveil the mechanism of superconductivity. FeSe, the structural-simplest iron-based superconductor, provides an ideal platform for studying the high-temperature superconductivity, since its superconducting critical temperature ( $T_c$ ) can be greatly promoted through electron doping. In this thesis, we implement continuous electron doping in FeSe by ionic liquid gating technique, and study the evolution of normal state with the development and enhancement of superconductivity. Combined with theoretical calculations, the relationship between superconductivity and the normal state is explored from different aspects, aiming to find the key factors that determine superconductivity from the perspective of normal state. The main results are as follows:

(1) We introduce superconductivity in FeSe insulating films by ionic liquid gating, study the evolution of normal-state resistance during the superconductor-insulator transition process, and eventually give the normal-state critical condition for superconductivity to develop. We find that, superconductivity cannot emerge when the resistance exhibits variable-range hopping behavior; but once the resistance behaves as a logarithmic dependence on temperature (i.e.  $R \propto \ln(1/T)$ ), superconductivity appears at low temperatures. This observation suggests that the  $\ln(1/T)$  behavior of resistance is the minimal conducting condition in normal state for superconductivity to develop. We further demonstrate that this  $\ln(1/T)$  behavior originates from granular metallicity, which means that the emergence of superconductivity requires at least there are metallic granules embedded in insulating background.

(2) We realize continuous enhancement of  $T_c$  in FeSe superconducting films by ionic liquid gating (from  $\sim 10$  K to  $\sim 45$  K), and study the evolution of normal-state resistance with enhanced superconductivity. We obtain for the first time the evidence for strange metallicity in FeSe, and give a quantitative relationship between strange metal and superconductivity. With superconductivity suppressed by high magnetic field, we observe typical strange-metal behaviors: the normal-state resistivity under high magnetic field varies as a linear function of temperature ( $T$ -linear resistivity); the normal-state resistivity at low temperatures varies as a linear function of magnetic field ( $H$ -linear resistivity); and the magnetoresistance displays a special scaling relation between temperature and magnetic field. On this base, we carefully tune  $T_c$  using ionic liquid gating technique, and obtain systematic data of  $T_c$  and the coefficient of  $T$ -linear resistivity  $A_1$  over a wide doping range. Eventually, we give the quantitative relationship between  $T_c$  and  $A_1$ :  $T_c \propto A_1^{0.5}$ . This quadratic relation is universal for cuprates, Bechgaard salts and iron-based superconductors, suggesting there is a unified picture

of the interplay between strange metallicity and unconventional superconductivity.

(3) We study the evolution of electron correlations and Fermi surface topology in the normal state and superconducting pairing with Coulomb interaction and electron doping through theoretical calculations. We find out, the change of Fermi surface topology only makes marginal influence on superconductivity, while the enhancement of electron correlation strength can prominently enhance superconductivity. For those heavily electron-doped FeSe-based superconductors with high  $T_c$ 's, the electron correlations should be greatly enhanced. This is consistent with experimental results.

**Key Words:** FeSe film, Ionic liquid gating, Superconductivity evolution, Normal state, Strange metal



## 目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 正常态研究的意义.....	2
1.1.1 局域化与超导的关系.....	3
1.1.2 奇异金属态与超导的关系.....	4
1.1.3 费米面结构、电子关联性与超导的关系.....	7
1.2 FeSe 简介.....	10
1.2.1 铁基超导体.....	10
1.2.2 FeSe 基本性质.....	14
1.2.3 FeSe 向列序与磁有序.....	15
1.2.4 FeSe 能带结构.....	16
1.2.5 FeSe 超导演化.....	18
1.3 离子液体调控.....	22
1.3.1 静电场调控.....	22
1.3.2 电化学调控.....	23
1.3.3 FeSe 离子液体调控相关工作.....	24
1.4 本论文主要结构.....	26
第 2 章 FeSe 薄膜的制备与调控 .....	27
2.1 不同导电状态的三类 FeSe 薄膜.....	27
2.2 FeSe 薄膜的离子液体调控.....	29
2.2.1 调控方法.....	29
2.2.2 原位双线圈互感测量.....	30
2.2.3 调控原理.....	33
2.2.4 电子掺杂量的估计.....	35
2.3 本章小结.....	37
第 3 章 电子掺杂绝缘 FeSe 薄膜的超导演化及正常态输运 .....	38
3.1 强绝缘样品的调控.....	38
3.2 弱绝缘样品的调控.....	41
3.3 超导涨落分析.....	43
3.4 本章小结.....	45
第 4 章 电子掺杂超导 FeSe 薄膜的超导演化及正常态输运 .....	47
4.1 正常态奇异金属性的实验证据.....	47
4.2 奇异金属行为随超导的演化.....	51
4.3 奇异金属态与超导之间的定量关系.....	56

---

4.4 本章小结.....	61
第 5 章 费米面结构和电子关联性对 FeSe 超导的影响 .....	62
5.1 理论模型.....	62
5.1.1 多轨道 Hubbard 模型.....	62
5.1.2 $U(1)$ 隶自旋方法 .....	63
5.1.3 多轨道 $t$ - $J_1$ - $J_2$ 模型.....	63
5.2 计算结果与分析.....	66
5.2.1 正常态电子关联性与费米面拓扑结构.....	66
5.2.2 超导态配对强度.....	69
5.3 本章小结.....	76
第 6 章 总结与展望 .....	77
参考文献.....	79
附录 FeSe 霍尔电阻随调控的演化 .....	95
致谢.....	99
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与其他相关学术成果 ....	101

图目录

图 1-1	超导材料的发展 .....	2
图 1-2	传统超导体中的配对图像 .....	3
图 1-3	绝缘正常态下的低温超导电性 .....	4
图 1-4	费米液体的典型电阻行为 .....	5
图 1-5	奇异金属态的典型电阻行为 .....	5
图 1-6	奇异金属态来源于量子临界性 .....	6
图 1-7	铜氧化物过掺杂区域的线性电阻 .....	6
图 1-8	线性电阻斜率 $A_1$ 与 $T_c$ 之间的关系 .....	7
图 1-9	费米面嵌套示意图 .....	8
图 1-10	铁基超导体的电子关联性 .....	9
图 1-11	BaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> 分别在高温和低温下的 As-Fe-As 键角 .....	11
图 1-12	几类典型的铁基超导体的晶格结构示意图 .....	11
图 1-13	铁基超导体中 $T_c$ 与阴离子高度之间的关系 .....	12
图 1-14	铁基超导体中 $T_c$ 与 As-Fe-As 键角 $\alpha$ 之间的关系 .....	12
图 1-15	铁基超导体的元胞、布里渊区及多轨道电子结构 .....	13
图 1-16	FeSe 晶格结构 .....	14
图 1-17	FeSe 单晶的电阻随温度的变化 .....	15
图 1-18	FeSe 在 $\Gamma$ 点附近的空穴口袋 .....	16
图 1-19	FeSe 在 M 点附近的电子口袋 .....	17
图 1-20	不同电子掺杂水平的 FeSe 基材料的 $T_c$ .....	18
图 1-21	FeSe 基超导体 $T_c$ 与 $c$ 轴晶格常数之间的关系 .....	19
图 1-22	FeSe 基超导体 $T_c$ 与 Se 高度之间的关系 .....	19
图 1-23	表面蒸 K 的 FeSe 中 $T_c$ 与超流密度 $\lambda_0^{-2}$ 之间的关系 .....	20
图 1-24	FeSe 在电子掺杂下的相图 .....	21
图 1-25	电子掺杂下 FeSe 的 $T_c$ 提升与 Lifshitz 相变之间的关系 .....	21
图 1-26	静电场调控原理图 .....	22

图 1-27	电化学调控原理图 .....	23
图 1-28	FeSe 薄片在静电场效应下的 $T_c$ 提升及其与载流子浓度之间的关系 .....	25
图 1-29	FeSe 薄膜在电化学效应下的 $T_c$ 提升及其与薄膜厚度之间的关系 .....	25
图 2-1	三类 FeSe 样品的表征 .....	27
图 2-2	强绝缘样品 S1 与弱绝缘样品 S2 的电阻行为 .....	28
图 2-3	新鲜 FeSe 薄膜的 AFM 表征 .....	29
图 2-4	离子液体调控装置示意图 .....	30
图 2-5	离子液体调控实物图 .....	30
图 2-6	TCMI 装置示意图 .....	31
图 2-7	TCMI 装置实物图 .....	32
图 2-8	调控过程中的原位抗磁响应 .....	33
图 2-9	同一样品接触与不接触离子液体的对照实验 .....	34
图 2-10	FeSe 薄膜 (厚度为 200 nm) 在调控前后的 TOF-SIMS 测量结果 .....	35
图 2-11	温度、调控电压、漏电流在调控过程中的变化 .....	36
图 2-12	注入样品中的电荷量 .....	37
图 3-1	强绝缘样品 S1 的电阻行为随调控的演化 .....	38
图 3-2	超导涨落起始温度 $T_{inf}$ 的提取 .....	39
图 3-3	强绝缘样品 S1 在调控过程中各特征温度随电荷注入量的演化 .....	40
图 3-4	调控过程中片电导随温度 (对数坐标) 的变化 .....	40
图 3-5	弱绝缘样品 S2 的电阻行为和抗磁信号随调控的演化 .....	41
图 3-6	弱绝缘样品 S2 在调控过程中各特征温度和超导体积分分数随电荷注入量的演化 .....	42
图 3-7	平均场超导转变温度 $T_{c,MF}$ 的提取 .....	43
图 3-8	正常态电阻拟合 .....	44
图 3-9	逾渗前后的超导涨落维度 .....	45
图 4-1	FeSe 在零场 (实线) 和高场 (33 T, 红点) 下电阻随温度的	

变化.....	47
图 4-2 FeSe 在不同温度下的磁电阻.....	48
图 4-3 磁电阻的标度行为.....	49
图 4-4 FeSe 磁电阻的标度行为.....	50
图 4-5 FeSe 在调控过程中电阻—温度曲线的演化.....	52
图 4-6 FeSe 在调控过程中的抗磁信号演化.....	53
图 4-7 调控后的高 $T_c$ 态在零场（实线）和高场（50 T，红点）下电阻随温度的变化.....	53
图 4-8 (Li,Fe)OHFeSe 的线性电阻.....	54
图 4-9 电阻实验值与线性拟合值之差随温度和电子掺杂量的变化.....	55
图 4-10 调控后的高 $T_c$ 态在不同温度下的磁电阻.....	55
图 4-11 调控后的高 $T_c$ 态的磁电阻标度分析.....	56
图 4-12 线性电阻斜率 $A_1^\square$ 与 $T_c$ 之间的定量关系.....	57
图 4-13 不同非常规超导体中 $A_1^\square - T_c$ 关系的拟合.....	58
图 4-14 不同非常规超导体中 $A_1^\square - T_c$ 关系的幂指数.....	59
图 4-15 几类典型非传统超导体的相图.....	60
图 5-1 费米面与能隙函数.....	65
图 5-2 不同电子数 $n$ 下准粒子谱重 $Z$ 随库仑相互作用 $U$ 的变化.....	66
图 5-3 在 $U_c$ 附近能带结构的变化.....	67
图 5-4 电子数 $n$ 增大时费米面拓扑结构的变化.....	68
图 5-5 正常态电子关联性和费米面拓扑结构随 $U$ 和 $n$ 的演化.....	68
图 5-6 $n = 6.25$ , $U$ 增大时配对幅值的变化.....	69
图 5-7 $n = 6.25$ , $U$ 增大时 X 点电子口袋上超导能隙的变化.....	70
图 5-8 FeSe 费米面上的轨道成分分布.....	71
图 5-9 $U = 2$ , $n$ 增大时配对幅值的变化.....	71
图 5-10 $U = 2$ , $n$ 增大时 X 点电子口袋上超导能隙的变化.....	72
图 5-11 $U = 3$ , $n$ 增大时配对幅值的变化.....	73
图 5-12 $U = 3$ , $n$ 增大时 X 点电子口袋上超导能隙的变化.....	73
图 5-13 超导能隙最大值分别随 $U$ 和 $n$ 的演化.....	74

图 5-14	离子液体调控过程中电子关联性和费米面拓扑结构的演化	75
图 5-15	铁基超导体中 $T_c$ 与电子关联性及费米面拓扑结构之间的关系	75
图 A-1	FeSe 薄膜 ( $T_c \sim 10$ K) 调控前的霍尔数据	95
图 A-2	FeSe 薄膜调控后的霍尔数据	96
图 A-3	FeSe 的霍尔系数 $R_H$ 随温度的变化	96
图 A-4	FeSe 霍尔系数和电子结构随调控的演化	97

### 表目录

表 4-1	不同非常规超导体中 $A_{1^{\square}} - T_c$ 关系的拟合参数	58
表 5-1	不同的配对通道及其对称性	65

## 第 1 章 绪论

1911 年, 荷兰物理学家 Onnes 发现当温度降到 4.2 K 左右时, Hg 的电阻突然降到零, 超导研究的序幕正式拉开<sup>[1]</sup>。自此, 探索更高临界温度的超导材料、理解超导机理成为了超导研究的两条主线。一方面, 超导材料越来越丰富, 各种元素、合金、化合物超导体<sup>[2]</sup>以及重费米子超导体<sup>[3]</sup>、有机超导体<sup>[4]</sup>等相继被发现; 另一方面, 超导理论逐渐发展, 从二流体模型<sup>[5]</sup>、London 方程<sup>[6]</sup>、Pippard 非定域概念<sup>[7]</sup>, 到 Ginzburg-Landau (GL) 理论<sup>[8]</sup>, 再到 Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理论<sup>[9]</sup>, 一步步从唯象走向微观。

1986 年是超导研究史上具有划时代意义的一年。这年, IBM 苏黎世实验室的 Müller 和 Bednorz 发现 La-Ba-Cu-O 的超导转变温度达到了 35 K 左右<sup>[10]</sup>, 打开了高温超导时代的大门。很快, 各种铜氧化物超导体陆续被发现, 超导转变温度  $T_c$  被提高到液氮温区 (77 K) 以上<sup>[11,12]</sup>。铜氧化物超导体中  $T_c$  最高的是 Hg-Ba-Ca-Cu-O 体系 ( $T_c \sim 135$  K)<sup>[13]</sup>, 其至今仍保持着在常压下能获得最高  $T_c$  记录。在压力下, Hg-Ba-Ca-Cu-O 的  $T_c$  可达到 164 K<sup>[14]</sup>。铜氧化物超导体的发现不仅实现了  $T_c$  的大幅提高, 同时也向传统的超导机理提出了挑战, 传统固体理论的两大支柱——费米液体理论和 BCS 理论受到了巨大的冲击, 高温超导理论研究呈现出百家争鸣的局面<sup>[15]</sup>。

一度沉寂的超导研究因铜氧化物超导体的发现而焕发了新的活力, 但也很快陷入瓶颈。直到 2006 年, 日本的 Hosono 小组发现了  $T_c$  为 4 K 的铁基材料 LaOFeP<sup>[16]</sup>, 随后, 2008 年, 他们又在  $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$  中发现  $T_c$  可达到 26 K<sup>[17]</sup>, 自此铁基超导体成为继铜基之后的又一大高温超导家族<sup>[18-20]</sup>。铁基块材中  $T_c$  最高的是  $\text{Sm}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$  ( $T_c \sim 55$  K)<sup>[21]</sup>和  $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$  ( $T_c \sim 56$  K)<sup>[22]</sup>。在  $\text{SrTiO}_3$  衬底上生长的单层 FeSe 的  $T_c$  可达到 65 K 甚至更高<sup>[23,24]</sup>。铁基和铜基超导体在性质上具有一些相似性, 例如: 相似的层状结构, 包含超导层和载流子库层; 相似的相图, 超导相紧邻反铁磁相, 表明超导和反铁磁序之间有着密切联系。这些相似之处似乎暗示着这两大类高温超导体背后的物理机制是统一的<sup>[25]</sup>。然而, 铜基和铁基也存在很多不同之处, 例如: 铜基的母体是 Mott 绝缘体, 而铁基的母体大多是金属; 铜基是单带系统, 仅有  $d_{x^2-y^2}$  轨道穿过费米面, 而铁基是多带多轨道体系, 费米面上含有  $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{xy}$  多个轨道成分<sup>[26]</sup>。这些不同之处究竟是无关系超导机理核心的琐碎细节还是影响超导的重要因素依然不得而知, 为建立理解超导机理的统一理论画上了问号。另外, 相较于铜基, 铁基超导体在应用上展现出更大的潜力<sup>[27,28]</sup>。因此, 铁基超导体的出现为高温超导研究带来了新的契机。

除了铜基和铁基, 高压氢化物<sup>[29]</sup>、魔角石墨烯<sup>[30]</sup>、镍氧化物<sup>[31]</sup>、Kagome 金

属<sup>[32]</sup>等新型超导体也不断涌现，为超导家族注入新的血液。材料学家 Matthias 曾说：“如果在常温下，例如 300 K 左右能实现超导电现象，则将使现代文明的一切技术发生变化。” 室温超导是我们追求的终极梦想，在这条逐梦的路上，一代又一代的超导人前仆后继。高温超导机理究竟如何？超导研究的下一个里程碑又在哪里？道阻且艰，需要我们共同努力。

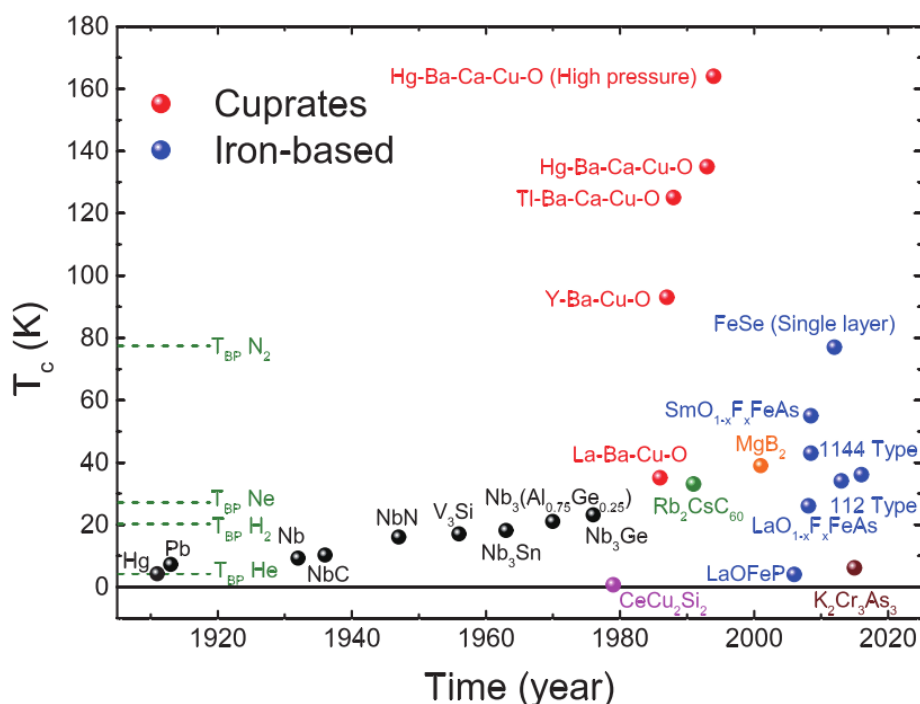


图 1-1 超导材料的发展<sup>[33]</sup>。

Figure 1-1 Development of superconductors<sup>[33]</sup>.

### 1.1 正常态研究的意义

当温度降到临界温度  $T_c$  以下时，超体会从正常态进入超导态。那么，超导是从一个什么样的正常态中衍生出来的？这是超导研究中的一个基本问题。研究正常态对于理解超导本身来说具有非常重要的意义。传统超导体的正常态是费米液体，准粒子是费米液体理论中最重要的一个概念，其将电子之间的相互作用纳入了有效质量之中。用于理解传统超导机理的微观理论——BCS 理论正是建立在费米液体理论的基础之上：费米面附近动量、自旋相反的两个“电子”（准粒子）通过交换虚声子而相互吸引结合成库珀对，库珀对发生相干凝聚而导致了超导电性的产生。在该图像下，材料的超导特性非常依赖于其费米面附近的性质。BCS 超导体的典型特征包括：配对对称性为  $s$  波； $T_c$  与能隙大小成正比；磁性会破坏超导等。而对于铜基、铁基等非传统超导体而言，其超导态与 BCS 超导体表现出诸多截然不同的特点，暗示着主导配对的媒介不再是声子。例如，对于铜



基，大量实验事实表明配对对称性不再是  $s$  波，而是  $d$  波<sup>[34]</sup>； $T_c$  不再由能隙大小决定，而由相位刚度决定<sup>[35]</sup>；相图非常复杂，超导与磁性及其它多种有序（如能隙、电荷序等）之间表现出非常复杂的关系<sup>[36]</sup>。这些纷繁复杂的超导特性为我们解决非传统超导机理问题增加了难度。理解正常态及其与超导之间的关系是我们攻克这一难题的必要条件。下面我们将围绕正常态与超导之间的关系介绍三个基本问题，这也是我们工作的出发点。

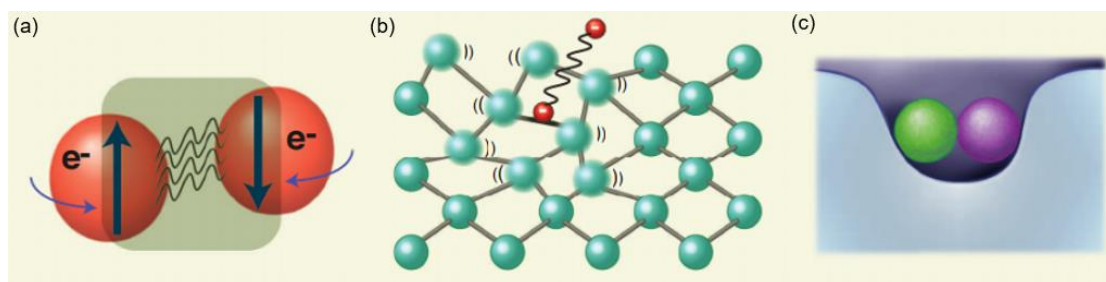


图 1-2 传统超导体中的配对图像<sup>[37]</sup>。(a) 自旋向上和向下（粗箭头）的一对电子结合成总自旋为 0 的库珀对。波浪线表示以声子为媒介的吸引作用。(b) 以声子为媒介的电子——电子吸引作用。当一个电子（红色圆）穿过晶格时，会引起晶格振动，而第二个电子受到晶格振动的影响，“感受”到另一个电子的存在并被其吸引。(c) 以“水床”来比喻以声子为媒介的吸引作用。一个弹球（电子）引起水床（晶格）凹陷，从而影响到另一个弹球（电子）。

**Figure 1-2 Pairing picture of conventional superconductors<sup>[37]</sup>. (a) A spin-up and spin-down (thick arrows) electron pair into a total spin-zero composite. The wavy line represents the phonon-mediated attraction. (b) Phonon-mediated electron-electron attraction. When an electron (red circles) collides with the atomic lattice (green circles), it sets up a vibration. The second electron is affected by the vibration and, hence, “feels” the presence of the other electron and is attracted to it. (c) The waterbed analogy of the phonon-mediated attraction. A marble (electron) dents the water bed (lattice) and its effect is felt by another marble (electron).**

### 1.1.1 局域化与超导的关系

如上所述，BCS 理论要求超导体的正常态是费米液体，即金属（电阻  $R$  随温度  $T$  的下降而减小，即  $dR/dT > 0$ ）。然而，很多工作却发现一些表现出绝缘性（ $dR/dT < 0$ ）的材料在低温下也能超导。早在上个世纪八九十年代，就有工作报告在强绝缘的 Al-Ge 颗粒膜中观察到超导（图 1-3 (a)）<sup>[38,39]</sup>。强绝缘指的是电阻随温度降低呈指数式发散，即  $R \propto \exp[(T_0/T)^{1/n}]$ ，这种指数式行为来源于电子在不同定域中心之间的跃迁（通过热激活吸收声子的能量而发生的隧穿），其中  $n = 1$  对应定程跃迁，即电子跃迁主要发生在最近邻的定域中心之间； $n = 2, 3, 4$  分别对应一维、二维、三维变程跃迁，即电子跃迁发生在距离更远、能量差别较小的两个定域中心之间，且跃迁距离随温度变化。

但是, 同时还有一些工作指出超导不可能从一个强绝缘的正常态中产生, 只有在金属性或者弱绝缘 (电阻随温度降低呈对数式增长, 即  $R \propto \ln(1/T)$ ) 的情况下在低温才能产生超导 (图 1-3 (b)) [40-44]。那么, 究竟什么是支持超导产生的最小正常态导电条件? 换言之, 能够产生超导的临界正常态是什么样的? 这个问题至今仍存在争议。该问题的解决对于理解局域化与超导的关系有很大帮助[45]。

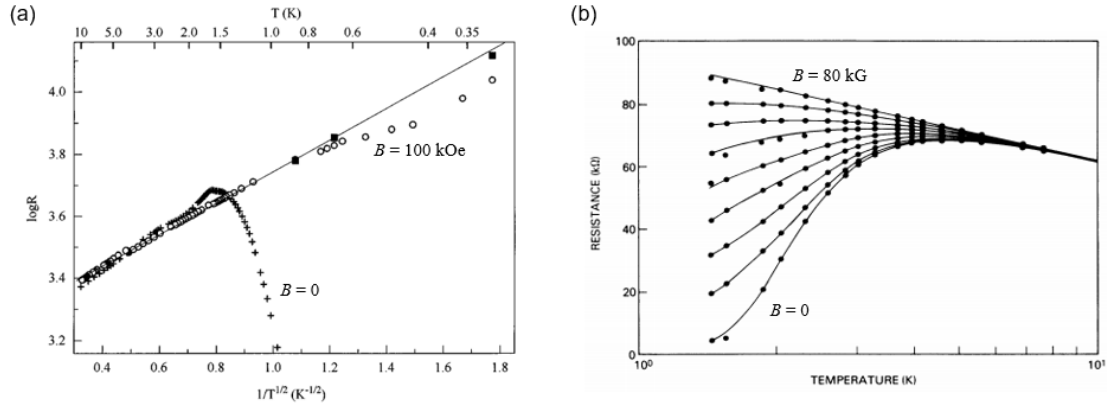


图 1-3 绝缘正常态下的低温超导电性。(a) Al-Ge 颗粒膜在零磁场和 100 kOe 磁场下的电阻对  $T^{-1/2}$  的依赖关系<sup>[38]</sup>, 当用磁场抑制超导后, 电阻符合强绝缘行为 ( $\log R \propto T^{-1/2}$ )。 (b) NbN-BN 颗粒膜在不同磁场下 (0、10、20、30、40、50、60、70、80 kG) 的电阻对温度 (对数坐标) 的依赖关系<sup>[44]</sup>, 当用磁场抑制超导后, 电阻符合弱绝缘行为 ( $R \propto \ln(1/T)$ )。

**Figure 1-3** Low-temperature superconductivity for insulating normal state. (a) Resistance as a function of  $T^{-1/2}$  for Al-Ge granular film at zero and 100 kOe magnetic fields. When superconductivity is suppressed by magnetic field, the resistance exhibits strongly insulating behavior ( $\log R \propto T^{-1/2}$ ). (b) Resistance as a function of  $T$  (in a log scale) for NbN-BN granular film, at a variety of magnetic fields of 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, and 80 kG. When superconductivity is suppressed by magnetic field, the resistance exhibits weakly insulating behavior ( $R \propto \ln(1/T)$ ).

### 1.1.2 奇异金属态与超导的关系

传统超导体的正常态是费米液体, 其典型特征是电阻对温度和磁场都呈平方依赖关系 ( $\rho \propto T^2$ ,  $\rho \propto H^2$ ), 并且磁电阻满足 Kohler's scaling ( $[\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0) = F[H/\rho(0)]$ ) (图 1-4)。然而, 在铜氧化物超导体发现之后, 人们发现其正常态并不符合费米液体行为: 电阻对温度和磁场都呈线性依赖关系, 即  $\rho \propto T$  (线性电阻<sup>[46-55]</sup>),  $\rho \propto H$  (线性磁电阻<sup>[56-59]</sup>), 以及磁电阻满足特殊的  $H/T$  scaling (如  $\rho - \rho_0 \propto Ak_B T + C\mu_B \mu_0 H \equiv \varepsilon(T, H)$ )<sup>[56,57,60-62]</sup> (图 1-5)。这些“异常”的正常态行为在其它非传统超导体 (如铁基、有机盐等) 中都普遍存在, 人们称之为“奇异金属”<sup>[63,64]</sup>。迄今虽然已有大量关于奇异金属态的研究, 但是对于奇异金属态的起源及其与超导之间的关系依然没有确定的答案, 这是超导领域最难啃

的硬骨头之一，也被普遍认为是解决高温超导机理的关键所在<sup>[65]</sup>。

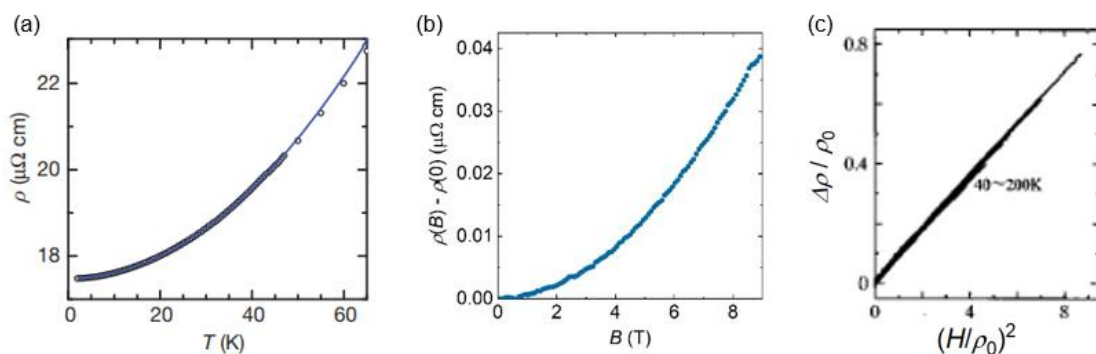


图 1-4 费米液体的典型电阻行为。(a)  $\rho \propto T^2$ <sup>[46]</sup>。(b)  $\rho \propto H^2$ <sup>[66]</sup>。(c) Kohler's scaling<sup>[67]</sup>。

Figure 1-4 Typical resistive behaviors of Fermi liquid. (a)  $\rho \propto T^2$ <sup>[46]</sup>。(b)  $\rho \propto H^2$ <sup>[66]</sup>。(c) Kohler's scaling<sup>[67]</sup>。

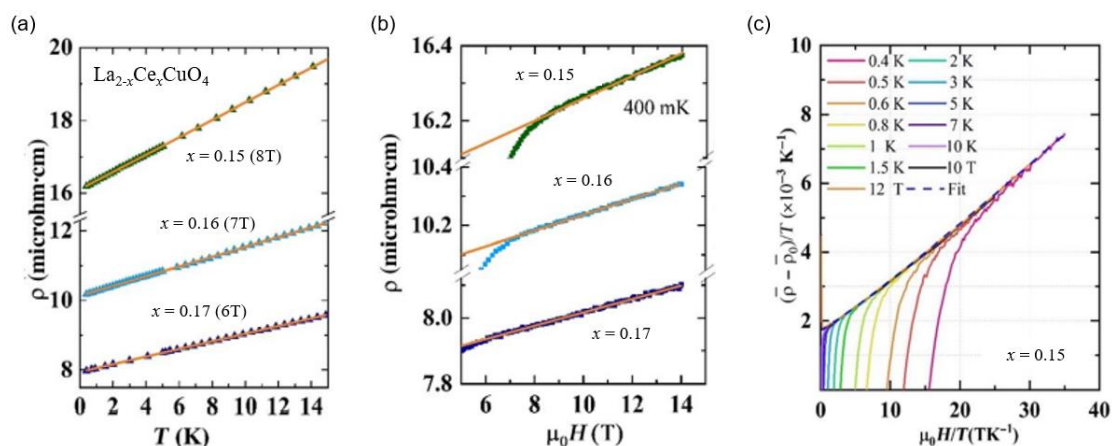


图 1-5 奇异金属态的典型电阻行为<sup>[57]</sup>。(a) 线性电阻。(b) 线性磁电阻。(c) 磁电阻的  $H/T$  标度行为。

Figure 1-5 Typical resistive behaviors of strange-metal state<sup>[57]</sup>. (a)  $T$ -linear resistivity. (b)  $H$ -linear resistivity. (c)  $H/T$  scaling of magnetoresistance.

早期，奇异金属态被认为与量子临界性有关<sup>[15]</sup>。在这种图像下，线性电阻只存在于以量子临界点为顶点的一个扇形区域内，也就是说，只有在量子临界点处，线性电阻才能延伸到低温极限（图 1-6）。然而，后来大量的实验在过掺杂的铜氧化物中发现，在很宽的一个掺杂区间内，线性电阻都能延伸到低温极限。这与传统的量子临界图像是相悖的。2009 年，Hussey 等人<sup>[47]</sup>对空穴型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  的正常态做了仔细研究，发现用强磁场压制超导后，线性电阻行为并非局限于相图中的狭窄区间（量子临界点附近），而是覆盖了整个过掺杂区域，线性电阻行为消失时超导电性也不存在了（图 1-7 (a)）。2011 年，金魁等人<sup>[46]</sup>在电子型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  中也发现了极为相似的结果，即过掺杂区域超导边界和线性电阻区域边界外延至零温时交于一点（图 1-7 (b)）。也就是说，在过

掺杂区间线性电阻和超导电性似乎是一对孪生兄弟，两者息息相关。近年在电子型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  以及空穴型铜氧化物  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  和 Pb/La 掺杂的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  中发现在量子临界点以上的多个掺杂都能观察到线性磁电阻及  $H/T$  标度行为<sup>[68]</sup>，更加证实了奇异金属行为存在于一个较宽的掺杂区域，而不是只存在于量子临界点处。从相图上看，奇异金属相包裹着超导相，也就是说，奇异金属态与超导是共存的。那么，奇异金属态与超导之间的关系究竟是怎样的呢？

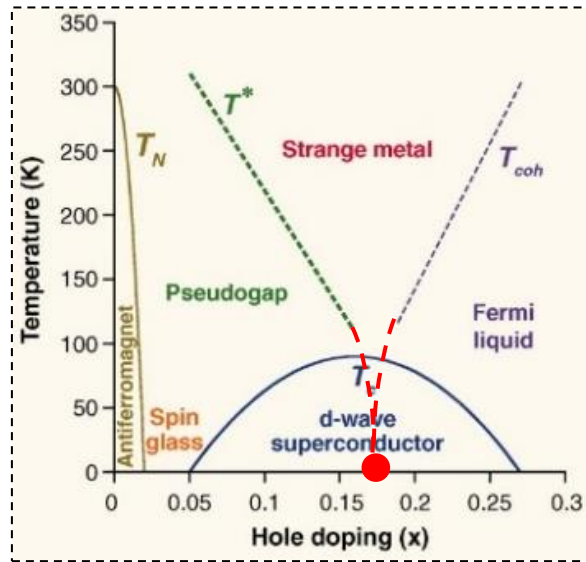


图 1-6 奇异金属态来源于量子临界性<sup>[15]</sup>。

Figure 1-6 Strange-metal state originates from quantum criticality<sup>[15]</sup>.

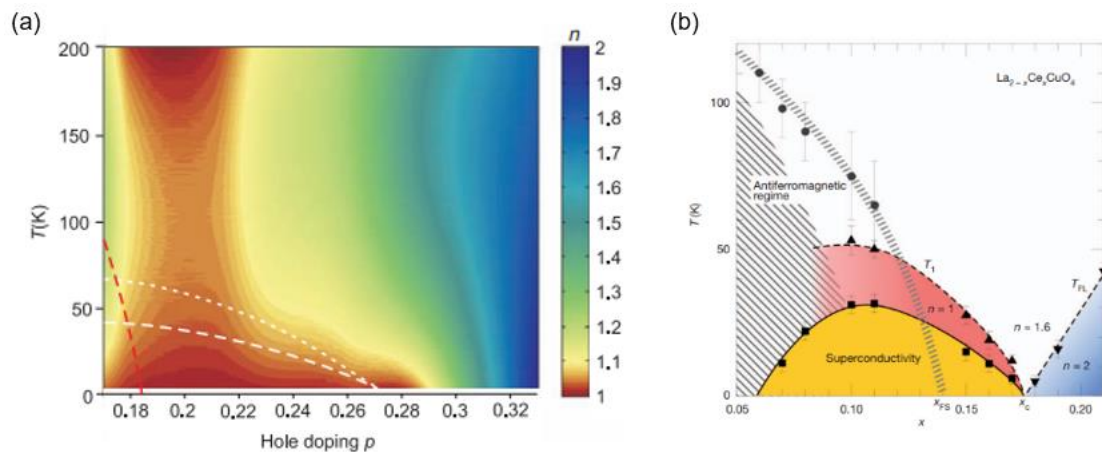


图 1-7 铜氧化物过掺杂区域的线性电阻。(a) 空穴型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ <sup>[47]</sup>和 (b) 电子型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ <sup>[46]</sup>中幂指数  $n$  ( $\Delta\rho(T) \propto T^n$ ) 随温度和掺杂的变化。

Figure 1-7  $T$ -linear resistivity in overdoped cuprates. Evolution of the exponent  $n$  ( $\Delta\rho(T) \propto T^n$ ) with temperature and doping in (a) hole-doped cuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ <sup>[47]</sup> and (b) electron-doped cuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ <sup>[46]</sup>.

以往已有一些工作发现，线性电阻的斜率  $A_1$  ( $\rho = \rho_0 + A_1 T$ ) 与  $T_c$  成正相关 [69,70]。但是，由于传统的化学掺杂方法只能对不同的组分进行独立的研究，经过数年的工作也只得到零星和分散的数据点，从而只能得到一个定性的结果而不能得到  $A_1$  与  $T_c$  之间的定量化规律。直到近两年，我们利用组合薄膜技术在同一块衬底上生长了组分  $x=0.10\sim 0.19$  连续梯度变化的  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  薄膜，并结合高通量的表征手段系统研究了线性电阻随掺杂的演化，发现  $A_1$  与  $T_c$  之间满足： $(A_1^\square)^{0.5} = \alpha T_c + \beta$  [71] (图 1-8 (a))。该规律在其它的几类非传统超导体（如空穴型铜氧化物、有机盐、铁砷基）中也是满足的（图 1-8 (b)）。然而值得注意的是，如图 1-8 (b) 所示，除了电子型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  和空穴型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ，其它的几种材料中数据点都是相对较少的，很难得到  $T_c \propto A_1^n$  关系中幂指数  $n$  的确切值。因此，需要在更多的材料体系上通过精细调控获得系统性的数据，来验证幂指数  $n$  的普适性，这对于后续进行深入的理论研究是十分必要的。

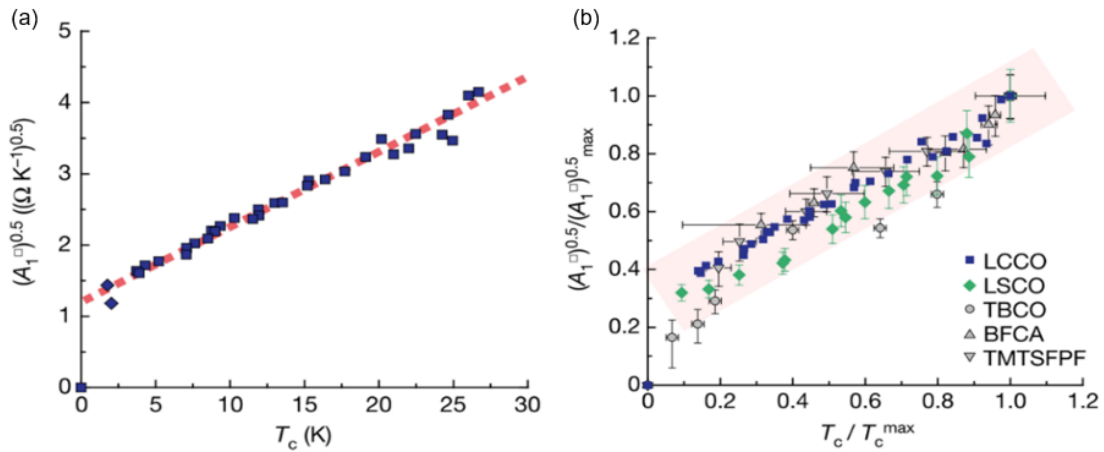


图 1-8 线性电阻斜率  $A_1$  与  $T_c$  之间的关系 [71]。(a) 电子型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (LCCO) 中  $(A_1^\square)^{0.5}$  对  $T_c$  的依赖关系。 $A_1^\square \equiv A_1/d$ ，其中  $d$  为相邻超导层之间的间距。(b) 空穴型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) 和  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (TBCO)、铁砷基超导体  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  (BFCA)、有机盐超导体  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  (TMTSFPF) 中  $(A_1^\square)^{0.5}$  对  $T_c$  的依赖关系。其中  $(A_1^\square)^{0.5}$  对  $T_c$  分别用其最大值进行了归一化。

Figure 1-8 Relationship between  $T_c$  and  $T$ -linear resistivity coefficient  $A_1$  [71]. (a)  $(A_1^\square)^{0.5}$  as a function of  $T_c$  in electron-doped cuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (LCCO).  $A_1^\square \equiv A_1/d$ , where  $d$  is the distance between adjacent superconducting layers. (b)  $(A_1^\square)^{0.5}$  as a function of  $T_c$  in hole-doped cuprate  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) and  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  (TBCO), iron pnictide  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  (BFCA), and Bechgaard salt  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  (TMTSFPF).  $(A_1^\square)^{0.5}$  and  $T_c$  are normalized with their respective maximum values.

### 1.1.3 费米面结构、电子关联性与超导的关系

在对铜氧化物超导机理的研究中产生了多种理论图像，主要可分为两大类：(1) 弱耦合配对图像，其与传统超导机理类似，超导由动量空间中费米面附近的性质决定，只不过配对媒介由声子换成了磁子（自旋涨落）；(2) 强耦合配对图像，

超导配对基于实空间的局域（短程）反铁磁交换作用，因而十分依赖于电子关联强度。因此，厘清费米面结构和电子关联性对超导的作用对于理解超导机理来说具有重要意义，其决定了我们从何种理论图像出发去理解超导。对于铜氧化物超导体，其母体是 Mott 绝缘体，关联性很强，因此一般认为符合强耦合配对图像。而对于铁基超导体，这个问题仍然存在争议。

不同于铜基超导体，铁基超导体的母体不是 Mott 绝缘体，而是金属<sup>[72-74]</sup>。从这点来看，至少是相对于铜基超导体来说，铁基超导体的电子关联性应该会比较弱的。另外，几乎所有铁基超导体的费米面拓扑结构都有一个共同特点：电子、空穴口袋共存，布里渊区中心（ $\Gamma$  点）存在空穴口袋，布里渊区顶角（ $M$  点）存在电子口袋<sup>[75,76]</sup>，因此一种流行的观点认为铁基超导配对的媒介来源于电子—空穴费米面嵌套引起的反铁磁自旋涨落<sup>[77]</sup>（图 1-9），这意味着费米面结构对超导起着决定性的作用。然而另一方面，很多实验现象表明电子关联性在铁基超导体中至关重要（图 1-10），例如：（1）虽然铁基母体是金属，但是室温下的电阻率非常高，超过了 Mott-Ioffe-Regel 极限<sup>[78]</sup>（ $k_F l \sim 1$ ，其中  $k_F$  是费米波矢， $l$  是平均自由程），表明体系中电子平均自由程很短，接近平均粒子间距，因而铁基被认为是坏金属<sup>[79,80]</sup>；（2）光电导的 Drude 峰值与基于近自由电子能带理论的预言值相比大幅度减小<sup>[81-84]</sup>；（3）在多种铁基超导体中观察到，当温度高于某一临界值时，材料发生了轨道选择的 Mott 转变，即  $d_{xy}$  轨道的电子变为局域的而其它轨道的电子仍保持巡游性<sup>[85-88]</sup>。基于这些现象，incipient Mott 图像被提出，其认为铁基超导体邻近 Mott 转变<sup>[79,89,90]</sup>，也就是说电子关联性在铁基超导体中起着至关重要的作用。总的来说，在铁基超导体中，究竟是费米面结构还是电子关联性对超导的作用更为关键？这个问题至今仍无定论。

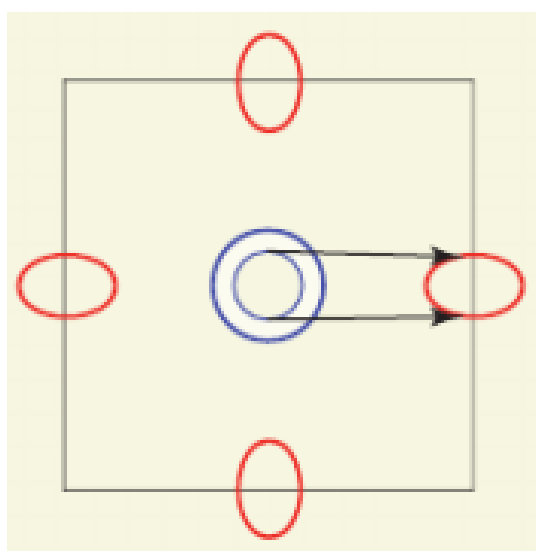


图 1-9 费米面嵌套示意图<sup>[37]</sup>。

Figure 1-9 Schematic of Fermi surface nesting<sup>[37]</sup>.

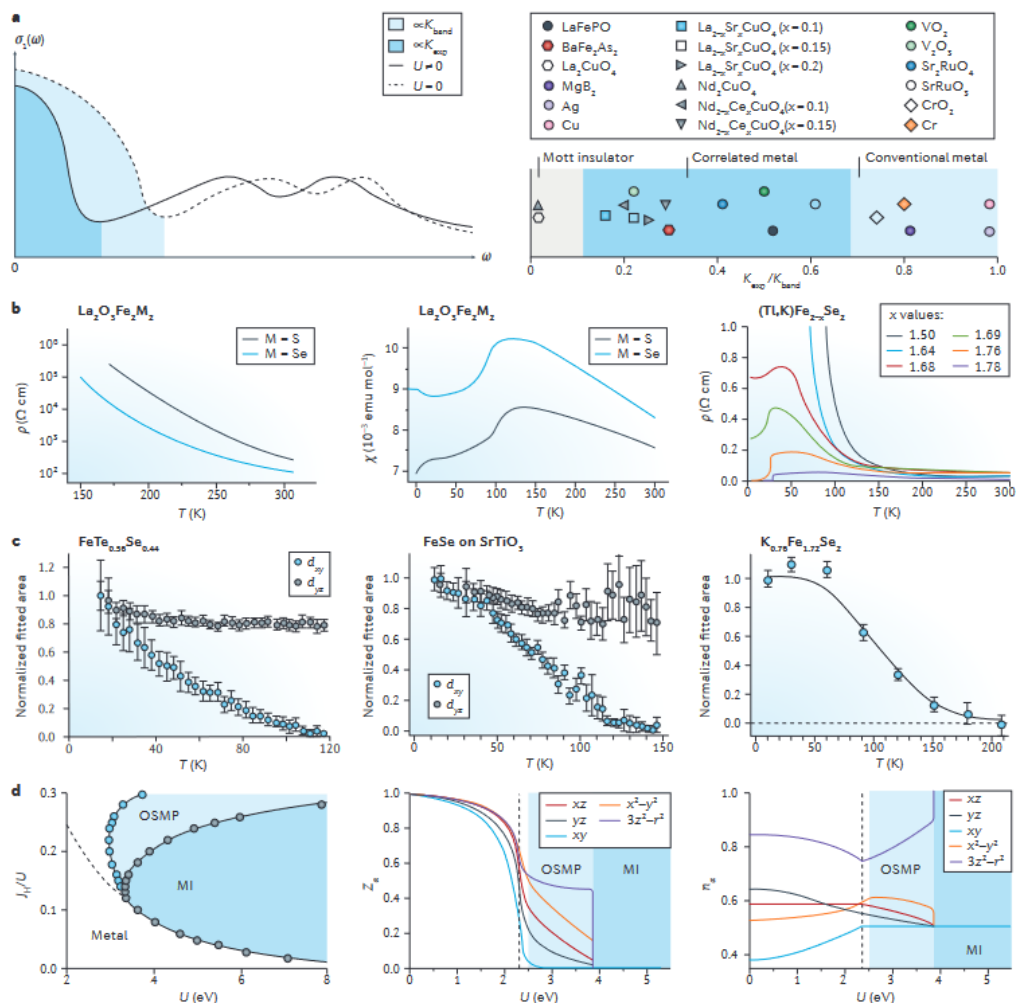


图 1-10 铁基超导体的电子关联性<sup>[74]</sup>。(a) 左图：光电导  $\sigma_1$  对频率  $\omega$  的依赖关系。实线和虚线分别对应 Hubbard 相互作用  $U \neq 0$  和  $U = 0$  的情况。深蓝色和浅蓝色阴影部分分别正比于 Drude 权重的实验值  $K_{\text{exp}}$  和无相互作用情况下的理论值  $K_{\text{band}}$ 。右图：各体系对应的  $K_{\text{exp}}/K_{\text{band}}$ <sup>[81]</sup>。(b) 绝缘 FeSe 基材料的电阻率  $\rho$  和磁化率  $\chi$  随温度  $T$  的变化<sup>[91,92]</sup>。(c) 由角分辨光电子能谱得到的准粒子谱重随温度的变化<sup>[86]</sup>。(d) 左图： $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  的基态相图<sup>[93]</sup>。 $J_H$ ：洪特耦合，OSMP：轨道选择 Mott 态，MI：Mott 绝缘体。中图：各轨道的准粒子谱重  $Z_a$  随  $U$  的变化<sup>[93]</sup>。右图：各轨道的电子填充数  $n_a$  随  $U$  的变化<sup>[93]</sup>。

Figure 1-10 Electron correlations in iron-based superconductors<sup>[74]</sup>. (a) Left panel: optical conductivity  $\sigma_1$  as a function of frequency  $\omega$ . The solid and dashed lines correspond to Hubbard interaction  $U \neq 0$  and  $U = 0$ , respectively. The dark and light blue shaded regions are proportional to the measured value of Drude weight  $K_{\text{exp}}$  and its non-interacting counterpart  $K_{\text{band}}$ , respectively. Right panel:  $K_{\text{exp}}/K_{\text{band}}$  for various systems<sup>[81]</sup>. (b) Resistivity  $\rho$  and magnetic susceptibility  $\chi$  as a function of temperature  $T$  for insulating iron chalcogenides<sup>[91,92]</sup>. (c) Temperature dependence of quasiparticle spectral weight determined from angle-resolved photoemission spectroscopy<sup>[86]</sup>. (d) Left panel: ground-state phase diagram for  $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ <sup>[93]</sup>.  $J_H$ : Hund's coupling, OSMP: orbital-selective Mott phase, MI: Mott insulator. Middle panel: quasiparticle spectral weight  $Z_a$  as a function of  $U$  for different orbitals<sup>[93]</sup>. Right panel: Electron filling number  $n_a$  as a function of  $U$  for different orbitals<sup>[93]</sup>.

## 1.2 FeSe 简介

### 1.2.1 铁基超导体

铁基是继铜基之后的第二大高温超导家族。与铜基类似，铁基超导体也表现为层状结构，超导层为反 PbO 结构的  $\text{Fe}_2\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{As}, \text{Se}$ )。根据超导层的不同，铁基超导体可分为 FeSe 基和 FeAs 基两大类。与铜基超导体中的超导层——铜氧面 ( $\text{CuO}_2$ ) 不同， $\text{Fe}_2\text{X}_2$  层不是一个平面，而是 X-Fe-X 三明治结构，两个 X 层在呈方形网格的 Fe 层两侧，每个 Fe 原子与 4 个 X 原子配位，形成边共享的  $\text{FeX}_4$  四面体。 $\text{FeX}_4$  四面体并不是正四面体，其有一定畸变，因此具有两个不同的 X-Fe-X 键角（如图 1-11 所示）。

根据晶体结构的不同，铁基超导体可划分为 11、111、122、1111 等几大体系，图 1-12 中展示了各体系的晶体结构。11 体系的代表材料为  $\text{FeSe}^{[94]}$ ，其是目前已知的结构最简单的铁基超导体。可对 Se 进行等价元素替换，得到  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 、 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 。关于 FeSe 的性质将在下文中作详细介绍。FeAs 基超导体中结构最简单的材料当属  $\text{AFeAs}$  ( $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$ )，即 111 体系<sup>[95,96]</sup>。 $\text{AFeAs}$  具有反 PbFCl 结构，空间群为  $\text{P4/nmm}$ ，每个元胞含有两个 A、两个 Fe 和两个 As，相邻 FeAs 层之间含有两个 A 层。当将额外的原子加到反 PbFCl 结构上后，可以得到 ZrCuSiAs 结构的 1111 体系。 $\text{LnOFeAs}$  (Ln 代表稀土元素) 是 1111 体系的代表材料，其由 FeAs 层和萤石型结构的 LnO 层交替堆叠而成。F 掺杂的  $\text{LaFeAsO}$  是最早发现的具有较高  $T_c$  ( $\sim 26\text{ K}$ ) 的铁基超导体<sup>[17]</sup>，其相邻 FeAs 层和 LnO 之间的间距为  $1.8\text{ \AA}$ ，晶格常数  $a=4.03268(1)\text{ \AA}$ ， $c=8.74111(4)\text{ \AA}$ 。随着稀土元素 Ln 的半径减小， $a$  和  $c$  减小， $T_c$  首先迅速提升，在  $\text{SmFeAsO}$  体系中  $T_c$  达到最高<sup>[21]</sup> ( $\sim 55\text{ K}$ ，这是目前铁基块材能够达到的最高  $T_c$ )；随着 Ln 的半径进一步减小， $T_c$  出现降低。除了  $\text{LnOFeAs}$  外，1111 体系的 FeAs 基材料还包括： $\text{AeFFeAs}$  ( $\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )<sup>[97,98]</sup> 和  $\text{CaHFeAs}^{[99]}$ 。另外，1111 体系还包括 FeSe 基超导体  $\text{LiFeO}_2\text{Fe}_2\text{Se}_2$  ( $T_c \sim 43\text{ K}$ )<sup>[100]</sup>。122 体系为  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  结构，在相邻  $\text{Fe}_2\text{X}_2$  之间仅有一个原子插层，空间群为  $\text{I4/mmm}$ 。122 体系包括 FeAs 基材料  $\text{AeFe}_2\text{As}_2$  ( $\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}, \text{K}$  等)<sup>[101-103]</sup> 和 FeSe 基材料  $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl/K}, \text{Tl/Rb}$ )<sup>[104-107]</sup>。图 1-12 中还展示了  $\text{Ae}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_y\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $y \sim 3n - 1$ ) 和  $\text{Ae}_{n+2}\text{M}_n\text{O}_y\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $y \sim 3n$ ) 两种结构的铁基体系<sup>[108-110]</sup>（图中只展示了  $n=1$  的情况），其中  $\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ， $\text{M}=\text{Sc}, \text{V}, (\text{Ti}, \text{Al}), (\text{Ti}, \text{Mg}), (\text{Sc}, \text{Mg})$ 。这两类铁基超导体在相邻  $\text{Fe}_2\text{As}_2$  层之间的插层结构较为复杂。对于  $\text{Ae}_{n+1}\text{M}_n\text{O}_y\text{Fe}_2\text{As}_2$ ，在相邻  $\text{Fe}_2\text{As}_2$  层之间有  $n$  个钙钛矿层，空间群为  $\text{I4/mmm}$ 。对于  $\text{Ae}_{n+2}\text{M}_n\text{O}_y\text{Fe}_2\text{As}_2$ ，相邻  $\text{Fe}_2\text{As}_2$  层之间有  $n$  个钙钛矿层以及 1 个岩盐矿层，当  $n=2, 4$  时，空间群为  $\text{P4/nmm}$ ；当  $n=3$  时，空间群为  $\text{P4mm}$ 。除了图 1-12 中展示的几类铁基超导体外，还有一些结构非常复杂的铁基超导体，如  $(\text{Li}, \text{Fe})\text{OHFeSe}$  (11111)<sup>[111]</sup>、 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$  (1144)<sup>[112]</sup>、



$\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$  (10-3-8) [113]、 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$  (10-4-8) [114]、 $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$  [115]等。

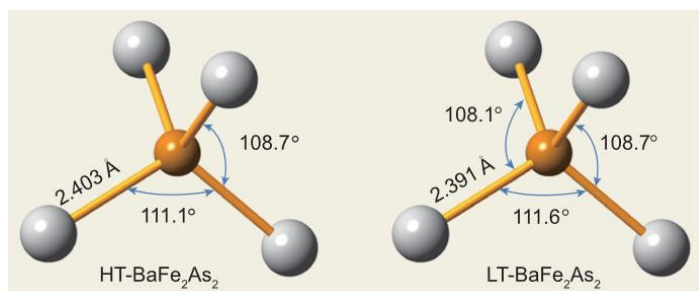


图 1-11  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  分别在高温和低温下的 As-Fe-As 键角<sup>[25]</sup>。

Figure 1-11 As-Fe-As bond angles of  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  at high and low temperature, respectively<sup>[25]</sup>.

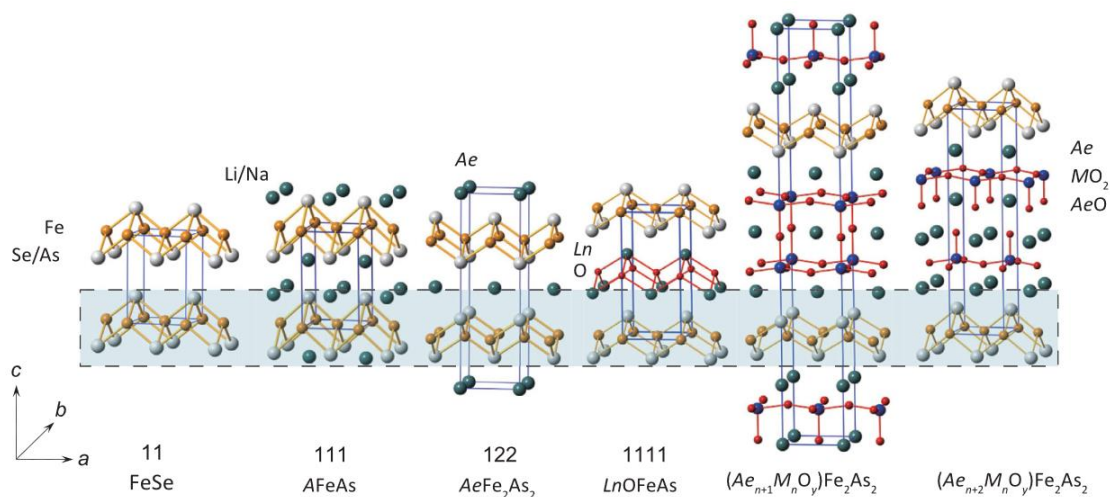


图 1-12 几类典型的铁基超导体的晶格结构示意图<sup>[25]</sup>。A、Ae、Ln、M 分别代表碱金属、碱土金属、镧系、过渡金属元素。

Figure 1-12 The schematic view of the crystal structures for several typical types of iron-based superconductors<sup>[25]</sup>. Here A, Ae, Ln, and M stand for alkali, alkali-earth, lanthanide, and transition metal atoms.

铁基超导体的  $T_c$  与晶体结构有密切联系。2010 年, Mizuguchi 等人<sup>[116]</sup>总结了 11、111、122、1111 体系多种材料的  $T_c$  与阴离子高度  $h$  (X 层与 Fe 层之间的距离) 之间的关系, 发现其呈现出“倒 V 形”(图 1-13), 即随着  $h$  的增加,  $T_c$  先增大后减小, 在  $h \sim 1.38 \text{ \AA}$  时,  $T_c$  达到最大值。 $h$  的大小与阴离子种类有关, 大致符合以下规律:  $h(\text{P}) < h(\text{As}) < h(\text{Se}) < h(\text{Te})$ 。由于 FeP 基超导体的  $h$  较小, 其  $T_c$  一般低于 FeAs 基超导体。例如: 对于 La-1111 体系, 当用 As 替换 P 时,  $h$  增大,  $T_c$  从 7 K 提升到 26 K; 当用 Nd 或 Sm 替换 La 时,  $h$  增大至  $\sim 1.38 \text{ \AA}$ ,  $T_c$  从 26 K 提升到 55 K。除了  $T_c$  与阴离子高度之间的关系外, 2012 年, Lee 等人<sup>[117]</sup>

还发现铁基超导体的  $T_c$  与 X-Fe-X 键角密切相关。如图 1-14 所示，当键角  $\alpha = 109.47^\circ$  时， $T_c$  取得最大值，此时对应的  $\text{FeAs}_4$  为正四面体。

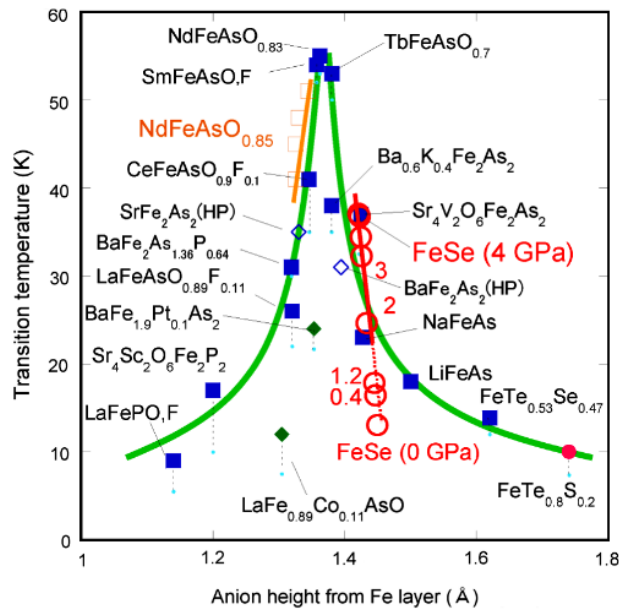


图 1-13 铁基超导体中  $T_c$  与阴离子高度之间的关系<sup>[116]</sup>。

Figure 1-13 Correlation between  $T_c$  and anion height in iron-based superconductors<sup>[116]</sup>.

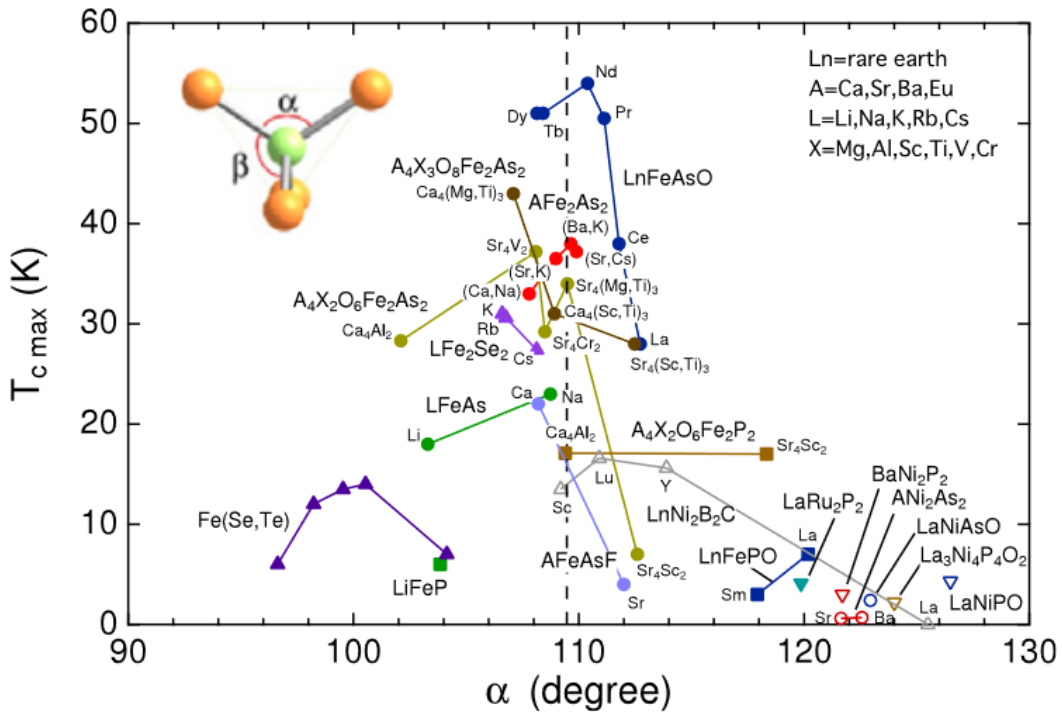


图 1-14 铁基超导体中  $T_c$  与 As-Fe-As 键角  $\alpha$  之间的关系<sup>[117]</sup>。

Figure 1-14 Correlation between  $T_c$  and As-Fe-As angle  $\alpha$  in iron-based superconductors<sup>[117]</sup>.

对于铜氧化物超导体，其低能物理由 Cu 的  $d_{x^2-y^2}$  单一轨道主导。而铁基超导体却是多轨道系统（图 1-15）<sup>[118]</sup>，Fe 的 5 个 3d 轨道都对材料的物理性质起着重要作用。并且，所有 FeAs 基超导体的费米面结构都有一个共同特征：在布里渊区中心 ( $\Gamma$  点) 有空穴口袋，在布里渊区顶角 (M 点) 有电子口袋。值得注意的是，虽然  $\text{Fe}_2\text{X}_2$  层实际的元胞含有两个 Fe 和两个 X (2-Fe 元胞，图 1-15 (a) 中蓝色实线框)，但在理论工作中，为了简化理论模型，往往取只含一个 Fe 的元胞 (1-Fe 元胞，图 1-15 (a) 中绿色虚线框)，其面积为 2-Fe 元胞的一半，因此 1-Fe 元胞对应的布里渊区 (unfolded Brillouin zone, 图 1-15 (b) 中绿色虚线框) 是 2-Fe 元胞对应的布里渊区 (unfolded Brillouin zone, 图 1-15 (c) 中蓝色实线框) 的两倍。当取 2-Fe 元胞时，电子口袋位于 M 点 (布里渊区顶角)；当取 1-Fe 元胞时，电子口袋位于 X/Y 点 (布里渊区边界中点)。

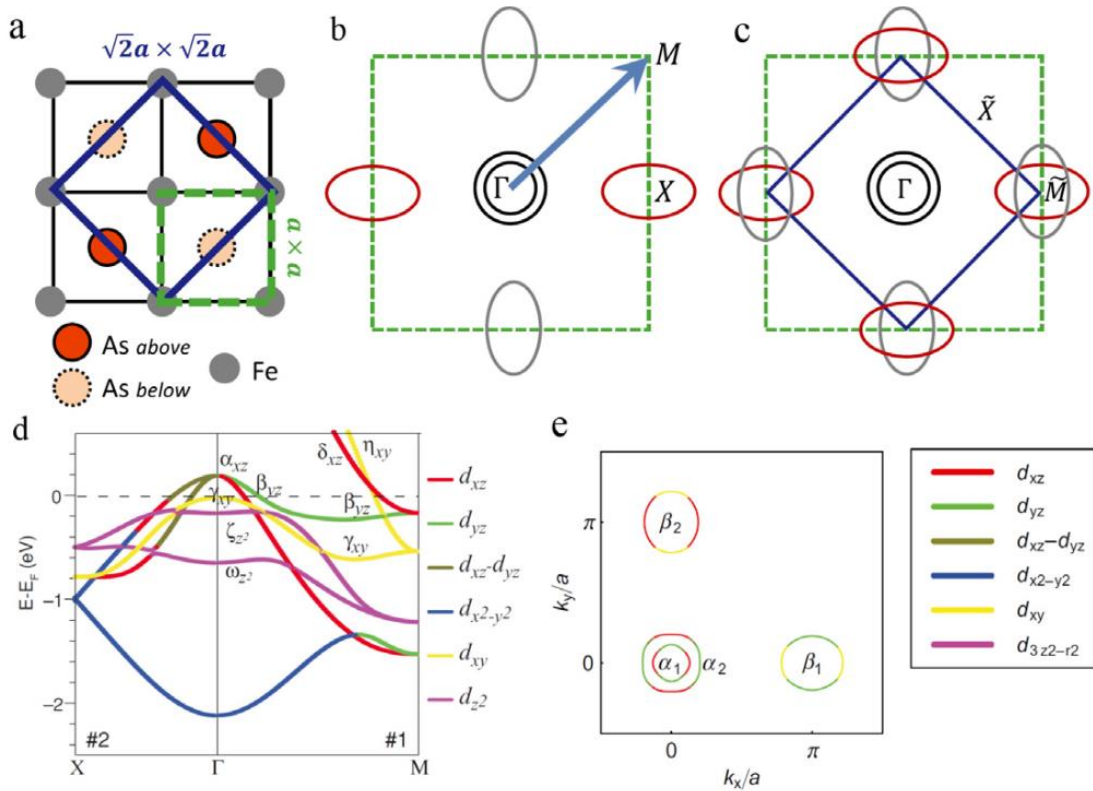


图 1-15 铁基超导体的元胞、布里渊区及多轨道电子结构<sup>[118]</sup>。(a) 绿色虚线框和蓝色实线框分别表示 1-Fe 元胞和 2-Fe 元胞。(b) 绿色虚线框表示 1-Fe 布里渊区。箭头为从 1-Fe 布里渊区转换到 2-Fe 布里渊区的折叠矢量。(c) 蓝色实线框表示 2-Fe 布里渊区。(d) 电子结构。(e) 费米面。

Figure 1-15 The unit cell, Brillouin zone and multiorbital electronic structure of iron-based superconductors<sup>[118]</sup>. (a) Dashed green and solid blue squares represent 1-Fe and 2-Fe unit cells, respectively. (b) The dashed green square represents the 1-Fe Brillouin zone. The arrow indicates a folding wave vector to convert from the 1-Fe zone to the 2-Fe zone. (c) The solid blue square represents the 2-Fe Brillouin zone. (d) Electronic structure. (e) Fermi surface.

### 1.2.2 FeSe 基本性质

2008 年，吴茂坤小组在反 PbO 结构的 FeSe 中发现了超导电性 ( $T_c \sim 8 \text{ K}$ )<sup>[94]</sup>，在领域内引起了广泛关注。相比于铜基和其它铁基超导体，FeSe 有其独特性。首先，FeSe 是结构最简单的铁基超导体，仅由超导层——FeSe 层通过范德瓦尔斯力结合而成，不含载流子库层。图 1-16 (a) 展示了 FeSe 的晶体结构。由于 Se 原子位于 Fe 原子上下两侧，FeSe 的元胞实则为  $\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ，如图 1-16 (b) 中实线框所示。而在理论工作中，常常取只含 1 个 Fe 的元胞，如图 1-16 (b) 中虚线框所示。室温下，FeSe 属于四方相 ( $a = b$ )，空间群为  $P4/nmm$ ；当温度降低到 90 K 以下时，会发生结构相变，由四方相转变为正交相 ( $a \neq b$ )，空间群变为  $Cmma$ <sup>[119]</sup>。

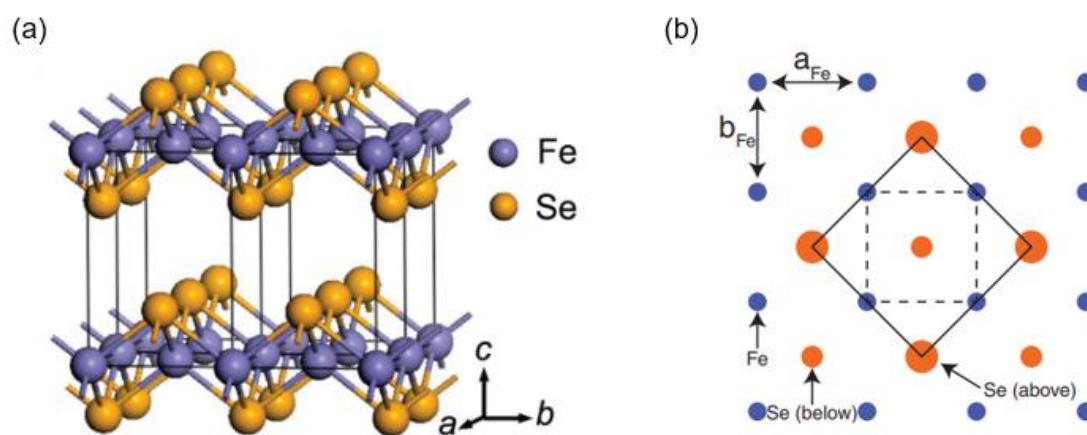


图 1-16 FeSe 晶格结构<sup>[94,120]</sup>。

Figure 1-16 Crystal structure of FeSe<sup>[94,120]</sup>。

另外，FeSe 的独特性还体现在，它在不掺杂的情况下本身就是超导的，而大多数铜基和铁基材料的母体都是不超导的，只有经过电荷掺杂才能超导。图 1-17 展示了 FeSe 单晶的电阻—温度曲线<sup>[121]</sup>，室温下电阻率很大并且有饱和的趋势，表明体系达到了 Mott-Ioffe-Regel 极限；90 K 处电阻有一个显著的异常点，正好与 FeSe 发生结构相变的温度相同。

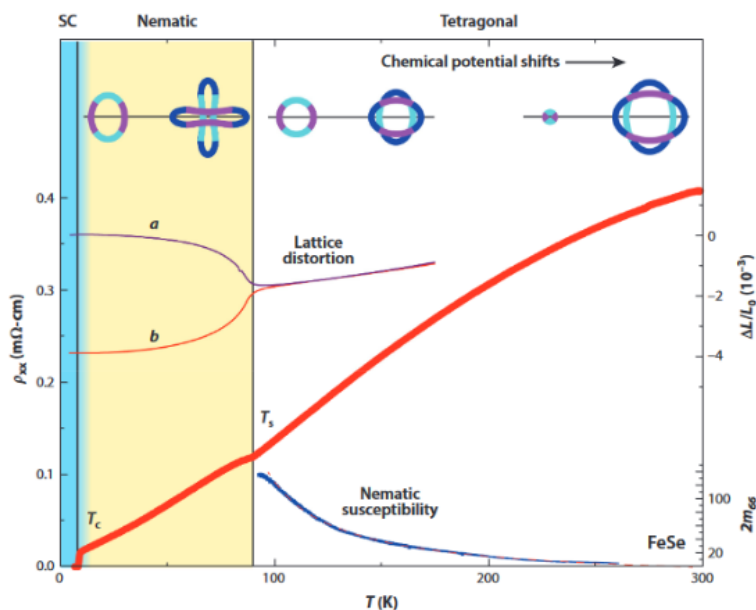


图 1-17 FeSe 单晶的电阻随温度的变化<sup>[121]</sup>。

Figure 1-17 Temperature-dependent resistivity of FeSe single crystal<sup>[121]</sup>.

### 1.2.3 FeSe 向列序与磁有序

随着温度降低，除了晶格结构发生从  $C_4$  到  $C_2$  旋转对称性的改变，FeSe 的面内电阻率也呈现出显著的各向异性 ( $\rho_a \neq \rho_b$ )<sup>[122,123]</sup>。实验证明，这种各向异性不是来源于结构相变，也不是来源于杂质散射的各向异性，而是源于电子态本征的各向异性<sup>[124,125]</sup>，因而被称作电子向列序。向列序的概念来自于液晶，棒状分子大致指向同一方向而在位置上随机分布，因此体系保持了平移对称性而破坏了旋转对称性。除了电阻的各向异性，向列序对体系的其它性质也有着重要影响，如各向异性的费米面结构<sup>[126,127]</sup>、各向异性的自旋涨落<sup>[128]</sup>等。目前虽已明确向列序是由电子驱动的，但对于其起源究竟是轨道自由度还是自旋自由度，不同的实验手段给出了不同的结论，目前依然没有形成统一的认识<sup>[129]</sup>。

对于绝大多数铁基超导体，在向列序转变温度或其之下体系还会发生一个磁相变，从高温的顺磁相转变为低温的反铁磁相<sup>[130]</sup>。FeSe 却是个例外。在常压下，FeSe 中并未观察到任何长程反铁磁序，这使得 FeSe 曾一度被认为是研究纯的向列序的良好载体<sup>[131]</sup>。然而，中子散射结果表明 FeSe 中存在很强的自旋涨落<sup>[128]</sup>。Wang 等人的工作中指出 FeSe 中总的涨落磁矩 ( $\langle m^2 \rangle = 5.19 \mu_B^2/\text{Fe}$ ) 是 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (有反铁磁序) 的 1.6 倍<sup>[132]</sup>。也就是说，FeSe 中虽然没有长程磁有序，但局域磁矩很大。对此，一种合理的解释是来源于阻挫：不同的相互作用支持不同的磁有序，它们相互竞争且势均力敌，使得最后难以形成一种特定的磁有序<sup>[133,134]</sup>。总之，FeSe 中的磁性非常复杂，其与向列序以及超导三者之间的关系目前仍然是不清晰的<sup>[135-137]</sup>。

### 1.2.4 FeSe 能带结构

由于 Fe 的化合价为+2，有 6 个电子占据在 5 个 3d 轨道上，因此 FeSe 表现出典型的多带多轨道特征。费米面附近主要是  $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  和  $d_{xy}$  轨道的贡献<sup>[26]</sup>。FeSe 块材 ( $T_c \sim 8\text{ K}$ ) 费米面结构的基本特征与铁砷基超导体相似，包含布里渊区中心 ( $\Gamma$  点) 的空穴口袋和布里渊区顶角 ( $M$  点) 的电子口袋<sup>[118]</sup>。下面分别介绍空穴口袋和电子口袋在向列序相变前后的具体结构。

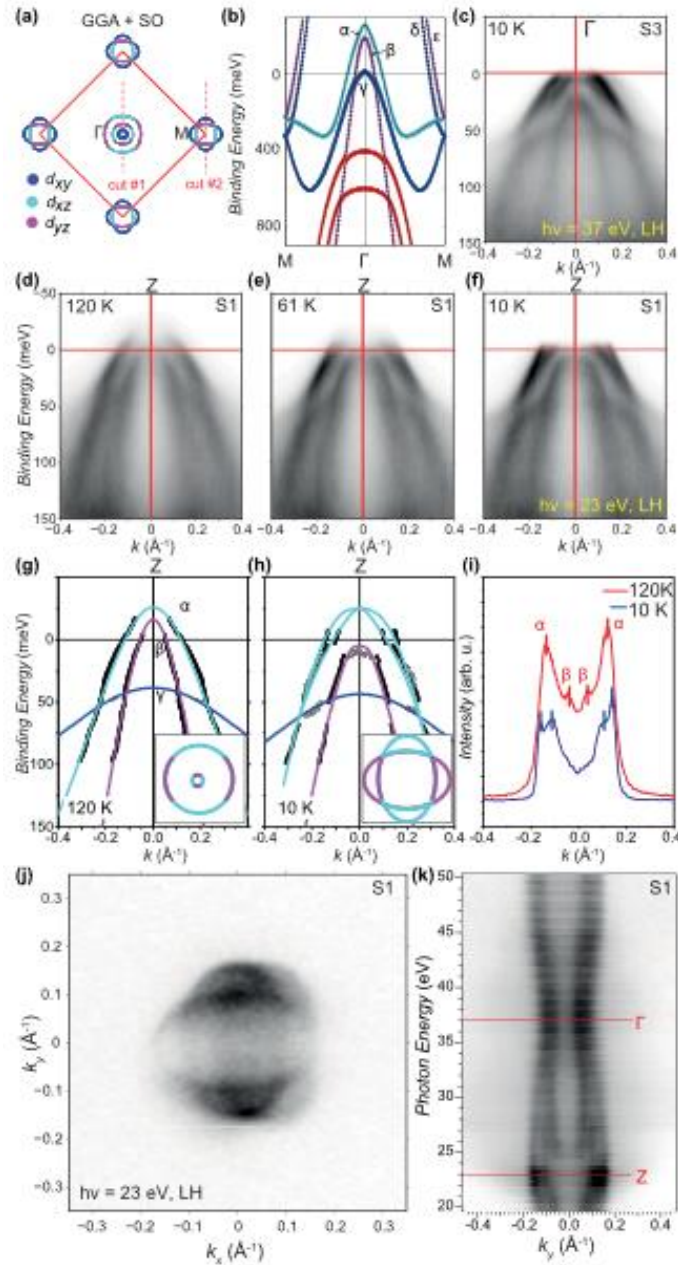


图 1-18 FeSe 在  $\Gamma$  点附近的空穴口袋<sup>[124]</sup>。

Figure 1-18 Hole pockets around  $\Gamma$  point of FeSe<sup>[124]</sup>.

根据 DFT 计算的结果，FeSe 在  $\Gamma$  点应有三个空穴口袋（如图 1-18 所示）。

然而,实验上测得的结果与理论上计算得到的有很大区别。首先,能带整体下移,使得空穴型费米面比计算的结果要小。其次,能带色散关系表现出轨道依赖的重整化: $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{xy}$ 轨道的重整化因子分别为 3.2、2.1、8, $d_{xy}$ 带要比计算的结果平得多,这是轨道选择的电子关联性的体现,相比于 $d_{xz}$ 和 $d_{yz}$ 轨道, $d_{xy}$ 轨道的关联性更强,电子更局域。另外,不同于计算的结果, $d_{xy}$ 带在 $\Gamma$ 点附近并没有穿过费米面,而是在费米面下大概 50 meV 的位置。在向列序温度以上,FeSe 的费米面包括一个较大的准二维的空穴口袋和一个较小的三维的空穴口袋(仅在 Z 点附近穿过费米面),它们呈圆形,含有 $d_{xz}$ 和 $d_{yz}$ 轨道成分。在 $\Gamma/Z$ 点处 $d_{xz}$ 和 $d_{yz}$ 轨道的劈裂(退简并)来源于自旋-轨道耦合,劈裂的能量大小为 $\Delta_{SO} \sim 20$  meV。在向列序温度以下,费米面变为椭圆形,并且较小的空穴口袋完全沉到费米面以下<sup>[124,121]</sup>。

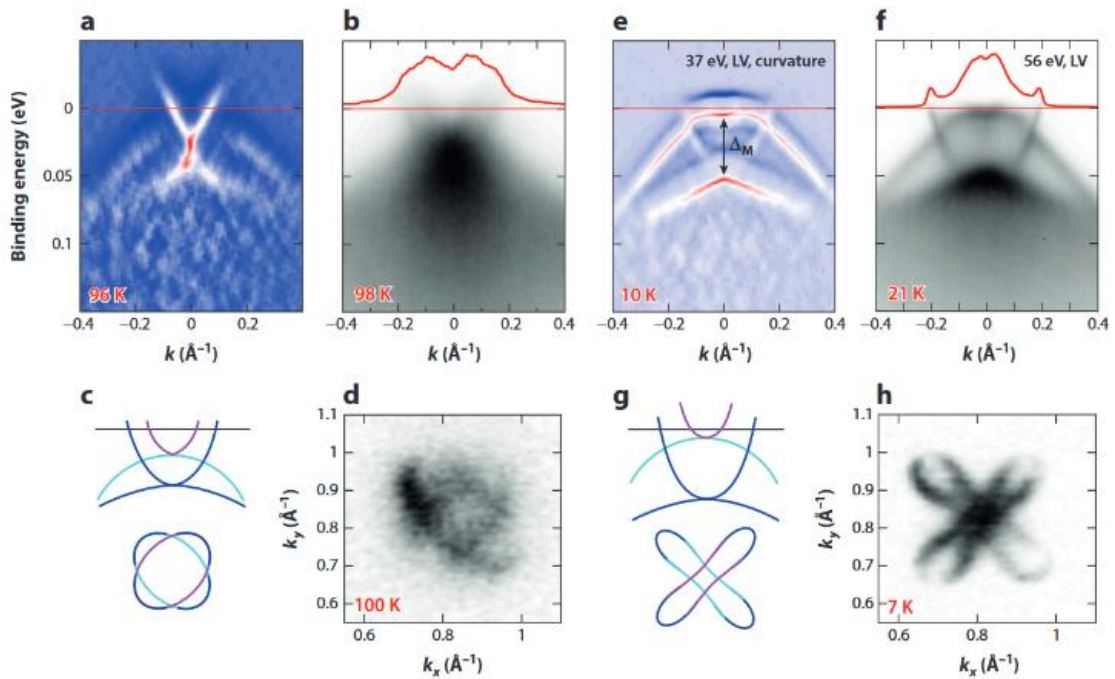


图 1-19 FeSe 在 M 点附近的电子口袋<sup>[121]</sup>。

Figure 1-19 Electron pockets around M point of FeSe<sup>[121]</sup>.

FeSe 在 M 点附近的能带结构非常复杂(图 1-19),并且 $d_{xy}$ 轨道很难被清楚地分辨,人们对 M 点能带结构的认识随着样品质量和实验条件的提高在一步步完善。最早,FeSe 薄膜的 ARPES 测量结果显示在 M 点处能带之间存在一个  $\sim 50$  meV 的能量劈裂( $\Delta_M$ ),由于这与 NaFeAs 及 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 中观察到的结果非常相似, $\Delta_M$ 被认为是自旋密度波的标志<sup>[138]</sup>。而后,由于实验证明 FeSe 中没有长程磁有序, $\Delta_M$ 被认为是来源于向列序引起的 $d_{xz}$ 和 $d_{yz}$ 轨道的退简并<sup>[139,140]</sup>。直到后来,随着样品质量和实验条件的提高, $d_{xy}$ 轨道被清楚地观察到,人们才认识到 $\Delta_M$ 实则是 $d_{xy}$ 与 $d_{xz}/d_{yz}$ 能带之间的间隔,在向列序以下,该间隔会进一步增大<sup>[121]</sup>。

关于 M 点能带结构的细节特别是其在向列序前后发生的变化，目前的研究仍然在不断的完善中。

### 1.2.5 FeSe 超导演化

FeSe 是研究高温超导机理的一个理想平台，原因之一在于其  $T_c$  可以通过多种手段调控，并且可以实现大幅度的提升。(1) 通过控制薄膜生长条件，可以得到从绝缘到  $T_c \sim 15$  K 的薄膜样品<sup>[141]</sup>；(2) 通过用 Te 取代 Se ( $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ，等价掺杂)，单晶样品  $T_c$  最高可达到  $\sim 15$  K，薄膜样品  $T_c$  最高可达到  $\sim 20$  K<sup>[142,143]</sup>；(3) 通过电子掺杂， $T_c$  可达到  $\sim 40$  K<sup>[106,107,111,144-158]</sup>；(4) 通过高压， $T_c$  也可达到  $\sim 40$  K<sup>[159-161]</sup>；(5) 通过在  $\text{SrTiO}_3$  衬底上生长单层 FeSe， $T_c$  可达到 65 K 甚至更高<sup>[162,24,163,164]</sup>。

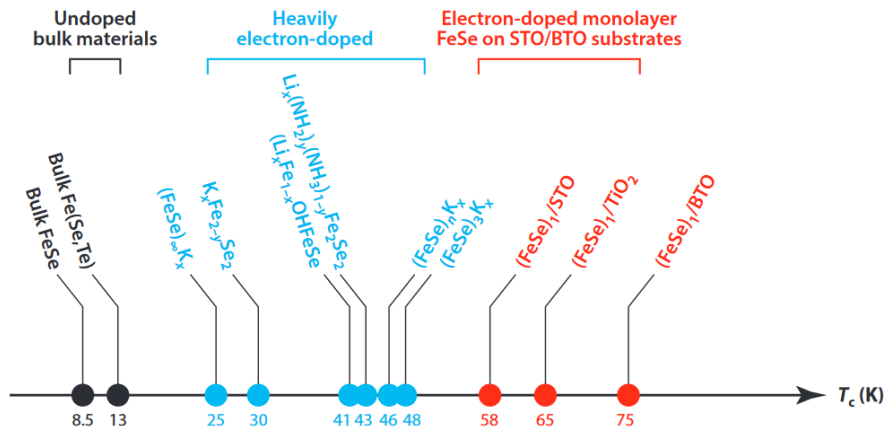


图 1-20 不同电子掺杂水平的 FeSe 基材料的  $T_c$ <sup>[165]</sup>。

Figure 1-20  $T_c$  of different FeSe-based superconductors<sup>[165]</sup>.

我们的工作主要关注电子掺杂下 FeSe 超导及其相关性质的演化（图 1-20）。FeSe 的电子掺杂可以通过多种方式实现，如碱金属插层<sup>[106,107]</sup>、分子插层<sup>[111,152,153]</sup>、表面蒸 K/Na/Li<sup>[154,157,156,158]</sup>、离子液体调控<sup>[144-148]</sup>等。电子掺杂下 FeSe 的  $T_c$  可以提升数倍，这背后的物理机制一直是研究的热点，但至今仍然没有形成统一的认识。解决这个问题最常用的一条路径是：通过研究 FeSe 的  $T_c$  与一些重要物理量之间的关系，寻找影响  $T_c$  的关键因素。下面例举了以往文献中报道的  $T_c$  与几种重要物理量之间的关系。

#### (1) $T_c$ 与晶格结构之间的关系

i)  $T_c$  与  $c$  轴晶格常数之间的关系：如图 1-21 所示，Noji 等人总结了不同的插层 FeSe 基材料，给出了  $T_c$  与  $c$  之间的关系：先呈正相关而后达到饱和<sup>[166]</sup>。但显然，这不适合离子液体调控的 FeSe，其在超导增强的过程中  $c$  轴晶格常数并没有发生明显变化。



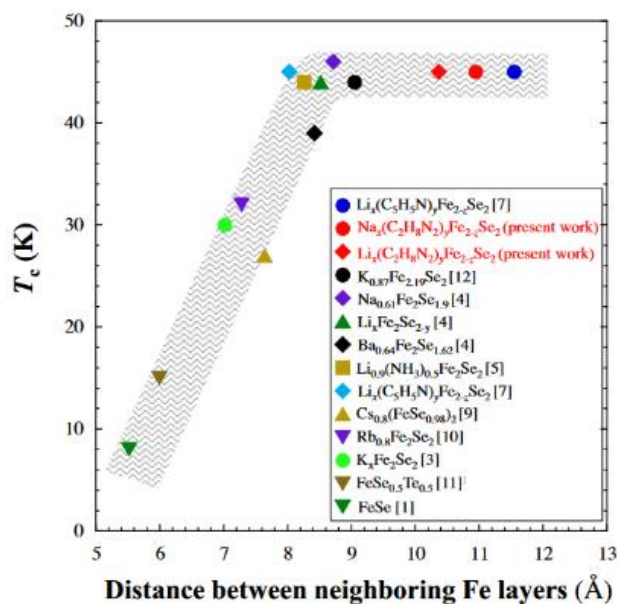


图 1-21 FeSe 基超导体  $T_c$  与  $c$  轴晶格常数之间的关系<sup>[166]</sup>。

Figure 1-21 Dependence of  $T_c$  on  $c$ -axis parameter (i.e. distance between neighboring Fe layers) in FeSe-based superconductors<sup>[166]</sup>.

ii)  $T_c$  与 Se 高度之间的关系：2013 年，陈仙辉小组总结了高压下的 FeSe 以及几类插层 FeSe 材料的  $T_c$  与 Se 高度之间的关系，发现呈现出一个“V”形的依赖关系<sup>[167]</sup>（图 1-22 (a)），与之前在 FeAs 基超导体中报道的倒“V”形关系明显不同<sup>[116]</sup>。2018 年，陈晓龙课题组通过改变插层的 FeSe 基材料  $\text{Li}_x(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_{10})_{0.37}\text{FeSe}$  中的 Li 含量实现了电子掺杂量在较大范围内的改变，并研究了晶格结果的演化，发现  $T_c$  与 Se 高度的关系呈现出与 FeAs 基超导体中类似的倒“V”形，不过最佳  $T_c$  不是在  $\sim 1.38 \text{ \AA}$ ，而是在  $\sim 1.5 \text{ \AA}$ <sup>[153]</sup>（图 1-22 (b)）。

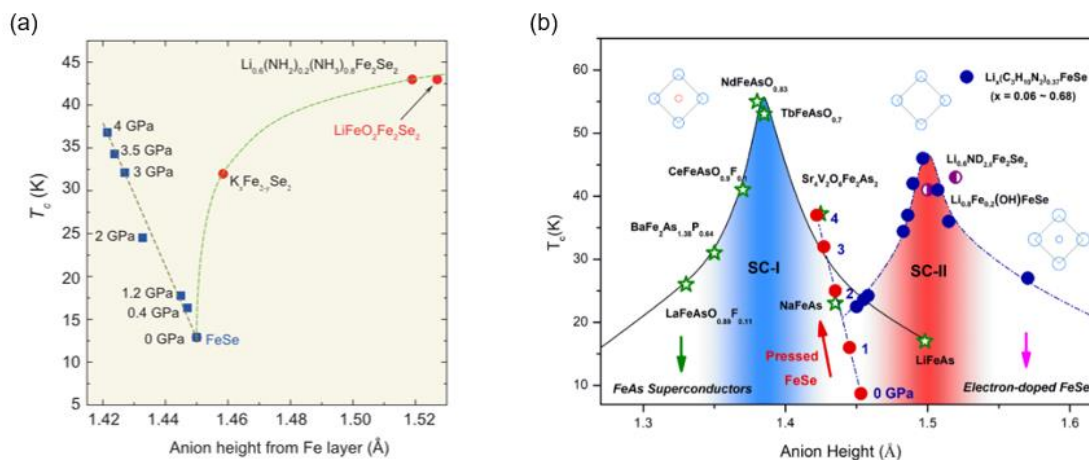


图 1-22 FeSe 基超导体  $T_c$  与 Se 高度之间的关系<sup>[167,153]</sup>。

Figure 1-22 Dependence of  $T_c$  on anion height in FeSe-based superconductors<sup>[167,153]</sup>.

(2)  $T_c$  与超流密度之间的关系

2019 年, 贾金锋小组利用自主研发的多功能扫描隧道显微镜 (集成了双线圈互感装置) 研究了表面蒸钾的 FeSe 超薄膜 (1-2 个元胞层) 的超演化, 发现  $T_c$  与超导能隙的比值不是常数, 并且  $T_c$  与超流密度呈近似的线性依赖关系<sup>[168]</sup>(图 1-23), 这与铜基超导体中观察到的规律十分相似, 表明  $T_c$  是由相位刚度而不是超导能隙决定的。

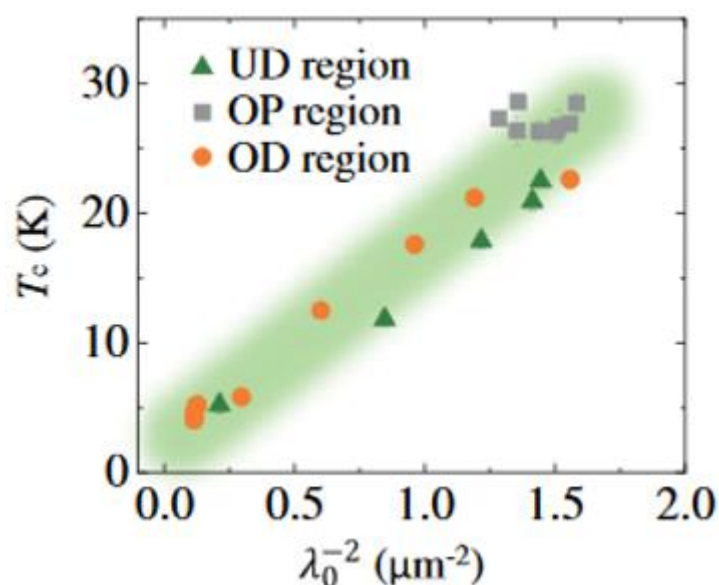


图 1-23 表面蒸 K 的 FeSe 中  $T_c$  与超流密度  $\lambda_0^{-2}$  之间的关系<sup>[168]</sup>。

Figure 1-23 Dependence of  $T_c$  on superfluid density  $\lambda_0^{-2}$  in K-dosing FeSe<sup>[168]</sup>.

(3)  $T_c$  与电子关联性、费米面拓扑结构之间的关系

2016 年, 封东来小组利用角分辨光电子能谱研究了表面蒸钾的 FeSe 薄膜的能带结构的演化, 给出了 FeSe 在电子掺杂下的比较完整的相图 (图 1-24)<sup>[154]</sup>, 从中可以看出, FeSe 高  $T_c$  态相比于低  $T_c$  态有两个重要的特征: i) 电子带的有效质量显著增大, 表明电子关联性增强; ii) 费米面拓扑结构改变,  $\Gamma$  点的空穴口袋消失, 只有 M 点的电子口袋。事实上, 这两点是所有电子掺杂的高  $T_c$  的 FeSe 基材料 (包括  $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OHFeSe}$ 、单层 FeSe 等) 的共有特征<sup>[169,170]</sup>。进一步, 丁洪课题组总结了 FeSe 的  $T_c$  和费米面拓扑结构随着电子掺杂量的演化, 如图 1-25 所示, 他们指出费米面拓扑结构的改变 (Lifshitz 相变) 会导致  $T_c$  发生突变<sup>[171]</sup>。

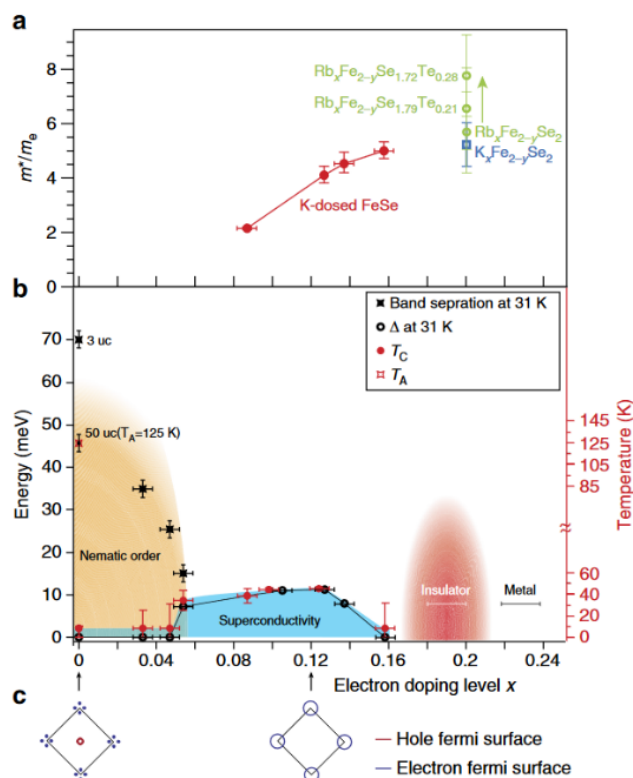


图 1-24 FeSe 在电子掺杂下的相图<sup>[154]</sup>。(a) M 点电子带有效质量随掺杂的演化。(b) 向列序能带劈裂大小、超导能隙大小及  $T_c$  随掺杂的演化。(c) 费米面拓扑结构随掺杂的演化。

Figure 1-24 Phase diagram of FeSe versus electron doping<sup>[154]</sup>. (a) Effective mass of the electron band at M point as a function of doping. (b) Nematic splitting, superconducting gap and  $T_c$  as a function of doping. (c) Fermi surface topology as a function of doping.

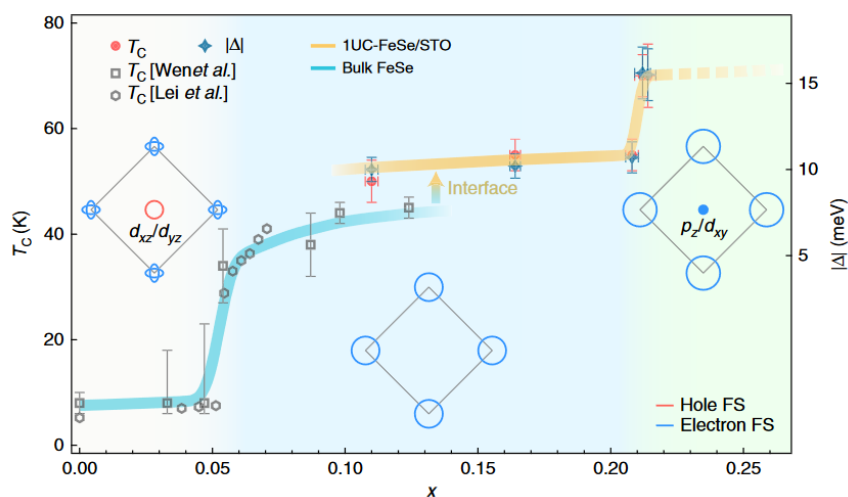


图 1-25 电子掺杂下 FeSe 的  $T_c$  提升与 Lifshitz 相变之间的关系<sup>[171]</sup>。两次 Lifshitz 相变均对应着  $T_c$  的跃变。

Figure 1-25 Relation between  $T_c$  enhancement and Lifshitz transition in electron-doped FeSe<sup>[171]</sup>. There are two Lifshitz transition and both of them correspond to  $T_c$  jumps.

### 1.3 离子液体调控

离子液体调控是近年来兴起的一种调控材料物性的有效手段，其最初是由固态电介质场效应晶体管发展而来。随着这项技术的广泛应用，逐渐演变出两种调控思路：静电场调控和电化学调控。因其强大的原位调控能力和易于与其它手段结合的特点，离子液体调控在超导研究中发挥着越来越重要的作用<sup>[172-174]</sup>。

#### 1.3.1 静电场调控

离子液体静电场调控的原理与传统的固态电介质场效应晶体管本质上是一样的：在电场的作用下，样品作为平行板电容器的一部分产生电荷积累，从而达到载流子调控的目的。对于传统的由金属氧化物作为介电层的场效应晶体管来说，由于击穿电压的限制，其对载流子的调控能力较小，约为  $10^{12} \sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 。采用离子液体作为介电层，可以大大提高载流子调控能力。如图 1-26 所示，在栅极电压的作用下，离子液体中的阴阳有机离子分别移动到样品/栅极表面富集并在样品/栅极表面诱导出极性相反的电荷，形成双电层结构（Helmholtz layer），相当于两个平行板电容器串联，每个平行板电容器的间距非常小，约为几个纳米，因而电容巨大，可达数百  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，对载流子的调控能力可达到  $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ，比传统的固态电介质场效应晶体管的调控能力大了约两个量级，因此通过离子液体调控可以获得更丰富的物性变化。

离子液体静电场调控可以对样品实现非常干净的载流子掺杂，而不改变样品的晶格结构，其调控效果仅仅与电压大小有关，具有完全可逆性。另外，静电场调控只作用在样品表面，其诱导的电荷层厚度取决于材料的托马斯-费米屏蔽长度，一般为几个纳米，对于本身载流子浓度越高的体系，托马斯-费米屏蔽长度越短。因此，静电场调控主要适用于绝缘体和半导体。典型的成功案例包括：在  $\text{ZrNCl}$ 、 $\text{MoS}_2$  等半导体中诱导出超导<sup>[175-179]</sup>；在  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  等高温超导体中实现了超导-绝缘转变<sup>[180-182]</sup>。

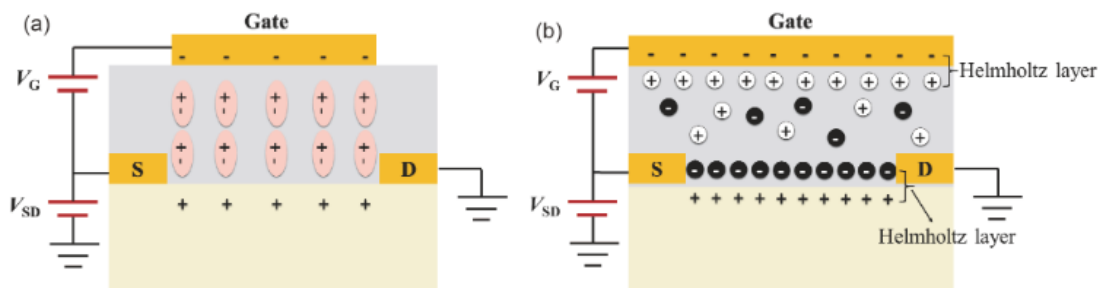


图 1-26 静电场调控原理图。介电层分别为 (a) 固态电介质和 (b) 离子液体。

Figure 1-26 Schematics of electrostatic effects. Dielectric layers are (a) solid dielectric and (b) ionic liquid.

## 1.3.2 电化学调控

人们对于离子液体电化学调控的认识经历了一段时间的发展。最早是在2013年, Jeong 等人<sup>[183]</sup>在对 VO<sub>2</sub> 薄膜进行离子液体调控时发现, 施加氧分压会抑制金属—绝缘转变, 证明了离子液体调控会导致样品中的氧脱出从而形成氧空位, 这使得人们开始认识到离子液体调控的电化学效应。电化学调控的原理与电池充放电类似: 在栅极电压的作用下, 样品中的离子(如 O<sup>2-</sup> 等)脱出, 或者离子液体中电解出的小尺寸离子(如离子液体中本身含有的水电解产生的 H<sup>+</sup>、O<sup>2-</sup>, 或人为加入的 Li<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup> 等)进入样品中。相对于静电场调控, 电化学调控没有调控深度的限制, 因而对一些本身载流子浓度较高的材料(如高温超导体)能起到很好的调控效果; 并且, 电化学调控改变材料物性的微观机制也更为复杂, 离子的注入和脱出不仅能够对样品实现载流子掺杂(阳离子注入或阴离子脱出会引入电子掺杂, 反之会引入空穴掺杂), 还可以改变样品的晶格结构, 甚至会导致新相的产生。例如: Rafique 等人<sup>[184]</sup>通过电化学调控对最佳掺杂的电子型铜氧化物 La<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> 样品注入 H<sup>+</sup>, 观察到了与 Ce 掺杂相图中过掺杂区域一致的行为, 也就是说调控过程相当于对样品进行了电子掺杂; Wei 等人<sup>[185]</sup>利用电化学调控在绝缘铜氧化物 Pr<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> 中注入 O<sup>2-</sup> 来修复样品中的氧空位, 如图 1-27 所示, 获得了非易失的超导电性; Lu 等人<sup>[186]</sup>在对 SrCoO<sub>2.5</sub> 进行离子液体调控时, 通过调控正、负偏压来调控 H<sup>+</sup> 和 O<sup>2-</sup> 出入样品, 实现了 SrCoO<sub>3-δ</sub>、SrCoO<sub>2.5</sub>、HSrCoO<sub>2.5</sub> 三种具有不同晶体结构以及不同光学、磁学和电学性质的物相之间的可逆转换。

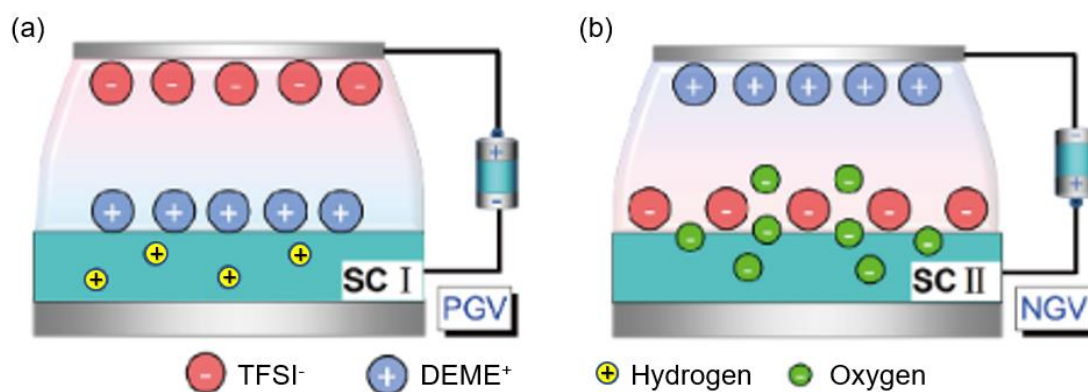


图 1-27 电化学调控原理图<sup>[185]</sup>。(a) 正偏压下 H<sup>+</sup> 注入到样品中。(b) 负偏压下 O<sup>2-</sup> 注入到样品中。

Figure 1-27 Schematics of electrochemical effects<sup>[185]</sup>. (a) H<sup>+</sup> ions are injected into samples under positive gating voltage. (b) O<sup>2-</sup> ions are injected into samples under negative gating voltage.

相较于静电场调控，电化学调控的复杂性还体现在：i) 影响调控效果的因素众多，除了电压之外，调控时间和温度都会显著地影响调控效果；ii) 调控不一定是可逆的，在撤掉偏压或者施加反向偏压时样品能否恢复到原有状态，取决于进入到样品中或者从样品中脱出的离子回到原位置的难易程度；iii) 可能会对样品造成腐蚀；iv) 离子是否均匀地进入到整个样品中是不确定的，与调控条件有很大关系，因此，若要在保证样品不被腐蚀的前提下实现对样品整体、均匀的调控，需要对调控条件进行非常细致的调节。

### 1.3.3 FeSe 离子液体调控相关工作

如 1.2.5 节所述，FeSe 的电子掺杂可以通过碱金属/分子插层、表面蒸 K、离子液体调控等多种手段实现。相比于其它的几种方法，离子液体调控有其独特的优势：碱金属/分子插层只能得到固定的掺杂浓度，无法研究连续掺杂下 FeSe 性质的演化，并且还存在着相分离的问题；表面蒸 K 虽然能够实现连续的电子掺杂，但是其只能调控材料的表面，不能完全代表材料整体的性质，并且能够兼容的测量手段也十分有限（只能与角分辨光电子能谱、扫描隧道显微镜等表面敏感的测试手段结合）；相比之下，离子液体调控不仅能实现连续掺杂，而且装置构型简单，易于与电、磁、热等多种测量手段结合。下面总结了关于 FeSe 离子液体调控的几个代表性工作。

2015 年，中国科技大学的陈仙辉小组<sup>[144]</sup>和日本的 Shioyai 小组<sup>[147]</sup>率先通过离子液体调控将 FeSe 薄膜的  $T_c$  提升到 40 K 以上。不过，他们报道的调控机制却大不相同。陈仙辉小组调控的样品是从 FeSe 单晶上解理下来的薄片，厚度为 10 nm，他们认为调控过程中只有静电场效应在起作用（图 1-28）。而 Shioyai 小组调控的样品是在绝缘 SrTiO<sub>3</sub> 或 MgO 衬底上生长的 FeSe 薄膜，厚度为十几纳米，他们认为电化学腐蚀效应引起的样品减薄在调控过程中起着非常重要的作用，只有当样品厚度降到某个临界值以下时，才能达到 ~40 K 的高  $T_c$ （图 1-29）。另外，陈仙辉小组还研究了调控过程中正常态霍尔电阻的变化，发现  $T_c$  的大幅提升与 Lifshitz 相变紧密相关。2018 年，李世燕小组<sup>[145]</sup>也发现了调控过程中 Lifshitz 相变的重要作用，他们利用固态离子调控向 FeSe 薄片连续注入 Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>，FeSe 由初态经历 36 K 和 44 K 两个分立的超导相后进入绝缘相，这可能跟碱金属插层有序导致分立的电荷转移有关。2016 年，Hosono 小组<sup>[146]</sup>利用静电场效应调控绝缘的 FeSe 薄膜，实现了绝缘—超导转变。2019 年，Iwasa 小组<sup>[187]</sup>在利用离子液体减薄后的 FeSe 薄膜中测得巨大的热电系数，发掘了该体系的应用潜力。2020 年，Maeda 小组<sup>[148]</sup>利用电化学效应将 FeSe 薄膜的零电阻转变温度 ( $T_{c0}$ ) 提升到 46 K，这是目前 FeSe 在各种调控手段下观察到的最高  $T_{c0}$  纪录。

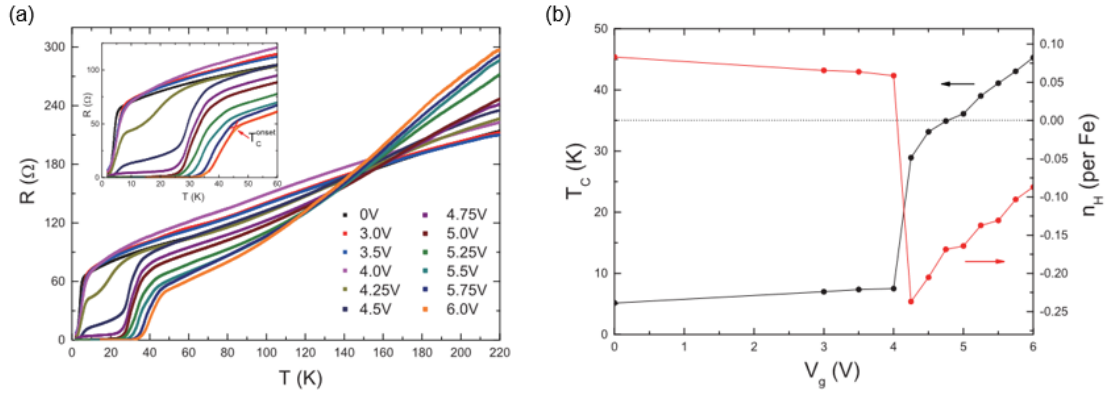


图 1-28 FeSe 薄片在静电场效应下的  $T_c$  提升及其与载流子浓度之间的关系<sup>[144]</sup>。(a) 不同调控电压下的电阻—温度曲线。(b)  $T_c$  和载流子浓度  $n_H$  随调控电压  $V_g$  的演化。

Figure 1-28 Superconductivity enhancement of FeSe via electrostatic effect and the relation between  $T_c$  and carrier density<sup>[144]</sup>. (a) Resistance as a function of temperature at different gating voltages. (b) Evolution of  $T_c$  and carrier density  $n_H$  with gating voltage  $V_g$ .

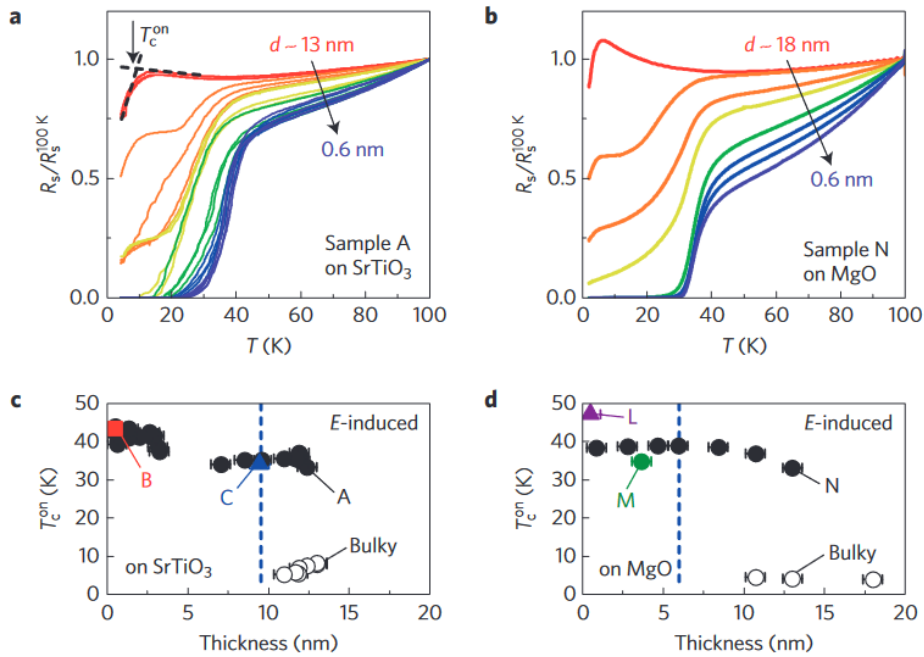


图 1-29 FeSe 薄膜在电化学效应下的  $T_c$  提升及其与薄膜厚度之间的关系<sup>[147]</sup>。(a, b) 不同膜厚下的电阻—温度曲线。(c, d) 超导转变起始温度  $T_c^{\text{on}}$  随膜厚的演化。

Figure 1-29 Superconductivity enhancement of FeSe films via electrochemical effect and the relation between  $T_c$  and film thickness<sup>[147]</sup>. (a, b) Resistance as a function of temperature at different film thicknesses. (c, d) Evolution of the onset temperature of superconductivity  $T_c^{\text{on}}$  with film thickness.

#### 1.4 本论文主要结构

本论文围绕 FeSe 在电子掺杂下的超导演化展开，试图通过对正常态的研究找到理解超导机理的线索。本论文一共分为六章。第一章介绍了我们工作的相关背景，包括：研究的出发点，即为什么要研究正常态；研究对象——FeSe 的基本性质；主要使用的实验手段——离子液体调控的基本原理及其用于 FeSe 中的已有研究工作。第二章主要介绍了 FeSe 薄膜样品制备和调控的实验细节。第三、四、五章详细介绍了本论文的三个工作，分别回答了我们在第一章中提到的三个关于正常态与超导态关系的三个问题。第三章是关于绝缘 FeSe 薄膜的离子液体调控，揭示了在绝缘 FeSe 中诱导出超导的临界正常态导电条件。第四章是关于超导 FeSe 薄膜的离子液体调控，给出了奇异金属态线性电阻斜率与超导转变温度之间的定量化规律。第五章是通过理论计算研究了费米面结构和电子关联性对 FeSe 超导的影响，阐明了关联性增强对提升超导转变温度的重要意义。第六章是总结与展望。



## 第 2 章 FeSe 薄膜的制备与调控

### 2.1 不同导电状态的三类 FeSe 薄膜

我们利用脉冲激光沉积 (PLD) 技术制备了 FeSe 薄膜, 薄膜厚度在百纳米量级, 衬底为 (001) 取向的 LiF 或 CaF<sub>2</sub> 单晶。所用 KrF 激光器的波长为 248 nm, 激光频率为 4 Hz, 腔体的背景真空约为 10<sup>-7</sup> torr。更多关于样品制备的细节可参考<sup>[188,189]</sup>。

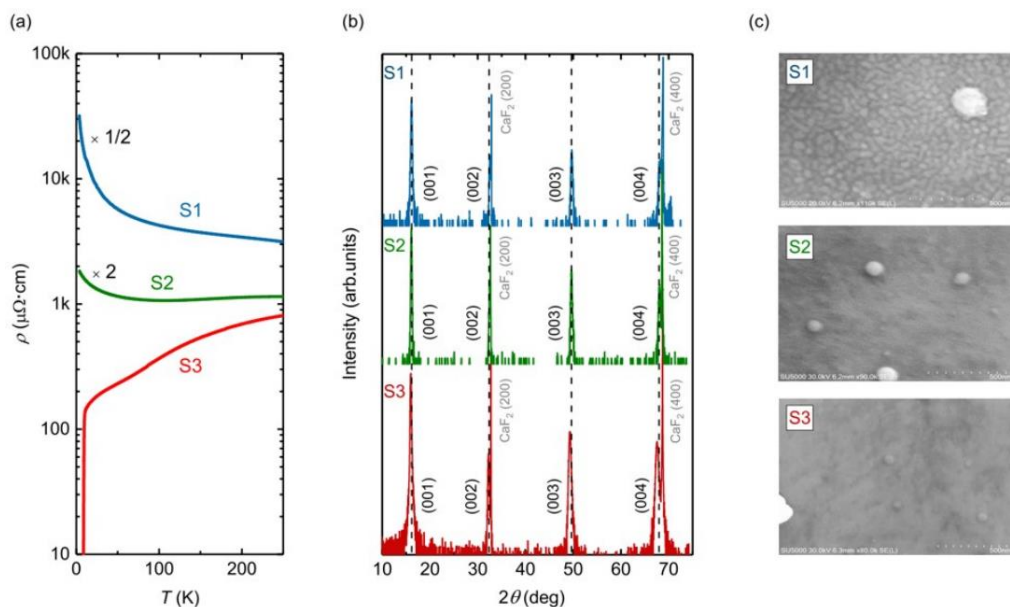


图 2-1 三类 FeSe 样品的表征。(a) 电阻—温度曲线。(b) 面外 XRD 衍射图谱。(c) 表面形貌。

Figure 2-1 Characteristics of three types of FeSe film samples. (a) Resistivity as a function of temperature. (b) Out-of-plane XRD patterns. (c) Surface topography.

我们生长的 FeSe 薄膜样品可以分为典型的三类, 它们表现出不同的导电状态 (如图 2-1 (a) 所示): 第一类 (S1), 强绝缘样品, 电阻 ( $R$ ) 随着温度 ( $T$ ) 的降低而单调增大, 在低温下呈指数发散 (图 2-2 (a)), 符合二维变程跃迁行为, 即  $R_s \propto \exp[(T_0/T)^{1/3}]$ , 其中  $R_s \equiv \rho/c$  为片电阻,  $T_0$  与局域化尺度成反比; 第二类, 弱绝缘样品 (S2), 电阻随温度的变化表现出非单调的特点, 在高温下电阻随着温度的降低而减小, 而在某个特征温度  $T_{\min}$  以下, 电阻随着温度的降低呈对数式增长 (图 2-2 (b)), 即  $R_s \propto \ln(1/T)$ ; 第三类 (S3), 超导样品,  $T_c$  在 10 K 左右。这三类样品的生长条件有所不同。对于 S1、S2 和 S3, 衬底温度分别为 300 °C、350 °C 和 350 °C, 激光能量分别为 250 mJ、250 mJ 和 350 mJ, 另外 S3 在 400 °C 退火了 1 小时。图 2-1 (b) 展示了 S1、S2 和 S3 的 X 射线衍射 (XRD) 结果, 其表明三类样品都具有较好的结晶质量并且  $c$  轴晶格常数无明显变化。图 2-1 (c)

展示了通过扫描电子显微镜（SEM）测得的三类样品的表面形貌，其中 S1 表现出明显的颗粒性（颗粒尺寸约为 50 nm），而 S2 和 S3 的表面是均匀的。图 2-3 展示了我们生长的 FeSe 薄膜的原子力显微镜（AFM）表征结果，薄膜表面粗糙度为 4.2 nm。

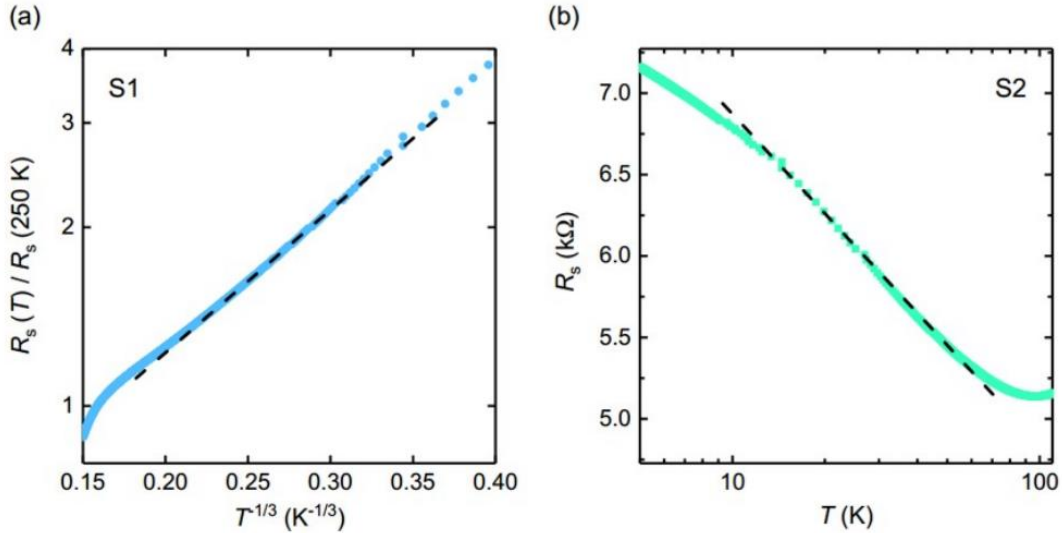


图 2-2 强绝缘样品 S1 与弱绝缘样品 S2 的电阻行为。(a) S1 归一化片电阻（对数坐标）随  $T^{-1/3}$  的变化。虚线为线性拟合结果。(b) S2 片电阻随温度（对数坐标）的变化。虚线所示线性区域表示电阻随温度呈对数变化，即  $R_s \propto \ln(1/T)$ 。

**Figure 2-2 Resistive behaviors of the strongly insulating sample S1 and the weakly insulating sample S2. (a) Normalized sheet resistance (on a log scale) versus  $T^{-1/3}$  for pristine S1. The dashed line is the linear fitting result. (b) Sheet resistance as a function of temperature (on a log scale) for pristine S2. The linear regime (dashed line) shows that the resistance varies as  $\ln(1/T)$ .**

如 1.2.2 节中所述，FeSe 单晶块材是超导的 ( $T_c \sim 8\text{ K}$ )，而我们生长的 FeSe 薄膜却可以表现出绝缘的状态。那么，FeSe 绝缘背后的物理机制是什么呢？日本的 Hosono 小组利用分子束外延（MBE）也同样制备出了绝缘 FeSe 薄膜（厚度为  $\sim 10\text{ nm}$ ），并将绝缘性归结为晶格应力的影响<sup>[190]</sup>。然而，对于我们的绝缘 FeSe 薄膜（S1 和 S2），XRD 结果显示它们与超导 FeSe 薄膜（S3）的晶格常数并无明显区别，因此并非是由晶格应力导致的绝缘性。值得注意的是，我们通过测量三类样品的能量色散谱（EDX）发现，S1 和 S2 中 Fe 与 Se 的含量之比（Fe/Se）明显比 S3 中的低（分别为 0.68（S1）、0.74（S2）和 0.81（S3））。因此我们推测，我们样品中的绝缘性来源于 Fe 空位的影响，这与之前的一些报道是一致的<sup>[191,192]</sup>。

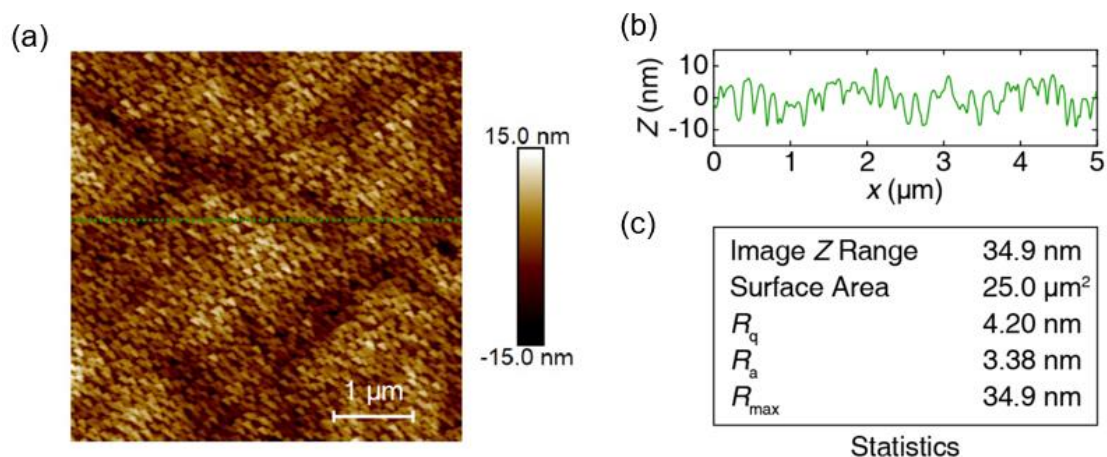


图 2-3 新鲜 FeSe 薄膜的 AFM 表征。(a)  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  区域的表面形貌。(b) 沿图 (a) 中虚线的高度剖面图。(c) 图 (a) 中测量结果的统计值。

Figure 2-3 AFM characteristic for an as-grown FeSe film. (a) The surface topography of a  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  area. (b) The height profile along the dashed line in (a). (c) Statistic results of the measurements in (a).

## 2.2 FeSe 薄膜的离子液体调控

### 2.2.1 调控方法

FeSe 薄膜的离子液体调控实验在 PPMS 或 Montana 光学低温恒温器中进行。样品用 GE varnish 或 N grease 粘贴在样品台上，并浸没在离子液体 *N,N*-diethyl-*N*-(2-methoxyethyl)-*N*-methylammonium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide (DEME-TFSI) 中。调控电极（栅极）为粘贴在样品附近的铂片，或沉积在样品旁边的金薄膜。电极可通过焊锡、压锡或点银胶的方式制备。通过在电极表面覆盖 GE varnish 或环氧树脂胶以防止离子液体腐蚀电极。图 2-4 (a) 为离子液体调控装置的示意图。为了方便电输运测量，样品通常会被加工成如图 2-4 (b) 所示的桥路形状。图 2-5 展示了离子液体调控的实物图。其中，黑色部分为 FeSe 薄膜，金色部分是沉积上去的金薄膜。离子液体位于 Kapton 薄膜下面。样品电阻通过四引线法测量。测量电流（通常在  $100 \mu\text{A}$  左右）由 Keithley 6221 电流源提供，电压通过 Keithley 2182 纳伏表测量。一个 Keithley 2400 表用来施加调控电压并监控漏电流（栅极、离子液体、样品构成的回路中通过的电流）。我们通过对栅极施加正偏压来实现对样品的电子掺杂。

在调控过程中，我们主要通过改变调控电压 ( $V_g$ )、调控温度 ( $T_g$ ) 以及调控时间 ( $t_g$ ) 来改变样品的状态，一组调控主要包括以下几个步骤：(1) 在离子液体熔点（约  $180 \text{ K}$ ）以下增大调控电压 ( $V_g$ ) 至期望值；(2) 升高温度至调控温度 ( $T_g$ )；(3) 等待一段时间 ( $t_g$ )；(4) 降温测量输运性质。一次连续的实验中，通

过改变实验条件进行多组调控，就能得到样品状态随调控参数的变化规律。

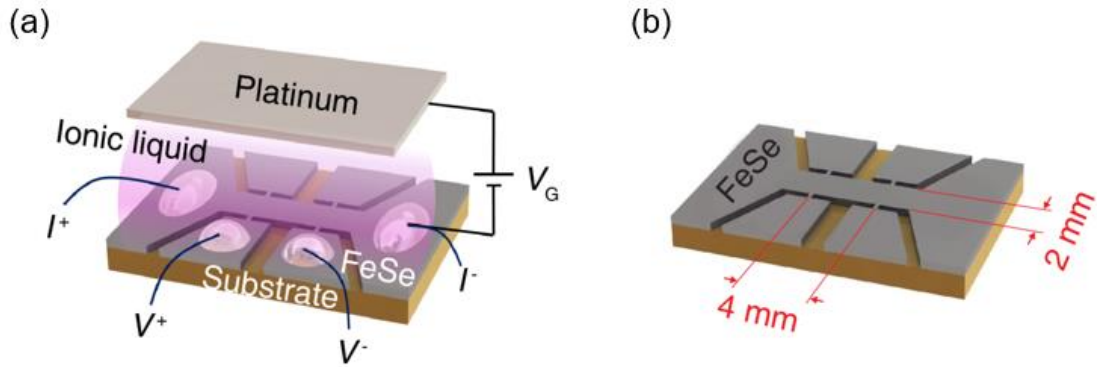


图 2-4 离子液体调控装置示意图。

Figure 2-4 Schematics of the ionic liquid gating configuration.

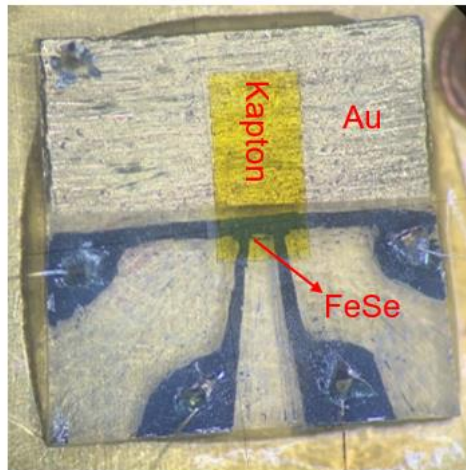


图 2-5 离子液体调控实物图。

Figure 2-5 Picture of the ionic liquid gating configuration.

### 2.2.2 原位双线圈互感测量

如 1.3 节所述，根据材料体系和调控条件的不同，离子液体调控可分为静电场调控和电化学调控。在静电场调控中，电荷积累局限在托马斯-费米屏蔽长度内，通常为  $\sim 1$  nm，也就是只有 1~2 个 FeSe 层。在这种情况下，对于我们百纳米厚的 FeSe 薄膜，只有样品表面被调动而样品内部仍保持原来的状态，因而会导致相分离。而在电化学调控中，电场诱导的离子注入可以达到微米量级的尺寸，因而可以实现样品的整体调控。

通过电输运测量不能区分上述两种情况。一旦有高  $T_c$  的超导通道形成，它会短路掉低  $T_c$  以及不超导的通道，因此电输运信号只能反映样品中存在的最高  $T_c$ ，而不能反映超导态的均匀性。这会严重影响我们对正常态输运的分析，因为

在存在相分离的情况下正常态输运反映的是不同相的平均效果，而不是单一相的本征性质。

为了解决上述问题，我们课题组发展了能够与离子液体调控集成的双线圈互感（Two-coil mutual inductance, TCMI）技术，通过原位测量调控过程中样品的抗磁性来获取超导体积分数的信息<sup>[193-196]</sup>。图 2-6 为 TCMI 装置的示意图。其中，一个驱动线圈（drive coil）和一个接收线圈（pick-up coil）分别放置在超导薄膜的两侧。当给驱动线圈施加一个频率为  $\omega$ 、幅度为  $I_d$  的交变电流后，其产生的交变磁场将在接收线圈中诱导出感生电动势  $V_p$ 。当薄膜处于正常态时，驱动线圈产生的磁场可以完全穿透薄膜，感生电动势的实部  $\text{Re}V_p$  最大；低温下薄膜进入超导态后，完全抗磁性使得大部分磁场被排斥，使得  $\text{Re}V_p$  迅速减小。 $\text{Re}V_p$  减小的幅度与超导体积分分数及超流密度有关。图 2-7 展示了我们课题组秦明阳同学搭建的 TCMI 装置。其中，驱动线圈和接收线圈被环氧树脂灌封在蓝宝石块中，并与样品的中心保持轴向一致。两个线圈的尺寸相同：匝数为 300，内径为 0.5 mm，长度为 1.6 mm。驱动线圈和接收线圈离薄膜表面的距离分别为 1 mm 和 0.5 mm。驱动电流频率为 10 kHz，大小为 2 mA，由锁相放大器 Stanford Research SR830 提供。接收线圈电压也由相同的锁相放大器读取，参考相角为  $90^\circ$ 。更多关于 TCMI 装置的细节参考<sup>[193,197]</sup>。

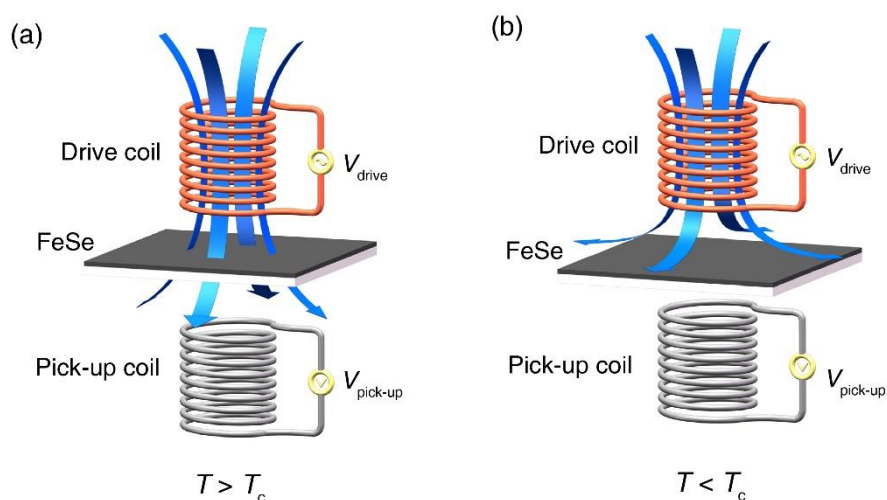


图 2-6 TCMI 装置示意图。(a) 当样品处于正常态时 ( $T > T_c$ )，驱动线圈产生的磁通线（蓝色箭头）穿过样品。(b) 当样品在低温下进入超导态时 ( $T < T_c$ )，由于抗磁性，磁通线被排斥。

**Figure 2-6 Schematic illustration of the TCMI device. (a) When the sample is in normal state ( $T > T_c$ ), the magnetic flux lines (blue arrows) generated by the drive coil pass through the sample. (b) When the sample enters superconducting state at low temperatures ( $T < T_c$ ), the magnetic flux lines are expelled due to the diamagnetism.**



图 2-7 TCMI 装置实物图。

Figure 2-7 Picture of the TCMI device.

从抗磁信号随温度变化的曲线  $\text{Re}V_p(T)$  中可以清楚地分辨样品中是否存在相分离。例如，在图 2-8 (a) 中，FeSe 样品调控前在  $R(T)$  和  $\text{Re}V_p(T)$  上均仅显示出一个约 10 K 的超导转变，对应一个均匀的超导相。而在调控后 ( $V_g = 4.5 \text{ V}$ ,  $T_g = 250 \text{ K}$ )， $\text{Re}V_p(T)$  却表现出两个转变，分别在  $\sim 10 \text{ K}$  和  $\sim 35 \text{ K}$ ，并且在两个转变之间还存在很长的拖尾，这表明样品一部分未被调动，而被调动的一部分含有从  $\sim 10 \text{ K}$  到  $\sim 35 \text{ K}$  之间的多个超导相，也就是说，此时对样品的调控是很不均匀的。然而， $R(T)$  上完全掩盖了不均匀调控的信息，其依然只有一个超导转变。经过数十次的调控实验，我们发现，通过提高调控温度可以显著改善调控的均匀性。如图 2-8 (b) 所示，当  $T_g$  提高到 295 K 时， $R(T)$  和  $\text{Re}V_p(T)$  上均只有一个约 40 K 的超导转变，表明此时通过调控得到了一个均匀的高  $T_c$  相。同时，这也证明了，在我们的离子液体调控实验中，电化学效应起着主导作用，样品整体而不是只有表面被调动。

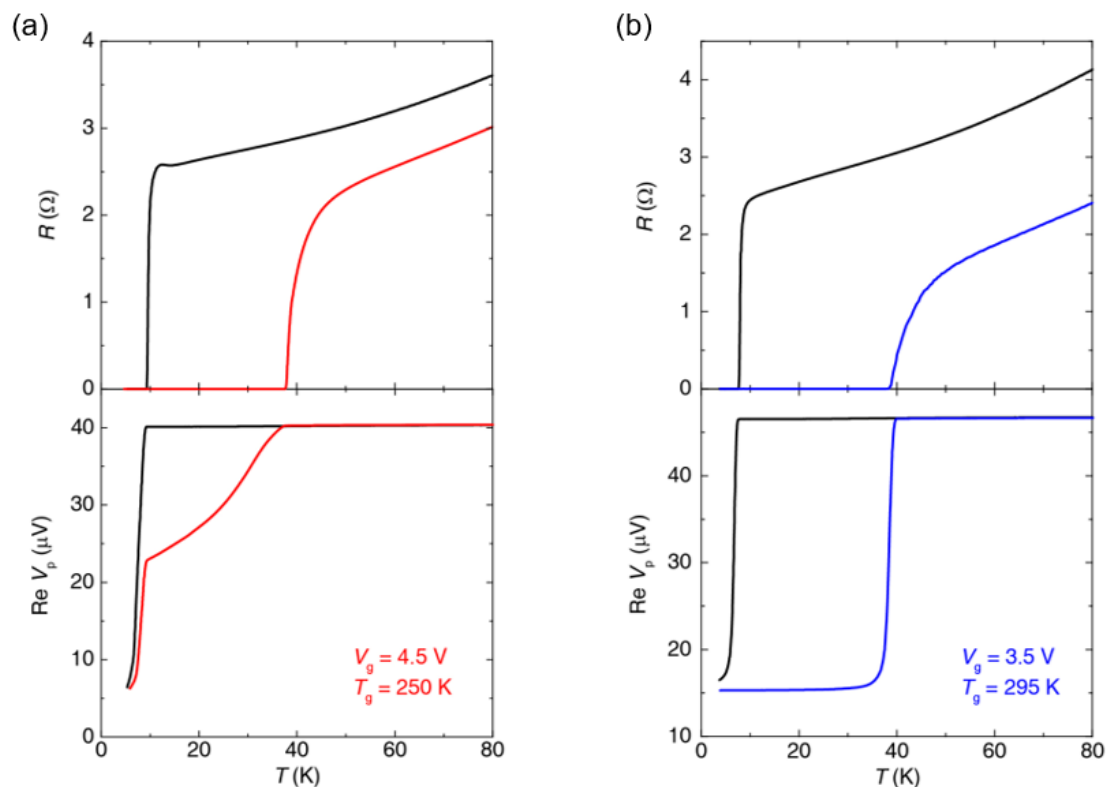


图 2-8 调控过程中的原位抗磁响应。(a) 电阻  $R$  和抗磁信号的实部  $\text{Re } V_p$  随温度的变化。黑色和红色实线分别对应调控前和调控后 ( $V_g = 4.5 \text{ V}$ ,  $T_g = 250 \text{ K}$ ,  $t_g = 6 \text{ h}$ ) 的状态。(b) 另一样品上的调控结果。黑色和蓝色实线分别对应调控前和调控后 ( $V_g = 3.5 \text{ V}$ ,  $T_g = 295 \text{ K}$ ,  $t_g = 6 \text{ h}$ ) 的状态。

Figure 2-8 In situ diamagnetic response during the ionic liquid gating process. (a) Temperature dependences of resistance (upper panel) and real part of the pick-up signal  $V_p$  (lower panel), before (black) and after (red) ionic gating with  $V_g = 4.5 \text{ V}$  and  $T_g = 250 \text{ K}$ . (b) The same measurements as panel b for a different sample, before (black) and after (blue) ionic gating with  $V_g = 3.5 \text{ V}$  and  $T_g = 295 \text{ K}$ .  $t_g$  is 6 hours for both samples.

### 2.2.3 调控原理

在以往关于 FeSe 离子液体调控的工作中，关于调控原理解释不尽相同：一些工作认为是纯的静电场效应在起作用<sup>[144,146]</sup>；一些工作认为静电场和电化效应同时存在，而电化效应的主要作用是对样品进行腐蚀减薄，当样品厚度被减到某个临界值以下时，静电场效应发挥作用使得样品的  $T_c$  提升<sup>[147]</sup>。然而，从我们的调控结果来看，我们对于 FeSe 薄膜的调控不是静电场而是电化调控。首先，如上节所述，原位的互感线圈抗磁性测量证明 FeSe 薄膜整体被调控，而不是只有表面被调控。其次，我们利用 PLD 技术制备的 FeSe 薄膜厚度在百纳米量级，表面粗糙度为  $4.2 \text{ nm}$ ，而静电场调控的尺度为  $\sim 1 \text{ nm}$ ，因此在静电场调控下只能在样品表面得到一些不连通的高  $T_c$  的小岛，这不足以使我们从  $R(T)$  上看到  $T_c$  的变化。另外，我们还进行了一个对照实验：如图 2-9 所示，将一片 FeSe

薄膜的一部分接触离子液体而另一部分不接触离子液体，也就是说只对薄膜的一部分进行直接调控，我们发现在调控后，这两部分对应的  $R(T)$  均发生了明显的变化，都在  $\sim 35$  K 处展现出一个超导转变，这表明调控效果确实来源于电化学反应引起的离子迁移。

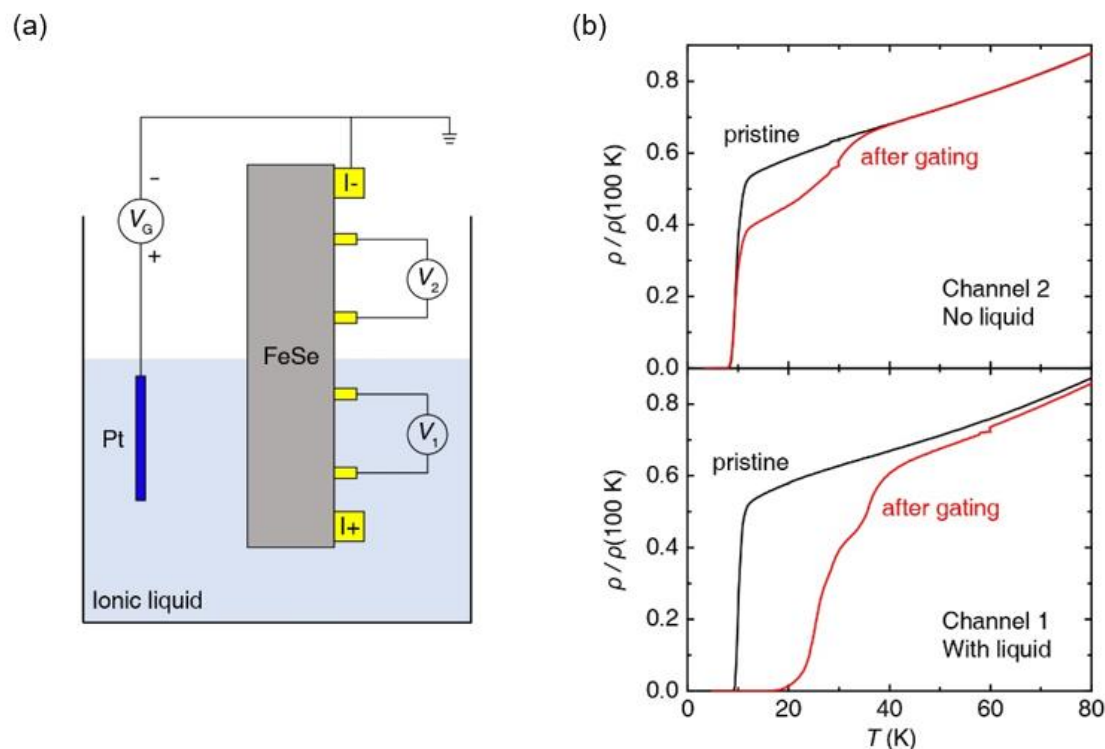


图 2-9 同一样品接触与不接触离子液体的对照实验。(a) 对照实验示意图。同一 FeSe 薄膜的一半浸泡在离子液体中（通道 1），另一半不接触离子液体（通道 2）。(b) 通道 1 和通道 2 在调控前后的电阻—温度曲线。调控温度为 250 K，调控电压为 5 V。

**Figure 2-9** Control experiment on a single sample. (a) Schematic of the ionic-liquid gating experiment on an FeSe film with one half immersed in ionic liquid (Channel 1) and the other half not in contact with ionic liquid (Channel 2). b, Temperature dependence of resistivity before (black lines) and after (red lines) gating, for Channel 1 (bottom) and Channel 2 (top), respectively. The gating temperature was 250 K and the gate voltage was 5 V.

我们注意到，离子液体中不可避免地含有残留的水。有工作指出，即使经过真空烘烤（120 °C,  $10^{-3}$  Torr, 60 h），离子液体中的水残留按质量计算依然在  $\sim 100$  p.p.m 量级<sup>[186]</sup>。因此，在我们对栅极施加正偏压的情况下，很可能是水电解产生的  $H^+$  进入到样品中。事实上，以往的工作中也报道了离子液体对样品的氢化<sup>[184]</sup>。为了直接证明调控过程是否对样品进行了氢化，我们对调控前后的 FeSe 样品进行了时间飞行二次离子质谱（time-of-flight secondary ion mass spectroscopy, TOF-SIMS）实验。我们将 LiF 衬底上生长的一片 FeSe 薄膜（大小为  $5 \times 5$  mm<sup>2</sup>，厚度为 200 nm）切成了两块，一块用于离子液体调控，另一块作为参照。在 TOF-SIMS 实验中，样品被能量为 2 keV 的  $Cs^+$  离子轰击，轰击面积为  $100 \times 100$  μm<sup>2</sup>。图 2-



10 展示了原始样品和调控后的样品中的元素强度。其中, Fe 和 Se 的信号来自于 FeSe 薄膜, Li 的信号来自于 LiF 衬底。我们重点关注 H 的强度对比。在原始 FeSe 薄膜中, H 的信号在样品表面较强, 在样品内部逐渐衰减, 可能来源于羟化物或碳氢化物的吸收。在进行离子液体调控后, FeSe 内部及 LiF 衬底中 H 的强度显著增加了 1 到 2 个量级, 而 Fe 和 Se 的强度则几乎没变。这一实验结果证明了离子液体调控将  $H^+$  注入到了 FeSe 薄膜中, 也就是对样品进行了氢化。

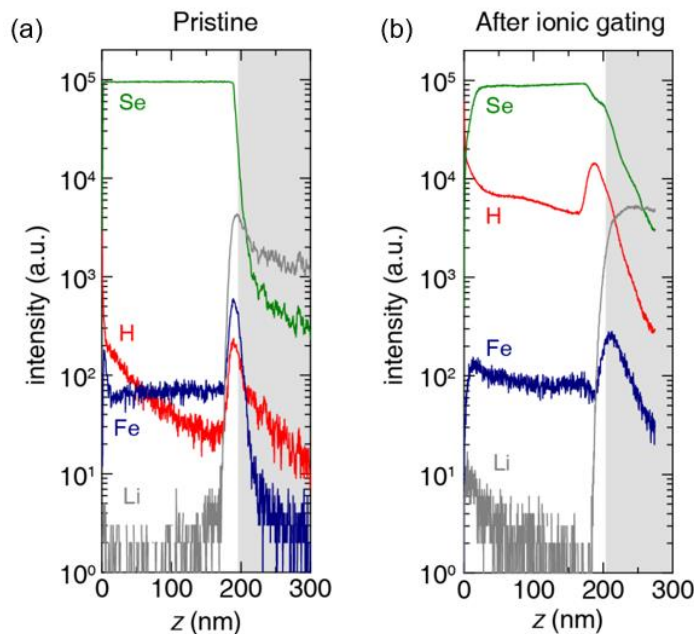


图 2-10 FeSe 薄膜 (厚度为 200 nm) 在调控前后的 TOF-SIMS 测量结果。(a) 调控前。(b) 调控后。Fe、Se (Li) 离子的信号来源于 FeSe 薄膜 (LiF 衬底)。阴影区域为衬底。Se 信号强度超过了探测器的测量极限因而饱和。

**Figure 2-10 TOF-SIMS data showing the element selective intensities of a 200 nm-thick FeSe film. For a, pristine and b, ion-gated states. The signal of Fe, Se (Li) ions originates from the FeSe film (LiF substrate). The shaded regions mark the substrate. The signal for Se ions exceeds the measurement range of the detector and saturates.**

一方面, 由于调控过程中  $H^+$  连续不断地注入到样品中, 因此调控的效果与时间有关; 并且, 由于温度越高  $H^+$  的迁移率越高, 因此升高温度可以提高调控的均匀性。另一方面, 在过高的温度下调控可能会造成电化学腐蚀。为了在避免电化学腐蚀的同时达到均匀调控的效果, 需要非常细致地摸索调控条件。借助于原位的互感线圈测量, 我们得以通过细致地调整调控条件, 实现  $T_c$  的精细调控。

#### 2.2.4 电子掺杂量的估计

基于上述氢化的机制, 我们可以通过漏电流来估算调控过程中的电子掺杂量。以图 2-11 为例, 其展示了一组典型的调控过程中各实验参量 (包括温度、调控

电压、漏电流) 随时间的变化。在这样的一组调控 ( $i$ ) 中, 注入到样品中的电荷量 ( $q_i$ ) 由漏电流对时间的积分得到:  $q_i = \int I_g dt$ 。一次连续的调控实验包含多组调控, 第  $m$  组调控时样品中总的电荷注入量 ( $Q_m$ ) 为此前所有组调控注入的电荷量之和:  $Q_m = \sum_{i \leq m} q_i$  (图 2-12), 对应的电子掺杂量 ( $n_m$ ) 为:  $n_m = \frac{Q_m}{eV} = \frac{\sum_{i \leq m} q_i}{eV}$ , 其中  $e$  为电子电荷量,  $V$  为样品体积。值得注意的是, 虽然理想上来说漏电流的大小完全取决于注入到样品中的电荷量 (也就是离子液体和样品之间发生电荷迁移的量), 但实际上漏电流还或多或少地受到电化学腐蚀等其它因素地影响, 因此由上述方法得到的电子掺杂量只是一个很粗糙的估计。

另外, 还需要说明的是, 通常用来获取载流子浓度的方法是通过测量霍尔电阻, 但这种方法应用于 FeSe 却遇到了很大的困难。原因是 FeSe 是一个多带系统, 其霍尔系数随温度的变化非常复杂 (见附录), 很难找到一个合适的理论模型从实验数据中提取出每条能带的电子掺杂量。

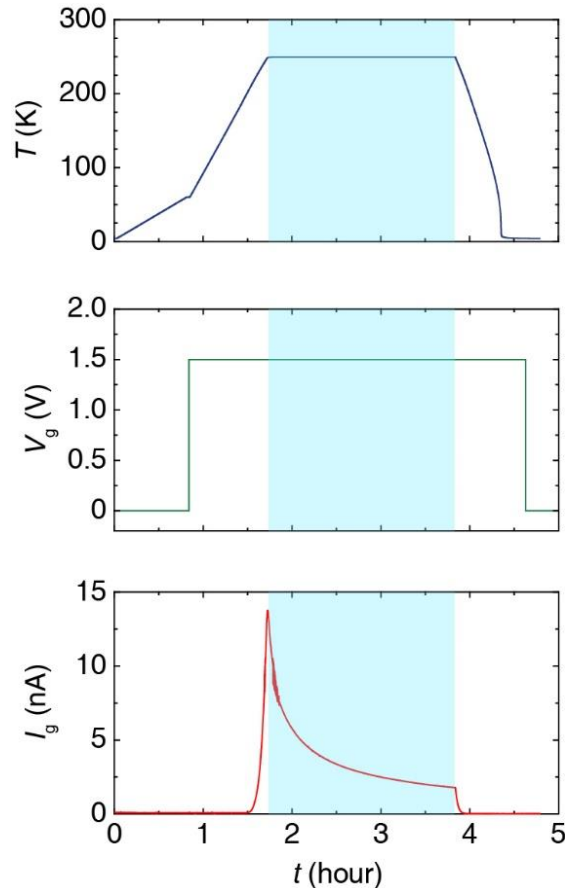


图 2-11 温度、调控电压、漏电流在调控过程中的变化。浅蓝色阴影区域表示在调控温度 ( $T_g$ ) 下所持续的调控时间 ( $t_g$ )。

**Figure 2-11 Temperature ( $T$ ), gate voltage ( $V_g$ ), and leakage current ( $I_g$ ) as a function of time ( $t$ ) in a typical gating sequence. The light blue shadow marks the duration time ( $t_g$ ) at the gating temperature ( $T_g$ ).**

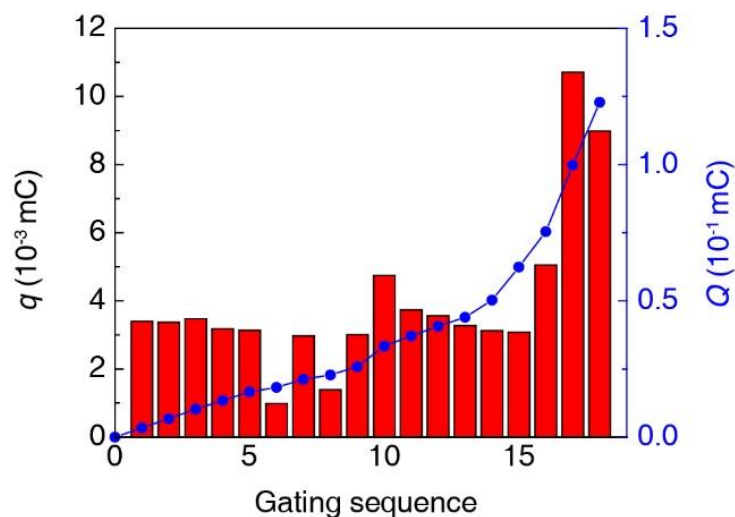


图 2-12 注入样品中的电荷量。柱状图（左侧纵轴）表示每一组调控中注入的电荷量，蓝色圆圈（右侧纵轴）表示注入到样品中的累积电荷量。

Figure 2-12 The amount of charge injected in each gating sequence (bar graph, left axis) and the accumulated amount of charge (blue circles, right axis).

### 2.3 本章小结

我们利用 PLD 技术生长了强绝缘、弱绝缘、超导三类不同导电状态的 FeSe 薄膜。样品的绝缘性可能是由于 Fe 空位导致的。我们对这三类样品进行了离子液体调控。结合原位互感线圈抗磁性测量、TOF-SIMS 测量等，我们证明了调控过程中电化学效应起着主导作用， $H^+$  注入到样品中。通过提高调控温度可以实现对样品的整体调控。由漏电流对时间的积分可以得到注入到样品中的电荷量。下面三章中将详细介绍对于三类样品的调控结果。

### 第 3 章 电子掺杂绝缘 FeSe 薄膜的超演化及正常态运输

超导—绝缘相变是一类重要的量子相变<sup>[198]</sup>。以往关于超导—绝缘相变的工作主要集中在对基态的研究上，例如研究量子临界点、临界指数等<sup>[199]</sup>，而对于相变过程中正常态行为的研究却非常少，其中一个很基本却一直没有定论的问题是：支持超导产生的临界正常态条件究竟是什么（见 1.1.1 节）？常见的诱发超导—绝缘相变的手段有：改变膜厚、施加磁场、化学掺杂、退火等，但它们会导致材料中多个属性发生变化而增加研究的复杂性<sup>[200]</sup>。例如：改变膜厚不仅会影响无序程度，还可能会改变材料结构，施加磁场会引入复杂的磁通动力学效应，化学掺杂会同时改变载流子浓度和无序程度，退火会同时影响表面形貌和化学组分。相较之下，离子液体调控能够实现单一变量（载流子浓度）的连续调控，因而被越来越多地用于研究相变过程<sup>[182,201]</sup>。本章将通过绝缘 FeSe 薄膜在离子液体调控下的超导—绝缘相变过程及对应的正常态运输演化的系统研究，给出支持超导产生的临界正常态导电条件。

#### 3.1 强绝缘样品的调控

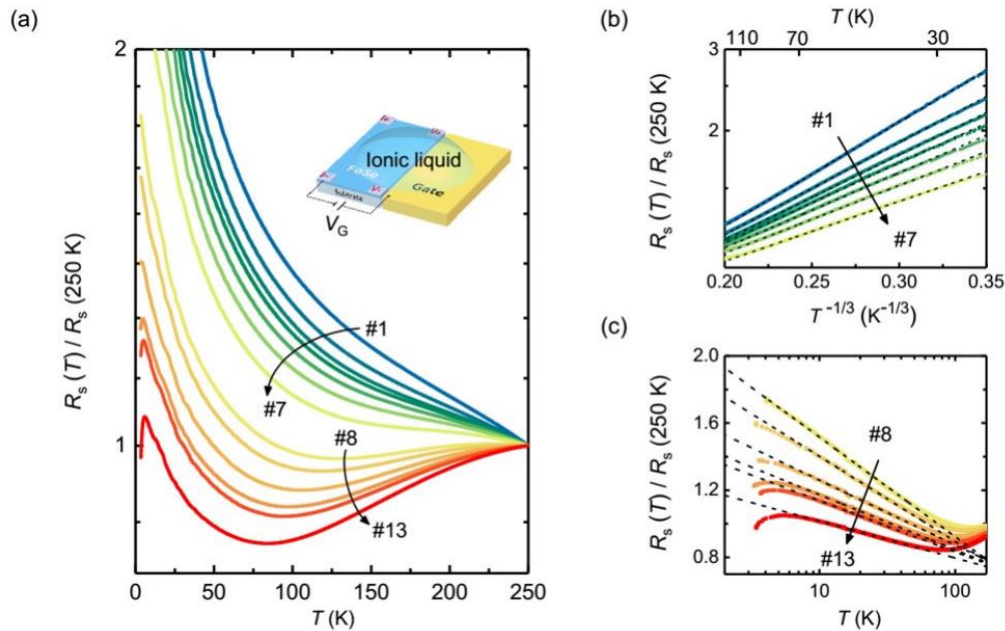


图 3-1 强绝缘样品 S1 的电阻行为随调控的演化。(a) 第 1-13 组调控中归一化的片电阻随温度的变化。(b) 第 1-7 组调控中归一化的片电阻（对数坐标）随  $T^{-1/3}$  的变化。(c) 第 8-13 组调控中归一化的片电阻随温度（对数坐标）的变化。虚线为线性拟合。

Figure 3-1 Evolution of the resistive behavior with gating for the strongly insulating sample S1. (a) Normalized sheet resistance as a function of temperature for gating sequences 1-13. (b) Normalized sheet resistance (on a log scale) as a function of  $T^{-1/3}$  for gating sequences 1-7. (c) Normalized sheet resistance as a function of temperature (on a log scale) for gating sequences 8-13. The dashed lines are linear fits.

我们首先对强绝缘 FeSe 薄膜 (S1, 图 2-2 (a)) 进行了离子液体调控。图 3-1 展示了调控过程中片电阻-温度曲线  $R_s(T)$  的演化 (编号依次为 1-13), 其中第一条曲线对应初始状态。可以看到, 直到第 7 组调控, 样品始终保持强绝缘的状态, 100 K 以下的数据符合变程跃迁行为, 即  $R_s = R_{s0} \exp[(T_0/T)^{1/3}]$  (图 3-1 (b))。我们提取出  $T_0$ , 发现其随着调控进行迅速减小, 表明电子跃迁的距离减小, 绝缘性减弱。从第 8 组调控开始, 样品变为弱绝缘状态,  $R_s$  随温度呈非单调变化, 存在一个极小值点  $T_{\min}$ , 当  $T > T_{\min}$  时, 电阻表现出金属行为 ( $dR_s/dT > 0$ ), 当  $T < T_{\min}$  时, 电阻随温度的降低呈对数式增大, 即  $R_s \propto \ln(1/T)$  (图 3-1 (c))。随着调控进行,  $T_{\min}$  逐渐减小。从第 11 组调控开始, 低温下可以看到明显的超导转变。为了表征超导随调控的演化, 我们提取出超导涨落的起始温度  $T_{\text{inf}}$ , 其定义方式见图 3-2。

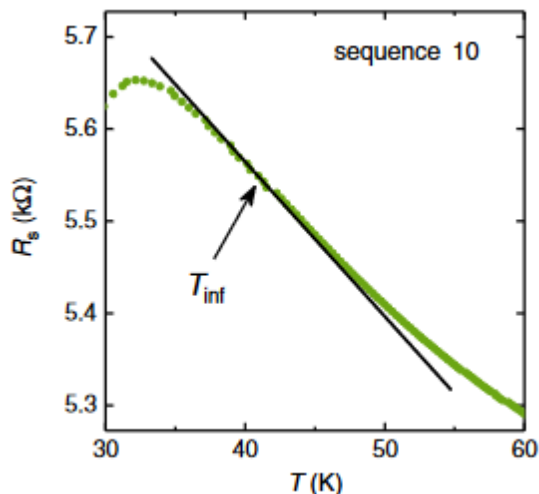


图 3-2 超导涨落起始温度  $T_{\text{inf}}$  的提取。黑色实线为  $R_s$ - $T$  曲线拐点处的切线。

Figure 3-2 Extraction of the onset temperature  $T_{\text{inf}}$  of superconducting fluctuations. The solid line shows the tangent at the inflexion point of the  $R_s$ - $T$  curve.

图 3-3 中描绘了特征温度  $T_0$ 、 $T_{\min}$  及  $T_{\text{inf}}$  随调控的演化, 需要注意的是, 对于第 8 组和第 9 组调控, 虽然我们没有提取出  $T_{\text{inf}}$ , 但其  $R_s(T)$  曲线在 6 K 以下已偏离  $\ln(1/T)$  行为 (图 3-1 (c)), 表明此时超导涨落已经存在。因此, 我们可以得到结论: 一旦电阻从变程跃迁行为 (强绝缘) 变为  $\ln(1/T)$  行为 (弱绝缘), 低温下就可以观察到超导产生; 也就是说,  $\ln(1/T)$  电阻对应支持超导产生的最小的正常态导电条件。

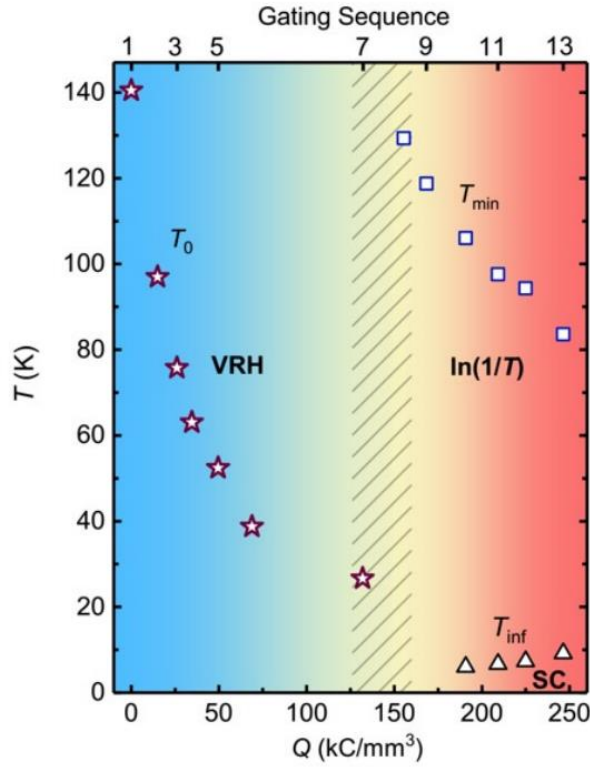


图 3-3 强绝缘样品 S1 在调控过程中各特征温度随电荷注入量的演化。

Figure 3-3 Evolution of characteristic temperatures with injected charge level in the gating process of the strongly insulating sample S1.

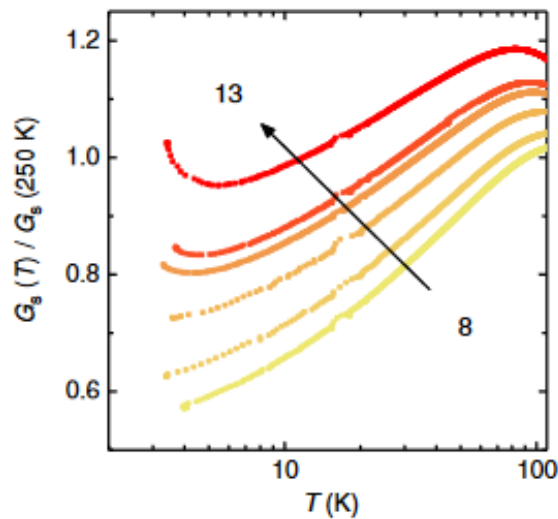


图 3-4 调控过程中片电导随温度（对数坐标）的变化。

Figure 3-4 Sheet conductance as a function of temperature (on a log scale) for gating sequences 8-13.

那么,  $\ln(1/T)$  电阻的微观起源是什么呢? 首先, 我们可以排除弱局域化<sup>[202]</sup>, 原因如下: (1) 电阻呈  $\ln(1/T)$  形式增长的幅度很大, 达到 50 - 100 %, 而弱局域

化一般不会导致电阻如此大幅的增长；(2) 弱局域化的直接推论是电导正比于  $\ln T$ ，而我们的数据不符合这一特征（图 3-4）。我们注意到， $\ln(1/T)$  电阻经常在一些铜氧化物超导体和传统超导体颗粒膜的超导—绝缘转变附近观察到，通常被解释为起源于玻色金属（电子结合为库珀对，但库珀对没有发生相干凝聚因而其运动会产生耗散）<sup>[203]</sup>或颗粒金属性（金属颗粒镶嵌在绝缘背景之中，电子可在金属颗粒之间发生隧穿）<sup>[204,205]</sup>。考虑到原始样品 S1 在结构上呈现出的颗粒性（图 2-1 (c)），我们观察到的  $\ln(1/T)$  电阻很可能起源于颗粒金属性，也就是在绝缘的背景上存在一些金属颗粒，在低温下，这些金属颗粒发生超导转变。

### 3.2 弱绝缘样品的调控

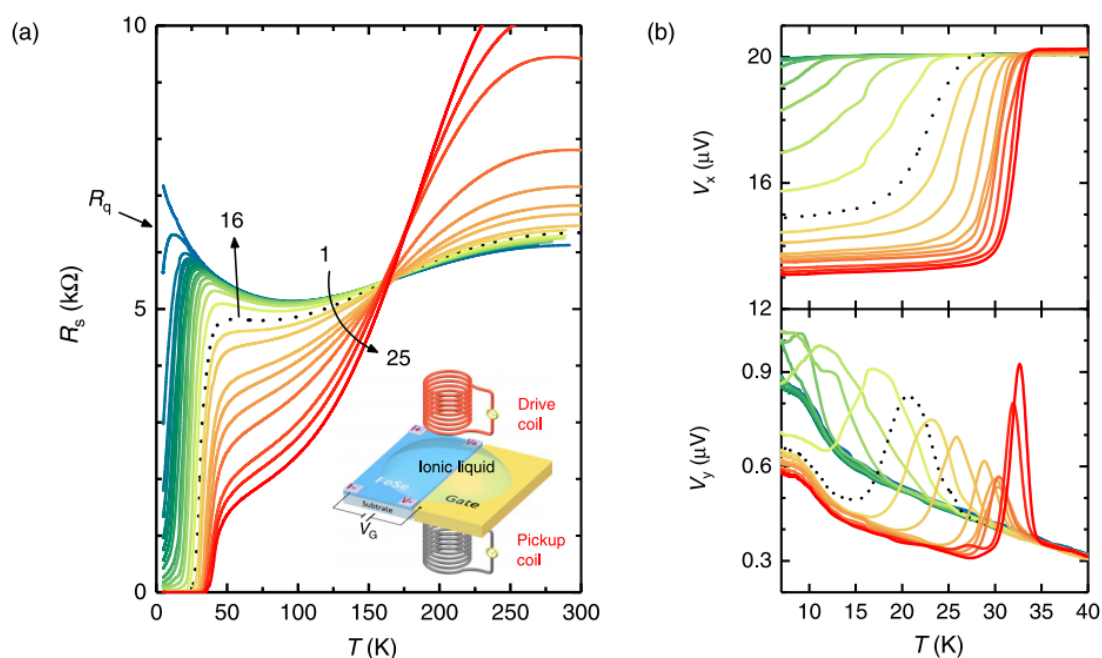


图 3-5 弱绝缘样品 S2 的电阻行为和抗磁信号随调控的演化。(a) 片电阻随温度的变化。(b) 抗磁信号的实部 ( $V_x$ ) 和虚部 ( $V_y$ ) 随温度的变化。

Figure 3-5 Evolution of resistive behavior and diamagnetic response with gating for the weakly insulating sample S2. (a) Sheet resistance as a function of temperature. (b) Real part ( $V_x$ ) and imaginary part ( $V_y$ ) of the diamagnetic response as a function of temperature.

通过离子液体调控可以将 FeSe 薄膜从强绝缘状态变为弱绝缘状态，而对于我们的第二类样品（S2，图 2-2 (b)），其本身就是弱绝缘的，低温下电阻表现出  $\ln(1/T)$  行为，与图 3-1 (c) 中的第 8 组调控曲线相似，然而 S2 在表面形貌上并不如 S1 一样表现出颗粒性，那么，S2 的  $\ln(1/T)$  电阻是否也来源于颗粒金属性呢？我们对 S2 进行了细致的调控，结果如图 3-5 (a) 所示， $R_s(T)$  曲线的演化依次编号为 1-25，其中第 1 条曲线为原始状态。第 2 组调控即可以观察到明显的超

导转变，并且量子电阻 ( $R_q = 6.45 \text{ k}\Omega$ ) 正好在第 1 组和第 2 组调控的分界处。随着调控进行，样品的金属性逐渐增强，超导也逐渐增强。为了更清楚地表征  $R_s(T)$  随调控的演化，我们提取出特征温度  $T_{\min}$ 、 $T_{\text{inf}}$ 、 $T_{c,\text{MF}}$  (平均场转变温度) 和  $T_{c0}$  (零电阻转变温度)，它们随调控的演化如图 3-6 所示。图 3-7 展示了  $T_{c,\text{MF}}$  的提取方法。随着调控进行， $T_{\min}$  逐渐减小， $T_{\text{inf}}$  和  $T_{c,\text{MF}}$  逐渐增大，几乎在  $T_{\min}$  消失的同时， $T_{c0}$  出现 (对应第 16 组调控，图 3-5 中虚线)。

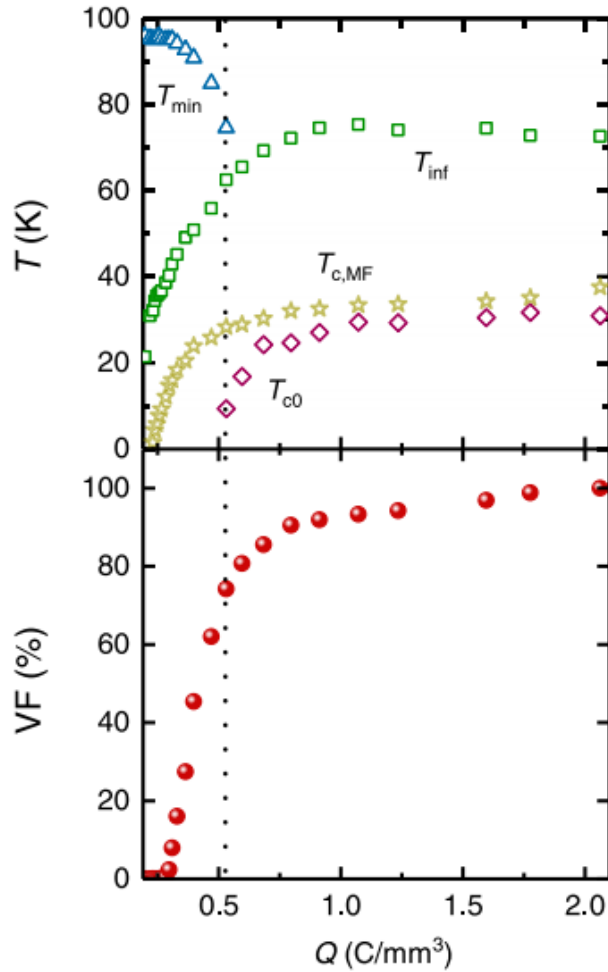


图 3-6 弱绝缘样品 S2 在调控过程中各特征温度和超导体积分数随电荷注入量的演化。

Figure 3-6 Evolution of characteristic temperatures and superconducting volume fraction with injected charge level in the gating process of the weakly insulating sample S2.

调控过程中，我们还利用原位的双线圈互感技术测量了样品的抗磁性，图 3-5 (a) 中插图展示了离子液体调控集成原位互感线圈的装置示意图。图 3-5 (b) 中展示了抗磁信号的实部 ( $V_x$ ) 和虚部 ( $V_y$ ) 随调控的演化，可以看到，随着调控进行，抗磁信号逐渐增强。我们可以通过 5 K 的  $V_x$  值来估计超导体积分数 (VF)。由于调控后期抗磁信号强度逐渐趋于饱和，我们认为第 25 组调控对应的超导体



积分数为 100%，那么第  $i$  组调控对应的超导体积分数为： $VF(i) = [V_x(i) - V_x(1)]/[V_x(25) - V_x(1)]$ 。图 3-6 中展示了 VF 随调控的演化。调控初期，VF 非常小，但已能观察到  $T_{inf}$  和  $T_{c,MF}$ ，没有  $T_{c0}$ ；到第 16 组调控时（图 3-5 中虚线）， $T_{c0}$  出现，VF 达到  $\sim 80\%$ 。结合超导体积分数和特征温度的演化，我们得到这样一个逾渗的图像：初始时样品中存在一些很小的超导颗粒，它们彼此孤立，因此超导体积分数较小，电输运上可以观察到  $T_{inf}$  和  $T_{c,MF}$  却没有  $T_{c0}$ ；随着调控进行，超导颗粒逐渐长大，最终互相连通，达到逾渗，此时超导体积分数很大并且  $T_{c0}$  出现。

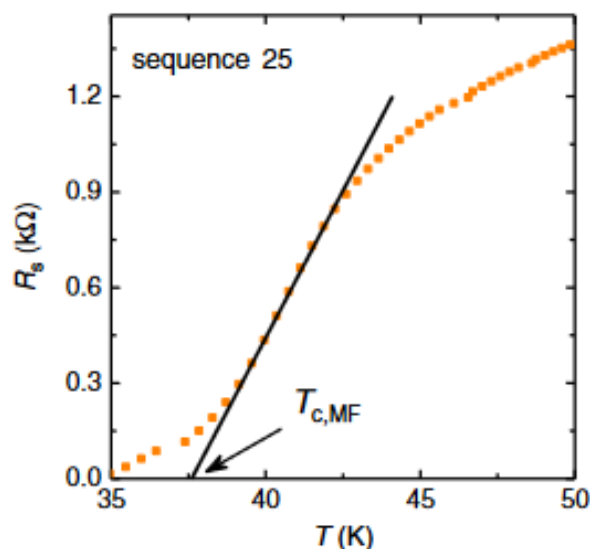


图 3-7 平均场超导转变温度  $T_{c,MF}$  的提取。黑色实线为  $R_s$ - $T$  曲线在超导转变中点的切线。

Figure 3-7 Extraction of the mean-field critical temperature  $T_{c,MF}$ . The solid line shows the tangent at midheight of the superconducting transition in  $R_s$ - $T$  curve.

### 3.3 超导涨落分析

根据上述逾渗的图像，在逾渗（第 16 组调控）前后应存在超导涨落维度的改变。为了证明这一点，我们选取了第 10 组（逾渗前）和第 25 组（逾渗后）调控的数据进行了超导涨落分析<sup>[206]</sup>，具体如下：

- (1) 拟合正常态电阻  $R_s^n$ 。我们通过对超导转变温度以上的正常态电阻进行拟合来估计转变温度以下的正常态电阻（图 3-8）。拟合公式为： $R_s^n = AT^2 + B\ln(1/T) + C$ ，其中  $A$ 、 $B$ 、 $C$  为拟合参数。值得注意的是，通过这种拟合的方法获得低温的正常态电阻是不严格的，最好的做法是通过加磁场抑制超导。另外，我们尝试了不同的正常态拟合公式，但不影响对超导涨落维度的分析。

- (2) 计算顺电导  $\Delta G_s$  和顺电阻  $\Delta G_s^{-1}$ 。通过拟合得到的正常态电阻和电阻实验值  $R_s$ , 可以得到顺电导:  $\Delta G_s = G_s - G_s^n = 1/R_s - 1/R_s^n$ , 进一步得到顺电阻:  $\Delta G_s^{-1} = (G_s - G_s^n)^{-1}$ 。
- (3) 用不同涨落维度的 Aslamasov-Larkin (AL) 公式拟合顺电阻。如图 3-9 所示, 我们分别用 0D 和 2D 的 AL 公式拟合了  $\Delta G_s^{-1}(T)$ 。对于 0D 的 AL 涨落, 顺电阻对温度呈抛物线依赖关系, 即  $\Delta G_s^{-1} \propto (T - T_{c,0D})^2$ ; 对于 2D 的 AL 涨落, 顺电阻对温度呈线性依赖关系, 即  $\Delta G_s^{-1} \propto T - T_{c,2D}$ 。其中,  $T_{c,0D}$  和  $T_{c,2D}$  为涨落临界温度, 由拟合得到。

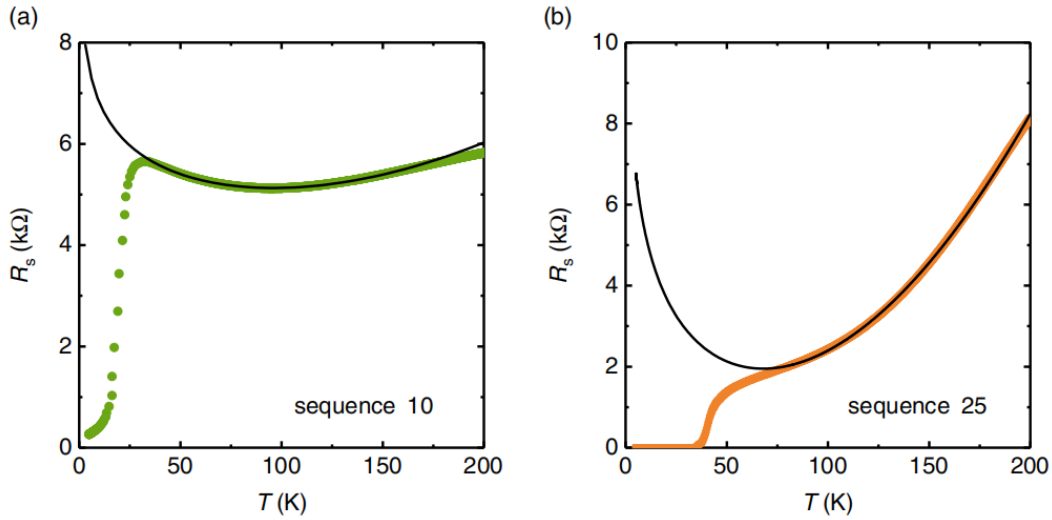


图 3-8 正常态电阻拟合。黑色实线表示拟合结果, 拟合公式为  $R_s^n = AT^2 + B \ln(1/T) + C$ 。对于第 10 (25) 组调控, 拟合参数  $A = 0.05$  (0.25),  $B = -2196.87$  (-5279.91),  $C = 9005.51$  (10481.37)。

**Figure 3-8 Fits of normal-state resistance. Black solid lines are fitting results with the formula  $R_s^n = AT^2 + B \ln(1/T) + C$ . For gating sequence 10 (25), the fitting parameters are  $A = 0.05$  (0.25),  $B = -2196.87$  (-5279.91),  $C = 9005.51$  (10481.37).**

我们发现, 对于第 10 组调控, 只存在 0D 超导涨落, 而第 25 组调控可以观察到明显的 2D 超导涨落, 这与超导颗粒逐渐长大最终达到逾渗的图像是一致的 (图 3-9 中插图)。我们注意到, 对于第 25 组调控, 顺电阻随着温度的变化还存在涨落维度的转变: 低温下为 2D, 高温下为 0D, 这是由于随着温度的升高, 超导涨落的相干长度减小, 以至于超导颗粒之间又变为互相孤立 (见图 3-9 (b) 中插图)。

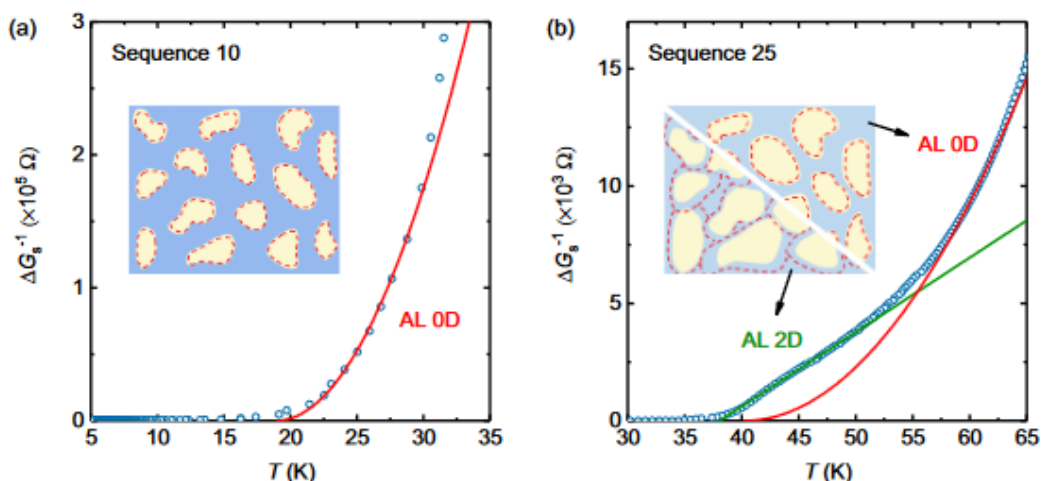


图 3-9 逾渗前后的超导涨落维度。(a) 逾渗前 (第 10 组调控) 和 (b) 逾渗后 (第 25 组调控) 的顺电阻  $\Delta G_s^{-1}$  随温度的变化。红色和绿色实线分别为 0D [ $\Delta G_s^{-1} \propto (T - T_{c,0D})^2$ ] 和 2D [ $\Delta G_s^{-1} \propto T - T_{c,2D}$ ] AL 公式的拟合结果。对于第 10 组调控,  $T_{c,0D} = 18.9$  K。对于第 25 组调控,  $T_{c,0D} = 40.2$  K,  $T_{c,2D} = 38.1$  K。插图展示了接近  $T_c$  时电子态在实空间的分布。黄色区域代表金属颗粒, 其在  $T_c$  以下变为超导的, 红色虚线表示存在超导涨落的区域, 蓝色背底表示绝缘背景。

**Figure 3-9** Dimension of superconducting fluctuations before and after percolation. Sheet pararensistance  $\Delta G_s^{-1}$  as a function of temperature (a) before percolation (gating sequence 10) and (b) after percolation (gating sequence 25). The red and green solid lines are the fitting results with the 0D [ $\Delta G_s^{-1} \propto (T - T_{c,0D})^2$ ] and 2D [ $\Delta G_s^{-1} \propto T - T_{c,2D}$ ] AL formulas, respectively. For sequence 10, the fitting parameter  $T_{c,0D}$  is 18.9 K. For sequence 25,  $T_{c,0D}$  and  $T_{c,2D}$  are 40.2 and 38.1 K, respectively. The insets display schematics of the spatial distribution of the electronic states close to  $T_c$ , where the metallic granules (yellow) hosting superconducting fluctuations (red dashed lines) are embedded in an insulating matrix (blue) before percolation and in a weak insulator (or a bad metal, light blue) after percolation.

结合以上关于超导体积分数和超导涨落维度的分析, 我们证明了弱绝缘的 S2 样品所表现出的  $\ln(1/T)$  行为同样来源于颗粒金属性。考虑到 S2 在形貌上并不存在颗粒性, 其颗粒金属性来源于电子态上的不均匀 (电子相分离), 这种电子相分离可能是自发形成的, 也有可能由于成分分布不均匀等导致的。

### 3.4 本章小结

我们通过离子液体调控在两类绝缘的 FeSe 薄膜中引入了超导电性, 系统研究了超导—绝缘相变过程中对应的正常态电阻演化, 发现当电阻表现为变程跃迁行为时, 超导不会产生; 一旦电阻表现为随温度的对数依赖行为 ( $R_s \propto \ln(1/T)$ ), 低温下可观察到超导。这表明  $\ln(1/T)$  电阻是支持超导产生的最小正常态导电条件。结合样品的表面形貌、调控过程中的超导体积分数演化以及超导涨落维度分

析, 我们证明  $\ln(1/T)$  电阻在微观上起源于颗粒金属性。也就是说, 超导的产生至少需要在绝缘的背景上存在金属颗粒。这种金属颗粒性可能来源于结构上的颗粒性也可能来源于自发的电子相分离。

## 第4章 电子掺杂超导 FeSe 薄膜的超导演化及正常态输运

定量化实验规律的发现往往能大大促进对物理机制的理解。例如，在传统超导微观理论(BCS 理论)建立的过程中，同位素效应的发现起着至关重要的作用。面对如今高温超导机理研究所处的困境，如果我们能从实验上建立类似于当年同位素效应一样的可靠的定量化规律，或许能为高温超导机理研究打开一个突破口。本章将利用离子液体对 FeSe 薄膜的超导电性进行细致调控，系统研究超导增强过程中对应的正常态输运演化，建立超导与正常态之间的定量化关系。

### 4.1 正常态奇异金属性的实验证据

我们对超导 FeSe 薄膜 ( $T_c \sim 10$  K) 进行了强磁场下的电输运测量，通过用磁场压制超导，研究了低温下的正常态输运行为，发现 FeSe 的正常态表现出典型的奇异金属行为（关于奇异金属的介绍见 1.1.2 节），包括：电阻对温度成线性依赖（线性电阻）、电阻对磁场成线性依赖（线性磁电阻）、磁电阻符合特殊的温度/磁场标度关系 ( $H/T$  scaling)，具体如下。

#### (1) 线性电阻

图 4-1 展示了样品在零磁场和 33 T 高场下的电阻—温度曲线。可以看到，在 33 T 磁场下，超导完全被压制，低温下电阻表现出对温度的线性依赖行为，线性电阻一直延伸到我们测量的最低温度 (2 K)。

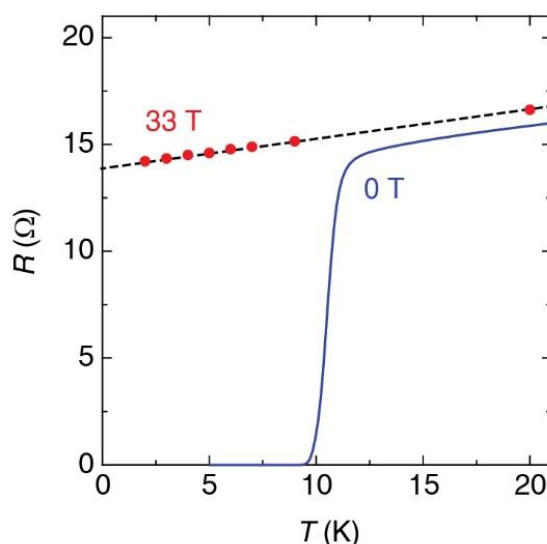


图 4-1 FeSe 在零场（实线）和高场（33 T，红点）下电阻随温度的变化。黑色虚线表示电阻对温度的依赖关系呈线性。

Figure 4-1 Temperature dependence of the resistance at zero field (solid line) and high field (33 T; red dots). The black dashed line is a guide for the  $T$ -linear resistivity.

## (2) 线性磁电阻

图 4-2 展示了样品在不同温度下的电阻—磁场曲线。为了消除样品几何因素的影响，我们这里使用了归一化的电阻： $\tilde{\rho} = \rho(T, H)/\rho(250 \text{ K}, 0 \text{ T})$ 。低温下（2.8–6 K），正常态电阻表现出对磁场的线性依赖行为，线性磁电阻一直延伸到我们测量的最高磁场（37 T），这明显不同于传统金属的磁电阻行为（ $\rho \propto H^2$ ）。随着温度升高，正常态磁电阻逐渐过渡到随磁场的平方依赖关系：在 7-15 K，低场下磁电阻为  $H^2$  行为，高场下仍为线性行为；到 20 K 时，磁电阻在整个磁场范围内都表现出  $H^2$  行为。

FeSe 的正常态磁电阻行为随温度的演化与此前在电子型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ <sup>[57]</sup>中报道的非常相似。另外，Hussey 小组<sup>[58]</sup>在研究  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  的正常态磁电阻行为时也指出，磁电阻包含两部分的贡献，一部分对磁场成平方依赖，一部分成线性依赖。磁电阻的  $H^2$  部分与传统金属一样，来源于准粒子的轨道效应：当  $\omega_c\tau < 1$  时， $\Delta\rho(H)/\rho(H=0) \sim (\omega_c\tau)^2 \propto H^2$ ，其中  $\omega_c = e\mu_0 H/m^*$  为回旋频率， $\tau$  为弛豫时间。磁电阻的线性部分与量子临界性有关。

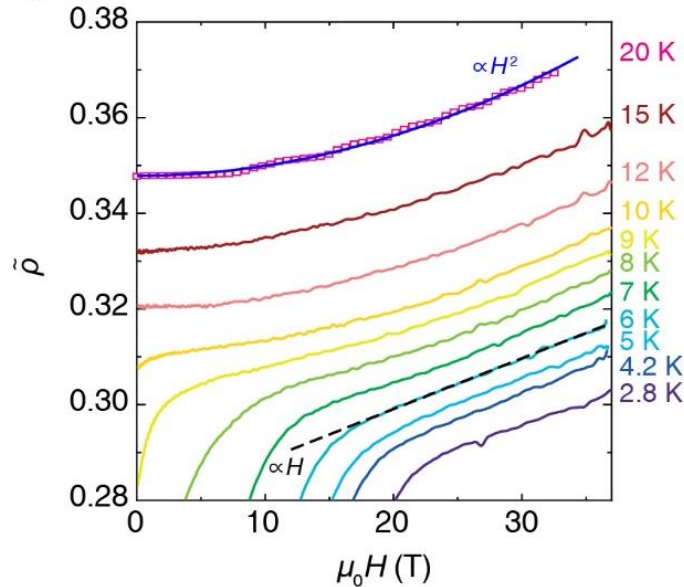


图 4-2 FeSe 在不同温度下的磁电阻。电阻做了归一化处理： $\tilde{\rho} = \rho/\rho(250 \text{ K})$ 。2.8 K 至 15 K 的数据是在脉冲场下获得的，20 K 的数据（粉色方形）是在稳态场中获得的。随着温度升高，正常态磁电阻随磁场的变化从线性依赖过渡为平方依赖。黑色虚线和蓝色实线分别是线性拟合和平方拟合。

Figure 4-2 Magnetoresistance of FeSe at different temperatures. The resistivity is normalized by the value at 250 K:  $\tilde{\rho} = \rho/\rho(250 \text{ K})$ . The data from 2.8 to 15 K are measured in a pulsed magnet. The data at 20 K (pink squares at the top) are from another sample measured in a steady magnet. As temperature increases, the normal-state MR undergoes a crossover from linear- to quadratic-in- $H$  dependence. The black dashed and blue solid lines are fits using linear- and  $H^2$ -dependence, respectively.

(3)  $H/T$  scaling

对于传统金属而言，磁电阻往往满足 Kohler's scaling:  $\frac{\Delta\rho(H)}{\rho(H=0)} = F\left(\frac{H}{\rho(H=0)}\right)$ ，一般来说， $F\left(\frac{H}{\rho(H=0)}\right) = \left(\frac{H}{\rho(H=0)}\right)^2$ 。2016 年，Hayes 等人<sup>[56]</sup>在研究铁基超导体  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  的奇异金属性时发现，磁电阻作为温度和磁场的函数满足一种特殊的能量标度关系:  $\rho(H, T) - \rho(0, 0) = \sqrt{(\alpha k_B T)^2 + (\gamma \mu_B \mu_0 H)^2} \equiv \varepsilon(T, H)$  (正交标度, quadrature scaling), 即电阻可以表示为热能和磁场能的正交叠加 (图 4-3 (a)), 这显然不同于 Kohler's scaling。这种新型的磁电阻标度行为为迅速引起了极大的关注。2019 年, Sarkar 等人<sup>[57]</sup>在电子型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  中发现磁电阻表现出另一种特殊的能量标度行为:  $\rho(H, T) - \rho(0, 0) = Ak_B T + C\mu_B \mu_0 H \equiv \varepsilon(T, H)$  (线性标度, linear scaling), 即电阻可以表示为热能和磁场能的线性叠加 (图 4-3 (b))。2021 年, Hussey 等人<sup>[68]</sup>在空穴型铜氧化物  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  和  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  中观察到了类似于  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  中的正交型能量标度行为, 但额外多了一个与温度有关的项:  $\rho(H, T) = F(T) + \sqrt{(\alpha k_B T)^2 + (\gamma \mu_B \mu_0 H)^2}$ 。这些不同的标度行为有一个共同特点: 在低温高场下, 电阻对磁场的依赖关系都是线性的; 并且, 温度和磁场共同而又相互竞争地决定了电输运的能量尺度  $\varepsilon(T, H)$ , 尤其是对于正交标度和线性标度而言, 温度和磁场的作用完全对称, 很可能意味着线性电阻和线性磁电阻有着共同的起源。目前这些标度行为背后的微观机制依然是未知的, 一般认为其与量子临界性有关: 由于缺乏本征能量尺度, 输运行为完全由外加参数 (温度和磁场) 决定。

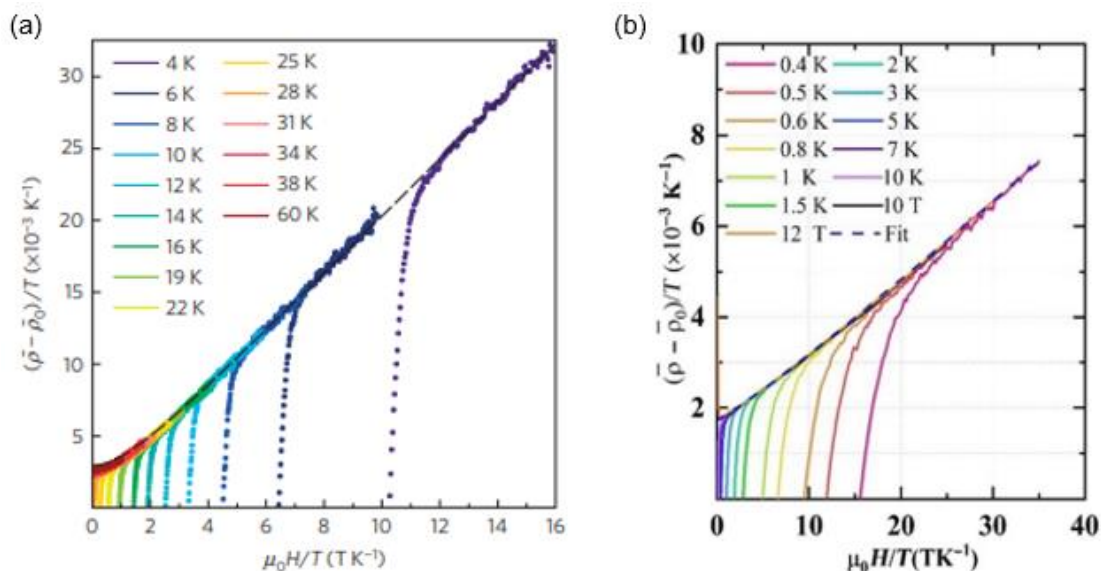


图 4-3 磁电阻的标度行为。(a)  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  中的正交标度行为<sup>[56]</sup>。(b)  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  中的线性标度行为<sup>[57]</sup>。

Figure 4-3 Magnetoresistance scaling. Quadrature scaling in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ . (b) Linear scaling in  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ .

我们对 FeSe 的磁电阻（图 4-2）进行了相似的  $H/T$  标度分析。首先，我们提取出零场零温下的剩余电阻率  $\rho_0$ ：(1) 将不同温度下  $\rho(H)$  曲线的高场线性部分外延至  $H=0$ ，得到不同温度下的零场电阻率  $\rho(H=0, T)$ ；(2) 将得到的  $\rho(H=0, T)$  再外延至  $T=0$ ，从而得到零场零温下的电阻率  $\rho_0$ 。接着，我们将图 4-2 中的磁电阻数据画在  $(\tilde{\rho} - \tilde{\rho}_0)/T$  vs.  $\mu_0 H/T$  图中（图 4-4）。可以看到，正常态磁电阻全部落到一条线上。最后，我们分别用公式  $(\tilde{\rho} - \tilde{\rho}_0)/T \propto 1 + b\mu_0 H/T$  和  $(\tilde{\rho} - \tilde{\rho}_0)/T \propto \sqrt{1 + c(\mu_0 H/T)^2}$  对落在一条线上的磁电阻进行了拟合，发现前者几乎在整个  $H/T$  范围内都符合得很好，而后者在  $H/T$  较小时出现了显著的偏离。因此，电阻对温度和磁场的依赖关系可以表示为： $\rho - \rho_0 \propto Ak_B T + C\mu_B \mu_0 H \equiv \varepsilon(T, H)$ ，即符合线性标度，与  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  中的磁电阻标度行为是相同的。

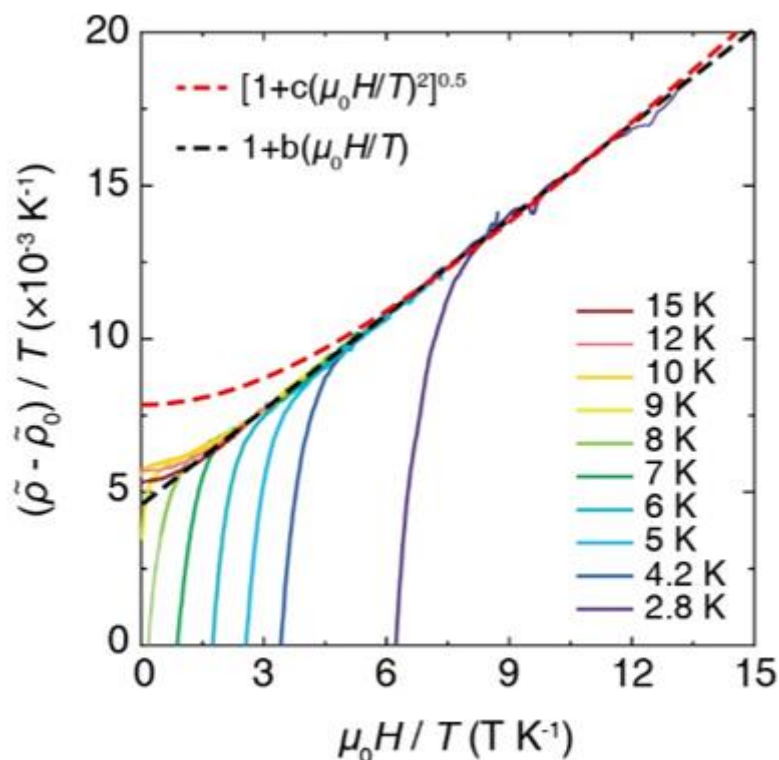


图 4-4 FeSe 磁电阻的标度行为。  $\tilde{\rho}_0 = \rho(0, 0)/\rho(250 \text{ K}, 0 \text{ T})$  为剩余电阻率，通过将有限温度下的线性磁电阻外延至  $H=0$  和  $T=0$  得到。黑色虚线和红色虚线是对正常态电阻的拟合，拟合公式分别为： $(\tilde{\rho} - \tilde{\rho}_0)/T \propto 1 + b(\mu_0 H/T)$  和  $(\tilde{\rho} - \tilde{\rho}_0)/T \propto \sqrt{1 + c(\mu_0 H/T)^2}$ ，其中  $b$  和  $c$  为拟合参数。

**Figure 4-4** Magnetoresistance scaling of FeSe.  $\tilde{\rho}_0 = \rho(0, 0)/\rho(250 \text{ K}, 0 \text{ T})$  is the residual resistivity obtained by extrapolating the  $H$ -linear  $\tilde{\rho}$  at finite temperatures to  $H=0$  and  $T=0$ . The black and red dashed lines are fits for normal state resistivity with functions  $(\tilde{\rho} - \tilde{\rho}_0)/T \propto 1 + b(\mu_0 H/T)$  and  $(\tilde{\rho} - \tilde{\rho}_0)/T \propto \sqrt{1 + c(\mu_0 H/T)^2}$ , respectively, where  $b$  and  $c$  numeric parameters.



值得注意的是, 在  $H/T$  非常小的时候 ( $\mu_0 H/T < 2 \text{ TK}^{-1}$ ), 我们的数据与线性标度存在些许偏离 (图 4-4), 在  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  中也存在同样的情况。这主要是因为, 正如前面提到的, 磁电阻包含了随磁场分别成线性依赖和平方依赖的两部分的贡献: 低温高场 ( $H/T$  较大) 下, 线性部分占主导; 高温低场 ( $H/T$  较小) 下,  $H^2$  部分占主导, 而线性标度只适用于磁电阻的线性部分。也是因为这个原因, 对于  $H^2$  项很大的  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  来说, 只有在扣除了  $H^2$  项的贡献后, 磁电阻才表现出标度行为。另外, 我们还注意到, 用不同方法得到的零场零温电阻率  $\tilde{\rho}_0$  存在差异。图 4-2 中通过对有限温度下  $\rho(H)$  的高场部分进行线性外延至  $H = 0$  以及  $T = 0$  得到的  $\tilde{\rho}_0$  为 0.25, 而我们对零场下的  $\rho(T)$  进行线性外延得到的  $\tilde{\rho}_0$  为 0.27。这是由于在低场下, 磁电阻为  $H^2$  依赖, 偏离了高场下的线性行为, 因此通过  $\rho(H)$  曲线外延得到的  $\rho(H=0, T)$  要小于实际测量得到的零场下的  $\rho(T)$ , 再外延到零温时前者得到的  $\rho_0$  自然也较小。我们还发现, 磁电阻标度分析的结果对  $\tilde{\rho}_0$  的取值很敏感。虽然 0.25 和 0.27 相差非常小, 但是当  $\tilde{\rho}_0$  取 0.27 时, 正常态磁电阻并不能完全落在一条线上, 其中缘由正如我们前面所说的, 磁电阻的标度关系仅适用于其线性部分, 因此用线性磁电阻外延得到的  $\tilde{\rho}_0$  去做标度分析才是具有物理基础的。在  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ <sup>[63]</sup> 和  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ <sup>[59]</sup> 中, 也同样存在由不同方法得到的  $\rho_0$  的差异性, 同样地, 用  $\rho(H)$  外延得到的  $\rho_0$  做标度分析的效果更好。

#### 4.2 奇异金属行为随超导的演化

无论是空穴型还是电子型铜氧化物, 在过掺杂区域都观察到了奇异金属行为随掺杂的演化并发现了线性电阻、线性磁电阻的斜率与  $T_c$  之间的正相关关系 (见 1.1.2 节)。那么, 对于 FeSe 而言, 其奇异金属行为随着电子掺杂会如何演化, 与超导之间又会呈现出何种关系呢?

我们利用离子液体调控对 FeSe 薄膜的超导电性进行了精细的调控, 结果如图 4-5 所示。随着调控进行,  $T_c$  连续地从  $\sim 10 \text{ K}$  提升到  $\sim 45 \text{ K}$ 。这里的  $T_c$  是超导转变起始温度, 由超导转变与正常态电阻线性外延的交点得到。在  $T_c$  提升的过程中, 在超导转变上方正常态电阻始终存在一段线性区域。为了确保我们获得的正常态信息是单一超导相的本征性质而不是多个超导相混杂的平均效果, 我们首先需要确认样品是整体被调动而不是只有表面被调动。因此, 我们利用原位双线圈互感技术测量了调控过程中样品的抗磁性演化, 结果如图 4-6 所示, 抗磁信号  $\text{Re}V_p(T)$  上展现出的超导转变几乎是平行地从低  $T_c$  移动到高  $T_c$ , 并且每条  $\text{Re}V_p(T)$  曲线上都只有一个超导转变。这证明样品中不存在相分离, 确实是被整体调控。关于利用原位双线圈互感测量来判断相分离或是整体调控的细节见 2.2.2 节。

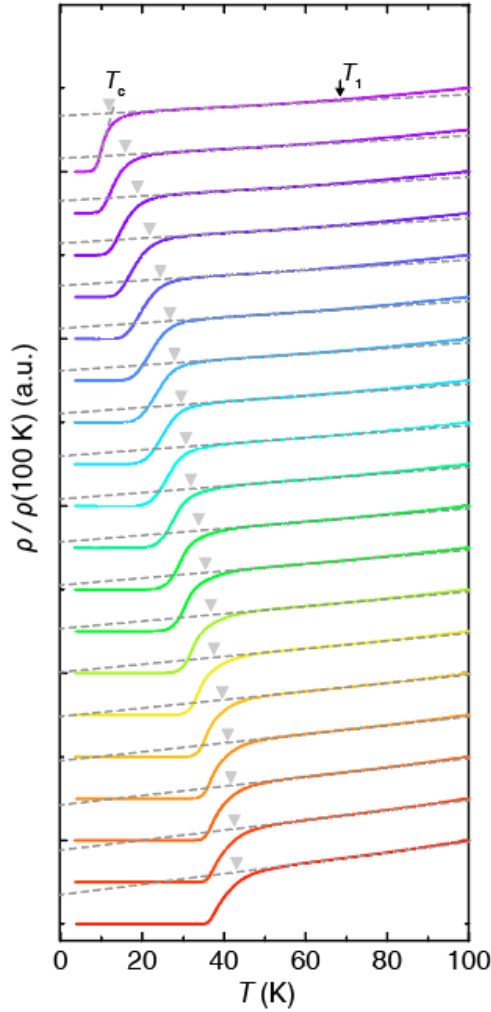


图 4-5 FeSe 在调控过程中电阻—温度曲线的演化。电阻用 100 K 下的值做了归一化处理。我们对各曲线做了平移以便于比较。从上到下，每条曲线对应的调控参数 ( $V_g, T_g$ ) 为: (0, 0), (1.5, 280), (1.6, 280), (1.8, 280), (1.9, 280), (2, 280), (2.1, 280), (2.2, 280), (2.2, 280), (2.3, 280), (2.4, 280), (2.5, 280), (2.55, 280), (2.65, 280), (2.9, 280), (3, 280), (3, 282), (3, 284), (3, 286)。单位: (V, K)。每组调控对应的  $t_g$  均为 2 小时。灰色虚线为对正常态电阻的线性拟合:  $\rho_n = \rho_0 + A_1 T$ 。倒三角形用以标示  $T_c$  的位置, 其通过正常态电阻和超导转变外延的交点得到。 $T_1$  为线性电阻的最高截止温度, 定义为电阻实验值和拟合值  $\rho_n$  之差超过  $\sim 0.4\%$  的温度。

Figure 4-5 Evolution of temperature-dependent resistance with gating for FeSe. The resistivity is normalized by its value at 100 K, and the curves are vertically shifted for comparison. From top to bottom, the gating conditions ( $V_g, T_g$ ) are: (0, 0), (1.5, 280), (1.6, 280), (1.8, 280), (1.9, 280), (2, 280), (2.1, 280), (2.2, 280), (2.2, 280), (2.3, 280), (2.4, 280), (2.5, 280), (2.55, 280), (2.65, 280), (2.9, 280), (3, 280), (3, 282), (3, 284), and (3, 286). Units: (V, K).  $t_g$  is 2 hours for each state. The grey dashed lines are fits to the normal-state resistivity with the function  $\rho_n = \rho_0 + A_1 T$ .  $T_c$  is obtained by the intersection of the extrapolation of the normal-state resistivity and superconducting transition, as roughly indicated by the inverted triangles.  $T_1$  is the upper-bound temperature of  $T$ -linear resistivity, determined as the temperature above which the difference between  $\rho$  and  $\rho_n$  exceeds  $\sim 0.4\%$ .

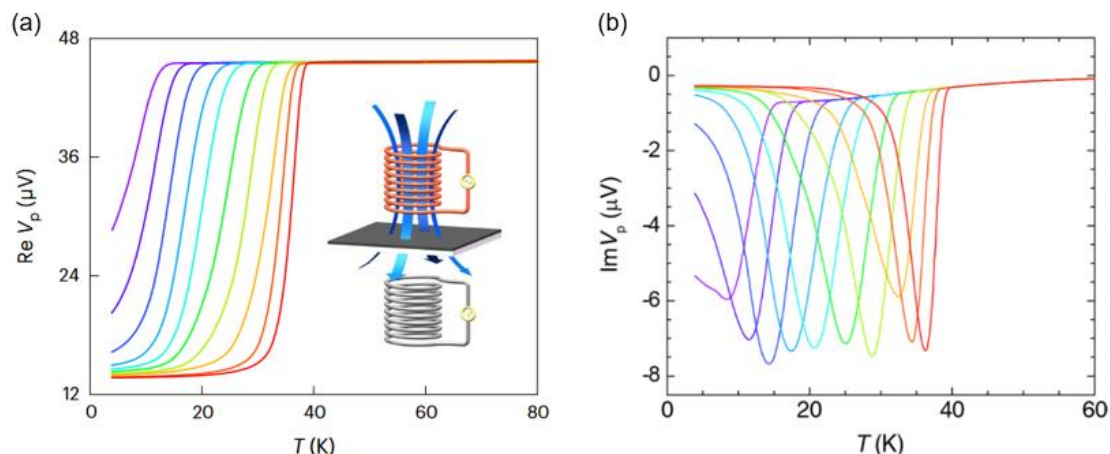


图 4-6 FeSe 在调控过程中的抗磁信号演化。(a) 抗磁信号的实部。(b) 抗磁信号的虚部。从左至右，每条曲线对应的调控条件 ( $V_g, T_g$ ) 为: (0, 0), (2.7, 270), (2.8, 270), (2.9, 270), (2.95, 270), (3.04, 270), (3.1, 270), (3.1, 275), (3.1, 280), (3.1, 290)。单位: (V, K)。每组调控对应的  $t_g$  均为 2 h。

Figure 4-6 Evolution of diamagnetic response with gating for FeSe. (a) Real part and (b) imaginary part of the diamagnetic response. From left to right, the gating conditions ( $V_g, T_g$ ) are: (0, 0), (2.7, 270), (2.8, 270), (2.9, 270), (2.95, 270), (3.04, 270), (3.1, 270), (3.1, 275), (3.1, 280), and (3.1, 290). Units: (V, K).  $t_g$  is 2 hours for each state.

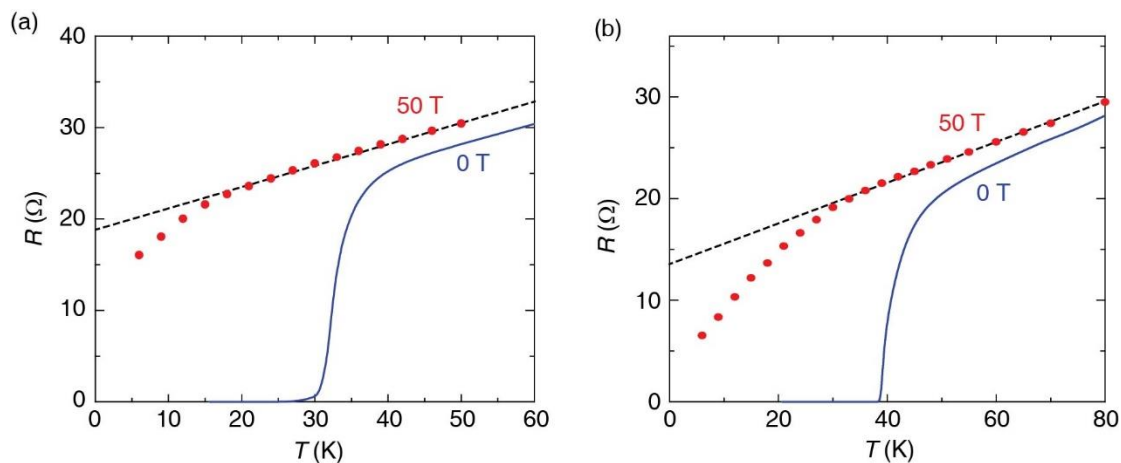


图 4-7 调控后的高  $T_c$  态在零场 (实线) 和高场 (50 T, 红点) 下电阻随温度的变化。(a)  $T_c \sim 35$  K。(b)  $T_c \sim 43$  K。虚线表示线性依赖关系。当用磁场压制超导后，线性电阻延伸到低温。

Figure 4-7 Temperature dependence of the resistance at zero field (solid line) and high field (50 T, red dots) for gated high- $T_c$  states. (a)  $T_c \sim 35$  K. (b)  $T_c \sim 43$  K. The dashed straight line is a guide for the  $T$ -linear resistivity, which extends to low temperatures when superconductivity is suppressed by high magnetic fields.

为了验证调控后样品正常态的奇异金属性,我们进行了原位的高磁场电输运测量。如图 4-7 所示,对于调控后的两个高  $T_c$  态 ( $T_c$  分别为  $\sim 35$  K 和  $\sim 43$  K),通过用 50 T 的强磁场压制超导,线性电阻可以延伸到更低的温度,与调控前样品(低  $T_c$  态)在高场下的行为类似(图 4-1)。不过,由于高  $T_c$  态的上临界磁场较高,50 T 的磁场在低温下并不能完全破坏超导。参考另一种高  $T_c$  的电子掺杂 FeSe 基材料 (Li, Fe)OHFeSe ( $T_c \approx 40$  K, 与我们调控后的状态接近)在 70 T 磁场下的电输运结果<sup>[207]</sup>:线性电阻可以延伸到 1.4 K (图 4-8),我们有理由推测,对于调控后的高  $T_c$  态,只要磁场足够大以致超导被完全破坏,正常态线性电阻可以延伸到极低温。

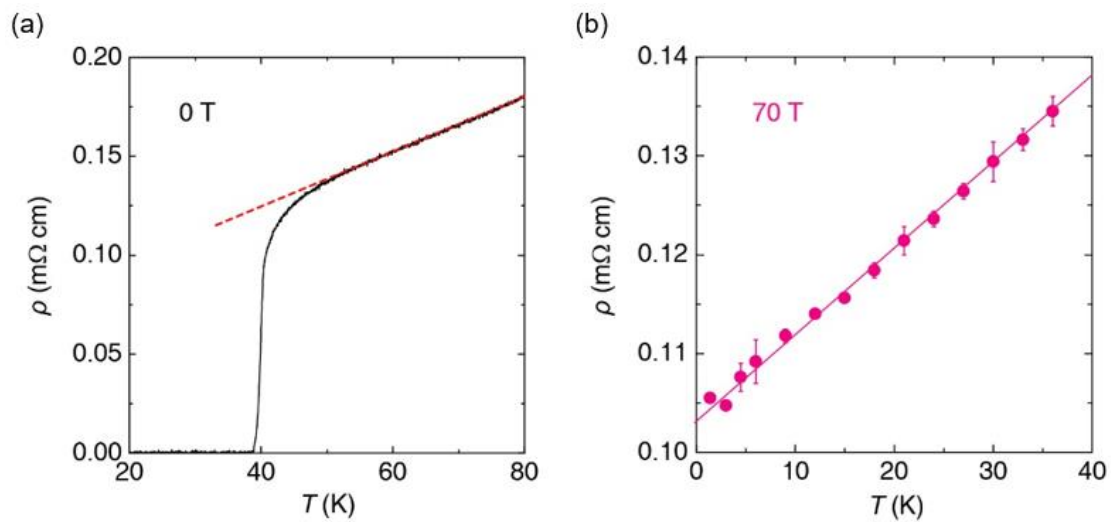


图 4-8 (Li,Fe)OHFeSe 的线性电阻<sup>[207]</sup>。

Figure 4-8  $T$ -linear resistivity of (Li,Fe)OHFeSe<sup>[207]</sup>.

我们对图 4-5 中的  $\rho(T)$  曲线在超导转变上方的正常态电阻进行了线性拟合:  $\rho_n = \rho_0 + A_1 T$ 。图 4-9 展示了电阻实验值  $\rho$  与拟合值  $\rho_n$  之差随温度和电子掺杂量的变化,以及  $T_c$  和线性电阻的最高截止温度  $T_1$  随电子掺杂量的演化。 $T_1$  定义为  $(\rho - \rho_n)/\rho$  开始超过 0.4% 的温度。可以看到,线性电阻存在于很宽的一个掺杂范围内,伴随着  $T_c$  逐渐从  $\sim 10$  K 提升到  $\sim 45$  K,  $T_1$  也逐渐从  $\sim 55$  K 提升到  $\sim 85$  K。也就是说,线性电阻区域包裹着超导区域,这与在过掺杂的铜氧化物(例如  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  和  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ) 中观察到的结果十分相似。

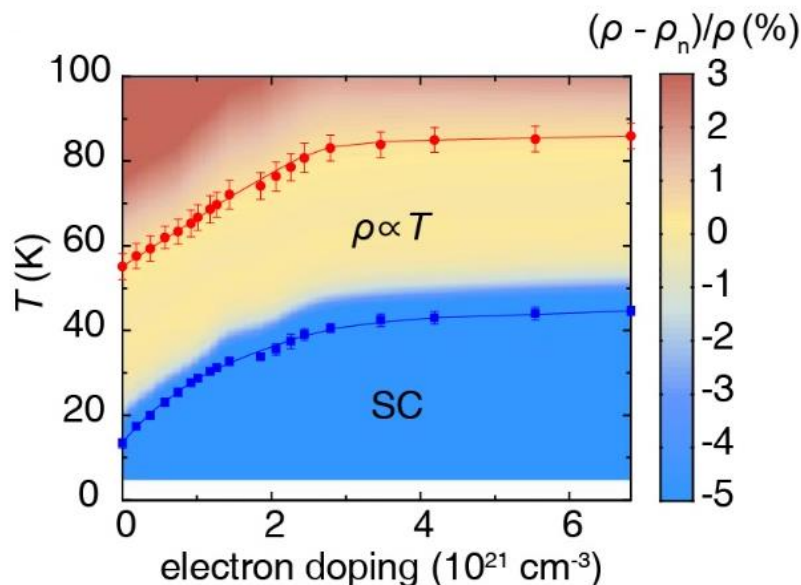


图 4-9 电阻实验值与线性拟合值之差随温度和电子掺杂量的变化。蓝色方形和红色圆点分表表示  $T_c$  和  $T_1$  随电子掺杂量的演化。

Figure 4-9 Color plot of the difference between experimental data and linear fits of resistivity (i.e.  $\rho - \rho_n$ ) versus temperature  $T$  and electron doping level. The blue squares and red dots show the evolutions of  $T_c$  and  $T_1$  as a function of electron doping level, respectively.

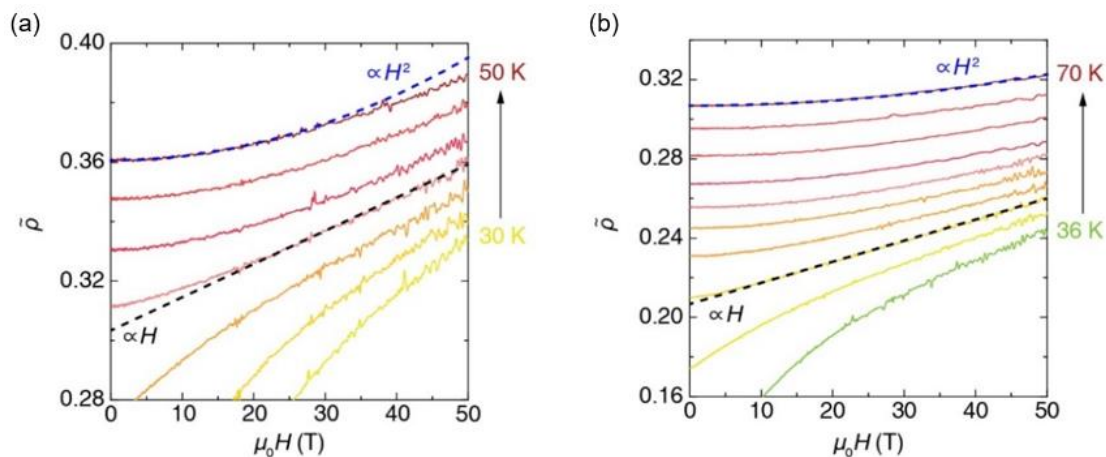


图 4-10 调控后的高  $T_c$  态在不同温度下的磁电阻。(a)  $T_c \sim 35$  K。从下至上，各曲线对应的温度分别为：30, 33, 36, 39, 42, 46, 50 K。(b)  $T_c \sim 43$  K。从下至上，各曲线对应的温度分别为：36, 39, 42, 45, 48, 51, 55, 60, 65, 70 K。黑色虚线和蓝色虚线分别是线性拟合和抛物线拟合。

Figure 4-10 Magnetoresistance at different temperatures for gated high- $T_c$  states. (a)  $T_c \sim 35$  K. From the bottom to the top curve, the temperatures are 30, 33, 36, 39, 42, 46 and 50 K. (b)  $T_c \sim 43$  K. From the bottom to the top curve, the temperatures are 36, 39, 42, 45, 48, 51, 55, 60, 65 and 70 K. The black dashed and blue dashed lines are fits using linear- and  $H^2$ -dependence, respectively.

除了线性电阻之外，我们也研究了线性磁电阻及其标度行为随调控的演化。图 4-10 中展示了调控后的高  $T_c$  态 ( $T_c$  分别为  $\sim 35$  K 和  $\sim 43$  K) 对应的磁电阻，与调控前的低  $T_c$  态一样，随着温度的升高，电阻对磁场的依赖关系逐渐从线性过渡到平方依赖。我们也同样进行了  $H/T$  标度分析，如图 4-11 所示，由于磁场不够高，低温下超导没有被完全破坏，正常态数据很少，因而我们不能确定高  $T_c$  态对应的磁电阻标度行为的具体形式。

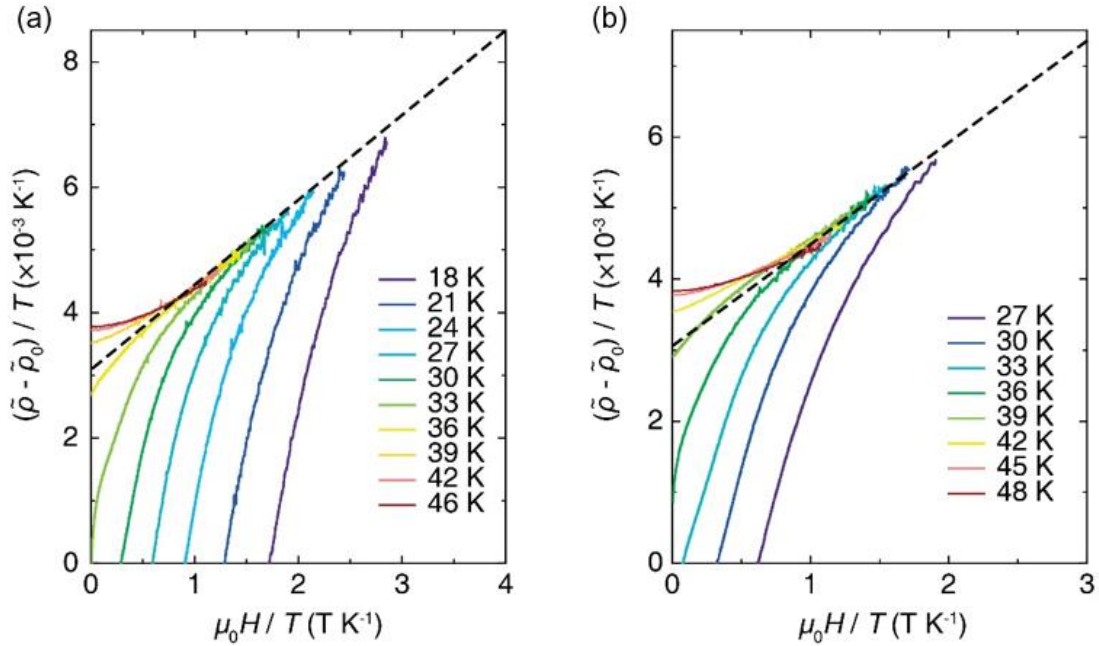


图 4-11 调控后的高  $T_c$  态的磁电阻标度分析。(a)  $T_c \sim 35$  K。(b)  $T_c \sim 43$  K。黑色虚线表示线性标度  $(\tilde{\rho} - \tilde{\rho}_0)/T \propto 1 + b(\mu_0 H/T)$ 。

Figure 4-11 Magnetoresistance scaling analyses for gated high- $T_c$  states. (a)  $T_c \sim 35$  K. (b)  $T_c \sim 43$  K. Black dashed lines show linear scaling  $(\tilde{\rho} - \tilde{\rho}_0)/T \propto 1 + b(\mu_0 H/T)$ .

### 4.3 奇异金属态与超导之间的定量关系

为了量化奇异金属态与超导之间的关系，我们从图 4-5 中提取出线性电阻的斜率  $A_1^\square$  ( $\equiv A_1/d$ , 其中  $d$  为相邻超导层之间的间距，对于 FeSe 来说即为  $c$  轴晶格常数)。图 4-11 展示了  $A_1^\square$  随  $T_c$  的变化。我们发现， $A_1^\square$  与  $T_c$  之间呈现出抛物线型关系。这让我们想到了在  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  中观察到的  $A_1^\square$  与  $T_c$  之间的定量化规律： $(A_1^\square)^{0.5} = \alpha T_c + \beta$  [71] (见 1.1.2 节)。值得注意的是，从图 4-12 中可以看出，当  $T_c$  外延到零时， $A_1^\square$  有一个较大的截距。当对  $A_1^\square$  扣除掉一个常数  $A_0$ ，即  $\tilde{A}_1^\square \equiv A_1^\square - A_0$ ，我们发现  $(\tilde{A}_1^\square)^{0.5}$  与  $T_c$  之间表现为线性关系(图 4-12 中插图)，这与  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  中的报道是一致的。为了进一步确定这点，我们对  $\tilde{A}_1^\square$  和  $T_c$  的关系用公式  $(\tilde{A}_1^\square)^n = \alpha T_c + \beta$  进行了拟合，得到拟合参数  $n = 0.49 \pm 0.03$ 。这表

明  $A_1^\square$  和  $T_c$  之间确实是抛物线型关系。需要说明的是，常数项  $A_0$  的存在只是使  $A_1^\square$  和  $T_c$  的关系在  $y$  轴 ( $A_1^\square$  轴) 方向产生了一定平移，并不影响二者关系的具体形式 (抛物线型)。

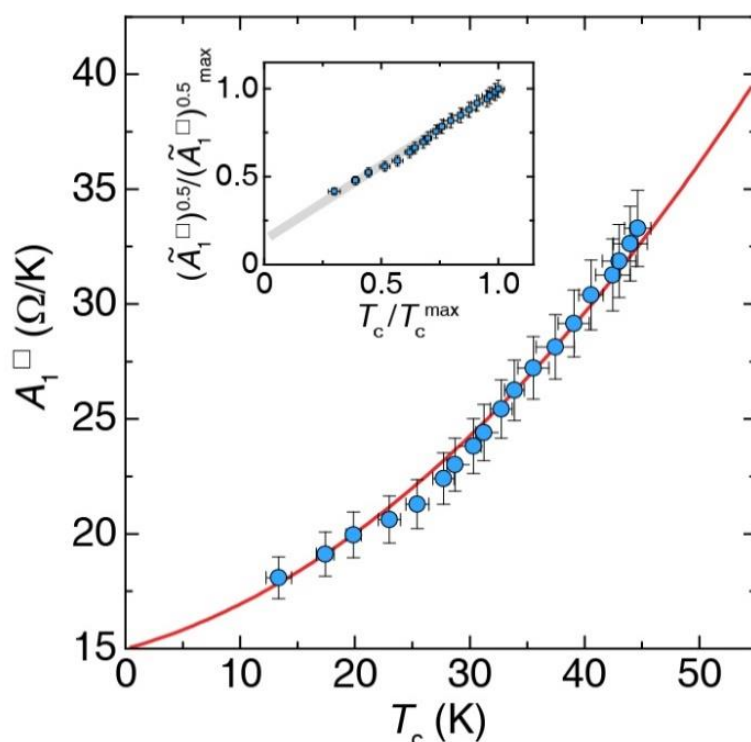


图 4-12 线性电阻斜率  $A_1^\square$  与  $T_c$  之间的定量关系。红色实线表示抛物线拟合。插图： $(\tilde{A}_1^\square)^{0.5}$  与  $T_c$  之间的关系。这里我们对  $A_1^\square$  扣除了一个常数  $A_0$ ，即  $\tilde{A}_1^\square \equiv A_1^\square - A_0$ ，灰线表示线性拟合。

Figure 4-12 Quantitative relationship between the  $T$ -linear resistivity coefficient  $A_1^\square$  and  $T_c$ . The red solid line shows the quadratic fit. Inset:  $(\tilde{A}_1^\square)^{0.5}$  as a function of  $T_c$ . Here, a constant has been subtracted from  $A_1^\square$ , namely  $\tilde{A}_1^\square \equiv A_1^\square - A_0$ , and the grey line shows the linear fit.

我们对其它几类材料 (包括  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 、 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ 、Pb/La 掺杂的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  和  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  的  $A_1^\square$ - $T_c$  关系<sup>[71]</sup>进行了同样的拟合 (图 4-13)，表 4-1 中列出了具体的拟合参数  $n$ 、 $\alpha$  和  $\beta$ 。图 4-13 总结了从 FeSe 及其它几类材料中提取出的幂指数  $n$  的值。可以看到，不同材料对应的  $n$  都在 0.5 附近。对于  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ， $n=0.5$  已通过  $T_c$ 、 $A_1^\square$  和掺杂  $x$  之间的三角关系 ( $T_c \propto (A_1^\square)^{0.5} \propto (x_c - x)^{0.5}$ ) 得到了严格的证明<sup>[71]</sup>，其中  $x_c$  为过掺杂区域超导消失的临界点。FeSe 和  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  对应的  $n$  也都非常接近 0.5，并且不确定度很小。相较于  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 、FeSe 和  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ， $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ 、Pb/La 掺杂的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  和  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  对应的  $n$  虽然也在 0.5 附近，但差距稍大，且不确定度也较大。

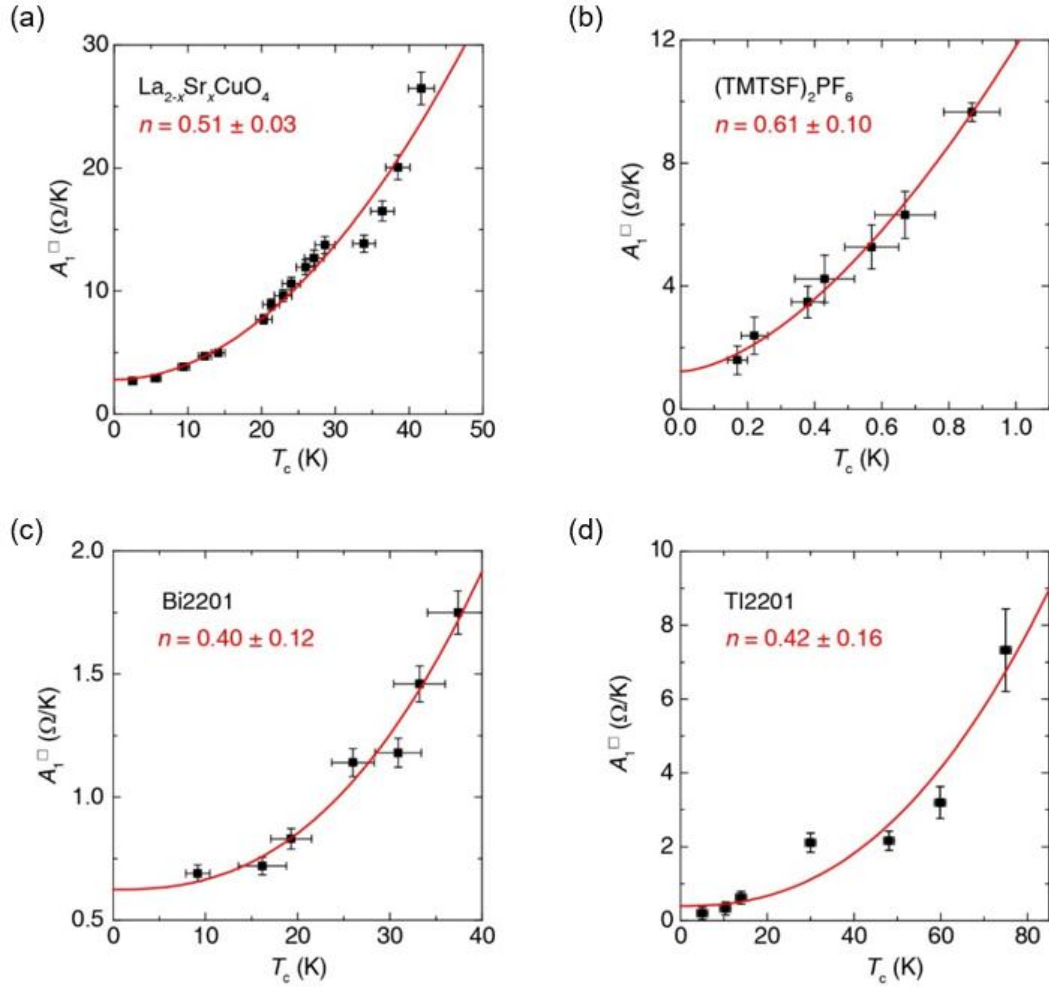


图 4-13 不同非常规超导体中  $A_1^\square - T_c$  关系的拟合。(a)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 。(b)  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ 。(c) (Pb/La)掺杂的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ 。(d)  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ 。

Figure 4-13 Fits of  $A_1^\square - T_c$  relation for different unconventional superconductors. (a)  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . (b)  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ . (c) (Pb/La)-doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ . (d)  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ .

表 4-1 不同非常规超导体中  $A_1^\square - T_c$  关系的拟合参数

Table 4-1 Fitting parameters of  $A_1^\square - T_c$  relation for different unconventional superconductors.

	$T_c^{\max}$ (K)	n	$\alpha$ [ $(\Omega/\text{K})^n\text{K}^{-1}$ ]	$\beta$ [ $(\Omega/\text{K})^n$ ]
Tl2201	74.97	$0.42 \pm 0.16$	$0.027 \pm 0.001$	$0.17 \pm 0.09$
LSCO	48.3	$0.51 \pm 0.03$	$0.098 \pm 0.004$	$0.75 \pm 0.25$
FeSe	44.63	$0.49 \pm 0.03$	$0.08 \pm 0.002$	$0.56 \pm 0.11$
LCCO	26.7	0.50	$0.102 \pm 0.001$	$1.22 \pm 0.02$
Bi2201	37.4	$0.4 \pm 0.12$	$0.021 \pm 0.003$	$0.41 \pm 0.21$
$(\text{TMTSF})_2\text{PF}$	0.87	$0.61 \pm 0.1$	$3.93 \pm 0.22$	$0.61 \pm 0.25$



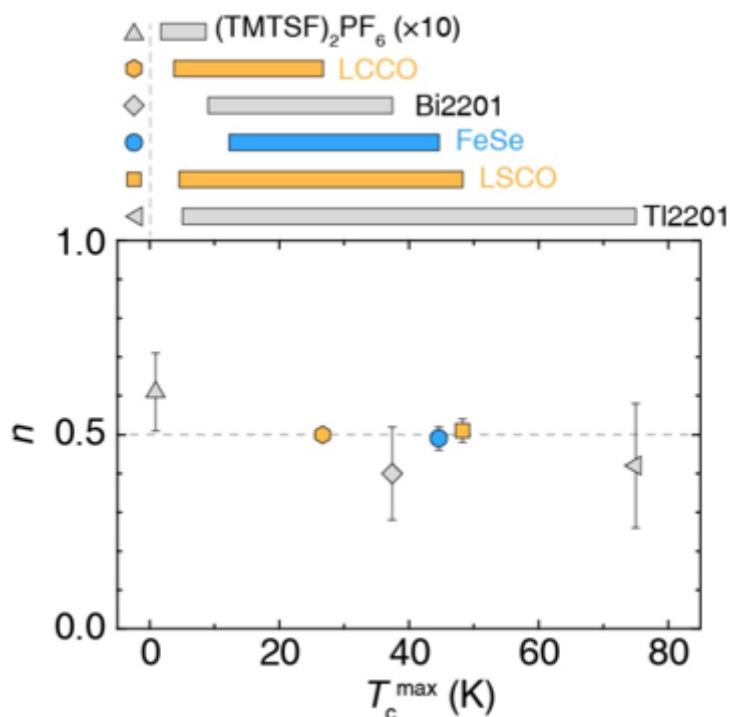


图 4-14 不同非常规超导体中  $A_1^\square - T_c$  关系的幂指数。  $T_c^{\max}$  为每个体系中的最大  $T_c$  值。上面的条形图：用于提取幂指数  $n$  的  $T_c$  范围。为了便于展示， $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  的  $T_c$  范围已被扩大 10 倍。

**Figure 4-14 Exponent  $n$  in the  $A_1^\square - T_c$  relation for different unconventional superconductors.  $T_c^{\max}$  corresponds to the maximal value of  $T_c$  in each system. Bar graph on the top: The span of  $T_c$  for extracting  $n$  of corresponding materials. The range of  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  has been multiplied by a factor of 10 for better visualization.**

导致上述区别的原因在于所使用的调控手段对超导层的影响程度。对于  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  和  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $T_c$  的改变是通过元素替换来实现的, 即用  $\text{Ce}^{4+}$  或  $\text{Sr}^{2+}$  替换  $\text{La}^{3+}$  以达到电荷掺杂的目的, 其仅影响载流子库层 (La-O 层) 而不影响超导层 (Cu-O 层)。相似地, 离子液体调控也是一种相对干净的电荷掺杂手段, 不会对 FeSe 层造成额外的影响。因此, FeSe、 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  和  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  对应的幂指数  $n$  都非常接近 0.5 并且不确定度很小。而若对材料施加的调控手段严重影响了超导层的晶格结构或引入了无序等, 则会使  $A_1$  与  $T_c$  的关系与在纯粹的电荷掺杂下得到的结果有所偏离, 例如, 在空穴型铜氧化物  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  中, 电子辐射会显著影响  $T_c$ , 但不会改变线性电阻的斜率, 这表明无序会严重影响  $A_1 - T_c$  关系<sup>[71]</sup>。我们这里得到的  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ 、Pb/La 掺杂的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  和  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  对应的幂指数  $n$  离 0.5 的差距稍大且不确定度较大也正是由于这个原因。对于  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  和 Pb/La 掺杂的  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ ,  $T_c$  的改变是通过在氧气/氮气环境中退火实现的, 其不仅会影响载流子库层还会影响超导层的氧含量。施加压力会对晶格结构产生显著的影响, 甚至可能会导致新的电子态的产生, 因此

(TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> 对应的幂指数  $n$  的不确定度更大。综上所述, 尽管由于不同调控手段对材料 (尤其是超导层) 的影响不同造成我们在提取  $A_1 - T_c$  关系时的不确定度不同, 但是获得的幂指数  $n$  都还是在 0.5 附近, 这表明  $T_c \propto A_1^{0.5}$  这一定量化规律对于铜基、铁基以及有机盐超导体来说是普适的, 同时也意味着超导和奇异金属态背后的物理机制很可能有着某种同源性。

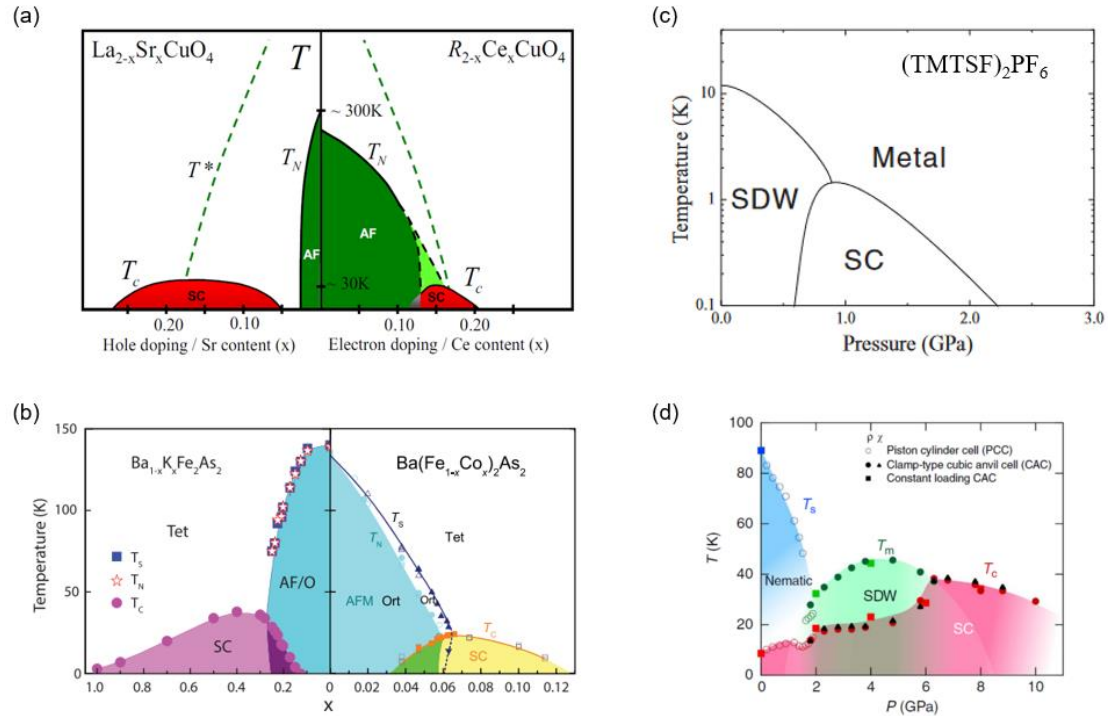


图 4-15 几类典型非传统超导体的相图。(a) 铜氧化物超导体<sup>[208]</sup>和 (b) FeAs 基超导体<sup>[209]</sup>的掺杂相图。(c) 有机盐超导体<sup>[210]</sup>和 (d) FeSe<sup>[159]</sup>的压力相图。它们有一个共同特点: 超导相紧邻反铁磁相。

**Figure 4-15 Phase diagrams of several typical unconventional superconductors. Phase diagrams versus doping for (a) Cuprates<sup>[208]</sup> and (b) FeAs-based superconductors<sup>[209]</sup>. Phase diagrams versus pressure for (c) Bechgaard salts<sup>[210]</sup> and (d) FeSe<sup>[159]</sup>. These phase diagrams share a common feature: the superconducting phase occurs near the antiferromagnetic order.**

关于线性电阻的起源一直以来存在很大争议。以往有工作指出, 线性电阻起源于反铁磁自旋涨落。这种观点在有机盐超导体和电子型铜氧化物中得到了支持, 这两种体系的相图有一个共同点: 超导“穹顶”出现在反铁磁区域的边界<sup>[46,69]</sup> (图 4-15)。对于 FeSe, 尽管其在常压下没有长程磁有序, 但是, 当施加一个很小的压力时, 反铁磁序便会出现<sup>[159]</sup>, 这表明 FeSe 非常邻近一个磁有序态并且反铁磁自旋涨落起着至关重要的作用。事实上, 中子散射确实在 FeSe 中观察到了很强的反铁磁自旋涨落<sup>[132]</sup>。再结合 FeSe 与 La<sub>2-x</sub>Ce<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> 在奇异金属行为上的极为相似之处 (例如相同的磁电阻标度行为), 我们推测 FeSe 中的奇异金属行为和超

导很可能也是源于反铁磁自旋涨落。另一方面, 奇异金属行为往往被认为与量子临界性有关, 但在 FeSe 的离子液体调控过程中, 并没有看到磁相变的信号, 因此关于奇异金属行为与量子临界性之间的关系还有待进一步研究。关于奇异金属的起源还有很多其它不同的观点, 例如普朗克耗散<sup>[55,51]</sup>。我们的实验结果目前还不足以确定哪一种观点是对的或错的, 但至少可以肯定的是, 奇异金属态与超导之间的相互作用是普适的。

前面我们提到, 当把 FeSe 中的  $A_1 - T_c$  关系 (图 4-12) 外延至  $T_c = 0$  时,  $A_1$  有一个较大的截距。我们发现在过掺杂的铜氧化物中也同样如此, 这似乎是一个普遍现象。例如, 在  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  中, 当趋近超导“穹顶”的右边界时,  $T_c$  迅速下降 ( $T_c \propto (x_c - x)^{0.5}$ ), 而  $A_1$  随掺杂减小的速率相对较慢 ( $A_1 \propto x$ ), 因此, 在超导消失的临界点  $x_c$  处,  $A_1$  仍不为零。值得注意的是, 相对于铜氧化物来说, FeSe 中  $A_1$  的截距明显更大, 并且只有当我们从  $A_1$  中扣除掉一个常数项  $A_0$  后, FeSe 才与铜氧化物符合统一的定量化规律:  $(A_1 - A_0)^{0.5} = \alpha T_c + \beta$ 。一个凭直觉的解释是, 存在一部分载流子对线性电阻有贡献, 而对超导没有贡献。这可能与 FeSe 的多带多轨道特性有关。以往有工作指出, FeSe 在正常态的电子关联性以及超导态的配对强度都具有轨道选择性<sup>[211]</sup>, 也就是说, 不同轨道对应的电子关联性和配对强度不同, 那么很有可能存在某个轨道对正常态线性电阻贡献很大而对超导贡献很小, 因而导致在  $T_c$  为零时  $A_1$  仍较大。当然, 这只是初步的一个唯象的理解, 关于  $A_1$  与  $T_c$  的抛物线型关系以及非零  $A_1$  截距背后的物理机制还需要进一步探究。

#### 4.4 本章小结

通过强磁场下的电输运测量, 我们首次在 FeSe 中发现了典型的奇异金属行为, 包括线性电阻、线性磁电阻以及  $H/T$  标度关系。进一步, 我们利用离子液体调控对 FeSe 进行了电子掺杂, 使其  $T_c$  连续地从  $\sim 10$  K 提升到  $\sim 45$  K, 并研究了奇异金属行为随超导的演化。我们发现, 随着  $T_c$  提升, 线性电阻一直存在; 更重要的是, 线性电阻斜率  $A_1$  与  $T_c$  呈现出抛物线型关系:  $T_c \propto A_1^{0.5}$ 。这一定量化规律对于铁基、铜基以及有机盐超导体是普适的, 很可能暗示着在这些非传统超导体背后存在着某种共同的机制。

## 第 5 章 费米面结构和电子关联性对 FeSe 超导的影响

在非传统超导尤其是铁基超导的研究中,理解费米面结构和电子关联性与超导之间的关系是一个基本而重要的问题(见 1.1.3 节)。FeSe 为研究这个问题提供了一个理想的平台。通过电子掺杂,FeSe 的  $T_c$  可实现大幅度提升,与此同时,体系还发生了两个重要变化:一是费米面拓扑结构发生了改变(Lifshitz 相变),即由空穴-电子口袋共存变为只含电子口袋;二是电子关联性显著增强。厘清 Lifshitz 相变和电子关联性增强对于  $T_c$  提升所起的作用对于理解 FeSe 超导机理有着非常重要的意义。本章将利用多轨道 Hubbard 模型研究 FeSe 正常态的电子关联性,在此基础上,利用多轨道  $t$ - $J_1$ - $J_2$  模型研究不同电子掺杂量和库仑相互作用下的超导配对强度,从而比较 Lifshitz 相变和电子关联性变化对超导的影响。

### 5.1 理论模型

#### 5.1.1 多轨道 Hubbard 模型

我们利用多轨道 Hubbard 模型来研究 FeSe 在正常态的电子关联性,哈密顿量写为:

$$H = H_0 + H_{\text{int}} \quad (5-1)$$

$H_0$  为包含五个  $3d$  轨道的紧束缚模型对应的哈密顿量:

$$H_0 = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \alpha, \beta, \sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{j\beta\sigma} + \sum_{i\alpha\sigma} (\epsilon_\alpha - \mu) d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma} \quad (5-2)$$

其中  $d_{i\alpha\sigma}^\dagger$  为电子产生算符,表示在  $i$  格点产生一个  $\alpha$  轨道 ( $\alpha = 1, 2, 3, 4, 5$ , 分别对应  $d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{xy}, d_{3z^2-r^2}$  轨道)  $\sigma$  自旋的电子;  $t_{ij}^{\alpha\beta}$  为跃迁参数,通过拟合 DFT 计算的能带获得;  $\epsilon_\alpha$  为晶体场劈裂所对应的在位能;  $\mu$  为化学势。 $H_{\text{int}}$  为每个晶格格点上的电子相互作用:

$$\begin{aligned} H_{\text{int}} = & \frac{U}{2} \sum_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\bar{\sigma}} \\ & + \sum_{i, \alpha < \beta, \sigma} \{ U' n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\bar{\sigma}} + (U' - J_H) n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma} \} \\ & - J_H \sum_{i, \alpha < \beta, \sigma} (d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\bar{\sigma}} d_{i\beta\sigma}^\dagger d_{i\beta\bar{\sigma}} + d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger d_{i\beta\sigma} d_{i\beta\bar{\sigma}}) \end{aligned} \quad (5-3)$$

其中

$$n_{i\alpha\sigma} = d_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{i\alpha\sigma} \quad (5-4)$$

$U$ 、 $U'$  分别表示轨道内和轨道间库仑排斥作用,  $J_H$  为洪特耦合,  $U$ 、 $U'$  和  $J_H$  之

间满足:

$$U' = U - 2J_H \quad (5-5)$$

### 5.1.2 $U(1)$ 隶自旋方法

我们利用  $U(1)$  隶自旋理论<sup>[211-213]</sup>来处理上述多轨道 Hubbard 模型。电子产生算符写为:

$$d_{i\alpha\sigma}^\dagger = S_{i\alpha\sigma}^+ f_{i\alpha\sigma}^\dagger \quad (5-6)$$

其中  $S_{i\alpha\sigma}^+$  为自旋 1/2 的隶自旋升算符, 其 XY 分量代表电子的电荷自由度;  $f_{i\alpha\sigma}^\dagger$  是辅助费米子 (自旋子) 场的产生算符, 携带电子的自旋自由度。  $S_{i\alpha\sigma}^+$  与  $f_{i\alpha\sigma}^\dagger$  满足约束条件:

$$S_{i\alpha\sigma}^z = f_{i\alpha\sigma}^\dagger f_{i\alpha\sigma} - \frac{1}{2} \quad (5-7)$$

用隶自旋和自旋子算符重新表示哈密顿量, 并按自旋、电荷分离的精神将隶自旋算符与自旋子算符的耦合项做平均场分解, 再考虑系统的平移对称性, 可得到描述顺磁四方相的隶自旋平均场哈密顿量:

$$H_f^{\text{mf}} = \sum_{k\alpha\beta} \left[ \xi_k^{\alpha\beta} \langle O_\alpha^\dagger \rangle \langle O_\beta \rangle + \delta_{\alpha\beta} (\epsilon_\alpha - \lambda_\alpha + \tilde{\mu}_\alpha - \mu) \right] f_{k\alpha\beta}^\dagger f_{k\alpha\beta} \quad (5-8-a)$$

$$H_S^{\text{mf}} = \sum_{\alpha\beta} \left[ \xi^{\alpha\beta} (\langle O_\alpha^\dagger \rangle \langle O_\beta \rangle + \langle O_\beta \rangle \langle O_\alpha^\dagger \rangle) + \delta_{\alpha\beta} \lambda_\alpha S_\alpha^z \right] + H_{\text{int}}(S) \quad (5-8-b)$$

在上面的式子中, 我们省略了自旋指标  $\sigma$ , 公式中,

$$\xi_k^{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{ij} t_{ij}^{\alpha\beta} e^{ik(r_i - r_j)} \quad (5-9-a)$$

$$\xi^{\alpha\beta} = \sum_{ij\sigma} t_{ij}^{\alpha\beta} \langle f_{i\alpha\sigma}^\dagger f_{j\beta\sigma} \rangle / 2 \quad (5-9-b)$$

$\delta_{\alpha\beta}$  为 Kronecker  $\delta$  函数,  $\lambda_\alpha$  是为处理约束条件而引入的拉格朗日乘子,  $\tilde{\mu}_\alpha$  是为得到正确的非相互作用极限结果而引入的等效化学势,  $H_{\text{int}}(S)$  为用隶自旋算符表示的相互作用哈密顿量,  $O_\alpha^\dagger = \langle P_\alpha^+ \rangle S_\alpha^+ \langle P_\alpha^- \rangle$ , 其中  $P_\alpha^\pm = 1/\sqrt{1/2 + \delta \pm S_\alpha^z}$ ,  $\delta$  是为消除  $P_\alpha^\pm$  奇异性而引入的无穷小正数。

通过隶自旋算符可定义轨道  $\alpha$  的准粒子谱重  $Z_\alpha = |\langle O_\alpha \rangle|^2$ , 其可以作为衡量电子关联性强弱的参数。  $Z = 1$  对应自由电子;  $Z$  越小, 关联性越强;  $Z = 0$  对应 Mott 绝缘体。

### 5.1.3 多轨道 $t$ - $J_1$ - $J_2$ 模型

我们利用多轨道的  $t$ - $J_1$ - $J_2$  模型研究了超导配对<sup>[214,215]</sup>, 有效哈密顿量如下:

$$H_{\text{eff}} = \sum_{ij,\alpha\beta,\sigma} \left( \sqrt{Z_\alpha Z_\beta} t_{ij}^{\alpha\beta} - \tilde{\mu}_\alpha \delta_{\alpha\beta} \right) f_{i\alpha\sigma}^\dagger f_{j\beta\sigma} - \sum_{\langle ij \rangle, \alpha\beta} J_1^{\alpha\beta} f_{j\beta\downarrow}^\dagger f_{i\alpha\uparrow}^\dagger f_{i\alpha\downarrow} f_{j\beta\uparrow} - \sum_{\langle\langle ij \rangle\rangle, \alpha\beta} J_2^{\alpha\beta} f_{j\beta\downarrow}^\dagger f_{i\alpha\uparrow}^\dagger f_{i\alpha\downarrow} f_{j\beta\uparrow} \quad (5-10)$$

为了计入正常态电子关联性对超导配对的影响, 我们在这里用准粒子谱重  $Z_\alpha$

对能带进行了重整化。 $J_1^{\alpha\beta}$  和  $J_2^{\alpha\beta}$  分别表示最近邻 ( $\langle ij \rangle$ ) 和次近邻 ( $\langle\langle ij \rangle\rangle$ ) 反铁磁相互作用。由于 FeSe 的费米面主要含有  $t_{2g}$  ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ) 轨道成分, 因而超导配对也主要是这三个轨道的贡献, 因此我们仅考虑这三个轨道的轨道内和轨道间相互作用, 令:

$$J_1^{xy} = J_1^{xz/yz} \equiv J_1 \quad (5-11-a)$$

$$J_2^{xy} = J_2^{xz/yz} \equiv J_2 \quad (5-11-b)$$

$$J_1^{xz,yz} = 0 \quad (5-11-c)$$

$$J_2^{xz,yz} = J_2^{xz/yz} \quad (5-11-d)$$

$$J_1^{xz/yz,xy} = \sqrt{J_1^{xz/yz} J_1^{xy}} \quad (5-11-e)$$

$$J_2^{xz/yz,xy} = \sqrt{J_2^{xz/yz} J_2^{xy}} \quad (5-11-f)$$

需要说明的是, 我们这里没有考虑反铁磁相互作用的轨道依赖性, 仅讨论了  $d_{xy}$  和  $d_{xz/yz}$  轨道的  $J_{1,2}$  相同的情况。事实上我们计算了  $J_1^{xy} \neq J_1^{xz/yz}$  时的结果, 其并不影响我们后面得到的主要结论 (关于 Lifshitz 相变和电子关联性对超导的影响)。

我们引入实空间的自旋单态配对:

$$\Delta_e^{\alpha\beta} = \frac{1}{2N} \sum_i \langle f_{i,\alpha,\uparrow} f_{i+e,\beta,\downarrow} - f_{i,\alpha,\downarrow} f_{i+e,\beta,\uparrow} \rangle \quad (5-12)$$

其中  $e \in \{\hat{x}, \hat{y}, \hat{x} \pm \hat{y}\}$ , 表示连接最近邻和次近邻格点的单位矢量。对于  $d_{xy}$  轨道, 有四个配对通道:  $\Delta_{\hat{x}}^{44} + \Delta_{\hat{y}}^{44}(s_{x^2+y^2}^{A_{1g}})$ ,  $\Delta_{\hat{x}}^{44} - \Delta_{\hat{y}}^{44}(d_{x^2-y^2}^{B_{1g}})$ ,  $\Delta_{\hat{x}+\hat{y}}^{44} + \Delta_{\hat{x}-\hat{y}}^{44}(s_{x^2+y^2}^{A_{1g}})$ , 和  $\Delta_{\hat{x}+\hat{y}}^{44} - \Delta_{\hat{x}-\hat{y}}^{44}(d_{xy}^{B_{2g}})$ , 配对通道的对称性是根据  $D_{4h}$  点群的一维不可约表示来分类的。各配对通道对应的动量空间形式因子分别为:  $\cos k_x + \cos k_y (s_{x^2+y^2}^{A_{1g}})$ ,  $\cos k_x - \cos k_y (d_{x^2-y^2}^{B_{1g}})$ ,  $\cos k_x \cos k_y (s_{x^2+y^2}^{A_{1g}})$ ,  $\sin k_x \sin k_y (d_{xy}^{B_{2g}})$ 。图 5-1 展示了上面四种配对函数在布里渊区的取值分布, 以及典型的铜基和铁基超导体的费米面, 从中可以清楚地得到各种配对对称性下费米面上的能隙节点情况。例如: 对于铁基超导体  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ , 费米面包括  $\Gamma$  点的空穴口袋和 X/Y 点的电子口袋; 由于铁基超导体中次近邻反铁磁相互作用  $J_2$  较强, 表现出  $s_{x^2+y^2}^{A_{1g}}$  配对; 如图 5-1 所示, 在  $s_{x^2+y^2}^{A_{1g}}$  配对下, 空穴口袋和电子口袋的能隙符号相反, 并且都没有节点, 也就是我们通常所说的  $s_{\pm}$  配对。

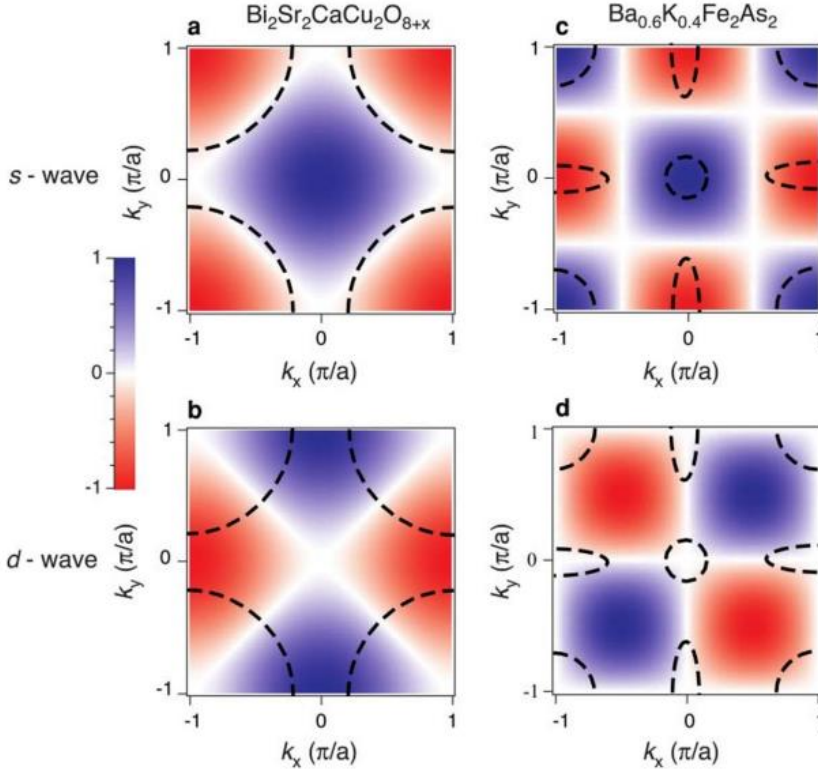


图 5-1 费米面与能隙函数<sup>[216]</sup>。对应的配对函数分别为：(a)  $s_{x^2+y^2}^{A_{1g}}$ ，(b)  $d_{x^2-y^2}^{B_{1g}}$ ，(c)  $s_{x^2+y^2}^{A_{1g}}$ ，(d)  $d_{xy}^{B_{2g}}$ 。黑色虚线表示费米面。紫色（红色）区域对应的能隙符号分别为正（负），白线代表节点位置（即能隙为零）。

Figure 5-1 Fermi surface and gap function<sup>[216]</sup>. The corresponding pairing functions are (a)  $s_{x^2+y^2}^{A_{1g}}$ , (b)  $d_{x^2-y^2}^{B_{1g}}$ , (c)  $s_{x^2+y^2}^{A_{1g}}$  and (d)  $d_{xy}^{B_{2g}}$ , respectively. Black dashed lines show the Fermi surface. Violet (red) regions correspond to positive (negative) gap value, and the white lines are nodal lines where the gap is zero.

由于 $d_{xz}$ 和 $d_{yz}$ 轨道简并，考虑到能隙函数的对称组合与反对称组合，共有 8 个配对通道，如表 5-1 所示。

表 5-1 不同的配对通道及其对称性

Table 5-1 Different pairing channels and the corresponding symmetry.

Orbital	Pairing channel		Symmetry
$d_{xz/yz}$	$(\Delta_{\hat{x}}^{11} + \Delta_{\hat{y}}^{11}) + (\Delta_{\hat{x}}^{22} + \Delta_{\hat{y}}^{22})$	$S_{x^2+y^2}$	$A_{1g}$
	$(\Delta_{\hat{x}}^{11} + \Delta_{\hat{y}}^{11}) - (\Delta_{\hat{x}}^{22} + \Delta_{\hat{y}}^{22})$	$S_{x^2+y^2}$	$B_{1g}$
	$(\Delta_{\hat{x}}^{11} - \Delta_{\hat{y}}^{11}) + (\Delta_{\hat{x}}^{22} - \Delta_{\hat{y}}^{22})$	$d_{x^2-y^2}$	$B_{1g}$
	$(\Delta_{\hat{x}}^{11} - \Delta_{\hat{y}}^{11}) - (\Delta_{\hat{x}}^{22} - \Delta_{\hat{y}}^{22})$	$d_{x^2-y^2}$	$A_{1g}$
	$(\Delta_{\hat{x}+\hat{y}}^{11} + \Delta_{\hat{x}-\hat{y}}^{11}) + (\Delta_{\hat{x}+\hat{y}}^{22} + \Delta_{\hat{x}-\hat{y}}^{22})$	$S_{x^2y^2}$	$A_{1g}$

	$(\Delta_{\hat{x}+\hat{y}}^{11} + \Delta_{\hat{x}-\hat{y}}^{11}) - (\Delta_{\hat{x}+\hat{y}}^{22} + \Delta_{\hat{x}-\hat{y}}^{22})$	$S_{x^2y^2}$	$B_{1g}$
	$(\Delta_{\hat{x}+\hat{y}}^{11} - \Delta_{\hat{x}-\hat{y}}^{11}) + (\Delta_{\hat{x}+\hat{y}}^{22} - \Delta_{\hat{x}-\hat{y}}^{22})$	$d_{xy}$	$B_{2g}$
	$(\Delta_{\hat{x}+\hat{y}}^{11} - \Delta_{\hat{x}-\hat{y}}^{11}) - (\Delta_{\hat{x}+\hat{y}}^{22} - \Delta_{\hat{x}-\hat{y}}^{22})$	$d_{xy}$	$A_{2g}$
$d_{xy}$	$\Delta_{\hat{x}}^{44} + \Delta_{\hat{y}}^{44}$	$S_{x^2+y^2}$	$A_{1g}$
	$\Delta_{\hat{x}}^{44} - \Delta_{\hat{y}}^{44}$	$d_{x^2-y^2}$	$B_{1g}$
	$\Delta_{\hat{x}+\hat{y}}^{44} + \Delta_{\hat{x}-\hat{y}}^{44}$	$S_{x^2y^2}$	$A_{1g}$
	$\Delta_{\hat{x}+\hat{y}}^{44} - \Delta_{\hat{x}-\hat{y}}^{44}$	$d_{xy}$	$B_{2g}$

利用傅里叶变换将实空间的能隙函数转换到动量空间,并考虑到费米面上含有不同轨道成分,我们通过如下方式得到费米面上  $k$  点的超导能隙<sup>[217]</sup>:

$$\Delta(\mathbf{k}) = \sum_{\alpha} \Delta_{\alpha}(\mathbf{k}) W_{\alpha}(\mathbf{k}) \quad (5-13)$$

其中  $W_{\alpha}(\mathbf{k})$  为轨道权重,  $\Delta_{\alpha}(\mathbf{k})$  为轨道  $\alpha$  对应的能隙:

$$\Delta_{\alpha}(\mathbf{k}) = \sum_{e \in \{\hat{x}, \hat{y}, \hat{x}+\hat{y}, \hat{x}-\hat{y}\}} J_e^{\alpha\alpha} \Delta_e^{\alpha\alpha} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}) \quad (5-14)$$

## 5.2 计算结果与分析

### 5.2.1 正常态电子关联性与费米面拓扑结构

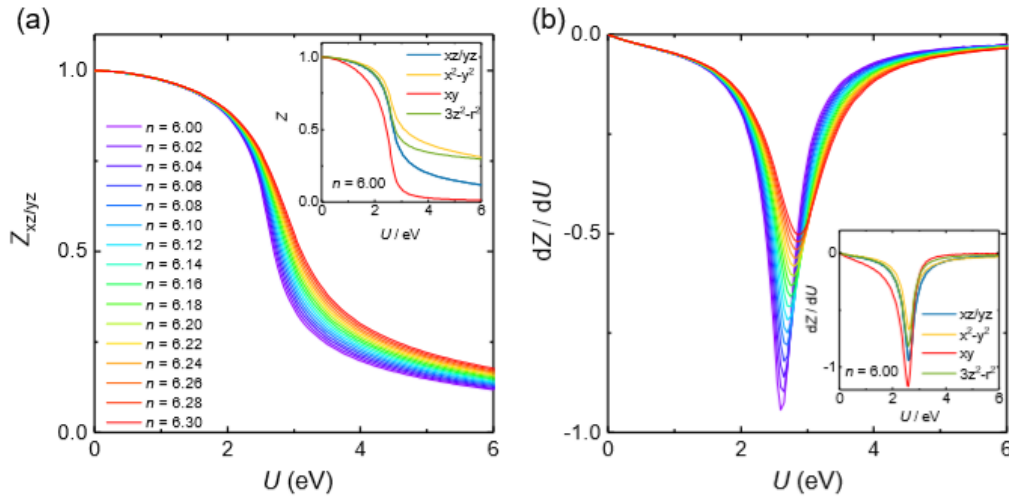


图 5-2 不同电子数  $n$  下准粒子谱重  $Z$  随库仑相互作用  $U$  的变化。(a)  $d_{xz/yz}$  轨道的  $Z-U$  曲线。插图:  $n=6.00$  时, 不同轨道的  $Z-U$  曲线。(b) 图 (a) 中  $Z-U$  曲线的一阶微分。

Figure 5-2 Quasiparticle spectral weight  $Z$  as a function of Coulomb interaction  $U$  for different electron number  $n$ . (a)  $Z$  of the orbital  $d_{xz/yz}$  as a function of  $U$  for different  $n$ 's. Inset:  $Z-U$  of different orbitals for  $n=6.00$ . (b) The first derivative of  $Z-U$  curves in (a).

首先,我们计算了不同电子数  $n$  的情况下,准粒子谱重  $Z$  随库仑相互作用  $U$  的变化。这里  $n$  为每个 Fe 上的电子数,对于未掺杂的 FeSe,  $n=6$ ,因此电子掺杂量  $x = n - 6$ 。如图 5-2 (a) 所示,当  $U=0$  时,  $Z=1$ ,对应自由电子;随着  $U$



增大,  $Z$  逐渐减小, 电子关联性逐渐增强; 当  $U$  增大到某个临界值  $U_c$  时,  $Z$  突然发生剧烈减小, 对应在  $dZ/dU-U$  曲线上出现一个负峰值 (图 5-2 (b))。当  $U < U_c$  时, 我们称体系为弱关联金属 (WCM); 当  $U > U_c$  时, 为强关联金属 (SCM)。注意, 五个  $d$  轨道对应的  $U_c$  稍有差别,  $d_{xy}$  轨道对应的  $U_c$  略小, 我们这里取的  $U_c$  为  $d_{xz/yz}$  轨道对应的值。当  $n=6$  时,  $U_c=2.6\text{ eV}$ 。随着  $n$  增大,  $U_c$  有增大的趋势, 但是幅度非常小。  $U < U_c$  时, 不同  $n$  对应的  $Z$  几乎相同; 而  $U > U_c$  时,  $n$  对  $Z$  的影响较大,  $n$  越大,  $Z$  越大。说明在强关联区域,  $n$  的变化对能带的影响较大:  $n$  增大使得关联性减弱。

在体系从弱关联过渡到强关联的同时, 也就是  $U = U_c$  附近, 我们发现体系的能带结构也发生了剧烈变化, 如图 5-3 所示,  $M$  点打开一个能隙。这是因为当  $U$  增大时, 电子关联性增强, 能带变平 (带宽变窄), 同时由于  $d_{xy}$  轨道关联性增强的幅度比  $d_{xz/yz}$  轨道要大 (从图 5-2 (a) 可以看到, 相较于其它轨道,  $d_{xy}$  轨道在  $U_c$  前后  $Z$  值减小的幅度最大), 使得  $d_{xy}$  轨道和  $d_{xz/yz}$  轨道在  $M$  点的能量次序发生反转, 导致轨道杂化而打开能隙。

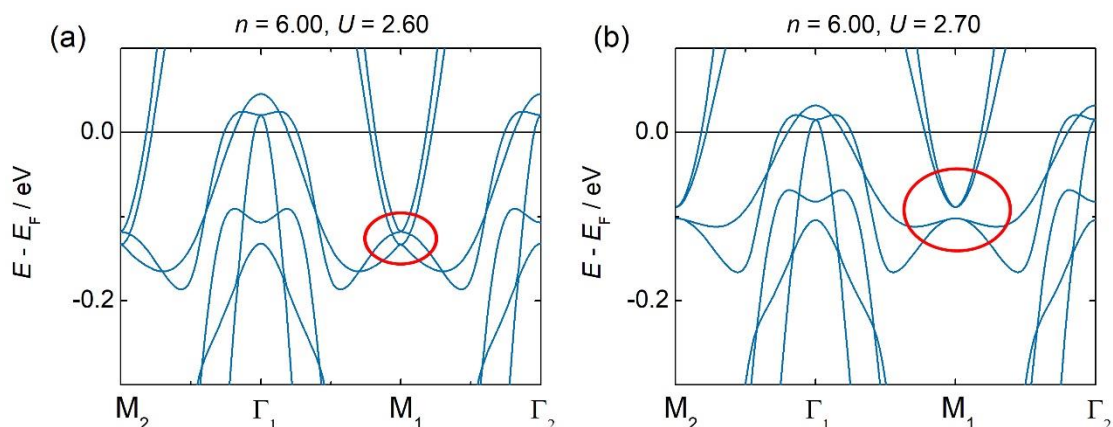


图 5-3 在  $U_c$  附近能带结构的变化。

Figure 5-3 The change of band structure in the vicinity of  $U_c$ .

接着, 我们计算了不同  $U$  下, 费米面拓扑结构随  $n$  的演化。如图 5-4 所示, 当  $n$  较小时, 费米面包含  $\Gamma$  点的空穴口袋和 X/Y 点的电子口袋; 当  $n$  大于某个临界值  $n_L$  时, 只存在 X/Y 点的电子口袋,  $\Gamma$  点的空穴口袋消失, 即体系发生了 Lifshitz 相变。

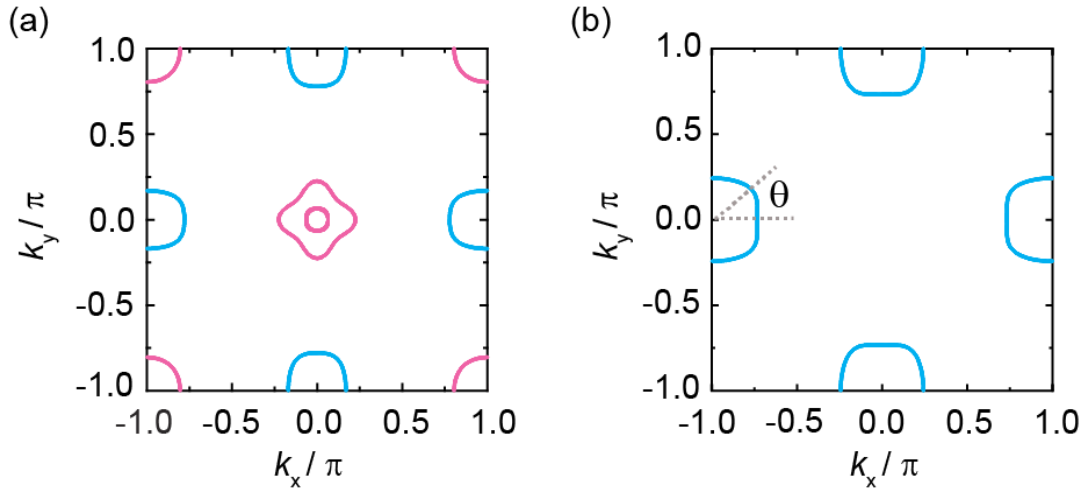


图 5-4 电子数  $n$  增大时费米面拓扑结构的变化。蓝色和粉色实线分别表示电子口袋和空穴口袋。

Figure 5-4 Change of Fermi surface topology as electron number  $n$  increases. Blue and pink solid lines show electron pockets and hole pockets respectively.

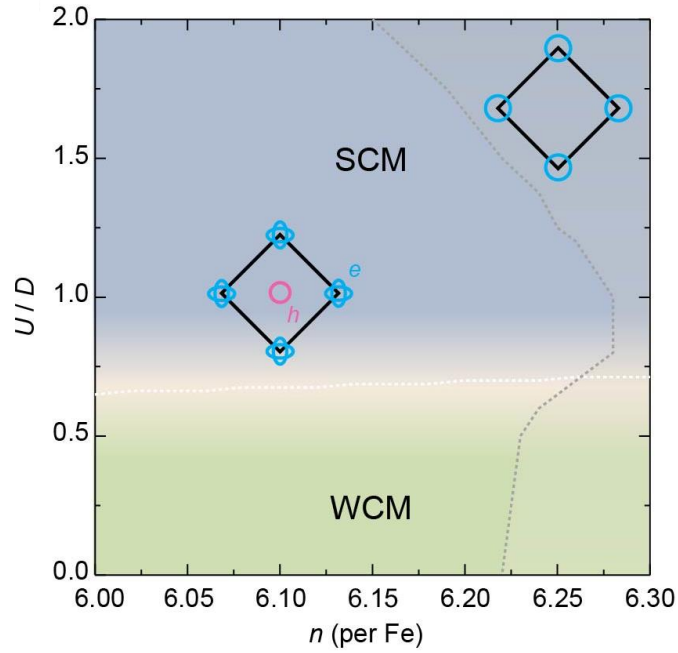


图 5-5 正常态电子关联性和费米面拓扑结构随  $U$  和  $n$  的演化。随着  $U$  增大，体系从弱关联金属（WCM，绿色区域）过渡为强关联金属（SCM，蓝色区域）。随着  $n$  增大，费米面从空穴—电子口袋共存转变为只含电子口袋（阴影区域）。

Figure 5-5 Evolution of electron correlations and Fermi surface topology in the normal state with  $U$  and  $n$ . As  $U$  increases, the system changes from weakly correlated metal (WCM, green region) to strongly correlated metal (SCM, blue region). As  $n$  increases, the Fermi surface topology changes from coexistence of hole and electron pockets to electron pockets only (shadow region).

我们将正常态电子关联性和费米面拓扑结构随  $U$  和  $n$  的演化总结在图 5-5 中。图中  $D$  为考虑关联性重整化后的有效带宽， $D=4\text{ eV}$ 。可以看到，在弱关联区域，发生 Lifshitz 相变对应的临界电子数  $n_L$  几乎不随  $U$  变化，而一旦过渡到强关联区域， $n_L$  随着  $U$  的增大而迅速减小。

### 5.2.2 超导态配对强度

基于上面得到的  $U$ - $n$  相图，为了研究正常态电子关联性和费米面拓扑结构对超导的影响，我们分别计算了下面三种情况下超导配对强度：(1) 固定  $n$ ，增大  $U$ ；(2) 在弱关联区域，固定  $U$ ，增大  $n$ ；(3) 在强关联区域，固定  $U$ ，增大  $n$ 。在下文中，我们省略了  $U$  和  $n$  的单位（分别为 eV 和 per Fe）。

图 5-6 展示了  $n=6.25$ ， $U$  分别为 1.90、2.45、3.10 时的配对幅值 (P.A.) 随  $J_1/J_2$  的变化。首先，随着  $U$  增大，配对幅值总体来说显著增大。其次，随着  $U$  增大，各配对通道的相对幅值大小也在发生变化。当  $U=1.90$  时，在  $J_1/J_2 < 1.0$ ，即次近邻相互作用较大时， $A_{1g}(s_{x^2-y^2})$  配对通道占主导；在  $J_1/J_2 > 1.0$ ，即最近邻相互作用较大时， $B_{1g}(d_{x^2-y^2})$  和  $A_{1g}(s_{x^2+y^2})$  配对通道占主导。随着  $U$  增大，在  $J_1/J_2 < 1.0$  时， $B_{2g}(d_{xy})$  配对通道的幅值逐渐增大，并趋于与  $A_{1g}(s_{x^2-y^2})$  配对通道简并；在  $J_1/J_2 > 1.0$  时， $B_{1g}(d_{x^2-y^2})$  和  $A_{1g}(s_{x^2+y^2})$  配对通道也趋于简并。这里两个配对通道简并除了它们的幅值大小相当以外，它们还有固定的相位差  $\pi/2$ 。在图 5-6 中，我们仅展示了  $d_{xy}$  轨道对应的配对通道，这是由于，我们的计算结果表明， $d_{xy}$  轨道的配对幅值要显著大于  $d_{xz/yz}$  轨道的配对幅值，并且，由  $d_{xz/yz}$  轨道的配对幅值得到的相关结果（不同  $J_1/J_2$  下占主导的配对通道及其随  $U$  的变化）与由  $d_{xy}$  轨道得到的结果完全一致。

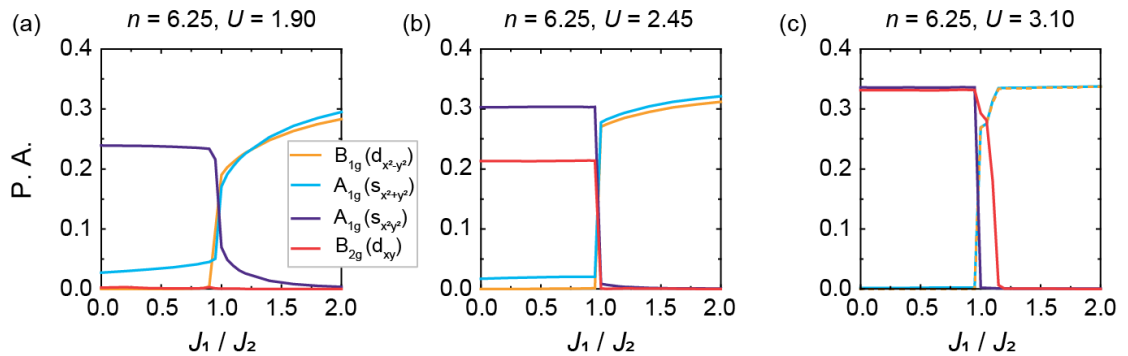


图 5-6  $n=6.25$ ,  $U$  增大时配对幅值的变化

Figure 5-6 Evolution of pairing amplitude with increasing  $U$  for  $n=6.25$ .

由于铁基超导体中次近邻相互作用较大，我们取  $J_1/J_2=0.6$ ，计算了上述 ( $n$ ,  $U$ ) 情况下 X 点电子型费米面对应的超导能隙。

我们首先利用公式 (5-14) 计算了  $d_{xz}$ ， $d_{yz}$  和  $d_{xy}$  轨道分别对应的超导能隙，

如图 5-7 (a-c) 所示, 其中 $\theta$ 的定义见图 5-4。各轨道能隙表现出以下特点: (1) 轨道选择性,  $d_{xy}$ 轨道对应的能隙最大; (2) 各向异性, 费米面各处对应的能隙大小不同; (3) 随着  $U$  增大, 各轨道对应的能隙都在增大, 这是由于配对幅值在增大; (4) 随着  $U$  增大, 能隙极大值点和极小值点的位置发生变化, 这是 $B_{2g}(d_{xy})$ 配对通道幅值增强的结果。

为了得到费米面各处的总能隙, 我们还需要考虑轨道权重 (O.W.) 的分布。如图 5-7 (d-f) 所示, 轨道权重随  $U$  的变化不大。当 $\theta = 0, \pi$ 时,  $d_{xy}$ 轨道权重接近 1, 表明费米面在  $x$  方向上主要是  $d_{xy}$ 成分; 当 $\theta = \pi/2, 3\pi/2$ 时,  $d_{yz}$ 轨道权重接近 1, 表明费米面在  $y$  方向上主要是  $d_{yz}$ 成分。图 5-8 展示了费米面上各点的轨道成分。

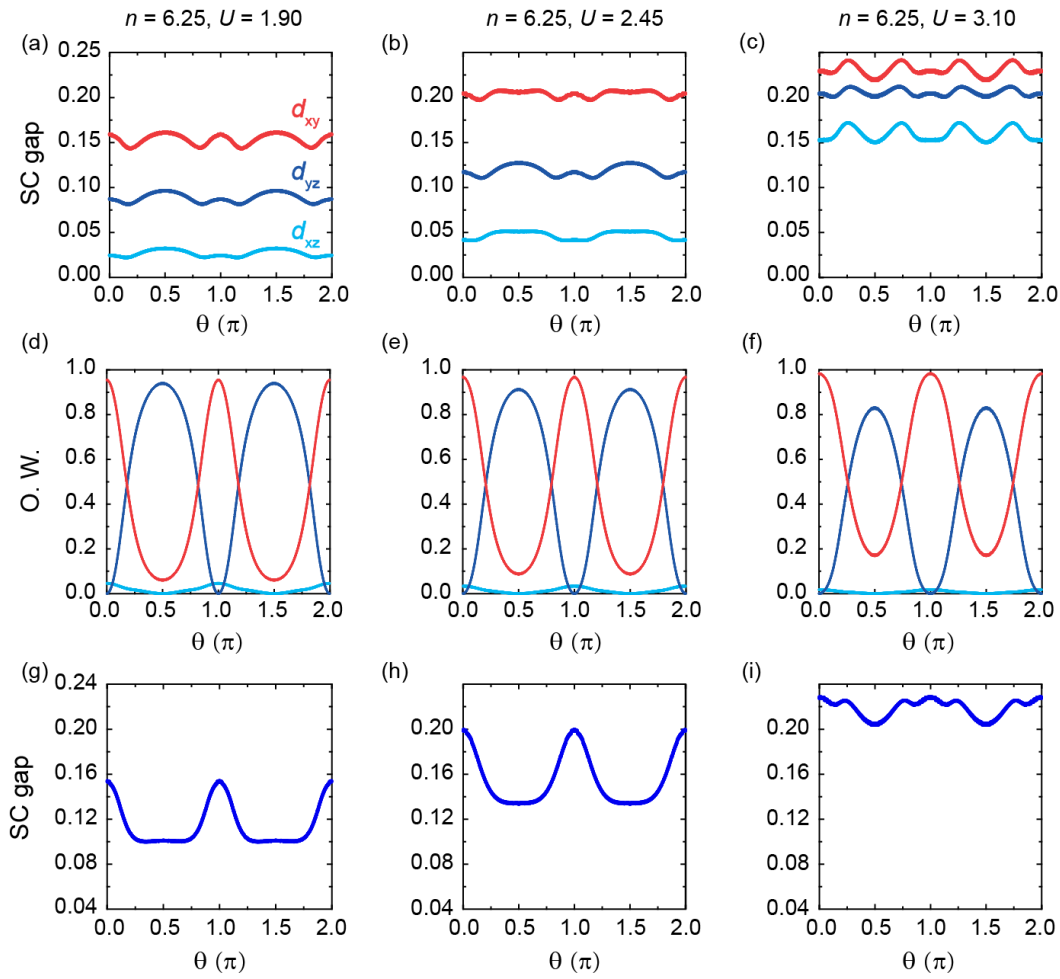


图 5-7  $n = 6.25$ ,  $U$  增大时 X 点电子口袋上超导能隙的变化。(a-c)  $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{xy}$  轨道分别对应的能隙。(d-f) 轨道权重 (O. W.) 分布。(g-i) 总能隙。 $\theta$  为费米面上的极坐标, 其定义见图 5-4。

**Figure 5-7 Evolution of superconducting gap along the electron pocket around X point with increasing  $U$  for  $n = 6.25$ . (a-c) Orbital-resolved superconducting gaps of  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$  orbitals respectively. (d-f) Distribution of orbital Weight (O. W.). (g-i) The overall superconducting gap.  $\theta$  is polar coordinate on the Fermi surface, as illustrated in Fig. 5-4.**

结合各轨道对应的能隙和轨道权重，利用公式 (5-13)，我们可得到总能隙。如图 5-7 (g-i) 所示，随着  $U$  增大，超导能隙显著增大。并且，超导能隙表现出很强的各向异性，这与各轨道能隙和轨道权重的各向异性都有关。当  $\theta = 0, \pi$  时， $d_{xy}$  轨道权重大，而  $d_{xy}$  轨道对应的能隙也是最大的，因此总能隙在  $\theta = 0, \pi$  处最大。需要注意的是，我们这里得到的超导能隙绝对值并不能直接与实验值相比较，因为我们在计算中已取  $J_2 = 1$ ，相当于做了无量纲化处理。实际上  $J_1$ 、 $J_2$  的大小应通过对反铁磁涨落引起的单电子激发的非相干部分进行积分得到。

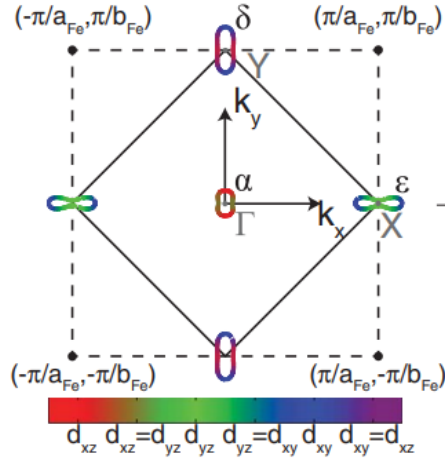


图 5-8 FeSe 费米面上的轨道成分分布<sup>[120]</sup>。

Figure 5-8 Distribution of  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  and  $d_{xy}$  orbitals on Fermi surfaces of FeSe<sup>[120]</sup>.

我们再来看  $U$  不变、 $n$  增大时超导配对强度的变化。我们分别计算了弱关联和强关联两种情况下  $n$  对超导配对强度的影响。图 5-9 和图 5-10 展示了  $U = 2.0$  (弱关联区域) 时配对幅值和超导能隙随  $n$  的变化。可以看到，随着  $n$  增大，配对幅值整体有些许减小，在  $J_1/J_2 < 1$  及  $J_1/J_2 > 1$  时占主导的配对通道均没有发生改变。相应的，各轨道对应的能隙以及总能隙随  $n$  的增大而逐渐减小，能隙极大值与极小值点的位置没有发生改变。

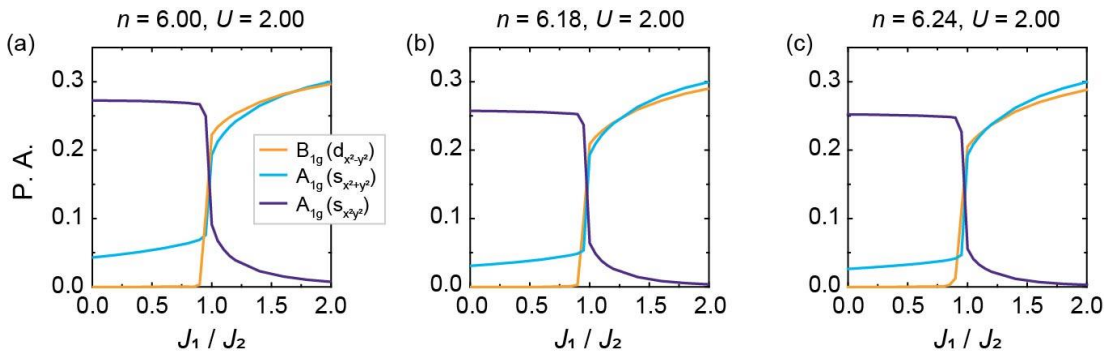


图 5-9  $U = 2$ ， $n$  增大时配对幅值的变化。

Figure 5-9 Evolution of pairing amplitude with increasing  $n$  for  $U = 2$ .

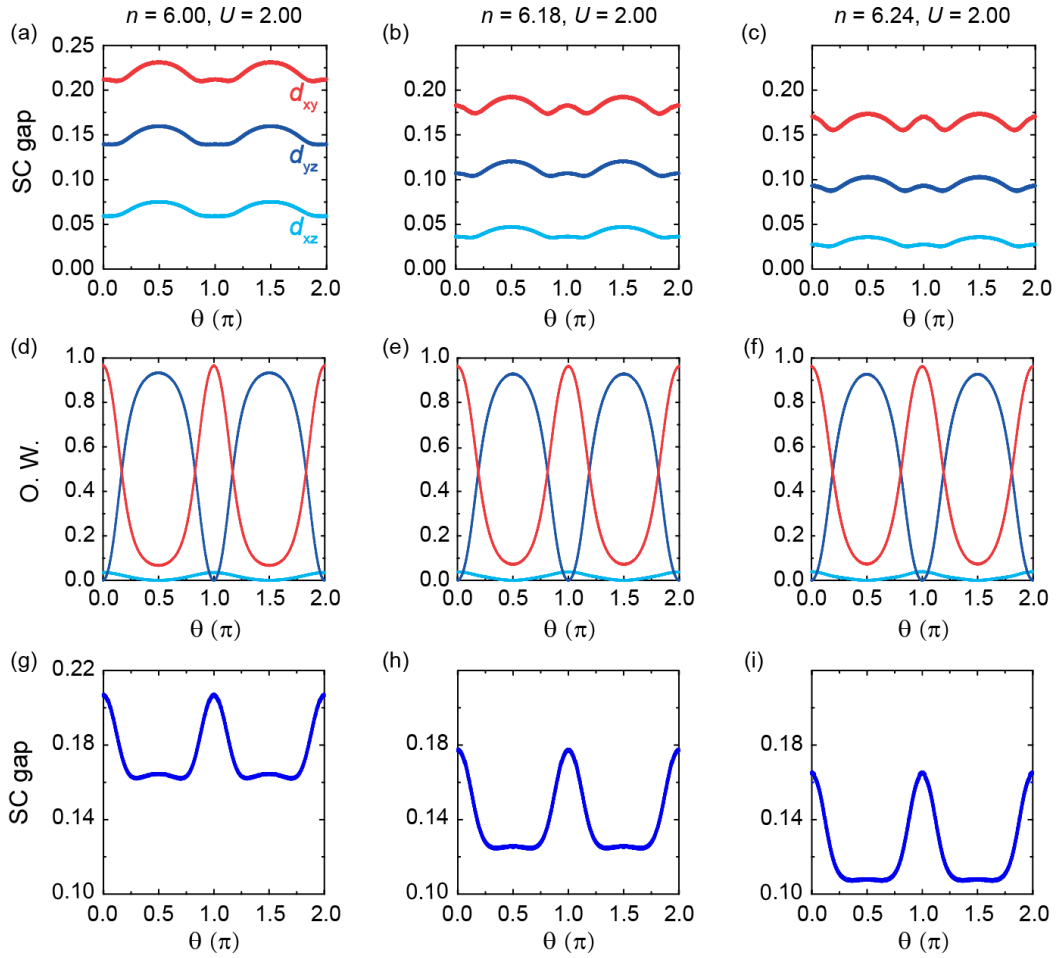


图 5-10  $U = 2$ ,  $n$  增大时 X 点电子口袋上超导能隙的变化。

Figure 5-10 Evolution of superconducting gap along the electron pocket around X point with increasing  $n$  for  $U = 2$ .

图 5-11 和图 5-12 展示了  $U = 3.0$  (强关联区域) 时配对幅值和超导能隙随  $n$  的变化。与  $U = 2.0$  时的结果类似, 随着  $n$  增大, 配对幅值整体有些许减小, 但总体来说变化不大, 各轨道对应的能隙以及总能隙随  $n$  的增大而逐渐减小。然而, 与  $U = 2.0$  时不同的是,  $U = 3.0$  时能隙极大值与极小值点的位置随  $n$  的增大而发生了明显的变化, 这可能是由于  $n$  的变化在弱关联区域对电子关联性的影响很小, 而在强关联区域却会对电子关联性产生较大影响 (图 5-2 (a))。

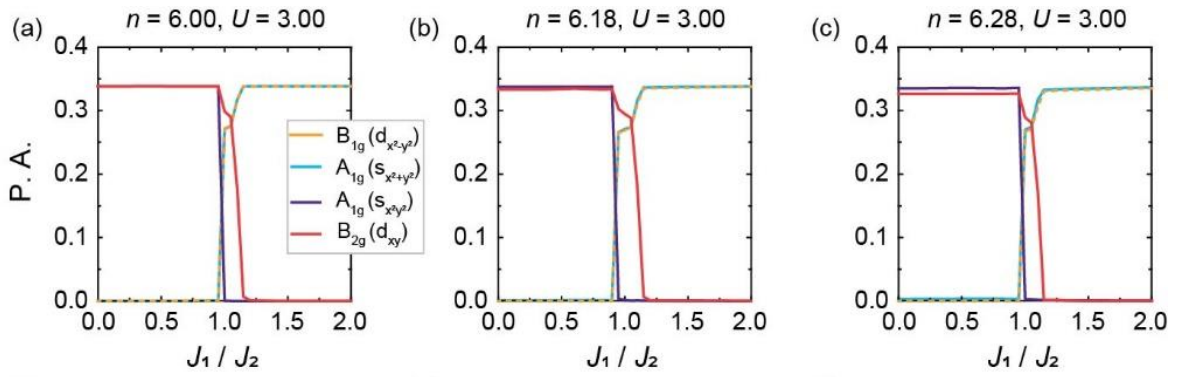

 图 5-11  $U=3$ ,  $n$  增大时配对幅值的变化。

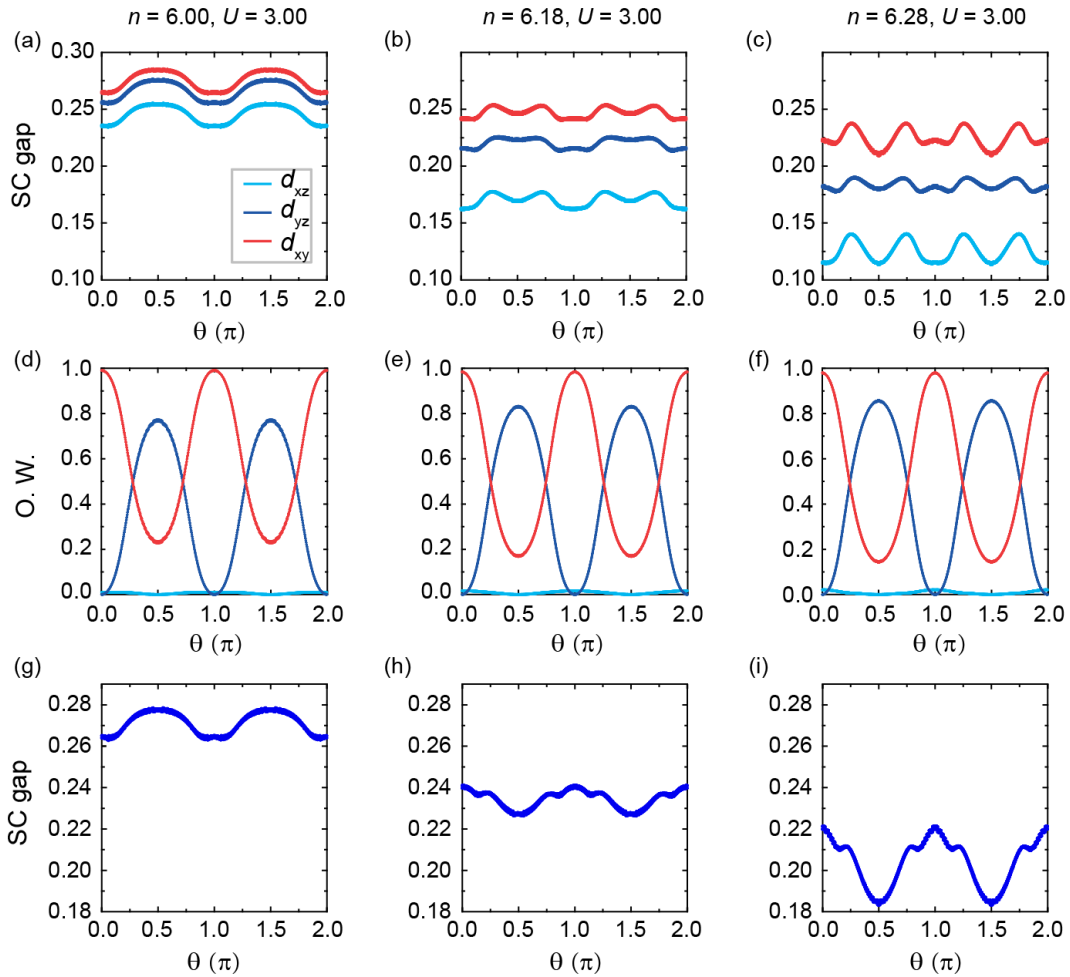
 Figure 5-11 Evolution of pairing amplitude with increasing  $n$  for  $U=3$ .

 图 5-12  $U=3$ ,  $n$  增大时 X 点电子口袋上超导能隙的变化。

 Figure 5-12 Evolution of superconducting gap along the electron pocket around X point with increasing  $n$  for  $U=3$ .

最后，我们提取出上述三种情况下超导能隙的最大值  $\text{Gap max}$  随  $U$  或  $n$  的变化。如图 5-13 所示， $\text{Gap Max}$  随着  $U$  的增大而增大，表明电子关联性的增强有助于超导的增强。与之相反， $\text{Gap Max}$  随着  $n$  的增大而逐渐减小，这是由于  $n$  增大时电子关联性会有所减弱。另外，我们在图 5-13 中标记出了 Lifshitz 相变发生的位置，可以看到，Lifshitz 相变并不会对超导产生明显影响。

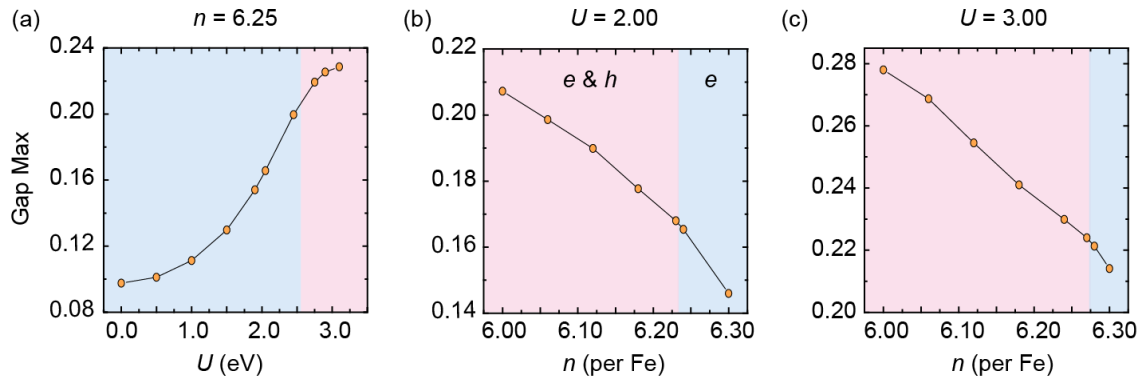


图 5-13 超导能隙最大值分别随  $U$  和  $n$  的演化。粉色区域表示电子—空穴口袋共存，蓝色区域表示只含电子口袋。

Figure 5-13 Evolution of the maximum of superconducting gap with  $U$  and  $n$  respectively. The pink region corresponds to coexistence of electron and hole pockets, while the blue region corresponds to electron pockets only.

尽管所有电子掺杂的高  $T_c$  的 FeSe 基材料(包括  $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OHFeSe}$ 、表面蒸 K 及离子液体调控后的 FeSe 等)都具有相同的费米面拓扑结构<sup>[169,170,154]</sup>：只有 M 点的电子口袋， $\Gamma$  点的空穴口袋消失，但我们的计算结果表明，Lifshitz 相变并不是导致  $T_c$  提升的驱动力，而电子关联性的增强对  $T_c$  的提升起着重要作用。我们对于 FeSe 薄膜的离子液体调控结果证明了这一结论。一方面，调控过程中的原位霍尔电阻（见附录）和热电势（图 5-14）测量<sup>[218]</sup>表明，调控过程中不仅空穴带逐渐沉到费米面以下，并且费米能逐渐减小，电子带逐渐变平，表明电子关联性逐渐增强，这与在表面蒸 K 实验中观察到的电子有效质量增强是一致的<sup>[154]</sup>。另一方面，在调控过程中， $T_c$  的演化是连续的（图 4-5），我们并未观察到以往文献中所报道的 Lifshitz 相变导致的  $T_c$  突变。另外，Yi 等人<sup>[219]</sup>以及封东来课题组<sup>[220]</sup>通过对 FeSe 基材料  $\text{A}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  ( $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}$ ) 进行等价掺杂（用 S 或 Te 替换 Se）发现，随着带宽减小（即电子关联性增强），体系会从金属转变为超导体再转变为绝缘体（图 5-15 (a))；在这个过程中，FeSe 的费米面拓扑结构并没有发生改变。进一步，封东来课题组总结了多种 FeAs 基和 FeSe 基的实验结果，指出费米面拓扑结构不直接影响铁基超导电性（图 5-15 (b))，而电子关联强度是调控铁基超导的一个关键参数<sup>[221]</sup>。



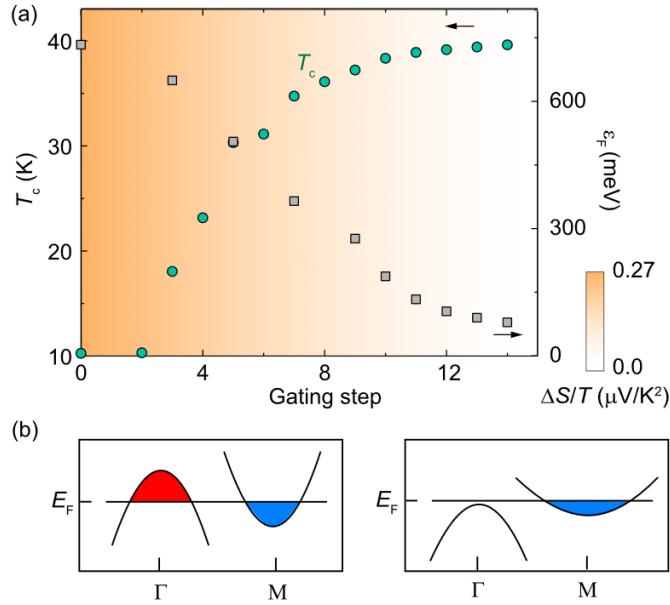


图 5-14 离子液体调控过程中电子关联性和费米面拓扑结构的演化<sup>[218]</sup>。(a)  $T_c$  和由热电势得到的费米能随调控的演化。(b) 能带结构的演化。

Figure 5-14 Evolution of electron correlations and Fermi surface topology during the ionic liquid gating process<sup>[218]</sup>. (a) Evolution of  $T_c$  and Fermi energy extracted from Seebeck with gating. (b) Evolution of the band structure with gating.

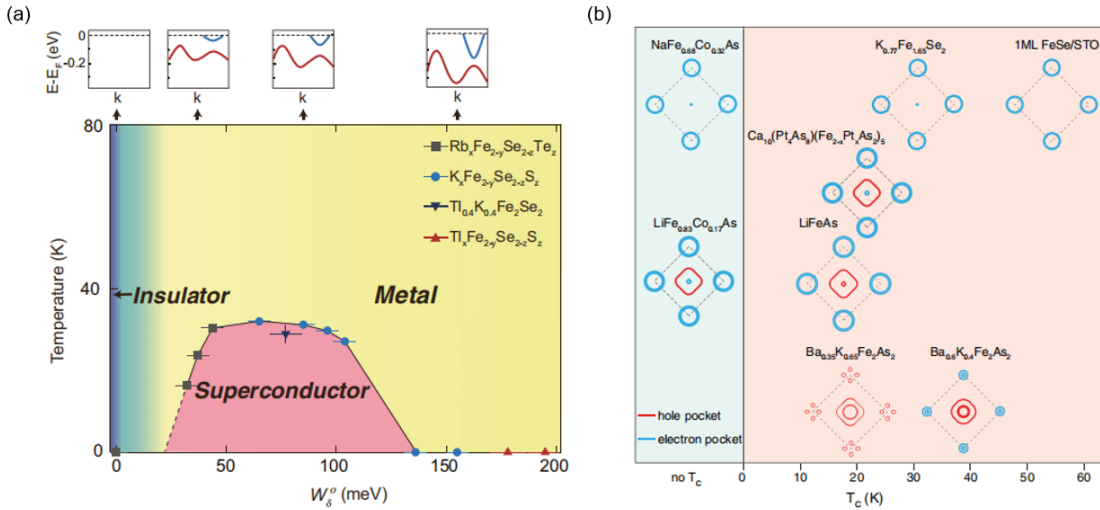


图 5-15 铁基超导体中  $T_c$  与电子关联性 & 费米面拓扑结构之间的关系。(a)  $A_xFe_{2-y}(Se, S, Te)_2$  ( $A = K, Rb, Tl/K$ ) 随 M 点电子带带宽  $W_\sigma^0$  演化的相图<sup>[220]</sup>。(b) 不同铁基超导体的费米面拓扑结构与  $T_c$ <sup>[221]</sup>。

Figure 5-15 Relation between  $T_c$  and electron correlations or Fermi surface topology. (a) Phase diagram versus bandwidth  $W_\sigma^0$  of the electron band around M point for  $A_xFe_{2-y}(Se, S, Te)_2$  ( $A = K, Rb, Tl/K$ ) <sup>[220]</sup>. (b) A summary of the Fermi surface topology and  $T_c$  for different iron-based superconductors<sup>[221]</sup>.

那么，如何理解 FeSe 中电子关联性的增强会导致超导的增强呢？我们注意到，在铜氧化物中观察到的结果与之相反：随着电荷掺杂，电子关联性减弱，超导增强（欠掺杂区域）。导致这种区别的原因如下。在基于短程反铁磁相互作用的强耦合配对图像下，超导配对强度依赖于电子关联性的强弱。中等电子关联强度时  $T_c$  最高，电子关联性太强或太弱都会抑制超导：关联性太弱时，自旋涨落不足以支持超导配对；关联性太强时，电子会局域化，从而体系会转变为绝缘体。因此，电子关联性的增强是否有利于超导取决于体系初始状态对应的电子关联强度。对于铜氧化物，其母体是 Mott 绝缘体，电子关联性非常强，因此减弱关联强度有利于超导。而 FeSe 是坏金属，电子关联性相对于铜氧化物来说较弱，因此关联性的增强有利于超导。

另外，还需要说明的是，在我们的计算中，随着电子掺杂量的增大，FeSe 的电子关联性是减弱的，而实验上观察到的结果却是关联性随着电子掺杂而逐渐增强。这是因为，实验上所使用的各种电子掺杂手段除了对 FeSe 进行掺杂之外，还引入了其它的效应。例如：碱金属或分子插层会导致 FeSe 层间距变大，体系二维性变强，从而使得电子关联性增强；表面蒸 K 不仅会影响 Se 高度，还会产生局域电场，影响电子在 Se 和 Fe 之间的跃迁，从而导致电子关联性增强<sup>[222]</sup>。对于离子液体调控，在 2.2.3 节中，我们已证明， $H^+$  注入到了 FeSe 样品中，其可能像表面蒸 K 一样，通过产生局域电场或者造成局域晶格畸变来影响电子关联性。这需要我们结合微观探测手段搞清  $H^+$  在 FeSe 晶格中的位置，从而进一步明确  $H^+$  注入所起到的作用。总之，实验上所使用的电子掺杂手段对 FeSe 的影响实际上包含了我们计算中所涉及到的电子掺杂和关联性增强两方面的因素。

### 5.3 本章小结

我们利用多轨道 Hubbard 模型研究了 FeSe 的正常态电子关联性随电子数  $n$  和库仑相互作用  $U$  的演化。我们发现，当  $U$  大于某个临界值  $U_c$  时，各轨道的准粒子谱重会发生大幅减小，体系从弱关联金属过渡到强关联金属；当  $U < U_c$  时，体系发生 Lifshitz 相变的临界电子数  $n_L$  较大且几乎不随  $U$  改变，而当  $U > U_c$  时， $n_L$  随  $U$  的增大迅速减小。在此基础上，我们利用多轨道  $t$ - $J_1$ - $J_2$  模型研究了电子关联性和费米面拓扑结构对超导配对强度的影响，我们发现，超导配对强度几乎不受 Lifshitz 相变的影响；而电子关联性的增强对超导的提升起着重要作用，这与我们实验上观察到的结果是一致的。

## 第 6 章 总结与展望

本论文围绕 FeSe 在电子掺杂下的超导演化及其与正常态之间的关系展开，试图从正常态的角度找到理解超导机理的线索。一方面，实验上，我们利用离子液体这一单一变量调控技术，分别对初始状态为绝缘和超导的 FeSe 薄膜进行了精细的调控，研究了超导产生和增强过程中的正常态电阻行为，给出了支持超导产生的临界正常态条件以及奇异金属态与超导之间的定量化规律。另一方面，结合理论计算，我们得到了电子关联性对于 FeSe 超导增强的重要作用。具体内容如下：

1. 通过对 FeSe 绝缘薄膜进行离子液体调控，实现了超导—绝缘相变。我们发现，当样品为强绝缘状态时（电阻表现出变程跃迁行为），低温下超导不会产生；而当样品为弱绝缘状态时（电阻表现出  $\ln(1/T)$  行为），低温下可观察到超导转变。因此， $\ln(1/T)$  电阻对应支持超导产生的最小正常态导电条件。结合样品的表面形貌、调控过程中的超导体积分数演化以及超导涨落维度分析，我们证明  $\ln(1/T)$  电阻在微观上起源于颗粒金属性。也就是说，超导的产生至少需要在绝缘的背景上存在金属颗粒。
2. 通过对 FeSe 超导薄膜进行离子液体调控，实现了  $T_c$  的大幅提升（从  $\sim 10$  K 到  $\sim 45$  K）。通过用强磁场压制超导，我们首次获得了 FeSe 正常态奇异金属性的实验证据，包括：线性电阻、线性磁电阻以及电阻对温度和磁场的标度关系。并且我们发现，在  $T_c$  提升的过程中，奇异金属行为一直存在。从相图上看，奇异金属相包裹着超导相。进一步，我们从获得的系统性数据中提取出线性电阻的斜率  $A_1$  与  $T_c$  的定量规律，发现二者呈现出抛物线型关系： $T_c \propto A_1^{0.5}$ ，这一规律对于铜氧化物和有机盐超导体也是适用的，表明奇异金属态与超导之间的相互作用是普适的。
3. 通过多轨道的 Hubbard 模型和  $t$ - $J_1$ - $J_2$  模型研究了正常态电子关联性和费米面拓扑结构对 FeSe 超导配对强度的影响。我们发现，费米面拓扑结构的改变不会对超导产生明显影响，而电子关联性的增强会对超导起到显著的增强作用。这与实验上观察到的结果是一致的：高  $T_c$  态的 FeSe 基材料普遍具有更强的关联性。

我们下一步的工作计划将继续基于 FeSe 这个材料平台对奇异金属态与高温超导之间的关系进行深入研究。目前关于奇异金属态与高温超导之间关系的认识依然很不全面：实验上，虽然线性电阻与  $T_c$  之间的关系已经得到阐明，但是对于线性磁电阻及电阻对温度和磁场的标度行为的研究依然十分欠缺，它们与超导之间的关系也不明朗；理论上，关于奇异金属背后的物理机制依然存在很大争议，缺乏一套完整的微观理论能够解释所有的奇异金属行为以及它们与超导之间的关系。亟待解决的问题包括：

- (1) 线性磁电阻随温度和化学掺杂如何演化，它和超导之间的关系是什么？
- (2) 电阻对温度和磁场的标度行为随掺杂如何演化？与超导之间的关系是什么？
- (3) 线性电阻、线性磁电阻以及电阻的标度行为背后的物理机制是什么？能否从理论出发解释它们与超导之间的关系？

基于上述问题，我们将在前期研究的基础上，继续对 FeSe 的线性磁电阻以及电阻的标度行为进行系统的研究，总结它们与超导之间的定量化规律，从实验上全面认识 FeSe 中的奇异金属行为与超导之间的关系，并从理论出发理解其背后的物理机制。研究计划如下：

1. 通过离子液体调控对 FeSe 进行连续的电子掺杂，精细调控超导，同时结合原位的强磁场电输运测量，研究不同  $T_c$  状态下的磁电阻行为，从系统性的数据中提取出线性磁电阻系数与  $T_c$  之间的可靠定量化规律。
2. 研究电阻标度行为的具体形式随电子掺杂的演化规律，总结温度项和磁场项的系数之比与  $T_c$  之间的量化规律，在此基础上，建立对应的温度—磁场—掺杂高维相图。
3. 结合所得的实验规律，尝试从理论上去解释这些规律，研究线性电阻、线性磁电阻以及电阻标度行为的微观起源。

## 参考文献

- [1] van Delft D, Kes P. The discovery of superconductivity[J]. *Physics Today*, 2010, 63(9): 38-43.
- [2] Webb G W, Marsiglio F, Hirsch J E. Superconductivity in the elements, alloys and simple compounds[J]. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 2015, 514: 17-27.
- [3] Steglich F, Aarts J, Bredl C D, et al. Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism: CeCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>[J]. *Physical Review Letters*, 1979, 43(25): 1892-1896.
- [4] Jérôme R, Mazaud A, Ribault M, et al. Superconductivity in a synthetic organic conductor (TMTSF)<sub>2</sub>PF<sub>6</sub>[J]. *Journal de Physique Lettres*, 1980, 41(4): 95-98.
- [5] Gorter C J, Casimir H. On supraconductivity I[J]. *Physica*, 1934, 1(1): 306-320.
- [6] London F, London H, Lindemann F A. The electromagnetic equations of the supraconductor[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, 1997, 149(866): 71-88.
- [7] Pippard A. An experimental and theoretical study of the relation between magnetic field and current in a superconductor[C]. In *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1953: 547-568.
- [8] Ginzburg V L and Landau L D. On the theory of superconductivity[J]. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1950, 20: 1064.
- [9] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. Theory of Superconductivity[J]. *Physical Review*, 1957, 108(5): 1175-1204.
- [10] Bednorz J G, Müller K A. Possible high- $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system[J]. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1986, 64(2): 189-193.
- [11] 赵忠贤, 陈立泉, 崔长庚, 等. Ba-Y-Cu 氧化物液氮温区的超导电性[J]. *科学通报*, 1987, 32: 412-414.
- [12] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure[J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58(9): 908-910.
- [13] Schilling A, Cantoni M, Guo J D, et al. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system[J]. *Nature*, 1993, 363(6424): 56-58.
- [14] Gao L, Xue Y Y, Chen F, et al. Superconductivity up to 164 K in HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>m-1</sub>Cu<sub>m</sub>O<sub>2m+2+δ</sub> ( $m = 1, 2, \text{ and } 3$ ) under quasihydrostatic pressures[J]. *Physical Review B*, 1994, 50(6): 4260-4263.
- [15] Norman M R. The challenge of unconventional superconductivity[J]. *Science*, 2011, 332(6026): 196-200.
- [16] Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor:

- LaOFeP[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(31): 10012-10013.
- [17] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor La[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs ( $x = 0.05-0.12$ ) with  $T_c = 26$  K[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(11): 3296-3297.
- [18] Paglione J, Greene R L. High-temperature superconductivity in iron-based materials[J]. *Nature Physics*, 2010, 6(9): 645-658.
- [19] Stewart G R. Superconductivity in iron compounds[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2011, 83(4): 1589-1652.
- [20] Johnston D C. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides[J]. *Advances in Physics*, 2010, 59(6): 803-1061.
- [21] Zhi-An R, Wei L, Jie Y, et al. Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound Sm[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs[J]. *Chinese Physics Letters*, 2008, 25(6): 2215.
- [22] Wang C, Li L, Chi S, et al. Thorium-doping-induced superconductivity up to 56 K in Gd<sub>1-x</sub>Th<sub>x</sub>FeAsO[J]. *Europhysics Letters*, 2008, 83(6): 67006.
- [23] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, et al. Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO<sub>3</sub>[J]. *Chinese Physics Letters*, 2012, 29(3): 037402.
- [24] He S, He J, Zhang W, et al. Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65 K in single-layer FeSe films[J]. *Nature Materials*, 2013, 12(7): 605-610.
- [25] Chen X, Dai P, Feng D, et al. Iron-based high transition temperature superconductors[J]. *National Science Review*, 2014, 1(3): 371-395.
- [26] Yi M, Zhang Y, Shen Z X, et al. Role of the orbital degree of freedom in iron-based superconductors[J]. *npj Quantum Materials*, 2017, 2(1): 57.
- [27] Putti M, Pallecchi I, Bellingeri E, et al. New Fe-based superconductors: properties relevant for applications[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2010, 23(3): 034003.
- [28] Gurevich A. Iron-based superconductors at high magnetic fields[J]. *Rep. Prog. Phys.*, 2011: 20.
- [29] Dasenbrock-Gammon N, Snider E, McBride R, et al. Evidence of near-ambient superconductivity in a N-doped lutetium hydride[J]. *Nature*, 2023, 615(7951): 244-250.
- [30] Cao Y, Fatemi V, Fang S, et al. Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices[J]. *Nature*, 2018, 556(7699): 43-+.
- [31] Li D, Lee K, Wang B Y, et al. Superconductivity in an infinite-layer nickelate[J]. *Nature*, 2019, 572(7771): 624-627.
- [32] Ortiz B R, Teicher S M L, Hu Y, et al. CsV<sub>3</sub>Sb<sub>5</sub>: AZ<sub>2</sub> topological Kagome metal with a superconducting ground state[J]. *Physical Review Letters*, 2020, 125(24):

- 247002.
- [33] 谢涛. 新型铁基超导体的自旋激发与中子自旋共振研究[D]. 中国: 中国科学院大学, 2019.
- [34] Tsuei C C, Kirtley J R. Pairing symmetry in cuprate superconductors[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2000, 72(4): 969-1016.
- [35] Božović I, He X, Wu J, et al. Dependence of the critical temperature in overdoped copper oxides on superfluid density[J]. *Nature*, 2016, 536(7616): 309-311.
- [36] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, et al. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides[J]. *Nature*, 2015, 518(7538): 179-186.
- [37] Wang F, Lee D H. The electron-pairing mechanism of iron-based superconductors[J]. *Science*, 2011, 332(6026): 200-204.
- [38] Gerber A, Milner A, Deutscher G, et al. Insulator-superconductor transition in 3D granular Al-Ge films[J]. *Physical Review Letters*, 1997, 78(22): 4277-4280.
- [39] Shapira Y, Deutscher G. Semiconductor-superconductor transition in granular Al-Ge[J]. *Physical Review B*, 1983, 27(7): 4463-4466.
- [40] Boebinger G S, Ando Y, Passner A, et al. Insulator-to-metal crossover in the normal state of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  near optimum doping[J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(27): 5417-5420.
- [41] Ono S, Ando Y, Murayama T, et al. Metal-to-Insulator Crossover in the Low-Temperature Normal State of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(3): 638-641.
- [42] Leridon B, Vanacken J, Wambecq T, et al. Paraconductivity of underdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  thin-film superconductors using high magnetic fields[J]. *Physical Review B*, 2007, 76(1): 012503.
- [43] Deutscher G, Bandyopadhyay B, Chui T, et al. Transition to localization in granular aluminum films[J]. *Physical Review Letters*, 1980, 44(17): 1150-1153.
- [44] Simon R W, Dalrymple B J, Van Vechten D, et al. Transport measurements in granular niobium nitride cermet films[J]. *Physical Review B*, 1987, 36(4): 1962-1968.
- [45] Dynes R C, Garno J P, Rowell J M. Two-dimensional electrical conductivity in quench-condensed metal films[J]. *Physical Review Letters*, 1978, 40(7): 479-482.
- [46] Jin K, Butch N P, Kirshenbaum K, et al. Link between spin fluctuations and electron pairing in copper oxide superconductors[J]. *Nature*, 2011, 476(7358): 73-75.
- [47] Cooper R A, Wang Y, Vignolle B, et al. Anomalous Criticality in the Electrical Resistivity of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [J]. *Science*, 2009, 323(5914): 603-607.
- [48] Licciardello S, Buhot J, Lu J, et al. Electrical resistivity across a nematic

- quantum critical point[J]. *Nature*, 2019, 567(7747): 213-217.
- [49] Kasahara S, Shibauchi T, Hashimoto K, et al. Evolution from non-Fermi- to Fermi-liquid transport via isovalent doping in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$  superconductors[J]. *Physical Review B*, 2010, 81(18): 184519.
- [50] Daou R, Doiron-Leyraud N, LeBoeuf D, et al. 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*, 2009, 5(1): 31-34.
- [51] Grissonnanche G, Fang Y, Legros A, et al. Linear-in temperature resistivity from an isotropic Planckian scattering rate[J]. *Nature*, 2021, 595(7869): 667-672.
- [52] Bruin J a. N, Sakai H, Perry R S, et al. Similarity of scattering rates in metals showing  $T$ -linear resistivity[J]. *Science*, 2013, 339(6121): 804-807.
- [53] Cao Y, Chowdhury D, Rodan-Legrain D, et al. Strange metal in magic-angle graphene with near Planckian dissipation[J]. *Physical Review Letters*, 2020, 124(7): 076801.
- [54] Analytis J G, Kuo H H, McDonald R D, et al. Transport near a quantum critical point in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ [J]. *Nature Physics*, 2014, 10: 194-197.
- [55] Legros A, Benhabib S, Tabis W, et al. Universal  $T$ -linear resistivity and Planckian dissipation in overdoped cuprates[J]. *Nature Physics*, 2019, 15: 142-147.
- [56] Hayes I M, McDonald R D, Breznay N P, et al. Scaling between magnetic field and temperature in the high-temperature superconductor  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ [J]. *Nature Physics*, 2016, 12(10): 916-919.
- [57] Sarkar T, Mandal P R, Poniatowski N R, et al. Correlation between scale-invariant normal-state resistivity and superconductivity in an electron-doped cuprate[J]. *Science Advances*, 2019, 5(5): eaav6753.
- [58] Licciardello S, Maksimovic N, Ayres J, et al. Coexistence of orbital and quantum critical magnetoresistance in  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ [J]. *Physical Review Research*, 2019, 1(2): 023011.
- [59] Giraldo-Gallo P, Galvis J A, Stegen Z, et al. Scale-invariant magnetoresistance in a cuprate superconductor[J]. *Science*, 2018, 361(6401): 479-481.
- [60] Boyd C, Phillips P W. Single-parameter scaling in the magnetoresistance of optimally doped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [J]. *Physical Review B*, 2019, 100(15): 155139.
- [61] Hayes I M, Hao Z, Maksimovic N, et al. Magnetoresistance Scaling Reveals Symmetries of the Strongly Correlated Dynamics in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(19): 197002.
- [62] Maksimovic N, Hayes I M, Nagarajan V, et al. Magnetoresistance Scaling and the Origin of  $H$ -Linear Resistivity in  $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ [J]. *Physical Review X*, 2020, 10(4): 041062.
- [63] Greene R L, Mandal P R, Poniatowski N R, et al. The strange metal state of the



- electron-doped cuprates[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2020, 11(1): 213-229.
- [64] Putzke C, Benhabib S, Tabis W, et al. Reduced Hall carrier density in the overdoped strange metal regime of cuprate superconductors[J]. *Nature Physics*, 2021, 17(7): 826-831.
- [65] Phillips P W, Hussey N E, Abbamonte P. Stranger than metals[J]. *Science*, 2022, 377(6602): eabh4273.
- [66] Jin K, He G, Zhang X, et al. Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor  $\text{LiTi}_2\text{O}_4$ [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7183.
- [67] Kimura T, Miyasaka S, Takagi H, et al. In-plane and out-of-plane magnetoresistance in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  single crystals[J]. *Physical Review B*, 1996, 53(13): 8733-8742.
- [68] Ayres J, Berben M, Čulo M, et al. Incoherent transport across the strange-metal regime of overdoped cuprates[J]. *Nature*, 2021, 595(7869): 661-666.
- [69] Doiron-Leyraud N, Auban-Senzier P, René de Cotret S, et al. Correlation between linear resistivity and  $T_c$  in the Bechgaard salts and the pnictide superconductor  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [J]. *Physical Review B*, 2009, 80(21): 214531.
- [70] Taillefer L. Scattering and Pairing in Cuprate Superconductors[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2010, 1(1): 51-70.
- [71] Yuan J, Chen Q, Jiang K, et al. Scaling of the strange-metal scattering in unconventional superconductors[J]. *Nature*, 2022, 602(7897): 431-436.
- [72] Wang F, Lee D H. The electron-pairing mechanism of iron-based superconductors[J]. *Science*, 2011, 332(6026): 200-204.
- [73] Dagotto E. Colloquium: The unexpected properties of alkali metal iron selenide superconductors[J]. *Reviews of Modern Physics*, 2013, 85(2): 849-867.
- [74] Si Q, Yu R, Abrahams E. High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides[J]. *Nature Reviews Materials*, 2016, 1(4): 16017.
- [75] Yi M, Lu D H, Analytis J G, et al. Electronic structure of the  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  family of iron-pnictide superconductors[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(2): 024515.
- [76] Richard P, Sato T, Nakayama K, et al. Fe-based superconductors: an angle-resolved photoemission spectroscopy perspective[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2011, 74(12): 124512.
- [77] Mazin I I, Singh D J, Johannes M D, et al. Unconventional Superconductivity with a Sign Reversal in the Order Parameter of  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(5): 057003.
- [78] Hussey N E, Takenaka K, Takagi H. Universality of the Mott–Ioffe–Regel limit in metals[J]. *Philosophical Magazine*, 2004, 84(27): 2847-2864.
- [79] Si Q, Abrahams E. Strong correlations and magnetic frustration in the high  $T_c$  iron pnictides[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(7): 076401.
- [80] Abrahams E, Si Q. Quantum criticality in the iron pnictides and

- chalcogenides[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2011, 23(22): 223201.
- [81] Qazilbash M M, Hamlin J J, Baumbach R E, et al. Electronic correlations in the iron pnictides[J]. *Nature Physics*, 2009, 5(9): 647-650.
- [82] Hu W Z, Dong J, Li G, et al. Origin of the spin density wave instability in  $A\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $A = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) as revealed by optical spectroscopy[J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(25): 257005.
- [83] Yang J, Hübner D, Nagel U, et al. Optical spectroscopy of superconducting  $\text{Ba}_{0.55}\text{K}_{0.45}\text{Fe}_2\text{As}_2$ : evidence for strong coupling to low-energy bosons[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(18): 187003.
- [84] Degiorgi L. Electronic correlations in iron-pnictide superconductors and beyond: lessons learned from optics[J]. *New Journal of Physics*, 2011, 13(2): 023011.
- [85] Kostin A, Sprau P O, Kreisel A, et al. Imaging orbital-selective quasiparticles in the Hund's metal state of FeSe[J]. *Nature Materials*, 2018, 17(10): 869-874.
- [86] Yi M, Liu Z K, Zhang Y, et al. Observation of universal strong orbital-dependent correlation effects in iron chalcogenides[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 7777.
- [87] Wang Z, Schmidt M, Fischer J, et al. Orbital-selective metal-insulator transition and gap formation above  $T_c$  in superconducting  $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ [J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 3202.
- [88] de' Medici L, Giovannetti G, Capone M. Selective Mott physics as a key to iron superconductors[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(17): 177001.
- [89] Si Q, Abrahams E, Dai J, et al. Correlation effects in the iron pnictides[J]. *New Journal of Physics*, 2009, 11(4): 045001.
- [90] Dai J, Si Q, Zhu J X, et al. Iron pnictides as a new setting for quantum criticality[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(11): 4118-4121.
- [91] Zhu J X, Yu R, Wang H, et al. Band narrowing and Mott localization in iron oxychalcogenides  $\text{La}_2\text{O}_2\text{Fe}_2\text{O}(\text{Se}, \text{S})_2$ [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(21): 216405.
- [92] Fang M H, Wang H D, Dong C H, et al. Fe-based superconductivity with  $T_c = 31$  K bordering an antiferromagnetic insulator in  $(\text{Tl}, \text{K})\text{Fe}_x\text{Se}_2$ [J]. *EPL (Europhysics Letters)*, 2011, 94(2): 27009.
- [93] Yu R, Si Q. Orbital-selective Mott phase in multiorbital models for alkaline iron selenides  $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(14): 146402.
- [94] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, et al. Superconductivity in the PbO-type structure  $\alpha\text{-FeSe}$ [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(38): 14262-14264.
- [95] Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X, et al. The superconductivity at 18 K in  $\text{LiFeAs}$  system[J]. *Solid State Communications*, 2008, 148(11): 538-540.

- [96] Parker D R, Pitcher M J, Baker P J, et al. Structure, antiferromagnetism and superconductivity of the layered iron arsenide NaFeAs[J]. Chemical Communications, 2009(16): 2189-2191.
- [97] Tegel M, Johansson S, Weiß V, et al. Synthesis, crystal structure and spin-density-wave anomaly of the iron arsenide-fluoride SrFeAsF[J]. Europhysics Letters, 2008, 84(6): 67007.
- [98] Matsuishi S, Inoue Y, Nomura T, et al. Superconductivity induced by Co-doping in quaternary fluoroarsenide CaFeAsF[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(44): 14428-14429.
- [99] Hanna T, Muraba Y, Matsuishi S, et al. Hydrogen in layered iron arsenides: Indirect electron doping to induce superconductivity[J]. Physical Review B, 2011, 84(2): 024521.
- [100] Lu X F, Wang N Z, Zhang G H, et al. Superconductivity in LiFeO<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> with anti-PbO-type spacer layers[J]. Physical Review B, 2014, 89(2): 020507.
- [101] Wu G, Chen H, Wu T, et al. Different resistivity response to spin-density wave and superconductivity at 20 K in Ca<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20(42): 422201.
- [102] Sasmal K, Lv B, Lorenz B, et al. Superconducting Fe-based compounds A<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> with A = K and Cs with transition temperatures up to 37 K[J]. Physical Review Letters, 2008, 101(10): 107007.
- [103] Rotter M, Tegel M, Johrendt D. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>[J]. Physical Review Letters, 2008, 101(10): 107006.
- [104] Fang M H, Wang H D, Dong C H, et al. Fe-based superconductivity with  $T_c = 31$  K bordering an antiferromagnetic insulator in (Tl, K)Fe<sub>x</sub>Se<sub>2</sub>[J]. EPL (Europhysics Letters), 2011, 94(2): 27009.
- [105] Ying T P, Chen X L, Wang G, et al. Observation of superconductivity at 30 ~ 46 K in A<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (A = Li, Na, Ba, Sr, Ca, Yb and Eu)[J]. Scientific Reports, 2012, 2(1): 426.
- [106] Wang A F, Ying J J, Yan Y J, et al. Superconductivity at 32 K in single-crystalline Rb<sub>x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>[J]. Physical Review B, 2011, 83(6): 060512.
- [107] Guo J, Jin S, Wang G, et al. Superconductivity in the iron selenide K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 1.0$ )[J]. Physical Review B, 2010, 82(18): 180520.
- [108] Zhu X, Han F, Mu G, et al. Sr<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as a possible parent compound for FeAs-based superconductors[J]. Physical Review B, 2009, 79(2): 024516.
- [109] Ogino H, Sato S, Kishio K, et al. Homologous series of iron pnictide oxide superconductors (Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>)[Ca<sub>n+1</sub>(Sc, Ti)<sub>n</sub>O<sub>y</sub>] ( $n = 3,4,5$ ) with extremely thick blocking layers[J]. Applied Physics Letters, 2010, 97(7): 072506.
- [110] Xie Y L, Liu R H, Wu T, et al. Structure and physical properties of the new layered oxypnictides Sr<sub>4</sub>Sc<sub>2</sub>O<sub>6</sub>M<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (M = Fe and Co)[J]. Europhysics Letters, 2009, 86(5): 57007.

- [111] Lu X F, Wang N Z, Wu H, et al. Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in  $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$ [J]. *Nature Materials*, 2015, 14(3): 325-329.
- [112] Iyo A, Kawashima K, Kinjo T, et al. New-structure-type Fe-based superconductors:  $\text{CaAFe}_4\text{As}_4$  ( $A = \text{K, Rb, Cs}$ ) and  $\text{SrAFe}_4\text{As}_4$  ( $A = \text{Rb, Cs}$ )[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(10): 3410-3415.
- [113] Ni N, Allred J M, Chan B C, et al. High  $T_c$  electron doped  $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$  and  $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$  superconductors with skutterudite intermediary layers[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2011, 108(45): E1019-E1026.
- [114] Kakiya S, Kudo K, Nishikubo Y, et al. Superconductivity at 38 K in iron-based compound with platinum–arsenide layers  $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2011, 80(9): 093704.
- [115] Sun Y L, Jiang H, Zhai H F, et al.  $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ : A new superconductor containing  $\text{Fe}_2\text{As}_2$  layers and  $\text{Ti}_2\text{O}$  sheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(31): 12893-12896.
- [116] Mizuguchi Y, Hara Y, Deguchi K, et al. Anion height dependence of  $T_c$  for the Fe-based superconductor[J]. *Superconductor Science and Technology*, 2010, 23(5): 054013.
- [117] Lee C H, Kihou K, Iyo A, et al. Relationship between crystal structure and superconductivity in iron-based superconductors[J]. *Solid State Communications*, 2012, 152(8): 644-648.
- [118] Liu X, Zhao L, He S, et al. Electronic structure and superconductivity of FeSe-related superconductors[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2015, 27(18): 183201.
- [119] McQueen T M, Williams A J, Stephens P W, et al. Tetragonal-to-orthorhombic structural phase transition at 90 K in the superconductor  $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 103(5): 057002.
- [120] Sprau P O, Kostin A, Kreisel A, et al. Discovery of orbital-selective Cooper pairing in FeSe[J]. *Science*, 2017, 357(6346): 75-80.
- [121] Coldea A I, Watson M D. The Key Ingredients of the electronic structure of FeSe[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2018, 9(1): 125-146.
- [122] Tanatar M A, Böhmer A E, Timmons E I, et al. Origin of the resistivity anisotropy in the nematic phase of FeSe[J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117(12): 127001.
- [123] Chu J H, Kuo H H, Analytis J G, et al. Divergent nematic susceptibility in an iron arsenide superconductor[J]. *Science*, 2012, 337(6095): 710-712.
- [124] Watson M D, Kim T K, Haghighirad A A, et al. Emergence of the nematic electronic state in FeSe[J]. *Physical Review B*, 2015, 91(15): 155106.
- [125] Hosoi S, Matsuura K, Ishida K, et al. Nematic quantum critical point without

- magnetism in FeSe<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub> superconductors[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 113(29): 8139-8143.
- [126] Watson M D, Yamashita T, Kasahara S, et al. Dichotomy between the hole and electron behavior in multiband superconductor FeSe probed by ultrahigh magnetic fields[J]. Physical Review Letters, 2015, 115(2): 027006.
- [127] Nakayama K, Miyata Y, Phan G N, et al. Reconstruction of band structure induced by electronic nematicity in an FeSe superconductor[J]. Physical Review Letters, 2014, 113(23): 237001.
- [128] Chen T, Chen Y, Kreisel A, et al. Anisotropic spin fluctuations in detwinned FeSe[J]. Nature Materials, 2019, 18(7): 709-716.
- [129] Fernandes R M, Chubukov A V, Schmalian J. What drives nematic order in iron-based superconductors?[J]. Nature Physics, 2014, 10(2): 97-104.
- [130] Dai P. Antiferromagnetic order and spin dynamics in iron-based superconductors[J]. Reviews of Modern Physics, 2015, 87(3): 855-896.
- [131] Kreisel A, Hirschfeld P J, Andersen B M. On the remarkable superconductivity of FeSe and its close cousins[J]. Symmetry, 2020, 12(9): 1402.
- [132] Wang Q, Shen Y, Pan B, et al. Magnetic ground state of FeSe[J]. Nature Communications, 2016, 7(1): 12182.
- [133] Ruiz H, Wang Y, Moritz B, et al. Frustrated magnetism from local moments in FeSe[J]. Physical Review B, 2019, 99(12): 125130.
- [134] Baum A, Ruiz H N, Lazarević N, et al. Frustrated spin order and stripe fluctuations in FeSe[J]. Communications Physics, 2019, 2(1): 14.
- [135] Glasbrenner J K, Mazin I I, Jeschke H O, et al. Effect of magnetic frustration on nematicity and superconductivity in iron chalcogenides[J]. Nature Physics, 2015, 11(11): 953-958.
- [136] Böhmer A E, Kreisel A. Nematicity, magnetism and superconductivity in FeSe[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2018, 30(2): 023001.
- [137] Wang Q, Shen Y, Pan B, et al. Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe[J]. NATURE MATERIALS, 2016, 15(2): 159-163.
- [138] Tan S, Zhang Y, Xia M, et al. Interface-induced superconductivity and strain-dependent spin density waves in FeSe/SrTiO<sub>3</sub> thin films[J]. Nature Materials, 2013, 12(7): 634-640.
- [139] Shimojima T, Suzuki Y, Sonobe T, et al. Lifting of  $xz / yz$  orbital degeneracy at the structural transition in detwinned FeSe[J]. Physical Review B, 2014, 90(12): 121111.
- [140] Zhang P, Qian T, Richard P, et al. Observation of two distinct  $d_{xz} / d_{yz}$  band splittings in FeSe[J]. Physical Review B, 2015, 91(21): 214503.
- [141] Feng Z. Tunable critical temperature for superconductivity in FeSe thin films by pulsed laser deposition[J]. Scientific Reports, 2018, 8: 4039.

- [142] Imai Y, Sawada Y, Nabeshima F, et al. Control of structural transition in FeSe<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> thin films by changing substrate materials[J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 46653.
- [143] Lin Z, Tu S, Xu J, et al. Phase diagrams on composition-spread Fe<sub>y</sub>Te<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> films[J]. Science Bulletin, 2022, 67: 1443-1449.
- [144] Lei B, Cui J H, Xiang Z J, et al. Evolution of high-temperature superconductivity from a low- $T_c$  phase tuned by carrier concentration in FeSe thin flakes[J]. Physical Review Letters, 2016, 116(7): 077002.
- [145] Ying T P, Wang M X, Wu X X, et al. Discrete superconducting phases in FeSe-derived superconductors[J]. Physical Review Letters, 2018, 121(20): 207003.
- [146] Hanzawa K, Sato H, Hiramatsu H, et al. Electric field-induced superconducting transition of insulating FeSe thin film at 35 K[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016, 113(15): 3986-3990.
- [147] Shiogai J, Ito Y, Mitsunashi T, et al. Electric-field-induced superconductivity in electrochemically etched ultrathin FeSe films on SrTiO<sub>3</sub> and MgO[J]. Nature Physics, 2016, 12: 42-46.
- [148] Shikama N, Sakishita Y, Nabeshima F, et al. Enhancement of superconducting transition temperature in electrochemically etched FeSe/LaAlO<sub>3</sub> films[J]. Applied Physics Express, 2020, 13(8): 083006.
- [149] Miyakawa T, Shiogai J, Shimizu S, et al. Enhancement of superconducting transition temperature in FeSe electric-double-layer transistor with multivalent ionic liquids[J]. Physical Review Materials, 2018, 2(3): 031801.
- [150] Lei B, Wang N Z, Shang C, et al. Tuning phase transitions in FeSe thin flakes by field-effect transistor with solid ion conductor as the gate dielectric[J]. Physical Review B, 2017, 95(2): 020503.
- [151] Shiogai J, Miyakawa T, Ito Y, et al. Unified trend of superconducting transition temperature versus Hall coefficient for ultrathin FeSe films prepared on different oxide substrates[J]. Physical Review B, 2017, 95(11): 115101.
- [152] Burrard-Lucas M. Enhancement of the superconducting transition temperature of FeSe by intercalation of a molecular spacer layer[J]. Nature Materials, 2013, 12(1):15-19.
- [153] Sun R J, Quan Y, Jin S F, et al. Realization of continuous electron doping in bulk iron selenides and identification of a new superconducting zone[J]. Physical Review B, 2018, 98(21): 214508.
- [154] Wen C H P, Xu H C, Chen C, et al. Anomalous correlation effects and unique phase diagram of electron-doped FeSe revealed by photoemission spectroscopy[J]. Nature Communications, 2016, 7(1): 10840.
- [155] Phan G N, Nakayama K, Kanayama S, et al. ARPES study of cesium-coated FeSe thin films on SrTiO<sub>3</sub>[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2017, 871: 012017.

- [156] Phan G N, Nakayama K, Kanayama S, et al. High-temperature superconductivity and lattice relaxation in lithium-deposited FeSe on SrTiO<sub>3</sub>[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2017, 86(3): 033706.
- [157] Miyata Y, Nakayama K, Sugawara K, et al. High-temperature superconductivity in potassium-coated multilayer FeSe thin films[J]. Nature Materials, 2015, 14(8): 775-779.
- [158] Seo J J, Kim B Y, Kim B S, et al. Superconductivity below 20 K in heavily electron-doped surface layer of FeSe bulk crystal[J]. Nature Communications, 2016, 7(1): 11116.
- [159] Sun J P. Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe[J]. Nature Communications: 2016, 7: 12146.
- [160] Medvedev S, McQueen T M, Troyan I A, et al. Electronic and magnetic phase diagram of  $\beta$ -Fe<sub>1.01</sub>Se with superconductivity at 36.7 K under pressure[J]. Nature Materials, 2009, 8(8): 630-633.
- [161] Sun J P, Ye G Z, Shahi P, et al. High- $T_c$  superconductivity in FeSe at high pressure: dominant hole carriers and enhanced spin fluctuations[J]. Physical Review Letters, 2017, 118(14): 147004.
- [162] Wang Z, Liu C, Liu Y, et al. High-temperature superconductivity in one-unit-cell FeSe films[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2017, 29(15): 153001.
- [163] Xu Y, Rong H, Wang Q, et al. Spectroscopic evidence of superconductivity pairing at 83 K in single-layer FeSe/SrTiO<sub>3</sub> films[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 2840.
- [164] Ge J F, Liu Z L, Liu C, et al. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO<sub>3</sub>[J]. Nature Materials, 2015, 14(3): 285-289.
- [165] Lee D H. Routes to high-temperature superconductivity: A lesson from FeSe/SrTiO<sub>3</sub>[J]. Annual Review of Condensed Matter Physics, 2018, 9(1): 261-282.
- [166] Noji T, Hatakeda T, Hosono S, et al. Synthesis and post-annealing effects of alkaline-metal-ethylenediamine-intercalated superconductors A<sub>x</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>y</sub>Fe<sub>2</sub>A<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (A = Li, Na) with  $T_c = 45$  K[J]. Physica C, 2014: 4.
- [167] Lu X F, Wang N Z, Zhang G H, et al. Superconductivity in LiFeO<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> with anti-PbO-type spacer layers[J]. Physical Review B, 2014, 89(2): 020507.
- [168] Yao G, Duan M C, Liu N, et al. Diamagnetic response of potassium-adsorbed multilayer FeSe film[J]. Physical Review Letters, 2019, 123(25): 257001.
- [169] Qian T, Wang X P, Jin W C, et al. Absence of a holelike Fermi surface for the iron-based K<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.7</sub>Se<sub>2</sub> superconductor revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy[J]. Physical Review Letters, 2011, 106(18): 187001.
- [170] Zhao L, Liang A, Yuan D, et al. Common electronic origin of superconductivity

- in (Li,Fe)OHFeSe bulk superconductor and single-layer FeSe/SrTiO<sub>3</sub> films[J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 10608.
- [171] Shi X, Han Z Q, Peng X L, et al. Enhanced superconductivity accompanying a Lifshitz transition in electron-doped FeSe monolayer[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 14988.
- [172] Goldman A M. Electrostatic gating of ultrathin films[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2014, 44(1): 45-63.
- [173] Ueno K, Shimotani H, Yuan H, et al. Field-induced superconductivity in electric double layer transistors[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2014, 83(3): 032001.
- [174] Ueno K, Nakamura S, Shimotani H, et al. Electric-field-induced superconductivity in an insulator[J]. *Nature Materials*, 2008, 7(11): 855-858.
- [175] Chen Q, Lu J, Liang L, et al. Continuous low-bias switching of superconductivity in a MoS<sub>2</sub> transistor[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(28): 1800399.
- [176] Lu J M, Zheliuk O, Leermakers I, et al. Evidence for two-dimensional Ising superconductivity in gated MoS<sub>2</sub>[J]. *Science*, 2015, 350(6266): 1353-1357.
- [177] Chen Q H, Lu J M, Liang L, et al. Inducing and manipulating heteroelectronic states in a single MoS<sub>2</sub> thin flake[J]. *Physical Review Letters*, 2017, 119(14): 147002.
- [178] Ye J T, Inoue S, Kobayashi K, et al. Liquid-gated interface superconductivity on an atomically flat film[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(2): 125-128.
- [179] Ye J T, Zhang Y J, Akashi R, et al. Superconducting dome in a gate-tuned band insulator[J]. *Science*, 2012, 338(6111): 1193-1196.
- [180] Leng X, Garcia-Barriocanal J, Bose S, et al. Electrostatic control of the evolution from a superconducting phase to an insulating phase in ultrathin YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films[J]. *Physical Review Letters*, 2011, 107(2): 027001.
- [181] Fête A, Rossi L, Augieri A, et al. Ionic liquid gating of ultra-thin YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(19): 192601.
- [182] Bollinger A T, Dubuis G, Yoon J, et al. Superconductor–insulator transition in La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub> at the pair quantum resistance[J]. *Nature*, 2011, 472(7344): 458-460.
- [183] Jeong J, Aetukuri N, Graf T, et al. Suppression of metal-insulator transition in VO<sub>2</sub> by electric field–induced oxygen vacancy formation[J]. *Science*, 2013, 339(6126): 1402-1405.
- [184] Rafique M, Feng Z, Lin Z, et al. Ionic liquid gating induced protonation of electron-doped cuprate superconductors[J]. *Nano Letters*, 2019, 19(11): 7775-7780.
- [185] Wei X, Li H B, Zhang Q, et al. A selective control of volatile and non-volatile superconductivity in an insulating copper oxide via ionic liquid gating[J].



- Science Bulletin, 2020, 65(19): 1607-1613.
- [186] Lu N, Zhang P, Zhang Q, et al. Electric-field control of tri-state phase transformation with a selective dual-ion switch[J]. Nature, 2017, 546(7656): 124-128.
- [187] Shimizu S, Shiogai J, Takemori N, et al. Giant thermoelectric power factor in ultrathin FeSe superconductor[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 825.
- [188] Feng Z, Yuan J, He G, et al. Tunable critical temperature for superconductivity in FeSe thin films by pulsed laser deposition[J]. Scientific Reports, 2018, 8(1): 4039.
- [189] 冯中沛. 基于高通量技术的超导组合薄膜制备及其物性研究[D]. 中国: 中国科学院大学, 2019.
- [190] Hanzawa K, Yamaguchi Y, Obata Y, et al. Insulator-like behavior coexisting with metallic electronic structure in strained FeSe thin films grown by molecular beam epitaxy[J]. Physical Review B, 2019, 99(3): 035148.
- [191] Chen T K, Chang C C, Chang H H, et al. Fe-vacancy order and superconductivity in tetragonal  $\beta$ -Fe<sub>1-x</sub>Se[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2014, 111(1): 63-68.
- [192] Yeh K Y, Chen Y R, Lo T S, et al. Fe-vacancy-ordered Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>: The insulating parent phase of FeSe superconductor[J]. Frontiers in Physics, 2020, 8.
- [193] Qin M, Zhang R, Lin Z, et al. In situ Magnetic measurements of ionic-liquid-gated superconducting films[J]. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2020, 33(1): 159-163.
- [194] Duan M C, Liu Z L, Ge J F, et al. Development of in situ two-coil mutual inductance technique in a multifunctional scanning tunneling microscope[J]. Review of Scientific Instruments, 2017, 88(7): 073902.
- [195] He X, Gozar A, Sundling R, et al. High-precision measurement of magnetic penetration depth in superconducting films[J]. Review of Scientific Instruments, 2016, 87(11): 113903.
- [196] Kinney J, Garcia-Barriocanal J, Goldman A M. Homes scaling in ionic liquid gated La<sub>2</sub>CuO<sub>4+x</sub> thin films[J]. Physical Review B, 2015, 92(10): 100505.
- [197] 秦明阳. 超导薄膜的双线圈互感测量[D]. 中国: 中国科学院大学, 2021.
- [198] Sondhi S L, Girvin S M, Carini J P, et al. Continuous quantum phase transitions[J]. Reviews of Modern Physics, 1997, 69(1): 315-333.
- [199] Fisher M P A. Quantum phase transitions in disordered two-dimensional superconductors[J]. Physical Review Letters, 1990, 65(7): 923-926.
- [200] Parendo K A, Tan K H S B, Goldman A M. Electrostatic and parallel-magnetic-field tuned two-dimensional superconductor-insulator transitions[J]. Physical Review B, 2006, 73(17): 174527.
- [201] Leng X, Pereiro J, Strle J, et al. Insulator to metal transition in WO<sub>3</sub> induced by electrolyte gating[J]. npj Quantum Materials, 2017, 2(1): 1-7.

- [202] Abrahams E, Anderson P W, Licciardello D C, et al. Scaling theory of localization: Absence of quantum diffusion in two dimensions[J]. Physical Review Letters, 1979, 42(10): 673-676.
- [203] Das D, Doniach S. Weakly localized bosons[J]. Physical Review B, 1998, 57(22): 14440-14443.
- [204] Beloborodov I S, Efetov K B, Lopatin A V, et al. Transport properties of granular metals at low temperatures[J]. Physical Review Letters, 2003, 91(24): 246801.
- [205] Beloborodov I S, Lopatin A V, Vinokur V M, et al. Granular electronic systems[J]. Reviews of Modern Physics, 2007, 79(2): 469-518.
- [206] Carbillet C, Caprara S, Grilli M, et al. Confinement of superconducting fluctuations due to emergent electronic inhomogeneities[J]. Physical Review B, 2016, 93(14): 144509.
- [207] Wang Z, Yuan J, Wosnitza J, et al. The upper critical field and its anisotropy in  $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2016, 29(2): 025701.
- [208] Scalapino D J. A common thread: The pairing interaction for unconventional superconductors[J]. Reviews of Modern Physics, 2012, 84(4): 1383-1417.
- [209] Dai P. Antiferromagnetic order and spin dynamics in iron-based superconductors[J]. Reviews of Modern Physics, 2015, 87(3): 855-896.
- [210] Kimura Y, Misawa M, Kawamoto A. Correlation between non-Fermi-liquid behavior and antiferromagnetic fluctuations in  $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$  observed using  $^{13}\text{C}$  -NMR spectroscopy[J]. Physical Review B, 2011, 84(4): 045123.
- [211] Yu R, Hu H, Nica E M, et al. Orbital selectivity in electron correlations and superconducting pairing of iron-based superconductors[J]. Frontiers in Physics, 2020, 9.
- [212] Yu R, Si Q. Orbital-selective Mott phase in multiorbital models for iron pnictides and chalcogenides[J]. Physical Review B, 2017, 96(12): 125110.
- [213] Yu R, Si Q.  $U(1)$  slave-spin theory and its application to Mott transition in a multiorbital model for iron pnictides[J]. Physical Review B, 2012, 86(8): 085104.
- [214] Goswami P, Nikolic P, Si Q. Superconductivity in multi-orbital  $t$ - $J_1$ - $J_2$  model and its implications for iron pnictides[J]. EPL (Europhysics Letters), 2010, 91(3): 37006.
- [215] Yu R, Goswami P, Si Q, et al. Superconductivity at the border of electron localization and itinerancy[J]. Nature Communications, 2013, 4(1): 2783.
- [216] Hu J, Ding H. Local antiferromagnetic exchange and collaborative Fermi surface as key ingredients of high temperature superconductors[J]. Scientific Reports, 2012, 2(1): 381.
- [217] Yu R, Zhu J X, Si Q. Orbital selectivity enhanced by nematic order in FeSe[J].

- 
- Physical Review Letters, 2018, 121(22): 227003.
- [218] Zhang X, Feng Z, Wei X, et al. Enhancement of electron correlations in ion-gated FeSe film by in situ Seebeck and Hall measurements[J]. Physical Review B, 2021, 103(21): 214505.
- [219] Yi M, Wang M, Kemper A F, et al. Bandwidth and electron correlation-tuned superconductivity in  $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_2(\text{Se}_{1-z}\text{S}_z)_2$ [J]. Physical Review Letters, 2015, 115(25): 256403.
- [220] Niu X H, Chen S D, Jiang J, et al. A unifying phase diagram with correlation-driven superconductor-to-insulator transition for the 122\* series of iron chalcogenides[J]. Physical Review B, 2016, 93(5): 054516.
- [221] Ye Z R, Zhang Y, Chen F, et al. Extraordinary doping effects on quasiparticle scattering and bandwidth in iron-based superconductors[J]. Physical Review X, 2014, 4(3): 031041.
- [222] Choi Y W, Choi H J. Role of electric fields on enhanced electron correlation in surface-doped FeSe[J]. Physical Review Letters, 2019, 122(4): 046401.



## 附录 FeSe 霍尔电阻随调控的演化

通过测量材料的霍尔电阻率提取霍尔系数，是表征材料载流子类型和获得载流子浓度的常规手段。然而，FeSe 是一种多带材料体系，电子带和空穴带共存，因此基于霍尔运输数据分析 FeSe 的载流子性质是极其复杂和困难的工作。图 A-1 中展示了离子液体调控前 FeSe 薄膜的霍尔数据。霍尔系数 ( $R_H$ ) 展现出了复杂的温度依赖关系，即随着温度降低，由正值转变为负值，并在更低的温度下恢复为正值，霍尔系数的两次变号表明电子和空穴两种载流子间存在着复杂的竞争关系。低温下霍尔系数展现为正值，表明低温下空穴型载流子占据主导。

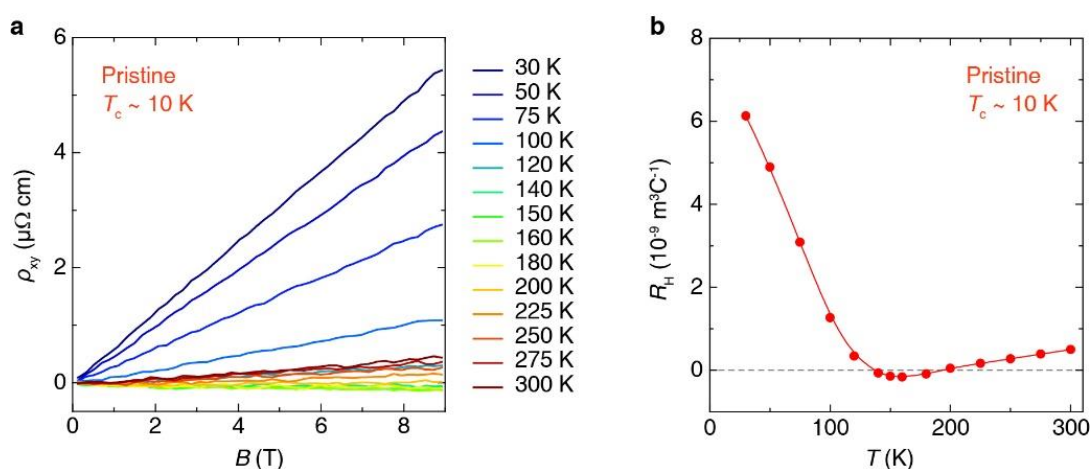


图 A-1 FeSe 薄膜 ( $T_c \sim 10 \text{ K}$ ) 调控前的霍尔数据。(a) 不同温度下霍尔电阻率  $\rho_{xy}$  随磁场的变化曲线。(b) 霍尔系数  $R_H$  (提取自图 (a) 数据) 随温度的依赖关系

**Figure A-1 Hall measurements for a pristine FeSe film with  $T_c \sim 10 \text{ K}$ . (a) Hall resistivity  $\rho_{xy}$  as a function of magnetic field at different temperatures. (b) Temperature dependence of the Hall coefficient  $R_H$  extracted from (a).**

在对 FeSe 薄膜的离子液体调控过程中，霍尔系数随温度的变化曲线整体展现出下降的趋势，如图 A-2 所示，在  $T_c \sim 44 \text{ K}$  的调控最终状态，霍尔系数在整个测量的温度区间内均体现为负值，且没有展现出显著的温度依赖，这表明此时体系的费米面上仅存在电子口袋。也就是说，随着 FeSe 薄膜在调控过程中被不断注入电子，其费米面结构从一开始的电子口袋与空穴口袋共存，逐步转变为仅含有电子口袋。图 A-3 中所展示了陈仙辉课题组在 FeSe 单晶及从单晶上解理下来的 FeSe 薄片上测得的霍尔数据，与我们的结果展现出了很好的一致性。

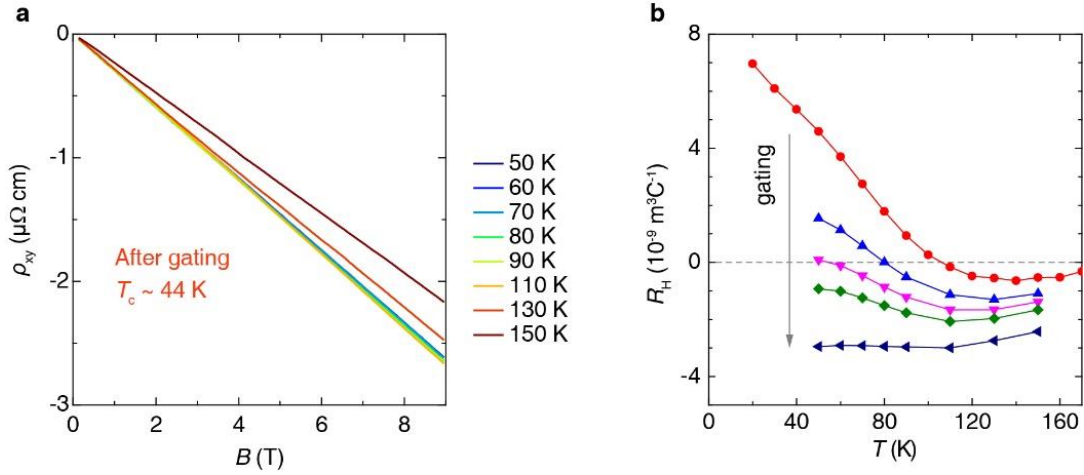


图 A-2 FeSe 薄膜调控后的霍尔数据。(a) 在  $T_c \sim 44$  K 调控状态下, 不同温度下霍尔电阻率  $\rho_{xy}$  随磁场的变化曲线。(b) 不同的调控状态下, 霍尔系数  $R_H$  随温度的变化曲线, 最低的曲线提取自图 (a) 中的数据。

Figure A-2 Hall measurements for an FeSe film with ionic liquid gating. (a) Hall resistivity  $\rho_{xy}$  as a function of magnetic field at different temperatures, for the ion-gated state with  $T_c \sim 44$  K. (b) Temperature dependence of the Hall coefficient  $R_H$  for different states during ionic-liquid gating. The lowest curve corresponds to the data in (a).

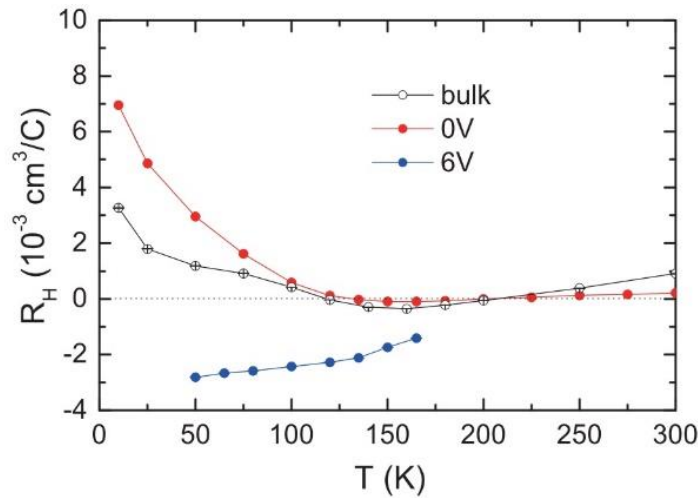


图 A-3 FeSe 的霍尔系数  $R_H$  随温度的变化。各曲线分别对应 FeSe 单晶块材 (bulk, 灰色)、FeSe 薄片调控前 (0 V, 红色) 以及调控后 (6 V, 蓝色)。取自 Lei *et al.*, Phys. Rev. Lett. 116, 077002 (2016)。

Figure A-3 Temperature dependence of  $R_H$  for FeSe single crystal (bulk, grey), as-exfoliated thin flake (0 V, red) and ion-gated state (6 V, blue). Adapted from Lei *et al.*, Phys. Rev. Lett. 116, 077002 (2016).

由于 FeSe 的多带特性以及霍尔系数随温度的复杂依赖关系, 利用霍尔系数提取准确的电子掺杂量十分困难。图 A-4 展示了不同调控阶段下样品在 60 K 温

度下霍尔系数的演化。随着  $T_c$  升高,  $R_H$  逐渐由正值转变为负值, 费米面结构由空穴带主导过渡为电子带主导。如果利用单带模型去计算载流子浓度 ( $n = 1/eR_H$ ), 那么当  $R_H = 0$  时载流子浓度会发生非物理的发散行为。如果利用双带模型拟合则会额外引入电子和空穴带的载流子迁移率, 而迁移率在我们的实验中难以测定。

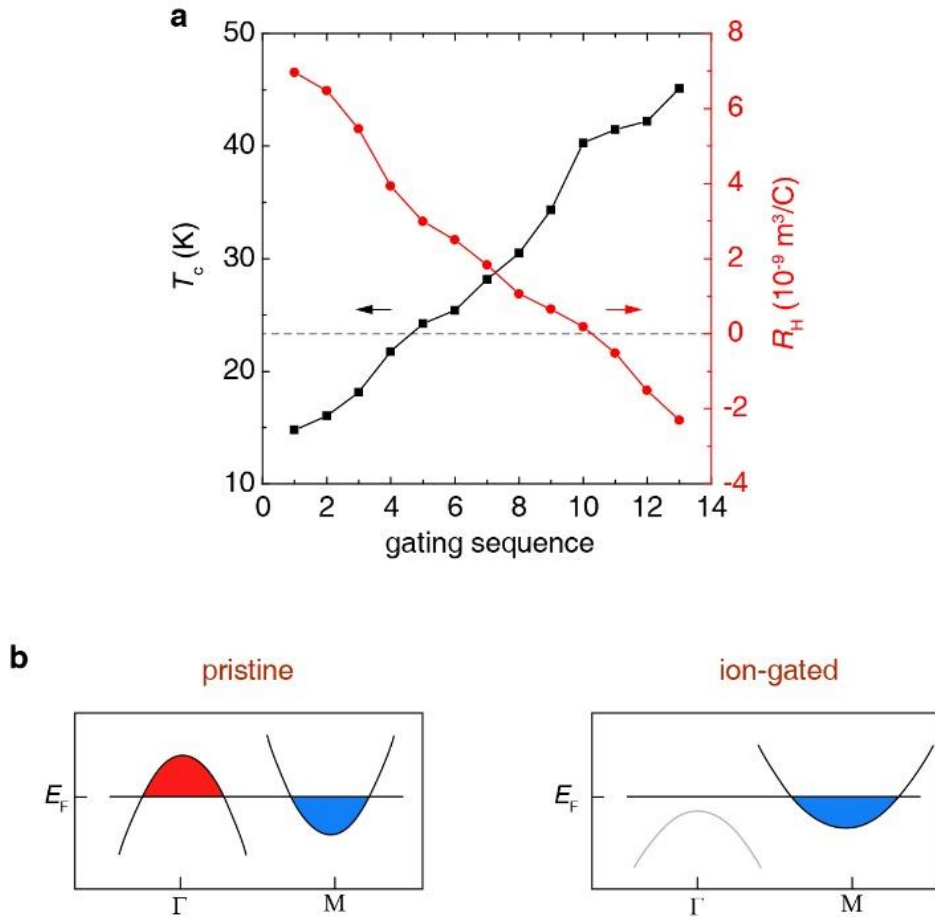


图 A-4 FeSe 霍尔系数和电子结构随调控的演化。(a)  $T_c$  (黑色曲线, 对应左轴) 与  $R_H$  (60 K, 红色曲线, 对应右轴) 随调控的演化规律。(b) 离子液体调控前后能带结构示意图, 取自 Zhang *et al.*, Phys. Rev. B 103, 214505 (2021)

**Figure A-4 Evolution of  $T_c$ ,  $R_H$ , and band structure with ionic-liquid gating. (a) Evolution of  $T_c$  (black, left-axis) and  $R_H$  (measured at 60 K; red, right-axis) with ionic liquid gating. (b) Schematic illustrations of the band structure before (left) and after (right) ionic liquid gating. Adapted from Zhang *et al.*, Phys. Rev. B 103, 214505 (2021).**





## 致 谢

读博这 6 年一定是我人生中最重要最难忘的一段经历。在这 6 年里，我遇到了很多困难，经历了很多挫折，大部分时间都是在失落与迷茫中度过的。但是正是这些经历，让我成长了许多。如今回首，我觉得自己是幸运的，我很感恩，因为这一路上我得到了太多人的帮助。

感谢我遇到的每一位老师，你们不仅是我科研路上的导师，也是我人生路上的导师。感谢我的导师金魁老师。我仍然记得 2015 年的那个暑假，我第一次来到我们组参加科研实践，那是我第一次近距离接触科研，接触到超导。我还记得金老师当时对我说要“见缝插针”，鼓励我要积极向师兄师姐学习。谁能想到从那以后我在组里一呆就是 8 年呢？在这 8 年里，金老师给了我极大的鼓励和包容，让我现在能够有勇气在科研的道路上继续走下去。感谢陈其宏老师。陈老师是我在工作中接触最多的老师，也是对我直接指导最多的老师。就在我的工作一团乱麻的时候，陈老师给了我最大的帮助。陈老师带着我一遍又一遍地改文章，一轮又一轮地回复审稿意见，推着我一点点前进。感谢袁洁老师，我还记得刚来组里的时候，袁老师对我说，在他眼里没有一个笨学生，当时这句话给了我莫大的鼓励。感谢俞榕老师，在我工作遇到困境的时候及时给了我莫大的帮助，耐心地给我讲解理论知识和物理图像，帮助我恢复信心。感谢解宏毅老师、Brigitte Leridon 教授，教我如何理解实验数据，教了我很多数据分析的方法，也给我分享了很多科研经验。感谢朱北沂老师、李洋沐老师、单青老师、许波老师一直以来对我的关心和帮助。

感谢我的兄弟姐妹们，你们让我的科研生活有了更丰富的色彩。感谢贾艳丽师姐和于和善师兄教我生长薄膜，这是我来到组里学习的第一个技能。感谢何格师兄、张旭师兄、魏鑫健师兄、胡卫师兄，与你们讨论总会让我收获很多。感谢石玉君师姐、秦明阳师兄、魏忠旭师兄，你们不仅是我工作上的最佳拍档，也是我生活中最好的朋友。感谢张丽萍师姐、徐娟师妹在工作和生活中对我的帮助和照顾。感谢张劲松、张若舟、程文欣、张翔宇师弟在我准备毕业论文的过程中给予的巨大帮助。感谢超导 2 组所有的同学们。

感谢我的家人，你们一直是我最强有力的后盾，也是支撑我前行的最大动力。感谢我的父母一直对我给予无条件的支持和最无私的爱，这是我有勇气战胜一切困难的源动力。感谢我的爱人任津生在我博士阶段最失落最难熬的时候一直陪伴在我身边，给我鼓励，给我力量。

最后，写给我最亲爱的宝贝任瑞宸，感谢你来到我的生命里，每天早晨起床、下班回家时你总会给我一个灿烂的笑脸，这是我一天中最开心的时刻，希望我能

努力成为让你骄傲的妈妈。

最后的最后,致我自己,未来的道路上也一定会有很多困难,愿你不忘初心,勇敢前行。

2023 年 6 月

## 作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与其他相关学术成果

### 作者简历:

2013年9月——2017年6月,在天津大学理学院获得学士学位。

2017年9月——2019年6月,在中国科学院物理研究所超导国家重点实验室获得硕士学位。

2019年9月——2023年6月,在中国科学院物理研究所超导国家重点实验室攻读博士学位。

### 已发表(或正式接受)的学术论文:

- [1] **Jiang X Y**, Qin M Y, Wei X J, Xu L, Ke J Z, Zhu H P, Zhang R Z, Zhao Z Y, Liang Q M, We Z X, Lin Z F, Feng Z P, Chen F C, Xiong P Y, Yuan J, Zhu B Y, Li Y M, Xi C Y, W Z S, Yang M, Wang J F, Xiang T, Hu J P, Jiang K, Chen Q H, Jin K, and Zhao Z X. Interplay between superconductivity and the strange-metal state in FeSe[J]. *Nature Physics*, 2023, 19(3): 365-371.
- [2] Qin M Y, **Jiang X Y**, Zhang L P, Zhang R Z, Chen F C, Xu J, Wei Z X, Xiong P Y, Zhang X, Xu L, Yuan J, Zhu B Y, Chen Q H, Leridon B, Jin K, and Zhao Z X. Granular metallicity as a minimal normal state for superconductivity[J]. *Physical Review B*, 2021, 104(17): 174511.
- [3] Qu Z Z, **Jiang X Y**, Lu J M, Chen Q H, and Ye J T. Ionic gating in the study of superconductivity[J]. *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica*, 2021, 51(4): 1674-7275.
- [4] Ji J D, **Jiang X Y**, Yuan J, He G, Jin B B, Zhu B Y, Kong X D, Jia X Q, Kang L, Xu W W, Chen J, Jin K, and Wu P H. Ratchet effects in superconducting ring-shaped devices[J]. *Superconductor Science & Technology*, 2017, 30(10): 105003.
- [5] Zhang X, Feng Z P, We X J, Lin Z F, **Jiang X Y**, Hu W, Wei Z X, Qin M Y, Xu J, Xiong R, Shi J, Yuan J, Zhu B Y, Chen Q H, and Jin K. Enhancement of electron correlations in ion-gated FeSe film by in situ Seebeck and Hall measurements[J]. *Physical Review B*, 2021, 103(21): 214505.
- [6] Yuan J, Chen Q H, Jiang K, Feng Z P, Lin Z F, Yu H S, He G, Zhang J S, **Jiang X Y**, Zhang X, Shi Y J, Zhang Y M, Qin M Y, Cheng Z G, Tamura N, Yang Y F, Xiang T, Hu J P, Takeuchi I, Jin K, and Zhao Z X. Scaling of the strange-metal scattering in unconventional superconductors [J]. *Nature*, 2022, 602(7897): 431-436.
- [7] Zhou H X, Ni S L, Yuan J, Li J, Feng Z P, **Jiang X Y**, Huang Y L, Liu S B, Mao Y Y, Zhou F, Jin K, Dong X L, and Zhao Z X. Doping Mn into  $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$  superconducting crystals via ion-exchange and ion-release/introduction syntheses[J]. *Chinese Physics B*, 2017, 26(5): 057402.
- [8] Feng Z P, Yuan J, He G, Hu W, Lin Z F, Li D, **Jiang X Y**, Huang Y L, Ni S L, Li J, Zhu B Y, Dong X L, Zhou F, Wang H B, Zhao Z X, and Jin K. Tunable critical temperature for superconductivity in FeSe thin films by pulsed laser deposition[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 4039.
- [9] Zhang Y M, Yan L, Wu W, He G, Zhang J S, Ni Z, **Jiang X Y**, Qin M Y, Jin F, Yuan J, Zhu B Y, Chen Q H, Zhou L J, Li Y M, Luo J L, and J K. Single-crystalline transition metal phosphide superconductor WP studied by Raman spectroscopy and first-principles calculations[J]. *Physical Review B*, 2022, 105(17): 174511.

**参加的研究项目及获奖情况:**

2017-2018 学年, 被评为中国科学院大学三好学生;

2020 年, 获得物理研究所所长奖学金表彰奖;

2021 年, 获得物理研究所所长奖学金特优奖;

2021-2022 学年, 被评为中国科学院大学三好学生标兵;

2022 年, 获得物理研究所所长奖学金特优奖;

2022 年, 获得博士研究生国家奖学金。