

# 高温超导薄膜与超导机理研究

陈卓昱<sup>1,2,†</sup> 黄浩亮<sup>1,2</sup>

(1 南方科技大学物理系 深圳 518055)

(2 粤港澳大湾区量子科学中心 深圳 518045)

2024-05-06收到

† email: chenzhuoyu@sustech.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20240806

## High-temperature superconducting thin films and the mechanism of superconductivity

CHEN Zhuo-Yu<sup>1,2,†</sup> HUANG Hao-Liang<sup>1,2</sup>

(1 Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

(2 Quantum Science Center of Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area, Shenzhen 518045, China)

**摘要** 高温超导体的晶格结构通常呈现出层状特征, 因此具有低维属性的外延薄膜与异质结构成为了探索高温超导机理的关键材料平台。近年来, 原子级精准的外延生长技术更促进了新型超导体的发现。文章将按照超导体体系维度下降的脉络, 简要介绍高温超导薄膜和异质结构研究对深入理解超导机理的独特贡献。

**关键词** 高温超导体, 外延薄膜, 异质结构, 超导机理

**Abstract** High-temperature superconductors predominantly exhibit layered lattice structures, and thus the study of epitaxial thin films and heterostructures, which inherently possess low-dimensional properties, has become a major method for exploring the mechanism of superconductivity. In recent years, the development of atomically precise epitaxy has further facilitated the discovery of novel superconductors. This article will follow a dimensionality reduction trajectory to explore the unique contributions of high-temperature superconducting thin films and heterostructures in deepening our understanding of the mechanism underlying superconductivity.

**Keywords** high-temperature superconductor, epitaxial thin films, heterostructures, superconductivity mechanism

## 1 引言

自1911年卡莫林·昂内斯(Kamerlingh Onnes)发现超导现象以来, 超导电性的研究一直是物理学领域的热点和难点, 历史已逾百年, 至今兴盛不衰。在早期, 超导体的研究主要集中在金属与合金体系, 这类超导体的超导转变温度较低, 其

超导机理能够通过巴丁(Bardeen)、库珀(Cooper)和施里弗(Schrieffer)三人于1957年创立的BCS理论<sup>[1]</sup>以及后续发展的相关理论得到较为完善的解释: 电子(或空穴)在晶格振动(能量量子称为声子)的背景下产生间接的相互吸引势, 在低于超导临界温度( $T_c$ )时, 电子作为费米子, 其动能(约 $k_B T_c$ , 其中 $k_B$ 是玻尔兹曼常数,  $T_c$ 是温度)低于相互吸引

的束缚能时，电子发生配对，形成玻色子，称为库珀对。更进一步，在低温下，当宏观数量的玻色库珀对处于同一量子基态时，形成相干凝聚的宏观量子态，在晶体内实现了带电荷的超流现象，即超导电性。基于BCS理论，常规超导体在常压下  $T_c$  很难高于 40 K，此温度被称为麦克米兰极限<sup>[2]</sup>，因而  $T_c$  高于 40 K 的超导体通常被称为高温超导体。

随着科学技术的发展，人们开始探索具有更高  $T_c$  的新型超导材料。20 世纪 80 年代开始，导电的氧化物由于具有较高的声子振动频率和电子—声子耦合强度，进入了研究者的视野。1986 年，缪勒(Müller)和贝诺兹(Bednorz)发现了  $(La, Ba)_2CuO_4$  超导体<sup>[3]</sup>，1987 年， $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  的发现首次将超导温度提升到液氮温区<sup>[4, 5]</sup>，开启了高温超导研究的新纪元。这类铜基材料的  $T_c$  远高于常规超导体，其常压的最高纪录目前保持在 1993 年创下的 133 K<sup>[6]</sup>。由于高温超导体中电子之间的强相互作用，对其电子行为的描述必然涉及复杂度极高的多体量子物理，因而高温超导机理至今仍不完全清楚，特别是载流子之间用于配对的吸引作用的来源问题，仍是当前物理领域的核心难点之一，且常压的  $T_c$  纪录也已逾 30 年无人打破。2008 年，铁基超导体的发现为高温超导机理的研

究提供了新的视角<sup>[7]</sup>，这类材料同样展现出超越 40 K 的高温超导特性<sup>[8, 9]</sup>，但其电子结构与铜基超导体有显著不同<sup>[10]</sup>。近期，镍基超导体的发现进一步丰富了高温超导材料家族，为高温超导机理的研究增添了新的可能性<sup>[11, 12]</sup>，如图 1(a)所示<sup>[13]</sup>。

如图 1(b)所示，铜基、铁基和镍基超导体的晶格均展现出准二维层状结构特征，真正有效的超导层是其中的铜氧面、铁砷(或铁硒)面以及镍氧面，其余结构大多呈绝缘性，给三维晶格提供稳定性的同时，也可以通过化学掺杂给超导层提供额外的载流子(称为电荷库层)<sup>[10, 13, 14]</sup>。这些超导体系的准二维性激发了研究者对超导薄膜研究的极大兴趣。早在 80 多年前，研究者主要依靠热蒸发和金属溅射技术来制备超导薄膜<sup>[15]</sup>，这些薄膜多为无序的非晶态或颗粒状结构。自 20 世纪 90 年代以来，高精度的外延生长技术开始引入到超导研究中，超导薄膜的结晶度得到了显著提升，不仅实现了对薄膜的原子级精度控制，而且在薄膜中通过人工堆叠具有不同的结构或者不同化学成分的材料层<sup>[16]</sup>，可以形成异质结构，基于异质结构原子级平滑界面两侧迥异物性的耦合，还可能演生出新奇的超导物态<sup>[17-22]</sup>。通过异质结构的人工设计或精确控制单晶薄膜的厚度，研究者能够在高度结晶的样品中探索维度变化下的超导电

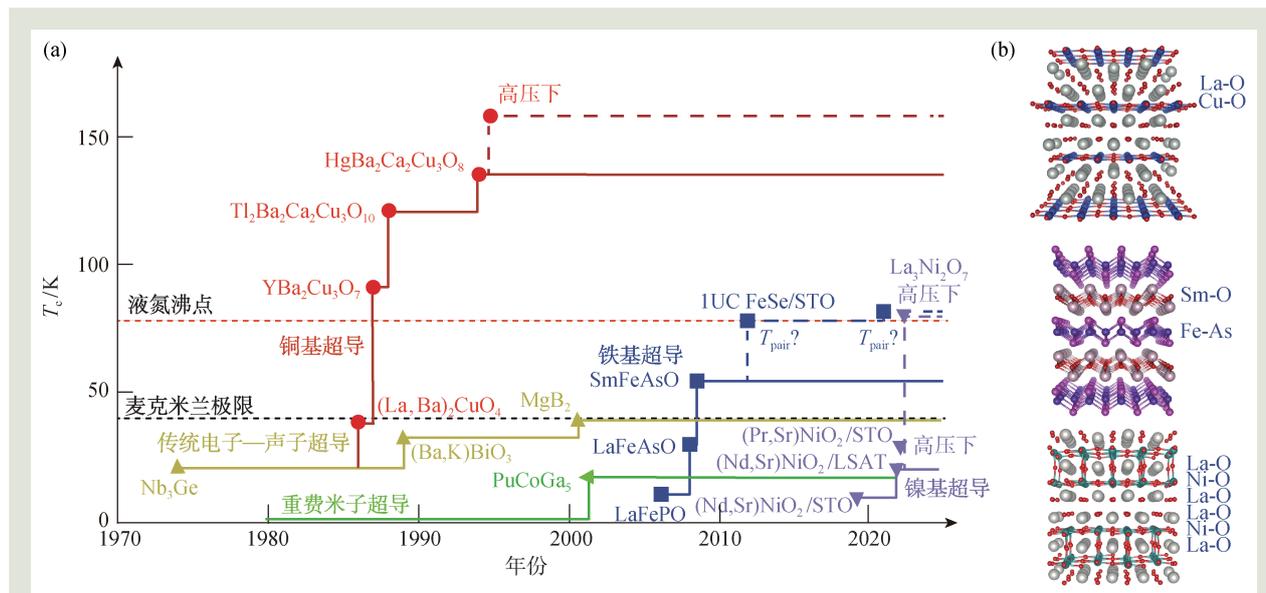


图 1 (a) 超导转变温度纪录历史<sup>[13]</sup>；(b) 铜基超导体  $(La, Ba)_2CuO_4$ 、铁基超导体  $SmFeAsO$  和镍基超导体  $La_3Ni_2O_7$  晶格结构示意图

性<sup>[23]</sup>。外延生长技术的发展不仅极大地推动了高温超导薄膜材料的制备，也为探索高温超导机理提供了不可或缺的实验平台和理论视角。

## 2 薄膜技术：异质外延构筑人工晶格

外延薄膜生长指的是在衬底上沉积并生长与衬底具有外延关系的薄膜，亦即薄膜与衬底之间具有一定的晶格匹配度和延伸关

系。异质外延则指的是在一种晶体的基础上生长另一种具有不同晶体结构或化学成分的薄膜，形成的界面称为异质界面(heterointerface)，界面两侧材料形成的结称为异质结(heterojunction)，整个结构称为异质结构(heterostructure)。异质结构可以在衬底与薄膜之间形成，也可以在薄膜中不同的层之间形成。尽管异质结构中晶格常数和晶体取向可能存在差异，但通过精确控制生长条件，可以使得异质界面两侧的晶格形成共格关系，从而实现不同材料之间的无缝结合。异质外延技术可以实现人工设计的复杂结构，进而探索这些结构的物理性质。由于异质结构在电子结构、原子排列、化学键等方面的差异，在异质界面处会出现电荷转移、晶格畸变、自旋-轨道耦合、电子-声子耦合等现象，通过设计实现不同材料性质的互补和协同，可能在界面处演生出新的或增强的物理性能。此外，异质外延还能够实现对薄膜中载流子浓度、维度和界面耦合等关键参数的精确调控，为高温超导机理的研究和新型超导材料的开发提供了强大的实验手段<sup>[21]</sup>。

人工设计外延异质结构，需要考虑如何匹配界面两侧两种物相的晶格常数、热膨胀系数和化学相容性等因素<sup>[24]</sup>。晶格匹配度决定了异质界面两侧晶格之间的应力，对晶格匹配度的调控可以实现应力工程，但晶格过度失配则可能导致位错的产生和界面粗糙化，此时可以考虑通过引入缓冲层来减少单个异质界面上晶格失配带来的影响。

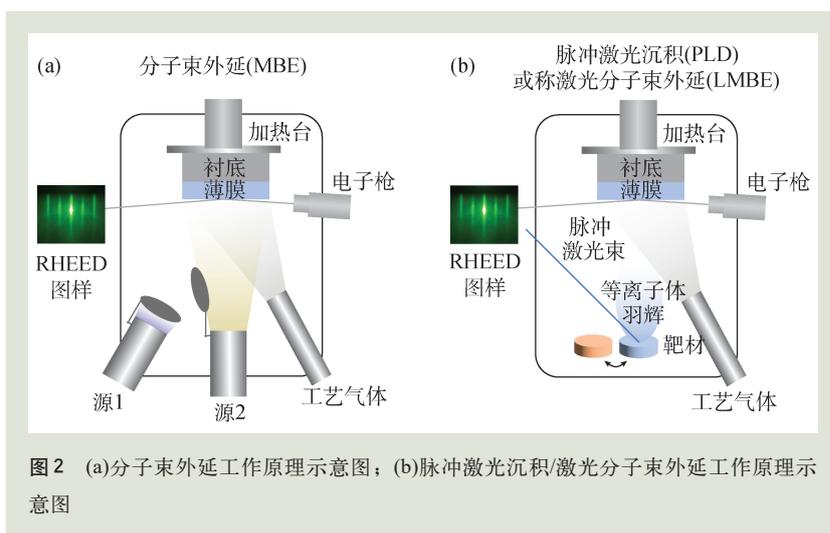


图2 (a)分子束外延工作原理示意图；(b)脉冲激光沉积/激光分子束外延工作原理示意图

在生长和后续的热处理过程中，由于温度的变化，不同材料的热膨胀系数差异也可能导致额外的应力。异质界面两侧材料的化学相容性也很重要，以避免在生长过程中发生不希望的化学反应或相互扩散。另外，某些材料的异质结构可能需要在特殊的生长热力学和动力学条件下生长，而这些条件可能对设备和工艺流程有额外的要求。

分子束外延(MBE)和脉冲激光沉积(PLD)是高温超导异质外延薄膜生长的两大主流方法，各自拥有独特的优势和适用领域<sup>[25, 26]</sup>。MBE技术(图2(a))在20世纪60年代末由贝尔实验室首次开发<sup>[27]</sup>，生长过程在超高真空环境下进行(背景真空优于十亿分之一大气压)，通过物理蒸发或化学蒸发的方式，辅以反射式高能电子衍射(RHEED)为代表的原位实时监测，MBE技术能够原子级精确地沉积原子或分子层，形成具有特定晶体结构和化学组成的薄膜，这使得研究者能够在原子尺度上研究薄膜的超导性质<sup>[28, 29]</sup>，也是铁基超导的重要研究手段<sup>[30]</sup>。氧化物MBE是MBE技术的进一步发展，始于20世纪80年代<sup>[31]</sup>；在MBE腔体中引入氧氛围的同时，通过独立控制各个元素的蒸发源和氧化剂的流量，氧化物MBE依然保持了原子级精确控制的特点<sup>[16]</sup>，支撑了一系列无法在块体中实现的铜基和镍基超导电性研究<sup>[32-35]</sup>。PLD技术利用高能紫外激光脉冲轰击靶材，形成等离子体羽辉，最终沉积在衬底上形成薄膜(图2(b))。对于铜基、镍基以及铁基超导薄膜的制备，PLD技术能

够实现快速、均匀的薄膜生长，且可以通过调整激光参数和沉积气氛来优化薄膜的生长质量。PLD技术在氧化物薄膜的制备上已有悠久的历史。早在1960年代，就有研究报道称利用该技术制备了半导体<sup>[36]</sup>和电介质薄膜<sup>[37]</sup>。仅在发现高温超导电性之后的一年，研究者们就利用PLD制备出了 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导薄膜<sup>[38]</sup>。随后，PLD在高温超导研究的浪潮中得到了长足发展，目前利用PLD技术，通过引入缓冲层，已经可以实现在液氮温区工作、长度超千米、微米级厚度的铜基高温超导薄膜与柔性合金基带之间的紧密结合(称为第二代高温超导带材)<sup>[39]</sup>，支撑了电网配电<sup>[40]</sup>以及超大型超导磁体的制造<sup>[41]</sup>。配合RHEED等原位生长监测技术，PLD可以实现原子层级精度的生长控制，也被称为激光分子束外延(LMBE)<sup>[25, 26]</sup>。

### 3 三维结构：亚稳晶相实现无限层叠

由于铜基、铁基和镍基超导体的晶格均展现出准二维层状结构特征，其三维晶格中既包含超导层，也存在非超导的电荷库层。是否可以单独提取并专注于研究超导层呢？对于铁基超导体而言，把与Fe元素结合的As元素替换成Se之后，FeSe本身就是热力学稳定的层状结构材料，其每一层都是超导的铁硒面，从而可以连续堆叠出一个整体超导的三维结构<sup>[42]</sup>。由于其热力学稳定性，FeSe易于长成薄膜。虽然层状结构必然会带来各向异性，但是在薄膜厚度远大于超导的相干长度时，FeSe薄膜的超导电性仍然可以看成是三维的。FeSe薄膜的形态不仅利于对超导态的调控<sup>[43]</sup>，关键是可以对纯粹的超导层进行直接研究<sup>[30]</sup>。

铜基超导电性来自于由 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{O}^{2-}$ 所构成的铜氧面，在含有非超导的电荷库层的三维晶体结构中，随着铜氧面连续堆叠<sup>1)</sup>的数量( $n$ )增加， $T_c$ 呈上升趋势，达到三层( $n=3$ )后开始下降<sup>[14, 44]</sup>——说明 $T_c$ 与铜氧面的层数 $n$ 、载流子浓度、载流子的层间分布等因素都密切相关。这使得研究者们对一种由超导的铜氧面直接连续堆叠而成的“无限层”

( $n=\infty$ )三维晶格结构产生很大兴趣<sup>[45]</sup>，因为这种结构排除了非超导的电荷库层对超导电性的影响。然而，无限层结构虽然简单，但热力学上属于亚稳态，合成难度很大。

早在20世纪90年代，就有文献报道了无限层化合物 $\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{CuO}_2$ 块体表现出40 K的电子型超导电性<sup>[46]</sup>。随后，通过故意降低碱土金属(Sr)的量，在铜基无限层( $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$ ) $_{1-y}\text{CuO}_2$ 块体中观测到了超导转变温度高达110 K的空穴型超导电性<sup>[47]</sup>。由于结构的热力学不稳定性，这些块体材料的晶体质量都比较差，成分不均匀、缺陷多，组分难以确定，一直没有太多实质性的进展，而单晶薄膜形式的铜基无限层结构，由于有高质量衬底的晶格作为结构模版，可以实现更高的晶体质量<sup>[48]</sup>。尽管空穴型的铜基无限层结构在块体中展现出了高达110 K的超导转变温度，然而，在薄膜中实现整体三维晶格的空穴型超导电性仍然具有挑战。有科研团队尝试用Na、Li等碱金属替代碱土金属等掺杂方法<sup>[49-52]</sup>，一定程度上降低了薄膜的电阻率，但由于掺杂量不足、掺杂不均匀或结构畸变等原因，大多数研究仍难以实现超导电性。相比之下，通过在薄膜的碱土金属层中均匀引入稀土元素(如La、Nd等)掺杂，电子型的超导电性更易于实现，如图3所示<sup>[53-56]</sup>。在三维的无限层晶格结构中，近邻堆叠的二维铜氧面中的库珀对存在相互耦合，因此不再是单纯的二维，但整体超导电性的维度仍待进一步研究。由于只有在有限的合成条件下才能抑制不同铜配位晶体结构的热力学竞争相出现<sup>[48]</sup>，在三维框架下<sup>2)</sup>对超导电性的优化远未达到极限：采用更强的氧化能力与更精准的掺杂调控技术来制备稳定的铜基无限层超导外延薄膜，特别是具有更高 $T_c$ 的空穴型掺杂铜基无限层超导薄膜，是突破当下铜基超导 $T_c$ 极限的重要方向之一。

在元素周期表中，镍(Ni)元素紧邻着铜(Cu)。镍最稳定价态 $\text{Ni}^{2+}$ 的3d轨道电子排布为 $3d^8$ ，在极限还原条件下可以变成 $\text{Ni}^{1+}$ ，与铜氧化物超导体中的 $\text{Cu}^{2+}$ 的电子排布 $3d^9$ 相同，有潜力成为下一个高温超导家族<sup>[57]</sup>。特别是无限层结构的 $\text{RNiO}_2$ (其中R代表稀土元素)，因其与铜基无限层具有相似

1) 为了确保电中性，层间仍有碱土金属离子区隔。

2) 指掺杂的载流子均匀分布于薄膜的整个三维晶格中的情况。

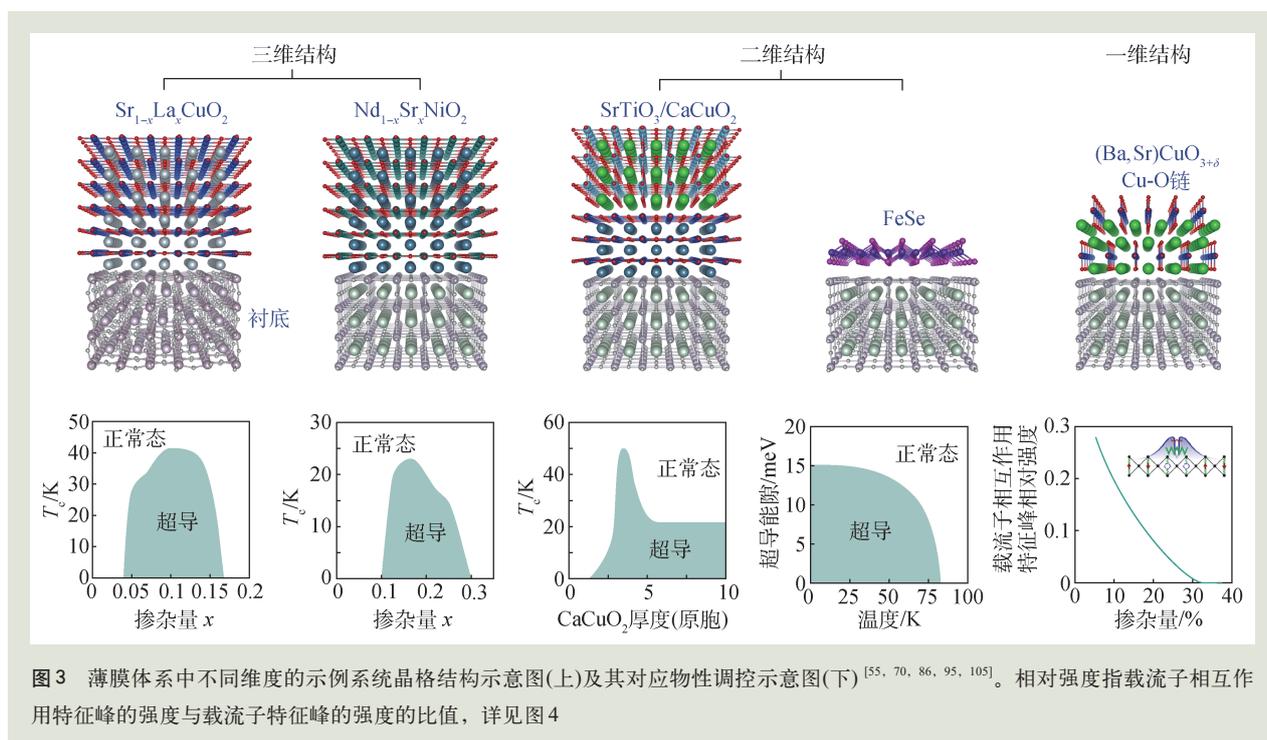


图3 薄膜体系中不同维度的示例系统晶格结构示意图(上)及其对应物性调控示意图(下)<sup>[55, 70, 86, 95, 105]</sup>。相对强度指载流子相互作用特征峰的强度与载流子特征峰的强度的比值, 详见图4

的晶体结构和电子排布, 理论上认为其有可能具有超导电性<sup>[58]</sup>, 但实验上实现镍基超导面临诸多挑战: LaNiO<sub>2</sub>在1983年就被合成<sup>[59]</sup>, 在随后相当长的一段时间内, 研究人员尝试了各种方法但并没有观察到超导电性<sup>[60, 61]</sup>。直到2019年, 研究者采用低温软化学还原方法, 成功地从掺杂的镍氧化物Nd<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>NiO<sub>3</sub>薄膜中移除了钙钛矿结构中的顶角氧, 制备出具有平整镍氧面的无限层结构镍基薄膜Nd<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>NiO<sub>2</sub>, 并观测到了9—15 K的超导电性, 开启了镍基非常规超导研究的新篇章<sup>[11]</sup>。磁输运实验观察到了超导电性显著的各向异性特征, 但薄膜整体的超导电性是二维还是三维, 亦或是二者的混合, 仍有待厘清<sup>[62–66]</sup>。

作为两种具有相似晶格结构的兄弟超导材料体系, 具有无限层结构的镍基超导和铜基超导具有大量相似特征。除了类似的穹顶状超导区域以外<sup>[67–71]</sup>, 两者之间的相似之处还有: (1)未掺杂的超导母体的名义电子排布均为3d<sup>9</sup>; (2)超导穹顶上方的线性电阻行为; (3)过掺杂区域的类费米液体行为; (4)自旋超交换作用强度在同一量级; (5)超导能隙测量观察到了各向异性的迹象。尽管如此, 镍基和铜基超导体之间也存在显著的差异,

如: (1)母体化合物中绝缘性强弱差异; (2)长程反铁磁序存在与否; (3)欠掺杂样品的霍尔效应中载流子信号不同; (4)镍基无限层超导的T<sub>c</sub>相对要低得多; (5)镍基超导中的电荷转移能显著大于电子相互作用能; (6)超导涨落的范围有很大的差异。深入分析这些相似性和差异性<sup>[72–80]</sup>, 能够对强关联电子体系、非常规超导电性产生深刻的理解, 有助于理解高温超导机制和创制具有更高T<sub>c</sub>的新型超导材料体系。

## 4 二维结构: 界面效应演生超导物态

二维超导电性与常规的三维超导电性有显著不同: 当三维超导体的厚度被极限减薄, 直至二维甚至单层原子的极限时, 由于层间的耦合作用减弱, 库珀对相干凝聚到同一宏观量子态变得更加困难, 会导致T<sub>c</sub>相对于体材料显著下降并低于配对温度T<sub>pair</sub>, 这在单原子极限厚度的金属和二维材料中均有体现<sup>[22]</sup>。然而, 如果原本有效超导的结构就是三维晶格中的二维原子层, 且超导层之间的耦合作用原本就弱到可以忽略不计, 那么在减薄至单层后, T<sub>c</sub>可能不会发生变化。换句话说,

降维导致的  $T_c$  下降并低于  $T_{\text{pair}}$  的状况也许本来已经存在——大部分具有电荷库层间隔的层状结构高温超导体应属此类。一个典型的例子是机械解理的单层铜基高温超导体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ，即使在单层极限下，超导性质也得到了保持， $T_c$  与体材料相当<sup>[81, 82]</sup>，一方面证明了  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  超导电性的二维特征(虽然晶格仍是三维的)，另一方面也可能预示着目前具有准二维特征的高温超导体(例如 133 K 的  $T_c$  纪录保持者汞系铜基材料<sup>[6]</sup>)  $T_c$  仍有可能通过维度调控进一步优化(方案讨论见第 6 章)。

二维超导电性还大量存在于异质结构的界面中。由两种不同材料组成的异质界面演生出来的超导电性是一种新的量子物态，其性质不能简单地从两个构成材料的个体属性中预测，这种演生超导电性的产生可能与界面处的电子重构、电荷转移、轨道杂化、电子—声子耦合等因素密切相关。 $\text{LaAlO}_3$  和  $\text{SrTiO}_3$  的界面是最早被发现具有演生超导电性的异质界面之一：尽管  $\text{LaAlO}_3$  和无掺杂的  $\text{SrTiO}_3$  作为单一材料时都是绝缘体，但由于界面电荷转移，转移电子在界面处聚集并表现出二维的超导电性， $T_c$  约为 0.3 K<sup>[17, 18, 83, 84]</sup>。

界面效应可以应用到  $T_c$  更高的铜基高温超导体体系中：在非超导的过掺杂金属性  $\text{La}_{1.55}\text{Sr}_{0.45}\text{CuO}_4$  和无掺杂绝缘性的  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  的界面上(单一材料的晶格见图 1(b)，属于单层铜基结构)，也可以观察到演生的超导现象，而在过掺杂金属性的  $\text{La}_{1.55}\text{Sr}_{0.45}\text{CuO}_4$  与超导的  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  的界面上， $T_c$  甚至可高达 50 K，超越了一般铜基铜氧体系的块体最高  $T_c = 38$  K<sup>[19]</sup>。更进一步，研究者在界面附近的某特定单一铜氧层中，将部分铜原子替换为锌原子，可以选择性地抑制这个铜氧层的超导电性，而且锌掺杂还可以严格控制在单一铜氧层的空间范围内，保证对邻近的铜氧层的超导电性影响降到最低<sup>[85]</sup>。研究者系统地改变锌掺杂铜氧层的位置，研究不同铜氧层对超导电性的贡献后，发现界面附近对超导电性有显著贡献的仅有一层铜氧层。这不仅揭示了高温超导体中电子配对和凝聚可在单一铜氧层内完成，也体现了现

代外延生长技术在原子级精度操控能力上的极高水平。

利用铜基无限层结构，也可以设计实现异质界面上的演生超导电性。在无掺杂的  $\text{SrTiO}_3$  与无掺杂的  $\text{CaCuO}_2$  两个作为单一材料时都是绝缘体的异质界面上， $T_c$  可以达到约 50 K，其超导载流子来源于界面处  $\text{CaO}_x$  面多余的氧原子给界面带来的空穴型掺杂<sup>[86, 87]</sup>，而在  $\text{BaCuO}_2$  与  $\text{CaCuO}_2$  的超晶格中， $T_c$  则可以高达约 80 K，达到液氮温区<sup>[88]</sup>。 $\text{BaCuO}_2$  无法作为单一材料稳定存在，但可以存在于  $\text{BaCuO}_2$  与  $\text{CaCuO}_2$  形成的超晶格中，呈绝缘性，也许是由于 Ba 的化学活性以及更大的  $\text{Ba}^{2+}$  离子带来的晶格畸变提供了更多的空位，超晶格中的绝缘  $\text{BaCuO}_2$  层得以捕获更多的氧，给超导的  $\text{CaCuO}_2$  层提供了更高浓度的空穴，进而提高了  $T_c$ 。如第 3 节中所述，由于铜基无限层结构的热力学亚稳性，实验上对这类材料的构筑和调控非常困难，谱学表征也相当缺失，如何进一步提高铜基异质结构的  $T_c$  并开展谱学表征实验是未来的重要研究课题。

在利用异质结构提升  $T_c$  的这个课题上，铁基超导与氧化物衬底形成的异质结构是目前效果最显著的<sup>[20, 89–96]</sup>。 $\text{FeSe}$  与氧化物(例如  $\text{SrTiO}_3$ ) 形成的异质结构  $T_{\text{pair}}$  可能达到 83 K<sup>[95]</sup>，这一数值不仅远远超过了块体  $\text{FeSe}$  的 8 K<sup>[42]</sup>，而且也超过了所有已知块体铁基超导体的最高纪录 55 K<sup>[9]</sup>。 $\text{FeSe}$ —氧化物异质结构之所以能够实现这样显著的超导增强，除了由于电荷转移导致的载流子浓度增加之外，更关键的因素是跨界面的电声耦合<sup>[91–94]</sup>。氧化物衬底提供了其异于  $\text{FeSe}$  本身的晶格振动背景，对于电子配对具有重要的促进作用，从而显著提升了配对温度<sup>[97]</sup>。尽管如此， $\text{FeSe}$ —氧化物异质结构用电阻率测量所得的  $T_c$  值目前不到 30 K<sup>[98, 99]</sup>。 $T_c$  与  $T_{\text{pair}}$  之间的这种差异，主要是由于二维体系中的库珀对相干凝聚相对于三维体系而言变得更加困难，这是二维超导体的普遍特性<sup>[96, 99]</sup>。 $\text{FeSe}$ —氧化物异质结构的超导增强效应体现了人工设计异质结构在超导机理研究中的巨大潜力，更激发了研究者探索常压下更高的  $T_c$ 。

## 5 一维结构：降维简化厘清基础模型

理论认为真正的一维体系中难以存在超导电性<sup>[100]</sup>，这不仅是因为从二维到一维的维度下降使得玻色子相干凝聚更加艰难，乃至几乎不可能，更是因为在一维系统中，电子的任何运动都无可避免地与邻近的电子“相遇”：一维系统电子的关联性远远强于二维。然而，对于超导机理的研究而言，从二维到一维的过渡有可能是解决这个世纪难题的钥匙！从理论计算的角度来说，高温超导机理的关键难点，是二维强关联电子系统的计算复杂度远远超过了当前超级计算机所能提供的算力<sup>[101]</sup>。由于二维强关联理论模型无法得到精确解，与实验比对时，就难以给出确定性的结论：如果理论模型预测和实验不符，我们无法得知是计算过程中的误差，还是理论模型本身不足以解释实验。然而，在一维系统中，维度的下降使得计算复杂度大幅降低，通过超级计算机的精确数值模拟，我们可以验证强关联理论模型描述一维系统中电子行为的有效性<sup>[102]</sup>。

早在20世纪90年代，研究者就已经合成了块体形式的未掺杂的铜氧链母体材料<sup>[103]</sup>：虽然整个单晶材料晶格仍为三维，但实际上有效的部分是嵌入在其中的一维铜氧链。对这种一维材料实施的角分辨光电子能谱(ARPES)实验观察到了自旋电荷分离现象，间接证实了哈伯德(Hubbard)模型在铜氧化物材料体系中的适用性<sup>[104, 105]</sup>。然而，这些实验往往只能通过光子激发产生单个载流子，而无法直接观察到两个载流子之间的相互作用，但这正是高温超导机理研究的核心问题。

利用氧化物MBE和同步辐射ARPES的联合系统，研究者在2021年实现了对铜氧链的可控掺杂，达到了前所未有的40%的掺杂范围，并定量揭示了一维铜氧链中电子的关联行为的演化规律<sup>[106]</sup>。这套系统允许研究者在超高真空环境中制备薄膜，并测量薄膜中一维铜氧链的能量动量电子结构，避免了特殊物相在空气中不稳定的问题。研究发现：如图4所示，哈伯德模型本身无法解释实验，当且仅当在哈伯德模型中额外引入超强的近邻吸引力时，精确数值解与实验数据的吻合度显著提高，且在不同掺杂浓度铜氧链中的测量结果也与理论模型预测高度一致。换句话说，实验中观察到的近邻吸引势强度是哈伯德模型预测的十倍，表明铜基材料存在哈伯德模型未涵盖的超强吸引作用。这一发现对高温超导配对机理有重要启示：一维铜氧链中的量子微观理论模型，经过适当调整后，有望适用于二维超导铜氧面，为解开高温超导机理提供了新的途径。

## 6 未来展望：维度调控推动机理解决

导电系统从正常态进入超导态大体分为两步：先是载流子基于某种相互吸引作用实现配对，然

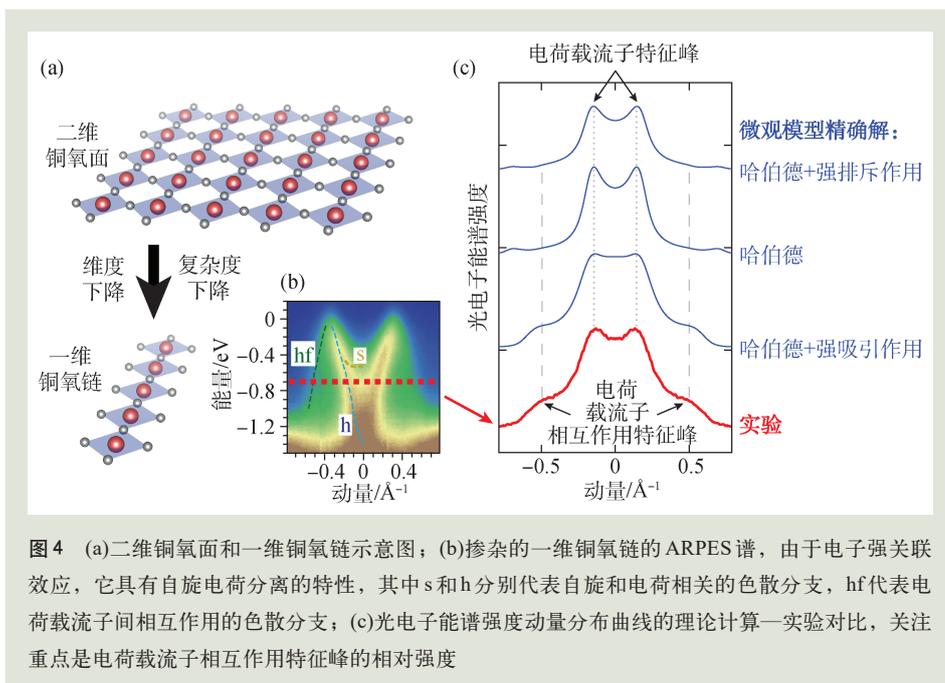


图4 (a)二维铜氧面和一维铜氧链示意图；(b)掺杂的一维铜氧链的ARPES谱，由于电子强关联效应，它具有自旋电荷分离的特性，其中s和h分别代表自旋和电荷相关的色散分支，hf代表电荷载流子间相互作用的色散分支；(c)光电子能谱强度动量分布曲线的理论计算—实验对比，关注重点是电荷载流子相互作用特征峰的相对强度

后玻色性的库珀对形成相干凝聚而进入超流态。因此,高温超导机理的完整解决亦应包含两个部分:(1)配对机理,厘清载流子吸引相互作用的来源,实现对吸引相互作用的调控,实验上有效提高配对温度 $T_{\text{pair}}$ ;(2)相干机理,明确影响库珀对相干凝聚的关键因素,实现库珀对全局相干凝聚的有效调控,使得超导临界温度 $T_c$ 尽量逼近配对温度 $T_{\text{pair}}$ 。

关于配对机理,前述一维铜氧链的相关实验证实铜基一维体系中的基础理论模型是“哈伯德+超强近邻吸引力”<sup>[106]</sup>,要将此模型推广至二维,需要实现从“单链”(1-leg)、“双链”(2-leg)、“三链”(3-leg)乃至“多链”,亦即从一维逐渐过渡到二维,并系统性地逐一对准一维理论模型的精确解与实验观测数据,在二维端的情况中实验上实现高温超导电性——这种连续的维度调控用外延薄膜体系有可能可以实现<sup>[107]</sup>,虽然挑战依然巨大。另一方面,判定导致配对的吸引相互作用与何种介导玻色子相关,需要实施配对温度或吸引相互作用强度的电声耦合调控实验(即同位素实验),以及自旋超交换作用调控实验。早年在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 等体系中曾系统性地做过 $T_c$ 的同位素效应实验<sup>[108-110]</sup>,结果表明 $T_c$ 的同位素效应在最佳掺杂附近很弱,但随着空穴掺杂浓度降低逐渐增强,甚至超过BCS理论预言的同位素效应大小,现象复杂难以理解,其中关键原因在于电声耦合强度主要影响吸引相互作用或者 $T_{\text{pair}}$ ,而非 $T_c$ 。对吸引相互作用调控的关键例子是FeSe—氧化物异质结构:通过异质界面耦合引入原本超导体以外的

声子环境——如何设计这种异质结构并实现高质量的外延生长是关键挑战<sup>[97]</sup>。

针对相干机理:相干机理的研究相对于配对机理而言较为容易,当前已知影响库珀对相干凝聚的因素众多,包括载流子浓度、系统无序度、界面耦合、系统的维度,等等<sup>[23]</sup>。其中维度是一个核心因素——在给定 $T_{\text{pair}}$ 的情况下,维度越高 $T_c$ 也就越高,越逼近 $T_{\text{pair}}$ ,因此对于铜基超导体而言,三维的亚稳无限层结构就显得格外重要。不过,通常 $T_{\text{pair}}$ 并不能与其他因素简单解耦,调控系统维度(三维系统中异质界面耦合的效应就很小了)和载流子浓度等也会影响 $T_{\text{pair}}$ 。所以,以提高 $T_c$ 为目标时,配对与相干需要联合优化:设计的结构需要兼顾增强配对和提高相干凝聚——这是实验上的巨大挑战,而薄膜与异质结构技术提供了一种可行的技术路径,例如在铜基超导体中,增加超导铜氧面数量(升维以提高相干凝聚)的同时,人工调控每个铜氧面的载流子浓度(高低浓度复合以增强配对),以实现 $T_c$ 的理性优化。

总结来说,外延薄膜技术以其在结构调控上的精确性和灵活性,在高温超导研究领域扮演着重要角色。研究者利用外延生长,能够在原子级别上精确设计并制备出复杂的多元材料结构,包括单晶薄膜、异质结构和超晶格,不仅推动了对高温超导机理的深入理解,还为开发更高 $T_c$ 的超导材料开辟了广阔前景。随着技术的持续革新,预期外延薄膜将在高温超导领域做出更加卓越的贡献,继续推动物理学的前沿探索和社会的可持续发展。

## 参考文献

- [1] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. *Phys. Rev.*, 1957, 108: 1175
- [2] McMillan W L. *Phys. Rev.*, 1968, 167: 331
- [3] Bednorz J G, Müller K A. *Z Physik B-Condensed Matter*, 1986, 64: 189
- [4] Zhao Z X, Chen L Q, Yang Q S *et al.* *Science Bulletin*, 1987, 32: 412
- [5] Chu C W, Hor P H, Meng R L *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1987, 58: 908
- [6] Schilling A, Cantoni M, Guo J D *et al.* *Nature*, 1993, 363: 56
- [7] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 3296
- [8] Chen X, Wu T, Wu G *et al.* *Nature*, 2008, 453: 761
- [9] Ren Z A, Lu W, Yang J *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2008, 25: 2215
- [10] Fernandes R M, Coldea A I, Ding H *et al.* *Nature*, 2022, 601: 35
- [11] Li D, Lee K, Wang B Y *et al.* *Nature*, 2019, 572: 624
- [12] Sun H, Huo M, Hu X *et al.* *Nature*, 2023, 621: 493
- [13] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R *et al.* *Nature*, 2015, 518: 179
- [14] Chu C W, Deng L Z, Lv B. *Physica C*, 2015, 514: 290
- [15] Shal'nikov A. *Nature*, 1938, 142: 74
- [16] Eckstein J N, Bozovic I, von Dessenbeck K E *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57: 931
- [17] Ohtomo A, Hwang H Y. *Nature*, 2004, 427: 423

- [18] Reyren N, Thiel S, Caviglia A D *et al.* *Science*, 2007, 317: 1196
- [19] Gozar A, Logvenov G, Kourkoutis L *et al.* *Nature*, 2008, 455: 782
- [20] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2012, 29: 037402
- [21] Hwang H, Iwasa Y, Kawasaki M *et al.* *Nature Mater.*, 2012, 11: 103
- [22] Liu Y, Wang Z Q, Zhang X F *et al.* *Phys. Rev. X*, 2018, 8: 021002
- [23] Saito Y, Nojima T, Iwasa Y. *Nat. Rev. Mater.*, 2017, 2: 16094
- [24] Schlom D G, Chen L Q, Fennie C J *et al.* *MRS Bulletin*, 2014, 39: 118
- [25] Schlom D G, Chen L Q, Pan X Q *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, 91: 2429
- [26] MacManus-Driscoll J L, Wells M P, Yun C *et al.* *APL Materials*, 2020, 8: 040904
- [27] Arthur J R. *J. Appl. Phys.*, 1968, 39: 4032
- [28] Guo Y, Zhang Y F, Bao X Y *et al.* *Science*, 2004, 306: 1915
- [29] Zhang T, Cheng P, Li W J *et al.* *Nature Phys.*, 2010, 6: 104
- [30] Song C L, Wang Y L, Cheng P *et al.* *Science*, 2011, 332: 1410
- [31] Betts R, Pitt C. *Electron. Lett.*, 1985, 21: 960
- [32] Božović I, He X, Wu J *et al.* *Nature*, 2016, 536: 309
- [33] Wei H I, Adamo C, Nowadnick E A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 117: 147002
- [34] Zhong Y, Chen Z Y, Chen S D *et al.* *PNAS*, 2022, 119: e2204630119
- [35] Gu Q, Li Y, Wan S *et al.* *Nat. Commun.*, 2020, 11: 6027
- [36] Smith H M, Turner A F. *Appl. Opt.*, 1965, 4: 147
- [37] Schwarz H, Tourtellotte H A. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1969, 6: 373
- [38] Dijkkamp D, Venkatesan T, Wu X D *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 1987, 51: 619
- [39] Zhu J, Zhao Y, Chen S *et al.* *Materials Today Communications*, 2022, 31: 103721
- [40] Xie W, Wei B, Yao Z J. *Supercond. Nov. Magn.*, 2020, 33: 1927
- [41] Greenberg A, Cheng J L, Francis A *et al.* *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 2024, 34: 1
- [42] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W *et al.* *PNAS*, 2008, 105: 14262
- [43] Wen C H, Xu H C, Chen C *et al.* *Nat. Commun.*, 2016, 7: 10840
- [44] Wang Z, Zou C, Lin C *et al.* *Science*, 2023, 381: 227
- [45] Siegrist T *et al.* *Nature*, 1988, 334: 231
- [46] Smith M G, Manthiram A, Zhou J *et al.* *Nature*, 1991, 351: 549
- [47] Azuma M, Hiroi Z, Takano M *et al.* *Nature*, 1992, 352: 779
- [48] Krockenberger Y *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2018, 124: 073905
- [49] Li X M, Kawai T. *Physica C*, 1994, 229: 251
- [50] Kubo K, Yamauchi H. *Phys. Rev. B*, 1994, 49: 1289
- [51] Yakabe H, Kume A, Wen J G *et al.* *Physica C*, 1994, 232: 371
- [52] Krockenberger Y *et al.* *Applied Physics Express*, 2012, 5: 043101
- [53] Armitage N P *et al.* *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82: 2421
- [54] Karimoto S *et al.* Imai T. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79: 2767
- [55] Harter J W *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109: 267001
- [56] Fan J Q *et al.* *National Science Review*, 2022, 9: nwab225
- [57] Norman M R. *Rep. Prog. Phys.*, 2016, 79: 074502
- [58] Anisimov V I *et al.* *Phys. Rev. B*, 1999, 59: 7901
- [59] Crespin M *et al.* *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1983, 79: 1181
- [60] Chaloupka J, Khaliullin G. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100: 016404
- [61] Zhang J *et al.* *Nat. Phys.*, 2017, 13: 864.
- [62] Wang B Y, Li D, Goodge B H *et al.* *Nature Phys.*, 2021, 17: 473
- [63] Wei W, Sun W, Sun Y *et al.* *Phys. Rev. B*, 2023, 107: L220503
- [64] Ji H, Liu Y, Li Y *et al.* *Nat. Commun.*, 2023, 14: 7155
- [65] Sun W J, Jiang Z C, Xia C L *et al.* 2024, arXiv:2403.07344
- [66] Ding X, Fan Y, Wang X X *et al.* *NSR*, 2024, 11: nwae194
- [67] Zeng S *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2020, 125: 147003
- [68] Li D, Wang B Y, Lee K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2020, 125: 027001
- [69] Zeng S, Li C, Chow L *et al.* *Sci. Adv.*, 2022, 8: eab19927
- [70] Lee K, Wang B Y, Osada M *et al.* *Nature*, 2023, 619: 288
- [71] Wei W Z, Vu D, Zhang Z *et al.* *Sci. Adv.*, 2023, 9: eadh3327
- [72] Li D F. *Sci. Sin-Phys. Mech. Astron.*, 2021, 51: 047405
- [73] Li Q, Wen H H. *Physics*, 2022, 51: 633
- [74] Gu Q, Wen H H. *The Innovation*, 2022, 3: 100202
- [75] Hepting M, Li D, Jia C J *et al.* *Nat. Mater.*, 2020, 19: 381
- [76] Lu H, Rossi M, Nag A *et al.* *Science*, 2021, 373(6551): 213
- [77] Chen Z, Osada M, Li D *et al.* *Matter*, 2022, 5: 1806
- [78] Sun W J *et al.* *Adv. Mater.*, 2023, 35: 202303400
- [79] Ding X, Tam C C, Sui X *et al.* *Nature*, 2023, 615: 50
- [80] Cheng B *et al.* *Nat Mater.*, 2024, 23: 775
- [81] Jiang D, Hu T, You L *et al.* *Nat. Commun.*, 2014, 5: 5708
- [82] Yu Y, Ma L, Cai P *et al.* *Nature*, 2019, 575: 156
- [83] Caviglia A, Gariglio S, Reyren N *et al.* *Nature*, 2008, 456: 624
- [84] Chen Z *et al.* *Nat. Commun.*, 2018, 9(1): 4008
- [85] Logvenov G, Gozar A, Bozovic I. *Science*, 2009, 326: 699
- [86] Castro D D, Salvato M, Tebano A *et al.* *Phys. Rev. B*, 2012, 86: 134524
- [87] Castro D D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2015, 115: 147001
- [88] Balestrino G *et al.* *Phys. Rev. B*, 1998, 58: R8925(R)
- [89] He S, He J, Zhang W *et al.* *Nature Materials*, 2013, 12: 605
- [90] Tan S, Zhang Y, Xia M *et al.* *Nature Materials*, 2013, 12: 634
- [91] Lee J J, Schmitt F T, Moore R G *et al.* *Nature*, 2014, 515: 245
- [92] Zhang C, Liu Z, Chen Z *et al.* *Nat. Commun.*, 2017, 8, 14468
- [93] Song Q, Yu T L, Lou X *et al.* *Nat. Commun.*, 2019, 10: 758
- [94] Jia T, Chen Z, Rebec S N *et al.* *Adv. Sci.*, 2021, 8(9): 2003454
- [95] Xu Y, Rong H, Wang Q *et al.* *Nat. Commun.*, 2021, 12: 2840
- [96] Zhang W H *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2014, 31: 017401
- [97] Lee D H. *Annu. Rev. Condens. Matter. Phys.*, 2018, 9: 261
- [98] Jiao X *et al.* *National Science Review*, 2024, 11: nwad213
- [99] Faeth B D *et al.* *Phys. Rev. X*, 2021, 11: 021054
- [100] Voit J. *Rep. Prog. Phys.*, 1995, 58: 977
- [101] Jiang S *et al.* *PNAS*, 2021, 118: e2109978118
- [102] White S R. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 69: 2863
- [103] Ami T *et al.* *Phys. Rev. B*, 1995, 51: 5994
- [104] Kim C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77: 4054
- [105] Schlappa J, Wohlfield K, Zhou K *et al.* *Nature*, 2012, 485: 82
- [106] Chen Z Y, Wang Y, Rebec S N *et al.* *Science*, 2021, 373: 1235
- [107] Samal D *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 111: 096102
- [108] Zech D, Keller H, Conder K. *Nature*, 1994, 371: 681
- [109] Gweon G H *et al.* *Nature*, 2004, 430: 187
- [110] Weyeneth S *et al.* *Supercond. Nov. Magn.*, 2011, 24: 1235

# 超稳定 直流电压源

## DC205 ... \$3295 (国际标价)

- $\pm 100$ VDC 范围
- 高至6位数字分辨率
- 1 ppm/ $^{\circ}$ C 稳定性
- 0.0025% 精度 (1年)
- 可触发的电压扫描
- 低噪音设计
- 线性电源

当需要一个低噪声, 超稳定, 高分辨率的偏置电压时, DC205是您正确的选择。它的双极四象限输出可提供具微伏分辨率的高达100伏电压。其电流可达 50 mA。在4线模式下(远程感测), 此仪器会校正引线电阻, 从而为您的负载提供准确的电势。DC205在24小时内的输出稳定性为出色的 $\pm 1$  ppm。采用线性电源, 用户完全无需担心高频噪声。

在需要斜线上升/下降输出电压时, DC205可产生触发扫描。它亦可通过RS-232和USB完全编程控制, 还有一个可与SX199光纤接口控制器配合使用的光纤接口。



请扫描二维码了解更多详情



thinkSRS.com/DC205



Stanford Research Systems

Tel: (408)744-9040 • www.thinkSRS.com

先锋科技股份有限公司  
电话: 86-10-6263-4840  
传真: 86-10-8261-8238  
Email: sales@teo.com.cn

欧陆科技有限公司  
电话: 86-10-6800-8213/16/17  
传真: 86-10-6800-8212  
Email: euro-tech.bj@euro-tech.com

北京东方科泰科技发展有限公司  
电话: 86-10-5129-4988  
传真: 86-10-5824-6090  
Email: sales@bost-ltd.com