

高温超导体电子结构和超导机理的角分辨光电子能谱研究

赵林^{1)2)4)†}，刘国东¹⁾²⁾，周兴江^{1)2)3)4)†}

- 1) 中国科学院物理研究所，超导国家重点实验室，北京 100190
- 2) 中国科学院大学，北京 100049
- 3) 北京量子信息科学研究院，北京 100193
- 4) 松山湖材料实验室，东莞，523808

摘要

超导是一种奇异的宏观量子现象。100 多年来，已发现的超导体主要分为两类：以金属或者合金为代表的常规超导体和以铜氧化物和铁基高温超导体为代表的非常规超导体。常规超导体的超导机理能被 BCS 超导理论完美解释，但高温超导体的超导机理至今仍未达成共识，已经成为凝聚态物理领域中长期争论且充满挑战的重大科学问题。从实验上揭示非常规超导材料的微观电子结构，是理解其奇异正常态和超导电性机理、建立新理论的前提和基础。角分辨光电子能谱技术，由于可以实现对材料中电子的能量、动量和自旋的直接测量，在高温超导研究中发挥了重要的作用。本文综述了我们利用角分辨光电子能谱技术在铜氧化物高温超导体和铁基超导体电子结构和超导机理研究中取得的一些进展，主要包括母体的电子结构，正常态的非费米液体行为，超导态的能带和超导能隙结构以及多体相互作用等。这些结果为理解铜氧化物超导体和铁基超导体的物性及超导机理提供了重要的信息。

关键词：高温超导，角分辨光电子能谱，电子结构，超导机理

PACS: 74. 70. -b, 74. 25. Jb, 79. 60. -i, 71. 20. -b

基金：国家重点基础研究发展计划（批准号：2016YFA0300300，
2017YFA0302900，2018YFA0704200）、国家自然科学基金(批准号：
11888101，11922414)和中国科学院战略先导项目（批准号：
XDB25000000）。

† 通讯作者.

E-mail: lzhao@iphy.ac.cn 电话: 18610808372

E-mail: xjzhou@iphy.ac.cn 电话: 13810857154

目录

1. 引言	3
2 角分辨光电子能谱介绍	5
2.1 原理	6
2.2 角分辨光电子能谱技术发展和应用	7
3 高温超导体的晶体结构和能带结构	8
3.1 高温超导体的晶体结构	8
3.2 高温超导体的能带结构	10
4 铜氧化物高温超导体的电子结构	12
4.1 电子相图	12
4.2 铜氧化物母体的电子结构	13
4.3 莫特绝缘体的掺杂和绝缘体-超导转变	16
4.4 正常态电子结构	20
4.5 超导态电子结构和超导能隙	27
4.6 多体相互作用和配对相互作用谱函数	29
5. 铁基高温超导体	36
5.1 铁基超导体中的奇异正常态	37
5.2 铁基超导体中的双层劈裂和层间配对	38
5.3 FeSe/SrTiO ₃ 单层薄膜的绝缘母体和高达 83 K 超导配对证据	39

5.4 FeSe 中双空穴费米面的发现及存在额外的对称性破缺	41
6 讨论	42
7 总结	43

1. 引言

超导是一种宏观量子现象，零电阻和抗磁性两大特性赋予了超导材料潜在的、巨大的应用前景。自从 1911 年超导电性发现以来^[1]，探索新型和临界温度更高的超导体、研究超导电性机理和推动超导材料的实际应用，一直是超导研究的重要方向。超导发现至 1986 年之间的七十多年中，超导电性主要集中在金属以及合金体系中，它们的超导临界温度比较低。1957 年，J. Bardeen, L. N. Cooper 和 J. R. Schriffer 发展了 BCS 超导微观理论^[2]，成功地解释了金属和合金体系中的超导电性。能够用 BCS 理论理解的这类超导体，一般被称为常规超导体。基于 BCS 理论，一些理论预言，常压下超导转变温度可能存在上限，即所谓的 McMillan 极限 ($\sim 40\text{K}$)^[3]。但最近在极端高压条件下，发现富氢材料表现出转变温度达 250–260K 的超导电性^[4]甚至可能超过冰点达到 288K^[5]，其超导机理被认为符合 BCS 理论。这项工作证明了室温超导实现的可能性，将进一步促进对常压下高临界温度超导体和室温常压超导体的探索。

1986 年铜氧化物高温超导体的发现^{[6][7][8]}和 2008 年铁基高温超导电性的发现^{[9][10][11][12][13][14][15]}代表着超导研究中的两个重大突破，不仅提供了超导应用的广阔前景，而且其奇异正常态和非常规超导电性突破了传统的朗道费米液体理论和 BCS 超导理论，促进了强关联电子体系的发展，为建立新的凝聚

态量子理论提供了契机。

铜氧化物高温超导体和铁基超导体作为典型的强关联电子体系，存在着许多共同特性。首先，它们的晶体结构中都包含基本的组成单元，表现出显著的二维特性。例如铜氧化物超导体中的 CuO_2 面和铁基超导体中的 FeAs 层或者 FeSe 层，是超导发生的必要结构单元。其次，它们的母体一般都具有反铁磁序，通过掺杂引入载流子可以有效地压制磁有序而诱发超导，铜氧化物超导体和铁基超导体分享类似的相图。第三，这两类高温超导体中由于电荷、自旋、轨道和晶格之间的相互作用，存在着多种物态及其与超导电性的协同或竞争，如电荷密度波、自旋密度波、轨道有序和向列相等。然而，铜氧化物超导体和铁基超导体也存在一些显著的区别。在能带结构方面，铜氧化物超导体主要是单带结构，而铁基超导体中 Fe3d 的五个轨道均对电子结构和超导电性有贡献，属于典型的多轨道多能带体系。此外，两者的母体尽管都是磁有序态，但是铜氧化物超导体的母体普遍认为是莫特绝缘体，而铁基超导体的母体则是坏金属。对铜氧化物超导体和铁基超导体电子结构的研究及相互比较，对于甄别决定高温超导机理的本征电子结构特征，发掘高温超导的共性机理，具有重要的意义。

角分辨光电子能谱由于具备直接测量材料电子结构的独特优势，已成为研究高温超导体的重要实验手段。在不断深入的科学问题推动下，角分辨光电子能谱的水平一直不断地得到创新和提高，在超导领域发挥着越来越重要的作用。本文主要介绍了角分辨光电子能谱技术在铜氧化物和铁基高温超导体研究中的一些最近进展。首先，本文简要介绍了角分辨光电子能谱技术的原理，并着重介绍了自主研发的真空紫外激光角分辨光电子能谱的进展和优势；然后分别介绍了利用光电子能谱技术，我们在铜氧化物高温超导体和铁基超导体的电子结构和超导机理研究方面取得的一些进展。在铜氧化物高

温超导体方面，主要针对 Bi 系单层和双层材料以及绝缘母体等材料，在以下方面开展研究：母体的掺杂莫特绝缘体行为、奇异正常态电子结构、超导态的电子结构和超导能隙特征等；特别是针对真空紫外激光角分辨光电子能谱具有高分辨率的优势，对铜氧化物高温超导体在正常态和超导态下的多体相互作用的研究做了详细介绍，这些结果为理解与超导机理最相关的电子配对机制提供了重要信息。在铁基超导体方面，本文将在之前综述文章^[16]的基础上，对最新的进展进行介绍。主要包括 FeSe 单层薄膜的母体电子结构以及可能高达 80 K 以上超导配对证据，FeSe 块材中双费米面电子结构的发现，(Ba, K)Fe₂As₂ 超导体的正常态非费米液体行为以及新发现的铁基超导 KCa₂Fe₄As₄F₂ 的双层劈裂和超导能隙。

2 角分辨光电子能谱介绍

材料的宏观物理性质是由其微观的电子结构所决定。在众多的实验手段中，角分辨光电子能谱技术 (ARPES) 具有独特的优势——它可以直接测量电子的能量、动量和自旋，因而成为探测材料微观电子结构最有力的实验手段^{[17][18][19][20]}。2006 年的美国在能源报告《超导电性基础研究需要》中^[21]，把角分辨光电子能谱技术列为探索超导机理的首选实验手段。

2.1 原理

角分辨光电子能谱的工作原理是基于光电效应。当入射光子的能量大于材料的功函数时（一般金属的功函数大约为4~5 eV），就会有一定的几率从材料中激发出光电子。激发出的光电子沿不同出射方向的信息被电子能量分析器接收和分析，并根据能量守恒和动量守恒等关系，从而得到固体材料内部的电子结构信息（如图1(a)）。角分辨光电子能谱独特的直接获取电子能量、动量甚至自旋的能力，使其可以直接得到许多微观参量，如通过色散关系、谱线线型以及费米面等(如图1(b))可获得电子速度、有效质量、散射率以及费米面结构及能隙大小和对称性等。这些参量是材料微观电子结构的基础和关键因素，对于理解材料的宏观物理性质起着决定性的作用。

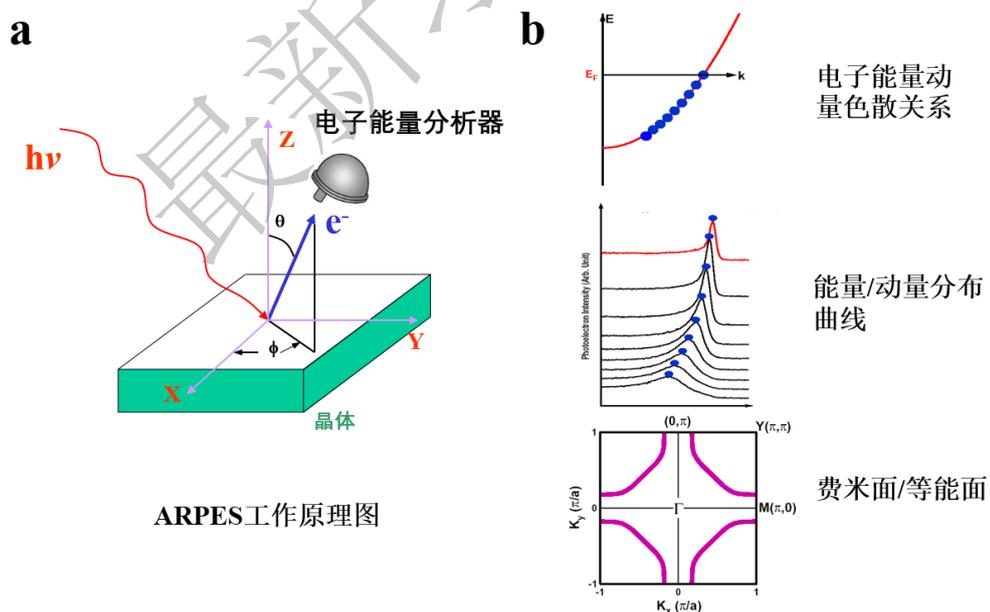


图 1. 角分辨光电子能谱的原理示意图以及微观电子参量的直接获取

Figure 1. Schematic diagram for the angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) and direct detection of various fundamental physical quantities using ARPES.

2.2 角分辨光电子能谱技术发展和应用

角分辨光电子能谱系统主要由三个部分组成：1. 光源。常用的有同步辐射光源、气体放电灯以及固态激光源等；2. 样品传样与测量系统。主要用于被测样品的进样，以及维持样品的超高真空和低温测量环境；3. 数据采集分析系统，主要由电子能量分析器以及控制软件组成。其中光源和电子能量分析器在提升系统整体性能方面发挥着决定性的作用。利用我国具有自主知识产权的核心技术 KBBF 晶体以及棱镜耦合技术发展起来的真空紫外固态激光作为光源，显著提升了角分辨光电子能谱的性能，把角分辨光电子能谱技术提高到一个新的水平^{[20][22]}。相应地，电子能量分析器也得到了迅速的发展，在能量和动量分辨率不断提高的同时，新型功能不断出现，例如自旋分辨和飞行时间探测等。

角分辨光电子能谱技术的最新发展，是实现了对电子动量的同时二维探测。最新一代飞行时间电子能量分析器的出现，使得实现这一功能成为可能。由于该分析器采用电子飞行的时间来测量电子的能量，从而让探测器可以同时测量二维动量空间一个面中的电子信息（如图 2 所示）。和绝大多数目前使用的一维动量探测的能谱仪相比，该能谱仪在动量探测效率上提高两个量级以上。结合真空紫外激光光源的使用，该系统仍然保持着超高能量分辨率。该谱仪在非传统超导体和拓扑材料的精细电子结构研究方面已经显示出明显的优势，发挥着重要的作用^{[20][23]}。

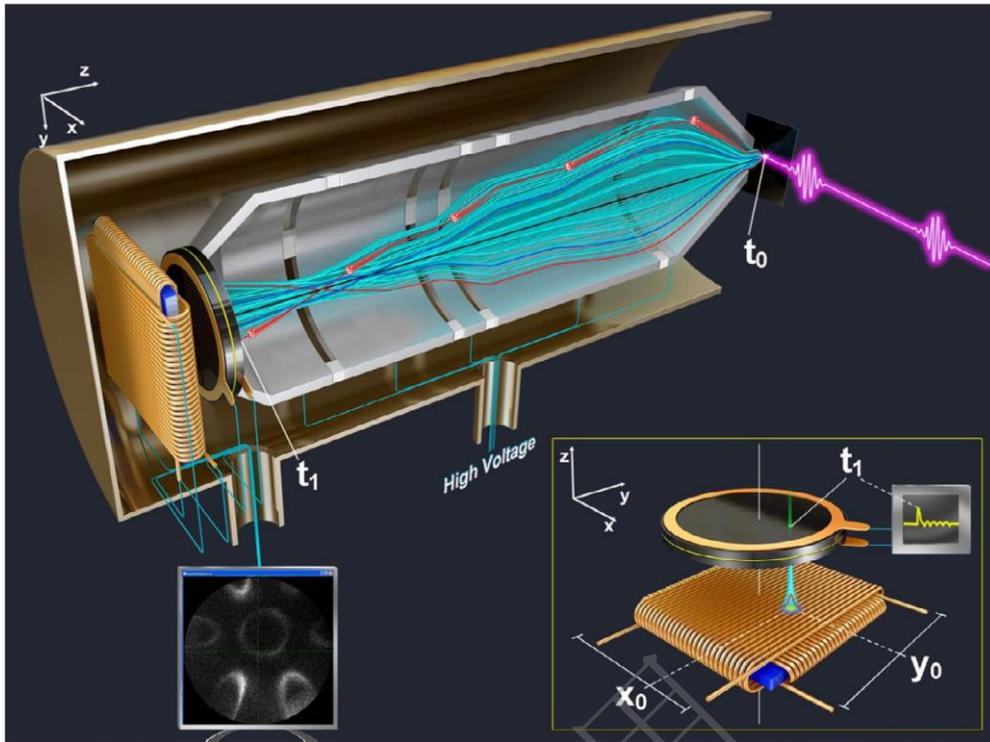


图 2: 飞行时间电子能量分析器的结构示意图以及原位观测到的 Sb(111) 费米面 (左下角) 和探测器的结构图 (右下角) [20]

Figure 2. Schematic 3D drawing of ARTof electron energy analyzer. The analyzer consists of an electrostatic lens system and an MCP/DLD detector. The bottom-left inset shows a Fermi surface of Sb(111) that is *in situ* observed. The bottom-right inset shows a zoom-in view of the MCP/DLD unit.

3 高温超导体的晶体结构和能带结构

3.1 高温超导体的晶体结构

铜氧化物高温超导体和铁基超导体的晶体结构都表现出很强的二维特性，晶体的堆垛方式也很类似。图 3 和图 4 分别显示了铜氧化物高温超导体和铁基超导体具有代表性的晶体结构，二者在结构上的共同特征是具有导电层和载流子库层。例如铜氧化物中的 CuO_2 面和铁基超导体中的 FeSe 或 FeAs 面都是导电层，对应着超导产生的地方，而导电层之间的结构则承担着支撑和载流子库的作用。不

同的地方在于，铜氧化物超导体中铜氧面中的 Cu 和 O 基本处于一个平面，而铁基超导体的 FeAs/FeSe 层则是由 As-Fe-As/Se-Fe-Se 的三层类三明治的结构组成。另外一个不同在于载流子库层，铜氧化物超导体中的载流子库层绝缘性比较强，隔绝了相邻 CuO_2 面之间耦合作用，因此可以根据两个绝缘层之间的 CuO_2 面的层数大体分为 1 层、2 层、3 层乃至无限层铜氧化物超导体（图 3）。相对而言，大多数铁基超导体中的载流子库层绝缘性差，相邻的 FeSe 或者 FeAs 层之间的耦合仍然存在，所以长期以来，一直不存在类似于铜基高温超导体意义上的多层铁基超导体。最近发现的 $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ 铁基超导体，由于 Ca_2F_2 层出现较强的绝缘性，成为第一个真正意义上的双层铁基超导体^{[26][27]}。

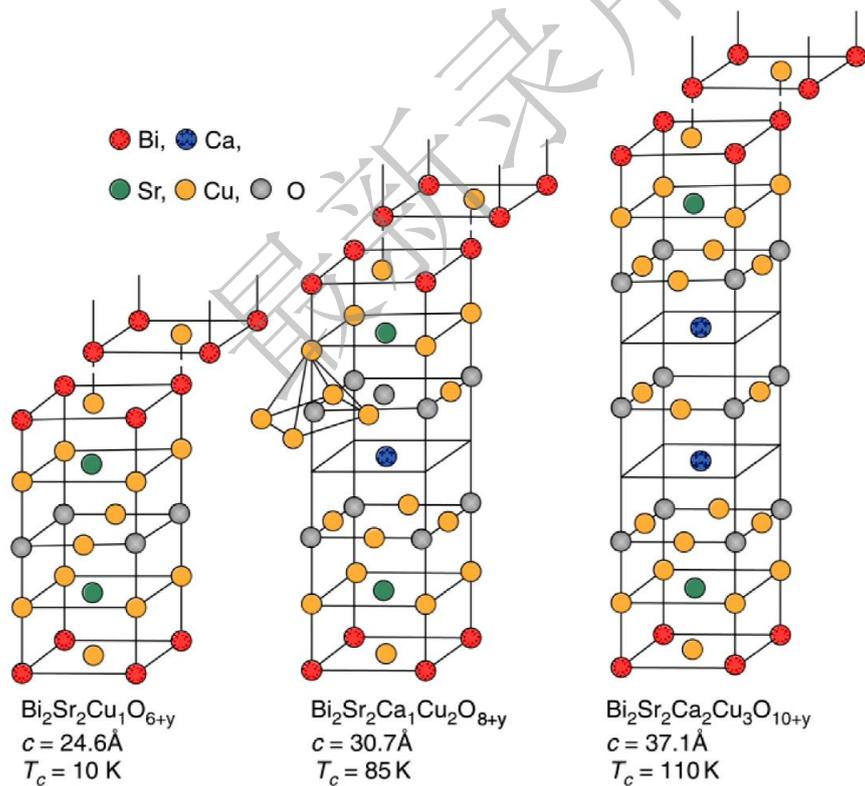


图 3 不同层数铜基高温超导体的晶体结构（从左到右依次为单层、双层和三层铜基超导体）

[24]

Figure 3. Crystal structure of cuprates with different layer numbers from 1 to

3.

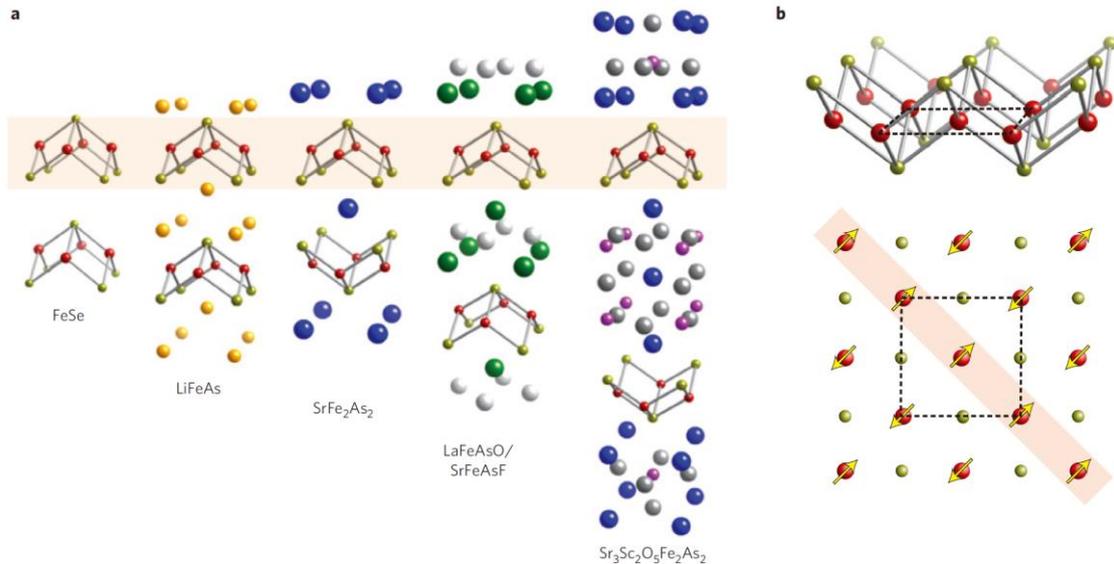


图 4. 不同体系铁基超导体的晶体结构以及导电层的投影图^[26]

Figure 4. Crystal structures for several major classes of iron-based superconductors and their conducting layer projection.

3.2 高温超导体的能带结构

铜氧化物高温超导体和铁基超导体的低能电子结构都是由 Cu 或者 Fe 的 3d 轨道组成，但它们之间具有显著的差别。铜氧化物中 Cu 的 5 个 d 轨道中，由于晶体场的作用， $3d_{x^2-y^2}$ 轨道能量最高^[28]。该轨道和 CuO_2 中 O 的 2p 轨道杂化，从而形成在费米能级附近的低能电子能带结构（图 5(a)）和相应的单一费米面（图 5(b)）。在铁基超导体中，由于不同的晶体场以及洪特规则的作用，Fe 的五个 d 轨道都参与低能电子能带结构的形成（图 5(c)），相应的费米面是多重的（图 5(d)）。即使对于同一个费米面，也有可能包含了不同的轨道属性（图 5(d)）。这种电子结构上的差异，为研究高温超导电性的起源，提供了两种典型的体系可以相互参照。

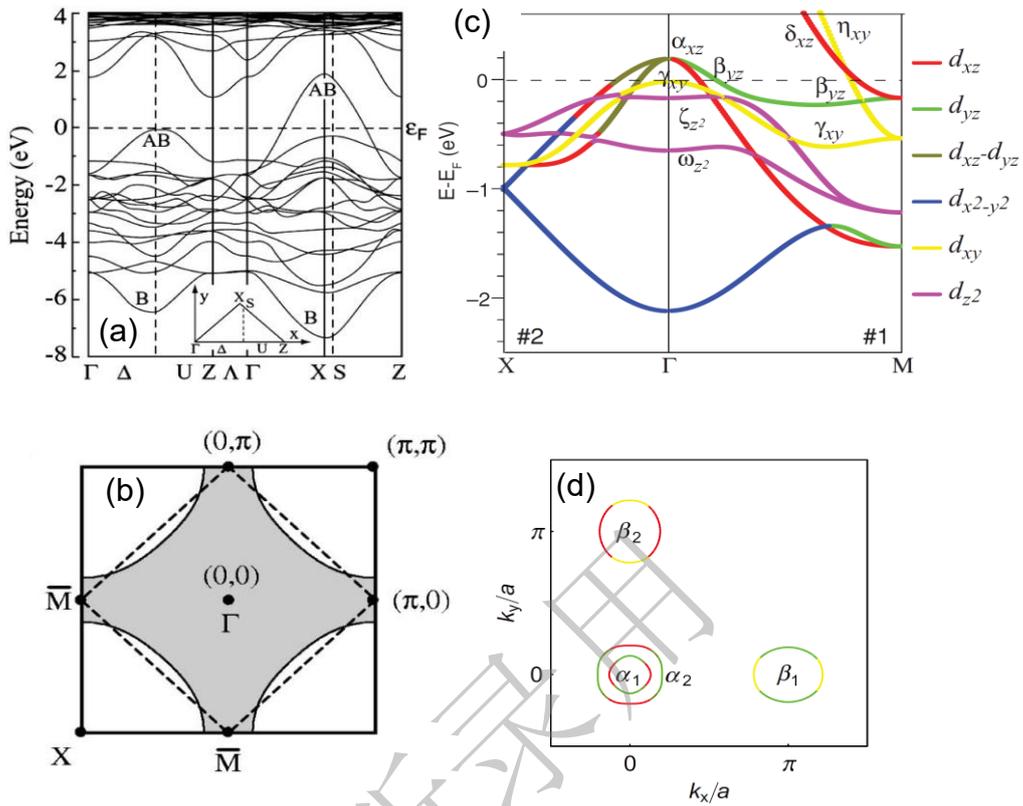


图 5，能带计算的铜氧化物高温超导体和铁基超导体中的能带结构和费米面，(a)和(b)为 La_2CuO_4 的能带结构和费米面；(c)和(d)为典型铁基超导体系的计算能带结构和费米面^{[29][30]}

Figure 5. Band calculations for the cuprates (a) (b) and iron-based superconductors (c) (d).

4 铜氧化物高温超导体的电子结构

4.1 电子相图

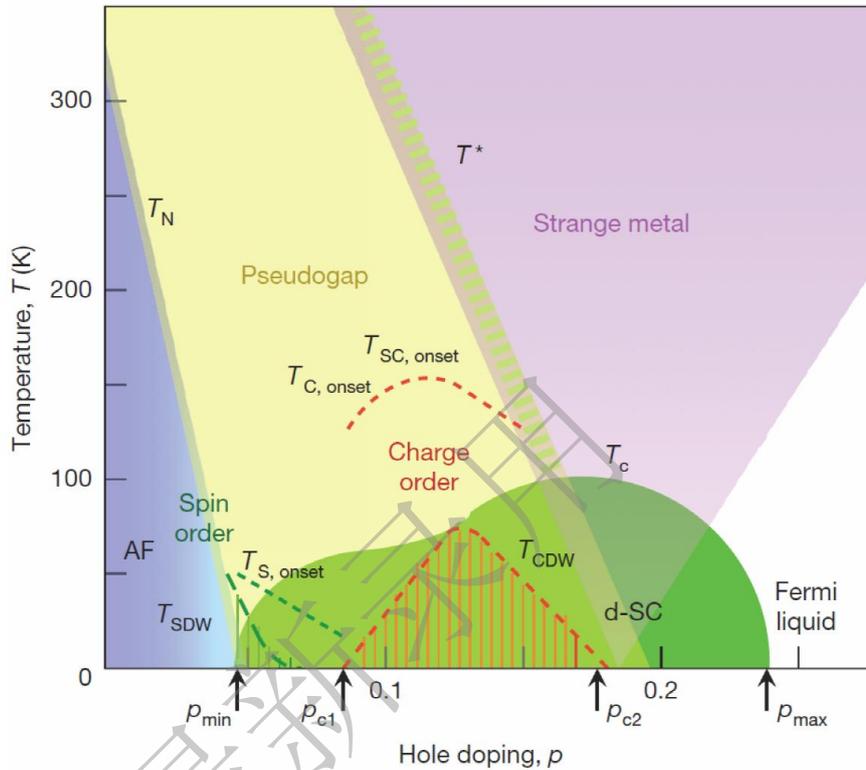


图 6. 铜氧化物高温超导体的电子结构相图^[8]

Figure 6. Electronic phase diagram of high temperature cuprate superconductors

铜氧化物高温超导体属于典型的强关联电子体系，具有复杂的电学特性，在相图上体现出各种各样的有序态。因为后文中介绍的铜氧化物均为母体或者空穴掺杂超导体，因此图 6 显示了铜氧化物高温超导体的物态在空穴掺杂端随着载流子掺杂浓度和温度变化而体现出来的各种有序态。在零掺杂，铜氧化物的母体为绝缘体，而且处于三维反铁磁的磁有序态。随着载流子浓度的增加，磁有序态逐渐被压制，绝缘性消失，超导开始出现。接着超导转变温度逐渐提高，在最佳掺杂浓度时达到最高，然后随着掺杂进一步增加，超导临界温度反而开始降低，直至掺杂浓度 ρ_{\max} 时消失，从而在一个大的掺杂范围内超导临界温度体现为圆

屋顶形的掺杂浓度关系。除了超导相外，整个相图上还出现了许多其它有序态。在欠掺杂区域最显著的就是赝能隙态，其定义为超导临界温度之上，赝能隙温度 T^* 之下的一定温度范围内，尽管材料还没有超导，但已经有能隙打开。赝能隙的起源主要有两种理解：一种认为赝能隙是超导能隙的前驱，进入超导态后，赝能隙自然过渡到超导能隙^{[31][32][33][34]}；另一种认为，赝能隙与超导无关，赝能隙是由于其它有序态的存在，如自旋/电荷密度波或者电子向列相序等^{[35][36]}，它们与超导竞争或者共存。进入最佳掺杂区域，正常态进入到奇异金属态，主要体现为电阻随着温度呈现出线性变化关系，而不是费米液体理论所预测的二次方的关系。对于这种奇异金属态的起源目前仍处于争论当中^[37]。最后在过掺杂区域，直至重过掺不超导区域，这里的正常态表现为类似费米液体的性质。

4.2 铜氧化物母体的电子结构

根据 Cu 3d 轨道上电子的占据情况，铜氧化物母体最高的 $Cu3d_{x^2-y^2}$ 轨道为半占据状态。如果不考虑电子-电子关联，该轨道和 $O2p_{x,y}$ 轨道杂化，形成成键能带 (bonding, B)、反键能带 (antibonding, AB) 和非键能带 (non-bonding, NB) (图 7(a))。其中反键能带为半充满，表现为金属态特性。但是由于存在强的电子-电子关联，导致原先的反键能带劈裂成为上下哈伯带 Hubbard，上哈伯带 (UHB) 和下哈伯带 (LHB) 之间的能隙大小取决于一个 Cu 位上两个电子之间的库伦相互作用 U 。当 U 小于 NB 和 AB 能带之间的差别 Δ 时，这时形成的绝缘体对应莫特绝缘体 (图 7(b))。对铜氧化物母体而言， U 值很大 (5-8 eV) 而且超过 Δ (图 7(c))，因此，这时形成的绝缘体能隙表现为上哈伯带和非成键能带 (NB) 之间的能隙 Δ ，这个能隙称为电荷转移能隙 (charge transfer gap) (图 7(c))。所以严格说来，铜氧化物的母体是电荷转移绝缘体。进一步考虑到氧的

2p 轨道与铜的 d 轨道之间的相互作用，还有可能形成 Zhang-Rice 单态（图 7(d)）。关于铜氧化物母体的理论描述，可参考^{[17][38][39][40][41][42][43]}。

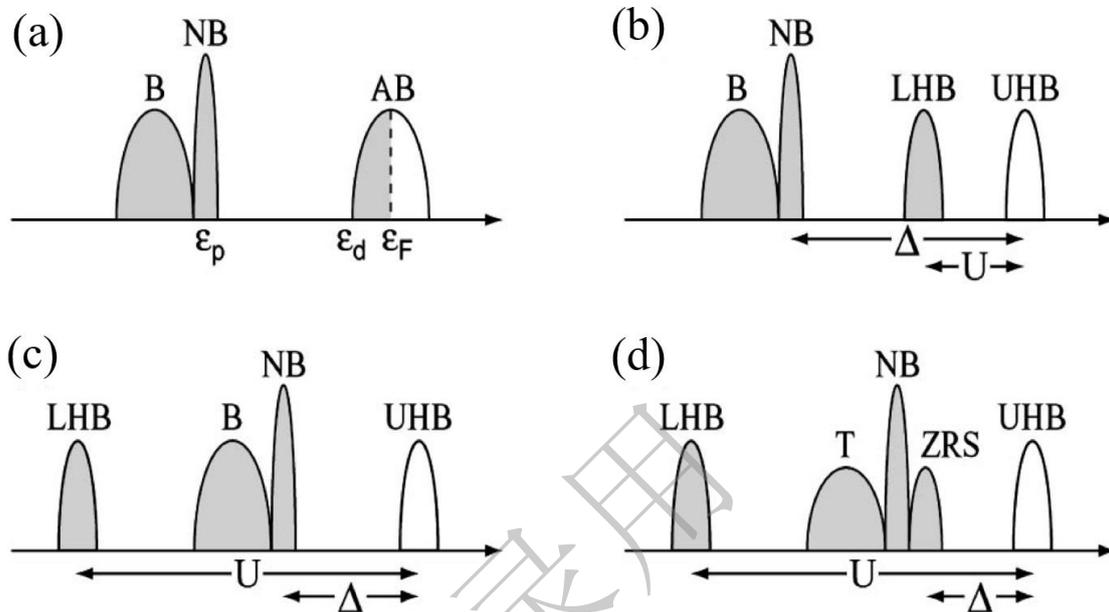


图 7. 半填充关联电子系统能隙打开的情况^[17]。(a) 无关联金属态，(b) 莫特绝缘体态，(c) 电荷转移绝缘体，(d) Zhang-Rice 单态。

Figure 7. Opening of a correlation gap in the half-filled correlated materials. (a) The system is metallic in the absence of electronic correlations, and becomes (b) a Mott insulator or (c) a charge-transfer insulator, respectively, due to electron correlation. (d) Due to hybridization with the upper Hubbard band, the nonbonding band further splits into triplet (T) and Zhang-Rice singlet (ZRS) states.

铜氧化物高温超导体的超导电性，是通过电子或者空穴掺杂为莫特绝缘体的母体，压制反铁磁序而实现的，因此，母体的电子结构是理解铜氧化物高温超导体的奇异正常态和非常规超导电性的基础。然而，真正处于零掺杂的铜氧化物超导体母体材料很少， $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 是公认的具有 La_2CuO_4 结构的半填充的莫特绝缘体^[44]。早期对 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 有一些 ARPES 研究^{[45][46][47][48]}，但随着 ARPES 技术的发展，在对该体系电子结构的研究中取得了一些新的进展^[49]。

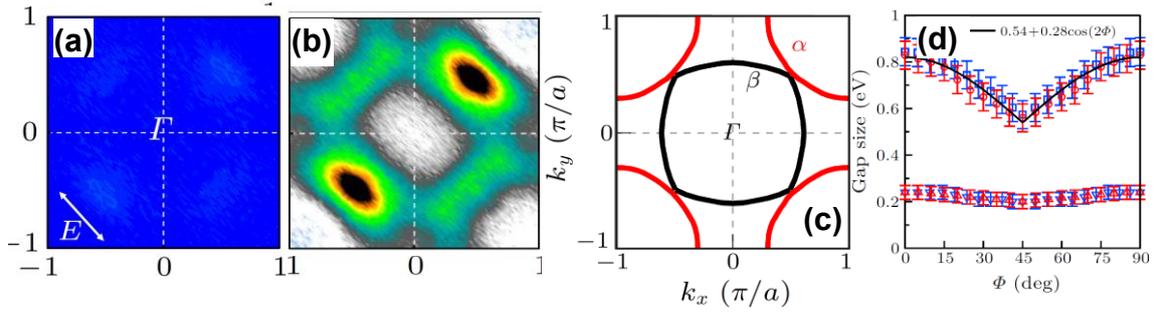


图 8: $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 的等能面 (a) 在 0.25 eV 束缚能 (b) 在 0.6 eV 束缚能。 (c) 观测到的两个潜在费米面。 (d) 沿着两个潜在费米面上的能带顶部能量分布^[49]

Figure 8. Constant Energy contour of $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ at a binding energy of 0.25 eV (a) and 0.60 eV (b). (c) Two remnant Fermi surface sheets observed. (d) The energy distribution along the two remnant Fermi surface sheets.

图 8 显示了 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 等能面以及能带结构，图 8a 和 8b 分别显示了在束缚能 0.25 eV 和 0.6 eV 的两个等能面。(a) 图等能面几乎没有任何谱重，显示了所有能带在费米能级以下很大能隙范围内都不存在谱重，这与其是绝缘体相符。(b) 在 0.6 eV 的束缚能处显示出了比较清楚的等能面。通过这些能带能获得潜在的费米动量，从而发现 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 具有两个潜在费米面 (图 8c): 一个是以 (π, π) 点为中心的空穴型潜在费米面，另一个是以 $(0, 0)$ 为中心的电子型潜在费米面。这是首次揭示出了 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 中存在多重潜在费米面的结构。在对沿着这两个潜在费米面上的光电子能谱分析中，发现两个能量尺度表现出显著不同的动量依赖关系。光电子能谱的低能峰表现出各向异性、类似于 d-波的动量变化形式，而有效下哈伯带 (effective LHB) 能隙则呈现出近各向同性的变化关系 (图 8d)。该实验结果提供的母体莫特绝缘体的电子结构，对检验描述母体的相关理论，提供了关键的信息。

4.3 莫特绝缘体的掺杂和绝缘体-超导转变

铜氧化物高温超导体是通过在莫特绝缘体母体引入载流子后诱发出超导。一个关键的问题，是其电子结构是如何从莫特绝缘母体到超导体演变的。前面我们介绍了母体 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 的电子结构，那么接着我们将关注母体掺入少量的载流子时，电子结构是如何演化的。对于 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 的空穴掺杂，有一些 ARPES 对电子结构进行了研究^{[60][61]}，但还缺乏在微小掺杂区域，通过精细调控载流子浓度来研究母体电子结构演变的报道。碱金属表面沉积方法可以有效的引入电子型载流子，而且由于沉积连续，沉积速率和时间可控，因此可以实现精确的载流子浓度掺杂。在双层铜氧化物超导体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212) 中，通过原位 K 元素在样品表面沉积，可以成功地将过掺的 Bi2212 连续掺杂到了欠掺杂区域，并且观测到了电子结构随着掺杂的演化^[62]。类似的方法被应用到导电性比 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 稍高的双层 $\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ 母体，并选择提供载流子能力更强的 Rb 进行表面沉积，第一次实现对母体的连续电子掺杂，并同时在公共原位测量了母体电子结构随电子掺杂的演变^[63]。

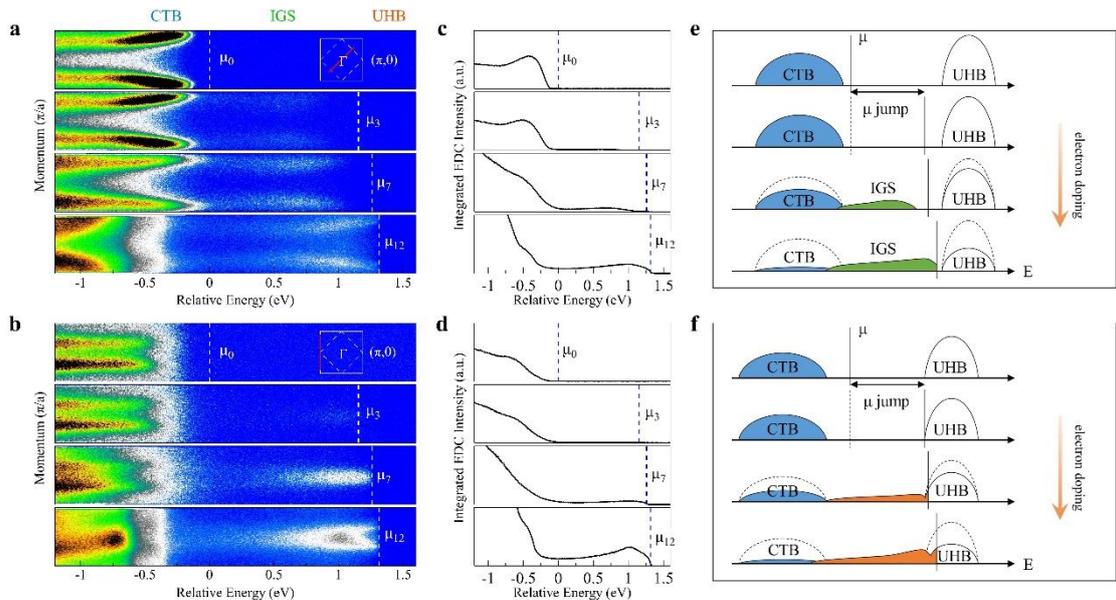


图 9. $\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$ 母体随电子掺杂的电子结构演化^[63]。(a) 沿 $(0, 0) - (\pi, \pi)$ 节点方向能带结

构随掺杂的演变。(b) 在 $(\pi, 0)$ 反节点区域能带结构随掺杂的演变。(c) 和 (d) 为分别对应于 (a) 和 (b) 的角积分光电子能谱。(e) 和 (f) 为从实验结果获得的节点和反节点电子结构随掺杂演变的示意图^[63]。

Figure 9. Electronic structure evolution with electron doping for the parent compound $\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$. (a) Doping evolution of bands along $(0, 0) - (\pi, \pi)$ nodal direction. (b) Doping evolution of bands near $(\pi, 0)$ antinodal region. (c) and (d) show integrated energy distribution curves (EDCs) corresponding to (a) and (b), respectively. (e) and (f) are schematic representations of electronic structure evolution with doping for the nodal region and antinodal region, respectively.

图 9 显示了对 $\text{Ca}_3\text{Cu}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ 母体通过表面 Rb 沉积进行电子掺杂后的能带演化。实验发现，母体一旦进行微量的电子掺杂，化学势瞬间表现出很大的跳跃（达~1 eV），对应掺杂的电子进入了上哈伯带。在此之后，化学势随掺杂逐渐增加。这种化学势跳跃第一次使得整个莫特能隙区域都可以被 ARPES 观察到，从而为观察价带、能隙区域和导带随掺杂的演变成为可能。

随着电子掺杂的进一步增加，母体的电子结构演变表现在如下几个方面。首先，一些新的能带在原先的 1.2 eV 能隙中出现，而且其谱重随着掺杂的增加而变强；其次，原来母体的能带随着电子掺杂浓度的增加而变弱，在掺杂浓度约为 0.04 电子/Cu 时基本消失，表现为谱重从原来能带向能隙区间的转移；第三，在能隙中新产生的能带，表现出显著的动量依赖关系。在 $(\pi, 0)$ 反节点附近，少量的电子掺杂，形成的能带已经抵达费米能级，而且随着掺杂的增加逐渐发展成为电子型抛物线能带（图 9b）。与此不同的是，沿着 $(0, 0) - (\pi, \pi)$ 节点方向的能带，在能隙中刚开始出现时，其能带顶部仍远离费米能级。随着电子掺杂的增加，能带的顶部逐渐靠近费米能级，并最终穿过费米能级（图 9a）。以上这些结

果，为电子掺杂铜氧化物母体提供了最为系统和详细的信息，由此可以获得母体中原先的价带，莫特能隙和上哈伯带，以及新产生的隙间态随着掺杂的演变图像(图 9e, f)。这是首次通过 ARPES 观察到的具有动量分辨的电子结构的演变，这些信息为理解掺杂莫特绝缘体的图像提供了重要的实验依据，为铜氧化物高温超导的相关理论提供了实验基础。

同样重要的是，如何用 ARPES 来探测铜氧化物母体在微量空穴掺杂时电子结构的演变。目前对于铜氧化物母体，缺乏表面沉积导致连续空穴掺杂的有效手段，所以无法开展类似于微量电子掺杂（图 9）的空穴掺杂的 ARPES 研究。为了克服这个问题，我们设计了先选择重欠掺杂的 Bi2212 样品(对应空穴掺杂浓度 ~ 0.066)，然后在样品表面连续沉积 Rb 进行电子掺杂，从而把表面的空穴掺杂浓度逐渐减低到零。通过这种方式，我们成功地研究了铜氧化物母体在微量空穴掺杂时其电子结构随空穴掺杂的演变^[54]。

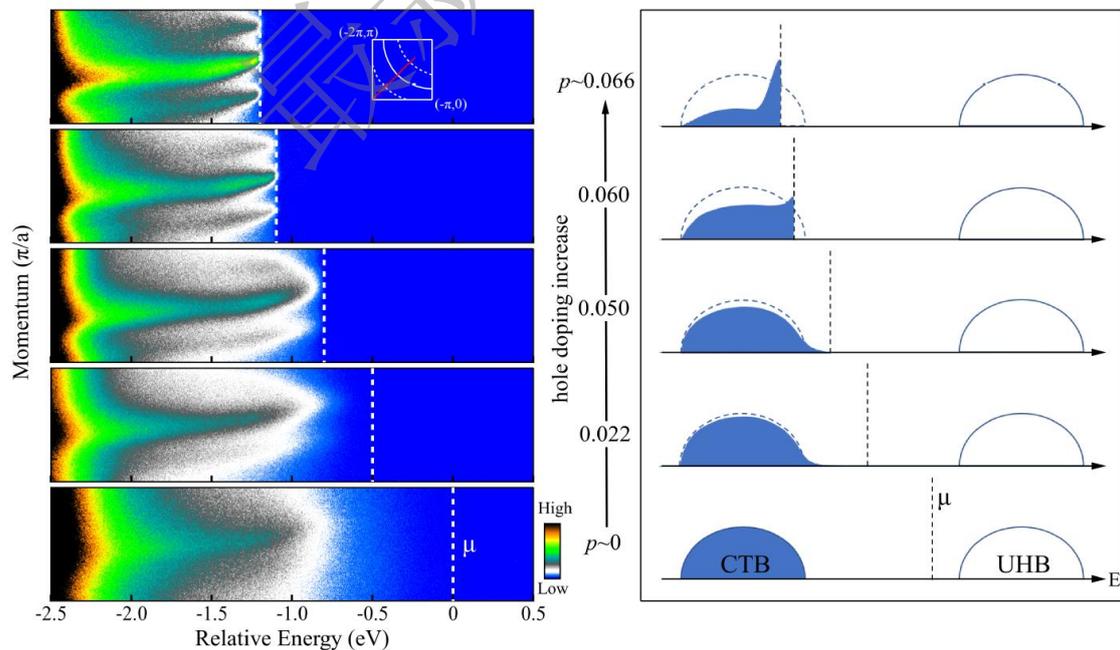


图 10. Bi2212 的沿 $(0, 0) - (\pi, \pi)$ 节点方向的能带结构，在空穴掺杂浓度 $0 \sim 0.066$ 之间随掺杂浓度的演变^[54]。

Figure 10. Band structure evolution with hole doping in the doping range of $0 \sim 0.066$ in Bi2212 measured along the $(0, 0) - (\pi, \pi)$ nodal direction.

图 10 左显示了欠掺杂 Bi2212 沿着节点方向的能带，随着空穴浓度在 0~0.066 之间变化时的演变过程，和前面电子掺杂有显著的不同。首先，空穴掺杂时，靠近费米能级的能态最先出现在节点方向(图 10)。而电子掺杂时，靠近费米能级的能态最先出现在反节点区域(图 9b)。其次，空穴掺杂母体时，化学势没有表现出一个类似电子掺杂那样的跳跃，而是逐渐随着空穴掺杂浓度的增加而逐渐降低(图 10 左)。但从母体到掺杂浓度 0.066 时，化学势表现出很明显的变化，达到~1.2 eV(图 10 左)。第三，在母体状态时，价带的最高点约在费米能级以下近 1 eV。随着空穴浓度的增加，价带的顶部越来越靠近费米能级，在 0.066 时穿过费米能级，并且在费米能级形成准粒子峰。值得注意的是，Bi2212 体系中的绝缘体-超导体转变，也发生在 0.066 附近。根据这些结果，可以建立一个空穴掺杂铜氧化物母体的图像，如图 10 右所示。这为理解绝缘体-超导体转变，建立空穴掺杂莫特绝缘体的理论提供了重要信息。

类似的空穴掺杂引起的电子结构演变，在单层铋系超导体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi2201) 中也观察到过^[55]。Bi2201 体系通过 La 掺杂可以涵盖大范围空穴掺杂，并且空穴浓度可以靠近母体 (~0.03)，进入非超导的反铁磁绝缘体相。因此，Bi2201 体系也是研究从莫特绝缘体到超导演变的另一个理想体系。图 11 显示了 Bi2201 沿节点方向的能带结构、光电子谱图随着空穴载流子浓度的演变^[66]。

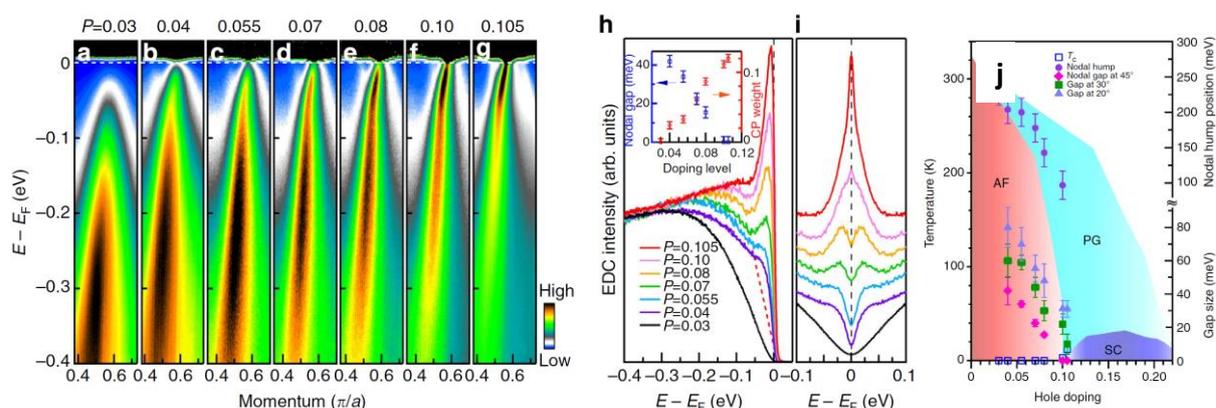


图 11. Bi2201 中沿节点方向能带结构随空穴掺杂浓度的演变。(a-g) 能带结构的演变；

(h, i) 光电子能谱谱线随空穴掺杂的变化; (j) Bi2201 的电子相图^[66]。

Figure 11. Band structure evolution with hole doping in Bi2201. (a-g) Band structure along $(0,0)-(\pi,\pi)$ nodal direction. (h) Photoemission spectra (EDCs) at Fermi momentum for different doping levels. The corresponding symmetrized EDCs are shown in (i). (j) Electronic phase diagram of Bi2201.

图 11(a-g)显示了 Bi2201 从靠近母体的极度欠掺杂 ($p=0.03$) 到开始进入超导相 ($p=0.105$) 之间的沿着节点方向能带随空穴掺杂的演变。可以看出,在最低掺杂时,费米能级附近的谱重存在着明显压制(图 11a)。随着掺杂增加,谱重压制在逐渐减弱,在 $p\sim 0.1$ 之后,谱重压制消失,能带穿越费米能级。从图 11h 和 i 也清晰的看出,在低掺杂时,光电子谱线缺少相干峰,存在着大的能隙。随着掺杂增加,能隙逐渐减少,到最后尖锐的相干峰出现,能隙彻底消失。这种演化行为总结在图 11j 的电子相图中。可以看出,该演变规律和前面 Bi2212 中(图 10)观察到的结果基本一致。在 Bi2201 中, $p\sim 0.1$ 是一个关键的掺杂浓度。在这个浓度,节点能隙为零,三维反铁磁序消失,超导出现,表明在这个掺杂浓度发生了绝缘体—超导转变。这个结果表明,节点能隙,反铁磁序以及超导之间存在着密切的关系^[66]。

4.4 正常态电子结构

铜氧化物高温超导体的超导区域可以分成三个部分:具有最高超导温度的最佳掺杂区域,比最佳掺杂浓度低的欠掺杂区域,和比最佳掺杂浓度高的过掺杂区域(图 6)。超导温度之上正常态表现出许多奇异的物理性质,对正常态电子结构的研究和了解被认为是理解高温超导机理的前提和基础。

首先我们来看欠掺杂区域。如图 6 相图所示,高温超导体在欠掺杂区域表现

出一系列奇异的正常态性质, 明显偏离经典的金属理论—朗道费米液体理论。一个尤为奇异的现象是“赝能隙”的存在。理解奇异正常态的本质及其与超导电性的关系, 对理解高温超导机理具有关键的作用。费米面的拓扑结构是材料微观电子结构最直观的体现, 是材料物性最相关的电子结构。欠掺杂区域, 费米面应具有什么样的拓扑形状? 在理论上, 不同的理论框架对费米面的拓扑形状给出截然不同的预言。如有的认为可能形成大的费米面, 有的认为应该形成费米弧 (Fermi arc)^{[66][67][68][69][60][61][62]}, 有的则认为应该形成费米口袋 (Fermi pocket)^{[63][64][65][66]}。在实验上, 不同的实验方法得到的结果也不一致。

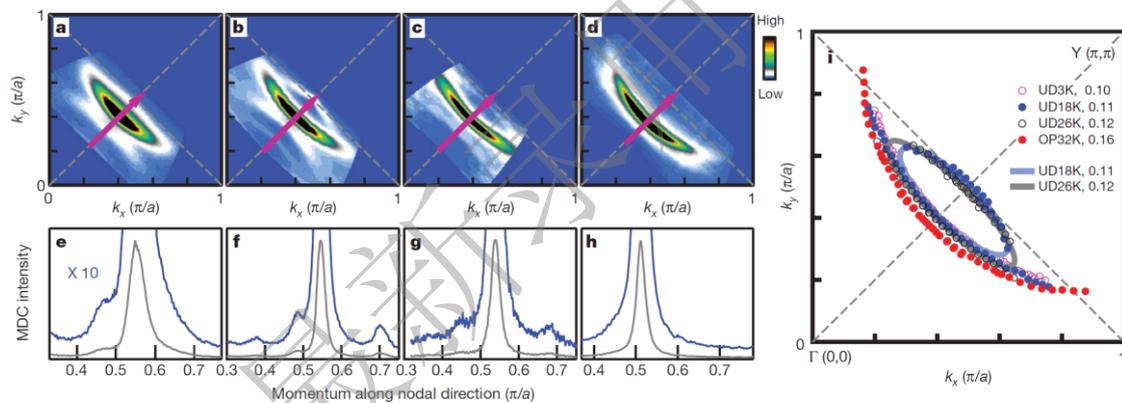


图 12 欠掺杂 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ 样品的费米面随掺杂的演化^[67]。(a-d) 不同掺杂浓度 (0.10, 0.11, 0.12, 0.16) 的 Bi2201 观察到的费米面。(e-h) 沿节点方向能带在费米能级处对应的动量分布曲线。(i) Bi2201 观察到的费米面的总结。

Figure 12. Fermi surface evolution with hole doping for the underdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$. (a-d) Fermi surface mappings for Bi2201 with different hole-doping levels (0.10, 0.11, 0.12 and 0.16). (e-h) Momentum distribution curves (MDCs) at the Fermi level for the bands measured along the nodal direction. (i) Summary of measured Fermi surface for Bi2201 with different doping levels.

图 12 显示了 Bi2201 体系中欠掺杂样品随着掺杂演化的费米面^[67]。从图 12(b, c) 中可以直接观察到费米口袋的存在, 仔细的数据分析还可以观察到费米

弧的存在，表现为费米口袋与费米弧共存的一种特别的费米面拓扑结构(图 12 i 所示)。在 Bi2201 中观察到的费米口袋表现出几个特性。首先，发现的费米口袋都不是以 $(\pi/2, \pi/2)$ 为中心，因此可以排除阴影能带^{[68][69]}或的 d 密度波^{[70][71]}的起源。其次，费米口袋表现出明显的掺杂依赖关系，其只在欠掺杂区域适当的掺杂范围内存在，在最佳掺杂以及过掺杂区域都没有观测到^[67]。费米口袋为空穴型，它的面积大小与样品的掺杂浓度相对应。仔细的研究表明，观察到的费米口袋及其随掺杂的演变，不能用 Bi2201 中存在阴影能带和超结构能带来解释^[67]。考虑额外存在的超结构波矢，可能解释费米口袋的形成^[72]，但这也导致许多其它的实验现象难以解释^[73]。在欠掺杂区域，理论预计会出现费米口袋^[74]，而且存在各种有序相，需要进一步的理论和实验工作，来确定观察到的费米口袋的起源。

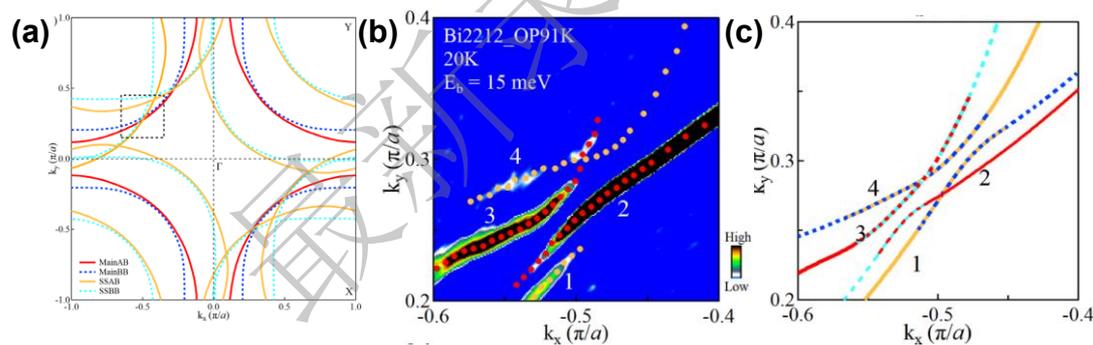


图 13. Bi2212 中观察到的费米面和能带的选择性杂化^[76]。(a) Bi2212 的主能带和超结构能带。(b) 实验测得的在第二象限的费米面结构。(c) 费米面结构的选择性杂化能解释实验现象^[76]。

Figure 13. Selective band hybridization in Bi2212. (a) Schematic main Fermi surface and superstructure Fermi surface in Bi2212. (b) Measured Fermi surface in the second quadrant. (c) Selective band structure hybridization that can explain the observed result.

Bi2212 作为被 ARPES 研究最广泛的铜氧化物超导体，我们通过高分辨激光 ARPES 测量，在 Bi2212 中发现了异常的能带杂化现象^[76]。在 Bi2201 和 Bi2212

中，存在沿着 b^* 方向 $[(0, 0) - (\pi, \pi)]$ 的超结构，导致产生新的超结构费米面和能带，如图 13a 所示。在布里渊区第一象限，主费米面和超结构费米面平行移动，在动量空间可以明显分开。但在第二象限，主能带与超结构能带之间则相互交错，可能会出现能带杂化。对 Bi2212 第二象限的测量发现奇特的费米面杂化现象（图 13b），不能简单地用预计的图 13a 中的结果来解释。实验结果表明，并不是所有的交叉位置都会产生能带杂化，只有主能带的反成键带（成键带）和超结构能带的成键带（反成键带）之间存在着杂化，如图 13c 所示。这种能带选择性杂化的现象直接证明了超结构能带是直接来自于 CuO_2 层，是本征的能带。这个结果为 Bi2212 提供了一个全新的完整的费米面结构，在研究其物理性质时应该考虑所有的主能带、超结构能带以及它们之间的杂化^[75]。

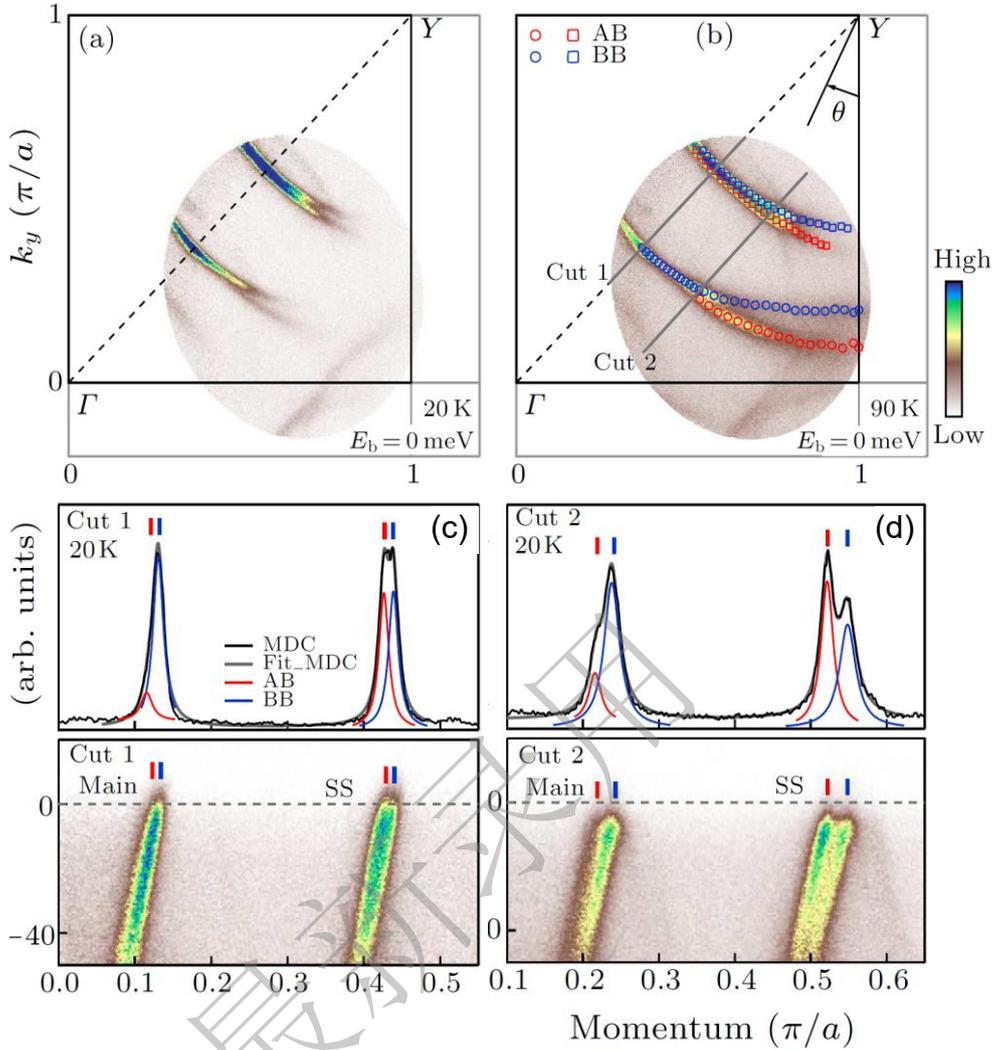


图 14. 过掺杂 Bi2212 ($T_c=75\text{K}$) 的费米面和能带结构^[76]。(a, b) 在 20K 和 90K 测量的费米面。(c) 和 (d) 显示沿两个动量方向测得的能带及在费米能级处的动量分布曲线。

Figure 14. Fermi surface and band structure for the overdoped Bi2212 ($T_c=75\text{K}$). (a, b) Fermi surface measured at 20 K and 90 K. (c, d) Band structures measured along two momentum cuts, and the corresponding MDCs at the Fermi level.

高分辨激光 ARPES 对 Bi2212 的测量，也对双层劈裂提供了新的信息^[76]。图 14 显示了过掺杂 Bi2212 ($T_c=75\text{K}$) 的费米面和能带结构^[76]。该结果由于采用了 11 eV 光子能量的飞行时间角分辨光电子能谱技术，费米面是一次同时测量获得的。如图 14 (a) (b) 显示，不仅主能带和其超结构能带被探测到，而且 Bi2212

中由于双层铜氧面相互作用引起的双层劈裂在主能带和超结构带中都清晰可见。特别是如图 14(c, d) 所示, 更精细的能带以及费米能级上的动量分部曲线结果显示, 沿着节点方向 $((0, 0) - (\pi, \pi))$ 双层劈裂依然存在^[76]。

铜氧化物超导体当进入重过掺杂区域, 其正常态通常被认为符合费米液体理论。超过一个临界的掺杂浓度, 赝能隙等奇异正常态也不存在, 超导电性也会逐渐消失。在费米液体理论框架下, 研究高温超导的机理相对要简单一些。如果超导机理对于欠掺、最佳掺杂和过掺的材料是相同的话, 对过掺区域的研究, 为研究高温超导机理提供了另一种思路和途径。因此, 研究重过掺杂区域的样品, 如何从超导到不超导的电子结构演化行为也非常重要。Bi2212 体系通过化学掺杂很难在过掺杂区域进入不超导相。Bi2201 体系则可以通过化学掺杂, 尤其 Pb 元素替代后, 不仅可以有效的去除超结构, 而且能够让样品进入重过掺杂区域甚至不超导。进一步配合真空退火去除氧减少空穴以及高压氧退火增加空穴的方式, 可以实现无超结构的 Pb-Bi2201 在重过掺杂区域从超导 20 K 到不超导的连续样品^[77]。

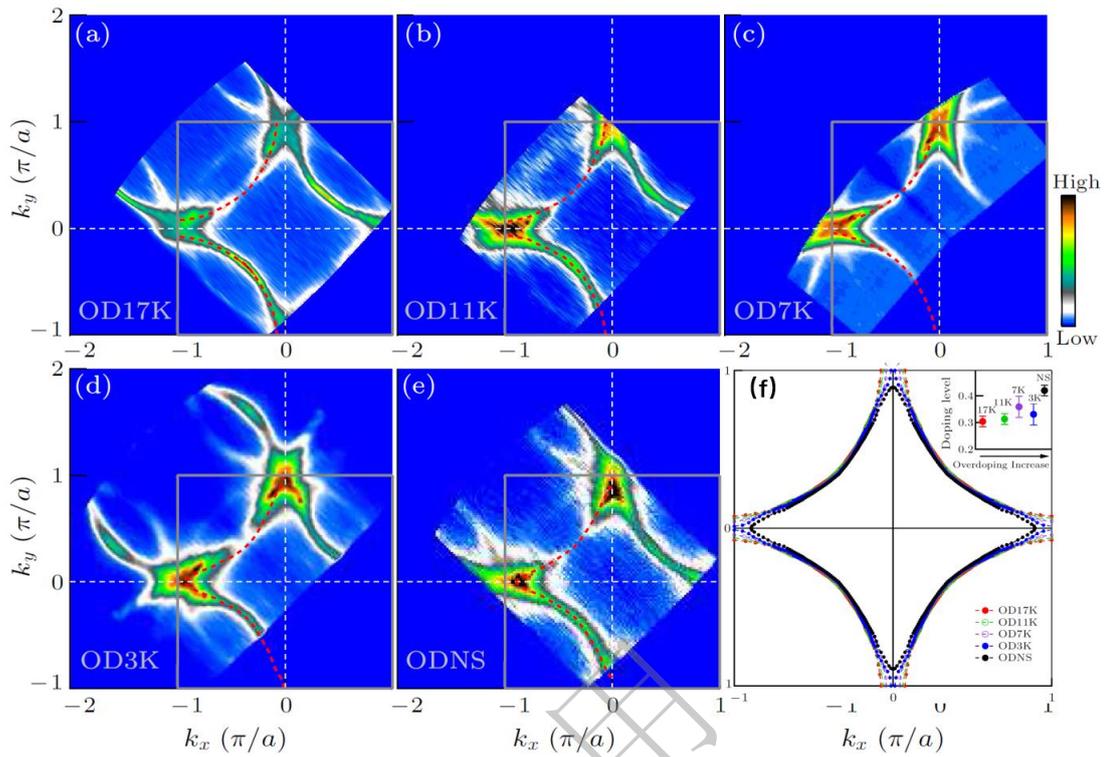


图 15, Bi2201 过掺杂区域费米面随着掺杂浓度的演化^[77]。

Figure 15. Fermi surface evolution with the hole doping level for Bi2201 in heavily overdoped region.

图 15 显示了 Pb 掺杂的 Bi2201 样品的费米面结构，掺杂浓度涵盖从过掺杂的超导温度 17 K 直到极度过掺杂不超导的样品。首先可以看到非常清晰的费米面结构，除了主能带费米面外，也可以看到较弱的影子带（其与主能带关于 $(0, \pi) - (\pi, 0)$ 连线对称）。在 Bi 系超导体中常见的超结构带，在这些样品中并不存在，表明其中的超结构得到了有效的压制。图 15f 总结了所有掺杂对应的费米面，结果表明随着 T_c 的降低，空穴浓度增加，费米面拓扑结构由空穴型转变为电子型，发生了 Lifshitz 相变。这个相变刚好发生在 $T_c=3$ K 与不超导样品之间，表明了超导与 Lifshitz 相变之间存在着密切的关系^[77]。

4.5 超导态电子结构和超导能隙

随着温度降低，铜氧化物超导体进入到超导态，超导能隙打开。超导能隙对称性与超导体的超导机制密切相关。不同于常规超导体各向同性的 s 波超导能隙对称性，铜氧化物超导体的超导能隙普遍认为是各向异性的，主要体现为 d 波对称性。但是超导能隙对称性的具体形式，以及与赝能隙的关系等，目前仍存在着争论。采用高质量的样品，开展高精度的能隙测量是解决超导能隙的具体形式，厘清超导能隙与赝能隙关系的重要途径。

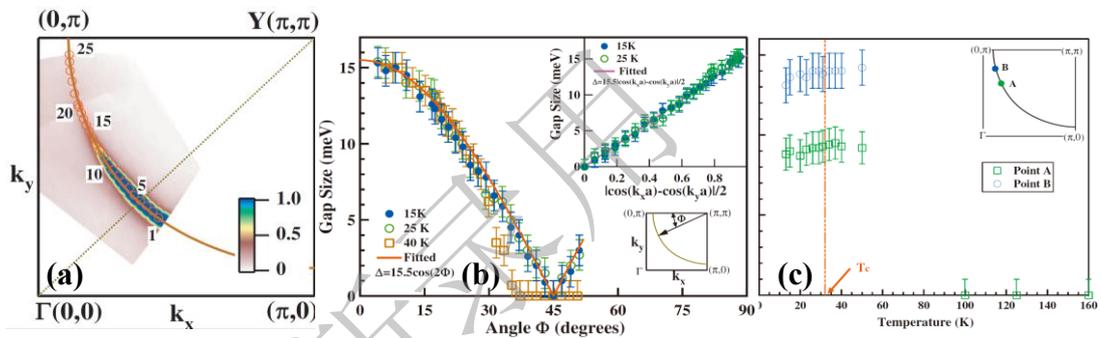


图 16. 最佳掺杂 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_6$ 的超导能隙以及能隙的温度演化行为^[78]。(a) 测量的费米面。(b) 超导能隙随着动量的变化。(c) 超导能隙随温度的变化。

Figure 16. Momentum dependence and temperature dependence of the superconducting gap in the optimally-doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_6$

真空紫外激光光电子能谱系统具有超高的能量和动量分辨率（典型能量分辨率好于 1 meV）^[22]，对于开展能隙测量具有独特的优势。图 16 显示了对最佳掺杂 $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_6$ 超导能隙测量的结果，表明超导能隙遵循简单的 d 波形式 $|\cos(k_x a) - \cos(k_y a)|/2$ （图 16b）^[78]。进入正常态后，节点区域附近出现一段能隙为零的区域，这段费米面被称为费米弧。靠近反节点区域，仍然打开能隙—赝能隙，赝能隙大小与超导能隙一致。图 16c 显示费米面上两个靠近反节点处的能隙大小随着温度增加几乎不变，在穿过超导温度时也没有变化。这意味着，样品从正常态进入超导态时，赝能隙自然过渡到了超导能隙。这些结论表明，超导

能隙与赝能隙存在着密切的关系，赝能隙是超导能隙的前驱。

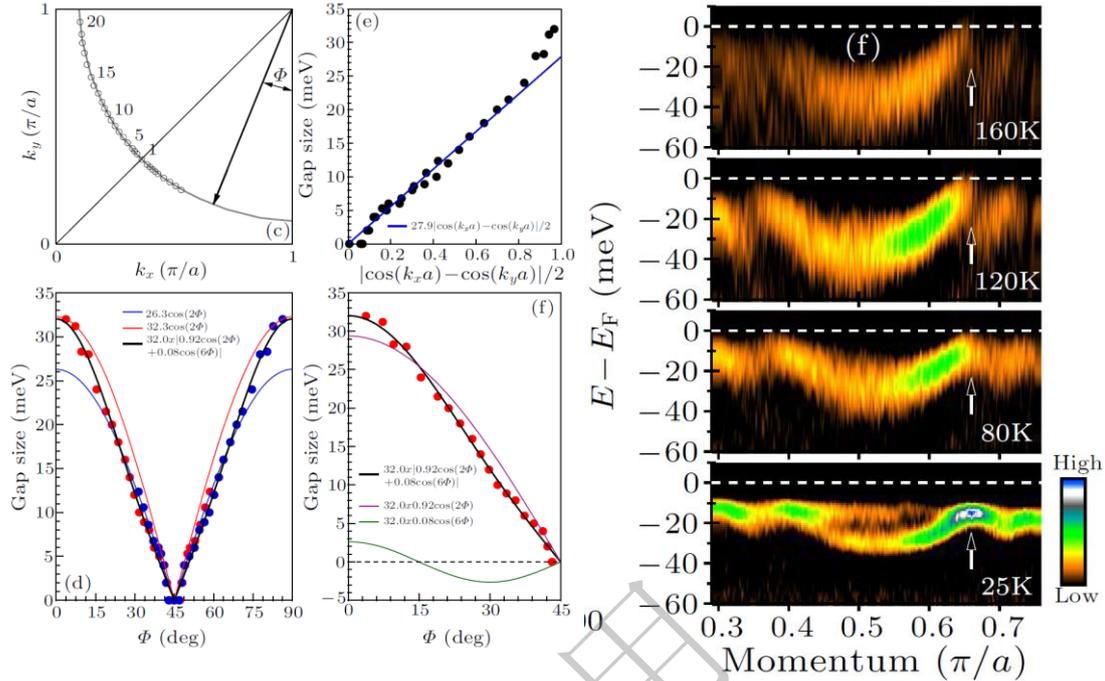


图 17. 最佳掺杂 Bi2212 ($T_c=91$ K) 超导能隙的动量分布，和反节点区域的费米动量随温度的演化^[79]。

Figure 17. Momentum dependence of superconducting gap for the optimally-doped Bi2212 with $T_c=91$ K and temperature dependence of the Fermi momentum near the antinodal region.

我们利用高分辨激光角分辨光电子能谱，也对 Bi2212 的超导能隙进行了高精度测量。图 17 左图显示了最佳掺杂 Bi2212 超导能隙的动量依赖关系。最佳掺杂的 Bi2212 样品, 在使用真空紫外激光光源时, 由于矩阵元效应只观察到了反成键费米面。与 Bi2201 不同, 它的能隙结构不再是简单的 d 波形式, 而是需要引入 d 波高次项才能很好的描述^[79]。另外, 图 17 右图还显示了近反节点区域的费米动量随温度的变化情况。可以看到, 随着温度升高, 经历超导态进入正常态并超过赝能隙温度时, 费米动量并没有发生变化。这个结果不同于 Bi2201 中报道的在赝能隙温度 T^* 发生能带重组的结果^{[80][81][82]}, 表明这个能带重组可能不是

一个普遍的行为。

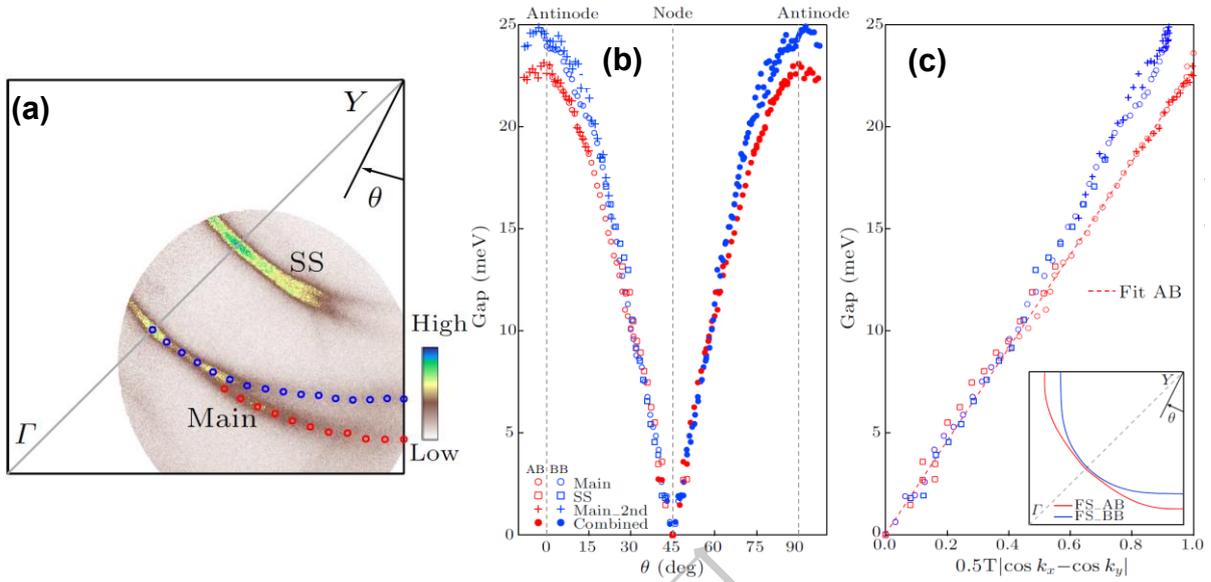


图 18. 过掺杂 Bi2212 ($T_c=75$ K) 中两个费米面上的超导能隙^[76]

Figure 18. Different superconducting gap observed on the two Fermi surface sheets in Bi2212 (Overdoped, $T_c=75$ K).

长期以来，实验上和理论上都认为，Bi2212 中双层劈裂产生的两个费米面可能具有相同的超导能隙。我们通过高分辨激光光电子能谱的测量，发现这两个费米面具有不同的超导能隙结构^[76]。图 18 显示了过掺杂 Bi2212 样品中两个费米面上超导能隙的测量结果。通过采用 11 eV 激光和飞行时间能量分析器的光电子能谱测量，可以清晰的看到双层劈裂产生的成键费米面和反键费米面(图 18 a)。图 18 b, c 显示了这两个费米面上超导能隙的动量依赖关系^[76]。首先，与之前报导的结果不同，这些结果清晰地表明，这两个费米面具有不同的超导能隙大小。而且，这两个费米面的超导能隙具有不同的动量依赖关系：反成费米面的能隙可用简单的 d 波描述，而成键费米面的能隙则偏离简单的 d 波形式，需要引入高次项来描述，造成这个结果的原因可能在于两个费米面对应的掺杂浓度不同引起的。

4.6 多体相互作用和配对相互作用谱函数

电子的微观动力学特征对决定材料宏观物理性质起着重要的作用。电子与其它激发模式（例如声子、磁子等）的相互作用，一般归为多体效应，它决定了材料的一些重要的宏观物理性质。在常规超导体中，电子与声子的相互作用是电子配对的起源。在高温超导体中，对于多体相互作用的探测和研究，对理解其奇异正常态性质和高温超导机理具有关键的作用。

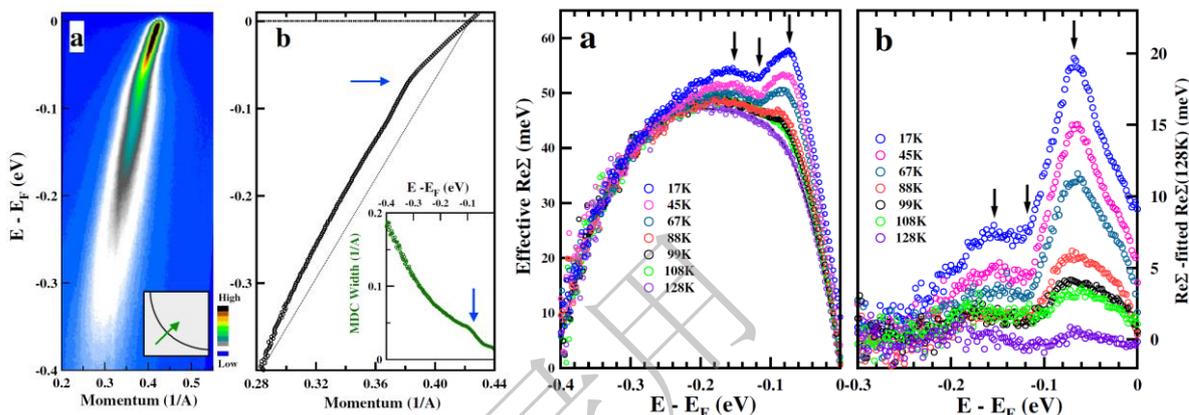


图 19. 最佳掺杂 Bi2212 沿着节点高对称方向的色散和有效电子自能^[89].

Figure 19. Band structure and effective self-energy along nodal direction for optimally-doped Bi2212.

多体效应在电子结构上的体现，主要表现在电子的自能。一个直观的体现就是电子色散关系上的扭折结构，如铜氧化物高温超导体中最著名的 70 meV 扭折结构以及 40 meV 的扭折^{[83] [84] [85] [86] [87] [88]}。利用真空紫外激光光电子能谱系统的高能量和动量分辨率的优势，我们在对铜氧化物高温超导体中多体效应研究中，取得了显著进展。首先，如图 19 所示，在最佳掺杂 Bi2212 沿节点方向的色散中，除了可以清楚看到 70 meV 的扭折外，在有效电子自能中还观察到两个新的结构，分别处于 115 meV 和 150 meV。由于这两个模式的能量明显大于 Bi2212 中已知声子或者磁共振模式能量，因此不可能来源于电子与它们的耦合，表明存在一种新的耦合模式。另外，通过进一步研究更高能处的色散关系（费米能级以下 0.3 eV-1 eV），对高能扭折的起源提出了新的认识，指出这种近乎垂直的色

散关系不是本征的，既不能代表裸带，也不代表电子与某种高能模式的耦合^[90]。

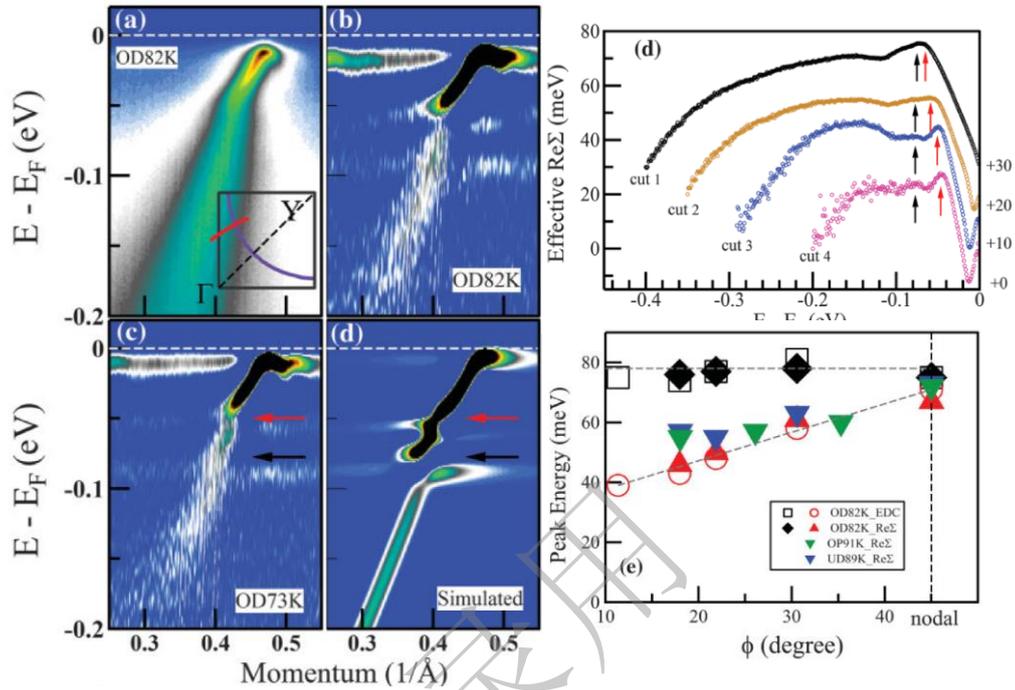


图 20. Bi2212 的两个耦合模式的动量依赖关系^[91]

Figure 20. Momentum dependence of two coupling modes in Bi2212

进一步地，我们对铜氧化物超导体 Bi2212 中 70 meV 的节点扭折和 40 meV 的反节点扭折在动量空间的演变开展了详细的研究。图 20 显示了过掺杂 Bi2212 沿着节点方向的色散。从偏离节点方向上的二次微分谱图以及有效自能上，可以清楚的看到在反节点区域 40 meV 和 70 meV 两个耦合模式的同时存在。随着往节点方向靠近，70 meV 扭折保持不变而 40 meV 扭折则逐渐增大，到节点时已经接近于 70 meV，并且这种演化行为在欠掺杂、最佳掺杂和过掺杂样品中都存在^[91]。在 Bi2201 体系中，也发现了两个扭折结构的存在，一个是常见的 50–80 meV 扭折，随着掺杂浓度的增加从欠掺杂到过掺杂扭折能量单调稍有增加。另外一个低于 10 meV 的低能扭折，不随掺杂变化而变化^[92]。这些扭折能量都在 80 meV 以下，而 Bi 系中 CuO₂ 面对应的声子能量也基本在这个能量范围内，因此上述扭

折很多都归因于电声子耦合的结果。

要理解电子与其他模式的耦合情况，单单获得几个模式的耦合能量是不够的，还必须知道耦合的强度和分布，即需要获得定量的电子耦合函数 (Eliashberg 函数 $\alpha^2 F(k, \omega)$)，它对于理解超导机理非常关键。在常规超导体的研究中，最终确定 BCS 理论中电声子相互作用是引起电子配对的直接证据，就是来自 Pb 的隧道谱实验结合 Eliashberg 方程提取的配对谱函数信息。

角分辨光电子能谱测量的实验数据可用单粒子谱函数 $A(k, \omega)$ 来描述，它与格林函数的关系为：

$$A(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G(k, \omega)$$

由于正常态单粒子谱函数不包含配对自能，单粒子函数相对简单，因此首先我们从获取正常态电子耦合函数开始。从格林函数出发，正常态单粒子谱函数可以表述为：

$$A(k, \omega) = -\frac{1}{\pi} \frac{\text{Im}\Sigma(k, \omega)}{[\omega - \varepsilon_0(k) - \text{Re}\Sigma(k, \omega)]^2 + [\text{Im}\Sigma(k, \omega)]^2} \quad (1)$$

其中 $\Sigma(k, \omega)$ 代表电子自能， $\text{Re}\Sigma(k, \omega)$ 和 $\text{Im}\Sigma(k, \omega)$ 分别表示电子自能的实部和虚部。电子自能实部与 Eliashberg 函数通过下式联系：

$$\text{Re}\Sigma(k, \omega, T) = \int_0^\infty d\epsilon \alpha^2 F(k, \epsilon, T) K\left(\frac{\omega}{k_B T}, \frac{\epsilon}{k_B T}\right) \quad (2)$$

其中 $K(y, y') = \int_{-\infty}^\infty dx f(x - y) 2y' / (x^2 - y'^2)$ ， $f(x)$ 是费米分布函数。

而电子自能实部表示为：

$$\text{Re}\Sigma(k, \omega) = \varepsilon(k) - \varepsilon_0(k), \quad (3)$$

$\varepsilon(k)$ 和 $\varepsilon_0(k)$ 分别为实验测量的能带色散关系和不含多体相互作用的原始电子色散关系——裸带。因此，一旦从实验数据出发获得电子自能实部 $\text{Re}\Sigma(k, \omega)$ ，则可以通过公式(2)采用最大熵方法^[94]反演获得 Eliashberg 函数 $\alpha^2 F(k, \omega)$ 。根据公式(3)，要从实验上获得 $\text{Re}\Sigma(k, \omega)$ ，则必须同时具有实验上的能带色散和确定裸带。前者可通过公式(1)利用动量分布曲线的洛伦兹线型拟合获得，后者的确定不是很直接。一种方法就是基于经验上的自由电子的抛物线型近似，或者基于一定的理

论计算加上模拟。例如为获取 Bi2212 的正常态耦合函数，就可以采用紧束缚模型来拟合实验得到的费米面，获得基本参数，从而计算得到裸带。再基于该裸带得到电子自能实部，从而反演获得 Elishberg 耦合函数^[95]。这种方法属于经验性的，获取的裸带是否能代表真正的裸带仍存在争论。裸带虽然对于表征特征模式的能量位置影响不大，但是对于 Elishberg 函数的绝对数值影响很大，进而影响到相关的其它物理量，例如耦合强度等。因此必须采用可靠的方法去除裸带选取不确定带来的影响，才能获得准确的 Elishberg 函数。

因为裸带代表不包含多体相互作用的原始电子色散，因此一般来说它不依赖于温度变化，当两个温度下测量的电子自能相减时，裸带会被消除。根据公式(2)(3)可以得到：

$$Re\Sigma(\omega, T_2) - Re\Sigma(\omega, T_1) = \varepsilon(k, T_2) - \varepsilon(k, T_1) = \int_0^\infty d\epsilon \alpha^2 F(k, \epsilon) \left[K\left(\frac{\omega}{k_B T_2}, \frac{\epsilon}{k_B T_2}\right) - K\left(\frac{\omega}{k_B T_1}, \frac{\epsilon}{k_B T_1}\right) \right] \quad (4)$$

上式中,进一步忽略了 Elishberg 函数的温度依赖关系。这样从(4)出发进行反演，将不依赖于裸带的选取。由于该方法利用了两个温度下电子自能实部的变化作为数据演化的输入，因此对数据的精度和统计要求非常苛刻。

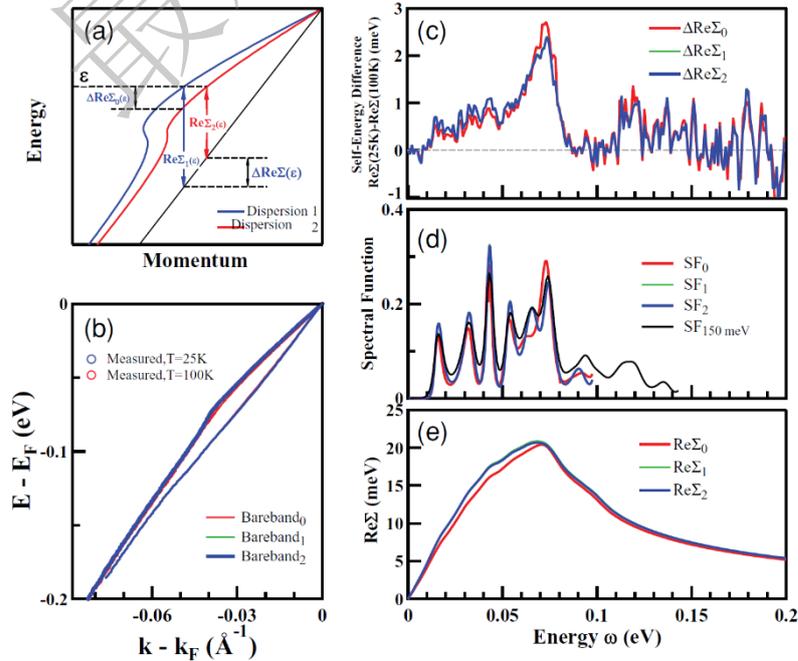


图 21. Pb-Bi2201 正常态的能带色散以及 Elishberg 函数数据反演过程^[96]

Figure 21. Normal state dispersion of Pb-Bi2201 and inversion process of extracting the Elishberg function.

图 21 显示了基于公式(4), 获得 Pb-Bi2201 中 Elishberg 函数的数据反演过程。在实际的运算过程中采取了迭代的方法。该方法利用真空紫外激光 ARPES 的高分辨率高统计的能带色散温度依赖关系, 不依赖裸带选取成功地解析出了 Elishberg 函数。从解析得到的 Elishberg 函数上看, 在过掺杂 Pb-Bi2201 中, 不仅仅是扭折上看到的 40 meV 和 70 meV, 还显示了多个其它玻色子耦合能量 [96]。

进入超导态后, 除了正常态电子自能外, 还需要引入超导态配对自能。基于格林函数方法, 超导态的单粒子谱函数可表示为:

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\frac{\omega - \Sigma_0(\theta, \omega) + \varepsilon_0(\mathbf{k}) + \Sigma_3(\theta, \omega)}{(\omega - \Sigma_0(\theta, \omega))^2 - (\varepsilon_0(\mathbf{k}) + \Sigma_3(\theta, \omega))^2 - \Phi^2(\theta, \omega)} \right] \quad (5)$$

其中, $\Sigma_0(\theta, \omega)$ 代表超导态的正常自能, $\Phi(\theta, \omega)$ 代表超导态配对自能。如果只提取节点高对称方向上的 Elishberg 函数, 该公式可以进一步简化为:

$$A(\mathbf{k}, \omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left[\frac{Z(\omega)\omega + \varepsilon_0(\mathbf{k})}{(Z(\omega)\omega)^2 - \varepsilon_0^2(\mathbf{k}) - \Phi^2(\theta, \omega)} \right] \quad (6)$$

其中, $Z(\omega)$ 为重整化因子, 配对自能 $\Phi(\theta, \omega)$ 与能隙函数 $\Delta(\omega)$ 满足如下关系

$$\Phi(\omega) = Z(\omega)\Delta(\omega) \quad (7)$$

在 d 波配对下, $\Phi(\theta, \omega) = \Phi(\omega)\cos(2\theta)$

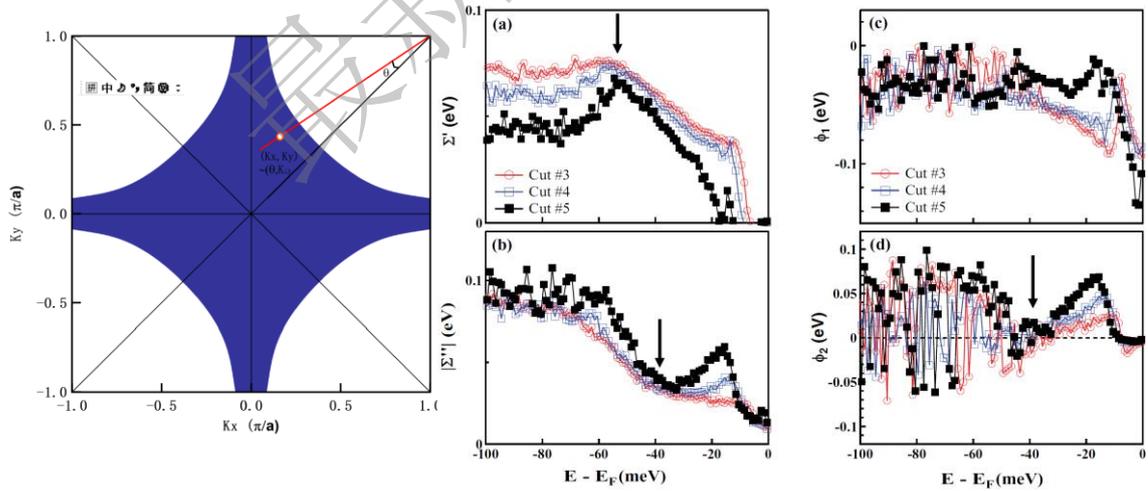


图 22. 轻度欠掺杂 Bi2212 ($T_c=89$ K) 样品节点方向反演获得的正常自能和配对自能[97]。

Figure 22. Normal self energy and pairing self energy subtracted from lightly underdoped Bi2212

($T_c=89$ K) along nodal direction.

如图 22 所示, 利用公式(6), 通过对 Bi2212 样品高精度的光电子能谱测量, 可以获得超导态的正常自能和配对自能的实虚部[97]。一个采用类似方法扩展到其

它动量区域的获取正常自能和配对自能的结果，可以参见^[98]。

从光电子能谱中正常态与超导态的电子态密度比值可以获得能隙函数的信息：

$$\text{Re}N(\theta, \omega) = \frac{A_s(\theta, \omega)}{A_N(\theta, \omega)} = \text{Re}\left[\frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 - \Delta^2(\theta, \omega)}}\right] \quad (8)$$

其中 A 代表动量分布曲线的面积^[99]。在采用高分辨激光角分辨光电子能谱获得高精度数据时，利用公式[5]，就可以获得超导态下，电子的正常自能及超导自能（图 23）。然后再通过反演，可以获得正常 Eliashberg 函数和配对 Eliashberg 函数（图 24）。

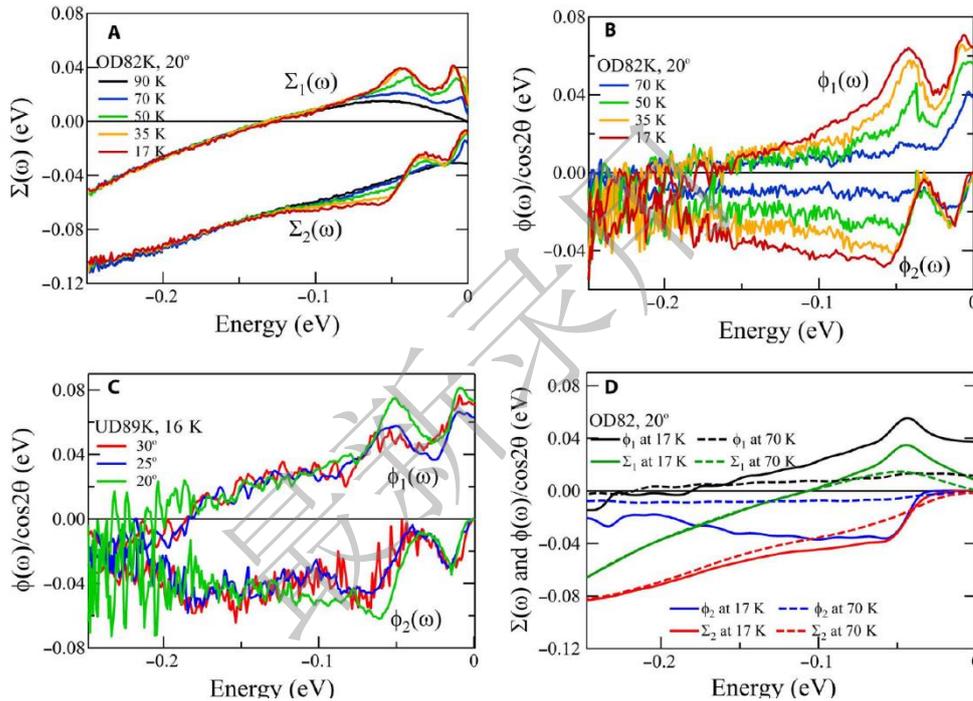


图 23. 通过角分辨光电子能谱测量获得的高温超导体 Bi2212 的正常自能和配对自能^[99]。

Figure 23. Normal self-energy and pairing self-energy for Bi2212 from ARPES measurements.

图 23 显示了对两种不同掺杂 Bi2212 样品成功提取的在不同动量方向和不同温度下的正常自能和配对自能。图 24 显示的是结合 Eliashberg 理论和运用最大熵方法，通过反演获得的正常 Eliashberg 函数和配对 Eliashberg 函数及其随动量和温度的演变关系。这些结果表明，(1). 不论是正常关联谱函数（normal Eliashberg function），还是配对关联谱函数(pairing Eliashberg function)，除了低能（~50 meV）结构之外，都包含类似的不随能量演变的高能部分，体现出与传统超导体关联谱函数显著不同的电子配对来源；(2). 正常关联谱函数基本不随动量演变；(3). 在低温超导态时，正常关联谱函数和配对关联谱函数趋于一致。

这些结果首次直接揭示出了铜氧化物高温超导体中超导驱动激发谱的能量和动量特征，为甄别和确立高温超导配对机理和进一步的理论研究提供了决定性的关键信息。同时围绕这项工作所发展的实验技术、理论研究和数值方法等，为研究其它超导体的超导机理开辟了一种统一而有效的途径。

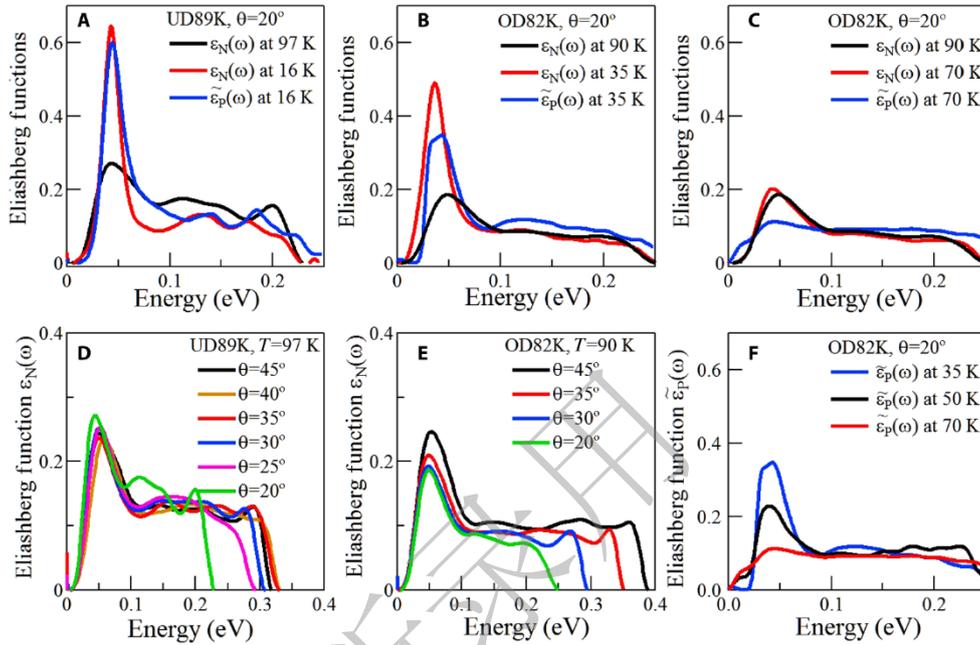


图 24 高温超导体 Bi2212 通过 Eliashberg 方程反演获得的正常关联谱函数以及配对关联谱函数^[99]

Figure 26 Normal Eliashberg function and pairing Eliashberg function for Bi2212

5. 铁基高温超导体

铁基超导体是第二类高温超导体，其研究对于理解高温超导机理占据着重要的地位，前期，我们针对铁基超导体的母体、正常态和超导态的电子结构做了介绍，涉及到 FeAs 基超导体以及插层 FeSe、块材 FeSe 和 FeSe/SrTiO₃ 单层薄膜等材料^[16]。这里，我们将在此基础上，针对不同材料的最新进展进行继续介绍。

5.1 铁基超导体中的奇异正常态

$(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 是铁基超导体中得到最早最广泛研究的超导体，但是围绕该超导体的研究仍然存在着许多重要问题和争议。一个显著的问题是关于超导能隙。早期的结果基本认同了 $(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 围绕布里渊区中心的两个空穴型费米面展现了大小不同的近各向同性的超导能隙^{[101][102][103][104]}。但是后来日本小组采用真空紫外激光的高分辨率光电子能谱测量，却发现各个费米面的超导能隙大小一致，而且能隙很小，对应的 $2\Delta/k_B T_c$ 比值甚至远低于常规超导体^[105]。我们利用真空紫外光源飞行时间分析器的角分辨光电子能谱，对高质量 $(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 测量后显示，能隙仍然显示为费米面依赖的大小不同的行为，且能隙大小与早期结果^{[101][102][103][104]}基本一致(图 25 c)，从而解决了关于超导能隙的争议。进一步的研究发现，超导能隙偏离传统 BCS 理论的能隙-温度依赖关系，其大小在超导态基本不变，但在超导转变温度附近突然转变到零(图 25 f)。特别有趣的是，在超导态显示的尖锐的准粒子峰，一旦进入正常态，费米面上的电子态表现出完全的非相干行为，没有准粒子峰的存在 (图 25 d,e)。这些结果表明， $(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的正常态为非费米液体，代表着一种正常态具有明确费米面但不具有明确准粒子的新的体系^[100]。

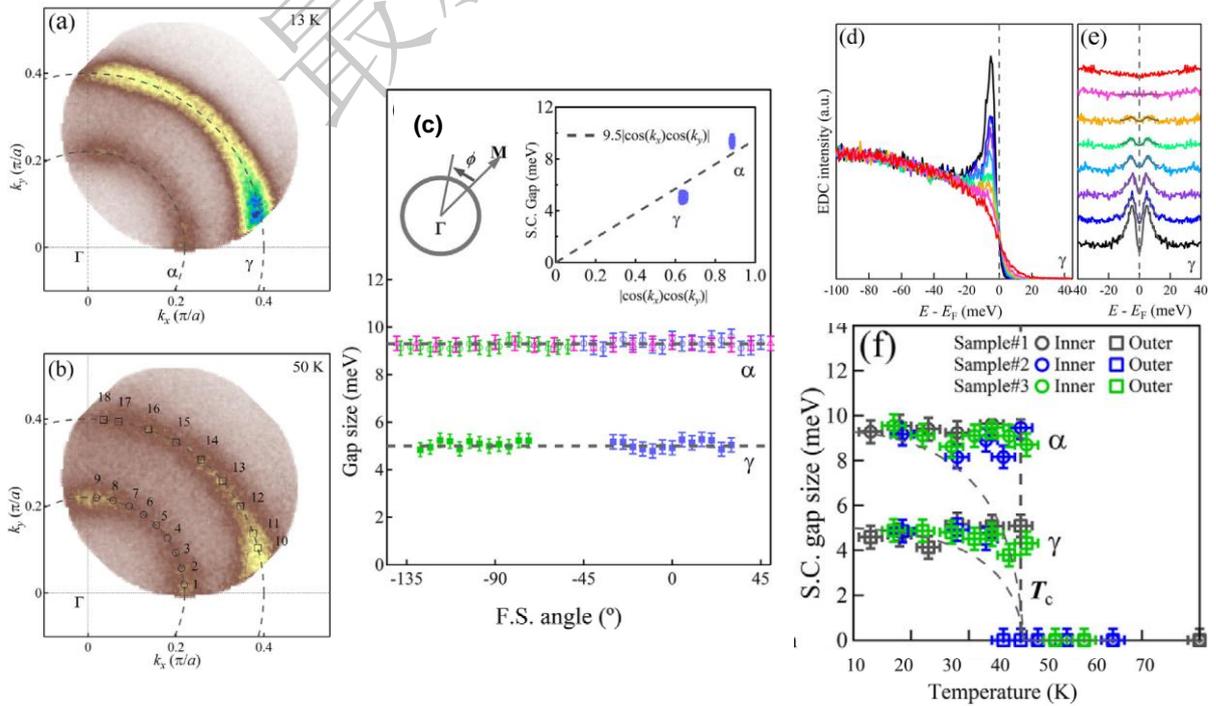


图 25. $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的两个费米面的超导态能隙对称性以及能隙和准粒子寿命的温度演化^[100]

Figure 25. Momentum dependent superconducting gap and temperature dependent gap and

5.2 铁基超导体中的双层劈裂和层间配对

在铜氧化物高温超导体中， CuO_2 面的层间耦合对超导电性有重要的影响，比如超导转变温度随着一个结构单位内的 CuO_2 面数目变化而有规律演变。 $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ 是一个新的铁基超导体系，晶体结构中每两层 FeAs 层被绝缘的 Ca_2F_2 层分开（图 26 a 所示），是目前发现的铁基超导体中唯一一种真正的双层材料，可以研究双层劈裂及层间耦合作用^{[26][27]}。

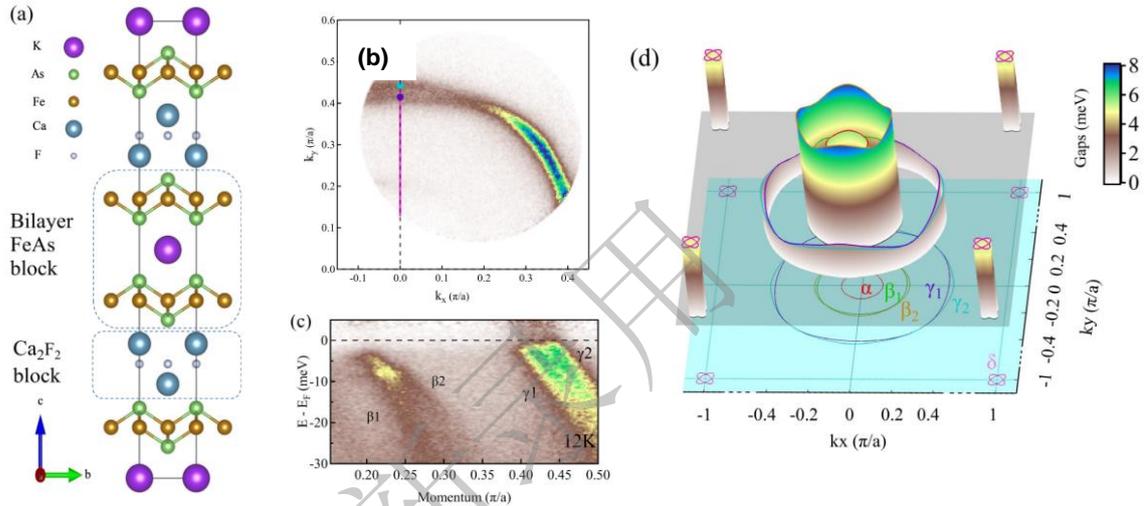


图 26 $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ 的晶体结构，能带结构和超导能隙^[106]

Figure 26 Crystal structure, band structure and superconducting gap symmetry for $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$

图 26 显示了 $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ 的晶体结构，能带结构和超导能隙，结果显示了非常清楚的双层劈裂现象(图 26c 中)。这样围绕布里渊区中心总共发现了 5 个空穴型费米面，比任何其他的铁基超导体系都多，围绕 M 点是一个电子型的费米面。观测到的所有费米面上都显示了清晰超导能隙打开的特征。所有的超导能隙表现出费米面依赖、无能隙节点的行为（图 26 d）。尤其是非常靠近的双层劈裂费米面，尽管费米面大小很接近，但是能隙大小差别很大，显示出了层间耦合对超导能隙的影响。这种超导能隙的分布可以用考虑层间配对的、基于反铁磁涨落的能隙方程进行拟合。该结果对于理解层间耦合对超导的影响提供了新的信息。

5.3 FeSe/SrTiO₃ 单层薄膜的绝缘母体和高达 83 K 超导配对证据

单层铁硒(FeSe/STO)薄膜因具有非常简单的晶体结构、奇特的电子结构和铁基超导体中可能的最高超导转变温度而吸引了广泛的关注。研究表明,通过电

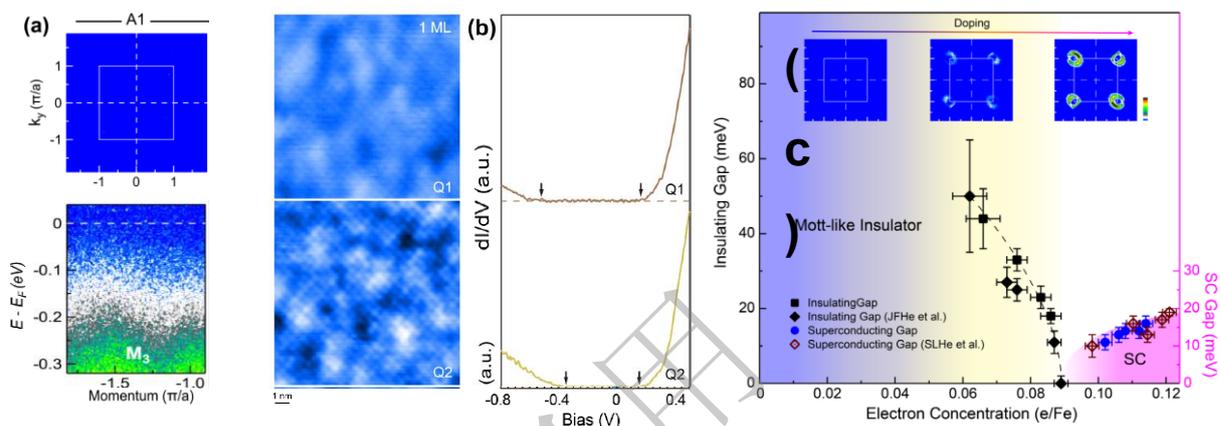


图 27 单层 FeSe/STO 薄膜母体的 ARPES 和 STS 结果以及电子结构相图^[109]

Figure 27 ARPES, STS results Phase diagram for the single layer FeSe/STO film

子掺杂可以在单层铁硒中实现高温超导。然而,单层铁硒的高温超导起源问题,特别是单层铁硒的母体的性质仍然存在广泛争议,之前的报道认为,单层 FeSe/STO 的母体是向列相的结果^[107]或者是存在着狄拉克锥的结构^[108]。

我们通过进一步优化单层 FeSe/STO 薄膜的生长条件,成功生长出具有非常低掺杂浓度的完美单层 FeSe/STO 薄膜,并通过真空退火原位引入电子,测量电子结构随电子掺杂增加的演变。另一个方面,我们先制备超导的完美单层 FeSe/STO 薄膜,在表面逐渐沉积 Se 原子,有效减少电子载流子浓度,并测量其电子结构随电子浓度减少的演变^[109]。结果表明,具有非常低电子浓度的靠近母体的单层 FeSe/STO 薄膜为绝缘体,在费米能级附近没有任何谱重(图 27a)。随着电子浓度的增加,低能电子结构逐渐显现,发生绝缘体-超导转变并进入超导。低电子浓度电子结构的演化行为,也得到了扫描隧道谱实验的证实(图 27b)。这样建立起来的单层 FeSe/STO 的完整相图(图 27c)^[109]主要分为三个区域:当载流子浓度很低时,没有观测到费米面和能带结构,为绝缘态;当载流子浓度增加时,开始出现电子结构,绝缘能隙逐渐减小;当载流子浓度继续增加,出现超

导。这种演化行为与铜氧化物超导体中掺杂 Mott 绝缘体的演化行为很相似，这样在铜氧化物高温超导体和铁基高温超导体间建立了联系。

单层 FeSe/STO 在 STM/STS 中观测到了 20 meV 的超导能隙，其对应的超导转变温度可能达到 80 K[110]，但是在其他的输运以及抗磁信号的测量中，绝大多数结果都认为 T_c 40 K 左右[111][112][113][114][115]，明显低于角分辨光电子能谱报道的结果 T_c 约 65 K 左右[107][116][117][118]。FeSe/STO 是否存在更高的超导临界温度或者是否存在能隙成为大家关注的焦点。超导单层 FeSe/STO 薄膜在优化生长条件后，超导特性的测量让我们有了新的认识[119]。

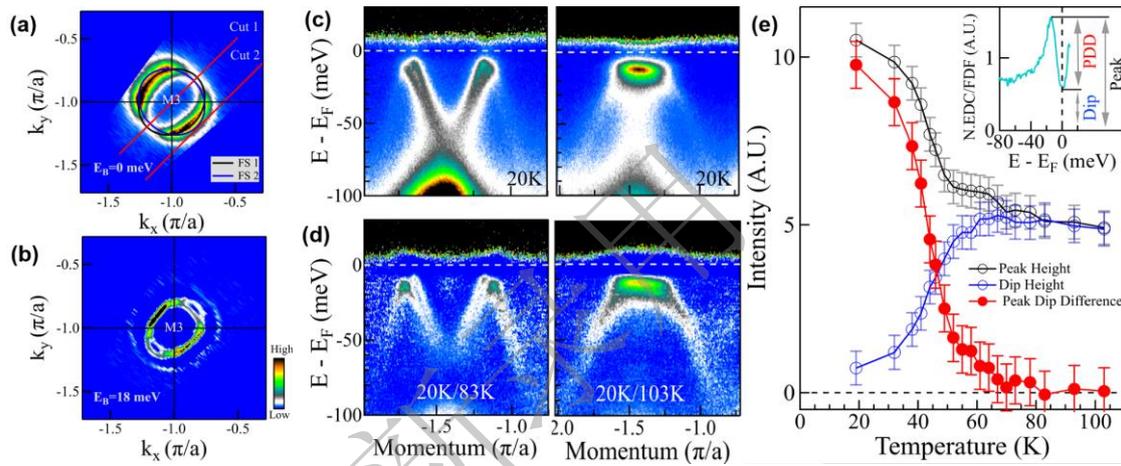


图 28 (a)单层 FeSe/STO 薄膜的费米面以及二次微分费米面(b)。 (c), (d)高对称方向的能带结构和对应的扣除高温能带后的结果。 (e), 费米动量处能量分布曲线的尖峰与低谷之间差值的温度演化[119]。

Figure 28 (a),(b) Fermi surface and second derived Fermi surface for the single layer FeSe/STO film. (c), (d) Band structures along two cuts marked in (a) and band structures divided by their corresponding band structure at high temperature.(e) Temperature evolution of the difference between the peak and dip for the EDCs at k_F .

图 28 显示了超导单层 FeSe/STO 薄膜的费米面和电子结构[119]。沿着高对称方向 Cut 1 的能带结构(图 28 b)显示了非常清晰的能带劈裂结构，这在之前的光电子能谱测量中是很难能分辨出来的[107][116][117][118]，表明了该薄膜的质量非常高。除此之外，图 28(c)中的两个能带都显示了非常清楚的能带回弯现象，并且回弯延伸到了非常高束缚能(费米能级下近 100 meV)，在扣除了更高温度的能带结构后，回弯结构更加清楚了(图 28 d)。这个回弯结构在整个费米面都存在(图 28 b)表明其是由于超导电子配对引起的波格留波夫准粒子的行为。通过追踪费米动

量处的能量分布曲线,我们发现这种回弯行为以及其引起的费米能级处的谱重减弱一直持续到了 83 K 左右(图 28 e)。这样整个过程可以分为三个阶段: 83 K 之上正常态; 64-83 K, 超导涨落; 64 K 以下电子配对并相干实现超导。上述结果表明在单层 FeSe/STO 可能实现 80 K 以上超导, 或者单层 FeSe/STO 薄膜也存在赝能隙。加上之前介绍的单层 FeSe/STO 的绝缘性母体显著区别于其它铁基超导体的坏金属母体, 以及可能存在的赝能隙的行为显示了单层 FeSe/STO 薄膜与铜氧化物超导体存在着更多的相似性, 这为理解单层 FeSe/STO 中高温超导电性的起源, 以及铁基超导体的超导机理提供了新的思路。

5.4 FeSe 中双空穴费米面的发现及存在额外的对称性破缺

FeSe 块材具有铁基超导体中最简单的晶体结构, 只由基本的 FeSe 层堆积而成, FeSe 的电子结构研究对理解其物理性质和超导机理至关重要。早期的所有角分辨光电子能谱对其向列序下的电子结构测量表明, 在布里渊区中心只存在一个空穴型费米面^{[120][121][122][123][124][125]}。扫描隧道显微镜和量子震荡测量结果, 也都是基于在 FeSe 向列序下布里渊区中心只有一个费米面的假设下去理解的^{[126][127][128]}。通过考虑向列序或自旋轨道耦合, 在理论上也是给出 FeSe 在布里渊区中心只有单个空穴型费米面图像^{[125][127][129][130]}。而且理论上对 FeSe 的物理性质和超导机理也是基于在 FeSe 向列序下只存在一个费米面的图像去理解的。

我们借助于真空紫外激光飞行时间角分辨光电子能谱的高分辨率和同时二维动量空间探测的优势, 在一定的偏振下, 看到了单个费米面, 与之前结果一致^[125]。但是选择合适的偏振光, 在块材 FeSe 中, 清晰地发现围绕布里渊区中心的双费米面结构, 如图 29 所示。这个结果推翻了之前普遍认为的单费米面结构, 表明 FeSe 块材中, 除了向列相之外还存在着隐藏序, 破坏了时间反演对称性或者空间反演对称性。

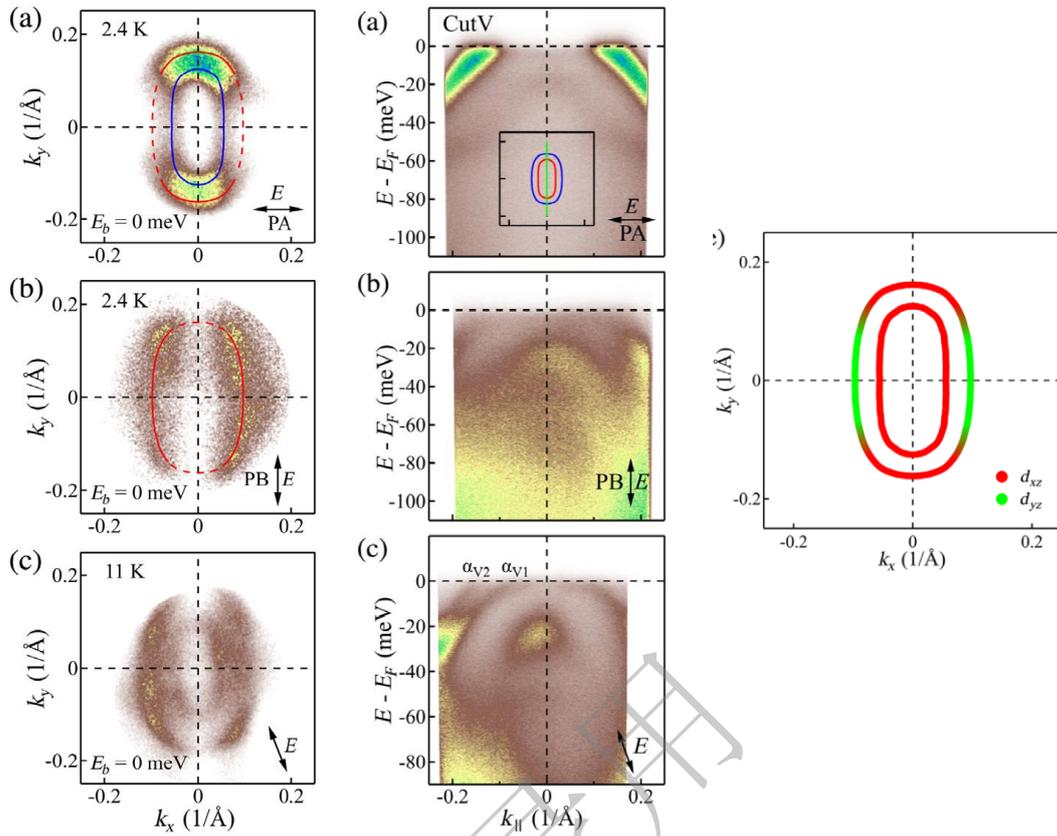


图 29. 块材单畴 FeSe 在不同极化光条件下的费米面和能带^[131]。

Figure 29. Fermi surface and band structure for single domain bulk FeSe measured under different polarization geometries.

6 讨论

高温超导体的超导机理，是凝聚态物理领域中 30 多年一直努力解决地极具挑战性的物理问题之一。铜氧化物高温超导体和铁基高温超导体作为高温超导研究领域的最主要的两大体系，高温超导机理也应该在这两大体系中得到最终解决。铜基高温超导体电子结构为单带结构，其母体为具有反铁磁序的莫特绝缘体，通过掺杂压制磁有序后，发生绝缘体-超导体转变，超导开始出现。本文中我们介绍了铜基莫特母体的电子结构，也详细展示了通过掺杂从莫特绝缘体到超导的电子结构演化行为。这些信息为理解莫特绝缘体极其掺杂演变提供了重要信息。类

比于传统超导体的隧道谱实验在最终确定声子为电子配对媒介的重要作用，高温超导体中也需要类似的方法，来解析出定量的配对电子耦合函数 (pairing Elishberg function)。角分辨光电子能谱具有动量分辨能力，可以探测铜基高温超导体中各向异性的电子结构特性，一些结果已经显示了对应不同耦合能量的扭折结构。但是要反演获取定量的 Elishberg 函数，对角分辨光电子能谱测量数据的质量和统计提出非常苛刻的要求。得益于真空紫外激光光电子能谱系统的高分辨和高统计的优势，利用高质量的单晶和严格的实验条件，反演获取 Elishberg 函数的工作已经开始成为可能。从最初的集中在铜氧化物超导体的正常态，到获得正常自能和超导自能，逐渐发展到利用获取的自能，获得 Elishberg 函数，对多体相互作用和配对机理的研究在不断走向深入。随着研究样品掺杂范围的扩大，覆盖的动量空间的扩展，将来进一步能获得完整的 Elishberg 函数，得到电子耦合的完整信息，高温超导机理的解决有望取得突破。目前随着铁基超导体的数据质量的提高很快，类似的反演方法将很快可以拓展到铁基超导体中。

不同于铜基超导体的单带结构，铁基超导体表现为多轨道多能带结构特性。这对于铁基超导体中磁有序基态的形成、费米面依赖的超导能隙对称性，以及电子向列相的形成都有重要的影响，产生了许多不同于铜氧化物超导体的特性。随着新的铁基超导体的出现和对其电子结构的深入研究，将为与铜氧化物高温超导体的比对提供越来越多的信息，从而发现决定高温超导电性的共同特征。例如本文介绍的单层 FeSe/STO 薄膜的母体就与铜基的母体很类似，预示着二者的高临界温度可能来自于共同的起源。

7 总结

本文主要介绍了真空紫外激光角分辨光电子能谱技术在铜氧化物和铁基高

温超导体的一些进展。文章开始简单介绍了角分辨光电子能谱技术的原理，并着重介绍了新型的真空紫外激光飞行时间角分辨光电子能谱系统的特点和优势。基于具有超高分辨率的真空紫外激光光电子能谱系统，我们介绍了其在铜氧化物高温超导体研究方面取得的进展。随着掺杂浓度的增加，从开始的莫特母体的电子结构，到莫特绝缘体-超导转变的电子结构演化，奇异正常态的性质，以及超导态的电子结构和超导能隙特征。针对真空紫外激光的高分辨率的特点，对铜氧化物超导体中正常态以及超导态下的多体相互作用的进展做了详细介绍，列举了依赖高分率角分辨光电子能谱数据发展起来的 Elishberg 函数的获取方法。这部分工作对最终理解高温超导机理具有关键性的重要作用，将为理解高温超导机理提供最直接的实验证据。最后在铁基高温超导体研究方面，本文在之前文章的基础上介绍了最新的进展。希望通过上述对铜基和铁基高温超导体的电子结构和超导机理相关方面的介绍，能增进对高温超导领域研究状况和进展的了解，为促进高温超导研究提供帮助。

- [1]. Onnes H.K. , Commun. 1911 *Phys. Lab. Univ. Leiden* **12** (120):1, 1911.
- [2]. Bardeen J. et al., 1957 *Phys. Rev.***108** (5) 1175-1204
- [3]. Mcmillan W. L., 1968 *Phys. Rev.* **167** (2) 331.
- [4]. Drozdov A. P. et al., 2019 *Nature*, **569** 528.
- [5]. Elliot Snider, Ranga P. Dias et al., 2020 *Nature* **586** 373
- [6]. Bednorz J. G. et al., 1986 *Zeitschrift Fur Physik B-condensed Matter* **64** (2)189-193.
- [7]. Zhao Z. X. et al., 1987 *Chin. Sci. Bull.*, **3**: 177 - 179

- [8]. Keimer B. et al., 2015 *Nature*, **518** 179 – 186.
- [9]. Kamihara Y., et al., 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296.
- [10]. Ren Z. A. et al., *Chin. Phys. Lett.*, 2008, **25**: 2215–2216
- [11]. Hsu F C, Luo J Y, Weh K W, et al. 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 14262
- [12]. Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X, et al. 2008 *Solid State Commun.* **148** 538
- [13]. Rotter M, Tegel M, Johrendt D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107006
- [14]. Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [15]. Hosono H. et al., 2015 *Physica C* **514** 399–422
- [16]. Zhao L., Liu G. D., Zhou X.J. , 2018 *Acta Physica Sinica*, **67** 207413(In Chinese), [赵林, 刘国东, 周兴江, 2018, 物理学报 **67**207413].
- [17]. Damascelli Andrea et al., 2003 *Rev. Mod. Phys.*, **75** 473.
- [18]. Campuzano J. C. et al., 2003 Chapter V “Photoemission in the high T_c superconductor” Springer, Berlin, “*the Physics of Superconductors*”
- [19]. Zhou X. J. et al., 2007 Chapter III, “Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy on Electronic Structure and Electron-Phonon Coupling in Cuprate Superconductors” Springer, Berlin “*Handbook of High-Temperature Superconductivity*” p87-138
- [20]. Zhou X. J. et al., 2018 *Reports Prog. Phys.*, **81** 062101
- [21]. http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/SC_rpt.pdf
- [22]. Liu G. D. et al., 2008 *Rev. Sci. Instrum.* **79** 023105.
- [23]. Zhang Y. et al., 2017 *Nat. Commu.* **8** 15512.
- [24]. Thorsten Jacobs, 2016 *Doctoral Thesis in Physics*, Stockholm University, Sweden

- [25]. Paglione J and Greene R L 2010 *Nat. Phys.* **6** 645.
- [26]. Wang Z. C. et al., 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 7856
- [27]. Wang Z. C. et al., 2017 *Sci. China Mater.* **60**, 83
- [28]. Fink, J. et al., 1989, *IBM J. Res. Dev.* **33** 372.
- [29]. Zhang Y et al 2011 *Phys. Rev. B* **83** 054510
- [30]. Graser S et al 2009 *New J. Phys.* **11** 025016
- [31]. Emery V. J. et al., 1995 *Nature*, **374**(6521):434–437, March
- [32]. Renner Ch et al, 1998 *Phys. Rev. Lett.*, **80**(1):149–152
- [33]. Miyakawa N. et al, 2001 *Phys. C*, **364-365**:475–479,
- [34]. Wang Y. et al., 2006 *Phys. Rev. B*, **73**(2) 024510
- [35]. Saini N.L. et al., 1997 *Phys. Rev. Lett.*, **79**(18):3467–3470
- [36]. Markiewicz R. et al., 1999 *Phys. Rev. B*, **60**(1):627–644
- [37]. Chandra M. Varma, 2020 *Rev. Mod. Phys.* **92** 031001
- [38]. Mott, N. F., 1949, *Proc. Phys. Soc.*, London, Sect. A **62** 416.
- [39]. Mott, N. F., 1956, *Can. J. Phys.* **34** 1356.
- [40]. Mott, N. F., 1974, *Metal Insulator Transition* (Taylor and Francis, London).
- [41]. Anderson, P. W., 1959, *Phys. Rev.* **115** 2.
- [42]. Hubbard, J., 1964, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **277** 237. Hubbard, J., 1964,
Proc. R. Soc. London, Ser. A **281** 401
- [43]. Anderson P W and Schrieffer R 1991 *Phys. Today* **44** 54
- [44]. Miller L L et al., 2009 *Phys. Rev. B* **41** 1921
- [45]. Wells B O et al 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 964
- [46]. Kim C et al 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4245

- [47]. Ronning F et al 1998 *Science* **282** 2067
- [48]. Ronning F et al 2005 *Phys. Rev. B* **71** 094518
- [49]. Hu C. et al., 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 067403
- [50]. Shen K. M. et al. 2004 *Phys. Rev. Lett.*, **93**(26):267002
- [51]. Shen K. M. et al. 2005 *Science*, **307**:901
- [52]. Zhang Y. X. *Sci. Bull.* 2016 **61**(13):1037–1043
- [53]. Hu C. et al, Unpublished
- [54]. Gao Q. et al., 2020 *Chin. Phys. Lett* **37** 087402
- [55]. Peng Y.Y. et al., 2013 *Nat. Commu.* **4** 2459
- [56]. Marshall, D. S. et al., 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 4841–4844
- [57]. Norman, M. R. et al., 1998 *Nature* **392** 157–160
- [58]. Shen, K. M. et al., 2005 *Science* **307** 901–904
- [59]. Kanigel, A. et al., 2006 *Nat. Phys.* **2** 447–451
- [60]. Lee, W. S. et al., 2007 *Nature* **450** 81–84
- [61]. Hossain, M. A. et al., 2008 *Nat. Phys.* **4** 527–531
- [62]. Yang, H. B. et al., 2008 *Nature* **456** 77–80
- [63]. Doiron-Leyraud, N. et al., 2007 *Nature* **447** 565–568
- [64]. Bangura, A. et al., 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 047004
- [65]. LeBoeuf, D. et al., 2007 *Nature* **450** 533–536
- [66]. Yelland, E. A. et al., 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 047003
- [67]. Meng J. Q. et al., 2009 *Nature* **462** 335
- [68]. Aebi P. et al., 1994 *Phys. Rev. Lett.* **72** 2757
- [69]. Nakayama K. et al., 2006 *Phys. Rev. B* **74** 054505

- [70]. Chakravarty S. et al., 2001 *Phys. Rev. B* **63** 094503
- [71]. Chakravarty S. and Kee H. Y., 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 8835
- [72]. King P. D. C. et al., 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 127005
- [73]. Zhou X. J. et al., 2010 *arXiv*:1012.3602
- [74]. Yang K. Y. et al., 2006 *Phys. Rev. B* **73** 174501
- [75]. Gao Q. et al., 2020 *Phys. Rev. B* **101** 014513
- [76]. Ai P. et al., 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 067402
- [77]. Ding Y. et al., 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 017402
- [78]. Meng J. Q. et al., 2009 *Phys. Rev. B* **79** 024517
- [79]. Sun X. et al., 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 017401
- [80]. Hashimoto M, et al 2014 *Nat. Phys.* **10** 483
- [81]. Hashimoto M, et al., 2010 *Nat. Phys.* **6** 414
- [82]. He R H et al., 2011 *Science* **331** 1579
- [83]. Bogdanov P. V. et al., 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2581
- [84]. Johnson P. et al., 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 177007
- [85]. Kaminski A. et al., 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1070
- [86]. Lanzara A. et al., 2001 *Nature (London)* **412** 510
- [87]. Zhou X. J. et al., 2003 *Nature (London)* **423** 398
- [88]. Kordyuk A. A. et al., 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 017002
- [89]. Zhang W. T. et al., 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 107002
- [90]. Zhang W. T. et al., 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 017002
- [91]. He J. F. et al., 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 107005
- [92]. Peng Y. Y. et al., 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 067402

- [93]. Bardeen J., Nobel Lecture, 1972
- [94]. Shi J. R. et al., 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 186401
- [95]. Bok J. M. et al., 2010 *Phys. Rev. B* **81** 174516
- [96]. Zhao L. et al., 2011 *Phys. Rev. B* **83** 184515
- [97]. Zhang W. T. et al., 2012 *Phys. Rev. B* **85** 064514
- [98]. Yun J. H. et al., 2011 *Phys. Rev. B* **84** 104521
- [99]. Bok J. M. et al., 2016 *Science Adv.* **2** e1501329
- [100]. Huang J. W. et al., 2019 *Science. Bull.* **64** 11–19
- [101]. Zhao L. et al., 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 4402
- [102]. Ding H. et al., 2008 *Europhys Lett.* **83** 47001
- [103]. Wray L. et al., 2008 *Phys. Rev. B* **78** 184508
- [104]. Evtushinsky D. V. et al. 2009 *Phys. Rev. B* **79** 2784
- [105]. Shimojima T. et al., 2011 *Science* **332**564–7
- [106]. Wu D. S. et al., 2020 *Phys. Rev. B* **101** 224508
- [107]. Shao S. L. et al., 2013 *Nat. Mater.* **12** 605
- [108]. Kanayama S. et al., 2017 *Phys. Rev. B* **96** 220509(R)
- [109]. Hu Y. et al., 2020 *Phys. Rev. B* **102** 115144
- [110]. Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, et al., 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [111]. Zhang W. H. et al., 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 017401
- [112]. Sun Y. et al., 2014 *Sci. Rep.* **4** 6040
- [113]. Ge J. F. et al., 2015 *Nat. Mater.* **14** 285-289
- [114]. Zhang Z. C. et al., 2015 *Science Bull.* **60** 1301-1304
- [115]. Pedersen A. K. et al., 2020 *Phys. Rev. Lett.* **124** 227002

- [116]. Liu D. F. et al., 2012 *Nat. Commun.* **3** 931
- [117]. Tan S. Y. et al., 2013 *Nat. Mater.* **12** 634-640
- [118]. Lee J. J. et al., 2014 *Nature*(London) **515** 245
- [119]. Xu Y. et al., 2020 *arXiv*:2010.15362
- [120]. Nakayama K. et al., 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 237001
- [121]. Suzuki Y. et al., 2015 *Phys. Rev. B* **92** 205117
- [122]. Watson M. D. et al., 2015 *Phys. Rev. B* **91** 155106
- [123]. Watson M. D. et al., 2016 *Phys. Rev. B* **94** 201107(R)
- [124]. Watson M. D., et al., 2017 *New J. Phys.* **19** 103021
- [125]. Liu D. F. et al. 2018 *Phys. Rev. X* **8** 031033
- [126]. Kasahara S. et al., 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **111** 16309
- [127]. Sprau P. et al., 2017 *Science* **357** 75
- [128]. Hanaguri T. et al., 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 077001
- [129]. Hu H. et al., 2018 *Phys. Rev. B* **98** 220503(R)
- [130]. Kang J. et al., 2018 *Phys. Rev. Lett.* **120** 267001
- [131]. Li C. et al., 2020 *Phys. Rev. X* **10** 031033

高温超导体电子结构和超导机理的角分辨光电子能谱研究

超导是一种奇异的宏观量子现象。100 多年来, 已发现的超导体主要分为两类: 以金属或者合金为代表的常规超导体和以铜氧化物和铁基高温超导体为代表的非常规超导体。常规超导体的超导机理能被 BCS 超导

理论完美解释，但高温超导体的超导机理至今仍未达成共识，成为凝聚态物理领域中长期争论且充满挑战的重大科学问题。从实验上揭示非常规超导材料的微观电子结构，是理解其奇异正常态和超导电性机理，建立新理论的前提和基础。角分辨光电子能谱技术，由于可以实现对材料中电子的能量、动量和自旋的直接测量，在高温超导研究中发挥了重要的作用。本文综述了我们利用角分辨光电子能谱技术，在铜氧化物高温超导体和铁基超导体电子结构和超导机理研究中取得的一些进展，主要包括母体的电子结构，正常态的非费米液体行为，超导态的能带和超导能隙结构以及多体相互作用等。这些结果为理解铜氧化物超导体和铁基超导体的物性及超导机理提供了重要的信息。

Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy Studies on the Electronic Structure and Superconductivity Mechanism for High Temperature Superconductors

Zhao Lin^{1,2,4†}, Liu Guodong^{1,2}, Zhou Xing-jiang^{1,2,3,4 †}

1. Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. Beijing Academy of Quantum Information Sciences, Beijing 100193, China
4. Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan, Guangdong 523808, China

Superconductivity represents a magic macroscopic quantum

phenomenon. There have been two major categories of superconductors: the conventional superconductors represented by metals or alloys; and the unconventional superconductors represented by cuprates and iron-based high-temperature superconductors. While the superconductivity mechanism of the conventional superconductors is successfully addressed by the BCS theory of superconductivity, no consensus has been reached in understanding the high temperature superconductivity mechanism for more than 30 years, which has become one of the most prominent issues in condensed matter physics. Revealing the microscopic electronic structure of unconventional superconductors is the prerequisite and foundation in understanding their superconductivity. Angle resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) plays an important role in the study of unconventional superconductors because it can directly measure the electronic structure of materials. In this paper, our recent progress in the ARPES study of electronic structure and superconductivity mechanism of high temperature cuprate superconductors and iron-based superconductors is reviewed. It mainly includes the electronic structure of the parent compound, the non-Fermi liquid behavior in the normal state, the band and gap structure of the superconducting state, and the many-body interactions both in the normal and superconducting states. These results will provide important information in understanding the superconductivity mechanism of Cu-

based and Fe-based superconductors.

Key words: high temperature superconductivity, ARPES, electronic structure, superconductivity mechanism

PACS: 74.70.-b, 74.25.Jb, 79.60.-i, 71.20.-b

Supporting: National Key Research and Development Program of China: (Grant No. 2016YFA0300300, 2017YFA0302900, 2018YFA0704200)、National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11888101, 11922414) and Strategic Priority Research Program (B) of the Chinese Academy of Sciences (Grant No.: XDB25000000).