

专题: 超导及其应用

## 高温超导体组合薄膜和相图表征高通量方法\*

金魁<sup>1)2)3)†</sup> 吴颀<sup>4)5)‡</sup>

1) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2) (中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3) (松山湖材料实验室, 东莞 523808)

4) (西湖大学理学院, 浙江省量子材料重点实验室, 杭州 310024)

5) (浙江西湖高等研究院, 理学研究所, 杭州 310024)

(2020 年 12 月 10 日收到; 2020 年 12 月 20 日收到修改稿)

铜氧化物超导体和铁基高温超导体是已知的两类高温超导体, 研究高温超导机理是如今超导领域最具有挑战性的前沿课题. 构建高温超导的高维精确相图、寻找决定超导转变温度的关键物理量可以为高温超导机理做好实验铺垫. 对于铜氧化物高温超导体, 多种自由度的相互关联与耦合使其相图呈现出复杂性与多样性. 现有的研究方法在构建高维“全息”相图及获取量化物理规律等方面面临着难以克服的困难, 而材料的高通量制备与表征技术可以在相图空间实现参量的线扫描甚至面扫描, 有望快速建立可靠的高温超导高维相图和高温超导关键参量数据库, 并从中提取重要的统计物理规律. 本文从阳离子掺杂、母体氧掺杂、双电层晶体管(静电场/电化学)、磁场等几个调控维度, 回顾了主要基于输运手段获得的铜氧化物电子态相图, 介绍了基于脉冲激光沉积技术和分子束外延技术的组合薄膜生长方法以及与之匹配的跨尺度选区输运测量技术, 展示了高通量技术在高温超导研究中的初步应用. 高通量实验技术与超导研究结合, 逐步形成了新兴的高通量超导研究范式, 将在构建高维精确相图、突破高温超导机理、推进超导材料实用化等方面发挥不可替代的作用.

**关键词:** 高温超导体, 铜氧化物超导体, 高通量组合薄膜, 电子态相图**PACS:** 74.72.-h, 74.78.-w, 81.05.Zx, 81.70.-q**DOI:** 10.7498/aps.70.20202102

## 1 引言

超导自诞生至今已有 110 年的研究历史, 新超导材料探索和超导机理研究始终走在凝聚态物理和材料科学的最前沿. 超导研究不断丰富人们对强关联物理的认识, 也催生了大量先进的实验技术. 不仅如此, 超导材料在无损耗输电、磁悬浮运输、

核磁共振成像、滤波器、加速器谐振腔等方面存在巨大的应用潜力. 2020 年, Sinder 等<sup>[1]</sup>在 267 GPa 的高压下发现一种 C-H-S 化合物中存在转变温度 ( $T_c$ ) 高达约 288 K 的超导电性, 这是人类历史上首次在(接近)室温的条件下实现超导电性. 然而, 极限高压下的超导电性并不具备实用价值, 目前已知的两类常压下的高温超导材料 ( $T_c > 40$  K)——铜氧化物高温超导体和铁基高温超导体的发现则

\* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2016YFA0300301, 2017YFA0302902, 2017YFA0303003, 2018YFB0704102)、国家自然科学基金(批准号: 11674374, 11834016)、中国科学院战略性先导科技专项(B类)(批准号: XDB25000000)、中国科学院前沿重点项目(批准号: QYZDJ-SSW-SLH001, QYZDB-SSW-SLH008, QYZDY-SSW-SLH001)、北京自然科学基金(批准号: Z190008)和中国科学院创新交叉团队资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kuijin@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: wujie@westlake.edu.cn

充满了偶然性和意外性, 尚没有微观理论指引寻找更高转变温度的超导体. 深入系统研究现有的高温超导体, 建立详实可靠的电子态相图, 或许可以帮助揭示高温超导机理, 同时为探索新的高温超导材料指明方向.

## 2 高温超导相图研究现状

在众多的超导材料中, 1986 年发现的铜氧化物超导体<sup>[2]</sup>和 2008 年发现的铁基超导体<sup>[3]</sup>是目前已知的两类高温超导体. 1987 年, 赵忠贤等<sup>[4]</sup>和吴茂昆等<sup>[5]</sup>分别独立地发现了  $T_c$  高达 93 K 的 Y-Ba-Cu-O 超导体, 首次实现了液氮温区的超导电性. 迄今, 铜氧化物超导体 Hg-Ba-Ca-Cu-O 体系仍保持着常压条件下最高的超导转变温度记录,  $T_c$  达到 134 K<sup>[6]</sup>.

铜氧化物超导体的晶体结构为层状的钙钛矿结构, 由铜氧层和绝缘层交替堆叠组成. 铜氧层为导电层, 绝缘层一般由稀土元素氧化物组成, 通过改变稀土层的化学组分为铜氧层提供载流子, 因此常被称作载流子库层. 所谓的空穴掺杂和电子掺杂铜氧化物超导体通常是由替代元素的化合价来区分的<sup>[7]</sup>, 例如,  $\text{Sr}^{2+}$ 取代  $\text{La}^{3+}$ 称为空穴掺杂,  $\text{Ce}^{4+}$ 取代  $\text{La}^{3+}$ 称为电子掺杂. 已发现的铜氧化物超导体大多属于空穴掺杂型, 比较典型的有  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO),  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (BSCCO) 等. 其中, LSCO 具有最为简单的“214 型”铜氧化物的晶体结构, 如图 1(a) 所示. 该结构通常被称为 T 结构, 其中铜原子的周围有六个氧原子

形成铜氧八面体结构, 而稀土元素原子形成岩盐结构. 而结构更为复杂的 YBCO, BSCCO 等晶胞通常含有多个铜氧层, 如图 1(c) 所示. 与拥有众多成员的空穴型铜氧化物超导家族相比, 目前发现的电子型铜氧化物超导体从结构上分仅有两种, 即 T' 结构 (点群  $D_{4h}^{17}$ , 空间群  $I4/mmm$ ) 和无限层结构 (点群  $D_{4h}^1$ , 空间群  $P4/mmm$ )<sup>[8]</sup>. 图 1(b) 给出了电子型铜氧化物  $\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Sm}$ ) 的晶体结构 (通常被称为 T' 结构), 它是由萤石结构的稀土层 ( $\text{RE}_2\text{O}_2$ ) 和铜氧层 ( $\text{CuO}_2$ ) 交替堆叠而成, 铜原子的上方没有氧原子.

研究高温超导机理是如今超导领域最具有挑战性的前沿课题. 超导相图的建立有助于全面了解铜氧化物的各种特性, 从实验上确立  $T_c$  与基本物理量的定量关系, 为建立高温超导微观理论提供实验依据. 然而, 铜氧化物是典型的强关联电子体系, 电荷、自旋、轨道、晶格等多种自由度的关联与耦合使得体系表现出丰富的物相. 不仅如此, 其物相对成分、电场、磁场、压力、温度等调控参量非常敏感, 从而使得相图呈现出复杂性与多样性. 做人物素描画时, 往往先用最简洁的线条把人物框架和典型特征先勾勒出来, 然后修饰补充每个细节, 做到尽量不遗漏关键点. 然而高温超导是盖着面纱的, 我们并不知道“她”的全貌, 只能通过“她”的影子 (在每个调控维度上的投影) 来还原其全貌. 自铜氧化物高温超导体发现以来的 30 多年里, 研究者用全身解数绘制各种调控维度依赖的相图, 不断逼近“全息”高温超导相图这个终极目标. 本文将从阳离子掺杂、母体氧掺杂、双电层晶体管 (静电场/电化学)、磁场等几个调控维度来简要介绍基于输运手段获得的铜氧化物电子态相图.

### 2.1 阳离子化学掺杂相图

化学掺杂对于高温超导体的性质起着决定性的作用, 为了研究掺杂依赖关系和构建完整的相图, 需要系统性地改变样品中的元素配比. 自铜氧化物高温超导体发现以来, 人们对该体系化学掺杂相图的认识逐渐丰富. 然而, 铜氧化物化学掺杂相图中的很多重要细节仍然存在争议, 主要的相空间的划分可简略概括为图 2, 可以看到, 无论是掺杂空穴或电子, 随着掺杂浓度的增加, 以最佳超导转变温度为界都可将相图分为欠掺杂、最佳掺杂和过掺杂几个区域, 不同区域中高温超导体物性差异显著<sup>[9]</sup>.

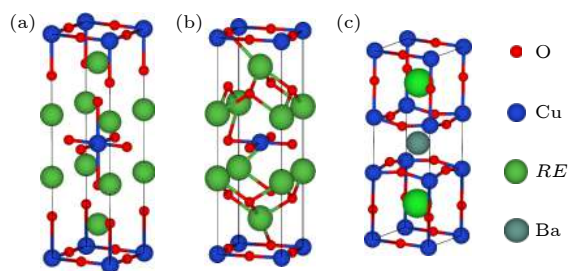


图 1 铜氧化物的晶体结构示意图,  $RE$  代表稀土元素原子 (a) “214” 型空穴型铜氧化物的晶体结构; (b) “214” 电子型铜氧化物的晶体结构; (c)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  超导体的晶体结构

Fig. 1. An illustration of the crystal structure of cuprate superconductors, in which  $RE$  denotes rare earth atoms: (a) The crystal structure of hole-doped cuprates; (b) the crystal structure of electron-doped cuprates; (c) the crystal structure of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

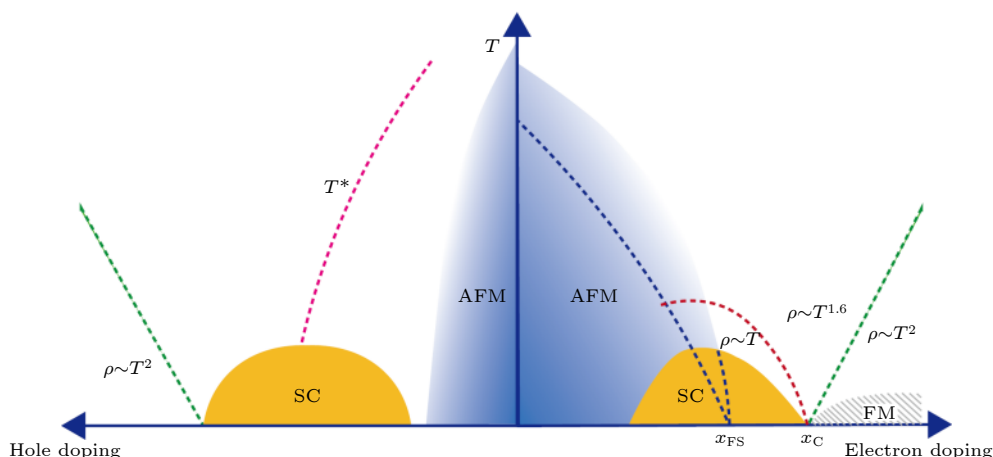


图 2 空穴型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  和电子型铜氧化物  $\text{RE}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  的系统电子态相图. 其中 SC, AFM, FM 分别代表超导相、反铁磁序和铁磁序, 绿色虚线代表费米液体区域的边界. 在左半部分相图中,  $T^*$  代表费米能隙打开的温度, 但其消失的位置仍有争议. 另外, 欠掺杂区域存在电荷和自旋的局域态, 图中未标出. 在右半部分相图中, 反铁磁序 (两条蓝色线分别代表电输运中面内磁电阻各向异性出现的温度和 upturn 电阻出现的温度) 消失于一个与费米面重构相关的量子临界点  $x_{\text{TS}}$ , 超导相与铁磁序之间存在另一个量子临界点  $x_c$ , 红色虚线代表奇异金属区域的边界

Fig. 2. A systemic illustration of the phase diagram of hole- and electron-doped cuprates, in which SC, AFM, FM denote superconducting phase, antiferromagnetic order and ferromagnetic order, respectively, and green dashed line denotes the boundary of Fermi liquid regime. In the left part of the phase diagram,  $T^*$  denotes the onset temperature of pseudogap, yet the disappearing temperature is still under debate. Charge and spin localized states exist in the underdoped region (not shown in this figure). In the right part of the phase diagram, antiferromagnetic order, diminishes in a quantum critical point  $x_{\text{FS}}$  related to the reconstruction of Fermi surface, and the second quantum critical point  $x_c$  is located at the edges of superconducting phase and ferromagnetic order. Two blue dashed lines associated with AF order are determined from anisotropic in-plane magnetoresistivity (higher) and the upturn of resistivity (lower), respectively. Red dashed line denotes the boundary of strange metal area.

图 2 左侧为空穴型铜氧化物 LSCO 超导相图。母体为反铁磁的绝缘体, 随着掺杂浓度的增加, 反铁磁序逐渐消失。铜氧化物的反铁磁序源于近邻 Cu 原子上的电子通过中间的 O 原子形成的超交换作用, 掺杂引入的空穴可以在相邻的 Cu 原子间跳跃, 抑制了超交换相互作用, 从而破坏反铁磁序。在反铁磁和超导区域的上方存在很宽的赝能隙区域, 在费米面某些特定区域打开能隙, 能隙的大小随着掺杂逐渐减小<sup>[10]</sup>。目前关于赝能隙的起源仍然处于争论之中, 主要有两种相反的观点: 1) 赝能隙态是由电子-电子预配对引起的, 但是由于库珀对的相位没有长程相干, 所以无法形成超导态<sup>[11]</sup>; 2) 它是一种有序态, 与超导态存在竞争关系<sup>[12]</sup>。近期, 也有观点认为赝能隙来自电荷库层, 与铜氧超导层没有必然的联系<sup>[13]</sup>。当载流子掺杂到一定浓度时, 超导出现, 且  $T_c$  随着掺杂浓度的变化呈“穹”(dome) 形状。在超导区上方, 存在一块“奇异”金属区域。按照传统的费米液体理论, 低温下电阻-温度 ( $R-T$ ) 曲线应该呈二次方关系。然而在大部分的铜氧化物超导体中, 其最佳掺杂区域附近电阻随温度变化呈近乎完美的线性关系。目前关于线性电

阻的微观机制仍处于争论之中<sup>[14]</sup>。Moriya 和 Ueda<sup>[15]</sup>认为线性电阻是由于二维反铁磁自旋涨落引起的,而 Abrahams 和 Varma<sup>[16]</sup>通过研究二维金属中的弹性和非弹性散射机制,提出线性电阻源于边缘费米液体。对于最佳掺杂的  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  在高磁场下磁电阻行为的研究,进一步发现在低温下当超导态被磁场抑制后,磁电阻和磁场强度呈现出很好的线性依赖关系<sup>[17]</sup>。电阻对温度和磁场的线性依赖关系给量子临界理论提供了支持,也就是认为量子临界行为导致了线性电阻和线性磁电阻。在过掺杂区, 1) 电阻-温度曲线逐渐过渡到二次方关系; 2) 在过掺杂的  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$  中测量到电阻随着磁场强度的周期性振荡<sup>[18]</sup>, 表明空穴型铜氧化物在过掺杂区的行为符合费米液体图像下准粒子的输运行为。有研究团队从不同磁场角度下电阻随磁场的量子振荡行为中发现载流子散射的各向异性,并由此绘制出复杂的费米面<sup>[19]</sup>。

与空穴型铜氧化物相比, 图 2 右侧的电子型铜氧化物相图明显有以下几点不同: 1) 反铁磁区域较宽, 与超导区重叠; 2) 最佳掺杂样品的  $T_c$  较空穴型偏低; 3) 不存在与空穴型铜氧化物相对应的



费米能隙<sup>[20]</sup>. 目前, 电子型铜氧化物相图的研究主要集中在如下方面: 反铁磁量子临界点的位置、费米面的演化、以及费米液体边缘的量子临界性等<sup>[21]</sup>. 电子型高温超导体最佳掺杂附近同时存在着电子和空穴两种载流子<sup>[22]</sup>. 角分辨光电子能谱 (angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 对  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (NCCO) 单晶的研究表明随着 Ce 含量的增加, 极欠掺杂区域 ( $x = 0.04$ ) 居于布里渊区 ( $\pi, 0$ ) 处的电子型费米口袋会逐渐移到靠近  $(\pi/4, 0)$  处; 在靠近最佳掺杂 ( $x = 0.15$ ) 时,  $(\pi/2, \pi/2)$  附近又出现空穴型口袋; 两者在过掺杂 ( $x = 0.17$ ) 时连接起来成为一个完整的空穴型费米面<sup>[23,24]</sup>. 通常认为这种费米面的演化行为和反铁磁序导致的费米面重构有关. 考虑到这一能带结构演变来自于电子口袋和空穴口袋的竞争, 可以预期其 Hall 系数在欠掺杂区域应为负值, 而在过掺杂区域应为正值. 对  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (PCCO) 体系的测量也证实了这一点, 其 Hall 和 Seebeck 系数随掺杂变化都在费米面重构的量子临界点处展示出一个拐点 (kink) 特征<sup>[25,26]</sup>. 然而, 当 Ce 掺杂量进一步增加时, NCCO 和 PCCO 的晶格不再稳定, 这使得对电子型铜氧化物过掺杂区的相图认识有待进一步完善.

$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (LCCO) 是唯一能够覆盖全超导掺杂区的电子型铜氧化物体系, 是研究铜氧化物基态如何从超导态过渡到费米液体态的理想对象. 然而, 由于该体系属亚稳相超导, 没有高质量单晶块体, 其电子态相图长期处于缺失状态. 在多年积累<sup>[27–30]</sup>的基础上, Jin 等<sup>[31]</sup>通过制备 LCCO 高质量亚稳相单晶薄膜, 首次获得完整的电子掺杂铜氧化物过掺杂区域相图. 他们通过研究 LCCO 薄膜低至 20 mK 的正常态输运特性, 第一次发现线性电阻的散射率与超导转变温度呈正关联. 其中,  $x = 0.15$  样品的线性电阻可以从 20 K 延伸至 20 mK, 横跨 3 个温度量级, 进一步将线性电阻的起源指向量子临界效应. 随着掺杂继续增加, 超导消失, 进入费米液体区域. 此外, 线性电阻区域边界点  $x_c = 0.175$  也显现出很强的量子特性, 该点附近的电阻率随温度的 1.6 次方变化, 表明这是异于反铁磁自旋涨落 (临界点  $x_{\text{FS}} = 0.14$ ) 的第二类量子涨落<sup>[32]</sup>. 2015 年, Saadaoui 等<sup>[33]</sup>使用低能  $\mu$  子自旋共振 ( $\mu$ SR) 进一步确立了 LCCO 的长程反铁磁序边界在欠掺杂  $x = 0.08$  附近. 近期, Sarkar 等<sup>[34]</sup>对 LCCO 相图 Fermi 液体区域做了多手段对比研究, 发现其

在低温 ( $< 4$  K) 下还存在着巡游的铁磁有序. 这些进展进一步刷新了人们对铜氧化物相图的认识.

## 2.2 母体氧掺杂相图

长期以来, 人们普遍认为铜氧化物超导体的母体是反铁磁莫特绝缘体, 若要实现超导电性, 需要向体系中引入一定量的载流子, 例如, 向  $\text{T-La}_2\text{CuO}_4$  的 La 位掺杂 Sr 形成空穴型铜氧化物超导体, 或是对  $\text{T}'\text{-RE}_2\text{CuO}_4$  的稀土位掺杂 Ce 形成电子型超导体. 铜氧化物的超导电性不仅受化学掺杂 (元素替代) 影响, 对氧含量也十分敏感. 比如通过在高氧压气氛中退火, 未掺杂的  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  会形成含有额外氧组分的  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ , 其中多余的氧位于 Cu-O 面之间<sup>[35]</sup>. 与此同时,  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  的超导转变温度可以达到 35 K, 接近最佳掺杂的超导温度, 并且实验表明体系中存在实空间的相分离. 相应地, 对电子型超导体体系的 ARPES 研究表明, 改变氧含量对电子型铜氧化物能带结构的调控可以起到与调节 Ce 掺杂量类似的效果<sup>[24,36–38]</sup>. 1995 年, Brinkman 等<sup>[39]</sup>通过高温 (1080 °C) 和长时间 (72 h) 退火方法, 发现了 PCCO 在欠掺杂区域出现超导电性,  $T_c$  甚至比最佳掺杂还高. 他们得到的相图中超导区域由 dome 形变为单调曲线, 即  $T_c$  随着掺杂的增加单调下降. Brinkman 等的工作说明退火对超导的重要性, 同时引发一个问题: 退火能否使电子型铜氧化物的超导区域向更低掺杂方向延伸, 甚至在母体材料中出现超导<sup>[40]</sup>?

2008 年, Matsumoto 等<sup>[41]</sup>发现通过两步退火 (又称为保护性退火) 方法在不进行任何阳离子掺杂情况下, 在系列母体材料  $\text{T}'\text{-RE}_2\text{CuO}_4$  ( $\text{RE} = \text{La, Pr, Nd, Eu, Sm, Gd}$ ) 薄膜中同样获得了超导电性 (最高  $T_c \approx 30$  K)<sup>[42]</sup>. 然而, 到目前为止, 母体超导电性的物理本质仍然处于争论之中. 正确认识铜氧化物高温超导体的母体不仅是揭示高温超导机理的关键, 而且为探索新型超导体提供重要线索. 近期, Wei 等<sup>[43]</sup>利用高分子辅助沉积法在  $\text{SrTiO}_3(001)$  衬底上制备出高质量、单一取向的  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$  (PCO) 超导薄膜. 在制备过程中, 通过控制退火条件调节薄膜中的氧含量, 可以得到不同  $T_c$  的样品,  $T_c$  最高可达 25 K. 在此基础上, 系统研究了不同氧含量  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$  超导薄膜的电输运性质. 对于欠退火样品, 其低温霍尔电阻率为负且随磁场呈线性关系, 表明载流子属性为电子;

由于短程反铁磁序的存在, 低温电阻上翘且磁电阻为负值; 随着退火强度增加样品中的氧含量逐渐减少, 反铁磁行为逐渐被压制,  $T_c$  逐渐增加. 最佳退火样品 ( $T_c$  最高), 霍尔系数随着温度的降低由负变正, 且霍尔电阻率与磁场呈非线性关系, 表明此时电子型与空穴型载流子共存. 同时, 全温区的磁电阻为正值. 随着退火持续增强, 样品中的氧含量进一步降低,  $T_c$  变小, 霍尔电阻率为正且随磁场的变化再次呈线性关系, 表明空穴型载流子在输运过程中占主导地位. 以上 PCO 的电输运性质随着氧含量变化与 PCCO 随 Ce 掺杂浓度变化的行为高度一致. 以霍尔系数为参量来标定 PCO 和 PCCO 超导体  $T_c$  的变化, 发现最高  $T_c$  总是发生在霍尔系数为零附近 (图 3), 这为进一步研究铜氧化物高温超导机理提供了重要的信息. 此外, He 等 [44] 围绕长期争论的该体系正常态能隙起源问题开展点接触隧道谱研究, 初步证实其来自于无序诱导的电子-电子关联.

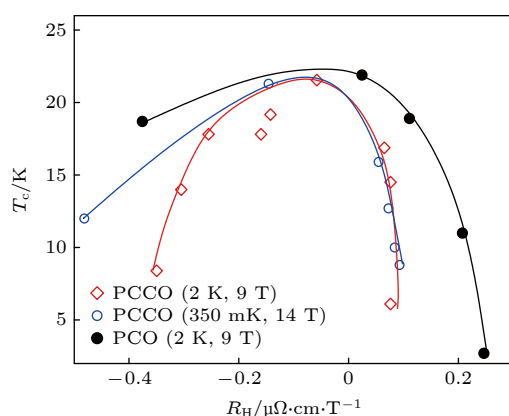


图 3 PCO 与 PCCO 中  $T_c$  与  $R_H$  的依赖关系 [43]  
Fig. 3.  $T_c$  versus  $R_H$  for both PCO and PCCO [43].

### 2.3 双电层晶体管调控相图

载流子浓度是决定超导材料基本物性的关键参量之一, 改变载流子浓度的方法可以是化学的, 也可以是物理的. 其中, 化学方法如前面所提的化学元素掺杂, 即通过改变材料的化学组分来调整材料的载流子浓度, 其调控力度较大, 但也容易引入晶格畸变、无序等不确定因素; 而物理的调控方式通常包括压力、温度、光辐照、磁场和电场等, 这些方法虽然可以实现物理量的连续调控, 但对载流子的调控能力有限. 近年来, 使用离子液体或电解质作为门介电层的双电层晶体管 (electric double-

layer transistor, EDLT) 技术得到了研究者的广泛关注, EDLT 结构对载流子的调制可以达到  $10^{14}$ — $10^{15}$   $\text{cm}^{-2}$  量级, 这样的调控力度与化学方法相当, 因此被广泛用于各类薄膜和二维材料的物性调控 [45].

借助 EDLT 技术对载流子的大幅调制能力, 研究者先后在绝缘的  $\text{SrTiO}_3$  [46] 和  $\text{KTaO}_3$  [47] 薄膜中实现了超导电性, 并在过渡金属硫族化合物  $\text{MoS}_2$  [48,49] 和  $\text{WS}_2$  [50] 中发现了 Ising 超导电性的证据. 此外, Chen 等还将 EDLT 技术与高介电常数固态栅极晶体管结合, 实现了  $\text{MoS}_2$  超导-绝缘转变的连续调制 [51], 在同一器件中观察到了超导和量子振荡 [52]. 使用 EDLT 技术同样可以调制铜氧化物的超导特性. 2011 年, Bollinger 等 [53] 通过 EDLT 技术在  $\text{La}_{2-x}\text{SrCuO}_4$  薄膜中实现了绝缘-超导转变, 并发现转变的临界片电阻为  $R_Q = h/(2e)^2 = 6.45$   $\text{k}\Omega$ , 这意味着在绝缘态中 Cooper 对已经形成, 但其中的量子相位涨落和 Cooper 对的局域化抑制了超导态的形成, 这给预配对的超导机制提供了实验支持. 无独有偶, Leng 等在  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  超薄膜中, 也观察到静电场调制的超导-绝缘转变 [54], 并成功将该体系调控至过掺杂区 [55]. 2016 年, Jin 等 [56] 通过离子液体调控技术, 成功地调控了最佳掺杂的  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ( $x = 0.15$ ) 超薄膜, 发现电子和空穴载流子浓度会随着偏压同时增加或减少, 为基于  $t$ - $U$ - $J$  模型的本征双能带物理图像 [57] 提供了实验证据.

以上工作主要利用的是 EDLT 构型下的静电场调控效应, 通过电场作用改变材料载流子浓度, 避免电解液与材料发生化学反应. 事实上, 当施加的偏压超过某一阈值时, 材料与电解液可能发生电化学反应, 即电场可以诱导轻离子 (如  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{O}^{2-}$  等) 迁移, 同时可能导致样品的结构发生变化. 越来越多的实验发现 EDLT 构型下的电化学调控效应可以突破静电场调控的瓶颈 (如材料厚度受 Thomas-Fermi 屏蔽尺度限制等), 为物性调控和新材料探索打开新的空间. 2017 年, Lu 等 [58] 在调控钙铁石结构氧化物  $\text{SrCoO}_{2.5}$  时, 发现离子液体中的水会分解为  $\text{H}^+$  和  $\text{O}^{2-}$ , 进而与样品发生电化学反应, 在正偏压调控中生成以前从未发现过的新相  $\text{HSrCoO}_{2.5}$ , 而在负偏压调控中则被氧化为  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ . 对于铁基超导体, 通过电化学调控可以掺入  $\text{Li}^+$  或  $\text{H}^+$ , 从而增强超导电性或诱发超导-绝缘转

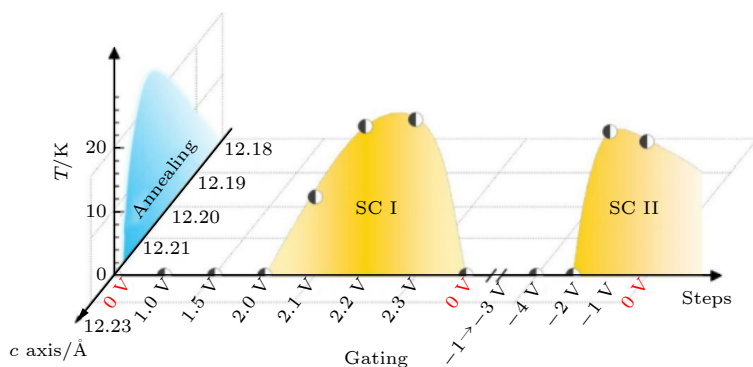


图 4 通过退火和离子液体调控两种方法获得  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$  薄膜的超导电性相图<sup>[64]</sup>. 蓝色区域是  $T_c$  与  $c$  轴晶格常数的依赖关系, 黄色区域 (SC I 和 SC II) 是  $T_c$  与门电压的依赖关系

Fig. 4. Phase diagrams of  $\text{Pr}_2\text{CuO}_{4\pm\delta}$  on the basis of annealing and gating processes<sup>[64]</sup>. Side view: the superconducting dome as a function of the  $c$ -axis lattice constant; Elevation view: the superconducting dome as a function of gate voltage (SC I and SC II represent two domes in positive and negative voltages, respectively).

变. 例如, 使用含 Li 的离子液体作为电解质, 可以实现 FeSe 薄片  $T_c$  从低于 10 K 到 48 K 的演化<sup>[59]</sup>, 并将超导的 (Li, Fe)OHFeSe 样品调至铁磁绝缘相<sup>[60,61]</sup>; 利用 EDLT 氢化技术, 可将 FeS 类材料的超导转变温度由 5 K 提高到 18 K<sup>[62]</sup>. 该技术同样可用于研究铜氧化物超导体, 2019 年, Rafique 等<sup>[63]</sup> 在离子液体调控 LCCO 的过程中, 发现正偏压下界面处  $\text{H}^+$  的高浓度梯度驱动  $\text{H}^+$  注入薄膜, 可诱发超导-绝缘转变, 同时伴随着 LCCO 穿过费米面重构点, 最佳掺杂的 LCCO ( $x = 0.1$ ) 薄膜可以被调控到等效于  $x > 0.18$  的过掺杂区域, 而负偏压不仅可以逆转  $\text{H}^+$  注入过程, 还可以在受潮退化的样品上复原超导.

如前所述, 铜氧化物母体是莫特绝缘体, 若要获得超导电性, 可向体系内掺入一定量的载流子. 2020 年, Wei 等<sup>[64]</sup> 发现, 利用正偏压调控非超导母体  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  薄膜时可获得超导电性, 还可以驱使超导样品进入相图中的费米液体区域. 此现象与在母体中掺杂 Ce 类似, 因此推测正偏压的调控过程是向样品中注入了  $\text{H}^+$  离子, 同时引入了电子掺杂. 他们发现负偏压调控下现象更为丰富, 非超导样品在超过 3.5 V 的负偏压下绝缘行为更加显著, 但是当撤掉偏压后, 可获得非易失的超导电性, 同时霍尔电阻率的符号发生了由负到正的转变. 整个调控过程得到的相图如图 4 所示. 原位 X 射线衍射和高分辨透射电镜实验表明, 负向调控过程修复了样品的氧空位. 这表明利用离子液体能够实现对材料氧空位的修复, 对实际应用中因氧空位过多而功能退化的材料修复具有借鉴意义.

## 2.4 磁场相图

如前所述, 铜氧化物高温超导体的母体是具有反铁磁的莫特绝缘体, 而最新的研究发现在超导结束后出现铁磁有序<sup>[34]</sup>. 这表明在铜氧化物高温超导体中, 从超导电性的产生到消失伴随着复杂的磁性态演化. 磁场作为调控量子相变的一个参量, 可以同时调控超导和磁有序态, 因此建立随磁场的演化相图是研究磁有序演化以及其与超导相互作用的关键. Zhang 等<sup>[65]</sup> 对最佳掺杂电子型铜氧化物高温超导体  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.10$ ) 进行高达 60 T 的强磁场电输运研究, 其相图如图 5 所示. 随着磁场的增强, 超导态和反铁磁序先后被抑制, 大约在 60 T 附近靠近反铁磁量子临界点  $B_c$ . 在该临界点发生由倾角 (Canted) 反铁磁态到自旋极化铁

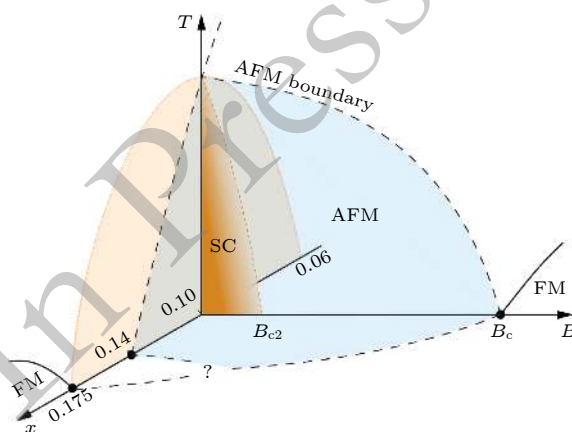


图 5  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.10$ ) 体系电子态随磁场演化相图

Fig. 5. The magnetic field dependence of electronic phase diagram of  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0.10$ ).



磁态的量子相变, 并且霍尔数 ( $n_H = V/(eR_H(0))$ , 其中  $V$  是原胞体积,  $R_H(0)$  是外延到零温的霍尔系数) 从  $-x$  跳变到  $1-x$ , 这与 Ce 掺杂的反铁磁相变行为类似<sup>[66]</sup>. 但是, 在 Ce 掺杂的相图中, 反铁磁量子临界点在  $x = 0.14$  处, 而铁磁量子临界点在超导刚刚消失的地方 ( $x = 0.175$ ). 因此, 是否有可能在磁场压制超导后, Ce 掺杂相图的两个量子临界点会汇聚在一起呢? 这是值得进一步深入研究的问题.

在该反铁磁区域内部, 超导涨落之上, 存在着正负磁电阻转变. 磁电阻是铜氧化物高温超导领域研究较多但仍缺乏统一认识的热点话题<sup>[67]</sup>. 在这里, 作者认为沿着磁场方向诱导出一致取向的自旋分量, 为载流子提供极化铁磁通道, 从而产生负磁电阻; 而异常正磁电阻的出现预示着该体系中可能存在更为复杂的磁结构. Sachdev<sup>[68]</sup> 认为在强关联掺杂体系存在着拓扑序, 该拓扑序引入可以很好地解释费米面重构现象. 拓扑序形成 Cu-O-O 的电子跃迁回路, 在磁场下局域化电子产生大的正磁电阻. 该正磁电阻只发生在超导出现之后<sup>[69]</sup>, 更为细致的分析发现其幅值与超导转变温度成正相关. 因此, 深入认识异常正磁电阻的起源是必要的.

从以上对铜氧化物高温超导体的相图分析来看, 影响  $T_c$  的因素是多方面的. 相图中存在莫特绝缘体、费米液体、反铁磁甚至无能隙等区域, 晶格、电荷、轨道、自旋等多个自由度在其中相互耦合, 同时, 局域形变、玻色激发、界面效应等 (本文未做讨论) 也会明显改变超导性质, 这就使得高温超导相图具有多维度的特点. 然而, 过去的研究主要采用的是依据研究者的科研直觉和大量重复的“试探法”, 一次只能研究单一组分、单一生长条件的某一种材料, 相当于相图中的点探索. 这一过程从制备、优化到测试、表征、总结规律的周期十分漫长, 使得建立包含各种关键参量的高温超导全息相图的工作量大到难以想象. 更重要的是, 反复多次生长样品会由于生长条件 (如温度、氧压等) 的相对变化而导致样品中的晶格缺陷和杂质、氧空位等出现涨落, 从而在一定程度上给研究的课题带来系统性的误差, 甚至有时这些外在的因素会混淆了样品的本征特性. 这也导致不同的研究者即使以同一变量为轴, 得到的相图也不尽相同, 相图中的一些区域仍然存在着争议. 加快相图探索进程, 提高实验规律的可靠性, 就需要对现有研究方法进行变革.

### 3 高通量研究方法的优势

回顾常规超导微观理论——Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) 理论的成功之路, 可以给我们一些启示. BCS 理论诞生的直接推动力来源于同位素效应的发现, 而同位素效应的发现则是基于从大量的材料中总结出了一个简单而普适的规律:  $T_c \sim M^{-1/2}$  ( $M$  为同位素质量). 值得一提的是, 自铜氧化物高温超导发现以来, 研究者一方面逐渐丰富对铜氧化物相图的认识, 另一方面也在不断尝试寻找直接决定高温超导  $T_c$  的基本物理量, 期待得到高温超导的“同位素效应”. 这其中最为著名的便是  $T_c$  与超流密度 ( $n_s$ ) 的标度律. 1989 年, Uemura 等<sup>[70]</sup> 使用  $\mu$ SR 测量了 16 种不同的铜氧化物高温超导体, 发现在欠掺杂区域,  $T_c$  随  $n_s/m^*$  ( $m^*$  为电子有效质量) 线性增加, 不同的材料体系均遵循同一规律 (Uemura's Law), 当掺杂继续增加时, 开始偏离线性, 呈现饱和趋势, 偏离线性的  $n_s/m^*$  值与体系铜氧面的层数有关. 2004 年, Homes 等<sup>[71]</sup> 从超导样品的反射率中提取出超流密度  $\rho_s$  和直流电导  $\sigma_{dc}$ , 并研究了单层、双层铜氧化物和传统超导体 Nb, Pb 的标度率 ( $\rho_s \sim \sigma_{dc} T_c$ ), 所有的数据在误差范围内都落在同一条直线上, 最佳掺杂和过掺杂的样品虽然都偏离了 Uemura's Law, 但通过 Homes' Plot 都与欠掺杂满足同一规律.

2016 年, Božović 等<sup>[72]</sup> 使用优化的互感线圈技术, 首次对从最佳掺杂到过掺杂区域给出了十分细致可靠的标度率: 零温超流相位刚度  $\rho_{s0}$  与  $T_c$  基本呈现线性依赖关系 ( $T_c = T_0 + \alpha \rho_{s0}$ ), 在接近  $T_c = 0$  的位置, 关系变成二次方 ( $T_c = \gamma \sqrt{\rho_{s0}}$ ). Zaanen<sup>[73]</sup> 在同期自然杂志给予评价: 该规律不能简单地用 BCS 理论去解释, 这一  $T_c$  与超流密度的简单关系意味着在过掺杂铜氧化物中还存在未被发掘出来的更为基本的物理定律. 和 Uemura's Law 相结合, 可以看到在从欠掺杂到过掺杂的完整的相图中, 排除超导-绝缘和超导-金属量子相变点外,  $T_c$  和  $\rho_{s0}$  有着统一的线性依赖关系. 这与经典 BCS 理论中  $T_c$  由能隙决定而和超流密度无关形成了鲜明的对比, 暗示了高温超导的机理并非弱耦合 (weak coupling) 条件下的 BCS 机制, 而可能是强耦合条件下的玻色-爱因斯坦凝聚 (BEC) 机制. 然而, Božović 团队的这个工作是在 12 年来对 2000 多个高质量

过掺杂 LSCO 薄膜样品的系统研究的基础上建立起来的, 不同样品间的质量和均匀性的差异仍会带来结果的偏差, 在其发表的论文中也明确提到“call for advanced synthesis techniques”.

此外, 对相图研究而言, 受限与传统方法的化学掺杂的控制精度 (通常只能达到百分位), 相图边界通常仅由几个测量点差分得到, 而量子临界点则由外推方式获得, 难以确定相图边界区域的准确标度规律; 同时, 为了确定在相图中具有量子临界特性的量子临界点, 还需要进一步增加数据量, 提升成分控制精度, 其工作量和挑战性是常规方法难以承受的.

幸运的是, 材料的高通量制备与表征技术在过去的四十年里得到了较大的发展<sup>[74–76]</sup>, 其被证明可用于加速材料研发和应用进程, 并被列为“材料基因组计划”(materials genome initiative) 的三大技术要素之一. 高通量材料制备与表征技术在由传统经验方法向新型预测方法的过渡中扮演着承上启下的角色, 其核心思想是将传统材料研究中采用的“顺序迭代”改为“并行处理”, 相当于在相图空间实现参量的线扫描甚至面扫描, 得到连续的数据线或面. 因此, 将高通量材料研究方法 with 超导研究结合, 有望大大提高材料研究效率, 缩短研究周期, 从而快速建立可靠的高温超导高维相图和高温超导关键参量数据库.

1995 年, Xiang 等<sup>[77]</sup> 利用多重掩模板和磁控溅射技术在同一块  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  的基片上实现了 128 种不同组分的铜氧化物的同时平行合成, 并快速地筛选出具有超导电性的组分. 在此基础上, 1998 年, Wang 等<sup>[78]</sup> 进一步发展了高通量组合薄膜技术 (high-throughput combinatorial thin film technology) 并将其应用于高性能蓝色光致发光复合材料的快速筛选上, 在一块  $25\text{ mm} \times 25\text{ mm}$  的硅片上实现了 1024 种不同组分的同时平行合成, 并快速地筛选出具有较高发光性能的材料组分. 上述实验结果充分展示出高通量组合薄膜技术惊人的材料合成及表征效率, 并获得了世界范围的广泛关注.

高通量组合薄膜技术可一次性覆盖大范围组分或整个多元相图组分的样品, 其生长和测量条件几乎完全一致, 极大地降低了外在因素的干扰. 配合高通量输运测量技术, 可以在一个生长和测量的周期中得到几十个甚至更多组分的性质, 进而精确

地描绘相图边界的定量化规律. 在化学掺杂引起的量子相变的研究中, 组合薄膜的方法不仅保证了样品品质的一致性, 而且显示了对样品化学掺杂的超高精度的调控. 例如, 对于电子型铜氧化物  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , 使用高通量组合薄膜技术既可以制备 Ce 含量为  $0.06 \leq x \leq 0.19$  的组合薄膜样品, 该掺杂范围覆盖了反铁磁量子临界点 ( $x_{\text{FS}} = 0.14$ ) 和超导边界处的第二量子临界点 ( $x_c = 0.175$ ); 也可以制备成分范围较窄的的组合薄膜, 从而起到放大特定掺杂区间的作用. 例如, 在长度为  $1\text{ cm}$  的衬底上制备 Ce 含量为  $0.06 \leq x \leq 0.19$  组合薄膜, 其组分梯度  $\Delta x = 0.013/\text{mm}$ ; 而制备 Ce 含量为  $0.16 \leq x \leq 0.18$  的组合薄膜, 其组分梯度达到  $\Delta x = 0.002/\text{mm}$ . 这样的组分梯度可以满足研究量子临界点的精度要求, 使得对其量子临界特性的深入研究成为可能.

## 4 新一代组合薄膜生长技术

### 4.1 基于脉冲激光沉积的组合薄膜生长方法

传统的脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 技术主要利用高能的脉冲激光作为能量源, 通过激光与靶材之间的相互作用, 使靶材表面的物质瞬间蒸发、光解, 进而脱离靶材产生高能的等离子体束, 当等离子体中的物质在膨胀过程中遇到衬底时会被衬底部分吸附并在衬底表面迁移, 实现薄膜生长. 组合激光分子束外延技术是目前正在广泛使用的新一代组合薄膜技术. 该技术将 PLD 与连续移动掩模板技术相结合, 可以实现元素成分连续精确控制. 目前, 该技术已经应用在超导<sup>[79]</sup>、铁电<sup>[80]</sup>、半导体<sup>[81]</sup>、强关联氧化物<sup>[82]</sup> 等材料体系中, 大大加快了材料的合成速度.

新一代组合薄膜技术的关键是在靶材和衬底之间放置能够连续移动的掩模板. 具体生长过程如图 6 所示: 第一步溅射靶材 A, 同时使掩模板从右向左以恒定的速度连续移动, 逐渐遮挡住整个衬底, 这样在衬底表面形成 A 成分的梯度分布, 即从左到右逐渐减少, 随后掩模板回归到初始位置; 第二步溅射靶材 B, 同时使掩模板继续从右向左以恒定的速度连续移动, 逐渐使整个衬底暴露在羽辉内, 这样成分 B 也会形成梯度分布, 即从右向左逐渐减少; 第三步是暂停溅射, 目的是给薄膜一定的



弛豫时间, 保证两种成分在一个单胞厚度内混合(避免生成超晶格), 这样沿着掩模板运动的方向便形成了  $A_xB_{1-x}$  的成分梯度分布, 然后重复数个生长周期完成相应厚度的薄膜生长。

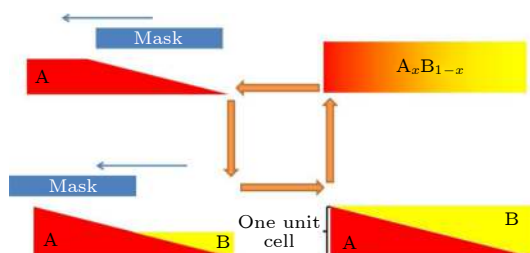


图6 连续移动掩模板技术生长二元组合薄膜示意图<sup>[79]</sup>

Fig. 6. An illustration of a typical procedure of binary combi-film growth by using moving mask technique<sup>[79]</sup>.

以  $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  组合薄膜为例<sup>[79]</sup>, 选取  $\text{SrTiO}_3(001)$  为衬底,  $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  为靶材 A,  $\text{La}_{1.81}\text{Ce}_{0.19}\text{CuO}_{4\pm\delta}$  为靶材 B, 生长温度为  $720^\circ\text{C}$ , 生长周期数为 80, 每个周期溅射 90 个激光脉冲, 溅射氧压为  $2.0 \times 10^{-1}$  Torr ( $1 \text{ Torr} \approx 133.322 \text{ Pa}$ ), 组合薄膜的有效面积为  $3 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 。

## 4.2 基于分子束外延的组合薄膜生长方法

基于分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 技术, 同样可以实现在匹配的衬底上外延生长组合薄膜。类似于基于 PLD 的组合薄膜生长方法, 该技术的关键在于使分子束的沉积速率沿着某个方向在不同的位置产生线性的变化。而比 PLD 技术更为复杂的是, MBE 技术中单一蒸发源产生的分子束往往只包含单一元素, 所以在保持组合薄膜组分的前提下, 组成材料的几种元素的沉积速率的变化必须满足化学计量关系。以空穴型铜氧化物超导体  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4(\text{LSCO})$  为例, La 和 Sr 原子数目之和和 Cu 的比例必须满足  $(\text{La}+\text{Sr}):\text{Cu} = 2:1$ , 否则样品中会出现 La-O 和 Sr-O 的其他晶相。如果 Sr 的分子束在某一方向上有线性的位置依赖关系, 那么在 Cu 分子束均匀分布的情况下, La 的分子束必须在同一方向上有相对应的位置依赖关系, 以保持原子数目比。这对 MBE 系统的设计和操作提出了比生长单一组分薄膜样品更高的要求。

在技术实现上, 有几种可以选择的方案。其中已经成熟的一种方案是利用蒸发源产生的分子束自身所具有的空间分布。如图 7(a) 所示, 分子束中的原子密度随着和蒸发源距离的增加而降低, 随着

偏离分子束中心位置距离的增加而降低。那么当分子束和衬底形成一个较小的角度时, 分子束中的原子密度在衬底上从一边到另一边形成了线性分布, 从而原子的沉积速率在衬底上随着位置而线性变化。这个变化可以通过移动石英晶体振荡器的位置来实际定标, 如图 7(b) 所示, Sr 的沉积速率确实是位移  $x$  的线性函数。在图 7(a) 所示的实验条件下, Sr 的沉积速率在 10 mm 的距离上变化了 0.01。从上述原理可以看出, 沉积速率的变化是由蒸发源和衬底的空间几何关系决定的。如果需要调控沉积速率的梯度, 可以采用一对沿着衬底中垂面镜面对称的蒸发源, 通过控制两个源的蒸发速率来达到调控沉积速率随着位置的梯度。运用这样的方法, 就可以实现基于分子束外延技术的组合薄膜生长<sup>[83,84]</sup>。

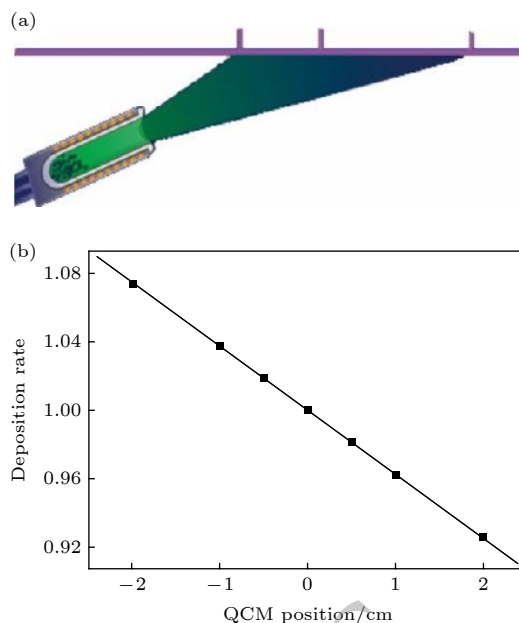


图7 基于分子束外延技术的组合薄膜生长技术示意图 (a) 蒸发源出来的分子束在空间的分布; (b) 石英振荡器所定标的沉积速率的空间分布

Fig. 7. An illustration of combinatorial molecular beam epitaxy (COMBE): (a) The sketch of the distribution of atomic beam evaporated from the source; (b) the spatial distribution of the deposition rate calibrated by the quartz oscillator.

## 5 跨尺度输运测量技术

高通量薄膜沉积技术可以在一片衬底上实现薄膜成分连续变化, 因此, 必须发展与之匹配的高通量表征技术来实现足够高的空间分辨率, 从而通过测量薄膜的不同位置的性质来研究其化学掺杂依赖关系。

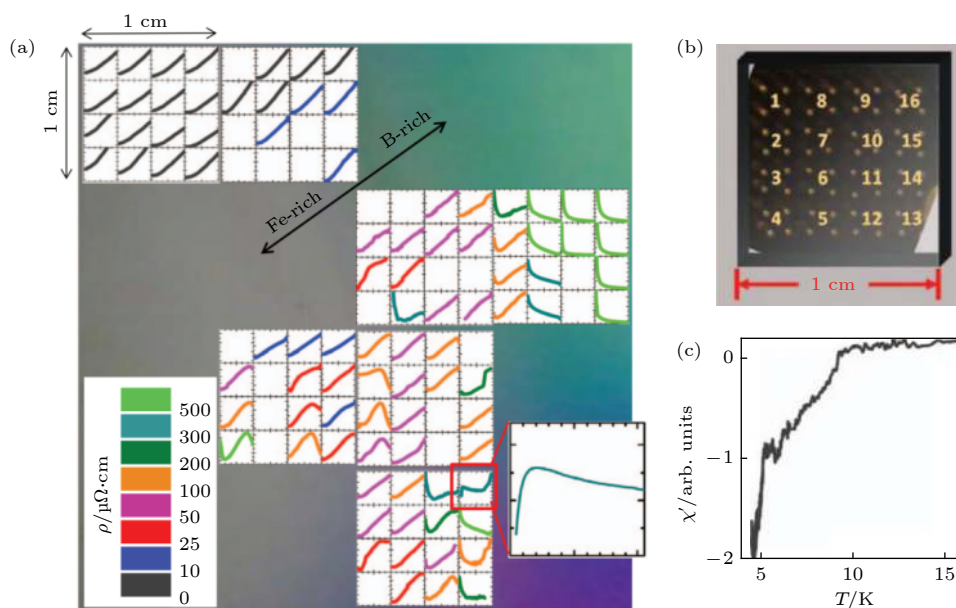


图 8 Fe-B 二元成分组合薄膜的不同位置的电阻-温度依赖关系; (b) 64 弹性探针阵列多通道电阻测量装置实物照片; (c) 左图中放大区域的交流磁化率测试结果<sup>[85]</sup>

Fig. 8. (a) Mapping of the temperature dependence of resistivity on the Fe-B composition spread film; (b) a 64-pogo-pin-array probe; (c) diamagnetic signal measured by AC susceptibility on the same chip where resistive drop was observed<sup>[85]</sup>.

2013 年, Jin 等<sup>[85]</sup> 利用磁控溅射技术生长出组分连续变化的 Fe-B 薄膜, 并研制了一种多通道测量电阻随温度变化的压针式装置. 如图 8(b) 所示, 该装置在  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$  的区域上安装了 64 个弹簧探针, 探针之间的间隔约为  $1\text{ mm}$ , 可产生 16 个电阻-温度测量通道, 图 8(a) 为此多通道装置测试的电阻随温度的依赖关系. 样品由金属性富 Fe 结晶区向半导体或绝缘性富 B 多晶区变化, 转变区域中间某处的电阻在  $10\text{ K}$  以下迅速减小, 该点的成分近似为  $\text{FeB}_2$ . 交流磁化率 (图 8(c)) 给出的抗磁信号和外加磁场的电阻行为都证明此为超导电性. 这一工作实现了组合薄膜样品输运性质的毫米尺度空间分辨, 是高通量技术发现新超导材料的第一个成功案例.

借助光刻技术可以进一步提高输运测试的空间分辨率. 图 9 中给出了一种对薄膜进行光刻所设计的掩模板, 薄膜在光刻后只保留了中间的长条形 (Hall bar), 电流的方向沿着长条形的长边, 长边和 62 根金引线相交. 通过测量不同对的引线间的电压差, 就可以得到长条形样品不同位置的电阻 (例如图 9 中的接触点 1 和 3 配对) 或是霍尔电阻 (例如接触点 1 和 2 配对). 长条形的长边和组合薄膜的化学掺杂梯度的方向平行, 所以不同的位置

对应于不同的掺杂浓度. 这样在光刻后的样品上就可以测量输运性质对掺杂的依赖关系.

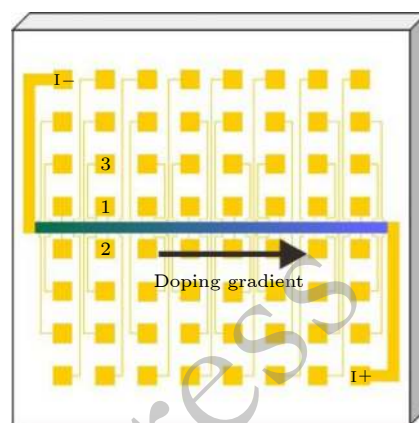


图 9 适用于组合薄膜输运性质测试的光刻图案

Fig. 9. The lithography pattern for the COMBE samples.

在上述光刻设计中, 一共有 64 个镀金的接触点, 其中 2 个用来通电流 (图 9 中的  $I_+$  和  $I_-$ ), 其余 62 个可以用来测量 31 对差分电压. 也就是说, 基于多通道数据采集卡, 进一步开发多通道并行锁相放大技术, 可以同时测量组合薄膜上的所有 31 对电压, 而且此方法可以进一步扩展到更多数目的通道.

为了高效率精确地研究铜氧化物的量子临界

行为, 跨尺度多级微桥选区测试技术应运而生. 以 LCCO 组合薄膜为例. 采用套刻的方式进行  $R$ - $T$  测试, 在一块样品上可获得 320 条  $R$ - $T$  曲线 (三层套刻, 共计  $8 \times 8 \times 5$  组桥路), 名义成分分辨率可以达到  $\delta \approx 0.0002$ . 首先将薄膜光刻成如图 10(a) 所示的桥路, 然后对每个桥路采用四端法测量电阻随温度的变化曲线, 结果如图 10(b) 所示. 可以看出, 从最佳掺杂一端开始, 超导转变温度逐渐降低, 到达另外一端时超导电性消失. 为了寻找超导电性消失的精确掺杂浓度以及量子临界特性, 根据第一次测量的结果, 选取包含超导电性消失的浓度的桥路进行下一步光刻, 光刻图样如图 10(c) 所示, 然后采用共电流端的测试方法再次进行  $R$ - $T$  测试, 具体结果如图 10(d) 所示. 可以看出, 从一端到另外一端超导转变温度逐渐降低然后消失. 最后再选择包含超导消失浓度的桥路, 进行第三次光刻, 光刻图样如图 10(e), 具体  $R$ - $T$  曲线如图 10(f) 所示. 这样一来, 将高通量薄膜的结构和物性表征的空间分辨率由毫米推至微米, 等效地将化学成分的控制精度提升两个量级 (至  $10^{-4}$ ), 超过了传统实验方法的极限, 进一步逼近了量子临界组分  $x_c$ , 初步观察到了超导转变温度  $T_c$  相对临界掺杂组分 ( $x-x_c$ ) 的

演化规律.

至此, 输运行为的表征实现从厘米到微米量级的跨度, 提升空间分辨能力完善相图细节和发掘统计规律的同时, 也逐渐逼近临界组分. 扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 可以进一步提升空间分辨能力, 获取纳米尺度的高温超导材料电子态及超导能隙等超导特征参量. 然而, STM 对样品表面清洁度要求非常苛刻, 通常需要原位解理或制备样品. 同时, 传统的 STM 存在样品移动范围小、无法精确定位等问题, 这限制了其在高温超导组合薄膜研究中的应用. 自 2015 年起, 中国科学院物理研究所团队开始设计搭建首台高通量连续组分外延薄膜制备及原位局域电子态表征系统<sup>[86]</sup>. 该系统采用了改进的旋转掩模板设计, 避免了上文提到的掩模板往复运动带来的累积行程差问题, 大大提高了系统运行精度和稳定性. 同时特殊设计的 STM 扫描头能够实现大于 10 mm 的大范围  $XY$  移动和小于  $1 \mu\text{m}$  的高精度定位, 该设备已经制备出了高质量的梯度厚度 FeSe 薄膜样品, 得到了可靠的超导转变温度随薄膜厚度的演化关系及其原子分辨图, 如图 11 所示.

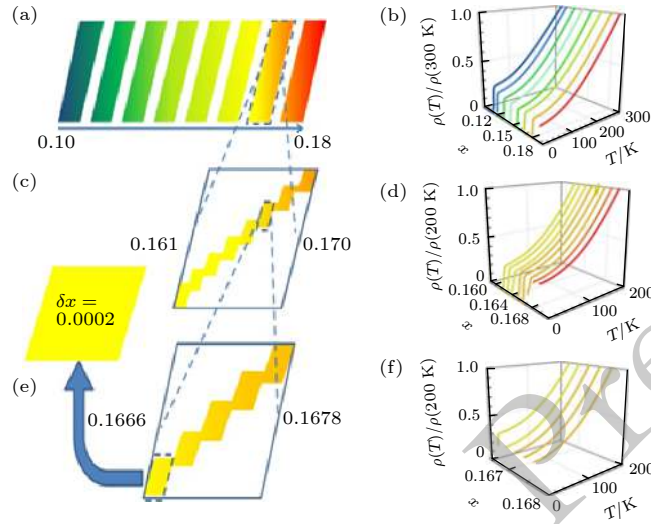


图 10 LCCO 组合薄膜的输运测试结果 (a) 第一次光刻采用的光刻图样; (b) 第一次光刻结束后各个桥路的  $R$ - $T$  曲线, 超导转变温度随着掺杂的增加而逐渐降低, 到接近  $x = 0.19$  的一端超导电性消失; (c) 第二次光刻采用的光刻图样; (d) 第二次光刻结束后各个通道的  $R$ - $T$  曲线; (e) 第三次光刻采用的光刻图样, 此时名义成分分辨率为 0.0002; (f) 第三次光刻结束后各个桥路的  $R$ - $T$  曲线

Fig. 10. The results of electrical transport measurements for LCCO combinatorial film: (a) The pattern in the first step lithography; (b) the  $R$ - $T$  curves of different channels in the first step lithography. The  $T_c$  decreases with increasing Ce doping; (c) the pattern in the second step lithography; (d) the  $R$ - $T$  curves of different channels in the second step lithography; (e) the pattern in the third step lithography, where the nominal resolution of composition is 0.0002; (f) the  $R$ - $T$  curves of different channels in the third step lithography.



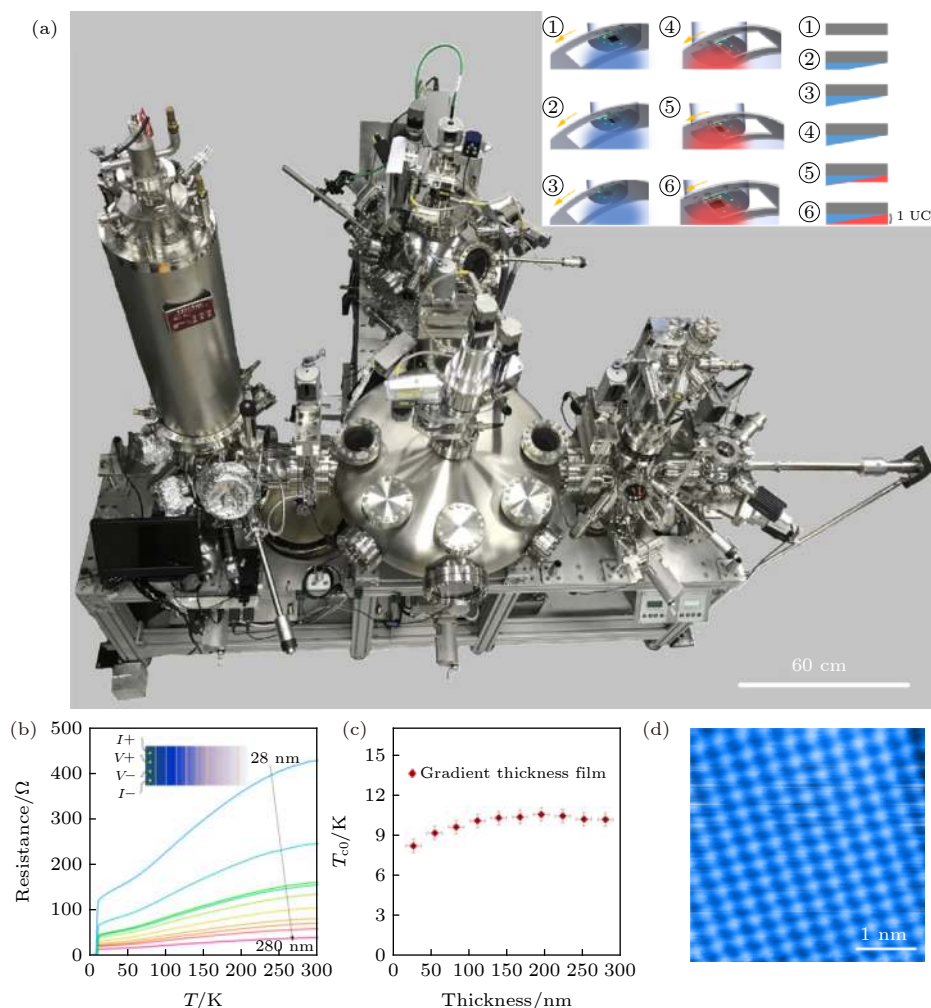


图 11 (a) 组合激光分子束外延-扫描隧道显微镜联合系统; 内插: 旋转掩膜制备组合薄膜示意图; (b) 此设备生长出的梯度厚度 FeSe 薄膜  $R$ - $T$  曲线; (c) 梯度厚度 FeSe 薄膜样品  $T_{c0}$  与厚度的依赖关系; (d) 该设备生长的 FeSe 薄膜原位原子分辨图

Fig. 11. (a) The photograph of the combinatorial laser molecular beam epitaxy system integrated with low temperature scanning tunneling microscopy. Inset: Schematic diagram of the combinatorial film deposition stages; (b) temperature dependence of the resistance of the FeSe film with gradient thickness; (c) thickness dependence of  $T_{c0}$  for a gradient thickness film; (d) atomic image of FeSe film fabricated in the system.

## 6 高通量方法在界面超导和量子相变研究中的应用

在两种本身并不超导的材料界面上, 会出现一个超导的界面层, 这个现象被称为界面超导, 其发现引起了极大的兴趣. 关注较多的体系有  $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ <sup>[87]</sup>, 单层  $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ <sup>[88]</sup> 等. 在铜氧化物多层膜体系中也发现了界面超导<sup>[89,90]</sup>, 例如  $\text{La}_{1.55}\text{Sr}_{0.45}\text{CuO}_4/\text{La}_2\text{CuO}_4$ . 从输运性质上说, 过掺杂的  $\text{La}_{1.55}\text{Sr}_{0.45}\text{CuO}_4$  是不超导的金属, 未掺杂的  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  是绝缘体. 当这两层薄膜通过界面耦合在一起时, 在界面附近的某一单层  $\text{CuO}_2$  面上出现了超导电性 (这个  $\text{CuO}_2$  面的位置可以通过  $\delta$  掺杂的方法从实验上确定出来<sup>[90]</sup>), 进而可以研究在  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4/$

$\text{La}_2\text{CuO}_4$  双层膜中通过系统性地改变 Sr 掺杂的浓度, 来测量其对于界面超导转变温度  $T_c$  的影响.

组合薄膜的方法使得我们可以精细地测量  $T_c$  对  $x$  的依赖关系. 通过制备多块组合薄膜, 让化学掺杂近乎连续地变化, 覆盖一个更大的相空间. 如图 12 所示, 在 38 块组合薄膜上获得 800 多个等效掺杂浓度, 基本完整地覆盖了  $0.15 < x < 0.45$  的范围, 从而得到  $T_c$  并不依赖于  $x$  这个看起来反常的结论, 进一步的研究表明这是由  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  中化学势和掺杂浓度  $x$  的反常依赖关系引起的. 具体的研究内容请参考文献<sup>[91]</sup>.

在相变研究中, 能够精细调控物理参量来获得临界行为是研究者希望看到的. 在热涨落导致的温度相变中, 现有的技术能够达到的温度稳定性和步

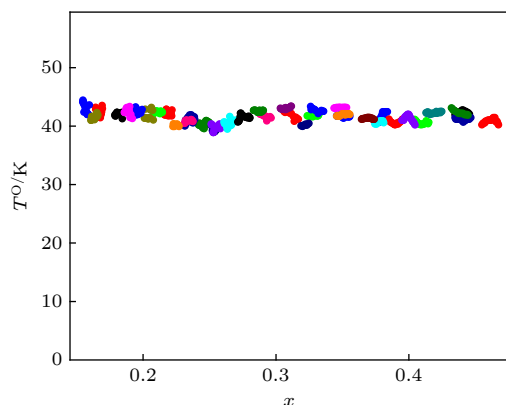


图 12 在  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4/\text{La}_2\text{CuO}_4$  双层膜中, 界面超导转变温度  $T^0$  对于掺杂浓度  $x$  的依赖关系

Fig. 12. In the bilayer of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4/\text{La}_2\text{CuO}_4$ , the superconducting temperature  $T^0$ , which is the onset temperature of  $T_c$ , as a function of the doping level  $x$ .

长在 1 mK 量级. 在由调节掺杂浓度导致的量子相变中, 比如高温超导体铜氧化物在欠掺杂区域 (掺杂浓度  $x \approx 0.06$ ) 随着  $x$  增加从绝缘体转变为超导体<sup>[92,93]</sup>, 现有的实验技术所能达到的对化学掺杂的控制精度仅为 0.01, 如果转化为能量尺度, 则调控的精度远远落后于温度调控所能达到的精度.

组合薄膜技术是对于以上难点的一个突破. 在基于分子束外延技术的组合薄膜的讨论部分, 展示了此技术下经过精心的生长设计, 可以实现掺杂元素 (如 Sr) 在 10 mm 的衬底大小范围内有 4% 的变化率. 这意味着当衬底中心的掺杂浓度为 0.06 时 (以  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  为例), 掺杂浓度在 10 mm 的衬底上的分布范围是  $0.0588 < x < 0.0612$ . 当薄膜经过光刻被组装为图 3 所示的结构时, 相邻的两个引线的距离是 300  $\mu\text{m}$ , 那么  $x$  对相邻的两个电压通道的差值, 也就是  $x$  的步长仅为  $\Delta x \approx 0.00008$ . 因此能实现高于常规方法两个数量级以上的超高精度掺杂调控.

图 13 给出了在 LSCO 组合薄膜中实际测量的结果. 电阻率随着温度变化的曲线  $\rho(T)$  显示了典型的欠掺杂区域的特征, 而随着掺杂浓度  $x$  的逐步递增, 可以清晰地观测到超导态逐步出现, 而超导转变温度  $T_c$  逐渐提高到 10 K 以上. 与此同时, 常温态的电阻率随着  $x$  的增加而单调递减. 这与莫特绝缘体中载流子浓度随着掺杂而递增的预期相一致, 清楚地表明组合薄膜的掺杂浓度形成了需要的精细梯度. 这样的超高精度调控和样品在制备和测量上的一致性, 是试错法难以实现的.

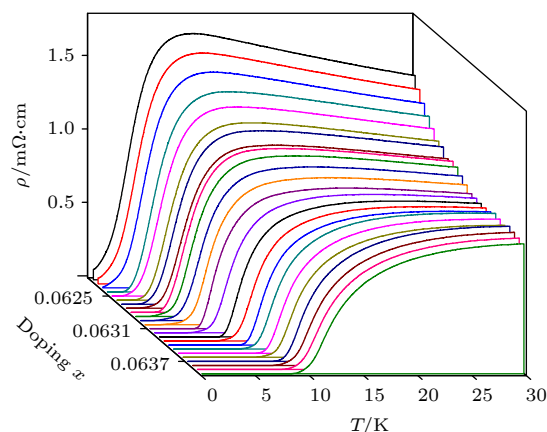


图 13 在掺杂浓度范围为  $0.0588 < x < 0.0612$  的 LSCO 组合薄膜上测量到的电阻率随温度和掺杂浓度的变化关系

Fig. 13. The resistivity as a function of temperature and as a function of chemical doping for  $x$  in the range of  $0.0588 < x < 0.0612$ .

运用这个方法, 美国布鲁海文国家实验室团队研究了霍尔系数在量子相变过程中随着外磁场、温度和掺杂浓度的系统性变化. 根据霍尔电阻率所表现出的磁滞现象和巨大的量子涨落, 归纳得出在量子临界点附近, 绝缘态的本质是电荷玻璃态 (charge cluster glass state), 并从实验数据中构建了电荷玻璃态和超导态的相图. 具体的研究过程和结果可参考文献<sup>[94]</sup>. 尽管针对超导材料的高通量实验技术仍在发展中, 我们期待着组合薄膜制备与跨尺度快速表征技术成为构建高维精确相图、突破高温超导机理的利器.

## 7 总结与展望

本文从阳离子掺杂、母体氧掺杂、双电层晶体管 (静电场/电化学)、磁场等几个调控维度简要介绍了基于输运手段获得的铜氧化物电子态相图, 并指出传统试错法在进一步推进高维相图的构建以及获得量化物理规律方面面临的困境. 基于外延组合薄膜制备和跨尺度表征的新一代高通量实验技术能够突破瓶颈, 在相变、物理规律及界面超导等研究方面正在发挥不可替代的作用, 逐渐形成了一种新兴的高通量超导研究范式<sup>[95,96]</sup>. 同时, 这种实验技术也将为构建材料实验数据库提供强有力的支撑.

在铜氧化物高温超导相图研究方面, 各种参量对超导物性以及超导体正常态物性的影响, 以及非常规超导态与异常正常态之间的量化关系仍是研

究的重点, 比如线性电阻、线性磁电阻、异常正磁电阻的起因, 及其与超导参量的量化依赖关系等. 在发展并推广高通量实验技术方面, 建议从如下几个方面推进实验工作: 1) 不断开发新的高通量制备与跨尺度表征手段, 并将高通量技术应用于其他材料体系. 例如, 将组合双束激光脉冲沉积技术<sup>[97]</sup>用于 FeSe 超导薄膜研究, 成功在同一个单晶衬底上生长出由不超导到  $T_c \sim 12$  K 的超导转变温度梯度变化的 FeSe 薄膜样品, 仅耗时一周便得到了比传统方法<sup>[98,99]</sup>需要花费三年时间得到的更加准确的实验结果, 快速建立了该体系  $T_c$  与晶格常数数据库, 揭示了刃位错导致的局域晶格畸变与  $T_c$  之间的关联. 2) 对高通量实验产生的大量数据进行科学、系统地整理与存储, 将海量的实验数据做可视化处理, 用于探索数据间的关联. 结合机器学习等手段, 从大量数据中快速提炼出  $T_c$  与其他关键物理量的依赖关系, 为高温超导机理的建立和新高温超导材料探索提供数据支撑. 3) 过去的研究主要聚焦于  $T_c$  与关键物理参量的依赖关系, 实际上, 临界电流 ( $J_c$ )、上临界磁场 ( $B_{c2}$ )、表面电阻 ( $R_s$ ) 也是超导材料的重要应用参数. 在  $T_c$  几乎不变的条件下, 可通过调整制备工艺<sup>[100]</sup>、引入化学掺杂<sup>[101]</sup>等方式大幅优化超导材料的实用化参数. 借助高通量制备与表征技术, 有望快速建立包含超导实用参数的材料数据库, 为实用化超导材料工艺优化与性能提升提供借鉴.

作者之一金魁感谢李潜博士、石玉君博士以及博士生张旭、秦明阳、倪壮在写作过程中给予的帮助. 特别感谢赵忠贤先生在方向上给予的建议和指引, 包括开拓高通量超导研究范式、开展 FeSe 基薄膜体系研究工作以及高温超导薄膜实用化等.

## 参考文献

- [1] Snider E, Dasenbrock-Gammon N, McBride R, Debessai M, Vindana H, Vencatasamy K, Lawler K V, Salamat A, Dias R P 2020 *Nature* **586** 373
- [2] Bednorz J G, Müller K A 1986 *Z. Phys. B: Condens. Matter* **64** 189
- [3] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [4] Zhao Z X, Chen L Q, Yang Q S, Huang Y Z, Chen G H, Tang R M, Liu G R, Cui C G, Chen L, Wang L Z, Guo S Q, Li S L, Bi J Q 1987 *Chin. Sci. Bull.* **32** 412 (in Chinese) [赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, 黄玉珍, 陈庚华, 唐汝明, 刘贵荣, 崔长庚, 陈烈, 王连忠, 郭树权, 李山林, 毕建清 1987 *科学通报* **32** 412]
- [5] Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, Hor P H, Meng R L, Gao L, Huang Z J, Wang Y Q, Chu C W 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 908
- [6] Schilling A, Cantoni M, Guo J D, Ott H R 1993 *Nature* **363** 56
- [7] Tokura Y, Takagi H, Uchida S 1989 *Nature* **337** 345
- [8] Yuan J, He G, Yang H, Shi Y J, Zhu B Y, Jin K 2015 *Sci. China, Ser. G* **58** 107401
- [9] Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, Uchida S, Zaanen J 2015 *Nature* **518** 179
- [10] Timusk T, Statt B 1999 *Rep. Prog. Phys.* **62** 61
- [11] Emery V J, Kivelson S A 1995 *Nature* **374** 434
- [12] Norman M R, Pines D, Kallin C 2005 *Adv. Phys.* **54** 715
- [13] Lv Y F, Wang W L, Peng J P, Ding H, Wang Y, Wang L L, He K, Ji S H, Zhong R D, Schneeloch J, Gu G D, Song C L, Ma X C, Xue Q K 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 237002
- [14] Varma C M 2020 *Rev. Mod. Phys.* **92** 031001
- [15] Moriya T, Ueda K 2000 *Adv. Phys.* **49** 555
- [16] Abrahams E, Varma C M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 094502
- [17] Giraldo-Gallo P, Galvis J A, Stegen Z, Modic K A, Balakirev F F, Betts J B, Lian X, Moir C, Riggs S C, Wu J, Bollinger A T, He X, Božović I, Ramshaw B J, McDonald R D, Boebinger G S, Shekhter A 2018 *Science* **361** 479
- [18] Vignolle B, Carrington A, Cooper R A, French M M J, Mackenzie A P, Jaudet C, Vignolles D, Proust C, Hussey N E 2008 *Nature* **455** 952
- [19] Abdel-Jawad M, Kennett M P, Balicas L, Carrington A, Mackenzie A P, McKenzie R H, Hussey N E 2006 *Nat. Phys.* **2** 821
- [20] Armitage N P, Fournier P, Greene R L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 2421
- [21] Greene R L, Mandal P R, Poniatowski N R, Sarkar T 2020 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **11** 213
- [22] Jiang W, Mao S N, Xi X X, Jiang X G, Peng J L, Venkatesan T, Lobb C J, Greene R L 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 1291
- [23] Armitage N P, Lu D H, Feng D L, Kim C, Damascelli A, Shen K M, Ronning F, Shen Z X, Onose Y, Taguchi Y, Tokura Y 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 1126
- [24] Matsui H, Takahashi T, Sato T, Terashima K, Ding H, Uefuji T, Yamada K 2007 *Phys. Rev. B* **75** 224514
- [25] Dagan Y, Qazilbash M M, Hill C P, Kulkarni V N, Greene R L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 167001
- [26] Li P C, Behnia K, Greene R L 2007 *Phys. Rev. B* **75** 020506(R)
- [27] Jin K, Zhu B Y, Yuan J, Wu H, Zhao L, Wu B X, Han Y, Xu B, Cao L X, Qiu X G, Zhao B R 2007 *Phys. Rev. B* **75** 214501
- [28] Jin K, Zhu B Y, Wu B X, Vanacken J, Moschalkov V V, Xu B, Cao L X, Qiu X G, Zhao B R 2008 *Phys. Rev. B* **77** 172503
- [29] Jin K, Zhu B Y, Wu B X, Gao L J, Zhao B R 2008 *Phys. Rev. B* **78** 174521
- [30] Jin K, Zhang X H, Bach P, Greene R L 2009 *Phys. Rev. B* **80** 012501
- [31] Jin K, Butch N P, Kirshenbaum K, Paglione J, Greene R L 2011 *Nature* **476** 73
- [32] Butch N P, Jin K, Kirshenbaum K, Greene R L, Paglione J 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 8440
- [33] Saadaoui H, Salman Z, Luetkens H, Prokscha T, Suter A, MacFarlane W A, Jiang Y, Jin K, Greene R L, Morenzoni E, Kiefl R F 2015 *Nat. Commun.* **6** 6041



- [34] Sarkar T, Wei D S, Zhang J, Poniatowski N R, Mandal P R, Kapitulnik A, Greene R L 2020 *Science* **368** 532
- [35] Cho J H, Chou F C, Johnston D C 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 222
- [36] Armitage N P, Ronning F, Lu D H, Kim C, Damascelli A, Shen K M, Feng D L, Eisaki H, Shen Z X, Mang P K, Kaneko N, Greven M, Onose Y, Taguchi Y, Tokura Y 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 257001
- [37] Richard P, Neupane M, Xu Y M, Fournier P, Li S, Dai P C, Wang Z, Ding H 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 157002
- [38] Horio M, Adachi T, Mori Y, Takahashi A, Yoshida T, Suzuki H, Ambolode II L C C, Okazaki K, Ono K, Kumigashira H, Anzai H, Arita M, Namatame H, Taniguchi M, Ootsuki D, Sawada K, Takahashi M, Mizokawa T, Koike Y, Fujimori A 2016 *Nat. Commun.* **7** 10567
- [39] Brinkmann M, Rex T, Bach H, Westerholt K 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 4927
- [40] Jia Y L, Yang H, Yuan J, Yu H S, Feng Z P, Xia H L, Shi Y J, He G, Hu W, Long Y W, Zhu B Y, Jin K 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 217402 (in Chinese) [贾艳丽, 杨桦, 袁洁, 于和善, 冯中沛, 夏海亮, 石玉君, 何格, 胡卫, 龙有文, 朱北沂, 金魁 2015 物理学报 **64** 217402]
- [41] Matsumoto O, Utsuki A, Tsukada A, Yamamoto H, Manabe T, Naito M 2008 *Physica C* **468** 1148
- [42] Krockenberger Y, Irie H, Matsumoto O, Yamagami K, Mitsuhashi M, Tsukada A, Naito M, Yamamoto H 2013 *Sci. Rep.* **3** 2235
- [43] Wei X J, He G, Hu W, Zhang X, Qin M Y, Yuan J, Zhu B Y, Lin Y, Jin K 2019 *Chin. Phys. B* **28** 057401
- [44] He G, Wei X J, Zhang X, Shan L, Yuan J, Zhu B Y, Lin Y, Jin K 2017 *Phys. Rev. B* **96** 104518
- [45] Bisri S Z, Shimizu S, Nakano M, Iwasa Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1607054
- [46] Ueno K, Nakamura S, Shimotani H, Ohtomo A, Kimura N, Nojima T, Aoki H, Iwasa Y, Kawasaki M 2008 *Nat. Mater.* **7** 855
- [47] Ueno K, Nakamura S, Shimotani H, Yuan H T, Kimura N, Nojima T, Aoki H, Iwasa Y, Kawasaki M 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 408
- [48] Taniguchi K, Matsumoto A, Shimotani H, Takagi H 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 042603
- [49] Ye J T, Zhang Y J, Akashi R, Bahramy M S, Arita R, Iwasa Y 2012 *Science* **338** 1193
- [50] Lu J M, Zheliuk O, Chen Q H, Leermakers I, Hussey N E, Zeitler U, Ye J T 2018 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **115** 3551
- [51] Chen Q H, Lu J M, Liang L, Zeliuk O, Ali A, Ye J T 2018 *Adv. Mater.* **30** 1800399
- [52] Chen Q H, Lu J M, Liang L, Zeliuk O, Ali A, Sheng P, Ye J T 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 147002
- [53] Bollinger A T, Dubuis G, Yoon J, Pavuna D, Misewich J, Božović I 2011 *Nature* **472** 458
- [54] Leng X, Garcia-Barriocanal J, Bose S, Lee Y, Goldman A M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 039901
- [55] Leng X, Garcia-Barriocanal J, Yang B Y, Lee Y, Kinney J, Goldman A M 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 067004
- [56] Jin K, Hu W, Zhu B Y, Kim D, Yuan J, Sun Y J, Xiang T, Fuhrer M S, Takeuchi I, Greene R L 2016 *Sci. Rep.* **6** 26642
- [57] Xiang T, Luo H G, Lu D H, Shen K M, Shen Z X 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014524
- [58] Lu N P, Zhang P F, Zhang Q H, Qian R M, He Q, Li H B, Wang Y J, Guo J W, Zhang D, Duan Z, Li Z L, Wang M, Yang S Z, Yan M Z, Arenholz E, Zhou S Y, Yang W L, Gu L, Nan C W, Wu J, Tokura Y, Yu P 2017 *Nature* **546** 124
- [59] Lei B, Cui J H, Xiang Z J, Shang C, Wang N Z, Ye G J, Luo X G, Wu T, Sun Z, Chen X H 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 077002
- [60] Lei B, Xiang Z J, Lu X J, Wang N Z, Chang J R, Shang C, Zhang A M, Zhang Q G, Luo X G, Wu T, Sun Z, Chen X H 2016 *Phys. Rev. B* **93** 060501(R)
- [61] Ma L K, Lei B, Wang N Z, Yang K S, Liu D Y, Meng F B, Shang C, Sun Z L, Cui J H, Zhu C S, Wu T, Sun Z, Zou L J, Chen X H 2019 *Sci. Bull.* **64** 653
- [62] Cui Y, Zhang G H, Li H B, Lin H, Zhu X Y, Wen H H, Wang G Q, Sun J Z, Ma M W, Li Y, Gong D L, Xie T, Gu Y H, Lie S L, Luo H Q, Yu P, Yu W Q 2018 *Sci. Bull.* **63** 11
- [63] Rafique M, Feng Z P, Lin Z F, Wei X J, Liao M H, Zhang D, Jin K, Xue Q K 2019 *Nano Lett.* **19** 7775
- [64] Wei X J, Li H B, Zhang Q H, Li D, Qin M Y, Xu L, Hu W, Huan Q, Yu L, Miao J, Yuan J, Zhu B Y, Kusmartseva A, Kusmartsev F V, Silhanek A V, Xiang T, Yu W Q, Lin Y, Gu L, Yu P, Chen Q H, Jin K 2020 *Sci. Bull.* **65** 1607
- [65] Zhang X, Yu H S, Chen Q H, Yang R Q, He G, Lin Z Q, Li Q, Yuan J, Zhu B Y, Li L, Yang Y F, Xiang T, Cai R G, Kusmartseva A, Kusmartsev F V, Wang J F, Jin K 2019 *Phys. Rev. B* accepted
- [66] Sarkar T, Mandal P R, Higgins J S, Zhao Y, Yu H S, Jin K, Greene R L 2017 *Phys. Rev. B* **96** 155449
- [67] Zhang X, Yu H S, He G, Hu W, Yuan J, Zhu B Y, Jin K 2016 *Physica C* **525-526** 18
- [68] Sachdev S 2019 *Rep. Prog. Phys.* **82** 014001
- [69] Yu H S, He G, Jia Y L, Zhang X, Yuan J, Zhu B Y, Kusmartseva A, Kusmartsev F V, Jin K 2017 *Sci. China, Ser. G* **60** 097411
- [70] Uemura Y J, Luke G M, Sternlieb B J, Brewer J H, Carolan J F, Hardy W N, Kadono R, Kempton J R, Kiefl R F, Kreitzman S R, Mulhern P, Riseman T M, Williams D L, Yang B X, Uchida S, Takagi H, Gopalakrishnan J, Sleight A W, Subramanian M A, Chien C L, Cieplak M Z, Xiao G, Lee V Y, Statt B W, Stronach C E, Kossler W J, Yu X H 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 2317
- [71] Homes C C, Dordevic S V, Strongin M, Bonn D A, Liang R, Hardy W N, Komiya S, Ando Y, Yu G, Kaneko N, Zhao X, Greven M, Basov D N, Timusk T 2004 *Nature* **430** 539
- [72] Božović I, He X, Wu J, Bollinger A T 2016 *Nature* **536** 309
- [73] Zaanen J 2016 *Nature* **536** 282
- [74] Koinuma H, Takeuchi I 2004 *Nat. Mater.* **3** 429
- [75] Green M L, Takeuchi I and Hattrick-Simpers J R 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 231101
- [76] Green M L, Choi C L, Hattrick-Simpers J R, Joshi A M, Takeuchi I, Barron S C, Campo E, Chiang T, Empedocles S, Gregoire J M, Kusne A G, Martin J, Mehta A, Persson K, Trautt Z, Duren J V, Zakutayev A 2017 *Appl. Phys. Rev.* **4** 011105
- [77] Xiang X D, Sun X D, Briceho G, Lou Y L, Wang K A, Chang H Y, Wallace-Freedman W G, Chen S W, Schultz P G 1995 *Science* **268** 1738
- [78] Wang J S, Yoo Y, Gao C, Takeuchi I, Sun X D, Chang H, Xiang X D, Schultz P G 1998 *Science* **279** 1712
- [79] Yu H S, Yuan J, Zhu B Y, Jin K 2017 *Sci. China, Ser. G* **60** 087421
- [80] Chang K S, Aronova M, Famodu O, Takeuchi I, Lofland S E, Hattrick-Simpers J, Chang H 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 4411
- [81] Aronova M A, Chang K S, Takeuchi I, Jabs H, Westerheim D, Gonzalez-Martin A, Kim J, Lewis B 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1255

- [82] Liang Y G, Lee S, Yu H S, Zhang H R, Liang Y J, Zavalij P Y, Chen X, James R D, Bendersky L A, Davydov A V, Zhang X H, Takeuchi I 2020 *Nat. Commun.* **11** 3539
- [83] Wu J, Božović I 2015 *APL Mater.* **3** 062401
- [84] Bollinger A T, Wu J, Božović I 2016 *APL Mater.* **4** 053205
- [85] Jin K, Suchoski R, Fackler S, Zhang Y, Pan X, Greene R L, Takeuchi I 2013 *APL Mater.* **1** 042101
- [86] He G, Wei Z X, Feng Z P, Yu X D, Zhu B Y, Liu L, Jin K, Yuan J, Huan Q 2020 *Rev. Sci. Instrum.* **91** 013904
- [87] Caviglia A D, Gariglio S, Reyren N, Jaccard D, Schneider T, Gabay M, Thiel S, Hammerl G, Mannhart J, Triscone J M 2008 *Nature* **456** 624
- [88] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, Zhang Z C, Zhang J S, Li W, Ding H, Ou Y B, Deng P, Chang K, Wen J, Song C L, He K, Jia J F, Ji S H, Wang Y Y, Wang L L, Chen X, Ma X C, Xue Q K 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [89] Gozar A, Logvenov G, Kourkoutis L F, Bollinger A T, Giannuzzi L A, Muller D A, Bozovic I 2008 *Nature* **455** 782
- [90] Logvenov G, Gozar A, Bozovic I 2009 *Science* **326** 699
- [91] Wu J, Pelleg O, Logvenov G, Bollinger A T, Sun Y J, Boebinger G S, Vanević M, Radović Z, Božović I 2013 *Nat. Mater.* **12** 877
- [92] Ando Y, Boebinger G S, Passner A, Kimura T, Kishio K 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 4662
- [93] Ando Y, Boebinger G S, Passner A, Wang N L, Geibel C, Steglich F, Trofimov I E, Balakirev F F 1997 *Phys. Rev. B* **56** R8530(R)
- [94] Wu J, Bollinger A T, Sun Y J, Božović I 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113** 4284
- [95] Qin M Y, Lin Z F, Wei Z X, Zhu B Y, Yuan J, Takeuchi I, Jin K 2018 *Chin. Phys. B* **27** 127402
- [96] Yuan J, Stanev V, Cao C, Takeuchi I, Jin K 2019 *Supercond. Sci. Technol.* **32** 123001
- [97] Feng Z P, Yuan J, Li J, Wu X X, Hu W, Shen B, Qin M Y, Zhao L, Zhu B Y, Wang H B, Liu M, Zhang G M, Hu J P, Dong X L, Zhou F, Zhou X J, Takeuchi I, Zhao Z X, Jin K 2018 arXiv: 1807.01273 [cond-mat.supr-con]
- [98] 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, Jin K 2018 *Sci. Rep.* **8** 4039
- [99] Yang H, Feng Z P, Lin Z F, Hu W, Qin M Y, Zhu B Y, Yuan J, Jin K 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 207416 (in Chinese) [杨桦, 冯中沛, 林泽丰, 胡卫, 秦明阳, 朱北沂, 袁洁, 金魁 2018 *物理学报* **67** 207416]
- [100] Wei Z X, He G, Hu W, Feng Z P, Wei X J, Ho C Y, Li Q, Yuan J, Xi C Y, Wang Z S, Chen Q H, Zhu B Y, Zhou F, Dong X L, Pi L, Kusmartseva A, Kusmartsev F V, Zhao Z X, Jin K 2019 *Phys. Rev. B* **100** 184509
- [101] Li D, Yuan J, Shen P P, Xi C Y, Tian J P, Ni S L, Zhang J S, Wei Z X, Hu W, Li Z A, Yu L, Miao J, Zhou F, Pi L, Jin K, Dong X L, Zhao Z X 2019 *Supercond. Sci. Technol.* **32** 12LT01

## SPECIAL TOPIC—Superconductivity and its applications

Combinatorial film and high-throughput characterization methods of phase diagram for high- $T_c$  superconductors\*Jin Kui<sup>1)2)3)†</sup> Wu Jie<sup>4)5)‡</sup>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) (*Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, China*)4) (*Key Laboratory for Quantum Materials of Zhejiang Province, School of Science, Westlake University, Hangzhou 310024, China*)5) (*Institute of Natural Sciences, Westlake Institute for Advanced Study, Hangzhou 310024, China*)

(Received 10 December 2020; revised manuscript received 20 December 2020)

## Abstract

Cuprate and iron-based superconductors are known as the only two types of high- $T_c$  superconductors. The mechanism of high- $T_c$  superconductivity is the most challenging issue in the field. Building accurate high-dimensional phase diagram and exploring key parameters that determine  $T_c$ , would be essential to the comprehension of high- $T_c$  mechanism. The electronic phase diagrams of cuprate superconductors show complexity and diversity, for the strong coupling and interplay among lattice, orbital, charge and spin degrees of freedom. It is tough to construct a high-dimensional holographic phase diagram and obtain quantitative laws by traditional research methods. Fortunately, the high-throughput synthesis and fast screening techniques enable to probe the phase diagram via line-by-line or map scanning modes, and thereby are expected to obtain high-dimensional phase diagram and key superconducting parameters in a much efficient way.

In this article, electronic phase diagrams of cuprate superconductors that are obtained mainly by electrical transport measurements, are briefly summarized in the view of cation substitutions, oxygen variation in the parent compounds, electric double-layer gating (electrostatic/electrochemical manipulation) and magnetic field. We introduce the preparation methods for combinatorial film based on the developed pulsed laser deposition and oxide molecular beam epitaxy techniques, as well as corresponding scale-span high-throughput measurement techniques. These high-throughput techniques have been successfully applied in the research of interface superconductivity, quantum phase transition, and so on. The novel high-throughput superconductivity research mode will play an indispensable role in the construction of the high-dimensional holographic phase diagram, the comprehension of high- $T_c$  mechanism, and practical applications of superconductors.

**Keywords:** high- $T_c$  superconductor, cuprate superconductor, high-throughput combinatorial film, electronic phase diagram

**PACS:** 74.72.-h, 74.78.-w, 81.05.Zx, 81.70.-q

**DOI:** 10.7498/aps.70.20202102

\* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2016YFA0300301, 2017YFA0302902, 2017YFA0303003, 2018YFB0704102), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11674374, 11834016), the Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. XDB25000000), the Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences, China (Grant Nos. QYZDJ-SSW-SLH001, QYZDB-SSW-SLH008, QYZDY-SSW-SLH001), the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. Z1900008), and Interdisciplinary Innovation Team of Chinese Academy of Sciences, China.

† Corresponding author. E-mail: [kuijin@iphy.ac.cn](mailto:kuijin@iphy.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [wujie@westlake.edu.cn](mailto:wujie@westlake.edu.cn)