

# SrTiO<sub>3</sub>(001)衬底上单层FeSe超导薄膜的分子束外延生长\*

王萌<sup>1)3)</sup> 欧云波<sup>3)</sup> 李坊森<sup>2)3)</sup> 张文号<sup>2)3)</sup> 汤辰佳<sup>2)3)</sup> 王立莉<sup>2)3)</sup>  
薛其坤<sup>2)†</sup> 马旭村<sup>2)3)‡</sup>

1)(北京邮电大学电子工程学院, 北京 100876)

2)(清华大学, 低维量子物理国家重点实验室, 北京 100084)

3)(中国科学院物理研究所, 表面物理国家重点实验室, 北京 100190)

(2013年12月1日收到; 2013年12月11日收到修改稿)

在以前工作的基础上, 进一步研究了SrTiO<sub>3</sub>(001)(STO)衬底上单层FeSe超导薄膜的分子束外延生长. 首先, 通过去离子水刻蚀、盐酸溶液腐蚀和纯氧气氛中退火等步骤, 获得台阶有序、具有单一TiO<sub>2</sub>终止的原子级平整表面的STO衬底, 这是前提条件. 这个过程中酸的选择和退火过程中氧的流量是最为关键的因素. 其次, 在FeSe薄膜的分子束外延生长中, 选择适当的Fe源和Se源束流以及衬底温度是关键因素. 如选择适当, 生长模式为step-flow生长, 这时得到的FeSe薄膜将是原子级平整的. 最后一步为退火, 这个过程会增强FeSe薄膜结晶性以及它与SrTiO<sub>3</sub>衬底间的结合强度.

**关键词:** SrTiO<sub>3</sub>(001), 单层FeSe薄膜, 高温超导, 分子束外延

**PACS:** 74.78.-w, 77.80.bn, 68.35.Ct

**DOI:** 10.7498/aps.63.027401

## 1 引言

最近我们的扫描隧道显微镜研究显示, 外延于STO衬底的单层FeSe薄膜具有20 meV超导能隙<sup>[1]</sup>; 角分辨光电子谱研究也观测到类似大小的超导能隙, 并且直到65 K才消失<sup>[2]</sup>, 预示着外延于STO衬底上的单层FeSe薄膜有可能打破铁基超导转变温度记录(55 K)<sup>[1]</sup>. 这似乎验证了50多年前已被提出的界面超导理论<sup>[3,4]</sup>. 众所周知, 超导的两个基本特征是零电阻和迈斯纳效应. 要证明STO衬底上的薄膜是否是超导, 最终需要宏观的输运测量才能验证, 这要求我们能够制备出大面积连续的单层FeSe薄膜. 在前期工作的基础上<sup>[1,5]</sup>, 本文主要从SrTiO<sub>3</sub>(001)衬底处理以及FeSe薄膜的分子束外延生长等方面讨论如何改进FeSe薄膜的

质量, 从而制备出适合输运研究的样品.

## 2 单一TiO<sub>2</sub>终止SrTiO<sub>3</sub>(001)表面的处理方法

SrTiO<sub>3</sub>具有标准的钙钛矿(ABO<sub>3</sub>)结构(如图1), 在105 K时发生结构转变, 由原来的立方相转变为四方相<sup>[6,7]</sup>. SrTiO<sub>3</sub>(001)面的晶格常数为3.905 Å, 稍大于FeSe体相的晶格常数(3.765 Å), 两者晶格失配度约为3%. 沿(001)方向, TiO<sub>2</sub>层与SrO层交替堆垛, TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>面间距为0.4 nm. 利用电输运测量FeSe单晶薄膜包括界面的输运性质要求衬底具有良好的绝缘性, 以便降低来自衬底的信号贡献. 因此, 我们选用本征无掺杂的SrTiO<sub>3</sub>(001)作为衬底. 为了生长高质量的单层FeSe单晶薄膜, 必须先制备出原子级平整、单一

\* 国家自然科学基金(批准号: 11374336, 91121004)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: qkxue@mail.tsinghua.edu.cn

‡ 通讯作者. E-mail: xcma@iphy.ac.cn

TiO<sub>2</sub> 终止的 SrTiO<sub>3</sub>(001) 表面. 目前, 单一 TiO<sub>2</sub> 终止面的 SrTiO<sub>3</sub>(001) 制备方法<sup>[8-10]</sup> 已经发展得比较成熟, 最常用的方法是利用 HF 处理 STO 衬底<sup>[11]</sup>. 我们发现由此方法很容易获得表面台阶有序并且具有单一 TiO<sub>2</sub> 终止面的 STO(001) 表面(图 2(a)), 但沉积于此种表面的 FeSe 多形成团簇, 结晶性差, 如图 2(b) 所示. 可能原因是 HF 腐蚀过程中, 部分 F 离子替代表面的氧离子<sup>[12]</sup>, 并由此导致 FeSe 在此表面的成核不均匀.

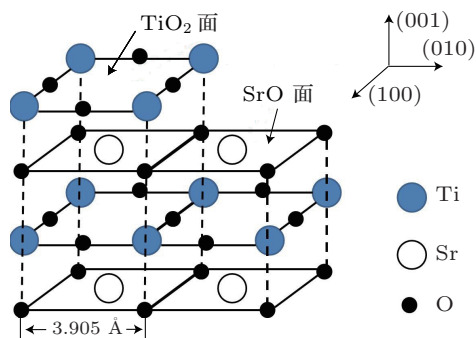


图1 SrTiO<sub>3</sub> 衬底的结构示意图

本研究中, 我们利用 HCl 腐蚀处理 STO 衬

底. 具体过程包含以下三个步骤: 1) 将绝缘 SrTiO<sub>3</sub> (001) 衬底放入 80 °C 的去离子水中 60 min. 此过程中, 衬底表面的 SrO 层将充分水解, 生成碱性氧化物 Sr(OH)<sub>2</sub>. 2) 再将其放入体积分数约为 10% 的盐酸溶液中腐蚀 45 min, 使表面生成的 Sr(OH)<sub>2</sub> 与盐酸充分反应, 去除表面的 SrO 层. 3) 将盐酸腐蚀后的衬底放入管式炉中, 在纯氧的气氛下, 将样品加热至 980 °C 退火 3 h 后, 缓慢降至室温. 步骤 3) 中, 退火过程中氧流量是获得单一 TiO<sub>2</sub> 终止 SrTiO<sub>3</sub>(001) 表面的关键因素, 影响着 STO 表面上 SrO 面与 TiO<sub>2</sub> 面分布. 通过精确调控氧流量, 能够获得单一 TiO<sub>2</sub> 终止面的 STO 衬底. 如图 3(a) 所示, 氧流量为 30.0 ml/min 时, 获得的 STO 衬底具有双终止面, 即 TiO<sub>2</sub> 面和 SrO 面共存, 表面台阶附近存在少量的 SrO 面. 图 3(b) 是 (a) 图中沿 AB 扫描线得到的高度变化, 相邻 SrO 面与 TiO<sub>2</sub> 面的高度差约为 0.2 nm. 将氧流量提高至 38.5 ml/min 时(如图 3(c) 所示), SrO 面大大减少, 得到了近乎单一 TiO<sub>2</sub> 终止的 STO(001) 表面, 并且表面起伏不高于 60 pm, 这样的表面是原子级平整的表面. 以此原子级平整、单一 TiO<sub>2</sub> 终止的

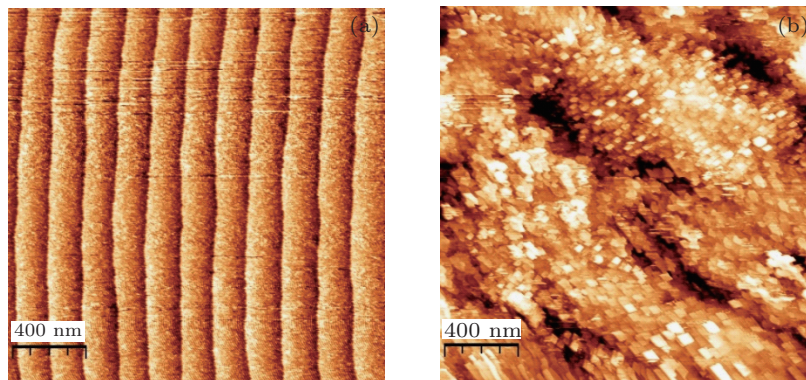


图2 (a) 经 HF 处理后的 SrTiO<sub>3</sub> (001) 表面扫描隧道显微镜 (STM) 形貌像 (图像大小: 2 μm × 2 μm, 扫描条件: V<sub>bias</sub> = 3.0 V, I<sub>t</sub> = 60 pA); (b) 在该衬底上生长 5 层 FeSe 薄膜的表面 STM 形貌像 (图像大小: 2 μm × 2 μm, 扫描条件: V<sub>bias</sub> = 2.0 V, I<sub>t</sub> = 60 pA)

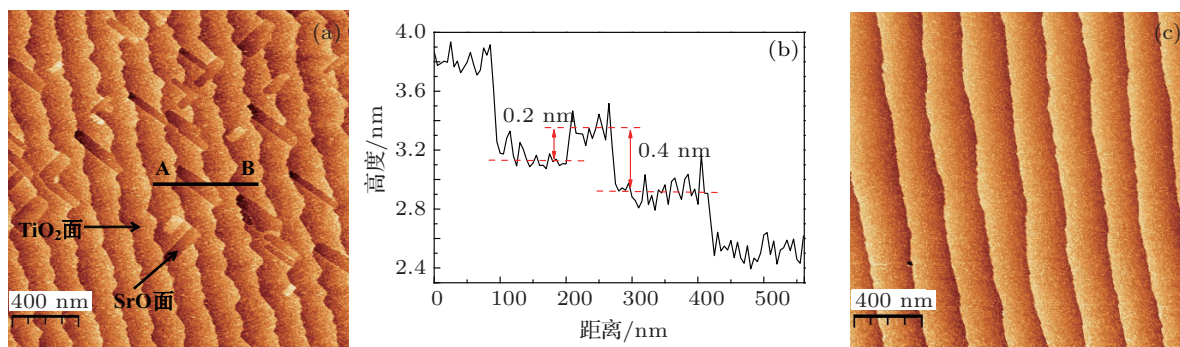


图3 (a) 氧流量为 30.0 ml/min 时 STO 衬底表面的 STM 形貌像 (图像大小: 2 μm × 2 μm, 扫描条件: V<sub>bias</sub> = 1.5 V, I<sub>t</sub> = 60 pA); (b) 图 (a) 中沿 AB 扫描线得到的高度变化示意图; (c) 氧流量为 38.5 ml/min 时 STO 衬底表面的 STM 形貌像 (图像大小: 2 μm × 2 μm, 扫描条件: V<sub>bias</sub> = 1.8 V, I<sub>t</sub> = 60 pA)

STO(001)表面作为外延生长单层FeSe薄膜的衬底.

### 3 FeSe薄膜的分子束外延生长

FeSe薄膜的生长采用标准分子束外延方法:同时加热放置于标准源炉(K-Cell)中的高纯Fe源(纯度为99.99%)和Se源(纯度为99.9999%),使Fe与Se的束流比约为1:10,并将STO衬底加热到高于Se源温度但低于Fe源温度的某一温度.在此条件下,Se束流远高于Fe束流,富Se的生长条件保证了FeSe薄膜的化学配比,而衬底温度高于Se源温度,有助于富余的Se从衬底表面脱附.这种情形下,FeSe薄膜的生长速率由Fe源的束流决定.实验中采用的Fe源、Se源和衬底的具体温度分别为1130, 148和390 °C.在此温度下,FeSe薄膜的生长速率为0.18 UC/min(单位原胞/分钟).我们发现,FeSe薄膜的具体形貌与台阶宽度和Fe, Se, STO衬底三者之间的温度都有直接关系,能够生长出连续单层FeSe薄膜的温度窗口很小.以台阶宽

度为150 nm ± 50 nm的STO衬底为例,若设定Fe源和Se源温度分别为1130 °C和148 °C,能够获得连续单层FeSe薄膜的SrTiO<sub>3</sub>(001)衬底温度为390 °C ± 20 °C.图4为在此温度窗口内制备的大面积平整的单层FeSe薄膜的STM形貌像. STM线扫描显示出规则台阶高度为0.4 nm,与单一终止面STO衬底上的台阶高度一致,说明单层FeSe薄膜如同地毯一般均匀平铺于STO表面.台阶处存在的零散小岛是富余的第二层FeSe薄膜,其与第一层薄膜的台阶高度差是0.55 nm,与体相FeSe(001)面间距(0.5518 nm)一致.衬底温度过高将会导致FeSe薄膜的跨台阶扩散,进一步沉积时会导致不同厚度薄膜的堆垛(图5(a)).高于500 °C的衬底温度会导致FeSe薄膜的分解/破裂.当衬底温度偏低时,Fe原子在STO衬底表面的迁移变弱,并且由于台阶处较高的ES势垒以及FeSe薄膜与衬底间3%的晶格失配,会导致FeSe薄膜在台阶边缘不连续(图5(b));更低的衬底温度将导致岛状生长,使FeSe薄膜形成大量的螺位错.

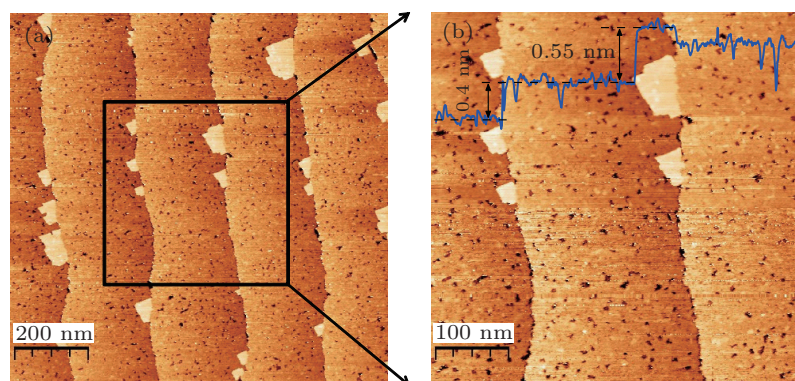


图4 (a) 大面积平整的单层FeSe薄膜的STM表面形貌像(图像大小1 μm × 1 μm, 扫描条件  $V_{\text{bias}} = 2.0$  V,  $I_t = 60$  pA); (b) 为放大(a)图方框内的单层FeSe薄膜的STM表面形貌像,其中扫描线显示出台阶高度(图像大小500 nm × 500 nm, 扫描条件  $V_{\text{bias}} = 2.0$  V,  $I_t = 60$  pA)

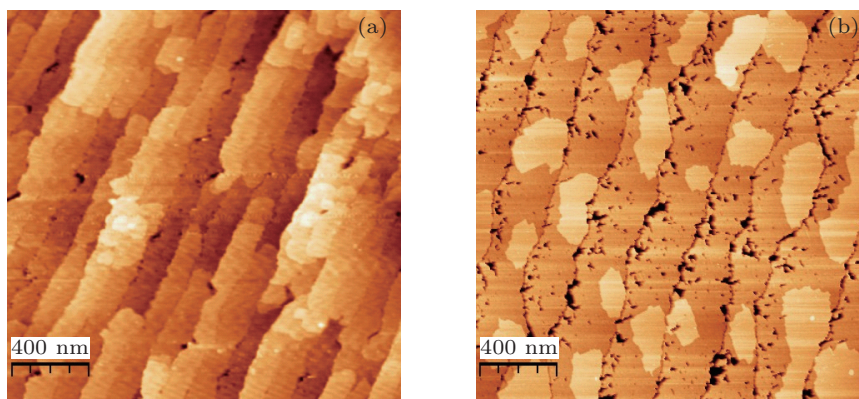


图5 (a) 430 °C衬底温度下获得的FeSe薄膜STM表面形貌像,薄膜跨台阶扩散(图像大小2 μm × 2 μm, 扫描条件  $V_{\text{bias}} = 1.5$  V,  $I_t = 60$  pA); (b) 360 °C衬底温度下获得的FeSe薄膜STM表面形貌像,薄膜在台阶边缘不连续(图像大小2 μm × 2 μm, 扫描条件  $V_{\text{bias}} = 2.0$  V,  $I_t = 60$  pA)

要获得单层超导 FeSe 薄膜, 还需要进行退火. 通过对 FeSe 薄膜进行后期退火可以进一步提高 FeSe 薄膜的致密度和连续性. 图 6 为将图 4(b) 所示的 FeSe 薄膜在超高真空中加热到 430 °C 并退火 12.5 h 后的表面形貌像. FeSe 薄膜的表面缺陷减少, 结晶性增强. 如图 6(b) 所示的原子分辨形貌像, FeSe 薄膜的面内晶格常数为 0.385 nm, 比体相 FeSe(001) 的面内晶格 0.3765 nm 稍大, 说明 FeSe 薄膜内为张应力, 其中的暗点对应 Se 空位. 图 6(a) 中亮条纹很可能对应着由于应力释放形成的畴界. 我们还发现, 退火时间越长, 畴界越密集, Se 空位越多. 这说明退火过程中发生 Se 脱附的同时, FeSe 与 STO 衬底间作用增强, 使薄膜电子性质改变, 并最终导致由绝缘体到超导体的转变<sup>[2]</sup>. 我们已利用非原位输运测量证实其超导转变温度高于 40 K<sup>[13]</sup>.

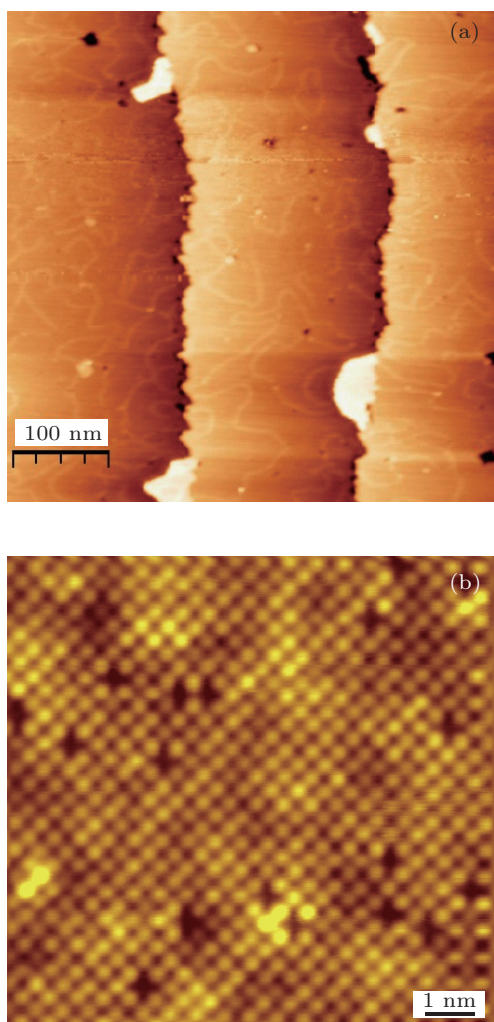


图 6 (a) 样品在真空中 430 °C 的环境下退火 12.5 h 后的 STM 形貌像 (图像大小 500 nm × 500 nm, 扫描条件  $V_{\text{bias}} = 1.5$  V,  $I_t = 60$  pA); (b) FeSe 薄膜的原子分辨形貌像 (图像大小 10 nm × 10 nm, 扫描条件  $V_{\text{bias}} = 0.1$  V,  $I_t = 100$  pA)

## 4 FeSe 薄膜在 SrO 和 TiO<sub>2</sub> 面上的选择性生长

FeSe 薄膜优先生长于 TiO<sub>2</sub> 终止面. 图 7 为在具有双终止面的 STO 衬底上制备的单层 FeSe 薄膜的扫描隧道显微镜形貌像. FeSe 在 TiO<sub>2</sub> 面上形成连续的薄膜, 而在 SrO 面上仅有少量 FeSe 团簇, SrO 面附近的 FeSe 多聚集于 SrO 面与 TiO<sub>2</sub> 面的台阶边缘处的第一层 FeSe 之上, 从而形成第二层 FeSe 薄膜. 由此可见, 制备具有单一 TiO<sub>2</sub> 终止面的绝缘 SrTiO<sub>3</sub>(001) 衬底对生长高质量连续的单层 FeSe 薄膜至关重要.

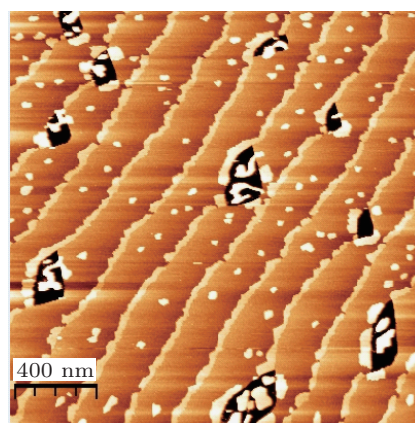


图 7 在存在大量双终止面的衬底上生长 FeSe 薄膜的 STM 形貌像 (图像大小 2 μm × 2 μm, 扫描条件  $V_{\text{bias}} = 2.0$  V,  $I_t = 60$  pA)

## 5 结 论

本文使用 HCl 溶液进行腐蚀以及在退火过程中精确控制氧气的流量, 获得了台阶有序、具有单一 TiO<sub>2</sub> 终止的原子级平整表面的 SrTiO<sub>3</sub>(001) 表面. 在此基础上, 通过精确控制 Fe 源、Se 源和衬底温度, 实现了对生长动力学的控制, 制备出大面积均匀连续并具有理想化学配比的单层 FeSe 单晶薄膜. 进一步的退火可以增强 FeSe 薄膜的结晶性, 减少薄膜表面缺陷. 更重要的是, 退火过程增强了 FeSe 与 STO 衬底间的电荷转移, 从而获得了具有超导性质的薄膜.

## 参考文献

- [1] 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
- [2] He S L, He J F, Zhang W H, Zhao L, Liu D F, Liu X, Mou D X, Ou Y B, Wang Q Y, Li Z, Wang L L, Peng J

- P, Liu Y, Chen C Y, Yu L, Liu G D, Dong X L, Zhang J, Chen C T, Xu Z Y, Chen X, Ma X C, Xue Q K, Zhou X J 2013 *Nat. Mater.* **12** 605
- [3] Saint-James D, de Gennes P G 1963 *Phys. Lett.* **7** 306
- [4] Ginzburg V L 1964 *Phys. Lett.* **13** 101
- [5] Wang L L, Ma X C, Chen X, Xue Q K 2013 *Chin. Phys. B* **22** 086801
- [6] Unoki H, Sakudo T 1967 *J. Phys. Soc. Jpn.* **23** 546
- [7] Muller K A, Berlinger W, Waldner F 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 814
- [8] Kawasaki M, Takahashi K, Maeda T, Tsuchiya R, Shinohara M, Ishiyama O, Yonezawa T, Yoshimoto M, Koinuma H 1994 *Science* **266** 1540
- [9] Koster G, Kropman B L, Rijnders G J H M, Blank D H A, Rogalla H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2920
- [10] Biswas A, Rossen P B, Yang C H, Yang C H, Siemons W, Jung M H, Yang I K, Ramesh R, Jeong Y H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 051904
- [11] Wang X, Fei Y Y, Lü H B, Jin K J, Zhu X D, Chen Z H, Zhou Y L, Yang G Z 2005 *Sci. China Ser. G-Phys. Mech. Astron.* **35** 158 (in Chinese)[王旭, 费义艳, 吕惠宾, 金奎娟, 朱湘东, 陈正豪, 周岳亮, 杨国楨 2005 中国科学 **35** 158]
- [12] Chambers S A, Droubay T C, Capan C, Sun G Y 2012 *Surf. Sci.* **606** 554
- [13] Zhang W H, Sun Y, Zhang J S, Li F S, Guo M H, Zhao Y F, Zhang H M, Peng J P, Xing Y, Wang H C, Fujita T, Hirata A, Li Z, Ding H, Tang C J, Wang M, Wang Q Y, He K, Ji S H, Chen X, Wang J F, Xia Z C, Li L, Wang Y Y, Wang J, Wang L L, Chen M W, Xue Q K, Ma X C 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 017401

## Molecular beam epitaxy of single unit-cell FeSe superconducting films on SrTiO<sub>3</sub>(001)\*

Wang Meng<sup>1)3)</sup>    Ou Yun-Bo<sup>3)</sup>    Li Fang-Sen<sup>2)3)</sup>    Zhang Wen-Hao<sup>2)3)</sup>    Tang Chen-Jia<sup>2)3)</sup>  
 Wang Li-Li<sup>2)3)</sup>    Xue Qi-Kun<sup>2)†</sup>    Ma Xu-Cun<sup>2)3)‡</sup>

1) (School of Electronic Engineering, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

2) (State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

3) (State Key Laboratory for Surface Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

( Received 1 December 2013; revised manuscript received 11 December 2013 )

### Abstract

Based on our previous work, we have systematically investigated the molecular beam epitaxy growth of single unit-cell FeSe films on SrTiO<sub>3</sub>(001) substrates and studied the surface morphology by scanning tunneling microscopy. We found that there are three key steps to obtain large-scale uniform one unit-cell superconducting FeSe films. First, the STO(001) substrates should be treated by HCl etching and thermal annealing under oxygen flux so that a specific TiO<sub>2</sub>-terminated STO(001) surface with well-defined step-terrace structure could be obtained. Second, the Fe and Se fluxes and substrate temperature have to be controlled delicately. At last, post-growth annealing is also critical, which can remove extra Se adatoms, and more importantly facilitate the necessary electron transfer for superconductivity transition.

**Keywords:** SrTiO<sub>3</sub>(001), single unit-cell FeSe films, high temperature superconductivity, molecular beam epitaxy

**PACS:** 74.78.-w, 77.80.bn, 68.35.Ct

**DOI:** 10.7498/aps.63.027401

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11374336, 91121004).

† Corresponding author. E-mail: qkxue@mail.tsinghua.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: xcma@iphy.ac.cn