

SrTiO₃(001) 衬底上多层 FeSe 薄膜的分子束外延生长

张马淋 葛剑峰 段明超 姚钢 刘志龙 管丹丹 李耀义 钱冬 刘灿华 贾金锋

Molecular beam epitaxy growth of multilayer FeSe thin film on SrTiO₃ (001)

Zhang Ma-Lin Ge Jian-Feng Duan Ming-Chao Yao Gang Liu Zhi-Long Guan Dan-Dan Li Yao-Yi Qian Dong Liu Can-Hua Jia Jin-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 127401 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.127401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

硼膜制备工艺、微观结构及其在硼化镁超导约瑟夫森结中的应用

Preparation, microstructure of B film and its applications in MgB₂ superconducting Josephson junction

物理学报.2016, 65(1): 017401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.017401>

浅析电子型掺杂铜氧化物超导体的退火过程

A brief analysis of annealing process for electron-doped cuprate superconductors

物理学报.2015, 64(21): 217402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217402>

SrTiO₃(001) 衬底上单层 FeSe 超导薄膜的分子束外延生长

Molecular beam epitaxy of single unit-cell FeSe superconducting films on SrTiO₃(001)

物理学报.2014, 63(2): 027401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.027401>

掺杂 Y₂O₃ 和 BaCeO₃ 提高 MOD-YBCO 超导性能的研究

Enhanced flux pinning in MOD-YBCO films with co-doping of BaCeO₃ and Y₂O₃ nanoparticles

物理学报.2013, 62(13): 137401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.137401>

MgO(111) 衬底 MgB₂ 超薄膜的制备和性质研究

Properties of MgB₂ ultra-thin films fabricated on MgO(111) substrate by hybrid physical-chemical vapor deposition

物理学报.2013, 62(12): 127401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.127401>

SrTiO₃(001)衬底上多层FeSe薄膜的 分子束外延生长*

张马淋¹⁾ 葛剑峰¹⁾ 段明超¹⁾ 姚钢¹⁾ 刘志龙¹⁾ 管丹丹¹⁾ 李耀义¹⁾²⁾
钱冬¹⁾²⁾ 刘灿华¹⁾²⁾† 贾金锋¹⁾²⁾

1)(上海交通大学物理与天文系, 人工结构及量子调控教育部重点实验室, 上海 200240)

2)(人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2016年3月22日收到; 2016年4月6日收到修改稿)

近几年, 由于用分子束外延法在SrTiO₃衬底表面制备的单层FeSe具有很高的超导转变温度而引发了极大的研究热潮, 随之而来的是对多层FeSe薄膜日益增长的研究兴趣. 但目前还没有对成功生长高质量多层FeSe薄膜的详细报道. 本文利用高能电子衍射仪(RHEED)实时监控在不同生长条件下制备的多层FeSe薄膜, 发现在FeSe薄膜的生长初期, RHEED图像强度演化基本符合台阶密度模型描述特征, 即台阶密度 ρ 正相关于衍射条纹强度. FeSe(02)衍射条纹的强度在第一生长周期内呈现稳定而明显的峰型振荡, 而且不受高能电子掠射角的影响, 最适合用来标定FeSe薄膜的厚度. 结合扫描隧道显微镜对FeSe薄膜质量的原位观察, 确定了制备多层FeSe薄膜的最佳生长条件, 为FeSe薄膜的物性研究提供了重要的材料基础.

关键词: FeSe, 反射式高能电子衍射, 分子束外延, 台阶密度

PACS: 74.78.-w, 68.55.-a, 61.05.jh, 68.37.Ef

DOI: 10.7498/aps.65.127401

1 引言

FeSe是目前结构最为简单^[1]的铁基超导体, 对理解高温超导机理有着重要的研究价值. 最近发现, 生长于SrTiO₃(001)表面上的单层FeSe薄膜(FeSe/STO)表现出很强的超导特性, 其超导转变温度(T_c)可达液氮沸点之上^[2]乃至109 K^[3], 但对于超过一层厚度的FeSe薄膜, 唯有在施以化学掺杂之后, 才能在实验中观测到超导迹象^[4-6]. 反观FeSe体材料, 常压下的 T_c 仅为8—9 K^[1], 加压条件下可达37 K^[7,8], 均不及单层FeSe/STO. 为研究FeSe超导性质由单层向体的过渡, 目前亟待解决的问题之一是如何生长出大面积连续的、定量可控的多层FeSe薄膜样品. 脉冲沉积法生长的样品表面起伏大、缺陷多^[9,10], 难以用于FeSe薄膜的精细化

研究. 而已报道的分子束外延生长研究表明, 多层FeSe薄膜倾向于岛状生长^[11-13], 使得整个薄膜样品厚度不均, 不利于宏观的物性测量与分析. 这其中薄膜生长的问题主要源于FeSe与STO的面内晶格失配度较高(3.5%). 要制备出大面积平整且厚度可控的FeSe薄膜, 需要通过反复的实验探索, 优化生长条件.

本文结合反射式高能电子衍射(reflection high-energy electron diffraction, RHEED)的实时观察和扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)的原位测量, 研究了在Nb掺杂的STO衬底上外延生长FeSe薄膜时衬底温度与束流大小对薄膜生长模式的影响, 并由此成功地制备出覆盖均匀的2层FeSe薄膜及以台阶流(step-flow)模式生长的大面积连续的多层FeSe薄膜样品. 本文还研究并合理解释了在FeSe薄膜生长过程中

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2013CB921902, 2012CB927401, 2011CB922202)、国家自然科学基金(批准号: 11521404, 11134008, 11574201, 11574202, 11504230)和上海市科委科技基金(批准号: 15JC1402300, 14PJ1404600)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: canhualiu@sytu.edu.cn

RHEED 衍射图的强度演化曲线, 发现 FeSe(02) 衍射条纹强度正相关于台阶密度演化, 其单峰振荡特征明显并且不受 RHEED 电子束掠射角影响, 可作为 FeSe 薄膜厚度的标定依据. 本研究工作不但对用分子束外延方法在 STO 衬底上生长高质量不同层厚的 FeSe 薄膜具有直接指导意义, 而且也可利用 RHEED 监控制备其他高质量薄膜样品提供有益的参考.

2 实验

FeSe 薄膜的分子束外延生长实验完成于一个本底真空度为 3×10^{-10} Torr ($1 \text{ Torr} = 1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$) 的超高真空腔体中. 首先将 $2 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 0.4 \text{ cm}$ 尺寸的导电 STO 单晶基片 (0.7% Nb 掺杂) 与一块同尺寸的 Al_2O_3 绝缘基片相叠加后, 两端用钼片电极固定, 置于超高真空腔体中. 两端电极间可导入直流电流, 以加热 STO 基片, 而其下垫以 Al_2O_3 绝缘基片是为了改善 STO 基片的温度均匀性. 在 600°C 对 STO 进行通宵除气后, 将 STO 温度升至 1000°C , 并在富 Se 氛围下退火 30 min, 随后将其温度降至生长温度后, 开始 FeSe 薄膜的外延生长. FeSe 薄膜成长过程中采用 Fe 源、Se 源共生长法, 其纯度分别为 99.995% 及 99.999%, 生长过程中保持速率恒定 (速率比约为 1 : 20), 并使用 RHEED 进行实时观察. 生长结束后在 300°C 退火 30 min, 待样品降至室温后, 将其转移至液氮温度的冷却平台, 用于 STM 观察. STM 探针使用经化学腐蚀处理的钨针尖, 电压加在样品侧, 并用恒流模式采集数据.

用 RHEED 实时监测样品的外延生长过程, 所用电子加速电压 $U = 15 \text{ kV}$, 对应电子波长 $\lambda \approx 0.1 \text{ \AA}$, 样品与 RHEED 屏间距为 $L = 17 \text{ cm}$, 零级劳厄环直径 $2R$ 为反射束与直入束强度峰值间距, 掠射角 $\Theta = \arctan(R/L)$, 实验中为 $1^\circ\text{--}5^\circ$ 可调, 精度为 0.1° , 对应电子穿透深度为 $5\text{--}10 \text{ \AA}$, 约为 1 到 2 层 STO 或 FeSe 样品厚度. 高能电子均沿 STO(001) 及 FeSe 薄膜的 [010] 方位入射, 避免了方位角对 RHEED 强度振荡的影响 [14–16].

3 实验结果与讨论

鉴于生长过程中保持 STO 衬底在 $500\text{--}550^\circ\text{C}$ 温区有利于生长具有高 T_c 的 FeSe 单

层 [3,17,18], 本实验首先在此温区进行了多层 FeSe 薄膜的生长. 图 1(a) 和图 1(b) 分别为在 550°C , 0.125 层/min 的生长速率条件下, 生长前 STO 衬底和生长 5 层 FeSe 薄膜后的 RHEED 衍射图. 图 1(b)

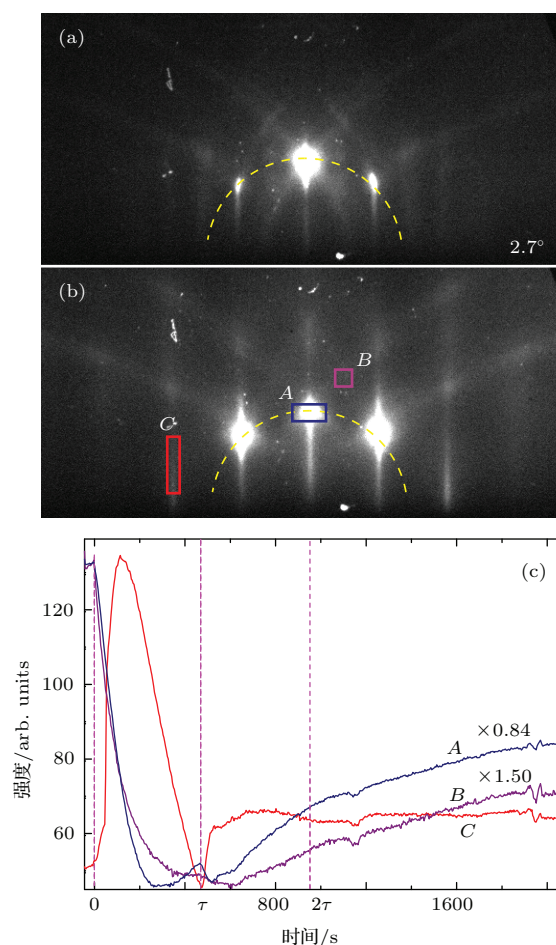


图 1 (网刊彩色) 550°C 的衬底温度、 0.125 层/min 的生长速率条件下生长 5 层 FeSe 薄膜的 RHEED 数据 (a) 生长前纯 STO 衬底的 RHEED 衍射图, 高能电子掠射角为 2.7° , 黄色虚线为劳厄环; (b) 生长结束后 5 层 FeSe 薄膜的 RHEED 衍射图, A, B, C 三个框标注的是监控强度演化的位置, 分别置于镜面束、菊池线、FeSe(02) 衍射条纹处; (c) 不同监视框内的强度积分随生长时间的演化过程, 为方便比较, A 与 B 的强度值做了相应的倍数放大, 时间轴上的 τ 标注了第一层 FeSe 生长完成时刻

Fig. 1. (color on line) RHEED data of 5-layer FeSe growth at substrate temperature of 550°C and growth rate of 0.125 layer/min : (a) RHEED pattern of bare STO substrate taken with a high-energy-electron grazing angle angle of 2.7° , the yellow dotted line denotes Laue ring; (b) RHEED pattern of 5-layer FeSe thin film, boxes labeled by A, B and C denote the positions where revolution of integrated intensity was recorded and shown in (c), the three positions are specular spot, kikuchi line and (02) diffraction streak of FeSe. For comparing, the intensity value of A and B are magnified by 0.84 and 1.50 times, respectively. τ denotes the completion time of the first-FeSe-layer growth.

中标注的 A , B 和 C 三个小方框表示在 FeSe 薄膜的生长过程中, 实时监控 RHEED 强度变化时采集到的数据点的位置, 分别位于镜面束 (亦即 FeSe(00) 衍射点) 处、STO 衬底的菊池线及 FeSe(02) 衍射条纹处. 各点强度的演化结果见图 1 (c).

RHEED 衍射图中各处的强度反映散射及衍射到该处电子数目的多寡程度, 而其演化过程则反映样品表面结构和形貌在生长过程中的变化. A 区域是镜面束, 主要包含 (00) 衍射点的弹性散射电子 [19,20] 和非弹性反射电子, 这两类电子的占比往往左右了该处强度的演变 [21]. B 区域是菊池线, 反映的是样品表面附近体内晶格的衍射信息, 因为它也经过镜面束近邻处, 所以 A 处的强度也含有菊池线衍射花样的信息 [22]. 从图 1 (c) 可见, A 与 B 处的强度演化趋势大体相同, 先是随着 FeSe 单层薄膜的生成快速减小, 而后随着膜厚的增加逐渐上升. 这种演化说明 A , B 两处的 RHEED 强度信息在 FeSe 薄膜生长初期主要来源于 STO 衬底, 而后转变为 FeSe 薄膜的晶格衍射. 在 FeSe 薄膜的生长初期, 因入射电子受到 FeSe 薄膜层的散射而导致来源于 STO 衬底的菊池线衍射电子急剧减少. 其

后, 由于 FeSe 膜厚的增大, 来源于 FeSe 薄膜的菊池线衍射电子呈线性增加, 进而导致菊池线衍射花样强度单调增强 [23].

值得注意的是, C 处的 FeSe(02) 衍射条纹主要由 FeSe(02) 衍射点 (劳厄环与倒易棒的交点, 本实验无法观察到) 的弹性散射电子受到表面台阶等缺陷的漫散射后的电子构成. 因此, 在 FeSe 薄膜的生长初期, C 处的强度演化过程并非像“平整度模型”(facet model) [19,24,25] 描述层状生长薄膜时的 U 字形振荡, 而是符合“台阶密度模型”(step density model) [26] 所描述的峰形振荡 [27], 如图 1 (c) 所示. 如果在生长时间 $t = \tau$ 处, 亦即 C 曲线完成峰形振荡的那一时刻停止生长, 则从 STM 观察可知, 此时的 FeSe 薄膜恰好均匀地铺满一层 [3]. 因此, 我们可确定该 FeSe 薄膜的生长周期 $\tau = 480$ s.

图 2 是 FeSe 薄膜生长过程中不同覆盖率 θ 所对应的 STM 形貌图和由每个图计算出来的台阶密度 ρ (单位面积内台阶边缘长度 [28]) 随 θ 的变化关系, 后者如图 2 (h) 所示. 在台阶密度模型下的衍射动力学计算表明 [29], 相同 θ 条件下增加 ρ 将使台阶多重漫散射 (multiple scattering) 过程增强, 进而导

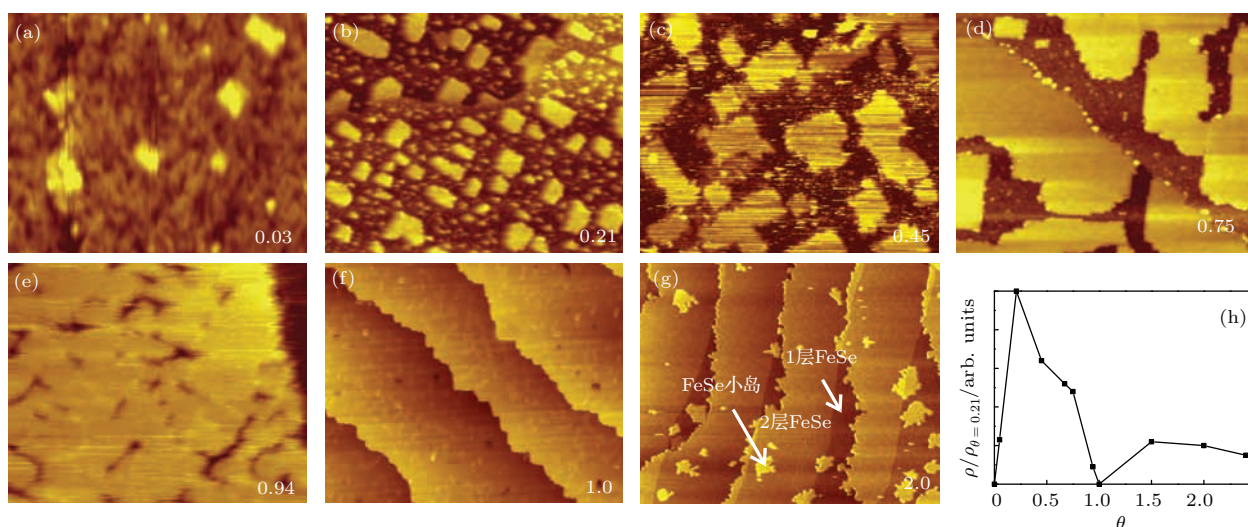


图 2 (网刊彩色) 550 °C 的衬底温度、0.125 层/min 的生长速率条件下生长 FeSe 薄膜时初期过程当中的 STM 表面形貌图. 各图的 FeSe 覆盖率、扫描范围、样品电压和隧穿电流分别为: (a) 0.03, 100 nm × 80 nm, 2.00 V, 100 pA; (b) 0.21, 100 nm × 80 nm, 2.00 V, 100 pA; (c) 0.45, 100 nm × 80 nm, 5.00 V, 100 pA; (d) 0.75, 100 nm × 80 nm, 3.00 V, 200 pA; (e) 0.94, 100 nm × 80 nm, 2.00 V, 300 pA; (f) 1.0, 400 nm × 320 nm, 1.00 V, 100 pA; (g) 2.0, 1.0 μm × 0.8 μm, 2.00 V, 100 pA; (h) 归一化后 FeSe 台阶密度随样品覆盖率的变化曲线

Fig. 2. (color online) STM images of FeSe thin films at different coverages. The growth temperature and growth rate are 550 °C and 0.125 layer/min, respectively. The coverage, scanning scale, sample bias and tunneling current are (a) 0.03, 100 nm × 80 nm, 2.00 V, 100 pA; (b) 0.21, 100 nm × 80 nm, 2.00 V, 100 pA; (c) 0.45, 100 nm × 80 nm, 5.00 V, 100 pA; (d) 0.75, 100 nm × 80 nm, 3.00 V, 200 pA; (e) 0.94, 100 nm × 80 nm, 2.00 V, 300 pA; (f) 1.0, 400 nm × 320 nm, 1.00 V, 100 pA; (g) 2.0, 1.0 μm × 0.8 μm, 2.00 V, 100 pA; (h) normalized step densities of FeSe as a function of FeSe coverage.

致衍射条纹强度增强. 比较图 1(c) 中的 C 曲线与图 2(h) 可见, 台阶密度 ρ 与衍射条纹强度演化趋势相符, 且在 $\theta = 0.21$ 时为最大值, 与曲线 C 中振荡峰位 ($t = 0.24\tau$ 处) 相近. 因此, FeSe(02) 衍射条纹强度正相关于 ρ , 符合台阶密度模型的描述特征.

在 $\theta = 1$ 时, STM 图显示单层 FeSe 薄膜铺满了整个 STO 表面, 非常平整, 如图 2(f) 所示; 但在 $\theta = 2$ 时, 2 层 FeSe 无法铺满整个表面, 既有狭窄的单层 FeSe 区域靠近台阶下部, 也出现了一些单层 FeSe 小岛孤立于 2 层 FeSe 薄膜之上, 如图 2(g) 所示. 由此可见, 在当前的生长条件下, 第二层 FeSe 薄膜虽以台阶流生长模式为主, 但部分伴有二维成核方式生长, 导致无法制备出完全铺满整个 STO 表面的 2 层 FeSe 薄膜.

图 3(a) 是 $\theta = 5$ 所对应的非常典型的 STM 图, 其扫描范围非常宽, 可以看到许多高矮不一的台阶, 说明该薄膜样品厚度非常不均. 在该图上拉一条线做高度分布分析, 发现其范围内所包含的高度主要是三个值, 分别为 0.55, 0.15 和 2.05 nm. 如图 3(a)

所示, 在靠近 P 端处 PQ 线经过一完整 FeSe 小岛, 其所对应的台阶高度正为 FeSe 的台阶高度, 恰为 0.55 nm, 如图 3(b) 所示. 值得指出的是, 0.15 nm 正好是单层 FeSe 薄膜厚度 (0.55 nm) 与 STO 衬底表面台阶 (0.40 nm) 的差值, 而 2.05 nm 正是三层 FeSe 薄膜厚度与 STO 衬底表面台阶的和值, 对应二者高度的台阶成因, 可用图 3(c) 的示意图来理解. STM 图中的每一条台阶, 都对应着 STO 衬底台阶的位置, 但因为有些相邻台阶上生长的 FeSe 薄膜的厚度不一, 下台阶上的 FeSe 薄膜厚度比上台阶上的要多一层, 就会在 FeSe 薄膜表面出现 0.15 nm 高的台阶, 若下台阶上的 FeSe 薄膜厚度比上台阶上的要少三层, 恰好就会在 FeSe 薄膜表面出现 2.05 nm 高的台阶. 此外, 在图 1(a) 的右下角附近出现的孤立小岛是单层 FeSe 薄膜, 这说明在当前薄膜的生长条件下, 二维成核生长始终伴随着台阶流生长, 导致容易出现台阶内堆垛以及由此而生的台阶内优势扩散^[10], 使得整体薄膜厚度不均.

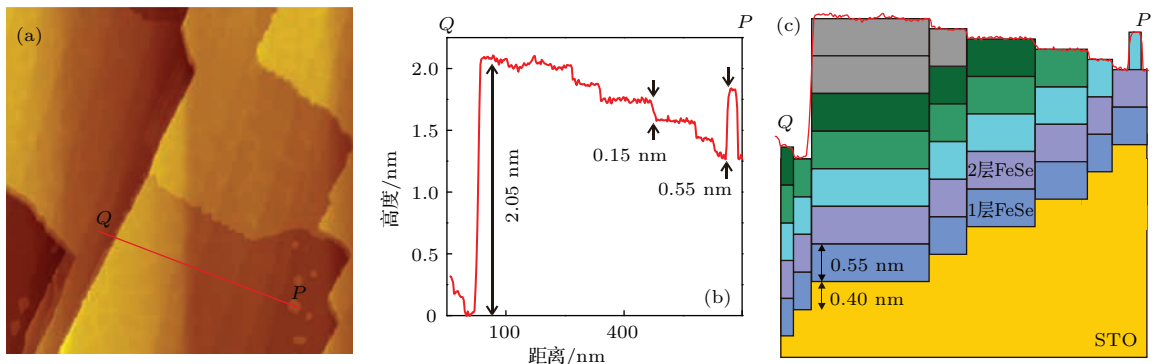


图 3 (网刊彩色) (a) 550 °C 的衬底温度、0.125 层/min 的生长速率条件下生长的 5 层 FeSe 薄膜的 STM 表面形貌图, 扫描范围为 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, $V_{\text{bias}} = 2.2 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$; (b) 沿 (a) 中 PQ 直线的高度分布图; (c) 与 (b) 对应的截面示意图
 Fig. 3. (color online) (a) STM images of 5-layer FeSe thin films grown at substrate temperature of 550 °C and growth rate of 0.125 layer/min, $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$, $V_{\text{bias}} = 2.2 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$; (b) line profile along the PQ line shown in (a); (c) schematic illustration of cross-section structure beneath the PQ line.

考虑到 FeSe 体材料的分解温度为 457 °C^[24], 加之 2 层及以上的 FeSe 层间结合不紧密, 所以虽然 550 °C 的温度对单层 FeSe 薄膜的生长很适合, 但在厚膜的生长过程中容易导致 FeSe 的分解及由此带来的非晶物质的出现. 为此, 我们降低了生长温度, 发现在约 420 °C 温区生长 FeSe 薄膜^[2,30], 不但可以有效地避免样品的分解, 而且适当降低了表面吸附原子/分子的迁移率, 使之更好地沿台阶生长. 但温度窗口较窄, 经实验探索, 最佳范围为 400—430 °C. 若温度太低, 则在生长厚膜时容易产

生六角相及非晶相. 此外, 降低生长源的速率可使表面吸附原子有充分的时间迁移到台阶边缘从而提高薄膜均匀性.

图 4(a) 和图 4(b) 分别是在衬底温度为 420 °C、速率为 0.15 层/min 的条件下, 生长 2 层 FeSe 薄膜前后的 RHEED 衍射图. 与图 1 中 RHEED 实验的不同点是高能电子掠射角有所增加, 使得 STO(02) 衍射点出现在观察视窗当中, 如图 4(a) 所示. 但限于实验条件, 始终无法继续增加掠射角以观察到 FeSe(02) 衍射点, 因此, 我们选择

了镜面束、FeSe(01)衍射点和(02)衍射条纹,以监测其RHEED强度演化,结果如图4(c)所示.因为高能电子以非布拉格角入射,所以镜面束内弹性与非弹性散射电子之比值偏低,使得STO衍射强度的下降始终大于FeSe薄膜衍射强度的上升,导致在单层FeSe薄膜生成完成之前,镜面束处D的强度单调递减.

图4(c)中的FeSe(01)衍射点E处表现为U字形振荡.这是因为其位置距STO(01)衍射点极近,从而反映出了STO衍射点的弹性散射电子受FeSe生长过程中出现的台阶漫反射的影响,台阶密度越大,则漫反射越强,使得衍射点强度减弱而衍射条纹强度增强.这也再一次解释了FeSe(02)衍射条纹F处呈现峰形振荡的原因,与图1(c)中的情况类似.但在FeSe的覆盖率超过单层量之后,图1与

图4中的FeSe(02)衍射条纹出现了不同的走向:前者先是明显地上升后,保持大致不变;而后者则缺少这明显的上升段.这说明后者在单层FeSe薄膜覆盖完全后,FeSe的台阶密度没有一个明显的上升过程,证实了降低生长温度能有效地抑制FeSe的成核生长,实现大范围的台阶流生长.

图4(d)是2层FeSe薄膜生长完成后的STM图,虽然我们使用的STO基片表面的台阶密度很高,但生长出来的2层FeSe薄膜铺得非常均匀,未见出现额外的单层FeSe小岛.从图4(e)所示的高度分布图可见,所有的台阶高度都是0.40 nm,与STO表面的台阶高度一致,进一步证实了这2层FeSe薄膜在STO表面是大面积完整而且均匀覆盖的,符合我们的预期要求.

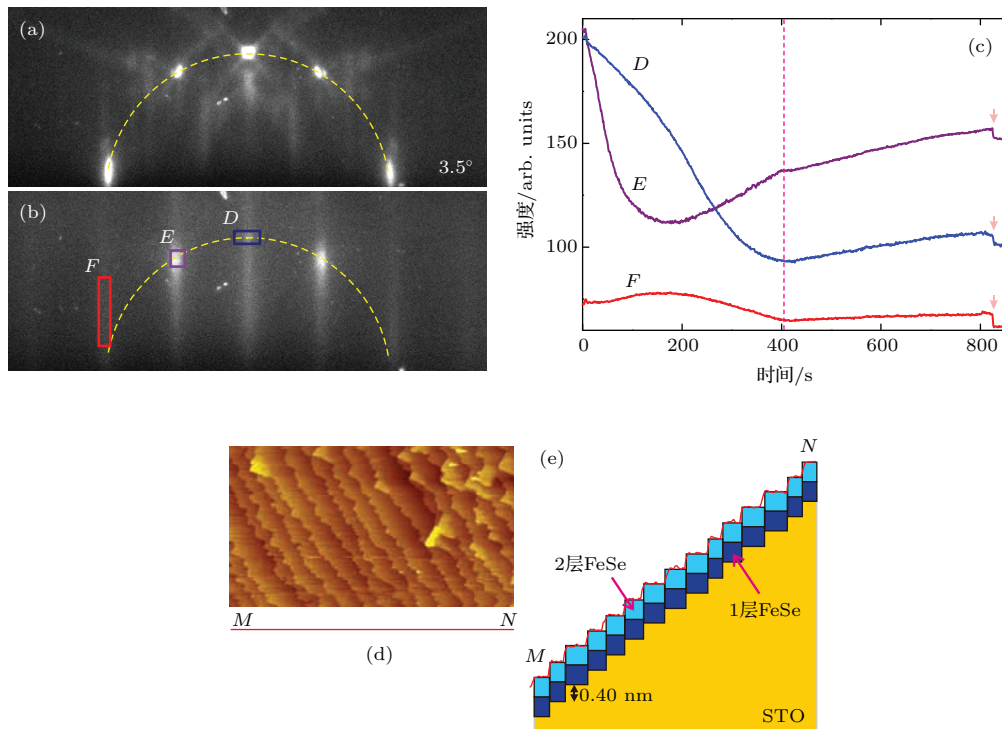


图4 (网刊彩色) 420 °C的衬底温度、0.15层/min的生长速率条件下生长的2层FeSe薄膜 (a)生长前纯STO衬底的RHEED衍射图,高能电子掠射角为3.5°,黄色虚线为劳厄环;(b)生长完成后的FeSe薄膜的衍射图,监视框D、E和F分别置于镜面束、FeSe(01)衍射点和FeSe(02)衍射条纹处;(c)监视区域中衍射花样强度积分的演化,虚线标识第一层FeSe生长完成处,粉色箭头标识生长结束处;(d)生长结束后0.6 μm × 0.6 μm范围内的FeSe薄膜的STM表面形貌图, $V_{\text{bias}} = 1.50 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$; (e)沿图(d)中MN直线的高度分布图及其相应的截面结构示意图

Fig. 4. (color on line) 2-layer FeSe thin film grown on STO at substrate temperature of 420 °C and growth rate of 0.15 layer/min: (a) RHEED pattern of bare STO surface taken with high-energy-electron grazing angle of 3.5, yellow dotted line denotes Laue ring; (b) RHEED pattern of the 2-layer FeSe thin film, D, E and F boxes are superimposed on the positions of specular spot, (01) diffraction spot and (02) diffraction streak of FeSe, respectively; (c) evolution of integrated RHEED intensities within the D, E and F boxes in (b), the dotted line denotes the ending point of the first-layer growth, and the pink arrow denotes the ending of the whole growth; (d) STM image of the 2-layer FeSe surface taken in a region of 0.6 μm × 0.6 μm, $V_{\text{bias}} = 1.50 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$; (e) line profile along the MN line in (d), and schematic illustration of cross-section structure beneath the MN line.

对于更高层的FeSe样品,我们发现当前生长条件可以勉强保证三层FeSe的均匀铺满,若继续提升生长量,则很难维持目前几近完美的均匀性.这是因为随着层厚的增加,STO衬底表面台阶对FeSe表层上吸附原子的迁移及成核影响不断减弱,导致FeSe的生长开始跨越STO的台阶,形成薄厚不均的薄膜样品.为此,我们提高了FeSe的生长速率,以使其尽快完全克服STO衬底表面台阶的影响,在完全的台阶流生长模式下制备了更厚层的FeSe薄膜,如图5所示.

图5(a)和图5(b)分别是在STO衬底温度为420 °C、生长速率为2.3层/min的条件下生长了80层FeSe薄膜前后的RHEED衍射图,其生长初期的

特征区域的强度演化曲线如图5(c)所示,整个生长过程见插图.由图可见,在FeSe生长初期,(00)及(02)两处的衍射条纹H和I均呈现峰形振荡,与前面两种生长条件下的演化过程一样,而镜面束G处则与图1(c)的A处相似,先降再升,从而证实了图4(c)中镜面束D处的单调递减行为与生长温度无关,而是由于其高能电子掠射角度增加导致的.在1层以上,I处的强度基本保持不变,对应于较好的台阶流生长模式.图5(d)和图5(e)是用STM在不同处观察到的典型的80层FeSe薄膜的表面形貌图,整个表面呈现连续的梯田状,所有的台阶高度均为0.55 nm,与单层FeSe高度一致,并且大面积连续、表面起伏在10层FeSe/ μm^2 以内.

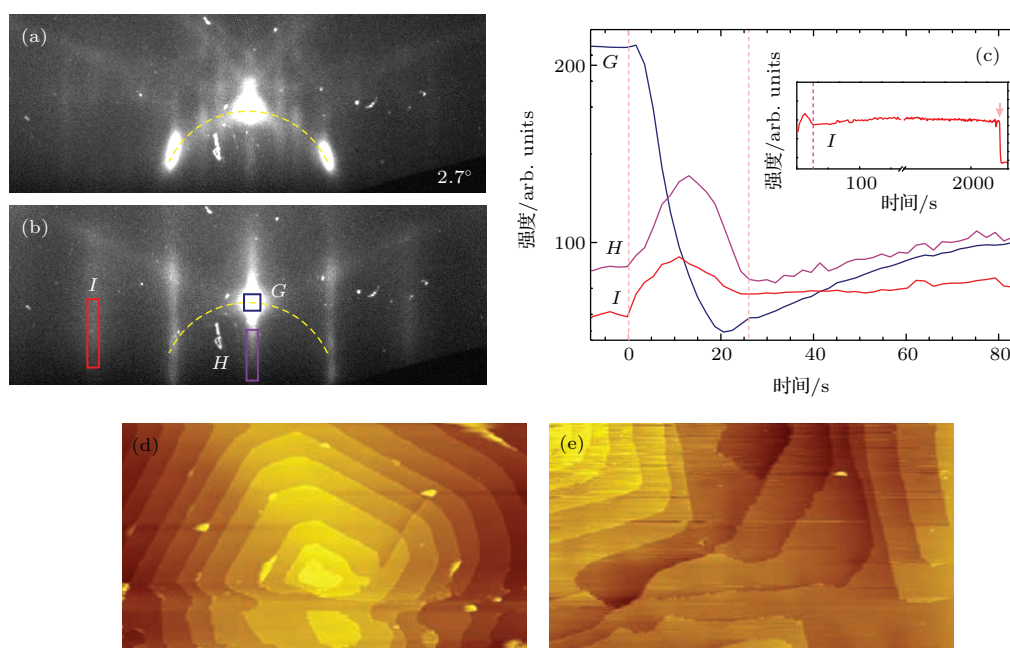


图5 (网刊彩色) 420 °C的衬底温度、2.30层/min的生长速率条件下生长80层的FeSe薄膜 (a)生长前纯STO衬底的RHEED衍射图,高能电子掠射角为2.7°,黄色虚线为劳厄环;(b)生长80层后FeSe薄膜的衍射图,监视框G,H和I分别置于镜面束、FeSe(00)和(02)衍射条纹处;(c)FeSe生长初期G,H和I处的积分强度演化曲线;插图为I处整个生长过程中的强度演化;(d),(e)80层FeSe薄膜的STM表面形貌图,扫描范围分别为1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 和1.5 $\mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$,扫描条件均为 $V_{\text{bias}} = 2.00 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$

Fig. 5. (color on line) 80-layer FeSe thin film grown on STO at substrate temperature of 420 °C and growth rate of 2.30 layer/min: (a) and (b) RHEED patterns before and after the growth, taken at high-energy-electron grazing angle of 2.7, yellow dotted lines denote Laue rings, G, H and I boxes are superimposed on the positions of specular spot, (00) and (02) diffraction streaks of FeSe, respectively; (c) RHEED intensity evolution in the early stage of FeSe growth, inset shows the intensity evolution of the FeSe(02) diffraction streak in the whole growth process; (d) and (e) STM topography images of nominally 80-layer FeSe thin film, both taken at $V_{\text{bias}} = 2.00 \text{ V}$ and $I_t = 100 \text{ pA}$, the scan regions are 1.0 $\mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$ and 1.5 $\mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$, respectively.

4 结 论

结合RHEED与STM,研究了在不同生长条件下用分子束外延法在STO衬底上生长的多层FeSe

薄膜的过程与质量.实验结果表明:若衬底温度过高,FeSe薄膜的外延生长虽以台阶流生长模式为主,但也伴随着二维成核生长,导致FeSe薄膜厚度不均;400—430 °C的衬底温度是最佳生长温区,在低生长速率(0.15层/min)下可制备出覆盖均

匀的2层FeSe薄膜,而高生长速率(2.3层/min)则适合制备大面积连续的多层FeSe薄膜;RHEED的各个特征点的强度演化曲线大体符合台阶密度模型的描述特征,在FeSe薄膜的生长初期,镜面束处的强度演化曲线受掠射角在内的多变量影响,而FeSe(02)衍射条纹强度的单峰振荡特征明显,不受生长条件和观察条件的影响,因而比前者更适于标定FeSe薄膜的层厚.本工作对RHEED特征强度演化过程的理解不但对FeSe薄膜的生长有直接的指导作用,对其他薄膜的外延生长过程的RHEED实时监测也提供了有益的参考.

参考文献

- [1] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, Chen T K, Huang T W, Wu Phillip M, Lee Y C, Huang Y L, Chu Y Y, Yan D C, Wu M K 2008 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 14262
- [2] 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
- [3] Ge J F, Liu Z L, Liu C H, Gao C L, Qian D, Xue Q K, Liu Y, Jia J F 2015 *Nat. Mater.* **14** 285
- [4] Miyata Y, Nakayama K, Sugawara K, Sato T, Takahashi T 2015 *Nat. Mater.* **14** 775
- [5] Wang L L, Ma X C, Chen X, Xue Q K 2013 *Chin. Phys. B* **22** 086801
- [6] Imai Y, Sawada Y, Nabeshima F, Maeda A 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 1937
- [7] Medvedev S, McQueen T M, Troyan I A, Palasyuk T, Eremets M I, Cava R J, Naghavi S, Casper F, Ksenofontov V, Wortmann G, Felser C 2009 *Nat. Mater.* **8** 630
- [8] Margadonna S, Takabayashi Y, Ohishi Y, Mizuguchi Y, Takano Y, Kagayama T, Nakagawa T, Takata M, Prasad K 2009 *Phys. Rev. B* **80** 064206
- [9] Jung S G, Lee N H, Choi E M, Kang W N, Lee S I, Hwang T J, Kim D H 2010 *Physica C* **470** 1977
- [10] Chen L, Tsai C F, Zhu Y Y, Bi Z X, Wang H Y 2011 *Physica C* **471** 515
- [11] Li Z, Peng J P, Zhang H M, Zhang W H, Ding H, Deng P, Chang K, Song C L, Ji S H, Wang L L, He K, Chen X, Xue Q K, Ma X C 2014 *J. Phys: Condens. Mat.* **26** 265002
- [12] Wang M, Ou Y B, Li F S, Zhang W H, Tang C J, Wang L L, Xue Q K, Ma X C 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 027401 (in Chinese) [王萌, 欧云波, 李坊森, 张文号, 汤辰佳, 王立莉, 薛其坤, 马旭村 2014 物理学报 **63** 027401]
- [13] Hanzawa K, Sato H, Hiramatsu H, Kamiya T, Hosono H 2015 *arXiv*: **1508** 07689
- [14] Resh J, Jamison K D, Strozier J, Bensaoula A, Ignatiev A 1989 *Phys. Rev. B* **40** 11799
- [15] Nemcsics Á 2002 *Thin Solid Films* **412** 60
- [16] Zhang J, Neave J H, Dobson P J, Joyce B A 1987 *Appl. Phys. A* **42** 317
- [17] Tan S, Zhang Y, Xia M, Ye Z R, Chen F, Xie X, Peng R, Xu D F, Fan Q, Xu H C, Jiang J, Zhang T, Lai X H, Xiang T, Hu J P, Xie B P, Feng D L 2013 *Nat. Mater.* **12** 634
- [18] Huang D, Song C L, Webb T A, Fang S A, Chang C Z, Moodera J S, Kaxiras E, Hoffman J E 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 017002
- [19] Neave J H, Joyce B A, Dobson P J, Norton N 1983 *Appl. Phys. A* **31** 1
- [20] Bölger B, Larsen P K 1986 *Rev. Sci. Instrum.* **57** 1363
- [21] Chen K M, Zhou T C, Fan Y L, Sheng C, Yu M R 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 1937 (in Chinese) [陈可明, 周铁城, 樊永良, 盛麓, 俞鸣人 1990 物理学报 **39** 1937]
- [22] Wang Z L 1993 *Rep. Prog. Phys.* **56** 997
- [23] Shin B, Leonard J P, McCamy J W, Aziz Michael J 2007 *J. Vac. Sci. Technol. A* **25** 221
- [24] Okamoto H 1991 *J. Phase. Equilib. Diff.* **12** 383
- [25] Ohring M 2001 *Materials Science of Thin Films* 7.6.1 (San Diego: Academic press) pp340–345
- [26] Clarke S, Vvedensky D D 1988 *J. Appl. Phys.* **63** 2272
- [27] Braun W, Trampert A, Däweritz L, Ploog K H 1997 *Phys. Rev. B* **55** 1689
- [28] Sudijono J, Johnson M D, Snyder C W, Elowitz M B, Orr B G 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 2811
- [29] Korte U, Maksym P A 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 2381
- [30] Zhang W, Li Z, Li F, Zhang H M, Peng J P, Tang C J, Wang Q Y, He K, Chen X, Wang L L, Ma X C, Xue Q K 2014 *Phys. Rev. B* **89** 060506

Molecular beam epitaxy growth of multilayer FeSe thin film on SrTiO₃ (001)*

Zhang Ma-Lin¹⁾ Ge Jian-Feng¹⁾ Duan Ming-Chao¹⁾ Yao Gang¹⁾ Liu Zhi-Long¹⁾
Guan Dan-Dan¹⁾ Li Yao-Yi¹⁾²⁾ Qian Dong¹⁾²⁾ Liu Can-Hua¹⁾²⁾† Jia Jin-Feng¹⁾²⁾

1) (Key Laboratory of Artificial Structures and Quantum Control (Ministry of Education), Department of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China.)

2) (Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing 210093, China)

(Received 22 March 2016; revised manuscript received 6 April 2016)

Abstract

Single-layer FeSe film grown on SrTiO₃(001) surface (STO surface) by molecular beam epitaxy has aroused a great research boom ever since the discovery of its huge superconductive energy gap which indicates a possible critical temperature (T_c) higher than the liquid nitrogen temperature. The interface enhanced superconductivity with a T_c above 100 K is revealed in an *in situ* electrical transport measurement by using a four-point probe installed in a scanning tunneling microscope (STM). Consequent research interest in multi-layer FeSe films grown on STO surface is also increasing. The quality of thick FeSe film, however, has not been well studied yet in previous studies, although it is related to the sample properties including superconductivity. Here, reflection high-energy electron diffraction (RHEED) is used to monitor the growths of multi-layer FeSe thin films on STO surface under different growth conditions. Combining the RHEED results with STM observations taken at various FeSe coverages, we find that the intensity evolution of the RHEED pattern in the early growth stage can be well explained by the step density model but not by the widely known facet model. The intensity evolution of the FeSe(02) diffraction streak exhibits a single-peak oscillation in the growing of the first layer of FeSe. As the oscillation does not depend on the grazing angle of the high-energy electron beam, the FeSe(02) diffraction streak is very suitable for calibrating the FeSe growth rate. In contrast, the intensity of the specular spot exhibits different evolution pattern when the grazing angle of electron beam is changed. It is found in STM observations that only at an appropriate substrate temperature and a growth rate can the high-quality multi-layer FeSe films be grown on STO substrates. If the growth temperature is too high, the FeSe molecules nucleate into islands so that FeSe films with various thickness values eventually come into being on the STO surface. If the growth temperature is too low, a different phase of FeSe film is formed. The optimal growth temperature is in a range from 400 °C to 430 °C, within which a two-layer FeSe film grown at a low rate (0.15 layer/min) covers the whole STO surface with a negligible number of small FeSe islands. In contrast, a larger growth rate is necessary for growing thicker FeSe film. This is because FeSe islands tend to come into form at steps when the growth rate is too low, which is more distinct in a thicker FeSe film. An STM image of 80-layer FeSe film grown under an optimal condition, i.e., the substrate temperature of 420 °C and the growth rate of 2.3 layer/min, shows that it is in a perfect layer-by-layer growth mode. These experimental results are useful for growing high-quality multi-layer FeSe films on STO substrates, which could be critical for studying their physical properties and relevant physical phenomena.

Keywords: FeSe, reflection high-energy electron diffraction, molecular beam epitaxy, step-density

PACS: 74.78.-w, 68.55.-a, 61.05.jh, 68.37.Ef

DOI: 10.7498/aps.65.127401

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2013CB921902, 2012CB927401, 2011CB922202), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11521404, 11134008, 11574201, 11574202, 11504230), and the Funds of Shanghai Committee of Science and Technology, China (Grant Nos. 15JC1402300, 14PJ1404600).

† Corresponding author. E-mail: canhualiu@sjtu.edu.cn