

单层 FeSe 薄膜/氧化物界面高温超导

丁翠 刘充 张庆华 龚冠铭 汪恒 刘效治 孟繁琦 杨好好 武睿 宋灿立 李渭 何珂 马旭村
谷林 王立莉 薛其坤

Interface enhanced superconductivity in monolayer FeSe film on oxide substrate

Ding Cui Liu Chong Zhang Qing-Hua Gong Guan-Ming Wang Heng Liu Xiao-Zhi Meng Fan-Qi
Yang Hao-Hao Wu Rui Song Can-Li Li Wei He Ke Ma Xu-Cun Gu Lin Wang Li-Li Xue Qi-Kun

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 207415 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181681

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181681>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I20>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[采用快速升温烧结方法生长 TI-1223 超导薄膜的研究](#)

Growth of TI-1223 superconducting thin films by rapidly heating-up sintering technology

物理学报.2018, 67(13): 137401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172753>

[铁硒基超导研究新进展: 高质量 \(Li,Fe\)OHFeSe 单晶薄膜](#)

New progress on FeSe-based superconductors: high-quality and high-critical-parameter (Li, Fe)OHFeSe thin film

物理学报.2018, 67(12): 127403 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180770>

[SrTiO₃\(001\) 衬底上多层 FeSe 薄膜的分子束外延生长](#)

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

物理学报.2016, 65(12): 127401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.127401>

[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>

[混合物理化学气相沉积法制备 MgB₂ 单晶纳米晶片的研究](#)

Study on single crystal MgB₂ nanosheets grown by hybrid physical-chemical vapor deposition

物理学报.2014, 63(23): 237401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.237401>

专题: 铁基高温超导体发现十周年

单层 FeSe 薄膜/氧化物界面高温超导*

丁翠¹⁾ 刘充¹⁾ 张庆华²⁾ 龚冠铭¹⁾ 汪恒¹⁾ 刘效治²⁾ 孟繁琦²⁾
 杨好好¹⁾ 武睿¹⁾ 宋灿立¹⁾³⁾ 李渭¹⁾³⁾ 何珂¹⁾³⁾ 马旭村¹⁾³⁾
 谷林²⁾³⁾ 王立莉^{1)3)†} 薛其坤^{1)3)‡}

1) (清华大学物理系, 低维量子物理国家重点实验室, 北京 100084)

2) (中国科学院物理研究所, 先进材料与结构分析实验室, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

3) (量子物质科学协同创新中心, 北京 100084)

(2018年9月10日收到; 2018年9月21日收到修改稿)

单层 FeSe/SrTiO₃ 界面增强超导的发现为理解高温超导机理提供了一个新的途径, 也为实现新的高温超导体开拓了新思路. 本文通过在 SrTiO₃(001) 表面高温沉积 Mg 进而沉积单层 FeSe 薄膜, 制备出了 FeSe/MgO 双层/SrTiO₃ 异质结. 利用扫描隧道显微镜研究了异质结的电学及超导特性, 观测到约 14—15 meV 的超导能隙, 比体相 FeSe 超导能隙值增大了 5—6 倍, 与 K 掺杂双层 FeSe/SrTiO₃ 的超导能隙值相当. 这一结果可理解为能带弯曲造成的界面电荷转移和界面处电声耦合共同作用导致的超导增强. FeSe/MgO 界面是继 FeSe/TiO₂ 之后的一个新界面超导体, 为研究界面高温超导机理提供了新载体.

关键词: FeSe/MgO 界面, 界面超导增强, 扫描隧道显微镜, 扫描透射电子显微镜

PACS: 74.78.-w, 79.60.Jv, 68.37.Ef, 68.37.Lp

DOI: 10.7498/aps.67.20181681

1 引言

2012年, 本研究组^[1]在以 TiO₂ 为终止面的 SrTiO₃(001) 衬底上生长出单层 FeSe 薄膜, 并发现其具有 20 meV 的超导能隙, 这比体相 FeSe 2.2 meV 的超导能隙提高了一个数量级^[2]. 这一发现立即引起了人们对界面高温超导体体系的探索和对界面高温超导机理的研究. 输运测试证明 SrTiO₃(001) 衬底上单层 FeSe 的超导转变温度可达 65 K^[3,4], 甚至高达 104 K^[5], 是迄今为止报道的铁基超导转变温度 T_c 的最高值. 更有趣的是, 在其他 TiO₂ 为截止面的氧化物(包括 BaTiO₃^[6], SrTiO₃(110)^[7-9] 以及金红石和锐钛矿相 TiO₂^[10,11] 等) 衬底上生长

的单层 FeSe 都具有相似的高温超导特性, 尽管应力作用导致这些衬底上的单层 FeSe 薄膜具有不同的晶格常数^[12,13]. 角分辨光电子谱测试显示这类单层 FeSe 具有独特的费米面结构: 体相 FeSe 费米面由布里渊区角附近的电子型能带和中心位置空穴能带共同构成^[14]; 而单层 FeSe 费米面仅剩余布里渊区角附近的电子型能带, 并且电子型口袋尺寸增大^[15-17]. 费米面结构的变化表明单层 FeSe 从 TiO₂ 类衬底得到大量电子, 量化估计为每个铁原子得到 0.12 e^[16]. 另一方面, 通过表面蒸镀钾^[18]、碱金属^[19] 或分子插层^[20]、离子液体调控^[21-23] 等手段, 对石墨烯衬底上外延生长的 FeSe 薄膜或体相 FeSe 进行电子重掺杂, 可提高超导转变温度至 40—50 K, 对应的超导能隙达 10—14 meV, 普遍

* 国家自然科学基金(批准号: 11574174, 11774193, 11790311, 51522212, 51421002, 51672307)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB921000, 2014CB921002) 和中国科学院战略优先研究项目(批准号: XDB07030200) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liliwang@mail.tsinghua.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: qkxue@mail.tsinghua.edu.cn

低于FeSe/TiO₂体系^[13]. 这些结果表明,除了界面电荷转移,FeSe/TiO₂界面还存在其他影响,对超导具有进一步的增强作用.确实,实验上已观测到FeSe电子与Ti—O振动相关声子间的耦合作用^[9,11,17,24,25],耦合强度随着与界面距离的增加而指数衰减^[24].巧合的是,SrTiO₃上单层FeSe超导特性产生与Ti—O键增强同步^[25],其上K掺杂多层FeSe膜超导能隙大小亦随与界面距离的增加做指数衰减^[26,27].由此推断,FeSe薄膜中的电子和衬底中与Ti—O振动对应的声子相互耦合,会进一步增强该体系的超导电性.这一观点也得到了理论计算的支持^[28–31].

FeSe/TiO₂界面与铜基或Fe基高温超导体中的内禀超导层/电荷库层界面具有类似性,理解其界面增强超导机理和发现新的FeSe/氧化物界面对理解高温超导机理意义重大.高温超导材料中,CuO₂或FeAs超导层与BaO, SrO, LaO和SmO等氧化物电荷库层交错堆垛^[32–34];氧化物电荷库层内主要由原子替代产生载流子,载流子通过界面转移到超导层,这样保持超导层纯净,即避免/降低杂质散射,有利于实现宏观超导态. FeSe/TiO₂界面处电荷转移具有异曲同工之妙, TiO₂充当电荷库层,界面能带弯曲导致电荷转移,这也是被广为认可的界面增强效应^[35].而关于界面电-声耦合对超导的贡献,有待更多实验发现来确定,发现新的界面超导体体系并开展对比研究尤其重要.本研究组^[36]在MgO(001)衬底上生长了单层FeSe薄膜,并通过输运测试初步观测到了18 K超导转变温度,表明FeSe/MgO界面具有增强超导电性.但受MgO原子级平整度及清洁度所限,其上单层FeSe薄膜结晶性很差,且MgO衬底的强绝缘性阻碍了低温扫描隧道谱对其超导能隙的低温观测.本文在SrTiO₃(001)衬底上沉积Mg原子得到了具有原子级平整表面的MgO双层岛,并进一步沉积单层FeSe,得到FeSe/MgO双层/SrTiO₃(001)异质结.低温扫描隧道谱测量表明,该异质结具有14–15 meV的超导能隙.这一体系的发现为界面高温超导机理研究提供了新载体.

2 实验方法

2.1 样品生长

使用Nb掺杂浓度为0.5%的SrTiO₃(001)单晶作为衬底材料,在Omicron超高真空分子束外延

(molecular beam epitaxy, MBE)系统中进行样品生长.系统的背底真空度优于 1.0×10^{-10} mbar (1 bar = 10^5 Pa).在进行单层FeSe薄膜生长之前,先将SrTiO₃衬底加热至1100 °C退火1 h,以此获得具有平直的单胞高度(3.90 Å)台阶和原子级平整的TiO₂终止表面.随后,将衬底温度降至850 °C,再沉积镁(99.99%),镁源温度为190 °C. Mg与SrTiO₃分解出的氧反应,在SrTiO₃(001)表面形成MgO岛.然后,在衬底温度为400 °C的条件下共沉积铁(99.995%)和硒(99.999%)得到单层FeSe薄膜^[1]. Fe源和Se源温度分别为1070 °C和155 °C,对应的Fe/Se速流比约为1 : 10, FeSe膜的生长速率约为0.14原子层/min.最后,将样品温度升高至450 °C退火1 h,以此得到超导FeSe薄膜.

2.2 样品表征方法

利用真空手提箱(10^{-8} mbar)把样品转移到Createc低温扫描隧道显微镜系统.在4.2 K下,采用PtIr针尖进行单层FeSe薄膜形貌、局域电子态密度和局域功函数测量.其中,局域电子态密度通过dI/dV谱获得,即固定针尖位置,关闭扫描隧道电子显微镜(scanning tunneling microscope, STM)系统的反馈电路,利用锁相技术对样品施加937 Hz,几十mV偏压调制,获得dI/dV随偏压V的变化关系.局域功函数通过固定样品偏压,关闭STM系统反馈电路,记录电流lnI随针尖高度的变化而得到.拟合lnI-z关系得到斜率d ln I/dz,将其代入 $\phi = 0.95 \left(\frac{d \ln I}{dz} \right)^2$ 计算得到局域隧穿势垒 ϕ ^[37],其中电流I的单位为A,高度z的单位为Å.局域隧穿势垒由针尖功函数和样品局域表面功函数共同决定^[37],连续测量过程中STM针尖状态稳定即可认为针尖功函数不变,那么局域隧穿势垒的变化就反应出样品局域表面功函数的变化.

利用扫描透射电子显微镜(scanning transmission electron microscopy, STEM)对样品的微观结构进行表征前,将样品加盖10层FeTe膜作为保护层,以避免样品在转移过程中被氧化.采用聚焦离子术法制备STEM实验样品,聚焦离子术的加速电压为30 kV,电流从2.5 nA逐渐减小,刻蚀得到10 nm厚的横断面薄片.然后用2 kV的加速电压和40 pA的电流对样品进行抛光处理.STEM测量在一台配备了双球面相差(Cs)校正器的ARM200CF (JEOL)设备上,工作能量为

200 keV, 分辨率为78 pm. 对于高角环形暗场像 (high angle annular dark field, HAADF), 数据采集角度为90—370 mrad. 能量色散X射线光谱 (energy dispersive X-ray, EDX) 实验在一台具有双球面相差校正的FEI TITAN ChemiSTEM设备上, 工作电压为300 kV.

3 实验结果

图1(a)和图1(b)显示了SrTiO₃(001)表面上沉积Mg后的表面形貌. Mg与衬底中氧反应在SrTiO₃(001)台面上形成了高度为4.0 Å、横向尺度约为10—40 nm的MgO岛. 同时, 原本平直的SrTiO₃(001)表面台阶变得蜿蜒曲折, 说明有大量MgO优先吸附在SrTiO₃(001)台阶边缘形成条形MgO岛. MgO岛的高度等于SrTiO₃(001)表面上原生台阶的高度4.0 Å, 因此从STM形貌图中不易

分辨出二者的边界. 随着Mg沉积量的增加, 岛覆盖度会逐渐增多, 但由于SrTiO₃中分解出的氧有限, 继续增加Mg沉积量并不能形成更高的MgO单晶岛, 而是形成无序非晶团簇膜均匀堆砌于衬底表面.

图1(c)和图1(d)分别显示了连续(即相同针尖状态下)在岛上和岛间(图1(b)中圆点所标示位置)测得的lnI随z的变化关系. 对图1(c)和图1(d)中的数据点进行线性拟合, 得到的局域隧穿势垒高度相近, 分别是3.44 eV和3.48 eV, 说明岛上和岛间的局域表面功函数相近. 体相MgO的功函数和SrTiO₃的功函数相差较大, 分别为4.94 eV^[38]和4.5 eV^[25]. 这里岛上功函数与岛间功函数相近, 可归结为尺寸效应, 生长于SrTiO₃衬底上的MgO薄膜的表面功函数值比体相MgO功函数值显著降低, 且薄膜越薄, 功函数值越低^[39].

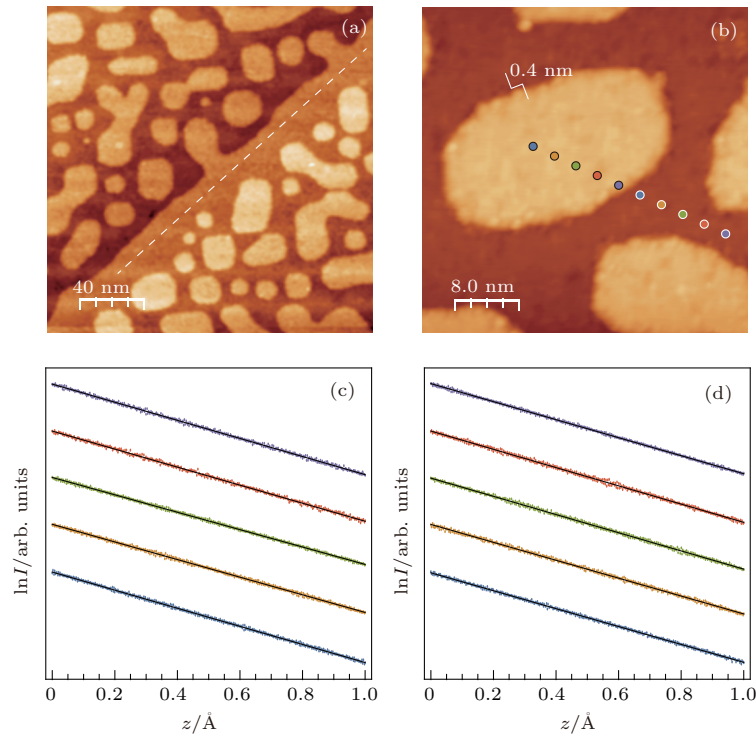


图1 SrTiO₃衬底表面上沉积Mg后的STM结果 (a)和(b)是STM形貌图($V_s = 2$ V, $I_t = 40$ pA); (c)和(d)是(b)图中圆点所示岛上和岛间多个位置点的lnI随针尖位置z的变化曲线

Fig. 1. STM characterization after Mg deposition on SrTiO₃(001) substrate: (a), (b) STM topographic images ($V_s = 2$ V, $I_t = 40$ pA); (c), (d) the lnI measured as a function of increase in tip-sample distance z taken on the island and between the islands, respectively, at the positions marked by dots in (b).

图2(a)是单层FeSe薄膜的STM形貌图, 除了岛边界处存在一些无序, 与图1(a)和图1(b)所示的MgO/SrTiO₃形貌基本相似, 说明FeSe在岛上和岛间均匀外延生长. 图2(b)—(e)显示了STEM

测量结果. 图2(b)是横截面的HAADF图, 显现出两种界面结构: 左侧为FeSe/双TiO₂界面, 与本征SrTiO₃衬底上结果^[40]一致; 右侧是一种新界面, 在FeSe与TiO₂层之间存在一原子排布更密

集的区域. 图 2(c) 和图 2(d) 分别是在新界面区域获得的高分辨 HAADF 图和 EDX 图, 其中蓝色部分对应 FeTe/FeSe 薄膜, 绿色部分对应 SrTiO₃ 衬底, 中间紫色区域具有双倍于 TiO₂ 层的原子密度. 图 2(d) 的 EDX 图是对 Sr, Mg, Ti 和 Fe 元素的组合图, 显示了 Mg 分离于 Fe 和 Ti 层之间, 空间宽度为 4.0—5.0 Å, 与图 1(a) 和图 1(b) 所示 STM 形貌图中岛的高度相当. 图 2(e) 显示了图 2(c) 中黄色箭头所示跨越界面区域处 Ti 和 Fe 的电子能量损失谱. 在 FeSe 层下 0—1.0 Å 范围内, Fe 的 L₂₃ 积分强度有着不为零的微小数值, 但 Fe 的 L₃ 和 L₂ 的峰值强度比 $I(L_3)/I(L_2)$ 在实验误差内几乎不变, 说明界面处无明显 Fe 原子扩散, Fe 的化学价与薄膜内一致. 综合以上 STEM 结果, 可以推断新界面结构为 FeSe/MgO 双层/SrTiO₃.

图 3 显示了单层 FeSe 膜的原子分辨像和扫描

隧道谱. 图 3(a) 和图 3(b) 分别是 450 °C 退火 1 h 后, 处于岛间和岛上单层 FeSe 薄膜的原子分辨形貌像, 其中插图为对应的快速傅里叶变换 (fast Fourier transform, FFT) 图, 给出单层 FeSe 面内晶格常数均为 (3.9 ± 0.1) Å. 相对而言, 位于岛间的单层 FeSe 薄膜上有较多缺陷, 形貌上显示为哑铃状和十字形两种. 哑铃状原子对源于 Fe 位缺陷, 铁位缺陷对与其相连的两个顶层 Se 电子态产生影响, 故而显示为哑铃状原子对 [41]. 十字形缺陷很可能是源于 SrTiO₃ 表面上残留的极少量 Mg 原子, 在 Sr 处理的 SrTiO₃(001) 上单层 FeSe 膜上也观测到类似的十字形缺陷 [42]. 在 460 °C 二次退火之后, 岛上和岛间单层 FeSe 膜上的缺陷密度均明显增加 (见图 3(e) 和图 3(f)), 导致这一结果的可能原因是岛边缘的无序杂质 (图 2(a) 所示) 随着退火扩散到了单层 FeSe 薄膜中.

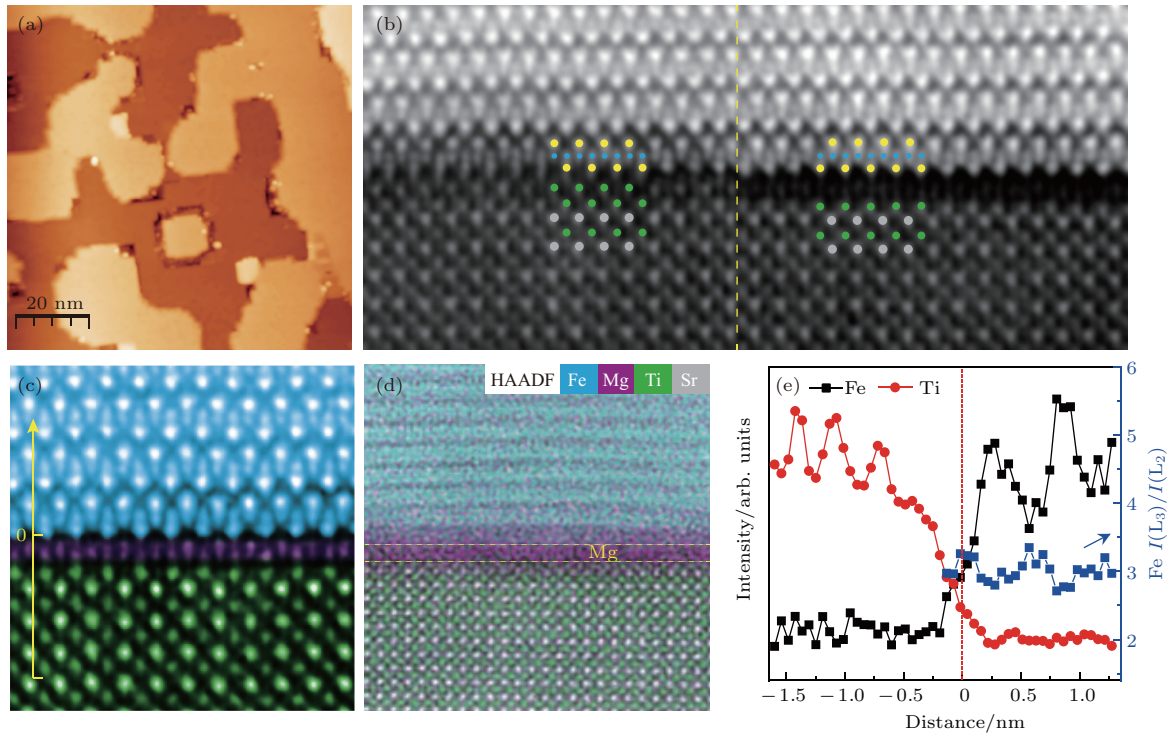


图 2 界面结构的 STM, STEM 和 EDX 表征 (a) 单层 FeSe 薄膜表面的 STM 形貌图; (b), (c) 异质结横截面沿 [010] 方向的 HAADF 原子分辨图, (c) 是图 (b) 中右侧局部区域放大图; (d) 图 (c) 对应区域的 Sr, Mg, Ti, 和 Fe 元素 EDX 数据和 HAADF 组合图, 图中两条黄色虚线之间的距离是 4.0 Å; (e) Ti (红色实心圆) 和 Fe (黑色实心方块) 原子 L₂₃ 的积分强度以及 Fe 原子 L₃ 和 L₂ 的积分强度比 $I(L_3)/I(L_2)$ (蓝色实心方块) 沿图 (c) 黄色箭头所示位置变化, 坐标零点被设定在 FeSe 层与 MgO 层分界处

Fig. 2. STM, STEM and EDX characterization of interface structure: (a) STM topographic images of monolayer FeSe; (b), (c) atomically resolved cross sectional HAADF images of the hetero-structure capped with FeSe layers viewed along [010] direction; (d) a combination of HAADF image and EDX map of Sr, Mg, Ti and Fe elements, the two yellow dashed lines are 4.0 Å separated; (e) integrated intensity of the Ti L₂₃-edge (red dotted curve) and Fe L₂₃-edge EELS (black squared curve) and the corresponding Fe $I(L_3)/I(L_2)$ ratio (blue squared curve) taken along the yellow line shown in (c), the zero point is set at the interface between substrate and monolayer FeSe.

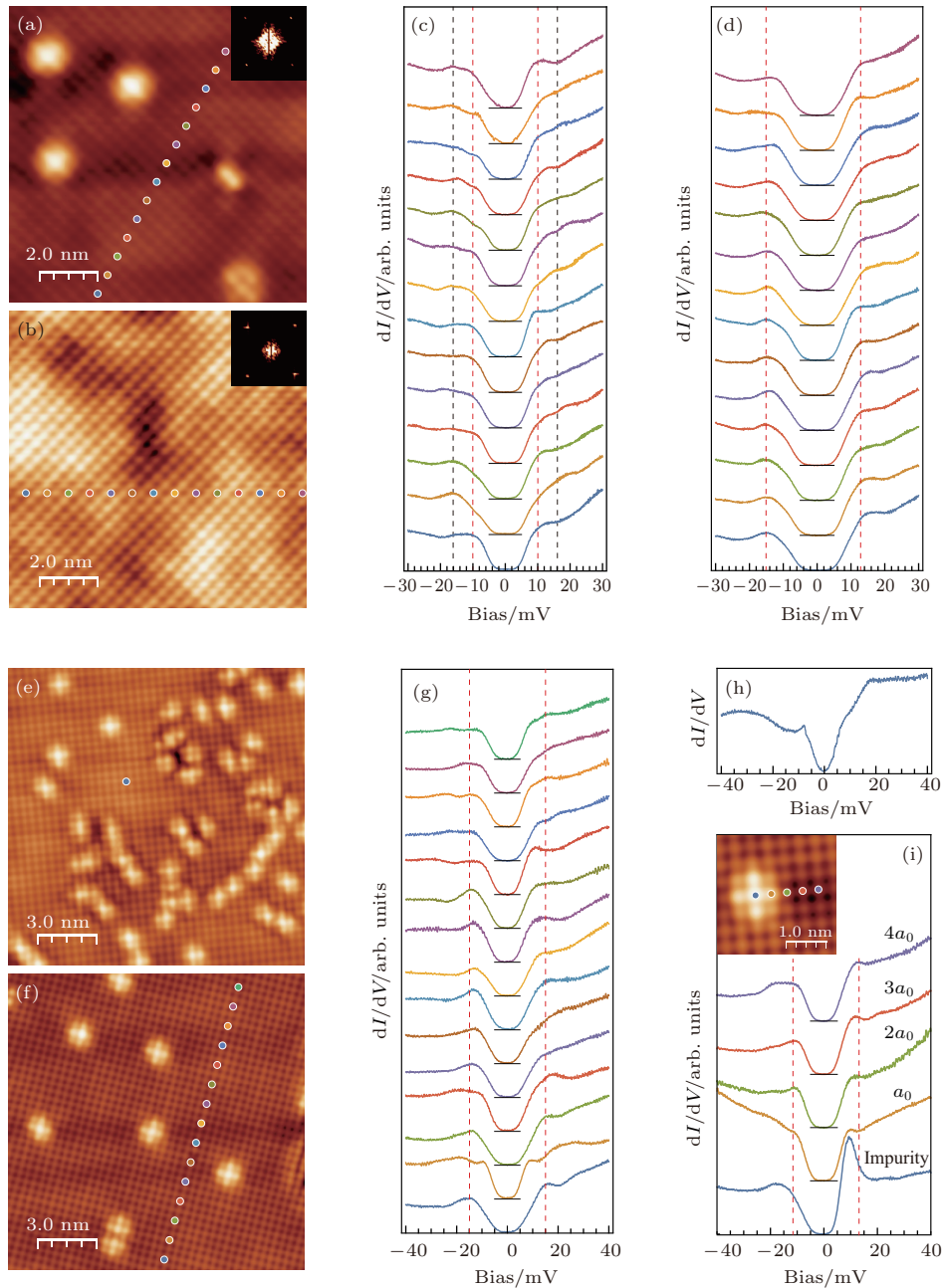


图3 单层 FeSe 薄膜经两次退火后的 STM 结果 (a) 和 (b) 分别是岛间和岛上单层 FeSe 薄膜在 450 °C 退火后的 STM 形貌图 ((a) $V_s = -0.1$ V, $I_t = 300$ pA; (b) $V_s = -0.1$ V, $I_t = 200$ pA), 插图为 FFT 图; (c) 和 (d) 分别显示了图 (a) 和 (b) 中所示位置的隧穿谱 ($V_s = 30$ mV, $I_t = 500$ pA); (e) 和 (f) 分别是岛间和岛上的单层 FeSe 薄膜在 460 °C 二次退火后的 STM 形貌图 ((e) $V_s = -0.08$ V, $I_t = 500$ pA, (f) $V_s = -0.15$ V, $I_t = 500$ pA); (g) 和 (h) 分别显示了图 (f) 和图 (e) 中圆点所示位置的隧穿谱 ($V_s = 40$ mV, $I_t = 500$ pA); (i) 十字形缺陷附近的隧穿谱 ($V_s = 40$ mV, $I_t = 500$ pA), 插图显示了测试点; (c), (d), (g), (i) 图中虚线标示有助于分辨超导能隙相干峰位置变化

Fig. 3. STM characterization of monolayer FeSe after annealing twice: (a), (b) STM topographic images ((a) $V_s = -0.1$ V, $I_t = 300$ pA and (b) $V_s = -0.1$ V, $I_t = 200$ pA) of monolayer FeSe between the islands and on the island annealed at 450 °C, respectively, with corresponding FFT image inserted; (c), (d) tunneling spectra taken at positions marked as dots in (a) and (b), respectively; (e), (f) STM topographic images ((e) $V_s = -0.08$ V, $I_t = 500$ pA and (f) $V_s = -0.15$ V, $I_t = 500$ pA) of monolayer FeSe between the islands and on the island annealed at an increased temperature of 460 °C, respectively; (g), (h) tunneling spectra taken at positions marked as dots in (f) and (e), respectively; (i) tunneling spectra taken around an impurity in monolayer FeSe on the island, at positions marked as dots in the inset topographic image. The spectra shown in (c) and (d) were taken at $V_s = 30$ mV, $I_t = 500$ pA, and the spectra in (g), (h) and (i) $V_s = 40$ mV, $I_t = 500$ pA. In (c), (d), (g) and (i), the horizontal bars indicate the zero-conductance position of each curve, and the dashed lines are guide for eyes, showing the change of superconducting gaps.

测量岛间和岛上单层 FeSe 薄膜的扫描隧道谱以表征其电子性质, 图 3(c) 和图 3(d) 分别展示了 450 °C 退火后岛间和岛上单层 FeSe 薄膜的 dI/dV 谱. 与本征 SrTiO₃(001) 上单层 FeSe 薄膜结果^[1]一致, 岛间单层 FeSe 膜的 dI/dV 谱显示出 U 形超导能隙, 并且在 ± 10 meV 和 ± 18 meV 处各有一对相干峰. 岛上单层 FeSe 薄膜同样具有 U 形超导能隙, 但仅有一对位于 $\pm (14-15)$ meV 的清晰相干峰. 再次退火后, FeSe 薄膜与衬底之间的界面耦合作用增强^[43], 岛上 FeSe 薄膜的超导能隙相干峰更为清晰(图 3(g)). 图 3(i) 显示了岛上单层 FeSe 薄膜中十字形缺陷附近的 dI/dV 谱, 在缺陷中心位置, 零偏压电导依然为零, 但在超导能隙内, +9 meV 处出现增强共振峰. 此共振峰在离缺陷中心一个晶格距离 a_0 处依然存在, 在 $2a_0$ 之外消失. 岛间单层 FeSe 膜中的缺陷密度已如此之高以致于远离杂质中心位置的超导特性亦被明显抑制. 图 3(h) 显示了距离最近邻缺陷中心 $5a_0$ (图 3(e) 中圆点所示) 处的 dI/dV 谱, 此距离远大于杂质态出现的空间尺度 $2a_0$, 可以看出原 ± 18 meV 处相干峰消失, 超导能隙值显著减小.

4 结果讨论

位于岛间的单层 FeSe 膜具有与本征 SrTiO₃ 上单层 FeSe 薄膜相同的超导性质, 但由于表面残留 Mg 原子导致了新的十字形杂质缺陷. 本工作的主要发现是在岛上单层 FeSe 膜, 即 FeSe/MgO 双层/SrTiO₃ 界面, 观测到 14—15 meV 的超导能隙. 参照目前对 FeSe/SrTiO₃ 界面增强超导的理解, 即能带弯曲导致界面电荷转移以及界面电声耦合共同作用, 本文对 FeSe/MgO 双层/SrTiO₃ 界面结果提出以下可能解释. 首先, 受衬底调制作用, 外延 MgO 双层的功函数值降低至与 SrTiO₃ 功函数值相当, 且低于 FeSe 功函数值, 这使得界面电荷转移成为可能. 假设能带弯曲是导致界面电荷转移的主要原因, 那么, MgO 双层与 SrTiO₃ 表面功函数相当意味 FeSe/MgO 双层/SrTiO₃ 和 FeSe/TiO₂ 中单层 FeSe 从界面层获得相近的电子掺杂. 其次, 若仅考虑 FeSe 电子与 SrTiO₃ 声子耦合, 这种作用强度随着与 SrTiO₃ 表面距离的增大呈指数衰减^[24,26,27]. FeSe/MgO 双层/SrTiO₃ 中单层 FeSe 膜较 FeSe/SrTiO₃ 中单层 FeSe 膜距离 SrTiO₃ 远 4 Å(即 MgO 双层厚度), 而直接生长于

SrTiO₃ 上的第二层 FeSe 膜比单层 FeSe 距离 SrTiO₃ 远 5.5 Å(即单层 FeSe 厚度). 巧合的是, SrTiO₃ 上的第二层 FeSe 膜在通过表面 K 原子吸附得到充足电子后具有 14—15 meV 的能隙^[26,27], 低于 SrTiO₃ 上单层 FeSe 的超导能隙值 (18—20 meV)^[1,7,26], 这正是第二层 FeSe 中电子与 SrTiO₃ 声子耦合强度随距离增加而指数衰减的结果. 综合以上两方面因素, FeSe/MgO 双层/SrTiO₃ 中具有 14—15 meV 超导能隙这一结果貌似可以被归结为能带弯曲导致界面电荷转移和 FeSe 电子与 SrTiO₃ 声子耦合共同作用的结果. 但值得特别强调的是, MgO 体材具有约 50 meV 的高能声子^[44,45], MgO(001) 表面有约 80 meV 的高能 F-K 声子^[46], 这些高能声子是否能增强 FeSe 膜中的电子配对值得进一步研究.

参照重电子掺杂 FeSe 超导能隙值与超导转变温度的对应关系^[20-22], 估计 FeSe/MgO 双层/SrTiO₃ 上 14—15 meV 超导能隙值对应的超导转变温度约 40—50 K, 远高于我们之前通过输运测试在体相 MgO(001) 衬底上单层 FeSe 薄膜中观测到 18 K 的界面增强超导这一初步结果^[36]. 在 FeSe 与体材料 MgO(001) 界面, Fe 原子替代界面 1—2 层 MgO 中 Mg 原子, 降低了界面 MgO 层功函数, 进而导致界面电荷转移实现对单层 FeSe 的电子掺杂^[36]. 在 FeSe/MgO 双层/SrTiO₃ 体系中, 在界面附近并未观测到明显的 Fe 原子扩散/替代(图 2(e)). 不同于体相 MgO(001) 衬底上单层 FeSe 膜上存在大量空位岛和团簇, 本文中的单层 FeSe 膜是大面积均一的单晶膜, 具有更低的杂质/无序度, 这可能是观测到更强超导特性的一个重要原因. 为了进一步确定 FeSe/MgO 界面的超导特性, 需要系统研究不同厚度 MgO 岛上单层 FeSe 膜的超导电性. 这需要利用脉冲激光沉积(pulsed laser deposition, PLD)^[39] 或氧化物 MBE 等技术, 在充足氧气氛下和更低衬底温度下沉积 Mg 以保证形成更高质量的 MgO 单晶岛. 进一步, 通过改变 MgO 层厚和生长过程中的氧分压, 可调控 MgO 薄膜功函数在 2—5 eV 范围内连续变化^[39], 在此基础上开展系列输运、扫描隧道谱和角分辨光电子谱研究可完善超导转变温度对载流子浓度相图以及揭示电声耦合作用与费米面和能带之间的关联.

最后, 简单讨论实验结果的可能应用. 模拟铜基超导体和铁基超导体中氧化物层/超导层/氧化物层的三明治结构, 构建 TiO₂/FeSe/TiO₂ 三明

治结构已被公认为是进一步提高单层FeSe薄膜超导转变温度的有效途径^[12,31,47]. 相比于TiO₂单晶膜, MgO单晶层可在更低的生长温度下获得^[48], 因此FeSe/MgO双层/SrTiO₃体系的这一发现可能推进制备多层异质结以进一步提高单层FeSe超导转变温度的实验进程, 如制备MgO/FeSe/TiO₂或TiO₂/MgO/FeSe/TiO₂等多层异质结.

5 结 论

构建了单层FeSe/MgO双层/SrTiO₃异质结并观测到了14—15 meV的超导能隙. 这一发现预示MgO是继TiO₂之后又一可以增强单层FeSe薄膜超导电性的氧化物层. 该发现不仅为研究高温超导机理提供了一个新平台, 也为制备氧化物/FeSe/氧化物三明治结构提供了新方案, 有望实现利用双界面效应进一步提高单层FeSe的超导转变温度.

参考文献

- [1] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, et al. 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [2] Song C L, Wang Y L, Cheng P, et al. 2011 *Science* **332** 1410
- [3] Zhang W H, Sun Y, Zhang J S, et al. 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 017401
- [4] Zhang Z, Wang Y H, Song Q, et al. 2015 *Sci. Bull.* **60** 1301
- [5] Ge J F, Liu Z L, Liu C, et al. 2015 *Nat. Mater.* **14** 285
- [6] Peng R, Xu H C, Tan S Y, et al. 2014 *Nat. Commun.* **5** 5044
- [7] Zhou G, Zhang D, Liu C, et al. 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 202603
- [8] Zhang P, Peng X L, Qian T, et al. 2016 *Phys. Rev. B* **94** 104510
- [9] Zhang C, Liu Z, Chen Z, et al. 2017 *Nat. Commun.* **8** 14468
- [10] Ding H, Lv Y F, Zhao K, et al. 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 067001
- [11] Rebec S N, Jia T, Zhang C, et al. 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 067002
- [12] Wang L, Ma X C, Xue Q K 2016 *Supercond. Sci. Technol.* **29** 123001
- [13] Wang L, Xue Q K 2017 *AAPPS Bull.* **27** 4
- [14] Maletz J, Zabolotnnyy V B, Evtushinsky D V, et al. 2014 *Phys. Rev. B* **89** 220506(R)
- [15] He S, He J, Zhang W, et al. 2013 *Nat. Mater.* **12** 605
- [16] Tan S, Zhang Y, Xia M, et al. 2013 *Nat. Mater.* **12** 634
- [17] Lee J J, Schmitt F T, Moore R G, et al. 2014 *Nature* **515** 245
- [18] Song C L, Zhang H M, Zhong Y, et al. 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 157001
- [19] Guo J, Jin S, Wang G, et al. 2010 *Phys. Rev. B* **82** 180520
- [20] Lu X F, Wang N Z, Wu H, et al. 2015 *Nat. Mater.* **14** 325
- [21] Shioyai J, Ito Y, Mitsuhashi T, et al. 2015 *Nat. Phys.* **12** 42
- [22] Lei B, Cui J H, Xiang Z J, et al. 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 077002
- [23] Hanzawa K, Sato H, Hiramatsu H, et al. 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113** 3986
- [24] Zhang S, Guan J, Jia X, et al. 2016 *Phys. Rev. B* **94** 081116
- [25] Zhang H, Zhang D, Lu X, et al. 2017 *Nat. Commun.* **8** 214
- [26] Tang C, Liu C, Zhou G, et al. 2016 *Phys. Rev. B* **93** 020507
- [27] Zhang W H, Liu X, Wen C H, et al. 2016 *Nano Lett.* **16** 1969
- [28] Xie Y, Cao H Y, Zhou Y, et al. 2015 *Sci. Rep.* **5** 10011
- [29] Wang Y, Linscheid A, Berlijn T, et al. 2016 *Phys. Rev. B* **93** 134513
- [30] Li Z X, Wang F, Yao H, et al. 2016 *Sci. Bull.* **61** 925
- [31] Lee D H 2018 *Ann. Rev. Condens. Matter Phys.* **9** 261
- [32] Chu C W, Deng L Z, Lv B 2015 *Physica C* **514** 290
- [33] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [34] Ren Z, Lu W, Yang J, et al. 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2215
- [35] Dingle R, Störmer H L, Gossard A C, Wiegmann W 1978 *Appl. Phys. Lett.* **33** 665
- [36] Zhou G, Zhang Q, Zheng F, et al. 2018 *Sci. Bull.* **63** 747
- [37] Binnig G, Rohrer H 1983 *Surf. Sci.* **126** 236
- [38] Lim J Y, Oh J S, Ko B D, et al. 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 764
- [39] Susaki T, Shigaki N, Matsuzaki K, et al. 2014 *Phys. Rev. B* **90** 035453
- [40] Li F, Zhang Q, Tang C, et al. 2016 *2D Mater.* **3** 024002
- [41] Choubey P, Berlijn T, Kreisel A, et al. 2014 *Phys. Rev. B* **90** 134520
- [42] Liu C, Mao J, Ding H, et al. 2018 *Phys. Rev. B* **97** 024502
- [43] Zhang W, Li Z, Li F, et al. 2014 *Phys. Rev. B* **89** 060506
- [44] Parlinski K, Łazewski J, Kawazoe Y 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 87
- [45] Wang Y, Liu Z K, Chen L Q, et al. 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 023533
- [46] Oshima C, Aizawa T, Souda R, et al. 1990 *Solid State Commun.* **73** 731
- [47] Coh S, Lee D H, Louie S G, et al. 2016 *Phys. Rev. B* **93** 245138
- [48] Niu F, Meier A L, Wessels B W 2006 *J. Vac. Sci. Technol. B* **24** 2586

SPECIAL TOPIC — Tenth anniversary of the discovery of iron-based high temperature superconductors

Interface enhanced superconductivity in monolayer FeSe film on oxide substrate*

Ding Cui¹⁾ Liu Chong¹⁾ Zhang Qing-Hua²⁾ Gong Guan-Ming¹⁾ Wang Heng¹⁾
 Liu Xiao-Zhi²⁾ Meng Fan-Qi²⁾ Yang Hao-Hao¹⁾ Wu Rui¹⁾ Song Can-Li¹⁾³⁾ Li Wei¹⁾³⁾
 He Ke¹⁾³⁾ Ma Xu-Cun¹⁾³⁾ Gu Lin²⁾³⁾ Wang Li-Li¹⁾³⁾† Xue Qi-Kun¹⁾³⁾‡

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

2) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Laboratory for Advanced Materials and Electron Microscopy, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100084, China)

(Received 10 September 2018; revised manuscript received 21 September 2018)

Abstract

We report on the observation of a superconducting gap of about 14–15 meV, significantly enlarged compared with the value of 2.2 meV for bulk FeSe, in monolayer FeSe film interfaced with MgO epitaxial on SrTiO₃(001) substrate by using the scanning tunneling microscopy. While the MgO exhibits the same work function as SrTiO₃ substrate, the gap magnitude is in coincidence with that of surface K-doped two-unit-cell FeSe film on SrTiO₃(001), suggesting that the interface enhanced superconductivity might be attributed to cooperation of interface charge transfer driven by band bending with interface electron-phonon coupling as discovered at FeSe/TiO₂ interfaces. On the other hand, the observation of such an enlarged superconducting gap, complementary to our previous transport observation of an onset superconducting transition temperature of 18 K in monolayer FeSe film on a bulk MgO substrate, implies that FeSe/MgO interface is likely to be a new interface high-temperature superconducting system, providing a new platform for investigating the mechanism of interface hightemperature superconductivity.

Keywords: FeSe/MgO, interface enhanced superconductivity, scanning tunneling microscopy, scanning transmission electron microscopy

PACS: 74.78.-w, 79.60.Jv, 68.37.Ef, 68.37.Lp

DOI: 10.7498/aps.67.20181681

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574174, 11774193, 11790311, 51522212, 51421002, 51672307), the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2015CB921000, 2014CB921002), and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. XDB07030200).

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

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