



## PbBi<sub>3</sub>低温合金薄膜的制备和超导性质

王巨丰 田明阳 杜宏健 马传许 王兵

### Structural and superconducting properties of low-temperature ultrathin PbBi<sub>3</sub> films

Wang Ju-Feng Tian Ming-Yang Du Hong-Jian Ma Chuan-Xu Wang Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 127401 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220050

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220050>

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

一种铅铋合金薄膜低温相的结构及超导物性表征

Characterization of structure and superconducting properties of low-temperature phase of Pb-Bi alloy films

物理学报. 2021, 70(17): 170703 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210482>

Bi (110)薄膜在NbSe<sub>2</sub>衬底上的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy research of Bi(110) thin films grown on NbSe<sub>2</sub>

物理学报. 2018, 67(17): 170701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180977>

亚米级光学卫星影像邻近效应校正

Adjacency effect correction of optical satellite image with sub-meter spatial resolution

物理学报. 2021, 70(13): 139101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202187>

Majorana零模式的电导与低压振荡散粒噪声

Low-bias oscillations of shot noise as signatures of Majorana zero modes

物理学报. 2018, 67(18): 187302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172372>

Rubrene : MoO<sub>3</sub>混合薄膜的制备及光学和电学性质

Preparation, optical, and electrical properties of rubrene : MoO<sub>3</sub> films

物理学报. 2019, 68(17): 178101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190035>

二维应变作用下超导薄膜LiFeAs的磁性和电子性质

Magnetism and electronic properties of LiFeAs superconducting thin film under two-dimensional strains effect

物理学报. 2019, 68(2): 027401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20180957>

专题: 低维材料的新奇物性

# PbBi<sub>3</sub> 低温合金薄膜的制备和超导性质\*

王巨丰 田明阳 杜宏健 马传许<sup>†</sup> 王兵<sup>‡</sup>

(中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 物理系, 合肥 230026)

(2022 年 1 月 7 日收到; 2022 年 1 月 23 日收到修改稿)

铋 (Bi) 和铅 (Pb) 都是重元素, 有很强的自旋-轨道耦合作用, 由于原子半径接近, 可形成丰富的原子取代合金结构. 尽管对高温合金相有了较深入的研究, 但对其低温物相的结构和超导物性的认识还很不全面. 本文采用低温共沉积和低温退火的方法, 在 Si(111)-(7 × 7) 衬底上制备了一种基于 Bi(110) 单晶结构中部分 Bi 原子被 Pb 取代的铅铋合金低温相超薄膜新结构, 利用扫描隧道显微术 (STM) 对其结构和电子学性质进行了表征. 通过结构表征, 确定了合金薄膜表面呈现  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ$  重构的 PbBi<sub>3</sub> 合金相, 其母体 Bi(110) 结构中 25% 的 Bi 原子被 Pb 取代了. 通过 STM 谱学测量, 发现合金相 PbBi<sub>3</sub> 为超导相. 变温实验表明, PbBi<sub>3</sub> 相的超导转变温度为 6.13 K. 在外加垂直磁场下出现的磁通涡旋结构表明 PbBi<sub>3</sub> 薄膜是第 II 类超导体, 估算出上临界磁场的下限为 0.92 T. 测量了由 Bi(110)-PbBi<sub>3</sub> 组成的共面型和台阶型正常金属-超导体异质结中的邻近效应, 并研究了外加磁场对超导穿透深度影响. 采用超导针尖与 PbBi<sub>3</sub> 衬底形成超导-真空-超导隧道结, 在超导能隙中观察到零偏压电导峰, 进一步证实了 PbBi<sub>3</sub> 的超导转变温度.

**关键词:** 铅铋合金, 超导相干长度, 邻近效应, 零偏压电导峰**PACS:** 74.78.-w, 68.55.-a, 74.45.+c, 07.79.Cz**DOI:** 10.7498/aps.71.20220050

## 1 引言

铋 (Bi) 作为元素周期表里质量最大的稳定元素, 具有强的自旋-轨道耦合作用, 是已知的多种拓扑绝缘体 (Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 等) 的母体材料<sup>[1-4]</sup>. 计算表明小于 8 个双原子层厚的 Bi(111) 以及超薄的黑磷结构 Bi(110) 膜均是单元素的二维拓扑绝缘体<sup>[5-7]</sup>. 但一般认为, 两个晶相的铋膜均不超导或超导温度极低 (<0.5 mK)<sup>[8,9]</sup>. 铅 (Pb) 是良好的超导元素, 其体相结构是第 I 类超导体, 而 Pb(111) 薄膜在厚度小于 250 nm 时转化为第 II 类超导体<sup>[10]</sup>, 并在厚度减小到一个原子层时仍能保持超导电性, 形成最薄的二维超导体系<sup>[11,12]</sup>. 由于铋原子和铅原子半径相差较小, 根据 Hume-Rothery 定则<sup>[13]</sup>, 它

们可以形成任意配比的替代型合金, 且表现出超导行为. 不同元素配比的铅铋 (Pb-Bi) 合金相的超导转变温度和临界磁场性质都被大量研究<sup>[14-16]</sup>, 包括合金相图中的稳定  $\epsilon$  相, 即 Pb<sub>7</sub>Bi<sub>3</sub><sup>[17]</sup>. 通常情况下, 低温制备的铅铋合金结构不同于  $\epsilon$  相<sup>[18,19]</sup>, 但其具体的结构信息和电子学性质仍缺乏深入研究. 我们之前的工作报道了低温稳定的 Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub> ( $x \approx 0.1$ ) 合金相<sup>[20]</sup>, 确定了合金结构是部分铅被铋取代的 Pb(111) 结构. 但仍没有在晶体 Bi 结构中引入 Pb 取代而获得超导合金的报道. 考虑到 Bi 单晶可能具有的拓扑属性, 这种结构可能为研究拓扑超导提供一种候选材料.

本文采用低温共沉积铅和铋的方法在 Si(111)-(7 × 7) 衬底上制备了名义厚度约为 4.8 nm 的超薄铅铋合金膜, 利用扫描隧道显微术 (scanning

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12074359) 和中国科学院 (批准号: XDB36020200) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cxma85@ustc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: bwang@ustc.edu.cn

tunneling microscopy, STM) 及其谱学技术 (scanning tunneling spectroscopy, STS) 测量了薄膜表面结构和电子学性质. 实验观测到了铅铋薄膜表面存在具有准四方结构的两种物相, 可分别归属为 Bi(110) 相和 PbBi<sub>3</sub> 合金相, 其中 PbBi<sub>3</sub> 相的结构是在 Bi(110) 基础上约 25% 的 Bi 原子被 Pb 取代, 其表面具有  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ$  重构. 变温 STS 测量得到 PbBi<sub>3</sub> 合金相的超导转变温度为 6.13 K, 对应的  $2\Delta(0)/(k_B T_c)$  约为 4.62. 在外加垂直磁场下, 测量了 PbBi<sub>3</sub> 薄膜中磁通涡旋结构的演化, 表明其为第 II 类超导体, 并估算出上临界磁场应该高于 0.92 T. 进一步, 探测了共面型和台阶型正常金属-超导体 (normal metal-superconductor, N-S) 异质结中超导邻近效应的穿透深度, 以及外加磁场对超导穿透深度的影响, 也研究了不同针尖 (非超导和超导针尖) 与 PbBi<sub>3</sub> 合金隧道结的输运行为.

## 2 实验部分

### 2.1 薄膜制备方法

薄膜制备主要在超高真空 (本底真空约为  $1 \times 10^{-10}$  mbar, 1 mbar = 100 Pa) 制备腔中进行. N 型 Si(111) 单晶衬底 (10 mm  $\times$  2 mm  $\times$  0.5 mm, 电阻率 5 m $\Omega$ ·cm, 合肥科晶材料技术有限公司产品) 用去离子水、无水乙醇 (分析纯)、丙酮 (分析纯) 进行超声清洗. 清洗后的 Si(111) 衬底传入真空腔中通过直流加热的方法进行多次高温退火 (1200 K, 60 s), 获得大面积的 (7  $\times$  7) 重构表面, 然后保持衬底在约 100 K, 用努森源 (Knudsen Cell) 以共沉积方式制备 Pb-Bi 合金薄膜. Pb 和 Bi 金属源纯度为 99.995% (Mateck 公司), 控制 Pb 和 Bi 蒸发速率分别为: 0.4 和 2.0  $\text{\AA}/\text{min}$  (1  $\text{\AA}$  = 0.1 nm), 沉积时间 20 min, 得到合金薄膜名义厚度约 4.8 nm. 合金膜沉积后, 样品温度升至约 200 K 进行低温退火 2 h.

### 2.2 合金薄膜表面结构和电子结构表征

制备的铅铋合金薄膜用极低温强磁场扫描隧道显微镜系统 (日本, Unisoku USM-1300 S, 本底真空优于  $1 \times 10^{-10}$  mbar) 进行表面原子和电子结构表征, 实验温度在 4.2 K 或 400 mK, 采用恒流模式扫描, 同时收集形貌图像和电流图像. 薄膜表面的微分电导谱 ( $dI/dV$ ) 用锁相放大技术采集, 正

弦调制电压  $V_{\text{mod}} = 0.1\text{--}2$  mV (root mean square, rms), 频率  $f = 971$  Hz. 所用偏压为相对于针尖的样品电压  $V_s$ . 归一化的零偏压电导采用 -10 mV 的电导值为基准归一化处理.

$dI/dV$  谱超导能隙的拟合采用如下公式 [21]:

$$\frac{dI}{dV} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Re} \left[ \frac{|E - i\Gamma|}{\sqrt{(E - i\Gamma)^2 - \Delta^2}} \right] \times \left( -\frac{\partial f(E + eV)}{\partial E} \right) dE, \quad (1)$$

其中,  $E$  为能量,  $\Delta$  为超导能隙,  $e$  为电子电量,  $V$  为所施加偏压, 展宽因子  $\Gamma$  描述准粒子寿命, 费米分布  $f$  用于温度展宽修正. 有一些测量因素也会带来能隙特征展宽, 比如所加小的调制电压和仪器的展宽, 这些外加展宽会带来系统误差, 在计算处理时采用高斯分布函数来描述这一作用, 因此在能隙拟合时还要卷积一个高斯分布函数.

通过变温实验得到不同温度  $T$  下的微分电导谱, 拟合出一系列超导能隙, 再根据超导能隙和温度的关系 ((2) 式) [22] 计算出合金相超导转变温度  $T_c$ :

$$\Delta(T) = \Delta(0) \times [1 - (T/T_c)^p]^{1/2}, \quad (2)$$

其中,  $\Delta(0)$  为 0 K 的超导能隙.

0 K 的超导相干长度  $\xi(0)$  可以由 Ginzburg-Landau (GL) 方程 [23,24] 给出:

$$\sigma(r) = \sigma_0 + (1 - \sigma_0) \times \{1 - \tanh[r/(\sqrt{2}\xi)]\}, \quad (3)$$

$$\xi(T) = \xi(0)(1 - T/T_c)^{-1/2}, \quad (4)$$

其中,  $\sigma_0$  是远离磁通涡旋处的归一化零偏压电导,  $r$  是到磁通涡旋中心的距离.

由此, 可以得到第 II 类超导体的上临界磁场 [24]:

$$H_{c2}(0) = \phi_0/(2\pi\xi^2(0)), \quad (5)$$

其中,  $\phi_0 = h/(2e)$  是磁通量子,  $h$  为普朗克常数.

## 3 结果与讨论

通过在 Si(111)(7  $\times$  7) 衬底表面共沉积铅铋原子得到的薄膜样品, 其表面大范围 STM 形貌图像 (图 1(a)) 显示出平整的台阶结构, 对应的零偏压电导图像 (图 1(b)) 显示样品表面存在两种具有明显差异的  $\alpha$  和  $\beta$  区域. 如图 1(c) 和图 1(d) 所示的统计分析表明,  $\alpha$  和  $\beta$  两种区域的单层台阶高度分别约为 3.1 和 2.7  $\text{\AA}$ , 其中  $\alpha$  区域表面台阶主

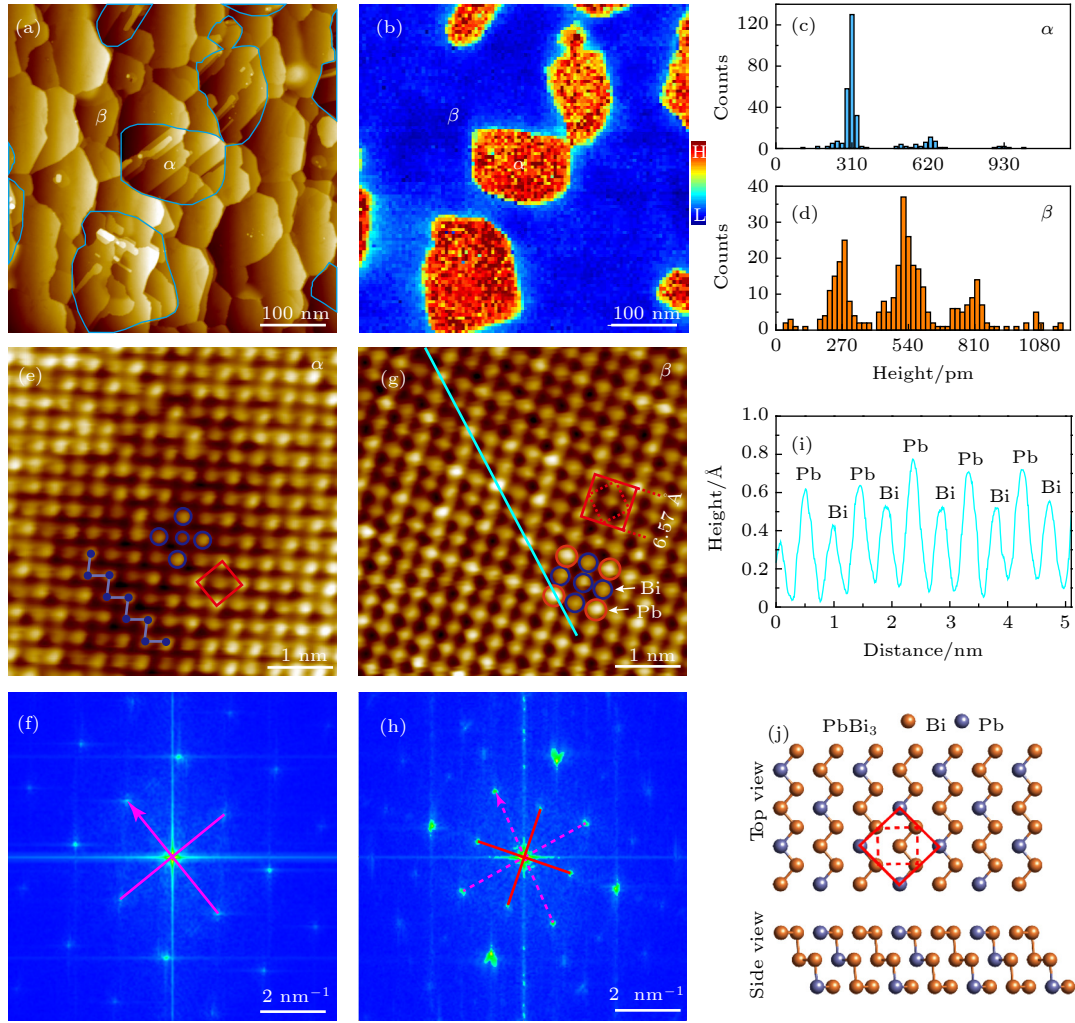


图 1 Pb-Bi 合金薄膜的生长和结构表征 (a), (b) 0.4 K 下获得的样品表面大范围 STM 形貌图像及对应区域的零偏压电导图像, 扫描条件: (a) 样品偏压  $V_s = -90$  mV, 隧穿电流  $I_t = 20$  pA, 扫描尺寸为  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ ; (b)  $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA. (c), (d)  $\alpha$  和  $\beta$  区域台阶高度分布的统计结果 (统计不同区域的约 100 幅大范围 STM 图像); (e), (f)  $\alpha$  区域的 STM 原子图像及其 FFT 图谱; (g), (h)  $\beta$  区域的 STM 原子图像及其 FFT 图谱; (e), (g) 扫描条件为  $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA, 扫描尺寸为  $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ ; (i) 沿 (g) 图中青色直线的高度轮廓线, 其中较高和较低的原子可分别归属为 Pb 和 Bi 原子; (j)  $\text{PbBi}_3$  薄膜结构模型的俯视图和侧视图

Fig. 1. Surface structure of the Pb-Bi alloy film: (a) STM topography image of the alloy surface at 0.4 K (sample bias  $V_s = -90$  mV and tunneling current  $I_t = 20$  pA,  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ ); (b) zero-bias conductance (ZBC) image acquired at 0.4 K within the same area in Fig. (a); (c) and (d) step height distributions of  $\alpha$  and  $\beta$  phases counted in around 100 images; (e) and (f) atomically-resolved STM image ( $V_s = -10$  mV and  $I_t = 1$  nA,  $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ ) and corresponding FFT pattern of the  $\alpha$  phase; (g) and (h) atomically-resolved STM image ( $V_s = -10$  mV and  $I_t = 1$  nA,  $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ ) and corresponding FFT pattern of the  $\beta$  phase; (i) height profile taken along the cyan line in Fig. (g), where the higher and lower atoms can be assigned as Pb and Bi atoms, respectively; (j) schematics of the top and side views of the  $\text{PbBi}_3$  alloy structure.

要以单层高度分布为主. 原子分辨的 STM 图像如图 1(e) 和图 1(g) 所示, 两相的表面原子结构均表现为周期性的类四方结构, 对应的快速傅里叶变换 (fast Fourier transform, FFT) 图谱分别如图 1(f) 和图 1(h) 所示, 得到  $\alpha$  相的表面晶格常数  $a_\alpha = 4.7 \text{ \AA}$  和  $b_\alpha = 4.5 \text{ \AA}$ .  $\alpha$  相的面内结构常数、层厚和典型的  $dI/dV$  谱 (图 2(a) 黑线) 均与 Bi(110) 面的特征一致<sup>[8]</sup>, 因此  $\alpha$  相可以归属为由于相分离形成

的 Bi(110) 单晶薄膜, 这也符合 Bi 在 Si(111)( $7 \times 7$ ) 衬底上优先形成 Bi(110) 超薄薄膜的生长特性<sup>[25]</sup>.  $\beta$  相的类四方格子单胞包含 4 个原子, 如图 1(g) 所示. 从图 1(h) 中傅里叶变换的结果可以看出, 它是 Bi(110) 晶格的  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ$  重构, 对应单胞大小为:  $a_\beta = 6.6 \text{ \AA}$ . 在 STM 形貌图上 (图 1(g)) 沿着单胞对角线方向拉轮廓线, 可以看到表面原子有约 13 pm 的高度起伏, 单胞顶角上的原子较高, 表

现为原子像上的亮点(红圈),其他几个原子较暗(蓝圈). Yuhara 等<sup>[26]</sup>的结果表明,铅铋合金 STM 形貌图上的亮点对应铅原子,暗点对应铋原子,高度差别来源于它们的原子大小不同,对应的原子尺寸分别约为 3.5 Å(Pb) 和 3.2 Å(Bi). 由此  $\beta$  相可以归属为  $\text{PbBi}_3$  合金,它的结构模型如图 1(j) 所示. 另一方面,考虑到大范围 STM 图形给出的  $\alpha$  和  $\beta$  区域面积比约为 2:4,采用  $\text{PbBi}_3$  结构可得到样品 Pb:Bi 约为 1:5,和实验中的铅铋蒸发速率相符合. 由较大的铅原子取代 Bi(110) 中部分铋原子,导致面内晶格变大,层间距离变小,使得合金单层高度较 Bi(110) 小(图 1(c) 和图 1(d)).

图 2(a) 为在 Bi(110) 和  $\text{PbBi}_3$  相表面得到的大范围  $dI/dV$ , 黑色谱线在 0.35 和 0.70 V 附近有两个明显的电子态峰,和文献报道的实验<sup>[27]</sup> 以及计算<sup>[28,29]</sup> 得到的 Bi(110) 表面的电子态特征一致.  $\text{PbBi}_3$  表面得到的红色谱线整体呈“V”形,在 0 V 处有一个小的类能隙特征. 图 2(b) 分别为两个相在 0.4 K 极低温条件下测量的小范围  $dI/dV$

谱. 可以看出,黑色谱线电导基本恒定,而红色谱线表现出典型的超导能隙特征,因此可进一步判定  $\text{PbBi}_3$  结构为具有超导电性的合金相. 图 1(b) 正是利用两种结构在零偏压电导的显著差异,直观地给出了合金表面的分相边界.

图 2(c) 给出了  $\text{PbBi}_3$  合金的超导能隙与温度的依赖关系. 当样品温度从 0.35 K 逐渐升高时,其超导能隙逐渐变弱,在温度高于 6.10 K 时,超导能隙几乎消失. 为了获得不同温度下的超导能隙,对  $\pm 3$  mV 范围内的谱做 BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) 理论拟合,如图 2(c) 中黑线所示. 相应地, Dynes 公式中得到的拟合准粒子寿命从 0.35 K 时的 18.79 ps ( $\Gamma = 0.037$  meV) 降低到 6.10 K 时的 1.90 ps ( $\Gamma = 0.342$  meV). 图 2(d) 为超导能隙与温度的依赖关系及采用 (2) 式的拟合结果,可以得到超导转变温度  $T_c = 6.13$  K. 拟合得到 0 K 下的超导能隙为 1.22 meV, 对应的超导耦合强度  $2\Delta(0)/(k_B T_c)$  为 4.62, 大于一般超导体 (3.53) 和纯铅 (4.29) 的耦合强度.

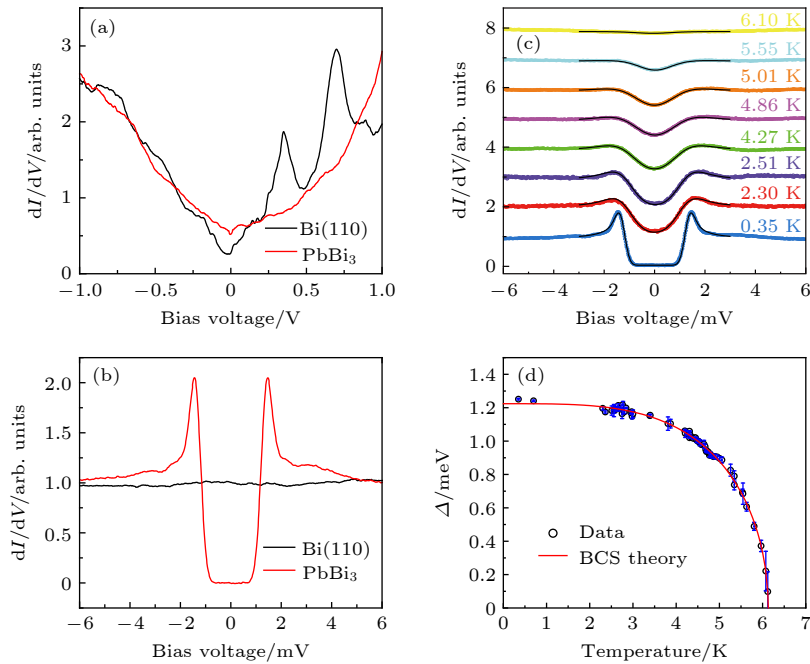


图 2  $\text{PbBi}_3$  合金薄膜的超导体性表征 (a), (b) 0.4 K 下在 Bi(110)(黑线) 和  $\text{PbBi}_3$ (红线) 表面区域采集的不同能量范围的典型  $dI/dV$  谱, 采谱条件: (a)  $V_s = -1$  V,  $I_t = 2$  nA, 调制偏压  $V_{\text{mod}} = 2$  mV; (b)  $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu$ V. (c)  $\text{PbBi}_3$  相变温  $dI/dV$  谱, 叠加在实验谱线上的黑线曲线 ( $\pm 3$  mV) 是基于 BCS 理论对能隙的拟合. 采谱条件:  $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu$ V. (d) 超导能隙大小和温度的依赖关系及 BCS 拟合

Fig. 2. Superconducting properties of  $\text{PbBi}_3$  alloy thin films: (a), (b) Representative  $dI/dV$  spectra acquired from the Bi(110) region (black line) and the  $\text{PbBi}_3$  region (red line), measured with a W tip at 0.4 K in different energy ranges ((a)  $V_s = -1$  V,  $I_t = 2$  nA,  $V_{\text{mod}} = 2$  mV; (b)  $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu$ V). (c) Temperature-dependent  $dI/dV$  spectra of the  $\text{PbBi}_3$  phase, overlaid with the fitting curves (in black,  $\pm 3$  mV) on the basis of BCS theory. The spectra are shifted vertically for clarity ( $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu$ V). (d) Temperature dependence of the superconducting energy gap extracted from Fig. (c) (black circles) and fitting with temperature-dependent superconducting gap  $\Delta(T)$  (red line) using BCS theory.

与我们之前得到的  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x$  合金相仅具有较小的面积不同<sup>[20]</sup>, 这里得到的  $\text{PbBi}_3$  薄膜具有较大的连续平台, 因此可在不同外加垂直磁场研究其涡旋态 (vortex) 演化. 图 3(a)–(c) 为 0.4 K 极低温下, 分别在 0.1, 0.2, 0.5 T 磁场下得到的归一化

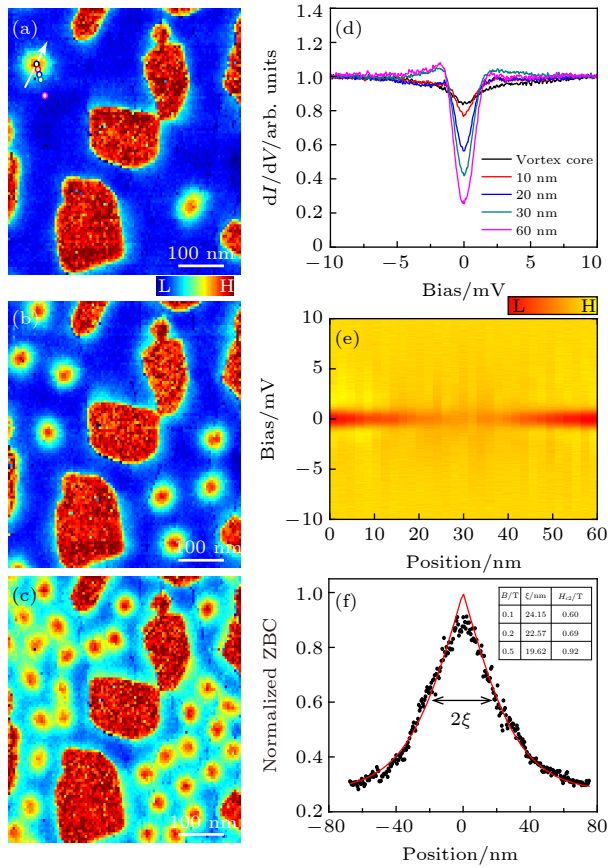


图 3  $\text{PbBi}_3$  合金薄膜的磁通涡旋态 (a)–(c) 0.4 K 下样品同一区域在 0.1, 0.2 和 0.5 T 外加垂直磁场下的零偏压电导成像, 采谱条件:  $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu\text{V}$ , 图像尺寸为  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ . (d) 0.1 T 磁场下距离磁通涡旋中心不同位置的  $dI/dV$  谱, 作谱位置如图 (a) 中彩色圆圈所示; 采谱条件:  $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu\text{V}$ . (e) 沿着图 (a) 中白色线采集的 30 条  $dI/dV$  得到的电导分布图; (f) 归一化零偏压电导在磁通涡旋上的分布及拟合结果

Fig. 3. Magnetic flux vortex state of  $\text{PbBi}_3$  alloy thin films: (a)–(c) normalized ZBC image measured at 0.4 K under different magnetic fields (0.1, 0.2 and 0.5 T) ( $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu\text{V}$ ,  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ ). (d) A series of differential conductance spectra obtained at vortex core and 10, 20, 30 and 60 nm off vortex core under 0.1 T magnetic field, as marked by colored dots in Fig. (a) ( $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu\text{V}$ ). (e) Two-dimensional (2D) conductance map plotted with 30  $dI/dV$  curves taken along the white line through the vortex in Fig. (a). (f) ZBC profile (black dots) across the vortex core under 0.1 T. The red curve is a theoretical fitting which gives a value of the superconducting coherence length  $\xi = (24.15 \pm 0.20)$  nm.

零偏压电导图. 可以看到在磁场作用下, 超导区域 (蓝色) 中出现了电导值较高的近圆形的失超区域 (红色), 且随着磁场的增大, 失超的区域变密, 这是由于磁场对超导薄膜的部分穿透形成的磁通涡旋结构, 因此  $\text{PbBi}_3$  薄膜属于第 II 类超导体. 在距离磁通涡旋中心不同位置测量的  $dI/dV$  谱如图 3(d) 所示. 越靠近 vortex 中心, 超导能隙逐渐减小, 零偏压电导不断增大. 沿着图 3(a) 中白色箭头跨过磁通涡旋中心等间距地采集  $dI/dV$  谱, 并以  $-10$  mV 处的电导为标准作归一化处理, 然后根据空间位置关系可以画成图 3(e) 所示的二维图像. 图 3(f) 给出了跨过 vortex 中心的零偏压电导的空间分布. 考虑零偏电导  $\sigma$  与距离 vortex 中心的位置  $r$  的关系满足 (3) 式, 拟合得到样品在 0.1, 0.2, 0.5 T 磁场下的超导相干长度分别为  $\xi = (24.15 \pm 0.20)$  nm,  $(22.57 \pm 0.35)$  nm,  $(19.62 \pm 0.30)$  nm. 实验测得超导相干长度  $\xi$  随着磁场  $B$  的增大而减小, 与之前的实验报道一致<sup>[23,30]</sup>. 该现象产生的原因是, 较高磁场下 vortex 密度增加间距减小, 相邻 vortex 间环形超流相互抵消, 使其尺寸变小<sup>[31]</sup>. 通过 (4) 式和 (5) 式, 可以得到  $\text{PbBi}_3$  薄膜的上临界磁场  $H_{c2}(0)$  的下限约为 0.92 T, 大于  $\text{Pb}(111)$  薄膜的上临界磁场<sup>[23,30]</sup>.

实验中, 合金薄膜样品中存在两种 Bi(110) 和  $\text{PbBi}_3$  相的异质结, 分别为共面型和台阶型, 用来研究具有准二维界面的正常金属-超导体 (N-S) 异质结邻近效应差异. 对于 N-S 异质结, 其准二维界面相当于一个约瑟夫森势垒<sup>[32,33]</sup>, 异质结界面的差异会显著影响 Andreev 反射<sup>[34]</sup>, 进而影响库珀对的传输与超导邻近效应. 图 4(a) 给出了共面型 N-S 异质结的 STM 形貌像, 其中上部分是  $\text{PbBi}_3$  超导合金相, 下部分是 Bi(110) 薄膜. 异质结界面的原子分辨图像如图 4(b) 所示, 其中插图显示了界面处进一步放大的图像, 可以直接观察到异质结两侧表面晶格单胞, 分别对应红色和黑色方框. 从图 4(b) 可以看出, 界面处原子自然过渡, 没有扭曲和错位, 单胞大小和方向都满足前面讲述的  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ$  重构关系. 沿着图 4(b) 中黑色带箭头直线从超导区向正常金属区采集  $dI/dV$  谱, 绘制成二维微分电导图像, 如图 4(c) 所示. 可以看到, 超导能隙在越过异质结界面进入正常金属一侧后依然存在, 一直延伸大约 4 nm. 图 4(d) 为从图 4(c) 中取出的归一化后的零偏压电导的空间分布. 零偏压电

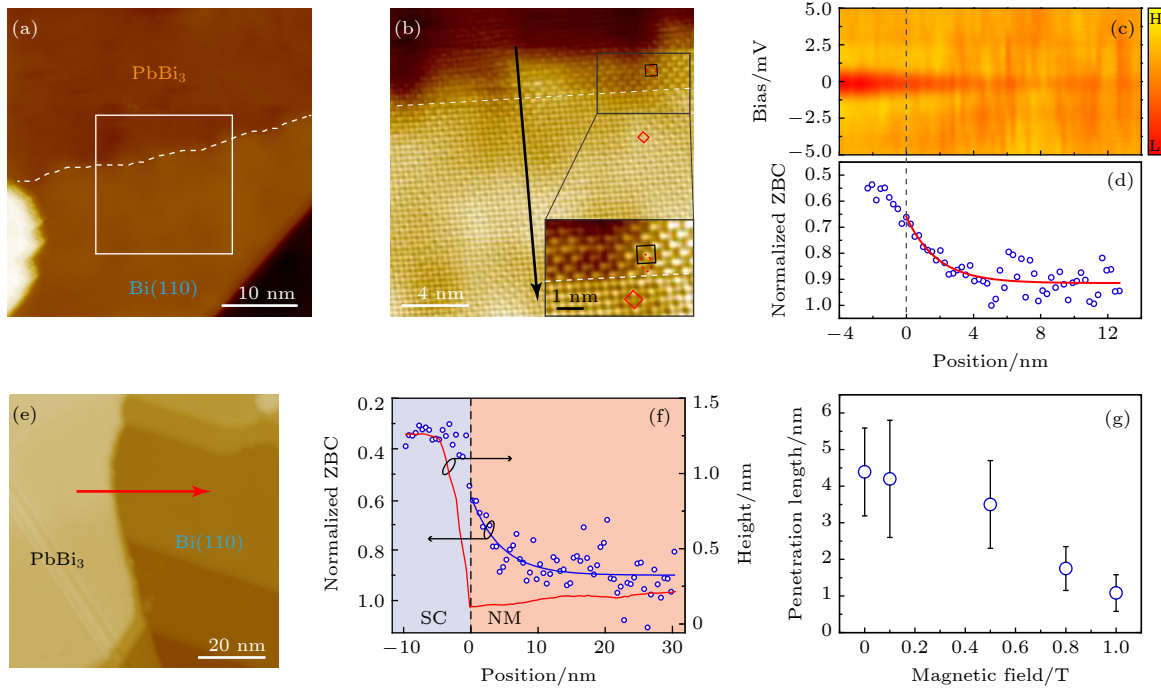


图 4 正常金属-超导体 (N-S) 异质结处的邻近效应 (a) 共面型 N-S 异质结的大范围 STM 形貌像; (b) 图 (a) 中白色正方形区域的异质结原子分辨图像; 扫描条件: (a)  $V_s = -50$  mV,  $I_t = 1$  nA, 图像尺寸为  $40$  nm  $\times$   $40$  nm; (b)  $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA, 图像尺寸为  $20$  nm  $\times$   $20$  nm. (c) 沿 (b) 中黑色带箭头直线所采的 60 条  $dI/dV$  谱绘成的二维电导图像, 采谱条件:  $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu$ V. (d) 从图 (c) 中提取的 N-S 结归一化的零偏压电导的空间分布, 蓝色圆圈是实验数据, 红色线是指数衰减拟合结果, 拟合公式为  $-0.25e^{-x/1.84} + 0.91$ ; 这里  $x$  为距离界面的位置坐标. (e) 台阶型 N-S 异质结的 STM 形貌像, 扫描条件:  $V_s = -90$  mV,  $I_t = 1$  nA, 图像尺寸为  $80$  nm  $\times$   $80$  nm. (f)  $0.5$  T 磁场下沿图 (e) 中红色带箭头直线获得的 N-S 结归一化零偏压电导的空间分布, 蓝色曲线是指数衰减拟合结果, 拟合公式为  $-0.32e^{-x/3.50} + 0.90$ ; 红色实线是对应的异质结表面高度轮廓线. 图 (c), (d) 和 (f) 中, 黑色虚线为异质结界面位置. (g) 图 (e) 中台阶型 N-S 异质结的超导邻近效应穿透深度随磁场的依赖关系

Fig. 4. Proximity effect at normal metal-superconductor (N-S) heterojunctions: (a) Large-area STM image of the alloy surface, showing an in-plane N-S heterojunction ( $V_s = -50$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $40$  nm  $\times$   $40$  nm). (b) High-resolution STM image of the white square region in Fig. (a) ( $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $20$  nm  $\times$   $20$  nm). (c) 2D conductance map plotted with 60 normalized  $dI/dV$  spectra acquired across the in-plane N-S heterojunction along the arrowed black line in Fig. (b) ( $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu$ V). (d) Plot of the normalized ZBC extracted from Fig. (c). The red curve is exponential fitting of the data with function as  $-0.25e^{-x/1.84} + 0.91$ , where  $x$  is the distance away from the lower step edge. (e) Large-area STM image showing another N-S heterojunction with different heights for the Bi(110) and PbBi<sub>3</sub> sides ( $V_s = -90$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $80$  nm  $\times$   $80$  nm). (f) Height profile (red curve) and the normalized ZBC (blue circles) along the arrowed red line in Fig. (e), acquired at a magnetic field strength  $B = 0.5$  T. The blue curve is exponential fitting of the data with function as  $-0.32e^{-x/3.50} + 0.90$ . In Figs. (c), (d) and (f), the conductance at the setpoint bias ( $V_s = -10$  mV) in the  $dI/dV$  curves is normalized to 1. The dashed lines indicate the interfaces of the N-S heterojunctions in Figs. (c), (d) and (f). (g)  $B$ -dependent lateral superconducting penetration length in the step-type N-S heterojunction shown in Fig. (e).

导在跨过结区边界时连续变化, 没有出现跳变, 说明界面势垒很小, 电子的通透性好, 符合结构外延的特性. 用指数衰减公式对实验数据进行拟合<sup>[35]</sup>, 得到邻近效应穿透深度为  $1.84$  nm, 更准确的计算应该用复杂的 Usadel 公式进行拟合<sup>[36]</sup>. 图 4(e) 展示了另一种台阶状的 N-S 异质结, 其高度轮廓线 (图 4(f) 红线) 表明 PbBi<sub>3</sub> 膜要较 Bi(110) 膜高约  $1.14$  nm. 沿着图 4(e) 中带箭头红色直线从超导区 (PbBi<sub>3</sub>) 向的正常金属区 (Bi(110)) 采集的零偏压电导, 如图 4(f) 中蓝色圆圈所示, 在界面处呈现出

明显的不连续增强, 与之前报道的台阶型 N-S 异质结的行为类似<sup>[20]</sup>. 说明相比共面型 N-S 异质结 (图 4(a)), 台阶型的 N-S 异质结 (图 4(e)) 在界面存在较大的势垒, 很可能跟其不具有原子级陡峭的界面有关. 以台阶型的 N-S 异质结为例, 实验中我们进一步测量了不同磁场下邻近效应穿透深度的变化. 对不同磁场下得到零偏压电导分布进行指数拟合, 得到的穿透深度数据如图 4(g) 所示. 可以看出磁场越大, 零偏压电导增大得越快, 邻近效应的穿透深度越小, 即外磁场会抑制邻近效应, 这是

因为磁场对库珀对相干性的破坏导致的. 比较图 4(d) 和图 4(g) 中得到的共面型和台阶型 N-S 异质结的超导穿透深度 (无磁场下), 发现前者 (1.84 nm) 要比后者 (4.39 nm) 小得多, 可能是由局域膜厚差异所产生的该台阶型异质结具有更大的界面接触面积<sup>[20]</sup>.

在一些情况下, 观察到在  $\text{PbBi}_3$  的超导能隙内出现零偏压电导峰 (zero-bias conductance peak, ZBCP) 信号. 为了理解观测到的零偏压电导峰的来源, 进一步对这一现象在不同条件做了测量. 如图 5(a) 所示, 4.2 K 温度下在  $\text{PbBi}_3$  表面测得的  $dI/dV$  谱 (红色) 在 0 mV 位置表现出一个孤立的电导峰, 但是 ZBCP 在 0.4 K 下的  $dI/dV$  谱 (黑色) 中消失, 这和之前在拓扑超导体中报道的 ZBCP 对温度的依赖关系并不一致<sup>[37,38]</sup>. 另外, 相同实验条件下 (4.2 K), 在远离 N-S 结的 Bi(110) 表面测量的  $dI/dV$  谱也出现了超导能隙. 因此, 可推测实验观

测到的 ZBCP 可能是由于 W 针尖受到样品污染导致超导. 为了验证该推测, 获取了不同温度下  $\text{PbBi}_3$  相的  $dI/dV$  谱, 如图 5(b) 所示. 可以看出, 在 2.45 和 3.03 K 时, 测量不到 ZBCP; 随着温度的升高, ZBCP 逐渐增强, 在 5.30 K 时最为明显; 随着温度进一步升高, 超导能隙的减小以及温度的展宽导致 ZBCP 减弱. 根据 ZBCP 随温度的这一变化趋势, 可以得出 ZBCP 是由于针尖超导, 在针尖和样品之间形成对称型超导-绝缘体-超导 (superconductor-insulator-superconductor, S-I-S) 隧道结导致的. 这是因为两端超导能隙相等的 S-I-S 隧道结在有限温度下库珀对受激形成准粒子, 准粒子在能隙上有一定布居, 从而隧穿形成零偏压微分电导<sup>[39,40]</sup>. 图 5(b) 中的黑色线是对  $dI/dV$  谱做 S-I-S 隧道结 BCS 理论拟合的结果. 这里简单假设针尖和超导  $\text{PbBi}_3$  的超导能隙相等, 即  $\Delta_{\text{tip}} = \Delta_{\text{sample}}$ , 拟合得

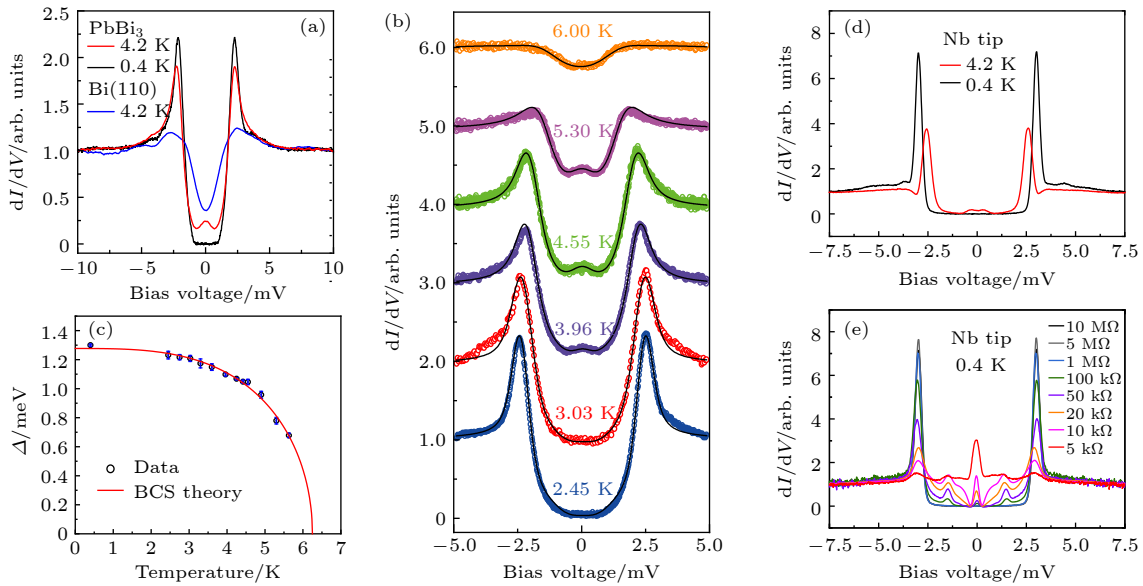


图 5 超导针尖引起的零偏压电导峰现象 (a) 在  $\text{PbBi}_3$  表面 (4.2 K (红色) 和 0.4 K (黑色)) 和 Bi(110) 表面 (4.2 K, 蓝色) 采集的  $dI/dV$  谱; 采谱条件:  $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu$ V. (b) 不同温度下  $\text{PbBi}_3$  表面的  $dI/dV$  谱, 叠加在实验谱线上的黑色曲线 ( $\pm 5$  mV) 是基于 BCS 理论对能隙的拟合; 采谱条件:  $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu$ V. (c) 超导能隙大小和温度的依赖关系及拟合结果; (d) 不同温度下, 用超导 Nb 针尖在  $\text{PbBi}_3$  表面得到的  $dI/dV$  谱 ( $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu$ V); (e) 0.4 K 下 Nb 针尖获得的  $dI/dV$  谱随隧道结电阻的变化 ( $V_s = -10$  mV,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu$ V,  $I_t = 1$  nA (10 M $\Omega$ ), 2 nA (5 M $\Omega$ ), 10 nA (1 M $\Omega$ ), 100 nA (100 k $\Omega$ ), 200 nA (50 k $\Omega$ ), 500 nA (20 k $\Omega$ ), 1  $\mu$ A (10 k $\Omega$ ), 2  $\mu$ A (5 k $\Omega$ ))

Fig. 5. Properties and origin of ZBCP: (a)  $dI/dV$  spectra taken on  $\text{PbBi}_3$  (black at 0.4 K; red at 4.2 K) and Bi(110) (blue at 4.2 K) region. (b) Temperature-dependent  $dI/dV$  spectra of the  $\text{PbBi}_3$  region, overlaid with the fitting curves (in black) on the basis of BCS theory, and the spectra are shifted vertically for clarity. (c) Temperature dependence of the superconducting energy gap  $\Delta(T)$  extracted from Fig. (b) (black dots) and fitting with temperature-dependent superconducting gap (red line) using BCS theory, assuming a superconducting tip with gap  $\Delta_{\text{tip}} = \Delta_{\text{sample}}$ . The extracted superconducting gap of 1.27 meV and  $T_c = 6.25$  K are similar to the result obtained in Fig. 2(d). (d) Two spectra taken on the  $\text{PbBi}_3$  surface at 4.2 and 0.4 K with a superconducting Nb tip ( $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu$ V). (e) The evolution of spectra with the decrease of tunneling junction's impedance at 0.4 K with a superconducting Nb tip ( $V_s = -10$  mV,  $V_{\text{mod}} = 100$   $\mu$ V,  $I_t = 1$  nA (10 M $\Omega$ ), 2 nA (5 M $\Omega$ ), 10 nA (1 M $\Omega$ ), 100 nA (100 k $\Omega$ ), 200 nA (50 k $\Omega$ ), 500 nA (20 k $\Omega$ ), 1  $\mu$ A (10 k $\Omega$ ), 2  $\mu$ A (5 k $\Omega$ )).



到的超导能隙  $\Delta(T)$  随温度  $T$  的变化如图 5(c) 所示 (黑色点). 红线是采用 (2) 式的拟合结果, 可以得到超导转变温度  $T_c = 6.25$  K, 0 K 下的超导能隙为 1.27 meV, 与图 2(d) 给出的结果基本符合. 说明实验观察到的 ZBCP 很可能是针尖超导导致的 S-I-S 隧道结效应.

为了进一步说明 ZBCP 来自于 S-I-S 隧道结效应, 利用超导的 Nb 针尖在 PbBi<sub>3</sub> 表面测量了不同温度下的  $dI/dV$  谱, 如图 5(d) 所示. 根据 0.4 K 下超导共振峰的能量位置 ( $\pm 2.9$  meV), 可得到 Nb 针尖的超导能隙  $\Delta_{\text{tip}} \approx 1.7$  meV. 同时, 在 0.4 K 下, 超导能隙内部没有出现明显的电导峰, 但是 4.2 K 的  $dI/dV$  谱在超导能隙中 0 mV 附近有一个较宽的电导峰, 表现为关于 0 mV 对称的双峰结构. 这正是由于 S-I-S 隧道结针尖和样品超导能隙不相等导致的, 热激发引起的超导能隙内电导峰分布在  $\pm |\Delta_{\text{tip}} - \Delta_{\text{sample}}|$  位置<sup>[39,40]</sup>, 不再位于 0 mV. 这一现象与之前报道的使用 Al 针尖在 Sr<sub>2</sub>RuO<sub>4</sub> 表面观测到的热诱导行为一致<sup>[41]</sup>. 最后, 在 0.4 K 下研究了 S-I-S 隧道结  $dI/dV$  谱随隧道结电阻的变化. 如图 5(e) 所示, 在结电阻大于 1 M $\Omega$  时, 超导能隙内没有出现电导峰, 与图 4(d) (结电阻为 10 M $\Omega$ ) 中 0.4 K 下的黑色谱线一致. 随着结电阻逐渐减小到小于 100 k $\Omega$  时, 超导能隙内开始出现零能电导峰且不断增强. 这是由于针尖和样品之间距离足够近, 构成了弱耦合的约瑟夫森结, 结内出现超导电流 (Josephson supercurrent) 导致的<sup>[42]</sup>. 此外, 能隙内还存在因 Andreev 反射产生的非零能电导峰<sup>[42]</sup>. 与此不同, 图 5(a) 和图 5(b) 观察到 ZBCP 的隧道结电阻为 10 M $\Omega$  ( $V_s = -10$  mV,  $I_t = 1$  nA), 这与出现约瑟夫森超导电流的条件相差很远, 可进一步佐证前者是来源于对称型 S-I-S 的隧道结效应, 也表明所观测到的零偏压电导峰应该与 Majorana 零能模 (Majorana zero mode, MZM)<sup>[43–45]</sup> 无关. 在超导体系中类似测量到的零偏压电导峰应注意热激发和 S-I-S 隧道结这些相关的效应.

## 4 结 论

采用低温共沉积的方法在 Si(111)-(7  $\times$  7) 衬底上制备了超薄铅铋合金膜, 利用 STM/STS 研究了其原子结构和超导物性. 实验发现了合金样品中存在相分离现象, 产生了纯铋相 Bi(110) 和合金相

PbBi<sub>3</sub>. 通过原子结构与超导特性表征, 确定合金相结构是在 Bi(110) 基础上铅取代 25% 的铋形成的  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ$  重构. 通过测量变温 STS 谱及 BCS 理论拟合, 得到合金相的超导转变温度为 6.13 K. 通过对磁场下 PbBi<sub>3</sub> 磁通涡旋的分析, 得到 PbBi<sub>3</sub> 薄膜的上临界磁场大于 0.92 T. 研究了 Bi(110)-PbBi<sub>3</sub> 组成的不同类型的正常金属-超导体中准二维界面处的邻近效应, 并证实了超导穿透深度受到外加磁场的影响. 最后, 对实验中观察到的超导能隙内零偏压电导峰来源及性质进行了研究, 表明其起源于针尖超导引起的隧道结效应. 考虑到铋体系的拓扑属性, 基于 Bi(110) 结构的 PbBi<sub>3</sub> 相可能具有的拓扑超导特性有待进一步研究.

## 参考文献

- [1] Wang Z, Sun Y, Chen X Q, Franchini C, Xu G, Weng H, Dai X, Fang Z 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195320
- [2] Bansil A, Lin H, Das T 2016 *Rev. Mod. Phys.* **88** 021004
- [3] Autès G, Isaeva A, Moreschini L, Johannsen J C, Pisoni A, Mori R, Zhang W, Filatova T G, Kuznetsov A N, Forró L, Van den Broek W, Kim Y, Kim K S, Lanzara A, Denlinger J D, Rotenberg E, Bostwick A, Griioni M, Yazayev O V 2016 *Nat. Mater.* **15** 154
- [4] Liu C C, Zhou J J, Yao Y, Zhang F 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 066801
- [5] Murakami S 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 236805
- [6] Wada M, Murakami S, Freimuth F, Bihlmayer G 2011 *Phys. Rev. B* **83** 121310
- [7] Lu Y, Xu W, Zeng M, Yao G, Shen L, Yang M, Luo Z, Pan F, Wu K, Das T, He P, Jiang J, Martin J, Feng Y P, Lin H, Wang X S 2015 *Nano Lett.* **15** 80
- [8] Hofmann P 2006 *Prog. Surf. Sci.* **81** 191
- [9] Prakash O, Kumar A, Thamizhavel A, Ramakrishnan S 2017 *Science* **355** 52
- [10] Dolan G J, Silcox J 1973 *Phys. Rev. Lett.* **30** 603
- [11] Zhang T, Cheng P, Li W J, Sun Y J, Wang G, Zhu X G, He K, Wang L L, Ma X C, Chen X, Wang Y Y, Liu Y, Lin H Q, Jia J F, Xue Q K 2010 *Nat. Phys.* **6** 104
- [12] Uchihashi T 2017 *Supercond. Sci. Technol.* **30** 013002
- [13] Egami T, Waseda Y 1984 *J. Non-Cryst. Solids* **64** 113
- [14] Adler J G, Ng S C 1965 *Can. J. Phys.* **43** 594
- [15] Chen T T, Leslie J D, Smith H J T 1971 *Physica* **55** 439
- [16] Dynes R C, Rowell J M 1975 *Phys. Rev. B* **11** 1884
- [17] Gokcen N A 1992 *J. Phase Equil.* **13** 21
- [18] Fujime S 1966 *Japan. J. Appl. Phys.* **5** 59
- [19] Borromeo-Gautier C, Giessen B C, Grant N J 1968 *J. Chem. Phys.* **48** 1905
- [20] Tian M Y, Wang J F, Du H J, Ma C X, Wang B 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 170703 (in Chinese) [田明阳, 王巨丰, 杜宏伟, 马传许, 王兵 2021 物理学报 **70** 170703]
- [21] Dynes R C, Narayanamurti V, Garno J P 1978 *Phys. Rev. Lett.* **41** 1509
- [22] Liu J, Wu X, Ming F, Zhang X, Wang K, Wang B, Xiao X 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 265007
- [23] Ning Y, Song C, Wang Y, Chen X, Jia J, Xue Q, Ma X 2010

- J. Phys. Condens. Matter* **22** 065701
- [24] Eskildsen M, Kugler M, Tanaka S, Jun J, Kazakov S, Karpinski J, Fischer O 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 187003
- [25] Yaginuma S, Nagao T, Sadowski J, Saito M, Nagaoka K, Fujikawa Y, Sakurai T, Nakayama T 2007 *Surf. Sci.* **601** 3593
- [26] Yuhara J, Yokoyama M, Matsui T 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 074314
- [27] Liu J Y, Sun H H, Guan D D, Li Y Y, Wang S Y, Liu C H, Zheng H, Jia J F 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 170701 (in Chinese) [刘建宇, 孙昊桦, 管丹丹, 李耀义, 王世勇, 刘灿华, 郑浩, 贾金锋 2018 *物理学报* **67** 170701]
- [28] Yaginuma S, Nagaoka K, Nagao T, Bihlmayer G, Koroteev Y M, Chulkov E V, Nakayama T 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 014701
- [29] Nagase K, Kokubo I, Yamazaki S, Nakatsuji K, Hirayama H 2018 *Phys. Rev. B* **97** 195418
- [30] Ning Y, Song C, Guan Z, Ma X, Chen X, Jia J, Xue Q 2009 *EPL* **85** 27004
- [31] Sonier J E 2004 *J. Phys. Condens. Matter* **16** S4499
- [32] Brun C, Cren T, Cherkez V, Debontridder F, Pons S, Fokin D, Tringides M C, Bozhko S, Ioffe L B, Altshuler B L, Roditchev D 2014 *Nat. Phys.* **10** 444
- [33] Yoshizawa S, Kim H, Kawakami T, Nagai Y, Nakayama T, Hu X, Hasegawa Y, Uchihashi T 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 247004
- [34] Andreev A F 1964 *Sov. Phys. JETP* **19** 1228
- [35] Kim J, Chua V, Fiete G A, Nam H, MacDonald A H, Shih C K 2012 *Nat. Phys.* **8** 464
- [36] Usadel K D 1970 *Phys. Rev. Lett.* **25** 507
- [37] Sasaki S, Kriener M, Segawa K, Yada K, Tanaka Y, Sato M, Ando Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 217001
- [38] Yu W, Haenel R, Rodriguez M A, Lee S R, Zhang F, Franz M, Pikulin D I, Pan W 2020 *Phys. Rev. Research* **2** 032002(R)
- [39] Blackford B L, March R H 1968 *Can. J. Phys.* **46** 141
- [40] Zhang Y H 2009 *Superconducting Physics* (3rd Ed.) (Hefei: University of Science and Technology of China Press) pp348–351 (in Chinese) [张裕恒 2009 *超导物理* (第三版) (合肥: 中国科学技术大学出版社) 第348—351页]
- [41] Suderow H, Crespo V, Guillamon I, Vieira S, Servant F, Lejay P, Brison J, Flouquet J 2009 *New J. Phys.* **11** 093004
- [42] Ternes M, Schneider W D, Cuevas J C, Lutz C P, Hirjibehedin C F, Heinrich A J 2006 *Phys. Rev. B* **74** 132501
- [43] Majorana E 1937 *Il. Nuovo. Cimento.* **14** 171
- [44] Xu J P, Wang M X, Liu Z L, Ge J F, Yang X, Liu C, Xu Z A, Guan D, Gao C L, Qian D, Liu Y, Wang Q H, Zhang F C, Xue Q K, Jia J F 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 017001
- [45] Sun H H, Zhang K W, Hu L H, Li C, Wang G Y, Ma H Y, Xu Z A, Gao C L, Guan D D, Li Y Y, Liu C, Qian D, Zhou Y, Fu L, Li S C, Zhang F C, Jia J F 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 257003

## SPECIAL TOPIC—Novel properties of low-dimensional materials

# Structural and superconducting properties of low-temperature ultrathin PbBi<sub>3</sub> films<sup>\*</sup>

Wang Ju-Feng   Tian Ming-Yang   Du Hong-Jian

Ma Chuan-Xu<sup>†</sup>   Wang Bing<sup>‡</sup>

(Department of Physics, Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale,

University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

( Received 7 January 2022; revised manuscript received 23 January 2022 )

### Abstract

Bismuth (Bi), as a stable heaviest element in the periodic table of elements, has strong spin-orbit coupling, which has attracted a lot of attention as the parent material of various known topological insulators. Previous calculations predicted that Bi(111) with a thickness less than eight bilayers and the ultrathin black-phosphorus-like Bi(110) films are single-element two-dimensional (2D) topological insulators. However, it is generally believed that these crystalline bismuth phases are not superconducting or their transition temperature should be lower than 0.5 mK. Lead (Pb) is a good superconducting elementary material, and there is a relatively small

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074359) and the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB36020200).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: cxma85@ustc.edu.cn

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: bwang@ustc.edu.cn

difference in radius between the Bi atom and Pb atom. According to the Hume-Rothery rule, it is expected that Pb/Bi alloys in an arbitrary ratio should be superconducting. One may thus expect to form crystalline Bi based superconductors by Pb substitution, which might host intriguing topological superconductivity. While our previous work has demonstrated a low-temperature stable  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x$  ( $x \sim 0.1$ ) alloy phase in which Pb in the Pb(111) structure is partially replaced by Bi, the Bi crystalline structure-based phases of the superconducting alloys still lack in-depth research. Here, we report a new low-temperature phase of Pb-Bi alloy thin film, namely  $\text{PbBi}_3$ , on the Si(111)-(7 × 7) substrate, by co-depositing Pb and Bi at a low temperature of about 100 K followed by an annealing treatment of 200 K for 2 h. Using low-temperature scanning tunneling microscopy and spectroscopy (STM/STS), we characterize *in situ* the surface structure and superconducting properties of the Pb-Bi alloy film with a nominal thickness of about 4.8 nm. Two spatially separated phases with quasi-tetragonal structure are observed in the surface of the Pb-Bi alloy film, which can be identified as the pure Bi(110) phase and the  $\text{PbBi}_3$  phase, respectively, based on their distinct atomic structures, step heights and STS spectra. The  $\text{PbBi}_3$  film has a base structure similar to Bi(110), where about 25% of the Bi atoms are replaced by Pb, and the surface shows a  $\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ$  reconstructed structure. The superconducting behavior of the  $\text{PbBi}_3$  phase is characterized using variable-temperature STS spectra. We obtain that the superconducting transition temperature of  $\text{PbBi}_3$  is about 6.13 K, and the  $2\Delta(0)/k_B T_c$  ratio is about 4.62 using the fitting parameter of  $\Delta(0) = 1.22$  meV at 0 K. By measuring the magnetic field dependent superconducting coherence length, the critical field is estimated at larger than 0.92 T. We further investigate the superconducting proximity effect in the normal metal-superconductor (N-S) heterojunction consisting of the non-superconducting Bi(110) domain and the superconducting  $\text{PbBi}_3$  domain. The N-S heterojunctions with both in-plane configuration and step-like configuration are measured, which suggest that the atomic connection and the area of the quasi-2D Josephson junctions and the external magnetic field can affect the lateral superconducting penetration length. We also observe the zero-bias conductance peaks (ZBCPs) in the superconducting gap of the  $\text{PbBi}_3$  surface in some cases at zero magnetic field. By measuring  $dI/dV$  spectra at various temperatures and by adopting a superconducting Nb tip, we identify that the ZBCP originates from the superconductor-insulator-superconductor (S-I-S) junction formed between a superconducting tip and the sample. Nevertheless, the Bi(110)-based  $\text{PbBi}_3$  phase may provide a possible platform to explore the intriguing topological superconducting behaviors at the vortexes under magnetic fields, or in the vicinity of the potentially topological superconducting Bi(110) islands by considering the proximity effect.

**Keywords:** bismuth-lead alloy, superconducting coherence length, proximity effect, zero-bias conductance peak

**PACS:** 74.78.-w, 68.55.-a, 74.45.+c, 07.79.Cz

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220050