

高质量 FeSe 单晶薄膜的制备及相关性能表征

杨桦 冯中沛 林泽丰 胡卫 秦明阳 朱北沂 袁洁 金魁

Preparation and characterization of high-quality FeSe single crystal thin films

Yang Hua Feng Zhong-Pei Lin Ze-Feng Hu Wei Qin Ming-Yang Zhu Bei-Yi Yuan Jie Jin Kui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 207416 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180940

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180940>

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

空心圆柱形永磁体内径对单畴 GdBCO 超导块材磁悬浮力的影响

Effect of inner diameter of hollow cylindrical permanent magnet on levitation force of single domain GdBCO bulk superconductor

物理学报.2018, 67(7): 077401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172418>

压力下铁砷基化合物的超导电性研究

Superconductivities of pressurized iron pnictide superconductors

物理学报.2017, 66(3): 037402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.037402>

时效 Ag-7wt.%Cu 合金的微观组织、电阻率和硬度

Microstructure, resistivity, and hardness of aged Ag-7wt.%Cu alloy

物理学报.2017, 66(2): 027401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.027401>

$Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ 单晶 ($T_c=38.5K$) 磁通钉扎力与钉扎机理研究

Investigation on the flux pinning force and flux pinning mechanism in $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ single crystal with $T_c = 38.5 K$

物理学报.2015, 64(11): 117401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.117401>

MgB_2 超导膜的厚度与其 $J_c(5K,0T)$ 的关系

Thickness dependence of critical current density in MgB_2 films fabricated by hybrid physical-chemical vapor deposition

物理学报.2013, 62(19): 197401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.197401>

高质量FeSe单晶薄膜的制备及相关性能表征*

杨桦^{1)2)#} 冯中沛^{1)2)#} 林泽丰¹⁾²⁾ 胡卫¹⁾²⁾ 秦明阳¹⁾²⁾
朱北沂¹⁾ 袁洁¹⁾³⁾ 金魁^{1)2)3)†}

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, 北京 100049)

3)(中国科学院真空物理重点实验室, 北京 100190)

(2018年5月11日收到; 2018年5月21日收到修改稿)

在铁基超导体中, FeSe具有最简单的晶体结构和化学组成, 而且其超导转变温度具有较大的调控空间, 因此适合作为超导机理研究和应用的载体. 高质量样品的研制是物性研究和器件应用的前提, 本文系统地研究了利用激光脉冲沉积技术制备FeSe薄膜的工艺条件, 在多种衬底上成功地制备出高质量的 β -FeSe薄膜, 并首次实现了超导临界转变温度从小于2 K到14 K的连续调控, 这为FeSe超导机理研究提供了样品支持. 为探究FeSe薄膜超导电性变化的起因, 从 β -FeSe超导电性与晶格常数 c 正相关出发, 基于简单的费米面填充假设, 第一性原理计算可以很好地解释晶格常数 c 的变化规律, 但该假设并不能完全符合角分辨光电子能谱实验给出的电子结构演变过程. 因此 β -FeSe薄膜的超导电性、晶格结构和电子结构三者之间的关系还有待澄清, 该问题的解决将为FeSe超导机理研究提供重要的线索, 而上述系列高质量的 β -FeSe薄膜样品恰好能为该问题的研究提供理想的载体. 本文根据实验和已有的相关研究结果, 详细介绍了FeSe薄膜的脉冲激光沉积制备及其优化, 以期为后续的薄膜研究应用提供参考.

关键词: 超导, 可调控超 T_c , β -FeSe薄膜, 脉冲激光沉积

PACS: 74.25.-q, 74.25.F-, 73.50.-h, 74.25.fc

DOI: 10.7498/aps.67.20180940

1 引言

2008年初, Wu研究组^[1]发现 β -FeSe粉末块材具有8.5 K的超导临界转变温度(superconducting critical temperature, T_c), 引发了FeSe基超导体的研究热潮. 在FeSe基超导体中, 11体系具有最简单的反氧化铅型晶体结构($P4/nmm$), 但却拥有丰富的物理性质, 其主要包括 $\text{FeSe}_{1\pm x}$, $\text{Fe}_{1\pm y}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ 和 $\text{Fe}_{1\pm y}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ 三个子体系^[1-6]. 特别是其中的 $\text{FeSe}_{1\pm x}$ 体系, 因

为它具有更为独特的物性且与 $\text{Fe}_{1\pm y}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ 和 $\text{Fe}_{1\pm y}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)$ 体系差异较大, 所以 $\text{FeSe}_{1\pm x}$ 多被视为一个相对独立的研究体系. 因此, 本文研究主要围绕 $\text{FeSe}_{1\pm x}$ 体系进行讨论. $\text{FeSe}_{1\pm x}$ 在不同调控手段下其 T_c 可在8.5 K至几十开尔文之间变化^[7-14], 显然研究该现象的内在机理对理解铁基高温超导机理至关重要. 高质量的样品研制是FeSe本征物性研究的前提, FeSe样品研制实验主要包括块材和薄膜两大部分. FeSe超导电性对Fe, Se组分比例极其敏感^[15], 在块材样品的制备实验中难以实现 T_c 的连续可调控. 首先, 在FeSe多晶

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2015CB921000, 2016YFA0300301, 2017YFA0303003)、国家自然科学基金(批准号: 11474338, 11674374)、北京市科技计划课题(批准号: Z161100002116011, D161100002416003, D161100002416001)、中国科学院前沿重点项目(批准号: QYZDB-SSW-SLH008, QYZDY-SSW-SLH001)、中国科学院B类先导专项(批准号: XDB07020100)、脉冲强磁场实验装置开放课题(批准号: PHMFF2015008)和中国科学院B类先导科技专项培育项目(批准号: XDPB01)资助的课题.

共同第一作者

† 通信作者. E-mail: kuijin@iphy.ac.cn

表1 FeSe 薄膜生长相关文献概览 (1 Torr = 133.3 Pa, 1 Å = 0.1 nm)
 Table 1. An overview of relevant literature about the growth of FeSe thin films (1 Torr = 133.3 Pa, 1 Å = 0.1 nm).

生长方法	发表年份	衬底	生长温度/°C	气氛/Torr	激光能量密度/J·cm ⁻²	溅射频率/Hz	膜厚/nm	c/Å	a/Å	T _c /K		文献
										Onset	Zero	
PLD	2009	MgO	320	10 ⁻⁵	5—6	—	100	—	—	9	6	[29]
							140	—	—	2.3	—	
							280	—	—	4	2.1	
							490	—	—	4.8	3	
							500	—	—	6.3	4.3	
							1030	—	—	6.3	4.3	
							100	—	—	—	—	
							140	—	—	10	4.5	
							400	—	—	9.2	4.2	
							1000	—	—	9.4	3.5	
2009	SrTiO ₃ LSAT LaAlO ₃	620—630	3×10 ⁻⁷	(或 Ar)	10	2	200	—	—	—	—	[21]
							200	—	—	—	—	
							200	—	—	11.8	3.4	
2009	MgO SrTiO ₃ LaAlO ₃	380	10 ⁻⁶	—	—	—	50	5.51	—	—	—	[22]
							200	—	—	7.5	—	
							50	—	—	—	—	
							100	5.52	—	7.4	—	
							50	5.51	—	10.1	—	
							200	—	—	8.1	—	
2010	MgO LaAlO ₃ SrTiO ₃ (100)-Si amorphous-SiO _x	320	—	—	5—6	2	400	5.514	—	3.8	2.3	[23]
							400	5.521	—	5.8	3.8	
							400	5.529	—	6.5	5.1	
							400	5.511	—	3.5	—	
							400	5.5	—	3	—	
2010	Al ₂ O ₃ (0001) SrTiO ₃ MgO(100) LaAlO ₃ (100)	610	—	—	1.15	48	1500	—	—	10.5	8.2	[24]
							1600	—	—	11.4	8.3	
							1600	—	—	11.7	8.1	
							1800	—	—	11.2	7.7	
2010	YAlO ₃	350	7.5×10 ⁻¹¹	—	—	—	500	—	—	7.4	6.3	
2011	LaAlO ₃	400	10 ⁻⁸	—	1.3	10	80	—	3.767	6.1	—	[31]
							127	—	—	5.8	—	
							165	—	3.779	6.2	—	
							194	—	—	5.2	—	
							372	—	—	8.8	—	
							480	—	—	9	3.8	
2012, 2015	MgO	480	—	—	—	—	1	—	—	—	—	[27,32]
							2	—	—	—	—	
							10	—	—	—	—	
							19	—	—	—	—	
							20	—	—	4.1	—	
							29	—	—	6.1	—	
							64	—	—	6	—	
							80	—	—	5.1	—	
							95	—	—	7.2	—	
							263	—	—	8.1	—	
							800	—	—	9.2	6.2	
							1300	—	—	10.4	7.4	

表 1(续) FeSe 薄膜生长相关文献概览 (1 Torr = 133.3 Pa, 1 Å = 0.1 nm)

Table 1 (continued). An overview of relevant literature about the growth of FeSe thin films (1 Torr = 133.3 Pa, 1 Å = 0.1 nm).

生长方法	发表年份	衬底	生长温度/°C	气氛/Torr	激光能量密度/J·cm ⁻²	溅射频率/Hz	膜厚/nm	c/Å	a/Å	T _c /K		文献	
										Onset	Zero		
PLD	2013	CaF ₂	280	10 ⁻⁶	—	10	60	5.537	3.761	6.43	—	[33]	
							75	5.549	3.747	8.6	6.11		
							85	5.56	3.72	11.67	8.41		
							92	5.567	3.73	11.53	9.33		
							120	5.578	3.715	11.71	10.82		
							150	5.584	3.714	12.35	11.38		
							205	5.582	3.722	11.74	10.38		
	2014	CaF ₂	280	10 ⁻⁶	—	10	60	5.535	3.76	6.1	—	[25]	
							75	5.545	3.745	8.3	6.3		
							85	5.56	3.72	11.4	8.2		
							92	5.565	3.73	11	9.1		
							120	5.575	3.715	12	10.9		
							150	5.58	3.72	12.5	11.5		
	2015	SrTiO ₃	300	—	—	—	13.2	—	—	5.3	—	[26]	
							31.3	—	—	3.8	—		
							51.5	—	—	7.2	—		
	2015	CaF ₂	280	—	—	—	92	—	—	11.5	9.4	[34]	
							120	—	—	11.7	11		
							150	—	—	12.3	11.5		
							180	—	—	11.6	10.4		
	2015	CaF ₂	300	3.75×10 ⁻⁶	—	10	40	5.476	—	—	—	[35]	
							120	5.531	—	10.7	8.8		
							240	5.558	—	15.2	13.5		
							360	5.564	—	13.2	11.8		
	2016	CaF ₂	280	10 ⁻⁷	—	20	60	—	—	15.3	14.1	[36]	
	2017	CaF ₂	300	5×10 ⁻⁶	—	10	8	5.634	3.722	—	—	—	[28]
							60	5.662	3.738	10.7	8.1		
127							5.686	3.727	15.1	13.4			
160							5.665	3.734	13.3	11.2			
2017	LaAlO ₃	300	—	—	—	45	—	—	3.7	3.2	[5]		
						67	—	—	5.3	3.5			
						250	—	—	6.8	5			
MOCVD	2011	GaAs	330	1.5×10 ⁻⁶	—	—	200	5.48	—	6.1	—	[37]	
		Si	330	—	—	—	200	5.49	—	10.5	2.4		
electro-chemical	2011	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3.5	[38]	
		2013	—	—	—	—	—	—	—	—	8.1	[39]	
sputtering	2009	LaAlO ₃ , SrTiO ₃	—	—	—	—	—	—	—	8	—	[40]	
		MgO	480	—	—	—	1—1622	—	—	—	—	[27]	
MBE	2010	LaAlO ₃	—	10 ⁻⁹	—	—	200	—	—	13	—	[20]	
		—	—	7.5×10 ⁻¹¹	—	—	—	—	—	—	—		
	2011	SiC	—	—	—	—	—	—	—	—	—	[41]	
	2011	SiC	180	10 ⁻¹⁰	—	—	—	5.518	—	—	—	[42]	

样品合成过程中无法完全抑制杂质相的存在; 其次, 在不同的单晶制备实验中, 虽然化学气相运输方法可以获得质量较高的单晶样品, 但其 T_c 可控范围较窄 [16–19]. 所以, 人们仍无法仅依靠 FeSe

块材数据建立准确的组分依赖超导相图, 这也阻碍了 FeSe 超导相关物性研究工作的进一步深入. 与块材相比, 薄膜的制备过程具有更精细的可控性, 因此获得系列高质量 FeSe 超导薄膜将会成为 FeSe

物性深入研究的突破口. 本文主要针对 FeSe 薄膜样品制备进行系统的研究.

SrTiO₃ 衬底上的单一原胞层 FeSe 薄膜具有 65 K 以上的超导转变温度^[11,12], 如此显著的超导电性增强是薄膜形式 FeSe 样品所独有的, 这也有力地说明了薄膜在 FeSe 物性研究中的重要地位, 因此基于分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 技术的 FeSe 超薄膜研制也就成为 FeSe 薄膜研究领域的热点. 但是单层 FeSe 薄膜对空气极其敏感, 不利于进行系统、精细的非原位物性表征. 与超薄膜不同, 常规厚度的 FeSe 薄膜 (约为 100 nm) 在空气中相对稳定, 这十分有利于物性研究的深入开展. 此外, 研究 FeSe 从单层薄膜到块材 T_c 大幅度降低的原因将有助于人们理解铁基高温超导电性的起源, 而常规厚度超导薄膜作为超薄膜和块材之间的过渡状态, 探究不同程度的维度效应对 FeSe 超导电性的影响也具有重要的科研价值. 所以本文的研究主要围绕常规厚度的 FeSe 薄膜样品进行展开.

常规厚度薄膜的制备方法主要有 MBE 和脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD), PLD 由于其实验的高效性和材料广适性而在 FeSe 薄膜研制上更具优势^[20-25]. FeSe 薄膜的研究概况如表 1 所列 (其中 LSAT 表示 La_{0.3}Sr_{0.7}Al_{0.65}Ta_{0.35}O₃), 由于制备工艺探索还不够全面, 目前基于 PLD 技术的 FeSe 薄膜普遍存在较严重的“结晶性差”^[24]、“死层”^[22,26]、“无序缺陷”^[27]、“杂质过渡层”^[28]或“较宽的超导转变”^[21,22,29,30]等问题, 这并不利于 FeSe 薄膜物性研究的深入开展. 与 FeSe 超薄膜的研究相比, 常规厚度 FeSe 薄膜的相关研究工作目前还有很大的提升空间. 为此, 本文对 FeSe 薄膜 PLD 制备的各个工艺参数进行了系统和细致的探索. 在此基础上, 本文结合文献报道的实验结果对 FeSe 薄膜的 PLD 生长技术进行总结, 以期对 PLD 薄膜研制实验形成一个更加全面的了解.

2 实验前期准备

2.1 靶材准备

在 PLD 薄膜研制中, 靶材作为薄膜沉积物质的来源, 其质量优劣决定了薄膜样品制备的成败. 因此, 获得高质量的 FeSe 靶材也就成为 FeSe 薄膜的 PLD 沉积实验的关键部分.

我们采用固相反应合成方法进行 FeSe 靶材的制备. 首先按照化学计量配比分别称量 Fe, Se 单质, 混合均匀并压制成型; 然后将混合物料片加热至 450 °C 真空烧制 24 h, 以完成多晶块体的预合成. 然后对预合成的多晶块体进行多次的研磨和真空煅烧 (450 °C, 48 h), 以保证多晶样品的成相均匀. 最后对多次反复研磨烧制的多晶样品进行压片成型, 并在 450 °C 下进行 48 h 的真空烧结. 多晶样品的真空烧制过程以真空封管的形式完成, 封管真空度为 10⁻⁷ Torr 量级. 除烧结过程外, 其他操作均在手套箱内进行. 通过改变 Fe, Se 单质的称量比例, 可成功制备出化学计量配比不同的 FeSe 靶材. 其中 Fe, Se 原料是由 Alfa Aesar 公司提供的纯度均为 99.99% 单质粉末.

2.2 方案设计

课题的顺利开展离不开合理的前期实验方案设计. 因此, 我们在充分调研的基础上结合实验室的实际条件对 FeSe 薄膜的 PLD 制备做出了如下的安排.

该工作主要利用 PLD 技术制备 FeSe 薄膜. 薄膜样品的结构表征主要在安装有 Ge 单晶 (220) × 2 单色器的 Rigaku Smart Lab (9 kW) X-射线衍射仪 (XRD) 上进行. 输运测量则在物理性质综合测量系统上进行. 表面形貌测量则主要在日立-SU5000 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 上进行.

首先, 为探索 FeSe 薄膜的最佳沉积温度 (substrate temperature, T_s), 设计了不同沉积温度的薄膜制备实验.

其次, 为探究不同衬底对 FeSe 薄膜的影响, 设计了不同衬底的 FeSe 薄膜沉积实验, 该工作采用同一个化学计量配比为 Fe : Se = 1 : 0.97 的靶材. 不同衬底的晶体参数如表 2 所列.

为研究不同膜厚对 FeSe 薄膜超导电性的影响, 尝试制备了不同厚度的薄膜. 在该实验中为方便对比, 均采用 CaF₂ 衬底和同一个化学计量配比为 Fe : Se = 1 : 0.9 的靶材.

我们对可能影响薄膜最终 Fe, Se 比例的若干因素进行了系统而细致的尝试, 最终实现了 FeSe 薄膜 T_c 的连续调控.

为满足后继的测量和应用要求, 我们还进行了 FeSe 薄膜的表面平整度优化、解理和转移等实验.

PLD 沉积实验中其他相关参数如下: 靶材基片间距约为 50 mm; 激光能量密度约为 10^4 mJ/cm² (不考虑能量损耗); 激光脉冲频率为 2 Hz; 最佳沉积速率约为 1.33 nm/min.

表 2 不同衬底的外延相关参数 (表格中数据来自本组已报道工作)^[43]

Table 2. Related parameters of different substrates (The data come from the previous work)^[43].

衬底	外延晶面	外延格点间距/Å	晶格失配度/%
CaF ₂	(001)	$a_0 \times \sqrt{2}/2$	2.60
		$= 5.470 \times \sqrt{2}/2$	
		$= 3.8679$	
LiF	(001)	$a_0 = b_0 = 4.0270$	6.82
SrTiO ₃	(001)	$a_0 = b_0 = 3.9050$	3.58
LaAlO ₃	(001)	$a_0 = b_0 = 3.7920$	0.58
		$b = 4.5930$	
TiO ₂	(100)	$c = 2.9580$	21.54 (压缩)
MgO	(001)	$a_0 = b_0 = 4.2110$	11.70
Nb:SrTiO ₃	(001)	$a_0 = b_0 = 3.9050$	3.58
LSAT	(001)	$a_0 = b_0 = 3.8680$	2.60
LaSr(AlO ₄)	(001)	$a_0 = b_0 = 3.7560$	0.37 (压缩)
MgAl ₂ O ₄	(001)	$a_0 = b_0 = 8.0830$	7.20

3 薄膜质量优化

影响薄膜样品质量的参量和因素很多, 为全面地优化 FeSe 薄膜制备工艺, 我们进行了系统和细致的探索. 接下来分别对以下几个方面进行详细介绍, 包括沉积温度、衬底、膜厚、Fe 与 Se 的化学组分比例、表面形貌、样品的解理和转移.

3.1 沉积温度

在 Fe-Se 二元化合物化学合成相图中, 如图 1 所示, 因为 β -FeSe 的成相区域极其狭窄且对成相温度要求较为苛刻, 所以探索薄膜成相的最佳沉积温度自然成为薄膜研制的首要任务.

首先, 以 CaF₂ 衬底为例进行说明. 不同沉积温度下的 FeSe/CaF₂ 薄膜的 XRD 数据如图 2 所示. 当沉积温度在 50—450 °C 时, 薄膜样品均可成纯 (00l) 取向的 β -FeSe 相, 其中 350 °C 为 β -FeSe 的

最佳沉积温度, 样品具有最好的结晶性和最高的 T_c . 当沉积温度超过 550 °C 时, 薄膜样品开始出现 (101) 取向的 β -FeSe 以及 δ -FeSe 杂相, 随着沉积温度的进一步提高, δ -FeSe 杂相的比重越发增大甚至出现大量的氧化铁杂相. 另外, 我们发现 FeSe 在不同温度下的成相规律几乎不受衬底和膜厚影响.

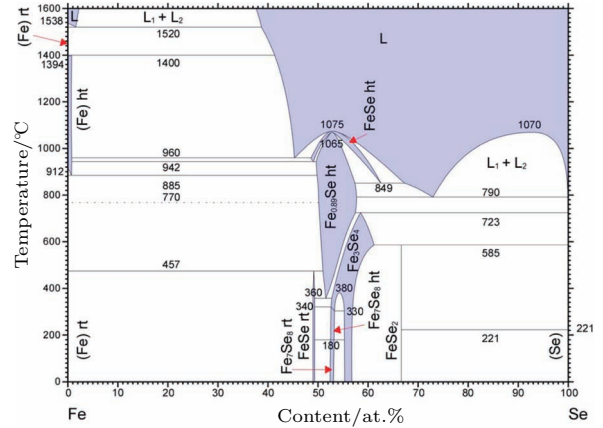


图 1 Fe-Se 二元化合物化学合成相图^[44]

Fig. 1. Chemical synthesis phase diagram of Fe-Se two element compounds^[44].

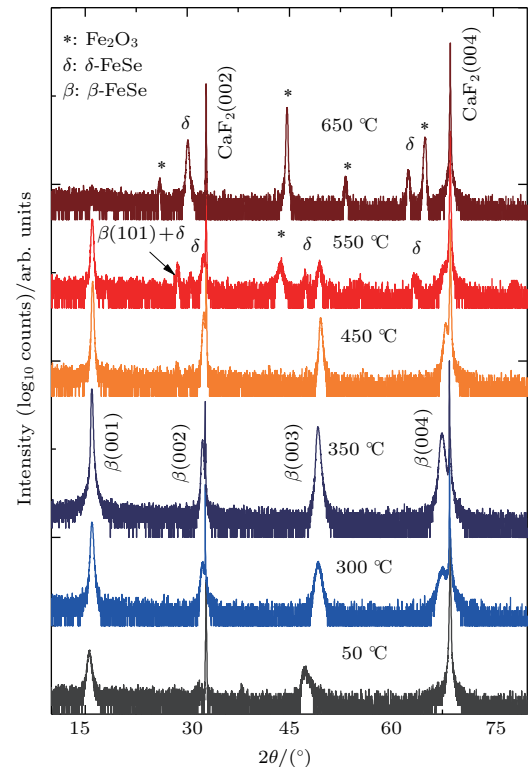


图 2 不同沉积温度 FeSe/CaF₂ 薄膜 XRD θ - 2θ scan 数据
Fig. 2. XRD θ - 2θ scan data of FeSe/CaF₂ thin films at different temperatures.

不同沉积温度下 FeSe 薄膜的成相规律在其表面形貌上也会有所体现, 如图 3 所示. 当沉积温度低于 300 °C 时薄膜表面呈现出沙砾状的表面形貌, 这表明样品并没有生成较好的单晶相, 如图 3(a) 和 (b) 所示; 当沉积温度在 300—400 °C 时, 薄膜表面平整性较好, 但均匀分布有小球状的析出物, 其通常被认为是由激光羽辉中的“大液滴”所致; 当沉积温度大于 450 °C 时, 由于 β -FeSe 的 (101) 取向晶粒、 δ -FeSe 和氧化铁等杂质相的大量出现, 薄膜表面开始出现明显的沟壑状和岛状表面形貌.

综上所述, 350 °C 是 FeSe 薄膜的最佳沉积温度, 此时薄膜样品具有最佳的结晶质量、最为平整的表面形貌和最高的 T_c .

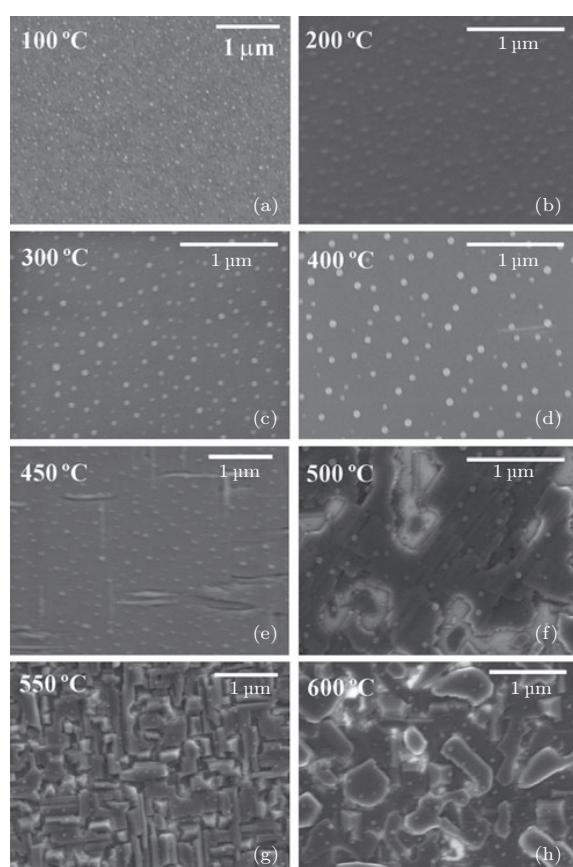


图 3 不同沉积温度 FeSe 薄膜的 SEM 图像 (数据摘自 Tsukada 研究组的工作 [31])

Fig. 3. SEM images of FeSe thin films at different temperatures [31].

3.2 衬底

不同的物性测量和实际应用往往需要在某些特定的衬底上制备 FeSe 薄膜, 而不同的衬底也会对薄膜的物性和沉积条件产生一定程度的影响. 因此, 探究不同衬底条件下薄膜沉积情况和样品物性

的差异也有助于 FeSe 物性研究和实际应用的开展.

如表 1 所列, 已有许多研究组在多种衬底上实现了 β -FeSe 薄膜的外延生长. 其中值得关注的工作包括: 1) Imai 研究组 [36] 在 CaF_2 衬底上制备出超导零电阻转变温度 (superconducting zero resistivity transition temperature, T_{c0}) 为 14.1 K 的 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($x = 0$) 薄膜样品, 为目前同类样品的最高纪录 [25,28,33,34,36]; 2) Kang 研究组 [24] 在 SrTiO_3 , MgO 和 LaAlO_3 衬底上制备出非单一取向 FeSe 薄膜样品, T_{c0} 分别可达 8.3, 8.1 和 7.7 K.

借鉴上述研究结果, 当固定沉积温度为 350 °C 的情况下, 我们分别在 CaF_2 , LiF , SrTiO_3 , MgO , BaF_2 , $\text{TiO}_2(100)$, LaAlO_3 , MgF_2 , Nb-SrTiO_3 , LSAT , $\text{LaSr}(\text{AlO}_4)$ 和 MgAl_2O_4 等 12 种衬底上成功制备出高质量的 β -FeSe 薄膜. 为排除衬底外延应力的影响, 该系列实验中的薄膜样品厚度均控制为 160 nm.

不同衬底 β -FeSe 薄膜的 XRD θ - 2θ scan 数据如图 4 所示. 除 MgAl_2O_4 衬底样品出现微弱杂质相外, 其他薄膜样品均为 (00 l) 单一取向的 β -FeSe 相, 这表明了薄膜样品具有较好的外延取向性和结晶性.

我们选取 CaF_2 , LiF 和 SrTiO_3 衬底上的 β -FeSe 薄膜进行 XRD φ scan 测试, 结果如图 5(a), (b) 和 (c) 所示. XRD φ scan 数据均呈现出高度的四重对称性, 表明样品具有极好的外延性. 其中 CaF_2 衬底上的 β -FeSe 薄膜沿衬底晶格对角线外延生长, 如图 5(d) 和 (e) 所示, 而 β -FeSe/ LiF 和 β -FeSe/ SrTiO_3 样品均沿衬底 a 轴 (b 轴) 方向生长, 如图 5(d) 和 (f) 所示.

不同衬底 β -FeSe 薄膜的温度依赖电阻数据 (R - T , the temperature dependence of resistance) 分别如图 6 所示. 除 $\text{LaSr}(\text{AlO}_4)$ 和 MgAl_2O_4 衬底上的薄膜样品外, 其他样品均可观测到本征的超导零电阻转变. 特别是其中 CaF_2 , LiF 和 SrTiO_3 衬底上的薄膜样品的 T_{c0} 分别为 14.01, 12.17 和 11.46 K, 均高于 β -FeSe 块体的 T_c , 同时也高于或达到目前所报道的同类样品的最高纪录. 其中 SrTiO_3 衬底上 β -FeSe 薄膜也展现出高于 β -FeSe 块体的超导电性, 也就是说超导电性增强并不是氟化物衬底上的薄膜样品所独有的. 不同衬底薄膜样品的物性参数汇总如表 3 所示, 其中剩余电阻比 (residual resistance resistivity) 用 RRR 表示.

综合不同衬底薄膜样品 T_{c0} 与自身晶格常数 c 以及衬底表面原子间距 d 的关系分别如图 7 所示. 首先, T_{c0} 与自身晶格常数 c 存在一个明显的正相关依赖关系. 一般情况下, 不同程度的掺杂(或空位缺陷)和外延应力均会导致薄膜形态的晶体材料具有不同的晶格常数 c . 其次, T_c 与衬底表面原子间距 d 却没有明显的直接依赖关系, 这表明不同衬底的外延应力对该厚度薄膜样品的超导电性并无明显的影响. 因此, 我们推断不同超导电性是由样品具有不同的 Fe, Se 组分比例导致, 而 T_c 与衬底外延应力并没有明显的相关性.

综合上述, 我们分别在 12 种衬底上成功制备出高质量的 β -FeSe 超导单晶薄膜(约为 160 nm), 不同衬底分别为 CaF_2 , LiF , SrTiO_3 , MgO , BaF_2 , $\text{TiO}_2(100)$, LaAlO_3 , MgF_2 , Nb-SrTiO_3 , LSAT , $\text{LaSr}(\text{AlO}_4)$ 和 MgAl_2O_4 . 上述薄膜样品已经具有与块体相类似的性质且在空气中具有相当高的稳定性, 不管是结晶质量还是 T_c , 这些样品或达到或高于目前同类样品的报道记录, 这无疑为 FeSe 后续物性研究提供了重要的样品保障.

表 3 不同衬底 β -FeSe 薄膜样品的详细物性参数(表格中数据来自本组已报道工作 [43])

Table 3. Detailed physical parameters of β -FeSe thin films on different substrates (Data come from the previous work [43]).

衬底	RRR $\left(\frac{R_{T=300\text{ K}}}{R_{T=20\text{ K}}}\right)$	$c/\text{\AA}$	T_c / K		
			Onset	Zero	Δ
CaF_2	4.42	5.5832	15.17	14.01	1.16
LiF	3.71	5.5791	14.01	12.17	1.84
SrTiO_3	3.96	5.5693	11.99	11.46	0.53
MgO	3.14	5.5347	9.23	7.24	1.99
BaF_2	3.48	5.5039	9.24	6.12	3.12
$\text{TiO}_2(100)$	3.02	5.5382	7.86	5.62	2.24
LaAlO_3	4.03	5.5312	6.41	5.17	1.24
MgF_2	2.88	5.5278	5.51	4.00	1.51
Nb:SrTiO_3	—	5.5210	5.20	3.92	1.28
LSAT	1.95	5.5278	4.75	2.01	2.74
$(\text{La, Sr}) \text{AlO}_3$	1.70	5.5106	6.93	< 2	—
MgAl_2O_4	1.72	5.5210	5.96	< 2	—

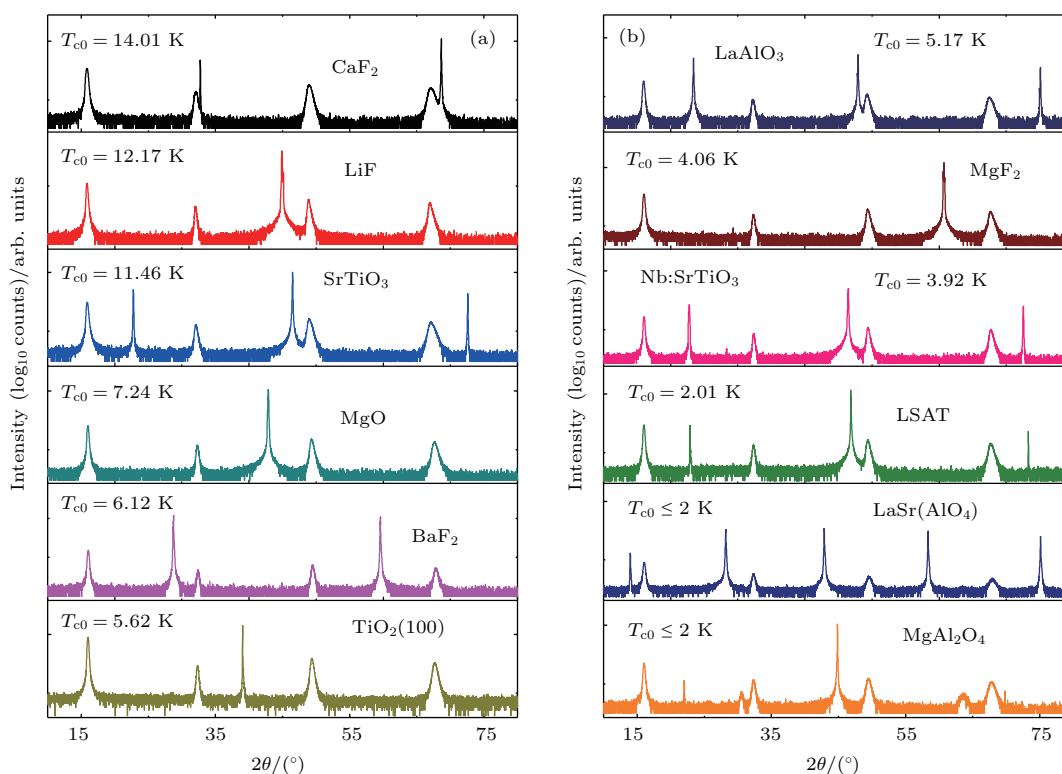


图 4 不同衬底 FeSe 薄膜 XRD θ - 2θ scan 数据(图中部分数据来自本组已报道工作 [43], 不同样品数据按 T_{c0} 由高到低进行排序)

Fig. 4. XRD θ - 2θ scan data of FeSe thin films on different substrates (Part of the data come from the previous work [43], the data of different samples are sorted by T_{c0} in descending order).

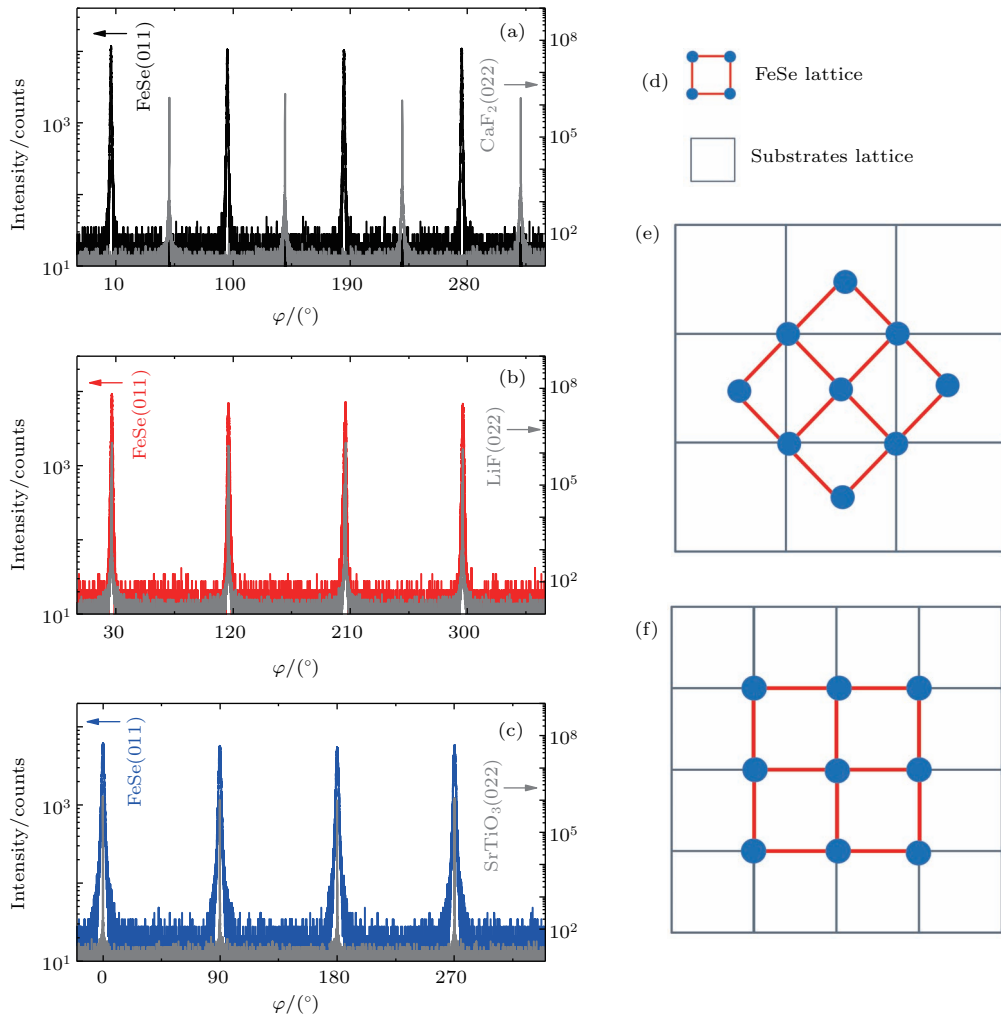


图5 FeSe 薄膜的 XRD φ scan 数据 (图中部分数据来自本组已报道工作 [45])
 Fig. 5. XRD φ scan data of FeSe thin films (Part of the data come from the previous work [45]).

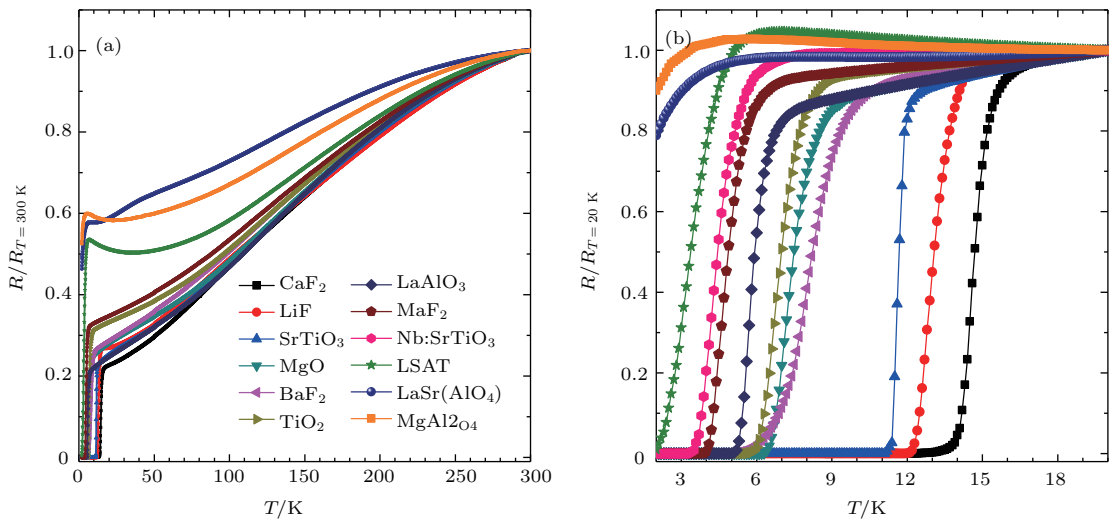


图6 不同衬底 β -FeSe 薄膜的 R - T 数据 (图中部分数据来自本组已报道工作 [43])
 Fig. 6. R - T data of β -FeSe thin films on different substrates (Part of the data come from the previous work [43]).

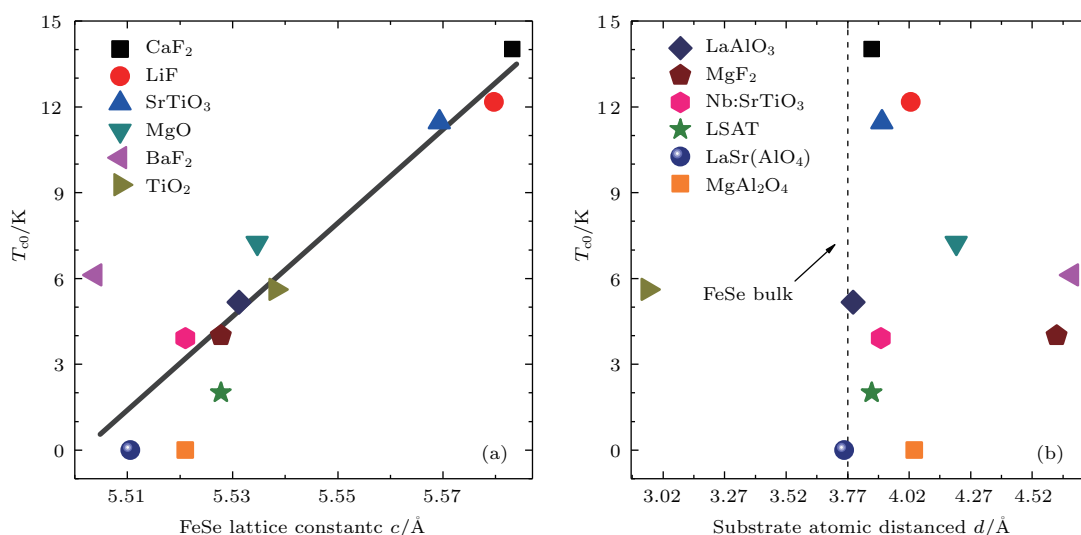


图7 不同衬底 β -FeSe薄膜 T_c 与自身晶格常数 c (a)和衬底表面原子间距 d (b)的关系(图中数据来自本组已报道工作[43])

Fig. 7. Relationship between FeSe thin films' T_c and its c (a), and substrates' surface atomic distance d (b) (Data come from the previous work [43]).

3.3 膜 厚

膜厚对薄膜的影响主要包括外延应力的释放和界面调控的减弱, 由于 β -FeSe具有疏松的二维层状结构, 相邻 Fe_2Se_2 层之间通过相对较弱的范德瓦耳斯力进行绑定, 所以衬底所引入的外延应力随着膜厚的增加理应会被迅速地释放。

当样品较薄时, 在薄膜制备过程中要想实现样品质量的精准控制是相当困难的, 在FeSe薄膜的PLD制备过程中也是如此。因此, 薄膜样品普遍存在较严重的“结晶性差”[24]、“死层”[22,26]、“无序缺陷”[27]、“杂质过渡层”[28]或“较宽的超导转变”[21,22,29,30]等问题。目前已报道文献中厚度低于50 nm的FeSe薄膜样品均无法观测到零电阻转变。当厚度大于60 nm时, Imai研究组[33]发现 β -FeSe/CaF₂薄膜 T_c 会随着厚度增加而增大, 并当厚度为150 nm时 T_c 达到峰值11.38 K, 随后 T_c 又随着膜厚的进一步增加而降低, 这样的演变规律在薄膜制备中是很难理解的。作者给出的解释是: β -FeSe/CaF₂薄膜样品界面处的F⁻会取代Se原子的晶格位置, 产生一个晶格常数相对 β -FeSe较小的掺杂过渡层, 并引入一个起压缩作用的外延应力[46], 而F⁻掺杂和压缩外延应力的共同作用导致了样品具有高于块材 T_c 的超导电性和 T_c 随膜厚增

加而先变大后减小的演变规律[33]。随后Imai研究组[36]又在生长过 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 的腔体中使用CaF₂衬底制备出 $T_{c0} = 14.1$ K且膜厚为60 nm Te掺杂为零的 β -FeSe薄膜样品, 为目前报道的最高纪录。

为探究厚度对FeSe薄膜 T_c 的影响, 我们制备了一系列不同厚度的薄膜样品并进行对照, 该实验中不同样品均采用CaF₂衬底和同一个化学计量配比Fe:Se = 1:0.90的FeSe靶材。真空气氛下羽辉中的熔融粒子具有较大的平均自由程, 而且Se原子本身就具有较强的挥发性, 这使得激光引进窗口玻璃非常容易吸附腔体中漂浮的FeSe微粒, 这将导致激光能量的大幅度损耗, 因此每次薄膜生长前, 应对激光引进窗口镜片进行彻底清污以保证激光能量密度的一致性。

不同厚度薄膜样品的 R - T 数据如图8所示。当膜厚分别为20 nm和10 nm时, 薄膜样品仍具有3.4 K和2.2 K的零电阻转变, 这表明样品并不存在明显的“死层”[22]、“无序缺陷”[24,27]或“杂质过渡层”[28]; 随着膜厚的增大, T_c 也相应地逐渐提高; 当膜厚达到160 nm以上时, T_c 保持不变。这表明160 nm以上的FeSe薄膜样品已具有块体类似的物性, 此时衬底所引入的外延应力和界面调控作用已被完全释放, 它们对薄膜样品的超导电性已经没有明显的影响。

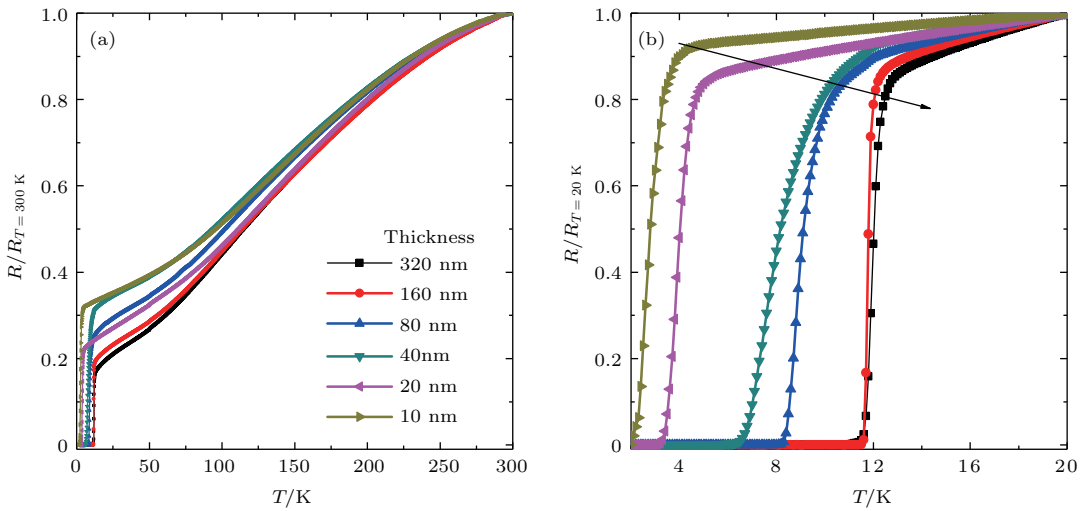


图8 β -FeSe 薄膜的 R - T 数据 (图中部分数据部分来自本组已报道工作 [43])
 Fig. 8. R - T data of β -FeSe thin films (Part of the data come from the previous work [43]).

此外, 我们还可以在 LiF 衬底上获得 T_{c0} 达 8.5 K 且膜厚为 20 nm 的 FeSe 薄膜, 如图 9 所示. 这表明 FeSe 薄膜的外延应力确实会随着膜厚的增大而快速地被释放, 只要制备工艺足够精良, 20 nm 以上厚度的 FeSe 薄膜均可实现与块材媲美的超导电性.

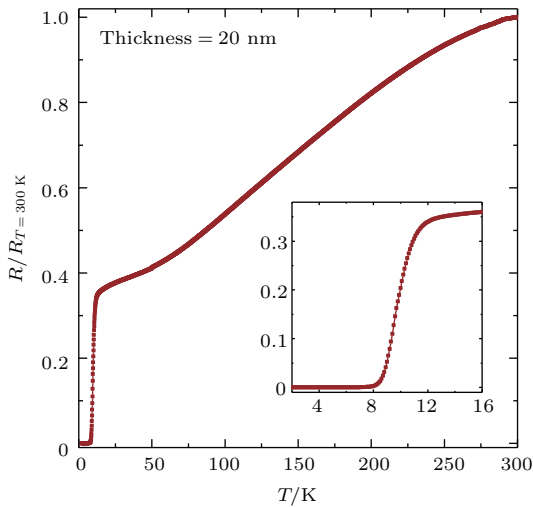


图9 20 nm FeSe/LiF 薄膜的 R - T 数据
 Fig. 9. R - T data of FeSe/LiF thin film with thickness of 20 nm.

3.4 Fe 与 Se 比例

探索 FeSe 物性随 T_c 变化的规律将为铁基高温超导机理研究提供重要的参考信息. FeSe 超导电性对 Fe, Se 组分比例具有极其敏感的依赖关系, 而且难以在块材样品中实现 T_c 的连续变化. 与块材制备实验相比较, PLD 的薄膜制备实验具有更精细的调控能力. 无疑, FeSe 薄膜将会是实现 T_c 的连续

调控的可能途径, 而 Fe, Se 比例的精细控制就是其中的关键.

在 PLD 薄膜制备过程中会对薄膜样品的最终 Fe, Se 比例产生影响的因素主要包括激光能量密度、靶材名义配比和靶材烧蚀偏析.

在 SrTiO₃ 薄膜的 PLD 制备过程中, 不同的激光能量密度会导致薄膜样品具有不同的 Sr, Ti 比例 [47], 而 FeSe 薄膜的 PLD 制备过程也具有类似的情况, 不同的激光能量密度会导致薄膜样品具有不同的 T_c , 如图 10 所示, 其中薄膜样品均采用 CaF₂ 衬底. 其次, 靶材作为薄膜 PLD 制备过程中的沉积物质来源, 其名义配比也势必会影响样品的

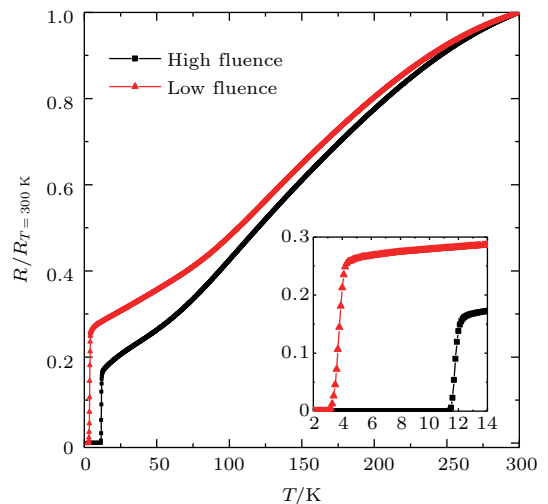


图10 不同激光能量密度 β -FeSe 薄膜的 R - T 数据 (图中数据来自本组已报道工作 [45])
 Fig. 10. R - T data of β -FeSe thin films of different laser energy density (Data come from the previous work [45]).

最终 Fe, Se 比例. 此外, FeSe 靶材激光烧蚀过程中 Fe 和 Se 原子往往具有不同的挥发比例, 同一靶材经过多次的激光烧蚀累积会导致表面化学成分发生改变, 这也必然会导致不同批次 FeSe 薄膜样品最终具有不同的 Fe, Se 比例.

为此, 固定激光能量密度不变, 通过改变靶材的名义配比和利用靶材烧蚀过程产生的化学组分偏析实现了 β -FeSe 薄膜不同 T_c 的精细调控. 该系列样品均采用 CaF_2 衬底且膜厚均控制为 160 nm.

具有不同超导电性的 β -FeSe 薄膜样品的 R - T 数据如图 11 所示, 其中薄膜样品均采用 CaF_2 衬底. 我们成功制备出 T_{c0} 从小于 2 K 到 14 K 连续过渡的 β -FeSe 薄膜. 不同薄膜样品以衬底加 T_c 的方

式进行缩写, 如 C12K 为 $T_c = 12$ K 的 FeSe/ CaF_2 薄膜. 抽取其中 $T_{c0} = 12$ K 的薄膜样品进行进一步的结构质量表征, 如图 12 所示. C12K 样品剩余电阻比约为 6.5, 摇摆曲线 (rocking curve) 的半高峰全宽 (full width at half maximum, FWHM) 为 0.5° , 且 XRD φ scan 数据表现出高度的四重对称性. 上述三点表明样品具有较高的结晶质量和极好的外延性. 此外, $T_{c0} = 12$ K 的薄膜样品平行 ab 面和 c 轴的 H_{c2} 分别可达 29 T 和 66 T, 如图 13 所示, 图中数据由 Werthamer-Helfand-Hohenberg 方程拟合所得. 这再次表明 β -FeSe 超导薄膜具有较高的样品质量.

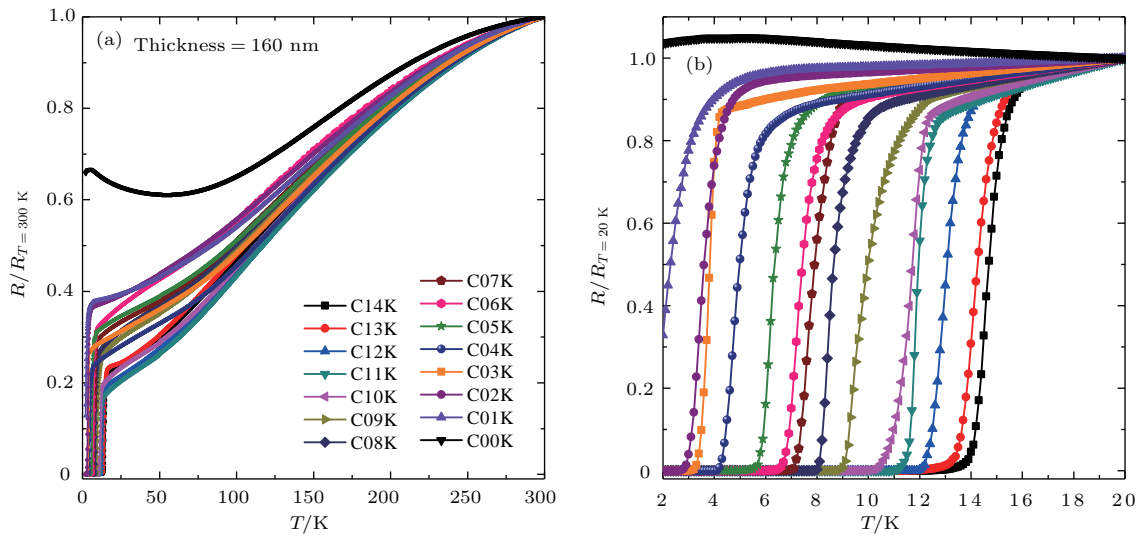


图 11 不同 β -FeSe 薄膜的 R - T 数据 (图中部分数据来自本组已报道工作 [43])
 Fig. 11. R - T data of β -FeSe thin films (Part of the data come from the previous work [43]).

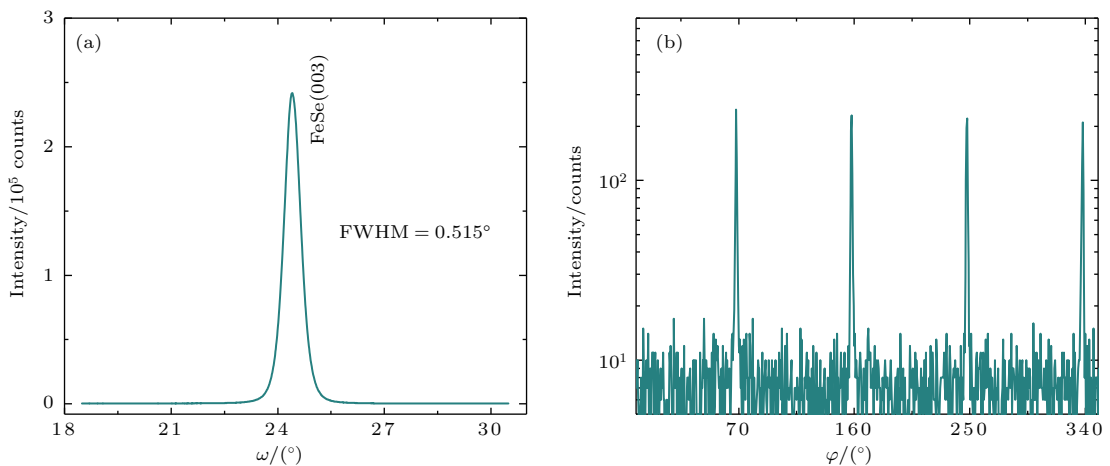


图 12 β -FeSe 薄膜 (C12K, $T_c = 12$ K) 的 (a) XRD 摇摆曲线和 (b) XRD φ scan 数据 (图中部分数据来自本组已报道工作 [43,45])
 Fig. 12. (a) XRD rocking curve and (b) XRD φ scan data of β -FeSe thin film (C12K, $T_c = 12$ K) (Part of the data come from the previous work [43,45]).

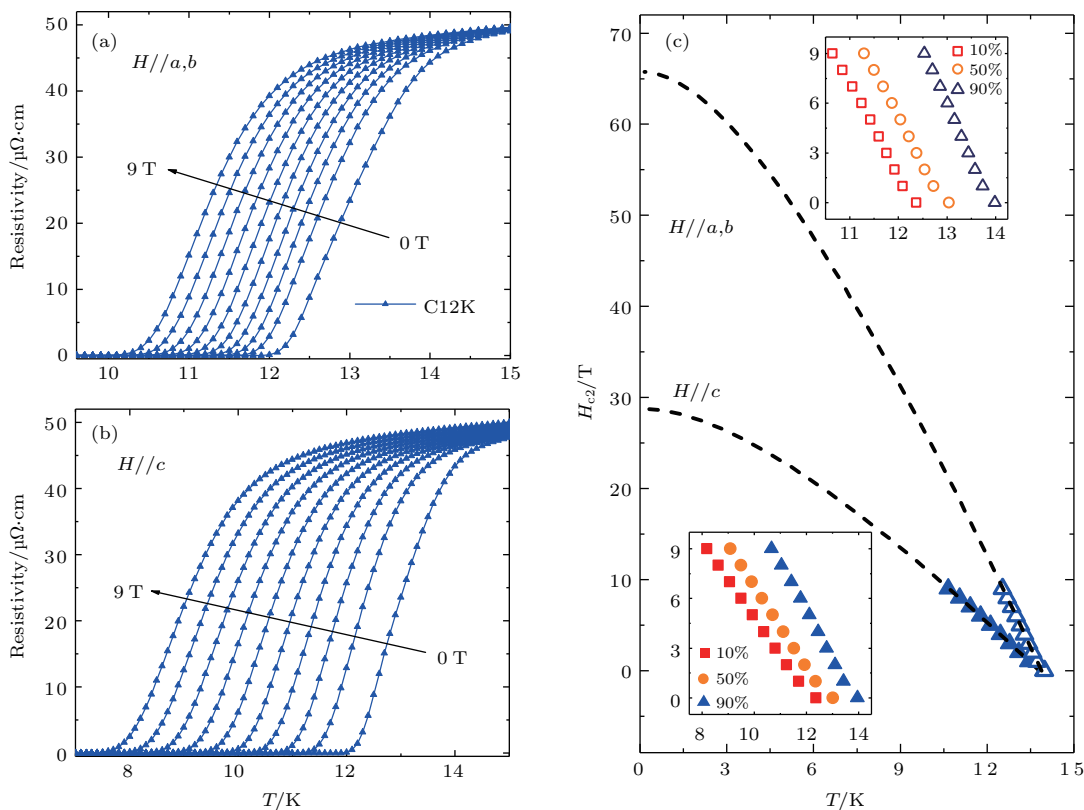


图 13 磁场分别为平行 ab 面 (a) 和 c 轴 (b) 时 β -FeSe 薄膜的 R - T 数据; (c) 薄膜平行 ab 面和 c 轴的 H_{c2} of β -FeSe thin films.

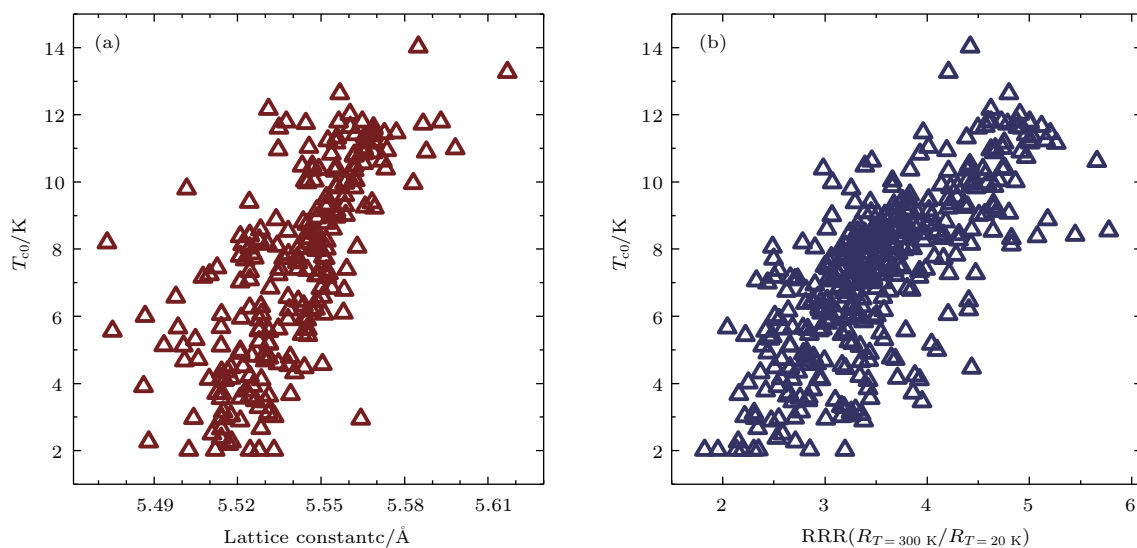


图 14 β -FeSe 薄膜 T_{c0} 与晶格常数 c (a) 和 RRR (b) 的关系 (图中部分数据来自本组已报道工作 [45]).

对于 β -FeSe 薄膜而言, 我们推断样品不同的 T_c 主要来源于 Fe, Se 比例的微弱变化. 但是 β -FeSe 的 T_c 对化学组分的依赖关系极其敏感, 而且百纳米量级厚度的薄膜样品质量极其微小, 约为 10^{-3} mg 量级. 此外基于 PLD 技术的薄膜样品表面总会存在一定量的表面析出物. 这些因素无疑增

大了薄膜样品化学组分精确测量的难度. 因此, 在本实验中, 化合价态光电子能谱、X-射线能谱和电感耦合等离子体发射光谱等常规的化学成分分析手段均无法提供足够的分辨率. 为进一步验证不同 Fe, Se 比例与 β -FeSe 薄膜超导电性的关系, 我们对 1500 多个薄膜样品数据进行了系统、精细的筛选

和统计分析. 结果表明薄膜样品 T_{c0} 与晶格常数 c , RRR 均存在一个正相关的依赖关系, 如图 14 所示. 上述薄膜样品包括不同衬底和不同超导电性的薄膜样品, 这表明上述规律在 β -FeSe 薄膜中具有较高的普适性, 是不依赖衬底的种类而存在的.

当 β -FeSe 薄膜样品厚度达 160 nm 及以上时, 衬底引入的外延应力和界面调控作用已经被完全释放, 因此薄膜样品可认为已具有块体材料的物性. 此时薄膜样品不同的晶格常数 c 极可能是由 Fe, Se 比例的变化而导致的, 而与外延应力无关. 晶体材料具有不同的 RRR 往往由于不同程度的杂质散射而导致, 而不同程度的杂质散射也极可能对应着不同程度的掺杂或空位缺陷. 所以, 对于 β -FeSe 薄膜而言, 我们推断微弱的 Fe, Se 比例差异是导致 RRR 变化的主要原因.

为进一步验证, 我们与理论工作者进行了第一性计算的合作实验, 计算的模拟结果表明只需增加 0.5% 的 Fe 含量就足以导致 β -FeSe 晶格常数 c 发生约为 0.05 Å 的变化, 如图 15 所示. 而目前实验上常规的化学成分分析手段均无法达到优于 0.5% 成分变化的精度.

此外, β -FeSe 属于多带系统 [48,49], 能带结构大体表现为 [41]: 在 Γ 点附近主要为空穴能带, 而在 M 点则表现为电子带. 所以, 样品不同 Fe, Se 比例, 也就是不同的电荷掺杂势必会引起费米面 (Fermi surface) 的重新填充, 也就是费米面的上下移动, 这必然会引起 β -FeSe 空穴和电子能带的同时变化. 但是后续与 Zhou 研究组 [50] 合作的角分辨光电子能谱实验结果表明: 随着 β -FeSe 薄膜 T_c 的提高, Γ 点附近的空穴能带并无明显的改变, 而只有 M 点附近的能带观测到明显的变化. 简单的费米面填充图像并无法完全解释角分辨光电子能谱的实验

结果.

总而言之, 我们通过精细控制 β -FeSe 薄膜 PLD 制备过程中的激光能量密度、靶材名义配比、靶材烧蚀偏析等制备工艺参数, 首次成功获得了 T_c 可连续调控的 β -FeSe 薄膜. 现有理论计算支持的电荷掺杂对应的费米面填充物理图像看似可以很好地解释 β -FeSe 薄膜的晶格变化规律, 但其却无法完全解释电子结构随 T_c 的演化规律. 因此, β -FeSe 薄膜的超导电性、晶格结构和电子结构三者之间的具体联系还有待澄清, 该问题的透彻理解势必能够为 FeSe 超导机理研究提供重要的参考信息, 而上述 T_c 可连续调控并且性质稳定的高质量 β -FeSe 薄膜恰恰是该问题极好的研究载体.

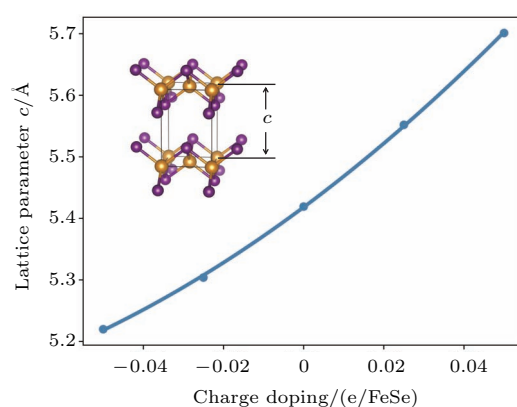


图 15 FeSe 晶格常数随 Fe, Se 比例掺杂演化规律的第一性原理计算模拟结果 (图中数据来自本组已报道工作 [45])

Fig. 15. The first-principle calculation results of how lattice constants c varies with charge doping (Data come from the previous work [45]).

3.5 表面形貌

某些物性研究实验和实际应用往往需要薄膜样品具有较高的表面平整度, 为此我们对单一取向的 β -FeSe 薄膜样品进行了表面平整度的观测.

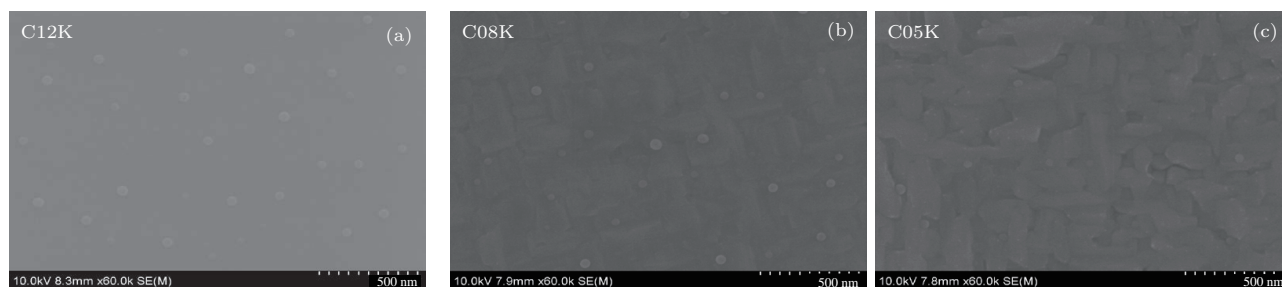


图 16 β -FeSe 薄膜 C12K (a), C08K (b) 和 C05K (c) 的表面形貌 SEM 图像

Fig. 16. SEM images of C12K (a) C08K (b) and C05 K (c) β -FeSe thin films.

如3.1节所述,不同沉积温度下FeSe薄膜的成相在其表面形貌上也会有所体现,当薄膜样品存在杂质相时往往会出现剧烈的表面形貌的起伏.除此之外,当薄膜样品成极好的单晶相时,不同 T_c 对应的 β -FeSe薄膜样品的表面形貌也会呈现出相应的差异, β -FeSe薄膜样品的SEM图像如图16所示.薄膜样品表面存在直径约为50 nm的球状表面析出物,这是PLD制备所得薄膜的常见特征.除去球状析出物外,大部分区域相对较为平整.对于不同样品, T_c 越高的薄膜样品表面越平整光滑,这可能与样品的晶格结构更完整有关.

3.6 解理与转移

β -FeSe具有准二维的疏松层状结构,相邻的 Fe_2Se_2 层之间主要由弱的范德瓦耳斯力相连,因此薄膜样品可以容易进行解理和转移操作.薄膜样品解理、转移所得 β -FeSe薄片的表面形貌SEM图像和 R - T 数据如图17所示.薄膜样品经过解理、转移

等操作可以得到干净且新鲜的解理面,这为薄膜样品的非原位扫描隧道显微镜和角分辨光电子能谱测量提供了极大的便利.其次,在大气环境下成功转移到硅片上的 β -FeSe薄片仍保持 $T_{c0} = 8.2$ K的超导电性,这也为FeSe超导微电子器件应用提供了可能. FeSe薄膜样品的上述解理转移操作均在大气环境下进行,涂胶烘烤过程中FeSe薄膜表层会被氧化,这导致FeSe薄片的 T_c 下降.与转移的FeSe薄片不同,发生氧化的表层FeSe会在解理的过程中被撕掉,所以留在衬底上的FeSe薄膜并不会发生性质改变.

4 总结

本文对FeSe薄膜的PLD制备进行了系统的阐述,在 CaF_2 , LiF , SrTiO_3 , MgO , BaF_2 , TiO , LaAlO_3 , MgF_2 , Nb-SrTiO_3 , LSAT , $\text{LaSr}(\text{AlO}_4)$ 和 MgAl_2O_4 这12种衬底上成功制备出高质量的 β -FeSe超导薄膜,其中 CaF_2 , LiF 和 SrTiO_3 衬底上薄膜样品的 T_{c0} 要优于其他衬底的薄膜样品,分别为14.01, 12.17和11.46 K,均高于 β -FeSe块材的 T_c ,且薄膜样品没有明显死层,当膜厚为10 nm时仍具有2.2 K的零电阻转变.通过改变靶材的Fe, Se组分比例和利用靶材的激光烧蚀偏析,我们在(5 mm × 5 mm) CaF_2 衬底上成功得到 T_{c0} 可在小于2 K到14 K连续变化的高质量 β -FeSe薄膜样品,膜厚为160 nm.上述薄膜样品厚度均已超过外延应力完全释放的范围,可认为它们已具有块材的性质.这为FeSe11体系的物性深入研究提供了重要的样品保障.不同衬底上的 β -FeSe超导薄膜的物性分析表明 T_c 与自身晶格常数 c 存在一个明显的正相关依赖关系,而 T_c 与衬底表面原子间距 d 却没有显著的关联.通过对1500多个薄膜样品数据进行了系统的筛选和统计分析,发现薄膜样品 T_c 与晶格常数 c , RRR均存在一个正相关的依赖关系,我们推断Fe, Se比例的微弱变化导致薄膜样品具有不同的 T_c .尽管目前常规的化学组分鉴定手段不足以甄别不同 T_c 薄膜样品中Fe:Se的差异,但第一性原理模拟计算的结果表明增加0.5%的Fe含量确实会导致FeSe晶格常数 c 存在约0.05 Å的变化,与上述晶格结构变化的量级看似一致.在成功解理 β -FeSe薄膜样品的基础上,我们还进行了角分辨光电子能谱的测试,发现随着 β -FeSe薄膜超导临界

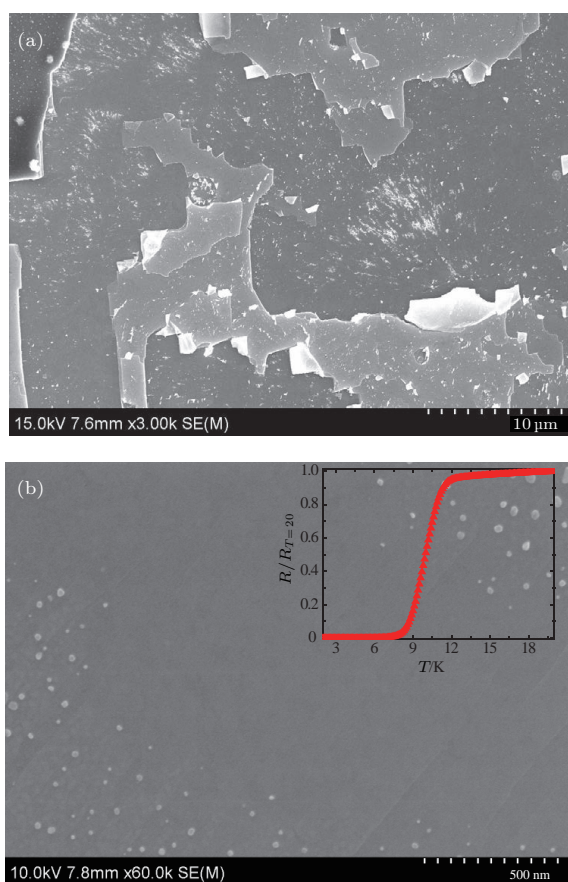


图17 β -FeSe薄膜解理和转移后的台阶形貌和解理面SEM图像

Fig. 17. SEM images of β -FeSe thin films after cleaving and transferring.

转变温度的增大, Γ 点附近的空穴能带并无明显的改变, 而只有 M 点附近的能带存在微弱的变化, 现有理论计算支持的电荷掺杂对应的简单费米面填充物理图像并不能完全解释上述电子结构随超导临界转变温度变化的演变规律. 因此, FeSe 薄膜的超导电性、晶格结构和电子结构三者之间的具体联系还有待澄清, 该问题的透彻理解势必能够为 FeSe 超导机理研究提供重要的参考信息, 而上述超导临界转变温度可连续调控并且性质稳定的高质量 FeSe 薄膜恰恰是研究该问题极好的载体.

总而言之, β -FeSe 物性的深入研究对探索铁基超导机理具有重要意义, 高质量样品的制备理应得到更多关注. 本文为后续进一步提高样品质量提供了大量且全面可参考信息, 而该工作中的高质量 β -FeSe 超导薄膜样品有助于物性深入研究和应用探索.

参考文献

- [1] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, Chen T K, Huang T W, Wu P 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] Paglione J, Greene R L 2010 *Nature Phys.* **6** 645
- [3] Wang Q, Shen Y, Pan B, Hao Y, Ma M, Zhou F, Steffens P, Schmalzl K, Forrest T R, Abdel-Hafiez M, Chen X, Chareev D A, Vasiliev A N, Bourges P, Sidis Y, Cao H, Zhao J 2016 *Nature Mater.* **15** 159
- [4] Yuan D, Yuan J, Huang Y, Ni S, Feng Z, Zhou H, Mao Y, Jin K, Zhang G, Dong X, Zhou F, Zhao Z 2016 *Phys. Rev. B* **94** 060506
- [5] Imai Y, Sawada Y, Nabeshima F, Asami D, Kawai M, Maeda A 2017 *Sci. Rep.* **7** 46653
- [6] Hosoi S, Matsuura K, Ishida K, Wang H, Mizukami Y, Watashige T, Kasahara S, Matsuda Y, Shibauchi T 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **113** 8139
- [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 *Nature Mater.* **8** 630
- [8] Seo J J, Kim B Y, Kim B S, Jeong J K, Ok J M, Kim J S, Denlinger J D, Mo S K, Kim C, Kim Y K 2016 *Nature Commun.* **7** 11116
- [9] 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
- [10] Miyata Y, Nakayama K, Sugawara K, Sato T, Takahashi T 2015 *Nature Mater.* **14** 775
- [11] 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, Chen X, Ma X C, Xue Q K 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [12] Liu D, Zhang W, Mou D, He J, Ou Y B, Wang Q Y, Li Z, Wang L, Zhao L, He S, Peng Y, Liu X, Chen C, Yu L, Liu G, Dong X, Zhang J, Chen C, Xu Z, Hu J, Chen X, Ma X, Xue Q, Zhou X J 2012 *Nature Commun.* **3** 931
- [13] Peng R, Xu H C, Tan S Y, Cao H Y, Xia M, Shen X P, Huang Z C, Wen C H, Song Q, Zhang T, Xie B P, Gong X G, Feng D L 2014 *Nature Commun.* **5** 5044
- [14] Ge J F, Liu Z L, Liu C, Gao C L, Qian D, Xue Q K, Liu Y, Jia J F 2015 *Nature Mater.* **14** 285
- [15] McQueen T M, Huang Q, Ksenofontov V, Felser C, Xu Q, Zandbergen H, Hor Y S, Allred J, Williams A J, Qu D, Checkelsky J, Ong N P, Cava R J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 014522
- [16] Böhmer A E, Hardy F, Eilers F, Ernst D, Adelman P, Schweiss P, Wolf T, Meingast C 2013 *Phys. Rev. B* **87** 180505
- [17] Koz C, Schmidt M, Borrmann H, Burkhardt U, Röler S, Carrillo-Cabrera W, Schnelle W, Schwarz U, Grin Y 2014 *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **640** 1600
- [18] Karlsson S, Strobel P, Sulpice A, Marcenat C, Legendre M, Gay F, Pairis S, Leynaud O, Toulemonde P 2015 *Supercond. Sci. Tech.* **28** 105009
- [19] Böhmer A E, Taufour V, Straszheim W E, Wolf T, Canfield P C 2016 *Phys. Rev. B* **94** 024526
- [20] Agatsuma S, Yamagishi T, Takeda S, Naito M 2010 *Physica C: Superconductivity* **470** 1468
- [21] Han Y, Li W Y, Cao L X, Zhang S, Xu B, Zhao B R 2009 *Journal of Physics. Condensed Matter: an Institute of Physics Journal* **21** 235702
- [22] Nie Y F, Brahim E, Budnick J I, Hines W A, Jain M, Wells B O 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 242505
- [23] Chen T K, Luo J Y, Ke C T, Chang H H, Huang T W, Yeh K W, Chang C C, Hsu P C, Wu C T, Wang M J, Wu M K 2010 *Thin Solid Films* **519** 1540
- [24] Jung S G, Lee N H, Choi E M, Kang W N, Lee S I, Hwang T J, Kim D H 2010 *Physica C: Superconductivity* **470** 1977
- [25] Maeda A, Nabeshima F, Takahashi H, Okada T, Imai Y, Tsukada I, Hanawa M, Komiyama S, Ichinose A 2014 *Appl. Sur. Sci.* **312** 43
- [26] Shiogai J, Ito Y, Mitsuhashi T, Nojima T, Tsukazaki A 2015 *Nature Phys.* **12** 42
- [27] Schneider R, Zaitsev A G, Fuchs D, v Löhneysen H 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 257003
- [28] Qiu W, Ma Z, Patel D, Sang L, Cai C, Shahriar Al Hossein M, Cheng Z, Wang X, Dou S X 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 37446
- [29] Wang M J, Luo J Y, Huang T W, Chang H H, Chen T K, Hsu F C, Wu C T, Wu P M, Chang A M, Wu M K 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 117002
- [30] Wu M K, Hsu F C, Yeh K W, Huang T W, Luo J Y, Wang M J, Chang H H, Chen T K, Rao S M, Mok B H, Chen C L, Huang Y L, Ke C T, Wu P M, Chang A M, Wu C T, Perng T P 2009 *Physica C: Superconductivity* **469** 340

- [31] Tsukada A, Luna K E, Hammond R H, Beasley M R, Zhao J F, Risbud S H 2011 *Applied Physics A* **104** 311
- [32] Schneider R, Zaitsev A G, Fuchs D, v. Löhneysen H 2015 *The European Physical Journal B* **88** 14
- [33] Nabeshima F, Imai Y, Hanawa M, Tsukada I, Maeda A 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 172602
- [34] Imai Y, Sawada Y, Nabeshima F, Maeda A 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** 1937
- [35] Qiu W, Ma Z, Liu Y, Wang X, Dou S X 2015 arXiv 1512.00352
- [36] Imai Y, Sawada Y, Asami D, Nabeshima F, Maeda A 2016 *Physica C: Superconductivity and its Applications* **530** 24
- [37] Li L, Yang Z R, Sun Y P, Zhang J Y, Shen D Z, Zhang Y H 2011 *Supercond. Sci. Tech.* **24** 015010
- [38] Demura S, Ozaki T, Okazaki H, Mizuguchi Y, Kawasaki Y, Deguchi K, Watanabe T, Hara H, Yamaguchi T, Takeya H, Takano Y 2012 *Journal of the Physical Society of Japan* **81** 043702
- [39] Demura S, Okazaki H, Ozaki T, Hara H, Kawasaki Y, Deguchi K, Watanabe T, Denholme S J, Mizuguchi Y, Yamaguchi T, Takeya H, Takano Y 2013 *Solid State Communications* **154** 40
- [40] Tkachenko O, Morawski A, Zaleski A J, Przyslupski P, Dietl T, Diduszko R, Presz A, Werner-Malento K 2009 *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **22** 599
- [41] Song C L, Wang Y L, Cheng P, Jiang Y P, Li W, Zhang T, Li Z, He K, Wang L, Jia J F, Hung H H, Wu C, Ma X, Chen X, Xu Q K 2011 *Science* **332** 1410
- [42] Song C L, Wang Y L, Jiang Y P, Li Z, Wang L L, He K, Chen X, Ma X C, Xue Q K 2011 *Phys. Rev. B* **84** 020503
- [43] 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
- [44] Springer-Materials https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0901080 [2018-5-1]
- [45] Feng Z, Yuan J, Li J, Wu X, Hu W, Shen B, Qin M, Zhao L, Zhu B, Stanev V, Liu M, Zhang G, Dong X, Zhou F, Zhou X, Hu J, Takeuchi I, Zhao Z, Jin K 2018 arXiv 1807.01273
- [46] Tsukada I, Ichinose A, Nabeshima F, Imai Y, Maeda A 2016 *AIP Advances* **6** 095314
- [47] Ohnishi T, Lippmaa M, Yamamoto T, Meguro S, Koinuma H 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 241919
- [48] Nakayama K, Miyata Y, Phan G N, Sato T, Tanabe Y, Urata T, Tanigaki K, Takahashi T 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 237001
- [49] Watson M D, Yamashita T, Kasahara S, Knafo W, Nardone M, Beard J, Hardy F, McCollam A, Narayanan A, Blake S F, Wolf T, Haghighirad A A, Meingast C, Schofield A J, Lohneysen H, Matsuda Y, Coldea A I, Shibauchi T 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 027006
- [50] Shen B, Feng Z P, Huang J W, Hu Y, Gao Q, Li C, Xu Y, Liu G D, Yu L, Zhao L, Jin K, Zhou X J 2017 *Chin. Phys. B* **26** 077402

Preparation and characterization of high-quality FeSe single crystal thin films*

Yang Hua^{1)2)#} Feng Zhong-Pei^{1)2)#} Lin Ze-Feng¹⁾²⁾ Hu Wei¹⁾²⁾ Qin Ming-Yang¹⁾²⁾
 Zhu Bei-Yi¹⁾ Yuan Jie¹⁾³⁾ Jin Kui^{1)2)3)†}

1) (Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

2) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (Key Laboratory for Vacuum Physics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 11 May 2018; revised manuscript received 21 May 2018)

Abstract

Of all iron-based superconductors, FeSe possesses the simplest structure whereas its superconducting critical temperature can be remarkably enhanced. Compared with bulk sample fabrication, the film preparation process is very precise and controllable. Although FeSe monolayer films exhibit a high T_c , they are unstable in air, and *ex-situ* measurements are very difficult. Therefore, the stable films with ~ 100 nm in thickness can serve as good candidates to explore the mechanisms of iron-based superconductors. There is no doubt that the fabrication of high-quality FeSe thin films is of significance. The pulsed laser deposition (PLD) technique has more advantages in the growth of FeSe thick films than any other film fabrication technology, because of its high efficiency and wide adaptability.

In this work, we systematically optimize the growth conditions of FeSe thin film fabricated by PLD. The main results are as follows. 1) The optimal growth temperature is 350 °C, where the film has the best crystallinity and the highest T_c . 2) High-quality β -FeSe epitaxial thin films with the thickness ranging from 10 to 320 nm have been successfully prepared on twelve types of substrates: CaF₂, LiF, SrTiO₃, MgO, BaF₂, TiO₂, LaAlO₃, MgF₂, Nb-SrTiO₃, LSAT, LaSr(AlO₄) and MgAl₂O₄. The T_c for the films on CaF₂ with the same thickness of 160 nm can be tuned from < 2 K to 14 K. 3) The T_c of the FeSe thick films may be precisely tuned by the Fe/Se ratio which is affected by the proportion of the nominal components of the target, the laser energy density and the ablation off-stoichiometry of target. 4) The surface morphology measurement, cleavability and transferability experiments of films are performed. In addition, it is worth of mentioning that there is a significant positive correlation between T_c , lattice constant c and residual resistivity ratio (RRR), as evidenced through a detailed statistical analysis of the data from more than 1500 samples. Since c and RRR are usually associated with the vacancies or defects, we conclude that the superconductivity of β -FeSe thin films is closely related to the ratio of Fe to Se. Moreover, the first principle simulation shows that 0.5% increase of Fe content does lead to a change of 0.05 Å of c . However, according to the angle-resolved photoelectron spectroscopy experiment, there is no obvious change near the Γ point in the hole energy band, but the energy band changes significantly at the M point. This variation of electronic structures cannot be explained by electron filling which lifts up the Fermi energy. Therefore, the specific relationship among the superconductivity, lattice structure and electronic structure of FeSe thin films remains to be clarified. Such a series of high-quality β -FeSe films offers a chance to further explore the nature of FeSe-based superconductors.

Keywords: superconductivity, tunable T_c , β -FeSe thin film, pulsed laser deposition

PACS: 74.25.-q, 74.25.F-, 73.50.-h, 74.25.fc

DOI: 10.7498/aps.67.20180940

* Project supported by the National Key Basic Research Program of China (Grants Nos. 2015CB921000, 2016YFA0300301, 2017YFA0303003), the National Natural Science Foundation of China (Grants Nos. 11474338, 11674374), the Beijing Municipal Science and Technology Project, China (Grant Nos. Z161100002116011, D161100002416003, D161100002416001), the Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences (Grants Nos. QYZDB-SSW-SLH008, QYZDY-SSW-SLH001), The Strategic Priority Research Program (B) of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB07020100), the Open Research Foundation of Wuhan National High Magnetic Field Center, China (Grant No. PHMFF2015008), and the Key Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDPB01).

These authors contribute equally.

† Corresponding author. E-mail: kuijin@iphy.ac.cn