



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

基于高通量技术的超导组合薄膜制备及其物性研究

作者姓名: _____ 冯中沛 _____

指导教师: _____ 金魁 研究员 _____

学位类别: _____ 理学博士 _____

学科专业: _____ 凝聚态物理 _____

培养单位: _____ 中国科学院物理研究所 _____

2019年6月

High-throughput Investigations of Superconducting
Combinatorial Films

A dissertation/thesis submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Science
in condensed matter physics

By

Zhongpei Feng

Supervisor: Professor Kui Jin

Institute of Physics
Chinese Academy of Sciences

June 2019

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：

日期：

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分內容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日期：

导师签名：

日期：

摘 要

以发现 Hg 金属单质 4.2 K 的超导电性作为开端，超导领域相关科研探究工作迄今经历了一百多年的发展。它孕育了 5 次诺贝尔物理学奖，极大推进了关联电子材料、固体物理和相关技术领域的发展与进步，也打开了广阔的应用空间。虽然在传统超导体超导微观机理、高临界温度超导材料探索以及超导材料在能源、医学、信息、交通、国防等方面的应用已取得一系列重大进展，但普适的非常规超导配对机制和常压下的室温超导材料，以及广泛的应用仍是科研工作者们孜孜以求的目标。总之，超导电性作为典型的宏观量子现象，因其所呈现的丰富的物理现象以及奇异的电学、磁学特性，百年来一直是一个具有重要科学意义和重大应用前景的热点研究课题。

目前，超导材料研究主要面临着两个重大挑战：1) 如果想要实现更高的超导临界转变温度 (Critical Temperature, T_c)，进入多元化合物领域是不可或缺的途径之一，在数量庞大的多元化合物中排查出具有超导电性的材料是非常艰巨的任务，譬如 6 种以上元素的随机排列组合，这将会是一个非常惊人的数字；2) 对于具有相同元素的化合物，不同的元素配比也会导致样品物性发生明显的改变，这就导致了超导相图具有多样性和复杂性的特征。如果仅仅依靠传统的样品合成方法，不同材料组分一个接一个地合成耗时将会极度漫长！所以超导研究领域面临的关键难题可概括为：多元化合物数据库严重匮乏且相图的多变量特性导致领域内对高温超导的认识仍停留在定性化描述阶段，迫切需要对传统研究模式做出调整。材料基因工程的兴起给关键材料体系的探索和机制认识带来新的机遇，其核心的高通量实验技术能有效加速材料合成与物性表征环节，快速形成材料相图数据库并揭示关键物理规律。材料基因技术与超导领域的交叉将揭开高通量超导研究模式新的篇章。

铁基高温超导体和铜氧化物高温超导体分别保持着常压条件下超导临界温度的次高和最高记录。因此，它们不管是在实际应用还是机理研究方面都有着重要的科研价值。在铁基超导体中，FeSe 具有最简单的化学组分和晶体结构，它的二维层状结构是以单一的 Fe_2Se_2 超导发生层堆叠而成，但它却呈现出复杂的

物理特性，所以一直是铁基超导机理研究的理想载体。FeSe 块体的超导转变温度可在小于 2 K ~ 50 K 范围内变化，探究这种变化的内在机制，将为铁基超导机理研究提供重要的参考信息。而高通量超导研究模式又可以为 FeSe 的物性研究打开新的局面。在铜氧化物高温超导体中，电子型铜氧化高温超导体比空穴型具有更加简洁的相图结构和更低的上临界磁场，是铜基超导机理研究的优良载体。而在电子型铜氧化物超导体中， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 是唯一的一个掺杂范围可以覆盖最佳掺杂到极过掺杂 Fermi 液体区域的体系，所以十分适合组合薄膜研究工作的开展，特别是量子临界现象研究。因此，我们选择 FeSe 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 作为重点研究对象开展高通量超导研究，预期实现材料库和物性数据库的快速构建，以达到快速形成材料相图数据库并揭示关键物理规律的目的。

通过结合脉冲激光沉积 (Pulsed Laser Deposition, PLD)、激光分子束外延 (Laser Molecular Beam Epitaxy, LMBE) 和高通量组合薄膜技术 (High-throughput Thin Film Technology)，我们大力发展和推广了高通量超导研究模式并分别在铁基超导体 FeSe 和电子型掺杂的铜氧化物超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 两个体系上取得了一系列重要的研究进展。

1) FeSe 薄膜制备

均匀 FeSe 薄膜研制: 我们在 1500 多个样品的沉积制备和表征的经验积累的基础上，成功实现了对薄膜样品质量的精确控制。薄膜样品零电阻转变温度 (Zero Resistivity Superconducting Transition Critical Temperature, T_{c0}) 可在小于 2 K 到 14 K 连续变化，其中主要的影响因素包括：1) 12 种不同衬底；2) 薄膜的厚度；3) 靶材的名义配比；4) 激光能量密度；5) 激光烧蚀导致靶材表面成分偏析。基于对 1500 多个薄膜样品数据的系统筛选和统计分析，我们发现薄膜样品 T_c 与晶格参数 c 存在一个正相关的依赖关系，而 T_c 与剩余电阻比 (Residual Resistance Ratio, RRR) 也呈现正相关的联系，但由于实验背景误差的存在导致数据呈现出较弥散的状态。所以均匀薄膜的实验数据只能给出一个定性的规律。一般情况下人们会认为不同的晶格常数和 RRR 很可能与不同的 Fe、Se 比例相关联，所以我们有理由推测微弱的 Fe、Se 比例变化可能是不同 T_c 的起因。但由于 β -FeSe 的超导电性对 Fe、Se 比例偏析极其敏感，目前常规的化学组分测量手段均不足以满足其测量精度的要求，它们均无法给出直接的化学组分测量结果，也就是说 FeSe

薄膜的化学计量偏析是在小于 1% 范围以内的。上述系列高质量 FeSe 超导薄膜为后续的深入物性研究和应用探索提供重要的样品保障。

T_c 梯度的 FeSe 组合薄膜研制：通过开发组合激光制膜技术，我们成功制备出 T_c 具有连续梯度分布的 FeSe 组合薄膜样品，也就是成功构建了 FeSe 薄膜具有 T_c 梯度的组合材料库。由于不同区域的样品的制备和表征都是在同一个条件和环境下完成的，这不但提高了实验效率，而且还可以极大限度地降低实验背景误差。利用高通量方法得到的组合薄膜数据具有极好的可对比性和准确性，该实验结果快速准确地揭露了 FeSe 晶格常数 c 、 RRR 与 T_c 准确的正相关依赖关系。以前基于 1500 多个样品、耗时三年多的工作仍然无法给出精确的实验结果，现在通过高通量组合薄膜技术，只需要一次平行合成和快速连续表征，耗时一周就能完成，而且还能给出更加准确的实验结果。这充分体现了高通量超导研究模式的优越性。

沉积温度梯度的 FeSe 组合薄膜研制：通过在同一块衬底上人为地引入一个温度梯度分布，我们成功制备出具有沉积温度梯度的 FeSe 组合薄膜样品，也就是成功构建了 FeSe 薄膜具有沉积温度梯度的组合材料库。与传统的单一沉积温度薄膜不同，沉积温度梯度的 FeSe 组合薄膜样品可以实现多个沉积温度样品区域的同时平行合成，这不但可以提高实验效率还可以做到更好的单一控制变量，这大幅度地提高实验结果的可对比性和精确度。沉积温度梯度的 FeSe 组合薄膜实验为后续的新薄膜材料的制备探索提供了新思路。

厚度梯度的 FeSe 组合薄膜研制：利用组合掩模技术，我们成功制备出厚度梯度的 FeSe 组合薄膜样品，也就是成功构建了 FeSe 薄膜具有厚度梯度的组合材料库。通过不同厚度 FeSe 薄膜的同时平行合成，我们实现了薄膜厚度单一变量的严格控制。

2) FeSe 薄膜物性研究

FeSe 薄膜常规电阻特性研究：我们对 FeSe 薄膜进行了一系列精细的温度依赖电阻 (Temperature Dependence of Resistance, $R-T$) 测量。在零磁场的 $R-T$ 输运测量中，我们可以直接获得薄膜样品准确的 T_c 值和不同温度电阻率数值。再结合 $R-T$ 数据 dR/dT 处理结果，我们获得不同 T_c 薄膜分别在不同温度区域的输运特征。此外，不同磁场下的 $R-T$ 的拟合结果表明薄膜样品平行 ab 面和 c 轴的

上临界磁场（Upper Critical Field, H_{c2} ）分别可达 66 T 和 29 T，以及各向异性参数 $\gamma = H_{c2}^{ab} / H_{c2}^c \approx 2.28$ ，这无疑能为 FeSe 薄膜的实际应用提供重要的参考。

FeSe 薄膜磁电阻与霍尔电阻特性：我们对高质量 FeSe 薄膜样品进行了精细的磁电阻（Magneto Resistance, MR）和霍尔电阻（Hall Resistance, HALL）输运测量，得到了高质量的 MR 和 HALL 数据。首先，在整个温度区域 FeSe 薄膜样品表现出常规金属的磁电阻特性，也就是 MR 与磁场 B 成过原点的抛物线关系。其次，在温度恒定的情况下薄膜样品的 HALL 系数并不会随磁场的增大而发生改变，但 HALL 系数会随温度降低而发生较大的改变，这表明 FeSe 薄膜属于多带系统。

FeSe 薄膜面内磁电阻特性：首先，在正常态的角度依赖的面内磁电阻（In-plane Angular Dependent Magnetoresistivity, AMR，也被称为转角磁电阻）实验中，FeSe 薄膜的转角磁电阻在超导态和正常态分别展现出不同的二重旋转对称性演化规律。该二重对称性极可能与向列相有序或结构相变相关，转角磁电阻测量正好能为它们的深入研究提供合适的研究手段。其次，在磁场依赖的面内磁电阻实验中，FeSe 薄膜具有与面外的磁电阻不一样的异常行为。

FeSe 薄膜电子结构、晶格结构与 T_c 的依赖关系：基于均匀 FeSe 薄膜实验结果，我们成功获得电子结构随 T_c 演变的规律。在高温区域，不同 T_c 的薄膜的 HALL 系数几乎重合到一起，这表明样品并没有明显的掺杂效果。而且它们只在 120 K 温度以下开始穿过零点变为正值并开始显示出明显的差异，也就是不同样品具有一致的能带劈裂温度，均为 120 K。薄膜解理面的角分辨光电子能谱（Angle Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES）数据给出电子结构演变规律的初步结果，而 MR 和 HALL 数据的双载流子 Drude-Sommerfeld 模型同时拟合结果则进一步成功给出电子和空穴两种载流子浓度在不同温度下的具体数值。随着 T_c 的增大，低温的空穴载流子浓度没有明显的改变，但电子型载流子浓度则逐渐抬升并超过空穴型载流子，变化可达 7 倍。这样的电子结构演变规律是简单的费米面填充图像所无法完全解释的，而且不同 FeSe 薄膜的化学组分差异低于 1%，也即是薄膜确实没有明显的掺杂效应。为深入理解上述电子结构演变规律的内在起因，我们把目标转向 FeSe 薄膜晶格结构的演变规律。

均匀 FeSe 薄膜实验结果只能给出晶格常数 a 、 c 和 c/a 与 T_c 的定性依赖关系。借助组合薄膜样品数据,我们成功获得 FeSe 晶格结构常数与 T_{c0} 之间更为准确的依赖关系。随着 T_{c0} 的增大,面外晶格常数 c 逐渐增大且变化量为 1.1%,而面内晶格常数 a 则逐渐压缩变化 1.3%。利用高通量组合薄膜数据成功获得 FeSe 晶格结构常数与 T_{c0} 之间的准确依赖关系,这是高通量超导研究模式首次在铁基超导研究领域中的应用案例。

结合均匀薄膜和高通量组合薄膜的实验结果,我们同时获得了晶格结构、电子结构和 T_c 三者之间的准确依赖关系。第一性计算实验结果表明晶格结构的变化主要对 FeSe 薄膜的 d_{xy} 电子能带结构产生影响。但是 d_{xy} 轨道只在 M 点附近穿过费米面,而在 Γ 点附近它则沉在费米能级以下,所以 d_{xy} 轨道的变化只会对 M 点的电子型载流子产生明显的影响,而 Γ 点附近的空穴型载流子浓度却没有任何改变。上述 d_{xy} 能带在费米能级处不同的 k 值响应成功解释了 FeSe 薄膜电子结构随 T_c 的演化规律。此外,FeSe 薄膜的 d_{xy} 轨道在费米面的附近的贡献比重逐渐增大而 d_{xz}/d_{yz} 轨道则逐渐减小,这导致向列相有序被逐步压制,而与向列相有序竞争的超导电性则被逐渐增强。最后,具有原子分辨能力的透射电子显微镜实验数据表明 FeSe 薄膜的局域晶格畸变是导致宏观晶格结构变化的主要起因。

3) $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜制备:

单一组分的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜研制: 我们通过对激光分子束外延过程中不同的工艺参数进行了详尽和精细的探索,实现了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜样品质量的进一步优化。这些高质量薄膜样品的均匀性不管是在空间还是时间上都具有高度的一致性,这为后续的 Ce 掺杂梯度组合薄膜制备打下了坚实的基础。

Ce 掺杂梯度 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜研制: 通过严格控制不同组分薄膜均匀性在沉积过程时间和空间上的一致性,并克服长时间的反复退火对 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的不良影响,我们成功制备出不同 Ce 掺杂分布范围的组合薄膜样品。掺杂分布范围覆盖了最佳掺杂到完全过掺杂整个区域,而且只要探测表征手段具有 20 μm 以下的分辨能力,组合薄膜就可以具有优于 0.02% 的 Ce 掺杂组分分辨率。我们成功并快速地构建了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜随 Ce 掺杂变化的晶格结构数据库和超导电性数据库,而且实验结果表明该系列组合薄膜样品完全能满足量子临界行为研究的要求。以前构建 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜 Ce 掺杂依赖的超

导相图，10 个不同掺杂的薄膜样品信息需要几百个的薄膜样品沉积合成和表征，耗时需要两年多才能完成。同样的工作，现在通过组合薄膜，只需要少数几次的样品合成和连续表征，耗时只需要两个月就可以完成，大幅度提高实验效率，还可能实现传统研究模式所无法达到的目的，比如对量子临界组分进行无限的逼近并对量子临界现象实施详尽的物性研究。这又一次充分地体现了高通量超导研究模式的强大之处，它的广泛推广定将能够为超导材料研究打开一个全新的局面。

关键词：材料基因工程，高通量组合薄膜，脉冲激光沉积，激光分子束外延，铁基高温超导体，铜氧化物高温超导体

Abstract

Since Onnes H. K. found that Hg displays superconductivity at 4.2 K, people have been working hard on superconductivity for more than 100 years. It has strongly promoted the development of the correlated electron materials and practical application, which has given five chances for Nobel prizes. Although there have been many achievements in superconductors, such as, establishing the BCS superconducting microscopic theory, searching for higher critical temperature superconductor, application of superconductor in the field of energy, medicine, communication, traffic and defence-related science and technology, the more universal superconducting theory and the room temperature superconductor are still the final pursuits of all the researchers. As the most typical macroscopic phenomenon, superconductivity has been one of the research hotspots for more than one hundred years, because of the unique properties of electricity and magnetism, which has a high scientific value and application prospect.

For now, there are two big challenges in the superconducting research. First, if pursuing a higher critical temperature, we must work on polycompound. For example, a random permutation and combination of six chemical elements generates a huge number of possibilities. Second, even if the elements are the same, the varying stoichiometry will also change the property dramatically, which makes the superconducting phase diagrams display the characteristic of variability and multiformity. It will spend too much time to cover the whole database by trying out all the cases one by one. Therefore, these challenges can be concluded that, due to the lack of the big database for the polycompounds and the variability and multiformity of superconducting phase diagram, the cognition of superconductor still stays on the qualitative level, indicating the traditional superconducting research model is in dire need of adjustment. The rise of Materials Genome Initiative gives a new opportunity for the research of key materials, of which core is High-throughput technology. High-throughput technology is aimed at accelerating the process of the sample fabrications, property characterizations and establishing material phase-diagram database, which can expose the key rule. As the combination of Materials Genome

technology and superconductor, a new high-throughput superconducting researching model will be born.

The iron-base and the cuprate superconductors have played an important role on the field of superconductivity, which keep the second highest and the highest critical temperature record respectively. They have not only a huge scientific value on the mechanism investigation, but also the application prospect. In iron-based superconductors, FeSe possesses the simplest chemical composition and crystal structure but with the most complex properties, which can be regarded as the ideal platform for mechanism investigation. The critical temperature of FeSe can be adjusted from < 2 K to 50 K. Investigating what happen during this process will give some key hints for the understanding of iron-base superconducting mechanism. For the high temperature cuprate superconductor, electron-doped cuprates have a more concise phase diagram and lower upper critical field than the hole-doped, which is beneficial for mechanism study. Among the electron-doped cuprates, only the $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ system have the enough chemical stability to allow it covering the whole range from the optimal doping to heavy over doping regions, which is the ideal object for high-throughput research, above all the quantum critical phenomenon. Therefore, we choose the FeSe and $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ system as the primary researching object to perform the high-throughput study, in order to establish material phase-diagram database and expose the key rule fast.

Through combining the pulsed laser deposition, laser molecular beam epitaxy and high-throughput thin film technology, we have strived to develop the high-throughput superconducting researching paradigm and have made some important achievements on the FeSe and $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ system respectively.

1) FeSe thin films fabrications

Uniform FeSe films fabrications: Based on the experience of more than 1500 samples depositions, the high quality of FeSe thin films can be controlled precisely. The zero resistivity superconducting transition critical temperature can be manipulated from < 2 K to 14 K through adjusting the thin films preparation technology, including: 1) substrates, 2) thickness, 3) stoichiometry of the FeSe target, 4) laser fluence and 5) off-stoichiometry of target surface induced from laser ablation. According to the data of more than 1500 FeSe thin films, T_c displays a positive correlation with lattice constant c and RRR respectively, which have a big error bar

and only give a qualitative result. In general, the differences of lattice constant and RRR may be resulted from the off-stoichiometry of Fe:Se ratio, but the off-stoichiometry is too tiny to be distinguished by the existing analytical measurement of chemical composition, which indicating that the off-stoichiometry should be less than 1%. Those high quality FeSe thin films can be an important support of the in-depth physical property research and applications.

T_c gradient FeSe high-throughput films fabrications: By inventing a combined laser technology, we successfully fabricate FeSe high-throughput films with a T_c gradient, i. e. a combinatorial material library with T_c gradient. On the same one combinatorial FeSe thin film, the samples from different regions are fabricated with the same condition and environment background, which can suppress the experimental error maximally. Benefited by the high veracity of high-throughput method, the FeSe high-throughput films with T_c gradient expose the accurate correlation among c axis, RRR and T_c , which is clearer than the result of uniform films. Previously, by uniform films, this work must bases on more than 1500 samples and takes 3 years, but still do not give an accurate experimental result. For now, thanks to T_c gradient FeSe high-throughput films, this work only needs one time of sample parallel synthesis and high-throughput measurement, and the whole process just spends one week. Moreover, it can give a more accurate result. It gives a full expression that how powerful is high-throughput superconducting researching method.

Substrate temperature gradient FeSe high-throughput films fabrications: By inducing a gradient distribution of temperature to the substrate, we successfully fabricate FeSe high-throughput films with a deposition temperatures gradient. It not only increases the efficiency, but also gives a more accurate result, which can provide a new idea for film fabricating.

Thickness gradient FeSe high-throughput films fabrications: Using a combined mask technology, we successfully fabricate FeSe high-throughput films with a thickness gradient. High-throughput superconducting research can give a strict control of single variable, of which data are much higher comparable.

2) FeSe thin films property study

Normal resistivity study: We have performed temperature dependence of resistance measurement for different FeSe thin films, and have obtained the resistivity

and T_c . The dR/dT data tell us that the resistances, from which films have various T_c values, display different temperature dependence. These variant behaviors of temperature dependence may link to some electronic states or orders. Clarifying the correlation between these orders with superconductivity should give some important information for mechanism study. In addition, the temperature dependence of resistance under various fields can give the anisotropic upper critical fields, which is beneficial for practical application.

Magnetoresistance and Hall resistance: We have performed magneto resistance and Hall resistance measurements for different FeSe thin films, and have obtained the almost perfect data. MR is in proportion to B^2 , and the Hall constants is independent to B but vary at different temperature, which indicating that FeSe is a multi-band system.

In-plane magnetoresistance: First, the in-plane angular dependent magneto resistances display different two-fold symmetries in superconducting state and normal state respectively, which may correlate to the nematicity or structure transition and deserve for in-depth study. Second, the in-plane magneto resistances possess a positive to negative transition with the increasing of temperature, and this behavior is much distinct to the out-plane magneto resistance, which may correlate to the nature of spin and deserve for in-depth study too.

The relation among electronic structure, crystal structure and critical temperature: Based on the uniform FeSe films, we obtain the correct correlation of the electronic structure property and critical temperature. Above 120 K, the Hall coefficients of various samples almost overlap with each other, which indicating that their doping effects are very tiny. The Hall coefficients for all the samples change their sign from negative to positive at 120 K. Under 120 K, the Hall coefficients for various samples are pushed down with the increasing of critical temperature. Thus, we conclude that all the samples here exhibit electronic structure that is qualitatively similar above 120 K, but differs considerably below 120 K, which results from the band splitting and indicating all the samples have a same band splitting temperature. The angle resolved photoemission spectroscopy measurement gives a preliminary result of the electronic structure of FeSe thin films. Combining with the simultaneous fitting of magneto resistance and Hall resistance, we obtain the concrete values of hole and electron carriers for various samples and different temperatures. With the

increasing of critical temperature, the Fermi level has no obvious filling effect, and the hole carrier density still remain the same, but the electron carrier density gradually rise and surpass the hole, which variation is as high as 7 times. This result cannot be completely explained by the simple electron filling picture, and all samples have no obvious doping effect. In order to understand this nature, we change the focus to the crystal structure. Although the uniform FeSe films only give the qualitative correlations among lattice constants a , c , c/a and critical temperature, but the high-throughput films can provide a more accurate and quantitative result. Following the increasing of critical temperature, the c -axis parameter gradually expands from 5.51 to 5.57 Å, whereas the a -axis parameter gradually shrinks from 3.78 to 3.73 Å. Combining the data of uniform films and high-throughput films, we have successfully established the explicit database of electronic structure, crystal structure and critical temperature for FeSe thin films. The band structures of FeSe by first-principle calculation give the reasonable findings, which obtained from three sets of lattice parameters. With decreasing a -axis parameter and increasing c -axis parameter, the most noticeable change in the electronic structures takes place in the d_{xy} band, the d_{xy} band shifts up in energy around Γ and shift down around M, while d_{xz}/d_{yz} bands exhibit little change. However, d_{xy} band is only across the Fermi surface at the M point and sink down below the Fermi surface at Γ , so the change of d_{xy} band just influence the electron carriers. Such orbital selectivity can reasonably explain the variation of electronic structure as changing the critical temperature. On the other hand, the increase of the d_{xy} pocket at the Fermi level from the downshift of d_{xy} band was found to decrease the nematicity. We further investigated the microstructure of the FeSe films by transmission electron microscopy, which told us that local lattice distortions by the impurity domains bring stress over the whole sample and modify the crystal lattice, which will change the band structure. Reducing the number of these domains will suppress the nematicity and enhance the superconductivity.

3) $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ thin films fabrications

The cuprate high temperature superconductor has kept the highest critical temperature record for several decades. It always is a researching hotspot at the superconducting researching field, which includes hole-doping and electron-doping as two types. Compared to hole-doping cuprate, the electron-doping superconductor has a more concise phase diagram and lower upper critical field, which makes it become

the ideal platform for mechanism investigation. In electron-doped cuprates, $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ system can provide various thin films, which can cover the whole range from the optimal dope to heavy over dope. Therefore, $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ is the ideal object for high-throughput research, above all the quantum critical phenomenon.

Single-component $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ films fabrications: By using laser molecular beam epitaxy technology, a series of $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ single-component films, which possess a more high quality, are successfully obtained. During the film depositions, several fabricating factors are carefully optimized, such as, the perfect ratio of rare earth elements to Cu, the most appropriate oxygen content and the most sufficient atomic position relaxation, which makes sure that the $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ thin films have a dense lattice structure and their superconductivity are independent to the following vacuum annealing time. Such high-precision fabricating control will be a powerful support to the next high-throughput films fabrications.

Ce doping gradient $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ high-throughput films fabrications: By using combinatorial mask technology, a series of high quality $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ high-throughput films, which have a Ce doping gradient distribution, are successfully fabricated. Previously, by single-component films, establishing a superconducting phase diagram must base on 10 different Ce doping components, which needs more than hundreds of sample fabrications and spends 2 years, but still do not gives an accurate experimental result. For now, thanks to these Ce doping gradient $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ high-throughput films, this work only need one time of sample parallel synthesis and high-throughput measurement, and the whole process just spend one or two month. Furthermore, as long as the probe sizes less than 2 μm , the distinguishability of the Ce doping can precede 0.02 %, which can be a powerful support to quantum critical phenomenon research. It gives a full expression that how powerful is high-throughput superconducting researching method.

Key Words: Materials Genome Initiative, High-throughput Films, Pulsed Laser Deposition, Laser Molecular Beam Epitaxy, Iron-based High Temperature Superconductor, Cuprate Superconductor

目 录

摘 要	VII
Abstract	XIII
目 录	19
第 1 章 绪论	23
1.1 超导电性的基本概念	23
1.2 超导领域研究进展概况	25
1.3 超导领域面临的挑战与机遇	29
1.4 高通量超导研究模式的方案设计与预期目标	32
第 2 章 FeSe 薄膜研制	35
2.1 FeSe 材料研制的背景与动机	35
2.1.1. 块体材料的研制进展及其局限性	36
2.1.2. FeSe 薄膜的研制进展概况	38
2.1.3. FeSe 材料研制进展概况小结	41
2.2 高质量 FeSe 靶材制备	42
2.3 均匀 FeSe 薄膜的制备与质量优化	44
2.3.1. 脉冲激光沉积技术原理	44
2.3.2. 均匀 FeSe 薄膜的制备与表征	44
2.3.2.1. 薄膜沉积气氛	45
2.3.2.2. 靶材基片间距	45
2.3.2.3. 激光溅射能量密度	46
2.3.2.4. 激光溅射频率	48
2.3.2.5. 薄膜沉积温度	48
2.3.2.6. 薄膜退火	50
2.3.2.7. 外延衬底种类	50
2.3.2.8. 不同衬底薄膜的外延质量	55

2.3.2.9.	不同衬底薄膜的结晶质量.....	56
2.3.2.10.	薄膜厚度.....	56
2.3.2.11.	靶材名义配比.....	60
2.3.2.12.	薄膜最终化学计量偏析.....	62
2.3.2.13.	薄膜质量均匀性.....	64
2.3.2.14.	薄膜的晶格常数、剩余电阻比.....	65
2.3.2.15.	薄膜的表面平整度.....	66
2.3.2.16.	薄膜的解理与转移.....	67
2.3.2.17.	薄膜衬底导电.....	68
2.3.3.	均匀 FeSe 薄膜质量优化过程小结.....	69
2.4.	T_c 梯度 FeSe 组合薄膜的研制.....	70
2.4.1.	组合激光技术原理.....	70
2.4.2.	T_c 梯度 FeSe 组合薄膜的制备与表征.....	71
2.4.3.	成功构建 FeSe 薄膜 T_c 梯度组合材料库.....	73
2.5.	沉积温度梯度 FeSe 组合薄膜的研制.....	74
2.5.1.	沉积温度梯度技术原理.....	74
2.5.2.	沉积温度梯度 FeSe 组合薄膜的制备与表征.....	75
2.6.	厚度梯度 FeSe 组合薄膜的制备.....	78
2.6.1.	厚度梯度技术原理.....	79
2.6.2.	厚度梯度 FeSe 组合薄膜的制备与表征.....	79
2.6.3.	成功构建 FeSe 薄膜厚度梯度组合材料库.....	81
2.7.	本章总结.....	82
第 3 章	FeSe 薄膜物性研究.....	85
3.1.	FeSe 物性研究的背景与动机.....	85
3.1.1.	块体材料物性研究基本情况.....	85
3.1.2.	FeSe 薄膜物性研究进展概况.....	86
3.1.3.	FeSe 物性研究进展概况小结.....	86

3.2	薄膜样品电阻测量技术原理	87
3.2.1.	常规温度依赖电阻测量	87
3.2.2.	磁电阻与霍尔电阻测量	89
3.2.3.	薄膜电阻测量技术原理小结	91
3.3	FeSe 薄膜常规电阻特性研究	92
3.3.1.	FeSe 薄膜电阻与温度的依赖关系	92
3.3.2.	FeSe 薄膜不同磁场下的电阻特性	94
3.3.3.	常规电阻特性研究进展小结	96
3.4	FeSe 薄膜磁电阻与霍尔电阻特性	97
3.5	FeSe 薄膜面内磁电阻特性	101
3.5.1.	FeSe 薄膜面内磁电阻的二重对称性	101
3.5.2.	FeSe 薄膜自旋相关的面内磁电阻异常	105
3.5.3.	面内磁电阻特性研究进展小结	106
3.6	FeSe 薄膜电子结构、晶格结构与 T_c 的依赖关系	106
3.6.1.	非简单费米面填充图像的电子结构演变规律	106
3.6.2.	晶格参数的变化与超导电性的依赖关系	114
3.6.3.	局域晶格畸变调控能带色散关系并增强向列相有序压制超导	117
3.6.4.	电子结构、晶格结构与超导电性数据库	121
3.7	本章总结	122
第 4 章	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜研制	127
4.1	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜研制的研究背景与动机	127
4.1.1.	块体材料的研制进展及其局限性	129
4.1.2.	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的研制进展概况	130
4.1.3.	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 材料研制进展概况小结小结	131
4.2	$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材制备	132
4.3	单一组分 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的质量优化	133
4.3.1.	薄膜沉积气氛	135
4.3.2.	靶材基片间距	137

4.3.3.	激光溅射能量密度	138
4.3.4.	激光溅射频率	138
4.3.5.	薄膜沉积温度	139
4.3.6.	靶材名义配比	140
4.3.7.	薄膜的退火	142
4.3.8.	薄膜质量均匀性	145
4.3.9.	单一组分薄膜质量优化过程小结	147
4.4	Ce 掺杂梯度 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜的研制	147
4.4.1.	掩模原理	148
4.4.2.	Ce 掺杂梯度组合薄膜的制备与表征	149
4.4.3.	构建晶格结构与超导电性数据库	153
4.5	本章总结	154
第 5 章	总结与展望	157
参考文献	159
个人简历及发表文章目录	171
致 谢	175

第 1 章 绪论

凝聚态物理 (Condensed Matter Physics) 研究的核心内容就是对凝聚态物质的物理特性进行详细的探究, 并对各种实验现象进行系统的归纳、定义和解释¹。超导作为凝聚态物理领域研究的一个重要分支², 其研究历史俨然超过百年, 孕育了 5 次诺贝尔物理学奖, 极大推进了关联电子材料、固体物理和系列前沿技术的发展与进步, 也打开了广阔的应用空间。

1.1 超导电性的基本概念

超导 (Superconductivity) 是指某些材料在温度低于某一值时电阻变为零的现象, 该种材料被称为超导体 (Superconductor), 而这一温度称为超导临界转变温度 (Critical Temperature, T_c), 比如金属单质 Hg 就具有 4.2 K 的超导电性, 如图 1-1 所示³⁻⁵。超导体电阻开始转变为零的温度称为起始转变温度 (Onset Superconducting Critical Temperature, T_c^{on}), 电阻完全转变为零的温度称为零电阻转变温度 (Zero Resistivity Superconducting Transition Critical Temperature, T_{c0}), 而起始转变温度与零电阻转变温度的差值则被称为超导转变宽度 (Superconducting Transition Width, ΔT_c), 同一种超导体的超导转变宽度大小一般与超导材料的超导成分纯度相关。电阻为零, 一方面意味着电子在运动的过程中并没有受到任何的阻碍, 也就是电能在输运的过程中能耗为零, 这在电力输送工程上具有重大的应用前景。而在另一方面, 零电阻也意味可以在超导材料中加上一个巨大的电流并可以轻易地将电流维持住, 也就是可以利用超导材料获得高强度的磁场。

超导体在完全进入超导态后会倾向于将磁力线完全排出体外, 而且该过程与磁场存在的历史无关, 这个特征被称为完全抗磁性, 或被称为迈斯纳效应 (Meissner Effect), 如图 1-2 所示⁶。超导材料一般可以分为第 I 类超导体和第 II 类超导体两种。对于第 I 类超导体, 材料抗磁性的状态在超导态与正常态之间存在着明显的界线, 当材料一进入超导态后就会马上将体内的磁场排除干净, 反

之亦然，也就是突变为完全抗磁态，也称为迈斯纳态。而第 II 类超导体，在进入超导态后并不会马上进入完全抗磁性的迈斯纳态，而是处于一个磁力线以磁通量子化的形式部分地穿过材料体内的状态，这个状态被称为混合态，然后随着温度的进一步降低才会完全进入迈斯纳超导态。超导体的奇特磁学特性也具有广泛的应用前景，比如：可以实现磁场强度精细测量的超导量子干涉仪（Superconducting Quantum Interference Device, SQUID）^{7,8}，可以实现量子计算的超导量子比特（Superconductor Qubit）^{9,10}，超导磁悬浮列车，可以实现大型核聚变的超导磁约束和可以实现大型粒子加速的超导谐振腔等。

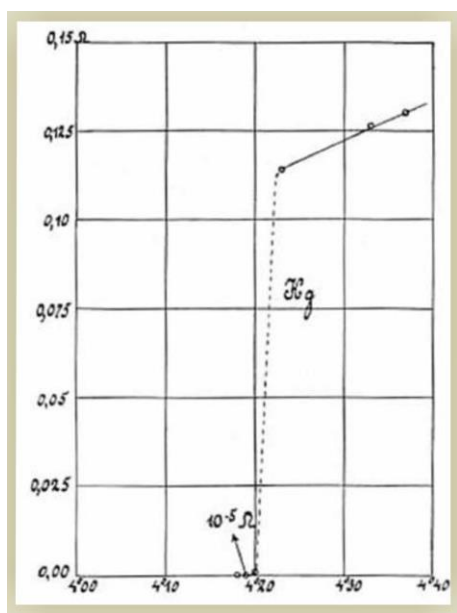


图 1-1 Hg 金属单质的零电阻转变³
图中为金属单质 Hg 电阻的温度依赖曲线，当温度下降到 4.2 K 以下时，金属 Hg 的电阻突然下降为零。

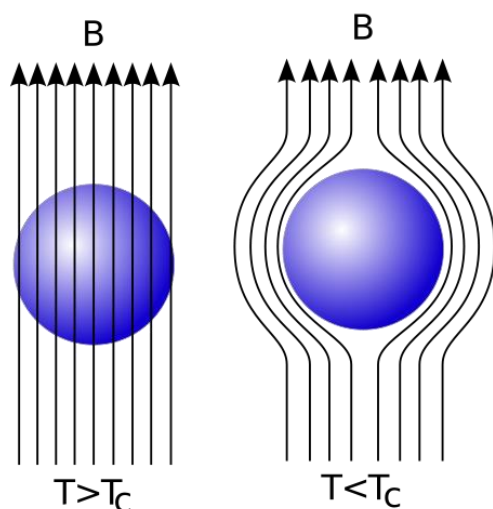


图 1-2 超导材料的迈斯纳效应⁶ 图中为超导体在完全进入迈斯纳超导态后将磁场完全排出体外的示意图，该过程与理想导体的情况不同，它是与磁场存在的历史无关的。

虽然超导材料拥有着巨大的应用前景，但是目前仍然存在着巨大的难题阻碍着它的广泛应用。目前现有的已知超导材料只有特定的极端条件下才能实现超导

电性，比如极低的温度或极高的压力。而且过大的电流密度和磁场都会对超导电性产生破坏，破坏材料超导电性对应的最大电流密度和磁场分别被称为临界电流（Critical Current Density, j_c ）和上临界磁场（Upper Critical Field, H_{c2} ），这些因素都严重阻碍着超导材料的广泛应用。所以超导材料研究的终极目标就是在常压或较低压力的情况下，尽可能的提高临界温度至接近或高于室温，获得更大的临界电流密度和实现更高的临界磁场，该指导思路一直贯穿整个超导材料研究的发展进程，而探索发现更高临界温度的新型超导材料又是其中的重中之重。

1.2 超导领域研究进展概况

1911 年，荷兰物理学家 Onnes 首次实现了氦的液化，并观测到金属单质汞在 4.2 K 以下电阻突然转变为零的现象，并称之为超导电性^{3,11}。以此为开端，超导电性研究得到广泛的关注并逐渐发展成为凝聚态物理领域的主要研究方向之一。

20 世纪 40 年代前，早期超导领域的研究工作主要围绕各种元素单质的超导电性展开，如图 1-3 所示。在常压条件下，单质碳纳米管具有最高超导转变温度 $T_c = 15$ K 的记录。与之对应，当外加压力为 161 GPa 时，金属单质 Ca 展现出高达 25 K 的超导转变温度，该数值为各种元素单质中的最高纪录¹²。

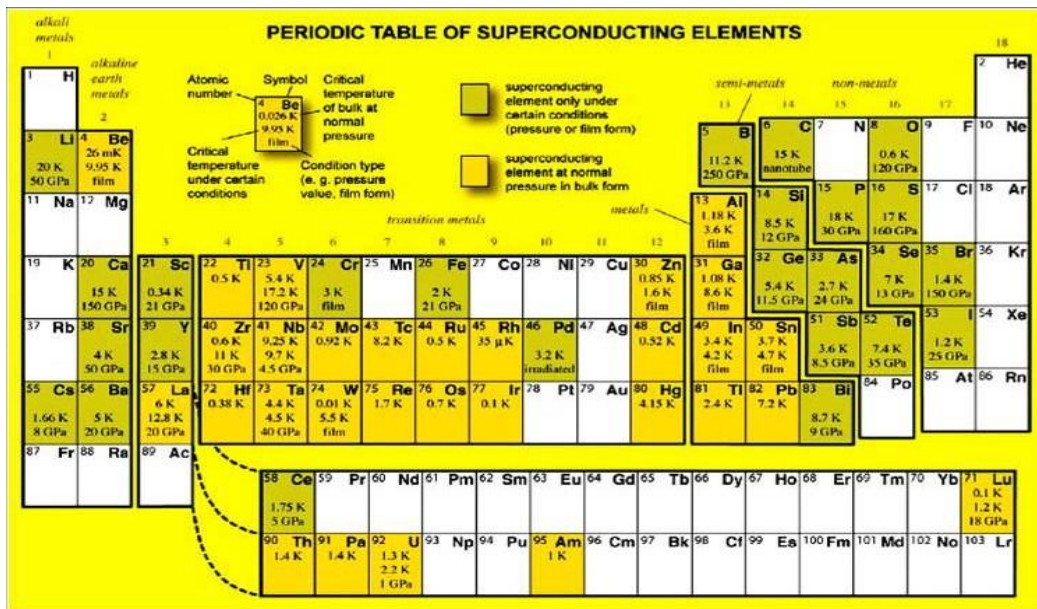


图 1-3 超导单质元素周期表 图中为元素周期表中不同元素单质的超导电性信息，大多数元素单质在常压或压力环境下均可展示出不同程度的超导电性。

20 世纪 40 年代后，超导材料的研究热点开始转向二元化合物。时至 2000 年， Nb_3Ge 合金一直保持着二元化合物的最高超导转变温度记录 $T_c = 23.2 \text{ K}^{13}$ ，直到 2001 年发现 MgB_2 具有 $T_c = 39 \text{ K}$ 的超导转变温度才刷新了上述记录¹⁴。

此时，人们对超导现象在实验上已经有了充分的认识，为了能够进一步加强对超导电性理解，理论学家也为此付出了大量努力。

1934 年，Gorter C. J. 和 Casimir H. B. 在超导相变热力学研究的基础上，他们提出唯象的二流体模型¹⁵。该模型认为超导体中包含两种电子流，一种是不参与超导的正常电子，而另一种则是可以发生凝聚实现超导电性的超流电子。该模型成功解释了超导体的零电阻现象，但它却无法给出超流的电子的成因，也不能解释超导体完全抗磁的迈斯纳效应。

1935 年，London F. 和 London H. 兄弟在二流体模型和 Maxwell 电磁理论的基础上提出了 London 方程¹⁶。该方程引进了穿透深度的概念，并成功解释了超导体的迈斯纳效应。

1950 年，Ginzburg V. L. 在 Landau L. D. 二级相变理论的基础上建立了 G-L 微分方程，该唯象的理论的关键就是引入了一个有效波函数作为超导电子的复数序参量，这个有效波函数又称赝波函数¹⁷。G-L 理论在解释超导体 T_c 附近的物理现象方面取得了巨大的成功，比如：1) 成功给出了 I 类和 II 类超导体的判据^{18,19}；2) 成功预言 II 类超导体混合态中量子化磁通的存在²⁰；3) 成功预言 II 类超导体混合态磁通具有周期性的结构²⁰；4) 成功预言了约瑟夫森效应的存在²¹⁻²⁴。

1950 年，Fröhlich H. 指出两个电子之间可以通过电-声子相互作用作为媒介而产生一个有效相互吸引作用势²⁵，预言了同位素效应并且很快就被 Maxwell E. 和 Reynolds C. A. 等人在实验上同时证实^{26,27}。同位素效应给出一个重大的启示，也就是电-声子相互作用很可能是决定超导电性起因的关键因素。1956 年，Cooper 在上述理论和实验结果的基础上提出了库珀电子对 (Cooper Pair) 的概念²⁸。在电子凝胶模型的倒空间中，对于费米面附近电子态波矢正好相反的两个电子，它们可以通过某种特殊的有效相互吸引而进行两两地配对并使得系统总能量降低，此时费米面附近的库珀电子对是可以稳定存在的，而这种有效吸引作用也可以由电-声相互作用提供。

1957 年, Bardeen J.、Cooper L. N. 和 Schrieffer J. R. 把库珀电子对的简单结果进行推广, 提出了具有划时代意义的超导电性微观理论, 即 BCS 理论²⁹。在绝对零度状态下, 费米面附近的全部电子都两两配对凝聚成库珀电子对, 并形成被称为玻戈子的准粒子, 而玻戈子在倒空间中运动不会受到任何的散射, 这就成功解释了超导电性的起源。随着温度的升高, 电子的动能和晶格振动能量不断增大, 库珀对被拆散并转变为正常态电子的概率不断提高。直到温度在 T_c 以上时, 库珀电子对被完全拆散为正常态电子, 此时材料完全失去超导电性。BCS 微观理论不管是在凝聚态研究领域还是纯理论物理研究领域都取得了空前的成功。首先, 它成功地解释了传统常规超导体的大部分实验现象, 比如: 同位素效应、单电子隧道效应、Meissner 效应等。在纯理论物理研究领域, 它的成功提出为解决同类问题提供重要的解决方案。

到此为止, 单质元素超导材料和二元化合物超导材料的超导电性研究工作已经取得了圆满的成功, 它们被统称成为传统超导体。在实验研究方面, 人们对传统超导体的各种独特现象都已经获得了深刻的认知和了解。而在理论研究上, BCS 微观理论可为传统超导体的各种奇特现象给出微观的解释, 所以传统超导体也被称为 BCS 超导体。此时, 以 BCS 理论为基础的超导研究体系已被完整建立, 人们甚至认为超导研究已经完美地落下帷幕, 并总结出几个超导研究的共识, 它们包括: 1) 所有的超导现象均可由 BCS 理论给出微观的解释; 2) BCS 超导体的 T_c 不可能突破 35 K 的麦克米兰极限, 后来又被提升为 40 K; 3) 氧不利于超导; 4) 磁性也能压制超导。但随后发现的重费米子超导体、铜氧化物高温超导体和铁基高温超导体均无法由 BCS 完全解释, 而且它们逐个地打破了人们对超导电性已有的认识, 并推动着超导研究进入一个全新的领域。特别是其中的铜氧化物高温超导体和铁基高温具超导体, 它们都具有超过液氮温区的较高超导临界温度, 它们的发现很快就引起了当时科研界的广泛关注。

1975 年, 第一个重费米子金属化合物 $CeAl_3$ 被 Andres K. 和 Graebner J. E. 报道发现³⁰, 随后多种不同结构的重费米子超导体接连被报道成功合成, 它们的超导电性不能被 BCS 理论完全解释, 俨然形成了超导体系中的一个新型大家族³¹。虽然这类超导体的转变温度普遍较低, 但这种拥有 4f 或 5f 电子的强关联电子体

系化合物拥有着十分复杂与独特的物理特性,这使得它们至今仍然是超导研究领域的重点方向之一。

20 世纪 80 年代,超导领域科研探究迈入了黄金时代。1986 年 9 月,IBM 苏黎世实验室的 Bednorz J.G.和 Muller K.A.等人发现 Ba-La-Cu-O 体系中具有超导转变温度 $T_c = 30\text{ K}$ 的超导电性³²。1987 年初,中国科学院物理研究所的赵忠贤等人和美国休斯敦大学的朱经武等人各自独立发现液氮温区超导体。该重大发现很快就引起了科学界的广泛关注,并立刻引发了世界各国展开探索铜氧化物超导材料的科技竞赛。随着后续的长期科研探究,铜氧化物高温超导体探索在材料、机理以及应用探索方面都取得了重要进展。

21 世纪初,超导领域科研发展进入了低潮期,但随着 2008 报道的铁基超导体体系的出现,超导领域又迎来了一个全新的黄金时代。

2008 年初,日本 Hosono H. 研究小组在母体材料 LaFeAsO 中掺入 F 元素,得到 26 K 的超导转变³³。铁基超导材料是具有磁性的材料,这与磁性破坏超导的传统观念相悖。中国科学家们抓住机遇,很快将块体材料的临界温度提高到 40 K 以上,并创造了 55 K 纪录且保持至今³⁴。2012 年,Xue Q. K. 研究组在 TiO 面终结的 SrTiO₃ 衬底上成功制备出单个原胞层厚度的 FeSe 薄膜,并借助扫描隧道显微镜技术观测其超导能隙一直维持到 65 K 以上才开始关闭。铁基超导体的临界温度突破了麦克米兰极限,它成为继铜氧化物高温超导体后第二个高温超导体体系。

总的来说,整个超导材料研究的发展史是一个由一元单质体系到多元化合物体系,超导临界温度等参数由低到高和超导机理由简单到复杂的过程。随着科学研究的逐步推进,各类新体系超导材料相继被发现,不同体系组成超导领域的主体架构,如图 1-4 所示³⁵。而目前最备受瞩目的体系主要有:1) 铁基高温超导体;2) 铜基高温超导体;3) 重费米子超导体;4) 碳基超导体^{36,37};5) Cr 基超导体³⁸;6) 有机超导体;7) 氢及其化合物超导体³⁹。而其中的铁基高温超导体和铜基高温超导体又是超导研究领域的重点方向。

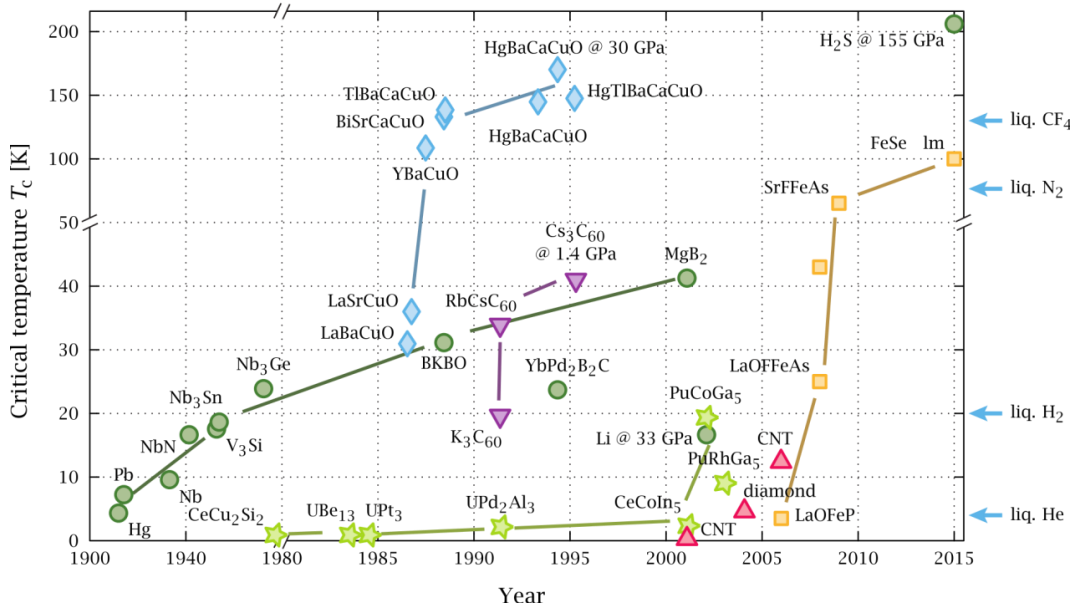


图 1-4 超导领域重大进展概况⁵ 图中为 1900 年至 2015 年期间超导研究领域的重大发现，超导研究领域的发展主要以各类新体系超导材料相继被发现为主要标志。

1.3 超导领域面临的挑战与机遇

以发现 Hg 金属单质 4.2 K 的超导电性作为开端，超导领域相关科研探究工作迄今经历了一百多年的发展。虽然在传统超导体超导微观机理、高临界温度超导材料探索以及超导材料在能源、医学、信息、交通、国防等方面的应用已取得一系列重大进展，但普适的超导配对机制和常压下的室温超导材料以及广泛的应用仍是科研工作者们孜孜以求的目标。总之，超导电性作为典型的宏观量子现象，因其所呈现的丰富的物理现象以及奇异的电、磁特性，百年来一直是一个具有重要科学意义和重大应用前景的热点研究课题。

超导材料研究，也就是对不同体系和不同组分的超导材料进行详尽的物性研究，并以此为超导普适机理研究和实际应用提供重要参考信息的过程。目前，超导材料研究主要面临着两个重大挑战：1) 如果想要实现更高的超导临界转变温度，必须进入多元化合物领域，譬如 6 种以上元素的随机排列组合，这将会是一个非常惊人的数字，如图 1-5 所示；2) 对于具有相同元素的化合物，不同的元素配比也会导致样品物性发生明显的改变，这就导致了超导相图具有多样性和复杂性的特征，比如超导电性的掺杂依赖相图，它往往具有多变量特性而且不同体系的掺杂物性演化规律还不尽相同，如图 1-6 所示。

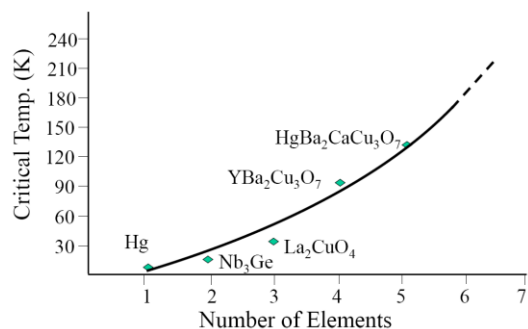


图 1-5 不同材料的超导转变温度与其所含元素数目的关系

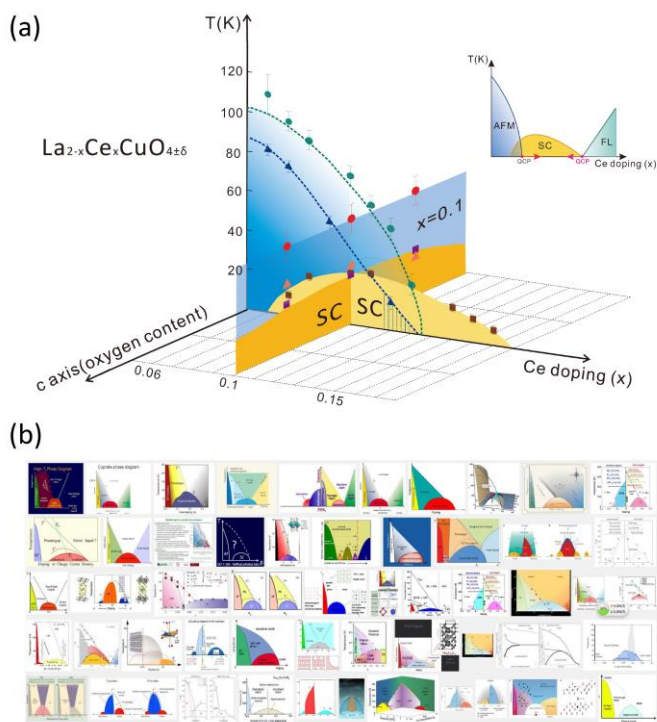


图 1-6 超导相图的多样性与复杂性

图 (a) 为 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系的多维相图，Ce 掺杂含量和氧含量的改变都会导致超导电性的不同的演化规律，也就是超导的掺杂依赖相图具有多变量的复杂特性。图 (b) 为不同超导体系的超导掺杂依赖相图，不同的体系对掺杂含量的依赖关系具有极大的差异。也就是说具有相同元素的化合物，不同的元素配比也会导致样品物性发生明显的改变，这就导致了超导相图具有多样性和复杂性的特征。

首先，假设在元素周期表中我们会使用的元素有 100 种，如果从中抽取 6 种元素随机排列组合，这将会有 $1192052400 \approx 1.1 \times 10^9$ 种结果。其次，对于 6 元的化合物，我们假设每个元素的掺杂含量按人类目前最好的化学分析精度的 1% 分成 100 份，那么已确定元素种类的每个 6 元化合物将会 10^{12} 种不同的组分。也就是 6 元化合物中一共有 1.1×10^{21} 种不同材料组分需要人们去探索，这简直就是个天文数字！如果仅仅依靠传统的样品合成方法，不同材料组分一个接一个地合成耗时将会极度漫长！我们再假设全世界有 10 亿人从事超导材料研究，每人每天可以研究透某个材料体系中一个组分的所有物性，当然这种情况是不可能实现的。那么 6 元化合物中的 1.1×10^{21} 种不同材料组分需要 $1.1 \times 10^{21} \div 10^8 \div 360 \approx 3.3 \times 10^{10}$ 年才能完成，当然这是个不可能的任务。而且还有三元、四元、五元

等等的多元素化合物，如此庞大的工作量难免使人感到绝望！所以超导研究领域面临的关键难题可概括为：多元化合物数据库严重匮乏且相图的多变量特性导致领域内对高温超导的认识仍停留在定性化描述阶段，迫切需要对传统研究模式做出调整。而新兴的高通量技术（High-throughput Technology）为上述超导材料研究领域面临的困难与挑战带来了曙光。

1995 年，Xiang 等人利用多重掩模板和磁控溅射技术在同一块 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的基片上实现了 128 种不同组分的铜氧化合物的同时平行合成，并快速地筛选出具有超导电性的组分，如图 1-7 所示⁴⁰。1998 年，Xiang 等人进一步发展了高通量组合薄膜技术（High-throughput Thin Film Technology）并将其应用于高性能蓝色光致发光复合材料的快速筛选上，在一块 $25\text{mm} \times 25\text{mm}$ 的 Si 片上实现了 1024 种不同组分的同时平行合成，并快速地筛选出具有较高发光性能的材料组分，如图 1-8 所示⁴¹。上述实验结果充分展示出高通量组合薄膜技术惊人的材料合成效率，并取得了世界范围的广泛关注。

2011 年 6 月 24 日，Advanced Manufacturing Partnership，简称 AMP 的先进制造业伙伴关系计划由美国白宫宣布启动，该项目投资总价值超过 5 亿美元⁴²。AMP 以强化美国制造业领先地位为目的，而 Materials Genome Initiative，简称 MGI 的材料基因组计划总投资价值将超过 1 亿美元，是 AMP 计划中的重要组成部分¹⁷。在经历信息技术革命和考虑复兴制造业的战略背景后，美国政府充分认识到材料革新对技术进步和产业发展具有重大的推动作用。为进一步地促进和加速新材料研发的进程，材料基因组计划也就应运而生。

材料基因组计划，旨在尽可能缩短材料研发的周期，而高通量技术又是它的核心组成部分。高通量组合薄膜技术与传统的样品合成方法不一样，可以实现多种材料组分的同时平行合成和快速表征，如果推广到超导研究领域，定能够很大程度上加快超导材料的研发速度。材料基因工程的兴起给关键材料体系的探索和机制认识带来新的机遇，其核心的高通量实验技术能有效加速材料合成与物性表征环节，快速形成材料相图库并揭示关键物理规律。材料基因技术与超导领域的交叉将见证高通量超导研究模式的诞生。

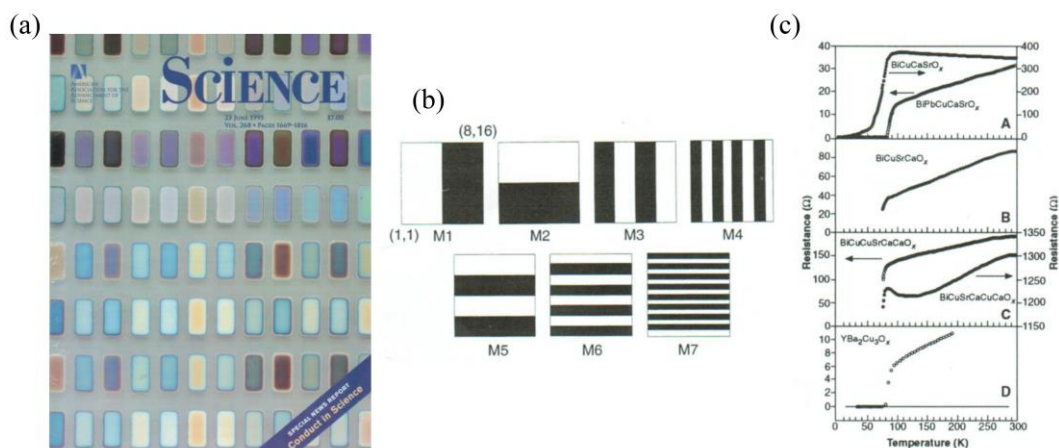


图 1-7 1995 年 Science 封面故事⁴⁰ 图 (a) 为具有 $16 \times 8 = 128$ 种不同组分的铜氧化物组合薄膜的实物图；图 (b) 为 7 个不同的溅射用掩模版；图 (c) 为具有超导电性组分样品的温度依赖电阻数据。

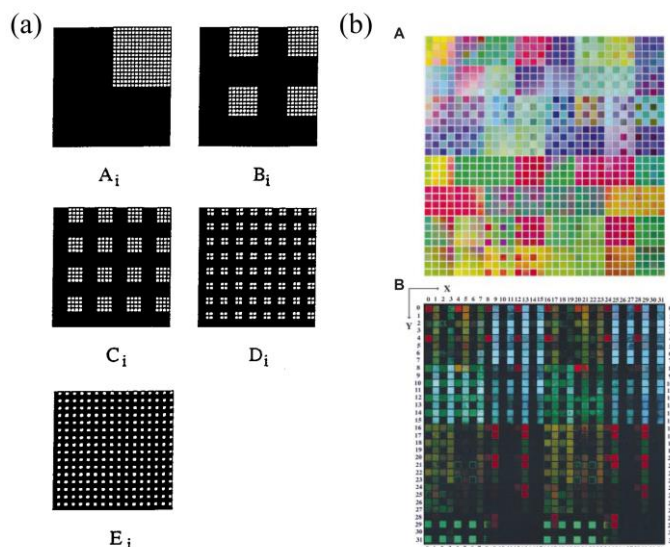


图 1-8 蓝色光致发光复合材料组合薄膜⁴¹ 图 (a) 为不同的溅射用掩模版；图 (b) 为具有 $32 \times 32 = 1024$ 种不同组分的蓝色光致发光复合材料组合薄膜的模型示意图和实际发光实物图。

1.4 高通量超导研究模式的方案设计与预期目标

高通量超导研究模式能有效加速材料合成与物性表征环节，而且还能极大地降低材料合成和物性表征过程中的实验背景误差，它能够快速形成超导材料的复杂相图数据库并揭示隐藏的关键物理规律并为超导材料研究打开全新的局面。

为了推动高通量超导研究模式进一步发展和推广，本课题主要结合脉冲激光沉积 (Pulsed Laser Deposition, PLD)、激光分子束外延 (Laser Molecular Beam

Epitaxy, LMBE) 和高通量组合薄膜技术, 围绕铁基超导体 FeSe 和电子型掺杂的铜氧化物超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 两个体系进行深入的探索研究。

在铁基超导体中, $\beta\text{-FeSe}$ 具有最为简单的反氧化铅晶体结构, 但却具有最为奇特且复杂的物理特性。首先, $\beta\text{-FeSe}$ 完全由纯的超导发生层 Fe_2Se_2 结构单元依次堆叠而成, 其超导电性对晶格中 Fe、Se 原子的替代或占位具有极其敏感的依赖作用, 也就是 Fe、Se 化学比例极其微弱的改变也会导致超导电性剧烈的变化。其次, $\beta\text{-FeSe}$ 在 Fe-Se 的二元化学合成相图中具有极窄的化学合成窗口, 不同的温度和 Fe、Se 化学配比都会导致 FeSe 具有不同的成相结构。这无疑在实现样品质量的精细控制上造成了极大的难度, 哪怕只有微弱的环境微扰也会导致 FeSe 样品性质的大幅度改变, 所以仅仅依靠传统的单一组分样品合成方法难以构建 FeSe 的高准确性数据库。为此, 我们计划结合脉冲激光沉积方法和高通量组合薄膜技术以实现多种材料组分的同时平行合成和快速表征, 并实现材料合成和物性表征过程中实验背景误差的大幅度降低, 借助高通量超导研究模式快速构造 FeSe 的复杂数据库并揭示隐藏的关键物理规律, 为超导铁基超导机理研究提供重要的参考信息。

在铜氧化物高温超导体中, 电子型铜氧化高温超导体比空穴型具有更加简洁的相图结构和更低的上临界磁场, 是铜基超导机理研究最为理想的优良载体。而 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 又是电子型铜氧化物超导体中唯一的一个掺杂范围可以稳定覆盖最佳掺杂到完全过掺杂整个区域的体系, 所以十分适合组合薄膜研究工作的开展, 特别是量子临界现象研究。对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系的量子临界现象研究, 它要求样品的 Ce 掺杂含量需要无限逼近于量子临界组分, 也就是要求 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 样品的 Ce 掺杂含量分辨率越小越好, 这是传统的单一组分样品合成法所无法实现的。为此, 我们计划结合激光分子束外延技术和组合掩模的高通量薄膜沉积技术以制备高质量的 Ce 掺杂具有连续分布梯度的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜样品, 再结合具有微区分辨能力的高通量物性连续表征手段, 以此实现对量子临界掺杂组分的无限逼近并开展量子临界区域的物性深入研究。

总的来说, 该课题中我们选择以 FeSe 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 作为重点研究对象开展高通量超导研究, 预期实现快速构建材料库和物性数据库, 以达到快速形成准确的超导材料相图数据库并揭示关键物理规律的目的。

第 2 章 FeSe 薄膜研制

2.1 FeSe 材料研制的背景与动机

铁基超导作为超导研究领域的一个重要分支在近几年一直备受关注。铁基超导体具有准二维的层状结构，其堆叠形式有：1) 单纯超导发生层堆叠；2) 超导发生层与载流子库层交替堆叠。根据超导电子配对层不同可以划分为 FeAs 基和 FeSe 基两大体系⁴³。FeSe 基 11 体系中的 β -FeSe 在常温下具有最为简单的反氧化铅晶体结构 ($P4/nmm$ 空间群)，但却具有最为奇特且复杂的物理特性。比如，采用不同的调控方法，FeSe 的超导转变温度可在很宽范围内变化，如表 2-1 所示。探究上述过程的内在机制，势必能为铁基超导机理研究提供重要的参考信息。特别是具有 65K 以上 T_c 的单原胞层 FeSe 薄膜，其超导电性同比块材 $T_c = 8.5$ K 高达 8 倍之多⁴⁴⁻⁴⁷。该实验现象是单原胞层的 FeSe 薄膜所独有，再次证明了薄膜研制除了在教育方面具有举足轻重的地位外，在机理研究中也起着至关重要的作用。一方面，由于单原胞层 FeSe 薄膜对空气极其敏感，不利于进行系统、精细的非原位物性测量分析。另一方面，研究 FeSe 薄膜的高临界温度因膜厚的增加而降低的原因显然也有助于人们理解铁基高温超导电性的起因。因此，非单层 FeSe 薄膜的相关物性研究也是相当重要的，比如 100nm 以上的常规厚度薄膜。如此，国际上铁基超导薄膜的研制工作也主要是围绕 FeSe 基 11 体系展开的。

为方便进一步的深入探讨，下面对 FeSe 的样品研制进展进行简单的说明。

表 2-1

序号	T_c	材料形态	调控手段	参考文献
1	3~8 K	超薄膜 (双层石墨烯作为缓冲层)	膜厚, 2UC~8UC	48
2	8.5 K	多晶粉末 (SPS, Solid Phase Synthesis)	化学参杂 (Se 空位)	49,50
3	9.5 K	单晶样品 (Flux 法、浮区法、CVT 单晶)	化学参杂 (Se 空位)	51-55

表 2-1 (续)

序号	T_c	材料形态	调控手段	参考文献
4	20 K	单晶样品	表面蒸 Na	⁵⁶
5	27 K	多晶粉末	加压	⁵⁷
6	31 K	超薄膜 (10nm)	静电场调控	⁵⁸
7	36.7 K	多晶粉末	加压	⁵⁹
8	13~48 K	超薄膜 (2~3 UC)	表面蒸 K	⁶⁰
9	48 K	单晶薄片 (10nm)	静电场调控	⁶¹
10	65~75 K	单层 FeSe 薄膜	界面调控	^{44-47,62}
11	75 K	单层 FeSe 薄膜	界面调控, 表面蒸 K	⁶³

2.1.1.1. 块体材料的研制进展及其局限性

早在 1977 年 Peter Terzieff 和 Kurt L. Komarek 就已经成功合成不同结构的 FeSe 二元化合物, 并给出了 FeSe 不同组分的二元化合物化学合成相图^{64,65}, 经过不同研究组的努力, FeSe 的化学合成相图不断被优化更新, 如图 2-1 所示⁶⁶。由于当时对超导机理的认识的局限性导致人们长时间忽略了 FeSe 材料的超导电性相关研究。直到 2008 年, Wu M. K. 研究组才首次发现反氧化铅结构的 β -FeSe 具有 $T_c = 8.5$ K 的超导电性, 如图 2-2 所示⁴⁹。在采用固相反应法 (SPS, Solid Phase Synthesis) 合成的多晶粉末样品中, 由于无法排除非纯杂质的存在, 且 β -FeSe 的超导电性对 Fe, Se 的化学计量配比存在极其敏感的依赖关系, 难以通过精细调控多晶样品的名义配比来控制样品的 T_c , 所以准确的 Fe, Se 组分依赖的超导相图目前仍处于缺失的状态⁵⁰。此外, 目前通过化学气相运输方法可以制备出高质量的 β -FeSe 单晶样品, 但是该制备方法无法连续调控 β -FeSe 单晶样品的 T_c , 因此该制备方法也无法给出 β -FeSe 准确的 Fe, Se 组分依赖的超导相图。

目前 β -FeSe 单晶的主要合成方法有: 1) 助熔剂法 (Flux Method); 2) 光学浮区法 (Traveling-solvent Floating Zone Technique); 3) 化学气相运输法 (Chemical Vapor Transport, CVT); 4) 水热合成法 (Hydrothermal Method)。上述不同方法合成的单晶样品特性如表 2-2 所示。助熔剂法、浮区法和水热合成法制备 β -FeSe 样品的效率较高, 但合成样品摇摆曲线的半高全宽 (Full Width at Half Maximum, FWHM) 较大, 约为 5° 左右, 也无法给出清晰的劳尔衍射斑点。

助熔剂法，浮区法制备 β -FeSe 晶块甚至还存在微量 δ -FeSe 非纯杂相。与之对应的化学气相输运法虽然制备效率较低，样品制备周期为 2~3 周或更长，但制备单晶样品质量最高，样品摇摆曲线 FWHM 约为 0.05° ，且能给出劳尔衍射斑点数据。总的来说，上述各方法虽然可以制备出不同程度高质量的单晶 FeSe 样品，但目前仍然无法制备出 T_c 连续可调控的高质量单晶样品。

综上所述，目前人们通过不同的样品合成方法可以获得不同质量的 β -FeSe 块体材料。但由于不同块体制备技术的局限性和 FeSe 材料自身的特点目前还无法获得 T_c 可大范围连续调控的高质量 FeSe 块体样品。所以，直到目前仍然无法仅通过 FeSe 块体数据给出准确的组分依赖超导相图。

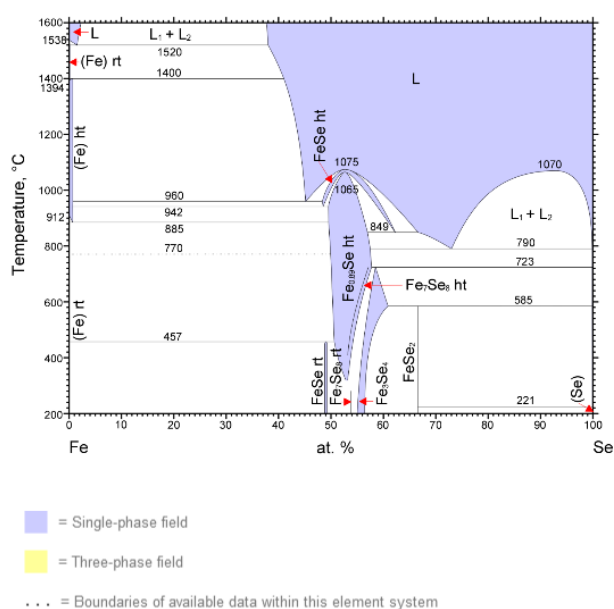


图 2-1 Fe-Se 二元化合物化学合成相图⁶⁶ 图中为 Springer Materials 数据中查询所得的 Fe-Se 二元化合物的化学合成相图。

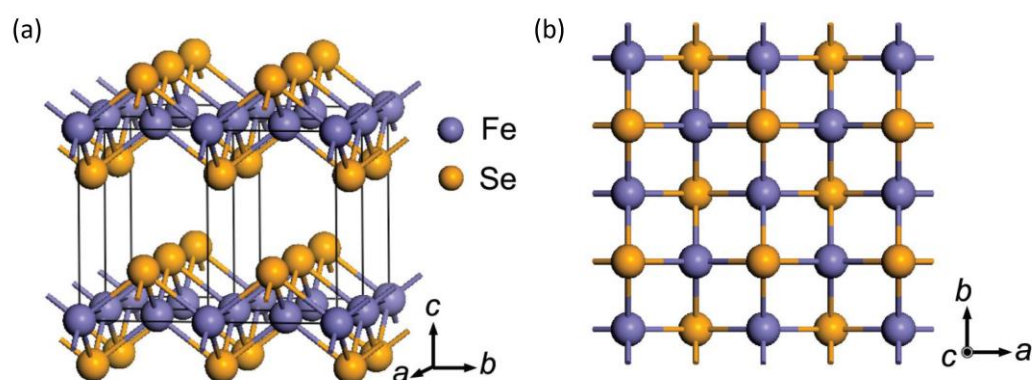


图 2-2 β -FeSe 晶格结构示意图 图 (a) 为 β -FeSe 原子晶格结构的立体图示图。图 (b) 则为沿着 c 轴方向的俯视图。

表 2-2

合成方法	T_c	结晶情况	备注	参考文献
助熔剂法	8.5~10.5 K	含有微量 δ -FeSe 成分 FWHM \approx 5.3°	采用高温析出 δ -FeSe 晶块, 再低温退火转化为 β -FeSe 相, 存在微量 δ -FeSe 成分	53
浮区法	9.3 K	含有微量 δ -FeSe 成分 FWHM \approx 5.3°		54
化学气相运输	9.5 K	FWHM \approx 0.05°		52,67-69
水热法	6.8~7.6 K	FWHM \approx 5.1°	使用 $K_2Fe_4Se_5$ 作为反应母体, 进行水热合成	70,71

2.1.2. FeSe 薄膜的研制进展概况

FeSe 薄膜的主要制备方法有传统分子束外延方法 (Molecular Beam Epitaxy, MBE) 和脉冲激光沉积方法。目前 FeSe 薄膜研制工作主要围绕超薄膜和常规厚度薄膜两个方面展开。

表 2-3

年份	T_c (K)		衬底	沉积温度 (°C)	膜厚	制备技术	备注	参考文献
	onset	zero						
2011	<2~8K		graphene/SiC	180~450°C	2~8UC 1.1~4.4nm	MBE	背景真空 $<10^{-9}$ Torr 沉积 无外延应力作用 180°C, 220°C 沉积存在 $\sqrt{5}\times\sqrt{5}$ Fe 空位超结构	48,72
2012 2013 2014	65K		TiO/SrTiO ₃	450	1UC	MBE	背景真空 $<10^{-9}$ Torr 沉积, 升温至 550°C 退火 0.5~20 个小时不等 单原胞层 FeSe 薄膜空气中极易 退化, 只进行某些些原位测试	44-46,73, 74
2014	75K		Nb:BaTiO ₃ /KTaO ₃	450	1UC	MBE	原位 ARPES 测试	75
2014	>40K		TiO/SrTiO ₃	450	2UC	MBE	2UC FeSe 比较难引入掺杂, 引入掺杂后也能超导	74
2015	15K~48K		TiO/SrTiO ₃	450	3UC, 20UC	MBE	表面蒸 K 原位 ARPES 测试	60
2015	40K		SrTiO ₃ MgO	450	10nm	MBE	静电场调控	58
2016	75K		TiO /Nb:SrTiO ₃	450	1UC	MBE	表面蒸 K 原位 ARPES 测试	76

首先,超薄膜是指 1~50 个原胞层厚度的 FeSe 薄膜,其膜厚约为 0.55~25nm,其薄膜制备主要以 MBE 为主,如表 2-3 所示。该厚度范围内的 FeSe 薄膜存在较强的外延应力和界面调控作用,如单原胞层的 FeSe 薄膜 T_c 可被增强致 65 K 以上。因此,超薄膜一直是 FeSe 超导体薄膜研究中热门课题。

其次,常规厚度薄膜一般指 100nm 以上的 FeSe 薄膜,其薄膜制备主要以 PLD 为主,如表 2-4 所示。该厚度的 FeSe 薄膜一般认为衬底的外延应力和界面调控作用已被完全释放,样品已具有块材的体性质。与超薄膜不同,FeSe 厚膜对大气氛围具有极好的稳定性,更有利于展开系统的物性研究和器件应用。

表 2-4

年份	衬底	沉积温度 (°C)	膜厚 (nm)	T_c (K)		制备技术	备注	参考文献
				onset	zero			
2009	SrTiO ₃	620~630	200	~	~	PLD	Ar 气氛 $3 \times 10^{-4} \sim 10$ Pa 沉积	77
	LSAT		200	~	~			
	LaAlO ₃		200	11.8	3.4			
2009	MgO	380	50	~	~	PLD	10 ⁻⁶ Torr 真空沉积 存在约为 50nm 的死层,压制超导	78
	SrTiO ₃		200	7.5	~			
			50	~	~			
			100	7.4	~			
	LaAlO ₃		50	10.1	~			
200	8.1	~						
2009	MgO	320	140	2.3	~	PLD	10 ⁻⁵ Torr 真空沉积,高温沉积有利于原子的扩散弛豫(应力释放较快),低温沉积则有利于成超导纯相	79,80
			280	4.0	2.1			
			490	4.8	3.0			
			1030	6.3	4.3			
			140	10.0	4.5			
			500	400	9.2			
1000	9.4	3.5						
2010	LaAlO ₃	30	140			MBE	超导转变较宽,没零电阻转变	81
		~	~	13	~			
2010	MgO	320	400	3.8	2.3	PLD	低温沉积有利于成超导相	82
	LaAlO ₃		400	5.8	3.8			
	SrTiO ₃		400	6.5	5.1			
	Si		400	3.5	~			
	α -SiOx		400	3.0	~			
2010	YAlO ₃	350	500	7.4	6.3	PLD	低温沉积有利于成超导相	83
2010	Al ₂ O ₃	610	1500	10.5	8.2	PLD	高温沉积存在杂相且结晶性差	84
	SrTiO ₃		1600	11.4	8.3			
	MgO		1600	11.7	8.1			
	LaAlO ₃		1800	11.2	7.7			

表 2-4 (续)

年份	衬底	沉积温 度 (°C)	膜厚 (nm)	T_c (K)		制备 技术	备注	参考 文献
				onset	zero			
2011	LaAlO ₃	400	80	6.1	~	PLD	不同沉积温度的结晶性差异在表面形貌上也会有相应的表现	85
			127	5.8	~			
			165	6.2	~			
			194	5.2	~			
			372	8.8	~			
			480	9.0	3.8			
2012 2015	MgO	480	1	~	~	PLD	薄膜缺陷引入的无序会对超导电性产生压制作用，薄膜厚度越小无序度越大	86,87
			2	~	~			
			10	~	~			
			19	~	~			
			20	4.1	~			
			29	6.1	~			
			64	6.0	~			
			80	5.1	~			
			95	7.2	~			
			263	8.1	~			
800	9.2	6.2						
1300	10.4	7.4						
2013	CaF ₂	280	60	6.43	~	PLD	界面处的 F 扩散过渡层引入压缩应力导致了超导电性的增强	88
			75	8.6	6.11			
			85	11.67	8.41			
			92	11.53	9.33			
			120	11.71	10.82			
			150	12.35	11.38			
			205	11.74	10.38			
			235	11.24	10.47			
2014	CaF ₂	280	60	6.1	~	PLD	低温高溅射频率沉积	89
			75	8.3	6.3			
			85	11.4	8.2			
			92	11.0	9.1			
			120	12.0	10.9			
			150	12.5	11.5			
2015	SrTiO ₃	300	13.2	5.3	~	PLD	没有完全的超导电性	58
			31.3	3.8	~			
			51.5	7.2	~			
2015	CaF ₂	280	92	11.5	9.4	PLD		90
			120	11.7	11.0			
			150	12.3	11.5			
			180	11.6	10.4			
2016	CaF ₂	280	60	15.3	14.1	PLD	Fe(Se _{1-x} Te _x)系统研究中 x = 0, Se 和 Te 均极易挥发和吸附于腔体中	91

表 2-4 (续)

年份	衬底	沉积温度 (°C)	膜厚 (nm)	T_c (K)		制备技术	备注	参考文献
				onset	zero			
2017	CaF ₂	300	8	~	~	PLD	认为界面处存在几个 nm 厚的 CaSe 间层物质,	92
			60	10.7	8.1			
			127	15.1	13.4			
			160	13.3	11.2			
2017	LaAlO ₃	300	45	3.7	3.2	PLD	Fe(Se _{1-x} Te _x)系统研究中 $x = 0$, Se 和 Te 均极易挥发和吸附于腔体中	93
			67	5.3	3.5			
			250	6.8	5.0			

2.1.3. FeSe 材料研制进展概况小结

FeSe 基 11 体系 β -FeSe 具有铁基超导体中最为简单的结构,但却具有最为奇特且复杂的物理特性。其中单原胞层 β -FeSe 薄膜具有 65 K 以上的超导电性,同比块材 $T_c = 8.5$ K 高达 8 倍之多,并由此引发了 FeSe 体系的研究热潮。

高质量样品的研制是物性研究的首要任务,它主要包括块体材料和薄膜材料两个部分。首先,FeSe 的超导电性对 Fe、Se 比例存在极其敏感的依赖关系,这无疑增加了样品制备的难度。在多晶和单晶样品中一般难以避免非纯杂质的存在,虽然 CVT 方法可以获得极高质量的 β -FeSe 单晶,但其超导转变温度无法连续调控。所以仅依靠块材数据难以建立准确的 Fe, Se 组分比例依赖超导相图。因此,FeSe 薄膜将会是该体系物性进一步深入研究的重要突破口。其次, FeSe 薄膜研究主要集中在基于 MBE 技术制备的超薄膜,所以目前常规厚度 β -FeSe 薄膜的物性研究仍存在着大量的空白,而研制 FeSe 常规厚度超导薄膜,PLD 技术比 MBE 技术更具优势。因此,基于 PLD 技术研制高质量的 FeSe 超导薄膜 (>100nm) 也就具有其重大的科研意义。

基于 PLD 技术制备 FeSe 常规厚度薄膜并对其进行深入的物性研究具有重要的科研意义,而其中高质量的 β -FeSe 超导薄膜又是进一步电学输运特性(Electron Transport Property) 深入研究的基础。因此,该课题的首要任务就是基于 PLD 技术探索制备出高质量的 β -FeSe 超导薄膜。

本章主要对高质量 FeSe 薄膜样品的研制实验进行详细介绍。FeSe 薄膜样品的制备实验主要在美国 Blue Wave 公司生产的脉冲激光沉积设备上进行, 如图 2-3 所示。X-射线衍射 (X-ray Diffraction, XRD) 的晶体结构测试主要在 Rigaku 公司生产的 SmartLab (9kW) X-射线衍射仪上进行。除安装有 Ge 单晶 (220)×2 单色器外, 该设备还安装有光斑直径为 0.4 mm 的微区扫描部件与聚焦面内扫面功能部件。温度依赖电阻数据 (Temperature Dependence of Resistance, $R-T$) 的测量主要在物理性质综合测量系统 (Physics Property Measurement System, PPMS) 上进行。样品表面的微观形貌观测实验主要在扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope Measurement, SEM) 上进行, 该设备型号为 SU5000 由日本日立公司生产。



图 2-3 美国 Blue Wave 公司生产的脉冲激光沉积设备实物图

2.2 高质量 FeSe 靶材制备

靶材作为 PLD 薄膜制备过程的沉积物质来源, 是决定样品质量的关键因素之一。所以, 薄膜制备实验的首要工作就是制备高质量的靶材。

为满足薄膜制备实验的要求, 我们采用固相反应法 (Solid State Reaction, SSR) 制备 FeSe 多晶靶材。原料分别为 Alfa Aesar 公司生产的 99.995% 纯度 Fe 粉和 99.999% 纯度 Se 粉, 主要制备过程包括: 1) 预合成; 2) 反复研磨煅烧; 3) 成型烧结。

1) 预合成: 先按化学计量配比称量准确质量的 Fe、Se 单质粉末倒入烧杯, 使用玻璃棒轻轻搅拌至混合均匀, 由于 Fe 粉具有较强延展性和粘附性, 混合时不宜过度用力和时间过长, 搅拌 15 min 即可; 然后将混合物压片装入石英管中进行真空封管, 气压为 10^{-5} Pa 量级; 最后将石英管放入马弗炉 425°C 烧制 24 h 进行预合成即可。

2) 反复研磨煅烧: 破管取出预合成的 FeSe 多晶块体砸碎并研磨 2 h 以上, 然后将粉末压片并真空封管, 最后将石英管放进马弗炉 450°C 烧制 48 h 即可; 上述研磨煅烧操作重复执行 3 次或以上以保证 FeSe 多晶材料成相和化学配比的均匀性。

3) 成型烧结: 取出已多次反复研磨煅烧的 FeSe 多晶块体研磨成细小粉末; 称量 20 g 多晶粉末压制出口径为 25 mm 的圆片并真空封管, 最后将石英管放进马弗炉 450°C 烧制 48 h 以完成最终成型烧结即可。

上述各实验操作中除真空封管和烧结过程外, 其余操作均在手套箱中完成。为得到高致密度的高质量 FeSe 靶材, 我们对压片成型模具做了如下设计改良: a) 使用洛氏硬度 90 以上的硬质合金; b) 工作面采用镜面抛光工艺; c) 成型圆槽底部引入拔模锥度。模具经过改良后, 压片成型压强可提高至 40 Mpa 以上。最终成型的靶材具有化学成分纯、形状规整、表面光洁、致密度高且内部无细微裂痕等优良特点, 如图 2-4 所示。

通过多次反复研磨煅烧的 SSR 制备方案, 我们已成功制备出化学计量配比准确、成相均匀、非纯杂质含量少且致密度高的 FeSe 靶材, 这为后续的高质量 FeSe 薄膜研制提供了重要保证。

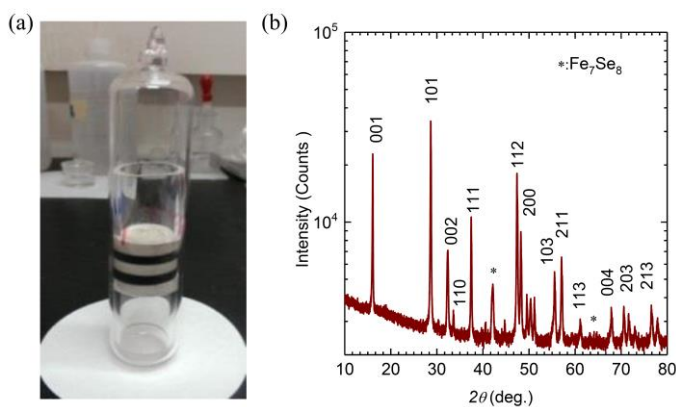


图 2-4 烧结完成的 FeSe 靶材
图 (a) 为烧结完成的靶材实物图。其中黑色片子为 FeSe 靶材, 白色陶瓷片主要起均匀受热的作用; 图 (b) 为靶材的 XRD 数据, 虽然样品中含有少量 Fe_7Se_8 杂相, 只要靶材 Fe、Se 比例均匀则不会影响最终使用。

2.3 均匀 FeSe 薄膜的制备与质量优化

样品是物性研究开展的前提，所以高质量的样品研制也就成为了材料物性研究工作的重要组成部分。本课题主要采用 PLD 技术研制 FeSe 薄膜。

2.3.1. 脉冲激光沉积技术原理

PLD 工作原理示意图如图 2-5 所示。经过聚焦的激光通过透明视窗照射到靶材表面，然后激光与靶材表层物质之间发生能量的传递。这使得靶材表层物质温度瞬间升高并产生往外喷发的等离子体（熔融粒子流）形成羽辉。羽辉经过自由膨胀等过程后到达衬底表面被吸附并最终沉积成薄膜⁹⁴。

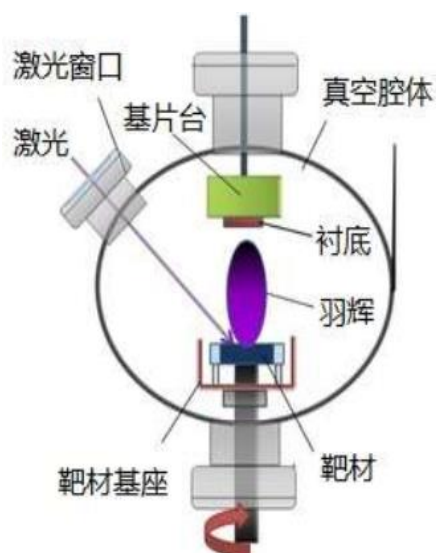


图 2-5 脉冲激光沉积原理示意图

2.3.2. 均匀 FeSe 薄膜的制备与表征

精细控制不同的制备工艺参数是实现高质量 FeSe 的 PLD 薄膜研制的关键。所以 FeSe 薄膜的整个 PLD 研制实验也就是其制备工艺参数不断优化过程，不同制备各工艺参数的探索范围具体如下：

- a) 靶材基片间距：45 ~ 65 mm
- b) 沉积气氛：真空， $10^{-5} \sim 10^{-7}$ Torr（或 Ar 气氛， $0.1 \sim 1 \times 10^{-2}$ Torr）
- c) 沉积温度：50°C ~ 650°C
- d) 激光能量：160 ~ 550 mJ
- e) 激光光斑面积： $0.3 \times 0.6 \text{ mm}^2 \sim 1.5 \times 3 \text{ mm}^2$
- f) 激光能量密度： $3.6 \times 10^3 \text{ mJ/cm}^2 \sim 3.1 \times 10^5 \text{ mJ/cm}^2$ （不考虑能量损耗）
- g) 激光重复频率：2 ~ 20 Hz

- h) 衬底: CaF_2 、 SrTiO_3 、 LiF 、 LaAlO_3 、 BaF_2 、 $\text{TiO}_2(100)$ 、 MgO 、 MgF_2 、
掺 $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ 、 LSAT 、 $(\text{La},\text{Sr})\text{AlO}_4$ 和 MgAl_2O_4
- i) 沉积时间: 15 ~ 240 min
- j) 膜厚: 20 nm ~ 320 nm
- k) 退火温度: 350 °C ~ 450 °C
- l) 退火气氛: 真空 (或 Ar 保护气氛)
- m) 退火时间: 0 min, 10 min ~ 240 min, 8 h ~ 4 day

下面将会对 FeSe 薄膜研制实验过程中具体遇到的一些问题进行详细的介绍, 主要包括以下几个方面: 1)沉积气氛; 2)靶材基片间距; 3)激光能量密度; 4)激光频率; 5)沉积温度; 6)退火; 7)衬底; 8)外延质量; 9)结晶质量; 10)薄膜厚度; 11)靶材名义配比; 12) 化学计量偏析; 13) 均匀性; 14)晶格常数、剩余电阻比 (Residual Resistance Ratio, RRR); 15)表面平整度; 16)解理与转移; 17)衬底导电。

2.3.2.1. 薄膜沉积气氛

气氛是影响薄膜成相化学过程的关键因素之一。对于 FeSe 而言, 单质 Se 的熔点为 221 °C 而且极易氧化, 而氧化硒的升华温度只有 315 °C, 这导致了在 FeSe 薄膜的 PLD 沉积过程中 Se 具有极强的挥发性和极易被氧化, 而且 Se 的被氧化和挥发会随着温度的升高而进一步地增强。因此它只适合在高真空或惰性气体的保护气氛下沉积。在该课题实验中, 高真空沉积环境为 FeSe 薄膜的最佳生长条件, 而当真空气压大于 10^{-5} Torr 时, FeSe 薄膜样品容易出现 Fe 或 Se 的氧化物杂质。使用 Ar 保护气氛时, 除 FeSe 薄膜的沉积速率有所降低之外, 其他情况与真空条件类似。

2.3.2.2. 靶材基片间距

羽辉中的熔融粒子团簇脱离靶材表面后将经历真空自由膨胀与相互扩散等过程, 然后到达基片表面并最终沉积成膜, 如图 2-6 所示⁹⁵。因此, 靶材基片间距也是薄膜沉积过程的一个关键因素。靶材基片间距过小会导致沉积动能过高和沉积流量过大, 过高的沉积动能会增大薄膜沉积过程的反溅射, 而过大的沉积流量则会促使薄膜沉积的岛状生长模式比重增加, 上述情况均不利于薄膜沉积质量的提高。其次, 过远的靶材基片间距则会由于等离子团簇的散射和扩散作用过强而导致严重的成分偏析, 这也不利于提高薄膜的沉积质量。

对于 FeSe 而言，在真空的溅射环境下等离子团簇具有较大的平均自由程，也就是熔融粒子之间的相互碰撞和散射较少，这导致靶材基片间距过远的情况相对过近的情况较少发生。对于该课题种使用的脉冲激光沉积系统，经过多次试验表明：50 mm 为 FeSe 薄膜沉积的最佳靶材基片间距。

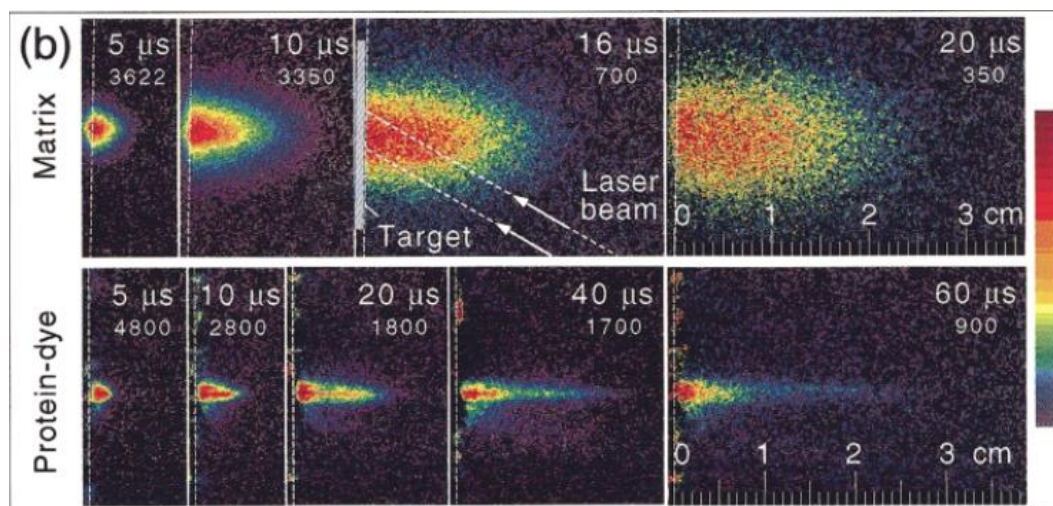


图 2-6 羽辉随时间演化的 CCD 图像⁹⁵

2.3.2.3. 激光溅射能量密度

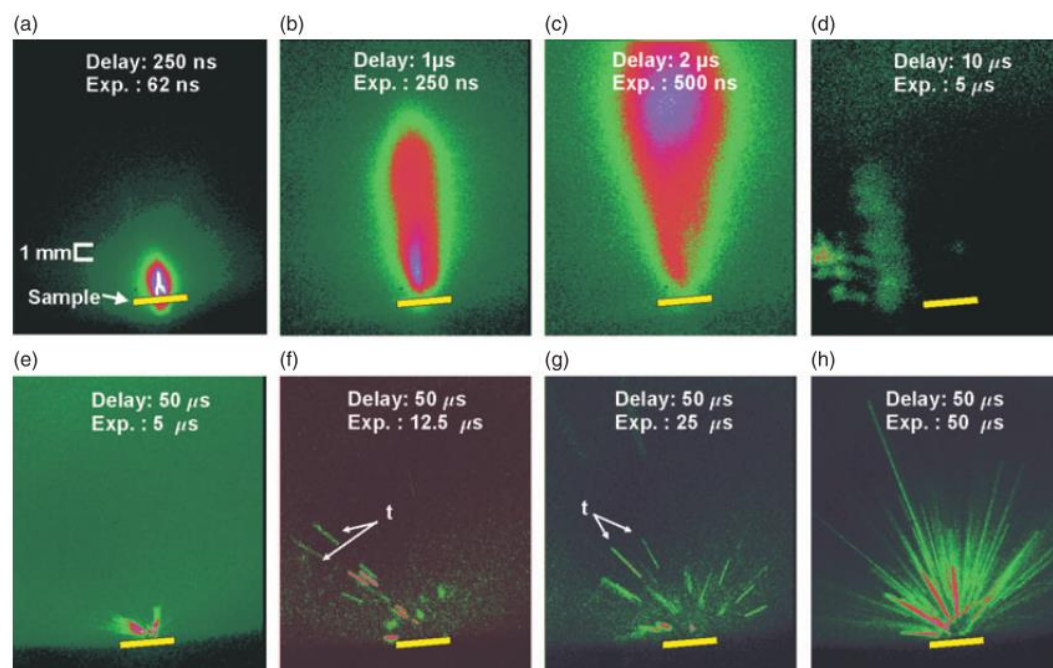


图 2-7 相爆炸弛豫过程的 CCD 图像⁹⁶

对于特定的材料，只有当激光能量密度满足某特定范围时方可产生饱满且均匀的羽辉。首先，激光能量密度过低会导致羽辉的化学组分偏析严重，不利于薄膜成相。其次，能量密度过高则会直接导致羽辉中的熔融粒子流流量过大且夹杂

着大量的“大液滴”，这会导致衬底表面吸附的原子来不及扩散而促使薄膜的岛状生长模式比重大幅度提升，最终影响薄膜制备质量。如果激光能量密度进一步提高，甚至会导致靶材烧蚀过程“相爆炸”⁹⁶的发生，如图 2-7 所示，这必然也会大幅度降低薄膜沉积质量。

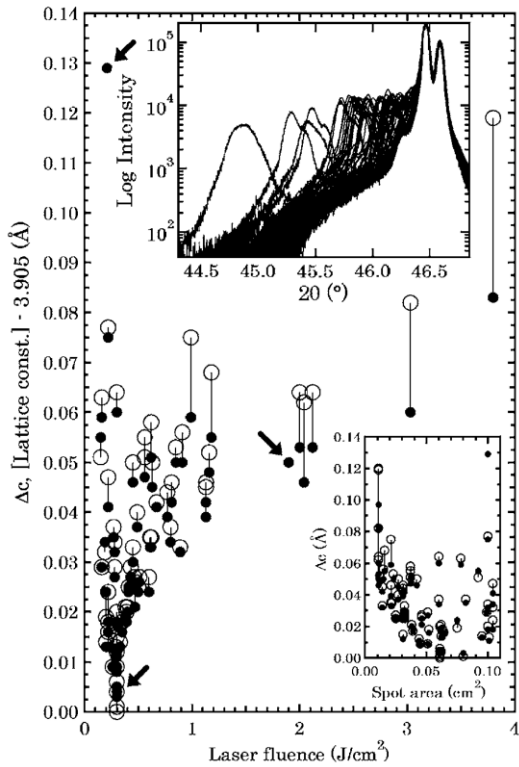


图 2-8 不同激光能量密度 SrTiO₃ 薄膜的晶格常数⁹⁷

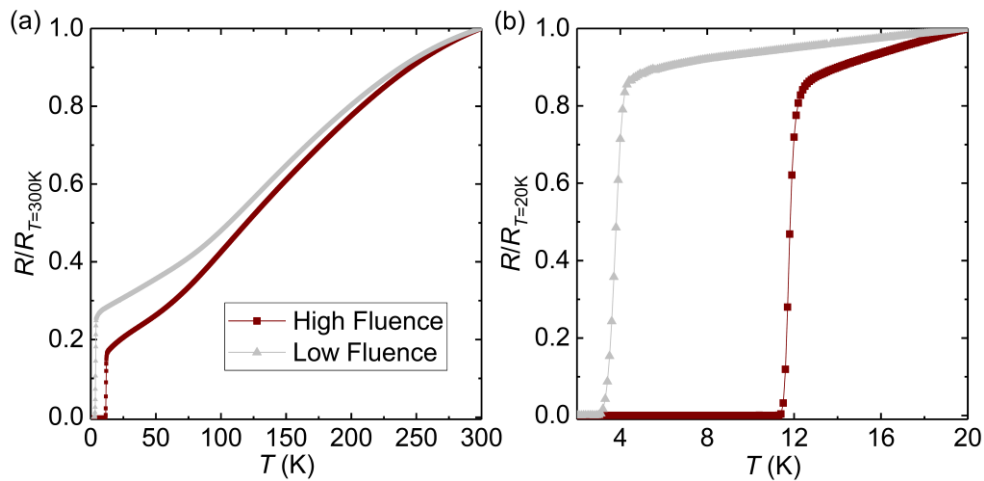


图 2-9 不同能量密度 FeSe 薄膜的 $R-T$ 数据 图 (a) 为薄膜样品 2 K 到 300 K 温度区间的 $R-T$ 数据，电阻数据以 $R/R_{T=300K}$ 的方式进行归一化处理，所有样品均在 300 K ~ 2 K 温度区间呈现出金属电阻特性。图 (b) 为薄膜样品 2 K 到 20 K 温区的 $R-T$ 数据，电阻数据以 $R/R_{T=20K}$ 的方式进行归一化处理。其中高激光能量密度为低能量密度的两倍，而相对应薄膜样品的 T_{c0} 则相差四倍之多。



图 2-10 PLD 沉积腔体激光透镜清污前后实物图

首先, FeSe 由于导电性优良而具有较强的静电屏蔽作用而适合使用较高的激光能量密度。其次, Fe、Se 原子对于特定波长的激光具有不同的吸收系数以及不同的逃逸能, 所以不同的激光能量密度自然会导致不同的 Fe、Se 挥发比例, 在 SrTiO₃ 薄膜的 PLD 制备过程中也存在着类似的情况⁹⁷, 如图 2-8 所示。当相邻两次薄膜沉积的激光能量密度相差两倍时, 样品的超导转变温度差别可达四倍之多, 如图 2-9 所示。此外, 真空腔体中 Se 元素具有较强的挥发性, 这使得激光引进窗口玻璃极易变脏而导致激光能量的损耗, 因此每次薄膜沉积都应该对激光引进窗口玻璃进行擦拭, 如图 2-10 所示。

2.3.2.4. 激光溅射频率

由于 Se 元素具有较强的挥发性, 而且挥发性还会随温度的升高而不断增强。当生长温度为 610°C 时, 采用较高的激光溅射频率 $f = 48 \text{ Hz}$ 促使衬底表面形成一个相对持续的 Se 游离氛围, 这样可以有效解决 Se 元素的挥发缺失的问题⁸⁴, 该生长策略与 MBE 的 FeSe 薄膜制备相类似⁴⁸。与此相对, 当生长温度降为 320°C 时, Se 元素的挥发性大幅度减弱, 此时最佳激光频率则可下降到 $f = 2 \text{ Hz}$ ⁸²。

对于该课题中使用的脉冲激光沉积系统, 经过多次试验表明: 当沉积温度为 350°C 时, FeSe 薄膜沉积的最佳激光频率为 2 Hz ~ 4 Hz。

2.3.2.5. 薄膜沉积温度

在 Fe、Se 元素不同的化合物中只有 β -FeSe 具有超导电性, 下文如无特殊说明 FeSe 均表示 β -FeSe 相。参考 Fe-Se 化学合成相图, β -FeSe 具有极其狭窄的化学合成窗口, 它对温度的要求十分苛刻, β -FeSe 和 δ -FeSe 的名义分界线是 475°C⁶⁶, 所以探索 β -FeSe 薄膜的最佳沉积温度是薄膜制备的至关重要的一步。

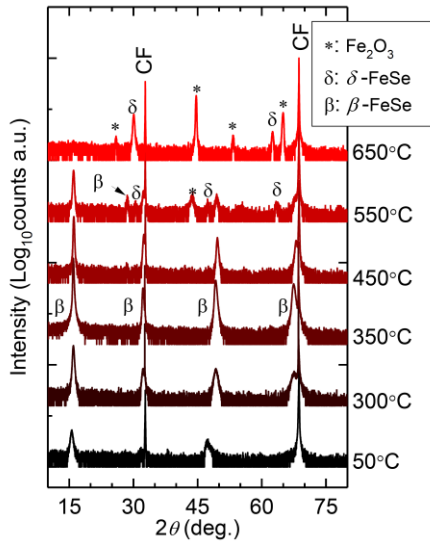


图 2-11 CaF_2 衬底上不同沉积温度 FeSe 薄膜的 XRD θ - 2θ Scan 数据 图中数据对衍射强度计数取 \log_{10} 并做归一化处理。图中数据由上至下分别代表生长温度为 650°C 、 550°C 、 450°C 、 350°C 、 300°C 和 50°C 的薄膜样品 XRD 数据。图中不同符号 CF、*、 δ 和 β 分别代表 CaF_2 、 Fe_2O_3 、 δ -FeSe 和 β -FeSe。

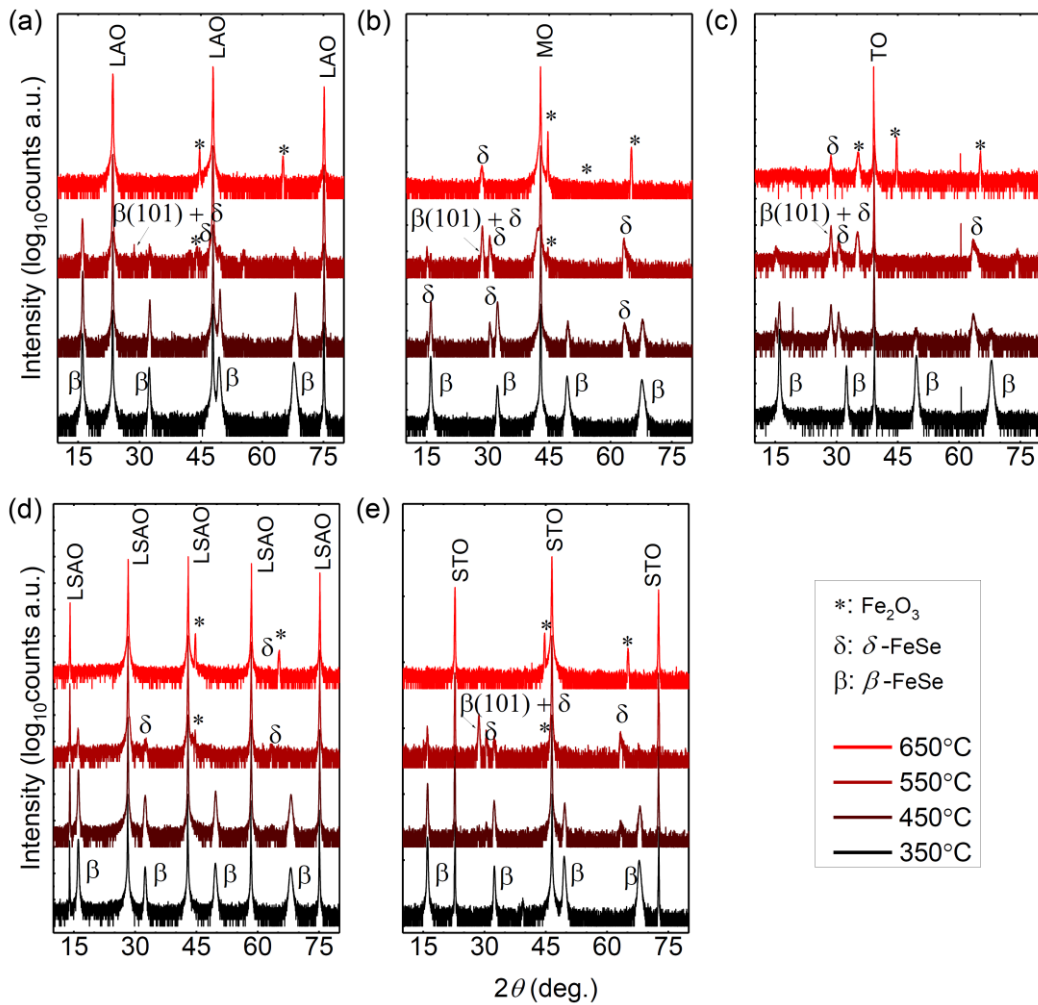


图 2-12 系列衬底不同沉积温度 FeSe 薄膜的 XRD θ - 2θ Scan 数据 图中数据对衍射强度计数取 \log_{10} 并做归一化处理。图中数据由上至下分别代表生长温度为 650°C 、 550°C 、 450°C 和 350°C 的薄膜样品 XRD 数据。图中不同符号*、 δ 和 β 分别代表 Fe_2O_3 、 δ -FeSe 和 β -FeSe。

目前 FeSe 薄膜的 PLD 制备主要有两种实验方案: 1) 高温沉积低温退火方案, 与 FeSe 单晶的 flux 制备方法类似, 在 600°C 沉积 δ -FeSe、 β -FeSe 混合相, 再降低温度到 450°C 进行退火, 将部分 δ -FeSe 转变为 β -FeSe^{77,84}, 该方法样品普遍存在微量的 δ -FeSe 相或结晶性较差等问题; 2) 低温沉积方案, 也就是薄膜沉积和退火均在 280°C ~ 450°C 温度区间完成, 该方案所得样品结晶性与超导电性最佳^{78-80,82,85,88,89}。

对于不同的衬底, FeSe 薄膜不同生长温度下的成相情况大体相似, 如图 2-11 和 2-12 所示, 下面以 CaF₂ 衬底上的 FeSe 薄膜为例进行详细说明。

1) 整体来说, 随着温度的增加薄膜的沉积速率会逐渐地下降。2) 当沉积温度为 50°C~450°C 时, 薄膜成纯(001)取向的 β -FeSe 相, 其中 350°C 沉积的 β -FeSe 薄膜样品具有最优良的超导电性。这与大多数文章报道的结果相一致^{78-80,82,85,88,89}。3) 当温度高于 550°C, 薄膜样品开始出现(101) 取向的 β -FeSe 峰型与 δ -FeSe 杂相, 且随温度不断升高 δ -FeSe 成分逐步增大, 甚至伴随着大量的氧化铁杂质出现。总的来说, 该工作使用的脉冲激光沉积系统中, β -FeSe 薄膜的最佳沉积温度为 350°C。

2.3.2.6. 薄膜退火

合适的退火可以进一步提高晶体材料的结晶质量, 这一过程也被称为退孪晶。对于 FeSe 而言, 单质 Se 的熔点只有 221°C 而且极易氧化, 而氧化硒的升华温度只有 315°C, 也就是 FeSe 薄膜的退火过程不宜含氧且温度不宜过高。参照 Fe-Se 二元化合物化学合成相图⁶⁶, 当 Fe 和 Se 原子结合成 FeSe 分子以后, 其熔点将提高致 1000°C 左右, 此时 FeSe 分子在真空气氛下也就具有了相当高的稳定性。但是, 当温度高于 457°C 时样品极容易出 δ -FeSe 杂相, 所以退火温度不可超过 450°C。此外, 当温度低于 300°C 时又会导致退火的效果又不足。因此, 在真空或 Ar 氛环境下, β -FeSe 的最佳退火温度为 300 ~ 450°C, 退火时间越长 Fe、Se 的晶格原子位置弛豫就越充分, 薄膜样品的结晶性就越为优良。

2.3.2.7. 外延衬底种类

衬底是薄膜外延生长的基础, 它很大程度上影响着薄膜的生长动力学过程, 而且在薄膜厚度足够小的情况下, 衬底的外延应力以及界面调控还会对薄膜的物

理特性产生影响^{44,48,73}。因此,为探究不同衬底对 FeSe 薄膜的影响,我们采用了十二种不同衬底进行 FeSe 薄膜的制备实验,它们分别为 CaF₂、LiF、SrTiO₃、MgO、BaF₂、TiO₂(100)、LaAlO₃、MgF₂、掺 Nb: SrTiO₃、La_{0.3}Sr_{0.7}Al_{0.65}Ta_{0.35}O₃、(La,Sr)AlO₄ 和 MgAl₂O₄,不同衬底的缩写、与薄膜生长相关的物理特性如表 2-5 所示。

表2-5				
衬底	外延晶面	外延格点间距(Å)	晶格失配度(%)	外延匹配方式
CF	(001)	$a_0 \times \sqrt{2}/2$ $= 5.470 \times \sqrt{2}/2$ $= 3.8679$	2.60	对角线
LF	(001)	$a_0 = b_0 = 4.0270$	6.82	a轴 (或b轴)
STO	(001)	$a_0 = b_0 = 3.9050$	3.58	a轴 (或b轴)
MO	(001)	$a_0 = b_0 = 4.2110$	11.70	a轴 (或b轴)
BF	(001)	$a_0 \times \sqrt{2}/2$ $= 6.200 \times \sqrt{2}/2$ $= 4.3841$	16.29	对角线
TO	(100)	$b_0 = 4.5930$ $c_0 = 2.9580$	21.83 21.54 (压缩)	b轴 (或c轴)
LAO	(001)	$a_0 = b_0 = 3.7920$	0.58	a轴 (或b轴)
MF	(001)	$a_0 \times \sqrt{2}/2$ $= 4.620 \times \sqrt{2}/2$ $= 3.2668$	13.35(压缩)	对角线
NSTO	(001)	$a_0 = b_0 = 3.9050$	3.58	a轴 (或b轴)
LSAT	(001)	$a_0 = b_0 = 3.8680$	2.60	a轴 (或b轴)
SLAO	(001)	$a_0 = b_0 = 3.7560$	0.37 (压缩)	a轴 (或b轴)
MAO	(001)	$a_0 = b_0 = 8.0830$	7.20	a轴 (或b轴)

Naito M.组的相关研究表明 Sm(O,F)FeAs 薄膜在氟化物 (或者作为缓冲层) 界面上更容易实现基于 MBE 技术的外延生长⁹⁸⁻¹⁰⁴, 这在其他 FeAs 基超导材料中也有类似的情况。

对于 FeSe 薄膜的 PLD 制备而言, 目前已有多个研究组能够实现在多种衬底沉积 FeSe 薄膜。其中比较突出的工作包括: 1) Imai Y. 研究组在 CaF₂ 衬底上制备出 $T_{c0} = 14.1$ K 的 FeSe_{1-x}Te_x ($x = 0$) 薄膜样品⁹¹, 为目前同类样品的最高纪录^{89-92,105}; 2) Kang W. N. 等人在 STO、MO 和 LAO 衬底上获得 T_{c0} 分别可达 8.3 K、8.1 K 和 7.7 K 的 FeSe 多晶薄膜⁸⁴, 目前保持着同类样品的最高纪录^{77-80,82,85,93}。特别是 CF 衬底上的 FeSe 薄膜样品, 它具有 T_c 比块材高的超导电性。对此, Imai Y. 研究组给出如下解释: CF 衬底界面处的 F 离子替代 Se 占位而产生一个掺杂

过度层，该过渡层具有比 FeSe 较小的晶格结构从而引入一个压缩的外延应力并导致了上述超导电性增强^{88,89,106}。

经过系统的探索，在 CF、LF、STO、MO、BF、TO(100)、LAO、MF、NSTO、LSAT、LSAO 和 MAO 十二种衬底上，我们分别成功制备出高质量的 FeSe 超导单晶薄膜。上述沉积过程均采用同一个 Fe:Se = 1:0.97 的 FeSe 靶材，为排除衬底外延应力和界面调控作用的影响，上述样品的膜厚均控制为 160 nm，此时可认为衬底的外延应力已被完全释放。

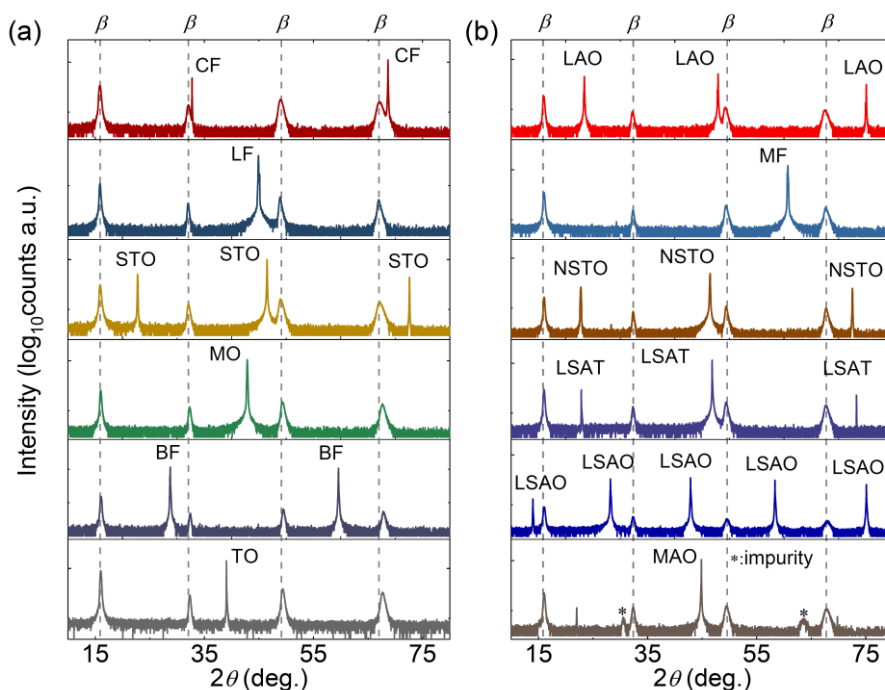


图 2-13 不同衬底 FeSe 薄膜的 XRD θ - 2θ Scan 数据 图中数据对衍射强度计数取 \log_{10} 并做归一化处理，不同衬底数据按照 T_c 从大到小的顺序进行排列。图中不同符号 β 、* 分别代表 β -FeSe、杂质相。

首先，除晶格失配度较大的 FeSe/MgAl₂O₄ 薄膜含有少量杂质相外，其它衬底上的 FeSe 薄膜均可成单一(001)取向的 β -FeSe 纯相，如图 2-13 所示。其次，除 MAO 和 LSAO 衬底外，其他的 FeSe 薄膜均展现出本征的零电阻转变，如图 2-14 所示。特别是 CF、LF 和 STO 三种衬底上的 FeSe 薄膜均具有比块材高的 T_c ，它们分别为 $T_{c0} = 14.01$ K、12.17 K 和 11.21 K，均达到目前已报道最高 T_c 纪录。此外，SrTiO₃ 衬底上的 FeSe 薄膜也具有比块材高的 T_c ，这表明衬底引入的 F 掺杂过渡层并不是 FeSe 薄膜上述超导电性增强的唯一解释。而且在 350°C 的真空环境下，SrTiO₃ 衬底极难形成游离的氧离子，也就是极难出现“O⁻² 掺杂过渡层”。

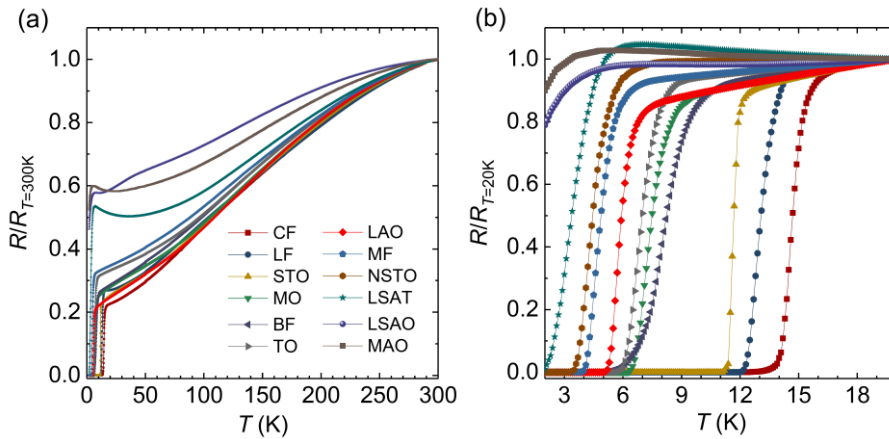


图 2-14 不同衬底 FeSe 薄膜的 $R-T$ 数据 图 (a) 为薄膜样品 2 K 到 300 K 温度区间的 $R-T$ 数据，电阻数据以 $R/R_{T=300K}$ 的方式进行归一化处理，所有样品均在 300 K ~ 2 K 温度区间呈现出金属电阻特性。图 (b) 为薄膜样品 2 K 到 20 K 温区的 $R-T$ 数据，电阻数据以 $R/R_{T=20K}$ 的方式进行归一化处理。除 $\text{LaSr}(\text{AlO}_4)$ 、 MgAl_2O_4 衬底上的薄膜样品外，其他样品均具有小于 2 K 的超导转变宽度。

对于薄膜而言，不同的掺杂含量带来的化学应力会改变薄膜的晶格常数，而不同程度的衬底界面外延应力也可以是导致样品晶格常数变化的原因。首先，不同元素在进入晶体材料以后，一般会存在两种情况：1) 原子替代杂质或空位缺陷，该情况原子参与晶格化合键；2) 间隙杂质，此时原子不参与化合键。对于上述两种情况，不同原子均具有其自身不同的离子半径或原子半径，所以不同的掺杂含量势必会改变晶体材料原来的晶格常数，比如 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ¹⁰⁷ 和 $\text{Fe}_y(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)$ 体系^{90,93}。其次，衬底所引入的外延应力也会对晶体材料的晶格常数产生不同程度的拉伸或压缩^{44,48,73,108}。

汇总不同衬底 FeSe 薄膜的 T_c 、分别与自身晶格常数 c 以及衬底外延晶面表面原子间距 d 等数据绘制成图，如表 2-6 和图 2-15 所示。首先， T_c 与 c 存在一个明显正相关的依赖关系，也就是说明不同的晶格结构与 FeSe 薄膜不同的超导电性存在着较强的关联，探究清楚其内在原因势必能够为 FeSe 超导机理研究提供关键的参考信息。而 T_c 与 d 却没有明显的直接相关联系，这表明 T_c 与衬底的外延应力并无明显的直接依赖关系。也就是说，大于 160 nm 的 FeSe 薄膜样品已具有块体行为类似的物理性质，表明以上厚度 FeSe 薄膜中衬底所引入的外延应力和界面调控已被完全释放，不同衬底的外延应力和界面调控对样品 T_c 已无明显影响。综合上述，我们有理由相信不同的 Fe、Se 比例才是导致不同衬底 FeSe

厚膜具有不同 T_c 的主要起因，而不同的衬底只是在薄膜沉积的过程中影响样品最终的 Fe、Se 比例。

衬底	RRR ($R_{T=300K}/R_{T=20K}$)	c (Å)	T_c (K)		
			Onset	Zero	Δ
CF	4.42	5.5832	15.17	14.01	1.16
LF	3.71	5.5791	14.01	12.17	1.84
STO	3.96	5.5693	11.99	11.46	0.53
MO	3.14	5.5347	9.23	7.24	1.99
BF	3.48	5.5039	9.24	6.12	3.12
TO	3.02	5.5382	7.86	5.62	2.24
LAO	4.03	5.5312	6.41	5.17	1.24
MF	2.88	5.5278	5.51	4.00	1.51
NSTO	~	5.5210	5.20	3.92	1.28
LSAT	1.95	5.5278	4.75	2.01	2.74
LSAO	1.70	5.5106	6.93	< 2	~
MAO	1.72	5.5210	5.96	< 2	~

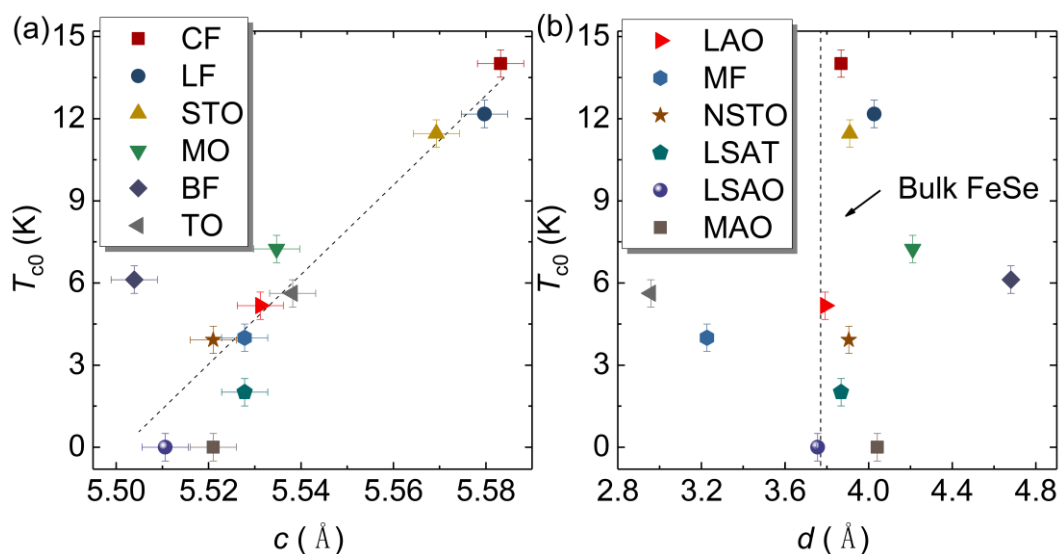


图 2-15 不同衬底薄膜 T_{c0} 分别与自身晶格参数 c 、衬底外延表面原子间距 d 的关系 图 (a) 为不同衬底 FeSe 薄膜 T_{c0} 与 FeSe 自身晶格常数 c 的依赖关系，数据表明 T_{c0} 与自身晶格常数 c 存在一个正相关的依赖关系；图 (b) 为 T_{c0} 与衬底外延表面原子间距 d 的依赖关系，数据表明 T_{c0} 与衬底外延晶面的表面原子间距 d 并没有明显的直接相关联系。上述样品膜厚均为 160 nm。

2.3.2.8. 不同衬底薄膜的外延质量

在薄膜制备实验中，外延性是表征薄膜质量一个极其重要的因素。为此，我们抽取 CaF_2 、 LiF 、 SrTiO_3 、 LaAlO_3 、 BaF_2 、 $\text{TiO}_2(100)$ 、 MgO 和 MgF_2 衬底上的 FeSe 薄膜样品进行了 XRD φ Scan 表征，如图 2-16 所示。不同样品的 $\text{FeSe}(011)$ 晶面的衍射数据均表现出一个极好的四重对称性且其半高全宽均小于 1° ，这表明了样品具有较好的外延结晶质量。此外， FeSe/CF 、 FeSe/BF 和 FeSe/MF 样品中 $\text{FeSe}(011)$ 衍射峰与衬底 (022) 峰位存在一个 45° 的旋转，这表明了 FeSe 薄膜的 a (或 b) 轴沿着衬底表面晶格原子格点的对角线方向进行匹配，如图 2-16 (a)、(e)、(h)、(i) 和 (j) 所示；而 FeSe/LF 、 FeSe/STO 、 FeSe/MO 、 FeSe/TO 和 FeSe/LAO 等样品的 (011) 衍射峰与衬底 (022) 重合，这表明了 FeSe 薄膜的 a 轴 (或 b 轴) 与衬底表面格子的 a 轴 (或 b 轴) 方向重合，如图 2-16 (b)、(c)、(d)、(f)、(g)、(i) 和 (k) 所示。其中 $\text{FeSe}/\text{TiO}_2(100)$ 薄膜是在衬底的 bc 面上实现 FeSe 薄膜的外延生长的，此时 $b_0 = 4.5930 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 2.9580 \text{ \AA}$ 的二维格点使得 FeSe 薄膜引入了一个各向异性的外延应力，这为 FeSe 对称性变化的探究提供了合适的研究载体。

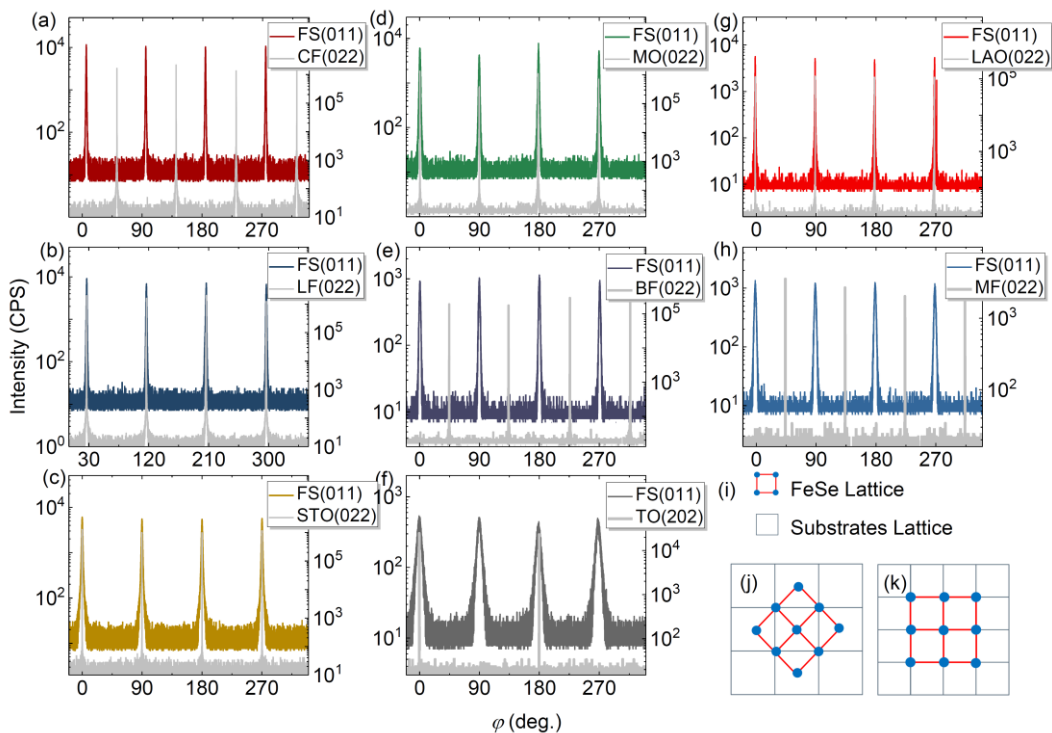


图 2-16 不同衬底 FeSe 薄膜的 XRD φ Scan 数据与外延匹配示意图 图中(a)、(b)、(c)、(d)、(e) 和(f)分别是 FeSe/CF 、 FeSe/LF 、 FeSe/STO 、 FeSe/MO 、 FeSe/BF 、 FeSe/TO 、 FeSe/LAO 和 FeSe/MF 样品中 $\text{FeSe}(011)$ 晶面 and 对应衬底(022)晶面的 XRD φ Scan 数据，左边纵坐标为 FeSe 峰强计数对应的刻度而右边纵坐标则对应衬底。图(i)为 FeSe 晶格

和衬底晶格的对应符号。图(j)示意 FeSe/CF、FeSe/BF 和 FeSe/ MF 样品中 FeSe 薄膜的 a (或 b)轴沿着衬底表面原子格点的对角线方向进行匹配。图(k)示意 FeSe/LF、FeSe/ STO、FeSe/ MO、FeSe/ TO 和 FeSe/LAO 样品中 FeSe 薄膜的 a (或 b)轴沿着衬底格子的 a (或 b)轴方向匹配。

2.3.2.9. 不同衬底薄膜的结晶质量

不管在单晶或薄膜制备的过程中,样品的结晶性也是表征样品质量另一个一个极其重要的因素。为此,我们抽取 CF、LF、STO、LAO、BF、TO、MO、MF、LSAT 和 LSAO 衬底上的 FeSe 薄膜样品进行了 XRD ω scan 摇摆曲线表征 (Rocking Curve),如图 2-17 所示。不同样品 FeSe(003)晶面的衍射数据半高全宽均小于 1° , 这表明了样品均具有很好的结晶质量。

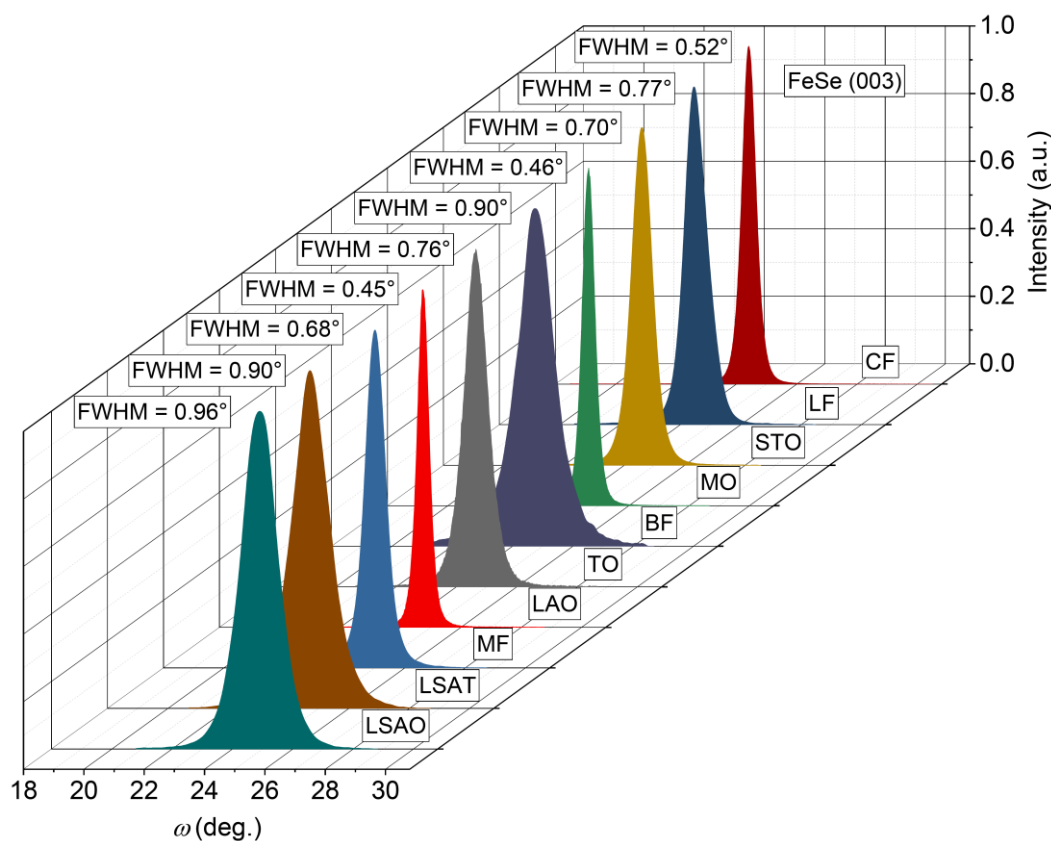


图 2-17 不同衬底 FeSe 薄膜的 XRD ω Scan 数据 不同样品 FeSe(003)晶面的衍射数据半高全宽均小于 1° , 这表明了样品均具有极好的结晶质量。

2.3.2.10. 薄膜厚度

“异质外延”是指实现与衬底不同物质的“外延生长”生长模式。衬底与薄膜两种不同物质的差异除决定薄膜外延生长的难度外,还会对薄膜样品的性质产

生调控,上述影响会随着薄膜厚度的增大而逐渐减弱。 β -FeSe 具有疏松的二维层状结构,相邻 Fe_2Se_2 层之间通过弱的范德瓦尔斯键结合。因此,在“异质外延”的情况下,衬底所引入的外延应力和界面调控作用理应会随着膜厚的增大而极快速的释放和减弱。FeSe 薄膜的 PLD 制备也属于“异质外延”的情况,由于对制备工艺的探索还不够全面,早期的薄膜样品普遍存在较严重的“结晶性差”⁸⁴、“死层”⁷⁸、“无序缺陷”⁸⁶、“杂质过渡层”⁹²或“较宽的超导转变”^{58,77-80}等问题,这并不利于 FeSe 物性研究的进一步开展。目前已报道的相关相关工作中,当 FeSe 薄膜厚度低于 50 nm 以下时,样品均无法观测到本征的零电阻转变,如表 2-4 所示。Imai Y. 研究团队发现 CF 衬底上的 FeSe 薄膜当厚度大于 60 nm 时才开始出现超导电性,而且 T_c 还会随着厚度增加而增大并在厚度为 150nm 时达到最大值 11.38 K,然后随着膜厚的进一步增加 T_c 又会逐渐地回落¹⁰⁵。薄膜 T_c 随膜厚这样的演变规律在薄膜制备中是很难理解的。为此,文章作者给出的解释是:在 FeSe 薄膜与 CF 衬底界面处的 F 离子会取代 Se 原子的晶格位置,产生一个晶格常数相对 FeSe 较小的掺杂过渡层,该过渡层又会对薄膜样品引入一个面内的压缩应力¹⁰⁶,压缩应力和 F 离子掺杂的共同相互作用最终导致 T_c 随膜厚的演变规律和高于块材 T_c 的超导电性¹⁰⁵。随后 Imai Y. 等人在 CF 衬底上制备出高质量 Te 掺杂为零的 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜样品,其膜厚则为 60 nm, $T_{c0} = 14.1 \text{ K}$ ^{91 89-92,105}。

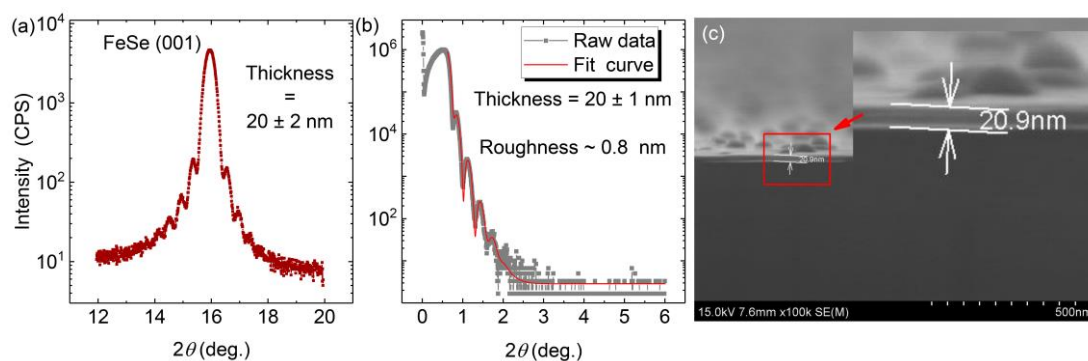


图 2-18 20 nm FeSe 薄膜的三种膜厚表征实验数据 图(a)为薄膜样品 FeSe (001) 峰的劳厄震荡曲线;图(b)为 X-射线反射率测量数据,通过数据拟合可以得到膜厚与表面粗糙度分别为 $h = 20 \pm 1 \text{ nm}$ 和 $r \sim 0.8 \text{ nm}$;图(c)为样品截面的 SEM 图像。

为探究膜厚对薄膜的影响,我们进行了系列不同膜厚的薄膜制备实验。由于 FeSe 结构松软,台阶仪 (Step Profiler) 这种硬接触的测量模式并不适合 FeSe 薄

膜的膜厚测量。因此，我们选择结合 XRD 的劳厄振荡曲线 (Laue Oscillation)、X-射线反射率测量 (X-ray Reflectivity, XRR) 数据和样品截面的 SEM 图像进行厚度标定，如图 2-18 所示。

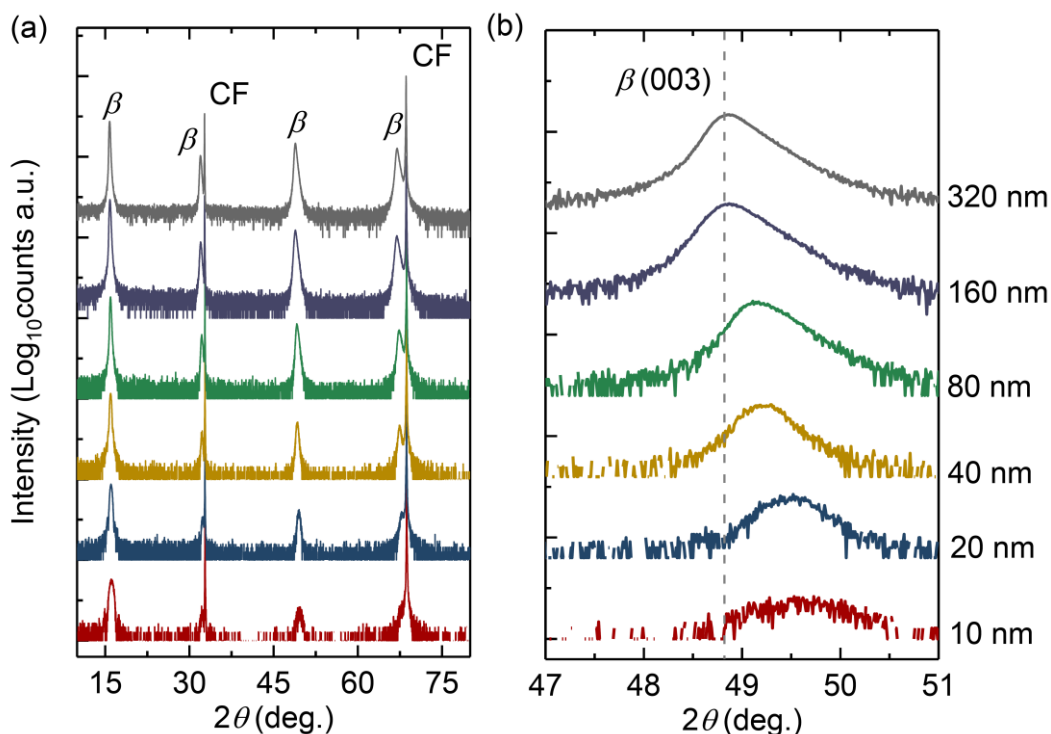


图 2-19 不同厚度 FeSe/CaF₂ 薄膜的 XRD θ - 2θ Scan 数据 不同厚度薄膜样品均成纯(00 l)取向的 β -FeSe 相，当膜厚小于 40 nm 时 FeSe 衍射峰强度才有明显减弱。不同样品 β -FeSe (003)晶面衍射峰由上至下逐渐往右偏移。该系列样品均采用 CaF₂ 衬底和同一个 FeSe 靶材(Fe:Se = 1:0.95)，不同膜厚通过只改变激光脉冲计数进行精细的调控。图中不同符号 β 、 β (003)和 CF 分别代表 β -FeSe、 β -FeSe (003) 衍射峰和 CaF₂。

不同厚度薄膜样品均成纯(00 l)取向的 β -FeSe 相，当厚度小于 40 nm 时衍射峰强度才会发生明显的减弱，如图 2-19 所示。其中厚度为 10 nm 和 20 nm 的薄膜样品，它们的 XRD θ - 2θ Scan 数据中并没有观测到任何“杂质过渡层”相关的杂质峰型^{88,92,106}。随着膜厚的增加， β -FeSe(003)峰位逐渐向左移动，也就是晶格常数 c 在增大。不同厚度薄膜样品的 R - T 数据均表现为金属特性， T_c 随着厚度的增大逐渐增加，并当膜厚达 160 nm 以上时 T_c 稳定不变，如图 2-20 所示。这说明当厚度大于 160 nm 时，衬底的界面调控作用和外延应力对薄膜的超导电性已经没有明显的影响作用，它们已被完全释放，样品此时已拥有与块材材料行为类似的物理特性。其中，膜厚分别为 10 nm、20 nm 和 40 nm 的薄膜样品仍然具有 $T_{c0} = 2.2$ K、3.4 K 和 6.8 K 的超导电性，这表明 FeSe 薄膜中缺陷和无序含量极

少而且并不存在明显的“死层”或“杂质过渡层”^{78,86,88,92,106}。随着膜厚的增大晶格常数 c 和 T_c 的演化规律几乎一致，具体表现为均随着膜厚单调递增并在膜厚大于 160 nm 或以上时趋于稳定，而且不同厚度薄膜样品的晶格常数 c 与 T_{c0} 也存在一个正相关的依赖关系，如图 2-21 所示。

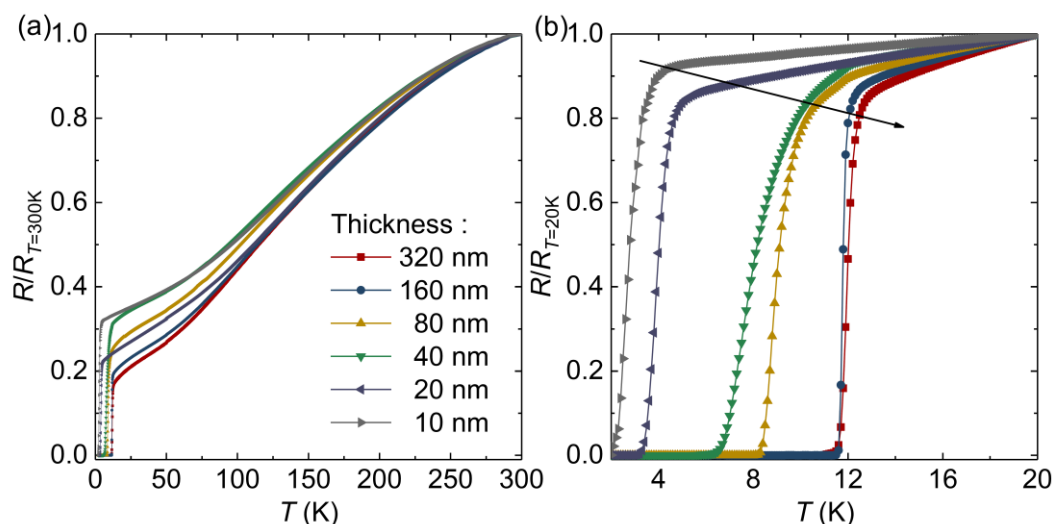


图 2-20 不同厚度 FeSe/CaF₂ 薄膜的 R - T 数据 所有样品均在 300 K ~ 2 K 温度区间呈现出金属电阻特性。不同样品均具有较窄的超导转变，特别是膜厚为 20 nm 和 10 nm 的样品仍然具有 $T_{c0} = 3.4$ K 和 2.2 K 的超导电性。

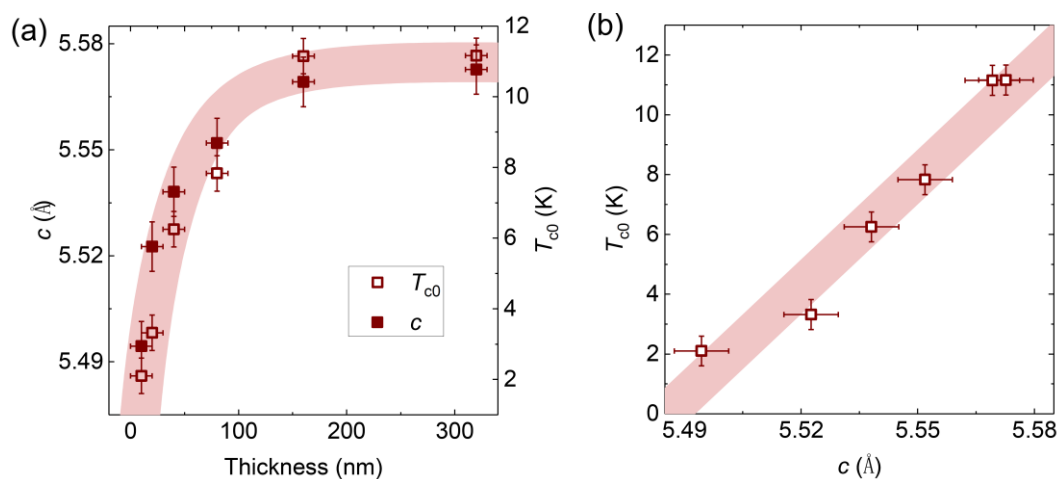


图 2-21 不同厚度 FeSe/CaF₂ 薄膜的膜厚、晶格常数 c 和 T_c 的对应关系 图 (a) 为薄膜样品膜厚分别与晶格常数 c 和 T_{c0} 的对应关系。图 (b) 薄膜样品晶格常数 c 与 T_{c0} 的对应关系。

此外，经过制备工艺的进一步优化，在 LF 衬底上制备所得 20 nm 的 FeSe 薄膜样品 T_{c0} 可达 8.5 K 之高，已和块体 T_c 持平，如图 2-22 所示。这说明了在 FeSe 薄膜中，衬底界面引入的外延应力确实会随膜厚的增加而被快速地释放。

只要对制备过程工艺参数的控制足够精细，膜厚大于 20 nm 的 FeSe 薄膜均可实现与块材相媲美的超导电性。

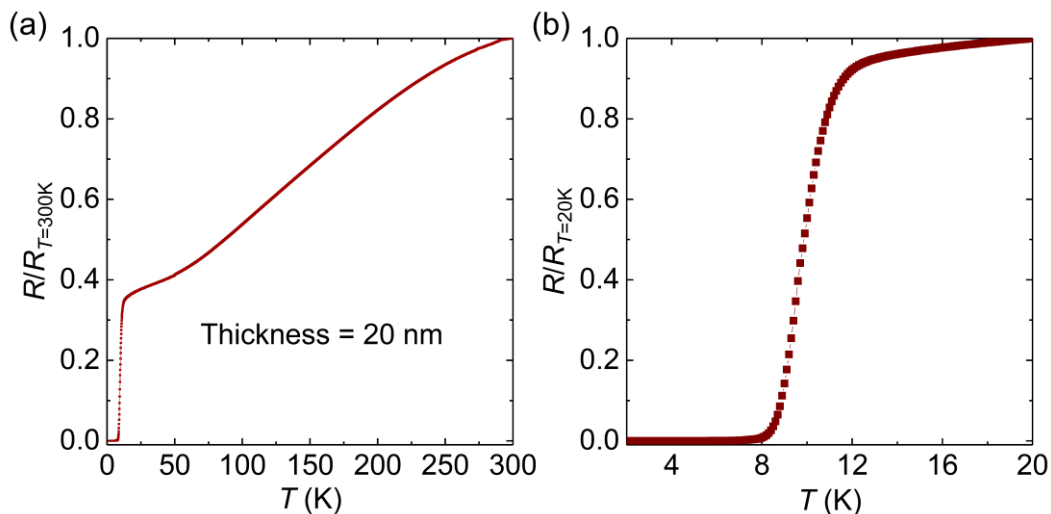


图 2-22 20 nm FeSe/LiF 薄膜的 R - T 数据 该样品采用 LiF 衬底和 Fe:Se 为 1:0.90 的 FeSe 靶材，不同膜厚通过只改变激光脉冲计数进行精细的调控。

总的来说，随着 FeSe 膜厚的增大，衬底引入的外延应力和界面调控确实会快速地被释放。当薄膜样品厚度较薄但又未达到原胞层级别厚度时，主要由于制备工艺的控制不够而导致了厚度较薄样品 T_c 普遍较低。

2.3.2.11. 靶材名义配比

作为铁基高温超导机理研究的理想载体，探索 FeSe 物性随 T_c 变化的规律具有重要的科研价值，而实现 FeSe 样品 T_c 的连续可控是其中的关键。Fe、Se 组分比例极其微弱的变化都会导致 FeSe 超导电性明显的改变⁵⁰，在块材样品中难以通过改变合成名义配比实现 T_c 的连续变化。无疑，FeSe 薄膜是实现 T_c 的连续调控的可能途径，根据上述不同衬底和系列厚度的 FeSe 薄膜实验结果，精细控制 Fe、Se 比例可能是实现 FeSe 厚膜 T_c 连续调控的关键。

靶材作为 FeSe 薄膜沉积的物质来源，改变靶材的组分配比必然会影响薄膜样品的最终化学组分。因此，我们尝试了不同 Fe、Se 比例靶材的薄膜沉积，不同 FeSe 靶材包括：1:1.10、1:1.05、1: 1.03、 1: 1.00、1: 0.99、1: 0.97、1:0.95 和 1:0.90。为排除衬底外延应力和界面调控的影响，上述样品均采用 CaF_2 衬底，且膜厚均控制为 160 nm。FeSe 薄膜 T_c 确实可以通过靶材的名义配比进行调控，如图 2-23 所示。而且不同的靶材制备所得样品均成纯(00 l)取向的 β -FeSe 相并没有

任何明显的杂质相，如图 2-24 所示。随着样品 T_c 的降低 FeSe (002) 晶面的衍射峰会逐渐往右偏移，也就是晶格常数 c 逐渐减小，如图 2-25 所示，这再次表明了 T_c 与 c 的正相关依赖关系具有较好的普适性。

总的来说，FeSe 薄膜 T_c 确实可以通过靶材的名义配比进行调控，这从侧面证明了不同的 Fe、Se 比例极可能是 FeSe 厚膜不同 T_c 和晶格常数 c 的起因。

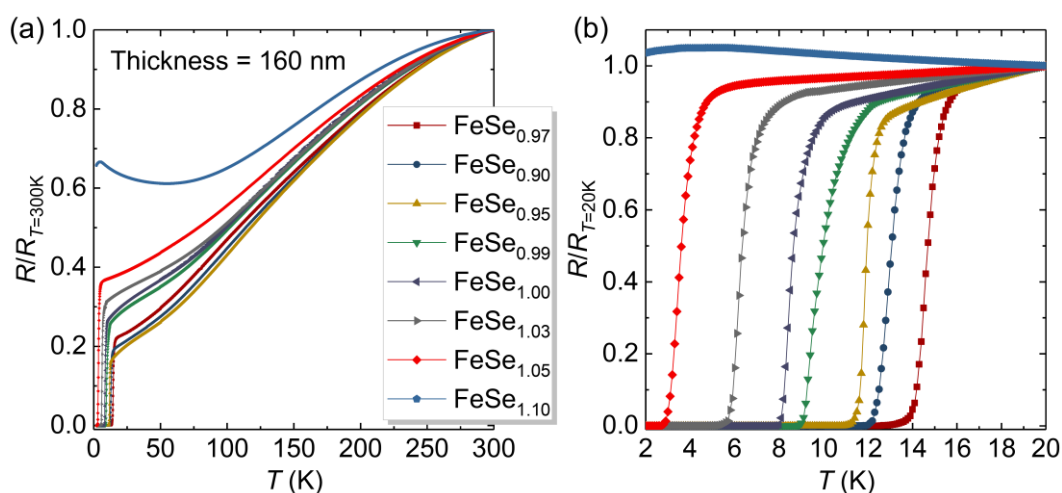


图 2-23 不同靶材 FeSe/CaF₂ 薄膜的 $R-T$ 数据 除 Fe:Se = 1:1.10 靶材制备所得样品表现出半导体行为外，其它样品均呈现出金属电阻特性。数据来源于每个靶材中最高 T_c 的样品。

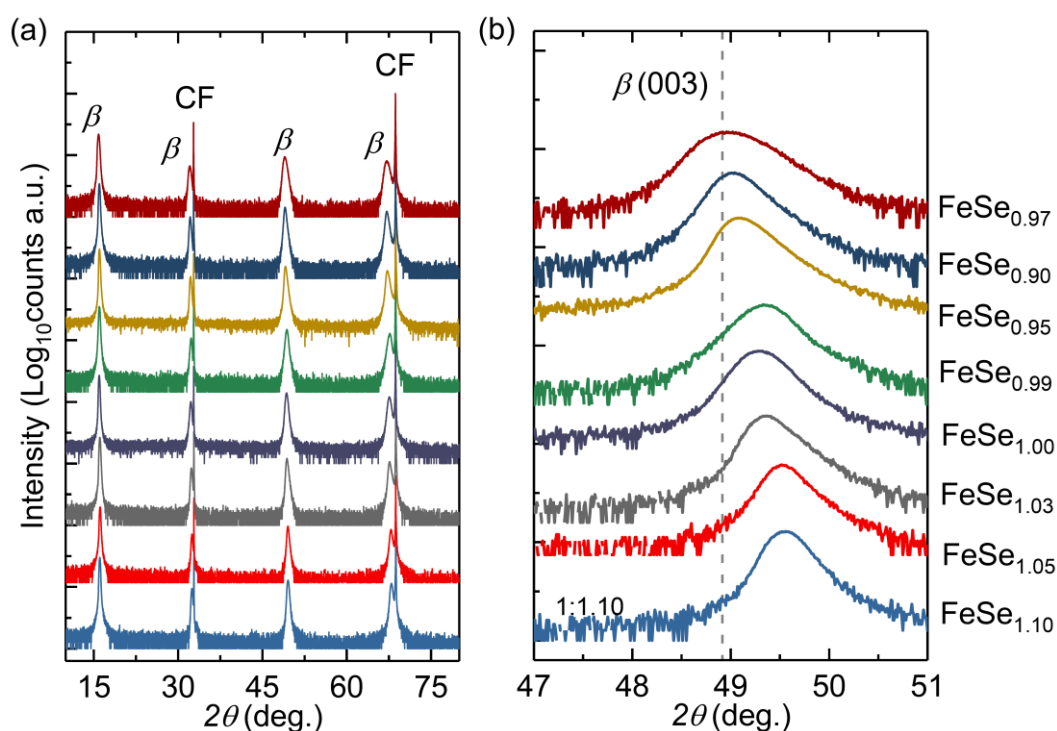


图 2-24 不同靶材 FeSe/CaF₂ 薄膜的 XRD $\theta-2\theta$ Scan 数据 不同样品 β -FeSe (003) 晶面衍射峰由上至下逐渐往右偏移。数据来源于每个靶材中最高 T_c 的样品。

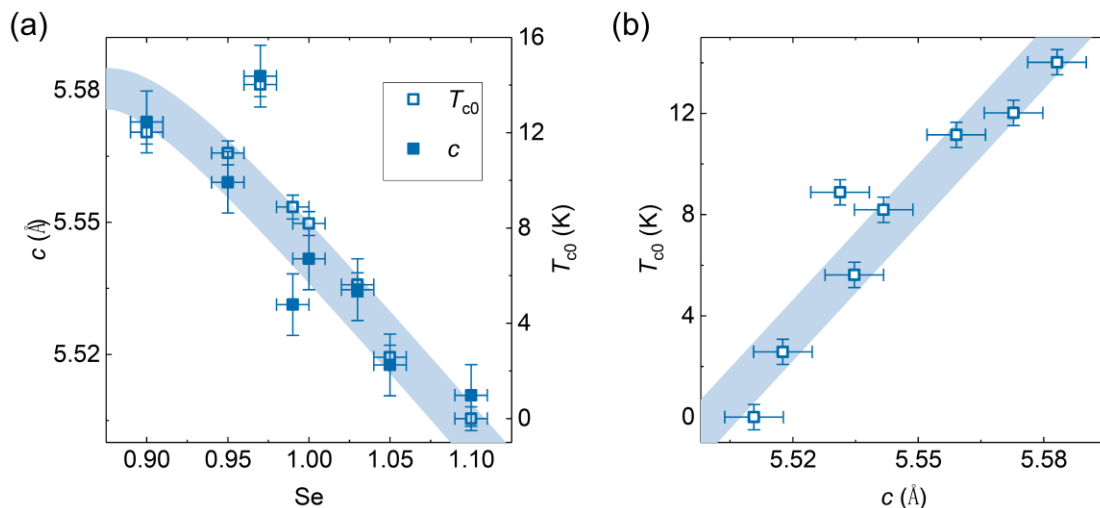


图 2-25 不同靶材 FeSe/CaF₂ 薄膜的 Se 元素含量、晶格常数 c 和 T_c 的对应关系 图(a) 为靶材 Se 含量分别与晶格常数 c 和 T_{c0} 的对应关系，随着 Se 含量的增大晶格常数 c 和 T_c 的演化规律几乎一致。图 (b) 薄膜样品晶格常数 c 与 T_{c0} 的对应关系，数据表明晶格常数 c 与 T_{c0} 存在一个正相关的依赖关系。

2.3.2.12. 薄膜最终化学计量偏析

FeSe 超导电性对 Fe、Se 的化学组分比例存在一个极其敏感的依赖关系⁵⁰，任何导致 FeSe 化学计量组分微弱变化的因素都会影响薄膜样品的 T_c 产生。对于 PLD 而言，除激光能量密度和靶材组分配比外，激光烧蚀靶材的过程也会导致化学计量偏析。首先，Se 和 Fe 原子的原子质量分别为 78.96 和 55.85，较重的 Se 原子更为容易到达衬底表面，所以最终沉积的 FeSe 薄膜 Se 含量比例略高于靶材的名义配比。其次，不同的靶材致密度和激光能量密度会导致 Fe、Se 元素具有不同的烧蚀挥发比率，随着烧蚀次数的累积，靶材表层的化学成分也会发生相应的偏析，具体表现为较轻的 Fe 元素比 Se 缺失速率更快。此外，Se 元素具有较强的挥发性，所以在薄膜沉积过程中 Se 原子极易附着于腔体内壁并影响薄膜的化学成分偏析情况。综上所述，在固定所有薄膜工艺参数不变的情况下，不同制备批次的薄膜样品也存在微弱的化学计量偏析，而该微弱的 Fe、Se 比例变化导致薄膜样品具有不同的 T_c 。以在 CaF₂ 衬底上使用 Fe:Se = 1:0.90 靶材沉积 FeSe 薄膜为例，薄膜厚度均控制为 160 nm。不同批次的 FeSe 薄膜样品会由于微弱化学组分偏析而具有不同的 T_c ，结果与改变靶材名义配比的情况相类似，如图 2-26 所示。具有不同超导电性的 FeSe 样品均具有一致的结晶质量，如图 2-27 和 2-28 所示，而且超导转变宽度均小于 2 K，，这表明样品确实是发生了本征的超

导成分变化。同样的，该系列 FeSe 薄膜样品 T_c 与晶格常数 c 也存在正相关的依赖关系，如图 2-29 所示。

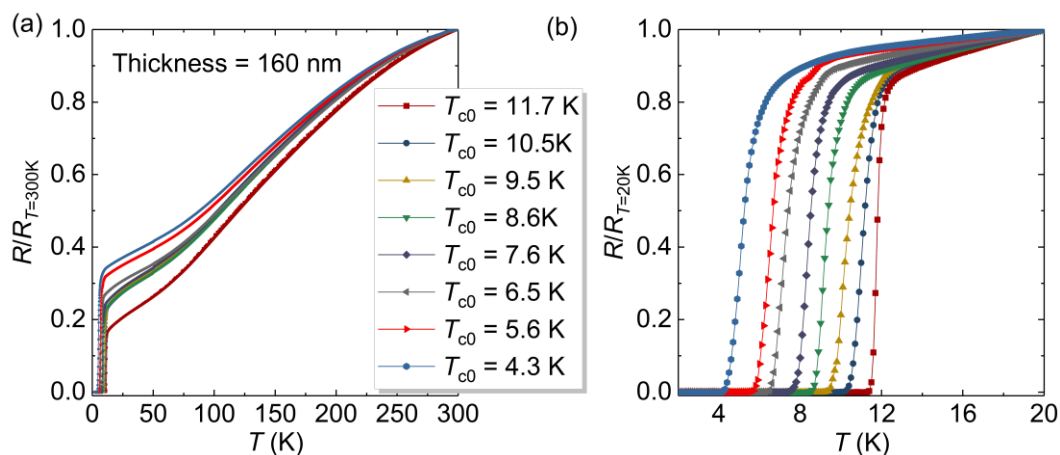


图 2-26 不同制备批次 FeSe/CaF₂ 薄膜的 R - T 数据 上述样品均采用同一个 FeSe_{0.90} 靶材和 CaF₂ 衬底，且膜厚均控制为 160 nm。

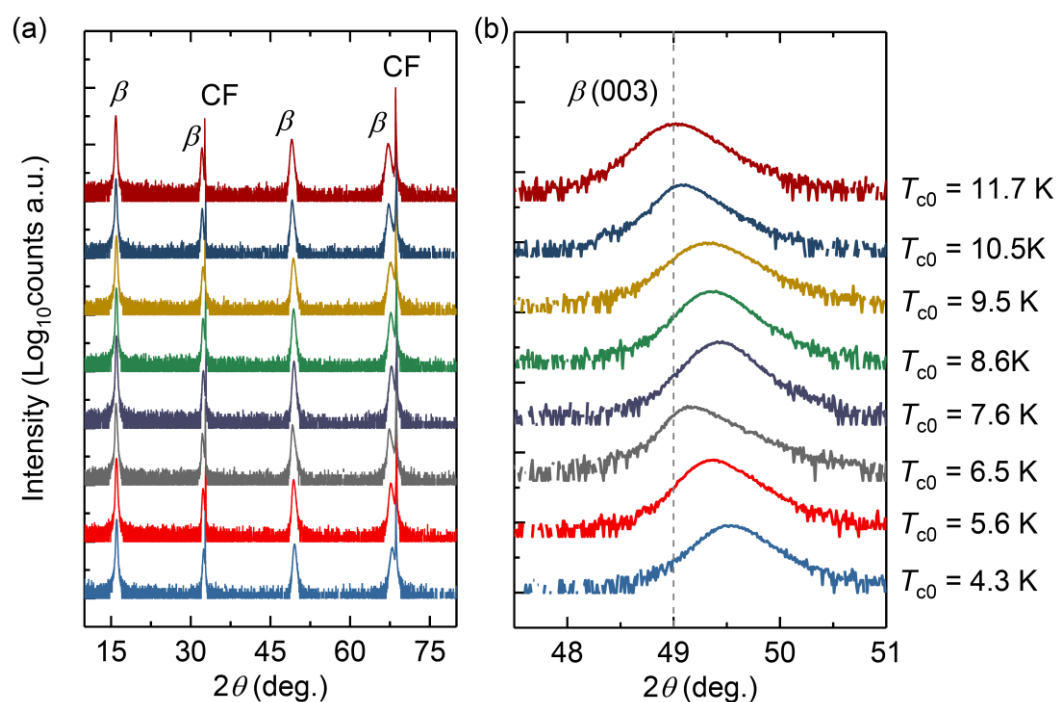


图 2-27 不同制备批次 FeSe/CaF₂ 薄膜的 XRD θ - 2θ Scan 数据 不同样品 β -FeSe (003) 晶面衍射峰由上至下逐渐往右偏移。上述样品均采用同一个 FeSe_{0.90} 靶材和 CaF₂ 衬底，且膜厚均控制为 160 nm。图中数据对衍射强度计数取 \log_{10} 并做归一化处理。图中不同符号 β 、 β (003) 和 CF 分别代表 β -FeSe、 β -FeSe (003) 衍射峰和 CaF₂。

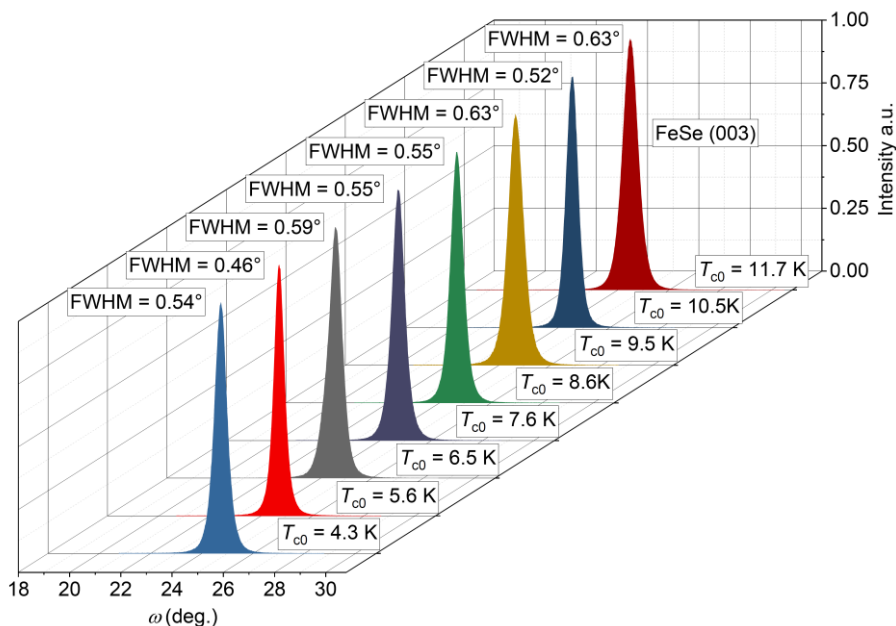


图 2-28 不同制备批次 FeSe/CaF₂ 薄膜的 XRD ω Scan 数据 图中数据已做归一化处理。随着 T_c 的降低不同样品 FeSe (003) 晶面摇摆曲线的半高全宽并没有明显的变化, 这表明了不同样品的结晶质量是一致的。

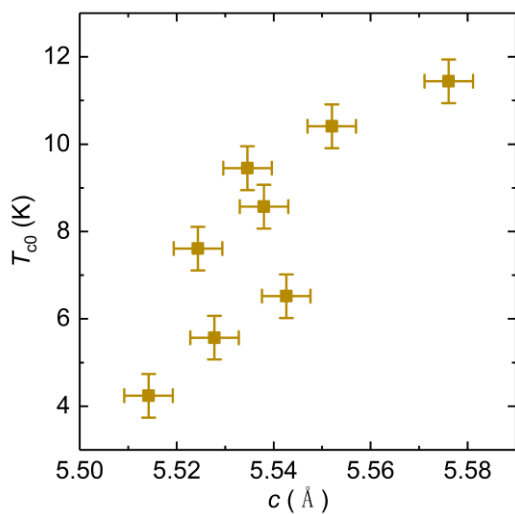


图 2-29 不同制备批次 FeSe/CaF₂ 薄膜的晶格常数 c 和 T_{c0} 的对应关系 数据表明晶格常数 c 与 T_{c0} 存在一个正相关的依赖关系。

2.3.2.13. 薄膜质量均匀性

微弱的环境扰动都会导致薄膜超导电性的变化, 这无疑增加了 FeSe 薄膜均匀性控制的难度。通过多达 1500 个薄膜样品沉积探索实验的经验积累, 我们最终得以实现 FeSe 薄膜沉积质量的精细控制, FeSe 薄膜的超导转变宽度最小可达 0.3 K, 这表明样品具有极高的均匀性和较纯的超导成分, 这无疑为 FeSe 的超导物性研究提供了重要的样品保障, 如图 2-30 所示。

此外，百纳米量级的薄膜样品只有约为 10^{-3} mg 量级的质量，其次薄膜表面总会存在一定量的表面析出物，而且薄膜样品 Fe、Se 比例的差异过于微弱，综合这些情况最终导致化合价态光电电子能谱 X 射线能谱 (Energy Dispersive X-ray Spectrom, EDX)、(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)、电感耦合等离子体发射光谱 (Inductively Coupled Plasma, ICP) 和 (Wavelength-Dispersive X-Ray Spectroscopy, WDS) 等化学成分分析手段均无法给出准确的测试结果。

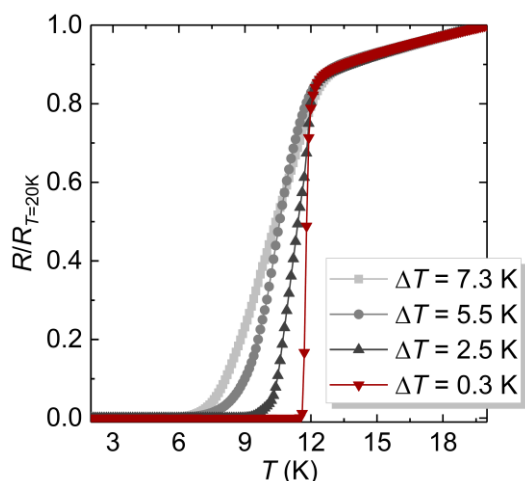


图 2-30 不同均匀性 FeSe/CaF₂ 薄膜的 $R-T$ 数据 通过对制备工艺参数的不断优化, FeSe 薄膜的超导转变宽度最小可达 0.3 K。

2.3.2.14. 薄膜的晶格常数、剩余电阻比

通过改变制备工艺参数进而影响薄膜样品的最终 Fe、Se 比例, 我们可以获得具有不同超导电性的高质量 FeSe 薄膜样品 (≥ 160 nm)。由于不同薄膜样品的 Fe、Se 比例差别及其微弱, 目前常规的化学组分分析手段均无法给出准确的组分直接测量结果。而晶体的晶格常数、 RRR 则可以从侧面反映样品化学组分信息。因此, 为进一步证明 Fe、Se 比例为 FeSe 薄膜不同超导电性的起因, 我们对不同系列的薄膜样品数据进行了系统的筛选、统计和分析。

在上述基础上, 我们对 1500 多个样品数据进行了更为系统的筛选、统计和分析, 其中包括不同衬底的薄膜样品。统计结果表明 FeSe 薄膜 T_c 与自身晶格参数 c 展现出一个正相关的依赖关系, 此外 T_c 还与 RRR 也是正相关的, 只是数据具有较大的实验误差只能给出一个定性的结果, 如图 2-31 所示。上述数据中包括不同衬底的样品, 这表明规律具有较高的普适性, 这进一步证明了块材性质薄膜样品不同的超导电性确实是其内在本征属性。如上所述, 不同的晶格常数极可能是由于不同的 Fe、Se 比例而导致的。而且在晶界散射不占主导作用的情况下, 不同的 RRR 一般对应着不同程度的杂质或缺陷引起的散射作用。在 FeSe 薄膜样

品中，不同程度的杂质或缺陷也就意味着不同的 Fe、Se 比例。结合上述结果，我们可以推断 FeSe 薄膜的不同的晶格常数 c 和不同 RRR 极可能是由不同的 FeSe 比例所导致。而 FeSe 薄膜 T_c 又与晶格常数 c 和不同 RRR 具有极强的依赖关系，这又进一步地将不同超导电性起因指向不同的 Fe、Se 比例。

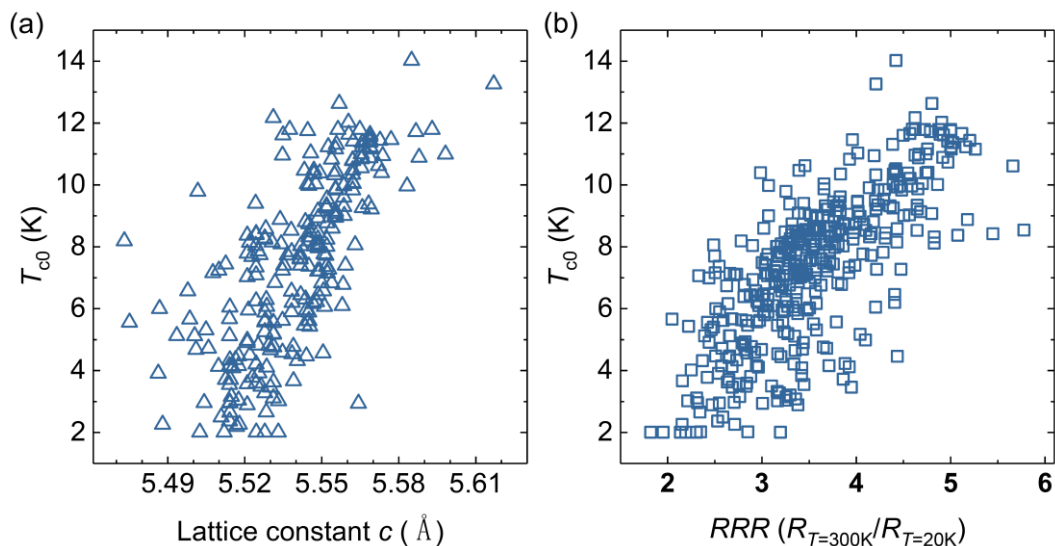


图 2-31 FeSe 薄膜超导电性与自身晶格常数 c 、 RRR 的关系 图 (a) 数据表明 T_{c0} 与自身晶格常数 c 存在一个正相关的依赖关系；图 (b) 数据表明 T_{c0} 与 RRR 存在一个正相关的依赖关系，其中 $RRR = R_{T=300K} / R_{T=20K}$ 。上述数据通过对 1500 多个薄膜样品数据进行筛选统计所得，其中剔除一部分存在杂质相的样品数据。

2.3.2.15. 薄膜的表面平整度

薄膜表面的平整度也是表征样品质量的一个重要指标。首先，Tsukada A. 研究组在 LaAlO_3 衬底上制备了不同沉积温度的 FeSe 薄膜，并对不同薄膜样品进行了 SEM 表面形貌观测，如图 2-32 所示⁸⁵。1) 不同沉积温度的薄膜表面均存在小球状的表面析出物，这些表面析出物是 PLD 薄膜所独有的特征，它与羽辉中的“大液滴”含量具有紧密的关联；2) 当沉积温度低于 300°C 时，样品由于扩散不足而导致薄膜表面展示出沙砾状的形貌；3) 当沉积温度在 $300^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 之间时，薄膜表面十分平整，此时正好处于 FeSe 薄膜的最佳成相温度区间；4) 当温度高于 450°C 时，过高的沉积温度导致(101)晶向的 $\beta\text{-FeSe}$ 、 $\delta\text{-FeSe}$ 和 Fe 的氧化物杂质的大量生成，薄膜表面出现明显的“沟壑”、“岛块”和“晶粒”等形貌，此时样品表面起伏最为剧烈。总的来说，FeSe 薄膜在不同沉积温度下会有

不同的成相情况，这在表面形貌上也会有所体现，当薄膜杂质比较多时表面形貌会出现剧烈的起伏，而样品成单一取向的单晶薄膜时表面平整度最高。

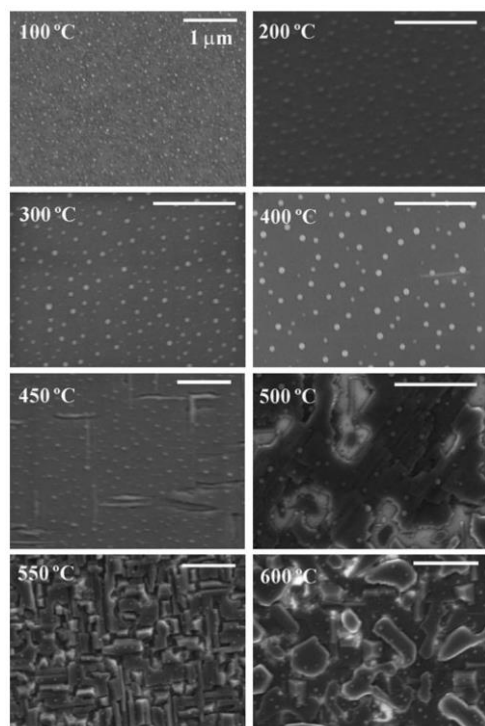
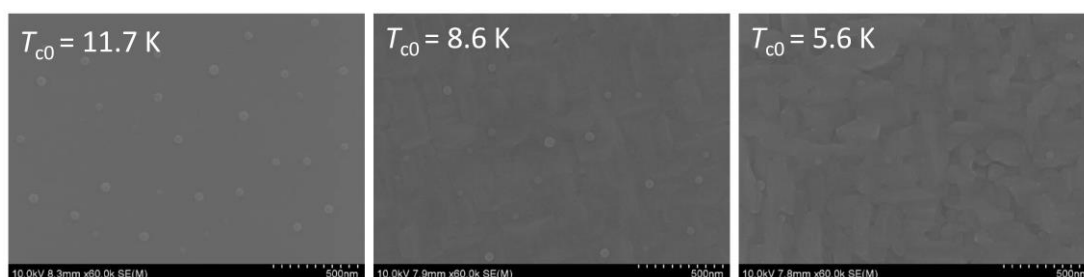


图 2-32 Tsukada A. 研究组报道的 FeSe 薄膜的表面形貌 SEM 图像⁸⁵ 图中为不同沉积温度的 FeSe/LaAlO₃ 薄膜样品的表面形貌 SEM 图像，图中白色长条的尺寸代表 1 微米。当沉积温度达 450 °C 以上时，由于杂质相的存在导致表面形貌存在剧烈的起伏。

此外，当薄膜成单一取向的 FeSe 单晶薄膜样品时，不同 T_c 薄膜的表面形貌也会存在相应的差异。对于 T_c 越高的薄膜，表面则越为光滑平整，这极可能意味着越小的杂质或缺陷，也就是越为完美的晶格周期，即 Fe、Se 比例更接近 1:1 的情况，如图 2-33 所示。总的来说，当薄膜成极好的 β -FeSe 单晶纯相，并且具有较高 T_c 时，样品表面最为平整。



2-33 不同 FeSe/CaF₂ 薄膜样品的表面形貌 SEM 图像 薄膜表面存在直径约为 50 nm 球状析出物，它是 PLD 薄膜的常见特征。

2.3.2.16. 薄膜的解理与转移

在某些测试实验和器件应用中，往往需要样品能够被处理出干净和新鲜的表面，或者可以被较好地造型和转移，而样品的解理操作正好可以满足上述要求。

FeSe 薄膜可以通过解理、转移获得 FeSe 薄片，如图 2-34 所示。这为薄膜的某些特定的非原位测量实验提供了极大的便利，比如角分辨光电子能谱（Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES）¹⁰⁹ 和扫描隧道显微镜（Scanning Tunneling Microscope, STM）。其次，薄膜通过解理、转移可以获得仍然具有 $T_{c0} = 8.2 \text{ K}$ 本征超导电性的 β -FeSe 薄片，这为 FeSe 超导微电子器件应用提供了可能。但是，上述的解理和转移操作都是在大气氛围下进行的，过程中的涂胶和烘烤会破坏薄膜表层的超导电性，具体表现为被撕下的表层 FeSe 薄片超导转变宽度拓宽 $1 \text{ K} \sim 2 \text{ K}$ ，而留在衬底表面的 FeSe 薄膜的 T_c 并无明显的变化。因此，进一步地发展和改良 FeSe 薄膜样品的解理、转移技术很有必要的。

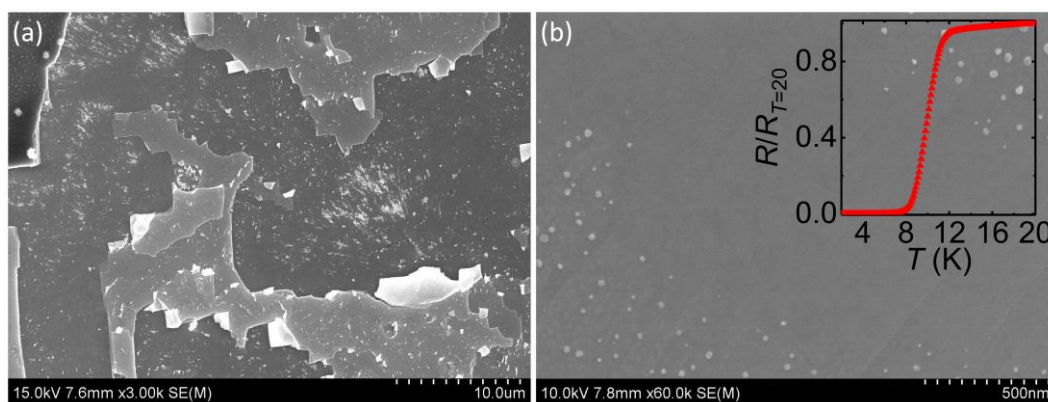


图 2-34 FeSe 薄膜解理后的 SEM 图像与 $R-T$ 数据 图 (a) 为薄膜样品解理后留在衬底上的 FeSe 薄膜表面出现的台阶形貌；图 (b) 为样品经过解理、转移后撕下来的薄膜表层 FeSe 薄片部分的解理面表面形貌放大图，右上插图了解理转移所得 FeSe 薄片的 $R-T$ 数据。

2.3.2.17. 薄膜衬底导电

衬底作为薄膜外延生长的基础，其表面洁净度和平整度是薄膜外延质量的关键。以 SrTiO_3 为例，为实现 FeSe 薄膜的高质量外延生长，通常会对 SrTiO_3 衬底进行表面退火处理⁴⁴，以期获得一个以 TiO 面为终结且极为平整的外延晶面。但是，经过真空高温退火后， $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ 衬底由于引入了氧空位缺陷而具有优良的导电性，该导电衬底会为电输运测量结果引入非本征的背景信号，这必然会干扰 FeSe 薄膜电输运物性的研究分析，如图 2-35 所示。这再一次表明探究清楚不同衬底的特性对 FeSe 薄膜的物性研究和器件应用至关重要。

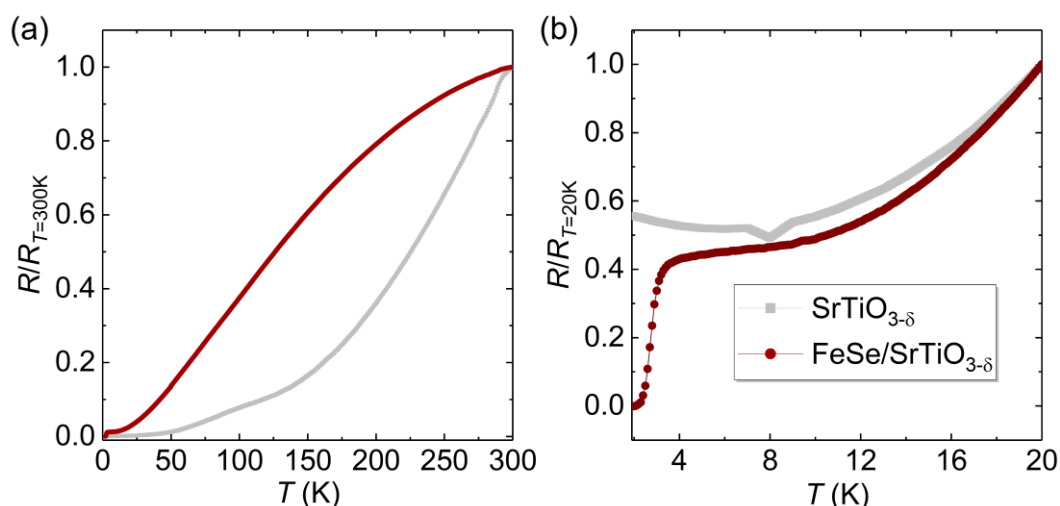


图 2-35 FeSe/SrTiO_{3±δ} 薄膜与 SrTiO_{3±δ} 衬底的 $R-T$ 数据 红色曲线为衬底经过预先真空原位退火的 FeSe/SrTiO_{3±δ} 薄膜样品, 灰色曲线则代表经过高真空退火的单纯 SrTiO_{3±δ} 衬底。虽然 FeSe/SrTiO_{3±δ} 薄膜 T_{c0} 只有 2.25 K, 而 RRR 却可高达 83, 但是其 $R-T$ 曲线的走势与具有氧空位的 SrTiO_{3±δ} 导电衬底基本一致, 且测量的所得的电阻在量级上是可比较的。这表明高的 RRR 特性并非是 FeSe 薄膜的本征特性。

2.3.3. 均匀 FeSe 薄膜质量优化过程小结

我们对均匀 FeSe 薄膜的 PLD 薄膜制备过程进行了全面、系统和精细探索, 主要包括以下几个方面: 1)沉积气氛; 2)靶材基片间距; 3)激光能量密度; 4)激光频率; 5)沉积温度; 6)退火; 7)衬底; 8)外延质量; 9)结晶质量; 10)薄膜厚度; 11)靶材名义配比; 12) 化学计量偏析; 13) 均匀性; 14)晶格常数、剩余电阻比; 15)表面平整度; 16)解理与转移; 17)衬底导电。首先, 我们成功在 CF、LF、STO、MO、BF、TO、LAO、MF、NSTO、LSAT、LSAO 和 MAO 12 种衬底上制备出高质量的 FeSe 超导薄膜, 它们的膜厚均控制为 160 nm。其中 CF、LF 和 STO 衬底薄膜样品的 T_{c0} 要优于其它样品, 分别为 14.01 K、12.17 K 和 11.46 K, 而且均高于 FeSe 块材的 T_c 。系列不同膜厚 FeSe/CF 薄膜实验结果表明上述厚度的薄膜样品已具有块材的性质, 它们已超过界面调控和外延应力完全释放的范围。当膜厚为 10 nm 时, 薄膜样品仍具有 2.2 K 的零电阻转变, 这说明它们并不存在明显的死层。此外, 经过制备工艺的进一步优化后, 20 nm 的 FeSe/LF 薄膜样品也能具有 $T_{c0} = 8.5$ K 的超导电性, 说明衬底引入的界面调控作用和外延应力确实会随膜厚增大而快速释放。也就是说只要有足够精良的制备工艺, 20 nm 以上厚度的 FeSe 薄膜也能拥有可以媲美块材的超导电性。不同衬底 FeSe 超导薄膜的 T_{c0}

与自身晶格参数 c 存在一个明显的正相关依赖关系, 而 T_{c0} 与衬底外延表面的原子间距 d 却没有显著的统计依赖关系, 由此我们有理由推测 FeSe 薄膜不同的超导电性与衬底的外延应力和界面调控无关, 它可能只是由于薄膜自身微弱的 Fe、Se 比例偏析所导致的结果。通过改变靶材名义配比、使用不同的激光能量密度和利用激光烧蚀导致的靶材表面成分偏析等手段, 以此影响 FeSe 薄膜的最终 Fe、Se 组分比例, 我们成功得到 T_{c0} 可在 $< 2\text{ K}$ 到 14 K 连续变化的高质量 FeSe/CaF₂ 薄膜样品, 这为 FeSe 11 体系的物性深入研究提供了重要的样品保障。基于对 1500 多个薄膜样品数据的系统筛选和统计分析, 我们发现薄膜样品 T_c 与晶格参数 c 存在一个正相关的依赖关系, 而 T_c 与 RRR 也呈现正相关的联系, 但由于实验背景误差的存在导致数据具有较大的弥散性, 而不同的晶格常数和 RRR 极可能是与不同的 Fe、Se 比例相关联的, 这再次从侧面证明了微弱的 Fe、Se 比例变化可能是不同 T_c 的起因。但由于 β -FeSe 的超导电性对 Fe、Se 比例偏析极其敏感, 目前常规的化学组分测量手段均不足以满足其测量精度的要求, 无法给出直接的化学组分测量结果。

本部分内容能为为后续的薄膜研制实验提供了大量且全面的可参考信息, 而 FeSe 物性的深入研究又对铁基超导机理研究具有重要的参考价值。此外, 该工作中高质量的 FeSe 超导单晶薄膜样品也能为深入的物性研究和应用探索提供帮助。

2.4 T_c 梯度 FeSe 组合薄膜的研制

虽然 FeSe 均匀薄膜可以实现 T_c 的连续调控, 但是这样低效率研究模式已经无法满足目前的科研需求。为此, 我们开展了 FeSe 的 T_c 梯度组合薄膜研制实验。

2.4.1. 组合激光技术原理

微弱 Fe、Se 组分比例变化会导致薄膜样品具有不同的 T_c , 而不同的激光能量密度又可以产生不同的 Fe、Se 挥发比例。为达到提高实验效率和增加实验结果可对比性的目的, 我们开发了组合激光技术。通过利用部分重叠的两束激光来产生一个具有能量密度分布梯度的激光烧蚀光斑, 从而产生一个 Fe、Se 挥发比例具有微弱空间梯度分布特性的调制羽辉, 该空间分布范围略大于 50 mm 。如此,

我们只要使用合适尺寸的衬底进行薄膜沉积便可获得 T_c 梯度的 FeSe 组合薄膜样品，如图 2-36 所示¹¹⁰。

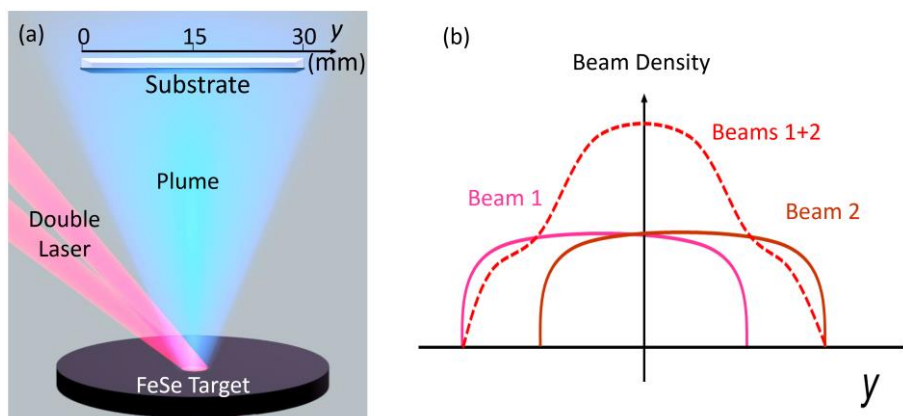


图 2-36 组合激光技术原理示意图¹¹⁰ 激光分束后再经过聚焦，激光烧蚀光斑呈现出一个重叠部分能量密度相对周边高的一个分布特点。

2.4.2. T_c 梯度 FeSe 组合薄膜的制备与表征

在 T_c 梯度组合薄膜沉积实验中，将一块 $30 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的 CaF_2 衬底长边沿激光能量密度的梯度分布方向进行放置，除调制羽辉操作和衬底尺寸外，其它条件保持与均匀 FeSe 薄膜的最佳沉积条件一致。如此，我们便可以获得一个 T_c 梯度的 FeSe 组合薄膜。由于 FeSe 薄膜是在真空环境下进行沉积的，与气氛环境相比羽辉具有更大的发散性，因此完全可以满足样品 30 mm 范围内的沉积厚度均匀性。当膜厚为 320 nm 时，薄膜样品不同位置的厚度差异均小于 $\pm 10 \text{ nm}$ 。此外，衬底主要采用加热基片台直接接触导热的方式，而且使用红外温度计进行温度标定时，整块衬底的温度差异均小于 $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

将制备成功的组合薄膜划分为 $3 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的 30 个小区域，然后对每个区域中心进行微区 XRD (Micro Region X-ray Diffraction, XRD) θ - 2θ Scan 测量，如图 2-37 所示¹¹⁰。首先，30 个不同区域的微区 XRD 曲线均可以很好的重合到一起并没有观测到任何的杂质相，表明组合薄膜样品各区域均成纯(00 l)取向的 β -FeSe 相；其次，沿样品长边方向，从一端到到另外一端，FeSe 薄膜的(002)峰位先往低角度偏移然后再向高角度偏转，而面内(220)峰位则先往高角度偏移然后再向低角度偏转，也就是表明 FeSe 薄膜的晶格常数 c 是先增大后减少，而晶格常数 a 则是先减小后增大的。如此，通过组合薄膜样品我们成功快速地构建了 FeSe 薄膜的晶格结构材料库。

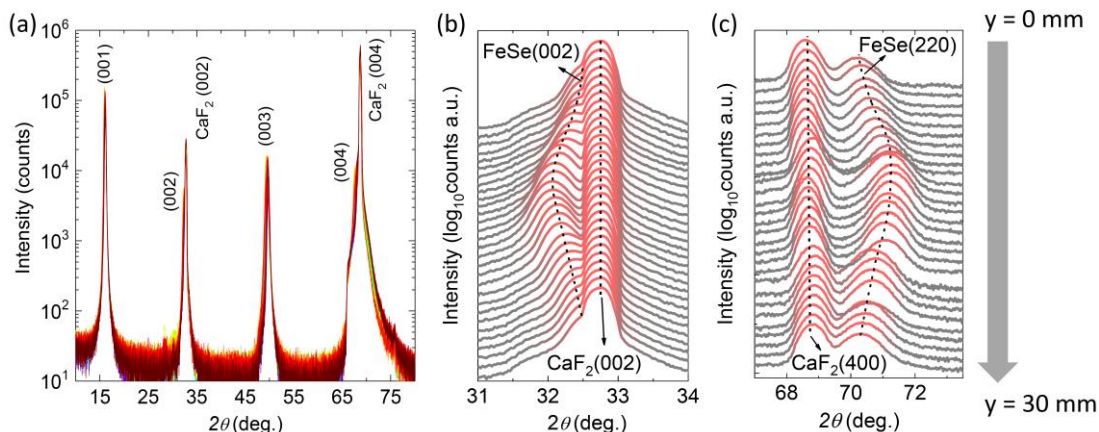


图 2-37 T_c 梯度组合薄膜的微区扫描 XRD θ - 2θ Scan 数据¹¹⁰ 图 (a) 为不同区域的大角度范围微区 XRD 衍射数据；图 (b) 为 β -FeSe (002) 峰位微区 XRD 数据的区域放大图；图 (c) 为 β -FeSe (220) 峰位的面内微区 XRD 数据的区域放大图。

同样的，我们还将组合薄膜样品划分为 30 个各自分离的电阻桥路进行微区 R - T 测量，如图 2-38 所示。测量结果表明，薄膜样品 T_c 确实存在一个约为 1K/mm 的梯度分布。沿着样品长边的方向，FeSe 组合薄膜呈现出两边半导体而中间部分超导的性质分布，而超导区域样品的 T_c 呈现一个先逐渐增大到 12 K 然后再逐渐回落到小于 2 K 的 Dome 分布形状。如此，通过组合薄膜样品我们成功同时构建了 FeSe 薄膜的超导材料库。

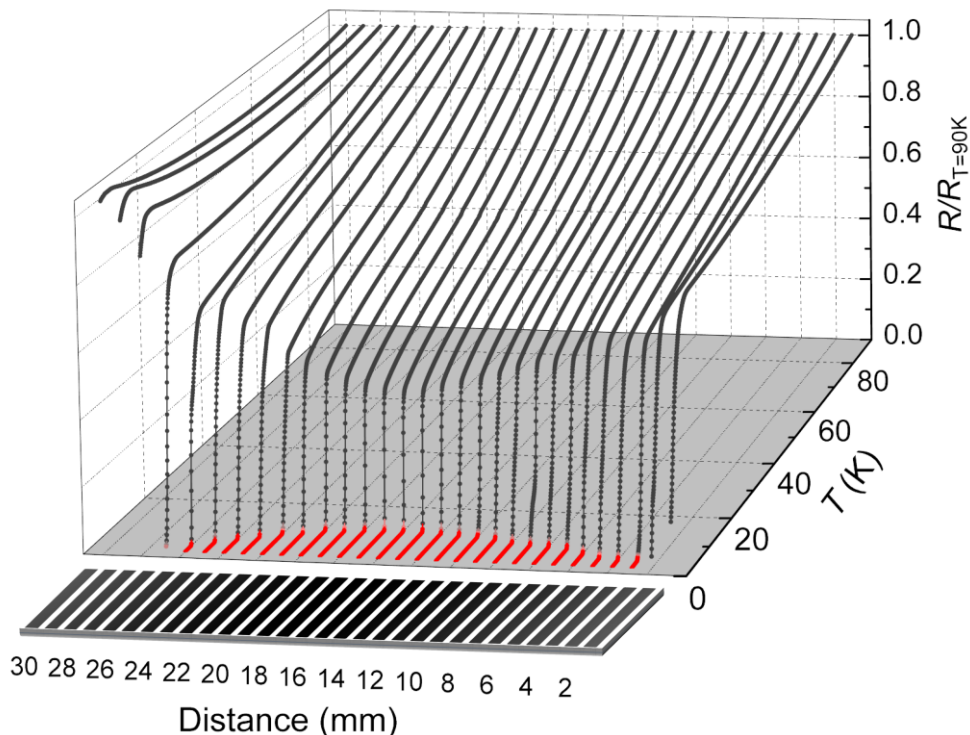


图 2-38 T_c 梯度组合薄膜样品的微区电阻桥路示意图和 R - T 数据

汇总不同厚度的组合薄膜样品的 T_c 、晶格常数和 RRR 等数据, 如图 2-39 所示¹¹⁰。与均匀 FeSe 薄膜一致, 组合薄膜不同区域样品的 T_c 与自身晶格参数 c 均存在一个单调递增的依赖关系、 T_c 与 RRR 也存在一个正相关的统计关系, 而且实验数据比均匀样品具有更高的可对比性。多次的重复实验结果表明该方案的 T_c 梯度组合薄膜制备实验具有较高的可重复性, 而且当膜厚达到 160 nm 以上时, T_c 的梯度分布与薄膜厚度无关。

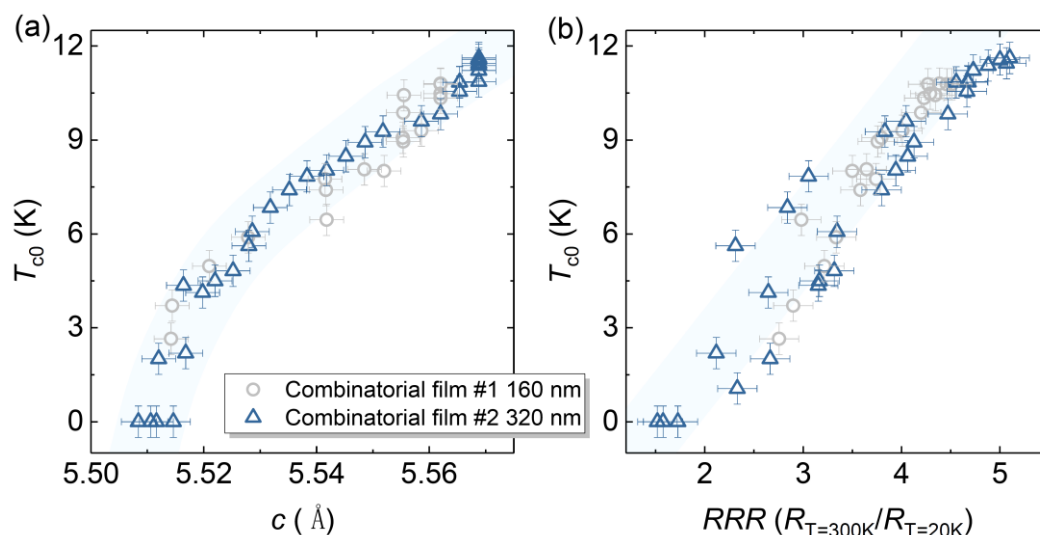


图 2-39 T_c 梯度组合薄膜的 T_c 和晶格常数 c 、 RRR 的对应关系¹¹⁰ 图中 (a), (b) 分别为梯度组合薄膜样品不同区域 β -FeSe 薄膜的晶格常数 c 、 RRR 与 T_c 的对应关系。其中各薄膜样品膜厚为 160nm。图中数据表明 β -FeSe 薄膜样品 T_c 与自身晶格常数 c 、 RRR 均存在一个明显的单调递增依赖关系。

2.4.3. 成功构建 FeSe 薄膜 T_c 梯度组合材料库

通过开发组合激光技术, 我们成功制备出 T_c 具有连续梯度分布的 FeSe 组合薄膜样品, 也就是成功构建了 FeSe 薄膜具有 T_c 梯度的组合材料库。由于不同区域的样品的制备和表征都是在同一个条件和环境下完成的, 这不但提高了实验效率, 而且还可以极大地降低实验背景误差。所以, 利用高通量方法得到的组合薄膜数据具有极高的可对比性和准确性, 该数据快速准确地揭露了 β -FeSe 晶格常数 c 、 RRR 与 T_c 的正相关依赖关系。以前基于 1500 多个样品、耗时三年多的工作仍然无法给出精确的实验结果, 现在通过高通量组合薄膜技术, 只需要一次时平行合成和快速连续表征, 耗时一周就可以完成, 而且还能给出更加准确的实验结果, 如图 2-40 所示。这充分体现了高通量超导研究模式的优越性。

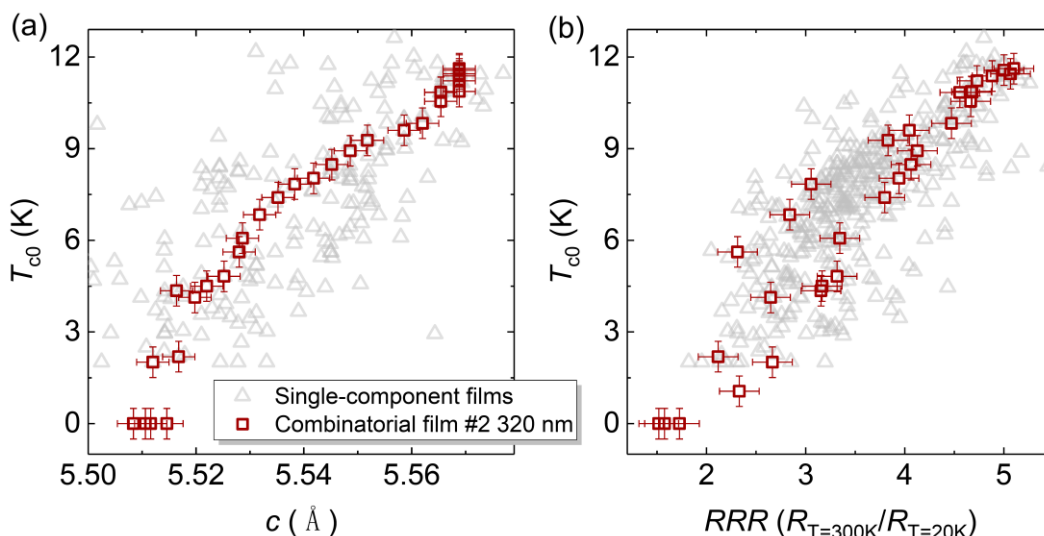


图 2-40 T_c 梯度组合薄膜的高效性和高准确性 图中灰色数据为均匀 FeSe 薄膜的数据，酒红色数据则代表组合薄膜样品。由于存在薄膜沉积实验不可控的背景误差，所以均匀薄膜样品数据具有较大的弥散范围。

2.5 沉积温度梯度 FeSe 组合薄膜的研制

探索样品的最佳沉积温度是高质量 FeSe 薄膜研制的首要任务，常规的薄膜制备方法需要对每个不同沉积温度进行多次的重复沉积对照实验。如此，沉积温度探索实验必须要耗费较长的实验周期，而且每次实验的不可控因素导致了不同沉积结果存在较大的误差。这样的低效率研究模式也是无法满足目前的科研需求。为达到提高实验效率和增加结果可对比性的目的，我们开展了 FeSe 温度梯度组合薄膜的研制实验。

2.5.1. 沉积温度梯度技术原理

温度梯度组合薄膜实验原理如图 2-41 所示，衬底采取部分接触的方式进行加热，使得衬底在延长边的方向上形成一个温度的梯度分布，然后进行 FeSe 薄膜沉积即可。实验的关键是营造一个合适的温度分布梯度和范围，温度分布范围应尽可能大，最好能尽可能多地覆盖 β -FeSe 的成相温区，而温度分布梯度则不宜过大，以适应微区测量精度为准。其中营造合适的温度分布范围和梯度的关键主要在热源温度、缓冲垫片与衬底的热导率。

为进一步论证上述实验方案的可行性，组内江星宇同学使用 COMSOL multiphysics 软件进行了热力学模拟实验。模拟结果表明：以 SrTiO_3 作为导热缓

冲垫片, 尺寸为 $3\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的 CaF_2 衬底长边上确实可以建立起一个约为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度分布, 如图 2-42 所示。

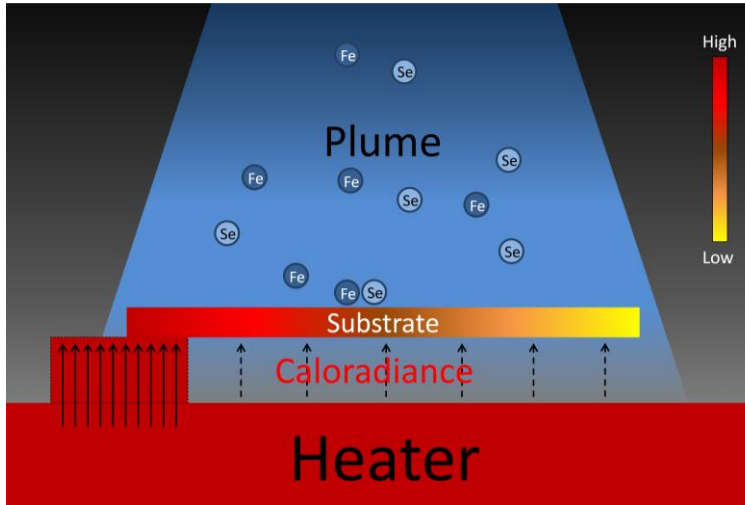


图 2-41 温度梯度组合薄膜的制备原理示意图 衬底的其中一边通过缓冲垫片与加热台接触充当热端, 而另一边则让其悬空充当冷端, 如此使衬底在沿长边的方向上形成一个温度的梯度分布。

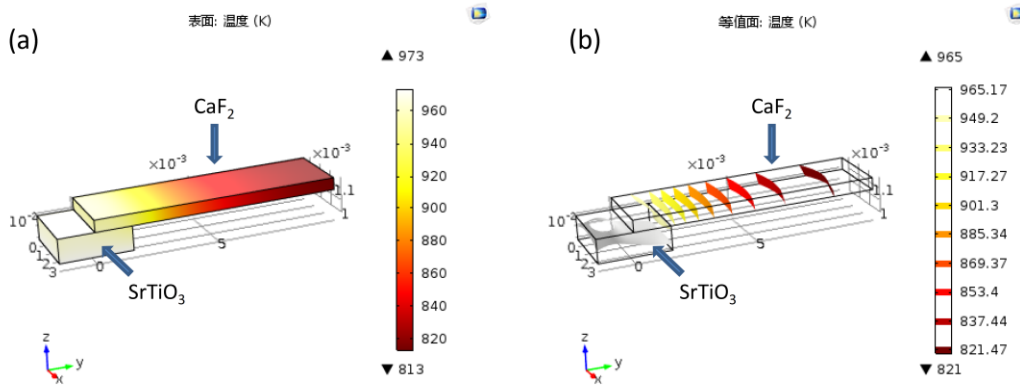


图 2-42 温度梯度组合薄膜热力学模拟结果 图中为温度梯度组合薄膜制备方案的热力学模拟结果。衬底的热端以 SrTiO_3 作为导热缓冲垫片, 而另一端则让其悬空充当冷端, 如此 CaF_2 衬底在沿长边的方向上形成一个约为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 温度的梯度分布。

2.5.2. 沉积温度梯度 FeSe 组合薄膜的制备与表征

除样品加热固定的方式不同之外, 其他实验操作均与均匀 FeSe 薄膜的制备过程一致。

当设定高温端沉积温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 参照前文热力学模拟实验的结果, 可以认为衬底上的温度梯度为 $700\text{ }^\circ\text{C} \sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 。沿着沉积温度梯度降低的方向, 薄膜样品可以观察到明显的颜色渐变, 而且薄膜样品性质存在由绝缘到导电的梯度变化, 如图 2-43 所示。沿着沉积温度降低的方向, 样品首先是出现大量的 Fe_2O_3 杂质并随着沉积温度的降低而逐渐减弱并消失; 当 Fe_2O_3 杂质含量减少到一定程度后 $\delta\text{-FeSe}$ 杂质开始出现并逐渐增加达到峰值后又逐渐减弱; 而 $\beta\text{-FeSe}$ 成分是

伴随着 δ -FeSe 杂质一起出现，但其含量只会随着沉积温度的降低而逐渐增大并达到饱和，如图 2-44 所示。上述 FeSe 薄膜在 $700^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ 温度区间内的成相情况随温度演化的规律与单一沉积温度薄膜实验的结果一致，而且最低沉积温度端的薄膜成相也与 550°C 的单一沉积温度薄膜情况一致。

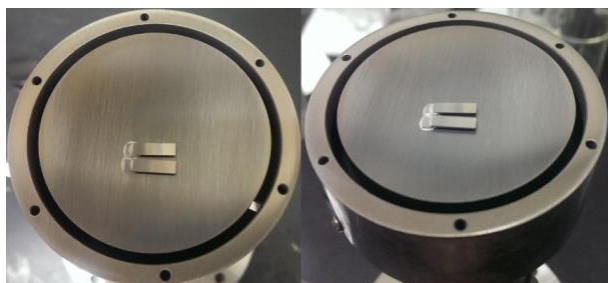


图 2-43 温度梯度组合薄膜实物图

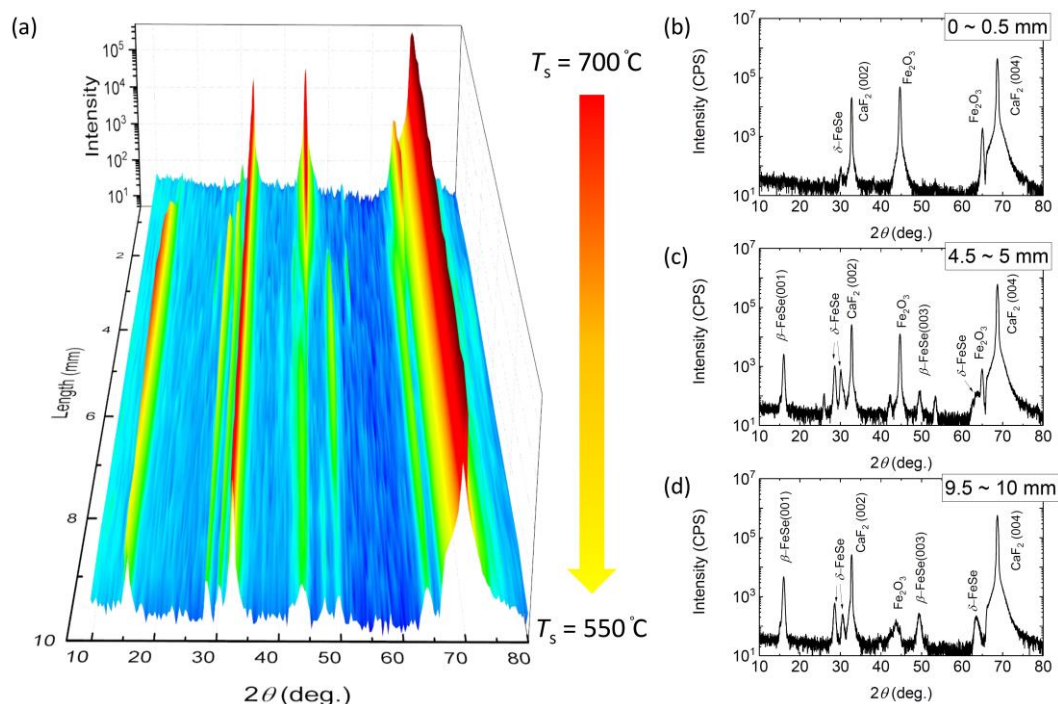


图 2-44 700°C - 550°C 温度梯度组合薄膜微区扫描 XRD θ - 2θ Scan 数据 图 (a) 为薄膜样品全区域的微区 XRD 数据，薄膜样品高温端沉积温度为 700°C ， $3\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的薄膜样品被划分为 $3\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 的 20 个区域进行微区 XRD 测量，箭头指向为沉积温度降低的方向。图 (b)、(c)、(d) 分别为 $0 \sim 0.5\text{ mm}$ 、 $4.5 \sim 5\text{ mm}$ 和 $9.5 \sim 10\text{ mm}$ 三个区域对应的 XRD θ - 2θ Scan 图形。

当设定高温端沉积温度为 600°C 时，可以认为衬底上的温度梯度为 $600^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 。随着沉积温度的降低， Fe_2O_3 杂质快速地消失，而 δ -FeSe 杂质也逐渐消失并转化成非单一取向的 β -FeSe 成分；在 δ -FeSe 杂质完全转化成非单一取向

的 β -FeSe 成分后, 在一个极其狭窄温度区域内出现了较强 (220)取向的 β -FeSe 成分, 如图 2-45 所示。上述 (220)取向 β -FeSe 的狭窄成相温区在常规的单沉积温度 FeSe 薄膜制备实验中是极难以捕捉的, 这说明了组合薄膜技术与传统制备方法相比具有更高的实验精度。上述 FeSe 薄膜在 $600^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 温度区间内的成相情况随温度演化的规律与单一沉积温度薄膜实验的结果一致, 而且最低沉积温度端的薄膜成相也与 450°C 的单一沉积温度薄膜情况一致。

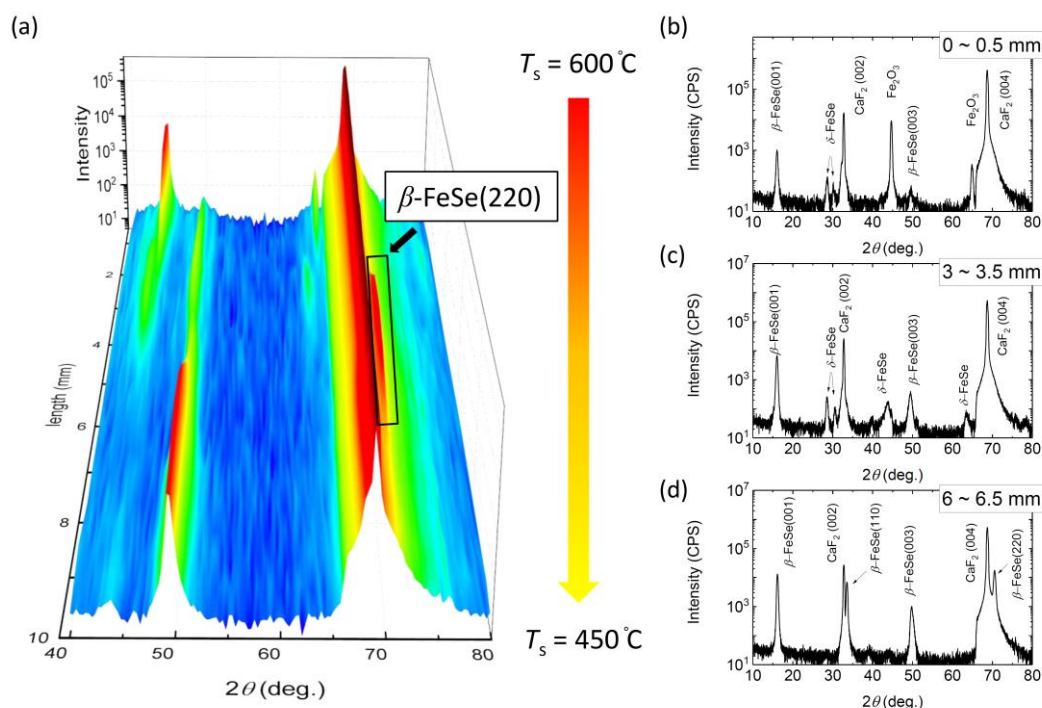


图 2-45 600°C - 450°C 温度梯度组合薄膜微区扫描 XRD θ - 2θ Scan 数据 图 (a) 为薄膜样品全区域的微区 XRD 数据, 薄膜样品高温端沉积温度为 600°C , $3\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的薄膜样品被划分为 $3\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 的 20 个区域进行微区 XRD 测量, 箭头指向为沉积温度降低的方向。图 (b)、(c)、(d) 分别为 $0 \sim 0.5\text{ mm}$ 、 $3 \sim 3.5\text{ mm}$ 和 $6 \sim 6.5\text{ mm}$ 三个区域对应的 XRD θ - 2θ Scan 图形。

当设定高温端沉积温度为 500°C 时, 可以认为衬底上的温度梯度为 $500^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 。随着沉积温度的降低, 微弱的 δ -FeSe 杂质快速地消失并转化成非单一取向 β -FeSe 成分; 在完全转化成 (001) 取向的 β -FeSe 成分后, β -FeSe(003) 衍射峰位几乎不随着温度的变化而发生改变, 如图 2-46 所示。上述 FeSe 薄膜在 $500^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 温度区间内的成相情况随温度演化的规律与单一沉积温度薄膜实验的结果一致, 而且最低沉积温度端的薄膜成相也与 350°C 的单一沉积温度薄膜情况一致。

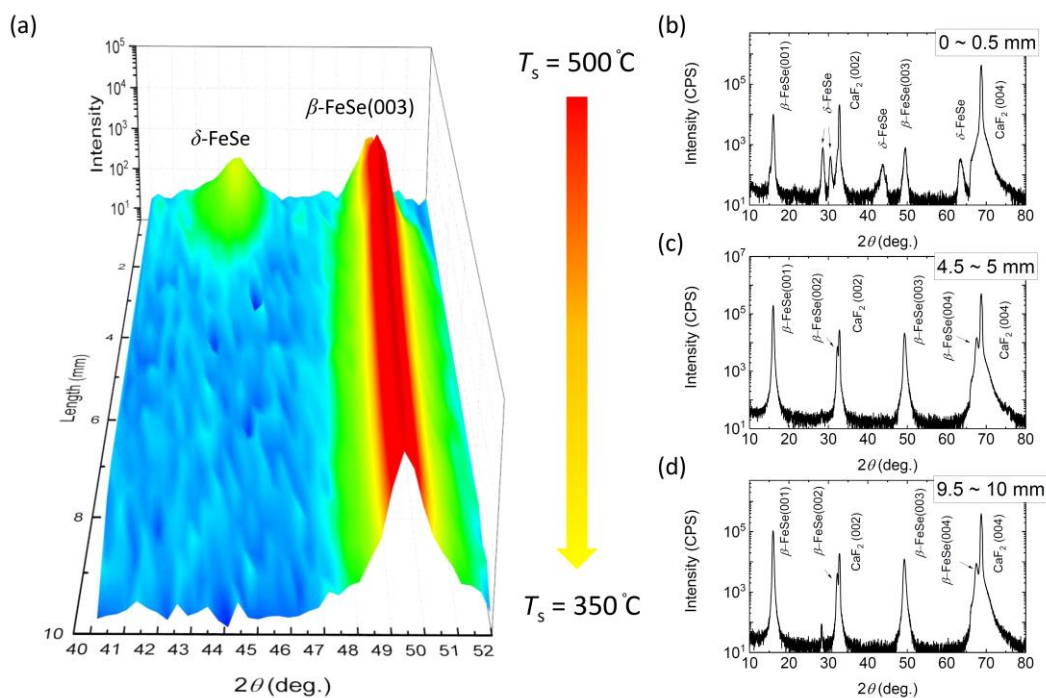


图 2-46 500°C-350°C 温度梯度组合薄膜微区扫描 XRD θ - 2θ Scan 数据 图 (a) 为薄膜样品全区域的微区 XRD 数据，薄膜样品高温端沉积温度为 500°C，3 mm×10 mm 的薄膜样品被划分为 3 mm×0.5 mm 的 20 个区域进行微区 XRD 测量，箭头指向为沉积温度降低的方向。图 (b)、(c)、(d) 分别为 0 ~ 0.5 mm、4.5 ~ 5 mm 和 9.5 ~ 10 mm 三个区域对应的 XRD θ - 2θ Scan 图形。

与传统的单一沉积温度薄膜不同，沉积温度梯度的 FeSe 组合薄膜样品可以实现多个沉积温度样品区域的同时平行合成，这不但可以提高实验效率还可以做到更好的单一控制变量，这大幅度地提高实验结果的可对比性和精确度。沉积温度梯度的 FeSe 组合薄膜实验为后续的新薄膜材料的制备探索提供了一条有效的新思路。

2.6 厚度梯度 FeSe 组合薄膜的制备

在制备不同厚度的 FeSe 薄膜时，由于还存在很多其它因素会影响薄膜的超导电性，所以在改变 FeSe 薄膜厚度的同时还要做到严格的质量控制是十分困难的，也就是说仅依靠传统的均匀薄膜的制备技术难以做到严格的薄膜厚度单一变量控制。为解决上述问题，我们开展了 FeSe 厚度梯度组合薄膜研制实验。

2.6.1. 厚度梯度技术原理

薄膜沉积的厚度与激光脉冲数成正比。首先在衬底与靶材之间靠近衬底表面的位置放置一个与衬底表面平行的金属掩模板；然后在薄膜沉积的同时，控制金属掩模板在平行衬底表面方向的做匀速单向运动，以此来影响衬底不同区域相对于羽辉的暴露时间；不同的暴露时间直接导致了薄膜沿金属掩模板运动方向产生一个厚度的梯度分布。上述过程也就是组合掩模技术中半个周期的过程，如图 2-47 所示¹⁰⁷。

该部分的组合薄膜制备实验主要与何格同学一起合作完成，而组合薄膜制备所用设备为我们研究组自主研发搭建组合激光分子束外延-扫描隧道显微镜原位生长表征系统中的激光分子束外延部分（Combi Laser MBE），如图 2-48 所示。

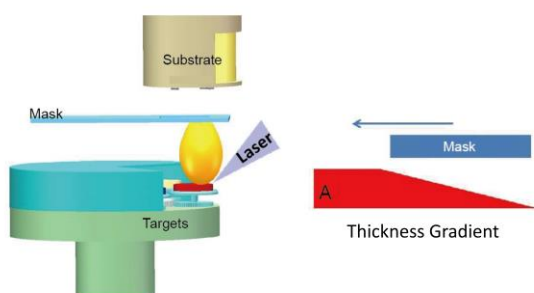


图 2-47 半个周期组合掩模原理示意图¹⁰⁷

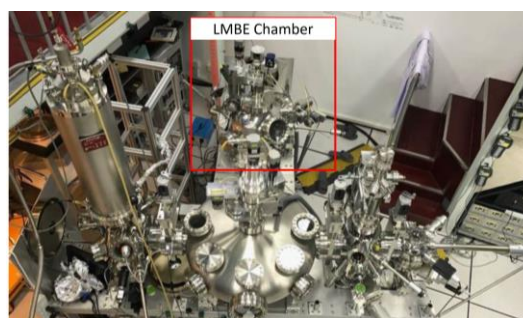


图 2-48 组合激光分子束外延-扫描隧道显微镜原位生长表征系统

2.6.2. 厚度梯度 FeSe 组合薄膜的制备与表征

在厚度梯度组合薄膜沉积实验中，我们采用 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的 LiF 衬底，除了金属掩模板需要和沉积过程联动外，其它条件几乎与均匀 FeSe 薄膜的沉积条件一致。为了实现薄膜厚度的严格单一变量控制，我们必须在统一厚度的均匀 FeSe 薄膜上实现薄膜性质的严格一致。通过进一步优化靶材化学成分的均匀一致性、衬底温度的均匀性、激光烧蚀光斑能量密度的均匀和衬底相对羽辉的位置等制备工艺参数，制备所得的 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的 FeSe/LiF 薄膜样品在三个边缘区域上的 $R-T$ 性质表现出几乎完美的一致性，如图 2-49 所示。该部分工作使用采用同一个 $\text{FeSe}_{0.90}$ 靶材，此时薄膜样品的 T_{c0} 与 RRR 并没有达到最佳水平，这主要是由于新系统沉积环境还未处于最佳状态，但这并不会影响厚度梯度组合薄膜的制备实验的进行。

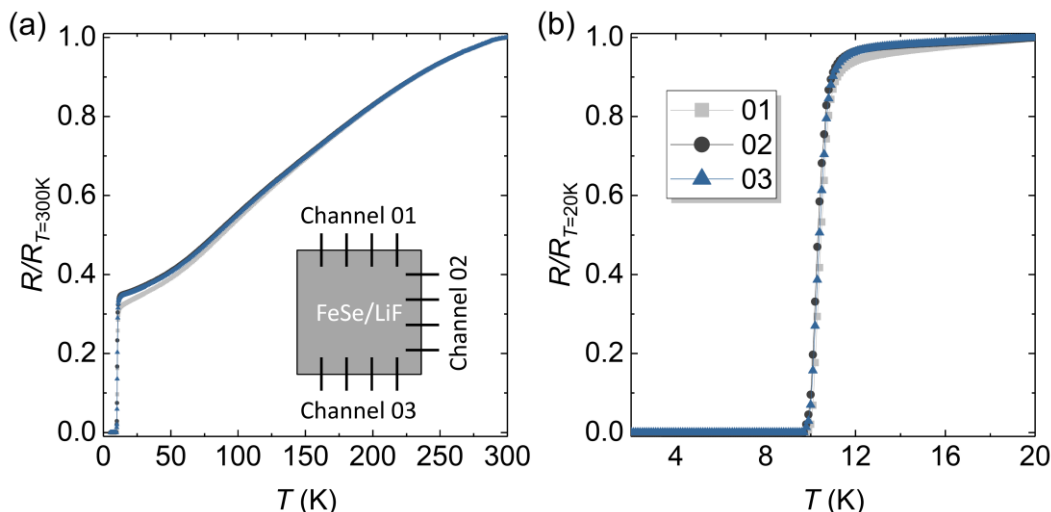


图 2-49 FeSe/LiF 薄膜的均匀性 图 (a) 为薄膜样品 2 K 到 300 K 温区的 $R-T$ 数据，插图为 10 mm×10 mm 大小的薄膜样品的三个边缘的 $R-T$ 电阻测量桥路示意图。图 (b) 为薄膜样品 2 K 到 20 K 温区的 $R-T$ 数据，三个边缘区域的样品超导转变曲线几乎完美的重合到一起。

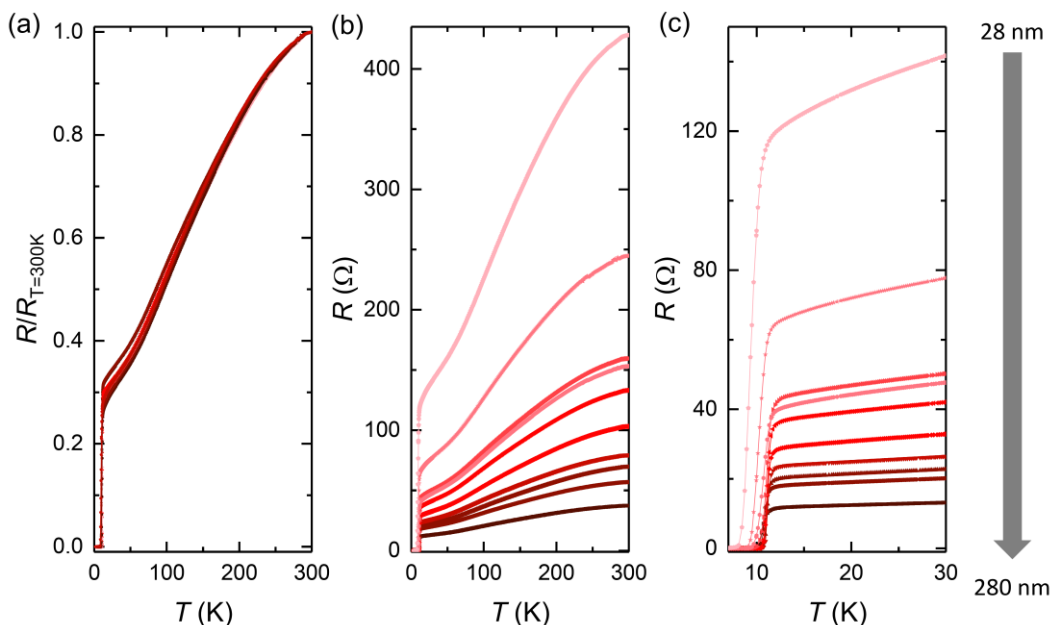


图 2-50 厚度梯度组合薄膜微区 $R-T$ 数据 图 (a) 为薄膜样品 2 K 到 300 K 温区的 $R-T$ 数据，图中 10 个不同区域的归一化 $R-T$ 数据表明不同曲线之间的 RRR 并没有太大的差异。图 (b)、(c) 分别为薄膜样品 2 K 到 300 K 温区和 2 K 到 30 K 温区的 $R-T$ 数据，电阻数据并没进行归一化处理。

在保证了薄膜样品性质均匀性的基础上，我们继续进行了厚度梯度组合薄膜的制备实验，经过膜厚标定测试得薄膜的厚度分布范围为 28 nm ~ 280 nm，并将制备所得 FeSe/LiF 组合薄膜样品划分为独立分离的 10 个区域进行了微区 $R-T$ 测

量, 如图 2-50 所示。不同区域的薄膜样品归一化后所得 $R-T$ 曲线的 RRR 并没有太明显的差异, 这表明了不同区域样品的杂质散射水平几乎一致。从样品的一端到另一端, 28 nm 的区域就已经展现出 $T_{c0} = 8$ K 几乎与块体一致的超导电性, 随着膜厚的增加不同区域的 T_c 逐渐增加, 当薄膜厚度增加到 84 nm 以上后不同区域样品的 T_{c0} 稳定在 10 K 几乎不随薄膜厚度的进一步增加而发生改变, 上述规律与单一厚度 FeSe 薄膜总结所得规律几乎一致。

2.6.3. 成功构建 FeSe 薄膜厚度梯度组合材料库

利用组合掩模制备技术, 我们成功制备出厚度梯度的 FeSe 组合薄膜样品, 也就是成功构建了 FeSe 薄膜具有厚度梯度的组合材料库。通过不同厚度组分 FeSe 薄膜的同时平行合成, 我们实现了薄膜厚度单一变量的严格控制, 如图 2-51 所示。以前需要多次反复对照的实验, 现在通过高通量组合薄膜技术, 只需要一次平行合成和快速连续表征就可以完成, 而且还能给出更加准确的实验结果, 这再一次充分体现了高通量超导研究模式的优越性。

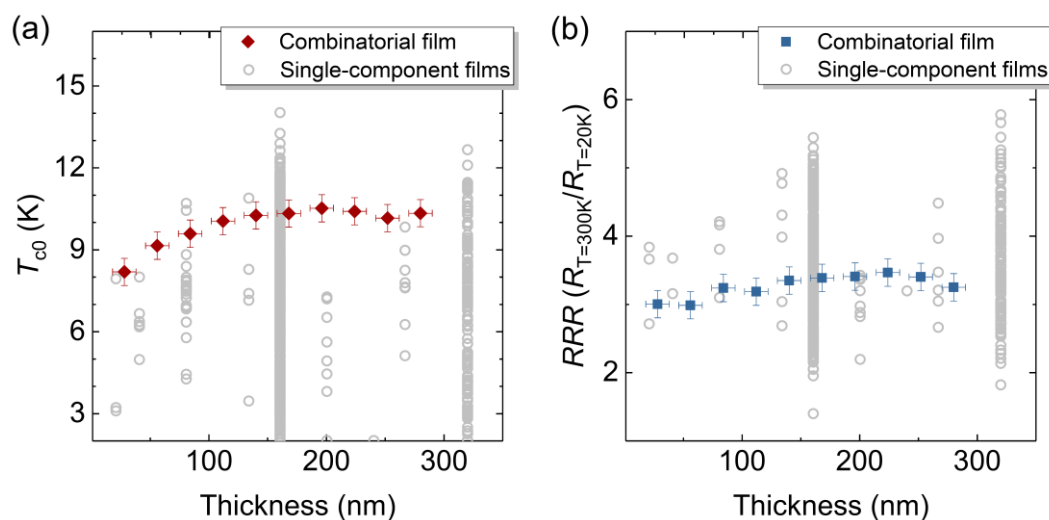


图 2-51 厚度梯度组合薄膜的高效性和高准确性 图 (a) 为 T_{c0} 与膜厚的依赖关系。图 (b) 为 RRR 与膜厚的依赖关系。其中灰色数据为单一厚度组分 FeSe 薄膜的数据, 酒红色和蓝色数据则代表组合薄膜样品。由于除薄膜厚度之外, 影响薄膜性质的因素还有很多, 再加上存在薄膜沉积实验不可控的背景误差, 所以均匀薄膜样品数据具有较大的弥散范围。

2.7 本章总结

本章内容主要对结合了高通量组合薄膜技术的 FeSe 薄膜 PLD 研制过程进行了系统和详尽的阐述，主要内容包括：1) 研究背景与动机；2) FeSe 靶材制备；3) 均匀的 FeSe 薄膜研制；4) T_c 梯度的 FeSe 组合薄膜研制；5) 沉积温度梯度的 FeSe 组合薄膜研制；6) 厚度梯度的 FeSe 组合薄膜研制。

研究背景与动机：在铁基超导体中， β -FeSe 具有最为简单的化学组分和晶格结构，一直是铁基超导机理研究的理想载体。研制高质量的 FeSe 样品是其物性深入研究的基础。FeSe 样品研制工作主要围绕着块体材料和薄膜材料两个方面展开。首先，FeSe 的超导电性对 Fe、Se 比例存在极其敏感的依赖关系，在多晶和单晶样品中难以避免非纯杂质的存在。虽然 CVT 方法可以获得极高质量的 β -FeSe 单晶，但 T_c 无法连续调控。仅依靠块材数据难以建立准确的 Fe, Se 组分比例依赖超导相图。因此，FeSe 薄膜将会是该体系物性进一步深入研究的重要突破口。其次，FeSe 薄膜研究主要集中在基于 MBE 技术制备的超薄膜，所以目前常规厚度薄膜的物性研究仍存在着大量的空白。对于研制常规厚度薄膜，PLD 技术比 MBE 技术更具优势。因此，基于 PLD 技术研制高质量的 FeSe 超导薄膜 ($>100\text{nm}$) 具有重要的科研意义。

FeSe 靶材制备：通过多次反复研磨煅烧的固相反应制备方案，我们已成功制备出化学计量配比准确、成相均匀、非纯杂质含量少且致密度高的 FeSe 靶材，这为后续的高质量 FeSe 薄膜研制提供了重要保证。

均匀 FeSe 薄膜研制：我们对 FeSe 薄膜的 PLD 薄膜制备过程进行了全面、系统和精细探索，主要包括以下几个方面：1) 沉积气氛；2) 靶材基片间距；3) 激光能量密度；4) 激光频率；5) 沉积温度；6) 退火；7) 衬底；8) 外延质量；9) 结晶质量；10) 薄膜厚度；11) 靶材名义配比；12) 化学计量偏析；13) 均匀性；14) 晶格常数、剩余电阻比；15) 表面平整度；16) 解理与转移；17) 衬底导电。首先，我们成功在 CF、LF、STO、MO、BF、TO、LAO、MF、NSTO、LSAT、LSAO 和 MAO 等 12 种衬底上制备出高质量的 FeSe 超导薄膜，它们的膜厚均控制为 160 nm。其中 CF、LF 和 STO 衬底薄膜样品的 T_{c0} 要优于其它样品而且均高于 FeSe 块材的 T_c ，分别为 14.01 K、12.17 K 和 11.46 K。不同膜厚 FeSe/CF 薄膜实验结果表明上述厚度的薄膜样品已具有块材的性质，它们已超过界面调控和外延应力

完全释放的范围。当膜厚为 10 nm 时，薄膜样品仍具有 2.2 K 的零电阻转变，这说明它们并不存在明显的死层。此外，经过制备工艺的进一步优化后，20 nm 的 FeSe/LF 薄膜样品也能具有 $T_{c0} = 8.5$ K 的超导电性，说明衬底引入的界面调控作用和外延应力确实会随膜厚增大而快速释放。也就是说只要有足够精良的制备工艺，20 nm 以上厚度的 FeSe 薄膜也能拥有可以媲美块材的超导电性。不同衬底 FeSe 超导薄膜的 T_{c0} 与自身晶格参数 c 存在一个明显的正相关依赖关系，而 T_{c0} 与衬底外延表面的原子间距 d 却没有显著的统计依赖关系，我们有理由推测 FeSe 薄膜不同的超导电性与衬底的外延应力和界面调控无关，它可能只是由于薄膜自身微弱的 Fe、Se 比例偏析所导致的结果。通过改变靶材名义配比、使用不同的激光能量密度和利用激光烧蚀导致的靶材表面成分偏析等手段，以此影响 FeSe 薄膜的最终 Fe、Se 组分比例，我们成功得到 T_{c0} 可在 < 2 K 到 14 K 连续变化的高质量 FeSe/CaF₂ 薄膜样品，这为 FeSe 11 体系的物性深入研究提供了重要的样品保障。基于对 1500 多个薄膜样品数据的系统筛选和统计分析，我们发现薄膜样品 T_c 与晶格参数 c 存在一个正相关的依赖关系，而 T_c 与 RRR 也呈现正相关的联系，但由于实验背景误差的存在导致数据具有较大的弥散性，而不同的晶格常数和 RRR 极可能是与不同的 Fe、Se 比例相关联的，这再次从侧面证明了微弱的 Fe、Se 比例变化可能是不同 T_c 的起因。但由于 FeSe 的超导电性对 Fe、Se 比例偏析极其敏感，目前常规的化学组分测量手段均不足以满足其测量精度的要求，无法给出直接的化学组分测量结果。本部分内容能为为后续的薄膜研制实验提供了大量且全面的可参考信息，而且 FeSe 物性的深入研究对理解铁基超导机理的具有重要的参考价值，该工作中的高质量 FeSe 超导薄膜样品也有助于深入的物性研究和应用探索。

T_c 梯度的 FeSe 组合薄膜研制：通过开发组合激光技术，我们成功制备出 T_c 具有连续梯度分布的 FeSe 组合薄膜样品，也就是成功构建了 FeSe 薄膜具有 T_c 梯度的组合材料库。由于不同区域的样品的制备和表征都是在同一个条件和环境下完成的，这不但提高了实验效率，而且还可以极大限度地降低实验背景误差。所以，利用高通量方法得到的组合薄膜数据具有极高的可对比性和准确性，该数据快速准确地揭露了 FeSe 晶格常数 c 、 RRR 与 T_c 准确的正相关依赖关系。以前基于 1500 多个样品、耗时三年多的工作仍然无法给出精确的实验结果，现在通

过高通量组合薄膜技术，只需要一次平行合成和快速连续表征，耗时一周就能完成，而且还能给出更加准确的实验结果。这充分体现了高通量超导研究模式的优越性。

沉积温度梯度的 FeSe 组合薄膜研制：通过在同一块衬底上人为地引入一个温度梯度分布，我们成功制备出具有沉积温度梯度的 FeSe 组合薄膜样品，也就是成功构建了 FeSe 薄膜具有沉积温度梯度的组合材料库。与传统的单一沉积温度薄膜不同，沉积温度梯度的 FeSe 组合薄膜样品可以实现多个沉积温度样品区域的同时平行合成，这不但可以提高实验效率还可以做到更好的单一控制变量，这大幅度地提高实验结果的可对比性和精确度。沉积温度梯度的 FeSe 组合薄膜实验为后续的新薄膜材料的制备探索提供了一条有效的新思路。

厚度梯度的 FeSe 组合薄膜研制：利用组合掩模技术，我们成功制备出厚度梯度的 FeSe 组合薄膜样品，也就是成功构建了 FeSe 薄膜具有厚度梯度的组合材料库。通过不同厚度 FeSe 薄膜的同时平行合成，我们实现了薄膜厚度单一变量的严格控制。以前需要多次反复对照的实验，现在通过高通量组合薄膜技术，只需要一次平行合成和快速连续表征就可以完成，而且还能给出更加准确的实验结果，这再一次充分体现了高通量超导研究模式的优越性。

第 3 章 FeSe 薄膜物性研究

3.1 FeSe 物性研究的背景与动机

在铁基超导体中，FeSe 具有着最简单的化学组分和晶体结构，它的二维层状结构以纯的超导层发生层堆叠而成，但它却具有最为奇特且复杂的物理特性，所以一直是铁基超导机理研究的理想载体。FeSe 的超导转变温度可在小于 2 K ~ 75 K 范围内变化，探究这个过程的内在机制，势必能为铁基超导机理研究提供重要的参考信息。

3.1.1. 块体材料物性研究基本情况

FeSe 块材超导转变温度 $T_c = 8.5$ K 虽然比铁基超导体其他体系低^{43,49}，但却具有最为复杂的物理特性。首先，FeSe 的超导电性对 Fe、Se 比例存在极其敏感的依赖关系⁵⁰，建立准确的 Fe、Se 组分依赖超导相图相当困难。在 90 K 附近 FeSe 存在轨道驱动的结构畸变（Orbital-driven Structure Transition）和向列相（Nematicity）转变¹¹¹。当 Fe、Se 比例为某些特定值时， β -FeSe 还会存在 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ， $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ ， $\sqrt{10} \times \sqrt{10}$ 等特殊的 Fe 空位公度排布超结构，而各种超结构又对应着不同强度的静态反铁磁有序（Antiferromagnetism）¹¹²。其次，不同的外加压力可以在不同程度上增强 β -FeSe 的超导电性并诱发自旋密度波有序（Spin Density Wave, SDW），当外加压力为 8.9 Gpa 时超导转变温度可达到最大值 36.7 K，随着外加压力的继续增加，还会诱发由四方（正交）到六方的结构转变^{57,59}。此外，在 FeSe 单晶样品中子散射实验中还观测到强的自旋涨落（Spin Fluctuation），发现自旋涨落的介入与超导相变、向列相相变密切相关，且该工作认为自旋涨落才是 β -FeSe 超导电子配对的起源¹¹³。

总的来说，FeSe 具有众多独特的有序态，研究不同有序态与超导电性的关系定能为其超导机理研究提供重要的参考信息。

3.1.2. FeSe 薄膜物性研究进展概况

FeSe 薄膜物性研究工作主要围绕着超薄膜和常规厚度薄膜两个方面展开。首先，单原胞层 FeSe 薄膜具有显著的超导电性增强作用， T_c 可达到 65 K 以上，同比块材 ($T_c = 8.5$ K) 高达 8 倍之多。因此，超薄膜的物性研究便顺理成章地成为了 FeSe 薄膜研究的重点方向。首先，角分辨光电子能谱研究工作表明单层 FeSe 薄膜的费米面具有简单的电子口袋结构且具有极高的电子掺杂含量，并指出该特殊费米面结构与其高超导电性存在强的关联性，该工作认为显著的超导电性增强起源于材料的维度效应和界面调控⁴⁴⁻⁴⁷。其次，基于 MBE 技术制备的 β -FeSe 超薄膜也存在 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 的 Fe 空位公度排布超结构，其对应着反铁磁绝缘相 (Antiferromagnetic Insulator)^{48,114}；SrTiO₃ 上不同厚度的 β -FeSe 超薄膜 (3 UC ~ 80 UC, Unit Cell)，存在不同程度的外延应力依赖 SDW 有序⁷³，而且 3 UC 的 FeSe 薄膜还可以通过表面蒸 K 引入重度的电子掺杂将 T_c 提升至 48 K¹¹⁵。与超薄膜研究工作相比，FeSe 常规厚度薄膜研究工作则相对较少。基于 MBE 技术的 β -FeSe 常规厚度薄膜的超导零电阻转变温度普遍不高，无缓冲层的薄膜样品 T_{c0} 一般低于 4.5 K，石墨烯作为缓冲层时薄膜样品最高 T_{c0} 可达 8 K。与 MBE 不同，目前已有研究组可在 CaF₂ 衬底上基于 PLD 技术制备出 $T_{c0} \sim 11$ K 的常规厚度 β -FeSe 薄膜，但该类样品的物性研究还有待进一步的深入开展。如此表明 PLD 确实可以作为 FeSe 常规厚度薄膜物性研究的有利工具。

3.1.3. FeSe 物性研究进展概况小结

在铁基超导体中，FeSe 具有着最简单的化学组分和晶体结构，它的二维层状结构以纯的超导发生层堆叠而成，但它却具有最为奇特且复杂的物理特性，所以一直是铁基超导机理研究的理想载体。FeSe 的超导转变温度可在小于 2 K ~ 75 K 范围内变化，探究这个过程的内在机制，势必能为铁基超导机理研究提供重要的参考信息。

FeSe 材料的系列复杂且奇特的物理特性相继被报道发现，如：1) 轨道序引起的结构畸变，对应相变温度 $T_s \approx 90$ K¹¹¹；2) 轨道序诱导的向列相，对应相变温度 $T_{on} \approx 90$ K¹¹¹，3) 自旋序诱导的向列相，对应相变温度 $T_{sm} \approx 50 \sim 120$ K⁷¹；4) 外加压力和界面调控诱导的自旋密度波有序，对应的相变温度 $T_m \approx 20 \sim 50$ K

¹¹⁶; 5) 能带劈裂 (Bands Splitting), $T_m \approx 120 \sim 180 \text{ K}^{73}$ 和 6) 强的自旋涨落¹¹³ 等。研究上述不同有序态与超导电性的关系定能为其超导机理研究提供重要的参考信息。

此外, 对应不同材料形态和调控手段, FeSe 超导电性可被大范围地调控, 并发现重的电子掺杂或压力导致的晶格结构变化在该过程中起到了重要的作用, 而继续深入研究上述超导电性增强过程中的内在机理有重要的科研意义。由于 FeSe 块体样品和超薄膜样品具有一定的局限性, 这阻碍着 FeSe 超导物性研究的进一步深入。因此, 基于 PLD 技术制备高质量 FeSe 常规厚度薄膜并对其进行深入的电学输运特性研究也就显示出其不可或缺的地位。

基于 PLD 技术, 我们成功获得一系列的高质量 FeSe 超导单晶薄膜样品。此外, 我们还发展了一系列高通量组合薄膜制备方法, 成功制备出具有 T_c 梯度、沉积温度梯度和厚度梯度的高质量 FeSe 组合薄膜样品。研制高质量样品的最终目的就是开展进一步的物性研究, 而上述高质量 FeSe 薄膜为其物性的深入研究提供了重要的样品保障。为此, 我对系列 FeSe 薄膜开展了深入的物性研究, 其中主要以电学输运物性测量为主, 包括: 温度依赖电阻测量, 磁电阻 (Magnetoresistance, MR) 与霍尔电阻 (HALL Resistance, HALL) 测量和面内磁电阻 (In-plane Magnetoresistivity) 测量。该工作中的电输运测试主要在物性综合测量系统中进行。

3.2 薄膜样品电阻测量技术原理

3.2.1. 常规温度依赖电阻测量

测量电阻最为直接简单的方法是 2 引线法, 但是其测量所得电阻难以避免会引入接触电阻的非本征信号。所以尽可能地减少引线、电极与样品之间的接触电阻是获得高质量的电阻数据的关键。而实现引线、电极与样品之间的完全欧姆接触, 也就是接触电阻为零的情况是电阻测量的最理想状态。但是在实际操作中, 引线、电极和样品之间的完全欧姆接触是不可能实现的, 而与简单的 2 引线法相比, 4 引线法可以大幅度降低电极与样品之间的接触电阻对本征测量信号干扰。因此, 该工作中我们主要使用 4 引线法对薄膜样品进行 $R-T$ 测量, 下面对具体测量原理进行详细的介绍。

一开始，我们会将薄膜样品刻蚀成合适尺寸的电阻测量桥路，然后给测量桥路做上电极和引线进行测量即可，如图 3-1 所示。从电流端 I_+ 往 I_- 端施加电流，然后分别测量两个纵向电压端的具体电位 V_1 和 V_2 ，再将 V_1 减去 V_2 所得的电位差除以所加电流值就可以获得样品纵向的电阻值， R_{xx} 。同理测量两个对称的横向电压端的具体电位 V_1 和 V_4 ，再将 V_1 减去 V_4 所得的电位差除以所加电流就可以获得样品横向的电阻值， R_{xy} 。

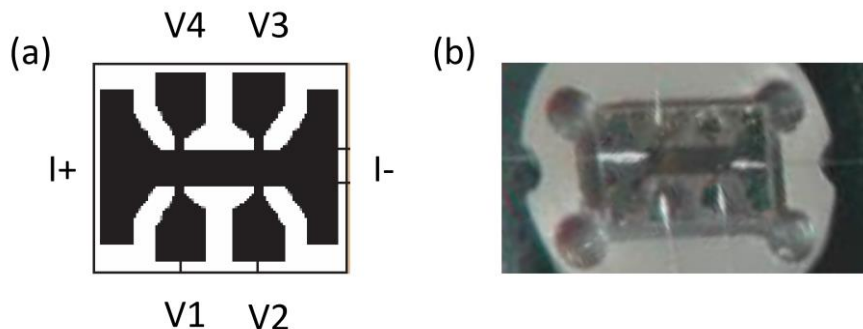


图 3-1 常规电阻测量桥路示意图与实物图 图 (a) 是常规电阻测量桥路的示意图。图 (b) 则是薄膜样品常规电阻测量桥路的实物。

虽然 4 引线法可以大幅度降低接触电阻对本征测量信号干扰，但是接触电阻过大也会对测量实验造成不良的干扰。整体来说，与样品接触不牢固的电极会导致过大的接触电阻，这种情况最为常见。随着温度的降低，由于热膨胀系数的差异导致了电极与样品之间的接触应力会逐渐累加，接触不牢固的电极往往会发生突然滑移，此时电极的接触电阻会出现大幅度的突变。测量信号出现大幅度的突变，电流表与电压表就需要改变量程以匹配目标信号，此时测量所得 $R-T$ 数据会出现跳点，而且部分数据还会因为不同量程挡位的背景误差而出现整体的滑移，如图 3-2 所示。其次，对于电流端电极应尽可能地增大与样品的接触面，以此保证电流的均匀性和尽可能减少接触电阻带来的热效应。最后，电压端电极的接触电阻应可能小且牢固，因为只当接触电阻远小于电位表的内阻时才能获得本征的测量电位。在满足上述要求的前提下，还应该尽可能地减少电位测量端的尺寸，这样可以保证所得信号能够代表局域位置的电位而不是较大区域的平均值。

在电阻桥路的长度 l 、宽度 w 和厚度 d 已知的情况下，我们可以通过测量所得的电阻值换算出样品的电阻率， $\rho_{xx} = \frac{R_{xx} \times w \times d}{l}$ 或 $\rho_{xy} = \frac{R_{xy} \times w \times d}{w} = R_{xy} \times d$ 。在实际测量中，直接测量所得信号为电位差， $\Delta V = I \times R = I \times \frac{\rho \times l}{w \times d}$ ，也就是在

其它条件不变的情况下，样品的厚度约小则测量所得信号就越强。所以对于测量导电样品，也就是电阻率比较小的情况，薄膜样品比块体更具有优势，可以获得更强的本征信号。此外，直接测量所得的电位差信号还与电流相关，为了保证直接测量所得电位信号在仪器的最佳量程范围内，测量激励电流一般采用“小电阻大电流，大电阻小电流”的选取策略。而过大的电流密度还会压制样品的超导电性，对于薄膜样品的 $R-T$ 测量过程，在满足上述测试电流选取策略的基础上应尽可能取用小的激励电流，以此保证测量所得数据为超导转变的最本征信号。

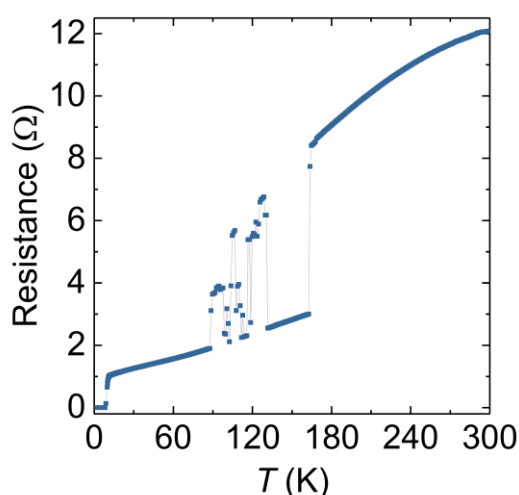


图 3-2 电极滑移时的 $R-T$ 信号 图中数据由于大范围变温的过程中电极的滑移导致了测量信号的明显跳点，而电压表和电流表突然改变量程后数据背景误差不一致导致了 $R-T$ 数据不同区域存在整体的偏移。

3.2.2. 磁电阻与霍尔电阻测量

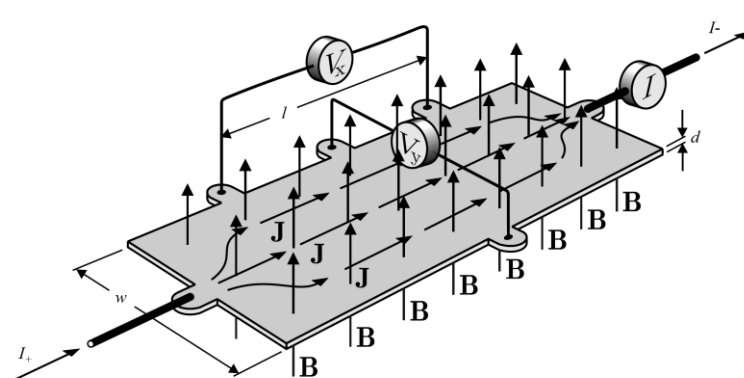


图 3-3 磁电阻与 HALL 电阻的测量原理示意图 当沿垂直薄膜表面施加一个外磁场时除了会改变纵向电位压降 V_{xx} 外，还会由于 HALL 效应的存在而产生一个横向电位压降 V_{xy} 。

首先，我们定义垂直薄膜向上为磁场的正方向，如图 3-3 所示。如前文所述，通过测量沿着电流方向形成的电压降可以获得样品的纵向电阻 R_{xx} ，而磁场一般会给样品带来额外的散射电阻，也就是常规磁电阻 $MR = \rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)$ 。此外，薄膜材料中做定向流动的载流子在外加磁场的洛伦兹力作用下会发生偏转而在横向产生电荷的积累并达到平衡。此时，我们定义 $I \times B$ 为正方向，测量该方向

的上的电压降并除以电流的大小即可获得横向的霍尔电阻 R_{xy} , R_{xy} 的正负号分别代表着空穴和电子两种载流子的贡献。

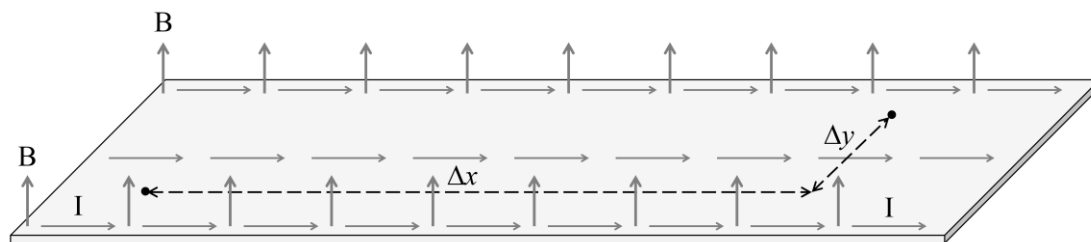


图 3-4 薄膜桥路电极位置示意图 图中 I 和 B 还有对应的箭头分别表示电流、磁场和对应的方向。Δx、Δy 和对应的双箭头虚线分别代表两个电压端电极位置在纵向和横向的长度分量。

在进行磁电阻与霍尔磁电阻测量的时候,样品桥路上的纵向和横向均存在电压降,而桥路上的两个电压端又不可能完全与纵向或横向对准,难免存在另一个方向的分量,如图 3-4 和 3-5 所示。所以实际测量所得电压会含有另一方向的分量,也即是测量所得电压为:

$$V(B) = I \times R(B) = I \times \left(\frac{\rho_{xx}(0) \times \Delta x}{w \times d} + \frac{[\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)] \times \Delta x}{w \times d} + \frac{\rho_{xy}(B) \times \Delta y}{w \times d} \right),$$

其中 $\rho_{xx}(B)$ 、 $\rho_{xy}(B)$ 、 w 、 d 、 Δx 和 Δy 分别为样品不同磁场下的本征纵向电阻率、不同磁场下的本征横向电阻率、HALL 电阻桥路宽度、薄膜厚度、两个电位测量所用电极位置在纵向的分量和两个电位测量所用电极位置在横向的分量。而且纵向电阻和横向电阻分别为磁场的偶函数和奇函数,也就是 $\rho_{xx}(B) = \rho_{xx}(-B)$ 、 $\rho_{xy}(B) = -\rho_{xy}(-B)$, 所以只要将测量所得信号进行相应的对称化操作,扣除对应的非本征信号后就可以获得误差容许范围以内的准确结果,也就是 $\rho_{xx}(B) = \frac{\rho'_{xx}(B) + \rho'_{xx}(-B)}{2}$ 、 $\rho_{xy}(B) = \frac{\rho'_{xy}(B) - \rho'_{xy}(-B)}{2}$, 其中 $\rho'_{xx}(B)$ 、 $\rho'_{xy}(B)$ 为直接测量所得的电阻率数据。

总的来说,若想获取高质量的 MR 和 HALL 测量数据,则必须做到如下几点: 1) 在保证样品质量的情况下,尽量减小样品的厚度,以此放大直接测量的电压信号; 2) 选择合适的 HALL 桥路长宽比,一般 2:1、3:1 左右,以此来保证桥路中电流的均匀性; 3) 样品、电极和引线之间的接触必须尽可能的牢固; 4) 尽可能减小引线、电极与样品之间的接触电阻,以此减少接触电阻所带来的热效应等非本征信号; 5) 纵向电压端、横向电压端、尽可能地严格与纵向、横向对齐,以此减少引进另一方向的电压信号。

此外，在面内磁电阻测量中，除磁场的方向变成与薄膜表面平行和需要严格控制磁场与样品的夹角外，其它部分均与面外 MR 和 HALL 测量一致。

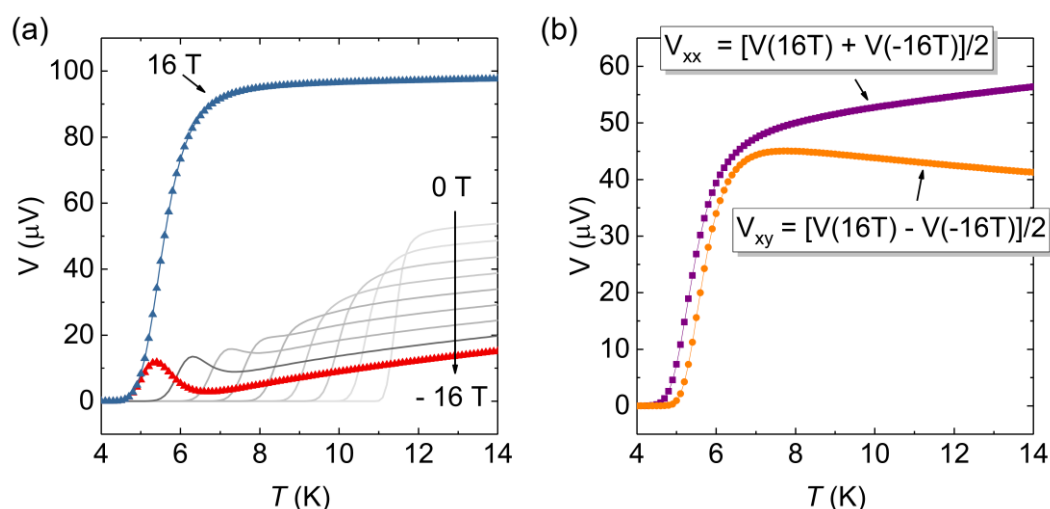


图 3-5 非对称电阻桥路实际测量所得信号 图 (a) 为 FeSe 薄膜样品 SC11 上不对称的两个电压端电极的实际测量所得电压信号，实际信号为纵向电压和横向电压的总和，纵向电压和横向电压的贡献比重会随着磁场的大小和方向不同而发生改变，特别是当纵向电压和横向电压大小可比拟的时候就会导致不同磁场下电压曲线的异常行为。图(b)为经过正负磁场对称化操作所得的本征纵向电压 V_{xx} - T 信号曲线和横向电压 V_{xy} - T 信号曲线，此时纵向电压和横向电压的大小处于可比拟的状态。

3.2.3. 薄膜电阻测量技术原理小结

薄膜样品在电学输运物性测量上具有重大的优势，将薄膜样品造型成合适尺寸的 HALL 电阻测量桥路并使用 4 引线法进行测量可以获得极高质量的输运数据。若想获取高质量的 MR 和 HALL 测量数据，则必须做到如下几点：1) 在保证样品质量的情况下，尽量减小样品的厚度，以此放大直接测量的电压信号；2) 选择合适的 HALL 桥路长宽比，一般 2:1、3:1 左右，以此来保证桥路中电流的均匀性；3) 样品、电极和引线之间的接触必须尽可能的牢固；4) 尽可能减小引线、电极与样品之间的接触电阻，以此减少接触电阻所带来的热效应等非本征信号；5) 纵向电压端、横向电压端、尽可能地严格与纵向、横向对齐，以此减少引进另一方向的电压信号。

3.3 FeSe 薄膜常规电阻特性研究

电阻 (Resistance, R) 是物理学中表示导体材料对电流阻碍作用大小的一个物理量, 它标志着一个导体的导电性能好坏。零电阻转变又是超导体最为本征的一个物理特性, 所以变温电阻测量是超导研究工作中不可或缺的环节。

3.3.1. FeSe 薄膜电阻与温度的依赖关系

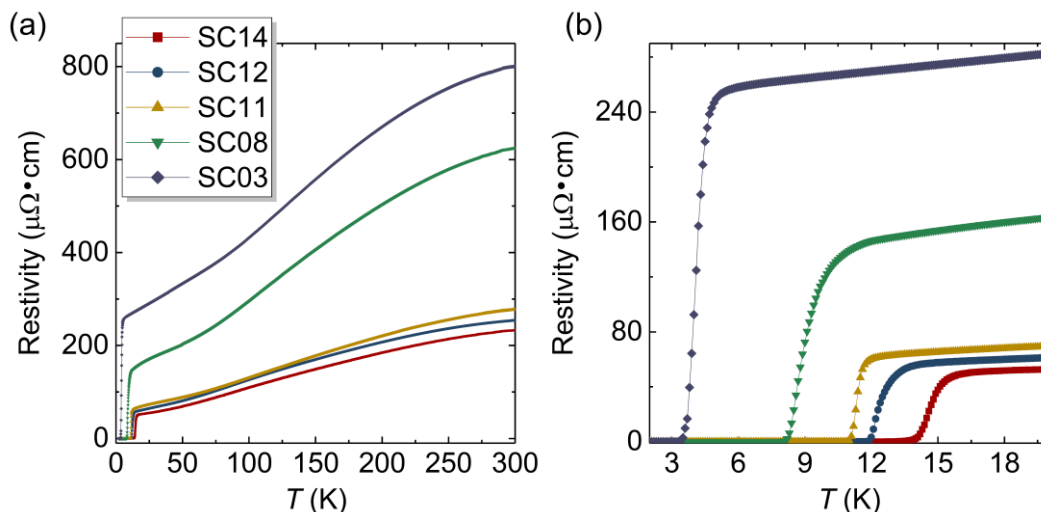


图 3-6 系列 FeSe 薄膜的温度依赖电阻率数据 图 (a) 为不同样品 300 K 到 2 K 温区的电阻率数据, 不同薄膜样品的正常态电阻均会随温度的降低而逐渐减小, 呈现较好的金属特性。此外, R - T 曲线均在 90 K ~ 300 K 温区表现出一个类似小鼓包的形貌特征。图 (b) 为不同样品 20 K 到 2 K 温区的电阻率数据, 它们均表现出良好的超导零电阻转变。不同样品序号以 SC+ T_c 的形式命名, 比如, SC14 则表示 $T_{c0} \sim 14$ K 的 FeSe 薄膜薄膜样品。

我们对系列不同 T_c 的 FeSe 薄膜进行了精细的 R - T 测量, 并将实际测量所得的电阻数据换算成电阻率, 如图 3-6 所示。不同 FeSe 薄膜样品均表现出本征的超导零电阻转变, 而且正常态的 R - T 曲线均呈现出不同程度的金属特性。首先, T_{c0} 越高则相同温度下正常态的电阻率就越小, 也即是说明超导电性越好样品的正常态具有更好的导电性。其次, 对于 T_{c0} 越高的薄膜样品电阻率随温度的降低而逐渐减小的幅度就越大, 也就是 RRR 越大。此外, FeSe 薄膜 R - T 曲线均在 90 K ~ 300 K 温区表现出一个类似小鼓包的形貌特征, 随着温度的进一步降低, R - T 曲线依次经过一个抛物线区域和一个线性区域之后进入超导区域, 而且不同 T_c 的 FeSe 薄膜所展现的上述特征又存在着微弱的差别。

不同 T_c 的 FeSe 薄膜样品的 R - T 曲线均具有其独特的结构特征，但这些特征的差异又十分微弱。为了探究它们与 T_c 之间的联系，我们需要将 R - T 曲线对温度取微分，也就是进行 dR/dT 微分处理，以此放大上述特征的差异。为满足微分处理的要求，我们需要获得更加平滑和准确的 R - T 数据。为此，我们测量实验进行了合适调整，测量实验采用升温速率为 0.5 K/min 的慢速升温测量方案，0.5 K/min 为 PPMS 的控温精度极限，其中测量温度区域为 2K ~ 300 K，数据采集使用 sweep 模式，采点间隔为每 0.1 K 一个点。在取得足够平滑和更加准确的 R - T 数据后，我们对测量所得数据进行 dR/dT 微分处理，如图 3-7 所示。

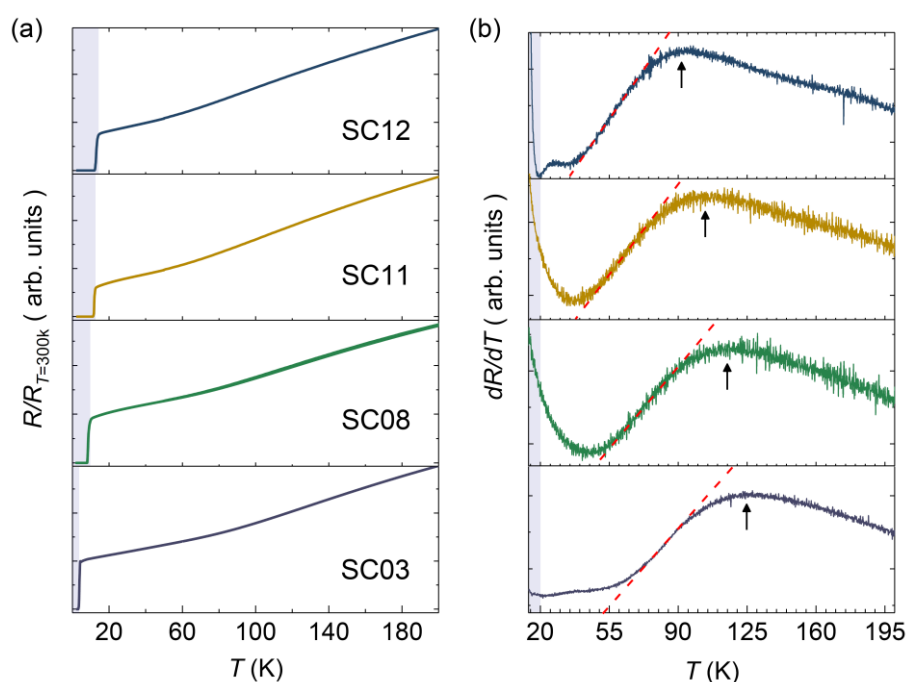


图 3-7 系列 FeSe 薄膜的 R - T 数据与对应 dR/dT 数据 图 (a) 为不同 T_c FeSe 薄膜的 R - T 数据，不同样品的 R - T 数据形状分布存在微弱的差异。图 (b) 为对应的 dR/dT 曲线，此时 R - T 数据形状分布的微弱差异被进一步放大，在 90 K 到 120 K 温区出现一个明显的极大值，且样品 T_c 与 dR/dT 曲线极值出现的温度成反比的依赖关系。

首先，在 T_c 靠近的温区，SC03 和 SC12 样品均在 20 K 出现一个明显的转折。Matsuda Y. 研究组同时使用磁扭矩 (Magnetic Torque Measurements)、核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)、电学输运和热学输运等测试手段在 20 K 也观测到对应的特征¹¹⁷。为此，他们给出的解释是：FeSe 正常态在临近 T_c 的附近存在着很强的超导涨落 (Superconducting Fluctuations)，而 20 K 正好是赝能隙 (Pseudogap) 打开的温度¹¹⁷。

其次，在 20 K ~ 60 K 温区，FeSe 薄膜的 dR/dT 数据均存在一个平台，也就是电阻与温度成线性依赖的区域，不同 T_c 的薄膜样品的电阻与温度成线性依赖区域的斜率和持续温度区间都是不一样的。在铜氧化物超导体中也有类似的情况¹¹⁸⁻¹²⁵，早期人们认为这个温度依赖的线性电阻现象与自旋涨落存在关联¹²¹，但是最新的相关工作报道认为该线性依赖关系由普朗克耗散所导致（Planckian Dissipation）¹²⁴。所以对 FeSe 薄膜与线性温度依赖电阻进行深入研究定将能够为 FeSe 超导机理研究提供重要的参考信息。

再者，在 30 K ~ 90 K 温区，FeSe 薄膜的 dR/dT 数据平台区域以上温度区间， dR/dT 数据会出现一个线性区域，也就是电阻与温度成二次方依赖关系的区域，此时对应着常规金属的性质。

最后，在 90 K 以上温区， dR/dT 曲线存在着出现一个峰值的特征，峰值出现的对应温度大体会随着薄膜样品 T_c 的增大而减少，该特征可能与 FeSe 的向列序有关，如图 3-8 所示。

综合上述特征，我们有理由相信上述的系列特征极有可能对应着某些特定有序。因此深入研究上述特征的内在物理机制并理清其与超导电性的关系，也就是探究清楚超导相图中不同有序的对界线的关系，这势必能为理解 FeSe 超导体的超导机理提供重要的参考信息。

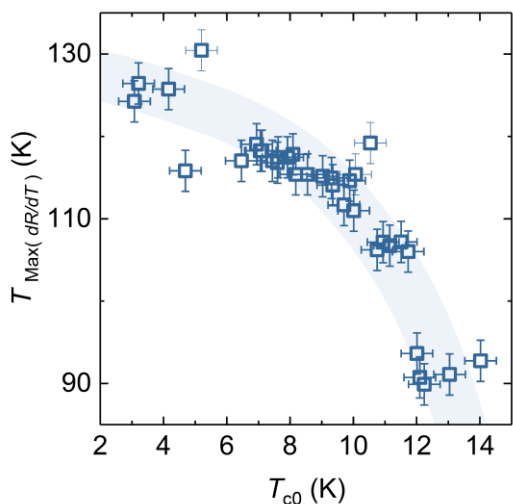


图 3-8 FeSe 薄膜 dR/dT 曲线峰值出现温度与 T_{c0} 的关系 图中为不同 T_c 的 FeSe 薄膜样品 dR/dT 曲线的极大值出现的温度 $T_{\text{Max}(dR/dT)}$ 与 T_{c0} 的对应关系，数据表明 $T_{\text{Max}(dR/dT)}$ 与 T_{c0} 负相关。

3.3.2. FeSe 薄膜不同磁场下的电阻特性

不同磁场下的 $R-T$ 数据表明，不同的磁场对 $T_{c0} = 12$ K 的 FeSe 薄膜样品的超导电性有着不同程度的压制作用，这是二维超导材料普遍具有的特性，如图

3-9 所示。组内胡卫同学利用 Werthamer–Helfand–Hohenberg 方程对不同磁场下的 $R-T$ 数据进行拟合，所得结果表明薄膜样品平行 ab 面和 c 轴的 H_{c2} 分别可达 66 T 和 29 T，各向异性参数 $\gamma = H_{c2}^{ab} / H_{c2}^c \approx 2.28$ 。

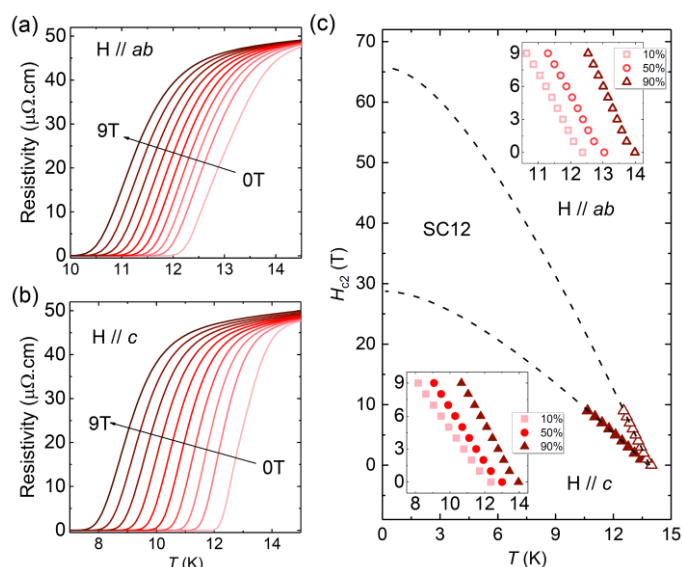


图 3-9 FeSe 薄膜不同磁场下的 $R-T$ 数据 图 (a) 为平行 ab 面时不同磁场下的 $R-T$ 数据。图 (b) 为平行 c 轴时不同磁场下的 $R-T$ 数据。图 (c) 为通过 WWH 理论拟合分别所得平行 ab 面和 c 轴的 H_{c2} 。

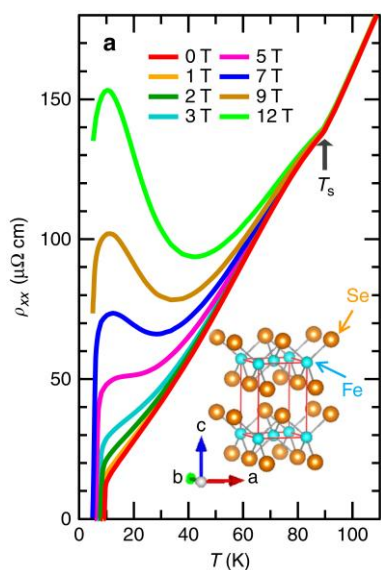


图 3-10 Matsuda Y. 研究组 FeSe CVT 单晶样品不同磁场下的 $R-T$ 数据 在外加磁场下, FeSe 单晶的 $R-T$ 数据存在着明显的上翘, 而且当外加磁场越大 $R-T$ 数据的上翘就越明显, 也就是具有更大的磁电阻。

与 FeSe 薄膜不同, Matsuda Y. 研究组报道的 FeSe CVT 单晶样品不同磁场下的 $R-T$ 数据在低温区域表现出巨大的磁电阻效应, 如图 3-10 所示。对此, 他们给出的解释为: 当 FeSe 为完全补偿金属的情况下, 也就是电子型载流子浓度和空穴型载流子浓度完全一致, 在低磁场区域的磁电阻正比于 μB^2 , 而且在低温区域 FeSe 的载流子迁移率 μ 随温度的降低会存在量级上的快速上升¹²⁶, 如此也就导致了 FeSe 单晶的巨大的磁电阻效应, 与 WTe_2 的巨大磁电阻现象类似^{127,128}。但是相关的 ARPES 能带研究结果表明 FeSe 具有极其复杂的多带结构^{129,130}, 并不能与简单的完全补偿金属模型相吻合。所以上述不同形态 FeSe 样品的巨大磁

电阻现象的差异还有待深入研究与澄清,而更加准确和量化的载流子信息获取也就成为当前的迫切任务。

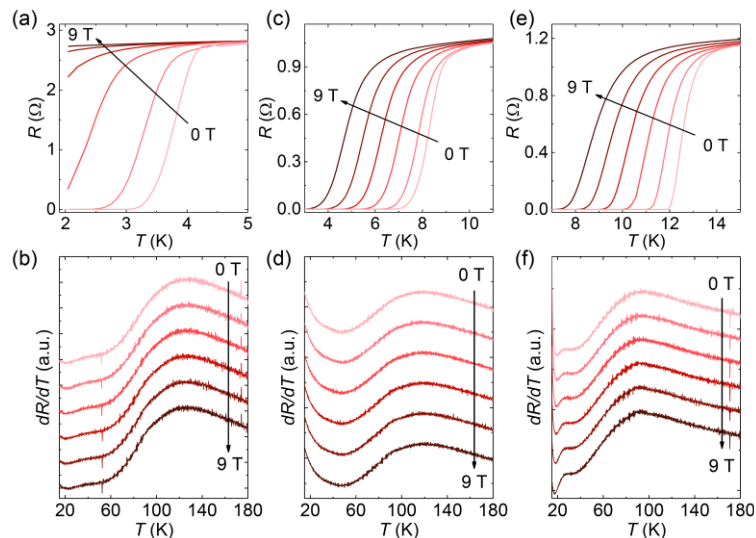


图 3-11 系列 FeSe 薄膜在不同磁场下的 $R-T$ 数据与对应 dR/dT 数据 图中样品分别为 SC03、SC08、SC12 不同磁场分别为 0 T、1 T、3 T、5 T、7 T 和 9 T, 图中箭头指向的方向为磁场增加的方向。

此外,系列 T_c 的 FeSe 薄膜 dR/dT 曲线在不同的磁场下也会表现出不同的特征,如图 3-11 所示。首先,在 T_c 靠近的温区, SC03 和 SC12 样品均在 20 K 出现的明显扭转会随超导被压制而更加明显。其次,在 20 K ~ 60 K 温区, FeSe 薄膜电阻与温度成线性依赖的区域随磁场的增大而逐渐明显。再者,在 30 K ~ 90 K 温区, FeSe 薄膜的电阻与温度成二次方依赖关系的区域并不会随磁场发生改变。最后,在 90 K 以上温区, dR/dT 峰值出现的对应温度也不会随磁场发生改变。总的来说,深入研究上述特征的内在物理机制并理清其在不同的磁场下与超导电性的关系,也就是构建多维度的超导相图,这势必能为理解 FeSe 超导体的超导机理提供重要的参考信息。

3.3.3. 常规电阻特性研究进展小结

我们对 FeSe 薄膜进行了一系列精细的 $R-T$ 输运测试。在零磁场的 $R-T$ 输运测量中,我们可以直接获得薄膜样品准确的 T_c 值和不同温度电阻率数值。再结合对 $R-T$ 数据 dR/dT 处理的所得结果,我们可以获得不同 T_c 薄膜分别在不同温度区域的不同电输运特征,深入研究上述特征的内在物理机制并厘清其与超导电性的关系,特别是它们在不同的磁场下与超导电性的关系,也就是探究清楚多维度超导相图中不同有序态的对应边界以及相变的问题,这势必能为理解 FeSe 超导体的超导机理提供重要的参考信息。此外,不同磁场下的 $R-T$ 的拟合结果表明薄膜样品平行 ab 面和 c 轴的 H_{c2} 分别可达 66 T 和 29 T, 以及各向异性参数 $\gamma =$

$H_{c2}^{ab} / H_{c2}^c \approx 2.28$ ，这无疑能为 FeSe 薄膜的实际应用提供重要的参考。最后，不同形态 FeSe 样品的巨大磁电阻现象的差异还有待深入研究，而更加准确和量化的载流子信息获取也就顺理成章地变为了最关键和迫切的任务。

3.4 FeSe 薄膜磁电阻与霍尔电阻特性

在凝聚态物理研究领域，常规磁电阻和霍尔电阻输运测量，不但可以为材料中不同电子有序态的研究提供关键信息，还能定量给出不同载流子的具体数值，并为材料的电子能带结构研究提供关键的信息。为此，我们对系列高质量薄膜进行了精细的 MR 和 HALL 输运测量。

β -FeSe 具有疏松的层状结构，我们可以利用金属针尖将 FeSe 薄膜样品划成规整的 HALL 桥路；此外，我们还利用聚焦离子束（Focused Ion Beam, FIB）将样品刻蚀出更加微小的 HALL 桥路，如图 3-12 所示。手动制备的 HALL 电阻桥路的长、宽一般约为 $2000 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ 量级，桥路的形状存在一定的误差。而 FIB 制备的微小 HALL 桥路，桥的长、宽可精确控制为 $100 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ，而且桥路的形状比手动刻画具有更高的精度。

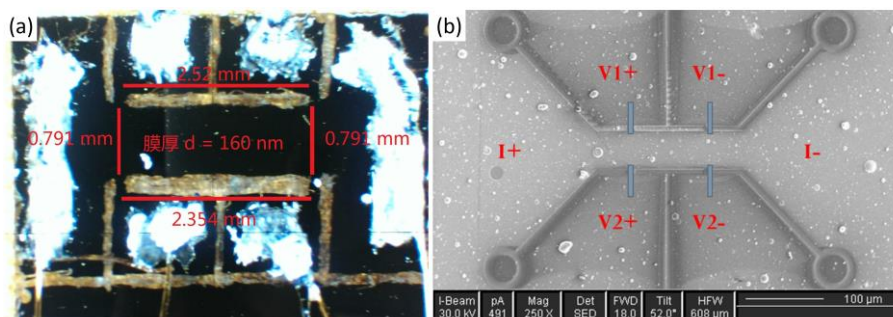


图 3-12 手动制备与 FIB 制备的 HALL 桥路实物图 图 (a) 为手动利用金属针尖制备的 HALL 桥路，桥的长宽大约为 $2500 \mu\text{m} \times 790 \mu\text{m}$ ，桥路的形状存在一定的误差。图 (b) 则为使用 FIB 制备的微小 HALL 桥路，桥的长宽为 $100 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ，桥路的形状比手动刻画具有更高的精度。

在实际测量上，两种方法制备所得桥路的测试结果在数据质量上并没有明显的差别，而且测量所得数据并没有明显的跳点，这表明了薄膜样品具有极高的均匀性且两种 HALL 桥路制备方案均可满足实验要求，其中 $\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)$ 与磁场 B 成过原点的抛物线依赖规律，而 $\rho_{xy}(B)$ 与磁场 B 成过原点的线性依赖规律，如图 3-13 和 3-14 所示。

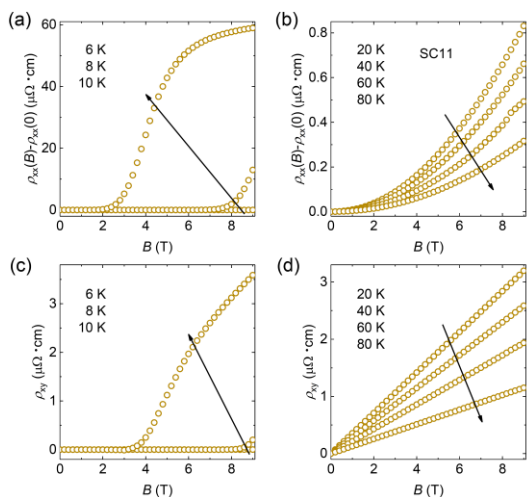


图 3-13 手动刻划 HALL 桥路测量所得 MR 与 HALL 数据 图中 SC11 样品为手动利用金属针尖制备的 HALL 桥路, 桥的长宽大约为 $2500\ \mu\text{m} \times 790\ \mu\text{m}$ 。图 (a)、(c) 为超导温区的 MR 与 HALL 数据。其中箭头指向表示不同曲线的测量温度上升的方向。

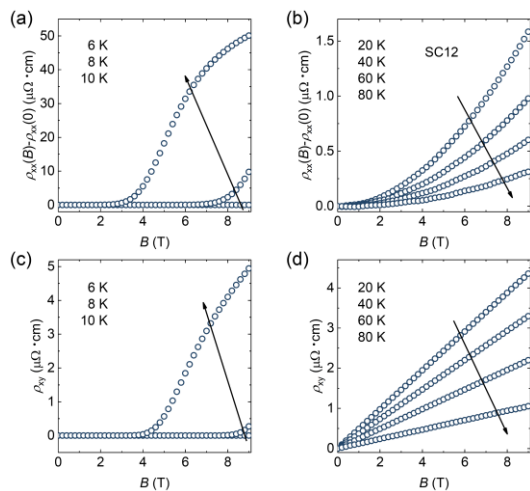


图 3-14 FIB 制备 HALL 桥路测量所得 MR 与 HALL 数据 图中 SC12 样品为利用 FIB 制备的 HALL 桥路, 桥的长宽大约为 $100\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$ 。图 (a)、(c) 为超导温区的 MR 与 HALL 数据。图 (b)、(d) 为正常态温区的 MR 与 HALL 数据。其中箭头指向表示不同曲线的测量温度上升的方向。

首先, FeSe 薄膜样品的磁电阻表现出与常规金属一致的特性, $\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)$ 与磁场 B 成过原点的抛物线关系, 这与 CVT 单晶样品测量结果一致¹²⁶。其次, 薄膜样品的 HALL 电阻与磁场 B 成过原点的线性依赖关系, 这表明 HALL 电阻的斜率也就是 HALL 系数并不会随磁场的增大而发生改变, 这就意味着我们可以获得最为本征和准确的 HALL 系数。此外, FeSe 薄膜的 HALL 电阻虽然在整个温区都保持着过原点的线性规律, 但 HALL 系数会随温度降低而发生较大的改变, 表明 FeSe 薄膜并不是一个简单的单带系统, 如图 3-15 所示。

与磁电阻数据不同, FeSe 薄膜的 HALL 电阻与 CVT 制备所得单晶样品的测量结果存在着较大的差异。Shibauchi T. 研究组的实验结果表明 CVT 单晶 FeSe 样品的 HALL 电阻在高温区虽然能保持很好的磁场线性依赖关系, 但 HALL 电阻在 $60\ \text{K} \sim 75\ \text{K}$ 附近存在一个从线性到非线性的转变。对此, 他们基于高场的多带系统量子震荡 (Quantum Oscillation) 实验结果给出相应的解释: 随着温度的降低, 不同能带对电输运性质贡献的相对权重发生了剧烈变化, 所以导致了

HALL 电阻由线性到非线性的明显转变, 如图 3-16 所示¹²⁶。随后, Chen X. H. 研究组发现当 CVT 方法制备所得的 FeSe 单晶样品经过解理后, 低温的 HALL 电阻仍然会保持良好的线性, 如图 3-17 所示⁶¹。因此, 上述不同形态 FeSe 样品的 HALL 电阻线性到非线性转变的异常现象还有待深入的研究和澄清。

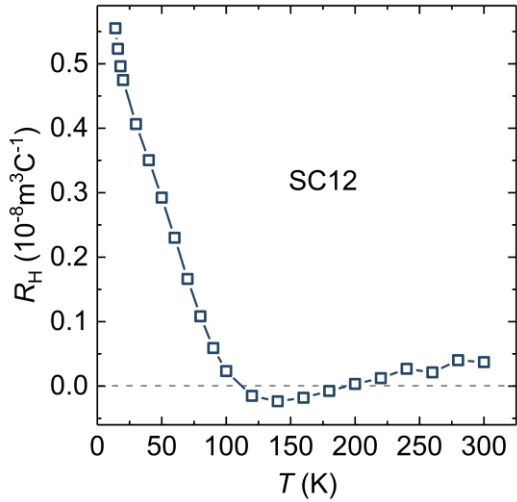


图 3-15 FeSe 薄膜的 HALL 系数 图中为 FeSe 薄膜样品 SC12 的 HALL 系数与温度的对应关系。随着温度的降低, HALL 系数先从正值减少并变为负值, 然后再往回拐穿越零值点变为正值并快速地增加。其中正值表示空穴型载流子的贡献占主导, 相反则电子型占主导。

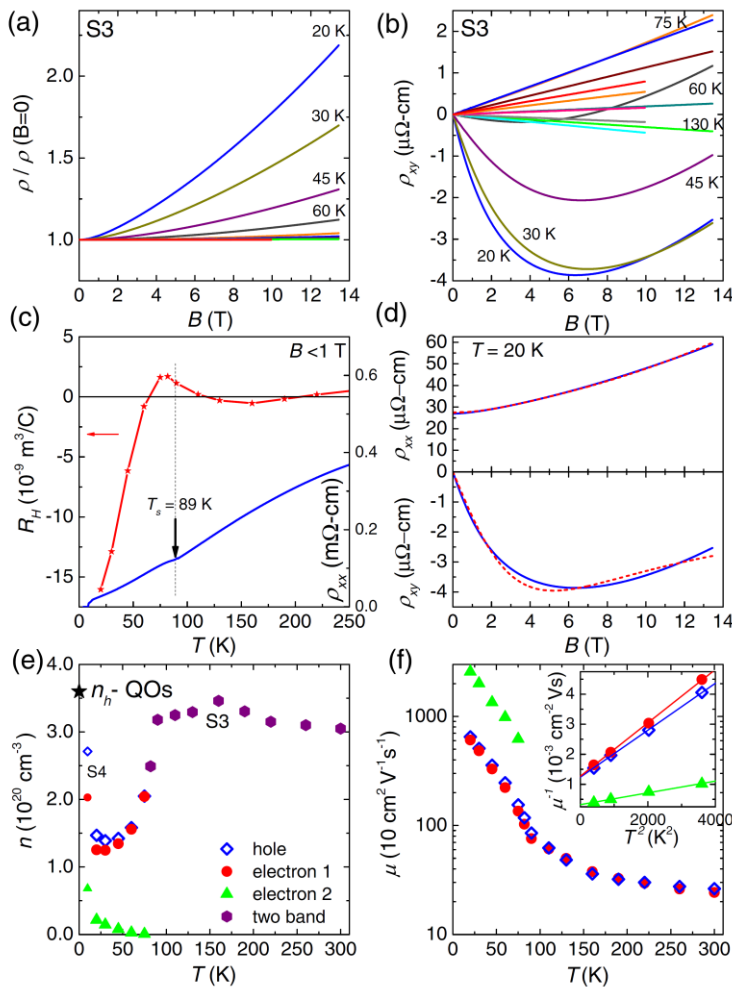


图 3-16 Shibauchi T. 研究组 FeSe CVT 单晶样品的 MR 和 HALL 数据¹²⁶ 图 (a)、(b) 分别为 FeSe 单晶样品的 MR 和 HALL 数据。图 (c) 为对应的 HALL 系数, 不同温度的 HALL 系数由低场区域 HALL 电阻的斜率提取获得。图 (d) 为三带模型的 MR 和 HALL 拟合结果。图 (e)、(f) 为拟合结果所获得的载流子浓度和迁移率信息。

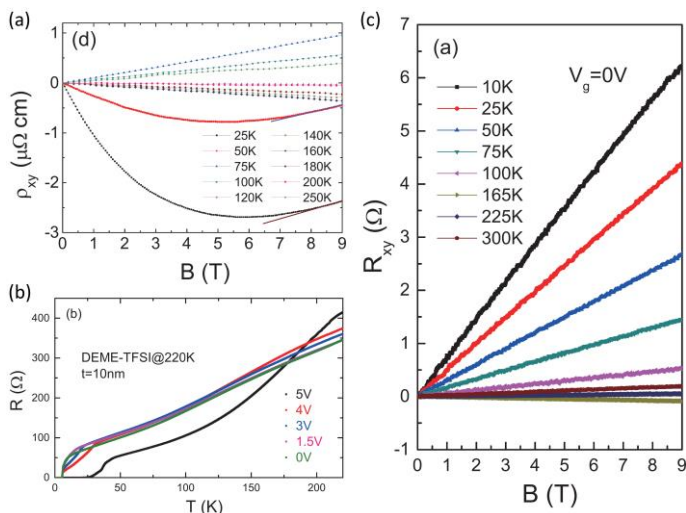


图 3-17 Chen X. H. 研究组 FeSe CVT 单晶样品减薄后的 HALL 数据⁶¹ 图(a)表明随着温度的降低 FeSe 单晶解理减薄前的 HALL 电阻存在由线性到非线性的明显转变。图(b)为解理减薄后的 10 nm FeSe 薄片的 R-T 数据。图(c)说明样品解理减薄后低温的 HALL 电阻仍然保持着完美的线性。

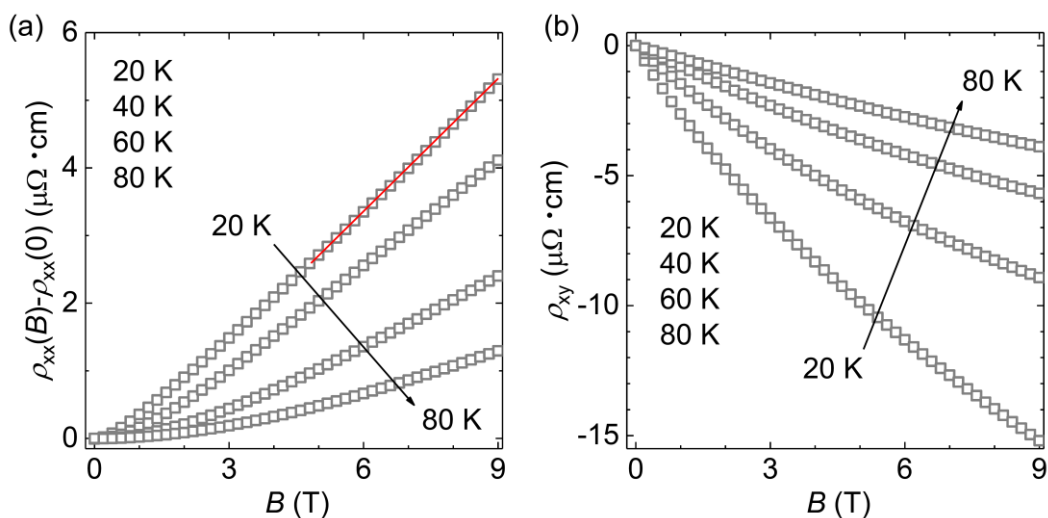


图 3-18 FeSe/SrTiO_{3-δ} 薄膜的 MR 与 HALL 数据 图中薄膜样品的 SrTiO_{3-δ} 衬底由于经过预先的真空高温退火而在表层引入了氧空位缺陷，此时的 SrTiO_{3-δ} 衬底表层已具有极好的导电性且衬底的导电对 FeSe 薄膜的 MR 和 HALL 测量产生了严重的干扰。红色直线区域表示 MR 与磁场成线性依赖关系。

此外，经过真空高温退火，引入氧空位缺陷的 SrTiO_{3-δ} 衬底会具有良好的导电性，这样会为电输运测量引入非本征的背景信号，对于 MR 和 HALL 测量更是如此，如图 3-18 所示。首先，FeSe/SrTiO_{3-δ} 薄膜的 MR 数据与磁场不再只是简单的平方关系而且还在高磁场区表现出磁场的线性依赖关系。其次，HALL 电阻与磁场也不再是简单的线性关系而且也由原来的正值变成了负值。

我们对高质量 FeSe 薄膜样品进行了精细的 MR 和 HALL 输运测量，得到了近乎完美的 MR 和 HALL 数据。首先，在整个温度区域 FeSe 薄膜样品表现出常规金属的磁电阻特性，也就是 $\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)$ 与磁场 B 成过原点的抛物线关系。其

次，在温度恒定的情况下薄膜样品的 HALL 系数并不会随磁场的增大而发生改变，但 HALL 系数会随温度降低而发生较大的改变，这表明 FeSe 薄膜属于多带系统。此外，不同形态 FeSe 样品的 HALL 电阻由线性到非线性转变的异常现象还有待深入的研究和澄清，该问题的深入理解可能为 FeSe 超导机理研究提供有用的参考信息。

3.5 FeSe 薄膜面内磁电阻特性

在晶体材料中，其原子排布必然对应着某个特定的空间对称群，这导致电子能带结构也会具有相应的对称性，也就是晶体材料的大多数物理特性参量会表现出相应的空间对称性。此外，晶体材料中的某些电子态有序也会表现出特定的空间对称性，比如不同排布形式的反铁磁有序。材料某些特定物性的各向异性特征又能在磁电阻上有所体现，所以探究超导材料的面内磁电阻特性也是其物性研究的重要组成部分。

3.5.1. FeSe 薄膜面内磁电阻的二重对称性

为研究薄膜材料磁电阻的空间对称性，我们对高质量 FeSe 薄膜开展了精细的角度依赖面内磁电阻测量 (In-plane Angular-dependent Magnetoresistivity, AMR, 也被称为转角磁电阻)。

考虑到测量实验的便捷性，我们首先使用范德堡尔法对 FeSe 薄膜样品进行角度依赖面内磁电阻测量，结果发现 AMR 数据在超导混合态和正常态会表现出不同的角度依赖对称性的演化规律，如图 3-19 和 3-20 所示。该方法中薄膜内的电流方向具有一定的发散性，但是我们可以认为大部分电流主要沿着两个电流极连线的方向流动。

对于超导温区，FeSe 薄膜的 AMR 数据展现出明显的二重旋转对称性，且极大值均出现在磁场与电流垂直的时候。而在正常态温区，FeSe 薄膜转角磁电阻在 120 K 温度以下也表现出不同程度的二重对称性，但是转角磁电阻变化百分比极大值的幅度要远小于超导态，约为 0.05% 量级，而且当其二重性的演变规律会随电流与样品晶轴方向的夹角不同而发生改变。当电流方向与 FeSe 晶格 a 轴 (或者 b 轴) 平行时，转角磁电阻变化百分比极大值一致出现在磁场与 a 轴 (或

者 b 轴) 垂直的时候, 且该处转角磁电阻变化百分比会随着温度的升高而逐渐减小出现若干个明显的扭折并在 120K 附近伴随着面内磁电阻二重性的消失而达到最小值。上述面转角磁电阻数据的明显扭折特征点很可能是与不同有序介质的介入是相关联的, 其中 90 K 的扭折与 FeSe 文献报道的结构畸变温度对应^{49,79,131}, 而二重性消失温度 120 K 又与向列相转变温度相一致^{71,129}。当电流方向与 FeSe 晶格的对角线平行时, 转角磁电阻的极大值则出现在磁场垂直于 FeSe 晶格的某条对角线的时候。刚进入正常态时, 转角磁电阻的极大值出现在磁场垂直于电流的方向, 该方向的双重对称性会随着温度的升高而逐渐减小消失并以旋转 90° 的形式再次出现, 该处转角磁电阻的也是在 120 K 以上温度趋于最最小值。

综上所述, FeSe 薄膜正常态的转角磁电阻在 120 K 温度以下具有二重的旋转对称性, 当改变电流方向时上述二重对称性会展现出不同的演变规律, 也就是该二重性与电流方向相关。FeSe 薄膜 AMR 数据不同的强度二重对称性表现很可能与不同的有序相关联, 而且面内磁电阻变化百分比随着温度演变的明显特征点也就极可能对应某些特定有序的特征温度, 而这些有序的研究又对 FeSe 薄膜的超导机理研究具有重大的参考价值, 因此对 FeSe 进行更为精细的角度依赖面内磁电阻研究是十分必要的。范德堡尔法电阻桥路中的电流方向具有一定程度的发散性, 而且电流本身是二重对称性的, 所以上述转角磁电阻的奇特结果是否为样品本征特性就有待进一步的仔细研究, 而精确地考量电流方向与样品晶轴方向的夹角也就是实验的关键。

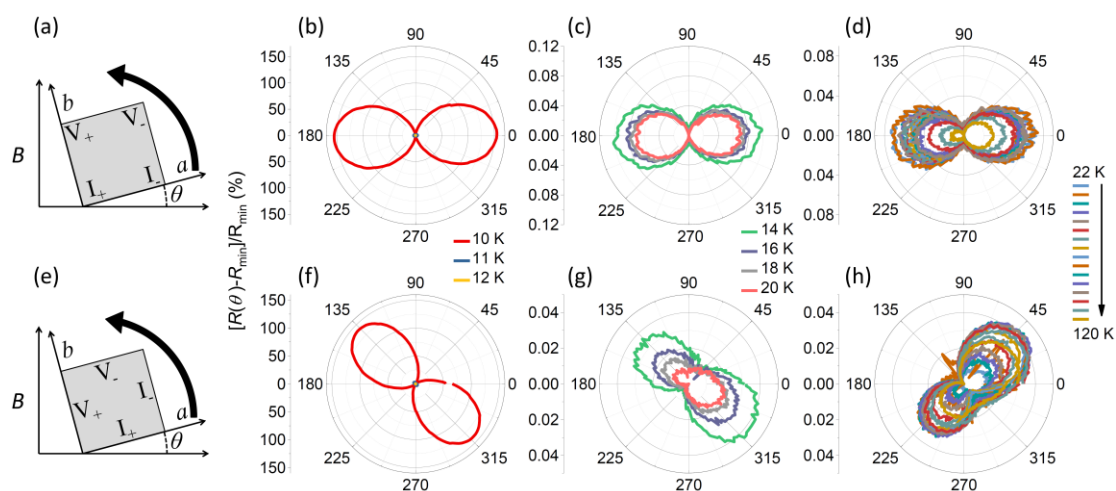


图 3-19 范德堡尔电阻桥路不同电流方向与晶轴夹角的 AMR 数据 图中为使用范德堡尔电阻桥路测量所得的角度依赖面内磁电阻数据。图 (a)、(e) 分别为电流大体沿着 FeSe 晶体 a 轴和对角线方向的范德堡尔法电极接线模式示意图, 其中 I_+ 、 I_- 、 V_+ 、

V_i 分别代表对应的电极实际所在位置, θ 则表示样品的自转角度, 该桥路测试方法中的电流方向具有一定程度的发散性。图 (b)、(f) 分别为电流沿 a 轴和对角线时的超导混合态 AMR 数据, 而图 (c)、(d) 和图 (g)、(h) 则为对应正常态的数据。

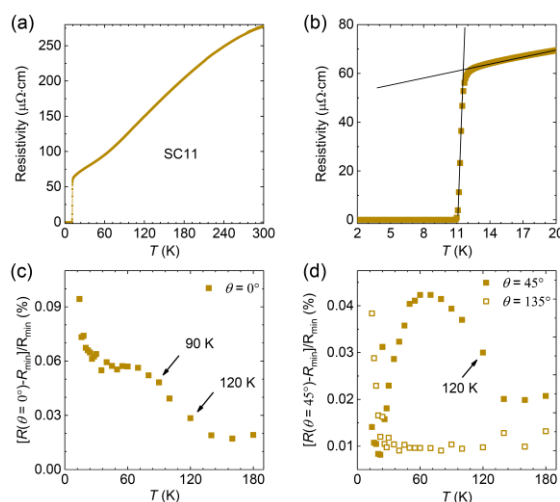


图 3-20 范德堡尔电阻桥路不同磁场角度的磁电阻与温度的关系 图 (a)、(b) 为 FeSe 薄膜 SC11 的 R - T 数据。图 (c) 为电流与 FeSe 薄膜 a 轴或 b 轴平行、 $\theta = 0^\circ$ 位置时, 转角磁电阻变化百分比极大值随温度变化的关系。图 (d) 为电流与 FeSe 薄膜晶格对角线平行、 $\theta = 0^\circ$ 和 45° 位置时, 转角磁电阻变化百分比极大值随温度变化的关系。

为此, 我们设计了包含成 45° 角两个通路的面内磁电阻测量桥路, 该方案的电流流向与范德堡尔法相比具有更好的准直性。我们还使用 FIB 精确制备出桥路尺寸为 $100 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ 且严格对准的电阻测量桥路, 如图 3-21 所示。在严格控制电流方向准直性和定出电流与样品晶轴的夹角后, 我们就可以更加精细地研究不同的电流方向与晶轴夹角对面内磁电阻的影响。

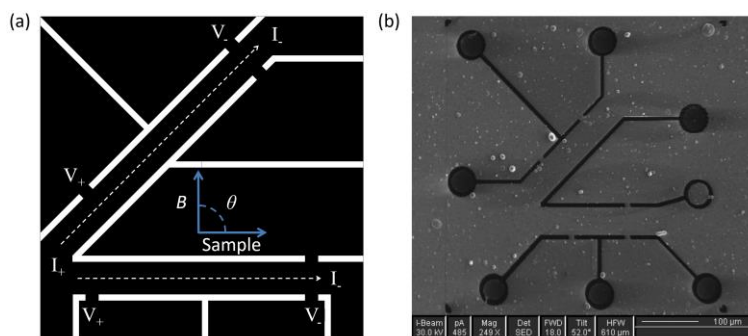


图 3-21 面内磁电阻测量桥路示意图与实物图 图 (a) 为测量桥路示意图。 θ 表示磁场与样品的夹角。图 (b) 图为 FIB 制备所得测量用桥路的实物图。

最后, 我们获得了不同电流方向的转角磁电阻的准确数据, 实验结果给出了转角磁电阻的对称性演化规律与电流方向更为准确的依赖关系, 如图 3-22 所示。在超导温区, 转角磁电阻极大值依然出现在磁场与电流垂直的时候, 这与范德堡尔法的测量结果是一致的。对于正常态温区, FeSe 薄膜转角磁电阻在 120 K 温度以下也表现出不同程度的二重对称性。当电流方向与 FeSe 晶格 a 轴 (或者 b 轴) 平行或成 22° 夹角时, 转角磁电阻变化百分比极大值一致出现在磁场与 a 轴 (或者 b 轴) 垂直的时候。只当电流方向与 FeSe 晶格的对角线平行时, 转角磁

电阻的极大值才出现在磁场垂直于晶格的某条对角线的时候，而且刚进入正常态时，转角磁电阻的极大值也是出现在磁场垂直于电流的方向，而该方向的二重对称性也会随着温度的升高而发生 90° 的旋转。

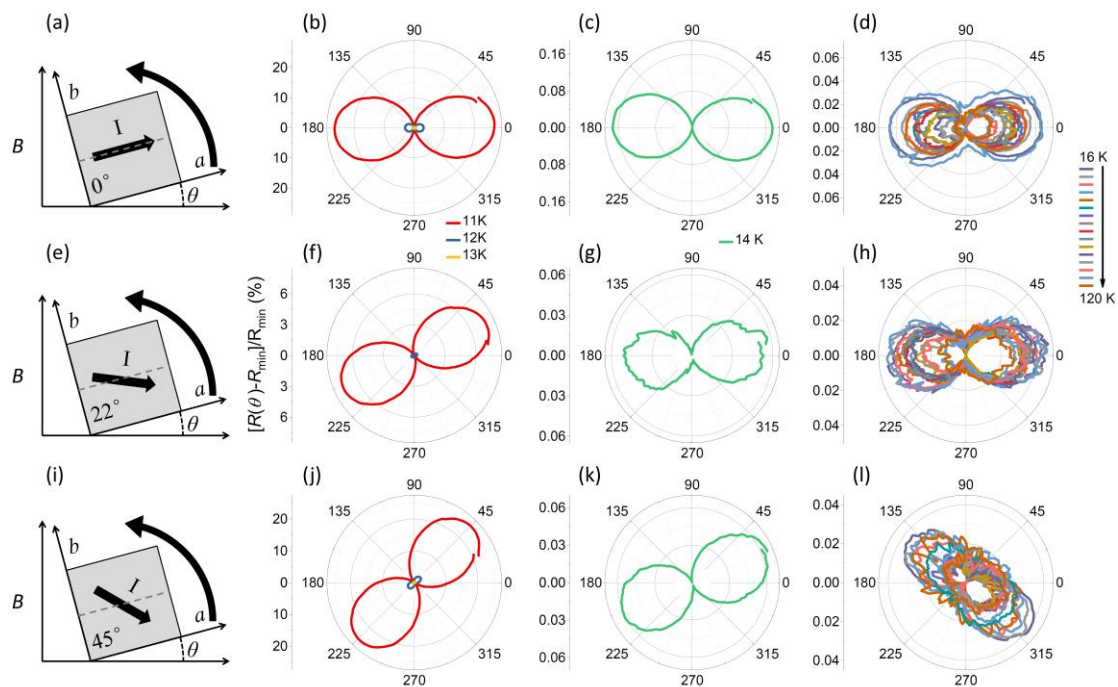


图 3-22 FIB 电阻桥路所得不同电流方向与晶轴夹角的 AMR 数据 图中为使用 FIB 电阻桥路测量所得的角度依赖面内磁电阻数据。图 (a)、(e)、(i) 分别为电流方向与 FeSe 晶体 a 轴（或者 b 轴）成 0° 、 22° 和 45° 不同情况的测量示意图， θ 则表示样品的自转角度。图 (b)、(f)、(j) 分别为不同电流方向的超导混合态 AMR 数据，而图 (c)、(d)，图 (g)、(h) 和图 (k)、(l) 则为对应正常态的数据。

当然，由于准直统一流向的电流本身就具有二重对称性，上述的 FIB 电阻桥路方案依然无法完全排除电流方向对 AMR 测量的影响，所以转角磁电阻研究还有待进一步的深入开展，而具有有各向同性电流分布的 Corbino 圆环电极桥路则是最理想的参考方案^{132,133}。

总的来说，FeSe 薄膜的转角磁电阻在超导态和正常态分别展现出不同的二重旋转对称性演化规律。在超导态，转角磁电阻极大值被锁定在磁场与电流垂直的时候出现。对于正常态，不同强度的二重对称性可能对应着不同有序介质的介入，比如 90 K 的结构畸变和 120 K 的向列相转变。只当电流方向与晶轴的夹角接近 45° 时，转角磁电阻极大值可以锁定在磁场垂直晶轴对角线的位置外，其它电流方向的转角磁电阻极大值只会出现在磁场垂直晶轴的时候。对于 FeSe 超导体而

言，向列相、SDW、结构畸变等不同超导相关的有序态和所对应涨落态的起源以及它们与超导态的关系一直是 FeSe 机理研究的热点^{59,111,116,117,134-138}，这些问题的深入理解势必能为 FeSe 超导机理研究提供重要的参考信息。上述有序态在电子态的空间结构恰好存在着对应的显著对称性结构，而转角磁电阻测量正好能为它们的深入研究提供合适的研究手段，所以 FeSe 转角磁电阻的深入研究依然具有重要的科研价值。

3.5.2. FeSe 薄膜自旋相关的面内磁电阻异常

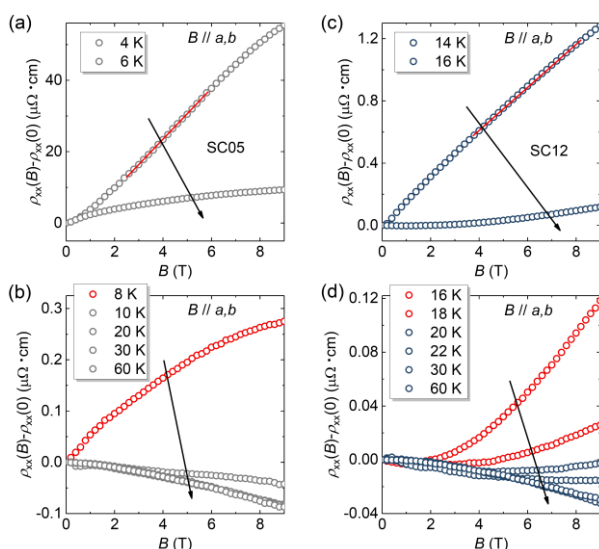


图 3-23 FeSe 薄膜的磁场依赖面内磁电阻数据

图 (a)、(b) (c)、(d) 分别为 SC05、SC12 两个样品的面内磁电阻数据。红色直线表示线性磁电阻区域。图 (b)、(d) 中红色空心圆点数据曲线为正的磁电阻温区，灰色与蓝色则代表负磁电阻区域。上述测试过程中磁场为平行 FeSe 晶格 a 轴 (或 b 轴) 方向。

磁场依赖面内磁电阻测量原理与转角磁电阻测量基本一致，只是测量模式改为固定磁场与样品角度和温度然后进行磁场的扫描。我们对 FeSe 薄膜样品进行了磁场依赖的面内磁电阻尝试性的测量实验。测试结果表明 FeSe 薄膜磁场依赖的面内磁电阻行为与面外的磁电阻具有不一致的规律，如图 3-23 所示。当磁场与晶轴 c 平时，正常态磁电阻在整个温度区间都表现出与磁场成平方关系的正磁阻行为。而当磁场与晶轴 a 或者 b 平时，FeSe 薄膜的磁电阻与磁场不再是简单的平方依赖关系。首先，在超导附近某个温度区域会出线性的磁电阻行为；其次，正常态的磁场依赖面内磁电阻随着温度的升高总是伴随着一个由正磁阻到负磁阻的演化过程，且高 T_c 样品具有较高的正负磁电阻转变温度；此外，不同面内的磁电阻行为均在 120 K 以上消失。对于二维材料，当磁场垂直样品表面时一般认为轨道效应对运输的起主要的贡献，而当磁场平行样品表面时则自旋效应对运输的贡献占主导。如果考虑存在强的自旋轨道耦合 (Spin-orbital Coupling, SOC) 的情况下，轨道对面内磁电阻的贡献则会有所增强，但自旋的贡献比重仍

然占主导,而在单晶样品的非弹性中子散射实验中发现 FeSe 确实存在 SOC 的作用¹³⁹。继续推进 FeSe 薄膜面内磁电阻的深入探究十分必要。

3.5.3. 面内磁电阻特性研究进展小结

首先,在正常态的角度依赖的面内磁电阻实验中, FeSe 薄膜的转角磁电阻在超导态和正常态分别展现出不同的二重旋转对称性演化规律。对于 FeSe 超导体而言,向列相、SDW、结构畸变等不同有序态和它们所对应涨落态的起源以及它们与超导态的关系一直是 FeSe 机理研究的热点,这些问题的深入理解势必能为 FeSe 超导机理研究提供重要的参考信息。上述有序态在电子态空间结构上恰好存在着对应的显著对称性,而转角磁电阻测量正好能为它们的深入研究提供合适的研究手段,所以 FeSe 转角磁电阻的深入研究依然具有重要的科研价值。

其次,在磁场依赖的面内磁电阻实验中, FeSe 薄膜具有与面外的磁电阻不一样的异常行为。而 FeSe 薄膜面内磁电阻的异常行为极可能与某种自旋相关的有序态有关,其中异常的正负磁电阻转变也可能对应着某种有序的介入,所以继续推进 FeSe 薄膜面内磁电阻研究的深入探究十分必要。

3.6 FeSe 薄膜电子结构、晶格结构与 T_c 的依赖关系

在晶体材料中,晶格结构和电子结构是两个相互影响又不可分割的两个基本物理特征,它们的共同作用决定了晶体材料的基本物理特性,比如:机械性,磁性,导电性,导热性等。而在超导体材料中,电子结构、晶格结构与超导电性也是密不可分的,研究它们三者之间的准确关系对超导机理研究具有重要的参考价值。

3.6.1. 非简单费米面填充图像的电子结构演变规律

由固体物理的洛赫定理可知,电子在晶体材料中运动必然会受到周期势场的影响,此时电子会在倒空间中形成一系列特定形状分布的能带结构,而该特定的能带结构又是与晶体材料的不同性质是一一对应的。所以在超导材料中,电子结构与 T_c 当然也存在着密不可分的关系,而研究超导材料的电子结构性质势必能为超导机理的研究提供重要的参考信息。

对于 FeSe 超导体，当它处于不同的材料形态或采用不同的调控方法时，超导转变温度可在小于 2 K ~ 75 K 范围内变化，如此大范围的超导增强是 FeSe 超导体所独有的物理现象。探究上述过程的内在机制，势必能为铁基超导机理研究提供重要的参考信息。

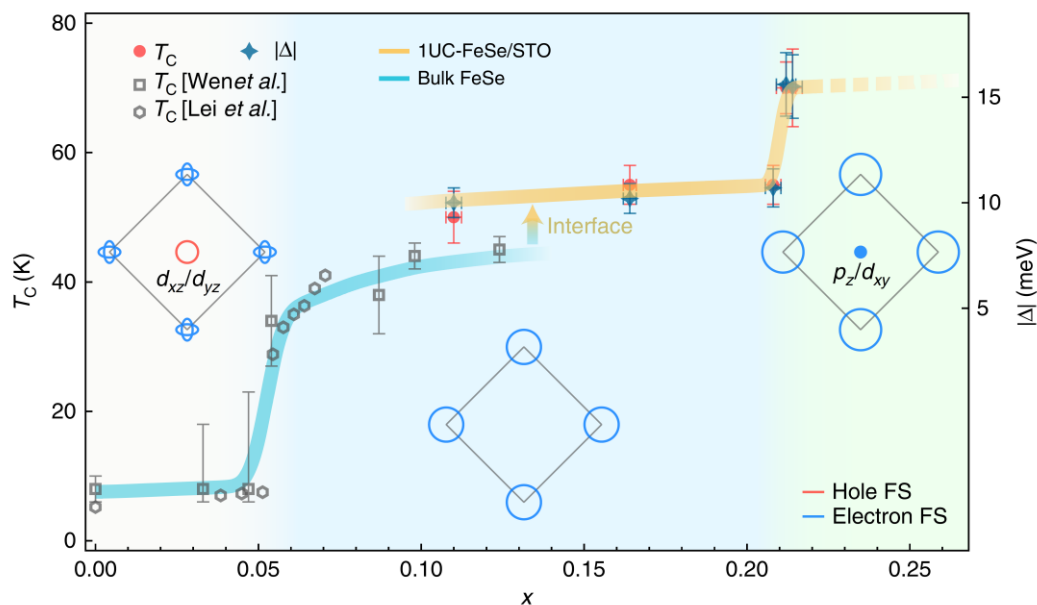


图3-24 Ding H. 研究组提出的 FeSe 超导电性增强过程的电子态演化示意图⁶³ 图中为 FeSe 超导电性与电子型载流子掺杂含量的演化关系示意图。随着 T_c 的增大，FeSe 的费米面结构主要分为三个不同的区域：1) 低的电子掺杂区域，也就是低 T_c 区域，此时费米面结构复杂，在 Γ 点附近表现为空穴型口袋且该处由 d_{xz}/d_{yz} 轨道能带占主导，而在 M 点则为电子型口袋；2) 高的电子掺杂区域，此时只有 M 点存在四个结构简单的大电子口袋；3) 更高的电子掺杂区域，此时 FeSe 的 T_c 可达 75 K 之高，此时在 Γ 点附近出现一个小的电子口袋且该处由 p_z/d_{xy} 的杂化轨道能带占主导，而在 M 点则存在四个更大的电子口袋。

大量的研究工作表明，提高电子载流子浓度有利于 FeSe 的超导电性增强，比如：1) FeSe 单晶薄片和单晶薄膜的离子液体调控实验^{58,61,140}，通过施加正偏压引入电子型载流子， T_c 最高可提升至 48 K；2) FeSe 单晶表面蒸 Na 实验⁵⁶ 和 FeSe 薄膜表面蒸 K 实验¹¹⁵，通过原子外层电子转移引入电子型载流子， T_c 最高也可提升至 48 K；3) 单原胞层厚度 FeSe 薄膜通过界面调控引入强的电子掺杂^{44-46,73,75,141,142}， T_c 普遍能提升至 65 K；4) 在界面调控引入强的电子掺杂单层 FeSe 薄膜上进行进一步的蒸 K 实现更高浓度的电子掺杂⁶³，FeSe 薄膜的 T_c 可进一步提升至 75 K. 对于上述超导电性增强过程，Ding H. 研究组总结整个过程分主要

为三个阶段⁶³，每个阶段 FeSe 电子费米面会具有不同的结构，如图 3-24 所示。与已经被广泛深入研究的较高 T_c 区域不同，FeSe 的 T_c 小于 16 K 区域的费米面主要由 Γ 点的空穴口袋和 M 点的电子口袋构成^{72,73,129,130,143}。该区域 FeSe 的费米面不但具有十分复杂的能带结构，而且 T_c 在 < 2 K 到 16 K 的范围内连续可调控的高质量样品长时间处于缺失的状态，这些情况导致了低 T_c 区域的电子结构与量化的载流子信息仍然处于一个模糊不清的状态。因此，进一步量化地深入研究 FeSe 低 T_c 区域的载流子信息势必能为 FeSe 超导机理的研究提供重要的参考信息，而前文的系列 FeSe 薄膜的高质量输运数据为该问题的深入分析提供了可能。

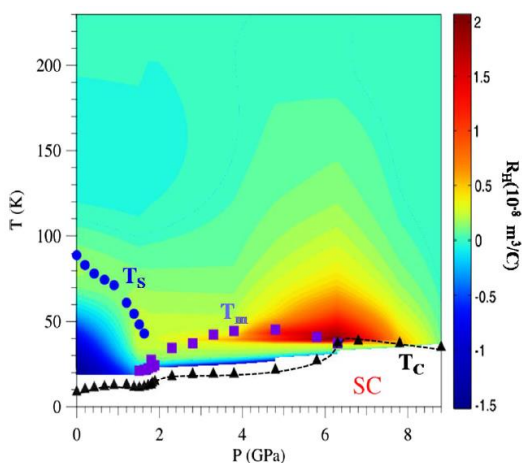


图 3-25 FeSe 单晶样品的高压相图与对应的 HALL 系数¹⁴⁴ 图中为 CVT 方法制备所得 FeSe 单晶样品的高压相图与对应的 HALL 系数，其中不同颜色代表 HALL 系数的不同数值。

此外，与上述电子型载流子增强 T_c 的物理图像不同，Shibauchi T. 和 Cheng J. G. 研究团队合作的 FeSe 单晶样品高压研究工作则给出了另一个定性的物理图像，如图 3-25 所示¹⁴⁴。在施加外加压力的情况下，随着外加压力的增加 FeSe 的 T_c 先逐渐增加然后减小并展现出一个 Dome 的形状分布，且当外加压力为 6 Gpa 时 FeSe 的 T_c 达到最大值约为 38 K¹¹⁶。当 FeSe 向最高 T_c 方向靠近时，此时伴随着 FeSe 的 HALL 系数由负值逐渐往正值方向变化，也就是由电子型载流子贡献占主导作用转变为空穴型载流子占主导¹⁴⁴。这再一次地表明了进一步量化地深入研究 FeSe 的电子和空穴载流子信息是十分必要的，它能为 FeSe 超导机理研究提供重要的参考信息。

我们对高质量 FeSe 薄膜样品进行了精细的 MR 和 HALL 输运测量。在获得了不同 T_c 样品近乎完美的 MR 和 HALL 数据后，我们可从数据中提取出 HALL 系数在不同温度下的准确数值，如图 3-26 所示。在高温区域，不同 T_c 的薄膜样

品的 HALL 系数保持为一个微小负值且几乎重合到一起，也就是该温度区域不同薄膜样品的载流子浓度几乎一致且电子型载流子起主要贡献作用，换一个角度来说也就是不同 T_c 薄膜样品的掺杂含量差异非常的微弱，这与 FeSe 超导电性对化学配比具有及其敏感依赖关系的实验结果一致⁵⁰。随着温度的进一步降低，不同 FeSe 薄膜的 HALL 系数同时在 120 K 穿过零点变为正值并开始显示出不同的差异，主要表现为 T_c 越高的薄膜样品也就具有越高的载流子浓度。这说明了载流子浓度在 120 K 以下发生了明显的变化，而且改变为空穴型载流子起主要的贡献作用。此时，费米面结构产生了剧烈的变化，而且该温度与 FeSe 的能带劈裂温度也就是向列相有序转变温度一致^{73,109,129}，也就是不同 T_c 的薄膜样品具有一致的能带劈裂温度，它们均为 120 K。

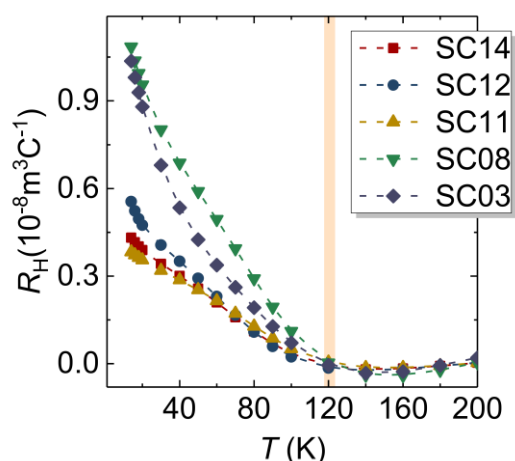


图 3-26 系列 FeSe 薄膜的 R - T 数据与 HALL 系数 图中数据为系列 FeSe 薄膜样品 SC14、SC12、SC11、SC08 和 SC03 的正常态 HALL 系数，其中黄色细条表示 120 K 温区。

在获得系列不同 T_c FeSe 薄膜样品的高质量 MR 和 HALL 数据的基础上，为得到不同样品在不同温度电子和空穴两种载流子浓度的具体数值，组内胡卫同学利用双载流子 Drude-Sommerfeld 模型对不同薄膜样品的 HALL 与 MR 数据进行同时的拟合，如图 3-27 所示。

对于简单的双载流子 Drude-Sommerfeld 模型，磁电阻 ρ_{xx} 和 HALL 电阻 ρ_{xy} 可以表示为：

$$\rho_{xx}(B) = \frac{(\sigma_h + \sigma_e) + \sigma_h \sigma_e (\sigma_h R_h^2 + \sigma_e R_e^2) B^2}{(\sigma_h + \sigma_e)^2 + \sigma_h^2 \sigma_e^2 (R_h - R_e)^2 B^2} \quad (1)$$

和

$$\rho_{xy}(B) = \frac{\sigma_h^2 R_h - \sigma_e^2 R_e - \sigma_h^2 \sigma_e^2 R_h R_e (R_h - R_e) B^2}{(\sigma_h + \sigma_e)^2 + \sigma_h^2 \sigma_e^2 (R_h - R_e)^2 B^2} B, \quad (2)$$

其中 $\sigma_i = n_i q^2 \tau_i / |m_i^*|$ 、 $R_i = 1 / |n_i q|$ ；此外， n 、 τ 和 m^* 分别代表载流子浓度，弛豫时间和有效质量。

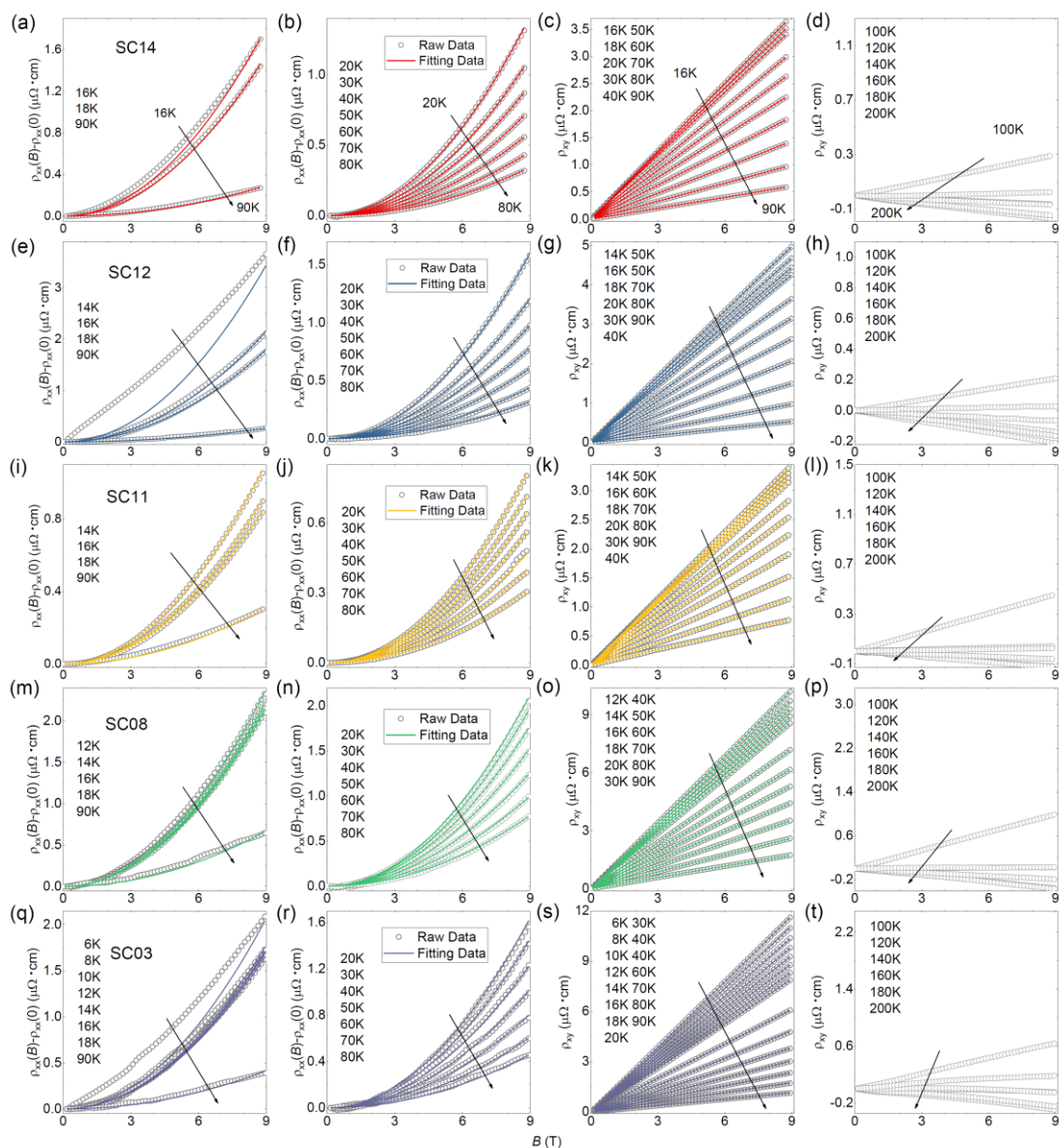


图 3-27 系列 FeSe 薄膜的 MR 和 HALL 数据拟合详细结果 图中为 FeSe 薄膜的 MR 和 HALL 数据以及双载流子 Drude-Sommerfeld 模型拟合结果。其中空心图案为测量所得的原始数据，彩色实线则为拟合数据。图 (a)、(e)、(i)、(m)、(q) 分别为系列 FeSe 薄膜样品小于 20 K 和大于 90 K 温区的 MR 数据拟合结果，原始数据无法被很好的拟合。图 (b)、(f)、(j)、(n)、(r) 分别为系列 FeSe 薄膜样品在 20 K 到 80 K 温区的 MR 数据拟合结果，原始数据与拟合数据几乎完美地贴合在一起。图 (c)、(g)、(k)、(o)、(s) 分别为系列 FeSe 薄膜样品在 90 K 以下温区的 HALL 数据拟合结果，该温区 HALL 数据具有完美的线性关系所以可被很好地拟合。图 (d)、(h)、(l)、(p)、(t) 分别为系列 FeSe 薄膜样品在 100 K 以上温区的 HALL 原始数据，该温区数据没有进行拟合。

首先，由于 HALL 电阻在整个温区都是简单的磁场线性依赖关系，所以 HALL 数据在整个温区都能很好地被拟合上。其次，MR 数据在 20 K 以下和 90 K 以上的温度区间均无法被很好的拟合，这很有可能是由 20 K 以下存在强的超导涨落¹¹⁷和 90 K 的结构畸变^{49,79,131}导致的结果。总的来说，我们可以在 20 K ~ 80 K 的温区范围内同时对 MR 和 HALL 数据进行完美的拟合，并获得不同样品和不同温度下的一系列可靠拟合参数的准确数值，它们包括电子型载流子浓度 n_e 、空穴型载流子浓度 n_h 、电子型载流子迁移率 μ_e 和空穴型载流子迁移率 μ_h ，如图 3-28 所示。不同 T_c 薄膜样品的电子型载流子浓度 n_e 具有明显的变化、而空穴型载流子浓度 n_h 、电子型载流子迁移率 μ_e 和空穴型载流子迁移率 μ_h 的变化均相对较小。如此，我们首次成功定量地给出了不同超导电性 FeSe 薄膜样品载流子浓度的准确数值。

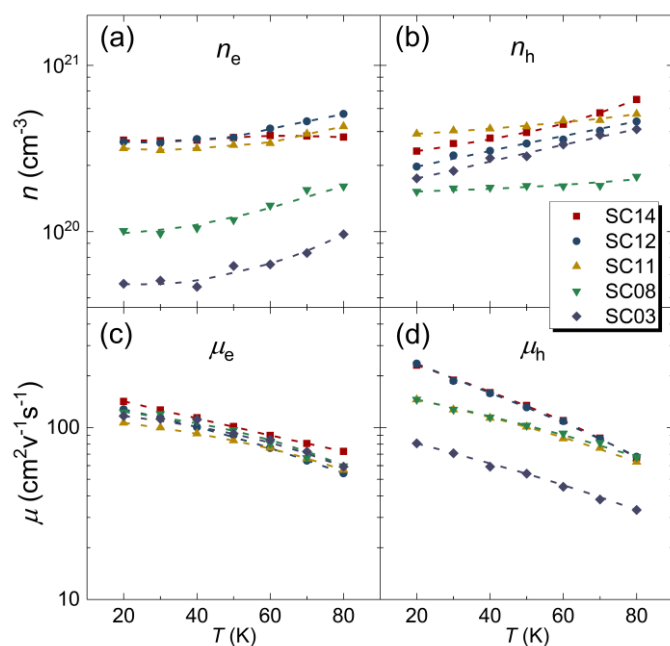


图 3-28 系列 FeSe 薄膜 MR 和 HALL 数据的拟合参数
图中数据为系列 FeSe 薄膜样品 SC14、SC12、SC11、SC08 和 SC03 的拟合所得参数，纵轴坐标取对数形式。

为进一步研究 FeSe 薄膜的电子结构，我们还与 Zhou X. J. 研究组合作开展了 FeSe 薄膜的 ARPES 实验，如图 3-29 所示。首先，ARPES 的低温实验数据表明，在 Γ 点附近只有 d_{xz}/d_{yz} 轨道穿过费米面而 d_{xy} 轨道则沉在费米面以下，在 M 点附近由于分辨率不足只能看到大概的形状分布。这说明 FeSe 薄膜确实是属于多带情况，采用双载流子 Drude-Sommerfeld 模型对 FeSe 薄膜的载流子性质进行分析是十分合理的。其次，随着 T_c 的增大， Γ 点附近的空穴能带并没有发生明显的改变且费米面也没有明显的移动，而 M 点的电子带的形状却发生了明显的改

变。但由于 FeSe 薄膜 M 点附近的能带结构十分复杂且 ARPES 实验数据分辨率有限，所以无法给出更进一步的实验结果。

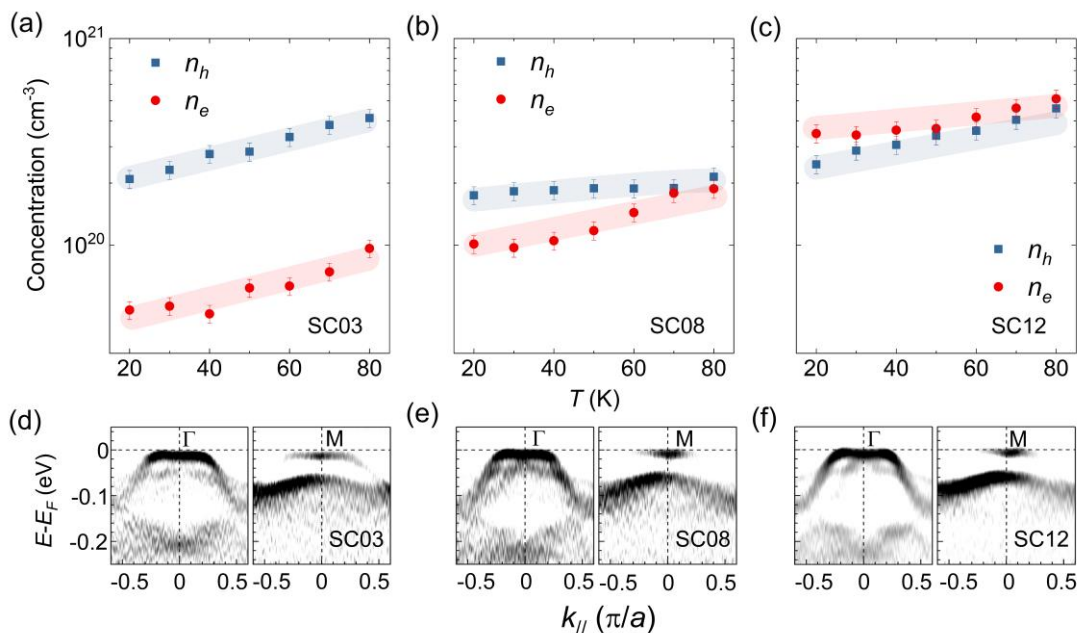


图 3-29 系列 FeSe 薄膜的双载流子属性 图 (a)、(b)、(c) 分别为 FeSe 薄膜样品 SC03、SC08、SC12 不同温度的电子型载流子浓度 n_e 和空穴载流子浓度 n_h ，其中蓝色方框为空穴型载流子浓度数据而红色圆点则为电子型载流子。图 (d)、(e)、(f) 则分别为对应薄膜样品的 ARPES 能带结构数据，在 Γ 点明显观测到 d_{xz}/d_{yz} 轨道能带穿过费米面而 d_{xy} 轨道能带则沉在费米面以下，而且 Γ 点的能带结构并没有观测到明显的变化，在 M 点虽然数据分辨率不足但也能看到明显的变化。

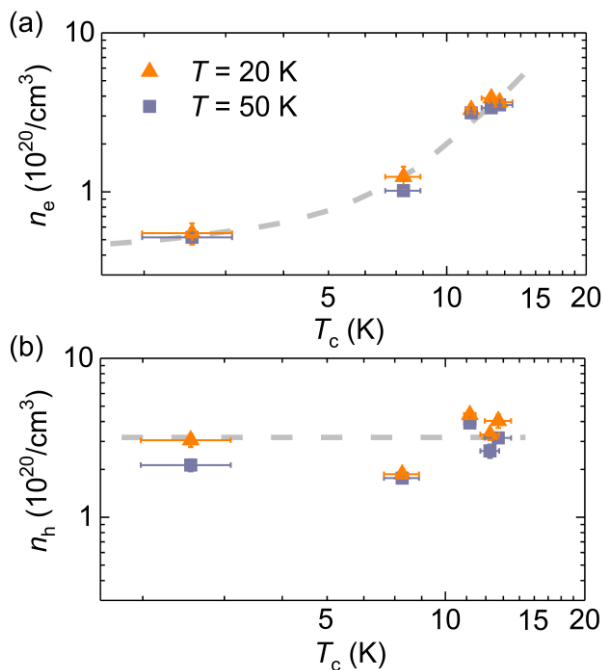


图 3-30 系列 FeSe 薄膜 T_c 与载流子浓度的依赖关系 图中数据为系列 FeSe 薄膜样品 SC14、SC12、SC11、SC08 和 SC03 的低温 n_e 、 n_h 与 T_c 依赖的关系，其中橙色、紫色数据分别为 20 K 和 50 K 的数据。

结合 FeSe 薄膜 MR 和 HALL 数据的双载流子 Drude-Sommerfeld 模型拟合实验, 我们可以给出更进一步的实验结果, 如图 3-30 所示。首先, 随着 T_c 的增加, 低温的空穴型载流子浓度并没有明显的变化, 但电子型的载流子浓度则逐渐抬升并超越空穴型载流子, 这与 FeSe 薄膜的 ARPES 实验结果是一致的。其次, 汇总不同超导电性 FeSe 薄膜低温的载流子浓度信息, 我们首次定量给出超导电性与载流子行为之间的联系。随着 T_c 由 3 K 到 14 K 逐渐增大, 低温的空穴型载流子浓度保持在 $3.8 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 附近几乎不变, 但低温的电子型载流子浓度 n_e 却从 $5.17 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 单调递增至 $3.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, 变化达 7 倍之多。这样的演化规律是简单的费米面填充图像所无法解释的, 因为费米面的填充必然会引起电子和空穴两种载流子浓度的同时变化。空穴型载流子浓度不发生变化, 这也就很可能意味费米面的高度并没有发生明显的移动, 这解释与前文得到的 FeSe 薄膜没有明显掺杂效应的实验结果是一致的。

不同超导电性 FeSe 薄膜样品并没有明显的掺杂效应, 也就是没有明显的化学势抬升。那么, 随着 T_c 的提升, FeSe 薄膜的电子型载流子浓度的逐渐增加到底是什么原因导致的呢? 回顾薄膜样品的制备与表征实验部分, FeSe 薄膜的 T_c 与自身晶格参数 c 也存在着一个正相关的依赖关系, 这可能为上述问题的深入理解提供了一个重要线索。那么 FeSe 薄膜物性研究的下一个重点方向将自然转向晶格结构演变规律与 T_c 的内在联系。

综合上述内容, 在高温区域, 不同 T_c 的薄膜样品的 HALL 系数保持为一个微小负值且几乎重合到一起, 且只在 120 K 以下开始穿过零点变为正值并开始显示出不同的差异, 这表明载流子浓度在 120 K 以下发生了明显的改变且变为空穴型载流子起主要的贡献作用, 也即是费米面结构产生了剧烈的变化, 不同 T_c 的 FeSe 薄膜样品具有一致为 120 K 的能带劈裂温度。在已获得近乎完美的 MR 和 HALL 数据的基础上, 利用双载流子 Drude-Sommerfeld 模型对系列 FeSe 薄膜样品的 MR 和 HALL 数据进行同时的拟合, 我们成功得到电子和空穴两种载流子浓度在不同温度下的准确数值。结合薄膜解理面的 ARPES 数据, 我们获得了 FeSe 薄膜电子结构随 T_c 演变的准确规律。随着 T_c 的增大, 费米面并无明显的填充, 而且低温的空穴载流子浓度也没有明显的改变, 但是电子型载流子浓度则逐渐抬升并超过空穴型载流子, 变化可达 7 倍。这样的电子结构演变规律是简单的费米

面填充图像所无法完全解释的，而 FeSe 薄膜的 T_c 与自身晶格参数 c 的正相关依赖关系上述问题的理解提供了关键的线索。

3.6.2. 晶格参数的变化与超导电性的依赖关系

当晶体材料的原子种类和晶格结构确定了以后，电子在晶体中运动的周期性势场也就被确定下来，此时晶体材料的能带结构也是确定的。换句话说，晶格结构也是决定晶体材料物性的一个重要物理参量，所以研究超导材料的晶格结构性质势必能为超导机理的研究提供重要的参考信息。

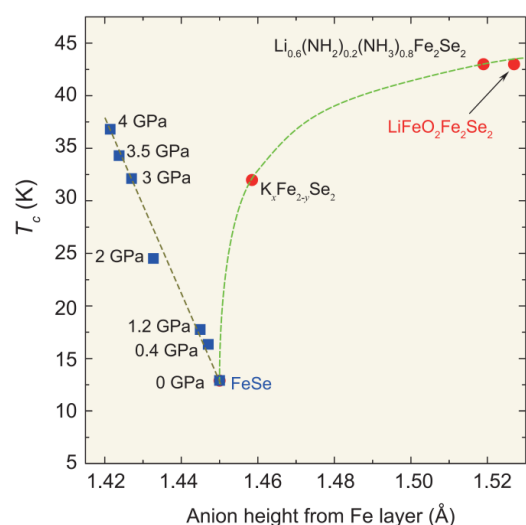


图 3-31 FeSe 基超导体超导电性与晶格结构的关系¹⁴⁵ 图中为 FeSe 基超导材料中 Fe、Se 的阴阳离子层间距与 T_c 的依赖关系。

在 FeSe 基超导体中，Zhang F. C. 与 Xiao T. 等人认为 T_c 与 Fe、Se 的阴阳原子层间距存在一个普适性的依赖关系¹⁴⁵，也就是说晶格结构也是 FeSe 基材料超导电性的一个重要的影响因素，如图 3-31 所示。比如，在外加压力的情况下，随着压力的逐渐增加至 8.9 GPa，FeSe 的晶格常数 c 、晶格常数 a 和 c/a 都在逐渐缩小，而 T_c 也是随着晶格结构的变化在逐步的上升并达到最高值 37.6 K⁵⁹。

如前文所述，FeSe 薄膜电子结构随 T_c 的演变规律简单的费米面填充图像所无法完全解释的，而 FeSe 薄膜的 T_c 与自身晶格参数 c 的正相关依赖关系为下一步研究提供了关键的线索。所以下一个物性研究的方向自然就转向 FeSe 薄膜的晶格结构，主要的问题包括：它有什么样的演变规律？它与 T_c 又有什么样的依赖关系？电子结构、晶格结构与 T_c 它们三者之间又有什么样的关系呢？而最后一个问题又尤为关键，可惜的是目前已报道的工作还无法同时给出而电子结构、晶格结构与 T_c 它们三者之间的准确关系。如前章节所述，我们结合高通量组合

薄膜和均匀薄膜样品数据最终给出了更为准确的晶格常数数据库, 而该数据库刚好成为了上述问题深入探究的关键突破口。

首先, 经过统计大量均匀 FeSe 薄膜样品的 $R-T$ 数据和 XRD $\theta-2\theta$ Scan 数据, 我们发现晶格常数 c 与 T_c 存在着一个明显的正相关依赖关系, 且该规律具有极高的普适性, 它在不同衬底、不同厚度、不同靶材名义配比或不同的微弱化学组分偏析的薄膜样品上均可成立。

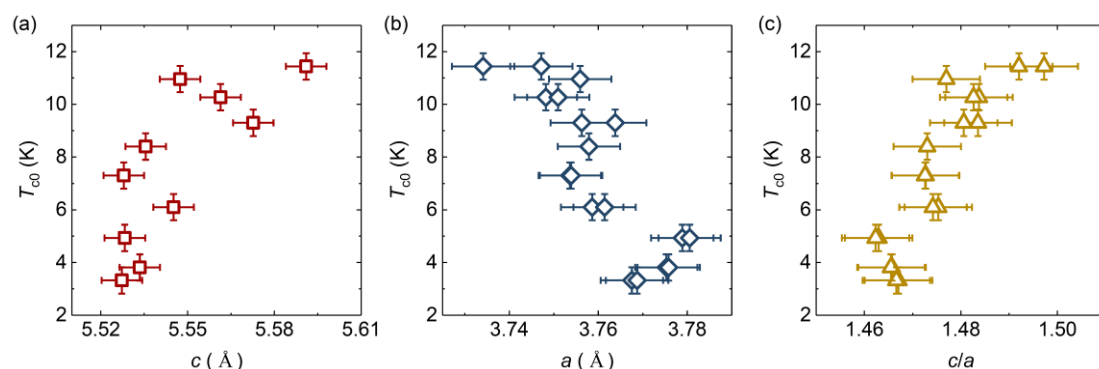


图 3-32 FeSe 薄膜超导电性与自身晶格常数 c 、 a 和 c/a 的关系 图 (a) 表明 T_{c0} 与自身晶格常数 c 成正相关。图 (b) 表明 T_{c0} 与自身晶格常数 a 成负相关。图 (c) 表明 T_{c0} 与 c/a 成正相关。上述薄膜样品均采用 CaF_2 衬底且膜厚均为 160 nm。图中每个薄膜样品都被同时进行面外和面内的 XRD 衍射实验, 所展示数据为被测量样品的全部数据且并未经过任何人为的筛选。数据本身具有较大的实验误差, 只能给出定性的实验结果。

为此, 我们抽取不同 T_c 的均匀薄膜, 并对它们同时进行面外和面内的 XRD 衍射实验, 这些薄膜样品均采用 CaF_2 衬底且膜厚均为 160 nm。最终, 我们同时获得了晶格常数 a 、 c 和 c/a 与 T_c 定性的依赖关系, 如图 3-32 所示。随着 T_c 由 ~ 3 K 逐渐增加到 ~ 12 K, FeSe 薄膜的晶格常数 c 由 ~ 5.53 Å 逐渐增大到 ~ 5.59 Å, 晶格常数 a 则由 ~ 3.78 Å 逐渐压缩到 ~ 3.75 Å, 而 c/a 则由 1.46 逐渐增加到 1.50, 这与 Imai Y. 等人不同膜厚 FeSe/ CaF_2 薄膜的结果相一致¹⁰⁵。这再一次表明了 FeSe 薄膜样品不同 T_c 与晶格结构确实存在着本征的依赖关系, 但是传统的均匀薄膜研究模式给出的实验结果具有较大的实验误差, 目前只能给出一个定性的实验结果。

与均匀 FeSe 薄膜不同, T_c 梯度 FeSe 组合薄膜不同区域样品的制备和表征都是在同一个条件和环境下完成的, 这不但提高了实验效率, 而且还可以极大地降低实验背景误差。利用 FeSe 高通量组合薄膜我们成功快速构建 FeSe 晶格结构的准确数据库, 而且数据具有极高的可对比性和准确性, 如图 3-33 所示¹¹⁰。

在整个 $30\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 的组合薄膜上，不同区域 FeSe 薄膜的 T_c 梯度主要沿着衬底的长边方向分布。从薄膜样品一端到另外一端，首先 T_{c0} 先从 $< 2\text{ K}$ 逐渐增加到 12 K 然后再回落到 $< 2\text{ K}$ ，整体呈现出一个 Dome 的形状分布；其次晶格常数 c 也从 $\sim 5.51\text{ \AA}$ 逐渐增加到 5.57 \AA 然后再回落到 $\sim 5.51\text{ \AA}$ 成 Dome 的分布形状；最后晶格常数 a 则从 $\sim 3.78\text{ \AA}$ 逐渐减小到 $\sim 3.75\text{ \AA}$ 然后再回升到 $\sim 3.78\text{ \AA}$ 成 V 字形的分布。

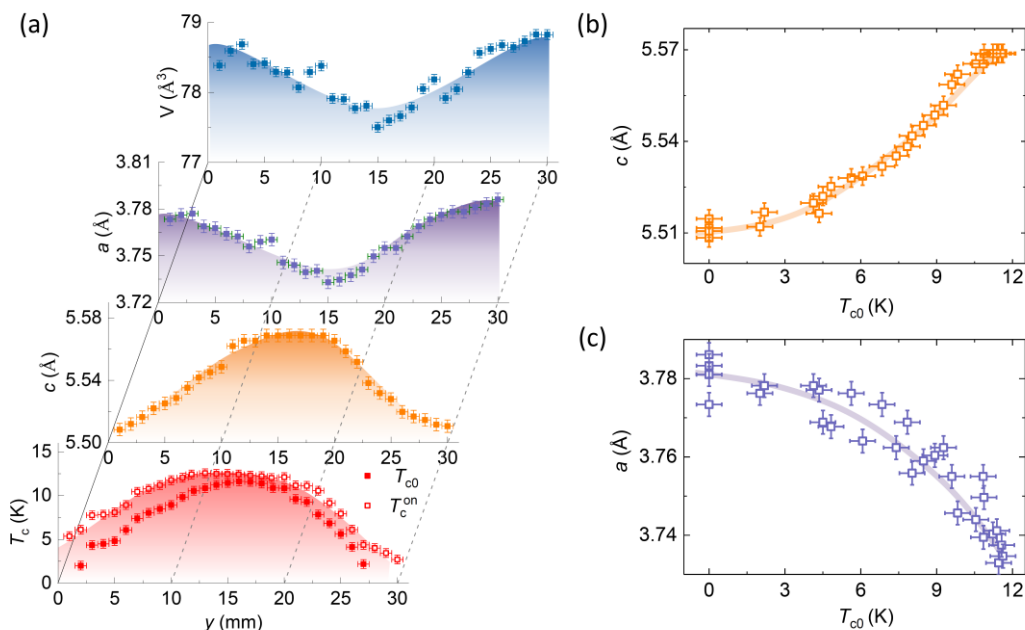


图 3-33 FeSe 组合薄膜晶格常数与 T_c 数据库¹¹⁰ 图 (a) 各数据分别为组合薄膜样品沿着 T_c 梯度方向不同区域样品对应的 T_{c0} 、 T_c^{on} 、晶格常数 c 、晶格常数 a 和晶胞体积 V ，数据具有极高的可对比性。图 (b) 为晶格常数 c 与 T_{c0} 的依赖关系。图 (c) 则为晶格常数 a 与 T_{c0} 的依赖关系。

汇总上述组合薄膜样品的晶格常数数据库和 T_{c0} 数据库，我们成功获得 FeSe 晶格结构常数与 T_{c0} 之间更为准确的依赖关系。随着 T_{c0} 从 $< 2\text{ K}$ 逐渐增加到 12 K ，晶格常数 c 从 $\sim 5.51\text{ \AA}$ 逐渐增大到 $\sim 5.57\text{ \AA}$ ，变化量达 1.1% ，而晶格常数 a 则从 $\sim 3.78\text{ \AA}$ 逐渐压缩到 $\sim 3.75\text{ \AA}$ ，变化量达 1.3% 。通过高通量组合薄膜数据我们成功获得 FeSe 晶格结构常数与 T_{c0} 之间的更加准确依赖关系，这在铁基超导研究领域实属于首例。

通过高通量组合薄膜数据，我们成功获得了 FeSe 晶格常数 c 、 a 与 T_{c0} 的准确依赖关系。根据前文所述，我们推断不同 Fe、Se 比例的微弱差别是不同的 T_c 和晶格常数 c 的起因，但是目前常规的化学组分分析手段均无法分别薄膜样品最

终的 Fe、Se 比例，这就意味着 Fe、Se 比例的化学成分偏析最高不会超过 1 %。为此，Liu M. 基于量子应力模型对 FeSe 进行了密度范函理论计算，给出了晶格常数与电子掺杂的依赖关系，如图 3-34 所示^{110,146-151}。理论计算实验结果表明，只要当 Fe 含量增加 $\sim 0.5\%$ 时，FeSe 的面外晶格常数 c 将会发生 $\sim 0.05 \text{ \AA}$ 的拉伸，变化量约为 1 %。该结果与 FeSe 晶格结构的实验数据貌似一致，但这样的简单费米面填充图像无法完全解释 FeSe 薄膜的奇异电子结构演化规律，所以我们将目标顺势转向晶格结构与电子结构的依赖关系。

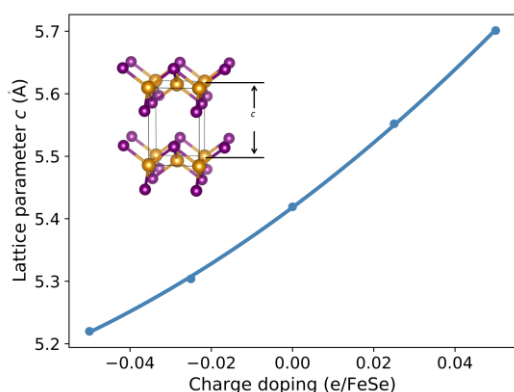


图 3-34 FeSe 晶格常数与电子掺杂的依赖关系¹¹⁰ 图中结果表明，只要当 Fe 含量增加 $\sim 0.5\%$ 时，FeSe 的面外晶格常数 c 将会发生 $\sim 0.05 \text{ \AA}$ 的拉伸，变化量约为 1 %。

综合上述内容，从均匀 FeSe 薄膜出发，我们同时获得了晶格常数 a 、 c 和 c/a 与 T_c 定性的依赖关系。为获得晶格常数与 T_c 更为准确的依赖关系我们把目标转向了 FeSe 的 T_c 梯度组合薄膜样品。借助组合薄膜样品的晶格常数数据库和 T_{c0} 数据库，我们成功获得 FeSe 晶格结构常数与 T_{c0} 之间更为准确的依赖关系。随着 T_{c0} 从 $< 2 \text{ K}$ 逐渐增加到 12 K ，晶格常数 c 从 $\sim 5.51 \text{ \AA}$ 逐渐增大到 $\sim 5.57 \text{ \AA}$ ，变化量达 1.1%，而晶格常数 a 则从 $\sim 3.78 \text{ \AA}$ 逐渐压缩到 $\sim 3.75 \text{ \AA}$ ，变化量达 1.3%。利用高通量组合薄膜数据成功获得 FeSe 晶格结构常数与 T_{c0} 之间的准确依赖关系，这是高通量超导研究模式在铁基超导研究领域中的首次成功案例。

3.6.3. 局域晶格畸变调控能带色散关系并增强向列相有序压制超导

首先，通过均匀薄膜样品，我们成功获得了 FeSe 电子结构随 T_c 演变的准确规律。然后，借助高通量技术在 T_c 梯度的 FeSe 组合薄膜样品上成功获得了晶格结构随 T_c 演变更为准确的依赖关系。而且通过对照均匀 FeSe 薄膜与 T_c 梯度组合薄膜的晶格常数发现，它们的晶格常数 c 随 T_c 的演化规律是一致的，如图 3-35 所示。如此，我们同时获得了晶格结构、电子结构和 T_c 三者之间的准确依赖关系，此时我们就可以探究它们之间的不同起源的问题。

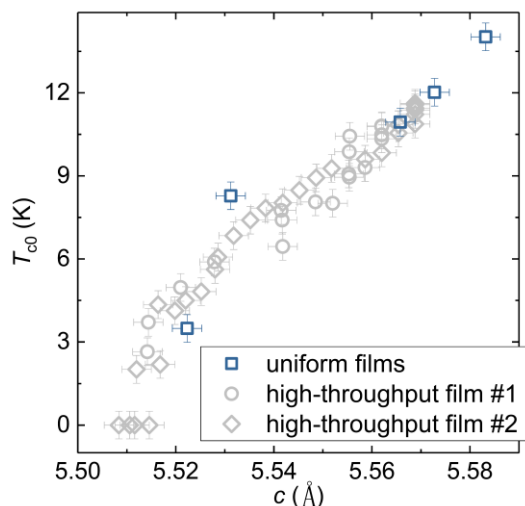


图 3-35 晶格常数分布对照图 图中蓝色方框为均匀 FeSe 薄膜样品的数据，5 个样品分别为 SC14、SC12、SC11、SC10、SC08 和 SC03，它们的 MR 与 HALL 数据已被使用双载流子 Drude-Sommerfeld 模型进行拟合。图中灰色数据则分别代表两个组合薄膜样品。图中数据表明均匀 FeSe 薄膜的晶格结构演变规律与组合薄膜样品一致。

总的来说，微弱 Fe、Se 比例偏析的掺杂效果可以导致 FeSe 晶格结构发生明显的改变，但这种简单的电子填充图像是无法完全解释 FeSe 薄膜独特的电子结构演变规律，那么电子型载流子浓度高达 7 倍的变化会不会是晶格结构的差异所导致的呢？当然答案是肯定的！针对这个问题，Hu J. P. 研究员和 Wu X. X. 博士利用高、中、低三组不同 T_c 对应的晶格常数基于密度泛函理论对 FeSe 的能带结构进行了第一性原理计算实验，如图 3-36 所示¹¹⁰。计算结果表明费米面确实没有明显的填充，只是 d_{xy} 能带的色散关系发生了明显的改变。

首先， c 轴的拉伸和 a 轴压缩导致了 d_{xy} 轨道发生明显的改变，但对于 d_{xz}/d_{yz} 轨道却没有明显的影响。在 Γ 点附近，由于只有 d_{xz}/d_{yz} 轨道穿过费米面而 d_{xy} 轨道则沉在费米面以下¹⁵²，所以 d_{xy} 轨道的变化并不会对 Γ 点的空穴型载流子浓度产生任何的影响。而在 M 点附近， d_{xz}/d_{yz} 轨道和 d_{xy} 轨道是同时穿过费米面的，所以 d_{xy} 轨道的变化必然会对 M 点的电子型载流子产生明显的影响。上述能带计算结果采用室温的晶格常数数据进行计算并没有考虑向列相的影响，虽然 M 点的电子费米面口袋在室温并没有太大的差别，但在向列相相变以下温度由于费米面重构的发生会导致电子型载流子浓度的差异被进一步放大，这与均匀 FeSe 薄膜的 MR 和 HALL 实验结果是一致的。上述 d_{xy} 能带的轨道选择性行为成功解释了 FeSe 薄膜电子结构随 T_c 的演化规律。此外，随着 c 轴的拉伸和 a 轴的压缩，此时电子在 xz 和 yz 两个平面方向上的跃迁会被减弱，而 xy 平面的跃迁则会被相应地增强，也就是 Fe-Se-Fe 的间接电子跃迁被减弱而 Fe-Fe 的直接跃迁被增强，这导致了 d_{xy} 轨道在费米面的附近的贡献比重逐渐增大而 d_{xz}/d_{yz} 轨道则逐渐减小。由于 FeSe 的向列相有序主要由 d_{xz} 和 d_{yz} 两个轨道的劈裂主导， d_{xy} 轨道在费米面

的附近的贡献比重逐渐增大而 d_{xz}/d_{yz} 轨道则逐渐减小则意味着向列相有序被逐步压制¹⁵³，而向列相有序与超导又处于竞争的关系^{116,135,154}，所以向列相有序被逐步压制也就意味着超导电性的逐渐增强。

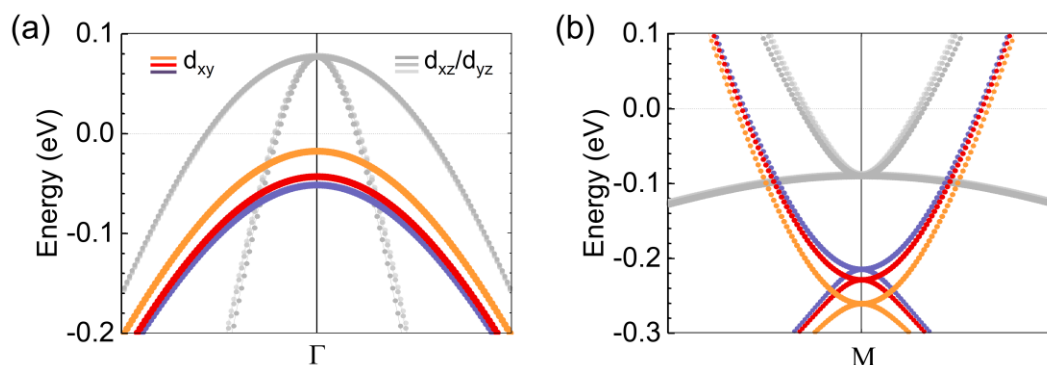


图 3-36 FeSe 晶格变化调控能带结构¹¹⁰ 图中为采用高、中、低三组不同 T_c 对应的晶格常数进行第一性原理能带计算的实验结果。图 (a)、(b) 分别为 Γ 点和 M 点附近的电子能带结构。图中灰色数据表示 d_{xz}/d_{yz} 能带，彩色数据则表示 d_{xy} 能带，深灰色、深灰色和浅灰色与橙色、红色和紫色三套数据按循序分别代表三组不同晶格常数的计算结果，它们分别是 $a=3.733 \text{ \AA}$ 与 $c=5.562 \text{ \AA}$ ， $a=3.763 \text{ \AA}$ 与 $c=5.530 \text{ \AA}$ ， $a=3.773 \text{ \AA}$ 与 $c=5.505 \text{ \AA}$ 。不同晶格常数的 d_{xz}/d_{yz} 能带计算结果没有明显区别，但不同晶格常数的 d_{xy} 能带计算结果却存在明显变化。

以上是 FeSe 晶格结构在宏观上的实验结果，为进一步理解 FeSe 薄膜不同超导电性，我们再次把目标转向微观的晶格结构。我们与 Li J. Q. 和 Yang H. X. 研究团队展开合作，对两个不同 T_c 的薄膜样品进行了具有原子分辨能力的冷场发射枪双球差校正扫描透射电子显微镜实验 (Transmission Electron Microscopy, TEM)，如图 3-37 所示¹¹⁰。在 FeSe 薄膜样品中，我们观测到一些微小的局域晶格畸变区域，这些局域晶格畸变区域的大小约为 5nm 量级，它们均匀分布于样品的内部。局域晶格畸变区域在 c 轴方向上与主相相比存在约为 3.8% 压缩，而且随着 T_c 的增大局域晶格畸变区域的含量会逐渐地减少并消失，这就合理解释了晶格常数 c 在宏观统计上随 T_c 逐渐增大的演变规律。

在铜基高温超导体中，局域的晶格畸变会对电荷密度波和条纹相等电荷有序产生一定的影响¹⁵⁵⁻¹⁵⁷。比如 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 样品 CuO 面上就存在周期性排布的条纹状局域晶格畸变，该局域晶格畸变在电子态上也必然会存在相应的调制作用，如图 3-38 所示¹⁵⁵。与此类似，Dai P. C. 研究组在铁基 111 体系中发现局域的晶

格畸变也会影响向列相电荷有序的形成¹⁵⁸。此外, Xue Q. K. 研究组利用 MBE 技术在 STO 衬底上制备出 30 个原胞层厚度的 FeSe 薄膜, 该研究团队使用 STM 技术观测到样品表面存在大量局域的晶畴边界, 这些局域的晶畴边界会增强 FeSe 的向列相有序并压制超导电性¹⁵⁹。上述电荷有序出现的相图区域又与超导区域紧密相连, 也就是说明它们与超导电性拥有着密不可分的联系。所以, FeSe 薄膜的 TEM 实验中观测到的局域晶格畸变, 极有可能是导致低 T_c 的 FeSe 薄膜样品具有较强向列相有序的原因。

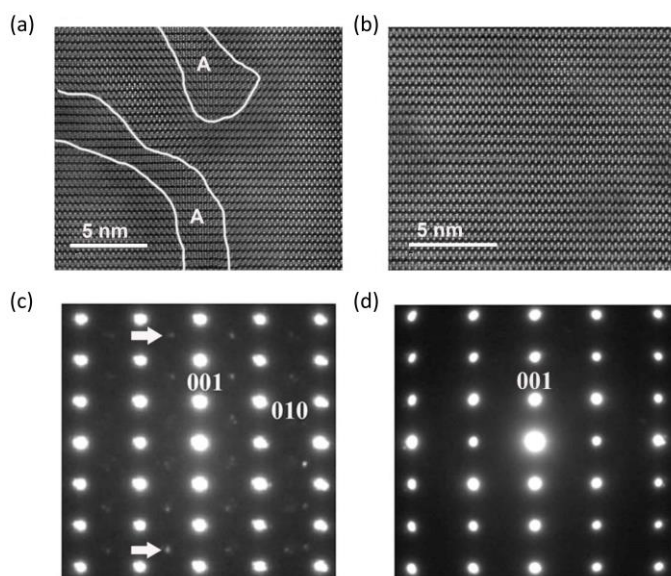


图 3-37 FeSe 薄膜样品的球差电镜实验数据¹¹⁰ 图 (a) 为 SC03 样品的原子分辨图像, A 区域为局域晶格扭曲区域, 该区域的 c 轴方向发生了约为 3.8 % 的压缩。图 (b) 为 SC09 样品的原子分辨图像, 该样品并没有明显的局域晶格扭曲。图 (c) (d) 分别为 SC03、SC09 对应对应 $\langle 100 \rangle$ 带轴的电子衍射图形。

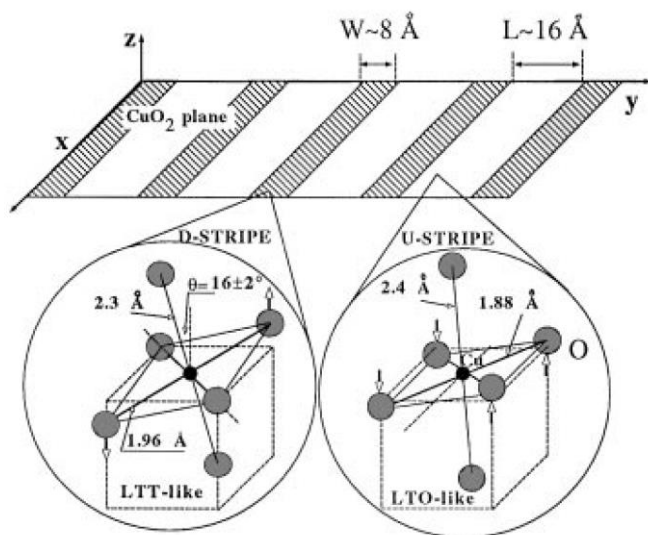


图 3-38 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 样品 CuO 面的局域晶格畸变¹⁵⁵ 图中表示 $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ 样品的 CuO 面会出现周期性条纹排布的局域晶格畸变, 此时在电子态上也会显示出相应的调制。

结合前文所述的实验结果, 我们对 FeSe 薄膜的超导电性演变过程有了更深入的理解。首先, 我们同时获得了晶格结构、电子结构和 T_c 三者之间的准确依赖关系, 发现了晶格结构的变化主要对 FeSe 薄膜的 d_{xy} 电子能带结构产生影响,

而 d_{xy} 能带的轨道选择性行为成功解释了 FeSe 薄膜电子结构随 T_c 的演化规律。其次, FeSe 薄膜的 d_{xy} 轨道在费米面的附近的贡献比重逐渐增大而 d_{xz}/d_{yz} 轨道则逐渐减小则意味着向列相有序被逐步压制, 而与向列相有序竞争的超导电性则被逐渐增强。最后, FeSe 薄膜的局域晶格畸变含量的改变是导致宏观晶格结构变化的主要起因, 而局域晶格畸变含量逐渐减少反而压制了电子向列相有序的程度, 从而导致了超导电性的增强。

3.6.4. 电子结构、晶格结构与超导电性数据库

在均匀 FeSe 薄膜实验上, 我们成功获得了 FeSe 薄膜电子结构随 T_c 演变的准确规律。在高温区域, 不同 T_c 的薄膜样品的 HALL 系数保持为一个微小负值且几乎重合到一起, 且只在 120 K 以下开始穿过零点变为正值并开始显示出明显的差异, 也就是不同 FeSe 薄膜样品具有一致为 120 K 的能带劈裂温度。利用双载流子 Drude-Sommerfeld 模型对系列 FeSe 薄膜样品的 MR 和 HALL 数据进行同时的拟合, 我们成功得到电子和空穴两种载流子浓度在不同温度下的准确数值。结合薄膜解理面的 ARPES 数据, 我们发现随着 T_c 的增大, 费米面并无明显的填充, 而且低温的空穴载流子浓度也没有明显的改变, 但是电子型载流子浓度则逐渐抬升并超过空穴型载流子, 变化可达 7 倍。这样的电子结构演变规律是简单的费米面填充图像所无法完全解释的, 而且不同 FeSe 薄膜的化学组分差异也是低于 1 % 的, 也就是说明 FeSe 薄膜确实没有明显的掺杂效应。为深入理解上述电子结构演变规律的内在起因, 我们把目标转向 FeSe 薄膜晶格结构的演变规律。

从均匀 FeSe 薄膜出发, 我们同时获得了晶格常数 a 、 c 和 c/a 与 T_c 定性的依赖关系。为获得晶格常数与 T_c 更为准确的依赖关系我们把目标转向 FeSe 的 T_c 梯度组合薄膜样品。借助组合薄膜样品的晶格常数数据库和 T_{c0} 数据库, 我们成功获得 FeSe 晶格结构常数与 T_{c0} 之间更为准确的依赖关系。随着 T_{c0} 从 < 2 K 逐渐增加到 12 K, 晶格常数 c 从 ~ 5.51 Å 逐渐增大到 ~ 5.57 Å, 变化量达 1.1 %, 而晶格常数 a 则从 ~ 3.78 Å 逐渐压缩到 ~ 3.75 Å, 变化量达 1.3 %。利用高通量组合薄膜数据成功获得 FeSe 晶格结构常数与 T_{c0} 之间的准确依赖关系, 这是高通量超导研究模式在铁基超导研究领域中的首次成功案例。

结合均匀薄膜和高通量组合薄膜的实验结果, 我们同时获得了晶格结构、电子结构和 T_c 三者之间的准确依赖关系, 也就是成功构建了 FeSe 薄膜的电子结构、

晶格结构与超导电性数据库。第一性计算实验结果表明晶格结构的变化主要对 FeSe 薄膜的 d_{xy} 电子能带结构产生影响, 而 d_{xz}/d_{yz} 轨道则没有任何明显的变化。但是 d_{xy} 轨道只在 M 点附近穿过费米面, 而在 Γ 点附近它则沉在费米以下, 所以 d_{xy} 轨道的变化只会对 M 点的电子型载流子产生明显的影响, 而 Γ 点附近的空穴型载流子浓度却没有任何改变。上述 d_{xy} 能带的轨道选择性行为成功解释了 FeSe 薄膜电子结构随 T_c 的演化规律。此外, FeSe 薄膜的 d_{xy} 轨道在费米面的附近的贡献比重逐渐增大而 d_{xz}/d_{yz} 轨道则逐渐减小则意味着向列相有序被逐步压制, 而与向列相有序竞争的超导电性则被逐渐增强。最后, TEM 实验数据表明 FeSe 薄膜的局域晶格畸变是导致宏观晶格结构变化的主要起因, 随着 domain 含量的逐渐减少反而压制了电子向列相有序的程度, 从而导致了超导电性的增强。

3.7 本章总结

本章内容主要对 FeSe 薄膜的物性研究过程进行了系统和详尽的阐述, 主要内容包括: 1) 研究背景与动机; 2) 薄膜样品电阻测量技术原理; 3) FeSe 薄膜常规电阻特性研究; 4) FeSe 薄膜磁电阻与霍尔电阻特性; 5) FeSe 薄膜面内磁电阻特性; 6) FeSe 薄膜电子结构、晶格结构与 T_c 的准确依赖关系。

研究背景与动机: 在铁基超导体中, FeSe 具有着最简单的化学组分和晶体结构, 它的二维层状结构以纯的超导超导发生层堆叠而成, 但它却具有最为奇特且复杂的物理特性, 所以一直是铁基超导机理研究的理想载体。FeSe 的超导转变温度可在小于 2 K ~ 75 K 范围内变化, 探究这个过程的内在机制, 势必能为铁基超导机理研究提供重要的参考信息。FeSe 材料的系列复杂且奇特的物理特性相继被报道发现, 如: 1) 轨道序引起的结构畸变; 2) 轨道序诱导的向列相; 3) 自旋序诱导的向列相; 4) 外加压力和界面调控诱导的自旋密度波有序, 5) 能带劈裂和 6) 强的自旋涨落等。研究上述不同有序态与超导电性的关系定能为其超导机理研究提供重要的参考信息。此外, 对应不同材料形态和调控手段, FeSe 超导电性可被大范围地调控, 并发现重的电子掺杂或压力导致的晶格结构变化在该过程中起到了重要的作用, 而继续深入研究上述超导电性增强过程中的内在机理有重要的科研意义。由于 FeSe 块体样品和超薄膜样品具有一定的局限性, 这阻碍着 FeSe 超导物性研究的进一步深入。因此, 基于 PLD 技术制备高质量 FeSe

常规厚度薄膜并对其进行深入的电学输运特性研究也就显示出其不可或缺的地位。

薄膜样品电阻测量技术原理: 薄膜样品在电学输运物性测量上具有重大的优势, 将薄膜样品造型成合适尺寸的 HALL 电阻测量桥路并使用 4 引线法进行测量可以获得极高质量的输运数据。若想获取高质量的 MR 和 HALL 测量数据, 则必须做到如下几点: 1) 在保证样品质量的情况下, 尽量减小样品的厚度, 以此放大直接测量的电压信号; 2) 选择合适的 HALL 桥路长宽比, 一般 2:1、3:1 左右, 以此来保证桥路中电流的均匀性; 3) 样品、电极和引线之间的接触必须尽可能的牢固; 4) 尽可能减小引线、电极与样品之间的接触电阻, 以此减少接触电阻所带来的热效应等非本征信号; 5) 纵向电压端、横向电压端、尽可能地严格与纵向、横向对齐, 以此减少引进另一方向的电压信号。

FeSe 薄膜常规电阻特性研究: 我们对 FeSe 薄膜进行了一系列精细的 R - T 输运测试。在零磁场的 R - T 输运测量中, 我们可以直接获得薄膜样品准确的 T_c 值和不同温度电阻率数值。再结合对 R - T 数据 dR/dT 处理所得结果, 我们可以获得不同 T_c 薄膜分别在不同温度区域的不同输运特征, 深入研究上述特征的内在物理机制并厘清其与超导电性的关系, 特别是它们在不同的磁场下与超导电性的关系, 也就是探究清楚多维度超导相图中不同有序态的对应边界以及相变的问题, 这势必能为理解 FeSe 超导体的超导机理提供重要的参考信息。此外, 不同磁场下的 R - T 的拟合结果表明薄膜样品平行 ab 面和 c 轴的 H_{c2} 分别可达 66 T 和 29 T, 以及各向异性参数 $\gamma = H_{c2}^{ab} / H_{c2}^c \approx 2.28$, 这无疑能为 FeSe 薄膜的实际应用提供重要的参考。最后, 不同形态 FeSe 样品的巨大磁电阻现象的差异还有待深入研究, 而更加准确和量化的载流子信息获取也就顺理成章地变为了最关键和迫切的任务。

FeSe 薄膜磁电阻与霍尔电阻特性: 我们对高质量 FeSe 薄膜样品进行了精细的 MR 和 HALL 输运测量, 得到了近乎完美的 MR 和 HALL 数据。首先, 在整个温度区域 FeSe 薄膜样品表现出常规金属的磁电阻特性, 也就是 $\rho_{xx}(B) - \rho_{xx}(0)$ 与磁场 B 成过原点的抛物线关系。其次, 在温度恒定的情况下薄膜样品的 HALL 系数并不会随磁场的增大而发生改变, 但 HALL 系数会随温度降低而发生较大的改变, 这表明 FeSe 薄膜属于多带系统。此外, 不同形态 FeSe 样品的 HALL

电阻由线性到非线性转变的异常现象还有待深入的研究和澄清, 该问题的深入理解可能为 FeSe 超导机理研究提供有用的参考信息。

FeSe 薄膜面内磁电阻特性: 首先, 在正常态的角度依赖的面内磁电阻实验中, FeSe 薄膜的转角磁电阻在超导态和正常态分别展现出不同的二重旋转对称性演化规律。对于 FeSe 超导体而言, 向列相、SDW、结构畸变等不同超导相关的有序态和所对应涨落态的起源以及它们与超导态的关系一直是 FeSe 机理研究的热点, 这些问题的深入理解势必能为 FeSe 超导机理研究提供重要的参考信息。上述有序态在电子态空间结构上恰好存在着对应的显著对称性, 而转角磁电阻测量正好能为它们的深入研究提供合适的研究手段, 所以 FeSe 转角磁电阻的深入研究依然具有重要的科研价值。其次, 在磁场依赖的面内磁电阻实验中, FeSe 薄膜具有与面外的磁电阻不一样的异常行为。而 FeSe 薄膜面内磁电阻的异常行为极可能是与某种自旋有序相关联的, 其中异常的正负磁电阻转变也可能对应着某种有序的介入, 所以继续推进 FeSe 薄膜面内磁电阻研究的深入探究十分必要。

FeSe 薄膜电子结构、晶格结构与 T_c 的依赖关系: 在均匀 FeSe 薄膜实验上, 我们成功获得了 FeSe 薄膜电子结构随 T_c 演变的准确规律。在高温区域, 不同 T_c 的薄膜样品的 HALL 系数保持为一个微小负值且几乎重合到一起, 且只在 120 K 以下开始穿过零点变为正值并开始显示出明显的差异, 也就是不同 FeSe 薄膜样品具有一致为 120 K 的能带劈裂温度。利用双载流子 Drude-Sommerfeld 模型对系列 FeSe 薄膜样品的 MR 和 HALL 数据进行同时的拟合, 我们成功得到电子和空穴两种载流子浓度在不同温度下的准确数值。结合薄膜解理面的 ARPES 数据, 我们发现随着 T_c 的增大, 费米面并无明显的填充, 而且低温的空穴载流子浓度也没有明显的改变, 但是电子型载流子浓度则逐渐抬升并超过空穴型载流子, 变化可达 7 倍。这样的电子结构演变规律是简单的费米面填充图像所无法完全解释的, 而且不同 FeSe 薄膜的化学组分差异低于 1%, 也就是说明 FeSe 薄膜确实没有明显的掺杂效应。为深入理解上述电子结构演变规律的内在起因, 我们把目标转向 FeSe 薄膜晶格结构的演变规律。从均匀 FeSe 薄膜出发, 我们同时获得了晶格常数 a 、 c 和 c/a 与 T_c 定性的依赖关系。为获得晶格常数与 T_c 更为准确的依赖关系我们再次把目标转向 FeSe 的 T_c 梯度组合薄膜样品。借助组合薄膜样品的晶格常数数据库和 T_{c0} 数据库, 我们成功获得 FeSe 晶格结构常数与 T_{c0} 之间更为准

确的依赖关系。随着 T_{c0} 从 $< 2 \text{ K}$ 逐渐增加到 12 K ，晶格常数 c 从 $\sim 5.51 \text{ \AA}$ 逐渐增大到 $\sim 5.57 \text{ \AA}$ ，变化量达 1.1% ，而晶格常数 a 则从 $\sim 3.78 \text{ \AA}$ 逐渐压缩到 $\sim 3.75 \text{ \AA}$ ，变化量达 1.3% 。利用高通量组合薄膜数据成功获得 FeSe 晶格结构常数与 T_{c0} 之间的准确依赖关系，这是高通量超导研究模式在铁基超导研究领域中的首次成功案例。结合均匀薄膜和高通量组合薄膜的实验结果，我们同时获得了晶格结构、电子结构和 T_c 三者之间的准确依赖关系，也就是成功构建了 FeSe 薄膜的电子结构、晶格结构与超导电性数据库。第一性计算实验结果表明晶格结构的变化主要对 FeSe 薄膜的 d_{xy} 电子能带结构产生影响。但是 d_{xy} 轨道只在 M 点附近穿过费米面，而在 Γ 点附近它则沉在费米以下，所以 d_{xy} 轨道的变化只会对 M 点的电子型载流子产生明显的影响，而 Γ 点附近的空穴型载流子浓度没有任何改变。上述 d_{xy} 能带的轨道选择性行为成功解释了 FeSe 薄膜电子结构随 T_c 的演化规律。此外，FeSe 薄膜的 d_{xy} 轨道在费米面的附近的贡献比重逐渐增大而 d_{xz}/d_{yz} 轨道则逐渐减小则意味着向列相有序被逐步压制，而与向列相有序竞争的超导电性则被逐渐增强。最后，TEM 实验数据表明 FeSe 薄膜的局域晶格畸变是导致宏观晶格结构变化的主要起因。

第 4 章 La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ} 薄膜研制

4.1 La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ} 薄膜研制的研究背景与动机

铜氧化物高温超导体在超导研究领域中一直扮演着极其重要的角色，因为它一直保持着常压条件下超导临界温度的最高记录，如图 4-1 所示。所以铜氧化物高温超导体不管在机理研究或者实际应用方面均具有极大的科研价值，所以它一直以来都是超导研究领域的研究热点之一。铜氧化物高温超导体可以被概括为空穴型掺杂和电子型掺杂两个大类。

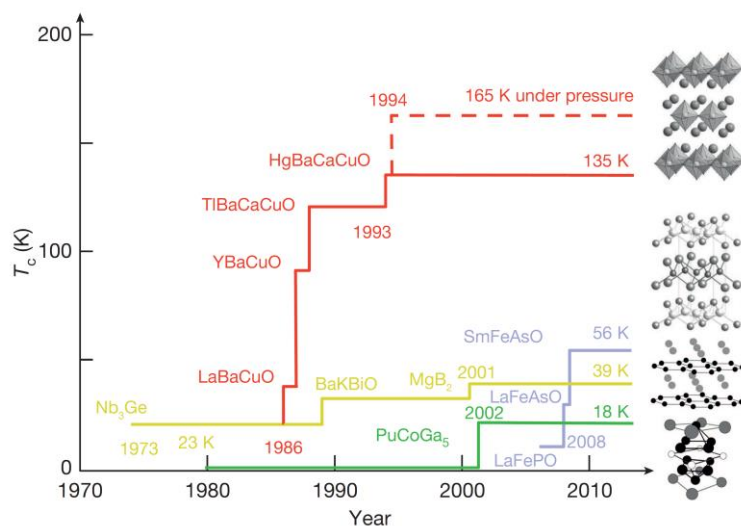


图 4-1 不同超导材料体系研究进展概况³⁵

图中红色曲线为铜氧化物高温超导材料不同体系的最 T_c 记录发展年表，目前 HgBaCaCuO 体系仍然保持着常压状态下的最高 T_c 记录。

在晶格结构方面，铜氧化物高温超导体一般由 CuO₂ 面导电层与稀土元素绝缘层交替堆叠而成，它们普遍都是 ABO₃ 型的钙钛矿结构(Perovskite)的衍生体。一个原胞内往往具有一层或多层的 CuO₂ 导电层，这个导电层一般被称为超导发生层。而其中的稀土元素绝缘层也被称为载流子库层(Charge Carrier Reservoir)或者电荷缓冲层(Charge Buffer Layer)。如果对稀土元素绝缘层进行掺杂以破坏其结构的完整性，比如：阳离子缺陷、阴离子缺陷、化学替代、氧含量变化等等，这样便可在该绝缘层中引入大量的载流子。载流子库层中的自由载流子迁移向导电层的 CuO₂ 面并参与导电，此时具有足够载流子浓度 CuO₂ 面的导电层也就具有了超导电性。如果提供空穴型载流子一般被称为空穴型超导体，而电子型载流子则被称为电子型超导体。空穴型掺杂的铜氧化物一般只有 T 相的晶格结构才具

有超导电性，而电子型掺杂则一般为 T' 相超导，如图 4-2 所示¹⁶⁰。T 相与 T' 相的区别主要在于前者的 Cu-O 层是一个具有顶点氧的 Cu-O 八面体结构，而电子型则没有顶点氧。

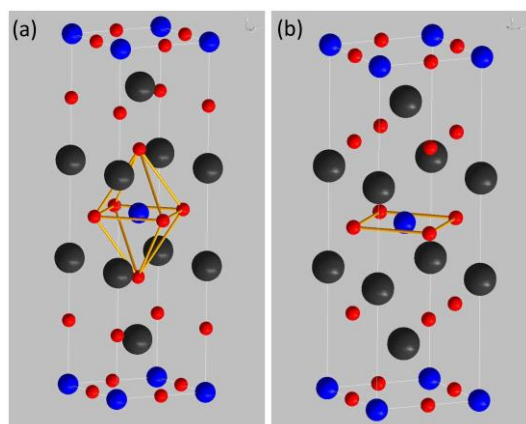


图 4-2 空穴型和电子型铜氧化物超导体的晶体结构¹⁶⁰ 图 (a) 为空穴型掺杂的铜氧

化物高温超导体 T 相结构的原子位置示意图。图 (b) 为电子型掺杂的铜氧化物高温超导体 T' 相结构的原子位置示意图。黑色体积较大的球体表示 La 原子，体积中等的蓝色球体代表 Cu 原子，而红色小球则代表 O 原子。空穴型的 T 相与电子型的 T' 相不同，它的 Cu-O 层原子是一个存在顶点氧的 Cu-O 八面体结构，而电子型的 T' 相则没有顶点氧，而且 Cu-O 层原子平面之外 O 原子的相对高度也存在着微弱的差异。

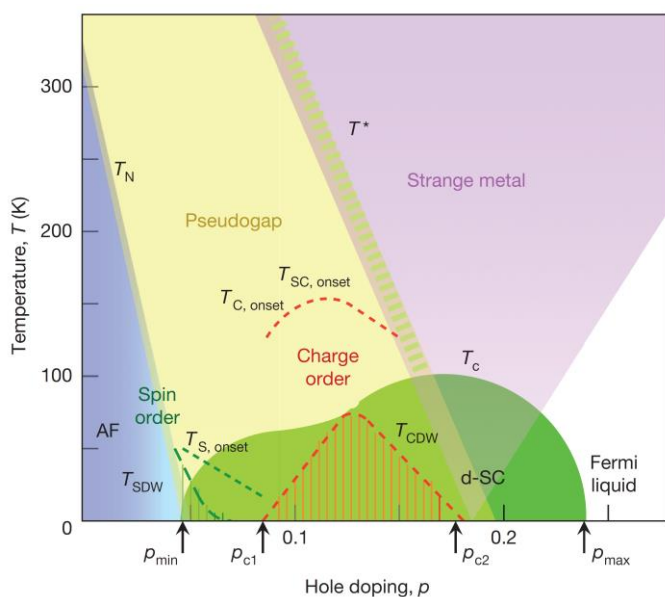


图 4-3 空穴型铜氧化物高温超导体的电子态相图³⁵

图中为 Norman M. R.、Uchida S. 与 Zaanen J. 等人经验总结的空穴型铜氧化物高温超导体的电子态相图。

在电子态相图上，空穴型和电子型的铜氧化物超导体也具有着较大的差别，如图 4-3 和 4-4 所示。在空穴型相图中，临近超导区域的附近存在着若干独特的有序态，包括：反铁磁态 (Antiferromagnetic, AF)、超导态、自旋有序态 (Spin Order)、电荷有序态 (Charge Order)、赝能隙区域 (Pseudogap)、奇异金属背景区域 (Strange Metal) 和费米液体背景区域 (Fermi Liquid)。这些有序态与超导电性存在着密不可分的联系，理清它们与超导电性之间的内在关系一直是铜氧化物超导体机理研究的重点。但如此复杂多变的相图结构又为超导机理研究带

来了极大的困难，这导致了空穴型铜氧化物目前还没有公认的完整相图。与空穴型铜氧化不同，电子型铜氧化物高温超导体的相图具有更加简单的结构，只包括：反铁磁态、超导态、奇异金属背景区域和费米液体背景区域。此外，电子型铜氧化物超导体还具有更低的上临界磁场，这为铜氧化物超导体的基态研究提供了便利。总的来说，电子型铜氧化高温超导体比空穴型具有更加简洁的相图结构和更低的上临界磁场，是铜基超导机理研究的优良载体。

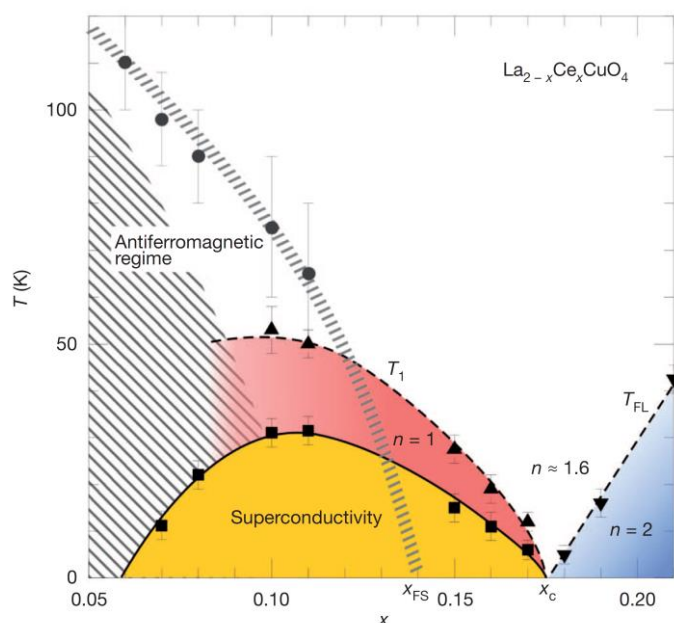


图 4-4 电子型铜氧化物高温超导体的电子态相图¹²¹

图中为 Jin K. 等人实验总结的电子型铜氧化物高温超导体的电子态相图。图中 n 表示正常态电阻随温度变化的指数项。

在电子型铜氧化物超导体中， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 是唯一一个掺杂范围可以覆盖最佳掺杂到完全过掺杂整个区域的体系，十分适合组合薄膜研究工作的开展，特别是量子临界现象研究。因此该课题选择 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 作为对象并以高通量研究模式来开展物性研究，期望可以再次实现大幅度提高超导物性研究效率的目的。而晶体材料的深入物性研究都是建立在高质量的样品基础上的，所以高质量的样品研制就是材料物性研究的首要任务。为方便该部分内容的展开，我们先对 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的材料研制进展进行简单的介绍。

4.1.1.1 块体材料的研制进展及其局限性

首先， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 晶体的 T 相结构是其在常压环境下的稳定相，而具有超导电性的 T' 相结构则是其亚稳相并难以自然地存在。所以制备具有超导电性的 T' 相结构 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 晶体具有较大的挑战性。1990 年，Muromachi E.T. 等人使用共沉淀法 (Coprecipitation Method) 首次成功制备出 T' 相的

$\text{La}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, 但可惜并未观测到本征的超导电性¹⁶¹。1994年, Yamada T. 研究组首次成功合成具有超导电性的 T'相多晶样品, 该合成方法十分复杂, 包括高温前驱物合成、低温氧化反应和中间温度退火形成 T'相三步¹⁶²。多晶样品的合成温度较低导致样品结晶性较差, 所以样品的超导转变也相对较宽。超导转变起始温度虽然可达到 T'相结构中最高 30K, 但是零电阻转变温度却只有 17K。此外, 杂乱取向的多晶样品并不利于物性研究的进一步深入开展。2003年, 日本 Oka K. 等人使用光学浮区法成功制备出 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 单晶样品, 只可惜该单晶样品为不超导的 T 相结构¹⁶³。总的来说, 制备具有超导电性的 T'相结构的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 单晶样品十分困难, 这严重阻碍着其物性研究的深入开展。为解决上述矛盾, 人们把目光转向了高质量的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 单晶薄膜样品研制。

4.1.2. $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的研制进展概况

与块体材料合成不同, 单晶薄膜是在衬底的辅助下实现生长的。当外延衬底的材料种类选取合适时, 衬底的表面化学能可以使目标沉积物的熔点大幅度降低。也就是说薄膜样品的合成温度可以比块体材料低。此外, 如果目标沉积物的原子, 或者是熔融粒子流, 以溅射的形式飞行到衬底上再实现吸附沉积。这种情况下, 粒子原有的动能也可以部分地转化为样品的成相结合能, 薄膜的合成温度还可以进一步的降低, 比如 PLD 和磁控溅射。同时衬底的外延作用对体材料中的某些亚稳相也可以起到稳定结构的作用, 这得益于衬底表面周期排布的原子与薄膜晶格的相互作用力。此外, 薄膜的生长环境多数处于远离平衡条件的情况, 这也有利于亚稳相结构的生长。而且, 单一取向的外延单晶薄膜也能物性研究的深入开展提供重要的样品保障。

最早薄膜制备工作是在 1995年, Matsuo Y. 等人使用 PLD 技术首次在 SrTiO_3 衬底成功制备出 T'相结构的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 单晶薄膜, 虽然薄膜样品并不具有超导电性, 但至少说明处于亚稳态 T'相结构的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 可以通过薄膜的形式稳定存在¹⁶⁴。2000年, 日本 NTT 基础研究实验室的 M. Naito 等人使用 MBE 方法首次成功制备出具有超导电性的 T'相结构 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 单晶薄膜¹⁶⁵, 对于最佳掺杂 $x = 0.109$ 样品的 T_c 可达到 30 K, 这是 T'相结构的电子型铜氧化物高温超导体中的最高记录。2002年, 日本产业技术综合研究所的 Sawa A. 等人也在 PLD 制备方法首次成功制备出具有超导电性的 T'相结构 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 单晶

薄膜¹⁶⁶, 实验中采用晶格失配度更小的 BaTiO_3 作为缓冲层以稳定 T' 相结构。2004 年, 中国科学院物理研究所的 Zhao B. R. 研究组首次使用磁控溅射技术成功制备出高质量的 T' 相结构 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 超导单晶薄膜¹⁶⁷。2007 年, 该研究组使用 PLD 技术再次实现了高质量的 T' 相结构 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 超导单晶薄膜的成功制备¹⁶⁸。我们团队将 T' 相结构 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 超导单晶薄膜的 PLD 制备工艺实现了极好的传承, 经过 10 多年的发展与优化, 不但样品质量得到了极大的提升而且还发展出高质量的 Ce 掺杂梯度分布的组合薄膜样品。

4.1.3. $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 材料研制进展概况小结

在电子型铜氧化物超导体中, $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 是唯一一个掺杂范围可以覆盖最佳掺杂到完全过掺杂整个区域的体系, 十分适合组合薄膜研究工作的开展, 特别是量子临界现象研究。因此该课题选择 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 作为对象并以高通量研究模式来开展物性研究, 期望可以再次实现大幅度提高超导物性研究效率的目的。此外, 我们还对 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的材料研制进展进行了简单的回顾, 历史进展表明 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的薄膜研制具有不可或缺的科研价值。



图 4-5 日本 Pascal 公司生产的激光分子束外延设备实物图

本章主要对高质量 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜样品的研制实验进行详细介绍。 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜样品的制备实验主要在日本 Pascal 公司生产的激光分子束外延设备上, 如图 4-5 所示。XRD 结构表征主要在安装有 Ge 单晶 (220)×2 单色器的 Rigaku SmartLab (9kW) X-射线衍射仪上进行, 该设备还安装有光斑直径为 0.4 mm 的微区扫描部件与聚焦面内扫描功能部件。温度依赖电阻测量主要在物理性质综合测量系统上进行。微观形貌观测实验主要在日立公司生产的扫描电子显微镜 SU5000 上进行。

4.2 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材制备

与 FeSe 课题相类似, 制备高质量的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材也是薄膜制备实验的首要任务。

该部分工作我们同样采用固相反应法制备 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 多晶靶材。原料分别为 Alfa Aesar 公司生产的 La_2O_3 , CeO_2 , CuO 粉原料, 它们的纯度均为 99.99%, 主要制备过程包括: 1) 去除结晶水; 2) 预合成; 3) 反复研磨煅烧; 4) 烧结粗胚片; 5) 最终成型烧结。

1) 去除结晶水: 先取合适质量 La_2O_3 粉末 900°C 预烧 12 h 去除结晶水, 以保证称量结果的精确性。

2) 预合成: 按所需要的配比称量 La_2O_3 , CeO_2 , CuO , 其中 CuO 根据具体需求合适地过量添加。将原料倒入研钵用勺子混合均匀后, 研磨 2 h 以上, 然后把混合均匀的粉料倒入坩埚并放进马弗炉 920°C 烧制 48 h, 进行预合成。

3) 反复研磨煅烧: 取出预合成完成的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 粉末研磨 1.5 h 以上, 装进坩埚放进马弗炉 940°C 烧制 24 h, 上述研磨煅烧操作重复执行 4 次以保证 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 多晶粉末的成相均匀性。

4) 烧结粗胚片: 取出已 4 次反复研磨煅烧的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 粉末研磨 1.5 h 以上, 使用模具压制粗胚片, 此时允许有断层和裂痕, 放进马弗炉 940°C 烧制 24 h。该操作可以增大 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 粉末晶粒, 以此减少最终压片成型过程中因体膨胀导致的切应力而形成的横向断层与裂痕。

5) 最终成型烧结: 取出 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 多晶料片, 使用研钵将其杵碎研细然后称量 10 g 粉末并使用改良过的定制磨具压制口径为 25 mm 靶材成品胚片, 成型压力加至 50 ton 为宜, 放进马弗炉 940°C 烧制 24 h, 此次烧结过程需要缓慢地升降温。

采用多次研磨反复煅烧制备方案, 可以制备出成相均匀、非纯杂质相对较少、致密度高且化学组分均匀的高质量系列 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材, 还可以根据实验需求控制系列靶材铜元素的过量程度, 如图 4-6 所示。

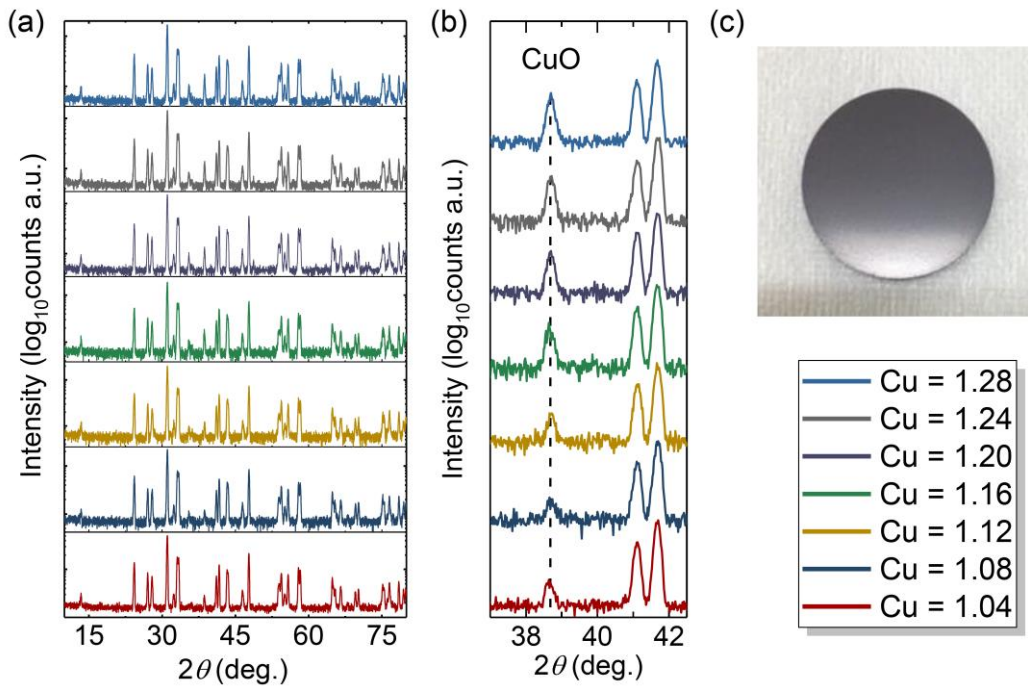


图 4-6 烧结成功的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材 图 (a) 为不同铜过量的 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{4\pm\delta}$ 靶材的 XRD θ - 2θ Scan 数据, 样品主相为 T 相结构的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 但并不影响靶材的最终使用。图 (b) 为 XRD θ - 2θ Scan 数据的区域放大图, 虚线位置表示 CuO 的对应峰位, 随着铜过量的增加 CuO 的峰强也在逐渐增强。图 (c) 为最终烧结完成的 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Cu}_{1+y}\text{O}_{4\pm\delta}$ 靶材, 靶材致密无裂痕, 表面具有釉面光泽。

通过 SSR 制备方案, 我们已成功制备出化学计量配比准确、成相均匀、非纯杂质含量少且致密度高的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材。得益于新的靶材制备工艺的优化, 特别是压片模具设计的改良优化, 靶材压制过程可以实现比原来工艺更高的成型压力, 靶材的质量得到大幅度的提高。新工艺制备所得的靶材具有更高的致密度而且体内没有明显的微小裂痕, 靶材的压制成功概率也由原来的低于 20 % 提高到 95 % 以上, 而且靶材具有比原来工艺更高的使用寿命。以前靶材连续使用 2 周左右就需要对靶材表面进行打磨, 新工艺制备的靶材则可以连续使用 2 ~ 3 月以上都不需要打磨, 而整个靶材的使用寿命则可以延长至 1 ~ 2 年。上述系列高质量靶材后续的薄膜研制实验提供重要的基础原料保证。

4.3 单一组分 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的质量优化

实现单一组分 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜质量的精准控制是高通量组合薄膜样品制备的关键前提, 所以探索薄膜的最佳沉积工艺参数整个薄膜研制工作的关键。

精细控制不同的制备工艺参数也是实现高质量 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的 LMBE 薄膜研制的关键。所以 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的整个 LMBE 研制实验也就是其制备工艺参数不断优化过程，不同制备各工艺参数的探索范围具体如下：

- n) 靶材基片间距：45 ~ 65 mm
- o) 沉积气氛：普通 O_2 氛围， $0.8 \times 10^{-1} \sim 2.0 \times 10^{-1}$ Torr
- p) 沉积温度：680°C ~ 820°C
- q) 激光能量：160 ~ 550 mJ
- r) 激光光斑面积： $0.3 \times 0.6 \text{ mm}^2$ ， $1.5 \times 3 \text{ mm}^2$
- s) 激光能量密度： $3.6 \times 10^3 \text{ mJ/cm}^2 \sim 3.1 \times 10^5 \text{ mJ/cm}^2$ （不考虑能量损耗）
- t) 激光重复频率：2 ~ 20 Hz
- u) 衬底： SrTiO_3 、 MgO 、掺 Nb: SrTiO_3 、LSAT
- v) 沉积时间：15 ~ 240 min
- w) 膜厚：20 nm ~ 320 nm
- x) 退火温度：680°C ~ 820°C
- y) 退火气氛：真空， $0.8 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-7}$ Torr
- z) 退火时间：0 min ~ 480 min

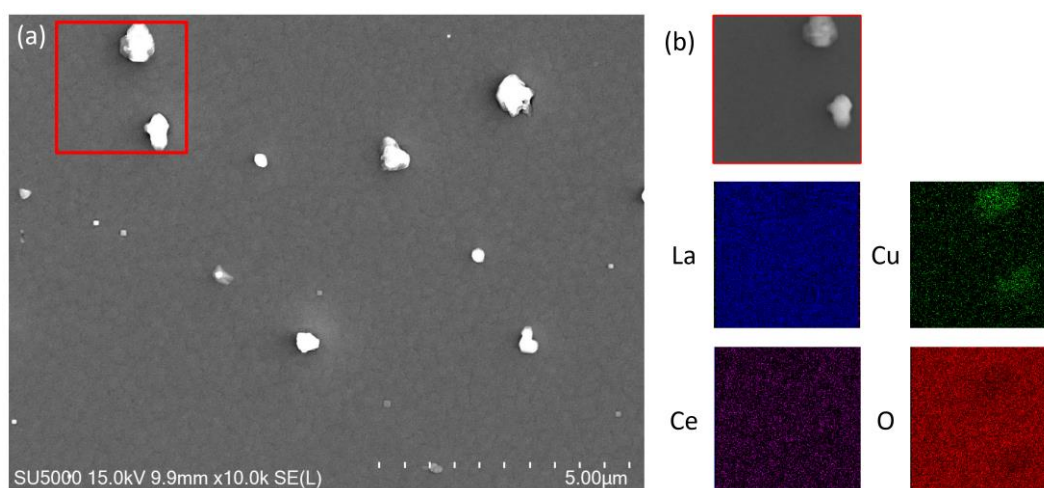


图 4-7 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜 Cu_2O 析出杂质 图中为 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜产生 Cu_2O 析出杂质时的 SEM 图像和对应的 EDX 成分 map 数据。数据表明当沉积过程中 Cu 元素比例过量时，薄膜表面容易形成 Cu_2O 析出杂质。图 (a) 为析出物形貌图像，图 (b) 则为析出物的化学成分 map 数据，析出物颗粒中明显 Cu 的含量较周边薄膜高而氧含量则相对较低，析出物为 Cu_2O 颗粒。

下面将会对 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜研制实验过程中具体遇到的一些问题进行详细的介绍。其中最为突出的问题就是薄膜沉积过程中沉积物化学组分比例偏析导致出现 La_2O_3 、 CeO_2 和 Cu_2O 析出物杂质，它们的尺寸大多为 1 μm 左右。它们的存在不但严重影响薄膜样品的结晶质量和降低薄膜样品的化学稳定性，还会为

薄膜的物性测量引入非本征的信号。当沉积过程中 Cu 元素比例过量时，在薄膜的表面和内部会出现 Cu_2O 析出杂质，如图 4-7 所示。如果 Cu 元素比例过少，则又会在薄膜的表面和内部出现 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质，如图 4-8 所示。

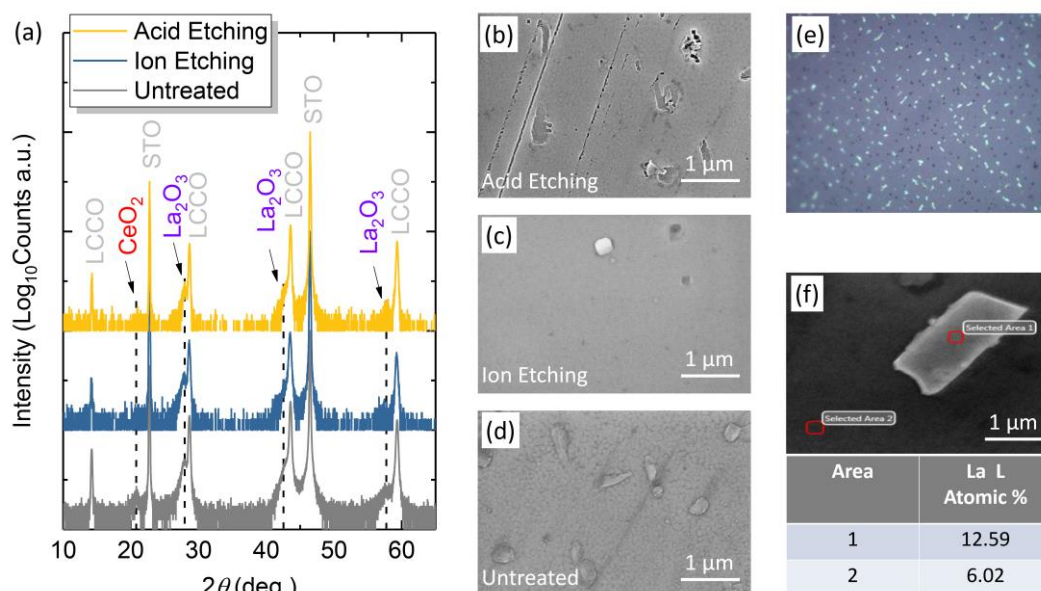


图 4-8 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质 图中为 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜产生 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质时的 XRD θ - 2θ Scan 数据、SEM 图像、千倍光学显微镜图像和对应的 EDX 成分分析数据。数据表明当沉积过程中 Cu 元素比例过少时，薄膜表面容易形成 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质。图 (a) 为薄膜样品未处理前，Ar 离子表面刻蚀和 HCl 表面刻蚀处理后的 XRD 数据，数据表明薄膜表面 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质被刻蚀掉之后样品内部仍然具有 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质。图 (b)、(c)、(d) 则分别为薄膜样品 HCl 表面刻蚀处理、Ar 离子表面刻蚀处理和未处理前的表面 SEM 图像。图 (e) 为薄膜样品表面未处理前的千倍光学显微镜图像，图中白色长条状物质为 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质。图 (f) 为薄膜样品表面未处理前的 EDX 化学成分分析数据，数据表明白色长条状物质的 La 元素含量明显比周边薄膜高，说明该杂质确实为 La_2O_3 ，但由于 Ce 的掺杂含量相对较少所以较难在 SEM 图像中找到 CeO_2 析出杂质。

4.3.1. 薄膜沉积气氛

$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的沉积过程需要在氧氛下进行。而保证氧的充足补给是制备高质量 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 超导薄膜的关键。首先 Cu-O 面作为超导发生层，它的结构完整性对超导起关键性的决定作用。其次，稀土元素和氧元素构成的载流子库层的氧含量也会改变参与超导的载流子浓度，进而间接地影响薄膜的超导电性。因此，对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的沉积过程，在不缺 Cu 的情况下，人们往

往会稍稍过量地引入氧含量以保证 Cu-O 面中氧原子结构的完整性，其中稍过量的氧原子则会以顶点氧或间隙氧的形式残留在薄膜里面，而这些过量氧原子又可以通过合适的后期真空退火进行去除。

氧氛的提供方式一般包括普通氧气、臭氧和等离子氧，它们之间差别主要是后两者的氧化活性远高于前者。当使用臭氧或者等离子氧来作为沉积氧氛时，薄膜沉积过程可以使用更低的生长气压，也就是沉积粒子具有更大的平均自由程。因此臭氧和等离子氧在传统分子束外延技术中得到了广泛的应用，并发展成为一门专有的氧化物分子束外延技术¹⁶⁹⁻¹⁷²。而对于 LMBE 系统，由于激光溅射出来的熔融粒子拥有较大的动能，所以在较大的气压氛围下粒子也是能够到达衬底表面的，也就是 LMBE 可以适应更宽的沉积气压范围。

在该工作中，我们的 LMBE 系统使用普通高纯氧作为沉积气氛，薄膜最佳沉积氧压为 $0.8 \times 10^{-1} \sim 2.0 \times 10^{-1}$ Torr。高纯氧沉积气氛不单只充当化学反应原料，它还会影响羽辉中熔融粒子的相互散射作用。 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 中各元素的原子质量具有较大的差异，它们在氧压中的散射作用也不尽相同，具体表现为越轻的元素所受到的散射作用就越强，这导致羽辉的化学成分和物质流沉积速率形成一个空间上的分布。对于羽辉的纵向分布，由羽辉的尾巴向焰心的方向逐渐靠近，不利于质量提升的熔融大液滴的含量会逐步增加，物质流沉积速率快速地增加，沉积物中的 Cu 元素含量逐渐增大，而氧的含量则同比逐渐地减少。而对于羽辉的横向分布，沿着中心往四周扩散的方向，熔融大液滴的含量会快速减少，沉积速率会快速地降低，而氧的含量则逐渐增加。

对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的 LMBE 沉积过程，越快的沉积速率往往需要补充更多的氧，在不改变氧氛活性的情况下，这意味需要更高的氧压。不同氧压会影响羽辉的大小和成分分布，从而影响薄膜的沉积速率和最终成分比例，所以选取合适氧压的关键就是使薄膜沉积速率和不同沉积元素补给比例达到合适的动态平衡。特别在不同的氧压下，羽辉形状大小的变化导致衬底表面在羽辉中的相对位置发生改变，它严重影响了 Cu 元素的化学组分含量，比如缺 Cu 产生的 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质就严重制约着薄膜质量的进一步提高，如图 4-9 所示。

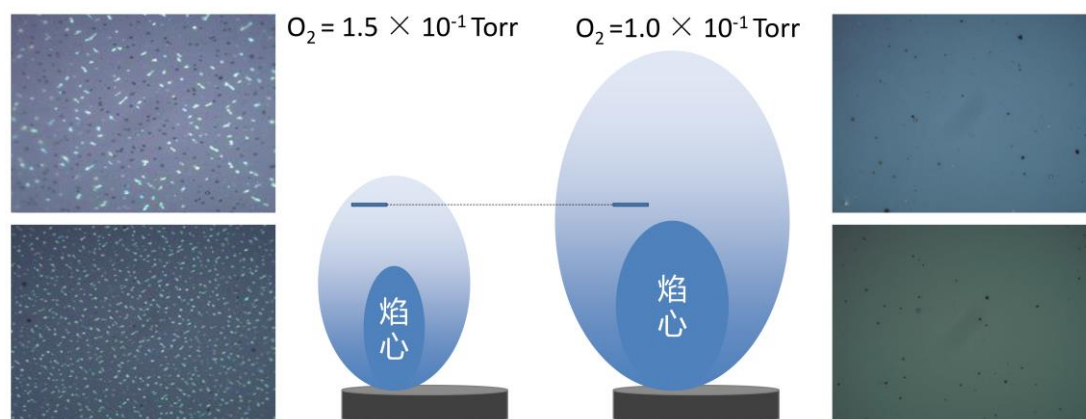


图 4-9 不同氧压 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的杂质析出情况 在其它沉积条件不变的情况下，图中左边表示氧压较大羽辉被严重压制形状较小的情况，此时衬底表面处于羽辉靠近尾巴部分的位置，该处羽辉的 Cu 元素含量比例过少，导致薄膜缺 Cu 产生 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质；图中右边则表示氧压较小的情况，羽辉形状相对较大，相当于衬底表面向羽辉焰心方向移动，该处羽辉的 Cu 元素含量比例相对原来增大，薄膜的 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质明显减少。其中虚线表示衬底表面的绝对位置不发生改变。两边的图片为对应氧压下薄膜样品表面的千倍光学显微镜图像，白色长条状物质为 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质。

4.3.2. 靶材基片间距

对于该部分工作，最佳的靶材基片间距为 50 mm ~ 60 mm。假设它条件不变，也就是羽辉的大小不变，靶材基片间距的变化主要影响薄膜的沉积速率，其次是对衬底表面熔融粒子的化学成分产生微弱的调控，而这微弱的调控会引起薄膜最终 Cu、O 原子含量变化。随着衬底的表面由羽辉的尾巴向焰心的方向逐渐靠近，薄膜的沉积速率快速增加，Cu 的含量比例逐渐增加，而 O 的含量则逐渐减少。所以选取合适的靶材基片间距，也可以在一定的范围内调控薄膜沉积速率和不同沉积元素补给比例之间的动态平衡。特别是不同靶材基片间距导致的 Cu 元素含量变化也会影响薄膜的最终成相质量，它的原理与羽辉形状大小改变导致不同杂质析出相类似。羽辉中不同位置 La、Ce、Cu 的沉积比例差异导致了薄膜具有不同的 La_2O_3 、 CeO_2 杂质析出情况，如图 4-10 所示。

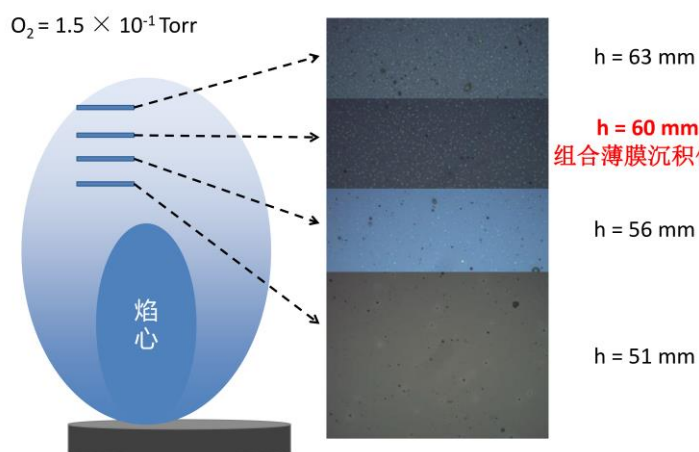


图 4-10 不同靶材基片间距 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的杂质析出情况 沉积氧压为 1.5×10^{-1} Torr 时，随着靶材基片间距的缩短， La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质的含量也在逐渐减少并消失。

4.3.3. 激光溅射能量密度

在该工作中，薄膜沉积的最佳激光能量密度为 $10 \times 10^3 \text{ mJ/cm}^2$ 。这是由于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材的导电性较差而具有较弱的电场屏蔽作用，靶材的表层物质对激光能量的吸收较为充分，因此它适合使用较低的激光能量密度。 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材中的 La、Ce、Cu、O 的原子质量差异较大，而且它们的游离逃逸功也不尽相同，所以在激光的烧蚀下它们具有着不一样的挥发比例，具体表现为越轻的元素缺失得越快。其中的最轻的 O 元素能通过氧氛有效地补给，可以不用多做考虑。靶材中 Cu 元素相对 La、Ce 要轻，它的挥发比率要高于后两者。所示经过多次的激光烧蚀累积作用后，靶材的表层容易产生 Cu 元素的缺失，此时需要对靶材表面进行打磨。此外，不同的激光能量密度当然也会影响羽辉形状的大小和化学成分分布。具体的表现为越高的激光能量密度对应越大的羽辉形状和越高的 Cu 挥发比率。

4.3.4. 激光溅射频率

如果保持其它条件不变，激光频率一般只影响薄膜的沉积速率。对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜，它不适合太快的激光频率，也就是不适合过快的沉积速率，过快的沉积速率不利于薄膜的单一取向生长。首先，薄膜表面吸附的原子需要足够的弛豫时间来进行扩散、补氧和结晶成核长大。其次，先完成沉积的薄膜会在沉积过程中经历持续的退火，使得其原子获得充分的扩散和位置弛豫。只是该过程一直保持氧元素稍过量的动态补充，而稍过量的氧原子又可以通过后期的真空退火去除。也就是在合适的氧氛补充环境下，沉积速率越慢薄膜原子的扩散

和弛豫就越充分，此时薄膜的结晶质量也就越高。在这里， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜沉积的最佳激光频率为 4 Hz，此时的沉积速率约为 2 nm/min。

4.3.5. 薄膜沉积温度

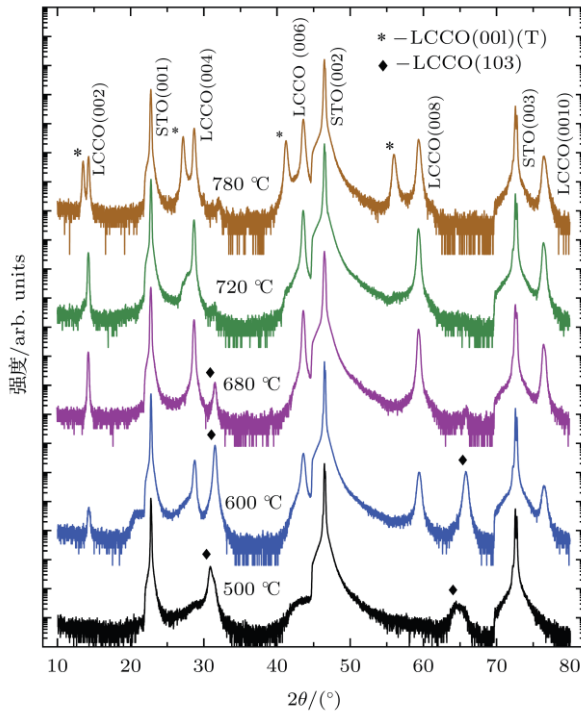


图 4-11 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜不同沉积温度的成相¹⁷³ 图中为不同 PLD 沉积温度 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}/\text{SrTiO}_3$ 薄膜的 XRD θ - 2θ Scan 数据。薄膜只在 720°C 附近成单一(001)取向的 T' 相；沉积温度低于 680°C 时，薄膜开始出现疑似(103)取向的杂相；沉积温度高于 720°C 时，薄膜则出现非超导 T 相。

不同的沉积温度主要影响 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的成相情况，如图 4-11 所示¹⁷³。只当名义的沉积温度为 720°C 时，才能获得没有杂质的单一 (001)取向的纯 T' 相结构 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜。温度过高会出现非超导的 T 相结构杂质。而温度过低则出现疑似(103)取向的 T' 相杂质。

由于 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质的 XRD 峰位与 T 相的对应峰位十分接近，这使得人们容易误把 La_2O_3 、 CeO_2 看成 T 相杂质。而 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜变温沉积实验正好可以为 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质的甄别提供重要的参考，如图 4-12 所示。虽然 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质的 XRD 峰位与 T 相的峰位十分接近，但是 T 相的峰位会随着沉积温度的变化而发生改变，而 La_2O_3 、 CeO_2 等析出杂质的 XRD 峰位不会随沉积温度的改变而发生变化或消失，如此就可以准确地区分 La_2O_3 、 CeO_2 等析出杂质。

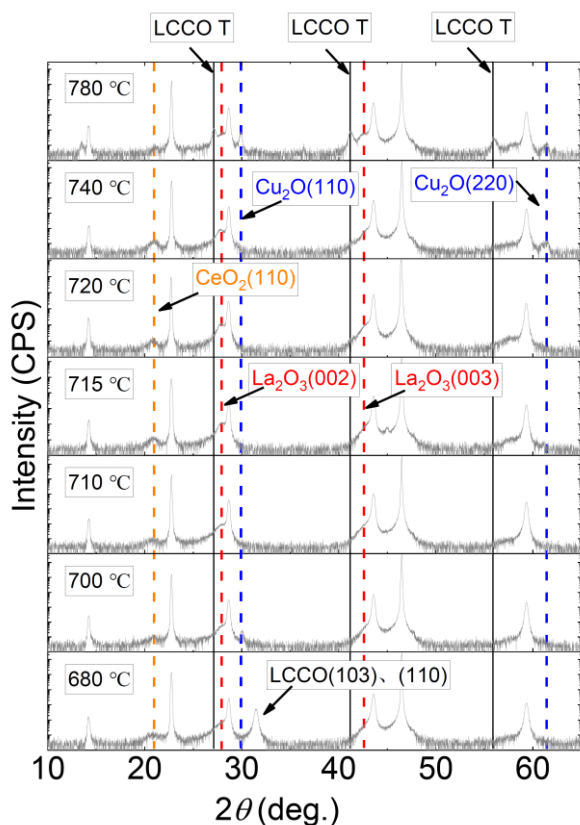


图 4-12 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质随温度的变化 图中橙色、红色、蓝色和黑色竖直线分别代表 CeO_2 、 La_2O_3 、 Cu_2O 和 T 相等析出杂质。其中 CeO_2 、 La_2O_3 、 Cu_2O 析出杂质与 T 相、(103)、(110) 杂质不同，它们是不会随着沉积温度的改变而发生变化或消失。

4.3.6. 靶材名义配比

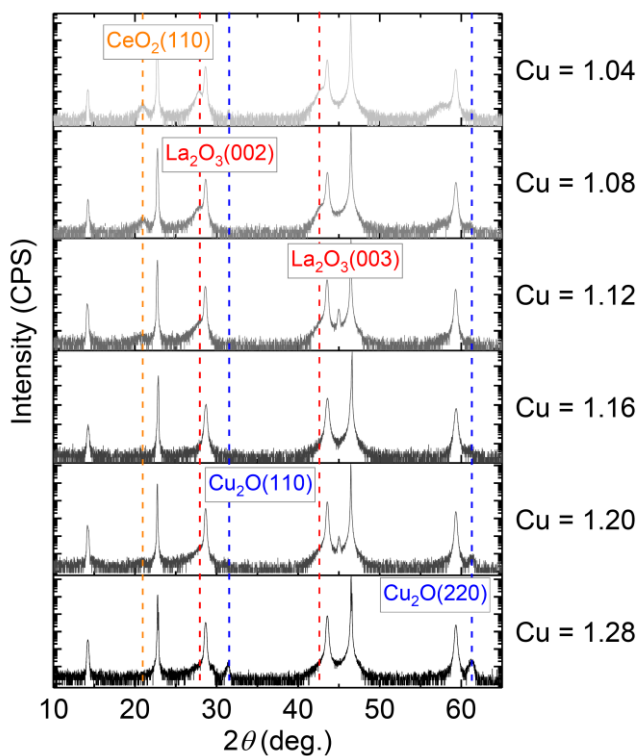


图 4-13 薄膜析出杂质与靶材 Cu 含量的关系 当 Cu 元素过量由 4% 逐步增加至 12% 时， La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质会随着 Cu 元素含量的增加而逐渐减少并消失。当 Cu 元素过量为 16% 时，薄膜样品没有任何的析出杂质，此时薄膜样品的质量最佳。当 Cu 元素过量由 20% 进一步增加至 28% 时，薄膜样品开始出现明显的 Cu_2O 析出杂质，而且杂质含量会随着 Cu 过量增加而不断增大。

靶材作为 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜沉积的物质来源，改变靶材的组分配比必然会影 响薄膜样品的最终化学组分。首先靶材的名义配比决定了羽辉化学组分的整体

基调,然后氧氛的散射和激光烧蚀的能量密度影响羽辉化学成分空间上分布的微弱差异。通过选取合适的氧压、靶材基片间距,激光能量密度、溅射频率和沉积温度,使薄膜沉积过程处于最佳的生长速率而且与氧氛的补给正好匹配的状态,此时我们可以通过微调靶材的 Cu 过量以精细控制薄膜杂质的析出情况,如图 4-13 所示。

薄膜样品中的 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质除严重影响薄膜样品的结晶质量和降低薄膜样品的化学稳定性外,还会为薄膜的物性测量引入非本征的信号。比如在 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜样品的点接触隧道谱测试实验中, La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质会对实验带来严重的困扰,随着析出杂质含量减少点接触隧道谱的数据会变得越来越干净和本征,如图 4-14 所示。

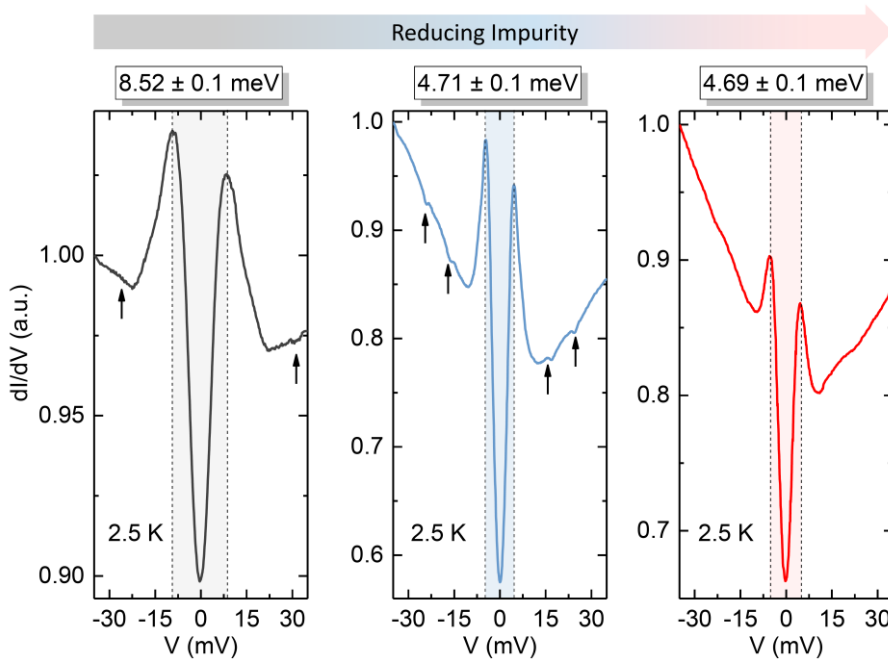


图 4-14 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质对点接触测量的影响 上图为不同析出杂质含量 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜样品的点接触隧道谱数据,从左到右 La_2O_3 、 CeO_2 析出杂质逐渐减少,三个样品 $T_c \sim 24 \text{ K}$ 。析出物杂质较多的时候薄膜样品无法调试出超导相干峰信号。只当析出物减少到一定程度,薄膜才开始出现相干峰信号,但此时信号夹杂太多非本征信息。超导能隙偏大为 8.52 meV ,因为隧道结上串联了一个不超导的正常大电阻,导致超导结部分实际分压减小,所以需要加更大电压才能看到相干峰,而且数据背景具有明显的鼓包。随着析出杂质含量减少点接触隧道谱的数据会变得越来越干净和本征,测量所得超导能隙变为 $\sim 4.7 \text{ meV}$ 的正常水平。

4.3.7. 薄膜的退火

在不改变晶体材料化学成分的情况下,合适的退火可以让晶格中的原子获得更充分的扩散和弛豫,这使得晶体具有更为完整的周期原子排布,也就是获得更高的结晶质量。

对于 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜,薄膜沉积完成后不同的退火条件对薄膜样品质量起到至关重要的影响作用¹⁰⁸,该部分以最佳掺杂 $\text{Ce} = 0.1$ 的薄膜样品为例进行详细说明。 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的退火过程主要包括两个作用:1) La、Ce、Cu 原子位置的扩散、弛豫;2) 氧原子的进出。首先,当温度不超过 T 相的成相边界时,越高的退火温度则意味着薄膜样品的化学活性越强,此时晶格原子位置的弛豫过程也就越活跃,当然也包括氧原子的进出变得越发剧烈。其次,先完成沉积生长的部分薄膜的原子也能在后续沉积过程中获得一定程度的扩散和位置弛豫,只是该过程一直保持稍过量氧的动态补充,而过量的氧恰好可以通过后期的真空退火去除。薄膜的退火作用一直贯穿了沉积和后期保温两个过程,所以在讨论后期保温退火作用的时候必须得把沉积过程也考虑在内。在该部分工作中,薄膜的名义沉积温度为 $740\text{ }^\circ\text{C} \sim 750\text{ }^\circ\text{C}$,沉积速率为 2 nm/min ,持续时间为 100 min 。所以我们认为在沉积过程中 La、Ce、Cu 原子位置已经获得了充分的扩散和弛豫,薄膜的后期保温退火过程只需要考虑氧含量的变化。 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜后期的真空保温退火温度保持与沉积温度一致。

为保证 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜超导发生层 Cu-O 面的完整性,在薄膜的沉积过程会提供一个稍微过量的氧补给,稍过量的氧含量又会以间隙氧或顶点氧的形态存在薄膜内部。当薄膜沉积氧氛压强较高约为 $1.5 \times 10^{-1}\text{ Torr}$ 时,过量氧补给产生的间隙氧或顶点氧的含量较多。此时多余的间隙氧或顶点氧原子使得晶格原子的排布出现较多的扭曲,这些扭曲又充当了后期真空环境下保温退火过程中氧原子进出的通道,这使薄膜样品氧含量对不同的退火时间展现出一个先增后减的依赖关系,如图 4-15 所示。一开始薄膜内部含有大量的间隙氧或顶点氧,随着真空退火时间的增加薄膜载流子库层中过量的氧优先被排出,这过程对应着电子载流子浓度在逐渐增加且杂质散射逐渐减弱,薄膜样品的 T_c 、 RRR 逐渐上升并达到最大值。薄膜样品的 T_c 、 RRR 逐渐达到最大值时,薄膜载流子库层中过量的氧杂质恰好被排光。由于较多氧原子进出通道的存在,随着退火时间的进一步延

长，超导发生层 Cu-O 面的氧原子开始被排除体外，Cu-O 面的完整性被破坏导致了 T_c 和 RRR 的快速下降。

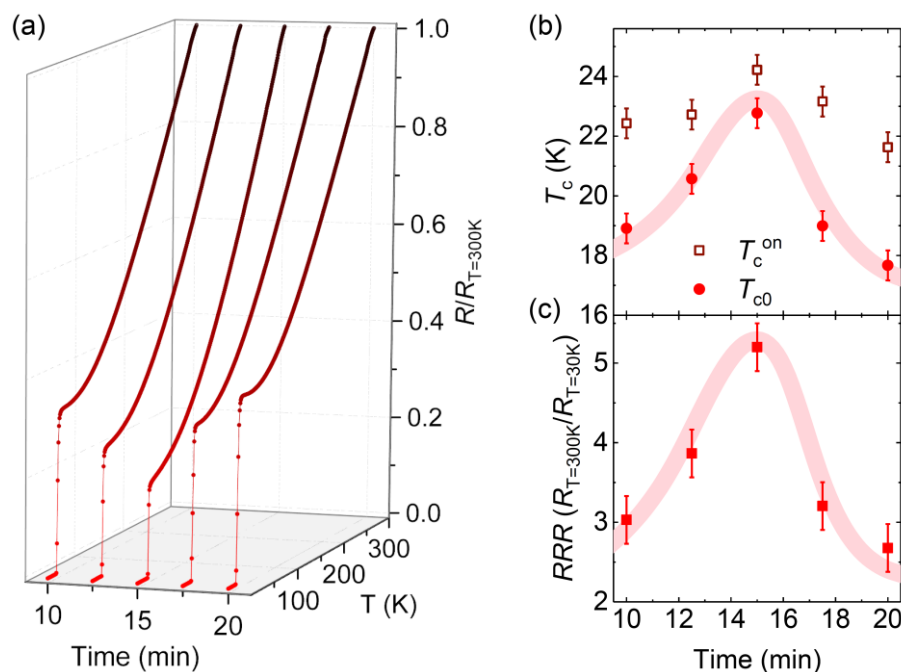


图 4-15 高沉积氧压 La_{2-x}Ce_xCuO_{4±δ} 薄膜的退火效果 图中为薄膜沉积氧压为 1.5×10^{-1} Torr 时不同退火时间的 $R-T$ 数据及其对应的 T_c 、 RRR 。薄膜样品的沉积温度和退火温度均为 740°C ，退火真空约为 10^{-6} Torr 量级。薄膜样品的 T_c 、 RRR 与退火时间存在一个 Dome 形状的依赖关系。

稍微减低薄膜沉积氧压至 1.0×10^{-1} Torr，这可以在保证 Cu-O 面氧含量的完整补给基础上尽量压制过量氧杂质的生成。此时薄膜样品按照着最佳的氧含量进行沉积生长，晶格原子的排布周期性十分完整且致密，薄膜缺少可供氧原子进出的通道，这使薄膜样品氧含量不随真空退火时间发生改变，如图 4-16 所示。首先，薄膜样品以最佳的氧含量进行沉积生长并不存在过量的杂质氧，所以薄膜样品无需经过真空退火也可以具有最佳的 T_c 和 RRR 。而且薄膜晶格原子的排布周期性十分完整且致密没有可供 Cu-O 面的氧原子进出的通道，这导致 T_c 和 RRR 不随真空退火时间发生改变并一直保持在最佳值。此外，当后期退火保持与沉积氧气压强一致的氧氛条件时，随着退火时间的增加薄膜载流子库层中的多余的氧杂质含量会快速增长，薄膜样品 T_c 、 RRR 也会极快速地下降，这表明该沉积氧气压强具有足够的氧补给化学活性。

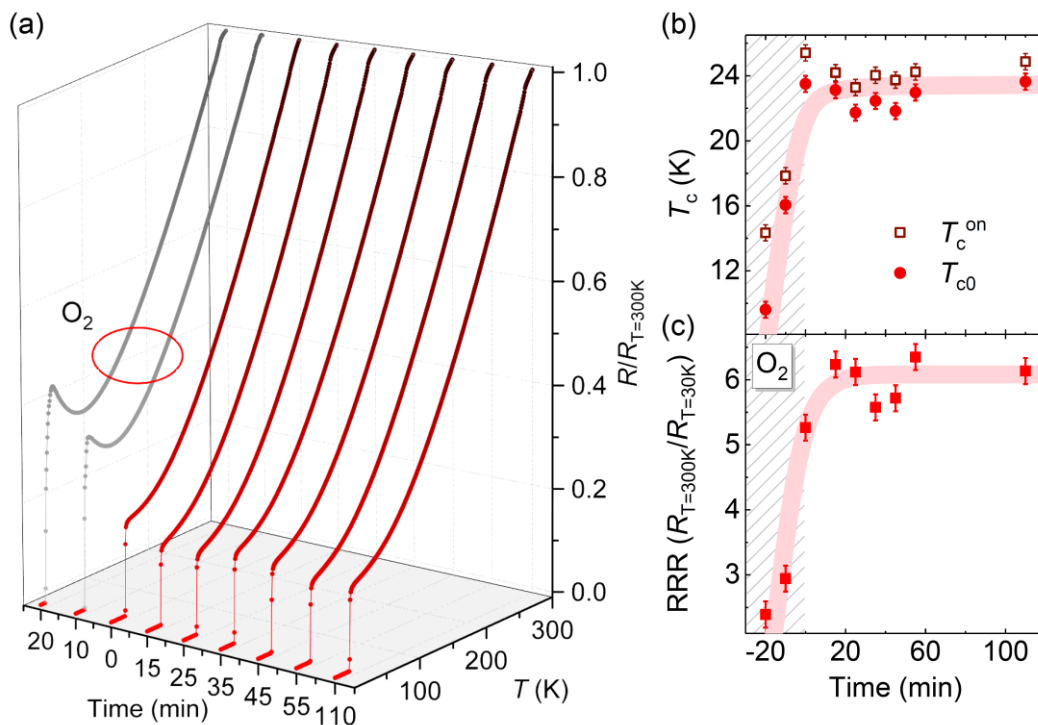


图 4-16 低沉积氧压 $La_{2-x}Ce_xCuO_{4\pm\delta}$ 薄膜的退火效果 图中为薄膜沉积氧压为 1.0×10^{-1} Torr 时不同退火时间的 $R-T$ 数据及其对应的 T_c 、 RRR 。薄膜样品的沉积温度和退火温度均为 $740^\circ C$ ，灰色曲线代表退火氧压为 1.0×10^{-1} Torr 的薄膜样品，红色渐变曲线则代表退火真空约为 10^{-6} Torr 量级的薄膜样品。除氧氛退火环境外，薄膜样品的 T_c 、 RRR 不随退火时间发生改变。

为进一步验证上述氧含量控制原理的准确性，我们将薄膜沉积氧压稍微增加至 1.1×10^{-1} Torr，预期能在薄膜沉积过程中微弱地增加载流子库层的杂质氧含量。此时薄膜氧含量与退火时间的增加展现一个先减少然后趋于稳定的依赖关系，薄膜样品的 T_c 、 RRR 则展现先增加后稍微减少最后稳定持平的变化规律，如图 4-17 所示。首先，薄膜以微弱过量的氧含量进行沉积生长，微量的氧杂质使得晶格原子的排布出现较多的扭曲，薄膜存在极少量可供 Cu-O 面的氧原子进出的通道。在后期真空退火过程中，薄膜样品先快速地将载流子库层的氧杂质排除干净，此时薄膜的 T_c 、 RRR 快速提升。其次，由于薄膜样品只存在极其微量的 Cu-O 面里氧原子的进出通道，随着真空退火时间的增加，薄膜只能排出 Cu-O 面里数量极其有限的氧原子，所以薄膜样品的 T_c 、 RRR 会出现微弱的下降并趋于稳定不变的变化规律。

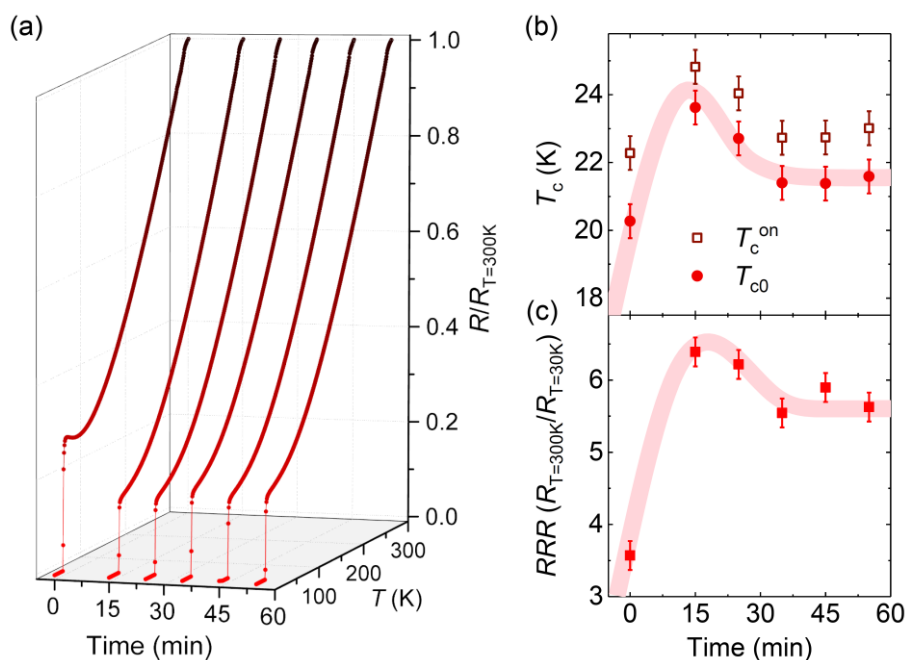


图 4-17 微调沉积氧压 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的退火效果 图中为薄膜沉积氧压为 1.1×10^{-1} Torr 时不同退火时间的 $R-T$ 数据及其对应的 T_c 、 RRR 。薄膜样品的沉积温度和退火温度均为 750°C ，退火真空约为 10^{-7} Torr 量级。薄膜样品的 T_c 、 RRR 与退火时间的增加展现一个先增加后稍微减少最后稳定持平的依赖关系。

取用最佳的薄膜沉积位置，选取 Cu 过量 16 % 的靶材，选择足够慢的沉积速率 $v = 2 \text{ nm/min}$ ，采用相匹配的最佳氧氛补给气压 $P = 1.0 \times 10^{-1}$ Torr，促使 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜均处于最佳的沉积环境是实现高质量薄膜制备的关键。因为此时的薄膜沉积过程具有最完美 La、Ce、Cu 沉积比例，最佳的氧元素含量，最充分的晶格原子位置弛豫，薄膜样品具有最为致密的结晶质量，这使得退火时间的长短对样品质量已无明显的影响。

4.3.8. 薄膜质量均匀性

在保证衬底沉积温度均匀前提下， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 羽辉的化学成分和物质流沉积速率存在空间上的分布差异，所以选择合适的沉积位置是保证薄膜样品均匀性的关键，如图 4-18 所示。在羽辉的正中心存在大量的熔融大液滴，而在边缘则会由于气氛散射的原因导致化学成分和沉积物流量的突变，所以最佳沉积位置为稍微偏离羽辉的中心而又不过于靠近边缘的区域。在找到最佳沉积位置后，固定其它制备工艺参数为最佳条件不变，我们可以实现薄膜样品的厚度不管是在同一块样品的不同区域还是不同制备批次样品之间都具有测量误差范围内的一

致性，如图 4-19 所示。此外，我们还可以实现不同 Ce 掺杂薄膜样品质量均匀性的高度一致，如图 4-20 所示。上述薄膜样品的均匀性不管是在空间还是时间上都具有高度的一致性，这为后续的 Ce 掺杂梯度组合薄膜制备打下了坚实的基础。

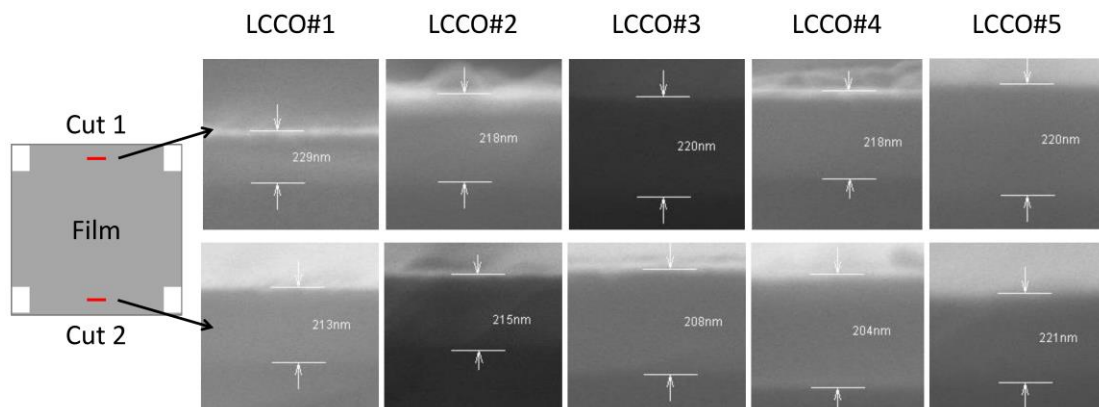
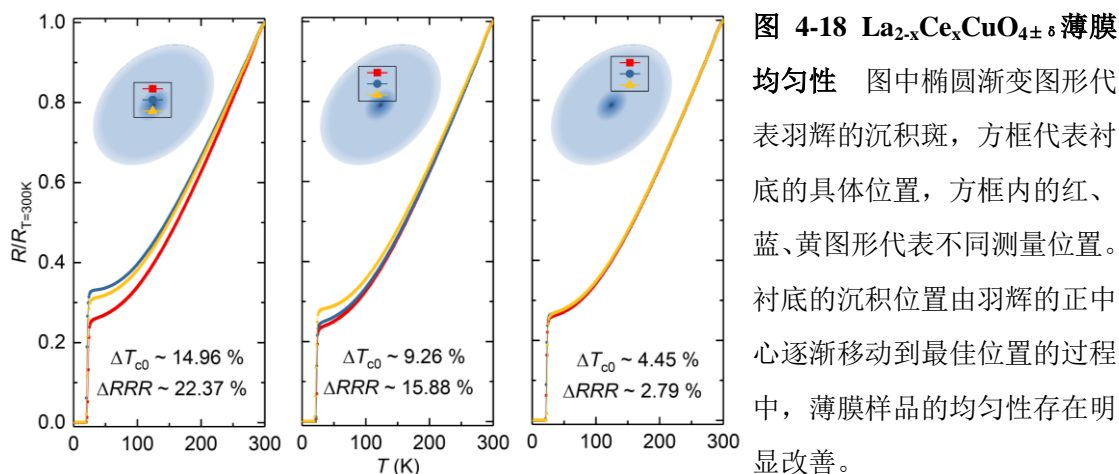
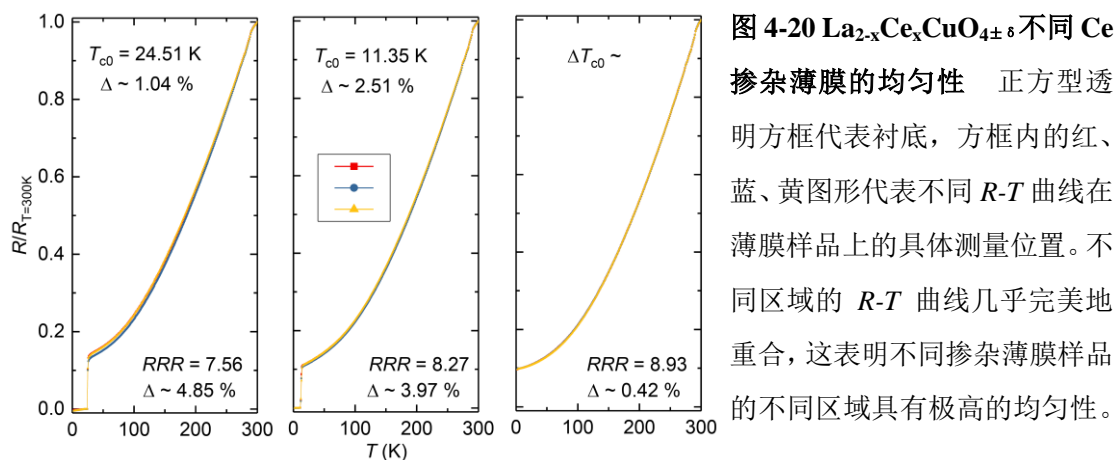


图 4-19 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜厚度均匀性 图中为不同薄膜在样品两端不同断面的 SEM 图像，数据表明薄膜样品的厚度不管是在同一样品的不同区域或者是不同薄膜样品之间都具有测量误差容许范围内的一致性。



4.3.9. 单一组分薄膜质量优化过程小结

我们对单一组分 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜研制实验过程中具体遇到的一些问题进行详细的介绍。其中最为突出的问题就是薄膜沉积过程中沉积物化学组分比例偏析导致出现 La_2O_3 、 CeO_2 和 Cu_2O 析出物杂质，它们不但严重影响薄膜样品的结晶质量和降低薄膜样品的化学稳定性，还会为薄膜的物性测量引入非本征的信号。为此，我们对 1) 薄膜沉积气氛；2) 靶材基片间距；3) 激光溅射能量密度；4) 激光溅射频率；5) 薄膜沉积温度；6) 靶材名义配比；7) 薄膜退火和 8) 薄膜质量均匀性等方面进行详尽的探索。最终通过取用最佳的薄膜沉积位置，选取 Cu 过量 16% 的靶材，选择足够慢的沉积速率 $v = 2 \text{ nm/min}$ ，采用相匹配的最佳氧氛补给气压 $P = 1.0 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ ，促使 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜均处于最佳的沉积环境是实现高质量薄膜制备的关键。因为此时的薄膜沉积过程具有最完美 La、Ce、Cu 沉积比例，最佳的氧元素含量，最充分的晶格原子位置弛豫，薄膜样品具有最为致密的结晶质量，这使得退火时间的长短对样品质量已无明显的影响。这些高质量薄膜样品的均匀性不管是在空间还是时间上都具有高度的一致性，这为后续的 Ce 掺杂梯度组合薄膜制备打下了坚实的基础。

4.4 Ce 掺杂梯度 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜的研制

在电子型铜氧化物超导体中， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 是唯一一个掺杂范围可以覆盖最佳参杂到完全过掺杂整个区域的体系，十分适合组合薄膜研究工作的开展，特别是量子临界现象研究。因此制备高质量的 Ce 掺杂梯度组合薄膜具有重大科研价值。

在多年的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜沉积经验积累的基础上，我们研究组进一步发展出 Ce 掺杂梯度分布的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜高通量研究模式。组内 Yuan J. 老师首次成功制备出 Ce 掺杂具有线性梯度分布的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜样品，如图 4-21 所示¹⁰⁷。并且在组合薄膜上观测到 T_c 随不同区域样品 Ce 掺杂变化而发生改变的规律，如图 4-22 所示¹⁰⁷。上述 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜样品的成功制备是从零到有的突破，这用实验事实证明了 Ce 掺杂梯度 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜的高通量研究模式是可行的，所以继续优化组合薄膜样品质量既有重要的科研前景。

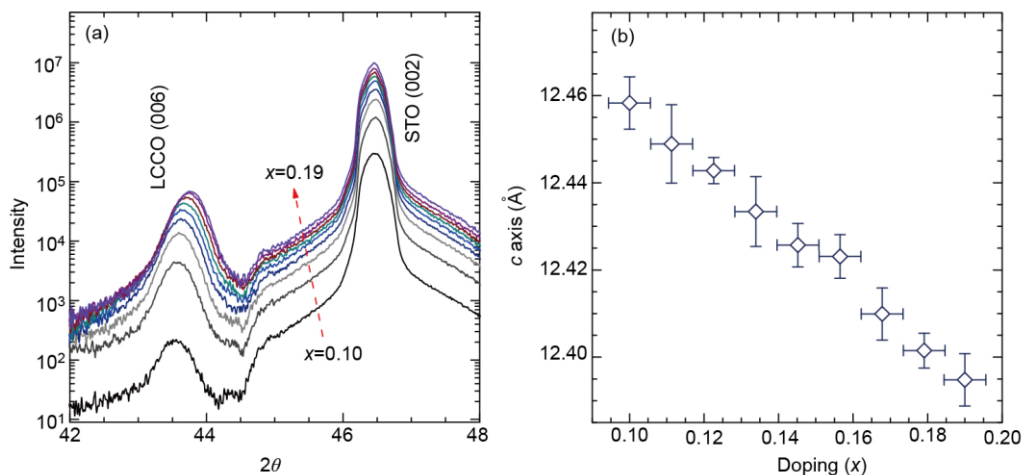


图 4-21 Ce 掺杂线性梯度分布的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜样品¹⁰⁷ 图 (a) 为 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜样品的微区 XRD 数据。图 (b) 数据表明不同区域的薄膜样品 c 轴长度会随着 Ce 掺杂的增加而逐渐减小，不同区域薄膜样品化学组分使用 WDS 进行标定，组合薄膜不同区域样品的 Ce 掺杂含量会梯度方向发生线性变化。

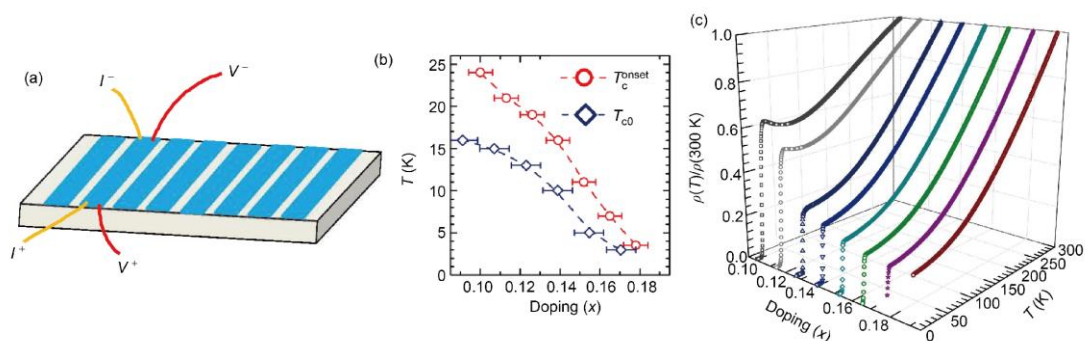


图 4-22 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜样品 T_c 的渐变¹⁰⁷ 将组合薄膜样品光刻造型成分离的八个独立电阻桥路，不同区域样品 T_c 随 Ce 掺杂含量的增加而逐渐降低，部分区域样品的 $R-T$ 曲线存在明显的低温上翘。

4.4.1. 掩模原理

基于 LMBE 系统的组合掩模技术的关键就是在衬底表面与沉积羽辉之间设置一块特定形状且可以在水平方向平行移动的金属掩模版，如图 4-23 所示¹⁰⁷。当沉积 A 靶材成分的薄膜时，控制金属掩模版的联合平行移动，控制衬底表面不同区域的暴露时间，这使得 A 成分薄膜的厚度呈现斜坡形状的梯度分布。然后更换 B 靶材进行薄膜沉积，控制金属掩模版与激光溅射的联动，实现衬底表面不同区域暴露时间分布刚好与 A 靶材溅射过程相反，在具有梯度厚度的 A 成分薄膜上沉积相反梯度厚度的 B 成分薄膜。此时，控制 A、B 两层薄膜的总厚度

在一个原胞层量级附近以实现两种成分的均匀混合。最后只需要多次地交叠重复上述 A、B 成分薄膜的沉积并在沉积完成后进行合适的退火就可以获得 A、B 成分梯度分布的组合薄膜样品。

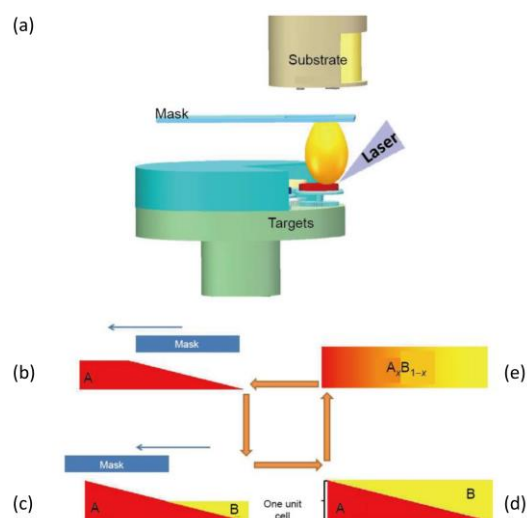


图 4-23 组合掩模技术原理示意图¹⁰⁷ 图(a) 为 LMBE 组合掩模系统的模型构造图，其中蓝色薄片代表组合联动金属掩模版。图(b)

为斜坡状梯度分布的 A 成分薄膜沉积过程原理示意图，主要通过金属掩模版的水平移动来控制衬底表面的暴露时间来实现 A 成分薄膜厚度的梯度。图(c)为斜坡状梯度分布的 B 成分薄膜沉积过程示意图，同样以控制金属掩模版的水平移动来实现 B 成分薄膜与 A 成分薄膜相反的梯度厚度分布。图(d)、(e)表示 A、B 成分薄膜在原胞层级别厚度范围内进行扩散混合的过程示意图。通过图(d)、(e)、(d)、(e)四个过程的多次重复循环，最终可以获得具有 A、B 成分梯度分布的组合薄膜样品。

4.4.2. Ce 掺杂梯度组合薄膜的制备与表征

对于 Ce 掺杂梯度 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜，只要将 A、B 两种成分更换成不同的 Ce 掺杂组分即可。由于组合薄膜制备过程涉及两个不同组分的反复交替制备，而且要求精准控制不同组分在衬底不同区域的沉积厚度，所以严格实现不同组分沉积均匀性在时间和空间上的高度一致是 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜制备的关键前提，当然也包括了要求不同组分薄膜均具有极高的样品质量。两种不同组分交替生长的过程中需要足够的等待时间来实现更换靶材、激光溅射和金属掩模版移动三者之间的联动配合，这使得整个组合薄膜沉积时间需要大幅度地延长至 4 ~ 6 h，而且中途还引进了反复多次的退火过程。所以取用最佳的薄膜沉积位置，选取 Cu 过量 16% 的靶材，选择足够慢的沉积速率 $v = 2 \text{ nm/min}$ ，采用相匹配的最佳氧氛补给气压 $P = 1.0 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ ，促使不同组分 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜均处于最佳的沉积环境是高质量 Ce 掺杂梯度组合薄膜成功制备的另一个关键。因为此时的薄膜沉积过程具有最完美 La、Ce、Cu 沉积比例，最佳的氧元素含量，最充分的晶格原子位置弛豫，薄膜样品具有最为致密的结晶质量，这使得退火时间的长短对样品质量已无明显的影响。

通过严格控制不同组分薄膜沉积均匀性在时间和空间上的一致性，并克服长时间的反复退火对 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的不良影响，我们成功制备出不同 Ce 掺杂分布范围的组合薄膜样品，如图 4-24 所示。对于 Ce 掺杂分布范围为 0.10 ~ 0.19 的组合薄膜样品，最佳掺杂区域样品 T_{c0} 最高可达 26 K 以上，而且该高质量样品可以被连续重复制备。而对于 0.15 ~ 0.19 的组合薄膜样品，0.15 掺杂区域样品的 T_{c0} 可达 11.05 K，这与正常水平持平。由于薄膜样品没有刻蚀出独立分离的电阻桥路，掺杂为 0.19 区域理应为不超导的样品，但是它会被附近超导区域样品短路而导致 $R-T$ 曲线能观测到超导转变。

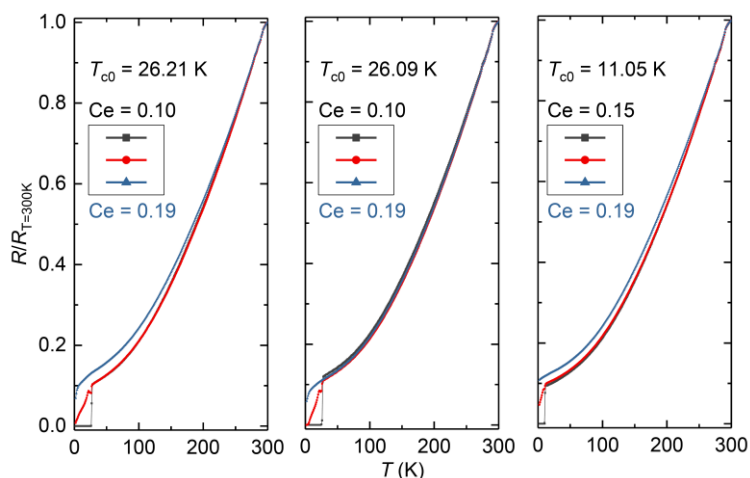


图 4-24 不同 Ce 掺杂梯度组合薄膜 $R-T$ 数据 对于 0.10 ~ 0.19 组合薄膜样品，最佳掺杂区域 T_{c0} 最高可达 26 K 以上，

而且该高质量样品可以被连续重复。对于 0.15 ~ 0.19 的组合薄膜样品，掺杂为 0.15 区域样品的 T_{c0} 可达 11.05 K，与正常水平持平。由于薄膜样品没有刻蚀出独立分离的电阻桥路，掺杂为 0.19 区域理应为不超导的样品，但是它会被附近超导区域样品短路而导致 $R-T$ 曲线能观测到超导转变。

我们将 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 大小的组合薄膜样品沿 Ce 掺杂梯度方向均匀分成 20 个区域，并对每个区域进连续的微区 XRD 扫描，如图 4-25 所示。组合薄膜样品整个区域样品的衍射曲线均能完美地重合到一起并且没有看到任何的杂质峰型，这表明不同区域样品均成纯(001)取向的 T' 相结构 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 并具有较好的外延结晶质量。沿着 Ce 掺杂的梯度方向，从样品的一端到另一端， $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的衍射峰位会随着 Ce 掺杂的增加而逐渐往高角度方向偏移，也就是随着 Ce 掺杂的增加样品的 c 轴在逐渐减少。通过组合薄膜的微区 XRD 实验数据，我们可以快速地构建 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜晶格常数的准确数据库，如图 4-26 所示。对于 Ce 掺杂分布范围均为 0.10 ~ 0.19 的不同批次组合薄膜样品，它们的晶格常数随 Ce 掺杂演变的分布规律可以完美地贴合到一起。而且当掺杂分布范围聚焦放大到 0.15 ~ 0.19 时，组合薄膜样品的晶格常数分布规律依然能落在对应的区域内。这表明了高通量组合薄膜样品实验具有高度的可重复性和精准性。

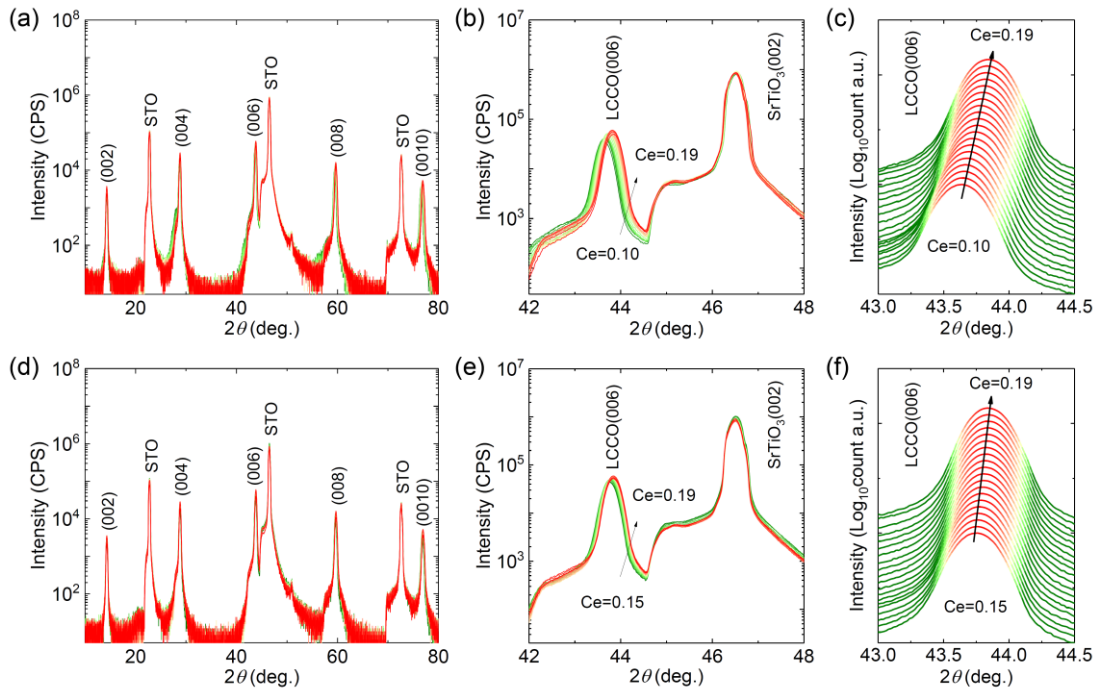


图 4-25 不同 Ce 掺杂梯度组合薄膜微区 XRD 数据 图 (a)、(b)、(c) 为 Ce 掺杂分布范围为 0.10 ~ 0.19 组合薄膜样品的微区 XRD θ - 2θ Scan 数据。图 (d)、(e)、(f) 为 Ce 掺杂分布范围为 0.15 ~ 0.19 组合薄膜样品的微区 XRD θ - 2θ Scan 数据。实验将 10 mm×10 mm 大小的组合薄膜样品沿 Ce 掺杂梯度方向均匀分成 20 个区域进行连续的微区 XRD 扫描。沿着 Ce 掺杂的梯度方向, $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 的衍射峰位会随着 Ce 掺杂的增加而逐渐往高角度方向偏移, 也就是随着 Ce 掺杂的增加样品的 c 轴在逐渐减少。

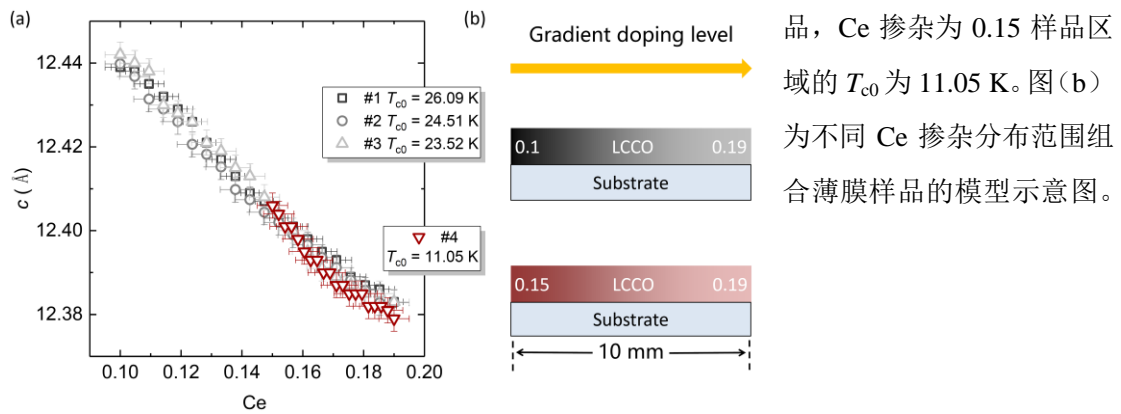


图 4-26 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜晶格常数数据库 图 (a) 数据包括: 1) 三个 Ce 掺杂分布范围均为 0.10 ~ 0.19 的组合薄膜样品, 它们 Ce 掺杂为 0.10 样品区域的 T_{c0} 分别为 26.09 K、24.51 K 和 23.52 K; 2) 一个 0.15 ~ 0.19 的组合薄膜样

品, Ce 掺杂为 0.15 样品区域的 T_{c0} 为 11.05 K。图 (b) 为不同 Ce 掺杂分布范围组合薄膜样品的模型示意图。

通过对组合薄膜样品进行三次精准定位刻蚀造型,这样我们可以在同一个组合薄膜上制备出 $8 \times 8 \times 5 = 320$ 多个阵列电阻桥路并获得同样数目不同 Ce 掺杂组分的 $R-T$ 曲线,如果电阻桥路宽度达到 $20 \mu\text{m}$ 以下时,Ce 掺杂含量的分辨率可以优于 0.02% ,如图 4-27 所示。从样品的一端到另一端,不同区域薄膜样品的 T_c 确实存在逐渐减小并消失的过程,这表明组合薄膜样品确实可以满足量子临界现象的研究要求,而且还可以快速地构建 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜随 Ce 掺杂变化的输运特性数据库。

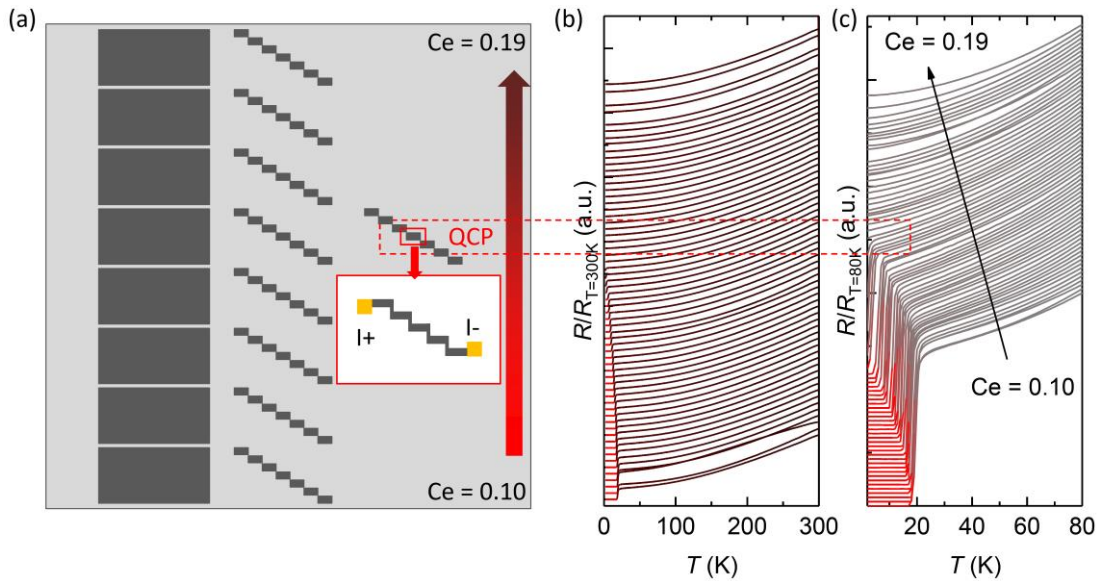


图 4-27 不同 Ce 掺杂梯度组合薄膜微区 $R-T$ 数据 图 (a) 为组合薄膜样品三次套刻电阻桥路造型的示意图。第一次先沿梯度方向刻蚀出 8 个分离的电阻桥路,粗略判断组合薄膜不同区域样品的情况;第二次将 8 个分离的电阻桥路中的每一个再次刻蚀成 8 个分离且更小的电阻桥路, $8 \times 8 = 64$ 个电阻桥路均匀分布于整个组合薄膜样品,此时可以大致判断 T_c 消失的量子临界点大致位置;第三次就是将第二次刻蚀成功的电阻桥路刻蚀成 $64 \times 5 = 320$ 个更小的电阻桥路,根据所得的量子临界点大致位置对其进行更精确的定位。图 (b)、(c) 为组合薄膜样品的微区 $R-T$ 数据,它们分别以除以 300 K 和 80 K 时的电阻进行归一化,这里只展示了一部分的数据。

4.4.3. 构建晶格结构与超导电性数据库

通过严格控制不同组分薄膜沉积均匀性在时间和空间上的一致性,并克服长时间的反复退火对 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的不良影响,我们成功制备出不同 Ce 掺杂分布范围组合薄膜样品,不同掺杂分布范围覆盖了最佳掺杂到完全过掺杂的整个区域,而且组合薄膜样品还具有优于 0.02 的 Ce 掺杂组分分辨能力。通过高

通量微区 XRD 和微区 $R-T$ 测量实验, 我们成功地快速构建了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜随 Ce 掺杂变化的晶格结构数据库和超导电性数据库, 而且该系列组合薄膜样品完全能满足量子临界行为研究的要求。以前构建 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜 Ce 掺杂依赖的超导相图, 10 个不同掺杂的薄膜样品信息需要几百个的薄膜样品沉积合成和表征, 耗时需要两年多才能完成。同样的工作, 现在通过组合薄膜, 只需要少数几次的样品合成和连续表征, 耗时只需要两个月就可以完成, 这不大幅度提高了实验的效率, 而且还能给出以前更准确的实验结果, 甚至还可能实现传统研究模式所无法达到的目的, 比如量子临界现象研究。

4.5 本章总结

本章内容主要对结合了高通量组合薄膜技术的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜 LMBE 研制过程进行了系统和详尽的阐述, 主要内容包括: 1) 研究背景与动机; 2) $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材制备; 3) 单一组分的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜研制; 4) Ce 掺杂梯度 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜研制。

研究背景与动机: 铜氧化物高温超导体一直保持着常压条件下超导临界温度的最高记录, 它包括空穴型掺杂和电子型掺杂两个大类。电子型铜氧化高温超导体比空穴型具有更加简洁的相图结构和更低的上临界磁场 (Upper Critical Field, H_{c2}), 是铜基超导机理研究的优良载体。而在电子型铜氧化物超导体中, $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 是唯一一个掺杂范围可以覆盖最佳掺杂到完全过掺杂整个区域的体系, 十分适合组合薄膜研究工作的开展, 特别是量子临界现象研究。因此该课题选择 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 作为研究对象并以高通量研究模式来开展物性研究, 期望可以再次实现大幅度提高超导物性研究效率的目的。

$\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材制备: 通过固相反应制备方案, 我们已成功制备出化学计量配比准确、成相均匀、非纯杂质含量少且致密度高的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 靶材。得益于新的靶材制备工艺的优化, 特别是压片模具设计的改良优化, 靶材压制过程可以实现比原来工艺更高的成型压力, 靶材的质量得到大幅度的提高。新工艺制备所得的靶材具有更高的致密度而且体内没有明显的微小裂痕, 靶材的压制成功概率也由原来的低于 20% 提高到 95% 以上, 而且靶材具有比原来工艺更高的使用寿命。以前靶材连续使用 2 周左右就需要对靶材表面进行打磨, 新工艺制

备的靶材则可以连续使用 2 ~ 3 月以上都不需要打磨，而整个靶材的使用寿命则可以延长至 1 ~ 2 年。上述系列高质量靶材后续的薄膜研制实验提供重要的基础原料保证。

单一组分的 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜研制：我们对单一组分 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜研制实验过程中具体遇到的一些问题进行详细的介绍。其中最为突出的问题就是薄膜沉积过程中沉积物化学组分比例偏析导致出现 La_2O_3 、 CeO_2 和 Cu_2O 析出物杂质，它们不但严重影响薄膜样品的结晶质量和降低薄膜样品的化学稳定性，还会为薄膜的物性测量引入非本征的信号。为此，我们对 1) 薄膜沉积气氛；2) 靶材基片间距；3) 激光溅射能量密度；4) 激光溅射频率；5) 薄膜沉积温度；6) 靶材名义配比；7) 薄膜退火和 8) 薄膜质量均匀性等方面进行详尽的探索。最终通过取用最佳的薄膜沉积位置，选取 Cu 过量 16 % 的靶材，选择足够慢的沉积速率 $v = 2 \text{ nm/min}$ ，采用相匹配的最佳氧氛补给气压 $P = 1.0 \times 10^{-1} \text{ Torr}$ ，促使 $\text{La}_{1.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜均处于最佳的沉积环境是实现高质量薄膜制备的关键。因为此时的薄膜沉积过程具有最完美 La、Ce、Cu 沉积比例，最佳的氧元素含量，最充分的晶格原子位置弛豫，薄膜样品具有最为致密的结晶质量，这使得退火时间的长短对样品质量已无明显的影响。这些高质量薄膜样品的均匀性不管是在空间还是时间上都具有高度的一致性，这为后续的 Ce 掺杂梯度组合薄膜制备打下了坚实的基础。

Ce 掺杂梯度 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 组合薄膜研制：通过严格控制不同组分薄膜沉积均匀性在时间和空间上的一致性，并克服长时间的反复退火对 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜的不良影响，我们成功制备出不同 Ce 掺杂分布范围的组合薄膜样品，不同掺杂分布范围覆盖了最佳掺杂到完全过掺杂的整个区域，而且组合薄膜样品还具有优于 0.02 的 Ce 掺杂组分分辨能力。通过高通量微区 XRD 和微区 $R-T$ 测量实验，我们成功地快速构建了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜随 Ce 掺杂变化的晶格结构数据库和超导电性数据库，而且该系列组合薄膜样品完全能满足量子临界行为研究的要求。以前构建 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜 Ce 掺杂依赖的超导相图，10 个不同掺杂的薄膜样品信息需要几百个的薄膜样品沉积合成和表征，耗时需要两年多才能完成。同样的工作，现在通过组合薄膜，只需要少数几次的样品合成和连续表征，耗时只需要两个月就可以完成，这不大幅度提高了实验的效率，而且还能给出以前更

准确的实验结果，甚至还可能实现传统研究模式所无法达到的目的，比如量子临界现象研究。

第 5 章 总结与展望

目前超导研究领域处于多元化合物数据库严重匮乏的困境,而且相图的多变量特性导致领域内对高温超导的认识仍停留在定性化描述阶段,这迫切需要对传统研究模式做出适当的调整。为此,本人以《基于高通量技术的超导组合薄膜制备及其物性研究》做为博士期间的研究课题,预期实现快速形成准确的超导材料相图数据库并揭示关键物理规律的目标,并期望能够借此推动高通量超导研究模式的发展和推广。本课题主要结合脉冲激光沉积、激光分子束外延和高通量组合薄膜技术,围绕铁基超导体 FeSe 和电子型铜氧化物超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 两个体系开展高通量模式的超导研究,主要工作内容为制备高质量均匀组分薄膜以及系列高通量组合薄膜样品并对它们进行深入的物性研究,并取得一系列创新性的成果,具体如下:

1) FeSe 体系

基于 1500 多个样品制备和表征的经验积累,我们成功实现了 FeSe 薄膜样品质量的精确控制,首次实现样品 T_{c0} 从小于 2 K 到 14 K 连续可调控,首次成功获得电子和空穴两种载流子浓度随 T_c 演变的定量化结果。随着 T_c 的增大,FeSe 薄膜低温的空穴载流子不变,而电子型载流子浓度则逐渐抬升并超过空穴型载流子,变化可达 7 倍,这样演变规律无法被简单的费米面填充图像完全解释。通过开发组合激光制膜技术,我们成功制备出 T_c 具有连续梯度分布的 FeSe 组合薄膜样品,成功获得晶格结构常数与 T_{c0} 之间定量化的依赖关系。这样的定量化实验结果是均匀 FeSe 薄膜无法达到的,这也是高通量超导研究模式首次在铁基超导研究领域中的应用案例。

结合均匀薄膜和高通量组合薄膜的实验结果,我们同时获得了晶格结构、电子结构和 T_c 三者的定量化数据库。发现晶格结构的变化主要影响 d_{xy} 电子能带结构,而 d_{xz}/d_{yz} 能带则没有明显的变化。 d_{xy} 轨道只在 M 点附近穿过费米面,而在 Γ 点附近它则沉在费米能级以下,所以 d_{xy} 轨道的变化只会对 M 点的电子型载流子产生影响,而 Γ 点附近的空穴型载流子浓度却没有明显改变。上述 d_{xy} 能带在费米能级处不同的 k 值响应成功解释了 FeSe 薄膜电子结构随 T_c 的演化规律。此

外, FeSe 薄膜的 d_{xy} 轨道在费米面的附近的贡献比重逐渐增大而 d_{xz}/d_{yz} 轨道则逐渐减小, 这导致向列相有序被逐步压制, 而与向列相有序竞争的超导电性则被逐渐增强。最后, 具有原子分辨能力的透射电子显微镜实验数据表明 FeSe 薄膜的局域晶格畸变是导致宏观晶格结构变化的主要起因。

借助高通量超导研究模式, 我们首次成功揭示了晶格结构的变化调控电子结构进而调控 T_c 的规律, 首次厘清了 d_{xy} 轨道和 d_{xz}/d_{yz} 轨道对电子和空穴两种载流子浓度不同的影响作用, 并发现局域晶格畸变是导致宏观晶格结构变化的主要起因。

此外, 我们还分别成功制备出具有沉积温度梯度和厚度梯度的 FeSe 组合薄膜样品。借助高通量组合薄膜技术, 我们不但可以提高实验效率还能做到更好的单一变量控制, 这为新薄膜材料的制备探索和质量优化提供了有用的参考和支持。

2) $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 体系

通过详尽和精细的探索, 我们成功实现了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 单一组分薄膜质量的进一步优化。在单一组分薄膜的基础上, 我们成功制备出不同 Ce 掺杂分布范围的组合薄膜样品, 并快速构建了 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 薄膜随 Ce 掺杂变化的晶格结构数据库和超导电性数据库。组合薄膜样品的掺杂分布范围覆盖了最佳掺杂到完全过掺杂整个区域, 而且具有优于 0.02 % 的 Ce 掺杂含量分辨率。这不但大幅度提高了实验效率, 还可能实现传统研究模式所无法达到的目的, 比如量子临界现象研究。这又一次充分地体现了高通量超导研究模式的强大之处, 它的广泛推广定将能够为超导材料研究打开一个全新的局面。

通过博士期间的努力, 我们以高通量超导研究模式在 FeSe 和 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ 两个体系上成功构建高通量材料库, 并达到快速形成准确的超导材料相图数据库和揭示关键物理规律的目的。这些科研成果为高通量超导研究模式的广泛推广提供典型的示范作用。继续开展和推广高通量超导研究模式, 探索制备更多关键体系的超导组合薄膜并构建对应的高通量数据库, 在不远的将来高通量超导研究定能为超导领域带来重要突破。

参考文献

- [1] 冯端、金国钧, 《凝聚态物理学》(上卷), 高等教育出版社 综览, 1 (2013).
- [2] 黄昆, 《固体物理学》, 高等教育出版社 第十章: 超导电的基本现象和基本规律, 463 (2012).
- [3] Van Delft, D. and Kes, P., *The discovery of superconductivity*, Physics Today **63**, 38 (2010).
- [4] 张裕恒, 《超导物理》(第三版), 中国科学技术大学出版社 序言, iii (2012).
- [5] wikipedia, *Superconductivity*, <<https://en.wikipedia.org/wiki/Superconductivity>> (2019).
- [6] Wikipedia, *Meissner effect*, <https://en.wikipedia.org/wiki/Meissner_effect> (2019).
- [7] Hänelänen, M., Hari, R., Ilmoniemi, R. J., Knuutila, J., and Lounasmaa, O. V., *Magnetoencephalography—theory, instrumentation, and applications to noninvasive studies of the working human brain*, Rev. Mod. Phys. **65**, 413 (1993).
- [8] wikipedia, *SQUID*, <<https://en.wikipedia.org/wiki/SQUID>> (2019).
- [9] Ioffe, L. B., Geshkenbein, V. B., Feigel'man, M. V., Fauchere, A. L., and Blatter, G., *Environmentallydecoupled sds-wave Josephsonjunctions for quantumcomputing*, Nature **398**, 679 (1999).
- [10] Chiorescu, I., Nakamura, Y., Harmans, C. J. P. M., and Mooij, J. E., *Coherent Quantum Dynamics of a Superconducting Flux Qubit*, Science **299**, 1869 (2003).
- [11] Onnes, H. K., *Further experiments with liquid helium D - On the change of the electrical resistance of pure metals at very low temperatures, etc V The disappearance of the resistance of mercury*, P K Akad Wet-Amsterd **14**, 113 (1911).
- [12] Yabuuchi, T., Matsuoka, T., Nakamoto, Y., and Shimizu, K., *Superconductivity of Ca Exceeding 25 K at Megabar Pressures*, Journal of the Physical Society of Japan **75**, 083703 (2006).
- [13] Testardi, L. R., Wernick, J. H., and Royer, W. A., *Superconductivity with Onset above 23 Degrees K in Nb-Ge Sputtered Films*, Solid State Communications **15**, 1 (1974).
- [14] Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., and Akimitsu, J., *Superconductivity at 39 K in magnesium diboride*, Nature (2001).
- [15] Gorter, C. J. and Casimeir, H. B., *ON SUPRACONDUCTIVITY I* Physica **1**, 306 (1934).
- [16] London, F. and London, H., *The electromagnetic equations of the supraconductor.*, PROCEEDINGS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON SERIES A-MATHEMATICAL AND PHYSICAL SCIENCES **A155**, 71 (1935).
- [17] Ginzberg, V. L. and Landau, L. D., Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950).
- [18] 李正中, 《固体理论》(第二版), 高等教育出版社 第六章: 超导电性的微观理论, 159 (2002).

- [19] 张裕恒, 《超导物理》(第三版), 中国科学技术大学出版社 第五章: **Ginzburg-Landau (GL) 理论**, 84 (2012).
- [20] Abrikosov, A. A., Zh. Eksp. Teor. Fiz. **32**, 1442 (1957).
- [21] Josephson, B. D., Phys. Lett. **1**, 251 (1960).
- [22] Anderson, P. W. and Rowell, J. M., *Probable Observation of the Josephson Superconducting Tunneling Effect*, Phys. Rev. Lett. **10**, 230 (1963).
- [23] Shapiro, S., *Josephson Currents in Superconducting Tunneling: The Effect of Microwaves and Other Observations*, Phys. Rev. Lett. **11**, 80 (1963).
- [24] Josephson, B. D., Adv. Phys. **14**, 419 (1965).
- [25] Fröhlich, H., *Theory of the Superconducting State. I. The Ground State at the Absolute Zero of Temperature*, Phys. Rev. **79**, 845 (1950).
- [26] Maxwell, E., *Isotope Effect in the Superconductivity of Mercury*, Phys. Rev. **78**, 477 (1950).
- [27] Reynolds, C. A., Serin, B., Wright, W. H., and Nesbitt, L. B., *Superconductivity of Isotopes of Mercury*, Phys. Rev. **78**, 487 (1950).
- [28] Cooper, L. N., *Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas*, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956).
- [29] Bardeen, J., Cooper, L. N., and Schrieffer, J. R., *Theory of Superconductivity*, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [30] Andres, K., Graebner, J. E., and Ott, H. R., *4f-Virtual-Bound-State Formation in CeAl₃ at Low Temperatures*, Phys. Rev. Lett. **35**, 1779 (1975).
- [31] White, B. D., Thompson, J. D., and Maple, M. B., *Unconventional superconductivity in heavy-fermion compounds*, Physica C: Superconductivity and its Applications **514**, 246 (2015).
- [32] Bednorz, J. G. and Müller, K. A., *Possible High-T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System*, Z Phys B Con Mat **64**, 189 (1986).
- [33] Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M., and Hosono, H., *Iron-based layered superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x = 0.05-0.12) with T_c = 26 K*, Journal of the American Chemical Society **130**, 3296 (2008).
- [34] Ren, Z.-A., Lu, W., Yang, J., Yi, W., Shen, X.-L., Li, Z.-C., Che, G.-C., Dong, X.-L., Sun, L.-L., Zhou, F., and Zhao, Z.-X., *Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound Sm[O_{1-x}F_x]FeAs*, Chin. Phys. Lett. (2008).
- [35] Keimer, B., Kivelson, S. A., Norman, M. R., Uchida, S., and Zaanen, J., *From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides*, Nature **518**, 179 (2015).
- [36] Rosseinsky, M. J., Ramirez, A. P., Glarum, S. H., Murphy, D. W., Haddon, R. C., Hebard, A. F., Palstra, T. T. M., Kortan, A. R., Zahurak, S. M., and Makhija, A. V., *Superconductivity at 28 K in RbxC₆₀*, Phys. Rev. Lett. **66**, 2830 (1991).
- [37] da Silva, R. R., Torres, J. H. S., and Kopelevich, Y., *Indication of Superconductivity at 35 K in Graphite-Sulfur Composites*, Physical Review Letters **87**, 147001 (2001).
- [38] Wu, W., Cheng, J., Matsubayashi, K., Kong, P., Lin, F., Jin, C., Wang, N., Uwatoko, Y., and Luo, J., *Superconductivity in the vicinity of antiferromagnetic order in CrAs*, Nature Communications **5**, 5508 (2014).
- [39] Drozdov, A. P., Erements, M. I., Troyan, I. A., Ksenofontov, V., and Shylin, S. I., *Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system*, Nature **525**, 73 (2015).

- [40] Xiang, X. D., Sun, X., Briceno, G., Lou, Y., Wang, K. A., Chang, H., Wallace-Freedman, W. G., Chen, S. W., and Schultz, P. G., *A combinatorial approach to materials discovery*, Science **268**, 1738 (1995).
- [41] Wang, J., Yoo, Y., Gao, C., Takeuchi, I., Sun, X., Chang, H., Xiang, X.-D., and Schultz, P. G., *Identification of a Blue Photoluminescent Composite Material from a Combinatorial Library*, science **279**, 1172 (1998).
- [42] Secretary, O. o. t. P., *The White House*, Website for <<https://obamawhitehouse.archives.gov/the-press-office/2011/06/24/president-Obama-launches-advanced-manufacturing-partnership>> (2011).
- [43] Paglione, J. and Greene, R. L., *High-temperature superconductivity in iron-based materials*, Nat. Phys. **6**, 645 (2010).
- [44] 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., and Xue, Q. K., *Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell FeSe Films on SrTiO₃*, Chin. Phys. Lett. **29**, 037402 (2012).
- [45] 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., and Zhou, X. J., *Electronic origin of high-temperature superconductivity in single-layer FeSe superconductor*, Nat. Commun. **3**, 931 (2012).
- [46] He, S., He, J., Zhang, W., Zhao, L., Liu, D., Liu, X., Mou, D., Ou, Y. B., Wang, Q. Y., Li, Z., Wang, L., Peng, Y., Liu, Y., Chen, C., Yu, L., Liu, G., Dong, X., Zhang, J., Chen, C., Xu, Z., Chen, X., Ma, X., Xue, Q., and Zhou, X. J., *Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65 K in single-layer FeSe films*, Nat. Mater. **12**, 605 (2013).
- [47] Tan, S., Zhang, Y., Xia, M., Ye, Z., Chen, F., Xie, X., Peng, R., Xu, D., Fan, Q., Xu, H., Jiang, J., Zhang, T., Lai, X., Xiang, T., Hu, J., Xie, B., and Feng, D., *Interface-induced superconductivity and strain-dependent spin density waves in FeSe/SrTiO₃ thin films*, Nature materials **12**, 634 (2013).
- [48] Song, C. L., Wang, Y. L., Jiang, Y. P., Li, Z., Wang, L. L., He, K., Chen, X., Ma, X. C., and Xue, Q. K., *Molecular-beam epitaxy and robust superconductivity of stoichiometric FeSe crystalline films on bilayer graphene*, Phys. Rev. B **84**, 020503 (2011).
- [49] 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., and Wu, M. K., *Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **105**, 14262 (2008).
- [50] 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., and Cava, R. J., *Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in Fe_{1+ δ} Se*, Phys. Rev. B **79**, 014522 (2009).
- [51] Okamoto, H., *The Fe-Se (Iron-Selenium) System*, J. Phase Equilib. **12**, 383 (1991).
- [52] Böhmer, A. E., Hardy, F., Eilers, F., Ernst, D., Adelman, P., Schweiss, P., Wolf, T., and Meingast, C., *Lack of coupling between superconductivity and orthorhombic distortion in stoichiometric single-crystalline FeSe*, Phys. Rev. B **87**, 180505 (2013).

- [53] Ma, M. W., Yuan, D. N., Wu, Y., Dong, X. L., and Zhou, F., *Crystal growth of iron-based superconductor FeSe_{0.94} by KCl flux method*, Physica C **506**, 154 (2014).
- [54] Ma, M. W., Yuan, D. N., Wu, Y., Zhou, H. X., Dong, X. L., and Zhou, F., *Flux-free growth of large superconducting crystal of FeSe by traveling-solvent floating-zone technique*, Superconductor Science & Technology **27** (2014).
- [55] Kasahara, S., Watashige, T., Hanaguri, T., Kohsaka, Y., Yamashita, T., Shimoyama, Y., Mizukami, Y., Endo, R., Ikeda, H., Aoyama, K., Terashima, T., Uji, S., Wolf, T., von Lohneysen, H., Shibauchi, T., and Matsuda, Y., *Field-induced superconducting phase of FeSe in the BCS-BEC cross-over*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **111**, 16309 (2014).
- [56] 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., and Kim, Y. K., *Superconductivity below 20 K in heavily electron-doped surface layer of FeSe bulk crystal*, Nat. Commun. **7**, 11116 (2016).
- [57] Mizuguchi, Y., Tomioka, F., Tsuda, S., Yamaguchi, T., and Takano, Y., *Superconductivity at 27 K in tetragonal FeSe under high pressure*, Appl. Phys. Lett. **93**, 152505 (2008).
- [58] Shiogai, J., Ito, Y., Mitsuhashi, T., Nojima, T., and Tsukazaki, A., *Electric-field-induced superconductivity in electrochemically etched ultrathin FeSe films on SrTiO₃ and MgO*, Nat. Phys. **12**, 42 (2015).
- [59] Medvedev, S., McQueen, T. M., Troyan, I. A., Palasyuk, T., Eremets, M. I., Cava, R. J., Naghavi, S., Casper, F., Ksenofontov, V., Wortmann, G., and Felser, C., *Electronic and magnetic phase diagram of β -Fe_{1.01}Se with superconductivity at 36.7 K under pressure*, Nat. Mater. **8**, 630 (2009).
- [60] Miyata, Y., Nakayama, K., Sugawara, K., Sato, T., and Takahashi, T., *High-temperature superconductivity in potassium-coated multilayer FeSe thin films*, Nature materials **14**, 775 (2015).
- [61] Lei, B., Cui, J. H., Xiang, Z. J., Shang, C., Wang, N. Z., Ye, G. J., Luo, X. G., Wu, T., Sun, Z., and Chen, X. H., *Evolution of high-temperature superconductivity from a Low- T_c phase tuned by carrier concentration in FeSe thin flakes*, Phys. Rev. Lett. **116**, 077002 (2016).
- [62] Peng, R., Shen, X. P., Xie, X., Xu, H. C., Tan, S. Y., Xia, M., Zhang, T., Cao, H. Y., Gong, X. G., Hu, J. P., Xie, B. P., and Feng, D. L., *Measurement of an Enhanced Superconducting Phase and a Pronounced Anisotropy of the Energy Gap of a Strained FeSe Single Layer in FeSe/Nb:SrTiO₃/KTaO₃ Heterostructures Using Photoemission Spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. **112** (2014).
- [63] Shi, X., Han, Z. Q., Peng, X. L., Richard, P., Qian, T., Wu, X. X., Qiu, M. W., Wang, S. C., Hu, J. P., Sun, Y. J., and Ding, H., *Enhanced superconductivity accompanying a Lifshitz transition in electron-doped FeSe monolayer*, Nat. Commun. **8**, 14988 (2017).
- [64] Komarek, P. T. a. K. L., *The Paramagnetic Properties of Iron Selenides With NiAs-Type Structure*, Monatshefte für Chemie (1977).
- [65] Komarek, P. T. a. K. L., *The Antiferromagnetic and Ferrimagnetic Properties of Iron Selenides With NiAs-Type Structure*, Monatshefte für Chemie (1978).
- [66] Springer-Materials, *Fe-Se Binary Phase Diagram 0-100 at.% Se*, Website for <https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0979972> (2019).

- [67] Patel, U., Hua, J., Yu, S. H., Avci, S., Xiao, Z. L., Claus, H., Schlueter, J., Vlasko-Vlasov, V. V., Welp, U., and Kwok, W. K., *Growth and superconductivity of FeSe_x crystals*, Appl. Phys. Lett. **94**, 082508 (2009).
- [68] Koz, C., Schmidt, M., Borrmann, H., Burkhardt, U., Rößler, S., Carrillo-Cabrera, W., Schnelle, W., Schwarz, U., and Grin, Y., *Synthesis and Crystal Growth of Tetragonal β -Fe1.00Se*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **640**, 1600 (2014).
- [69] Karlsson, S., Strobel, P., Sulpice, A., Marcenat, C., Legendre, M., Gay, F., Pairis, S., Leynaud, O., and Toulemonde, P., *Study of high-quality superconducting FeSe single crystals: crossover in electronic transport from a metallic to an activated regime above 350 K*, Supercond. Sci. Tech. **28**, 105009 (2015).
- [70] Yuan, D., Huang, Y., Ni, S., Zhou, H., Mao, Y., Hu, W., Yuan, J., Jin, K., Zhang, G., Dong, X., and Zhou, F., *Synthesis of large FeSe superconductor crystals via ion release/introduction and property characterization*, Chin. Phys. B **25**, 077404 (2016).
- [71] Yuan, D., Yuan, J., Huang, Y., Ni, S., Feng, Z., Zhou, H., Mao, Y., Jin, K., Zhang, G., Dong, X., Zhou, F., and Zhao, Z., *Observation of Ising spin-nematic order and its close relationship to the superconductivity in FeSe single crystals*, Phys. Rev. B **94**, 060506 (2016).
- [72] 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., and Xu, Q. K., *Direct Observation of Nodes and Twofold Symmetry in FeSe Superconductor*, Science **332**, 1410 (2011).
- [73] Tan, S. Y., 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. C., Xiang, T., Hu, J. P., Xie, B. P., and Feng, D. L., *Interface-induced superconductivity and strain-dependent spin density waves in FeSe/SrTiO₃ thin films*, Nat. Mater. **12**, 634 (2013).
- [74] Liu, X., Liu, D., Zhang, W., He, J., Zhao, L., He, S., Mou, D., Li, F., Tang, C., Li, Z., Wang, L., Peng, Y., Liu, Y., Chen, C., Yu, L., Liu, G., Dong, X., Zhang, J., Chen, C., Xu, Z., Chen, X., Ma, X., Xue, Q., and Zhou, X. J., *Dichotomy of the electronic structure and superconductivity between single-layer and double-layer FeSe/SrTiO₃ films*, Nat. Commun. **5**, 5047 (2014).
- [75] 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., and Feng, D. L., *Tuning the band structure and superconductivity in single-layer FeSe by interface engineering*, Nat. Commun. **5**, 5044 (2014).
- [76] P. Zhang, X.-L. Peng, T. Qian, P. Richard, X. Shi, J.-Z. Ma, B.-B. Fu, Y. L. Guo, Z.Q. Han, S. C. Wang, L. L. Wang, Q.-K. Xue, J. P. Hu, Y.-J. Sun, and H. Ding, *Observation of high-T_c superconductivity in rectangular FeSe/STO(110) monolayer*, (2015).
- [77] Han, Y., Li, W. Y., Cao, L. X., Zhang, S., Xu, B., and Zhao, B. R., *Preparation and superconductivity of iron selenide thin films*, Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal **21**, 235702 (2009).
- [78] Nie, Y. F., Brahim, E., Budnick, J. I., Hines, W. A., Jain, M., and Wells, B. O., *Suppression of superconductivity in FeSe films under tensile strain*, Appl. Phys. Lett. **94**, 242505 (2009).
- [79] 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., and Wu, M. K., *Crystal Orientation and*

- Thickness Dependence of the Superconducting Transition Temperature of Tetragonal FeSe_{1-x} Thin Films*, Phys. Rev. Lett. **103**, 117002 (2009).
- [80] 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., and Perng, T. P., *The development of the superconducting PbO-type β -FeSe and related compounds*, Physica C: Superconductivity **469**, 340 (2009).
- [81] Agatsuma, S., Yamagishi, T., Takeda, S., and Naito, M., *MBE growth of FeSe and Sr_{1-x}K_xFe₂As₂*, Physica C: Superconductivity **470**, 1468 (2010).
- [82] 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., and Wu, M. K., *Low-temperature fabrication of superconducting FeSe thin films by pulsed laser deposition*, Thin Solid Films **519**, 1540 (2010).
- [83] Jourdan, M. and ten Haaf, S., *Preparation, characterization, and upper critical field of epitaxial FeSe thin films*, Journal of Applied Physics **108**, 023913 (2010).
- [84] Jung, S. G., Lee, N. H., Choi, E. M., Kang, W. N., Lee, S. I., Hwang, T. J., and Kim, D. H., *Fabrication of FeSe_{1-x} superconducting films with bulk properties*, Physica C: Superconductivity **470**, 1977 (2010).
- [85] Tsukada, A., Luna, K. E., Hammond, R. H., Beasley, M. R., Zhao, J. F., and Risbud, S. H., *Pulsed laser deposition conditions and superconductivity of FeSe thin films*, Applied Physics A **104**, 311 (2011).
- [86] Schneider, R., Zaitsev, A. G., Fuchs, D., and H, V. L., *Superconductor-insulator quantum phase transition in disordered FeSe thin films*, Phys. Rev. Lett. **108**, 257003 (2012).
- [87] Schneider, R., Zaitsev, A. G., Fuchs, D., and v. Löhneysen, H., *Superconducting and insulating phases of disordered FeSe thin films*, The European Physical Journal B **88**, 14 (2015).
- [88] Nabeshima, F., Imai, Y., Hanawa, M., Tsukada, I., and Maeda, A., *Enhancement of the superconducting transition temperature in FeSe epitaxial thin films by anisotropic compression*, Appl. Phys. Lett. **103**, 172602 (2013).
- [89] Maeda, A., Nabeshima, F., Takahashi, H., Okada, T., Imai, Y., Tsukada, I., Hanawa, M., Komiyama, S., and Ichinose, A., *Synthesis, characterization, Hall effect and THz conductivity of epitaxial thin films of Fe chalcogenide superconductors*, Appl. Sur. Sci. **312**, 43 (2014).
- [90] Imai, Y., Sawada, Y., Nabeshima, F., and Maeda, A., *Suppression of phase separation and giant enhancement of superconducting transition temperature in FeSe_{1-x}Te_x thin films*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **112**, 1937 (2015).
- [91] Imai, Y., Sawada, Y., Asami, D., Nabeshima, F., and Maeda, A., *Superconducting properties of FeSe_{1-x}Te_x films with x=0-0.4*, Physica C: Superconductivity and its Applications **530**, 24 (2016).
- [92] Qiu, W., Ma, Z., Patel, D., Sang, L., Cai, C., Shahriar Al Hossain, M., Cheng, Z., Wang, X., and Dou, S. X., *The Interface Structure of FeSe Thin Film on CaF₂ Substrate and its Influence on the Superconducting Performance*, ACS Appl Mater Interfaces **9**, 37446 (2017).
- [93] Imai, Y., Sawada, Y., Nabeshima, F., Asami, D., Kawai, M., and Maeda, A., *Control of structural transition in FeSe_{1-x}Te_x thin films by changing substrate materials*, Sci. Rep. **7**, 46653 (2017).
- [94] 张端明, *脉冲激光沉积动力学原理* (科学出版社, 2011).

- [95] Puretzky, A. A., Geohegan, D. B., Hurst, G. B., Buchanan, M. V., and Luk'Yanchuk, B. S., *Imaging of Vapor Plumes Produced by Matrix Assisted Laser Desorption: A Plume Sharpening Effect*, Physical review letters **83**, 444 (1999).
- [96] Pakhomov, A. V., Thompson, M. S., and Gregory, D. A., *Laser-induced phase explosions in lead, tin and other elements: microsecond regime and UV-emission*, Journal of Physics D Applied Physics **36**, 2067 (2003).
- [97] Ohnishi, T., Lippmaa, M., Yamamoto, T., Meguro, S., and Koinuma, H., *Improved stoichiometry and misfit control in perovskite thin film formation at a critical fluence by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett. **87**, 241919 (2005).
- [98] Ueda, S., Takeda, S., Takano, S., Yamamoto, A., and Naito, M., *High-Tc and high-Jc SmFeAs(O,F) films on fluoride substrates grown by molecular beam epitaxy*, Appl. Phys. Lett. **99**, 232505 (2011).
- [99] Ueda, S., Yamagishi, T., Takeda, S., Agatsuma, S., Takano, S., Mitsuda, A., and Naito, M., *MBE growth of Fe-based superconducting films*, Physica C: Superconductivity **471**, 1167 (2011).
- [100] Takano, S., Ueda, S., Takeda, S., Sugawara, H., and Naito, M., *Substrate effect on structure and superconductivity in SmFeAs(O,F) epitaxial films*, Physica C: Superconductivity **475**, 10 (2012).
- [101] Takeda, S., Ueda, S., Takano, S., Yamamoto, A., and Naito, M., *Growth of superconducting SmFeAs(O, F) epitaxial films by F diffusion*, Supercond. Sci. Tech. **25**, 035007 (2012).
- [102] Ueda, S., Takeda, S., Takano, S., and Naito, M., *As-Grown Superconducting SmFeAs(O,F) Thin Films by Molecular Beam Epitaxy*, Applied Physics Express **5**, 053101 (2012).
- [103] Ichinose, A., Tsukada, I., Nabeshima, F., Imai, Y., Maeda, A., Kurth, F., Holzapfel, B., Iida, K., Ueda, S., and Naito, M., *Induced lattice strain in epitaxial Fe-based superconducting films on CaF₂ substrates: A comparative study of the microstructures of SmFeAs(O,F), Ba(Fe,Co)₂As₂, and FeTe_{0.5}Se_{0.5}*, Appl. Phys. Lett. **104**, 122603 (2014).
- [104] Sugawara, H., Tsuneki, T., Watanabe, D., Yamamoto, A., Sakoda, M., and Naito, M., *One-step growth of SmFeAs(O,F) films by molecular beam epitaxy using FeF₂ as a fluorine source*, Supercond. Sci. Tech. **28**, 015005 (2015).
- [105] Nabeshima, F., Imai, Y., Hanawa, M., Tsukada, I., and Maeda, A., *Enhancement of the superconducting transition temperature in FeSe epitaxial thin films by anisotropic compression*, Applied Physics Letters **103**, 172602 (2013).
- [106] Tsukada, I., Ichinose, A., Nabeshima, F., Imai, Y., and Maeda, A., *Origin of lattice compression of FeSe_{1-x}Te_x thin films on CaF₂ substrates*, AIP Advances **6**, 095314 (2016).
- [107] Yu, H., Yuan, J., Zhu, B., and Jin, K., *Manipulating composition gradient in cuprate superconducting thin films*, Sci. China-Phys. Mech. Astron. **60**, 087421 (2017).
- [108] Wu, B. X., Jin, K., Yuan, J., Wang, H. B., Hatano, T., Zhao, B. R., and Zhu, B. Y., *Thickness-induced insufficient oxygen reduction in La_{2-x}Ce_xCuO_{4 ± δ} thin films*, Supercond. Sci. Tech. **22**, 085004 (2009).
- [109] 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., and Zhou, X. J., *Electronic structure and nematic*

- phase transition in superconducting multiple-layer FeSe films grown by pulsed laser deposition method*, Chin. Phys. B **26**, 077402 (2017).
- [110] 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., and Jin, K., *High-throughput investigation of tunable superconductivity in FeSe films*, Preprint at <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1807/1807.01273.pdf> (2018).
- [111] Baek, S. H., Efremov, D. V., Ok, J. M., Kim, J. S., van den Brink, J., and Buchner, B., *Orbital-driven nematicity in FeSe*, Nat Mater **14**, 210 (2015).
- [112] Chen, T. K., Chang, C. C., Chang, H. H., Fang, A. H., Wang, C. H., Chao, W. H., Tseng, C. M., Lee, Y. C., Wu, Y. R., Wen, M. H., Tang, H. Y., Chen, F. R., Wang, M. J., Wu, M. K., and Van Dyck, D., *Fe-vacancy order and superconductivity in tetragonal β -Fe_{1-x}Se*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **111**, 63 (2014).
- [113] 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., and Zhao, J., *Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe*, Nat Mater (2015).
- [114] Fang, Y., Xie, D. H., Zhang, W., Chen, F., Feng, W., Xie, B. P., Feng, D. L., Lai, X. C., and Tan, S. Y., *Tunable Fe-vacancy disorder-order transition in FeSe thin films*, Phys. Rev. B **93** (2016).
- [115] Miyata, Y., Nakayama, K., Sugawara, K., Sato, T., and Takahashi, T., *High-temperature superconductivity in potassium-coated multilayer FeSe thin films*, Nat. Mater. **14**, 775 (2015).
- [116] Sun, J. P., Matsuura, K., Ye, G. Z., Mizukami, Y., Shimozawa, M., Matsubayashi, K., Yamashita, M., Watashige, T., Kasahara, S., Matsuda, Y., Yan, J. Q., Sales, B. C., Uwatoko, Y., Cheng, J. G., and Shibauchi, T., *Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe*, Nat. Commun. **7**, 12146 (2016).
- [117] Kasahara, S., Yamashita, T., Shi, A., Kobayashi, R., Shimoyama, Y., Watashige, T., Ishida, K., Terashima, T., Wolf, T., Hardy, F., Meingast, C., Lohneysen, H. V., Levchenko, A., Shibauchi, T., and Matsuda, Y., *Giant superconducting fluctuations in the compensated semimetal FeSe at the BCS-BEC crossover*, Nat. Commun. **7**, 12843 (2016).
- [118] Gurvitch, M. and Fiory, A. T., *Resistivity of La_{1.825}Sr_{0.175}CuO₄ and YBa₂Cu₃O₇ to 1100 K: Absence of saturation and its implications*, Phys. Rev. Lett. **59**, 1337 (1987).
- [119] Daou, R., Doiron-Leyraud, N., LeBoeuf, D., Li, S. Y., Laliberté, F., Cyr-Choinière, O., Jo, Y. J., Balicas, L., Yan, J. Q., Zhou, J. S., Goodenough, J. B., and Taillefer, L., *Linear temperature dependence of resistivity and change in the Fermi surface at the pseudogap critical point of a high-T_c superconductor*, Nat. Phys. **5**, 31 (2008).
- [120] Cooper, R. A., Wang, Y., Vignolle, B., Lipscombe, O. J., Hayden, S. M., Tanabe, Y., Adachi, T., Koike, Y., Nohara, M., Takagi, H., Proust, C., and Hussey, N. E., *Anomalous Criticality in the Electrical Resistivity of La_{2-x}Sr_xCuO₄*, Science **323**, 603 (2009).

- [121] Jin, K., Butch, N. P., Kirshenbaum, K., Paglione, J., and Greene, R. L., *Link between spin fluctuations and electron pairing in copper oxide superconductors*, Nature **476**, 73 (2011).
- [122] Hartnoll, S. A., *Theory of universal incoherent metallic transport*, Nat. Phys. **11**, 54 (2014).
- [123] Hayes, I. M., McDonald, R. D., Breznay, N. P., Helm, T., Moll, P. J. W., Wartenbe, M., Shekhter, A., and Analytis, J. G., *Scaling between magnetic field and temperature in the high-temperature superconductor $BaFe_2(As_{1-x}P_x)_2$* , Nat. Phys. **12**, 916 (2016).
- [124] Giraldo-Gallo, P., Galvis, J. A., Stegen, Z., Modic, K. A., Balakirev, F. F., Betts, J. B., Lian, X., Moir, C., Riggs, S. C., J.Wu, Bollinger, A. T., He, X., Božović, I., Ramshaw, B. J., McDonald, R. D., Boebinger, G. S., and Shekhter, A., *Scale-invariant magnetoresistance in a cuprate superconductor*, Science **361**, 479 (2018).
- [125] Legros, A., Benhabib, S., Tabis, W., Laliberté F., Dion, M., Lizaire, M., Vignolle, B., Vignolles, D., Raffy, H., Li, Z. Z., Auban-Senzier, P., Doiron-Leyraud, N., Fournier, P., Colson, D., Taillefer, L., and Proust, C., *Universal T-linear resistivity and Planckian dissipation in overdoped cuprates*, Nat. Phys. **15**, 142 (2018).
- [126] 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., and Shibauchi, T., *Dichotomy between the Hole and Electron Behavior in Multiband Superconductor FeSe Probed by Ultrahigh Magnetic Fields*, Phys. Rev. Lett. **115**, 027006 (2015).
- [127] Ali, M. N., Xiong, J., Flynn, S., Tao, J., Gibson, Q. D., Schoop, L. M., Liang, T., Haldolaarachchige, N., Hirschberger, M., Ong, N. P., and Cava, R. J., *Large, non-saturating magnetoresistance in WTe₂*, Nature **514**, 205 (2014).
- [128] Kang, D., Zhou, Y., Yi, W., Yang, C., Guo, J., Shi, Y., Zhang, S., Wang, Z., Zhang, C., Jiang, S., Li, A., Yang, K., Wu, Q., Zhang, G., Sun, L., and Zhao, Z., *Superconductivity emerging from a suppressed large magnetoresistant state in tungsten ditelluride*, Nat. Commun. **6**, 7804 (2015).
- [129] Nakayama, K., Miyata, Y., Phan, G. N., Sato, T., Tanabe, Y., Urata, T., Tanigaki, K., and Takahashi, T., *Reconstruction of band structure induced by electronic nematicity in an FeSe superconductor*, Phys. Rev. Lett. **113**, 237001 (2014).
- [130] Watson, M. D., Kim, T. K., Haghighirad, A. A., Davies, N. R., McCollam, A., Narayanan, A., Blake, S. F., Chen, Y. L., Ghannadzadeh, S., Schofield, A. J., Hoesch, M., Meingast, C., Wolf, T., and Coldea, A. I., *Emergence of the nematic electronic state in FeSe*, Phys. Rev. B **91**, 155106 (2015).
- [131] McQueen, T. M., Williams, A. J., Stephens, P. W., Tao, J., Zhu, Y., Ksenofontov, V., Casper, F., Felser, C., and Cava, R. J., *Tetragonal-to-Orthorhombic Structural Phase Transition at 90 K in the Superconductor $Fe_{1.01}Se$* , Phys. Rev. Lett. **103**, 057002 (2009).
- [132] Paltiel, Y., Zeldov, E., Myasoedov, Y., Rappaport, M. L., Jung, G., Bhattacharya, S., Higgins, M. J., Xiao, Z. L., Andrei, E. Y., Gammel, P. L., and Bishop, D. J., *Instabilities and Disorder-Driven First-Order Transition of the Vortex Lattice*, Phys. Rev. Lett. **85**, 3712 (2000).

- [133] Li, J., Pereira, P. J., Yuan, J., Lv, Y. Y., Jiang, M. P., Lu, D., Lin, Z. Q., Liu, Y. J., Wang, J. F., Li, L., Ke, X., Van Tendeloo, G., Li, M. Y., Feng, H. L., Hatano, T., Wang, H. B., Wu, P. H., Yamaura, K., Takayama-Muromachi, E., Vanackem, J., Chibotaru, L. F., and Moshchalkov, V. V., *Nematic superconducting state in iron pnictide superconductors*, Nat. Commun. **8**, 1880 (2017).
- [134] Ma, F., Ji, W., Hu, J., Lu, Z.-Y., and Xiang, T., *First-Principles Calculations of the Electronic Structure of Tetragonal-FeTe and α -FeSe Crystals: Evidence for a Bicolinear Antiferromagnetic Order*, Phys. Rev. Lett. **102** (2009).
- [135] Wang, F., Kivelson, S. A., and Lee, D.-H., *Nematicity and quantum paramagnetism in FeSe*, Nat. Phys. **11**, 959 (2015).
- [136] 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., and Zhao, J., *Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe*, Nat Mater **15**, 159 (2016).
- [137] Yamakawa, Y., Onari, S., and Kontani, H., *Nematicity and Magnetism in FeSe and Other Families of Fe-Based Superconductors*, Phys. Rev. X **6** (2016).
- [138] Chubukov, A. V., Khodas, M., and Fernandes, R. M., *Magnetism, Superconductivity, and Spontaneous Orbital Order in Iron-Based Superconductors: Which Comes First and Why?*, Phys. Rev. X **6** (2016).
- [139] Ma, M., Bourges, P., Sidis, Y., Xu, Y., Li, S., Hu, B., Li, J., Wang, F., and Li, Y., *Prominent Role of Spin-Orbit Coupling in FeSe Revealed by Inelastic Neutron Scattering*, Phys. Rev. X **7** (2017).
- [140] Kota Hanzawa, H. S., Hidenori Hiramatsu, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono, *Electric field-induced superconducting transition of insulating FeSe thin film at 35 K*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA (2016).
- [141] He, J., Liu, X., Zhang, W., Zhao, L., Liu, D., He, S., Mou, D., Li, F., Tang, C., Li, Z., Wang, L., Peng, Y., Liu, Y., Chen, C., Yu, L., Liu, G., Dong, X., Zhang, J., Chen, C., Xu, Z., Chen, X., Ma, X., Xue, Q., and Zhou, X. J., *Electronic evidence of an insulator-superconductor crossover in single-layer FeSe/SrTiO₃ films*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **111**, 18501 (2014).
- [142] Lee, J. J., Schmitt, F. T., Moore, R. G., Johnston, S., Cui, Y. T., Li, W., Yi, M., Liu, Z. K., Hashimoto, M., Zhang, Y., Lu, D. H., Devereaux, T. P., Lee, D. H., and Shen, Z. X., *Interfacial mode coupling as the origin of the enhancement of T_c in FeSe films on SrTiO₃*, Nature **515**, 245 (2014).
- [143] Sprau, P. O., Kostin, A., Kreisel, A., Böhmer, A. E., Taufour, V., Canfield, P. C., Mukherjee, Hirschfeld, P. J., Andersen, B. M., and Davis, J. C. S., *Discovery of orbital-selective Cooper pairing in FeSe*, Science **357**, 75 (2017).
- [144] Sun, J. P., Ye, G. Z., Shahi, P., Yan, J. Q., Matsuura, K., Kontani, H., Zhang, G. M., Zhou, Q., Sales, B. C., Shibauchi, T., Uwatoko, Y., Singh, D. J., and Cheng, J. G., *High- T_c Superconductivity in FeSe at high pressure: dominant hole carriers and enhanced spin fluctuations*, Phys. Rev. Lett. **118**, 147004 (2017).
- [145] Chen, X., Dai, P., Feng, D., Xiang, T., and Zhang, F.-C., *Iron-based high transition temperature superconductors*, National Science Review **1**, 371 (2014).
- [146] Kresse, G. and Furthmüller, J., *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*, Comp. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).

- [147] Kohn, W. and Sham, L. J., *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [148] Perdew, J. P., Chevary, J. A., Vosko, S. H., Jackson, K. A., Pederson, M. R., Singh, D. J., and Fiolhais, C., *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [149] Perdew, J. P., Burke, K., and Ernzerhof, M., *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [150] Hu, H., Liu, M., Wang, Z. F., Zhu, J., Wu, D., Ding, H., Liu, Z., and Liu, F., *Quantum electronic stress: density-functional-theory formulation and physical manifestation*, Phys. Rev. Lett. **109**, 055501 (2012).
- [151] Chen, Z., Wu, R., Liu, M., Wang, H., Xu, H., Guo, Y., Song, Y., Fang, F., Yu, X., and Sun, D., *General Synthesis of Dual Carbon-Confined Metal Sulfides Quantum Dots Toward High-Performance Anodes for Sodium-Ion Batteries*, Adv. Func. Mater. **27**, 1702046 (2017).
- [152] Liu, D., Li, C., Huang, J., Lei, B., Wang, L., Wu, X., Shen, B., Gao, Q., Zhang, Y., Liu, X., Hu, Y., Xu, Y., Liang, A., Liu, J., Ai, P., Zhao, L., He, S., Yu, L., Liu, G., Mao, Y., Dong, X., Jia, X., Zhang, F., Zhang, S., Yang, F., Wang, Z., Peng, Q., Shi, Y., Hu, J., Xiang, T., Chen, X., Xu, Z., Chen, C., and Zhou, X. J., *Orbital Origin of Extremely Anisotropic Superconducting Gap in Nematic Phase of FeSe Superconductor*, Phys. Rev. X **8** (2018).
- [153] Wu, X., Liang, Y., Fan, H., and Hu, J., *Nematic orders and nematicity-driven topological phase transition in FeSe*, Preprint at <http://arxiv.org/abs/1603.02055> (2016).
- [154] Fernandes, R. M., Chubukov, A. V., and Schmalian, J., *What drives nematic order in iron-based superconductors?*, Nat. Phys. **10**, 97 (2014).
- [155] Bianconi, A., Saini, N. L., Lanzara, A., Missori, M., and Rossetti, T., *Determination of the Local Lattice Distortions in the CuO₂ Plane of La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄*, Phys. Rev. Lett. **76**, 3412 (1996).
- [156] Campi, G., Bianconi, A., Poccia, N., Bianconi, G., Barba, L., Arrighetti, G., Innocenti, D., Karpinski, J., Zhigadlo, N. D., Kazakov, S. M., Burghammer, M., Zimmermann, M., Sprung, M., and Ricci, A., *Inhomogeneity of charge-density-wave order and quenched disorder in a high-T_c superconductor*, Nature **525**, 359 (2015).
- [157] Guo, C., Tian, H. F., Yang, H. X., Zhang, B., Sun, K., Sun, X., Peng, Y. Y., Zhou, X. J., and Li, J. Q., *Direct visualization of soliton stripes in the CuO₂ plane and oxygen interstitials in Bi₂(Sr_{2-x}La_x)CuO_{6+δ} superconductors*, Physical Review Materials **1** (2017).
- [158] Wang, W., Song, Y., Cao, C., Tseng, K. F., Keller, T., Li, Y., Harriger, L. W., Tian, W., Chi, S., Yu, R., Nevidomskyy, A. H., and Dai, P., *Local orthorhombic lattice distortions in the paramagnetic tetragonal phase of superconducting NaFe_{1-x}Ni_xAs*, Nat. Commun. **9**, 3128 (2018).
- [159] Li, W., Zhang, Y., Deng, P., Xu, Z., Mo, S. K., Yi, M., Ding, H., Hashimoto, M., Moore, R. G., Lu, D. H., Chen, X., Shen, Z. X., and Xue, Q.-K., *Stripes developed at the strong limit of nematicity in FeSe film*, Nat. Phys. **13**, 957 (2017).
- [160] Yuan, J., He, G., Yang, H., Shi, Y., Zhu, B., and Jin, K., *Research trends in electron-doped cuprate superconductors*, Sci. China-Phys. Mech. Astron. **58** (2015).

- [161] TAKAYAMA-MUROMACHI, E., UCHIDA, Y., and KATO, K., *ELECTRON-DOPED SYSTEM (La, Nd, Ce)CuO₂, AND PREPARATION OF T'-TYPE (La, Ln)CuO₂ (Ln = Ce, Y)*, Physica C **165**, 147 (1990).
- [162] Yamada, T., Kinoshita, K., and Shibata, H., *Synthesis of Superconducting T-(La_{1-x}Ce_x)₂CuO₄*, Japanese Journal of Applied Physics **33**, L168 (1994).
- [163] Oka, K., Shibata, H., Kashiwaya, S., and Eisaki, H., *Crystal growth of La_{2-x}Ce_xCuO₄*, Physica C: Superconductivity **388-389**, 389 (2003).
- [164] Matsuo, Y., Betsuyaku, K., Yoshida, H., and Kawai, T., Proceeding of the 12th International Superconductivity Symposium, Morioka, 912 (1999).
- [165] NAITO, M. and HEPP, M., *Superconducting T'-La_{2-x}Ce_xCuO₄ Films Grown by Molecular Beam Epitaxy*, Japanese Journal of Applied Physics **39**, L485 (2000).
- [166] Sawa, A., Kawasaki, M., Takagi, H., and Tokura, Y., *Electron-doped superconductor La_{2-x}Ce_xCuO₄: Preparation of thin films and modified doping range for superconductivity*, Phys. Rev. B **66** (2002).
- [167] Zhao, L., Wu, H., Miao, J., Yang, H., Zhang, F. C., Qiu, X. G., and Zhao, B. R., *Electron-doped superconducting (La,Ce)₂CuO₄ thin films grown by dc magnetron sputtering and their transport properties*, Supercond. Sci. Tech. **17**, 1361 (2004).
- [168] Yuan, J., Wu, H., Cao, L. X., Zhao, L., Jin, K., Zhu, B. Y., Zhu, S. J., Zhong, J. P., Miao, J., Xu, B., Qi, X. Y., Qiu, X. G., Duan, X. F., and Zhao, B. R., *Metallic oxide p-I-n junctions with ferroelectric as the barrier*, Appl. Phys. Lett. **90**, 102113 (2007).
- [169] I. Bozovic and V. Matijasevic, *COMBE: a powerful new tool for materials science*, Trends in Advanced Materials and Processes 2000 **352** (2000).
- [170] Tsui, F. and He, L., *Techniques for combinatorial molecular beam epitaxy*, Review of Scientific Instruments **76**, 062206 (2005).
- [171] Kim, Y.-S., Bansal, N., and Oh, S., *Simple self-gettering differential-pump for minimizing source oxidation in oxide-MBE environment*, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **29**, 041505 (2011).
- [172] Schlom, D. G., *Perspective: Oxide molecular-beam epitaxy rocks!*, APL Mater. **3**, 062403 (2015).
- [173] Jia, Y.-L., Yang, H., Yuan, J., Yu, H.-S., Feng, Z.-P., Xia, H.-L., Shi, Y.-J., He, G., Hu, W., Long, Y.-W., Zhu, B.-Y., and Jin, K., *A brief analysis of annealing process for electron-doped cuprate superconductors*, Acta Phys. Sin. **64**, 217402 (2015).

个人简历及发表文章目录

作者简历:

2008年09月——2013年07月,在广州大学物理与电子工程学院(物理系)获得学士学位。

2013年09月——2016年07月,在中国科学院大学(物理学院物理系)中国科学院物理研究所获得硕士学位。

2016年09月——2019年07月,在中国科学院物理研究所(中国科学院大学物理学院物理系)攻读博士/硕士学位。

获奖情况:

2016年,超导实验室内部交流活动“优秀报告奖”

2016年,所长奖学金“表彰奖”

2017年,“三好学生”荣誉称号

2017年,所长奖学金“优秀奖”

2018年,所长奖学金“特优奖”

2018年,博士研究生国家奖学金

2019年,“三好学生标兵”荣誉称号

工作经历:

(无)

已发表(或正式接受)的学术论文:

[1] 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., and Jin, K., Tunable critical temperature for superconductivity in FeSe thin films by pulsed

- laser deposition, *Sci. Rep.* 8, 4039 (2018).
- [2] 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., and Jin, K., High-throughput investigation of tunable superconductivity in FeSe films, Preprint at <<https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1807/1807.01273.pdf>> (2018).
- [3] Huang, Y. L., Feng, Z. P., Yuan, J., Hu, W., Li, J., Ni, S. L., Liu, S. B., Mao, Y. Y., Zhou, H. X., Wang, H. B., Zhou, F., Zhang, G. M., Jin, K., Dong, X. L., and Zhao, Z. X., Matrix-assisted fabrication and exotic charge mobility of (Li,Fe)OHFeSe superconductor films, Preprint at <<https://arxiv.org/abs/1711.02920>> (2017).
- [4] Yang, H., Feng, Z.-P., Lin, Z.-F., Hu, W., Qin, M.-Y., Zhu, B.-Y., Yuan, J., and Jin, K., Preparation and characterization of high-quality FeSe single crystal thin films, *Acta Physica Sinica* 67, 207416 (2018).
- [5] Dong, X.-L., Yuan, J., Huang, Y.-L., Feng, Z.-P., Ni, S.-L., Tian, J.-P., Zhou, F., Jin, K., and Zhao, Z.-X., New progress on FeSe-based superconductors: high-quality and high-critical-parameter (Li, Fe)OHFeSe thin film, *Acta Phys. Sin.* (2018).
- [6] Huang, Y., Feng, Z., Ni, S., Li, J., Hu, W., Liu, S., Mao, Y., Zhou, H., Zhou, F., Jin, K., Wang, H., Yuan, J., Dong, X., and Zhao, Z., Superconducting (Li,Fe)OHFeSe Film of High Quality and High Critical Parameters, *Chin. Phys. Lett.* 34, 077404 (2017).
- [7] 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., and Zhou, X. J., Electronic structure and nematic phase transition in superconducting multiple-layer FeSe films grown by pulsed laser deposition method, *Chin. Phys. B* 26, 077402 (2017).
- [8] Zhou, H., Ni, S., Yuan, J., Li, J., Feng, Z., Jiang, X., Huang, Y., Liu, S., Mao, Y., Zhou, F., Jin, K., Dong, X., and Zhao, Z., Doping Mn into (Li_{1-x}Fe_x)OHFe_{1-y}Se superconducting crystals via ion-exchange and ion-release/introduction syntheses, *Chin. Phys. B* 26, 057402 (2017).
- [9] Yuan, D., Yuan, J., Huang, Y., Ni, S., Feng, Z., Zhou, H., Mao, Y., Jin, K., Zhang, G., Dong, X., Zhou, F., and Zhao, Z., Observation of Ising spin-nematic order and its close relationship to the superconductivity in FeSe single crystals, *Phys. Rev. B* 94, 060506 (2016).
- [10] Jia, Y.-L., Yang, H., Yuan, J., Yu, H.-S., Feng, Z.-P., Xia, H.-L., Shi, Y.-J., He, G., Hu, W., Long, Y.-W., Zhu, B.-Y., and Jin, K., A brief analysis of annealing process for electron-doped cuprate superconductors, *Acta Phys. Sin.* 64, 217402 (2015).

申请或已获得的专利：（无专利时此项不必列出）

粉末压片模具 ZL 201520205972.4 实用新型

用于电运输测量的电连接装置 2015104083120.0 发明专利

参加的研究项目及获奖情况：

(无)

致 谢

值此论文完成之际，谨在此向多年来给予我关心和帮助的老师、同学、朋友和家人表示衷心的感谢！

首先，我要衷心地感谢我的导师金魁研究员，我整个硕士和博士研究生期间的工作都是在金老师的指导下完成的。自从进入超导二组以后，我在金老师的指导下学会了很多科研学术相关的知识并养成了良好的科研素养，这些宝贵的知识和经验将会是我这一辈子最为珍贵的财富！感谢金老师妻子何民卿老师在生活上对我的关心！

同时，我也要衷心地感谢我的另一位恩师，袁洁副主任工程师，我整个硕士和博士研究生期间实验部分的具体操作都是在袁老师的指导下完成的。这些宝贵的实验技能使得我可以顺利地研究生期间的课题任务并为未来的科研职业道路提供重要的保障。

感谢朱北沂在科研道路上的指导和帮助！朱老师给与了我很多关键的建议，这些建议在我的科研道路上起到很大的作用。感谢许波老师在科研和生活上的关心和帮助，特别是在生活上许老师给我分享了很多宝贵的经验。感谢董晓莉老师在工作上的指导和帮助！FeSe 基 11111 薄膜的合作实验是在董老师的指导下和黄裕龙同学完成的，在这个过程中我从董老师和黄裕龙身上学习到了很多宝贵的知识和经验。感谢杨立红老师在 X-射线晶体衍射实验上的指导和帮助！特别是高通量微区 XRD 的测量，这部分工作是我博士期间最为关键的内容之一。感谢超导公共实验室张鹰子老师，贾顺莲老师，王伟文老师和李洁老师在实验测试上的指导和帮助。感谢微加工实验室金爱子老师，全保刚老师，耿广州老师和田士兵老师在实验上的指导和帮助。感谢组内于和善师兄，贾艳丽师姐，魏鑫健师兄，何格同学，胡卫同学，张旭同学，杨桦同学，石玉君同学，林泽丰同学，魏忠旭同学，秦明阳同学，李栋同学，刘瑞雯同学和张丽萍同学在工作上的帮助。感谢超导 4 组周放老师，马明伟老师，周亚州师兄，周花雪师姐，苑冬娜师姐，黄裕龙同学，毛义元同学，倪顺利同学和刘少博同学在工作上的帮助感谢超导 10 组单磊老师，侯兴元师兄，张孟迪同学，谷亚东（拉茜）同学，王宗同学，子海同

学和张凡（闻西）同学在工作上的帮助。感谢超导 7 组周兴江老师，赵林老师，俞理老师，沈兵师姐，丁颖师兄，李聪同学和蔡永青同学在工作上的帮助。感谢超导 8 组罗会千老师，魏源同学和谢涛同学在工作上的帮助。