



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

Combi-LMBE-STM 系统的调试升级及其在超导研究中的应用

作者姓名: _____ 于晓东 _____

指导教师: _____ 陈其宏 特聘研究员 _____

_____ 中国科学院物理研究所 _____

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 _____

2023 年 6 月

**Update and debugging of combinatorial laser molecular beam
epitaxy and scanning tunneling microscopy system and its
applications in superconducting research**

**A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Condensed Matter Physics**

By

Yu Xiaodong

Supervisor: Professor Chen Qihong

Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences

June, 2023

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：于屹东
日期：2023.5.23

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，可以按照学术研究成果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的内容，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：于屹东
日期：2023.5.23

导师签名：陈世宏
日期：2023.5.23

摘要

自制的激光分子束外延与扫描隧道显微镜(STM)联立系统既能实现高质量样品的并行制备又可对样品进行原位的扫描式形貌与电子态表征,可迅速地为超导材料研究建立详实可靠的物性数据库,有助于加快材料探索的步伐。本论文主要围绕该联立系统展开,介绍了系统在超导研究方面的功能调试及升级工作,我们取得的主要成果如下:

(i) 为测试和调试本系统的 STM 在超导研究方面的性能,我们结合铁基 122 体系研究中尚存的两个科学问题,对高质量的化学计量超导体 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶开展了细致的形貌和电子态表征。在形貌表征方面,我们发挥了本 STM 设备样品台可大范围($10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$)移动的优点,观察到了 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 重构、 1×2 重构等典型重构,还捕获到了同时包含散落原子、 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 重构以及 1×1 晶格等在内的表面形貌。结合特征形貌的几何关系,我们确定了 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 重构为碱(土)金属层, 1×2 重构以及 1×1 晶格为 As 层;在电子态表征方面,我们分别在不同解理面上进行了隧道谱的采集。在碱(土)金属层及 As 层表面皆可观察到清晰的超导相干峰以及玻色模信号,且超导能隙与玻色模的能量几乎不随解理面类型的变化而改变。因此,在 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶中,表面重构并不会明显地改变电子态。最后,我们开展了准粒子相干散射测试,观察到了清晰的散射环,测得的散射波矢与角分辨光电谱测得的结果基本一致。上述结果表明本系统的 STM 具有高稳定性和高的空间与能量分辨率,将成为研究超导材料物性的一个重要工具。

(ii) 我们优化了 $\text{SrTiO}_3(001)$ 衬底的处理工艺,提升了衬底的表面平整度,实现了衬底表面形貌由表面起伏大,杂乱无章到原子级平整的改善。接着,我们利用激光分子束外延技术在不同质量的 SrTiO_3 衬底上生长了 FeSe 薄膜,并初步地对其生长动力学进行了研究。经 STM 与电输运测试发现 FeSe 薄膜的生长模式与超导电性十分依赖于衬底的平整度:(1) 在未经处理的衬底上所制备的薄膜结晶质量差,表面起伏较大(超过 6 nm);(2) 衬底平整度初步提升后,薄膜结晶质量获得明显改善,可以观测到较大尺寸的原子分辨图像。但薄膜整体呈现螺位错的生长模式,没有超导电性;(3) 在原子级平整的衬底上可制备出层状生长的高质量 FeSe 薄膜,其超导转变温度 T_{c0} 超过 20 K 。我们在此类薄膜表面观察到了亮畴、间隙 Fe、Se 空位等丰富的特征形貌,并采集到了超导隧道谱。后续,我们将对 FeSe 薄膜超导电性提升的机理、超导能隙与形貌的依赖关系及可能存在的向列序与超导电性间相互作用等问题开展深入的研究。这将进一步加深我们对非常规超导机理的理解。

(iii) 为实现梯度组分/厚度样品的多通道电输运测量,我们对本系统进行了

升级，设计并搭建了探针阵列腔体。我们已完成了机械、低温、电路等多个部分的模拟与设计及该腔体核心部件的搭建。目前已在大气环境下成功地对 FeSe 及 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜进行了多通道变温电阻测试，后续将与现有系统联立并实现原位的快速输运表征。该探针阵列腔体的搭建不仅可为高质量 FeSe 薄膜这类空气中易退化的材料提供更加本征的输运数据，还可快速对材料进行表征与筛选，在高通量测量方面具有重要的应用前景。

关键词：非常规超导，超导薄膜，扫描隧道显微镜，探针阵列输运表征

Abstract

Homemade combinatorial laser molecular beam epitaxy system integrated with specialized scanning tunneling microscopy (Combi-LMBE-STM) can synthesize high-quality films in parallel and characterize surface morphologies and electronic states *in situ*. This system could quickly establish detailed and reliable superconducting databases and accelerate the exploration of superconducting materials. In this thesis, we introduce the debugging and upgrading of this system to improve its performances on superconducting research. The main results are as follows:

(i) Based on two open questions in iron-based 122 systems, we perform STM measurements on high-quality stoichiometric $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ single crystals to characterize the performance of our STM on superconducting research. We take full advantage of large range of XY coarse motion ($10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) and carry out surface morphological experiments. Besides $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ and 1×2 surface reconstructions, we capture new-type morphologies containing the $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ surface reconstruction, a disordered structure and 1×1 lattice. By analyzing the geometrical correlations of these morphologies, the 1×1 , 1×2 and $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ lattices are identified as original As, reconstructed As and reconstructed alkaline-earth-metal/alkalimetal (AE/A) layers, respectively. We also investigate the electronic structure of $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ and find that the tunneling spectra collected on the reconstructed As and AE/A layers have an almost identical superconducting energy gap as well as bosonic mode, which indicates that surface reconstructions of $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ do not change the electronic structure significantly. In addition, we carry out quasiparticle interference experiments and observe ring-like scattering structures in Fourier-transformed quasiparticle interference patterns. The estimated size of scattering vector is in good agreement with the diameter of Fermi pocket centered at the γ point revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy. These results demonstrate high stability and high energy and spatial resolution of our STM, and show great potential of our STM in superconducting research.

(ii) We optimize the treatment process of the $\text{SrTiO}_3(001)$ substrate to improve the surface roughness, and finally obtain an atomically flat surface. After that, we grow FeSe films by laser molecular beam epitaxy technique on SrTiO_3 substrates with different qualities, and study the growth kinetic of FeSe films via STM. It found that the growth mode and superconducting properties of FeSe films are dependent on the surface roughness of the substrates: (1) The morphologies of films grown on untreated substrates show obvious amorphous feature and the surface corrugation of films exceeds 6 nm. (2) By optimizing the roughness of SrTiO_3 substrate, the qualities of films are improved. The film grows in a screw dislocation mode and can capture large-scale atomic images. However, these FeSe films do not exhibit superconductivity at

temperature above 2 K. (3) When the surface of the substrate is atomically flat, the growth mode of FeSe films changes to Frank-van der Merwe mode. Compare to bulk FeSe, our films exhibit enhanced superconductivity with transition temperature of above 20 K. In addition, we observe many interesting features such as domain boundaries and interstitial Fe in atomic resolved STM images. Next, we will investigate the origin of enhanced T_c , as well as the relationship between superconducting energy gap and morphologies which can further deepen our understanding of unconventional superconducting mechanisms.

(iii) We design and built a probe array transport system (PAT system) to carry out *in situ* multi-channel electrical transport measurement of films with gradient composition/thickness. We complete the design and simulation of mechanical function, low-temperature part, multichannel acquisition function and build probe array part. Electrical transport measurements of FeSe and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films have been carried out successfully by this probe array part in air. The PAT system will be integrated into Combi-LMBE-STM system. Our PAT system could not only provide more intrinsic transport data for air-sensitive materials such as our high-quality FeSe film, but also enable rapid characterization and screening of superconducting materials and therefore has important prospects for application in high-throughput measurements.

Key Words: Unconventional superconductivity, Superconducting films, Scanning tunneling microscope, Probe array transport characterization

目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 超导的发展历程.....	1
1.1.1 超导理论的发展.....	1
1.1.2 超导材料的研发.....	3
1.2 铁基超导概述.....	4
1.2.1 晶体结构.....	4
1.2.2 铁基超导机理研究现状.....	5
1.2.3 铁基超导的 STM 研究简述.....	8
1.3 高通量超导研究.....	9
1.3.1 高通量制备技术.....	9
1.3.2 高通量表征技术.....	12
1.4 本文主要结构.....	15
第 2 章 激光分子束外延及扫描隧道显微镜联立系统.....	16
2.1 设备研发背景.....	16
2.2 LMBE-STM 设备概述.....	17
2.3 LMBE 单元介绍.....	18
2.3.1 LMBE 基本原理简介.....	19
2.3.2 LMBE 腔体简介.....	20
2.4 STM 单元简介.....	21
2.4.1 STM 的基本原理.....	22
2.4.2 STM 工作原理介绍.....	23
2.4.3 STM 腔体介绍.....	26
第 3 章 自制 STM 的超导研究性能表征.....	30
3.1 超导体 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶的研究背景.....	30
3.2 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 表面形貌研究.....	32
3.3 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 电子态研究.....	38
3.4 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 准粒子相干散射研究.....	42
3.5 本章小结.....	43
第 4 章 FeSe 薄膜生长与原位 STM 研究.....	45
4.1 背景介绍.....	45
4.2 FeSe 薄膜原位 STM 测试的初期结果.....	45
4.3 表面原子级平整 SrTiO_3 衬底处理工艺的摸索.....	49

4.3.1 衬底表面平整度对薄膜表面平整度的影响.....	49
4.3.2 SrTiO ₃ 衬底处理原理概述.....	51
4.3.3 SrTiO ₃ 衬底处理方法及结果.....	52
4.4 高质量 FeSe 薄膜的原位 STM 研究	56
4.4.1 螺位错 FeSe 薄膜.....	57
4.4.2 层状 FeSe 薄膜.....	59
4.5 本章小结.....	64
第 5 章 阵列探针电输运表征系统的设计与搭建	66
5.1 原位阵列探针系统研发背景.....	66
5.2 原位探针腔体整体介绍.....	67
5.3 原位探针腔体的设计	69
5.3.1 机械部分.....	69
5.3.2 低温模拟.....	72
5.3.3 多通道采集部分.....	75
5.4 系统初步调试结果.....	76
5.5 本章小结.....	81
第 6 章 总结与展望	82
参考文献.....	84
附录 A 超高真空传动机械手的设计与加工.....	105
附录 B 点接触隧道谱测量杆的设计与搭建.....	108
致谢.....	110
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与其他相关学术成果	112

图目录

图 1-1 T_c 与超流密度 ρ_{s0} 的关系	3
图 1-2 几种典型的铁基超导材料	5
图 1-3 铜基/铁基超导相图	6
图 1-4 不同 S 掺杂 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 材料的物性	7
图 1-5 不同压强下 $\text{FeSe}_{0.91}\text{S}_{0.09}$ 单晶的相图	7
图 1-6 三代高通量生长技术的示意图	9
图 1-7 Fe-B 化合物 $R-T$ 数据及实物图	10
图 1-8 第二代组合薄膜制备技术	11
图 1-9 原位探针阵列测量技术	13
图 1-10 样品图案化的非原位电输运表征技术	14
图 2-1 Combi-LMBE-STM 系统实物图	17
图 2-2 样品/针尖/靶材传递示意图	18
图 2-3 脉冲激光沉积示意图	19
图 2-4 三种生长机制示意图	19
图 2-5 LMBE 腔体布局及组合薄膜生长示意图	20
图 2-6 梯度厚度 FeSe 薄膜输运结果	21
图 2-7 STM 基本原理示意图	22
图 2-8 STM 工作模式示意图	24
图 2-9 STM 腔体介绍	26
图 2-10 定制 STM 扫描头的三维设计图与实物图	27
图 2-11 扫描头定位精度测试	28
图 2-12 STM 形貌扫描能力测试	29
图 3-1 不同解理面上, 形态各异的隧道谱	31
图 3-2 $\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 样品表面不同的拓扑形貌	31
图 3-3 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶输运性质表征	33

图 3-4 CaKFe ₄ As ₄ 单晶典型形貌图	33
图 3-5 典型的 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 表面重构表面的原子分辨图	34
图 3-6 CaKFe ₄ As ₄ 单晶不同的表面重构	35
图 3-7 两种重构示意图	36
图 3-8 同时包含原子团簇、原子分辨及重构的 CaKFe ₄ As ₄ 表面形貌	37
图 3-9 CaKFe ₄ As ₄ 的扫描隧道谱	39
图 3-10 图 3-9(b)相应颜色的二阶微分曲线[由图 3-9(b)相应曲线求一阶导数并做一定光滑获得], 黑色虚线为玻色模的位置	40
图 3-11 隧道谱均匀性测试	40
图 3-12 CaKFe ₄ As ₄ 准粒子相干结果	42
图 3-13 设备 FT-QPI 结果	43
图 4-1 非晶化 FeSe 样品表面形貌	46
图 4-2 FeSe 薄膜退火后样品的表面形貌	47
图 4-3 表 4-1 相应生长条件典型的 STM 表面形貌	49
图 4-4 在 HOPG 衬底上生长的 FeSe 薄膜的结果	50
图 4-5 不同批次 SrTiO ₃ 衬底处理结果	52
图 4-6 日本料 SrTiO ₃ 衬底不同位置的 STM 表面形貌	53
图 4-7 不同批次日本料 SrTiO ₃ 衬底的 STM 表面形貌	53
图 4-8 不同处理方式典型的表面结果	54
图 4-9 衬底处理温度验证实验操作及结果	55
图 4-10 原子级平整表面衬底形貌图	56
图 4-11 螺位错 FeSe 薄膜表面形貌	57
图 4-12 螺位错 FeSe 薄膜电学表征	59
图 4-13 层状生长 FeSe 薄膜表征结果	60
图 4-14 FeSe 薄膜表面白点成分分析	61
图 4-15 高质量 FeSe 薄膜 <i>R-T</i> 测试结果	61
图 4-16 FeSe 薄膜隧道谱 I	62

图 4-17 FeSe 薄膜隧道谱 II	63
图 4-18 具有“亮畴”特征 FeSe 薄膜典型的 STM 形貌	63
图 5-1 FeSe 薄膜退化实验结果	67
图 5-2 Combi-LMBE-STM 三维图纸	67
图 5-3 系统工作示意图	68
图 5-4 探针腔体设计图	68
图 5-5 三种负载驱动方式	70
图 5-6 探针腔体驱动装置	70
图 5-7 机械手位置模拟	71
图 5-8 Comsol 模拟的条件设置及结果	73
图 5-9 多通道采集系统硬件图	75
图 5-10 多通道测试功能介绍	76
图 5-11 室温下探针阵列的 FeSe 薄膜电阻测试结果	77
图 5-12 室温下探针阵列的 FeSe 薄膜的 $I-V$ 测量结果	78
图 5-13 不均匀样品测试结果	79
图 5-14 不同薄膜质量典型电学测量结果	79
图 5-15 大气环境下探针低温测试结果	80
图 A-1 机械手三维设计图	105
图 A-2 机械手实物图及操作照片	106
图 A-3 机械手波纹管实物图	107
图 B-1 点接触隧道谱测量杆三维图及实物图	108

表目录

表 4-1 FeSe 薄膜生长条件	48
表 4-2 SrTiO ₃ 衬底不同的处理方法	54

表 5-1 现安装位置不同操作所需的机械手参数	72
表 5-2 Comsol 模拟结果及相应的实际导线参数	74

第 1 章 绪论

超导材料具有电流不损耗、完全抗磁性以及约瑟夫森效应这三个特性^[1]。因此它在电子加速,核磁成像等方面发挥了非常关键的作用,同时也在电力传输以及空间探测等方面展现了非常重要的应用潜力^[1, 2],从而获得了世界各国科学家的关注。另一方面,自超导现象被发现起,百年来探索超导的微观机理^[3, 4]以及提升超导材料在实际应用过程中所涉及的重要性能参数,如超导转变温度(T_c)、超流密度(J_c)以及上临界场(H_{c2})等,一直是超导研究领域两个主要的研究课题^[5-8]。

1.1 超导的发展历程

1.1.1 超导理论的发展

1908年,科学家 H. K. Onnes 完成了气体氦的液化,实现了 4.2 K 的新温区。三年后,他发现金属 Hg 在 4.2 K 温度附近电阻会突然降为 0。因此他声称发现了新的物态,由此打开了超导的大门^[9]。1933年, W. Meissner 在实验中发现了材料进入超导态后会将磁通完全排出体内的现象。该现象不能由完全零电阻推导出来,因此与完全零电阻现象一起成为超导的两个本征性质^[10]。Meissner 效应的发现让 C. J. Gorter 和 H. Casimir 意识到早期在解释超导相变过程中所应用的热力学处理是正确的^[11, 12]。基于此,他们提出了二流体模型。该模型指出当导体处于超导态时,导体中会存在正常电子以及超导电子,成功解释了完全零电阻的现象^[11]。F. London 和 H. London 提出的伦敦方程则同时概括了零电阻与完全抗磁性的这两大特性^[13]。通过伦敦方程,他们推导出磁感应强度会在超导体内呈现指数衰减的现象,并提出伦敦穿透深度 λ_L 的概念。伦敦穿透深度 λ_L 表示在距离表面 λ_L 的位置磁感应强度会衰减为表面的 $1/e$ 。此处 λ_L 仅为超流密度、有效质量等参量的函数,而与温度无关。依据不同掺锡的锡样品中穿透深度 $\lambda_L(T)$ 随温度变化的测量结果, A. B. Pippard 对伦敦方程进行了修正^[14],并提出了 Pippard 相干长度 ξ_p 。该参量表述了超导电子有序化在空间中的延伸范围。1957年 J. Bardeen, L. N. Cooper 和 J. R. Schrieffer 更是在同位素效应等实验基础的启发下,一举提出了 BCS 理论,建立了超导的微观图像^[15]。该理论的成功之处在于它能够解释超导领域中绝大部分的现象。随后, W. L. McMillan 依据 BCS 理论,大胆预测了麦克米兰极限^[16],即所有超导体的最高的超导转变温度不会超过 40K 的预言。一段时间内,超导材料的转变温度悉数落在了麦克米兰极限之内。直到 1986年, K. A. Müller 和 J. G. Bednorz 在铜氧化物 La-Ba-Cu-O 中观测到了 35 K 的超导转变温度^[17],打开了高温超导的大门。此后,经过科学家们的努力,他们不断地在各种铜氧化物陶瓷中观察到了超导电性,常压下 T_c 的最高记录被提升至 138 K。

这打破了之前超导电性仅存在于导体中的固有认识。同时，赝能隙^[18-20]、非费米液体行为^[21-23]等现象被不断地发现，使得 BCS 理论在解释这些现象时不再那么完美。各种新的理论被发展出来以解释不断出现的新现象。此外，2008 年 Hosono 等人在 $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ 中观察到了 26 K 的超导转变温度^[24]。该结果对传统理论中认为的超导与磁性不共存的理念产生了冲击。铁基超导体也成为继铜氧化物后非常规超导家族中另一重要的成员。回顾超导理论的百年发展史，我们可以发现超导研究是一门实验先行的科学研究。超导理论的发展与进步往往都依赖于新的实验现象的出现。

目前，对于非常规超导体而言，理论发展尚未完善，诸多现象不能得到很好的解释。因此通过各种实验探索观测新的现象是当前理论发展一个重要环节。在实验开展方面，研究超导相与其它有序之间的关系是当前开展超导机理研究的一个非常重要的手段^[25, 26]。然而就非常规超导材料而言，其往往存在包括晶格的四方与正交相，电子的向列相^[27, 28]，电荷密度波^[29-31]，自旋密度波^[32, 33]等在内的很多相。因此寻找这些纷繁的相与超导相之间的关系是一种复杂且费力的工作。另一方面，温度、掺杂、压力以及磁场等的变化^[34, 35]都会在一定程度上对上述的相产生影响。这意味着所研究的相图可能是一种多变量的高维相图^[36, 37]。因此通过相图研究的方式开展超导机理探索是较为困难的。此外，不同批次样品在制备时往往会存在一些不可控的因素，从而导致名义上以同样条件所制备的样品的物性会有所差异。这一定程度上导致了目前超导领域出现了纷繁的相图，从而对科学家通过画“相图”找邻居，找对手，寻起源的超导机理研究方式造成了很大的困扰。近年来，通过改变条件建立物理量之间的定量化规律，成为超导机理研究的一种新的思路。该方式可以在材料物性与超导特性之间建立起更加直观的关系，为理论研究提供更加详实具体的数据。但是采用这种方式首先需要获得一系列的数据点，以保证数据的“分辨率”，避免数据点之间因跨度过大而导致数据“失真”，从而对物理规律的归纳和提取产生误导。其次，每一数据点应具有可重复性，以避免偶然误差等不可控因素的引入对观测结果产生影响。2016 年 I. Božović 利用 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 薄膜建立起了 T_c 与超流密度 ρ_{s0} 之间的定量化规律^[38]，如图 1-1 所示。值得一提的是，该工作中数据点之间间隔很小，同时数据点的误差也很小(文章中描述为：误差 $\bar{\Delta}$ 小于标记的数据点尺寸)。这一高质量的数据是建立在两千多个样品的基础上的。毫无疑问这是这一种耗时，昂贵的实验方式。2022 年 K. Jin 等人^[39]通过高通量制备以及测量的方式，仅通过一片样品便快速建立起了与 I. Božović 类似的定量化规律。该方式展现了高通量实验技术在超导研究中的潜力，有望成为超导理论研究的一种新模式。我们将在本章第三节对该高效的方式进行详细的介绍。

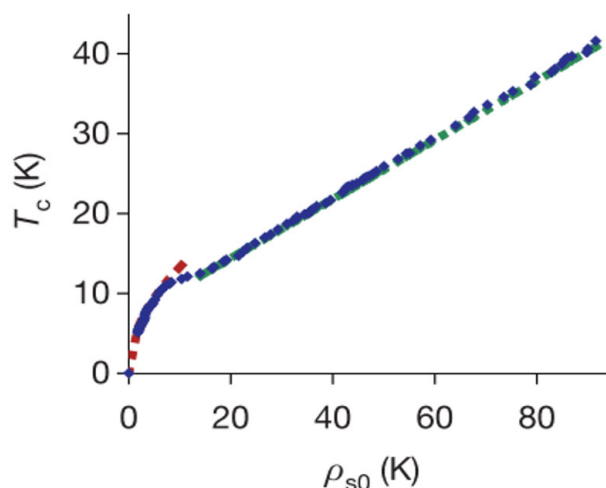


图 1-1 T_c 与超流密度 ρ_{s0} 的关系^[38]。

Figure 1-1 The evolution of the superfluid with T_c ^[38].

1.1.2 超导材料的研发

经过科学家一百多年的努力，超导材料的探索取得了较大的成绩。目前，材料在常压下的超导转变温度 T_c 已由最开始 Hg 单质的 4.2 K 不断地提升至 $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 的 138 K^[40]。回顾超导转变温度逐步提升的历程，我们可以发现初期的传统超导材料主要以金属单质及二元合金为主。该阶段 T_c 相对较低，最高值也并未超过理论预言的麦克米兰极限(40 K)^[16]。随后，超导材料的发展迎来了大的突破。人们不断地合成以铜基和铁基超导为主的新材料。1986 年，赵忠贤与朱经武两个团队分别独立合成了铜氧化物 Y-Ba-Cu-O，一举将超导转变温度提升至液氮温区^[41, 42]。在六元铜氧化物 $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ 中，人们更是观测到了目前常压下 138 K 的最高超导转变温度^[40]。在铁基超导探索方面，科学家在 $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ 中观测到了 26 K 的超导电性，进一步打破了对超导的固有认识。而后，在五元化合物 $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ 中，人们观测到了 55 K 的超导转变温度^[43]。这使得铁基材料有望成为第二类能够在液氮温区工作的超导体。回顾超导转变温度 T_c 不断提升的历程，我们不难发现，在元素种类更多的化合物中似乎更有可能获得更高的超导转变温度，而这意味着需要尝试合成的化合物的种类也在随着元素种类的增加而呈指数式增长^[44]。同时，除需合成元素的种类增加的问题外，超导电性对各元素的含量与配比也非常敏感。元素含量微小的差异便可导致超导性能发生非常大的改变^[25, 26]，如在 La_2CuO_4 材料中阳离子 1% 的差别便会导导致材料发生绝缘-超导-金属行为的转变^[45]。从这一角度而言，超导体的合成还涉及到多元素成分含量的精确控制，因此寻找高 T_c 超导体是一个在庞大的数据库中寻找合适元素搭配以及精确配比的难题。

除上述常压下的高温超导材料探索外，高压下的高温超导材料探索也是人们关注的重点。理论预测高压下金属氢可实现室温超导，因此金属氢的合成被认为

是高压物理研究中的“圣杯”。但金属氢制备所需的压强太高，目前并无任何获得金属氢的实验证据。人们认为采用富氢的金属作为前驱体，通过化学预压作用可降低合成的压强，从而可在较低压强下获得高温超导^[46]，因此高压下富氢材料的探索成为高温超导探索的另一个非常重要的道路。近年来，在该领域包括 H₃S 等诸多富氢近室温超导材料被合成^[47]，从而引起了人们对该体系的研究热潮。但目前该领域所应用的压强依旧很大，这制约了人们对其进一步研究及相应的应用。

纵观超导领域的探索历程，我们发现无论是超导理论还是超导材料都已取得了巨大的进步。不过，当前这两方面的研究都面临着一定的问题，处于一个发展相对困难的阶段。为打破这样的僵局，我们需要在超导材料合成、测量方法优化创新以及相应的设备搭建等多方面努力，从而获取新的突破，为超导研究提供新的研究的视角。

1.2 铁基超导概述

自 2008 年以来，铁基超导一直是凝聚态物理研究领域的热点。它表现出了诸多与铜氧化物超导体类似的特点^[48]，使得科学家找到了另一个研究非常规超导体的平台。除此之外，铁基材料还具有超导电性不易受杂质影响，高上临界场^[49]以及易于加工的特点，使得铁基超导体非常适合于超导线材等方面的应用。不过，目前铁基超导机理尚不清楚，涉及到材料实际应用的各种超导性能参数(如超导转变温度等)还需进一步提升。因此，我们仍需进一步对铁基超导进行深入的研究。

1.2.1 晶体结构

自 LaFePO 超导体发现至今^[50]，各种铁基材料层出不穷。铁基材料是一种准二维材料，它们皆包含 FeX 层。这里的 X 可以是氮族元素 (As 或者 P)或者是硫族元素(Te, Se, 或者 S)。与铜基超导中 CuO₂ 层相似，FeX 层被认为是铁基超导体的超导层。在 FeX 层中，各 Fe 原子在相同的高度上呈现棋盘状排列，它们与 X 原子间通过共价键连接。在这些 FeX 层间插入各种离子/组合体层，便形成了纷繁的 Fe 基超导体。在室温下，这些材料都从属四方晶系，但其具体的晶体结构却各不相同。如 FeSe 为非常简单的双元素的 α -PbO 结构，而 Sr₃Sc₂O₅Fe₂As₂ 则由五种元素组成的更为复杂的结构^[51]。下面我们结合下图所示的材料对铁基材料的结构做简单介绍。

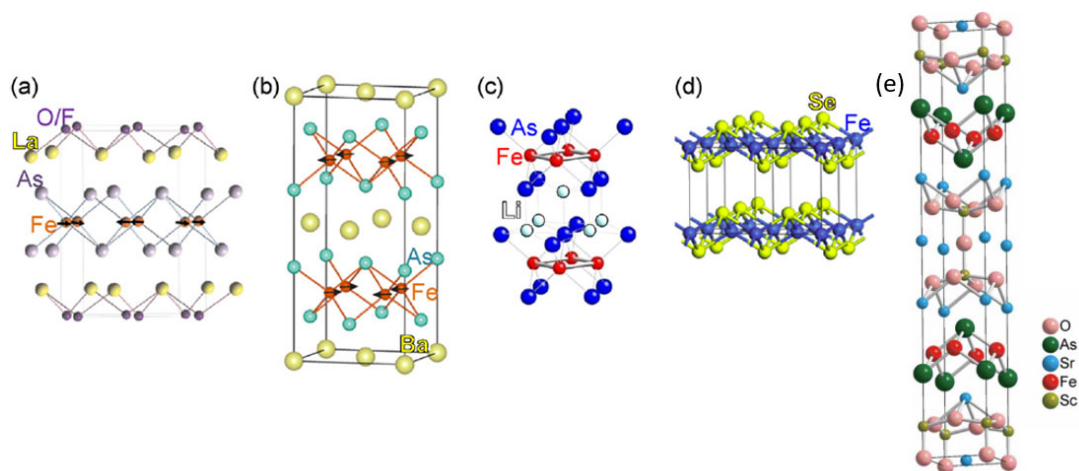


图 1-2 几种典型的铁基超导材料。(a)1111^[52]。(b)122^[53]。(c)111^[54]。(d)11^[55]。(e)32522^[51]。
 Figure 1-2 Crystallographic structures of iron-based superconductors. (a) 1111^[52]. (b) 122^[53].
 (c) 111^[54]. (d) 11^[55]. (e) 32522^[51].

LaFePO 是最早被发现的 Fe 基超导体,但其超导电性仅有 5 K。2008 年在 LaFeAsO_{1-x}F_x 中发现了 26 K 的超导电性,从而迅速引起了人们的注意。这类超导体被称为“1111”体系,它们都具有 FeAs/FeP 层。不同的 FeAs/FeP 层被如 LaO 这样的原子层分开。FeAs/FeP 与 LaO 层间为离子键。与 1111 体系类似,122 体系也包含 FeAs/FeP 层。但在该体系中,不同的 FeAs/FeP 层被碱土金属(AE)原子分隔开。FeAs/FeP 层与 AE 层间同样为离子键连接。这里需要说明的是,122 体系超导电性的出现需要引入掺杂或者压力等作用。例如在 BaFe₂As₂ 中,可利用 K⁺离子替代 Ba²⁺进行空穴掺杂,或者利用 Co³⁺/Ni⁴⁺替代 Fe²⁺进行电子掺杂来实现超导。111 体系与 122 体系类似,区别仅为不同 FeX 层间通过碱金属(A)分开而不是碱土金属。11 体系为最简单的结构,该体系主要指 FeX 层为 Fe(Te, Se, S)层的体系。在该体系中,各 FeX 层间并没有其它的离子插层。而在 Sr₃Sc₂O₅Fe₂As₂(32522)体系中,插入的则为 Sr₃Sc₂O₅ 组合体。其它如 Sr₂VO₃FeAs (21311)^[56]、(Sr₄Sc₂O₆)(Fe₂P₂) (42622)^[57]等诸多体系也都是通过在 FeX 层间插入不同的聚合体获得的。

多数铁基材料在降温过程中都会经历一次结构相变,即由室温下的四方相变为低温下的正交相。在不同体系中,该结构相变发生的温度稍有区别,如在 FeSe 中结构相变温度约为 100 K^[58],而 LaFeAsO_{1-x}F_x 则约为 156 K^[59]。值得注意的是,该结构相变所产生的 *a*、*b* 轴晶格常数差别仅为 1%左右。因此,即使如 STM 这样具有超高空间分辨率的设备也并不能很好的分辨这种晶格常数的差别。

1.2.2 铁基超导机理研究现状

尽管铁基超导的母体为半金属,而铜基超导则为莫特绝缘体,性质差别较大,但是两者还具有许多共同的物理特性。如从相图角度讲,在两体系中超导相皆与

反铁磁相相邻，如图 1-3 所示。从超导机理而言，在铜基与铁基超导体中，反铁磁涨落皆与超导存在非常密切的关系。

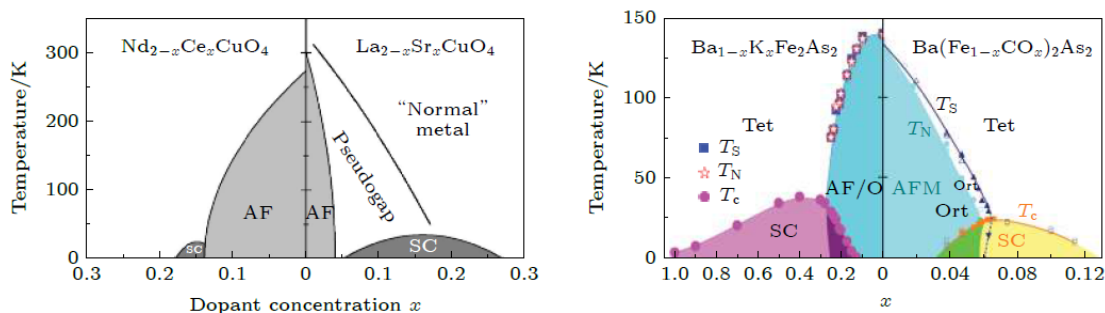


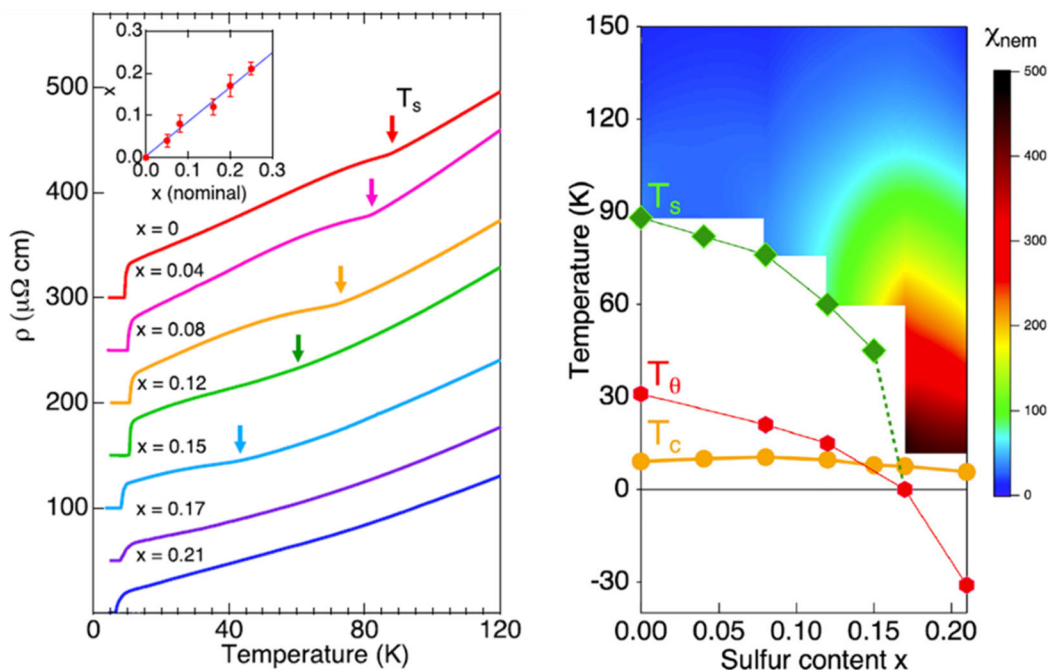
图 1-3 铜基/铁基超导相图^[60]。

Figure 1-3 Typical phase diagrams for high- T_c cuprates, iron-based superconductors^[60].

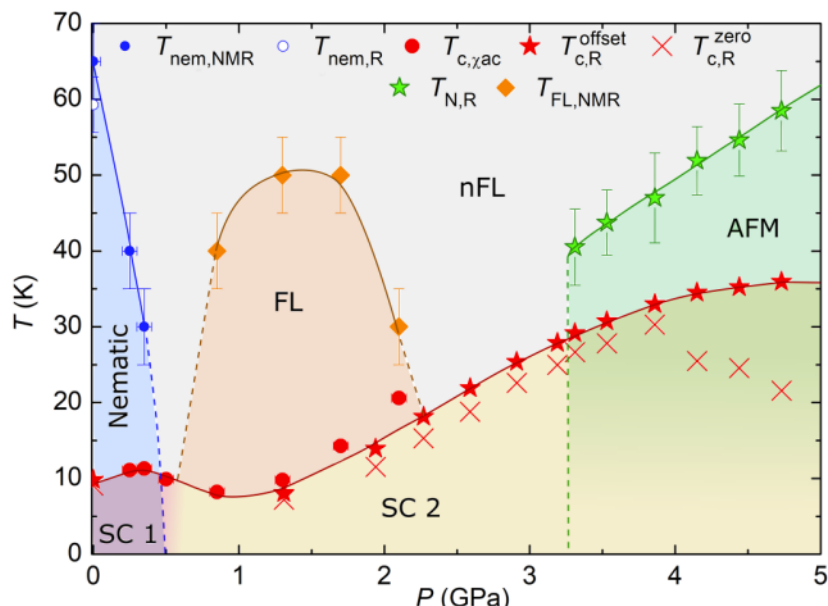
在铁基超导中，反铁磁相以及向列相与超导相都非常接近。在某些区域，这些有序甚至可以和超导相共存。压制这些序往往可以观测到最高的 T_c 。因此研究这些序与超导之间的关系是一直被看作是超导研究的中心工作之一，同时也是超导机理研究的一个窗口。在这些铁基材料中，向列相的转变温度 T_S 与反铁磁的奈尔温度 T_N 非常接近。在改变掺杂以及压力的过程中，这两种序会被同时压制。虽然这两种序被认为在超导中发挥了非常重要的作用，但是单独研究这两种序对超导的作用是非常困难的。

在众多材料中，FeSe 基是一种非常适合研究上述两种序与超导之间关系的材料。它在常压下没有反铁磁有序，因此可以用来研究向列序中的反铁磁涨落与超导的关系。T. Imai 等人^[61]通过非弹性中子散射技术对该体系开展了相应的研究。在 100 K 以下时，他们观察到了反铁磁涨落被增强的现象。同时在加压实验中，他们也观察到了自旋涨落与 T_c 同时增强的结果。这说明向列序中的反铁磁涨落对超导有增强的效果。但随着压强的增加，向列相会被逐渐地抑制^[62]。当压强超过 0.8 GPa 时，反铁磁序就会出现^[63]，压强达到 1.7 GPa 以上时，向列序会逐渐消失，而反铁磁序逐渐占据主导地位^[64]，这限制了对向列序的研究。

除上面对样品施加高压的方法外，掺杂也是研究反铁磁涨落一种非常重要的手段。通过 S 掺杂的方式，FeSe_{1-x}S_x 体系中存在的向列序可以被逐步的压制^[65]。当 $x \sim 0.17$ 时，常压下向列序会完全的消失。通过这种方式并不会引入反铁磁序，因此可以对向列序进行非常完整的研究。

图 1-4 不同 S 掺杂 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 材料的物性^[66]。Figure 1-4 Physical performance of $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x=0 - 0.21$) single crystals^[66].

利用该体系，东京大学课题组做了系统的研究^[66]，结果如图 1-4 所示。他们成功在 $x=0.17$ 掺杂附近观察到了向列序的量子临界点。虽然向列序随着掺杂逐渐消失，但是 T_c 在该过程中并没有表现出明显的变化。这说明向列序中的反铁磁涨落与 T_c 之间并不是简单的正相关的关系。

图 1-5 不同压强下 $\text{FeSe}_{0.91}\text{S}_{0.09}$ 单晶的相图^[67]。Figure 1-5 Electronic phase diagram of $\text{FeSe}_{0.91}\text{S}_{0.09}$ under different pressures^[67].

如上所述，在压强较大时，材料的向列序会被压制，因此可通过施加高压的

方式研究反铁磁序与超导相之间关系。经努力,人们建立了如图 1-5 所示的典型相图。在诸多工作中, K. Matsuura 等人^[68]的工作较为经典,我们在此作简单介绍。他们利用高压对 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ ($x = 0.08$) 样品做了系统研究。他们同样发现压制向列序对 T_c 几乎没有影响,而压制反铁磁有序对 T_c 产生了很大的影响。一方面,压制了磁有序后出现最高的 T_c ; 另一方面,在磁有序消失点附近反铁磁涨落被增强。这些都说明相比于向列序中的反铁磁涨落,材料中磁性相关的反铁磁涨落对超导的影响更加明显。

这里需要说明: (1) 非常规超导的机理尚且不清楚,各课题组结论也不一致。如上述向列序与超导关系的研究介绍中, T. Imai 等人与东京大学课题组的观点便存在一定程度的冲突。(2) 在部分工作中^[69], 作者认为向列序的出现与降温过程中发生的四方到正交的结构相变有关。该观点目前尚未形成统一的认识。有部分观点认为将 50-200% 的电子对称性破缺归结于 1% 的结构相变上似乎不太合理^[54, 70]。

1.2.3 铁基超导的 STM 研究简述

如前所述,铁基超导具有准二维性以及母相为半金属等特点,因此是非常适合 STM 研究。多年来,科学家利用 STM 开展了大量的铁基超导的研究,获得了丰硕的成果。下面仅就样品质量以及表面电子态测量这两个方面做简单回顾,为本文后面的内容做铺垫。

1.2.3.1 样品质量

在铁基超导出现的初期,大尺寸单晶的生长一直是一项非常具有挑战性的工作。受样品的限制,材料各向异性的研究工作一直没有提上日程。初期 STM 的工作主要是在多晶样品上开展。部分小尺寸单晶样品经 STM 形貌表征,其表面也较差并不能观测到原子分辨。利用这些样品,不同课题组各自开展了谱学的研究,皆观测到了 V 型的隧道谱,由此人们认为铁基与铜基一样或许是一种 d 波超导体^[71, 72]。直到 2010 年, Hanaguri 等人^[73]利用 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 单晶,在非常干净的原子分辨图像上观察到了 U 型的隧道谱($T = 400 \text{ mK}$),强有力的证明了铁基超导是 s 波的配对对称性。这里需说明 I. Fridman 也曾对 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 单晶进行了 STM 表征,但其并没有观察到 U 型的隧道谱^[74]($T = 300 \text{ mK}$)。其中一个可能的原因便是他们采谱的表面并不像 Hanaguri 等人那样干净。这种不干净的表面可能引入非本征的散射从而影响测量结果。由此可见,样品的质量对所采集数据具有非常重要的影响。

1.2.3.2 电子态测量

在 STM 实验中,一般需要解理来获得一个干净的表面,从而保证采集到高

质量的本征信号。但是如 1.2.1 所述，铁基超导是一种 FeX 层与其它聚合体通过离子键结合的准二维层状结构的材料。因此在解理后，部分体系采集到的信息并非体态的信息，而是一种表面态的信息。如“1111”体系中，解理后会产生极化的表面，从而使得表面电子结构与体态电子结构不同。比如在解理的 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 单晶中，人们在 LaO 表面已经观察到了非常明显的表面电子态的证据^[75]。这种表面电子结构与体态信息明显不同的情况，在角分辨光电子能谱 (ARPES) 的实验中也获得了进一步的验证^[76,77]。这说明在铁基超导材料测量过程中，我们要注意区分所观测的信号是否能够代表体态的性质，尤其是“1111”以及“122”这种具有表面重构的体系。

1.3 高通量超导研究

1970 年，J. J. Hank 对新材料探索领域长期采用的“单一组分合成-测试表征-分析反馈-单一组分合成”的传统试错模式产生了质疑。他认为这是一种昂贵、耗时的方式，阻碍了科学家在新材料领域探索的脚步。为此，他提出了“multiple-sample”的概念，这种概念要求在一次实验中能够实现多组分的合成，同时结合具有扫描功能的非破坏式测量设备完成对样品的性能的测试^[78]。这便是高通量思想的萌芽。

1.3.1 高通量制备技术

高通量制备技术发展至今已迭代至第三代，如图 1-6 所示。这三代技术在超导材料合成方面都取得了不错的成果。

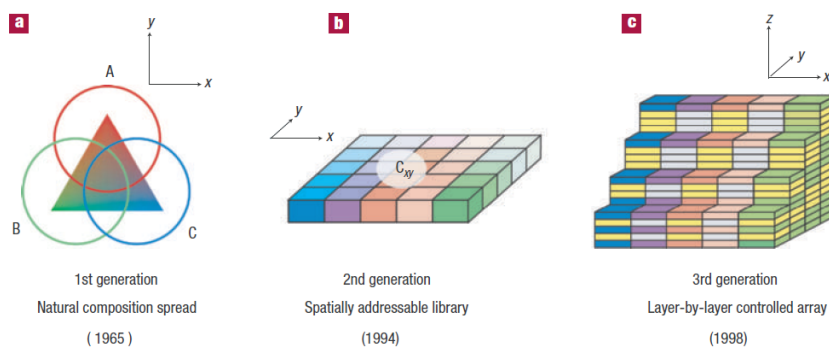


图 1-6 三代高通量生长技术的示意图^[79]。

Figure 1-6 The evolution of combinatorial thin-film technology^[79].

1.3.1.1 基于自然组分分布的第一代高通量合成技术

在 J. J. Hank 最初提出“multiple-sample”概念的文章中，他们介绍了一种高通量的合成方式。即通过多元靶材的共溅射沉积技术可达到在一次实验中完成多种组分薄膜合成的目的，这便是第一代高通量合成技术^[78]。

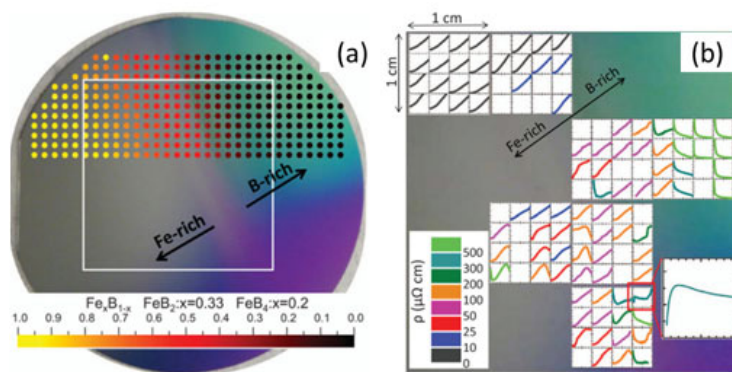


图 1-7 Fe-B 化合物 $R-T$ 数据及实物图^[80]。(a) 生长于 3 英寸单晶 Si 表面的 Fe-B 化合物实物图。(b) Fe-B 化合物 $R-T$ mapping(薄膜被切割为一系列 1cm^2 的小片)。

Figure 1-7 The $R(T)$ and photography of Fe-B composition^[80]. (a) A 3-inch diameter Fe-B composition spread wafer. (b) Mapping of the temperature dependence of resistivity on the Fe-B composition spread film (The film is diced into 1cm^2 chips.).

2013 年, K. Jin 等人将这种方法应用到了超导研究中。他们利用 Fe 和 B 两种靶材, 通过磁控共溅射的方法在 3 英寸的 Si 片上生长了一系列不同组分的 Fe-B 二元化合物^[80], 如图 1-7 所示。在其中一个区域内, 他们观察到了明显的超导信号, 经过分析确定其平均成分约为 FeB_2 。这表明他们通过这种方式实现了新超导体的合成。作者通过这种多源共溅射的方式在一片衬底上完成了多种组分薄膜的合成, 筛选发现了新的超导体, 充分展示了高通量合成在新材料探索方面的优势。但这种高通量薄膜的合成利用的是自然扩散这种不可控的方式, 故无法精准确定材料的成分。在文章中作者也使用了“平均成分”的概念。

1.3.1.2 基于空间分立的第二代高通量合成技术

经过不断地摸索与积累^[81-83], X.-D. Xiang 等人成功将薄膜沉积与物理掩膜板相结合, 发展了第二代高通量生长技术^[84]。1995 年, 他们将特殊设计的分立区域掩膜板[图 1-8(a)]与 Bi_2O_3 , PbO , CuO , CaO , SrCO_3 等几种蒸发源相结合, 在一片衬底上一次合成了多种成分的薄膜。其中在 BiCuCaSrO_x 和 BiPbCuCaSrO_x 两种材料中, 他们分别观测到了 80 K 和 90 K 的超导转变温度。接着, 作者将上述蒸发源的蒸发顺序与掩膜板图案相结合, 一次合成了具有 128 种成分的薄膜(与第一代技术不同, 该薄膜不同组分间是互相分立的), 并研究了化学计量以及沉积顺序对于 BiSrCaCuO_x 薄膜超导性能的影响。经测试, 大部分的薄膜都展现出了金属行为, T_c^{onset} 都可达到 80-90 K 以上。其中 Ca 以及 Cu 过量的薄膜的 T_c 达到了 110 K。这与通过传统方式合成的单组分的 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 的结果是一致的^[85]。

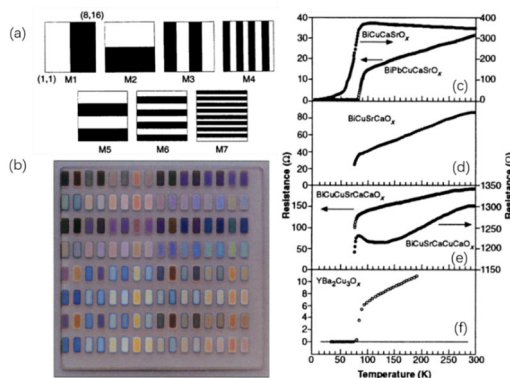


图 1-8 第二代组合薄膜制备技术^[84]。(a) 薄膜生长掩模板示意。(b) 合成 128 种材料在白色光源下实物图，每一材料点尺寸在 1 mm×2 mm。(c)-(f) 数据库典型材料的 R - T 曲线。
Figure 1-8 The 2nd-generation combinatorial thin-film technology^[84]. (a) Binary masks used for library synthesis. (b) A 128-member binary library prior to sintering. Each site is 1 mm by 2 mm; the color of each is the natural color of reflected light from a white light source. (c)-(f) Typical plots of resistance versus temperature.

第二代高通量技术克服了第一代高通量技术中不可控的自然扩散的缺点，使科学家能够更好的对材料制备过程进行相应的设计和控制，为材料合成提供更多的施展空间(如控制不同材料的合成顺序)。同时，这种更具有对比性的方式，为超导机理探究提供了更多的方法与途径(如研究不同层之间扩散作用等)。但正如作者在文章中提及的：该技术的空间分辨率是十分有限的。这种有限的空间分辨率意味着在材料合成过程中合成的组分较为有限，从而导致所合成的材料组分可能存在较大的缺失。这对组分敏感材料的合成以及机理探索是不利的。

这里我们需要指出，X.-D. Xiang 等人发展的这种多种源与掩模板配合的薄膜生长方式并不是判定是否为第二代高通量生长技术的依据。基于机器控制的类似于喷墨打印式的薄膜生长方式也属于第二代高通量合成的范畴。在该生长方式中，掩模板的作用被机器所取代。借助机器的运动同样可在一定空间中实现某一组分薄膜的合成，从而达到通过一次实验合成不同组分薄膜的目的^[86-90]。第二代高通量合成技术与其它两代作为区分的主要特征便是它合成的是一种具有空间分辨的分立薄膜集合。

1.3.1.3 基于单胞组分控制的第三代高通量合成技术

为了进一步发挥高通量合成技术在新材料摸索以及机理探究等方面的优势，科学家将激光分子束外延技术和掩模板结合，发展了第三代组合薄膜制备技术。

2021 年 K. Jin 等人将第三代高通量技术应用到了超导机理研究上，他们利用该技术在一片衬底上完成了组分准连续的电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.10 - 0.19$) 薄膜的生长。其掺杂浓度的精确度可达 $\Delta x = 0.0015$ ^[39]。基于微区 X 射线衍射及光刻桥路电输运测试等多种高通量表征技术的测量，作者发现随着组分的变化，材料的物性也展现出相应的准连续变化。值得一提的是，作者通过对该

高质量准连续薄膜的电输运测量，建立了超导转变温度 T_c 与线性电阻斜率 A_1 之间的定量化规律，即 $T_c \sim (A_1)^{0.5}$ 的关系式。前文已经提到，I. Božović 已于 2016 年在空穴型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 薄膜中建立了类似的定量化规律^[38]。但正如他们文章所提到的：建立该规律用了 12 年，耗费了 2000 多个样品。其中一个原因便是他们实验中使用的是单一组分的薄膜。在具体的实验中，往往会存在各种不可控的偶然因素，从而导致不同批次生长的薄膜之间存在差异。因此他们需要大量的样品以尽量减少这些偶然误差带来的影响。相比之下，K. Jin 等人利用这种高通量生长技术仅通过一次实验在同一样品上便可实现不同组分薄膜的生长，最大程度上避免了偶然误差的产生，提高了数据之间的对比性，从而达到了迅速建立定量化规律的目的。同时该课题组于 2022 年还成功将这种高通量薄膜生长的模式推广到了 Fe 基超导体中，并成功建立 $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x(x = 0 - 1)$ 的组合薄膜体系^[91]。这表明第三代高通量薄膜生长技术具有很强的普适性与重复性，将可能为超导机理研究以及材料探索提供一种新的研究范式。

1.3.2 高通量表征技术

高通量技术的概念从 1970 年提出至今已经超过 50 年。在这 50 多年的时间里，高通量合成技术经历了三代设备的改进更替，已经从最开始的通过不同蒸发源不可控的扩散方式发展至当前这种可以在原胞层面实现组分调节的技术，其实际应用场景不断地丰富。在高通量合成技术不断发展的同时，高通量表征技术也在不断地发展创新。下面我们简述一下几种典型的高通量表征技术。

1.3.2.1 X 射线衍射

X 射线衍射技术因其能够提供材料的结构信息而成为人们研究材料的一种重要手段。X 射线衍射技术的“探针”为 X 光。因此测量时，“探针”可在样品上进行无伤且自由的移动。这使 X 射线衍射技术成为一种高效、典型的高通量测试手段。

X 射线的原理如下：当利用 X 射线照射材料时，它会被材料中的原子所散射。因 X 射线的波长一般与材料中原子间距同量级，此时若材料内部晶格为周期性排列，则所散射的 X 射线就会产生与材料内部结构相对应的特定的衍射花纹。因此可通过收集材料对 X 射线的衍射信息来确定待测材料的内部结构特性。这使得 X 射线衍射成为判定晶体结构信息一个非常有力的手段^[92, 93]。在高通量技术诞生初期，该技术就被广泛应用于高通量材料的研究中，成为构建高通量材料相图的有力工具^[94, 95]。随着时间的推移，X 射线衍射技术也取得了进一步的发展。配备微区域扫描部件的 X 射线衍射仪逐渐进入人们的视野中，并逐渐发展成为一种重要的高通量结构表征手段^[39]。如 K. Jin 等人利用配备微区域扫描部件的衍射仪在 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ 组合薄膜中观察到了衍射峰随组分逐渐变化的规律，并

建立了 c 轴晶格常数随组分的演化规律^[39]。X 射线衍射的作用也由定性的相图研究，逐渐演变为该工作所体现的物理量量化数据的提取。

1.3.2.2 电学输运表征

在材料的物性研究中，电学输运的测试是观察能带结构以及电子集体运动的一个非常重要的手段。例如，通过测量材料的电阻随温度的变化可确定半导体的带隙^[96]。对于超导体而言，分析电阻随温度的变化规律是超导电性研究的一个重要的方面。如从电阻随温度的变化曲线中可推断出不同的电子散射起源^[97, 98]，了解微观电子的散射机制等。除此之外，我们在电输运测量过程中可施加磁场、压力等多种外部条件，从而进一步获得电子散射的细节，这使得电输运测试成为研究超导机理的一种非常重要且常见的手段。目前高通量电学输运表征主要分为两类：原位的探针输运表征与基于样品图案化的非原位表征。下面我们简述一下这两种表征方式。

(1) 原位探针输运表征

原位探针输运表征是在不暴露大气的情况下，通过特定排列的探针阵列完成样品的电学性能表征，可避免样品转移过程中大气环境对样品造成污染，加剧样品退化的问题。这对空气敏感的材料而言是非常重要的。K. C. Hewitt 等人利用图 1-9(a)所示的 196 pin 的探针阵列完成了在空气中易氧化的银薄膜的 $R-T$ 测量 [如图 1-9(b)所示]。虽然该设备通过一次实验可完成 49 个通道的测试，但它同样存在空间分辨率较为有限，信号线数量过多漏热过大导致系统最低温相对较高 (该设备样品台最低温仅为 27 K) 等问题。除此之外，在使用这种阵列化电极对样品进行测量时，探针与样品之间的接触质量也是需要着重考虑的问题之一。

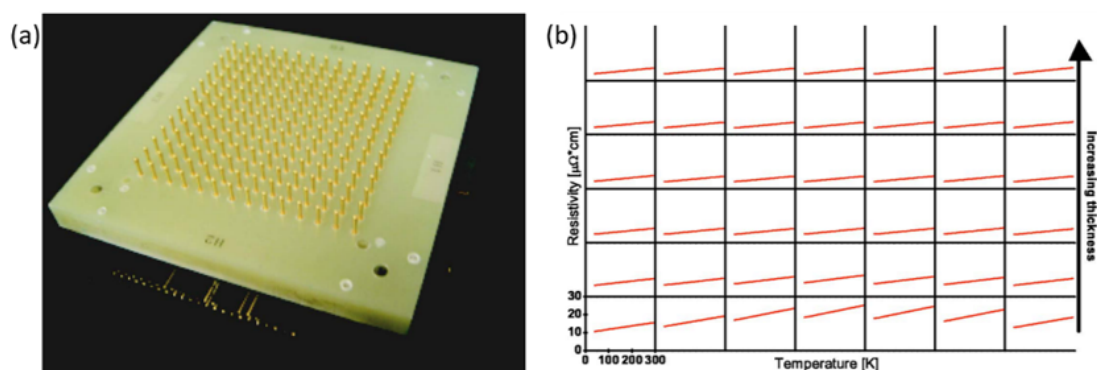


图 1-9 原位探针阵列测量技术^[96]。(a) 探针电极阵列实物图。(b) 不同区域银薄膜电阻随温度变化曲线。

Figure 1-9 In-situ probe array technique^[96]. (a) The photography of 196-pin device. (b) Resistivity vs temperature data for silver thin films.

(2) 基于样品图案化的非原位表征技术

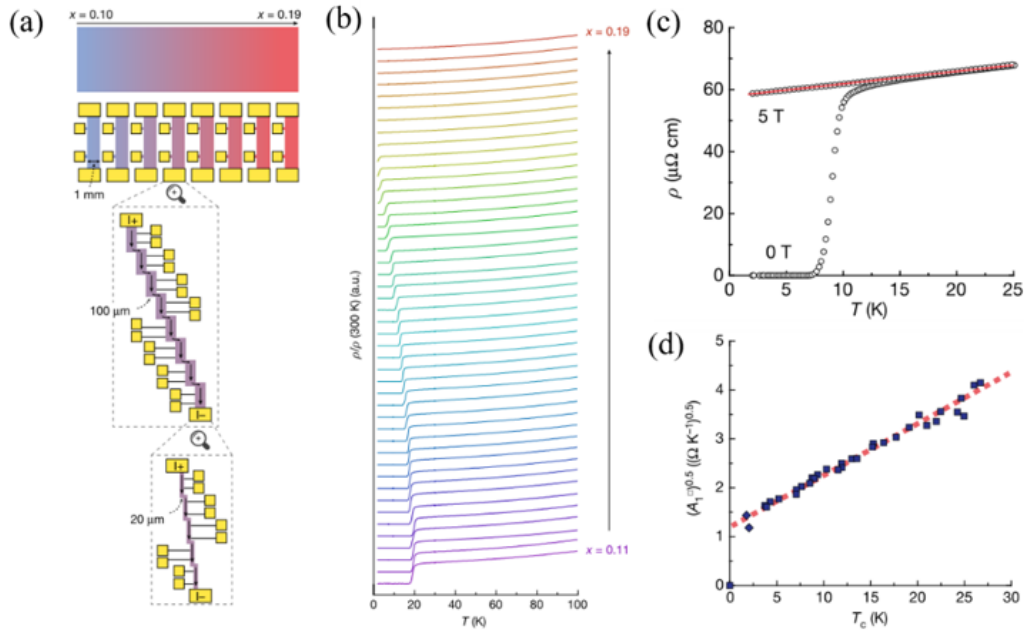


图 1-10 样品图案化的非原位电输运表征技术^[39]。(a) 微区刻桥示意图。(b) 100 μm 桥宽电阻随温度变化曲线。(c) 电阻随温度的依赖关系。(d) 线性电阻斜率与 T_c 之间的依赖关系。

Figure 1-10 Ex-situ electrical transport measurement by sample-pattern method^[39]. (a) Configurations of the patterned bridges for transport measurements across the spread. (b) Temperature dependence of resistivity $\rho(T)$ for 100- μm -wide bridges across the spread. (c) Temperature dependence of the resistivity for $x = 0.19$. (d) The evolution of $(A_1^{\square})^{0.5}$ with T_c .

原位探针输运测试是一种将测量探针图案化的高通量电输运测量方式。另一种高通量的电输运表征方法便是基于样品图案化的高通量表征技术。近年来,结合光刻图案化技术的非原位表征技术应用越来越广泛。如 2022 年 K. Jin 等人利用套刻技术将样品分割至最小 20 μm 的桥路,通过对图案化后的样品进行电输运表征,建立起了不同组分超导体 T_c 与线性电阻斜率之间定量化规律^[39]。但这种方式是一种建立在以破坏样品为前提的测量方法。此外,在光刻过程中样品不可避免地需要面临接触光刻胶、碱性的显影液以及去离子水等多种试剂的问题。因此,这种非原位的表征手段在可应用的材料范围方面会受到限制。

1.3.2.3 扫描隧道显微镜

扫描隧道显微镜的基本原理为电子的隧穿效应。该技术利用具有原子级尺度曲率半径的针尖,借助压电陶瓷的驱动,在样品表面完成无接触式的测试。扫描隧道显微镜是一种具有原子级的高空间分辨率的测试手段,它能够对高通量样品进行细致无伤的表面观测,是研究材料表面结构的一种非常重要的手段。除此之外,它还能够对材料进行高能量分辨率的谱学表征,是研究材料电子结构的有力

工具。因该技术为本文研究使用的主要手段之一，我们将在下一章节对其进行详细的介绍。

1.4 本文主要结构

本文的研究工作主要为对自制的激光分子束外延及扫描隧道显微镜联立系统的调试与升级并利用该设备进行了超导方面的研究。具体内容包括：(1) 对系统的整体情况以及核心腔体的原理进行介绍；(2) 利用超导体 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶开展了包括复杂表面形貌，扫描隧道谱以及准粒子相干散射测试等相应测试，表征了设备在超导研究方面的性能。其观测结果有助于厘清 122 体系存在的表面重构的解理面指认及解理面的电子态修饰等问题；(3) 基于激光分子束外延生长技术开展了 FeSe 薄膜生长及原位的 STM 表征。通过不断地摸索衬底处理工艺，我们实现了衬底质量的不断提升。相应地， FeSe 薄膜的质量也获得了明显提升。最终，我们成功利用激光分子束外延生长技术获得了层状生长的 FeSe 薄膜，并对其开展了表面形貌以及局域电子态的研究；(4) 针对高质量 FeSe 薄膜在空气中易退化的问题，我们设计并搭建了基于探针阵列的原位电输运表征腔体，完成了大气状态下核心部分的调试。

本文主要分为 6 个章节：本章为绪论，主要介绍了超导的理论及材料的发展历程和铁基超导的基本物性，并对高通量技术做了简要的概述；第二章着重介绍了本文所主要使用的激光分子束外延与扫描电子显微镜联立系统的搭建与调试结果，并结合该设备简述了 LMBE 薄膜生长以及 STM 的基本工作原理。上述内容为后文的开展提供了背景与概念的支撑；第三章主要介绍利用超导体 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 开展的仪器在超导研究方面的性能表征与调试，同时对测试的结果做了机理方面的讨论与研究；第四章在已完成设备各项功能调试的基础上，开展了 FeSe 薄膜的生长以及原位 STM 性能的测试，通过对薄膜生长以及衬底处理工艺的摸索，最终获得了高质量的 FeSe 薄膜，并开展了原位的 FeSe 薄膜的 STM 研究；第五章基于上述高质量 FeSe 薄膜在空气中易退化的问题，介绍了利用探针阵列的原位电输运测量腔体的设计与搭建情况；第六章为总结与展望。

第 2 章 激光分子束外延及扫描隧道显微镜联立系统

激光分子束外延及扫描隧道显微镜联立系统能够实现可靠、高效的高质量样品制备以及原位高空间分辨率的形貌及电子态表征。该系统的搭建将有助于加快材料探索的步伐，同时为超导研究提供更加精确可靠的数据。

2.1 设备研发背景

如上一章节所述，高通量合成技术与表征技术的巨大进步，加快了材料探索的脚步^[99, 100]。其中将第三代高通量合成技术与光刻图案化技术等结合的研究方法，建立了材料物性与超导参量之间的定量化规律，给科学研究提供了一种新的范式。纵观当前高通量研究领域，下面两点需稍作注意：

(1) 第三代高通量技术中，材料组分的变化发生在一个原胞的范围内。从原理上讲，由样品的一端到另一端其组分应为准连续变化的；换言之，沿着组分变化的方向，样品的每一位置点的掺杂各不相同；

(2) 当前的高通量表征技术大多数为非原位表征技术。这相当于在研究中不可避免地增加了暴露空气这一环节，导致无法开展在空气中易于退化材料的研究^[101-103]。当前可直接应用于真空系统的原位高通量表征技术相对较少，仅有原位探针输运表征系统，高能电子衍射仪(RHEED)等手段^[104, 105]。但受限于测量设备本身，其观测分辨率往往十分有限，不能够很好地配合完成第三代高通量合成技术所制备薄膜的测试。同时对于超导研究而言，利用上述测量设备并不能很好地对诸多超导性能参数进行非常直观的表征，因而不能十分有力地推进超导机理的研究。

另一方面，从材料的物理性质测量角度来看，许多重要物理性质在很大程度上都决定于其微观的电子行为。因此仔细地观察研究材料中电子的状态是理解并利用材料物理特性的前提。在众多实验方法与手段中，STM 是最直观高效的电子态研究手段之一。上世纪 80 年代，STM 由 IBM 苏黎士实验室的 G. Binnig 博士和 H. Rohrer 博士发明^[106, 107]，该设备能够直接观测材料表面的原子排列，迅速成为了微区表征和纳米科学研究中强有力的工具。多年来，STM 性能获得了极大的提升，可进行原子/分子成像和操纵^[108-110]，扫描隧道谱(STS)^[111]测试等。这使得 STM 能够更加高效有目的地从微观尺度来进行材料电子态的探测，在高温超导研究领域发挥了不可替代的作用，目前已经广泛应用于拓扑绝缘体、分子振动模式、自旋反转、近藤效应等诸多重要物理现象的探索^[112-114]。

基于上述现状，为了更好地发挥第三代高通量合成技术所制备薄膜的特点，达到充分利用样品的目的，近年来中科院物理所超导国家重点实验室金魁/袁洁团队与电子学仪器部郇庆/刘利团队密切合作、联合攻关，成功研制并搭建了一台

激光分子束外延及扫描隧道显微镜联立系统^[115]，如图 2-1 所示。

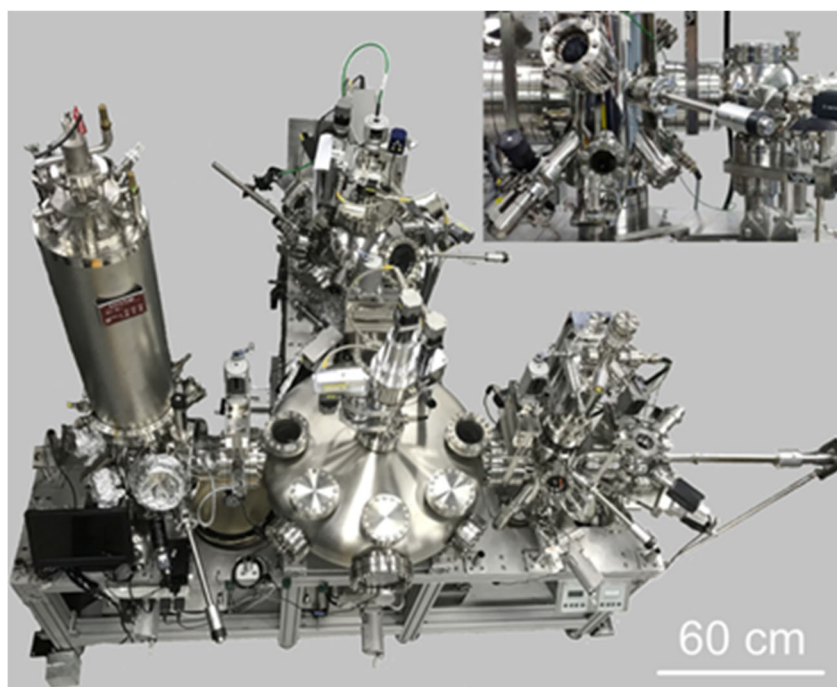


图 2-1 Combi-LMBE-STM 系统实物图。

Figure 2-1 Photography of Combi-LMBE-STM system.

该系统可实现薄膜的高通量合成(其组分或厚度为准连续变化)。联立的 STM 可对该高通量薄膜进行细致全面的表征。一方面，STM 可在薄膜的不同位置处分别进行原子成像，可用于精确确定薄膜的实际组分及组分在空间随变量的演化行为。另一方面，借助 STM 在原子尺度上的隧道谱测量功能，我们能够对超导能隙、超流密度等超导参数进行观测^[116]，并研究其随组分等的依赖关系。在将谱学结果与形貌扫描结果结合后，我们可进一步研究杂质、缺陷等因素对超导的影响^[117]。扫描电导成像及准粒子相干散射功能将上述形貌扫描和谱学表征功能相结合，可用于研究超导配对对称性等问题^[118,119]。本系统的扫描头经过了特殊设计，其样品的移动范围可达到 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ ，能够完全覆盖整个薄膜的尺寸，可完美匹配高通量薄膜组分或厚度在样品表面沿长度进行展开的特点，进而构建出包含所有组分/厚度的电子态信息库。

综上，这种将激光分子束外延技术与 STM 这种具有高分辨率的电子态表征系统结合的联立系统可充分发挥两个设备的优势，能够起到加快材料研发以及超导机理探索进度的作用。

2.2 LMBE-STM 设备概述

LMBE-STM 联立系统主要由外部激光部分和真空腔体部分构成。外部激光部分主要由准分子激光器和偏转光路组成。真空部分主要由五个腔室组成：快速

进样腔、准备腔、中转暂存腔、LMBE 组合薄膜制备腔和 STM 表征腔。

系统以快速进样腔处磁力传样杆及中转暂存腔配备的可完成上下运动及 360° 旋转操作的机械臂作为主体，配合各腔体的机械手实现样品等在不同腔室间的真空传递的功能。系统的样品传递流程如图 2-2 所示。LMBE 组合薄膜制备腔和 STM 表征腔为系统的两个主要功能腔体，分别用于组合薄膜的生长制备和材料的 STM 表征。这两部分的情况我们将在下面给予详细的介绍。中转暂存腔为整个系统的结构中心，将其它腔体有机地融合在一起，同时还起到样品暂存的功能。该腔体另一侧保留有诸多接口，可用于系统的进一步升级。快速进样腔与大气连接，可以在不破坏其它腔室真空的情况下，完成样品、衬底、STM 针尖、靶材等的更换。准备腔配备有氩枪以及加热台，可用于完成衬底/样品的表面清洁、退火处理以及 STM 针尖的预处理等操作。

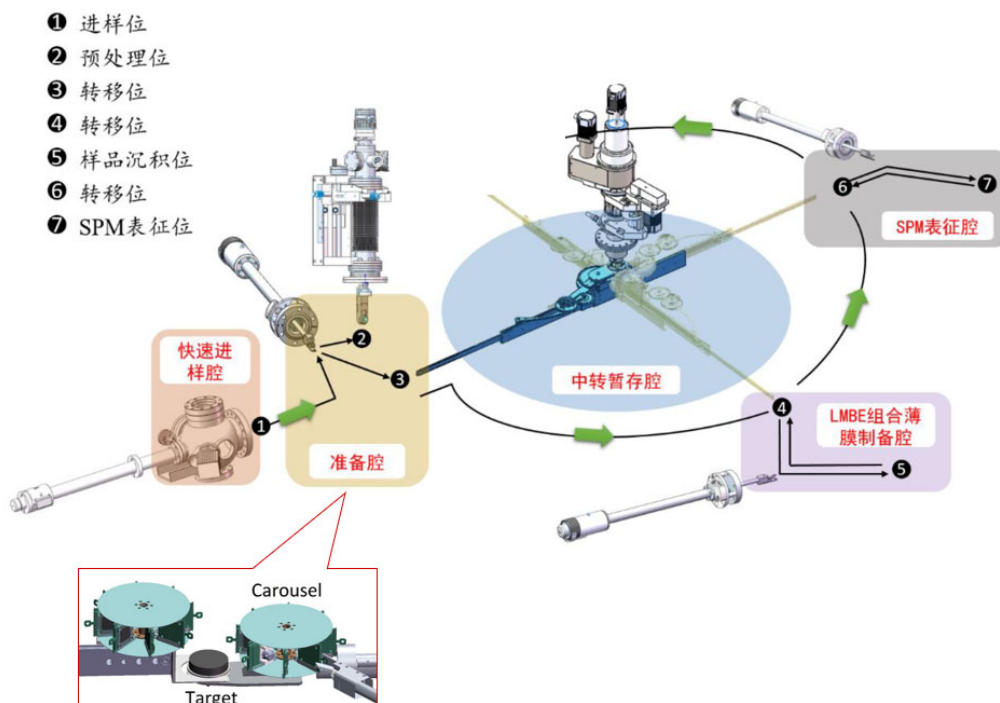


图 2-2 样品/针尖/靶材传递示意图。

Figure 2-2 Flow charts of the sample/substrate/target transfer.

整个系统的真空由机械泵、分子泵以及离子泵共同维持。系统的真空维持可分为两种工作模式：在 STM 观测期间，系统需尽量无振动，故系统真空仅通过离子泵维持，此时整个系统还将通过气腿悬浮于地面；除此之外，系统皆采用分子泵机械泵配合的方式维持真空。

2.3 LMBE 单元介绍

1991 年 M. Kanai 等人^[120]由铜氧化物超导体以及超晶格的生长都应在原子

尺度进行装配的需求入手，提出了在 MBE 生长环境中，利用激光烧蚀配合 RHEED 原位观测反馈的方式来达到材料的层状生长的目的。经过努力，他们最终获得了与 MBE 效果类似的层状生长的 $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CuO}_2$ ，从而确立了 LMBE 的概念。如前所述，LMBE 的生长方式与脉冲激光沉积实际上是一致的，该部分在课题组之前的工作中已有详细论述^[121-123]。我们在此仅稍作简单介绍。

2.3.1 LMBE 基本原理简介

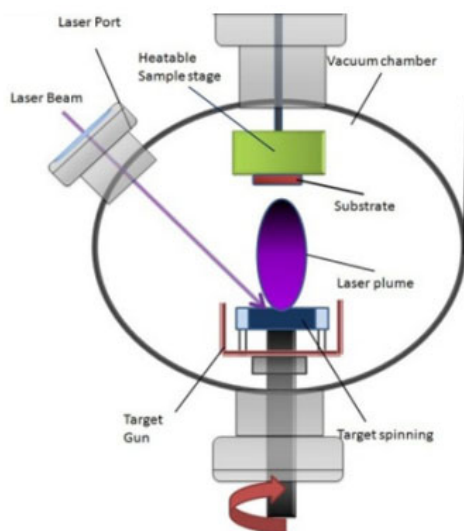


图 2-3 脉冲激光沉积示意图(引自 Zeljkovic lab)。

Figure 2-3 The schematic diagram of pulsed laser deposition (from Zeljkovic lab).

图 2-3 为脉冲激光沉积(PLD)原理示意图。当脉冲激光通过腔体透镜照射到靶材上时，高能激光会与靶材发生相互作用，对其产生烧蚀作用，使得靶材局部温度在短时间内可升至几千摄氏度。此时，靶材中各种成分会同时向空间中喷射，进而形成了等离子体。这些等离子体在原有动能的作用下会到达上方的具有一定温度的衬底表面，在经历吸附，再蒸发，扩散等过程后，最后沉积形成各种薄膜。

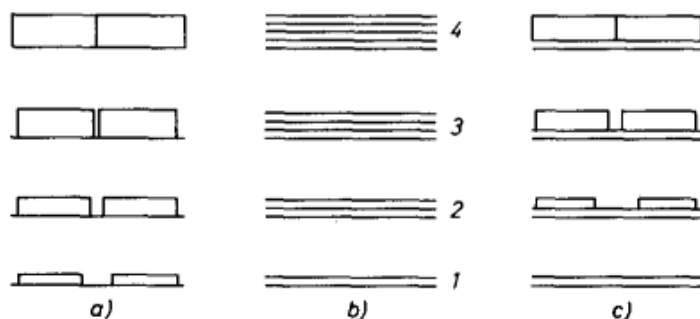


图 2-4 三种生长机制示意图^[124]。(a) 岛状模式。(b) 层状模式。(c) 岛层混合模式。

Figure 2-4 The basic growth mechanisms^[124]. (a) Volmer-Weber mode. (b) Frank-van der Merwe mode. (c) Stranski-Krastanov mode.

一般而言,根据入射粒子的动能、流量、粒子与衬底之间的相互作用等因素,薄膜的生长过程可分为三种模式^[124-126],如图 2-4 所示。

(1) 岛状生长模式(Volmer-Weber mode): 当薄膜材料的表面能大于衬底的表面能时,薄膜就会倾向于通过岛状模式进行生长。此时吸附到衬底表面的粒子会首先在衬底表面凝聚成核,然后进一步吸附后面入射到衬底表面的粒子从而凝聚成岛状,生长模式如图 2-4(a)所示。

(2) 层状生长模式(Frank-van der Merwe mode): 当低表面能的薄膜在高表面能衬底上面生长时,如果衬底表面的应变能比薄膜的表面能小,薄膜就会倾向层状生长,如图 2-4(b)所示。

(3) 岛层混合生长模式(Stranski-Krastanov mode): 如层状生长的情况,当衬底表面应变能大于表面能时,薄膜就会倾向于岛状与层状混合生长模式。该模式介于层状与岛状生长模式之间,如图 2-4(c)所示。

这里需要强调的是,上述的三种模式是理想化条件下的结果,并没有考虑化学反应,衬底的位错缺陷等问题。

2.3.2 LMBE 腔体简介

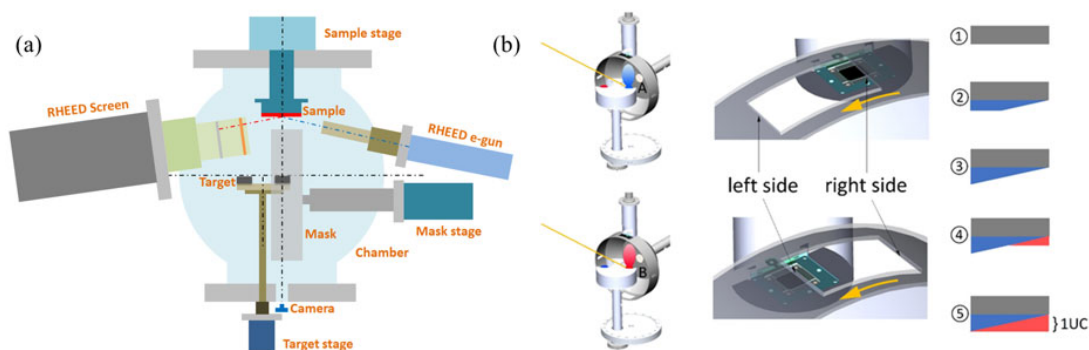


图 2-5 LMBE 腔体布局及组合薄膜生长示意图。(a) LMBE 腔体主要部件分布示意图。(b)组合薄膜生长示意图。

Figure 2-5 Design of the Combi-LMBE unit and the schematic diagram of the combi-film deposition. (a) Distribution of the main components in the Combi-LMBE chamber. (b) Schematic diagram of the combi-film deposition stages.

如图 2-5 为 LMBE 腔体的布局图。为了合理利用空间,腔体采用球形腔设计。样品、掩模板、靶材采用上、中、下布局,RHEED 位于与掩模板运动垂直的方向,安装角度设计为 2 度。不同于目前商业化腔体采用的平板形掩模板的设计,本腔体采用的是环形掩模板,可通过掩模板沿单一方向旋转的操作完成组合薄膜的制备,从而避免了商业化平行掩模板来回移动所产生的累积误差以及机械磨损等问题。

图 2-5(b)为利用环形掩模板生长组合薄膜的工作示意图。首先,利用激光轰

击 A 成分靶材，配合掩模板的移动在衬底上完成单原胞厚度内 A 成分的梯度厚度生长，如图 2-5(b)步骤①②③所示。然后旋转靶材，同样通过激光与掩模板的配合完成 B 成分在衬底上单原胞内梯度厚度生长，如图 2-5(b)④⑤所示。B 成分与 A 成分在生长过程中厚度变化的方向相反，因此通过上述过程便在一个原胞的范围内完成了 A 成分与 B 成分的混合。不断重复上述过程便可在同一衬底上实现 $A_xB_{1-x}(x=0-1)$ 准连续组分薄膜的合成。这种生长方式分别吸收了前两代高通量合成技术中连续混合及成分可控的优点，将在材料探索以及科学研究方面发挥非常重要的作用。

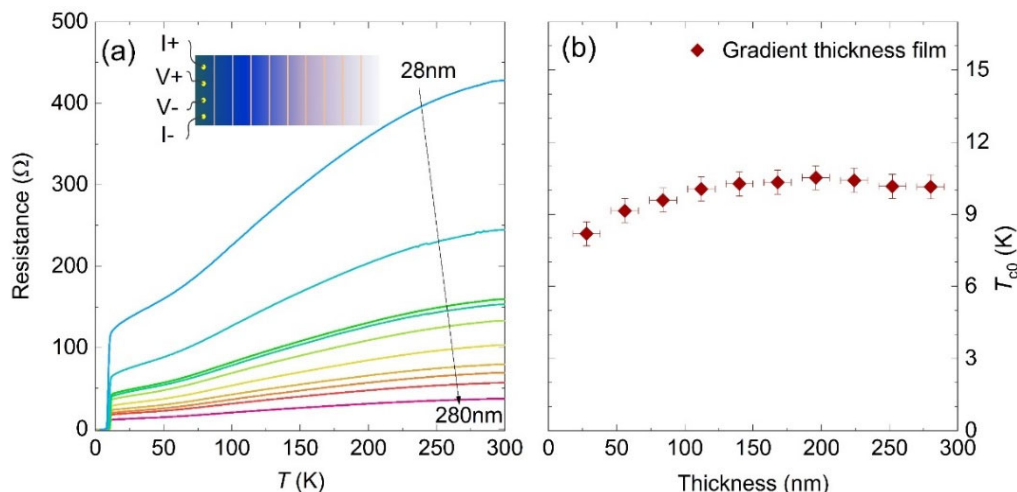


图 2-6 梯度厚度 FeSe 薄膜运输结果。(a) 梯度厚度 FeSe 薄膜不同区域 R - T 曲线。(b) 梯度厚度薄膜 T_{c0} 随厚度的演化规律。

Figure 2-6 The transport properties of FeSe film with gradient thickness. (a) Temperature dependence of the resistance of the FeSe film with gradient thickness at different regions. (b) The evolution of thickness with of T_{c0} for a gradient thickness film.

目前，该腔体已生长出梯度厚度的 FeSe 薄膜。经扫描电子显微镜和 X 射线反射方法的测量，该薄膜的厚度被确定为 28 nm-280 nm。我们将上述薄膜沿厚度变化的方向均分 10 份后，进行了不同厚度 FeSe 薄膜 T_c 的测量，结果如图 2-6 所示。我们可以发现在厚度较厚的位置 T_c 几乎不变，且与常规 FeSe 薄膜一致，随着厚度逐渐变小， T_c 出现了下降。这些现象表明本腔体具有不错的可控性。该部分的具体细节可参阅冯中沛博士的毕业论文^[127]。

2.4 STM 单元简介

在扫描隧道显微镜中，样品与针尖之间存在一定的真空势垒，针尖可在样品表面自由移动。因此扫描隧道显微镜这种高空间分辨率的无伤的电子态测量手段同样是一种非常理想的高通量表征技术。下面我们对其进行较详细的介绍。

一般而言，当两金属间存在绝缘势垒时，金属中的电子不可能穿过势垒。当绝缘势垒非常小时，或者两金属间距离非常近时，金属中电子就会有一定的几率

穿过势垒。但因两边电子隧穿的几率是一样的，所以观测到的总隧穿电流依旧为 0。此时若在两金属上面施加偏压便可观测到隧穿电流。根据这一原理，1960 年 I. Giaever 与 1966 年 H. J. Levinstein 和 J. E. Kunzler 分别通过构筑 Al-Al₂O₃-Pb 平面结以及利用 Ta/Nb 针尖与 Nb₃Sn/V₃Si 等材料形成点接触隧道结的方式实现了对微分电导 dI/dV 的测量，并以此对超导能隙 Δ 进行了研究^[128, 129]。时至今日，这两种方法依然被广泛用于超导研究中。20 世纪 80 年代，IBM 苏黎士实验室的 G. Binnig 与 H. Rohrer 根据量子隧穿效应发明了第一台扫描隧道显微镜^[106, 107]。与前述的平面结及点接触不同，在 STM 中，针尖可以在该真空势垒中自由移动。同时，对于功函数约为 5 eV 的正常金属而言，针尖与样品之间的距离每变化 0.1 nm，其电流大约可以变化一个量级^[130]。这说明 STM 在 z 方向上具有极高的空间分辨能力。STM 这种纳米量级的测量敏感性标志着人们对于材料的观察进入了原子尺度。

2.4.1 STM 的基本原理

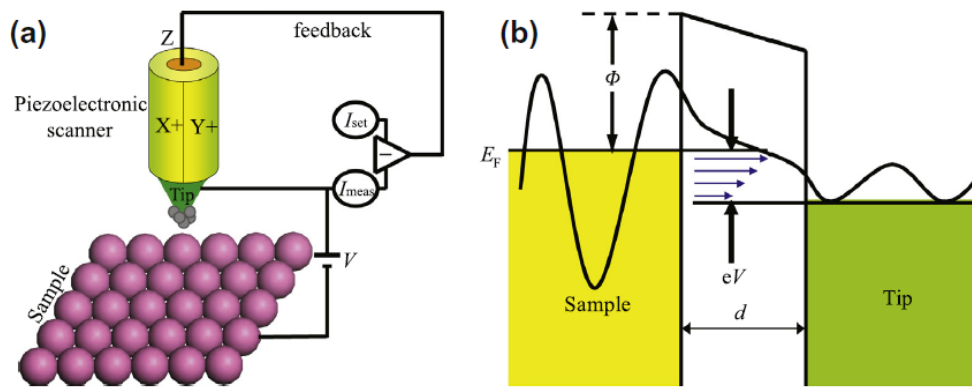


图 2-7 STM 基本原理示意图^[130]。

Figure 2-7 Principle of STM^[130]。

在此我们以图 2-7 所示的 STM 原理示意图为例，简述一下其基本的工作原理：

在 STM 中，针尖与样品间为真空势垒，针尖在 z 方向压电陶瓷的作用下可上下运动。当针尖与样品之间的距离小于 1 nm(一般情况下为 5-6 Å)时，金属中的电子就可以隧穿过真空势垒^[131]。为方便讨论，这里假设针尖与样品的功函数相同，这时针尖和样品之间隧穿几率相同，两者不存在净隧穿电流。

若给样品施加一负偏压 V ，两侧金属的费米面会发生移动，而产生 eV 的能量差。这时样品中处于占据态的电子会通过隧穿的方式进入针尖处的空态，其隧穿电流为

$$dI_{S \rightarrow T} = -2e \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 N_S(E) f(E) N_T(E - eV) [1 - f(E - eV)] \times dE \quad (2-1)$$

同时，电子也存在一定概率由针尖隧穿至样品处，其电流为

$$dI_{T \rightarrow S} = -2e \frac{2\pi}{\hbar} |M|^2 N_T(E - eV) f(E - eV) N_S(E) [1 - f(E)] \times dE \quad (2-2)$$

则总电流为

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} |M|^2 N_S(E - eV) N_T(E) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (2-3)$$

这里 $N_T(E)$ 为针尖处态密度, $N_S(E)$ 为样品处态密度, $|M|^2$ 为隧穿矩阵元。

针对上式, 结合具体实验的开展, 一般会做下面的简化:

(1) 因为大多数实验一般在低温下进行, 温度的展宽一般较小, 所以上式的积分可在 $0 - eV$ 的能量范围内进行^[54];

(2) 针尖的态密度在所测量的能量范围内没有特殊结构, 故可将其态密度 $N_T(E)$ 视为常数。在具体实验中一般使用在金或者银单晶标定后的钨针尖或者铂铱针尖达到这一目标^[132];

(3) 根据 Tersoff-Hamann 理论, 在隧穿矩阵元中, 当假定针尖为 s 波特征波函数时, 和实验结果吻合得很好^[132, 133], 则此时隧穿矩阵元

$$|M|^2 \approx \exp\left(-\frac{\sqrt{8m\Phi}}{\hbar} d\right) \quad (2-4)$$

d 为针尖与样品间距离, m 为电子的有效质量, Φ 为功函数。

结合上面的三个近似, 式(2-3)可简化为

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \exp\left(-\frac{\sqrt{8m\Phi}}{\hbar} d\right) N_S(E - eV) N_T(0) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (2-5)$$

上式中 $N_T(0)$ 以及 $\exp\left(-\frac{\sqrt{8m\Phi}}{\hbar} d\right)$ 项都不是能量的函数, 故式(2-5)可做进一步简化

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \exp\left(-\frac{\sqrt{8m\Phi}}{\hbar} d\right) N_T(0) \int_0^{eV} N_S(E - eV) [f(E - eV) - f(E)] dE \quad (2-6)$$

根据上式, 可得

$$I \sim A \exp\left(-\frac{\sqrt{8m\Phi}}{\hbar} d\right) \quad (2-7)$$

由此可知, 当针尖与样品之间设定一固定偏压 V 时, 两者之间的相对距离或者说真空势垒的高度 d 与两者隧穿电流 I 之间存在函数关系。当针尖在样品表面进行扫描时, 依据式(2-7)可知, 对于样品表面起伏的记录方式有如下两种: (1) 通过固定电流 I , 记录针尖与样品间高度变化 d 。(2) 设定高度 d 不变, 观察记录电流 I 的变化, 并利用式(2-7)反推获得样品表面的信息。这便是利用 STM 进行形貌扫描的基本原理。

2.4.2 STM 工作原理介绍

扫描隧道显微镜是一种具有高空间分辨能力的表面形貌扫描以及谱学数据采集工具。下面我们结合上面的公式推导, 简述一下扫描隧道显微镜的常用工作模式。

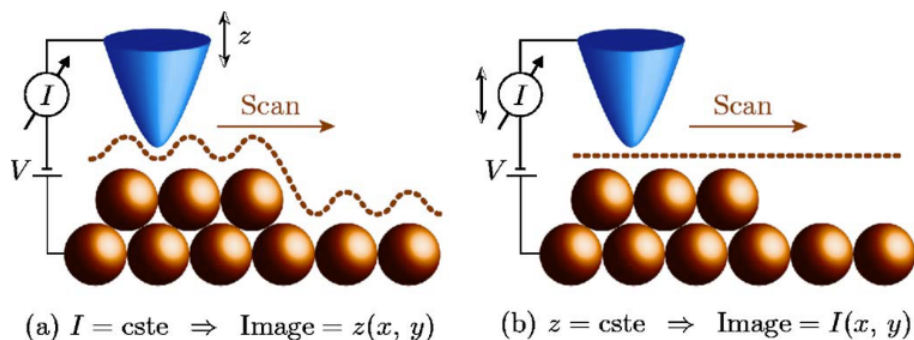


图 2-8 STM 工作模式示意图^[131]。(a) 恒流模式。(b) 恒高模式。

Figure 2-8 Generic STM operating modes^[131]. (a) Constant-current imaging. (b) Constant-height imaging.

2.4.2.1 恒流模式

在恒流模式中，通过设定恒定电压以及参考电流后，针尖在 x, y 方向的压电陶瓷驱使下可对样品表面进行扫描。在扫描过程中，系统通过反馈回路，会调整针尖与样品之间的相对距离，以保证针尖与样品之间的实际电流与参考电流一致，记录下的针尖高度的起伏便是样品的表面形貌。值得注意的是：

根据(2-6)式可知，测量获得的隧穿电流中包含了态密度的积分。因此虽然我们在观测过程中记录的是针尖高度的起伏，但实际上通过反馈回路采集的电流是该位置处针尖与样品的相对高度(即针尖的高度起伏)以及该位置样品局域电子态共同的结果。由原理来看，在恒流模式下，我们所测得的表面形貌结果中不可避免的都会包含样品局域电子态的信息。因此在处理样品表面电子态分布不均匀的情况时应该格外注意。此时的高度起伏并不能完全的代表样品表面的拓扑形貌的情况。

2.4.2.2 恒高模式

在该扫描模式下，系统的反馈回路关闭。针尖与样品间的绝对高度不变。理想情况下，当针尖在样品表面进行扫描时，因为样品的起伏导致针尖和样品之间的相对距离会发生变化，进而会导致系统所测的电流会产生相应的变化。通过针尖与样品间电流与高度的对应关系便可获得表面的拓扑形貌。该扫描模式因为不需要借助反馈回路，所以扫描速度会更快。但如上面所讲，在 STM 工作过程中针尖与样品之间的距离一般为几 \AA ，所以恒高模式对于样品表面平整度要求较高，一般不能超过几 \AA 。否则针尖会与在表面起伏较大处与样品发生碰撞，影响测量。除此之外，由(2-7)式可知，除非样品表面功函是已知的参量，否则不能够建立记录的电流 I 与高度 d 之间的定量化关系。

2.4.2.3 扫描隧道谱

除表面形貌扫描功能外，扫描隧道谱也是 STM 中一个十分常用的功能，在

诸多研究领域发挥了不可替代的作用。其具体操作如下：首先关闭系统的反馈回路，保持针尖的绝对位置不变，接着对施加到针尖上的电压进行扫描，并记录每一电压下相应的隧道电流值，由此便可获得 $I(V)$ 曲线。由式(2-6)可知，对 $I(V)$ 曲线求偏导可得：

$$\frac{dI}{dV} = \frac{4\pi e}{\hbar} \exp\left(-\frac{\sqrt{8m\Phi}}{\hbar} d\right) N_T \int_0^{eV} \frac{\partial f(E-eV)}{\partial V} N_S(E) dE \quad (2-8)$$

在低温下，温度展宽很小，所以

$$\frac{\partial f(E-eV)}{\partial V} = \delta(E - eV) \quad (2-9)$$

将式(2-9)代入(2-8)可得

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dV} &= \frac{4\pi e}{\hbar} \exp\left(-\frac{\sqrt{8m\Phi}}{\hbar} d\right) N_T \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(E - eV) N_S(E) dE \\ &= \frac{4\pi e}{\hbar} \exp\left(-\frac{\sqrt{8m\Phi}}{\hbar} d\right) N_T(E) N_S(E - eV) \sim N_S(E - eV) \end{aligned} \quad (2-10)$$

由式(2-10)可知，微分电导与样品的态密度成正比，通过获得微分电导的信息便可获知样品局域电子态密度的信息。

在实际操作过程中，上述对 $I(V)$ 曲线求导的方式所获得微分电导往往存在非常大的噪声干扰，并不能很好的识别相应的特征信号。因此在测量过程中，人们一般会利用锁相放大器产生一个已知频率的小的交流电压信号 $V_m \cos(\omega t)$ ，并将其施加到隧道电压上。相应的，隧道电流也会产生一个调制信号。设备所获得的电流信号通过泰勒级数展开后，结果如下：

$$I[V + V_m \cos(\omega t)] = I(V) + \left(\frac{dI}{dV}\right) V_m \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \frac{d^2 I}{dV^2} V_m^2 \cos^2(\omega t) + o(\omega t) \quad (2-11)$$

其中 $o(\omega t)$ 为 dI/dV 的高阶项

这里只有一阶项的频率与参考信号相同，因此通过低通滤波器可将其转化为直流信号。其它频率的信号则皆会被过滤掉。由此我们便了获得局域电子态密度的信息。

在利用这种锁相的方式进行测量时需要注意：施加的电压参考信号 V_m 应该远小于针尖与样品间的偏压 V ；其次， $I(V)$ 曲线需要足够光滑；最后这种锁相放大方式的参考电压信号的频率选取应避免主要的机械噪音以及电噪音频率，以提高测量的敏感性。

2.4.2.4 扫描隧道成像

STM 在实空间的成像功能将人们的视野深入到了原子的层面；扫描隧道谱功能则使人们可以在原子范围内观测到费米面附近的局域电子态；而微分电导谱成像技术则将两者结合了起来，使得科学家们能够观测到微分电导的实空间分布，从而能够将电子态信息与表面形貌信息相对应。

扫描隧道成像的具体操作如下：首先将待测样品分为预设的测量网格阵列，针尖移动到每个网格的指定位置后，关闭反馈，按照设置的隧道电流 I 与针尖样

品间偏压 V 值确定相应的高度，在针尖稳定后，开始电压扫描，同时提取相应的 I 或者 dI/dV 值，扫描完毕后反馈开启，继续移动到下一个格子，重复上面的步骤。因为每一网格点进行谱学测量时，设备的反馈回路是关闭的，所以扫谱电压值的选取是非常自由的，甚至可以选取那些电压值为 0 的点。因此该功能可以提供非常丰富的信息。在实际操作过程中需要尽可能的选取那些能量变化最大的点，以更好的进行谱学成像的对比。

在利用扫描隧道成像技术完成指定范围的隧道谱扫描后，我们将每一格点所采集的同一电压的 dI/dV 值提取出来，便能够观察到不同能量下态密度在空间中的分布，这就是所谓的准粒子相干散射图像(Quasiparticle interference, QPI)。此时若将上述图像做相应的傅里叶变换便可观察到这种调制在动量空间的分布。当晶体中的电子与杂质或者晶体中的缺陷发生散射时，不同电子态的布洛赫波会相互形成驻波。通过 QPI 的测量可获得在散射前后电子动量的变化。该技术可以同时观察到不同能量下实空间的散射细节和倒空间的能带结构信息。这为包括配对对称性等在内的诸多超导机理研究提供了非常有力的支撑。

2.4.3 STM 腔体介绍

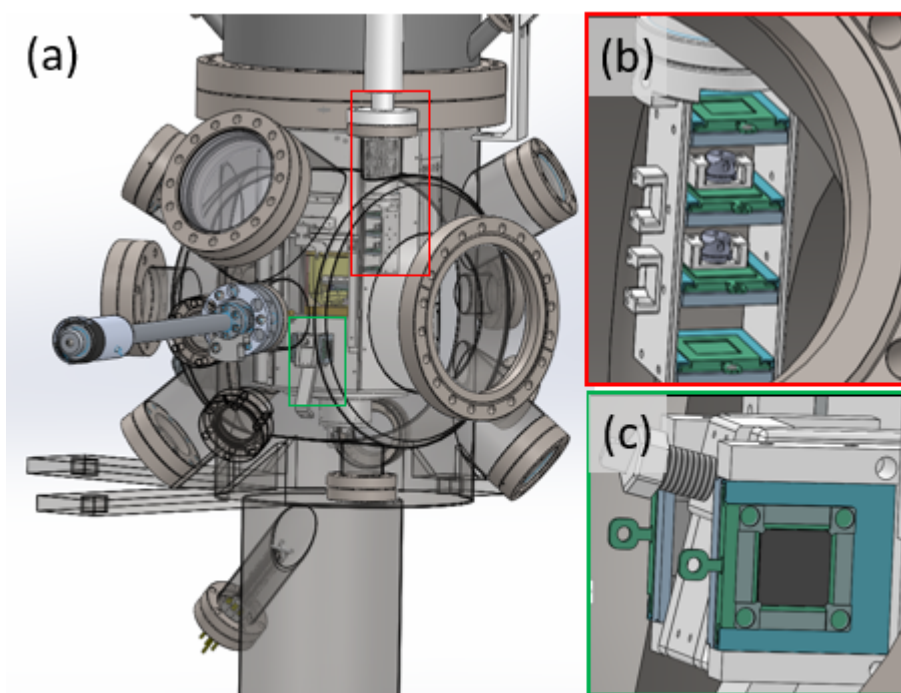


图 2-9 STM 腔体介绍。(a) 三维图。(b) 图(a)红色位置放大图，该部分为腔体的储存台。
(c) 图(a)绿色部分放大图，该部分为腔体的预冷台。

Figure 2-9 The introduction of STM chamber. (a) 3D model of STM chamber. (b) Storage station. Enlarged image in (a) marked by red box. (c) Pre-cooling station. Enlarged image in (a) marked by green box.

图 2-9 为 STM 腔体的三维图。该腔体设计采用两个圆柱状腔体垂直交错

分布的方式，可兼容低温杜瓦，同时也方便样品的传递和存储。腔体内配备有储存台[如图 2-9(b)所示]可用于针尖与样品的暂时存储。该部件为系统操作提供了更多的选择空间，降低了样品/针尖传递过程的复杂性，此外，这种在超高真空中的储存单元能够避免大气的污染，降低了样品与针尖的处理难度。图(c)为系统的样品预冷台可用于实现样品的预冷，降低液氦的消耗。借助机械手，该装置还可用于开展样品的低温解理。

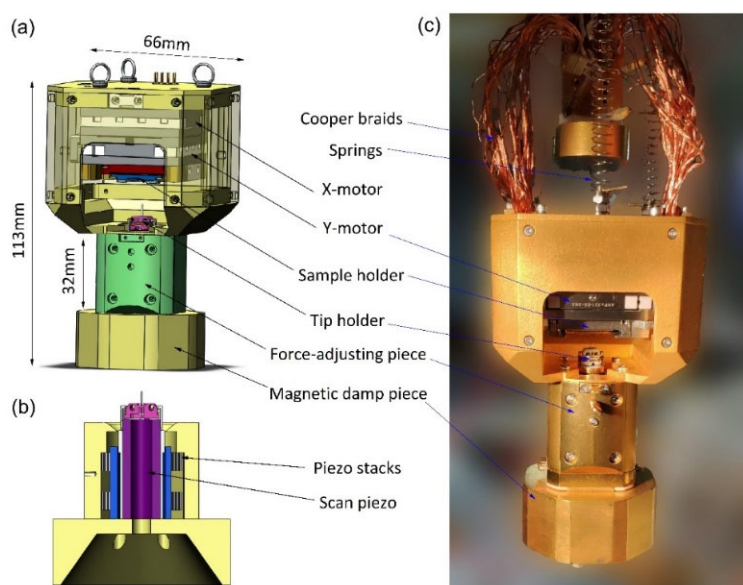


图 2-10 定制 STM 扫描头的三维设计图与实物图。

Figure 2-10 3D model and photography of home-made STM scanner head.

在高通量合成技术中，组分/厚度等变量与空间存在一一对应的关系，因此为了更好地保证组分或厚度在空间中的映射效果，所生长薄膜的尺寸一般较大(变量展开的方向一般为 10 mm 的长度)。这对与之联立的 STM 设备提出了很高的要求：一方面它要求 STM 能够具有至少 10 mm 的移动范围，从而保证能够实现对于样品的完全观测从而建立包含全部变量的信息库；另一方面还要求设备需具有很高的空间和能量分辨率以保证超导测量所要求。除此之外，设备的样品移动机构还需具有较高的定位功能，从而能够建立起所测变量与厚度等的依赖关系。显然这是目前商业化设备不能够满足的功能，如目前市面上最为畅销的 Unisoku 公司型号为 USM1300 的 STM 设备，其仅有 1 mm 的样品移动范围，且并无样品定位功能，完全不能够用作高通量薄膜的测试。为此在本设备中，我们进行了扫描头的自主设计，其最突出的特点便是具有 10 mm×10 mm 的样品移动范围，可适配高通量样品的测量。扫描头的整体尺寸[如图 2-10(a)所示]远大于目前商业化的设备。如图(c)所示，扫描头整体通过弹簧悬吊的方式固定于杜瓦之上，其顶部配备有松散的铜辫子以实现在不引入振动的前提下，完成对扫描头的降温。

除大范围移动外,本扫描头还设计有样品定位功能可以对测量的位置进行定位,从而能够快速建立起组分/厚度与所测薄膜性质的关系。为此我们对该功能进行了调试,以确定样品的定位精度,为高通量薄膜的测试打下基础。样品定位精度的标定过程如下:首先我们在样品表面找到如图 2-11(a)所示的具有明显特点的区域。在进行相应的拓扑形貌扫描后,我们测得某一特征位置点的位置为(4197.88 μm , 7166.08 μm)。接下来我们将针尖远离样品,利用样品的压电陶瓷沿着某一方向移动样品 2 mm 后,再次移动至原来位置,重新进针进行相应的形貌测试。如图 2-11(b)所示,我们仍然能够在该位置观察到相应特征的表面形貌,且移动前后特征点的位置坐标变化小于 1 μm ,这说明设备具有亚微米级的定位精度。该结果表明我们在高通量样品的测量过程中,利用该功能建立的组分/位置与所测物理量之间的相对误差可达 1 $\mu\text{m}/10\text{ mm}$,约为万分之一。与 2022 年 K. Jin 等人利用套刻技术将样品分割至最小 20 μm 的桥路的工作相比较,利用本设备亚微米级的定位精度能够实现分辨率约 20 倍的提升。这些都表明该设备具有很好的高通量应用的前景。

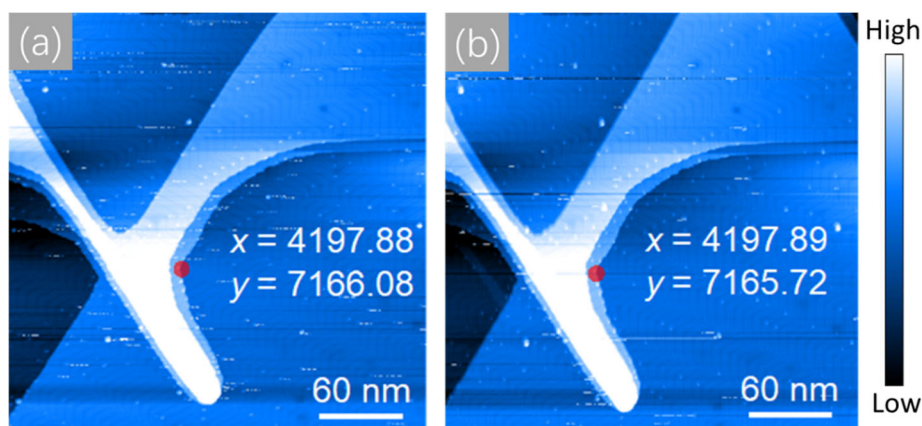


图 2-11 扫描头定位精度测试。

Figure 2-11 The location precision test of STM scanner head.

如上所示,经特殊设计的扫描头大幅提升了样品的移动范围,相应的扫描头的尺寸也较商业化设备大的多。因此系统可能会出现因扫描头过大而导致刚性降低,从而影响设备性能的问题。为验证 STM 的性能,我们在不同温区下对不同的样品表面进行了拓扑形貌的扫描,结果如图 2-12(a)(b)所示。在石墨和 Au(111)表面皆观察到了清晰的原子分辨,这表明我们的设备具有很高的空间分辨率,即系统的性能并未因扫描头尺寸的增大而有所损失。在单晶金表面标定后,我们对掺 Mn 的 $\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ 样品进行了 STM 的观察,可以发现表面原子呈现非常规整的四方格子。同时该样品表面有明显的亮暗分布,其中亮色为原子直径较大的 Te 原子,而暗色的则为原子直径较小的 Se 原子,该结果与文献报道的结果一致^[134, 135]。我们依据图中的亮暗分布,通过数原子的方式严格地确定了 Se 与 Te 的比例,与其名义组分相同。这将成为高通量材料研究中严格确定材料组分的一种

非常有力的手段。

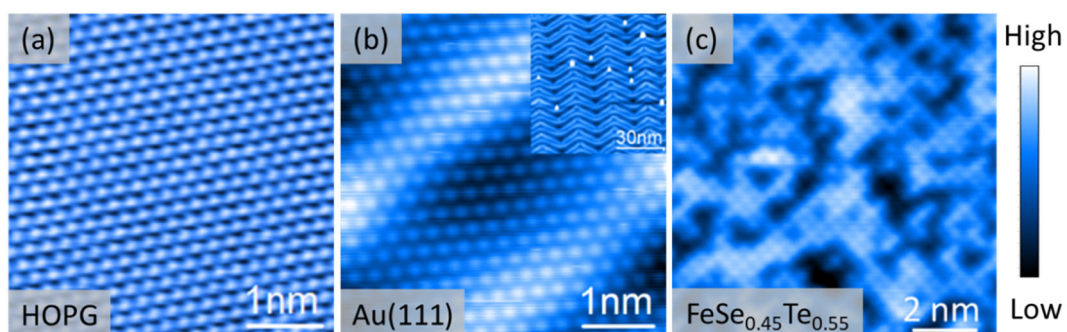


图 2-12 STM 形貌扫描能力测试。(a) 石墨原子分辨图像 ($I_{\text{tip}} = 0.1 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -0.5 \text{ V}$, $T = 77 \text{ K}$)。 (b) Au (111)表面形貌 ($V_{\text{sample}} = -0.5 \text{ V}$, $I_{\text{tip}} = 0.25 \text{ nA}$, $T = 5.5 \text{ K}$)。 (c) Mn 掺杂的 $\text{FeSe}_{0.45}\text{Te}_{0.55}$ 单晶的形貌 ($V_{\text{sample}} = -0.5 \text{ V}$, $I_{\text{tip}} = 0.5 \text{ nA}$, $T = 77 \text{ K}$)。

Figure 2-12 Characterizations of STM performance. (a) Atomic surface image of HOPG ($I_{\text{tip}} = 0.1 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -0.5 \text{ V}$, $T = 77 \text{ K}$). (b) Atomic surface image of Au(111) ($V_{\text{sample}} = -0.5 \text{ V}$, $I_{\text{tip}} = 0.25 \text{ nA}$, $T = 5.5 \text{ K}$). (c) Atomic surface image of Mn doped $\text{FeSe}_{0.45}\text{Te}_{0.55}$ ($V_{\text{sample}} = -0.5 \text{ V}$, $I_{\text{tip}} = 0.5 \text{ nA}$, $T = 77 \text{ K}$).

第 3 章 自制 STM 的超导研究性能表征

超导研究尤其是高温超导体的研究是凝聚态物理最前沿的问题之一。随着超导研究的不断深入, 超导实验对仪器设备的要求越来越高, 从而进一步促进了各种技术与设备的发展与进步。STM 是当前研究材料表面形貌与电子态结构非常重要的设备, 在超导研究中发挥了不可替代的作用。同时, 这种具有高空间分辨率的设备能够清晰地观察到样品表面的原子排列, 了解材料的最基本的构成与组合。然而高温超导体的结构较为复杂, 可能会存在解理面各不相同的问题。同时, 同一表面还可能在不同表面重构^[136-138]以及各种有序而产生的各种调制^[139, 140]。因此作为应用到超导研究领域的 STM, 除应具有高的空间分辨率外, 还应该具有能够在复杂表面稳定扫描的能力, 以适用超导体复杂的表面情况。其次, 在超导材料中, 超导能隙的能量尺度一般在几 meV-几十 meV 的范围内^[141-143]。除此之外, 在隧道谱中除超导能隙外, 还存在因各种序而导致的各种其它细微的电子态结构^[144, 145]。因此, 超导材料的谱学测量往往需要更高的能量分辨率, 更高的信噪比以及很好的重复性。最后, 对于研究超导配对对称性等科学问题, 准粒子相干散射技术是必不可少的实验手段。因此虽然我们在上一章节中已经完成了对于设备的初步表征与调试, 但基于超导研究中对 STM 给予的更高更加苛刻的要求, 我们需要进一步对其进行相应的测量表征以确定其在超导研究方面的性能。

3.1 超导体 CaKFe₄As₄ 单晶的研究背景

扫描隧道显微镜是超导研究一个非常有力的工具, 但它同时是一种对于表面要求非常高的技术, 所观测的样品往往需要通过原位生长或者在真空中解理以保证其表面的清洁。对于大多数具有电荷库层的铜基和铁基超导体而言, 其解理面往往各不相同, 同时其电子结构也可能随解理面的不同而变化各异。例如 A. Li 等人^[136]利用 Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ 单晶在 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ (rt2), 1×2 (stripe) 以及 1×1 的表面结构上分别观察到了不同的隧道谱[图 3-1(a)], 即在 stripe 这种 1×2 重构表面可观测到明显的超导相干峰; 相较而言, 在 rt2 表面相干峰减弱, 能隙内存在明显的电导; 而在 1×1 的表面超导相干峰的特征则完全消失。这一现象也并非个例, 目前包括 Sr_{0.75}K_{0.25}Fe₂As₂、BaFe_{1.8}Co_{0.2}As₂ 等在内的诸多铁基材料^[146-148]以及 Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ 等在内的铜基材料中^[149, 150]都观察到了这种谱学与表面形貌存在依赖关系的现象。其中在铜氧化物 Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ 的不同解理面上, 人们分别观察到了 V 型及 U 型的隧道谱的结果[如图 3-1(d)-(g)]。该结果更是对铜基超导体长久以来被人们认可的 *d* 波配对的物理图像产生了冲击。因此, 对于电子结构与表面具有依赖关系的材料而言, 判定解理面是开展 STM 研究非常重要的前提。

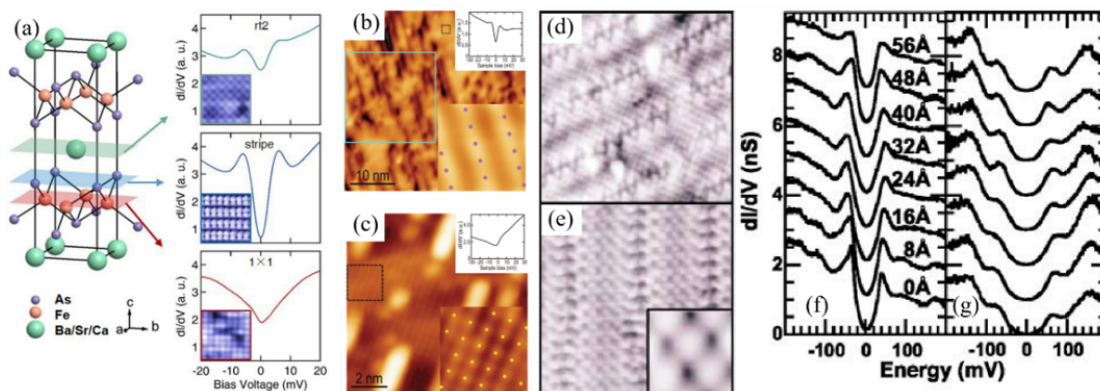


图 3-1 不同解理面上, 形态各异的隧道谱。(a) $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{As}_2$ ^[136]。(b)-(c) $\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ^[146]。(d)-(g) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ^[149]。(d) BiO 面的 STM 形貌图。(e) CuO_2 面 STM 形貌图。(f) BiO 面的隧道谱。(g) CuO_2 面的隧道谱。

Figure 3-1 Differential conductance spectra on differential terminations. (a) $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{As}_2$ ^[115]. (b) (c) $\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ^[125]. (d)-(g) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ^[128]. (d) STM topography of BiO termination. (e) STM topography of CuO_2 termination. (f) STM spectra taken on the BiO plane. (g) STM spectra taken on the CuO_2 plane.

另一方面, 在 Fe 基 122 体系中, 包括 1×2 及 rt2 在内的多种表面重构在诸多工作中被报道, 但其对应的解理面一直处于争议之中。基于 STM 所观测的实验现象, 包括 J. E. Hoffman、E. W. Plummer 等在内的很多课题组认为 1×2 重构和 rt2 重构分别对应碱土金属层与 As 层^[151-153]; 相反地, S. H. Pan、J. C. Davis 等人则认为 1×2 重构与 rt2 重构分别对应于 As 层与碱土金属层^[136, 154]。除此之外, 包括低能电子衍射及理论计算在内的多种其它手段对于该体系解理面的认定也各不相同^[155-157]。总之, 在铁基 122 体系中存在这样两个问题需要厘清: (1) 各种表面重构与解理面存在怎么样的对应关系; (2) 这些各异的表面重构是否会对所观测的电子结构产生影响。

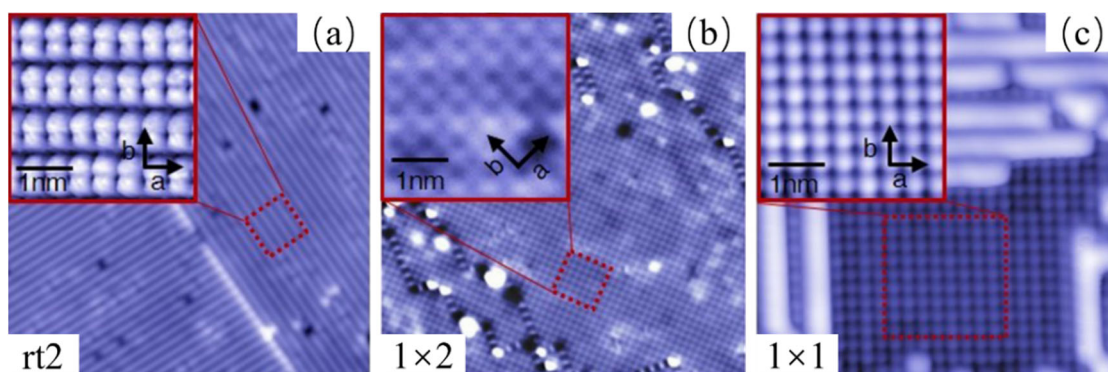


图 3-2 $\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 样品表面不同的拓扑形貌^[146]。(a) 1×2 重构。(b) rt2 重构。(c) 1×1 原子像。

Figure 3-2 Surface morphologies of $\text{Sr}_{0.75}\text{K}_{0.25}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ^[146]. (a) 1×2 dimers. (b) rt2 buckling. (c) 1×1 surface.

2016 年 A. Iyo 等人合成了 $\text{CaAFe}_4\text{As}_4$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$) 单晶。在该晶体中, A 层和 AE 层沿 c 轴交替插入到不同的 Fe-As-Fe 层间, 其晶体结构可看作两种 122 体系的混合^[158], 结构示意图如图 3-3(a)所示。在 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 中, AE/A 层与 As 原子层之间通过离子键连接, 而 Fe 原子与 As 原子之间则通过更强的共价键连接。因此, 在解理的过程中, 断裂大概率会发生在 AE/A 原子与 As 原子这种化学键较弱的地方。相应地, 在实验观测中很可能观察到暴露的 As 原子或者未断裂的 AE/A 原子。同时, 与 122 体系相似, 暴露出来的原子因为各种未确定的原因, 如能量最低, 应力释放或者由四方到正交相变等, 会产生各种表面重构。这些原因导致 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 具有非常丰富且复杂的表面特性。与 122 体系不同的是, $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶属于化学计量超导体^[159, 160], 是一种自掺杂的体系, 它能够避免 122 体系中因掺杂所带来的无序效应, 这使得 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 成为一种非常适合于研究表面重构以及电子结构的材料。

我们自主研发的 STM 设备具有 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的样品移动范围, 是研究 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 这种具有丰富表面形貌特性材料的一种非常有利的工具。相比于其它商业化 STM, 该设备具有更大的样品移动范围, 可在一次实验过程中完成对样品更多区域的观测扫描。这使得在一次解理操作后增加了获得各种表面形貌的概率, 一定程度上减少了解理这一随机过程对实验的影响, 增加了实验数据的对比性, 从而可能为解理面的指认提供新的证据与研究角度。除此之外, $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶是化学计量超导体能够避免无序掺杂对于电子态的影响, 使得所观测的谱学更加“本征”。这为 STM 的谱学采集功能的调试提供了一个非常好的平台。基于 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶对解理面认定问题的作用以及本 STM 设备具有的样品能够在 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 范围内移动的优势, 我们对 $\text{CaAFe}_4\text{As}_4$ 单晶开展了相应的研究。

3.2 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 表面形貌研究

本研究使用的 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶的电阻与磁化强度随温度的依赖关系分别如图 3-3(b)(c)所示。通过测量发现, 该材料的零电阻转变温度大约为 35 K, 与磁化强度测试结果一致。同时样品的超导转变温度区间非常窄, 这表明该样品质量非常高。

在 STM 实验开展前, 首先我们将该高质量单晶样品放入约 $2 \times 10^{-10} \text{ torr}$ 的超高真空腔室的预冷台上, 预冷至约 120 K 左右, 接着解理该样品并迅速将其放入 STM 扫描头内降至 6 K, 然后对该材料开展形貌及电子态的研究。

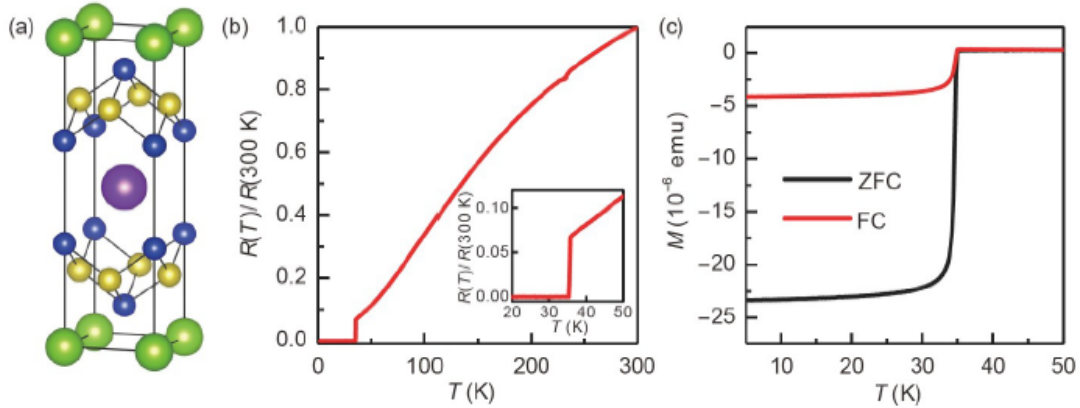


图 3-3 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶输运性质表征。(a) $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶结构示意图。(b) $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶归一化 $R-T$ 测试结果, 插图为超导转变温度附近归一化 $R-T$ 结果放大图。(c) $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶零场冷(ZFC)和场冷(FC)模式下的磁化强度测试(磁场 10 Oe)。

Figure 3-3 Transport measurements of $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$. (a) Schematic crystal structure of $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$. (b) Temperature dependence of normalized resistance of $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$. Inset: Zoom-in temperature-normalized resistance curve. (c) Temperature dependence of magnetic moments measured in zero-field cooled and field cooled modes with a magnetic field of 10 Oe.

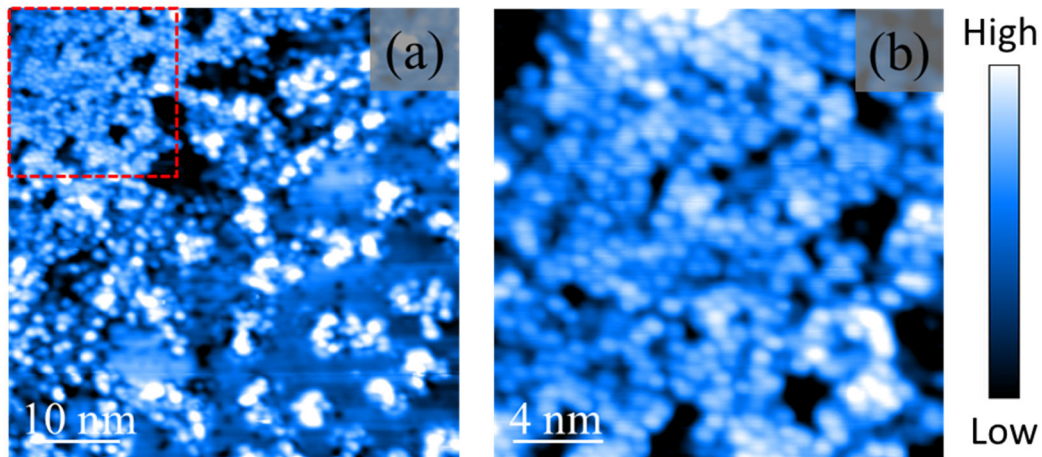


图 3-4 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶典型形貌图。(a) 包含两种不同形貌的 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 样品 STM 图, ($I_{\text{tip}} = 0.1 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -0.6 \text{ V}$, $T = 6 \text{ K}$)。 (b) 图(a)红色位置放大图, ($I_{\text{tip}} = 0.1 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -0.8 \text{ V}$, $T = 6 \text{ K}$)。

Figure 3-4 Typical morphologies of $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$. (a) Topographic morphology of $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ containing two kinds of surfaces, ($I_{\text{tip}} = 0.1 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -0.6 \text{ V}$, $T = 6 \text{ K}$). (b) Zoom-in picture in (a) marked by red box, ($I_{\text{tip}} = 0.1 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -0.8 \text{ V}$, $T = 6 \text{ K}$).

图 3-4 为 6 K 下获得的 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶的拓扑形貌图像, 可以发现图 3-4(a) 左上角与右下角形貌差别非常大, 其左上角为散落的原子簇[放大图像如图 3-4(b) 所示], 而右下角整体为平整区域, 在该平整区域内伴有一些随机分布的黑色空洞和白色原子簇。这种形貌在已报道的 122 体系中比较常见^[161]。除上面我们观测到的这种现象外, V. B. Nascimento 等人发现当针尖靠近样品表面时, 这种没

有任何有序的原子簇可以被相对轻松地通过针尖移动^[151]。结合图 3-3(a)中 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶的晶体结构，以及该材料中 K/Ca 原子与 As 原子之间为离子键，其强度低于 Fe 原子与 As 原子之间共价键强度的事实，我们认为上面的散落的原子簇为解理过程中被破坏的 A/AE 原子。因为 As 原子会被下面的 Fe 原子通过共价键固定，一方面不会形成上面如此散落无序的原子簇，另一方面也不会被针尖所轻易的移动。

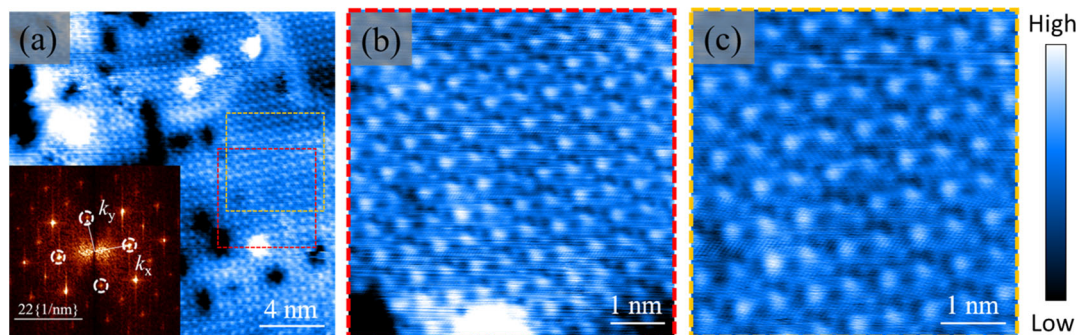


图 3-5 典型的 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 表面重构表面的原子分辨图。(a)具有黑色空洞与白色原子簇特征的典型大范围 STM 形貌图，($I_{\text{tip}} = 0.15 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -0.6 \text{ mV}$, $T = 6 \text{ K}$)。左下插图为图(a)的傅里叶变换图。(b-c) 图(a)相应位置的放大图，($I_{\text{tip}} = 0.15 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -0.5 \text{ mV}$, $T = 6 \text{ K}$)。

Figure 3-5 Typical atomic morphologies of $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ with $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ reconstructions. (a) Large-scale image with hollows and white clusters, ($I_{\text{tip}} = 0.15 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -0.6 \text{ mV}$, $T = 6 \text{ K}$). The lower inset is the Fourier transformation pattern of (a). (b-c) Zoom-in picture in (a) marked by red box and yellow box, ($I_{\text{tip}} = 0.15 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -0.5 \text{ mV}$, $T = 6 \text{ K}$).

为进一步确定图 3-4(a)右下角的平整区域的所属的表面，我们选定了另一个更大范围的干净区域，并进行了 STM 扫描，结果如图 3-5 所示。与图 3-4(a)右下角类似，该形貌同样具有许多随机分布的黑色空洞以及些许随机分布的白色原子簇。除上述特征形貌外，该区域主要由规则的原子分辨格子构成。为更清楚地观察该原子分辨，我们对其进行了放大扫描，结果如图 3-5(b)(c)所示，可以发现原子呈现四方排列。图 3-5(a)左下角为图 3-5(a)的傅里叶变换的结果，该傅里叶图像的 x 和 y 方向呈 90° 。通过测量分析，x 和 y 方向的“原子分辨”的周期分别约为 5.76 \AA 和 5.66 \AA 。该值恰好为 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 晶格常数 (0.3866 nm) 的 $\sqrt{2}$ 倍^[158, 162]。值得注意的是，该 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 重构的原子分辨形貌已在诸多文献中被报道，但对其所属解理面的认定则因观察与理解的角度不同而不同。如 W. Duan 等人从解理过程中化学键断裂的角度出发，认为 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 的重构是解理后在晶体表面留下的 50% 的 Ca/K 原子重构的结果，100-300 pm 的空洞则是 Ca/K 原子重构后形成的空位^[163]。而 L. Cao 等人通过压低扫描电压观察到了由 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 重构到 1×1 原子分辨的转变，从而认为该重构为 As 原子(解理后部分 Ca/K 原子会被破坏，故不能形成 1×1 的周期结构)^[161]。因此，仅通过该表面形貌以及现有的结果，

我们并不能够对解理面的认定进行决定性的判断。

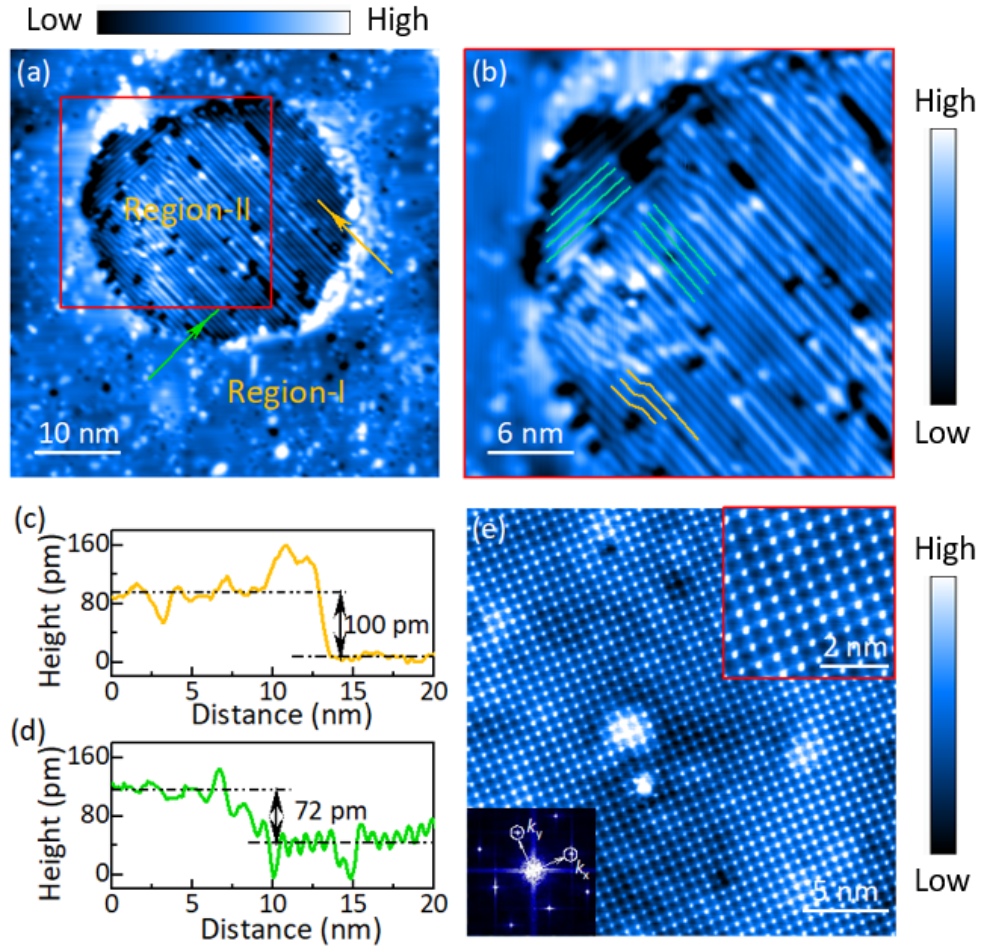


图 3-6 CaKFe₄As₄ 单晶不同的表面重构。(a) CaKFe₄As₄ 单晶形貌图, ($V_{\text{sample}} = -40$ mV, $I_{\text{tip}} = 100$ pA, $T = 6$ K)。 (b) 图(a)红色方框区域放大图。(c-d) 沿图(a)中黄色以及绿色线的高度起伏图。(e) 区域 I 位置另一具有 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 特征的典型拓扑形貌图, ($V_{\text{sample}} = -150$ mV, $I_{\text{tip}} = 100$ pA, $T = 6$ K)。右上插图为该区域局部放大图, 左下角为该图像的傅里叶变换图像。

Figure 3-6 Different surface reconstructions of CaKFe₄As₄. (a) STM topographic image ($V_{\text{sample}} = -40$ mV, $I_{\text{tip}} = 100$ pA, $T = 6$ K) of CaKFe₄As₄. (b) Zoom-in image of the area outlined by the red box in (a). (c-d) Height profiles along the yellow and green lines marked in (a), respectively. (e) STM topographic image ($V_{\text{sample}} = -150$ mV, $I_{\text{tip}} = 100$ pA, $T = 6$ K) with $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ structure measured in another area of Region-I. The upper inset is zoom-in image of (e). The lower inset is Fourier transformation pattern of (e).

通过发挥 STM 扫描头具有大范围样品移动的优势, 我们对样品进行了充分的观测。经过不断地变换扫描位置, 在样品的另一区域我们观察到了图 3-6 所示的拓扑形貌。该形貌图主要可分为 Region-I 和 Region-II 两个区域。在 Region-II 区域除存在些许黑洞及白色团簇外, 该区域的主要特征为充满了分立的条纹。经观测, 条纹间距为 7.8 Å 左右, 约为面内晶格常数的 2 倍^[162]。此外, 部分条纹呈现出旋转 90° 及可相移半个周期的特点, 分别如图 3-6(b)绿色与黄色线所示。这

些特征与 122 体系中的 1×2 重构的特点十分一致^[136, 154], 因此我们认为该条纹结构为 1×2 重构。与 Region-II 区域的表面形貌完全不同, Region-I 区域表面较为平整。如图 3-6(c)(d)所示, 两个区域间存在一个 100 pm 左右的台阶。这意味着 Region-I 和 Region-II 可能是两种不同的解理面。图(e)为 Region-I 类型形貌的另一干净区域的扫描结果, 该区域“原子”排列呈现四方格子, 左下图为其傅里叶变换的图像。经观测晶格周期约为 5.3 Å, 为 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 晶格常数的 $\sqrt{2}$ 倍, 因此可以确定 Region-I 的“原子”为 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 重构。这里我们需要说明, 在我们的整个测试期间, 这种 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 的重构较为常见, 而 1×2 的重构则出现的次数非常少。

图 3-7(a)(b)分别为 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 重构以及 1×2 重构的示意图。它表示在实验中, 我们仅可观测到图(a)紫绿色实心原子以及图(b)蓝色条纹所构成的图案, 其它如虚线原子等结构特征在实验中并不能被观察到。因此在实际观测的表面形成了所谓的 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 表面重构以及 1×2 重构。

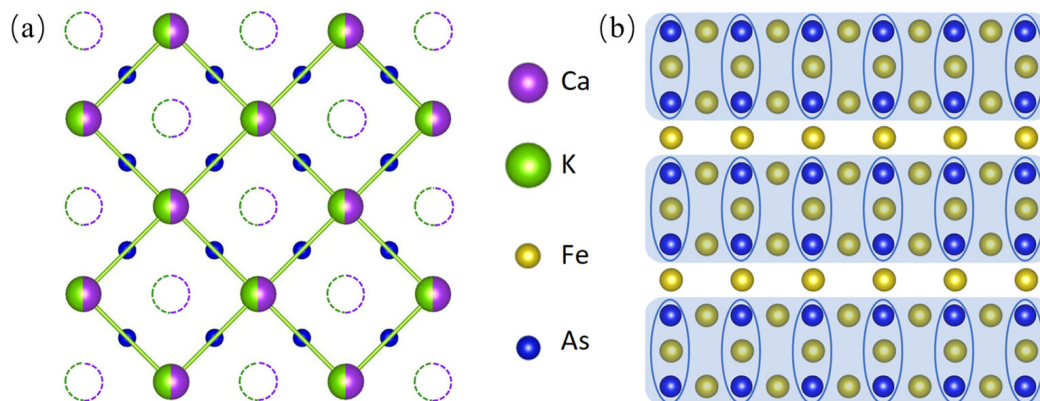


图 3-7 两种重构示意图。(a)AE/A 原子形成的 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 重构示意图。(b) 由 As 原子形成的 1×2 重构(蓝色条纹所示)示意图。

Figure 3-7 Schematic images of two types of reconstructions in $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$. (a) Schematic illustration of $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ structure formed by AE or A atoms. (b) Schematic illustration of 1×2 stripes (blue stripes) formed by As atoms.

如上所述, 在 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 晶体中 AE/A 层与 As 层间成键强度比 Fe-As 之间弱。在解理过程中, 化学键最可能在 AE/A 层和 As 层之间发生断裂, 从而可能产生两种可能的解理面。第一种如上文所提到, 解理后的两个表面各留下 50% 的 AE/A 原子。在这种情况下, 留在表面 50% 的原子会自发重新排列为 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 或者 1×2 的重构。目前该情况下重构形成的原因尚无定论。如 F. Massee 等人认为是 AE/A 原子间库仑斥力导致^[164]; D. Hsieh 等人则认为是由四方相到正交相的相变而产生的表面畸变导致^[165]; 材料中存在反铁磁而导致 AE/A 原子向内弯曲也是人们推测的原因之一^[155]。另一种可能的情况则是表面所有的 AE/A 原子在解理过程中全部被破坏, 暴露的表面仅为 As 原子及小簇未脱落的 AE/A 原子。这些

As 原子会在各种可能的原因的作用下而产生畸变。目前导致 As 原子畸变的原因尚不统一，材料中存在的磁正交相^[161, 165]、结构相变而导致的 Fe 层畸变^[151]、以及失去 AE/A 原子后产生的表面应力释放^[166]等都被认为是可能的因素。这些原因使得所有 As 原子不再等价，从而形成相应的 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 或者 1×2 的表面重构。

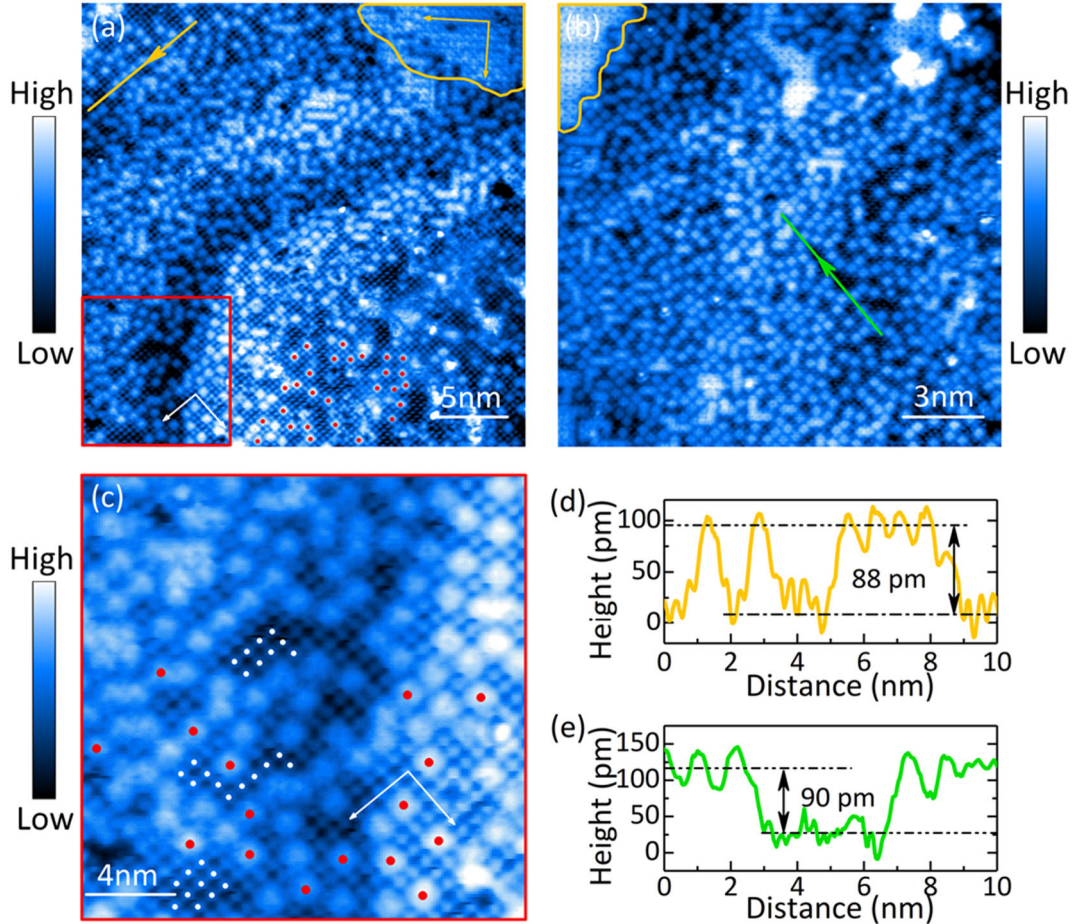


图 3-8 同时包含原子团簇、原子分辨及重构的 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 表面形貌。(a-b)不同区域原子分辨图像[其中图(a)测试条件为 $V_{\text{sample}} = -60$ mV, $I_{\text{tip}} = 100$ pA, $T = 6$ K; 图(b)测试条件为 $V_{\text{sample}} = -100$ mV, $I_{\text{tip}} = 100$ pA, $T = 6$ K]。(c)图(a)红色区域的放大图。(d-e)沿图(a)(b)中黄色及绿色箭头的高度起伏图。

Figure 3-8 Typical STM topographic images of $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ with surface reconstructions, clusters, and atoms. (a-b) Atomic morphologies at different area [Setpoint: $V_{\text{sample}} = -60$ mV, $I_{\text{tip}} = 100$ pA, $T = 6$ K for (a) and $V_{\text{sample}} = -100$ mV, $I_{\text{tip}} = 100$ pA, $T = 6$ K for (b)]. (c) Zoom-in image in (a) outlined by the red box. (d-e) Height profiles taken along the yellow arrow in (a) and green arrow in (b), respectively.

在上面的工作中，我们结合晶体结构以及 STM 的相应观察结果得出 Region-I 中的 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 重构与 Region-II 中的 1×2 的重构并不属于同一个解理面的结论。其中一个重要的原因便是我们观测到了两者存在一个明显的台阶。但这里尚且存在一个问题便是为什么我们观测到的台阶高度要小于晶体中 AE/A 层与 As 层间的高度差(150 pm)^[158]。如前面我们在 STM 基本原理介绍中所述，在恒流模式下

STM 记录的高度起伏实际上是针尖高度起伏和局域电子态的卷积。As 层的电子态密度要高于 AE/A 层^[157]，在扫描电流保持恒定的前提下，这就会导致观测到的台阶高度比室温下实际台阶的高度小。虽然从测量原理出发，我们定性地解释了实际测量的台阶高度与理论高度存在差别的原因，但是仅通过上述数据我们就由此推断 Region-I 与 Region-II 所属的解理面并不是一个非常严谨的方法。

幸运的是，在与 Region-I 区域相同的其它地方，我们观测到了一类新的形貌，如图 3-8(a)(b)所示。该形貌同时包含了 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 重构[如图 3-8(a)右上角黄色圆圈所示]，散落的原子以及在 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 重构和散落原子层下方出现的 1×1 原子的图像[如图 3-8(c)白色点标记所示]。值得注意的是，(1) 从散落的原子到 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 重构之间是顺滑、无任何跳变地过渡的。即由左下角至右上角，散落原子呈现出一种逐渐有序的状态，直到变为整片连续的 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 重构。该特征在图 3-8(b)中体现的更加明显。这有力地说明该重构为 AE/A 面。因为 As 原子与下方的 Fe 原子存在强的共价键不可能形成如图 3-8(a)(b)所示的散落原子；(2) 上方的散落原子及 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 重构与下面的 1×1 的原子间存在一明显台阶，台阶的高度约为 90 pm，如图 3-8(d)(e)所示。这与图 3-6 所测的另一区域的台阶高度的结果是一致的。因此这说明 1×1 的原子与 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 重构不是同一解理面。(3) 如图 3-8(a)黄色与白色箭头所示，下方 1×1 的原子与 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 重构的晶格周期之间的夹角为 45° 。这与示意图 3-7(a)中 1×1 的 As 原子与 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 重构所呈现的夹角是一致的。基于上面的观察，我们认为 1×1 和 1×2 的晶格为 As 面，而 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 重构则为 AE/A 面。

通过对典型表面形貌的观察及相应的分析，我们确定了三种特征形貌所对应的解理面。这体现了本设备在复杂表面样品测试方面的优势以及设备优异的稳定性与空间分辨能力。相比于其它商业化系统所得的结果，我们所获得的新的表面形貌结果是以本系统 STM 的样品大范围移动功能作为基础，利用该功能能够充分对整个样品进行扫描观测，降低了解理这一随机过程对结果的影响，增加了各种形貌被发现的几率。这为包括 122 体系在内的诸多 FeAs 材料的表面认定问题提供新的参考证据，同时这种以设备性能优化作为突破口所采集的实验数据，也将为其它问题的深入研究提供一定的启发。

3.3 CaKFe₄As₄ 电子态研究

在发挥设备具有样品大范围移动优势的基础上，我们对样品进行了充分的扫描。最终，我们厘清了三种特征形貌所对应的解理面。以此为基础，我们在不同解理面上开展了扫描隧道谱的观测，以研究表面重构对电子结构是否存在修饰的问题。

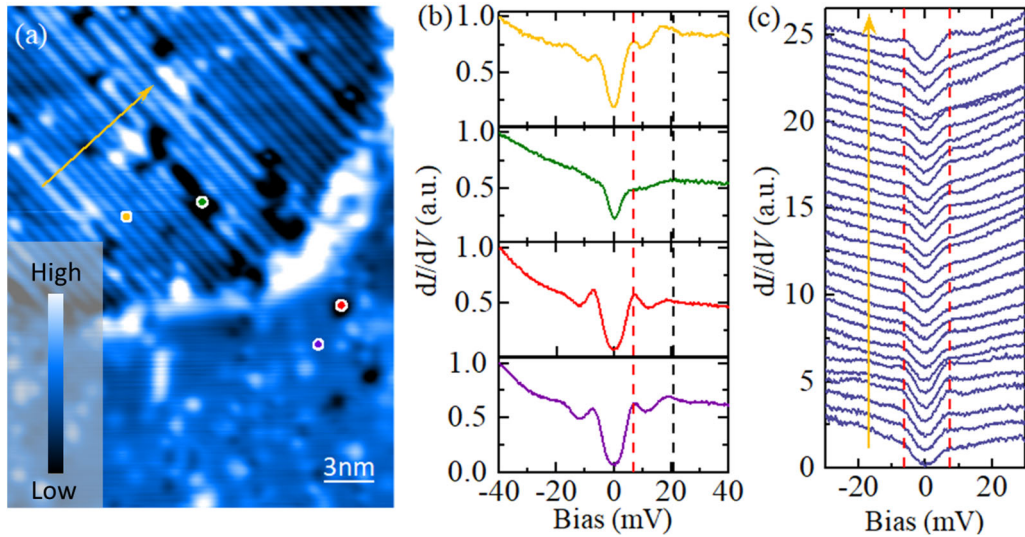


图 3-9 CaKFe₄As₄ 的扫描隧道谱。(a) CaKFe₄As₄ 单晶的 STM 拓扑形貌($V_{\text{sample}} = -60$ mV, $I_{\text{tip}} = 100$ pA, $T = 6$ K)。(b) 图(a)各颜色点相应位置采集的隧道谱, 红色与黑色虚线分别为超导相干峰以及正偏压处玻色模的位置($dV = 0.2$ mV, $f = 973$ Hz)。(c) 沿图(a)黄色箭头采集的一组隧道谱, 红色虚线为超导相干峰的位置($dV = 0.2$ mV, $f = 973$ Hz)。

Figure 3-9 Tunneling spectra measured on CaKFe₄As₄. (a) STM topographic image ($V_{\text{sample}} = -60$ mV, $I_{\text{tip}} = 100$ pA, $T = 6$ K) of CaKFe₄As₄. (b) Tunneling spectra measured at the locations marked by the corresponding colored points in (a), ($dV = 0.2$ mV, $f = 973$ Hz). The red and black dashed lines indicate the position of the superconducting coherent peaks and the right-wing of the bosonic modes, respectively. (c) Spatially resolved tunneling spectra measured along the yellow arrow in (a), ($dV = 0.2$ mV, $f = 973$ Hz). The red dashed lines indicate the position of the superconducting coherent peaks.

不同解理面上典型位置的隧道谱如图 3-9 所示。在 As 面(黄色、红色曲线)以及 Ca/K 表面(紫色曲线)的隧道谱皆展示出一致的谱学特征, 即隧道谱皆存在两组峰, 其能量分别约为 7.5 meV 和 18.6 meV。其中能量为 7.5 meV 的峰与其它 CaKFe₄As₄ 单晶文献报道中的超导相干峰的能量尺度是一致的^[161, 167-169]。由此我们推断该 7.5 meV 的峰为样品的超导相干峰。图(c)为沿图(a)黄色箭头采集的一系列隧道谱结果。经对比发现, 虽然在高偏压处电导并不一致, 但是隧道谱中相应的超导相干峰的能量尺度在空间中是一致的, 没有空间依赖性。相比于 35 K 的超导转变温度, 隧道谱中能量为 18.6 meV 的峰的能量尺度较大, 不太可能为超导相干峰。因此, 我们推测这可能是在 Fe 基超导中较为常见的玻色模 Ω ^[170-172]。为了更好地观察该特征, 我们对图 3-9(b)相应颜色的隧道谱结果进行了求导, 并在一定光滑处理后获得了二阶微分 d^2I/dV^2 随偏压谱线的关系。我们观察到该二阶微分谱在相同能量处皆存在一 dip 特征, 如图 3-10 黑色虚线所示。经过对测得的隧道谱结果进行统计后, 我们确定超导相干峰的能量约为 7.3 ± 0.4 meV, 而二阶微分谱中 dip 的能量约为 20.0 ± 0.9 meV。因此我们确定玻色模的能量约为 12.7 meV。该能量与非弹性中子散射实验中所观测的自旋共振模的能量是一致的

[173,174]。同时 $\Omega/k_B T_c$ 约为 4.3，与文献报道的自旋共振模与 T_c 的关系一致^[170]。这意味着在该材料中自旋涨落与超导配对可能存在潜在的关系。

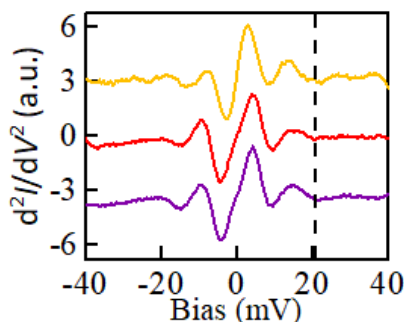


图 3-10 图 3-9(b)相应颜色的二阶微分曲线[由图 3-9(b)相应曲线求一阶导数并做一定光滑获得]，黑色虚线为玻色模的位置。

Figure 3-10 The second derivative curves calculated and smoothed from the corresponding colored curves in Figure 3-9(b). The black dashed line indicates the location of the dip associated with the bosonic mode.

不同于在 AE/A 以及 As 表面所观测到的隧道谱，在 As 表面的缺陷处所观测到隧道谱(图 3-9 绿色线所示)则并没有很好的超导相干峰以及玻色模的信号。根据上面对于解理面的认定结果，该 1×2 条纹处的黑洞应为少量 As 原子被解理后产生。这说明该缺陷可能为下面的 Fe 层。因此在该位置不能观测到很好的超导信号很可能是该部分展现的磁性与超导产生了竞争导致^[117, 136]。

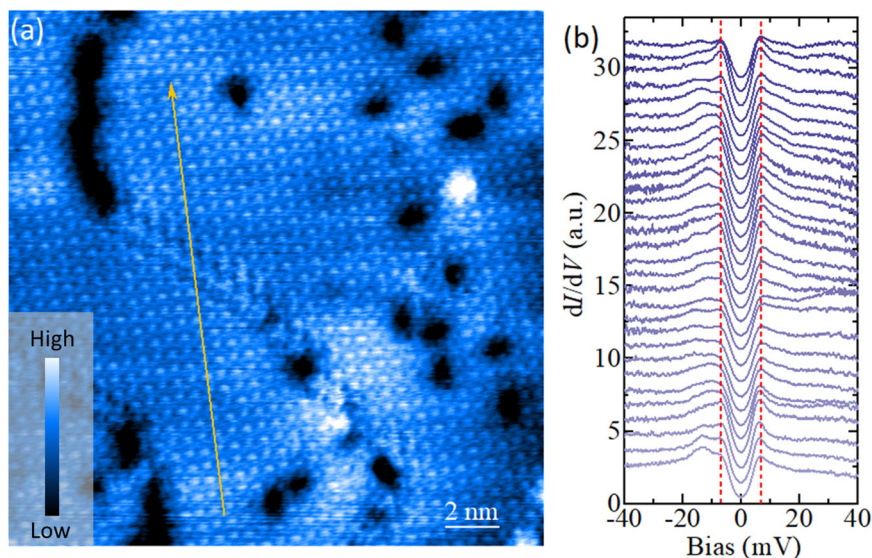


图 3-11 隧道谱均匀性测试。(a) 具有 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 重构特征的典型的拓扑形貌图($T = 6$ K, $V_{\text{sample}} = -40$ mV, $I_{\text{tip}} = 100$ pA)。(b) 沿图(a)黄色箭头采集的隧道谱曲线($dV = 0.2$ mV, $f = 973$ Hz), 红色虚线为超导相干峰所在的位置。

Figure 3-11 The homogeneity study of electronic states. (a) Typical topographic image ($T = 6$ K, $V_{\text{sample}} = -40$ mV, $I_{\text{tip}} = 100$ pA) with $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ structure. (b) Spatially resolved tunneling spectra measured along the yellow arrow in (a), ($dV = 0.2$ mV, $f = 973$ Hz). The red dashed lines indicate the position of the superconducting coherent peaks.

在远离杂质及缺陷的地方，我们对材料电子态的均匀性进行了研究。图 3-11(b)为沿图(a)黄色箭头采集的一系列隧道谱。我们发现超导能隙在该区域内是相对一致的。这可能与 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶是化学计量超导体，避免了无序的掺杂效应的影响有关^[146, 175]。

接下来结合上述的谱学测量结果，我们就表面重构对电子态是否存在修饰的问题进行相应的讨论。如图 3-9 所示，在 Ca/K 表面以及 As 表面采集的隧道谱数据中，我们都观察到了超导能隙以及玻色模的信号[如图 3-9(b)红色和黑色虚线所示]，且超导能隙及玻色模的能量在两种表面几乎没有改变。这表明在 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶中表面重构对其电子态的影响较小。该现象在其它 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶的 STM 工作中也有相应的报道。他们同样观察到了电子态结构与表面形貌几乎没有依赖关系的现象^[169]。除此之外，在另一化学计量超导体 $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ 中也可以观察到类似的现象^[163, 176]。目前有一些可能的原因可以用来解释这种电子态结构几乎不随表面重构发生变化的现象：(1) $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 的相干长度(超导转变温度附近 $\xi_c^{GL} = 0.53 \text{ nm}$ ，低温极限 $\xi_c = 1.87 \text{ nm}$)^[177, 178]远大于 AE/A 层与 As 层之间的高度(约 0.15 nm)^[158]。这意味着近邻效应较为明显，可能使所测得的两表面的电子态结构几乎不变；(2) AE/A 层的电子态密度是没有特征的；(3) 表面重构对电子态的影响主要是通过改变隧穿矩阵元的方式。这可能会导致不同表面隧道谱权重不同，但不会明显地改变超导电子的配对强度^[169, 179]。同时，我们调研了包括极化分辨拉曼谱，NV 色心等在内诸多体敏感技术所测量的 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶的超导能隙 Δ 的数值^[167, 180-183]，其值分别为 5.77, 6.8, 8.6, 8.66, 9 meV。在本文中，我们利用 STM 隧道谱方式确定的超导能隙为 $7.3 \pm 0.4 \text{ meV}$ ，其能量值在体敏感技术测量的范围之内。同时，测得的玻色模能量也与体敏感的非中子散射实验的结果一致^[173, 174]。因此，基于不同解理面上隧道谱几乎一致，以及上述 STM 隧道谱能隙值与体敏感测量技术测得的能隙几乎是一致的实验现象，我们认为表面重构对电子态的影响是十分有限的。

我们利用 STM 对高质量的 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶进行了电子态的表征，观察到了清晰的超导相干峰与玻色模。该结果与其它 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶的 STM 结果是一致的。这表明了本 STM 设备即使采用了经过特殊设计的具有 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 样品移动范围的扫描头，但仍然具有与商业化设备一样的优异的稳定性与谱学测量能力；另一方面，基于对解理面的认定结果，我们通过将不同解理面的隧道谱测量结果进行对比，发现在 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶中表面重构几乎不会明显地改变所观测的电子态。同时 STM 测量所获得的超导能隙及玻色模在能量尺度上与体敏感测量技术的结果基本一致。这进一步说明我们利用 STM 观测的表面电子态与表面重构无关，是一种体态的性质。

3.4 CaKFe₄As₄ 准粒子相干散射研究

准粒子相干测试是近年来人们应用于超导研究中的一种新手段,该技术可以同时获得实空间及动量空间中能量依赖的态密度信息。通过对该信号进行分析可以从中提取准粒子能量以及动量的信息。这使得该功能成为研究能带结构、超导配对对称性等问题非常有效的手段。利用 CaKFe₄As₄ 单晶,我们开展了准粒子相干散射测试的研究。

首先基于前面表面形貌以及谱学的测试经验,我们选取了图 3-12(a)这种典型的 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 重构进行相应的准粒子相干散射的测试。选择该形貌的原因为:(1)基于前面谱学测试的经验,在这种表面上我们可以观察到很好的超导信号。(2)如前文所示,在形貌观测过程中,我们发现该 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 重构出现的概率远高于其它特征表面。这意味我们更容易获得更大范围的该特征形貌,从而能够获得更高质量的倒空间图像。

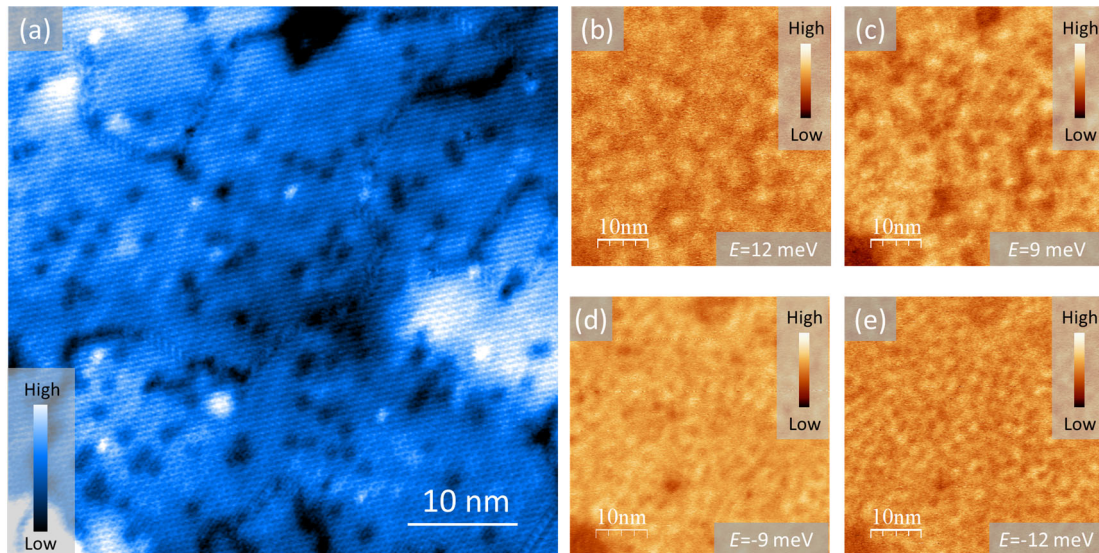


图 3-12 CaKFe₄As₄ 准粒子相干结果。(a) CaKFe₄As₄ 单晶典型的表面形貌图 (尺寸:50 nm×50 nm, $V_{\text{sample}} = -9$ mV, $I_{\text{tip}} = 150$ pA, $T = 6$ K)。(b)-(e) 图(a)区域不同能量下准粒子相干测量结果, ($dV = 0.2$ mV, $f = 973$ Hz)。

Figure 3-12 The results of QPI. (a) Topographic image measured on the surface of CaKFe₄As₄ (Size: 50 nm×50 nm, $V_{\text{sample}} = -9$ mV, $I_{\text{tip}} = 150$ pA, $T = 6$ K). (b)–(e) The QPI mappings measured in (a) at different energies ($dV = 0.2$ mV, $f = 973$ Hz).

图 3-12(b)-(e)为不同能量下微分电导 $\rho(\mathbf{r}, E)$, 该图像可近似认为是样品表面电子态密度的分布。通过对比可以看到在不同能量的微分电导图像中,其上方及左下方区域皆可以观察到相似的特征,与拓扑形貌对比发现该特征可能与表面的杂质及缺陷相关。通过将不同能量的微分电导图像做傅里叶变换后,我们便得到了傅里叶变换后的准粒子相干散射(FT-QPI)图像,如图 3-13(a)-(d)所示。值得注意的是,通过该变换获得的是 q 空间的图案,即 $\rho(\mathbf{q}, E)$,而不是直接的动量空间。

或者从另一个物理图像的角度看，所获得的图案实际上是所有动量的差即 $q=k'-k$ 的散射，也就是电子从 k 态被散射至 k' 态在动量空间所形成的图案。通过将图 3-13(a)-(d)傅里叶变换的图案对比发现，在能量分别为 9 meV, -9 meV, -12 meV 处可观察到清晰的散射环，如图中绿色标记所示。这可能与材料的带内散射有关。沿着图 3-13 所示绿线可提取相应能量下散射环的半径，其半径分别为 $0.218\pi/a$, $0.336\pi/a$ 以及 $0.348\pi/a$ 。图 3-13(e)为 Y. Q. Cai 等人利用 ARPES 测得的 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 的结果，图中红色数据点为图 3-13(c)(d)的结果，这表明我们的测量结果与 ARPES 工作中测得的 γ 带的尺寸相近^[184]。因此，该散射环主要来自于 γ 带的带内散射。值得一提的是，与 ARPES 结果不同，STM 的结果不光能够观测到费米面以下的信息，还可以观测到费米面以上的能带信息，如图 3-13(a)(b)所示。这意味着利用 STM 测量的方式能够进一步补充材料的能带信息，从而可更加全面地了解材料的性质，利于相应问题的研究。

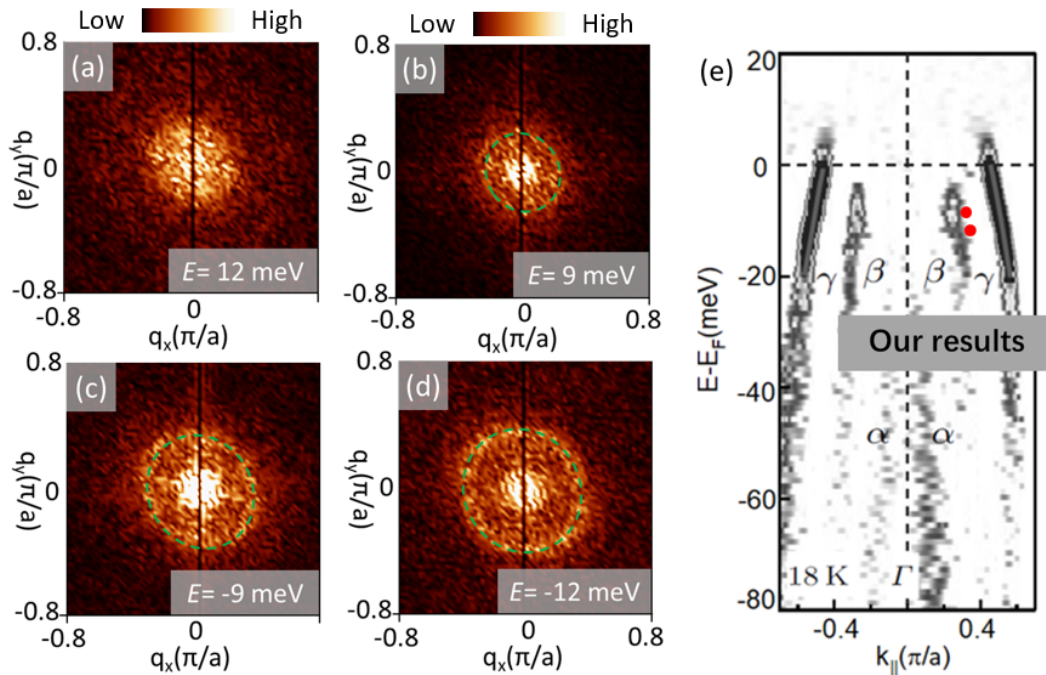


图 3-13 设备 FT-QPI 结果。(a-d) 图 3-12 相应能量下准粒子相干散射的傅里叶变换结果。

(e) $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶的 ARPES 测量结果^[184]，红色点为图(c-d)中绿色虚线所对应形状的尺寸。

Figure 3-13 The FT-QPI results of our STM. (a-d) Corresponding FT-QPI patterns derived from Fourier transformation to the QPI mappings in Fig 3-12, respectively. (e) Band structure folding in $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ measured by ARPES^[182]. The red dots represent the sizes of the FT-QPI patterns marked as green dashed circles in QPI mapping measured in (c) and (d).

3.5 本章小结

在本章工作中，我们利用高质量的 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶，结合铁基 122 体系中尚且存在的科学问题，开展了本系统 STM 腔体在超导研究方面的性能调试。在形

貌扫描方面，我们观察到了同时包含散落原子、 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 重构以及 1×1 原子等在内典型的表面形貌。结合各特征形貌的高度起伏，我们最终确定了 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 重构为 AE/A 层， 1×2 重构以及 1×1 原子为 As 层。这展示了我们设备优异的稳定性与分辨率。在谱学采集方面，基于上面解理面认定的结果，我们在不同表面上开展了隧道谱的研究，观察到了清晰的超导相干峰以及玻色模信号，表征了设备超导隧道谱采集的能力。基于不同解理面的隧道谱结果及文献调研的讨论，我们认为在 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶中，表面重构并不会明显地改变所观测的电子态。最后我们开展了准粒子相干散射测试的表征，经傅里叶变换后观察到了清晰的散射环。经计算对比，测量结果与 ARPES 结果基本吻合。这进一步表明我们设备具有高的稳定性，在超导研究方面具有巨大的应用前景。

第 4 章 FeSe 薄膜生长与原位 STM 研究

2008 年 Fe 基超导体的发现成为近十几年来凝聚态物理方面最大的突破之一^[24]。随着研究的不断深入,铁基超导大家族的成员不断的扩大。作为非常规超导体,铁基材料的发现为超导研究提供了更多的对象,丰富了人们对于超导配对机制、配对对称性和正常态行为的认识。

4.1 背景介绍

“1111”体系的 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 一经发现便引起了人们的注意^[24]。除 26 K 的超导转变温度外,另一原因便是该“1111”体系材料中存在 Fe 原子意味着可能是一种与自旋相关的超导机制,这与铜氧化物超导体非常类似。除此之外,铁基超导中所具有层状结构^[24, 185]以及 dome 型的相图^[186]等现象也都可与铜基超导体一一对应。该体系的发现扩展了超导研究的对象,有利于对非常规超导机理的研究。然而在 Fe 基超导中,Fe 的五个 d 轨道全部穿过费米面,导致它的能带结构相比于单带的铜氧化物更加复杂^[187, 188]。除此之外,就 STM 研究而言,包括“122”结构在内的多个体系,解理面会出现各种重构从而会对研究产生困扰。“1111”体系中更是会出现因样品表面极化而导致解理面与体的电子态不一样的问题^[76, 77]。这使得利用 STM 研究上述体系时会出现所观测的表面信息与体态性质不一致的问题。相比之下,作为 Fe 基中最简单的“11”体系,其 FeX (X 为 Te, Se, S)层间并没有插入离子层,因此不存在解理面表面极化及解理面不一致的问题。同时,在目前的报道中人们并没有在该体系中观察到明显的表面重构的情况。该体系的谱学性质也与体的性质基本一致,电子态分布均匀,其超导能隙的方差 $\delta_{\Delta}/\bar{\Delta}$ 约为铜氧化物的一半^[189, 190]。因此这说明“11”体系是一种非常适合于 STM 的研究体系。另一方面在 MBE 的工作中, Song 等人^[55]观测到了超导能隙随薄膜厚度呈现负相关的规律, $T_c(d) = T_{c0}(1 - d_c/d)$, 其中 T_{c0} 是块材的超导转变温度,而 d_c 是超导薄膜的最小厚度,约为 7 Å, 即两层 Se-Fe₂-Se 的厚度。这种 T_c 随厚度的变化关系是十分有趣的,同时也非常适合我们这种 LMBE-STM 联立系统的研究。利用本系统经过一次实验就可以完成从 0 到块材厚度 FeSe 薄膜的合成,能够更加系统的对这样的问题进行研究。因此,基于上述调研与介绍,我们选取了 FeSe 作为本系统的研究对象。

4.2 FeSe 薄膜原位 STM 测试的初期结果

考虑到 STM 对于材料表面非常敏感的特点,我们采用的是原位生长表征的方式:首先在 LMBE 腔体完成 FeSe 薄膜的生长,通过中转暂存腔的机械臂与各腔体的机械手配合的方式,完成 FeSe 薄膜在超高真空环境下从 LMBE 腔体至

STM 腔体的转移,最后利用 STM 腔体完成对该 FeSe 薄膜的形貌及电子态表征。

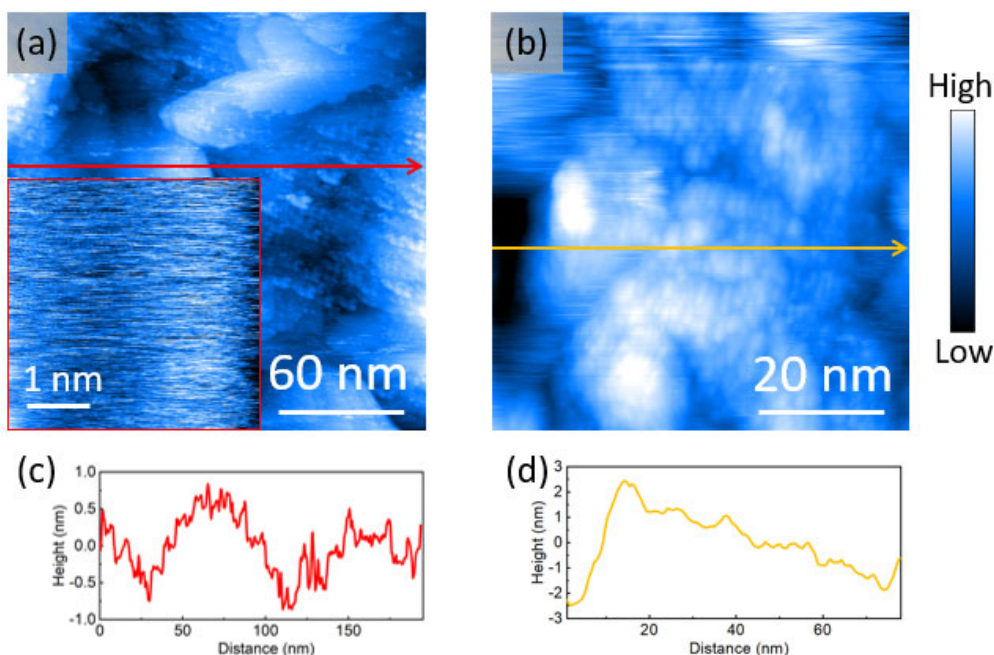


图 4-1 非晶化 FeSe 样品表面形貌。(a-b) FeSe 薄膜典型的 STM 形貌, 插图为平整区域放大图 ($I_{\text{tip}} = 0.1 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -2 \text{ V}$, $T = 77 \text{ K}$)。 (c-d) 沿图(a-b)相应颜色箭头的高度起伏。

Figure 4-1 STM morphologies of amorphous FeSe films. (a-b) Typical STM morphologies of FeSe film ($I_{\text{tip}} = 0.1 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -2 \text{ V}$, $T = 77 \text{ K}$), inset is the enlargement of flat area in (a). (c-d) Height profiles measured along the arrow in (a) and (b).

图 4-1 为初期在 CaF_2 衬底上生长的 FeSe 薄膜的典型 STM 形貌图。样品表面形貌呈现杂乱无章的特点, 依据该形貌无法判断样品的生长模式。同时样品表面起伏较大, 可达 6 nm 以上, 如图 4-1(d)所示。在恒流模式扫描时, 我们发现即使针尖在样品表面保持静止, 不进行任何操作, 其实际电流值也会发生不规则的跳变, 并不能稳定在设定电流值附近。我们认为这可能是样品表面非晶化特征导致。虽然在实际扫描过程中, 我们采用了针尖与样品间相对间距较大的扫描条件 ($I_{\text{tip}} = 0.1 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -2 \text{ V}$), 然而在最终结果中, 我们仍然可以发现诸多横向的跳线, 如图 4-1(a)(b)所示。这明显是一种非本征的现象。这一现象产生的原因可能是: (1) 样品表面非晶化严重导致在扫描过程中各位置电子态相差过大; (2) 样品表面起伏较大使得实时电流变化过大(如第二章所述, 在不考虑电子态变化的情况下, 对于功函数为 5 eV 的材料而言, 高度每变化 0.1 nm, 电流将变化一个量级)。上述两个原因使得针尖在扫描过程中不能够及时反应, 从而导致扫描失真。图 4-1(a)插图为图(a)相对平整区域的小范围的扫描结果。我们发现除噪声外并没有观察到其它特征信号。这里需强调, 该现象并非个例, 而是一种普遍存在的本征现象。

经过上面的观察, 显然从表面形貌与结晶性的角度考虑, 当前的薄膜并不适

合作为 STM 的观测对象。同时在静止状态下，实际电流随机跳动的情况导致无法保证测量谱线的光滑连续性。因此该质量样品也不能进行谱学的表征。鉴于上面薄膜的扫描结果，结合多年的薄膜生长经验，我们对样品进行了生长后原位退火的处理以期提高其结晶质量。

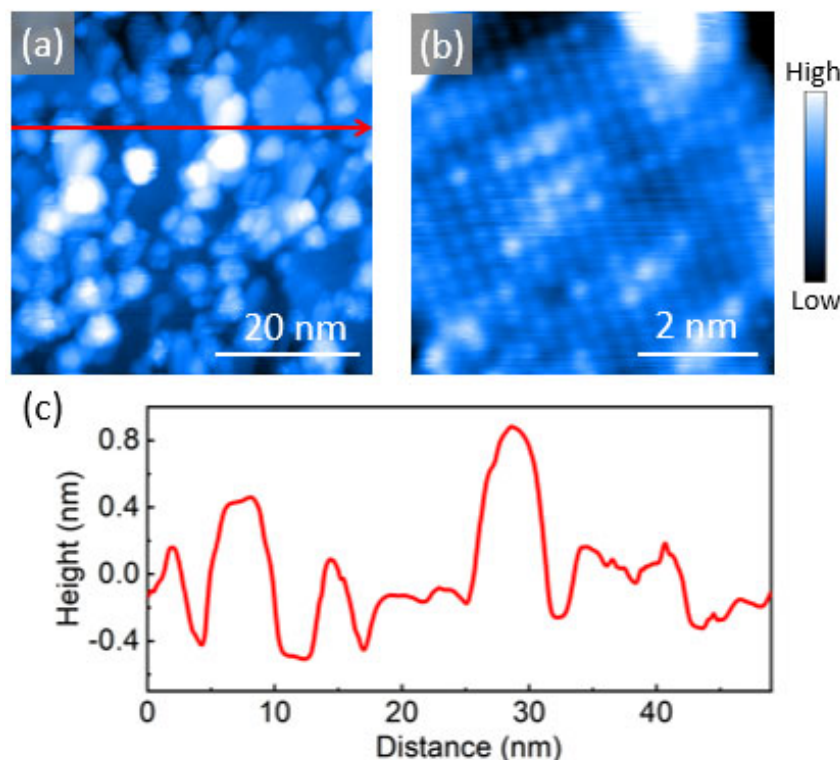


图 4-2 FeSe 薄膜退火后样品的表面形貌。(a) 生长后 350 °C 原位退火 1 小时 FeSe 形貌 ($I_{\text{tip}} = 0.1 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -2 \text{ V}$, $T = 77 \text{ K}$)。 (b) 图(a)平整区域放大图, ($I_{\text{tip}} = 0.1 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -1 \text{ V}$, $T = 77 \text{ K}$)。 (c) 沿图(a)红色箭头高度起伏图。

Figure 4-2 Surface Morphologies of FeSe film after annealing. (a) Morphology of the FeSe films after annealing at 350 °C for 1 h, ($I_{\text{tip}} = 0.1 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -2 \text{ V}$, $T = 77 \text{ K}$). (b) Zoom-in image of the flat area in (a), ($I_{\text{tip}} = 0.1 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -2 \text{ V}$, $T = 77 \text{ K}$). (c) Height profiles taken along the red arrow in (a).

图 4-2 为退火后 FeSe 薄膜样品的典型 STM 形貌图。与图 4-1 相对比，我们可发现样品表面结晶质量获得了明显的改善。在测量过程中没有发生因表面起伏过大或者样品表面电子态差别过大等情况而产生的测量失真现象。同时在样品表面，我们观察到了各种形状的平台，选择其中较大的平台将针尖压近，可在该范围内观察到明显的四方排列的周期性结构，如图 4-2(b)所示。经过测量发现其间距约 3.7 \AA ，与 FeSe 原子间距几乎一致^[191]。因此我们认为这是 FeSe 的原子分辨像。这表明经过退火处理后，样品表面的结晶质量获得了明显改善。但目前的薄膜表面起伏还较大，表面存在许多岛，其具体成分也不能完全确定。同时观测到的原子分辨区域较小约为 $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm}$ ，区域边缘存在较多缺陷或者多晶的成

分。在电子态研究时这种未知成分不可避免地会对测试的结果产生影响。同时这种小的原子分辨区域包含的原子数较少。在研究掺杂以及缺陷等问题时，会因所统计的原子数目太少而导致结果存在严重的偏差。综上所述，虽然我们经过退火处理明显地改善了样品质量，但目前的样品尚不能支持我们开展进一步的实验研究，样品的质量还需进一步的提升。

表 4-1 FeSe 薄膜生长条件
Table 4-1 Growth conditions of FeSe films

序号	衬底	聚焦镜	激光频率	激光能量	生长温度	退火温度
#1	CaF ₂	0 mm	4 Hz	300 mJ	280 °C	280 °C (1 h)
#2	CaF ₂	40 mm	4 Hz	300 mJ	280 °C	280 °C (2 h)
#3	CaF ₂	40 mm	4 Hz	300 mJ	280 °C	280 °C (4 h)
#4	CaF ₂	0 mm	2 Hz	500 mJ	350 °C	
#5	CaF ₂	10 mm	4 Hz	300 mJ	280 °C	280 °C (2 h)
#6	CaF ₂	20 mm	4 Hz	300 mJ	280 °C	280 °C (8 h)
#7	SrTiO ₃	0 mm	2 Hz	350 mJ	430 °C	
#8	SrTiO ₃	0 mm	1 Hz	350 mJ	350 °C	350 °C (1 h)
#9	SrTiO ₃	0 mm	1 Hz	350 mJ	450 °C	450 °C (2 h)
#10	LiF	0 mm	4 Hz	300 mJ	300 °C	
#11	LiF	0 mm	1 Hz	300 mJ	350 °C	
... ..						

经上述分析，我们发现现有实验结果并不能满足我们要求。于是，我们对样品的生长条件进行了大量的摸索(其中部分条件如表 4-1 所示)，期望能够进一步提升样品质量，获得更大更加平整的表面形貌，从而开展原位的原子分辨图像采集以及谱学表征。

图 4-3 为表 4-1 各生长条件所获得 FeSe 薄膜的 STM 形貌表征结果。虽然我们从衬底、激光能量、生长温度、退火温度及退火时间等多方面入手对生长条件做了相应的调整与改进，但是当前生长薄膜的表面形貌起伏依旧较大，同时表面存在比较多的颗粒与大的非规则的岛。这里需说明，在上面的条件摸索过程中，我们所生长薄膜的厚度皆为 100 nm 左右，以减少薄膜厚度对于结果的影响。同时该厚度也明显大于 FeSe 的死层厚度^[192]，从而避免了死层对实验结果的影响。显然，目前所生长的薄膜并不能满足我们的需求。因此，我们认为薄膜的生长条件并不是决定薄膜质量的主要因素。

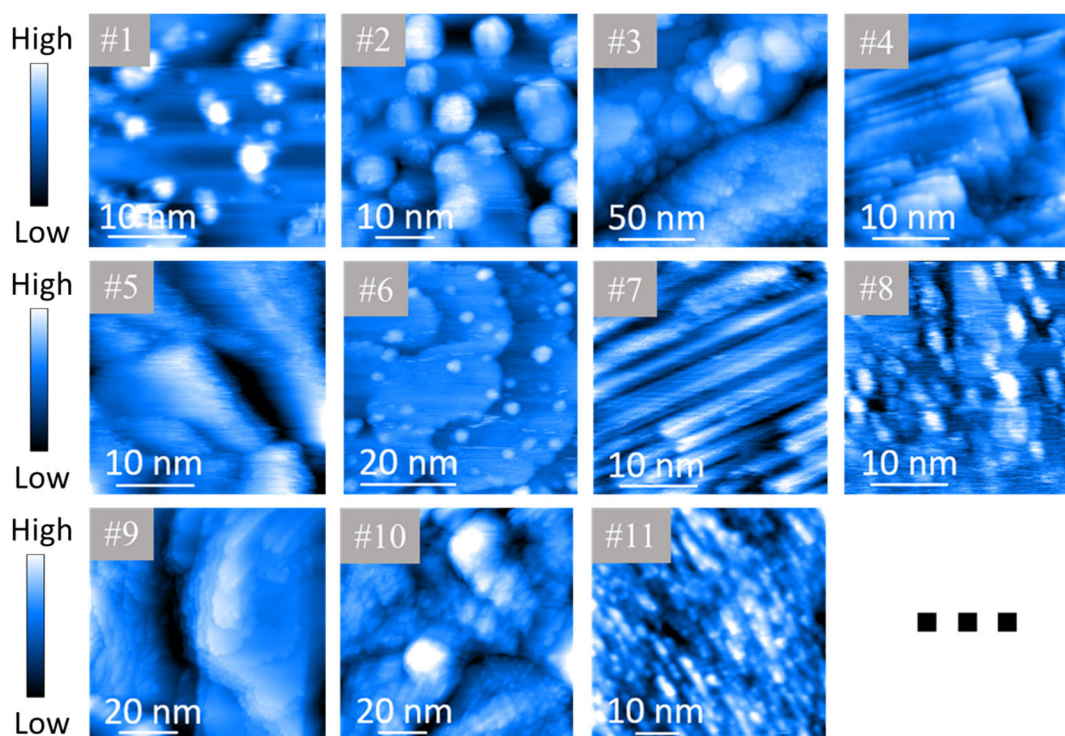


图 4-3 表 4-1 相应生长条件典型的 STM 表面形貌。

Figure 4-3 Typical topological surfaces of FeSe film corresponding to different growth conditions in table 4-1.

4.3 表面原子级平整 SrTiO₃ 衬底处理工艺的摸索

4.3.1 衬底表面平整度对薄膜表面平整度的影响

经过大量的文献调研, 我们发现在成功获得较高质量薄膜表面形貌的工作中, 大多都对衬底进行了相应的处理或者直接采用了解理的高定向的石墨(HOPG)这种本身就具有原子级平整度的衬底。例如 M. Riva 等人在经过特殊处理的具有大面积原子级别平整的 SrTiO₃ 衬底上, 利用 PLD 方式获得了大范围的 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃(110)原子分辨图像, 并以此开展了相应的研究^[193, 194]。MBE 技术是生长高质量薄膜的一种较为成熟的手段所生长的薄膜表面质量很高, 在毫米量级范围内皆可观测到很好的原子分辨, 其要点之一便是使用了原子级平整的衬底。因此, 我们的 FeSe 薄膜中存在的表面不平整以及非晶或者多晶化较为明显的问题与所用衬底平整度之间可能存在非常大的关系。

为了对上述猜想进行验证, 我们借鉴了 K. Asakawa 等人^[195]的工作, 利用解理高定向石墨获得的原子级平整表面作为衬底进行 FeSe 薄膜的生长。

图 4-4(a)为在解理的 HOPG 衬底表面生长的 FeSe 薄膜的 STM 形貌图, 扫描范围为 400 nm×400 nm。我们可以看到样品表面形貌获得了明显的改善, 能够观测到诸多大范围的平整区域。图 4-4(b)(c)为上述平整区域的原子分辨图像, 其

中图 4-4(b)图像的尺寸为 $30\text{ nm} \times 30\text{ nm}$ ，远大于之前通过退火操作所获得的 $5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$ 的范围。如图 4-4(c)所示原子呈现明显的四方格子排布，这与图 4-4(d)中 HOPG 表面六角分布的情况存在较大区别。同时，我们将图(b)与图(d)进行了傅里叶变换，其结果分别如图(f)(e)所示。两结果的差别非常明显：图 4-4(d)HOPG 的傅里叶变换图像为六边形点阵；而图 4-4(b)的傅里叶变换图像则为四方点阵，其 x 轴与 y 轴的夹角为 90° 。值得一提的是，在六角点阵的衬底上面生长出四方晶格的薄膜并不是首次出现，Song 等人也曾在六角点阵的石墨衬底上面利用 MBE 技术实现了四方相 FeSe 薄膜的生长。他们的系统实验表明这可能与生长时衬底的温度有关^[55]。经过上述分析我们确定图 4-4(a)中大片的平整区域为生长的 FeSe 薄膜，而不是解理的 HOPG 衬底。综上，我们在具有原子级别平整的 HOPG 表面生长出了大范围的具有很高结晶质量的 FeSe 薄膜，确认了衬底对生长薄膜的表面平整度具有很大的影响。

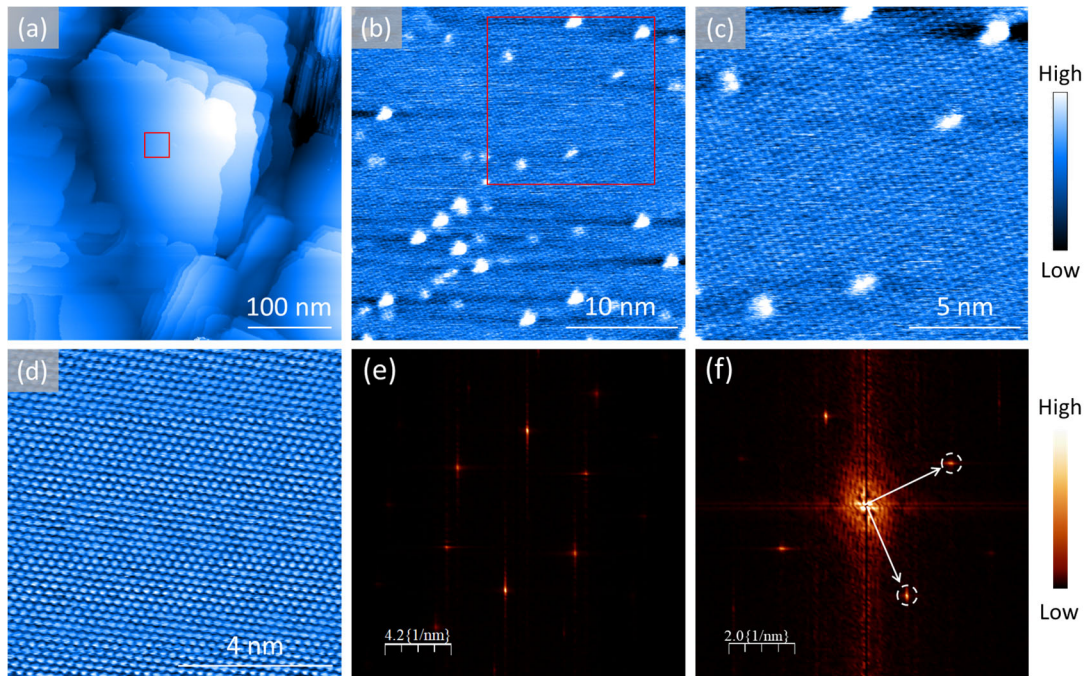


图 4-4 在 HOPG 衬底上生长的 FeSe 薄膜的结果。(a) $400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$ 范围的 FeSe 薄膜的形貌图($I_{\text{tip}} = 0.1\text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1\text{ V}$, $T = 77\text{ K}$)。 (b) 图(a)红框位置的原子分辨图, ($I_{\text{tip}} = 0.5\text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 0.1\text{ V}$, $T = 77\text{ K}$)。 (c) 图(b)红框位置放大图, ($I_{\text{tip}} = 0.5\text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 0.1\text{ V}$, $T = 77\text{ K}$)。 (d) 石墨原子分辨图, ($I_{\text{tip}} = 0.1\text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -0.3\text{ V}$, $T = 77\text{ K}$)。 (e) 图(d)的傅里叶变换结果。 (f) 图(b)的傅里叶变换结果。

Figure 4-4 The results of FeSe film grown on HOPG. (a) STM topographic image of FeSe film (Size: $400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$, $I_{\text{tip}} = 0.1\text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1\text{ V}$, $T = 77\text{ K}$). (b) Atomic image marked by red box in (a), ($I_{\text{tip}} = 0.5\text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 0.1\text{ V}$, $T = 77\text{ K}$). (c) Zoom-in image of figure (b) marked by red box, ($I_{\text{tip}} = 0.5\text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 0.1\text{ V}$, $T = 77\text{ K}$). (d) Atomic image of HOPG, ($I_{\text{tip}} = 0.1\text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -0.3\text{ V}$, $T = 77\text{ K}$). (e) Fourier transformation pattern of (d). (f) Fourier transformation pattern of (b).

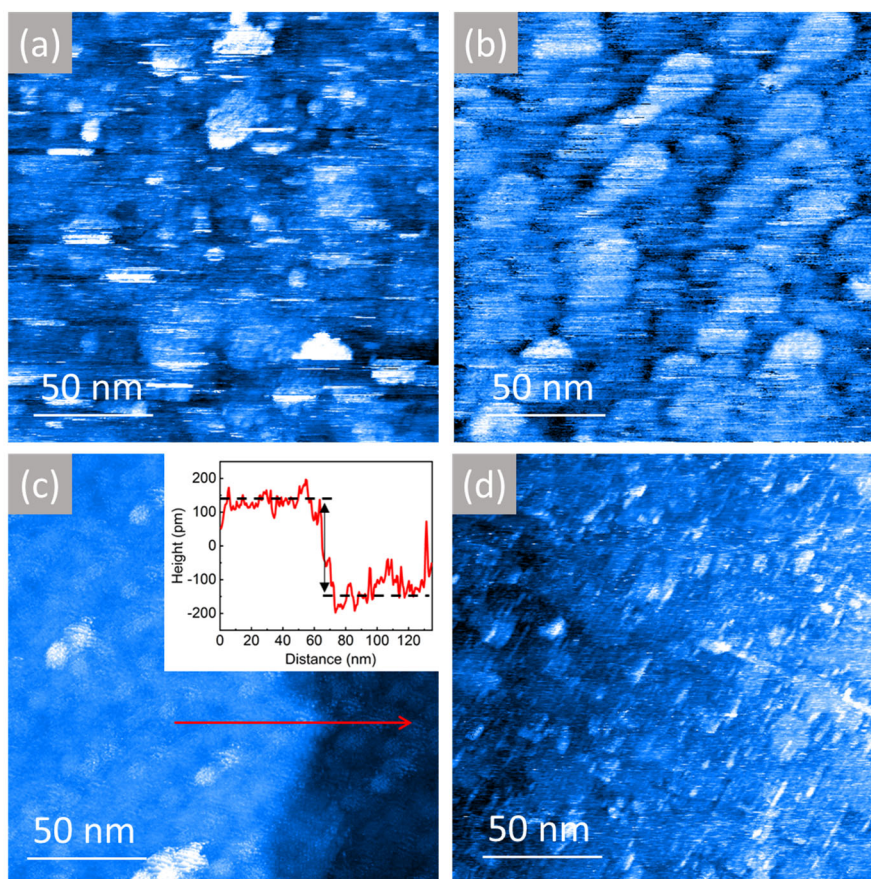
4.3.2 SrTiO₃ 衬底处理原理概述

为了获得高质量的能够进行原位表面形貌以及局域电子态表征的 FeSe 薄膜样品, 我们首先需获得大面积原子级表面平整的衬底。当前在薄膜生长领域处理较为成熟且应用广泛的便是绝缘的 SrTiO₃ 以及 Nb 掺杂的导电 SrTiO₃ 衬底。下面我们结合文献对其处理方法做简单的介绍。

商业化的 SrTiO₃ 衬底在不经任何处理的情况下, 其表面起伏已经很小, 一般在 0.2 nm-0.8 nm 之间^[196], 因此被广泛应用于薄膜生长领域。但是随着实验研究的深入, 人们对于衬底表面粗糙度要求越来越高。有的实验研究需要利用原子级别平整的衬底表面才可完成。如高温超导体发现后, 尽管当时的人们付出了非常大的努力, 但还是不能够制作出高温超导体的约瑟夫森结, 一个重要的原因就是没有高质量单晶衬底。高温超导体的相干长度通常较小(0.3-2 nm), 这就要求在 SIS 结中, 超导层以及绝缘层的表面平整度都需要在单原子的尺度^[196]。

基于上述原因, 人们开始了对 SrTiO₃ 的处理摸索。从晶体结构来看, SrTiO₃ 是由 SrO 与 TiO₂ 原子层交替堆叠的钙钛矿结构。如果可以利用一种湿刻方式溶解其中一种原子层而留下另外一种原子层就可以得到一种原子级平整的表面。巧合的是, SrO 面是一种碱性氧化物, 而 TiO₂ 则是一种酸性氧化物。因此最开始人们便采用通过控制湿刻 PH 值的办法达到上面的目的。

M. Kawasaki 等人经过反复的尝试, 最终利用 PH = 4.4-4.6 的 NH₄F-HF 溶液获得了具有原子级别平整的台阶。台阶高度大约为 0.4 nm, 与 SrTiO₃ 单胞的高度一致。值得注意的是, 上述结果呈现出了一定的 PH 值的依赖性: 当 PH > 5 时, 在台阶上出现了高度为 0.2-0.4 nm 的残留台面; PH < 4 时, 样品会出现刻蚀深坑 (square etch pits)^[196]。该刻蚀的深坑也会影响薄膜的生长^[197]。该方法利用 TiO₂ 面和 SrO 面对不同 PH 值溶液具有选择性溶解的原理实现了原子级平整表面衬底的处理, 但是获得该平整性表面的重复性还与样品的抛光等很多因素有关。随后, 人们对处理工艺与条件进行了不断地完善, 逐渐形成了在酸性条件下刻蚀处理, 然后高温退火进行表面重构的工艺流程^[197-201]。除此之外, J. G. Connell 则注意到在 SrTiO₃ 中 SrO 层本质上是离子键, 而 TiO₂ 面则是一种共价键, 同时 SrO 面具有水溶性, 所以通过去离子水或许能够去除掉 SrO 层。作者通过退火-去离子水洗-退火的工艺流程, 同样获得了干净的原子级平整的表面^[202]。随着研究的不断深入, 人们处理 SrTiO₃ 的方式越来越多样, 如直接原位高温退火处理^[199], Ar 离子清洗后原位高温退火^[203]以及在超高真空中解理等^[204]。总的来说, 这些方法的基本原理都是去除表面数层原子, 在露出新鲜表面后, 借助高温退火的方式完成表面原子的重构, 从而形成新鲜的干净的具有原子级别平整的表面。

4.3.3 SrTiO₃ 衬底处理方法及结果图 4-5 不同批次 SrTiO₃ 衬底处理结果。Figure 4-5 Typical topological surfaces of different SrTiO₃ substrates.

依据上述衬底处理的原理，我们开展了大量 SrTiO₃ 衬底处理的摸索工作。图 4-5 为不同批次国产料 SrTiO₃ 衬底高温退火处理后的典型 STM 形貌图。图 4-5(c) 为在管式炉中真空条件下 1000 °C 高温退火 12 小时的 STM 结果。我们可以发现样品存在明显的台阶，且台阶的高度为 350 pm 左右，[如图 4-5(c) 插图所示]，与文献报道基本一致^[205]。这表明衬底可通过高温退火的方式去除 SrO 层从而可能获得原子级平整的表面。但是另一衬底在同样条件下进行 24 小时的退火操作后，其形貌并无进一步明显改善，如图 4-5(d) 所示。图 4-5(a)(b) 为另外两批次在管式炉中以 1000 °C 的温度分别退火 1 小时和 12 小时的 SrTiO₃ 衬底的 STM 形貌图。通过对比，我们发现相较于图(a)所示退火 1 小时的条件，退火 12 小时的衬底的表面形貌并无明显的提升。此外，虽然图 4-5(b)(c) 的处理条件一样，但是表面形貌则完全不同。基于上述结果，我们认为当前的问题应为衬底本身质量参差不齐导致。

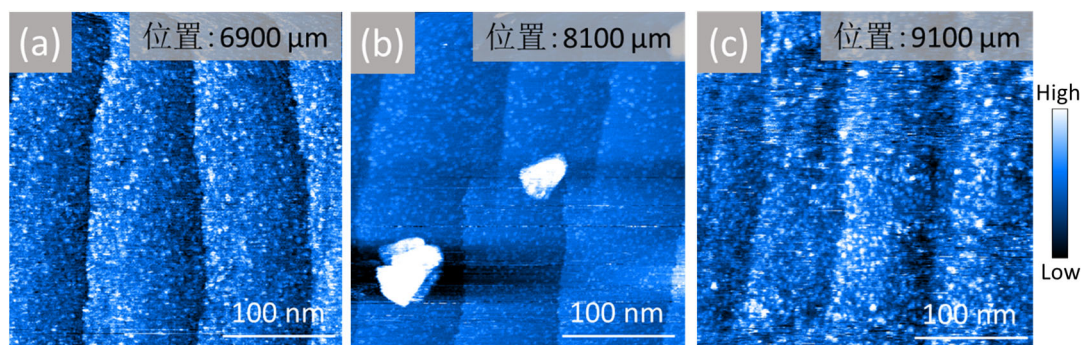


图 4-6 日本料 SrTiO_3 衬底不同位置的 STM 表面形貌。

Figure 4-6 Typical topological morphologies at different positions of SrTiO_3 substrate fabricated by Japanese material.

图 4-6 为在管式炉中真空环境下 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 3 小时的日本料 SrTiO_3 衬底典型 STM 形貌图。经过退火后，该衬底表面出现了一系列非常清晰的台阶，其台阶高度约为 390 pm ，与一个原子层的高度一致。然而每一台面并不为原子级别平整，而是存在诸多不规则高低起伏的颗粒。同时样品在 $6900\text{-}9100\text{ }\mu\text{m}$ 超过 2 mm 的范围内该特征依旧存在。经与文献对比，我们发现目前的表面形貌与 I. Sokolovi'c 等人工作中利用较低退火温度所获得的表面形貌相类似。如他们所述，这种白色的颗粒可能为 SrO 与 TiO_2 的混合物^[206]。这表明通过管式炉真空高温退火的方式能够起到一定的去除 SrO 层的效果。

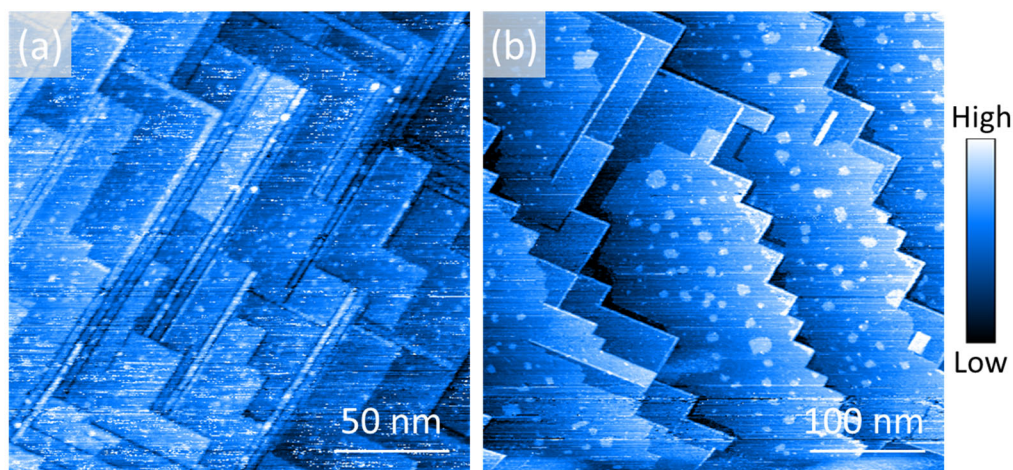


图 4-7 不同批次日本料 SrTiO_3 衬底的 STM 表面形貌。

Figure 4-7 Typical topological morphologies of different SrTiO_3 substrate fabricated by Japanese material.

为进一步提升退火的效果，我们增加了退火的时间。图 4-7(a)为图 4-6 中衬底继续在管式炉中 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 退火 24 小时的 STM 形貌图。相比于图 4-6，该表面形貌得到了明显的改善，台面上绝大多数白色的颗粒消失，出现了一系列的小台阶。与图 4-7(a)使用相同处理条件的另一日本料 SrTiO_3 衬底的 STM 结果如图 4-7(b)所示。该结果与图(a)结果的主要特征基本没有区别。这说明更换衬底后，我

们可以通过管式炉高温退火的方式明显地改善衬底的表面形貌，且上述结果具有可重复性。但当前的结果尚未达到最优。

表 4-2 SrTiO₃ 衬底不同的处理方法
Table 4-2 Different processing methods for SrTiO₃ substrate

	表面清洗	表面再激活	
方法 1			真空腔退火
方法 2		管式炉退火	真空腔退火
方法 3	氩离子刻蚀		真空腔退火
方法 4	氩离子刻蚀	管式炉退火	真空腔退火
方法 5	去离子水刻蚀	管式炉退火	真空腔退火
方法 6	氢氟酸刻蚀	管式炉退火	真空腔退火
方法 7	盐酸刻蚀	管式炉退火	真空腔退火

为此，基于上节 SrTiO₃ 衬底处理工艺的调研，我们利用实验室现有设备对上述日本料 SrTiO₃ 衬底进行多种处理工艺流程的摸索。处理流程主要从表面清洗以及表面再激活两个角度出发，主要的尝试方案如表 4-2 所示。需注意，此处我们仅列举了主要的处理步骤以及方法，在实际操作与实验过程中每一步都经过多种条件的尝试，如不同的管式炉退火时间，退火温度以及不同的原位退火时间与温度等。

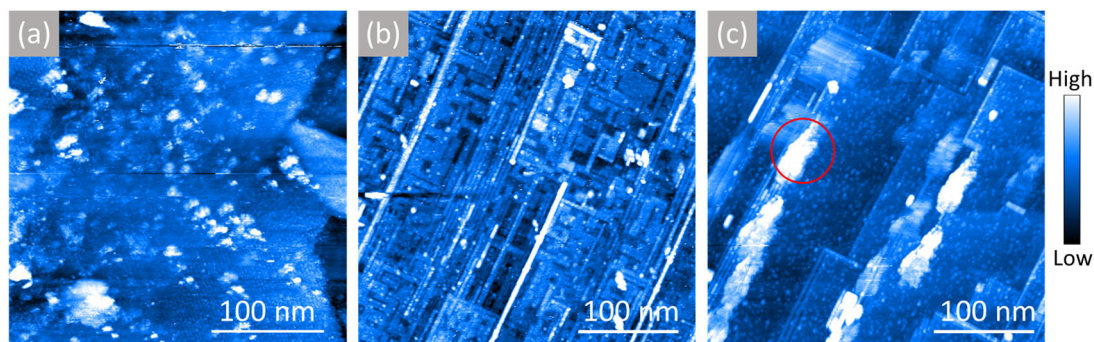


图 4-8 不同处理方式典型的表面结果。(a) 表 4-2 方法 4 的 STM 测试结果。(b) 表 4-2 方法 5 的 STM 测试结果。(c) 表 4-2 方法 6 的 STM 测试结果。

Figure 4-8 Typical surface morphologies treated by different methods. (a) Topological surface of SrTiO₃ substrate processed by method No.4 in table 4-2. (b) Topological surface of SrTiO₃ substrate processed by method No.5 in table 4-2. (c) Topological surface of SrTiO₃ substrate processed by method No.6 in table 4-2.

衬底处理的几种典型 STM 结果如图 4-8 所示。我们发现氩离子刻蚀这种物理轰击的清洗效果较差[如图 4-8(a)]。这可能的原因是电子枪发射出的氩离子具有一定的聚焦效果，在 10 mm×10 mm 的范围内强度会呈现一定的分布，从而不能对样品进行均匀的清洗。而以去离子水及酸洗为代表的表面清洗方式操作相对

简单，且整个样品可完全浸泡在溶液中，因此能够获得更均一的处理效果。实验对比性以及可重复性也明显优于氩离子清洗的方式。不过，尽管不同处理条件下衬底的表面形貌各不相同，但所有处理条件获得衬底的表面都具有相同的特性，即衬底的台面皆较小且“破碎”，同时有一些白点，这表明表面原子重构效果较差。我们认为这可能与处理温度不足有关。

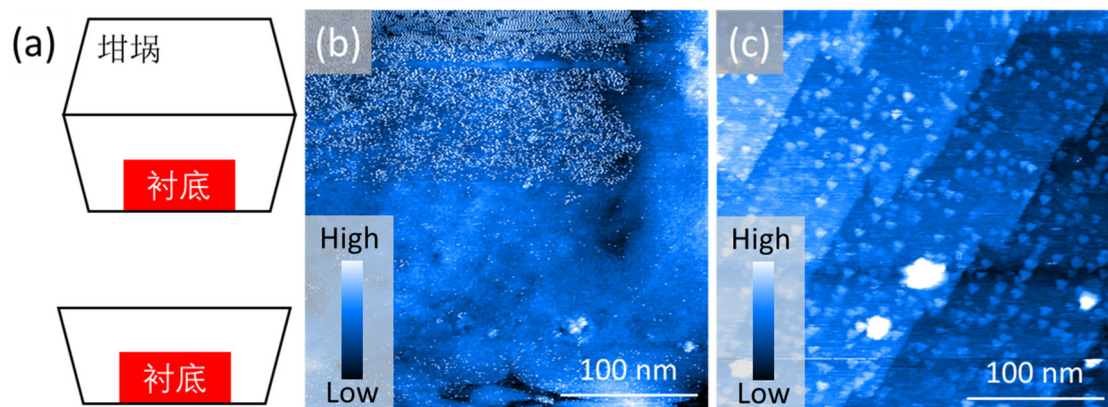


图 4-9 衬底处理温度验证实验操作及结果。(a) 衬底加热示意图。(b) 图(a)上方衬底加热方式的 STM 测量结果, ($I_{\text{tip}} = 0.06 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$)。 (c) 图(a)下方衬底加热上式的 STM 测量结果, ($I_{\text{tip}} = 0.06 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$)。

Figure 4-9 Experimental operations and results at different heating temperatures. (a) Schematic image of heating substrate. (b) STM morphology of SrTiO₃ substrate heating by upper method in (a), ($I_{\text{tip}} = 0.06 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$). (c) STM morphology of SrTiO₃ substrate heating by lower method in (a), ($I_{\text{tip}} = 0.06 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$).

在具体实验中，我们采用了 1000 °C 的高温，仅从热源温度的角度而言，此温度高于多数能够呈现原子级平整表面的处理温度^[207, 208]。然而借助 STM 所观测到的表面效果却表现为温度不足的特征。这是一个我们理解起来较矛盾的结论。为了判断验证当前的衬底表面形貌是否为退火温度的影响，我们采用在管式炉中加盖坩埚的方式进行了对比实验，如图 4-9(a)所示。加盖坩埚可进一步降低管式炉的热辐射传热，可在保证其它条件不变的前提下，验证温度对退火效果的影响。操作的工艺流程与表 4-2 方法 6 一致，其 STM 结果如图 4-9(b)所示。加盖坩埚后经 1000 °C 退火 24 小时后，我们仍然未在表面观察到明显的台阶。这与图 4-7 所展现出的台阶形貌形成了明显的对比。接下来我们再次利用图 4-9(a)下方所示的方式对该样品进行 1000 °C，3 小时的退火处理，我们发现样品表面形貌得到了明显改善，出现了完整的台阶，如图 4-9(c)所示。这表明样品处的温度的确是影响衬底处理质量一个非常重要的因素，当前的衬底处理结果可能与样品处实际温度较低有关。

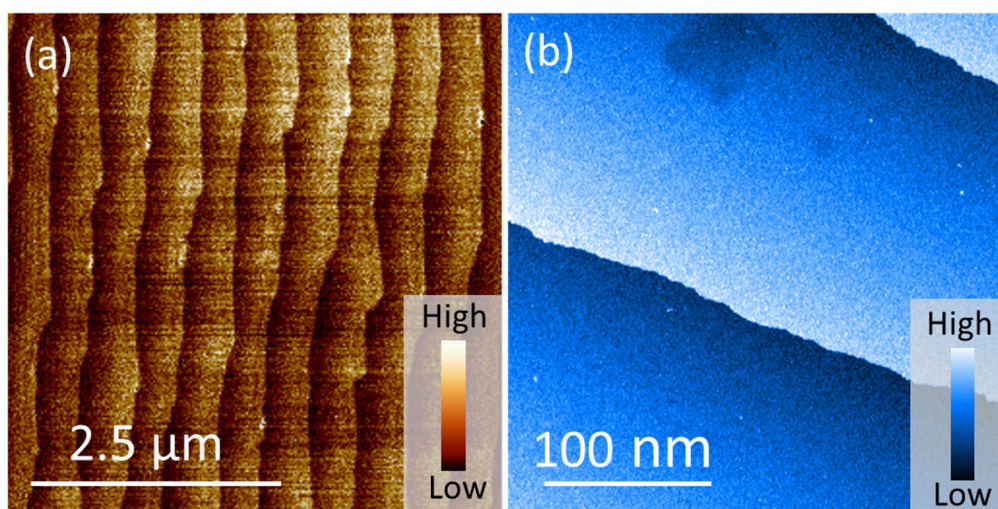


图 4-10 原子级平整表面衬底形貌图。(a) 表 4-2 方法 7 的 AFM 测试结果。(b) 表 4-2 方法 7 的 STM 测试结果, ($I_{\text{tip}} = 0.05 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$)。

Figure 4-10 Atomically flat SrTiO₃ surfaces. (a) AFM result of SrTiO₃ substrate processed by method No.7 in table 4-2. (b) STM result of SrTiO₃ substrate processed by method No.7 in table 4-2, ($I_{\text{tip}} = 0.05 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$).

在认识到退火温度对实验存在明显影响后,在清华大学王立莉老师团队的帮助下,我们对表 4-2 方法 7 做了进一步发展与完善。我们改变了之前在管式炉中真空退火的方式,通过将管式炉充氧气至一个大气压的操作来提高退火过程中热传递的效率,从而提升样品处理的实际温度。最终,我们获得了如图 4-10 所示的具有原子级平整的衬底。

4.4 高质量 FeSe 薄膜的原位 STM 研究

在上一节的介绍中,我们借助 STM 的形貌扫描功能对不同条件下处理的 SrTiO₃ 进行了观测与表征,为衬底的处理效果提供了判断的依据与实验证据。经过不断地尝试,我们获得了高质量的 SrTiO₃ 衬底。归纳而言, SrTiO₃ 衬底的处理大体可分为三个阶段:第一阶段,衬底表面杂乱无章,不具规律性与重复性;第二阶段,通过更换衬底以及进行各种表面清洗与真空退火处理后,衬底表面出现小范围的台阶,但此时台面并不为原子级平整,会存在未处理干净的 SrO 团簇;第三阶段,我们通过完善实验细节,发展在一个大气压下退火的操作,增加了设备的热传递效率,最终实现了大范围干净衬底表面的获取。与之相对应的,样品的生长也大体分为三个阶段,其中在衬底表面杂乱无章的情况下所生长的薄膜,在本文的 4.2 节已做了相应的介绍。本节中我们主要介绍在后面两个阶段的衬底上生长的 FeSe 薄膜的 STM 测试结果。

4.4.1 螺位错 FeSe 薄膜

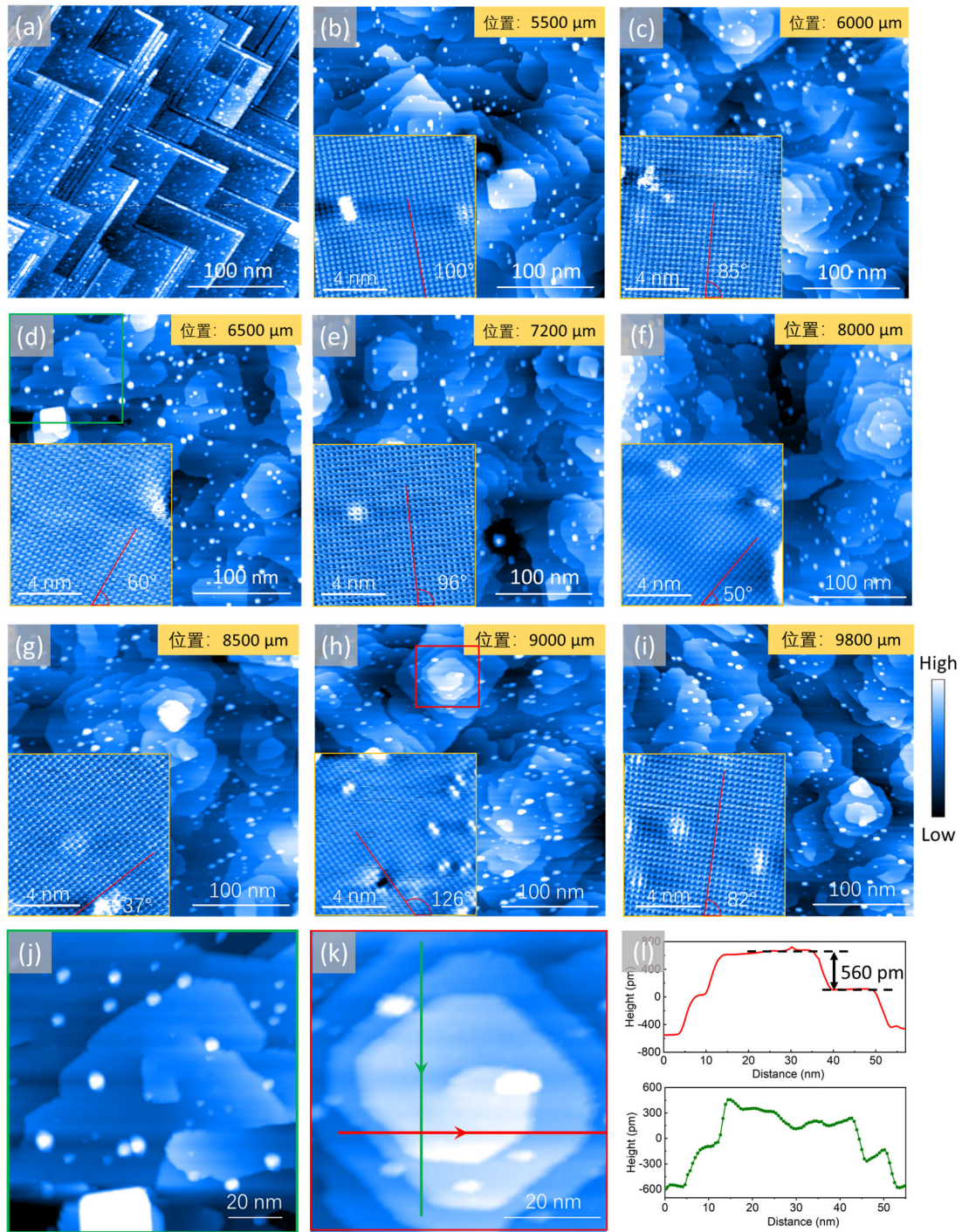


图 4-11 螺位错 FeSe 薄膜表面形貌。(a) 伴有小台阶及 SrO 层的 SrTiO₃ 衬底的 STM 测试结果, ($I_{\text{tip}} = 0.06 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$, $T = 77 \text{ K}$)。 (b-h) 图(a)衬底上不同位置 FeSe 薄膜的 STM 测试结果, ($I_{\text{tip}} = 0.06 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$, $T = 77 \text{ K}$)。左下插图为其相应位置平整区域原子分辨图, ($I_{\text{tip}} = 0.06 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 0.1 \text{ V}$)。 (j-k) 图(d)(h)中相应颜色框位置的放大图。 (l) 沿图(k)相应颜色箭头高度起伏。

Figure 4-11 The morphologies of screw dislocated FeSe films. (a) Typical topological surface of SrTiO₃ substrate with small terraces and SrO atoms, ($I_{\text{tip}} = 0.06 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$, $T = 77 \text{ K}$). (b-h) STM morphologies at different positions of FeSe film grown on SrTiO₃ substrate as

shown in (a), ($I_{\text{tip}} = 0.06 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$, $T = 77 \text{ K}$). left lower insets are atomic images of FeSe film, ($I_{\text{tip}} = 0.06 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 0.1 \text{ V}$). (j-k) Zoom-in images marked by green and red boxes in (d) and (h). (l) Height profiles along the red and green lines marked in (k), respectively.

经酸刻方式的表面清洗以及真空退火处理后，我们获得了图 4-7、图 4-8 以及图 4-11(a)所示的典型的衬底表面。该表面主要由许多小范围的破碎台阶组成，在台面上会存在少量白色颗粒。利用该衬底，我们进行了 FeSe 薄膜的生长，并完成了原位的 STM 的测试，结果如图 4-11(b)-(i)所示。相较于 4.2 节所示的结果，我们发现该薄膜的质量获得了明显改善。表面形貌表现出非常明显的螺位错特征。薄膜螺位错位置的放大结果如图 4-11(j)-(k)所示。与层状或者岛状情况不同，螺位错薄膜在某一方向不存在明显的台阶，薄膜在该方向上的生长是逐渐顺滑，无任何跳变的，如图 4-11(l)绿色曲线所示。利用设备扫描头样品可进行大范围移动的优点，我们对该样品从 $5500 \mu\text{m}$ 至 $9800 \mu\text{m}$ 的范围进行了形貌扫描，发现该形貌特征在该 5 mm 的范围内几乎完全一致。同时，在不同的位置，我们皆可观测到 FeSe 薄膜的原子分辨图像，其图像尺寸皆可超过 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ ，如各图左下插图所示。我们发现原子排列的角度在各个位置各不相同。这可能与薄膜螺位错的生长模式有关。与理想情况下原子始终沿着一个方向排列的情况不同，在螺位错生长模式中，螺位错附近的原子生长较快，导致实际的原子排列会逐渐扭曲，从而形成了各位置各不相同的原子排列。此外，我们分别尝试了厚度为 30 nm 、 60 nm 以及 100 nm 薄膜的生长，经观测所有薄膜皆表现为螺位错的特征，这表明该生长方式与厚度不存在依赖关系。值得一提的是，如图(h)插图所示，样品表面出现了具有双哑铃特征的二聚现象，其取向仅沿着 a 轴与 b 轴两个方向。该特征在水热法制备的 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 单晶^[209, 210]以及 MBE 生长的 FeSe 薄膜中皆有报道^[211]。一般认为这种情况会在 Se 过量的样品中出现，常与 Fe 空位的缺陷相关。关于该双哑铃特征缺陷的出现及其理论解释已有详细的报道^[212, 213]，在此我们不再详细论述。观察到与单晶以及 MBE 方式生长的高质量薄膜具有相同缺陷结构的现象在一定程度上表明我们制备的薄膜质量已较高。该薄膜可用来开展表面形貌方面的科学研究。

我们对上述螺位错薄膜进行了物性表征，结果如 4-12 所示。图 4-12(a)为该薄膜在 77 K 下的 $I-V$ 曲线。该曲线光滑、无跳点，谱型与文献报道的 FeSe 结果一致^[214]。图 4-12(b)的 dI/dV 为类似于抛物线的曲线^[210]，这也与超导样品在 T_c 以上的正常态数据基本一致。从目前的谱学测试结果来看，这种薄膜质量已能够支持我们进行相应的电子态研究。图 4-12(c)为 FeSe 薄膜的 $R-T$ 测量数据，可以发现这种衬底上面生长的薄膜并没有超导电性。为进一步优化薄膜质量，我们对螺位错薄膜开展了相应调研以期望获得更高质量的薄膜。

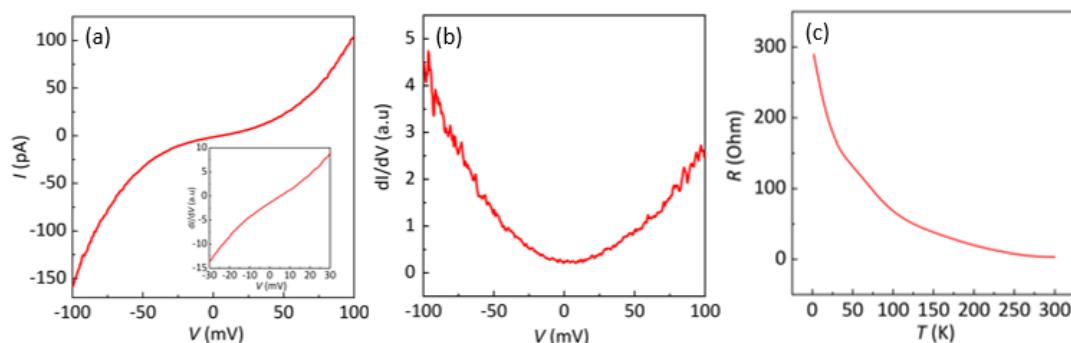


图 4-12 螺位错 FeSe 薄膜电学表征。(a) 在螺位错 FeSe 薄膜利用 STM 采集的 $I(V)$, ($T = 77$ K)。 (b) 在螺位错 FeSe 薄膜利用 STM 采集的 $dI/dV(V)$, ($T = 77$ K, $dV = 0.2$ mV, $f = 973$ Hz)。 (c) 螺位错 FeSe 薄膜的 $R(T)$ 。

Figure 4-12 Electrical characterizations of the FeSe film with screw dislocations. (a) $I(V)$ ($T = 77$ K). (b) $dI/dV(V)$, ($T = 77$ K, $dV = 0.2$ mV, $f = 973$ Hz). (c) Temperature dependence of resistance.

如 2.3.1 节所述, 一般而言, 薄膜的生长模式可以分为层状生长、岛状生长以及混合生长三种。然而这三种模式都是相对于衬底没有缺陷的理想情况而言的^[124]。如图 4-11(a)所示, 这种表面存在缺陷的衬底会对样品的生长产生非常明显的影响。当衬底存在缺陷时会在生长过程中产生一些额外的低能点, 这些低能点在生长过程中会比其它部分更有效的吸附原子, 而导致更快的生长速率, 从而产生了一种螺形生长模式^[215, 216]。1991 年 C. Gerber 和 D. Anselmetti 等人在利用 STM 观测溅射方式生长的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)薄膜过程中发现了这种螺位错。与图 4-11(b)-(i)相似, 他们发现大多数在螺位错附近的层状区域都呈现出原子级别的平整的特点。这些平整区域之间被台阶分隔开, 台阶的高度是一个 YBCO 单胞的高度(~ 1.2 nm)^[217]。尽管 sputter 和 PLD 是两种不同的薄膜生长方式, 但是所获得薄膜的微结构非常相似^[125], 在 PLD 生长的薄膜中也会出现螺位错^[218, 219], 样品生长温度、生长速率以及衬底的取向误差等因素对螺位错都会有影响。虽然这些生长的螺旋是孤立的, 或者说是一个个小鼓包, 但是用岛状生长来描述这些微结构是不恰当的^[220]。因此人们认为这是一种与传统无缺陷衬底上所具有的三种模式完全不同的薄膜生长方式, 称之为螺位错媒介生长^[220]。螺位错不仅会出现在 YBCO 中, 包括 FeSe 在内的诸多材料中都有相应报道^[218, 221, 222]。

4.4.2 层状 FeSe 薄膜

上节中, 我们利用图 4-11(a)这种表面为破碎小台阶且具有 SrO 团簇的 SrTiO_3 衬底生长了具有螺位错特征 FeSe 薄膜。但目前该薄膜还没有超导电性。该结果可能与薄膜的螺位错生长模式有关。因此我们进一步摸索衬底处理工艺获得了图 4-10 这种具有大范围原子级别平整的 SrTiO_3 衬底, 并进行了 FeSe 薄膜的生长(厚度约为 30 nm), 结果如图 4-13 所示。与图 4-11 所示的螺位错薄膜不同, 该薄膜

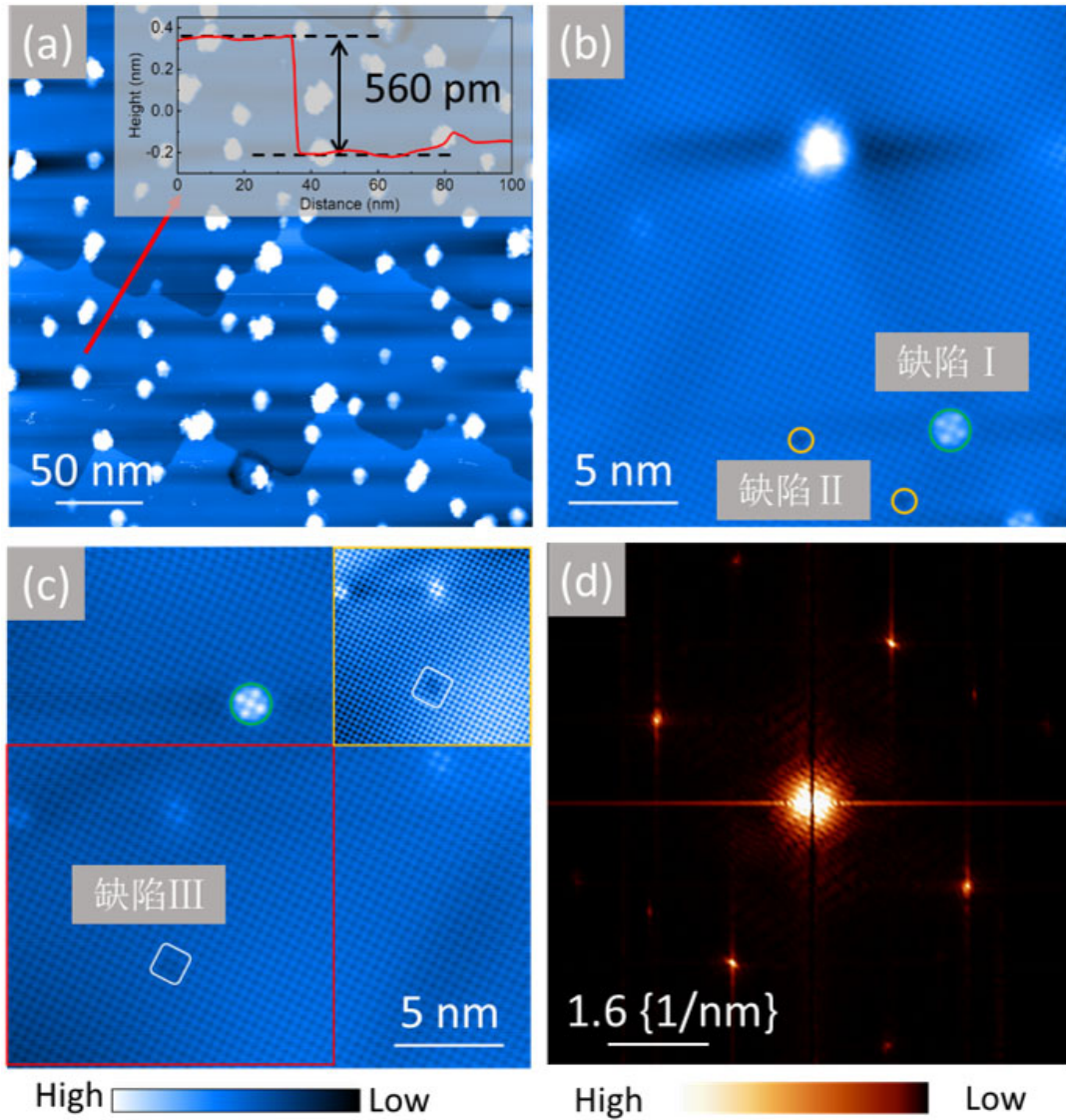


图 4-13 层状生长 FeSe 薄膜表征结果。(a) 300 nm×300 nm 的 FeSe 薄膜 STM 结果, ($I_{\text{tip}} = 0.06 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$, $T = 6 \text{ K}$)。右上图为沿红色箭头的高度起伏。(b)(c) 图(a)的原子分辨图($I_{\text{tip}} = 0.2 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 0.5 \text{ V}$, $T = 6 \text{ K}$)。(d) 图(b)的傅里叶变换结果。

Figure 4-13 STM results of FeSe films grown in Frank-van der Merwe mode. (a) STM morphology of FeSe film with 300 nm×300 nm, ($I_{\text{tip}} = 0.06 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$, $T = 6 \text{ K}$). The upper inset is the height profiles taken along the red arrow in (a). (b-c) Atomic images of (a), ($I_{\text{tip}} = 0.2 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 0.5 \text{ V}$, $T = 6 \text{ K}$). (d) Fourier transformation pattern of (b).

表现出明显的层状生长特征。台阶高度约为 560 pm, 如图 4-13(a)右上角插图所示, 该结果与 FeSe 薄膜 c 轴的高度几乎一致^[223]。图 4-13(b)为其局部原子分辨图像, 原子呈现出明显的四方点阵。图 4-13(d)为图(b)的傅里叶变换图像。该图像表明晶格为四方点阵, x 轴与 y 轴呈现 90° 夹角, 原子间距分别为 3.76 nm 与 3.73 nm, 与 β -FeSe 的晶格常数结果一致。为更清楚地展示该 FeSe 薄膜的原子分辨结果, 我们将图(c)左下角红色框内区域更换了颜色表达方式, 结果如图(c)右上角黄色边框所示。我们在图 4-13(b)(c)的原子分辨像中观察到了多种 FeSe 的本征

缺陷：间隙 Fe 杂质(缺陷 I)^[224]、Se 空位(缺陷 II)^[209, 225]和内层 Se 位缺陷(缺陷 III)^[225]。这表明经过优化，我们获得了一种比螺位错 FeSe 薄膜更高质量的层状生长的 FeSe 薄膜。但是图 4-13(a)中还存在较多圆的白色斑点，为确定其成分，我们对该薄膜进行了大范围反复扫描，结果如图 4-14 所示。

图 4-14(b)为反复扫描后 FeSe 样品的形貌图，与图 4-14(a)相比，图(b)红色圆圈位置原本的白色颗粒消失，从而留下了孔洞。因此我们认为上述白色颗粒为在薄膜生长过程中所产生的析出物。

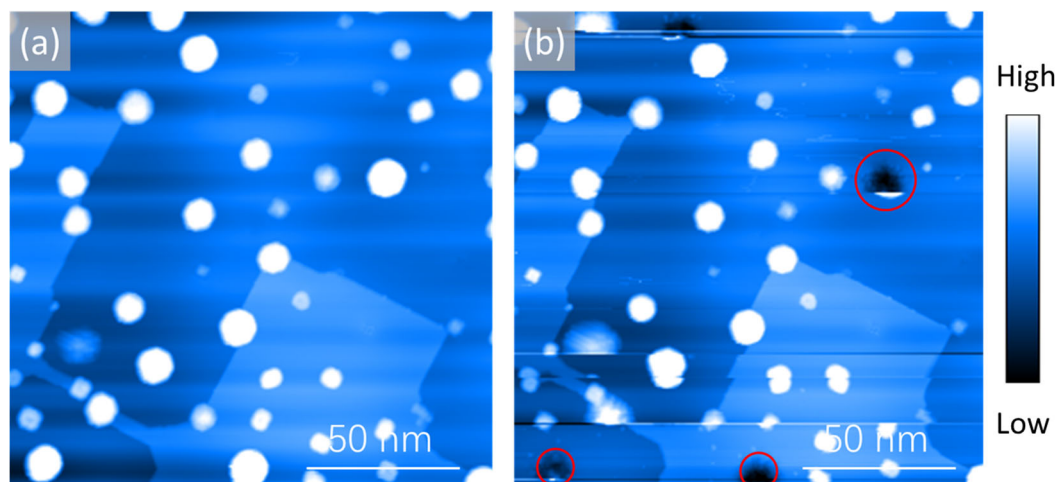


图 4-14 FeSe 薄膜表面白点成分分析。(a) 具有白点的 FeSe 薄膜的典型 STM 形貌，($I_{\text{tip}} = 0.07 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$, $T = 5.8 \text{ K}$)。(b) 图(a)多次扫描后的 STM 形貌($I_{\text{tip}} = 0.07 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$, $T = 5.8 \text{ K}$)。

Figure 4-14 The compositional analysis of white dots on FeSe films. (a) Typical STM morphology of FeSe film with many white dots, ($I_{\text{tip}} = 0.07 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$, $T = 5.8 \text{ K}$). (b) STM morphology of (a) after repeated scanning by STM tip ($I_{\text{tip}} = 0.07 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 1 \text{ V}$, $T = 5.8 \text{ K}$).

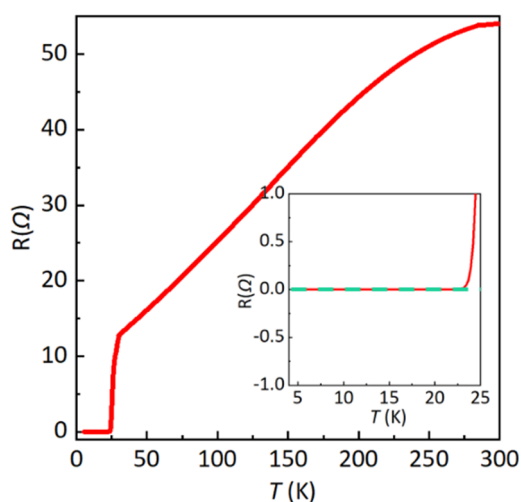


图 4-15 高质量 FeSe 薄膜 R - T 测试结果。

Figure 4-15 Temperature dependence of resistance of high-quality FeSe film.

图 4-15 为上述高质量 FeSe 薄膜的电输运测量结果。我们可以发现薄膜的 T_c 约为 22 K。该结果明显高于当前大多数 FeSe 薄膜 8K 左右的 T_c ，与 A. Maeda 等人利用 PLD 生长的 10 nm 厚度下 19 K 的结果较为类似^[226]。他们在相应的报道中将 T_c 提升的原因归结于 FeSe 与 SrTiO₃ 之间的界面效应。

除此之外，我们还对层状 FeSe 薄膜开展了谱学研究，其结果如下图所示。图 4-16(b)为其典型的隧道谱测量结果，与螺位错薄膜不同，在当前薄膜上面采集的 STM 隧道谱展现了十分明显的超导特征，隧道谱的正偏压处有明显的超导相干峰。经测量，超导相干峰能量大约为 10.3 meV。图 4-16(c)(d)分别为沿图(a)红线与黄线扫描测量的隧道谱结果。尽管不同谱线特征不完全相同，但该两组隧道谱测量结果的超导相干峰的特征，尤其是正偏压处的信号非常明显。隧道谱中所有曲线的超导能隙几乎一致，皆为 10 meV 左右。这表明我们的测量结果具有很强的重复性与可靠性。

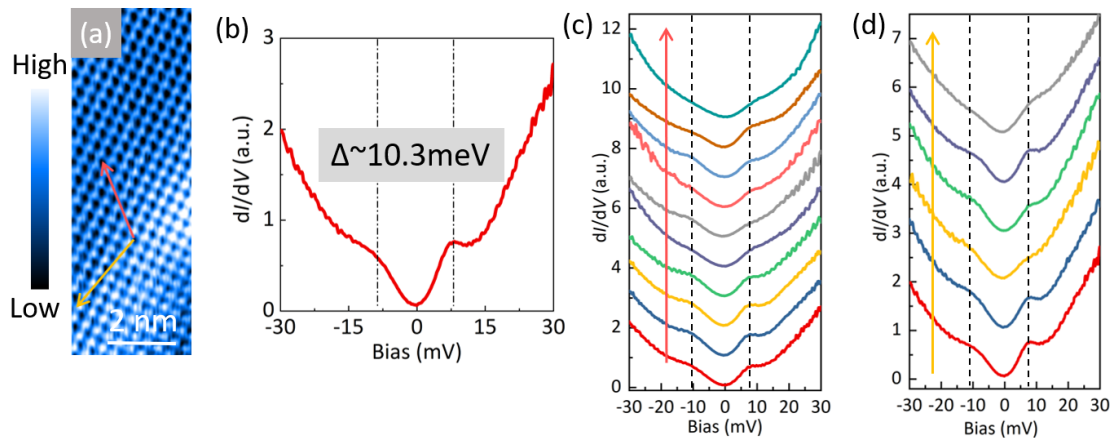


图 4-16 FeSe 薄膜隧道谱 I。(a) FeSe 薄膜典型的 STM 形貌，($I_{\text{tip}} = 0.3 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 30 \text{ mV}$, $T = 5.8 \text{ K}$)。(b) FeSe 薄膜能隙约为 10 meV 的 STS 结果 ($T = 5.8 \text{ K}$)。(c-d) 分别沿图(a)红色及黄色曲线采集的 STS 结果 ($T = 5.8 \text{ K}$)。

Figure 4-16 Type-I STS results of FeSe films. (a) Topographic image of FeSe film, ($I_{\text{tip}} = 0.3 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 30 \text{ mV}$, $T = 5.8 \text{ K}$). (b) STS of FeSe film ($T = 5.8 \text{ K}$). (c-d) STS results measured along the red arrow and yellow arrow in (a), respectively ($T = 5.8 \text{ K}$).

值得一提的是，在薄膜的另一区域我们观测到了另外一组能量的超导能隙，结果如图 4-17(b)所示。不同于图 4-16 中的结果，该隧道谱在正负偏压处都展现出清晰的超导相干峰的特征，其能量约为 5.8 meV。图 4-17(c)为沿图(a)红线扫描测量的结果。虽然在高偏压处存在稍许不同，但是包括超导相干峰等在内的超导特征几乎完全相同。

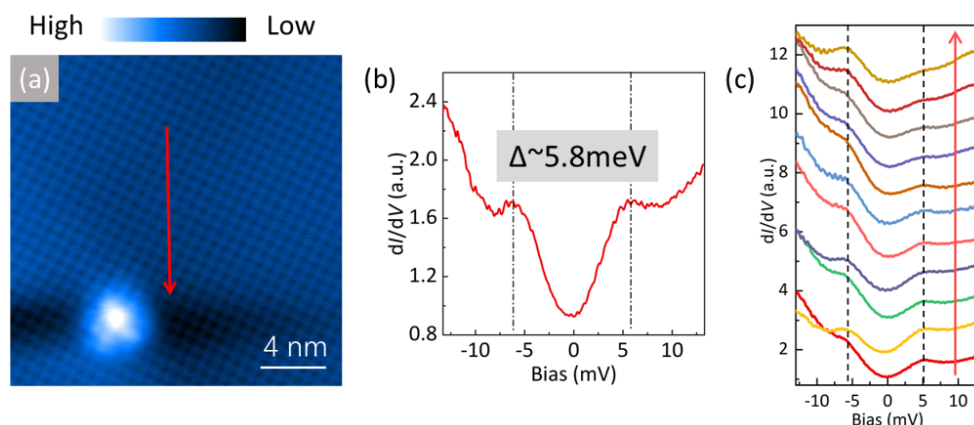


图 4-17 FeSe 薄膜隧道谱 II。(a) FeSe 薄膜原子分辨图像, ($I_{\text{tip}} = 0.2 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -102 \text{ mV}$, $T = 5.8 \text{ K}$)。 (b) 能隙约为 5.8 meV 的 STS 结果($T=5.8 \text{ K}$)。 (c) 沿图(a)红色箭头采集的隧道谱数据, ($T=5.8 \text{ K}$)。

Figure 4-17 Type-II STS results of FeSe films. (a) Atomic image of FeSe film, ($I_{\text{tip}} = 0.2 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -102 \text{ mV}$, $T = 5.8 \text{ K}$). (b) STS result with 5.8-meV superconducting gap ($T = 5.8 \text{ K}$). (c) STS results measured along the red arrow in (a), ($T=5.8 \text{ K}$).

经过上述测量,我们在同一薄膜不同区域分别观察到了 5.8 meV 与 10.3 meV 两种能隙。上述结果皆远大于 FeSe 单晶^[227]以及利用 MBE 生长的多层 FeSe 薄膜的数值^[70], 与 SrTiO₃ 衬底上生长的单层的数值较为接近^[228, 229]。结合图 4-15 所测得 $T_c \sim 22 \text{ K}$ 的结果, 我们对测量的两种能隙结果进行了耦合强度 $2\Delta/k_B T_c$ 的

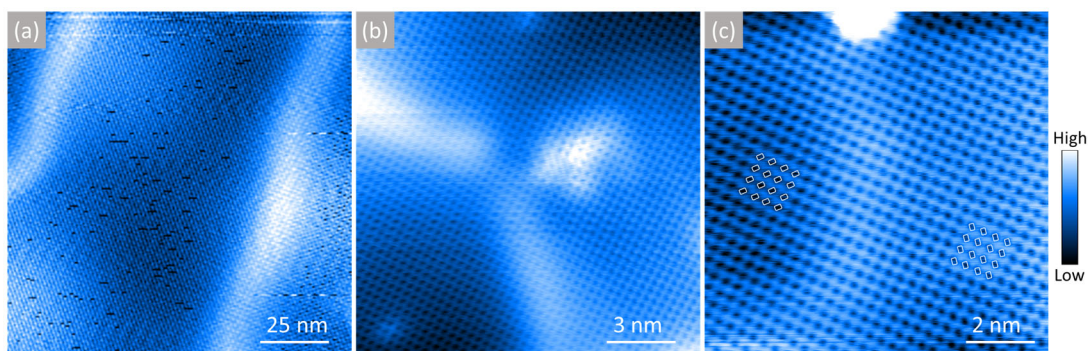


图 4-18 具有“亮畴”特征 FeSe 薄膜典型的 STM 形貌。(a) $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ 的原子分辨图像 ($I_{\text{tip}} = 0.2 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -10 \text{ mV}$, $T = 5.8 \text{ K}$)。 (b) 具有“亮畴”交点特征的拓扑形貌, ($I_{\text{tip}} = 0.2 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 30 \text{ mV}$, $T = 5.8 \text{ K}$)。 (c) 具有“亮畴”特征的放大图, ($I_{\text{tip}} = 0.4 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 50 \text{ mV}$, $T = 5.8 \text{ K}$)。

Figure 4-18 Typical STM morphologies of FeSe film with stripe. (a) Atomic image with $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$, ($I_{\text{tip}} = 0.2 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = -10 \text{ mV}$, $T = 5.8 \text{ K}$). (b) STM morphology of FeSe film with cross point of stripe, ($I_{\text{tip}} = 0.2 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 30 \text{ mV}$, $T = 5.8 \text{ K}$). (c) Zoom-in STM morphology with stripe, ($I_{\text{tip}} = 0.4 \text{ nA}$, $V_{\text{sample}} = 50 \text{ mV}$, $T = 5.8 \text{ K}$).

计算,分别为 6.1 与 9.3, 这表示我们生长薄膜的超导电性都属于强耦合的范围。不过, 9.3 的耦合强度远大于 FeSe 单晶以及单层 FeSe 的耦合强度, 似乎并不合理。除此之外, 这两类隧道谱的零偏压电导明显不同[在能隙约为 5.8 meV 的隧

道谱中，其零偏压电导远大于 0，如图 4-17(b)所示；而能隙为 10.3 meV 的隧道谱的零偏压处电导几乎为零，如图 4-16(b)]。目前，上述隧道谱的差异以及宏观运输所测得的 T_c 超过 20 K 的现象都是我们还不能理解的问题，尚且处于研究与探索之中。我们相信通过对该薄膜物性的研究以及上述问题的逐步理清，将进一步加强对 FeSe 超导电性的理解。

在 SrTiO₃ 表面 FeSe 超导电性获得提升的现象并非首次被发现。2012 年 Q. K. Xue 等人利用 STM 在生长于 SrTiO₃ 衬底的单层 FeSe 中观察到了 20.1 meV 的超导能隙^[229]，并通过输运表征测得其 T_c^{onset} 约为 53 K。目前单层 FeSe 的 T_c 尚无定论，不同方式测量的结果各不相同，但人们普遍认为在单层 FeSe 中超导电性会被显著的增强，部分工作甚至提出其超导转变温度可达 108K^[230]。界面效应被认为是单层 FeSe 超导转变温度提升的主要原因，其提升机理主要有以下两个方面：(1) SrTiO₃ 衬底会对单层 FeSe 产生电子掺杂的作用，从而导致 T_c 的升高^[231]。该机制与表面碱金属沉积及离子液体调控技术所得的结果一致。(2) SrTiO₃ 衬底与单层 FeSe 薄膜之间存在跨界面的电声耦合效应被认为是超导转变温度提升的另一个原因^[232]。尽管单层 FeSe 薄膜超导电性提升的机制仍于研究中，但目前的共识为当薄膜厚度超过单层后，在 STM 的隧道谱中不能再观测到相应的超导信号。这与我们上面在高质量薄膜表面所观测到超导能隙的现象形成了明显的对比，从而说明我们的薄膜其 T_c 的提升机制似乎与单层 FeSe 的界面效应不完全相同。

除超导电性外，我们生长的 FeSe 薄膜还存在其它有趣的现象。如图 4-18 所示，在原子分辨图像中出现了亮畴(图 4-18 白色条纹)。该现象在 MBE 生长的 FeSe 薄膜中也被观察到^[233]。其原因可能是 FeSe 的面内晶格常数与 SrTiO₃ 衬底存在晶格失配而形成了一种二维调制，从而导致应力在空间中的变化^[234-236]。除观察到亮畴外，图 4-18(b)还出现了明显的畴的交叉点，这可能是由 SrTiO₃ 衬底的缺陷导致^[237]。图 4-18(c)为亮畴区域附近放大图，经对比，我们可以发现在亮畴两侧的原子被拉伸。但亮畴两侧原子拉伸的角度并不相同，呈现 90°的夹角。与两侧不同，在图 4-18(c)中间亮畴的区域则并没有表现出非常明显的方向性。因在亮畴两侧以及亮畴处的原子的形状及拉伸角度各不相同，我们认为该现象并不是因为温度漂移等原因导致的测量误差，而是一种材料本征的现象。Y. H. Yuan 等人在 MBE 生长的 FeSe 中同样观测到了这一现象，他们将其认定为一种向列序存在的证据^[237]。

4.5 本章小结

我们选择了晶格结构最为简单同时物理性质十分丰富的超导体 FeSe 薄膜作为本系统的研究对象。为实现高质量薄膜的生长，我们首先优化了 SrTiO₃ 衬底的处理工艺。衬底表面形貌由开始的表面起伏大、杂乱无章改善为具有大范围原子

级平整的特点。相应地，所生长薄膜的表面形貌也获得了明显的提升，大体可以分为三个阶段：第一阶段，薄膜表面起伏较大，非晶化现象严重，无法开展系统的电子态研究；第二阶段，薄膜结晶质量获得了明显改善。利用 STM，我们确定了薄膜为螺位错的生长模式，观察到较大尺寸的原子分辨图像。除此之外，我们还观察到了不同区域原子排列角度的差异以及部分区域存在的双哑铃缺陷；第三阶段，通过衬底质量的改善，薄膜生长模式由螺位错变为层状生长。同时，薄膜质量也获得了进一步提升。我们观察到了超过 20 K 的超导转变温度，并采集到了超导隧道谱。得益于薄膜质量的提升，其表面形貌特性也获得了进一步的丰富。总之，经过不断地摸索和优化，我们利用激光分子束外延技术，获得了高质量的层状生长的超导 FeSe 薄膜。本工作对激光分子束外延方法生长其它层状超导薄膜具有指导意义。目前针对该薄膜的超导电性的进一步研究，如超导电性提升的机理、精确的超导能隙的测定以及潜在的向列序与超导的竞争关系等，都将加深我们对非常规超导电性的微观机理的理解。

第 5 章 阵列探针电输运表征系统的设计与搭建

在上面章节我们利用 STM 开展了 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶的表面形貌、局域电子态的研究及 FeSe 薄膜生长动力学等方面的观测，加深了我们对于超导微观机理以及薄膜生长过程的理解。同样地，在超导研究中电输运测量也是一种非常重要的研究手段，它除可以直接给出超导转变温度 T_c 、超导临界电流等基本超导特征参量外^[238, 239]，在压力、温度、磁场等作用下可进一步探索超导机理。在结合组合薄膜后，它还可以揭示这些超导特征参量随掺杂等条件的演化规律。这为超导物理的理论研究提供更多的数据支持，有可能成为超导研究一种新的范式。本章将介绍一种具有空间分辨率的原位电输运探针阵列测试系统的设计与搭建。

5.1 原位阵列探针系统研发背景

电学输运测试是观察能带结构以及电子集体运动的一个非常经典的手段，在半导体及超导材料的研究中发挥着不可替代的作用。就本系统而言，电输运测量功能需要与组合薄膜制备以及 STM 表征腔体联合，这意味着对电输运表征技术提出如下的新要求：(1) 能够原位地开展测量，以方便不同腔体之间薄膜的制备与反复表征，增加实验的自由度；(2) 需要具有一定的空间分辨能力，可提供薄膜不同位置的输运数据。具备上述特点的电输运表征系统，可以起到连接宏观物理性质与局域电子态行为的桥梁作用。同时，这种电输运表征，尤其是 T_c 的快速测定，也能够对薄膜的制备起到一定的指导作用，可提高整套系统的工作效率。目前在市场上还没有能够满足以上要求的成熟的商业化产品，因此需要自主开发相应的模块。

另一方面，以上一章节我们制备的高质量 FeSe 薄膜的研究为例。虽然薄膜的 T_c 已达到了 22 K， $[R-T]$ 曲线如图 5-1(a)所示，远高于其它 PLD 所生长 FeSe 薄膜的结果^[240, 241]。但其超导电性在大气中容易退化。我们将样品从超高真空腔体中取出，在大气中暴露约 2 小时后，已无法观察到薄膜的零电阻，如图 5-1(b)所示[图 5-1(b)中样品电阻值的明显变化主要是因手工刻桥导致]。同时，由于薄膜的 RT 皆为非原位测量，这意味着当前所有薄膜测量的 RT 数据都可能是在空气中经历一定的衰退后的结果，而非其本征结果。这表明图 5-1(a)所测的 T_c 很可能偏低，进而会影响耦合强度的计算以及其它物理机理的讨论与分析。这一问题并非个例，在诸多空气敏感的材料中都存在，其中尤以利用 MBE 方式生长的单层 FeSe 的结果最为明显^[207, 214, 229]。

因此我们计划在现有系统上搭建一个具有一定空间分辨的探针阵列腔室，以实现在超高真空环境下对薄膜进行原位高通量电输运的表征，从而获得更多更加准确的电输运数据以支撑超导研究。同时该腔室还能够为样品制备条件的摸索以

及局域电子态测试的重心选择提供指导。

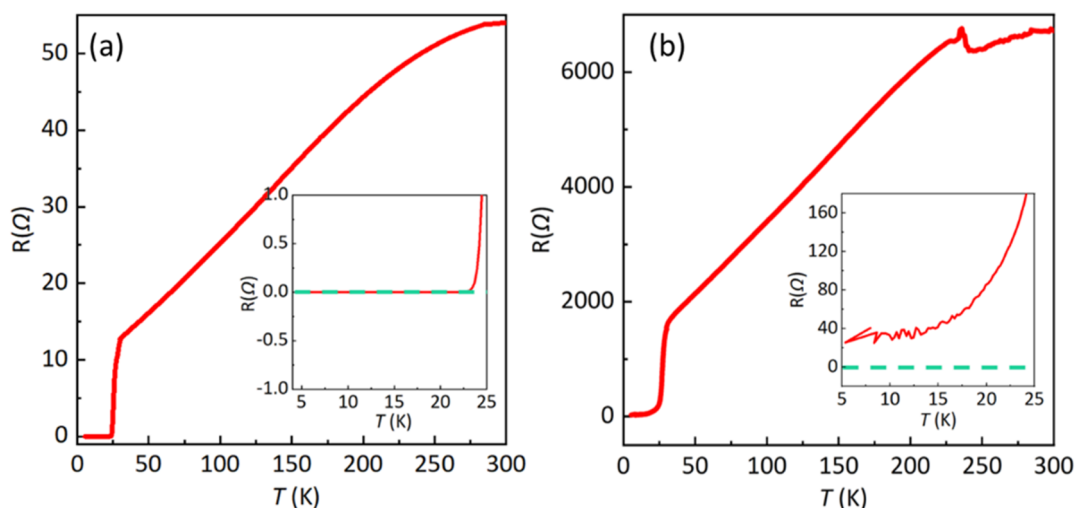


图 5-1 FeSe 薄膜退化实验结果。(a) FeSe 薄膜的 $R(T)$ 结果。(b) 在空气中放置两小时后 $R(T)$ 结果，图(a)(b)的插图均为超导转变温度附近 $R(T)$ 结果。

Figure 5-1 The results of degradation of FeSe film in air. (a) Temperature dependence of the resistance FeSe film. (b) Temperature dependence of the resistance for FeSe film after exposing to air for 2 hours. The insets in (a) and (b) exhibit resistance near the superconducting transition temperature.

5.2 原位探针腔体整体介绍

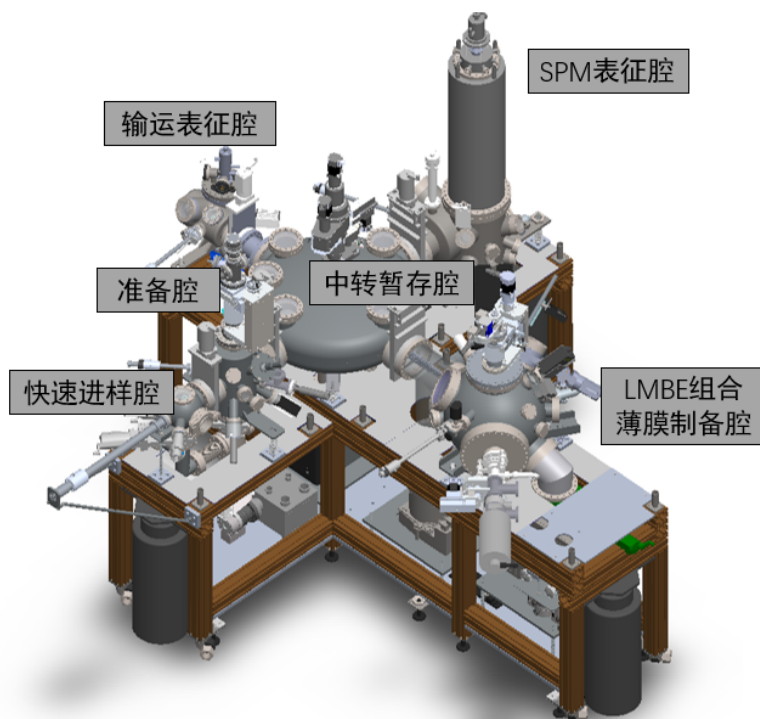


图 5-2 Combi-LMBE-STM 三维图纸。
Figure 5-2 3D model of the Combi-LMBE-STM.

在现有系统中升级该腔室需要额外考虑许多因素，比如，如何合理利用现有的有限空间，以及与其它功能腔体之间的配合关系等。图 5-2 为本系统最终确定的三维图，探针输运表征腔位于制备腔对面，与中转暂存腔连接。

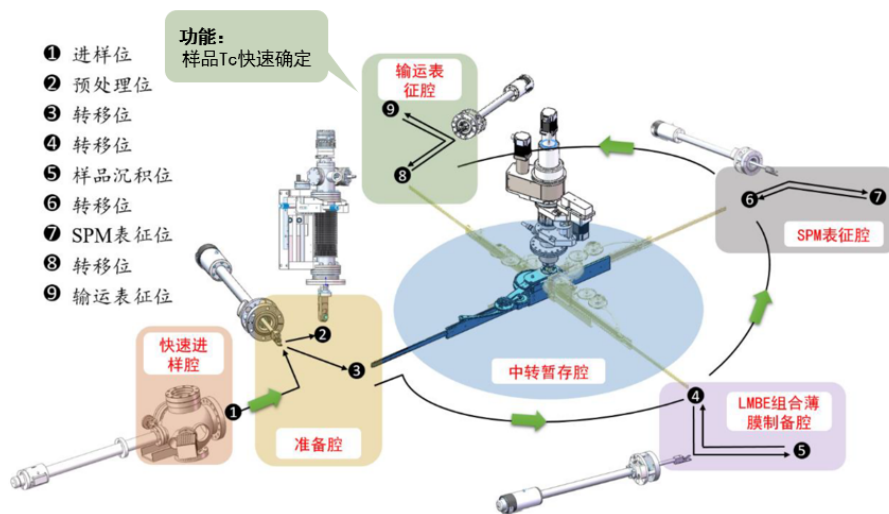


图 5-3 系统工作示意图。

Figure 5-3 Work flow charts of the system.

与其它功能腔体一样，本腔体的样品传递与转移主要由中转暂存腔具有径向伸缩功能的传送臂配合腔体机械手完成。由快速进样腔传入系统的样品或者薄膜制备腔生长的薄膜可以通过该装置在超高真空环境下，自由地在 STM 表征腔、运输表征腔等腔体之间反复传递、处理、观测，可极大地增加实验的自由度。升级后系统的运行流程，如图 5-3 所示。

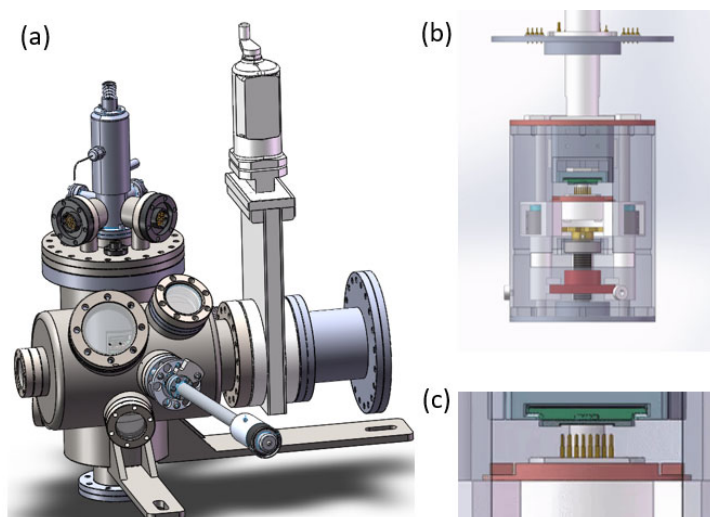


图 5-4 探针腔体设计图。(a) 系统三维图。(b) 探针输运测试部分三维图。(c) 探针阵列三维放大图。

Figure 5-4 The design of probe array transport chamber. (a) 3D model drawing of system. (b) 3D model of probe array transport part. (c) 3D enlargement of probe array.

图 5-4 为探针腔体的三维图与探针阵列局部放大图。腔体低温由 Advanced Research Systems(ARS)公司的 LT3B 型低温杜瓦提供。腔体内装配有两层金属屏蔽罩以减少系统的漏热。电输运测量主要由如图 5-4(c)所示的可上下运动的 8×8 探针阵列完成。探针上下运动的驱动力及准直性分别由图 5-4(b)所示的黄色拨片-螺杆驱动装置以及白色准直杆和蓝色线性轴承实现。腔体内样品转递、屏蔽罩开关、探针阵列的驱动等操作皆由图 5-4(a)所示机械手完成。

5.3 原位探针腔体的设计

探针阵列腔体主要功能为利用阵列化的探针对薄膜进行电输运表征。依据腔体的功能,设备的设计主要包括以下几个方面:(1)机械部分,该部分主要包括实现探针腔体与中转暂存腔之间样品传递与转移的机械部件以及驱动探针阵列沿直线上下运动的相应装置等;(2)低温部分:主要由提供冷源的低温杜瓦及样品架、金属屏蔽罩以及作为主要漏热源的各信号线组成;(3)多通道测量部分:该部分分为硬件与软件部分。硬件部分主要由电压表 2182、电流源表 6221、多通道切换系统 7001 和各种信号线等部件组成。软件部分包括温度监测控制、电输运测量以及通道切换等程序;(4)真空维持系统,该部分由插板阀及 NEG 泵、离子泵等组成。下面几小节我们将详细地介绍一下各部分的设计与搭建情况。

5.3.1 机械部分

为确保诸多探针与样品都能够形成很好的接触,我们选择了超高真空兼容的弹簧探针。然而如何驱动探针阵列运动是我们需要首先考虑的问题。事实上,当前市面上能够完成驱动负载运动的成熟方案有很多,代表性的大体可概括为以下三种:从腔体外接入的负载式直线导入[如图 5-5(a)]、腔体内超高真空兼容的低温步进电机[如图 5-5(b)]以及基本无需考虑漏热、仅在最内层就可实现驱动负载运动的压电陶瓷位移台[如图 5-5(c)]。

经分析上述三类负载驱动并不能完全满足我们的设计需求。如腔体外接入的负载式直线导入器及腔体内真空兼容的低温步进电机可能会存在部件间明显的热短路问题。这将导致漏热严重,无法降至理想的温度。而压电陶瓷位移台则面临驱动力有限,无法实现驱动 64 根探针及其配件上下运动的问题。因此基于上面的调研与分析,我们将直线导入器能提供大的负载驱动力的优点与压电陶瓷位移台具备的与其它部分热连接少,漏热小的优点相结合,设计了如图 5-6 所示的驱动装置。

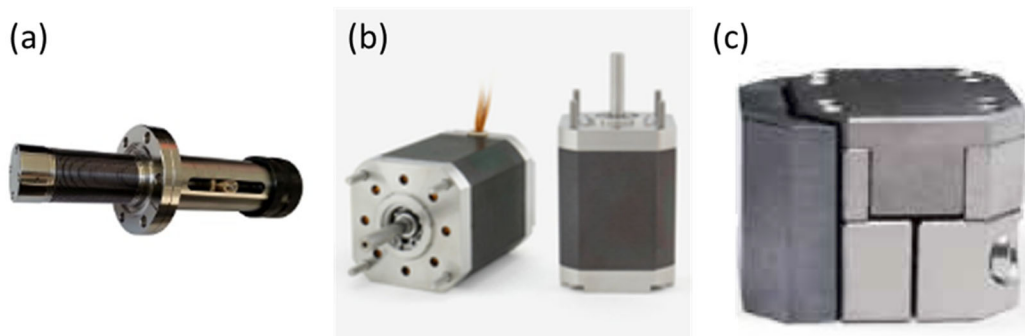


图 5-5 三种负载驱动方式。(a) 负载式直线导入器(引自大连齐维)。(b) 步进电机(引自 AML)。(c) 压电陶瓷位移台(引自 Quantum Design)。

Figure 5-5 Three methods of driving load. (a) Heavy duty screw linear drive (from CHI-VAC). (b) Stepper motor (from AML). (c) Piezoelectric ceramic drive (from Quantum Design).

该驱动装置以上下通过轴承固定的螺杆作为主体。在实际操作中,通过机械手拨动上方黄色拨片实现螺杆的转动,从而驱动图 5-6(b)红色螺母沿螺杆上下运动,进一步由该红色螺母的上下运动推动整个探针阵列运动。通过这种设计我们在最内层屏蔽罩内实现了探针阵列的上下运动,避免了与外层屏蔽罩以及腔体的热短路。同时这种依靠螺杆上下运动的方式可以提供较大的驱动力,发挥了弹簧探针具有一定压缩能力的优势,能够达到探针与样品高接触质量的目的。除此之外,利用手动拨片的方式可以任意改变探针对样品压力的大小,从而提高测量材料体系的兼容性,同时也可避免施力过大对样品产生破坏,而影响其它原位实验的开展。

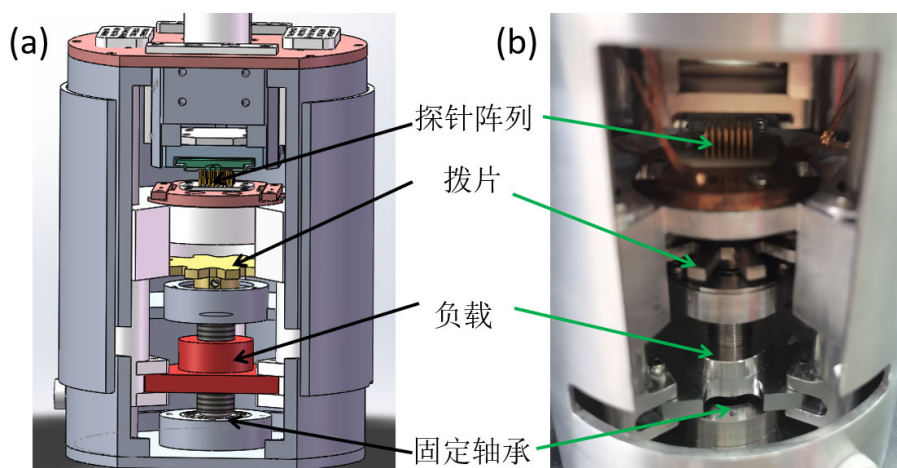


图 5-6 探针腔体驱动装置。(a) 实物图。(b) 三维图。

Figure 5-6 Drive of probe array. (a) Photo. (b) 3D model drawing.

我们利用拨片-螺杆的设计在无明确热短路的情况下,实现了探针阵列的上下运动,但仅通过该装置并无法保证运动过程中的准直。一方面,这将导致多次上下测试所观测区域位置差别过大使得实验的重复性变差;另一方面由于我们的探针阵列测量范围约为 $8.8 \text{ mm} \times 8.8 \text{ mm}$,而所观测样品的大小一般最大也仅有

10 mm×10 mm，因此这种较差的准直性会使得部分探针偏离薄膜，导致探针的浪费以及无意义的测量产生，从而增加了测试以及后续数据分析的难度。为解决上述问题，我们采用了图 5-4(b)所示的准直轴承的方式来达到保持探针阵列上下直线运动的目的。

为满足系统低温超高真空的工作要求，在准直方案选择时，我们并没有采用常用的需润滑油的滚珠丝杆及材料中含有 Zn 等高饱和蒸汽压的黄铜滑套。相应地，我们将其替换为 AlN 滑套。AlN 的莫氏硬度可达 8 以上，高于不锈钢材料的 5.5，可保证其在使用过程中不会发生形变。同时，它的热导率高[127 °C下，热导为 195 (W/mk)]^[242]，与 BeO 接近[100 °C下，热导为 210 (W/mk)]^[243]，是 Al₂O₃ 材料的 5 倍以上。纯 AlN 在 4K 低温下热导率甚至可达 380 (W/mk)^[242]。使用这种具有优异热导率的材料来连接冷头处的内屏蔽罩顶部与其它部件，可达到更好的导热效果，从而使系统达到更低的测试温度。

在完成探针部分的总体设计后，腔体各功能的基本操作已确定，如图 5-7 所示。这些繁琐的操作对于机械手的活动角度及运动距离都提出了一定的限制。当前的商业化机械手最大的活动角度一般约为 22 ° -25 °，依据行程范围不同，在腔体内机械手也存在最短及最长工作距离的限制。考虑到机械手有限的技术参数以及其需完成复杂操作的要求，经过反复的计算与模拟后，我们最终确定了机械手的安装位置。基于此位置各操作的距离与角度总结如表 5-1。

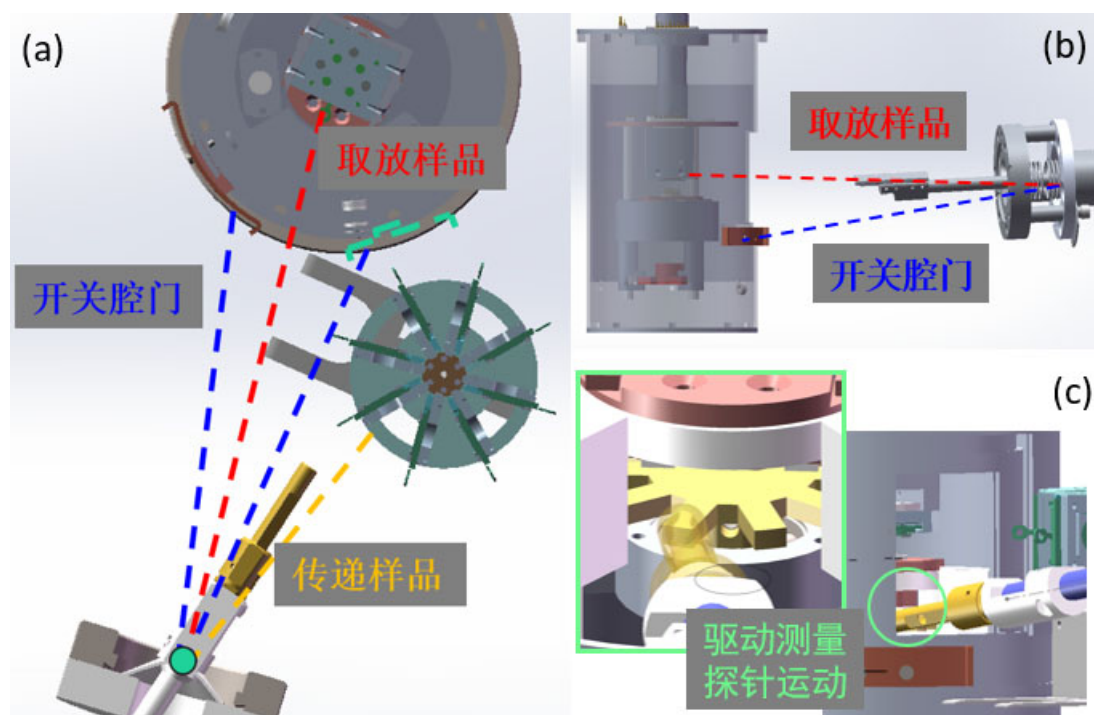


图 5-7 机械手位置模拟。

Figure 5-7 Important operations need to be considered when simulate the wobble stick position.

表 5-1 现安装位置不同操作所需的机械手参数

Table 5-1 Wobble stick parameters under different operations at present position

操作	距离	角度
开腔门	145.1 mm	10 °
关腔门	147.5 mm	13.1 °
取放样品	192.8 mm	4.5 °
传递样品	69 mm	11.6 °
机械手	62 mm(最小)	22 °
	212 mm(最大)	

相比于机械手的极限操作参数,在该位置使用机械手进行各种操作时,所需的角度与距离皆存在一定的余量,能够适用安装调试过程中可能存在的轻微调整。

在本腔体的设计中,为使得机械手能够完成各种操作,我们改变了腔体的设计构型同时增加了腔体的实际尺寸,这增加了设计的复杂性以及加工制作的成本。为了避免该情况的再次出现,我们进行了自制机械手的设计与加工,具体情况将在附录 A 中详细介绍。

5.3.2 低温模拟

本系统中,我们采用的是 ARS 公司的 LT3B 型低温杜瓦,在 4.2 K 下制冷功率约为 0.5 W。因此为保证系统样品处温度足够低,设计时我们需根据不同的用途采用合适的材质以减少漏热。另一方面,我们需要充分考虑系统存在大量测试信号线的问题,该部分信号线由 300 K 连接至液氦温区,可能会产生的明显的漏热。该信号线的选取将对系统的低温环境产生很大的影响,是设计中一个非常重要的环节。在此我们对信号线的确定进行详细的介绍。

本系统内部涉及部件较多,既有包括杜瓦、腔体这种几十厘米量级的部件,也有包括测量信号线这种直径约几百微米的零件。同时,上述零件都是系统的核心部件,也都对于系统热传递有很大的贡献。这种尺寸相差较大且存在诸多不规则形状的部件将大大增加模拟的计算量,甚至导致模拟计算结果不收敛。因此在进行模拟之前,我们首先需对系统进行简化。

系统工作环境为超高真空,因此腔体内的对流传热很小,我们在此忽略不计。然而在杜瓦的冷头处因液氢汽化会产生大量低温氢气,该部分气体在逐渐流出杜瓦的过程中会与系统发生热传递,对系统的温度具有至关重要的影响,因此我们将其作为考虑的对象;热传导相比于其它两种方式传热效率更高,在此我们完全进行了考虑,不做相应的取舍。然而如上所述系统各部件尺寸差别较大,同时系统中还存在六十多条直径约为几百微米的信号线及测试探针,将极大的增加模拟工作的难度,因此我们从热传导的原理出发,对该部分模型做了相应的简化处理。

$$Q = \frac{A}{L} \int_{T_1}^{T_2} k dT \quad (5-1)$$

5-1 式为热传导热量计算公式，其中 A 为热传导物体的传热横截面积，L 为传热长度，k 为材料热导率，T₂ 与 T₁ 分别为热端与冷端的温度。

由上式可知同一种材料的多个物体的传热效果可相互累加。同时在热传导中，热量 Q 与传热物体的横截面积 A 成正比，而传热物体的长度 L 成反比。在材料热导率 k 以及两端温度 T₁ 和 T₂ 不变的前提下，减小传热物体的横截面积或者成比例地增加传热物体的长度对热量 Q 的作用是一样的。因此，我们将全部的 70 根信号线转换为 2 根等效的信号线，如图 5-8 所示。每根信号线的长度与原信号线长度相同，为 61.3 mm，每根信号线的横截面积为 35 根各尺寸信号线横截面积之和。64 根测量探针也依照上述方法等效为一根相应尺寸的探针。本方法在没有减少系统漏热功率的前提下，减少了零件的数量，增加了系统中小零件的尺寸，能够减小计算的难度，利于漏热模拟。除此之外，图 5-8(a) 中黄色标记的两段区域的信号线在实际测量过程中将采用不锈钢材质，以进一步减少系统的漏热。在 Comsol 模拟中我们也做了相应材质属性的设定。基于上面的简化与材料选择情况，我们利用 Comsol 软件进行了相应的模拟计算。

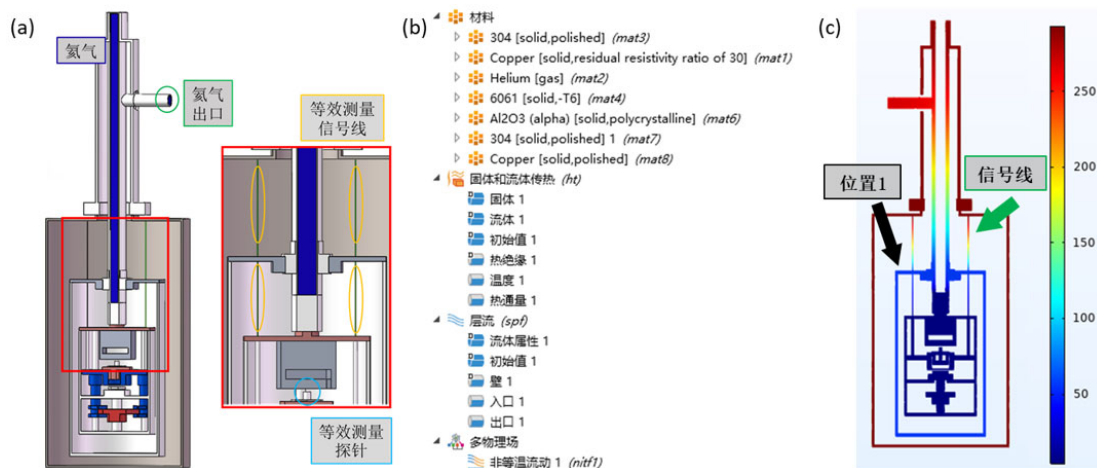


图 5-8 Comsol 模拟的条件设置及结果。

Figure 5-8 The condition settings and results of Comsol simulation.

图 5-8 为 Comsol 模拟条件设置及结果，模拟中采用了固体热传导以及氦气的流体传热。我们设置腔体外壳存在 5 W 温度为 293 K 的热源以及内部冷头处为 4.2 K 的低温，建立起了设备的导热环境模型，接着更换导线规格，通过对比图 5-8(c) 的位置 1 处的温度来判定漏热情况。图 5-8(c) 为模拟的结果，我们可以看到导线由腔体至屏蔽层处的温度变化非常明显。值得注意的是，在图 5-8(c) 的液氦出口处，模拟所得的温度约为 265 K，这与实际使用过程中设备液氦出口处温度较低以致有微霜的情况相吻合。各种规格导线在位置 1 处的温度 T 的数据如下表所示。

表 5-2 Comsol 模拟结果及相应的实际导线参数

Table 5-2 Results simulated by Comsol and actual conducting wire parameters

等效直径(mm)	实际直径(mm)[单根]	T(K)
2.24	0.381	65.5
1.77	0.3	63.1
1.18	0.2	58.6
0.89	0.15	57.4
0.59	0.1	56.2
0.45	0.076	55.7
0.4	0.07	55.6
0	0	55.4

经模拟发现, 与不引入导线的情况相比(即等效直径为 0), 实际单根导线直径为 0.076 mm 时, 温度增加的较小, 即漏热相对较小。利用式 5-1 可将该参数转化为更为常见的 0.15 mm, 其长度相应由 61.3 mm 转化为 131 mm。

需要说明的是, 有限元模拟总会存在各种简化而导致与实际结果有一定的偏离。为此我们进行了绝对漏热的计算, 以进一步判断模拟结果的合理性。我们将长度 131 mm 以及直径 0.15 mm 分别带入式 5-1, T_2 与 T_1 分别为 293.5 K 与 4.2 K, 热导率 k [W/(m·k)] 的表达式如下所示^[244]:

$$k = 10e[a + b(\log_{10}T) + c(\log_{10}T)^2 + d(\log_{10}T)^3 + e(\log_{10}T)^4 + f(\log_{10}T)^5 + g(\log_{10}T)^6 + h(\log_{10}T)^7 + i(\log_{10}T)^8] \quad (5-2)$$

根据美国国家标准与技术研究院(NIST)提供的技术手册, 这里的系数取 304 不锈钢所对应的系数为: $a = -1.4087$, $b = 1.3982$, $c = 0.2543$, $d = -0.6260$, $e = 0.2334$, $f = 0.4256$, $g = -0.4658$, $h = 0.1650$, $i = -0.0199$

经计算, 70 条该规格导线增加的热负载约为 3.5 mW, 该数值远小于与 Quantum Design 公司私下交流时所提供的几十毫瓦的参考数值。这进一步证明了该规格线材的合理性。

从漏热的角度来看, 似乎导线越长越细则漏热就会越少。然而在导线的实际选择过程中, 还需考虑导线的电阻。一般而言电阻不能大于 100 Ω 。因此我们将该规格导线参数代入式 5-3 进行电阻大小的计算, 其中 304 不锈钢的电阻率为 $\rho = 69.82$ ($\mu\Omega\text{cm}^2/\text{cm}$)。

$$R = \frac{\rho l}{s} \quad (5-3)$$

经计算电阻约为 8.3 Ω , 远小于 100 Ω 的参考值。这为实际设备的装配提供了很大的长度调节空间。

5.3.3 多通道采集部分

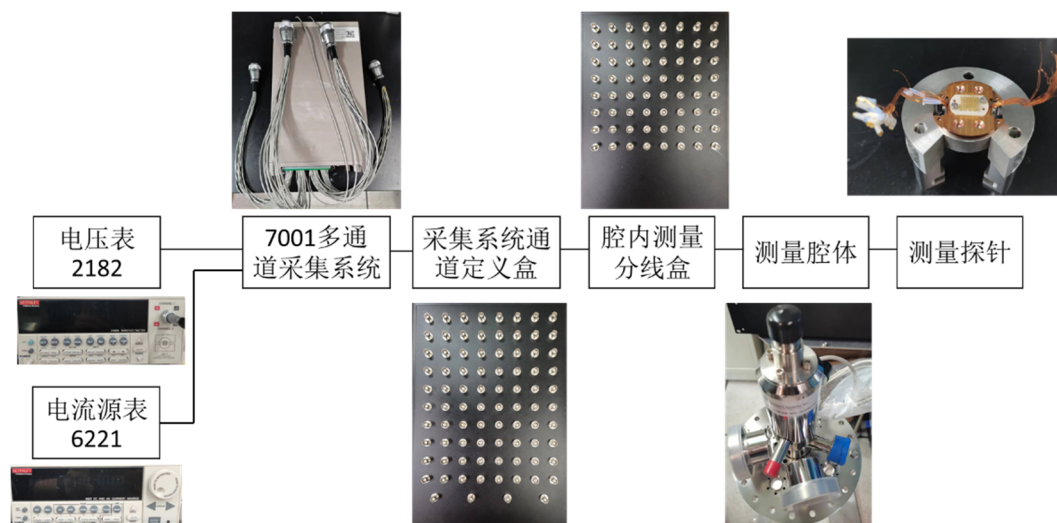


图 5-9 多通道采集系统硬件图。

Figure 5-9 Hardware photograph of multichannel acquisition system.

图 5-9 为多通道采集系统硬件部分。电压表 2182 与电流源表 6221 接入 7001 多通道采集系统后，分别为采集系统处于接通状态的相应 pin 提供电压测量及电流输出。7001 多通道采集系统最多可安装两张多通道采集卡，每一张采集卡能够提供 40 对可自由切换开关状态的通道。在此我们通过 6221 以及 2182 接线定义的方式确定了 20 对通道作为电流源表通道，另外 20 对通道作为电压表的测量通道。64 根测量探针经导线由 feedthrough 连接至腔外，经过腔内分线盒分线后形成与腔体内探针一一对应的阵列。同时 7001 多通道采集系统的线在采集系统通道定义盒中分立成对应于各通道的 BNC 接头。腔内分线盒分立的各 pin 与 7001 多通道采集系统通道定义盒的各 pin 通过 BNC 线可任意地互相相连，从而达到利用该多通道采集系统完成任意通道任意形状薄膜测试的目的。

除通过交换 BNC 接头完成任意通道测试的方法外，我们在测量程序编写过程中也进行了相应的设计，使我们可在测量过程中进行任意单通道以及任意连续通道的测量。图 5-10(a)中红色与绿色分别为电流源与电压测量所对应的测量探针。基于此，我们在测量程序中设计了两种测量模式，分别为图 5-10(a)灰色方框对应的常规模式以及图 5-10(a)灰色+黄色方框所对应的 28 通道测量模式。该 28 通道测量模式在某一方向上可实现单列 7 通道测量。在实际测量过程中，该单列 7 通道可对应于组分或者厚度变化的方向，同一行横向 4 通道所测样品的生长参数基本不变，测量结果可互相对比，用作测量结果重复性的表征。除常规的 R - T 测试外，我们还增加了 I - V 测试的功能。每个通道都可进行任意电流范围的 I - V 测试，从而为材料研究提供更多维度的数据支持。

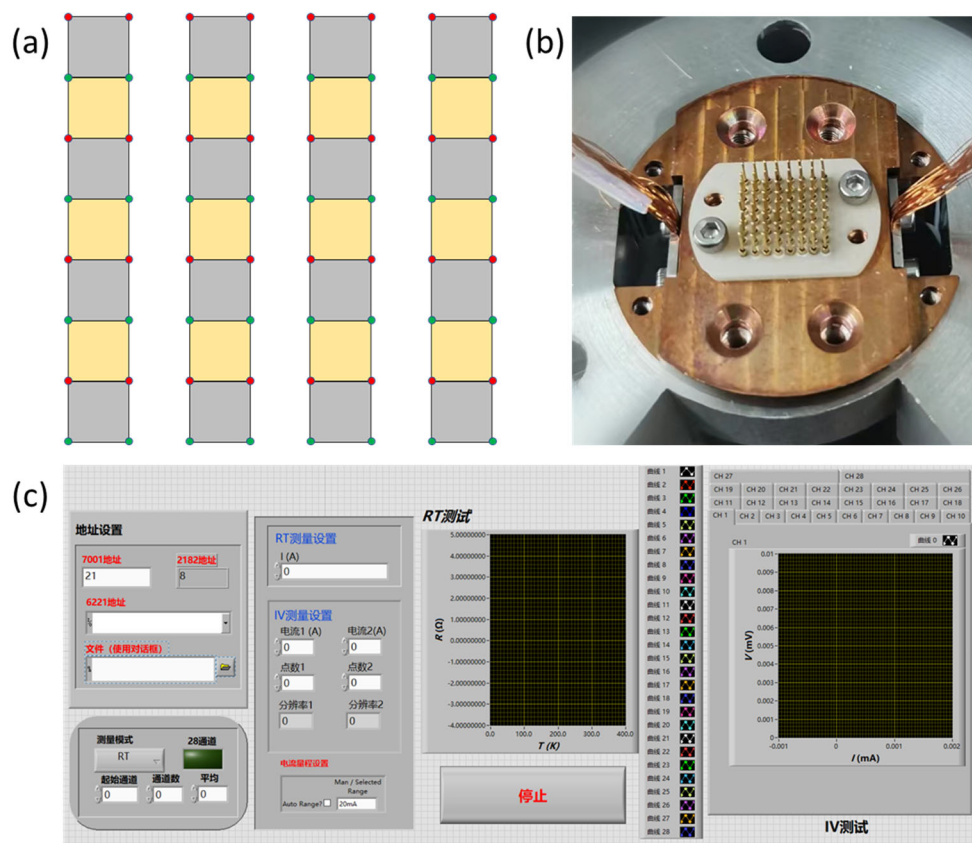


图 5-10 多通道测试功能介绍。(a) 探针阵列示意图，红色点为电流源，绿色点为电压端。(b) 探针阵列实物图。(c) 多通道采集程序 labview 前面板图。

Figure 5-10 The function of multichannel acquisition system. (a) Schematic image of probe array, red points are current pins, green points are voltage pins. (b) Photography of probe array (c) Front panel of multichannel acquisition system Labview program.

5.4 系统初步调试结果

本节我们介绍对腔体核心测量部分探针阵列及其驱动机构的初步调试工作。在调试过程中，我们分别采用了一片厚度为 100 nm 的较为均匀的 FeSe 薄膜以及另一片名义厚度为 30 nm 且颜色呈现梯度变化的 FeSe 薄膜作为测试样品。其调试结果如下。

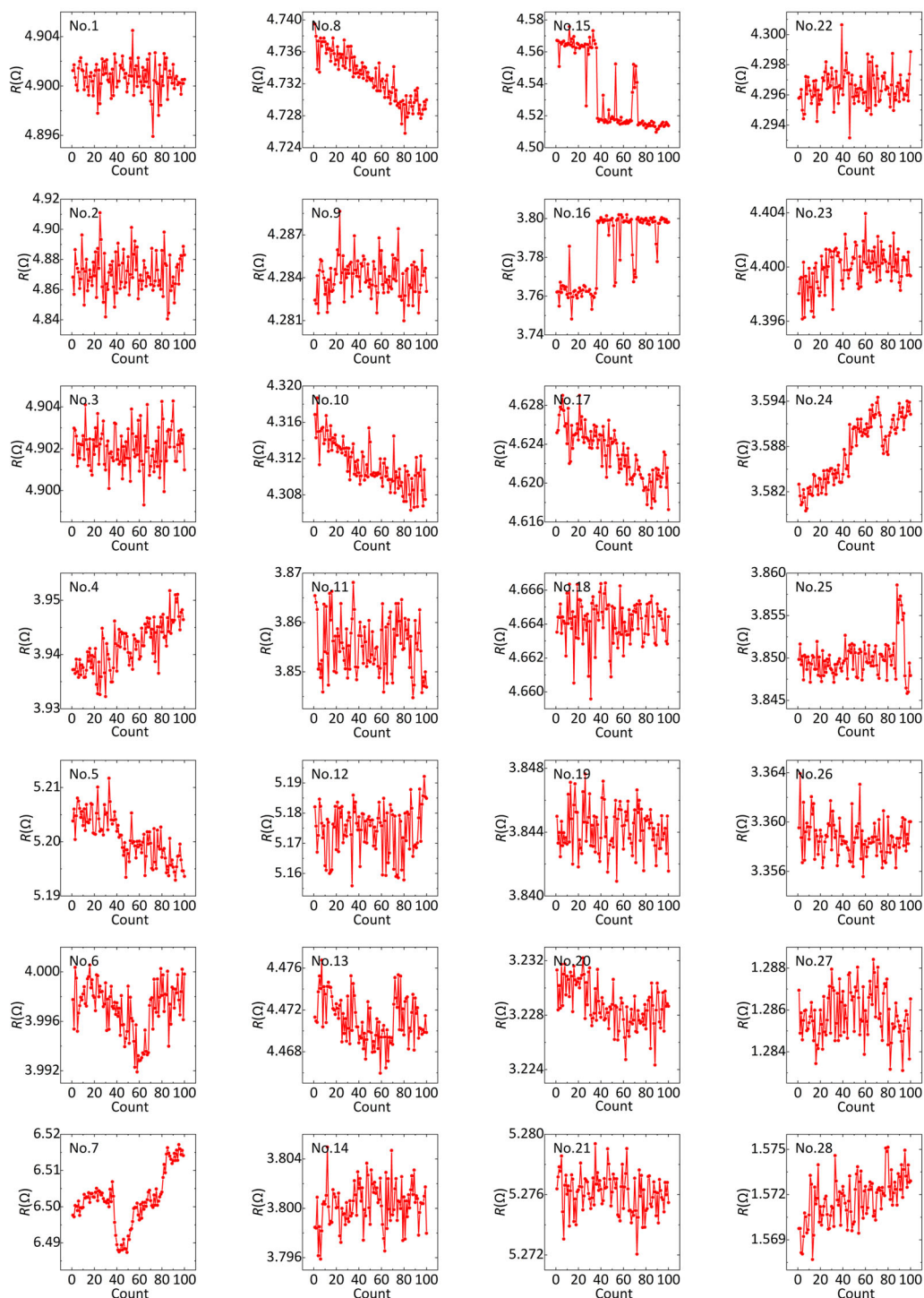
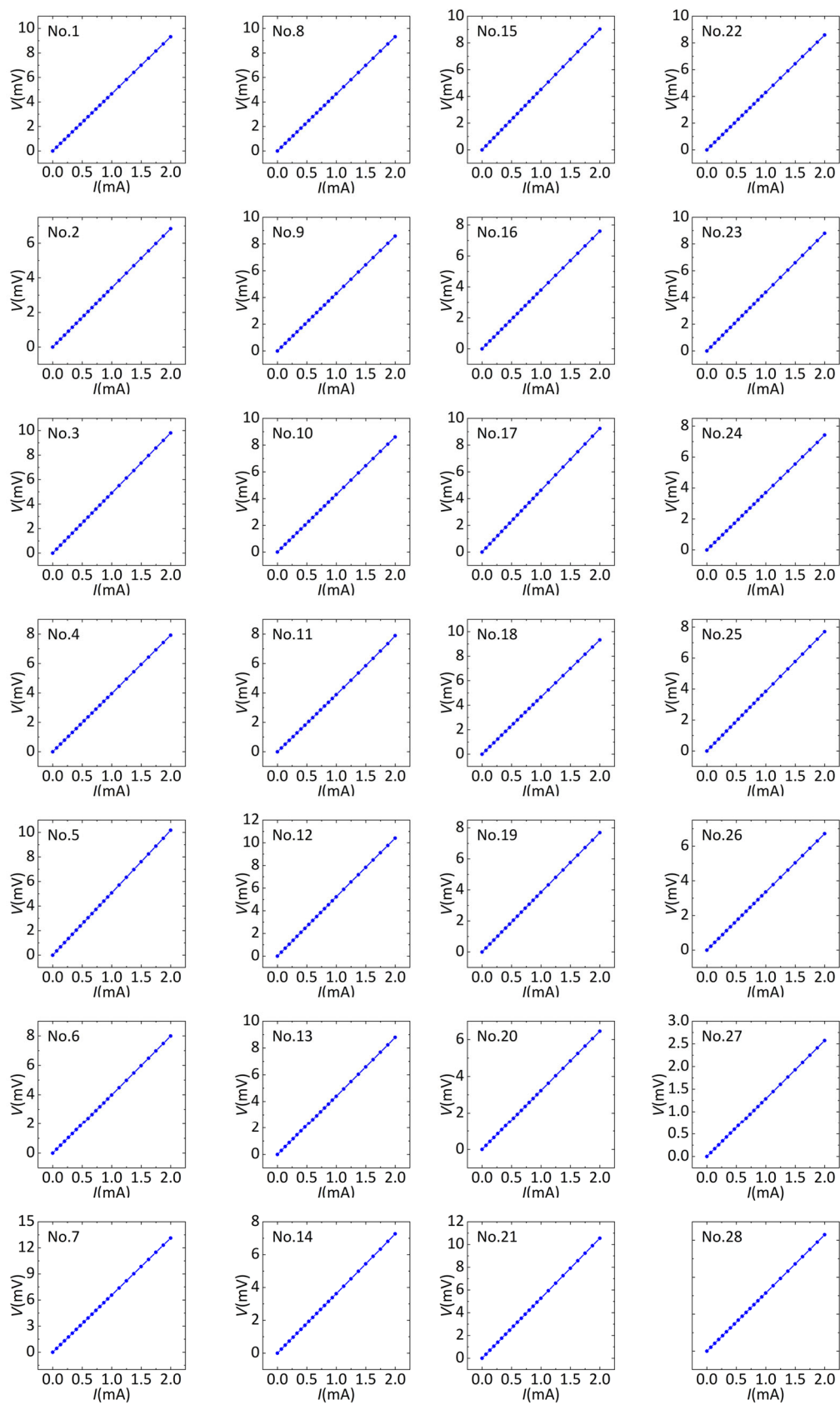


图 5-11 室温下探针阵列的 FeSe 薄膜电阻测试结果。

Figure 5-11 Resistances of FeSe film measured by probe array at room temperature.

图 5-11、5-12 分别为 100 nm 厚的 FeSe 样品的室温电阻及 $I-V$ 测量数据。在 100 次测试过程中所测电阻的波动范围较小，全部 28 条通道测量电阻的上下波动范围皆小于 1%。同时所有通道的 $I-V$ 曲线皆为标准的直线，说明 64 根探针与薄膜之间的接触质量都很好。

图 5-12 室温下探针阵列的 FeSe 薄膜的 $I-V$ 测量结果Figure 5-12 $I-V$ curves of FeSe film measured by probe array at room temperature.

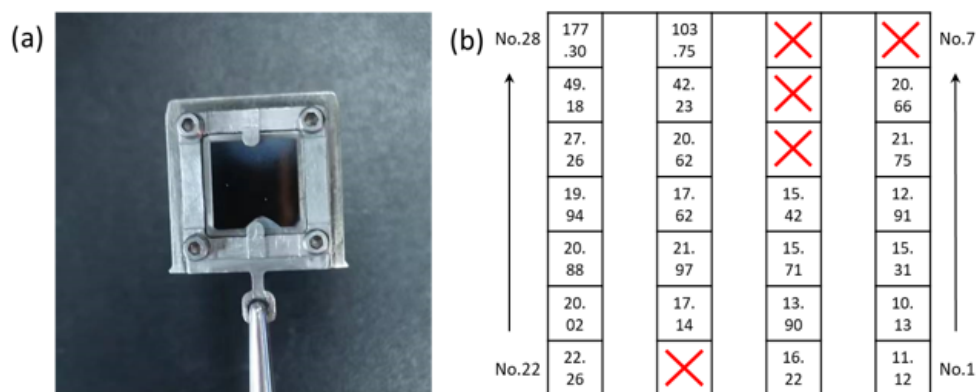


图 5-13 不均匀样品测试结果。(a) 不均匀 FeSe 薄膜实物图。(b) 图(a)薄膜电阻测量结果，(单位：欧姆)。

Figure 5-13 The results of inhomogeneous FeSe film. (a) Photograph of inhomogeneous FeSe film. (b) Resistance chart of FeSe film shown in (a) (unit: ohm).

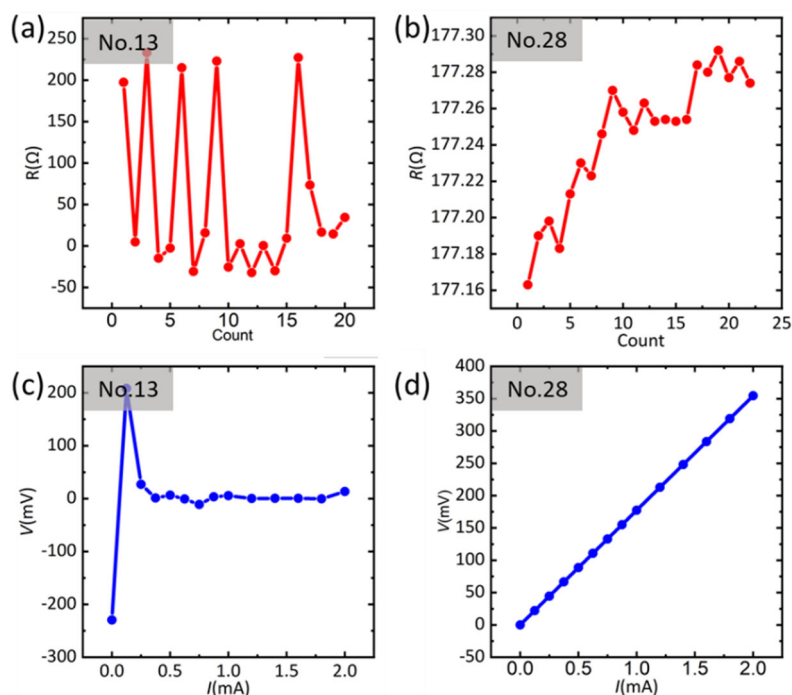


图 5-14 不同薄膜质量典型电学测量结果。(a) 非正常薄膜电阻测量曲线。(b) 正常薄膜电阻测量。(c) 非正常薄膜 $I-V$ 曲线。(d) 正常薄膜 $I-V$ 曲线。

Figure 5-14 Typical electrical transport results of FeSe films with different qualities. (a) Abnormal film resistance curve. (b) Normal film resistance curve. (c) $I-V$ curve of abnormal film. (d) $I-V$ curve of normal film.

图 5-13(a)为所测 30 nm 厚度样品的实物图。样品的上方存在一块白色区域，可能的原因是样品压片过紧而导致该位置附近生长温度偏高，以至于该处薄膜的结晶性较差甚至未成相。通过探针阵列，我们对该薄膜进行了电阻测量，结果如图 5-13(b)所示。除图中红色叉号所在的通道外，其余通道皆可测得准确的样品

电阻，其典型结果如图 5-14(b)(d)所示。该结果与图 5-11、5-12 所示的在 100 nm 厚的薄膜上测的结果几乎完全一致。这表明即使薄膜的厚度仅有 30nm，弹簧探针依旧可以与其形成很好的欧姆接触效果。图 5-14(a)(c)为图 5-13 中红叉位置的测试结果。该位置电阻跳动非常大，甚至出现了正负变化的情况，故无法得出其实际的电阻，同时其 $I-V$ 测量曲线也不再表现出线性行为。这与图 5-14(b)(d)所示正常薄膜(No. 28)测量结果形成了明显的对比。这说明我们可以利用该设备的电阻及 $I-V$ 测量结果定性地判断薄膜的生长质量，将为薄膜的制备提供很好的反馈效果。此外，就整个薄膜的电阻分布而言，同一列电阻整体呈现由下至上逐渐变大的情况，同一行电阻差距较小，与图 5-13(a)所示的实物图所展示的情况基本一致，证明了探针阵列测试结果的合理性，展示了设备在高通量薄膜的表征方面具有重要的应用前景。

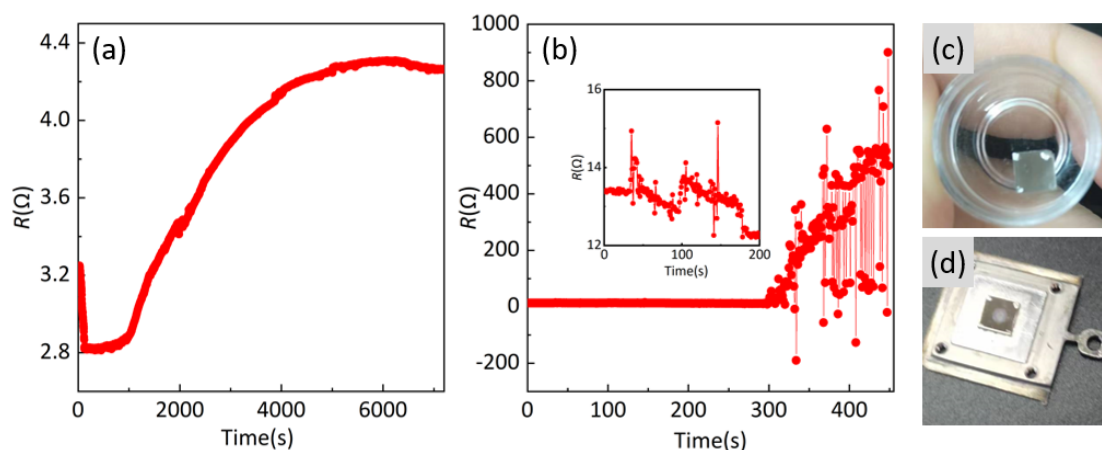


图 5-15 大气环境下探针低温测试结果。(a) FeSe 薄膜电阻测试结果。(b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 薄膜电阻测试结果。(c) 测试前 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 照片。(d) 测试后 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 照片。

Figure 5-15 The resistances of films measured by probe array in air. (a) FeSe. (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. (c) Photography of YBCO before cooling down. (d) Photography of YBCO after cooling down.

图 5-15 为设备在大气环境下通过浇液氮方式降温测量的电阻结果。图(a)为图 5-11 所示均匀 FeSe 薄膜的降温测量结果。测试前期，随着不断地倒入液氮电阻呈现明显的下降趋势，而后系统降至当时环境下的最低温，电阻出现平台，此时，停止加入液氮，继续测量升温数据。整个过程中，电阻随温度有明显的变化，测量的电阻数值稳定无明显跳变。这说明即使在液氮剧烈沸腾的环境下探针与样品依然能够保持很好的接触，系统各测量部件在整个测试过程中运行稳定。图 5-15(b)为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 的测试结果，300 秒之前为室温下测试结果(如插图所示，此时电阻跳动程度远大于 FeSe 薄膜)，在 300 秒后倒入液氮测试，随着系统降温样品电阻呈现出逐渐绝缘的行为。同时，数据点的抖动进一步变大，最终出现了如图 5-14(a)所示测量阻值正负变化的行为。图 5-15(c)(d)分别为倒入液氮前后样品的照片，两者对比非常明显。图(d)所示在样品中心存在一个明显的白斑，这可能

是由倒入液氮后，YBCO 薄膜降温吸附了水汽而引发的样品退化导致。该结果也再一次说明原位测量系统的重要性。

5.5 本章小结

在完成 STM 腔体以及薄膜生长腔体的调试及性能表征后，我们开展了探针阵列腔体的搭建与调试工作。该腔体的搭建将进一步提升系统的运行效率，同时也能够为高质量 FeSe 薄膜这种空气中易退化的样品提供更加准确、多维的表征数据。经过机械、低温以及多通道采集等多个部分的设计及综合考虑后，我们最终完成了测量腔体核心部件的搭建，并在大气下完成了设备的调试与表征，初步展现了设备在高通量测量中的应用前景。

第 6 章 总结与展望

激光分子束外延与扫描电子显微镜联立系统有机地融合了高通量薄膜生长技术与自制 STM 具有的大范围形貌/电子态扫描的功能, 可为超导研究提供更加详实可靠的数据。本论文主要围绕该设备展开, 介绍了设备在超导应用方面的功能调试及升级工作, 我们取得的主要成果如下:

(1) 我们利用高质量的 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶, 结合超导中尚且存在的科学问题, 开展了 STM 腔体在超导研究方面的性能调试。在形貌扫描方面, 我们观察到了同时包含散落原子、 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 重构以及 1×1 晶格等在内的典型表面形貌。结合特征形貌的几何关系, 我们最终确定了 $\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 重构为碱(土)金属层, 1×2 重构以及 1×1 晶格为 As 层, 展示了设备高空间分辨率与优异的稳定性; 在谱学采集方面, 我们分别在不同表面上开展了隧道谱研究, 其中在碱(土)金属层及 As 层表面观察到了清晰的超导相干峰以及玻色模信号, 表征了设备采集超导隧道谱的能力。通过分析不同解理面的隧道谱, 我们发现在 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 单晶中, 表面重构并不会对电子态造成明显的影响。最后我们开展了准粒子相干散射实验, 经傅里叶变换后观察到了清晰的散射环, 所得的散射波矢与 ARPES 给出的能带结果基本吻合, 这进一步表明我们设备具有高的稳定性以及在超导研究方面的巨大应用前景。

(2) 通过不断优化 SrTiO_3 衬底的处理工艺, 我们实现了衬底表面平整度的提升。衬底表面形貌由初期表面起伏大、杂乱无章改善为具备原子级平整的特点。相应地, 薄膜质量也获得了明显的提升。薄膜生长大体可以分为三个阶段: 第一阶段, 薄膜表面起伏较大, 结晶质量差; 第二阶段, 薄膜以螺位错模式生长, 结晶质量获得了明显改善。我们可测得大范围的原子分辨图像, 并观察到双哑铃缺陷以及螺位错导致的原子排列角度的变化。但此类薄膜并不具有超导电性; 第三阶段, 得益于衬底质量的改善, 薄膜生长模式由螺位错改善为层状生长。薄膜质量获得了提升, 其 T_{c0} 超过 20 K。我们在此类薄膜上观察到了亮畴、间隙 Fe 等丰富的形貌特征, 并采集到了超导隧道谱。我们后续将深入研究该 FeSe 薄膜超导电性提升的机制、超导能隙对称性及可能存在的向列序与超导电性相互作用的细节等问题, 这将进一步加深我们对非常规超导电性微观机理的理解。

(3) 为了进一步完善设备功能, 我们进行了探针阵列腔体的搭建与调试。该腔体将为高质量 FeSe 薄膜等这类在空气中易退化的材料提供更加准确、多维的运输数据。经过包括机械、低温以及多通道采集等在内的多个部分的模拟与设计后, 我们完成了测量腔体的整体设计与核心部件的搭建, 并于大气下完成了功能调试与运输表征。调试结果展现了其在大通量测量方面的应用前景。

基于上面已经取得的工作进展, 接下来我们的工作安排是:

(1) 继续开展 FeSe 薄膜的原位 STM 表征工作。首先, 采集更多位置的隧道

谱数据,进一步判断两种能隙的分布,以获得能隙与表面形貌的依赖关系;同时,开展不同厚度 FeSe 薄膜的 STM 实验,获得晶格常数、超导能隙等随厚度的变化规律,进一步研究 FeSe 薄膜超导转变温度提升的机理。

(2) 继续开展原位探针输运腔体的搭建工作。最终目标为在超高真空下完成薄膜的原位电输运表征。利用该腔体,我们可获得 FeSe 薄膜在未退化前的“真正”的超导转变温度,为机理研究提供更多的数据支撑。同时该设备的搭建将为诸多空气敏感材料的电输运测量提供一定的借鉴作用。

(3) 除此之外,虽然该设备是目前高通量研究的尖端设备之一,但作为初代产品不可避免的会存在诸多小问题及相应可升级的空间,我们希望接下来对其进行相应的升级改造,以期能够迭代出更适合实验的更具人性化的设备。

①当前探针阵列腔体中,通过我们的设计可在所有探针与薄膜之间形成很好的欧姆接触,这为我们测试软件的设计提供了很好的硬件保证。在上面的测试软件设计中我们实现了任意连续通道的测试要求,在此基础上,我们可对测量软件进行进一步的升级,在软件中增加与 pin 脚一一对应的可视化按键功能,通过手动按键的方式可实现任意电流源与电压测量端的接通,这将极大增加单次测量 pin 脚的选择性。除此之外,还可增加测量通道列表模式,借助该模式我们可实现任意电流源与任意电压端的排列组合,能够大大提高多通道测量过程中的选择自由度,从而可更加充分灵活地对样品进行相应测量。

②本联立系统的研究对象为超导材料,因此,我们需对系统进行优化,以达到更低温度,从而可兼容更多体系的测试及获得更高的能量分辨率。除此之外,为对其进行充分观测,我们需要从表面形貌,谱学表征甚至准粒子相干散射等诸多方面进行实验,这是一个时间很长的测试过程。但当前受限于上杜瓦的设计,系统的低温持续时间最多不超过 50 小时,这将严重限制对于样品的观测。另一方面,就本系统而言,在补充液氮的过程中,样品会存在一定的无序漂移。对于单一组分薄膜而言,各位置具有很好的均匀性,补充液氮过程中样品的漂移对实际测量结果影响较小。在组合薄膜测量过程中,组分沿长度是连续变化的,液氮的补充过程所导致样品无序漂移可能会导致测量的组分发生变化而影响最终的测试结果。因此从上面两方面考虑,我们需要对系统进行连续流无液氮化升级,从而增加系统的观测时间,增加实验结果的对比性。

参考文献

- [1] K. Kitazawa, Superconductivity: 100th anniversary of its discovery and its future[J], Japanese Journal of Applied Physics, 2011, 51: 010001.
- [2] J.-i. Shimoyama, Potentials of iron-based superconductors for practical future materials[J], Superconductor Science and Technology, 2014, 27: 044002.
- [3] J. Paglione and R. L. Greene, High-temperature superconductivity in iron-based materials[J], Nature Physics, 2010, 6: 645-658.
- [4] Z. Wei, Q. Li, B.-C. Gong, X. Wei, W. Hu, Z. Ni, G. He, M. Qin, A. Kusmartseva, F. V. Kusmartsev, J. Yuan, B. Zhu, Q. Chen, J.-H. Chen, K. Liu and K. Jin, Two superconductor-insulator phase transitions in the spinel oxide $\text{Li}_{1\pm x}\text{Ti}_2\text{O}_{4-\delta}$ induced by ionic liquid gating[J], Physical Review B, 2021, 103: L140501.
- [5] Z.-A. Ren, G.-C. Che, X.-L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X.-L. Shen, Z.-C. Li, L.-L. Sun, F. Zhou and Z.-X. Zhao, Superconductivity and phase diagram in iron-based arsenic-oxides $\text{ReFeAsO}_{1-\delta}$ (Re=rare-earth metal) without fluorine doping[J], EPL (Europhysics Letters), 2008, 83: 17002.
- [6] J. Jaroszynski, S. C. Riggs, F. Hunte, A. Gurevich, D. C. Larbalestier, G. S. Boebinger, F. F. Balakirev, A. Migliori, Z. A. Ren, W. Lu, J. Yang, X. L. Shen, X. L. Dong, Z. X. Zhao, R. Jin, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. K. Christen and D. Mandrus, Comparative high-field magnetotransport of the oxypnictide superconductors $\text{RFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (R=La, Nd) and $\text{SmFeAsO}_{1-\delta}$ [J], Physical Review B, 2008, 78: 064511.
- [7] S. J. Singh, J. Shimoyama, A. Yamamoto, H. Ogino and K. Kishio, Transition Temperature and Upper Critical Field in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ Synthesized at Low Heating Temperatures[J], IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2013, 23: 7300605.
- [8] J. Jaroszynski, F. Hunte, L. Balicas, Y.-j. Jo, I. Raičević, A. Gurevich, D. C. Larbalestier, F. F. Balakirev, L. Fang, P. Cheng, Y. Jia and H. H. Wen, Upper critical fields and thermally-activated transport of $\text{NdFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ single crystal[J], Physical Review B, 2008, 78: 174523.
- [9] J. De Nobel and P. Lindenfeld, The discovery of superconductivity[J], Physics Today, 1996, 49: 40-42.
- [10] W. Meissner and R. Ochsenfeld, Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit[J], Naturwissenschaften, 1933, 21: 787.
- [11] C. J. Gorter and H. Casimir, On supraconductivity I[J], Physica, 1934, 1: 306-320.
- [12] 张裕恒, 超导物理[M], 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2009: 31.
- [13] F. London, H. London and F. A. Lindemann, The electromagnetic equations of

- the superconductor[J], Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences, 1935, 149: 71-88.
- [14] A. B. Pippard, The coherence concept in superconductivity[J], Physica, 1953, 19: 765-774.
- [15] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Theory of superconductivity[J], Physical Review, 1957, 108: 1175-1204.
- [16] W. L. McMillan, Transition temperature of strong-coupled superconductors[J], Physical Review, 1968, 167: 331-344.
- [17] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system[J], Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1986, 64: 189-193.
- [18] K. Nakayama, T. Sato, Y. Sekiba, K. Terashima, P. Richard, T. Takahashi, K. Kudo, N. Okumura, T. Sasaki and N. Kobayashi, Evolution of a pairing-induced pseudogap from the superconducting gap of $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ [J], Physical Review Letters, 2009, 102: 227006.
- [19] Y.-J. Kao, A. P. Iyengar, J. Stajic and K. Levin, Pair-breaking effects in the pseudogap regime: Application to high-temperature superconductors[J], Physical Review B, 2002, 66: 214519.
- [20] T. Kondo, R. Khasanov, T. Takeuchi, J. Schmalian and A. Kaminski, Competition between the pseudogap and superconductivity in the high- T_c copper oxides[J], Nature, 2009, 457: 296-300.
- [21] H. Takagi, B. Batlogg, H. L. Kao, J. Kwo, R. J. Cava, J. J. Krajewski and W. F. Peck, Jr., Systematic evolution of temperature-dependent resistivity in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [J], Physical Review Letters, 1992, 69: 2975-2978.
- [22] R. A. Cooper, Y. Wang, B. Vignolle, O. J. Lipscombe, S. M. Hayden, Y. Tanabe, T. Adachi, Y. Koike, M. Nohara, H. Takagi, C. Proust and N. E. Hussey, Anomalous criticality in the electrical resistivity of electrical resistivity of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [J], Science, 2009, 323: 603-607.
- [23] P. Fournier, P. Mohanty, E. Maiser, S. Darzens, T. Venkatesan, C. J. Lobb, G. Czjzek, R. A. Webb and R. L. Greene, Insulator-metal crossover near optimal doping in $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$: anomalous normal-state low temperature resistivity[J], Physical Review Letters, 1998, 81: 4720-4723.
- [24] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K[J], Journal of the American Chemical Society, 2008, 130: 3296-3297.
- [25] D. J. Scalapino, A common thread: the pairing interaction for unconventional superconductors[J], Reviews of Modern Physics, 2012, 84: 1383-1417.
- [26] U. R. Singh, S. C. White, S. Schmaus, V. Tsurkan, A. Loidl, J. Deisenhofer and P. Wahl, Evidence for orbital order and its relation to superconductivity in $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ [J], science advances, 2015, 1: e1500206.

- [27] F. Kretzschmar, T. Böhm, U. Karahasanović, B. Muschler, A. Baum, D. Jost, J. Schmalian, S. Caprara, M. Grilli, C. Di Castro, J. G. Analytis, J. H. Chu, I. R. Fisher and R. Hackl, Critical spin fluctuations and the origin of nematic order in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [J], *Nature Physics*, 2016, 12: 560-563.
- [28] H.-H. Kuo, J.-H. Chu, J. C. Palmstrom, S. A. Kivelson and I. R. Fisher, Ubiquitous signatures of nematic quantum criticality in optimally doped Fe-based superconductors[J], *Science*, 2016, 352: 958-962.
- [29] C. S. Lian, C. Si and W. Duan, Unveiling charge-density wave, superconductivity, and their competitive nature in two-dimensional NbSe_2 [J], *Nano Letters*, 2018, 18: 2924-2929.
- [30] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, Y. Zhang, S. Onishi, Y. Chen, W. Ruan, C. Ojeda-Aristizabal, H. Ryu, M. T. Edmonds, H.-Z. Tsai, A. Riss, S.-K. Mo, D. Lee, A. Zettl, Z. Hussain, Z.-X. Shen and M. F. Crommie, Characterization of collective ground states in single-layer NbSe_2 [J], *Nature Physics*, 2015, 12: 92-97.
- [31] X. Wang, Y. Yuan, Q. K. Xue and W. Li, Charge ordering in high-temperature superconductors visualized by scanning tunneling microscopy[J], *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2020, 32: 013002.
- [32] T. Desta, G. Kagsay and P. Singh, Coexistence of superconductivity and spin density wave (SDW) in ferropnictide $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [J], *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2016, 29: 1433-1438.
- [33] A. E. Bohmer, F. Hardy, L. Wang, T. Wolf, P. Schweiss and C. Meingast, Superconductivity-induced re-entrance of the orthorhombic distortion in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [J], *Nature Communications*, 2015, 6: 7911.
- [34] C. Pfleiderer, Superconducting phases of f-electron compounds[J], *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81: 1551-1624.
- [35] M. R. Norman, The challenge of unconventional superconductivity[J], *Science*, 2011, 332: 196-200.
- [36] S. Sachdev, M. A. Metlitski, Y. Qi and C. Xu, Fluctuating spin density waves in metals[J], *Physical Review B*, 2009, 80: 155129.
- [37] N. P. Armitage, P. Fournier and R. L. Greene, Progress and perspectives on electron-doped cuprates[J], *Reviews of Modern Physics*, 2010, 82: 2421-2487.
- [38] I. Bozovic, X. He, J. Wu and A. T. Bollinger, Dependence of the critical temperature in overdoped copper oxides on superfluid density[J], *Nature*, 2016, 536: 309-311.
- [39] J. Yuan, Q. Chen, K. Jiang, Z. Feng, Z. Lin, H. Yu, G. He, J. Zhang, X. Jiang, X. Zhang, Y. Shi, Y. Zhang, M. Qin, Z. G. Cheng, N. Tamura, Y. F. Yang, T. Xiang, J. Hu, I. Takeuchi, K. Jin and Z. Zhao, Scaling of the strange-metal scattering in unconventional superconductors[J], *Nature*, 2022, 602: 431-436.
- [40] G. F. Sun, K. W. Wong, B. R. Xu, Y. Xin and D. F. Lu, T_c enhancement of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ by Tl substitution[J], *Physics Letters A*, 1994, 192: 122-124.

- [41] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure[J], *Physical Review Letters*, 1987, 58: 908-910.
- [42] 赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, 黄玉珍, 陈赓华, 唐汝明, 刘贵荣, 崔长庚, 陈烈, 王连忠, 郭树权, 李山林, 毕建清, Ba-Y-Cu 氧化物液氮温区的超导电性[J], *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62: 3923-3924.
- [43] Z.-A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.-L. Shen, C. Zheng, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou and Z.-X. Zhao, Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ [J], *Chinese Physics Letters*, 2008, 25: 2215.
- [44] J. Yuan, V. Stanev, C. Gao, I. Takeuchi and K. Jin, Recent advances in high-throughput superconductivity research[J], *Superconductor Science and Technology*, 2019, 32: 123001.
- [45] H. Saadaoui, Z. Salman, H. Luetkens, T. Prokscha, A. Suter, W. A. MacFarlane, Y. Jiang, K. Jin, R. L. Greene, E. Morenzoni and R. F. Kiefl, The phase diagram of electron-doped $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ [J], *Nature Communications*, 2015, 6: 6041.
- [46] N. W. Ashcroft, Hydrogen dominant metallic alloys: high temperature superconductors?[J], *Physical Review Letters*, 2004, 92: 187002.
- [47] D. Duan, X. Huang, F. Tian, D. Li, H. Yu, Y. Liu, Y. Ma, B. Liu and T. Cui, Pressure-induced decomposition of solid hydrogen sulfide[J], *Physical Review B*, 2015, 91: 180502.
- [48] E. Bertel and A. Menzel, Fluctuating charge order: A universal phenomenon in unconventional superconductivity?[J], *Symmetry*, 2016, 8: 45.
- [49] S. Haindl, E. Kampert, M. Sasase, H. Hiramatsu and H. Hosono, Low anisotropic upper critical fields in $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ thin films with a layered hybrid structure[J], *Superconductor Science and Technology*, 2019, 32: 044003.
- [50] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya and H. Hosono, Iron-based layered superconductor: LaOFeP [J], *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128: 10012-10013.
- [51] X. Zhu, F. Han, G. Mu, B. Zeng, P. Cheng, B. Shen and H.-H. Wen, $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_5$ as a possible parent compound for FeAs-based superconductors[J], *Physical Review B*, 2009, 79: 024516.
- [52] Q. Huang, J. Zhao, J. W. Lynn, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang and P. Dai, Doping evolution of antiferromagnetic order and structural distortion in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [J], *Physical Review B*, 2008, 78: 054529.
- [53] Q. Huang, Y. Qiu, W. Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu and X. H. Chen, Neutron-diffraction measurements of magnetic order and a structural transition in the parent BaFe_2As_2 compound of FeAs-based high-temperature superconductors[J], *Physical Review Letters*, 2008, 101:

- 257003.
- [54] J. E. Hoffman, Spectroscopic scanning tunneling microscopy insights into Fe-based superconductors[J], Reports on Progress in Physics, 2011, 74: 124513.
- [55] C.-L. Song, Y.-L. Wang, Y.-P. Jiang, Z. Li, L. Wang, K. He, X. Chen, X.-C. Ma and Q.-K. Xue, Molecular-beam epitaxy and robust superconductivity of stoichiometric FeSe crystalline films on bilayer graphene[J], Physical Review B, 2011, 84: 020503(R).
- [56] X. Zhu, F. Han, G. Mu, P. Cheng, B. Shen, B. Zeng and H.-H. Wen, Transition of stoichiometric $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ to a superconducting state at 37.2 K[J], Physical Review B, 2009, 79: 220512.
- [57] H. Ogino, Y. Matsumura, Y. Katsura, K. Ushiyama, S. Horii, K. Kishio and J.-i. Shimoyama, Superconductivity at 17 K in $(\text{Fe}_2\text{P}_2)(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)$: a new superconducting layered pnictide oxide with a thick perovskite oxide layer[J], Superconductor Science and Technology, 2009, 22: 075008.
- [58] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan and M.-K. Wu, Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe[J], Proceedings of The National Academy of Sciences of The United States of America, 2008, 105: 14262-14264.
- [59] H. H. Klauss, H. Luetkens, R. Klingeler, C. Hess, F. J. Litterst, M. Kraken, M. M. Korshunov, I. Eremin, S. L. Drechsler, R. Khasanov, A. Amato, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner and B. Büchner, Commensurate spin density wave in LaFeAsO : A local probe study[J], Physical Review Letters, 2008, 101: 077005.
- [60] J.-X. Li, Spin fluctuations and unconventional superconducting pairing[J], Acta Physica Sinica, 2021, 70: 017408.
- [61] T. Imai, K. Ahilan, F. L. Ning, T. M. McQueen and R. J. Cava, Why does undoped FeSe become a high- T_c superconductor under pressure?[J], Physical Review Letters, 2009, 102: 177005.
- [62] P. Wiecki, K. Rana, A. E. Böhmer, Y. Lee, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield and Y. Furukawa, Persistent correlation between superconductivity and antiferromagnetic fluctuations near a nematic quantum critical point in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ [J], Physical Review B, 2018, 98: 020507.
- [63] T. Terashima, N. Kikugawa, S. Kasahara, T. Watashige, T. Shibauchi, Y. Matsuda, T. Wolf, A. E. Böhmer, F. Hardy, C. Meingast, H. v. Löhneysen and S. Uji, Pressure-induced antiferromagnetic transition and phase diagram in FeSe[J], Journal of the Physical Society of Japan, 2015, 84: 063701.
- [64] K. Kothapalli, A. E. Bohmer, W. T. Jayasekara, B. G. Ueland, P. Das, A. Sapkota, V. Taufour, Y. Xiao, E. Alp, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. Kreyssig and A. I. Goldman, Strong cooperative coupling of pressure-induced magnetic order and nematicity in FeSe[J], Nature Communications, 2016, 7: 12728.

- [65] A. I. Coldea, Electronic nematic states tuned by isoelectronic substitution in bulk $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ [J], *Frontiers in Physics*, 2021, 8: 594500.
- [66] S. Hosoi, K. Matsuura, K. Ishida, H. Wang, Y. Mizukami, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda and T. Shibauchi, Nematic quantum critical point without magnetism in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ superconductors[J], *Proceedings of The National Academy of Sciences of The United States of America*, 2016, 113: 8139-8143.
- [67] K. Rana, L. Xiang, P. Wiecki, R. A. Ribeiro, G. G. Lesseux, A. E. Böhmer, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield and Y. Furukawa, Impact of nematicity on the relationship between antiferromagnetic fluctuations and superconductivity in $\text{FeSe}_{0.91}\text{S}_{0.09}$ under pressure[J], *Physical Review B*, 2020, 101: 180503.
- [68] K. Matsuura, Y. Mizukami, Y. Arai, Y. Sugimura, N. Maejima, A. Machida, T. Watanuki, T. Fukuda, T. Yajima, Z. Hiroi, K. Y. Yip, Y. C. Chan, Q. Niu, S. Hosoi, K. Ishida, K. Mukasa, S. Kasahara, J. G. Cheng, S. K. Goh, Y. Matsuda, Y. Uwatoko and T. Shibauchi, Maximizing T_c by tuning nematicity and magnetism in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ superconductors[J], *Nature Communications*, 2017, 8: 1143.
- [69] K. Rana and Y. Furukawa, Relationship between nematicity, antiferromagnetic fluctuations, and superconductivity in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ revealed by NMR[J], *Frontiers in Physics*, 2022, 10: 849284.
- [70] C.-L. Song, Y.-L. Wang, P. Cheng, Y.-P. Jiang, W. Li, T. Zhang, Z. Li, K. He, L. Wang, J.-F. Jia, H.-H. Hung, C. Wu, X. Ma, X. Chen and Q.-K. Xue, Direct observation of nodes and two fold symmetry in FeSe superconductor[J], *Science*, 2011, 332: 1410-1413.
- [71] O. Millo, I. Asulin, O. Yuli, I. Felner, Z.-A. Ren, X.-L. Shen, G.-C. Che and Z.-X. Zhao, Scanning tunneling spectroscopy of $\text{SmFeAsO}_{0.85}$: possible evidence for d -wave order-parameter symmetry[J], *Physical Review B*, 2008, 78: 092505.
- [72] M. H. Pan, X. B. He, G. R. Li, J. F. Wendelken, R. Jin, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus and E. W. Plummer, Temperature and spatial dependence of the superconducting and pseudogap of $\text{NdFeAsO}_{0.86}\text{F}_{0.14}$ [J], 2008, ArXiv: 0808.0895.
- [73] T. Hanaguri, S. Niitaka, K. Kuroki and H. Takagi, Unconventional s -wave superconductivity in $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ [J], *Science*, 2010, 328: 474-476.
- [74] I. Fridman, K. W. Yeh, M. K. Wu and J. Y. T. Wei, STM spectroscopy on superconducting $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ single crystals at 300 mK[J], *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011, 72: 483-485.
- [75] X. Zhou, C. Ye, P. Cai, X. Wang, X. Chen and Y. Wang, Quasiparticle interference of C_2 -symmetric surface states in a LaOFeAs parent compound[J], *Physical Review Letters*, 2011, 106: 087001.
- [76] D. H. Lu, M. Yi, S. K. Mo, A. S. Erickson, J. Analytis, J. H. Chu, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher and Z. X. Shen, Electronic structure of

- the iron-based superconductor LaOFeP[J], *Nature*, 2008, 455: 81-84.
- [77] D. H. Lu, M. Yi, S. K. Mo, J. G. Analytis, J. H. Chu, A. S. Erickson, D. J. Singh, Z. Hussain, T. H. Geballe, I. R. Fisher and Z. X. Shen, ARPES studies of the electronic structure of LaOFe(P,As)[J], *Physica C: Superconductivity*, 2009, 469: 452-458.
- [78] J. J. Hanak, The “multiple-sample concept” in materials research: synthesis, compositional analysis and testing of entire multicomponent systems[J], *Journal of Materials Science*, 1970, 5: 964-971.
- [79] H. Koinuma and I. Takeuchi, Combinatorial solid-state chemistry of inorganic materials[J], *Nature Materials*, 2004, 3: 429-438.
- [80] K. Jin, R. Suchoski, S. Fackler, Y. Zhang, X. Pan, R. L. Greene and I. Takeuchi, Combinatorial search of superconductivity in Fe-B composition spreads[J], *APL Materials*, 2013, 1: 042101.
- [81] X.-D. Xiang, High throughput synthesis and screening for functional materials[J], *Applied Surface Science*, 2004, 223: 54-61.
- [82] X.-D. Xiang, Combinatorial materials synthesis and high-throughput screening: an integrated materials chip approach to mapping phase diagrams and discovery and optimization of functional materials[J], *Biotechnology and Bioengineering*, 1999, 61: 227-241.
- [83] X. D. Xiang, Combinatorial synthesis and high throughput evaluation of functional oxides - a integrated materials chip approach[J], *Materials Science and Engineering: B*, 1998, 56: 246-250.
- [84] X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceño, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen and P. G. Schultz, A combinatorial approach to materials discovery[J], *Science*, 1995, 268: 1738-1740.
- [85] S. D. Kaushik, V. Braccini and S. Patnaik, Magnetic field dependence of vortex activation energy: a comparison between MgB₂, NbSe₂ and Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ superconductors[J], *Pramana*, 2008, 71: 1335-1343.
- [86] S.-H. Baek, T. F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarsstein and E. W. McFarland, Automated electrochemical synthesis and characterization of TiO₂ supported Au nanoparticle electrocatalysts[J], *Measurement Science and Technology*, 2005, 16: 54-59.
- [87] J. Wang and J. R. G. Evans, London university search instrument: a combinatorial robot for high-throughput methods in ceramic science[J], *Journal of Combinatorial Chemistry*, 2005, 7: 665-672.
- [88] I. Van Driessche, J. Feys, S. C. Hopkins, P. Lommens, X. Granados, B. A. Glowacki, S. Ricart, B. Holzapfel, M. Vilardell, A. Kirchner and M. Bäcker, Chemical solution deposition using ink-jet printing for YBCO coated conductors[J], *Superconductor Science and Technology*, 2012, 25: 065017.
- [89] L. Chen, J. Bao, C. Gao, S. Huang, C. Liu and W. Liu, Combinatorial synthesis

- of insoluble oxide library from ultrafine/nano particle suspension using a drop-on-demand inkjet delivery system[J], *Journal of Combinatorial Chemistry*, 2004, 6: 699-702.
- [90] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin and T. E. Mallouk, Combinatorial electrochemistry: a highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts[J], *Science*, 1998, 280: 1735-1737.
- [91] Z. Lin, S. Tu, J. Xu, Y. Shi, B. Zhu, C. Dong, J. Yuan, X. Dong, Q. Chen, Y. Li, K. Jin and Z. Zhao, Phase diagrams on composition-spread $\text{Fe}_y\text{Te}_{1-x}\text{Se}$ films[J], *Science Bulletin*, 2022, 67: 1443-1449.
- [92] Z. Ni, W. Hu, Q. Zhang, Y. Zhang, P. Xiong, Q. Li, J. Yuan, Q. Chen, B. Zhu, H. Zhang, X. Dong, L. Gu and K. Jin, Epitaxial stabilization of an orthorhombic Mg-Ti-O superconductor[J], *Physical Review B*, 2022, 105: 214511.
- [93] L. Bonoldi, M. Sparpaglione and L. Zini, High purity synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ at low oxygen pressure[J], *Applied Physics Letters*, 1992, 61: 964-966.
- [94] Y. S. Chu, A. Tkachuk, S. Vogt, P. Ilinski, D. A. Walko, D. C. Mancini, E. M. Dufresne, L. He and F. Tsui, Structural investigation of CoMnGe combinatorial epitaxial thin films using microfocused synchrotron X-ray[J], *Applied Surface Science*, 2004, 223: 175-182.
- [95] S. Vogt, Y. S. Chu, A. Tkachuk, P. Ilinski, D. A. Walko and F. Tsui, Composition characterization of combinatorial materials by scanning X-ray fluorescence microscopy using microfocused synchrotron X-ray beam[J], *Applied Surface Science*, 2004, 223: 214-219.
- [96] K. C. Hewitt, P. A. Casey, R. J. Sanderson, M. A. White and R. Sun, High-throughput resistivity apparatus for thin-film combinatorial libraries[J], *Review of Scientific Instruments*, 2005, 76: 093906.
- [97] B. Leridon, J. Vanacken, T. Wambecq and V. V. Moshchalkov, Paraconductivity of underdoped $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ thin-film superconductors using high magnetic fields[J], *Physical Review B*, 2007, 76: 012503.
- [98] M. Qin, X. Jiang, L. Zhang, R. Zhang, F. Chen, J. Xu, Z. Wei, P. Xiong, X. Zhang, L. Xu, J. Yuan, B. Zhu, Q. Chen, B. Leridon, K. Jin and Z. Zhao, Granular metallicity as a minimal normal state for superconductivity[J], *Physical Review B*, 2021, 104: 174511.
- [99] K. Hasegawa, P. Ahmet, N. Okazaki, T. Hasegawa, K. Fujimoto, M. Watanabe, T. Chikyow and H. Koinuma, Amorphous stability of HfO_2 based ternary and binary composition spread oxide films as alternative gate dielectrics[J], *Applied Surface Science*, 2004, 223: 229-232.
- [100] K. S. Chang, M. Aronova, O. Famodu, I. Takeuchi, S. E. Lofland, J. Hattrick-Simpers and H. Chang, Multimode quantitative scanning microwave microscopy of in situ grown epitaxial $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ composition spreads[J],

- Applied Physics Letters, 2001, 79: 4411-4413.
- [101] Y. Cao, A. Mishchenko, G. L. Yu, E. Khestanova, A. P. Rooney, E. Prestat, A. V. Kretinin, P. Blake, M. B. Shalom, C. Woods, J. Chapman, G. Balakrishnan, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, B. A. Piot, M. Potemski, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. K. Geim and R. V. Gorbachev, Quality heterostructures from two-dimensional crystals unstable in air by their assembly in inert atmosphere[J], Nano Letters, 2015, 15: 4914-4921.
- [102] Y. H. Kim, S. Y. Kim, Y. Kim, J. M. Ok, C. Kwon, S. W. Lee and J. S. Kim, Simple fabrication method for atomically-thin crystal devices with polymer passivation[J], Synthetic Metals, 2016, 216: 98-102.
- [103] N. E. Staley, J. Wu, P. Eklund, Y. Liu, L. Li and Z. Xu, Electric field effect on superconductivity in atomically thin flakes of NbSe₂[J], Physical Review B, 2009, 80: 184505.
- [104] J. Zippel, M. Lorenz, G. Benndorf and M. Grundmann, Persistent layer-by-layer growth for pulsed-laser homoepitaxy of (0001) ZnO[J], physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters, 2012, 6: 433-435.
- [105] T.-W. Kim, N. Matsuki, J. Ohta and H. Fujioka, Characteristics of AlN/Ni(111) heterostructures and their application to epitaxial growth of GaN[J], Japanese Journal of Applied Physics, 2006, 45: L396-L398.
- [106] G. Binnig and H. Rohrer, Scanning tunneling microscopy[J], Surface Science, 1983, 126: 236-244.
- [107] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, 7×7 reconstruction on Si(111) resolved in real space[J], Physical Review Letters, 1983, 50: 120-123.
- [108] S. N. Kempkes, M. R. Slot, S. E. Freney, S. J. M. Zevenhuizen, D. Vanmaekelbergh, I. Swart and C. M. Smith, Design and characterization of electrons in a fractal geometry[J], Nature Physics, 2019, 15: 127-131.
- [109] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope[J], Nature, 1990, 344: 524-526.
- [110] Y.-A. Li, D. Wu, D.-L. Wang, H. Hu and Y. Pan, Investigation of artificial quantum structures constructed by atom manipulation[J], Acta Physica Sinica, 2021, 70: 020071.
- [111] B. C. Stipe, M. A. Rezaei and W. Ho, Single-molecule vibrational spectroscopy and microscopy[J], Science, 1998, 280: 1732-1735.
- [112] K. Zhao, Y. F. Lv, S. H. Ji, X. Ma, X. Chen and Q. K. Xue, Scanning tunneling microscopy studies of topological insulators[J], Journal of Physics: Condensed Matter, 2014, 26: 394003.
- [113] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz and D. M. Eigler, Single-atom spin-flip spectroscopy[J], Science, 2004, 306: 466-469.
- [114] S. H. Pan, E. W. Hudson, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida and J. C. Davis, Imaging the effects of individual zinc impurity atoms on superconductivity in

- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [J], *Nature*, 2000, 403: 746-750.
- [115] G. He, Z. Wei, Z. Feng, X. Yu, B. Zhu, L. Liu, K. Jin, J. Yuan and Q. Huan, Combinatorial laser molecular beam epitaxy system integrated with specialized low-temperature scanning tunneling microscopy[J], *Review of Scientific Instruments*, 2020, 91: 013904.
- [116] W. Ruan, X. Li, C. Hu, Z. Hao, H. Li, P. Cai, X. Zhou, D.-H. Lee and Y. Wang, Visualization of the periodic modulation of Cooper pairing in a cuprate superconductor[J], *Nature Physics*, 2018, 14: 1178-1182.
- [117] A. V. Balatsky, I. Vekhter and J.-X. Zhu, Impurity-induced states in conventional and unconventional superconductors[J], *Reviews of Modern Physics*, 2006, 78: 373-433.
- [118] B. B. Zhou, S. Misra, E. H. da Silva Neto, P. Aynajian, R. E. Baumbach, J. D. Thompson, E. D. Bauer and A. Yazdani, Visualizing nodal heavy fermion superconductivity in CeCoIn_5 [J], *Nature Physics*, 2013, 9: 474-479.
- [119] Q. Fan, W. H. Zhang, X. Liu, Y. J. Yan, M. Q. Ren, R. Peng, H. C. Xu, B. P. Xie, J. P. Hu, T. Zhang and D. L. Feng, Plain s-wave superconductivity in single-layer FeSe on SrTiO_3 probed by scanning tunnelling microscopy[J], *Nature Physics*, 2015, 11: 946-952.
- [120] M. Kanai, T. Kawai and S. Kawai, Atomic layer and unit cell layer growth of $(\text{Ca},\text{Sr})\text{CuO}_2$ thin film by laser molecular beam epitaxy[J], *Applied Physics Letters*, 1991, 58: 771-773.
- [121] 于和善, 基于组合薄膜建立电子型铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 高维相图[D], 北京: 中国科学院物理研究所, 2017.
- [122] 贾艳丽, 过渡金属氧化物超导薄膜的制备及物性研究[D], 北京: 中国科学院物理研究所, 2018.
- [123] 林泽丰, 高温超导组合薄膜的制备与物性研究[D], 北京: 中国科学院物理研究所, 2022.
- [124] E. Bauer and H. Poppa, Recent advances in epitaxy[J], *Thin Solid Films*, 1972, 12: 167-185.
- [125] J. Z. Liu and L. Li, The growth mechanism of pulsed laser deposited and DC magnetron sputtered high T_c $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ thin films[J], *Physica C: Superconductivity*, 1997, 282-287: 549-550.
- [126] 张端明, 赵修建, 李智华, 赵青南, 关丽, 韩建军, 脉冲激光沉积动力学与玻璃基薄膜[M], 武汉: 湖北科学技术出版社, 2003:183.
- [127] 冯中沛, 基于高通量技术的超导组合薄膜制备及其物性研究[D], 北京: 中国科学院物理研究所, 2019.
- [128] I. Giaever, Energy gap in superconductors measured by electron tunneling[J], *Physical Review Letters*, 1960, 5: 147-148.
- [129] H. J. Levinstein and J. E. Kunzler, Observation of energy gaps in β -tungstens

- and other superconductors using a simplified tunneling technique[J], *Physics Letters*, 1966, 20: 581-583.
- [130] C.-L. Song and J. E. Hoffman, Pairing insights in iron-based superconductors from scanning tunneling microscopy[J], *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2013, 17: 39-48.
- [131] Ø. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod and C. Renner, Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors[J], *Reviews of Modern Physics*, 2007, 79: 353-419.
- [132] J. Bardeen, Tunnelling from a many-particle point of view[J], *Physical Review Letters*, 1961, 6: 57-59.
- [133] J. Tersoff and D. R. Hamann, Theory and application for the scanning tunneling microscope[J], *Physical Review Letters*, 1983, 50: 1998-2001.
- [134] U. R. Singh, S. C. White, S. Schmaus, V. Tsurkan, A. Loidl, J. Deisenhofer and P. Wahl, Spatial inhomogeneity of the superconducting gap and order parameter in $\text{FeSe}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ [J], *Physical Review B*, 2013, 88: 155124.
- [135] J. -X. Yin, Zheng Wu, X. Huang, J. -H. Wang, Z. -Y. Ye, Rui Wu, X. -X. Wu, X. -J. Liang, H. -Q. Mao, Y.-Y. Z. Jian Li, C. -S. Ting, J. -P. Hu, Z. Q. Wang, P. -H. Hor, H. Ding and S. H. Pan, Cooper pairing and phase coherence in iron superconductor $\text{Fe}_{1+x}(\text{Te,Se})$ [J], 2016, arXiv: 1602.04961.
- [136] A. Li, J.-X. Yin, J. Wang, Z. Wu, J. Ma, A. S. Sefat, B. C. Sales, D. G. Mandrus, M. A. McGuire, R. Jin, C. Zhang, P. Dai, B. Lv, C.-W. Chu, X. Liang, P. H. Hor, C. S. Ting and S. H. Pan, Surface terminations and layer-resolved tunneling spectroscopy of the 122 iron pnictide superconductors[J], *Physical Review B*, 2019, 99: 134520.
- [137] K. Koepf, S. Johnston, E. van Heumen, Y. Huang, J. Kaas, J. B. Goedkoop, M. S. Golden and J. van den Brink, Surface adatom conductance filtering in scanning tunneling spectroscopy of co-doped BaFe_2As_2 iron pnictide superconductors[J], *Physical Review Letters*, 2012, 109: 127001.
- [138] M. L. Teague, G. K. Drayna, G. P. Lockhart, P. Cheng, B. Shen, H. H. Wen and N. C. Yeh, Measurement of a sign-changing two-gap superconducting phase in electron-doped $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ single crystals using scanning tunneling spectroscopy[J], *Physical Review Letters*, 2011, 106: 087004.
- [139] Q. Wang, P. Kong, W. Shi, C. Pei, C. Wen, L. Gao, Y. Zhao, Q. Yin, Y. Wu, G. Li, H. Lei, J. Li, Y. Chen, S. Yan and Y. Qi, Charge density wave orders and enhanced superconductivity under pressure in the Kagome metal CsV_3Sb_5 [J], *Advanced Materials*, 2021, 33: 2102813.
- [140] Z. Du, H. Li and K. Fujita, Atomic-scale visualization of the cuprate pair density wave state[J], *Journal of the Physical Society of Japan*, 2021, 90: 111003.
- [141] H. Murakami and R. Aoki, LT-STM/STS observation on different atomic

- layers of BSCCO (2212)[J], *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1995, 56: 1807-1808.
- [142] Y. Gao, Y. Yu, T. Zhou, H. Huang and Q.-H. Wang, Hidden sign-changing s -wave superconductivity in monolayer FeSe[J], *Physical Review B*, 2016, 94: 144512.
- [143] J. Kim, G. A. Fiete, H. Nam, A. H. MacDonald and C.-K. Shih, Universal quenching of the superconducting state of two-dimensional nanosize Pb-island structures[J], *Physical Review B*, 2011, 84: 014517.
- [144] K. Ichimura, J. Ishioka, T. Kurosawa, K. Inagaki, M. Oda, S. Tanda, H. Takahashi, H. Okada, Y. Kamihara, M. Hirano and H. Hosono, Superconducting gap and pseudogap structure in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ probed by STM/STS[J], *Journal of the Physical Society of Japan*, 2008, 77: 151-152.
- [145] C. L. Song, Y. L. Wang, Y. P. Jiang, Z. Li, L. Wang, K. He, X. Chen, J. E. Hoffman, X. C. Ma and Q. K. Xue, Imaging the electron-boson coupling in superconducting FeSe films using a scanning tunneling microscope[J], *Physical Review Letters*, 2014, 112: 057002.
- [146] C.-L. Song, Y. Yin, M. Zech, T. Williams, M. M. Yee, G.-F. Chen, J.-L. Luo, N.-L. Wang, E. W. Hudson and J. E. Hoffman, Dopant clustering, electronic inhomogeneity, and vortex pinning in iron-based superconductors[J], *Physical Review B*, 2013, 87: 214519.
- [147] G. D. Nguyen, M. Fu, Q. Zou, L. D. Sanjeeva, A. P. Li, A. S. Sefat and Z. Gai, Nanoscale superconducting states in the Fe-based filamentary superconductor of Pr-doped CaFe_2As_2 [J], *Nanomaterials (Basel)*, 2021, 11: 1019.
- [148] Y. Yin, M. Zech, T. L. Williams, X. F. Wang, G. Wu, X. H. Chen and J. E. Hoffman, Scanning tunneling spectroscopy and vortex imaging in the iron pnictide superconductor $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$ [J], *Physical Review Letters*, 2009, 102: 097002.
- [149] S. Misra, S. Oh, D. J. Hornbaker, T. DiLuccio, J. N. Eckstein and A. Yazdani, Atomic scale imaging and spectroscopy of a CuO_2 plane at the surface of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [J], *Physical Review Letters*, 2002, 89: 087002.
- [150] Y. Zhong, Y. Wang, S. Han, Y.-F. Lv, W.-L. Wang, D. Zhang, H. Ding, Y.-M. Zhang, L. Wang, K. He, R. Zhong, J. A. Schneeloch, G.-D. Gu, C.-L. Song, X.-C. Ma and Q.-K. Xue, Nodeless pairing in superconducting copper-oxide monolayer films on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [J], *Science Bulletin*, 2016, 61: 1239-1247.
- [151] V. B. Nascimento, A. Li, D. R. Jayasundara, Y. Xuan, J. O'Neal, S. Pan, T. Y. Chien, B. Hu, X. B. He, G. Li, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, M. H. Pan, J. Zhang, R. Jin and E. W. Plummer, Surface geometric and electronic structures of $\text{BaFe}_2\text{As}_2(001)$ [J], *Physical Review Letters*, 2009, 103: 076104.
- [152] T. Nishizaki, Y. Nakajima, T. Tamegai and N. Kobayashi, Surface structure and

- superconductivity in $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.93}\text{Co}_{0.07})_2\text{As}_2$ probed by scanning tunneling microscopy/spectroscopy[J], *Journal of the Physical Society of Japan*, 2011, 80: 014710.
- [153] I. Zeljkovic, D. Huang, C.-L. Song, B. Lv, C.-W. Chu and J. E. Hoffman, Nanoscale surface element identification and dopant homogeneity in the high- T_c superconductor $\text{Pr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [J], *Physical Review B*, 2013, 87: 201108.
- [154] T.-M. Chuang, M. P. Allan, J. Lee, Y. Xie, N. Ni, S. L. Bud'ko, G. S. Boebinger, P. C. Canfield and J. C. Davis, Nematic electronic structure in the “parent” state of the iron-based superconductor $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [J], *Science*, 2010, 327: 181-184.
- [155] G. Li, L. Liang, Q. Li, M. Pan, V. B. Nascimento, X. He, A. B. Karki, V. Meunier, R. Jin, J. Zhang and E. W. Plummer, Role of antiferromagnetic ordering in the (1×2) surface reconstruction of $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [J], *Physical Review Letters*, 2014, 112: 077205.
- [156] F. Masee, S. de Jong, Y. Huang, J. Kaas, E. van Heumen, J. B. Goedkoop and M. S. Golden, Cleavage surfaces of the $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ and $\text{Fe}_y\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ superconductors: a combined STM plus LEED study[J], *Physical Review B*, 2009, 80: 140507.
- [157] H. Zhang, J. Dai, Y. Zhang, D. Qu, H. Ji, G. Wu, X. F. Wang, X. H. Chen, B. Wang, C. Zeng, J. Yang and J. G. Hou, $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ structure and charge inhomogeneity at the surface of superconducting $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ ($x=0-0.32$)[J], *Physical Review B*, 2010, 81: 140520.
- [158] A. Iyo, K. Kawashima, T. Kinjo, T. Nishio, S. Ishida, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Kihou, H. Eisaki and Y. Yoshida, New-structure-type Fe-based superconductors: $\text{CaAFe}_4\text{As}_4$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) and $\text{SrAFe}_4\text{As}_4$ ($A = \text{Rb}, \text{Cs}$)[J], *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138: 3410-3415.
- [159] S. L. Bud'ko, T. Kong, W. R. Meier, X. Ma and P. C. Canfield, ^{57}Fe Mössbauer study of stoichiometric iron-based superconductor $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$: a comparison to KFe_2As_2 and CaFe_2As_2 [J], *Philosophical Magazine*, 2017, 97: 2689-2703.
- [160] F. Lochner, F. Ahn, T. Hickel and I. Eremin, Electronic properties, low-energy Hamiltonian, and superconducting instabilities in $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ [J], *Physical Review B*, 2017, 96: 094521.
- [161] L. Cao, Y. Song, Y.-B. Liu, Q. Zheng, G. Han, W. Liu, M. Li, H. Chen, Y. Xing, G.-H. Cao, H. Ding, X. Lin, S. Du, Y.-Y. Zhang, G. Li, Z. Wang and H.-J. Gao, The As-surface of an iron-based superconductor $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ [J], *Nano Research*, 2021, 14: 3921-3925.
- [162] W. R. Meier, T. Kong, S. L. Bud'ko and P. C. Canfield, Optimization of the crystal growth of the superconductor $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ from solution in the $\text{FeAs}-\text{CaFe}_2\text{As}_2-\text{KFe}_2\text{As}_2$ system[J], *Physical Review Materials*, 2017, 1: 013401.

- [163] W. Duan, K. Chen, W. Hong, X. Chen, H. Yang, S. Li, H. Luo and H.-H. Wen, Single-particle tunneling spectroscopy and superconducting gaps in the layered iron-based superconductor $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ [J], *Physical Review B*, 2021, 103: 214518.
- [164] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, K. K. Gomes, A. Yazdani, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang and M. Z. Hasan, Experimental determination of the microscopic origin of magnetism in parent iron pnictides[J], 2008, arXiv: 0812.2289.
- [165] M. Gao, F. Ma, Z.-Y. Lu and T. Xiang, Surface structures of ternary iron arsenides AFe_2As_2 ($\text{A}=\text{Ba}$, Sr , or Ca)[J], *Physical Review B*, 2010, 81: 193409.
- [166] F. C. Niestemski, Von Braun Nascimento, Biao Hu, Ward Plummer, J. Gillett, Suchitra Sebastian, Z. Q. Wang and V. Madhavan, Unveiling the atomic and electronic structure at the surface of the parent pnictide SrFe_2As_2 [J], 2009, arXiv: 0906.2761.
- [167] K. Cho, A. Fente, S. Teknowijoyo, M. A. Tanatar, K. R. Joshi, N. M. Nusran, T. Kong, W. R. Meier, U. Kaluarachchi, I. Guillamón, H. Suderow, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield and R. Prozorov, Nodeless multiband superconductivity in stoichiometric single-crystalline $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ [J], *Physical Review B*, 2017, 95: 100502(R).
- [168] D. Mou, T. Kong, W. R. Meier, F. Lochner, L. L. Wang, Q. Lin, Y. Wu, S. L. Bud'ko, I. Eremin, D. D. Johnson, P. C. Canfield and A. Kaminski, Enhancement of the superconducting gap by nesting in $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$: A new high temperature superconductor[J], *Physical Review Letters*, 2016, 117: 277001.
- [169] A. Fente, W. R. Meier, T. Kong, V. G. Kogan, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, I. Guillamón and H. Suderow, Influence of multiband sign-changing superconductivity on vortex cores and vortex pinning in stoichiometric high- T_c $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ [J], *Physical Review B*, 2018, 97: 134501.
- [170] Z. Wang, H. Yang, D. Fang, B. Shen, Q.-H. Wang, L. Shan, C. Zhang, P. Dai and H.-H. Wen, Close relationship between superconductivity and the bosonic mode in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ and $\text{Na}(\text{Fe}_{0.975}\text{Co}_{0.025})\text{As}$ [J], *Nature Physics*, 2012, 9: 42-48.
- [171] S. Chi, R. Aluru, S. Grothe, A. Kreisel, U. R. Singh, B. M. Andersen, W. N. Hardy, R. Liang, D. A. Bonn, S. A. Burke and P. Wahl, Imaging the real space structure of the spin fluctuations in an iron-based superconductor[J], *Nature Communications*, 2017, 8: 15996.
- [172] C. Chen, C. Liu, Y. Liu and J. Wang, Bosonic mode and impurity-scattering in monolayer $\text{Fe}(\text{Te},\text{Se})$ high-temperature superconductors[J], *Nano Letters*, 2020, 20: 2056-2061.
- [173] T. Xie, Y. Wei, D. Gong, T. Fennell, U. Stuhr, R. Kajimoto, K. Ikeuchi, S. Li, J. Hu and H. Luo, Odd and even modes of neutron spin resonance in the bilayer

- iron-based superconductor $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ [J], *Physical Review Letters*, 2018, 120: 267003.
- [174] K. Iida, M. Ishikado, Y. Nagai, H. Yoshida, A. D. Christianson, N. Murai, K. Kawashima, Y. Yoshida, H. Eisaki and A. Iyo, Spin resonance in the new-structure-type iron-based superconductor $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ [J], *Journal of the Physical Society of Japan*, 2017, 86: 093703.
- [175] S. R. Saha, N. P. Butch, T. Drye, J. Magill, S. Ziemak, K. Kirshenbaum, P. Y. Zavalij, J. W. Lynn and J. Paglione, Structural collapse and superconductivity in rare-earth-doped CaFe_2As_2 [J], *Physical Review B*, 2012, 85: 024525.
- [176] X. Chen, W. Duan, X. Fan, W. Hong, K. Chen, H. Yang, S. Li, H. Luo and H. H. Wen, Friedel oscillations of vortex bound states under extreme quantum limit in $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ [J], *Physical Review Letters*, 2021, 126: 257002.
- [177] W. R. Meier, T. Kong, U. S. Kaluarachchi, V. Taufour, N. H. Jo, G. Drachuck, A. E. Böhmer, S. M. Saunders, A. Sapkota, A. Kreyssig, M. A. Tanatar, R. Prozorov, A. I. Goldman, F. F. Balakirev, A. Gurevich, S. L. Bud'ko and P. C. Canfield, Anisotropic thermodynamic and transport properties of single-crystalline $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ [J], *Physical Review B*, 2016, 94: 064501.
- [178] M. Bristow, W. Knafo, P. Reiss, W. Meier, P. C. Canfield, S. J. Blundell and A. I. Coldea, Competing pairing interactions responsible for the large upper critical field in a stoichiometric iron-based superconductor $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ [J], *Physical Review B*, 2020, 101: 134502.
- [179] J. X. Yin, X. X. Wu, J. Li, Z. Wu, J. H. Wang, C. S. Ting, P. H. Hor, X. J. Liang, C. L. Zhang, P. C. Dai, X. C. Wang, C. Q. Jin, G. F. Chen, J. P. Hu, Z. Q. Wang, A. Li, H. Ding and S. H. Pan, Orbital selectivity of layer-resolved tunneling in the iron-based superconductor $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [J], *Physical Review B*, 2020, 102: 054515.
- [180] W. L. Zhang, W. R. Meier, T. Kong, P. C. Canfield and G. Blumberg, High- T_c superconductivity in $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ in absence of nematic fluctuations[J], *Physical Review B*, 2018, 98: 140501(R).
- [181] P. K. Biswas, A. Iyo, Y. Yoshida, H. Eisaki, K. Kawashima and A. D. Hillier, Signature of multigap nodeless superconductivity in $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ [J], *Physical Review B*, 2017, 95: 140505(R).
- [182] D. Torsello, K. Cho, K. R. Joshi, S. Ghimire, G. A. Ummarino, N. M. Nusran, M. A. Tanatar, W. R. Meier, M. Xu, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, G. Ghigo and R. Prozorov, Analysis of the London penetration depth in Ni-doped $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ [J], *Physical Review B*, 2019, 100: 094513.
- [183] R. Yang, Y. Dai, B. Xu, W. Zhang, Z. Qiu, Q. Sui, C. C. Homes and X. Qiu, Anomalous phonon behavior in superconducting $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$: an optical study[J], *Physical Review B*, 2017, 95: 064506.
- [184] Y. Cai, T. Xie, H. Yang, D. Wu, J. Huang, W. Hong, L. Cao, C. Liu, C. Li, Y.

- Xu, Q. Gao, T. Miao, G. Liu, S. Li, L. Huang, H. Luo, Z. Xu, H. Gao, L. Zhao and X. J. Zhou, Common (π, π) band folding and surface reconstruction in FeAs-based superconductors[J], Chinese Physics Letters, 2021, 38: 057404.
- [185] S. Iimura and H. Hosono, Heavily hydride-ion-doped 1111-type iron-based superconductors: synthesis, physical properties and electronic structure[J], Journal of the Physical Society of Japan, 2020, 89: 051006.
- [186] H. Luetkens, H. H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O. J. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner and B. Buchner, The electronic phase diagram of the $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ superconductor[J], Nature Materials, 2009, 8: 305-309.
- [187] I. I. Mazin and J. Schmalian, Pairing symmetry and pairing state in ferropnictides: Theoretical overview[J], Physica C: Superconductivity, 2009, 469: 614-627.
- [188] I. I. Mazin, S. A. J. Kimber and D. N. Argyriou, Quasiparticle interference in antiferromagnetic parent compounds of iron-based superconductors[J], Physical Review B, 2011, 83: 052501.
- [189] T. Kato, Y. Mizuguchi, H. Nakamura, T. Machida, H. Sakata and Y. Takano, Local density of states and superconducting gap in the iron chalcogenide superconductor $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ observed by scanning tunneling spectroscopy[J], Physical Review B, 2009, 80: 180507(R).
- [190] K. McElroy, D. H. Lee, J. E. Hoffman, K. M. Lang, J. Lee, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Uchida and J. C. Davis, Coincidence of checkerboard charge order and antinodal state decoherence in strongly underdoped superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [J], Physical Review Letters, 2005, 94: 197005.
- [191] S. Rößler, C. Koz, L. Jiao, U. K. Rößler, F. Steglich, U. Schwarz and S. Wirth, Emergence of an incipient ordering mode in FeSe[J], Physical Review B, 2015, 92: 060505(R).
- [192] R. Zhang, Z. Zhao, M. Qin, J. Xu, W. Cheng, Y. Li, Q. Chen, J. Yuan and K. Jin, Determining the thickness of the dead layer in superconducting film using a two-coil mutual-inductance technique[J], Physical Review Applied, 2022, 17: 054034.
- [193] M. Riva, G. Franceschi, Q. Lu, M. Schmid, B. Yildiz and U. Diebold, Pushing the detection of cation nonstoichiometry to the limit[J], Physical Review Materials, 2019, 3: 043802.
- [194] G. Franceschi, M. Schmid, U. Diebold and M. Riva, Atomically resolved surface phases of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3(110)$ thin films[J], Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8: 22947-22961.
- [195] K. Asakawa, D.-i. Kim, S. Yaguchi, M. Tsujii, K. Yoshioka, K. Kaneshima, Y. Arashida, S. Yoshida, H. Shigekawa, M. Kuwahara, I. Katayama and J. Takeda,

- Nanoscale phase change on Ge₂Sb₂Te₅ thin films induced by optical near fields with photoassisted scanning tunneling microscope[J], *Applied Physics Letters*, 2020, 117: 211102.
- [196] Masashi Kawasaki, Kazuhiro Takahashi, Tatsuro Maeda, Ryuta Tsuchiya, Makoto Shinohara, Osamu Ishiyama, Takuzo Yonezawa, Mamoru Yoshimoto and H. Koinuma, Atomic control of the SrTiO₃ crystal surface[J], *Science*, 1994, 266: 1540-1541.
- [197] G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank and H. Rogalla, Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide[J], *Applied Physics Letters*, 1998, 73: 2920-2922.
- [198] M. Kareev, S. Prosandeev, J. Liu, C. Gan, A. Kareev, J. W. Freeland, M. Xiao and J. Chakhalian, Atomic control and characterization of surface defect states of TiO₂ terminated SrTiO₃ single crystals[J], *Applied Physics Letters*, 2008, 93: 061909.
- [199] G. Koster, B. L. Kropman, G. J. H. M. Rijnders, D. H. A. Blank and H. Rogalla, Influence of the surface treatment on the homoepitaxial growth of SrTiO₃[J], *Materials Science and Engineering: B*, 1998, 56: 209-212.
- [200] J. D. Baniecki, M. Ishii, K. Kurihara, K. Yamanaka, T. Yano, K. Shinozaki, T. Imada, K. Nozaki and N. Kin, Photoemission and quantum chemical study of SrTiO₃(001) surfaces and their interaction with CO₂[J], *Physical Review B*, 2008, 78: 195415.
- [201] M. R. Castell, Scanning tunneling microscopy of reconstructions on the SrTiO₃(001) surface[J], *Surface Science*, 2002, 505: 1-13.
- [202] J. G. Connell, B. J. Isaac, G. B. Ekanayake, D. R. Strachan and S. S. A. Seo, Preparation of atomically flat SrTiO₃ surfaces using a deionized-water leaching and thermal annealing procedure[J], *Applied Physics Letters*, 2012, 101: 251607.
- [203] S. Gerhold, Z. Wang, M. Schmid and U. Diebold, Stoichiometry-driven switching between surface reconstructions on SrTiO₃(001)[J], *Surface Science*, 2014, 621: L1-L4.
- [204] I. Sokolović, M. Schmid, U. Diebold and M. Setvin, Incipient ferroelectricity: a route towards bulk-terminated SrTiO₃[J], *Physical Review Materials*, 2019, 3: 034407
- [205] Takuya Matsumoto, Hiroyuki Tanaka, T. Kawai and S. Kawai, STM-imaging of a SrTiO₃(100) surface with atomic-scale resolution[J], *Surface Science Letters*, 1992, 278: L153-L158.
- [206] I. Sokolović, G. Franceschi, Z. Wang, J. Xu, J. Pavelec, M. Riva, M. Schmid, U. Diebold and M. Setvin, Quest for a pristine unreconstructed SrTiO₃(001) surface: an atomically resolved study via noncontact atomic force microscopy[J], *Physical Review B*, 2021, 103: L241406.

- [207] S. Tan, Y. Zhang, M. Xia, Z. Ye, F. Chen, X. Xie, R. Peng, D. Xu, Q. Fan, H. Xu, J. Jiang, T. Zhang, X. Lai, T. Xiang, J. Hu, B. Xie and D. Feng, Interface-induced superconductivity and strain-dependent spin density waves in FeSe/SrTiO₃ thin films[J], *Nature Materials*, 2013, 12: 634-640.
- [208] W.-H. Zhang, Y. Sun, J.-S. Zhang, F.-S. Li, M.-H. Guo, Y.-F. Zhao, H.-M. Zhang, J.-P. Peng, Y. Xing, H.-C. Wang, T. Fujita, A. Hirata, Z. Li, H. Ding, C.-J. Tang, M. Wang, Q.-Y. Wang, K. He, S.-H. Ji, X. Chen, J.-F. Wang, Z.-C. Xia, L. Li, Y.-Y. Wang, J. Wang, L.-L. Wang, M.-W. Chen, Q.-K. Xue and X.-C. Ma, Direct observation of high-temperature superconductivity in one-unit-cell FeSe films[J], *Chinese Physics Letters*, 2014, 31: 017401.
- [209] Y. J. Yan, W. H. Zhang, M. Q. Ren, X. Liu, X. F. Lu, N. Z. Wang, X. H. Niu, Q. Fan, J. Miao, R. Tao, B. P. Xie, X. H. Chen, T. Zhang and D. L. Feng, Surface electronic structure and evidence of plains-wave superconductivity in (Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe[J], *Physical Review B*, 2016, 94: 134502.
- [210] Z. Du, X. Yang, H. Lin, D. Fang, G. Du, J. Xing, H. Yang, X. Zhu and H. H. Wen, Scrutinizing the double superconducting gaps and strong coupling pairing in (Li_{1-x}Fe_x)OHFeSe[J], *Nature Communications*, 2016, 7: 10565.
- [211] T. Watashige, Y. Tsutsumi, T. Hanaguri, Y. Kohsaka, S. Kasahara, A. Furusaki, M. Sigrist, C. Meingast, T. Wolf, H. v. Löhneysen, T. Shibauchi and Y. Matsuda, Evidence for time-reversal symmetry breaking of the superconducting state near twin-boundary interfaces in FeSe revealed by scanning tunneling spectroscopy[J], *Physical Review X*, 2015, 5: 031022.
- [212] D. Huang, T. A. Webb, C. L. Song, C. Z. Chang, J. S. Moodera, E. Kaxiras and J. E. Hoffman, Dumbbell defects in FeSe films: a scanning tunneling microscopy and first-principles investigation[J], *Nano Letters*, 2016, 16: 4224-4229.
- [213] C. L. Song, Y. L. Wang, Y. P. Jiang, L. Wang, K. He, X. Chen, J. E. Hoffman, X. C. Ma and Q. K. Xue, Suppression of superconductivity by twin boundaries in FeSe[J], *Physical Review Letters*, 2012, 109: 137004.
- [214] J. F. Ge, Z. L. Liu, C. Liu, C. L. Gao, D. Qian, Q. K. Xue, Y. Liu and J. F. Jia, Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃[J], *Nature Materials*, 2015, 14: 285-289.
- [215] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank and N. F. Mott, The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces[J], *Philosophical Transactions of The Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 1951, 243: 299-358.
- [216] M. Beigmohamadi, P. Niyamakom, A. Farahzadi, S. Kremers, T. Michely and M. Wuttig, Evolution of dislocations in perylene films with thickness and deposition rate[J], *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2008, 2: 1-3.

- [217] C. Gerber, D. Anselmetti, J. G. Bednorz, J. Mannhart and D. G. Schlom, Screw dislocations in high-Tc films[J], *Nature*, 1991, 350: 279-280.
- [218] S. Chaluvadi, D. Mondal, C. Bigi, J. Fujii, R. Adhikari, R. Ciancio, A. Bonanni, G. Panaccione, G. Rossi, I. Vobornik and P. Orgiani, Direct-ARPES and STM investigation of FeSe thin film growth by Nd:YAG Laser[J], *Coatings*, 2021, 11: 276.
- [219] H. Olin, G. Brorsson, P. Davidsson, Z. G. Ivanov, P. Å. Nilsson and T. Claeson, Scanning tunneling microscopy of laser-deposited YBCO thin films[J], *Ultramicroscopy*, 1992, 42-44: 734-737.
- [220] D. G. Schlom, D. Anselmetti, J. G. Bednorz, R. F. Broom, A. Catana, T. Frey, C. Gerber, H. J. Güntherodt, H. P. Lang and J. Mannhart, Screw dislocation mediated growth of sputtered and laser-ablated $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films[J], *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1992, 86: 163-175.
- [221] F. Lupke, M. Eschbach, T. Heider, M. Lanius, P. Schuffelgen, D. Rosenbach, N. von den Driesch, V. Cherepanov, G. Mussler, L. Plucinski, D. Grutzmacher, C. M. Schneider and B. Voigtlander, Electrical resistance of individual defects at a topological insulator surface[J], *Nature Communications*, 2017, 8: 15704.
- [222] A. C. Durr, F. Schreiber, K. A. Ritley, V. Kruppa, J. Krug, H. Dosch and B. Struth, Rapid roughening in thin film growth of an organic semiconductor (diindenoperylene)[J], *Physical Review Letters*, 2003, 90: 016104.
- [223] M.-L. Zhang, J.-F. Ge, M.-C. Duan, G. Yao, Z.-L. Liu, D.-D. Guan, Y.-Y. Li, D. Qian, C.-H. Liu and J.-F. Jia, Molecular beam epitaxy growth of multilayer FeSe thin film on SrTiO_3 (001)[J], *Acta Physica Sinica*, 2016, 65: 127401.
- [224] X. Jiao, G. Gong, Z. Zhang, W. Dong, C. Ding, M. Pan, L. Wang and Q.-K. Xue, Post-growth Fe deposition on the superconductivity of monolayer FeSe films on $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ [J], *Physical Review Materials*, 2022, 6: 064803.
- [225] K. Bu, B. Wang, W. Zhang, Y. Fei, Y. Zheng, F. Ai, Z. Wu, Q. Wang, H. Wo, J. Zhao, C. Jin and Y. Yin, Study of intrinsic defect states of FeSe with scanning tunneling microscopy[J], *Physical Review B*, 2019, 100: 155127.
- [226] T. Kobayashi, H. Ogawa, F. Nabeshima and A. Maeda, Interface superconductivity in FeSe thin films on SrTiO_3 grown by the PLD technique[J], *Superconductor Science and Technology*, 2022, 35: 07LT01.
- [227] L. Jiao, C. L. Huang, S. Rössler, C. Koz, U. K. Rössler, U. Schwarz and S. Wirth, Superconducting gap structure of FeSe[J], *Scientific Reports*, 2017, 7: 44024.
- [228] W. Si, T. Tanaka, S. Ichinokura and T. Hirahara, Substrate-induced broken C_4 symmetry and gap variation in superconducting single-layer FeSe/ SrTiO_3 – $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ [J], *Physical Review B*, 2022, 105: 104502.
- [229] Q.-Y. Wang, Z. Li, W.-H. Zhang, Z.-C. Zhang, J.-S. Zhang, W. Li, H. Ding, Y.-B. Ou, P. Deng, K. Chang, J. Wen, C.-L. Song, K. He, J.-F. Jia, S.-H. Ji, Y.-Y.

- Wang, L.-L. Wang, X. Chen, X.-C. Ma and Q.-K. Xue, Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe Films on SrTiO₃[J], Chinese Physics Letters, 2012, 29: 037402.
- [230] G. Zhou, Q. Zhang, F. Zheng, D. Zhang, C. Liu, X. Wang, C.-L. Song, K. He, X.-C. Ma, L. Gu, P. Zhang, L. Wang and Q.-K. Xue, Interface enhanced superconductivity in monolayer FeSe films on MgO(001): charge transfer with atomic substitution[J], Science Bulletin, 2018, 63: 747-752.
- [231] C. Tang, C. Liu, G. Zhou, F. Li, H. Ding, Z. Li, D. Zhang, Z. Li, C. Song, S. Ji, K. He, L. Wang, X. Ma and Q.-K. Xue, Interface-enhanced electron-phonon coupling and high-temperature superconductivity in potassium-coated ultrathin FeSe films on SrTiO₃[J], Physical Review B, 2016, 93: 020507(R).
- [232] L. Wang, X. Ma and Q.-K. Xue, Interface high-temperature superconductivity[J], Superconductor Science and Technology, 2016, 29: 123001.
- [233] Z. Ren, H. Li, H. Zhao, S. Sharma and I. Zeljkovic, Rotation of the dislocation grid in multilayer FeSe films and visualization of electronic nematic domains via orbital-selective tunneling[J], Physical Review Materials, 2022, 6: 124802.
- [234] Z. Ren, H. Li, H. Zhao, S. Sharma, Z. Wang and I. Zeljkovic, Nanoscale decoupling of electronic nematicity and structural anisotropy in FeSe thin films[J], Nature Communications, 2021, 12: 10.
- [235] D. Walkup, B. A. Assaf, K. L. Scipioni, R. Sankar, F. Chou, G. Chang, H. Lin, I. Zeljkovic and V. Madhavan, Interplay of orbital effects and nanoscale strain in topological crystalline insulators[J], Nature Communications, 2018, 9: 1550.
- [236] I. Zeljkovic, D. Walkup, B. A. Assaf, K. L. Scipioni, R. Sankar, F. Chou and V. Madhavan, Strain engineering Dirac surface states in heteroepitaxial topological crystalline insulator thin films[J], Nature Nanotechnology, 2015, 10: 849-853.
- [237] Y. Yuan, W. Li, B. Liu, P. Deng, Z. Xu, X. Chen, C. Song, L. Wang, K. He, G. Xu, X. Ma and Q. K. Xue, Edge states at nematic domain walls in FeSe films[J], Nano Letters, 2018, 18: 7176-7180.
- [238] A. Ichinose, S. Pyon, T. Tamegai and S. Ishida, Elucidating the origin of planar defects that enhance critical current density in CaKFe₄As₄ single crystals[J], Superconductor Science and Technology, 2021, 34: 034003.
- [239] Q. Gu and H. H. Wen, Superconductivity in nickel-based 112 systems[J], Innovation (Camb), 2022, 3: 100202.
- [240] Y. F. Nie, E. Brahim, J. I. Budnick, W. A. Hines, M. Jain and B. O. Wells, Suppression of superconductivity in FeSe films under tensile strain[J], Applied Physics Letters, 2009, 94: 242505.
- [241] T.-K. Chen, J.-Y. Luo, C.-T. Ke, H.-H. Chang, T.-W. Huang, K.-W. Yeh, C.-C. Chang, P.-C. Hsu, C.-T. Wu, M.-J. Wang and M.-K. Wu, Low-temperature

- fabrication of superconducting FeSe thin films by pulsed laser deposition[J], Thin Solid Films, 2010, 519: 1540-1545.
- [242] G. A. Slack, R. A. Tanzilli, R. O. Pohl and J. W. Vandersande, The intrinsic thermal conductivity of AlN[J], Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1987, 48: 641-647.
- [243] D. R. Lide, CRC Handbook of chemistry and physics[M], New York, 2005, 12-196.
- [244] Index of Material Properties, National Institute of Standards and Technology, NIST <https://trc.nist.gov/cryogenics/materials/materialproperties.htm>.

附录 A 超高真空传动机械手的设计与加工

超高真空是当前实验中非常普遍且重要的实验环境。一方面，它能够为设备运行提供一个非常干净的环境，为 STM 等表面敏感的测试技术提供保证；另一方面， 10^{-9} torr 以上的真空情况，可大大减少气体的传热，有利于低温设备的运行。在超高真空系统的运行与维持中，机械手是十分重要部件。就本 Combi-LMBE-STM 系统而言，各腔体间样品、针尖等物品的传递以及各腔体取放样品、针尖和 STM 腔体开关屏蔽罩门、松紧扫描头等多项操作都需通过机械手完成。另一方面，商业化的机械手本身行程以及抓取部分的设计较为固定，并不能完美适用各种不同腔体的诸多要求。在设计设备时，我们往往需着重考虑甚至更改设计方案以适配商业化机械手的参数。这在一定程度上增加了设计的难度以及设备搭建的成本。为此我们进行了超高真空机械手的设计与加工，以希望能够利用定制化参数减少设计设备主体的难度。

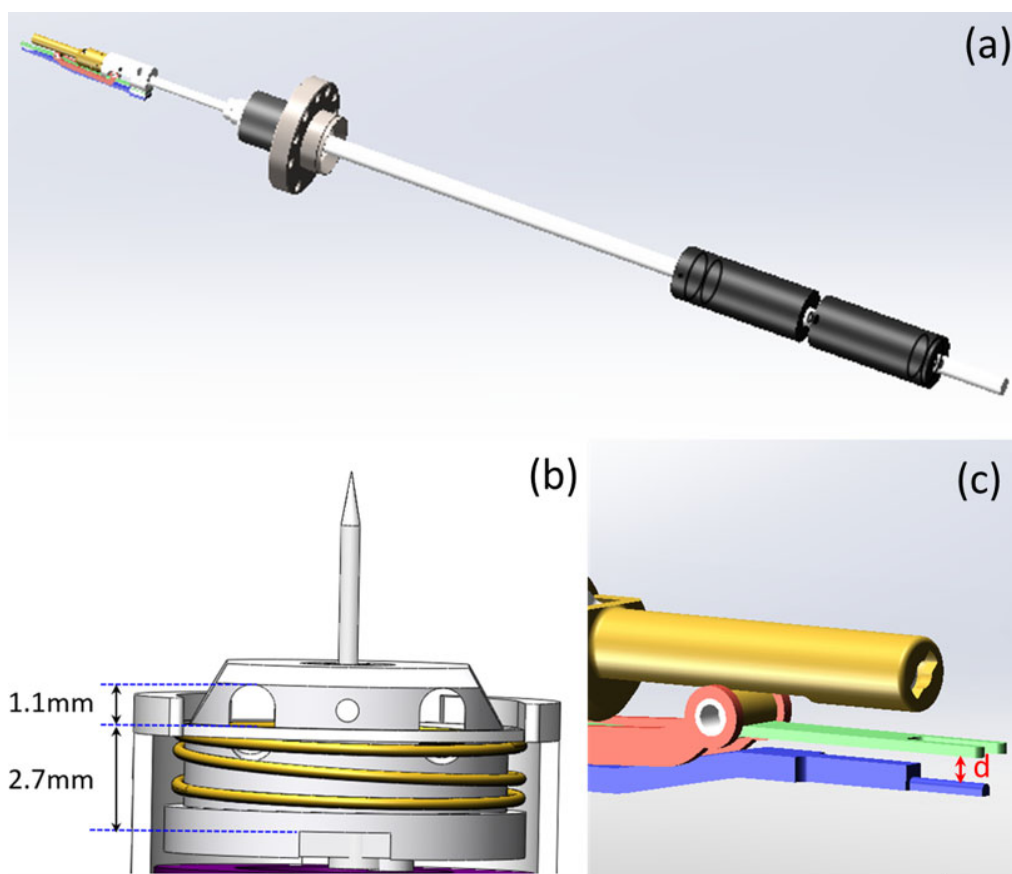


图 A-1 机械手三维设计图

Figure A-1 3D model of wobble stick.

如图 A-1 为机械手的三维设计图纸。为最大程度适配我们的腔体，我们采用了磁耦合的设计。通过两个磁耦合的模块，我们分别实现样品抓取功能[图 A-1(c)]

黄色部件]以及针尖抓取功能[图 A-1(c)绿色与蓝色叉子]。在机械手的设计过程中, 针尖座取放功能对于机械手相应部件尺寸要求较为苛刻, 在此我们简述一下该部分的设计。为保证机械强度, 针尖座的抓取镊子[如图 A-1(c)绿色及蓝色部件所示]的厚度一般约为 0.85 mm。在松弛状态下镊子应能无任何接触地插入针尖座的三个孔里。此时绿色镊子的底部与下面蓝色镊子顶部的高度 d 应在 2.8-2.9 mm 之间, 如图 A-1(c)。压紧状态下, 该部分高度应小于 2.7 mm, 上述尺寸会因针尖座的不同而略有差距。同时, 镊子的松弛与压紧状态皆依赖于通过腔外磁耦合模块驱动图 A-1(c)所示的腔内红色部件的操作。这种借助长度几百毫米的杆子间接控制腔内镊子松紧的状态, 且相应状态下高度 d 精确度应高于 0.1 毫米的设计要求, 进一步增加了我们设计的难度。

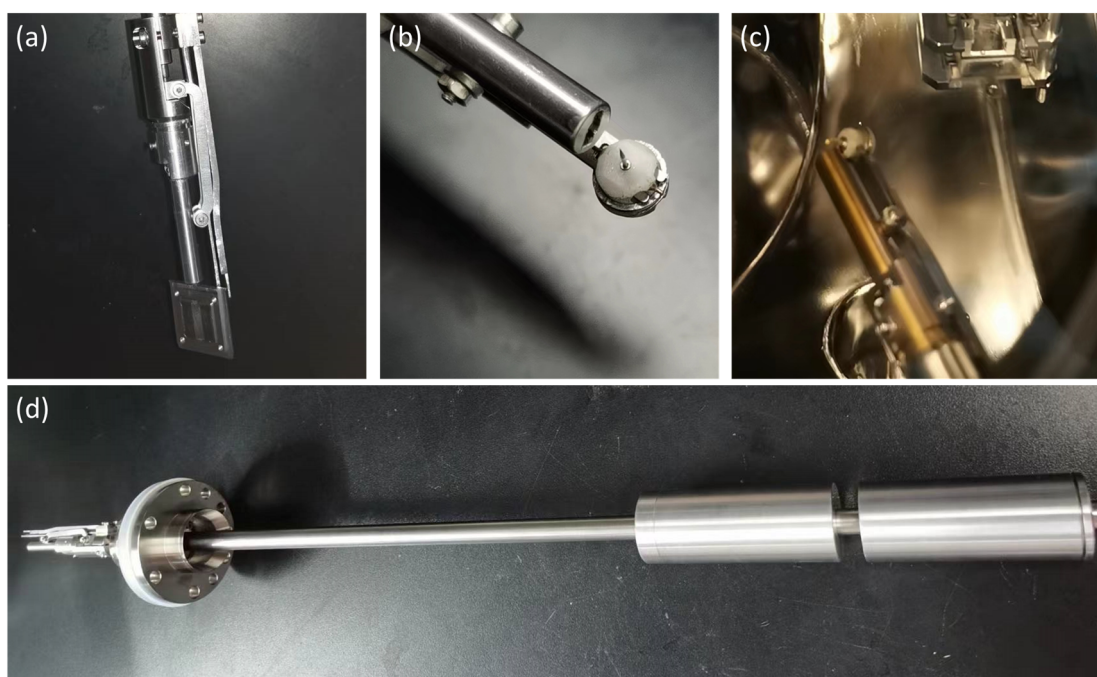


图 A-2 机械手实物图及操作照片。

Figure A-2 Operating photographs of wobble stick.

最终, 基于上面的设计, 经过不断的尝试我们完成了机械手的加工, 其实物图如图 A-2(d)所示。该机械手的直线行程为 250 mm。经反复调试, 我们完成大气下样品与针尖的取放操作, 如图 A-2(a)(b)所示。此外, 在超高真空环境中, 针尖与样品的抓取操作依然可顺畅进行, 如图 A-2(c)所示。

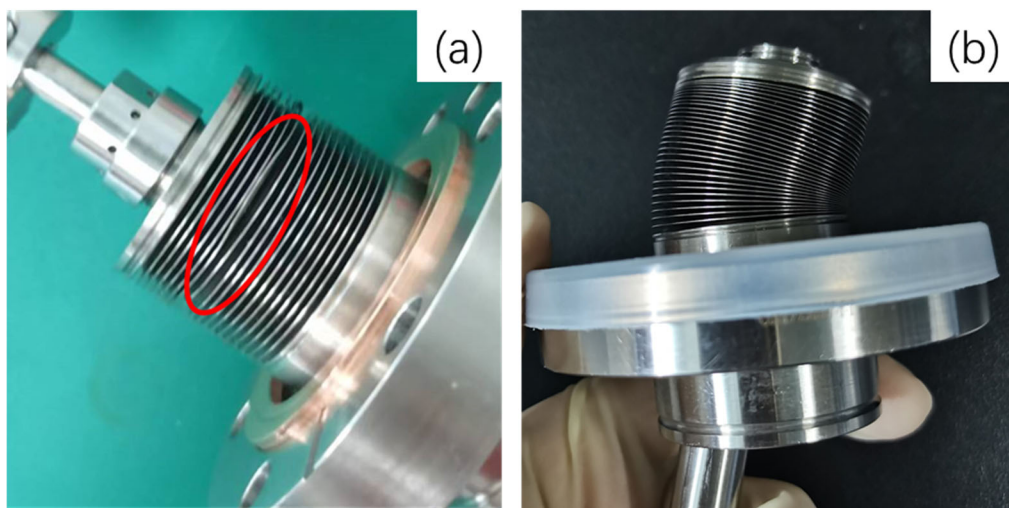


图 A-3 机械手波纹管实物图。

Figure A-3 Photography of bellows.

在实际使用过程中，我们发现机械手的波纹管出现了变形。其原因可能是机械手使用过程中偏转较大角度所致。因波纹管片数较少，不能够很好地应对大范围操作产生的形变，使得该部分产生了塑性形变。这里需要注意的是，Createc 公司的商业化机械手中也同样存在这种问题。随着操作次数的增加，这种形变会逐渐的加剧，最终导致波纹管的破裂。为此，我们对机械手做了进一步的改进，增加了波纹管片的密度以减少大角度操作对波纹管片的影响。如图 A-3(b)为改进后波纹管的实物图，我们可以发现即使机械手的偏转至最大角度，波纹管也并未发生明显的形变。通过该改进将大大延长波纹管的使用寿命。

附录 B 点接触隧道谱测量杆的设计与搭建

除 STM 外，点接触隧道谱测试也是电子态表征的一个非常重要的手段。不同于 STM，在点接触测试中，针尖与样品形成了物理接触。该技术对样品表面清洁度要求较低，且可以与离子调控等多种技术结合以获得更加多维的测试数据。因此我们进行了点接触隧道谱测量杆的设计。

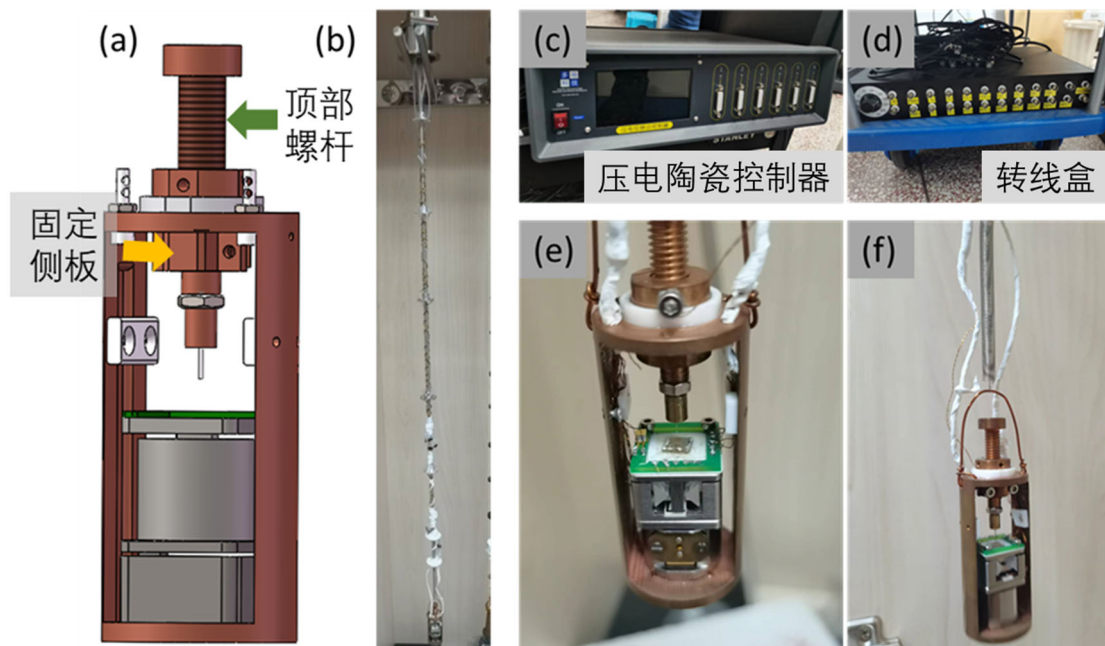


图 B-1 点接触隧道谱测量杆三维图及实物图。

Figure B-1 Photography and 3D model of point contact tunneling measurement.

点接触隧道谱测量杆的三维设计图如图 B-1(a)所示。测量针尖固定于顶部螺杆[如图 B-1(a)所示]的末端，通过手动操作可实现螺杆的上下运动，进而实现粗进针功能。在完成粗进针操作后，通过拧紧侧板[如图 B-1(a)所示]可实现螺杆的完全固定，以避免测试过程中因针尖晃动而导致隧道结不稳定。在完成针尖粗进针后，我们便可通过 z 方向压电陶瓷驱动样品向上运动，从而实现针尖与样品之间的接触，形成点接触隧道结，进而开展谱学的测量。z 方向压电陶瓷的行程为 3 mm，可保证在针尖装配时样品的安全性，同时也能够给予粗进针操作较大的自由度。该压电陶瓷的负载为 50 g，且具有定位反馈功能，可一定程度上控制针尖对样品的压力，增加实验的自由度。为适配高通量薄膜的测试，我们还增加了 x 方向压电陶瓷的设计，使得样品可沿着组分方向进行移动，而实现高通量测量的目的。

在测试环节，针尖与样品之间形成稳定的隧道结是非常重要的。为保证该设备隧道结的稳定性，除了上面对针尖固定做了相应设计外，我们将测试部分与测

量杆通过软弹簧连接起来，以减少外界震动的传入，如图 B-1(f)所示。同时我们在样品附近增加了温度计，可实时反馈样品所处的精确温度。在电学测量部分，我们采用外接 PCB 板的设计以减少样品准备阶段电极制作的难度，从而减少样品在空气中暴露的时间。此外我们预留了 4 根 pin 以备其它功能的扩展。

致 谢

时间的流逝总会在每个人的身上留下烙印，借此机会，我想感谢一下对我产生影响、启发与帮助的各位。

首先，我要感谢金魁老师。在工作中他给了我非常大的自由探索与选择的空間，不会过多地干预我们的工作。虽然金老师每天非常繁忙，但他总会抽时间与我们进行交流。交流的内容不只限于科研工作，还会包括当下的生活和未来的规划等，这让我有机会能够站在不同的角度思考和看待问题，从中我获益匪浅；同时我非常感谢作为党支部书记的金老师能够给我们提供“科学家故事系列”的活动。中国天眼工程故事的讲座让我看到了作为工程人的坚持以及做工程人的价值与意义。

其次，我要感谢郇庆老师。自 2018 年 8 月我联系郇老师至今，郇老师一直是我在设备搭建方面的领路人以及各方面学习的榜样。虽然郇老师很忙，但他总会找各种时间和我交流。每次汇报他总能毫无保留地告诉我他所知道的东西，并提出非常中肯有建设性的建议。我能够感受到他想尽可能教会我的心，无奈学生愚钝。同时他总是会鼓励我把握各种学习的机会。在我遇到困难以及心态出现波动的时候，郇老师会听我碎碎念，并耐心的帮助我、开导我。相比于当前科研圈“老板”的称呼，我更愿意称他为“老师”。非常庆幸自己能够遇到这样一位好老师！

我要感谢陈其宏老师。工作中，他总是能够不厌其烦地给我提供各种帮助，组织大家进行组会交流，并提出各种中肯的建议。当他有不解的问题时总会主动提出并搞清楚，他这种积极的学习的态度是我学习的榜样。生活中，他也会关心我们，鼓励我们多多锻炼身体。陈老师为人和蔼，很有幽默感，和他相处让人感觉很舒服。

袁洁老师是我平常接触最多的老师。袁老师在仪器操作、程序编写以及实验测试方面都很有建树。他在实验以及仪器方面都给我提供了很多的帮助。我特别喜欢袁老师的“原则上说”。他总能从原则出发，不拘泥于当前的情况，提出很多大胆的设想，开阔了我的思维和眼界。

除了上面的老师，我还要感谢朱北沂老师、单青老师、李洋沐老师、许波老师、王旭老师、金彪老师。在修改文章时候朱老师会逐词逐句地阅读修改，会和我耐心地讲解词语之间含义的区别，让我体会了科研上的严谨；单老师在工作和生活上都给予了我很大的帮助，帮我们处理了非常多繁琐的科研报销以及其它的杂务。生活中印象最深刻的就是不辞辛苦地帮助大家一起挺过了年初的新冠。

感谢公共平台的黄伟文老师、贾顺莲老师、杨立红老师。黄老师和贾老师为

人和蔼，除了教我测试和设备日常维护的经验技巧外，还会和我聊一些其它方面的话题，会提供给我一些中肯的建议与自己的经验看法。

感谢技术部的刘利老师，竺晓山老师、马瑞松老师和朱海琴老师，他们在工作中给了我很大的帮助。每次有问题找他们，我从来不会无功而返。马老师鼓励我多尝试多学习的话至今印象深刻-弄坏了算老师的，学会了算自己的。

感谢我在东北师范大学攻读硕士学位时的汤庆鑫老师、童艳红老师以及赵晓丽师姐。他们培养了我最基本的科研素质，锻炼了我的抗压能力。和他们相处的三年里面，虽然他们不会多说什么，但是他们的行动让我明白了什么是认真和踏实。

感谢魏忠旭师兄，他手把手地教我做实验以及操作设备，给我这个门外汉讲解一些基本的超导概念。工作中，我们一起熬夜实验、修设备；生活中，我们一起跑步、跳绳、爬山、无所不聊。他提供的帮助让我在物理所度过了较为顺畅且充实开心的日子。即使后来他毕业离开，他也会把自己的所见所学毫不保留地教给我。

感谢李潜师兄、张衍敏师姐、石玉君师姐、林泽丰师兄、张丽萍师姐、徐娟、许立、陈赋聪、倪壮、赵展艺、张若舟、程文欣、刘天想、王雪玮等每一位超导二组同学的帮助；感谢李浩、时晨帅两位的帮助，他们在刚我来北京时在生活上给了我非常多的帮助；感谢胡芳瀚、Cindy、冯岩、耿师傅、刘鹏师兄，宁鲁慧师姐、于小雨、杨雅涵以及我的室友张春雷等每一个帮助过我的人。

感谢我的父母及家人。他们的朴实、善良和勤劳深深的影响着我，他们给了我一个时刻可以感受到爱的环境，这些让我成为一个乐观积极的人。他们的身教给予了我重要的底色。最后感谢我的女朋友十年如一日地给予我支持与关心，在我失利的时候她总是坚定地站在我后面相信我、支持我，让我能够重整旗鼓再接再厉。日常中，她非常支持与理解我。犹记得因为实验导致吃饭迟到两小时，她也没有任何抱怨反而还会宽慰我。

最后感谢自己，感谢自己到目前为止没有辜负时间。

2023年6月

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与其他相关学术成果

作者简历:

2012 年 09 月——2016 年 06 月, 在山东师范大学物理与电子科学学院获得学士学位。

2016 年 09 月——2019 年 06 月, 在东北师范大学物理学院获得硕士学位。

2020 年 09 月——2023 年 06 月, 在中国科学院物理研究所攻读博士学位。

已发表(或正式接受)的学术论文:

- [1] X. D. Yu, Z. X. Wei, Z. Y. Zhao, T. Xie, C. Liu, G. He, Q. H. Chen, L. Shan, H. Q. Luo, Q. Huan, J. Yuan, and K. Jin, Surface morphology and electronic structure in stoichiometric superconductor $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ probed by scanning tunneling microscopy/spectroscopy[J], Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 2021, 64: 127411.
- [2] G. He, Z. X. Wei, Z. P. Feng, X. D. Yu, B. Y. Zhu, L. Liu, K. Jin, J. Yuan, and Q. Huan, Combinatorial laser molecular beam epitaxy system integrated with specialized low-temperature scanning tunneling microscopy[J], Review of Scientific Instruments, 2020, 91: 013904.

参加的研究项目及获奖情况:

2021——2022 学年: 中国科学院物理研究所所长奖学金表彰奖