高温超导薄膜的原子尺度制备和表征

宋灿立*, 马旭村, 薛其坤

清华大学物理系, 低维量子物理国家重点实验室, 北京 100084

*联系人, E-mail: clsong07@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2020-09-15; 接受日期: 2020-10-31; 网络出版日期: 2021-03-10

国家重点研发计划(编号: 2017YFA0304600)资助项目

摘要 高温超导体因其丰富的物理性质和潜在的应用价值已成为30余年来凝聚态物理学备受关注的前沿方向之一。探索和发现新型高温超导体并以此建立非常规高温超导电性的物理机制是超导物理学家们长期追求的目标。本文从高温超导体的研究现状和瓶颈出发, 介绍基于异质外延薄膜高温超导电性的原子尺度研究, 阐述近年来分子束外延技术在高温超导薄膜制备和量子调控方面取得的研究进展。在外延薄膜超导特性表征方面, 着重介绍基于原位扫描隧道显微镜对超导层的原子尺度研究。在新型高温超导体探索方面, 主要介绍基于异质外延薄膜界面超导体系的构筑。本文侧重于展示实验设计思路、研究方法以及对高温超导电性微观机制的理解, 力图以此启发相关领域的研究人员。

关键词 分子束外延, 扫描隧道显微镜, 高温超导, 超导层, 界面调控

PACS: 81.15.Hi, 07.79.Cz, 74.78.-w, 74.78.Fk, 74.70.Kn

1 引言

超导物理学是研究如何理解电子配对机理以及寻找新型高温超导材料的一门学科。自从20世纪初超导电性尤其是1986年铜氧化物高温超导材料^[1]、2008年铁基高温超导材料被发现至今^[2], 寻找具有更高超导转变温度 T_c 的材料和探索高温超导机理一直是超导物理学研究领域最前沿的两个研究方向, 并以其独特的魅力不断地吸引着世界范围内科学家的广泛关注。基于其超导转变温度 T_c 之下零电阻和完全抗磁性的特性, 高温超导材料在能源、医疗、交通、量子计算、

电子学、国防以及大科学与工程方面可以开发出许多优异且不可替代的应用, 对未来社会经济发展、科学技术进步和人类生活有着巨大的潜在价值和影响。经过30余年实验和理论研究, 人们一般认为基于传统BCS理论的电声相互作用不能解释铜氧化物和铁基超导体高的超导转变温度, 它们属于非传统电子配对的超导体^[3]。目前, 高温超导体中许多有争议的问题如赝能隙、电荷序、向列相和正常态非费米液体行为等发生的微观机理以及它们与超导之间的关系, 都有待于从实验和理论上做进一步的探索^[4,5]。深入理解这些问题将对设计和探索新一代高温超导材料具有极大的推动

引用格式: 宋灿立, 马旭村, 薛其坤. 高温超导薄膜的原子尺度制备和表征. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 047402

Song C L, Ma X C, Xue Q K. Atomic-scale preparation and characterization of high-temperature superconducting thin films (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 047402, doi: [10.1360/SSPMA-2020-0359](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0359)

作用.

除了电子强关联导致的复杂性, 非传统铜氧化物和铁基高温超导体一般具有非常复杂的层状晶体结构. 它们不仅包含对高温超导电性发生起至关重要的超导层(如 CuO_2 和 FeAs), 而且还包含许多起载流子库作用的氧化物原子层(如铋基铜氧化物超导体中的 BiO , SrO 层和铁砷高温超导体中的 LaO 层)和金属层^[5-7]. 这些氧化物或单质原子层与超导层沿着 c 方向交替堆垛形成层状结构, 其超导层/载流子库异质结构以及化学掺杂是高温超导电性发生的关键. 这样, 宏观探测手段在正常态所测量的所有奇异性(如非费米液体行为)以及在超导态的部分物理性质应该是所有层物性叠加的结果, 而并非仅仅来源于超导层. 但之前大多数高温超导理论主要考虑了超导层的电子结构而完全忽略了其他层的贡献, 从而导致了实验和理论的不一致性. 而对于表面敏感的分析技术如角分辨光电子能谱(Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES)和扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscopy, STM), 尽管可以直接测量材料表面的电子结构^[7,8], 但这些实验手段要求原子级平整和干净的表面, 极大限制了它们适用于所有高温超导材料. 以铜氧化物高温超导体为例, 尽管铜氧化物超导材料的种类达数十种, 但真正能被STM在原子尺度上研究的体系主要集中在能够通过简单机械解离方法获得干净和平整电荷库层 BiO 面的铋基铜氧化物材料^[7]; 而其他大多数铜氧化物或尚不能被合成高质量的单晶, 或很难通过一般机械解离方法获得原子级平整的表面. 在高温超导体研究领域, 制备组成它们的每一个原子层特别是超导层并对其性质进行系统调控研究是深入理解和探索非常规高温超导电性微观机理和奇异物性的关键.

目前, 获得组成高温超导材料原子面的途径主要是机械解离. 如前所述, 该方法最大的缺点是仅适用于少数能够被机械解离的高温超导材料且获得的原子面单一. 同时, 非常规高温超导体最为重要的超导层常被夹在电荷库层之间, 很难在实验上获得或在实验上获得的可控性极差^[9], 不能满足科学研究的需求. 针对这些研究瓶颈, 我们在本文中主要介绍分子束外延技术(Molecular Beam Epitaxy, MBE)和STM在高温超导薄膜原子尺度上制备和表征方面的最新研究进展. 所涉及的材料体系包含 FeSe 基超导薄膜、铜氧化物薄膜以及富勒烯有机高温超导薄膜等.

2 FeSe 基超导薄膜

在所有铁基超导体中, $\beta\text{-FeSe}$ 因仅包含超导层且具有最简单的化学组分和结构而被认为是探索铁基超导电性微观机制的理想体系^[10]. 通过加压或用 Te 替代 Se , 材料的超导转变温度可以分别提高至37和14 K^[11,12]. 但二元合金 Fe-Se 具有非常复杂的相图^[13], 超导的 $\beta\text{-FeSe}$ 相仅存在于一个狭窄的温度和组分范围内, 为制备精确化学计量比的 FeSe 样品带来了极大的挑战. 早期的 FeSe 体单晶和薄膜样品中存在极大化学计量比差异、无序或团簇等问题, 严重影响对 FeSe 本征超导性质的表征^[14]. 制备高质量 FeSe 单晶样品成为研究其超导性质和配对机理的基础.

2.1 原子级平整 FeSe 薄膜的MBE制备和超导性质

受半导体 GaAs 外延生长动力学的启发^[15], 本课题组早在2009年就开创性地把分子束外延技术拓展到铁基超导材料—— FeSe 的制备中, 利用MBE生长的“三温度法则”实现了对 FeSe 超导薄膜在石墨化 $\text{SiC}(0001)$ 衬底上生长和形貌在原子水平上的精确控制^[16,17], 如图1所示. 外延生长动力学研究表明, 高质量、化学计量比和厚度可控的 FeSe 薄膜能够被可控地生长在石墨烯衬底上, 其生长条件为: (1) $T_{\text{Se}} < T_{\text{sub}} < T_{\text{Fe}}$, 这里 T_{Se} , T_{sub} , T_{Fe} 分别是生长过程中 Se 源、石墨烯衬底和 Fe 源的温度, 该条件使多余 Se 完全脱附, 通过“自调节”的方式保证 FeSe 薄膜1:1的化学计量比; (2) Se/Fe 束流比 $\phi > 10$, 避

图1 (网络版彩图) (a) 30原子层厚 FeSe 薄膜表面STM形貌图($V=2.5$ V, $I=0.1$ nA, 200 nm $\times$ 200 nm), 插图为 FeSe 晶体结构图; (b) FeSe 薄膜原子分辨图像($V=10$ mV, $I=0.1$ nA, 5 nm $\times$ 5 nm). 黄色亮点对应于 FeSe 薄膜最上层的 Se 原子^[17]

Figure 1 (Color online) (a) The STM topographic image ($V=2.5$ V, $I=0.1$ nA, 200 nm $\times$ 200 nm) of a FeSe film (~ 30 unit cells thick). Inset shows the crystal structure of FeSe ; (b) atomic-resolution STM topographic image ($V=10$ mV, $I=0.1$ nA, 5 nm $\times$ 5 nm) of FeSe film. The yellow bright spots correspond to the Se atoms in the top layer of the FeSe film^[17].

避免因缺Se导致的Se缺陷、Fe团簇和非 β -FeSe相的出现. 在这样的生长条件下, FeSe薄膜的生长速率完全由Fe源的蒸发束流决定, 而与Se源的蒸发束流和Se/Fe束流比 θ 无关^[16]. 同时, 石墨烯衬底的化学惰性可以保证尖锐和高质量的界面结构; 而弱的衬底-薄膜相互作用保证了FeSe薄膜本质的超导特性. 石墨烯衬底这些独特的优点已经使其被广泛应用于制备多种其他层状量子薄膜材料^[18-21].

通过超高真空和富Se气氛等不同条件下的可控退火, 可以精确控制FeSe的化学计量比, 实现FeSe外延薄膜在超导电性和半导体之间相互转换^[16,17,22]. 图2(a)总结了1:1化学计量比FeSe薄膜超导转变温度随薄膜厚度的变化关系. 研究发现, 薄膜超导转变温度 $T_c(d)$ 随厚度 d 的减少而逐渐降低, $T_c(d)$ 与厚度 d 的倒数 $1/d$ 成正比. 通过线性拟合, 我们发现石墨烯衬底上FeSe薄膜超导的临界厚度为1.3原子层(Monolayer, ML), 体相的超导转变温度为9.3 K. 这样外推出的体相超导转变温度与5年后获得的高质量FeSe单晶的测量结果完全吻合^[23]; 而1.3 ML的临界厚度表明超导电性只能出现在大于或等于2层的FeSe薄膜中, 与我们的实验观察一致^[16]. 更为重要的是, 高质量FeSe薄膜组分和厚度的精确可控为研究FeSe超导性质、电子配对机理以及进一步提高其超导转变温度 T_c 提供了重要的材料基础.

在高温超导研究领域, 电子配对对称性对分析和理解电子配对机制并依此建立微观的理论模型、理解高温超导材料的物理性能和探索新的超导材料具有重要的意义. 在成功制备高质量 β -FeSe薄膜的基础上, 本

图 2 (网络版彩图) (a) FeSe薄膜超导转变温度 T_c 与薄膜厚度 d 的依赖关系, 蓝色直线是 $T_c(d)$ 与 $1/d$ 的线性拟合^[16]. (b) FeSe薄膜温度依赖的微分电导谱^[17]. 隧穿条件为 $V=10$ mV, $I=0.1$ nA

Figure 2 (Color online) (a) Superconducting transition temperature T_c vs. the inverse of the film thickness d . The blue straight line shows the best linear fit of $T_c(d)$ vs. $1/d$ [16]. (b) Temperature dependence of differential conductance dI/dV spectra on FeSe film [17]. Tunneling set point: $V=10$ mV, $I=0.1$ nA.

研究组首先利用原位和高能量分辨率的扫描隧道显微镜谱(Scanning Tunneling Spectroscopy, STS)表征了FeSe薄膜的超导性质和电子配对对称性. 为了尽可能排除石墨烯衬底对FeSe薄膜超导电性的影响, 我们选择了厚度大约为30 ML (~16 nm)的FeSe薄膜作为研究对象. 图1(b)和2(b)分别描述了FeSe薄膜上的原子分辨图像和温度依赖的STS谱. 研究发现, 在低能范围内, FeSe表面上 dI/dV 正比于能量 E , 呈现典型的“V”型结构, 与FeSe_{0.5}Te_{0.5}无能隙节线的“U”型能隙结构完全不同^[24], 直接证明FeSe超导体的能隙函数中存在节线(Nodes). 这种结构相似的铁基超导体却表现出完全不同能隙函数, 很可能是铁基超导体多带的能带结构导致的.

通过研究FeSe超导薄膜随外加磁场(沿 c 轴方向)的变化, 我们还在实空间直接观察到了FeSe薄膜的量子化磁通、磁通中心的束缚态以及束缚态在空间的演化行为(图3)^[17]. 非常出乎意料, 磁通中心的准离子空间分布具有明显的两重对称性, 并沿其中的一个Fe-Fe键方向(能隙节线方向)扩展. 如果经过磁通中心分别沿两个相互垂直的方向做微分电导 dI/dV 谱, 我们发现磁通中心的零偏压电导峰沿两个方向均劈裂成关于费米能级对称的两个峰(图3(c)和(d)), 但劈裂的行为在两个方向不同. 单个磁通和束缚态在空间的演化均表现出两重对称性, 确定性地证明了FeSe超导体中的电子配对函数具有两重对称性. 单个杂质态的空间分布和杂质散射实验结果也验证了上述结论. 这种电子配对对称性的破缺与轨道依赖的电子结构重组即向序有关^[25], 被随后进一步的理论和实验所证实^[26-29].

除此之外, 高质量FeSe超导薄膜的制备还使我们对于对孪晶界附近的超导电性^[30]以及FeSe超导体中电子配对媒介^[31]进行了原子尺度上的研究. 结果表明, FeSe薄膜中的孪晶界可以局域抑制超导电性和钉扎磁通^[32]. 通过分析孪晶界局域区域的原子结构, 我们澄清导致孪晶界处超导电性被抑制的主要原因是孪晶界处Se原子相对于Fe平面高度 h_{Se} 的增加. h_{Se} 增加会扭曲FeSe₄四面体结构和减弱电子配对强度, 这对理解铁基超导化合物中硫族/氮族元素高度在库珀对形成中所扮演的作用有重要意义.

另外, 在FeSe超导能隙之外, 我们还观测到一个玻色子激发模式(可能对应于声子或自旋涨落), 其激发能量 Ω 发生在3.8 meV附近, 与中子散射实验所观察到

图 3 (网络版彩图) (a) FeSe 超导体磁通中心的微分电导谱. 隧穿条件: $V=10$ mV, $I=100$ pA. (b) 磁场下零偏压扫描隧道显微谱图像, $B=1$ T. 图像尺寸为 $40\text{ nm} \times 40\text{ nm}$, 隧穿条件为 $V=10$ mV, $I=100$ pA. 蓝色代表超导态的低电导区域, 而黄色为正常态的磁通中心. 原子分辨图像显示, a 和 b 均沿着 Fe-Fe 键方向. (c), (d) 通过磁通中心并分别沿 a 和 b 方向所做的一系列 STS 谱, 隧穿条件为 $V=10$ mV, $I=100$ pA. 相邻两条谱线之间的距离为 2 nm . 磁通中心零偏压电导峰的分裂说明磁通中心形成了许多束缚态或共振态. STM/STS 测试时样品温度为 0.4 K [17]

Figure 3 (Color online) (a) Differential conductance dI/dV spectrum ($V=10$ mV, $I=100$ pA) on the center of a vortex core of FeSe superconductor. (b) Zero bias conductance map ($40\text{ nm} \times 40\text{ nm}$, $V=10$ mV, $I=100$ pA) for a single vortex at 0.4 K and 1 T magnetic field. Both a and b are orientated along the Fe-Fe bond directions. Blue represents the low conducting region of a superconducting state, and yellow represents center of a vortex core. (c), (d) Tunneling conductance curves measured at equally-spaced (2 nm) distance along a - and b -axes ($V=10$ mV, $I=100$ pA). The zero bias conductance peak (ZBCP) splitting indicates the formation of a variety of bound or resonance states [17].

的玻色子激发能量 4.0 meV 接近 [33]. 该玻色子激发与超导之间存在密切的关联, 在温度升高或外加磁场超导被抑制的同时, 该玻色子激发随之减弱. 在应力 FeSe 薄膜附近, 该玻色子激发模式的能量 Ω 与能隙 Δ 具有正关联特性, 不同于其他铜氧化物和铁基高温超导体中激发模式能量与能隙的反关联特性 [34–36]. 我们用 Ba-latsky 和 Zhu [37] 在 2006 年提出的局域强耦合理论成功地解释了这种矛盾. 在这种模型中, 超导能隙 Δ 的大小非单调地依赖于玻色子激发的能量 Ω , 从而使 Δ - Ω 关系在不同的参数范围内表现出相反的特性.

2.2 单层 FeSe/SrTiO₃ 界面高温超导电性

在分子束外延技术制备高质量 FeSe 薄膜的基础上, 本研究组在 2012 年模拟设计高温超导体层状结构把 FeSe 薄膜的 MBE 生长拓展到 SrTiO₃(001) 衬底, 获得了具有高超导转变温度 T_c 的单层薄膜 [38], 如图 4 所示. 原位低温扫描隧道谱测量表明, 与 FeSe 体单晶和石墨烯衬底生长的 FeSe 薄膜不同 [17,23,29], 在 SrTiO₃(001) 衬底上生长的单层 FeSe 薄膜的 STS 呈现出一个双能隙的

“U”型特征(图 4(b)). 变温扫描隧道谱测量证明该能隙敏感地依赖于样品的温度, 符合超导能隙的特征. 在高温 42.9 K 下能隙仍然存在, 说明该体系具有高的超导转变温度, 与其具有大能隙 ($\Delta_{\text{max}}=20.1\text{ meV}$) 的特点一致. 如果按照 FeSe 单晶约化能隙 $2\Delta/k_B T_c$ (k_B 为玻尔兹曼常数) 比值进行估算 [17], $\Delta_{\text{max}}=20.1\text{ meV}$ 的能隙对应的超导转变温度高达 80 K . 同时, 我们证明该超导能隙只存在于单层 FeSe 薄膜上, 在 SrTiO₃ 衬底上本征的双层和多层薄膜上均不呈现任何超导电性, 表明该高温超导电性主要发生在 FeSe 和 SrTiO₃ 的界面处.

单层 FeSe/SrTiO₃ 界面高温超导电性被随后一系列电输运测量和抗磁性实验所证实 [39–41]. 角分辨光电子能谱研究表明其超导能隙直到 65 K 甚至 70 K 才消失 [42–45]. 尽管有待进一步验证 [46], 原位四探针电输运测量结果仍表明该体系可能具有超过 100 K 的超导转变温度 [47]. 这一突破性进展已经在国际超导界引起了重大反响, 为高温超导研究开辟了一个全新的研究方向, 也为解决铁基高温超导体的配对机制以及提高 T_c 提供了新途径. 2014 年, 美国耶鲁大学 Bozovic 和 Ahn [48] 在

图 4 (网络版彩图) (a) SrTiO_3 衬底上生长单层 FeSe 薄膜的 STM 原子分辨图像 ($V=0.6\text{ V}$, $I=51\text{ pA}$) 显示了以 Se 原子层终止的 $\text{FeSe}(001)$ 面; (b) 单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3(001)$ 样品表面变温 dI/dV 谱, 在低温 4.2 K 具有双能隙“U”型的特点, 其两个能隙分别为 20.1 和 9 meV [38]

Figure 4 (Color online) (a) Atomically resolved STM topography ($V=0.6\text{ V}$, $I=51\text{ pA}$) of single layer $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ films showing the Se terminated $\text{FeSe}(001)$ lattice; (b) temperature dependence of tunneling dI/dV spectra of single layer FeSe on $\text{SrTiO}_3(001)$ surface. The spectrum at 4.2 K exhibits two U-shaped superconducting gaps at 20.1 and 9 meV [38].

Nature Physics 联合撰文, 以“A new frontier for superconductivity”为题指出单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3(001)$ 界面高温超导性的发现开辟了超导研究的新方向。时至今日, 国内外高温超导领域仍有许多研究组一直在持续研究 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 高温超导体系。该体系成为近年来凝聚态物理领域最受关注的发现之一。

关于单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 界面高温超导性的起源到目前为止学术界仍众说纷纭, 莫衷一是。角分辨光电子能谱对单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 薄膜的电子结构表征表明该体系具有非常简单的费米面结构 [42]。与大多数铁基超导体以及 FeSe 体单晶材料相比 [49], 生长在 $\text{SrTiO}_3(001)$ 衬底上的单层 FeSe 薄膜的费米面构型发生了显著的变化: 在布里渊区中心 Γ 点处的空穴型费米口袋被降低至费米能级以下, 导致仅有位于布里渊区边角 M 点处的电子型费米口袋穿过费米能级。这不仅表明相比于 FeSe 体材料, 生长在 SrTiO_3 衬底上的单层 FeSe 薄膜受到了极大的电子掺杂, 而且直接对铁基超导体最初提出的 $s_{\pm}$ 波配对理论提出了严重挑战 [50,51]。进一步测量表明, 该界面超导性的能隙与超导转变温度均随电子掺杂的增多而变大, 直接证明了界面处电荷转移(电子从 SrTiO_3 衬底转移到 FeSe)对超导转变的重要作用 [52]。

为了澄清单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 薄膜高温超导性的起源, 我们又分别在原子尺度上研究了电子掺杂和界面结构对 FeSe 薄膜超导性质的影响 [53–57]。图 5 显示了石墨

图 5 (网络版彩图) (a) FeSe 随电子掺杂导致的分离的超导相图(低温相 I 和高温相 II), 横轴代表 K 掺杂量的增加, 而纵轴表示超导电性。 (b) 单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 界面高温超导电性起源示意图

Figure 5 (Color online) (a) Electron doping dependence of electronic phase diagram, presenting two disconnected superconducting domes (low- T_c SC phase I and high- T_c SC phase II) in FeSe . The horizontal axis corresponds to the K dopant concentration, while the vertical axis denotes the superconductivity. (b) Schematic of the interfacial origin of superconductivity in 1 ML $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$.

化 $\text{SiC}(0001)$ 衬底上厚层 FeSe 超薄薄膜超导电性随表面碱金属钾原子掺杂的演化规律 [53], 即未掺杂 FeSe 薄膜的超导电性随钾原子掺杂量的增加而迅速减弱、消失、重新出现并最终演化为重电子掺杂的高温超导相, 导致了两个分离的超导相。两个分离超导相的发现为理解 FeSe 高温超导性的物理机理提供了重要的实验依据, 并解释了在 SrTiO_3 衬底上多层 FeSe 薄膜不呈现超导电性是因为其掺杂量处于两个超导相之间。通过进一步的碱金属电子掺杂, 多层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 薄膜被证实可以呈现出高温超导电性 [54,58]。但不管怎样, 在重电子掺杂的 FeSe 薄膜中高温超导相的最大能隙约为 14 meV , 小于 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 体系的超导能隙 ($17\text{--}20\text{ meV}$)。这些实验均表明, SrTiO_3 衬底除了提供电子掺杂之外, 还存在其他重要作用共同促进单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 界面体系的高温超导电性, 如界面张应力效应(衬底 $\text{SrTiO}_3(001)$ 的面内晶格常数大于 FeSe 的晶格常数)、铁电声子的屏蔽效应以及界面增强的电声子耦合等。

在界面增强超导电性研究方面, 我们和其他研究组系统地调控了生长 FeSe 薄膜的衬底, 并先后发现了多种 FeSe 基的界面高温超导电性 [55–57,59]。通过直接与 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3(001)$ 体系比较确定了该界面体系高温超导电性发生的可能机理: 界面电声子相互作用和电荷转移。同时, 我们通过超高真空退火调节 $\text{TiO}_2(001)$ 表面的氧缺陷浓度(图 6(a)中白色的亮点)排除了氧缺陷是电荷转移的直接来源, 如图 6 所示。研究分析表明

图 6 (网络版彩图) (a) 锐钛矿 $\text{TiO}_2(001)$ ($70\text{ nm}\times 70\text{ nm}$, $V=1.5\text{ V}$, $I=30\text{ pA}$)的原子分辨图像, 白色亮点代表氧缺陷. (b) 单层 FeSe ($20\text{ nm}\times 20\text{ nm}$, $V=50\text{ mV}$, $I=100\text{ pA}$)的原子分辨图像. (c) 生长在锐钛矿 $\text{TiO}_2(001)$ 衬底上单层 FeSe 超导薄膜上的微分电导谱(条件: $V=50\text{ mV}$, $I=400\text{ pA}$)^[55]

Figure 6 (Color online) (a) Atomically resolved STM topography ($70\text{ nm}\times 70\text{ nm}$, $V=1.5\text{ V}$, $I=30\text{ pA}$) acquired on a $\text{TiO}_2(001)$ substrate, with the bright spots corresponding to the oxygen vacancies. (b) Atomically resolved STM topography ($20\text{ nm}\times 20\text{ nm}$, $V=50\text{ mV}$, $I=100\text{ pA}$) of single layer FeSe film. (c) Low energy dI/dV spectra (set point: $V=50\text{ mV}$, $I=400\text{ pA}$) taken on single layer $\text{FeSe}/\text{TiO}_2(001)$ films [55].

$\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3(001)$ 体系界面电荷转移是由于 FeSe 和 SrTiO_3 不同功函数差异所造成的. 类似于金属-半导体异质结, 单层 FeSe 薄膜和 SrTiO_3 功函数的差异会导致它们在接触时发生电子从功函数低的 SrTiO_3 衬底转移到功函数高的 FeSe 薄膜, 引起界面两边的能带弯曲. 这样的猜想随后被光电子能谱和低温电子能量损失谱实验证实^[60,61]. 而在界面电声相互作用研究方面, 美国斯坦福大学沈志勋研究组^[62]利用角分辨光电子能谱实验发现, 生长在 SrTiO_3 衬底上的单层 FeSe 薄膜能带存在间隔 100 meV 能带复制. 这一现象是由 FeSe 薄膜中的电子与某一能量约为 100 meV 的玻色子激发模式相互作用导致的. 对比研究表明, FeSe 体材料中并不存在该玻色子模式的激发, 而这一能量刚好对应于 SrTiO_3 衬底的高频声子模式. 但这个高频声子是否真正有效地增强了 FeSe 的高温超导电性目前仍处于争论之中^[59,63–65].

在配对对称性研究方面, 基于STM和STS的研究

发挥了重要的作用. 不同于生长在石墨烯衬底上的 FeSe 厚膜(图2(b))和 FeSe 体单晶^[29,32], 单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 薄膜所观察到的“U”型超导能隙直接排除了能隙节点的存在(图4(b)). 但值得注意的是, 由于包括 FeSe 在内的铁基超导体能带结构的多带特点, 各向同性的超导能隙并不一定意味着无符号反转的 s 波对称性. 目前, 基于 FeSe 结构的高温超导电性的配对对称性仍处于极大的争议之中^[66,67]. 尽管如此, 单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 体系中界面高温超导电性的发现为理解非常规高温超导体的微观机制提供了新的思路和实验途径.

2.3 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 外延薄膜和相分离

受 $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ^[68]和单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 界面高温超导电性的启发^[38], 许多研究组通过各种场效应调控技术、碱金属、有机分子或离子插层等工艺在 FeSe 单晶中引入重的电子掺杂, 均观察到了高温超导电性, 尽管超导转变温度 T_c 不高于 50 K ^[58,69–71]. 鉴于这些重电子掺杂超导体在理解铁基高温超导电性微观机理方面的重要性, 我们研究组把MBE技术进一步拓宽到涉及3个不同族元素的铁基化合物—— $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的原子尺度制备和表征^[72,73], 并利用这种高质量的薄膜澄清了 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 超导体中存在的几个关键科学问题.

众所周知, 重电子掺杂 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 铁基超导体单晶多相共存使得其超导机理的研究变得非常困难^[74,75], 澄清这些相之间的关系是理解其超导机理的关键. 本研究组通过解决三元化合物的分子束外延生长难题, 得到了高质量的 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}$ 薄膜, 如图7所示. 在此基础上, 我们利用高能量分辨率的极低温强磁场STM进行了系统的研究, 并在实验上证明了该体系存在微观相分离现象(图7(b)): 具有严格化学配比的 KFe_2Se_2 为超导相(图7(c)和(d)), 而由铁空位诱导的 $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 为反铁磁绝缘相(图7(e)和(f)), 这与最近我们对 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 薄膜系统退火的研究结果相一致^[22]. 此外, 我们还发展出一套探测超导体自旋结构的方法, 证明该材料在超导区域也存在长程反铁磁序, 这种磁有序会导致 2×2 超结构. 该工作在实空间原子尺度上澄清了 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 研究中存在的困惑.

3 铜氧化物 CuO_2 层的实验制备和研究

如前所述, 针对铜氧化物高温超导体的微观表面

图 7 (网络版彩图) (a) KFe_2Se_2 晶体结构; (b) 外延生长 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ 薄膜 STM 形貌图 ($V=3.9\text{ V}$, $I=20\text{ pA}$) 显示了明显的相分离现象 (区域 I 和区域 II); (c), (d) 超导区域 I (KFe_2Se_2) 的 STM 原子分辨图像 ($5\text{ nm}\times 5\text{ nm}$, $V=150\text{ mV}$, $I=30\text{ pA}$) 和微分电导谱 (条件: $V=14\text{ mV}$, $I=100\text{ pA}$) 显示具有超导能隙; (e), (f) 非超导区域 II ($\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$) 的 STM 原子分辨图像 ($10\text{ nm}\times 10\text{ nm}$, $V=2.9\text{ V}$, $I=20\text{ pA}$) 和微分电导谱 (条件: $V=1.1\text{ V}$, $I=260\text{ pA}$) 显示绝缘能隙在 0.43 V [73]

Figure 7 (Color online) (a) Schematic crystal structure of KFe_2Se_2 . (b) STM topographic image ($V=3.9\text{ V}$, $I=20\text{ pA}$) of a $\text{K}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ film. Two distinct regions are labelled by I and II, respectively. (c) Atomic-resolution STM topography of region I (KFe_2Se_2 , $5\text{ nm}\times 5\text{ nm}$, $V=150\text{ mV}$, $I=30\text{ pA}$) and (d) the corresponding dI/dV spectrum (set point: $V=14\text{ mV}$, $I=100\text{ pA}$) showing a superconducting gap. (e) Atomic-resolution STM topography of region II ($\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$, $10\text{ nm}\times 10\text{ nm}$, $V=2.9\text{ V}$, $I=20\text{ pA}$) and (f) the corresponding dI/dV spectrum (set point: $V=1.1\text{ V}$, $I=260\text{ pA}$) showing an insulating gap of around 0.43 eV [73].

表征主要集中在提供载流子的电荷库层, 如 BiO 和 CaCl_2 层等 [7,8]。赝能隙 (非超导状态下费米能级态密度被抑制的现象)、各种共存电荷密度波相、电子态空间不均匀性和 d 波配对对称性是表面探测手段对铜氧化物高温超导体研究所得出的重要实验观察 [4]。然而, 这些测量结果是否能真正反映或在多大程度上反映铜氧化物超导 CuO_2 面的本质特性是一个非常值得深入研究的课题。原子尺度上制备和表征铜氧化物 CuO_2 层并对比电荷库层结果是澄清上述问题和解决铜氧化物高温超导电性微观机制的关键。

3.1 铜氧化物超导体的氩离子轰击和退火

氩离子轰击和退火 (Argon-Ion Bombardment and Annealing, IBA) 作为一种成熟的溅射工艺被广泛应用于表面科学研究。该技术主要通过循环轰击样品清除其表面沾污的外来原子和分子, 进而通过可控退火消除表面损伤并使表面原子有序化。由于存在元素依赖

的择优溅射, IBA 实验技术主要被应用于单质样品, 而被应用于化合物时会导致表面元素成分发生变化。尽管极具挑战性, 本研究组在 2015 年利用氩离子轰击和臭氧气氛下退火技术, 成功制备出了形成铋基铜氧化物高温超导体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) 和 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$ (Bi-2201) 所有的氧化物原子层 (BiO , SrO 和 CuO_2), 并在此基础上利用原位的低温 STM 和 STS 系统地表征了它们各自的电子结构 [76,77]。

如图 8(a) 所示, 铜氧化物高温超导体 Bi-2212 由电荷库层 (BiO 与 SrO) 和超导层 (CuO_2) 在 c 方向上交替堆垛形成重复单元; 相邻 BiO 层之间以弱的范德瓦尔斯力结合, CuO_2 层位于 BiO 层之下 $4.5\text{ \AA}$ 处。表面分析实验研究者普遍认为 BiO 和 SrO 层是绝缘的, 因而在真空解离的 BiO 层上的 STM 实验结果是超导 CuO_2 层性质的反映。但这一观点与能带结构理论计算所得到的金属性 BiO 不符 [78]。电荷库 BiO 和 SrO 层尤其是在大量氧原子掺杂的情况下是否为绝缘性存在极大争议, 如表面

图 8 (网络版彩图) (a) Bi-2212单晶结构示意图, 在 c 方向上重复出现氧化层, 其中灰色平行四边形标记了Bi-2212晶体易于被解理的位置. (b) Bi-2212单晶经过IBA后的大范围STM形貌图($V=1.5$ V, $I=30$ pA), 显示了不同的终止表面. (c)–(h) 不同终止面(BiO(I), SrO(I), CuO₂(II))上的STM形貌图($V=0.2$ V, $I=150$ pA)和 dI/dV 谱(条件: $V=0.2$ V, $I=400$ pA)^[76]

Figure 8 (Color online) (a) Crystallographic structure of Bi-2212, with repeated inverted oxide layers along the c -axis direction. The two gray parallelograms indicate the easily cleaved planes of Bi-2212 crystals. (b) STM topographic image ($V=1.5$ V, $I=30$ pA) of the as-sputtered and annealed Bi-2212 cuprate, showing various terminating planes. (c)–(h) STM topographies ($V=0.2$ V, $I=150$ pA) and dI/dV spectrum (set point: $V=0.2$ V, $I=400$ pA) on various planes of BiO(I), SrO(I) and CuO₂(II), respectively^[76].

敏感的STM获得的原子分辨图像总是BiO层原子的周期排列, 而并非深藏之下的CuO₂层^[7]. 图8(b)描述了IBA技术应用于铜氧化物高温超导体Bi-2212单晶后的大范围STM形貌图像, 所获得的组成Bi-2212单晶的所有氧化物层为解决上述争议及直接表征超导CuO₂层奠定了重要基础.

通过在超高真空和臭氧气氛下可控退火, 我们可以精确控制Bi-2212单晶中的氧空穴掺杂量和电子结构. 在最优掺杂时, 我们发现BiO表面上观察到的赭能隙主要起源于BiO本身(图8(c)和(d)), 而与CuO₂原子层超导电性无关; SrO原子层在费米能级附近存在范霍夫奇点(图8(e)和(f)), 表现为金属性, 是电荷库层; 而超导能隙(图8(h), 双能隙结构中的较小能隙)仅存在于CuO₂层(图8(g)和(h)). 该工作在实验上直接证明了电荷库层并非绝缘, 真空解理所获得的BiO表面上的研究结果不能被简单地认为是超导CuO₂层性质的体现. 如对比图8(d)和(h), BiO层仅存在赭能隙, 而超导CuO₂层存在明显的双能隙结构.

为了验证上述结论以及理解铜氧化物超导体赭能隙的起源, 我们进一步推广这种“自上而下”的IBA实

验技术至铜氧化物超导体Bi-2201, 如图9(a)所示. 相比于Bi-2212单晶, Bi-2201的晶体结构更简单, 最高超导转变温度 T_c (34 K)约为Bi-2212超导体的1/3^[79]. 同时, 之前STM研究发现真空解理的Bi-2201单晶BiO(I)面(图9(a))上的赭能隙 $\Delta_p < 15$ meV, 远小于Bi-2212和Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+x} (Bi-2223)体系的 Δ_p . 在三个体系中, Δ_p 与超导转变温度 T_c 成正关联^[7], 因此人们认为赭能隙与超导之间存在密切联系. 类似于铜氧化物Bi-2212超导体, 系统的退火研究发现所有组成Bi-2201的氧化物层在有限掺杂时均不是绝缘性的; 它们或表现出金属性的范霍夫奇点, 或表现出明显的赭能隙结构^[77]. 更为重要的是, 通过对IBA技术所获得的铜氧化物Bi-2201单晶BiO(II)面的系统研究, 我们发现了大小和谱型结构完全类似于Bi-2212和Bi-2223体系的赭能隙, 如图9(b)所示. 这样的实验结果证明了铜氧化物高温超导体中赭能隙与超导电性的非关联性.

通过开创性地把氩离子轰击和退火技术运用到铜氧化物高温超导体中, 我们获得并在原子尺度上研究了组成铋基铜氧化物高温超导体的所有氧化物原子层. 研究结果对电荷库层的绝缘性以及赭能隙与超导

图 9 (网络版彩图) (a) Bi-2201 单晶结构示意图, 其中灰色的平行四边形显示了 Bi-2201 晶体易于被解理的位置, 蓝绿色为 CuO_6 正八面体. (b) 电荷库层 BiO(II) 表面(沿 8-nm 轨迹测量)空间依赖的 dI/dV 谱(条件: $V=200$ mV, $I=250$ pA), 其中黑色和红色三角形强调了铜氧化物超导体隧穿谱的 dip-hump 结构, 与 Bi-2212 和 Bi-2223 体系隧穿谱相似^[77]

Figure 9 (Color online) (a) Crystal structure of Bi-2201, with the gray parallelogram indicating the easily cleaved BiO planes. The CuO_6 octahedra is cyan-colored. (b) Spatially resolved dI/dV curves (set point: $V=200$ mV, $I=250$ pA) measured along an 8-nm trace on the BiO(II) plane. The black and red triangles denote the dip-hump feature, which is similar to the tunneling spectra of Bi-2212 and Bi-2223 [77].

之间的密切关系提出了质疑, 并在一定程度上证明了直接研究超导 CuO_2 层的重要性.

3.2 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 薄膜的外延生长和电荷序

空穴掺杂的铜系铜氧化物是最早被发现的一类典型的铜氧化物高温超导体^[1]. 相对于铋基铜氧化物超导体, 它的结构相对简单而且具有很强的电荷序, 是研究高温超导电性与电荷序关系的理想平台^[80,81], 如图 10(a) 所示. 然而该材料在实验上很难被机械解离, 迄今鲜有针对体单晶进行的原子尺度研究^[82,83]. 此外, 原子级平整多元氧化物薄膜的可控生长和实验表征也一直是材料物理研究领域的学术难题. 为了填补这一空白, 我们发展并利用氧化物分子束外延生长技术分别在 $\text{SrTiO}_3(001)$ 和 $\text{LaSrAlO}_3(001)$ 衬底上制备了高质量、原子级平整和掺杂水平可控的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 外延薄膜(如图 10(b) 所示), 并利用原位的低温 STM 在实空间系统表征了该体系依赖于化学掺杂量的电荷序^[84].

不同于挡板控制(Shutter-Controlled)的原子层沉积方法, 我们采用了共沉积的方法生长 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 铜氧化物薄膜, 极大程度地节省了时间, 提高了外延氧化物薄膜生长的效率. 分子束外延制备原子级平整 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 薄膜的关键在于精确控制 La, Sr 和 Cu 元素的化学计量比. 在实验中, 我们采用石英晶体振荡器(Quartz Crystal Microbalance, QCM)实现各个蒸发

图 10 (网络版彩图) (a) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 结构示意图. (b) 10 层原子级平整 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 薄膜的 STM 形貌图像 ($500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$, $V=-5.0$ V, $I=10$ pA). (c)–(f) $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 薄膜 LaO 面依赖于 Sr 掺杂量的电荷序. 白色菱形(锐角 68°)和黄色正方形分别标记了低掺杂时的维格纳晶格相和 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 电荷序^[84]

Figure 10 (Color online) (a) Crystal structure of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. (b) STM topography ($500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$, $V=-5.0$ V, $I=10$ pA) of ~ 10 ML thick $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ films. (c)–(f) Various charge orders with increasing doping level x in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. The white rhombus, with an acute interior angle of 68° , indicates the formation of distorted Wigner crystal, while the yellow squares mark the unit-cell of $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ ordering [84].

源束流的标定和薄膜厚度的确定. 但非常遗憾的是, 原子级平整的 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 外延薄膜的终止面为电荷库 LaO 层, 极大地阻碍了对超导 CuO_2 层的直接研究. 通过原子尺度上表征所终止的电荷库层 LaO 面, 我们发现了一系列依赖于 Sr 掺杂量 x 的电荷序, 如图10(c)–(f)所示. 在低掺杂时, 电子之间的库仑相互作用占主导地位, 电荷排列成周期为 $4a_0$ 的维格纳晶体相(图10(c)). 随着掺杂量的增加, 掺杂的空穴之间由于反铁磁关联而产生的偶极矩吸引相互作用开始起作用^[85–88]. 它同库仑相互作用相互竞争, 产生了许多复杂的电荷序, 如非公度条纹相(图10(d))、周期 $4a_0$ 的公度条纹相(图10(e))和 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 相(图10(f)). 尽管需要进一步的实验和理论研究澄清这些丰富电荷序之间的关系, 我们的实验在实空间观察到了铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 超导体中的电荷序.

3.3 单层 CuO_2 外延薄膜的制备和超导配对

受单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 界面高温超导电性发现的启示^[38], 利用异质结设计和构筑界面超导体的步伐再未停止. 研究者先后通过在拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 衬底上制备反铁磁的 FeTe 薄膜^[89]、半导体 $\text{GaN}(0001)$ 衬底上制备双层 Ga 薄膜^[90]、 Bi/Ni 双层薄膜^[91]以及在 PbTe/Bi_2-

$\text{Te}_3/\text{Si}(111)$ ^[92]衬底上制备的锡烯薄膜中均发现了界面诱导或增强的超导电性. 为了直接表征铜氧化物高温超导体的 CuO_2 层, 我们模拟它们的层状结构, 利用氧化物分子束外延技术在真空解理的 Bi-2212 衬底上制备出原子级平整的单层 CuO_2 薄膜^[93], 如图11所示. 原子分辨的STM图像显示了周期为 $3.8 \text{ \AA}$ (对应于最近邻 Cu-Cu 原子距离)的四方晶格(图11(c)), 类同于铜氧化物高温超导体中的 CuO_2 层. 较宽能量范围的扫描隧道显微谱研究发现了一个 2.1 eV 的带隙, 对应于 CuO_2 的莫特能隙(图11(d)), 更准确地说是电荷转移能隙(Charge Transfer Gap). 该能隙大小与之前对铜氧化物母体的测量结果相似^[94–96], 表明生长在 Bi-2212 衬底上的单层 CuO_2 薄膜的基态仍然是莫特绝缘体.

原子尺度上探测单层 CuO_2 薄膜的低能准粒子谱发现了不同于电荷库 BiO 层的实验结果. 如图11(e)所示, 单层 CuO_2 薄膜依赖于空间位置展现出了三种不同类型的 dI/dV 谱. 第一种是具有极强相干峰“U”型的超导能隙(Δ_s), 低温下费米能级附近有限能量范围内没有任何低能激发, 随温度升高至 T_c , 超导能隙完全消失(图11(f)). 第二种是费米能级附近存在明显低能激发的“V”型赝能隙(Δ_p), 可能来源于下层的 BiO 面. 而第三种双能隙结构存在于上述“U”型超导能隙和“V”型

图 11 (网络版彩图) (a), (b) Bi-2212 单晶衬底上制备单层 CuO_2 薄膜的结构示意图和STM形貌图($V=1.5 \text{ V}$, $I=20 \text{ pA}$, $40 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$). 箭头所指区域为未被覆盖的 BiO 表面. (c) 单层 CuO_2 薄膜的原子分辨图像($V=0.5 \text{ V}$, $I=15 \text{ pA}$, $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$), Cu 原子组成的四方晶格周期为 $3.8 \text{ \AA}$. (d) 单层 CuO_2 薄膜的大范围 dI/dV 谱($V=1.5 \text{ V}$, $I=100 \text{ pA}$). (e) 单层 CuO_2 薄膜表面存在的三种典型低能激发谱和两个特征能量尺度(超导能隙 Δ_s 和赝能隙 Δ_p). (f) 温度依赖的超导能隙 Δ_s ($V=0.1 \text{ V}$, $I=100 \text{ pA}$)^[93]

Figure 11 (Color online) (a), (b) Schematic view and STM topography ($V=1.5 \text{ V}$, $I=20 \text{ pA}$, $40 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$) of monolayer CuO_2 films on Bi-2212 . The arrow indicates the uncovered BiO surface. (c) Atomic resolution STM topography ($V=0.5 \text{ V}$, $I=15 \text{ pA}$, $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$) of the monolayer CuO_2 films showing a square lattice with Cu-Cu spacing of $3.8 \text{ \AA}$. (d) Large-energy-scale dI/dV spectrum (set point: $V=1.5 \text{ V}$, $I=100 \text{ pA}$) on CuO_2 . (e) dI/dV spectra of the monolayer CuO_2 films, revealing two distinct energy scale gaps (Δ_s and Δ_p) in the low-energy QP excitations. (f) Temperature dependence of the superconducting gap Δ_s (set point: $V=0.1 \text{ V}$, $I=100 \text{ pA}$)^[93].

隙能隙过渡的区域. 进一步的低温扫描隧道显微谱研究表明, 单层 CuO_2 薄膜呈现出“U”型的超导能隙不受非磁性杂质散射的影响. 该研究不仅从实验上发现了一个全新的界面高温超导体, 而且结果表明该超导体很可能具有各向同性的 s 波电子配对对称性. 随后, 复旦大学封东来研究组^[97]通过探测两种铜氧化物Bi-2212和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 横截面的隧穿谱也发现了一致的结论, 即铜氧化物 CuO_2 层的超导能隙很可能具有无节点的“U”型结构.

目前, 尽管单层 $\text{CuO}_2/\text{Bi-2212}$ 薄膜高温超导电性的配对对称性和物理机制仍处于争议中^[98–101], 但我们相信类似于单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 界面超导体^[38,55,60,61], 界面处电荷转移是单层 $\text{CuO}_2/\text{Bi-2212}$ 薄膜高温超导电性发生的重要前提. 另外, 这种电荷转移的方式非常类似于半导体 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 异质结的调制掺杂模型^[102], 即通过对电荷库层(如 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$, SiTiO_3 和 BiO)进行掺杂, 电子或空穴类型的载流子会从电荷库层流向未掺杂的材料(GaAs , CuO_2 和 FeSe)一侧^[103,104], 如图12所示. 如前面所提到的, 这种载流子流动的驱动力是界面两侧材料功函数的不同. 当两种材料接触时, 电子将从费米能级高(功函低)的一侧流向费米能级低(功函高)的一侧, 像水流从高处流到低处一样. 在半导体 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}/\text{GaAs}$ 异质结中, 这种流动导致在未掺杂的 GaAs 一侧聚集电子, 形成具有高迁移率的二维电子气, 是制备超高频和超高速集成电路的基础. 而在界面超导异质结体系中, 电子或空穴聚集于 FeSe 或 CuO_2

层并两两配对不受杂质影响, 导致界面处高温超导电性的出现.

根据这样的掺杂模型, 铜氧化物高温超导体随化学掺杂而导致的复杂相图可以被很好地解释. 如图13所示, 当调制掺杂达到一定浓度时, CuO_2 层量子阱填充了足够的载流子, 超导开始出现. 增加空穴掺杂浓度会进一步降低电荷库层的费米能级, 导致 CuO_2 层中的空穴载流子浓度进一步增加, 超导转变温度提高直到最佳掺杂处达到最高 T_c . 对应于量子阱达到它的最大容量. 但进一步掺杂会导致量子阱出现坍塌现象, 在电荷库层形成一个和 CuO_2 面平行的导电通道, 导致 CuO_2 层有效的空穴载流子浓度下降, 因此 T_c 降低. 最近, 美国Božović研究组^[105]确实发现铜氧化物高温超导体在过掺杂区域超流密度随掺杂浓度增加而逐渐减小. 结合在欠掺杂区间超流密度随掺杂浓度增加而变大的实验事实^[106], 调制掺杂模型很好地解释了铜氧化物高温超导电性随化学掺杂变化的圆顶状(Dome-Shaped)相图.

目前, 高温超导体基于调制掺杂诱导的电荷转移机制已在单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 界面高温超导异质中得到了初步的实验支持^[60,61]. 我们基于这样的调制掺杂模型也设计并实验上成功制备了基于金属/半导体异质结的界面超导体, 如 $\text{GaN}(0001)$ 衬底上制备的双层 Ga 薄膜^[90]和单层 $\text{SnSe}_2/\text{石墨烯}$ 异质结^[107]. 为了进一步验证该基于刚性能带的调制掺杂模型, 系统研究化学掺杂依赖的 CuO_2 层电子结构变得尤为重要.

图 12 (网络版彩图) 半导体异质结和界面超导体中的调制掺杂^[103]

Figure 12 (Color online) Schematic of modulation doping in semiconductor heterostructures and interface superconductors ^[103].

图 13 (网络版彩图) 铜氧化物高温超导体圆顶状超导相图以及它的调制掺杂模型解释^[93]

Figure 13 (Color online) Phase diagram of the high- T_c cuprate superconductors, interpreted as the evolution of a quantum well under modulation doping of holes ^[93].

3.4 无限层铜氧化物外延薄膜的MBE制备和电子结构

无限层结构的 $ACuO_2$ ($A=Ca, Sr$ 和 Ba)是所有铜氧化物高温超导体中结构最简单的化合物, 它仅包含沿 c 方向交替排列的超导 CuO_2 层和作为电荷库的碱土金属原子层^[108–110]. 已发现的其他铜氧化物超导体均可看作由无限层结构的铜氧化物衍生而来^[6]. 通过用三价原子(La 和 Nd 等)替换碱土金属原子实现电子掺杂可实现 $T_c=40$ K的超导转变^[110–112], 而密度泛函理论计算更是预言该体系最高可实现高达160 K的超导电性^[113]. 更为重要的是, 该类超导体的自然终止面为 CuO_2 层^[114,115], 为实验上直接表征铜氧化物超导的 CuO_2 面提供了机会. 但无限层 $ACuO_2$ 结构的晶体为亚稳相, 目前所能获得的无限层铜氧化物样品主要以多晶或薄膜形式存在, 且薄膜生长极具挑战性^[116–119].

在制备 $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 氧化物薄膜和单层 CuO_2 薄膜的基础上^[84,93], 我们从2017年开始攻关无限层铜氧化物外延薄膜的分子束外延生长, 并成功制备了原子级平整的 $SrCuO_2$ 母体薄膜^[120]、电子和空穴掺杂的无限层铜氧化物薄膜 $Sr_{1-x}(La, Nd)_xCuO_2$ 等^[121,122]. 如图14(a)所示, 无限层母体 $SrCuO_2$ 薄膜的终止面为极性的 CuO_2 层, STM形貌图上存在明显的 2×2 重构^[120]. 随着 La^{3+} 或 Nd^{3+} 三价元素的电子掺杂, CuO_2 层恢复为原始的 1×1 表面, 相邻 Cu 原子之间距离约为 $3.8\text{ \AA}$ (图14(b))^[121,122]. 随着进一步的 La^{3+} 或 Nd^{3+} 掺杂, 当其掺杂量大于10%时, 大量氧原子有序地占据 Cu 顶角位从而形成另外一

个 2×2 的超胞(图14(c)), 无限层铜氧化物薄膜 $Sr_{1-x}(La, Nd)_xCuO_{2+y}$ 中的主要导电载流子也由电子型转为空穴型^[121,122]. 这种随掺杂量变化而导致的原子和电子结构演化已有文献报道, 并被高分辨的透射电镜和宏观电输运测量所证实^[122]. 类似于 $FeSe$ 外延薄膜^[16,17], 原子级平整 CuO_2 面的获得为我们在原子尺度上直接表征其电子结构和超导性质提供了重要的材料基础.

众所周知, 铜氧化物高温超导电性源于对其反铁磁莫特绝缘基态的化学掺杂. 因此, 系统理解和准确描述掺杂莫特绝缘体的电子结构, 是解决铜氧化物高温超导问题的关键. 在凝聚态物理领域, 关于掺杂莫特绝缘体的理论和实验研究层出不穷^[123–130], 研究者各持己见, 但总体来说可以分为两大阵营. 其一认为化学掺杂会在莫特能隙中产生间隙态(Midgap States)从而钉扎费米能级(图15(a))^[125–127]; 而另外一种更主流的观点则认为电子和空穴掺杂将使费米能级立即移动至上Hubbard带和下Hubbard带(或铜氧化物的电荷转移能带)边缘(图15(b)), 同时伴随着谱重从高能态到低能态的转移^[125,126,129–131]. 在重掺杂情况下, 一些研究者认为莫特绝缘体的能隙会逐渐减小甚至塌缩^[132,133]. 对于铜氧化物高温超导体来说, 化学掺杂和表面敏感的实验测量往往都是在电荷库层^[7,134]. 显然, 缺乏对 CuO_2 层电子结构的直接表征将很难判断上述何种观点能够准确描述电荷库层掺杂对高温超导电性的影响.

在利用氧化物MBE技术成功制备出原子级平整、 CuO_2 面终止、掺杂水平精确可控的无限层铜氧

图 14 (网络版彩图) CuO_2 面的STM形貌图像. (a) 无限层铜氧化物母体 $SrCuO_2$ ($V=-4.0$ V, $I=20$ pA)^[120]; (b) 电子型 $Sr_{0.92}Nd_{0.08}CuO_2$ 铜氧化物薄膜($V=1.5$ V, $I=20$ pA)^[122]; (c) 空穴型 $La_{0.823}Nd_{0.167}CuO_{2+y}$ 铜氧化物薄膜($V=-0.3$ V, $I=50$ pA)^[122]. 白色正方形分别表示电子型无限层铜氧化物的 1×1 单胞(b)以及母体和空穴型无限层铜氧化物的 2×2 超胞((a), (c))

Figure 14 (Color online) STM topographies of CuO_2 planes in infinite layer parent compound $SrCuO_2$ ($V=-4.0$ V, $I=20$ pA) (a) ^[120], electron-doped $Sr_{0.92}Nd_{0.08}CuO_2$ film ($V=1.5$ V, $I=20$ pA) (b) ^[122], and hole-doped $La_{0.823}Nd_{0.167}CuO_{2+y}$ film ($V=-0.3$ V, $I=50$ pA) (c) ^[122], with the white squares denoting the 1×1 unit cell of electron-doped film in (b), as well as the 2×2 supercells of the infinite layer parent compound and hole-doped films in (a) and (c).

图 15 (a) 未掺杂铜氧化物母体电子结构示意图(上)和掺杂铜氧化物第一种观点的电子结构示意图(下). (b) 第二种观点下电子(上)和空穴(下)掺杂的铜氧化物电子结构示意图. U : 电子关联能; Δ : 电荷转移能隙; LHB: 下Hubbard带; CTB: 电荷转移能带; UHB: 上Hubbard带

Figure 15 (a) Schematic drawing of electronic structures in the undoped (upper) and doped (bottom) cuprates. (b) Schematic drawing of electron-addition (upper) and electron-removal (bottom) spectra for a charge transfer system in cuprates. U : on-site repulsion; Δ : charge transfer gap; LHB: lower Hubbard band; CTB: charge transfer band; UHB: upper Hubbard band.

化物单晶薄膜 $\text{Sr}_{1-x}(\text{La}, \text{Nd})_x\text{CuO}_2$ 的基础上^[120,121], 我们通过原位的STS技术直接揭示了 CuO_2 面电子结构随电

子和空穴掺杂的演化规律^[122], 首次在实验上澄清了上述掺杂莫特绝缘体的争论. 如图16所示, 铜氧化物超导体电荷库层的化学掺杂不改变相邻 CuO_2 面基本的莫特能隙结构, 而仅引入间隙态以及导致费米能级随掺杂量和导电类型的系统移动. 具体地说, 在 $x < 0.10$ 时, 掺杂主要为 La^{3+} 和 Nd^{3+} 三价元素的电子掺杂, 随电子掺杂量的增加费米能级逐渐向上Hubbard带边移动(图16(a), (b)); 而在 $x > 0.10$ 时, 顶角氧原子的化学掺杂占主导地位, 费米能级迅速下移到电荷转移能隙边缘(图16(a), (c)). 但无论如何移动, 电荷转移能隙的大小 Δ_{CT} 保持不变(图16(d)).

进一步通过研究电子型 $\text{Sr}_{0.92}\text{Nd}_{0.08}\text{CuO}_2$ 铜氧化物薄膜表面的电子结构不均匀性(图17), 我们也证实了上述结论. 数千条微分电导谱分析表明, 尽管上Hubbard带和电荷转移能带会随局域的电子掺杂量不同而变化, 但电荷转移能隙在实验误差范围内基本保持不变(图17(b), (c)). 同时, 在化学掺杂不是特别大的情况下, 我们也发现系统的费米能级总是处于 CuO_2 层莫特

图 16 (网络版彩图) (a) 外延无限层 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_{2+y}$ 薄膜依赖于La掺杂量 x 的空间平均微分电导 dI/dV 谱. 灰色实线和短条分别标记了费米能级 E_F 和本征费米能级 E_i 的位置, 而黑色和蓝色的三角形标记了电荷转移能带与上Hubbard带的带边能量. (b), (c) 电子型(上: $x=0.100$, $V=-1.6$ V, $I=100$ pA)和空穴型(下: $x=0.206$, $V=1.8$ V, $I=200$ pA)铜氧化物薄膜依赖于空间位置的 dI/dV 谱, 其中相邻两条谱线的空间距离为1.0 nm. 插图仅为显示了电荷转移能带(填充绿色)和上Hubbard带(不填充)的铜氧化物电子结构示意图. (d) 统计获得的电荷转移能带和上Hubbard带的带边能量位置(上), 电荷转移能隙大小 Δ_{CT} (中)和La掺杂依赖的 E_F-E_i (下)^[122]

Figure 16 (Color online) (a) Spatially averaged dI/dV spectra of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_{2+y}$ films under various doping x . Gray solid lines and short bars indicate E_F and the midgap energy E_i throughout, while the black and blue triangles mark the onset energies of CTB and UHB, respectively. (b), (c) Representative dI/dV spectra taken at equal separations (1 nm) in n -SLCO ($x=0.100$, $V=-1.6$ V, $I=100$ pA) and p -SLCO ($x=0.206$, $V=1.8$ V, $I=200$ pA). Inserted are schematic energy bands of cuprates, only showing the CTB (green) and UHB (unfilled). (d) Statistically measured onset energies of CTB and UHB (top), charge-transfer gap Δ_{CT} (middle) and E_F shift relative to E_i (bottom) versus the La dopant x [122].

图 17 (网络版彩图) (a) 沿插图(6.2 nm×6.2 nm, $V=0.4$ V, $I=20$ pA)白色箭头空间位置依赖的 $\text{Sr}_{0.92}\text{Nd}_{0.08}\text{CuO}_2$ 的微分电导 dI/dV 谱, 其中每一条谱线均是图中方块内16条谱线的平均. (b) 上Hubbard带边和 Δ_{CT} 与电荷转移能带位置的关系. (c) UHB, CTB和 Δ_{CT} 的空间分布图像^[122]

Figure 17 (Color online) (a) Local DOS spectra along the white arrow of the inserted STM image of $\text{Sr}_{0.92}\text{Nd}_{0.08}\text{CuO}_2$ (6.2 nm×6.2 nm, $V=0.4$ V, $I=20$ pA). Every curve is the mean of 16 dI/dV spectra inside the color-coded square. (b) Correlations between UHB onsets (top), Δ_{CT} (bottom) and CTB onsets. (c) Maps of UHB onsets, CTB onsets and Δ_{CT} [122].

能隙之内, 其谱重主要来源于掺杂导致的间隙态. 进一步的实验研究阐明这些间隙态的产生机制将有助于理解铜氧化物高温超导电性的微观机理以及复杂的电子态相图. 我们的这项工作系统性地地在实验上直接表征了铜氧化物高温超导体中掺杂 CuO_2 面的电子结构, 为理解掺杂铜氧化物高温超导体的电子结构和超导电性的机理提供了极有价值的新线索.

我们强调, 不论是通过氩离子轰击和退火还是分子束外延技术制备出的超导 CuO_2 面均没有表面重构产生(图8, 11(c)和14(b)). 这样, 上述直接对 CuO_2 面的测量结果代表了铜氧化物超导 CuO_2 面本质的性质. 这些不同于之前多数对掺杂莫特绝缘体电荷库层的研究结论, 但直接证明了铜氧化物高温超导体类调制掺杂的电荷转移机制^[135]. 稍异于半导体异质结的调制掺杂, 铜氧化物高温超导体中掺杂原子所在的电荷库层

和超导的 CuO_2 属于同一化合物, 因此这种掺杂机制更准确地应该被称为“自调制掺杂”. 类似的“自调制掺杂”机制最近也被发现于硒氧铋半导体 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 中^[136], 并被用来解释该半导体材料中的高迁移率.

4 富勒烯有机高温超导薄膜

碱金属掺杂富勒烯有机超导体具有高达40 K的超导转变温度^[137,138]. 尽管发现之初^[139], 它更多地被认为具有常规金属超导体基于电声子相互作用的BCS超导配对机理^[140–142], 但最新的研究发现该类材料中存在强的电子关联效应和姜-泰勒(Jahn-Teller, JT)效应^[143–152], 且具有与铜氧化物高温超导体类似的电子态相图^[153,154]. 这样, 深入理解富勒烯有机高温超导电性以及配对对称性对探索非常规高温超导的微观机理具有

重要意义. 目前, 受限干碱金属掺杂富勒烯材料相分离、缺陷多和样品稳定性差等缺点, 针对该类高温超导材料的表征尤其是原子尺度上的研究进展极其缓慢. 少许的表面研究也仅限于早期隧穿谱对电子态密度的测量^[155,156], 缺乏与之相对应的原子尺度STM形貌图像.

4.1 Cs_nC_{60} 分子旋转序和绝缘基态

不同于铁基和铜氧化物高温超导体, 碱金属掺杂富勒烯有机超导体中 C_{60} 分子具有类似于足球的笼状结构, 组成固体时存在额外的旋转自由度或旋转序. 深入研究 C_{60} 分子旋转动力学是理解分子间相互作用、电子结构以及超导性质的前提. 最新研究表明, 依赖于

碱金属掺杂富勒烯固体的晶体结构, 面心立方富勒烯固体中存在极大的旋转无序^[157], 而体心立方 Cs_3C_{60} 晶体中的 C_{60} 分子可以排成完全有序的结构^[144]. 分子尺度的扫描隧道显微镜研究也表明, 依赖于所选衬底和碱金属掺杂量, 外延富勒烯薄膜中的 C_{60} 分子可以形成不同的旋转序^[158–165]. 但限于所选金属外延衬底与 C_{60} 分子间强的相互作用, 掺杂富勒烯中本征的分子旋转序、电子结构和超导性质均很难在实验上直接被表征.

鉴于石墨化SiC(0001)衬底的化学惰性以及它已被成功地应用于制备多种本征特性的量子薄膜材料^[16–21], 我们最近利用分子束外延技术在该衬底上制备出本征的、厚度和碱金属掺杂水平精确可控的高质量单晶富勒烯薄膜(如图18(a)所示), 并结合低温强磁

图 18 (网络版彩图) (a) 石墨烯衬底上外延 C_{60} 薄膜的STM形貌图像(100 nm×100 nm, $V=3.0$ V, $I=200$ pA), 插图为SiC(0001)衬底上双层石墨烯的STM形貌图像(8 nm×8 nm, $V=50$ mV, $I=100$ pA). (b) 富勒烯 C_{60} 薄膜上典型的 dI/dV 谱($V=1.0$ V, $I=100$ pA). 插图示意性地显示了 C_{60} 分子由于姜-泰勒效应所引起的扭曲, 其中箭头代表向上和向下的自旋取向. (c), (d) 单层和双层 C_{60} 分子薄膜(10 nm×10 nm)高分辨的STM形貌图像, 插图为相应的傅里叶变化图像. 扫描条件: (c) $V=1.0$ V, $I=100$ pA; (d) $V=2.0$ V, $I=100$ pA. (e) C_{60} 不同分子取向的示意图(从左到右依次为六边形, 五边形, 6:6键, 6:5键和碳顶点)^[166].

Figure 18 (Color online) (a) STM topography (100 nm×100 nm, $V=3.0$ V, $I=200$ pA) of as-grown C_{60} thin films. The inset shows zoom-in STM topography (8 nm×8 nm, $V=50$ mV, $I=100$ pA) of bilayer graphene on SiC, with the rhombus marking the well-known 6×6 superstructure. (b) Representative conductance dI/dV spectrum of C_{60} films on graphene, with a set point of $V=1.0$ V and $I=100$ pA. The inset shows modified molecular orbitals (top) of C_{60} anions by JT distortion (bottom), with its magnitude exaggerated in the molecule model. The up and down arrows denote the up- and down-spin electrons, respectively. (c), (d) High-resolution STM images (10 nm×10 nm) of monolayer and bilayer C_{60} films. The insets display the corresponding FFT patterns. Tunneling conditions are (c) $V=1.0$ V, $I=100$ pA and (d) $V=2.0$ V, $I=100$ pA. (e) Ball and stick diagrams of C_{60} in the hexagon, pentagon, 6:6 bond, 6:5 bond, and carbon apex orientations, from left to right ^[166].

场扫描隧道显微镜对其形貌和电子结构进行了原子尺度上的表征^[166,167]. 不同于金属衬底上的 C_{60} 薄膜^[158-162], 外延生长在石墨烯衬底上的 C_{60} 薄膜表现出一个高达 3.5 eV 的绝缘能隙(图 18(b))^[168], 对应于分子最高占据态(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO)和最低未占据态(Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO)之间的能量差. 这说明 C_{60} 薄膜与石墨烯衬底相互作用非常弱, 为我们研究碱金属掺杂富勒烯有机薄膜本征的性质提供了便利.

通过利用 STM 系统表征碱金属 Cs 原子掺杂 C_{60} 外延薄膜的分子结构, 我们澄清了依赖于薄膜厚度和 Cs 原子掺杂量 C_{60} 薄膜的分子取向或旋转序, 如图 18(c), (d) 和 19(a)–(d) 所示. 在未掺杂时, 单层和双层的 C_{60} 薄膜均形成 2×2 的旋转序(图 18(c), (d)). 无论是实空间的 STM 形貌图还是它们的傅里叶变化图像, 双层 C_{60} 薄膜中的 2×2 旋转序更为明显, 其中 C_{60} 分子主要呈现为六边形(Hexagon)、6:6 键和偏心的 6:5 键朝上的构型; 而单层 C_{60} 薄膜分子构型主要为五边形(Pentagon)和 6:5 键朝上(图 18(e)). 通过精确控制 Cs 原子的掺杂量, 发现在整数掺杂 n 时, 单层 Cs_nC_{60} 薄膜中的分子均形成六边形

朝上的旋转序^[166], 而双层和多层 Cs_nC_{60} 薄膜中的分子依赖于 n 形成了不同构型的旋转序. 如图 19(a)–(d) 所示, 从 $n=1$ 到 $n=4$ 富勒烯 C_{60} 分子的构型分别为单个碳、6:5 键、六边形和 6:6 键朝上.

低温扫描隧道显微谱研究发现, 所有层厚和掺杂量的 Cs_nC_{60} 薄膜均在费米能级处呈现出一个绝缘的能隙, 如图 19(e)–(h) 所示. 对比分析表明该绝缘能隙在单层薄膜中更大, 且随 Cs 整数掺杂量 n 的增加而表现出一个振荡的行为, 在 n 为偶数时更大^[166]. 显然地, 这样普遍存在的绝缘基态是电子强关联效应和姜-泰勒效应共同作用的结果(图 18(b)插图)^[149-151,158,159]. 计算表明^[169], 富勒烯 C_{60} 分子的最低未占据轨道 LUMO 是由三重简并的 t_{1u} 带组成的, 最多可以容纳 6 个电子. 因此, 对于 $n=1, 2, 4$ 的 Cs_nC_{60} 薄膜如果没有姜-泰勒效应造成的 t_{1u} 能带劈裂, 它们的基态均应为金属性的. 实际上, 实空间原子尺度上的 dI/dV 谱也呈现出了 Cs_nC_{60} 薄膜姜-泰勒效应造成的 t_{1u} 能带劈裂的实验证据. 如图 19(e)–(h) 所示, 绝缘能隙之外普遍存在黑色箭头所标记的卫星电导峰. 对于 CsC_{60} 和 Cs_3C_{60} , 电子强关联效应进一步使其中一个子能带劈裂为上 Hubbard 带

图 19 (网络版彩图) 掺杂依赖的双层 Cs_nC_{60} 薄膜中的旋转序(a)–(d)和电子结构(e)–(h). (a), (e) CsC_{60} ; (b), (f) Cs_2C_{60} ; (c), (g) Cs_3C_{60} ; (d), (h) Cs_4C_{60} . 所有 STM 形貌图的大小为 $20\text{ nm}\times 20\text{ nm}$, 而微分电导 dI/dV 谱测量的条件为 $V=1.0\text{ V}$ 和 $I=100\text{ pA}$. (e)–(h) 中插图示意了 Cs 掺杂富勒烯薄膜的能带结构, 绿色区域和蓝色三角形为 LHB/VB, 未填充区域和红色三角形为 UHB/CB 对应微分电导谱, 而向上的箭头标记了 C_{60} 分子由于姜-泰勒效应导致的子能带^[166]

Figure 19 (Color online) Orientational ordering (a)–(d) and electronic structure (e)–(h) in bilayer Cs_nC_{60} film for $n=1-4$. (a), (e) CsC_{60} ; (b), (f) Cs_2C_{60} ; (c), (g) Cs_3C_{60} ; (d), (h) Cs_4C_{60} . Imaging conditions: (a)–(d) $20\text{ nm}\times 20\text{ nm}$; (e)–(h) $V=1.0\text{ V}$, $I=100\text{ pA}$. Inserted in (e)–(h) are schematic band structures of doped fullerenes with only the LHB/VB (green, also blue triangles) and UHB/CB (unfilled, also red triangles) shown, matching with the measured conductance spectra. The up arrows denote satellite peaks from JT distortions^[166].

(UHB)和下Hubbard带(LHB), 形成莫特能隙; 而对于 Cs_2C_{60} 和 Cs_4C_{60} , 电子强关联效应会进一步导致子能带之间的能隙变大, 造成绝缘能隙大小随 n 增加而振荡的现象.

另外我们也发现当Cs原子掺杂量为非整数时, Cs_nC_{60} 薄膜中的长程旋转序会由于局域电荷的不均匀性分布被抑制, 而系统的费米能级会随电子和空穴掺杂分别向上和向下移动, 如图20所示. 同时, 不管是在 Cs_3C_{60} 的莫特能隙内(图20(c))还是在 Cs_4C_{60} 一般的绝缘能隙内(图20(d)), 额外的电子或空穴掺杂均会诱导明显的间隙态, 类似于第3.4节中对无限层铜氧化物的化学掺杂. 但需值得注意的一点是, 在富勒烯薄膜中的非整数掺杂除了引入间隙态和费米能级的移动以外, 莫特能隙或绝缘能隙的大小也发生明显变化^[166], 而不同于无限层铜氧化物中的“自调制掺杂”从不改变 CuO_2 层的电荷转移能隙大小^[122].

4.2 二维极限下 K_xC_{60} 的超导电性和相图

在澄清Cs原子掺杂富勒烯分子旋转序和 Cs_3C_{60} 莫特绝缘态的基础上^[166], 我们通过选用更小离子半径的碱金属K对富勒烯 C_{60} 薄膜进行电子掺杂从而增加近邻分子间的交叠积分和能带宽度 W , 实现了掺杂富勒烯 C_{60} 薄膜的超导电性并对它们进行原子尺度上的形貌和电子结构表征. 不同于层状的铁基和铜氧化物高温超导材料, 富勒烯有机高温超导材料结晶为面心或体心的立方结构, 一般被认为是具有强关联效应的三维高温超导体^[148,152]. 通过控制沿[111]方向生长 C_{60} 富勒烯薄膜(图18(a), 21(a), (b))的厚度和精确调节K掺杂量 x , 我们在原子尺度上澄清了二维极限下 K_xC_{60} ($x \sim 3$)的超导电性和相图^[167].

图21(c)显示了3层 K_3C_{60} 薄膜(约2.4 nm)的STM形貌图像, 其中白色菱形为 K_3C_{60} (111)表面 C_{60} 分子形成

图 20 (网络版彩图)单层 Cs_3C_{60} 薄膜上过量Cs掺杂的STM形貌图像($20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$, $V=1.0\text{ V}$, $I=100\text{ pA}$) (a)和微分电导谱($V=1.0\text{ V}$, $I=100\text{ pA}$) (c). 双层 $\text{Cs}_{4-\delta}\text{C}_{60}$ ($\delta \sim 0.06$)薄膜的STM形貌图像($15\text{ nm} \times 15\text{ nm}$, $V=1.0\text{ V}$, $I=100\text{ pA}$) (b)和微分电导谱($V=1.0\text{ V}$, $I=100\text{ pA}$) (d). 相对于整数掺杂 Cs_3C_{60} 和 Cs_4C_{60} 薄膜本征费米能级 E_i , 电子和空穴型掺杂富勒烯薄膜的费米能级分别向上(右箭头)和向下移动(左箭头)^[166]

Figure 20 (Color online) (a) STM topography ($20\text{ nm} \times 20\text{ nm}$, $V=1.0\text{ V}$, $I=100\text{ pA}$) and (c) conductance dI/dV spectrum ($V=1.0\text{ V}$, $I=100\text{ pA}$) of monolayer Cs_3C_{60} with excess Cs doping. (b) STM topography ($15\text{ nm} \times 15\text{ nm}$, $V=1.0\text{ V}$, $I=100\text{ pA}$) and (d) dI/dV spectrum ($V=1.0\text{ V}$, $I=100\text{ pA}$) of bilayer $\text{Cs}_{4-\delta}\text{C}_{60}$ with a deficiency $\delta \sim 0.06$ of Cs. E_f moves upwards (right arrow) and downwards (left arrow) relative to E_i in (c) and (d), consistent with n- and p-type doping, respectively ^[166].

图 21 (网络版彩图) (a) 面心立方 K_3C_{60} 晶体结构示意图. (b) 生长于石墨化SiC(0001)衬底上 K_3C_{60} (111)薄膜的侧面示意图. (c) 3层 K_3C_{60} 薄膜的STM形貌图像($V=1.0$ V, $I=10$ pA). (d) 3层 K_3C_{60} 薄膜上空间依赖的 dI/dV 谱($20\text{ nm}\times 20\text{ nm}$, $V=20\text{ mV}$, $I=200\text{ pA}$). (e) 具有强相干峰的 dI/dV 谱以及它的 s 波拟合曲线(红色, $\Delta = 5.4\text{ meV}$). (f) 温度依赖的空间平均 dI/dV 谱揭示了超导转变温度 $T_c \sim 22\text{ K}$ 之上的赝能隙现象(红线). (g) 超导相干峰强度(圆形)和能隙深度(方形)^[167]

Figure 21 (Color online) (a) Crystal structure of fcc K_3C_{60} . (b) Schematic (side) view of K_3C_{60} (111) films on graphitized SiC(0001) substrate. (c) STM topography ($V=1.0$ V, $I=10$ pA) of trilayer K_3C_{60} . (d) Grid dI/dV spectra in a field of view of $20\text{ nm}\times 20\text{ nm}$. The set point is stabilized at $V=20\text{ mV}$ and $I=200\text{ pA}$. (e) The dI/dV spectrum and its best fit (red curve) to a single isotropic s -wave superconducting gap with $\Delta=5.4\text{ meV}$. (f) Spatially averaged tunneling spectra as a function of temperature, presenting a pseudogap above $T_c \sim 22\text{ K}$ (red curve). (g) Measured dependence on temperature of coherence peak amplitude (circles) and gap depth (squares) ^[167].

的 1×1 格子. 不同于体单晶^[167], K_3C_{60} 薄膜中所有富勒烯 C_{60} 分子形成六边形朝上的长程旋转序. 令人惊奇地, 低温扫描隧道显微谱研究发现, 仅3层厚的 K_3C_{60} 薄膜具有一个空间相对均匀、高达 5.7 meV 的“U”型超导能隙, 如图21(d)所示. 在超导相干峰比较强的区域, 该能隙可以很好地被各向同性的 s 波描述(图21(e)). 通过测量温度依赖的STS(图21(f))以及分析超导相干峰和能隙深度随温度的依赖关系(图21(g)), 我们确定了3层 K_3C_{60} 超导薄膜的 T_c 为 22 K , 高于 K_3C_{60} 体相的 19.3 K ^[139,157]. 更为有趣的是, 超导转变温度 T_c 之上的STS在费米能级处仍存在一个明显态密度被抑制的现

象, 直到 40 K 才消失(图21(f)), 类似于铜氧化物高温超导体中的赝能隙现象^[4,7,8].

3层 K_3C_{60} 薄膜的高温超导电性以及正常态的赝能隙现象也同时被磁场下的扫描隧道显微谱实验所验证. 图22(a)显示了不同磁场下的零偏压电导图像, 其中白色和黄色的区域零偏压电导值大, “U”型超导能隙消失, 对应于单个量子化的磁通涡旋; 而在蓝色的区域超导电性仍被保持, 如图22(b)所示. 显然, 磁通涡旋的密度随磁场增大而线性地增加. 通过分析单个磁通诱导的零偏压电导随空间的演化, 我们获得了 K_3C_{60} 薄膜各向同性的超导相干长度为 $(2.6\pm 0.5)\text{ nm}$ ^[167], 与之

图 22 (网络版彩图) (a) 3层 K_3C_{60} 薄膜上磁场依赖($B=2, 4, 8$ T)的零偏压电导图像($63\text{ nm}\times 63\text{ nm}$), 其中白色和黄色区域对应于单个量子化的磁通. (b) 沿20 nm空间位置、跨越 $B=2$ T磁场下单个磁通中心所做的 dI/dV 拉线谱, 其中红色的STS代表了磁通涡旋中心的赝能隙^[167]

Figure 22 (Color online) (a) Spatial maps of zero energy conductance, revealing vortices (i.e., the orange and white regions with enhanced conductance) at $B=2, 4$, and 8 T in the same field of view of $63\text{ nm}\times 63\text{ nm}$. (b) Tunneling spectra measured along a 20-nm trajectory across a vortex core at $B=2$ T in trilayer K_3C_{60} . The red line indicates a pseudogap at the vortex center ^[167].

前实验报道相符^[170,171]. 各向同性的超导相干长度也在一定程度上证明了3层 K_3C_{60} 薄膜超导能隙的 s 波配对对称性(图21(e)). 同时, 在磁通涡旋中心的正常态, 我们也再次证实了3层 K_3C_{60} 薄膜中赝能隙的存在, 如图22(b)中的红色曲线所示.

为了深入理解3层 K_3C_{60} 薄膜的超导电性和赝能隙的起源, 我们进一步研究了薄膜厚度依赖的STM形貌图像和电子结构. 类似于3层 K_3C_{60} 薄膜, 更厚层 K_3C_{60} (111)表面的 C_{60} 分子也形成 1×1 的结构, 但单层和双层 K_3C_{60} (111)表面的 C_{60} 分子却形成如图23(a)和(b)所示的 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 超结构. 图23(c)总结了 K_3C_{60} 薄膜厚度依赖的大范围扫描隧道显微谱, 其中红色和蓝色的三角形分别标记了上下Hubbard能带. 对于9层 K_3C_{60} 薄膜, STS呈现出金属性的态密度, 与之前理论计算结果完全吻合^[172]. 但随薄膜厚度的降低, K_3C_{60} 薄膜中电子关联性增强, STS在费米能级处逐渐打开一个莫特能隙. 通过分析薄膜厚度依赖的电子关联能 U 和带宽 W , 我们发现了一个 K_3C_{60} 薄膜厚度变化诱导的莫特绝缘体-

超导体转变, 而3层厚的 K_3C_{60} 薄膜处于这个转变的边界(图23(d)). 图23(e)描述了9层 K_3C_{60} 薄膜上温度依赖的STS曲线. 通过相同的方法, 我们获得该薄膜厚度下的超导转变温度 $T_c=18.4\text{ K}$, 同时也观察到了超导转变温度之上的赝能隙现象. 相比于3层 K_3C_{60} 薄膜, 9层薄膜上的赝能隙明显被抑制, 如图23(f)所示. 考虑到掺杂富勒烯高温超导体材料并不存在相应的赝能隙现象^[155,173], 实验证明了赝能隙现象可能是由于材料维度降低导致的^[174].

同时, 我们还研究了碱金属K掺杂量 x 偏离3的 K_xC_{60} 薄膜的超导电性, 并建立了掺杂富勒烯高温超导体依赖于电子掺杂量 x 的超导相图, 如图24所示. 无论对于3层还是9层厚的 K_xC_{60} 薄膜, 超导能隙和 T_c 均随 x 偏离3而减小, 形成了圆顶状的超导相图. 但相对于9层厚的 K_xC_{60} 薄膜, 3层 K_xC_{60} 薄膜的超导电性存在明显的不对称性. 在 $x<3$ 时, 3层 K_xC_{60} 超导电性随 x 的减小迅速被抑制, 这主要是因为3层 K_xC_{60} 薄膜处于莫特绝缘体-超导体的边界, 掺杂量的少许减少就会极大增加电子关

图 23 (网络版彩图) (a), (b) 单层和双层 K_3C_{60} 薄膜的STM形貌图像($V=1.0$ V, $I=10$ pA). (c) 薄膜厚度依赖的宽能量范围(± 1.0 eV) dI/dV 谱($V=1.0$ V, $I=100$ pA). (d) 厚度变化诱导的莫特绝缘体-超导相变的示意图, 其中 U/W 随厚度降低而增加, 3层 K_3C_{60} 薄膜处于莫特绝缘体-超导相变边界. (e) 9层 K_3C_{60} 薄膜温度依赖的空间平均 dI/dV 谱揭示了 $T_c=18.4$ K以及 T_c 之上的赝能隙现象(红线). (f) 3层和9层 K_3C_{60} 薄膜磁通涡旋中心以及 T_c 之上(4.6和22 K)赝能隙的对比^[167]

Figure 23 (Color online) (a), (b) STM topographies of monolayer and bilayer K_3C_{60} ($V=1.0$ V, $I=10$ pA). (c) Layer-dependent tunneling dI/dV spectra over a wide energy range of ± 1.0 eV. Set point: $V=1.0$ V and $I=100$ pA. (d) Schematic energy bands (top panel) with only the UHB (unfilled) and LHB (green) shown, measured Hubbard U , W (middle panel) and $U=W$ (lower panel) of K_3C_{60} as a function of layer index. (e) Temperature dependent tunneling spectra of 9 ML K_3C_{60} , revealing a mild pseudogap (red curve) above $T_c=18.4$ K. (f) Pseudogaps at 4.6 K (measured within vortices) and 22 K in 3 ML and 9 ML K_3C_{60} thin films ^[167].

联能 U , 从而抑制超导电性^[167]. 系统地分析表明, 掺杂富勒烯的高温超导电性是电子关联效应和电声子耦合共同作用的结果, 如图24中类似于铜氧化物高温超导体中极大的约化能隙 $2\Delta/k_B T_c > 6$ 已被证明与电子强关联效应密切相关^[147,175,176]. 但不管怎样, 在整个相图上超导能隙均为各向同性的 s 波配对(图25), 与电子的关联性和赝能隙强弱无关. 该项工作对理解非常规高温超导体的微观机理以及赝能隙的起源具有重要的参考价值.

5 总结

本文系统总结了过去10年里本研究组在原子尺度

上制备和表征新型高温超导薄膜/异质结方面的实验进展, 以及我们对非常规高温超导电性微观机理在实验层面上新的思考和理解. 相对于超导体单晶, 二维高温超导薄膜可被调控的参量丰富, 这不仅有助于实现精确的量子调控和深入理解高温超导电性的物理机理, 而且也有助于实现未来基于高温超导薄膜的器件应用. 同时, 低维超导薄膜材料中还常常蕴含着其他丰富的竞争序, 如赝能隙、电荷密度波、自旋序和拓扑序等, 是发现新奇量子物理现象最为理想的体系. 鉴于超导薄膜/异质结这些独特的优点, 我们呼吁更多的国内实验研究组在该方向上联合攻关, 巩固我国科学家在高温超导研究领域的领先地位.

最近, 基于机械剥离的实验已确定性地证明了铜氧

图 24 (网络版彩图)掺杂富勒烯 K_xC_{60} 薄膜依赖于 x 的相图, 其中红色和蓝色的虚线分别显示了3层和9层厚薄膜中 T_c (方形)、能隙 Δ (实心圆)和约化能隙 $2\Delta/k_B T_c$ (星形, 下图)随掺杂量 x 在4.6 K的演化趋势^[167]

Figure 24 (Color online) Electronic phase diagram showing the evolution of T_c (squares), Δ (solid circles), and reduced gap $2\Delta/k_B T_c$ (stars, lower panel) at 4.6 K, as a function of K doping x . Dashed lines correspond to the experimental tracks for T_c , Δ and $2\Delta/k_B T_c$ in 3 ML and 9 ML K_xC_{60} thin films [167].

化物高温超导电性可以存在于单个或半个单胞中^[177,178], 其超导电性产生的机制极有可能类似于单层FeSe/SrTiO₃和CuO₂/Bi-2212体系中的界面高温超导电性. 这

图 25 (a) 3层和(b) 9层 K_xC_{60} 薄膜上依赖于碱金属K掺杂量 x 的超导能隙($V=20$ mV, $I=200$ pA), 测量温度为4.6 K^[167]

Figure 25 Evolution of the superconducting gap with K doping x in (a) 3 ML and (b) 9 ML K_xC_{60} films, respectively. All spectra were measured at $T=4.6$ K (set point: $V=20$ mV, $I=200$ pA) [167].

进一步强调了原子尺度上制备和研究高温超导薄膜尤其是超导CuO₂层和FeAs层的重要性. 目前, 本研究组仍在该方向上努力, 并期望发现非常规高温超导电性微观机制的关键性实验证据和新型的高温超导材料.

致谢 感谢成文过程中程方君的帮助.

参考文献

- Bednorz J G, Müller K A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z Phys B-Condensed Matter*, 1986, 64: 189–193
- Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3296–3297
- Stewart G R. Unconventional superconductivity. *Adv Phys*, 2017, 66: 75–196, arXiv: 1705.05593
- Keimer B, Kivelson S A, Norman M R, et al. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature*, 2015, 518: 179–186
- Johnston D C. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides. *Adv Phys*, 2010, 59: 803–1061, arXiv: 1005.4392
- Jorgensen J D. Defects and superconductivity in the copper oxides. *Phys Today*, 1991, 44: 34–40
- Fischer Ø, Kugler M, Maggio-Aprile I, et al. Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors. *Rev Mod Phys*, 2007, 79: 353–419, arXiv: cond-mat/0610672
- Hashimoto M, Vishik I M, He R H, et al. Energy gaps in high-transition-temperature cuprate superconductors. *Nat Phys*, 2014, 10: 483–495, arXiv: 1503.00391
- Misra S, Oh S, Hornbaker D J, et al. Atomic scale imaging and spectroscopy of a CuO₂ plane at the surface of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 087002, arXiv: cond-mat/0208053
- Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, et al. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe. *Proc Natl Acad Sci*, 2008, 105: 14262–14264

- 11 Medvedev S, McQueen T M, Troyan I A, et al. Electronic and magnetic phase diagram of β -Fe_{1.01}Se with superconductivity at 36.7 K under pressure. *Nat Mater*, 2009, 8: 630–633, arXiv: [0903.2143](#)
- 12 Yeh K W, Huang T W, Huang Y, et al. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α -phase iron selenide. *Europhys Lett*, 2008, 84: 37002, arXiv: [0808.0474](#)
- 13 Okamoto H. The FeSe (iron selenium) system. *J Phase Equilib*, 1991, 12: 383–389
- 14 Mizuguchi Y, Takano Y. Review of Fe chalcogenides as the simplest Fe-based superconductor. *J Phys Soc Jpn*, 2010, 79: 102001, arXiv: [1003.2696](#)
- 15 Xue Q K. Scanning tunneling microscopy of III-V compound semiconductor (001) surfaces. *Prog Surf Sci*, 1997, 56: 1–131
- 16 Song C L, Wang Y L, Jiang Y P, et al. Molecular-beam epitaxy and robust superconductivity of stoichiometric FeSe crystalline films on bilayer graphene. *Phys Rev B*, 2011, 84: 020503
- 17 Song C L, Wang Y L, Cheng P, et al. Direct observation of nodes and twofold symmetry in FeSe superconductor. *Science*, 2011, 332: 1410–1413
- 18 Song C L, Wang Y L, Jiang Y P, et al. Topological insulator Bi₂Se₃ thin films grown on double-layer graphene by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 143118, arXiv: [1007.0809](#)
- 19 Ugeda M M, Bradley A J, Zhang Y, et al. Characterization of collective ground states in single-layer NbSe₂. *Nat Phys*, 2016, 12: 92–97, arXiv: [1506.08460](#)
- 20 Chen P, Chan Y H, Fang X Y, et al. Charge density wave transition in single-layer titanium diselenide. *Nat Commun*, 2015, 6: 8943
- 21 Chang K, Liu J, Lin H, et al. Discovery of robust in-plane ferroelectricity in atomic-thick SnTe. *Science*, 2016, 353: 274–278
- 22 Yu X Q, Ren M Q, Zhang Y M, et al. Stoichiometry and defect superstructures in epitaxial FeSe films on SrTiO₃. *Phys Rev Mater*, 2020, 4: 051402, arXiv: [2007.09823](#)
- 23 Kasahara S, Watashige T, Hanaguri T, et al. Field-induced superconducting phase of FeSe in the BCS-BEC cross-over. *Proc Natl Acad Sci*, 2014, 111: 16309–16313, arXiv: [1411.1232](#)
- 24 Hanaguri T, Niitaka S, Kuroki K, et al. Unconventional s-wave superconductivity in Fe(Se,Te). *Science*, 2010, 328: 474–476, arXiv: [1007.0307](#)
- 25 Hung H H, Song C L, Chen X, et al. Anisotropic vortex lattice structures in the FeSe superconductor. *Phys Rev B*, 2012, 85: 104510, arXiv: [1109.6116](#)
- 26 Chowdhury D, Berg E, Sachdev S. Nematic order in the vicinity of a vortex in superconducting FeSe. *Phys Rev B*, 2011, 84: 205113, arXiv: [1109.2600](#)
- 27 Nakayama K, Miyata Y, Phan G N, et al. Reconstruction of band structure induced by electronic nematicity in an FeSe superconductor. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 237001, arXiv: [1404.0857](#)
- 28 Baek S H, Efremov D V, Ok J M, et al. Orbital-driven nematicity in FeSe. *Nat Mater*, 2014, 14: 210–214, arXiv: [1408.1875](#)
- 29 Hanaguri T, Kasahara S, Böker J, et al. Quantum vortex core and missing pseudogap in the multiband BCS-BEC crossover superconductor FeSe. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 077001, arXiv: [1901.09141](#)
- 30 Song C L, Wang Y L, Jiang Y P, et al. Suppression of superconductivity by twin boundaries in FeSe. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 137004, arXiv: [1203.2629](#)
- 31 Song C L, Wang Y L, Jiang Y P, et al. Imaging the electron-boson coupling in superconducting FeSe films using a scanning tunneling microscope. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 057002
- 32 Watashige T, Tsutsumi Y, Hanaguri T, et al. Evidence for time-reversal symmetry breaking of the superconducting state near twin-boundary interfaces in FeSe revealed by scanning tunneling spectroscopy. *Phys Rev X*, 2015, 5: 031022, arXiv: [1504.02258](#)
- 33 Wang Q, Shen Y, Pan B, et al. Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe. *Nat Mater*, 2016, 15: 159–163, arXiv: [1502.07544](#)
- 34 Niestemski F C, Kunwar S, Zhou S, et al. A distinct bosonic mode in an electron-doped high-transition-temperature superconductor. *Nature*, 2007, 450: 1058–1061, arXiv: [0806.2290](#)
- 35 Lee J, Fujita K, McElroy K, et al. Interplay of electron-lattice interactions and superconductivity in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+ δ} . *Nature*, 2006, 442: 546–550, arXiv: [cond-mat/0608149](#)
- 36 Wang Z, Yang H, Fang D, et al. Close relationship between superconductivity and the bosonic mode in Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ and Na(Fe_{0.975}Co_{0.025})As. *Nat Phys*, 2013, 9: 42–48, arXiv: [1310.8160](#)

- 37 Balatsky A V, Zhu J X. Local strong-coupling pairing in d -wave superconductors with inhomogeneous bosonic modes. *Phys Rev B*, 2006, 74: 094517, arXiv: [cond-mat/0604391](#)
- 38 Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, et al. Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO₃. *Chin Phys Lett*, 2012, 29: 037402, arXiv: [1201.5694](#)
- 39 Zhang W H, Sun Y, Zhang J S, et al. Direct observation of high-temperature superconductivity in one-unit-cell FeSe films. *Chin Phys Lett*, 2014, 31: 017401, arXiv: [1311.5370](#)
- 40 Zhang Z, Wang Y H, Song Q, et al. Onset of the Meissner effect at 65 K in FeSe thin film grown on Nb-doped SrTiO₃ substrate. *Sci Bull*, 2015, 60: 1301–1304, arXiv: [1507.00129](#)
- 41 Deng L Z, Lv B, Wu Z, et al. Meissner and mesoscopic superconducting states in 1–4 unit-cell FeSe films. *Phys Rev B*, 2014, 90: 214513, arXiv: [1311.6459](#)
- 42 Liu D, Zhang W, Mou D, et al. Electronic origin of high-temperature superconductivity in single-layer FeSe superconductor. *Nat Commun*, 2012, 3: 931, arXiv: [1202.5849](#)
- 43 He S L, He J F, Zhang W H, et al. Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65 K in single-layer FeSe films. *Nat Mater*, 2013, 12: 605–610, arXiv: [1207.6823](#)
- 44 Tan S, Zhang Y, Xia M, et al. Interface-induced superconductivity and strain-dependent spin density waves in FeSe/SrTiO₃ thin films. *Nat Mater*, 2013, 12: 634–640, arXiv: [1301.2748](#)
- 45 Peng R, Shen X P, Xie X, et al. Measurement of an enhanced superconducting phase and a pronounced anisotropy of the energy gap of a strained FeSe single layer in FeSe/Nb:SrTiO₃/KTaO₃ heterostructures using photoemission spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 107001
- 46 Pedersen A K, Ichinokura S, Tanaka T, et al. Interfacial superconductivity in FeSe ultrathin films on SrTiO₃ probed by *in situ* independently driven four-point-probe measurements. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 227002
- 47 Ge J F, Liu Z L, Liu C, et al. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃. *Nat Mater*, 2015, 14: 285–289, arXiv: [1406.3435](#)
- 48 Bozovic I, Ahn C. A new frontier for superconductivity. *Nat Phys*, 2014, 10: 892–895
- 49 Hashimoto T, Ota Y, Yamamoto H Q, et al. Superconducting gap anisotropy sensitive to nematic domains in FeSe. *Nat Commun*, 2018, 9: 282
- 50 Mazin I I, Singh D J, Johannes M D, et al. Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of LaFeAsO_{1-x}F_x. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 057003, arXiv: [0803.2740](#)
- 51 Kuroki K, Onari S, Arita R, et al. Unconventional pairing originating from the disconnected fermi surfaces of superconducting LaFeAsO_{1-x}F_x. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 087004, arXiv: [0803.3325](#)
- 52 Zhang W H, Li Z, Li F S, et al. Interface charge doping effects on superconductivity of single-unit-cell FeSe films on SrTiO₃ substrates. *Phys Rev B*, 2014, 89: 060506
- 53 Song C L, Zhang H M, Zhong Y, et al. Observation of double-dome superconductivity in potassium-doped FeSe thin films. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 157001, arXiv: [1511.02007](#)
- 54 Tang C, Liu C, Zhou G, et al. Interface-enhanced electron-phonon coupling and high-temperature superconductivity in potassium-coated ultrathin FeSe films on SrTiO₃. *Phys Rev B*, 2016, 93: 020507, arXiv: [1508.06368](#)
- 55 Ding H, Lv Y F, Zhao K, et al. High-temperature superconductivity in single-unit-cell FeSe films on anatase TiO₂(001). *Phys Rev Lett*, 2016, 117: 067001, arXiv: [1603.00999](#)
- 56 Zhou G, Zhang D, Liu C, et al. Interface induced high temperature superconductivity in single unit-cell FeSe on SrTiO₃(110). *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 202603, arXiv: [1512.01948](#)
- 57 Zhou G, Zhang Q, Zheng F, et al. Interface enhanced superconductivity in monolayer FeSe films on MgO(001): Charge transfer with atomic substitution. *Sci Bull*, 2018, 63: 747–752
- 58 Miyata Y, Nakayama K, Sugawara K, et al. High-temperature superconductivity in potassium-coated multilayer FeSe thin films. *Nat Mater*, 2015, 14: 775–779
- 59 Huang Z C, Pu Y J, Xu H C, et al. Electronic structure and superconductivity of single-layer FeSe on Nb:SrTiO₃/LaAlO₃ with varied tensile strain. *2D Mater*, 2016, 3: 014005
- 60 Zhang H, Zhang D, Lu X, et al. Origin of charge transfer and enhanced electron-phonon coupling in single unit-cell FeSe films on SrTiO₃. *Nat Commun*, 2017, 8: 214, arXiv: [1712.06730](#)

- 61 Zhao W, Li M, Chang C Z, et al. Direct imaging of electron transfer and its influence on superconducting pairing at FeSe/SrTiO₃ interface. *Sci Adv*, 2018, 4: eaao2682, arXiv: [1701.03678](#)
- 62 Lee J J, Schmitt F T, Moore R G, et al. Interfacial mode coupling as the origin of the enhancement of T_c in FeSe films on SrTiO₃. *Nature*, 2014, 515: 245–248, arXiv: [1312.2633](#)
- 63 Li F, Sawatzky G A. Electron phonon coupling versus photoelectron energy loss at the origin of replica bands in photoemission of FeSe on SrTiO₃. *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 237001, arXiv: [1710.10795](#)
- 64 Rebec S N, Jia T, Zhang C, et al. Coexistence of replica bands and superconductivity in FeSe monolayer films. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 067002
- 65 Song Q, Yu T L, Lou X, et al. Evidence of cooperative effect on the enhanced superconducting transition temperature at the FeSe/SrTiO₃ interface. *Nat Commun*, 2019, 10: 758, arXiv: [1710.07057](#)
- 66 Fan Q, Zhang W H, Liu X, et al. Plain s -wave superconductivity in single-layer FeSe on SrTiO₃ probed by scanning tunnelling microscopy. *Nat Phys*, 2015, 11: 946–952, arXiv: [1504.02185](#)
- 67 Du Z Y, Yang X, Altenfeld D, et al. Sign reversal of the order parameter in (Li_{1-x}Fe_x)OHFe_{1-y}Zn_ySe. *Nat Phys*, 2018, 14: 134–139
- 68 Guo J, Jin S, Wang G, et al. Superconductivity in the iron selenide K_xFe₂Se₂ ($0 \leq x \leq 1.0$). *Phys Rev B*, 2010, 82: 180520, arXiv: [1012.2924](#)
- 69 Lei B, Cui J H, Xiang Z J, et al. Evolution of high-temperature superconductivity from a low- T_c phase tuned by carrier concentration in FeSe thin flakes. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 077002, arXiv: [1509.00620](#)
- 70 Burrard-Lucas M, Free D G, Sedlmaier S J, et al. Enhancement of the superconducting transition temperature of FeSe by intercalation of a molecular spacer layer. *Nat Mater*, 2013, 12: 15–19, arXiv: [1203.5046](#)
- 71 Lu X F, Wang N Z, Wu H, et al. Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in (Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe. *Nat Mater*, 2015, 14: 325–329
- 72 Li W, Ding H, Deng P, et al. Phase separation and magnetic order in K-doped iron selenide superconductor. *Nat Phys*, 2012, 8: 126–130, arXiv: [1108.0069](#)
- 73 Li W, Ding H, Li Z, et al. KFe₂Se₂ is the parent compound of K-doped iron selenide superconductors. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 057003, arXiv: [1204.1588](#)
- 74 Sheradini Z, Krzton-Maziopa A, Bendele M, et al. Coexistence of magnetism and superconductivity in the iron-based compound Cs_{0.8}(FeSe_{0.98})₂. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 117602, arXiv: [1101.1873](#)
- 75 Bao W, Li G N, Huang Q Z, et al. Superconductivity tuned by the iron vacancy order in K_xFe_{2-y}Se₂. *Chin Phys Lett*, 2013, 30: 027402
- 76 Lv Y F, Wang W L, Peng J P, et al. Mapping the electronic structure of each ingredient oxide layer of high- T_c cuprate superconductor Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 237002, arXiv: [1508.07460](#)
- 77 Lv Y F, Wang W L, Ding H, et al. Electronic structure of the ingredient planes of the cuprate superconductor Bi₂Sr₂CuO_{6+δ}: A comparison study with Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Phys Rev B*, 2016, 93: 140504, arXiv: [1512.09230](#)
- 78 Herman F, Kasowski R V, Hsu W Y. Electronic structure of Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ high- T_c superconductors. *Phys Rev B*, 1988, 38: 204–207
- 79 Feng D L, Damascelli A, Shen K M, et al. Electronic structure of the trilayer cuprate superconductor Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10+δ}. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 107001, arXiv: [cond-mat/0108386](#)
- 80 Croft T P, Lester C, Senn M S, et al. Charge density wave fluctuations in La_{2-x}Sr_xCuO₄ and their competition with superconductivity. *Phys Rev B*, 2014, 89: 224513, arXiv: [1404.7474](#)
- 81 Yamada K, Lee C H, Kurahashi K, et al. Doping dependence of the spatially modulated dynamical spin correlations and the superconducting-transition temperature in La_{2-x}Sr_xCuO₄. *Phys Rev B*, 1998, 57: 6165–6172
- 82 Kato T, Okitsu S, Sakata H. Inhomogeneous electronic states of La_{2-x}Sr_xCuO₄ probed by scanning tunneling spectroscopy. *Phys Rev B*, 2005, 72: 144518
- 83 Kato T, Maruyama T, Okitsu S, et al. Doping dependence of two energy scales in the tunneling spectra of superconducting La_{2-x}Sr_xCuO₄. *J Phys Soc Jpn*, 2008, 77: 054710, arXiv: [0803.1415](#)
- 84 Wang Y, Zhong Y, Luo Z, et al. Real-space observation of charge ordering in epitaxial La_{2-x}Sr_xCuO₄ films. *npj Quantum Mater*, 2019, 4: 15, arXiv: [1904.12277](#)
- 85 Stojković B P, Yu Z G, Chernyshev A L, et al. Charge ordering and long-range interactions in layered transition metal oxides: A quasiclassical continuum study. *Phys Rev B*, 2000, 62: 4353–4369, arXiv: [cond-mat/9911380](#)
- 86 Kou S P, Weng Z Y. Holes as dipoles in a doped antiferromagnet and stripe instabilities. *Phys Rev B*, 2003, 67: 115103, arXiv: [cond-mat/](#)

0212134

- 87 Seibold G, Castellani C, di Castro C, et al. Striped phases in the two-dimensional Hubbard model with long-range Coulomb interaction. *Phys Rev B*, 1998, 58: 13506–13509, arXiv: [cond-mat/9803184](#)
- 88 Zheng B X, Chung C M, Corboz P, et al. Stripe order in the underdoped region of the two-dimensional Hubbard model. *Science*, 2008, 358: 1155–1160, arXiv: [1701.00054](#)
- 89 He Q L, Liu H, He M, et al. Two-dimensional superconductivity at the interface of a Bi₂Te₃/FeTe heterostructure. *Nat Commun*, 2014, 5: 4247, arXiv: [1309.6040](#)
- 90 Zhang H M, Sun Y, Li W, et al. Detection of a superconducting phase in a two-atom layer of hexagonal Ga film grown on semiconducting GaN (0001). *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 107003, arXiv: [1403.5936](#)
- 91 Gong X X, Zhou H X, Xu P C, et al. Possible *p*-wave superconductivity in epitaxial Bi/Ni bilayers. *Chin Phys Lett*, 2015, 32: 067402
- 92 Liao M H, Zang Y Y, Guan Z Y, et al. Superconductivity in few-layer stanene. *Nat Phys*, 2018, 14: 344–348, arXiv: [1712.03695](#)
- 93 Zhong Y, Wang Y, Han S, et al. Nodeless pairing in superconducting copper-oxide monolayer films on Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Sci Bull*, 2016, 61: 1239–1247, arXiv: [1607.01852](#)
- 94 Kastner M A, Birgeneau R J, Shirane G, et al. Magnetic, transport, and optical properties of monolayer copper oxides. *Rev Mod Phys*, 1998, 70: 897–928
- 95 Ye C, Cai P, Yu R, et al. Visualizing the atomic-scale electronic structure of the Ca₂CuO₂Cl₂ Mott insulator. *Nat Commun*, 2013, 4: 1365, arXiv: [1201.0342](#)
- 96 Ruan W, Hu C, Zhao J, et al. Relationship between the parent charge transfer gap and maximum transition temperature in cuprates. *Sci Bull*, 2016, 61: 1826–1832
- 97 Ren M Q, Yan Y J, Zhang T, et al. Possible nodeless superconducting gaps in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} and YBa₂Cu₃O_{7-x} revealed by cross-sectional scanning tunneling spectroscopy. *Chin Phys Lett*, 2016, 33: 127402, arXiv: [1611.04220](#)
- 98 Zhu G Y, Zhang F C, Zhang G M. Proximity-induced superconductivity in monolayer CuO₂ on cuprate substrates. *Phys Rev B*, 2016, 94: 174501, arXiv: [1608.04848](#)
- 99 Wang Y M, Wang Z H, Chen W Q. Nodal and nodeless gap in proximity-induced superconductivity: Application to monolayer CuO₂ on a Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} substrate. *Phys Rev B*, 2017, 96: 104507, arXiv: [1701.03386](#)
- 100 Wang S, Zhang L, Wang F. Superconductivity proximate to antiferromagnetism in a copper-oxide monolayer grown on Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Phys Rev B*, 2018, 97: 035112, arXiv: [1707.06346](#)
- 101 Jiang K, Wu X, Hu J, et al. Nodeless high-*T*_c superconductivity in the highly overdoped CuO₂ monolayer. *Phys Rev Lett*, 2018, 121: 227002, arXiv: [1804.05072](#)
- 102 Dingle R, Störmer H L, Gossard A C, et al. Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices. *Appl Phys Lett*, 1978, 33: 665–667
- 103 Song C L, Ma X C, Xue Q K. Interface superconductivity based on heteroepitaxial films (in Chinese). *Phys Exp*, 2019, 39: 1–10 [宋灿立, 马旭村, 薛其坤. 基于异质外延薄膜的界面超导电性研究. *物理实验*, 2019, 39: 1–10]
- 104 Song C L, Ma X C, Xue Q K. Emergent high-temperature superconductivity at interfaces. *MRS Bull*, 2020, 45: 366–372
- 105 Božović I, He X, Wu J, et al. Dependence of the critical temperature in overdoped copper oxides on superfluid density. *Nature*, 2016, 536: 309–311
- 106 Uemura Y J, Luke G M, Sternlieb B J, et al. Universal correlations between *T*_c and $\frac{n_s}{m^*}$ (carrier density over effective mass) in high-*T*_c cuprate superconductors. *Phys Rev Lett*, 1989, 62: 2317–2320
- 107 Zhang Y M, Fan J Q, Wang W L, et al. Observation of interface superconductivity in a SnSe₂/epitaxial graphene van der Waals heterostructure. *Phys Rev B*, 2018, 98: 220508, arXiv: [1802.08434](#)
- 108 Siegrist T, Zahurak S M, Murphy D W, et al. The parent structure of the layered high-temperature superconductors. *Nature*, 1988, 334: 231–232
- 109 Jung C U, Kim J Y, Kim M S, et al. Synthesis and pinning properties of the infinite-layer superconductor Sr_{0.9}La_{0.1}CuO₂. *Physica C*, 2002, 366: 299–305
- 110 Smith M G, Manthiram A, Zhou J, et al. Electron-doped superconductivity at 40 K in the infinite-layer compound Sr_{1-y}Nd_yCuO₂. *Nature*, 1991, 351: 549–551
- 111 Chen C T, Seneor P, Yeh N C, et al. Strongly correlated *s*-wave superconductivity in the *N*-type infinite-layer cuprate. *Phys Rev Lett*, 2002, 88:

- 227002, arXiv: [cond-mat/0206255](#)
- 112 Armitage N P, Fournier P, Greene R L. Progress and perspectives on electron-doped cuprates. *Rev Mod Phys*, 2010, 82: 2421–2487, arXiv: [0906.2931](#)
- 113 Mallett B P P, Gaston N, Storey J G, et al. Possible very high transition temperatures in the infinite-layer ACuO₂ cuprate superconductor for A={Mg, Ca, Sr, Ba}: A DFT study. . arXiv: [1311.1068](#)
- 114 Koguchi K, Matsumoto T, Kawai T. Atomic-scale images of the growth surface of Ca_{1-x}Sr_xCuO₂ thin films. *Science*, 1995, 267: 71–73
- 115 Harter J W, Maritato L, Shai D E, et al. Doping evolution and polar surface reconstruction of the infinite-layer cuprate Sr_{1-x}La_xCuO₂. *Phys Rev B*, 2015, 92: 035149, arXiv: [1508.03023](#)
- 116 Leca V, Blank D H A, Rijnders G, et al. Superconducting single-phase Sr_{1-x}La_xCuO₂ thin films with improved crystallinity grown by pulsed laser deposition. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 092504
- 117 Tomaschko J, Leca V, Selistrovski T, et al. Properties of the electron-doped infinite-layer superconductor Sr_{1-x}La_xCuO₂ epitaxially grown by pulsed laser deposition. *Phys Rev B*, 2012, 85: 024519, arXiv: [1112.4753](#)
- 118 Ikeda A, Krockenberger Y, Yamamoto H. Molecular beam epitaxy of electron-doped infinite-layer Ca_{1-x}R_xCuO₂ thin films. *Phys Rev Mater*, 2019, 3: 064803
- 119 Krockenberger Y, Ikeda A, Kumakura K, et al. Infinite-layer phase formation in the Ca_{1-x}Sr_xCuO₂ system by reactive molecular beam epitaxy. *J Appl Phys*, 2018, 124: 073905
- 120 Zhong Y, Han S, Wang Y, et al. Atomic visualization of copper oxide structure in the infinite-layer cuprate SrCuO₂. *Phys Rev B*, 2018, 97: 245420, arXiv: [1803.02033](#)
- 121 Fan J Q, Wang S Z, Yu X Q, et al. Molecular beam epitaxy growth and surface structure of Sr_{1-x}Nd_xCuO₂ cuprate films. *Phys Rev B*, 2020, 101: 180508, arXiv: [2008.05725](#)
- 122 Zhong Y, Fan J Q, Wang R F, et al. Direct visualization of ambipolar mott transition in cuprate CuO₂ planes. *Phys Rev Lett*, 2020, 125: 077002, arXiv: [1904.12280](#)
- 123 Lee P A, Nagaosa N, Wen X G. Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Rev Mod Phys*, 2006, 78: 17–85
- 124 Kohno M. Characteristics of the Mott transition and electronic states of high-temperature cuprate superconductors from the perspective of the Hubbard model. *Rep Prog Phys*, 2018, 81: 042501
- 125 Kohsaka Y, Hanaguri T, Azuma M, et al. Visualization of the emergence of the pseudogap state and the evolution to superconductivity in a lightly hole-doped Mott insulator. *Nat Phys*, 2012, 8: 534–538, arXiv: [1205.5104](#)
- 126 Cai P, Ruan W, Peng Y, et al. Visualizing the evolution from the Mott insulator to a charge-ordered insulator in lightly doped cuprates. *Nat Phys*, 2016, 12: 1047–1051, arXiv: [1508.05586](#)
- 127 Battisti I, Bastiaans K M, Fedoseev V, et al. Universality of pseudogap and emergent order in lightly doped Mott insulators. *Nat Phys*, 2017, 13: 21–25, arXiv: [1604.08343](#)
- 128 Meinders M B J, Eskes H, Sawatzky G A. Spectral-weight transfer: Breakdown of low-energy-scale sum rules in correlated systems. *Phys Rev B*, 1993, 48: 3916–3926
- 129 van Veenendaal M A, Sawatzky G A, Groen W A. Electronic structure of Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O_{8+δ}: Cu 2p X-ray-photoelectron spectra and occupied and unoccupied low-energy states. *Phys Rev B*, 1994, 49: 1407–1416
- 130 Armitage N P, Ronning F, Lu D H, et al. Doping dependence of an *n*-type cuprate superconductor investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 257001, arXiv: [cond-mat/0201119](#)
- 131 Shen K M, Ronning F, Lu D H, et al. Missing quasiparticles and the chemical potential puzzle in the doping evolution of the cuprate superconductors. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 267002, arXiv: [cond-mat/0407002](#)
- 132 Phillips P. Mottness collapse and *T*-linear resistivity in cuprate superconductors. *Phil Trans R Soc A*, 2011, 369: 1574–1598, arXiv: [1006.2396](#)
- 133 Wang Z, Walkup D, Maximenko Y, et al. Doping induced Mott collapse and possible density wave instabilities in (Sr_{1-x}La_x)₃Ir₂O₇. *npj Quantum Mater*, 2019, 4: 43, arXiv: [1905.06469](#)
- 134 Zeljkovic I, Xu Z, Wen J, et al. Imaging the impact of single oxygen atoms on superconducting Bi_{2+y}Sr_{2-y}CaCu₂O_{8+x}. *Science*, 2012, 337: 320–323
- 135 Gao Q, Zhao L, Hu C, et al. Electronic evolution from the parent Mott insulator to a superconductor in lightly hole-doped Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Chin Phys Lett*, 2020, 37: 087402, arXiv: [2008.00399](#)

- 136 Fu H, Wu J, Peng H, et al. Self-modulation doping effect in the high-mobility layered semiconductor $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. *Phys Rev B*, 2018, 97: 241203, arXiv: [1804.03186](#)
- 137 Palstra T T M, Zhou O, Iwasa Y, et al. Superconductivity at 40 K in cesium doped C_{60} . *Solid State Commun*, 1995, 93: 327–330
- 138 Ganin A Y, Takabayashi Y, Khimyak Y Z, et al. Bulk superconductivity at 38 K in a molecular system. *Nat Mater*, 2008, 7: 367–371
- 139 Hebard A F, Rosseinsky M J, Haddon R C, et al. Superconductivity at 18 K in potassium-doped C_{60} . *Nature*, 1991, 350: 600–601
- 140 Fleming R M, Ramirez A P, Rosseinsky M J, et al. Relation of structure and superconducting transition temperatures in A_3C_{60} . *Nature*, 1991, 352: 787–788
- 141 Schluter M, Lannoo M, Needels M, et al. Electron-phonon coupling and superconductivity in alkali-intercalated C_{60} solid. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 526–529
- 142 Gunnarsson O. Superconductivity in fullerenes. *Rev Mod Phys*, 1997, 69: 575–606, arXiv: [cond-mat/9611150](#)
- 143 Capone M, Fabrizio M, Castellani C, et al. Strongly correlated superconductivity. *Science*, 2002, 296: 2364–2366, arXiv: [cond-mat/0207058](#)
- 144 Takabayashi Y, Ganin A Y, Jeglic P, et al. The disorder-free non-BCS superconductor Cs_3C_{60} emerges from an antiferromagnetic insulator parent state. *Science*, 2009, 323: 1585–1590
- 145 Ganin A Y, Takabayashi Y, Jeglic P, et al. Polymorphism control of superconductivity and magnetism in Cs_3C_{60} close to the Mott transition. *Nature*, 2010, 466: 221–225
- 146 Ihara Y, Alloul H, Wzietek P, et al. NMR study of the mott transitions to superconductivity in the two Cs_3C_{60} phases. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 256402, arXiv: [1003.2937](#)
- 147 Zadik R H, Takabayashi Y, Klupp G, et al. Optimized unconventional superconductivity in a molecular Jahn-Teller metal. *Sci Adv*, 2015, 1: e1500059
- 148 Nomura Y, Sakai S, Capone M, et al. Unified understanding of superconductivity and Mott transition in alkali-doped fullerenes from first principles. *Sci Adv*, 2015, 1: e1500568, arXiv: [1505.05849](#)
- 149 Klupp G, Matus P, Kamarás K, et al. Dynamic Jahn-Teller effect in the parent insulating state of the molecular superconductor Cs_3C_{60} . *Nat Commun*, 2012, 3: 912
- 150 Potočník A, Ganin A Y, Takabayashi Y, et al. Jahn-Teller orbital glass state in the expanded fcc Cs_3C_{60} fulleride. *Chem Sci*, 2014, 5: 3008–3017
- 151 Hoshino S, Werner P. Spontaneous orbital-selective Mott transitions and the Jahn-Teller metal of A_3C_{60} . *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 177002, arXiv: [1609.00136](#)
- 152 Capone M, Fabrizio M, Castellani C, et al. *Colloquium*: Modeling the unconventional superconducting properties of expanded A_3C_{60} fullerenes. *Rev Mod Phys*, 2009, 81: 943–958, arXiv: [0809.0910](#)
- 153 Tosatti E. Fullerenes in a squeeze. *Science*, 2009, 323: 1570–1571
- 154 Takabayashi Y, Prassides K. Unconventional high- T_c superconductivity in fullerenes. *Phil Trans R Soc A*, 2016, 374: 20150320
- 155 Zhang Z, Chen C C, Lieber C M. Tunneling spectroscopy of M_3C_{60} superconductors: The energy gap, strong coupling, and superconductivity. *Science*, 1991, 254: 1619–1621
- 156 Zhang Z, Chen C C, Kelty S P, et al. The superconducting energy gap of Rb_3C_{60} . *Nature*, 1991, 353: 333–335
- 157 Stephens P W, Mihaly L, Lee P L, et al. Structure of single-phase superconducting K_3C_{60} . *Nature*, 1991, 351: 632–634
- 158 Wachowiak A, Yamachika R, Khoo K H, et al. Visualization of the molecular Jahn-Teller effect in an insulating K_4C_{60} monolayer. *Science*, 2015, 310: 468–470
- 159 Wang Y, Yamachika R, Wachowiak A, et al. Tuning fullerene electronic structure and molecular ordering via variable layer index. *Nat Mater*, 2008, 7: 194–197, arXiv: [0712.0422](#)
- 160 Rossel F, Pivetta M, Patthey F, et al. Growth and characterization of fullerene nanocrystals on $\text{NaCl}/\text{Au}(111)$. *Phys Rev B*, 2011, 84: 075426
- 161 Tang L, Guo Q M. Orientational ordering of the second layer of C_{60} molecules on $\text{Au}(111)$. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 3323
- 162 Jung M, Shin D, Sohn S D, et al. Atomically resolved orientational ordering of C_{60} molecules on epitaxial graphene on $\text{Cu}(111)$. *Nanoscale*, 2014, 6: 11835–11840
- 163 Wang H Q, Zeng C G, Wang B, et al. Orientational configurations of the C_{60} molecules in the (2×2) superlattice on a solid C_{60} (111) surface at low temperature. *Phys Rev B*, 2001, 63: 085417
- 164 Große C, Gunnarsson O, Merino P, et al. Nanoscale imaging of charge carrier and exciton trapping at structural defects in organic semiconductors. *Nano Lett*, 2016, 16: 2084–2089

- 165 Santos E J G, Scullion D, Chu X S, et al. Rotational superstructure in van der Waals heterostructure of self-assembled C_{60} monolayer on the WSe_2 surface. *Nanoscale*, 2017, 9: 13245–13256
- 166 Han S, Guan M X, Song C L, et al. Visualizing molecular orientational ordering and electronic structure in Cs_nC_{60} fulleride films. *Phys Rev B*, 2020, 101: 085413, arXiv: [1911.08677](#)
- 167 Ren M Q, Han S, Wang S Z, et al. Direct observation of full-gap superconductivity and pseudogap in two-dimensional fullerides. *Phys Rev Lett*, 2020, 124: 187001, arXiv: [1911.08768](#)
- 168 Cho J, Smerdon J, Gao L, et al. Structural and electronic decoupling of C_{60} from epitaxial graphene on SiC. *Nano Lett*, 2012, 12: 3018–3024
- 169 Hebard A F. Superconductivity in doped fullerenes. *Phys Today*, 1992, 45: 26–32
- 170 Holzer K, Klein O, Gruener G, et al. Critical magnetic fields in the superconducting state of K_3C_{60} . *Phys Rev Lett*, 1991, 67: 271–274
- 171 Kasahara Y, Takeuchi Y, Zadik R H, et al. Upper critical field reaches 90 tesla near the Mott transition in fulleride superconductors. *Nat Commun*, 2017, 8: 14467
- 172 Gelfand M P, Lu J P. Orientational disorder and electronic states in C_{60} and AC_{60} , where A is an alkali metal. *Phys Rev Lett*, 1992, 68: 1050–1053
- 173 Alloul H, Wzietek P, Mito T, et al. Mott transition in the $A15$ phase of Cs_3C_{60} : Absence of a pseudogap and charge order. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 237601, arXiv: [1610.00513](#)
- 174 Richter C, Boschker H, Dietsche W, et al. Interface superconductor with gap behaviour like a high-temperature superconductor. *Nature*, 2013, 502: 528–531
- 175 Potočník A, Krajnc A, Jeglič P, et al. Size and symmetry of the superconducting gap in the f.c.c. Cs_3C_{60} polymorph close to the metal-Mott insulator boundary. *Sci Rep*, 2015, 4: 4265
- 176 Wzietek P, Mito T, Alloul H, et al. NMR study of the superconducting gap variation near the Mott transition in Cs_3C_{60} . *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 066401, arXiv: [1310.5529](#)
- 177 Jiang D, Hu T, You L, et al. High- T_c superconductivity in ultrathin $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ down to half-unit-cell thickness by protection with graphene. *Nat Commun*, 2014, 5: 5708, arXiv: [1412.3896](#)
- 178 Yu Y, Ma L, Cai P, et al. High-temperature superconductivity in monolayer $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$. *Nature*, 2019, 575: 156–163

Atomic-scale preparation and characterization of high-temperature superconducting thin films

SONG CanLi^{*}, MA XuCun & XUE QiKun

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

High-temperature (T_c) superconductors have been at the forefront of physics research for more than 30 years due to their rich physical properties and potential applications. Exploring and discovering new high- T_c superconductors, as well as hereby clarifying the microscopic mechanism of unconventional superconductivity are among the long-desired goals of the world's physicists. In this article, starting from the history and current challenges of high- T_c superconductors, we review the atomic-scale understanding of conventional high- T_c superconductivity based on heteroepitaxial films, especially focusing on the recent experimental advances on molecular beam epitaxy growth and quantum manipulation of high- T_c superconducting thin films. We emphasize the atomic-scale exploration of epitaxial superconducting films by means of scanning tunneling microscopy, while a strategy of designing interfacial superconductors between two dissimilar materials is also introduced. We mainly devote to the experimental wisdom, methods, the microscopic understanding of high- T_c superconductivity, and hope to inspire the related scientific researchers.

molecular beam epitaxy, scanning tunneling microscopy, high-temperature superconductor, superconducting plane, interfacial engineering

PACS: 81.15.Hi, 07.79.Cz, 74.78.-w, 74.78.Fk, 74.70.Kn

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0359](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0359)