

Fe(Se,Te)超导薄膜的研究进展

杨伊航¹, 杨芳¹, 刘吉星², 张胜楠², 闫果^{1,3}, 张平祥^{1,2}

(1. 西北工业大学 超导材料与应用技术研究院, 陕西 西安 710072)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 西安聚能医工科技有限公司, 陕西 西安 710028)

摘要: 由于薄膜材料所具有特殊的维度效应、界面效应等使其相比于块体材料具有独特的优势。铁硫族超导体Fe(Se,Te)由于具有简单的晶体结构, 更加有利于对于超导机理的研究。研究发现在SrTiO₃ (STO) 衬底上生长的单层FeSe超导薄膜显著提高了超导转变温度 (T_c), 这使得FeSe超导薄膜的研究成为理解非常规超导体机制的新方向。此外, 在FeSe多层膜的研究中也发现了相比于块体材料临界转变温度提升的现象。本文从Fe(Se,Te)超导薄膜的制备和应力效应、界面效应等因素对 T_c 增强两方面综述了近年来的研究成果。

关键词: 超导薄膜; 薄膜制备; 界面增强超导电性

中图法分类号: TH142.8; TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)09-2395-08

1 引言

由于具有零电阻、完全抗磁性和约瑟夫森效应三大特性, 超导体自被发现起便受到了研究者的广泛关注。超导体的主要特性可以用3个重要的参数来衡量: 临界温度 T_c , 临界磁场 H_c 和临界电流密度 J_c 。2008年在LaFeAsO_{1-x}F_x^[1]中发现26 K的 T_c , 引起了研究者们对铁基超导体探索的极大兴趣。因为包含铁的化合物通常具有很强的磁性, 以至于长期被认为不可能具有超导电性。随后又在FeSe中发现具有约8 K^[2]的 T_c , 这是铁基超导体体系中结构最简单的一种化合物。FeSe通常存在多个体相, 如六方晶系的 α -Fe₂Se、四方晶系的 β -Fe₂Se和六角晶系的 γ -Fe₂Se^[2-3]。研究发现只有当 $x \approx 1$ 时的 β 相是超导的, β -FeSe的结构如图1所示, 其只有最基本的结构单元FeSe层, 中心Fe层在2个相邻的Se层之间。正是由于FeSe超导体简单的结构使其成为研究最多的铁基超导体之一。

Fe(Se,Te)超导薄膜的研究具有重要意义, 主要体现在以下几个方面: 首先, 相比于铁砷超导体, 铁硫族超导体的毒性更低, FeSe作为铁基超导体家族中的一员, 其简单的晶体结构有利于对超导机理的研究。通过对Fe(Se,Te)超导薄膜的研究, 可以深入理解铁基超导体的转变过程, 这对于理解超导微观理论具有重要的作用。其次, 最近研究者们首次在二维铁基高温超导体

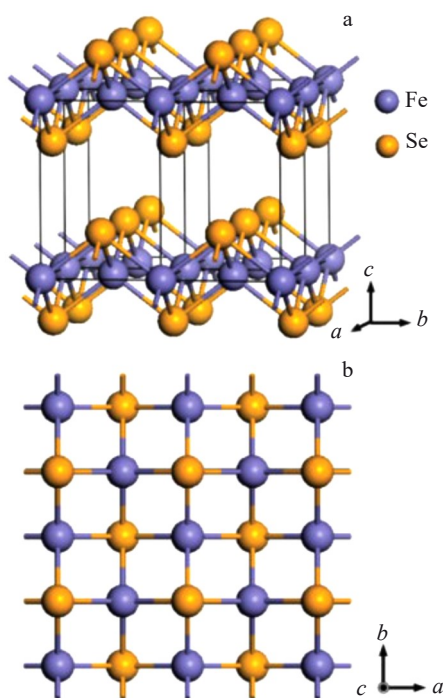
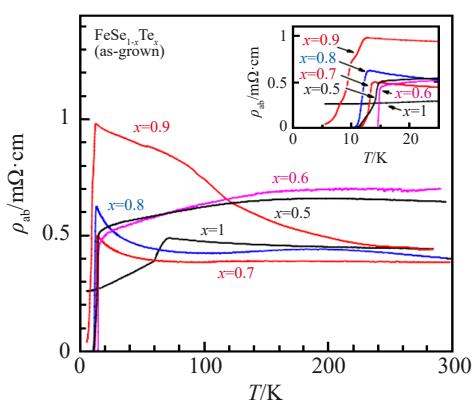
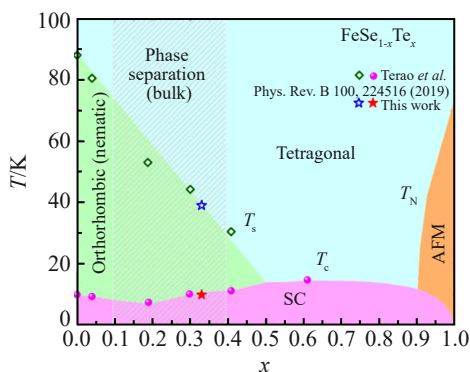
Fe(Se,Te)薄膜中发现了本征配对密度波, 这一发现为研究高 T_c 超导体中相关电子态与非常规库珀对之间的相互作用提供了一个低维平台, 对于高温超导技术的发展具有重要意义^[4]。最后, 由于超导薄膜具有无电阻、高灵敏度等特性, Fe(Se,Te)超导薄膜的研究有助于推动薄膜技术的发展, 为制备高性能的微电子器件和光电子器件提供新的材料选择。

通过进一步的研究发现FeSe超导体的 T_c 会受到多种因素的影响, 例如2009年发现其 T_c 在7 GPa的压力作用下可以提升到37 K^[5]。此外, 采用与Se同主族的Te元素取代获得不同成分的FeSe_{1-x}Te_x也可以对 T_c 进行调控^[6-7]。研究发现, 随着Te元素掺杂量的增大, T_c 呈现出先增大后减小的趋势, 在 $x \approx 0.6$ 时具有最大的 T_c , 图2展示了FeSe_{1-x}Te_x单晶 ($0.5 \leq x \leq 1$) 的面内电阻率的温度依赖性, 当Se元素完全被Te取代时体系则不会表现出超导电性^[8-9]。通过大量研究者的努力最终构建了FeSe_{1-x}Te_x超导体 T_c 与掺杂量 x 之间的相图, 如图3所示^[8], SC表示超导。从相图中可以观察到FeSe_{1-x}Te_x单晶中的 T_c 的最大值约为15 K, 并且随着掺杂量的增大在靠近FeTe的高Te掺杂区会出现反铁磁(AFM)现象。结构转变温度(T_s)会随着Te掺杂而不断降低, 并在 x 约为0.5时消失。FeSeTe相图在后续设计新材料、优化材料性能等方面具有重要的指导意义。

收稿日期: 2024-09-16

基金项目: 第八届中国科协青年人才托举工程(2022QNRC001); 中组部“西部之光访问学者”项目; 西安市博士后创新基地项目; 陕西省重点研发计划(2024GX-YBXM-340)

作者简介: 杨伊航, 男, 2000年生, 硕士生, 西北工业大学超导材料与应用技术研究院, 陕西 西安 710072, E-mail: yang18568109892@163.com

图1 β -FeSe 晶体结构示意图和俯视图Fig.1 Schematic diagram (a) and top view (b) of β -FeSe crystal structure^[2]图2 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 单晶 ($0.5 \leq x \leq 1$) 面内电阻率的温度依赖性Fig.2 Temperature dependence of in-plane resistivity (ρ_{ab}) of as-grown single-crystals of $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0.5 \leq x \leq 1$)^[6]图3 块状 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 超导体的 T_c - x 之间的相图Fig.3 T_c - x phase diagram of bulk $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ superconductor^[8]

相比于块体材料,由于薄膜具有独特的维度尺寸以及界面效应,使其在基础研究中具有不可替代性。2012年 Wang 等人^[10]发现在 SrTiO_3 (STO) 衬底上生长的单层 FeSe 超导薄膜可将该体系 T_c 显著提高至 65 K, 这更加激发了研究者们探究该体系薄膜的兴趣。本文将从 Fe(Se,Te) 超导薄膜的制备及其临界转变温度提升策略两方面综述近年来的研究成果。

2 Fe(Se,Te) 超导薄膜的制备

薄膜的制备方法通常可以分为两大类:化学沉积法和物理沉积法。Fe(Se,Te) 超导薄膜的制备主要采用物理沉积法,主要包括分子束外延 (MBE)、脉冲激光沉积 (PLD)、磁控溅射 (MS) 等。

2.1 分子束外延法

分子束外延是在真空蒸发技术发展起来的一种超薄层晶体薄膜的制备方法,可以看成是原子一个一个地在衬底上生长逐渐形成薄膜的过程。由于其良好的生长环境以及形成的薄膜成分和厚度均匀准确等优点,被广泛应用于高质量 FeSe 薄膜的制备。

Song 等人^[11]首先采用 MBE 技术在 SiC(0001) 和双层石墨烯衬底上以可控的方式实现了不同厚度的 FeSe 薄膜高质量生长。由于 Se 的易挥发性,该实验需要在富 Se 的环境下进行,以确保 FeSe 薄膜具有良好的化学计量。通过原位低温扫描隧穿光谱 (STS) 研究了薄膜厚度与 T_c 的相关性,研究发现转变温度 T_c 与薄膜厚度 d 成反比。

随后 Wang 等人^[10]通过在 450 °C 下在掺杂 Nb 的 STO (001) 衬底上以 1:10 的原子比共蒸发 Fe 和 Se 成功制备出了 T_c 高达 77 K 的单层 FeSe 薄膜,通过隧道电流/电压 (dI/dV) 随偏压的变化关系,观察发现单层 FeSe (1-UC) 薄膜具有约 20 meV 的超导能隙 (图 4a), 这几乎比体相 FeSe 的超导能隙 2.2 meV 大了 1 个数量级。但从 2-UC 或更厚的 FeSe 薄膜中获得的 STS 没有显示出任何超导性的迹象 (图 4b), 这一特征与在 FeSe/石墨烯中观察到的现象形成鲜明对比^[10-11]。2014 年 Ge 等人^[12]又采用配备有 STS 和原位四点探针技术 (4PP) 的 MBE 系统在掺杂 Nb 的 SrTiO_3 (001) 表面上生长了 FeSe 单层膜,原位 4PP 电输运测量表明,在 STO 衬底上生长的单层 FeSe 薄膜的 T_c 甚至可以达到 100 K。

2.2 脉冲激光沉积法

脉冲激光沉积是一种利用高能激光束轰击材料,然后将轰击出来的物质沉积在不同的衬底上,从而获得薄膜的一种制备方法。PLD 的工艺参数主要包括激光频率、沉积时间和沉积气压等,通过调整这些参数可以达到制备薄膜材料的最佳条件。与其他薄膜制备技术相比,PLD 具有可选靶材范围广和能够在较低温度下获得高质量薄膜等优势,具有广泛的应用场景。

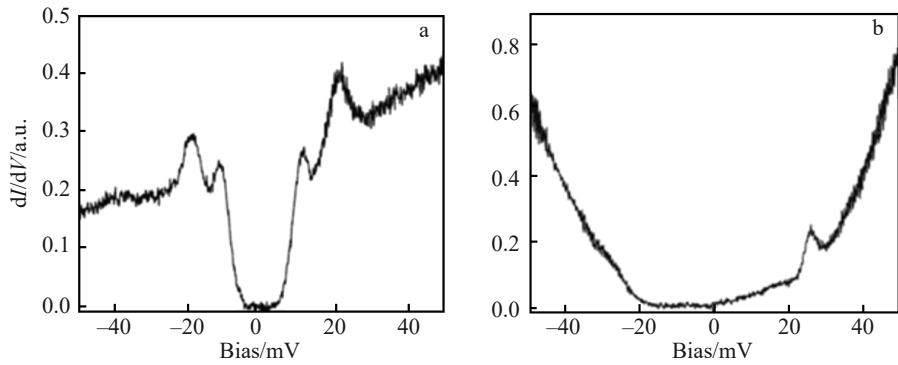


图4 MBE制备1-UC和2-UC FeSe薄膜的STS图

Fig.4 STS images of 1-UC (a) and 2-UC (b) FeSe films fabricated by MBE^[10]

然而,PLD技术在使用过程中出现的成分偏移问题会严重影响晶体取向以及超导性能。2011年Yoshimoto等人^[13]采用PLD技术在Ar背景气压下合成了FeSe_{1-x}Te_x薄膜,研究发现通过增加的背景气体压力可以很有效抑制超导薄膜成分的偏移。随后利用PLD技术可选靶材的多样性这一优势,Feng等人^[14]在12种不同的衬底上成功制备出了FeSe单晶薄膜,其中选择CaF₂作为衬底的 T_c 最大可达到15 K。

受到MBE法制备单层FeSe/STO薄膜高 T_c 的影响,研究者希望能够采用PLD技术同样实现FeSe的界面超导性,但考虑到Se元素的高挥发性,PLD技术难以生长高质量的单层薄膜。2022年Kobayashi等人^[15]使用带有KrF激光器的PLD在1000℃退火后的绝缘STO(001)衬底上首次制备了5~30 nm的FeSe/STO薄膜,生长的薄膜在常压下即可表现出界面超导性。图5a为采用PLD和MBE 2种不同的方法生长FeSe/STO薄膜的厚度与起始 T_c (T_c^{onset})的关系图,通过对比发现所有 $d \geq 10$ nm的薄膜都表现出大致相同的 T_c 起始值。值得注意的是,采用PLD方法制备的FeSe薄膜不需要采用退火处理即可表现出超导性,而MBE方法生长的FeSe薄膜需要退火处理来去除过量的Se元素。对于 $d < 10$ nm的FeSe薄膜来说,采用不同方法生长的薄膜表现出不同的结果:随着膜厚度的减小,采用PLD方法生长的薄膜的 T_c 开始没有显著增加,并且5 nm厚的膜甚至没有表现出超导性。图5b展示了在200 K下采用PLD方法生长的FeSe薄膜的电阻率随厚度的变化关系,其中 $d < 10$ nm的FeSe薄膜的电阻率随 d 减小而迅速增加,这可能是由于空气暴露引起的界面附近的FeSe层退化现象。

2023年Kobayashi等人^[16]使用PLD技术在原子平坦的STO(100)衬底上生长FeSe膜,为了保护薄膜不受空气暴露引起的降解,他们在室温下也通过PLD在FeSe/STO上沉积了非晶硅,成功制备出了4~19 nm厚的FeSe薄膜。图6显示了厚度为4和19 nm的样品#1和#2的薄膜电阻的温度依赖性,2个样品在低温下都显示出超导性。

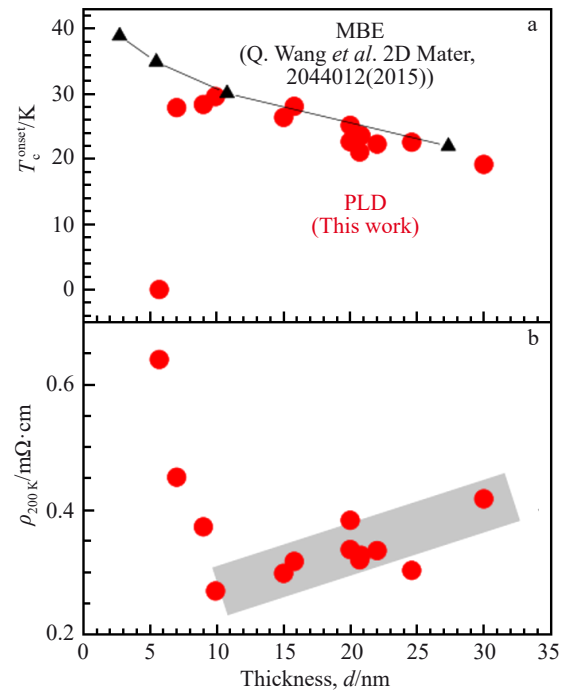


图5 FeSe/STO薄膜的起始 T_c 与厚度的关系和薄膜在200 K下电阻率的厚度依赖性

Fig.5 Thickness dependence of T_c^{onset} (a) and thickness dependence of resistivity (ρ) at 200 K (b) of FeSe/STO films^[15]

这进一步说明超导性消失可能是因为空气暴露导致的降解,样品#1(4 nm)中超导性的出现表明Si的覆盖层成功地保护样品免受空气暴露。

除了MBE和PLD法制备FeSe基薄膜外,研究人员还尝试了其他方法。Schneider等人^[17]采用磁控溅射的方法在(001)取向的单晶MgO衬底上沉积了FeSe超导薄膜,通过同时溅射纯Se靶来实现对膜的Se含量的调节。Yang等人^[18]采用了机械剥离法制备了FeSe纳米片,研究了剥离的FeSe纳米片在空气中的降解。总之研究者们已经采用许多不同的方法制备出了FeSe超导薄膜,但不同方法制备出的FeSe薄膜的超导性能存在着很大的差异。

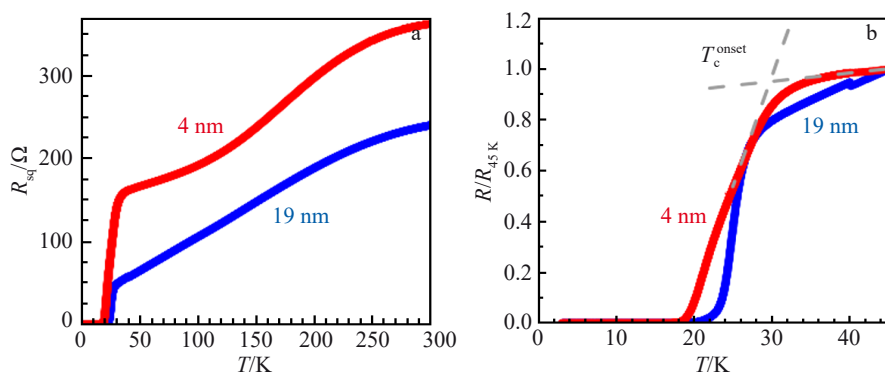


图6 FeSe/STO薄膜温度依赖性

Fig.6 Temperature dependence of FeSe/STO films (a) and enlarged diagram of normalized resistance at 45 K (b)^[16]

2.3 化学沉积法

化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)是使用一种或几种气态前驱体,借助加热、等离子体化等手段促进前驱体化学反应,然后在基片上沉积固态薄膜的一种化学沉积方法。由于CVD是利用多种气体化学反应生成薄膜,所以薄膜成分容易调控,可制备薄膜范围广,可沉积金属薄膜、非金属膜、多组分膜和多相膜等。但与物理沉积法相比,其沉积温度较高,工件易变形,基体晶粒粗大。同时,CVD所使用的反应气体以及反应产生的尾气对设备是有一定腐蚀性的,而且大部分是有一定毒性的,这也限制了其在一些场景的应用。

2011年Li等人^[19]采用低压金属-有机化学气相沉积(MOCVD)的方法,通过改变 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的流速,在GaAs和Si衬底上生长出了不同Fe/Se原子比的高质量FeSe薄膜。研究发现,低流量 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 生长的薄膜在低温下表现出非铁磁性和超导性,而高流量 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 生长的薄膜则表现出铁磁性和半导体行为。随后Demura等人^[20]首次采用电化学合成方法也成功制备了超导FeSe薄膜。

由于 β -FeSe在窄相范围内的超导性对其化学计量具有高度敏感性^[3],因此如何精确调控FeSe的原子比则是制备超导材料的关键。2016年Li等人^[21]以可溶性铁和硒为原料,开发了一种新的简便的溶液化学合成方法,通过调整溶液中氢氧化钠(NaOH,一种硒缓冲剂)的含量来精确控制化学物质中Fe和Se的摩尔比,首次成功制备出具有反铁磁-超导-反铁磁(AFM-SC-AFM)有序转变的 β -FeSe纳米片相。2023年Xu等人^[22]采用溶剂热法成功合成了纳米级 β -FeSe超导体,仔细研究了不同温度对 β -FeSe形貌和超导性的影响。研究发现,温度可以看作是影响结晶过程的活化能,也可以用来精细调节产物的元素比例。

3 Fe(Se,Te)超导薄膜的 T_c 增强

材料制备成薄膜后,由于维度的降低,薄膜和衬底之间会产生一系列独特的性质变化,例如薄膜与衬底之间

存在晶格畸变引起的拉伸或压缩应变^[23]、衬底与薄膜之间的电荷转移^[24]和电子-声子耦合^[25-26]现象,这一系列界面效应对超导材料的性能有着显著的影响。此外载流子浓度也是影响超导电性的重要因素,通常可采用化学掺杂、电场调节以及热处理等方式来不同程度地提升超导材料的 T_c 。

界面处施加应力可以改变材料的晶格常数和能带结构,进而会影响超导性能。利用电场调控或衬底应力等手段,可以实现对Fe(Se,Te)超导薄膜面内 T_c 各向异性的调控。为了研究界面处晶格畸变对FeSe薄膜的输运特性的影响,Nabeshima等人^[27]采用PLD在 LaAlO_3 (LAO)、 $(\text{LaAl})_{0.7}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5})_{0.3}\text{O}_3$ (LSAT)和具有LAO缓冲层的LSAT 3种不同衬底上生长了 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜,不同衬底会在薄膜中引入不同的应力,从而在界面处产生不同的应变。图7a和7b显示了生长薄膜的直流电阻率的温度依赖性,在约90 K处观察到由于结构转变引起的扭曲异常,与大块样品中的扭曲异常相似。超导转变温度 T_c 根据应变 ε 的值而显著变化,具有强压缩应变($\varepsilon < -1.0\%$)的

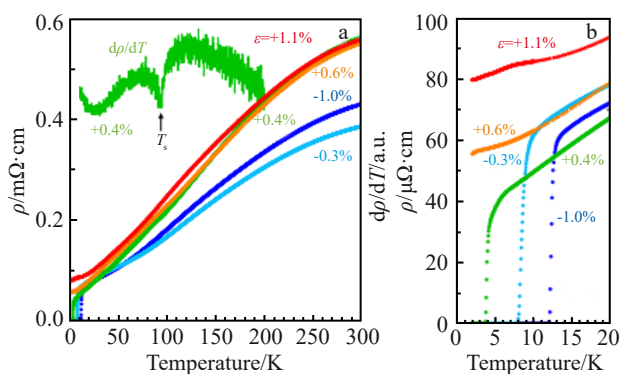
图7 不同应变下FeSe薄膜直流电阻率 ρ 的温度依赖性和超导转变温度附近FeSe薄膜电阻率的温度依赖性

Fig.7 Temperature dependence of the DC electrical resistivity (ρ) of FeSe films with various strains (a) and temperature dependence of the resistivity of FeSe films around superconducting transition temperatures (b)^[27]

薄膜显示出比块体晶体($T_c=8\text{ K}$)更高的值,而具有强拉伸应变($\varepsilon>0.6\%$)的样品则没有观察到超导转变。Han 等人^[28]通过在薄膜中引入拉伸应力将非超导的FeTe转变为超导相,此外他们还发现这些薄膜中的转变温度与四面体键角之间存在相关性。这些结果表明,引入平面内拉伸或压缩应变不仅可以调节FeSe超导薄膜的 T_c ,甚至还可以在常压或高压下非超导的FeTe相转变为超导相。

考虑到过量的Fe通常会抑制材料的超导性,而铁空位的存在也会引起晶格应变,Zhuang 等人^[29]研究了 $\text{Fe}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ($0.8\leq x\leq 1$)薄膜样品的结构和超导性质的变化,图8展示了3种膜从10 K到300 K的电阻率与温度(R - T)的曲线。从 R - T 曲线来看,具有最少Fe($x=0.8$)的薄膜具有最低的电阻率,并且在 $\text{Fe}_{0.8}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 中观察到了21 K的 T_c ,研究发现Fe含量较少的薄膜中存在着更多的铁空位,铁空位产生的晶格应变对 T_c 起到了一定的增强作用。

尽管FeSe薄膜中 T_c 会在应变的作用下产生不同程度的增强,但拉伸或压缩应变的影响显然还不足以解释1-UC FeSe/STO薄膜中 T_c 的巨大增强现象。为此还需要考虑FeSe薄膜与衬底之间的相互作用。有越来越多的研究表明,电子掺杂和电子-声子耦合是提高1-UC FeSe/STO系统中 T_c 的重要原因^[25,30]。

掺杂或替代可以改变材料的能带结构和费米面,影响电子配对和超导配对对称性,进而调控超导性能。通过掺杂或替代Fe(Se,Te)中的部分元素,可以调控薄膜界

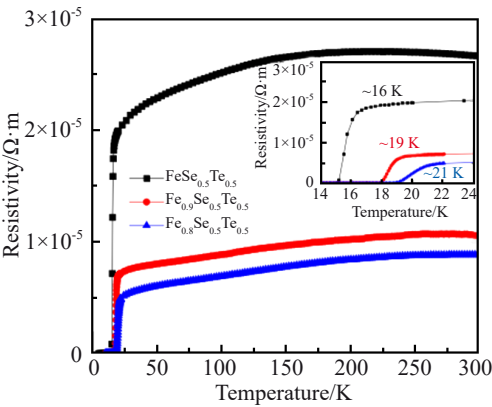


图8 $\text{Fe}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 电阻率与温度的关系曲线

Fig.8 Relationship curves between resistivity and temperature of $\text{Fe}_x\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ^[29]

面处的载流子浓度,进而影响材料的超导性能。2013年Bang 等人^[31]利用第一性原理计算研究了沉积在 SrTiO_3 (001)表面上的FeSe薄膜的原子和电子结构,他们提出了界面上氧空位可能在提供强结合力和向FeSe层提供电子方面具有关键作用。随后为了验证STO衬底中的氧空位是否充当上层FeSe薄膜的主要电子掺杂来源,考虑到STO衬底通常具有 TiO_2 的终止以及 TiO_2 中的氧空位容易通过退火进行调节。Ding 等人^[32]通过MBE在STO上直接生长 TiO_2 作为FeSe薄膜生长的衬底(图9a),然后在750 °C下对 TiO_2 /STO样品进行了退火,以调节氧空位的密度,并用扫描隧道显微镜(STM)研究它们对超导性的影响。图9b为退火前STO上生长 TiO_2 的STM形貌,

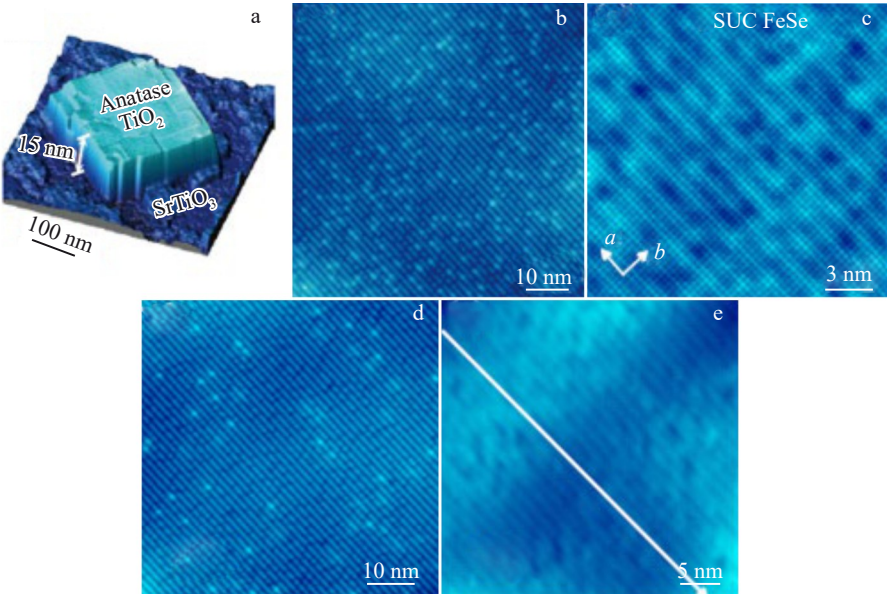


图9 FeSe/ TiO_2 (001)结构示意图、退火前 TiO_2 的STM形貌、退火前1-UC FeSe膜的原子分辨STM形貌、750 °C退火后 TiO_2 的STM形貌和退火后1-UC FeSe膜的原子分辨STM形貌

Fig.9 Schematic of FeSe/TiO_2 (001) crystal structure (a); STM morphology of TiO_2 before annealing (b); atomic-resolution STM morphology of 1-UC FeSe films before annealing (c); STM morphology of TiO_2 after annealing at 750 °C (d); atomic-resolution STM morphology of 1-UC FeSe films after annealing (e) ^[32]

可以很容易地计算出氧空位密度大约为 $4.6 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$, 这种数量的空位显然无法为 1-UC FeSe 薄膜提供足够的电子掺杂。随后对 $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 样品在 750°C 下退火(图 9d), 发现从 SrTiO_3 解吸的大量氧原子可以氧化上层 TiO_2 , 使氧空位密度降低到 $6.1 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$, 然而在图 9c 和图 9e 却没有观察到 FeSe 形态的明显变化, 这进一步说明了 TiO_2 中的表面氧空位可能不是 1-UC FeSe 膜中电荷转移的主要原因。

由于衬底对于 FeSe 薄膜的电子掺杂能力有限, 而载流子浓度对于 FeSe 薄膜的超导性能有着重要的影响, 因此研究者希望采用掺杂的方式来获得足够数量的载流子。2015 年 Miyata 等人^[33]通过在 FeSe/STO 薄膜上原位沉积钾(K)原子, 成功地获得了 FeSe 薄膜中有史以来最高的掺杂水平, 首次系统研究了超导电性随膜厚度和掺杂的变化, 研究发现通过 K 掺杂可以使非超导薄膜转化为 T_c 值高达 48 K 的超导体。随后 Tang 等人^[34]仔细研究了在 STO 衬底上吸附 K 的 1-UC 和 2-UC FeSe 薄膜的超导性变化, 他们发现 1-UC FeSe 薄膜中的超导性随着 K 掺杂量的增加而不断受到抑制, 而非超导的 2-UC FeSe 薄膜会变得超导, 并且 2-UC 薄膜的超导性能会受到下面 1-UC 薄膜的影响。

为了系统地研究超导电性如何随着电子掺杂水平 x 的增加而变化, Song 等人^[35]采用 MBE 在 SiC(0001) 衬底上制备了不同厚度的高质量 FeSe 薄膜, 并通过碱金属 K 调节电子掺杂水平。研究发现随着 K 掺杂量的增大, 具有低 T_c 的 FeSe 薄膜并不会直接转变为高 T_c 相, 相反它的超导电性首先减弱甚至是完全消失, 然后在重 K 掺杂的 FeSe/SiC 薄膜中突然出现, 图 10 展示了超导电性与电子掺杂水平 x 的相关性。通过这项工作, Song 等人^[35]对 STO 衬底上生长的多层 FeSe 膜在 K 掺杂之前没有表现出超导性作出合理的解释: 如图 10 所示, 超导电性对较低 T_c 超导相(L-SC 相)中的电子掺杂非常敏感, 并且仅向 FeSe 中注入约 0.015 个电子便可以完全扼杀其超导电性, 而从 STO 衬底转移的有限电子掺杂剂不足以驱动第 2 个及以上晶胞中的较高 T_c 超导性(H-SC)。因此, 从 STO 衬底到多层 FeSe 膜的少量电子掺杂将把它们推向 L-SC 和 H-SC 相之间的非超导相区域。考虑到碱金属 K 的活性相对较高, 掺杂 K 的 FeSe 薄膜稳定性会受到影响。Cao 等人^[36]采用碱土金属 Mg 涂覆在 FeSe 膜表面, 在 CaF_2 衬底上获得了具有更好的化学稳定性的薄膜。研究发现 Mg 涂层可以产生 2 个作用: 一方面引入 Mg 元素会带来电子掺杂进而提升 FeSe 薄膜的 T_c ; 另一方面 FeSe 薄膜上层过量的 Mg 涂层转化为 MgO , 为下方薄膜提供了额外的保护。

除了电子掺杂以外, 空穴载流子掺杂也对 FeSe 薄膜超导性能有着一定的影响。Cao 等人^[36]利用离子束溅射

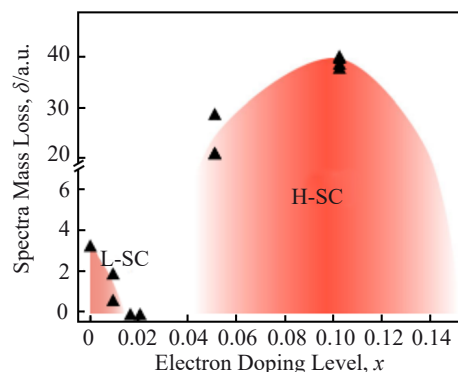


图 10 超导电性与电子掺杂水平 x 的相关性

Fig.10 Electron doping level x dependence of superconductivity^[35]

沉积在 FeSe/ CaF_2 薄膜表面成功地涂覆了过渡金属 Nb 覆盖层, 他们发现 Nb 的掺杂量对于 T_c 有着一定的提升作用, 在沉积 10 nm 的 Nb 后可以获得高达 13.0 K 的 T_c 。进一步的研究发现, 随着 Nb 掺杂量的增加, β -FeSe 晶格沿 c 轴扩展, 这表明 Nb 原子在沉积过程中进入 FeSe。随后又进行了 X 射线光电子能谱(XPS)测试, 发现 Nb 通过 Nb^{5+} 掺入 FeSe 并占据 Fe 位, 这些金属阳离子改变了 FeSe 的电子态, 并将空穴载流子转移到 FeSe 层。Cheng 等人^[37]通过在 2 种完全不同的衬底 Ir 和 IrO_2 上生长单层 FeSe 膜实现了双极掺杂, 研究发现 IrO_2 的电子掺杂可以显著提高单层 FeSe 的超导电性, 但 Ir 的空穴掺杂却会破坏薄膜的超导电性。Li 等人^[38]研究了绝缘 FeTe、非金属 Te 和金属 Zr 3 种不同的涂层对 STO 上生长的 FeSe 薄膜超导性能的影响, 他们发现 FeTe 提供了一种最佳的保护效果, 几乎不会影响在初始 FeSe/STO 中发现的 T_c , 而空穴从非金属 Te 的转移完全抑制了超导性。通过这些研究发现, 空穴载流子虽然对 FeSe 薄膜的超导性能会有影响, 但相对于电子掺杂来说其影响要小得多, 并且空穴载流子的存在并非总是有利于 FeSe 薄膜的超导性能。

为了获得超导样品, 通常需要在一定温度范围内进行长时间退火, 因此退火对于材料的超导性能也有着重要的作用。Liu 等人^[39]采用 MBE 在 STO 上生长了 FeSe 膜, 通过沉积额外的少量 Fe 原子来调节化学计量。图 11 展示了经不同方法处理的 FeSe 膜的输运测量结果, 研究发现未经退火处理的 FeSe 薄膜是不超导的, 而所有其他薄膜无论是通过退火还是 Fe 沉积, 都具有相似的超导转变温度, 并且非超导 1-UC FeSe 膜在沉积少量 Fe 元素后会转变为超导相。由此可见退火和 Fe 沉积都可以在具有相似转变温度的 FeSe 膜中诱导超导性, 但相比于需要几到几十小时的退火处理, 添加 Fe 原子显然效果更好。

总之, 影响 FeSe 薄膜超导性能的因素有很多, 本节重点介绍了应力应变效应、空位和掺杂引起的界面电荷转移以及热处理工艺对 T_c 的影响。此外, 不同衬底的选择^[40-41]、外加电场调节^[42]和衬底的表面重建^[43]等因素对

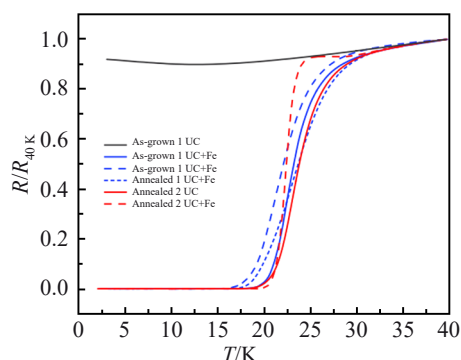


图11 不同样品的归一化电阻随温度变化关系

Fig.11 Relationship between normalized resistance of different samples and temperature^[39]

于FeSe超导薄膜也有着重要的作用。目前,研究者们普遍认为界面处的电子掺杂以及电子-声子耦合是1-UC FeSe薄膜出现巨大 T_c 增强的主要原因,但其本质仍然需要研究者的进一步探索。

Fe(Se,Te)超导薄膜的 T_c 增强研究已经取得了显著进展,但仍面临一些挑战和开放性問題。在未来还需要通过更多的实验和理论研究,进一步揭示Fe(Se,Te)超导薄膜的超导机制,为 T_c 增强提供理论支持。同时也要优化制备工艺,发展新的制备工艺和技术,提高Fe(Se,Te)超导薄膜的结晶质量和均匀性,从而增强超导性能。

4 结束语

超导材料由于其独特的性质在核磁共振成像、磁悬浮和超导电缆等领域有着重要的应用前景。FeSe作为结构最简单的铁基超导材料,尤其是FeSe超导薄膜所呈现出的独特性质,使其成为最具有研究价值的超导材料之一,这也吸引了大量研究者的关注。研究FeSe超导薄膜的超导机理一方面有助于理解长期困扰我们的非常规超导体的超导机理,同时也为开发新型功能材料提供了重要思路。

然而,FeSe薄膜的研究仍面临诸多挑战。如何进一步提高其超导转变温度、增强其稳定性以及实现大规模制备等问题,仍是未来研究的重点。对此或许可以从以下几个方面进行考虑:(1)目前FeSe薄膜的制备主要还是采取物理沉积的手段,进一步开发能够精确调控薄膜相组成的先进化学合成方法可能值得探索。(2)现有报道关于FeSe薄膜的载流子掺杂增强超导电性大多是基于电子掺杂,而空穴载流子掺杂对于 T_c 也有着重要的影响,但其影响机理较为复杂(可能增强或抑制 T_c)。因此,未来继续研究空穴掺杂对FeSe薄膜超导性能的影响也是非常有意义的。(3)目前界面处电荷转移和界面增强的电子-声子耦合被认为是共同驱动超导性增强的2个因素,沿着该方向可以考虑如何通过调整界面组成、界面结构

来进一步优化超导性能。

我们期待在不久的将来,随着科研人员的不断努力和技术的不断进步,FeSe薄膜能够在更多领域得到应用,为人类社会的科技发展作出更大贡献。

参考文献 References

- [1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2008, 130(11): 3296
- [2] Hsu Fongchi, Luo Jiuyong, Yeh Kuowei *et al.* *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*[J], 2008, 105(38): 14262
- [3] McQueen T M, Huang Q, Ksenofontov V *et al.* *Physical Review B*[J], 2009, 79(1): 014522
- [4] Liu Yanzhao, Wei Tianheng, He Guanyang *et al.* *Nature*[J], 2023, 618(7967): 934
- [5] Margadonna S, Takabayashi Y, Ohishi Y *et al.* *Physical Review B*[J], 2009, 80(6): 064506
- [6] Noji T, Suzuki T, Abe H *et al.* *Journal of the Physical Society of Japan*[J], 2010, 79(8): 084711
- [7] Terao K, Kashiwagi T, Shizu T *et al.* *Physical Review B*[J], 2019, 100(22): 224516
- [8] Xing Xiangzhuo, Sun Yue, Yi Xiaolei *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2021, 34(5): 055006
- [9] Sun Y, Yamada T, Pyon S *et al.* *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 32290
- [10] Wang Qingyan, Li Zhi, Zhang Wenhao *et al.* *Chinese Physics Letters*[J], 2012, 29(3): 037402
- [11] Song Canli, Wang Yilin, Jiang Yeping *et al.* *Physical Review B*[J], 2011, 84(2): 020503
- [12] Ge Jianfeng, Liu Zhilong, Liu Canhua *et al.* *Nature Materials*[J], 2015, 14(3): 285
- [13] Yoshimoto T, Yuki K, Teranishi R *et al.* *Physica C: Superconductivity*[J], 2011, 471(23–24): 1616
- [14] Feng Zhongpei, Yuan Jie, He Ge *et al.* *Scientific Reports*[J], 2018, 8(1): 4039
- [15] Kobayashi T, Ogawa H, Nabeshima F *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2022, 35(7): 07LT01
- [16] Kobayashi T, Nakagawa H, Ogawa H *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2023, 35(41): 41LT01
- [17] Schneider R, Zaitsev A G, Fuchs D *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2013, 26(5): 055014
- [18] Yang Rui, Luo Weijun, Chi Shun *et al.* *IEEE Transactions on Nanotechnology*[J], 2019, 18: 37
- [19] Li L, Yang Z R, Sun Y P *et al.* *Superconductor Science and Technology*[J], 2011, 24: 015010
- [20] Demura Satoshi, Ozaki Toshinori, Okazaki Hiroyuki *et al.* *Journal of the Physical Society of Japan*[J], 2012, 81: 043702
- [21] Li Da, Pan Desheng, Liu Weilai *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2016, 29(2): 842
- [22] Xu H S, Huang B T, Zheng H. *Materials Research Bulletin*[J], 2023, 157: 112025

- [23] Bellingeri E, Pallecchi I, Buzio R *et al. Applied Physics Letters*[J], 2010, 96(10): 102512
- [24] Li Fengmiao, Elfimov I, Sawatzky G A. *Physical Review B*[J], 2022, 105(21): 214518
- [25] Coh S, Cohen M L, Louie S G. *New Journal of Physics*[J], 2015, 17(7): 073027
- [26] Tang Chenjia, Liu Chong, Zhou Guanyu *et al. Physical Review B*[J], 2016, 93(2): 020507
- [27] Nabeshima F, Kawai M, Ishikawa T *et al. Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2018, 57(12): 120314
- [28] Han Y, Li W Y, Cao L X *et al. Physical Review Letters*[J], 2010, 104(1): 017003
- [29] Zhuang J C, Yeoh W K, Cui X Y *et al. Applied Physics Letters*[J], 2014, 104(26): 262601
- [30] Peng R, Xu H C, Tan S Y *et al. Nature Communications*[J], 2014, 5: 5044
- [31] Bang J, Li Z, Sun Y Y *et al. Physical Review B*[J], 2013, 87(22): 220503
- [32] Ding Hao, Lv Yanfeng, Zhao Kun *et al. Physical Review Letters*[J], 2016, 117(6): 067001
- [33] Miyata Y, Nakayama K, Sugawara K *et al. Nature Materials*[J], 2015, 14: 775
- [34] Tang Chenjia, Zhang Ding, Zang Yunyi *et al. Physical Review B*[J], 2015, 92(18): 180507
- [35] Song Canli, Zhang Huimin, Zhong Yong *et al. Physical Review Letters*[J], 2016, 116(15): 157001
- [36] Cao Zhiqiang, Chen Longqing, Cheng Zhenxiang *et al. Materials*[J], 2021, 14(21): 6383
- [37] Cheng Fangjun, Zhang Yimin, Fan Jiaqi *et al. Chinese Physics Letters*[J], 2023, 40(8): 086801
- [38] Li Yanan, Wang Ziqiao, Xiao Run *et al. Physical Review Materials*[J], 2021, 5(3): 034802
- [39] Liu Chong, Zou Ke. *Physical Review B*[J], 2020, 101(14): 140502
- [40] Zhou Guanyu, Zhang Qinghua, Zheng Fawei *et al. Science Bulletin*[J], 2018, 63(12): 747
- [41] Qiu Xiaole, Gong Benchao, Yang Huancheng *et al. Physical Review B*[J], 2021, 103(3): 035143
- [42] Shiogai J, Ito Y, Mitsuhashi T *et al. Nature Physics*[J], 2015, 12: 42
- [43] Hong Caiyun, Song Zhen, Lin Bing *et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2024, 184: 111717

Research Progress of Fe(Se,Te) Superconducting Films

Yang Yihang¹, Yang Fang¹, Liu Jixing², Zhang Shengnan², Yan Guo^{1,3}, Zhang Pingxiang^{1,2}

(1. College of Superconducting Materials and Application Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(3. Xi'an Juneng Medical Engineering Technologies Co., Ltd, Xi'an 710028, China)

Abstract: Because of the special dimension effect and interface effect, film materials have unique advantages compared with bulk materials. Fe(Se,Te), an iron-sulfur superconductor, is more conducive to the study on superconducting mechanism because of its simple crystal structure. It has been found that single-layer FeSe superconducting films grown on SrTiO₃ (STO) substrate significantly increase the superconducting transition temperature (T_c), which makes the study on FeSe superconducting films a new direction to understand the mechanism of unconventional superconductors. In addition, it is also found that the critical transition temperature of FeSe multilayer films is higher than that of bulk materials. The recent research achievements on the preparation of Fe(Se,Te) superconducting films and the enhancement of T_c by stress effect and interface effect were reviewed.

Key words: superconducting film; film preparation; interface-enhanced superconductivity

Corresponding author: Yang Fang, Ph. D., Professor, College of Superconducting Materials and Application Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, E-mail: yangfang@nwpu.edu.cn