

参考文献:

- [1] A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- [2] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [3] C. Lee, X. D. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science* **321**, 385 (2008).
- [4] Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Y. Chiu, A. Grill, and P. Avouris, *Science* **327**, 662 (2010).
- [5] X. Wang, L. J. Zhi, and K. Mullen, *Nano Lett.* **8**, 323 (2008).
- [6] L. G. De Arco, Y. Zhang, C. W. Schlenker, K. Ryu, M. E. Thompson, and C. W. Zhou, *ACS Nano* **4**, 2865 (2010).
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [8] J. H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, and M. Ishigami, *Nat. Phys.* **4**, 377 (2008).
- [9] W. Chen, S. Chen, D. C. Qi, X. Y. Gao, and A. T. S. Wee, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 10418 (2007).
- [10] C. Coletti, C. Riedl, D. S. Lee, B. Krauss, L. Patthey, K. von Klitzing, J. H. Smet, and U. Starke, *Phys. Rev. B* **81**, 235401 (2010).
- [11] I. Gierz, C. Riedl, U. Starke, C. R. Ast, and K. Kern, *Nano Lett.* **8**, 4603 (2008).
- [12] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller, and L. Ley, *Phys. Status Solidi B* **245**, 2064 (2008).
- [13] H. Huang, S. Chen, X. Y. Gao, W. Chen, and A. T. S. Wee, *ACS Nano* **3**, 3431 (2009).
- [14] Q. H. Wang, and M. C. Hersam, *Nat. Chem.* **1**, 206 (2009).
- [15] H. Huang, W. Chen, S. Chen, and A. T. S. Wee, *ACS Nano* **2**, 2513 (2008).
- [16] Y. Zhang, V. W. Brar, F. Wang, C. Girit, Y. Yayan, M. Panlasigui, A. Zettl, and M. F. Crommie, *Nat. Phys.* **4**, 627 (2008).
- [17] P. Lauffer, K. V. Emtsev, R. Graupner, T. Seyller, L. Ley, S. A. Reshanov, and H. B. Weber, *Phys. Rev. B* **77**, 155426 (2008).

- [18] Y. L. Huang, W. Chen, S. Chen, and A. T. S. Wee, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **95**, 107 (2009).
- [19] T. Ohta, A. Bostwick, J. L. McChesney, T. Seyller, K. Horn, and E. Rotenberg, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206802 (2007).
- [20] P. Jiang, X. C. Ma, Y. X. Ning, C. L. Song, X. Chen, J. F. Jia, and Q. K. Xue, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7790 (2008).
- [21] R. Temirov, S. Soubatch, A. Luican, and F. S. Tautz, *Nature* **444**, 350 (2006).
- [22] F. C. Wu, H. L. Cheng, C. H. Yen, J. W. Lin, S. J. Liu, W. Y. Chou, and F. C. Tang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 2098 (2010).
- [23] X. H. Qiu, G. V. Nazin, and W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 206102 (2004).

第四章 Graphene/SiC(0001)和 Pb-SiC/Si(111)衬底上 Pb 膜的超导性质研究

随着纳米科技的发展,材料在纳米尺度的性质受到越来越多的关注,其主要原因在于纳米材料特有的量子尺寸效应及由此决定的新奇物性[1]。金属薄膜中电子在垂直表面方向的运动受到真空势垒和衬底界面的作用,形成量子阱态。鉴于 Pb(111)面的层间距 d_0 (2.86 Å) 与费米波长 λ_F (3.66 Å) [2]间特有的 3: 4 的比例关系,其费米能级处的态密度、电声子耦合常数[3]具有随厚度奇偶振荡行为,由此导致各种物性比如超导转变温度[4, 5]、功函数[6]和化学反应活性[7]等都随厚度变化而出现奇偶振荡行为。本章工作中,我们利用 STM/STS 通过对不同衬底上(Graphene/SiC(0001)和 Pb-SiC/Si(111)) Pb 的生长形貌和电子态密度的表征、对比,研究界面效应对 Pb 膜量子阱态、生长行为和超导性质的作用。

4.1 背景介绍

1989 年, Hinch 等人在研究 Pb 在 Cu(111)表面的外延生长行为时观测到量子尺寸效应导致的幻数生长行为[8]。由于 Si(111)表面易处理及它的半导体性质, Pb/Si(111)体系成为研究量子尺寸效应最常用的实验体系, 并已取得丰硕成果[3-7]。Pb 和 Si 的晶格失配度很大(9%), Pb 在 Si 上的生长多为 SK(层加岛)和 VW(岛状)的生长模式。Pb 在 Si(111)-(7×7)表面的生长首先形成一层约 1.5 ML 的浸润层, 随后形成边缘陡峭、(111)面终止的单晶 Pb 岛, 如图 4.1(a)所示。Pb 岛的厚度分布(图 4.1(b))显示 4 ML、5 ML、7 ML 和 9 ML 是比较稳定的高度, 7 ML 岛最多[9]。选择合适的台阶宽度, 并沉积足够多的 Pb, 如图 4.1(c)所示[10], 则可得到跨越多个 Si 台阶但表面平整的楔状 Pb 岛。

Pb 在 Si(111)-(7×7)表面会形成多种重构相[11], Pb 在重构表面的生长行为与在(7×7)表面明显不同[12-14]。图 4.2 (a) 是 Pb 形成的非公度相(SIC), 它是多畴结构, 畴内具有公度的 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 周期结构。Pb 在非公度相上的生长没有额外的浸润层。在衬底温度为 200 K 时沉积 1.1 ML 和 2.2 ML 的 Pb 后的 STM 形貌图分

别如图 4.2 (b) 和 (c) 所示, Pb 岛的高度最低为 2 ML, 随覆盖度增加, 更倾向于形成 4 ML 和 5 ML 高度, 如图 4.2 (d) 所示[12]。在相近的生长条件下, 有别于 Si(111)-(7×7)表面上 7 ML 高的岛最为稳定, Si(111)-Pb($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)表面上 5 ML 高的岛是稳定的[13, 14]。

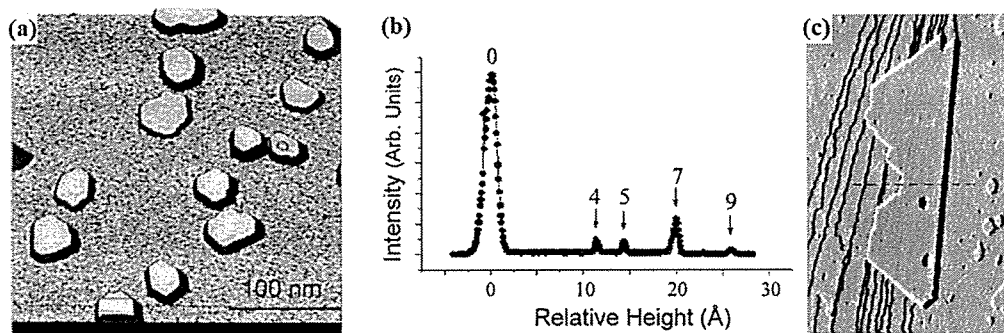


图 4.1 (a) 200 K 时在 Si(111)-(7×7)表面沉积 3.2 ML Pb 后的 STM 形貌图。(b) 对应图(a)中不同高度岛的分布图。(c) 室温下在 Si(111)-(7×7)表面沉积约 5 ML Pb 后的 STM 形貌图。

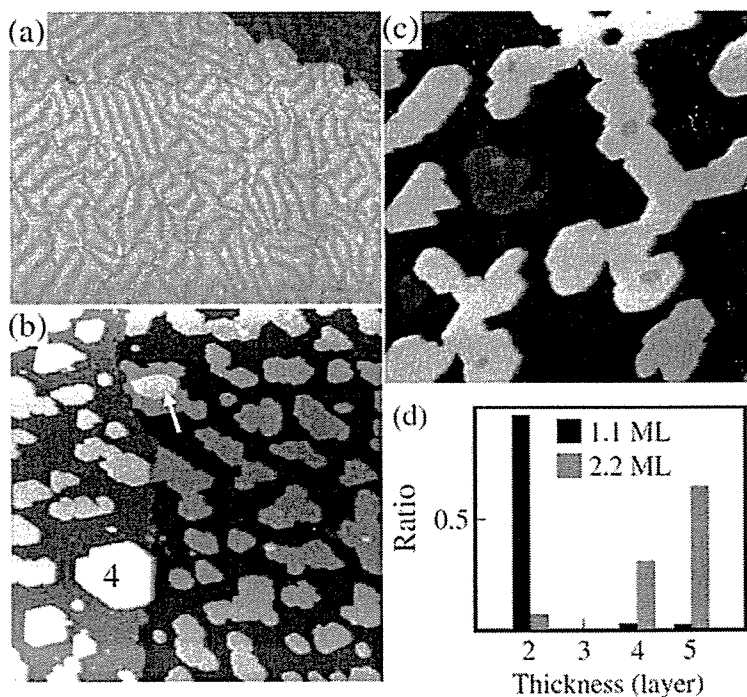


图 4.2 (a) Pb/Si(111)界面非公度相的 STM 形貌图。(b)和(c) 200 K 时沉积 1.1 ML (b) 和 2.2 ML (c) 的 Pb 后的 STM 形貌图。(d) Pb 岛的高度分布图。

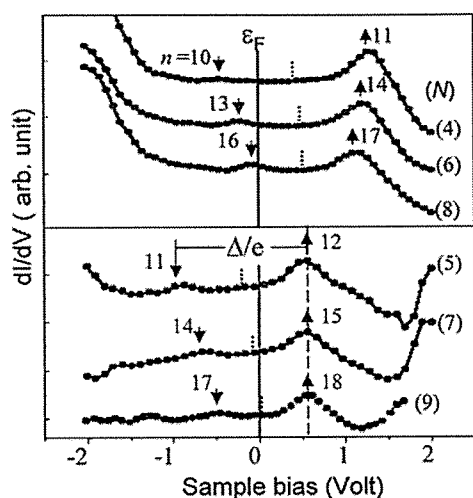


图 4.3 不同高度岛 dI/dV 的谱。 n 代表量子化能级的量子数，向上的箭头为最低空态，向下的箭头为最高占有态，虚线为这两个态的中间值。

张振宇等人提出的“电子生长模型”认为量子化的能级是决定薄膜稳定性的重要因素[15]。后来的 STM/STS 研究[9, 16]建立了岛的厚度、量子态（电子结构）、表面电荷密度、高度弛豫之间的一一对应的关系，直接证明了量子效应对生长的调制作用。从图 4.3 可以看出，当岛的高度为奇数层（5、7、9）时，最高的占有态（HOS）和最低的空态（LUS）的中间值更靠近费米能级，因而系统具有较高的表面电荷密度和较低的表面能，因此这些高度的岛比相邻近的偶数层的岛（4、6、8）更稳定。

在“电子生长模型”中[15]，影响薄膜稳定性

的因素有量子限制效应、界面处的电荷转移导致的电容效应和界面诱导的 Friedel 振荡。其中前两方面的作用占主导地位，界面的 Friedel 振荡通过对金属薄膜中自由电子分布的影响，来调制这两方面的作用，其大小和具体的体系有关。不同的 Pb/Si(111)界面对应不同的肖特基势垒[17]，这就导致 Pb 和 Si 的电荷转移不同，从而可以解释不同界面生长的 Pb 岛的稳定性是不一样的。从相位积累模型的角度分析，可以认为界面相移发生了变化，它会影响系统量子化能级的能量，从而影响到薄膜的稳定性。不仅如此，原位 STS 研究结果表明不同 Pb/Si(111)重构相表面生长的 2 ML 厚的 Pb 膜的超导转变温度也不同[20,21]。界面效应还体现在 Pb 薄膜中电子的有效质量[22-26]：Pb- $\sqrt{3}$ /Si(111)表面 10 ML 厚 Pb 薄膜中电子的有效质量 $m^* = 8 m_e$ ， m_e 是自由电子的有效质量[22]；在 Bi- $\sqrt{3}$ /Si(111)表面制备的 Pb 薄膜中电子的有效质量则要降低 3 倍[24]；在石墨化的 6H-SiC(0001)表面或高定向热解石墨（HOPG）表面制备的 Pb 薄膜表现为正常的有效质量[25,26]，如图 4.4（a）所示。它的角分辨光电子能谱图与理论计算的能带结构非常吻合（图 4.4（b）），因此在石墨烯表面制备的 Pb 薄膜表现出 free-standing 的特点。

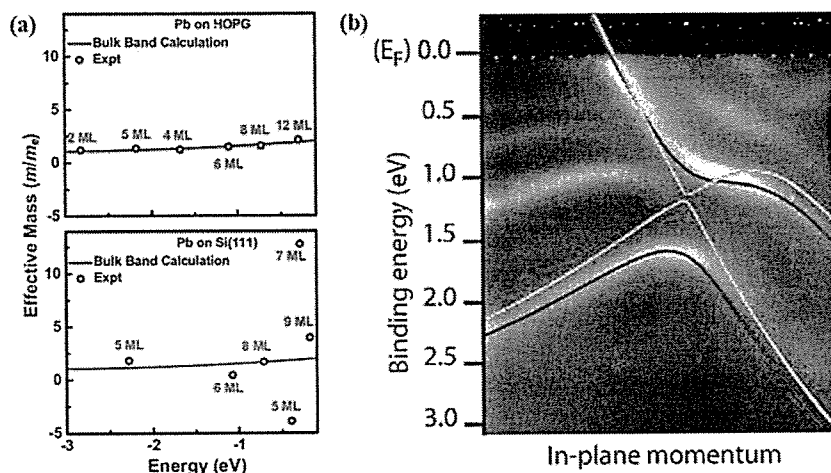


图 4.4 (a) HOPG (上) 和 Si(111) (下) 表面制备的 Pb 膜的有效质量。(b) 在石墨化的 SiC(0001)表面制备的 2ML 厚的 Pb 薄膜的角分辨光电子能谱图。蓝线和绿线分别对应考虑(蓝)和忽略(绿)自旋-轨道耦合作用的 DFT 计算的 2ML 厚的 Pb 膜的能带结构。

本章工作中, 我们分别采用 Graphene/SiC(0001)和 Pb-SiC/Si(111)衬底, 二者比较, Pb 与 Si 的相互作用强; 而 Pb 与 Graphene 的相互作用很弱。利用 STM/STS 分别对表面上 Pb 生长形貌和 Pb 岛表面电子态密度的表征, 系统地研究了 Pb 在这两种截然不同的界面上的生长行为、量子阱态和超导性质。

4.2 实验方法

实验主要是在日本 Unisoku 公司生产的超高真空低温强磁场 (2.2 K, 7 T) 扫描隧道显微镜以及分子束外延生长 (UHV-LT-STMBE) 联合系统上进行的。系统的背底真空维持在 1×10^{-10} Torr。样品的生长和表征都是在超高真空内进行, 避免了外界杂质的影响。实验所用的 Si(111)单晶是 B 掺杂的 p 型 Si, 电阻率 $\rho = 0.02 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$; 所用的 Graphene 是用热解 6H-SiC(0001)的方法制备的。Si 被传入真空室后, 首先要在 MBE 室进行大约 3 个小时的除气(温度保持在 500°C 左右), 主要是为了除去表面吸附的有机物、气体和水分等。然后进行快速的升温退火, 即通过电流加热 Si 片到 1200°C 左右, 停留几秒后快速降温, 目的是除去表面的氧化层和其他杂质, 重复多次即可得到干净整洁的 Si(111)-(7 $\times$ 7)表面。高纯 Pb (99.999%)通过 K-Cell 蒸发, 沉积速率控制在 0.25 ML/min。沉积 2 ML 的 Pb 再升温退火至 290°C 保持 30 s 左右即可获得 Pb-SiC 相。将此衬底冷却至 100 K 后

继续沉积 Pb, 最后在室温退火很短的时间 (2 min) 可获得最薄为 2 ML 的超薄 Pb 膜。在 Graphene 表面生长 Pb 岛时, 衬底温度维持在 100 K-150 K。

样品生长完成后, 被传至低温 STM 部分进行 STM/STS 的观测。所有的 STM 测量都是在恒流模式下进行的, 样品温度一般维持在 4.8 K (液氮降温), 或通过 Pumping 的方法达到最低的 2.2 K。使用的针尖是 PtIr 针, 预先经过加热退火的处理。dI/dV 谱是利用标准的锁相技术得到的, 其中交流调制信号的振幅在做量子阱态时为 5 mV, 做超导能隙时为 100 μ V, 频率为 987.5 Hz。

4.3 实验结果及讨论

4.3.1 Graphene/SiC(0001)和 SiC/Si(111)表面 Pb 的生长

图 4.5 (a) 是将 0.85 ML 的 Pb 沉积到冷至 100 K 的 Graphene/SiC(0001)表面的 STM 形貌图。由于 Pb 与 Graphene 间弱的相互作用, Pb 原子在 Graphene 表面的扩散势垒很小[27], 扩散速度非常快, 所有的 Pb 原子都聚集成三维的岛。Pb 岛的高度最低为 3 ML, 部分 Pb 原子在 3 ML 高的岛上又聚集成 2 ML 高的小岛。图 4.5 (b) 中 5 ML 高的 Pb 岛表面的原子分辨图像中的六角晶格表明 Pb 是沿着 (111) 方向生长, 与此对应, Pb 岛具有比较规则的三角形或六角形结构 (图 4.6)。图 4.5 (c) 是在 3 ML 高的 Pb 岛顶部得到的 STM 图像, 衬底的(6 $\times$ 6)重构清晰可见。在 15 nm 高的 Pb 岛顶部依然可以观察到衬底的重构相。

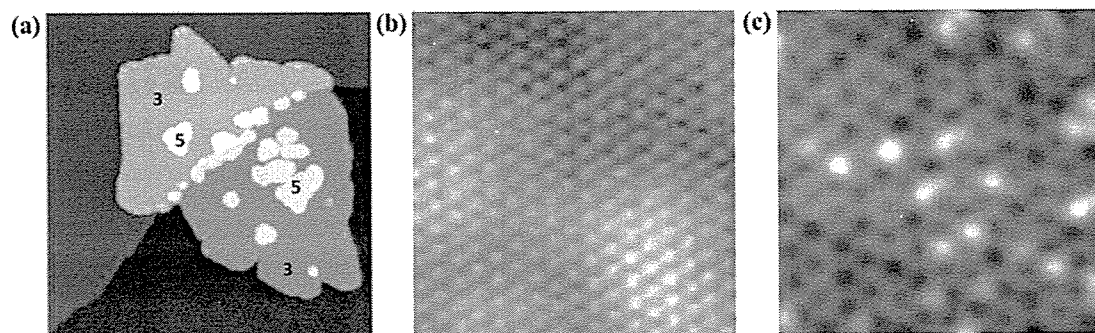


图 4.5 (a) 石墨烯表面生长 0.85 ML Pb 的 STM 形貌图 (100 nm $\times$ 100 nm, -1 V, 0.02 nA)。图中的数字表示 Pb 岛的高度。(b) 5 ML 高的 Pb 岛表面的原子分辨图像 (5 nm $\times$ 5 nm, 0.1 V, 0.05 nA)。(c) 在 3 ML 高的 Pb 岛表面观察到的衬底的(6 $\times$ 6)重构结构 (20 nm $\times$ 20 nm, -0.5 V, 0.05 nA)。

Pb 岛在 Graphene 表面的生长没有浸润层, 两者间具有非常锐利的界面。在石墨烯表面生长的 Pb 岛的稳定层数为 3, 5, 7, 8, 9, 10 ML, 如图 4.7 所示。第 6 层的 Pb 岛总是生长在 5 ML 高的 Pb 岛上, 且在完全没有覆盖满表面时 7ML 高的岛就已形成, 表明 6 ML 是亚稳定层。1, 2, 4 ML 高的 Pb 岛没有观察到, 表明在我们的生长条件下, 这些厚度的岛是不稳定的。Graphene 表面生长 Pb 岛的幻数稳定层可以利用“电子生长模型”得到解释。

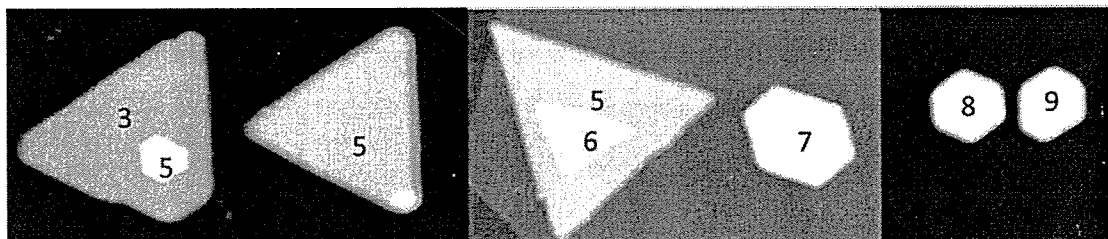


图 4.6 石墨烯表面生长的 Pb 岛的形状与高度。

Pb 在 Pb-SiC/Si(111)表面的生长行为已进行了广泛的研究, 其中大多集中在 Pb 岛的形成与生长。在 SiC/Si(111)表面形成的 Pb 岛的稳定高度为 2, 4, 5 ML, 3 ML 高的 Pb 岛是非常不稳定的[12]。我们利用低温生长加室温短时间退火的方法, 成功的在 SiC/Si(111)衬底上制备出超薄的 2, 3, 4, 5 ML 厚的 Pb 膜。图 4.7 (a) 给出的是我们制备的大面积均一的 SiC/Si(111)表面的 STM 图像, 右上角的插图是其原子分辨图像。将这种高质量的 SiC/Si(111)衬底冷却至 100 K 后沉积适当 Pb, 再在室温退火 2 min 即可得到 2 ML、4 ML 以及更厚的 Pb 膜。由于 3ML 厚的 Pb 膜是不稳定的, 其制备过程分两步完成: 首先制备出 2 ML 厚的 Pb 膜, 然后在此基础上再低温 (100K) 沉积 1 ML 的 Pb 并在室温退火 15 s。图 4.7 (b) - (d) 给出的分别是生长的 2, 3, 4 ML 厚的 Pb 膜 STM 形貌图, 我们可以清楚

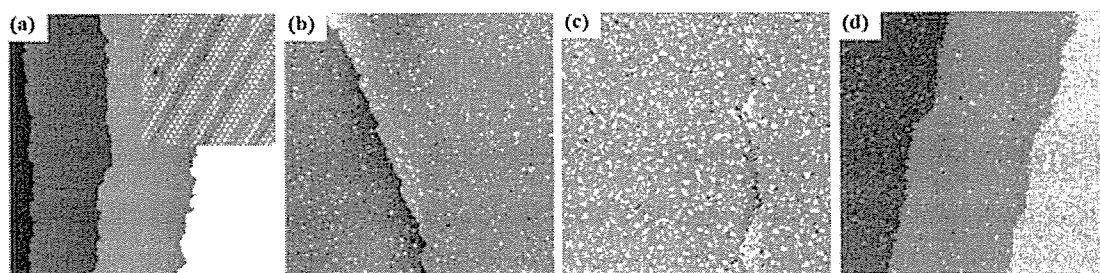


图 4.7 (a) Pb-SiC 相的 STM 形貌图 (500 nm $\times$ 500 nm, -5 V, 0.1 nA)。右上角的插图是 SiC 相的原子分辨图像 (15 nm $\times$ 15 nm, 1 V, 0.1 nA)。 (b)-(d) 2, 3, 4ML 厚的 Pb 膜的 STM 形貌图。 (b) 350 nm $\times$ 350 nm, 3 V, 0.1 nA, (c) 300 nm $\times$ 300 nm, 1 V, 0.1 nA, (d) 480 nm $\times$ 480 nm, 5 V, 0.05 nA。

地看到 Pb 膜是连续完整的。表面的那些亮点和暗点分别对应于表面上 1ML 高的 Pb 岛和洞。在我们的生长条件下（衬底温度为 100 K），在石墨烯表面无法制备出连续平整 Pb 膜，主要源于衬底-Pb 间相互作用决定 Pb 在不同衬底上相差迥异的扩散速率。

4.3.2 Graphene/SiC(0001)和 SiC/Si(111)表面 Pb 岛的量子阱态

由于受到真空势垒和衬底能隙的限制作用，Pb 岛中的电子在垂直方向会出现量子阱态。图 4.8 (a) 和 (b) 分别给出了 STS 测得的在 Graphene/SiC(0001)和 SiC/Si(111)表面生长的 Pb 岛的量子阱态，其中正偏压对应样品的未占据态，负偏压对应样品的占据态。我们注意到在不同衬底上同样厚度的 Pb 岛的量子阱态区别很大，最低未占据态与最高占据态的能量间隔 $\Delta = \text{LUMO-HOMO}$ ，在 Graphene/SiC(0001)衬底上生长的 Pb 岛的 Δ 要明显大于生长在 SiC/Si(111)衬底上同样厚度的 Pb 岛的 Δ 。以 N=5 ML 的 Pb 膜为例， $\Delta_{\text{graphene}} = 2.28 \text{ eV}$ 远大于 Δ_{SiC}

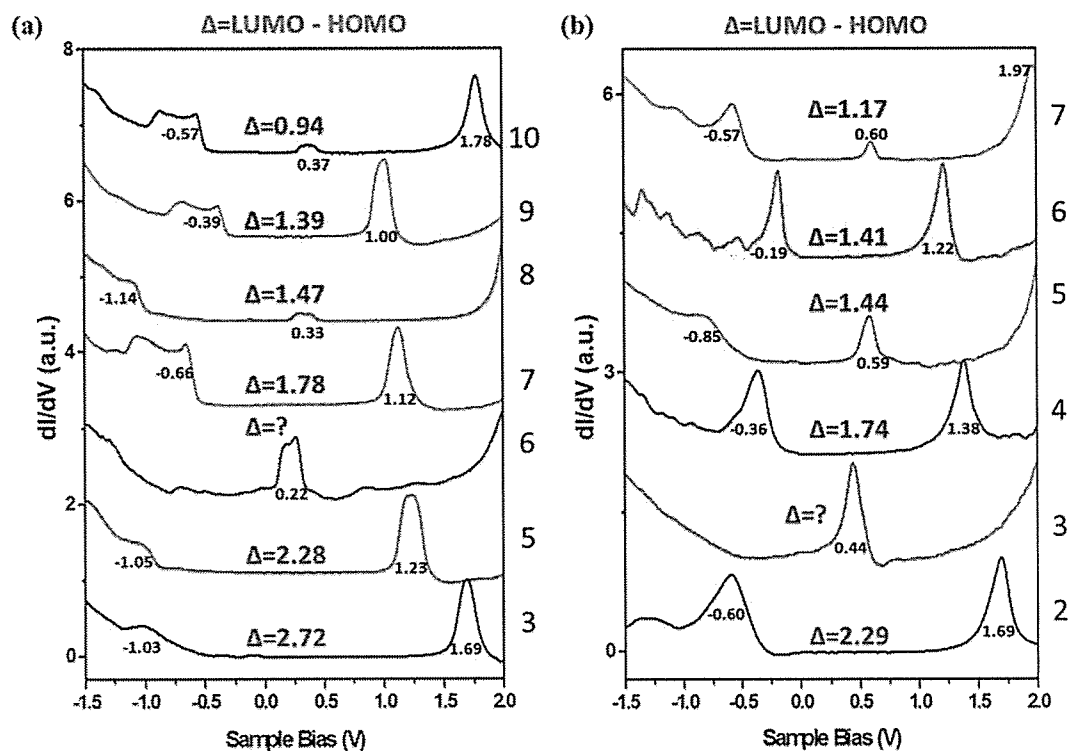


图 4.8 (a) 和 (b) 分别是在 Graphene/SiC(0001)和 SiC/Si(111)衬底上生长的 Pb 岛的量子阱态。在同样的隧道结条件下，占据态较未占据态非常不明显。为了便于观察，我们将占据态和未占据态分别归一化。每个图表右侧的数字表示谱线对应的 Pb 岛高度。

$= 1.44 \text{ eV}$ 。有两个因素会导致这种情况的出现：(1) 衬底 6H-SiC 的能隙(3.03 eV)远大于 Si 的能隙 (1.12 eV)，(2) 在 Graphene/SiC(0001)表面上 Pb 岛中电子的有效质量小于 SiC/Si(111)表面 Pb 岛中电子的有效质量[23-27]。随着 Pb 岛厚度的增加， Δ 值越来越小。我们利用最低未占据态与最高占据态的中间值与费米能级的能量间隔 $\delta = (\text{LUMO} + \text{HOMO})/2$ ，可以很好地理解 Pb 岛的稳定层数。图 4.9 显示了 Graphene 和 SiC 表面上 Pb 岛的能量间隔 δ 随层数的变化关系。我们所能观察到的可独立存在的 Pb 岛上的 δ 值都比较小。Graphene 表面上 5 ML 和 10 ML 厚 Pb 岛的 δ 值最小，他们较其它层数更稳定。6 ML 厚的 Pb 岛的最高占据态在可观测的能量范围内没有观察到，因此它的 δ 值要大于 0.65，远大于其它层数的 δ 值，是亚稳定层。从 Pb 岛的最低未占据态与最高占据态的变化趋势我们可以推断 2 ML 和 4 ML 厚的 Pb 岛的 δ 值会更大。与此对比，SiC 表面上 7 ML 厚 Pb 岛的 δ 值最小，是最稳定的。3 ML 厚 Pb 岛的最高占据态在可观测的能量范围内没有观察到，它的 δ 值很大，是不稳定层。

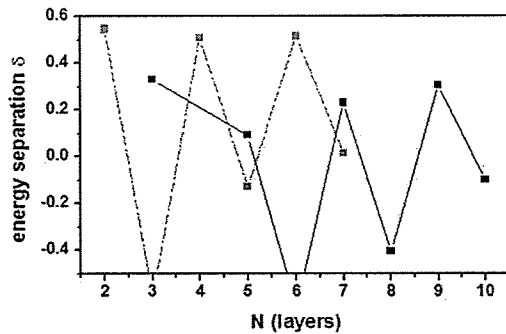


图 4.9. 在 Graphene/SiC(0001) (黑点) 和 SiC/Si(111) (红点) 衬底上生长的 Pb 岛的能量间隔 δ 随层数的变化关系。

Graphene/SiC(0001)表面上 Pb 岛的量子阱态随偏压变化表现出不同的特点：当 $V < 1 \text{ V}$ 时，量子阱态表现为盒形的特征；当 $V > 1 \text{ V}$ 时，量子阱态的形状表现为洛伦兹形。这是由于 Pb 岛的量子阱态的特殊能带结构引起的[28]。但是 SiC/Si(111)表面上 Pb 岛的量子阱态在 $V < 1 \text{ V}$ 时也表现出洛伦兹形的特点，这是由于在 Pb/SiC 界面处存在很强的界面散射造成的[28]。量子阱态的盒形特征表明 Pb/Graphene 之间存在非常高质量的有序的界面，界面散射非常弱。

4.3.3 Graphene/SiC(0001)和 SiC/Si(111)表面 Pb 岛的超导性质

在超导转变温度 (T_c) 以下，费米面附近的电子在交换虚声子的作用下，按相反的动量和自旋两两配对形成库伯对 (Cooper pairs)，使得超导体内存在以费

米能级为中心的能隙，能隙宽度为 2Δ 。 2Δ 对应着将库伯对拆散成为两个正常电子时需要的最小能量。隧道结实验是测定能隙宽度的直接方法[29]。在 STM 系统中，针尖、真空绝缘层和样品就构成了一个隧道结，隧道谱 ($dI/dV \sim V$) 直接反映了样品电子态密度的变化。因此我们可以通过 STS 来测量超导能隙，其表现形式为零偏压附近的电导值很低。

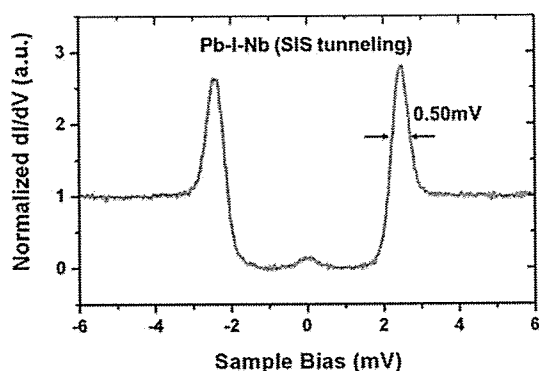


图 4.10 20 ML 厚 Pb 膜上的 STS 谱 (2.2 K)。

图 4.10 所示的是在 2.2 K、使用超导 Nb (铌) 针尖在 20 ML 厚的 Pb 膜上得到的 dI/dV 谱。此时的隧道结为超导-绝缘体-超导 (SIS) 结，外侧两个相干峰位于 $\pm(\Delta_{\text{tip}} + \Delta_{\text{film}})/e$ 处，内侧两个峰位于 $\pm(\Delta_{\text{tip}} - \Delta_{\text{film}})/e$ 处，(Δ_{tip} 和 Δ_{film} 分别是针尖和薄膜的超导能隙)。外侧相干峰的半高宽为 0.5 meV，显示了我们仪器的能量分辨率之高，为

超导带隙的观测提供了保证。热扰动会破坏库伯对，因此随着温度的上升，超导能隙 Δ 将减小。通过测量样品在不同温度下的 Δ 并利用 BCS 理论拟合，就可以得到 T_c 。

我们通过 Dynes 表达式对 dI/dV 谱进行拟合[30, 31]，其具体形式为：

$$\frac{dI}{dV} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Re} \left[\frac{|E - i\Gamma|}{\sqrt{(E - i\Gamma)^2 - \Delta(T)^2}} \right] \times \left\{ \frac{\exp[(E + eV)/k_B T]}{k_B T \{1 + \exp[(E + eV)/k_B T]\}^2} \right\} dE \quad (4-1)$$

式中 T 是测量温度， $\Delta(T)$ 为测量温度下的超导能隙， Γ 为由于准粒子寿命以及温度效应而引起的展宽因子。对 SiC/Si(111)表面上 2 ML 厚 Pb 膜上在 2.3 K 测得的 dI/dV 谱，利用上式拟合的结果如图 4.11 所示，得到超导能隙 $\Delta = 0.90$ meV，展宽因子 $\Gamma = 0.13$ meV。

为了理解界面对超导的影响，我们重点研究了在 SiC 表面上 2 ML 和 3 ML 厚的 Pb 膜和 Graphene 表面上 3 ML 厚的大面积(有效半径大于 200 nm)Pb 岛的超导性质。图 4.12 (a) - (c) 分别给出了在这些 Pb 岛上得到的变温 dI/dV 谱。为了更精确地得到其超导转变温度 T_c 和零温超导能隙 $\Delta(0)$ ，还需要利用 BCS 能隙方程进行拟合，结果如图 4.12 (d) - (f) 所示。由此得到的各层 Pb 膜的 T_c ， $\Delta(0)$

和 BCS 比率 $2\Delta(0)/k_B T_c$ 列于表 4-1 中。一般认为 BCS 比率标志着超导体电声耦合的强弱，我们的测量结果表明薄的 Pb 膜仍然是强耦合超导体。

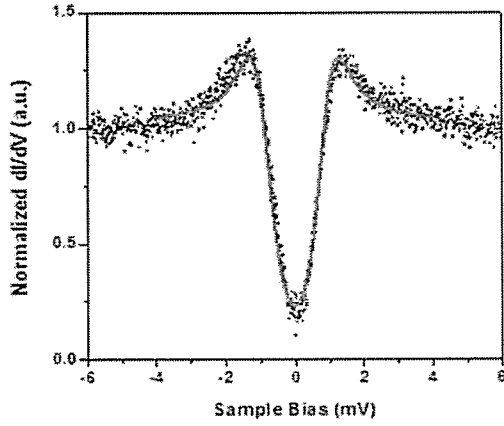


图 4.11 SiC/Si(111)表面上 2ML 厚 Pb 膜的 dI/dV 谱的 BCS 拟合（蓝色点为实验数据点，红色线为理论曲线）。

表 4-1 各层 Pb 膜的 T_c , $\Delta(0)$ 和 BCS 比率

薄膜	$T_c(K)$	$\Delta(0)(meV)$	$2\Delta(0)/k_B T_c$
2 MLPb/ SiC	4.70	0.95	4.69
3 MLPb/ SiC	6.90	1.65	5.55
3 MLPb/ Graphene	5.80	1.17	4.68

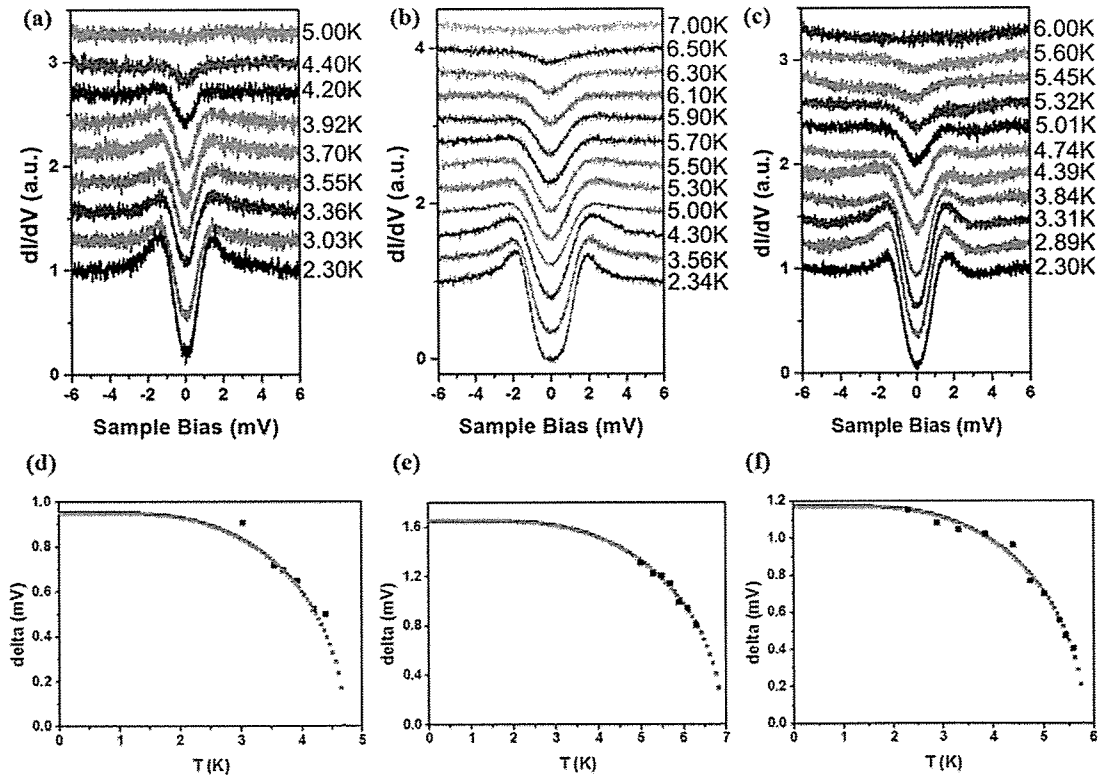


图 4.12 SiC 表面上 2ML (a)和 3ML (b)厚 Pb 膜以及 Graphene 表面上 3ML (c)厚 Pb 岛的变温 dI/dV 谱。做谱条件： $V=10mV$, $I=0.1nA$ 。(d)-(f) 分别对应(a)-(c)的能隙随温度的变化关系及 BCS 拟合（蓝色点为实验数据点，红色线为理论曲线）。

我们注意到，生长在 SiC 表面和 Graphene 表面的 3 ML 厚 Pb 膜的 T_c 差别很

大，高达 1 K。根据 BCS 理论，超导转变温度可以用 4-2 式表示：

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp \left[-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right] \quad (4-2)$$

式中 Θ_D 是德拜温度， λ 是电声子耦合常数。已有研究表明，界面会改变薄膜的电声子耦合的强度[32]。Graphene 表面上 Pb 薄膜具有 free-standing 特点，界面作用较弱，而 SiC/Pb 的界面具有增强 Pb 薄膜中电声子耦合强度的作用，进而提高其超导转变温度。

超导体还有另外一个基本特征——抗磁性。根据在磁场下的行为，超导体分第一类和第二类两种。对于第一类超导体，当外磁场 $H < H_c$ （临界磁场）时，超导体是完全抗磁的；当外磁场 $H \geq H_c$ 时，超导态被完全破坏。对于第二类超导体，存在两个临界磁场：下临界磁场 H_{c1} 和上临界磁场 H_{c2} 。当外磁场 $H < H_{c1}$ 和 $H > H_{c2}$ 时，超导体的行为与第一类一致；当 $H_{c1} < H < H_{c2}$ 时，此时超导体处于混合态，磁场会以磁通量子的形式进入超导体内部。在磁通中心，样品表现为正常态，没有超导能隙，零偏压电导值（Zero-bias conductance, ZBC）比超导态的值要高。因此我们在扫描表面形貌的同时记录下每个像素点的 ZBC 值，就可以得到磁通

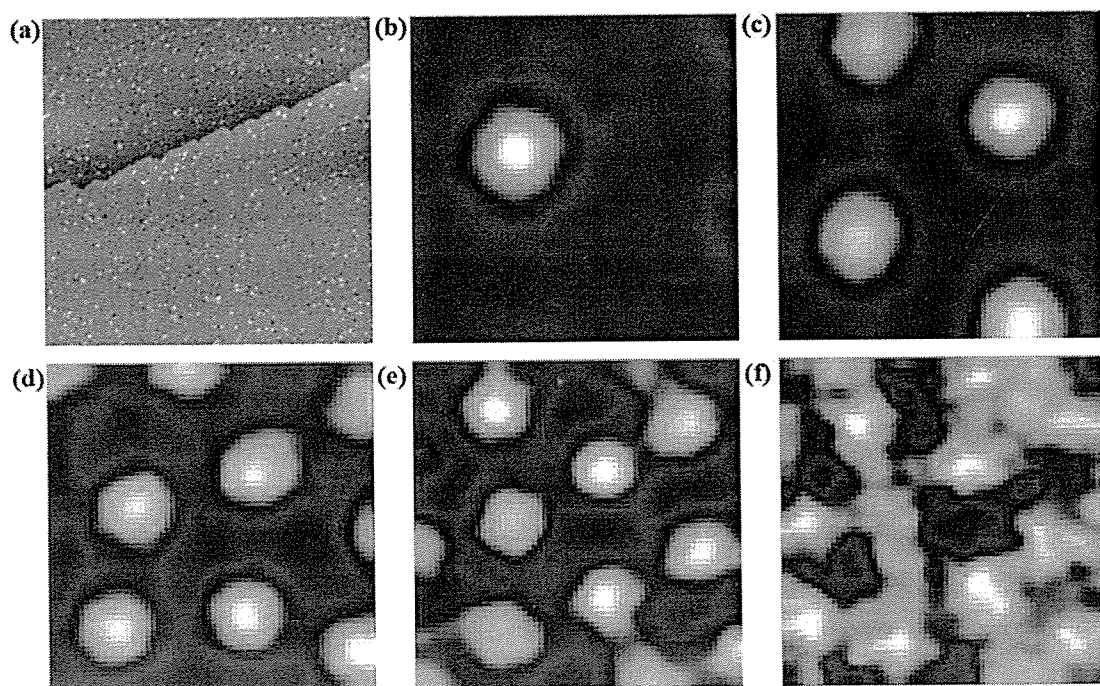


图 4.13 (a) SiC 表面上 2 ML 厚 Pb 膜的 STM 形貌图 (350 nm×350 nm)。 (b)-(f) 2.30 K 下，2 ML 厚 Pb 膜在不同磁场下的磁通图像：(b) 300 G，(c) 600 G，(d) 1125 G，(e) 1680 G，(f) 2250 G。做谱条件：V=10 mV，I=0.1 nA。

晶格在实空间的分布信息，同时还能得到相干长度等信息。

图 4.13 和 4.14 分别给出了在 SiC 表面上 2 ML 和 3 ML 厚 Pb 膜上得到的一系列随磁场变化的磁通图像。我们看到磁通的分布是均匀的，并没有表现出明显的磁通钉扎现象，表明薄膜是非常均匀完整的。在 $350\text{ nm} \times 350\text{ nm}$ 的扫面范围内，在 300 G 时只存在一个磁通，随着磁场强度的增加，磁通数目增加，当磁场大到一定值时（2 ML：2250 G，3 ML：5250 G）已分辨不出单个磁通，整个薄膜的超导电性都受到抑制。由于在 Graphene 表面无法得到大面积平整的 Pb 膜，磁通的观测非常困难。对于 3 ML 高的有效半径大于 200 nm 的 Pb 岛，在 4.4 K 下，当外磁场 $H > 2000\text{ G}$ 时，样品进入正常态。

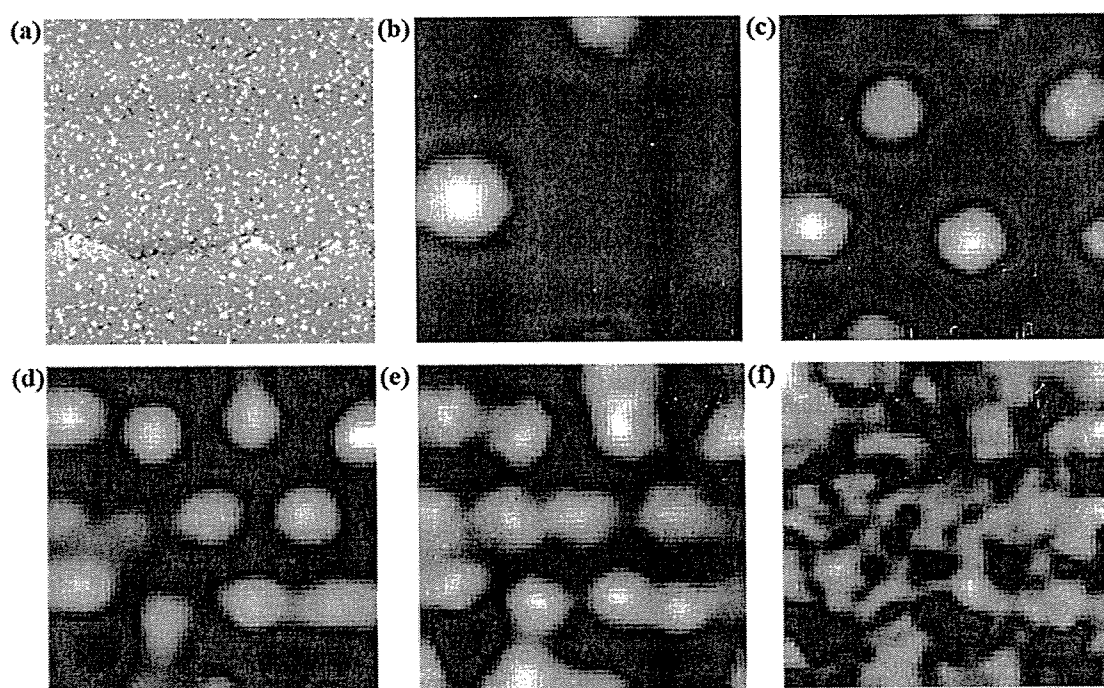


图 4.14 (a) SiC 表面上 3ML 厚 Pb 膜的 STM 形貌图 ($300\text{ nm} \times 300\text{ nm}$)。 (b)-(f) 4.75 K 下，3 ML 厚 Pb 膜在不同磁场下的磁通图像：(b) 375 G，(c) 1125 G，(d) 2625 G，(e) 3375 G，(f) 5250 G。做谱条件： $V=10\text{ mV}$ ， $I=0.1\text{ nA}$ 。

为了更精确地得到 SiC 表面上 2 ML 和 3 ML 厚 Pb 膜的上临界磁场 H_{c2} ，我们在远离磁通中心的点进行了变磁场测量。图 4.15 (a) 是 2 ML 厚 Pb 膜上得到的不同磁场下的归一化的隧道谱，可以看到随着磁场增加，ZBC 值也随之增大。对 ZBC 值进行拟合， $ZBC=1$ 时对应的磁场即为上临界磁场 H_{c2} 。图 4.15 (b) 和 (c) 分别是 2 ML 和 3 ML 厚 Pb 膜在不同磁场下的 ZBC 值及其线性拟合，得到它们的上临界磁场分别为 3280 G 和 5900 G。根据金兹堡-朗道 (GL) 理论，一

般可认为磁通半径等于相干长度 ξ_{GL} ，上临界磁场与相干长度存在关系式：

$$H_{c2}(T) = \Phi_0 / 2\pi\xi_{GL}^2(T)$$

由上式可推算出 2 ML 厚的 Pb 膜在 2.30 K 下的 ξ_{GL} 为 32 nm，3 ML 厚的 Pb 膜在 4.75 K 下的 ξ_{GL} 为 24 nm。

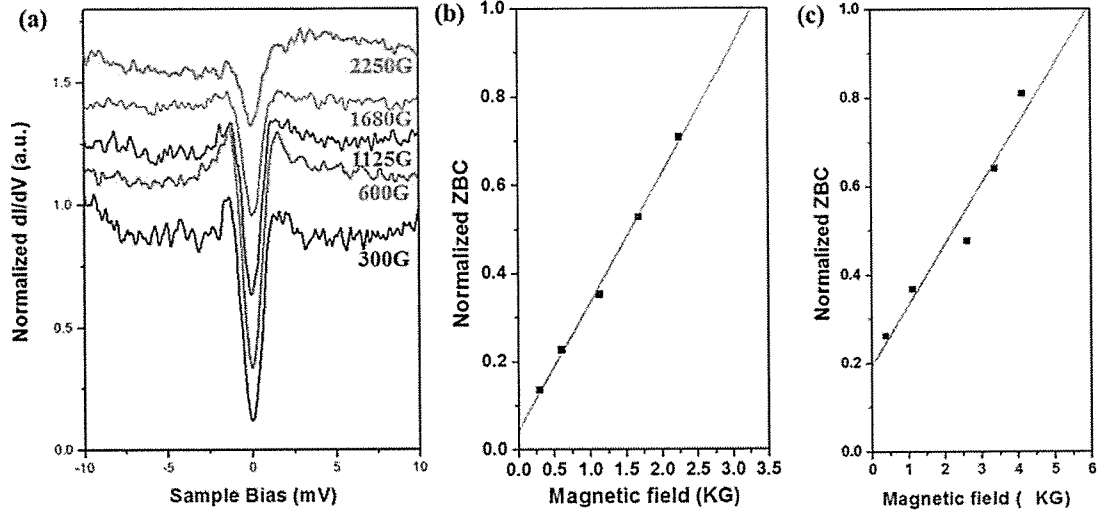


图 4.15 (a) SIC 表面上 2 ML 厚 Pb 膜的在不同磁场下的隧道谱（做谱点远离磁通中心）。(b) 和 (c) 2 ML 和 3 ML 厚 Pb 膜在各磁场下归一化的 ZBC 值，直线为线性拟合，ZBC=1 时给出的上临界场分别为 3280 G 和 5900 G。

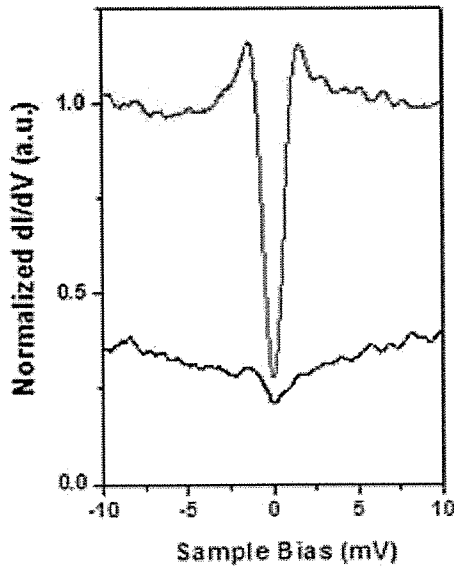


图 4.16 2ML 厚的 Pb 膜上磁通中心（黑线）及远离磁通（红线）的隧道谱。做谱条件：V=10mV，I=0.1nA。

图 4.16 给出了 2 ML 厚的 Pb 膜的磁通中心及远离磁通的 dI/dV 谱。在远离磁通处，样品依然保持很好的超导性质；在磁通中心处，超导性质完全被抑制，超导能隙基本为零，与正常态无异。3 ML 厚 Pb 膜的性质与 2 ML 类似，隧道谱在零偏压处都没有类似于 NbSe₂ 的束缚态[33]，表明 2 ML 和 3 ML 厚的 Pb 膜是处于脏极限下的超导体，其电子平均自由程小于相干长度[34]。由于样品很薄，来自 Pb-SiC 界面以及缺陷的散射势必会减小薄膜的平均自由程，使其处于脏极限。随着薄膜厚度的增加，样品存在从脏极限到净极限的转变[35]。

对于脏极限下的超导体，自由程 l 与相干长度 ξ_{GL} 满足关系式[36]:

$$\xi(T) = 0.855(\xi_0 l)^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (4-3)$$

其中 T 为测量温度, ξ_0 为零温下的相干长度, 可通过 $\xi_0^{film} T_c^{film} = \xi_0^{bulk} T_c^{bulk}$ 得到[37]。由 4-3 式计算得到 2 ML 和 3 ML 厚的 Pb 膜的平均自由程分别为 3.8 nm 和 0.4 nm, 明显小于厚的 Pb 膜的平均自由程。由于 3 ML 厚的 Pb 膜是不稳定层, 导致膜内的缺陷比较多, 更多的缺陷散射导致 3 ML 厚的 Pb 膜的平均自由程比 2 ML 厚的 Pb 膜要小。

超薄 Pb 膜 (2-5 ML) 在室温下是不稳定的, 但通过覆盖 20 nm 厚的无定形 Si 作为保护层, 可以在不破坏 Pb 膜表面形貌的情况下使其在室温下稳定, 实现非原位的输运测量研究 [38]。图 4.17 (a) 给出的是 3 ML 厚 Pb 膜表面覆盖 Si 后的 STM 形貌图, 初始的 Si 台阶清晰可见, 表明 Si 均匀地平铺在 Pb 膜表面。图 4.17 (b) 给出了不同厚度 Pb 膜的输运测量曲线, 可以看到随着层数的降低, Pb 膜的超导转变温度(T_c)也逐渐降低。我们注意到, 3 ML 厚的 Pb 膜是超导体, 2 ML 厚 Pb 膜表现出绝缘性。STM/STS 的实验结果表明 2 ML 厚的 Pb 膜可观测到超导能隙, 然而输运结果表明 2 ML 厚 Pb 膜是绝缘性。一个可能的解释是 STM 测量的局域的库伯对的形成; 输运测量的是在宏观尺度的库伯对的相干性[39]。进一步研究表明此时的超导-绝缘体相变对应于二维体系中超导的 BKT 转变[40]。

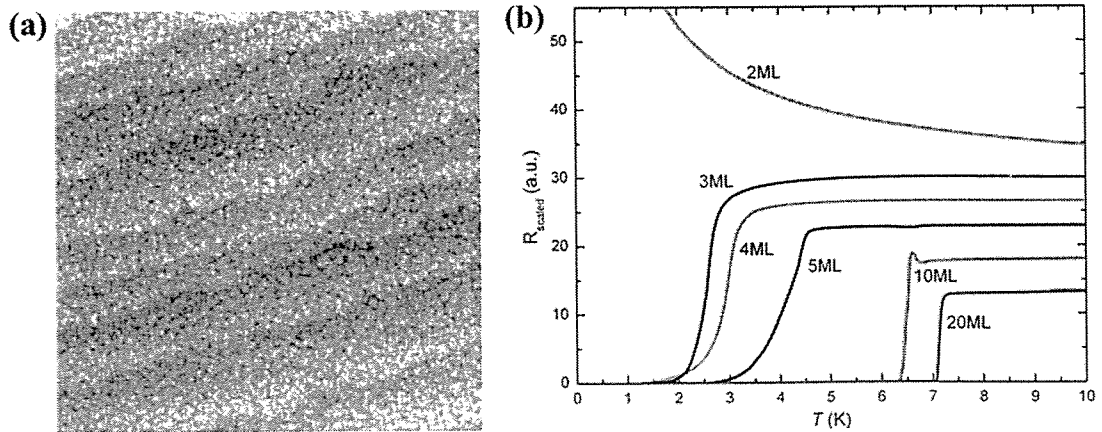


图 4.17 (a) 3ML 厚的 Pb 膜表面覆盖 Si 后的 STM 形貌图(480 nm × 480 nm, 5 V, 0.05 nA)。

(b) 输运测得的不同厚度的 Pb 膜的 R-T 曲线。

4.4 本章小结

本章中，我们研究了 Pb 在 Graphene/SiC(0001)和 Pb-SiC/Si(111)两种衬底上的生长行为、量子阱态和超导性质。生长在这两类衬底上的 Pb 岛中都形成量子阱态，其生长都遵循“电子生长模型”。受界面作用，Pb 在 Graphene 表面上的稳定层数为 3, 5, 7, 8, 9, 10 ML，但由于 Pb 在 Graphene 表面的扩散速度太快，在我们的生长条件下（最低 100 K）未能制备出均一厚度的 Pb 膜；而通过低温生长加室温短时间退火的方法，Pb 在 SiC 表面可以实现 layer-by-layer 的生长。在 Graphene 表面和 SiC 表面生长的 3 ML 厚的 Pb 岛的超导转变温度 (T_c) 分别为 5.8 K 和 6.9 K，表明界面影响了超导体内库伯对的形成，可能是由于界面增强的电声子耦合作用导致的。在 SiC 表面生长的 2 ML 和 3 ML 厚的 Pb 膜属于脏极限下的第二类超导体，其相干长度分别为 32 nm 和 24 nm。我们的工作对于理解低维体系的超导性质具有重要的意义。

参考文献:

- [1] T.-C. Chiang, Surf. Sci. Rep. 39, 181 (2000).
- [2] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Sanders, Philadelphia, 1976).
- [3] Y. F. Zhang, J. F. Jia, T. Z. Han, Z. Tang, Q. T. Shen, Y. Guo, Z. Q. Qiu, and Q. K. Xue, Phys. Rev. Lett. **95**, 096802 (2005).
- [4] Y. Guo, Y. F. Zhang, X. Y. Bao, T. Z. Han, Z. Tang, L. X. Zhang, W. G. Zhu, E. G. Wang, Q. Niu, Z. Q. Qiu, J. F. Jia, Z. X. Zhao, and Q. K. Xue, Science 306, 1915 (2004).
- [5] D. Eom, S. Qin, M. Y. Chou, and C. K. Shih, Phys. Rev. Lett. **96**, 027005 (2006).
- [6] J. Kim, S. Y. Qin, W. Yao, Q. Niu, M. Y. Chou, and C. K. Shih, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **107**, 12761 (2010).
- [7] X. C. Ma, P. Jiang, Y. Qi, J. F. Jia, Y. Yang, W. H. Duan, W. X. Li, X. Bao, S. B. Zhang, and Q. K. Xue, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **104**, 9204 (2007).
- [8] B. J. Hinch, C. Koziol, J. P. Toennies, and G. Zhang, Europhys. Lett. **10**, 341 (1989).
- [9] W. B. Su, S. H. Chang, W. B. Jian, C. S. Chang, L. J. Chen, and T. T. Tsong, Phys. Rev. Lett. **86**, 5116 (2001).
- [10] I. B. Altfeder, K. A. Matveev, and D. M. Chen, Phys. Rev. Lett. **78**, 2815 (1997).
- [11] I. S. Hwang, R. E. Martinez, C. Liu, and J. A. Golovchenko, Surf. Sci. **323**, 241 (1995).
- [12] W. B. Su, C. S. Chang, and T. T. Tsong, J. Phys. D-Appl. Phys. **43**, 013001 (2010).
- [13] V. Yeh, L. Berbil-Bautista, C. Z. Wang, K. M. Ho, and M. C. Tringides, Phys. Rev. Lett. **85**, 5158 (2000).
- [14] M. Hupalo, V. Yeh, L. Berbil-Bautista, S. Kremmer, E. Abram, and M. C. Tringides, Phys. Rev. B **64**, 155307 (2001).
- [15] Z. Y. Zhang, Q. Niu, and C. K. Shih, Phys. Rev. Lett. **80**, 5381 (1998).
- [16] S. H. Chang, W. B. Su, W. B. Jian, C. S. Chang, L. J. Chen, and T. T. Tsong, Phys.

- Rev. B **65**, 245401 (2002).
- [17] D. R. Heslinga, H. H. Weitering, D. P. van der Werf, T. M. Klapwijk, and T. Hibma, Phys. Rev. Lett. **64**, 1589 (1990).
- [18] A. R. Smith, K. J. Chao, Q. Niu, and C. K. Shih, Science **273**, 226 (1996).
- [19] S. Qin, J. Kim, Q. Niu, and C.-K. Shih, Science **324**, 1314 (2009).
- [20] C. M. Wei and M. Y. Chou, Phys. Rev. B **66**, 233408 (2002).
- [21] T. Zhang, P. Cheng, W. J. Li, Y. J. Sun, G. Wang, X. G. Zhu, K. He, L. L. Wang, X. C. Ma, X. Chen, Y. Y. Wang, Y. Liu, H. Q. Lin, J. F. Jia, and Q. K. Xue, Nat. Phys. **6**, 104 (2010).
- [22] J. H. Dil, J. W. Kim, T. Kampen, K. Horn, and A. Ettema, Phys. Rev. B **73**, 161308 (2006).
- [23] M. H. Upton, T. Miller, and T. C. Chiang, Phys. Rev. B **71**, 033403 (2005).
- [24] B. Slomski, F. Meier, J. Osterwalder, uuml, rg, and J. H. Dil, Phys. Rev. B **83**, 035409 (2011).
- [25] J. H. Dil, T. U. Kampen, B. Hulsén, T. Seyller, and K. Horn, Phys. Rev. B **75**, 161401 (2007).
- [26] Y. Liu, J. J. Paggel, M. H. Upton, T. Miller, and T. C. Chiang, Phys. Rev. B **78**, 235437 (2008).
- [27] M. Hupalo, X. Liu, C.-Z. Wang, W.-C. Lu, Y.-X. Yao, K.-M. Ho, and M. C. Tringides, Adv. Mater. **23**, 2082 (2011).
- [28] M. Becker and R. Berndt, Phys. Rev. B **81**, 205438 (2010).
- [29] I. Giaever, Phys. Rev. Lett. **5**, 464 (1960).
- [30] R. C. Dynes, V. Narayanamurti, and J. P. Garno, Phys. Rev. Lett. **41**, 1509 (1978).
- [31] T. Nishio, M. Ono, T. Eguchi, H. Sakata, and Y. Hasegawa, Appl. Phys. Lett. **88**, 113115 (2006).
- [32] D. A. Luh, T. Miller, J. J. Paggel, and T. C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **88**, 256802 (2002).
- [33] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, and J. V. Waszczak, Phys. Rev. Lett. **62**, 214 (1989).

- [34] C. Renner, A. D. Kent, P. Niedermann, Fischer, Oslash, eacute, and F. vy, Phys. Rev. Lett. **67**, 1650 (1991).
- [35] Y. X. Ning, C. L. Song, Y. L. Wang, X. Chen, J. F. Jia, Q. K. Xue, and X. C. Ma, J. Phys.: Condens. Matter **22**, 065701 (2010).
- [36] V. V. Schmidt, *The Physics of Superconductors: Introduction to Fundamentals and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 1997).
- [37] M. M. Özer, J. R. Thompson, H. H. Weitering, Phys. Rev. B. **74**, 235427 (2006).
- [38] Q. Y. Wang, et al., unpublished.
- [39] M. M. Ozer, C. Z. Wang, Z. Y. Zhang, and H. H. Weitering, J. Low Temp. Phys. **157**, 221 (2009).
- [40] W. W. Zhao, et al., unpublished.