铜氧化物高温超导中铜氧面电子结构的扫描隧道显微镜观测

窦子媛, 吕衍凤, 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, Email: xucunma@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2018-03-09; 接受日期: 2018-04-09; 网络出版日期: 2018-06-14

国家自然科学基金(编号: 11634007, 21573121)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2015CB921001)资助

摘要 铜氧化物高温超导体的超导机理是近30年来凝聚态物理研究领域的一个重大科学难题. 赝能隙和 d 波配对对称性是对铜氧化物超导体研究所得出的重要实验观察. 然而, 过去的宏观测量描述的是超导层和电荷库层性质叠加的结果; 而微观表面探测主要在实验上易获得的电荷库层进行, 无法保证其测量结果能真实表征夹在电荷库层之间的超导结构单元(CuO_2). 因此, 获得铜氧化物高温超导体的超导层 CuO_2 且对其进行直接测量是非常必要的, 对揭示其高温超导机理具有重要的科学意义. 本文综述最近五年内对铜氧化物中 CuO_2 层相关的扫描隧道显微镜研究结果, 对铜氧化物中赝能隙及其与超导电性的关系进行讨论. 这些研究为理解高温超导机理提供了重要的思路.

关键词 铜氧化物超导电性, 铜氧面, 超导能隙, 扫描隧道显微镜谱

PACS: 74.25.-q, 74.55.+v, 74.72.-h

1 引言

自从1911年超导电性^[1]被发现以来, 新的超导材料不断涌现. 但是, 超导转变温度(T_c)突破传统BCS理论预言的麦克米兰极限($\sim 40\text{ K}$)^[2,3]的超导材料只有两类, 分别是1986年发现的铜氧化物超导体和2008年发现的铁基超导体^[4-6]. 众所周知, BCS理论是基于电子与声子相互作用所形成的“库珀对”来产生超导, 超导波函数的对称性一般为各向同性的 s 波. 而过去30多年来, 铜氧化物相关的大部分实验和理论研究认为, 传统

BCS理论的电声相互作用不能解释铜氧化物超导材料所呈现的高温超导电性, 它们的库珀对形成很可能基于电子-电子相互作用以及磁涨落^[7-11]. 同时, 铜氧化物超导体一般被认为具有 d 波电子配对性, 其超导能隙不再是各向同性, 而是具有节点. 此外, 铜氧化物超导体特别是在欠掺杂区存在明显的赝能隙^[8], 与超导电性存在可能的协同或者竞争关系. 过去的研究发现, 铜氧化物超导体的母体是莫特绝缘体, 属于典型的强关联电子体系^[7], 该莫特绝缘体通过掺杂可以出现不同的电子有序态(如电荷密度波、自旋密度波、库珀

引用格式: 窦子媛, 吕衍凤, 宋灿立, 等. 铜氧化物高温超导中铜氧面电子结构的扫描隧道显微镜观测. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 087404
Dou Z Y, Lv Y F, Song C L, et al. Experimental observation of copper oxide layers in cuprates by scanning tunneling microscopy (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 087404, doi: 10.1360/SSPMA2018-00062

对密度波等)和奇特物理现象(如赝能隙、奇异金属、费米液体等)^[9-11]. 这些丰富的物理现象与高温超导电性共存和竞争造成异常复杂的相图, 并且对高温超导乃至整个凝聚态物理研究领域产生了重要影响. 目前, 铜氧化物高温超导态形成的微观机制依然没有得到真正的解决. 继续探索铜氧化物高温超导机制以及寻找具有更高超导转变温度的超导材料是超导研究领域最重要的两个研究方向.

铜氧化物是目前常压下具有最高超导转变温度的超导体. 虽然具有不同的体系, 但它们在晶体结构上非常相似, 都包含对超导起关键作用的超导结构单元(CuO_2). 这些超导层或处于不同组成的电荷库层之间, 或和电荷库层沿 c 轴交替堆垛(如无限层铜氧化物 ACuO_2). 同时, 形成库珀对的载流子来源于电荷库层的化学掺杂. 在过去三十年中, 人们通过各种实验手段(如核磁共振、低温热导、比热、穿透深度和自旋晶格弛豫率等等)来研究它们的热力学性质和电子配对对称性等. 然而, 这些材料的结构复杂性严重阻碍了对其本征性质的描述. 因为宏观测量表征的是超导层和电荷库层性质叠加的结果; 而微观表面探测手段虽然表面灵敏性高, 但测量的主要是电荷库层的性质, 其结果能否真正表征对高温超导起关键作用的超导结构单元一直存在疑问. 因此获得铜氧化物高温超导体的超导层并对其电子结构进行直接表征是非常必要的.

另一方面, 铜氧化物的层状结构特点以及过去的研究结果也在启示我们: 高温超导电性可以存在于单个 CuO_2 层中, 或者是在一个二维界面中^[12,13]. 在这样的准二维体系中, 通过对电荷库层的化学掺杂, 载流子浓度的增加会抑制反铁磁序, 在某个临界掺杂浓度下铜氧化物进入超导态^[9]. 这一过程也可以被看作是在两个不同材料之间由电荷转移所诱导的界面超导. 关于界面超导, 其理论原型是基于 Ginzburg 提出的表面超导电性^[14], 但在这方面重要的实验进展是随着薄膜生长技术(如分子束外延(MBE)、脉冲激光沉积等(PLD))的发展而逐步出现的^[15]. 结合表面敏感的相关实验技术, 针对高质量超导薄膜和异质结体系的研究工作不断发展壮大并受到越来越多的关注^[16,17]. 目前, 利用异质界面结构获得或提升 T_c 的想法已被许多实验所证实^[18-22], 如 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4/\text{La}_2\text{CuO}_4$ ^[19] 和 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ ^[20] 氧化物异质结. 这里的氧化物在化学组成和

结构上具有很好的兼容性, 易于实现原子级锐利的界面, 而这些异质界面结构已被确凿地证明是超导电性出现以及获得增强的关键. 与此同时, 界面增强的高温超导电性也能在其他异质结中实现, 尽管这些异质结所涉及的材料的化学组成和结构存在很大的不同. 单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 异质结^[22-36] 就是这一类结构体系的代表, 而且该体系的研究工作已经在国际超导界引起了重大反响, 被认为是开辟了高温超导领域的一个全新研究方向^[37-39] 的工作.

体相 FeSe 在常压下的超导转变温度为 9.4 K 左右, 对应的超导能隙为 2.2 meV^[40,41]. 但是, 在 SrTiO_3 衬底上生长的单层 FeSe 超导薄膜呈现出体材料近十倍的超导能隙^[22]. 零电阻和抗磁性实验又确定性地证明了该体系中的高温超导电性^[23,33]. 同时, 角分辨光电子能谱研究表明该体系具有独特的费米面结构(不同于其他铁基超导中, 在布里渊区中心不存在空穴型费米面), 其超导能隙直到 65 K 才消失^[24-26]. 原位四探针电输运测量结果则初步表明, 该体系具有超过 100 K 的超导转变温度^[27]. 目前, 大多数的实验结果认为, 单层 $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$ 体系的高温超导电性是由界面电荷转移和界面增强电声耦合共同作用的结果^[22,24,28,32-36,42]. 这些研究开启了通过界面工程设计高温超导体的新时代, 也为理解铜氧化物和铁基超导体高温超导机理提供了新的思路^[43]. 也就是说, 超导电性可以通过设计异质结来实现: 异质结中一种材料为导电层, 提供高密度的载流子; 而电子配对的“媒介”则存在于另一具有高的 Debye 温度和强的电声相互作用结构层中.

关于铜氧化物超导体在费米面上出现能隙节点的 d 波配对对称性, 已经被许多体或者表面敏感的实验技术所研究, 其中包括表面敏感的扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscopy, STM)和扫描隧道谱(Scanning Tunneling Spectroscopy, STS)研究^[43]. 以 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) 体系为例, 其结构示意图如图 1(a) 所示. 铜氧化物被解理后往往露出了其电荷库层, 即 BiO 面(图 1(b)). 而该表面上的 STS 隧穿谱呈现出一个在费米能级附近态密度的压制, 如图 1(c) 所示. 这个特点与铜氧化物超导体中的 d 波配对对称性是一致的. 但是, 这些结果是否已真正地反映铜氧化物超导结构单元 CuO_2 层的本征性质呢? 目前, 图 1(c) 中的扫描隧道谱只是揭示了铜氧化物中存在的 V 形的能隙. 那么, 如何发展实验技术来实现对铜氧化物的 CuO_2 超导层

图 1 (网络版彩图)(a) Bi-2212单晶结构示意图, 其中灰色的平行四边形显示了Bi-2212晶体易于被解理的表面位置; (b) Bi-2212解理后表面的STM形貌图(50 nm×50 nm, $V=1.5$ V, $I=30$ pA); (c) Bi-2212解理后表面的隧穿谱. 隧穿条件: $V=0.2$ V, $I=400$ pA^[44]

Figure 1 (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 of the as-cleaved Bi-2212 cuprate, showing the terminating BiO planes ($V=1.5$ V, $I=30$ pA). (c) Tunneling spectra on the as-cleaved Bi-2212 surface. Set point: $V=0.2$ V, $I=400$ pA^[44].

进行直接探测呢? 尽管这方面的工作意义很大, 但在实验上却是很难做到的. 因为CuO₂作为铜氧化物的主要结构单元, 通常位于电荷库层之间. 可喜的是, 在过去几年里, 研究者们已经开始尝试结合“自下而上(氙离子轰击和退火)”或者“自上而下(MBE)”等途径制备并裁剪CuO₂层有关的表面和界面结构, 并利用STM/STS实验手段对其电子结构进行有效的原位测量^[43–46]. 此外, 研究者还利用横截面STM对组成铜氧化物的不同原子层进行直接研究^[47]. 以上实验结果已引起了铜氧化物超导研究领域的极大关注, 尤其在赭能隙的起源以及与超导电性的关系、超导电性的配对对称性研究方面取得了重要进展. 下面我们将逐一介绍这些具体进展.

2 Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}和Bi₂Sr₂CuO_{6+δ}中赭能隙和超导能隙研究

在图1(a)所示的铜氧化物Bi-2212的结构中, 其电荷库层(BiO和SrO)与超导层(CuO₂)在 c 方向上交替堆垛, 形成重复单元; 相邻BiO面之间以弱的范德瓦尔斯力接触, CuO₂层位于BiO层下面4.5 Å处. 因铋基铜氧化物单晶材料易生长和解理, 所以它是被实验研究最多的体系. 之前表面敏感的测量手段如STM^[48]、角分辨光电子能谱(Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy, ARPES)^[49]等都是在BiO层上进行的, 在BiO和SrO层是绝缘性的前提下^[50], 研究者普遍认为这些测量结果是CuO₂层性质的反映. 这一观点与理论计算所得到的金属性不符, 存在很大争议, 电荷库层呈绝缘性

的假设并没有可靠的实验证据.

2015年, 清华大学物理系薛其坤研究团队^[44]利用Ar⁺离子轰击和臭氧气氛下退火相结合的实验技术, 首次成功地制备出组成Bi-2212铜氧化物超导体的所有氧化物原子层(BiO, SrO和CuO₂), 并在此基础上利用原位的低温扫描隧道显微镜/谱系统研究了它们各自的电子结构. 整个实验是在一套超高真空-分子束外延-极低温-强磁场-扫描隧道显微镜系统中完成的, 并配置了臭氧制备系统、离子束刻蚀等实验装置. 所用的样品是最优掺杂的Bi-2212单晶(由美国布鲁海文国家实验室顾根大教授提供), 其超导转变温度 T_c 约为91 K. 样品首先在真空中被解理, 经原位低温STM观察, 其表面具有条纹状超结构(Supermodulation), 为典型BiO层终止的Bi-2212表面, 如图1(b)所示. 相应的STS谱显示了一个V形的赭能隙, 其大小(Δ_p)平均为36 meV, 证明了该样品接近最优掺杂. 与之前研究类似, 整个BiO面上的电子结构存在很大的不均匀性. 经过多次Ar⁺离子刻蚀和退火后, Bi-2212表面的形貌发生了很大的变化. 尽管条纹状的超结构依然存在, 但出现了不同高度的层表面, 如图2(a)所示. 图2(b)为基于大约30幅形貌图统计所给出的高度分布图, 图中有7个明显的峰位. 将峰位之间的高度差与晶体结构比较后可发现, 这7个峰位分别对应于7个不同的原子层, 从上往下依次是BiO(II)-BiO(I)-SrO(I)-CuO₂(I)-CuO₂(II)-BiO(II)-BiO(I)层. 两个相邻的BiO(I)高度差为15.3 Å, 与Bi-2212的半个单胞的高度15.35 Å相匹配. 形貌中两种主要的台面BiO(I)和SrO(I)高度差为3.1 Å, 接近理论值2.7 Å. 这种微小的差异可能是由于电子态

图 2 (网络版彩图)(a) Bi-2212经过Ar⁺离子刻蚀和退火后的STM形貌图($V=1.5$ V, $I=30$ pA), 显示出不同的终止表面; (b) 不同终止面的表现观高度分布图^[44]

Figure 2 (Color online) (a) STM topographic image of the as-sputtered and annealed Bi-2212 cuprate, showing various terminating planes ($V=1.5$ V, $I=30$ pA); (b) frequency distribution of apparent topographic height, color coded to match those in (a). The zero of topographic height has been deliberately chosen for the top BiO(I) plane^[44].

产生的, 但所有这些误差小于 $0.5 \text{ \AA}$, 远小于Bi-2212最近邻原子层的高度差($1.7 \text{ \AA}$). 因此, 该实验利用STM形貌高度差准确地确定了获得的不同原子层, 首次提供了对组成Bi-2212铜氧化物超导体中每个氧化物原子层进行直接探测的机会.

现在已经获得了组成Bi-2212的每一原子层, 那么每一层的电子结构究竟如何? 它们与超导电性有何关联呢? 在回答这些问题前, 该实验首先讨论了经Ar⁺离子刻蚀后的样品通过在 500°C 和超高真空条件下退火的特点, 特别关注暴露出的CuO₂层. 图3描述了其典型的STS谱, 表现为关于费米能级不对称的U形能隙, 这与BiO层上典型的V形能隙完全不同. 其中, BiO面上费米能隙的大小为 $\sim 100 \text{ meV}$ (图3(a)), 说明此时样品处于欠掺杂区域. 在CuO₂面上观察到的U形能隙尺度大于 60 meV (图3(b)), 与样品的超导转变温度(91 K)明显不相符, 它更像是绝缘能隙. 这说明该能隙可能是在Ar⁺离子刻蚀和高温退火的过程中CuO₂层表面失氧所产生. 值得说明的是, 这里CuO₂层上的特征能谱与之前Yazdani研究组^[51]在偶然获得的CuO₂层上测得的STS非常类似. 该研究组提出这一U型能隙有可能源于CuO₂层电子的轨道对称性对隧穿过程的影响, 又或者是表面与针尖的库仑阻塞效应. 前者与本文在CuO₂层上获得的实验数据不符合^[43,47], 后者也不被该研究组的数据所支持. 因为库仑阻塞效应会使能隙大小依赖于表面与针尖之间的电容, 而Yazidani研究组获得的U形能隙的形状稳定, 与表面与针尖的间距无关. 另一方

图 3 (网络版彩图)Bi-2212表面经Ar⁺离子刻蚀和超高真空退火后的扫描隧道谱. (a) BiO(I)面; (b) CuO₂(I)和CuO₂(II)面^[44]

Figure 3 (Color online) STM spectra measured on (a) BiO(I), (b) CuO₂(I) and CuO₂(II) planes. The sample is the as-sputtered and UHV annealed Bi-2212 single crystal. The fact that the PG occurred to be anomalously large ($\Delta_p > 100 \text{ meV}$) on BiO(I), together with the vanishing pronounced peaks at the gap edges, indicates the sample is in underdoped regime. Setpoint: $V=0.2$ V, $I=50$ pA^[44].

面, 他们观察到的U形能隙很大, 而且它在正负偏压处的峰位关于费米能级是不对称的, 因此不能被认为是超导能隙. 它可能是由于解理而引起的CuO₂面掺杂量很低所产生. 这一点与图3中观察到的现象是一致的.

为了研究Bi-2212样品中有关超导的性质, Ar⁺刻蚀之后的样品需要在 450°C 臭氧氛围中退火, 直到样品表面恢复到最优掺杂, 即BiO层上的STS谱恢复到刚解理的状态(图1(c)). 图4为经过Ar⁺离子刻蚀并在 450°C 臭氧氛围中退火使表面恢复到最优掺杂后不同表面的原子结构和扫描隧道谱. Bi-2212中不同原子层表面原子分辨图像具有共同的特征, 即周期为 $26 \text{ \AA}$ 的非公度条纹^[48], 面内晶格常数为 $3.8 \text{ \AA}$, 分别是Bi, Sr, Cu原子的周期排列, 且没有形成表面重构, 因此可以用每一原子层上的STS谱来表征材料的性质. 如图4(f)-(j)所示, BiO层上出现关于费米能级对称的V形费米能隙, 与SrO层和CuO₂层的STS谱线截然不同. 而两个CuO₂面的STS谱都表现出双能隙结构, 与BiO面上观察到的费米能隙是不同的. 这表明, 之前关于“BiO层上测得的电子结构直接反映CuO₂层性质”这一结论是不正确的.

从晶体结构上看, 夹在BiO(I)和CuO₂(I)之间的SrO(I)层可能会提供更多的关于超导层的信息. 实际上,

图 4 (网络版彩图)(a)–(e) Bi-2212经 Ar^+ 离子刻蚀和退火后获得的不同终止面的STM形貌图, 图中的正方形标记出每个终止面的面内晶胞大小, 均为 $3.8 \text{ \AA}$; (f)–(j) 不同终止面的隧穿谱. 其中赝能隙和超导能隙的位置分别用黑色和蓝色的箭头标记出来^[44]

Figure 4 (Color online) (a)–(e) Topographies ((a)–(d) $V=0.2 \text{ V}$, $I=150 \text{ pA}$; (e) $V=0.1 \text{ V}$, $I=200 \text{ pA}$) and (f)–(j) electronic spectra on various planes of BiO(I), SrO, CuO_2 (I), CuO_2 (II), and BiO(II) in Bi-2212, respectively. Set point: $V=0.2 \text{ V}$, $I=400 \text{ pA}$, except for (h) $I=200 \text{ pA}$. White squares mark the respective in-plane unit cells of every exposed planes, with a periodicity of $3.8 \text{ \AA}$. Black and blue arrows indicate the PG and superconducting gap in different energy scales, respectively. The VHS on the SrO plane lies near E_F .

SrO(I)层上的STS谱表现为费米能级附近态密度有明显的增强, 即形成范霍夫奇点(VHS). 而且这一现象在SrO(I)层上普遍存在, 说明SrO(I)层为金属性的, 与以前认为SrO层是绝缘层的观点相悖, 类似的VHS也在Bi-2201中被发现^[52,45]. SrO(I)层在Bi-2212中的作用是电荷库层, 由于金属性SrO(I)层的存在, 隔开了BiO(I)和 CuO_2 (I)层, 使得BiO(I)层的赝能隙与 CuO_2 层的超导电性不存在必然的联系. 值得注意的是, SrO(I)层上的VHS是在Bi-2212经过臭氧氛围退火、恢复超导电性后才出现的, 说明VHS的出现与SrO(I)层中的间隙氧掺杂密切相关. 此前在BiO层进行测量时, 没有观察到下层SrO(I)层上的VHS, 这是因为BiO(I)层的赝能隙占有主导地位. 由此也可推断BiO(I)层的赝能隙可能就是其本身的性质, 而与 CuO_2 层无关.

为了进一步证明这一论断, 研究者研究了位于BiO(I)层之上的 $3.2 \text{ \AA}$ 处的BiO(II)层; 远离其他层面并与下层呈范德瓦尔斯结合, BiO(II)更能反映BiO层的本征性质. 如图4所示, BiO(II)层上具有与BiO(I)层相似的V形赝能隙, 只是能隙尺度更大. 如果只考虑赝能隙 $2\Delta_p$ 与 T_c 的线性关系, 这两种赝能隙不应有区别. 由于间隙氧可实现空穴掺杂^[53], 在晶体结构上BiO(I)更靠近SrO(I)层, 得到了更多的空穴, 因此其赝能隙更小.

此外, 在MBE生长出的BiO岛上也观测到了类似的赝能隙. 这一现象更是支持赝能隙存在于铋氧化物中的观点. 而在Bi-2212中所观察到的赝能隙是BiO层的固有性质, 与Bi-2212的超导电性没有直接的关系.

为了验证以及推广以上结论, 研究者也对 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi-2201)单晶(由中国科学院物理研究所周兴江研究组提供)进行了 Ar^+ 离子刻蚀和退火, 并将STM测量结果与Bi-2212上的结果进行了细致的比较^[45]. 经真空解理后, STM图像显示的是清洁的Bi-2201表面, 即Pb掺杂的BiO层终止面. 相应的STS谱表明其在费米能级处有一个明显的态密度增强, 出现VHS特征, 与样品具有 4 K 的超导转变温度并处于过掺杂区域相符合^[52]. 如图5(b)所示, 经过 Ar^+ 离子刻蚀和退火后, Bi-2201表面上也出现了不同高度的原子层表面, 从上到下可分别记为BiO(I)-SrO(I)- CuO_2 -SrO(II)-BiO(II)-BiO(I')层. 相比于Bi-2212, Bi-2201少了Ca层和一个 CuO_2 层(图5(a)). 这里, CuO_2 层的上下均为SrO层, CuO_2 层与SrO层中的O共同构成 CuO_6 八面体, 与Bi-2212中的 CuO_5 金字塔结构相似. 但可能由于 CuO_2 层与SrO层耦合较强, 经 Ar^+ 离子刻蚀后的Bi-2201表面上没有得到暴露的 CuO_2 层. 此外, 与前述实验相同, 刻蚀后所获得的Bi-2201的各个原子层表面上均没有表面重构, 因此

图 5 (网络版彩图)(a) Bi-2201晶体结构; (b) 经过溅射和退火后的STM形貌图(100 nm×100 nm, $V=1.5$ V, $I=30$ pA), 显示出不同的终止表面^[45]

Figure 5 (Color online) (a) Schematic crystal structure of Bi-2201, with the gray parallelogram indicating the easily cleaved BiO planes. The CuO_6 octahedra is cyan-colored. (b) STM topography (100 nm×100 nm, $V=1.5$ V, $I=30$ pA) of the Ar^+ bombarded and annealed Bi-2201 cuprate superconductor, exposing four constituent planes of BiO (I), SrO(I), BiO(II), and BiO(I') ^[45].

仍然可以用每一原子层上的STS谱来代表其体材料的性质.

图6总结了Bi-2201随不同处理过程BiO(I), SrO(I), BiO(II), BiO(I')四种原子层表面上的STS谱的变化, 其中图6(a)–(d)显示的是Bi-2201样品经 Ar^+ 离子刻蚀、真空退火后的STS结果, 图6(e)–(l)显示的是继上一步在臭氧氛围退火两次后的STS结果, 图6(m)–(p)显示的是继上一步在真空轻微退火、减少间隙氧掺杂之后的STS谱. 如图6(a)–(d)所示, SrO层呈现出U形绝缘能隙, BiO层的STS谱类似于费米能隙. 这一现象是由于真空退火引起间隙氧掺杂浓度减少, 与相当条件下的Bi-2212中的结果类似. 如果又在臭氧气氛下退火, 再增加间隙氧掺杂浓度, 其超导性质会因此恢复, 即BiO层上的STS谱线恢复到刚解理的状态^[52,54–56], 如图6(e)–(l)所示.

通过研究对比不同退火条件下Bi-2201各原子层表面STS谱的变化, 可以得出三个重要结论: 第一, 退火后BiO层和SrO层均可出现费米能隙, 且BiO(II)层上的费米能隙有时比BiO(I)层上最优掺杂情况下的费米能隙更加清晰. 这充分地说明了新鲜解理的Bi-2201单晶表面的BiO层上的费米能隙是BiO层自身性质的反映. 类似的费米能隙也存在于 $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ 界面^[57]和K掺杂的 Sr_2IrO_4 ^[58,59]单晶表面(终止面为SrO), 尽管后者体系并没有确切证明存在超导电性. 目前, 虽然费米能隙的物理机理需要继续探索^[60–62], 但可以推断的是, 费米能隙很

可能是复杂金属氧化物受载流子掺杂调控后所表现出的特征. 第二, 经过臭氧退火后, BiO(I), BiO(I')原子层均出现费米能级处的态密度的增强, 即VHS特征, 而在SrO层上一直表现为费米能隙. 这一点与Bi-2212的情况不同, 说明向 CuO_2 层掺杂载流子的电荷库层这一角色, 可以由组成铜氧化物的不同的原子层来充当, 即在Bi-2201中电荷库层主要是BiO层, 而Bi-2212中主要是SrO层. 考虑到VHS的出现与臭氧退火条件有紧密的关系, 可以认为VHS与间隙氧掺杂有关. 第三, BiO(II)层上的费米能隙比BiO(I)和BiO(I')层上最优掺杂情况下的费米能隙更加清晰, 其明显的下沉隆起特征与Bi-2212及Bi-2223的费米能隙谱相似^[54–56]. 根据之前的研究结果, Δ_p 和 $T_{c,\text{max}}$ 随原胞中 CuO_2 层数目 n 的变化呈线性增加. 因此, Bi-2201中BiO(II)层上的这个相对较大的费米能隙的出现再次证明了费米能隙与铜氧化物超导电性的不相关性. 进一步的实验表明, 样品真空退火后, VHS相继变弱, 且随进一步的真空退火而逐渐演化成为费米能隙. 由此可确定费米能隙、VHS与氧掺杂的关系, 即相对于费米能隙, VHS将出现在有更多的间隙氧掺杂的原子层.

以上结果会产生一个很自然的疑惑: 既然Bi-2201与Bi-2212晶体结构相似, 那么VHS出现的原子层为什么不同呢? 不同原子层扮演的电荷库层又如何影响超导转变温度呢? 一般而言, 材料中的晶格畸变与间隙氧掺杂密切相关, 畸变越严重越容易容纳间隙氧. 通过仔细研究Bi-2201与Bi-2212的晶格畸变, 发现它们在 c 方向上的起伏是不同的, 如图7所示. 具体而言, Bi-2201中BiO层比SrO层高, 而Bi-2212中SrO层比BiO层高. 这一结论也就表明, VHS出现的原子层之所以不同, 是因为晶体结构中畸变的区域不同, 而晶体结构会决定其性质. 在Bi-2201晶体结构中, BiO面在 c 方向距离超导层 CuO_2 面稍微远些, 中间夹着SrO面, 这就导致了BiO面作为电荷库层对 CuO_2 的掺杂效率比SrO面的差. 考虑到高温超导的出现是因为载流子掺杂到 CuO_2 面上, 而Bi-2201的电荷库层是BiO面, Bi-2212的电荷库层是SrO面, 由此造成了Bi-2201的最高转变温度要低于Bi-2212的最高转变温度. 事实上, 对于没有元素替换的Bi-2201, 其最高超导转变温度不到20 K; 即使是La部分替换Sr的Bi-2201($\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$)的样品, 其超导转变温度也只能达到~30 K($x=0.4$). 这种现象出现的原因在于 La^{3+} 替换 Sr^{2+} 之后, 在SrO面上形成了正电中心, 能够吸引更多的氧离子 O^{2-} , 从而提高了

图 6 (网络版彩图) 经过 Ar^+ 离子刻蚀和不同退火条件处理后 Bi-2201 单晶不同终止面的隧穿谱. (a)–(d) 在超导真空 500°C 温度下退火; (e)–(h) 在 18000 Langmuir 臭氧气氛以及 450°C 温度下退火; (i)–(l) 在另一个 18000 Langmuir 臭氧气氛以及 450°C 温度下退火; (m)–(p) 在超导真空 400°C 温度下退火. 图中黑色箭头指示了超导能隙的能量位置^[45]

Figure 6 (Color online) Representative differential conductance dI/dV spectra on the exposed BiO(I), SrO(I), BiO(II), and BiO(I') constituent planes of the Ar^+ bombarded Bi-2201 single crystal, followed by a sequence of (a)–(d) UHV annealing at 500°C , (e)–(h) ozone exposure of 18000 Langmuir, (i)–(l) additional ozone exposure of 18000 Langmuir, and (m)–(p) UHV annealing at 400°C . Black arrows denote the energy positions of the PG. The VHS close to E_F is found on BiO. Set point: (a)–(l) $V=0.2$ V, $I=200$ pA; (m), (p) $V=0.05$ V, $I=250$ pA; (n), (o) $V=0.1$ V, $I=250$ pA^[45].

氧掺杂浓度, 给 CuO_2 提供了更多的载流子, 提高了超导转变温度.

3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 中超导能隙研究

图4给出了 Bi-2212 中 CuO_2 层的 STS 谱, 具有双能隙结构. 图8更详细地显示了在 $\text{CuO}_2(\text{II})$ 层上 4 nm 范围内的 STS 线谱, 进一步确认了在 CuO_2 表面上双能隙结

构的普遍存在. 这种双能隙在 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 和其他铋系铜氧化物中也有过相关报道^[55,63,64]. 通常, 这里较大的能隙对应于超导能隙, 其尺度会随着空穴浓度的增大而减小. 前面已讨论了不同实验条件下 Bi-2212 不同原子层上 STS 谱的变化. 综合结果可以看出, CuO_2 表面上出现的大的能隙就是超导能隙, 而且它与 BiO 层的超导能隙具有同一起源. 对于 CuO_2 层的 STS 谱中的较小能隙 (Δ), 在温度升高到 78 K (接近超导转变温度) 时会完全

图 7 (网络版彩图) (a) STM图像分别显示了Bi-2212的BiO面和SrO面的结构褶皱; (b) Bi-2212和Bi-2201两个晶体的BiO面和SrO面结构褶皱大小对比; (c) STM图像分别显示了Bi-2201的BiO面和SrO面的结构褶皱^[45]

Figure 7 (Color online) (a) STM topographies ($V=0.2$ V, $I=150$ pA, $10\text{ nm}\times 10\text{ nm}$) showing the structural buckling of the BiO and SrO planes in Bi-2212. (b) Measured structural buckling amplitude on the BiO (blue down triangles) and SrO (red up triangles) planes of Bi-2201 and Bi-2212, namely, the maximum height difference of plane subtracted STM images. Each triangle is obtained by estimating the structural buckling amplitude from one STM topography, while the heights of the blue- and red-colored bars denote the averaged buckling amplitude for the BiO and SrO planes, respectively. Such measurements contain the atomic corrugation, which should be the same as in Bi-2201 and Bi-2212. (c) STM topographies ($6\text{ nm}\times 6\text{ nm}$, $V=0.1$ V, $I=30$ pA) on the exposed BiO and SrO planes in Bi-2201 [45].

图 8 (网络版彩图)(a) 4.2 K温度下 $\text{CuO}_2(\text{II})$ 面上4 nm长度上采集的隧穿谱, 其中两条垂直的虚线标记出超导能隙的能量位置; (b) 78 K温度下 $\text{CuO}_2(\text{II})$ 面上的隧穿谱^[44]

Figure 8 (Color online) (a) Differential conductance dI/dV spectra acquired along a 4-nm trajectory on a $\text{CuO}_2(\text{II})$ plane at 4.2 K. The two vertical dashes indicate both edges of the superconducting gap. Setpoint: $V=0.2$ V, $I=400$ pA. (b) Three tunneling spectra on distinct $\text{CuO}_2(\text{II})$ planes at 78 K. Setpoint: $V=0.2$ V, $I=100$ pA. The spectra have been vertically offset for clarity [44].

消失. 但是, 此时其赝能隙依然存在. 这也说明了较小的能隙确实与超导电性存在关联, 双能隙结构中的小能隙 Δ 代表着Bi-2212的超导能隙. 通过统计大量的实验数据, 发现超导能隙 $\Delta\sim(15\pm 4)\text{ meV}$. 利用 $T_c=91\text{ K}$ 可估计出 $2\Delta/k_B T_c=3.8\pm 1.0$, 这与 BCS理论数值(3.53)非常接近.

以上现象说明铜氧化物的超导能隙仅仅存在于 CuO_2 层; 而之前在BiO面上观察到的赝能隙起源于BiO本身, 与 CuO_2 原子层超导或超导电性无直接的关联. 但值得注意的是, 之前Levy等人^[65]利用低温STM曾在

Bi-2212样品的表面上观察到磁通晶格, 表明在BiO面上的STS谱包含一定的超导信号, 这与磁场下磁通中心能隙受到了抑制相一致. 但同时, 他们的实验数据也显示赝能隙在磁通中心依然明显存在. 这也说明赝能隙确实区别于超导能隙, 并非反映了超导结构单元 CuO_2 层的属性. 总之, 对铜氧化物铜氧面电子结构进行直接观测的这些实验结果对赝能隙的解释提出了严重的挑战, 如果上述结果在其他铜氧化物高温超导体中得到进一步证实, 将会对高温超导机理的解决具有重要的推动作用. 此外, 以上结果还告诉我们, 实现对

铜氧化物不同原子层的制备是非常有意义的工作. 即使铜氧化物的结构复杂, 研究者依然可以对不同原子层尤其是 CuO_2 层的性质进行研究, 这必将为解释赭能隙的起源以及其与超导的关系等高温超导研究中所关注的核心问题提供了非常有价值的实验数据. 最后, 还需说明的是, 以上结果都是在垂直于 $\text{Bi-2212}(001)$ 表面的方向上, 利用 Ar^+ 离子轰击自上而下剥离 Bi-2212 表面后而获得的实验结果. 如果利用STM能对 Bi-2212 单晶的横截面进行测量, 同样也能实现对其不同的原子层的电子结构进行研究.

4 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 的横截面STM研究

2016年, 复旦大学封东来研究组^[47]利用STM/STS对 Bi-2212 和 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO)的横截面电子结构进行了测量(图9(a)), 尤其是同时研究了YBCO(100)和(110)面的横截面隧穿谱. 可以说, 这是在更接近块体材料的状态下用STM/STS直接测量了 CuO_2 层和其他原子层的电子态, 并发现了铜氧化物的电子结构在晶体 c 轴方向上存在着纳米尺度内的强烈变化.

该实验所用 Bi-2212 和YBCO单晶的 T_c 均为88 K.

图9(b)是 Bi-2212 (100)单晶的形貌图, 整体表面的粗糙度小于1 nm, 相对于理想的(100)面局部表面的倾斜角度小于 7° . 图9(c)和(d)是分别沿[001]方向1 nm范围内的STS线谱(30个点谱, 如图9(b)白线位置所示). 这些STS谱在1 nm范围内变化剧烈, 表现出很强的空间依赖性. 图9(c)中最下面的谱线(点谱1)显示出一个具有零电导的大能隙, 其底部的平整部分超过 ± 25 meV. 随后, 在1 nm长度内, STS谱逐渐演化为只有14 meV的V形能隙(图中点谱15). 由于沿 $\text{Bi-2212}(100)$ 的 c 方向上1 nm的范围内可以包含多个原子层, 因此这些谱线的变化可以代表着不同原子层的电子结构. 图9(e)是从200多条谱线中选出的具有代表性的STS谱, 约2/3的测量结果如图9(e)中点谱1–4所示, 其能隙具有 $\pm 10 - \pm 25$ meV平整底部的线形. 这里能隙的大小是由平整底部外的尖峰(定义为相干峰, 如黑色垂线所示)所确定, 约为20–40 meV. 此外, 许多谱线还显示了较高能量的尖峰, 大小约为60–90 meV(如红色垂线所示), 它们可能对应着更大的能隙. 其他的STS谱显示出V形能隙, 如图中点谱5和6所示, 大小通常是13–18 meV. 值得注意的是, 在此之前的 Bi-2212 晶体的横截面STM研究中也曾观察到V形能隙或圆底能隙, 但还没有观察到具有零态密度的平底U形能隙^[66,67].

图9 (网络版彩图)(a) Bi-2212 晶体结构示意图(半个单胞); (b) Bi-2212 晶体被解理后的STM形貌图; (c)–(d) 沿着(b)图中的两条线的隧穿谱; (e) 代表性的隧穿谱, 测量温度为4.5 K^[47]

Figure 9 (Color online) (a) Cartoon of half a unit cell in the Bi-2212 crystal structure. (b) Topographic image ($V=1$ V, $I=30$ pA) of an area of $4\text{ nm} \times 4\text{ nm}$ on the cleaved Bi-2212 (100) plane. The scan orientation is marked by black arrows. Note that since the image is not atomically resolved, there might be a slight angular misalignment from the marked orientation. (c), (d) The STS spectra (setpoint: $V=100$ mV, $I=150$ pA, $\Delta V=2$ mV) taken along the cuts marked in (b), offset vertically for clarity. (e) Representative STS spectra. Horizontal bars indicate the zero position of dI/dV . Black vertical lines indicate the gap edge or coherence peaks. All of the spectra (including the spectra shown in Figures 3 and 4) are measured at 4.5 K^[47].

U形能隙的出现通常意味着材料具有完全能隙的超导性. 但是, 各向异性超导体的隧穿谱可能取决于隧穿方向. 这是因为速度垂直于表面的电子隧穿的几率将会更大. 为确认这种STS谱线随空间变化的现象是否为Bi-2212所独有, 同时也为检查能隙是否存在各向异性, 研究者们又进行了如下实验: 第一, 用同样的研究手段观察YBCO(100)单晶的横截面的电子结构, 也得到了具有平整底部的U形能隙和相干峰的STS谱, 而且在几个纳米的距离内逐渐演化为V形能隙(如图10(b)所示). 在典型的U形能隙中, 相干峰之间的平整底部约为 ± 25 meV. 同时也观察到一些具有平整底部但相干峰不对称的小能隙, 其大小约为10–35 meV; 第二, 用同样的手段研究了沿(110)面解理的YBCO的STS谱. 解理后的YBCO(110)面的形貌图整体粗糙度小于0.31 nm, 在沿 c 方向几个纳米的范围内的STS谱同样展现出具有明显相干峰的U形能隙, 如图10(c)所示. 这些能隙的大小也随空间而变化, 但明显小于(100)面上的能隙^[47].

目前, 铜氧化物的横截面STM研究工作还很少, 还存在一些阻碍或者未知的问题, 例如难以获得铜氧化物横截面的原子分辨图和表面形貌, 是否有表面重构和缺陷等问题, 都值得进一步的研究和探索. 然而, 以上的STM/STS研究结果明确地反映出, Bi-2212和

YBCO的低能电子结构具有强烈的层间依赖性. 研究结果对之前的铜氧化物研究工作同样提出了质疑. 此外, 在两种铜氧化物超导体中都发现了两类能隙, 即具有相干峰的U形大能隙和费米能级处态密度为零的V形小能隙. 这种不均匀性的起源(尤其是针对U形大能隙)还需要进一步研究, 例如隧穿矩阵元的作用、非局域性的影响、各种电子有序相(电荷密度波和 s 波形式的配对密度波等)在铜氧化物中竞争的结果^[68–70]等等. 而Bi-2212和YBCO上观察到的V形能隙, 也有可能来自于 CuO_2 层或 CuO 链的近邻效应, 即由位于 CuO_2 层中大的U形能隙通过近邻效应产生.

以上铜氧化物横截面的STM/STS测量结果表明, 铜氧化物的不同原子层可能具有不同的超导能隙, 这与采用 Ar^+ 离子轰击而获得的Bi-2212不同原子层表面的实验结果是一致的. 我们知道, 铜氧化物的 d 波对称性能隙的一个重要标志是它的节点, 给出了最低温度下费米能级处有限的态密度^[71–73]. 但是, YBCO(100)和(110)面上呈现的U形能隙显然难以用具有节点的 d 波配对来解释. 研究者已尝试了多种办法来拟合YBCO(100)和(110)面上的隧穿谱, 但都不可能同时在(100)和(110)面上得到无节点的各向异性的超导能隙, 还需要进一步的实验和理论研究来充分理解这些结果.

图 10 (网络版彩图) (a) YBCO晶体结构; (b) YBCO(100)表面的STS谱; (c) YBCO(110)表面的STS谱. 隧穿条件: $V=80$ mV, $I=100$ pA, $\Delta V=2$ mV^[47]

Figure 10 (Color online) (a) Cartoon of the YBCO crystal structure; (b) representative STS Spectra taken on the cleaved YBCO (100) surface; (c) representative STS spectra taken on the cleaved YBCO (110) surface. Setpoint: $V=80$ mV, $I=100$ pA, $\Delta V=2$ mV ^[47].

5 总结与展望

目前, 利用STM/STS已经实现了对Bi-2212单晶不同原子层的电子结构研究, 其电荷库层主要表现为赝能隙行为, 超导能隙只出现在CuO₂原子层上. 这里也应该指出, 在Ar⁺离子轰击自上而下获得的CuO₂表面上所观察到的超导能隙存在于双能隙结构中. 这可能是受整个体系具有大的赝能隙背景的影响, 超导能隙在费米能附近呈现为V形. 但在横截面STM研究中, U形或者V形的单能隙隧穿谱都可以在CuO₂表面上被观察到, 其中V形能隙被解释为可能是由位于CuO₂层中大的U形能隙通过近邻效应而产生.

铜氧化物超导体中被观察到U形隧穿谱的实验事实, 很难在d波配对图像框架下所理解, 对之前d波配对对称性实验结果提出了严重挑战. 对比之下, U形的隧穿谱通常出现在各向同性的s波配对对称性的超导体中. 最近, 清华大学薛其坤研究团队还开展了利用STM探针直接探测铜氧化物结构的研究工作^[43]. 利用臭氧辅助的MBE生长技术, 他们在解离后的Bi-2212表面上成功生长了一个单层的CuO₂薄膜(如图11(a)–(b)所示). 与体相的铜氧化物超导体里三明治型的CuO₂层不同的是, 新生长的单层CuO₂存在于表面, 为利用STM和ARPES等表面敏感的实验技术进行直接测量打开了又一新的路径. 在这一外延生长的CuO₂薄膜上, 研究者们利用原位的低温STS证明了其超导能隙表现为U形谱, 具有明显的相干峰(如图11(c)所示). 此外, 这样的无能隙节点的超导电性, 不会受到K, Cs和Ag等非磁性杂质原子散射的影响. 目前, 研究者们对单层

CuO₂的无能隙节点的超导电性提出了不同的解释, 认为这可能是单层外延CuO₂膜所特有的一个新超导态, 或者是由于隧穿矩阵元效应、近邻效应所引起^[74–76]. 这些解释都还有待于更多的实验验证. 值得指出的是, 在单层CuO₂/Bi-2212体系中所观察到的无能隙节点的超导电性最可能代表铜氧化物超导体的本征性质. 特别是, 体相铜氧化物也曾显示出U形谱; 而以前研究所获得的V形谱主要来自于铜氧化物解理面(电荷库层)上的结果, 不能简单地归结于CuO₂的性质. 针对单层CuO₂/Bi-2212异质结构的无能隙节点的超导电性现象, 薛其坤教授在论文^[43]中提出了电荷调制掺杂的二维空穴液体(Two Dimensional Hole Liquid, 2DHL)模型来进行解释, 同时还可以用于解释复杂的铜氧化物相图^[43]. 该模型既兼顾了过去已被认可的铜氧化物体系中的电荷转移而产生高温超导的图像, 也与半导体高电子迁移率晶体管中(如Al_xGa_{1-x}As/GaAs超晶格)的电荷转移机制殊途同归^[77]. 如果该模型被证实, 这将为合成新的高温超导材料指出一个明确的方向. 另外, 在铜氧化物体相材料中, 具有平面结构的112相超导体(如SrCuO₂)的终止表面即为CuO₂^[78], ARPES研究已经揭示出无能隙节点的超导能隙^[79]. 如果能对该体系开展STM等相关研究, 将可以对SrCuO₂中铜氧面结构进行直接测量, 这对理解铜氧面的原子结构、电子结构甚至高温超导机理有重要的意义^[80].

最后再次强调的是, 界面超导研究, 尤其是在两种不同材料之间的电荷转移所引发的界面超导研究, 对高温超导电性理论有着重要的启示. 发展不同的异质结构和界面制备工程为设计新的超导体以及理解其

图 11 (网络版彩图)(a) 在Bi-2212晶体表面生长的单层CuO₂薄膜的STM形貌图, 其中箭头指示了没有被覆盖的BiO表面; (b) 单层CuO₂薄膜的原子分辨图像, 其正方形晶格常数为3.8 Å; (c) 单层CuO₂薄膜表面的隧穿谱

Figure 11 (Color online) (a) STM topography ($V=1.5$ V, $I=20$ pA, $40\text{ nm}\times 40\text{ nm}$) and schematic view of monolayer CuO₂ films on the Bi-2212 substrate. The arrow indicates the uncovered BiO surface; (b) STM topography ($V=0.5$ V, $I=15$ pA, $10\text{ nm}\times 10\text{ nm}$) of the CuO₂ films showing a square lattice with Cu-Cu spacing of 3.8 Å; (c) dI/dV spectra of the CuO₂ films, revealing the energy scale gaps in the low-energy QP excitations. The U-shaped spectra exhibit vanishing and particle-hole-symmetric DOS over a finite energy range near E_F .

超导机理提供了更广阔的研究空间. 相信沿着这一研究方向的工作将越来越多, 而这些研究进展肯定会在不久的将来为高温超导领域带来更多的希望和惊喜.

致谢 本工作得到了国家自然科学基金和科技部项目的长期资助. 同时感谢在过去研究过程中的所有合作者们.

参考文献

- Onnes H K. The resistance of pure mercury at helium temperature. *Commun Phys Lab Univ Leiden*, 1911, 12: 120
- Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R. Theory of superconductivity. *Phys Rev*, 1957, 108: 1175–1204
- McMillan W L. Microscopic model of charge-density waves in 2H-TaSe₂. *Phys Rev B*, 1977, 16: 643–650
- Bednorz J G, Müller K A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z Physik B-Condensed Matter*, 1986, 64: 189–193
- Zhao Z X, Chen L Q, Yang Q S, et al. Superconductivity above liquid nitrogen temperature in Ba-Y-Cu oxides. *Chin Sci Bull*, 1987, 32: 412–414 [赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, 等. Ba-Y-Cu氧化物液氮区的超导电性. 科学通报, 1987, 32: 661–664]
- 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
- Lee P A, Nagaosa N, Wen X G. Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Rev Mod Phys*, 2006, 78: 17–85
- Timusk T, Statt B. The pseudogap in high-temperature superconductors: An experimental survey. *Rep Prog Phys*, 1999, 62: 61–122
- 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
- Fradkin E, Kivelson S A, Tranquada J M. *Colloquium: Theory of intertwined orders in high temperature superconductors*. *Rev Mod Phys*, 2015, 87: 457–482, arXiv: 1407.4480
- Ruan W, Wang Y Y. Electronic orders in cuprate high temperature superconductors (in Chinese). *Physics*, 2017, 46: 521–527 [阮威, 王亚愚. 铜氧化物高温超导体中的电子有序态. 物理, 2017, 46: 521–527]
- Jiang D, Hu T, You L, et al. High- T_c superconductivity in ultrathin Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} down to half-unit-cell thickness by protection with graphene. *Nat Commun*, 2014, 5: 5708–5713, arXiv: 1412.3896
- Logvenov G, Gozar A, Bozovic I. High temperature interface superconductivity. *J Supercond Nov Magn*, 2013, 26: 2863–2865
- Ginzburg V L. On surface superconductivity. *Phys Lett*, 1964, 13: 101–102
- Cho A Y, Arthur J R. Molecular beam epitaxy. *Prog Solid State Chem*, 1975, 10: 157–191
- Binnig G, Rohrer H. Scanning tunneling microscopy. *Surf Sci*, 1983, 126: 236–244
- Jia J F, Ma X, Chen X, et al. STM and MBE: One of the best combinations. *J Phys D-Appl Phys*, 2011, 44: 464007
- Strongin M, Kammerer O F, Crow J E, et al. Enhanced superconductivity in layered metallic films. *Phys Rev Lett*, 1968, 21: 1320–1323
- Bozovic I, Logvenov G, Belca I, et al. Epitaxial strain and superconductivity in La_{2-x}Sr_xCuO₄ thin films. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 107001
- Reyren N, Thiel S, Caviglia A D, et al. Superconducting interfaces between insulating oxides. *Science*, 2007, 317: 1196–1199
- Zhang T, Cheng P, Li W J, et al. Superconductivity in one-atomic-layer metal films grown on Si(111). *Nat Phys*, 2010, 6: 104–108
- 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
- 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
- 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
- He S, He J, Zhang W, 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
- 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

- 27 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](#)
- 28 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](#)
- 29 Xiang Y Y, Wang F, Wang D, et al. High-temperature superconductivity at the FeSe/SrTiO₃ interface. *Phys Rev B*, 2012, 86: 134508
- 30 Lee D H. What makes the T_c of FeSe/SrTiO₃ so high? *Chin Phys B*, 2015, 24: 117405
- 31 Nie C, Ma X. Surface/interface issues of superconducting materials. *Acta Chim Sin*, 2015, 73: 669–678
- 32 Tian Y C, Zhang W H, Li F S, et al. Ultrafast dynamics evidence of high temperature superconductivity in single unit cell fese on SrTiO₃. *Phys Rev Lett*, 2015, 116: 107001, arXiv: [1502.06339](#)
- 33 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
- 34 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](#)
- 35 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](#)
- 36 Wang L, Ma X, Xue Q K. Interface high-temperature superconductivity. *Supercond Sci Technol*, 2016, 29: 123001, arXiv: [1610.03576](#)
- 37 Bozovic I, Ahn C. A new frontier for superconductivity. *Nat Phys*, 2014, 10: 892–895
- 38 Mazin I I. The FeSe riddle. *Nat Mater*, 2015, 14: 755–756
- 39 Božović I. A conventional conundrum. *Nat Phys*, 2016, 12: 22–24
- 40 Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, et al. Superconductivity in the PbO—type structure -FeSe. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 14262–14264
- 41 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
- 42 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
- 43 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
- 44 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](#)
- 45 Lv Y F, Wang W L, Ding H, et al. Electronic structure of the ingredient planes of the cuprate superconductor Bi₂Sr₂CaCu₂O_{6+δ}: A comparison study with Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Phys Rev B*, 2016, 93: 140504, arXiv: [1512.09230](#)
- 46 Lv Y F. Atomic Scale Preparation and Scanning Tunneling Microscopy Studies of Unconventional Superconductors (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: Tsinghua University, 2016 [吕衍凤. 非常规高温超导电性的扫描隧道显微镜研究. 博士学位论文. 北京: 清华大学, 2016]
- 47 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](#)
- 48 Fischer Ø, Kugler M, Maggio-Aprile I, et al. Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors. *Rev Mod Phys*, 2007, 79: 353–419
- 49 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](#)
- 50 Nieminen J, Suominen I, Markiewicz R S, et al. Spectral decomposition and matrix element effects in scanning tunneling spectroscopy of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Phys Rev B*, 2009, 80: 134509, arXiv: [1106.4517](#)
- 51 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
- 52 Piriou A, Jenkins N, Berthod C, et al. First direct observation of the Van Hove singularity in the tunnelling spectra of cuprates. *Nat Commun*, 2011, 2: 221, arXiv: [1103.0850](#)
- 53 McElroy K, Lee J, Slezak J A, et al. Atomic-scale sources and mechanism of nanoscale electronic disorder in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Science*, 2005, 309: 1048–1052

- 54 Kugler M, Fischer Ø M, Renner C, et al. Scanning tunneling spectroscopy of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$: New evidence for the common origin of the pseudogap and superconductivity. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 4911–4914
- 55 Boyer M C, Wise W D, Chatterjee K, et al. Imaging the two gaps of the high-temperature superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+x}$. *Nat Phys*, 2007, 3: 802–806, arXiv: [0705.1731](#)
- 56 He Y, Yin Y, Zech M, et al. Fermi surface and pseudogap evolution in a cuprate superconductor. *Science*, 2014, 344: 608–611, arXiv: [1305.2778](#)
- 57 Richter C, Boschker H, Dietsche W, et al. Interface superconductor with gap behaviour like a high-temperature superconductor. *Nature*, 2013, 502: 528–531
- 58 Kim Y K, Krupin O, Denlinger J D, et al. Fermi arcs in a doped pseudospin-1/2 Heisenberg antiferromagnet. *Science*, 2014, 345: 187–190, arXiv: [1406.4489](#)
- 59 Kim Y K, Sung N H, Denlinger J D, et al. Observation of a d -wave gap in electron-doped Sr_2IrO_4 . *Nat Phys*, 2016, 12: 37–41, arXiv: [1506.06639](#)
- 60 Tahir-Kheli J, Goddard Iii W A. Origin of the pseudogap in high-temperature cuprate superconductors. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 2326–2330
- 61 Yamaji Y, Imada M. Composite-Fermion theory for pseudogap, fermi arc, hole pocket, and non-Fermi liquid of underdoped cuprate superconductors. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 41–46, arXiv: [1009.1197](#)
- 62 Feigel'man M V, Ioffe L B. Superfluid density of a pseudogapped superconductor near the superconductor-insulator transition. *Phys Rev B*, 2015, 92: 100509
- 63 Kato T, Maruyama T, Okitsu S, et al. Doping dependence of two energy scales in the tunneling spectra of superconducting $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$. *J Phys Soc Jpn*, 2008, 77: 054710, arXiv: [0803.1415](#)
- 64 Le Tacon M, Sacuto A, Georges A, et al. Two energy scales and two distinct quasiparticle dynamics in the superconducting state of underdoped cuprates. *Nat Phys*, 2006, 2: 537–543
- 65 Levy G, Kugler M, Manuel A A, et al. Fourfold structure of vortex-core states in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 257005
- 66 Hasegawa T, Kitazawa K. Atomically resolved STM/STS observation on the edge of CuO_2 and $(\text{BiO})_2$ layers of Bi-Sr-Ca-Cu-O. *Jpn J Appl Phys*, 1990, 29: L434–L437
- 67 Suzuki K, Ichimura K, Nomura K, et al. a - b plane anisotropy of the superconducting gap in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$: Scanning tunneling microscope spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 616–619
- 68 Nieminen J, Lin H, Markiewicz R S, et al. Origin of the electron-hole asymmetry in the scanning tunneling spectrum of the high-temperature $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ superconductor. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 037001, arXiv: [0805.1675](#)
- 69 Sakai S, Blanc S, Civelli M, et al. Raman-scattering measurements and theory of the energy-momentum spectrum for underdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ superconductors: Evidence of an s -wave structure for the pseudogap. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 107001
- 70 Hamidian M H, Edkins S D, Joo S H, et al. Detection of a Cooper-pair density wave in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. *Nature*, 2017, 532: 343–347, arXiv: [1511.08124](#)
- 71 Shen Z X, Dessau D S, Wells B O, et al. Anomalously large gap anisotropy in the a - b plane of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys Rev Lett*, 1993, 70: 1553–1556
- 72 Renner C, Fischer O. Vacuum tunneling spectroscopy and asymmetric density of states of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys Rev B*, 1995, 51: 9208–9218
- 73 Hardy W N, Bonn D A, Morgan D C, et al. Precision measurements of the temperature dependence of λ in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$: Strong evidence for nodes in the gap function. *Phys Rev Lett*, 1993, 70: 3999–4002
- 74 Zhang F C. Superconductivity in CuO_2 monolayer on cuprate substrates. *Sci Bull*, 2016, 61: 1236–1238
- 75 Zhu G Y, Zhang F C, Zhang G M. Proximity-induced superconductivity in monolayer CuO_2 on cuprate substrates. *Phys Rev B*, 2016, 94: 174501, arXiv: [1608.04848](#)
- 76 Wang S, Zhang L, Wang F. Superconductivity proximate to antiferromagnetism in a copper-oxide monolayer grown on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Phys Rev B*, 2018, 97: 035112, arXiv: [1707.06346](#)
- 77 Dingle R, Störmer H L, Gossard A C, et al. Electron mobilities in modulation-doped semiconductor heterojunction superlattices. *Appl Phys Lett*, 1987, 33: 665–667
- 78 Siegrist T, Zahurak S M, Murphy D W, et al. The parent structure of the layered high-temperature superconductors. *Nature*, 1988, 334: 231–232
- 79 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
- 80 Zhong Y, Han S, Wang Y, et al. Atomic visualization of copper oxide structure in infinite-layer cuprate SrCuO_2 . ArXiv: [1803.02033](#)

Experimental observation of copper oxide layers in cuprates by scanning tunneling microscopy

DOU ZiYuan, LV YanFeng, SONG CanLi, MA XuCun^{*} & XUE QiKun

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

The nature of high temperature superconductivity in cuprates has currently been one of major scientific problems in condensed matter physics. In cuprate superconductors, the d -wave pairing symmetry with gap nodes on the Fermi surface and the pseudogap phenomenology have been well documented and regarded as the most important findings in the 30-year study. Due to the very complicated layered structure of cuprates, which consist of alternative superconducting (copper oxide) and non-superconducting (charge reservoir) layers, almost all macroscopic experiments previously performed probe the combined properties of both superconducting layers and non-superconducting layers. Meanwhile, surface-sensitive techniques, including scanning tunneling microscopy and spectroscopy, have mostly conducted on the cleaved reservoir layers, while the copper oxide layer is usually sandwiched between the reservoir layers. Because copper oxide layers are the main building blocks of cuprates, a direct probe of the copper oxide layer should be most desirable, although it is highly challenging experimentally. However, the significant progress has been made in the recent years. In this article we review the recent efforts on the preparation and direct observation of copper oxide layers in cuprates, and shed insight on the relationship between the pseudogap and superconductivity. These results might open new avenue for building up new high temperature superconductors and understanding the pairing mechanism of high temperature superconductivity in cuprates.

cuprate superconductors, copper oxide, superconducting gap, scanning tunneling microscopy

PACS: 74.25.-q, 74.55.+v, 74.72.-h

doi: [10.1360/SSPMA2018-00062](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00062)