

# 二维超导材料\*

肖瑞春<sup>1</sup> 鲁文建<sup>1,†</sup> 孙玉平<sup>1,2,††</sup>

(1 中国科学院固体物理研究所 合肥 230031)

(2 中国科学院强磁场科学中心 合肥 230031)

2017-11-26收到

† email: wjlw@issp.ac.cn

†† email: ypsun@issp.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20180601

## Two-dimensional superconductors

XIAO Rui-Chun<sup>1</sup> LU Wen-Jian<sup>1,†</sup> SUN Yu-Ping<sup>1,2,††</sup>

(1 Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(2 High Magnetic Field Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**摘要** 以石墨烯为代表的二维材料在二维半导体等领域具有重要的应用价值,因此得到了广泛的研究。二维超导体不仅丰富了二维材料的物理内容,而且具有潜在的应用价值,已成为备受关注的超导前沿领域之一。文章回顾了二维超导材料的研究历史,重点介绍了几种具有代表性的(准)二维超导材料及其存在的物理问题,并对二维超导材料的研究进行了展望。

**关键词** 二维超导体, 石墨烯, 磷烯, 硼烯, 过渡金属二硫族化合物

**Abstract** Two-dimensional (2D) materials represented by graphene have attracted great attention due to their important applications. Two-dimensional superconductors not only exhibit the rich physics of 2D materials but also have many potential applications, and constitute one of the frontier areas in superconductivity. In this article we review the history of this field, and especially introduce some representative 2D superconductors and the physical issues therein, and conclude with a discussion of future prospects.

**Keywords** two-dimensional superconductor, graphene, phosphorene, borophene, transition metal dichalcogenides

## 1 二维超导体的研究历史与现状

超导是物理学中最迷人的宏观量子现象之一,是日久弥新的研究领域,而二维材料是目前材料研究领域的前沿。如何在二维材料中实现超导电性,成为了科学家努力探索的方向。近年来,许多二维材料例如石墨烯、FeSe-SrTiO<sub>3</sub>、单层的NbSe<sub>2</sub>和MoS<sub>2</sub>等材料相继被报道出超导电性,并展现出丰富的物理性质(例如电荷密度波

(charge density wave, CDW)、Ising 超导、量子Griffiths相变、量子金属态等)<sup>[1, 2]</sup>。此外,二维超导材料在超导微纳器件中具有重要的潜在应用价值。例如,二维超导材料可应用于更小的便携式磁共振成像仪,以及用于高精度的微型磁场探测器上实现单自旋的探测和控制等。二维超导材料因其丰富的物理性质和潜在的应用价值已成为备受关注的超导前沿领域。

二维超导的研究并不是一帆风顺的,在二维材料里是否存在超导曾经是固体物理中最具有争议的问题之一。早期的理论认为,随着薄膜厚度

\* 国家重点研发计划项目(批准号: 2016YFA0300404), 国家自然科学基金(批准号: 11674326、11774351)资助项目

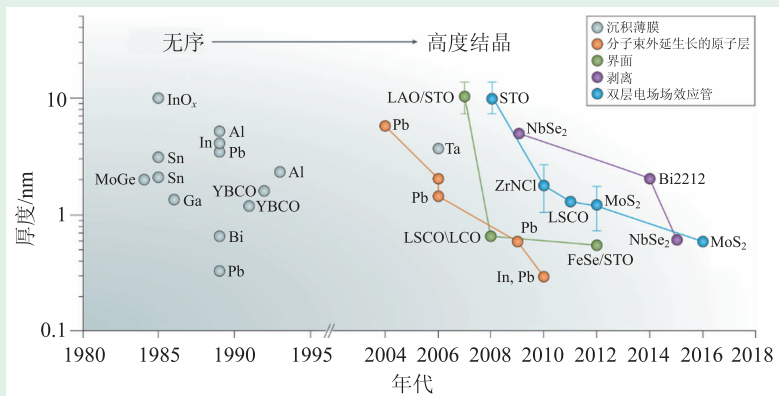


图1 二维超导材料的研究历程<sup>[1]</sup>

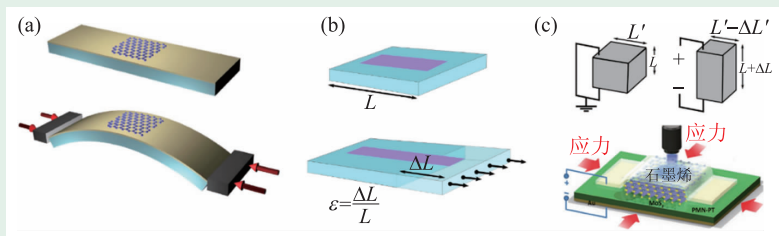


图2 (a)弯曲基底和(b)拉伸基底对二维材料施加单轴应力；(c)利用压电陶瓷施加双轴应力<sup>[3]</sup>

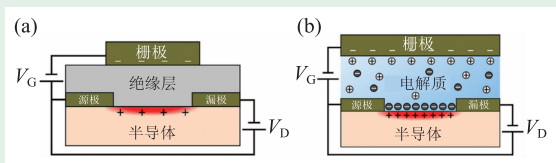


图3 (a)传统的场效应管；(b)双层场效应管的示意图<sup>[4]</sup>

的降低，体系中的缺陷及无序度也会相应增多，将会引起电子的局域化，并影响超导库珀对 (Cooper pair) 的相位相干，从而抑制超导电性的产生。因此，早期理论认为理想的二维体系不存在宏观的超导电性。实验方面，1938年 Shal'nikov 首次报道了 Pb 和 Sn 薄膜上的超导电性，开启了薄层超导的研究历史<sup>[1]</sup>。在早期的研究中，绝大多数的准二维超导体都是由沉积的金属膜制成的，这导致了无序、无定型态或者颗粒状的样品。因此，准二维薄膜体系超导电性的研究以及所观测到的各种现象都受到了材料本身结构无序的影响。进入 21 世纪，材料制备技术的发展，特别是分子束外延、机械剥离等低维材料制备手段的不断进步，使得二维超导材料的晶体质量得以大幅提高，并且可以实现原子级厚度的二维超导材料，从而极大地推动了二维超导电性的研究

(图1)。

由于常见的二维材料(比如石墨烯、黑磷、MoS<sub>2</sub>等)本征的半金属或半导体的特性，需要对其进行调控才能够出现超导电性。目前，二维材料主要的调控超导的手段有化学吸附、应力和载流子掺杂等。通过弯曲或拉伸弹性基底的方式可以对二维材料施加单轴应力，而利用压电陶瓷或衬底之间的晶格失配可以实现双轴应力(图2)。场效应管可以在不掺入杂质原子的情况下给二维材料注入电子或空穴，避免了向材料中引入无序，也是一种非常“干净”的调控手段。但是传统的场效应管的调控能力有限，不足以将一般的绝缘体材料调控出超导电性。近年来，双层电场场效应管 (electric double-layer transistors,

EDLT)实验手段的发展使得载流子浓度得到很大的提高(图3)，并能将很多半导体材料调控出超导电性。

值得一提的是，由于二维超导的实验研究涉及材料科学、器件物理、仪器技术等学科，对实验条件的要求也十分苛刻，因此理论研究往往都是超前于实验研究，这一点与块状超导体研究中实验往往先于理论的情况很不同。另外，超导和维度本来就有着很强的关联，许多高温超导材料本身具有层状特性，比如铜基氧化物超导体、铁基超导体、MgB<sub>2</sub>、石墨插层超导体等。因此，二维超导研究对于发现新的高温超导材料也有非常重要的意义。

本文着重介绍在近期被理论预言或实验发现的二维超导材料，并对其中存在的物理问题进行简单介绍。

## 2 常见的(准)二维超导体及其特性

### 2.1 石墨烯

石墨烯是世界上发现的首个二维材料，它的

发现颠覆了我们对凝聚态物理中很多基本概念和现象的认识。石墨烯在费米面附近的线性色散 Dirac 点导致了电子态密度为零，这使得其很难出现超导电性。因此，将石墨烯调控出超导是一个重要的研究方向。理论上提出了很多方案，例如在石墨烯上吸附碱金属(图4(a))<sup>[5, 6]</sup>、在全氢化的石墨烯中进行空穴掺杂<sup>[7]</sup>、在应力下对石墨烯进行电子掺杂<sup>[8]</sup>等等。

石墨中插层碱金属或碱土金属可以使石墨超导，因此在石墨烯上吸附碱金属或碱土金属也是实验着重研究的方向。在实验上，角分辨光电子谱(angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES)观察到了Li吸附的石墨烯可能的0.9 meV 超导能隙<sup>[9]</sup>(图4(b))。但是，这个能隙是超导能隙还是CDW导致的能隙还存在争议，目前还缺少直接的电输运和磁性方面的实验证据。不过，在插层钙元素双层石墨烯( $C_6CaC_6$ )中通过扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)、ARPES、电输运和磁性的测量都证实了存在4 K的超导电性<sup>[10]</sup>(图5)。但是并没有在锂插层的双层石墨烯( $C_6LiC_6$ )中发现超导电性，说明了插层元素在超导中的重要作用。应力调控和载流子掺杂下的石墨烯的超导还有待进一步实验验证。

## 2.2 磷烯

黑磷(BP)也是具有层状结构的材料(图6(a))。2014年报道了通过机械剥离法或液相剥离法得到了单层黑磷，即磷烯(图6(b), (c))。相对于石墨烯的零能隙，磷烯具有较大的能隙(1.88 eV)，而且无论多少层，始终是直接带隙。磷烯还具有高的迁移率和大的开关比，因此在光探测和半导体

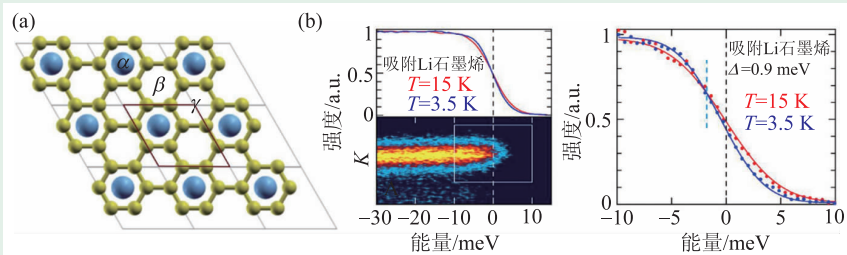


图4 (a)吸附金属原子石墨烯的结构，黄色球为碳原子，蓝色球为金属元素<sup>[5]</sup>；(b)ARPES测量得到的吸附Li石墨烯在K点附近的色散特性及其对应的强度，通过对强度的拟合得到了0.9 meV的超导能隙<sup>[9]</sup>

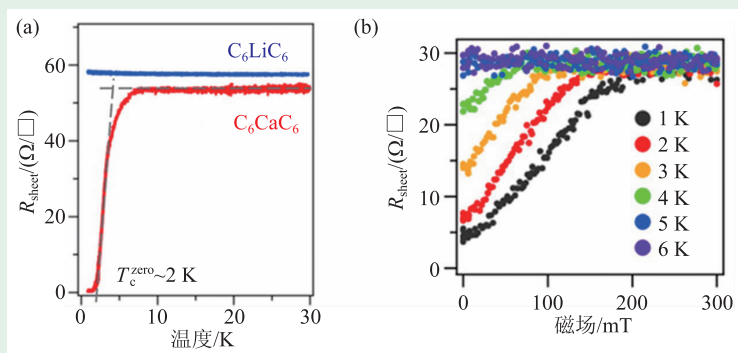


图5 (a)Li和Ca插层的双层石墨烯的电输运曲线，Ca插层双层石墨烯显示了超导电性，而Li插层却没有超导电性；(b)Ca插层的双层石墨烯显示的抗磁信号<sup>[10]</sup>

领域有更广泛的用途。

由于其半导体特征，因此需要进行调控才能使磷烯具有超导电性。Shao等人<sup>[11]</sup>通过理论计算发现电子掺杂的磷烯可以使 $\Gamma$ 点(布里渊区中心点)的声子显著软化，并预言 $1.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 浓度的电子掺杂可以使磷烯出现超导电性，而 $2.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 浓度的电子掺杂可以使 $T_c$ 增加到液氮以上的温度，此外还提出了通过拉应力可以进一步增强超导电性<sup>[11]</sup>。之后又有其他理论工作预言可以通过应力<sup>[12]</sup>、Li插层<sup>[13]</sup>的方法在黑磷中实现超导电性。在实验方面，Saito等人<sup>[14]</sup>通过离子液体注入的方法对磷烯进行电荷掺杂，发现了磷烯从半导体到金属的转变，但遗憾的是并没有发现超导电性。这很可能与实验上通过离子液体注入得到的载流子浓度还不够高有关。2017年，Zhang等人<sup>[15]</sup>使用液氨插层技术，成功实现了在黑磷中插层Li、Rb、Cs和Ca金属。与石墨中插层金属化合物不同，他们发现金属插层的黑磷的超导转变温度对插层原子种类不敏感，所有的黑磷插层化合

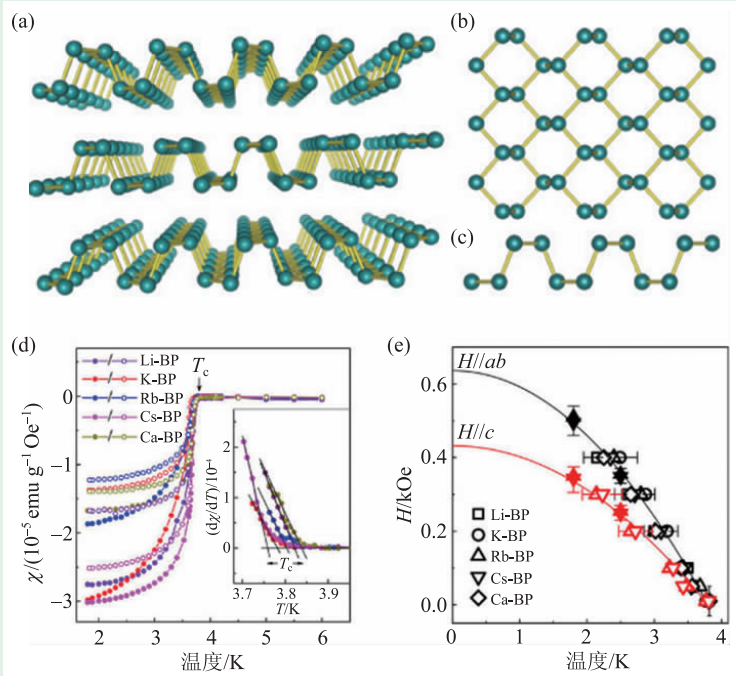


图6 (a)黑磷的晶体结构；(b)磷烯晶体俯视图和(c)侧视图<sup>[11]</sup>；(d)Li、K、Rb、Cs和Ca插层黑磷随温度变化的磁化率曲线，超导转变温度对插层原子种类不敏感；(e)插层黑磷的平行和垂直临界磁场随温度的变化关系，插层样品具有基本相同的临界磁场<sup>[15]</sup>

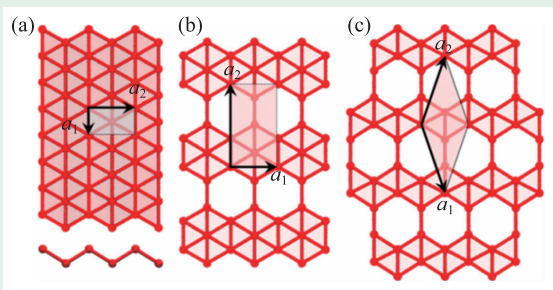


图7 实验合成的几种硼烯结构示意图<sup>[19]</sup> (a)Mannix等人合成的三角形结构的硼烯<sup>[16]</sup>；Feng等人合成的(b)矩形和(c)菱形结构的硼烯<sup>[17]</sup>

物都出现了 $3.8 \pm 0.1$  K的超导电性和基本相同的临界磁场，如图6(d)，(e)所示。插层原子在这里只是起到了提供电子的作用，超导可以完全归因于电子掺杂的磷烯，因此他们认为电子掺杂后磷烯可以出现超导。

### 2.3 硼烯

合成单层的单质元素材料一直是二维材料研

究领域的一个热点。近期，利用分子束外延的方法，碳同族元素硅、锗和锡元素的单层材料(即硅烯、锗烯和锡烯)都被相继合成出来。但是这些烯具有半导体或半金属特性，对超导的出现是不利的。那么是否存在金属性的单质二维材料呢？经过多年的理论和实验探索，Mannix等人<sup>[16]</sup>和Feng等人<sup>[17]</sup>先后合成了硼的单层材料，即硼烯。因制备条件不同，合成的硼烯具有3种不同结构(图7)，但它们都具有金属特性。3种结构的硼烯都被预言具有10—20 K的超导电性<sup>[18, 19]</sup>，因此硼烯可能是目前纯单质二维材料中具有最高超导转变温度的材料。在这3种结构的硼烯中，三角形结构的硼烯(图7(a))的超导转变温度被预言是最高的。那么这种结构的硼烯的超导电性是否可以通过调控进一步增强呢？Xiao等人<sup>[20]</sup>开展了三角形结构的硼烯

超导电性的理论研究，他们认为应力和载流子掺杂都可以调控硼烯的超导电性：拉伸应力可以把超导转变温度从19.0 K提高到27.4 K，而空穴掺杂可以提高到34.8 K<sup>[20]</sup>。三角形结构的硼烯(图7(a))还具有非常强的各向异性、负的泊松比、沿着a轴可能超过石墨烯的杨氏模量等特性<sup>[16]</sup>。硼烯中的超导以及可调控的特性，将可以拓展硼烯的应用领域。

### 2.4 FeSe/STO

2012年Wang等人<sup>[21]</sup>报道了在SrTiO<sub>3</sub>(STO)衬底上生长出单层FeSe，随后利用STM观察到了20 meV左右的超导能隙(图8(a)–(c))，预示着可能具有77 K左右的超导转变温度，相比于块体的T<sub>c</sub>增加了8倍多。更为奇特的是，该超导能隙仅在单层FeSe的表面出现，在两层以及更厚FeSe薄膜的表面没有观察到超导能隙的打开。这一研究成果很快得到了广泛的关注。之后的变温

ARPES<sup>[22-24]</sup>、输运和磁性的测量<sup>[25, 26]</sup>进一步确定了超导电性(图8(d)–(f))。这一重要发现极大地激发了人们对FeSe等单层铁基超导体的研究热情。如何理解FeSe单层薄膜中的高温超导电性,以及如何进一步提升超导转变温度也成为了该领域的研究热点之一。目前的实验和理论研究表明,STO衬底对单层FeSe的电子掺杂效应以及STO声子均扮演了重要角色,然而超导电性增强的详细机理尚有一定的争议。

## 2.5 过渡金属二硫族化合物

过渡金属二硫族化合物也是目前备受关注的二维材料家族之一,典型的材料包括MoS<sub>2</sub>、TaS<sub>2</sub>、WTe<sub>2</sub>等。这类材料由元素周期表中IV–VII族的过渡金属M与硫族元素S/Se/Te组成,其化学通式为MX<sub>2</sub>。MX<sub>2</sub>材料一般都具有层状结构,层内是由X–M–X构成的三明治夹心结构,层与层之间靠较弱的范德瓦尔斯力结合,层内和层间的不同堆垛方式形成了丰富的晶体结构(如1T、2H、3R相)。因MX<sub>2</sub>这种结构特点,非常容易被剥离成单层。MX<sub>2</sub>中有很多本征的超导体,比如1T-PdTe<sub>2</sub>、2H-NbS<sub>2</sub>、2H-NbSe<sub>2</sub>、3R-NbS<sub>2</sub>、4H-NbSe<sub>2</sub>、2H-TaS<sub>2</sub>、2H-TaSe<sub>2</sub>和4H-TaS<sub>2</sub>等<sup>[27]</sup>,而且超导也往往会伴随有CDW。

在MX<sub>2</sub>中,1T-TaS<sub>2</sub>因具有丰富的CDW相转变而受到广泛关注。随着温度的降低,块体1T-TaS<sub>2</sub>先后在350 K和180 K从不畸变结构转变到近公度CDW(NCCDW)再到公度CDW结构

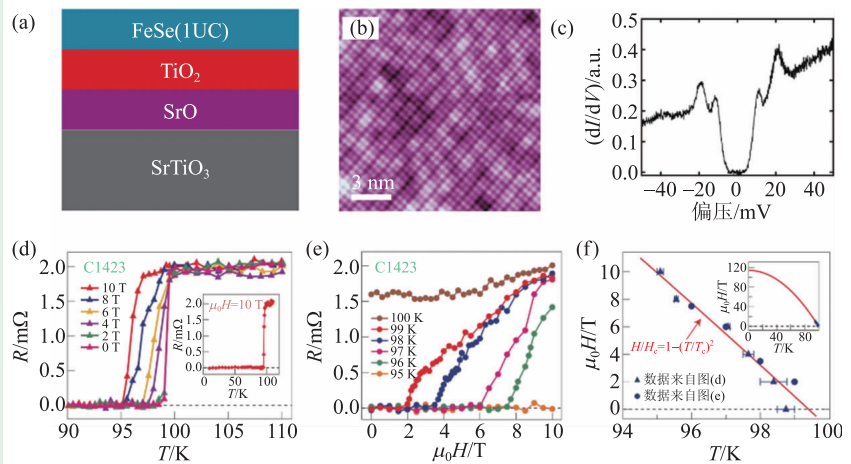


图8 (a)FeSe在SrTiO<sub>3</sub>衬底上的示意图;(b)原子分辨的STM图展示了FeSe由Se构成的表面;(c)4.2 K下的扫描隧道谱探测到的20 meV超导能隙;(d)磁场和温度依赖的电输运特性,插图显示了10 T下的输运曲线,表明单层FeSe具有100 K的超导电性;(e)95–100 K下电阻随磁场的变化关系,显示了单层FeSe的抗磁性;(f)临界磁场和温度之间的关系(图(a)–(c)来自文献[21],图(d)–(f)来自文献[26])

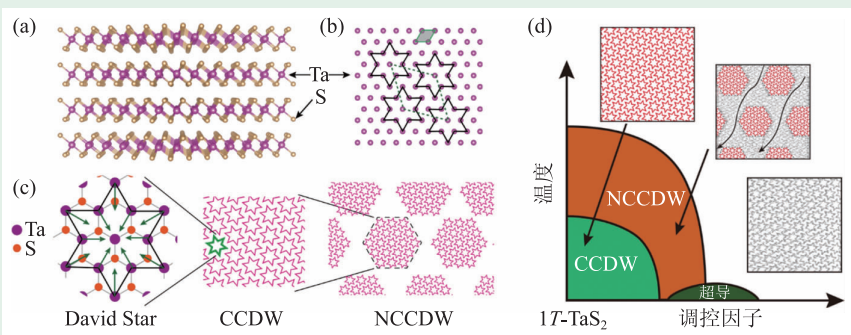


图9 (a)1T-TaS<sub>2</sub>晶体结构;(b) $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 的CCDW结构示意图<sup>[33]</sup>;(c)David star以及CCDW和NCCDW的示意图;(d)1T-TaS<sub>2</sub>的调控相图<sup>[34]</sup>,灰色模糊的六角形代表NCCDW,红色不模糊的六角形代表CCDW

(CCDW, 具有 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$  David star的结构),如图9(a)–(c)所示,导电性从金属态转变为Mott绝缘态。通过施加外压力<sup>[28, 29]</sup>、Ta位掺Fe(1T-Fe<sub>x</sub>Ta<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>)<sup>[30]</sup>或在S位掺杂一定量的Se<sup>[31, 32]</sup>,可以有效抑制CCDW,并且在CCDW完全被抑制后出现超导电性,超导电性可以与NCCDW共存。这些调控手段下的1T-TaS<sub>2</sub>具有相似的电子相图,如图9(d)所示。

近年来,通过电荷掺杂来调控1T-TaS<sub>2</sub>中的CDW和超导成为一种新的研究手段。例如,实验上通过门电压调控的Li离子插层可以抑制CCDW态进而出现超导态<sup>[35]</sup>,垂直电场也可以使

体系从 Mott 态转变到金属态<sup>[36]</sup>，光场可以诱导 1T-TaS<sub>2</sub> 从 CCDW 态向 NCCDW 态或隐藏的亚稳态转变<sup>[37]</sup>(图 10(a), (b))。这些调控手段背后的物理机制是什么呢？Shao 等人<sup>[33]</sup>通过理论计算系统地研究了电荷(空穴和电子)掺杂的单层 1T-TaS<sub>2</sub>，发现空穴掺杂可以明显提高 CCDW 的能量(图 10(c))，并使非畸变结构的声子谱的虚频消失。这表明了空穴掺杂后 NCCDW 变得更加稳定。同时掺杂后的结构优化和电荷转移也佐证了上述观点。与空穴掺杂的效果相反，电子掺杂使 CCDW

结构更加稳定。这一计算结果可以很好地解释单层 1T-TaS<sub>2</sub> 中光场和垂直电场的实验现象。此外，他们还预言空穴掺杂抑制 CCDW 序后，能够诱导出 6—7 K 的超导电性。通过电荷掺杂可以实现 1T-TaS<sub>2</sub> 中 CDW、Mott 绝缘态、金属态、甚至超导态之间可控的转变，使得该材料在电子器件中将有非常广泛的应用前景。

另一典型的 CDW 材料 1T-TiSe<sub>2</sub> 在 200 K 会有一个 2×2×2 的 CDW 相变，与 1T-TaS<sub>2</sub> 类似，加压或者进行金属原子掺杂可以抑制 CDW，并有可能诱导出超导电性。2016 年，实验研究表明，电子掺杂可以抑制 1T-TiSe<sub>2</sub> 纳米薄片中的 CDW，并且随着载流子浓度的增加，CDW 逐渐被抑制并出现一个类似于铜氧化物的 Dome 型的超导电子相图<sup>[38]</sup>。Wei 等人<sup>[39]</sup>通过理论计算解释了电子掺杂抑制 CDW 引入超导电性的物理机制，并同时预言空穴掺杂同样可以抑制 CDW 并诱导出超导电性。

块体 2H-NbSe<sub>2</sub> 在 33 K 有一个 3×3 的 CDW 相转变，并且 NCCDW 与超导共存，超导转变温度  $T_c \sim 7.2$  K 在 MX<sub>2</sub> 中是最高的。实验上经过多年的努力<sup>[40-42]</sup>，单层的 2H-NbSe<sub>2</sub> 终于被 Ugeda 等人<sup>[42]</sup>合成出来了。他们发现 2H-NbSe<sub>2</sub> 3×3 的 CDW 序和超导在二维极限下都可以存在，但是超导转变温度降到了 1.9 K。另外，实验上发现通过在双层 2H-NbSe<sub>2</sub> 里掺入空穴可以增强超导  $T_c$ <sup>[43]</sup>。

块体 MoS<sub>2</sub> 是带隙为 1.2 eV 的间接带隙半导体，随着层数的减少带隙增大，单层 MoS<sub>2</sub> 就变成了带隙为 1.8 eV 的直接带隙半导体，因而单层 MoS<sub>2</sub> 具有十分优异的光电性能。通过离子液体注入的方法可以将 MoS<sub>2</sub> 调控出金属态进而出现超导态<sup>[44-46]</sup>，超导电性随掺杂浓度呈现 Dome 型变化(图 11)。通常离子注入深度在表面以下几个原子层厚，因此可以认为是二维的 MoS<sub>2</sub> 超

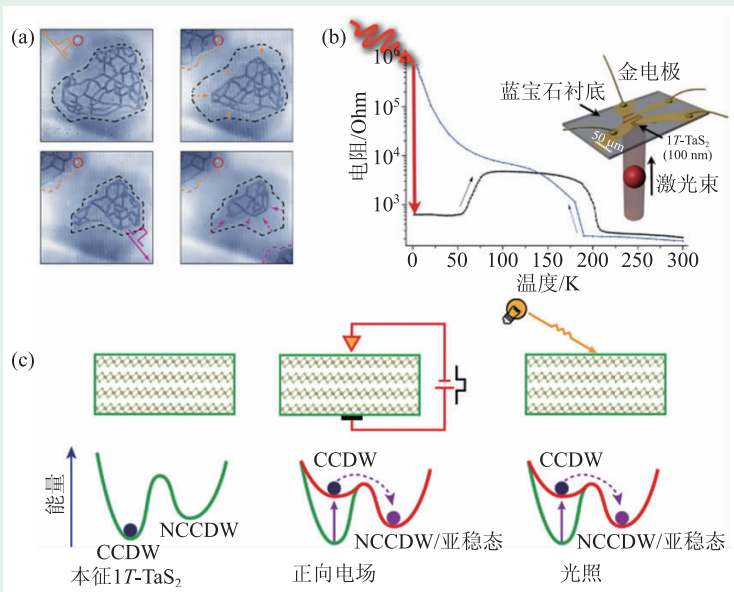


图 10 (a)垂直正向电场引入的空穴导致的 1T-TaS<sub>2</sub> 的 CDW 畴壁消失<sup>[36]</sup>；(b)光照导致 1T-TaS<sub>2</sub> 从 CCDW 态到 NCCDW 态或隐藏的亚稳态，并使电阻率降低<sup>[37]</sup>；(c)1T-TaS<sub>2</sub> 的 CDW 能垒示意图以及通过垂直电场和光场调控 CCDW 和 NCCDW 或亚稳态的示意图<sup>[33]</sup>

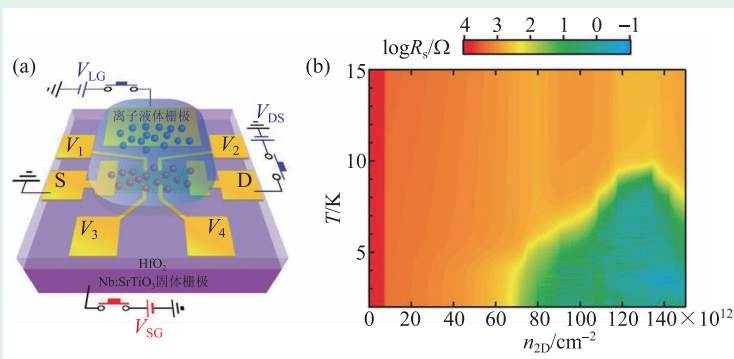


图 11 (a)MoS<sub>2</sub> 电荷掺杂的实验调控示意图；(b)MoS<sub>2</sub> 掺杂的电子相图。在  $n_{2D} < 6.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  掺杂浓度时为绝缘体，在  $6.7 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} < n_{2D} < 6.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  为金属，当  $n_{2D} > 6.8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$  时 MoS<sub>2</sub> 具有一个 Dome 型的超导转变<sup>[44]</sup>

导体。理论上认为这个 Dome 型的超导相图是由于电子掺杂后不同轨道特征的费米面变化导致的<sup>[47]</sup>。

此外，单层 MoS<sub>2</sub><sup>[45, 46]</sup> 和 NbSe<sub>2</sub><sup>[48]</sup> 由于缺少空间反演对称性并存在大的自旋轨道耦合作用，导致了自旋—谷锁定 (spin-valley locking) 现象，形成面外的塞曼 (Zeeman) 自旋极化，如图 12(a) 所示。谷的自旋在 *K* 和 *K'* 点反向 (图 12(b))，与 Rashba 自旋轨道耦合导致的面内动量依赖的自旋极化不同，塞曼类型的自旋—谷锁定导致的是谷与谷间的电子配对。因此，库珀对里的电子自旋被面外的大的塞曼场极化，可以保护它们的方向为面外取向，这样就会导致超导对面内的磁场十分不敏感，会有非常大的面内上临界场。相反，面外磁场可以十分容易地破坏超导电性，如图 12(c)。例如 MoS<sub>2</sub> 在 1.5 K 的面内上临界场为 52 T<sup>[46]</sup>，NbSe<sub>2</sub> 的面内上临界场为 35 T<sup>[48]</sup>，比对应的块状超导材料的上临界场大一个数量级，大大超出泡利顺磁极限。因此，这种超导体被称为 Ising 超导体。另外，双层的 NbSe<sub>2</sub> 面外施加小磁场就很容易破坏超导态并进入量子金属态<sup>[49]</sup>，这与电荷调控的 ZrNCl 超导态在磁场下变为金属态类似。

WTe<sub>2</sub> 和 MoTe<sub>2</sub> 的 1*T'* 结构往往会发生畸变，这种畸变的 1*T'* 结构称为 1*T''* 结构 (图 13(a))，块体的 1*T''* 相具有半金属的特征。近年来在这两类材料中发现很多有意义的物理现象而受到广泛的关注，比如巨大而且不饱和的磁电阻效应<sup>[50–53]</sup>、第 II 类

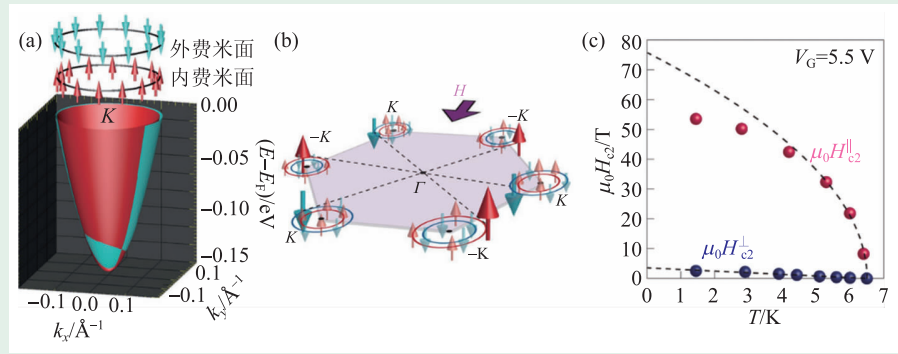


图 12 (a) MoS<sub>2</sub> 在 *K* 点附近的能带色散和自旋结构，由于有效的塞曼场，内费米面和外费米面具有向上或向下的自旋极化；(b) 谷依赖的自旋极化费米面示意图，每个谷的自旋都垂直于磁场；(c) 面内和面外的上临界场随温度变化的关系，面内的上临界磁场要远远高于面外的上临界磁场<sup>[46]</sup>

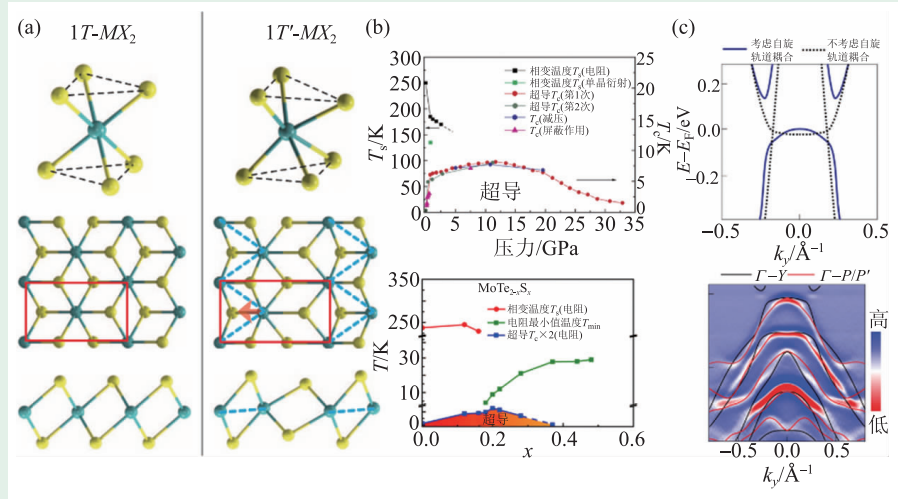


图 13 (a) 1*T* 和 1*T'* 的结构示意图<sup>[63]</sup>，1*T'* 结构中红色箭头代表畸变方向；(b) 压力<sup>[61]</sup> 和 *S* 掺杂<sup>[62]</sup> 诱导 1*T'*-MoTe<sub>2</sub> 超导相图；(c) 单层的 1*T'*-WTe<sub>2</sub> 由于自旋轨道耦合造成的带隙打开和实验观察到的能隙<sup>[65]</sup>

的 Weyl 半金属<sup>[54–56]</sup>、光照<sup>[57]</sup> 和电荷掺杂<sup>[58]</sup> 实现 MoTe<sub>2</sub> 的 2*H* 半导体相和 1*T'* 半金属相之间的转变等。实验上发现压力<sup>[59–61]</sup> 或掺杂<sup>[62]</sup> 可以诱导超导电性 (图 13(b))。加之这两种材料是 Weyl 半金属，因此可能在这两种材料里实现拓扑超导。2014 年 Qian 等人<sup>[63]</sup> 理论预言单层 1*T'* 结构 MX<sub>2</sub> (*M*=W, Mo; *X*=Te, Se, S) 由于结构扭曲会导致由金属原子 *d* 轨道和由硫族元素的 *p* 轨道构成的能带发生反转，而自旋轨道耦合会打开能隙进而出现量子自旋霍尔态。由于只有 1*T'*-MoTe<sub>2</sub> 和 1*T'*-WTe<sub>2</sub> 在能量上是稳定的，所以实验的重点放在这两种材料上。实验观察到随着层数的减少，块体到几层的 1*T'*-MoTe<sub>2</sub><sup>[52]</sup> 和 1*T'*-WTe<sub>2</sub><sup>[64]</sup> 会发生金属到半导体的

转变。近期 ARPES、STM(STS)观察到了单层的  $1T'$ -WTe<sub>2</sub> 存在 45 meV 左右的能隙(图 13(c))<sup>[65, 66]</sup>, 这个能隙比常见三维量子阱半导体材料的带隙大一个数量级。2017 年, 单层  $1T'$ -WTe<sub>2</sub> 的边缘态也被观测到了<sup>[67]</sup>, 因此量子自旋霍尔态得到了最终的证明。像 MoS<sub>2</sub> 那样, 电荷掺杂应该可以将单层或几层的  $1T'$ -MoTe<sub>2</sub> 和  $1T'$ -WTe<sub>2</sub> 调控出超导, 这将对研究二维材料的拓扑超导有积极的意义。

### 3 总结与展望

二维超导材料不仅有丰富的物理内容, 而且具有潜在的应用价值。二维超导研究历史与二维

材料制备技术的发展紧密相关, 高质量的二维超导材料为研究新的量子现象提供了平台。但是, 二维超导材料发展仍然将面临一些挑战, 例如如何进一步提高载流子掺杂的浓度和均匀性, 进一步提高超导转变温度, 各种衬底的选择以及材料的稳定性都是实验上需要解决的问题。对于理论研究来讲, 需要准确预言二维材料的晶体结构, 弄清楚超导电性的微观机理以及同其他量子序之间的关联, 并深入理解各种二维体系中的超导现象等。相信随着理论和实验技术的发展, 在二维超导材料里将有更多有意思的物理现象被发现。

#### 参考文献

- [1] Saito Y, Nojima T, Iwasa Y. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 16094
- [2] Uchihashi T. *Supercond. Sci. Technol.*, 2017, 30:013002
- [3] Roldan R, Castellanos-Gomez A, Cappelluti E *et al.* *J. Phys. Condens. Matter.*, 2015, 27:313201
- [4] Ueno K, Shimotani H, Yuan H *et al.* *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2014, 83: 032001
- [5] Profeta G, Calandra M, Mauri F. *Nat. Phys.*, 2012, 8: 131
- [6] Guzman D M, Alyahyaei H M, Jishi R A. *2D Mater.*, 2014, 1: 021005
- [7] Savini G, Ferrari A C, Giustino F. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105: 037002
- [8] Si C, Liu Z, Duan W *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 111: 196802
- [9] Ludbrook B M, Levy G, Nigge P *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2015, 112: 11795
- [10] Ichinokura S, Sugawara K, Takayama A *et al.* *ACS Nano*, 2016, 10: 2761
- [11] Shao D F, Lu W J, Lv H Y *et al.* *Europhys. Lett.*, 2014, 108: 67004
- [12] Ge Y, Wan W, Yang F *et al.* *New J. Phys.*, 2015, 17: 035008
- [13] Huang G Q, Xing Z W, Xing D Y. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 106: 113107
- [14] Saito Y, Iwasa Y. *ACS Nano*, 2015, 9: 3192
- [15] Zhang R, Waters J, Geim A K *et al.* *Nat. Commun.*, 2017, 8: 15036
- [16] Mannix A J, Zhou X F, Kiraly B *et al.* *Science*, 2015, 350: 1513
- [17] Feng B, Zhang J, Zhong Q *et al.* *Nat. Chem.*, 2016, 8: 563
- [18] Gao M, Li Q Z, Yan X W *et al.* *Phys. Rev. B*, 2017, 95: 024505
- [19] Penev E S, Kutana A, Yakobson B I. *Nano Lett.*, 2016, 16: 2522
- [20] Xiao R C, Shao D F, Lu W J *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 109: 122604
- [21] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2012, 29: 037402
- [22] Liu D, Zhang W, Mou D *et al.* *Nat. Commun.*, 2012, 3: 931
- [23] He S, He J, Zhang W *et al.* *Nat. Mater.*, 2013, 12: 605
- [24] Lee J J, Schmitt F T, Moore R G *et al.* *Nature*, 2014, 515: 245
- [25] Zhang W H, Sun Y, Zhang J S *et al.* *Chin. Phys. Lett.*, 2014, 31: 017401
- [26] Ge J F, Liu Z L, Liu C *et al.* *Nat. Mater.*, 2015, 14: 285
- [27] Klemm R A. *Layered Superconductors*. Oxford University Press, 2012
- [28] Sipoš B, Kusmartseva A F, Akrap A *et al.* *Nat. Mater.*, 2008, 7: 960
- [29] Ritschel T, Trinckauf J, Garbarino G *et al.* *Phys. Rev. B*, 2013, 87: 125135
- [30] Ang R, Tanaka Y, Ieki E *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2012, 109: 176403
- [31] Ang R, Miyata Y, Ieki E *et al.* *Phys. Rev. B*, 2013, 88: 115145
- [32] Ang R, Wang Z C, Chen C L *et al.* *Nat. Commun.*, 2015, 6: 6091
- [33] Shao D F, Xiao R C, Lu W J *et al.* *Phys. Rev. B*, 2016, 94: 125126
- [34] Liu Y, Shao D F, Li L J *et al.* *Phys. Rev. B*, 2016, 94: 045131
- [35] Yu Y, Yang F, Lu X F *et al.* *Nat. Nano*, 2015, 10: 270
- [36] Cho D, Cheon S, Kim K S *et al.* *Nat. Commun.*, 2016, 7: 10453
- [37] Stojchevska L, Vaskivskiy I, Mertelj T *et al.* *Science*, 2014, 344: 177
- [38] Li L J, O'Farrell E C, Loh K P *et al.* *Nature*, 2016, 529: 185
- [39] Wei M J, Lu W J, Xiao R C *et al.* *Phys. Rev. B*, 2017, 96: 165404



- [40] Frindt R F. *Phys. Rev. Lett.*, 1972, 28: 299
- [41] Staley N E, Wu J, Eklund P *et al.* *Phys. Rev. B*, 2009, 80: 184505
- [42] Ugeda M M, Bradley A J, Zhang Y *et al.* *Nat. Phys.*, 2016, 12: 92
- [43] Xi X, Berger H, Forró L *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 117: 106801
- [44] Ye J T, Zhang Y J, Akashi R *et al.* *Science*, 2012, 338: 1193
- [45] Lu J M, Zheliuk O, Leermakers I *et al.* *Science*, 2015, 350: 1353
- [46] Saito Y, Nakamura Y, Bahramy M S *et al.* *Nat. Phys.*, 2016, 12: 144
- [47] Ge Y, Liu A Y. *Phys. Rev. B*, 2013, 87: 241408
- [48] Xi X, Wang Z, Zhao W *et al.* *Nat. Phys.*, 2016, 12: 139
- [49] Tsen A W, Hunt B, Kim Y D *et al.* *Nat. Phys.*, 2016, 12: 208
- [50] Ali M N, Xiong J, Flynn S *et al.* *Nature*, 2014, 514: 205
- [51] Pletikosić I, Ali M N, Fedorov A V *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2014, 113: 216601
- [52] Keum D H, Cho S, Kim J H *et al.* *Nat. Phys.*, 2015, 11: 482
- [53] Chen F C, Lv H Y, Luo X *et al.* *Phys. Rev. B*, 2016, 94: 235154
- [54] Soluyanov A A, Gresch D, Wang Z *et al.* *Nature*, 2015, 527: 495
- [55] Sun Y, Wu S C, Ali M N *et al.* *Phys. Rev. B*, 2015, 92: 161107(R)
- [56] Wang Z, Gresch D, Soluyanov A A *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 117: 056805
- [57] Cho S, Kim S, Kim J H *et al.* *Science*, 2015, 349: 625
- [58] Wang Y, Xiao J, Zhu H *et al.* *Nature*, 2017, 550: 487
- [59] Pan X C, Chen X, Liu H *et al.* *Nat. Commun.*, 2015, 6: 7805
- [60] Kang D, Zhou Y, Yi W *et al.* *Nat. Commun.*, 2015, 6: 7804
- [61] Qi Y, Naumov P G, Ali M N *et al.* *Nat. Commun.*, 2016, 7: 11038
- [62] Chen F C, Luo X, Xiao R C *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 108: 162601
- [63] Qian X, Liu J, Fu L *et al.* *Science*, 2014, 346: 1344
- [64] Zheng F, Cai C, Ge S *et al.* *Adv. Mater.*, 2016, 28: 4845
- [65] Tang S, Zhang C, Wong D *et al.* *Nat. Phys.*, 2017, 13: 683
- [66] Jia Z Y, Song Y H, Li X B *et al.* *Phys. Rev. B*, 2017, 96: 041108(R)
- [67] Fei Z, Palomaki T, Wu S *et al.* *Nat. Phys.*, 2017, 13: 677

读者和编者

## 订阅《物理》得好礼

——超值回馈《岁月留痕》  
——《物理》四十年集萃

为答谢广大读者长期以来的关爱和支持，《物理》编辑

户名：中国科学院物理研究所  
帐号：112 501 010 400 056 99  
(请注明《物理》编辑部)  
咨询电话：010-82649266；82649277  
Email: physics@iphy.ac.cn

部特推出优惠订阅活动：向编辑部连续订阅2年《物理》杂志，将获赠《岁月留痕——《物理》四十年集萃》一本。该书收录了1972年到2012年《物理》发表的40篇文章，476页精美印刷，定价68元，值得收藏。

希望读者们爱上《物理》!

订阅方式(编辑部直接订阅优惠价180元/年)

### (1) 邮局汇款

收款人地址：北京市中关村南三街8号中科院物理所，100190

收款人姓名：《物理》编辑部

### (2) 银行汇款

开户行：农行北京科院南路支行

