

降维超导 堆砌如花*

牟刚^{1,2,†}

(1 中国科学院上海微系统与信息技术研究所 上海 200050)

(2 中国科学院超导电子学卓越创新中心 上海 200050)

2018-10-11收到

† email: mugang@mail.sim.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20190107

降维

体系关联本复繁

降维堆砌梦新颜

从来物理风霜领

焉乃化学今亦欢

1 引子

超导物理及材料，是量子材料和凝聚态物理的高地，虽历经百年却经久不衰。它很美，也很高冷。关于超导的故事，已经讲得很多也听了很多，但超导物理是多维的、色彩斑斓的。我们的生活，特别是物理生活，如果没有超导，可能会有些乏味。超导之路仍然充满探索的诱惑……

继往开来的荆棘之路有一条乃二维超导研究。这一领域方兴未艾，各路大家各显身手，令读者们目不暇接。《超导维度、超越维度》一文(“量子材料 Quantum Materials”微信公众号文章)从历史到现状、从材料到物理，对维度如何侵入超导物理进行了精彩描绘，在此不再赘述。只有一点，文中提到二维超导体体系的各种制备手段时，既介绍了精准无比、有着原子喷墨打印机美誉的分子束外延(MBE)薄膜生长技术，也盛情称赞了大巧不工、重剑无锋的胶带纸手撕单层材料的传奇。然而，还有一些枝叶尚

可闻香观赏，这恰是本篇故事的起笔之处。

笔者想说的是，二维材料乃至二维超导的画卷上，岂能少了化学家的笔墨？传统超导体大多具有物理背景，除了那些高大上的超级技术之外，他们最常采用的材料合成手段是所谓的高温固相烧结，一般包括研磨、压片以及烧结等步骤。及至接触到化学家的行事风格，乃有叹为观止之感：水热法、微波法、机械合金化、离子交换法、嵌入反应、脱嵌反应等。这些珍宝，化学家们信手拈来、妙手组合，往往达成意外之功效，比起物理人要心灵手巧得多。

比如，笔者熟悉的中科院上海硅酸盐研究所的黄富强研究员领导的团队，其主要研究领域本不在超导材料，而更擅长光电转换材料。尽管如此，他们在超导材料领域牛刀小试，便掀起了不小风波：以铁基超导为例，先是挟低温机械合金化之风，成功地将常规需要1150℃以上几十小时方能合成的1111材料，以区区900℃加热20分钟即行搞定^[1]。继而，他们又巧妙使用水热法，连克11111体系之(Li, Fe)HOFeSe(与中科大陈仙辉教授合作)^[2]、FeS^[3]两大堡垒，一时令那些物理背景的超导体人眼界大开或稍有汗颜。

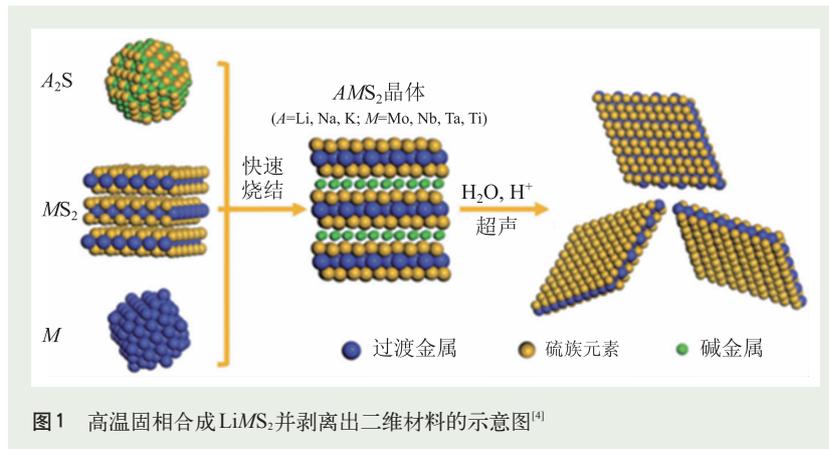


图1 高温固相合成 $LiMS_2$ 并剥离出二维材料的示意图^[4]

* 本文原载于“量子材料 Quantum Materials”微信公众号，刊发前作者做了少量修改。

2 降维超导

在历史悠久、历久弥新的过渡金属二硫化物领域，化学家们更是如鱼得水、收获颇丰。过渡金属二

硫化物，乍一看只有两个元素组成而且组分固定，能玩出什么花头来？事实上，这还真是一个“扮猪吃虎”之辈。仅以晶体结构而言，就可变换出 2H、3R、1T、1T'、1T''、1T''' 等不同花样。这些物相所

表现出来的物性，均是包括超导、电荷密度波、热电等量子材料界争相追逐的对象。

更加令人称道的是，这类化合物一般具有层状结构，很适合对其进行“降维操控”，从而探究二维下的物理特性。因此，它们也深得专注于二维材料研究的人士所喜爱。所谓

“降维”，即通过剥离技术将层状结构一层一层剥离，直到尽头；所谓“操控”，即对二维体系进行加工、处理与调控。最近几年，黄富强团队，发展出化学方式剥离 $LiMS_2$ (M 为过渡金属元素) 晶体的方法^[4]，获得了高纯度的 MS_2 纳米片、甚至单晶(图 1)。他们成功运用这一技术制备了 NbS_2 、 TaS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 WS_2 等材料。同时，也与国内外同行，包括笔者所在的中科院上海微系统所(谢晓明、牟刚)合作，表征与调控其中的超导性能。结果还真看到了一些新的、不同于常规体系超导电性的现象与物理。有兴趣的读者可关注针对 TaS_2 的工作^[5]、 MoS_2 的工作^[6]，以及针对 WS_2 的工作^[7]。本文将以其中的 TaS_2 为主角来讲述^[5]。

首先，如图 2 所示，化学剥离的单层 TaS_2 纳米片经过抽滤，可以进行重新堆叠，由原来规则平移堆砌的晶体，变成面内旋转了的 TaS_2 薄膜，称之为重新堆垛。堆垛过程中，不同纳米片之间的扭转角破坏了材料面内的旋转对称性，构成一种新的对称(非对称)形态。一般会自然想到，这种对称性破缺一定会摧毁超导转变。殊不知，我们看到的现象令人大跌眼镜：这种材料的超导转变温度 T_c 在 3 K 以上，而块体 $2H-TaS_2$ 晶体的 T_c 只有 0.8 K。这一结果既莫名其妙、又新颖别致。

其次，外行看热闹，内行看门道。研究超导薄膜及低维材料的人都清楚，无序效应通常会造成功库珀对局域化或者库仑屏蔽效应减弱。因此，绝大多数材料在厚度变薄(即维度下降)时， T_c 都会下降。二维情况下的 TaS_2 面内堆叠导致了更高的超导温度，自然是有了非常规的光环。

无独有偶，那位以研究魔角石

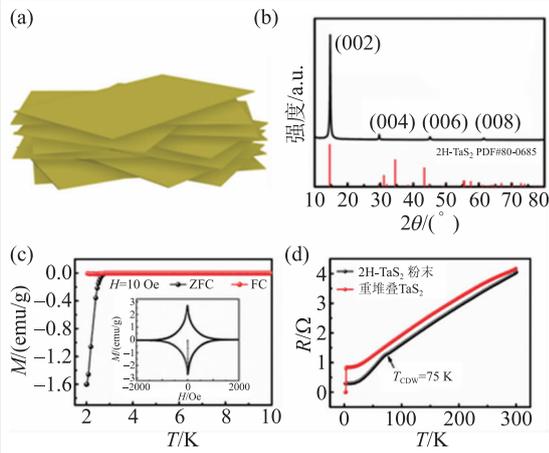


图 2 重堆叠的 TaS_2 纳米片的结构及其电磁性质^[5] (a)重堆叠 TaS_2 纳米片的结构示意图；(b)重堆叠 TaS_2 纳米片的 XRD 图谱；(c)重堆叠 TaS_2 纳米片的磁化数据；(d)重堆叠 TaS_2 纳米片的电阻—温度曲线

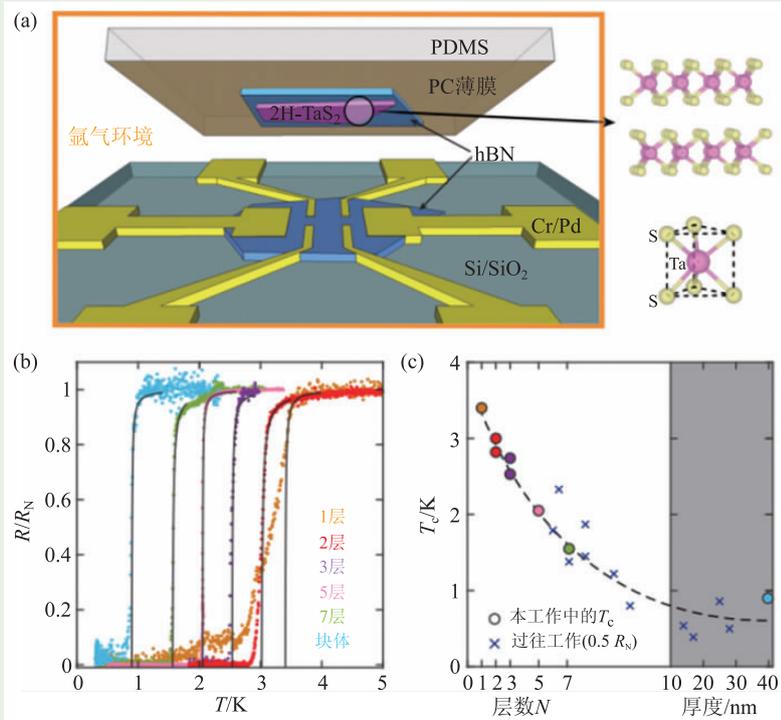


图 3 P. Jarillo-Herrero 团队在低维 TaS_2 上的工作^[9] (a)二维材料制备及封装示意图；(b)不同厚度 TaS_2 的电阻—温度数据；(c) T_c 随厚度的变化

墨烯超导^[8]而声名鹊起的 P. Jarillo-Herrero 领导的团队, 随后利用精巧的机械剥离和封装技术(图 3), 研究了层数依赖的 TaS₂ 超导行为, 也完美再现了“降维”到单层时 3 K 以上的超导转变温度 T_c ^[9]。

这里有几点, 笔者很想与各位读者分享: (1) 化学法制备的单层 TaS₂ 重堆垛后的 T_c 与机械剥离得到单层 TaS₂ 非常接近, 表明在超导温度这一点上, 重堆垛过程看起来并无实质影响; (2) 重堆垛过程在其他方面还是产生了相当的作用。比如, 它压制了面内上临界磁场, 影响了后者随温度的演化行为, 表明不同层的 TaS₂ 纳米片之间存在一些耦合; (3) 笔者所在团队^[5]与 Jarillo-Herrero 团队^[9]似乎都同意, 减薄样品压制了电荷密度波, 从而提高了费米能级处的态密度。这是 T_c 提升的主要原因; (4) 结合以上几点, 我们认识到: 重堆垛的单层 TaS₂ 纳米片在超导行为上很像单层 TaS₂, 但又不完全一样。因此值得进一步探究。

3 重堆垛 TaS₂ 反常行为

故事当然不能就此谢幕, 那么能够做点什么新物理呢?

笔者和中科院上海微系统所马永辉、谢晓明以及上海硅酸盐研究所黄富强、潘杰等人再度合作, 力图对该重堆垛样品的超导特性一窥究竟^[10]。很自然地, 通过研究超导转变在不同方向磁场下的演化, 可以获得上临界磁场 B_{c2} 随角度的变化趋势。这里, 有一个被广泛用来甄别二维超导性的“小花招”: 符合所谓 Tinkham 模型^[11], 我们就相信是二维超导; 符合金兹堡—朗道 GL 模型^[12], 就认为是具有三维特征的

各向异性超导。

实验数据显示于图 4(a), (b) 上, 可见模型与实验结果差别太大, 难以弥合其中差距。也就是说, GL 模型和 Tinkham 模型都不能反映实验数据的走势。从另一个角度来看, 在固定面外磁场的情况下, T_c 随面内磁场的增强呈现先增大后减小的行为(图 4(c), (d))。这一行为的反常更加直观, 因为一般而言磁场对超导总是起到破坏作用。而所谓的磁场诱导或增强超导, 只在一些铁磁性材料中才出现^[13, 14]。

4 事出反常必有“妖”

4 事出反常必有“妖”

考虑了从理论到实际、从内禀到外禀的方方面面, 我们可以学习胡适先生的“大胆假设、小心求证”之法。最直接的假设自然是: 非中心对称的堆叠结构和强的自旋—轨道耦合可能是这种反常行为最可能的内在起源。其原因可能源于、但不限于以下几点:

(1) 很多理论和实验工作已确认^[15-17], 非中心对称的晶体结构和强自旋—轨道耦合在同一个材料里相遇, 很可能引发自旋三重态分量的出现。此时, 形成库珀对的两个电子自旋同向, 因此对外加磁场具有超乎寻常的承受力。重堆垛

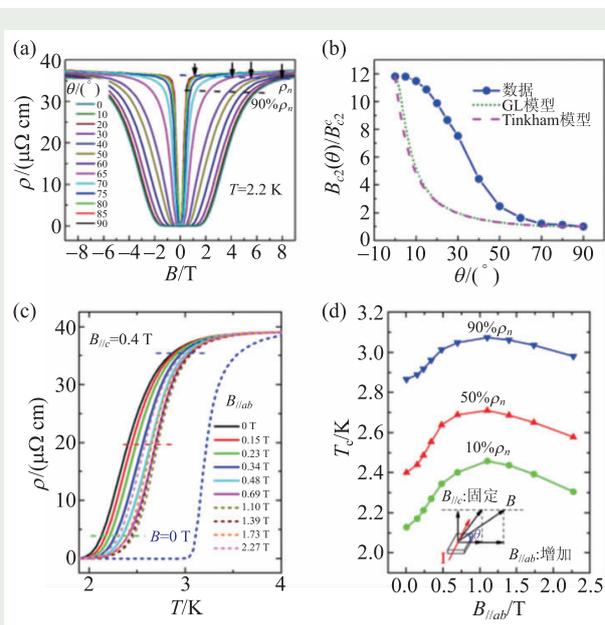


图 4 超导转变附近电阻率随温度和磁场的变化以及 B_{c2} 和 T_c 在倾斜磁场下的演化行为^[10]

的 TaS₂ 样品中恰好有上述这些因素参与。

(2) 作为对比, 我们还研究了具有类似堆垛结构的 MoS₂。观察到类似行为, 但是反常程度相对较弱。注意到, 4d 金属 Mo 的自旋轨道耦合恰比 5d 金属 Ta 弱, 因此看上去去合情合理。

通过上述梳理, 能够定性地理解此处的“妖”乃自旋三重态。同时, 我们注意到材料微结构中存在小角度的褶皱, 可能对角度依赖的测量造成影响。为此, 我们对 GL 模型进行了升级改造, 使其能够反映出这些褶皱的影响。在磁场方向远离样品表面的情况下, 这一扩展的 GL 模型较好反映了实验事实, 因此目前尚不能排除这种可能性的存在。

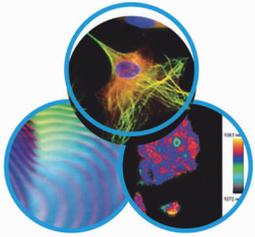
5 讨论与展望

超导物理与材料, 可能是凝聚态物理中最醉心于追求基态与本征性质的领域。超导人小心翼翼地



a HÜBNER Group company
cobolt.se

See things clearer
with Cobolt



High Performance Lasers

- Single frequency
- UV-VIS-MIR
- CW & Q-switched
- Unprecedented reliability with HTCure™




DynaSense
北京鼎信优威光子科技有限公司
地址：北京市西城区太平门6号富力摩根中心B915室 电话：010-8350 3853
网址：www.dyna-sense.com 邮件：info@dyna-sense.com



科学出版社 激光光学部

待着铜基、铁基等这些超导体系，追求高质量样品，生怕引进去什么缺陷而破坏了其中的各种对称性。超导物理的研究大概很少做到如此这般，竟然将晶体剥离成一层一层的原子层或者晶胞层，然后将这些晶胞层随意堆砌、任意剪裁。

笔者不才，不敢对如此任意剪裁或堆砌的后果提出展望，但至少可以提出一些问题：(1)能不能真的做到任意剪裁？(2)堆出来的层与层之间是不是还是原先的晶格性质？毕竟，化学制备有一个基本问题就是原子分子尺度的“污染”。(3)如何能够剪裁出足够大的“晶体”？这些问题可大可小、可长可短，正是江山起虹时。

不过，笔者还是针对我们

所做的很窄很浅的领域，就“降维超导”相关问题提两点展望：(1)往近处看，很显然，制备出无褶皱或尽可能少褶皱的样品，对于进一步厘清这种上临界磁场随角度之反常行为的机制，是非常必要的。这有赖于未来材料合成的达人们进一步努力。(2)如果把目光稍微放远一点，二维超导材料表现出来的新奇特性令人目不暇接，并且易于被电场等物理参量调控。这些效应也许未来在新型器件应用方面有独到之处。这需要超导材料及物理研究的行家里手与器件应用的能工巧匠们通力合作。期待这些流光溢彩的前沿工作能够早日造福社会。

致谢 本文在撰写过程中得到了南京大学刘俊明教授的支持和帮助，在此表示感谢。

参考文献

- [1] Fang A H, Huang F Q, Xie X M *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2010, 132: 3260
- [2] Lu X F, Wang N Z, Wu H *et al.* Nature Mater., 2015, 14: 325
- [3] Lai X F, Zhang H, Wang Y Q *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2015, 137: 10148
- [4] Guo C G, Li H, Zhao W *et al.* J. Mater. Chem. C, 2017, 5: 5977
- [5] Pan J, Guo C G, Song C S *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2017, 139: 4623
- [6] Fang Y Q, Pan J, He J Q *et al.* Angew. Chem., 2018, 130: 1246
- [7] Fang Y Q, Pan J, Zhang D Q *et al.* arXiv: 1808. 05324
- [8] Cao Y, Fatemi V, Fang S *et al.* Nature, 2018, 556: 43
- [9] Yang Y F, Fang S, Fatemi V *et al.* Phys. Rev. B, 2018, 98: 035203
- [10] Ma Y H, Pan J, Guo C G *et al.* npj Quantum Materials, 2018, 3: 34
- [11] Harper F E, Tinkham M. Phys. Rev., 1968, 172: 441
- [12] Blatter G, Feigel'man M V, Geshkenbein V B *et al.* Rev. Mod. Phys., 1994, 66: 1125
- [13] Jaccarino V, Peter M. Phys. Rev. Lett., 1962, 9: 290
- [14] Meul H W, Rossel C, Decroux M *et al.* Phys. Rev. Lett., 1984, 53: 497
- [15] Gor'kov L P, Rashba E I. Phys. Rev. Lett., 2001, 87: 037004
- [16] Yuan H Q, Agterberg D F, Hayashi N *et al.* Phys. Rev. Lett., 2006, 97: 017006
- [17] Nishiyama M, Inada Y, Zheng G Q. Phys. Rev. Lett., 2007, 98: 047002