

# 高温超导配对对称性的实验探测

张定<sup>1,2,†</sup> 朱玉莹<sup>2</sup> 薛其坤<sup>1,2,3</sup>

(1 清华大学物理系 北京 100084)

(2 北京量子信息科学研究院 北京 100193)

(3 南方科技大学 深圳 518055)

2023-09-18收到

† email: dingzhang@mail.tsinghua.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20231007

超导作为一种宏观量子现象，其量子态波函数在理论上可以分为与氢原子模型类似的 $s$ 波、 $p$ 波、 $d$ 波等。这些波函数的角动量量子数依次为0, 1, 2..., 具有不同的对称性。在氢原子模型中， $s$ 波的波函数是各向同性的，而 $p$ 波、 $d$ 波的波函数在空间中存在很强的各向异性。其中， $p$ 波或 $d$ 波的振幅在空间中的分布像两片或四片花瓣(此处考虑的是 $d_{x^2-y^2}$ 波)，在从一片花瓣转向邻近花瓣时其相位部分变号。相比于氢原子模型，固体材料中除了存在完全各向同性的 $s$ 波超导外，也可能存在一种角动量量子数为零但波函数振幅部分各向异性的配对。区分这种各向异性的 $s$ 波与角动量量子数非零的波的关键是相位部分是否存在变号，相关的探测被称为对相位部分敏感的测量实验，简称相敏实验。为了开展相敏实验，我们可以从约瑟夫森效应出发。其经典的表达式为

$$I = I_c \sin(\phi_1 - \phi_2),$$

其中 $I$ 是流过一个超导-绝缘层-超导三明治结构的电流， $I_c$ 是约瑟夫森临界电流(与超导波函数的振幅相关)， $\phi_{1,2}$ 是组成约瑟夫森结的两个超导波函数的相位。这一式子说明，在没有电压的情

况下存在一个非零的、由库珀对组成的电流穿过绝缘层。更重要的是，该电流与两个超导波函数的相位差直接相关。因此，测量约瑟夫森隧穿可以揭示波函数的相位信息<sup>[1-7]</sup>，进而确定超导配对波函数的对称性。

确定超导配对波函数的对称性是理解超导电性的重要一环。近年来新超导材料的涌现引起了学术界的极大关注，但铜氧化物高温超导材料仍然保持着常压下最高超导转变温度的纪录。可以说，突破这一纪录的关键在于搞清楚铜氧化物超导的配对机理，从而为寻找新的超导材料提供指导。当前主流观点认为铜氧化物超导具有 $d$ 波配对对称性。不过，这一观点尚存争议。尤其是在对铜氧化物的超导层进行直接探测的实验中，人们发现单电子隧道谱形状符合 $s$ 波超导的U型，而非 $d$ 波的V型<sup>[8-10]</sup>。然而，这些实验往往只给出了超导波函数振幅的部分信息。为了对超导波函数的相位部分进行判定，我们研究团队发展了范德瓦耳斯堆垛技术<sup>[11, 12]</sup>来制备铜氧化物转角约瑟夫森结并开展了相敏实验<sup>[13-15]</sup>。这一实验的出发点是，如果两个 $d$ 波超导体沿垂直于其花瓣平面的方向进行约瑟夫森耦合(图1(a))，相位变号行为将导致约瑟夫森电流在两个超导体相对旋转45°时下降到零<sup>[6, 7]</sup>。相比之下，两个 $s$ 波超导体在此情况下约瑟夫森电流不为零(图1(b))。测量两个超导体在45°转角下的纵向约瑟夫森耦合就可以用来区分 $s$ 波和 $d$ 波。相比于此前用于确定铜氧化物超导 $d$ 波的平面三晶结和转角结实验<sup>[1, 2]</sup>，纵向耦合的方案可以利用铜氧化物材料天然的层状结构来保证结区的原子级平整和化学配比。早期人们曾开展过一些实验，但是

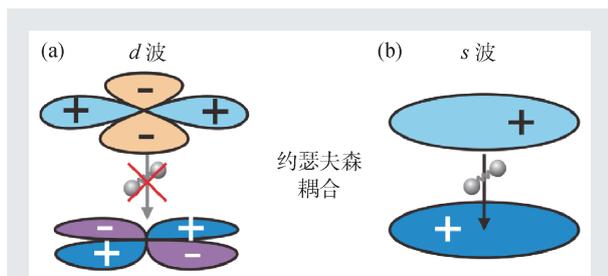


图1 (a)两个 $d$ 波超导在转角45°下的示意图；(b)两个 $s$ 波超导在纵向进行约瑟夫森耦合的情形

仍存在着结区结构不明确、多个约瑟夫森结串联等不确定因素<sup>[3-5]</sup>。为了得到可靠的实验结果，我们经过几年努力，在测试了近千个样品后发展出了小尺寸、薄层、转角约瑟夫森结的制备工艺，实现了旋转角度精确可控的约瑟夫森结，并且界面具有原子级平整度。2021年，我们报道了阶段性的成果<sup>[13]</sup>。当时发现在这样高质量的约瑟夫森结中，45°转角时的约瑟夫森纵向耦合仍然存在，与不转角时可以比拟，反映出 $s$ 波配对的特征。

近两年来，包括英属哥伦比亚大学等院所的理论研究者针对我们观测到的不同寻常的实验结果，提出转角约瑟夫森结中可能演生出了新的配对形式，即 $d+id$ 波配对<sup>[16]</sup>。这不同于常见的 $s$ 波或 $d$ 波配对。理论提出，45°转角下的约瑟夫森隧穿反映的是两对库珀对的共同隧穿，对应的有效电荷是 $4e$ 。理论研究者还基于该体系构想了在液氮温区实现马约拉纳零能模的方案<sup>[17]</sup>。实验上也有哈佛大学的研究组声称发现了 $4e$ 隧穿的迹象<sup>[18]</sup>。这些引人关注的进展使得对 $d+id$ 波这一奇特配对形式进行严格检验变得十分紧迫。为了开展这一验证工作，实验上需要构建出具有高均匀度的约瑟夫森结并测量磁场下的夫琅禾费衍射图案。在超导约瑟夫森结中，决定其均匀性的关键参数是穿透深度(约瑟夫森穿透深度)。这一参数在我们研究团队此前研究的铋锶钙铜氧( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ , Bi-2212)超导体中仅有几百纳米，远远小于样品实际尺寸。为了解决这一技术难点，我们与中国科学院物理研究所周兴江研究组合作，采用了他们生长的高质量铋锶镧铜氧( $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+y}$ , Bi-2201)超导单晶。在这一单铜氧层高温超导(指在该材料的组成单元层中具有一个铜氧面)的材料中，约瑟夫森穿透深度提高了一个数量级，达到了几个微米。利用这一材料，我们针对性地开发了相关微纳加工工艺，成功制备了结区尺寸与约瑟夫森穿透深度一致的样品，得以对理论预言开

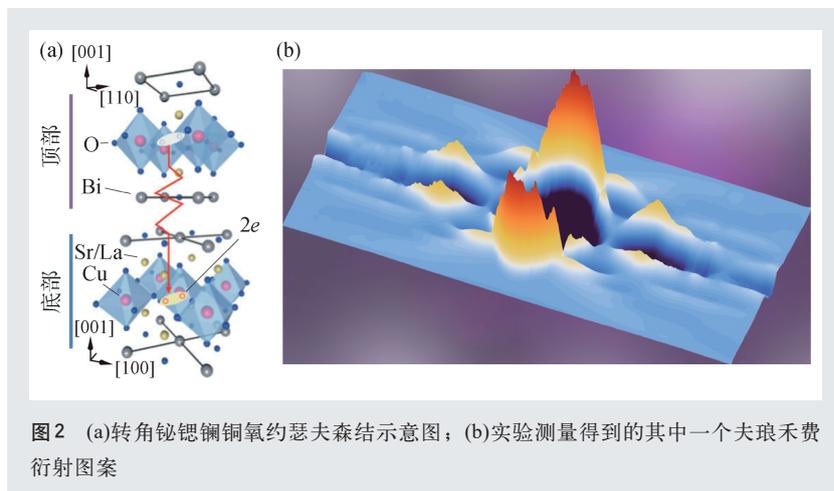


图2 (a)转角铋锶镧铜氧约瑟夫森结示意图；(b)实验测量得到的其中一个夫琅禾费衍射图案

展实验检验。

为了获得可靠的夫琅禾费图案，我们还自行设计搭建了原位压电旋转装置，通过细致调节保证了样品与磁场的精确平行。在此基础上，我们测量出了符合标准衍射公式的隧穿电流随平行磁场的调制行为(图2)<sup>[14]</sup>。有意思的是，实验数据还反映出由于约瑟夫森结自发电磁辐射而导致的交流约瑟夫森效应，表现为电流—电压曲线上分立的电压台阶，即菲斯克台阶(Fiske steps)。我们在实验上获得了罕见的高达五个级次的菲斯克台阶，说明样品具有很高的质量。这一结论也得到了我们的合作者，清华大学材料学院朱静团队和谷林研究组，高分辨原子结构分析的印证。重要的是，该实验通过隧穿电流随温度的演化、夫琅禾费图案、交流约瑟夫森效应对 $d+id$ 波配对的三个预言进行了逐一检验，发现它们都不符合理论的预期，而是表现出常规配对应有的行为。因此，该研究工作<sup>[14]</sup>从实验上对最新理论提出了严重质疑，进一步印证了我们前期工作<sup>[13]</sup>的核心发现，即转角铜氧化物约瑟夫森结中表现出 $s$ 波配对。除了在Bi-2201上的工作外，我们通过改进实验工艺并采用美国布鲁克海文国家实验室 Genda Gu 提供的过掺杂样品，将相敏实验推广到了Bi-2212的整个超导区间，说明了结果的普适性<sup>[15]</sup>。

这些工作为理解高温超导机理迈出了重要一步。约瑟夫森效应不仅为揭示配对波函数的对称性提供了一扇重要窗口，而且是超导量子计算赖以运行的核心物理。在制备出高质量器件后，我

们研究团队正在探索用高温超导约瑟夫森结构建超导量子比特。相比传统低温超导构筑的约瑟夫森结，这项工作将有可能大幅提高量子比特的工作温度。

### 参考文献

- [1] Wollman D *et al.* Phys. Rev. Lett., 1993, 71:2134  
 [2] Tsuei C C *et al.* Phys. Rev. Lett., 1994, 73:593  
 [3] Li Q *et al.* Phys. Rev. Lett., 1999, 83:4160  
 [4] Takano Y *et al.* Phys. Rev. B, 2002, 65:140513  
 [5] Latyshev Y *et al.* Phys. Rev. B, 2004, 70:094517

- [6] Klemm R *et al.* Philos. Mag., 2005, 85:801  
 [7] Yokoyama T *et al.* Phys. Rev. B, 2007, 76:134501  
 [8] Misra S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2002, 89:087002  
 [9] Zhong Y *et al.* Sci. Bull., 2016, 61:1239  
 [10] Fan J *et al.* Natl. Sci. Rev., 2022, 9:nwab225  
 [11] Liao M *et al.* Nano Lett., 2018, 18:5660  
 [12] Liao M *et al.* Nat. Commun., 2022, 13:1316  
 [13] Zhu Y *et al.* Phys. Rev. X, 2021, 11:031011  
 [14] Wang H *et al.* Nat. Commun., 2023, 14:5201  
 [15] Zhu Y *et al.* 2023, arXiv:2301.03838.  
 [16] Can O *et al.* Nat. Phys., 2021, 17:519  
 [17] Mercado A *et al.* Phys. Rev. Lett., 2022, 128:137002  
 [18] Zhao S *et al.* 2021, arXiv:2108.13455

### 悟理小言

## 诺贝尔奖奖励那些长期孤独前进的旅人

2023年诺贝尔化学奖颁给了三位研究“量子点”(quantum dots)的科学家，其中两位在1980年代发现了纳米尺度量子点，另一位在1990年代初优化了量子点的制程。

*Nano Letters* 创刊于2001年，其后多年，全球纳米科技研究热闹非凡，许多人甚至传言该期刊的创办者之一美国哈佛大学 Charles M. Lieber 教授将赢得诺贝尔化学奖。

这个情况很类似拓扑绝缘体。10多年前，拓扑量子材料的研究成为显学，它们(和“天使粒子”)即将带来第三次工业革命的说法甚嚣尘上，许多人因此相信某些人是诺贝尔物理学奖的热门人选。



2016年诺贝尔物理学奖的确颁发给了拓扑相变和拓扑量子材料领域，但获奖者另有其人，他们的开创性工作是在1970年代提出的，而且发表在一个不算顶尖(但很平实)，如今更难获青睐的专业期刊。

这两个故事告诉我们一个显而易见的

道理：诺贝尔奖奖励开创性研究、思想、概念，这些开创性研究通常是由极少数人长期踽踽独行，一开始在渺无人烟的荒原上依稀走出来的一条蜿蜒小径。许多年后，一旦时机成熟，众人遂蜂拥而上，敲锣打鼓，你方唱罢我登场，锦上添花，终至把原创者送上了诺贝尔奖宝座。

对于开创性研究，汤川秀树在他的早年自传《旅人》里，曾有一段恳切明白的叙述：“同时(1926)量子力学也一直被应用于所有各种的领域并取得了一系列的成功。……我感到自己起步太晚，因此我决定进入原子核和宇宙射线领域，因为这个领域还未引起人们多大的重视。……研究原子核和宇宙射线的想法对我是合适的，因为很少有别的人正在做这样的研究，而且也没有任何人告诉我去做这样的研究。大约到了1938—1939年，……英国以及其他几个国家也开始进行各种类似的研究。……(这时)我已经沿着我认为可能的路线走得很远了。”

简而言之，初出茅庐的汤川秀树说，他要做一个“陌生土地的遍历者，荒野开拓者”。

又，今年诺贝尔化学奖获奖项目的科学原理比物理学奖更直观而易于理解，两者都印证了一个世纪前量子力学理论的开天辟地及其孕育的无尽知识宝藏。

(台湾阳明交通大学 林志忠 供稿)