

二硅化钴/二硅化钛结：寻找自旋三重态 p 波超导体

林志忠[†]

(台湾阳明交通大学电子物理系 新竹 30010)

2024-03-06 收到

[†] email: jjlin@nycu.edu.tw

DOI: 10.7693/wl20240508

寻找非常规超导体，包括自旋三重态(spin-triplet)电子配对对称性超导体，是当前凝聚态物理学的重大梦想和圣杯。除了出于对基础科学问题的重要意义，科学家们更迫切期待实用和可进行微加工处理的自旋三重态超导体的问世，能带来拓扑量子计算机的实现。

本文简介一个我们实验室设计制作的、具有潜在自旋三重态 p 波配对对称性的超导体/正常金属(以下简称 S/N)异质结构：二硅化钴/二硅化钛结(CoSi₂/TiSi₂ junctions)^[1]。关于这个“非磁性”材料的自旋三重态和 p 波电子耦合的实验证据，主要来自于它们的电导谱线(即微分电导)与自旋单重态(spin-singlet) s 波和 d 波 S/N 结的谱线形状的巨大差异，两者几乎南辕北辙。另外一项实验证据来自，在超导临界温度以下和极小磁场中，CoSi₂/TiSi₂ 结的界面磁电阻出现了反常磁滞(“advanced” hysteresis)现象^[1]，但本篇短文暂不讨论磁滞问题。(注：电子需遵守费米—狄拉克统计，所以自旋单重态配 s 波或 d 波轨道函数，自旋三重态则配 p 波轨道函数。)

先不论 d 波超导体(如钇钡铜氧)问题。过去一二十年来，经过对非常规超导体理论的深入钻研，凝聚态理论学家提出了两种不同的组件结构，以探讨和区分 p 波 S/N 结及 s 波 S/N 结的电导谱线特性^[2, 3]。图 1(a)插图为一 S/N 结及四点测量线路

示意图，S 代表超导体，N 代表正常金属，Si 代表硅晶圆衬底， I 代表电流， V 代表偏压，短垂直红线代表 S 和 N 的界面。如果 S/N 界面很干净，超导电子对就能够穿透界面，形成安德烈夫反射(Andreev reflection)，或近邻效应(proximity effect)。理论预测表明，安德烈夫反射的行为，对复数形式的超导波函数的相位很敏感，电子配对对称性(奇对称或偶对称)的不同，将导致形状迥异的电导谱线。具体而言，如构成 S/N 结的 S 为 p 波超导

体，电导谱线将如红色曲线所示，在零偏压左右呈一丘陵状，并在两边超导能隙大小处造成两个对称狭小凹陷。但如果构成 S/N 结的 S 为 s 波超导体，电导谱线将呈蓝色曲线般的宽大凹槽形状，这正是—般凝聚态物理课本中所描述的。

为了更进一步严密并周延检验非常规超导电子配对对称性对近邻效应的影响，理论学家又提出另一种与 S/N 结构造不同的组件结构，如图 1(c)所示，称为“T 型超导近邻结构”^[3]。在此种结构中，正常金属

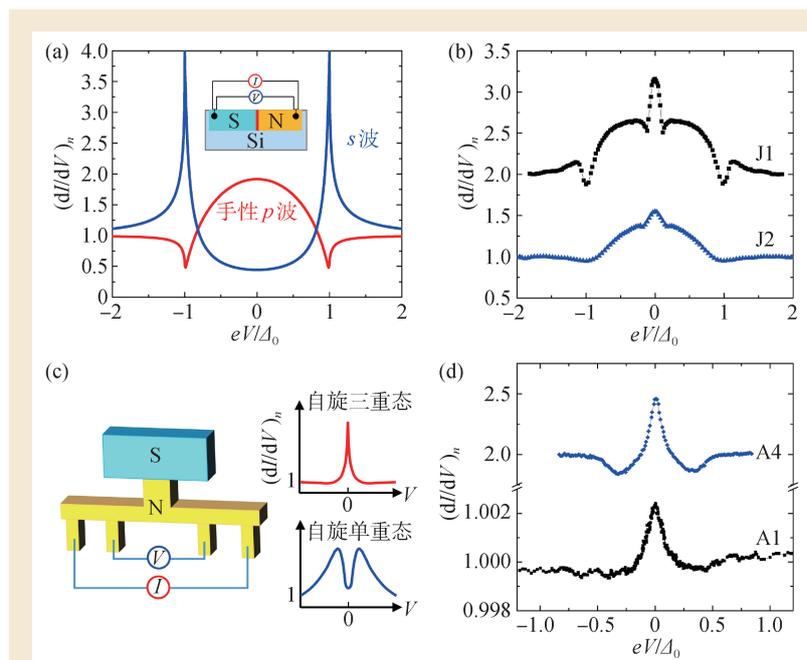


图1 S/N 结(a)和 T 型超导邻近结构(c)的电导谱线的理论预测，及 CoSi₂/TiSi₂ 结(b)和 T 型组件(d)的实验数据。其中， e 为电子电荷， Δ_0 为超导能隙， $(dI/dV)_n$ 为对正常态值归一化的微分电导^[4]。其中，(b)中 J1 和(d)中 A4 曲线数值各上移了+1

线与超导体间隔着一个短小距离, 实验则测量沿着金属线的微分电导。理论预测如构成 S/N 结的 S 为 p 波超导体, 电导谱线将呈红色曲线形式, 在零偏压处出现一个狭窄尖峰 (zero bias conductance peak)。而如构成 S/N 结的 S 为 s 波超导体, 则电导谱线将呈蓝色曲线形状, 在零偏压处出现一个极小值或狭窄凹陷。

以上两种理论预测结果, 对 s 波和 p 波超导体的安德烈夫反射行为, 显然对比强烈, 因此是一种适用于区分常规和非常规超导体的利器。但是, 实验的困难点在于, 就目前的工艺技术而言, 全球主流实验室都很难生长或制作出一个很干净(低势垒)的 S/N 界面。而且, 欲制作亚微米尺度的隧道结组件, 需要有高质量又稳定的薄膜, 才利于电子束微影刻蚀, 但目前的非常规超导体都很难生长成高质量的薄膜。

最近, 我们实验室结合电子束微影技术和适度高温退火条件, 以 CoSi_2 作为超导体(超导临界温度约 1.5 K), TiSi_2 作为正常金属, 将两者生长在硅晶圆表面, 使其形成亚微米尺度 S/N 结。由于 CoSi_2 和硅的晶格常数非常接近, 因此 CoSi_2 薄膜生长在硅晶圆上, 有类似于(磊晶)外延的整齐原子层排列, 品质很高^[5]。又很重要的一点是, CoSi_2 薄膜的自旋—轨道耦合很强, 其自旋—轨道耦合能量, 比超导能隙大了近 20 倍^[1, 4], 所以有助于形成 p 波对称性。(反之, 铝的自旋—轨道耦合能量, 只约为超导能隙大小的十分之一。)在我们的异质结设计中, S/N 界面与硅晶圆表面垂直, 并被浅埋在表面以下, 因为在生长过程从未暴露到空气中, 所以势垒很低, 很干净。

我们首先制作了如图 1(a)所示

的 $\text{CoSi}_2/\text{TiSi}_2$ S/N 结(J1 和 J2 两个组件), 并在 0.36 K 和零磁场中, 测得了如图 1(b)显示的电导谱线, 与图 1(a)中的红色曲线形状吻合。我们又制作了如图 1(c)所示的 T 型 $\text{CoSi}_2/\text{TiSi}_2$ 超导近邻结构(A1 和 A4 两个组件), 并在 0.36 K 和零磁场中, 测得了如图 1(d)所示的电导谱线, 与图 1(c)中的红色曲线形状吻合。这两种不同结构的独立验证结果, 都表明 CoSi_2 薄膜具有自旋三重态 p 波电子配对对称性^[5]。(注: Courtois 及合作者在 T 型铝/铜常规超导近邻结构中看到图 1(c)中蓝色曲线预测的零偏压极小值^[6]。)

在 2024 年 2 月初的一篇综述文章中, Tanaka 及其合作者更进一步强调, 图 1(b)和(d)中测得的与图 1(a)和(c)中红色曲线吻合的电导谱线行为, 不仅是自旋三重态 p 波电子配对对称性的反映, 更是拓扑超导性质以及马约拉纳零模的具体而幽微的展现^[7]。

对于研究非常规超导体基础科学问题, 及寻找制作量子计算机的具体材料, 笔者认为 CoSi_2 薄膜具有魅力和机会。例如, 当前的超导组件和量子线路, 常使用铝薄膜制作, 这项材料技术的改善和相关组件的开发, 全球实验室从 1960 年代起已经努力了半个多世纪, 虽自有其优点, 但也伴随着层层难关, 仍待攻克。与铝薄膜组件比较, CoSi_2 薄膜组件应有以下多重优势: (1) 两者超导温度相近; (2) 两者电阻率/方块电阻相近; (3) CoSi_2 薄膜的低频噪音(1/f noise)比高质量铝薄膜低一至二个数量级; (4) CoSi_2 薄膜使用硅基集成电路制程技术生长, 有近乎(磊晶)外延特性; (5) CoSi_2 薄膜适宜微加工制程, 有可扩充性潜能; (6) CoSi_2 薄膜展现拓扑超导性质迹

象, 可能是马约拉纳零模的表现, 除应用潜能之外, 能带来科学新知识; (7) 硅基组件制程技术是半导体产业优势, 发愤为之, 应能顺利开发优质 CoSi_2 薄膜组件; (8) 量子计算机是当前和未来的全球性显学, 如能成功发展 CoSi_2 超导量子组件制程, 我们将创造一枝独秀或领袖群伦的国际地位。而发展铝薄膜组件, 可能落于人后, 在艰难尾随之后, 不免事倍功半。

致谢 本项实验主要由邱劲斌(现任台湾辅仁大学物理系助理教授)完成。感谢中国科学院大学卡弗里理论科学研究所张富春教授对本项工作的持续关注和鼓励, 及台湾阳明交通大学电子物理系 Stefan Kirchner 教授的密切讨论与多年合作。感谢天津大学李志青教授和台湾辅仁大学吴至原副教授仔细阅读文稿及提出修正意见。

参考文献

- [1] Chiu S P *et al.* *Sci. Adv.*, 2021, 7: eabg6569
- [2] Yamashiro M *et al.* *Phys. Rev. B*, 1997, 56: 7847
- [3] Asano Y *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 99: 067005
- [4] Chiu S P *et al.* *Chinese Journal of Physics*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2024.04.018>
- [5] Chiu S P *et al.* *ACS Nano*, 2017, 11: 516
- [6] Courtois H *et al.* *J. Low Temp. Phys.*, 1999, 116: 187
- [7] Tanaka Y *et al.* *PTEP*, 2024, <https://doi.org/10.1093/ptep/ptae065>

后记:

“More is different” (多则生异):
面对超导体, 爱因斯坦、海森伯、
费曼都铩羽而归

2024 年 3 月下旬, 作者在台湾清华大学物理系演讲“自旋三重态

“超导体”时，最后提及钴是磁性金属，与(传统)超导性不相容；硅为半导体，导电性极差；但两者的化合物二硅化钴却有很好的导电性质(电阻率比许多过渡金属还低)，而且在低温时更呈现超导性。我提醒听众，这正是安德森所强力主张的“more is different”(多则生异)的一个具体写照与展现(关于安德森主张的“More is different”的意义，请参考林志忠“低温电导实验与局域标度理论吻合的一场美丽误会：二维弱局域效应”，《物理》2022年第11期800—803页)。

1911年昂内斯首次发现超导体之后，近代物理史上的许多深本人物，包括玻尔、海森伯、爱因斯坦、以及稍后的格佩特-梅耶(Maria Goeppert-Mayer)、朗道、费曼等人，都曾耗费思虑，竭尽心智，却始终未能如愿解释超导现象的起因。

文献中记载爱因斯坦花费了数年心力，思考超导现象和建议昂内斯进行几项实验，也曾发表过早已淹没于文献中的超导理论论文(目前已知他的最后一篇超导论文发表于1922年，题目是“Theoretical remarks on the superconductivity of metals”)，但或许由于“为尊者讳”，他和其他大师们的这类淹没于科学长河中的“名不见经传”论文，很少被后世科学史家(详细)提及。

这些近代物理学大师们，睥睨一世，有能力解开电子、原子和原子核之谜，却黯然神伤，无力解开某些固体的超导现象之缘由，他们尺有所短，而BCS(Bardeen—Cooper—Schrieffer超导理论)寸有所长，正是“more is different”的又一个强有力事证。还很耐人寻味的是，安德森人生中的最后20多年心力，也

在“多则生异”之前折戟，他临终前终究饮恨未能建构出高温超导体理论。

补记：苏联科学家安德烈夫小记

这瓶伏特加上有苏联物理学家安德烈夫(Alexander F. Andreev, 1939—2023)的签名，可惜玻璃透明，拍照难以清晰(图2)。

安德烈夫是朗道最后指导的学生(之一)，我与他见过两次面，第一次是2004年1月在芬兰赫尔辛基，第二次是2015年6月在俄国中部大城喀山(Kazan)。这酒瓶是在喀山近郊风景秀丽深邃的窝瓦河畔(图3)小村，众人畅饮后留下的纪念。

安德烈夫少年英发，于26岁时提出“安德烈夫反射”(Andreev reflection)理论，是超导物理学的一项重大发现。论文发表许多年后，科学家才逐渐理解其意义，更多年后实验才日渐有所进展，但迄今仍深具挑战性。俄国人一直期盼安德烈夫能摘下诺贝尔奖桂冠，然而或许由于苏联解体后俄国物理学派气势难再，致使他饮恨而终。我们最近的实验课题，即依据安德烈夫反射现象探测超导电子对波函数的自旋和轨道(及频率/时间)耦合对称性，用以区别经典(BCS)与非常规超导体。

《朗道传》(李雪莹译，高等教育出版社，2018年)以1974年莫斯科卡皮查(Peter L. Kapitza)“物理问



图2 有安德烈夫签名的酒瓶



图3 风景秀丽深邃的窝瓦河畔

题研究所”大楼前的朗道纪念碑揭幕做为结尾，并慎重引用了安德烈夫的几句话结束全传。安德烈夫说道：“朗道的名字如今已经远远超出了科学界的范围，他的名字反映了我国科学的高超水平。而这不仅仅是因为他本人所取得的物理学成果，还因为他培养出了一代又一代的学生。朗道是当之无愧的苏联理论物理学的创始人。”

安德烈夫告诉过笔者，他与管惟炎先生是旧识，两人早年同在“物理问题研究所”就读，当时他还曾经做过一些理论计算，分析和解释管先生的实验数据。据安德烈夫回忆，他与管先生的最后一次见面(也是他们从“物理问题研究所”分别后的仅有一次重逢)，是在1978年于法国格勒诺布尔(Grenoble)举行的“第十五届国际低温物理会议”时。