

低维超导的实验进展

张玺 刘超飞 王健

Recent experimental progress in low-dimensional superconductors

Zhang Xi Liu Chao-Fei Wang Jian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 217405 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217405

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217405>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$K_{0.8}Fe_2Se_2$ 晶体 c 轴向载流子输运特性的研究

Investigation of carrier transport properties along the c-axis in $K_{0.8}Fe_2Se_2$ superconducting crystals

物理学报.2014, 63(3): 037401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.037401>

热处理对爆轰合成的纳米 TiO_2 混晶的结构相变的影响

Effect of thermal treatment on the structural phase transformation of the detonation-prepared TiO_2 mixed crystal nanoparticles

物理学报.2014, 63(3): 037301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.037301>

$SrTiO_3(001)$ 衬底上单层 $FeSe$ 超导薄膜的分子束外延生长

Molecular beam epitaxy of single unit-cell $FeSe$ superconducting films on $SrTiO_3(001)$

物理学报.2014, 63(2): 027401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.027401>

掺杂 Y_2O_3 和 $BaCeO_3$ 提高 MOD-YBCO 超导性能的研究

Enhanced flux pinning in MOD-YBCO films with co-doping of $BaCeO_3$ and Y_2O_3 nanoparticles

物理学报.2013, 62(13): 137401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.137401>

$MgO(111)$ 衬底 MgB_2 超薄膜的制备和性质研究

Properties of MgB_2 ultra-thin films fabricated on $MgO(111)$ substrate by hybrid physical-chemical vapor deposition

物理学报.2013, 62(12): 127401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.127401>

专题: 超导和关联体系研究进展

低维超导的实验进展*

张玺¹⁾ 刘超飞¹⁾ 王健^{1)2)†}

1)(北京大学物理学院, 量子材料科学中心, 北京 100871)

2)(量子物质科学协同创新中心, 北京 100871)

(2015年8月14日收到; 2015年10月21日收到修改稿)

超导自发现以来, 已成为凝聚态物理领域最重要的方向之一. 近年来, 低维材料制备技术的进步使得一维或二维的超导特性实验研究成为可能. 本文在简要介绍超导现象的基础上, 重点回顾了近些年二维超导薄膜和一维超导纳米线的制备和电输运研究, 以及在低维超导体中发现的相移、近邻效应、铁磁超导相互作用和高温超导等新奇的现象, 并对该领域的进一步发展做出了展望.

关键词: 低维超导, 电输运, 薄膜, 纳米线

PACS: 74.25.F-, 73.63.Bd, 74.78.-w, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.64.217405

1 引言

超导现象是20世纪最伟大的物理发现之一. 1911年, 荷兰科学家昂内斯观测到汞(Hg)在温度降低至4.2 K以下时, 电阻骤降为零. 在排除了仪器和其他可能的干扰情况下, 昂内斯将其归因于汞在该温度下电阻突然消失, 并首次在实验笔记中给这种现象命名为超导. 超导现象的发现很大程度上得益于低温技术的发展, 比如氦的液化. 昂内斯因其对低温领域的贡献, 获得了1913年的诺贝尔奖.

超导体还有另一个非常重要的性质——迈斯纳效应(Meissner effect)^[1], 即超导体在进入超导态之后会具有完全的抗磁性, 最初是在1933年, 迈斯纳研究超导体的磁性性质时发现. 迈斯纳效应引起的磁悬浮现象在工程技术中有着非常重要的应用.

从1913年到2003年, 超导及其相关现象共获得五次诺贝尔物理学奖, 分别为1913年颁给Heike Kamerlingh Onnes表彰其在氦气的液化和超导领域的贡献; 1972年授予John Bardeen, Leon Neil Cooper和John Robert Schrieffer以表彰他们所提出的Bardeen-Cooper-Schrieffer(BCS)理论在解释超导起源上获得巨大的成功; 1973年颁给Leo

Esaki, Ivar Giaever和Brian David Josephson以纪念他们在隧道现象和约瑟夫森结领域做出的贡献; 1987年J. Georg Bednorz和K. Alexander Müller因为在高温超导领域的贡献获得当年诺贝尔物理学奖; 2003年颁发给Alexei A. Abrikosov, Vitaly L. Ginzburg和Anthony J. Leggett以表彰他们在超导和超流理论方面做出的巨大贡献. 2008年, 随着铁基超导作为新一类高温超导体的发现, 由于其对传统观点认为磁性元素会破坏超导这一说法的挑战, 超导又一次在国际上引起了广泛关注.

对于超导体, 临界温度(T_c)、临界磁场(H_c)和临界电流(I_c)是三个重要的参数, 它们分别表示能够破坏超导态, 使其转变为正常态的温度、磁场强度和电流值. 不断提高超导材料的 T_c , 使其在更高温度下保持超导特性, 是超导领域, 尤其是高温超导领域最重要的工作之一. 截至目前, 超导温度常压下的最高纪录是由汞钡钙铜氧创造的135 K.

2 金兹堡-朗道(Ginzburg-Landau)理论和低维超导体

目前被广泛接受的描述常规超导体的超导微观理论是BCS理论^[2]. 1957年提出的BCS理论指

* 国家重大科学研究计划(批准号: 2013CB934600, 2012CB921300)、国家自然科学基金(批准号: 11222434, 11174007)和高等学校博士学科点专项科研基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jianwangphysics@pku.edu.cn

出, 在超导体中, 电子间除了库仑相互作用之外, 还会通过晶格振动(声子)彼此吸引, 组成库珀对(Cooper pair), 进而实现超导物性.

Ginzburg-Landau(GL)理论^[2,3]是BCS理论的极限形式, 只在 T_c 附近成立, 其中 ψ 正比于超导能隙 Δ . 从物理上讲, ψ 可以被认为是库珀对质心的波函数. $\psi(r) = |\psi(r)| \exp(i\phi)$, $|\psi(r)|$ 的平方代表局域超导电子密度, ψ 作为复序参量被引入. 由于零磁场下的超导转变是二级相变, 当温度趋近于超导转变温度的时候, 超导电子密度趋于零, 因此在转变点附近 ψ 应为小量, 按照朗道的二级相变理论, 可以将自由能展开为序参量的幂级数, 再考虑磁场的影响, 利用自由能泛函的极小即可确定空间各点的序参量方程和电流密度方程(GL方程), 这是GL理论的基本精神.

对于零磁场下的非均匀导体, r 点的自由能密度方程为

$$g_s(T) = g_n(T) + \frac{\hbar^2}{2m^*} |\nabla\psi(r)|^2 + \alpha(T)|\psi(r)|^2 + \frac{1}{2}\beta(T)|\psi(r)|^4,$$

即序参量 ψ 随位置 r 变化, 系统在某点的自由能密度可以表示成上式. 在特殊的一维情况下, 对于金属而言, 取边界条件 $\psi(0) = 0$, 可以解出序参量 ψ 为

$$\psi(x) = \psi_0 \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi(T)}\right),$$

其中, ψ_0 是序参量在超导体内部, 远离边界处的值; 参数 $\xi(T)$ 具有长度的量纲, 它衡量了序参量在界面处变化的特征长度, 被称为GL相干长度(superconducting coherence length), 即对应BCS理论中库珀对相干长度. 当超导体的空间维度小于其库珀对的相干长度时, 库珀对在该方向的传导受到约束, 形成低维超导体.

材料在一、二或三个维度小于相干长度 ξ 的超导体分别处于准二维、准一维或准零维状态. 对多数常规超导体, ξ 是百纳米或微米尺度^[2,4,5], 因此, 低维超导体通常对应为纳米尺度下的超导结构. 在该尺度下, 超导体可以表现出与宏观体材料不同的超导物性.

在超导态下, 超导序参量的相位是空间相干的, 但热效应或量子效应引起的涨落会破坏相位的相干性, 在相位相干性被破坏的地方会引起局部暂时性的失超, 失超的空间尺度由超导相干长度 ξ 所

决定, 这种现象被称为相移(phase slips), 在超导体中每时每刻都在发生. 对于三维超导体, 这些失超区域对电输运性质的测量几乎没有影响, 因为材料尺寸大于超导相干长度, 库珀对可以绕行过失超区域. 但对于低维超导体, 如一维超导, 失超区域会阻断超导库珀对的输运, 使得材料的超导性降低. 这些失超区域被称为相移中心(phase slips center). 相应的电输运结果主要有两种表现形式: 一是超导转变区域展宽; 二是样品进入超导态后依然会存在剩余电阻.

根据Hohenberg-Mermin-Wagner理论, 在低维体系中, 量子涨落或热涨落会起主导作用, 因此即使是在低温下涨落效应也会破坏低维的超导长程序. 然而在二维体系中, 涡旋(vortex)和反涡旋(antivortex)在低温下可以配对, 使得超导序可以有准长程的关联性, 进而得以存在, 这就是Berezinski-Kosterlitz-Thousless(BKT)相变^[6]. 二维超导的研究已引起超导领域的广泛关注. 而相对于二维超导体, 一维超导体的存在、极限和机理方面的研究仍有待进一步加强. 幸运的是, 诸如电子束刻蚀等新兴材料制备技术的出现, 使得科学家对一维超导的系统实验研究成为可能.

3 低维超导材料的制备

低维超导体的研究依赖于低维材料制备方法的发展, 目前常用的低维超导材料生长方法有电化学方法、微纳米刻蚀法、化学气相沉积(CVD)、分子束外延(MBE)等.

3.1 电化学方法

电化学方法多用来合成溶液中可以析出的导电材料, 如金属锌(Zn)、铅(Pb)、半金属铋(Bi)等, 是一种价格低廉且通用的技术. 这种方法属于自下而上(bottom-up)的纳米材料制作方法^[7], 实验中常用高分子聚合材料或者氧化铝(anodic aluminum oxide, AAO)薄膜作为模板. 模板上纳米尺寸的孔穴一般通过两种方法制得, 一是利用高能重离子射线照射, 另一种是浸泡在酸性溶解液中利用阳极金属电离的方法制备^[8]. 孔穴之间互相平行, 均垂直于模板表面, 实验时会先利用热蒸镀的方法, 在模板的一侧镀上银或金, 一方面作为电极端连入外电路, 另一方面作为孔穴底端, 是纳米材料的起始生长位置. 将镀好的模板放入目标材料的电

解质溶液中, 通过调节加在电极端上的电压, 控制电解液中金属阳离子移动到孔穴底端得到电子, 变成金属晶态. 当孔穴中填满了金属材料, 电化学沉积过程结束, 最终实验制得的纳米材料的尺寸取决于孔穴的直径和深度. 电化学方法的优势是可以制备出尺寸可控的纳米结构, 但缺陷是只能生长导电性较好的材料.

3.2 微纳米刻蚀法

我们可以通过纳米微加工刻蚀的方法制备精细的纳米结构, 具体包括聚焦离子束 (FIB)、电子束曝光 (EBL) 和紫外光刻蚀三种实验手段. 这些方法属于“自上而下” (top-down) 的纳米结构制备方法. 其中紫外光刻价格相对低廉, 已应用于半导体芯片合成, 但分辨率通常在微米量级; EBL 价格相对昂贵, 但是分辨率高, 能达到几个纳米, 目前已成为实验室最重要的纳米微加工手段之一.

EBL 的原理是先在样品上覆盖一层均匀的阻剂 (resist), 根据实验的需求设计好纳米结构, 在不同区域利用高能电子束照射, 改变阻剂的性质, 通过显影将照射过部分洗掉, 显示出设计好的图案, 将所需材料沉积到相应位置后, 溶解掉剩余阻剂, 就可以得到干净的纳米结构.

FIB 是一种简单快捷的纳米结构制备方法, 相对于 EBL 更加便宜, 但样品会被污染, 目前也是实验室中重要的纳米微加工手段. 它的原理是将液态金属 (Ga) 离子源产生的离子束经过离子枪加速, 聚焦后按照预先设计好的图案照射于样品表面, 加热金属源 (如 Pt, W 等) 形成气体, 在 Ga 离子的作用下发生化学反应, 使得金属在预先设计好的图案处沉积, 进而得到预期的纳米结构.

3.3 分子束外延

分子束外延是在超高真空环境下的一种原子级可控的薄膜制备方法. 在超高真空腔中, 处于源炉中的物质, 通过热蒸发以定向的原子或分子束的形式沉积在衬底上. 分子束外延和普通热蒸发沉积法不同点在于这种形式的沉积是极为缓慢的, 可以在相应衬底上的一层原子一层原子的晶格外延生长, 进而制备出高质量的单晶样品. 由于其所要求的生长条件极为苛刻, MBE 腔体内部结构非常复杂且造价昂贵, 但这种方法可以精确控制成分配比并可以得到原子级平整的样品, 通常用于制

备高质量的薄膜, 通过对衬底的调制也可以合成纳米线.

4 一维超导的实验进展

超导纳米线及准一维超导结构的研究随着材料生长技术和测量技术的不断发展逐渐展开, 已经成为超导物理中不可忽视的重要组成部分. 对于超导材料, 如前文所讨论的那样, 样品尺寸的变化会导致量子涨落、热涨落等现象, 进而引起超导态出现量子相移等诸多不同于块材超导体的特性. 在我们的前期工作中, 对铋 (Bi) 纳米线, 准一维超导的钨 (W)、铅 (Pb) 纳米带等体系进行了系统的电输运性质的测量, 并且对于一维体系中不同材料间的超导近邻效应 (如超导-铁磁等) 做了详细的研究.

4.1 铋单晶纳米线

4.1.1 铋单晶纳米线中奇异的超导特性

半金属 Bi 拥有较低的载流子浓度 (2 K 时约为 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$), 其载流子拥有较低的有效质量 ($m_e^* < 0.003m_0$) 和比较长的平均自由程 (室温下在 $2 \mu\text{m}$ 以上)^[9], 因此特别适合量子现象的研究. 长期以来人们普遍认为, 常压下, 至少温度降至 50 mK 时 Bi 体材料仍为半金属^[10-12]. 另一方面, 有理论预测, 直径低于某临界值时 Bi 纳米线为半导体^[13]. 然而, 越来越多的实验指出, Bi 中存在许多新奇的物理现象. 例如, Bi 晶体 (114) 面显现准一维拓扑金属态^[14]; 表面效应在 Bi 纳米线的输运行为中起主导作用^[15]等. 此外, Bi 为当前新兴的量子材料三维 (3D) 拓扑绝缘体的重要组成元素^[16-22], 而且双原子层的 Bi 薄膜可能是一种拓扑绝缘体. 因此, 对 Bi 纳米单晶的研究有着重要的科学价值.

我们在实验中利用电化学沉积的方法, 制得了直径为 72 nm 的单晶 Bi 纳米线^[23], 并且利用 FIB 技术分别沉积了 4 个宽和厚均为 100 nm 的铂电极^[24]. 图 1 展示的是 Bi 纳米线的电阻与温度的曲线, 主要集中在低温区间. 样品 N1 和 N4 均为直径相同的 Bi 纳米线, 不同的是 N1 样品的两个电压极之间的距离为 $2.35 \mu\text{m}$, 而 N4 样品的电压极间距为 $4.9 \mu\text{m}$. 插图是利用对数坐标画出的从室温到低温的电阻随温度的变化关系. 从图中我们不难发现, 在从室温降低至 40 K 之前, Bi 纳米线的电阻-温度曲线表现出类似于半导体的特征, 并且 N1 和 N4 样

品的电阻率(582和814 $\Omega\cdot\text{cm}$) 分别是体材料的5.5和7.7倍. 当温度降低到1.3 K以下时, 电阻出现明显的降低, 并且在下降过程中均在0.67 K的地方出现一个拐点. 当外界施加垂直于样品方向磁场时, 电阻-温度曲线发生偏移, 当磁场强度在10 kOe (1 Oe = 79.5775 A/m) 以上时, 电阻在之前降低过程中出现的拐点被明显抑制, 当磁场继续增强至40(45) kOe时, 超导态被破坏.

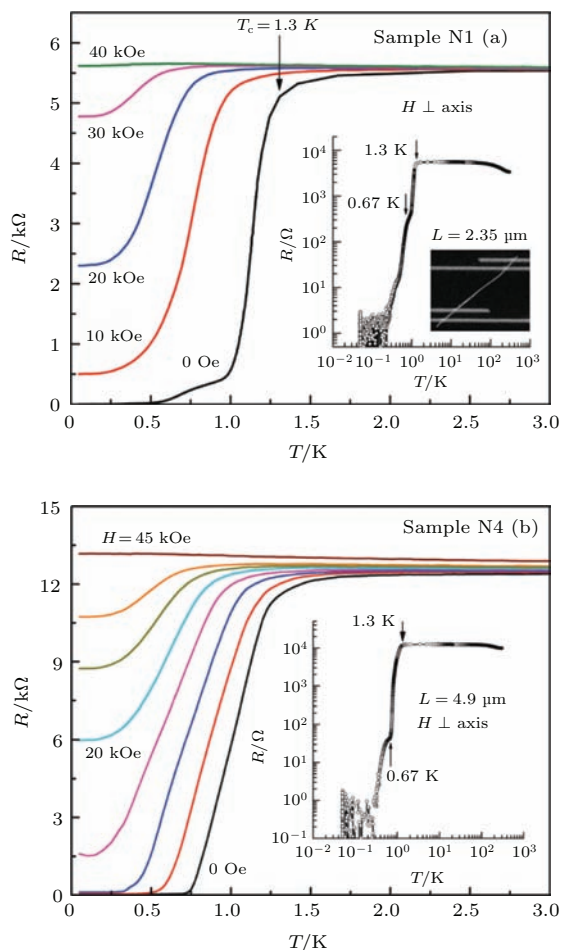


图1 (a) 垂直磁场下Bi纳米线(样品N1)电阻与温度关系; (b) 垂直场下Bi纳米线(样品N4)电阻与温度关系 [23]
 Fig. 1. (a) The resistance of Bi nanowire versus temperature under perpendicular magnetic field (Sample N1); (b) the resistance of Bi nanowire versus temperature under perpendicular magnetic field (Sample N4) [23].

值得注意的是, 在0.67 K发现的这个电阻降低拐点可能是Bi纳米线的另外一个超导相, 也曾在其他组的实验中发现. 例如Ye等 [25] 报道发现, 他们的单晶Bi纳米线的电阻阻值在0.64 K时下降至正常态阻值的30%, 是超导的迹象.

4.1.2 铋纳米线在磁场下的振荡行为

图2是外界磁场分别沿着Bi纳米线的平行方向和垂直方向施加时, 在不同的温度下, 改变磁

场大小得到的材料磁阻曲线(为了研究磁阻振荡, 图2中磁阻的背底均被扣除) [23].

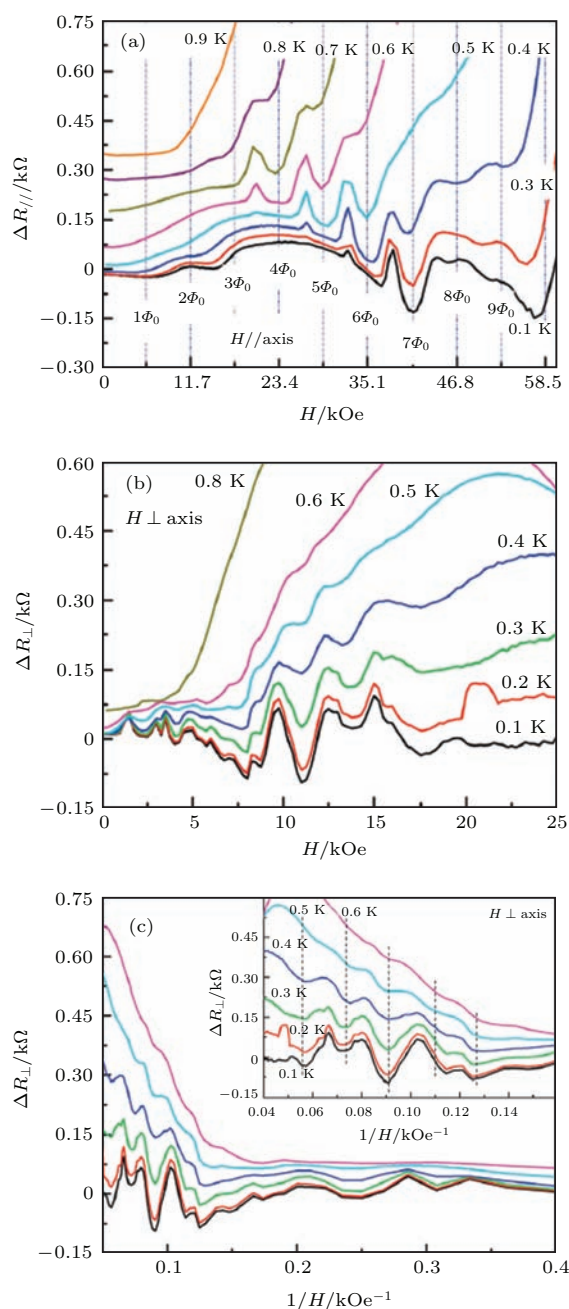


图2 (a) 平行场下电阻与磁场的振荡关系; (b) 垂直场下电阻与磁场的关系; (c) 垂直场下电阻与磁场倒数的关系 [23]
 Fig. 2. (a) The $R-H$ curve under parallel magnetic field; (b) the $R-H$ curve under perpendicular magnetic field; (c) the $R-1/H$ curve under perpendicular magnetic field [23].

从图2(a)可以看到, 在 T_c 以下, 剩余电阻随着平行磁场的变化表现出周期性的振荡, 我们用竖直虚线标定其振荡周期, 为5.85 kOe, 周期满足 $H\pi d^2/4 = \Phi_0$. 这个现象的原因可能是Bi纳米线

及其表面氧化层的界面处构成类似于超导纳米管的结构, 载流子在沿着其中不同封闭的路径运动时会产生一个相位差, 附加相位则会带来 Little-Parks(L-P) 振荡 [26-32].

而对于磁场垂直于纳米线的情况(图 2(b) 和图 2(c)), 可以看到磁电阻没有随着垂直磁场的变化显示出明显的周期, 却随着磁场的倒数呈现周期性振荡关系. 图 2(c) 插图中的划线标示出振荡周期为 0.0176 kOe^{-1} , 是典型的 Shubnikov-de Haas (SdH) 型振荡 [12,33-35], 表现出费米子体系的特征. SdH 振荡是在足够低的温度下和足够强的外加磁场下, 金属、半金属或窄带隙半导体的导带电子表现出类似简谐振子的行为. 其可能的机理是电子在磁场中处于一系列高度简并的分立能级——Landau 能级中, 每一个 Landau 能级中, 回旋频率、Zeeman 能和电子态数 (eB/h) 均随磁场的增加线性增加. 因此, 随着磁场的增加, Landau 能级移向更高能量. 当每个 Landau 能级经过 Fermi 能级时, 对应材料的电导出现极值, 进而引起 SdH 振荡.

这些结果表明 Bi 纳米线中 T_c 以下可能存在着非常奇特的超导态和金属态共存的现象.

4.1.3 半金属铋纳米线中的表面超导电性

我们研究了直径为 20 和 32 nm 的超细单晶 Bi 纳米线的运输性质 [36], 发现了半金属 Bi 纳米线中新奇的表面超导电性.

Bi 纳米线是通过电化学方法在多孔阳极氧化铝薄膜中沉积制备得到. 高分辨透射电子显微镜 (TEM) 图像显示, 所制备的 Bi 纳米线为高质量单晶. 同时, 高分辨 TEM 清晰显示纳米线表面的氧化层厚度为 $3.5 \text{ nm} \pm 0.5 \text{ nm}$. 因此, 实验中使用的直径实际为排除氧化层后 Bi 纳米线的内芯直径. 我们对直径为 20 和 32 nm 的 Bi 纳米线, 通过聚焦离子束 (FIB) 技术沉积铂 (Pt) 电极 ($w \times d = 100 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$), 采用标准四电极法测量单根 Bi 纳米线. 如图 3(a) 所示, 零磁场下的电阻-温度曲线显示 20, 32, 72 nm 的 Bi 纳米线均在 1.3 K 出现电阻突降 [36]. 然而, 0.67 K 附近, 72 nm 纳米线的“肩”形电阻停滞现象并未在 20, 32 nm 纳米线中发现. 此外, 20, 32 nm 纳米线在极低温下存在与温度无关的剩余电阻, 或来源于 Pt 电极对超导电性的抑制.

我们对 20, 32 nm 纳米线进行了不同温度下的磁阻测量. 如图 3(b)、图 3(c)、图 4(a) 和图 4(b) 所示, 纳米线磁阻表现出明显的各向异性 [36]. 定

义临界磁场 H_c 为电阻达正常态阻值 97.5% 时对应的磁场. 可以得到, 0.1 K、磁场垂直于纳米线轴向时 20 和 32 nm 纳米线的临界磁场 H_{ct} 分别为 33 和 27.6 kOe, 与 72 nm 纳米线 H_{ct} 约为 34 kOe 量级相同. 平行场情形, 临界磁场 H_{cp} 分别为 56 和 33.4 kOe, 明显低于 72 nm 纳米线 $H_{cp} = 67 \text{ kOe}$, 显然与通常纳米线中临界磁场随直径的变化行为不符. 同时, 我们得到三根纳米线的临界电流密度 J_c 分别为 1.7×10^4 , 2.2×10^4 , $0.34 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$.

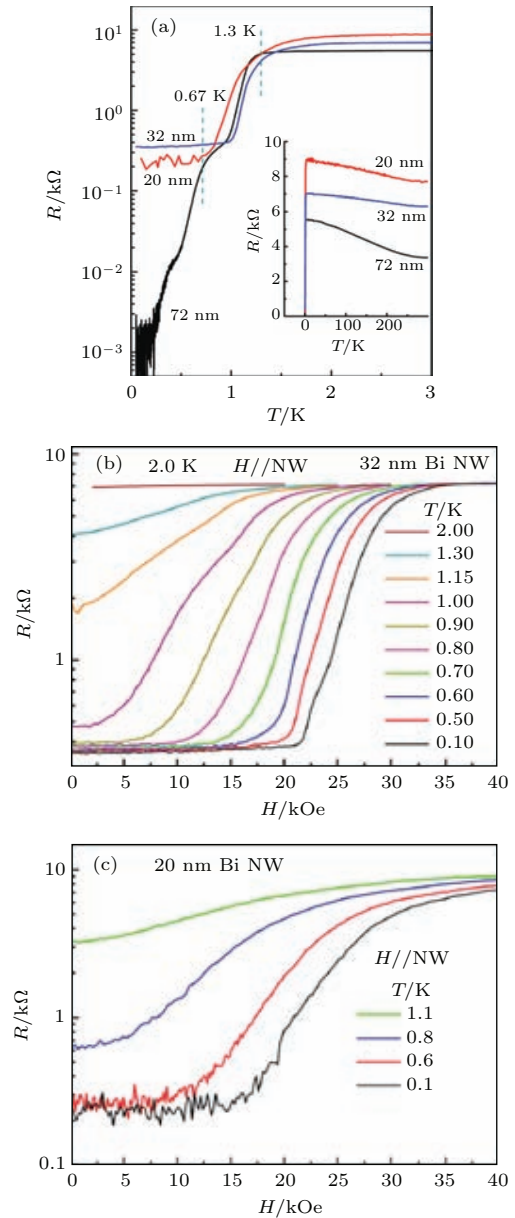


图 3 (a) 不同直径的纳米线的 $R-T$ 特性曲线; (b) 和 (c) 分别为不同温度下、磁场平行于纳米线轴向时 20 和 32 nm 纳米线的 $R-H$ 曲线 [36]

Fig. 3. (a) The $R-T$ curve of nanowires of various diameters. Under different temperatures and magnetic field parallel to the axis, panels (b) and (c) are the $R-H$ curves of the nanowires with diameters of 20 and 32 nm, respectively [36].

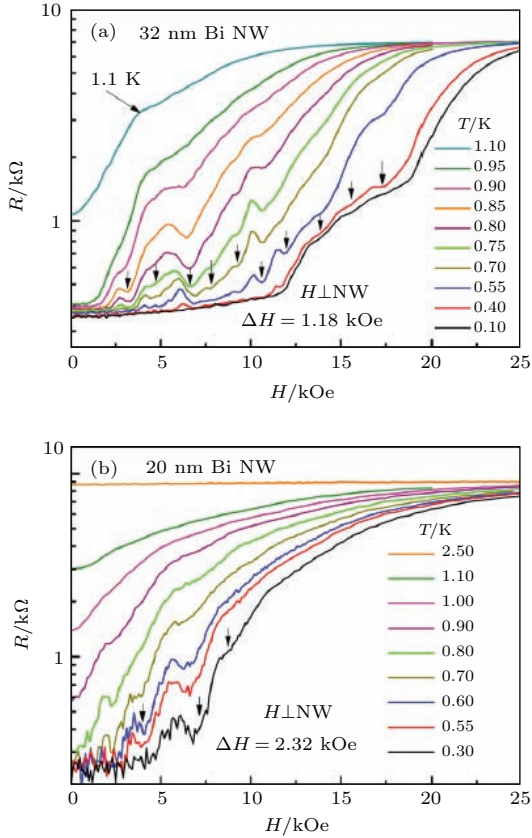


图4 (a)和(b)分别为不同温度下、磁场垂直于纳米线轴向时20和32 nm纳米线的R-H曲线,箭头指出振荡的极小值[36]

Fig. 4. Under different temperatures and magnetic field perpendicular to the axis, panels (a) and (b) are the R-H curves of the nanowires with diameters of 20 and 32 nm, respectively. The arrows indicate the minimum of the oscillations [36].

有理论文章指出直径低于65 nm的Bi线由于尺寸限制效应应当表现出绝缘特性[13],因此超导转变温度 T_c 以上Bi纳米线的电导率应来自金属表面态,Bi纳米线中的奇异超导特性可能起源于表面超导层.圆柱形超导壳层厚度可以从

$$t_2 = \frac{H_{cp1}}{H_{cp2}} t_1$$

中估算给出,其中, H_{cp1} , H_{cp2} 分别为72和20(或32) nm纳米线平行临界磁场, t_1 , t_2 为相应的超导壳层厚度.72 nm纳米线中估算的表面超导层厚 t_1 为2.5 nm[23],由此我们可以得到20和32 nm纳米线中 t_2 分别为5和3 nm.基于以上分析,我们经修正最终得到20,32,72 nm纳米线 J_c 分别为 4.4×10^4 , 5.2×10^4 , 2.7×10^4 A/cm²,处于相同量级.因此, H_{cp} 和 J_c 的分析结果均表明半金属Bi纳米线中超导特性应起源于表面超导层.

平行场 $H_{//}$ 下20和32 nm Bi纳米线的R-H行为没有出现类LP振荡.根据 $\Delta H(\pi d^2/4) = \Phi_0$ (其

中 $\Phi_0 = 2.07 \times 10^7$ G·cm², d 为内芯直径), $H_{//}$ 下20和32 nm纳米线中LP振荡周期 ΔH 分别为134.5和54.5 kOe,显然大于相应的平行临界磁场 H_{cp} (56和33.4 kOe).没有观测到类LP振荡可由此得到解释.

不同于平行场的结果,如图4所示,垂直场下20和32 nm R-H曲线呈明显的准周期性振荡行为,但并未发现72 nm纳米线中观测到的SdH振荡.图中箭头粗略给出20和32 nm纳米线的振荡周期分别为2.32和1.18 kOe. SdH振荡未能在垂直场 H_{\perp} 下观测到的可能原因是,量子极限下Bi的磁长度约为10 nm,与20和32 nm纳米线的直径处同一量级.

通过系统的实验和分析,我们发现在超导转变温度以下Bi纳米线中存在着超导态和金属态共存现象,并且在实验上证实Bi纳米线的超导特性来自其表面层.加上其特殊的磁振荡行为,值得未来进一步的理论分析.

4.2 Pb纳米带的研究

和其他常规超导体相比,铅(Pb)的体材料具有相对较高的转变温度(T_c 约为7.2 K),这使得Pb在电学器件制造领域有着潜在的应用价值.此外,Pb是种重元素,其中自旋轨道耦合比较大,是强耦合的BCS超导体,能表现出一些与传统超导体不太一样的超导特性.因此,研究单晶Pb在纳米尺度下的超导特性,不仅有着重要学术价值,也在超导电子学的应用领域有着重要意义.

4.2.1 Pb纳米带准一维超导电性

实验中我们利用超高真空MBE系统在Si(111)-7×7衬底上制备厚度约为28个原子层(ML)的Pb薄膜,并且利用聚焦离子束(FIB)技术刻蚀出铅纳米带,长10 μm,宽285 nm,厚度为8 nm[37].图5(a)是生长在硅(111)表面的铅薄膜的STM图像,表面沉积4个原子层厚的金膜作为保护层.图5(b)展示的是电输运测试实验的示意图,可以利用FIB将铅薄膜刻蚀成准一维的纳米带,并采用标准四极法进行测量.图5(c)是用扫描电子显微镜拍摄的样品实物图.

虽然Pb纳米带的宽度285 nm大于Pb的库珀对相干长度,但因其厚度不到10 nm,根据有效截面积算得等效直径小于或与Pb的相干长度可比.因此Pb纳米带可以被看作介于二维与一维之间的准一维超导[38-41].

图6(a)表示的是Pb薄膜和Pb纳米带的 $R-T$ 曲线,两种材料都展现出理想的超导转变曲线和近乎于0的剩余电阻.值得注意的是Pb纳米带的超导转变起始温度 T_{onset} 是6.9 K,略高于Pb薄膜的 T_{onset} (6.3 K).有意思的是,体态Pb超导温度是7.2 K,而二维Pb超导薄膜的超导转变温度有所下降(6.3 K)^[42-44],但在准一维纳米带中 T_{onset} 又有所增强(6.9 K)^[37,45].有一种说法是 T_c 的增强得益于表面电声子散射的增强.但纳米带相较于纳米薄膜而言,表面积只有0.2%的增强,无法很好地解释转变温度为何会有9%的提高.图6(b)展示的是23ML纳米带 $R-T$ 曲线,在对数坐标下可以看出在 T_c 以下,有热及量子“相移”引起的剩余电阻“尾巴”.

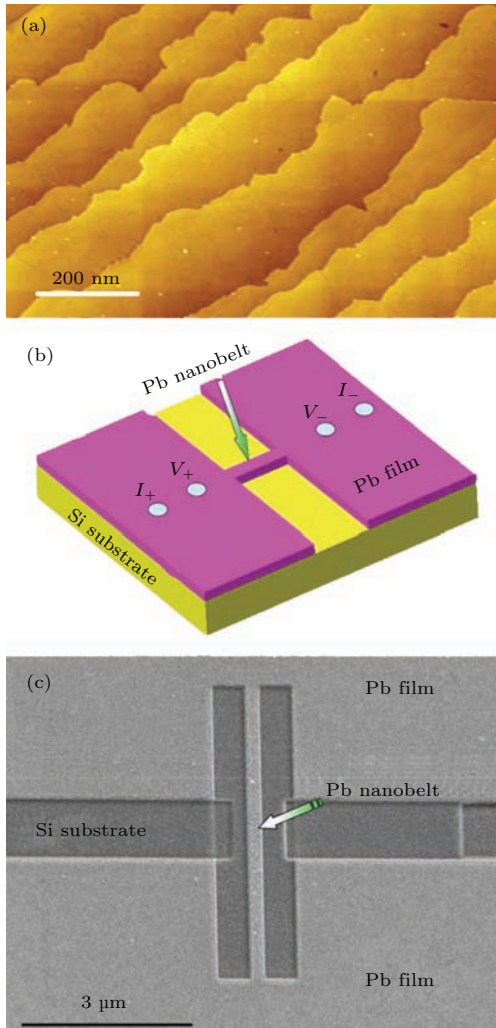


图5 (a) Pb薄膜的STM图像; (b)用四极法测量Pb纳米带示意图; (c) SEM拍摄的实物图^[37]
 Fig. 5. (a) The STM image of Pb thin film; (b) the four-electrode measurement of Pb nano-ribbon; (c) the SEM image^[37].

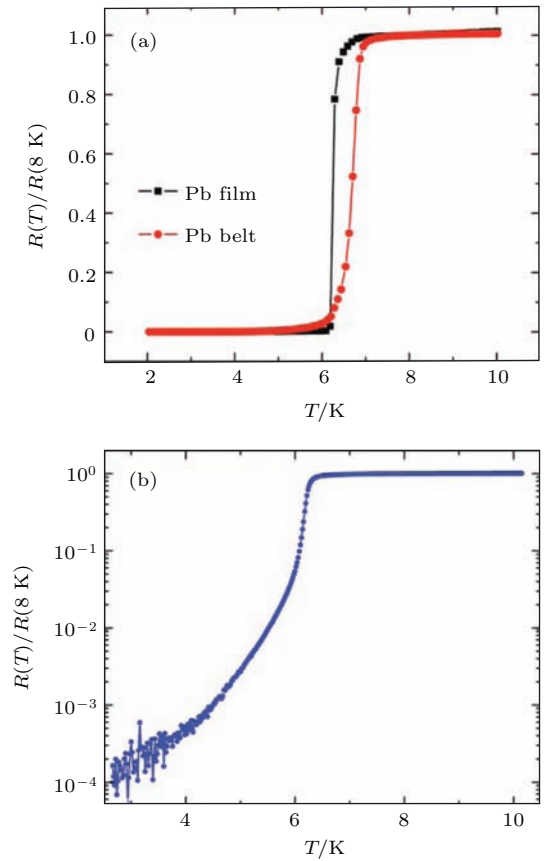


图6 (a) Pb薄膜与纳米带的 $R-T$ 曲线; (b) Pb纳米带的对数坐标表示的剩余阻值与温度曲线^[37]
 Fig. 6. (a) The $R-T$ curves of Pb thin film and nano-ribbon; (b) the residue resistivity of Pb nano-ribbon versus temperature^[37].

我们在垂直于样品平面的方向施加磁场,图7是所获得的实验结果.图7(a)显示,对于Pb纳米膜,在高磁场下失超进入正常态后,电阻只有15 Ω ,并且在临界磁场附近,电阻变化非常剧烈.与之形成鲜明对比的Pb纳米带在同样的磁场下,如图7(b)所示,正常态电阻高达1.6 k Ω ,并且电阻随磁场的转变有一定展宽.将图7(b)中小磁场部分放大得到图7(c),此时样品温度为2 K,处于超导态,纳米带的磁电阻随垂直磁场的增加出现了明显的振荡行为,这一点在Pb纳米薄膜中是没有发现的.为了确认该现象不是由于系统噪声引起,我们施加正负方向磁场,如图7(d)所示,纳米带的磁电阻在正负扫场中对称出现,证明这是由于样品从二维变为准一维后的本征性质.图7(c)中显示,在零磁场下,磁电阻的大小约为0,随着磁场从0 kOe增大到5 kOe,磁阻变化出现了A-F六个磁电阻峰,周期约为0.6 kOe,这可能是因为Pb纳米带中存在着类似于环状超导的结构,从而在磁场中引起的LP型周期性磁阻振荡.

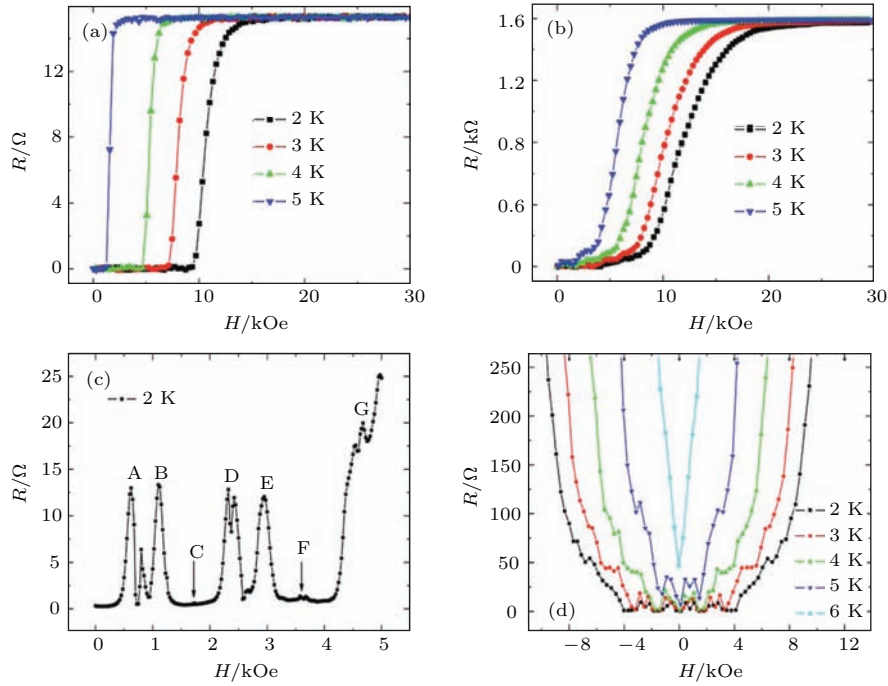


图7 (a) 2, 3, 4 和 5 K 下 Pb 薄膜的 $R-H$ 曲线; (b) 2, 3, 4, 5 K 下 Pb 纳米带的 $R-H$ 曲线; (c) 较低磁场范围内, 2 K 时 Pb 纳米带 $R-H$ 曲线的细节; (d) Pb 纳米带在不同温度下正负磁场的 $R-H$ 曲线^[37]

Fig. 7. (a) The $R-H$ curves of Pb thin film under 2, 3, 4 and 5 K; (b) the $R-H$ curves of Pb nano-ribbon under 2, 3, 4 and 5 K; (c) the details of $R-H$ curve of Pb nano-ribbon under 2 K and low magnetic fields; (d) the $R-H$ curves of Pb nano-ribbon under various temperatures^[37].

4.2.2 超导晶体纳米线中的“相移”(phase slip)

超导态下相位 ϕ 具有空间相干性. 这意味着如果某点的相位已知, 那么其他任意一点的相位可以被预测. 而涨落(包括热涨落和量子涨落)效应会随时破坏超导的相位相干性, 失去相干性的超导区域因此变为正常态, 该正常态区域的空间扩展尺度是 ξ . 这就是低维超导的相移现象.

相移情形中, 系统本质上是相差为 $\Delta\phi$ 的超导态到相差与之前变化 $\Delta\phi+2\pi$ 的超导态的转变. 在不同态之间转变, 系统需要越过势垒. 越过势垒所需的能量可以由热能(热激发相移)或量子涨落(量子相移)提供.

在特定电流和温度范围内, 一系列孤立、空间局域化且本质上类似的单元, 形成相移中心, 在相移中心因相位的翻转会产生电压降, 导致一维超导体中超导的破坏.

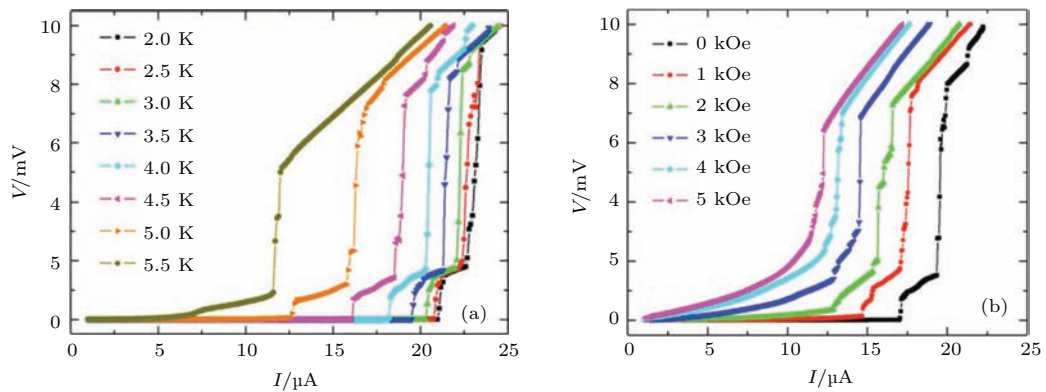


图8 (a) 用线性坐标表示的 Pb 纳米桥在不同温度下的 $V-I$ 曲线; (b) Pb 纳米桥在温度为 4.3 K, 不同磁场强度下的 $V-I$ 曲线^[45]

Fig. 8. (a) The $V-I$ curves of Pb nano-bridge under different temperatures; (b) the $V-I$ curves of Pb nano-bridge under 4.3 K and different magnetic fields^[45].

我们在30ML厚(约8.6 nm)、350 nm宽、2 μm 长的Pb纳米桥结构中发现了类似相移中心引起的电压台阶[45].

从图8(a)可以看到,在纳米桥随着电流的增加从超导态转变到正常态的过程中出现了几个电压台阶,这种现象在准一维超导纳米线中普遍存在[46,47].当固定温度为4.3 K,改变施加的垂直方向磁场测量时,依然发现随着电流的增加, $V-I$ 曲线出现了电压台阶.这种现象可以用样品的缺陷引起的空间局域相移解释.由于样品具有准一维特性,局部的相移中心会造成局部失超,当电流达到局域相移的临界电流后,一个电压台阶便产生了.

4.3 无定型钨纳米带

随着聚焦离子束诱导沉积(focused ion beam induced deposition, IBID)方法的发展,在实验室中可以成功制备多种材料的低维器件[48-53].有报道指出用IBID方法制作的无定型钨化合物材料的纳米结构可以在5.2 K[48]时进入超导态,这比之前报道的钨单晶体材料的临界温度12 mK[54]高了许多.

4.3.1 W纳米带的超导电性

我们在实验中利用FIB系统制备了W化合物的纳米带结构,并在不同温度和磁场下对W纳米带的电输运性质做了系统研究[55].

图9(a)中插图为例为样品的电镜照片,实验中所用样品利用能量散失光谱(energy dispersive spectrum, EDS)分析得出其成分为W, C和Ga,比例分别为40%, 40%, 20%,样品厚度为50 nm.图9(a)为样品在零磁场下的电阻-温度特性曲线,从图中可以看到明显的超导转变,临界温度在4.8 K左右.并且在正常态下,电阻在温度从300 K降低至8 K的过程中,增加了10%.这种奇异的非金属性可能与W纳米带中掺入的C, Ga和其他氧化物杂质有关.为了更好地研究在临近温度附近的超导特性,我们缩小温度区间为2—6 K,通过变换不同的外磁场的大小测得样品的电阻-温度曲线(图9(b)).在零磁场下,W纳米带的超导转变起始温度(onset T_c)为4.9 K,超导转变区域宽度约为0.2 K.固定磁场方向垂直于样品,增加磁场大小使得样品的超导转变起始温度逐渐降低,并且使转变区域增宽.图9(c)为不同温度下的电阻-磁场曲线,在2 K下超导转变临界磁场为8 T,但随着温度的升高,转变磁场逐渐降低.当温度达到6.0 K时,几乎观察不到超导转变的存在.

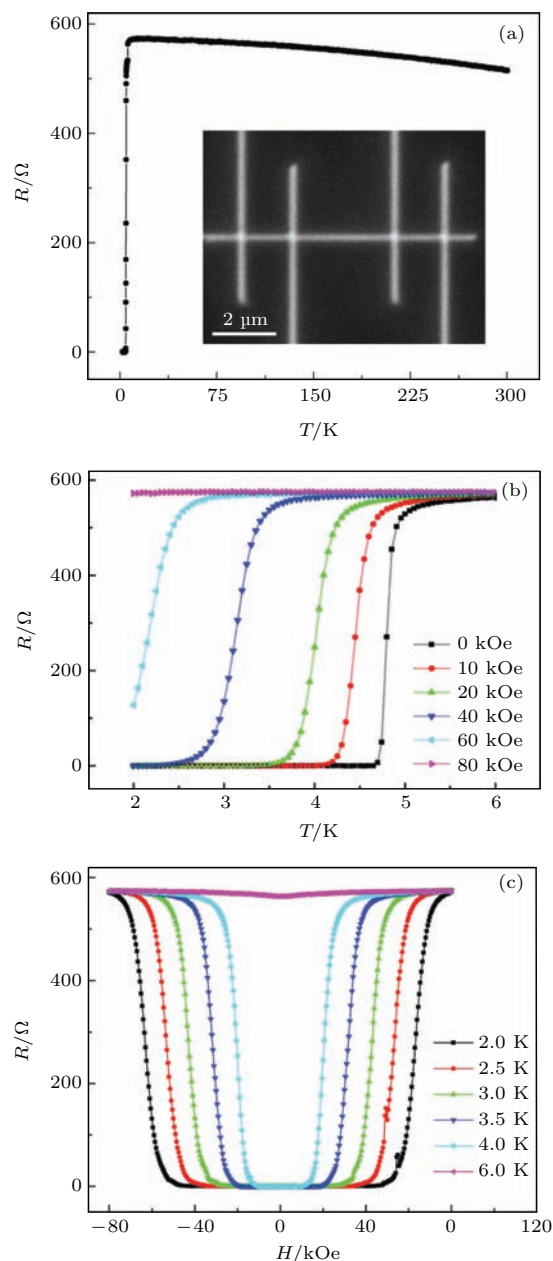


图9 (a) 钨纳米带 $R-T$ 特性曲线, 右下插图为样品的实际SEM图像; (b) W纳米带在不同磁场下的 $R-T$ 特性曲线; (c) W纳米带在不同温度下的 $R-H$ 曲线[55]

Fig. 9. (a) The $R-T$ curve of W nano-ribbon (The inset shows the actual SEM image); (b) the $R-T$ curves of W nano-ribbon under different magnetic fields; (c) the $R-H$ curves of W nano-ribbon under different temperatures [55].

4.3.2 W纳米带中的涡旋玻璃态相变(vortex glass transition)

超导体中涡旋(vortices)的产生和演化是超导物理的重要研究方向之一,高温超导体极强的各向异性和热涨落等特点为进一步深入研究涡旋提供了有利条件[56-62].涡旋可以形成玻璃态(vortex glass, VG)、晶体态(vortex crystal, VC)和液体态

(vortex liquid, VL), 其中零电阻态对应着涡旋的玻璃态, 而随着温度的上升, VG 态逐渐“融化”, 最终体系变为 VL 态. 在 VL 态, 由于引入了新的散射机理, 电阻将不会降为零, 而是一个有限值 [57,63].

尽管 W 的体材料是典型第一类超导体, 但在我们的实验中, W 纳米带由于其较小的尺寸, 展现出了第二类超导体的特点. 以典型的第二类超导材料铌 (Nb) 为例 [64-66], 在给定外磁场下, 其电场-电流密度曲线 (E - J curve) 在 VG 相变温度 (T_g) 上下表现出不同的性质, 在 T_g 附近, E - J 曲线满足指数关系. 当温度大于 T_g 时, E - J 曲线表现出欧姆特点, 并且在小电流下, 电阻是一个有限值. 而当

温度小于 T_g 时, 满足 $E \sim \exp(-J/J^u)$ 的指数关系, 这是材料进入 VG 相的标志. 根据 VG 相变理论, 在 T_g 附近的温度, V - I 曲线满足两种不同的标度律.

图 10 (a)–(c) 就是我们实验给出的 W 纳米带在磁场分别为 0, 10, 20 kOe 时, 不同温度下的 V - I 曲线, 沿着红色箭头的方向, 温度从 2 K 变化至 6 K. 在零磁场下, 电压在临界电流之下均为零, 当电流增加到临界电流值时, 电压突然增大, 材料发生从超导态到正常态的转变, 然后电压随电流线性增加, 表明材料处于正常态, 满足欧姆定律. 但在 10 kOe 下, 不同温度的 V - I 曲线展现出不同的

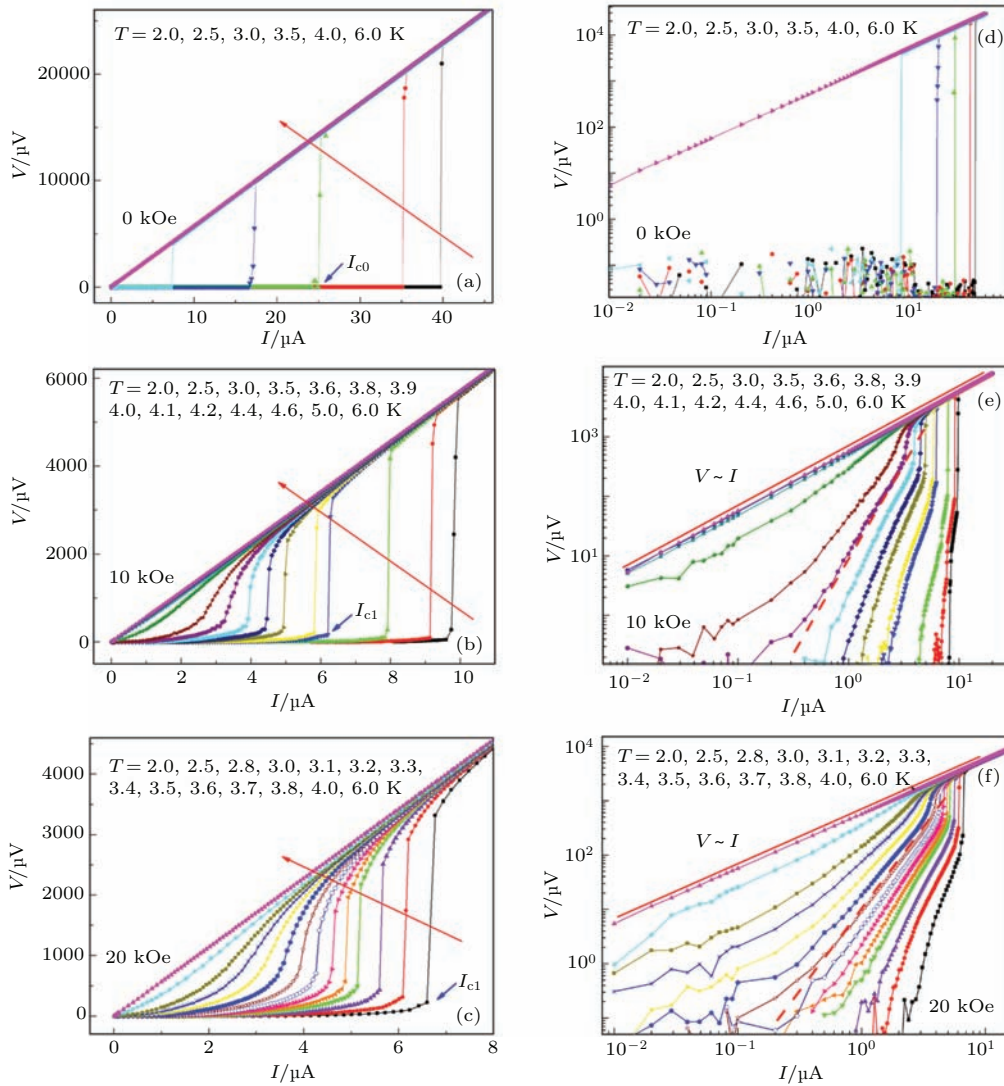


图 10 (a), (b), (c) 分别为样品在外加磁场为 0, 10, 20 kOe 时, 从 2 K 到 6 K 之间不同温度下的 V - I 曲线, 红色箭头指向为温度逐渐升高的方向. (d), (e), (f) 分别为 (a), (b), (c) 图取对数坐标后的 V - I 曲线. (e), (f) 图中划线表示在相变温度时 (对应于磁场分别为 10 和 20 kOe, 相变温度分别为 4.05 和 3.4 K) 的 V - I 指数关系 [55]

Fig. 10. Panels (a), (b), (c) are the V - I curves under different temperatures from 2 K to 6 K at magnetic field of 0, 10 and 20 kOe, respectively. The red arrow indicates the direction where the temperature increases. Panels (d), (e), (f) are the same figures with panels (a), (b), (c) in the logarithm coordinate [55].

性质: 在温度小于 T_g 的情况下, 在外加电流小于临界电流时, 电压也会缓慢增长. 当电流继续增大到临界电流值时, 电压发生跃变, 随后样品进入正常态, 电压电流关系满足欧姆定律; 而当温度大于 T_g 时, 在临界电流附近, 电压不再发生跃变, 而是以 sigmoid 函数的形式连续变化, 并且曲线斜率的最大值随着温度增加而降低. 这种现象在 20 kOe 的磁场下表现的尤为明显.

为了更好地观察到小电流下 $V-I$ 曲线的细节, 我们分别对图 10 (a)—(c) 的数据用对数坐标画图, 得到图 10 (d)—(f). 图 10 (d) 清楚地展示了零磁场下, 在临界电流附近, 电压从超导态的零突变至正常态的欧姆型增长. 图 10 (e) 和图 10 (f) 表明在垂直磁场下, 当外加电流低于临界电流时, $V-I$ 曲线随着温度上升, 会从凸型变到凹型. 不同斜率的曲线可以被一个指数形式的分界线分隔, 分界线在图中用红色划线标出. 分界线对应的温度为 VG 变化至 VL 的相变温度 T_g , 在相变温度以下材料为 VG 相, 电压随电流变化明显并且在起始转变电流 I_{c0} 以下为零, 在相变温度 T_g 以上, 电压随电流变化缓慢, 即使在小电流下电压依然为一有限值. 通过参数拟合, 我们给出了分界线的指数关系—— $V \sim I^\alpha$, 在磁场分别为 10, 20 kOe 下, α 分别对应 3.15, 3.16.

我们系统研究了 W 纳米带在不同磁场和温度下的 $V-I$ 特性, 发现在低于临界电流时, $V-I$ 曲线遵从准三维的 VG 相变理论 [55]. 但当 W 纳米带的有效截面积足够小时, 准三维的 VG 相变拟合变得偏差较大, 可能是准一维特性的影响.

4.4 一维体系中的超导近邻效应

正常态金属 (Au)、半导体甚至磁性 (Co 和 Ni) 纳米线与超导电极接触时, 纳米线因近邻效应 [67] 会具有超导性, 同时界面附近超导电极的超导性在某种程度上会被削弱. 这是由于超导 Cooper 对在界面附近非超导材料中的扩散引起的.

4.4.1 钴纳米线和铁磁性材料异质结构与近邻效应

在铁磁体金属中存在着强烈的电子自旋极化, 从而很难构成自旋向上和向下的超导 Cooper 对. 所以对于铁磁-超导结构, 通常认为超导体中的电子对只会渗入铁磁体中几个纳米的深度. 这种短程的近邻效应已经在 (Fe, Ni)-In [68] 结和亚微米尺

寸的 (Fe, Ni)-Al [69] 体系中观察得到. 但我们却在利用超导 W 电极研究单晶铁磁钴 (Co) 纳米线的电输运性质实验中 [70], 意外发现在 3.5 K 下, Co 纳米线中超导态所占据的空间尺度可以达到惊人的 300 nm.

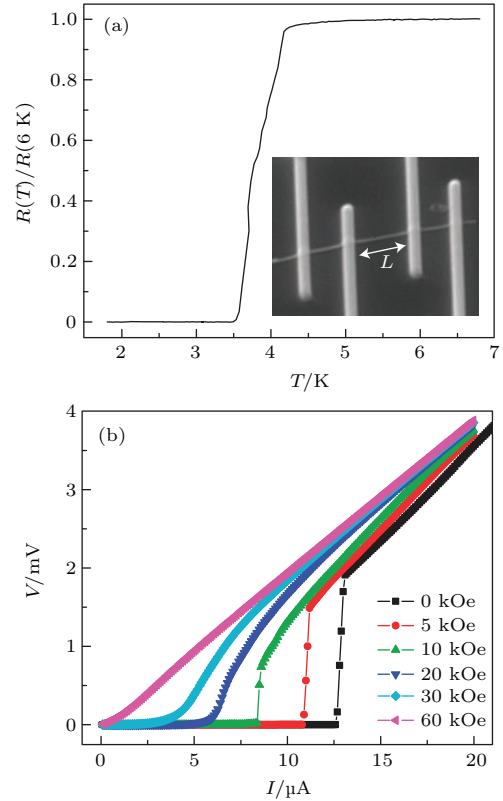


图 11 (a) 直径为 40 nm, L 为 600 nm 的 Co 纳米线的 $R-T$ 曲线, 插图为样品的 SEM 图; (b) 1.8 K 下, 样品在不同磁场下的 $V-I$ 曲线 [70]

Fig. 11. (a) The $R-T$ curve of Co nanowire of diameter 40 nm and length 600 nm (The inset is an SEM image of the sample); (b) the $V-I$ curves of the sample under 1.8 K and different magnetic fields [70].

我们采用标准四电极法对单晶 Co 纳米线展开电输运测量 [70]. 四个超导 W 电极宽 250 nm, 厚 100 nm. 图 11 (a) 中的插图是样品的 SEM 形貌图. Co 纳米线的直径为 40 nm, 我们定义两个电压极之间的间距为 L (600 nm). 我们用标准四极法对 Co 纳米线进行电输运测量时发现, 4.2 K 时发生超导转变, 这一温度稍稍低于 W 电极的超导转变温度, 而当温度降低至 3.5 K 后电阻降为零. 这个结果表明 W 电极近邻效应所引起的 Co 纳米线中的超导尺度至少是 300 nm. 图 11 (b) 表示的是在不同磁场下样品的 $V-I$ 特性曲线, 从图中我们可以看出随着磁场的增加, 临界电流不断降低. 零磁场下, 临界电流的大小为 12.5 μ A, 这一数值接近于相同半径的 Sn 纳米线的临界电流数值 [68].

为了进一步探究W电极所引起的近邻效应长度,我们增加电压极间距 L 至 $1.5\ \mu\text{m}$,并且为了同时研究纳米线的粗细程度对近邻效应的影响,实验中准备了直径分别为40和80 nm的两条Co纳米线.依然采用标准四极法进行电性质输运测量,在垂直样品方向上施加磁场,图12(a)和图12(b)分别是直径为40和80 nm的两条纳米线在不同磁场下的 R - T 特性曲线.在实验能达到的最低温度1.8 K时,两条纳米线都进入超导态,剩余电阻分别在11%和50%左右,这表示近邻效应在较细的纳米线中延伸长度更长.

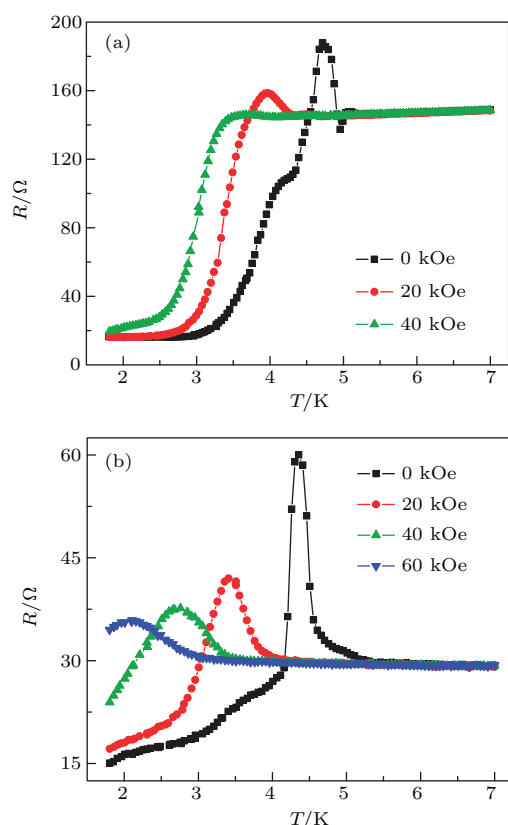


图12 (a)电压极间距为 $1.5\ \mu\text{m}$,直径为40 nm的Co纳米线在不同磁场下的 R - T 特性曲线;(b)电压极间距为 $1.5\ \mu\text{m}$,直径为80 nm的Co纳米线在不同磁场下的 R - T 特性曲线^[70]

Fig. 12. (a) The R - T curves of Co nanowire with diameter 40 nm and voltage-electrode distance $1.5\ \mu\text{m}$ under different magnetic fields; (b) the R - T curves of Co nanowire with diameter 80 nm and voltage-electrode distance $1.5\ \mu\text{m}$ under different magnetic fields^[70].

实验中同时发现当温度在4.5—5 K之间,即稍高于电阻突降的温度时,电阻出现一个峰值,40 nm纳米线的电阻峰比正常态电阻增强25%,而80 nm纳米线则表现出100%的电阻增强.随着磁场增大,两根纳米线中的电阻峰都会被抑制,并且向低温端移动.不同的是,在40 nm纳米线的电阻峰高温端

的一侧会出现一个较小的电压低谷,这在80 nm纳米线中没有发现.和直径为70 nm的单晶金纳米线在同样的钨电极四极法输运性质测量的结果比较^[71],钨电极电压极间距分别为1, 1.2和 $1.9\ \mu\text{m}$,考虑到钨电极在金纳米线中引起的近邻效应空间尺度在600和950 nm之间,而在Co纳米线中减为300 nm,表明近邻效应在空间上的延伸尺度对于铁磁单晶明显小于普通金属单晶.但由于在金纳米线中并没有发现电阻峰的存在,我们认为电阻峰是铁磁性材料中超导近邻效应产生时超导和铁磁相互作用的一个特殊现象.

为了进一步验证超导电极在近邻效应中的重要作用,我们更换了40 nm Co纳米线上的两个电压极,从超导电极W变为普通电极铂(Pt).图13(a)为更换电极后的样品 R - T 曲线,插图为样品的SEM图像,电流极与电压极间距为 $0.8\ \mu\text{m}$,电压极间距为 $2.4\ \mu\text{m}$.从图中看出样品依然存在电阻峰,并且在电阻峰高温端依然会有一个较小的电阻低谷,但电阻的峰值和谷值都变得非常微小,约为正常电阻的0.1%量级.并且在低温区,2.4 K左右电阻又出现上翘.在之前关于Co-Al结构的报道中^[72,73]也出现了类似的电阻上翘,不过都没有给出明确的解释.这种电阻的上翘有可能在很多材料中都存在,但很可能被电阻的骤降所掩盖,难以被发现.此时样品在低温下的剩余电阻达125.9 Ω ,并没有进入超导态.

在两个Pt电极之间利用FIB技术在Co纳米线上沉积一条W带,然后在相同条件下重新利用四极法测量Co纳米线的输运性质.图13(b)内插图为样品的SEM图像,W带与其他电极之间没有直接连接.输运结果显示样品的电阻峰从没有W带的0.2 Ω 变为几十欧姆,证实了样品的电阻峰是由于超导材料W诱导所致,侧面证明了Co纳米线的超导电性与W的近邻效应有关.

为了探究其他铁磁性材料是否会有类似的实验结果,我们用电化学方法还制作了直径为60 nm的铁磁镍(Ni)纳米线,电极依然采用超导的W电极.图13(c)为Ni纳米线在不同磁场下的 R - T 曲线.和Co纳米线类似的是,我们在Ni纳米线里也发现了电阻临界峰,并且由于实验中最低温度的限制,只能观测到不完整的电阻下降,在1.9 K下,剩余电阻为97.8 Ω ,是正常态电阻(187.7 Ω , 6 K)的52%,这暗示着在Ni纳米线中近邻效应的空间尺度也能达到几百纳米的尺度.

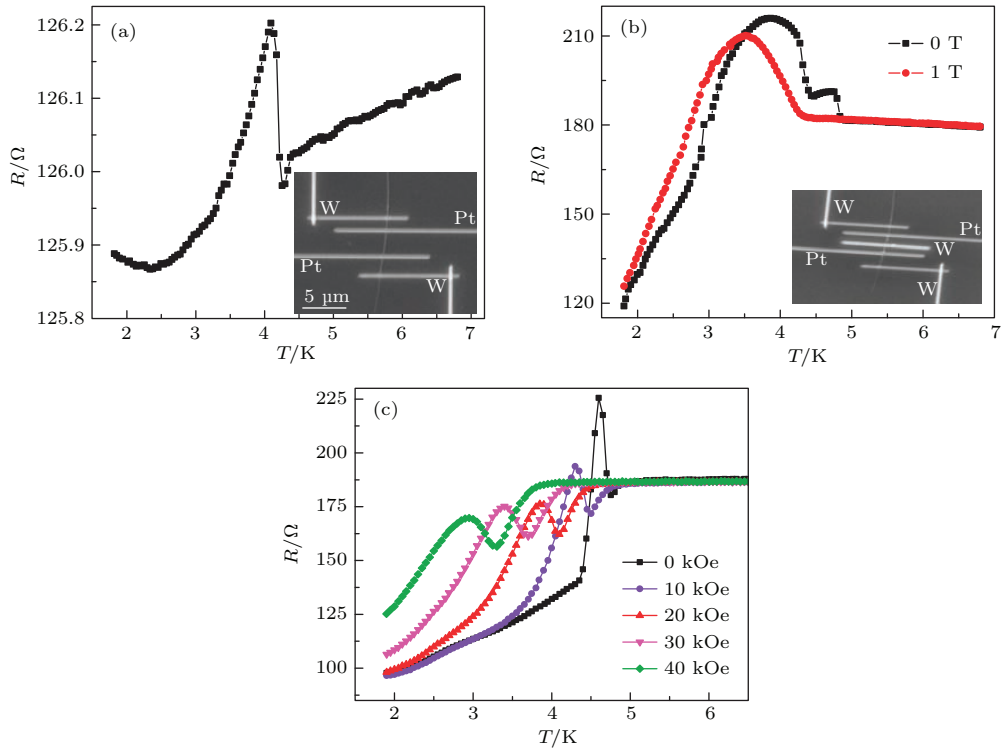


图 13 (a) 电流极为 W 电极, 电压极为 Pt 电极, 直径为 40 nm 的 Co 纳米线 R - T 特性曲线; (b) 电流极为 W 电极, 电压极为 Pt 电极, 中间沉积一条 W 带的 Co 纳米线在不同磁场下的 R - T 特性曲线; (c) 电压和电流极均为 W 电极, 直径为 40 nm, L 为 3 μm 的铁磁性 Ni 纳米线在不同磁场下的 R - T 特性曲线^[70]

Fig. 13. (a) The R - T curve of Co nanowire of diameter 40 nm. The current electrodes are W and the voltage electrodes are Pt. (b) The R - T curves of Co nanowire under different magnetic fields. The current electrodes are W and the voltage electrodes are Pt. A W ribbon is deposited in the middle. (c) The R - T curves of ferromagnetic Ni nanowire of diameter 40 nm and length 3 μm under different magnetic fields with four W electrodes^[70].

4.4.2 单晶金纳米线与超导电极的近邻效应

我们利用电化学沉积的方法制作了直径为 70 nm 的单晶常规金属金纳米线, 为了避免衬底对金纳米线电输运性质的影响, 实验中采用的硅衬底上覆盖了一层厚度为 1 μm 的氮化硅绝缘层^[71]. 利用 FIB 技术在金纳米线上沉积超导的钨电极, 控制不同样品的电压极间距 L 分别为 1.0, 1.2 和 1.9 μm , 图 14(a) 插图 of 实际样品的 SEM 图像. 利用四极法在综合物性测试平台 (PPMS) 上测得样品的 R - T 曲线如图 14(a) 所示. 三个样品均在温度为 4.5 K 附近都发生超导转变, 小于电极材料 W 的超导转变温度 5.1 K. 这是因为近邻效应会在界面处降低钨电极的超导性^[71]. 不同的是 $L = 1.0 \mu\text{m}$ 的样品在 4.5 K 附近出现陡峭的电阻转变, 并且可以达到零电阻, L 为 1.2 μm 的样品会出现两个电阻突降, 并且在 3.4 K 时才达到零电阻, 这可能是由于 W 电极通过近邻效应在 Au 纳米线中诱导的窄带隙超导态所致. 而对于 $L = 1.9 \mu\text{m}$ 的纳米线, 在温度降低至 2 K 时依然有剩余电阻, 这说明超导电极的近邻效应是有空间长度的, 不足以使 1.9 μm 长的 Au 纳

米线变为完全超导.

我们在不同温度下测得三根纳米线的 R - H 曲线, 如图 14(b)–(d) 所示, 都发现了明显的超导-正常态转变, 不同的是在 L 为 1.2 和 1.9 μm 的样品中发现了奇异的磁电阻谷, 这一点在 L 为 1.0 μm 的样品中没有发现. 对于 1.2 μm 的样品, 2 和 2.5 K 下 R - H 曲线走向趋势与 1.0 μm 样品相同, 但在 3 和 3.5 K 时, 在小磁场下 ($-3 \text{ kOe} < H < 3 \text{ kOe}$) 出现磁电阻谷. 我们在小磁场下进行精确测量 (图 14(e)) 发现, 在温度为 2.4 K 时, Au 纳米线电阻比较平滑, 磁电阻值为零; 2.5 K 时, 磁电阻在 2.5 kOe 附近对称发生突变, 形成磁电阻峰; 在 2.6 K 下, 当磁场小于 2.5 kOe 时磁阻稳定为零, 但随着磁场增强, 磁电阻出现突变, 并且在磁电阻峰两侧对称振荡, 继续升高温度 (2.7–3.5 K) 发现磁电阻峰和振荡先变剧烈, 后逐渐变小成谷状, 直到 4 K 时完全消失 (如图 14(c) 中蓝色曲线). 这种行为类似于超导转变的临界磁场现象, 也是由于超导电极 W 对 Au 纳米线的近邻效应诱导所引起的.

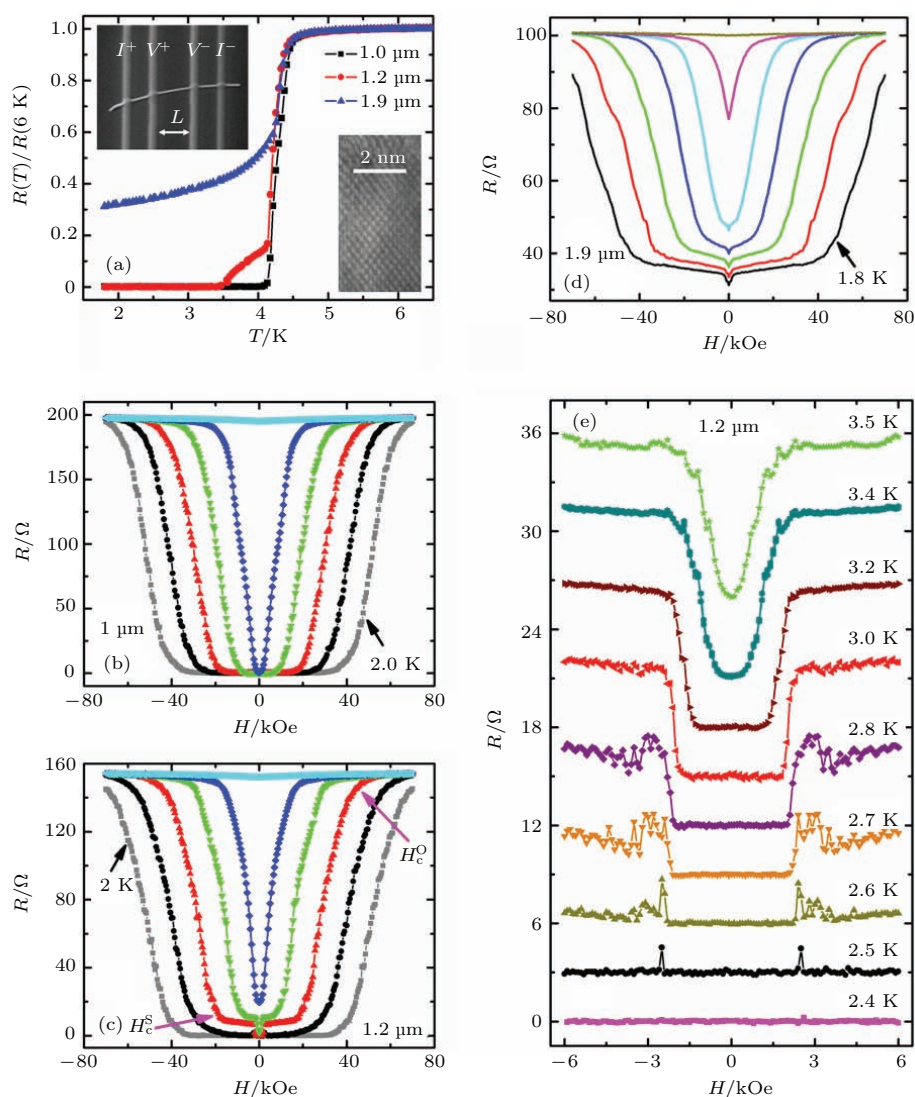


图 14 (a) 电压极间距分别为 1.0, 1.2 和 1.9 μm 的 Au 纳米线的 R - T 曲线, 左上插图为样品实际 SEM 图像, 右下插图为 Au 纳米线的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM); (b), (c) 直径分别为 1 和 1.2 μm 的样品在不同温度下的 R - H 特性曲线, 自下而上, 温度分别为 2.0 K (灰色)、2.5 K (黑色)、3.0 K (红色)、3.5 K (绿色)、4.0 K (蓝色)、5.5 K (天蓝色), 磁场方向与纳米线晶轴方向垂直; (d) 直径为 1.9 μm 的样品在不同温度下的 R - H 特性曲线, 自下而上, 温度分别为 1.8 K (黑色)、2.3 K (红色)、2.8 K (绿色)、3.3 K (蓝色)、3.8 K (天蓝色)、4.3 K (品红色)、5.8 K (深黄); (e) 为 1.2 μm 纳米线零磁场附近下磁阻放大图像, 为方便区分把不同温度下曲线沿纵轴平移分开, 除 3.5 K, 其他曲线在零磁场处磁电阻都为零 [71]

Fig. 14. (a) The R - T curves of Au nanowire with voltage-electrode-distance of 1.0, 1.2 and 1.9 μm . Inset on the left: the actual SEM image of the sample. Inset on the right: the HRTEM image of the Au nanowire. (b), (c) The R - H curves of two different samples under different temperatures and magnetic fields perpendicular to their crystal axis, from bottom to top, at 2.0 K (gray), 2.5 K (black), 3.0 K (red), 3.5 K (green), 4.0 K (blue), and 5.5 K (cyan). (d) The R - H curve of 1.9 μm sample under different temperature and magnetic fields perpendicular to its crystal axis, from bottom to top, at 1.8 K (black), 2.3 K (red), 2.8 K (green), 3.3 K (blue), 3.8 K (cyan), 4.3 K (magenta), and 5.8 K (dark yellow). (e) A detailed graph of the magneto-resistance of the 1.2 μm nanowire near zero field. Except at 3.5 K, the magneto-resistance of the curves all reach zero at zero magnetic fields [71].

4.4.3 超导 Pb 纳米线与普通金属电极的超导近邻效应

实验中我们还利用电化学沉积的方法制作了直径分别为 55 和 70 nm 的超导单晶 Pb 纳米线, 利

用 FIB 技术在纳米线上沉积了普通电极铂 (Pt), 使用标准四极法研究 Pb 纳米线的输运性质.

图 15 显示了单晶超导 Pb 纳米线在不同磁场下的电阻对于温度的依赖关系 [74]. 从图中能看到

随着温度降低,电阻发生多处突降,并且超导转变温度随着磁场增强而逐渐变低.以55 nm纳米线为例,随着磁场增加, T_c 从7.0 K逐渐降低,当磁场到达30 kOe时没有观测到明显的电阻突降.而在零场下,电阻分别在7.0和4.9 K附近出现两个明显的电阻突降,目前我们认为这是由于超导近邻效应会使得超导纳米线与普通电极接触附近超导纳米线中的超导减弱,并且在FIB沉积电极过程中,也会在纳米线与电极连接处引起损伤.类似的台阶结构在之前金、铜、铌连接的超导Sn须微结构中也有过发现[75].

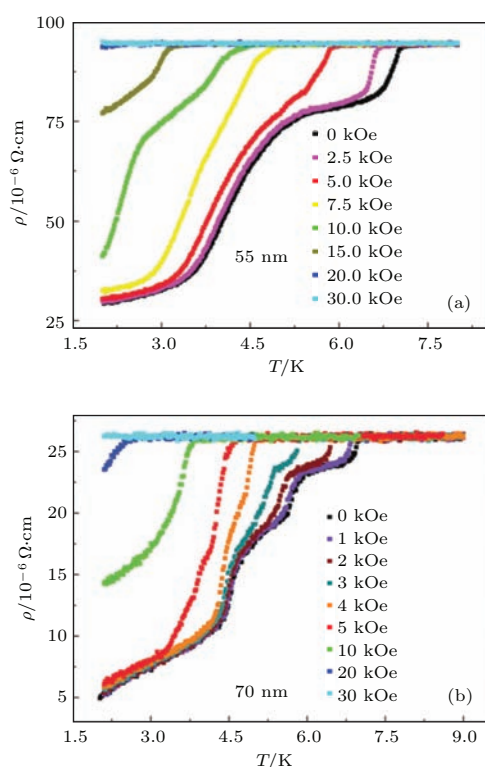


图15 (a), (b)分别为直径为55和70 nm的Pb纳米线在不同磁场下的 $R-T$ 特性曲线[74]

Fig. 15. Under different magnetic fields, panels (a), (b) are the $R-T$ curves of Pb nanowires with diameters of 55, 70 nm, respectively [74].

有趣的是,我们发现在Pb纳米线由超导态向正常态转变的过程中, R 随着磁场和电流的增大都出现了类似的台阶行为.并且即使在2 K下,超导纳米线都保留着较大的剩余电阻.我们归结为由于近邻效应的影响,Pb纳米线部分超导性被正常金属电极Pt抑制了.这一工作可能是实验上首次系统研究标准四极法中正常金属电极对单晶超导纳米线超导性质的影响.

研究超导材料与其他材料的接触具有十分重要的意义.例如研究超导电极对普通金属纳米线影

响的实验中,所观测到的由于近邻效应引起的超导特性取决于超导电极和纳米线的双重特性,这就为将来实现物性可控的一维超导体提供了一个崭新的思路.通常第一类超导体为s波超导体,当与铁磁体接触并在结点处形成磁无序状态,并且接触电阻极小时会在界面处形成p波配对,这可能是产生铁磁体内长程近邻效应的原因[72].此时电子处于自旋三重态,库珀对可以由自旋极化的电子构成,超导不再和铁磁冲突.因此,超导体和磁性材料的相互作用研究极有可能开拓一个新的研究领域,超导自旋电子学.而拓扑绝缘体与超导体的相互作用(如拓扑绝缘体纳米带与薄膜加超导电极[76,77]),则有可能产生拓扑超导这一奇妙的物理现象,并诱导出人们长期探寻的Majorana费米子.

5 二维超导实验进展

2015年的Buckley凝聚态物理学奖颁发给了Aharon Kapitulnik, Allen Goldman, Arthur Hebard和Matthew Fisher以表彰他们在超导-绝缘体转变(superconductor-insulator transition, SIT)这一领域所作出的巨大贡献.这是美国凝聚态物理学领域里的最高奖项,由此可见SIT具有十分重要的意义.在二维超导中,SIT是量子相变(quantum phase transition, QPT)的范例.QPT不同于普通热学相变.所谓量子相变,是指在绝对零度下系统处于量子基态时随着参数变化而发生的相变.实验中可以通过调节外磁场、杂质掺杂、电荷密度等条件在薄膜材料中观测SIT.

除了SIT,二维超导中另一有趣的现象是界面超导(interface superconductivity),它是指在两个不同的材料(包括非超导材料如金属、绝缘体、半导体等)界面处出现超导.有实验证实界面可以有效地增强超导,临界温度会有明显提升.通常情况下我们认为界面超导是二维超导,因为超导层的厚度接近甚至低于材料的超导相干长度.

5.1 单晶Pb薄膜超导

我们实验中利用MBE在Si(111)表面生长单晶的Pb薄膜,利用STM进行原位测量以检验材料生长的质量,输运性质在PPMS中用四线法测量.我们通过改变温度,测得不同厚度样品的 $R-T$ 曲线.通过实验发现样品的性质与厚度有着明显的依

赖关系,当厚度为3ML时,样品在0.29 K时依然表现出绝缘体性质.当样品厚度为4ML—9ML时,样品会随着温度降低进入超导态,厚度越大的样品,正常态电阻越小,并且超导转变温度越高.

5.2 不规则Pb薄膜超导

我们对表面不规则的Pb薄膜进行研究,实验中利用超高真空MBE系统在Si(111)- 7×7 衬底上制备出厚度为6.6 nm,约为23个原子层(ML)的Pb薄膜,由图16(a)可以看到Pb薄膜光滑的表面^[42].为防止在运输测量时Pb会氧化,在拿出真空腔之前,需在表面沉积4ML的金作为保护层.在室温下,放置在空气中暴露48 h之后,Pb薄膜表面出现不规则的碎片状结构,如图16(c)所示.将两种形态的Pb薄膜都用四极法在PPMS对其电输运性质进行测量,得到如图16(b)和图16(d)所示的 $R-T$ 曲线.对于表面较为光滑平整的样品,当温度降为6.1 K时,电阻突然降为0,样品进入超导态.但对于表面不平整的样品,在10 K以下随着温度

的下降,其电阻先是有少许的上升,直至7 K时达到最大值,然后迅速下降,在5.4 K时到达最小值,随着温度继续下降,电阻以指数形式上升.由此可见,表面不平整的Pb薄膜在进入超导转变区域后剩余电阻相较于之前有了很大的改变,其中一种解释是不规则的膜表面会增强电声子散射效应所致.

我们还对样品施加一个垂直于薄膜方向的磁场,分别在2和3 K下对表面不平整和表面平整的样品测量其磁阻的变化.表面不平整的样品其磁阻特性如图17(a)所示随着磁场从0开始增加至2.5 kOe,样品出现负磁阻现象,即电阻随着磁场增加而减小.继续增大磁场直至30 kOe,磁阻一直在增加,但是却在16.9和21.5 kOe处出现两个台阶.与之相对的是,平整表面Pb薄膜的磁阻呈现出典型的超导特性,即在临界磁场 $H_c = 7$ kOe以下,样品处于超导态,电阻为0.当外磁场大于临界磁场时,电阻为正常态电阻.对于这种由于表面平整度而引起的磁阻的差异,我们认为一种可能的原因是

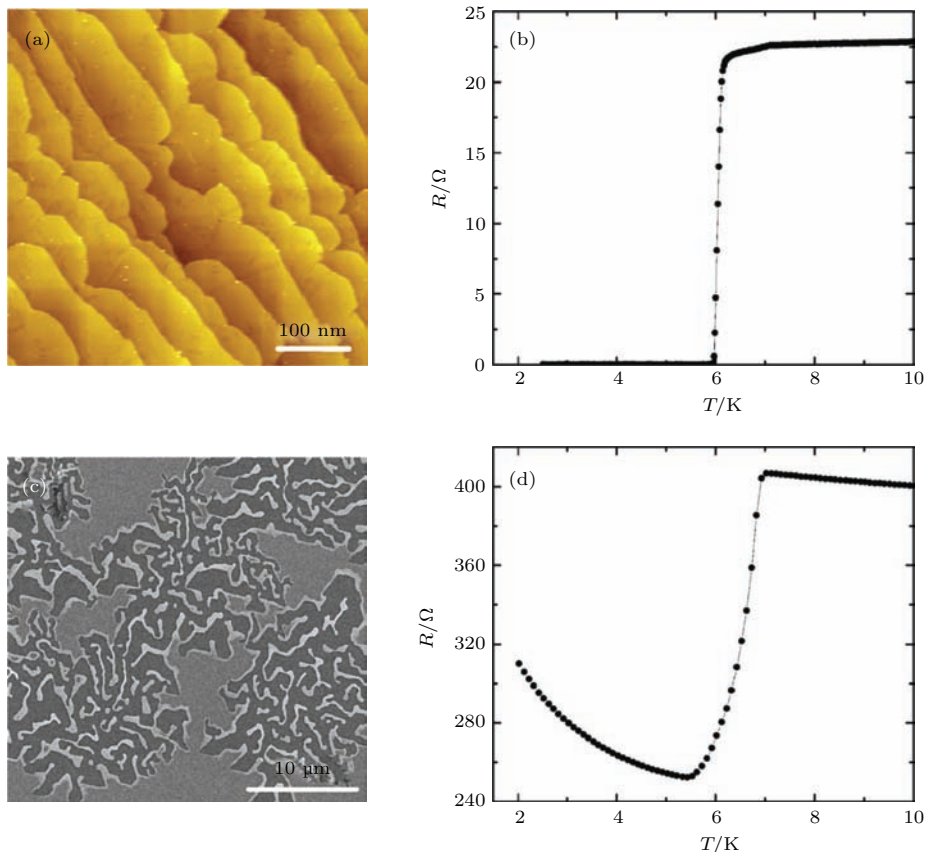


图16 (a) STM拍摄的平整Pb薄膜表面; (b) 四极法测量的平整Pb薄膜 $R-T$ 曲线; (c) 暴露后不规则的Pb薄膜SEM图; (d) 不规则Pb薄膜 $R-T$ 曲线^[42]

Fig. 16. (a) The STM image of smooth surface of Pb thin film; (b) the $R-T$ curve of smooth Pb thin film measured by four-electrode method; (c) the SEM image of exposed rough surface of Pb thin film; (d) the $R-T$ curve of irregular Pb thin film^[42].

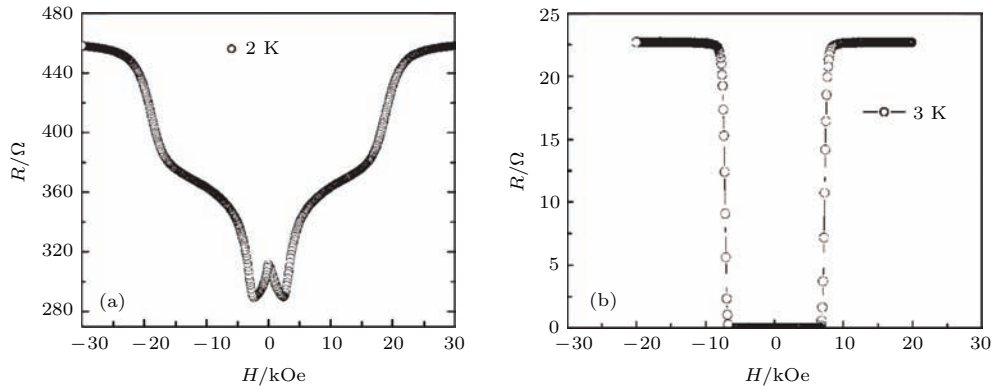


图 17 (a) 2 K 下表面不平整样品的 $R-H$ 曲线; (b) 3 K 下表面平整的样品 $R-H$ 曲线 [42]

Fig. 17. (a) The $R-H$ curve of rough-surface sample under 2 K; (b) the $R-H$ curve of smooth-surface sample under 3 K [42].

不规则的表面使得样品薄厚不均匀, 导致厚的区域和薄的区域形成了两种不同超导相, 而两个台阶所对应的磁场分别是两种相的临界磁场. 而负磁阻的来源很可能是由于临近的超导区域之间存在着电子的隧穿.

5.3 Ga 薄膜中的超导探测

近期在 Si(111) 衬底上生长的单原子层 Pb 和 In 薄膜 [38,78-82], SrTiO₃/LaAlO₃ 界面 [83] 以

及 SrTiO₃ 衬底上生长的单层 FeSe 薄膜 [84,85] 中相继发现超导相, 引起人们对二维极限下超导特性的广泛关注.

我们采用 MBE 在半导体 GaN(0001) 衬底上生长了覆有 80 nm 厚颗粒 Ag 保护膜的两个原子单层 (2ML) Ga 超薄膜. 通过原位扫描隧道谱 (STS) 测量和非原位电磁运输测量, 得到 2ML Ga 薄膜具有良好的六角晶格结构并表现出 T_c 高至 5.4 K 的二维超导特性 [86].

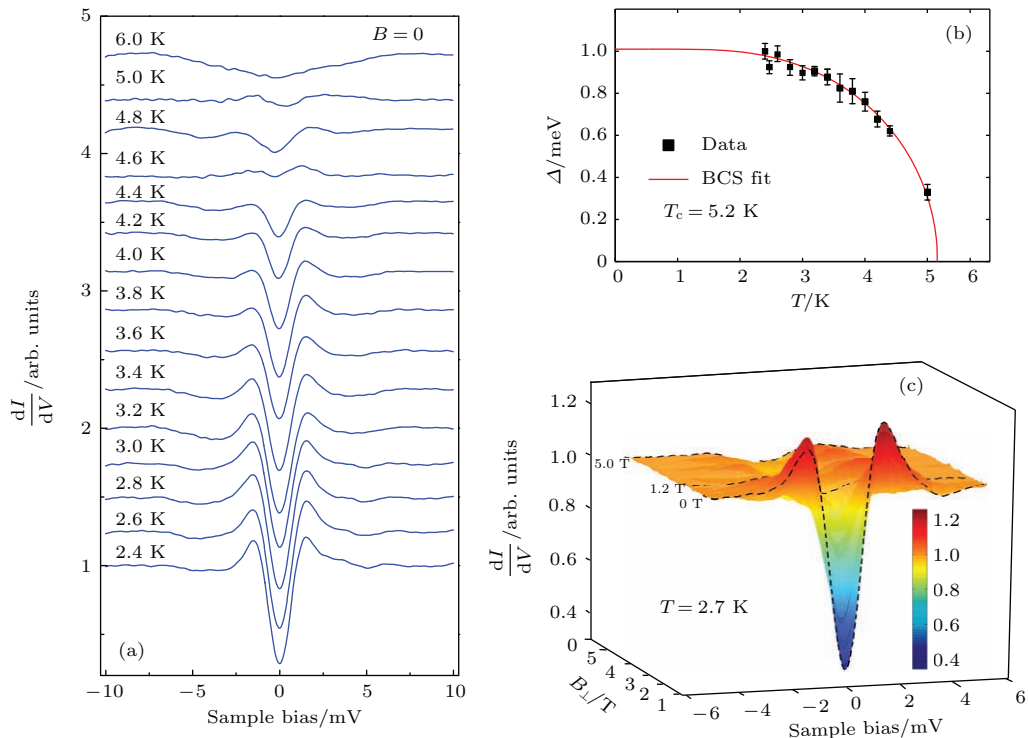


图 18 (a) 不同温度下的微分隧穿电导谱 (10 mV, 0.1 nA), 其中已参考 10 K 时的正常电导谱为标准做归一化; (b) 2ML Ga 薄膜的超导能隙 Δ (黑色方块) 和温度的函数关系及根据 BCS 能隙函数的拟合曲线 (红线); (c) 2.7 K 时不同磁场下隧穿电导的三维图谱 [86]

Fig. 18. (a) The differential conductance tunneling spectroscopy under different temperatures, which are normalized by normal conductance spectroscopy under 10 K; (b) the superconducting gap of 2ML Ga thin film versus temperature and the fitted (red) line according to BCS gap function; (c) the 3D graph of tunneling conductance under 2.7 K and different magnetic fields [86].

原位扫描隧道显微镜 (STM) 和非原位透射电子显微镜 (TEM) 图像显示, GaN(0001) 衬底上生长的 Ga 薄膜具有原子尺度上的平整表面和原子分辨的 Ga/GaN(0001) 清晰界面. 同时, Ga 薄膜具有晶格常数为 3.18 \AA 的六角晶格结构且厚度为 2ML.

通过测量 2ML Ga 薄膜在 2.4—6 K 温区不同温度的微分电导 dI/dV 谱, 我们观测到了随温度变化的超导能隙和在偏压为 $\pm 1.6 \text{ meV}$ 处两个清晰的相干峰. 能隙值和 BCS 理论 s 波 Dynes 函数符合得很好 [87]. 如图 18 (b) 所示, 根据 BCS 能隙函数 [88] 拟合得到 $\Delta(0) = 1.01 \text{ meV} \pm 0.05 \text{ meV}$, $T_c \sim 5.2 \text{ K}$, BCS 比率 (BCS ratio) $2\Delta/(k_B T_c) = 4.5 \pm 0.2 (k_B$

是 Boltzmann 常数), 表明 2ML Ga/GaN(0001) 是强耦合超导体 [89]. 图 18 (c) 是 dI/dV 谱和垂直样品表面磁场 (B_{\perp}) 的函数关系. 随着 B_{\perp} 的增加, 零偏压电导逐渐增加, 同时超导相干峰逐渐消失, 表明 2ML Ga 薄膜具有超导电性. 值得一提的是, Ga 薄膜 T_c 超过 5 K, 是稳定的 α -Ga 体材料超导转变温度 (1.08 K) 的 5 倍.

本文系统输运测量进一步证实了 2ML Ga/GaN(0001) 的超导特性. 图 19 (a) 显示零场下样品薄片电阻 R_{sheet} 和温度的函数关系, 可以看到明显的超导转变, 其中 $T_c^{\text{zero}} = 5.4 \text{ K}$, 和 STS 测量结果相符; 3.8 K 以下, 在仪器分辨率内,

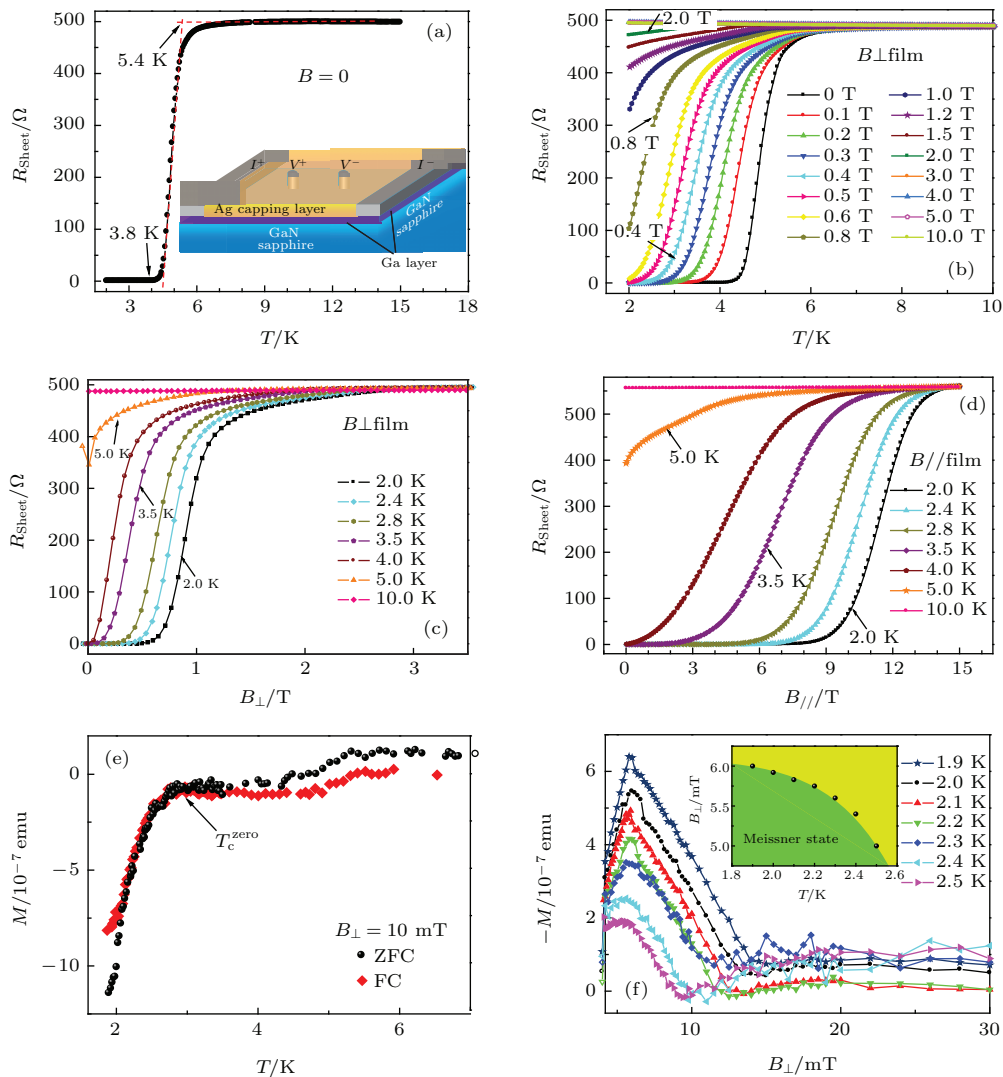


图 19 (a) 零场下的 $R_{\text{sheet}}-T$ 曲线; (b) 不同 B_{\perp} 下的 $R_{\text{sheet}}-T$ 曲线; 2.0—10 K 温区不同温度下的 (c) $R_{\text{sheet}}-B_{\perp}$ 和 (d) $R_{\text{sheet}}-B_{\parallel}$ 曲线; (e) 垂直样品表面 10 mT 磁场下的磁化强度和温度的函数关系, 显示样品出现 Meissner 效应; (f) 1.9—2.5 K 温区不同温度下的低场 $M(B_{\perp})$, 插图给出 B_{c1} 和温度的函数关系 [86]

Fig. 19. (a) The $R_{\text{sheet}}-T$ curve under zero field; (b) the $R_{\text{sheet}}-T$ curves under different B_{\perp} ; (c) $R_{\text{sheet}}-B_{\perp}$ and (d) $R_{\text{sheet}}-B_{\parallel}$ curves; (e) the magnetization versus temperature under 10 mT magnetic field perpendicular to the surface of the sample, showing Meissner effect; (f) different low field $M(B_{\perp})$ between 1.9 and 2.5 K (Inset: B_{c1} versus temperature) [86].

样品电阻降为零. 图 19 (b) 是不同 B_{\perp} 下的 R_{sheet} 和温度的函数关系. 可以看出, 随着垂直磁场强度的增加, 超导转变区间变宽并向低温区移动, 是超导的典型特征. 图 19 (c) 和图 19 (d) 给出 2.0—10 K 温区不同温度下, 分别施加垂直和平行样品表面磁场的电输运测量结果. 可以明显看出, R_{sheet} 随 B_{\perp} 和 B_{\parallel} 的变化趋势类似, 但在平行场下, 样品的超导转变区域更宽, 且临界磁场较大, 但垂直和平行场下的临界场均显著大于 α -Ga 体材料 $B_c = 5.83$ mT [90]. 临界场的各向异性提供了 2ML Ga/GaN(0001) 典型二维超导行为的第一条直接证据. 图 19 (e) 抗磁性测量给出零场冷却 (ZFC) 和 $B_{\perp} = 10$ mT 的加场冷却 (FC) 过程中直流磁化强度和温度的函数关系, 3.0 K 下 $M(B_{\perp})$ 的突降显示样品出现 Meissner 效应, 进一步证实了 Ga 薄膜中存在超导转变. 图 19 (f) 是 1.9—2.5 K 温区不同温度下的 $M(B_{\perp})$. 和预期相同, 低场 (≤ 5 mT) 下 M

随 B_{\perp} 变化呈线性. B_{c1} (低临界场) 附近, M 随 B_{\perp} 变化偏离线性. 以上所有的实验结果均有力证实了 2ML Ga/GaN(0001) 中超导相的存在.

通过 Berezinski-Kosterlitz-Thouless (BKT) 相变的分析, 我们给出了 2ML Ga 薄膜是二维超导体更确切的证据. 如图 20 (b) 所示, 参数 α 随温度增加而下降, 和 BKT 相变相符. 从 $V(I)$ 特性曲线拟合得到 $\alpha = 3$ 时, 对应 $T_{\text{BKT}} = 4.4$ K. 同时根据 $R(T) = R_0 \exp[-b(T/T_{\text{BKT}} - 1)^{-1/2}]$, 如图 20 (c), 拟合得到 $T_{\text{BKT}} = 4.6$ K, 与 $V-I^{\alpha}$ 分析结果相符.

关于 2 ML Ga/GaN(0001) 中高 T_c 超导的物理机理, 尺寸效应或许起到一定作用. 但是, 根据之前的研究, 超导体变薄超导将被强烈抑制 [91,92]. 类比近期的研究 [79,84,85], 我们认为这里观测到的超导或起源于 Ga 和 GaN 的界面增强效应. 另一方面, GaN 具有非中心对称的晶体结构, 可以诱导较强的极化效应 [93], 也可能提高 Ga/GaN 界面的超导.

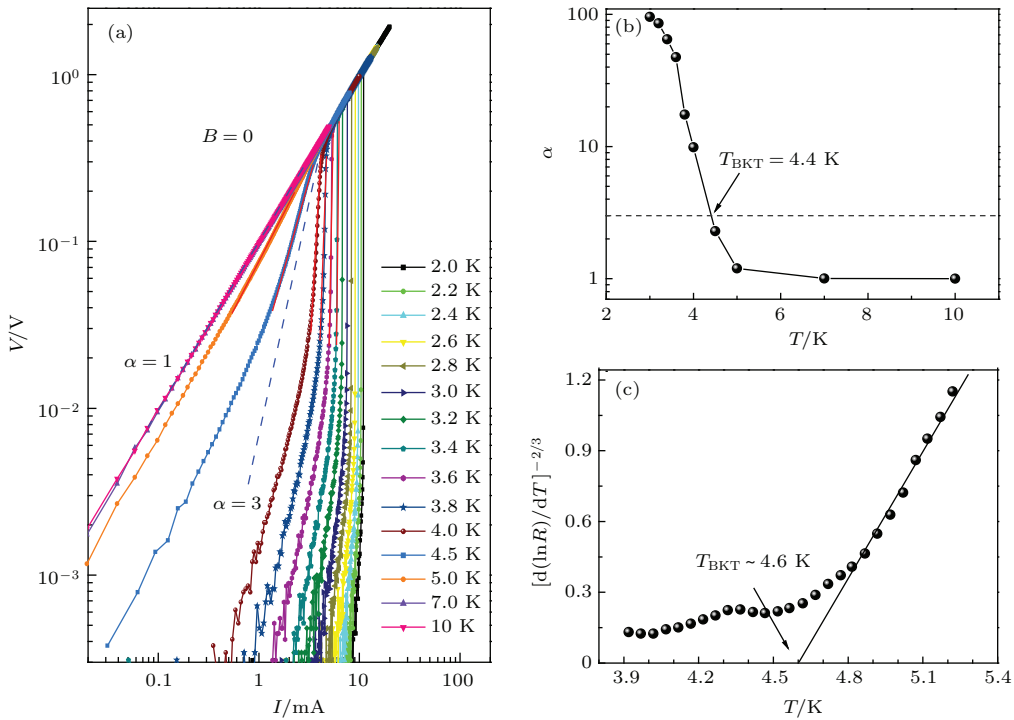


图 20 (a) $B = 0$ T 时, 不同温度下对数标度 (logarithmic scale) 的 $V(I)$ 特性曲线; (b) 指数 α 和温度的函数关系, 其中 α 是从 (a) 中按幂次定律 (power-law) 拟合得到; (c) $[d(\ln R)/dT]^{-2/3}$ 标度的 $R(T)$ 曲线 [86]

Fig. 20. (a) The $V-I$ curves under different temperatures; (b) the function between the index α and the temperature, where the α is fitted from the power law; (c) the $R-T$ curve using the $[d(\ln R)/dT]^{-2/3}$ scale [86].

5.4 单层 FeSe 薄膜中高温超导

基于异质结构的界面调控是寻找新型超导材料和提高超导转变温度 T_c 的有效手段. 先前的工作中, 原位扫描隧道谱显示, Nb 掺杂的 SrTiO_3

(STO) 衬底上生长的单层 FeSe 薄膜具有最高可达 20 mV 的类超导能隙 [84]. 2012 年, 在薛其坤院士的带领下, 实验室利用 MBE 技术在 STO(001) 衬底制备了小于 1 nm 的 FeSe 薄膜 [84], 通过原位 STM 研究发现其中的类超导能隙比体材料时的超导能隙

大了一个数量级, 考虑到FeSe体材料的超导转变温度只有8—9 K, 这种单层FeSe的界面超导有可能到液氮温度. 此后, 中国科学院的周兴江老师利用ARPES研究单层FeSe薄膜, 也发现类似的超导能隙, 其消失的温度为55 K左右, 有可能对应超导转变温度^[94]. 随后的ARPES实验研究进一步表明单层FeSe中的类超导能隙可存活至65 K^[94–96]. 随后, 我们研究团队首次给出单层FeSe薄膜40 K以上高温超导的运输证据. 由于大尺度单层FeSe薄膜的生长很难实现且其在大气环境中不易存活, 这样关于该体系的运输研究就成为难题. 我们采用MBE在绝缘STO(001)衬底上成功制备出覆盖有非超导FeTe保护层的单层FeSe薄膜, 使其非原位的运输测量成为可能, 给出了单层FeSe高温超导的直接证据(电运输和迈斯纳效应证据)^[85].

高分辨率扫描透射电子显微镜(STEM)和X射线能谱(EDS)测量结果显示, FeTe/FeSe/STO异质结中FeSe/STO, FeTe/FeSe具有原子分辨的清晰界面. 同时显示, 单层FeSe薄膜的厚度为0.55 nm, 与FeSe体材料晶格常数一致.

图21(a)是零场下样品关于温度的函数关系 $R(T)$, 其中激励电流为500 nA. 54.5 K时样品电阻开始下降, 23.5 K(T_c^{zero})时在仪器分辨率内完全降为零. 通过外推正常电阻和超导转变曲线(图21(a)), 我们得到 $T_c^{\text{onset}} > 40$ K, 远高于Fe体材料 $T_c \sim 8$ K^[97].

我们采用自搭建的两线圈互感系统测量单层FeSe薄膜的抗磁性响应^[98]. 如图21(b), 相内(in-phase)和相外(out-of-phase)的测量信号在 $T_c \sim 21$ K的突然改变表明抗磁屏蔽的出现, 与零电阻转变温度相符. 同时, 我们用MPMS-SQUID也发现迈斯纳效应引起抗磁性, 如图21(c)所示. 因此, 以上运输测量和抗磁性测量证实了单层FeSe薄膜中的高温超导电性.

图22是垂直场和平行场下的磁输运结果. 可以看出, 垂直场下, 除在超导转变温区外, 在低温下即便在52 T时电阻仍明显低于正常态. 1.4 K时, 样品保持零电阻至40 T, 直到52 T时电阻依然远低于正常态电阻. 对比FeSe体材料时的上临界场 H_{c2} 值, 单层FeSe的上临界磁场得到明显增强. 平行场下, 在10 K和52 T磁场下, 样品仍然呈现零电阻, 因此 H_{c2} 明显高于垂直场情况, 与典型的二维

超导行为相符.

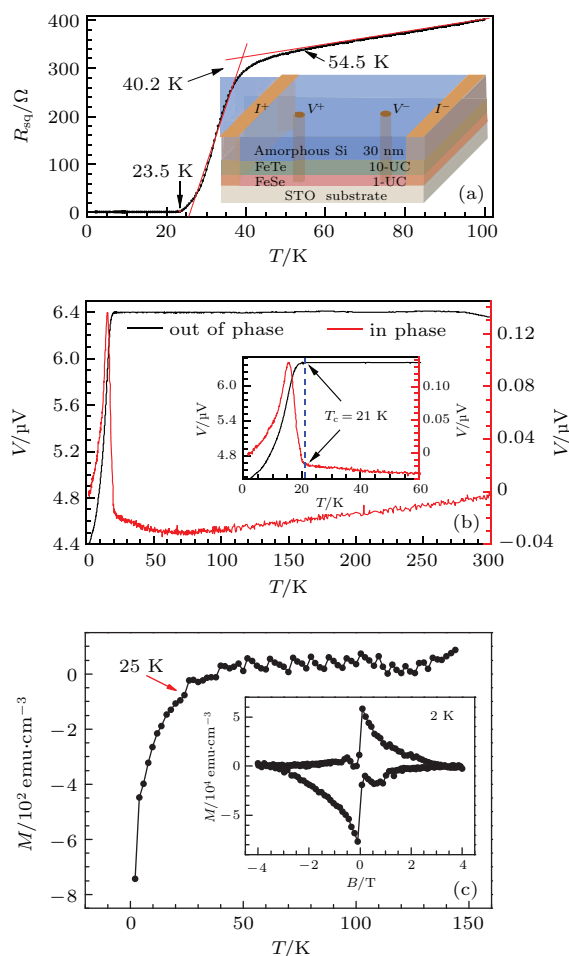


图21 绝缘SrTiO₃(001)衬底上生长的单层FeSe薄膜的运输和抗磁性测量结果. (a) 零场下电阻关于温度的函数关系, 显示 $T_c^{\text{onset}} = 40.2$ K, $T_c^{\text{zero}} = 23.5$ K, 插图为30 nm非晶Si/(10-UC) FeTe/(1-UC) FeSe/STO异质结示意图; (b) 自搭建的两线圈互感系统测量的抗磁性响应, 插图为超导转变附近的放大图数据, 显示21 K时出现抗磁屏蔽; (c) 用磁性性质测量系统(MPMS-SQUID-VSM联合系统)测量单原子层FeSe在1000 Oe平行场下磁化率与温度的关系曲线, 插图为单原子层FeSe在2 K下的磁化曲线^[85].

Fig. 21. The transport studies and diamagnetic measurements of 1-UC FeSe thin film grown on insulating SrTiO₃(001) substrate. Panel (a) is the R - T curve under zero magnetic field, showing $T_c^{\text{onset}} = 40.2$ K, $T_c^{\text{zero}} = 23.5$ K. Inset: the 30 nm amorphous Si/(10-UC) FeTe/(1-UC) FeSe/STO heterostructure. Panel (b) is the diamagnetic response measured by a home-built two-coil mutual-inductance system. Inset: details in the vicinity of superconductivity, indicating a diamagnetic screening at 21 K. Panel (c) is the magnetic susceptibility of 1 UC-FeSe under 1000 Oe parallel field measured by MPMS-SQUID-VSM system. Inset: the magnetization curve of 1 UC-FeSe under 2 K^[85].

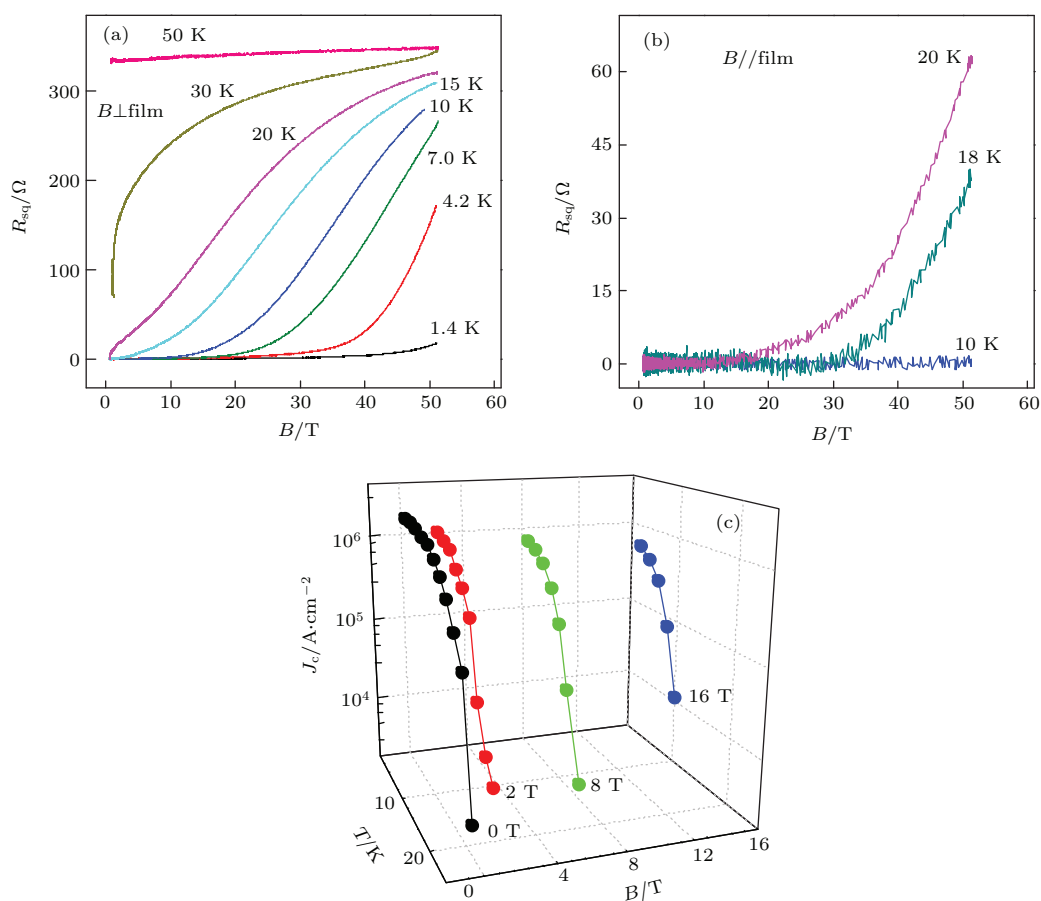


图 22 绝缘 $\text{SrTiO}_3(001)$ 衬底上生长的单层 FeSe 薄膜的磁阻测量结果 (a) 采用最高达 52 T 的垂直脉冲场测得的磁阻; (b) 平行场下测得的磁阻; (c) 在垂直场下, 利用临界电流 I_c 计算出的临界电流密度 J_c 与温度的关系曲线 [85]
 Fig. 22. The magnetoresistance measurement of 1-UC FeSe thin film grown on insulating $\text{SrTiO}_3(001)$ substrate: (a) The magnetoresistance under perpendicular pulse field up to 52 T; (b) the magnetoresistance under parallel fields; (c) the J_c - T curves under perpendicular fields calculated from I_c [85].

为进一步证实单层 FeSe 的超导特性局限在 0.55 nm 厚的 FeSe 单层中, 我们对 STO 衬底以及 FeTe 保护层等进行了扫描隧道谱测量和输运测量. 结果显示, 保护层和衬底并不会因着超导近邻效应而变得超导, 因此超导层为 0.55 nm 厚的单层 FeSe 薄膜. 利用超导层的尺寸和实验测得的临界电流 I_c 可以计算出超导层的临界电流密度 J_c , 图 22(c) 所示为在施加不同大小的垂直方向磁场时, 临界电流密度随着温度的变化曲线. 当外磁场为零时, 我们发现在 12 K 以下, 临界电流密度始终大于 $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$, 在 2 K 时达到 $1.7 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$. 即使在 16 T 的垂直磁场下, 当温度在 8 K 以下时, 临界电流密度依然在 10^5 A/cm^2 量级. 如此大的临界电流密度值甚至可以和金属硫化物覆盖的导体 [99] 以及具有某种特定结构的 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [100] 相媲美.

理论指出在二维超导体中会出现 Berezinski-

Kosterlitz-Thouless(BKT) 相变 [83,101], 对应涡旋和反涡旋的配对与解对, 进而表现出超导和非超导的相变行为. 如图 23(a) 和图 23(b) 所示, 我们对测量结果进行了 BKT 拟合. $V(I)$ 特性曲线的拟合结果表明, $\alpha = 3$ 时, 对应 $T_{\text{BKT}} = 23.1 \text{ K}$, 几乎和 $T_c^{\text{zero}}(23.5 \text{ K})$ 相同. 值得一提的是, 如图 23(b) 所示, $\alpha = 3$ 时曲线变化并不尖锐, 因此只能称为类 BKT 相变. 这一现象还有待进一步的深入研究. 同时根据 $R(T) = R_0 \exp[-b(T/T_{\text{BKT}} - 1)^{-1/2}]$ [102], 如图 23(c), 拟合得到 $T_{\text{BKT}} = 23.0 \text{ K}$, 这与 $V-I^\alpha$ 的拟合分析结果 (23.1 K) 自洽.

通过输运测量和 Meissner 效应测量, 我们首次给出了外延生长在 STO 衬底上的单层 FeSe 薄膜中界面增强高温超导的直接证据. 我们的发现指出, 通过界面工程可以在半导体-金属界面或陶瓷-金属界面探索新的二维超导体, 尤其是高温超导体.

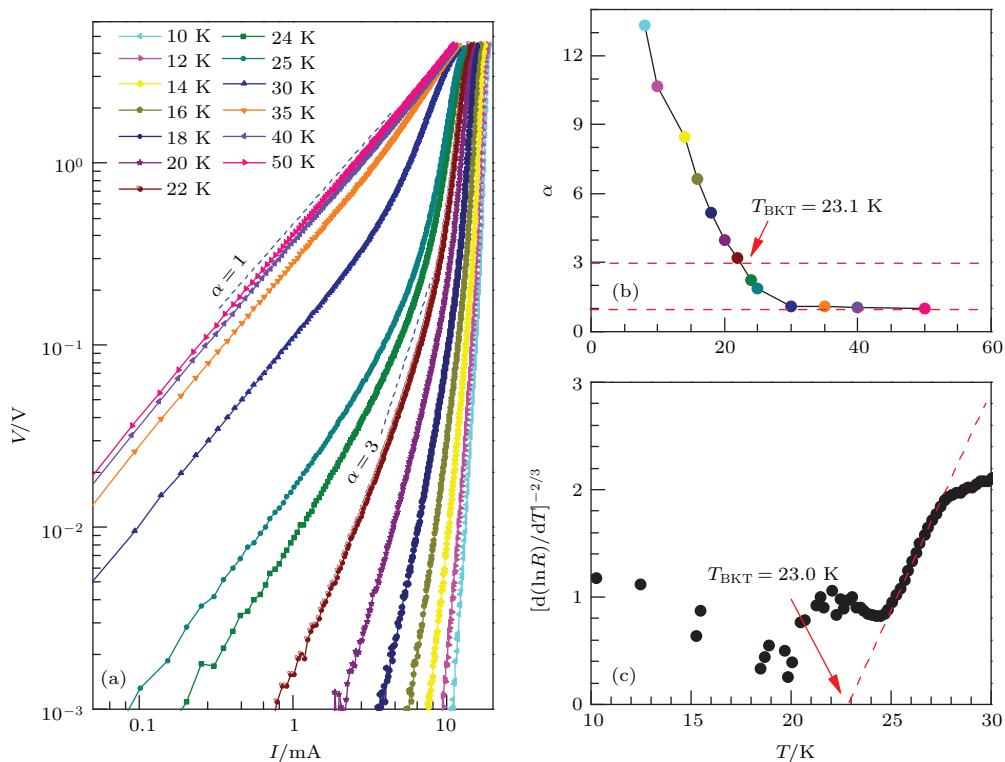


图 23 绝缘 SrTiO₃(001) 衬底上生长的单层 FeSe 薄膜的类 BKT 相变 (a) 不同温度下对数标度 (logarithmic scale) 的 $V(I)$ 特性曲线; (b) 指数 α 和温度的函数关系, 其中 α 从 (a) 中按幂次定律 (power-law) 拟合得到; (c) $[d(\ln R)/dT]^{-2/3}$ 标度的 $R(T)$ 曲线 [85]

Fig. 23. The BKT-like phase transition of 1-UC FeSe thin film grown on insulating SrTiO₃ (001) substrate: (a) The V - I curves under different temperatures; (b) the function between the index α and the temperature, where the α is fitted from the power law; (c) the R - T curve using the $[d(\ln R)/dT]^{-2/3}$ scale [85].

6 总结与展望

本文结合我们研究组具体工作, 对近年来低维超导领域的进展进行了系统阐述. 文章首先简要介绍了超导领域理论研究的重要成果, 通过 BCS 理论, GL 理论和 BKT 相变等理论的分析, 给出了低维超导的理论框架. 随后, 本文介绍了当前纳米材料结构制备的几种主要方法, 包括电化学方法、微纳米刻蚀法和分子束外延生长方法. 在一维超导方面, 我们重点介绍了 Bi 纳米线在垂直和平行磁场下的电阻振荡行为, 证实了其超导来自于纳米线的表面; 还介绍了 Pb 纳米带和纳米桥以及无定型 W 纳米带的电输运特性, 揭示了热相移和量子相移对于准一维超导材料电输运特性的影响; 金属、铁磁性材料、拓扑绝缘体等与超导体构成的异质结构中, 超导近邻效应会诱导很多新奇的现象, 本文对这一方向的实验进展进行了系统的综述. 在二维超导领域, 本文讨论了单晶 Pb 薄膜的超导特性、新的二维极限下的超导体——双原子层类石墨烯结构的 Ga 膜超导, 以及最近报道的单原子层 FeSe 薄膜高温

超导的实验证据等.

超导是凝聚态物理领域的重要研究方向. 近年来, 随着材料制备技术, 尤其是 MBE 和 EBL 等技术的不断发展和成熟, 低维超导的实验研究取得了长足进展. 我们研究组通过电输运测量方法系统的研究超导薄膜, 发现可以通过界面的调制有效提高二维超导材料的转变温度, 使之远大于体材料 T_c . 不同于传统铜基超导, 铁基超薄膜的研究和微加工工作还处于起步阶段, 但已经展示出了巨大的发展潜力和应用价值. 结合界面调制技术, 通过选取不同薄膜和衬底 (如半导体或陶瓷衬底与金属薄膜), 将有可能发现更高转变温度的超导体, 甚至室温超导体, 这为超导技术更为广泛的应用提供了可能.

如前文所述, 超导近邻效应是一维超导研究领域的重要方向. 时下, 随着新的量子材料拓扑绝缘体的兴起, 拓扑与超导的结合成为当前凝聚态物理领域的重要科学议题. 超导近邻效应, 尤其是一维体系中的近邻效应, 已成为寻找拓扑超导或 Majorana 费米子 [103] 的重要实验手段. 比如二维拓扑绝缘体或量子反常霍尔效应体系的一维边界态, 如果利用超导近邻效应变得超导, 就会得到拓

扑超导态。此外,因器件尺寸的不断减小、集成度的不断提高,发热问题成为制约集成电路进一步发展的瓶颈。无耗散或低耗散的一维超导以及超导近邻效应的研究也为解决当下集成电路的这一关键问题提供了新的思路。

感谢单君翌在本文写作过程中给予的极大帮助,也借此机会感谢文章所述工作的所有合作者。

参考文献

- [1] Meissner W, Ochsenfeld R 1933 *Naturwissenschaften* **21** 787
- [2] Tinkham M 1996 *Introduction to Superconductivity* (2nd Ed.) (New York: McGraw-Hill Inc.) pp43–108
- [3] Landau L D, Ginzburg V I 1950 *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **20** 546
- [4] Singh M, Wang J, Tian M L, Mallouk T E, Chan M H W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 220506
- [5] Singh M, Wang J, Tian M L, Zhang Q, Pereira A, Kumar N, Mallouk T E, Chan M H W 2009 *Chem. Mater.* **21** 5557
- [6] Jose V J V 2013 *40 Years of Berezinskii-Kosterlitz-Thouless Theory* (Singapore: World Scientific)
- [7] Bera D, Kuiry S C, Seal S 2004 *Jom* **56** 49
- [8] Lee W, Ji R, Gösele U, Nielsch K 2006 *Nature Mater.* **5** 741
- [9] Liu Y, Allen R E 1995 *Phys. Rev. B* **52** 1566
- [10] Overcash D R, Ratnam B A, Skove M J, Stillwell E P 1980 *Phys. Rev. Lett.* **44** 1348
- [11] Hoffman R A, Frankl D R 1971 *Phys. Rev. B* **3** 1825
- [12] Yang F Y, Liu K, Hong K, Reich D H, Searson P C, Chien C L 1999 *Science* **284** 1335
- [13] Zhang Z, Sun X, Dresselhaus M S, Ying J Y, Heremans J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 4850
- [14] Wells J W, Dil J H, Meier F, Lobo-Checa J, Petrov V N, Osterwalder J, Ugeda M M, Fernandez-Torrente I, Pascual J I, Rienks E D L, Jensen M F, Hofmann Ph 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 096802
- [15] Nikolaeva A, Gitsu D, Konopko L, Graf M J, Huber T E 2008 *Phys. Rev. B* **77** 075332
- [16] Hasan M Z, Kane C L 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 3045
- [17] Qi X L, Zhang S C 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1057
- [18] Zhang H, Liu C X, Qi X L, Dai X, Fang Z, Zhang S C 2009 *Nature Phys.* **5** 438
- [19] Zeng Z, Morgan T A, Fan D, Li C, Hirono Y, Hu X, Zhao Y, Lee J S, Wang J, Wang Z M, Yu S, Hawkrigde M E, Benamara M, Salamo G J 2013 *AIP Adv.* **3** 072112
- [20] Wang J, DaSilva A M, Chang C Z, He K, Jain J K, Samarth N, Ma X C, Xue Q K, Chan M H W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 245438
- [21] Wang H, Liu H, Chang C Z, Zuo H, Zhao Y, Sun Y, Xia Z, He K, Ma X, Xie X C, Xue Q K, Wang J 2014 *Sci. Rep.* **4** 5817
- [22] Zhao Y, Chang C Z, Jiang Y, DaSilva A, Sun Y, Wang H, Xing Y, Wang Y, He K, Ma X, Xue Q K, Wang J 2013 *Sci. Rep.* **3** 3060
- [23] Tian M, Wang J, Zhang Q, Kumar N, Mallouk T E, Chan M H 2009 *Nano Lett.* **9** 3196
- [24] Valizadeh S, Abid M, Hjort K 2006 *Nanotechnology* **17** 1134
- [25] Ye Z, Zhang H, Liu H, Wu W, Luo Z 2008 *Nanotechnology* **19** 085709
- [26] Little W A, Parks R D 1962 *Phys. Rev. Lett.* **9** 9
- [27] Parks R D, Little W A 1964 *Phys. Rev.* **133** A97
- [28] Buisson O, Gandit P, Rammal R, Wang Y Y, Pannetier B 1990 *Phys. Lett. A* **150** 36
- [29] Bezryadin A, Ovchinnikov Y N, Pannetier B 1996 *Phys. Rev. B* **53** 8553
- [30] Moshchalkov V V, Gielen L, Strunk C, Jonckheere R, Qiu X, Van Haesendonck C, Bruynseraede Y 1995 *Nature* **373** 319
- [31] Geim A K, Grigorieva I V, Dubonos S V, Lok J G S, Maan J C, Filippov A E, Peeters F M 1997 *Nature* **390** 259
- [32] Kanda A, Baelus B J, Peeters F M, Kadowaki K, Ootuka Y 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 257002
- [33] Yang F Y, Liu K, Chien C L, Searson P C 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3328
- [34] Yang F Y, Liu K, Hong K, Reich D H, Searson P C, Chien C L, Leprince-Wang Y, Yu-Zhang K, Han K 2000 *Phys. Rev. B* **61** 6631
- [35] Brown III R D 1970 *Phys. Rev. B* **2** 928
- [36] Tian M, Wang J, Ning W, Mallouk T E, Chan M H W 2015 *Nano Lett.* **15** 1487
- [37] Wang J, Ma X C, Lu L, Jin A Z, Gu C Z, Xie X C, Jia J F, Chen X, Xue Q K 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 233119
- [38] Likharev K K 1979 *Rev. Mod. Phys.* **51** 101
- [39] Guo Y, Zhang Y F, Bao X Y, Han T Z, Tang Z, Zhang L X, Zhu W G, Wang E G, Niu Q, Qiu Z Q, Jia J F, Zhao Z X, Xue Q K 2004 *Science* **306** 1915
- [40] Gray A, Liu Y, Hong H, Chiang T C 2013 *Phys. Rev. B* **87** 195415
- [41] Zhang Y F, Jia J F, Han T Z, Tang Z, Shen Q T, Guo Y, Qiu Z Q, Xue Q K 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 096802
- [42] Özer M M, Thompson J R, Weitering H H 2006 *Nature Phys.* **2** 173
- [43] Wang J, Ma X C, Qi Y, Fu Y S, Ji S H, Lu L, Jia J F, Xue Q K 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 113109
- [44] Eom D, Qin S, Chou M Y, Shih C K 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 027005
- [45] Wang J, Ma X C, Qi Y, Ji S H, Fu Y S, Lu L, Jin A Z, Gu C Z, Xie X C, Tian M L, Jia J F, Xue Q K 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 034301
- [46] Tian M, Wang J, Kurtz J S, Liu Y, Chan M H W, Mayer T S, Mallouk T E 2005 *Phys. Rev. B* **71** 104521
- [47] Rogachev A, Bezryadin A 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 512
- [48] Sadki E S, Ooi S, Hirata K 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 6206
- [49] Jenkins D W K, Allen G C, Prewett P D, Heard P J 1991 *J. Phys.: Condens. Matter* **3** S199
- [50] Langfischer H, Basnar B, Hutter H, Bertagnolli E 2002 *J. Vac. Sci. Techno. A* **20** 1408

- [51] Gross M E, Harriott L R, Opila Jr R L 1990 *J. Appl. Phys.* **68** 4820
- [52] Horváth E, Neumann P L, Tóth A L, Horváth Z E, Biró L P 2007 *Microelectron. Eng.* **84** 837
- [53] Li W, Fenton J C, Wang Y, McComb D W, Warburton P A 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 093913
- [54] Gibson J W, Hein R A 1964 *Phys. Rev. Lett.* **12** 688
- [55] Sun Y, Wang J, Zhao W, Tian M, Singh M, Chan M H 2013 *Sci. Rep.* **3** 2307
- [56] Koch R H, Foglietti V, Gallagher W J, Koren G, Gupta A, Fisher M P A 1989 *Phys. Rev. Lett.* **63** 1511
- [57] Fisher M P A 1989 *Phys. Rev. Lett.* **62** 1415
- [58] Jiang W, Yeh N C, Reed D S, Kriplani U, Tombrello T A, Rice A P, Holtzberg F 1993 *Phys. Rev. B* **47** 8308
- [59] Yamasaki H, Endo K, Kosaka S, Umeda M, Yoshida S, Kajimura K 1994 *Phys. Rev. B* **50** 12959
- [60] Zhang Y Q, Ding J F, Xiang X Q, Li X G, Chen Q H 2009 *Supercond. Sci. Tech.* **22** 085010
- [61] Zhang Y Z, Deltour R, De Marneffe J F, Wen H H, Qin Y L, Dong C, Li L, Zhao Z X 2000 *Phys. Rev. B* **62** 11373
- [62] Sullivan M C, Isaacs R A, Salvaggio M F, Sousa J, Stathis C G, Olson J B 2010 *Phys. Rev. B* **81** 134502
- [63] Fisher D S, Huse D A 1991 *Phys. Rev. B* **43** 130
- [64] Ando Y, Kubota H, Tanaka S 1993 *Phys. Rev. B* **48** 7716
- [65] Villegas J E, Gonzalez E M, Sefrioui Z, Santamaria J, Vicent J L 2005 *Phys. Rev. B* **72** 174512
- [66] Villegas J E, Vicent J L 2005 *Phys. Rev. B* **71** 144522
- [67] De Gennes P G 1964 *Rev. Mod. Phys.* **36** 225
- [68] Chiang Y N, Shevchenko O G, Kolenov R N 2007 *Low Temp. Phys.* **33** 314
- [69] Aumentado J, Chandrasekhar V 2001 *Phys. Rev. B* **64** 054505
- [70] Wang J, Singh M, Tian M, Kumar N, Liu B, Shi C, Jain J K, Samarth N, Mallouk T E, Chan M H W 2010 *Nature Phys.* **6** 389
- [71] Wang J, Shi C, Tian M, Zhang Q, Kumar N, Jain J K, Mallouk T E, Chan M H W 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 247003
- [72] Bergeret F S, Volkov A F, Efetov K B 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 1321
- [73] Giroud M, Courtois H, Hasselbach K, Pannetier B 1998 *Phys. Rev. B* **58** R11872
- [74] Wang J, Sun Y, Tian M, Liu B, Singh M, Chan M H W 2012 *Phys. Rev. B* **86** 035439
- [75] Arutyunov K Y, Ryyänen T V, Pekola J P, Pavolotski A B 2001 *Phys. Rev. B* **63** 092506
- [76] Zhang D, Wang J, DaSilva A M, Lee J S, Gutierrez H R, Chan M H W, Jain J, Samarth N 2011 *Phys. Rev. B* **84** 165120
- [77] Wang J, Chang C Z, Li H, He K, Zhang D, Singh M, Ma X C, Samarth N, Xie M, Xue Q K, Chan M H W 2012 *Phys. Rev. B* **85** 045415
- [78] Qin S, Kim J, Niu Q, Shih C K 2009 *Science* **324** 1314
- [79] Zhang T, Cheng P, Li W J, Sun Y J, Wang G, Zhu X G, He K, Wang L, Ma X, Chen X, Wang Y, Liu Y, Lin H Q, Jia J F, Xue Q K 2010 *Nature Phys.* **6** 104
- [80] Brun C, Cren T, Cherkez V, Debontridder F, Pons S, Fokin D, Tringides M C, Bozhjo S, Loffe L B, Altschuler B L, Roditchev D 2014 *Nature Phys.* **10** 444
- [81] Uchihashi T, Mishra P, Aono M, Nakayama T 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 207001
- [82] Yamada M, Hirahara T, Hasegawa S 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 237001
- [83] Reyren N, Thiel S, Caviglia A D, Kourkoutis L F, Hammerl G, Richter C, Schneider C W, Kopp T, Ruetschi A S, Jaccard D, Gabay M, Muller D A, Triscone J M, Mannhart J 2007 *Science* **317** 1196
- [84] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, Zhang Z C, Zhang J S, Li W, Ding H, Ou Y B, Deng P, Chang K, Wen J, Song C L, He K, Jia J F, Ji S H, Wang Y Y, Wang L L, Chen X, Ma X C, Xue Q K 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [85] Zhang W H, Sun Y, Zhang J S, Li F S, Guo M H, Zhao Y F, Zhang H M, Peng J P, Xing Y, Wang H C, Takeshi F, Akihiko H, Li Z, Ding H, Tang C J, Wang M, Wang Q Y, He K, Ji S H, Chen X, Wang J F, Xia Z C, Li L, Wang Y Y, Wang J, Wang L L, Chen M W, Xue Q K, Ma X C 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 017401
- [86] Zhang H M, Sun Y, Li W, Peng J P, Song C L, Xing Y, Zhang Q H, Guan J Q, Li Z, Zhao Y F, Ji S H, Wang L, He K, Chen X, Gu L, Ling L, Tian M, Li L, Xie X C, Liu J P, Yang H, Xue Q K, Wang J, Ma X C 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 107003
- [87] Dynes R C, Narayanamurti V, Garno J P 1978 *Phys. Rev. Lett.* **41** 1509
- [88] Bardeen J, Cooper L N, Schrieffer J R 1957 *Phys. Rev.* **108** 1175
- [89] Gregory W D, Sheahen T P, Cochran J F 1966 *Phys. Rev.* **150** 315
- [90] Berger L I, Roberts B W *Handbook of Chemistry and Physics* (London: CRC Press)
- [91] Brun C, Hong I P, Patthey F, Sklyadneva I Y, Heid R, Echenique P M, Bohner K P, Chulkov E V, Schneider W D 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 207002
- [92] Song C L, Wang Y L, Jiang Y P, Li Z, Wang L, He K, Chen X, Ma X, Xue Q 2011 *Phys. Rev. B* **84** 020503
- [93] Bernardini F, Fiorentini V, Vanderbilt D 1997 *Phys. Rev. B* **56** R10024
- [94] Liu D, Zhang W, Mou D, He J, Ou Y B, Wang Q Y, Li Z, Wang L, Zhao L, He S, Peng Y, Liu X, Chen C, Yu L, Liu G, Dong X, Zhang J, Chen C, Xu Z, Hu J, Chen X, Ma X, Xue Q, Zhou X J 2012 *Nature Commun.* **3** 931
- [95] He S, He J, Zhang W, Zhao L, Liu D, Liu X, Mou D, Ou Y B, Wang Q Y, Li Z, Wang L, Peng Y, Liu Y, Chen C, Yu L, Liu G, Dong X, Zhang J, Chen C, Xu Z, Chen X, Ma X, Xue Q, Zhou X J 2013 *Nature Mater.* **12** 605
- [96] Zhang Y, Yang L X, Xu M, Ye Z R, Chen F, He C, Xu H C, Jiang J, Xie B P, Ying J J, Wang X F, Chen X H, Hu J P, Matsunami M, Kimura S, Feng D L 2011 *Nature Mater.* **10** 273
- [97] Lei H, Hu R, Petrovic C 2011 *Phys. Rev. B* **84** 014520
- [98] Claassen J H, Reeves M E, Soulen Jr R J 1991 *Rev. Sci. Instrum.* **62** 996
- [99] Si W, Han S J, Shi X, Ehrlich S N, Jaroszynski J, Goyal A, Li Q 2013 *Nature Commun.* **4** 1347

- [100] Gao Z, Ma Y, Yao C, Zhang X, Wang C, Wang D, Awaji S, Watanabe K 2012 *Sci. Rep.* **2** 998
- [101] Kosterlitz J M, Thouless D J 1973 *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **6** 1181
- [102] Halperin B I, Nelson D R 1979 *J. Low Temp. Phys.* **36** 599
- [103] Xing Y, Sun Y, Singh M, Zhao Y F, Chan M HW, Wang J 2013 *Front. Phys.* **8** 491

SPECIAL ISSUE—Progress in research of superconductivity and correlated systems

Recent experimental progress in low-dimensional superconductors*

Zhang Xi¹⁾ Liu Chao-Fei¹⁾ Wang Jian^{1)2)†}

1) (International Center for Quantum Material, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China)

2) (Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871, China)

(Received 14 August 2015; revised manuscript received 21 October 2015)

Abstract

Superconductivity is one of the most important research fields in condensed matter physics. The rapid development of material preparation technology in last few years has made the experimental study of low-dimensional physical superconducting properties feasible. This article gives a brief introduction on superconductivity and technology of low-dimensional material fabrication, and mainly focuses on the experimental progress in electrical transport studies on one- and two-dimensional superconductors, especially the results from our group. As for one-dimensional superconductivity, we review the superconductivities in single crystal Bi nanowires, crystalline Pb nano-belts, and amorphous W nanobelts, and the proximity effects in superconducting nanowires, metallic nanowires, and ferromagnetic nanowires. Surface superconductivity is revealed for crystalline Bi nanowire. The step-like voltage platforms in V - I curves are observed in Pb nano-belts and may be attributed to phase slip centers. Besides, vortex glass (VG) phase transition is discovered in amorphous W nano-belts. Inverse proximity effect is detected in crystalline Pb nanowires with normal electrodes, and proximity induced mini-gap is found in crystalline Au nanowire with superconducting electrodes. Furthermore, in crystalline ferromagnetic Co nanowire contacted by superconducting electrodes, unconventional long range proximity effect is observed. As for two-dimensional superconductivity, we review the superconductivities in Pb thin films on Si substrates, 2 atomic layer Ga films on GaN substrates, and one-unit-cell thick FeSe film on STO substrates grown by molecular beam epitaxy (MBE) method. By both *in situ* scanning tunneling microscopy/spectroscopy and *ex situ* transport and magnetization measurements, the two-atomic-layer Ga film with graphene-like structure on wide band-gap semiconductor GaN is found to be superconducting with T_c up to 5.4 K. By direct transport and magnetic measurements, the strong evidences for high temperature superconductivities in the 1-UC FeSe films on insulating STO substrates with the onset T_c and critical current density much higher than those for bulk FeSe are revealed. Finally, we give a summary and present a perspective on the future of low dimensional superconductors.

Keywords: low dimensional superconductivity, electrical transport, thin film, nanowire

PACS: 74.25.F-, 73.63.Bd, 74.78.-w, 73.63.-b

DOI: 10.7498/aps.64.217405

* Project supported by the National Basic Program of China (Grant Nos. 2013CB934600, 2012CB921300), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11222434, 11174007), and the Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (RFDP) of China.

† Corresponding author. E-mail: jianwangphysics@pku.edu.cn