

《物理学报》创刊 90 周年

## 转角铜氧化物中的约瑟夫森效应\*

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

1) (清华大学物理系, 低维量子物理国家重点实验室, 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 年 11 月 6 日收到; 2023 年 11 月 17 日收到修改稿)

当前常压下超导转变温度最高的材料仍然来自铜氧化物家族. 然而, 铜氧化物超导的微观机理仍未被完全建立起来, 成为了凝聚态物理领域最具挑战性的问题之一. 测定配对波函数的相位部分是全面理解高温超导机理不可或缺的一环. 该实验往往需要将不同晶向的铜氧化物拼接成高质量的约瑟夫森结, 十分考验样品的合成制备技术. 近年来, 利用二维材料中发展起来的范德瓦耳斯堆垛技术, 研究者们构建了具有原子级平整界面的转角铜氧化物双晶结, 研究了不同掺杂浓度、不同转角下的约瑟夫森隧穿, 探索了其中出现  $s$  波、 $d$  波、以及由于界面耦合演生出的  $d + id$  波配对的可能性. 本文将回顾转角铜氧化物约瑟夫森结的研究进展, 介绍近年来发展起来的转角结制备技术, 讨论当前实验测量的结果及其意义, 提出尚待解决的关键性问题.

**关键词:** 铜氧化物高温超导, 约瑟夫森结, 相位敏感实验, 转角双晶结**PACS:** 74.72.-h, 74.25.-q, 74.50.+r, 85.25.Cp**DOI:** 10.7498/aps.72.20231815

## 1 引言

凝聚态物理体系中电荷、自旋、轨道、晶格等的相互作用而演生出诸如超导、量子霍尔效应等丰富的量子物态. 描述这些演生态的波函数是建立相关微观机理的基石. 高温超导的发现距今已有近 40 年的时间, 然而其配对波函数的形式仍存在争议. 当前主流认为铜氧化物超导具有  $d$  波配对对称性, 其波函数相比各向同性的  $s$  波表现出很强的各向异性, 波函数的振幅在空间中呈 4 个花瓣的形状, 并且由于相位分布导致相邻花瓣的符号相反. 波函数振幅部分的探测实验以角分辨光电子能谱和扫描隧道显微镜测量为代表, 它们探测到了符合  $d$  波各向异性和有节点的超导能隙<sup>[1]</sup>. 在波函数的相位探测上,  $d$  波在空间中变号的证据主要来

自面内约瑟夫森结构成的器件: 1) 常规金属超导与铜氧化物的两个相互垂直的晶面接触而成的直角双结; 2) 按特定晶向扭曲后拼接而成的铜氧化物三晶结. 两类结的实验都报道存在自发产生的半整数磁通涡旋, 符合  $d$  波配对波函数变号的预期<sup>[2]</sup>. 值得指出的是, 并非所有实验结果都与  $d$  波配对的预期一致. 可以说这一主流观点还面临着许多挑战. 比如, 在对铜氧化物的超导层进行直接探测的一系列扫描隧道显微镜实验中<sup>[3-5]</sup>, 人们发现单电子隧穿能谱符合  $s$  波超导所表现的“U”形, 而非  $d$  波对应的“V”形. 相比之下, 证实  $d$  波各向异性的扫描隧道显微镜/角分辨光电子能谱实验是在铜氧化物的表面被电荷库层所覆盖的情况下开展的.

除了配对波函数振幅部分外, 对于相位部分的探测也并非全部支持  $d$  波变号. 这一挑战主流观点的实验<sup>[6-11]</sup> 是在  $c$  轴转角的铜氧化物双晶中开展

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1403103, 2017YFA0302902) 和国家自然科学基金 (批准号: 52388201, 12274249, 12141402) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qkxue@mail.tsinghua.edu.cn

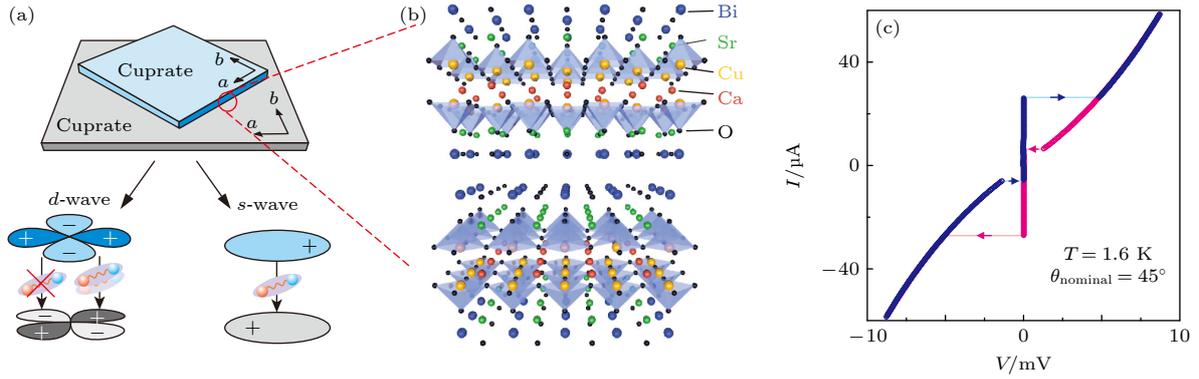


图 1 (a) 转角铜氧化物双晶以及  $s$  波、 $d$  波、 $d + id$  波约瑟夫森隧穿的示意图; (b) 利用铋锶钙铜氧构建的  $45^\circ$  转角的双晶的原子结构示意图, 转角界面上下各取半个原胞的厚度; (c) 转角铜氧化物结中典型电流-电压特性曲线

Fig. 1. (a) Schematic drawing of a twisted cuprate bicrystal and the Josephson tunneling due to  $s$ -,  $d$ -, or  $d + id$ -wave pairing; (b) illustration of the atomic structure at the  $45^\circ$ -twisted interface for  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , here the top or bottom layer has a thickness of half an unit cell; (c) typical current-voltage characteristic of a twisted cuprate junction.

的 (如图 1(a)), 其原理是两个相对旋转  $45^\circ$  的  $d$  波超导间的约瑟夫森隧穿, 由于  $d$  波特殊的对称性而严格为零; 两个  $s$  波超导之间的约瑟夫森隧穿, 由于不存在波函数的动量空间分布——特别是没有变号行为——而不会依赖转角. 值得指出的是, 沿  $c$  轴构建转角双晶对于铜氧化物来说有显著的优势: 首先, 铜氧化物中的铋锶钙铜氧 ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ , Bi-2212) 晶体在  $c$  轴由绝缘的铋氧/锶氧层与超导的铜氧层交替排列 (如图 1(b)), 沿  $c$  轴方向天然具有约瑟夫森耦合. 其次, 由于层间较弱的相互作用力, 铋锶钙铜氧单晶可以顺着铋氧面解理出介观尺度的原子级台面, 在构建转角结时不存在化学键断裂重构、晶格失配、化学配比剧烈变化等面内约瑟夫森结中难以避免的问题. 早期人们利用拼接而成的毫米尺度单晶<sup>[6]</sup>、人工堆叠<sup>[7]</sup>或天然交错<sup>[8]</sup>的微米厚度晶须构建了转角铜氧化物双晶, 实验结果不符合  $d$  波预期:  $45^\circ$  转角时的约瑟夫森电流甚至可以与  $0^\circ$  转角时同样大. 然而, 这些实验中界面处的结构未得到全面的解析, 大尺寸单晶还存在在隧穿过程中严重发热的问题. 此外, 晶须中测量的数据表明存在多个约瑟夫森结串联, 较难提取出仅仅发生在两个相互旋转的超导层之间的贡献. 最近, 人们通过范德瓦耳斯堆垛技术<sup>[9-12]</sup>, 克服了上述问题, 不仅开展了从原子结构分析到直流/交流约瑟夫森效应的系统性研究, 还拓展到了不同铜氧化物超导以及高温超导的整个掺杂相图上. 相关实验也促进了理论的进一步发展. 接下来将按照从理论到实验、从样品制备到测量的顺序介绍转角铜基约瑟夫森结中取得的进展.

## 2 转角铜氧化物的理论研究

对于转角铜氧化物双晶的理论研究, 早期 (2000—2007) 主要集中在分析超导是  $s$  波或者  $d$  波时所应当出现的情况<sup>[15,16]</sup>, 近年来 (2018—) 人们提出转角双晶体系可能演生出新的  $d + id$  波<sup>[17-19]</sup>. 下文将先回顾早期的理论结果, 再介绍最近的理论提案.

理论上主要考虑的是一个自上而下分别为超导层、绝缘层、超导层的三明治结构, 即平面约瑟夫森结. 考虑上下两层的配对波函数同为  $s$  波或  $d$  波, 人们推导出了约瑟夫森隧穿电流随着上下层相对  $c$  轴旋转而变化的响应曲线. 理论中假设了隧穿矩阵元是一个不依赖动量和能量的常数. 除了考虑波函数相位分布所导致的效应以外, 理论中还包含了两点与实际情况相关的因素. 第一, 超导层具有明确的能带结构. 所以, 上下层在动量空间相对旋转时会导致能带的重叠度下降. 这是一种轨道效应. 第二, 库珀对在隧穿过程中可能会发生散射, 导致动量不守恒, 理论上通过“相干性”这一指标来描述库珀对受到散射影响的程度. 计算结果表明: 1) 在非相干情况下,  $s$  波超导的约瑟夫森电流不会随旋转而变化, 而  $d$  波超导的约瑟夫森电流呈现  $\cos(2\theta)$  的演化关系, 在  $45^\circ$  转角时,  $d$  波超导间不会发生约瑟夫森隧穿; 2) 在相干性较好的情况下, 不管  $s$  波还是  $d$  波超导, 约瑟夫森电流都会随转角而变化, 并在  $45^\circ$  时出现极小值, 只是,  $d$  波由于前述对称性的要求, 在  $45^\circ$  转角时约瑟夫森电流严格

为零, 而  $s$  波超导在  $45^\circ$  转角时仍可以存在约瑟夫森隧穿。

近年来, 理论研究者提出转角约瑟夫森结中可能演生出了不同于常见的  $s$  波或  $d$  波的配对形式, 即  $d+id$  波配对. 相关研究最早由中国科学院物理研究所的胡江平研究团队<sup>[17]</sup>开展 (2018 年), 他们预测了  $d_{x^2-y^2}$  波超导和  $d_{xy}$  波超导通过耦合产生  $d+id$  波配对. 2021 年, 加拿大英属哥伦比亚大学的马赛尔·弗朗兹 (Marcel Franz) 研究团队<sup>[18]</sup>考虑了转角铜氧化物这一具体材料体系, 将理论进行了更多的拓展, 还构想了实现马约拉纳零能模的方案<sup>[19]</sup>. 这些理论的出发点是上下两层超导在未组成约瑟夫森结前各自都是  $d$  波配对. 形成  $d+id$  波可以理解为量子隧穿出现了更高级次项: 类似于泰勒展开, 量子隧穿的一级项由于  $d$  波对称性而在  $45^\circ$  转角时下降为零, 但是更高阶的隧穿项可以是非零的. 量子隧穿的二级项对应着两对库珀对同时隧穿, 有效电荷变为了 4 倍电子电荷 ( $4e$ ). 由于涉及高阶量子隧穿, 因此有以下理论预言<sup>[17,18,20]</sup>. 1)  $45^\circ$  附近约瑟夫森临界电流随温度的演化关系与常规的温度依赖关系有显著不同, 在温度下降到超导转变温度一半以下时才会有明显变化. 在一些  $0^\circ$  和  $45^\circ$  之间的角度, 比如  $22.5^\circ$ , 约瑟夫森临界电流随温度下降还会有先增大再减小的非单调性. 2) 高阶隧穿的存在将使夫琅禾费衍射的周期从  $h/(2e)$  变为  $h/(4e)$ , 使交流约瑟夫森效应中夏皮诺 (Shapiro) 台阶位置由  $hf/(2e)$  的整数倍变为  $hf/(4e)$  的整数倍 (其中  $f$  是外部施加的微波对应的频率). 3)  $d+id$  波配对的出现破坏了系统的时间反演对称性, 将产生克尔旋光效应、约瑟夫森二极管效应等. 4)  $d+id$  波配对的出现将使得超导能隙变为一个“U”形, 不同于  $d$  波超导的“V”形.

如果能够验证上述理论预言, 那将使转角铜氧化物体系成为首个液氮温区的拓扑超导体. 因此, 转角铜氧化物双晶结受到了国际上更多的关注<sup>[21-23]</sup>. 需要注意的是, 铜氧化物超导由于内禀的无序<sup>[23]</sup>可能使理论预言的诸如“U”形能隙等特点无法被观测到. 另外, 铜氧化物超导容易受到磁通钉扎的影响, 可能导致个别样品中反常的输运行为. 比如, 人们在未转角的本征结中也曾观测到分数化的夏皮诺台阶<sup>[24]</sup> (如  $hf/(4e)$ ,  $hf/(3e)$  等). 因此, 实验上不仅要保证结区的高质量 (原子级平整、原子结构不被破坏等), 还需要注意区分本征特性和外来因素.

### 3 转角铜氧化物的实验实现

二维材料制备中范德瓦耳斯堆垛技术的成熟为重新研究转角铜氧化物提供了重要契机. 单元胞厚度的铋锶钙铜氧其实是伴随着石墨烯的实现而出现的<sup>[25]</sup>. 石墨烯具有优异的热稳定性且对化学氛围不敏感, 相比之下铋锶钙铜氧薄层却极易丢失晶格间隙的掺杂氧原子或与空气中的水分子等发生反应, 因此较难保持超导电性. 为了克服这一问题, 中国科学院上海微系统研究所的姜达、胡涛等<sup>[26]</sup>在 2014 年通过惰性气体氛围中的样品制备和石墨烯覆盖成功保护了单元层厚的铋锶钙铜氧的超导电性. 受此研究启发, 我们在清华大学的研究团队发展出了惰性气体下干法转移铋锶钙铜氧薄层到预制底电极上的技术, 实验证明这样制备的样品直到 4 个原胞厚度时还能保持与块体一致的超导电性. 进一步的数据分析还发现 4 个原胞层中仅有最底下一层真正超导<sup>[27]</sup>. 2019 年, 复旦大学张远波研究团队<sup>[28]</sup>报道了在半原胞厚度的铋锶钙铜氧薄膜中的测量结果, 发现高温超导的诸多特性都可以在这一原子极限下保留. 该工作中利用  $-40^\circ\text{C}$  的低温进行样品制备, 表明温度控制对于抑制掺杂氧的脱附有重要作用.

在建立起干法转移技术后, 就可以在一个区域连续堆放两块薄层并旋转所放置的相对角度而制备出一个转角铜氧化物双晶结. 由于结重叠区域在微米尺度, 所以整个结区可以保证不存在原子台阶, 具有原子级平整度. 值得指出的是, 由于铜氧化物沿  $c$  方向的超导相干长度仅有几埃, 约瑟夫森隧穿只能发生在跨过双铋氧层的近邻的铜氧层之间. 一旦界面处存在一个绝缘的铜氧层, 就会破坏约瑟夫森耦合. 为了解决薄层铜氧化物表面快速失氧的问题, 一种方案是将制备出的样品在氧气或臭氧氛围进行退火<sup>[9]</sup>, 将氧原子重新掺杂到相对旋转的近邻的两片铜氧层中. 另一方案则是将堆叠过程在零下数十度的低温下进行<sup>[10-12]</sup>. 在后一种方案中, 类似于魔角石墨烯制备中的撕裂再堆叠 (tear and stack) 技术, 人们发展出了对铜氧化物单晶薄片的解离再堆叠 (cleave and stack) 技术 (图 2(a)), 可以将薄片从中间剖开来、旋转一个角度后再贴合起来. 这一技术避免了残胶对于界面的影响, 进一步提高了样品质量 (图 2(b)). 最后, 在范德瓦耳斯

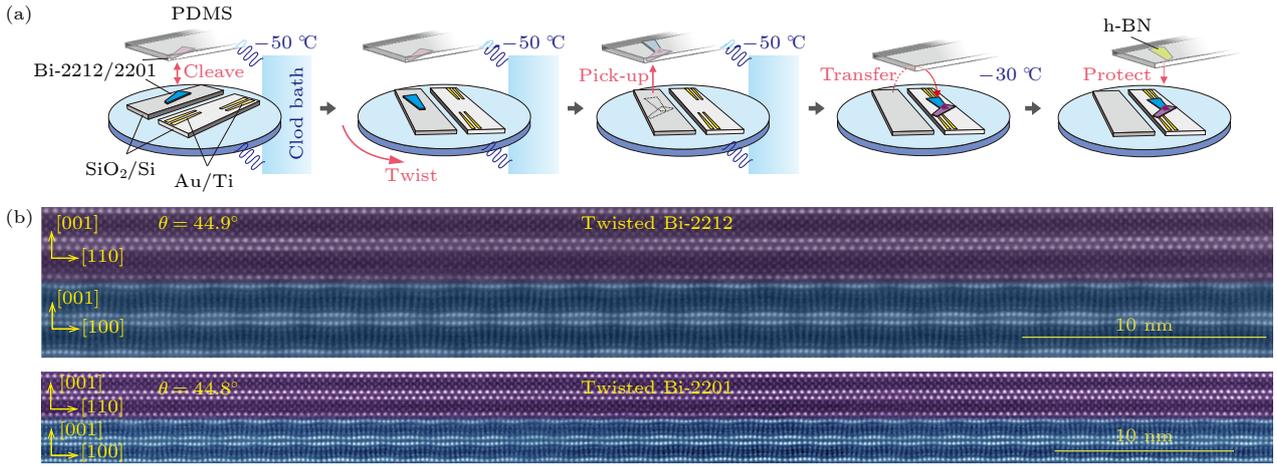


图 2 (a) 低温下解理再堆叠方法的主要步骤示意图<sup>[10]</sup>; (b) 高分辨扫描透射电子显微镜所拍摄的铋锶钙铜氧双晶(上)<sup>[11]</sup>和铋镧铜氧双晶(下)<sup>[10]</sup>的原子结构图

Fig. 2. (a) Schematic drawing of major steps in the cryogenic cleave-and-stack method<sup>[10]</sup>; (b) high resolution scanning tunneling electron microscopy images of twisted Bi-2212<sup>[11]</sup> and twisted Bi-2201<sup>[10]</sup> bicrystals.

堆叠形成的转角结上覆盖上六方氮化硼, 可以对样品进行有效的保护<sup>[10,11,14]</sup>.

#### 4 转角结中的约瑟夫森隧穿

在出现  $d + id$  波配对的提案之前, 研究者们主要是利用转角铜氧化物来区分  $s$  波和  $d$  波. 如前所述, 早期利用单晶或晶须开展的实验存在结区结构不明确、大电流下发热、多个本征结串联等问题. 2017—2021 年, 我们在清华大学的研究团队<sup>[9]</sup>利用铋锶钙铜氧单晶, 通过干法转移堆叠结合氧退火, 制备出了 90 多个厚度为几十纳米的转角铜氧化物约瑟夫森结. 高分辨扫描透射电子显微镜的研究证明转角结在整个介观尺度上具有原子级的平整性, 不存在原子台阶、褶皱等问题, 这排除了早期实验中结构上的不确定性. 由于薄层样品中掺杂氧原子十分容易脱离, 所以结区的掺杂浓度在欠掺杂区间, 且实际隧穿区域小于结区重叠面积. 为了进行不同转角的对比, 消除样品面积影响, 可以用约瑟夫森临界电流与正常态电阻的乘积  $I_c R_n$  来反映约瑟夫森耦合的强度. 理论上,  $I_c R_n$  正比于超导的能隙. 实验发现,  $45^\circ$  转角下多个转角结所给出的  $I_c R_n$  值虽然比  $0^\circ$  时的值略有下降, 但都在几个毫伏的同一量级(图 3(a)). 这一结果明显偏离了纯  $d$  波超导所预期的  $I_c R_n = 0$  的行为, 说明转角结中存在相干条件下的纯  $s$  波隧穿或非相干条件下  $s$  波/ $d$  波配对混合 ( $s$  波占 40% 左右) 的情形.

与上述实验结果不同的是, 美国哈佛大学金必

立 (Philip Kim) 研究团队<sup>[12]</sup>通过低温范德瓦尔斯堆叠技术, 研究了 24 个转角铜氧化物, 指出在  $45^\circ$  时存在显著的  $I_c R_n$  被抑制的行为(图 3(b)), 符合  $d$  波超导的预期(另有两个研究组<sup>[13,14]</sup>也得到了相同结论, 但样品数量少且可能受到结区失超影响, 因此这里集中讨论哈佛大学的结果). 该研究团队还报道了如下实验结果: 1) 约瑟夫森临界电流在  $30^\circ$  转角附近时存在非单调的温度变化关系; 2) 结区宽度都是  $10 \mu\text{m}$  的情况下, 一个  $44.9^\circ$  转角结的夫琅禾费衍射对应的截面积是一个  $46.3^\circ$  转角结的接近 2 倍; 3) 一个  $44.6^\circ$  的转角结出现了  $hf/(4e)$  的夏皮诺台阶. 上述三点都被同一时期出现的理论工作解释为  $d + id$  波配对的特征, 后两点还与高阶隧穿中 4 倍电荷的出现所应有的现象一致(参见第 2 节).

两项相互矛盾的实验结果可能与铜氧化物超导材料的复杂性和内禀的无序相关, 有必要开展更加严苛的实验. 确定  $45^\circ$  转角结的约瑟夫森隧穿, 不仅要开展低温输运测试, 还要检查界面处的原子结构是否完整、角度是否准确等. 为此, 笔者研究团队<sup>[10,11]</sup>进一步改进了低温堆叠技术, 将整个转角结制备过程在低温进行. 实验结果表明(图 3(a), (c), (d)), 在整个铜氧化物掺杂区间(欠掺-最佳掺杂-过掺),  $45^\circ$  转角附近存在很强的约瑟夫森隧穿, 且临界电流随温度的演化是常规的形式, 并不符合高阶隧穿所预言的行为, 说明  $d+id$  波即便存在也不是占主导的. 高分辨扫描透射电子显微镜进一步证明这些样品具有清晰的原子级平整的界面

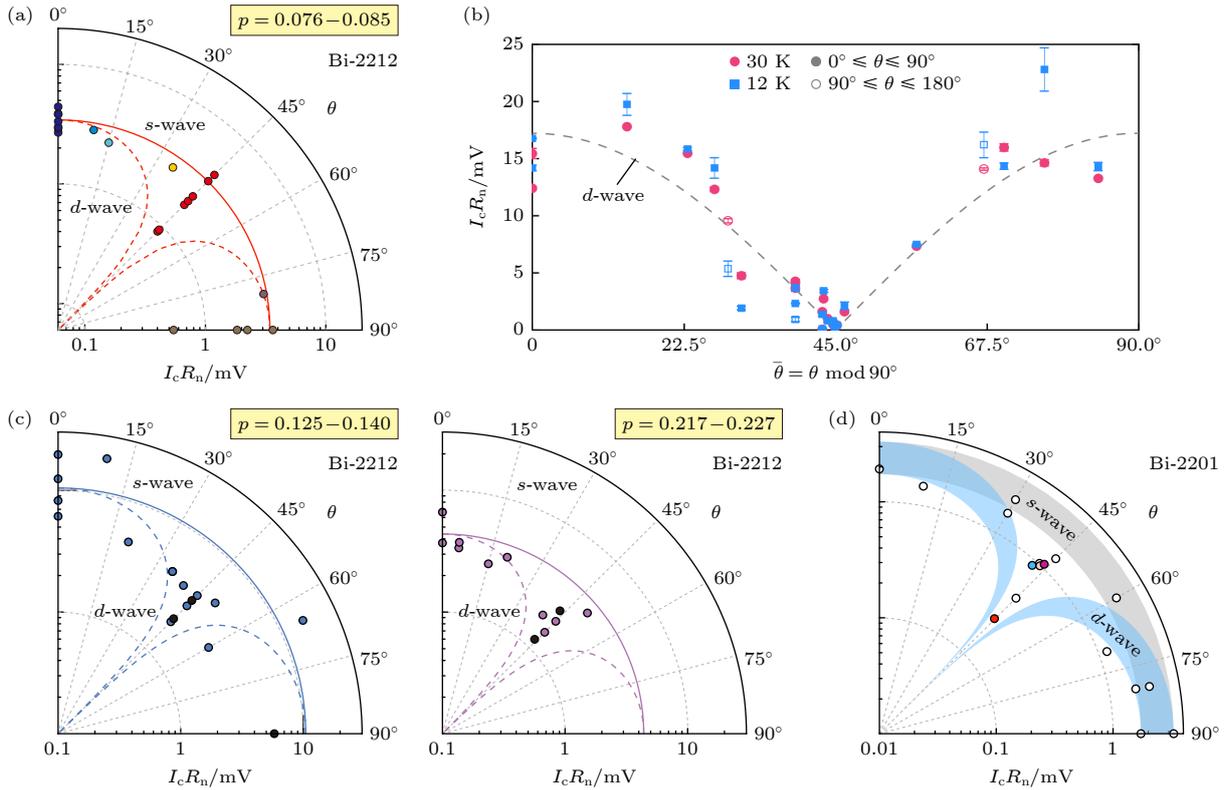


图3 两个研究团队利用室温堆叠后氧退火 (I) 和低温堆叠 (II) 两种方法制备出的样品在一系列转角下的约瑟夫森耦合强度 (a) 清华研究团队利用方法 I 得到的铋锶钙铜氧欠掺杂区间实验数据<sup>[9]</sup>; (b) 哈佛研究团队利用方法 II 得到的铋锶钙铜氧最佳掺杂区间实验数据<sup>[12]</sup>; (c), (d) 清华研究团队利用方法 II 得到的铋锶钙铜氧最佳掺杂区间、过掺杂区间实验数据<sup>[11]</sup> 和铋锶镧铜氧最佳掺杂区间的实验数据<sup>[10]</sup>

Fig. 3. Josephson coupling strength as a function of twist angle from two research groups using two methods of room temperature stacking with oxygen post-annealing (I) and cryogenic stacking (II): (a) Data of underdoped Bi-2212 from the research group in Tsinghua University by using method I<sup>[9]</sup>; (b) data of optimally doped Bi-2212 from the research group in Harvard University by using method II<sup>[12]</sup>; (c), (d) data of optimally doped Bi-2212, overdoped Bi-2212<sup>[11]</sup>, and optimally doped Bi-2201<sup>[10]</sup> from the research group in Tsinghua University by using method II.

(图 2(b)); 界面处原子的信号强度与单晶内部的信号强度相同, 说明界面处结晶质量与单晶保持一致; 通过电子束衍射所测量得到的转角几乎与理想值一致, 在一些情况下的偏离甚至不超过  $0.1^\circ$ , 即  $44.9^\circ$  或  $45.1^\circ$ . 相比之下, 此前的实验报道都是以制备样品时使用的机械转台的角度来指示样品转角. 值得注意的是, 实验发现系统剩磁也会导致非单调的临界电流对温度的响应, 表明临界电流的非单调性不能作为  $d+id$  波配对的必要条件. 此外, 虽然笔者研究团队<sup>[11]</sup> 和印度塔塔基础研究所的研究团队<sup>[29]</sup> 都在转角铜氧化物中发现了约瑟夫森二极管效应 (图 5), 但是其磁场响应表明铜氧化物中的磁通起着主要作用. 这说明仅仅观测到约瑟夫森二极管效应也不能作为  $d+id$  波配对存在的证据. 总的来说, 近期的实验并未发现理论预言的  $d+id$  波配对在  $45^\circ$  转角结中占主导, 而是印证了前

期报道的转角结中呈现  $s$  波配对的结论.

为了进一步检验转角结中存在少量  $d + id$  波配对的成分的可能性, 需要测量夫琅禾费衍射和交流约瑟夫森效应. 这必须排除样品不均匀等所带来的影响. 决定超导隧穿结均匀性的关键参数是约瑟夫森穿透深度. 这一参数在最佳掺杂的铋锶钙铜氧超导体中往往只有几百纳米, 远远小于样品实际尺寸 (微米级). 相比之下, 每个组成单元中只有一个铜氧层的铋锶镧铜氧 ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+y}$ , Bi-2201) 的约瑟夫森穿透深度达到了微米级别, 可以更好地用来测定夫琅禾费衍射. 利用这一材料, 笔者研究团队<sup>[10]</sup> 最近制备了结区尺寸与约瑟夫森穿透深度一致的转角结. 在这样的转角结中测量出的隧穿电流随磁场的调制行为可以很好地用标准的夫琅禾费衍射公式来描述 (图 4). 这些高质量的约瑟夫森结中还存在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 (Fiske) 台阶. 实验上观测到的菲斯克台阶可以到罕见的第 5 个级次. 通过对实验数据的分析, 得到的主要结论有: 1) 44.8°和 44.0°样品 (角度由扫描透射电子显微镜精确测定) 的夫琅禾费衍射对应的磁通周期一致, 并不存在倍数关系; 2) 两个样品的夫琅禾费衍射随温度变化, 也没有出现  $d+id$  波配对所预期的周期减半的行为; 3) 44.8°样品中的菲斯克台阶的强度随级数增加单调递减, 并没有少量高阶隧穿的存在所导致的整数台阶间出现较弱的台阶. 这些在高均匀性的样品上开展的低温输运和结构分析相结合的实验对转角铜氧化物中  $d+id$  波配对的可能性提出了严重质疑.

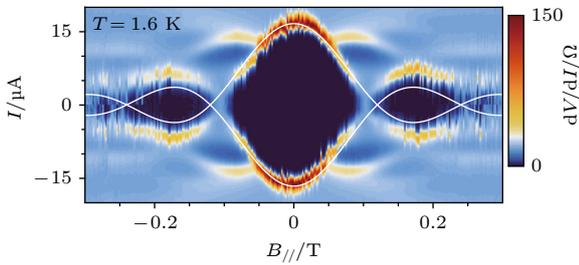


图 4 在转角 44.8°的铋锶镧铜氧约瑟夫森结中所测量得到的夫琅禾费衍射图案<sup>[10]</sup>

Fig. 4. Fraunhofer diffraction pattern obtained from a 44.8°-twisted Bi-2201 Josephson junction<sup>[10]</sup>.

## 5 总结与展望

近期对转角铜氧化物的研究不仅加深了理论理解, 激发了新奇的理论提案, 而且在实验技术上涌现了诸多巧妙且一定程度上普适的解决方案. 这

些工作为理解高温超导的配对对称性迈出了重要一步. 在当前已经十分苛刻的实验检验下, 45°转角结中仍然存在着与 0°结同一量级的约瑟夫森隧穿. 这一结果反映出该体系中存在  $s$  波超导, 这与其他大量实验所支持的铜氧化物是纯  $d$  波配对的结果有巨大的分歧. 如何解决这一显著的不一致性是当前面临的重要问题. 在实验层面, 未来可能需要在如下几个方向进一步确认转角结中的约瑟夫森效应: 1) 将转角实验推广到高温超导家族的其他成员中去; 2) 实现原子极限厚度下的转角铜氧双层约瑟夫森结; 3) 将低温电输运以外的其他实验手段应用到转角结体系的研究中来.

约瑟夫森结不仅是揭示配对波函数性质的重要平台, 也是超导量子计算赖以运行的核心元件. 当前超导量子比特是由常规金属构成的, 其超导转变温度只有几个开尔文, 宏观量子相干温度基本在几十毫开尔文. 因此, 常规超导所构建的超导量子计算都需要在稀释制冷机装置中进行. 铜氧化物高温超导具有更高的超导转变温度, 已有实验表明其本征约瑟夫森结的宏观量子相干温度在 1 K 附近<sup>[30]</sup>. 利用转角构建高温超导约瑟夫森结不仅可以利用到大幅提升的工作温度, 而且人工堆叠出的单个约瑟夫森结和串联的本征结有显著区分<sup>[16]</sup>, 有望构建出不需要稀释制冷机的高温超导量子比特. 此外, 实验上已观测到的高温超导约瑟夫森二极管管效应<sup>[11,29]</sup> (图 5) 说明转角铜氧化物结也许会实现量子器件上的变革. 总体来说, 转角结体系还存在许多的机遇和挑战, 值得更多研究力量投入进来.

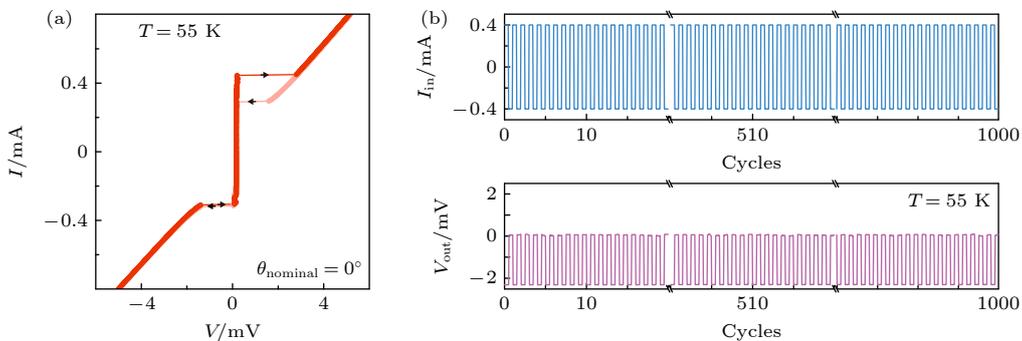


图 5 (a) 实验观测到的铜氧化物转角结中的约瑟夫森二极管管效应<sup>[11]</sup>, 表现为一个方向 (此处为正方向) 约瑟夫森临界电流显著大于另一方向的值; (b) 利用约瑟夫森二极管所实现的半波整流, 共重复 1000 次<sup>[11]</sup>

Fig. 5. (a) Experimental observation of Josephson diode effect in twisted cuprates<sup>[11]</sup>, the Josephson critical current in one direction (positive direction here) is larger than the one in the other direction; (b) demonstration of rectification effect of a square-wave with 1000 repetitions<sup>[11]</sup>.

参考文献

- [1] Yazdani A, da Silva Neto E H, Aynajian P 2016 *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **7** 11
- [2] Tsuei C C, Kirtley J R 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 969
- [3] Misra S, Oh S, Hornbaker D J, DiLuccio T, Eckstein J N, Yazdani A 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 087002
- [4] Zhong Y, Wang Y, Han S, Lü Y F, Wang W L, Zhang D, Ding H, Zhang Y M, Wang L, He K, Zhong R D, Schneeloch J A, Gen G D, Song C L, Ma X C, Xue Q K 2016 *Sci. Bull.* **61** 1239
- [5] Fan J Q, Yu X Q, Cheng F J, Wang H, Wang R, Ma X, Hu X P, Zhang D, Ma X C, Xue Q K, Song C L 2022 *Natl. Sci. Rev.* **9** nwab225
- [6] Li Q, Tsay Y N, Suenaga M, Klemm R A, Gu G D, Koshizuka N 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4160
- [7] Takano Y, Hatano T, Fukuyo A, Ishii A, Ohmori M, Arisawa S, Togano K, Tachiki M 2002 *Phys. Rev. B* **65** 140513
- [8] Latyshev Y I, Orlov A P, Nikitina A M, Monceau P, Klemm R A 2004 *Phys. Rev. B* **70** 094517
- [9] Zhu Y Y, Liao M H, Zhang Q H, Xie H Y, Meng F Q, Liu Y W, Bai Z H, Ji S H, Zhang J, Jiang K L, Zhong R D, Schneeloch J, Gu G D, Gu L, Ma X C, Zhang D, Xue Q K 2021 *Phys. Rev. X* **11** 031011
- [10] Wang H, Zhu Y Y, Bai Z H, Wang Z C, Hu S X, Xie H Y, Hu X P, Cui J, Huang M L, Chen J H, Ding Y, Zhao L, Li X Y, Zhang Q H, Gu L, Zhou X J, Zhu J, Zhang D, Xue Q K 2023 *Nat. Commun.* **14** 5201
- [11] Zhu Y Y, Wang H, Wang Z C, Hu S X, Gu G D, Zhu J, Zhang D, Xue Q K 2023 *Phys. Rev. B* **108** 174508
- [12] Zhao S Y F, Poccia N, Cui X, Volkov P A, Yoo H, Engelke R, Ronen Y, Zhong R D, Gu G D, Plugge S, Tummuru T, Franz M, Pixley J H, Kim P 2021 arXiv: 2108.13455v1 [cond-mat. suppr-con]
- [13] Lee J, Lee W, Kim G Y, Choi Y B, Park J, Jang S, Gu G D, Choi S Y, Cho G Y, Lee G H, Lee H J 2021 *Nano Lett.* **21** 10469
- [14] Lee Y, Martini M, Confalone T, Shokri S, Saggau C N, Wolf D, Gu G D, Watanabe K, Taniguchi T, Montemurro D, Vinokur V M, Nielsch K, Poccia N 2023 *Adv. Mater.* **35** 2209135
- [15] Klemm R A 2005 *Philos. Mag.* **85** 801
- [16] Yokoyama T, Kawabata S, Kato T, Tanaka Y 2007 *Phys. Rev. B* **76** 134501
- [17] Yang Z S, Qin S S, Zhang Q, Fang C, Hu J P 2018 *Phys. Rev. B* **98** 104515
- [18] Can O, Tummuru T, Day R P, Elfimov I, Damascelli A, Franz M 2021 *Nat. Phys.* **17** 519
- [19] Mercado A, Sahoo S, Franz M 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 137002
- [20] Tummuru T, Plugge S, Franz M 2022 *Phys. Rev. B* **105** 064501
- [21] Song X Y, Zhang Y H, Vishwanath A 2022 *Phys. Rev. B* **105** L201102
- [22] Liu Y B, Zhou J, Zhang Y, Chen W Q, Yang F 2023 arXiv: 2301.07553v1 [cond-mat. suppr-con]
- [23] Yuan A, Vituri Y, Berg E, Spivak B, Kivelson S 2023 arXiv: 2305.15472v1 [cond-mat. suppr-con]
- [24] Irie A, Oya G 1997 *Physica C Supercond* **293** 249
- [25] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102** 10451
- [26] Jiang D, Hu T, You L X, Li Q, Li A, Wang H M, Mu G, Chen Z Y, Zhang H R, Yu G H, Zhu J, Sun Q J, Lin C T, Xiao H, Xie X M, Jiang M H 2014 *Nat. Commun.* **5** 5708
- [27] Liao M H, Zhu Y Y, Zhang J, Zhong R D, Schneeloch J, Gu G D, Jiang K L, Zhang D, Ma X C, Xue Q K 2018 *Nano Lett.* **18** 5660
- [28] Yu Y J, Ma L G, Cai P, Zhong R D, Ye C, Shen J, Gu G D, Chen X H, Zhang Y B 2019 *Nature* **575** 156
- [29] Ghosh S, Patil V, Basu A, Kuldeep, Dutta A, Jangada D A, Kulkarni R, Thamizhavel A, Steiner J F, Oppen F, Deshmukh M M 2022 arXiv: 2210.11256v2 [cond-mat. suppr-con]
- [30] Inomata K, Sato S, Nakajima K, Tanaka A, Wang H B, Nagao M, Hatano H, Kawabata S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 107005

The 90th Anniversary of *Acta Physica Sinica***Josephson effect in twisted cuprates\***Zhang Ding<sup>1)2)</sup> Zhu Yu-Ying<sup>2)</sup> Wang Heng<sup>1)</sup> Xue Qi-Kun<sup>1)2)3)†</sup>1) (*State Key Laboratory of Low Dimensional Quantum Physics, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)2) (*Beijing Academy of Quantum Information Sciences, Beijing 100193, China*)3) (*Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China*)

( Received 6 November 2023; revised manuscript received 17 November 2023 )

**Abstract**

To tunnel, or not to tunnel, that is the question for a Josephson junction constructed by superconductors with unidentified pairing symmetry. Theoretically, Josephson tunneling is forbidden between two  $d$ -wave superconductors twisted by  $45^\circ$ . This is in sharp contrast to persistent tunneling between two  $s$ -wave superconductors. Experimentally, however, Josephson tunneling is observed in twisted bicrystalline cuprates at around  $45^\circ$ , against the expectation that cuprate superconductors possess  $d$ -wave pairing. Due to technical uncertainties, the early studies on twisted bulk cuprates were not widely recognized. The recent advent of van der Waals stacking has allowed a fresh look at this problem. Indeed, twisted thin flakes of cuprates have been realized and the corresponding pairing symmetry has been revisited both experimentally and theoretically. In this work, we overview the recent development on twisted cuprates. After summarizing the theoretical treatment and recent proposals, we introduce the technical progress of making the twisted cuprate junctions in van der Waal stacking, and discuss the recent experimental results of  $s$ -,  $d$ -, or  $d + id$ -wave pairing. In the end, we propose possible directions for future exploration in this field.

This paper has three major sections: theories on twisted cuprates in Section 1, techniques of realizing twisted cuprates in Section 2, and experimental results on twisted cuprates in Section 3. Specifically, in Section 1, both the early theory and the latest theoretical proposals are introduced. After discussing the calculated angular dependence of Josephson tunneling between two  $d$ -wave or  $s$ -wave superconductors, we summarize the predicted features from the emergent  $d+id$ -wave pairing. They include unconventional temperature dependence of the critical Josephson current, doubling in frequency of the Fraunhofer pattern or Shapiro steps, and spontaneous Kerr rotation or emergence of Josephson diode effect. In Section 2, the technological progress of van der Waals stacking of cuprate superconductors is presented. Ultrathin twisted Josephson junctions of cuprates can be realized by either dry stacking together with oxygen post-annealing or cryogenic stacking at tens of degrees below  $0^\circ\text{C}$ . In Section 3, the recent experimental results on van der Waals stacked twisted cuprates are reviewed. Tunneling in twisted underdoped cuprates realized by post-annealing indicates the existence of  $s$ -wave pairing and strong deviation from pure  $d$ -wave pairing. This result is contrasted with another study on cryogenically stacked junctions. There, signatures of  $d+id$ -wave pairing, such as fractional Shapiro steps, are reported. Still, our recent experiments on  $45^\circ$ -twisted junctions with ultraclean interfaces, which are also realized by cryogenic stacking, show standard Fraunhofer patterns and AC Josephson effect with only integer steps, indicating the absence of  $d + id$ -wave pairing. These results have far-reaching influence on understanding the pairing symmetry of twisted cuprates. Future efforts to study the twisted cuprates may include: extending to a wider pool of materials, pushing the thickness to the atomic limit, and adopting other characterization tools. The twisted cuprates may also find applications in high temperature superconducting quantum bit as well as Josephson diodes.

**Keywords:** high-temperature cuprate superconductors, Josephson junction, phase-sensitive experiment, twisted bicrystalline junction

**PACS:** 74.72.-h, 74.25.-q, 74.50.+r, 85.25.Cp**DOI:** 10.7498/aps.72.20231815

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2022YFA1403103, 2017YFA0302902) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52388201, 12274249, 12141402).

† Corresponding author. E-mail: [qkxue@mail.tsinghua.edu.cn](mailto:qkxue@mail.tsinghua.edu.cn)

## 转角铜氧化物中的约瑟夫森效应

张定 朱玉莹 汪恒 薛其坤

### Josephson effect in twisted cuprates

Zhang Ding Zhu Yu-Ying Wang Heng Xue Qi-Kun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 237402 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231815

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231815>

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

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 超导约瑟夫森结物理参数的实验推算

Experimentally estimating of physical parameters of the fabricated superconducting Josephson junctions

物理学报. 2021, 70(17): 170304 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210393>

#### 原子级控制的约瑟夫森结中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 势垒层制备工艺

Preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tunnel barrier layer in atome-level controlled Josephson junction

物理学报. 2022, 71(21): 218102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220820>

#### 一种通过约瑟夫森结非线性频率响应确定微波耗散的方法

A method of determining microwave dissipation of Josephson junctions with non-linear frequency response

物理学报. 2019, 68(11): 118501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190167>

#### MgO衬底上 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 台阶边沿型约瑟夫森结的制备及特性

Fabrication and characterization of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  step-edge Josephson junctions on MgO substrate for high-temperature superconducting quantum interference devices

物理学报. 2021, 70(3): 037401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201291>

#### 用于精密测量玻尔兹曼常数的量子电压噪声源芯片研制

Development of quantum voltage noise source chip for precision measurement of Boltzmann constant

物理学报. 2018, 67(10): 108501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172643>

#### 固体氧化物燃料电池温升模拟中入口异常高温梯度研究

Study on extremely high temperature gradient at entrance of solid oxide fuel cell by preheating model

物理学报. 2022, 71(16): 164401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220031>