二维晶体中的高温超导与量子格里菲斯奇异性

叶树森^{1†}, 李佳宸^{1†}, 王健^{1,2,3*}

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;
3. 中国科学院大学, 中国科学院拓扑量子计算卓越创新中心, 北京 100190

†同等贡献

*联系人, E-mail: jianwangphysics@pku.edu.cn

收稿日期: 2018-04-02; 接受日期: 2018-05-14; 网络出版日期: 2018-07-11

国家重大科学研究计划(编号: 2018YFA0305604, 2017YFA0303302)、国家自然科学基金(批准号: 11774008)、中国科学院卓越创新中心项目(XDPB08-2)和低维量子物理国家重点实验室开放研究基金(编号: KF201703)资助

摘要 超导体因其零电阻与完全抗磁性等性质, 已成为凝聚态物理与材料科学领域最重要的研究方向之一. 近年来, 随着单晶薄膜制备工艺的提高, 二维晶体超导体逐渐发展为新的前沿热点, 其中出现的一些新奇物理现象, 如高温超导和量子相变等, 得到了学术界的广泛关注. 简要介绍了二维晶体超导体的研究背景和基本特性, 并分两个部分重点介绍了二维晶体中高温超导和量子相变两类重要现象. 第一部分总结性回顾了二维高温超导体单原胞层铁硒/钛酸锶(FeSe/STO)的发现和验证, 实验中发现的基本性质并探讨了其可能的超导机理. 第二部分着重介绍量子相变和量子格里菲斯奇异性, 包括其理论模型、在二维晶体超导中的实验发现和相应的分析. 最后总结全文, 并对相关领域的发展进行了展望.

关键词 二维超导体, 高温超导, 量子相变, 格里菲斯奇异性

PACS: 61.43.-j, 61.48.-c, 74.25.Dw, 73.20.At, 64.70.Tg, 64.60.Ht

1 引言

二维超导体由于其广阔的应用前景和丰富的物理特性, 已成为近年来凝聚态物理学研究的一个重要方向. 据一般热力学规律, 热力学涨落对系统有序态的破坏随维度降低而增强, 因此从物理直觉上理想的二维超导似乎难以实现. Hohenberg-Mermin-Wagner定理

已经指出, 在有限温度下, 热涨落将导致二维体系中无法形成长程序^[1]. 然而实际上之后在二维超导系统中理论预测的BKT相变(Berezinski-Kosterlitz-Thouless Transition)指出二维体系中低温下可能形成长程序. 实验上, 早在1938年Shalnikov^[2]就在200 nm厚的Pb薄膜与Sn薄膜中发现了超导电性, 且Sn薄膜的超导转变温度甚至略高于体态. 除了金属薄膜, 两种材料的

引用格式: 叶树森, 李佳宸, 王健. 二维晶体中的高温超导与量子格里菲斯奇异性. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 087406

Ye S S, Li J C, Wang J. High-temperature superconductivity and quantum Griffith singularity in two-dimensional crystal (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 087406, doi: [10.1360/SSPMA2018-00100](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00100)

交界面作为一个二维系统也被发现可能出现二维超导, 例如: 两种绝缘的氧化物, 铝酸镧(LAO)和钛酸锶(STO)的界面上具有 T_c 为200 mK的超导^[3], 或者是绝缘体和金属的双层结构中出现了 T_c 超过50 K的超导特性^[4]. 这种界面超导的成因与两种材料在界面处的相互作用和重构有关, 因此衬底或界面在二维超导的诱导中往往扮演着非常重要的角色. 实际上, 涨落和无序在二维系统中的作用及其与超导间的关系还没有完全认识清楚. 现已发现, 在二维系统中涨落和无序会带来一些平均场理论所不能预言的性质, 例如格里菲斯奇异性^[5,6]等. 通过分子束外延(MBE)生长在衬底STO的二元铁基超导体FeSe的单原胞层有望具有高达65 K的超导特性^[7-10]. 而通常FeSe体材料的 T_c 为9 K, 两者间有数量级的差别. 这一发现为铁基超导、二维超导的研究以及理解高温超导的微观机理提供了新的平台.

2 FeSe超导薄膜

2.1 引言

高温超导自发现以来相关研究长盛不衰. 高温超导体通常指 T_c 在40 K以上的超导体, 首次由Bednorz和Müller^[11]在La-Ba-Cu-O体系中发现. 高温超导体的超导机理一般与传统的BCS理论有所不同^[12]. BCS理论预言的超导 T_c 的上限为麦克米兰极限约40 K, 而后续Y-Ba-Cu-O^[13]等材料的超导温度高达100 K左右, 超过了液氮温度. 上文提到的两种超导体属于铜基超导体, 而另一类高温超导家族为铁基超导体. 铁基超导体主要由铁砷(FeAs)^[14-19]或硫族化亚铁(FeSe)^[20-25]这两种母体的层状结构构成. 其中FeSe层或是FeAs层对于铁基超导中的作用和铜氧面对于铜基超导体的作用一样重要. 本部分将对单原胞层FeSe/STO体系高温超导的发现与其中的重要研究成果进行回顾.

FeSe/STO体系是指在STO钛氧终止面(001)上通过分子束外延生长的FeSe单原胞层. 这种单原胞层的膜在大气中很容易被氧化而失去超导特性, 所以大多数关于FeSe/STO体系的实验都是原位实验, 将MBE腔和一个扫描隧道显微镜(STM)或是角分辨光电子能谱(ARPES)仪器相连, 并让整个系统处于超高真空之中, 以保护样品.

在这里, 先介绍一下这个不同寻常的界面超导体所对应的体态超导体: FeSe^[20,21,26,27]. 图1展示了这种材

料的性质, 这是一种层状材料, 其中图1(d)是样品的晶体结构^[26,27], 每一个原胞层指的是一个Se-Fe-Se的3层结构, 在低温下, FeSe材料呈正交晶格, 体态的 T_c 为9 K. 对于在SiC上生长的8层FeSe膜, 扫描隧道谱(STS)表明8 K时超导能隙已闭合(图1(a)), 与体态FeSe的 T_c 相近. 对于更薄的2原胞层FeSe膜, 在3.7 K时(图1(b)), 超导能隙就已经消失. 2-8层FeSe的实验表明, T_c 随着膜的变薄而下降(图1(c)), 此即我们之前提到过的, 随着维度的降低, 涨落的加剧会倾向于破坏超导效应. SiC上制备的FeSe薄膜的 T_c 随厚度的变化关系可以用公式 $T_c(d)=T_{c0}(1-d_c/d)^{28}$ 来很好地拟合(图1(c)). 外推至厚度 d 趋于无穷时(对应体材料的情况), 得到了 $T_c \approx 9.3$ K, 这和测量得到的 β 型FeSe的体态 T_c 几乎一致. SiC表面生长的FeSe薄膜与体态FeSe的相似性源于FeSe和SiC表面间是靠较弱的范德瓦耳斯力连接(界面为双层石墨烯), 两者间的耦合较弱, 从而SiC表面生长的FeSe的晶格常数和超导特性接近体态的FeSe.

2.2 FeSe/STO高温超导的发现与验证

薛其坤研究组在其2012年的工作中, 发现生长在STO衬底上的单原胞层FeSe膜, 显示出远远大于FeSe体态的能隙^[7]. 图2(a)展示了原子级别平整的样品表面, 其上的深色分界线是畴界(Grain Boundary). 因为FeSe本身的晶格常数和STO表面的晶格常数具有一定的失配度, 畴界的出现释放了这种晶格应力. 图2(b)展示的是FeSe生长于STO表面的Ti-O终止面, 其表面结构和二氧化钛类似. 图2(c)是单层FeSe膜的STS谱, 具有明显的U型超导能隙, 并且在第一个超导能隙(9 meV)外还有另一个更大的超导相干峰(20.1 meV), 表明这是一种双超导能隙的超导体, 对这两个超导能隙的性质及其相互关系的理解是研究FeSe/STO界面超导的重要课题. 其中大的超导能隙大小为20.1 meV, 这与体态的FeSe的2.2 meV的超导能隙相比大了1个数量级. 两层的FeSe膜的STS谱(图2(d)), 未展示出超导特性. 而随着温度的提升, 较大的超导能隙直到42.9 K还没有完全闭合(图2(e)), 说明其 T_c 一定在42.9 K之上, 这与我们对能隙大小和转变温度之间的关系预期相符. 之后该工作还通过施加磁场, 观察到了磁通涡旋^[7]. 这些都为FeSe/STO界面高温超导体的发现提供了强有力的证据.

图 1 (网络版彩图)生长在SiC衬底上的FeSe样品^[26]. (a), (b)分别是8个原胞层和2个原胞层的FeSe在不同温度下的扫描隧道谱, 具有明显超导特性, 内嵌小图为零压电导随着温度的变化趋势. (c) 不同原胞层数下的 T_c 和层厚的关系, 可以看出, FeSe膜越薄, 超导转变温度越低. (d) FeSe的原子结构, 其每一个原胞层由一个Se-Fe-Se的3层结构组成. 引自文献^[26]

Figure 1 (Color online) FeSe samples grown on SiC substrates^[26]. (a), (b) A series of normalized tunneling conductance spectra on 8 unit cell (UC) (a) and 2 UC FeSe films (b). Insets: Temperature-dependent zero bias conductance (ZBC) for 8 UC and 2 UC FeSe films. (c) Superconducting transition temperature T_c vs the inverse of the film thickness d . (d) Crystal structure of β -FeSe. From Ref. ^[26].

图 2 (网络版彩图) (a) 原子级别平整的FeSe膜, 其中深色边界是畴界. (b) 单原胞层FeSe膜生长在STO的Ti-O终止面的示意图. (c) 在单层膜上的STS谱形, 具有非常明显的双超导能隙. (d) 在双层膜上的STS谱型, 未展示出超导特性. (e) STS谱随着温度的演化. 引自文献^[7]

Figure 2 (Color online) (a) STM topography of the 1-UC-thick FeSe film on STO(001). Grain boundaries appear as trenches along the 100 or 010 direction. (b) Schematic structure (side-view) of the FeSe films on the STO substrate along the c -axis. (c) Tunneling spectrum taken on the 1-UC-thick FeSe film on STO(001) at 4.2 K revealing the appearance of superconducting gap. (d) Tunneling spectrum taken on the 2-UC-thick FeSe film reveals a non-superconductive behavior. (e) The dI/dV tunneling spectra of 1 UC FeSe on the Se-etched STO(001) surface at different temperatures. From Ref. ^[7].

按照一般验证新超导体的流程, 关于单层FeSe超导的验证还缺少了零电阻和迈斯纳效应证据. 单层FeSe是在超高真空中制备的, 暴露到大气中后, 很容

易丧失超导特性. 这样就需要发展原位的保护层技术. 经过摸索发现, 在单层FeSe膜上原位覆盖10层的FeTe, 可以较好地保护单层FeSe(如图3(a)中的示意图)^[29].

图 3 (网络版彩图) 输运测量. (a) 非原位的单层 FeSe/STO 的电阻特性曲线, 内嵌小图为样品结构的示意图. (b) 迈斯纳效应的测量, 可以看到在 25 K 左右其磁矩密度快速下降, 内嵌小图为来回扫场的磁矩密度和外场的关系. (c) 原位的输运实验装置示意图, 实验在超高真空腔体中使用针尖四端法完成. (d) 原位的电输运测量, 发现在 100 K 时两种测量方法都探测到了超导态. 内嵌小图为 STO 衬底的电阻随温度的变化趋势, 证实了其在 105 K 处的立方-四方结构相变. (a), (b) 引自文献[29]; (c), (d) 引自文献[32]

Figure 3 (Color online) (a) The temperature dependence of resistance of 1-UC FeSe/STO in zero field. The inset shows a schematic structure for the transport measurements in the heterostructure of 30 nm amorphous Si/(10-UC) FeTe/(1-UC) FeSe/STO. (b) The magnetic susceptibility of the 1-UC FeSe film. Temperature dependence of magnetic susceptibility for $H=1000$ Oe parallel to the film shows a sharp drop around 25 K. The inset shows the typical magnetic hysteresis behavior measured at 2 K. (c) Schematic diagram of the four-point probe transport measurement set-up. (d) Temperature dependence of the resistance obtained from a linear fit to the I - V curves. The inset shows the temperature dependence of resistance taken on a bare STO surface. (a), (b) from Ref. [29]; (c), (d) from Ref. [32].

FeTe 表现出绝缘体或半导体特性, 低温下不会影响到超导层的测量, 并且由于 FeTe 的晶格结构和 FeSe 非常相似, 成为较好的 FeSe 保护层. 图 3(a) 展示的是非原位方法测量的样品电阻随着温度的变化关系, 其最大开始转变温度 (T_c^{onset}) 为 54.5 K, 而零电阻的温度 (T_c) 为 23.5 K. 图 3(b) 是非原位测量的样品磁化率, 在转变温度附近发生锐利的下降, 证明样品具有迈斯纳效应. 至此, 证明超导的两个必要条件: 零电阻以及迈斯纳效应均在 FeSe/STO 体系中得到验证[29,30]. 这个实验比起原位的 STS 实验有更大难度, 因为输运测量的是非局域的整体特性, 对膜的整体质量要求高, 而且之前在 STS 实验中使用的铌(Nb)掺杂的 STO 衬底的电阻比较低, 对输运测量会产生影响, 所以输运测量必须使用不经掺杂的高阻 STO 衬底, 该工作也证实了 STO 衬底以及覆盖有 FeTe 的 STO 衬底在低温下都展示出绝缘体的特性.

原位的输运测量可以避免样品暴露大气(省掉沉积保护层的过程, 这一过程也可能对单层 FeSe 的超导产生影响), 在超高真空的腔体内对 FeSe/STO 使用针尖进行局域四端法的测量[31], 如图 3(c) 和 (d) 所示[32], 测量的结果也很出乎意料. 其电阻曲线如图 3(d), 可以看到, 即使在液氮温度下样品也保有很好的零电阻特性, 而且零电阻直到 100–110 K 才消失. 正是在这个温度附近, 发生了 STO 的立方-四方结构相变[33]. 关于原位输运实验和非原位输运实验结果的较大差异, 有相关解释归咎于所覆盖的 FeTe 层和 FeSe 具有不同的磁序[34–38], 这种磁有序会倾向于破坏超导, 从而导致非原位输运实验的 T_c 更低. 另一种解释认为, FeTe 层会降低 FeSe 的电子掺杂程度, 从而降低其载流子浓度, 对超导产生抑制[39]. 因为在原位输运测试中采用的是局域的四探针方法并且衬底是导电的 STO, 高达 100–110 K 的 T_c 的发现还需要进一步的实验证实.

2.3 FeSe/STO超导特性的研究

证实了FeSe/STO体系的高温超导特性后^[29,40], 对其临界场的研究也进一步展开. 在引用文献^[29]之中, 除了切实验证了FeSe/STO体系的超导特性, 还测量了其临界磁场和临界电流, 如图4(a), 使用脉冲强场技术, 测量高达52 T垂直磁场下的电阻, 温度为1.4 K时, 体系在30 T磁场下仍然保持超导特性. 图4(b)为平行磁场下样品电阻的测量结果, 通过比较10 K下的数据可以发现, FeSe/STO对于平行场的抵抗能力更强. 图4(c)是不同温度下的电流-电压特性, 目的是探测体系保持超导时可以承受的最大电流, 其内嵌小图为2 K下数据的放大图. 不同垂直磁场下的临界电流密度(如图4(d))表明, 其零场下的临界电流密度 $1.7 \times 10^6 \text{ A cm}^{-2}$, 远远大于体材料的 $2.2 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$ ^[41].

在此体系中还发现了BKT相变, 进一步验证此超导体的二维特性. 这里我们先对BKT相变做一个简要的介绍. Mermin^[1,42]和Hohenberg^[43]曾证明在理想二维体系中不存在长程有序, 但是在1973年Kosterlitz和Thouless^[44]提出可以通过涡旋与反涡旋的配对, 使得体系在低温下具有准长程序. 其理论认为, 涡旋与反涡旋可以藉由相互作用产生涡旋-反涡旋对, 此时体系

会具有更低的能量, 但是因为这种有序, 熵会更低. 系统的平衡态自由能倾向于最小, 根据自由能公式, $F=E-TS$, 在有限温度下二者相互竞争. 当温度变化到恰好使得配对产生的自由能降低等于熵减带来的自由能增加时, 相变就会发生, 此即BKT相变温度, 进一步降温, 涡旋反涡旋便会两两配对. Kosterlitz和Thouless因此发现和Haldane分享了2016年的诺贝尔物理学奖. 此理论一开始是基于二维的自旋阵列提出, 而随着二维超导的蓬勃发展^[10,45-49], BKT相变理论也被广泛应用在二维超导体系之中. 根据涡旋运动产生的电流-电压特性 $V \propto I^\alpha$ 进行拟合, 当 $\alpha=3$ 时对应的温度就是BKT相变温度, 另一种方式为根据电阻随着温度的变化(式(1))曲线拟合等到 T_{BKT} ^[50,51].

$$R(T) = R \exp \left[-b \left(\frac{T}{T_{\text{BKT}}} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \quad (1)$$

对于FeSe/STO, 不同温度下的电压电流曲线进行幂次($V \propto I^\alpha$)的拟合后, 作幂指数随温度变化曲线, 据BTK理论, 当 $\alpha=3$ 时, 发生BKT拓扑相变, 此时 $T_{\text{BKT}}=23.1 \text{ K}$ (如图4(e)). 用另一种拟合方式, 根据式(1)对零磁场下的数据进行拟合, 可以得到其 $T_{\text{BKT}}=23.0 \text{ K}$ (如

图 4 (网络版彩图) (a) 垂直脉冲强场测量的单层FeSe磁阻, 磁场最高达到52 T. (b) 平行场下的磁阻测量. (c) 温度2–50 K下的零场电压-电流曲线. (d) 不同温度和垂直磁场下的临界电流密度. (e) 电压-电流曲线拟合的幂次作为温度的函数图. 将幂次为3的温度定义为相变温度. (f) $(\text{dln}(R)/\text{dT})^{-2/3}$ 和温度的关系, 并按照Halpin-Neslon公式拟合, 得到BKT相变温度为23.0 K. 引自文献^[29]

Figure 4 (Color online) (a) Magnetoresistance of 1 UC FeSe measured in perpendicular magnetic field by utilizing pulsed magnetic field up to 52 T. (b) Magnetoresistance measured in parallel magnetic field. (c) $V(I)$ curves measured at temperatures ranging from 2 to 50 K for $B=0 \text{ T}$. (d) J_c calculated from I_c at various temperatures and perpendicular magnetic fields. (e) The variation of exponent as a function of temperature, extracting from the power-law, showing that $T_{\text{BKT}}=23.1 \text{ K}$ where $\alpha=3$. (f) The curve plotted with the $(\text{dln}(R)/\text{dT})^{-2/3}$ scale. The dashed line shows the fitting to the Halpin-Nelson formula with $T_{\text{BKT}}=23.0 \text{ K}$. From Ref. ^[29].

图4(d)), 和通过 $\alpha=3$ 得到的相变温度吻合. 以上实验证明, 此体系中发现的超导相变确实是一个BKT相变, 以及此单原子层的超导体是一种二维超导.

角分辨光电子能谱(ARPES)技术也被应用到对这种超导体的探索之中, 在此, 我们先介绍一下FeSe/STO的布里渊区和费米面的结构. FeSe/STO分属二维晶格中的正方晶系, 即 $a=b$, $\gamma=90^\circ$ ^[52], 每一个原胞中含有2个铁原子和2个硒原子, 其布里渊区为一个正方形. 和一般的铁基超导体类似^[53-56]的是, 在4个M点上各有1个电子型费米面, 如图5(a)所示^[57], 不过不同的是单层FeSe/STO的 Γ 点处没有空穴型费米面. 如图5(b)的左图所示, 其 Γ 点处有一个空穴型能带, 只是带顶未与费米面相交, 相差约80 meV, 而M点处的电子型能带和费米面相交, 带底和费米面相差60 meV. 图5(c)为不同温度下, 过M点的切面(如图5(d)中的蓝线所示)上的能谱, 在费米面以下存在一个随着温度的增加而变小的能

隙. 其超导能隙(Δ)大小随着温度的变化如图5(e), 其中的虚线是BCS理论的拟合公式, $\Delta_0=15$ meV.

刚才提到的都是生长于STO(001)钛氧终止面上的FeSe薄膜的超导特性, 而在STO(110)钛氧终止面上生长的FeSe薄膜也具有类似的高温超导特性^[58]. 如图6(a), 这是在STO(110)面上生长的FeSe的电阻随着温度的变化关系, $T_c^{\text{onset}}=31.6$ K, 零电阻温度为16 K. 内嵌小图为样品示意图, 依然使用FeTe作为保护层. 另一方面, 图6(b)为分别生长在STO(110)方向和STO(001)方向的FeSe的上临界场对比, 发现STO(110)的超导要更容易被磁场破坏, 这也和其超导能隙 $\Delta_{(110)} \sim 17$ meV $< \Delta_{(001)} \sim 20$ meV, 以及超导转变温度 $T_c^{\text{onset}}(110) \sim 31.6$ K $< T_c^{\text{onset}} = 40.2$ K相吻合. 图6(c)和(d)展示了这种超导中BKT相变特性, 用上述两种计算方式得到的 T_{BKT} 分别为24和24.1 K, 互相吻合得很好, 说明在STO(110)上的FeSe超导也是一种二维超导. 该工作还证明使用栅极电压可

图 5 (网络版彩图)ARPES对FeSe/STO超导特性的探究. (a) 20 K下的费米面形状, 只在M点处有电子型费米面. (b) 在 Γ 点和M点处的能带结构, Γ 点处的费米面下方有一个空穴型能带, 但未与费米面相交, M点处有电子型费米面. (c) 过M点沿着如(d)中蓝线的切面的能谱随着温度升高的演化趋势, 能隙逐渐闭合. (d) 布里渊区示意图, 蓝线代表了(c)中的切面. (e) 能隙随着温度升高不断闭合, 虚线是BCS拟合公式, 外推至零温时的能隙为15 meV. 引自文献^[57]

Figure 5 (Color online) ARPES measurements on FeSe/STO superconductors. (a) Fermi surface mapping of 1 UC FeSe measured at 20 K that consists only of the electron-like Fermi-surface sheet around M point. (b) Band structure crossing the Γ point (left panel) and crossing the M point (right panel). The pink dashed line in the left panel shows schematically a hole-like band near the Γ point with its top at 80 meV below the Fermi level. (c) Typical photoemission images along the momentum cut near the M point (blue line in (d)) measured at different temperatures. (d) Location of the momentum cut near M point (blue line). (e) Temperature dependence of the superconducting gap. The dashed line is a BCS gap form that gives a gap size of 15 meV at zero temperature. From Ref. ^[57].

图 6 (网络版彩图) FeSe/STO(110) 的输运测量. (a) 10UC-FeTe/1UC-FeSe/STO(110) 体系的电阻作为温度的函数. 内嵌的图是器件的示意图. 右侧的图展示了另一处的测量, 展示出了完全相同的超导转变. (b) 两种 STO 作为衬底的上临界场作为温度的函数, 其中实心圆是脉冲场的测量结果, 空心圆是稳态场的测量结果. 内嵌的小图是不同磁场下的 $R(T)$ 曲线. (c) 不同温度下按照 $V \propto I^\alpha$ 进行拟合得到 α 和 T 的关系, 将其中 α 为 3 的温度定为 BKT 相变温度. (d) 按照 Halperin-Nelson 公式 $R(T) = R_{\text{exp}} \left[-b \left(\frac{T}{T_{\text{BKT}}} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right]$ 进行分析, 会有 $(d \ln R / dT)^{-2/3}$ 随着温度变化为线性, 最后通过拟合参数得到 $T_{\text{BKT}} = 24.1$ K. 引自参考文献[58]

Figure 6 (Color online) The transport measurement of FeSe/STO(110). (a) The temperature dependence of the resistance of the 10UC-FeTe/1UC-FeSe/STO(110) system. Inset is the schematic diagram of the device. The right figure is the result of measurement at another spot, showing the same superconducting transition. (b) The functions of upper critical field versus temperature using two kinds of STO substrate, where the solid circles suggest the result of the pulsed magnetic field measurement from ref. [29] and the empty circles suggest the static field measurement. The inset is the $R(T)$ curve in different magnetic field. (c) The relationship of α and T , obtained from the fitting of $V \propto I^\alpha$ under different temperatures, where $\alpha=3$ stands for the BKT transition temperature. (d) According to Halperin-Nelson formula $R(T) = R_{\text{exp}} \left[-b \left(\frac{T}{T_{\text{BKT}}} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \right]$, $(d \ln R / dT)^{-2/3}$ changes linearly with temperature. The fitted BKT transition temperature is $T_{\text{BKT}} = 24.1$ K. From Ref. [58].

以调控超导的转变温度, 支持了载流子浓度提升是超导温度提升的重要观点.

基于第一性原理计算, FeSe/STO 超导的重要因素之一是 STO(001) 表面的氧原子空位. 在其制备过程中, 蚀“刻蚀”(Etching)时的高温处理可能会引起氧原子空位. 这步过程是在衬底处理干净后, 在 MBE 腔中将 Se 原子流作用在衬底上一段时间. 产生的氧原子空位把 FeSe 层牢牢束缚于衬底上, 产生了一种 2×1 重构相^[52], 这种重构相已在 STM 的实验中得到印证(如图 7(c)). 至于氧原子缺陷究竟如何导致了这种重构相, 图 7(a)和(b)清晰地展示出了成因, 其中, 图 7(a)是在没有氧原子

空位时 FeSe 膜在 STO 表面的正方晶系排布形式, 但是如果存在氧原子空位, 那么 FeSe 膜的对称性将破缺, 如图 7(b)所示, 其排布方式呈现出某一个方向的二聚性. 如图 7(c)所示, 在被一个畴界分开的两个区域内, 呈现了方向不同(箭头方向)的 2×1 重构相. 氧原子的空位在超导中也有重要作用, 通过 FeSe/STO 异质结的局域电荷密度减去孤立状态下的 FeSe 单原胞层和 STO(001) 的局域电荷密度的数值计算, 图 7(d)指出了从 STO(001) 表面的 Ti-O 层到 FeSe 膜中的 Fe 原子层发生了明显电荷浓度转移. 正是这种电荷掺杂“填满”了 Γ 点处空穴型费米面, 从而改变了整个体系的费米面结构.

图 7 (网络版彩图) FeSe/STO 表面的 2×1 重构相. (a) 在没有氧原子空位时的 FeSe 膜结构以及晶格常数. (b) 在有氧原子空位时, FeSe 层会发生两两的二聚, 体现出来的就是如 (c) 一样的 2×1 重构. (c) 发生了 2×1 重构的 FeSe 膜的原子分辨图片. (d) FeSe/STO 体系和孤立的 FeSe, STO 的电荷浓度差, 可以看到从 TiO_2 层到 FeSe 层的电荷转移. 引自文献 [52]

Figure 7 (Color online) The 2×1 reconstruction on the surface of FeSe/STO. (a) The crystal structure and lattice constant of the FeSe layer without oxygen atoms vacancies. (b) With the presence of the oxygen atoms vacancies, the FeSe layers will pair in two, forming the 2×1 reconstruction shown in (c). (c) STM image of 1 UC FeSe on the STO (001) surface. (d) The charge-density difference obtained by subtracting the valence charge densities of the isolated FeSe layer and SrTiO₃ substrate from that of the combined system. A charge transfer from the top TiO_2 layer to the FeSe layer can be clearly seen. From Ref. [52].

2.4 FeSe/STO 高温超导的机理研究

2.4.1 界面声子贡献

首先我们讨论声子在这个体系之中起到的作用. 根据之前的实验, 只有第一层的 FeSe 处于超导状态, 这让人想到 STO 中的声子模是否会在超导中起到作用. 用 ARPES 探测 1, 2, 30 原子层的 FeSe 膜, 在单层发现了电子能带的“复制”^[59], 图 8 中的实线是真实的电子能带, 而相同颜色的虚线是对应能带的“复制”, 图 8(a)–(f) 指明, 这种能带复制现象只发生在单原子层的 FeSe 之中, 在 2 层, 30 层中都看不到, 这和 FeSe/STO 只有单层薄膜具有如此高 T_c 的超导特性不谋而合^[7]. 图 8(g) 和 (h) 则说明, 在超导能隙闭合后此现象依然没有消失. 复制能带与原能带之间的能量差约为 100 meV, 和 STO 的氧的声子能量比较接近^[59,60], 故此复制能带可能是来自于一种反常的只传递很少动量的电声耦合. 以复制能带的强度比作为电声耦合的系数进行理论计算, 结果表明如果电子和 STO 中的一条平坦的约 80 meV 的声子模耦合, 可以产生实验中近似能量差为 100 meV 的复制能带. 该工作还进一步证明, 这种来自界面的电声子耦合对于超导体 T_c 的提升有帮助.

对于这种很强的电声子耦合的来源, 有一种简单

的解释. 因为 STO 本身的铁电特性, 之前提到的电荷转移所产生的电场会在 STO 表面诱导出电偶层^[61]. 氧原子(实际上是带负电的氧离子)的垂直于界面的振动会使得电偶层的电偶大小发生震荡, 如图 9(a) 所示. 定义 δP_z 为由氧原子的位移产生的电偶极大小.

$$\delta P_z(x, y, -h_0) = q_{\text{eff}} \delta h(x, y, -h_0), \quad (2)$$

其中, q_{eff} 是有效电荷, δh 是原本在在 $(x, y, -h_0)$ 处的氧原子偏离平衡位置的位移. 根据电磁学定理, 计算这个电偶极层对 FeSe 层中的载流子产生的影响, 得到的势能如式(3):

$$\Phi(x, y, 0) = \frac{\epsilon_{\parallel} q_{\text{eff}} h_0}{\epsilon_{\perp}^{3/2}} \times \iint dx' dy' \frac{\delta h(x', y', -h_0)}{(\epsilon_{\parallel} h_0^2 / \epsilon_{\perp} + (x-x')^2 + (y-y')^2)^{3/2}}, \quad (3)$$

其中, $\epsilon_{\parallel}$, $\epsilon_{\perp}$ 分别为平行于界面方向和垂直于界面方向的介电常数, 做傅里叶变换得到其在动量空间中的形式, 为式(4):

$$\Phi(\mathbf{q}_{\parallel}, 0) = \sqrt{\frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}^2}} 2\pi q_{\text{eff}} e^{-\frac{|q_{\parallel}|}{q_0}} \delta h(\mathbf{q}_{\parallel}, -h_0), \quad (4)$$

图 8 (网络版彩图)能带“复制”. (a)–(c) 不同厚度的膜的 Γ 点附近的能带结构, 只有单层膜可以看到虚线指出的能带复制结构. (d)–(f) 不同厚度的M点附近的能带结构, 也只有单层膜可看到复制能带. (g)–(j) 变温实验, 可以看到在能隙闭合后(90 K)这种现象仍然存在. 引自文献[59]

Figure 8 (Color online) The copied energy band. (a)–(c) The energy bands around Γ point of samples with different thicknesses. Only in the single-layer sample the “replica” energy band can be seen. (d)–(f) The energy bands around M point of samples with different thicknesses. Again only in the single-layer sample the “replica” energy band can be seen. (g)–(j) Similar results in varied temperatures. The phenomenon survives after the gap closing (90 K). From Ref. [59].

其中, $q_0 = h_0^{-1} \sqrt{\epsilon_{\perp} / \epsilon_{\parallel}}$, 式(4)描述了对不同 $\mathbf{q}_{\parallel}$ 声子的电声子耦合强度大小. 这个系统的介电常数由FeSe和STO同时贡献, STO在体态中属于立方晶格, 介电常数各向同性, 但FeSe膜是一个二维体系, 其电子只能在平面方向运动, 所以只对 $\epsilon_{\parallel}$ 产生贡献, 使得整个体系具有很大的 $\sqrt{\epsilon_{\parallel} / \epsilon_{\perp}}$ [61], 这样根据式(4)电声子耦合常数很大, 且 q_0 很小. 那么此时将会以动量转移较小的散射为主, 就意味着在散射后电子获得了一部分能量, 而动量几乎不变, 这样一来就会产生一个与原电子能带色散形式类似, 但附加了一个额外能量的“复制能带”.

2.4.2 电子掺杂

接下来我们讨论制备过程中退火这一步骤对FeSe薄膜超导的影响. 在FeSe薄膜生长完成之后, 对其进行一段时间的退火有助于其膜质量的提升[62], 但是, 在研究之中发现, 退火进程不只是提升膜的质量. 通过对不同退火时间的样品进行原位以及非原位的测量发现[62], 如图10(d), 使用STS在同样的测量温度下, 不同退火温度的FeSe/STO的超导能隙随着温度的提升而变大, 超导能隙的变大意味着超导特性的加强. 而在非原位的输运测量之中也发现, 退火温度越高, T_c 越高

图 9 (网络版彩图)能带复制的物理解释. (a) STO最上一层氧原子的振动模式. (b) 三粒子过程电-声子耦合, 附加的哈密顿量为 $\sum_{\mathbf{k}_{\parallel}\sigma} \Phi(\mathbf{q}_{\parallel}0) \psi_{\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{q}_{\parallel}\sigma}^{\dagger} \psi_{\mathbf{k}_{\parallel}\sigma}^{\dagger} \psi_{\mathbf{k}_{\parallel}\sigma}$. 引自参考文献[61]

Figure 9 (Color online) The theoretical explanation of the copied energy band. (a) The oscillation mode of oxygen atoms on top of STO. (b) The electron-phonon interaction. The additive Hamiltonian is $\sum_{\mathbf{k}_{\parallel}\sigma} \Phi(\mathbf{q}_{\parallel}0) \psi_{\mathbf{k}_{\parallel}+\mathbf{q}_{\parallel}\sigma}^{\dagger} \psi_{\mathbf{k}_{\parallel}\sigma}^{\dagger} \psi_{\mathbf{k}_{\parallel}\sigma}$. From Ref. [61].

(图10(a)和(b)), 这和STS的实验测量相符. 对于霍尔效应的测量进一步揭示了退火对于超导更深层次的作用. 观察霍尔系数的正负, 300 K时霍尔系数都是正的, 而在降温过程中, 经历了退火的样品都在某一个温度处发生霍尔系数由正到负的转变, 这种霍尔系数的反

号普遍地存在于铁基超导体中, 通常被解释为是多带模型中电子载流子和空穴载流子的共同贡献. 在FeSe/STO中, 退火时间越长, 体系发生霍尔系数反号的温度就越高, 这意味着电子型载流子浓度更高, 而这一部分的电子载流子不会是凭空得来的. 通过分析, 这一部分的电子掺杂很可能来自于退火步骤所产生的电荷转移. 正如之前所讨论的, 根据第一性原理的计算, 氧缺陷可以诱导由衬底STO向FeSe的电荷转移, 而这种转移等效于电子掺杂.

不仅是FeSe/STO体系, 电子掺杂在铁基超导中都有非常重要的作用. 其中有代表性的实验如下: 使用电子双层晶体管(EDLT)技术将使用电化学刻蚀生长于STO以及MgO表面不同厚度的FeSe膜调制为 T_c 最高高过40 K的超导体[63]. 这种技术实际上相当于我们平时常用的栅极调控, 可用来控制样品中的载流子浓度, 只是使用了含有大量离子的溶液(如图11(a)中的绿色半圆), 调控能力比一般的栅极要更强[63–66]. 图11(b)中的黑色圆圈代表着使用栅极电压调控下的测量结果, 空心圆圈是不使用栅极电压的体态测量结果. 比起不使用栅极电压时FeSe约为8 K的 T_c , 这样巨幅的提升, 证明电子掺杂确实对于提高FeSe样品的 T_c 有很大的帮助. 另一方面, 也有对FeSe/STO表面进行钾原子的修饰的相关工作(沉积一定量的钾原子)[67–72], 因为钾原

图 10 (网络版彩图)不同退火条件对于FeSe/STO超导薄膜性质的研究. (a) 不同退火时间下的 $R(T)$ 曲线, 电阻曲线根据60 K下的电阻进行归一化. (b) 不同退火时长下的霍尔系数测量, 在不同的退火温度下, 其各自霍尔系数变号的温度也有明显的演化. (c) 不同退火时长下的超导转变温度和主要载流子类型转变的温度. 引自文献[62]

Figure 10 (Color online) The superconductivity of the FeSe/STO samples with different annealing conditions. (a) $R(T)$ curves of samples with different annealing time. The curves are renormalized using the resistance at 60 K. (b) The Hall measurement of samples with different annealing time. The temperature where the Hall coefficient changes sign varies among samples with different annealing time. (c) The superconducting critical temperatures and the the dominant-carrier-type transition temperatures of samples with different annealing time. From Ref. [62].

图 11 (网络版彩图)电子掺杂对于FeSe超导的影响. (a) EDLT的示意图, 使用Pt作为电极, 绿色的半圆是带有离子的液体. 下面是绝缘衬底的FeSe样品. (b) 使用电场诱导的和未使用的 T_c 的对比, 明显使用电场诱导的FeSe的超导转变温度被显著提升. (c) 钾修饰的3层FeSe膜样品, 对称化过的ARPES的能量分布谱, 可以看到等效掺杂 $n_e=0.11$ 时, 能隙最大. (d) 等效掺杂 $n_e=0.11$ 时, K修饰的3层FeSe膜的能带色散关系, 13 K处出现明显的能隙, 而71 K没有. (e) $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH})\text{FeSe}$ 的晶格结构. 在层状化合物FeSe中掺入 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH}$ 层. (f) $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH})\text{FeSe}$ 样品的抗磁性测量, 在40 K左右出现了尖锐的下降, 这是超导中迈斯纳效应证据. 内嵌的小图是转变处的放大版本. (a), (b) 引自文献[63]; (c), (d) 引自文献[67]; (e), (f) 引自文献[23]

Figure 11 (Color online) The influence of electron doping on the superconductivity of FeSe. (a) A schematic diagram of electric double-layer transistor (EDLT). The electrodes are made of Pt. The green half circle suggests the ion liquid. Below is the FeSe sample on insulating substrate. (b) Comparison of the T_c with and without the applied electric field, where the former one is obviously enhanced. The T_c of the FeSe with electric field is obviously enhanced. (c) The symmetrized ARPES spectra of the K decorated triple-layer FeSe sample, with maximum energy gap at effective doping level $n_e=0.11$. (d) The energy band dispersion of the K decorated triple-layer FeSe sample at effective doping level $n_e=0.11$, with an obvious gap at 13 K and gapless at 71 K. (e) The crystal structure of $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH})\text{FeSe}$ can be constructed by inserting $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH}$ layers into the layered compound FeSe. (f) The magnetic susceptibility measurement of the $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH})\text{FeSe}$ samples shows a sharp decline near 40 K, which is the evidence for the Meissner effect in superconductors. The inset is the close-up view of the transition area. (a), (b) from Ref. [63]; (c), (d) from Ref. [67]; (e), (f) from Ref. [23].

子是很活泼的碱金属, 其失电子的能力很强, 等效于对样品进行了电子掺杂. 如图11(c)所示, 对3层FeSe/STO进行的30 K下的ARPES测量也表明, 在不进行钾修饰之前, 能带是不出现超导能隙的, 这与之前的实验相吻合, 但是在钾修饰之后, 体系会出现一个超导能隙^[67], 并且变温实验结果如图11(d)所示, 也表明13 K测量下存在明显能隙, 71 K下能隙消失. 更细致的能隙测量和BCS公式拟合都证明这是一个典型的超导能隙. 除此之外, 对FeSe样品进行层间的掺杂, 使用的是 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH}$ 掺进FeSe的层与层之间, 成为化合物 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH})\text{FeSe}$ ^[73–76], 具体的晶格结构如图11(e)所示^[22,23], 并且根据数值计算结果, 在LiOH层中的Fe原子替位会导致从LiOH层向FeSe层中的电荷迁移^[22], 因

为这种电子掺杂, $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH})\text{FeSe}$ 样品的 T_c 被提高为40 K^[23]. 此外, 还有一些手段也可以大幅提高 T_c . 例如碱金属的替位^[24,25]等.

单原胞层FeSe/STO的退火会诱发由STO层中向FeSe层中的电荷转移, 而电子掺杂会对FeSe超导产生非常重要的作用. 有研究直接测量了不同的退火时间下, FeSe/STO体系的能带变化情况. 如图12所示^[77], 通过退火时间的调控, 来进行不同程度的电荷掺杂, 如图12(a)–(g), 电子态密度从初始的费米面附近态密度较低, 变化为费米面附近出现明显的超导能隙. 通过变温实验, 发现在经过长时间退火达到掺杂程度 $n_e=0.098$ 的样品中, 观察到了能隙随温度升高而减小, 且趋势与BCS理论预测相吻合^[77]. 但在较小的掺杂程

图 12 (网络版彩图)不同退火时间下的FeSe/STO. (a)–(g) ARPES测量得到的态密度分布, 从左至右退火时间加长. 最后(g)中出现了明显的超导体能隙. (h)中的白线指示图(a)–(g)所在截面. (i)为总相图, 横坐标是等效掺杂浓度, 粉色区域是绝缘体, 蓝色区域是超导体. 随着掺杂的增加, 由绝缘体转变为了超导体. 引自文献[77]

Figure 12 (Color online) FeSe/STO with different annealing time. (a)–(g) Density of state measured by ARPES, with increasing annealing time from the left to the right. There appears an obvious superconducting gap in (g). The white line in (h) manifests the line measured in the momentum space in (a)–(g). (i) The overall phase diagram, with the horizontal axis representing the effective doping level. The pink area stands for insulating while the blue area stands for superconducting phase. The single-layer FeSe/STO turns from an insulator to a superconductor with increasing doping level. From Ref. [77].

度($n_e=0.076$)的情况下也发现了一个能隙, 其温度依赖性很弱, 故判断为一个绝缘体带隙. 图12(a)–(g)中的ARPES态密度分布所处的截面为图12(h)中的白线所指的动量截线和能量组成的平面. 图12(i)总结了FeSe/STO的退火进程的相图, 随着掺杂浓度的提升绝缘体带隙逐渐变小, 在减小到0后, 在费米面附近的能带上打开一个超导能隙, 并且超导能隙和 T_c . 随着退火时间加长进一步加大. 这个工作直接观察到了随着电子掺杂的进程, 体系发生的绝缘体-超导相变, 另外也有输运实验给出相关证据[78].

2.4.3 晶格失配

衬底晶格对于FeSe的作用, 除了电子掺杂和声子贡献之外, 还有晶格应力的贡献. 因为用外延生长的

超薄膜的晶格常数受衬底晶格所制约而和正常体态不同, 等价于对晶体施加一定的应力[62,79,80]. 具体的超导温度以及晶格失配度(衬底面内晶格常数和体态FeSe的晶格常数3.765 Å相差的百分比)的关系如表1所示[81]. 表1是按照晶格失配度从小到大进行的排序, 虽然两者整体呈正相关, 但注意到Nb:BaTiO₃/KTO₃作为FeSe衬底的晶格应力很小, 却也有70 K的高温超导特性, 所以衬底的晶格应力无法独自解释单原胞层FeSe的高温超导特性. 另一方面, 因为晶格常数对次近邻磁耦合强度 J_2 影响较大, 从而显著影响体系的磁序[84]. 其中比较有意思的是, 在STO表面生长30层的FeSe膜, 体系的缺陷附近会诱导出条纹相, 通过波长的比对, 其被认为和FeSe的反铁磁相相关[85], 这也是条纹相在铁基超导中的首次发现.

表 1 不同衬底的晶格失配度下外延生长的FeSe膜和 T_c 的依赖关系^[81]

Table 1 The dependence of T_c with tensile strain in 1-UC FeSe films on different substrates with various in-plane lattice constants^[81]

衬底	面内的晶格常数 (Å)	晶格失配度 (%)	T_c (K)
Nb:BaTiO ₃ /KTaO ₃ (Rotated lattice)	3.78	0.4	~70 ^[79]
3-UC Nb:STO/LaAlO ₃	3.79	0.7	~55 ^[82]
5-UC Nb:STO/LaAlO ₃	3.81	1.2	~62 ^[82]
Nb:STO	3.91	3.9	~65 ^[8,9]
Nb:STO/KTaO ₃	3.99	6.0	~70 ^[83]
Nb:BaTiO ₃ /KTaO ₃ (Unrotated lattice)	3.99	6.0	~75 ^[79]

2.5 能隙函数对称性

最后, 我们讨论一下关于体系能隙函数对称性的问题. 此问题一直是超导性质探索中重要且困难的问题, 和铜基超导普遍认同的d波超导不同, 对FeSe/STO目前没有一致结论, 这里我们只给出一些研究进展. 首先我们介绍一下主要的3种可能性, s波, $s_{\pm}$ 波以及无节点的d波^[86,87], 其示意图分别如图13(a)–(c)所示, 图中的蓝色指代序参量符号为正, 橘色为负(符号相反来自于相位相差 π). 在FeSe/STO超导发现之初, 就观测到双超导能隙的现象, $\Delta_1=9.5$ meV, $\Delta_2=20.1$ meV^[7]. 一般的STS实验以及ARPES实验都只能测量能隙的大小, 而对于其相对符号无法给出具体证据. s波超导体在所有费米面上的超导序参量符号都相同, 而“无节点”d波是具有两个序参量符号相反的椭圆形费米面, 按照一般的d波超导图像, 在一个费米面上序参量从正到负的中间会出现序参量为0的节点, 但是因为这里有两个费米面, 其上的序参量符号相反, 不必出现节点, U型的STS谱也能证明, FeSe/STO费米面上不存在超导序参量为0的点. 而 $s_{\pm}$ 波情形则是两个费米面发生杂化,

外面一圈新的“花瓣”型费米面和内部的费米面符号相反^[88].

有研究组使用高分辨的ARPES测量到了两个费米面的交叠, 此外, 还观测到了很强的能隙各向异性, 能隙最大值出现在椭圆主轴方向^[89]. 推测此各向异性来自于电子口袋上的序参量符号改变, 或来自轨道内配对和轨道间配对的竞争. 之后还有使用STM的工作通过在FeSe/STO上引入磁性及非磁性杂质来探测其对超导特性的影响^[90]. 据Anderson理论, 不发生符号变化的超导对非磁性的散射中心是稳定的^[88]. 而根据图14所展示的, 对于磁性原子锰的杂质, STS谱出现了很强的能隙内态密度, 但是对于非磁性原子锌的杂质, STS谱没有发生明显的变化. 这说明体系的超导序参量在所有费米面上不变号, 所以应当属于s波. 但是之后也有相关文章对此评论道: Anderson理论认为序参量符号不变的超导对非磁性散射中心稳定, 但是并不意味着对非磁性散射中心稳定的超导就一定是序参量符号不变的, 所以这个实验仍然不算决定性的证据^[88], 关于FeSe/STO体系的超导对称性仍然需要进一步研究.

图 13 (网络版彩图)FeSe/STO布里渊区中的费米面的精细结构. (a) s波, 各个费米面上符号相同. (b) “无节点”d波, 两个椭圆费米面上的符号不同. (c) $s_{\pm}$ 波, 外面的“花瓣”型费米面和内部的符号不同

Figure 13 (Color online) Fine structures of the fermi surfaces of the FeSe/STO in the Brillouin zone. (a) The order parameter of s wave has the same sign on different Fermi surfaces. (b) Nodeless d wave has order parameter that changes sign on different ellipse Fermi surfaces. (c) The $s_{\pm}$ wave parity with opposite sign on the outer flower-shaped Fermi surfaces and the inner fermi surfaces.

图 14 (网络版彩图) FeSe/STO 表面沉积原子. (a) FeSe/STO 表面沉积 Mn 原子的形貌图; (b) FeSe/STO 表面沉积 Zn 原子的形貌图; (c) 沉积 Mn 原子后空间分辨的 STS 谱, 可以看到超导能隙被破坏; (d) 沉积 Zn 原子后空间分辨的 STS 谱, 超导特性很好地维持. 引自文献[90]

Figure 14 (Color online) Atoms deposited FeSe/STO surface. (a) The map of a single Mn atom deposited FeSe/STO surface; (b) the map of a single Zn atom deposited FeSe/STO surface; (c) spatially resolved STS after the Mn atom deposition with weakened superconductivity; (d) spatially resolved STS after the Zn atom deposition with maintained superconductivity. From Ref. [90].

3 量子相变与格里菲斯奇异性

3.1 引言

二维超导体除了在探索高温超导体方面的巨大潜力外, 因其中的量子尺寸效应、量子涨落和热涨落以及界面效应呈现出许多有趣且重要的物理现象. 比如在二维超导体中的 BKT 相变^[5]、超导-绝缘体相变^[91]、超导-金属相变^[92]、希格斯模(Higgs Mode)^[93]、超导与铁磁共存^[94-97]、线性磁阻^[98]等等. 在本文的第二部分我们重点介绍在二维超导体中新发现的一类特殊的量子相变: 量子格里菲斯奇异性.

早在 40 多年前, 美国物理学家 Griffiths^[6]在随机掺入了非磁性原子的二维伊辛铁磁系统中预测了格里菲斯奇异性的存在. Griffiths 发现, 当随机掺入的非磁性原子到达一定比例以后, 系统的热力学势函数就会在相图的一片区域内处处不解析, 即临界点的概念在此不再适用. 在通常的相变中, 系统的热力学函数仅在相图的临界点处才出现奇异, 且靠近临界点时系统相变的各临界指数趋近于常量, 此即临界现象理论中著名的标度不变性假设^[99-101], 也称标度律(Scaling Law). 而在具有格里菲斯奇异性的相变中, 标度律被打破, 各

临界指数不再保持为常数, 而呈发散趋势.

格里菲斯奇异性来源于系统的无序或涨落在临界点附近对系统的相变行为产生的非平庸影响. 在系统从无序相到有序相的转变中, 较强的随机无序或涨落导致系统还未到达临界点时就以一定概率出现趋近热力学极限尺度的有序相. 这些大块连通的有序区域(称为非寻常区域)使得系统的热力学势达到相变点以前就已出现奇异行为, 从而导致系统各临界指数在临界点处的渐进行为与弱无序情形出现显著差别^[100]. 强弱无序的判定由 Harris 判据给出(式(23)), 与系统的维度和关联长度临界指数有关^[102].

量子格里菲斯相变则是系统在零温下发生的具有格里菲斯奇异性的量子相变. 量子相变指由于系统本征的哈密顿量中某些参数的变化使系统基态性质发生改变而引起的相变, 20 世纪 80 年代在二维超导中发现的磁场或载流子密度调制的超导-绝缘体相变和超导-金属相变就是量子相变的典型范例^[102,103]. 严格意义上的量子相变应该是零温下发生, 这时系统只展现基态的性质^[99,103], 但在温度足够低时系统会表现出量子相变点附近的特性, 通过理论外推可以确认绝对零温处量子相变的存在. 与量子相变相对, 经典相变往往指

随着热力学温度的改变, 系统的熵和能量之间竞争导致系统的性质发生变化, 如传统的气液相变和二维超导中的BKT相变. 这里需要说明, 在量子体系中发生的相变并不一定就是量子相变, 比如BKT相变和液氮的超流相变都是量子体系中经典相变. 简言之, 量子相变与经典相变的分类着眼于热涨落在相变中扮演的角色, 而格里菲斯奇异性性和满足标度律的临界相变的差别则主要在于无序效应对系统临界相变的影响.

虽然理论上格里菲斯奇异性并未指定只发生在某一特定维度, 后来还有理论在二维的伊辛铁磁系统中预言格里菲斯奇异性性的存在^[104-106], 但实验上长久以来仅在少数三维系统中的重费米子体系和f-巡游电子铁磁合金的顺磁-铁磁/反铁磁相变中发现了临界指数发散的现象^[107-111], 而在其他体系甚至其他维度上都未曾有实验证实. 直到2015年, 王健研究团队在对氮化镓(GaN)衬底上生长的3个原子层厚的镓(Ga)膜进行低温输运测量时发现, 镓膜在极低温下电阻随磁场变化的曲线并非如一般超导-金属相变交于一临界点^[103], 而是相交于一片区域, 且动力学临界指数在逼近绝对零度或临界磁场时并非常数而是表现出发散行为^[5]. 这些特性正是量子格里菲斯奇异性性的直接证据. 这是人们在二维体系和非铁磁系统中观察到格里菲斯奇异性, 对于深入理解量子相变临界点附近的无序涨落和二维超导意义重大. 随后在一些不同二维超导体系统中也陆续观测到了格里菲斯奇异性, 如铝酸镧-钛酸锶(LAO-STO)界面超导体^[92]、伊辛超导二硒化铌(NbSe₂)单层薄膜^[112]、和最近报道的离子栅极调制的二维超导体锆氮氯(ZrNCl)和过渡族金属硫化物二硫化钼(MoS₂)^[113], 表明量子格里菲斯奇异性在二维超导相变中具有一定的普适性. 本文的第二部分先介绍了量子相变和格里菲斯奇异性性的理论概念和物理图像, 然后对量子相变和量子格里菲斯奇异性在实验中的发现和理解做了进一步的详细叙述.

3.2 理论梳理

3.2.1 临界相变与标度律

(1) 朗道相变

一个物理系统的相变, 指在一定的外界条件下, 系统从一个相变化到另一个相的过程. 因为相变中所涌现的丰富物理现象, 理解相变机制和相变点附近各物理量的变化行为一直是物理学家们孜孜以求的目标.

朗道(L. D. Landau)提出了一个唯象的序参量理论^[114-116], 即认为在相变临界点相变行为可用一个平均场序参量(Order Parameter) m 来描述, 在无序态 $m=0$, 有序态 $m \neq 0$. 假设系统的热力学势 F 在 m 很小时可以展开为 m 的泰勒(Taylor)级数:

$$F_L = F_0 + am^2 + bm^3 + cm^4 + O(m^5), \quad (5)$$

其中, F_0 为系统在无序态 $m=0$ 的热力学势函数, a, b, c 均为和系统外界参数有关的系数. 进一步假设此热力学势具有系统的所有对称性, 故当系统对 $m \rightarrow -m$ 对称时, 对 m 的奇数阶项系数为零, 即 $b=0$. 若能计算系数 a, c 与外部参数的关系, 我们就可以得到热力学势取极小值时系统平衡处的 m_0 .

朗道唯象相变理论的成功之处在于, 即使不涉及系统微观作用机制, 而仅从系统的宏观维度和对称性出发就可较好预测很多相变体系在相变点处的临界行为, 直观地解释了相变临界行为的普适性(Universality)^[101]. 临界行为的普适性特指, 属于同一个普适类的不同相变系统, 其各物理量在临界点附近随外部参数幂次变化的临界指数大致相同. 比如范德瓦尔斯理论下的气液相变和外斯分子场理论下的铁磁-顺磁相变, 虽然二者微观机制截然不同, 但属于同一普适类, 它们的序参量关于温度的幂函数指数都大约是1/2. 但在描述实际相变过程时, 朗道相变理论表现出很多不足之处, 比如大多朗道理论所预言的临界指数与实验测量值有一定出入^[99], 而且存在无法用朗道序参量理论描述相变行为. 朗道相变理论与实验出现偏差的主要原因在于: 作为一个非局域的平均场理论, 其涉及到的相变过程为平衡态, 并未考虑系统的空间涨落和序参量长程关联的影响; 而在实际相变中, 涨落的强度和相干长度在接近临界点时通常都会急剧增大, 导致系统并不时刻处于静态平衡. 在朗道相变理论基础上进一步考虑序参量在空间中的涨落, 得到朗道理论适用范围的判据, 即金兹堡判据(Ginzburg Criterion)^[117]:

$$D \geq 2 + 2\beta / \nu, \quad (6)$$

其中, β 和 ν 分别为序参量和关联长度关于温度的临界指数, D 为系统维度.

(2) 经典临界相变与标度律

从本质上来说, 相变的发生意味着系统热力学势在热力学极限下变得不解析. 根据热力学势函数在相

变点处的第几阶导数出现不连续行为, 相变被分为一阶相变、二阶相变及更高阶的相变, 其中一阶相变通常伴随有相变潜热和密度突变, 而二阶及以上相变统称为连续相变. 在接近连续相变点时, 系统的一些参数可能出现幂函数形式的发散行为, 被称为临界现象(Critical Phenomena). 而接近临界点时参数发散行为的幂指数定义为临界指数(Critical Exponent). 通过假设在接近临界点时系统的热力学势具有标度不变性的形式(Scaling Hypothesis), 可以导出各个参数在临界点发散的幂函数形式, 得到6个临界指数, 并且各个参数的临界指数之间满足一定的标度关系(Scaling Relations), 因此独立的临界指数一共只有两个^[99]. 具体地, 在标度律假设下热力学密度函数满足式(7):

$$f(r, h) = b^{-d} f(rb^{1/\nu}, hb^{\nu_h}), \quad (7)$$

其中, r, h 为外界参数, 分别代表无量纲化的温度和外场, ν, ν_h 为所选取的两个独立临界指数, b 为任意正数, 可以理解为将系统的长度按比例地缩小 b 倍, d 是系统维度. 各个临界指数及其物理含义列在表2. 其中 z, ψ

表 2 各个临界指数名称及物理意义. 各个临界指数名称及物理意义. r 为相对温度 $(T-T_c)/T_c$, h 为相对外场 $(H-H_c)/H_c$, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 和 ν 分别为热容、序参量、磁化系数、等温磁化、关联长度在临界点的临界指数, γ, η 为关联长度和关联函数的指数, z 和 ψ 分别是量子临界相变中的动力学指数和格里菲斯相变中的激活动力学指数. 摘自参考文献[101]

Table 2 Critical exponents and their physical meanings. In the table, r is the relative temperature $(T-T_c)/T_c$, and h is the relative external field $(H-H_c)/H_c$, $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ and ν are critical exponents of the specific heat capacity, order parameter, magnetic susceptibility, isothermo-magnetization and correlation length near the critical point, respectively. γ, η are the exponent of the correlation length and correlation function, z and ψ are the dynamical exponent in quantum critical transitions and the active dynamical exponent in Griffiths Singularity, respectively. From Ref. [101]

指数		定义	条件
热容	α	$c \propto r ^{-\alpha}$	$r \rightarrow 0, h=0$
序参量	β	$m \propto (-r)^\beta$	$r \rightarrow 0, h=0$
磁化系数	γ	$\chi \propto r ^{-\gamma}$	$r \rightarrow 0, h=0$
等温磁化	δ	$h \propto m ^\delta \text{sign}(m)$	$h \rightarrow 0, r=0$
关联长度	ν	$\xi \propto r ^{-\nu}$	$r \rightarrow 0, h=0$
关联函数	H	$G(\mathbf{x}) \propto \mathbf{x} ^{-d+2-\eta}$	$r=0, h=0$
动力学指数	z	$\xi_t \propto \xi^z$	$r \rightarrow 0, h=0$
激活动力学指数	ψ	$\ln \xi_t \propto \xi^\psi$	$r \rightarrow 0, h=0$

分别为在量子临界相变和格里菲斯相变中新定义的临界指数. 各个临界指数间的关系为方程(8)–(11)^[101]:

$$2 - \alpha = 2\beta + \gamma, \quad (8)$$

$$2 - \alpha = \beta(\delta + 1), \quad (9)$$

$$2 - \alpha = d\nu, \quad (10)$$

$$\gamma = (2 - \eta)\nu. \quad (11)$$

实验上发现, 在许多不同的相变体系中临界指数都是相近的, 即一个相变体系的临界指数只与体系的维数、对称性和是否具有长程相互作用这些宏观性质有关, 而与相变的微观机制无关, 这被称为是临界指数的普适性. 这在后来用重整化群(Renormalization Group)理论得到了解释, 不同的临界行为被分属于不同的重整化群的普适类(Universality Classes)中. 更完整的理论可参考文献[99,100].

(3) 量子相变与标度律

进一步考虑序参量的空间涨落, 将朗道相变的序参量平均值 m 推广为序参量场 $\phi(\mathbf{x})$, 并对序参量有关的项进行Taylor展开至前几项, 我们可以得到类似的形式, 即朗道-金兹堡-威尔逊理论^[118]. 具体地可写为

$$F = -k_B T \ln Z, \quad (12)$$

$$Z = \int d\mathbf{q} e^{-\beta V} = \int d\mathbf{q} e^{-\beta V} \int d\mathbf{p} e^{-\beta E_k} = \int D[\phi] e^{-S[\phi]}, \quad (13)$$

$$S[\phi] = \frac{1}{T} \int d^d \mathbf{x} [c(\nabla \phi(\mathbf{x}))^2 + F_L(\phi(\mathbf{x})) - h\phi(\mathbf{x})], \quad (14)$$

式中, $\beta = 1/k_B T$, $\phi(\mathbf{x})$ 为空间中涨落的序参量, $D[\phi]$ 表示遍历所有可能的 $\phi(\mathbf{x})$, $F_L(\phi(\mathbf{x}))$ 为体系的自由能作为序参量 $\phi(\mathbf{x})$ 的泛函, $S[\phi]$ 即为朗道-金兹堡-威尔逊作用量 (Landau-Ginzburg-Wilson Action)^[118].

式(13)和(14)形式上与费曼路径积分理论颇为相似, 为我们将理论拓展到量子情形提供了线索. 但处理量子体系中的相变往往比经典体系要难得多, 其根本原因在于量子力学的不确定性原理. 如式(13)可以看到, 经典体系的相变不涉及动力学的问题, 因为体系的配分函数在相空间积分时哈密顿量的动能项与势能项彼此独立, 互不影响, 而动能项在动量空间的积分对配分函数只贡献一个常数^[99–101]. 然而在量子力学中动量与坐标不对易, 因此系统配分函数的积分不能分别在坐标和动量空间进行, 哈密顿量的动能项不可避免

地要在系统势函数中起作用. 处理动力学项的办法是, 加入关于虚时间的变分, 可以将 d 维量子相变系统与 $(d+1)$ 维经典相变系统进行对应. 如式(15), 仿照费曼的路径积分原理, 通过在配分函数中不断插入由完备基函数构成的恒等算符, 将其改写为变分形式. 其与费曼路径积分的区别在于这里出现的不是 e^{-iH} 而是 $e^{-\beta H}$, 在数学上可以等价地将 β 看作虚时间 $i\tau$ ^[99]. 这样配分函数 Z 在原来量子系统 d 维空间的积分就形式上等价于在经典系统 $(d+1)$ 维空间的遍历积分, 其中多出来的一维就是虚时间轴, 从而 d 维量子系统的临界行为就和 $(d+1)$ 维经典系统的临界行为相同, 将问题大大简化.

$$\begin{aligned} Z &= \text{Tr}(e^{-\beta H}) = \sum_{\psi} \langle \psi | e^{-\beta H} | \psi \rangle \\ &= \sum_{\psi} \langle \psi | (e^{-\tau H})^N | \psi \rangle \\ &= \sum_{\psi} \sum_{\psi_1} \cdots \sum_{\psi_N} \langle \psi | e^{-\tau H} | \psi_1 \rangle \langle \psi_1 | e^{-\tau H} | \psi_2 \rangle \cdots \\ &\quad \langle \psi_N | e^{-\tau H} | \psi \rangle, \end{aligned} \quad (15)$$

其中 $\langle \psi_i | e^{-\tau H} | \psi_j \rangle \approx e^{-\tau \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle}$, $\tau = \beta / N$, 当 N 趋于无穷时, 可将求和化为积分, 如式(16)和(17). 这时虚时间轴方向等价于另一个几何维度, 一个 d 维的量子系统可完全类比于一个 $(d+1)$ 维的经典系统, 此 $(d+1)$ 维系统在虚时间轴方向的尺度为 $\beta = 1/k_B T$. 最终形式为

$$Z = \int D[\phi] e^{-S[\phi]}, \quad (16)$$

$$S[\phi(\mathbf{x}, t)] = \frac{1}{T} \int_0^\beta d\tau \int d^d x \langle \phi(\mathbf{x}, t) | H | \phi(\mathbf{x}, t) \rangle. \quad (17)$$

引言中提到过, 量子相变(Quantum Phase Transition)指在零温下系统在哈密顿量的参数变化时系统的基态发生的相变^[99,103]. 与经典相变的区别在于, 后者往往是由相互作用和热涨落之间互相竞争导致, 更本质地说是由系统的能量和熵之间互相竞争导致, 因此必然存在于有限温度下, 而前者是由本征的哈密顿量的变化引起的, 是相互作用和量子涨落间竞争导致的相变, 在零温下依然存在. 按照这个定义, 量子体系中发生的相变也不一定就是量子相变. 在量子相变发生时, T 趋近于0 K, 相应地 β 趋于无穷, 对比式(14)和(17), 我们可以发现作用量在虚时间轴方向的积分范围趋于无穷, 系统从 d 维的热力学极限过渡到 $(d+1)$ 维的热力学极限. 此时, 除了考虑序参量在实空间的涨落, 还需要

考虑在虚时间轴方向的涨落, 即

$$\xi_\tau \propto \xi^z. \quad (18)$$

动力学指数 z 描述了序参量在虚时间方向的涨落关联长度相对其在实空间关联长度的临界指数, 根据相互作用形式和无序的强度 z 可以不等于1^[101]. 若系统依然具有标度不变性, 对系统的自由能函数进行标度分析, 并考虑有限温度的影响, 式(7)修改为

$$f(r, h, T) = b^{-d-z} f(rb^{1/\nu}, hb^{y_h}, Tb^z), \quad (19)$$

其中, T 为绝对温度, 在临界点附近可代换为 T_c . 式(19)描述了在改变量子体系的长度尺度时, 为了保持对应的 $d+1$ 维经典系统的标度形式, 即虚时间尺度和实空间尺度的等比例放大, 原量子体系的温度 T 必然有一个 b^z 的缩小, 导致其临界点性质等价于一个 $(d+z)$ 维的经典体系. 但是需要说明的是, 并不是所有量子体系的临界相变都能找到等价的经典临界相变体系, 这取决于具体的哈密顿量形式.

3.2.2 格里菲斯奇异性

(1) 格里菲斯奇异性的发现

格里菲斯奇异性是指, 在系统中由于无序导致在接近临界点时物理量不再满足朗道相变中的标度律. 格里菲斯奇异性最早由Griffiths^[6]在随机掺入了非磁性原子的二维Ising铁磁系统中理论预测. 图15是Griffiths文章中二维稀释伊辛铁磁体的相图, 实线是相变

图 15 稀释伊辛铁磁体相图. p 指磁性原子占据概率, T 指温度. 实线为 $T_c(p)$, 虚线为 $T_c(1)$ ^[6]

Figure 15 The phase diagram of diluted Ising ferromagnet. Here p suggests the occupation possibility of the magnetic atom, and T is the temperature. The solid line indicates $T_c(p)$ while the dotted line is $T_c(1)$ ^[6].

温度随着磁性原子占据概率的关系曲线, 在 $p=1$ 时相变温度即为 T_c . 随着磁性原子占据数的减小, 相变温度逐渐降低. Griffiths 的计算表明, 在 $T_c(p) < T < T_c(1)$ 的 Griffiths 区域, 系统的热力学势函数依然具有发散行为, 这意味其势函数无法在相变点附近幂级数展开, 因而标度律不成立.

(2) 淬火无序与 Harris 判据

在这里我们讨论的无序并非热涨落或外场的涨落, 而是指由杂质或缺陷引起的系统空间上的不均匀, 其强度几乎不随温度变化且在趋近零温时依然存在, 正因如此又被称为淬火无序 (Quenched Disorder). 淬火无序通常不改变临界点两边的相, 而只是使得临界点的位置在相图发生位移, 这时又可称之为弱无序 (Weak Disorder) 或随机临界温度无序 (Random- T_c Disorder).

弱无序对于系统相变性质的影响, 可由 Harris^[102] 判据给出. 对于短程无序作用 (杂质或缺陷的作用范围远小于系统关联长度 ξ), 如果关于系统维度 d 和关联长度临界指数 ν 的不等式

$$d\nu > 2 \quad (20)$$

成立, 则在弱无序作用下系统仍然保持原有的相变点和临界行为, 被称为是洁净极限 (Clean Limit); 反之, 若 $d\nu < 2$, 则系统的相变行为将不同于洁净极限下的情形, 对应脏乱极限 (Dirty Limit), 此时存在两种可能情况: (1) 系统仍存在一个清晰的临界相变, 但对应重整化群的另一个等价类, 其关联长度临界指数 ν' 满足 $d\nu' > 2$; (2) 无序导致系统不再具有清晰的相变点, 而是在一片区域内连续过度. 对 Harris 不等式的物理意义解释如下, 对于关联长度为 ξ 的系统, 可视为由一个个尺度为 ξ 的彼此独立的子系统组成. 由于存在短程无序, 临界点的位移 $r(\mathbf{x}) = r + \delta r(\mathbf{x})$ 为空间坐标的函数, 每个子系统的临界点位移 r 由 $r(\mathbf{x})$ 在其体积 $V = \xi^d$ 内的平均决定. 由于 $\delta r(\mathbf{x})$ 空间分布的随机性, 各子系统的临界点位移有些许差异, 由中心极限定理不同子系统相变点位移的标准差 $\Delta r \propto V^{-1/2} = \xi^{-d/2}$. 若在 ξ 趋于无穷时 Δr 小于由有限尺度导致的平均临界点位移 $r_{\text{avr}} \propto \xi^{-1/\nu}$ (表 2), 即

$$\xi^{-d/2} < \xi^{-1/\nu}. \quad (21)$$

则无序扰动对系统的临界行为无影响^[102,119,120]. 式(21) 即 Harris 判据.

要注意 Harris 判据只是一个必要条件而非充分条件, 即不满足 Harris 条件的短程无序扰动一定会改变系统的临界相变, 但满足 Harris 判据的无序并不一定会使系统在临界相变点的性质得到保持, 因为 Harris 判据中只考虑了较弱的短程无序和有限尺度在临界点附近的效应, 而未考虑长程的无序作用比如 RKKY 相互作用.

如果无序作用不是短程, 或者系统关联长度 ξ 缩短到系统的有序相发生改变, 则 Harris 判据失效. 此时系统仍然可以有清晰的临界点相变行为, 即长程无序并未使临界相变消失. 由于长程无序作用的尺度和系统的关联长度相当, 它们之间存在复杂的动力学耦合, 最终导致系统形成一个新的有序相, 其性质不同于洁净极限下原系统的有序相. 此时存在如下两种可能情况: (1) 系统在临界点附近参数的发散行为依然遵循幂函数形式, 但属于重整化群中的另一个普适类, 因而有着一组不同的临界指数; (2) 系统在临界点附近参数的发散行为不再遵循幂函数形式, 而是指数函数形式 (式(22)), 称为激活比例 (Activated Scaling), 这时系统接近临界点的临界指数不再趋于一个常量, 而呈现出发散 (式(22)), 此即格里菲斯奇异性 (Griffiths Singularity).

$$\ln(\xi_t) \propto \xi^\psi, \quad \xi_t \propto e^{\xi^\psi}, \quad (22)$$

式中, ξ 为关联长度, ξ_t 为虚时间轴方向关联长度, ψ 为激活动力学指数 (Activated Dynamical), 在临界点附近为一常数.

出现格里菲斯奇异性时, 系统在临界点的性质是由所谓的非寻常区域 (Rare Region) 主导的. 由于淬火无序, 在接近相变点时系统有一定概率出现趋近热力学极限尺度的连通有序区域, 且其概率随着接近临界点而增大, 从而导致临界指数的发散.

对于非寻常区域如何导致格里菲斯奇异性, 可以这样理解, 序参量关联长度反映系统建立的局域有序区域的尺度, 系统从无序相到有序相的临界相变可理解为一个序参量关联长度不断增加, 并趋向热力学极限尺度的过程: 处于完全无序态时, 系统的序参量平均值为零, 序参量关联长度很短; 靠近相变点时关联长度增加, 系统出现局域有序相, 类似于液态或玻璃态, 且局域有序相所占区域不断增大; 最后关联长度趋向热力学极限尺度, 系统的热力学势函数出现不解析的奇点, 原先的局域有序区域连接成一片互相关联的整体,

标志着系统达到完全有序相. 加入空间无序扰动后, 由于无序在空间随机分布, 导致系统各处的关联长度并不相同, 而是空间坐标的函数, 且关联长度为 ξ 在空间中出现的概率正比于 $e^{-p\xi^d}$, 此处 p 为系统状态决定的参数, 随着靠近临界点而增大. 考虑到热力学系统的无限性, 系统总有一定概率在某处出现关联长度极大, 甚至接近热力学极限的非寻常区域, 在此区域有序相的大小接近无穷. 正是这些非寻常区域使得热力学势函数在到达临界点之前就出现了不解析的行为, 打破了系统的标度律并导致临界指数的发散^[112,121].

3.3 实验回顾

3.3.1 二维体系中的量子相变

量子相变在二维体系中比较常见, 本篇主要介绍于LaTiO₃-SrTiO₃二维界面超导中发现的磁场诱导的超导-金属量子相变^[122]. 更多地满足标度律的二维量子

相变包括著名的量子霍尔效应、金属-绝缘体相变、二维高温超导-反铁磁相变等等^[123-128].

2013年, 在LaTiO₃-SrTiO₃二维界面超导中发现了由磁场诱导的超导-绝缘体量子相变, 不同于以往报道的量子相变仅有趋近零温的单一临界点, 本次实验中观测到了两个量子临界点^[122]. 随着外磁场的增大, 门电压调制下的LTO-STO界面的 R - T 曲线体现出从超导性质到金属性质的转变, 在 R - T 曲线中可发现两个临界点: 一个临界点位于 $T=0.07$ K附近 $dR/dT=0$ 处, 对应临界磁场 B_c ; 另一临界点位于 $T=0.2$ K附近 $dR/dT=0$ 处, 对应临界磁场 B_x (图16).

临界点附近的电阻随磁场的关系满足有限温度标度不变性公式(23). 作有限尺寸标度分析(Finite-Size Scaling Analysis), 即作 R/R_c 对 $(B-B_c)T^{-1/\nu}$ 的关系曲线, 得到两个相变点的标度函数如图17, 低温处的和高温处的临界指数分别为 $\nu \approx 3/2$ 和 $\nu \approx 2/3$.

图 16 (网络版彩图) LaTiO₃-SrTiO₃二维界面超导中由磁场导致的超导-绝缘体量子相变. (a) 加0–0.3 T的垂直方向磁场, 样品的二维电阻随温度的变化曲线. 内嵌图: 超导转变临界温度和样品二维电导 G_s 随门电压 V_g 的依赖关系. (b) 图(a)中的数据在特征磁场 B_c 处的放大, 对应电阻 R_s 在温度0.12–0.22 K之间为常数. (c) 图(a)中的数据在特征磁场 B_x 处的放大, 对应电阻 R_s 在温度趋近于0 K时为常数. 引自文献^[122]

Figure 16 (Color online) The magnetic-field-induced superconductor-insulator quantum phase transition in interface superconductor LaTiO₃-SrTiO₃. (a) The temperature dependence of the sheet resistance of the sample with the perpendicular magnetic field from 0 to 0.3 T. Inset: The superconductivity critical temperature and 2D electrical conductance G_s of the sample versus gate voltage V_g . (b) Close up of the data in (a) around characteristic magnetic field B_c . The critical resistance R_s is constant between 0.12–0.22 K. (c) The data in (a) around characteristic magnetic field B_x in detail. The critical resistance R_s is constant as the temperature approaches 0 K. From Ref. ^[122].

图 17 (网络版彩图)对80 V门电压下样品作有限尺寸标度分析结果. (a) 在0.1–0.2 K不同温度下的磁阻曲线. 曲线交点(临界点)对应($B_x=0.185$ T, $R_c=372.4$ Ω). (b) 对图(a)数据所做的有限尺寸标度分析, 可以看到通过取不同的 t 电阻随 $|B-B_x|t$ 的在不同温度下函数关系重合在一条曲线上, 横坐标中的 $t=(T/T_0)^{-1/z\nu}$. 内嵌图: 对数坐标下对温度 T 和 t 进行线性拟合得到临界指数 $z\nu=0.66$. (c) 在0.04–0.07 K(接近零温)不同温度下的磁阻曲线. 临界点对应($B_c=0.235$ T, $R_c=376.6$ Ω). (d) 对图(c)数据所做的有限尺寸标度分析, 通过取不同的 t , 电阻随 $|B-B_c|t$ 的在不同温度下函数关系重合在一条曲线上. 内嵌图: 对数坐标下对温度 T 和 t 进行线性拟合得到临界指数 $z\nu=1.5$. 引自文献[122]

Figure 17 (Color online) The finite-size scaling (FSS) results of the sample under 80 V gate voltage. (a) The magnetoresistance curves in the temperature regime of 0.1–0.2 K. The crossing point (critical point) is ($B_x=0.185$ T, $R_c=372.4$ Ω). (b) FSS analysis of the data in (a). The resistances in different temperature collapse into a universal function of $|B-B_x|t$, where $t=(T/T_0)^{-1/z\nu}$. Inset: critical exponent $z\nu=0.66$ obtained by linearly fitting the T - t curve in logarithmic coordinate. (c) The magnetoresistance at different temperature from 0.04 to 0.07 K. The crossing point is ($B_c=0.235$ T, $R_c=376.6$ Ω). (d) FSS analysis of the data in (c). The curves at different temperatures collapse. Inset: critical exponent $z\nu=1.5$ obtained by linearly fitting the T - t curve in logarithmic coordinate. From Ref. [122].

$$\frac{R(B-B_c, T)}{R_c} = F\left(\frac{B-B_c}{T^{1/z\nu}}\right). \quad (23)$$

文中对两次相变的解释如下, 认为系统由于无序的影响在相变点附近会出现一个个被正常金属态包围的超导小区域, 称为超导岛(Superconducting Puddles), 其尺寸 L_d 由系统无序决定, 与温度无关. 而超导相的退相干长度(Dephasing Length) L_ϕ 温度的依赖关系为 $L_\phi \propto 1/T^{1/2}$ [123]. 高温下退相干长度 L_ϕ 小于超导岛尺寸 L_d , 各个超导岛彼此相位无关, 无序对系统相变行为没有影响, 系统展现出洁净极限下的相变行为; 而退相

干长度 L_ϕ 随温度降低增大, 在低温下 L_ϕ 将超过超导岛尺寸 L_d , 相邻超导岛间产生相位关联, 此时无序将影响系统的相变演化. 若假设系统为库仑长程相互作用, $z=1$, 二维体系中 $d=2$, 低温下动力学临界指数 $z\nu$ 为1.5, 应用Harris判据, $d\nu=3>2$ 满足Harris判据, 在无序作用下系统仍将存在清晰相变[119]. 在这里需要说明的是, Harris判据是针对无序对系统相变存在作用的时提出的, 而在高温下由于退相干长度 L_ϕ 小于超导岛尺寸 L_d , 无序对系统相变没有作用, 因此这时即使 $d\nu=1.32<2$ 不满足Harris判据, 系统仍可具有洁净极限下的相变行为. 此洁净极限与Harris标准中的洁净极限意义不同,

前者指无序对系统相变没有作用, 而后者指无序虽作用于系统, 但却不改变系统的临界相变行为, 二者之间存在无序是否对系统相变产生作用的差异. 还需要注意的是, 以上讨论默认系统为库仑长程相互作用, 故取 $z=1$, 然而在一些情况下 z 可以不等于1, 如当长程库仑相互作用被无序扰乱时^[129], 故文中结论的正当性还有待理论和实验的进一步检验.

3.3.2 二维晶体超导中的量子格里菲斯奇异性

如前所述, 可依据破坏有序相的涨落是热涨落还是量子涨落来区分量子相变与经典相变. 出现格里菲斯奇异的本质在于在无序扰动下系统在临界点附近出现非寻常区域而导致临界指数出现发散, 因而不论是经典相变还是量子相变都可以存在格里菲斯奇异性^[101].

性^[101].

这里我们举两个具体的例子, 一个是首次发现量子格里菲斯奇异的二维超导体系: 邢颖等人^[5]于2015年在*Science*上报道的生长在氮化镓(GaN)衬底上的镓(Ga)薄膜, 其超导-金属相变展示出了格里菲斯奇异的典型特征, 还有一个是随后在2016年发现的LAO-STO氧化物界面超导^[92].

(1) 超导镓薄膜

图18是用MBE生长在硅薄膜衬底上的3原子层(ML)厚的镓薄膜结构示意图, 在其上观测到了相变温度为 $T_{\text{BKT}}=3.72$ K的BKT相变和由磁场诱导的超导-金属量子相变. 如上文2.3节所述, BKT相变的本质为正反涡旋对的內能与熵之间的竞争, 故并非量子相变.

在图18(c)中的超导体-金属量子相变临界点附近

图 18 (网络版彩图)实验中观察到的镓薄膜超导. (a) 镓薄膜在零磁场下的变温曲线, 超导零磁场温度为3.62 K, 内嵌图为生长在硅薄膜衬底上的镓薄膜及其各保护层示意图. (b) 镓薄膜在不同垂直方向磁场下(0–3.000 T)的电阻的变温曲线. (c) 样品在不同温度下(1.90–10 K)的磁阻曲线, 内嵌图为同一组数据在 $B_c=(2.235\pm0.125)$ T附近的交叉区域处的放大. (d) 样品在2.00–8.00 K的不同温度下的零场 I - V 特性曲线, 坐标为对数, 内嵌图为对数坐标下的斜率拟合值, 两条虚线分别对应 $V \propto I$ 和 $V \propto I^3$. 可以看到 $V \propto I^3$ 出现在 $T_{\text{BKT}}=3.72$ K左右, 样品发生BKT相变. 引自文献^[5]

Figure 18 (Color online) The observed superconductivity in Ga thin film. (a) The resistance versus temperature of the Ga thin film sample in zero magnetic field. The zero-resistance T_c is 3.62 K. Inset shows the configuration of the Ga thin film and its protecting layers grown on Si substrate. (b) The resistance versus temperature of the Ga thin film sample under different magnetic field (0–3.000 T). (c) The magnetoresistance curve of the sample under different temperatures (1.90–10 K). Inset: Close-up of the same data in the crossing area around $B_c=(2.235\pm0.125)$ T. (d) The I - V characteristics in various temperatures plotted on a logarithmic scale ranging from 2.00 to 8.00 K at $B=0$ T. Inset: The slopes of I - V curves in the logarithmic coordinate in various temperatures, with the two dashed lines corresponding to $V \propto I$ and $V \propto I^3$. $T_{\text{BKT}}=3.72$ K is defined by $V \propto I^3$. From Ref. ^[5].

进行细扫等温磁阻, 发现其相邻温度曲线的交点在相图上并非是一点而是连成一条连续的线, 交点处的磁场随着温度改变, 说明其不满足通常临界相变点的标度律(图19). 作相交点磁场和温度的关系图, 发现其与 Werthamer-Helfand-Hohenberg(WHH)理论接近^[31], 但在 T 接近0 K时出现反常上翘, 有一个“尾巴”(图19内的小图), 这正是格里菲斯奇异性出现的区域, 被认为是临界点附近随机无序引起系统的非寻常相变行为的证据. 对样品电阻进行有限尺寸标度分析, 标度函数如式(23).

为了得到临界指数 $z\nu$ 随磁场和温度的变化关系, 把图19(a)中温度相邻的几条曲线分为一组, 将每组曲线相交区域的中心点作为其FFS分析的临界电阻和磁

场. 将式(23)的标度函数化为

$$R(B, T) / R_c = f[(B - B_c) / (T / T_0)^{1/z\nu}]$$

的形式, 作FFS拟合得到不同温度下的临界磁场 B_c^* 和临界指数 $z\nu$ 如图19(b)所示. 随着温度逐渐接近0 K, 动力学临界指数 z 随着 $(B_c^* - B)$ 发散, 而不是通常相变下的常数, 且与量子格里菲斯奇异性的理论公式 $z\nu = C |B_c^* - B|^{-\nu\psi}$ 符合得很好^[130], 拟合得到 $\nu\psi \approx 0.6$, $B_c^* \approx 2.639$ T, 这里二维系统隧穿指数 $\psi \approx 0.5$, 故关联指数 $\nu \approx 1.2$.

对于镓薄膜的超导-金属相变中出现的格里菲斯奇异性背后的物理解释, 可以从图19(c)的相图上来理解. 通常的第二类超导体的相图中, 除了完全抗磁的

图 19 (网络版彩图) 镓薄膜中的格里菲斯奇异性. (a) 0.025–2.80 K 不同温度下镓薄膜的等温磁阻曲线. 内嵌图为相邻温度曲线交叉点磁场(临界磁场)随温度的依赖关系, 可以看到在温度接近0 K 时临界磁场有一个上翘. (b) 临界点附近临界指数 $z\nu$ 随磁场变化关系曲线. $z\nu$ 在趋近 $B_c^* = 2.639$ T 时幂次发散. 实线为依据理论公式的拟合曲线^[130]. (c) 第二类超导-金属相变示意图, B_1 , B_2 分别为超导的下临界场和上临界场. 在接近零温时($< T_M$)淬火无序的效应超过了热涨落, 导致了涡旋玻璃态的出现, 对应相图中的“尾巴”区域. 在 B_c^* 处, 零温下的量子相变完全由淬火无序主导, 具有格里菲斯奇异性. 引自文献^[5]

Figure 19 (Color online) Griffiths Singularity in the Ga thin film. (a) Detailed measurement of the Ga thin film’s magnetoresistance in the crossing area. Inset is the temperature dependence of the critical magnetic field. There is an up-turn of B_c approaching the zero temperature. (b) The critical exponent $z\nu$ versus magnetic field near the critical point $B_c^* = 2.639$ T, showing a power law divergence. The solid line is the theoretical fitting of the experiment result^[130]. (c) The phase diagram of the type-II superconductor-metal phase transition, with B_1 , B_2 indicating the upper and lower critical field of the superconductor. When temperature is above T_M , the system manifests a clean QPT at B_2 . When temperature decreases to $T < T_M$, however, quenched disorder overtakes thermal fluctuation and gives rise to a vortex glass-like phase, as shown in the “tail” region. Such a vortex glass-like phase disappears at the infinite-randomness QCP B_c^* . From Ref. ^[5].

超导迈斯纳态和失去超导特性的正常态, 在两个中间还存在有磁通量子进入但宏观依旧保持超导性质的涡旋晶格态(Vortex Crystal)和涡旋液体(Vortex Liquid)的过渡态, 二者之间的转变即为BKT相变, 涡旋晶格态和涡旋玻璃态的出现正是第二类超导体的特征. 在 $T > T_M$ 镓膜的相图与通常第二类超导体无异, 此时无序对系统的影响小于涡旋晶格中的热激发涡旋声子的影响, 因此相变仍为第二类超导体的BKT相变. 但在 $T < T_M$ 时, 涡旋热声子强度减弱, 无序的影响得以凸显. 此时热涨落不足以使涡旋晶格融化为涡旋液体, 涡旋晶格的长程有序将被随机分布的无序破坏, 系统中出现分离的超导区域和超导被磁场破坏的涡旋区域, 称为涡旋玻璃态(Vortex Glass). 由于此时涡旋固着于无序结构, 形成了固定的长程无序玻璃态, 而非可以在热激发下自由流动的涡旋液态, 系统仍可保持无耗散的零电阻态, 临界磁场将高于传统的涡旋液体模型, 此即相图中出现的“尾巴结构”(图19(c)). 这时体系通过局域超导区域之间的约瑟夫森关联维持系统的宏观超导特性, 这些达到宏观尺度的超导连通区域即为非寻常区域. 在接近量子相变临界点时, 正是这些非寻常区域使动力学临界指数 z 出现发散^[101,112]. 因此在温度足够低时, 体系出现了有量子格里菲斯奇异性的超导-金属相变.

(2) LAO-STO界面超导

2016年, 在能带绝缘体 LaAlO_3 和 SrTiO_3 界面发现

由磁场导致的超导-金属量子相变^[92], 其动力学临界指数 z 在临界点的发散行为表明此量子相变具有格里菲斯奇异性.

作为能带绝缘体, 钙钛矿结构的氧化物 ABO_3 (A, B为阳离子) 的普遍结构如图20所示. 在LAO-STO界面处, 由于两边绝缘体的价带不同, 将出现电子的重新分布, 界面处的一部分电子将有可能分布到导带中去, 从而导致了界面处的载流子和未被抵消的自旋磁性. 作为能带绝缘体, LAO和STO的带隙分别为5.6和3.2 eV, 具有良好的绝缘性. 2004年, 在 LaAlO_3 和 SrTiO_3 界面处发现了高迁移率的二维电子气^[133]. 2007年又发现其具有200 mK的二维超导^[3]. 除了具有二维的超导, LAO-STO体系于同年发现具有二维铁磁性^[94], 以及超导与铁磁的共存^[94-97]. 我们知道, 一般在二维体系中, 由于维度的效应, 涨落对空间长程关联有更大破坏^[134-136], 因此在二维体系中长程有序态比如磁性和超导往往要求更强的长程关联和长程相互作用. 此外, 传统BCS超导具有抗磁性, 因此超导和铁磁的共存因其不同于传统s波自旋单态配对超导一直是人们感兴趣的话题. 在LAO-STO体系中还报道过由磁场或者载流子浓度调制的超导体-弱局域化金属的量子相变^[132,137]. LaAlO_3 和 SrTiO_3 体系的制备已有成熟的方法, 因而为人们对二维电子系统的研究提供了一个很好的平台.

实验中, 5个原子层的LAO薄膜在氧气氛围中用脉冲激光沉积(PLD)方法生长在原子级平整的STO(110)

图20 (网络版彩图) LAO-STO体系中的界面处两种不同的可能排列情况. (a), (b) 分别为 $(\text{LaO})^+$ 和 $(\text{TiO}_2)^0$ 相接和 $(\text{AlO}_2)^-$ 和 $(\text{SrO})^0$ 相接的情况. 前者的界面是n型载流子导电, 也是人们普遍研究的一种, 后者在界面处是绝缘体. 引自文献^[132]

Figure 20 (Color online) Two possible alignment of the interface of LAO-STO. (a), (b) $(\text{LaO})^+$ and $(\text{TiO}_2)^0$ touching case and the $(\text{AlO}_2)^-$ and $(\text{SrO})^0$ touching case, respectively. The former is the most studied, conducting by n-type carriers, while the later is an insulator at the interface. From Ref. ^[132].

图 21 (网络版彩图) LAO-STO 中由磁场导致的超导-金属相变. (a) 零磁场下的变温电阻曲线, 超导转变温度约为 0.711 K, 零电阻温度约为 0.123 K. (b) 不同垂直磁场下 (0.347–0.997 T) 样品电阻随温度的变化曲线. (c) 不同温度下样品电阻的磁阻曲线, 可以看到在大约 0.2–0.45 T 处附近有一个曲线的相交区域. 引自文献[92]

Figure 21 (Color online) Magnetic field induced superconductor-metal phase transition in LAO-STO. (a) The resistance versus temperature in the absence of magnetic field, with onset and zero-resistance critical temperature approximately 0.711 and 0.123 K, respectively. (b) Iso-magnetic $R(T)$ curves measured at different magnetic field (0.347–0.997 T). (c) The magnetoresistance of the sample in different temperatures, showing a crossing area around 0.2–0.45 T. From Ref. [92].

衬底上, STO 衬底在沉积前加热到 750°C, 沉积后退火, 具体细节可以参考文献[138]. 采用标准四极法对上述样品进行了系统的极低温电输运实验(图21). 图21(a)是样品的电阻在零磁场下随温度的变化, 展示出了超导特性, 电阻开始转变的温度约为 0.711 K, 到达零电阻(小于仪器精度)温度约为 0.123 K. 给样品加一个垂直表面方向的磁场, 发现随着磁场的加大, 样品的超导被抑制, 并随着磁场进一步增大逐渐展现出弱绝缘性(图21(b)). 将样品电阻的等磁变温曲线上斜率 $(dR/dT)_B=0$ 的点视为超导-弱局域金属的转变点, 则从图21(b)可以看到随磁场升高转变点温度降低, 当磁场大于 0.417 T 时, 在低温下样品电阻随温度降低而增大.

这里临界磁场定义为在低温下电阻不随温度改变的磁场. 在低温下样品的等温磁阻曲线在磁场为 0.2–0.45 T 范围内相交(图21(c)). 实验中在另一块样品上也观察到了同样的行为, 说明现象具有一定可重复性. 在图21(c)中曲线的交点连续地分布在一个区域而非一个点, 展现出格里菲斯奇异性的典型特征.

最后, 将图22(a)中的数据分为 9 组进行拟合, 得到临界指数和磁场的关系如图22(b)所示. 可以看到, 不同温度的临界指数不是一个常数, 随着温度的减小, 临界磁场增大, 对应的临界指数也增大, 一个显著特征就是在磁场接近 $B_c^*=0.428$ T 时临界指数出现发散的行为. 根据二维系统相变临界点格里菲斯奇异性的理

图 22 (网络版彩图) (a) 对图21中相同样品0.095–0.650 K的不同温度下的等温磁阻曲线, 可以看见相邻温度曲线的交点随温度的变化缓慢连续移动. 内嵌图是相交点(临界点)磁场与温度关系曲线, 基本呈线性. (b)临界指数 $z\nu$ 和磁场的关系. 在趋近 $B_c^*=0.428$ T时临界指数出现发散的行为, 结合理论公式拟合得到 $z\nu=0.06(B_c^*-B)^{-0.6}$. (c) 样品在不同温度下的磁阻曲线, 展现出磁滞行为, 表明体系存在磁性, 磁阻曲线中的尖峰强度与扫描磁场速度有关, 可能与样品的磁动力学有关. 引自文献[92]

Figure 22 (Color online) Griffiths Singularity in the SMT of LAO-STO interface. (a) The isothermal magnetoresistance in various temperatures ranging from 0.095 to 0.650 K of the same sample in Figure 21. The crossing point of the curves with adjacent temperatures slowly moves as the temperature changing. Inset: The relationship of critical magnetic field and temperature shows good linearity. (b) The magnetic field dependence of the critical exponent $z\nu$. $z\nu$ diverges while B approaching $B_c^*=0.428$ T, in a power law manner which can be well described by $z\nu=0.06(B_c^*-B)^{-0.6}$ according to the activated scaling theory. (c) The magnetoresistance in different temperatures. The hysteresis suggests the existence of magnetic order, and the intensity of the peak depends on the speed of scanning, indicating its magnetohydrodynamics origin. From Ref. [92].

论^[101], $z\nu=C|B_c^*-B|^{-\nu\psi}$, 与数据低温部分的发散趋势相符, 拟合得到 $z\nu=0.06(B_c^*-B)^{-0.6}$, 这里二维系统中隧穿指数 $\psi\approx 0.5$, 故动力学指数 $\nu\approx 1.2$.

给样品加一个20 V背栅极电压后, 样品超导的转变温度和零电阻温度分别变为0.109和0.696 K, 比原来稍有降低, $B_c^*=0.416$ T也小于原来的0.428 T. 临界指数与磁场的关系变为 $z\nu=0.11(B_c^*-B)^{-0.6}$, 说明动力学临界指数的发散幂次 $\nu\psi$ 随载流子浓度几乎不变. 实验还在60 V的栅极电压下对样品进行了一系列同样的输运测量, 同样发现了存在超导-弱局域金属转变和格里菲斯奇异性. 这说明在不同的载流子浓度下淬火无序都导致了相变点处的格里菲斯奇异性, 其产生与否对载流子浓度不敏感. 同时, 随着载流子浓度的升高, 超导的转变温度降低, 而临界指数随着磁场的发散更明显, 说明我们可以通过改变载流子浓度来调制样品的性质, 并且影响淬火无序对于系统相变的作用.

之前已经有理论预言, 在二维体系中淬火无序会在临界点导致临界指数的幂次发散, 并且理论公式与实验结果拟合良好, 因此认为在低温时淬火无序超过了热涨落的强度, 导致LAO-STO体系中出现格里菲斯奇异性. 在金属-超导相变中, 由于不均匀性和超导涨落, 系统中出现了一些分离的超导区域, 并且随着磁场进一步降低, 超导区域增大并互相发生约瑟夫森关联, 形成约瑟夫森阵列, 并最终成为趋近于热力学极限的

超导非寻常区域. 这些非寻常区域使得系统在临界点附近的热力学函数与通常的相变不同, 临界指数不再是一个常数, 而是在趋近临界点的过程中逐渐增大并最终发散.

对比在氮化镓上生长的镓膜中测量到的 B_c - T 曲线(图19(a)内嵌图), LAO-STO中临界磁场随温度降低线性增加(图22(a)内嵌图), 并未出现镓膜中测到的正比于 $(T-T_c)^{1/2}$ 及其后的上翘行为. 这很可能是由于LAO-STO的超导转变温度过低(零电阻 $T_c\sim 0.123$ K). 参照镓膜3.72 K的零电阻 T_c 与 B_c - T 关系, LAO-STO的临界磁场随温度的反常上翘约在低于0.02 K出现, 超出了实验测量温度范围. 因此, 观察到的 B_c - T 线性关系可能仅仅是由于所测量的温度范围过于狭窄导致的. 另外, 考虑到LAO-STO中还观察到了镓膜中没有的磁性(图22(c)), 此 B_c - T 关系的差异也可能是LAO-STO界面和镓薄膜中淬火无序与超导的作用机制不同导致.

(3) 二硒化铌单层薄膜超导

作为拓展, 我们接下来再简要地总结一下最近在其他3种观察到格里菲斯奇异性的二维超导体, 即伊辛超导体二硒化铌单层薄膜、锆氮氯薄膜超导和二硫化钼薄膜超导体.

2017年, 在伊辛超导体二硒化铌单层(硒-铌-硒)薄膜的超导-金属量子相变中发现了格里菲斯奇异性^[112]. 作为一种过渡族金属硫化物, 2H相的二硒化铌被发现

即使是单层也具有超导特性^[139-142]. 更为特殊的是, 由于其面内中心反演对称性破缺, 引入了很强的塞曼自旋轨道耦合, 被认为是一种受塞曼保护的伊辛超导体. 约 0.6 nm 的单层硒-碲薄膜通过分子束外延生长在 6H-碳化硅(0001)表面的双层石墨烯上(图 23(b)内嵌图), 低温和磁场输运测量得到其超导 T_c^{onset} 大于 6 K, 零电阻 T_{c0} 达到 2.40 K (图 23(a)), 平行临界磁场达到 32.43 T, 均高于以前的报道. 实验中还观察到了显著的各向异性超导和类 BKT 相变, 展示出良好的晶体质量和二维特性. 通过在不同温度下分别给样品施加垂直和平行表面的磁场, 测量其等温电阻随磁场变化曲线, 得到样品垂直方向和平行方向的临界磁场随温度的关系如图 23(b)所示. 分别采用 $B_{c\perp}(T) \propto 1 - T/T_c$ 和 $B_{c\parallel}(T) \propto (1 - T/T_c)^{1/2}$ 拟合得到零温时垂直方向和平行方向的上临界磁场分别为 2.16 和 32.42 T, 其中平行方向的临界磁场远远超过了泡利极限 6.37 T. 对于观察到的超导强各向异性和超过 5 倍泡利极限的平行临界场, 经理论分析排除了其由 Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov 态造成的可能性(理论上 FFLO 态的临界场仅有 1.5-2.5 倍泡利极限), 而认为是其伊辛超导机制的重要实验证据. 类似的现象还在栅极调压的二硫化钼薄膜中观察到过. 依据伊辛超导微观机制, 材料的强旋轨耦合和面内中心反演对称破缺导致了很强的等效磁场, 能有效保护超导电子对不受平行方向外磁场的破坏. 此即二维伊辛超导体高平行临界场的由来.

实验中逐渐增大垂直样品表面的磁场, 测量样品低温下电阻随温度变化曲线, 发现了样品由磁场调制的从超导态向金属态的连续量子相变(如图 23(a)). 进一步细测低温下的等温磁阻曲线, 发现相交点并非一点而是连成了一条连续的线, 表明此超导-金属相变具有格里菲斯奇异性. 对其进行有限尺度标度分析, 得到动力学临界指数和激活动力学临界指数之积 zv 与相交点磁场 B_c 的关系, 如图 23(c)所示, 通过文献[101]中的理论公式 $zv = C[B_c^* - B]^{-\nu}$ 拟合得到关联系数 $\nu \approx 1.2$, 隧穿指数 $\psi \approx 0.5$, $B_c^* = 2.639$ T, 动力学临界指数 z 在临界点附近出现幂次发散. 与镓膜相似, 其相交点临界磁场和温度关系曲线在接近零温时 B_c 偏离线性出现反常上翘行为, 印证了此上翘与淬火无序导致的格里菲斯奇异性的紧密关系; 但在高温区的行为与镓膜不同而与 LAO-STO 界面超导中的现象一致, 其 B_c 随温度几乎线性变

化, 暗示格里菲斯奇异性对高温区的超导行为不敏感. 推测导致格里菲斯奇异性的淬火无序是源于衬底和样品表面无定形硒保护层对二硫化碲单层膜在低温下的散射作用. 有趣的是 MBE 生长的二硫化碲样品中并没有观察到通过机械剥离制备的过渡族金属硫化物薄膜中出现的量子金属态^[143,144].

二硫化碲单层膜具有很强的自旋轨道耦合, 理论预言其具有诱导拓扑超导和马约拉纳费米子的潜质. 在实验中, 作为伊辛超导体, 其相交点磁场和温度关系曲线在相对高温处偏离 WHH 理论而几乎线性, 展示了伊辛超导不同于传统超导的微观机制. 而镓膜的自旋轨道耦合很弱, 其超导特性可用传统的二维超导理论描述. 但二者动力学临界指数在相交点的发散行为和幂次相差甚微. 因此, 量子格里菲斯奇异性在伊辛超导的二硫化碲薄膜中的发现, 不仅说明量子格里菲斯奇异性在二维超导体中的普适性, 而且说明量子格里菲斯奇异性对于具体的超导机制并不敏感.

(4) 锆氮氯和二硫化钼薄膜超导

2018 年, 在经离子栅极调压的锆氮氯(ZrNCl)和 2H 相二硫化钼(MoS₂)二维晶体薄膜中观察到了超导-量子金属相变中出现的格里菲斯奇异性^[145]. 如图所示, 厚度约几十纳米的高质量二维晶体薄膜分别从锆氮氯体材料和 2H 相二硫化钼单晶样品中机械剥离, 并被放置在 SiO₂/Si 衬底上. 锆氮氯和 2H 相二硫化钼在通常情况下都是层状六角晶格的能带绝缘体, 经离子溶液栅极给样品表面分别施加 $V_G = 6.0$ 和 5.0 V 的门电压以调节载流子浓度, 两个样品在低温下都将出现超导特性^[113]. 实验中测到锆氮氯 T_c 为 14.6 K, 与平均场理论^[146]计算的结果相近, 这里 T_c 定义为电阻下降为正常态电阻一半时对应的温度.

对样品施加垂直表面方向的磁场, 由于热涨落的影响样品的超导转变展宽, 并在超导转变温度以下, 样品的电阻并未降低到零, 而是在低温处稳定在一个有限电阻值, 此即量子金属态^[147]. 长久以来人们认为二维材料接近零温时仅有超导态或绝缘态存在, 但后来发现二维材料在接近零温时可以展现出金属特性, 即电导在低温下趋于饱和, 且大于一个量子电导, 这在实验上也得到了观测^[143,148-151]. 量子金属态的标志即为由于量子涨落引起涡旋蠕动导致超导温度以下的非零电阻平台. 由于高质量的二维晶体薄膜中涡旋缺少有效的钉扎中心, 超导量子涨落会使涡旋在电流中以一

图 23 (网络版彩图)二硒化铌单层薄膜中的伊辛超导和格里菲斯奇异性. (a) 在0–15.50 T的不同垂直磁场下单层二硒化铌样品的薄膜电阻随温度的变化曲线, 其中零场下 $T_c^{\text{onset}}=6.61$ K(内嵌图), 随着磁场的加大, 样品在低温下出现了超导-金属相变. (b) 样品的垂直上临界磁场和平行上临界磁场与温度的关系, 分别作 $B_{c\perp}(T) \propto 1 - T/T_c$ 和 $B_{c\parallel}(T) \propto (1 - T/T_c)^{1/2}$ 拟合, 外推得到零温时 $B_{c\perp}(0)$ 和 $B_{c\parallel}(0)$ 分别为2.16和32.42 T, 其中 $B_{c\parallel}(0)$ 远远超过了泡利极限 $B_p=6.37$ T. 内嵌图为实验中样品装置示意图. (c) 对样品电阻作有限尺度标度分析, 得到动力学临界指数 $z\nu$ 随磁场的关系曲线, 在临界磁场 $B_c^* \approx 2.639$ T附近 $z\nu$ 出现发散, 反映其格里菲斯奇异性. 内嵌图为样品原子分辨STM形貌图. (d) 相交点磁场和温度关系曲线, 与铯薄膜相似, 在接近零温时 B_c 偏离线性出现反常上翘行为^[112]

Figure 23 (Color online) Ising superconductivity and Griffiths Singularity in monolayer NbSe₂. (a) The temperature dependence of the sheet resistance of the monolayer NbSe₂ sample in different perpendicular magnetic field ranging from 0 to 15.50 T. The onset superconducting critical temperature in zero magnetic field is 6.61 K (inset). With increasing magnetic field, the sample appears SMT in low temperature regime. (b) Temperature dependence of the perpendicular and parallel upper critical magnetic field fitted by $B_{c\perp}(T) \propto 1 - T/T_c$ and $B_{c\parallel}(T) \propto (1 - T/T_c)^{1/2}$. The extrapolation to zero temperature gives $B_{c\perp}(0)$ and $B_{c\parallel}(0)$ 2.16 T and 32.42 T respectively, with $B_{c\parallel}(0)$ far beyond the Pauli limit $B_p=6.37$ T. The inset is the schematic diagram of the measuring configuration. (c) The dynamics exponents $z\nu$ versus magnetic field obtained by FSS analysis shows diverging behavior when the magnetic field approaching the critical magnetic field $B_c^* \approx 2.639$ T, indicating the Griffiths singularity. The inset is the atomically resolved STM topography of the sample. (d) The relationship of the crossing magnetic field and temperature, where B_c shows an anomalous upturn deviating from linearity near the zero temperature, as the Ga thin film. From Ref. [112].

定概率蠕动, 造成损耗导致超导中的非零电阻. 由于涡旋蠕动是由量子涨落而非热涨落所激发, 故在低温下依然存在, 并随温度降低稳定于一有限值^[142]. 这样的量子金属态在MBE生长的薄膜或缺陷杂质较多的样品中很难观察到, 因为样品的缺陷或MBE生长中出现的台阶很容易成为涡旋的有效钉扎中心, 使得低温下量子涨落无法将涡旋转移^[112,152]. 通过热涨落理论得到平均场的超导临界温度 T_{c0} , 并在 $T_{c0}/2$ 以上用Ullah-Dorsey标度理论^[153]和哈特里近似(Hatree approximation)^[147], 计算了样品的上临界场 B_c^{MF} , 在 $T_{c0}/2$ 以下Ullah-Dorsey标度理论不再适用^[147], 定义 T_{c0} 为测量中电阻降低到正常态电阻95%时的温度, 这样得到的 $T_c^{\text{MF}}(B)$ 和 $B_c^{\text{MF}}(T)$ 与WHH理论计算相符^[131], 如图24

(d)和(e).

进一步增大磁场, 测量给定磁场下样品电阻的变温曲线, 发现锆氮氯和二硫化钼都出现了由量子金属到量子格里菲斯态的转变, 如图24(b)所示. 格里菲斯奇异性通常是由系统无序引起的, 但这里晶体的质量很高, 接近洁净极限的情形. 对此, 作者认为正是由于样品质量特别高, 体系可以形成大片的非寻常区域, 而仅在少数无序和缺陷处超导遭到破坏. 这些少量的无序引起关联长度在空间中的较大涨落; 而在以前大部分实验中, 各处无序都很强而且均匀分布, 则关联长度涨落不大, 很难观察到格里菲斯奇异性. 经过与前期Ga膜工作类似的分析得到临界磁场和温度关系 $B_c(T)$ 如图24(d)和(e)所示, 对比发现 $B_c(T)$ 比 $B_c^{\text{MF}}(T)$ 大很多,

图 24 (网络版彩图) 锆氮氯和二硫化钼薄膜的量子金属态和量子格里菲斯态. (a) 单层锆氮氯和二硫化钼的晶格示意图. (b) 施加 6 V 门电压的锆氮氯薄膜在 0 T 到 9.0 T 的不同垂直磁场下样品的电阻变温曲线. (c) 对 (b) 中格里菲斯态的相变点进行有限尺寸标度分析. (d), (e) 分别为锆氮氯和二硫化钼的平均场近似下的上临界磁场 B_c^{MF} 、格里菲斯态的“临界磁场”和“临界温度”的对比图. 这里格里菲斯态中的“临界磁场”定义为相邻温度曲线相交点出的磁场, “临界温度”定义为给定外场时样品的电阻随温度变化反号 $\frac{dR}{dT} = 0$ 处对应的温度. 本图摘自参考文献 [113]

Figure 24 (Color online) The observed Quantum metal states and Griffiths singularity of ZrNCl and MoS₂. (a) The schematic crystal structures of monolayer ZrNCl and MoS₂. (b) The temperature dependence of the sheet resistance of the ZrNCl under 6 V gate voltage in different perpendicular magnetic field ranging from 0 T to 9.0 T. (c) The FSS analysis of the data in (b). (d) and (e) are the comparisons of the mean-fieldly calculated upper critical magnetic field B_c^{MF} , the “critical” magnetic field and “critical” temperature of the Griffiths states of ZrNCl and MoS₂, respectively. Here the definition of “critical” magnetic field is the magnetic field at the crossing point of the two R - T curves in adjacent temperatures, and the “critical” temperature is defined as the temperature where $\frac{dR}{dT} = 0$ in some fixed magnetic field. From Ref. [113].

而且不符合 WHH 理论的预言趋势. 锆氮氯的 $B_c(T)$ 超过 $B_c^{\text{MF}}(T)$ 的部分在低温部分随着温度的降低反而升高, 与之前镓膜 [5] 和二硫化钨 [112] 中观察到上翘相同. 而二硫化钼 $B_c(T)$ 超过 $B_c^{\text{MF}}(T)$ 的部分随着温度变化几乎为一常值, 文中解释为是由于测量温度还不够低导致的, 与 LAO-STO 类似 [91,92].

对格里菲斯区域进行细测, 并对不同温度区间的电阻数据进行有限尺寸标度分析得到不同磁场下的 $z\nu$, 并用公式 $z\nu = C|B_c^* - B|^{-\nu}$ 拟合良好. 对两个样品都有拟合结果 $z\nu \propto |B_c^* - B|^{-0.6}$, 说明了格里菲斯奇异性中动

力学临界指数发散行为的普适性.

对实验现象进行总结, 得到一张离子电压调控的二维晶体超导体在低温和较强磁场下的量子相图, 如图 25(c) 所示, 在低温和低磁场处 (蓝色) 系统为量子金属态, 其特征为量子涨落引起涡旋蠕动导致有限电阻. 低温高磁场下 (黄色) 系统为量子格里菲斯态, 即由于系统中少量的缺陷使得系统中出现了弛豫时间和尺度都趋于无穷的超导区域和非超导区域的稳定分离, 并最终造成格里菲斯奇异性 (图 25(a)). 在低磁场逐渐增加温度 (玫红), 将得到热涨落激发导致涡旋蠕动产生有限电阻 (图 25(b)) [154]; 进一步增加温度 (粉色), 热涨落

图 25 (网络版彩图) (a) 量子格里菲斯态的示意图. (b) 量子金属态的示意图. (c) 离子电压调控的二维晶体超导体在低温和磁场下的量子相图. 在低温和低磁场处(蓝色)系统为量子金属态, 低温高磁场下(黄色)系统为量子格里菲斯态(a); 在低磁场下 T_{BKT} 温度附近(玫红), 热涨落激发导致涡旋蠕动, 产生有限电阻的涡旋晶格态(b)^[154]; 在低磁场下进一步增加温度(粉色), 系统将变为涡旋液体. 引自文献[113]

Figure 25 (Color online) (a) The diagram of quantum Griffiths state; (b) the diagram of quantum metal state; (c) the quantum phase diagram of ion-gated 2D crystalline superconductors. In low temperature and low magnetic field (blue) the system is in the quantum metal state, while in low temperature and high magnetic field (yellow) it changes to the quantum Griffiths state as shown in (a). Around T_{BKT} in low magnetic field (rose), the system manifests the crystal vortex state (b) with finite resistance caused by thermo-activated vortex creeping^[154]. By increasing the temperature the system turns into the vortex liquid state. From Ref. [113].

激发使得涡旋晶格融化, 变为涡旋液体. 再升温系统将失去超导特性, 成为弱局域金属.

格里菲斯奇异性在量子金属-金属相变中的发现, 扩大了其在二维超导体中的适用范围, 还给出了较为完整的二维超导在低温和磁场下的相图和对应的物理图像, 为二维超导体系统的理解做出了贡献.

4 总结和展望

4.1 FeSe超导薄膜

本文第一部分简要回顾了FeSe/STO高温超导体的实验研究进展, 包括超导的发现验证、超导特性的研究和可能的超导机理. 目前主流的看法认为, 是STO表面的氧原子声子模以及从Ti-O面向FeSe层的电荷转移共同贡献了这种高温超导.

当前主要的原位沉积Si/FeTe层保护的模式, 可以使得FeSe薄膜的超导特性在大气环境中存活一定时期. 探索更合适的保护层维持FeSe薄膜良好的超导特

性是FeSe薄膜走向应用的关键. 有相关研究提出STO层和FeSe层交互堆叠^[61]的超晶格材料方案, 有望进一步推动其在工业领域的应用.

有研究表明在FeSe/STO表面的边界处可能会出现拓扑表面态^[155], 并且理论计算和ARPES实验都在能带结构中揭示了Dirac锥型的结构^[156-159]. 一旦在FeSe/STO体系中实现了稳定的可以用于拓扑量子计算的马约拉纳零能模, 会对于拓扑量子计算器件的实现带来很大的突破^[160,161]. 因为FeSe/STO是一种高温超导体, 相对低温超导体有很大优势, 譬如对器件的制冷要求低、放大信噪比等. 在一般超导体的磁通量子之中存在一种平庸的准粒子态(Caroli-de Gennes-Matricon束缚态)^[162], 其能量尺度为 Δ^2/E_F . 高温超导体的能隙较大, 这种平庸的准粒子态可以在能量上很好地和马约拉纳零能模区分开, 有利于拓扑量子比特的确认和编织.

4.2 量子格里菲斯奇异性

相变是物理学中非常重要的现象, 对于物质科学

和生命科学都有重要意义. 本部分先简单介绍了历史上处理相变点临界现象的理论工具, 特别是临界指数的普遍性和标度不变性, 并介绍了量子相变与经典相变的区别和联系, 即可以把量子体系的虚时间轴等价于经典体系的一个几何维度. 随后, 重点介绍了一种违反标度不变性的现象——格里菲斯奇异性, 其标志是在接近临界点时动力学临界指数不是常数而是呈幂函数发散, 可由接近临界点空间的无序涨落引起. 作为一种超越朗道理论的新奇现象, 格里菲斯奇异性揭示了无序涨落和统计规律对系统在相变点处的渐进行为和动力学性质的深刻影响, 对我们进一步理解无序与物质相变的相互作用意义重大. 经过近50年来的理论发展, 格里菲斯奇异性已应用到量子相变, 被称为量子格里菲斯奇异性. 本文进一步回顾了首次在二维体系和超导体中观测到的量子格里菲斯奇异性实验(3个原子层厚的单晶Ga薄膜), 以及该发现在LAO-STO

二维界面、NbSe₂单原胞层、MoS₂和ZrNCl中的进一步实验证实, 加深了我们对于二维超导中的量子相变的理解.

通过对物质在临界相变点的研究, 我们可以探索物质在一些非平衡动力学态下的普适物理规律. 而量子相变, 作为一种反映物质本征性质而非热激发导致的相变, 由于其要求高的晶体质量和极低的温度, 还有广阔的研究前景待物理学家去发现.

总之, 二维晶体中的FeSe/STO界面高温超导和量子格里菲斯奇异性的发现已发展成为当前物质科学领域的重要研究方向, 为最终理解高温超导机理和深入探索量子相变提供了重要的平台. 近年来随着拓扑量子计算的需求, 拓扑超导的研究逐渐成为国际前沿. 可以预见, 基于二维晶体, 在高温超导中对拓扑超导的探索, 以及在拓扑超导中对量子相变的观测, 必将成为新的研究热点.

致谢 感谢成文过程之中刘超飞, 陈澄, 刘易, 邢颖, 刘海文等人的有益探讨和帮助.

参考文献

- Mermin N D, Wagner H. Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic heisenberg models. *Phys Rev Lett*, 1966, 17: 1133–1136
- Shalnikov A. Superconducting thin films. *Nature*, 1938, 142: 74
- Reyren N, Thiel S, Caviglia A D, et al. Superconducting interfaces between insulating oxides. *Science*, 2007, 317: 1196–1199
- Gozar A, Logvenov G, Kourkoutis L F, et al. High-temperature interface superconductivity between metallic and insulating copper oxides. *Nature*, 2008, 455: 782–785, arXiv: 0810.1890
- Xing Y, Zhang H M, Fu H L, et al. Quantum Griffiths singularity of superconductor-metal transition in Ga thin films. *Science*, 2015, 350: 542–545
- Griffiths R B. Nonanalytic behavior above the critical point in a random ising ferromagnet. *Phys Rev Lett*, 1969, 23: 17–19
- Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, et al. Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO₃. *Chin Phys Lett*, 2012, 29: 037402, arXiv: 1201.5694
- He S, He J, Zhang W, et al. Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65 K in single-layer FeSe films. *Nat Mater*, 2013, 12: 605–610, arXiv: 1207.6823
- Tan S, Zhang Y, Xia M, et al. Interface-induced superconductivity and strain-dependent spin density waves in FeSe/SrTiO₃ thin films. *Nat Mater*, 2013, 12: 634–640, arXiv: 1301.2748
- Xing Y, Wang J. Direct evidence of high temperature superconductivity in one-unit-cell FeSe films on SrTiO₃ substrate by transport and magnetization measurements. *Chin Phys B*, 2015, 24: 117404
- Bednorz J G, Müller K A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z Phys B-Condens Matter*, 1986, 64: 189–193
- Mann A. High-temperature superconductivity at 25: Still in suspense. *Nature*, 2011, 475: 280–282
- Wu M K, Ashburn J R, Torng C J, et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 908–910

- 14 Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3296–3297
- 15 Chen X H, Wu T, Wu G, et al. Superconductivity at 43 K in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Nature*, 2008, 453: 761–762, arXiv: [0803.3603](#)
- 16 Chen G F, Li Z, Wu D, et al. Superconductivity at 41 K and its competition with spin-density-wave instability in layered $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 247002, arXiv: [0803.3790](#)
- 17 Ren Z A, Lu W, Yang J, et al. Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$. *Chin Phys Lett*, 2008, 25: 2215–2216
- 18 Wang C, Li L, Chi S, et al. Thorium-doping-induced superconductivity up to 56 K in $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$. *Europhys Lett*, 2008, 83: 67006, arXiv: [0804.4290](#)
- 19 Rotter M, Tegel M, Johrendt D. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 107006, arXiv: [0805.4630](#)
- 20 Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, et al. Superconductivity in the PbO-type structure-FeSe. *Proc Natl Acad Sci*, 2008, 105: 14262–14264
- 21 McQueen T M, Huang Q, Ksenofontov V, et al. Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$. *Phys Rev B*, 2009, 79: 014522, arXiv: [0811.1613](#)
- 22 Chen W, Zeng C, Kaxiras E, et al. Dual role of Fe dopants in enhancing stability and charge transfer in $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$. *Phys Rev B*, 2016, 93: 064517
- 23 Lu X F, Wang N Z, Wu H, et al. Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$. *Nat Mater*, 2015, 14: 325–329
- 24 Guo J, Jin S, Wang G, et al. Superconductivity in the iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$). *Phys Rev B*, 2010, 82: 180520, arXiv: [1012.2924](#)
- 25 Sun L, Chen X J, Guo J, et al. Re-emerging superconductivity at 48 kelvin in iron chalcogenides. *Nature*, 2012, 483: 67–69, arXiv: [1110.2600](#)
- 26 Song C L, Wang Y L, Jiang Y P, et al. Molecular-beam epitaxy and robust superconductivity of stoichiometric FeSe crystalline films on bilayer graphene. *Phys Rev B*, 2011, 84: 020503
- 27 Song C L, Wang Y L, Cheng P, et al. Direct observation of nodes and twofold symmetry in FeSe superconductor. *Science*, 2011, 332: 1410–1413
- 28 Simonin J. Surface term in the superconductive Ginzburg-Landau free energy: Application to thin films. *Phys Rev B*, 1986, 33: 7830–7832
- 29 Zhang W H, Sun Y, Zhang J S, et al. Direct observation of high-temperature superconductivity in one-unit-cell FeSe films. *Chin Phys Lett*, 2014, 31: 017401, arXiv: [1311.5370](#)
- 30 Xie X. The thinnest high-temperature superconductor. *Nat Sci Rev*, 2014, 1: 324–325
- 31 Ge J F, Liu Z L, Gao C L, et al. Development of micro-four-point probe in a scanning tunneling microscope for *in situ* electrical transport measurement. *Rev Sci Instrum*, 2015, 86: 053903
- 32 Ge J F, Liu Z L, Liu C, et al. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO_3 . *Nat Mater*, 2015, 14: 285–289, arXiv: [1406.3435](#)
- 33 Nestler T, Potzger K, Stöcker H, et al. Increased cubic-tetragonal phase transition temperature and resistivity hysteresis of surface vacuum annealed SrTiO_3 . *Appl Phys A*, 2011, 105: 103–109
- 34 Ma F, Ji W, Hu J, et al. First-principles calculations of the electronic structure of tetragonal α -FeTe and α -FeSe crystals: Evidence for a bicollinear antiferromagnetic order. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 177003
- 35 Bao W, Qiu Y, Huang Q, et al. Tunable $(\delta\pi, \delta\pi)$ -type antiferromagnetic order in α -Fe(Te,Se) superconductors. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 247001
- 36 Liu T J, Hu J, Qian B, et al. From $(\pi, 0)$ magnetic order to superconductivity with (π, π) magnetic resonance in $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$. *Nat Mater*, 2010, 9: 718–720, arXiv: [1003.5647](#)
- 37 Glasbrenner J K, Mazin I I, Jeschke H O, et al. Effect of magnetic frustration on nematicity and superconductivity in iron chalcogenides. *Nat Phys*, 2015, 11: 953–958, arXiv: [1501.04946](#)
- 38 Wang F, Kivelson S A, Lee D H. Nematicity and quantum paramagnetism in FeSe. *Nat Phys*, 2015, 11: 959–963, arXiv: [1501.00844](#)
- 39 Liu X, Liu D, Zhang W, et al. Dichotomy of the electronic structure and superconductivity between single-layer and double-layer FeSe/ SrTiO_3 films. *Nat Commun*, 2014, 5: 5047, arXiv: [1402.1400](#)
- 40 Sun Y, Zhang W, Xing Y, et al. High temperature superconducting FeSe films on SrTiO_3 substrates. *Sci Rep*, 2014, 4: 6040, arXiv: [1404.3464](#)
- 41 Lei H, Hu R, Petrovic C. Critical fields, thermally activated transport, and critical current density of β -FeSe single crystals. *Phys Rev B*, 2011, 84: 014520, arXiv: [1108.0407](#)

- 42 Mermin N D. Crystalline order in two dimensions. *Phys Rev*, 1968, 176: 250–254
- 43 Hohenberg P C. Existence of long-range order in one and two dimensions. *Phys Rev*, 1967, 158: 383–386
- 44 Kosterlitz J M, Thouless D J. Long range order and metastability in two dimensional solids and superfluids. (Application of dislocation theory). *J Phys C-Solid State Phys*, 2001, 5: L124–L126
- 45 Xing Y, Sun Y, Singh M, et al. Electronic transport properties of topological insulator films and low dimensional superconductors. *Front Phys*, 2013, 8: 491–508, arXiv: [1310.7405](#)
- 46 Zhang X, Liu C F, Wang J. Recent experimental progress in low-dimensional superconductors (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2015, 64: 0217405 [张玺, 刘超飞, 王健. 低维超导的实验进展. *物理学报*, 2015, 64: 0217405]
- 47 Xing Y, Sun Y, Zhao Y F, et al. Electronic transport properties of topological insulators and low dimensional superconductors (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2013, 43: 1151–1175 [邢颖, 孙祎, 赵弇斐, 等. 拓扑绝缘体与低维超导体的电输运特性. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2013, 43: 1151–1175]
- 48 Wang J, Liu C F. Topological superconductors and Majorana fermions (in Chinese). *J Shandong Univ (Nat Sci)*, 2016, 51: 1–10 [王健, 刘超飞. 拓扑超导体和马约拉纳费米子. *山东大学学报(理学版)*, 2016, 51: 1–10]
- 49 Singh M, Sun Y, Wang J. Superconductivity in nanoscale systems. In: *Superconductors-Properties, Technology, and Applications*. Rijeka: InTech, 2012. 105–136
- 50 Gabay M, Kapitulnik A. Vortex-antivortex crystallization in thin superconducting and superfluid films. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 2138–2141
- 51 Halperin B I, Nelson D R. Resistive transition in superconducting films. *J Low Temp Phys*, 1979, 36: 599–616
- 52 Bang J, Li Z, Sun Y Y, et al. Atomic and electronic structures of single-layer FeSe on SrTiO₃ (001): The role of oxygen deficiency. *Phys Rev B*, 2013, 87: 220503
- 53 Shimojima T, Suzuki Y, Sonobe T, et al. Lifting of xz/yz orbital degeneracy at the structural transition in detwinned FeSe. *Phys Rev B*, 2014, 90: 121111, arXiv: [1407.1418](#)
- 54 Nakayama K, Miyata Y, Phan G N, et al. Reconstruction of band structure induced by electronic nematicity in an FeSe superconductor. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 237001, arXiv: [1404.0857](#)
- 55 Watson M D, Kim T K, Haghighirad A A, et al. Emergence of the nematic electronic state in FeSe. *Phys Rev B*, 2015, 91: 155106, arXiv: [1502.02917](#)
- 56 Zhang P, Qian T, Richard P, et al. Observation of two distinct d_{xz} / d_{yz} band splittings in FeSe. *Phys Rev B*, 2015, 91: 214503
- 57 Liu D, Zhang W, Mou D, et al. Electronic origin of high-temperature superconductivity in single-layer FeSe superconductor. *Nat Commun*, 2012, 3: 931, arXiv: [1202.5849](#)
- 58 Zhou G, Zhang D, Liu C, et al. Interface induced high temperature superconductivity in single unit-cell FeSe on SrTiO₃ (110). *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 202603, arXiv: [1512.01948](#)
- 59 Lee J J, Schmitt F T, Moore R G, et al. Interfacial mode coupling as the origin of the enhancement of T_c in FeSe films on SrTiO₃. *Nature*, 2014, 515: 245–248, arXiv: [1312.2633](#)
- 60 Choudhury N, Walter E J, Kolesnikov A I, et al. Large phonon band gap in O_3 and the vibrational signatures of ferroelectricity in AO_3 perovskites: First-principles lattice dynamics and inelastic neutron scattering. *Phys Rev B*, 2008, 77: 134111, arXiv: [0803.1729](#)
- 61 Lee D H. What makes the T_c of FeSe/SrTiO₃ so high? *Chin Phys B*, 2015, 24: 117405
- 62 Zhang W, Li Z, Li F, et al. Interface charge doping effects on superconductivity of single-unit-cell FeSe films on SrTiO₃ substrates. *Phys Rev B*, 2014, 89: 060506
- 63 Shiogai J, Ito Y, Mitsuhashi T, et al. Electric-field-induced superconductivity in electrochemically etched ultrathin FeSe films on SrTiO₃ and MgO. *Nat Phys*, 2016, 12: 42–46, arXiv: [1510.00175](#)
- 64 Ye J T, Zhang Y J, Akashi R, et al. Superconducting dome in a gate-tuned band insulator. *Science*, 2012, 338: 1193–1196
- 65 Lei B, Cui J H, Xiang Z J, et al. Evolution of high-temperature superconductivity from a low- T_c phase tuned by carrier concentration in FeSe thin flakes. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 077002, arXiv: [1509.00620](#)
- 66 Hanzawa K, Sato H, Hiramatsu H, et al. Electric field-induced superconducting transition of insulating FeSe thin film at 35 K. *Proc Natl Acad Sci*, 2016, 113: 3986–3990, arXiv: [1508.07689](#)
- 67 Miyata Y, Nakayama K, Sugawara K, et al. High-temperature superconductivity in potassium-coated multilayer FeSe thin films. *Nat Mater*, 2015, 14: 775–779

- 68 Tang C, Liu C, Zhou G, et al. Interface-enhanced electron-phonon coupling and high-temperature superconductivity in potassium-coated ultrathin FeSe films on SrTiO₃. *Phys Rev B*, 2016, 93: 020507, arXiv: [1508.06368](#)
- 69 Song C L, Zhang H M, Zhong Y, et al. Observation of double-dome superconductivity in potassium-doped FeSe thin films. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 157001, arXiv: [1511.02007](#)
- 70 Zhang W H, Liu X, Wen C H P, et al. Effects of surface electron doping and substrate on the superconductivity of epitaxial FeSe films. *Nano Lett*, 2016, 16: 1969–1973
- 71 Ye Z R, Zhang C F, Ning H L, et al. Simultaneous emergence of superconductivity, inter-pocket scattering and nematic fluctuation in potassium-coated FeSe superconductor. *Physics*, 2015. , arXiv: [2015arXiv151202526Y](#)
- 72 Wen C H P, Xu H C, Chen C, et al. Anomalous correlation effects and unique phase diagram of electron-doped FeSe revealed by photoemission spectroscopy. *Nat Commun*, 2016, 7: 10840, arXiv: [1508.05848](#)
- 73 Zhao L, Liang A, Yuan D, et al. Common electronic origin of superconductivity in (Li,Fe)OHFeSe bulk superconductor and single-layer FeSe/SrTiO₃ films. *Nat Commun*, 2016, 7: 10608, arXiv: [1505.06361](#)
- 74 Niu X H, Peng R, Xu H C, et al. Surface electronic structure and isotropic superconducting gap in (Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe. *Phys Rev B*, 2015, 92: 060504, arXiv: [1506.02825](#)
- 75 Du Z, Yang X, Lin H, et al. Scrutinizing the double superconducting gaps and strong coupling pairing in (Li_{1-x}Fe_x)OHFeSe. *Nat Commun*, 2016, 7: 10565
- 76 Yan Y J, Zhang W H, Ren M Q, et al. Surface electronic structure and evidence of plain s-wave superconductivity in (Li_{0.8}Fe_{0.2}). *Phys Rev B*, 2016, 94: 134502, arXiv: [1507.02577](#)
- 77 He J, Liu X, Zhang W, et al. Electronic evidence of an insulator-superconductor crossover in single-layer FeSe/SrTiO₃ films. *Proc Natl Acad Sci*, 2014, 111: 18501–18506, arXiv: [1401.7115](#)
- 78 Wang Q, Zhang W, Zhang Z, et al. Thickness dependence of superconductivity and superconductor–insulator transition in ultrathin FeSe films on SrTiO₃ (001) substrate. *2D Mater*, 2015, 2: 044012, arXiv: [1507.08431](#)
- 79 Peng R, Xu H C, Tan S Y, et al. Tuning the band structure and superconductivity in single-layer FeSe by interface engineering. *Nat Commun*, 2014, 5: 5044
- 80 Ding H, Lv Y F, Zhao K, et al. High-temperature superconductivity in single-unit-cell FeSe films on anatase TiO₂(001). *Phys Rev Lett*, 2016, 117: 067001, arXiv: [1603.00999](#)
- 81 Wang Z, Liu C, Liu Y, et al. High-temperature superconductivity in one-unit-cell FeSe films. *J Phys-Condens Matter*, 2017, 29: 153001, arXiv: [1701.06855](#)
- 82 Huang Z C, Pu Y J, Xu H C, et al. Electronic structure and superconductivity of single-layer FeSe on Nb:SrTiO₃/LaAlO₃ with varied tensile strain. *2D Mater*, 2016, 3: 014005
- 83 Peng R, Shen X P, Xie X, et al. Measurement of an enhanced superconducting phase and a pronounced anisotropy of the energy gap of a strained FeSe single layer in FeSe/Nb:SrTiO₃/KTaO₃ heterostructures using photoemission spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 107001
- 84 Cao H Y, Tan S, Xiang H, et al. Interfacial effects on the spin density wave in FeSe/SrTiO₃ thin films. *Phys Rev B*, 2014, 89: 014501, arXiv: [1310.4024](#)
- 85 Li W, Zhang Y, Deng P, et al. Stripes developed at the strong limit of nematicity in FeSe film. *Nat Phys*, 2017, 13: 957–961
- 86 Hirschfeld P J, Altenfeld D, Eremin I, et al. Robust determination of the superconducting gap sign structure via quasiparticle interference. *Phys Rev B*, 2015, 92: 184513
- 87 Hirschfeld P J, Korshunov M M, Mazin I I. Gap symmetry and structure of Fe-based superconductors. *Rep Prog Phys*, 2011, 74: 124508, arXiv: [1106.3712](#)
- 88 Huang D, Hoffman J E. Monolayer FeSe on SrTiO₃. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2017, 8: 311–336, arXiv: [1703.09306](#)
- 89 Zhang Y, Lee J J, Moore R G, et al. Superconducting gap anisotropy in monolayer FeSe thin film. *Phys Rev Lett*, 2016, 117: 117001, arXiv: [1512.06322](#)
- 90 Fan Q, Zhang W H, Liu X, et al. Plain s-wave superconductivity in single-layer FeSe on SrTiO₃ probed by scanning tunnelling microscopy. *Nat Phys*, 2015, 11: 946–952, arXiv: [1504.02185](#)
- 91 Haviland D B, Liu Y, Goldman A M. Onset of superconductivity in the two-dimensional limit. *Phys Rev Lett*, 1989, 62: 2180–2183
- 92 Shen S, Xing Y, Wang P, et al. Observation of quantum Griffiths singularity and ferromagnetism at the superconducting LaAlO₃/SrTiO₃(110)

- interface. *Phys Rev B*, 2016, 94: 144517, arXiv: [1603.01011](#)
- 93 Sherman D, Pracht U S, Gorshunov B, et al. The Higgs mode in disordered superconductors close to a quantum phase transition. *Nat Phys*, 2015, 11: 188–192, arXiv: [1412.0068](#)
- 94 Brinkman A, Huijben M, van Zalk M, et al. Magnetic effects at the interface between non-magnetic oxides. *Nat Mater*, 2007, 6: 493–496
- 95 Bert J A, Kalisky B, Bell C, et al. Direct imaging of the coexistence of ferromagnetism and superconductivity at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface. *Nat Phys*, 2011, 7: 767–771, arXiv: [1108.3150](#)
- 96 Dikin D A, Mehta M, Bark C W, et al. Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in two dimensions. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 056802, arXiv: [1103.4006](#)
- 97 Li L, Richter C, Mannhart J, et al. Coexistence of magnetic order and two-dimensional superconductivity at $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces. *Nat Phys*, 2011, 7: 762–766, arXiv: [1105.0235](#)
- 98 Wang Q, Zhang W, Chen W, et al. Spin fluctuation induced linear magnetoresistance in ultrathin superconducting FeSe films. *2D Mater*, 2017, 4: 034004, arXiv: [1704.01005](#)
- 99 Herbut I. A Modern Approach to Critical Phenomena. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. Chapter 3, Chapter 8
- 100 Fisher M E. The renormalization group in the theory of critical behavior. *Rev Mod Phys*, 1974, 46: 597–616
- 101 Vojta T. Rare region effects at classical, quantum and nonequilibrium phase transitions. *J Phys A-Math Gen*, 2006, 39: R143–R205
- 102 Harris A B. Effect of random defects on the critical behaviour of Ising models. *J Phys C-Solid State Phys*, 1974, 7: 1671–1692
- 103 Sachdev S. Quantum Phase Transitions. John Wiley & Sons, Ltd., 2007
- 104 Fisher D S. Random transverse field Ising spin chains. *Phys Rev Lett*, 1992, 69: 534–537
- 105 Fisher D S. Critical behavior of random transverse-field Ising spin chains. *Phys Rev B*, 1995, 51: 6411–6461
- 106 McCoy B M. Incompleteness of the critical exponent description for ferromagnetic systems containing random impurities. *Phys Rev Lett*, 1969, 23: 383–386
- 107 Steppke A, Kchler R, Lausberg S, et al. Ferromagnetic quantum critical point in the heavy-fermion metal $\text{YbNi}_4(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)_2$. *Science*, 2013, 339: 933–936
- 108 de Andrade M C, Chau R, Dickey R P, et al. Evidence for a common physical description of non-Fermi-liquid behavior in chemically substituted f -electron systems. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 5620–5623
- 109 Neto A H C, Castilla G, Jones B A. Non-fermi liquid behavior and Griffiths phase in f -electron compounds. *Phys Rev Lett*, 1998, 81: 3531–3534
- 110 Ubaid-Kassis S, Vojta T, Schroeder A. Quantum Griffiths phase in the weak itinerant ferromagnetic alloy $\text{Ni}_{1-x}\text{V}_x$. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 066402, arXiv: [0912.1146](#)
- 111 Salamon M B, Lin P, Chun S H. Colossal magnetoresistance is a griffiths singularity. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 197203
- 112 Xing Y, Zhao K, Shan P, et al. Ising superconductivity and quantum phase transition in macro-size monolayer NbSe_2 . *Nano Lett*, 2017, 17: 6802–6807, arXiv: [1707.05473](#)
- 113 Saito Y, Nojima T, Iwasa Y. Quantum phase transitions in highly crystalline two-dimensional superconductors. *Nat Commun*, 2018, 9: 778, arXiv: [1804.07218](#)
- 114 Landau L D. Broken symmetry and phase transitions. *Phys Z Sowjetunion*, 1937, 11: 26
- 115 Landau L D. On the theory of phase transitions. *Ukr J Phys*, 1937, 11: 19–32
- 116 Landau L D. Zur theorie der phasenumwandlungen II. *Phys Z Sowjetunion*, 1937, 11: 26–35
- 117 Ginzburg V L. Some remarks on phase transitions of the second kind and the microscopic theory of ferroelectric materials. *Soviet Phys-Solid State*, 1961, 2: 1824–1834
- 118 Wilson K G, Kogut J. The renormalization group and the ϵ expansion. *Phys Rep*, 1974, 12: 75–199
- 119 Goldman A M. Superconductor-insulator transitions of quench-condensed films. *Low Temp Phys*, 2010, 36: 884–892
- 120 Vojta T, Hoyos J A. Criticality and Quenched disorder: Harris criterion versus rare regions. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 075702
- 121 Del Maestro A, Rosenow B, Mller M, et al. Infinite randomness fixed point of the superconductor-metal quantum phase transition. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 035701, arXiv: [0802.3900](#)
- 122 Biscaras J, Bergeal N, Hurand S, et al. Multiple quantum criticality in a two-dimensional superconductor. *Nat Mater*, 2013, 12: 542–548
- 123 Sondhi S L, Girvin S M, Carini J P, et al. Continuous quantum phase transitions. *Rev Mod Phys*, 1997, 69: 315–333

- 124 Belitz D, Kirkpatrick T R. The Anderson-Mott transition. *Rev Mod Phys*, 1994, 66: 261–380
- 125 Chakravarty S, Ingold G L, Kivelson S, et al. Onset of global phase coherence in Josephson-Junction arrays: A dissipative phase transition. *Phys Rev Lett*, 1986, 56: 2303–2306
- 126 Chakravarty S, Halperin B I, Nelson D R. Two-dimensional quantum Heisenberg antiferromagnet at low temperatures. *Phys Rev B*, 1989, 39: 2344–2371
- 127 Weichman P B. Crossover scaling in a dilute bose superfluid near zero temperature. *Phys Rev B*, 1988, 38: 8739–8759
- 128 Weichman P B, Kim K. Dimensionality expansion for the dirty-boson problem. *Phys Rev B*, 1989, 40: 813–816
- 129 Herbut I F. Quantum critical points with the coulomb interaction and the dynamical exponent: When and why $z=1$. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 137004
- 130 Vojta T, Farquhar A, Mast J. Infinite-randomness critical point in the two-dimensional disordered contact process. *Phys Rev E*, 2009, 79: 011111, arXiv: [0810.1569](#)
- 131 Werthamer N R, Helfand E, Hohenberg P C. Temperature and purity dependence of the superconducting critical field, H_{c2} . III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects. *Phys Rev*, 1966, 147: 295–302
- 132 Mehta M M, Dikin D A, Bark C W, et al. Magnetic field tuned superconductor-to-insulator transition at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface. *Phys Rev B*, 2014, 90: 100506, arXiv: [1309.3612](#)
- 133 Ohtomo A, Hwang H Y. A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface. *Nature*, 2004, 427: 423–426
- 134 Salamon M B, Chun S H. Griffiths singularities and magnetoresistive manganites. *Phys Rev B*, 2003, 68: 014411
- 135 Galitski V M, Kaminski A, Das Sarma S. Griffiths phase in diluted magnetic semiconductors. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 177203
- 136 Chan P Y, Goldenfeld N, Salamon M. Critical behavior of Griffiths ferromagnets. *Phys Rev Lett*, 2006, 97: 137201; Caroli C, De Gennes P G, Matricon J. Bound Fermion states on a vortex line in a type II superconductor. *Phys Lett*, 1964, 9: 307–309
- 137 Caviglia A D, Gariglio S, Reyren N, et al. Electric field control of the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface ground state. *Nature*, 2008, 456: 624–627, arXiv: [0807.0585](#)
- 138 Han Y L, Shen S C, You J, et al. Two-dimensional superconductivity at (110) $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ interfaces. *Appl Phys Lett*, 2014, 105: 192603
- 139 Xi X, Wang Z, Zhao W, et al. Ising pairing in superconducting NbSe_2 atomic layers. *Nat Phys*, 2016, 12: 139–143, arXiv: [1507.08731](#)
- 140 Xi X, Zhao L, Wang Z, et al. Strongly enhanced charge-density-wave order in monolayer NbSe_2 . *Nat Nanotech*, 2015, 10: 765–769, arXiv: [1507.05595](#)
- 141 Ugeda M M, Bradley A J, Zhang Y, et al. Characterization of collective ground states in single-layer NbSe_2 . *Nat Phys*, 2016, 12: 92–97, arXiv: [1506.08460](#)
- 142 Cao Y, Mishchenko A, Yu G L, et al. Quality heterostructures from two-dimensional crystals unstable in air by their assembly in inert atmosphere. *Nano Lett*, 2015, 15: 4914–4921, arXiv: [1502.03755](#)
- 143 Ephron D, Yazdani A, Kapitulnik A, et al. Observation of quantum dissipation in the vortex state of a highly disordered superconducting thin film. *Phys Rev Lett*, 1996, 76: 1529–1532
- 144 Saito Y, Kasahara Y, Ye J, et al. Metallic ground state in an ion-gated two-dimensional superconductor. *Science*, 2015, 350: 409–413, arXiv: [1511.03266](#)
- 145 Saito Y, Nojima T, Iwasa Y. Highly crystalline 2D superconductors. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 16094, arXiv: [1703.03541](#)
- 146 Saito Y, Nakamura Y, Bahramy M S, et al. Superconductivity protected by spin-valley locking in ion-gated MoS_2 . *Nat Phys*, 2016, 12: 144–149, arXiv: [1506.04146](#)
- 147 Spivak B, Oreto P, Kivelson S A. Theory of quantum metal to superconductor transitions in highly conducting systems. *Phys Rev B*, 2008, 77: 214523, arXiv: [0803.2902](#)
- 148 Christiansen C, Hernandez L M, Goldman A M. Evidence of collective charge behavior in the insulating state of ultrathin films of superconducting metals. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 037004
- 149 Qin Y, Vicente C L, Yoon J. Magnetically induced metallic phase in superconducting tantalum films. *Phys Rev B*, 2006, 73: 100505
- 150 Steiner M A, Breznay N P, Kapitulnik A. Approach to a superconductor-to-Bose-insulator transition in disordered films. *Phys Rev B*, 2008, 77: 212501, arXiv: [0710.1822](#)
- 151 Lu J M, Zheliuk O, Leermakers I, et al. Evidence for two-dimensional Ising superconductivity in gated MoS_2 . *Science*, 2015, 350: 1353–1357, arXiv: [1506.07620](#)

- 152 Matetskiy A V, Ichinokura S, Bondarenko L V, et al. Two-dimensional superconductor with a giant rashba effect: One-atom-layer Tl-Pb compound on Si(111). *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 147003
- 153 Ullah S, Dorsey A T. Critical fluctuations in high-temperature superconductors and the Ettingshausen effect. *Phys Rev Lett*, 1990, 65: 2066–2069
- 154 Aslamasov L G, Larkin A I. The influence of fluctuation pairing of electrons on the conductivity of normal metal. *Phys Lett A*, 1968, 26: 238–239
- 155 Wang Z F, Zhang H, Liu D, et al. Topological edge states in a high-temperature superconductor FeSe/SrTiO₃(001) film. *Nat Mater*, 2016, 15: 968–973
- 156 Hao N, Hu J. Topological phases in the single-layer FeSe. *Phys Rev X*, 2014, 4: 031053, arXiv: 1403.4740
- 157 Cao H Y, Chen S, Xiang H, et al. Antiferromagnetic ground state with pair-checkerboard order in FeSe. *Phys Rev B*, 2015, 91: 020504, arXiv: 1407.7145
- 158 Hao N, Shen S Q. Topological superconducting states in monolayer FeSe/SrTiO₃. *Phys Rev B*, 2015, 92: 165104, arXiv: 1506.07345
- 159 Tan S Y, Fang Y, Xie D H, et al. Observation of Dirac cone band dispersions in FeSe thin films by photoemission spectroscopy. *Phys Rev B*, 2016, 93: 104513, arXiv: 1508.07458
- 160 Wilczek F. Majorana returns. *Nat Phys*, 2009, 5: 614–618
- 161 Ou Y X, Singh M, Wang J. Quantum transport in topological insulator hybrid structures—A combination of topological insulator and superconductor. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2012, 55: 2226–2236, arXiv: 1211.1832
- 162 Caroli C, De Gennes P G, Matricon J. Bound Fermion states on a vortex line in a type II superconductor. *Phys Lett*, 1964, 9: 307–309

High-temperature superconductivity and quantum Griffith singularity in two-dimensional crystal

YE ShuSen^{1†}, LI JiaChen^{1†} & WANG Jian^{1,2,3*}

¹ International Center for Quantum Materials, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China;

² Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100871, China;

³ CAS Center for Excellence in Topological Quantum Computation, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Superconductors have become one of the most important directions in condensed matter physics and materials science due to their unique properties including zero-resistance and perfect diamagnetism. With the development of the fabrication technique of two-dimensional (2D) single crystals, 2D superconductors have recently come to be a new research frontier, in which novel physics phenomena, such as high-temperature superconductivity and quantum phase transitions, have emerged and received wide attention. In this article, we first briefly review the research background and basic properties of 2D superconductors. Then, focusing on two important classes of phenomena—high-temperature superconductivity and quantum phase transitions, the article is organized into two parts. In the first part, we introduce a typical example of high-temperature superconductivity in 2D systems, the ultrathin FeSe films grown on SrTiO₃ (STO) substrate, including the experimental properties and mechanism discussions. In the second part, as an example of quantum phase transitions in 2D systems, an overview of the theories and experiments of the newly-discovered quantum Griffiths singularity in 2D crystalline superconductors is given. In the end, we summary the high-temperature superconductivity and quantum Griffiths singularity in 2D crystals and provide an outlook of the future development in the relevant frontiers.

two-dimensional superconductor, high- T_c superconductivity, quantum phase transition, Griffiths singularity

PACS: 61.43.-j, 61.48.-c, 74.25.Dw, 73.20.At, 64.70.Tg, 64.60.Ht

doi: 10.1360/SSPMA2018-00100