点接触技术在拓扑材料研究中的应用

侯兴元^{1,2}, 陈根富², 郝宁³, 单磊^{1,2,4*}

1. 安徽大学物质科学与信息技术研究院, 信息材料与智能感知安徽省实验室, 合肥 230601;

2. 中国科学院物理研究所, 超导国家重点实验室, 北京 100190;

3. 中国科学院强磁场科学中心, 极端条件凝聚态物理安徽省重点实验室, 合肥 230031;

4. 安徽大学杂化材料结构与功能调控教育部重点实验室, 合肥 230601

*联系人, E-mail: lshan@ahu.edu.cn

收稿日期: 2020-10-25; 接受日期: 2020-12-29; 网络出版日期: 2021-03-17

国家自然科学基金(编号: 12074002, 11322432, 11674331, 11874417, 11804379)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2017YFA0302904, 2018YFA0305602, 2017YFA0303201, 2016YFA0300604)资助项目

摘要 点接触实验方法最早被用于研究固体材料中的元激发, 后来发展到研究超导/普通金属界面上的Andreev反射现象, 并利用这种现象探测超导序参量. 随着拓扑材料以及拓扑超导领域研究的兴起, 点接触实验方法在该领域也发挥了重要的作用. 最近几年, 点接触实验方法被用于在多种拓扑半金属材料表面诱导并探测超导信号, 使其应用范围得到了进一步拓展. 本文简要介绍了点接触的基本原理、利用点接触探测样品超导性质的方法以及点接触技术本身的发展, 简单回顾了点接触在拓扑超导候选材料中的研究, 最后介绍了点接触针尖诱导超导现象的发现以及进展.

关键词 点接触, Andreev反射, 拓扑半金属, 针尖诱导超导

PACS: 85.30.Hi, 74.45.+c, 47.27.Nz, 03.65.Vf, 74.62.Bf

1 引言

随着人们对大规模高速计算能力的不懈追求, 近年来半导体技术已经深入到纳米尺度, 摩尔定律濒临失效. 从集成电路的角度考虑, 微小尺度下电输运性质对器件的影响是一个重要的研究课题. 对于尺度远小于电子平均自由程的“微桥”或点接触, 人们发现可以从它的电导特性曲线中提取出电子与元激发耦合的谱函数^[1,2]. 之后, 普通金属与超导异质界面上Andreev

反射现象的观测使得点接触成为超导体物性探测的一种重要研究手段, 可以提供超导能隙的大小和配对称性的信息^[3,4]. 最近几年, 国内外多个课题组利用点接触在一些非超导拓扑材料表面探测到针尖诱导的超导信号, 可能为实现拓扑超导提供新的途径^[5]. 拓扑超导的重要特性之一就是它能够承载遵循非阿贝尔统计的Majorana准粒子, 可以用来构筑量子比特并实现编码, 进行量子容错计算^[6]. 依此构建的量子计算机的计算能力随着量子比特数的增加呈几何级数增长, 具备

引用格式: 侯兴元, 陈根富, 郝宁, 等. 点接触技术在拓扑材料研究中的应用. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2021, 51: 047407

Hou X Y, Chen G F, Hao N, et al. Applications of point-contact spectroscopy in the study of topological materials (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2021, 51: 047407, doi: 10.1360/SSPMA-2020-0420

远超经典计算机极限的强大并行运算能力, 是当前量子物理学家们梦寐以求的目标^[7,8]. 目前, 大家在越来越多的拓扑材料中成功诱导出了超导, 这可能暗示着某种普适物理机制的存在, 值得深入研究和探讨.

2 点接触

2.1 点接触的基本输运机制

电子在材料中运动时会受到杂质或缺陷的散射, 一般把电子在相继两次碰撞之间运动距离的平均值称为平均自由程(l), 根据散射类型可以分为弹性平均自由程(l_e)和非弹性平均自由程(l_i), $l = l_e + l_i$ ^[4]. 当两种材料接触形成界面时, 电子通过界面的行为会受到接触尺度和平均自由程等特征尺度的影响. 如图1所示, 根据接触面的尺度与电子平均自由程之间的相对关系, 电子的界面输运机制有很大的差异.

当接触面积的有效半径远小于电子平均自由程($a \ll l$)时, 电子像炮弹一样直接穿过零势垒的接触区域, 不发生任何散射, 这种情况称为弹道极限. Sharvin^[9]认为弹道极限下电子通过结区时被结区两端的电压 V 直接加速获得动能 eV , 由此会产生一个等效电流, 相应地可以给出结电阻的值:

$$R_s = \frac{4\rho l}{3\pi a^2}, \quad (1)$$

其中, ρ 为材料的电阻率. 在近自由电子近似下, $\rho l = \hbar k_F / ne^2$, 所以弹道极限下结电阻的大小与接触面

积成反比, 相应地, Sharvin电阻公式可以改写成如下形式:

$$R_s = \frac{4h}{e^2 k_F^2 a^2}. \quad (2)$$

当两种不同的金属互相接触时, Sharvin电阻与两种材料的参数都有关系, 需要用一个“重整化”的费米波矢代替上式中的 k_F :

$$R_s = \frac{2h}{e^2 \tau k_{F,\min}^2 a^2}, \quad (3)$$

其中, $\tau = 4v_{F,1}v_{F,2} / (v_{F,1} + v_{F,2})^2$, $k_{F,\min} = \min[k_{F,1}, k_{F,2}]$ 是两种金属中较小的费米波矢值. 考虑到界面处有限接触势垒的存在会导致电子通过接触区域的概率变小. 为了方便描述界面处的输运行为, 一般会简单地用一个高度为 H 的 δ 势来模拟界面有效势垒, 并以此引入一个无量纲的参数 Z 来表示有限势垒高度的大小($Z = H / \hbar v_F$), 那么准粒子在界面处的透射概率为 $1 / (1 + Z^2)$. 所以界面势垒的存在也导致了实际测量得到的接触电阻会比Sharvin电阻大一些, $R = (1 + Z^2)R_s$. 当接触势垒特别大时, 电子只能以量子隧穿的形式穿过界面, 隧穿电流的大小与材料的电子态密度直接相关, 扫描隧道显微镜(STM)就是利用真空作为势垒的局域电子态测量工具, 有关的信息可参考相关的文献资料^[10].

当接触面尺度远大于电子平均自由程($a \gg l$)时, 将出现另一种极端情况. 此时电子通过接触区域时发生非弹性散射, 类似于在材料中传导时的情况, 因此

图1 (网络版彩图)点接触界面输运示意图, 黑色实线表示两种金属之间的界面, 中间的通孔(半径为 a)是电子可以通过的区域, 即点接触区域. (a) 电子无散射通过接触区域的弹道机制($a \ll l_e$); (b) 电子在接触区域发生弹性碰撞的扩散机制($l_e < a < l_i$); (c) 电子在接触区域发生非弹性散射的热耗散机制($a \gg l_i$)

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of the conducting regimes in a point-contact. The black line indicates the interface between two metals, and the aperture with a radius of a denotes the point-contact where electrons can pass through. (a) Ballistic regime without any scattering in the contact area ($a \ll l_e$); (b) diffusive regime with only elastic scattering at the contact ($l_e < a < l_i$); (c) thermal regime with inelastic scattering at the contact ($a \gg l_i$).

电子在接触区域的行为与在材料中基本一致, 接触电阻主要由Maxwell电阻决定^[2]:

$$R_M = \frac{\rho}{2a}, \quad (4)$$

这种情况被称为Maxwell极限. 电子所获得的能量因非弹性散射而耗散, 导致接触区域局域温度升高

$$T_{\max}^2 = T_{\text{bath}}^2 + \frac{V^2}{4L}, \quad (5)$$

其中, T_{bath} 是基底温度, $T_{\max}$ 是接触区域的局域温度, L 是洛伦兹(Lorenz)数. 金属电阻率一般会随温度升高而增大, 受此影响, 点接触微分电导(dI/dV)曲线将可能表现出随偏压增大而向下弯的现象. 同时, 接触区域强烈的非弹性散射使得点接触电导谱失去能量分辨率. 当两种不同金属之间的点接触处于Maxwell极限时, 接触电阻可以写为

$$R_M = \frac{\rho_1 + \rho_2}{4a}. \quad (6)$$

当接触区的尺寸介于弹道极限和Maxwell极限之间时, 接触电阻可以用Wexler公式表示:

$$R = R_S + \Gamma(l/a)R_M, \quad (7)$$

即弹道极限和Maxwell极限下电阻贡献的混合^[11]. Maxwell电阻前面的系数 $\Gamma(l/a)$ 是一个随 l/a 的值缓慢变化的无量纲函数, 其量级为1. 当接触面积比较大时, 接触电阻以Maxwell电阻贡献为主, 反之则以Sharvin电阻贡献为主.

2.2 点接触的制备与测量

实验上实现点接触的方法有很多种, 比较常见的有采用镀膜方法实现的微孔点接触、使用针尖的针砧结和利用金属导电胶制备的软接触等, 另外还有断裂结和本征结等其他方法^[1]. 图2给出了前三种常用方法

的示意图, 其他点接触实现方式或较难制备, 或对测量数据的分析相对复杂, 这里不再介绍, 感兴趣的读者可以参考相关文献^[1].

Giaever^[12]利用致密的氧化铝薄膜作为中间势垒层, 首次制备出具有“三明治”结构的平面隧道结并观测到单电子隧道效应. 因为这项工作他与另外两位科学家分享了1973年的诺贝尔物理学奖. 如果减少薄膜的氧化时间, 氧化层会减薄并且经常会出现一些电学短路的微孔, 若微孔的孔径合适就可以实现点接触^[13]. 近些年随着微加工技术的发展, 还可以通过掩模光刻等方法人为控制接触区域尺寸来构造点接触. 例如, 利用微孔氧化铝陶瓷覆膜当作掩模板遮盖样品表面, 蒸镀金等金属以后可以形成纳米金属阵列, 除去氧化铝覆膜后用银胶将电极引出, 就可以测量金属纳米阵列与样品之间形成的点接触行为^[14]. 采用这些方法制备成功的点接触比较稳定, 也可能得到具有较高势垒的隧道结, 比较容易测定样品的超导能隙. Zhu等人^[15]尝试将平面隧道结放入静水压高压包中进行压力调控下的隧道谱测量, 为高压下的点接触测量提供了思路. 平面微孔点接触依赖氧化铝等势垒层的质量, 对样品表面平整度以及势垒层的厚度和氧化情况提出了比较苛刻的要求.

1977年, Jansen等人^[16]发展了针尖式的点接触电导谱仪, 使用机械装置精确控制金属针尖逼近样品形成点接触. 机械切削或者电化学腐蚀可以制备尖锐的针尖, 尖端曲率半径可以在几十纳米到几十微米的范围. 这种点接触测量系统便于原位调控和更换不同材质的针尖, 是目前使用最为广泛的点接触方法之一. 针尖的逼近精度是通过精密差分螺旋^[1]或更加精密的压电双晶梁^[1]、压电陶瓷驱动的精密位移台^[17,18]等装置来实现的. 此类装置的缺点是机械稳定性不易控制, 良好的接触一般需要针尖刺破样品表面的氧化层或退

图 2 (网络版彩图)三种常见的点接触实现方式. (a) 势垒层微孔点接触; (b) 针尖式点接触; (c) 导电银胶滴制备的软点接触
Figure 2 (Color online) Configurations for three common types of point-contacts. (a) An aperture in the barrier layer of a planar junction; (b) typical needle-anvil point-contact; (c) a “soft” point-contact prepared by a tiny spot of Ag paste.

化层, 此过程可能导致针尖变钝而偏离弹道机制; 另外, 针尖也会给样品带来微区压力甚至破坏样品表面, 应力敏感样品的测量结果可能失真^[19]. 针对这些问题, 近些年有研究者尝试进行超高真空的无损扫描点接触, 如果这种尝试能够成功, 它将极大地拓展点接触的研究和应用价值^[20].

后来发展的软点接触方法是利用导电金属胶(比如银胶)在样品表面制备一个微小的电极(20–100 μm), 代替针尖形成点接触, 通过导线引出接入测量系统^[21]. 这种软点接触的形成机制是, 金属导电胶中的有机稀释剂挥发后留下的金属纳米团簇与样品接触构成了微小的导电通道. 与针尖式的方法相比, 软点接触不会引入额外的应力, 热稳定性和机械稳定性也比较好. 有时可以利用低电压脉冲随机改变金属纳米团簇形成的微观导电通路, 这使得软点接触具有一定的调节能力; 其缺点是较难控制结电阻, 而且有些样品的物理性质可能会受到银胶中有机溶剂的影响. 软接触构型比较简单, 尺寸也容易控制, 比较适合与其他调控手段相结合, 例如最近Le等人^[22]实现了面内转角软点接触的测量, Zi等人^[23]将软点接触结置于小型的活塞式高压包中实现了压力调控的点接触研究. 与更多的调控手段相结合将是未来点接触技术的重要发展方向之一.

材料的电子平均自由程可以分布在几纳米到几十微米, 针尖式以及软点接触方法实现的表现接触面积通常大于这个尺度, 似乎很难满足弹道极限的条件, 但实际上这些方法都可能测量到比较理想的信号. 原因在于两种材料的实际接触情况较为复杂, 比如, 样品表面可能存在氧化层或退化层, 势垒层的微孔具有随机性, 金属针尖表面也可能存在氧化层等, 导电金属胶中的纳米金属团簇排布也是不可控的. 这些因素导致两种材料之间的表现接触面实际如图3所示, 由诸多并联的微小导电通路构成, 即所谓的“多通道”机

图 3 (网络版彩图)点接触多通道机制示意图^[24]

Figure 3 (Color online) Illustration of the multi-channel regime of a so-called point-contact ^[24].

制^[2,24]. 这些单个的导电通路孔径可以很小, 有可能满足弹道输运条件, 有助于得到理想的测量结果. 在分析点接触实验结果时, 某些情况下需要考虑多通道机制产生的影响.

点接触通常使用准四线法测量来尽量减小线路中串联电阻的干扰, 以保证所测量到的电压降主要发生在接触界面. 在测量 I - V 响应曲线时, 为了同时得到高质量的微分电导谱, 通常采用标准锁相技术, 也就是用锁相放大器在点接触结上施加一个微小的交流调制电流, 测量相应的一阶(或二阶)电压响应信号, 从而解决通过 I - V 曲线数值微分的结果噪声较大的问题.

2.3 元激发谱的点接触测量

在弹道极限下, 电子穿过接触区域后能量增大等效于另一侧材料的费米面扩展了 eV 的能量尺度, 之后电子发生非弹性散射才会逐渐失去这部分能量, 这是弹道极限下点接触电导谱具有能量分辨率的原因. 若电子通过界面后发生非弹性散射并激发出材料中的某种元激发, 同时有一定的几率回流到界面起始侧, 这将对通过点接触的总电流产生修正, 一阶修正为单激发模式:

$$\delta I = -\frac{2\pi e}{\hbar} \Omega_{\text{eff}} N(0) \int_0^{eV} dE \int_0^{eV} dE' S(E-E'), \quad (8)$$

其中, $\Omega_{\text{eff}} = 8a^3/3$ 是电子非弹性散射的有效体积, $N(0)$ 是费米能级附近的态密度, $S(E)$ 是这一散射过程的元激发谱函数. 电流的二阶微分表达式与元激发谱函数具有比较简单的关系:

$$\frac{d^2 I}{dV^2} = -\frac{2\pi e^3}{\hbar} \Omega_{\text{eff}} N(0) S(eV). \quad (9)$$

因此, 弹道极限下的点接触输运手段可以测量材料中的元激发谱, 尤其是当材料中电声子耦合相互作用比较强时, 点接触的声子谱函数 $S(eV) = \alpha_{\text{pc}}^2 F(\omega=eV)$ 与热力学声子谱函数 $\alpha^2 F(\omega)$ 几乎是一致的, 其中 α 是能量依赖的电声子耦合强度. 随着点接触的接触面积增大, 电子在接触区域的弹性散射过程会明显减小电子的回流概率, 从而削弱曲线上声子谱的相关特征; 直至电子在接触区域发生比较严重的非弹性散射时, 曲线上的声子谱特征完全消失. 这种方法在碱金属^[25]、Cu、Ag、Au等多种金属^[16], 以及NbSe₂和MgB₂^[26]等化合

物材料中成功探测到了它们的声子模式, 与理论计算的声子谱函数特征吻合得很好.

当点接触的界面势垒比较高时, 界面处的单电子隧道效应会变得比较明显, 隧道电流的贡献增大. 通常的隧穿过程要求电子能量守恒, 从隧道一侧的占据态跃迁到另一侧具有同样能量的未占据态. 但在某些特殊情况下, 电子还能够隧穿到一个能量比较低的状态, 这是由于电子经历了非弹性隧穿过程: 如果隧穿电子获得的能量 eV 高于材料中的声子(或其他集体激发模式)的能量 $\hbar\omega$, 就有一定的概率在激发一个声子的同时跃迁到一个比较低的能量状态($eV - \hbar\omega$), 这个过程相当于打开了额外的导电通道从而增大了隧穿概率. 与此对应, $I-V$ 曲线上相应的声子能量处会出现一个弯折, dI/dV 曲线上则出现一个台阶, 而 d^2I/dV^2 曲线上表现出一个峰的特征. 根据相关理论, 隧道谱的二次微分直接正比于电声子耦合谱函数 $\alpha^2F(\omega)$ ^[27]. 可以看出, 这种机制与弹道输运机制是两种不同的物理过程, 但是都可以用于研究材料中电子与集体激发的

耦合.

一个非弹性电子隧穿的例子来自于具有尖晶石结构的 Li_2TiO_4 , 它是电声子耦合比较强的氧化物超导体. 如图4所示, Ge, He等在 Li_2TiO_4 薄膜上进行了针尖式点接触测量, 得到了靠近隧道极限的微分电导谱^[28]. 对于[110]和[111]取向的薄膜, 隧道谱上可以清晰地观察到若干正负偏压对称的“鼓包”结构. 这些特征的能量随着温度升高几乎不变, 而且可延续至超导转变温度 (T_c) 之上的较高温区. 这些特征的强度具有明显的各向异性, 在[111]取向的样品上最强, [110]取向次之, 而[001]取向的隧道谱上则看不到类似的结构. 对隧道谱进行微分(d^2I/dV^2)可以看到一系列对称的“峰/谷”结构, 其特征能量与中子散射测量到的一些声子模式接近. 在 T_c 之上精细特征仍然存在, 说明它们不是主要来自于虚声子过程导致的超导态自能效应, 而很可能由声子辅助的非弹性隧穿过程所导致. 结合第一性原理计算分析, 电声子耦合强度的各向异性有可能来自 Li_2TiO_4 中 Ti-O 八面体畸变所导致的能带各向异性调制.

图4 (网络版彩图)在不同取向的尖晶石结构超导体 Li_2TiO_4 薄膜上测量得到的点接触隧道谱. (a), (c), (e) 不同取向薄膜样品上点接触测量的位形示意图, 其中红色、绿色和蓝色小球分别表示O原子、Li原子和Ti原子. (b), (d)和(f)是与(a), (c)和(e)分别对应的温度依赖的点接触隧道谱, 可以看到超导能隙之外的精细结构可以延续到超导转变温度之上^[28]

Figure 4 (Color online) Point-contact tunneling spectra for the spinel superconductor Li_2TiO_4 thin films with different orientations. (a), (c), (e) Experimental configurations of point-contact measurement for various films with different crystal orientations. The red, green and blue balls indicate O, Li and Ti atoms, respectively. (b), (d), (f) Temperature-dependent point-contact tunneling spectra corresponding to (a), (c) and (e), respectively, and it can be seen that the fine structure outside the superconducting gap can continue above the superconducting transition temperature^[28].

弹道极限下的点接触微分电导谱和隧道极限下的非弹性电子隧穿谱测量的电声子耦合谱函数都是材料中电声子相互作用的体现. 不过由于物理过程的不同, 两者的符号相反^[2]. 依靠这两个过程, 点接触实验方法成为研究材料中声子等元激发谱的重要手段, 而集体激发及其与电子的相互作用在材料的热学性质、电学性质, 以及超导和电荷密度波等量子有序态的形成过程中均起到至关重要的作用, 更凸显了点接触实验方法独特的优越性.

2.4 点接触Andreev反射谱

以零温下的s波超导体为例, 电子形成库珀对并发生相干凝聚, 导致超导体的准粒子态密度在费米能附近打开超导能隙(Δ). 如图5所示, 当超导体(S)与普通金属(N)形成零势垒点接触时, 能量大于超导能隙的电子可以不受散射地从N侧直接穿过界面进入S侧并占据单粒子能级的空态; 而能量小于超导能隙的电子则无法从N侧直接进入S侧, 只能“拉”一个动量和自旋都与之相反的电子同时进入S侧并形成库珀对. 这个过程等价于一个电子入射的同时在界面处反射回一个空穴, 因此被称为Andreev反射^[29]. 它产生的直接效果是通过N/S界面的电导率在 $V < \Delta/e$ 时加倍, 因此Andreev反射可以反映出超导能隙的信息. 利用点接触实现Andreev反射并测量超导序参量的实验方法称为点接触

图 5 (网络版彩图) N/S界面Andreev反射示意图. 电子入射到N/S界面, 其能量小于超导能隙时, 会“拉”一个动量自旋均相反的电子进入超导体形成库珀对, 等效于反射一个空穴; 能量大于超导能隙则直接进入超导体

Figure 5 (Color online) Andreev reflection at the transparent N/S interface. The injected electrons with $eV > \Delta$ pass through the interface as electron-like quasiparticles, while an electron with $eV < \Delta$ will “pull” an electron with opposite momentum and spin into the superconductor to form a Cooper pair, which is equivalent to reflecting a hole.

Andreev反射谱(PCAR)测量, 是研究超导性质的一种特殊实验手段. 它能够获取超导体能隙的大小、配对对称性以及一些低能激发模式, 从而为超导机理研究提供重要的信息. 点接触Andreev反射谱的测量需要点接触界面处于弹道极限以避免接触区域的发热效应, 另一方面要求接触尺度小于超导相干长度, 以避免接触区域超导电性弱化^[4].

利用PCAR获取超导序参量的信息是通过对点接触微分电导谱进行理论拟合来实现的. 实际的N/S界面往往存在接触势垒以及两种材料费米面失配造成的势垒等. Blonder等人^[30]将界面势垒简化为具有 δ 函数的形式, 考虑界面上可能发生的物理过程包括正常反射、Andreev反射以及直接透射等, 利用边界连续性条件求解Bogoliubov-de Gennes方程, 得到N/S界面处相应物理过程发生的几率, 也就得到了界面的电流:

$$I_{\text{SN}} = I_{\text{NN}} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E - eV) - f(E)][1 + A(E) - B(E)] dE, \quad (10)$$

其中, f 是费米-狄拉克分布函数, A 和 B 分别是Andreev反射几率和正常反射几率, 它们的值与超导体能隙 Δ 以及N/S界面的有效势垒高度 Z 有关, $[1 + A(E) - B(E)]$ 可以认为是载流子透射几率. 材料中的非弹性散射等过程会导致准粒子具有有限寿命, 谱线上比较锐利的特征尤其是Andreev反射峰会相应展宽弱化. 对于这种情况, 需要在拟合的过程中引入一个有效展宽因子 Γ 来模拟这种准粒子散射效果, 即用 $E \pm i\Gamma$ 代替 E ^[31,32].

图6(a)展示了各向同性超导体不同 Z 值的BTK理论曲线, 最大的势垒高度基本对应了单粒子隧道效应; 当势垒为0时则对应了Andreev反射现象. 利用STM逐渐减小针尖与样品之间的距离直至形成点接触时, 针尖和样品之间的势垒高度逐渐由无穷大减小到有限值, 微分电导曲线可以呈现出BTK模型所预测的演变过程^[33]. 正因为Andreev反射现象与超导电子配对直接相关, 点接触Andreev反射谱实验可以将超导能隙与其他单粒子能隙区分开来, 成为了单粒子隧道实验的重要补充. 例如, 对于欠掺杂区域的铜氧化物超导体, 转变温度以上闭合的单粒子隧道能隙是该体系中赝能隙存在的重要证据. 利用点接触Andreev反射谱探测到的超导能隙明显小于单粒子隧道谱测量到的主要能隙, 这种现象可能暗示了铜氧化物超导体中超导能隙与赝能隙的区别^[34].

图 6 (网络版彩图) BTK理论计算的微分电导谱. (a) 各向同性的s波超导序参量示意图; (b), (c) d波超导序参量示意图, 箭头分别指示了能隙的“反节点”和“节点”方向; (d) s波超导体的点接触电导谱线; (e), (f) d波超导体的点接触电导谱线, 电流入射方向分别沿着能隙的“反节点”和“节点”方向, 如(b)和(c)中的箭头所示. 图中变化的Z值对应于不同的势垒高度

Figure 6 (Color online) Differential conductance curves calculated by BTK model. (a) Superconducting order parameters of isotropic s-wave superconductors; (b), (c) superconducting order parameters of d-wave superconductors. The arrows indicate the anti-nodal and nodal directions. (d) The point-contact tunneling spectra of s-wave superconductors; (e), (f) the point-contact tunneling spectra of the d-wave superconductor, the current incident direction is along the anti-nodal and nodal directions of the gap, as shown by the arrows in (b) and (c). The changing Z value in the figure corresponds to different barrier heights.

对于非s波超导体, 它们可能具有各向异性的超导序参量. 我们以图6(b)所示的铜氧化物超导体的d波超导序参量为例, 它的主要特征是能隙最大值出现在反节点处, 在节点方向为0, 同时发生符号的改变^[35]. 这种情况下, 入射载流子所感受到的有效配对势的大小和相位对入射角度有很强的依赖, 需要在BTK模型中引入角度参量^[36]. 图6(e)和(f)分别展示了d波BTK模型所给出的沿“反节点”与“节点”方向入射的点接触电导谱. 当存在有限势垒时, 电流沿节点方向入射能够表现出很强的零偏压电导峰特征. 这是因为超导序参量在节点处变号, 形成了Andreev束缚态, 造成准粒子态密度的积累从而形成零偏压电导峰^[3]. 对于d波、p波等序参量在节点处变号的配对对称性, 电流沿节点方向入射的点接触谱在一定条件下均能出现类似的特征, 因此在相关材料上得到的零偏压电导峰特征往往被认为是非常规超导电性的重要证据之一. 然而需要注意的是, 某些与奇异超导配对对称性无关的效应也能导

致零偏压电导峰的出现, 不能单纯依赖点接触谱型来确定配对对称性的奇异性, 后文会稍做一些必要的讨论.

材料中往往有多个能带穿越费米能级形成多个费米面, 进入超导态以后, 有可能出现多个超导能隙^[4]. 在多带/多能隙超导体中, 带间散射对超导行为有很大的影响. 不考虑带间散射时, 各个能隙在理论上是相对独立的, 可以各自满足接近BCS的温度依赖关系; 当带间散射较强时, 临界温度较高的能隙可以提高其他能隙的 T_c , 甚至可以在不超导的费米面上打开超导能隙^[37]. 多带超导体的点接触电导谱可以用多带BTK模型来拟合, 但是这种拟合只能给出能隙的大小, 不能给出不同能带超导能隙的相位关系. 例如对大部分铁基超导体来说, 其理想的点接触谱一般具有比较明显的多带特征, 可以用两个带有一定各向异性的s波BTK模型近似拟合, 但是无法确定它们所具有的配对对称性是“s±”还是“s++”配对对称性. 另外需要指出的是, 某

些情况下多带超导体与某些强各向异性单带超导体的点接触谱的形状具有相似之处, 有时难以区分. 因此, 在对材料基本性质认识不足的前提下, 无法单纯依靠点接触谱的形状以及拟合来确定材料的序参量形式, 需要结合能带的理论计算以及其他实验手段进行分析.

2.5 自旋极化率的点接触测量原理

自旋极化率的测量是自旋电子学中的一个重要课题, 主要测量手段有自旋分辨的光电子能谱、隧道电流效应和Andreev反射谱等^[38]. 由于Andreev反射要求一对自旋相反的电子同时进入超导体, 而自旋极化材料中自旋相反的电子数量不平衡, 就会减小界面处发生Andreev反射的几率. 一个极端的情况是当材料完全自旋极化, 也即只有一种方向的自旋时, Andreev反射会被完全抑制. 在BTK模型中可以引入电流的自旋极化率参量 $P = (I_{\uparrow} - I_{\downarrow}) / (I_{\uparrow} + I_{\downarrow})$ 来模拟材料中电子自旋极化所产生的效果^[39], 用修改后的BTK模型对电导谱进行拟合即可得到自旋极化率. 图7展示了不同自旋极化率的材料与s波超导体之间的Andreev反射谱理论曲线. 这种利用Andreev反射谱测量自旋极化率的方法可以基于构型简单的点接触制备, 比如针尖式点接触

电导谱仪, 无需外加磁场, 只需对样品表面做简单的清洁处理即可, 适合大部分单晶或薄膜样品, 但是实验数据的质量仍然强烈依赖于点接触的质量.

需要注意的是, 额外引入拟合参量 P 使拟合过程变得比较复杂. 在测量自旋极化率时较为稳妥的办法是使用各向同性的s波超导体作为探针, 要求表面比较稳定且不易退化, 以尽量减小界面处的非弹性散射的影响^[40,41]. 在测量过程中需要多次调节改变界面势垒高度, 从而能够外推得到 $Z=0$ 情况下的自旋极化率^[42,43].

2.6 点接触测量中需要注意的问题

前面提到, 实际的点接触界面是由一些微观尺度的导电微通路并联组成, 虽然不可能将每个导电微通路的输运性质分辨出来, 但它们在点接触测量结果中都有所贡献. 在理想的弹道输运极限下, 每个导电通道只有Sharvin电阻的贡献, 均产生具有Andreev反射特征的信号, 且都反映相同的超导性质. 当点接触中的某些导电微通道不满足弹道输运条件时, 点接触实验结果往往会出现一些非本征的特征, 而且通道之间信号的叠加, 有时候这些特征与本征的奇异超导信号容易混淆, 从而可能对点接触实验结果产生误判, 导致没能得到材料真实的物理性质.

具体来说, 当某个导电微通道的接触面积超过Sharvin极限条件时, 该通道所对应的接触电阻具有Wexler公式的形式, 同时包含了来自普通金属针尖(N)和超导样品(S)的Sharvin电阻和Maxwell电阻的贡献^[11]. 随着通道接触面积进一步增大, Maxwell电阻的贡献逐渐增大甚至可以完全占据主导地位, 即通道电阻应表示为 $R_{PC} = (\rho_N + \rho_S) / 4a$, 但由于超导样品处于超导态时具有零电阻特性, 低偏压时通道接触电阻大致仅为 $\rho_N / 4a$. 随着流经导电微通道的电流逐渐增大, 直至电流密度逐渐可以超过此通道的超导临界电流密度, 来自超导样品的Maxwell电阻分量随之贡献出来. 这使得点接触通路电导在零偏压附近和高偏压处产生了差异, 并在临界电流所对应的偏压附近产生通路电阻变化所导致的特征^[44]. 电导谱的形状对导电通道构型以及超导转变的具体情形依赖很强, 但后者是实验中无法确定的, 我们只能给出一些类比的模型来讨论一些特征谱型. 例如图8(a)所示, 如果导电微通道中电

图7 (网络版彩图)理论模拟的自旋极化材料与s波超导体之间的点接触电导谱线. 随着自旋极化率的增大, Andreev反射逐渐被压制

Figure 7 (Color online) Point-contact tunneling spectra between an s-wave superconductor and spin polarized materials calculated by the modified BTK model considering spin polarization. The magnitude of Andreev reflection is gradually suppressed with increasing spin polarization.

流密度是均匀的, 那么超导转变将发生在一个比较特定的临界电流处, 电导由低偏压较大的值(如图8(b)所示)不连续地跳变到高偏压较小的值, dI/dV 谱线出现如图8(c)所示的零偏压附近的平台和平台两侧不连续的跳变, 可以将之类比为超导纳米线和一个电阻串联的效果^[45]; 如果导电通路中电流密度分布不均匀, 那么通道中的超导部分将随着电流增大而逐渐失去超导电性并产生电阻贡献, dI/dV 谱线上呈现出相对比较平滑的转变, 表现为零偏压电导峰和两边对称的凹陷, 如图8(d)–(f)所示. 再考虑一种更复杂的情况, 当点接触区域存在如图8(a)所示的大量均匀导电微通道且具有相近的正常态电阻, 它们最终并联的效果也可能得到如图8(f)所示的微分电导曲线, 而实际的点接触中导电通道的分布情况只可能更加复杂.

当导电微通道处于中间状态时, Sharvin电阻和Maxwell电阻可以相比拟^[11], 它们串联的效果是两者特征在能量尺度上的叠加. dI/dV 曲线一般表现为零偏

压附近具有Andreev反射特征, 在两侧出现临界电流效应等导致的凹陷特征. 零偏压附近的Andreev反射特征实际叠加了临界电流效应所导致的零偏压峰, 对谱线的BTK拟合结果的准确度产生了较大的影响. 考虑点接触中的多通道机制, 整个点接触结的电路结构可以看作由多个通路并联构成, 每个通路则可能由针尖和样品的Sharvin电阻和Maxwell电阻的不同组合串联而得到. 在这种复杂的情况下, 即使在常规超导体的点接触实验中, 也可能在 dI/dV 谱线上产生各种复杂的特征, 易与非常规超导或多带超导的特征谱型混淆, 需要仔细甄别.

除电流超过临界电流导致超导转变之外, 在Maxwell极限下电流还有可能通过局域加热或局域磁场导致超导转变, 最终都可以导致Maxwell电阻的特征曲线上出现奇异特征^[46,47]. 另外, 对多晶样品开展研究时, 超导晶粒之间的弱连接(某些情况下可以等效为约瑟夫森结)串联在电路中, 同样能够导致一些非本征的特

图 8 (网络版彩图)临界电流效应模拟. (a) N/S界面均匀的导电微通道示意图; (b) 电流超过临界电流瞬间, 由于超导体正常态Maxwell电阻贡献的出现导致的电压突变; (c) “瞬时”临界电流效应所对应的 dI/dV 特征; (d) N/S界面不均匀的导电微通道示意图; (e) 电流增大导致超导通路逐渐失去超导电性, 超导体正常态Maxwell电阻贡献缓慢出现, 电压在一定的电流区间逐渐变化; (f) “渐变”临界电流效应所对应的 dI/dV 特征

Figure 8 (Color online) Possible models of the critical current effects. (a) Schematic diagram of a uniform conductive microchannel at the N/S interface; (b) a sudden voltage change due to the contribution of Maxwell resistance in the normal state of the superconductor when the current exceeds the critical current; (c) the dI/dV curve corresponding to the “instantaneous” critical current effect; (d) schematic diagram of a non-uniform conductive microchannel at the N/S interface; (e) the increase of current leads to the gradual loss of superconductivity in the superconducting path, the contribution of Maxwell resistance in the normal state of the superconductor appears slowly, and the voltage gradually changes within a certain current interval; (f) dI/dV characteristics corresponding to the “gradual” critical current effect.

征^[48,49]. 这些特征与某些非常规超导体上沿节点入射的谱型非常相似^[3], 这就导致在新超导体的探索研究中, 类似的点接触电导谱有可能被误认为是非常规超导电性的表现. 利用点接触实验开展超导序参量的研究, 需要大量的重复实验进行统计性分析, 并需要将实验结果与其他实验手段得到的结果进行仔细地比较, 比如检查拟合得到的超导能隙大小和配对对称性是否一致等.

2.7 小结

点接触实验方法可以用于研究固体材料中的集体激发. 其制备方法不局限于微区平面结, 还可以采用针尖式点接触、断裂结、本征结和软点接触结等多种方式或者构型. 当点接触结的一侧为普通金属, 另一侧为超导体时, 界面处会发生Andreev反射现象. 利用BTK模型对点接触Andreev反射谱进行拟合, 能够得到超导体超导序参量的信息, 也可以用于磁性材料的自旋极化率测量. 当点接触界面势垒比较大时, 还可以直接测量声子等集体激发模式参与的非弹性电子隧穿谱, 从新的视角来研究固体材料中的元激发. 需要注意的是, 当点接触结偏离理想条件时, 电导曲线上会出现一些容易混淆的非本征特征, 不准确的解读会影响实验结论, 需要加以识别并通过改善接触状态以尽量消除它们的影响.

3 拓扑材料的点接触研究

近年来, 随着材料科学的不断发展, 越来越多的实验证实了一类特殊材料的存在, 它们的序参量不能用经典的朗道序参量理论描述, 取而代之的是一种全新的序——拓扑序^[50]. 具有拓扑序的材料具有常规材料所没有的诸多新奇性质. 一个典型的例子是图9(a)所示意的拓扑绝缘体, 其体能带结构具有普通绝缘体的特性, 在费米能处存在能隙; 但是由于体能带结构具有受特定对称性保护的拓扑性质, 导致其表面总是存在着穿越能隙的Dirac型电子态, 所以材料的表面总是导电的^[51,52].

拓扑半金属的体能带也具有某种拓扑性质, 不同于拓扑绝缘体的是, 拓扑半金属的能带可以穿过费米面, 存在受拓扑性保护的简并点、线或者面^[53]. 根据简并点的简并度, 拓扑半金属可以分为图9(b)和(c)所示的Dirac半金属^[54]、Weyl半金属^[55]、三重简并半金属^[56]、六重甚至八重简并半金属^[57]等. 此外, 还存在拓扑节线半金属^[58]和拓扑节面半金属^[59]等. 对于实际的拓扑半金属材料, 由于费米能级附近导带和价带的色散随动量的变化比较大, 往往形成可以互为补偿的电子型和空穴型费米口袋, 这种多带效应是拓扑半金属具有巨大磁阻的原因之一^[60]. 同时, 它们大多具有奇异的磁输运性质以及极高的载流子迁移率, 因而迅速成为量子材料领域的研究热点和前沿课题.

图 9 (网络版彩图)拓扑材料能带特征示意图. (a) 拓扑绝缘体的体态打开能隙, 表面态连接导带和价带; (b) 具有节点的拓扑半金属, 如四重简并的Dirac半金属、具有三重简并点的拓扑半金属以及两重简并的Weyl半金属等; (c) 具有节线的各种拓扑半金属

Figure 9 (Color online) Specific band structures of topological materials. (a) The bulk state of the topological insulator opens the gap, and the surface state connects the conduction band and the valence band; (b) topological semimetals hosting nodes in band structures, such as the quadruple degenerate Dirac semimetals, the semimetals with triply degenerate nodal points and the two-fold degenerate Weyl semimetals, etc.; (c) different types of nodal lines, such as nodal ring, nodal link and nodal chain (from left to right), existing in some topological semimetals.

拓扑超导体是拓扑绝缘体在超导材料中的类比, 其内部受能隙保护, 在边界处却具有无能隙的Andreev边缘态, 其一维体系的端点或者二维体系磁通涡旋中心等零维受限尺度下的束缚态可以表现为Majorana零能模^[52,61]. 它是一种非阿贝尔任意子, 其稳定性受有效能隙以及拓扑性质保护, 在具有容错能力的拓扑量子计算中有着潜在应用价值^[6]. 所以拓扑超导并非简单地拓扑和超导电性结合在一起, 它要求有效的超导配对序参量具有非平庸的拓扑结构. 比如大家一直在寻找的手性p波超导体就是一种本征拓扑超导体, 其表面磁通涡旋中心可以束缚Majorana零能模^[62]. 从目前的探索结果来看, 本征拓扑超导体极为稀少. 一般在实验上追寻拓扑超导电性主要通过向现有的拓扑材料中引入超导来实现, 比较常用的有通过掺杂实现超导, 利用高压诱导超导相以及制备异质结器件利用超导近邻效应实现可能的拓扑超导等.

3.1 候选本征拓扑超导体的点接触研究

事实上, 固体材料中是否存在本征p波超导体目前是一个充满争议的话题. 作为最著名的候选材料, Sr_2RuO_4 是一种具有钙钛矿结构的层状超导体, T_c 只有1.5 K, 却表现出一些非常规超导性质, 被认为是最可能具有p波配对对称性的超导体^[63-66]. Laube等人^[67]在点接触实验中将电流沿 ab 面内入射, 主要观测到两种类型的点接触谱: 一种具有一对正负偏压对称的凹陷特征, 另一种具有零偏压电导峰特征. 这些谱线可以分别用对应低势垒以及高势垒情形下的p波对称的BTK模型拟合, 能隙随温度的依赖关系显示出了一定的非常规性质, 不过作者强调实验结论并非决定性的. 最近的核磁共振实验进展并不支持 Sr_2RuO_4 具有p波形式的配对对称性^[68].

PdTe_2 是第二类Dirac半金属, 具有倾斜的Dirac锥电子结构和自旋极化的表面态^[69,70], 它的 T_c 只有1.7 K, 多种超导能隙测量手段表明其超导序参量是各向同性的^[70-73]. 测量 PdTe_2 可以得到不同的上临界场(H_{c2})行为, 有人认为 PdTe_2 的体态是第一类超导体, 其表面态超导则为第一类和第二类超导的混合^[74]. Le等人^[22]在这一样品上分别进行了针尖式点接触和软点接触的测量, 得到了比较一致的结果: 处于弹道极限的电导谱上没有零偏压电导峰等奇异特征, 用BTK模型拟合的结果支持 PdTe_2 是单带s波超导体. 不过, 不同位置的点接

触Andreev反射信号对磁场有两种依赖关系: 一种是在特定磁场突然消失, 对应于第一类超导体的行为; 另一种则表现出第一类超导体的突变行为与第二类超导体缓慢消失规律的结合. 这说明 PdTe_2 表面的超导电性具有奇异的空间不均匀性. 有意思的是, 在相同的点接触制备条件下, 只有在符合第二种情况的部分点接触Andreev反射谱上可以观测到临界电流效应导致的“凹陷”特征, 即偏离了弹道极限. 也就是说, PdTe_2 表面电子平均自由程也具有不均匀性, 某些地方可以降至与点接触通道的尺度接近, 这种特殊现象是否与拓扑表面态相关值得深入研究.

PbTaSe_2 具有非中心对称的晶体结构, 反对称自旋轨道耦合比较强. 在这种情况下, 自旋简并的能级劈裂成为两个自旋取向相反的能带, 可能存在自旋单态和自旋三重态超导的混合^[75]. 另外, 强自旋轨道耦合作用还导致其电子结构具有节线, 从而使得 PbTaSe_2 成为本征拓扑超导体的候选^[76]. 然而, 比热、核磁共振以及热导等多种体态测量手段表明 PbTaSe_2 具有自旋单态s波的配对形式^[77-79], STM探测到的也是没有节点的超导能隙, 但是在磁通中心可能存在Majorana零能模^[80]. Le等人^[81]的点接触实验表明具有六角晶体结构的 PbTaSe_2 的超导电性具有面内二重旋转对称性, 即所谓的向列性, 与面内电输运所表现出来的向列相是一致的. 这种二重对称性只存在于超导态, 可以延续到1.8 K或接近1 T才恢复为各向同性. 但 PbTaSe_2 的转角比热实验结果表明 T_c 处的跳变值是面内各向同性的, 而且在0.3 T@0.35 K即消失, 明显低于点接触实验得到的上临界场. 我们知道, 电输运测量信号混合了体性质与表面态性质, 点接触测量的主要是材料表面一定厚度(电子平均自由程)的性质, 而比热的测量结果主要由 PbTaSe_2 体内超导电性所贡献. 综合来看三种实验手段的结果可以得出结论: 具有向列性和较高上临界场的超导电性可能来自奇异的表面超导电性^[81]. PbTaSe_2 是一个易于调控的体系, 相关实验表明在静水压作用下其 T_c 下降, 2.5 kbar时发生结构上的变化(Pb原子位置改变), 加剧了非中心对称的程度, 同时诱发了Lifshitz转变并伴随着 T_c 的突然下降^[82,83]. 这个压力正处于活塞式静水压高压包的施压范围, 因此, Zi等人^[23]首次将软点接触方法与高压调控手段结合在一起, 进行了压力调控的 PbTaSe_2 点接触Andreev反射谱测量. 实验表明Lifshitz转变之前, Andreev反射信号消

失的温度 T_c^{PC} 与电输运超导转变温度 T_c^{R} 一致;但在Lifshitz转变之后, T_c^{PC} 比 T_c^{R} 低0.6 K左右,意味着Lifshitz转变后新的表面超导态的 T_c 低于体超导态的 T_c .在这样的拓扑非平庸材料中,独立于体态超导的表面超导电性无疑令人产生浓厚的兴趣.

3.2 掺杂拓扑材料的点接触研究

向拓扑材料中掺杂获得超导电性的一个典型例子是 $\text{M}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$,即在拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 中通过插层掺杂Cu或Sr等金属原子以增大载流子浓度,可以得到3 K左右的超导转变.如果该体系中具有线性色散关系的表面态能够打开超导带隙,有可能实现拓扑超导^[84]. Sasaki等人^[85]在 T_c 约3.2 K的 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ($x = 0.3$)样品上制备了软点接触,从谱上观测到了显著的零偏压电导峰,如图10所示.峰高随着磁场的增加而减弱,但没有能量的移动和劈裂,且峰宽基本保持恒定.文章指出零偏压电导峰可能具有多种起源:结区发热导致的临界电流效应^[44]、常规超导Andreev反射信号^[30]、Klein隧穿^[86]、磁性杂质散射^[87]和非常规超导电性的Andreev束缚态^[32]等.临界电流效应产生零偏压电导峰的原因前面已经介绍过;当测量温度接近超导转变温度或界面散射比较强时,常规超导体的Andreev反射峰可能会弥合在一起而表现为零偏压电导峰;对于非常规超导体沿节点入射的点接触测量则有可能观测到Andreev束缚态造成的零偏压电导峰;Klein隧穿则是相对论电子的一种完全透射行为,反射概率为0.作者分析认为,他们所观测到的具有零偏压电导峰特征的点接触谱能量尺

度接近比热测量得到的超导能隙值,而且在外加磁场下没有发生能量劈裂,因此符合Andreev束缚态的性质,并且可能包含了Majorana零能模的贡献.尽管后续在STM实验中没有直接观测到类似的零偏压电导峰,但是多项研究表明其超导态具有二重对称性^[88-91],符合奇宇称的 E_u 配对对称性^[92].值得注意的是,利用STM能够观察到 $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 的部分磁通中心存在零偏压电导峰,与拓扑超导体中预言的Majorana零能模相吻合^[90].

3.3 拓扑材料近邻效应诱导超导的点接触研究

基于超导近邻效应是目前实现拓扑超导继而寻找Majorana零能模的主流方法之一^[93-95].在拓扑绝缘体发现不久,Fu等人^[96]就提出了理论模型,预测拓扑绝缘体与s波超导体构筑成异质结后,由于超导近邻效应的影响,界面处可能呈现出类似无自旋的 $p_x + ip_y$ 波超导,在磁通涡旋中心存在Majorana零能模.实验上,贾金锋团队^[97,98]在s波超导体 NbSe_2 的新鲜解理面上使用分子束外延的方法沉积了 Bi_2Te_3 薄膜,利用STM可以观察到超导能隙的打开,采用自旋极化的铁磁针尖在此 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{NbSe}_2$ 异质结的磁通中心处可以观察到尖锐的零偏压电导峰,且当磁性针尖的极化方向平行于Majorana零能模自旋方向时,得到的峰值高于反平行的情形,提供了Majorana零能模存在的实验证据.

这种通过近邻效应诱导出来的超导电性也可以用点接触的实验方法进行研究.由于超导相干长度的尺度一般很小,较大的也不过几十到几百纳米,因此一

图 10 (网络版彩图) $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 上测量到的具有零偏压电导峰特征的点接触谱. (a) 零场下 $\text{Cu}_{0.3}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 在0.35–2 K的点接触微分电导谱($x=0.3$), 能量范围比较大; (b) 零偏压附近放大的温度依赖的点接触微分电导谱; (c) 0.35 K下磁场依赖的点接触微分电导谱, 随着磁场增大零偏压电导峰逐渐被压制, 但是没有出现劈裂^[85]

Figure 10 (Color online) Point-contact spectra of $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ with zero-bias conductance peak. (a) Point-contact spectra (dI/dV vs. bias voltage) of $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Se}_3$ with $x=0.3$ for 0.35–2 K measured in 0 T for a wide energy window; (b) amplified temperature-dependent point-contact spectra near zero bias; (c) the magnetic field-dependent point-contact spectra at 0.35 K, with the increase of the magnetic field, the zero-bias conductance peak is gradually suppressed, but no split occurs ^[85].

般只能在几个原子层厚度的范围内诱导出超导^[97], 这要求点接触的制备必须采用对表面无损的方法. Dai等人^[99]在NbSe₂表面外延生长的Bi₂Se₃薄膜上用银胶制备出处于弹道极限的软点接触, 得到的Andreev反射谱并没有零偏压电导峰, 这就需要重新审视在相似体系上零偏压电导峰的本征起源. Dai等人在极低温下还探测到一个额外的超导能隙, 这两个能隙均随薄膜厚度增加而减小, 但两者之间的比例几乎不变, 这个额外的小能隙有可能来自于表面态. ARPES实验探测到Bi₂Se₃/NbSe₂系统的表面态继承了自旋动量锁定以及线性色散关系^[100], 因此点接触测量到的表面超导态有可能具有拓扑非平庸的性质, 但这需要进一步证实.

3.4 小结

拓扑材料是当前凝聚态物理学研究的热点之一. 近年来, 随着拓扑能带理论的发展, 人们认识到除色散关系外, 能带的拓扑性质对体系的物理性质也有重要的影响. 拓扑绝缘体和拓扑半金属等因为具有拓扑非平庸的性质而被称为拓扑材料. 理论物理学家将拓扑物理的概念推广到超导体, 并预测拓扑超导体中符合非阿贝统计的特殊元激发能够用来构筑并编码量子比特, 从而实现计算能力极高且容错能力强的量子计算机, 具有重要的科学意义和应用潜力. 由于本征拓扑超导体极为稀少, 当前主要是通过各种方法在一些拓扑材料中诱导出超导电性, 比如通过掺杂或高压调控, 或利用超导近邻效应等. 点接触能够探测超导序参量, 在拓扑超导的探索中发挥了重要的作用. 由于手性p波超导体是本征拓扑超导体候选之一, 因此具有p波配对特征点接触微分电导谱常被看作是拓扑超导的实验证据之一. 但如前文所多次强调, 一些非本征的效应会对点接触谱的理解制造障碍, 需要在实验中进行仔细地鉴别.

4 点接触针尖诱导超导

2016年, 来自印度和中国的两个研究组几乎同时报道了使用Ag或W等普通金属针尖在本身并不超导的三维Dirac半金属Cd₃As₂上探测到了具有Andreev反射特征点接触谱, 引起了较为广泛的关注^[101,102]. 令人惊异的是, Cd₃As₂和针尖本身并不具有超导性质, 但是在两者之间形成的点接触界面却能够探测到超导信

号. 随后, 类似的现象在Weyl半金属TaAs上得到了重现^[103,104], 说明这种现象可能并非偶然.

尽管这种“呈展现象”再次证明了凝聚态物理中“More is different”的威力, 却引起了一系列的疑问: 这种特殊的界面超导是普遍的还是偶然的? 其超导起源是什么? 超导是否具有非平庸的拓扑性质或者某种奇异性? 与普通金属相比, 拓扑半金属具有受拓扑保护的体能带, 在表面形成特殊的表面态, 往往具有比较大的费米速度、较低的载流子浓度和很高的迁移率. 早期的实验只能在金属针尖形成的“硬”点接触上观测到超导特征, 表现为能够被温度和磁场压制的Andreev反射, 而依靠导电银胶滴形成的“软”点接触则往往无法得到超导信号, 而且这种微区的诱导超导也很难用其他手段探测. 从现象上来看, 除了拓扑半金属本身的特性之外, 针尖对超导的出现也起到重要的作用. 对拓扑半金属的点接触实验进行综合考虑, 针尖可能引入的效果有局域应力、载流子扩散、受限体系的量子尺寸效应^[105]、针尖与样品的耦合作用等^[101,106], 具体哪个因素起主导作用需要进一步的研究探索.

4.1 三维Dirac半金属Cd₃As₂中的针尖诱导超导

三维Dirac半金属可以看成是二维材料石墨烯在三维情形下的推广, 其体态在费米能级附近具有三维的线性色散关系, 构成具有三维Dirac锥特征电子结构, 在Dirac点具有四重简并度. ARPES实验表明Dirac半金属的表面态是由两个手性相反的费米弧组成, 与理论预期吻合^[107,108]. 理论上, Dirac半金属在一定条件下可以转变为拓扑绝缘体、Weyl半金属或者拓扑超导体, 比如Cd₃As₂在高压作用下会发生结构相变, 出现超导电性^[109].

2016年, 印度的Sheet研究组^[101]与北京大学Wang教授领导的团队^[102]几乎同时报道了在三維Dirac半金属Cd₃As₂上使用Ag或W针尖实现了超导, 探测到带有Andreev反射特征点接触电导谱, 最高能延续到7 K左右. 如图11(c)所示, 谱上具有比较鲁棒的零偏压电导峰特征, 作者认为可能来自于非常规超导, 或起源于Majorana零能模. 这种超导信号只能在针尖式的点接触实验中观测到, 使用软点接触方法则探测不到超导信号^[102]. 考虑到Cd₃As₂在高压作用下能够出现超导电性^[109], 这种新奇的针尖诱导超导现象可能与针尖施加的局域应力有关. 但是具体的超导机制在早期的工

图 11 (网络版彩图) Dirac 半金属 Cd_3As_2 上针尖诱导超导的实验结果. (a) 标准四引线法测量的电阻曲线, 低温部分没有超导转变的迹象; (b) Cd_3As_2 与 W 针尖形成的点接触, 其零偏压电阻曲线上可以看到超导转变, 并可以被外加磁场压制; (c) 温度依赖的点接触微分电导谱^[106]

Figure 11 (Color online) Tip-induced superconductivity on the Dirac semimetal Cd_3As_2 . (a) Resistance measurements by the standard four-probe method reveal no signature of superconductivity. (b) The point contact formed by Cd_3As_2 and W tip, the superconducting transition of which can be seen on the zero-bias resistance curve, and can be suppressed by an external magnetic field. (c) Temperature dependent normalized dI/dV spectra of a point contact on Cd_3As_2 [106].

作中很难回答, 与之相关的物理问题还包括, 对超导起主要贡献的是体态还是表面态, 诱导出来的超导是否具有拓扑性或其他非常规性质等.

4.2 Weyl 半金属 TaAs 中的针尖诱导超导

紧接着 Cd_3As_2 的工作, 两个研究组都在 Weyl 半金属 TaAs 上发现了类似的现象^[103,104]. 与 Dirac 半金属不同的是, Weyl 半金属中晶体对称性或时间反演对称性的破缺使得不同手性的费米子分开, 也就是说 Weyl 点处只有二重简并, 该性质很快被一系列 ARPES 和 STM 实验所证实^[110–113]. 同时, 包括 STM 在内的多种测量手段皆没有探测到超导迹象. 然而, 当 Wang 教授团队^[104]利用 PtIr 金属针尖在 TaAs 单晶 (001) 表面进行点接触实验时, 发现了具有 5.9 K 左右的转变, 在 3 T 的外加磁场下降为 4.75 K, 说明其具有比较高的 H_{c2} . 谱上的零偏压电导峰与“峰-谷”结构非常类似于非常规超导的行为, 理论分析表明该超导态极有可能继承了 TaAs 单晶的非平庸拓扑性而产生拓扑超导态. 后续磁性针尖在 TaAs 上也可以诱导出超导的实验结果进一步给出了拓扑超导可能的证据^[114]. 该研究团队之后继续在 Weyl 半金属 TaP 中也观察到了针尖诱导超导的现象^[115]. 另一方面, Sheet 团队^[103]利用 Ag 针尖在 TaAs 表面得到了以 Andreev 反射信号为主的点接触电导谱, 诱导的 T_c 约为 7 K, 但只需 1 T 左右的磁场即可将其完全压制. 另外, 即使在零场下, Andreev 反射谱的峰高也被显著压制, 解释为 TaAs 自旋极化的表面态对点接触传输电流

的影响. 作者利用考虑自旋极化的 s 波 BTK 模型对数据进行分析, 推断出 TaAs 表面的自旋极化率约为 60%, 与 ARPES 实验测量到的 80% 比较接近^[116].

相对于 Cd_3As_2 上比较一致的实验结果, 两个研究组在 TaAs 上得到的超导性质尤其是上临界场存在着比较明显的差异. 为了理解这种差异, 我们对 TaAs 进行了进一步的研究. 如图 12(a) 所示, 透射电镜实验发现 TaAs 样品中其实存在两种结构相的微观共溶, 分别为四方和六方结构. 其中四方相 t-TaAs 是大家所熟知的具有两套不同能量 Weyl 点的 Weyl 半金属; 六方相 h-TaAs 则是 TaAs 样品生长过程中经历的亚稳相. 在生长过程中样品内部的应力分布导致了两种结构相的微观共存. 电镜实验发现, h-TaAs 在面内可以达到几十纳米的尺度^[117]. 这样, 针尖与样品形成点接触后, 接触区域可能是 t-TaAs, h-TaAs 或二者皆有. 而且, 第一性原理计算表明 h-TaAs 也是 Weyl 半金属, 但只有一套能量相同的 Weyl 点, 同时存在着两种三重简并点^[118]. 在这种情况下, 基于图 12(b) 所示的 TaAs 点接触多通道图像, 实验有可能同时探测到针尖接触区域内两种结构的 TaAs 畴所诱导出来的超导信号. 图 12(c) 和 (d) 是一套典型的多通道点接触谱及其对温度和磁场的响应, 包含了低能和高能区域对应的两个超导相的信号^[119]. 从图 12(e) 中不同磁场下的零偏压电阻 (ZBR) 曲线可以辨识出两种超导相的上临界场行为: 一个超导相的 T_c 在 3 K 左右, $H_{c2}(0)$ 接近 4 T; 另一个超导相的 T_c 略高于 7 K, $H_{c2}(0)$ 在 1 T 附近. 在不同的点接触实验中, 有的可以观

图 12 (网络版彩图) (a) 沿TaAs主相[100]方向的TEM图像, 可以看到具有四方结构的主相(t-TaAs, 下半部分)中夹杂着六角相(h-TaAs, 上半部分)的晶畴, 右图展示了对应两种TaAs的晶格示意图, 绿色小球代表Ta原子, 橙色小球代表As原子; (b) TaAs样品上涉及两种晶畴的点接触多通道机制示意图, “N”通道是连接未被诱导超导区域的导电通道, “S_t”和“S_h”通道分别连接了诱导超导性的四方相和六角相晶畴; (c) 典型的具有多通道特征的TaAs/PtIr点接触约化电导谱; (d) 图(c)所示点接触电导谱的温度和磁场依赖, 谱上两个主要特征分别遵循着不同的演化规律; (e) 不同磁场下零偏压电阻(ZBR)曲线的温度依赖, 可以清楚看到两个超导转变; (f) 从图(e)中的ZBR曲线上得到的不同磁场下的临界温度相图, 两条实线遵循了上临界场经验公式 $H_{c2}(T)=H_{c2}(0)[1-(T/T_c)^2]$ [119]

Figure 12 (Color online) (a) The TEM image of a TaAs sample along the [100] direction of the main phase, illustrating the presence of intergrowth layers of the tetragonal TaAs (lower frame) and hexagonal TaAs phase (upper frame). The local structures in the frames are shown in the right panels, in which the green spheres refer to Ta atoms and the orange spheres refer to As atoms; (b) sketch map of a “real” interfacial contact containing both t and h domains. The “N” indicates a non-superconducting channel, and the “S_t” and “S_h” indicate superconducting channels opened on tetragonal and hexagonal domains, respectively; (c) the normalized spectra of a two-channel PC formed on TaAs sample with a PtIr tip; (d) temperature and magnetic field evolutions of the PC spectra measured for the same PC as that in (c). The two main characteristics of the spectra varies differently. (e) Temperature-dependent ZBR curves extracted from the spectra measured under various magnetic fields. Two major transitions can be seen clearly. (f) Critical fields phase diagram determined from the ZBR curves in (e). The two solid lines are the empirical expression of $H_{c2}(T)=H_{c2}(0)[1-(T/T_c)^2]$ [119].

观察到两个超导相共存, 有的能够单独测到其中一个超导相, 充分说明了两相很可能分别来自两种不同结构的TaAs晶畴。

4.3 其他拓扑半金属的针尖诱导超导

为了探究针尖诱导超导是否具有普适性, 并揭示其内在机理, 我们需要在更多的材料上进行尝试来寻找共性。如前文所述, 一系列各具特色的新型拓扑半金属材料相继被发现, 比如具有三重简并点的WC, 可以看成是一种介于Dirac半金属和Weyl半金属之间的新型拓扑半金属^[56,120,121]。与Cd₃As₂和TaAs相比, WC具有非常高的硬度, 是常用的高压部件材料, 因此点接触针尖对样品表面产生的局部应力很难对其造成显著影

响。值得注意的是, 实验结果表明多种金属针尖在WC表面均能诱导出超导电性^[122]。根据电导谱上的特征可以将它们分为如图13(a)–(c)所示的三种类型: 典型的Andreev反射谱, 具有零偏压电导峰和峰两侧一对“谷”特征的电导谱, 以及零偏压电导峰和多对“谷”共存的谱形。其中, 处于弹道极限下的Andreev反射谱可以用BTK模型很好地拟合, 给出超导能隙的信息。但是跟通常在一个本征超导体上测量的电导谱不同, 这里的拟合需要叠加一个常数的电导, 这是因为点接触的多个并联导电通道中很可能只有部分能实现超导, 其他通道形成的是普通的欧姆界面。虽然实验中仍有很多情况并没有实现弹道极限, 造成点接触谱的形状各异, 但是因为它们都是来自于超导电性, 就可以从

相关特征消失的温度得到 T_c 和 $H_{c2}(0)$. 图13(d)统计了WC单晶样品上大量点接触实验给出的 T_c , 最大值接近12 K. 即使比较软的金针尖也能够得到比较高的 T_c , 也就是说 T_c 与针尖材料的硬度没有很强的依赖关系. 考虑到WC极高的硬度以及高压下WC并不能呈现出超导电性, 可以认为该体系中针尖的压力效应并非诱导超导的主要机制.

对于具有零偏压电导峰的点接触电导谱, 理论上可以用具有节点的非常规超导电性或Majorana束缚态来理解. 但是, 就像前面多次提到的, 零偏压电导峰也可能是超导临界电流效应等非本征的因素导致的, 因此仅从零偏压电导峰的存在难以最终判定超导是否具有非常规性质. 然而, WC上针尖诱导的超导电性确实存在着反常行为. 由于磁性会破坏时间反演对称性, 自

旋单态配对的常规超导电性会受到磁性元素强烈的“拆对”效应, 因此磁性和常规超导往往较难兼容. 比如, 向常规超导体中掺入磁性杂质会迅速压制超导, 超导薄膜的超导性也会受到与其毗邻的磁性薄膜的显著影响^[123–125]. 从图13(d)中可以看出在WC上使用磁性针尖(Fe, Co和Ni等)诱导出来的 T_c 与使用非磁性针尖(Au, PtIr和W等)并没有明显的差别, 而且两类针尖诱导出的上临界场也比较接近, 说明这里的超导电性并不像常规超导那样对磁性非常敏感. 通过对不同点接触上得到的变温Andreev反射谱进行BTK拟合, 我们发现有些点接触得到的超导能隙对温度的依赖关系与单带BCS理论的预期有些偏差, 这种情况既可能是多带超导带间耦合的影响, 也可能是非常规超导电性的表现^[4]. 另外, 少数点接触的 $H_{c2}(0)$ 超过了泡利顺磁极限,

图 13 (网络版彩图) (a)–(c) WC上得到的三种典型的点接触电导谱(见正文)^[122]; (d) 在WC上使用不同材质针尖得到的 T_c 统计图^[122]; (e) 在TaAs₂和NbAs₂的(001)或(111)表面上使用不同材质针尖得到的 T_c 统计图^[128]

Figure 13 (Color online) (a)–(c) Typical point-contact spectra obtained on WC (see in main text)^[122]; (d) statistics of T_c values achieved on WC with various metal tips^[122]; (e) T_c statistics for the (001) plane of TaAs₂ and the (001) and (111) planes of NbAs₂^[128].

而对于通常的BCS超导体, 磁场一旦超过泡利顺磁极限, 自旋相反的电子配对将难以维持^[126].

目前已经证实的可以使用点接触针尖诱导超导的拓扑半金属材料还包括具有线节点的ZrSiS^[127]、Weyl半金属TaP^[115]以及弱拓扑绝缘体TaAs₂、NbAs₂和NbSb₂^[128]等, 其中可以使用磁性针尖诱导超导的拓扑材料包括TaP^[115]、TaAs^[114,119]以及TaAs₂和NbAs₂^[128,129]等. 随着研究的进一步深入, 后续可能会在更多的拓扑材料中实现超导, 一方面有助于揭示针尖诱导超导的机制和奇异性, 另一方面, 更高的 T_c 或者拓扑超导电性的实现将蕴含着广阔的应用前景.

4.4 表面态还是体态?

到目前为止, 点接触实验并不能在拓扑平庸的金属性材料中诱导超导电性. 尽管早期有文献^[130]报道利用点接触实验在金属Bi中能够偶尔探测到超导电性, 但是最新的研究表明Bi元素具有较强的自旋轨道相互作用而具有拓朴性质^[131]. 另外, 某些形态的Bi本身可能是超导体^[132], 而点接触作为一种局部测量手段有可能探测到夹杂在Bi样品中的超导团簇的信号^[130]. 与常规金属的情况不同的是, 在多种拓扑金属材料中都能够通过点接触的方法观测到针尖诱导超导的现象, 说明这些拓扑材料的某些共有特性扮演了重要角色, 而且很可能具有统一的机制. 拓扑半金属材料的共同点体现在能带结构和与之相关的物理性质上, 比如在动量空间中节点或节线附近存在线性色散关系, 费米面附近态密度较小且正负载流子可以互为补偿, 载流子具有极高的迁移率以及手性的特殊表面态等. 另外, 点接触实验作为一种界面实验, 针尖可能会带来一些附加的效应, 包括局域压力和针尖与样品之间的相互作用(比如局域电荷转移或界面电声子耦合增强效应等^[133]). 对于本征的超导样品而言, 点接触探测的信号主要来自体超导电性在样品表面的反映, 如果这些效应会改变样品表面附近的超导性质, 往往是我们不太想看到的情况; 但是对于不超导的拓扑半金属, 上述这些附加效应可能通过改变表面附近的物理性质而导致超导电性的出现.

针尖施加给样品的局域压力是首先需要考虑的因素, 因为在本征超导体的针尖式点接触实验中确实有压力增强超导的报道^[19,134,135]. 然而, 在实现针尖诱导超导的拓扑半金属材料中, 有些在很高的压力作用下

也没有出现超导, 比如WC, TaAs以及TaAs₂等^[118]; 有些在高压下可以转变为超导体, 但是出现超导的临界压力一般比较高, 比如TaP在30 GPa出现超导电性^[136], 而常用的针尖材料很难产生如此高的局域应力; 另外, 高压诱导超导电性与针尖诱导的界面超导性质也存在明显差异, 例如NbAs₂在16 GPa的压力下呈现的超导临界温度和上临界场都明显低于针尖诱导超导的相应数值^[137]. 这些实验结果说明在多数体系中针尖诱导超导的主要机制很可能不是压力效应, 也许针尖与样品之间的相互作用才是关键因素. 在点接触实验中, 针尖与样品之间的微小接触区域可以看成是一种特殊的局域势场调控, 从而产生量子尺寸效应导致电子态的变化. 但是在我们的实验中, 通过对超导通道尺寸的估计, 发现在从纳米到微米的尺度上, 可以获得类似的超导电性^[122], 从而排除了量子受限效应对超导的主导性作用.

拓朴材料具有受对称性保护的拓朴体能带, 也有拓朴平庸的普通能带, 材料表面还存在着特殊的拓朴表面态, 样品表面的电子态是体态与表面态的混合. 那么, 针尖诱导超导主要来源于拓朴材料的体能带还是表面态是首先需要回答的问题. 为了回答这个问题, 需要合理地设计实验来寻找线索. TaAs样品中天然存在的两种共溶结构相均可以被诱导超导电性, 这就使得在相似的接触情况下进行对比研究成为了可能. 我们对多个TaAs样品和不同材质的金属针尖组合进行点接触实验. 对实验结果进行统计分析, 我们发现两个超导相的 $H_{c2}(0)$ 与 T_c 之间都近似满足平方关系, 但是系数有明显差别, 如图14(a)所示^[119]. 根据 $H_{c2}(0)$ 与超导相干长度之间的关系可以得到干净极限下弱耦合超导体的 $H_{c2}(0)$ 与 T_c 之间的近似平方关系:

$$H_{c2} \propto T_c^2 / v_F^2, \quad (11)$$

其中, v_F 是贡献超导的能带的费米速度. 对任一TaAs相而言, T_c 的分布意味着在针尖与样品不同的接触状态下超导电性存在差异, 而 $H_{c2}(0)$ 与 T_c 之间的普适平方关系则说明超导电子能带在费米面附近的 v_F 值相差不大, 暗示了能带结构没有发生明显的变化. 对于TaAs来说, 与针尖接触的表面可能是Ta面也可能是As面, 两者承载的本征表面态有比较大的差异^[110,138]. 另外, 尽管拓朴材料受拓朴保护的表面态对杂质或缺陷有一定的抵御能力, 但有些情况下局域的杂质势会破坏平

图 14 (网络版彩图) (a) TaAs 样品大量点接触测量得到的两个超导相, 对应的两条 $H_{c2}(0)$ 与 T_c 的关系曲线均近似满足平方关系^[120]; (b) TaAs₂ 和 NbAs₂ 不同表面上, 利用不同针尖得到的 $H_{c2}(0)$ 与 T_c 之间的关系^[128]

Figure 14 (Color online) (a) The square relationship between $H_{c2}(0)$ and T_c obtained from a number of PCs, showing two different rules corresponding to the two TaAs phases^[120]; (b) $H_{c2}(0)$ vs. T_c plotted on a double logarithmic scale for TaAs₂ and NbAs₂^[128].

移对称性形成量子阱, 使表面态发生剧烈的重构^[138–141], 甚至形成表面二维电子气^[142,143]. 即使在超高真空中解理的样品也会因表面少量的吸附物而发生表面态的变化, 当某些拓扑材料的解理面暴露在大气环境中时, 其表面态会受到严重的破坏甚至完全消失^[144,145]. 对于非原位的点接触实验, 样品表面很难避免空气中吸附物的影响. 综合考虑这些因素以及比较一致的上临界场实验结果可以推论, 针尖诱导超导很可能发生在 TaAs 受保护的拓扑体能带而不是敏感的表面态, 或者针尖的能带. 基于这种理解, 第一性原理计算给出的两个相的能带节点附近的费米速度差异能够比较自洽地定性解释相同接触情况下两个超导相上临界场的不同行为^[119].

以上推论得到了另一类拓扑材料实验结果的支持. 三维弱拓扑绝缘体 TaAs₂ 和 NbAs₂ 是同族元素形成的砷化物, 具有非常相似的能带结构^[146], 不同晶向对应的表面态之间差异很大, 如图 15 所示. 从图 13(e) 所示的统计结果可以看出, NbAs₂ 的 (001) 和 (111) 两个表面上诱导出来的超导转变温度没有明显差异, 但是整体略低于 TaAs₂ 表面诱导出的超导转变温度^[128]. 图 14(b) 展示了这两种材料的不同表面上不同针尖诱导的 $H_{c2}(0)$ 与 T_c 之间的关系, 仍然遵循相似的规律, 说明针尖诱导超导没有受到表面态差异性的影响, 似乎更能支持体能带对超导电性的主导性作用. 按照这个图像, 与 TaAs₂ 和 NbAs₂ 同一家族的材料, 虽然表面态各异, 但

是体能带特征非常相似, 应该可以诱导出相似的超导电性. 根据这个预期, 我们尝试在此家族另一种材料 NbSb₂ 上进行了针尖式的点接触测量, 果然观测到了性质相近的针尖诱导超导信号^[129].

以上这些结果促使我们将注意力集中到体态的作用, 比如针尖对拓扑材料体能带的电荷转移效应、界面的杂质效应或电声子耦合强度重整等. 结合第一性原理计算分析, 我们可以推测出发生超导的能带, 尽管尚无法判断具体的超导机制. 需要指出的是, 目前我们尚不能准确地估计表面态对针尖诱导超导的贡献, 不管是有利的还是不利的. 这些拓扑材料由于所属拓扑类型的差异导致表面态差别很大, 例如 Dirac 半金属的表面态是由两个手性相反的费米弧组成, Weyl 半金属的表面态则是开放的费米弧, ZrSiS 的表面态由于表层非点式对称性的破坏表现为二维的表面态, 其他多重简并半金属的表面态更是各具特色. 有理论工作指出, 某些拓扑材料中出现超导时, 材料中的拓扑性质可以被超导态所继承, 从而出现拓扑超导态以及表面 Majorana 零能模等^[147–152]. 即使这些表面态本身不能自发超导, 也有可能通过体能带超导引起的近邻效应获得超导电性, 类似于铁基超导体拓扑表面态的情形^[153–155]. 表面态对于针尖微扰的响应以及表面态发生超导的情况下是否会发生一些新奇的物理现象需要进一步的探索, 我们的实验结果中出现的一些反常数据点也可能与此有关.

图 15 (网络版彩图) (a) TaAs₂和NbAs₂的布里渊区及(001)和(111)表面的定义; (b)和(c)分别是TaAs₂和NbAs₂的费米面结构; (d)和(e)分别是NbAs₂布里渊区(001)面沿高对称线的表面能带和费米面; (f)和(g)分别是NbAs₂布里渊区(111)面沿高对称线的表面能带和费米面; 图(e)和(g)中箭头所指示的是表面态(Surface State, SS) [128].

Figure 15 (Color online) (a) Brillouin zone where the (001) and (111) surfaces are defined; (b), (c) Fermi surfaces of TaAs₂ and NbAs₂, respectively; (d), (e) surface bands along the high-symmetry lines and Fermi surfaces in the (001) surface Brillouin zone of NbAs₂, respectively; (f), (g) the same as (d) and (e), but for the (111) surface. The surface states (SS) are marked by the arrowed lines in (e) and (g) [128].

4.5 表面蒸镀薄膜诱导的超导

上述的诸多实验结果表明局域应力或量子尺寸效应等都不是针尖诱导超导出现的主要原因, 针尖与样品之间的耦合作用更可能是主导性的因素. 由此自然产生一个疑问, 针尖的角色是否可以用其他方式代替? 另一方面, 诱导超导现象的深入研究也需要脱离点接触针尖的羁绊. 作为一个初步的尝试, 我们采用磁控溅射的镀膜方法在WC表面分别沉积了多种非磁性和磁性的金属薄膜^[156]. 沿着金属针尖诱导超导的逻辑, 若金属薄膜与WC的耦合强度合适就可能诱发界面超导. 考虑到WC没有干净完整的解理面, 界面各处的耦合强度必然存在很大的差异, 预期会在某些位置出现局域超导. 这种超导电性没有宏观的连通, 难以用四引线法测出零电阻信号, 但是可以用点接触这种局域的手段进行探测. 如图16(a)所示, 我们在沉积的金属薄膜上, 随机选取不同位置制备软点接触. 在这些点

接触上, 不仅能够观测到临界电流效应主导的电导谱, 还可以得到比较理想的Andreev反射谱(如图16(b)所示). 图16(c)显示了WC表面沉积不同金属薄膜后利用软点接触测量所定出的 T_c , 最高可达11.5 K, 与WC上用针尖诱导的超导电性非常吻合. 结合针尖和镀膜这两种实验的结果, 基本可以排除针尖局部压力和量子尺寸受限效应等因素, 表明拓扑材料与金属之间的耦合作用是产生超导的主要机制. 值得关注的是, 在WC表面沉积一定厚度的Fe, Co和Ni等磁性薄膜也可以诱导出超导, 而且跟非磁性薄膜诱导出的超导参数非常类似. 早期的大量实验数据表明, 在常规超导薄膜上蒸镀磁性薄膜将明显地压制超导电性, 降低超导转变温度, 具体情况取决于两种薄膜的厚度和相对厚度^[123–125]. 然而在WC表面溅射沉积了近60 nm厚的Co膜才导致软点接触结的超导信号完全消失, 而且不排除界面超导本身仍然存在, 只是受限于点接触技术的探测深度无法表现出来. 这与常规超导体的情况

图 16 (网络版彩图) (a) 利用软点接触探测WC表面镀膜诱导超导示意图; (b) WC镀Pt表面的点接触电导谱对温度的依赖, 谱上表现出Andreev反射特征与临界电流效应特征的共存; (c) WC表面蒸镀不同金属后, 利用点接触测量得到的 T_c 统计图^[156]; (d) TaAs表面镀Ag后使用四引线法测量到的电阻曲线, 可以看到清晰的超导转变. 插图是四引线法测量示意图; (e) TaAs镀Ag后采用四引线法和软点接触方法测量得到的上临界磁场 $H_{c2}(0)$ 与 T_c 的关系, 近似满足平方关系, 与针尖诱导超导一致^[157]

Figure 16 (Color online) (a) Schematic diagram of the soft point-contact on the metallic deposited surface of WC; (b) Temperature dependence of spectra in the intermediate regime for Pt-coated WC, showing Andreev reflection peaks and dips due to critical current effect; (c) T_c obtained from the soft point-contact experiments on WC with diverse metal deposition [156]; (d) Temperature-dependent resistance curves of Ag covered TaAs, on which the superconducting transitions are clearly observed. Inset: schematic configuration of the standard four-probe method; (e) the upper critical fields $H_{c2}(0)$ nearly follow a square relationship with T_c obtained from both the soft point-contacts and four-probe method on Ag covered TaAs, which is consistent with the case of the tip-induced superconductivity on TaAs [157].

形成了鲜明的对比, 一种可能的解释是诱导出来的超导具有一定的非常规特性, 比如具有自旋三重态配对成分等.

这一方法随即在Weyl半金属TaAs^[157]和Dirac半金属Cd₃As₂上^[158]也都取得了成功. 尤其重要的是, 在Ag薄膜覆盖的TaAs样品表面不但可以利用软点接触的方法探测到超导信号, 从图16(d)中还可以看到能够使用常规四引线法测量到清晰的电阻转变. 虽然直到最低实验温度(1.8 K)也没有出现零电阻现象, 但是宏观电阻的显著下降说明诱导出来的超导区域已经具有一定的规模. 由图16(e)可以看出, 利用四引线法得到的 $H_{c2}(0)$ 与点接触方法得到的一致, 符合上临界场与超导转变温度之间的平方关系^[119]. 而且此宏观超导相与TaAs点接触针尖诱导实验中其中一个超导相一致, 说明这一超导相由样品中的主相——四方相TaAs所贡献.

这种通过镀膜实现金属/拓扑材料界面超导的方法一方面与针尖诱导超导相互印证, 另一方面也将诱导超导的研究从针尖式点接触测量手段的局限中解放出来, 期望可以推广应用于其他测量手段如ARPES或

STM等进行深入研究, 从而进一步了解这种界面超导的特性和产生机制.

5 总结与展望

点接触实验方法依靠正常金属与超导体界面的Andreev反射现象成为探测超导序参量的一种特色手段, 在超导物性研究和非常规超导体的探索中发挥了重要作用. 通过对点接触的差分电导谱线进行拟合, 可以得到超导能隙的大小并评估其配对对称性. 然而, 点接触电导谱会受到非本征效应的影响, 呈现出类似零偏压电导峰或者其他奇异的特征, 与非常规超导体的理论预期容易产生混淆, 在实验过程中需要仔细甄别. 近年来, 拓扑材料中通过点接触诱导超导这一新现象为实现和研究拓扑超导提供了新的途径. 目前大家已经在多种各具特色的拓扑半金属材料上成功观察到了超导的迹象, 认识也不断深入, 但这种比较新奇的现象目前还没有完全理解. 根据目前的研究现状来看, 灵活使用多种点接触的实现方式并结合其他实验方

法, 包括界面系统制备、高压环境的引入, 以及STM等表面测量手段的介入等, 进行综合研究, 将是未来利用点接触实验方法研究超导电性和相关物理问题的重要方向.

致谢 感谢张凡、张孟迪、谷亚东和子海等同学, 朱军博士和任聪研究员等在文章撰写中的讨论, 并感谢众多合作者的帮助, 最后感谢审稿人提出的中肯意见和建议.

参考文献

- 1 Naidyuk Y G, Yanson I K. Point-Contact Spectroscopy. New York: Springer, 2005
- 2 Duif A M, Jansen A G M, Wyder P. Point-contact spectroscopy. *J Phys-Condens Matter*, 1989, 1: 3157–3189
- 3 Deutscher G. Andreev-Saint-James reflections: A probe of cuprate superconductors. *Rev Mod Phys*, 2005, 77: 109–135, arXiv: [cond-mat/0409225](#)
- 4 Daghero D, Gonnelli R S. Probing multiband superconductivity by point-contact spectroscopy. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23: 043001, arXiv: [0912.4858](#)
- 5 Wang H, Ma L, Wang J. Tip-induced or enhanced superconductivity: A way to detect topological superconductivity. *Sci Bull*, 2018, 63: 1141–1158
- 6 Nayak C, Simon S H, Stern A, et al. Non-Abelian anyons and topological quantum computation. *Rev Mod Phys*, 2008, 80: 1083–1159, arXiv: [0707.1889](#)
- 7 Leijnse M, Flensberg K. Introduction to topological superconductivity and Majorana fermions. *Semicond Sci Technol*, 2012, 27: 124003, arXiv: [1206.1736](#)
- 8 Alicea J. New directions in the pursuit of Majorana fermions in solid state systems. *Rep Prog Phys*, 2012, 75: 076501, arXiv: [1202.1293](#)
- 9 Sharvin Y V. A possible method for studying fermi surfaces. *Soviet J Exp Theor Phys*, 1965, 21: 655
- 10 Chen C J. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. New York: Oxford University Press, 1993
- 11 Wexler G. The size effect and the non-local Boltzmann transport equation in orifice and disk geometry. *Proc Phys Soc*, 1966, 89: 927–941
- 12 Giaever I. Energy gap in superconductors measured by electron tunneling. *Phys Rev Lett*, 1960, 5: 147–148
- 13 Yanson I K. Nonlinear effects in the electric conductivity of point junctions and electron-phonon interaction in normal metals. *Soviet J Exp Theor Phys*, 1974, 39: 506
- 14 Wu Y F, Yu A B, Lei L B, et al. Superconducting NbN and $\text{CaFe}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{AsF}$ studied by point-contact spectroscopy with a nanoparticle Au array. *Phys Rev B*, 2020, 101: 174502
- 15 Zhu J, Yang Z X, Hou X Y, et al. Tunneling spectroscopy of $\text{Al}/\text{AlO}_x/\text{Pb}$ subjected to hydrostatic pressure. *Appl Phys Lett*, 2015, 106: 202601
- 16 Jansen A G M, Mueller F M, Wyder P. Direct measurement of electron-phonon coupling $\alpha^2F(\omega)$ using point contacts: Noble metals. *Phys Rev B*, 1977, 16: 1325–1328
- 17 Tortello M, Park W K, Ascencio C O, et al. Design and construction of a point-contact spectroscopy rig with lateral scanning capability. *Rev Sci Instrum*, 2016, 87: 063903, arXiv: [1606.04024](#)
- 18 Das S, Sheet G. A modular point contact spectroscopy probe for sub-Kelvin applications. *Rev Sci Instrum*, 2019, 90: 103903, arXiv: [1907.01873](#)
- 19 Wang H, Lou W, Luo J, et al. Enhanced superconductivity at the interface of $\text{W}/\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ point contacts. *Phys Rev B*, 2015, 91: 184514, arXiv: [1501.00798](#)
- 20 Tartaglioni E, Verhagen T G A, Galli F, et al. New directions in point-contact spectroscopy based on scanning tunneling microscopy techniques (Review Article). *Low Temperature Phys*, 2013, 39: 189–198
- 21 Gonnelli R S, Daghero D, Umrinario G A, et al. Direct evidence for two-band superconductivity in MgB_2 single crystals from directional point-contact spectroscopy in magnetic fields. *Phys Rev Lett*, 2002, 89: 247004, arXiv: [cond-mat/0208060](#)
- 22 Le T, Yin L, Feng Z, et al. Single full gap with mixed type-I and type-II superconductivity on surface of the type-II Dirac semimetal PdTe_2 by point-contact spectroscopy. *Phys Rev B*, 2019, 99: 180504

- 23 Zi H, Zhao L X, Hou X Y, et al. Pressure-dependent point-contact spectroscopy of superconducting PbTaSe₂ single crystals. *Chin Phys Lett*, 2020, 37: 097403
- 24 Lee W C, Park W K, Arham H Z, et al. Theory of point contact spectroscopy in correlated materials. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 651–656, arXiv: [1405.6357](#)
- 25 Baranger H U, MacDonald A H, Leavens C R. Heterocontact effects in point-contact electron-phonon spectroscopy of the alkali metals. *Phys Rev B*, 1985, 31: 6197–6206
- 26 Bobrov N L, Fisun V V, Kvitnitskaya O E, et al. Reconstruction of the electron-phonon interaction function in Ta, 2H-NbSe₂ and MgB₂ from spectra of S-c-N microcontacts. *Low Temperature Phys*, 2012, 38: 373–382, arXiv: [1207.6486](#)
- 27 Taylor M E. Inelastic processes in tunnelling electrodes. *Ultramicroscopy*, 1992, 42-44: 215–222
- 28 He G, Jia Y, Hou X, et al. Anisotropic electron-phonon coupling in the spinel oxide superconductor LiTi₂O₄. *Phys Rev B*, 2017, 95: 054510, arXiv: [1606.06109](#)
- 29 Andreev A F. The thermal conductivity of the intermediate state in superconductors. *Soviet Phys-JETP*, 1964, 19: 1228–1231
- 30 Blonder G E, Tinkham M, Klapwijk T M. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion. *Phys Rev B*, 1982, 25: 4515–4532
- 31 Dynes R C, Garno J P, Hertel G B, et al. Tunneling study of superconductivity near the metal-insulator transition. *Phys Rev Lett*, 1984, 53: 2437–2440
- 32 Plecenik A, Grajcar M, Beňáčka Š, et al. Finite-quasiparticle-lifetime effects in the differential conductance of Bi₂Sr₂CaCu₂O_y/Au junctions. *Phys Rev B*, 1994, 49: 10016–10019
- 33 Hou X, Jie Y, Gong J, et al. Transition from tunneling regime to local point contact realized on Ba_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ surface. *Chin Phys B*, 2017, 26: 067402
- 34 Deutscher G. Coherence and single-particle excitations in the high-temperature superconductors. *Nature*, 1999, 397: 410–412
- 35 Tsuei C C, Kirtley J R. Pairing symmetry in cuprate superconductors. *Phys C Supercond*, 1997, 282–287: 969–1016
- 36 Tanaka Y, Kashiwaya S. Theory of tunneling spectroscopy of d-wave superconductors. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 3451–3454
- 37 Suhl H, Matthias B T, Walker L R. Bardeen-Cooper-Schrieffer theory of superconductivity in the case of overlapping bands. *Phys Rev Lett*, 1959, 3: 552–554
- 38 Žutić I, Fabian J, Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev Mod Phys*, 2004, 76: 323–410, arXiv: [cond-mat/0405528](#)
- 39 Soulen R J, Byers J M, Osofsky M S, et al. Measuring the spin polarization of a metal with a superconducting point contact. *Science*, 1998, 282: 85–88
- 40 Bugoslavsky Y, Miyoshi Y, Clowes S K, et al. Possibilities and limitations of point-contact spectroscopy for measurements of spin polarization. *Phys Rev B*, 2005, 71: 104523
- 41 Wang Z, Hou X Y, Pan B J, et al. Point-contact Andreev reflection spectroscopy on Re₃W superconductor. *Acta Phys Sin*, 2019, 68: 017402
- 42 Strijkers G J, Ji Y, Yang F Y, et al. Andreev reflections at metal/superconductor point contacts: Measurement and analysis. *Phys Rev B*, 2001, 63: 104510
- 43 Wang H, Liu Y Z, Zhou H B, et al. Investigation of point-contact Andreev reflection on magnetic Weyl semimetal Co₃Sn₂S₂. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2020, 63: 287411
- 44 Sheet G, Mukhopadhyay S, Raychaudhuri P. Role of critical current on the point-contact Andreev reflection spectra between a normal metal and a superconductor. *Phys Rev B*, 2004, 69: 134507, arXiv: [cond-mat/0311648](#)
- 45 Tinkham M, Free J U, Lau C N, et al. Hysteretic *I-V* curves of superconducting nanowires. *Phys Rev B*, 2003, 68: 134515
- 46 Li P, Wu P M, Bomze Y, et al. Retrapping current, self-heating, and hysteretic current-voltage characteristics in ultranarrow superconducting aluminum nanowires. *Phys Rev B*, 2011, 84: 184508, arXiv: [1106.3631](#)
- 47 Esaki L, Stiles P J. New phenomenon in semimetals and semiconductors. *Phys Rev Lett*, 1965, 15: 152–154
- 48 Shan L, Tao H J, Gao H, et al. s-wave pairing in MgCNi₃ revealed by point contact tunneling. *Phys Rev B*, 2003, 68: 144510
- 49 He G, Wei Z X, Brisbois J, et al. Distinction between critical current effects and intrinsic anomalies in the point-contact Andreev reflection spectra of unconventional superconductors. *Chin Phys B*, 2018, 27: 047403
- 50 Kane C L, Mele E J. Z₂ topological order and the quantum spin Hall effect. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 146802, arXiv: [cond-mat/0506581](#)
- 51 Hasan M Z, Kane C L. Colloquium: Topological insulators. *Rev Mod Phys*, 2010, 82: 3045–3067, arXiv: [1002.3895](#)

- 52 Qi X L, Zhang S C. Topological insulators and superconductors. *Rev Mod Phys*, 2011, 83: 1057–1110, arXiv: [1008.2026](#)
- 53 Burkov A A. Topological semimetals. *Nat Mater*, 2016, 15: 1145–1148, arXiv: [1610.07866](#)
- 54 Wang Z, Weng H, Wu Q, et al. Three-dimensional Dirac semimetal and quantum transport in Cd_3As_2 . *Phys Rev B*, 2013, 88: 125427, arXiv: [1305.6780](#)
- 55 Yan B, Felser C. Topological materials: Weyl semimetals. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2017, 8: 337–354, arXiv: [1611.04182](#)
- 56 Zhu Z, Winkler G W, Wu Q S, et al. Triple point topological metals. *Phys Rev X*, 2016, 6: 031003, arXiv: [1605.04653](#)
- 57 Bradlyn B, Cano J, Wang Z, et al. Beyond Dirac and Weyl fermions: Unconventional quasiparticles in conventional crystals. *Science*, 2016, 353: aaf5037
- 58 Xu Q, Song Z, Nie S, et al. Two-dimensional oxide topological insulator with iron-pnictide superconductor LiFeAs structure. *Phys Rev B*, 2015, 92: 205310, arXiv: [1509.01686](#)
- 59 Topp A, Queiroz R, Grüneis A, et al. Surface floating 2D bands in layered nonsymmorphic semimetals: ZrSiS and related compounds. *Phys Rev X*, 2017, 7: 041073, arXiv: [1709.00319](#)
- 60 Hu J, Xu S Y, Ni N, et al. Transport of topological semimetals. *Annu Rev Mater Res*, 2019, 49: 207–252, arXiv: [1904.04454](#)
- 61 Sato M, Ando Y. Topological superconductors: A review. *Rep Prog Phys*, 2017, 80: 076501, arXiv: [1608.03395](#)
- 62 Ivanov D A. Non-Abelian statistics of half-quantum vortices in p-wave superconductors. *Phys Rev Lett*, 2001, 86: 268–271, arXiv: [cond-mat/0005069](#)
- 63 Rice T M, Sigrist M. Sr_2RuO_4 : An electronic analogue of ^3He ? *J Phys-Condens Matter*, 1995, 7: L643–L648
- 64 Nelson K D, Mao Z Q, Maeno Y, et al. Odd-parity superconductivity in Sr_2RuO_4 . *Science*, 2004, 306: 1151–1154
- 65 Maeno Y, Kittaka S, Nomura T, et al. Evaluation of spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 . *J Phys Soc Jpn*, 2011, 81: 011009, arXiv: [1112.1620](#)
- 66 Kallin C. Chiral p-wave order in Sr_2RuO_4 . *Rep Prog Phys*, 2012, 75: 042501, arXiv: [1210.2992](#)
- 67 Laube F, Goll G, Lohneysen H, et al. Spin-triplet superconductivity in Sr_2RuO_4 probed by andreev reflection. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 1595–1598, arXiv: [cond-mat/9907267](#)
- 68 Pustogow A, Luo Y, Chronister A, et al. Constraints on the superconducting order parameter in Sr_2RuO_4 from oxygen-17 nuclear magnetic resonance. *Nature*, 2019, 574: 72–75, arXiv: [1904.00047](#)
- 69 Noh H J, Jeong J, Cho E J, et al. Experimental realization of type-II Dirac fermions in a PdTe_2 superconductor. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 016401, arXiv: [1612.06946](#)
- 70 Clark O J, Neat M J, Okawa K, et al. Fermiology and superconductivity of topological surface states in PdTe_2 . *Phys Rev Lett*, 2018, 120: 156401, arXiv: [1712.04184](#)
- 71 Amit, Singh Y. Heat capacity evidence for conventional superconductivity in the type-II Dirac semimetal PdTe_2 . *Phys Rev B*, 2018, 97: 054515
- 72 Teknowijoyo S, Jo N H, Scheurer M S, et al. Nodeless superconductivity in the type-II Dirac semimetal PdTe_2 : London penetration depth and pairing-symmetry analysis. *Phys Rev B*, 2018, 98: 024508, arXiv: [1804.00723](#)
- 73 Das S, Amit, Sirohi A, et al. Conventional superconductivity in the type-II Dirac semimetal PdTe_2 . *Phys Rev B*, 2018, 97: 014523, arXiv: [1712.03749](#)
- 74 Sirohi A, Das S, Adhikary P, et al. Mixed type I and type II superconductivity due to intrinsic electronic inhomogeneities in the type II Dirac semimetal PdTe_2 . *J Phys-Condens Matter*, 2019, 31: 085701, arXiv: [1804.10837](#)
- 75 Yip S. Noncentrosymmetric superconductors. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2014, 5: 15–33
- 76 Bian G, Chang T R, Sankar R, et al. Topological nodal-line fermions in spin-orbit metal PbTaSe_2 . *Nat Commun*, 2016, 7: 1–8
- 77 Pang G M, Smidman M, Zhao L X, et al. Nodeless superconductivity in noncentrosymmetric PbTaSe_2 single crystals. *Phys Rev B*, 2016, 93: 060506, arXiv: [1512.02459](#)
- 78 Wilson M N, Hallas A M, Cai Y, et al. μSR study of the noncentrosymmetric superconductor PbTaSe_2 . *Phys Rev B*, 2017, 95: 224506, arXiv: [1703.04932](#)
- 79 Maeda S, Matano K, Zheng G. Fully gapped spin-singlet superconductivity in noncentrosymmetric PbTaSe_2 : ^{207}Pb nuclear magnetic resonance study. *Phys Rev B*, 2018, 97: 184510, arXiv: [1805.03416](#)
- 80 Guan S Y, Chen P J, Chu M W, et al. Superconducting topological surface states in the noncentrosymmetric bulk superconductor PbTaSe_2 . *Sci Adv*, 2016, 2: e1600894, arXiv: [1605.00548](#)

- 81 Le T, Sun Y, Jin H K, et al. Evidence for nematic superconductivity of topological surface states in PbTaSe₂. *Sci Bull*, 2020, 65: 1349–1355, arXiv: [1905.11177](#)
- 82 Kaluarachchi U S, Deng Y, Besser M F, et al. Highly responsive ground state of PbTaSe₂: Structural phase transition and evolution of superconductivity under pressure. *Phys Rev B*, 2017, 95: 224508, arXiv: [1702.00258](#)
- 83 Xu C Q, Sankar R, Zhou W, et al. Topological phase transition under pressure in the topological nodal-line superconductor PbTaSe₂. *Phys Rev B*, 2017, 96: 064528, arXiv: [1706.01744](#)
- 84 Hor Y S, Williams A J, Checkelsky J G, et al. Superconductivity in Cu_xBi₂Se₃ and its implications for pairing in the undoped topological insulator. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 057001, arXiv: [0909.2890](#)
- 85 Sasaki S, Kriener M, Segawa K, et al. Topological superconductivity in Cu_xBi₂Se₃. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 217001, arXiv: [1108.1101](#)
- 86 Katsnelson M I, Novoselov K S, Geim A K. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nat Phys*, 2006, 2: 620–625, arXiv: [cond-mat/0604323](#)
- 87 Shen L Y L, Rowell J M. Zero-bias tunneling anomalies—temperature, voltage, and magnetic field dependence. *Phys Rev*, 1968, 165: 566–577
- 88 Yonezawa S, Tajiri K, Nakata S, et al. Thermodynamic evidence for nematic superconductivity in Cu_xBi₂Se₃. *Nat Phys*, 2017, 13: 123–126, arXiv: [1602.08941](#)
- 89 Matano K, Kriener M, Segawa K, et al. Spin-rotation symmetry breaking in the superconducting state of Cu_xBi₂Se₃. *Nat Phys*, 2016, 12: 852–854, arXiv: [1512.07086](#)
- 90 Tao R, Yan Y J, Liu X, et al. Direct visualization of the nematic superconductivity in Cu_xBi₂Se₃. *Phys Rev X*, 2018, 8: 041024, arXiv: [1804.09122](#)
- 91 Du G, Li Y F, Schneeloch J, et al. Superconductivity with two-fold symmetry in topological superconductor Sr_xBi₂Se₃. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2017, 60: 037411, arXiv: [1607.06357](#)
- 92 Fu L, Berg E. Odd-parity topological superconductors: Theory and application to Cu_xBi₂Se₃. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 097001, arXiv: [0912.3294](#)
- 93 Das A, Ronen Y, Most Y, et al. Zero-bias peaks and splitting in an Al-InAs nanowire topological superconductor as a signature of Majorana fermions. *Nat Phys*, 2012, 8: 887–895, arXiv: [1205.7073](#)
- 94 Nadj-Perge S, Drozdov I K, Li J, et al. Observation of Majorana fermions in ferromagnetic atomic chains on a superconductor. *Science*, 2014, 346: 602–607, arXiv: [1410.0682](#)
- 95 Koren G, Kirzhner T, Lahoud E, et al. Proximity-induced superconductivity in topological Bi₂Te₂Se and Bi₂Se₃ films: Robust zero-energy bound state possibly due to Majorana fermions. *Phys Rev B*, 2011, 84: 224521, arXiv: [1111.3445](#)
- 96 Fu L, Kane C L. Superconducting proximity effect and Majorana fermions at the surface of a topological insulator. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 096407, arXiv: [0707.1692](#)
- 97 Xu J P, Wang M X, Liu Z L, et al. Experimental detection of a Majorana mode in the core of a magnetic vortex inside a topological insulator-superconductor Bi₂Te₃/NbSe₂ heterostructure. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 017001, arXiv: [1312.7110](#)
- 98 Sun H H, Zhang K W, Hu L H, et al. Majorana zero mode detected with spin selective Andreev reflection in the vortex of a topological superconductor. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 257003, arXiv: [1603.02549](#)
- 99 Dai W, Richardella A, Du R, et al. Proximity-effect-induced superconducting gap in topological surface states—A point contact spectroscopy study of NbSe₂/Bi₂Se₃ superconductor-topological insulator heterostructures. *Sci Rep*, 2017, 7: 7631, arXiv: [1708.00998](#)
- 100 Xu S Y, Alidoust N, Belopolski I, et al. Momentum-space imaging of Cooper pairing in a half-Dirac-gas topological superconductor. *Nat Phys*, 2014, 10: 943–950, arXiv: [1410.5405](#)
- 101 Aggarwal L, Gaurav A, Thakur G S, et al. Unconventional superconductivity at mesoscopic point contacts on the 3D Dirac semimetal Cd₃As₂. *Nat Mater*, 2016, 15: 32–37, arXiv: [1410.2072](#)
- 102 Wang H, Wang H, Liu H, et al. Observation of superconductivity induced by a point contact on 3D Dirac semimetal Cd₃As₂ crystals. *Nat Mater*, 2016, 15: 38–42, arXiv: [1501.00418](#)
- 103 Aggarwal L, Gayen S, Das S, et al. Mesoscopic superconductivity and high spin polarization coexisting at metallic point contacts on Weyl semimetal TaAs. *Nat Commun*, 2017, 8: 1–8, arXiv: [1607.05131](#)
- 104 Wang H, Wang H, Chen Y, et al. Discovery of tip induced unconventional superconductivity on Weyl semimetal. *Sci Bull*, 2017, 62: 425–430
- 105 Bahramy M S, King P D C, de la Torre A, et al. Emergent quantum confinement at topological insulator surfaces. *Nat Commun*, 2012, 3: 1159,

arXiv: [1206.0564](#)

- 106 Wang J. Superconductivity in topological semimetals. *Natl Sci Rev*, 2019, 6: 199–202
- 107 Neupane M, Xu S Y, Sankar R, et al. Observation of a three-dimensional topological Dirac semimetal phase in high-mobility Cd_3As_2 . *Nat Commun*, 2014, 5: 3786, arXiv: [1309.7892](#)
- 108 Borisenko S, Gibson Q, Evtushinsky D, et al. Experimental realization of a three-dimensional Dirac semimetal. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 027603, arXiv: [1309.7978](#)
- 109 He L, Jia Y, Zhang S, et al. Pressure-induced superconductivity in the three-dimensional topological Dirac semimetal Cd_3As_2 . *npj Quant Mater*, 2016, 1: 16014
- 110 Lv B Q, Weng H M, Fu B B, et al. Experimental discovery of Weyl semimetal TaAs. *Phys Rev X*, 2015, 5: 031013, arXiv: [1502.04684](#)
- 111 Xu S Y, Belopolski I, Alidoust N, et al. Discovery of a Weyl fermion semimetal and topological Fermi arcs. *Science*, 2015, 349: 613–617, arXiv: [1502.03807](#)
- 112 Chang G, Xu S Y, Zheng H, et al. Signatures of Fermi arcs in the quasiparticle interferences of the Weyl semimetals TaAs and NbP. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 066601
- 113 Inoue H, Gyeon A, Wang Z, et al. Quasiparticle interference of the Fermi arcs and surface-bulk connectivity of a Weyl semimetal. *Science*, 2016, 351: 1184–1187, arXiv: [1603.03045](#)
- 114 Wang H, He Y, Liu Y, et al. Ferromagnetic tip induced unconventional superconductivity in Weyl semimetal. *Sci Bull*, 2020, 65: 21–26
- 115 Luo J, Li Y, Li J, et al. Surface superconductivity on Weyl semimetal induced by nonmagnetic and ferromagnetic tips. *Phys Rev Mater*, 2019, 3: 124201
- 116 Xu S Y, Belopolski I, Sanchez D S, et al. Spin polarization and texture of the Fermi arcs in the Weyl fermion semimetal TaAs. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 096801, arXiv: [1510.08430](#)
- 117 Guo C, Tian H F, Yang H X, et al. Hexagonal phase intergrown with the tetragonal Weyl semimetal TaAs. *Cryst Growth Des*, 2017, 17: 1747–1751
- 118 Zhou Y, Lu P, Du Y, et al. Pressure-induced new topological Weyl semimetal phase in TaAs. *Phys Rev Lett*, 2016, 117: 146402
- 119 Hou X Y, Gu Y D, Li S J, et al. Two superconducting phases induced at point contacts on the Weyl semimetal TaAs. *Phys Rev B*, 2020, 101: 134503
- 120 Weng H, Fang C, Fang Z, et al. Topological semimetals with triply degenerate nodal points in θ -phase tantalum nitride. *Phys Rev B*, 2016, 93: 241202, arXiv: [1604.08467](#)
- 121 Weng H, Fang C, Fang Z, et al. Coexistence of Weyl fermion and massless triply degenerate nodal points. *Phys Rev B*, 2016, 94: 165201, arXiv: [1605.05186](#)
- 122 Hou X, Wang Z, Gu Y, et al. Superconductivity induced at a point contact on the topological semimetal tungsten carbide. *Phys Rev B*, 2019, 100: 235109, arXiv: [1811.12213](#)
- 123 Bourgeois O, Dynes R C. Strong coupled superconductor in proximity with a quench-condensed ferromagnetic Ni film: A search for oscillating T_c . *Phys Rev B*, 2002, 65: 144503
- 124 Sidorenko A S, Zdravkov V I, Prepelitsa A A, et al. Oscillations of the critical temperature in superconducting Nb/Ni bilayers. *Ann Phys*, 2003, 12: 37–50
- 125 Gong X X, Zhou H X, Xu P C, et al. Possible p-wave superconductivity in epitaxial Bi/Ni bilayers. *Chin Phys Lett*, 2015, 32: 067402
- 126 Maki K. Effect of Pauli paramagnetism on magnetic properties of high-field superconductors. *Phys Rev*, 1966, 148: 362–369
- 127 Aggarwal L, Singh C K, Aslam M, et al. Tip-induced superconductivity coexisting with preserved topological properties in line-nodal semimetal ZrSiS. *J Phys-Condens Matter*, 2019, 31: 485707, arXiv: [1802.07993](#)
- 128 Zhang M D, Hou X Y, Wang Q, et al. Tip-induced superconductivity on the topological semimetals TaAs₂ and NbAs₂. *Phys Rev B*, 2020, 102: 085139
- 129 Zhang M D, Xu S, Hou X Y, et al. Tip-induced superconductivity commonly existing in the family of transition-metal dipnictides MPn_2 . *Chin Phys B*, 2021, 30: 017304
- 130 Shklyarevskii O I, Duif A M, Jansen A G M, et al. Superconductivity in Bi observed with point contacts. *Phys Rev B*, 1986, 34: 1956–1959
- 131 Drozdov I K, Alexandradinata A, Jeon S, et al. One-dimensional topological edge states of bismuth bilayers. *Nat Phys*, 2014, 10: 664–669, arXiv: [1404.2598](#)

- 132 Prakash O, Kumar A, Thamizhavel A, et al. Evidence for bulk superconductivity in pure bismuth single crystals at ambient pressure. *Science*, 2017, 355: 52–55, arXiv: [1603.04310](#)
- 133 Xue S, Zhang T, Yi C, et al. Electron-phonon coupling and Kohn anomaly due to floating two-dimensional electronic bands on the surface of ZrSiS. *Phys Rev B*, 2019, 100: 195409, arXiv: [1910.12339](#)
- 134 Xing Y, Wang H, Li C K, et al. Superconductivity in topologically nontrivial material Au₂Pb. *npj Quant Mater*, 2016, 1: 1–8
- 135 Naidyuk Y, Kvintitskaya O, Bashlakov D, et al. Surface superconductivity in the Weyl semimetal MoTe₂ detected by point contact spectroscopy. *2D Mater*, 2018, 5: 045014, arXiv: [1805.02470](#)
- 136 Li Y, Zhou Y, Guo Z, et al. Concurrence of superconductivity and structure transition in Weyl semimetal TaP under pressure. *npj Quant Mater*, 2017, 2: 66
- 137 Li Y, An C, Hua C, et al. Pressure-induced superconductivity in topological semimetal NbAs₂. *npj Quant Mater*, 2018, 3: 58
- 138 Batabyal R, Morali N, Avraham N, et al. Visualizing weakly bound surface Fermi arcs and their correspondence to bulk Weyl fermions. *Sci Adv*, 2016, 2: e1600709
- 139 Bianchi M, Hatch R C, Mi J, et al. Simultaneous quantization of bulk conduction and valence states through adsorption of nonmagnetic impurities on Bi₂Se₃. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 086802, arXiv: [1105.3826](#)
- 140 Wray L A, Xu S Y, Xia Y, et al. A topological insulator surface under strong Coulomb, magnetic and disorder perturbations. *Nat Phys*, 2011, 7: 32–37, arXiv: [1103.3411](#)
- 141 Zhu Z H, Levy G, Ludbrook B, et al. Rashba spin-splitting control at the surface of the topological insulator Bi₂Se₃. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 186405, arXiv: [1106.0552](#)
- 142 Bianchi M, Guan D, Bao S, et al. Coexistence of the topological state and a two-dimensional electron gas on the surface of Bi₂Se₃. *Nat Commun*, 2010, 1: 1–5, arXiv: [1009.2879](#)
- 143 King P D C, Hatch R C, Bianchi M, et al. Large tunable rashba spin splitting of a two-dimensional electron gas in Bi₂Se₃. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 096802, arXiv: [1103.3220](#)
- 144 Chen C, He S, Weng H, et al. Robustness of topological order and formation of quantum well states in topological insulators exposed to ambient environment. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 3694–3698, arXiv: [1107.5784](#)
- 145 Fu B B, Yi C J, Zhang T T, et al. Dirac nodal surfaces and nodal lines in ZrSiS. *Sci Adv*, 2019, 5: eaau6459
- 146 Xu C, Chen J, Zhi G X, et al. Electronic structures of transition metal dipnictides $X\text{Pn}_2$ ($X = \text{Ta, Nb}$; $\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$). *Phys Rev B*, 2016, 93: 195106, arXiv: [1602.02344](#)
- 147 Zyuzin A A, Burkov A A. Topological response in Weyl semimetals and the chiral anomaly. *Phys Rev B*, 2012, 86: 115133, arXiv: [1206.1868](#)
- 148 Wei H, Chao S P, Aji V. Odd-parity superconductivity in Weyl semimetals. *Phys Rev B*, 2014, 89: 014506, arXiv: [1305.7233](#)
- 149 Mizushima T, Yamakage A, Sato M, et al. Dirac-fermion-induced parity mixing in superconducting topological insulators. *Phys Rev B*, 2014, 90: 184516, arXiv: [1311.2768](#)
- 150 Kobayashi S, Sato M. Topological superconductivity in Dirac semimetals. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 187001, arXiv: [1504.07408](#)
- 151 Lu B, Yada K, Sato M, et al. Crossed surface flat bands of Weyl semimetal superconductors. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 096804, arXiv: [1406.3804](#)
- 152 Li Y, Gu Q, Chen C, et al. Nontrivial superconductivity in topological MoTe_{2-x}S_x crystals. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 9503–9508
- 153 Zhang P, Yaji K, Hashimoto T, et al. Observation of topological superconductivity on the surface of an iron-based superconductor. *Science*, 2018, 360: 182–186, arXiv: [1706.05163](#)
- 154 Wang D, Kong L, Fan P, et al. Evidence for Majorana bound states in an iron-based superconductor. *Science*, 2018, 362: 333–335, arXiv: [1706.06074](#)
- 155 Chen C, Jiang K, Zhang Y, et al. Atomic line defects and zero-energy end states in monolayer Fe(Te,Se) high-temperature superconductors. *Nat Phys*, 2020, 16: 536–540, arXiv: [2003.04539](#)
- 156 Zhu W, Hou X, Li J, et al. Interfacial superconductivity on the topological semimetal tungsten carbide induced by metal deposition. *Adv Mater*, 2020, 32: 1907970
- 157 Zhu W, Wang Y, Li J, et al. Superconducting interfaces between Weyl semimetal and normal metal. *Adv Quantum Tech*, 2020, 3: 2000020
- 158 Zhang S, Wang Y, Ma C, et al. Superconductivity at the normal metal/Dirac semimetal Cd₃As₂ interface. *Chin Phys Lett*, 2020, 37: 077401

Applications of point-contact spectroscopy in the study of topological materials

HOU XingYuan^{1,2}, CHEN GenFu², HAO Ning³ & SHAN Lei^{1,2,4*}

¹ *Information Materials and Intelligent Sensing Laboratory of Anhui Province, Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China;*

² *National Laboratory for Superconductivity, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

³ *Anhui Province Key Laboratory of Condensed Matter Physics at Extreme Conditions, High Magnetic Field Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;*

⁴ *Key Laboratory of Structure and Functional Regulation of Hybrid Materials of Ministry of Education, Anhui University, Hefei 230601, China*

The point-contact spectroscopy was first used to study the elementary excitation in solid materials. Then it is widely used to probe the superconducting order parameters when Andreev reflection occurs at the superconductor/normal metal interfaces. With the development of topological materials and topological superconducting materials, it has also played an important role in the detection of the possible topological superconducting order parameters. Especially in recent years, the so-called tip-induced superconductivity has been detected on the surface of various topological semimetals by point-contact, which adds a new application scope to this classical experimental method. In this review, we try to introduce its basic principles and the development, as well as the applications in some fields. Then some respective studies of the topological superconductor candidates and the recently discovered tip-induced superconductivity by point-contact in various topological materials are also briefly reviewed.

point-contact spectroscopy, Andreev reflection, topological materials, tip-induced superconductivity

PACS: 85.30.Hi, 74.45.+c, 47.27.Nz, 03.65.Vf, 74.62.Bf

doi: [10.1360/SSPMA-2020-0420](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2020-0420)