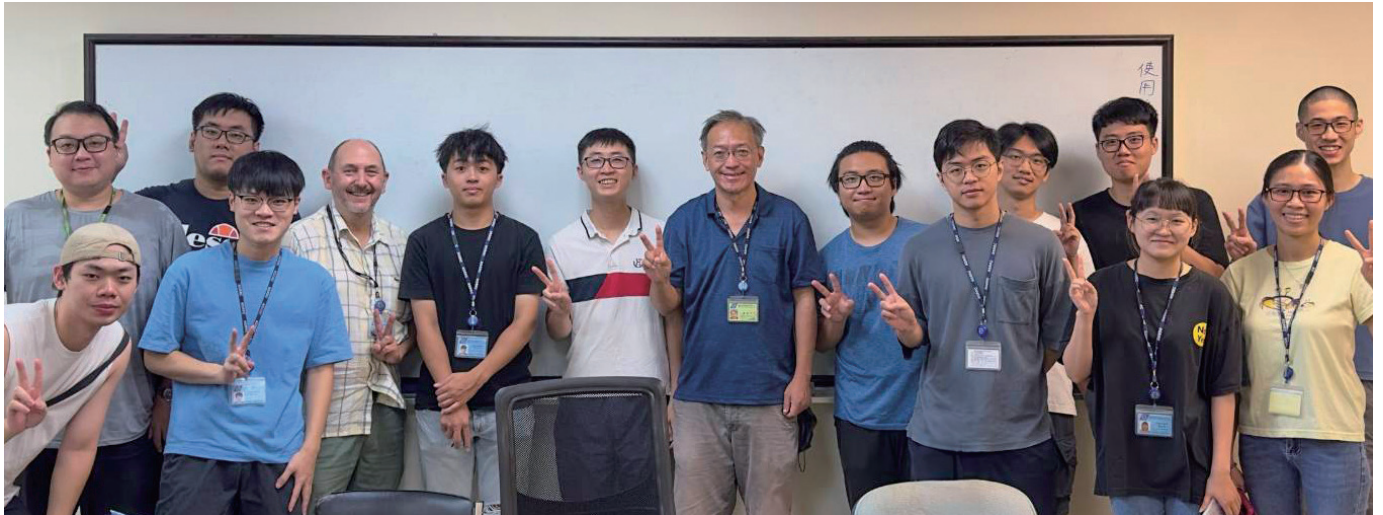


金-鉛烯超結構—超導鉛上鍍金膜提升超導性與自旋極化效應

唐述中教授
清華大學物理系所



清華大學物理系所唐述中教授（後排左六）與其研究團隊

傳統上認為，在超導體表面塗上一層普通材料會降低超導體的臨界溫度，同時在介觀尺度下觀察到該材料的弱超導性，這就是所謂的超導鄰近效應 (proximity effect)。有趣的是，我們的實驗室與陽明交通大學電子物理系的林俊良教授合作，發現在傳統超導體塊材鉛 (bulk Pb) 的表面鍍上一層金的薄膜，反而能將材料表面的超導溫度 (T_c) 由原來的 6.9 K 提升至 7.4 K，這打破了人們數十年來對超導鄰近效應的長期認知。另一個令人興奮的發現是，由於鉛和金都是高原子量元素，這種組合竟然引發了強大的電子自旋軌道耦合，形成了一種同時具有自旋電子學功能和超導性等重要物理特性的特殊二維材料。通過同步輻射角解析光電子能譜術和密度泛函理論 (Density Functional Theory, DFT) 的分析，團隊發現此材料的表面形成了一種全世界二維材料科學家皆夢寐以求的蜂巢狀鉛烯 (plumbene) 結構，並證實其超導性的提升主要是來自於電子-聲子耦合的結果。

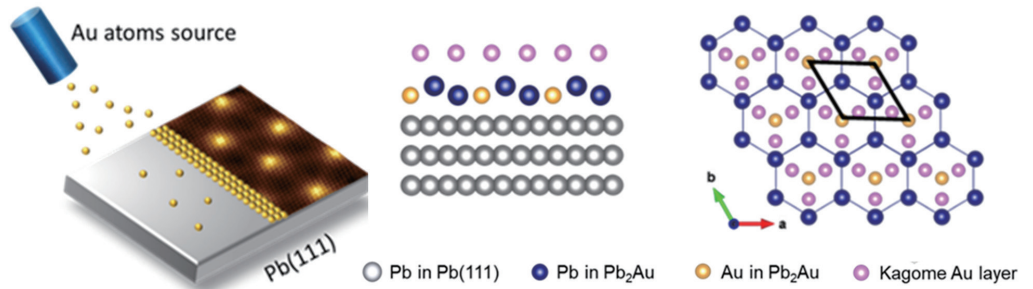
目前已知鉛薄膜的厚度減少到單層原子時，其超導溫度會從 6 K 急劇下降至 2 K 以下，這導致了其應用上的困難。然而，2004 年石墨烯的發現開啟了對二維材料的全新研究風潮，科學家們也開始嘗試使用不同的元素來形成新奇的蜂巢狀二維材料，例如由 IV A 族元素製成的矽烯、鍺烯、錫烯和鉛烯等。然而不同於石墨烯，這些新奇的二維材料的原子排列並不在同一平面上，而是形成了具有皺褶結構的蜂巢結構 (如圖一所示)。這種皺褶結構使得鉛烯具有與傳統單

層鉛不同的排列方式，進而能夠有效提高超導溫度。近年來，法國和日本等研究團隊已成功在鈮 (111) 和鐵 / 鉻 (111) 表面上生長出蜂巢狀鉛烯結構，然而後續實驗結果並未觀察到任何新的材料特性產生。然而近期研究團隊發表在頂尖期刊《先進科學》 (*Advanced Science*) 上的研究成果，則是採用了一種創新的製作方法。我們直接在面心立方晶體 (FCC) 塊材鉛 (111) 面上鍍上一層金原子以形成 Pb_2Au 合金層，將六角形鉛 (111) 面晶格上每 $\sqrt{3}$ 晶格周期的鉛原子利用金原子取代，如此即形成一種全新的蜂巢狀鉛烯結構，我們將其命名為「金-鉛烯」。此外，剩餘的金原子在金-鉛烯上形成了一層覆蓋的籠目 (Kagome) 結構層，並與下方的塊材鉛發生相互作用，使金-鉛烯晶格呈現皺褶的模樣 (如圖一)。這種特殊的皺褶結構與金-鉛烯的超導特性提升有直接的關聯性。此外，由於金和鉛都具有較高的原子量，它們之間的自旋-軌道耦合引發了多種新奇的材料特性。在這項研究中，我們的團隊從無至有，利用超導材料鉛作為基板，成功生長出一種獨特的、且具有雙重新奇特性的全新蜂巢狀二維材料。

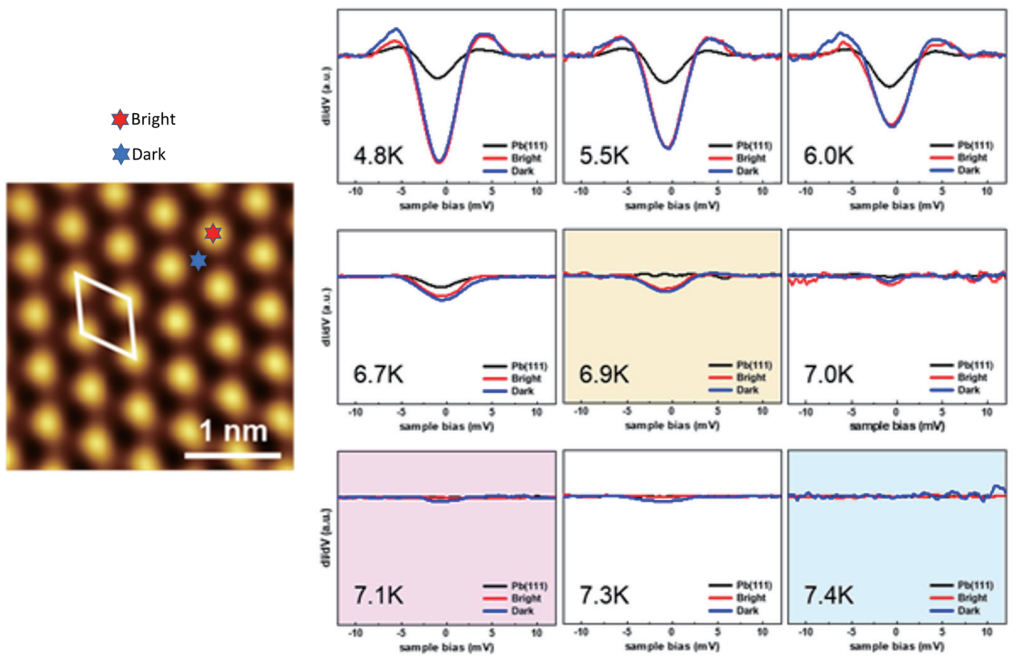
圖一為金-鉛烯的備製過程示意圖。在超高真空中金原子被蒸鍍到鉛 (111) 基板的表面，形成金-鉛合金 (Pb_2Au) 超結構。在此結構中鉛原子排列成低皺形的鉛烯形式，而金原子則位於蜂窩結構的中央位置。此外，最上層還覆蓋了一層稱為籠目結構的金原子層。

研究團隊利用掃描穿隧頻譜術 (Scanning Tunneling Microscopy, STM) 測量了材料的超導能隙隨溫度變化的情況。研究結果顯示，在溫度超過 6.9 K 後，鉛 (111) 的超導能隙 (圖二黑線) 消失了，這代表鉛的臨界溫度 (T_c) 為 6.9 K。此外，圖二紅線和藍線分別代表 Pb_2Au 超結構在 STM 影像中的亮點和暗區，表示其臨界溫度分別為 7.1 K 和 7.4 K，這兩個溫度均高於鉛 (111) 的臨界溫度。有趣的是， Pb_2Au 的能隙大小明顯大於超導體 BCS 理論的預測結果，並且與塊材鉛的結果有明顯區別，這暗示著二維 Pb_2Au 超結構中可能存在著某種強大的耦合機制。

研究團隊在 2015 年已研究了 Au 沉積在 Pb 薄膜和塊材 Pb(111) 上的電子結構 [2]。發現，只以單一 Pb_2Au 層為模型的第一原理計算並不能展現 ARPES 測量的電子能帶結構。但是當在 Pb_2Au 層頂部加一籠目晶格的 Au 層時，他們發現了更好的相似性。圖三 (a-c) 顯示了沿所有高對稱方向的新計算和實驗能帶圖。單個 Pb_2Au 層和頂部籠目 Au 層都對能帶結構做出了貢獻。這些結構與底部 Pb(111) 基板配合，使中間夾層的 Pb_2Au 產生了皺褶，如圖一所示。DFT 計算首先採用使用 3 層 Pb(111) 的夾層模型來當基底。所產生的中間 Pb_2Au 層的皺褶曲高度為 1.5 Å。然後僅考慮該皺褶的 Pb_2Au 層以及頂部的 Au 籠目層來計算能帶結構。晶格常數採用 STM 和低能電子繞射 (LEED) 量測的結果，為 5.7 Å。由此產生的能帶結構表現出明顯的自旋極化效應 (Rashba effect)，如圖三 (a) 所示，紅色與藍色分別代表在平面相反的自旋方向。值得注意的是，由於皺褶的 Pb_2Au -Au Kagome 超結構包含兩個不同的層，因此每個能帶結構的軌道組成是糾結的。例如，相同的能帶結構可以來自中間 Pb_2Au 層的 $p_x p_y$ 軌道，也來自頂部 Au 籠目層的 p_z 軌道。圖三 (b) 和 (c) 廣泛地展示了表面布里淵區沿對稱方向的實驗能帶結構。

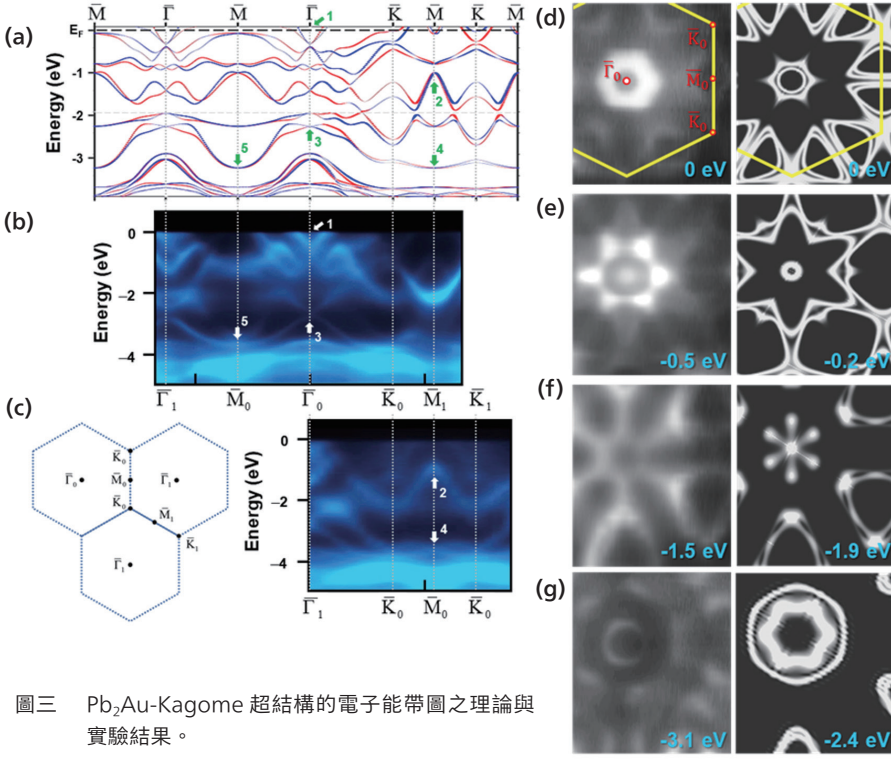


圖一 (左) 金 - 鉛烯材料之備製過程，其中下方為掃描穿隧顯微鏡拍攝的形貌影像；(中) Pb_2Au 超結構的原子模型側視圖；(右) Pb_2Au 超結構的原子模型俯視圖，其中藍球與黃球分別代表鉛原子與金原子，粉紅球代表上層籠目結構的金原子。



圖二 Pb_2Au -Kagome 超結構在溫度 $4.8K \leq T \leq 7.5 K$ 區間的 dI/dV 頻譜變化。

圖三 (a)(b)(c) 中用數字標記了表示計算和測量之間對應關係的顯著特徵。布里淵區中心 $\bar{\Gamma}_0$ 的特徵 1 呈現由一組內能帶和外能帶組成的圓錐狀自旋極化分裂。這內外複合能帶似乎具有不同的軌道對稱性，因此在第一布里淵區 $\bar{\Gamma}_0$ 的區域中心，錐體結構在外能帶中具有最大的權重。如圖三 (d) 所示，特徵 1 的 2D 輪廓在計算中顯示為內圓和外六邊形，而在 $\bar{\Gamma}_0$ 處的測量對應部分中僅解析了六邊形輪廓當能量進一步下降時，如圖 3e 所示，中心的圓錐輪廓會聚。特徵 2 表示一個 ω 形能帶，但計算表明它是由在 \bar{M} 處經微自旋極化分裂的能帶組成的。在圖三 (f) 中，特意選擇特定的能量來顯示 ω 形能帶的等能量輪廓，在測量和計算中都呈現出圍繞 \bar{K} 一致的扇形形狀。特徵 3 是布里淵區中心 $\bar{\Gamma}_0$ 的巨大自旋極化分裂，其自旋極化複合能帶延伸到整個表面布里淵區，在 $\bar{\Gamma}\bar{K}\bar{M}$ 方向加入 \bar{M} 處的自旋極化分裂 (特徵 4)，但在 $\bar{\Gamma}\bar{M}$ 方向的 \bar{M} 處合併 (特徵 5)。在圖三 (g) 中，特意選擇了特定的能量來顯示以 $\bar{\Gamma}_0$ 為中心的特徵 3 之等能量輪廓。



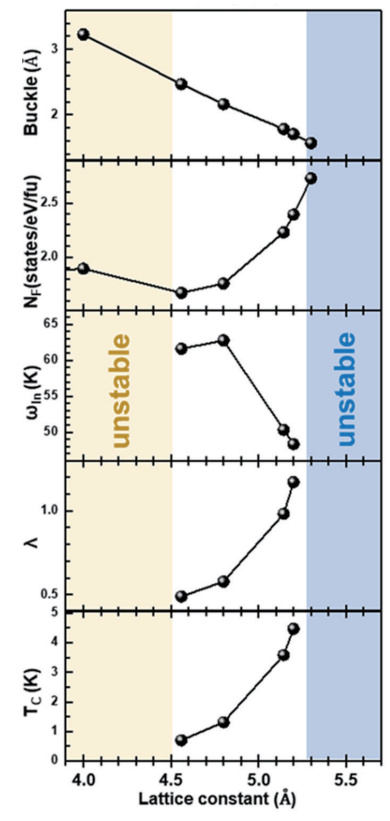
圖三 Pb₂Au-Kagome 超結構的電子能帶圖之理論與實驗結果。

在測量和計算中揭示了兩個彼此旋轉 30° 的六邊形。這表明自旋極化分裂中的翹曲效應，通常發生在三重對稱系統中。頂部 Au 籠目層大大增強了自旋極化效應，並進一步修改了費米能階附近的電子密度，觸發了整個超結構中超導 T_c 的增強。圖三所有電子能帶及 2D 等能量輪廓的量測，皆是在國家同步輻射研究中心光電子能譜學光束線 (TLS BL21B1) 執行，我們也很感謝光束線負責人鄭澄懋博士的大力支持。

除此之外，研究團隊利用單層皺形的金 - 鉛烯為模型並用第一原理有系統地計算出電子 - 聲子耦合之強度與晶格常數的關係。如圖四所示，當金 - 鉛烯之晶格常數增加到 5.2 Å 時，其皺褶高度接近 1.5 Å，此時聲子平均能量最低，費米能階電子密度最高，而所對應的電子 - 聲子耦合之強度達到很大的 λ 值 ~1.2。以此值經由 McMillan formula 所推出的超導溫度 T_c 為 4.7 K。雖然這與量測的 7.4 K 有段距離，但是計算的模型沒有考慮到上層的 Au 籠目結構。正如上文所言，這 Au 籠目結構會增加費米能階的電子密度並且觸發強大的自旋極化效應。根據最近的研究 [3] 發現自旋極化效應可削減 Cooper pair 的破壞參數，故能支持超導性。

這成果已引起了全世界二維材料專家的大大矚目，並開啟了後續很多有趣研究的大門，分述如下：

- (1) 此金 - 鉛烯的提升超導是否為目前二維材料熱門的 Ising superconductivity。
- (2) 把金 - 鉛烯長在半導體上，做低溫磁傳輸的量測，在超



圖四 以單一皺褶的 Pb₂Au 層為模型，第一原理所計算出的皺褶高度，費米能階電子密度，聲子平均能量，電子 - 聲子耦合強度，超導溫度與晶格常數的關係。

導及電子自旋軌耦合的交互作用下，是否有有趣的巨觀傳輸現象發生。

- (3) 確認金 - 鉛烯是否為二維拓譜超導體，並探索是否會產生 Majorana zero mode。
- (4) 由於金 - 鉛烯的超導臨界溫度 T_c 較高，有希望可以取代目前用於超導量子位元之 T_c 較低的鋁薄膜。

儘管傳統鄰近效應告訴我們，在三維的超導體表面鍍上一層普通材料的原子薄膜層，會導致表面的超導性質明顯下降。研究團隊雖然在 2015 年即已製作出了一種長在塊材鉛上的特殊鉛金合金薄膜，然而在不受傳統框架束縛與鏗而不捨的努力下，直到 2023 年才證實了這種特殊的鉛金合金薄膜反而具有提升超導特性的優異性質。我們堅信任何事都有成功的機會，雖然偶爾可能需要反其道而行，但這也可能為我們提供了實現重大科學突破的契機。

參考文獻：

1. W.-H. Chen, et al., Adv. Sci. **10**, 2300845 (2023).
2. W.-C. Chen, et al., New J. Phys. **17**, 083015 (2015).
3. S. Yoshizawa, et al., Nat. Commun. **12**, 1462 (2021).