



超薄层铋锶钙铜氧高温超导研究进展

王浩宇¹, 张定^{1,2*}, 薛其坤^{1,2,3*}

1. 清华大学物理系, 低维量子物理全国重点实验室, 北京 100084

2. 北京量子信息科学研究院, 北京 100193

3. 南方科技大学物理系, 深圳 518055

* 联系人, E-mail: dingzhang@tsinghua.edu.cn; qkxue@tsinghua.edu.cn

2025-08-05 收稿, 2025-10-27 修回, 2025-10-28 接受, 2025-10-29 网络版发表

国家自然科学基金(T2425009, 12361141820, 12274249, 52388201)资助

摘要 铜氧化物高温超导作为凝聚态物理前沿探索的试炼场, 人们已将各种尖端的实验和理论方法都投入到其研究中, 以期理解高温超导机理并发现更多由于强关联效应而带来的新物理现象. 随着以石墨烯为代表的二维材料的兴起, 范德华机械解理、转移、堆垛技术得到了迅猛发展. 该技术同样被应用到了高温超导(尤其是以 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212)为代表的铋锶钙铜氧)的研究中并取得了一系列重要的进展和突破, 比如二维极限下与体相一致的高温超导电性的建立、原子级平整转角约瑟夫森结的构筑等. 本文将简单回顾20年来, 从单层Bi-2212的机械解理、转移到堆垛构建超薄层铋系铜氧化物超导体体系的相关研究和进展, 除了总结一些代表性成果外, 我们也力图对未来该体系的研究提出展望.

关键词 高温超导, 铋锶钙铜氧, 超导薄膜, 二维超导

铜氧化物超导是当前常压下具有最高超导转变温度的材料体系. 研究铜氧化物超导的核心目标是为了理解高温超导的微观机理, 从而为寻找新的材料体系、探索室温超导提供指引^[1]. 近几年镍基超导体体系的快速发展, 其中就不乏铜氧化物研究给人们带来的启示和借鉴作用. 此外, 铜氧化物材料作为一类强关联体系, 具有与经典固体物理所理解的导体、半导体、绝缘体等截然不同的物理特性, 这也吸引人们利用各种实验技术和理论手段来进行探索, 以期发现新颖的物理现象和量子行为. 经过近40年的发展, 铜氧化物高温超导已经发展成为一个较为庞大的家族, 包括了 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO)、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ (YBCO)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ (Bi-2201)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212)等空穴型铜氧化物, 以及 $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (NCCO)、 $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ (LCCO)、 $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ (SNCO)等电子

型铜氧化物. 这些材料体系的一个共性是超导发生在由Cu和O构成的二维平面中. 这一低维超导的特性在铁基超导家族以及近来出现的镍基超导家族中也发生了, 表明高温超导与维度降低可能有一定联系.

超导温度超过液氮温度的YBCO、Bi-2212等体系具有明显的分层结构, 由 CuO_2 层构成的二维超导与由BaO/CuO (YBCO中)、BiO/SrO (Bi-2212中)构成的绝缘层(电荷库层)交替堆叠, 相邻超导层通过约瑟夫森隧穿而发生耦合. 基于这一理解, 一个自然的问题是: 当铜氧化物材料的厚度减薄至仅包含由上下两个电荷库层包裹一个超导层的“三明治”时, 高温超导会受到怎样的影响? 强关联特性与二维极限下显著的涨落效应将如何相互作用? 早期人们在异质外延生长的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO/PrBCO)超晶格中通过改变超晶格单元中PrBCO的厚度而等效减薄了YBCO

引用格式: 王浩宇, 张定, 薛其坤. 超薄层铋锶钙铜氧高温超导研究进展. 科学通报, 2026, 71: 2408–2420

Wang H, Zhang D, Xue Q-K. Research progress on ultrathin high-temperature superconductors of bismuth-based cuprates (in Chinese). Chin Sci Bull, 2026, 71: 2408–2420, doi: 10.1360/CSB-2025-5333

的厚度. 在这一体系中, 人们发现超导转变温度随厚度减薄而下降^[2,3], 与常规金属超导体^[4-6]中观察到的现象类似, 似乎表明驱动超导相变的相互作用具有三维特征^[7]. 然而, 异质外延中生长的不同超晶格可能发生掺杂浓度的改变, 从而导致超导温度的变化. 此外, 不同超晶格中的晶格应力的不同以及周期结构的改变还可能改变超导层的电子结构. 因此, 有必要进一步厘清维度效应在高温超导中扮演的角色. 另外, 近十年来人们通过机械解理、外延生长等技术制备了一系列厚度达到单原胞甚至单原子极限的二维超导, 发现了诸如伊辛超导^[8-12]、量子格里菲斯奇异性^[13,14]、反量子金属等奇异的量子行为^[15-17]. 超薄层铜氧化物作为一类高温二维超导, 其相关物理特性也值得深入研究. 本文将回顾近20年来利用机械解理技术开展的薄层铋锶钙铜氧高温超导的制备和物性研究, 提出可能的未来研究方向.

1 晶格结构

在介绍机械解理发展之前, 我们简单回顾一下铋锶钙铜氧(Bi-Sr-Ca-Cu-O, BSCCO)体系的晶格结构特点. 该体系是铜氧化物超导中研究最为广泛的化合物之一, 其由电荷库层和导电层沿 c 轴交替堆叠而成. 它的电荷库层由SrO-BiO-BiO-SrO构成, 导电层则由一层至多层CuO₂面组成. 铋锶钙铜氧的两个BiO层之间通过范德华力结合, 层间作用力较弱. 因此, 铋锶钙铜氧材料容易在两个BiO层间发生解理^[18]. 正是利用该性

质, 结合胶带解理技术, 人们可以剥离得到薄层样品. 铋锶钙铜氧的最佳超导转变温度随着导电层中铜氧面层数由一层到三层增加而逐渐升高. 其中, Bi-2201由单个铜氧面构成, 最佳超导转变温度~30 K(含La掺杂Bi位), Bi-2212由Ca原子层分隔两个铜氧层而形成CuO₂-Ca-CuO₂的结构, 其最佳超导转变温度~90 K. Bi-2223由两层Ca原子层分隔三层铜氧面构成, 其最佳超导转变温度~110 K. 此后, 铜氧层进一步增加时超导温度下降.

图1展示了透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)成像下的Bi-2212和Bi-2201晶格结构^[19,20], 其中上半部分和下半部分分别展示了单个原胞(包含2个超导层共4个铜氧面)中的原子沿两个相互夹角为45°方向的投影. 可以看到, 铋锶钙铜氧沿[100]方向有明显的波纹, 反映了其具有空间超调制结构. 这主要是BiO层与CuO₂层的应力不一致所导致的. 在拉伸应变区域, BiO层原子沿[100]方向的间距较大, 更有利于容纳掺杂的间隙氧原子. 利用透射电子显微镜中发展出来的iDTP(integrated differential phase contrast)成像技术, 人们在BiO面和SrO面之间的拉伸应变区域观察到了掺杂的间隙氧原子^[21].

BSCCO的超导电性与间隙氧的含量密切相关. 未掺杂的BSCCO作为高温超导的母体具有反铁磁莫特绝缘性. 通过改变BSCCO间隙氧的含量, 电荷库层可以对CuO₂面层形成空穴掺杂, 超导在掺杂到一定量时开始出现, 从欠掺杂(underdoped, UD)到最佳掺杂(optimally

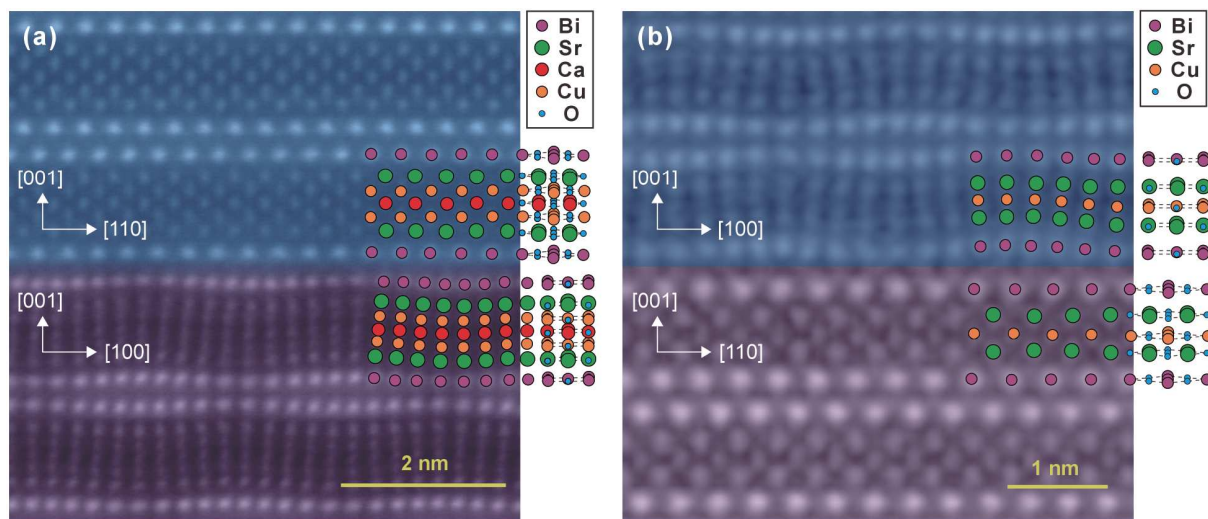


图1 人工堆叠的45°转角Bi-2212样品(a)^[19]与Bi-2201样品(b)^[20] TEM结构图

Figure 1 TEM structural images of 45° twisted Bi-2212 (a)^[19] and Bi-2201 (b)^[20] samples prepared by artificial stacking

doped, OP)的过程中超导温度持续升高. 在进一步掺杂进入过掺杂(overdoped, OD)区间时, 超导温度会下降并最后回归到正常费米液体的行为. BSCCO块体单晶中的氧掺杂往往需要在数百摄氏度的高温下才能进行调控. 然而, 当材料的厚度下降到仅有几个原胞厚度时, BSCCO的间隙氧在室温下也会快速脱出, 使得超薄材料即便初始处于最佳掺杂, 也会因为失氧而进入到欠掺杂直至绝缘态. 此外, 超薄层(半个至两个原胞厚度左右)的BSCCO还对环境极其敏感^[22], 在暴露大气、接触化学试剂时都可能会发生不可逆反应而变成绝缘体.

2 薄层样品的制备

2.1 范德华机械解理

2004年, 人们通过胶带解理的方法得到了单层石墨烯^[23]. 随后, 机械解理技术被广泛应用于层状材料的解理, 并逐渐成为制备二维薄层样品的常用手段. 2005年, Novoselov等人^[24]将Bi-2212单晶样品在多孔碳膜上摩擦, 从摩擦残余的碎片中获得了处于绝缘状态的单层(半个原胞)Bi-2212薄膜(图2(a)). 在透射电子显微镜下, 他们仍能观察到周期为28 Å的空间超调制结构, 这表明单层Bi-2212具有很好的结构稳定性. 运用胶带解理的方法, Sandilands等人^[25]在二维材料研究中普遍采用的SiO₂/Si衬底上得到了Bi-2212薄层(图2(b)), 他们通过反射率识别的方法辨认出了两个原胞厚度的Bi-2212样品. 人们在这些超薄层的Bi-2212样品上开展了拉曼光谱实验^[25,26], 厚度在30 nm的样品拉曼峰位置与体相基本相同, 说明机械解理所得的薄层样品与体相具有

相同的晶格结构. X射线衍射实验也说明, 在氮气环境中解理得到的超薄层Bi-2212样品, 从块体到仅包含两个原胞厚度的样品均具有相同的晶格结构和电子价态^[27]. 然而, 过度暴露于空气或激光照射的样品出现了不满足选择定则的偏振拉曼峰^[25], 更薄(6 nm)的样品中甚至出现了拉曼特征峰的消失^[26], 说明暴露于空气及受到激光加热的样品表面发生了变质, 甚至进入非晶态. 在显微红外光谱测量中, 16 nm样品的介电常数和光学电导率表现出绝缘体性质^[28], 对未经保护的超导态样品积分光谱的权重分析也表明其表面形成了约15 nm绝缘层. 造成薄层Bi-2212变质的主要原因有两点: (1) Bi-2212与空气中的水蒸气发生反应^[22,29], (2) 室温下的间隙氧的流失. 在没有经过保护的情况下, 机械解理得到的Bi-2212样品仅能在15 nm以上的薄膜中观察到拉曼超导信号^[26], 甚至30 nm厚度的样品才能够在输运测量上观察到超导现象^[30].

为了解决上述问题, Jiang等人^[31]发展了惰性气体氛围中的机械解理技术. 在机械解理得到薄层Bi-2212后, 他们立即在整个样品上覆盖化学气相沉积(CVD)制备的石墨烯, 用来保护样品不直接与大气接触. 利用该方法, 他们成功在单层Bi-2212样品中观察到了超导起始温度达82 K的超导转变. 在这项突破性的研究中, 输运测量能够观测到超导转变, 但不能测量到完全零电阻. 他们认为这是由于金属电极与Bi-2212之间夹着一层分去部分电流的石墨烯(图3(a)), 且石墨烯还与Bi-2212存在着接触电阻. 通过氧化石墨烯的方法可以使保护层绝缘, 抑制保护层对测量Bi-2212性质的影响, 但该处理方法同时也会影响Bi-2212薄膜的超导电性.

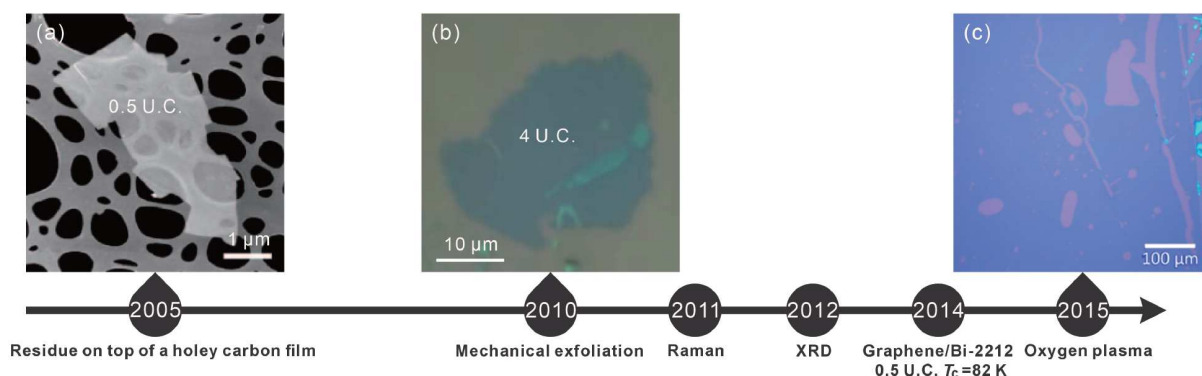


图2 2005~2015年机械解理所得Bi-2212样品. (a) 多孔碳膜上摩擦残留的单层Bi-2212样品^[24]. (b) SiO₂/Si衬底上解理得到的薄层Bi-2212样品^[25]. (c) 在氧等离子体清洗的SiO₂/Si上解理得到的Bi-2212样品^[32]

Figure 2 The Bi-2212 samples obtained by mechanical exfoliation from 2005 to 2015. (a) Single-layer Bi-2212 sample residue on top of a holey carbon film^[24]. (b) Thin layer Bi-2212 samples exfoliated on SiO₂/Si substrate^[25]. (c) Bi-2212 samples exfoliated on SiO₂/Si cleaned by oxygen plasma^[32]

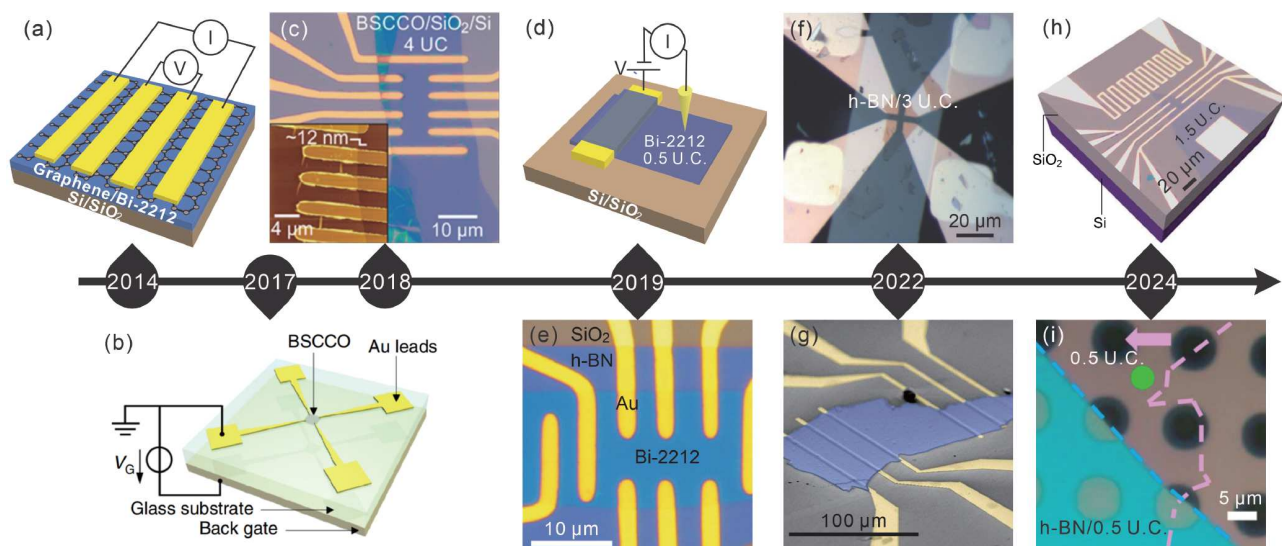


图3 2014–2025年机械解理所得超导Bi-2212样品。(a) 石墨烯保护的Bi-2212样品示意图^[31]；(b) 阳极键合法得到的Bi-2212薄膜^[44]；(c) 干法转移得到的Bi-2212样品^[34]；(d) 低温解理后原位STM测量示意图^[37]；(e) hBN保护的Bi-2212样品^[38]；(f) CeO₂衬底上的薄层Bi-2212样品^[57]；(g) Bi-2212薄膜的伪彩色扫描电子显微镜图像^[39]；(h) 用于热电效应测量的Bi-2212样品^[40]；(i) hBN保护(蓝色区域)与未经hBN保护(粉色区域)的Bi-2212样品^[41]

Figure 3 The superconducting Bi-2212 samples obtained by mechanical exfoliation from 2014 to 2025. (a) Schematic of a graphene-protected Bi-2212 sample^[31]. (b) Bi-2212 sample fabricated by the anodic bonding method^[44]. (c) Bi-2212 sample fabricated by all-dry transfer^[34]. (d) Schematic of *in-situ* STM measurement after low-temperature exfoliation^[37]. (e) hBN protected Bi-2212 sample^[38]. (f) Thin-layer Bi-2212 sample exfoliated on CeO₂ substrate^[57]. (g) False-color scanning electron microscopy image of Bi-2212 thin film^[39]. (h) Bi-2212 sample for thermoelectric effect measurements^[40]. (i) Bi-2212 sample with hBN protection (blue area) and without hBN protection (pink area)^[41]

他们发现氧化石墨烯后单个原胞厚度薄膜失去了超导电性，仅在两个原胞时可以观测到零电阻效应。而且，与氧化前相比，两个原胞厚度的Bi-2212的超导转变范围显著变宽，伴随着超导转变温度明显降低(63 K)。该工作表明经过充分保护的单层Bi-2212样品也可以具有高温超导电性，为后续研究建立了重要基础。为了提高样品尺寸，Huang等人^[32]在2015年发展了氧等离子体清洗及退火的方法。他们得到了数百微米尺寸的薄层Bi-2212薄膜(图2(c))，这一尺寸远超常规胶带解理方法所得到样品尺寸。该工作利用氧等离子体清洗硅片表面，这可以去除硅片表面附着的有机物并使二氧化硅表面形成与Bi-2212有很强结合能力的羟基集团^[33]。在将带有Bi-2212的胶带与衬底接触后，他们进行了2~5分钟100℃退火。他们认为该方法可以去除样品与硅片之间的残留气体，进一步增加样品与硅片之间的范德华力。

Liao等人^[34]发展了在氩气手套箱中干法转移^[35]制备薄层Bi-2212样品的方法(图3(c))。在该方法中，Bi-2212薄片首先被机械解理至凝胶膜(PDMS)上。不同厚度的Bi-2212具有不同的透光度，他们以此在显微镜下进行薄层样品的识别。将载有样品的PDMS面朝下固定

在悬臂上，利用位移台将SiO₂/Si衬底与PDMS上的Bi-2212薄层进行对准和贴合，随后通过缓慢上抬PDMS便可以将Bi-2212释放到衬底上。该方法可以在微米级精度下调整衬底与PDMS的水平相对位置，所以可以实现精准的样品转移和堆垛，为后续开展转角约瑟夫森结的研究奠定了基础^[36]。Liao等人^[34]通过将Bi-2212薄层转移至预先制备好Au/Ti电极的SiO₂/Si衬底上，避免了光刻/电子束曝光、热蒸镀等工艺对Bi-2212可能造成的破坏。并且，这种堆垛方式使得Bi-2212直接与电极中的金相接触，可以形成良好的欧姆接触。他们在最薄为4个原胞厚度的Bi-2212中测量到了与体相一致的超导转变温度。进一步对不同厚度薄膜的系统性测量表明，该方法制备出的Bi-2212的面电导与厚度成正比，但该线性拟合关系在3个原胞左右时电导下降为零。这说明干法转移堆垛的Bi-2212样品存在3个原胞厚度左右的“死层”，实验所测得4个原胞厚度的超导薄膜中仅有一个原胞实际贡献高温超导电性。“死层”的形成可能是从手套箱中取出样品暴露空气(1 h)所致，也与间隙氧在室温下的脱出、Bi-2212与PDMS接触后的残胶等因素有关。他们还通过干法转移在锂离子固体衬底上制备了薄层Bi-2212样品并进行了掺杂调控，测量了电学

输运和超导能隙的演化,展示了干法转移的灵活性。

为了探究二维极限下Bi-2212的高温超导电性是否受到影响,Yu等人^[37]发展出了在氩气手套箱中低温解理制备技术,最终验证了单层(半个原胞)Bi-2212在最佳掺杂时与体相一致的高温超导电性(图3(d))。该技术将样品制备过程保持在-40℃的低温环境,从而极大地抑制了Bi-2212中间隙氧的脱出。他们还利用氧等离子体对SiO₂/Si进行处理从而大幅提高了制备单层(半个原胞)Bi-2212的产率和面积。通过在低温操作台上进行冷焊铜/金电极,他们实现了对单层样品的电学接触。最后,他们还通过在陶瓷样品托上用真空脂覆盖玻璃片的方法将样品在手套箱中进行了封装,从而降低样品从手套箱中取出到装载进测量系统这一中间过程暴露大气的风险。该玻璃片在装载进测量系统中并抽真空后会脱落,从而保证样品在后续测量过程中可以利用臭氧进行原位的掺杂氧含量调控。采用这一套细致的步骤进行样品制备,Yu等人发现如果初始单晶处于最佳掺杂,那么制备出超导的单层样品仍然十分具有挑战性。这表明单层样品中的间隙氧极易在上述步骤中大量脱出。为了克服这一问题,他们巧妙利用了过掺杂的单晶样品(超导转变温度55 K)来解理制备单层Bi-2212,这样即便存在一定量的间隙氧脱出,也能在后续测量中保证测量到处于最佳掺杂状态的样品。利用该方法,他们对十多块最佳掺杂的单层样品进行了统计研究,发现它们的超导转变温度与块体单晶的转变温度在涨落范围内保持一致。此外,他们还实现了对单层Bi-2212的扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)研究,发现其超导能隙、赝能隙、电荷序等行为都与块体保持一致。这些实验证明,高温超导可以在电荷库层-超导层-电荷库层这一最小组成单元中完好地保存。

在上述工作报道的同一年(2019年),Zhao等人^[38]报道了对薄至两个原胞厚度Bi-2212样品的输运研究。他们也采用氩气手套箱中将样品解理至SiO₂/Si衬底的制备方案,利用了SiN掩模板下热蒸镀的技术在薄层样品上制备电极,随后用六方氮化硼(hBN)对样品进行覆盖加以保护(图3(e))。他们在最薄为两个原胞厚度的样品中观测到了高温超导,其超导转变温度略低于体相的温度。他们利用横截面TEM对样品进行分析,发现样品最外层变为非晶态,而内部仍保持原有的晶格结构。他们将表面非晶化归因于外部水蒸气自hBN/SiO₂的界面渗透而导致的损伤。利用hBN对薄层Bi-2212样品进行

保护的方法在后续工作中被采用到。2022年,Liao等人^[39]结合干法转移样品至预制电极以及hBN保护,得到单个原胞厚度的Bi-2212样品(图3(g)),其超导转变温度为28 K,表明室温下间隙氧脱附使得样品进入欠掺杂区间。他们在该样品中观测到类似Little-Parks的量子振荡行为。Hu等人^[40]在上述研究基础上于2024年实现了利用两个原胞左右的Bi-2212在手套箱中暴露时间的不同来调控掺杂浓度的方案(图3(h))。他们在制备样品前就做好衬底上的金电极与样品托针脚之间的电学连接,从而可以在样品取出手套箱后直接装载到测量系统,缩短暴露空气的时间至五分钟以内。Xiao等人^[41]在氩气手套箱中将薄层Bi-2212在低温(-30℃)操作台上转移至氧等离子体清洗后的SiO₂/Si衬底上并进行hBN保护(图3(i))。他们通过超快光学泵浦测量对声子衰减寿命的拟合,得到两个原胞厚度的Bi-2212样品的超导转变温度约为87 K,单层Bi-2212样品超导转变温度约为60 K。他们进一步在硅衬底上刻蚀了圆孔阵列,发现只有两面同时受到硅衬底和hBN保护的样品才可以观察到超导信号。单层Bi-2212样品在圆孔悬空的部分无论上表面或下表面未覆盖hBN时均进入绝缘态。上述研究说明对薄层Bi-2212进行hBN的包裹(上下同时覆盖超过Bi-2212大小的hBN^[42])可以对超导电性进行必要的保护。

2.2 其他薄层制备技术

在机械解理技术推广以前,人们采用在Bi-2212单晶上氟离子刻蚀的工艺,实现了薄层Bi-2212的制备并开展了输运测量。You等人^[43]通过控制氟刻的时间来估算出所制备样品的厚度,发现样品在厚度小于4个原胞时超导转变温度开始逐渐下降,并在厚度小于一个原胞时表现出绝缘行为。由于刻蚀过程可能会有破坏性,且样品局域升温可能造成间隙氧的脱附,因此上述超导电性的减弱可能并非维度效应导致。

2017年,Sterpetti等人^[44]将阳极键合技术应用到超薄层Bi-2212的制备。该技术中,厚层样品被机械解理至含有NaO₂的玻璃衬底上(图3(b))。在150~200℃的温度下,在衬底底部施加负电压将使迁移性较高的Na⁺离子向底部扩散。剩余的O²⁻离子形成空间负电荷,它们提供强静电力并且易与样品形成化学键,从而辅助获得原子级厚度的样品。该方法被应用到了石墨烯、NbSe₂、InSe等薄膜的制备上^[45,46]。Sterpetti等人^[44]利用这一技术制备出了超导转变温度81 K左右的单原胞

厚度的Bi-2212样品。

除了自上而下解理得到薄层样品外,通过自下而上生长也可以得到Bi-2212样品。1990年, Schlom等人^[47]利用分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)技术在SrTiO₃表面外延生长了约80 nm厚度的Bi-2212薄膜,超导转变温度仅为10 K。1992年, Eckstein等人^[48]将SrTiO₃上50 nm厚Bi-2212薄膜的超导转变温度提升至85 K。虽然利用MBE已经可以实现单原子层的生长,但由于样品和衬底之间的晶格失配、间隙氧在衬底中的扩散及在表面的流失等因素,难以直接生长单个原胞厚度的Bi-2212超导样品。为了解决这一问题,人们通过生长“三明治”结构,将单个原胞或半个原胞厚度的Bi-2212薄膜夹在较厚的Bi-2201薄膜之间,测量了原子层厚度Bi-2212薄膜的性质^[49-51]。1999年, Ota等人^[52]先在SrTiO₃上生长5个原胞厚度的Bi-2201作为缓冲层,再继续生长Bi-2212薄膜,首次在顶部没有覆盖层的情况下观察到单个原胞厚度(3 nm)的Bi-2212超导样品,超导转变温度为24 K。该方法制备的Bi-2212薄膜的超导性质强烈依赖于Bi-2201缓冲层的厚度,在缓冲层大于5个原胞厚度的样品中才能观察到较好的超导信号。此外,通过化学溶液沉积法^[53]和溶胶-凝胶法^[54],可以在SrTiO₃表面得到最薄分别为15和13 nm的Bi-2212薄膜。通过等离子体辅助金属有机化学沉积(plasma-assisted metal-organic chemical vapor deposition, PMOCVD)的方法,可以在MgO表面生长最薄为3.5 nm(约一个原胞厚度)的超导薄膜^[55],但其中混合有大量的Bi-2223相。薄膜的生长可以得到大尺寸样品,但生长过程往往需要小心控制缺陷及晶界等问题,所得到的Bi-2212样品质量往往不如从高质量单晶块体解理出的薄片。

3 薄层样品的调控与物性表征

高温超导具有丰富的相图,超薄层Bi-2212的制备可以允许人们在单一样品中实现近乎整个相图下不同掺杂状态的调控,为系统性测量带来了崭新的切入点。这为进一步理解高温超导如何从莫特绝缘相演化出来有着重要意义。人们通过空间电荷掺杂^[44,56]、离子固体调控^[34,39,57-59]、真空或臭氧退火^[37]以及自然释放间隙氧^[40]等方法,展示了薄层Bi-2212样品中空穴掺杂浓度的可调性。2017年, Sterpetti等人^[44]在含NaO₂的玻璃衬底上制备了薄层Bi-2212样品。他们通过在背栅上施加负电压使Na⁺向背栅迁移,从而在玻璃靠近样品一侧形成负的空间电荷来调控样品中的载流子浓度(图4

(a))。利用该方法,他们实现了超导相图中从欠掺杂到过掺杂态的覆盖,系统测量了赝能隙、奇异金属等对应的特征温度随掺杂的演化。2018年, Liao等人^[34]利用干法转移的方法将薄层Bi-2212转移到锂离子固体上,通过电场控制锂离子的插入和退出(图4(b)),实现了对Bi-2212样品的大范围载流子调控并系统测量了超导-绝缘相变。他们进一步结合在Bi-2212上堆叠的石墨烯对连续锂离子调控下的Bi-2212薄膜进行了隧穿谱学测量,得到了超导能隙和赝能隙随掺杂的演化行为。2019年, Yu等人^[37]在前述低温技术制备出的单层Bi-2212上开展氧掺杂的双向调控。他们利用真空下300~380 K的退火来降低样品中的掺杂氧含量,利用臭氧环境下200 K退火来增加氧含量。他们得到了单层Bi-2212中赝能隙随掺杂浓度演化的规律,并得到超导-绝缘相变的临界指数(ν)有的处于1.5附近,与Liao等人在锂离子注入的Bi-2212中所得一致,处于量子相变理论干净极限。有的样品的临界指数则处于2.3附近,符合量子相变理论的脏极限。Wang等人^[59]在锂离子固体调控的双层Bi-2212薄膜中也得到了相似的结论,其两块样品的临界指数分别为1.50和2.86。2021年, Wang等人^[56]利用空间电荷掺杂的方法研究了单原胞厚度Bi-2212样品的超导-绝缘体相变,发现临界指数也在1.5附近。2022年, Lei等人^[57]利用Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}离子固体作为衬底(图3(f)),通过电场驱动氧离子在Bi-2212中的进出,可以在不引入额外化学元素的情况下大范围调控薄层样品的掺杂浓度,如图4(c)所示。他们也得到了从绝缘态到过掺杂态的相图,超导-绝缘相变的临界指数为2.3。除了氧离子外, Wang等人^[58]利用LaF₃单晶衬底对薄层Bi-2212进行了氟离子注入,实现了空穴掺杂的调控。在二维情况下通过掺杂引起的超导-绝缘相变过程可能对应两种机制: (1) 相变过程中超导波函数的幅值下降为零,库珀对被拆散为费米子; (2) 相变过程中超导波函数的相位部分变得不再一致,表现出大幅的涨落,库珀对呈现局域化。在第二种过程中,理论预期超导与绝缘态的分界位于面电阻 $h/4e^2$ 处(对应6.45 k Ω),这在LSCO的研究中得到过验证^[60]。Yu等人针对单层Bi-2212的研究发现,不同样品中的临界电阻值为2.86~10.2 k Ω ,可能表明实际样品中的超导-绝缘相变存在着玻色行为和费米行为的混合。

在薄层Bi-2212的研究中,人们利用拉曼光谱(图4(d))和X射线衍射(图4(e))的方法确认了薄层Bi-2212与

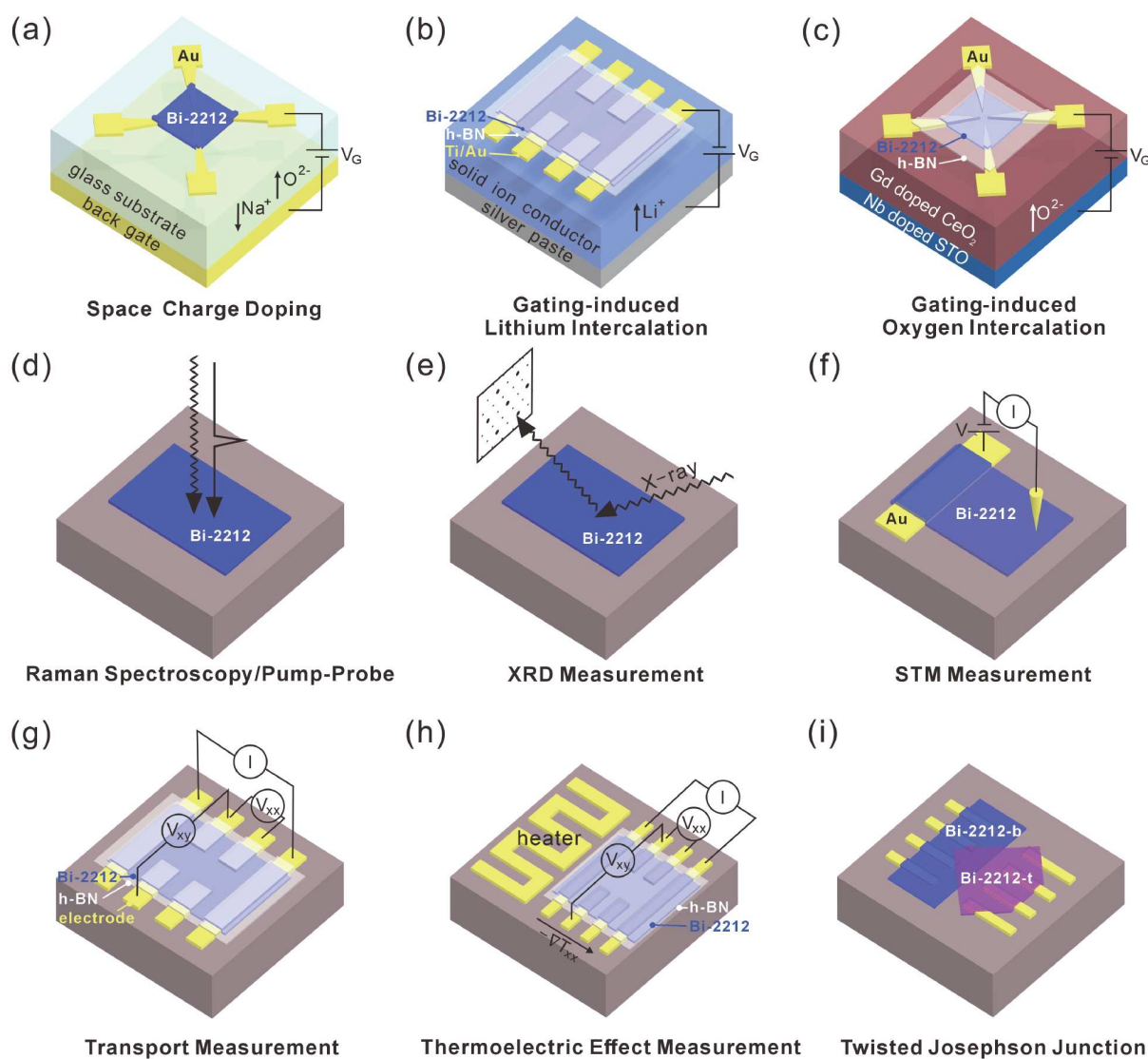


图4 薄层Bi-2212的调控和测量方法总结。(a)空间电荷掺杂；(b)锂离子固体调控；(c)氧离子固体调控；(d)拉曼光谱/泵浦测量；(e)X射线衍射测量；(f)STM测量；(g)常规输运测量；(h)热电效应测量；(i)转角约瑟夫森结

Figure 4 Summary of modulation and measurement methods for thin film Bi-2212. (a) Space charge doping; (b) gating-induced lithium intercalation; (c) gating-induced oxygen intercalation; (d) Raman spectroscopy/pump-probe; (e) XRD measurement; (f) STM measurement; (g) transport measurement; (h) thermoelectric effect measurement; (i) twisted Josephson junction

块体具有相同的晶格结构，STM测量(图4(f))也说明其能隙、电荷序等行为与块体一致，但人们依然在薄层样品中发现了一些与块体测量不同或者未曾观测到的现象。比如，Zhao等人^[38]在2~10个原胞厚度的Bi-2212薄膜上进行了不同温度下霍尔效应的测量(图4(g))。他们发现样品在超导转变附近的霍尔电阻由正磁场下的正值(反映空穴输运)变为了负值，发生了反号。这反映了磁通涡旋的影响。他们观测到的霍尔反号的温度和磁场区间比块体材料更加显著，且随着厚度的减小进一步增大。薄层中霍尔反号区域甚至可以延伸到超导

转变温度以上5 K左右，比块体材料中观测到的现象更为明显。Hu等人^[40]在1.5~2个原胞的Bi-2212薄层样品中测量了热电系数(图4(h))，观测到磁通涡旋表现为二维热激活磁通流动，与块体Bi-2212有显著不同。在块体Bi-2212中，不同层内的磁通会连成一串而形成磁通线，其动力学行为对应着磁通线的扭曲。将样品制备为超薄层则使得单一超导层中磁通的层内运动占主导，带来了不同的磁通动力学行为。这种磁通动力学的变化也被Wang等人^[61]利用扫描量子干涉仪(superconducting quantum interference device, SQUID)所观测到。

他们对处于欠掺杂单层Bi-2212开展了磁通涡旋动力学研究,发现单层展示出显著的随磁通进入而导致的磁化率振荡,而块体Bi-2212中则只表现出平滑的响应.除了上述维度导致的磁通行为的不同外,人们还利用薄层样品易于调控的优势,对Bi-2212的欠掺杂区间开展了非常系统的研究,并延伸到了此前鲜有研究到的极度欠掺杂的区间. Liao等人^[39]在Bi-2212的掺杂浓度小于0.1的这一欠掺杂区观测到了超导温度以下的磁阻量子振荡现象,类似于Little-Parks效应,反映出样品自发形成了尺寸约50 nm的周期性结构,表明欠掺杂Bi-2212材料存在一个新的相. Hu等人^[40]还通过结合掺杂氧的自然逸出以及热电测量技术,测量了1.5~2个原胞厚度Bi-2212的塞贝克和能斯特信号从最佳掺杂到欠掺杂(超导温度为7 K)的演化,发现磁通涡旋熵从最佳掺杂时的 $2k_B$ (k_B 为玻尔兹曼常数)随超导温度下降而指数衰减到 $0.002k_B$ 的定量规律.这种涡旋熵随掺杂下降的行为目前还不能被理论所解释,反映出人们对磁通涡旋动力学的理解还有待深入.

通过发展薄层Bi-2212制备技术,人们还可以开展一些较为独特的实验. Zhu等人^[62]利用干法转移和堆垛技术,结合氧气/臭氧退火而制备出了原子级平整的转角铜氧化物约瑟夫森结(图4(i)).该技术路线克服了此前人们利用块体单晶开展相关实验时结区质量不确定、多结串扰等问题.转角约瑟夫森隧穿可以直接探测超导波函数相位,属于相位敏感型实验.他们发现薄层Bi-2212转角结的约瑟夫森耦合在 0° 时与在旋转 45° 时基本一致,这严重偏离了 d 波超导预期的约瑟夫森临界电流随转角持续下降并在 45° 时到零的行为.他们将此归因为转角Bi-2212体系中存在 s 波配对的成分.此后,理论研究者提出转角铜氧化物系统可能具有高温拓扑超导或自发时间反演破缺的 $d+id$ 或 $d+is$ 的序参量^[63~65].为了探索可能的新奇序参量,实验研究人员发展了低温原位解理、转角堆垛的技术,进一步提高了转角约瑟夫森结的质量,但当前不同研究组得到的实验结果仍有不同.比如, Zhao等人^[66]的实验表明约瑟夫森结在接近 45° 转角时的约瑟夫森临界电流迅速下降,符合 d 波配对的预期.他们还观测到超导临界电流随温度演化的非单调性、微波辐照下的半整数Shapiro台阶,以及超导二极管效应.他们将这些现象归因于转角约瑟夫森结中演生出的时间反演对称自发破缺的序参量.与此相对的是, Zhu等人^[19]发现不同掺杂区间的转角Bi-2212约瑟夫森结在 45° 转角时都存在显著的隧

穿电流,不符合 d 波配对的预期.此外, Wang等人^[20]在Bi-2201的转角约瑟夫森结研究表明约瑟夫森临界电流的温度依赖关系符合常规行为,且夫朗禾费和交流约瑟夫森效应的实验结果都没有观测到 $d+id$ 或 $d+is$ 波配对所预言的高阶隧穿现象.上述实验结果表明,领域中对相位敏感转角约瑟夫森结实验的结果还未达成共识,还需要进一步开展更加细致的验证.在转角约瑟夫森结中,人们还观测到可以工作在接近液氮温区的约瑟夫森二极管效应^[66,67],表现为正负方向隧穿临界电流的显著且稳定的不对称性.近期, Qi等人^[68]在薄层Bi-2212中还观测到超导临界电流的二极管效应,最高工作温度达到了72 K且无需外加磁场. Wang等人^[69]在转角约瑟夫森结中进一步发展出了电调控手段,实现了零磁场下最高工作温度为83 K、二极管效率100%且具有量子化输出的量子超导二极管.在利用薄层Bi-2212制备器件方面, Charaev等人^[70]使用氦离子束对hBN保护的Bi-2212薄膜进行加工,制备出了高温超导纳米线,并成功演示了其单光子探测能力,最高工作温度为25 K.

4 总结与展望

自单层Bi-2212首次通过解理技术得到的20年来,国内外研究组经过不断改进工艺,最终实现了单层Bi-2212中与体相一致的高温超导,开拓了在二维极限下研究超导强关联物理的新平台.本文主要回顾了相关技术沿革历程.可以看到,针对铋锶钙铜氧这类材料的特点,人们在制备超薄层样品的工艺上主要采取了如下与处理石墨烯不同的措施:(1)在惰性气体环境下处理样品,避免了空气中的水汽等对样品的破坏;(2)采用预制电极、冷焊、低温掩膜沉积等方式实现电学接触,避免了传统光刻工艺中加热以及化学试剂等对样品的影响;(3)在制备过程中保持零下 40°C 或更低的温度,有效抑制了掺杂间隙氧的脱附.除了上面三点以外,人们还采取了石墨烯制备工艺中广泛用到的hBN进行薄层Bi-2212样品的覆盖甚至包裹.这一保护层除了可以防止样品直接暴露大气以外,还可以有效抑制薄层中的间隙氧由表面直接脱附.研究人员还发现可以利用氧等离子体处理 SiO_2/Si 衬底、低温下PDMS黏附性的变化等来有效调控机械解理过程中不同界面处的范德华作用力,这被应用到处理其他二维材料上.

图4总结了目前在薄层或超薄层Bi-2212中已经开展过的主要的调控和物性表征.在制备出超薄层Bi-

2212后,人们利用不同离子调控技术实现了单一样品在超导相图中的大范围覆盖.基于上述调控,实验研究较为集中在薄层Bi-2212的低温量子输运上,包括二维超导-绝缘量子相变、霍尔效应、能斯特/塞贝克效应等的研究.此外,STM、光学泵浦、微区X射线衍射^[71]、扫描量子干涉仪(SQUID)^[61]等技术也被用于探索超薄层与块体材料的异同.虽然STM研究表明单层Bi-2212中的电子态密度、能隙等不会随维度降低而变化,但是SQUID、磁输运测量等表明超薄层中的磁通动力学性质敏感依赖于维度,说明Bi-2212中可能还有其他方面的性质在薄层中与体相存在显著不同.此外,Bi-2212在单层中仍然包含两层铜氧面,这可能抑制了二维涨落效应(复旦大学张远波研究团队进一步对单层Bi-2201体系开展了系统性测量,发现其最佳超导转变温度低于体相).

最后,我们提出针对超薄层铋锶钙铜氧未来还可以开展的一些研究(图5).除掺杂浓度调控外,对样品施加静水压或单轴压力是一种常用来研究强关联体系的相图的技术.在此前对Bi-2212块体样品的高压研究中^[72~76],Guo等人^[74]发现了超导由二维向三维过渡的迹象,Zhou等人^[75]还在不同掺杂区间都观测到了高压下的超导-绝缘量子相变.单层Bi-2212薄膜虽然具有准二维结构,但仍然包含了两个铜氧层,借助高压有望进一步改变两层铜氧层的耦合,并进一步研究维度效应对高温超导的影响.此外,还可以对单层Bi-2201、Bi-2223样品开展对比实验,厘清半个原胞厚度中铜氧层间的相互作用.然而,超薄样品可能存在机械强度低以及电学接触不稳定等技术难点,需要开展针对高压实验的电极设计和加工步骤的优化.角分辨光电子能谱(angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES)作为一种探测能带结构以及关联效应的手段,有望直接获得超薄层Bi-2212的能带结构与超导能隙,为研究二

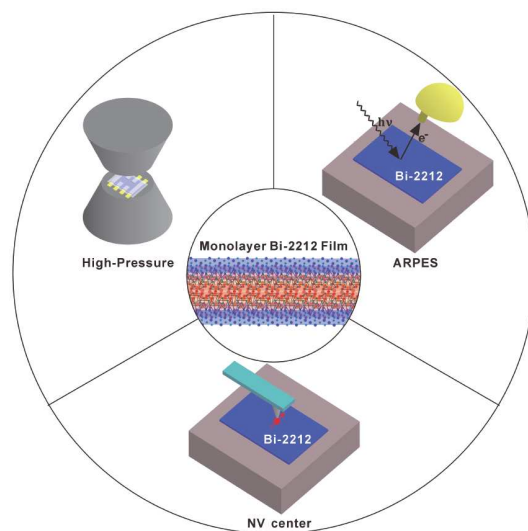


图5 一些尚待在超薄层Bi-2212上开展的实验
Figure 5 Prospective experiments on ultrathin Bi-2212 films

维极限下费米面的重构和赭能隙的演化提供重要的科学依据.目前还未见对单层Bi-2212样品开展相关研究的报道,但亚微米级分辨的微区ARPES已实现对于石墨烯等样品的微区测量,为单层铜氧化物的测量提供了可行性.近年来迅速发展的金刚石NV色心探测技术^[77,78],可以对磁、热、噪声等多方面的性质进行空间分辨^[79~81].利用该技术对单层Bi-2212、转角约瑟夫森结等开展研究,有望在磁通动力学、自发时间反演破缺等重要问题上提供深入的信息.与常规 μ SR技术和磁力显微镜相比,NV色心技术具有更高的空间分辨率,且对于微小样品也有很高的灵敏度.除了将超薄层Bi-2212与更多实验技术结合外,超薄层铜氧化物的解离制备技术还可以用于探索Bi-2201, Bi-2223以及铋锶钙铜氧与其他层状材料构建的异质结体系.总的来说,超薄层铋锶钙铜氧的研究方兴未艾,可以在理解高温超导机理以及发现新奇量子现象上持续作出贡献.

参考文献

- Xiang T, Xue J. Challenges in the study of high temperature superconductivity (in Chinese). *Physics*, 2017, 46: 514–520 [向涛, 薛健. 高温超导研究面临的挑战. *物理*, 2017, 46: 514–520]
- Triscone J M, Fischer O, Brunner O, et al. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superlattices: properties of ultrathin superconducting layers separated by insulating layers. *Phys Rev Lett*, 1990, 64: 804–807
- Lowndes D H, Norton D P, Budai J D. Superconductivity in nonsymmetric epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superlattices: the superconducting behavior of Cu-O bilayers. *Phys Rev Lett*, 1990, 65: 1160–1163
- Haviland D B, Liu Y, Goldman A M. Onset of superconductivity in the two-dimensional limit. *Phys Rev Lett*, 1989, 62: 2180–2183
- Marković N, Christiansen C, Mack A M, et al. Superconductor-insulator transition in two dimensions. *Phys Rev B*, 1999, 60: 4320–4328

- 6 Özer M M, Thompson J R, Weitering H H. Hard superconductivity of a soft metal in the quantum regime. *Nat Phys*, 2006, 2: 173–176
- 7 Schneider T. Dimensional crossover in cuprate superconductors. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 1991, 85: 187–195
- 8 Xi X, Wang Z, Zhao W, et al. Ising pairing in superconducting NbSe₂ atomic layers. *Nat Phys*, 2016, 12: 139–143
- 9 Lu J M, Zheliuk O, Leermakers I, et al. Evidence for two-dimensional Ising superconductivity in gated MoS₂. *Science*, 2015, 350: 1353–1357
- 10 Saito Y, Nakamura Y, Bahramy M S, et al. Superconductivity protected by spin–valley locking in ion-gated MoS₂. *Nat Phys*, 2016, 12: 144–149
- 11 Liu Y, Xu Y, Sun J, et al. Type-II Ising superconductivity and anomalous metallic state in macro-size ambient-stable ultrathin crystalline films. *Nano Lett*, 2020, 20: 5728–5734
- 12 Falson J, Xu Y, Liao M, et al. Type-II Ising pairing in few-layer stanene. *Science*, 2020, 367: 1454–1457
- 13 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
- 14 Liu Y, Qi S, Fang J, et al. Observation of in-plane quantum Griffiths singularity in two-dimensional crystalline superconductors. *Phys Rev Lett*, 2021, 127: 137001
- 15 Yang C, Liu Y, Wang Y, et al. Intermediate bosonic metallic state in the superconductor-insulator transition. *Science*, 2019, 366: 1505–1509
- 16 Liao M, Wang H, Zhu Y, et al. Coexistence of resistance oscillations and the anomalous metal phase in a lithium intercalated TiSe₂ superconductor. *Nat Commun*, 2021, 12: 5342
- 17 Li Y, Liu H, Ji H, et al. High-temperature anomalous metal states in iron-based interface superconductors. *Phys Rev Lett*, 2024, 132: 226003
- 18 Pan S H, Hudson E W, Ma J, et al. Imaging and identification of atomic planes of cleaved Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} by high resolution scanning tunneling microscopy. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 58–60
- 19 Zhu Y, Wang H, Wang Z, et al. Persistent Josephson tunneling between Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} flakes twisted by 45° across the superconducting dome. *Phys Rev B*, 2023, 108: 174508
- 20 Wang H, Zhu Y, Bai Z, et al. Prominent Josephson tunneling between twisted single copper oxide planes of Bi₂Sr_{2-x}La_xCuO_{6+y}. *Nat Commun*, 2023, 14: 5201
- 21 Song D, Zhang X, Lian C, et al. Visualization of dopant oxygen atoms in a Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} superconductor. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1903843
- 22 Gogia B, Kashyap S C, Pandya D K, et al. Possible degradation mechanism of BSCCO superconductors. *Supercond Sci Technol*, 1993, 6: 497–506
- 23 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 24 Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 10451–10453
- 25 Sandilands L J, Shen J X, Chugunov G M, et al. Stability of exfoliated Bi₂Sr₂DyCa_{1-x}Cu₂O_{8+δ} studied by Raman microscopy. *Phys Rev B*, 2010, 82: 064503
- 26 Wang X, You L X, Xie X M, et al. Micro-Raman study of exfoliated Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} single crystals with different thicknesses. *J Raman Spectrosc*, 2012, 43: 949–953
- 27 Lupascu A, Feng R, Sandilands L J, et al. Structural study of Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} exfoliated nanocrystals. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 223106
- 28 Sandilands L J, Reijnders A A, Su A H, et al. Origin of the insulating state in exfoliated high-*T_c* two-dimensional atomic crystals. *Phys Rev B*, 2014, 90: 081402
- 29 Yoshikawa K, Yoshida M, Nakano M. Degradation in Bi-Sr-Ca-Cu-O thin films exposed to water. *Jpn J Appl Phys*, 1988, 27: L2324
- 30 Wang X, You L X, Liu D K, et al. Thin-film-like BSCCO single crystals made by mechanical exfoliation. *Physica C-Supercond*, 2012, 474: 13–17
- 31 Jiang D, Hu T, You L, et al. High-*T_c* superconductivity in ultrathin Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} down to half-unit-cell thickness by protection with graphene. *Nat Commun*, 2014, 5: 5708
- 32 Huang Y, Sutter E, Shi N N, et al. Reliable exfoliation of large-area high-quality flakes of graphene and other two-dimensional materials. *ACS Nano*, 2015, 9: 10612–10620
- 33 Masteika V, Kowal J, Braithwaite N S J, et al. A review of hydrophilic silicon wafer bonding. *ECS J Solid State Sci Technol*, 2014, 3: Q42–Q54
- 34 Liao M, Zhu Y, Zhang J, et al. Superconductor–insulator transitions in exfoliated Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} flakes. *Nano Lett*, 2018, 18: 5660–5665
- 35 Castellanos-Gomez A, Buscema M, Molenaar R, et al. Deterministic transfer of two-dimensional materials by all-dry viscoelastic stamping. *2D Mater*, 2014, 1: 011002
- 36 Zhang D, Zhu Y Y, Wang H, et al. Josephson effect in twisted cuprates (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2023, 72: 237402 [张定, 朱玉莹, 汪恒, 等. 转角铜氧化物中的约瑟夫森效应. *物理学报*, 2023, 72: 237402]
- 37 Yu Y, Ma L, Cai P, et al. High-temperature superconductivity in monolayer Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}. *Nature*, 2019, 575: 156–163
- 38 Zhao S Y F, Poccia N, Panetta M G, et al. Sign-reversing Hall effect in atomically thin high-temperature Bi_{2.1}Sr_{1.9}CaCu_{2.0}O_{8+δ} superconductors. *Phys Rev Lett*, 2019, 122: 247001
- 39 Liao M, Zhu Y, Hu S, et al. Little-Parks like oscillations in lightly doped cuprate superconductors. *Nat Commun*, 2022, 13: 1316
- 40 Hu S, Qiao J, Gu G, et al. Vortex entropy and superconducting fluctuations in ultrathin underdoped Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} superconductor. *Nat Commun*, 2024, 15: 4818
- 41 Xiao Y, Wu J, Dadap J I, et al. Optically probing unconventional superconductivity in atomically thin Bi₂Sr₂Ca_{0.92}Y_{0.08}Cu₂O_{8+δ}. *Nano Lett*, 2024,

- 24: 3986–3993
- 42 Lee Y, Martini M, Confalone T, et al. Encapsulating high-temperature superconducting twisted van der Waals heterostructures blocks detrimental effects of disorder. *Adv Mater*, 2023, 35: 2209135
- 43 You L X, Yurgens A, Winkler D, et al. Superconducting properties of ultrathin $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ single crystals. *J Appl Phys*, 2005, 98: 033913
- 44 Sterpetti E, Biscaras J, Erb A, et al. Comprehensive phase diagram of two-dimensional space charge doped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. *Nat Commun*, 2017, 8: 2060
- 45 Shukla A, Kumar R, Mazher J, et al. Graphene made easy: high quality, large-area samples. *Solid State Commun*, 2009, 149: 718–721
- 46 Balan A, Kumar R, Boukchicha M, et al. Anodic bonded graphene. *J Phys D-Appl Phys*, 2010, 43: 374013
- 47 Schlom D G, Marshall A F, Sizemore J T, et al. Molecular beam epitaxial growth of layered Bi-Sr-Ca-Cu-O compounds. *J Cryst Growth*, 1990, 102: 361–375
- 48 Eckstein J N, Bozovic I, Klausmeier-Brown M E, et al. Control of composition and microstructure in high-temperature superconductors at the atomic level by molecular beam epitaxy. *MRS Bull*, 1992, 17: 27–33
- 49 Rogers C T, Myers K E, Eckstein J N, et al. Brownian motion of vortex-antivortex excitations in very thin films of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$. *Phys Rev Lett*, 1992, 69: 160–163
- 50 Bozovic I, Eckstein J N, Klausmeier-Brown M E, et al. Superconductivity in epitaxial $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ superlattices: the superconducting behavior of ultrathin cuprate slabs. *J Supercond*, 1992, 5: 19–23
- 51 Bozovic I, Eckstein J N, Virshup G F, et al. Atomic-layer engineering of cuprate superconductors. *J Supercond*, 1994, 7: 187–195
- 52 Ota H, Migita S, Kasai Y, et al. Particle-free superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ultrathin films prepared by atomic-layer-controlled molecular beam epitaxy technique. *Physica C-Supercond*, 1999, 311: 42–48
- 53 Wei R, Zhang L, Hu L, et al. p-type transparent conductivity in high temperature superconducting Bi-2212 thin films. *Appl Phys Lett*, 2018, 112: 251109
- 54 Zhang B, Qi Y, Guo Q. Preparation and electrical properties of ultra-thin Bi2212 films by sol-gel method. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2023, 674: 131883
- 55 Sugimoto T, Yoshida M, Sugawara K, et al. Preparation of ultrathin Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting films by metalorganic chemical vapor deposition. *Appl Phys Lett*, 1991, 58: 1103–1105
- 56 Wang F, Biscaras J, Erb A, et al. Superconductor-insulator transition in space charge doped one unit cell $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. *Nat Commun*, 2021, 12: 2926
- 57 Lei B, Ma D, Liu S, et al. Manipulating high-temperature superconductivity by oxygen doping in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ thin flakes. *Natl Sci Rev*, 2022, 9: nwac089
- 58 Wang H, Cao Z, Zhu Y, et al. Tuning superconductivity of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ by fluoride ion intercalation with LaF_3 gate dielectric. *J Appl Phys*, 2022, 132: 214301
- 59 Wang T, Yu A, Liu Y, et al. Universal relation between doping content and normal-state resistance in gate voltage tuned ultrathin $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ flakes. *Phys Rev B*, 2022, 106: 104509
- 60 Bollinger A T, Dubuis G, Yoon J, et al. Superconductor–insulator transition in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ at the pair quantum resistance. *Nature*, 2011, 472: 458–460
- 61 Wang S, Yu Y, Hao J, et al. Oscillating paramagnetic Meissner effect and Berezinskii-Kosterlitz-Thouless transition in underdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Natl Sci Rev*, 2024, 11: nwad249
- 62 Zhu Y, Liao M, Zhang Q, et al. Presence of s-wave pairing in Josephson junctions made of twisted ultrathin $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ flakes. *Phys Rev X*, 2021, 11: 031011
- 63 Yang Z, Qin S, Zhang Q, et al. $\pi/2$ -Josephson junction as a topological superconductor. *Phys Rev B*, 2018, 98: 104515
- 64 Can O, Tummuru T, Day R P, et al. High-temperature topological superconductivity in twisted double-layer copper oxides. *Nat Phys*, 2021, 17: 519–524
- 65 Mercado A, Sahoo S, Franz M. High-temperature Majorana zero modes. *Phys Rev Lett*, 2022, 128: 137002
- 66 Zhao S Y F, Cui X, Volkov P A, et al. Time-reversal symmetry breaking superconductivity between twisted cuprate superconductors. *Science*, 2023, 382: 1422–1427
- 67 Ghosh S, Patil V, Basu A, et al. High-temperature Josephson diode. *Nat Mater*, 2024, 23: 612–618
- 68 Qi S, Ge J, Ji C, et al. High-temperature field-free superconducting diode effect in high- T_c cuprates. *Nat Commun*, 2025, 16: 531
- 69 Wang H, Zhu Y, Bai Z, et al. Quantum superconducting diode effect with perfect efficiency above liquid-nitrogen temperature. 2025, doi: 10.1038/s41567-025-03098-y
- 70 Charaev I, Bandurin D A, Bollinger A T, et al. Single-photon detection using high-temperature superconductors. *Nat Nanotechnol*, 2023, 18: 343–349

-
- 71 Poccia N, Zhao S Y F, Yoo H, et al. Spatially correlated incommensurate lattice modulations in an atomically thin high-temperature $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{CaCu}_{2.0}\text{O}_{8+y}$ superconductor. [Phys Rev Mater](#), 2020, 4: 114007
- 72 Deng L, Zheng Y, Wu Z, et al. Higher superconducting transition temperature by breaking the universal pressure relation. [Proc Natl Acad Sci USA](#), 2019, 116: 2004–2008
- 73 Chen X J, Struzhkin V V, Hemley R J, et al. High-pressure phase diagram of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals. [Phys Rev B](#), 2004, 70: 214502
- 74 Guo J, Zhou Y, Huang C, et al. Crossover from two-dimensional to three-dimensional superconducting states in bismuth-based cuprate superconductor. [Nat Phys](#), 2020, 16: 295–300
- 75 Zhou Y, Guo J, Cai S, et al. Quantum phase transition from superconducting to insulating-like state in a pressurized cuprate superconductor. [Nat Phys](#), 2022, 18: 406–410
- 76 Matsumoto R, Yamamoto S, Takano Y, et al. Crystal growth and high-pressure effects of Bi-based superconducting whiskers. [ACS Omega](#), 2021, 6: 12179–12186
- 77 Barry J F, Schloss J M, Bauch E, et al. Sensitivity optimization for NV-diamond magnetometry. [Rev Mod Phys](#), 2020, 92: 015004
- 78 Hong S, Grinolds M S, Pham L M, et al. Nanoscale magnetometry with NV centers in diamond. [MRS Bull](#), 2013, 38: 155–161
- 79 Xu Y, Yu Y, Hui Y Y, et al. Mapping dynamical magnetic responses of ultrathin micron-size superconducting films using nitrogen-vacancy centers in diamond. [Nano Lett](#), 2019, 19: 5697–5702
- 80 Thiel L, Rohner D, Ganzhorn M, et al. Quantitative nanoscale vortex imaging using a cryogenic quantum magnetometer. [Nat Nanotech](#), 2016, 11: 677–681
- 81 Yip K Y, Ho K O, Yu K Y, et al. Measuring magnetic field texture in correlated electron systems under extreme conditions. [Science](#), 2019, 366: 1355–1359

Summary for “超薄层铋锶钙铜氧高温超导研究进展”

Research progress on ultrathin high-temperature superconductors of bismuth-based cuprates

Haoyu Wang¹, Ding Zhang^{1,2*} & Qi-Kun Xue^{1,2,3*}¹ State Key Laboratory of Low Dimensional Quantum Physics, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China² Beijing Academy of Quantum Information Sciences, Beijing 100193, China³ Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China

* Corresponding authors, E-mail: dingzhang@tsinghua.edu.cn; qkxue@tsinghua.edu.cn

High-temperature cuprate superconductors have become the testbed for state-of-the-art technologies in condensed matter physics. A great variety of advanced experimental techniques and theoretical methods have been employed to understand the mechanism of high-temperature superconductivity and to discover novel physical phenomena due to strong correlation effects. The advent of two-dimensional (2D) materials such as graphene has been accompanied by the rapid development in sample preparations, such as van der Waals mechanical exfoliation, transfer, and stacking. These emerging techniques have also benefited the study of high-temperature superconductors, particularly the bismuth-based cuprates such as $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212), leading to a series of important progresses and breakthroughs. They include the establishment of robust high-temperature superconductivity consistent with bulk behavior in the 2D limit and the construction of atomically flat twisted Josephson junctions.

This review is organized in the following manner. First, we briefly introduce the structure of bismuth-based cuprates, showing their layered configuration of superconducting CuO_2 planes alternating with insulating charge reservoir layers. The weak van der Waals bonding between BiO plane layers enables mechanical exfoliation. This structural feature provides the foundation for obtaining atomically thin flakes. Second, we provide an overview of the experimental techniques for preparing devices with ultrathin Bi-2212. They include mechanical exfoliation under inert atmospheres, protection by hexagonal boron nitride, employment of pre-patterned electrodes, and van der Waals transfer at cryogenic temperatures. These processes are necessary because Bi-2212 in the ultrathin form degrades in air and tends to lose interstitial oxygen rapidly at room temperature. The technical improvements help minimize the sample degradation, leading to a progressive enhancement in device quality and allowing for novel manipulation. These techniques eventually allow researchers to obtain monolayer Bi-2212 samples with a superconducting transition temperature that is the same as that in the bulk. It demonstrates that high-temperature superconductivity is largely captured in the 2D limit. In the third section, we summarize the diverse experimental approaches to modulate ultrathin Bi-2212 and the emergent quantum behaviors in the 2D limit. We also discuss unprecedented quantum phenomena that are found in ultrathin Bi-2212. Electrostatic gating and electrochemical gating have enabled continuous control of the carrier density, allowing systematic exploration of the superconducting phase diagram. A series of intriguing phenomena have been addressed or observed, including two-dimensional quantum phase transition between a superconductor and an insulator, enhanced regime for the sign reversal of the Hall effect, Little-Parks-like oscillations in the underdoped region, and exponential decay of the vortex entropy with the transition temperature. We also discuss the Josephson tunneling in twisted Bi-2212 bicrystals, the superconducting diode effect, and single-photon detection based on Bi-2212 thin films. In the end, we outline potential future research directions. We propose that high-pressure studies can probe the interlayer coupling within a monolayer. Angular resolved photoemission spectroscopy with micrometer spatial resolution can investigate the Fermi surface reconstruction and pseudogap evolution in the 2D limit. Nitrogen-vacancy (NV) center magnetometry can help reveal the vortex dynamics. These emerging experimental approaches, combined with vdW-based fabrication, are expected to deepen our understanding of the interplay between dimensionality and strong correlations in cuprate superconductors.

high-temperature superconductors, bismuth-based cuprate, superconducting thin film, two-dimensional superconductivity

doi: [10.1360/CSB-2025-5333](https://doi.org/10.1360/CSB-2025-5333)