

上临界场和伊辛超导体的配对对称性

Lena Engström,^{1,*} Ludovica Zullo,² Tristan Cren,³ Andrej Mesaros,¹ and Pascal Simon¹

¹*Université Paris-Saclay, CNRS, Laboratoire de Physique des Solides, 91405 Orsay, France*

²*Institut für Theoretische Physik und Astrophysik and Würzburg-Dresden Cluster of Excellence ct.qmat, Universität Würzburg, 97074 Würzburg, Germany*

³*Sorbonne Université, CNRS, Institut des Nanosciences de Paris, UMR7588, F-75252 Paris, France*

受各种过渡金属二硫化物 (TMD) 超导体中测量的临界场 H_c 难以理解的事实启发, 我们重新审视了其温度与自旋轨道耦合 (SOC) 的比例行为。通过在一个多袋系统中计算磁化率, 我们发现 SOC 具有节点点的费米面 (FS) 段可以有比剩余 FS 大几个数量级的贡献, 因此设定 H_c , 假设存在传统的单重态超导序参量。布里渊区中的伊辛自旋轨道耦合的节点线由对称性强加, 所以它们在与一个 FS 袋相交时会引起这样的节点点, 在单层 NbSe₂ 和 TaS₂ 中确实如此, 但在门控 MoS₂ 和 WS₂ 中则不是这样。我们的分析重新解释了现有的测量结果, 得出结论认为在具有 SOC 节点的袋上存在主导的单重态序参量与所有单层伊辛超导体的 $H_c(T)$ 数据一致, 这与之之前相互矛盾的配对假设相反。最后, 我们表明该理论也与同质双层 TMDs 的数据相一致。

介绍。对于给定的温度, 上临界磁场 H_c 指的是材料保持超导状态的最大磁场所低于的值。对于具有自旋简并带的单重态超导体, $H_c(T = 0)$ 由泡利极限 $H_p = 1.76k_B T_c / \sqrt{2}\mu_B$ [1, 2] 决定。然而, 长期以来人们认识到, 在存在自旋轨道耦合 (SOC)[3–5] 的情况下可以超过这个泡利极限。许多最近对二维 (2D) 层状超导体的实验测量了 $H_c > H_p$ 。这在单层超导过渡金属二硫族化合物 (TMDs) 中尤为明显, 也称为伊辛超导体, 显示出非常高的面内临界磁场 [6–8]。这些材料的特点是由于反演对称性的破坏而产生的大自旋轨道耦合。尽管很显著, 在这些系统中仍然很难提取关于超导序参量性质的重要信息, 例如是否为单重态或三重态 [9, 10]。

在 1H-MX₂ 化合物中, M 为 =Nb, Ta, Mo, W, X 为 =S, Se 时出现了额外的困惑问题。单层 NbSe₂ 和 TaS₂ 的测量 H_c 表明其与自旋轨道耦合呈平方根关系, 而对分裂费米面 (FS) 的理论预测则为线性关系 [4, 11, 12]。此外, 如果带是自旋分裂的, 则为了拟合实验数据所需的谷间散射在 NbSe₂ 中要比在 WS₂ [8, 11] 中高出几个数量级, 这一点还没有物理上的解释。

在这封信中, 我们通过考虑费米表面上所有口袋的贡献来计算临界场。我们发现, 当存在时, Γ -口袋几乎完全支配了磁化率, 因此决定了伊辛超导体中的临界场 $H_c(T)$ 。这是因为对称性要求伊辛自旋轨道耦合在 Γ -口袋 [13] 上必须有节点 (即没有自旋分裂)。尽管几十年前就已经计算出孤立口袋的 H_c , 其中存在自旋

$\delta\chi \propto$	no SOC	constant SOC	nodal SOC
singlet	Δ^0	Δ^2	Δ
triplet, $\mathbf{h} \perp \mathbf{d}$	Δ^2	Δ^2	Δ^2

$H_c/H_p \propto$	no SOC	constant SOC	nodal SOC
singlet	1	$\frac{\lambda}{\Delta}$	$\sqrt{\frac{\lambda}{\Delta}}$
triplet, $\mathbf{h} \perp \mathbf{d}$	$\frac{\epsilon}{\Delta}$	$\frac{\sqrt{\epsilon^2 - \lambda^2}}{\Delta}$	$\frac{\sqrt{\epsilon^2 - \lambda^2}}{\Delta}$

表 I. 磁化率差 $\delta\chi$ 在小超导序参数 Δ 展开中的主导项, 对于磁场 $\mathbf{h} \perp \mathbf{g}$, 其中 $\mathbf{g}$ 是自旋轨道耦合的自旋方向 (顶部)。假设费米面只有一个口袋, 并且有一个给定的 SOC 剖面 (不存在; 在整个口袋上恒定; 有节点), 临界场随 SOC 强度 λ 的缩放关系。对于多袋费米面, 一个口袋可以具有比其他口袋大 $\delta\chi$ 个数量级的数量。值得注意的是具有节点型自旋轨道耦合的口袋, 在那里配对产生独特的缩放。

轨道耦合节点 [14], 但对于超导 TMDs [10] 而言, 其潜在的重要性以及与其他口袋之间的相互作用尚未得到充分重视。例如, 由于其费米能级的位置, NbSe₂ 在 Γ 点附近有一个额外的口袋, 而 WS₂ 则没有。对于单重态配对, 在这些节点点处的磁化率与常规超导体相同, 因此会抑制 H_c 。我们关于单重态和三重态序参数磁化率标度结果总结在表 1 中。我们的数值与所有单层化合物的现有实验数据一致。我们发现, 临界磁场 H_c 随自旋轨道耦合的标度表明口袋之间的有效配对相互作用不可忽略, 并且自旋单重态是每个单层伊辛超导体家族中的主要序参数。最后, 我们展示了理论与 $2H$ -类同质双分子层的数据匹配, 在这些情况下, 衬底破

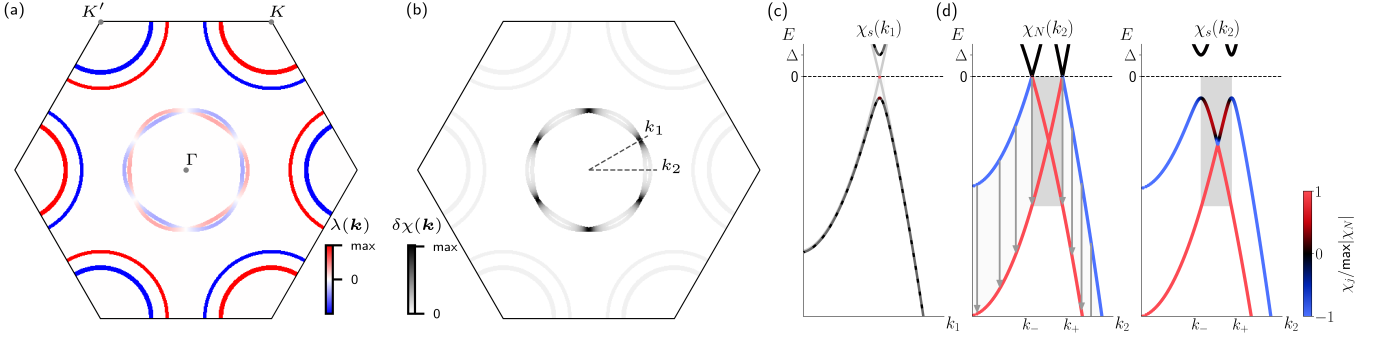


图 1. a) 单层伊辛超导体的 FS, 与 NbSe₂ 类似。两个完全自旋极化的能带 $\xi_{\pm} = \xi_k \pm \lambda(\mathbf{k})$ 由伊辛 SOC $\lambda(\mathbf{k})$ 分裂。我们建模了 $\lambda^{\Gamma}(\theta) = \lambda_0^{\Gamma} \cos(3\theta)$ 和 $\lambda^K(\theta) = \lambda_0^K$, 其中 $\lambda_0^{\Gamma} \approx \lambda_0^K/3$ 。b) 均匀单态超导态与正常态之间的磁化率差异的贡献。在 SOC 的节点点上 $\lambda^{\Gamma}(\theta) = 0$, 超导体是常规的单态序。由于其他地方的 SOC 很大, $\delta\chi(T)$, 因此临界磁场 H_c 几乎完全由这 6 个节点点决定。c) & d) 正常态和超导态的磁化率 $\chi_N(E)$, $\chi_S(E)$ 沿着穿过节点点 (c) 或位于两个节点点之间 (d) 的径向线在 Γ 区域内显示。对于 (d) 中的自旋劈裂能带, 能带组合磁化率为非零的能级范围延伸到 $\xi_{k\pm} = \pm\lambda_0$ (阴影部分)。在 (c) 中, 各图分别按最大值 $|\chi_N(E)| \gg$ 和最大值 $|\chi_S(E)|$ 进行缩放。

坏了反演对称性。

上临界场来自磁化率。临界磁场 H_c 可以定义为正常态 ($i = N$) 和假设的超导态 ($i = S$) 的热力学势能 $\Omega_i(T, H)$ 相等时的磁场值 [1, 2]。在整个过程中, 我们将假设温度接近临界温度 T_c , 使得 H_c 足够小以将势能展开为磁化率的函数。这个标准过程给出

$$H_c(T) = \sqrt{\frac{\Omega_0(T)}{\delta\chi(T)}}, \quad (1)$$

其中 $\Omega_0(T)$ 是总凝聚能 [15, 16], 而 $\delta\chi(T) = \chi_N(T) - \chi_S(T)$ 是两种状态之间的磁化率之差。在 T_c 附近, 进一步扩展超导序参数 Δ 的敏感度差异是有洞察力的:

$$\delta\chi(T) = \delta\chi_0(T) + \delta\chi_1(T) + \delta\chi_2(T) + \mathcal{O}(\Delta^3), \quad (2)$$

其中 $\delta\chi_m = \mathcal{O}(\Delta^m)$ 。主导项决定了临界场的值, 例如, 如果是零阶则为 $H_c(T) = \sqrt{\Omega_0(T)/\delta\chi_0(T)} \approx H_p$, 而如果是一阶则为 $\sqrt{\Omega_0(T)/\delta\chi_1(T)} \gg H_p$ 。这种联系在表 I 中总结了已知的情况, 其中包括我们即将讨论的各种 SOC 场景。

SOC 和 TMD 中的多个 FS 腔。我们现在考虑布里渊区 (BZ), $\xi_{k,\zeta} = \xi_k + \zeta\lambda(\mathbf{k})$, 中的有效 TMD 过渡金属能带结构, 其中 $\zeta = \pm$ 标记的是由自旋轨道耦合 $\lambda(\mathbf{k})$ 分裂的能带。注意一个重要性质: 伊辛自旋轨道耦合由标量函数 $\lambda(\mathbf{k})$ 描述, 该函数在 $\mathbf{k}$ 中必须是奇数, 因此布里渊区中的 Γ 点必定有节点线发出。

此外, 对于给定的能带和掺杂水平, 在 TMDs 中 FS 可以在布里渊区的 Γ 和 K 点附近形成多个口袋 (参

见图 1a)。对于每个标记为 $j = \Gamma, K \dots$ 的口袋, 我们在能量范围 $\pm\epsilon$ 中考虑一个抛物带 ξ_k^j , 该范围捕获自旋轨道耦合分裂, 即 $\epsilon > \lambda_0^j$ [17], 在此口袋处的自旋轨道耦合函数简化为 $\lambda^j(\mathbf{k}) = \lambda_0^j g^j(\theta)$, 其中 θ 是围绕口袋的极角, g^j 是一个无量纲的角度函数。

正常态磁化率是每个口袋贡献的总和, $\chi_N = \sum_j \chi_N^j$ 。我们仅考虑面内磁场 h , 因此由于一个口袋 j 中的两个自旋分裂带 $\zeta = \pm$, 磁化率可以进一步细分为两种不同物理来源的贡献。我们有带内 (泡利) 和带间 (范布莱克) 贡献 [18] $\chi_N^j = \chi_N^{j,\text{intra}} + \chi_N^{j,\text{inter}}$, 其中

$$\chi_N^{j,\text{intra}} = \sum_{\zeta, \mathbf{k}} \left(\frac{\partial \xi_{\zeta, h}^j}{\partial h} \bigg|_{h=0} \right)^2 \frac{\partial f(\xi_{\zeta}^j)}{\partial \xi_{\zeta}^j}, \quad (3)$$

$$\chi_N^{j,\text{inter}} = \sum_{\zeta, \mathbf{k}} \frac{\partial^2 \xi_{\zeta, h}^j}{\partial h^2} \bigg|_{h=0} f(\xi_{\zeta}^j), \quad (4)$$

这里 f 是费米-狄拉克分布。带内项在费米面处强烈尖峰, 然而由于平面内的磁场, 任何有限分裂 $\lambda^j(\mathbf{k}) \neq 0$ 都会使该项消失。相比之下, 带间项有来自口袋中所有填充态的先验的贡献。但是, 除了包含能带分裂的能量区域 (见图 1d) 外, 我们发现其他地方都有抵消。从物理上讲, 有限分裂使磁化率具有带间性质, 源自分裂能量范围内的自旋倾斜。

超导体中的磁化率。在整个过程中, 我们只考虑 $\mathbf{k}$ 和 $-\mathbf{k}$ 电子之间的配对, 因此我们可以定义配对函数 Δ^j , 例如, 对于 $j = \Gamma$ 区域, 并且 $j = K$ 表示 K 和 $-K$ 区域之间的配对。我们将假设配对函数 Δ^j 的

温度依赖性遵循 $h = 0$ 的平均场解，其中包含 $\Delta^j(T = 0) = \Delta_0^j = 1.76k_B T_c^j$ 。我们将在下一节详细讨论不同 Δ^j 之间的关系。

专注于一对配对 Δ^j ，凝结能实际上与自旋轨道耦合 λ_0^j [15] 无关。因此，凝结能 $\Omega_0^j(T)$ 直接与 j 包的态密度以及 $(\Delta_0^j)^2$ 成正比（见 [15]）。

超导状态下的磁化率对于每个固定的 j , $\chi_S^j = \chi_S^{j,\text{intra}} + \chi_S^{j,\text{inter}}$ 也有两个贡献，这些贡献定义为 BdG 带 E_ζ^j 的 [19]:

$$\chi_S^{j,\text{intra}} = \sum_{\zeta, \mathbf{k}} \left(\frac{\partial E_{\zeta, h}^j}{\partial h} \bigg|_{h=0} \right)^2 \frac{\partial f(E_\zeta^j)}{\partial E_\zeta^j}, \quad (5)$$

$$\chi_S^{j,\text{inter}} = \sum_{\zeta, \mathbf{k}} \left(\frac{\partial^2 E_{\zeta, h}^j}{\partial h^2} \bigg|_{h=0} f(E_\zeta^j) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \xi_{\zeta, h}^j}{\partial h^2} \bigg|_{h=0} - \frac{\partial^2 E_{\zeta, h}^j}{\partial h^2} \bigg|_{h=0} \right) \right). \quad (6)$$

让我们考虑三个揭示性的示例。首先，在一个传统的超导体中，具有自旋单态 s 波配对和自旋简并的能带（因此 $\lambda_0^j \equiv 0$ ）， $\chi_N^j(T = 0) = \chi_P$ 而 $\chi_S^j(T = 0) = 0$ 。其次，如果相同的能带有由向量 $\mathbf{d} \perp \mathbf{h}$ 表征的三重态配对函数，则 $\chi_S^j(0) = \chi_P + \mathcal{O}(\Delta^2)$ [4, 18]。第三，对于上述两种配对场景中的任意一种，但是带有自旋分裂带 [20], $\lambda^j(\mathbf{k}) \neq 0$ ，即 $\chi_S^j(0) = \chi_P + \mathcal{O}(\Delta^2)$ [4, 18]。如表 I 所示，三重态或完全分裂带的 $\delta\chi^j$ （公式 (2)）最高阶为二次（关于 Δ^j ），给出最高的 H_c 。这一主导阶数可以在口袋上的某些点分裂消失时降低（即，存在自旋轨道耦合节点 $g^j(\theta_{\text{node}}) = 0$ 对于某些 θ_{node} ，见图 1b），甚至通过完全去除分裂 $\lambda_0^j = 0$ 进一步降低。因此，对于固定的口袋 j ，我们得到一个经验法则：上临界磁场在最不特殊的情形（无带分裂，单重态配对）中最低。。

多袋单重子超导电性在 TMDs 中。我们现在的重要观察是，Ising 自旋轨道耦合 TMDs 中的 Γ 袋必须具有自旋轨道耦合节点线。相比之下， K 袋则没有（见图 1a）。因此，对于单重态配对 Δ^j ，具有孤立袋的参考系统将表现出非常不同的 H_c^j 行为（请参见 [15] 的定义），这引发了关于系统（唯一的） H_c 行为的问题。

因此，我们求解了单重态 s 波配对的自洽能隙方程（见 [15, 23]），并基于实验数据做出一个额外的简化假设（至少在 NbSe₂ [24–26] 中）：配对 Δ^Γ 和 Δ^K 在接

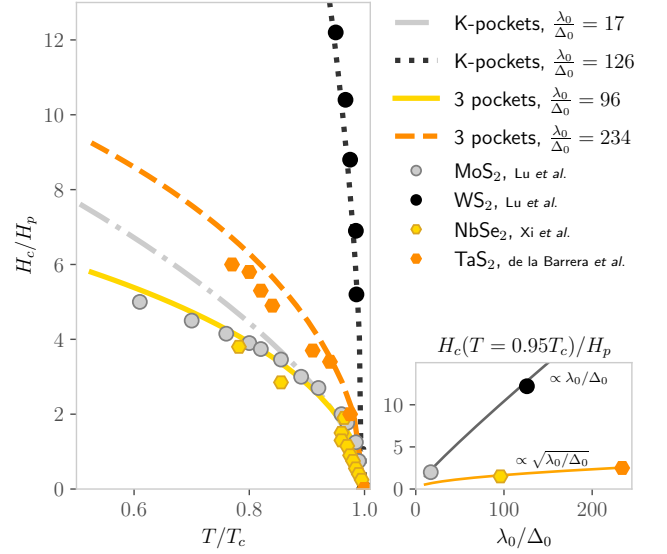


图 2. 计算出的上临界磁场与单层伊辛超导体（具有 Γ -袋 (NbSe₂ [6] & TaS₂ [8]) 和没有 (gated MoS₂ [21] & WS₂ [22]) 的实验数据相比。 Γ -袋引入了与其它化合物中线性 λ_0/Δ_0 缩放相比的 $\sqrt{\lambda_0/\Delta_0}$ 缩放的 H_c 。比率 λ_0/Δ_0 在 K -袋中测量。

近 T_c 的所有温度下大小相等。我们还考虑添加一个三元组分量，结果表明它在 T_c 附近很小（参见 [15]）。我们发现这些假设自洽地意味着口袋间的配对相互作用与口袋内的配对相互作用一样强（有关所有细节，请参见 [15]），这意味着超导性强烈耦合了这些口袋。通过这种耦合，我们得到一个非常近似的值：

$$\frac{1}{H_c^2} \approx \frac{1}{3} \left(\frac{1}{(H_c^\Gamma)^2} + 2 \frac{1}{(H_c^K)^2} \right). \quad (7)$$

如果具有孤立口袋的参考系统 j 的临界场 H_c^j 相差至少 2 倍，则三个口袋系统的自洽 H_c 将由这两个 H_c^j 中较低的那个设定。因此我们扩展了之前的规则：单重态伊辛自旋轨道耦合 TMD 超导体的自洽 H_c 由具有最低 H_c^j 的袋区 j 设定，即由费米面的最不特殊部分决定。。

单层。根据以上见解，让我们详细展示单层 NbSe₂ 的模型，该模型具有三个袋区（两个 K -袋和一个与之大小相等的 Γ -袋）。

K -袋状结构用一个大的常数 λ_0^K 和 $g^K(\theta) = 1$ 建模。 [27] 可以通过展开小的 Δ ，如果积分范围是 $\frac{\epsilon}{\Delta} \rightarrow \infty$ ，则磁化率的差异变为（详见 [15]）

$$\delta\chi^K(T) \approx \frac{\chi_P}{2} \frac{\Delta^2}{\lambda_0^2} \ln \left[\frac{\lambda_0^2}{\Delta^2} \right]. \quad (8)$$

因此，如先前所知 [10–12, 21, 22, 28]，仅考虑 K -口袋时，临界场与自旋轨道耦合 $\frac{H_c^K(T)}{H_p} \propto \frac{\lambda_0^K}{\Delta_0^K}$ 线性相关。事实上，对于 K -口袋来说，单重态和三重态配对 Δ^K 都给出 $\delta\chi^K(T) = \delta\chi_2^K(T)$ 。[4]

对于 Γ -口袋，我们建模 $\lambda^\Gamma(\mathbf{k}) = \lambda_0^\Gamma \cos(3\theta)$ [29, 30]，其中 θ 是围绕 Γ 点的极角。对于接近 SOC 节点的口袋段（始终假设温度近似为 T_c ），我们确定该区域的磁化率差异可以用一个宽度为 β 的洛伦兹线 $L(\theta, \beta)$ 来很好地描述，其中心位于节点 $\theta = \theta_0$ 处（详情见 [15]，参见图 1b）：

$$\delta\chi^\Gamma(\theta, T) \approx (\chi_P - \chi_{\text{sg}}(T)) \frac{\pi\Delta_0^\Gamma}{\sqrt{3}\lambda_0^\Gamma} L\left(\theta, \frac{\Delta_0^\Gamma}{\sqrt{3}\lambda_0^\Gamma}\right), \quad (9)$$

其中 $\chi_{\text{sg}}(T) = \chi_P Y(T)$ 由单态 [18] 的 Yoshida 函数 $Y(T)$ 给出。来自节点附近的这一项， $\theta \approx \theta_0$ ，在 Γ 区域占主导地位，我们发现它与整个口袋当 $T > 0.8T_c$ 时的数值结果非常吻合（详见 [15] 中的详细比较）。使用这个表达式在整个口袋上进行积分，我们得到

$$\delta\chi^\Gamma(T) = (\chi_P - \chi_{\text{sg}}(T)) \frac{\pi\Delta_0^\Gamma}{\sqrt{3}\lambda_0^\Gamma} + \mathcal{O}(\Delta_0^2), \quad (10)$$

结果是一个临界场，现在它以自旋轨道耦合的平方根形式缩放：

$$H_c^\Gamma(T) \approx \sqrt{\frac{\lambda_0^\Gamma}{\Delta_0^\Gamma}} \sqrt{\frac{\Omega_0^\Gamma(T)}{(\chi_P - \chi_{\text{sg}}(T)) \frac{\pi}{\sqrt{3}}}} \propto \sqrt{\frac{\lambda_0^\Gamma}{\Delta_0^\Gamma}}. \quad (11)$$

因此，对于 Γ -口袋来说，假设是单态的是至关重要的：在 Γ 口袋上的自旋轨道耦合节点导致了平面内场下单态配对的 $\delta\chi^\Gamma(T) \gg \delta\chi^K(T)$ 。

对于完整的 3 口袋模型的 NbSe₂， $\Omega_0(T)$ 和 $\delta\chi(T)$ 是由比率 λ_0^K/Δ_0^K 、 $\lambda_0^\Gamma/\Delta_0^\Gamma$ 和 $\Delta_0^K/\Delta_0^\Gamma$ 确定的。由于 NbSe₂ 中的超导性在少数层 [24–26] 中相对均匀，我们假设了 $\Delta_0^K \approx \Delta_0^\Gamma$ 。由于这些化合物中的自旋轨道耦合很大，因此 $\delta\chi^\Gamma(T) \gg \delta\chi^K(T)$ ，从而 $\delta\chi(T) \approx \delta\chi^\Gamma(T)$ ，符合上述一般讨论。在图 2 中，NbSe₂ 和 TaS₂ 的测量与计算（带有 $\frac{\lambda_0^\Gamma}{\Delta_0^\Gamma} \approx \frac{\lambda_0}{3\Delta_0}$ [31, 32]）与仅考虑 K -pockets 的 TMDs 进行了比较 [33]。

这里要强调的结果是，只有当超导序参数在自旋轨道耦合节点处具有有限的单重态能隙时，才会出现 $\sqrt{\lambda_0/\Delta_0}$ -标度。对于三重态序参量则恢复了 λ_0/Δ_0 -标度（请参见 [15] 中针对不同配对对称性在 Γ -袋上获得的临界场）。实验数据表明，单层 NbSe₂ 和 TaS₂ 之间

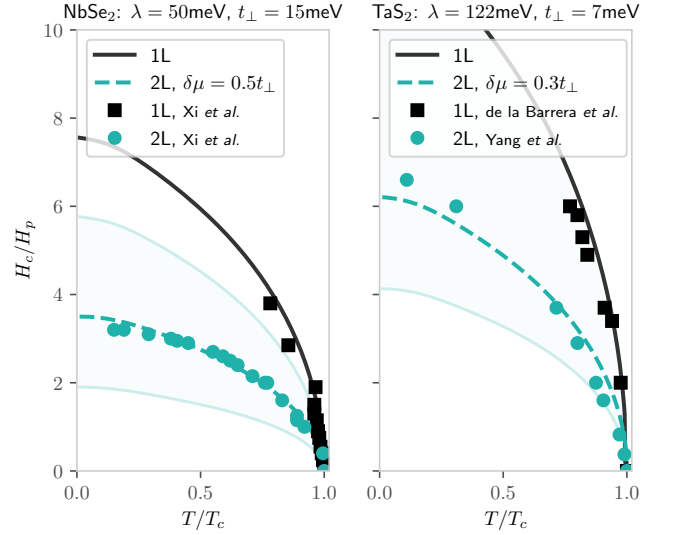


图 3. 单层和双层 NbSe₂ [6] 和 TaS₂ [7, 8]。对于双层结构，展示了层间偏压势 $\delta\mu$ 的拟合。对于多层结构， $H_c(T)$ 的下界是方程 (12)，来自层间跃迁的抑制在 $\delta\mu = 0$ 处。上界考虑给定 T_c ($\delta\mu \rightarrow \infty$) 处各层为非耦合单层。

的关系由 $\sqrt{\lambda_0/\Delta_0}$ -缩放（图 2）决定，因此这是一个强烈的指标，说明超导序主要是在自旋轨道耦合节点处的单重态。

多层。在多层 TMDs 中，单个层打破了反演对称性，然而在 2H 堆叠中整体的反演对称性得以保留，并且 SOC 的符号在各层之间交替。各层通过层间跃迁 $t_\perp$ 相互耦合。这种耦合对于 Γ -口袋 [34] 更强，这是由于 d_{z^2} -轨道 [35, 36] 的存在增加所致。基于此动机，在多层模型中所有口袋都应该被包含。

对于层内单重态超导性，磁化率永远不会超过正常状态的 van Vleck 磁化率 [9, 37, 38]，因为剩余的泡利磁化率来源于费米面。在双层 2H-TMD 中，自旋轨道耦合节点消失，取而代之的是两个简并带组由与 $t_\perp$ 成比例的距离分开。在我们的模型中，我们对所有口袋采用相同的 $t_\perp$ 。现在主导项 $\delta\chi_0^j$ 由比值 $t_\perp/\lambda_0^j$ 决定。对于 K - 和 Γ - 袋，我们分别找到

$$\delta\chi^{K,2L}(T) \approx \frac{t_\perp^2}{t_\perp^2 + (\lambda_0^K)^2} (\chi_P - \chi_{\text{sg}}(T)), \quad (12)$$

$$\delta\chi^{\Gamma,2L}(T) \approx \frac{t_\perp}{\sqrt{t_\perp^2 + (\lambda_0^\Gamma)^2}} (\chi_P - \chi_{\text{sg}}(T)). \quad (13)$$

对于任意层数 N ，主导项是 $\delta\chi_0^j$ ，对于最多 $N = 5$ 层的 [15]。

多层情况下另一个不可忽略的因素是来自衬底的小的反演对称性破缺。在双层结构中，因此我们包含一个层间偏置势 [39], $\delta\mu$ 。在费米面处这分裂了自旋极化带，并且自旋轨道耦合节点重新出现。因此可以将反演对称性破缺的双层结构建模为具有有效自旋轨道耦合 $\tilde{\lambda}_0$ 的两个单层带。通过对自旋轨道耦合节点附近能带的线性化，

$$\tilde{\lambda}_0^j = \frac{\delta\mu}{\sqrt{\delta\mu^2 + t_\perp^2}} \lambda_0^j. \quad (14)$$

如果 $\delta\mu$ 足够大，临界场因此按 $H_c^{2L}/H_p^{2L} \propto \sqrt{\frac{\tilde{\lambda}_0^j}{\Delta_0^{j,2L}}}$ 成比例。更一般地说，与单层相比，双层 H_c 取决于更多的参数：每个口袋 j 都有 $\lambda_0^j, \Delta_0^{j,2L}, t_\perp, \delta\mu$ 个参数。在图 3 的结果中，值 $\delta\mu$ 已拟合到实验数据，而 $\lambda_0^j, t_\perp$ 由参考文献 [8] 给出， $\Delta_0^{j,2L}$ 则由 T_c 对于拟合的数据集给出。对于 NbSe₂ 和 TaS₂，找到 $\delta\mu < 10$ 毫电子伏特，这是合理的 [39–43]。

为处理多个模型参数，我们考虑 N 层 H_c 的上下限。下限由方程 (12) 给出，在此样本被视为与其环境完全隔离。上限是每层都被视为一个孤立单层的极限。对于 $N > 2$ 层，可以计算这些界限（详情见 [15]），而需要额外参数来模拟基底的影响。

与单层情况不同，多层 H_c 并不能强烈表明动量空间中特定点的配对对称性。然而，对于完全三重态顺序，层间跃迁不会抑制 H_c [9, 37]。

结论。我们已经证明了在计算超导体的上临界场时包含所有能带的必要性。临界磁场可以受到费米面中 $\mathbf{g}$ 或 $\mathbf{d}$ 不再垂直于磁场的部分的限制。我们通过比较具有或不具有自旋轨道耦合节点口袋的伊辛自旋轨道耦合超导体中的 H_c 来说明这一原理。我们展示了在这些少数自旋轨道耦合节点点处，由于不同的配对对称性， H_c 存在巨大差异。因此，上临界场的行为可以用来表明动量空间中的特定点哪些配对对称性更受欢迎。

对于单层 1H-NbSe₂ 和 1H-TaS₂，我们的分析表明主导的三重态序参数与实验数据不一致。这排除了任何纯粹的 f 波 [44, 45] 或非公度序 [46–48] 的可能性。此外，尽管我们的计算仅包括均匀单态序，但其他提出的 NbSe₂ 序与我们的结果一致。这包括一个节点单态、一种拓扑非平凡的单态序，如 $d + id$ -波，或最近

提出的节点拓扑超导体 [29, 44, 49–51]。混合奇偶性顺序， $s + f$ -波 [52, 53] 或在磁场 [10, 24, 54] 下出现的 d_y -三重态分量，也只会对 $\delta\chi(T)$ 的次级阶产生影响，从而仅略微改变 H_c 的值。还应重申的是，来自 K -pockets 的特征同样几乎完全被隐藏，因为它们对 H_c 的潜在影响与无序效应 [10, 11] 的大小相同。

其他研究也发现， Γ -口袋对于准确描述依赖自旋涨落 [48] 的配对机制至关重要，进一步巩固了结点可以在其中发挥重要作用的结论。

注意，由于基底等因素引起的 Rashba 自旋轨道耦合 λ_R 会提升 Ising 自旋轨道耦合节点。我们展示出对磁化率差的修正仅是 $(\lambda_R/\lambda_0)^2$ 量级，因此其对 H_c 的影响可以忽略（见 [15]）。

在这项工作中，我们关注的是伊辛自旋轨道耦合超导体作为特征性的破缺反演对称材料，在费米面仅有少数几个点没有发生自旋轨道耦合分裂。然而，这一想法是通用的，因为它依赖于对称性，并表明临界场可以类似地用于提取异质结构和/或莫尔结构中序参量性质的信息。

致谢。我们感谢与 M. Calandra、C. Quay 和 I. Paul 的富有成效的讨论。这项工作得到了法国国家研究机构 (ANR) 的支持，资助号为 ANR-22-CE30-0037。

* lena.engstrom@universite-paris-saclay.fr

- [1] B. S. Chandrasekhar, A note on the maximum critical field of high-field superconductors, *Applied Physics Letters* **1**, 7 (1962).
- [2] A. M. Clogston, Upper limit for the critical field in hard superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 266 (1962).
- [3] R. A. Klemm, A. Luther, and M. R. Beasley, Theory of the upper critical field in layered superconductors, *Phys. Rev. B* **12**, 877 (1975).
- [4] P. A. Frigeri, D. F. Agterberg, A. Koga, and M. Sigrist, Superconductivity without Inversion Symmetry: MnSi versus CePt₃Si, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 097001 (2004).
- [5] P. A. Frigeri, D. F. Agterberg, and M. Sigrist, Spin susceptibility in superconductors without inversion symmetry, *New Journal of Physics* **6**, 1 (2004).
- [6] X. Xi, Z. Wang, W. Zhao, J. H. Park, K. T. Law, H. Berger, L. Forró, J. Shan, and K. F. Mak, Ising pairing in superconducting NbSe₂ atomic layers, *Nature Physics* **12**, 139 (2016).

- [7] Y. Yang, S. Fang, V. Fatemi, J. Ruhman, E. Navarro-Moratalla, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, and P. Jarillo-Herrero, Enhanced superconductivity upon weakening of charge density wave transport in $2H$ -TaS₂ in the two-dimensional limit, *Phys. Rev. B* **98**, 035203 (2018).
- [8] S. C. De La Barrera, M. R. Sinko, D. P. Gopalan, N. Sivadas, K. L. Seyler, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. W. Tsien, X. Xu, D. Xiao, and B. M. Hunt, Tuning Ising superconductivity with layer and spin-orbit coupling in two-dimensional transition-metal dichalcogenides, *Nature Communications* **9**, 10.1038/s41467-018-03888-4 (2018).
- [9] M. Sigrist, D. F. Agterberg, M. H. Fischer, J. Goryo, F. Loder, S. H. Rhim, D. Maruyama, Y. Yanase, T. Yoshida, and S. J. Youn, Superconductors with staggered non-centrosymmetry, *Journal of the Physical Society of Japan* **83**, 1 (2014).
- [10] D. Möckli and M. Khodas, Ising superconductors: Interplay of magnetic field, triplet channels, and disorder, *Phys. Rev. B* **101**, 014510 (2020).
- [11] S. Ilić, J. S. Meyer, and M. Houzet, Enhancement of the upper critical field in disordered transition metal dichalcogenide monolayers, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 117001 (2017).
- [12] D. Möckli and M. Khodas, Magnetic-field induced $s + if$ pairing in ising superconductors, *Phys. Rev. B* **99**, 180505 (2019).
- [13] 请注意, Rashba 自旋轨道耦合在这些节点处打开一个小的间隙, 但我们的结论仍然适用于占主导地位的 Ising 自旋轨道耦合, 在 TMDs 中情况即是如此。详见 [15], 以及其中的参考文献 [55, 56]。
- [14] L. N. Bulaevskii, A. A. Guselnov, and A. I. Rusinov, Superconductivity in crystals without symmetry centers, *Sov. Phys. JETP* **44**, 1243 (1977).
- [15] L. Engström, L. Zullo, T. Cren, A. Mesaros, and P. Simon, Supplementary material at [url will be inserted by publisher] (2025).
- [16] J. Ortega, F. Zúñiga, and M. de Llano, Condensation Energy in a Superconductor for All Temperatures, *Journal of Low Temperature Physics* **201**, 489 (2020).
- [17] 能量范围必须达到某个物理上相关的截止能量 $\epsilon = \lambda_0^j + \epsilon_c$ 。在具有 $\lambda_0 = 0$ 的常规超导体中, 选择德拜频率 $\epsilon_c = \omega_D$ 。
- [18] M. Sigrist, A. Avella, and F. Mancini, Introduction to unconventional superconductivity in non-centrosymmetric metals, in *AIP Conference Proceedings*, Vol. 96 (AIP, 2009) pp. 55–96.
- [19] K. V. Samokhin, Spin susceptibility of superconductors with strong spin-orbit coupling, *Phys. Rev. B* **103**, 174505 (2021).
- [20] 请注意伊辛自旋轨道耦合的自旋方向与平面内的磁场垂直, 否则以下表达式应进行修改。
- [21] J. M. Lu, O. Zheliuk, I. Leermakers, N. F. Q. Yuan, U. Zeitler, K. T. Law, and J. T. Ye, Evidence for two-dimensional Ising superconductivity in gated MoS₂, *Science* **350**, 1353 (2015).
- [22] J. Lu, O. Zheliuk, Q. Chen, I. Leermakers, N. E. Hussey, U. Zeitler, and J. Ye, Full superconducting dome of strong Ising protection in gated monolayer WS₂, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **115**, 3551 (2018).
- [23] N. H. Aase, C. S. Johnsen, and A. Sudbø, Constrained weak-coupling superconductivity in multiband superconductors, *Phys. Rev. B* **108**, 024509 (2023).
- [24] M. Kuzmanović, T. Dvir, D. LeBoeuf, S. Ilić, M. Haim, D. Möckli, S. Kramer, M. Khodas, M. Houzet, J. S. Meyer, M. Aprili, H. Steinberg, and C. H. L. Quay, Tunneling spectroscopy of few-monolayer NbSe₂ in high magnetic fields: Triplet superconductivity and Ising protection, *Phys. Rev. B* **106**, 184514 (2022).
- [25] E. Khestanova, J. Birkbeck, M. Zhu, Y. Cao, G. L. Yu, D. Ghazaryan, J. Yin, H. Berger, L. Forró, T. Taniguchi, K. Watanabe, R. V. Gorbachev, A. Mishchenko, A. K. Geim, and I. V. Grigorieva, Unusual Suppression of the Superconducting Energy Gap and Critical Temperature in Atomically Thin NbSe₂, *Nano Letters* **18**, 2623 (2018).
- [26] T. Valla, A. V. Fedorov, P. D. Johnson, P.-A. Glans, C. McGuinness, K. E. Smith, E. Y. Andrei, and H. Berger, Quasiparticle Spectra, Charge-Density Waves, Superconductivity, and Electron-Phonon Coupling in $2H$ -NbSe₂, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 086401 (2004).
- [27] 该计算包括了之前预测的碲硒₂在面内磁场 [29] 下的节线拓扑超导情况。在磁化率计算中, 贝多兹-格林 (BdG) 能带是否在 $\hbar > \Delta^\Gamma$ 情况下获得节点或保持有间隙, 并不会影响能带 $E_{h,\zeta}$ 的形式, 这两种情况下的形式是相同的。
- [28] Y. Saito, Y. Nakamura, M. S. Bahramy, Y. Kohama, J. Ye, Y. Kasahara, Y. Nakagawa, M. Onga, M. Tokunaga, T. Nojima, Y. Yanase, and Y. Iwasa, Superconductivity protected by spin-valley locking in ion-gated MoS₂, *Nature Physics* **12**, 144 (2016).
- [29] W. Y. He, B. T. Zhou, J. J. He, N. F. Yuan, T. Zhang, and K. T. Law, Magnetic field driven nodal topological superconductivity in monolayer transition metal dichalcogenides, *Communications Physics* **1**,

- 10.1038/s42005-018-0041-4 (2018).
- [30] Y. Nakata, K. Sugawara, S. Ichinokura, Y. Okada, T. Hitosugi, T. Koretsune, K. Ueno, S. Hasegawa, T. Takahashi, and T. Sato, Anisotropic band splitting in monolayer NbSe₂: implications for superconductivity and charge density wave, npj 2D Materials and Applications **2**, 10.1038/s41699-018-0057-3 (2018).
- [31] T. Yokoya, T. Kiss, A. Chainani, S. Shin, M. Nohara, and H. Takagi, Fermi Surface Sheet-Dependent Superconductivity in 2H-NbSe₂, *Science* **294**, 2518 (2001).
- [32] C. E. Sanders, M. Dendzik, A. S. Ngankeu, A. Eich, A. Bruix, M. Bianchi, J. A. Miwa, B. Hammer, A. A. Khajetoorians, and P. Hofmann, Crystalline and electronic structure of single-layer TaS₂, *Phys. Rev. B* **94**, 081404 (2016).
- [33] 参见 [15] 讨论存在的额外 Q -口袋 (在门控 MoS₂[57–61] 中)。该化合物也应被视为多口袋化合物。然而, 两种类型的口袋都被恒定的 SOC 分割, 并且敏感性差异主要由具有最低值的口袋决定。.
- [34] J. G. McHugh, V. V. Enaldiev, and V. I. Fal'ko, Moiré superstructures in marginally twisted NbSe₂ bilayers, *Phys. Rev. B* **108**, 224111 (2023).
- [35] Y. Noat, J. A. Silva-Guillén, T. Cren, V. Cherkez, C. Brun, S. Pons, F. Debontridder, D. Roditchev, W. Sacks, L. Cario, P. Ordejón, A. García, and E. Canadell, Quasiparticle spectra of 2H – NbSe₂: Two-band superconductivity and the role of tunneling selectivity, *Phys. Rev. B* **92**, 134510 (2015).
- [36] D. Wickramaratne and I. I. Mazin, Ising superconductivity: A first-principles perspective, *Applied Physics Letters* **122**, 240503 (2023).
- [37] D. Maruyama, M. Sigrist, and Y. Yanase, Locally Non-centrosymmetric Superconductivity in Multilayer Systems, *Journal of the Physical Society of Japan* **81**, 034702 (2012).
- [38] A. Skurativska, M. Sigrist, and M. H. Fischer, Spin response and topology of a staggered-Rashba superconductor, *Phys. Rev. Res.* **3**, 033133 (2021).
- [39] T. Samuely, D. Wickramaratne, M. Gmitra, T. Jaouen, O. Šofranko, D. Volavka, M. Kuzmiak, J. Haniš, P. Szabó, C. Monney, G. Kremer, P. Le Fèvre, F. m. c. Bertran, T. Cren, S. Sasaki, L. Cario, M. Calandra, I. I. Mazin, and P. Samuely, Protection of ising spin-orbit coupling in bulk misfit superconductors, *Phys. Rev. B* **108**, L220501 (2023).
- [40] P. Dreher, W. Wan, A. Chikina, M. Bianchi, H. Guo, R. Harsh, S. Mañas-Valero, E. Coronado, A. J. Martínez-Galera, P. Hofmann, J. A. Miwa, and M. M. Ugeda, Proximity Effects on the Charge Density Wave Order and Superconductivity in Single-Layer NbSe₂, *ACS Nano* **15**, 19430 (2021).
- [41] J. Hall, N. Ehlen, J. Berges, E. Van Loon, C. Van Efferen, C. Murray, M. Rösner, J. Li, B. V. Senkovskiy, M. Hell, M. Rolf, T. Heider, M. C. Asensio, J. Avila, L. Plucinski, T. Wehling, A. Grüneis, and T. Michely, Environmental Control of Charge Density Wave Order in Monolayer 2H-TaS₂, *ACS Nano* **13**, 10210 (2019).
- [42] L. Zullo, G. Marini, T. Cren, and M. Calandra, Misfit Layer Compounds as Ultratunable Field Effect Transistors: From Charge Transfer Control to Emergent Superconductivity, *Nano Letters* **23**, 6658 (2023).
- [43] L. Zullo, G. Setnikar, A. Pawbake, T. Cren, C. Brun, J. Cordiez, S. Sasaki, L. Cario, G. Marini, M. Calandra, and M.-A. Méasson, Charge density wave collapse of NbSe₂ in the (LaSe)_{1.14}(NbSe₂)₂ misfit layer compound, *Phys. Rev. B* **110**, 075430 (2024).
- [44] D. Shaffer, J. Kang, F. J. Burnell, and R. M. Fernandes, Crystalline nodal topological superconductivity and Bogolyubov Fermi surfaces in monolayer NbSe₂, *Phys. Rev. B* **101**, 224503 (2020).
- [45] S. Hörhold, J. Graf, M. Marganska, and M. Grifoni, Two-bands Ising superconductivity from Coulomb interactions in monolayer NbSe₂, *2D Materials* **10**, 10.1088/2053-1583/acb21d (2023).
- [46] C.-w. Cho, J. Lyu, L. An, T. Han, K. T. Lo, C. Y. Ng, J. Hu, Y. Gao, G. Li, M. Huang, N. Wang, J. Schmalian, and R. Lortz, Nodal and Nematic Superconducting Phases in NbSe₂ Monolayers from Competing Superconducting Channels, *Phys. Rev. Lett.* **129**, 087002 (2022).
- [47] S. Roy, A. Kreisel, B. M. Andersen, and S. Mukherjee, Unconventional pairing in Ising superconductors: application to monolayer NbSe₂, *2D Materials* **12**, 015004 (2025).
- [48] J. Siegl, A. Bleibaum, W. Wan, M. Kurpas, J. Schliemann, M. M. Ugeda, M. Marganska, and M. Grifoni, Friedel oscillations and chiral superconductivity in monolayer NbSe₂ (2024), arXiv:2412.00273 [cond-mat.supr-con].
- [49] R. Seshadri, M. Khodas, and D. Meidan, Josephson junctions of topological nodal superconductors, *SciPost Physics* **12**, 1 (2022).
- [50] G. Cohen, R. Seshadri, M. Khodas, and D. Meidan, Josephson junction of nodal superconductors with a

- Rashba and Ising spin-orbit coupling, *Phys. Rev. B* **109**, 165427 (2024).
- [51] G. Margalit, E. Berg, and Y. Oreg, Theory of multi-orbital topological superconductivity in transition metal dichalcogenides, *Annals of Physics* **435**, 1 (2021).
- [52] S. Das, H. Paudyal, E. R. Margine, D. F. Agterberg, and I. I. Mazin, Electron-phonon coupling and spin fluctuations in the Ising superconductor NbSe₂, *npj Computational Materials* **9**, 66 (2023).
- [53] W. Wan, P. Dreher, D. Muñoz-Segovia, R. Harsh, H. Guo, A. J. Martínez-Galera, F. Guinea, F. de Juan, and M. M. Ugeda, Observation of Superconducting Collective Modes from Competing Pairing Instabilities in Single-Layer NbSe₂, *Advanced Materials* **34**, 10.1002/adma.202206078 (2022).
- [54] G. Tang, C. Bruder, and W. Belzig, Magnetic Field-Induced “Mirage” Gap in an Ising Superconductor, *Phys. Rev. Lett.* **126**, 237001 (2021).
- [55] D. Huertas-Hernando, F. Guinea, and A. Brataas, Spin-orbit coupling in curved graphene, fullerenes, nanotubes, and nanotube caps, *Phys. Rev. B* **74**, 155426 (2006).
- [56] K. Samokhin, Spin – orbit coupling and semiclassical electron dynamics in noncentrosymmetric metals, *Annals of Physics* **324**, 2385 (2009).
- [57] D. Costanzo, S. Jo, H. Berger, and A. F. Morpurgo, Gate-induced superconductivity in atomically thin MoS₂ crystals, *Nature Nanotechnology* **11**, 339 (2016).
- [58] Y. Fu, E. Liu, H. Yuan, P. Tang, B. Lian, G. Xu, J. Zeng, Z. Chen, Y. Wang, W. Zhou, K. Xu, A. Gao, C. Pan, M. Wang, B. Wang, S. C. Zhang, Y. Cui, H. Y. Hwang, and F. Miao, Gated tuned superconductivity and phonon softening in monolayer and bilayer MoS₂, *npj Quantum Materials* **2**, 10.1038/s41535-017-0056-1 (2017).
- [59] E. Piatti, D. D. Fazio, D. Daghero, S. R. Tamalampudi, D. Yoon, A. C. Ferrari, and R. S. Gonnelli, Multi-Valley Superconductivity in Ion-Gated MoS₂ Layers, *Nano Letters* **18**, 4821 (2018).
- [60] P. Garcia-Goiricelaya, J. Lafuente-Bartolome, I. G. Gurtubay, and A. Eiguren, Emergence of large nonadiabatic effects induced by the electron-phonon interaction on the complex vibrational quasiparticle spectrum of doped monolayer MoS₂, *Phys. Rev. B* **101**, 054304 (2020).
- [61] G. Marini and M. Calandra, Phonon mediated superconductivity in field-effect doped molybdenum dichalcogenides, *2D Materials* **10**, 015013 (2023).