

长盛不衰的超导研究

新年刚刚开始,中国超导界就迎来了喜讯。中国科学院物理研究所研究员、中国科学院院士赵忠贤以其在钇钡铜氧的发现和铁基超导体等方面的突出贡献获得了国家科技成就奖。赵忠贤院士获奖是对他几十年来在高温超导体研究中孜孜以求、不断求索的认可,是实至名归。

超导现象自1911年被发现以来,就以其独特的魅力持续不断地吸引着广大科学家的关注,这不仅因为它能展示量子力学在凝聚态物质中的一些美妙而重要的规律,同时又具有很多潜在的应用。实现室温超导和实现超导体的大规模应用是人们梦寐以求的事情,而且并不是不可能的。因此,超导学科在未来几十年还会呈现出长盛不衰的景象,这是其学科发展内在规律所决定的。

超导研究之所以持续不断地引起众多科学家的关注,是因为它总是伴随一些新材料的发现,出现了很多崭新的研究内容,如此逐层逐级地把超导研究引向深层次。超导中的载流子是两个电子形成的库珀对,其统计和热力学规律完全不同于金属中的电子。超导体中的电子对能够发生宏观量子相干效应,因此出现零电阻和完全抗磁性。

超导现象是1911年被荷兰莱顿大学的Kamerling Onnes在测量水银的电阻随温度下降时偶然发现的。他们发现水银的电阻在4.2 K(约-269°C)左右降到不可测量的值,因此把它定义为超导电性(superconductivity)。超导的真正含义并不是电阻降到无法测量的地步这么简单,而是出现一个新的电子量子宏观相干的结果。1933年,德国物理学家Meissner和Oschenfeld发现另外一个重要性质,即在弱磁场的时候,超导体具有完全抗磁特性,这是独立于麦克斯韦方程之外的一个崭新的特性,而麦克斯韦方程组是描述金属或介质中电磁规律的基本规律。这个重要现象被定义为完全抗磁性或迈斯纳效应。如今,定义一个新超导体或超导现象,这两个要素缺一不可。

在1986年之前,人们在超导材料的



闻海虎,南京大学,南京大学物理学院,固体微结构国家重点实验室,超导物理和材料研究中心主任/教授

探索方面做出了大量的工作,发现了许许多多的新超导体。这些材料包括从单元金属到多元合金、氧化物、有机化合物等多种材料形式,一共有数百种材料被发现具有超导性质。1930年以前,超导研究主要以单元素超导体为主。20世纪30-50年代,发现了很多合金超导体,以及很多的氮化物和碳化物,这些超导体中的氮和碳提供了很强的键合作用,同时具有较为合适的声子谱提供电-声子耦合。20世纪50-70年代,人们合成出很多A15型的超导体(具有 β -W结构),如 Nb_3Sn 、 $\text{Nb}_3(\text{Al}_{0.75}\text{Ge}_{0.25})$ 、 V_3Si 等,其中 Nb_3Ge 的温度可达到23.2 K。这些新超导体的发现直接带动了超导大规模应用的发展。人们利用NbTi合金超导导线做成超导磁体,在液氮温度产生10 T左右的磁场,生产出市场需求的核磁成像磁体和核聚变研究之用的超导托卡马克超导磁体。利用 Nb_3Sn 超导材料人们可以制备出新一代的超导磁体,在液氮温度可以产生18 T的磁场,满足高场核磁成像和科学实验方面的需要。在20世纪七八十年代,人们对一大类层状化合物超导体(S、Se、Te的化合物)产生了浓厚的兴趣。这些超导体具有很强的二维特征,往往超导和电荷密度波序(CDW)共存,相互竞争。最为典型的材料包括2H-NbSe₂、2H-TaSe₂、2H-TaS₂等。目前这个系统中的很多问题仍然没有弄清楚,如电荷密度波序的形成机制、与超导的

竞争关系等,非常值得研究。与之相类似的还有自旋密度波超导体,如 CeRu_2 、 $\text{LnNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 等,这里Ln代表La系的稀土元素,如Lu、Er、Ho、Sm等。20世纪70年代中后期,人们注意到一大类超导体,它们在正常态时的电子有效质量为自由电子的100倍以上,因此该类材料被称为重费米子超导体。这些材料包括 $\text{Ce-Cu}_2\text{Si}_2$ 、 UPt_3 等4f电子元素的化合物和重元素金属化合物。由于重费米子系统中库珀对的有效质量也很重,根据玻色凝聚的一般知识推测其超导温度可能并不高。然而该类系统中包含新的物理,甚至有可能其配对是由于磁性交换所致,其波函数具有d-波和p-波对称性。关于重费米子系统,近年来在相图和电子基态特性研究方面出现重要进展,比如会出现量子临界相变(quantum critical phase transition, QCP)。这是目前凝聚态物理研究中的一个重要方向。在这个时期,有机导体也被发现。在这些材料中经常可以观察到因为低维特性而导致的各种相变,造成结构失稳,在电输运测量中观察到很多奇异现象。1980年,法国科学家Denis Jerome发现了第一个有机超导体 $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ 族化合物。1987年,Urayama等发现有机超导电性 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{SCN})_2$ 中具有11.1 K的超导电性。最近发现有机超导体具有很多与高温氧化物超导体类似的性质,如自旋涨落在该类材料中扮演很重要的角色。有关有机超导体的研究将存在很多机会,无论是在材料方面还是超导科学角度均可能取得重大突破。

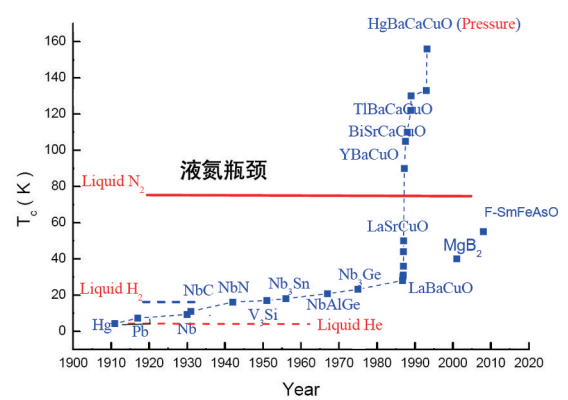
1986年的铜氧化物超导体发现和2008年在铁基超导体发现26 K的超导电性掀起了高温超导材料和非常规超导机理研究的新篇章。在超导被发现后的75年时间里,即直到1986年,超导转变温度仅仅被提高到23.2 K左右,基本上都是在单元素金属和多元合金中实现超导的。在氧化物材料中也发现了一些超导体,如缺氧的 SrTiO_3 ($T_c=0.2\sim 0.4$ K)、 $\text{Ba}_{0.57}\text{K}_{0.43}\text{BiO}_3$ ($T_c=30$ K)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($T_c=12$ K)。这些材料的超流密度都较低,超导物理也许仍然是声子作为配对媒介

的。1986年10月,设在瑞士的IBM公司分部的科学家缪勒(K. A. Müller)和德国科学家柏诺兹(J. G. Bednorz)在研究氧化物导电陶瓷材料LaBaCuO时发现在30 K以上有超导迹象。他们因为这个重要发现而获得1988年的诺贝尔物理学奖。随后,在世界上展开的对高温超导体的追逐中,科学家们已经制备出多系列近百种超导体。中国科学家(赵忠贤、陈立泉等)和美国科学家(朱经武,吴茂昆等)同期独立地发现了液氮温度(77.3 K)以上工作的钇钡铜氧超导体。氧化物超导体的转变温度已经达到130 K以上(高压下可达160 K),在某些方面的应用已崭露头角。图1给出了有关超导体的转变温度与被发现的时间。基于不同的化学组成和结构,铜氧化物超导体被化分成所谓铜系超导体(典型分子式为 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 或 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$),钇钡铜氧超导体(或钇系超导体,典型分子式为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 或 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$),铋系超导体($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_8$ 或Bi-2201; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 或Bi-2212; $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 或Bi-2223),铊系超导体($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_8$ 或TI-2201; $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 或TI-2212; $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 或TI-2223),汞系超导体($\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_8$ 或Hg-2201; $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 或Hg-2212; $\text{Hg}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 或Hg-2223)。

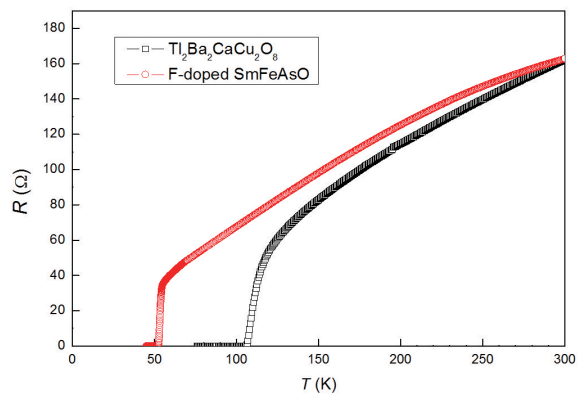
铁基超导体研究的突破发生在2008年2月末,日本东京工业学院Hosono研究组发现在母体材料LaFeAsO中掺杂F元素可以实现26 K的超导电性。铁基超导材料的母体材料可以追溯到1974年美国杜邦公司的Jeitschko等在寻找新功能材料中的工作,随后一个德国的研究组合成了系列的具有同样ZrCuSiAs结构的新材料。这些新材料被取名为四元磷氧化物LnOMPn(Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu和Gd; M=Mn, Fe, Co和Ni; Pn=P和As)。这个体系具有四方的层状结构,在c方向上以 $-(\text{LnO})_2-(\text{MP})_2-(\text{LnO})_2-$ 形式交替堆砌,因而一个单胞中有两个分子LnOMP。对于母体材料而言,层和层之间电荷是平衡的,比如 $(\text{LnO})^{+1}$ 和 $(\text{MP})^{-1}$ 的电荷是平衡的。由于四元磷氧化物LnOMPn中的一些材料在低温下是超导体,因此这个体系构建了铜氧化物以外的另一个层状超导体家族。Hosono研究组还发现LaFeAsO $_{1-x}\text{F}_x$ (x=0.05~0.12)具有26 K的转变温度后,新一轮寻找高温超导

材料的浪潮再次到来。在短短的一年中,科学家们已经发现了7种典型结构,分别被称为11(FeSe), 111(LiFeAs, NaFeAs), 122((Ba, Sr, Ca)Fe₂As₂), 1111(REFeAsO, RE=稀土元素), 32522(Sr₃Sc₂O₅Fe₂As₂), 42622(Sr₄V₂O₆Fe₂As₂), 和43822(Ca₄Mg₃O₈Fe₂As₂)。在这次全球超导研究者对铁基超导体的竞争当中,中国科学家因为有长期的积累和思考,才能够迅速反应,做出了一大批重要的工作,发现和合成了一些重要的超导体,在国际学术界引起极大的反响。目前,以可重复的迈斯纳效应为判据,最高的超导转变温度发生在REFeAsO $_{1-x}\text{F}_x$ (RE=稀土元素)中,在55~58 K。图2是铁基超导体与铜氧化物超导体的电阻随温度变化的曲线。铁基超导体具有接近三维、高上临界磁场和高不可逆磁场的性质,因此在未来的强磁场应用中很有潜力。

人们逐渐认识到,在一些新型的超导体中,如铜氧化物超导体和铁基超导体中,其电子配对方式超出原来解释超导图像的基本理论(BCS理论)的范畴,电子配对也许不再是通过电子-声子耦合,而正常态也偏离建立该理论的基本框架,即基于朗道-费米液体理论和能带论。在解释这些新现象的时候,人们或多或少要考虑电子关联效应的作用。BCS理论在1972年获得了诺贝尔物理学奖,目前开展的非常规超导机理研究完全可能大大修改,甚至是完全颠覆的物理图像。因此超导研究无论是在新材料还是机理方面都面临重大突破。铜氧化物和铁基高温超导体的发现,不仅仅带来了新的高温超导体家族,重要的是它们所反映出来的电子配对和凝聚方式不同于原来的BCS理论所预言的方式,因此给超导传统理论带来挑战。这种非电声子作用导致的超导机制被称为非常规超导机理。对非常规超导机理的研究正方兴未艾,很多新奇的物理现象呈现在人们面前,因此21世



横轴是发现的年代,纵轴是超导转变温度
图1 超导体的转变温度随被发现的时间的关系



黑色表示的是铜氧化物超导体 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 电阻温度变化曲线,零电阻温度大约在106 K;红色所表示的铁基超导体 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$,零电阻温度大约为52.6 K

图2 两种高温超导体的电阻随温度转变的曲线

纪的上半叶是高温超导研究的黄金时间段。

综上所述,我们可以大胆预言:1) 室温超导体也许会被发现,因为根据对强关联电子系统超导电性的理解,室温超导的实现没有理论上的障碍;2) 超导能够带来大规模的在液氮温区,甚至是更高温区间的应用,因为铜氧化物超导体,如钇钡铜氧超导带材正逐渐成熟,而具有很好应用潜力的铁基超导体的导线制备正向千米级迈进;3) 经过过去30年对高温超导机制的理解,已经有很多共识,高温超导机理问题面临全面突破,这将是1957年BCS理论之后,对超导理论方面的又一重大突破。

文/闻海虎

作者简介:南京大学,南京大学物理学院,固体微结构国家重点实验室,超导物理和材料研究中心主任/教授。

(责任编辑 王丽娜)