

超导“小时代”之八 畅行无阻

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

速度七十迈，心情是自由自在，希望终点是爱琴海，全力奔跑梦在彼岸。

——黄征《奔跑》

2016-03-28收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20160411



图1 北京交通路况(引自 www.nipic.com)

在诸如北京这样的大都市开车出门，最不想遇到情况是什么？答曰：堵车！最有可能遇到的情况是什么？答曰：堵车。世界上最遥远的距离，不是你在天涯，我在海角，而是你住在四环，我堵在五环，你已准备下班，我却还在上班路上。把每天青春生命浪费在堵车上，恐怕没有比这更加糟心的事情了。人人都盼望有一路畅通的日子，用七十迈的速度，换来自由自在的心情。残酷的现实告诉我们，这种情况只有在深夜或者春节大假期这种特殊时段才能出现(图1)。

在微观世界里，电子穿梭在周期有序排列的原子实“八卦阵”里面，也会遇到磕磕碰碰甚至“堵电”的情况，用物理语言来说就是电子受到了散射。电子被不断散射，能量就会发生损失，在宏观上表现为存在电阻。微观上电子将把部分能量传递给了原子实，电子公路上的堵车，造成了原子们的躁动

不安，微观热振动变得更加欢快了——于是材料整体温度上升开始“发烧”，这就是因电阻产生的焦耳热^[1]。在某些情况下，焦耳热有着重要的用途，比如白炽灯的工作原理就是电能转化成热能，让灯丝在高温下“白热化”后发光的。但在更多情况下，焦耳热会让电能无辜损失掉。从发电厂到变电站，即便采用目前最高效的高压交流输电，电能的损失也约占15%左右。可别小看这个百分比，这意味着，有相当一部分能源还没真正用上就已经被浪费掉，且不说因此增加的种种环境污染等附加问题。

如何让电子在材料内部畅行无阻呢？或者说，是否有那么一些“特殊

情况”下，电子公路可以一路畅通呢？物理学家一直在思考这个问题。

20世纪初，经过百余年的电磁学研究，人们已经非常清楚地认识到金属材料的电阻随温度下降将会减小。理由很简单：给材料整体降温，让原子们冷静冷静，这样电子在不太变幻的“八卦阵”里也许就可以迅速找到高速通道，尽量不损失能量全身而退^[2]。理想看似丰满，现实却总是比较骨感。不同的人看问题的角度不同，于是在预测更低温度下金属电阻的走向时，有了多种不同的观点。大家普遍知道，金属中电阻主要来源于两部分，原子实热振动对电子的散射和杂质/缺陷等对电子的散射。降温只是让原子振动变弱，但无法改变杂质/缺陷的存在。因此，1864年，

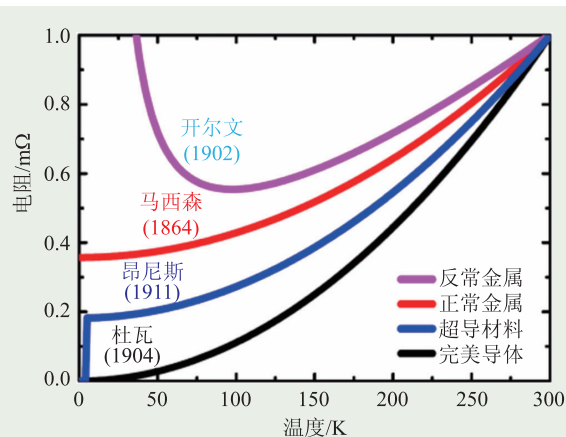


图2 金属电阻的温度依赖行为(参照：《科学美国人》，1997年3月)

Matthiessen(马西森)预言金属电阻随温度下降到一定程度之后,将保持不变,即存在一个有限大小的“剩余电阻”^[3]。开尔文勋爵不太同意这个观点,他认为在足够低的温度下,电流中的电子也有可能被“冻住”而不能前进,导致金属的电阻会迅速增加。我们在此姑且定义马西森预言的材料叫“正常金属”,而开尔文预言的叫“反常金属”。低温物理的先驱杜瓦和昂尼斯则有另一种观点,金属的电阻随温度下降会持续稳定地减小,最终

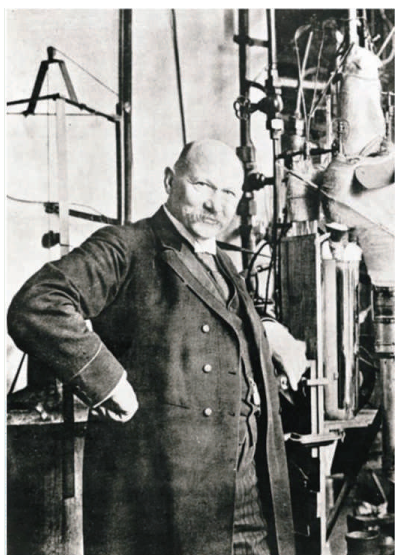


图3 昂尼斯在莱顿实验室(引自荷兰莱顿大学)

在零温极限下变成零,成为一个没有电阻的“完美导体”(图2)^[4]。

理论谁对谁错,谁也说服不了谁,毕竟,实验才是检验真理的唯一标准。只有实际测一测金属电阻在低温下的行为,才能知道理论有没有问题。这个实验的关键所在,就是低温技术。

荷兰莱顿大学的 Heike Kamerlingh Onnes(海克·卡末林·昂尼斯),一直苦心经营着他的莱顿低温物理实验室,在1908年成功获得液氦之后,他成为世界上第一个掌握4 K以下低温技术的科学家,奠定了下一个伟大科学发现的坚实科学基础(图3)。所谓近水楼台先得月,昂尼斯利用低温物理技术这个秘密武器,紧锣密鼓地开始验证他和杜瓦关于金属电阻的预言。由于金属电阻本身就比较小,要精确测量其大小不能简单采用我们现在中学课本常出现的两电极法,而是所谓四电极法:在材料两端用两个电极通恒定电流,在材料中间再用两个电极测电压,电压的大小即正比于其电阻值。这种测量方式有效避免了电极和材料接触电阻的影响,至今仍然

测到5 K以下低温的时候,它们的电阻仍然没有降低到零,而且似乎保持到了一个有限的剩余电阻,和马西森的预言一致。三种观点里,初步否定了开尔文关于低温下金属电阻会反而增加的预言(图4)^[6]。

昂尼斯的初步实验结果并非他和杜瓦的预言完全一致,他没有停止实验的脚步,继续思考“剩余电阻”的来源。如果它完全是由材料内部的杂质或缺陷造成,那么在纯度极高的金属材料里,剩余电阻为零,低温下电阻就有希望持续地降到零。问题是,上哪儿找这么一个高纯金属呢?

昂尼斯想到了金属汞,也就是我们俗称的水银。因为在室温下,汞是液态金属,就像熔化的银子水一样亮晶晶的。古人为水银展现的奇特性质而着迷,相传在秦始皇陵里“以水银为百川江河大海,机相灌输,上具天文,以人鱼膏为烛,度不灭者久之”。无数炼丹术士也把水银当作重要材料之一,在中世纪炼金术中,水银与硫磺、盐合称神圣三元素。实际情况是,汞属于重金属的一种,对人体有剧毒,是金丹里致命的因素之一。汞在当今生活中最常见的用途就是体温计,主要利用了它热胀冷缩效应非常敏感且易于观测。但是我们知道,水银体温计一旦打破存在很大危险。因为汞在室温下就会蒸发,蒸发出的汞蒸气吸入人体,将会造成汞中毒。汞容易蒸发的物理性质使得汞灯得以发明,这类照明灯更加节能高效(图5)。也正是由于汞极易挥发,因此可以非常简单地通过蒸馏的方法获得纯度极高的金属汞,其汞含量高达99.99999%,从化学上可认为是几乎不含杂质的完美金属。尽管汞在室温下是液态,但只要冷却到 -38.8°C 就会凝成固态^[7]。

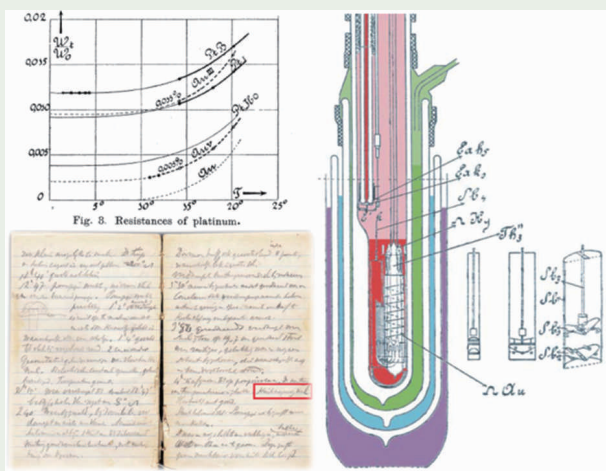


图4 昂尼斯的实验装置与实验笔记,图中红框即荷兰语“金属汞电阻几乎为零”(引自荷兰布尔哈夫博物馆)

这也极大方便了实验过程：在液态下把汞蒸馏进入布好电极的容器，冷却到低温后变成固体，同时又和电极形成了良好的电接触，降低了测量的背景噪声等干扰因素。

1911年4月8日，荷兰莱顿实验室的工程师 Gerrit Flim、实验员 Gilles Holst 和 Cornelius Dorsman，如往常一样早7点就来到实验室准备测试汞在低温下的电阻，同时用之前测量过的金作为参照样品。11点20的时候，实验室主任卡末林·昂尼斯过来察看液氮制冷情况。在中午时分，他们已经获得了足够的液氮并测量了它的介电常数，确认低温液氮并不导电^[8]。Gilles Holst 和 Cornelius Dorsman 在实验室的另一个房间记录汞和金的电阻值，在4.3 K的时候，这两个材料都是一个有限的数值(0.1 Ω 左右)。随着进一步蒸发液氮制冷到了3 K，下午4点时分，他们再一次测量汞和金的电阻值，发现汞的电阻几乎测不到了，而金的电阻则仍然存在。昂尼斯并没有因为他的预言可能被验证而欣喜若狂，他十分冷静地分析了实验结果。因为汞和金的结果相反，是不是测量过程出了问题？他们首先怀疑测量电路是否短路了，于是把U形管容器换成W型容器再一次重复了实验，依然发现汞的电阻几乎为零。接着他们又怀疑温度控制是否不太稳定，实验一直持续到深夜。并在随后的数天里，Gilles Holst 等详细测了汞的电阻随温度的变化，一个伟大的发现在不经意间被发现：在液氮沸点4.2 K以下的时候，汞的电阻确实突然降到了零，也即超出了仪器的测量精度范围^[9]。4月底，昂尼斯在一次学术会议上初步报道了他们团队的实验结果，随后在5月和10月他们再次

以更高精度的测量仪器重复了实验，确认汞的电阻在4.2 K以下降到了 $10^{-5} \Omega$ 以下。1911年11月，昂尼斯发表了题为《汞的电阻突然迅速消失》的论文，对物理学界报道了这一重大发现，并将该现象命名为“超导”，意指“超级导电”之意(图6)(昂尼斯起初命名为supraconduction, 后英文表述为superconductivity)。随后他们对金属铅和锡也进行了测量，发现他们各自在6 K和4 K也存在超导现象。发生超导现象时对应的温度又叫做超导临界温度，简称超导温度^[9]。

超导的发现极大地震惊了当时物理学界，因为大自然显然不那么喜欢按照人们推测来出牌。开尔文、马西森、杜瓦、昂尼斯关于“正常金属”、“反常金属”、“完美导体”的预言似乎都不完全正确，某些金属的电阻在特定温度以下就会突然降为零，而不需要一直到零温极限下才会缓降为零。后来研究发现在略微有杂质的某些金属里面，超导现象依然存在，只是超导温度有所变化，也就是说，超导与否和杂质散射没有太大的关系。这为超导现象又披上了一层神秘的面纱，吸引了众多物理学家的关注。值得一提的是，后来更多的实验证明，图2中



图5 金属汞(水银)、体温计、汞灯(引自 <http://jp.zxxk.com/>)

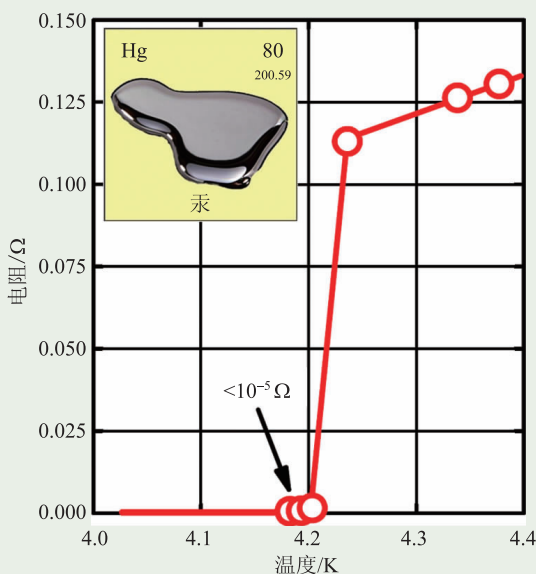


图6 汞的电阻在4.2 K突降到零

关于低温下材料电阻的开尔文和马西森预言其实都现实存在。一些材料如金、银、铜、钴、镍等确实在低温下不超导，它们的电阻趋于零温极限时存在一个“剩余电阻”。对某些金属材料，如果掺入少量的磁性杂质，那么在低温下电子的运动除了受到电荷相互作用外，还会有磁性相互作用，其电阻会随温度下降反而上升，这些材料被称为“近藤金属”^[10]。对于那些存在复杂磁性排列结构的材料而言，电子的运动将更加复杂多

变,电阻随温度的变化也是千奇百怪,至今仍让物理学家们头疼。

关于超导时电阻是否真的为零,起初是一个极其有争议的话题。因为昂尼斯等人只是发现汞的电阻在超导前后下降了400多倍,

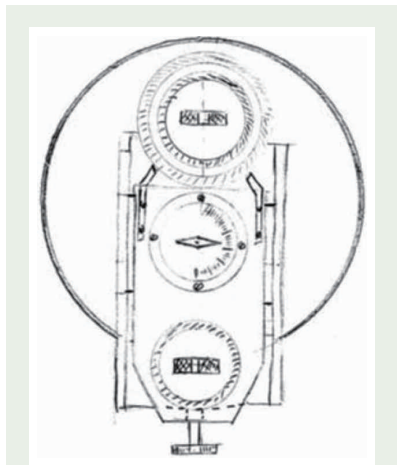


图7 超导环流实验设计图稿(引自荷兰布卢哈夫博物馆)



图8 几种常见金属的电阻率(引自 www.nipic.com)



图9 昂尼斯获得1913年诺贝尔物理学奖,右图是他的墓碑(引自英文维基百科及诺贝尔奖官网)

即超出了仪器的测量精度范围。从一个“测不到”的结果,到证实“它是零”,任务是非常困难的,毕竟任何仪器都存在一个有限的测量精度。昂尼斯本人一开始也倾向于认为超导态下的电阻其实是一个极小的“微剩余电阻”。为了证明这个“剩余电阻”到底有多小,昂尼斯和工程师 Gerrit Flim 设计了一个闭合的超导环流线圈(图7)。他们采用了一个很简单的物理原理——电磁感应现象:通过外磁场变化,在超导线圈里感应出一个电流,然后撤掉外磁场并测量线圈内感应电流磁场的大小随时间的衰减,对应电流大小的衰减,就可以推算出超导线圈里的电阻有多大了。为了让实验现象更加直接,他们同时对称放置了一个相同尺寸的外接稳定电流的铜线圈(不超导),两个线圈中间放置

一个小磁针。在初始时刻,调整铜线圈电流大小,使其和超导线圈内感应电流大小一致,小磁针会严格地指向东西方向,接下来只需要观测磁针什么时候会发生偏转,就知道超导线圈内电流有没有衰减了。

1914年4月24日,昂尼斯报道了他们的实验结论,超导线圈内感应出0.6 A的电流,一个多小时后,也没有观察到任何衰减现象^[11]。一直到18年后的1932年(此时昂尼斯已去世6年了),Gerrit Flim 还在伦敦努力重复这个实验,他把电流加到了200 A,也没有观测到衰减现象。经过多年的实验论证,

人们最终确认超导体的电阻率要小于 $10^{-18} \Omega \cdot m$ 。这是一个什么概念? 目前已知室温下导电性最好的金属排名依次是:银、铜、金、铝、钨、铁、铂,它们的电阻率在 $10^{-8} \Omega \cdot m$ 量级(图8),这也是为何通常采用铜或铝作为金属导线主要材料的原因(金银太贵)。超导态下的电阻率还要比它们低了整整10个数量级! 这意味着,在截面积 1 cm^2 、周长1 m的超导线圈感应出1 A的电流,需要近一十亿年才能衰减掉,这时间尺度竟然比我们宇宙的年龄(138亿年)还要长^[12]! 因此,从物理角度来看,我们有充分的理由认为超导态下电阻的确为零。

荷兰的理论物理学家保罗·埃伦费斯特对昂尼斯等人的实验结果十分欣赏,赞誉超导环路里的电流是“永不消逝的电流”,并提出一个新的实验方案^[4]。莱顿实验室最终在 $3.0 \times 3.5 \text{ mm}^2$ 的方形铝导线里实现了320 A的大电流。需要特别注意的是,尽管超导体电阻为零,但并非通过的电流可以无限大,而是存在一个电流密度的上限,称之为临界电流密度。一旦超导材料内电流密度超过临界电流密度,那么超导态将被彻底破坏,恢复到有电阻的常规导体态,同时伴随焦耳热的产生^[13]。不同材料的临界电流密度不同,一般超导金属或合金的临界电流密度为 $1000\text{—}5000 \text{ A/mm}^2$ 。寻找具有更高临界电流密度的超导材料,是超导应用研究的重要课题之一^[14]。

卡末林·昂尼斯于1913年获得诺贝尔物理学奖,获奖理由是:“在液氦环境下开创性的低温物理性质研究”,其中包括金属超导和液氦超流这两项重大发现。荷兰莱顿大学的物理实验室,也一度成为世界低温物理研究中心。1926年2月21日,



图10 超导材料的电学应用举例(中国科学院电工研究所肖立业研究员提供)

昂尼斯在莱顿去世，享年73岁。1932年，莱顿大学的物理实验室更名为“卡末林·昂尼斯实验室”，以纪念他的卓越贡献。在昂尼斯的墓碑上刻有：“海克·卡末林·昂尼斯教授/博士，1913年诺贝尔物理学奖获得者”以及他的生卒年月(图9)^[15]。

超导的零电阻性质具有巨大的应用潜力，只要用电的地方，就可以用得上超导材料。超导电缆将提高电力传输容量并大大降低传输损耗，阻燃的超导变压器将能够确保电能

输送的安全，超导发电机将能提供高效的电力供应，超导限流器以及超导储能系统将实现电网暂态故障的抑制并提高电能质量，轻量化超导电动机将能够大大提高电机运行效率(图10)。这些超导电力设备，为我们的生活带来了多种便利。随着超导技术的进步，预计在2020年左右，全球超导电力技术的产值将超过750亿美元。未来社会，超导材料必定是耀眼明星之一！

参考文献

- [1] Prokhorov A M *et al.* Great Soviet Encyclopedia(in Russian)8, (1972), Moscow
- [2] Matthiessen A, von Bose M. Phil. Trans. Roy. Soc. Lon., 1862, 152: 1
- [3] Matthiessen A, Vogt C. Phil. Trans. Roy. Soc. Lon., 1864, 154: 167
- [4] van Delft D, Kes P. Physics Today, 2010, 63: 38
- [5] Onnes H K. Commun. Phys. Lab. Univ. Laiden, 1911, 119b—123a
- [6] Reif-Acherma S. Rev. Bras. Ensino Fis., 2011, 33(2): 2601
- [7] https://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_element
- [8] de B. Ouboter R. Scientific American, 1997, 98
- [9] Onnes H K. Commun. Phys. Lab. Univ. Laiden, 1913, 133d
- [10] Kondo J. Prog. Theo. Phys., 1964, 32: 37
- [11] Onnes H K. Commun. Phys. Lab. Univ. Laiden, 1914, 140c
- [12] Planck Collaboration. arXiv: 1502.01589
- [13] London F, London H. Proc. R. Soc. London, Ser. A, 1935, 149: 71
- [14] 肖立业, 韩朔, 林良真. 低温与超导, 1994, 22(2): 9
- [15] https://en.wikipedia.org/wiki/Heike_Kamerlingh_Onnes

实验室低温制冷系统



超低振动
显微应用

4K-1100K
光谱学应用

纳米应用低温探针台

超低振动 (3-5nm)
5K样品台温度



Advanced Research Systems

+1 610 967 2120
www.arscryo.com
ars@arscryo.com