

超导“小时代”之十五 阳关道、醉中仙

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

醉翁之意不在酒，在乎山水之间也。山水之乐，得之心而寓之酒也。

——欧阳修(宋)《醉翁亭记》

2016-12-26收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20170107

氧，是我们这个蔚蓝地球分布最广的重要元素，遍及岩石层、水层和大气层，占地壳元素含量的48.6%。几乎地球上的所有生命体都依赖于呼吸氧气，氧气占据了空气的21%，仅次于氮气(占78%)(图1)。地球上空的臭氧，如同一把巨大的遮阳伞，大幅度削弱了对生物有害的紫外线。可以说，如果没有氧的存在，也就没有如今地球表面的繁荣生命，我们人类也不复存在。

关于氧元素的认识，起源于18世纪初的“燃素说”。德国化学家施塔尔等人提出一切可燃物质由灰烬和“燃素”组成，燃素在燃烧后转化为光和热。随着冶金术的发展，人们分析了燃烧前后物质质量的变化，发现金属燃烧后剩下的灰烬质量反而增加了，燃素说也就显得不再靠谱。1771—1774年间，瑞典的舍勒和英国的普利斯特里各自从燃烧后的物质出发，在加热氧化汞、氧化锰、硝石等时实际上制得了氧气——当时他们称之为“脱去燃素的空气”或“火空气”。1774年，法国化学家拉瓦锡从普利斯特里的实验得到启示，确认了这种支持燃烧的气体是一种新的元素，金属煅烧后增加的质量就来自于它(图2)^[1]。拉瓦锡命名该气体为Oxygen(氧)，由希腊文oxus-和geinomai组成，即

“成酸的元素”的意思，取其化学符号为O。清末我国的徐寿把这种气体称为“羊气”，后人民改为“氧气”^[2]。氧气和古文中的阳气谐音，正如《管子·形势解》曰：“春者，阳气始上，故万物生。”氧气就像万物生长之气一样，促使这个世界生机勃勃。阳关大道寓意着光明的前途和蓬勃的发展，又所谓“劝君更尽一杯酒，西出阳关无故人”，跨出阳关之后，就只剩下了大漠戈壁的荒凉与孤独。

在探索超导材料之路上，也存在这么一条“阳关大道”——氧化物超导体。其中最著名的当属铜氧化物高温超导体，由于其重要性和特殊性，我们将在后续章节单独详细介绍。必须强调的是，在发现铜氧化物高温超导体之前，许多氧化物超导体就已经被发现；在发现铜氧化物超导体之后，同样也有许多氧化物超导体不断被发现。这些氧化物超导体千奇百怪，又似乎存在某些共性，为超导材料的探索提供了广阔且定向的思维空间^[3]。此节，让我们一起来扒一扒阳关道上的超导体，以及与之类似或相关的其他氧族(硫、硒、碲)化物超导体。

第一个被发现的氧化物超导体是SrTiO₃(钛酸锶)，于1964年被发

现，距离BCS理论的建立仅7年。尽管SrTiO₃的超导临界温度仅有0.35 K，但它的发现意义非凡^[4]。作为第一个有别于传统金属或合金的氧化物超导体，和大部分陶瓷材料一样，钛酸锶一般是绝缘体，仅有在掺杂如金属铌等之后才能导电，

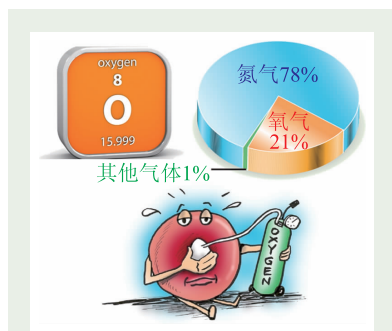


图1 氧元素与氧气(来自 www.dif-fen.com 和 whoinventedme.net)

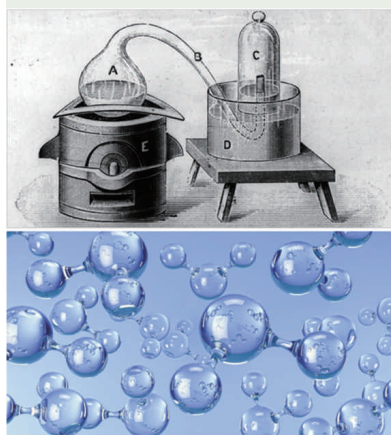


图2 氧气的制备方法(来自 whoinventedme.net/who-invented-oxygen/)

很难想象这类材料也能超导。在结构上，钛酸锶属于钙钛矿结构材料，其基本结构单元是以氧原子为顶点的氧八面体，这类结构的氧化物家族非常丰富，物理性质也千变万化，是否有更多的钙钛矿材料具有超导电性？答案是肯定的！很快，第二个氧化物超导体 Na_xWO_3 也被发现，它的学名叫做钨青铜，同样含有类似的氧八面体结构，临界温度为3 K^[6]。1975年，又一个类钙钛矿结构的材料 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 被发现，临界温度达到了17 K^[8]，随后在1988年，和铋氧化物类似结构的材料 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ 被发现，临界温度一下子提高到了30 K^[9]。只是，由于1986年人们在铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 中发现了30 K的超导电性^[10]，并随后迅速突破了77 K的液氮沸点^[11]，铋氧化物中的超导电性研究反而被冷落。仔细对比铜氧化物超导体的结构就会发现，其实铜氧化物超导体也同样属于含氧八面体的钙钛矿这一大类材料，只是它们的超导电性比较特殊罢了。和 La_2CuO_4 类似的材料还有钨氧化物 Sr_2RuO_4 ，它的超导温度仅有1.2 K，但和传统的金属材料超导具有很大的区别，其物理起源至今仍不清楚^[12]。钨氧化物有不少含有氧八面体的家族成员，除了214型外，例如还有327型的 $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ 等^[13]，只是它们不一定超导(图3)。

除了铋氧化物和钨氧化物外，还存在大量的具有类似氧八面体或四面体结构的氧化物材料，这些材料整体形貌是立方体或长方体，人们多年以来也在其中不断探索和寻找可能的超导体。典型的体系有，铱氧化物： SrIrO_3 、 Sr_2IrO_4 、 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 等^[14, 15]，钛氧化物： $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 LiTi_2O_4 、 $\text{BaTi}_2\text{Sb}_2\text{O}$ 等^[16, 17]，铌氧化

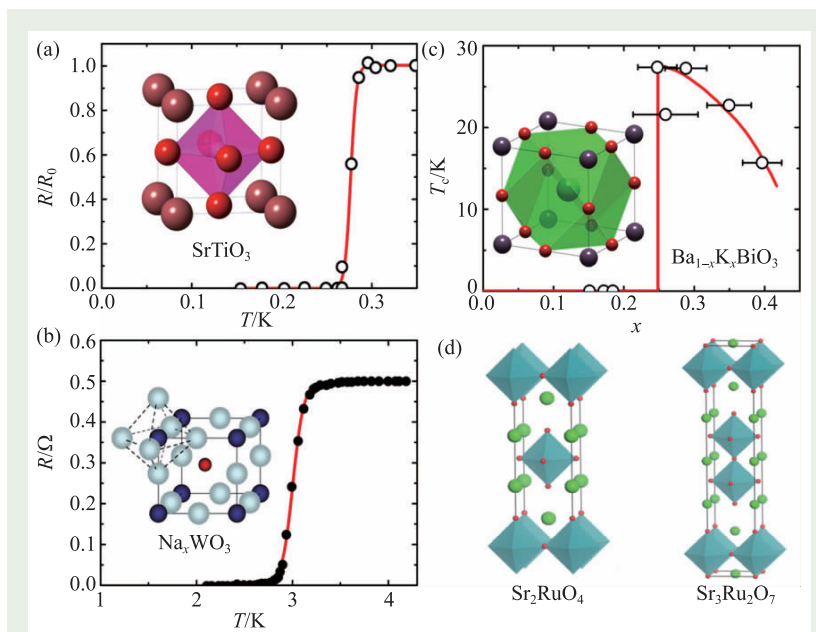


图3 具有钙钛矿型结构的几类超导体^[5, 7, 9, 13]

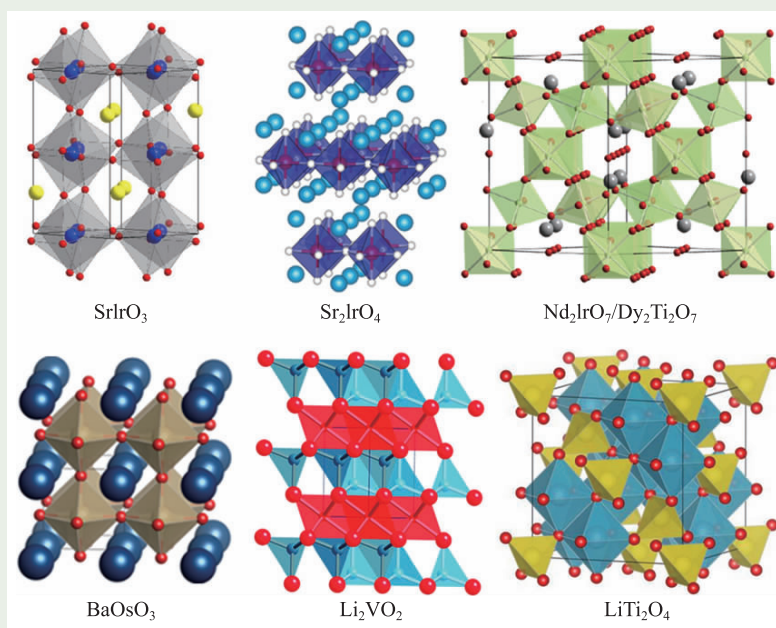


图4 可能的过渡金属氧化物超导体^[14-23]

物： LiNbO_2 、 BaNbO_3 、 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ 等^[18, 19]，钨氧化物 BaOsO_3 等^[20](图4)。按照元素配比的划分，这些材料结构可以归类为113、214、227、124等，它们中间有的材料发现了确切的超导电性，如尖晶石结构的 LiTi_2O_4 ($T_c=12.4$ K)、六角结构的 LiNbO_2 ($T_c=5.5$ K)等，也有些材料在

特殊情况下出现了可疑超导电性，甚至有少量报道声称铌氧化物 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ 具有100 K以上的超导，后来证实是实验假象^[21]。氧化物材料的复杂结构，同样意味着复杂的微观电子态行为和多变的宏观物性，多年以来不仅仅是超导领域的研究热点和难点，也是整个凝聚

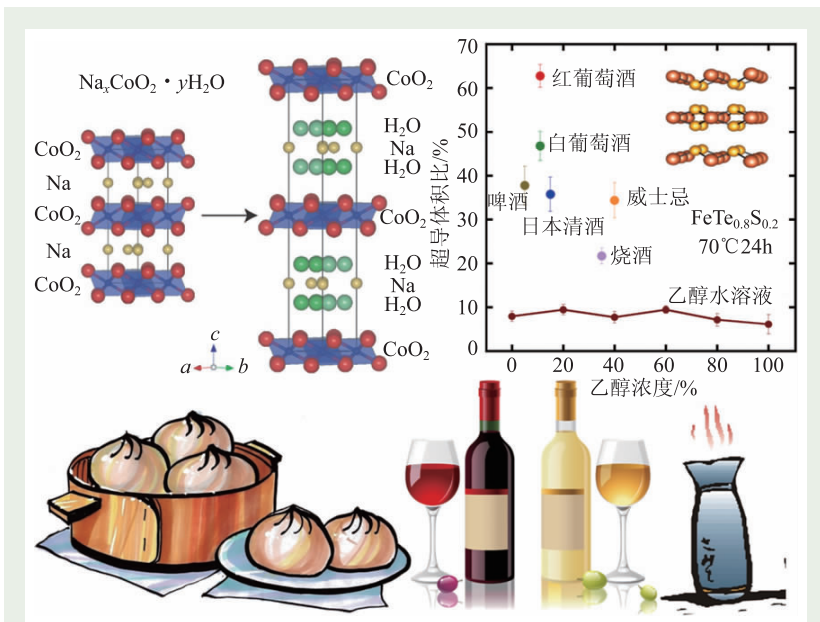


图5 “喝水”的超导体 Na_xCoO_2 和喝酒的超导体 $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ [24, 25]

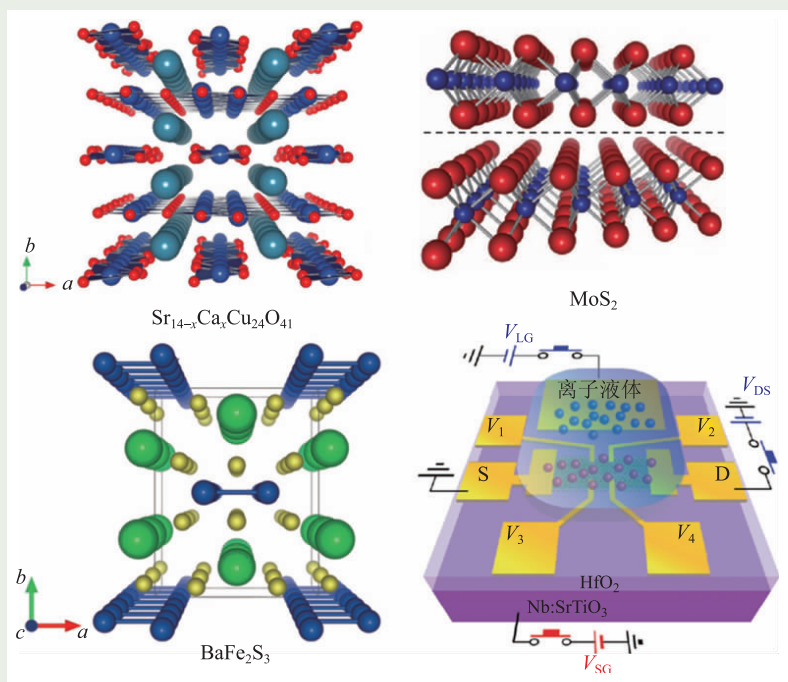


图6 几类准一维梯子型结构超导体 [26-29]

态物理研究的一大块重要领域。例如，在一些具有 227 型烧绿石结构的材料如 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中，电子的自旋被冻结在固定的位置，人们甚至可以在其自旋动力学行为中寻找“磁单极子”、“希格斯相变”等奇异物态或物性的存在 [22, 23]。

钴氧化物中的超导材料目前发现的相对较少。具有 CoO_2 层状的材料 Na_xCoO_2 ，仅有在特殊情况下超导，Na 的含量要少，而且晶体材料还得“喝水”。就像蒸包子一样，包子喝水以后会发面造成体积膨胀， Na_xCoO_2 “喝水”之后， CoO_2 层的

间距将被水分子撑开，最终出现 5 K 左右的超导电性 [24]。无独有偶，在铁基超导材料中，一类铁硒/铁碲/铁硫化物在“喝酒”情况下也会出现超导或者改善超导性能。日本科学家饶有兴致地把 $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$ 材料浸泡在不同酒里面，发现它对酒类还有“独具品味”——单纯泡在乙醇水溶液里面超导体积比在 10% 以下，但是在葡萄酒里面泡过则达到了 50% 以上！其中“醉爱”的酒是来自法国中部 Paul Beudet 酒庄在 2009 年产的 Beajoulais 红葡萄酒 [25] (图 5)。真可谓是“醉翁之意不在酒，在乎超导之间也。超导之乐，得之理而寓之酒也。”

对于大部分氧化物超导体来说，其内部都基本具有面内正方结构，并且呈现层状堆叠。层状效应(二维性)越强的材料，其超导临界温度往往越高。出于此规律总结，人们逐渐拓展视野到了低维材料中，特别是一些层状的二维材料甚至一些准一维材料。这类材料在氧化物、硫化物、硒化物等中广泛存在，也确实有不少材料中发现了超导电性，只不过还需要借助特殊方法来实现。例如一维氧化物材料 $\text{Sr}_{14-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ 和一维硫化物材料 BaFe_2S_3 ，这类材料的原子排列成一串一串的，就像一把梯子一样，而且梯子腿上还有特定的自旋结构，又称之为“自旋梯”材料 [26-28]。在常压下它们是不超导的，甚至是绝缘体，然而施加十万个大气压左右的外界压力后，就会出现 12—24 K 的超导，而且会随压力的变化而变化。对于另一类准一维材料如 MoS_2 ，则需要通过门电压技术将足够多的电子“注入”到材料内部，才会出现 11 K 左右的超导 [29] (图 6)。

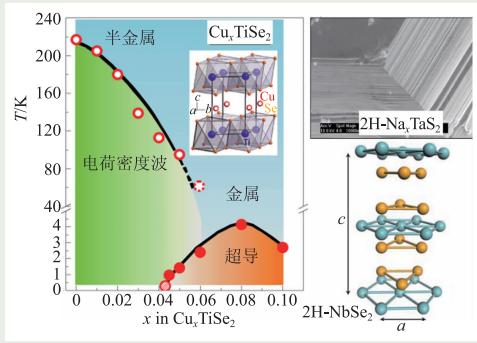


图7 准二维硫化物/硒化物超导体

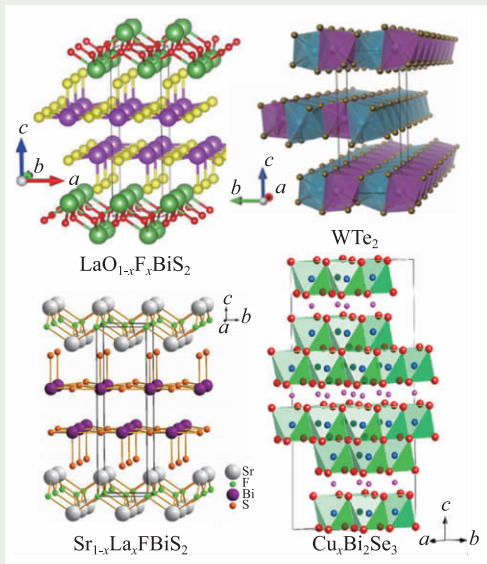


图8 其他典型的硫化物/硒化物超导体

在其他一些准二维的硫化物、硒化物、碲化物材料中，只要进行合适的化学掺杂或者外界压力调控，也会出现超导。不过这个时候，超导电性往往和其他物理现象相伴相生，比如电荷密度波、自旋密度波、反铁磁性等等。Cu_xTiSe₂、Na_xTaS₂、NbSe₂等材料中就是电荷密度波和超导相互竞争，切开晶体的侧面，就可以清晰地看到层状的解理结构，超导就发生在这些二维平面上(图7)^[30-32]。铋硫化物LaO_{1-x}F_xBiS和Sr_{1-x}La_xFBiS₂同样具有类似结构，它们超导温度不高，却可能因为掺杂的变化导致体系从绝缘体转变为超导体^[33, 34]。WTe₂材料则非常有趣，它具有巨大的磁电阻效应，即磁场可以很轻易地改变电阻率大小，但是在高压下它也能出现6 K左右的超导^[35]。Bi₂Se₃材料属于具有拓扑性质的绝缘体，通过Cu离子的掺杂，能够出现4 K左右的超导^[36]。

总结来说，氧八面体和四方结构是氧化物超导体的典型特征，二维性和易调控是硫化物/硒化物等超导体的共同特征，化学掺杂、载流子注入、外部高压是诱导超导的有效武器。因此，寻找新的超导体，往往从这些方面入手，希望的曙光就会多一缕。

正所谓“条条大路通超导”，关键是你要想得到，而且要能做得好！

参考文献

- [1] Cook G A, Lauer C M. Oxygen. New York: Reinhold Book Corporation, 1968
- [2] 王东生. 氧的发现. 科学与文化, 2007, 08
- [3] Cava R J. Oxide Superconductors, 2000, 83(1): 5
- [4] Koonce C S, Cohen M L. Phys. Rev., 1967, 163 (2): 380
- [5] <http://satori.ims.uconn.edu/phonon-dispersion-srtio3/>
- [6] Aliev A E. Supercond. Sci. Technol., 2008, 21: 115022
- [7] <http://som.web.cmu.edu/structures2/S056-BKBO.html>
- [8] Ispupov V A. Solid State Commun., 1975, 17: 27
- [9] Cava R J *et al.* Nature, 1988, 332: 814
- [10] Bednorz J G, Müller K A. Z. Phys. B., 1986, 64 (1): 189
- [11] 赵忠贤 等. 科学通报, 1987, 32: 412
- [12] Maeno Y *et al.* Nature, 1994, 372: 532
- [13] Matzdorf R *et al.* Science, 2000, 289: 746
- [14] Cai Y, Li Y, Cheng J. Perovskite Materials—Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications. InTech, 2016
- [15] He J *et al.* Scientific Reports, 2015, 5: 8533
- [16] Johnston D C *et al.* Mater. Res. Bull., 1973, 8: 777
- [17] Ozawa T C, Kauzlarich S M. Sci. Technol. Adv. Mater., 2008, 9: 033003
- [18] Geselbracht M J *et al.* Nature, 1990, 345: 324
- [19] Ōgushi T *et al.* J. Low Temp. Phys., 1988, 73: 305
- [20] Shi Y G *et al.* Nat. Mater., 2013, 12: 1024
- [21] Solodovnikov S F *et al.* Zh. Neorg. Khim., 1995, 40: 179
- [22] Bramwell S T *et al.* Nature, 2009, 461: 956
- [23] Chang L J *et al.* Nature Commun., 2012, 3: 992
- [24] Takada K *et al.* Nature, 2003, 422: 53
- [25] Deguchi K *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2011, 24: 055008; 2012, 25: 084025
- [26] Dagotto E, Rice T M. Science, 1996, 271: 618
- [27] Deng G C *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 84: 144111
- [28] Takahashi H *et al.* Nat. Mater., 2015, 14: 1008
- [29] Ye J T *et al.* Science, 2012, 338: 1193
- [30] Morosan E *et al.* Nat. Phys., 2006, 2: 544
- [31] Fang L *et al.* Phys. Rev. B, 2005, 72: 014534
- [32] Ugeda M M *et al.* Nature Phys., 2016, 12: 92
- [33] Mizuguchi Y *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 2012, 81: 114725
- [34] Lei H C *et al.* Inorg. Chem., 2013, 52: 10685
- [35] Kang D F *et al.* Nat. Commun., 2015, 6: 7804
- [36] Hor Y S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 104: 057001