

超导“小时代”之十六 胖子的灵活与惆怅

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2016-12-30收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20170207

手如柔荑，肤如凝脂，领如蝥蛸，齿如瓠犀，螭首蛾眉，巧笑倩兮，美目盼兮。

——《诗经·卫风·硕人》

人类历史上关于美的评判标准是“与时俱进”的。别看现代女性以瘦为美，天天琢磨怎么减膘，在唐朝时代，古人可是以胖为美。白白胖胖的杨玉环被唐明皇集三千宠爱在一身，在宫中散步的画风恰如



图1 《簪花仕女图》(局部)(来自昵图网)

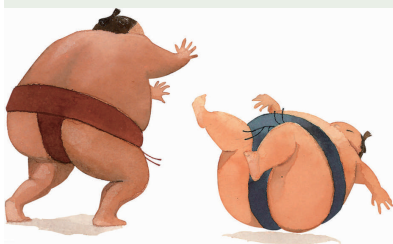


图2 胖胖的相扑运动员(来自昵图网)

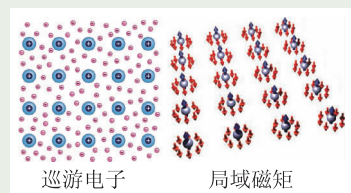


图3 金属中的巡游电子与局域磁矩(来自 www.webexhibits.org 和 www.st-andrews.ac.uk)

《簪花仕女图》中那样，走在前面的胖女人才是贵妃，后面的瘦子只配当侍女(图1)。其实，早在春秋战国时期，人们就无比企慕女胖子啦！翻开诗经，在我们熟知的“硕鼠”之外，还经常可以看到“硕人”一词，所谓“有美一人，硕大且卷”说的就是——美丽的女胖子^[1]！或许那个时代，胖，就可能意味着善挨饿受冻，体力健壮，能生能养。这么说来，古代真是重量级女汉子的天堂啊！

胖有胖的优势，胖也可能有胖的缺点。比如现代人的胖，大都是因为懒和贪吃造成的。娶一个胖子进家门，你也要掂量掂量家里米缸有多大，除非这个胖子真有独门本事。普遍偏瘦的日本人，把他们对胖子的喜爱表达成了一项传统运动项目上——相扑。相扑场上，两个晃荡着肥膘的胖子，比赛谁能把对方推倒，自有观赏乐趣(图2)。日本美女明星喜欢相扑选手，已是众所皆知的秘密。可不，如果你是一名灵活的胖子，一点也不懒，还能靠胖来挣钱，谁会不喜欢呢？切记，胖，也要胖到点子上啊！

在超导材料中，有一类材料被称为重费米子超导体，这就是超导界的“胖子”^[2]。胖从何而来？还得回头从金属导电性说起。

在绝大部分金属材料里面，原子的内层电子被束缚在了带正电的原子核周围，而外层电子往往距离原子核很远，加上内层电子的屏蔽效应，金属中的外层电子大都是“自在奔跑”的，称之为“巡游电子”。正是由于大量巡游电子的存在，金属才具有良好的导电能力。而在这种正常情况下，金属中的巡游电子应该是一个体型匀称的家伙，它的“有效质量”(考虑到相互作用之后的理论质量)和金属外面完全独立自由的电子质量差异不大。但是，不要忘了，电子还带有1/2的自旋，故而划分为费米子。电子的自旋导致电子除了可以产生电荷(库仑)相互作用外，还可以产生磁相互作用。假设把材料中一个个带正电的原子实换成一个个的局域磁矩，那么电子的自旋同样可以与之产生相互作用，造成的物理现象远要比常规金属导电复杂(图3)。

我们以金属中的电阻为例。一般来说，随着温度的下降，电子受到原子热振动的干扰就越小，电阻也随之下降。如果发生超导，电阻会在临界温度处突降为零；如果没有超导，电阻会最终趋于一个有限大小的“剩余电阻”。有没有可能金属的(注意，不是半导体!)电阻会在低温下反而上升？开尔文猜测电

子在低温下会被“冻结”而导致运动迟缓,使得电阻上升(见《物理》2016年第4期的超导“小时代”之八:畅行无阻)。量子力学告诉我们,该理论当然是错误的,因为电子是费米子的缘故,在低温下它无法被“笼络”在一起,也就很难真正冻住。但是实验物理学家总是不听话,偏偏要做出理论家不喜欢的实验结果——只要在足够纯净的金属样品(比如金)里掺一点点的磁性杂质,如铁、锰等,在低温下金属电阻就随温度降低达到极小值后反而指数式地上升^[3, 4]。这个结果让理论家很抓狂,包括解决常规金属超导理论的大物理学家巴丁,也百思不得解。终于,在某次小型学术研讨会上,一个精瘦的日本年青人在巴丁和派因斯等人面前展示了他的理论解释。茅塞顿开的巴丁高度赞赏这位叫近藤淳的日本青年,并以他的名字命名这个物理现象为“近藤效应”,其物理实质在于金属中的巡游电子自旋会与掺杂磁性原子的局域磁矩发生耦合,低温下的自旋相互作用导致电子受到的散射增强^[5]。这意味着,金属中的磁性杂质周围,总是会聚集一堆“爱看热闹的”电子,以至于忘了赶路去导电了。而扎堆的巡游电子也对磁性杂质形成了屏蔽效应,远处路过的电子就可能“视而不见”参与导电,电阻在足够低温下也会趋于一个饱和值(图4)。

当金属中的磁性“杂质”浓度越来越大,以至于不再是杂质,而晶体内部局域磁矩就像图3那样有序排列起来——“近藤晶格”也就形成了。此情此景下,金属中的巡游电子就无法继续自由自在奔跑了,和局域磁矩的近藤相互作用必然导致电子奔跑过程中“拖泥带

水”。最终的结果,就是电子的有效质量迅速增加,原本体态匀称的家伙,变成了一个“大胖子”^[6]。这个胖子有多胖呢?说出来吓死人!费米子系统的有效质量与其比热系

数成正比,常规金属如铜中电子比热系数约为 $1 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$,但是近藤晶格中的“胖电子”导致的比热系数为 $100\text{—}1600 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$,相当于有效质量是常规金属中的1000倍左右^[7]!设想一下,体重50公斤的正常人,放到某个地方去,瞬间变成体重50吨的巨人,这该如何是好?由于近藤晶格中的电子是如此之重,该类材料又被统称为“重费米子”材料(图5)^[8-11]。胖子的世界你不懂,重费米子材料的物理性质也变幻多端,难以理解,至今仍然是物理学家头疼的大问题之一。

1975年,第一个重费米子材料 CeAl_3 被K. Andres(美国), J. E. Graebner(美国), H. R. Ott(瑞士)等人发现,它的比热系数达到了 $1620 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ 。首个大胖电子就是重量级的!然而即使胖子如此之重,它的电阻依然跟温度的平方成正比,这被认为是费米液体的标志(注:作为费米子的电子群体存在弱的相互作用后,类比于宏观材料的液体,称之为费米液体)^[12]。也就是说,胖归胖,人家还是像个常规金属那样地导电。

时间到了1979年,胖子世界的奇迹出现了,德国科学家 Frank Steglich 在重费米子材料 CeCu_2Si_2 中发现了超导现象!尽管超导临界温度可怜仅有 0.5 K 左右,但迈斯纳

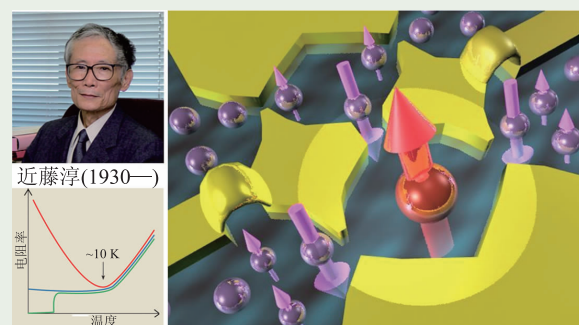


图4 近藤效应^[7](来自 www.fmt.if.usp.br 和 www.physicsworld.com)

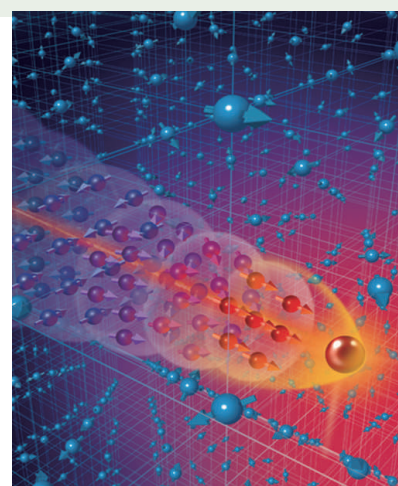


图5 重费米子形成过程^[11](来自普林斯顿大学物理系主页)

效应证明是千真万确的体超导。 CeCu_2Si_2 的电子比热系数至少为 $1100 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$,是第一个重费米子超导体^[13]。紧接着在1983年,重费米子材料发现者之一 H. R. Ott 与 Zachary Fisk(美国), J. L. Smith(美国)等人合作发现了第二个重费米子超导体 UPt_3 , 临界温度为 0.9 K ^[14]。1984年, Zachary Fisk 和 J. L. Smith 再接再厉,和 Gregory Stewart(美国)一起发现了第三个重费米子超导体 UPt_3 , 临界温度为 0.5 K (图6)^[15]。重费米子超导的发现,彻底打破了理论物理学家关于磁性和超导“一山不容二虎”的论断,因为这些材料在低温都具有一定的磁有序结构。即使在有磁性原子且电子如此之胖

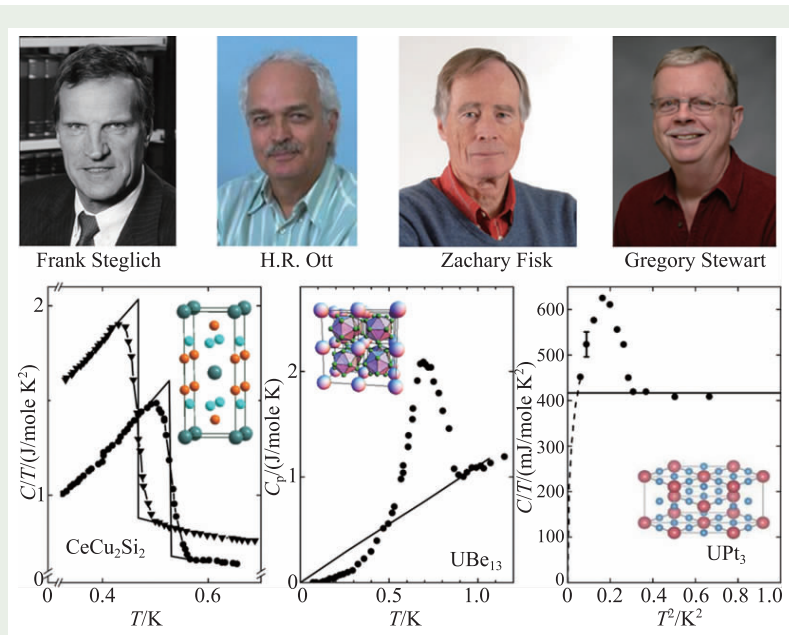


图6 早期的三个重费米子超导体及主要发现者^[13-15]

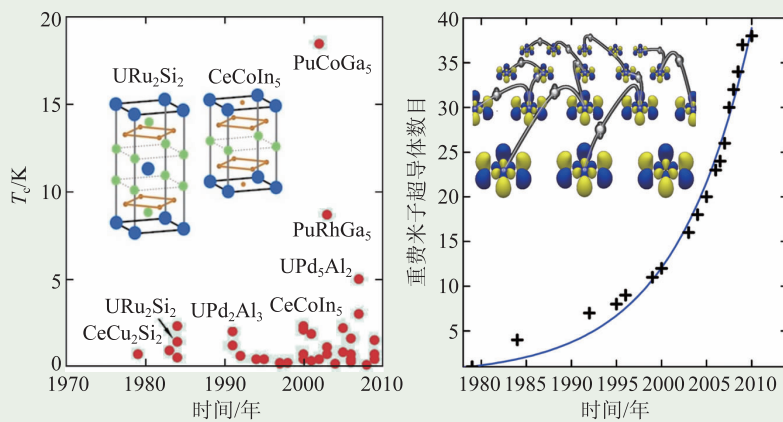


图7 重费米子超导体的发现年代、临界温度和数目增长(由杨义峰、Frank Steglich、J.C.Séamus Davis等提供)

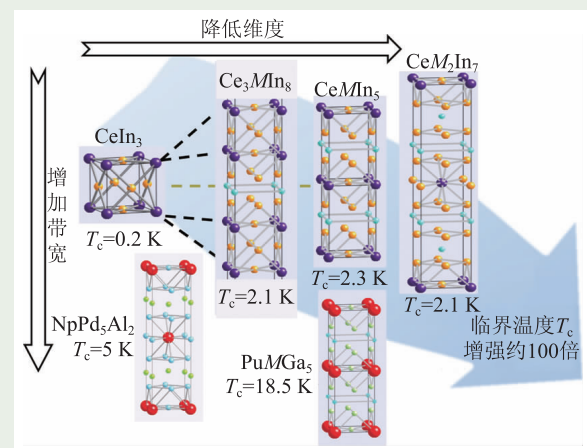


图8 115系列及其相关的重费米子超导体家族(由J. D. Thompson提供)

人就研究了17个 $M\text{Be}_{13}$ 型的化合物，其中包括 UBe_{13} 在内。而且，他们还发现了0.97 K的超导电性，但却错误地认为可能来自样品中残存的U杂质，因为超导电性太容易被磁场压制了^[16]。更大的遗憾是，他们的比热仅测到了1.8 K，距离0.9 K的超导一步之遥。否则一旦比热数据证明是块体超导体，而且具有重费米子物性，那么意味着第一个发现的重费米子材料就是超导体！因为他们的论文发表于1975年1月1日，而 CeAl_3 的论文发表于1975年12月29日，相差整整一年！有趣的是，Frank Steglich等人在1978年就研究了 CeCu_2Si_2 和 LaCu_2Si_2 中的超导现象，受到E. Bucher等人的影响，他们也对0.6 K左右的超导电性产生了怀疑，起初同样发现超导含量极低($<0.1\%$)^[17]。但是他们坚持不断改进样品质量，并测量到了30 mK的比热，最终在1979年实现了块体超导，宣告第一个重费米子超导体被发现^[13]！或许，科研过程就需要这样一份坚持和执着的韧性，才更有可能取得成功。

从此之后，越来越多的重费米子超导体如雨后春笋般涌现出来。这些材料几乎都含有磁性稀土重离子，如Ce, Pr, Yb, U, Np, Pu, Am等。结构上也多种多样，按照原子比例有122、115、218、113、127、235、123、111等。具体举例如： CeCu_2Si_2 , CeCoIn_5 , CeIn_3 , Ce_2RhIn_8 , $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$, YbAlB_4 , UBe_{13} , UPt_3 , UCoGe , NpPd_5Al_2 , PuCoGa_5 等等^[2, 10]。绝大部分重费米子材料的超导临界温度都在5 K甚至1 K以下，只有Pu系的材料具有较高的临界温度，其中 PuInGa_5 为8.7 K， PuCoGa_5 临界温度最高为18.5 K^[18]。然而元素Pu(钚)作为原子弹的重要原料之一，具有

的情况下，超导在极寒之下($<1\text{ K}$)“依旧笑春风”，令人不得不惊叹大自然的神奇。

许多新超导体的发现都伴随着偶然因素，也有必然努力的结果，还有不少擦肩而过的遗憾。其实，早在1975年，E. Bucher等

非常强的放射性和毒性，目前世界上关于Pu系的重费米子超导研究还非常困难和稀少^[19]。随着时间的积累，重费米子超导体的数量也在加速递增，截止到2010年，已经达到了40种左右(图7)。如此之多的重费米子材料都具有超导电性，说明该现象并不十分少见^[10]。如同氧化物超导体一样，重费米子超导体也遍布各种类型的稀土合金材料之中，为超导研究打造了一片富饶的田园。

重费米子超导材料的结构变化非常丰富，以115类型的材料为例。通过降低材料的维度，即增加原子堆积层数，让三维性减低到二维性，就可以实现从CeIn₃ ($T_c=0.2$ K)到CeRh₂In₇ ($T_c=2.1$ K)。另外，再通过增加材料的带宽(导电电子的能量分布范围)，就可以到PuCoGa₅ ($T_c=18.5$ K)。前后超导临界温度增强了约100倍(图8)!真是没有做不到，只有想不到!重费米子材料的物理性质也极其复杂，可以在温度、压力、磁场等多种手段下对其电子组态进行微观调控，得到各种各样的电子态相图，其中包括铁磁、反铁磁、超导等(图9)^[20-23]。即使在它们之上的正常态，其物理性质也异常古怪。比如在某些区域存在所谓隐藏序，至今实验仍无法分辨是属于电荷/轨道/自旋等有序态的哪一种。有的材料电子价态还存在涨落，有的材料在绝缘态或者金属态下存在拓扑不变性，有的材料在绝对零温存在异于有限温度热力学相变的量子相变^[10]……这些千奇百怪的物理性质，极大地挑战了现有的物理理论框架，其中包括常规金属超导的BCS理论，故而重费米子超导体一般划分为非常规超导体。重费米子材料是如何实现超

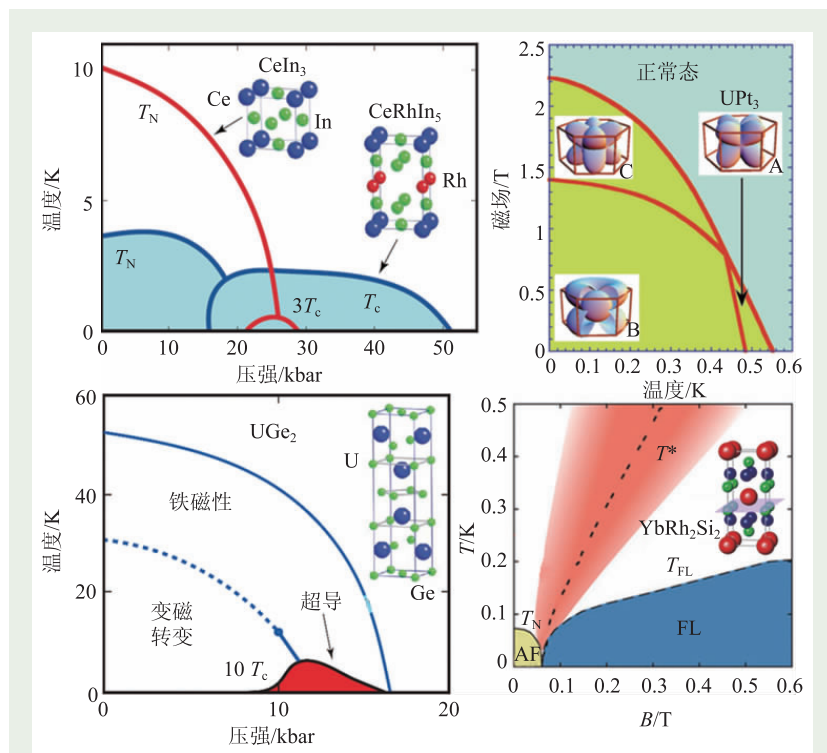


图9 重费米子材料中丰富的电子态相图(由杨义峰提供)

导，那些奇重无比的胖电子们如何华丽转身成如相扑运动员般灵活的，至今还是一个令人无比惆怅的谜!

仔细分析的话，也会发现重费米子材料具有的某些共性。比如表征电阻随温度变化的强度系数 A 和比热系数 γ 就成一定的线性比例，比值 N 可以是2、4、6、8。这被称之为重费米子材料的Kadowaki—Woods关系(图10)^[24]，一般新发现的重费米子材料都遵从该规律。许多重费米子材料中电子行为随温度的演化，也具有一定的普适标度律，并且不受掺杂、磁场、压力的影响^[10]。这些都表明重费米子物性很可能具有共同的起源，只是目前尚未认识到而已。

最后，值得一提的是，重费米子的产生机理主要就是巡游电子和局域磁矩的磁相互作用，进而影响了电运输的物理性质。这点和粒子

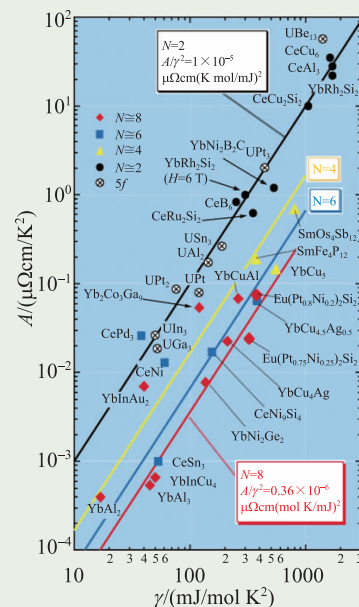


图10 重费米子材料中Kadowaki—Woods比值关系

物理中的“希格斯机制”，还有宇宙学中的黑洞，乃至新近发现的引力波等，都有着异曲同工之妙^[25]。再次体现了物理各分支之间的触类旁通，令人深省。

参考文献

- [1] 程俊英. 诗经译注. 上海古籍出版社, 2006
- [2] Coleman P. Heavy Fermions: Electrons at the edge of magnetism. In: Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials. New York: Wiley, 2007
- [3] Sarachik M P, Corenzwit E, Longinotti L D. Physical Review, 1964, 135: A1041
- [4] MacDonald D K C, Templeton I M, Pearson W B. Proc. Roy. Soc., 1962, 266: 161
- [5] Kondo J. Progress of Theoretical Physics, 1964, 32: 37
- [6] Smith J L, Riseborough P S. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1985, 47&48: 545
- [7] Kouwenhoven L, Glazman L. Physics World, 2001, 14(1): 33
- [8] 章立源. 物理, 1986, 15(01): 7
- [9] 路欣. 物理, 2013, 42(06): 378
- [10] 杨义峰. 物理, 2014, 43(02): 80
- [11] Aynajian P *et al.* Nature, 2012, 486: 201
- [12] Andres K *et al.* Phys. Rev. Lett., 1975, 35: 1979
- [13] Steglich F *et al.* Phys. Rev. Lett., 1979, 43: 1892
- [14] Ott H R *et al.* Phys. Rev. Lett., 1983, 50: 1595; 1984, 52: 1915
- [15] Stewart G R *et al.* Phys. Rev. Lett., 1984, 52: 679
- [16] Bucher E *et al.* Phys. Rev. B, 1975, 11: 440
- [17] Franz W, Griebel A, Steglich F *et al.* Z. Physik B, 1978, 31: 7
- [18] Hiess A *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 100: 076403
- [19] Bauer E D, Thompson J. D. Annu. Rev. Cond. Mat. Phys., 2015, 6: 137
- [20] Pfau H *et al.* Nature, 2012, 484: 493
- [21] Huxley A *et al.* Nature, 2000, 406: 160
- [22] Huxley A *et al.* JPCM, 2003, 15: S1945
- [23] Monthoux P *et al.* Nature, 2007, 450: 1177
- [24] Tsujii N, Kontani H, Yoshimura K. Phys. Rev. Lett., 2005, 94: 057201
- [25] Sachdev S. Nat. Phys., 2008, 4: 173

新型添加剂使钙钛矿LED更稳定高效

在1月16日出版的《自然·光子学》杂志上, 美国普林斯顿大学研究人员发表论文称, 他们开发出一种新技术, 通过添加有机卤化铵, 制造出了成本更低、效率更高且性能更稳定的钙钛矿发光二极管(LED)。

过去10年来, LED的应用越来越广, 其节能、环保、寿命长、体积小, 但制造成本也相对较高, 降低LED制造成本是相关产业界的重要目标。钙钛矿算是一种古老的材料, 1839年首次发现于俄罗斯乌拉尔山脉, 因俄罗斯矿物学家列夫·波洛夫斯基而得名(钙钛矿的英文名称是Perovskite)。这种材料多为立方体或八面体, 具有奇特属性。它可以是半导体, 也可以是超导体, 取决于其结构。作为一种新型功能材料, 钙钛矿在环境保护和工业催化等领域具有很大的开发潜

物理新闻和动态

力。近几年, 因其在太阳能电池领域的应用而受到持续关注。

有机无机杂化的钙钛矿材料也被很多科学家视为氮化镓等LED制备材料的替代品, 但成膜效率低、稳定性不高这两个缺点制约了其在LED领域的应用。此次, 普林斯顿大学研究人员开发的新技术解决了这一问题。他们在论文中称, 在制造钙钛矿薄膜时, 在钙钛矿溶液中添加有机卤化铵, 尤其是长链有机卤化铵, 会使钙钛矿晶体颗粒小很多, 制成的钙钛矿薄膜更薄、更光滑。而这样的钙钛矿薄膜意味着更好的外部量子效率, 会使发光二极管的效率更高, 稳定性更好。

相比于硅和其他LED制备材料, 钙钛矿更廉价, 制备工艺也更简单。研究人员称, 新技术将加速钙钛矿在照明、显示、激光领域的商业应用, 使未来的LED产品更高效且廉价。

(科技日报 刘海英 供稿)