

超导“小时代”之十七 朽木亦可雕

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2017-01-15收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20170308

生活中从不缺少美，而是缺少发现美的眼睛。

——奥古斯特·罗丹(法国)

《论语·公冶长》记载了万世师表的孔圣人大冒肝火的一件事：“宰予昼寝。子曰：‘朽木不可雕也，粪土之墙不可朽也！于予与何诛？’”因为弟子宰予大白天旷课睡懒觉，孔子便觉得此人“懒得没救了”，还感叹以后再也不偏信他人言，一切看其行动才成。孔圣人殊不知，千余年后的今天，无论从小学到中学，从中学到大学，甚至从大学到研究生的课堂里，睡觉者何其多？(悄悄透露：本人算是其中一员，您也是吗？)难不成他们都是不能雕成材的朽木？非也非也！事实上，朽木亦可雕！且不说有多少上课睡觉下课打牌的人成为了栋梁之才，又有多少辍学失业的人成为了业界大亨，还有多少年轻叛逆而终究大器晚成的领袖，人世一生充满许多变数和期许，关键看你是否能在合适时机把握机会。话说：“玉不琢，不成器。人不学，不知义。”璞玉经过精雕细琢，就能成为价值连城的玉器，人要找到适合自己的学习兴趣和窍门，就能成材。一块废弃近半个世纪的大理石，在米开朗基罗的手下能变成传世名作《大卫》；一段歪七八扭的树根，在根雕艺术家眼里就是一尊典雅多姿的艺术品；即便是把朽木烧成了碳，也可以压制雕刻成精美的炭雕艺术品；甚

至一些垃圾和废品都能被装置艺术家变成现代艺术品(图1)。发现生活之美，关键在于不同的视角和认识。

毫无疑问，超导就是凝聚态物质中的一种“量子美”——它具有完美的零电阻和抗磁性，各种量子物态都非常迷人。在更多形态的物质中寻找超导的存在，是科学家们孜孜不倦的美学追求之一。

前几节我们介绍了单质金属、合金及金属间化合物、氧化物、硫化物、硒化物等材料的超导，这些材料统统属于无机化合物。有没有可能，在有机化合物中出现超导？或者说，有没有碳基超导体？

这个，当然，可以有！有机超导体不仅存在，且有百余种^[1]。即使朽木变成了碳，超导也还是可能发生的！

1979年是个超导大年，这一年发现了第一个重费米子超导体，也发现了第一个有机超导体。丹麦科学家 Klaus Bechgaard 与法国合作者在有机盐(TMTSF)₂PF₆中发现了0.9 K的超导电性，但是需要借助高压——约1.2万个大气压的帮助。这个超导体的

临界温度很低，上临界场也很低，仅需要500 Oe (0.05 T)左右的磁场就可以彻底破坏掉超导电性(图2)^[2]。Bechgaard的发现并非完全偶然，事实上，他从1969年开始就在哥本哈根大学从事有机化学的研究。作为量子力学的摇篮，哥本哈根大学也孕育了许多其他著名的科学发现，有机超导只是其中之一。

1964年，物理学家 Little 基于BCS理论提出了他的高温超导个人理论预言，在某些具有高度极化悬挂链的导电聚合物中可能存在1000 K以上的超导电性^[3]，因为聚合物不像固体材料那样存在声子能量上限，其分子形状是“柔软”可变的，只要有合适媒介(比如激子)提供电子配对“胶水”，就有希望实现高温超导。理论学家有多大胆，实验学家就有多能干。一般来说，要超导，首先得能导电，但是绝大



图1 根雕和炭雕艺术品(来自昵图网)

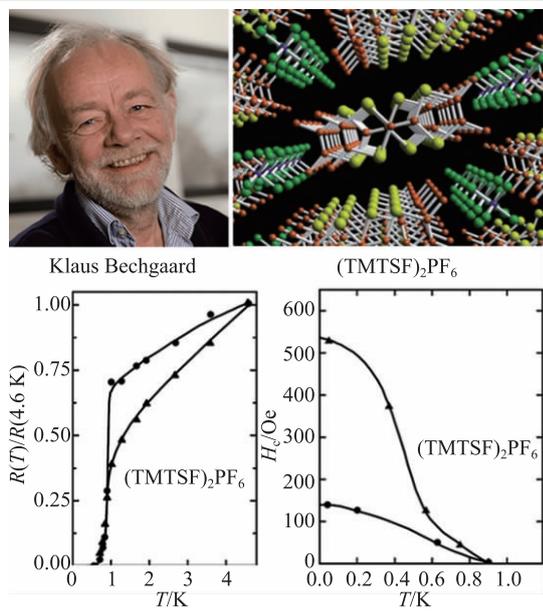


图2 第一个有机超导体及其发现者(来自哥本哈根大学及哈佛大学主页)

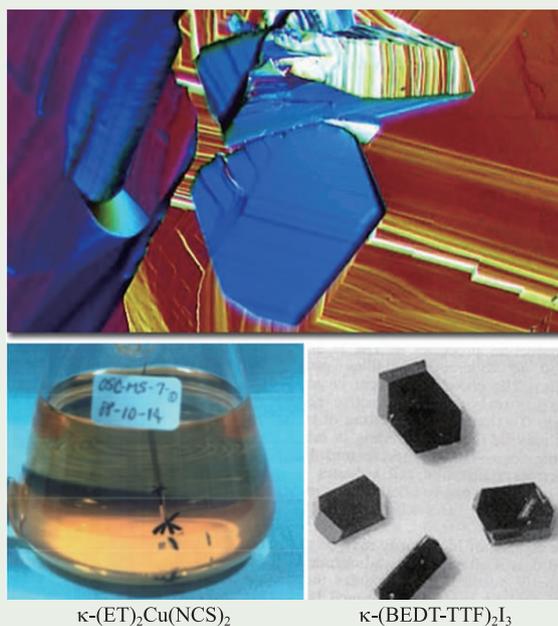


图3 一些有机超导体的照片及生长方法(来自 micro.magnet.fsu.edu 及 www.supraconductivite.fr)

部分有机物导电性都很差甚至完全绝缘,寻找有机聚合物超导体的希望似乎比较渺茫。然而大家很快就注意到在20世纪50年代已经发现了一类有机导体,名称为TCNQ(四氰代对苯醌二甲烷)的有机固体^[4]。这

类有机导体有几个典型特征:从结构上往往是一维化聚合物;从化学上带有苯环基团;从导电机制上属于电荷转移型,即分子链的某些部分提供电子载流子到另一些部分参与导电。它们往往在低温下由于分子间距变化形成有规律的电荷密度分布——称之为“电荷密度波”^[5]。而TMTSF(四甲基四硒酸富烯)也是电荷转移型准一维有机导体的一种,Bechgaard本人是首位发现者,这一类材料被命名为“Bechgaard盐”^[6]。与其他一维有机导体中的电荷密度波相变不同的是,(TMTSF)₂PF₆在常压下是绝缘体,通过施加压力,会发生绝缘体—金属相变,最后在一万个大气压以上出现超导。有机分子晶体中导电性的发现,把超导物理学家的视野从

无机材料拓展到了更为广阔的有机材料之中,令超导的未来十分值得期待^[7]。因为TMTSF家族及其超导性的发现,Bechgaard曾被多次提名诺贝尔化学奖,可惜至今无缘获奖^[6]。有意思的是,Little的预言(或

称“Little定理”)并没有严格限定在有机材料之中。出乎意外的是,人们在无机聚合物中同样找到了超导电性,如氮化硫((SN)_x, $T_c < 3$ K)^[8]和黑磷($T_c = 10.7$ K, 高压 $P = 29$ GPa)^[9],其临界温度还是很低。更令人振奋的是,2016年人们发现黑磷具有更优于石墨烯的物理性能,在高压下同时还会出现拓扑半金属态等新颖的量子物态^[10]。超导的神奇,真是令人叹为观止!

有机超导体虽然说是属于有机化合物,其晶体在人们肉眼看来并不像团软乎乎的软组织,而是有特定形状的固体,和无机晶体没有太大的区别。在偏振光显微镜下,有机超导体的单晶表面能显现出非常绚烂的色彩。大部分有机单晶都是有有机溶液里面生长出来的,其结晶过程非常缓慢,而且成品往往比较脆弱,体积也不大,为研究和应用都带来了许多困难(图3)^[11]。

1980年之后,人们发现了更多的Bechgaard盐超导体——只需要把PF₆基团换掉就可以。这些材料有(TMTSF)₂SbF₆ ($T_c = 0.4$ K), (TMTSF)₂AsF₆ ($T_c = 1.1$ K), (TMTSF)₂NbF₆ ($T_c = 1.3$ K), (TMTSF)₂TaF₆ ($T_c = 1.4$ K), (TMTSF)₂FSO₃ ($T_c = 3$ K), (TMTSF)₂ReO₄ ($T_c = 1.2$ K), (TMTSF)₂ClO₄ ($T_c = 1.4$ K)等等,它们的超导临界温度都低于3 K,几乎都需要借助高压来实现,大部分都有自旋(注意不是电荷)密度波相变,仅有(TMTSF)₂ClO₄在常压下超导。这类有机超导体在常压下的结构都是一维链堆积而成,故而被划分为一维有机超导体^[12]。除了TMTSF家族外,一维有机超导体还包括TMTTF(二硫代四硫富瓦烯)家族,如(TMTTF)₂SbF₆ ($T_c = 2.8$ K), (TMTTF)₂PF₆ ($T_c = 1.8$ K), (TMTTF)₂BF₄ ($T_c =$

1.4 K), (TMTTF)₂Br ($T_c=1$ K), (BEDT-TTF)₂ReO₄ ($T_c=1.4$ K) 等。类似地, 也存在二维有机超导体, 它们包括 BO, ET, BETS 等几个家族。例如: β -(ET)₂I₃ ($T_c=1.5-8.1$ K), β -(ET)₂AuI₂ ($T_c=4.9$ K), α -(ET)₂KHg(SCN)₄ ($T_c=0.3$ K), κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Cl ($T_c=12.8$ K), κ -(ET)₂Cu[N(CN)₂]Br ($T_c=11.2$ K), κ -(ET)₂Cu(NCS)₂ ($T_c=10.4$ K), κ -(ET)₄Hg_{2.89}Cl₈ ($T_c=1.8$ K), κ -(ET)₂Ag(CF₃)₄·TCE ($T_c=11.1$ K), (BETS)₂FeCl₄ ($T_c=5.5$ K), λ -(BETS)₂GaCl₄ ($T_c=8$ K) 等^[1]。其中 ET 系列包括氢盐(h₈-ET)和氘盐(d₈-ET), 由于同位素效应, 后者临界温度更高一些。这些有机超导体的上临界场、相干长度、超导对称性、同位素效应等都不一定能完全用 BCS 理论来描述, 和重费米子超导体一样, 它们也被归类为“非常规超导体”^[11]。

以上提到的 TMTSF, TMTTF, BO, ET, BETS 有机超导体均属于“施主有机超导体”(主动贡献导电电子)。除了它们之外, 还包括 BEDSe-TTF, BDA-TTP, ESET-TTF, S,S-DMBEDT-TTF, meso-DMBEDT-TTF, DMET, DODHT, TMET-STF, DMETTSF, DIETS, EDT-TTF, MDT-TTF, MDT-ST, MDT-TS, MDT-TSF, MDSe-TSF, DTEDT, DMEDO-TSeF 等等^[11]。仔细看有机超导体的结构, 不难发现几乎所有体系都含有苯环或者嵌有硫/硒的苯环。是否具有单苯环的分子超导体? 是否具有多苯环结构的有机物超导体? 又是否存在碳分子化合物超导体? 难不成还有碳单质超导体? 这些疑问的答案都一样——是的! 碳基超导体不仅存在, 而且种类非常繁杂, 包括 C₆₀、石墨/石墨烯、碳纳米管、多环芳烃、金刚石等等。大部分情况下这些材料需要通

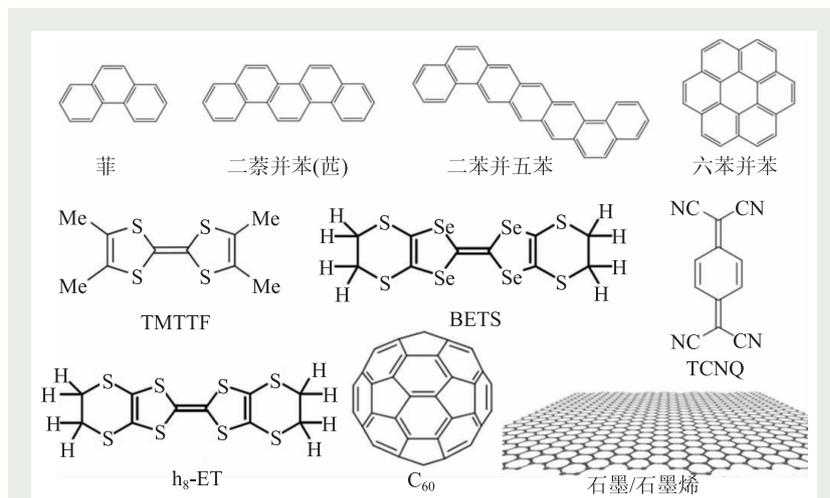


图4 典型的有机超导体结构^[11]

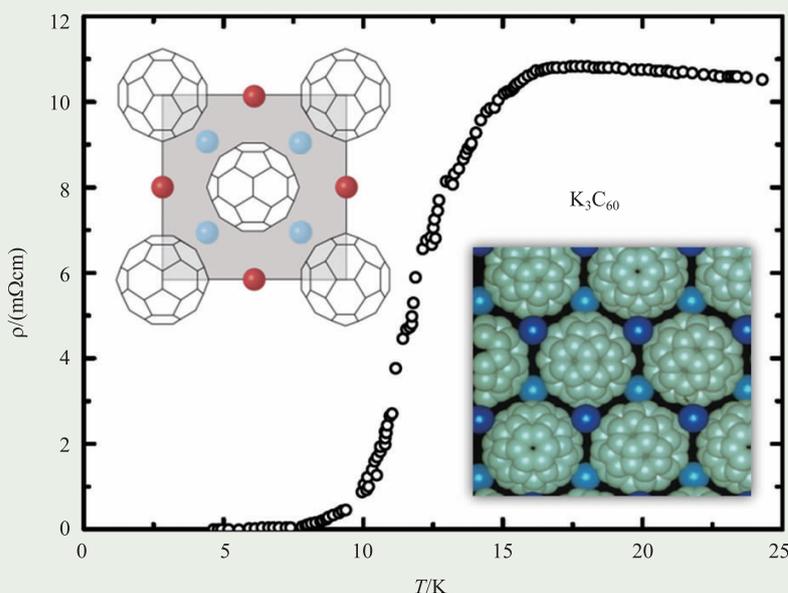


图5 K₃C₆₀有机超导体(来自 Nature 及 www.sciencephoto.com)

过掺杂碱金属或碱土金属来获得导电电子, 又被统称为“受主有机超导体”(图4), 它们也大都含有碳六角结构单元。以下, 我们简要列举几类掺杂碳单质超导体。

C₆₀ 又称足球烯, 由 60 个碳原子组成, 含有 20 个六边形和 12 个五边形, 和足球的表面一样。非常类似 NaCoO₂ 蒸水后变超导, 在 C₆₀ 中蒸入碱金属 K, 就可以出现 18 K 左右的超导电性^[13]。其中 K 离子分布在 C₆₀ 分子的间隙中, 提供电子作为导

电载流子, 整体形成 K₃C₆₀ 立方体的结构(图5)。因此, C₆₀ 分子超导体实际上与前面提及的一维和二维超导体不同, 它属于立体化的三维超导体。同样, 通过改变掺杂的碱金属/碱土金属, 或者施加外界压力, 或者用液氨法合成, C₆₀ 超导体可以出现不同的临界温度。包括 Rb₃C₆₀ ($T_c=29$ K), K₂CsC₆₀ ($T_c=24$ K), Rb₂CsC₆₀ ($T_c=31$ K), RbCs₂C₆₀ ($T_c=33$ K), K₂RbC₆₀ ($T_c=21.5$ K), K₃C₆₀ ($T_c=8.4$ K), Sr₆C₆₀ ($T_c=6.8$ K), (NH₃)₄Na₂CsC₆₀ ($T_c=$

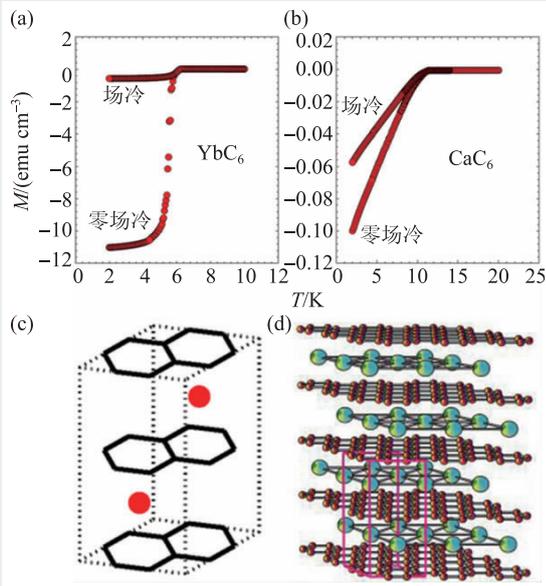


图6 YbC₆和CaC₆有机超导体(来自 *Nature Physics*)

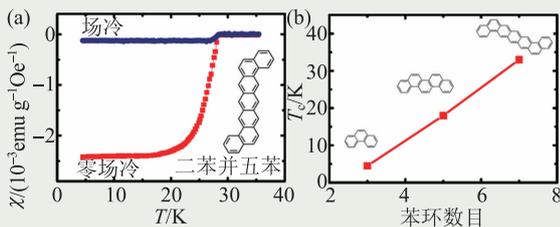


图7 多环芳烃有机超导体(由陈根富提供)

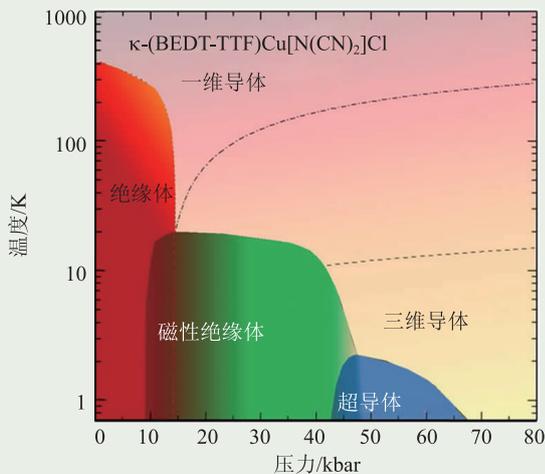


图8 有机超导体电子态相图(来自 www.supraconductivite.fr)

29.6 K), (NH₃)K₃C₆₀ ($T_c=28$ K, 高压 $P=1.5$ kPa), Cs₃C₆₀ ($T_c=38$ K, 高压 $P=0.7$ GPa)等 40 余个超导体^[14]。实验表明 C₆₀ 超导体的能隙和同位素效应等都完全满足 BCS 理论, 因此它

们都属于常规超导体。这也可能是在 C₆₀ 超导体中难以突破 40 K 的原因(存在麦克米兰极限)。2001 年, 科学家在仅有 1.4 nm 直径的单壁碳纳米管(只有一层碳原子)中发现了 0.4 K 的超导电性^[15], 随后有报道称在直径更大的多壁碳纳米管(有多层碳原子)存在 12—15 K 的超导电性^[16]。但实验数据中的超导转变都远不如三维 C₆₀ 分子超导体好, 因此目前一直有所争议。在石墨或石墨烯(单原子层石墨)中掺杂碱金属, 同样可以实现超导^[17]。典型的有 KC₈ ($T_c=0.15$ K), LiC₂ ($T_c=1.9$ K), CaC₆ (常压 $T_c=11.5$ K, 高压 $T_c=15.1$ K), SrC₆ ($T_c=1.65$ K), YbC₆ ($T_c=6.5$ K)等^[18]。石墨超导体的结构就像威化饼干一样, 一层层六角形的石墨堆垒起来, 中间夹着碱金属离子(图 6)。另一个碳的同素异形体——金刚石, 通常是绝缘体。在掺杂 B 以后, 就可以出现空穴型导电, 在约 9 万个大气压下会出现 4 K 的超导^[19], 利用化学气相沉积的薄膜甚至可以达到 11 K 的超导^[20]。和三维的 C₆₀ 分

子超导体一样, 二维的石墨超导体和三维的金刚石超导体基本上都属于 BCS 常规超导体, 它们的临界温度都不算高^[11]。

由 6 个碳原子构成的苯环非常有趣, 它可以形成多个苯环的链状结构, 也可以堆积成拼接堆积结构, 按照苯环个数分别是苯(1)、萘(2)、蒽/菲(3)、苝(4)、二萘并苯/苝(5)、六苯并苯(6)、二苯并五苯(7)……。通过碱金属或碱土金属掺杂, 同样可以出现超导。有趣的是, 菲、二萘并苯、二苯并五苯中随着苯环数目的增加, 临界温度从 5.5 K, 18 K, 升到了 33 K(图 7)^[21-24]。虽然目前尚未有在该多环芳烃家族发现 40 K 以上的超导, 但它们大部分的临界温度都随压力增加而提高, 预示着可能是非 BCS 超导体, 这是和其他掺杂碳单质超导体最大的不同。

由于有机超导体的特殊性, 特别是在自然界的高丰度含量和相对低廉的价格, 加上 Little 等人关于聚合物存在 1000 K 以上超导电性的理论预言, 许多不太认真的实验物理研究者也曾一度疯狂地寻找高临界温度的碳基超导体, 少数人甚至为了博取名利铤而走险, 走上了学术造假的不归路。早在 1977 年, 人们在五氟化砷掺杂的聚乙炔膜中找到了金属导电性^[7]。1993 年, L. N. Grigorov 等报道称氧化物的聚丙烯材料存在 700 K 的超导电性^[7]。类似的报道从未间断。2004 年, 美国的赵国猛(Zhao Guo-meng 音译)声称在碳纳米管中存在 636 K 的超导电性^[25]。2016 年 6 月 30 日, 又有德国的 Christian E. Precker 等人报道了关于巴西某石墨矿产出晶体中存在 350 K 超导迹象^[26]。细观他们论文中所谓的“超导迹象”, 大都是电阻测

量一个突降，很多时候电阻都不曾到零(预示有可能是测量假象)，或者缺乏抗磁性的测量，因此结果都不被承认。最令人发指的事情发生在2001年，一位叫Jan Hendrik Schön的德国人宣称在C₆₀等材料中发现52 K甚至117 K的“高温超导性”，并随后发现了更多“碳基高温超导体”，紧接着又发明了一系列的电子器件应用。Schön的“发现”当时轰动了全世界，然而他的过度疯狂很快就暴露了造假的本质，最快的时候其论文产出效率达到了每8天一篇的速度！据知情人士透露他做实验从来都是一个人，数据怎么来的只有他知道，而且科学家很快就发现他的“漂

亮”结果完全不能重复，最终被大家揭露他几乎所有论文均造假。著名的*Science*杂志于2002年撤稿8篇，*Nature*杂志于2003年撤稿7篇，其他学术期刊也纷纷撤稿数十篇。就连他的母校也实在看不下去了，要撤销他的博士学位。双方反复打官司扯皮，最后在2011年9月终审决定还是撤销学位。这桩科学丑闻几乎让全世界的科学家蒙羞，Schön也被誉为“物理学史上50年一遇的大骗子”，学术研究做到这份上，也是极品中的极品^[27]。

当然不可否认的是，除去不少掺杂碳单质有机超导体属于BCS理论框架下的常规超导体，即其临界

温度无法突破40 K的麦克米兰极限(仅限于常压下)，也有不少超出BCS理论框架的非常规超导体。在压力、磁场、温度等手段调控下，非常规的有机超导体也会出现类似重费米子超导体等的电子态相图，即出现绝缘体、反铁磁、自旋密度波、电荷密度波、超导等多个区域交错^[1]。其导电维度随着压力的增加会从一维变成二维，再到三维，最后在低温下变成有机超导体(图8)。如何解释有机超导体的复杂相图乃至其微观超导机理，目前也是超导物理学的难题之一，涉及凝聚态物理理论最前沿的核心问题。

参考文献

- [1] Lebed A G. The Physics of Organic Superconductors and Conductors. Springer Series in Materials Science, Vol. 110, 2008
- [2] Jérôme D, Mazaud A, Ribault M *et al.* J. Phys. Lett., 1980, 41: L95
- [3] Little W A. Phys. Rev., 1964, A134: 1416
- [4] Akamatu H, Inokuchi H, Matsunaga Y. Nature, 1954, 173: 168
- [5] Hertler W R *et al.* Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1989, 171: 205
- [6] https://en.wikipedia.org/wiki/Klaus_Bechgaard
- [7] 杨宪立. 内蒙古民族大学硕士学位论文, 电荷转移复合物[(C₅S₂H₃CH₂O)₄Ni](FeCp₂)_{0.84}的合成、结构及其性质. 2006
- [8] Greene R L, Street G B, Suter L J. Phys. Rev. Lett., 1975, 34: 577
- [9] Kawamura H, Shirogami I, Tachikawa K. Solid State Commun., 1984, 49: 879
- [10] 叶国俊. 中国科学技术大学博士学位论文, β-MnCl体系超导电性与黑磷单晶生长研究. 2016
- [11] Saito G, Yoshida Y. Development and Present Status of Organic Superconductors, Book chapter of “Superconductors—Materials, Properties and Applications”, Edited by Alexander Gabovich, InTech, 2012. 10. 17
- [12] https://en.wikipedia.org/wiki/Organic_superconductor
- [13] Hebard A F *et al.* Nature, 1991, 350: 600
- [14] Prassides K. The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2000
- [15] Kociak M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2001, 86: 2416
- [16] Tang Z K *et al.* Science, 2001, 292: 2462
- [17] Xue M Q *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2012, 134: 6536
- [18] Weller T E *et al.* Nat. Phys., 2005, 1: 39
- [19] Ekimov E A *et al.* Nature, 2004, 428: 542
- [20] Takano Y *et al.* Diamond Relat. Mater., 2007, 16: 911
- [21] Mitsuhashi R *et al.* Nature, 2010, 464: 76
- [22] Wang X F *et al.* Nat. Commun., 2011, 2: 507
- [23] Xue M Q *et al.* Sci. Rep., 2012, 2: 389
- [24] Kubozono Y *et al.* Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 13: 16476
- [25] Zhao G M. arXiv:cond-mat/0412382
- [26] Precker C E *et al.* New J. Phys., 2016, 18: 113041
- [27] https://en.wikipedia.org/wiki/Schön_scandal