

超导“小时代”之十八 瘦子的飘逸与纠结

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2017-02-17 收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20170408

莫道不消魂，帘卷西风，人比黄花瘦
——宋·李清照《醉花阴·薄雾浓云愁永心昼》

人类最初从何时开始，又以什么为由走向“女为悦己者瘦”这条不归路的？要知道，在史前文明时期，胖，才是王道！那个时代的雕像典型特点就是——丰乳、肥臀、鼓腹，比如“沃尔道夫的维纳斯”。随着时代的变迁和文明的发展，小部分人终于逐渐摆脱食物和生存的困扰，于是有了对身材比例的要求，比如“米诺斯的蛇女神”（图1）^[1]。再后来，现代文明发明了紧身衣和比基尼，大家再也不好意思露出流油的肥肉到处晃荡，减肥瘦身成了新的流行元素^[2]。瘦，当然有瘦的好处。瘦成骨骼清奇，没准是个武学奇才；瘦成仙风道骨，没准是个世外高人；瘦成嶙峋白骨，也变不了白骨精。瘦，当然也有瘦的坏处。每天都有无数为减肥而饿晕的女人，还有因为厌食症而濒临生存绝境的可怜人。胖瘦有道，各分千秋，也罢！

类似地在超导界，既然有身体灵活、心灵惆怅的胖子——重费米子超导体，也必然有平分秋色的瘦子，我们称之为——轻元素超导体。轻元素主要指的是氢、锂、硼、碳、氮、氧、氟等，因为大部分碳化物(有机)超导体和氧化物超导体已在前面单独和大伙儿见面，

这里需要认识的瘦子们主要是简单金属化合物、硼化物和氮化物超导体等。超导界的瘦子，大都身材飘逸，但灵魂深处充满了纠结，难以实现自我突破(提高 T_c)，只默默地为后来居上的高温超导体做了垫脚石。

还得接第十四节关于炼金术士的故事说起。1911年，单质汞中发现超导之后，人们首先想到的就是寻找单质超导体。话说，超导单质还真不少，但临界温度高一点点的实在稀有，常压下 T_c 为9 K的铌(Nb)已然算是佼佼者。为此，科学家费了九牛二虎之力，继而在铌的化合物中寻找超导体，其中NbO的 T_c 为1.4 K，NbC的 T_c 为15.3 K^[3]，NbN的 T_c 为16 K^[4]。适当改变元素配比，可以在NbC_{0.3}N_{0.7}里实现 $T_c=17.8$ K(1954年)^[5]，完成这项工作的是来自美国贝尔实验室的德裔科学家马蒂亚斯(Bernd Theodor Matthias)。这些工作启迪人们，在某金属元素和非金属元素的二元化合物里，有希望寻找到更高临界温度的超导体。鉴于这些材料结构和化学式相对简单，分子量也比较轻，故而基本算是瘦子超导家族的一员。铌的碳化物和氮化物都是立方结构，和我们日常吃的食盐NaCl结构类似，称之为B1相。同在1954年，另一个

具有A15相的超导体V₃Si被G. F. Hardy和J. K. Hulm发现^[6]($T_c=17.1$ K)，它和B1相同样具有立方结构，但面内原子分布细节不同(图2)。马蒂亚斯很快就抓住机会，在铌的A15相Nb₃Sn中发现了 $T_c=18.1$ K^[7]。从第一个A15相的化合物Cr₃Si开始顺藤摸瓜，人们陆续不断发现了诸多A15类超导体，来自V，Ta，Nb和Si，Ge，Ga，Al，Sn等的组合，多达60余种^[8]。特别是Nb₃Al($T_c=18.8$ K)，Nb₃Ga($T_c=20.3$ K)，Nb₃Si($T_c=18$ K)，Nb₃Ge($T_c=23.2$ K)等，一再突破当时的超导温度记录(图2)，其中不少出自马蒂亚斯之手^[8]。目前最高临界温度的A15相化合物是2008年发现的高压下Cs₃C₆₀， $T_c=38$ K^[9]。在1986年以前，A15相一度统治超导临界温度冠军地位长达32年，瘦子的实力不容小觑。



图1 沃尔道夫的维纳斯和米诺斯的蛇女神(来自 arthistoryresources.net)

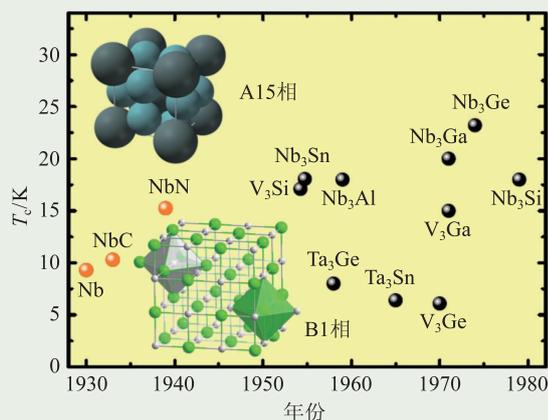


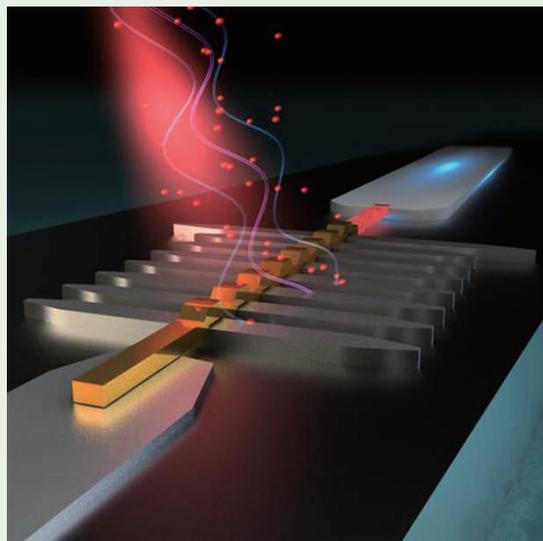
图2 B1相和A15相超导金属化合物



探索新超导体黄金六则：

1. 高对称性、最好立方结构；
2. 高电子态密度(浓度)；
3. 不含氧元素；
4. 没有磁性；
5. 非绝缘体；
6. 不要信理论学家。

图3 马蒂亚斯及其超导探索六法则

图4 超导单光子探测器(来自 www.eetimes.com)^[16]

马蒂亚斯因为A15相的研究，加上其他一系列新超导材料的发现，成为了当时超导材料探索的超级大师^[10]。身为超导界的老司机，他也是自信满满做领路人，早早地提

出了“高温超导”的概念，只相对10 K左右的单质超导而言^[11, 12]。马蒂亚斯总结了探索更高 T_c 超导材料的黄金六法则(实际上不止6条，此处姑且如此总结)：高对称性、高电子态密度、不含氧、无磁性、非绝缘体、不信理论家(图3)^[13]。这些经验是A15相化合物探索的精髓，例如往往只有3:1的化学计量比才能具有最好的 T_c ，在Nb₃Ge中无论掺杂、加压、热处理等，都只会导致晶体缺陷降低临界温度。在马蒂亚斯法则指导下，人们试图在三元化合物中寻找超导电性，例如ReRh₃B₄(Re=Y, Nd, Sm, Er, Tm, Lu, Th, Sc...) ^[11]，TiRuP, HfOsP等^[12]，不幸的是，这些化合物连突破20 K的 T_c 都很困难，令人不禁怀疑自己遵循了“假法则”。直到1986年，铜氧化物高温超导体的发现，几乎(注意，不是全部!)颠覆了马蒂亚斯法则，至少6条里面5条是错的，仅剩下“远离理论学家”也许是对的。不过，马蒂亚斯也没有完全错，他很早就提出了d电子的重要性，并早就猜测

出了“高温超导”的概念，只相对10 K左右的单质超导而言^[11, 12]。马蒂亚斯总结了探索更高 T_c 超导材料的黄金六法则(实际上不止6条，此处姑且如此总结)：高对称性、高电子态密度、不含氧、无磁性、非绝缘体、不信理论家(图3)^[13]。这些经验是A15相化合物探索的精髓，例如往往只有3:1的化学计量比才能具有最好的 T_c ，在Nb₃Ge中无论掺杂、加压、热处理等，都只会导致晶体缺陷降低临界温度。在马蒂亚斯法则指导下，人们试图在三元化合物中寻找超导电性，例如ReRh₃B₄(Re=Y, Nd, Sm, Er, Tm, Lu, Th, Sc...) ^[11]，TiRuP, HfOsP等^[12]，不幸的是，这些化合物连突破20 K的 T_c 都很困难，令人不禁怀疑自己遵循了“假法则”。直到1986年，铜氧化物高温超导体的发现，几乎(注意，不是全部!)颠覆了马蒂亚斯法则，至少6条里面5条是错的，仅剩下“远离理论学家”也许是对的。不过，马蒂亚斯也没有完全错，他很早就提出了d电子的重要性，并早就猜测

磷化物、砷化物、硒化物、硫化物的超导电性，时隔多年后才被一一证实^[14]。这是后话，我们此节暂不细说。在此之前，马蒂亚斯依然是超导材料大师，为了纪念他的贡献，超导领域最高级别的国际超导材料和机理大会(M2S会议)设立了3个奖项：昂尼斯奖、巴丁奖、马蒂亚斯奖，分别颁发给超导实验、理论和材料方面突出贡献的科学家^[15]。

1986年以前的超导材料探索，在蹒跚步履中走了数十年，超导温度提升固然艰难，但超导应用却一直充满活力。关于Nb₃Sn和NbTi的超导线缆技术得以不断发展，至今仍然是应用最多的超导材料，在超导输电、超导磁体、粒子探测等方面均有应用。而NbN材料因为其薄膜容易被刻蚀成宽度极窄的纳米线阵列，被用于单光子探测器——当一个光子落到纳米线上时，超导被破坏而产生电阻，从而被探测到。单光子探测器不仅限于NbN超导薄膜，它已经是现代光学探测的重器(图4)^[16]。

除了NbN之外，VN, ZrN, TaN等金属氮化物也都是10 K左右的超导体^[17-19]，这说明氮化物的超导并不是偶然的，寻找氮化物超导体，也是超导材料探索的一个可能方向。1996年以来，一类称之为MNX(M=Ti, Zr, Hf; X=Cl, Br, I)的氮化物超导体被发现^[20]，这类层状材料需要插入离子导电层才能出现超导，具有 α 相和 β 相两种结构形式^[21]。其中日本科学家山中昭司研究组发现了 α -K_{0.21}TiNBr($T_c=17.2$ K)^[22]， β -Li_{0.48}(THF)_{0.3}HfNCl($T_c=25.5$ K)^[23]，Li_xZrNCl($T_c=14$ K)^[24]， β -Ca_{0.11}(THF)_{0.1}HfNCl($T_c=26$ K)^[25]等。这类插层超导体和Na_xCoO₂, FeSe等有着异曲同工之妙，最有趣的是，其临界温度与插层后的原子层间距直接相关(图5)。

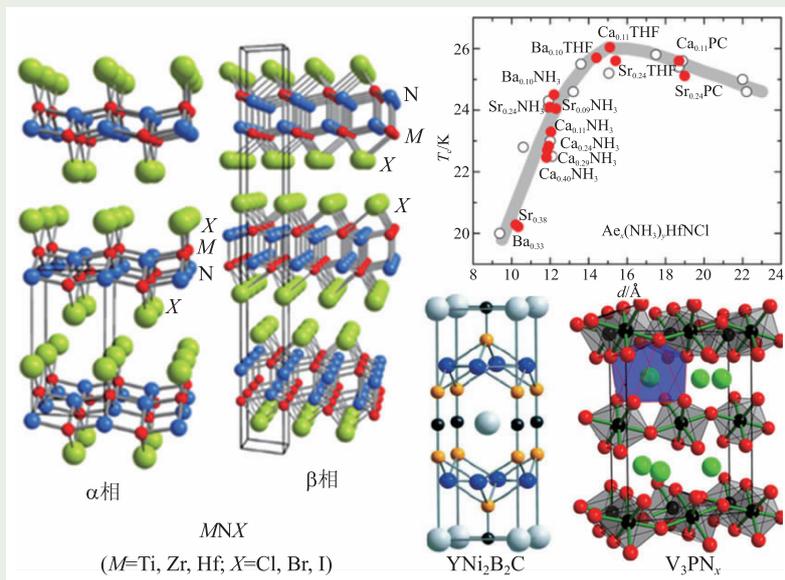


图5 几类典型的氮化物超导体

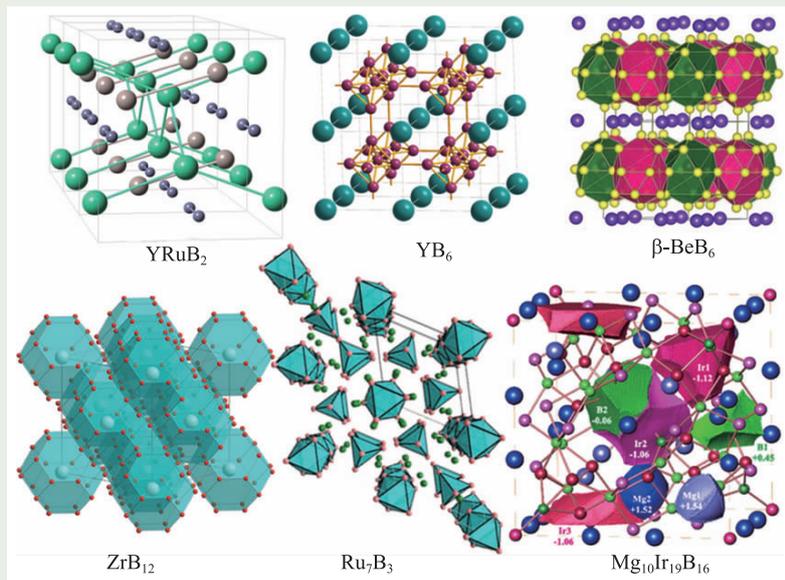


图7 几类硼化物超导体结构

因为这类材料具有稀薄的电子浓度、不太强的电子—声子耦合和较大的超导能隙，经验上显然违背了马蒂亚斯法则，理论上也难以用BCS来解释，故和重费米子超导体及有机超导体一样属于非常规超导体，其超导微观起源目前尚有争议^[21]。这类材料也不是很稳定，或对空气敏感，目前许多实验测量尚存在诸多困难，导致人们对其了解有限。除

了MNX型氮化物超导体，还有 $Ln_3Ni_2B_2N_3$ ($Ln=La, Ce, Pr, Nd\cdots$), V_3PN_x , ThFeAsN等多种形式和结构的氮化物超导体^[26-31]，许多氮化物超导体仍待发掘，物理性质更是不甚清楚，它们是属于常规BCS超导体，还是非常规超导体，同样需要更多实验来证实。和 $La_3Ni_2B_2N_3$ 具有相似结构的 YNi_2B_2C , $LaPd_2B_2C$ 等硼化物也具有12—23 K的超导 T_c ^[30]

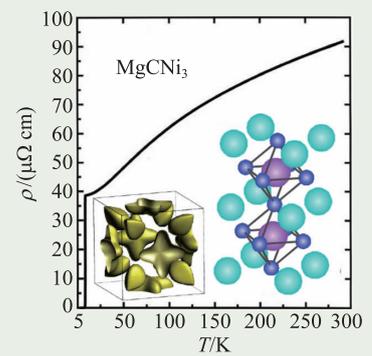


图6 MgCNi₃超导体

(图5)，它们则属于另一个瘦子超导家族——硼化物超导体。

关于含Ni和C的超导体，有一个小插曲就是2001年美国R. J. Cava研究组发现的MgCNi₃超导体^[32]。该化合物具有八面体钙钛矿结构，但不是氧化物， T_c 约为7 K(图6)。由于Ni是磁性元素，人们首先怀疑它是否具有磁有序或者磁涨落，并再度怀疑它可能属于非常规超导体。随着数年的实验研究，最后两个疑点都被澄清，确认它是属于电子—声子耦合的常规BCS超导体，和复杂的钙钛矿氧化物有着天壤之别。

轻元素超导体里面，最庞大的家族要数硼化物超导体，至少有80余种，包括前面提及的1:4:4和1:2:2:1元素配比的两大类材料^[11, 30]。硼化物超导体大致划分如下：二元硼化物XB ($X=Ta, Nb, Zr, Hf, Mo\cdots$), XB_2 ($X=Mg, Nd, Mo, Ta, Be, Zr, Re, Ti, Hf, V, Cr\cdots$), X_2B ($X=Mo, W, Ta, Re\cdots$), XB_6 ($X=Y, La, Th, Nd, Sm, Be\cdots$), XB_{12} ($X=Sc, Y, Lu, Zr\cdots$), Ru_7B_3 , FeB_4 ；三元硼化物 $ReXB_2$ ($Re=Y, Lu, Sc$; $X=Ru, Os$), ReB_2C_2 ($Re=Y, Lu$), $Ae_{0.6}Pt_3B_2$ ($Ae=Ca, Sr, Ba$), ReX_3B_2 ($Re=La, Lu, Th$; $X=Rh, Ir, Os, Ru$), ReX_4B_4 ($Re=Y, Nd, Sm, Er, Tm, Lu, Th, Sc, Ho\cdots$; $X=$

Rh, Ir, Ru), $Mg_{10}Ir_{19}B_{16}$, Li_2X_3B ($X=Pt, Pd$); 四元硼化物 ReX_2B_2C ($Re=Y, La, Pr, Th, Dy, Ho, Er, Sc, Tm, Lu$; $X=Ni, Pt\cdots$)^[33]。这些硼化物超导体的结构多种多样,元素配比和搭配变化多端,要找到它们的共性实在是个极具挑战的事情(图7)。许多硼化物超导体都属于常规超导体,也有许多硼化物具有独特的物理性质。例如 Li_2Pt_3B , Ru_7B_3 , $Mg_{10}Ir_{19}B_{16}$ 等材料内部原子分布是没有对称中心的,也就是说

中心反演对称破缺,它们又称之为“非中心对称超导体”,其中最令人期待的就是自旋三重态的库珀电子对,至今仍有不少科学家在探寻^[34-36]。硼化合物还有个特点,就是硬度往往非常高,如 Cr, Re, W, Zr 等元素和硼的化合物都属于“超硬材料”,其硬度值达到了几十万个大气压。正是如此,不少硼化物超导实际上都是在高压环境下实现的。单质硼在250万个大气压(250 GPa)的超高压下会有11.2 K

的超导^[37],具有3 K左右超导的 FeB_4 和5.5 K左右超导的 ZrB_{12} 则需要借助高温高压环境来合成^[38, 39],常压下 $T_c=9$ K的 BeB_6 在高压下会发生结构相变并在400 GPa下出现24 K的超导^[40]。绝大部分常压下的硼化物超导临界温度都低于10 K,其中最高 T_c 的硼化物是 MgB_2 ,为39 K^[33]。由于其特殊性,我们将在下一节详细介绍 MgB_2 的发现及其物理特性。

参考文献

- [1] <http://zhidao.baidu.com/daily/view?id=516>
- [2] 吕晗子. 女为悦己者瘦,何时兴起. 人民网—国家人文历史. 2013. 12. 27
- [3] Horn F H, Ziegler W T. J. Am. Chem. Soc., 1947, 69: 2762
- [4] Shy Y M *et al.* J. Appl. Phys., 1973, 44: 5539
- [5] Matthias B T. Phys. Rev., 1953, 92: 874
- [6] Hardy G F, Hulm J K. Phys. Rev., 1954, 93: 1004
- [7] Matthias B T *et al.* Phys. Rev., 1954, 95: 1435
- [8] Stewart G R. Physica C, 2015, 514: 28
- [9] Ganin A Y *et al.* Nat. Mat., 2008, 7: 367
- [10] Biographical Memoirs V.70, Chapter: Bernd Theodor Matthias. 1996, P240
- [11] Matthias B T *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. U S A, 1977, 74(4): 1334-5
- [12] Barz H *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. U S A, 1980, 77(6): 3132-4
- [13] Matthias B T. Phys. Rev., 1955, 97: 74
- [14] Matthias B T *et al.* Phys. Rev., 1954, 93: 1415
- [15] <http://www.m2s-2015.ch/>
- [16] Govenius J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2016, 117: 030802
- [17] Zhao B R *et al.* Phys. Rev. B, 1984, 29: 6198
- [18] Lide D R. CRC Handbook of Chemistry and Physics. Florida: CRC Press, 2009
- [19] Nie H B *et al.* Appl. Phys. A-Mat. Sci. Proc., 2001, 73 (2): 229
- [20] 叶国俊. β -MnCl体系超导电性与黑磷单晶生长研究. 中国科学技术大学博士学位论文, 2016
- [21] Hosono H *et al.* Sci. Technol. Adv. Mater., 2015. 16: 033503
- [22] Zhang S *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2013, 26: 122001
- [23] Yamanaka S *et al.* Nature, 1998, 392: 580
- [24] Yamanaka S *et al.* Adv. Mater., 1996, 8: 771
- [25] Zhang S *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2013, 26: 045017
- [26] Michor H *et al.* Phys. Rev. B, 1996, 54: 9408
- [27] Ali T *et al.* J. Phys.: Conference Series, 2010, 200: 012004
- [28] Manalo S *et al.* Phys. Rev. B, 2001, 63: 104508
- [29] Wang B, Ohgushi K. Sci. Rep., 2013, 3: 3381
- [30] Müller K H *et al.* Rare Earth Transition Metal Borocarbides (Nitrides): Superconducting, Magnetic and Normal State Properties. e-Book of Nato Science Series II, 2001
- [31] Wang C *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2016, 138: 2170
- [32] He T *et al.* Nature, 2001, 411: 54
- [33] Buzea C, Yamashita T. Supercond. Sci. Technol., 2001, 14: R115
- [34] Yuan H Q *et al.* Phys. Rev. Lett., 2006, 97: 017006
- [35] Fang L *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 144509
- [36] Mu G *et al.* Phys. Rev. B, 2007, 76: 064527
- [37] Eremets M I *et al.* Science, 2001, 293 (5528): 272
- [38] Guo H *et al.* Phys. Rev. Lett., 2013, 111: 157002.
- [39] Ma T *et al.* Adv. Mat., 2017, 29(3): 1604003
- [40] Wu L *et al.* J. Phys. Chem. Lett., 2016, 7 (23): 4898