

超导“小时代”之十九 二师兄的紧箍咒

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/wl20170509

紧到会箍死，痛造就趣味。

——林若宁词；尚雯婕曲《紧箍咒》

“唐僧骑马咚里个咚，后面跟着个孙悟空；孙悟空，跑得快，后面跟着个猪八戒；猪八戒，鼻子长，后面跟着个沙和尚；沙和尚，挑着镲，后面跟着个老妖婆……”不知



图1 西天取经“四人组”(来自 www.toopen.com)



图2 二硼化镁发现者——秋光纯 (2016年摄于东京大学)

你是否还记得这首朗朗上口的童谣？话说在多少个寒暑假里，电视上一遍又一遍地重播《西游记》，这西天取经“四人组”的故事，不想知道都很难。小时候特别羡慕孙悟空，可以腾云驾雾、千变万化、降妖除魔。也特别讨厌唐僧，非要给闲不住的猴子脑袋上套个金箍，以牵制他的任性。后来才明白，万物有其长，则必有其短，有其强，则必有其弱，世间是一种互相制约的和谐存在。纵你有通天本领，却难逃我金箍魔咒。让我们细思极恐的是，貌似二师兄悟能和三师弟悟净头上都有个金晃晃的项圈，也许那就是节制八戒的贪吃好色和沙僧的老实胆小的秘密(图1)。憨态可掬的二师兄，虽偶尔犯点二，也得乖乖听师父的话呀！

此节要介绍的，就是超导界的著名“二师兄”——二硼化镁超导体，关于它如何有点二，又如何那么二，还如何犯了二的故事。当然，还得唠唠关于这位“超导二师兄”头上的紧箍咒——难以突破的临界温度上限。

二硼化镁(MgB_2)并不是一个什么“新材料”，早在1954年就被化学家合成并测定结构了^[1]，可惜直到2001年从未有人试图测量过 MgB_2 的低温磁化率或电阻率。2001

年1月10日，在日本仙台的一次学术会议上，日本青山学院大学的秋光纯(Jun Akimitsu)教授研究组报道了 MgB_2 中具有39 K的超导电性(图2)。人们才猛然发现，多年的超导材料探索，竟然不知不觉遗漏了一个成分和结构都如此简单的化合物。为什么说 MgB_2 是“漏网之鱼”呢？如上节所述，超导材料学家们在玩转单质金属和A15结构金属间化合物之后，就转战各种轻元素超导体，特别是硼化物超导体，发现了一大堆，如 $T_c=23$ K的 YPd_2B_2C 等^[2]。马蒂亚斯的黄金规则又不断奉劝人们从四方相的金属导电性材料寻找超导体，自然就忽略了六角相结构的二硼化镁。并且，1986年铜氧化物高温超导材料的发现，给轻元素超导体的研究带来了巨大的冲击，大家乐此不疲地在铜氧化物中寻找更高 T_c 的材料，不少人似乎有选择性地遗忘了轻元素超导体的存在。1939年出生的秋光纯，于31岁时在东京大学物性研究所获得理学博士学位，从此一辈子走在了超导探索之路上。和许多同行一样，秋光纯也见证了重费米子超导体、有机超导体、铜氧化物高温超导体等几大超导家族的在70—80年代激动人心的发现，但他都不为所动，一反常态地坚持在简单金属化合物

中寻找超导电性。关于 MgB_2 超导发现的论文，于 2001 年 3 月 1 日发表在 *Nature* 期刊上，是篇仅有一页余的简短文章^[3](图 3)。正所谓于平凡处出英雄，秋光纯的成功绝非偶然，而是多年的执着和坚持带来的顺其自然，他本人因此获得马蒂亚斯奖、美国物理学会麦克雷格奖等多项材料学大奖^[4]。 MgB_2 超导的发现刺激了一系列新的硼化物及其相关超导体的发现，如 TaB_2 ， BeB_2 ， CaB_2 ， AgB_2 ， ZrB_2 ， MgCNi_3 等等，关于 MgB_2 本身的研究论文一度以平均每天 1.3 篇的速度涌现，这股热浪直到 2001 年 7 月份才开始回落^[2]。

一个有趣且些许遗憾的事情是， MgB_2 超导发现之前，这个材料作为普通化学试剂在市场上可以直接买到，价格也很便宜，几乎无人问津。2001 年初从宣布 MgB_2 超导到正式在 *Nature* 上发表，正好跨越中国的农历春节假期。许多中国科研工作者过年放完假回来，才伤心地发现市场上的 MgB_2 试剂已经千金难求，唯有自己动手合成了。这难免耽搁科研进度，未能抢占先机，使得中国在该方向研究曾一度相对落后。

MgB_2 究竟是一种什么材料，竟然有这么厉害?! 其实外表看起来也普普通通，和大部分材料一样， MgB_2 的粉末就是黑乎乎的一团，没什么新鲜。从化学结构来看，该材料其实也很简单，它属于二元化合物，具有两层六边形的 Mg，夹着一层六边形的 B。可是它的超导转变极其陡峭，即使是粉末样品，也几乎从 39 K 降温就突然出现了零电阻和抗磁性(图 3)。这就是二硼化镁，一个简单又特殊的超导界二师兄，充满神秘莫测的魅力!

二师兄 MgB_2 不仅其名字带个

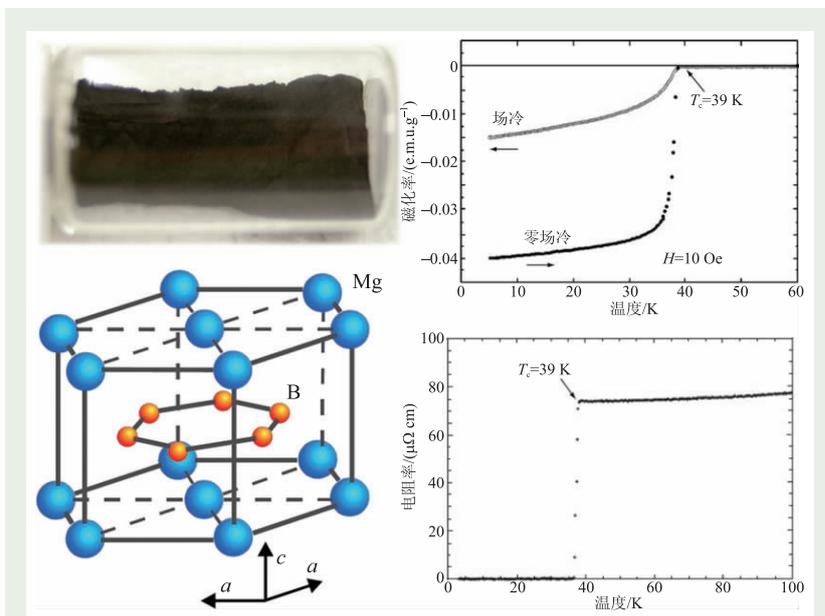


图3 二硼化镁材料、结构及超导电性^[2, 3]

二，其内心深处也是二的不得了。透过黑不溜秋的表面看内涵，就会发现 MgB_2 的费米面相对复杂，基本上可以划分成两类：二维性很强的桶状 σ 带费米面和三维性的扁平状 π 带费米面(图 4)。测量 MgB_2 的超导能隙分布也能发现两组，数值一大一

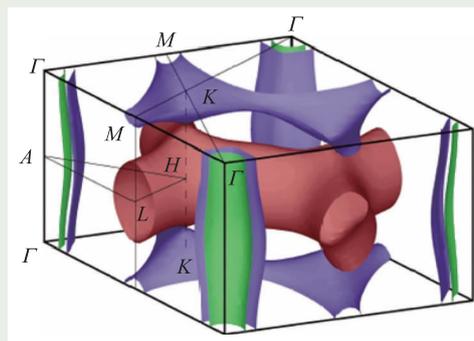


图4 二硼化镁的费米面^[5]

小。也就是说， MgB_2 的超导电性实际上是由两部分组成，属于“多带(两带)超导体”^[5]。这么说来， MgB_2 无论从面上还是根上，它都是比较“二”的。二师兄，名副其实!

二师兄的重要性，关键还在于它的应用价值。一件几十块钱的衣服和一个几万块钱的名牌包，最大的区别在于——价格! 价格低意味着市场大，作为老百姓，你可以选择不要名牌包，但却不能天天不穿衣服出来裸奔。铜氧化物高温超导材料的临界温度虽高，但因其天生脆弱易碎，需要包裹 70% 左右的

银来保证其韧性，加上本来较贵的稀土元素，高温超导电缆或线圈的价格多年来一直居高不下。 MgB_2 含有的元素价格相对低廉，因此意味着规模化市场应用极有可能。相对于 Nb_3Sn 和 NiTi 而言， MgB_2 的临界温度要高不少；相对铜氧化物而言， MgB_2 的各向异性要弱(近三维导电性)、相干长度要长、晶粒形状和尺寸对电流影响小；相对于有机超导而言， MgB_2 的化学结构更加简单且稳定，制备方法更容易产业化^[6]。所以，对超导应用而言， MgB_2 是目前非常好的材料选择之一。因其优越的物理性能， MgB_2 的

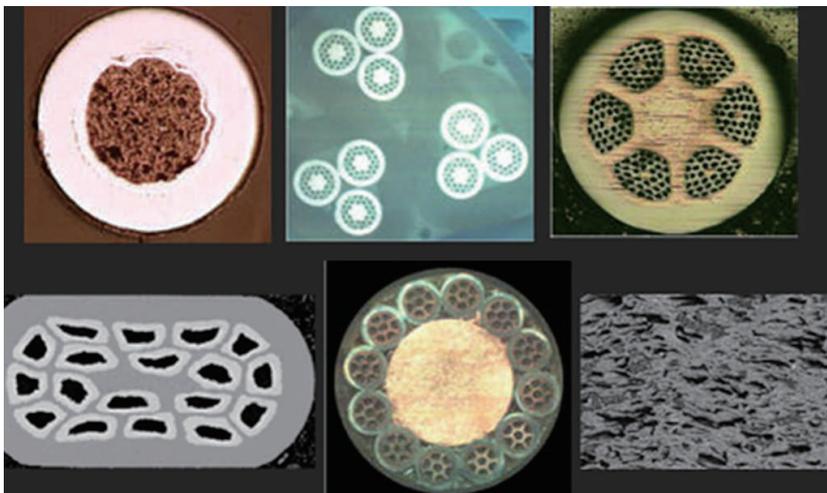


图5 多种形态的二硼化镁电缆^[6]

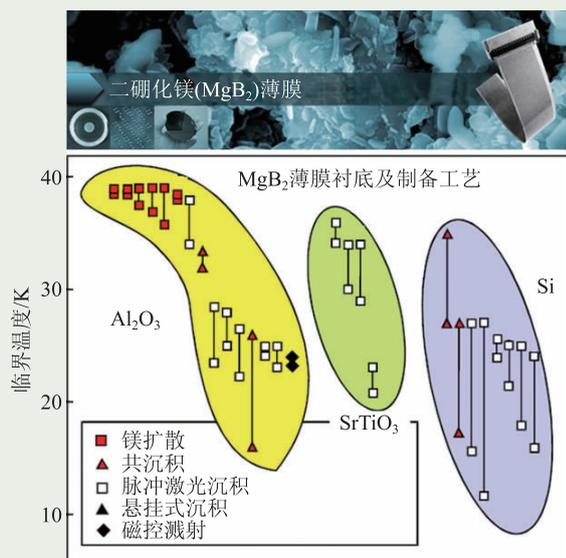


图6 二硼化镁薄膜^[2](来自 www.suptech.com/MgB2_n.php)

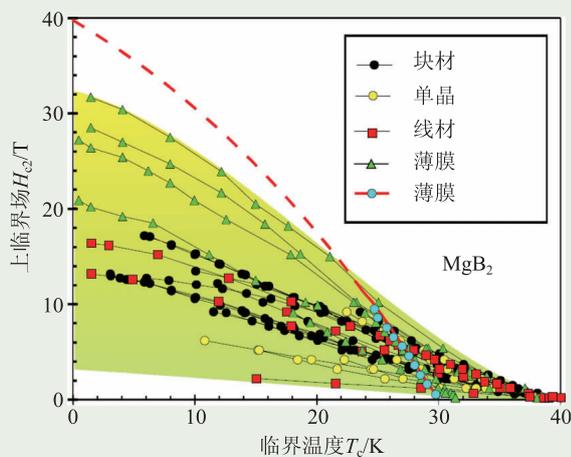


图7 不同MgB₂材料的上临界场^[2]

线圈，可以实现0.6 T左右的均匀磁场，将进一步降低核磁共振检测的成本^[5-7]。在风力发电领域，风机涡轮线圈若全部采用MgB₂材料，其成本可降低至1/15。也许不久的将来，我们就可以开一台电动巴士到农村去给广大群众做核磁共振检查身体，再也不用担心他们不方便到城市大医院就医的问题了。

MgB₂的弱电应用的基础在于高质量薄膜的制备，一般薄膜样品必须在一定基底上生长，又称之为薄膜衬底。可以用来做MgB₂薄膜的衬底有很多种，如Al₂O₃、SrTiO₃、Si、SiC、MgO，甚至不锈钢都可以，制备薄膜的工艺也多种多样，如镁扩散、共沉积、脉冲激光沉积、磁控溅射等，其中临界温度最高的是Al₂O₃衬底上的镁扩散法制备的薄膜(图6)^[2]。美国天普大学、宾州州立大学、北京大学等多家科研机构在MgB₂薄膜方面都有“独门绝技”。这些高质量MgB₂超导薄膜可用于超导量子干涉仪、超导量子电路元件、高能加速器的谐振腔等多种量子器件之中，当属应用超导材料之星^[8]。

和其他超导体应用过程需要解决的问题一样，MgB₂的应用关键在于如何提高它的临界温度 T_c 、上临界场 H_{c2} 、临界电流密度 J_c 等决定其临界曲面的三个重要参数。提高 J_c 的常用办法是，把材料放在氧气氛中进行合金化处理或者经过高能粒子(电子、质子、中子等)辐照，人为在材料内部造成缺陷，以提供量子磁通的钉扎点。但这些方法同时也会造成 T_c 和 H_{c2} 的下降，结果就是两者相比取其优。糟糕的时候，线材的 H_{c2} 仅有2.5 T；较好的时候，薄膜的 H_{c2} 可以达到30 T以上，个别技术甚至可以提升至60 T。这些数

强电应用一般不需要制备高质量的单晶或薄膜，直接使用粉末多晶样品，通过粉末套管技术就可以轻松做出千米量级的MgB₂多芯电缆(图5)。美国Hyper Tech.公司、意大利Columbus Superconductor公司、日本日立公司、我国西北有色金属研究院等均能够制备MgB₂长线带材，在1—2 T磁场、20 K温度下其临界电流达到了 10^5 A/cm²的量级^[5]。医院里常用于临床检查的核磁共振成像仪，磁场强度在0.3—3 T之间，仅有少数科研机构采用7 T甚至更高的核磁共振成像磁体。利用MgB₂带材绕制的

值指的是在零温极限下，如果在通常 20 K(制冷机工作温度)环境下，上临界场往往低于 10 T(图 7)。最令人郁闷无比的是， MgB_2 的临界温度似乎无法提高，科学家们采用施加高压的办法发现 T_c 总是随压力增加而下降，采用 Zn, Si, Li, Ni, Fe, Al, C, Co, Mn 等各种元素替代，结果依然令人失望——掺杂浓度越高， T_c 就越低(图 8)^[2]。换言之， MgB_2 的 T_c 似乎永远无法真正超越 40 K，这正是当年麦克米兰预言的 BCS 常规超导体临界温度上限——麦克米兰极限^[9]。这个极限 T_c 值，就像个紧箍咒一样套牢了二师兄超导体，至今也未能够摘除。

经过许多科学家的无数次验证，终于大家普遍认为 MgB_2 属于常规超导体，其超导机理仍然来自于电子—声子耦合产生的库珀电子

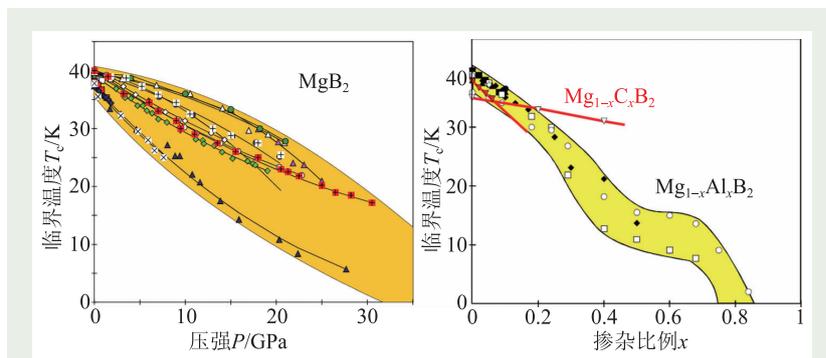


图 8 MgB_2 临界温度在压力和掺杂下的演化^[2]

对凝聚，这回答了为什么遵循麦克米兰极限的原因。继而问题是：为何 MgB_2 能比其他常规金属或合金的临界温度高出许多？(T_c 仅次于 MgB_2 的常规超导体是 Cs_3C_{60} ， $T_c = 38$ K，常规超导合金 Nb_3Sn 的 T_c 只有 23.2 K)这需从这位“二师兄”的“二”里面寻找答案：因为 MgB_2 是两带超导体，两个电子能带(两类

电子)之间的相互作用同样对超导电性至关重要，如果互相“取长补短”，就有希望实现高临界温度^[10]。最后， MgB_2 的例子启示人们，寻找新超导材料另一条好路子——具有多个能带共同参与超导，或许对提高 T_c 有所帮助。这条经验在 2008 年之后的铁基超导研究之中，得到了完美的验证！

参考文献

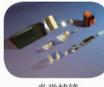
- [1] Jones M E *et al.* J. Am. Chem. Soc., 1954, 76 (5): 1434
- [2] Buzea C, Yamashita T. Supercond. Sci. Technol., 2001, 14: R115
- [3] Nagamatsu J *et al.* Nature, 2001, 410: 63
- [4] <https://zh.wikipedia.org/wiki/秋光純>
- [5] Wen H. Chin. J. Mat. Res., 2015, 29 (4): 241
- [6] <http://www.nextbigfuture.com/2015/08/magnesium-diboride-superconductors-can.html>
- [7] Wang Q Y. PhD Thesis, Materials Science, Université Joseph Fourier-Grenoble, 2012
- [8] Oates D E *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2010, 23: 034011
- [9] McMillan W L, Rowell J M. Phys. Rev. Lett., 1965, 14: 108
- [10] Xi X X. Rep. Prog. Phys., 2008, 71: 116501

标准光学元件库存--- 供您随时选用

总量多达 10 万片，超过 700 个品种规格的透镜，棱镜，反射镜，窗口，滤光片等常用光学器件；涵盖紫外，可见，近红外，红外等光学应用领域。



光学透镜



光学棱镜



可见光学元件



红外元件



颜色滤光片



窄带干涉滤光片

GW 北京欧普特科技有限公司
Beijing Golden Way Scientific Co., Ltd

地址：北京市朝阳区酒仙桥东路1号M7栋5层东段
电话：010-88096218/88096099 传真：010-88096216
邮箱：optics@goldway.com.cn

第十四届全国超导学术研讨会

由国家超导技术联合研究开发中心发起和主办的全国超导学术研讨会，是我国超导界规模最大的系列学术会议，其目的旨在交流我国超导物理研究和技术开发领域的最新成果，促进我国超导事业的进一步发展。

2017年8月20日至23日会议于天津大学北洋园校区举行。

会议网站：<http://nsc2017.tju.edu.cn>。

会议邮箱：sc2017@tju.edu.cn。

欢迎相关研究人员参会！欢迎相关材料，设备，仪器供应商参展！