

超导“小时代”之二十 “绝境”中的逆袭

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2017-05-20收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20170608

在绝望中找到希望，人生终将辉煌。

——俞敏洪

去过海南三亚旅游的朋友可能都听过一个黎族的美丽爱情传说——“鹿回头”：一位古代的英俊黎族猎户，翻山越岭趟河无数，只为追逐一只坡鹿，直到南海之滨。眼看前方断崖绝路，鹿已无路可走，却忽然停步回头，眼里充满凄艳的泪水。青年猎人被其感动而放下了手中弓箭，回头之鹿瞬间幻化成一位美丽的黎族姑娘，两人遂相爱并永结同心，从此幸福地生活在一起^[1] (图1)。鹿回头的故事流传甚久，三亚也为此修建了雕塑纪念，并因此得名“鹿城”，那里有“世界尽头”的天涯海角，有令人向往的美好爱情，有流连忘返的迤逦风光。这个故事也告诉我们，面临绝境的时候，不要孤自陷入绝望，放手去寻找渺茫的希望，也许未来会大有不同。

生活如此，科学亦如此。

20世纪70年代的超导研究似乎陷入低潮期，那时BCS理论已经不断发展丰富，成为了当时超导领域最重要的支撑理论。金属和合金超导体虽然不断被发现，但其超导临界温度都不够高(如1974年发现的 Nb_3Ge , $T_c=23.2\text{ K}$)，意味着应用起来也极其困难。一些更令人困惑的超导材料陆续被发现，如氧化

物超导体(1964年)、重费米子超导体(1979年)、有机超导体(1979年)，这些“奇怪”的超导体能否用BCS理论来解释还存有疑问，且令人失望的是，临界温度依旧太低。那条神秘的麦克米兰极限，一直悬在40 K处是“看不见的天花板”，马蒂亚斯的超导探索黄金法则也好听不好使，新的超导突破仿佛走向了“山穷水尽疑无路”的一条绝境^[2]。下一个希望在哪里，没有人知道。

往往当你看不见希望的时候，希望，它其实就在那里。

20世纪80年代，新的超导突破，发生在铜氧化物陶瓷材料身

上。人类使用陶器的历史已经近万年，陶瓷在现代社会仍然是重要的生活用品之一。所谓陶瓷材料，主要成分就是金属氧化物，如氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化锆等等^[3]。氧化铜是著名青花瓷上釉色的成分之一，许多铜氧化物都属于陶瓷材料。陶瓷材料还有一个特点，就是它的导电性一般很差，绝大多数情况下是导体的“绝境”——绝缘体。谁也未曾想过，如此通常为绝缘体的铜氧化物，居然也能超导?!这就是现实的美妙之处。耳畔轻轻响起周杰伦的歌声：“素胚勾勒青花笔锋浓转淡，瓶身描绘的牡丹一如你初妆。釉色渲染仕女图韵味被



图1 鹿回头的美丽传说(引自 www.nipic.com)



图2 青花釉里红陶瓷工艺品(引自 www.nipic.com)

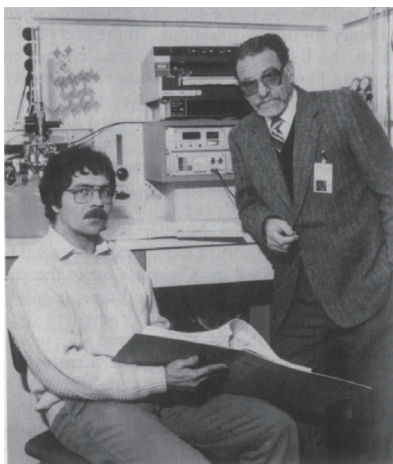


图3 J. G. Bednorz 和 K. A. Müller(引自 www.knowthescientist.com)

私藏，而你嫣然一笑如含苞待放。”青花瓷于我们生活的美，就像超导在物理学家眼中的美一样，令人陶醉而着迷(图2)。

敢于在绝望中寻找希望的人，是两位来自瑞士IBM公司的工程师柏诺兹(Johannes Georg Bednorz)和缪勒(Karl Alexander Müller)(图3)。柏诺兹是缪勒的博士生，1982年毕业后留在了IBM位于苏黎世的研究室(当时这类大公司都有基础研发实验室)，开始从事过渡金属氧化物的导电性研究，试图从金属氧化物中寻找超导电性。其实柏诺兹早在1974年的硕士毕业论文研究工作中，就从事钙钛矿氧化物超导体SrTiO₃的单晶生长，缪勒本人也对氧化物超导体特别感兴趣，两人可谓一拍即合。当时大家普遍承认的具有体超导的氧化物材料里，具有最高临界温度的是BaPb_{1-x}Bi_xO₃，T_c=13 K^[4]。他们认为，即使在BCS理论指导下，寻找到电子—声子相互作用足够强或载流子浓度足够高的钙钛矿金属氧化物材料，临界温度还有提升的空间，哪怕它们在很多情况下都是绝缘体。要想在一群绝缘陶瓷材料里找超导，就像在大海

里捞一只活着的蚂蚁一样困难。柏诺兹和缪勒的实验过程是十分令人沮丧的，他们找了一种又一种材料，测试了一次又一次，结果总是失败，痛苦到怀疑自己人生的份儿上。“我们从未想过会获得成功，我们只能一直保持低调，不停地加班又加班，借同事的设备来完成实验”，20年后的柏诺兹曾如此回忆那段奋斗的岁月^[5]。幸运的是，尽管探索过程十分艰苦，他们并没有就此放弃，终于在1986年，事情出现了转机。柏诺兹和缪勒在Ba—La—Cu—O体系找到了可能的超导迹象，略感兴奋的他们迎来的却是同事们一瓢接一瓢的冷水——“天方夜谭吧？氧化物？陶瓷？超导？有没有搞错！”面对同行的冷嘲热讽，他们依旧坚持了自己的研究，不断改变材料里的元素配比和合成温度等，终于在Ba_xLa_{5-x}Cu₅O_{5(3-y)}}(x=0.75)确定找到了零电阻效应。超导转变发生在30 K左右，电阻从35 K开始下降，到10 K左右变为零。在另两个x=1的配比样品里，也看到了电阻下降现象，却没有观察到电阻为零的行为(图4)。他们把结果整理后撰写了论文投稿，并谨慎地把题目写成“Ba—La—Cu—O体系中可能的高温超导电性”(“Possible High T_c Superconductivity in the Ba—La—Cu—O system”)^[6]。

如果把柏诺兹和缪勒在Ba—La—Cu—O体系发现的超导电性定为T_c=35 K，那就已经比当时留守T_c=23.2 K记录十余年的Nb₃Ge还要高出12 K，更是氧化物BaPb_{1-x}Bi_xO₃的T_c=13 K近三倍值。毫无疑问，这个结果一旦被确认，必将是超导材料领域

期待已久的希望之星。不过他们的论文里面仅有电阻的数据，且只有一类样品达到了零电阻，更奇特的是，超导相变之前电阻随温度下降的那段上翘，是典型的绝缘体或半导体行为，而非金属导电行为，很难排除超导是否来自某个金属性的杂质相。基于这些问题，物理同行们起初对柏诺兹和缪勒的结果将信将疑，纷纷自己动手去验证他们的结果。很快一个多月后，日本内田(Shin-ichi Uchida)等人也成功做出了Ba—La—Cu—O体系材料，并且补上了另一个超导特征数据——迈斯纳效应。磁化率的数据表明，该材料在25 K甚至29 K就可以出现抗磁性，不过抗磁的体积分数不高，仅有10%左右^[7](图5)。超导抗磁体积那么低，说明并不是所有的化学成分都参与了超导，究竟哪个组分是真

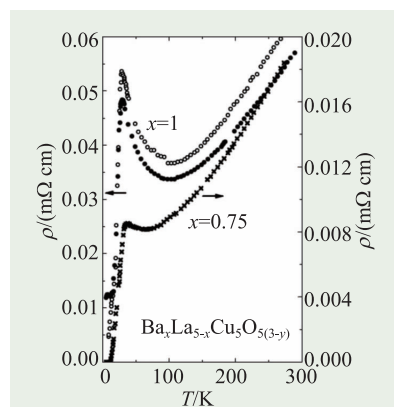


图4 Ba—La—Cu—O体系电阻率

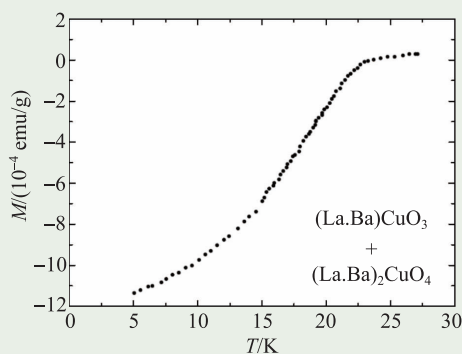


图5 Ba—La—Cu—O体系磁化率

正的超导相呢？日本科学家认为这个材料的主要成分是 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_3$ 加上少量的 $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$ ，但超导发生在谁身上，暂时无法确认。至于为什么日本研究组测量的磁化率 T_c 和瑞士研究组测量的电阻 T_c 有一定的差异，则是另一个不好回答的问题^[7]。

无论如何，同时具备零电阻和抗磁性两大独立判据，基本上可以断定 Ba—La—Cu—O 体系存在超导电性，而且是 30 K 左右的临界温度，大大高于之前的记录！这是铜氧化物超导体从一开始就被称为“高温超导体”的原因，名副其实！至此，超导“绝境”中的逆袭被铜氧化物完成。

柏诺兹和缪勒在高温超导发现的次年(1987年)就荣获诺贝尔物理学奖，获奖速度之快，在诺奖历史上也是少见的，获奖的具体原因我们将在下一篇另行解释。在这么多人苦苦追索高温超导之路上，为何他们俩首先获得了成功？前面提及的不辞辛苦的探索最终“绝境逢生”是一个因素，另一个重要因素就是——他们做了充足的文献调研^[5]。仔细翻看他们发表的论文引文目录，就会发现两篇来自法国科学家 C. Michel 和 B. Raveau 的论文，而他们研究的，正是 Ba—La—Cu—O 体系^[8, 9]。令人意外的是，这两位法国科学家早在 1977 年就研究该材料体系了，并在 1983 年成功做出了 $\text{BaLa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13.4}$ 组分^[10, 11]。对照一下柏诺兹和缪勒给出的化学式 $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$ ，很快就会发现这就是 $x=1$ 的情形！更令人惊讶的是，C. Michel 和 B. Raveau 测量了 $\text{BaLa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13.4}$ 的高温电阻率，发现从 200 K 到 600 K 都是线性下降的(注：原文温度标度取的是 $^{\circ}\text{C}$)^[9]，是

很好的金属导电行为，并不是人们期待的绝缘体行为！他们最大的遗憾，就是没有继续测量更低温度的电阻率。柏诺兹和缪勒显然注意到了这个铜氧化物不寻常的金属导电性，因为把两组数据标度在一起的话，200 K 到 300 K 部分几乎是重合的(图 6)，超导，就发生在 35 K 以下！机遇，总是留给有所准备的人，这话一点都没错。

法国科学家或许初衷并不是寻找超导电性，否则他们不会去测量 300 K 以上的高温电阻率，也或许不具备液氦环境的低温测量手段，所以无法判断线性电阻率在低温下会有什么发展趋势。更令人感慨唏嘘的是，这个高温下的线性电阻率，是铜氧化物超导体在正常态下最反常的物理性质之一：说明它的导电机制并不服从传统的费米液体理论，所谓非费米液体行为，至今仍是高温超导诸多未解谜团之一。而柏诺兹和缪勒的电阻数据中随温度下降而上翘的行为，则是典型的载流子局域化或赝能隙行为，同属高温超导的谜团^[12]。这些有趣的物理问题，我们将在后续篇幅——道来。

柏诺兹和缪勒的成功因素还有另外一面，就是他们有着准确的物理直觉。他们认为，改进氧化物材料中的相互作用和载流子浓度，是有希望实现更高温度超导的。如何做到这一点呢？这就要从钙钛矿型氧化物超导说起(参见本系列文章第十五篇：阳关道醉中仙)^[13]。钙钛矿型氧化物材料里的典型结构就是所谓氧八面体，如果把八面体外的原子用不同半径的其他原子来替代，那么就会造成八面体的畸变，或被

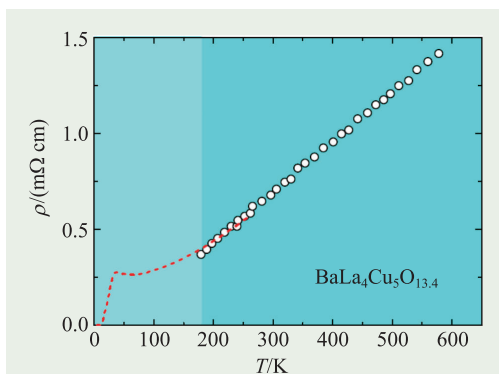


图 6 Ba—La—Cu—O 体系高温电阻率，红色虚线为柏诺兹和缪勒的数据，空心点为 Michel 和 Raveau 的数据

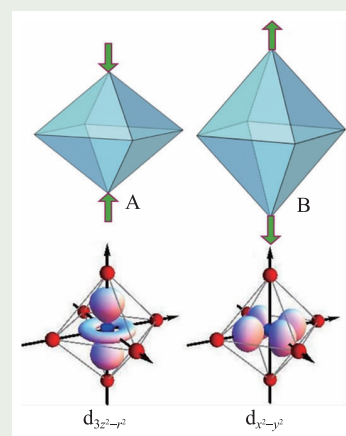


图 7 钙钛矿晶体中的杨—泰勒效应及电子轨道(引自 www.chemtube3d.com 与英文维基百科)

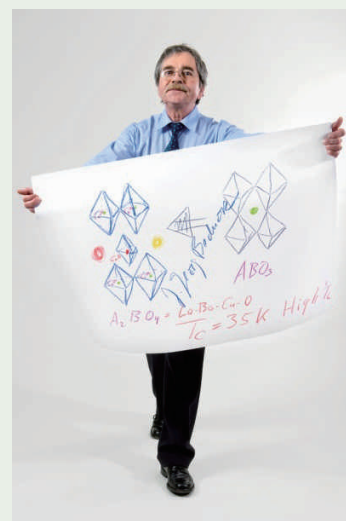


图 8 柏诺兹展示他们探索 ABO₃ 结构铜氧化物超导体的灵感(引自 www.livescience.com)

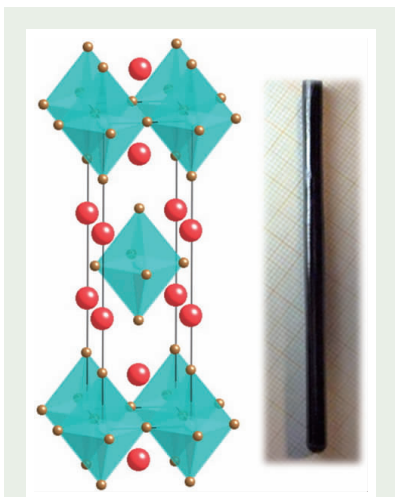


图9 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 晶体结构和形貌(引自 staff.aist.go.jp)

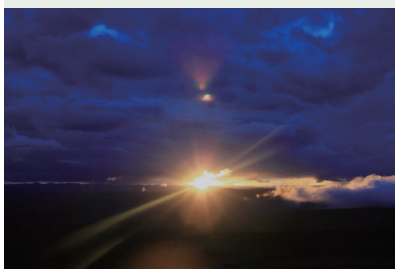


图10 超导研究迎来了黎明的曙光(引自 djbox.dj129.com)

拉伸或被压缩,这种效果导致八面体中间的四方材料结构的电子轨道发生变化,必然对其相互作用产生影响,这个效应被称之为杨—泰勒(Jahn—Teller)效应^[14-16](图7)。铜氧化物正是典型的钙钛矿材料之一,改变La和Ba的配比,就是在改变杨—泰勒效应的尺度,而用不同的条件进行化学固相合成并后期退火处理,就是在改变其O含量,从而调节载流子浓度。这两点关键的物理,被柏诺兹和缪勒敏感地抓住了,后来其重要性被更多的实验证实,只不过其本质并不一定是改变电子—声子相互作用(图8)。

有意思的是,柏诺兹和缪勒给出的第一个铜氧化物高温超导材料化学式 $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$,其实是错误的!如前所述,日本科学家仅发现10%的超导含量,显然有问题。真实的超导成分,后来才被证实是日本科学家当初怀疑的“杂质”—— $(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4$,后来写成了 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$,其中 δ 表示氧含量

可变。其中Ba也可以换成Sr,构成 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ 体系,同样可以具有30 K左右的超导电性,这一类高温超导材料,被称为La-214体系^[17]。La-214材料结构就以Cu—O八面体为基础,La/Ba或La/Sr层夹在两个八面体之间,又称为 ABO_3 结构(图8和图9)。其单晶看起来是黑乎乎、亮晶晶的,不愧为超导“黑科技”(图9)。

20世界80年代,铜氧化物高温超导的发现,为黯淡已久超导研究带来了一缕朝阳之光(图10)。从此,超导研究焕发了一轮崭新的活力,如火如荼的材料探索、激动人心的临界温度记录刷新、千奇百怪的理论模型、纷繁复杂的物理现象、神秘莫测的各种物性反常等等,点燃了超导界的热闹和喧嚣,影响了整整一代物理学家,撼动了整个凝聚态物理的基石^[18]。

欲知后事如何,且听下几回分解。

参考文献

- [1] 余秋雨. 山居笔记·天涯故事. 上海: 文汇出版社, 2002
- [2] Ginzburg G L. Soviet Physics Uspekhi, 1991, 34(4): 283
- [3] 周玉编著. 陶瓷材料学(第二版). 北京: 科学出版社, 2004
- [4] Sleight A W *et al.* Solid State Commun., 1975, 17: 27
- [5] Schuhmann R. Heating up of Superconductors. Phys. Rev. Lett., 2017. 03. 10
- [6] Bednorz J G, Müller K A. Z. Phys. B, 1986, 64: 189
- [7] Uchida S, Takagi H, Kitazawa K *et al.* Jpn. J. Appl. Phys., 1987, 26: L1
- [8] Michel C, Raveau B. Chim. Min., 1984, 21: 407
- [9] Michel C, Er-Rakho L, Raveau B. Mat. Res. Bull., 1985, 20: 667
- [10] Michel C. Z. Phys., 1986, B64: 189
- [11] Nguyen N *et al.* Mat. Res. Bull., 1980, 15: 891
- [12] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G. Rev. Mod. Phys., 2006, 78: 17
- [13] Cava R J. Oxide Superconductors, 2000, 83(1): 5
- [14] Persson I. Pure and Applied Chemistry, 2010, 82: 1901
- [15] Chakraverty B K. J. Phys. Lett., 1979, 40: L99
- [16] Englamann R. The Jahn-Teller Effect in Molecules and Crystals. New York: Wiley Interscience, 1972
- [17] Kerimer B *et al.* Phys. Rev. B, 1992, 46: 14034
- [18] Dagotto E. Rev. Mod. Phys., 1994, 66(3): 763