

超导“小时代”之二十一 火箭式的速度

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2017-07-01 收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20170709

在尚未有清晰理论时，就去探索高温超导材料，
也许会带来出乎意料的结果，甚至全新的发现。

——维塔利·金兹堡

铜氧化物高温超导材料的发现之路充满曲折、坎坷、运气和惊喜。

1978年，缪勒在IBM美国实验室访问时开始接触到超导相关的研究，开启了他的氧化物超导体探索之路。1983年，缪勒说服了同在IBM瑞士实验室的年轻人柏诺兹，因为他在氧化物超导材料方面也具有研究经历，哥俩希望在科研的业余时间一起探寻新的氧化物超导材料。随后两年时间里，他们在氧化物材料SrFeO₃和LaNiO₃中的初步尝试遭遇失败^[1]。面对负面结果，他们不气馁，不放弃，而是静下心来，查阅文献资料，发现了法国科学家C. Michel和B. Raveau关于铜氧化物导体的论文。1986年1月，柏诺兹和缪勒终于在Ba-La-Cu-O体系中观察到了30 K左右的超导现象，并花了三个月左右的时间重复实验结果，于4月17日将论文投稿^[2]。然而，第一篇论文仅有电阻方面的测量结果，要证明Ba-La-Cu-O材料是个新超导材料，还必须有抗磁性的测量，当时他们手头甚至没有可用的磁测量仪器。从下单订货到发货，转眼就是8月份，再调试仪器并测量，一直拖到10月22日他们才将抗磁性测量的结果送诸发表^[3]，与此同时日本科学家也发表了相关抗磁

性的测量结果^[4]。直到1987年1月，关于铜氧化物超导的事情，才逐渐尘埃落定。回顾柏诺兹和缪勒看似偶尔的成功，却有不少值得深思的地方。其实，不仅法国科学家早已合成Ba-La-Cu-O材料并测量发现了BaLa₂Cu₃O_{7-x}在200 K以上的金属导电性，实际上苏联和日本也同样对铜氧化物材料开展了探索性研究^[5]，其中苏联科学家于1978年就测量了La_{1.8}Sr_{0.2}CuO₄体系(后被证实这才是该超导体正确的化学式)在液氮温度以上的导电性^[6]，遗憾的是，他们都未能测量到足够低的温度，错过了发现35 K高温超导电性的机会。

可见，一项重大的科学发现并不是凭空产生的，而恰恰是相关的科学进程推进到某一种程度，偶然地在某些科学家手上自然诞生。等到这项发现被人们广泛接受和承认，还需要时间的考量。

柏诺兹和缪勒起初认为，他们的工作要被人们证实并接受，至少需要3年左右时间。原因来自传统经验，超导研究历史上常有所谓“新高温超导材料”蹦出来，而这些实验结果往往无法重复，多次“狼来了”令整个超导研究群体都对新超导体持异常谨慎态度。为此，作为IBM的无名小卒，柏诺兹和缪勒

选择了普通期刊发表论文结果，除此之外，再也没以其他任何方式宣传他们的研究。但随后的事态发展，远远超越了他们的低调和悲观。

超导材料的探索，在1987年之后，进入了火箭式发展速度。发动这支“超导火箭”的，是来自中国、日本和美国的数位年轻科学家。

20世纪70年代，中国的基础科学研究尚处于方兴未艾的时期，无论是实验设备、技术力量和人员实力都难以比肩国际前沿。1973年，中国科学院高能物理研究所开启了超导磁体和超导线材的研究。1978年，中国科学院物理研究所开启了超导薄膜的研究。带领中国人走向超导应用研究领域的科学家，正是出身科学世家的李林，其父就是大名鼎鼎的李四光先生^[7]。当时同在物理研究所成立的还有另一个超导基础研究团队，那就是以赵忠贤为研究组长的高临界温度超导材料探索团队，包括赵忠贤、陈立泉、崔长庚、黄玉珍、杨乾声、陈赓华等人(图1)。中国的超导研究，就这样在艰苦的大环境中生根发芽茁壮成长起来了。1986年9月，在中国科学院物理研究所图书馆，赵忠贤读到了柏诺兹和缪勒的论文，立刻意识到这可能就是他们苦苦追求数年的



图1 物理所超导小组部分成员(来自《赵忠贤文集》)

突破点, 论文中提及的杨—泰勒效应可能引起高温超导现象, 和他在1977年提出的结构不稳定可能产生高温超导的思想不谋而合。当时设备极其简陋, 烧制氧化物样品的电炉是自己绕制搭建的, 测量电阻和磁化率的设备也是在液氮杜瓦的基础上改建的, 相关的数据还是X-Y记录仪在坐标纸上的划点。即使如此, 物理所的超导研究团队还是很快重复了柏诺兹和缪勒的工作, 在12月20日就成功得到了Ba-La-Cu-O和Sr-La-Cu-O材料, 而且发现起始温度在46.3 K和48.6 K的超导电性, 同时指出70 K左右的超导迹象, 论文于1987年1月17日投稿到中文版《科学通报》(图2)^[8]。这不仅验证了瑞士科学家的工作, 而且说明铜氧化物材料的超导临界温度仍有提升的可能。也就是说, 新高温超导材料的发现, 大有希望!

日本科学家同样在1986年9月得到了柏诺兹和缪勒的研究结果, 然而他们起初并未对此引起足够的重视, 经历其中的科学家有田中昭二、北泽宏一、内田慎一等人, 他们把这份“不起眼”的研究任务顺手交给了一位东京大学本科生金泽尚一。出乎意料的是, 首批Ba-La-Cu-O样品很快在11月成功获得, 磁化率测量结果也证实了超导电性^[9]。消息传开后, 日本的高温

超导材料研究就此迅速铺开, 他们还递交了世界上第一份关于高温超导材料的专利申请^[10]。

美国科学家也紧跟其后, 1986年11月, 休斯顿大学的朱经武才读到柏诺兹和缪勒的论文。他敏锐意识到了这个工作的重要性, 立刻倾全组之力从BaPb_{1-x}Bi_xO₃材料转向Ba-La-Cu-O材料的研究, 并邀请他原来的学生——当时已到阿拉巴马大学工作的吴茂昆一起合作。借助良好的实验设备, 朱经武团队当月就重复出了相关实验结果, 指出高压可以将临界温度起始点提升到57 K^[11], 并且同样发现了70 K左右的超导转变迹象^[12], 只是后者难以重复。12月, 吴茂昆等人发现Sr-La-Cu-O体系有39 K的超导电性^[13], 几乎同时贝尔实验室的R. J. Cava等人也在12月获得了36 K超导的Sr-La-Cu-O样品^[14], 他们和朱经武的论文在1987年1月同时发表了出来。

至此, 瑞士科学家的工作已经确凿无疑, 第一种铜氧化物高温超导材料确定为La_{2-x}Ba_xCuO₄和La_{2-x}Sr_xCuO₄。关于高临界温度超导材料探索的一场世界范围内的激烈竞争, 就此拉开帷幕。中、日、美三国科学家没日没夜地奋战在实验室, 为的是寻找之前70 K左右的超导迹象的真正原因, 或有可能实现临界温度更高的突破。竞争很快达到白热化程度, 以致于当时发表论文的速度跟

不上研究进展的发布, 很多进展消息都是在新闻发布会或者国际学术会议上宣布的, 包括中国的《人民日报》、日本的《朝日新闻》、美国的《美国之音》等各大媒体也为这场科学竞赛推波助澜^[15-17]。

当时科学家们最大的冀望, 就是寻找到液氮温区的高温超导材料。在标准大气压下, 液氮沸点是4.2 K, 液氩沸点是20.3 K, 液氮沸点是27.2 K, 液氮沸点是77.4 K。所谓液氮温区超导体, 也就是临界温度在77 K以上的超导材料^[5]。进入液氮温区意味着, 超导的应用将不再需要依赖昂贵的液氦来维持低温环境, 而仅用廉价且大量的液氮就可以, 成本有可能大大降低, 超导的大规模应用也因此有望实现。

最激动人心的液氮温区超导材料突破, 就发生在1987年1月到2月这两个月时间里, 包括赵忠贤、吴茂昆、朱经武等在内的多位中国/华人科学家做出了关键性贡献(图3)。

在北京的赵忠贤研究团队把70 K下的超导迹象作为攻关重点, 然而多次重复实验合成Ba-La-Cu-O体系, 却发现很难找到干净的70 K超导相, 往往采用较纯的化学试剂原料只能合成30 K左右的超导体。当时《人民日报》已经心急地在1986年12月就透露出了70 K超导电性的新闻^[15], 海外学者也不断追问重复结果, 北京的研究团队自然是压力

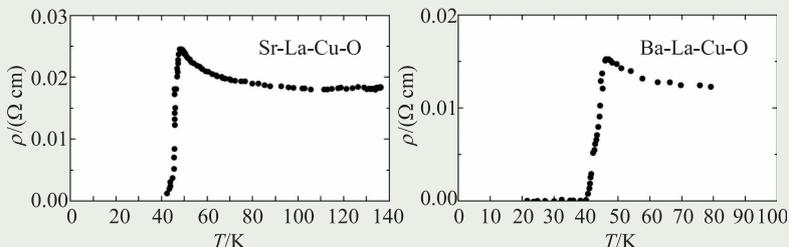


图2 Sr(Ba)-La-Cu-O体系在40 K左右的超导电性(来自《科学通报》)

山大。直到1987年1月底，赵忠贤团队终于意识到原料中的“杂质”问题，出现70 K超导迹象的样品往往使用了纯度不够高的原料，这意味着里面除了镧之外必然含有其他稀土元素，或者钡元素里面混有少量的锶元素。因为Sr-La-Cu-O体系临界温度变化不大^[8]，他们转而探索Ba-Y-Cu-O体系，另一个理由在于杨—泰勒效应因稀土离子半径差异会有所不同。按照之前的程序，样品总是前后烧结两次希望成相均匀，但最终结果并不是很理想。1987年2月19日深夜，他们决定顺便把仅烧结一次的样品也测量一下，于是又翻垃圾筐里准备扔掉的“可能的坏样品”出来，这次发现了惊喜——出现了93 K下的抗磁转变信号！为了抢占先机，他们又在次日加班加点把论文写好并于21日投稿到《科学通报》，题为“Ba-Y-Cu氧化物液氮温区的超导电性”^[18](图4)。中国科学院随后在2月24日召开了新闻发布会，迅速公布了赵忠贤团队的研究进展和材料成分，《人民日报》于25日再次在头条发布这一消息。来自中国北京的超导研究团队，就这样一下子站在了世界科学的最前沿。

美国的超导研究团队，同样在集体努力寻找70 K超导迹象的材料，结果和北京的团队一样——偶尔能看到超导迹象，但再经过一次热循环就消失了^[14]。朱经武的团队尝试过高压合成、生长单晶、元素替换等方法，都不太奏效。他们合作者吴茂昆的一位学生J. Ashburn经过简单估算晶格畸变，认为钇替换镧是个不错的选择。吴茂昆从别的研究组临时借来了少量的氧化钇，并合成了Ba-Y-Cu-O体系，于是意外发现了90 K左右的超导电性！随后他们抓紧合成了新的样品，并

奔赴休斯顿大学进行仔细的测量，确认了该体系在90 K的超导。朱经武将Ba-Y-Cu-O体系在常压和高压下的高温超导电性相关论文于2月6日送达《物理评论快报》，并将于3月2日正式发表(图5)^[19, 20]。在此之前，1987年2月16日，朱经武团队在休斯顿举办新闻发布会，宣告液氮温区超导材料的这一激动人心的发现，但当时没有具体公布化学成分，直到2月26日的学术会议上才公布。美国贝尔实验室的J. M. Tarascon在得知相关消息后，赶紧测量了还扔在实验室的Ba-Y-Cu-O样品，同样发现了高温超导，于是火速写出论文并于2月27日下班前的最后时刻送往《物理评论快报》编辑部^[21]。

而日本的研究团队则相对比较低调，他们同样在2月18—19日举办的氧化物超导材料会议上提到了东京大

学发现85 K左右的新超导材料，而具体成分也是未能公布，实际上就是Ba-Y-Cu-O体系。论文于2月23日送往《日本应用物理》杂志，并直到4月份才发表，时间上已经落后于美国和中国^[21]。

经过中、日、美三国科学家的激烈竞赛，Ba-Y-Cu-O体系在液氮温区90 K以上的超导电性被多个团队几乎同时独立做出来，虽然公布时间或早或晚，但实验结果已是确凿无疑。但实验结果已是确凿无疑。为此，1987年3月初，在纽约召开的美国物理学会三月会议，特地专门设立“高临界温度超导体讨论会”。中国、美国、日本的科学家



赵忠贤 吴茂昆 朱经武

图3 Ba-Y-Cu-O超导材料的三位主要发现者(来自《百度百科》)

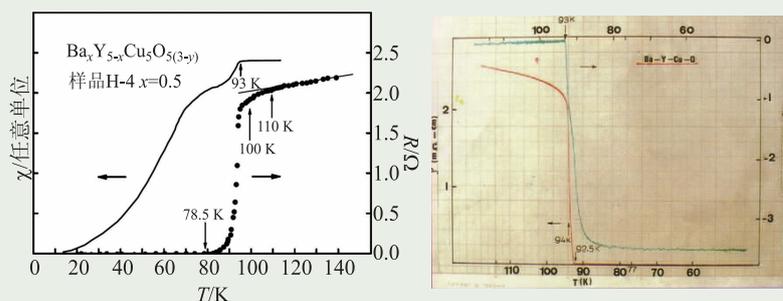


图4 Ba-Y-Cu-O体系在93 K左右的超导电性(来自《科学通报》和www.cas.cn)

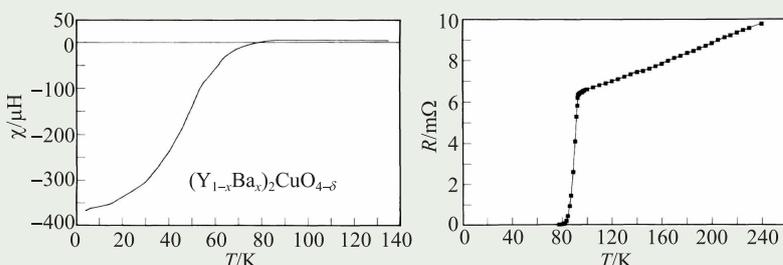


图5 Ba-Y-Cu-O体系在93 K左右的超导电性(来自Phys. Rev. Lett.)



图6 1987年美国物理年会三月会议上赵忠贤做大会邀请报告及会后回京骑三轮车拉蜂窝煤(来自《赵忠贤文集》)

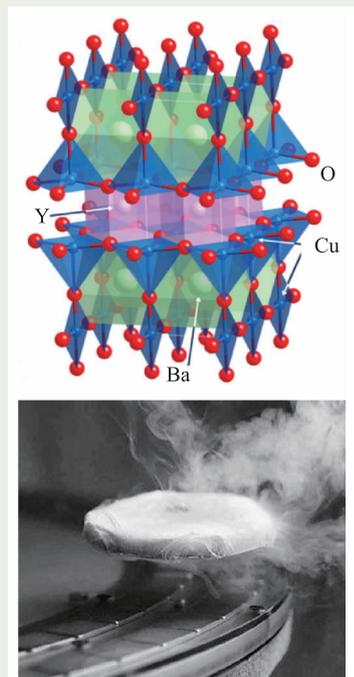


图7 突破液氮温区的YBa₂Cu₃O_{7-x}高温超导材料结构与磁悬浮(来自www.aps.org)

作为三月会议大会特邀报告人，分别报道了他们对高温超导材料探索的结果，来自世界各地的3000多名物理学家挤满了1100人容量的报告厅，狂热的会议讨论一直持续了7

个小时，直到凌晨2点才结束。那一次会议被称为“物理学界的摇滚音乐节”，是超导研究史上划时代的重要里程碑^[22]。做完大会特邀报告回到北京的赵忠贤，发现家里蜂窝煤烧完了，于是欣然换下西装，骑上了三轮车，拉煤去(图6)。这就是中国科学家的精神，可以在世界科学前沿的殿堂做学术报告，也可以和普通老百姓一起蹬三轮去拉煤，两者丝毫没有任何违和感。

Ba-Y-Cu-O液氮温区超导材料的发现，开启了高温超导材料探索和规模化应用的大门，也让柏诺兹和缪勒的工作显得非常重要。为此，他们很快在高温超导发现的次年(1987年)就荣获诺贝尔物理学奖，也是诺奖历史上的鲜有发生的事情。至于其他科学家为何没有获得诺奖，最直接的原因是：他们的成果公布时间都在1987年1月31日的诺奖提名截止日期之后。

回顾当时公布的Ba-Y-Cu-O化学成分，也是件非常有趣的事情。中国团队公布的成分是Ba_xY_{1-x}Cu₃O_{5(3-y)}}，和柏诺兹和缪勒发表的Ba_xLa_{1-x}Cu₃O_{5(3-y)}}成分一脉相承，这说明中国科学家的学术思想同样来自杨-泰勒效应造成的局域晶格畸变^[21]。美国和日本团队公布的成分是(Y_{1-x}Ba_x)₂CuO_{4-δ}，参照于日本科学家当初确认的铜氧化物超导材料真实成分——La_{2-x}Ba_xCuO_{4-δ}体系(简称214结构)^[23, 24]。然而，后续的实验证明，这两个化学式都是不完全正确的！Ba-Y-Cu-O材料中超导的主要成分来自于YBa₂Cu₃O_{7-δ}，又称123结构铜氧化物超导材料，由美国贝尔实验室的R. J. Cava等人找到(图7)^[25]。

注意到氧含量中有一个7-δ，这意味着这个体系材料的氧含量是不固定的。事实上，改变氧的含量，相当于改变其中的空穴载流子浓度，后来实验发现超导临界温度对氧含量极其敏感！因此，在Ba-Y-Cu-O体系寻找到93 K的最佳超导电性，还真不是一件轻而易举的事情。从初期的实验数据来看，超导转变往往远不如传统金属超导体那样十分突然，有的甚至出现多个转变现象，确认真正的超导材料结构往往需要更多实验和时间，这也是铜氧化物超导材料探索中常遇到的问题。

YBa₂Cu₃O_{7-δ}新高温超导材料的发现，把超导临界温度在35 K的记录一下子突破到了93 K，意味着高临界温度的超导体可能是普遍存在的^[26]。于是，1987年12月，在Bi-Sr-Ca-Cu-O中发现了110 K的超导^[27]；1988年1月，在Tl-Ba-Ca-Cu-O中发现了125 K的超导^[28]；1993年1月，在Hg-Ba-Ca-Cu-O中发现了133 K的超导^[29]。超导临界温度的记录被一而再，再而三，三而四，不断地被打破，超导研究进入了火箭式推进时期，充满了期待。其中Bi-Sr-Ca-Cu-O体系超导体主要有三类：Bi₂Sr₂CuO₆(简称2201，最高T_c=20 K)，Bi₂Sr₂CaCu₂O₈(简称2212，最高T_c=95 K)，Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₈(简称2223，最高T_c=110 K)，主要区别在于

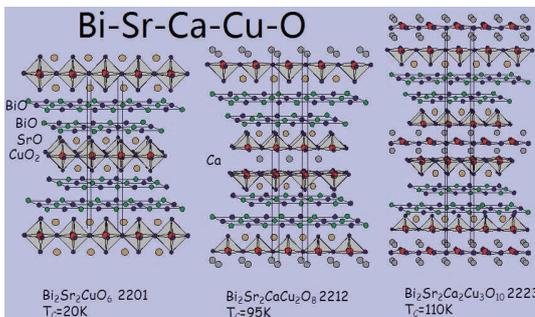


图8 Bi-Sr-Ca-Cu-O超导家族(由Kazunierz Conder提供)

Cu-O 层数目的多少(图 8); Tl-Ba-Ca-Cu-O 体系和 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系大同小异, 也还有其他一些结构; Hg-Ba-Ca-Cu-O 体系也有三类: $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10}$, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ 等^[30]。1993 年, Schilling 等人发现的 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ 体系是目前块体材料超导转变温度最高的, $T_c=134\text{ K}$ (图 9)^[29]。之后, 超导临界温度记录一直处于停滞状态, 也出现过多次“乌龙事件”, 号称获得了 155 K ^[31] 甚至 160 K ^[32] 常压临界温度的 Y-Ba-Cu-O, 但都因数据无法重复而被否决。通过对铜氧化物材料施加高压, 临界温度还有上升的空间, 目前高压下最高 T_c 记录是 165 K , 由朱经武的研究组所

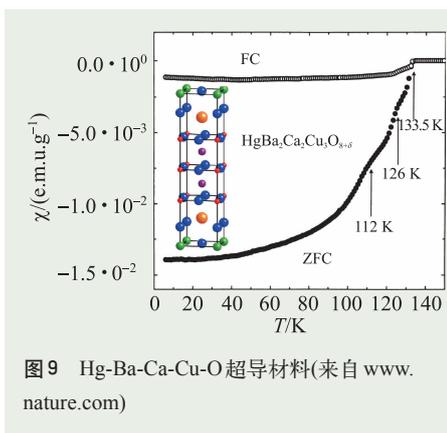


图 9 Hg-Ba-Ca-Cu-O 超导材料(来自 www.nature.com)

创造(图 10)^[28, 30, 33]。大量铜氧化物超导材料被发现可以突破 40 K 麦克米兰极限, 它们从而被统称为“高温超导体”^[33]

(注: 也有人定义 T_c 在 20 K 以上的超导体就属于“高温超导体”)。

正是有了这一系列的高温超导材料探索, 助力临界温度的不断攀升,

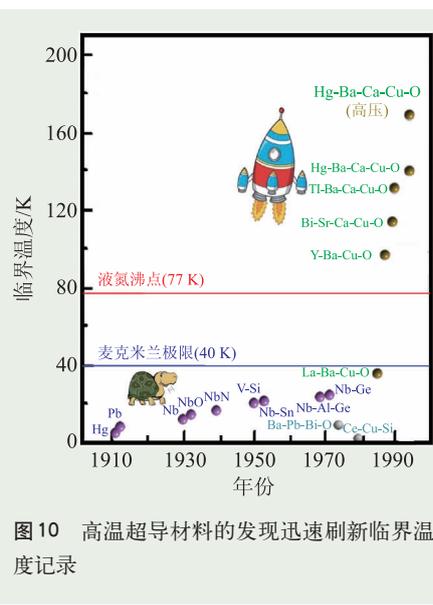


图 10 高温超导材料的发现迅速刷新临界温度记录

点燃了许多科研工作者心中的希望, 超导研究从此焕发新春, 也培养和锻炼了一大批有才华的物理学家, 极大加速推动了凝聚态物理的发展。

参考文献

- [1] Goodenough J B, Longo M. Crystal and Solid State Physics. Springer-Verlag, 1970
- [2] Bednorz J G, Müller K A, Z. Phys. B, 1986, 64: 189
- [3] Bednorz J G *et al.* Europhys. Lett., 1987, 3 (3): 379
- [4] Uchida S *et al.* Jpn. J. Appl. Phys., 1987, 26: L1
- [5] Ginzburg V L. Soviet Physics Uspekhi., 1991, 34(4): 283
- [6] Ginzburg V L, Prog. Low. Temp. Phys., 1989, 12: 1
- [7] 中国科学院物理研究所.《李林画传(纪念李林先生诞辰90周年)》. 2013
- [8] 赵忠贤等. 科学通报, 1987, 32: 177
- [9] Kitazawa K. The First 5 Years of the High Temperature Superconductivity: Cultural Differences between the US and Japan (in Japanese). American Technological Innovation, 1991. 119-127
- [10] Kishio K *et al.* Chemistry Letters, 1987, 16(2): 429
- [11] Chu C W *et al.* Science, 1987, 235: 567
- [12] Hazen R M. Superconductors: The Breakthrough. Unwin, 1988. 43-44
- [13] Chu C W *et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 405
- [14] Cava R J *et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 408
- [15] 张继民等. 我国发现迄今世界转变温度最高超导体. 人民日报, 1986年12月26日
- [16] 刘兵. 对1986-1987年间高温超导体发现的历史再考察. 二十一世纪, 1995年4月
- [17] 我国超导体研究又获重大突破, 发现绝对温度百度以上超导体. 人民日报. 1987年2月25日
- [18] 赵忠贤等. 科学通报, 1987, 32: 412
- [19] Wu M K *et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 908
- [20] Hor P H *et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 911
- [21] Hazen R M. Superconductors: The Breakthrough. Unwin, 1988. 256
- [22] 王兴五. 物理, 1987, (9): 575
- [23] Uchida S *et al.* Jpn. J. Appl. Phys., 1987, 26: L1
- [24] Kikami S *et al.* Jpn. J. Appl. Phys., 1987, 26: L314
- [25] Cava R J *et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 1676
- [26] Schechter B. The Path of No Resistance: The Story of The Revolution in Superconductivity. Simon and Schuster, 1989. 98
- [27] Cava R J. Oxide Superconductors, 2000, 83(1): 5
- [28] Lee P A, Nagaosa N, Wen X G. Rev. Mod. Phys., 2006, 78: 17
- [29] Schilling A *et al.* Nature, 1993, 363: 56
- [30] Schrieffer J R, Brooks J S. Handbook of High-Temperature Superconductivity. Springer, 2007
- [31] Ovshinsky S R *et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 2579
- [32] Cai X *et al.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58: 2798
- [33] 向涛. d波超导体. 科学出版社, 2007