

超导“小时代”之二十七

盲人摸瞎象

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2017-09-06收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20180106

众盲摸象，各说异端，忽遇明眼人又作么生？

——宋·释道原《景德传灯录》

据《大般涅槃经》记载，古印度有位叫做“镜面”的国王，为了劝诫百姓皈依佛法，特举办了一场“盲人摸象”活动，找了十数位盲人来摸大象的一部分，让他们说出大象的模样。结果答案是：“其触牙者即言象形如芦菔根，其触耳者言象如箕，其触头者言象如石，其触鼻者言象如杵，其触脚者言象如木臼，其触脊者言象如床，其触腹者言象如瓮，其触尾者言象如绳。”摸到不同部位，道出的大象形状完全不同^[1]。真的大象长什么样，显然单靠一个盲人说辞是不靠谱的，而若综合各位盲人的描述，大象的雏形也许就勾勒出来了(图1)。

在高温超导这头“庞然大象”面前，其复杂多变和难以认知程度已经远远超出人们的理解能力，科学家能做的，也只能充当“盲人”，

用各种实验工具来测量这头“大象”，然后综合各种结果来推断“大象”的模样。令人抓狂的是，高温超导“大象”本身也是个瞎子，它并不会引导科学家去摸哪个部位，就让他们一通瞎摸十八遍。令人庆幸的是，在狂摸高温超导“大象”的过程中，科学测量技术的精度和能力与日俱增，“科学盲人”的手越来越敏感和精细。随着“盲人摸瞎象”发展革新出来各种凝聚态物理测量技术，已经广泛应用到多个研究领域，催生了许多新物理现象的发现。虽然说高温超导这头“大象”至今没有彻底摸清楚，但由此锤炼出来的数十种摸象盲人，已经成为当今凝聚态物理研究的重要兵器。

在这一节，我们暂且不介绍超导研究历史和具体物理问题，先来认识清楚一部分神奇的摸象盲人，看看他们的各自神通，特别是在超导研究中的作用。希望读者能借此了解一些超导研究实验手段，进而促进对超导物理的深入理解。

1 “透视盲人”——晶体衍射技术

摸象盲人虽无可见光视力，但在非可见光范围或借用其他工具，仍能产生强大的“透视”功能，这就是各种晶体衍射技术。在第五节“神奇八卦阵”中，已经简单介绍了关于X射线衍射、电子衍射和中子衍射的基本原理。大致来说，晶体中的原子分布是存在一定规律的，因为原子尺度非常小，原子间距也在纳米量级甚至更小，要“透视”原子分布结构，就必须寻找到和原子尺度相当的尺子。量子力学告诉我们，微观粒子也存在波动性，光子是波，电子也是波，区别在于光子静止质量为零，电子静止质量不为零，所以真空中的光子速度为最快的光速。微观粒子的波长，就相当于一把非常精密的尺子。波长范围正好覆盖原子尺度的，包括X射线(光子)、电子和中子等，也是我们常用的衍射媒介。原子中的电子会对X射线发生散射作用，原子序数越大，电子数目越多，X射线散射强度越强，所以X射线衍射对原子序数大的元素极其敏感。利用高通量同步辐射光源上的高精度X射线衍射，可以分辨 10^{-12} m以下的晶



图1 盲人摸瞎象

体结构参数及其变化^[2]。电子相对X射线的能量要低，也会受到原子中电子的强烈散射，只是穿透能力有限，只能对很薄的材料如薄膜样品等进行衍射，通过分析电子衍射斑点同样可以给出晶体结构的对称性^[3]。中子衍射要更为强大，因为中子不带电，所以不会发生电荷相互作用，而是如入“无电之境”抵达原子核心——原子核，与之发生强相互作用而散射，因此可以非常精确地给出原子核的排布，也即是材料的晶体结构。而且，中子因为有磁矩，它还会和电子的自旋发生强烈的散射，如果原子磁矩不为零（主要是电子自旋排布不均造成），那么中子同样会对原子磁矩发生散射，从而获得材料内部磁矩排列结构——磁结构^[4]。三大晶体衍射技术，能够让材料内部的原子、磁矩等微观结构无所遁形，这种“透视”技术也是了解材料的第一步。

2 “辨味盲人”——成分分析技术

要想了解清楚材料内部的原子分布结构，不仅要知道它们的排列顺序，还要知道它们各自属于什么元素，实际配比是多少，也就是辨别材料的各种“味道”。原理上来说，衍射技术也能给出材料的成分配比，因为不同元素或不同组分材料形成的衍射图谱是有所区别的，但若需要进一步更准确给出元素组分信息，就需要化学成分分析技术来帮忙了。常用的元素化学成分分析技术有EDS、WDS、ICP等，基本原理都类似：寻找各种元素的“身份证”——特征光谱，并测量其整体比重，从而给出元素含量。对于一种特定的元素，它有固

定的原子序数(核内质子数)和确定的核外电子排布方式，在受外界干扰情况下，就会产生特定能量的光谱。如利用高能电子将内层电子打出去，外层电子回来填充过程会发射一组固定能量特征X射线。测量这些光谱分布，就可以找出对应的元素，而光谱的权重分布，就是对应该元素的含量。一般来说，EDS和WDS可以直接在固体样品表面开展测试，EDS精度在2%以上，WDS精度在0.5%左右。ICP技术则需要将样品熔化或制成溶液再测量其发光光谱，精度在1%左右。特征光谱分析技术对一些轻元素并不敏感，特别是对于氧含量的测定相对困难。而在铜氧化物高温超导体中，氧含量对超导体的掺杂浓度有着至关重要的作用，测定氧含量非常重要。常用的测定氧含量的方法有热重法和碘滴定法等。因为铜氧化物材料的氧可以通过加热和真空退火的方式来调节，如果将其置于非常灵敏(纳克量级)的天平上进行热处理，就可以精确测量质量变化，推断出氧含量的变化。碘滴定法是常用的化学成分分析方法，就是让碘和材料中的氧发生化学反应，只要测量加入的碘含量，就能

推断出材料中的氧含量^[5]。成分分析技术还有很多，这里就不再一一介绍了。

3 “显微盲人”——电子显微技术

要想看清微观物质，如细胞、细菌、病毒、花粉等，我们通常可以借助光学显微镜来实现。由于可见光波长的限制(390—780 nm)，光学显微镜的最大放大倍数在2000倍左右，要想继续放大，就需要借助电子显微镜了。电子显微镜主要分为扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)两种。前者原理和光学显微镜类似，不过显微媒介从光子换成了电子，通过对电子的高分辨(纳米量级)聚焦和扫描，可以得到几十万倍的放大倍数。后者则需要将电子束穿透样品，类似拍X光片一样，利用电子给材料拍摄一张照片，通过反演得到材料内部原子排布结构，精度可达0.24 nm。电子显微技术可以直接观测到材料的外观形貌、微观结构、晶粒取向、晶界分布等等^[6]，如EDS和WDS的成分分析技术也常常和SEM搭配使用，结构和成分分析可以在同台仪

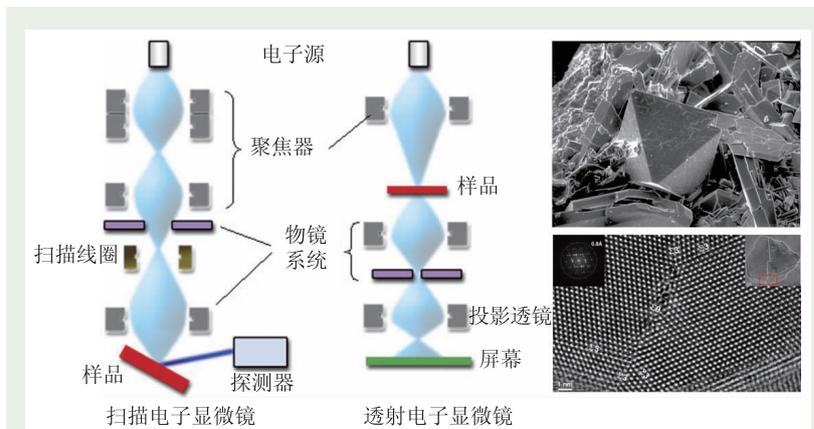


图2 扫描电子显微镜和透射电子显微镜结构及其测量图片(来自barrett-group.mcgill.ca及英文维基百科)

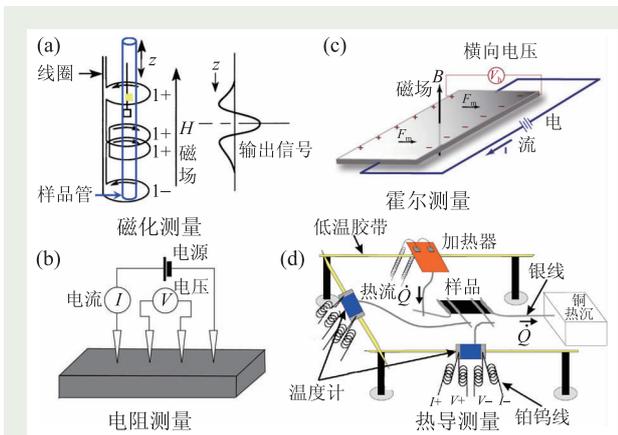


图3 磁化、霍尔、电阻、热导等输运测量原理(来自 www.nde-ed.org 和复旦大学李世燕教授提供)

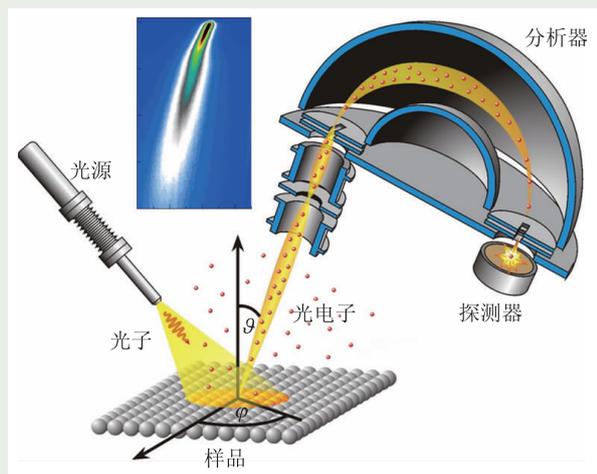


图4 光电子能谱仪及其测量原理(来自 Saarland University 的 F. Müller 研究组及中国科学院物理研究所周兴江研究组)

器上完成(图2)。随着分析测试需求的不断提升,电镜的发展也是非常之迅猛。例如冷冻电镜技术的发展成功实现了对生物大分子的三维高分辨成像,洛伦兹电镜技术可以清晰观测材料表面磁性物理过程,球差色差矫正电镜大大提高了分辨率到0.08 nm 以下,这些尖端显微兵器是我们了解物质微观性质的“第三只眼”。

4 “搬运盲人”——运输测量

要证明一个材料是超导体,首先必须给出的证据就是零电阻效应和迈斯纳效应,也即需要测量电阻

率和磁化率随温度的变化,电阻率必须在临界温度附近降为0,体积磁化率则因完全抗磁变成-1。这意味着,电阻测量和磁化测量是超导研究中极其基础的手段,此外由于超导相变过程也往往对应热学变化,热学测量同样对超导研究有重要作用。因为大部分电、磁、热测量都是描述材料中电子运动过程发生的各种输运物理量变化,又统称为“运输测量”,简而言之就是“电子的搬运工”。严格来说,比热测量并不属于运输测量,它只是测量材料对外界温度变化的响应,因其对应的是材料内部的准粒子元激发过程,意味着比热测量可以给出超导材料的相变信息(如超导相变附近的比热跃变)和能隙对称性(准粒子激发模式)。类似的结果也能从热导率的测量得出,通过分析热流在材料中的运输过程,辨别出材料中电子、原子、磁矩等各自的贡献,测定超导前后电子态的变化,从而得到能隙信息。磁化率和电阻率的运输测量除了能够确定超导临界温度之外,还能给出超导体的临界磁场、临界电流密度以及各种磁通动力学参数,

在正常态下的磁化和电阻行为同样能够反映电子体系从微观到宏观的物理性质,如赝能隙、非费米液体态等。霍尔测量则是通过测量材料在磁场下输运电流产生的横向电压,标定材料中的载流子类型和浓度,类似的信息可以从热测量的塞贝克系数得到。除此之外,还有微波电导测量、电阻噪声测量、交流电感和阻抗测量等都属于输运测量手段,前面第二十二节“天生我材难为用”提及的能斯特效应和埃廷豪森效应也是热输运测量的方法之一^[7]。输运测量的手段多种多样,也是超导研究中最基本的方法,体现了做大事要从“搬砖”开始的精神(图3)。

5 “光电盲人”——光电子能谱(ARPES)

以上介绍的都是超导研究的基本手段,包括结构、成分、输运等,但要进一步认识材料中电子体系微观物理过程,还需要借助各种谱学手段,即针对电子的电荷、自旋、轨道等本征物理性质的能量和动量分布进行分析。光电子能谱即是对材料中电子本身能量和动量信息测量的一种手段,其原理来自“光电效应”——一束光子打到材料表面,只要能量足够大,就能把材料中的电子激发出来,形成“光电子”。因为光电子同样携带了材料中电子的能量和动量信息,通过测量光电子的能量和动量分布就可以反演出材料内部电子的相关信息。其中动量信息可以通过电子飞行的角度来测定(角分辨),能量信息可以通过电子能谱仪来测定(能量分辨)。光电子能谱仪可以直接告诉我们材料内部的电子能带结构和费米面,更是能直接测量超导能隙在动

量空间的分布情况^[8]。随着光源和光电子分析技术的进步，特别是在追求超导体能带结构和能隙的极致测量推动下，分辨率不断获得提高，从最初的能量分辨仅50 meV已经推进到了1 meV以内。光电子能谱技术从早期能量分辨、角分辨，到如今更是集成了自旋分辨和时间分辨等更强大的功能，探测效率从点到线、从线到面不断提升，测量环境温度也从10 K左右推进到了1 K以下。可以说，光电子能谱技术就是一面神奇的“照妖镜”，在光的照射下让材料的电子系统现出原形，而且还是高分辨率的(图4)。

6 “多面盲人”——中子散射谱(Neutron scattering)

如前文所述，中子不带电且具有磁矩，意味着把它打入材料内部可以起到“双重侦探”身份——测量原子核的位置和相互作用，以及测量电子自旋(原子磁矩)的位置和相互作用。通过测量入射材料之前和出射材料之后中子发生的能量和动量变化，就可以直接告诉我们材料内部原子/自旋“在哪里”(排布方式)和“干什么”(相互作用)，这就是中子散射技术。中子散射在超导研究历程中起到了非常关键的作用，最早根据中子散射谱测量出的金属单质声子谱，证明了常规金属超导体中的电子—声子耦合相互作用对超导形成有重要作用，也是催生BCS理论的关键实验证据之一。在高温超导研究中，因为超导起源于反铁磁莫特绝缘体，理解其磁性相互作用是高温超导机理必不可少的环节，中子散射可谓是必备武器。中子散射在测量材料中自旋动力学方面有着不可替代的作用，因

为它不仅能覆盖 μeV 到 eV 大尺度能量范围，而且能覆盖材料几乎所有动量范围，同时还具有极高的能量、动量分辨率甚至是空间、时间分辨率，测量环境还可以结合低温、高温、高压、磁场、电场、应力等，非常灵活方便^[9]。它是研究材料物性的“多面手”，让材料的各种相互作用现出原形，而且能借助各种外界环境“调戏”材料，从其反馈中获得更进一步的信息(图5)。

7 “颤核盲人”——核磁共振谱(NMR)

测量材料的磁性物理不仅可以利用中子散射对电子自旋相互作用进行研究，还可以测量原子核本身，只要采取合适的电磁波频率让原子核也能一起颤抖共振起来，就能告诉我们原子核周围磁场环境的变化，这就是核磁共振技术。也就是说，材料内部的微观晶体结构或磁性结构一旦发生变化，相当于原子核所处的环境发生变化，那么必然会对原子核的状态

造成细微影响。通过与原子核产生共振的办法，可以极其精确地测量原子核周围环境的变化，同样告诉我们材料的微观动力学。我们知道原子核的磁矩非常之小，是电子自旋磁矩的千分之一以下，因此核磁共振的电磁波频率、磁场环境均匀度都有极高的要求，也意味着核磁共振有极高的分辨率。在自旋动力学方面，核磁共振和中子散射的区别在于，前者测量的主要是零能量附近的自旋相互作用，后者则可以测量全部能量段的自旋相互作用。通过超导体的核磁共振谱，可以得

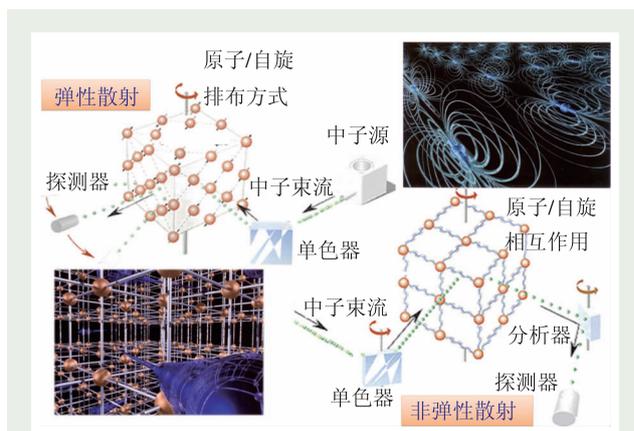


图5 中子散射谱仪及其测量原理(来自英国散裂中子源网站 www.isis.stfc.ac.uk)

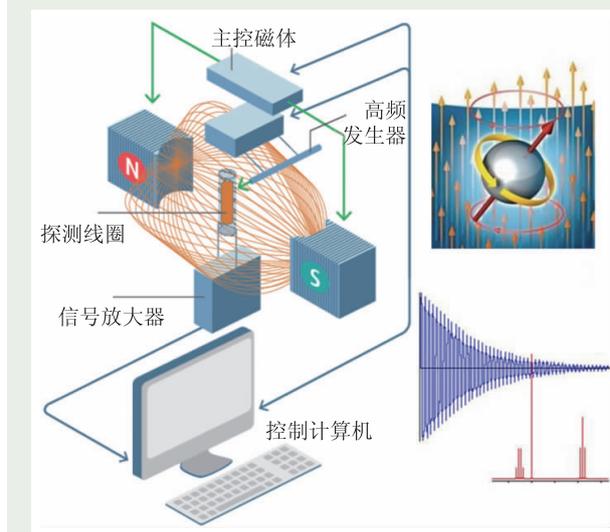


图6 核磁共振谱仪及其测量原理(来自 hiq.linde-gas.com)

到相变类型、相变温度、能隙对称性等重要信息。类似于核磁共振，如果原子核周围电场梯度不为零，还可以进行核四极共振测量，从中可以得到化学键、晶体结构畸变等信息^[10]。核磁共振同样可以结合磁场、低温、高压等各种外界环境，让“颤抖”中的原子核悄悄告诉科学家它的处境，也是固体物理研究的神兵利器之一(图6)。

8 “触电盲人”——扫描隧道谱(STM/STS)

原子那么小，但是有没有一种办法，可以让我们直接“感知”原子的存在呢？确实有！这就是扫描隧道显微镜。利用一根极小的针尖，头上仅有一个或数个原子，只要足够靠近材料表面的原子，材料

中的电子就会通过量子隧道效应跑到针尖上，从而获得电流，再进一步放大就可以被测量。针尖和材料的微观距离或者相对电压决定了隧道电流的大小，如果保持隧道电流不变扫过材料表面，测量针尖的高低起伏，就像摸到了材料表面“凹凸不平”的原子们；如果保持针尖高度不变扫过材料表面，测量针尖电流的大小，就像“触电”感觉到了材料内部电子的分布情况；如果保持针尖位置不变改变相对电压，就测量了不同能量的隧道电流，对应材料中不同能量的电子，这就是扫描隧道谱。要做到以上三点绝非易事，因为任何一点外界干扰都会造成测量噪声，扫描隧道谱的测量需要隔绝外界环境的一切振动，需要用压电陶瓷精密控制针尖的移动，还需要极高精度测量电流大

小。利用扫描隧道显微技术，可以告诉我们材料表面的原子分布和表面重构现象，甚至可以操纵单个原子构建“量子围栏”、“量子文字”、“量子海市蜃楼”等。利用扫描隧道谱，可以测量超导材料的能隙空间分布、杂质态、磁通束缚态等。尤其是在高温超导研究需求的推动下，如今的扫描隧道谱技术已经达到至臻之境，数十纳米见方的面积来回扫描几天都能重复结果(图7)。前面第二十五节“印象大师的杰作”提及的结果大部分都是扫描隧道谱，每一张图都精彩绝伦^[11]。

9 “电动盲人”——拉曼(Raman)和红外光谱

将一束光打到样品上，会发生反射、透射、折射等现象，说明光和样品物质发生了相互作用，通过测量光散射前后的频率和强度变化，同样可以得到物质内部的信息，这就是光谱学。我们知道材料中的原子/分子时刻都在热振动，对于分子为单元组成的材料，分子是有固定的振动模式的，对于原子/离子为单元组成的材料，每个结构单元内部的原子群体也是有固定的振动模式的，后者就是我们常说的“声子”。进入样品中的光子会与材料

内部热振动模式发生耦合，从而得到或失去相应的振动能量，比较出射和入射的光频率/强度变化，就会发现某些特定频率出现一些峰，这就是拉曼散射。通过拉曼散射可以告诉我们材料的声子模式，进一步分析也可

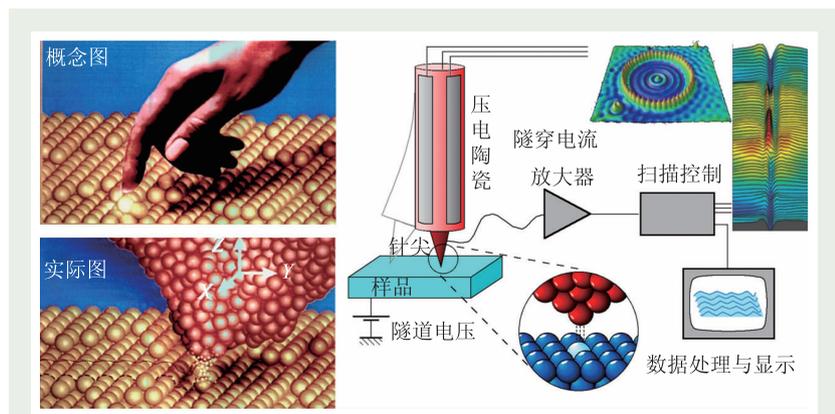


图7 扫描隧道能谱仪及其测量原理(来自 www.sciencemag.org 及英文维基百科)

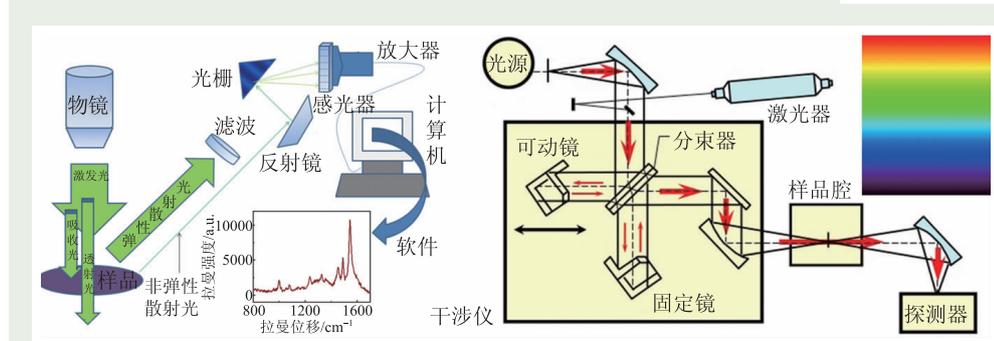


图8 拉曼光谱仪和红外光谱仪及其测量原理(来自 www3.nd.edu 及 image.slidesharecdn.com)

以得到材料内部结构的信息。因为光是一种电磁波，材料内部的电子激发和磁激发也同样可以与其发生耦合，产生非弹性散射，并在拉曼散射谱观察到一些特征，因此电子和磁的拉曼散射也是研究材料电子态和磁性的手段之一^[12]。红外光谱仪则主要是利用红外光入射，通过分析反射或透射光的频谱及强度，得到材料的光电导率，来研究材料中内部的电荷动力学过程。和拉曼光谱得到的特征峰不同的是，红外光谱得到的是连续谱，通过分析谱形状和权重的变化，就可以得知材料中是否存在电荷能隙，以及电导率、迁移率、弛豫率等相关物理参数等^[13]。无论是拉曼光谱还是红外光谱，都要用到一系列光学元件，进行出射、反射、分光、干涉、偏振、滤光等操作，最终通过计算机分析得到相关信息(图8)。

10 “磁敏盲人”——缪子自旋共振/旋转/弛豫谱(μ SR)

除了利用光子、电子、中子作为探测媒介外，还可以利用缪子 μ 。它和电子同属于三大轻子之一，也同样带有电荷，由于弱相互作用中宇称不守恒定律，缪子天生就可以做到100%极化。极化正缪子打进样品内部，发生相互作用之后，会迅速衰变成正电子，而出射正电子在空间的球分布是不均匀的，这与材料中内部磁场有关。因此，一旦材料存在内部磁有序结构，或者如超导体混合态中的磁通涡旋格子等，就会造成正电子的不对称分布，通过对其不对称性的分析就可以得到材料中磁有序的体积、相变温度、磁矩大小、超导穿透深度、超流密度等信息，进一步

分析得到超导能隙对称性和磁性—超导体积比等。缪子散射技术包括缪子自旋的共振、旋转、弛豫等，统称为 μ SR，是对材料磁性最为敏感的探测技术之一^[14]。因大量产生缪子的方法有限，也是少有的探测手段之一(图9)。

11 “振X盲人”——共振非弹性X射线谱(RIXS)

最后，我们简要介绍一下近年来新发展的一种测量技术——共振非弹性X射线谱。早期的时候，X射线光源主要来自射线管，其能量和通量都较低，也主要用于衍射(即弹性散射)的研究。后来基于同步辐射装置，X射线的能量和通量都有了数量级的提高，足以开展非弹性散射的研究。利用非弹性X射线散射(IXS)，同样可以测量体系中电荷动力学和电荷密度波等物性。近年来，一种基于共振技术的非弹性X射线散射技术(RIXS)得到了迅速发展，虽然它同样是测量入射X光

和出射X光的能量和动量分布，但因为与材料中电子能级发生了共振效应，间接获得了电子的激发态能量，从而可以得到材料内部关于电子动力学的一切信息，包括电荷激发和自旋激发在内，且覆盖能量范围极广。因此，RIXS技术既可以测量电荷动力学，又可以测量自旋动力学，可以说充分结合了光谱学和中子散射等多种技术手段。该技术发展的最主要原因，也是测量铜氧化物高温超导材料中的高能自旋激发，因为其信号极弱，中子散射在没有大量样品的情况下几乎无能为力，但RIXS测量在极小样品甚至薄膜中就能够开展。经过数年的发展，RIXS技术的分辨率已经从最初的300 meV进化到了30 meV。虽然目前RIXS尚不能和低能段中子散射媲美，且世界上已有的谱仪尚处

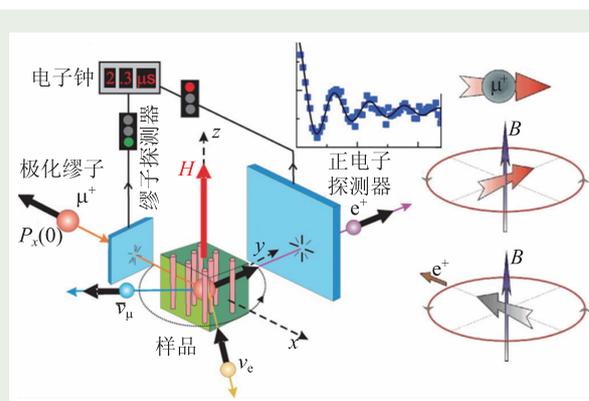


图9 缪子自旋共振/旋转及其测量原理(来自cdn.iopscience.com)

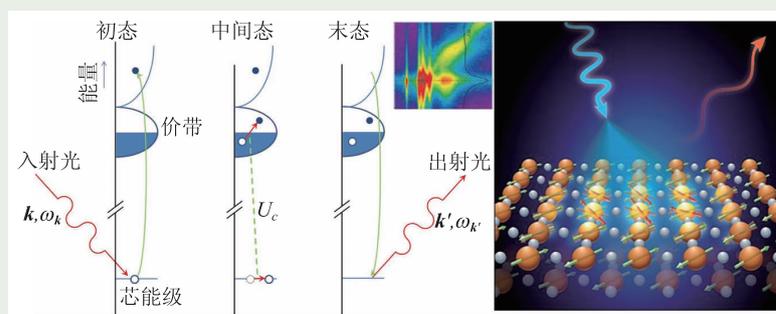


图10 共振非弹性X射线散射谱仪及其测量原理(来自www.ifw-dresden.de及英文维基百科)

HySpex



- 机载、地面两用
高光谱成像光谱仪
- 在中国唯一有实际飞行测试数据的国际品牌

SIGMAKOKI

西格玛光机



- 应用系统
- 纳米位移台
- 光学镜片*镜架
- 手动电动位移台

Lambert Instruments

- 增强型高速
CCD/CMOS相机
- 灵敏度可达单
光子水平，最小2ns选通时间并
具有最高5000Hz的帧频



SPECTROGON

- 滤光片波长可至12微米
- 平面衍射光栅
激光调谐光栅
脉冲压缩光栅
Rowland凹面光栅



努美（北京）科技有限公司

电话：010-6202 9100

传真：010-8011 5555-522977

邮箱：info@nmerry.com

网址：www.nmerry.com

于个位数，但其发展势头不容小觑。需要指出的是，RIXS和中子散射技术覆盖的动量空间是不一样的，而且前者是在所有能量段分辨率一样，后者是不同能量段可以根据入射能量调整分辨率，两者可谓是优势互补、相得益彰(图10)^[15]。

大致总结来说，超导研究中常用的手段可以分为三类：表征手段、输运手段和谱学手段。表征即对材料形貌、结构、成分等进行初步的测量，说明材料的基本性质；输运手段是测量材料在电、磁、热等宏观上的物理特性；谱学手段是利用光子、电子、中子、缪子等各种探测媒介与材料发生相互作用，从而测量其内部的微观结构和动力学过程。无论什么手段，都只是一种测量方法或了解物性的途径，也就是说，其中一位“摸象盲人”。要想彻底理解超导这头大象，需要各位“摸象盲人”的全面配合，得到多角度全方位的综合信息，从中提取出有用且准确的部分，最终才能得出“大象是什么样”的结论。

参考文献

- [1] <https://baike.baidu.com/item/盲人摸象>
- [2] Suzuki H *et al.* J. Supercond. Nov. Magn., 2006, 19: 89
- [3] Feynman R P. The Feynman Lectures on Physics, Vol. I. Addison-Wesley, 1963
- [4] Edited by Price D L, Fernandez-Alonso F. Neutron Scattering-Magnetic and Quantum Phenomena. Elsevier, 2015
- [5] Blackstead H A *et al.* Physica C, 1996, 265(1): 143
- [6] Marks L D *et al.* J Electron Microscop Tech., 1988, 8(3): 297
- [7] Hussey N E. J. Phys.: Condens. Matter, 2008, 20: 123201
- [8] Damascelli A *et al.* Rev. Mod. Phys., 2003, 75: 473
- [9] Fujita M *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 2012, 81: 011007
- [10] Rigamonti A *et al.* Il Nuovo Cimento D, 1994, 16: 1743
- [11] 阮威, 王亚愚. 物理, 2017, 46(8): 521
- [12] 张安民, 张清明. 物理, 2011, 40(2): 71
- [13] 王楠林. 世界科技研究与发展, 2002, 01: 18
- [14] Dai Y X. Magnetic Field Distributions of High- T_c Superconductors: μ SR Study on Internal Magnetic Field Distributions of a Type II High- T_c Superconductor with Non-conducting Inclusions Paperback. LAMBERT Academic Publishing, 2016
- [15] Schuelke W. Electron Dynamics by Inelastic X-Ray Scattering, Oxford University Press, 2007