

超导“小时代”之二十八

费米海里钓鱼

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

“姜尚因命守时，立钩钓渭水之鱼，不用香饵之食，离水面三尺，
尚自言曰：‘负命者上钩来！’”

——《全相武王伐纣平话》(作者不详)

2018-02-03 收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20180206

渭水河畔，闲坐一老叟，装备有：一顶斗笠，一身蓑衣，一支烟斗，一根钓竿。但见一根鱼线，垂着一只直钩，距离水面三尺。老叟念念有词，愿者上钩，即有肥鱼跃出水面，收获颇丰。路人甲见状大惊，忙上前讨教，终获一指路名师，成就千秋伟业。没错！这位老叟就是传说中的姜尚姜子牙，而路人甲就是周文王姬昌。姜太公钓鱼，想要的并非鱼本身，而是借此怪异举动吸引姬昌加关注进入朋友圈，最终实现其个人的远大抱负。

凝聚态物理学研究中同样有类似“太公钓鱼”的活动——费米海中钓鱼，何解？我们知道在固体材料里面，有纷繁复杂的“原子八卦阵”——原子晶格结构。自然也存在许许多多的电子，并不是所有的电子都会老老实实陪伴孤独的原子们，而不少电子是能够远离原子的约束到处乱跑的。能走动的电子数目之多，以至于可以用“电子海洋”来形容，能量最低的电子喜欢沉在海底，能量最高的电子喜欢浮在海面。因为电子属于费米子，服从费米-狄拉克统计规律，故而俗称电子海洋为“费米海”。费米海里的“鱼”其实就是各种电子相互作用状态，它们一旦钓离海面，就

可以成为“准粒子”——带着相互作用“海水”的电子。固体材料中的电子感受到的相互作用非常复杂，准粒子也是千奇百怪。在费米海里钓鱼，不仅是愿者上钩，而且是变幻莫测。钓上来的，可以是五边形的“准晶鱼”、吃了磁杂质的“近藤鱼”、自带指南者的“磁性鱼”、两两配对的“超导鱼”等等(图1)^[1]。

多少年来，科学家在费米海世界，找到了各种各样的“鱼”——以各种电子状态命名的新材料。就像钓鱼那样需要耐心，也充满着偶然机遇，超导材料的探索之路，同样也是耐心和意外并存。重费米子材料刚发现时也伴随着超导电性的出现，却被科学家误认为是杂质效应。有机超导体和有机导体之间一步之遥，终在高压下被发现。在探索本该绝缘的氧化物陶瓷材料寻找导电性，偶然捡到了高温超导这条大鱼。一个1954年就已经发现并合成的二硼化镁，成了超导探索的“漏网之鱼”，直到2001年才发现也超导，而且临界温度还不低，到了39 K^[2]！在此之后，超导材料的探索之路再度陷入沉寂，费米海里钓鱼难，钓大鱼更难。

时至2008年，好消息来自东

方。2月18日，日本科学振兴机构宣布发现“新型高温超导材料”，是一类含铁砷层状化合物LaOFeAs(注：后写作LaFeAsO)^[3]。紧接着2月19日下午，新华社也发表了相关报道，题目为“日本科学家发现高温超导新物质，名为：‘LaOFeAs’”



图1 物理学家在费米海中钓鱼(来自www.nature.com)

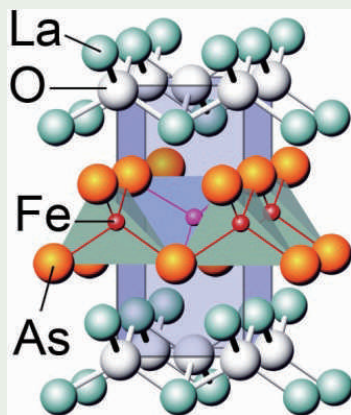


图2 LaFeAsO结构(来自www2.kek.jp)

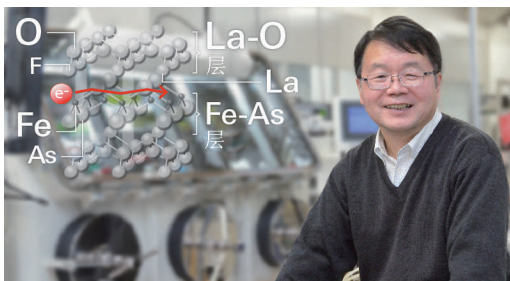


图3 铁基超导发现者西野秀雄(来自东京工业大学主页)

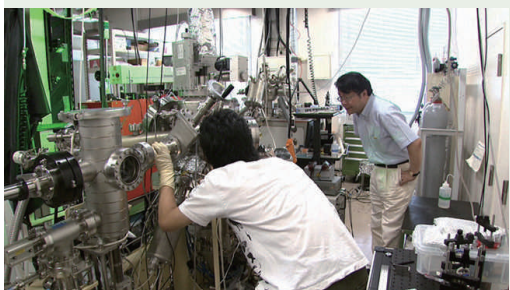


图4 西野秀雄和学生在实验室工作(来自 www.asianscientist.com)

(图2)。新的超导材料临界温度高达26 K,这实在是令人振奋的消息!临界温度在20 K以上的超导体非常稀少,也有科学家就此称它们为“高温超导体”,绝对是费米海中的一条大鱼。发现这个新型超导体的科学家,大名叫做西野秀雄(Hideo Hosono),来自东京工业大学(图3)。这个名字,不禁令人联想到风靡世界的日本漫画哆啦A梦里的主角野比大雄,一个随时可以拥有未来设备的平常人家小孩,看似平凡却又不寻常。漫画里的大雄或许有点可爱加懒惰,也是执着充满梦想的。正是如此,现实世界里西野秀雄的成功,就来自于他的执着和认真——钓大鱼必备精神。

西野秀雄能够做成“超导界的姜太公”,绝非偶然!历史上,许多发现新超导体体系的科学家并不是长期从事超导领域研究的。西野秀雄在发现这个新系列超导材料之前,他早已是日本科学界鼎鼎大名的材

料科学家了,他们研究组的目标,是寻找透明导体。一般来说,许多透明材料都是绝缘体,比如常见的玻璃、金刚石、塑料、氧化铝等。如果能找到可导电的透明玻璃,各种透明材料都可以摇身一变成为显示器,科幻世界里的透明玻璃平板电脑就会成为现实。头上戴的眼镜,只要一摁开关,就可以开启谷歌地图模式,直接搜索街上你感兴趣的地方。在飞驰的地铁列车上看报纸无聊吧?轻轻触摸玻璃窗户,就可以欣赏到最新电影大片或者虚拟美丽风景。梦想总是美好的,实现起来却十分艰辛,西野秀雄的研究小组奋斗了数年,终于找到一种可行的途径——想办法部分移除层状氧化物材料中的氧原子,就可以获得透明度较高的导体(图4)。为此,西野带领他的团队开始搜索各种具有层状结构的氧化物材料。2000年,他们合成了LaOCuS体系,并把它进一步做成了透明的半导体材料^[4]。随后,从2000年到2006年,他们先后合成了LnOCuS、LnOCuSe、LaOMnP等材料^[5],主要研究它们的透明度和导电性,甚至还申请了专利^[6]。费米海中垂钓六余年,新时代“大雄”终于在2006年得到了意外的收获——LaOFeP体系存在很好的金属导电性,而且电阻测量表明这类材料具有3 K左右的超导电性!为了进一步移除其中的氧,他们想到用F元素替代O元素,发现超导的临界温度获得了提升^[7]!作为一名材料学家,西野秀雄深知钓鱼要诀,没有轻易地放过这条小鱼,而是坚信类似的大鱼一定还会有的。他也

没有执拗地去把这类FeP材料搞成透明化,而是顺其自然去探索可能的超导电性。果不其然,两年后的2008年,他们又发现了LaONiP体系同样具有超导电性^[8],紧接着2008年2月23日,正式报道了一类新型超导材料——LaOFeAs体系^[3]。LaOFeAs本身并不超导,根据前面的经验,经过F替代掺杂引入电子后,该材料超导临界温度达到了26 K,实现了超导探索的新跨越。借助哆啦A梦的神器,西野秀雄在多年的费米海钓鱼征途中,终于钓上来一条“大铁鱼”,他将其称为“铁基层状超导体”,后简称为“铁基超导体”。

同一片海域,同一种梦想。有成功的姜太公,就有失败的无名叟。让时光机把我们带到许久以前的1974年,那个年代还没有铜氧化物高温超导体,也没有重费米子超导体或有机超导体。距离1972年BCS理论获得诺贝尔奖刚刚过去两年,超导研究正处于低迷状态,大家既没有兴趣也没有动力去探索新的超导材料——因为理论已经建立并被广泛接受了,何必费心费力去证明一个理论是多么地正确呢?令所有人都意想不到的,就在这个风平浪静时期,一颗代表新型超导材料的鱼卵,已悄然在费米海中孕育着。德国化学家W. Jeitschko和他的研究团队从1974年开始发现一类新材料,其晶体结构非常简洁——用两个变量参数就可以描述的一种四方结构,起初他们称之为“填充的”PbFCl结构,后来改叫做ZrCuSiAs结构^[9]。这类材料的元素配比很简单,就是四个一:“1111”,代表性的有LaOAgS、LaOCuS、BiOCuSe、ThCuPO、ThCuAsO、UCuPO等等^[10]。20年后,他们依然在这类结构材料

中发现了许多新的家族成员。化学家做研究的思路很简洁，就是不断合成新结构的材料，测定其结构和基本性质，证明这类新材料的存在。Jeitschko 教授也不外乎如此，他们在 1995 年大量合成了许多具有 1111 结构的新材料，如 LnOFeP 、 LnORuP 、 LnOCOP 等，其中 Ln 代表镧系稀土元素，可以是 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd 等，此外他们还费心尽力测定了这些材料的晶体结构和原子位置，说明这类材料的普遍性^[11]。5 年后的 2000 年，Jeitschko 研究团队再次合成了 LnOFeAs 体系材料，其实无非就是把磷元素换成了砷元素，说明 1111 的结构在 FeAs 系统中依然可以稳定地存在^[12]。原来，Jeitschko 等人早就找到了 LaOFeAs !

不识此鱼真面目，只缘身非物理家。或许真的是因为 Jeitschko 教授主要从事材料化学研究，并没有思考测量这个体系的电阻，否则，具有 ZrCuSiAs 结构的氧化物半导体甚至是氧化物超导体，早就被发现了！据说，他们研究组的某研究生其实测量过 LaOFeP 的电阻，并认为存在超导电性的可能，只是临界温度太低，或数据太糟糕，没有正式发表，而是扔进了毕业论文里去就再也没去管它。一条大鱼，就此悄悄溜走，不无遗憾。而同样身为材料学家的西野秀雄就是多了一份信念和执着，在注意到 Jeitschko 等人的研究工作之后，毅然坚持继续做这个材料体系的探索研究，哪怕超导并非他研究的初衷，哪怕要冒险把磷替换成有毒的砷，也勇敢地走出了下一步，并获得了成功！

为什么铁基超导体没有被长期从事超导研究的科学家们最先找到？这也与科学家的“执念”有关系。大部分情况下，铁元素对超导

并不友好。特别是在一些金属或合金类超导体中，铁元素的引入往往意味着磁性的出现，对超导是起到破坏作用的。所以，很多时候，超导研究者都潜意识地认为不要碰铁，似乎只有坏处。其实，也有意外的时候。尽管铁的化合物如氧化铁、硫化铁等都具有磁性，铁的混合物如钢也是具有磁性的，但是纯铁是可以没有磁性的！一般来说，纯度极高的铁是软磁体，它会被外磁场磁化，但撤离外场后磁性很容易就会消失。在高压下，铁完全可以是无磁性的。直到 2001 年，日本大阪大学的 Shimizu 等科学家才发现高压下的纯铁也是超导的！只是临界温度很低，最高只有 2 K 左右(图 5)^[13]。这至少说明，铁对超导，并非是水火不相容的！非常有趣的是，超导不仅和铁可以相容，而且含铁的超导体，实际上在 2008 年之前就早已被发现，而且有很多种！如铁的二元合金材料 U_6Fe 、 Fe_3Re_2 、 Fe_3Th_7 等，铁的一些化合物如 $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{Si}_5$ 和 $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ 等^[14]。之所以没被人注意，是因为它们的超导临界温度特别低，都小于 10 K(图 6)。话说年年月月都有超导新材料涌现，这么低温度的合金超导体，大抵被遗忘的可能性更大。其中 $\text{YFe}_4\text{P}_{12}$ 的临界温度达到了 7 K^[15]，正是给西野秀雄小组发现铁磷化合物材料超导电性启发的材料之一。所以，非常有趣的是，细究下来，“铁基”超导体貌似早在 1958 年就被发现了，只

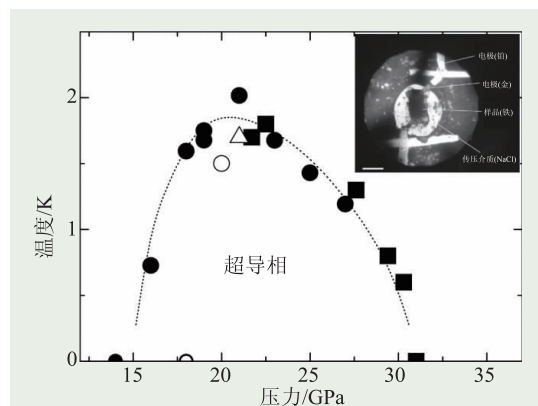


图 5 纯铁在高压下的超导(来自 www.nature.com)

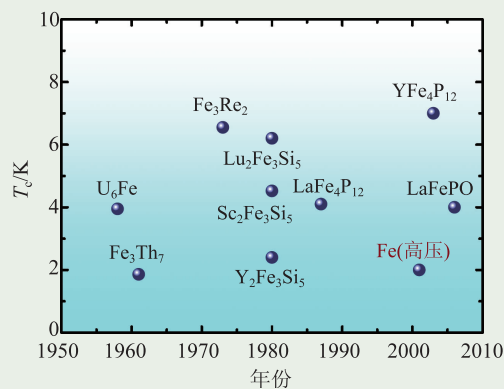


图 6 2008 年之前发现的“铁基”超导体

是几乎无人问津而已。更有趣的是，一系列具有铁砷层状结构的材料在 2008 年之前就已经被发现，包括 LiFeAs (1968 年)、 EuFe_2As_2 (1978 年)、 KFe_2As_2 (1981 年)、 RbFe_2As_2 (1984 年)、 CsFe_2As_2 (1992 年)等^[16, 17]，然而就是没有人意图去测量这类材料的电阻，其实它们全是铁基超导体^[18-25]！其中 KFe_2As_2 的临界温度为 3.8 K^[23]， LiFeAs 的临界温度为 18 K^[18]，在 2008 年受到西野秀雄等人工作的提示，这些隐藏的铁基超导体一下子就被重新挖掘了出来(图 7)。

如果说德国人的三十年如一日闷头苦练铁基化合物错失超导的发现，日本人的勤奋执着外加敏锐的直觉带来了运气，那么中国人在面对铁基超导袭来的时候，却也是遗憾与兴奋并存。在具有 ZrCuSiAs 结构的材料中探索超导电性，并不是日

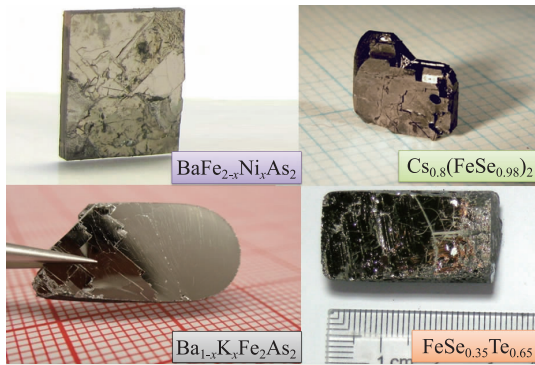


图7 铁基超导晶体(来自中国科学院物理研究所、美国阿莫斯实验室、瑞士保罗谢勒研究所等)

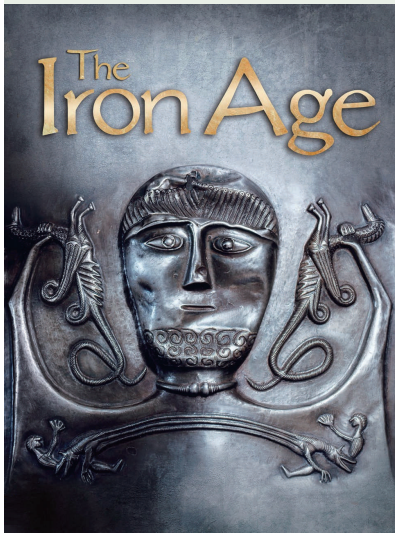


图8 铁器时代(来自 usborne.com)

本科学家的独创发明^[9, 10]。事实上,不少长期从事超导材料探索的科学家都大抵有些共识,其中一条就是:具有四方结构的准二维层状化合物就可能出现较高临界温度的超导电性。所谓ZrCuSiAs结构的1111体系材料也正是具有这个典型的特征,具有高温超导电性,也就不奇怪了。中国的赵忠贤研究团队早在1994年就研究过LaOCuSe材料^[26],和西野秀雄小组最初研究的LaOCuS如出一辙,只是他们当时并未在该类材料中找到超导电性,也不够大胆突破思维把铜换成铁,而西野秀雄团队则因为寻找导电氧化物歪打正着找到了超导。德国C. Geibel和F. Steglich研究组,作为重费米子超导材料的第一发现人,也曾经研究过CeRuPO、CeFePO等材料^[27],同属“1111”体系,不过他们更加关注其重费米子物性,而忽略了可能的超导电性。在2006年发现LaOFeP中存在3 K

左右的超导电性之后,中国的一批年轻科学家也曾摩拳擦掌在努力尝试。问题在于,这类材料需要在严格气氛保护的手套箱中配制,然后在密封状态下合成,存在许多困难。中国的大部分超导实验室因为长期从事不需要气氛保护的铜氧化物超导材料研究,而不具备合适的实验条件,要建立相关实验条件,难免耽误不少时间。已经拥有实验条件的实验室,又希望能够获得高质量的单晶样品,来做更精细的物性测量和机理研究,却没想到遇到了更多的困难。总之,中国科学家在2006年到2008年间铁基超导不被人注意的阶段,做了许多努力和尝试,却仍然在首场竞赛中落后于日本科学家,遗憾与教训并存。

铁基超导材料的发现,开启了超导研究历史的一个崭新的时代“铁器时代”(图8)。超导研究从“铜器时代”跨越到“铁器时代”花了20余年,终于找到了另一大类可以参照研究的高温超导体体系,在铜氧化物超导研究中累积的种种困惑,或许能够在此找到答案^[28]。

参考文献

- [1] Canfield P C. Nat. Phys., 2008, 4: 167
- [2] Nagamatsu J *et al.* Nature, 2001, 410: 63
- [3] Kamihara Y *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 3296
- [4] Ueda K *et al.* Phys. Rev. B, 2004, 69: 155305
- [5] Hiramatsu H *et al.* Appl. Phys. Lett., 2003, 82: 1048
- [6] Hosono H *et al.* European Patent Application, 2006, EP1868215
- [7] Kamihara Y *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 10012
- [8] Watanabe T *et al.* Inorg. Chem., 2007, 46: 7719
- [9] Pottgen R, Johrendt D Z. Naturforsch., 2008, 63b: 1135
- [10] Muir S, Subramanian M A. Prog. Solid State Chem., 2012, 40: 41
- [11] Zimmer B I *et al.* J. Alloys Compd., 1995, 229: 238
- [12] Quebe P *et al.* J. Alloys Compd., 2000, 302: 72
- [13] Shimizu K *et al.* Nature, 2011, 412: 316
- [14] Meisner G P. Phys. B and C, 1981, 108: 763
- [15] Shirovani I *et al.* J. Phys.: Condens. Matter, 2003, 15: S2201
- [16] Juza Von R, Langer K Z. Anorg. Allg. Chem., 1968, 361: 58
- [17] Wenz P, Schuster H U. Z. Naturforsch. B, 1984, 39: 1816
- [18] Wang X C *et al.* Solid State Commun., 2008, 148: 538
- [19] Tapp J H *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 060505
- [20] Deng Z *et al.* EPL, 2009, 87: 3704
- [21] Rotter M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 107006
- [22] Bukowski Z *et al.* Physica C, 2010, 470: S328
- [23] Sasmal K *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 107007
- [24] Krzton-Maziopa A *et al.* J. Phys.: Condens. Matter, 2011, 23: 052203
- [25] Cho K *et al.* Science Advances, 2016, 2(9): e1600807
- [26] Zhu W J *et al.* Materials Research Bulletin, 1994, 29: 143
- [27] Krellner C *et al.* Phys. Rev. B, 2007, 76: 104418
- [28] 罗会仟. 物理, 2014, 43(07): 430