

# 超导“小时代”之二十九 高温超导新通路

罗会仟<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2018-03-04收到

<sup>†</sup> email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20180310

天下同归而殊途，一致而百虑。

——《周易·系辞下》

2008年，对于绝大多数中国人而言，是不平凡的一年。年初南方遭遇罕见雪灾，5月12日四川汶川大地震，8月8日北京奥运会开幕，9月25日“神舟七号”飞船实现首次太空行走。2008年，对于许多中国物理学家而言，更是不平凡的一年，因为这一年里，铁基高温超导

体，被正式宣布发现，高温超导从此打开一条新通路(图1)。

2008年3月1日—5日，中国高等科学技术和中国科学院物理研究所、超导国家重点实验室、北京大学物理学院、清华大学高等研究中心联合举办了一场题为“高温超导机制研究态势评估研讨会”的学术会议，会议地点在中科院物理所的D楼212会议室。会议的主旨是：“邀请实验方面和理论方面第一线的专家作综述介绍，企图从全局的视角回顾高温超导二十多年来研究取得共识的主要结果和分歧的要点，以及有影响的理论模型可解决和无力解决的方面。从而明确进一步努力的方向并激发起对高温超导研究新的热情和动力。”当时面临的情境是，20余年来，铜氧化物高温超导研究已经陷入困境，学科研究陷入迷惘，不少科学家已纷纷转向其他方向。此次会议邀请了国内顶尖的超导研究专家，商议中国的高温超导研究在这种大环境下何去何从。如何寻找突破

点，前方路在何方，未来是否还值得期待……会议讨论非常热烈，然而基调却有着些许悲观。会议讨论内容后来被整理成了一本书《铜氧化物高温超导电性实验与理论研究》，可谓是中国超导研究的一个里程碑事件<sup>[1]</sup>。

往往在你已经几乎看不到希望的时候，希望就悄然降临了。

就在“高温超导机制研究态势评估研讨会”的会场这栋楼，也就在会议进行期间，一群年轻科学家正在紧张地忙碌着。他们，正在合成并研究一种新的超导体。此时，距离2月23日日本西野秀雄宣布发现 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 材料具有26 K超导电性刚刚过去一周。就在会议结束这一天，这类新型超导材料，在中科院物理所的实验室里，被宣布成功合成。根据多年来高温超导研究的经验，中国科学家通过初步的物性表征数据，很快就判定这类材料并不像以前偶尔冒出的新超导材料那么简单。它具有层状材料结构，很高的上临界场，较低的电子型载流子浓度<sup>[2, 3]</sup>。一句话，它很像铜氧化物高温超导体！这类铁砷化物新超导体(图2)，后来被人们称之为“铁基超导体”，就是高温超导新的希望所在！

铁基超导的研究洪流，就这

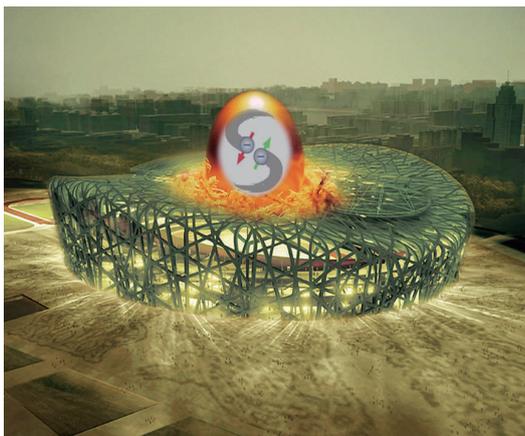


图1 铁基鸟巢金蛋里孵出超导

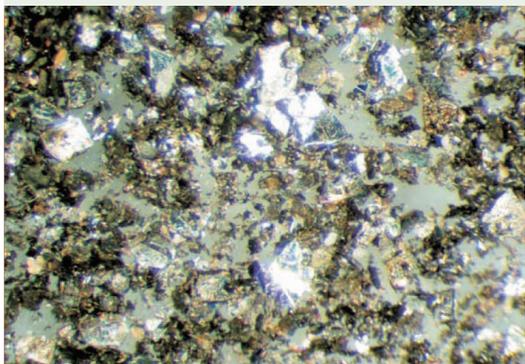


图2 铁基超导体 (来自 physicstoday.scitation.org)

样在不平凡的2008年里，拉开了帷幕。

2008年3月初，中科院物理所的闻海虎研究组和王楠林研究组率先合成了 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 材料并研究了其超导物性(注：后来化学式写成 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ，即O因电负性放在最后，下同)<sup>[2, 3]</sup>；闻海虎研究组随后合成了第一个空穴掺杂的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OFeAs}$ 超导体<sup>[4]</sup>；3月25日，中国科学技术大学陈仙辉小组宣布在 $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 获得43 K常压下超导电性<sup>[5]</sup>；3月26日，王楠林和陈根富等人宣布 $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 中存在41 K常压超导电性<sup>[6]</sup>， $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 中Ln可以是La, Ce, Nd, Eu, Gd, Tm等多种元素，其中 $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 临界温度能达到50 K<sup>[7]</sup>；3月29日，中科院物理所的赵忠贤和任治安研究组宣布在 $\text{PrO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 中发现52 K超导<sup>[8]</sup>，4月13日，又发现 $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 中55 K超导<sup>[9]</sup>，4月16日—23日，再次宣布在无氟的缺氧体系 $\text{ReFeAsO}_{1-x}$  ( $\text{Re}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Y, Dy, Tb}$ )中同样存在40 K以上超导<sup>[10, 11]</sup>；4月28日，浙江大学的许祝安研究组和曹光早研究组宣布 $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ 中56 K的超导电性<sup>[12]</sup>，随后又发现 $\text{Tb}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ 中52 K的超导<sup>[13]</sup>，11月下旬再次宣布同价掺杂的 $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ 超导体体系<sup>[14]</sup>；6月中旬，中国科大阮可青研究组认为共掺杂的 $\text{Sm}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$ 中存在57.3 K的超导电性<sup>[15]</sup>(图3)。新的超导材料在中国大地上不断涌现，几乎每周都有惊喜<sup>[16, 17]</sup>。以 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 为基础发展出了一系列铁基超导体，都具有ZrCuSiAs结构，被称为“1111”型铁基超导材料<sup>[18]</sup>。

从起初发现的26 K的 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 超导电性，到之后55 K左右

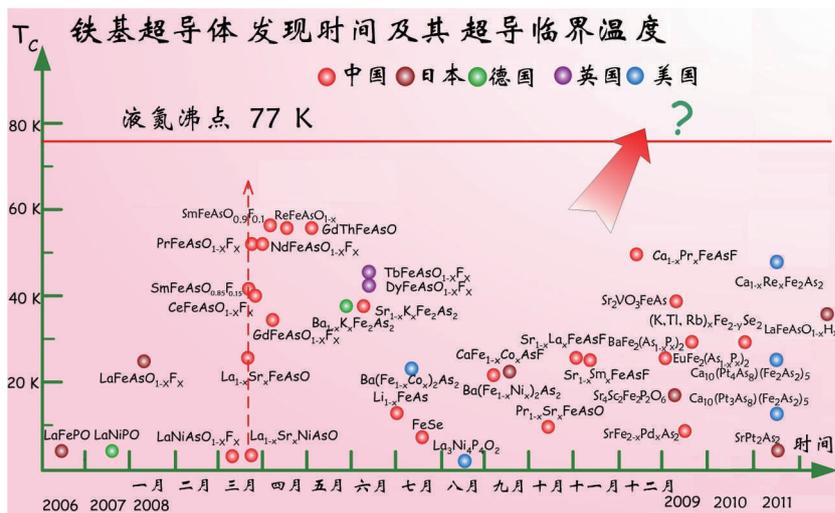


图3 铁基超导材料的发现时间及临界温度

的一系列超导电性的发现，前后不超过2个月的时间，临界温度翻了一番还多。更重要的是，如果 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 这类材料属于传统的BCS理论描述的常规超导体，那么人们将预期它会遭遇40 K的麦克米兰极限。既然它能如此轻松地突破40 K的“天花板”，必然是一个非常规超导体，而且是“高温超导体”！新的高温超导家族，在铜氧化物高温超导体研究几乎陷入绝境之际，就这样被发现了。如此振奋人心的消息来得如此之快也是超乎想象的<sup>[19]</sup>。当初第一个铜氧化物超导体Ba-La-Cu-O体系发现35 K的超导电性，到Ba-Y-Cu-O体系90 K以上的超导电性被发现，是间隔了大半年时间的，而后刷新临界温度的频率也是以月为时间单位。如今，在铁基超导体中，刷新临界温度的频率竟然以天为时间单位，而且迅速在短短的几周内，就断定其为高温超导体，中国速度令全世界刮目相看。在中国科学家不断刷新 $T_c$ 的同时，世界上的许多研究小组也把注意力转移到了铁基超导材料上来。铁基超导发现人西野秀雄的研究组一马当先，他们很快利用高压把

$\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 的超导电性提升到了43 K<sup>[20]</sup>，并在8月发现了无氧的 $\text{CaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ 和 $\text{SrFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsF}$ 超导体系<sup>[21, 22]</sup>。日本、美国、英国、德国等其他研究小组也相继发现并研究了多个“1111”型铁基超导材料<sup>[23, 24]</sup>。

为什么中国科学家能够如此迅速反应，并在短时间内推进对铁基超导材料的探索？原因有很多，特别是“高温超导机制研究态势评估研讨会”上造成的焦虑情绪不可忽略——中国科学家急迫想以自己的行动证明高温超导研究还没有走入“死胡同”。事实上，高温超导多年来的“冷板凳”造就了一群不怕苦不怕累的中国研究团队，也积累了非常丰富的超导研究经验，敏锐的辨别科技前沿能力和敢于突破的尝试勇气更是成功的要诀。正如西野秀雄注意到德国W. Jeitschko研究组在 $\text{LnOFeAs}$  ( $\text{Ln}=\text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, \dots}$ )体系的研究工作一样<sup>[25, 26]</sup>，中国科学家同样注意到西野秀雄在2006年和2008年两篇铁基超导论文中的几篇引文。既然 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 存在26 K超导，那么La换成其他稀土元素，当然也有希

望超导。只是，在铜氧化物研究的多年经验告诉我们，稀土元素替换

对临界温度几乎没有影响，例如著名的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ 体系就是如此，Y

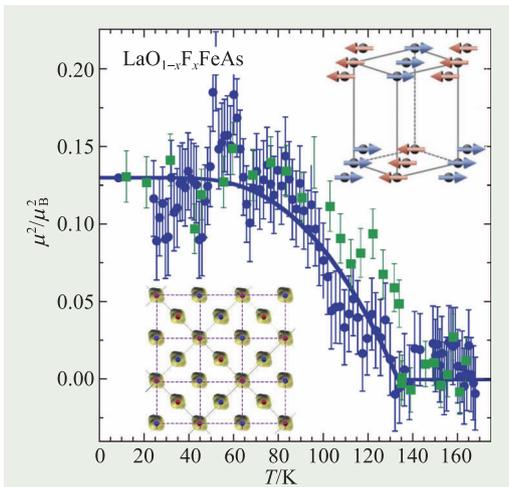


图4 铁基超导体中的磁有序和密度波结构(来自www.nature.com)

可以换做 Nd, Sm, Eu, Yb, Gd, Dy, Ho, Tm 等，最高临界温度几乎都在 90 K 以上<sup>[1]</sup>。原本中国科学家也未曾意料到这类材料能突破 40 K 的麦克米兰极限，在陈根富等人忙着合成了多个稀土化合物  $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  体系之后，还没来得及测量其超导特性，就着手生长单晶样品去了，到 3 月底才意识到竞争的激烈性，熬夜测量发现了它们几乎都有 40 K 以上的超导电性。

中国科学家在超导材料探索上率先确立了铁基超导体属于新一类高温超导家族，在其物理机制研究上同样迅速走在世界前列。具有良好科研环境的中科院物理所最大的特点就在于，随处可见大家在讨论前沿物理问题，如办公室、实验室、楼道里、食堂里、厕所里、球场上等等。据说，在一次工会

活动室的牌桌上，他们谈起新近发现的铁基超导体，王楠林提及在西野秀雄的论文里  $\text{LaOFeAs}$  电阻存在一个拐点，但并没有什么物理解释，理论家方忠立刻指出了可能是密度波有序态造成的<sup>[27]</sup>。两个研究组一拍即合，充分结合实验数据和理论计算，很快就发现这类材料具有多套费米面，因为铁原子的特殊性，极有可能存在自旋密度波序，也就是磁有序态的一种。果不其然，在美国田纳西大学的戴鹏程研究组开展的首个中子散射实验中，就成功发现了  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  中的反铁磁有序态<sup>[28]</sup> (图 4)。这意味着，铁基材料中的超导，也是来自于对反铁磁母体的载流子掺杂效应。跟铜氧化物高温超导体的物理机制极有可能是一样的！铁基高温超导体，名副其实！

中国科学家对铁基超导研究的贡献并没有止步于 2008 年的热潮，而是一直走在世界队伍的前列。除了“1111”型铁基超导材料中的多个发现之外，中国科学家还独立发现了多个铁基超导体体系，占据了目前已发现的铁基超导家族的半壁江山<sup>[29]</sup>。中国科学家最早生长了高质量的铁基超导单晶样品，对其基本物理性质开展了详细的研究，提出了多个铁基超导机理的理论，发展了铁基超导线材的制备等，这一系列的研究我们将在后面篇幅陆续介绍。

可以说，正是由于中国科学家集体的努力，铁基超导才在非常短的时间内聚焦了全世界超导研究学者的目光，并极大地推动了其研究进展。铁基超导在 2008 年被多家媒体评为世界十大科学进展之一，也被誉为超导研究领域最具可能的下一个诺贝尔奖。美国《科学》杂志



图5 铁基超导的媒体报告(来自www.sciencemag.org)



图6 杨振宁先生颁发 2009 年度“求是杰出科技成就集体奖”(来自中科院物理所)

以“新超体把中国物理学家推向世界最前沿”为题(图5),如此评价中国科学家的贡献:“中国如洪流般不断涌现的研究结果标志着在凝聚态物理领域,中国已经成为一个强国。”<sup>[30]</sup>中国铁基超导研究团队获得了2009年度“求是杰出科学成就集体奖”(王楠林、任治安、吴刚、祝熙宇、陈仙辉、陈根富、闻海虎、赵忠贤),“40K以上铁基高温超导体的发现及若干基本物理性质研究”获得2013年度国家自然科学基金一等奖(赵忠贤、陈仙辉、王楠林、闻海虎、方忠),超导材料探索的国际最高大奖马蒂亚斯奖在2015年度国际超导材料和机理大会颁发给中国科学家(赵忠贤、陈仙辉)。因为在铜氧化物和铁基高温超导体中的突出贡献,赵忠贤荣获2016年度国家最高科学技术奖,同年获最高科技奖的还有诺贝尔生理学奖得主

屠呦呦。尽管获奖名额有限,难以全部展现所有中国科学家群体在铁基超导研究中的贡献,但这一系列的奖项足以说明中国科学家的杰出成就。中国的超导研究,在铁基超导的推动下,走在了世界领跑行列里(图6,图7)。

美国《科学》和《今日物理》等杂志特别提到,铁基超导的研究加速了高温超导机理的解决进程,使得人们完全有理由相信在不久的将来,室温超导可以被实现并被广泛应用。随着越来越多的中国科学家引领世界超导前沿,中国人在国际超导舞台上的角色也越来越重要。2008年第一场铁基超导的国际

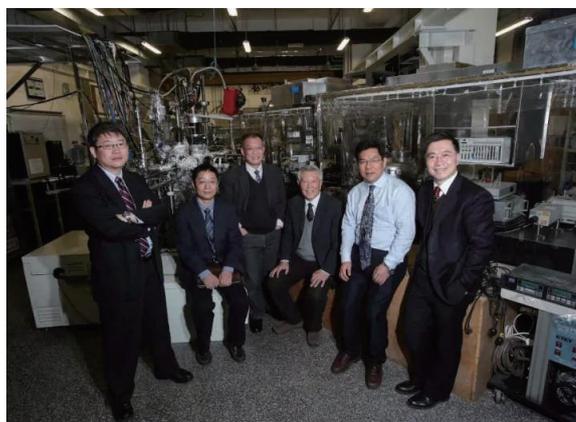


图7 中国铁基超导研究团队(来自中科院物理所)

研讨会在中科院物理所举行,国际顶级的超导研究学者展开了热烈的讨论。十年后的2018年,代表超导研究最高水平的第12届国际超导材料与机理大会将在北京召开,中国科学家不仅是主角而且是组织者。相信在未来,中国的超导之路,将走得更远更广!

## 参考文献

- [1] 韩汝珊,闻海虎,向涛. 铜氧化物高温超导电性实验与理论研究. 北京:科学出版社,2009
- [2] Chen G F *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101:057007
- [3] Zhu X Y *et al.* Supercond. Sci. Tech., 2008, 21(10):105001
- [4] Wen H H *et al.* Europhys. Lett., 2008, 82(1):17009
- [5] Chen X H *et al.* Nature, 2008, 453(7193):761
- [6] Chen G F *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 100(24):247002
- [7] Chen G F *et al.* Chin. Phys. Lett., 2008, 25(6):2235
- [8] Ren Z A *et al.* Mater. Res. Innov., 2008, 12(3):105
- [9] Ren Z A *et al.* Chin. Phys. Lett., 2008, 25(6):2215
- [10] Ren Z A *et al.* Europhys. Lett., 2008, 83(1):17002
- [11] Yang J *et al.* New J. Phys., 2008, 11:025005
- [12] Wang C *et al.* Europhys. Lett., 2008, 83(6):67006
- [13] Li L J *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78(13):132506
- [14] Wang C *et al.* Europhys. Lett., 2009, 86:47002
- [15] Wei Z *et al.* J. Supercond. Nov. Magn., 2008, 21(4):213
- [16] 马廷灿,万勇,姜山. 科学通报, 2009, 54(5):557
- [17] Wen H H. Adv. Mater., 2008, 20:3764
- [18] Stewart G R, Rev. Mod. Phys., 2011, 83:1589
- [19] 罗会仟. 物理, 2014, 43(07):430
- [20] Takahashi T *et al.* Nature, 2008, 453(7193):376
- [21] Matsuishi S *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 130(44):14428
- [22] Matsuishi S *et al.* New J. Phys., 2009, 11:025012
- [23] Sefat A S *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 77(17):174503
- [24] Bos J W *et al.* Chem. Commun., 2008, 31:3634
- [25] Quebe P *et al.* J. Alloys Compd., 2000, 302:72
- [26] Zimmer B I *et al.* J. Alloys Compd., 1995, 229:238
- [27] Dong J *et al.* Europhys. Lett., 2008, 83(2):27006
- [28] de la Cruz C *et al.* Nature, 2008, 453(7197):899
- [29] Chen X H *et al.* Nat. Sci. Rev., 2014, 1:371
- [30] Cho A. Science, 2008, 320(5875):432