

# 超导“小时代”之三十三

## 铜铁邻家亲

罗会仟<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2018-07-01 收到

<sup>†</sup> email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20180708

岂不闻远亲呵不似我近邻，我怎敢做的个有口偏无信。

——元·秦简夫《东堂老》

超导的研究历程，特别是超导材料的探索之路，总是充满坎坷和惊喜。1986年，铜氧化物高温超导的发现，距离1911年发现的第一个超导体——金属汞已经整整75年，此前大家为麦克米兰极限的存在而充满悲观。2008年，铁基超导的出现，是铜氧化物高温超导研究步入的第22个年头。此刻，高温超导的研究已陷入一片迷惘和不知所措，BCS理论在铜氧化物、重费米子、有机超导等非常规超导材料中失效，且高温超导伴随的物理现象又极其复杂多变难以理解，加上天生的易脆和高度各向异性等多种应用短板。正在物理学家为要不要放弃高温超导研究而重度纠结的时候，铁基超导的出现，恰到好处地点亮了前所未有的新希望之光<sup>[1]</sup>。作为新一代高温超导家族，铁基超导材料为高温超导的研究开辟了许多新通路，铜氧化物材料研究积累的大量困惑将可以在这个“高温二代”中加以检验、澄清甚至是完全解答。高温超导机理，乃至非常规超导机理，有望在铁基超导研究中最终取得突破<sup>[2]</sup>。

虽然铁基超导的发现要比铜氧化物超导材料晚了不少年，但是，铁基超导却恰如其分地，如同在超导机理已知的BCS常规金属合金超

导体，和超导机理充满争议的铜氧化物超导体之间，建立了一座坚实的铁基钢架桥，让高温超导机理研究变得“有路可循”（图1）。整体来说，一方面是因为铁基超导的临界温度（常压和高压下块体最高均可达55 K）居于常规超导（最高40 K）和铜基高温超导（常压下最高134 K，高压下最高165 K）之间，另一方面是因为铁基超导材料的结构和物性既像常规金属超导体也像铜氧化物超导体。例如，铁基超导材料母体天生就是金属导体，结构上多为正交相，结构单元以铁砷或铁硒面为主，可以通过掺杂来实现超导等<sup>[3]</sup>。

在这一节，我们将着重对比铁基和铜基两大高温超导家族的异同，部分内容在前面已经出现，此节将较简略地加以介绍。

**结构与费米面。**对于大部分金属合金超导体来说，其结构普遍为立方结构（体心或面心立方），电子浓度相对较高。在铜氧化物中，晶体结构往往是非常典型的准二维层状结构，即Cu-O平面和其他氧化物层的堆叠构成，前者通常称为“导电层”，后者则称为“载流子库层”。顾名思义，就是Cu-O面负责超导电子传输导电，而其夹心部分则负责提供尽可能多的载流子<sup>[4]</sup>。铁基超导体同样是层状结构，以Fe-As或Fe-Se层（以下简称Fe-As层）为基本单元，导电层也主要发生在这个面。区别在于，Cu-O面往往是比较平整的（ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 除外），但是Fe-As层同时考虑Fe和As的话则是起伏不平的。铜氧化物的载流子可以来自载流子库，也可以来自

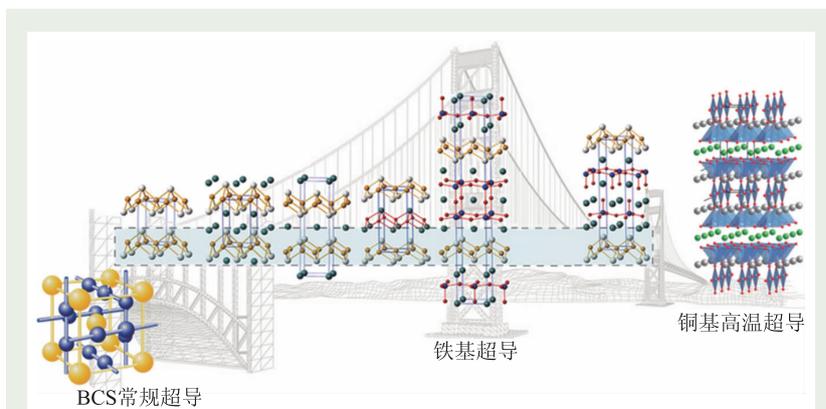


图1 铁基超导是连接BCS常规超导和铜基高温超导的桥梁

Cu-O面的氧空位；铁基超导体中引入载流子同样可以在Fe-As面内和面外实现。因为As原子的存在，Fe-As-Fe这类间接相互作用也就显得重要起来。研究发现，As-Fe-As的键角对 $T_c$ 的影响非常大<sup>[2, 5]</sup>，似乎只有在FeAs<sub>4</sub>为完美正四面体时才具备最高的 $T_c$ 。对应地，铜氧化物中则是Cu-O面的层数越多， $T_c$ 越高（仅在三层以内适用）。虽然Cu和Fe同属于3d过渡金属，但是铜基和铁基超导体的费米面则从单带变成了多带。铁基超导体的多重费米面，意味着多电子轨道和多能带的参与对超导或许是有利的。从这个意义上来说，铁基超导最接近的常规超导体应该是MgB<sub>2</sub>——一个同样具有层状结构和多重费米面的超导材料，临界温度非常接近40 K(图2)<sup>[6]</sup>。

电子态与相图。铜基高温超导

最令人抓狂的特点之一就是它具有非常复杂的电子态相图，随着空穴或电子载流子的引入，存在反铁磁、自旋玻璃、电荷密度波、自旋密度波、赝能隙、超导态等多种电子态，相互之间还存在共存和竞争的关系，要理顺都非常困难。如果我们大刀阔斧地把这张复杂的相图加以简化，最终留下最显著的三个特征：反铁磁、赝能隙和超导(图3)。掺杂的意义在于抑制长程的反铁磁有序态，从而催生超导态的出现，同时不可避免地在超导和反铁磁相变温度之上就出现一个赝能隙态。同样地，我们也可以简化铁基超导体的相图，它将包括三个基本单元：反铁磁、电子向列相和超导(图3)<sup>[7]</sup>。这与铜氧化物存在惊人的类似，同样是掺杂抑制反铁磁而诱发超导，且在相变温度之上就存在

电子态奇异状态——电子向列相。类似于液晶材料中分子排列对称性出现无序相、向列相、近晶相、晶体相，电子向列相就是打破晶格四重对称性下出现的二重对称电子态，或者说是电子态出现了对称性破缺(图4)<sup>[8, 9]</sup>。如果说赝能隙态是铜氧化物中电子“预配对”造成的，那么铁基超导中的电子向列相就是超导和反铁磁的“预有序态”，因为后两者的对称性与向列相中电子态保持一致<sup>[10]</sup>。铁基超导与铜氧化物的电子态也存在一些差异：铜氧化物中电子掺杂和空穴掺杂的母体实际上结构略有区别，严格上来说它们无法算是同一个“母体”(注意中空穴和电子掺杂两侧对应母体反铁磁温度并不相同)；铁基超导则完全可以从同一个母体出发，在不同原子位置掺杂来引入空穴或电子载流子。铜基的母体为反铁磁莫特绝缘体，铁基的母体则为反铁磁坏金属。铜基中赝能隙之下往往出现强烈的超导涨落和各种复杂电荷有序态(包括电子向列相、电荷密度波等)，铁基中的电子向列相则较为纯粹，超导涨落区间也相对要小得多。令人郁闷的是，铜基和铁基高温超导体中的反铁磁、超导态、赝能隙和向列相，其微观起源问题都没有得到完全理解<sup>[2, 7]</sup>。

磁性自旋涨落。既然铜基和铁基超导电性都起源于对反铁磁母体的掺杂，而且超导往往出现在反铁磁被部分甚至全部抑制之后，那么磁性物理(包括磁结构和磁激发)的研究，对理解高温超导微观机理就至关重要了。事实上，不仅是高温超导体，对于重费米子超导体和有机超导体等非常规超导材料而言，都有类似的电子态相图，说明磁性相互作用具有非常重要的角

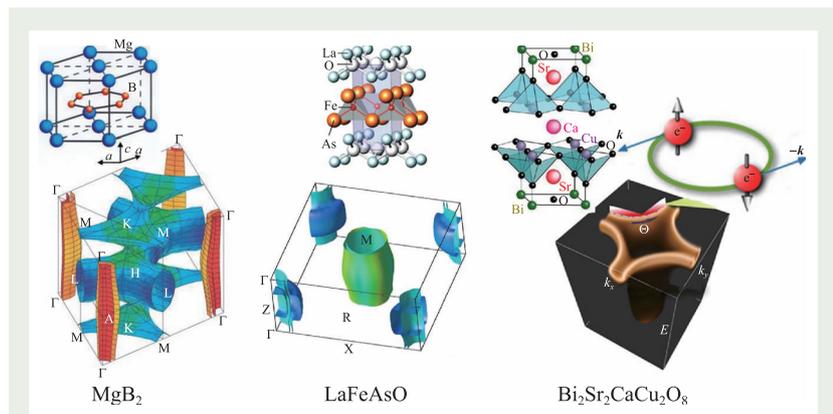


图2 三大超导家族的典型结构和费米面对比

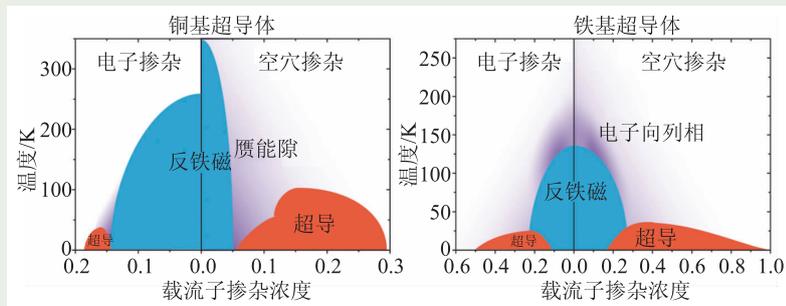


图3 铜基和铁基超导的“最简相图”对比<sup>[7]</sup>

色。回顾常规金属合金超导体中的BCS微观理论, 就可以发现, 其实之前仅仅考虑了电荷相互作用——带负电的电子和带正电的离子实之间的库仑相互作用, 使得两个电子之间通过交换虚声子而发生配对。到了高温超导, 自旋已经成为不得不考虑的一个重要因素, 电荷+自旋的超导配对机理问题也就变得异常复杂起来。对于铜基超导体母体, 其反铁磁结构为“奈尔型”, 即Cu的四方格子上只要相邻的两个磁矩都是反平行的。对于铁基超导体母体, 其反铁磁结构多为“共线性”, 即沿 $a$ 方向为反铁磁的反平行排列, 但是沿着 $90^\circ$ 的另一个 $b$ 方向则是铁磁的平行排列, 反铁磁态下磁结构和晶体结构都是面内二重对称的。注意铁砷基超导材料和铁硒基超导材料的磁结构也存在区别, 后者可以是“双共线型”、“块状反铁磁型”、“准一维自旋梯型”等特殊结构。反铁磁长程有序结构的存, 意味着强烈的磁性相互作用, 它也会在动力学上呈现很强的磁激发(自旋涨落), 其激发能量尺度大约在200 meV左右, 铜基和铁基两者的母体磁激发(即自旋波)无论是强度还是色散关系都非常相近(图5)<sup>[11]</sup>。

高温超导体中磁性与超导的密切关系, 不仅体现在静态的相图中反铁磁序和超导态之间的共存和竞争, 还体现在动态的磁激发中对超导态的响应。主要包括两个方面, 一是进入超导态之后因为超导能隙的形成, 费米面附近的电子态密度丢失, 磁激发在低能段也会消失, 形成所谓“自旋能隙”; 二是进入超导态之后, 在某个能量附近的磁激发会得以增强, 其温度响应关系就像一个超导序参量, 这个现象称之为“自旋共振”。自旋共振其实就是

超导体中库珀电子对的一种集体激发模式——当其中一个电子自旋发生翻转时, 与其配对的电子也会发生反应, 而量子相干凝聚的电子对群体也会随之一起响应, 形成电子一空穴对的一种激发态, 也即自旋态发生了共振<sup>[12]</sup>。非常令人惊奇的是, 对于铜氧化物来说, 几乎所有的超导体都存在自旋共振现象, 而且共振的中心能量与 $T_c$ 成一个5倍左右的线性正比关系, 这个关系在铁基超导体中仍然成立<sup>[13, 14]</sup>。不仅如此, 考虑到某些材料可能具有多个共振模式和超导能隙, 可以发现自旋共振能量也和超导能隙成线性正比, 比例系数为0.64(图6)<sup>[15]</sup>。可以说, 自旋共振是高温超导体乃至几乎所有非常规超导体的“磁性指纹”, 是磁性参与超导电性过程的最为有力的证据。因

为共振能量低于超导能隙, 所以共振就是超导态下能量尺度以内的一种行为。而且, 对于双层的铜氧化物材料( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 等)来说, 自旋共振会存在强烈的垂直Cu-O面 $c$ 方向调制, 发生两类“奇”“偶”调制模<sup>[16]</sup>。同样的现象最近刚刚在铁基超导体中被观测到, 说明两者存在共同的起源(图7)<sup>[17]</sup>。即使进入超导态, 长程的反铁磁序消失了, 仍然存在很强的自旋涨落, 导电层间存在较强磁性耦合相互作用, 这或许就是高温超导

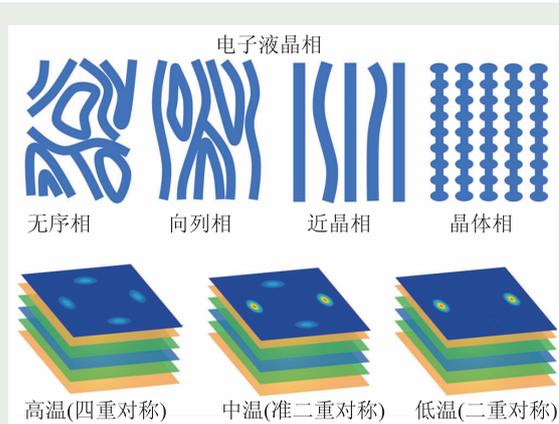


图4 高温超导体中的“电子液晶相”(上)及其对称性(下)(来自 phys.org)<sup>[8-10]</sup>

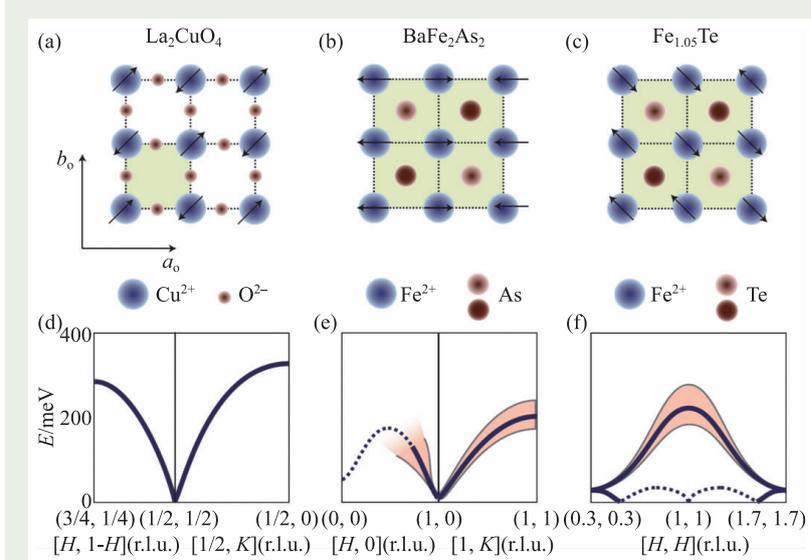


图5 铜基和铁基超导母体材料磁结构和磁激发谱对比<sup>[11]</sup>

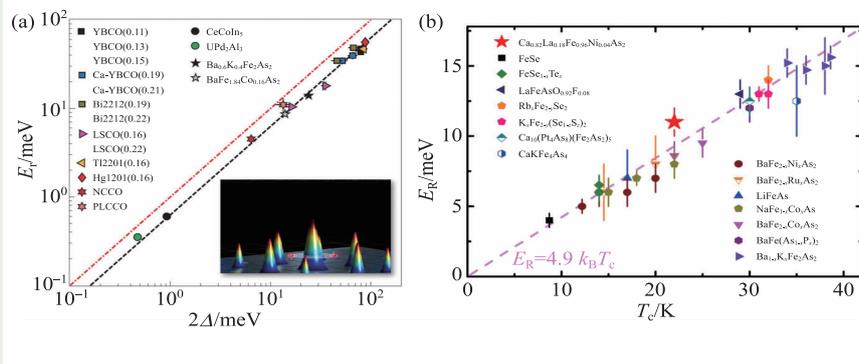


图6 非常规超导体中的自旋共振能与超导能隙和临界温度的线性标度关系<sup>[14, 15]</sup>

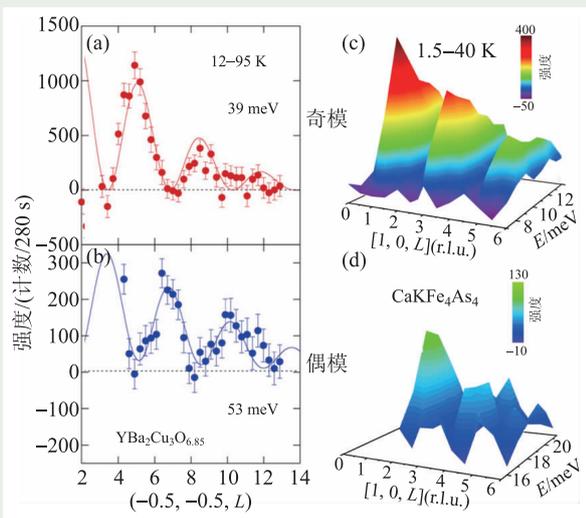


图7 铜基和铁基超导体中自旋共振的“奇”“偶”调制模<sup>[16, 17]</sup>

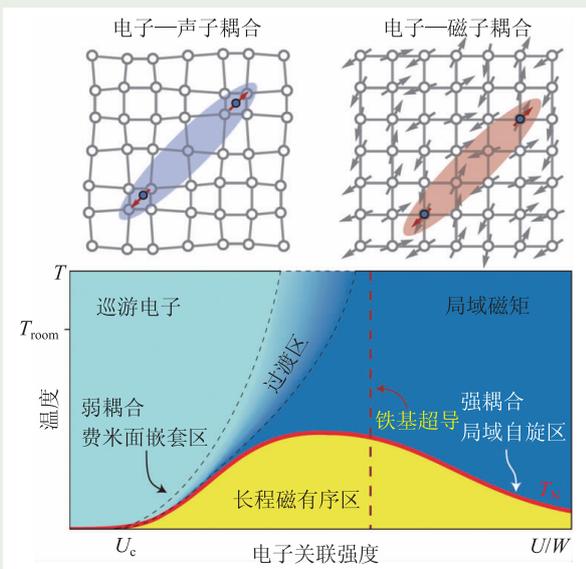


图8 (上)不同的超导电子配对“胶水”;(下)铁基超导处于巡游电子与局域磁矩过渡区<sup>[11, 18]</sup>

会形成反向排列的反铁磁态。假如挪动一个电子/空穴的位置，那么自旋和电荷是一起挪走的，相邻的两个位置就突然变成了同向排列的铁磁态，它将不得不尝试恢复反铁磁的状态——结果就是自旋磁矩发生翻转，诱发出一串自旋链条的“涟漪”——自旋涨落。因为自旋关联效应是非常强烈且长程的，结果就是“牵一发而动全身”，几乎材料中所有的电

子磁矩都会为之动荡。此时，我们就称之为“强关联效应”，本质在于电子的势能远大于其动能<sup>[18]</sup>。因为强关联效应的存在，我们不能再像传统的金属材料那样把电子看做“近自由”的，而是必须考虑集体效应，研究对象从1，一下子就涨到了 $10^{23}$ (阿伏伽德罗常数)个，理论就此崩溃了。铜基超导体中的电子关联效应是非常之强的，导致高温超导微观机理迟迟得不到解决。而对于铁基超导体而言，这种关联效应则要弱得多，但比传统金属材料要强。如此中度关联的铁基超导体，对微观机理的研究来说是非常有利的，也是“桥梁”作用的重要体现之一<sup>[11]</sup>。不过，不能高兴太早，因为铁基超导“中不溜秋”的特点，它也具有两面性——基于费米面附近的巡游电子和基于铁的局域磁矩同时对超导和磁性有贡献，两者很难区分你我，这又给铁基超导研究带来了新的烦恼<sup>[3, 11, 19]</sup>。

总结来说，铁基超导体和铜基超导体两者之间存在多种类似性，但又有明显的差异性。虽然铁基超导的临界温度远不如铜基超导的最高临界温度，但是它的发现有着非凡的意义。具有多个体系结构的铁基超导材料可以作为一面多变的镜

子,把之前铜基超导乃至所有非常规超导研究中的混乱不堪分辨清楚,哪个是特例,哪个是普遍规律,哪个与超导机制直接相关,都在镜面下无所遁形<sup>[20]</sup>。相比而言,

电子关联强度非常强的铜氧化物超导体对理论挑战巨大,临界温度非常之低的重费米子超导体对实验测量挑战巨大,化学性质不太稳定的有机超导体对样品制备挑战巨

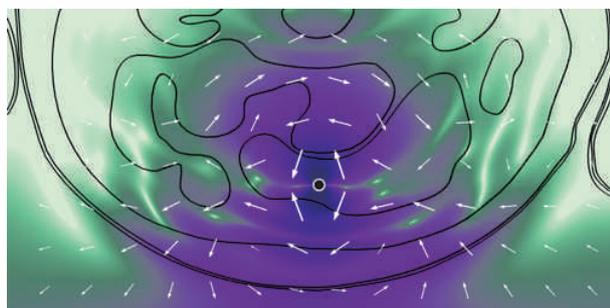
大,这些问题到了铁基超导体里都自然迎刃而解。经过数年的铁基超导基础研究,必将极大助力高温超导或非常规超导微观机理的解决!

## 参考文献

- [1] Aoki H, Hosono H. *Physics World*, 2015, 28(2):31
- [2] Chen X H *et al.* *Nat. Sci. Rev.*, 2014, 1: 371
- [3] Si Q *et al.* *Nature Rev. Mater.*, 2016, 1: 16017
- [4] 张裕恒. 超导物理. 合肥:中国科学技术大学出版社,2009
- [5] Okabe H *et al.* *Phys. Rev. B*, 2010, 81: 205119
- [6] Nagamatsu J *et al.* *Nature*, 2001, 410:63
- [7] Johnson P D *et al.* *Iron-Based Superconductivity*. New York:Springer,2015
- [8] Qian Q *et al.* *Nat. Commun.*, 2017, 8: 1536
- [9] Kivelson S A *et al.* *Nature*, 1998, 393:550
- [10] <http://news.rice.edu/2014/07/31/study-finds-physical-link-to-strange-electronic-behavior/>
- [11] Dai P *et al.* *Nat. Phys.*, 2012, 8:709
- [12] Eschrig M. *Adv. Phys.*, 2006, 55:47
- [13] 戴鹏程,李世亮. *物理*, 2006, 35:837
- [14] Xie T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2018, 120: 137001
- [15] Yu G *et al.* *Nat. Phys.*, 2009, 5:873
- [16] Sidis Y *et al.* *C. R. Phys.*, 2007, 8:745
- [17] Xie T *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2018, 120: 267003
- [18] You Y Z, Weng Z Y. *arXiv*: 1311.4094
- [19] Dai P. *Rev. Mod. Phys.*, 2015, 87:855
- [20] 罗会仟. *物理*, 2014, 43(07):430

## 提高植入体内的发射体信号传输效率

一种医疗监测装置可以植入体内,记录大脑的活动或对血液进行分析,并周期性地将数据无线传输给体外的接收器。但是由于生物组织的辐射传输效率低,接收器必须放在距离装置一米以内的位置。法国



雷恩第一大学的 Denys Nikolayev 等预言,通过选择合适的频率,传输效率可以提高十倍。从而使装置的传输距离增加到原来的三倍。

研究团队建立了电磁波通过生物组织传播的模型,寻找装置的最佳运行条件。他们考虑了4种几何布局。最简单的布局是一片均匀的肌肉,发射器镶嵌在表面下某一深度处;最复杂的布局是辐射通过人体腰部,包括脂肪、胃和肾组织。

在所有布局下,他们都发现,当运行频率提高到几千兆赫兹时,发射体的辐射效率提高。高于这一频率时,效率又骤然下降。他们还观察到,在身体与空气的界面处,电磁波反射回体内,信号的大部分能量(80%—90%)被损失掉了。由植入处通过人体组织的衰减是很次要的效应。

(周书华 编译自 *Physics*, 28 February 2018)