

# 超导“小时代”之三十一 压力山大更超导

罗会仟<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2018-09-30收到

<sup>†</sup> email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20181011

有压力才会有动力，有动力才能坚持进步。

——雷锋

压力，是一种神奇的力量。科学家们认为，地球生命的起源，就极有可能来自大洋深处的高压热泉。地球的内部，滚动着高温高压的熔岩，形成的地磁场让生命免遭高能宇宙射线的危害。在材料科学中，压力是一种高效合成材料和调控其物性的重要手段。压力能够让材料发生许多神奇的变化，比如黑乎乎的一块石墨，在高温高压下，就有可能变成闪闪耀眼的金刚石。所以，钟情钻石的朋友们该醒悟

到，它和石墨同样是碳原子组成的，一点也不稀罕。如今，这种人工技术合成的钻石，足以达到11克拉以上，看上去和天然钻石差别并不大，和石墨的区别也仅仅在于“压力山大”而已(图1)。

在超导材料研究中，高压是非常重要的方法。在高压下，原材料之间互相接触紧密，化学反应速度要远远大于常压情况，极大地提高了材料制备的效率。常用的高压合成方法有很多，比如多面顶高温高压合成和高压反应釜合成等<sup>[1]</sup>。前者比较复杂，外层是个球壳，传压介质包裹着里面的八面球压砧，然后顶上六面顶压砧，再压上一个四面体的传压介质，最里面才是样品材料(图2)。如此设计的层层压力传递，最终就能在比较

狭小的空间里实现几十万个大气压(~20 GPa)。高压反应釜则比较适合液相合成，将原料放在液体中并将其高压密封，温度升高后压力会更高，有利于某些样品的生长(图2)。借助高温高压，能实现不少常压下得不到的材料。对于某些特殊材料，如一些笼状化合物，在常压下难以稳定存在或合成。包裹着甲烷等的笼状水合物，又称之为“可燃冰”，就是海洋深处高压下形成的。一些高压下合成的笼状结构超导材料，如 $\text{Ba}_8\text{Si}_4\text{d}$ 材料，临界温度约为8 K(图3)<sup>[2-3]</sup>。许多硼化物等硬度很高的材料，也需要借助高压合成来完成。

在高温超导探索中，高温高压合成同样是神兵利器。铁基超导材料在2008年初发现之后，在短短的数周之内，临界温度从26 K提升到了55 K，靠的就是高温高压合成的高效率和高质量 $\text{ReFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $\text{Re}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}\cdots$ )样品<sup>[4]</sup>。铜氧化物超导材料同样可以借助高温高压合成，例如 $\text{Ca}_2\text{CuO}_2\text{Cl}_2$ 就是一种需要高压合成的铜氧化物高温超导体，它的结构与最早发现的铜氧化物超导体 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (214结构)非常类似<sup>[5]</sup>，后者母体为 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 。最近，中国科学院物理研究所的靳常青研究组和日本东京大学的内田慎一等合作，就在高温高压下实现了

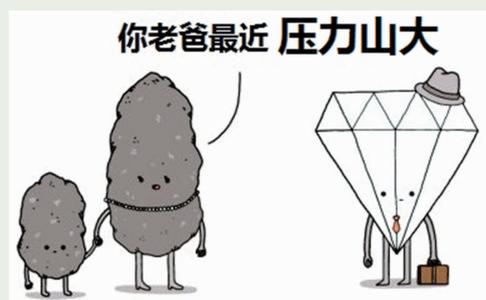


图1 “压力山大”的石墨老爸成了金刚石

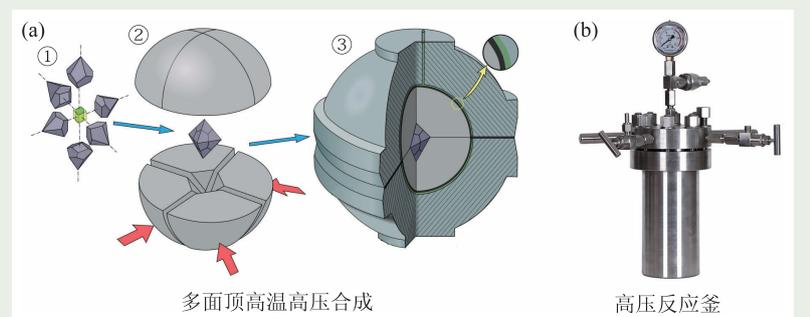


图2 高压合成装置举例(来自英文维基百科)

同样为214结构的 $\text{Ba}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ 材料，临界温度高达73 K(图4(a))<sup>[6]</sup>。这意味着高临界温度超导体，未必一定需要借助元素替代掺杂来实现。而南京大学的闻海虎研究组，则借助高温高压成功合成了一类液氮温区的铜氧化物超导体(Cu, C)  $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{11+\delta}$  ( $T_c=116$  K)<sup>[7]</sup>，并在此基础上发现了类似结构的另一类新高温超导材料  $\text{GdBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$  或  $\text{GdBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$  ( $T_c=113$  K)、 $\text{GdBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_6\text{O}_{14+\delta}$  ( $T_c=82$  K)等(图4(b))<sup>[8]</sup>。这类材料与拥有常压下最高临界温度记录的 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223体系,  $T_c=133$  K)体系具有相似的结构<sup>[9]</sup>，但并不具有毒性，且具有非常好的超导应用参数。

和高温高压合成的“先天性”高压相比，“后天性”的高压也可以调控超导材料的特征，尤其是临界温度。后期加高压的方法有很多，有类似高温高压的多面对顶压砧(~30 GPa)，也有活塞圆筒结构的高压包(~2 GPa)，还有瞬间爆炸释放的超高压(~1000 GPa)等。最常用的就是金刚石“对顶压砧”：用将两块尖端磨平的金钢石顶对顶压样品，最高静态压力可以达到数百万个大气压(~400 GPa)。有意思的是，金刚石对顶压砧靠的就是它的最强硬度，大部分用的是高温高压合成的人造金刚石，因为纯度要高且价格不太贵。利用金刚石的透光特性，可引入电磁辐射(如X射线等)来标定材料受到的实际压力，或测量材料的光谱特性(图5)。至于电学或磁学测量，则需要单独引出测量引线或外加线圈，难度也是非常大的。

对于大部分铜氧化物高温超导体而言，高压往往有利于提升 $T_c$ ，比如利用高压，Hg-1223体系的临界温度可进一步提高到164 K，是名副其

实的高温超导体<sup>[10]</sup>。于是，在角逐超导临界温度记录的征途上，高压下的物性测量，成为“锦上添花”的好办法。对于不超导的材料，压一压，也许超导了。对于已经超导的材料，压一压，也许临界温度提高了。对于高温超导体，再压一压，或许临界温度就突破纪录了。有些科学家甚至坚信：“无论任何材料，只要压力足够到位，它就会超导！”科学家们拿着压力这个工具，几乎扫遍了元素周期表，发现大量在常压下并不超导的非金属元素，在高压下是可以超导的<sup>[11]</sup>。而对于金属元素，高压下则有可能进一步提升 $T_c$ ，其中最高的是Ca单质，在216 GPa下 $T_c=29$  K(图6)<sup>[12]</sup>。

为什么高压对超导电性能够取得如此惊人的效果？原因有很多。大体认为有三点：减小材料体积同时增大了电子浓度、使材料发生了结构相变促进了新超导相的形成、

极大增强了有利于超导的某种相互作用。在高压下，气体可以压缩成液体，液体进一步压缩成固体，固体再被压缩，就可能转化为金属。理论上认为，世界上最轻的元素——氢，在足够高的压力下，就会变成金属氢。而且，因为氢原子核本质上就一个质子，一旦形成金属氢，原子热振动的能量是非常巨大的，足以让电子—声子耦合下形成高临界温度的超导体，甚至是室温超导体<sup>[13]</sup>。金属氢，是超导研究者

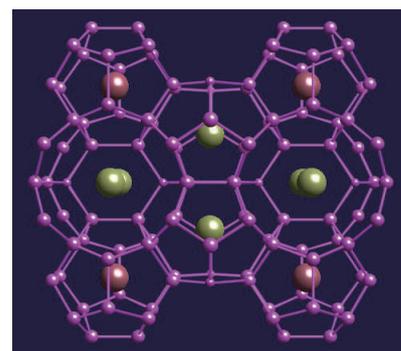


图3 “笼状”超导体 $\text{Ba}_8\text{Si}_{16}$ (来自hiroii.issp.u-tokyo.ac.jp)

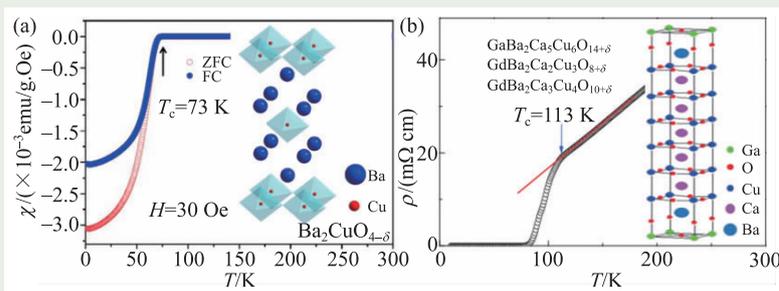


图4 高压合成的新型铜氧化物超导体(来自arxiv.org)

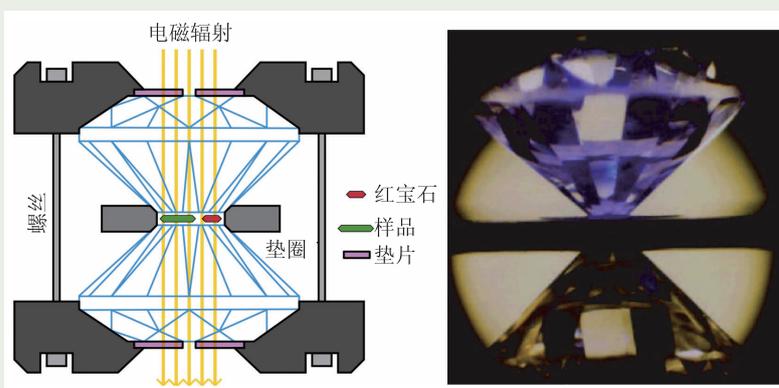


图5 基于金刚石对顶压砧的高压测量(来自英文维基百科)

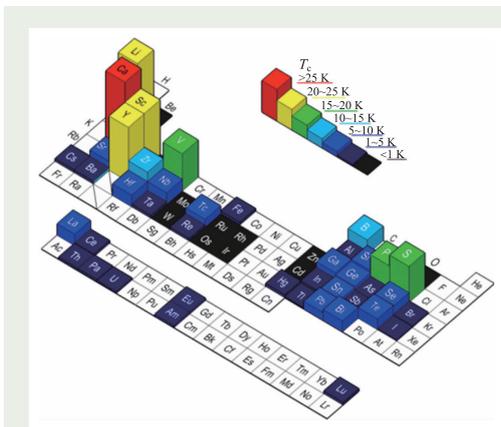


图6 高压下的单质超导体(来自 www.spring8.or.jp)



图7 高压下的金属氢(来自 www.latimes.com)

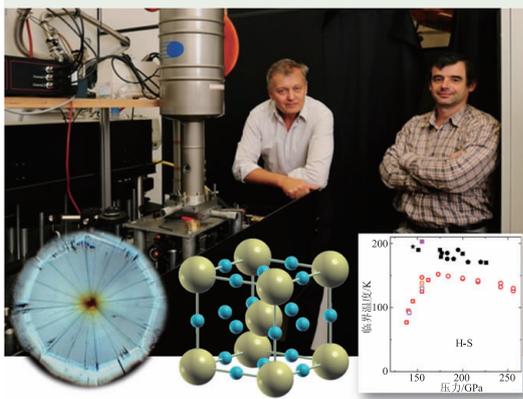


图8 超高压下硫化氢超导(来自 www.nature.com 及 mappingignorance.org)

们的梦想之一。实现金属氢，并不是一件简单的事情。单纯要把气态且极易爆炸的氢气装进金刚石对顶砧里面而不跑掉，就是一个技术挑战。实际操作是在低温下装入液态的氢，然后再施加压力。液氢沸点

在 20 K 左右，操作起来很有难度。实现金属氢的压力也是非常巨大的，理论家最初预言需要 100 GPa，也就是一百万个大气压，后来认为是 400 GPa 以上。但实验物理学家这一试，就 80 多年过去了<sup>[14]</sup>。2016 年，英国爱丁堡大学 E. Gregoryanz 等人在 325 GPa 获得了氢的一种“新固态”，认为可能是金属氢<sup>[15]</sup>。2017 年，美国哈佛大学的 R. Dias 和 I. F. Silvera 两人宣布金属氢实现，在 205 GPa 下的透明氢分子固体，到 415 GPa 变为黑色不透明的半导体氢，最终到 495 GPa 成为金属性反光的金属氢(图 7)<sup>[16]</sup>。不幸的是，当他们准备测量金属氢是否具有室温超导电性的时候，一个不小心的操作失误，压着金属氢的金刚石对顶砧碎掉了，金属氢也就消失得无影无踪。至今，人们仍难以重复实验获得如此高压下的金属氢，而金属氢是否室温超导体，仍然是一个谜!

寻找金属氢室温超导之路充满挑战和坎坷，国际上能够胜任这个实验工作的研究组也寥寥无几。科学家转念一想，为啥要死死盯着单质氢呢？如果找氢的化合物，是否也可能实现高压下超导？果不出所料，2014 年 12 月 1 日，德国马克斯普朗克化学研究所的科学家 A. P. Drozdov 和 M. I. Eremets 宣布在硫化氢中发现 190 K 超导零电阻现象，压力为 150 GPa<sup>[17]</sup>。

这个数值突破了 Hg-1223 保持多年的 164 K 记录，却没有引起超导学界的振奋——他们早已被频频出现的 USO 室温超导乌龙事件闹得疲乏不堪，对破纪录的事情第一反应就是质疑。甚至在 Eremets 等人的多次学术报告中，会场提问都几乎没有，很多人持观望和怀疑态度。历经 8 个多月，在不断质疑、调查、重复实验、积累更多数据的痛苦折磨下，论文终于在 2015 年 8 月 17 日发表于 *Nature*，此时他们已经获得了 220 GPa 下 203 K 的  $T_c$  以及相应的抗磁信号，创下了超导历史新纪录(图 8)<sup>[18]</sup>。硫化氢超导事件的出现，让原本带有臭鸡蛋特殊气味的材料，成为了超导学界的新热点。经过日本、美国、中国的多个研究团队重复实验结果之后，硫化氢的超导才得以确凿，大家普遍认为“始作俑者”是 H<sub>3</sub>S，并不是那个惹人厌的臭鸡蛋气体<sup>[18-20]</sup>。如果你还记得的话，这个 1:3 结构，就是所谓的 A15 相，和 Nb<sub>3</sub>Sn、Nb<sub>3</sub>Ge、Nb<sub>3</sub>Al 等结构完全一样！事实上，德国科学家也并非突发灵感，而是受到了中国科学家的理论计算启示。硫化氢在高压下超导本身并不稀奇，基于电子—声子耦合的 BCS 理论就预言了金属氢的高温超导，氢化物高压超导也是极有可能的。在 2014 年，中国吉林大学的马琰铭研究组首次预言 H<sub>2</sub>S 在 160 万个大气压有 80 K 左右的超导电性<sup>[21]</sup>，同在吉林大学的崔田研究组预言 H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub> 化合物在高压下可能实现 191—204 K 的高温超导<sup>[22]</sup>。德国人的实验发现一个 70—90 K 的相对较低温度超导相，和一个 170—203 K 的高温超导相，和两个理论工作简直是不谋而合<sup>[18]</sup>。中国科学家们同样预言了更多氢化物高压高温超导

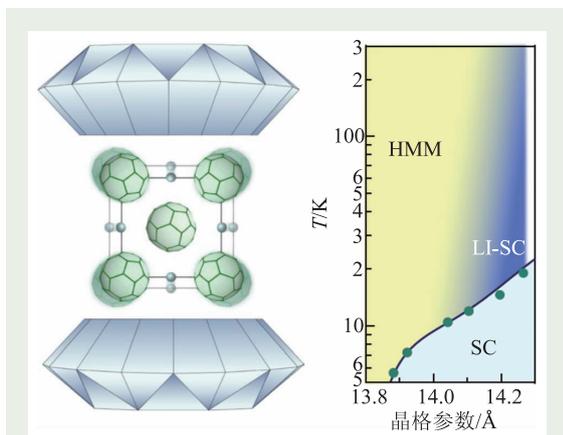


图9  $K_3C_{60}$ 在高压下的光致超导现象(来自 www.nature.com)

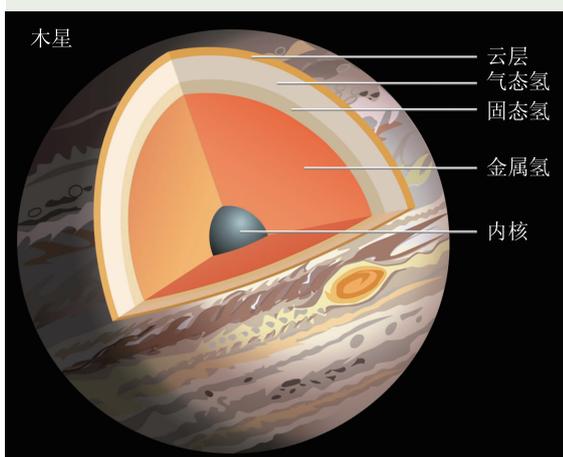


图10 木星内部结构(来自 www.britannica.com)

体的存在,例如  $CaH_6$ 、 $GaH_3$ 、 $SnH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $PH_3$  等<sup>[23-26]</sup>。2018年8月,同一个德国研究组宣布  $LaH_x$  超导  $T_c$  为 215 K (150 GPa)<sup>[27]</sup>,美国华盛顿大学等另一个研究团队则紧接着宣布  $LaH_x$  超导  $T_c$  可达 260—280 K (190 GPa)<sup>[28]</sup>。这个新的结果仍然尚待更多的实验证实,无论怎样,距离 300 K 的室温超导,似乎已伸手可及。

要实现室温超导,还可以使用“组合拳”。2018年5月,德国和英国的科学家对临界温度最高的常规超导之一,  $K_3C_{60}$ , 施加高压的同时引入红外光来诱发瞬间超导,极其短暂寿命的临界温度完全可能突破 300 K(图9)<sup>[29]</sup>。如果这些结果都是确切的话,可以说,室温超

导已经实现了。兴奋的时候也别忘了泼一瓢冷水,因为如此超高的压力或瞬态的超导,对于超导应用来说,都是灾难般的痛苦。有没有一种像《阿凡达》电影里那样的“天然室温超导矿石”呢?并不是没有可能。如果深入到太阳系最大的气态行星——木星中去,就会发现木星内部高达 400 GPa 的压力下,极有可能形成了金属氢或氢化合物(图10)<sup>[30]</sup>。因为木星气体中含有大量的硅烷( $SiH_4-H_2$ ),传说中的室温超导矿石,没准就藏在那里,就看你有没有本事去发掘出来了。

最后,要强调的是,压力山大并不总是对超导有利。有时候高压反而有害,它会压制甚至破坏超导,最严重的是把材料彻底粉身碎骨,再也无法超导。在高压下,因为测量手段主要集中为电测量,若形成其他超导杂相或某些少量杂质高压超导,都会影响到测量结论。磁、热、光等多重测试手段和多个团队重复实验,是十分必要的。任何新的高压超导记录的诞生,建议大家乐观的同时,持续保留谨慎的态度。

## 参考文献

- [1] Jin C Q. High Pressure Research, 2004, 24:399
- [2] Yamanaka S *et al.* Inorg. Chem., 2000, 39:56
- [3] Li Y *et al.* Phys. Rev. B, 2007, 75:054513
- [4] Stewart G R. Rev. Mod. Phys., 2001, 83: 1589
- [5] Kohsaka Y *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2002, 124:12275
- [6] Li W M *et al.* arXiv:1808.09425
- [7] Zhang Y *et al.* Science Advances, 2018, 4:eau0192
- [8] Zhang Y *et al.* Sci. China PMA, 2018, 61:097412
- [9] Schilling A *et al.* Nature, 1993, 363: 56
- [10] Gao L *et al.* Phys. Rev. B, 1994, 50: 4260
- [11] Lorenz B, Chu C W. High Pressure Effects on Superconductivity. Frontiers in Superconducting Materials, A. V. Narlikar (Ed.), Springer Berlin Heidelberg, 2005, p. 459
- [12] Sakata M *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83: 220512(R)
- [13] Wigner E, Huntington H B. J. Chem. Phys., 1935, 3:764
- [14] Amato I. Nature, 2012, 486:174
- [15] Dalladay-Simpson P *et al.* Nature, 2016, 529:63
- [16] Dias R P, Silvera I F. Science, 2017, 355:715
- [17] Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A. arXiv:1412.0460
- [18] Drozdov A P *et al.* Nature, 2015, 525:73
- [19] Einaga M *et al.* Nat. Phys., 2016, 12:835
- [20] Ishikawa T *et al.* Sci. Rep., 2016, 6:23160
- [21] Li Y W *et al.* J. Chem. Phys., 2014, 140: 174712
- [22] Duan D F *et al.* Sci. Rep., 2014, 4:6968
- [23] Li Y W *et al.* Phys. Rev. B, 2016, 93: 020103(R)
- [24] Wang H *et al.* PNAS, 2012, 109:6463
- [25] Liu H *et al.* PNAS, 2017, 114:6990
- [26] Peng F *et al.* Phys. Rev. Lett., 2017, 119:107001
- [27] Drozdov A P *et al.* arXiv:1808.07039
- [28] Somayazulu M *et al.* arXiv:1808.07695
- [29] Cantaluppi A *et al.* Nat. Phys., 2018, 14: 837
- [30] Zaghoo M, Collins G W. Astrophysical Journal, 2018, 862:19