

形形色色的超导体

廖湘 编译

第一类超导体

第一类超导体主要包括那些在室温下表现出导电性的金属和合金，按照 BCS 理论，它们需要温度降到极低，足以充分减慢分子振动，从而使电流不受阻碍。BCS 理论认为，电子以“库帕对”的方式相互协作，以此相互帮助来克服分子的阻碍，这正有些像赛车在赛道上相互拖拽而跑得更快。科学家称这一过程为声子媒介耦合，因为由晶格形变产生的声子是库帕对的耦合媒介。

第一类超导体是以“软”超导体为特征的，是最早被发现的，要求在最低的温度下才具有超导电性，它们表现出向超导态的急剧转变(见图 1)，以及良好的抗磁性——完全排斥磁场的的能力。表 1 将第

表 1

铅 (Pb)	7.196K	FCC
镧 (La)	4.88K	HEX
钽 (Ta)	4.47K	BCC
汞 (Hg)	4.15K	RHL
锡 (Sn)	3.72K	TET
铟 (In)	3.41K	TET
钯 (Pd)*	3.3K	
铬 (Cr)*	3K	
铊 (Tl)	2.38K	HEX
铷 (Rb)	1.697K	HEX
铈 (Ce)	1.40K	TET
钍 (Th)	1.38K	FCC
铝 (Al)	1.175K	FCC
镓 (Ga)	1.083K	ORC
钼 (Mo)	0.915K	BCC
锌 (Zn)	0.85K	HEX
铱 (Ir)	0.66K	HEX
锆 (Zr)	0.61K	HEX
铀 (Am)	0.60K	HEX
镉 (Cd)	0.517K	HEX
钌 (Ru)	0.49K	HEX
钛 (Ti)	0.40K	HEX
铈 (U)	0.20K	ORC
铪 (Hf)	0.128K	HEX
铱 (Ir)	0.1125K	FCC
铍 (Be)	0.023K (SRM 768)	HEX
钨 (W)	0.0154K	BCC
铂 (Pt)*	0.0019K	
铑 (Rh)	0.000325K	FCC

一类超导体按临界温度(记为 T_c)排列出来，临界温度就是各超导体在该温度以下各自转变为超导态的温度。第三列给出了固体的晶格结构，它决定了著名的临界温度 T_c 。

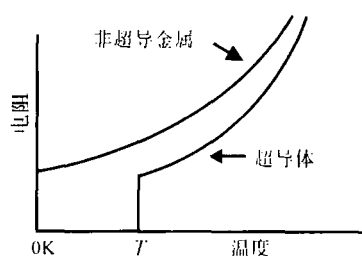


图1

令人吃惊的是，铜、银和金这三种金属良导体，没有位列超导元素中，这是为什么呢？合理的解释是这样的——铜、银和金都拥有一个外层

电子，当原子只有一个价电子时，这个电子就会受较弱的束缚而轻易地被释放从而导电。可是，超导电性除要求有自由电子外，还要求这些电子耦合成库帕对。

在许多化学元素中，库帕对是通过晶格中的分子级振动形成的，铜、银和金具有被称为面心立方单元晶胞(FCC)的紧密堆集晶格结构(见图 2)，在 FCC 晶胞中的原子堆集得过于紧密，以至形成库帕对所需的基本的振动受到限制，这在术语上称作电子-声子相互作用阻尼。这种被削弱了的电子-声子相互关联使得超导电性无法出现。

有些具有 FCC 晶格结构的元素具有超导电性，但这要归功于其他一些像弹性模量这样的因素，例

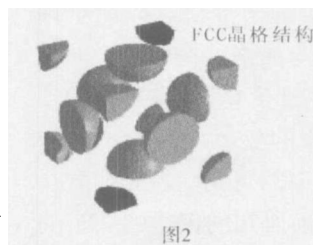


图2

如铅，具有很小的弹性模量，这深刻地改善了晶格振动，因而也在电子之间有了实现声子媒介耦合的可能性。

应该指出的是， T_c 是针对立方块按从大到小给出的，但钽、铬和铂例外，钽用氦离子照射过，铬是做成薄膜，而铂是压紧的粉末。

许多其他元素能够通过应用高压来设法使之成为超导态，例如磷就表现为具有最高 T_c 的第一类超

导元素，但这必须是在 2.5 兆帕的压力下 T_c 达到 14~22K，上表是对于正常大气压下各元素而言的，对所有已知的超导体元素见下面的元素周期表（包括铌、钨和钒，它们在学术上归为第二类超导体）。

通常情况下，块状的碳（非晶的、金刚石、石墨、蛋白质）在任何温度下都不会有超导电性，可是，据报道，当碳原子在被排列成高度有序的单壁纳米管时，也能在临界温度 15K 以下呈现出超导电性，纳米管也可以由像硅、一氮化硼、二硫化钨这样的材料做成。因为其渗入深度远远大于相干长度，所以，纳米管被归在第二类超导体。表 2 列出了一些元素的自然抗磁性。

表2

元素	磁化率	元素	磁化率
铋	-280.1	钨	-19.8
铯	-106.0	银	-19.5
铷	-99.0	硫	-15.0
铟	-96.5	锌	-11.4
镉	-76.8	铍	-9.0
铊	-64.0	硼	-6.7
铊	-50.9	碳	-6.0*
锡	-37.0	铜	-5.5
汞	-33.4	硅	-3.9
金	-28.0	氮	
磷	-26.2	氢	
铅	-23.0	惰性气体	
镓	-21.6		

*热解石墨是碳在室温下抗磁性最强的材料

第二类超导体

除了钒、钨和铌，第二类超导体主要是一些金属化合物和合金，最新发现的超导“钙钛矿”结构（金属氧化物陶瓷，通常比例为每 3 个氧原子有 2 个金属原子）就属于第二类超导体，它们能达到比第一类超导体高的 T_c ，而其机理至今仍难以完全理解。用传统的思路来看，它与晶格结构中的平面条状结构有关（见图 4）。另外的研究认为，这种超导现象与铜酸盐中的电荷层中的亚电荷氧原子的空穴有关，空穴是晶格中带正电的空洞。超导铜酸盐（氧化铜）与我们在 1985 年前所知的仅达到 23K 的 T_c 比较而言，达到了令人惊讶的高 T_c 值。如今，在正常大气压下 T_c 最高达到 138K，有一个理论预言，分层结构的铜酸盐的临界温度上限大约为 200K（参见 Vladimir Kresin, Phys. Reports 288, 347-1997），另有一个理论则声称没有上限。无论哪种方法，都肯定

了一点，就是在高温超导体中，另有更为增效的混合物等待发现。

最早的第二类超导混合物，一种铅和铋的合金，于 1930 年由哈斯（W. de Haas）和弗德（J. Voogd）制成，但是直到迈斯纳效应被发现，都没有认为是第二类超导体。这一新的超导体类型是 1936 年由位于乌克兰的哈尔科夫学院的沙伯尼科夫（L. V. Shubnikov）确认的，当时，他发现 $PbTi_2$ 有两个显著的临界磁场（记为 H_{c1} 和 H_{c2} ）。最早的氧化物超导体由杜邦研究者 Art Sleight 首创的，当时他发现 $Ba(Pb, Bi)O_3$ 的 T_c 为 13K，这种超导含氧铜酸盐后来在 1986 年被继续研究，并取得了重大的突破。

第二类超导体，也被称为“硬”超导体，不同于第一类超导体，它们从正常态到超导态的转变要经过一个“混合态”区域。因为第二类超导体允许有一些外磁场渗入它的表面，这就产生了一些相当新奇的介观现象，比方超导“带”和“磁感电流涡旋管”，这种超导“带”是流过第二类超导体表面的电荷的微观河流，而“磁感电流涡旋管”却是由于外磁场进入超导体表面以下感应形成的，表现为波函数上的一个拓扑奇异。第二类超导材料实在太多，不能在此一一列出，表 3 挑出一些典型的第二类超导材料分类按 T_c 降序的方式列出，为便于使用，超导系统的晶格结构也作了标注。

非典型的超导体

好像陶瓷超导体还不够奇怪似的，人们还找到了更多种神秘的超导系统。其中一类是基于以富勒烯结构为中心的化合物（富勒烯）。富勒烯结构是因当代建筑设计师巴克敏斯特·富勒（Buckminster Fuller）而得名的，富勒是足球形状的几何圆屋顶的

表3

$(Hg_xTl_{1-x})Ba_2CaCu_3O_{7-x}$	138K* (最高记录)
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_x$	133~135K
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_m$	125~126K
$HgBa_2(Ca_{1-x}Sr_x)Cu_3O_7$	123~125K
$HgBa_2CuO_4$	94~98K
晶格结构: TET	
据报道，如果将 $Hg-1223$ 的氧部分地换成 F 或 Cl 可达到 138K，也有研究表明，在水的位置用铊和铅作电子掺杂，能够使 T_c 超过 138K	
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_m$	127~128K
$(Tl_xHg_{1-x})Ba_2Ca_2Cu_3O_m$	126K
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_7$	123K
$(Tl_xPb_{1-x})Sr_2Ca_2Cu_3O_7$	118~120K
$(Tl_xSn_{1-x})Ba_2(Ca_xTm_{1-x})Cu_3O_7$	≈120K

Tl ₂ Ba ₂ CaCu ₂ O ₈	118K
TlBa ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₁₁	112K
TlBa ₂ CaCu ₂ O ₇	103K
Tl ₂ Ba ₂ CuO ₆	95K
晶格结构: TET	
Sn ₂ Ba ₂ (Ca _x Tm _{1-x})Cu ₂ O ₈	115~120K
Sn ₂ Ba ₂ (Sr _x Y _{1-x})Cu ₂ O ₈	86K
Bi _{1.6} Pb _{0.4} Sr ₁ Ca ₁ Sb _{0.1} Cu ₁ O ₇	115K (做在以MgO为基质上的厚膜)
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₂ O _m ***	110K
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈ ***	110K
Bi ₂ Sr ₂ (Ca _x Y _{1-x})Cu ₂ O ₈	95~96K
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈	91~92K
晶格结构: ORTH	
***少量的铅(x=2-26)常常和铋的化合物一起使用以使上形成一个高T _c 的晶体相。	
Ca _{1-x} Sr _x CuO ₂	110K (二重或四重化合物中最高T _c)
AuBa ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₁₁	99K
AuBa ₂ (Y,Ca)Cu ₂ O ₇	82K
AuBa ₂ Ca ₂ Cu ₂ O ₈	30K
晶格结构: ORTH	
NdBa ₂ Cu ₂ O ₇	96K
Y ₂ Ba ₂ Cu ₂ O ₇	95K
GdBa ₂ Cu ₂ O ₇	94K
YBa ₂ Cu ₂ O ₇	92K
TmBa ₂ Cu ₂ O ₇	90K
YbBa ₂ Cu ₂ O ₇	89K
晶格结构: TET	
(Ba,Sr)CuO ₂	90K (无限层)
La _{1.8} Ba _{0.2} CaCu ₂ O ₈	79K
(Sr,Ca)Cu ₂ O _m	70K
Pb ₂ Sr ₂ (Y,Ca)Cu ₂ O ₈	70K
GaSr ₂ (Y,Ca)Cu ₂ O ₇	70K
(In _x Pb _{1-x})Sr ₂ (Ca _x Y _{1-x})Cu ₂ O ₈	60K
(La,Sr,Ca) ₂ Cu ₂ O ₈	58K
La ₂ CaCu ₂ O ₈	45K
(Eu,Ce) ₂ (Ba,Fu) ₂ Cu ₂ O _m	43K
(La _{1-x} Sr _x) ₂ CuO ₄	40K
SrNdCuO****	40K
(La,Ba) ₂ CuO	435~38K
(Nd,Sr,Ce) ₂ CuO ₄	35K
Pb ₂ (Sr,La) ₂ Cu ₂ O ₈	32K
(La _{1-x} Ba _x) ₂ CuO ₄	30K(于1986年最早找到的高温超导陶瓷)
****最早发现的没有非超导氧化层的陶瓷超导体。	
MgB ₂	39K(具有最高T _c 的非富勒烯(Fullerene)结构合金)
Ba _{1-x} K _x BiO ₃	30K(第一个四阶相变化合物)
Nb ₃ Ge	232K
Nb ₃ Si	19K
Nb ₃ Sn	18.1K
Nb ₃ Al	18K
V ₃ Si	7.1K
Ta ₃ Pb	17K

V ₃ Ga	16.8K
Nb ₃ Ga	14.5K
V ₃ In	13.9K
晶格结构: A15	
PuCoGa ₄	18.5K(第一个超铀元素化合物超导陶瓷)
NbN	16.1K
Nb ₃ Ti _{0.2}	9.8K(第一个超导线材)
MgCNi ₄	7~8K(第一个其他金属的钙钛矿结构超导体)
C	15K(作为高度有序、单壁纳米管)
Nb	9.25K
T _c	7.80K
V	5.40K
晶格结构: C=Fullerene(富勒烯结构), Nb=BCC, T _c =HEX, V=BCC	
RuSr ₂ (Gd,Eu,Sm)Cu ₂ O ₈	7.58K(钌氧化物铜酸盐)
ErNi ₂ B ₂ C	7.10.5K(硼碳化合物)
YbPd ₂ Sn	7.25K(Heusler化合物)
UGe ₂	7.1K(重费米子系统)
URhGe ₂	7.1K(重费米子系统)
ZrZn ₂	7.1K
AuIn ₃	7.50μK
Sr ₁₀ WO ₃	2~4K(钙青铜结构)
Tl ₁₀ WO ₃	2.0~2.14K(钙青铜结构)
Rb ₁₀₋₂₀ WO ₃	1.98K(钙青铜结构)
晶格结构: TET	

发明者。富勒烯结构也称为“buckminsterfullerene 结构”或“巴基球”，当60个碳分子以一个封闭的球结合时，分子级结构正是这种形式(见图3)。当用一份或更多的碱金属掺杂时，富勒烯结构便变成“富勒烯衍生物”，具有了超导电性，T_c从Na₂Rb_{0.5}Cs_{0.5}C₆₀的8K到Cs₃C₆₀的40K。1993年，位于布法罗的纽约州立大学的研究人员报道，对于掺杂了卤间化合物ICl的C₆₀，T_c在60~70K之间。

富勒烯，像陶瓷超导体一样，都是近年的发现。1985年，位于休斯顿的莱斯大学的科尔(Robert F. Curl, Jr)教授和斯莫利(Richard E. Smally)教授以及位于英国布赖顿的萨塞克斯大学的克罗托(Harold W. Kroto)教授偶然发现了它们。1991年，哈顿(Robert Haddon)和贝尔实验室声称发现K₃C₆₀的超导临界温度为18K，超导碱金属富勒衍生物也就找到了。

更大的、非球形纯碳富勒烯是最近才发现的。2001年4月，香港大学的中国研究者发现，在大约15K的温度下，单壁碳纳米管有一维超导电性，像Na₂Ba₆Si₄这样基于硅的富勒烯衍生物也有超导电性。但是，它们必须被构造成无限网络，而不是分立的分子。富勒烯在学术上被归为有机导体大家族的一部分，关于有机导体，在

下面将作描述。

“有机”超导体是有机导体家族中的一个部分，这个家族包括分子盐、聚合物和纯碳系统（包括碳纳米管和 C_{60} 化合物）。在这个家族中，分子盐是最大的有机分子，在很低的温度下它们表现出超导特性，因为这一缘故，它们常常被说成是“分子”超导体。1964年，斯坦福大学的比尔·李特从理论上提出它们存在的可能性，可是直到1980年，第一个有机超导体 $(TMTSF)_2PF_6$ 才由哥本哈根大学的丹麦研究人员克劳斯·贝奇加德 (Klaus Bechgaard) 和法国杰罗姆 (D. Jerome)、马扎德 (A. Mazaud)

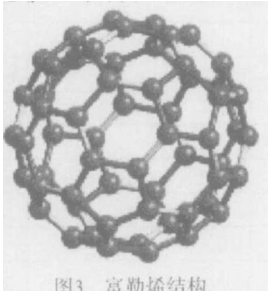


图3 富勒烯结构

和利保特 (M. Ribault) 等人合成，自那以后，大约有50种有机超导体被找到了，常压下其 T_c 从0.4K到接近12K，因为这个 T_c 在第一超导体的范围内，工程师们很难为它们找到一个实际用途，而它们相当反常的特性使得它们成为集中的研究焦点，这些特性包括巨大的磁致电阻，高速振荡，量子霍尔效应等等与 $InAs$ 和 $InSb$ 类似的属性。事实上，在1997年之初，SUNY的研究小组发现， $(TMTSF)_2PF_6$ 能够抗拒“淬火”达6特斯拉的磁场，而通常情况下，只要有这个的一小部分磁场，就能完全使材料中的超导电性消失。

有机超导体由一个电子施主（平面有机分子）和一个电子受主（一个非有机阴离子）组成。表4是几个有机超导体的实例。

1993年，普林斯顿大学的 Bob Cava 和贝尔实验室发现，“硼碳化合物”是所有超导体中被人们了解得最少的之一。人们总认为超导体不能由像铁、钴和镍这样的铁磁过渡金属构成，这等于试图将油和水混合。可是，在一些“硼碳化合物”中存在一个“肥皂”，它使得这两个冤家拉到了一块。对于磁性离子，晶体格点是孤立于传导路径的，这就使得库帕对绕开磁性离子传导。更进一步，在一些“硼碳化合物”中，当与一个像铽这样具有不平常的磁性特性的元素结合时，“重进入”属性也就明显了。在 T_c 以下，它应该保持超导电性，但存在一个反常温度，在这个温度，材料又退到“正常”非超导态。并且，不仅“硼碳化合物”在极低的温度下会退出超导态，对化合物 $HoMo_6S_8$ 和 $ErRh_4B_4$ ，在大约1K左右超导电

性也会突然消失。表5几个实例中，分子的第一个金属位置总由稀土原子占据。

值得注意的是，其他表现出铁磁性的元素，以这样那样的方式，结合成超导化合物。

“重费米子”听起来像是一个超重马戏表演家族，但是，它们是非典型超导体的另一实例。重费米子是包含像 Ce 和 Yb 这样的稀土元素或者像 U 这样的锕系元素的化合物，它们的内壳层传导电子常常具有数百倍“正常”电子质量的有效质量（被称为准粒子质量），它由被称为低“费米能” (EF) 造成的。这就使得它们成为难得的超导体。然而，在制冷温度，许多这样的材料是磁性排列的，另外表现出强烈的顺磁性，并且有些表现出超导电性，这一机制与 BCS 理论剧烈冲突。研究者认为，在重费米子系统中，库帕对是由电子自旋 (D 波、P 波、S 波) 的磁相互作用形成的，而不是由晶格振动导致的。

表4

$(TMTSF)_2ClO_4$	[四甲基四硼酸富勒烯+受主]
$(BETS)_2GaCl_4$	[双(亚乙基二硫)四硼富勒烯+受主]
$(BEDO-TTF)_2ReO_3 \cdot H_2O$	[双(亚乙基二氧)四硫富勒烯+受主]

重费米子系统的超导电性，是1973年由巴彻 (E. Bucher) 等人在化合物 UBe_{13} 中首次观察到的，但在当时将这一现象归因于沉淀的铀丝，重费米子化合物的超导电性事实上没有得到本质上的认识。直到1979年，位于德国德累斯顿的普朗克固体物理化学学院的弗兰克·斯特格里奇 (Frank Steglich) 博士认识到，对 $CeCu_2Si_2$ 来说这是一个整体性质。

2003年4月，重费米子化合物 $CeCoIn_5$ 明确表现出所谓的“FFLO”态，在该状态下，磁性和超导电性相得益彰地共存，证实了于1964年首次由法尔德 (Fulde)、菲利尔 (Ferrell)、拉金 (Larkin) 和奥弗金尼科夫 (Ovchinnikov) (即 FFLO) 发表的理论模型。表6列出了一些重费米子化合物超导材料，它们的临界温度在第一类超导体的范围，这极大地限制了它们的用途。

UGe_2 和 $URhGe_2$ 也同时具有铁磁性和超导电性，关于这个现象，请阅读下面有关钷系的内容。

表5

YPd ₂ B ₂ C	23K
LuNi ₂ B ₂ C	16.6K
YNi ₂ B ₂ C	15.5K
TmNi ₂ B ₂ C	11K (在7以下电阻增加)
ErNi ₂ B ₂ C	10.5K (铁磁体)
HoNi ₂ B ₂ C	7.5K

上世纪90年代中期,人们发现铜氧位面并非分层钙钛矿结构中惟一的超导动力,1994年,位于苏黎世的IBM公司和日本广岛大学的物理学家们合作研究钌-氧原子位面,并归因于与铜氧位面的相似性。Yoshiteru Maeno和他的同事发现,化合物 $SrRuO_4$ 在1.5K表现出超导电性,由于这对超导钙钛矿结构来说是极低的 T_c ,这显示出一个新的潜在区域,这一区域称为“钌系”(图4)。不久, $SrRuO$ 和 $SrYRuO_6$ 也被发现在类似的低温呈现超导电性。

在低温下,当一些这类材料的晶体结构被破坏,它的表面下铁磁性将会增加,这一现象与凝聚态理论明显冲突。正因为此,研究者们将它们看成超连氮-3一样的物质,并且,当铜被混入其中,会有更为奇特的事情发生。1999年,新西兰研究者杰弗雷·泰伦(Jefferey Tallon)博士和他的德国同事克里斯丁·伯纳德(Christian Bernard)博士,发现一种钌-铜酸盐的立方块既是超导体又是磁体,尽管它并非第一个被发现铁磁性和超导电性共存的化合物,但它58K的显著高的 T_c 使它在超导体世界突显出来。不同于“正常”超导体,这种化合物在大约一半 T_c 的温度时变成抗磁体。

表6

CeCoIn ₃	2.3K (首次证实FLLO的化合物)
UPd ₂ Al ₃	2K
Pd ₂ SnYb	1.79K
URu ₂ Si ₅	1.2K
UNi ₂ Al ₃	1K
Al ₂ Yb	0.94K
UBe ₂	0.87K
CeCo ₃	0.84K
CePt ₂ Si ₃	0.75K(第一个没有对称中心的重费米子超导体)
UPt ₃	0.48K
CeCu ₂ Si ₂	0.1-0.7K

物质有许多相变,通过相变,物质从一种状态变成另一状态,比方,冰通过热能跃变转化为水。在众多的超导体中,这种情况也会出现在 T_c 、 H_c 和 J_c 。但是,一种超导体($Ba_{0.6}K_{0.4}BiO_3$,图5)的比热对临界磁场做三阶微分都没有可测量的变化,按Ehrenfest的相变分类方法,这种材料似乎是第一个被发现的四阶相变材料,一类新的物质。路易斯安纳州立大学的罗伊·古德里奇(Roy Goodrich)和国家高磁场实验室的多诺万·霍尔(Donovan Hall)声称,于1999年5月找到了这种物质,这表明高阶相变确实存在。

当人们无法预言在超导领域未来还会有什么发

现的时候,在钨青铜结构方面的一些最新进展柳暗花明。1999年7月,以色列的Weizmann学院的研究者Y. Tsabba和瑞奇(S. Reich)报道,在钨青铜结构中掺杂钠形成的 $Na_{0.05}WO_3$ 在91K左右可能存在超导电性,这将是第一个已知的非铜酸盐高温超导体。许多钨青铜化合物是 T_c 在4K以下的超导体,这就使得这一发现显得非常重要。

另一类理论上认为可能成为超导体的材料是高

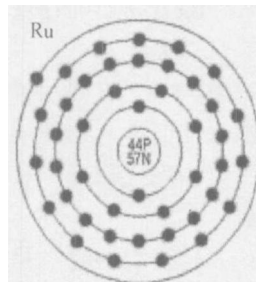


图4 钌原子结构

银氟化物和络合氟化物,它们被称为氟化银系。氟化银系与含氧铜酸盐非常相似,而含氧铜酸盐则是时下所有已知超导体中具有最高转变温度的化合物。2003年10月,研究者沃西奇·格洛查拉(Wojciech Grochala)、艾德里安·波奇

(Adrian Porch)和彼得·爱德华兹(Peter P. Edwards)报道,在大量的Be-Ag-F样品中,磁化率突然下降,他们将这归因于具有达到64K的 T_c 的超导电性的可能球形区域,这有点像在典型铁磁块中的情况。

除极少数例外,比方多硫氮化物,绝大多数聚合体都不能设法成为超导态,但是,一些有机聚合体的

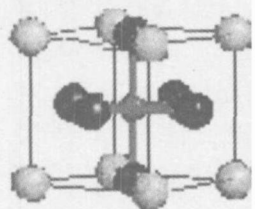


图5

电阻比最好的金属导体还要低好几个量级,并且,还是在室温下!这些像不规则氧化聚丙烯(OAPP)一类的“极导”材料,没有零电阻,但在常温常压下导电能力极强,在某些领域,是能够与超导体实际竞争的。聚丙烯通常是绝缘体,然而,

1985年,俄罗斯科学院的研究者发现,聚丙烯的氧化薄膜的电导率比最好的金属材料还要高出105~106倍,而作为超导体的经典判据的迈斯纳效应却没有观察到,临界温度似乎是在聚合体裂解温度(>700K)之上,但已证实它有巨大的抗磁性。

(湖南省宁乡县夏铎铺中学 410614)

