

# 更快、更高、更强 ——2001 年的超导研究

戴 闻

(中国科学院理化技术研究所 北京 100080)



在 2001 年,全世界的科技工作者为量子论诞生 100 周年和诺贝尔奖颁发 100 周年举行了一系列庆祝活动。在《科学美国人》杂志的一篇纪念文章中,作者列举了 33 项展示量子论神奇力量的重大发现,这其中有 8 项与超流—凝聚有关。它们是 1911 年超导电性的发现,1924 年玻色—爱因斯坦凝聚(BEC)的预言,1938 年超流的发现,1957 年 BCS 超导理论的提出,1973 年核磁共振成像用于医疗诊断,1980 和 1982 年整数和分数量子霍尔效应的发现,1986 年铜氧化物高温超导体的发现和 1995 年 BEC 的实现。此外,依本文作者看,值得补入的重大发现还有 1956 年朗道关于液氦理论的提出,1962 年约瑟夫森效应的预言,1972 年  $^3\text{He}$  超流相的发现等等。

## 1. $\text{MgB}_2$ 超导体

在 2001 年美国《科学》周刊评出的科学十大新闻中,超导研究进展占有显著位置。2001 年 1 月,日本科学家秋光纯(Akimitsu)等发现了  $\text{MgB}_2$  的超导电性,它的超导转变温度  $T_c$  高达 40K。

早在 1953 年,  $\text{MgB}_2$  作为一种结构简单的无机化合物,其物理和化学性质就已经为材料科学家所认识。今天,在许多化学试剂商店都有  $\text{MgB}_2$  高纯粉供应,每瓶的  $\text{MgB}_2$  包装量可达 1kg。据报道,在上一世纪 60~70 年代,曾有专业人员以  $T_c \approx 40\text{K}$  的  $\text{MgB}_2$  为原料之一,制备出了  $T_c$  低于 10K 的复杂多

元合金超导体!这次秋光纯等原本是想以  $\text{MgB}_2$  为原料制备一种新型的磁性半导体。不想,在对原料进行测试的过程中,无意地发现了  $\text{MgB}_2$  的超导电性。众所周知,在高温超导体发现之前,常规金属或合金超导体的  $T_c$  长期得不到提高。此前金属超导体的冠军是  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ , 其  $T_c \approx 23\text{K}$ 。  $\text{MgB}_2$  超导电性的发现,一举将常规超导体的  $T_c$  提高了 17K。难怪,人们称之为“一条漏网的大鱼”。

$\text{Mg}$  和  $\text{B}$  的元素资源蕴藏量丰富,最近的研究表明,  $\text{MgB}_2$  超导线的制造成本相对较低。因此,其超导电性一经发现,便吸引了全世界超导物理学家强烈的研究兴趣。预计,用  $\text{MgB}_2$  超导线圈绕成的磁体可在 20K 的温度下很好地工作。为达到 20K 的低温,不必使用昂贵的低温液体——液态氦,而只需使用电力驱动的气体制冷机。  $\text{MgB}_2$  超导体的应用前景将是十分光明的(例如,制成超导磁体用于医疗临床的核磁共振成像)。

按照 BCS 超导理论,组成金属间化合物的元素质量越轻,其原子在晶格中的振动频率就越高,于是可能导致高  $T_c$ 。在元素周期表中,硼仅次于锂和铍是第 3 个最轻的金属,它具有 2 个同位素,即  $^{10}\text{B}$  和  $^{11}\text{B}$ 。用  $^{10}\text{B}$  和  $^{11}\text{B}$  分别制成  $\text{MgB}_2$ , 人们发现,前者  $\text{Mg}^{10}\text{B}_2$  的  $T_c = 40.2\text{K}$ , 后者  $\text{Mg}^{11}\text{B}_2$  的  $T_c = 39.2\text{K}$ 。这就验证了常规超导体所普遍遵循的所谓“同位素效

章报道某个研究小组在研制能够在人体细胞内进行自动装配的医疗设备。有朝一日,现代科学技术会把人们从繁重不堪的日常工作中解脱出来。



名人妙语

大胆的见解就好比下棋时移动一个棋子,它可能被吃掉,但它却是胜局的起点。

——歌德(德国)

## 作者简介



韩英荣 2000 年 7 月毕业于河北工业大学应用物理系,现为河北工业大学生物物理专业在读硕士。从事旋转分子马达主要是 ATP 合成酶的运动机制的研究,同时,还从事分子马达两态模型的研究。

应”，也就是说， $MgB_2$  可以被看做是一种传统的 BCS 超导体。

在物质的超导态，大多数载流子处于单一的量子态。电子作为费米子，不可能集体凝聚到这一量子力学的最低能态，除非它们事先结成库珀对。库珀对是玻色子，在超导体中能够无阻地传输电流的，正是电荷量为 2 倍电子电荷  $e$  的库珀对。BCS 理论认为，电子之所以能够克服彼此之间的排斥结成库珀对，靠的是晶格振动(声子)的中介。如前所述，晶格振动的频率越高，中介的能力越强。然而，过强的中介又会导致晶格畸变，结果使原有的超导电性遭到破坏。在  $MgB_2$  中，上述电子—声子耦合的强度或许正是恰到好处，结果表现出创纪录的高  $T_c$ 。

超导体被分为两类，即 I 类和 II 类。所有的实用超导体都是第 II 类超导体。在第 I 类超导体的超导态，外磁场不能以任何方式穿透材料。但第 I 类超导体的临界磁场很低(小于 0.1T esla)，当外场超过这个临界值，超导电性立即遭到破坏。第 II 类超导体允许在磁场穿透的条件下维持超导状态。只要磁场不超过上临界场  $H_{c2}$ ，材料将保持超导。对于处于液氮温度(4K)的  $MgB_2$ ，它的  $H_{c2}$  高达 15T esla。

在外场穿透的情况下，要让超导体无阻地传输超导电流，必须维持住穿透材料的磁力线，使之不动。为此，在实际应用中必须设法钉住磁通线。与此相应的物理参数有 2 个，一个是不可逆场  $H_{ir}$ ，另一个是临界电流密度  $J_c$ ；在 4K 的低温下， $MgB_2$  的  $H_{ir} = 8T esla$ ，零场条件下的  $J_c = 10^6 A/cm^2$ 。这些参数证明， $MgB_2$  在应用方面已经能够与现有的实用超导体( $NbTi$  合金和  $Nb_3Sn$ )相匹敌。应该强调指出，作为超导体  $MgB_2$  的正常态电阻率特别低(稍稍逊于金属铜)，这对超导应用中的稳定性要求特别有利。 $MgB_2$  超导电性的发现，至今才 1 年，因此可以预计，材料性能改进的潜力是相当大的。

## 2. 有机超导体

### 2.1 大块材料

高分子聚合物和有机材料一般具有重量轻、柔韧性好以及成本低廉等优点。如果这类材料能够导电，则将如虎添翼，大大扩展其应用领域。众所周知，2000 年的诺贝尔化学奖授予 3 位致力于导电聚合物研究的科学家，他们是黑格、麦克迪尔米德和白川英树。

与  $MgB_2$  超导电性发现的过程有些类似，白川英树发现的第一个导电聚合物也属于妙手偶得。在一次聚

乙炔合成的实验中，白川英树意外地加入了过多的催化剂(齐格勒-纳塔催化剂，其作用是定向催化，用于严格控制聚合物的空间结构)。不料，在反应器中生成了一种光亮的聚乙炔薄膜。将薄膜暴露于卤族( $Br_2$  或  $I_2$ )蒸气，生成物的电导率可以提高  $10^7$  倍。

第一个有机化合物超导体于 1980 年被法国科学家发现。1982 年，一类更有应用前景的有机超导体被发现，即  $(BEDT-TTF)_2X$ ，其中 BEDT 代表 bisethylenedithio，TTF 代表 tetrathiofulvalene，X 代表某种分子团，例如  $X = Cu(NCS)_2$ 。在这类材料中， $(BEDT-TTF)$  施放电子给 X，靠电荷转移二者结合在一起，类似于晶体盐中的离子键。这类有机超导体通常具有层状结构，其中的电子—声子相互作用强，并且表现为各向异性的  $d$  波超导电性， $T_c \approx 10K$ 。这些性质与铜氧化物超导体有相似之处，因而激起了固态物理学家的研究兴趣。1999 年关于晶态有机金属的研究论文数已经超过了铜氧化物超导体的论文数。铜氧化物成为超导体，需对原始母材料进行载流子掺杂，而有机超导体是一个非常“清洁”的系统，对后者的研究更容易从中提取关于材料性质及其发生机理的本征信息。

最近发现，在有机分子中，超导电性有可能被强磁场感生，而不是被强磁场破坏。传统超导体库珀对的总动量和总自旋均为零，即组成库珀对的 2 个电子应分别具有数值相等、方向相反的动量和自旋。施加外磁场，洛伦兹力将强迫传导电子在垂直于外场的平面内作回旋运动。此时，组成库珀对的 2 个电子所受洛伦兹力的方向相反，库珀对遭到破坏。那么，为什么在某些有机材料中，磁场有利于超导态的形成呢？有人提出，这是由于有机超导体的层状结构。传导电子被限制在层内运动，如果外磁场的方向恰好躺在层平面内，则回旋运动不可能发生。实际上，问题并不是这么简单，但有机超导体的层状结构为研究超导机理提供了方便。人们可以通过改变层与层之间的耦合，或者改变外场或压力，以测量材料的特性参数，并从中获取物理信息。相图研究表明，有机材料的超导相往往与反铁磁相共存。这启发人们：反铁磁性的磁涨落在库珀对的形成中可能起一个关键作用。

### 2.2 场效应器件

以上讨论的是有机超导体的大块性质。为了加速新型有机超导体的发展，贝尔实验室的研究人员利用场效应技术探测新材料的超导电性或者界定最佳的电子(或空穴)掺杂浓度。在有机单晶体的表面

淀积一层  $Al_2O_3$  电介质, 然后再镀上金属门电极, 便构成了所谓场效应器件。改变门电极电压的极性 or 幅值, 可以调节有机单晶体上表面层内电子(或空穴)的掺杂浓度。在降温的过程中, 测量单晶表面层的电阻, 很容易探测到超导转变。

碱金属掺杂的大块布基球晶体 ( $A_3C_{60}$ ), 其超导转变温度是 33K。在场效应技术的探测中, 贝尔实验室的研究人员对  $C_{60}$  单晶获得的数据是: 当每个  $C_{60}$  分子掺入 3 个电子时,  $T_c \approx 11K$ ; 当每个  $C_{60}$  分子掺入大约 3 个空穴时,  $T_c$  增加到了 52K。

### 3. 更快、更高、更强

2001 年无疑是超导研究取得高速发展的一年, 整个科学界包括超导科学家无不为之欢欣鼓舞。然而, 人们也能听到一些不同的声音, 即“科学发现的伟大时代已经一去不复返了”。这一科学悲观主义观点出自《科学美国人》杂志的一位资深记者, 名叫约翰·霍根。1996 年霍根出版了他的一本科普书——《科学的终结》。这一惹人瞩目的观点, 加上作者在书中对众多科学家的讥讽态度, 使得该书一经面世便引发了科学界乃至社会各界的争论。李政道先生称它为“一本坏书。”

霍根提出, 过去 100 年来知识的进步性爆炸是一种反常现象, 它正在走向终结。应该承认在 5 年以前, 要想以辩论的方式取胜霍根是相当困难的。原因有二, 其一, 霍根握有一张“王牌”, 他说: “这本书是在采访了数十位国际顶尖学者之后, 自身冥想和醒悟的产物”; 其二, 科学发展的速度很难定量地描述。尽管如此, 近年来科学的进程已经证明, 霍根为了挣钱所提出的既标新立异又哗众取宠的观点终将被相信科学的人们嗤之以鼻。

霍根的书分为 11 章, 各章的标题分别为: 进步的终结、哲学的终结、物理学的终结、宇宙学的终结、进化生物学的终结等等, 气势汹汹, 煞有介事。他以“超导对撞机项目撤消”“癌症久攻不下”和“可控核聚变进展缓慢”为据, 以证明他“进步已经停滞”的观点。另一方面, 对人类基因组计划和空间计划所取得的成就却充耳不闻。作为一名主修文学评论的科学作家, 霍根的辩论技巧颇高。为了占领制高点, 在采访科学家时, 他采用的策略是: 对于科学知识, 按照录音记录“忠实”地引用, 以免因个人科学知识的不足出现漏洞。另一方面, 对于科学家在采访过程中所表现出来的焦虑, 则极度渲染。然后, 将采访对

象纳入他自己奠基的“恐惧和绝望”的教派。

近代科学只有 400 年的历史。今天, 人类从科学的探索中所获得的回报率是史无前例的。至于发展速度, 有人认为是加速, 有人认为是减速, 但归根结底是高速。总之, 趋于极限至少是几百年以后的事。对此, 霍根辩解道, “我所谓的终结指的是突破性的重大发现, 而不是指发现之后为了完善而进行的那些琐屑、浅显而又枯燥的工作”。照此逻辑, 在“科学学”上作出突破性重大发现的正是霍根自己, 谁要是再涉及这一问题便肯定是庸碌之才。

拿 4 千年前的金字塔与哈勃太空望远镜相比, 哪一个更伟大的人类创造? 达尔文进化论、发现 DNA 和人类基因组计划, 孰轻孰重? 哈勃发现宇宙膨胀和最近证实宇宙冷却, 二者之间是什么关系? 1924 年玻色和爱因斯坦从理论上预言 BEC 和近年来对一系列物质实现 BEC, 哪一个更深刻地影响了我们的社会和生活? 事实上, 根本不存在谁比谁更加辉煌的问题。它们之间的关系是“发展”, 发展是科学的精髓, 是科学的硬道理。这篇文章的主题是 2001 年的超导研究。霍根可能会以为, 我们在前面的评述中已经穷尽了 2001 年所取得的成果。且慢, 请往下看!

#### 3.1 轻元素超导体

早期发现的元素超导体, 大都属于质量较重的金属, 如铌 ( $T_c \approx 9.3K$ )、铅 ( $T_c \approx 7.2K$ ) 和锡 ( $T_c \approx 3.7K$ ) 等。对于轻元素超导电性的研究长期以来成果较少。2001 年美国华盛顿科尼吉研究所的超导专家发现, 由硼团簇分子  $B_{12}$  键联而成的  $\beta$  型多晶体, 在高压下是超导的。当压力增至 250GPa, 亚稳态硼的  $T_c$  增至 11.2K。这项工作将促进“金属分子氢在高压下超导”理论预言的研究。

#### 3.2 $CuO_2$ 层的超导电性

关于铜氧化物高温超导体, 目前普遍认为, 超导主要发生在 2 维  $CuO_2$  平面, 无论是对于镧锶铜氧系列 ( $T_c \approx 35K$ )、钇钡铜氧系列 ( $T_c \approx 90K$ )、铋锶钙铜氧系列 ( $T_c \approx 110K$ )、铊钡铜氧系列 ( $T_c \approx 125K$ ) 和汞钡钙铜氧系列 ( $T_c \approx 135K$ )。众所周知, 要想使这些材料超导, 必须施行电子或空穴的掺杂, 使得每个铜原子所具有的平均电子数不等于整数 1。否则, 材料将是绝缘的, 被称为莫特绝缘体。

对于大块材料, 化学掺杂除了能够改变电子浓度之外, 还将带来负面影响, 即附带引入了化学无序。这使本来已经十分困难的超导机理研究更加复杂化。

然而,如果能使用场效应技术对  $\text{CaCuO}_2$  单晶体的上表面  $\text{CuO}_2$  层进行连续可调的电子(或空穴)掺杂,必将大大促进高温超导理论的发展。2001年11月,贝尔实验室的研究人员发表了他们对  $\text{CaCuO}_2$  单晶场效应掺杂研究的实验结果:在空穴掺杂时,最高的  $T_c = 89\text{K}$ ;在电子掺杂时,最高  $T_c = 34\text{K}$ 。尽管超导转变温度不是特别高,但这是在不引入化学无序的条件下展示了电子(或空穴)浓度变化对超导电性的影响,展示了所有铜氧化物超导体中的一个共性。

### 3.3 超导与铁磁性共存

2001年在超导领域的又一重大突破是发现了超导与铁磁性的共存。在这篇文章中,此前所涉及的所有超导体其库珀对都是由2个自旋相反的电子组成的。无论是各向同性的  $s$  波超导体,还是各向异性的  $d$  波超导体,均与铁磁性水火不相容;它们至多是与反铁磁性共存,也就是说,在材料的超导态绝不表现出纯的磁矩。

如前所述,在  $s$  波和  $d$  波2类超导体中,磁场可以通过两种途径拆散库珀对:一是洛仑兹力所产生的轨道效应;二是强迫自旋平行取向的顺磁效应。另一方面,理论预言:存在第3种库珀对,其中的2个电子自旋本来就是平行取向的。这种情况被称为  $p$  波超导,库珀对的总自旋不再是0而是1,库珀对的总动量也不再是0而表现为轨道三重态。于是,外磁场不能再通过顺磁效应拆散库珀对,只能通过轨道效应破坏超导电性。

金属材料中的磁性有两个来源:其一是稀土和铜系的原子局域磁矩,其二是传导电子本身的磁矩。所谓铁磁态就是指所有磁矩平行排列的有序状态。关于铁磁性与超导共存的研究,至今已有40年以上的历史。分析表明,铁磁性超导体必须非常纯净,以免残余的杂质破坏脆弱的库珀对。此外,铁磁与超导共存只可能在极低温下发生,对它的关注并不在于应用,而属于近年来凝聚态物理中的一个关键问题。

第一个发现的铁磁性超导体是重电子化合物  $\text{UGe}_2$ ,超导的发生需加  $10\sim 15\text{kbar}$  的压力。最近发现,  $\text{URhGe}$  是在环境压力下超导的铁磁体。2001年发现的另一个铁磁性超导体是没有原子局域磁矩的  $\text{ZrZn}_2$ 。在压力小于临界压力  $P_c$  的条件下,它处于铁磁态,同时展示了超导电性;相反,当压力  $P > P_c$ ,它处于顺磁态,没有超导现象发生。

关于铁磁性与超导共存问题,最引人入胜的大

概应算是金属铁超导电性的发现了。在常压下,金属铁在  $1000\text{K}$  以下处于铁磁态,具有体心立方结构。但是,在  $10\text{GPa}$  以上的高压下,它的结构发生转变,成为六方密堆结构,同时磁性质也从原来的铁磁态转变为顺磁态。最近,对于高压下的铁,观察到了其中的超导转变。尽管它并不属于超导与铁磁共存,但有关实验结果对于地核研究以及地磁发动机模型的研究,具有重要意义。

在应用方面,我们高兴地看到,世界上首条铋锶钙铜氧超导电缆的铺设工程已在美国底特律市福瑞斯比变电站的地下开工。这条长  $360\text{m}$  的输电干线原来是一条重  $8100\text{kg}$  的铜电缆,工程技术人员将用  $123\text{kg}$  重的超导电缆取而代之,并将输电能力提高3倍。这项工程的经济价值在于,可以利用原有的地下通道,而对高楼等地面设施无需作任何改动。据悉,美国洛杉矶市也已经计划铺设类似的超导电缆。

据市场预测,未来的10年,超导技术将在各个领域得到更为广泛的应用,这其中包括:超导输电,超导储能,超导电机,超导磁浮列车,磁浮轴承,超导电磁推进,临床核磁共振成像,手机通讯的超导滤波器,超导传感器,磁强计,半导体—超导体集成电路,超导粒子加速器,受控核聚变装置以及超导在计算机和军事领域的应用等等。到2010年超导产品的市场规模将达到600亿美元以上,其中非传统超导体(即  $\text{Nb-Ti}$  和  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  以外的超导体)的应用比例将稳步上升。

本文所列举的关于超导研究的种种进展,可能仍然不足以让“文学批评家”霍根投子认输。然而,科学的中国人所面临的任務不仅仅是批驳科学终结论,更重要的是唤起纳税人对科技事业的支持,并且尽全力让纳税人得到应有的回报。反思我国科技领域的现状,我们必须看到差距。国家自然科学一等奖和国家发明一等奖,已连续4年空缺。国家科技特等奖颁发给了本应获得终身成就奖的老科学家。下一年,据权威人士讲,特等奖的候选人可能是两弹一星的功臣。那么再下一年呢?据国外某机构评估,2000年度我国的科技竞争力在全世界参评的47个国家中占第28位。正如甘子钊院士在2002年政协大会上所说:我国基础科学研究的发展现状和对国家的贡献都很不够。

周光召院士在世纪之交的一次讲话中曾指出,那时候(1920~1930年)德国教授(正是他们对量子力学的发展作出了最杰出的贡献)的生活水平肯定不如在座的各位,所以不能简单地认为:一定要达到美国现在的生活水平和工作条件才能作出诺贝尔奖级的工作。