

超导“小时代”之三十七

超导之从鱼到渔

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2018-11-08 收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20181109

临河而羡鱼，不如归家织网。

——《淮南子·说林训》

超导材料的探索之路充满机遇，就像在电子的汪洋大海里钓鱼，有时候需要一点耐心，有时候需要一点运气。如何能钓到心仪的那条“超导鱼”，似乎从来都不是那么确定的事情。话说，授人以鱼不如授人以渔，如果能够找到钓鱼的方式方法——渔，就不必守海待鱼，而是主动出击甚至是自己养鱼了。在《超导“小时代”》接近尾声的此节，我们来聊一聊超导渔业。

超导的漏网之鱼。自超导研究一百多年以来，发现的超导材料已达上万种，化合物种类五花八门，如金属和非金属单质、合金、金属间化合物、氧化物等等。只是大部分超导材料都是无机的，在更加庞杂的有机材料中搜寻超导电性，或许机遇会更多。有机材料的柔韧性可能大大降低加工难度，用起来更加方便。各种有机超导体中，以碱金属掺杂 C_{60} 和多苯环化合物为高临界温度的代表， T_c 可达38 K以上^[1, 2]。有没有可能在其他含苯环化合物中获得超导电性？科学家们进行了不断的尝试，2017年3月中国的陈晓嘉团队宣布在K掺杂的三联苯或对三联苯中可能存在超导电性， T_c 有120 K以上的迹象^[3, 4]。尽管测量出的超导含量极低，也引起了超导材料探索者的极大兴趣，理论和实验

都得以跟进^[5, 6]。三联苯其实普遍存在于各种化妆品和护肤品中，尤其是防晒霜里。这种和我们天天见的材料，竟然隐藏着如此高温度的超导体，难道日常生活中还有不少超导的漏网之鱼(图1)?

超导的意外之鱼。在研究铁基超导体时，科学家们注意到超导往往和磁性相伴相生。如果把Fe换成别的元素，那么材料的磁性很可能消失，也可能变成其他的磁性，超导则未必存在了。以此出发，中国科学院物理研究所的靳常青研究员和浙江大学的宁凡龙研究员相继发现多种类似铁基超导结构的磁性和非磁性材料，而且相同结构情形下是相容的。他们将极少量的磁性材料掺杂入非磁性的母体中，获得了新的稀磁半导体，居里温度可达180 K以上^[7, 8]。这种结构的稀磁半导体，可存在对应铁基超导体系“111”、

“1111”、“122”、“32522”的不同化合物，已然构成了一大类材料体系^[7-10]，的确是探索铁基超导材料之余的重大意外发现(图2)。



图1 防晒霜中的三联苯(引自 www.technologyreview.com)

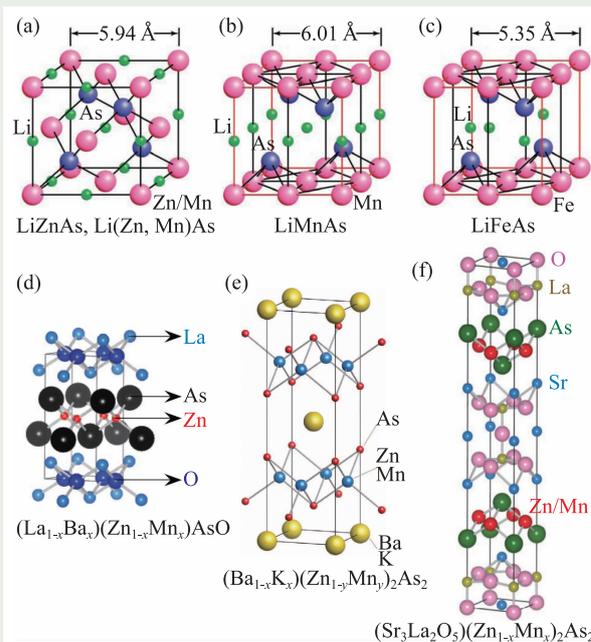


图2 类铁基超导体的新型稀磁半导体^[7-10]

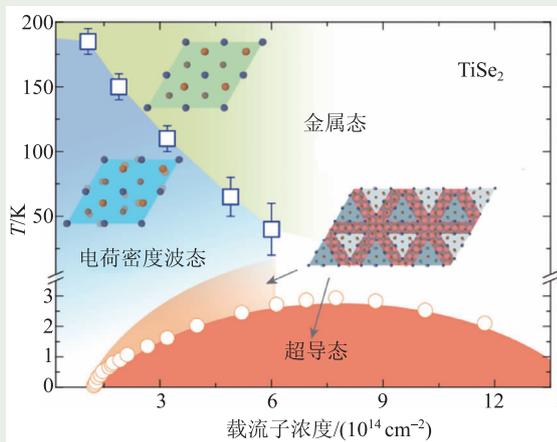


图3 TiSe₂中电子态的门电压调控(引自 www.nature.com)^[11]

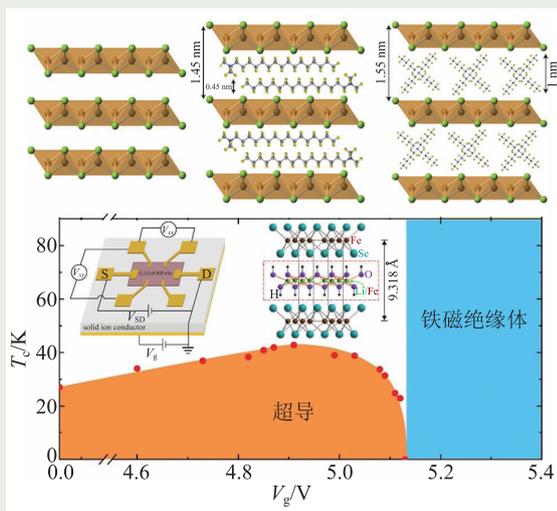


图4 FeSe类超导体的分子插层与门电压调控(中国科学技术大学陈仙辉研究组提供)^[14-16]

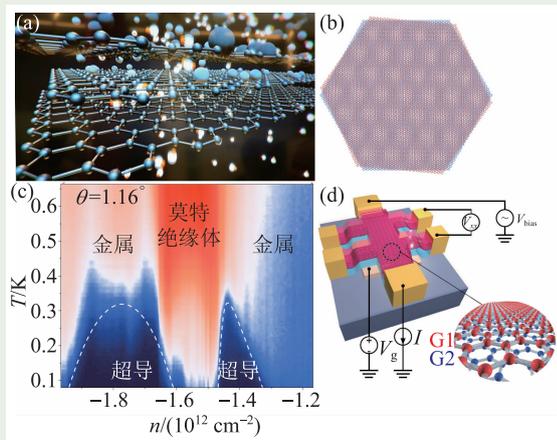


图5 载流子调控下的“魔角”石墨烯超导(引自 www.nature.com)^[17, 18]

超导的电控之鱼。无论是在铜氧化物高温超导体还是铁基超导体中，载流子浓度均是与超导电性息息相关的因素。随着载流子浓度的升高，本来具有长程磁有序的母体，会逐渐被改造成导电良好的金属态，并出现超导电性。超导研究中改变载流子浓度的常用方式是元素替换或掺杂，如果参照半导体材料器件的设计，还可以用更为干净快捷的方式——门电压调控。门电压调控原理就是强行施加外界电压，让电子注入到材料内部去，从而改变载流子浓度，对层状二维材料效果尤其明显。许多过渡金属硫族化合物，如TiSe₂、MoS₂、SnSe₂等，原本存在各种有序态(如电荷密度波态)，通过门电压引入载流子之后，也能实现超导，获得的电子态相图与高温超导极其类似(图3)^[11-13]。非常有意思的是，铁硒类超导体也同样是层状准二维的

结构，除了掺杂之外，改变载流子的浓度有两种途径：一是门电压调控，不仅能够把临界温度从9 K左右提升到40 K以上，而且大幅度的载流子变化还可以反其道而行之——把超导态转化成铁磁绝缘态^[14, 15]；二是大分子插层，用结构尺寸较大的分子甚至是有有机分子对FeSe进行插层，让FeSe层与层之间尽可能地分开，这样载流子就高度集中在单一的FeSe原子层里面了，类似于单层FeSe超导薄膜，临界温度也能提升到48 K以上(图4)^[16]。

超导的拟态之鱼。门电压是许多二维材料调控的最佳方法之一，因为对于许多二维材料而言，载流子浓度是相对稀薄的，在不击穿材料的前提下，门电压提供的载流子注入足以影响材料的许多物理性质。因此，针对高温超导复杂的掺杂电子态相图和“难啃”的微观机理，或许可以从另一个角度来理解它——用其他更为干净的材料来“拟态”超导。比如，利用超导的金属铝和绝缘的氧化铝，可以人工构造金属—绝缘体—金属的三明治结构，类似铜氧化物的载流子库+导电层的结构，也可能出现电荷转移、赝能隙的类似物理。石墨烯是一种非常干净的二维材料，操控起来也相对简单方便。把两层石墨烯堆叠起来，并相对转一个很小的角度(1°左右)，就形成了所谓“魔角”石墨烯，它具有非常大的原子周期，对应非常少的载流子浓度。美国麻省理工学院的曹原和Pablo Jarillo-Herrero发现特定“魔角”的石墨烯很可能是一个莫特绝缘体^[17]，而且在门电压调控下也能转化成金属导电性甚至超导^[18]。它的电子态相图和铜氧化物材料存在惊人的相似度，即便最高超导温度仅

有 1.7 K, 在如此低的载流子浓度下已经非常不易(图 5)。载流子浓度决定超导温度是非常规超导体的典型特点, 由此涉及一个更深层次的物理问题——高温超导电性是否介于 BEC 态(玻色—爱因斯坦凝聚态)和 BCS 超导态之间^[19, 20]? 或者, 高温超导态是否就是电子作为费米子配对后凝聚的 BEC 态呢? 有意思的是, 在相互作用的冷原子团簇中, 即使是费米子, 也能实现 BEC 态, 就可能是费米子实现类似超导库珀对的形式, 尤其是在特定磁场区域可以观察到磁通涡旋态(图 6)^[21]。利用光子晶格束缚冷原子, 也可以模拟再现高温超导材料中的 d 波超流电子对^[22]。这些“模拟”的超导电性表明, 高温超导的微观机制可能适用于多种物理体系, 对推动基础物理理论的发展具有非常重要的作用。

从拓扑绝缘体到超导。传统的绝缘体导电性能很差, 主要是因为其可提供的载流子浓度极低, 几乎没有。有一类新的非平庸绝缘体——拓扑绝缘体, 它除了具有三维不导电的绝缘体态之外, 还同时具有二维导电的金属表面态^[23]。在二维拓扑绝缘体中, 表面或边界态的电子自旋和动量锁定, 边界将出现一维自旋螺旋链, 进而实现“量子自旋霍尔效应”等一系列神奇量子现象。如果能够连续调控非平庸拓扑态到超导态, 那么将有可能实现拓扑超导体, 借助超导态下的稳定电子配对和量子相干效应, 就可能出现一种反粒子为其自身的状态——马约拉纳零能模, 它是拓扑量子计算的基本载体^[24]。从拓扑绝缘体出发, 得到超导的方法有化学掺杂、施加外压力、超导邻近效应等^[25-27]。特别是利用超导邻近效应, 即在拓扑绝缘体的表面镀上一

层超导薄膜, 会发生许多跟拓扑性质相关的物理现象。例如在四度对称的晶格上出现二度对称的超导电性(图 7)^[28], 甚至捕捉到马约拉纳零能模的存在^[29]。单层结构的 WTe₂ 是二维拓扑绝缘体, 具有一维导电边界态以及量子自旋霍尔效应。对其进行门电压调控载流子浓度, 也能实现超导电性, 最高临界温度约为 1 K, 是否非平庸超导尚待探究(图 8)^[30, 31]。因为材料拓扑性质的特殊性, 结合超导构造的原型电子元件, 能够胜任多种拓扑量子计算, 极有可能为信息时代带来新的革命。

编织超导的渔网。除了调控出超导之外, 有没有可能根据超导体的化学性质, 设计出系列结构超导体, 网罗可能的新超导材料? 这要在十几年前, 确实比较困难, 因为新超导体的出现往往出乎意料。然而, 随着经验的积累和理论上的思考, 最近, 科学家们也开始人工

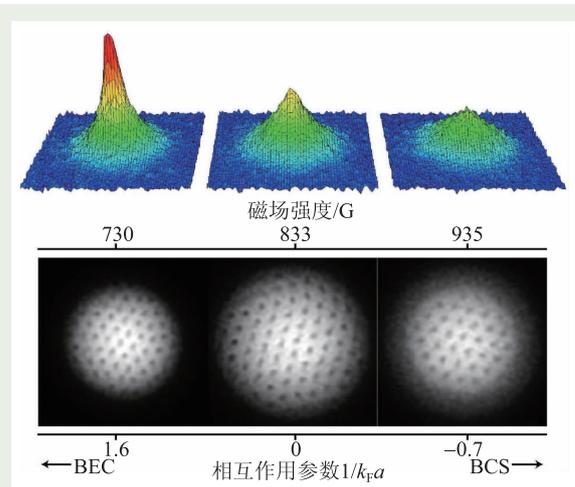


图 6 冷原子体系的费米子配对凝聚现象(引自 journals.aps.org)^[21]

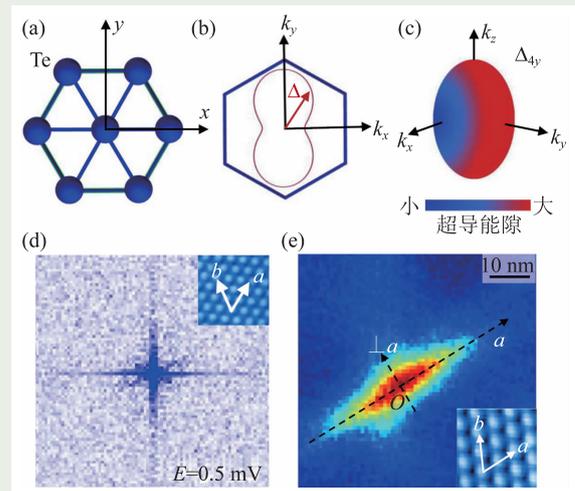


图 7 超导体/拓扑绝缘体结构中的二重超导电性(引自 advances.sciencemag.org)^[28]

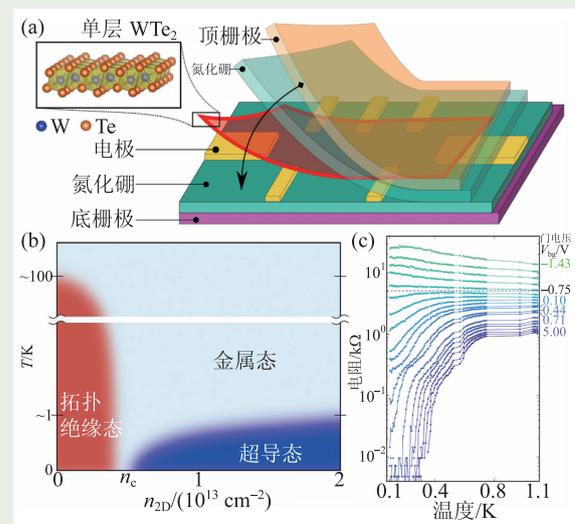


图 8 载流子调控实现拓扑绝缘态到超导态(引自 www.sciencemag.org)^[30, 31]

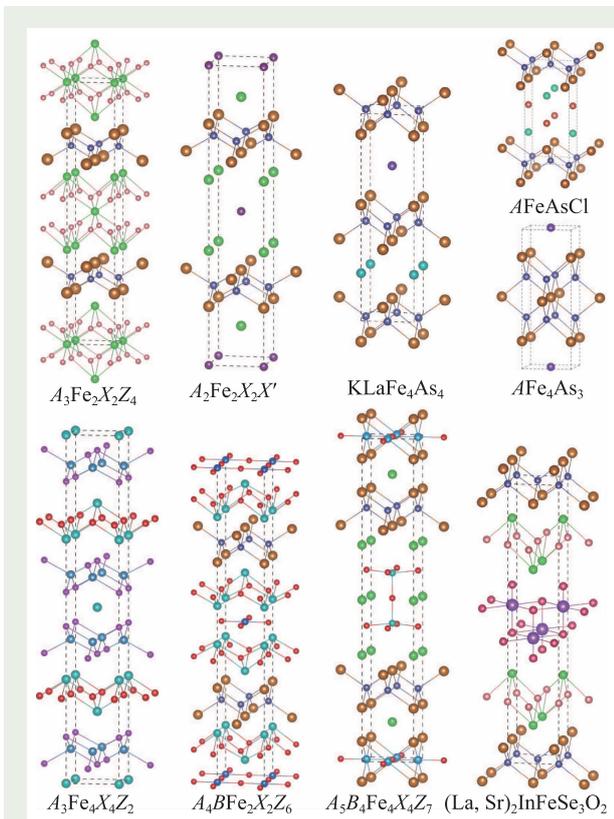


图9 基于结构单元设计的新型铁基超导体(引自cpb.iphy.ac.cn)^[32]

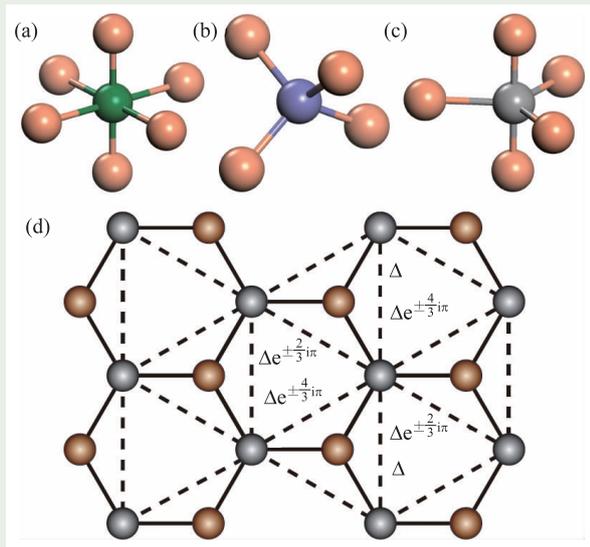


图10 高温超导结构“基因”及新超导材料理论设计(引自journals.aps.org)^[38]

“搭积木”构造新的超导体，甚至理论预言新超导材料。例如，浙江大学曹光旱团队就根据铁基超导的基本结构单元和化学配位法则，提出

是高温超导的基因。基于这方面的理论推测，他们认为二维六角晶格里的三角配对也可以实现超导性，甚至在Co或Ni基材料中可能

出现了十余种新型结构的铁基超导体(图9)^[32]。其中有不少是现有的铁基超导体系(如“122”、“111”、“1111”等)在*c*方向复合堆叠而成，如两个不同碱金属/碱土金属的“122”结构材料可以形成新的“1144”型结构。“1144”型铁基超导体最近被实验证实可以稳定存在，临界温度在35 K左右^[33-35]，另一个由“1111”+“122”构造的“12442”结构也同样存在30 K左右的超导电性^[36, 37]。理论上，中国科学院物理研究所的胡江平团队也提出了“高温超导基因”的概念。他们认为超交换的反铁磁耦合是形成铜氧化物和铁基高温超导的根本原因，对应的局域晶体结构为八面体配位或四面体配位，这就

出现高温超导电性(图10)^[38]。这些从化学或物理的角度设计的新型超导体材料，都还需要实验来全面验证，但也使得人们探索超导体不再过于漫无目的。此外，随着现代计算机技术的发展，基于机器学习的人工智能已经成为可替代简单重复劳动的主力。借助人工智能，在海量的超导材料数据库中，可以提炼出与高温超导密切相关的因素，并可能预言出大量的新超导材料^[39]。未来，探索超导材料从“临渊钓鱼”到“撒网捕鱼”，这一时代正在加速到来！

参考文献

- [1] Prassides K. The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2000
- [2] Xue M Q *et al.* Sci. Rep., 2012, 2: 389
- [3] Wang R S *et al.* arXiv: 1703.06641
- [4] Huang G *et al.* arXiv: 1801.06324
- [5] Neha P *et al.* arXiv: 1712.01766
- [6] Matthias G R *et al.* arXiv: 1709. 03151
- [7] Deng Z *et al.* Nat. Commun., 2011, 2: 422
- [8] Zhao Z *et al.* Nat. Commun., 2013, 4: 1422
- [9] Ding C *et al.* Phys. Rev. B, 2013, 88: 041102(R)
- [10] Man H *et al.* EPL, 2014, 105: 67004
- [11] Li L J *et al.* Nature, 2016, 529: 185
- [12] Costanzo D *et al.* Nature Nanotech., 2016, 11: 339
- [13] Zeng J *et al.* Nano Lett., 2018, 18: 1415
- [14] Lei B *et al.* Phys. Rev. Lett., 2016, 116: 077002
- [15] Lei B *et al.* Phys. Rev. B, 2017, 95: 020503(R)
- [16] Shi M Z *et al.* Phys. Rev. Materials, 2018, 2: 074801
- [17] Cao Y *et al.* Nature, 2018, 556: 80
- [18] Cao Y *et al.* Nature, 2018, 556: 43
- [19] Uemura Y J. J. Phys. Condens. Matter, 2014, 16: S4515
- [20] Chen Q *et al.* Phys. Rep., 2005, 412: 1

- [21] Regal C A *et al.* Phys. Rev. Lett., 2004, 92:040403
- [22] Bloch I *et al.* Rev. Mod. Phys., 2008, 80:885
- [23] Wen X G. Rev. Mod. Phys., 2017, 89: 41004
- [24] 余睿, 方忠, 戴希. 物理, 2011, 40:462
- [25] Hor Y S *et al.* Phys. Rev. Lett., 2010, 104:057001
- [26] Zhang J L *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.A., 2011, 108:24
- [27] Hart S *et al.* Nat. Phys., 2014, 10:638
- [28] Chen M *et al.* Sci. Adv., 2018, 4: eaat 1084
- [29] Xu J P *et al.* Phys. Rev. Lett., 2015, 114: 017001
- [30] Fatemi V *et al.* Science, 10.1126/science. aar4642 (2018)
- [31] Sajadi E *et al.* Science, 10.1126/science. aar4426 (2018)
- [32] Jiang H *et al.* Chin. Phys. B, 2013, 22: 087410
- [33] Iyo A *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2016, 138:3410
- [34] Liu Y *et al.* Phys. Rev. B, 2016, 9: 214503
- [35] Meier W R *et al.* Phys. Rev. Mater., 2017, 1:013401
- [36] Wang Z C *et al.* Science China Materials, 2017, 60:83
- [37] Wang Z C *et al.* Chemistry of Materials, 2017, 29:1805
- [38] Hu J P *et al.* Phys. Rev. X, 2015, 5: 041012
- [39] Han Z Y *et al.* Phys. Rev. X, 2018, 8: 031012

最快的旋转体

最近几年, 研究人员借助于激光来极精细地控制纳米粒子及其他微小的机械系统的运动。强的激光源可以使微小的粒子悬浮起来, 而物理学家们几乎可以使粒子的运动平静得足以揭示量子效应的程度。

高速旋转可用于更精确地检验基本的物理理论, 包括极难探测的转动摩擦的量子形式。此外, 可以将微小的固体物质置于极强的力的作用下, 来检验物质如何破裂。如今两个独立的研究团队报道了有关旋转的工作, 其转速远远超过以前的记录。

瑞士联邦理工学院(ETH)Lukas Novotny 领导的团队使用了激光钳技术(用聚焦的光束将粒子捕获在一个很小的区域内), 使直径为 100 nm 的硅石粒子悬浮起来。研究人员利用圆偏振激光作为激光钳使该粒子旋转。圆偏振激光的转动电场产生一扭矩, 使粒子的旋



转轴与转动电场一致。

较早的达到每秒 1 百万次转动的实验, 将纳米粒子限制在一真空室中。转动速度受到真空室内少量剩余空气分子产生的摩擦阻力的限制。使用更高的真空, Novotny 等能够使摩擦力减小。他们还使用波长较长的激光束来减小粒子受热, 热是导致在高真空条件下粒子逃离真空室的原因。该团队显示, 提高了真空度后转动速度增加, 而且直到超过每秒 10 亿次的转速, 转动速度的增加与理论预言的规律精确一致。

团队成员 René Reimann 说, 这些转动比一般工程中的转动要快。例如, 战斗机的喷气发动机的叶片转速低于每秒 1000 转, 这是因为转速更高时, 离心力会将叶片撕坏。纳米粒子可以转动得如此之快, 是因为它很小, 尽管这种极高的转速已接近硅石的破碎点, 纳米硅石粒子仍保持完整。所以, 该技术可以用于科学家们在纳米尺度上研究材料的特性。

在相关的工作中, 美国普渡大学 Tongcang Li 领导的团队用一种约 170 nm 宽、320 nm 长的哑铃状的纳米物体实现了可与 ETH 团队相比较的转速。他们也使用了激光钳和圆偏振光达到约每秒 10 亿次的转速。通过使用哑铃状物体而不是紧凑的粒子, Li 及其同事还进行了一种非常困难的实验。团队用线偏振的激光将哑铃状物体俘获, 可以测量物体相对于电场方向的微小震荡。这种实验可用于观测卡西米尔扭矩。这是作用在与量子真空的虚粒子有关的转动物体上的摩擦效应。

(周书华 编译自 *Physics*, 20 July 2018)