

高温超导的发展历程及其重要意义

周兴江

中国科学院物理研究所, 北京 100190

E-mail: XJZhou@iphy.ac.cn

赵忠贤院士获得2016年度国家最高科学技术奖, 以表彰他对我国高温超导研究做出的杰出贡献。赵忠贤院士不仅在高温超导研究方面取得了举世瞩目的成就, 而且对我国的高温超导研究从起步、到追赶、到跻身国际前列均做出了重要贡献。他的获奖, 既是实至名归, 更是众望所归。

1 超导是一种神奇的宏观量子现象

超导电性是由荷兰科学家Kamerling Onnes于1911年发现的, 是指一些材料在某个临界温度以下电阻为零的现象。超导材料的两个基本特性, 零电阻和抗磁性, 赋予了超导体许多重要的应用。超导已有了一些重要的实际应用, 如用于医院里的核磁共振成像、高能加速器、磁约束核聚变装置等。电源传输、磁悬浮列车、量子计算则代表着超导的重要潜在应用。但长期以来, 制约超导体广泛应用的一个主要瓶颈, 在于其极低的超导临界温度。

超导研究一直是科学界的热点和重要课题。自1911年发现以来, 超导研究始终沿着两个重要的方向发展, 一是探索新的超导材料, 不断提高超导转变温度, 另一个则是阐明超导机理。1911~1986年近70年间, 尽管超导临界温度得到逐渐提高, 但进展缓慢, 长期停留在23.2K的门坎。1957年, 3位美国科学家Bardeen, Cooper和Schrieffer提出了著名的BCS超导理论, 完美地解决了超导电性的机理问题。BCS超导理论认为, 超导电性是两两配对的电子在低温下凝聚而产生的, 电子配对则是通过两个电子之间交换声子实现的。基于BCS超导理论, McMillan(麦克米兰)认为, 超导转变温度可能存在上限, 即所谓的麦克米兰极限, 一般认为不超过40 K。

麦克米兰极限能否被打破? 是否存在超导温度超过40 K的“高温超导体”? 是否存在液氮温区(77 K)以上的超导体? 这些问题不仅是一个谜, 更是科学家孜孜追求的梦想。在不断探寻的过程中, 也不时会出现关于发现高温超导体的报道, 但最终就像神秘的UFO一样, 被归结为USO之列(Unidentified Superconducting Objects, 无法重复证实的高温超导体)。

2 我国高温超导研究的起步

我国的超导研究起始于20世纪50年代后期, 是老一



周兴江 中国科学院物理研究所

研究员、博士生导师, 超导国家重点实验室主任。1988年毕业于清华大学, 1994年在中国科学院物理研究所获博士学位, 1997~2006年为斯坦福大学物理学者兼Berkeley国家实验室束线科学家。2004年入选中国科学院“百人计划”, 2005年获“国家杰出青年科学基金”, 2008

年获首届周光召基金会“杰出青年基础科学奖”, 2013年获全球华人物理和天文学会“亚洲杰出成就奖”, 2015年获国家自然科学二等奖, 第三世界科学院TWAS物理奖。研究方向为高温超导体电子结构和超导机理。

辈科学家先后实现了氢气和氦气的液化之后, 才具备了开展超导研究必要的极低温条件。1974年, 赵忠贤在剑桥大学进修期间, 在导师艾维兹(Jan Evetts)的实验组开展了有关第II类超导体中磁通流动问题的研究并有所发现。1975年9月中旬回国。赵忠贤经过一段时间的考虑和征求中国科学院物理研究所(简称物理所)领导意见后, 1976年决定从事“探索高临界温度超导体”研究。

1977年, 赵忠贤在《物理》上发表了“探索高临界温度超导体”一文, 阐述了他当时对传统超导理论发展趋势的概括和独到的见解。他认为“结构不稳定性有利于高临界温度”, 这是他早期探索高温超导的思路。他认为被普遍接受的麦克米兰极限40 K是有可能被突破的。他赞同国际上某些科学家的观点“如果有很强的结构不稳定性又能保持不发生结构相变, 超导临界温度能够达到40~55 K”。特别是他认为“复杂的结构或新机制有可能达到80 K临界温度”, 在当时是相当大胆的观点。他强调的“超导电性可以来源于不同机制”的观点, 至今仍被广泛认同。

赵忠贤作为先驱之一开启了我国高温超导研究。自1976年起他大力推动高温超导研究。作为积极分子积极参与组织全国性的“全国探索高临界温度超导体讨论会”(后改名为高临界参数超导体), 每两年一次。截至1986年11月, 十年间共举办了6次, 促进了学术交流合作。他早期所从



图1 1987年液氮温区铜氧化物超导研究集体的部分成员(前排左一赵忠贤)

事的这些工作及十年的积累(1976~1986年),为后来我国的高温超导研究汇聚了一批人才,为中国学者在第一次国际高温超导热潮中取得成就奠定了基础.使得在20世纪80年代改革开放初期实验条件相当落后的条件下,我国在高温超导领域,特别是材料方面能抓住先机,取得突破并处于国际领先地位.

3 铜氧化物高温超导体的发现及其意义

1986年,在国际商业机器公司(IBM)苏黎世研究实验室工作的Bednorz和Mueller,发表了在Ba-La-Cu-O体系中可能存在35 K超导电性的工作,与赵忠贤探索高温超导的思路发生了共鸣.基于多年形成的学术观点和敏锐的直觉,赵忠贤是国际上最早认识到铜氧化物超导体重要意义的少数科学家之一.他立刻积极组织团队、创造条件,启动了铜氧化物高温超导体的研究工作.在那段激情燃烧的岁月里,赵忠贤带领团队争分夺秒,夜以继日地在实验室工作,困了就以实验桌为床,或坐在椅子上打个盹儿,醒了继续做实验.在最紧张的时刻,赵忠贤曾连续48个小时没有合眼.正是以这种忘我的献身与拼搏精神,他带领团队利用自己现搭的炉子和测量设备,在简陋落后的条件下,取得了举世瞩目的成就.

1986年底,赵忠贤领导的研究小组成功合成了临界温度超过40 K的Sr(Ba)-La-Cu-O超导体,突破超导临界温度40 K麦克米兰极限,并发现了70 K超导的迹象.这一突破在国际上引起了高度关注,*Science*杂志报道了中国小组超过40 K极限和70 K迹象的结果.在复现70 K超导迹象的过程中,赵忠贤注意到受原料纯度和杂质的影响.用Sr取代Ba的尝试没有达到70 K后,在确定新的研究方案时出现了几种建议,最后赵忠贤在综合考虑有关想法的基础上建议并坚持的“在Ba基的、多相的体系中,用Y取代La”的方案取得了基本共识并得以实施.1987年2月19日深夜(20日的凌晨),赵忠贤等发现了液氮温区的超导电性:转变温度达92.8 K.文章于2月21日投到《科学通报》并被接收.

1987年2月24日,中国科学院数学学部召开新闻发布会,宣布在Ba-Y-Cu-O中发现了液氮温区超导电性.这是国际上首次公布液氮温区超导体的元素组成.第二天的《人民日报》刊登了这一新闻,外国通讯社纷纷转载,这条消息立刻传遍了世界,推动了世界范围的高温超导研究热潮.

1987年美国物理学会邀请当时国际上高温超导做得最好的五个小组参加美国物理年会.赵忠贤代表北京小组参加,并作为5位特邀演讲者之一.在一间能容纳1100人的大厅里曾挤满了太多的人,后不得不疏散部分学者看闭路电视.3000多人参加、场面狂热的会议持续了7个多小时.这就是后来被称作物理学界的摇滚音乐节的三月会议.随后赵忠贤又作为特邀学者出席了有关高温超导的新闻发布会.在当时这是中国科学家非常少有的在国际学术舞台上的亮相,标志着中国科学家在基础物理研究方面走向了世界的前列.

1987年第三世界科学院Salam院长在人民大会堂给赵忠贤颁发TWAS物理奖,奖励他“对高温超导电性基础性的和先驱性的贡献,特别是在Ba-Y-Cu-O体系中实现了液氮温度以上的超导电性”.以赵忠贤为代表的研究集体因发现液氮温区氧化物超导体获1989年度国家自然科学集体一等奖.

液氮温区高温超导体发现30多年来,人们进一步认识到了其重要意义.高温超导体的发现,不仅展现了巨大的应用前景,而且对凝聚态物理中两个最成功的经典理论提出了挑战:一个是描述金属行为的朗道费米液体理论,另一个是描述传统超导电性的BCS超导理论.高温超导体的发现揭开了“强关联电子体系”研究的全新篇章,为发现新材料、新量子现象和建立新的多体量子理论提供了契机.

1987年,赵忠贤和陈立泉联名向国务院建议成立国家超导实验室(后改名为超导国家重点实验室),赵忠贤担任首届实验室主任,为建设国际上综合实力领先的超导研究基地做出了贡献.

4 铁基高温超导体的发现及其意义

2008年,经过了20年对铜氧化物高温超导体的物理机理研究,赵忠贤在探索新的高温超导体方面逐渐地发展了一种新的思路,即存在多种合作现象的层状四方体系中,有可能实现高温超导.2008年日本Hosono小组报道了层状结构LaFeAsO体系26K的超导电性,我国科学家迅速反应,不断突破,在材料和基础物理方面取得了重要成果.日本小组的报道与赵忠贤团队多年形成的思路产生了共鸣.他们曾在1993年首先将稀土引入该结构并研究过RECuSeO(RE:稀土元素)体系.赵忠贤立刻认识到高温超导有可能孕育着新的发现,并带领团队全力以赴开展研究,抓住了重要的机遇,再次取得了突破.



图2 2008年5月与发现系列50 K以上铁基超导体团队成员在一起(前排左四赵忠贤)

赵忠贤带领团队通过研究 $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ 压力效应的影响,判断超导临界温度有进一步提升的空间.他提出用轻稀土替代,结合高温高压材料合成技术,最先在国际上实现超导转变温度52 K的氟掺杂镨氧铁砷(PrFeAsO)铁基超导体,显著超过了40 K的麦克米兰极限,为确认铁基超导体是第二个高温超导体家族提供了重要依据.接着是51 K以上的氟掺杂钕氧铁砷(NdFeAsO)化合物,很快又合成了氟掺杂钐氧铁砷(SmFeAsO)化合物,其超导临界温度提升至55 K,创造了新的记录,这个块材铁基超导体的临界温度记录一直保持至今.他的研究组第一个合成了不含氟的含氧缺位的新的铁基超导体,最先获得掺杂元素和掺杂量对超导转变温度和晶格常数影响的完整相图,并采用高压测量手段,确定了铁基高温超导体的超导温度上限.

国际重要科技刊物*Nature*, *Science*, *Physics World* 等争相报道.*Science*杂志三次报道与赵忠贤小组有关的工作.赵忠贤小组有4篇论文曾连续多次被列入世界10篇物理学热门论文,其中2008年发表在《中国物理快报》的文章单篇他引已超过1000次.铁基超导体入选*Science*杂志2008年“十大科学突破”,其中提到的“Pr元素替代La”及“超导温度提高到55 K”均来自赵忠贤小组.

2013年,“40 K以上铁基高温超导体的发现及若干基本物理性质研究”荣获国家自然科学基金一等奖.2015年,在瑞士召开的第11届国际超导材料与机理大会上,赵忠贤被授予Bernd T. Matthias奖,这是国际超导领域重要的奖项,每三年颁发一次.此次是内地科学家首次获奖,以奖励他“发现临界温度高达55 K的系列 $\text{RE}(\text{O},\text{F})\text{FeAs}$ 和 $\text{REO}_{1-x}\text{FeAs}$ (RE为稀土元素)铁基超导体,展现了大块铁基超导体临界

温度的上限”.

铁基高温超导体的发现,为人类高温超导的研究,打开了铜氧化物高温超导体之外的另一扇大门,打破了铁元素不利于超导的传统认识,推动了多轨道关联电子系统的研究和发展.与铜氧化物一样,铁基高温超导体研究蕴含着丰富的物理内涵.此外,铁基超导体具有金属性和非常高的临界磁场,材料工艺相对简单一些,有望用于制备新一代超强超导磁体,有着重大的应用前景.

5 高温超导研究的启示和展望

100多年来,超导研究一直是凝聚态物理最活跃的前沿领域,已有五次十人因为和超导相关的研究而获得诺贝尔物理学奖.这里不乏革命性的思想,如BCS超导理论从单电子的输运行为跳跃到两个电子的配对和凝聚.这里不乏打破传统、独辟蹊径、勇于创新、敢为人先的精神和行动.当人们的眼光都关注在金属或合金体系中去寻找新超导体时,在不良导体陶瓷材料和氧化物材料中寻找新超导体显得那么离经叛道,但却导致了铜氧化物高温超导体的发现.当人们普遍认为,磁性和超导是不共戴天时,却有人在最常见的磁性材料——铁作为基本单元的材料中,发现了第二个高温超导体家族.超导100年历史完美地诠释了科学发现和发展的历程.

我国的超导研究,起步比国际上要晚近50年.但目前我国的超导研究,已经跻身国际的先进甚至领先的行列.对一个发展中国家,在一个起步严重落后的领域,能实现后来居上,其中的经验值得总结,这对其他领域发展具有借鉴和启示作用.

超导研究继续充满着惊奇、机遇和挑战.高温超导发现30年,超导机理仍然没有达成共识,解决高温超导机理被*Science*杂志列为是人类面临的125个重要科学问题之一.探索更高超导临界温度的超导体,特别是室温超导体,是人们孜孜追求的下一个梦想.如果能发现室温超导体,或性能更优越的超导体,将把人类社会带入超导时代.

赵忠贤是我国高温超导研究主要的倡导者、推动者和践行者,在国际上已有的两次高温超导突破中都取得了举世瞩目的成就,为高温超导在中国扎根并跻身国际前列做出了重要贡献.在我国高温超导研究从追赶到引领世界的进程中,受他影响的几代优秀人才已成长起来并担负起实现新突破的责任.正如他所说,“如果哪一天发现了室温超导体,应该有中国人”.这里面充满了使命感、信心,也包含着对年轻一代的殷切期望.

推荐阅读文献

- 1 Zhao Z X. Exploration of high critical temperature superconductors (in Chinese). *Physics*, 1977, 4: 211–216 [赵忠贤. 探索高临界温度超导体. *物理* 1977, 4: 211–216]
- 2 Bednorz J B, Mueller A. Possible high T_c superconductivity in Ba–La–Cu–O system. *Z Phys B*, 1986, 64: 189–193
- 3 Zhao Z X, Chen L Q, Cui C G, et al. High critical temperature superconductivity in Sr(Ba)–La–Cu–O oxide compound (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 1987, 3: 177–179 [赵忠贤, 陈立泉, 崔长庚, 等. Sr(Ba)–La–Cu–O 氧化物的高临界温度超导电性. *科学通报*, 1987, 3: 177–179]
- 4 Zhao Z X, Chen L Q, Yang Q S, et al. Liquid nitrogen temperature superconductivity in Ba–Y–Cu oxide compound (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 1987, 6: 412–414 [赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, 等. Ba–Y–Cu 氧化物液氮温区的超导电性. *科学通报*, 1987, 6: 412–414]
- 5 Ren Z A, Yang J, Lu W, et al. Superconductivity at 52 K in iron based F doped layered quaternary compound Pr[O_{1-x}F_x]FeAs. *Mater Res Innov*, 2008, 12: 105–106
- 6 Ren Z A, Lu W, Yang J, et al. Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped layered quaternary compound Sm [O_{1-x}F_x]FeAs. *Chin Phys Lett*, 2008, 25: 2215–2216