

# 超导科普

## 《超导“小时代”》

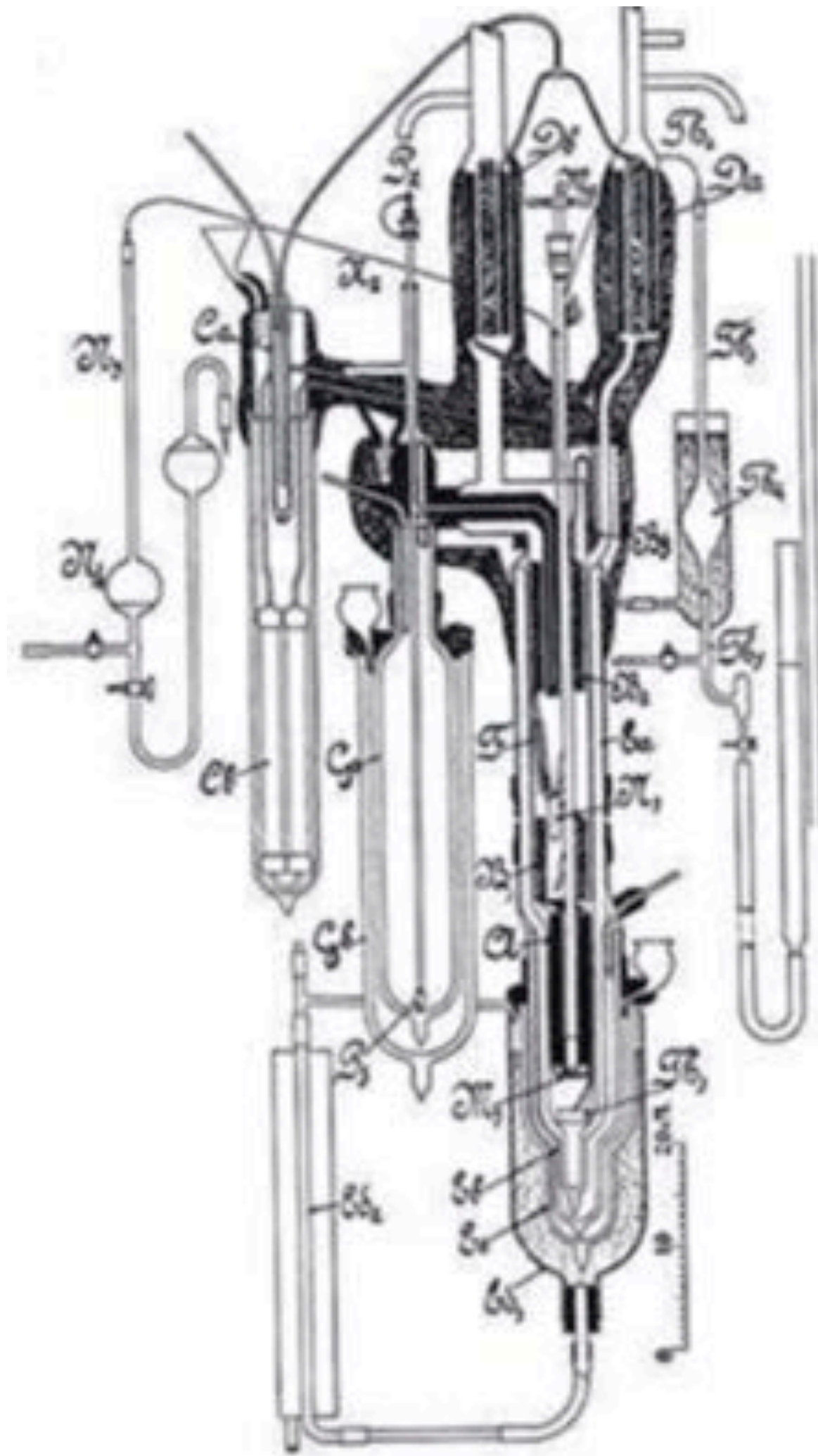
2022.7.12

- 低温物理学
- 超导零电阻效应
- 超导完全抗磁性
- 超导唯象理论
- 超导微观理论
- 超导材料的探索

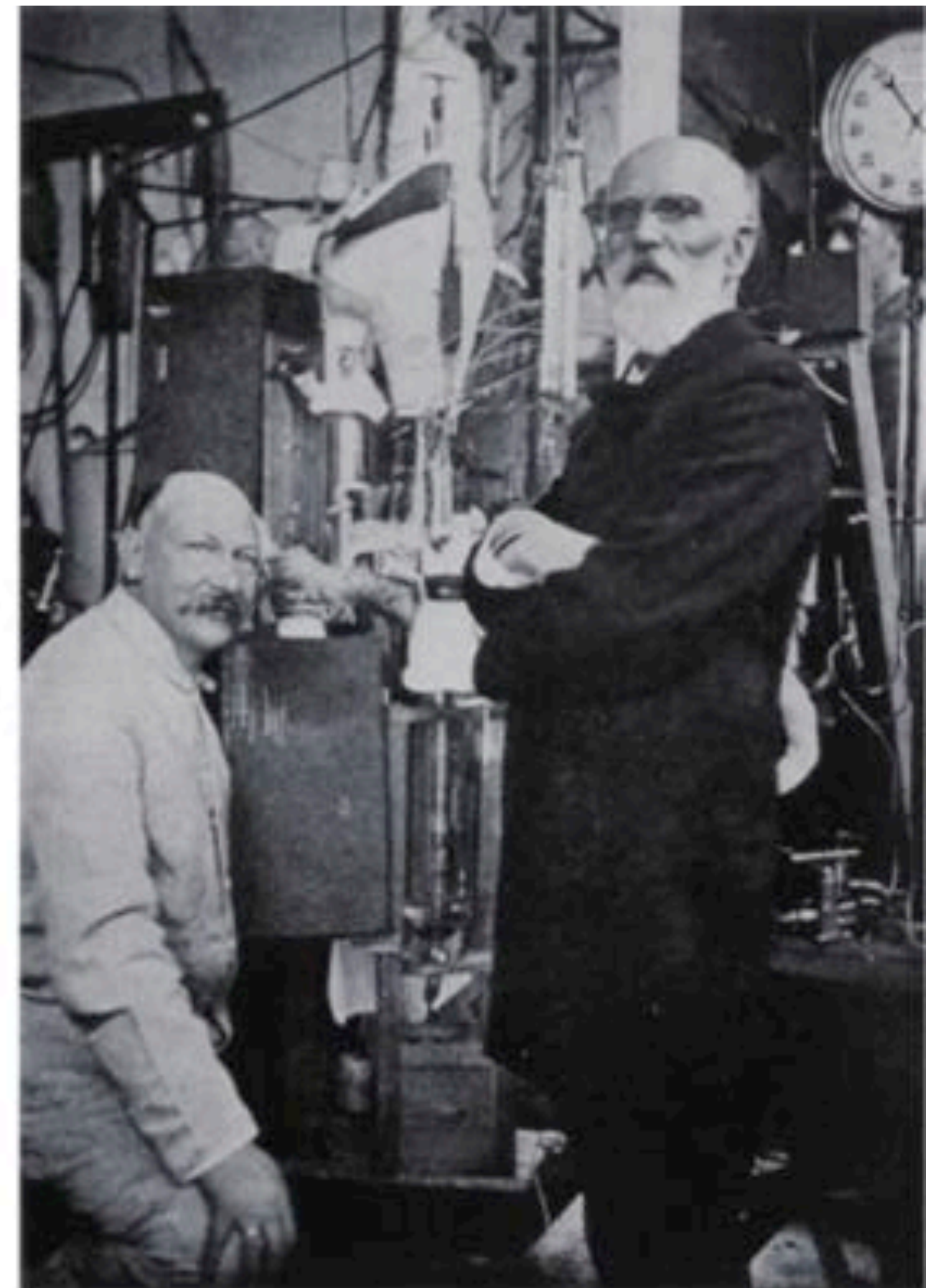


# 低温物理学的发展

- 1882年，实验物理学家卡末林·昂尼斯进驻莱顿大学，并创建了历史上最重要的低温研究中心——莱顿实验室。他的首要目标，就是把最后未被液化的两种气体——氢气和氦气给液化，得到更低的温度环境。昂尼斯很幸运，实验上，他改进了英国人詹姆斯·杜瓦于1880年成功液化氧时发明的真空保温装置——杜瓦瓶；理论上，他有校友范·德·瓦耳斯大教授的指导（图7-5）。昂尼斯花了10余年时间在莱顿实验室建成了大型的液化氧、氮和空气的工厂，十年磨一剑，终于通过低温下把高压氢气迅速膨胀，他于1898年获得了液态氢。液氢在常压下沸点是21 K，如此低的温度下，连氧都成了淡蓝色的固体。但还有最后一个“懒惰”的气体还“顽固不化”，那就是氦气。氦气是最轻的惰性气体，它不和别的元素发生相互作用，也难以被液化。但昂尼斯有信心，因为他掌握了液氢这个尖端武器。利用液氢，他首先把氦气冷却到了20 K左右的低温环境，然后让加压的低温氦气流通过他设计的一系列复杂的管道“隧道”，每过一个节点就让它体积迅速膨胀，温度就低了一点。终于，1908年7月10日那一天，昂尼斯在莱顿实验室观察到了第一股透明的液氦[10]。液氦在常压下沸点仅为4.2 K，创下了所有气体沸点的低温纪录（图7-6）。昂尼斯十分兴奋地把消息分享给了范·德·瓦耳斯，实验最终证明他的理论是十分成功的。这使得范·德·瓦耳斯于1910年获得了诺贝尔物理学奖，物理学上也把分子之间相互作用力命名为范德华力，以纪念他的杰出贡献。



(a)



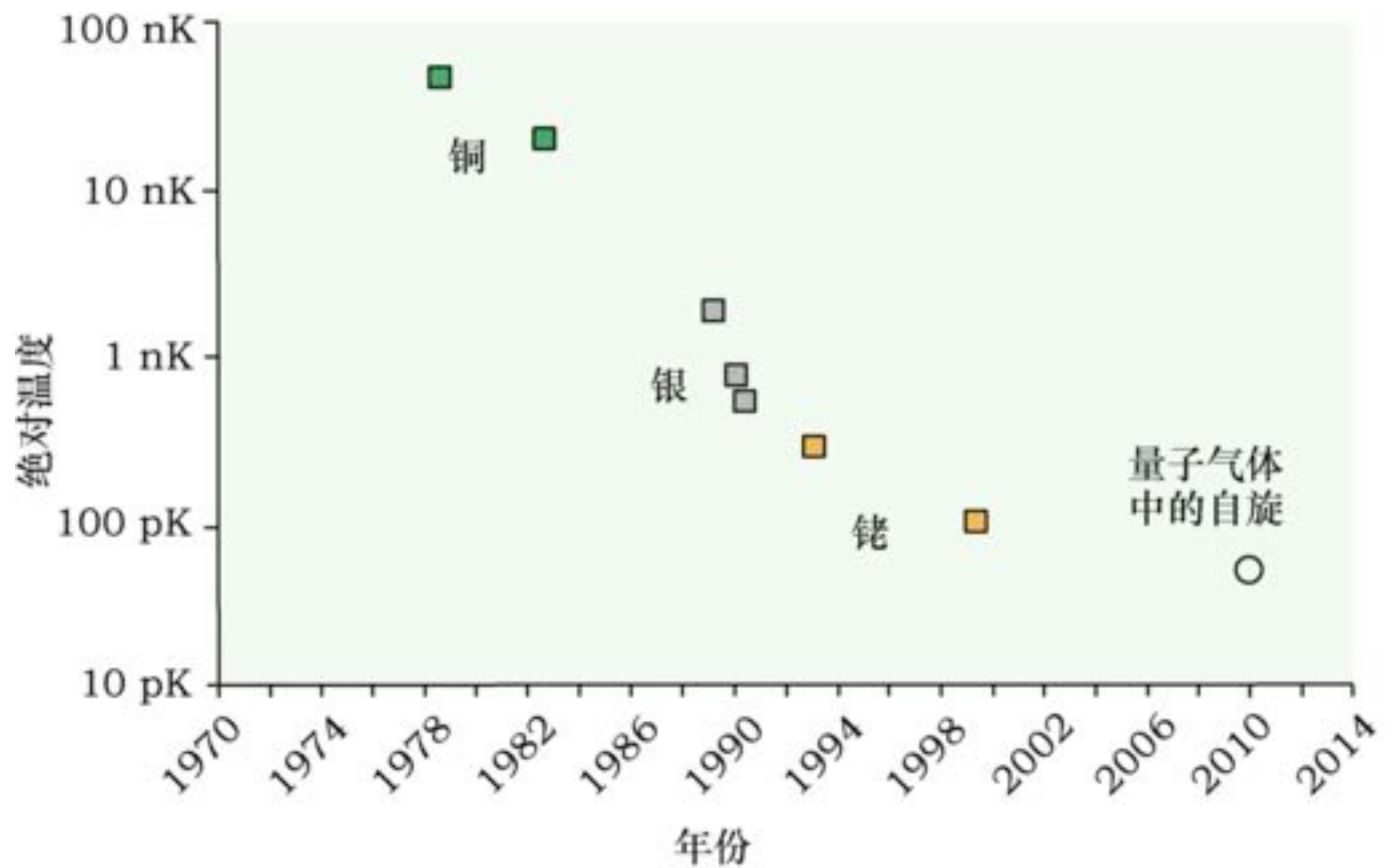
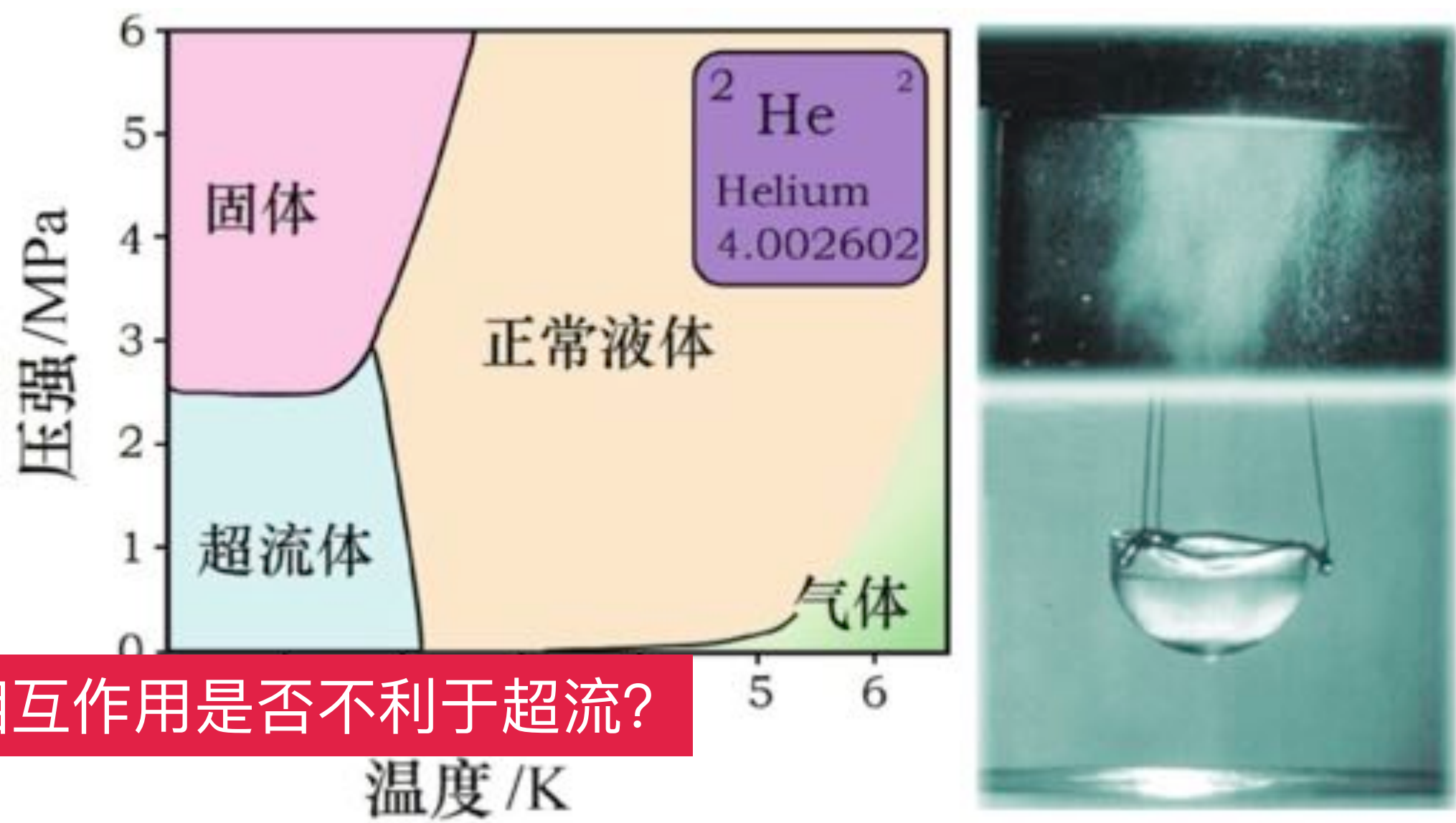
(b)



- 液氮的发明让低温物理学进入到了新篇章。液氮在常压下4.2 K沸腾，如果进一步节流制冷，可以达到1.5 K左右的低温。在如此低的温度下，液氮还会展现出一种非常神奇的现象——超流。这时氮虽然处于液态，但其中的氮原子之间几乎不存在范德华力，于是液氮就完全失去了黏性，它会借助容器壁的吸附力自行往上爬，再从容器外表面慢慢流到容器的底部，变成液滴，然后像眼泪那样一滴一滴地落下（图7-7） [11]。

从量子力学角度如何理解吸附力？粘性？不存在相互作用是否不利于超流？

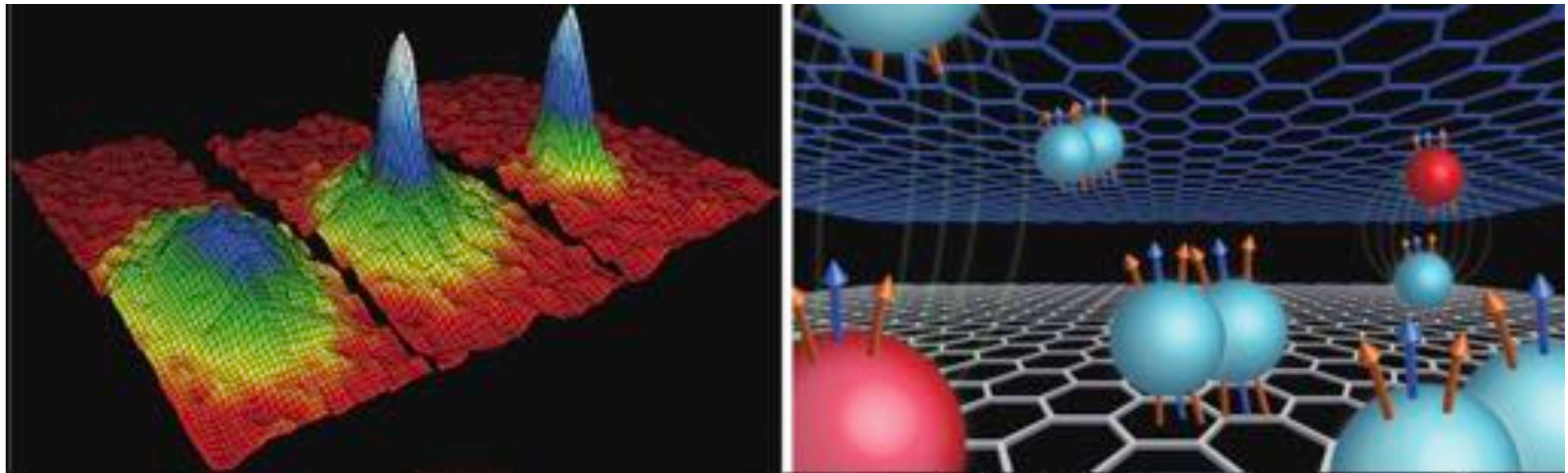
- 低温物理的研究，激发了人们对未知现象的强烈好奇。为此，科学家们先后努力尝试各种办法获得更低的温度。把He-3和He-4同位素混在一起，改变He-3的浓度，可以做到所谓“稀释制冷”技术，将实现10 mK（1 mK等于千分之一开）的低温。利用六束激光把原子束缚在“陷阱”里，就像用无数个乒乓球从四面八方去轰击振动的铅球一样，热运动中的原子会逐渐“冷静”下来，最终达到相当于nK（十亿分之一开）的极低温。实验室创造的低温纪录由核绝热去磁的技术所实现，即把原子核磁化，然后在绝热环境下再退磁，原子核都要被“冻住”，这时原子核的温度只有0.1 nK（百亿分之一开）左右[12]（图7-8）。





# 低温下的新奇物理现象

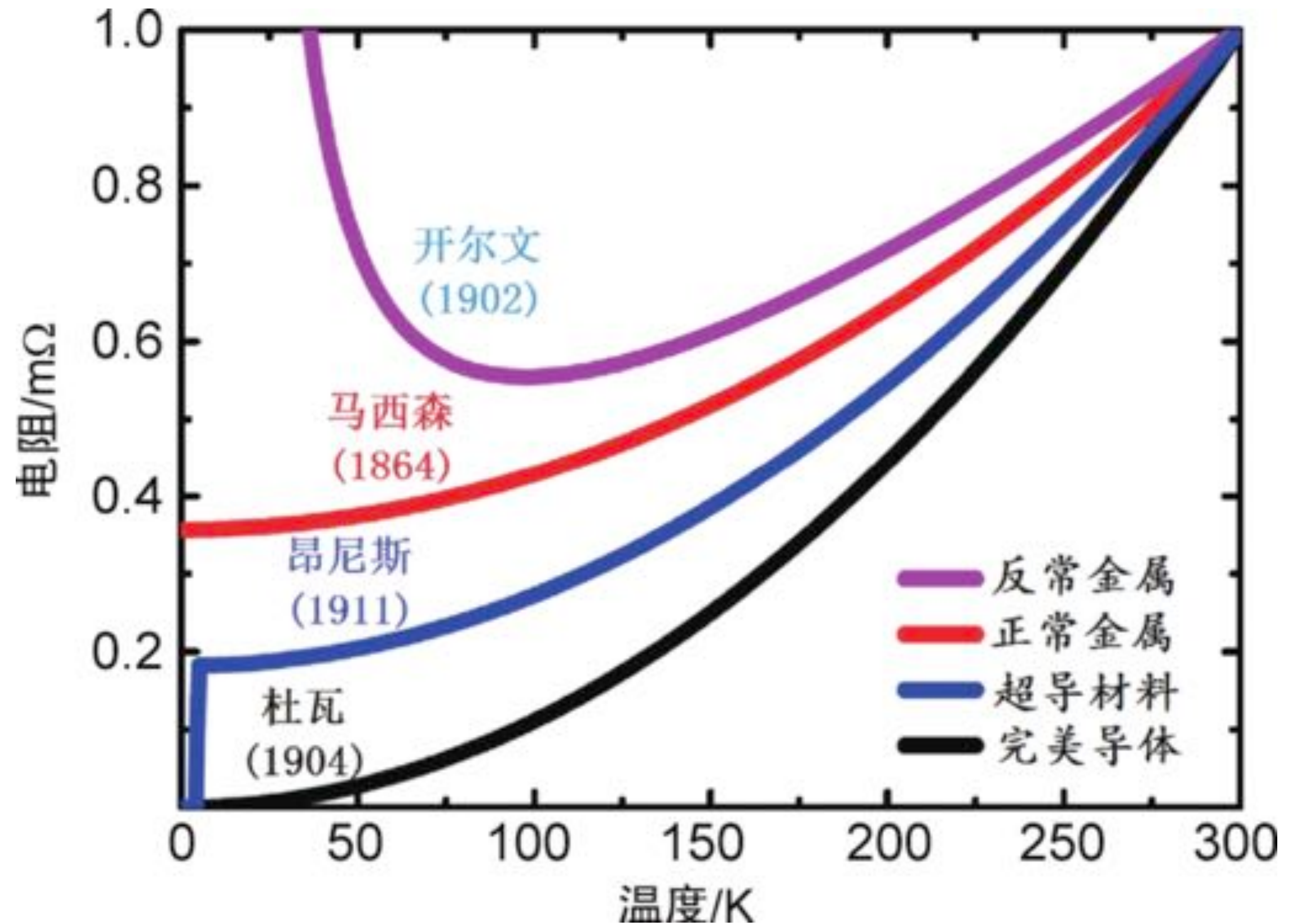
- 在不斷逼近绝对零度的进程中，人们除了发现**超流**这类神奇的物理现象外，还发现了许多新物质态。比如**玻色-爱因斯坦凝聚态**和**分数量子霍尔效应**等。前者指的是一些原子在极低温下会“集体冻僵”到低能组态[13]，后者指的是电子在极低温强磁场下会“人格分裂”成分数化的量子态[14]。可见，极度低温下“冻一冻”会让原本热衷于东奔西跑的微观粒子恢复本来的“健康”面目——展现出极其复杂的量子行为（图7-9）。





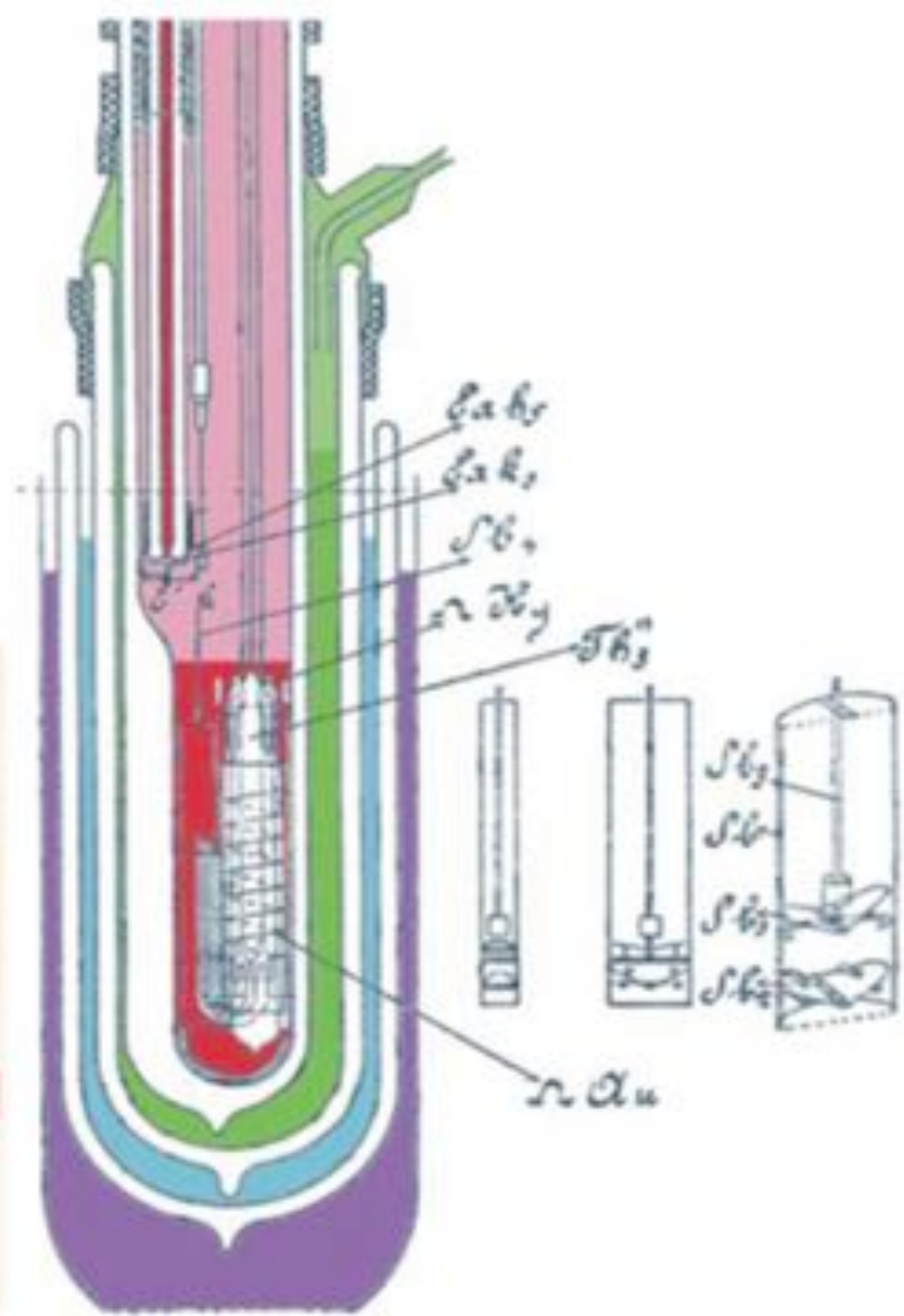
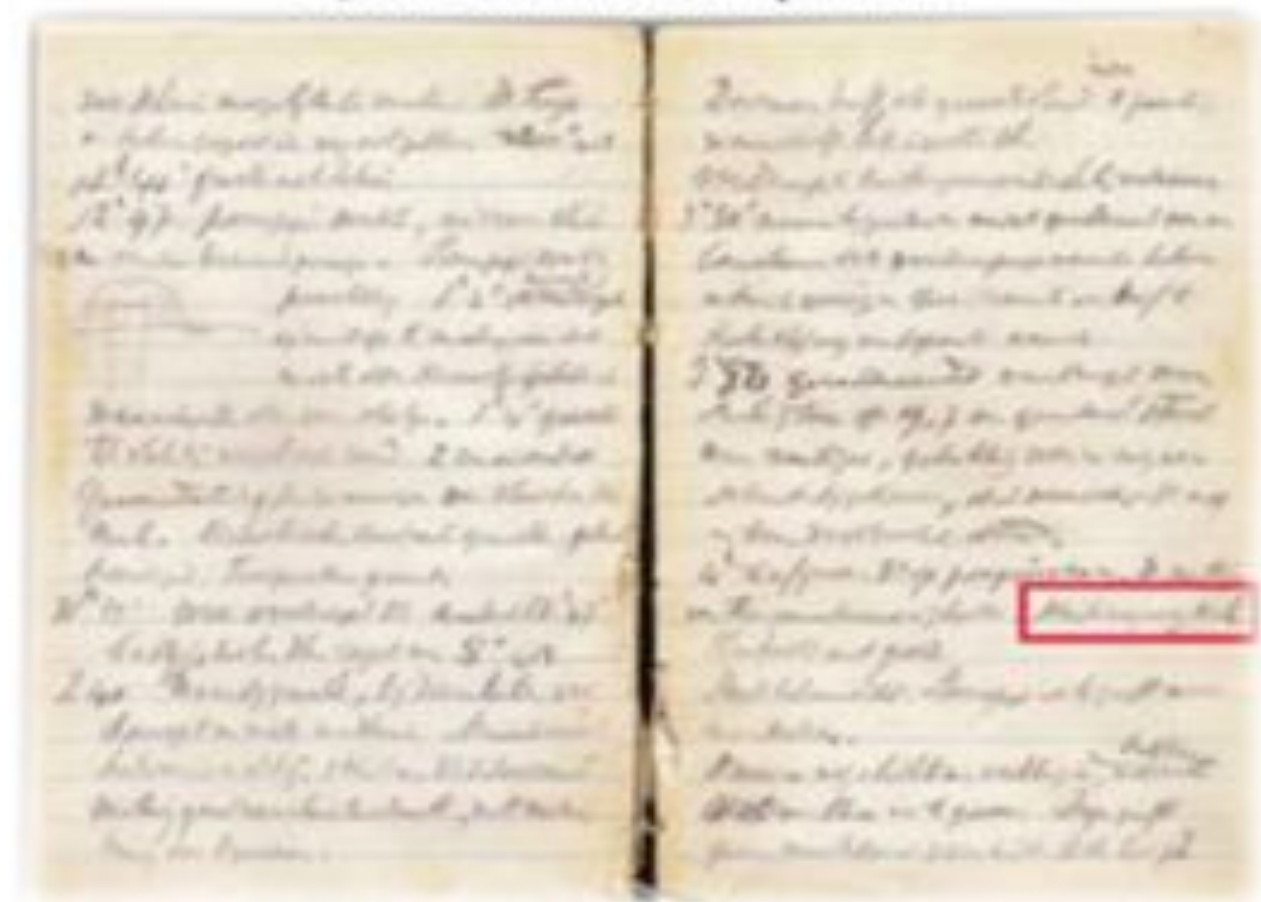
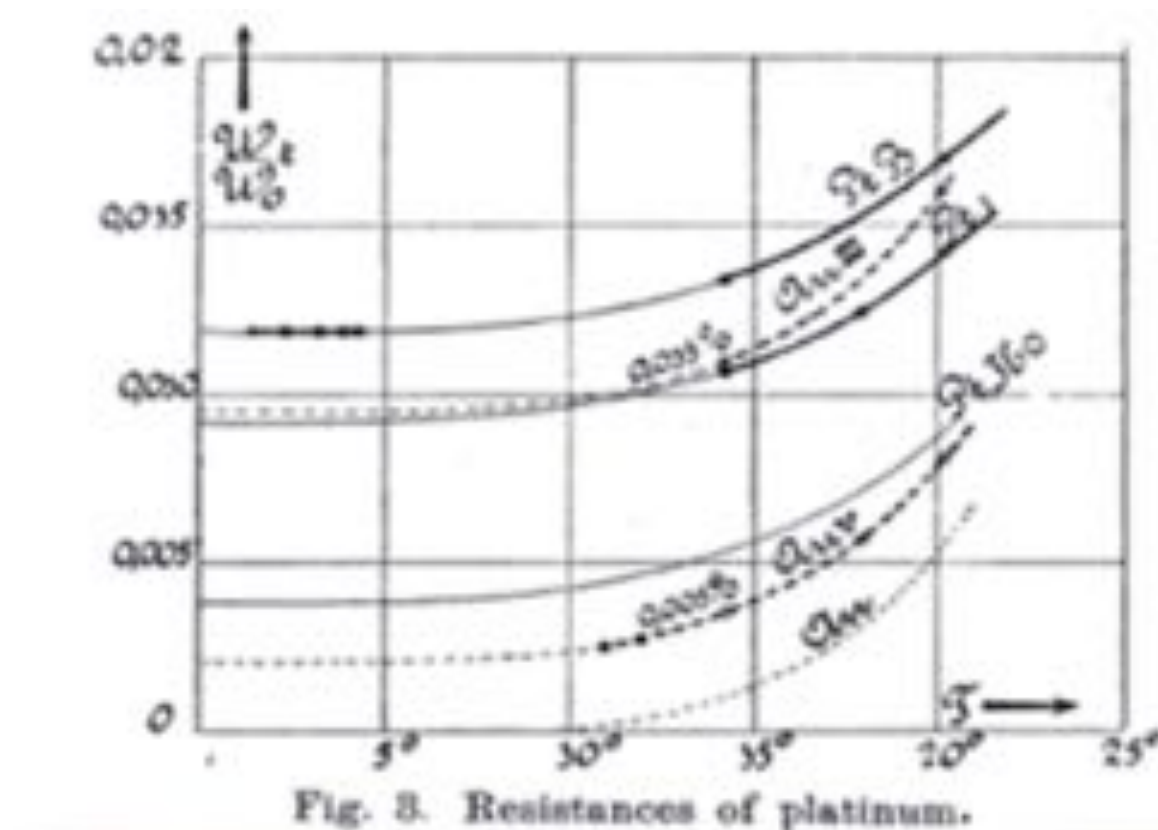
# 超导零电阻效应的发现

- 不同的人看问题的角度不同，于是在预测更低温度下金属电阻的走向时，有了多种不同的观点。大家普遍知道，金属中电阻主要来源于两部分，原子实热振动对电子的散射和杂质 / 缺陷等对电子的散射。降温只是让原子振动变弱，但无法改变杂质 / 缺陷的存在。因此，1864年，马西森（Matthiessen）预言金属电阻随温度下降到一定程度之后，将保持不变，即存在一个有限大小的“剩余电阻”[3]。开尔文勋爵不太同意这个观点，他认为在足够低的温度下，电流中的电子也有可能被“冻住”而不能前进，导致金属的电阻会迅速增加。我们在此姑且定义马西森预言的材料叫“正常金属”，而开尔文预言的叫“反常金属”。低温物理的先驱杜瓦和昂尼斯则有另一种观点，金属的电阻随温度下降会持续稳定地减小，最终在零温极限下变成零，成为一个没有电阻的“完美导体”（图8-1）[4]



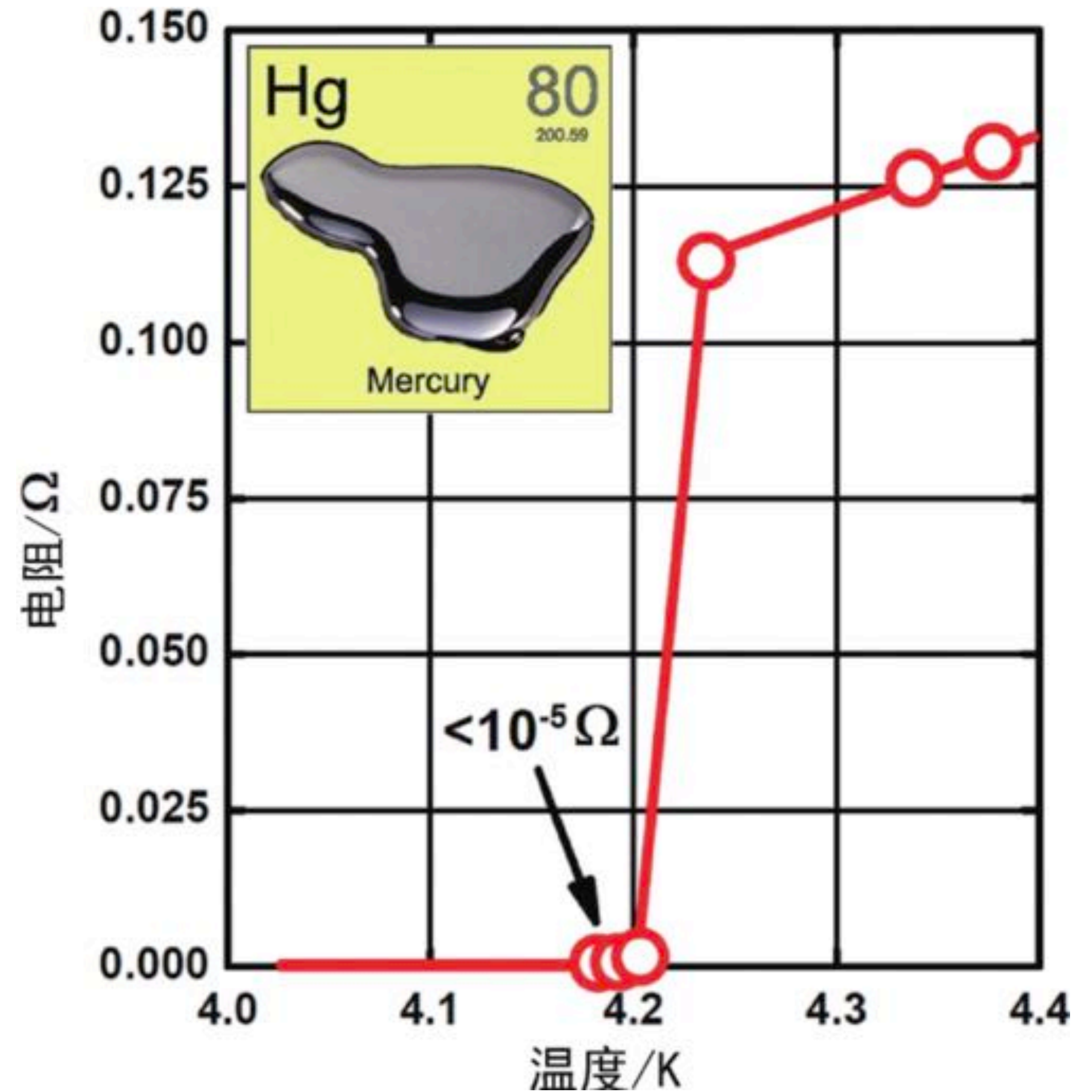


- 由于金属电阻本身就比较小，要精确测量其大小不能简单采用我们现在中学课本常出现的两电极法，而是采用所谓**四电极法**：在材料两端用两个电极通恒定电流，在材料中间再用两个电极测电压，电压的大小即正比于其电阻值。这种测量方式有效避免了电极和材料接触电阻的影响，**至今仍然是小电阻的常用测量方法**。实验必须在低温环境下进行，因此昂尼斯设计了一整套**复杂的杜瓦瓶**，带有各种复杂的低温液体（液氢或液氮）通道来控制温度[5]。起初，昂尼斯采用了室温下电阻率比较小的金和铂作为实验材料，在测到5 K以下低温的时候，它们的电阻仍然没有降低到零，而且似乎保持到了一个有限的剩余电阻，和马西森的预言一致。三种观点里，初步否定了开尔文关于低温下金属电阻会反而增加的预言（图8-2）[6]。





- 昂尼斯的初步实验结果并非与他和杜瓦的预言一致，他没有停止实验的脚步，继续思考“剩余电阻”的来源。如果它完全是由材料内部的杂质或缺陷造成，那么在纯度极高的金属材料里，剩余电阻为零，低温下电阻就有希望持续地降到零。问题是，上哪儿找这么一个高纯金属呢？昂尼斯想到了金属汞，也就是我们俗称的水银。也正是由于汞极易挥发，因此可以非常简单地通过蒸馏的方法获得纯度极高的金属汞，其汞含量高达99.999999%，从化学上可认为是几乎不含杂质的完美金属。尽管汞在室温下是液态，但只要冷却到 $-38.8^{\circ}\text{C}$ 就会凝成固态[7]。这也极大方便了实验过程：在液态下把汞蒸馏进入布好电极的容器，冷却到低温后变成固体，同时又和电极形成了良好的电接触，降低了测量的背景噪声等干扰因素。
- 1911年4月8日，荷兰莱顿实验室的工程师Gerrit Flim、实验员Gilles Holst和Cornelius Dorsman，如往常一样早7点就来到实验室准备测试汞在低温下的电阻，同时用之前测量过的金作为参照样品。11点20分的时候，实验室主任卡末林·昂尼斯过来察看液氮制冷情况。在中午时分，他们已经获得了足够的液氮并测量了它的介电常数，确认低温液氮并不导电[8]。Gilles Holst和Cornelius Dorsman在实验室的另一个房间记录汞和金的电阻值，在4.3 K的时候，这两个材料的电阻都是一个有限的数值（0.1  $\Omega$ 左右）。随着进一步蒸发液氮制冷到了3 K，下午4点10分，他们再一次测量汞和金的电阻值，发现汞的电阻几乎测不到了，而金的电阻则仍然存在。





- 昂尼斯并没有因为他的预言可能被验证而欣喜若狂，他十分冷静地分析了实验结果。因为汞和金的结果相反，是不是测量过程出了问题？他们首先怀疑测量电路是否短路了，于是把U形管容器换成W形容器再一次重复了实验，依然发现汞的电阻几乎为零。接着他们又怀疑温度控制是否不太稳定，实验一直持续到深夜。
- 并在随后的数天里Gilles Holst等详细测了汞的电阻随温度的变化，一个伟大的发现在不经意间被发现：在液氮沸点4.2 K以下的时候，汞的电阻确实突然降到了零，也即超出了仪器的测量精度范围[5]。1911年4月底，昂尼斯在一次学术会议上初步报道了他们团队的实验结果，随后在1911年5月和1911年10月他们再次以更高精度的测量仪器重复了实验，确认汞的电阻在4.2 K以下降到了 $10^{-5}\Omega$ 以下。1911年11月，昂尼斯发表了题为《汞的电阻突然迅速消失》的论文，对物理学界报道了这一重大发现，并将该现象命名为“超导”，意指“超级导电”之意（图8-4和图8-2）  
[注：昂尼斯起初用德语命名为supraconduction，后改为supraconductivité，英文表述为superconductivity]。随后他们对金属铅和锡也进行了测量，发现他们各自在6 K和4 K也存在超导现象。发生超导现象时对应的温度又叫作超导临界温度，简称超导温度[9]。
- 超导的发现极大地震惊了当时物理学界，因为大自然显然不那么喜欢按照人们推测来出牌。开尔文、马西森、杜瓦、昂尼斯关于“正常金属”“反常金属”“完美导体”的预言似乎都不完全正确，某些金属的电阻在特定温度以下就会突然降为零，而不需要一直到零温极限下才会缓降为零。



- 值得一提的是，后来更多的实验证明，关于低温下材料电阻的开尔文和马西森预言其实都现实存在。一些材料如金、银、铜、钴、镍等确实在低温下不超导，它们的电阻趋于零温极限时存在一个“剩余电阻”。对某些金属材料，如果掺入少量的磁性杂质，那么在低温下电子的运动除了受到电荷相互作用外，还会有磁性相互作用，其电阻会随温度下降反而上升，这些材料被称为“近藤金属”（注：近藤是人名）[10]。
- 关于超导时电阻是否真的为零，起初是一个极其有争议的话题。因为昂尼斯等只是发现汞的电阻在超导前后下降了400多倍，即超出了仪器的测量精度范围。从一个“测不到”的结果，到证实“它是零”，任务是非常困难的，毕竟任何仪器都存在一个有限的测量精度。昂尼斯本人一开始也倾向于认为超导态下的电阻其实是一个极小的“微剩余电阻”。为了证明这个“剩余电阻”到底有多小，昂尼斯和工程师Gerrit Flim设计了一个闭合的超导环流线圈。他们采用了一个很简单的物理原理——电磁感应现象：通过外磁场变化，在超导线圈里感应出一个电流，然后撤掉外磁场并测量线圈内感应电流磁场的大小随时间的衰减，对应电流大小的衰减，就可以推算出超导线圈里的电阻有多大了。为了让实验现象更加直接，他们同时对称放置了一个相同尺寸的外接稳定电流的铜线圈（不超导），两个线圈中间放置一个小磁针（图8-5）。在初始时刻，调整铜线圈电流大小和超导线圈内感应电流大小一致，小磁针会严格地指向东西方向，接下来只需要观测磁针什么时候会发生偏转，就知道超导线圈内电流有没有衰减了。1914年4月24日，昂尼斯报道了他们的实验结论，超导线圈内感应出0.6 A的电流，一小时后，也没有观察到任何衰减现象[11]。一直到18年后的1932年（此时昂尼斯已去世6年了），Gerrit Flim还在伦敦努力重复这个实验，他把电流加到了200 A，也没有观测到衰减现象。经过多年的实验论证，人们最终确认超导体的电阻率要小于 $10^{-18} \Omega \cdot m$ 。这是一个什么概念？目前已知室温下导电性最好的金属排名依次是：银、铜、金、铝、钨、铁、铂，它们的电阻率在 $10^{-8} \Omega \cdot m$ 量级（图8-6），这也是通常采用铜或铝作为金属导线主要材料的原因（金银太贵）。超导态下的电阻率还要比它们低了整整10个数量级！这意味着，在横截面积1 cm<sup>2</sup>、周长1 m的超导线圈感应出1A的电流，至少需要一千亿年才能衰减掉，这时间尺度竟然比我们宇宙的年龄（138亿年）还要长[12]！因此，从物理角度来看，我们有充分的理由认为超导态下电阻的确为零。



- 需要特别注意的是，尽管超导体电阻为零，但并非通过的电流可以无限大，而是**存在一个电流密度的上限**，称为临界电流密度。一旦超导材料内电流密度超过临界电流密度，那么超导态将被彻底破坏，恢复到有电阻的常规导体态，同时伴随焦耳热的产生[13]。不同材料的临界电流密度不同，一般超导金属或合金的临界电流密度为 $1000 \sim 5000 \text{ A/mm}^2$ 。寻找具有更高临界电流密度的超导材料，是超导应用研究的重要课题之一[14]。
- 卡末林·昂尼斯于1913年获得诺贝尔物理学奖，**获奖理由是：“在液氦环境下开创性的低温物理性质研究”**，其中包括**金属超导和液氦超流**这两项重大发现。荷兰莱顿大学的物理实验室，也一度成为世界低温物理研究中心。



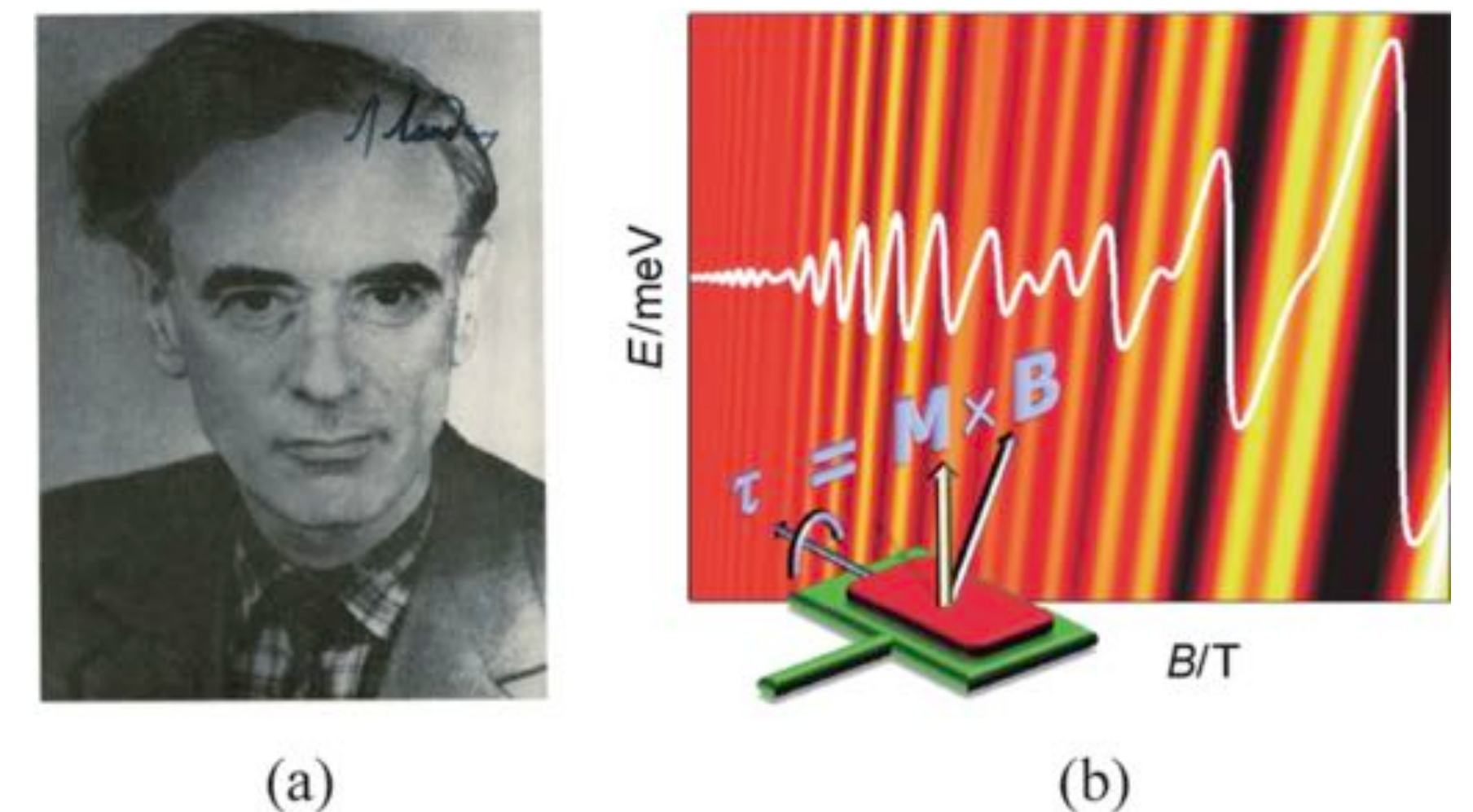
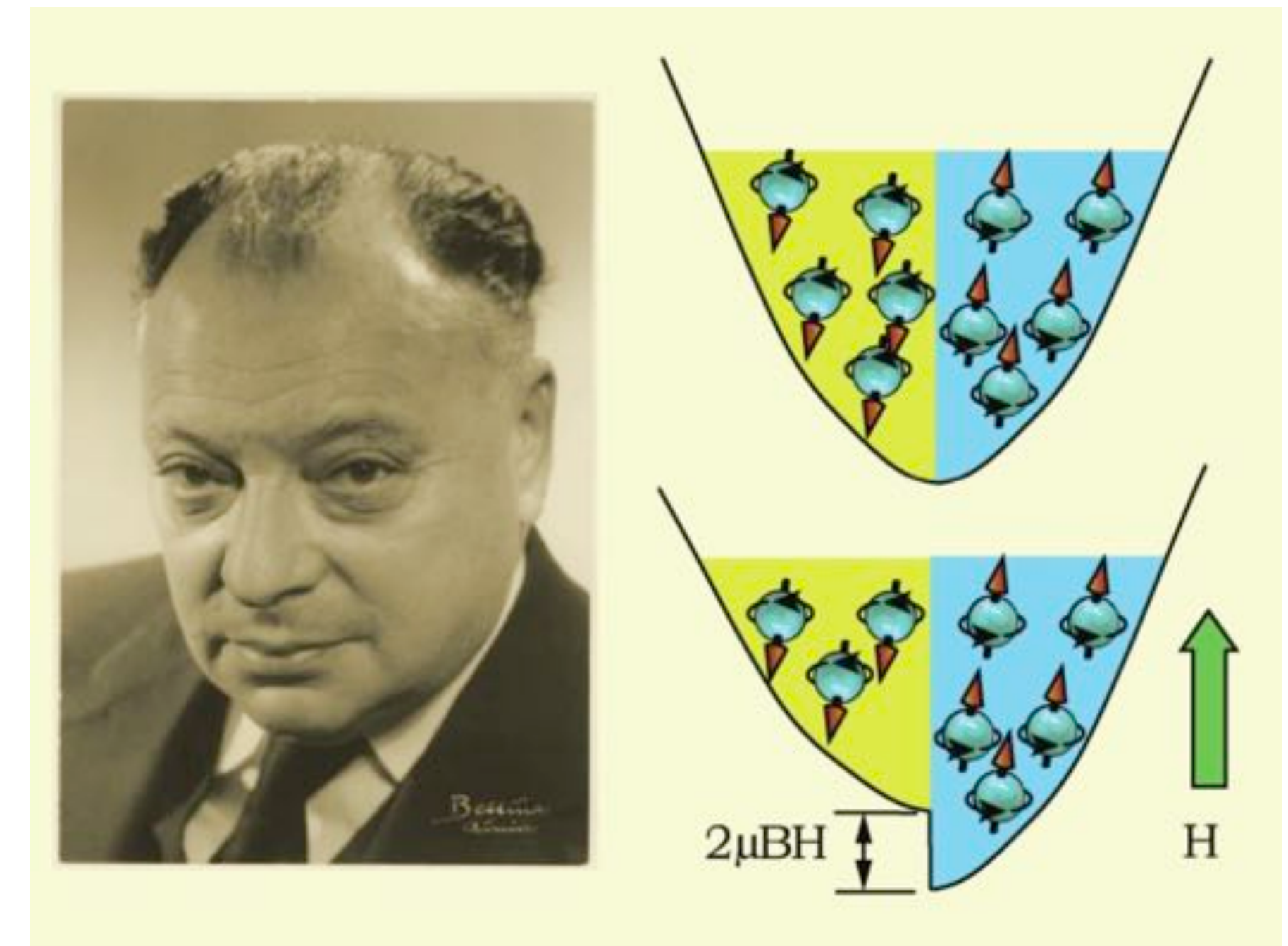


# 超导完全抗磁性的发现

- 居里发现物质对外磁场的相对响应——磁化率和温度成反比关系，由此被命名为“居里定律”。后来另一位物理学家皮埃尔·外斯发现大部分材料里面，这个反比关系应该在某个特定温度以上才会出现，于是在分母上减去了一个居里温度项，这个定律便改名为居里-外斯定律。居里和外斯的研究告诉我们，对于大部分材料而言，它的磁性对外磁场的响应是“低眉顺眼”型的，温度越低表现越顺从，物理上把这类典型磁现象叫作“顺磁性”[2]。
- 朗之万于1902年在皮埃尔·居里指导下获得博士学位，并于1905年尝试发展导师关于物质磁性的微观解释。在无外磁场时，物质中原子的磁矩是杂乱无章的，所以整体不显磁性；有外磁场时，原子的磁矩会在磁场作用下倾向于和磁场方向一致排列，从而出现顺磁性，外磁场越强，顺磁强度就越大。然而，细心的朗之万发现除了顺磁性之外，几乎所有的材料还应该同时具有“防御”外磁场的能力——称之为“抗磁性”。这是因为外磁场会让原子内部电子发生额外的进动，电子因运动产生的轨道磁矩会被削弱，原子整体产生一个和外磁场相反的磁矩变化，即每个原子本身就会“抗拒”外磁场，而且这个原子的抗磁性是与外部磁场和温度无关的[3]。
- 因为从微观上来说，原子的顺磁性主要来自电子自旋磁矩的贡献，抗磁性则主要来自电子轨道磁矩的贡献，前者一般要比后者大得多，所以许多材料中抗磁性难以体现。不过，在惰性气体和金、银、铜等金属单质中都具有抗磁性，而食盐、水以及绝大多数有机化合物呈现出很强的抗磁性[5]。

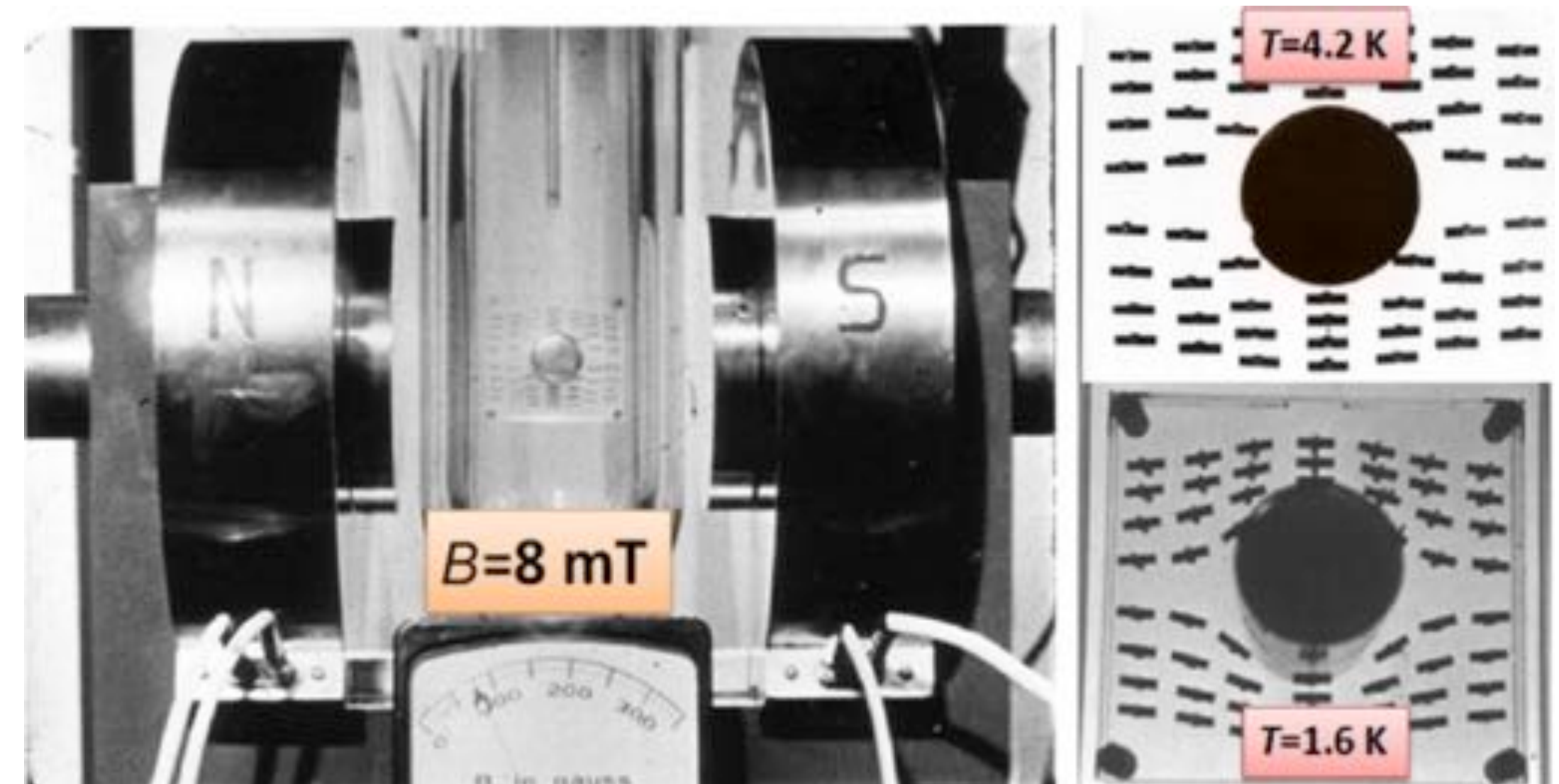
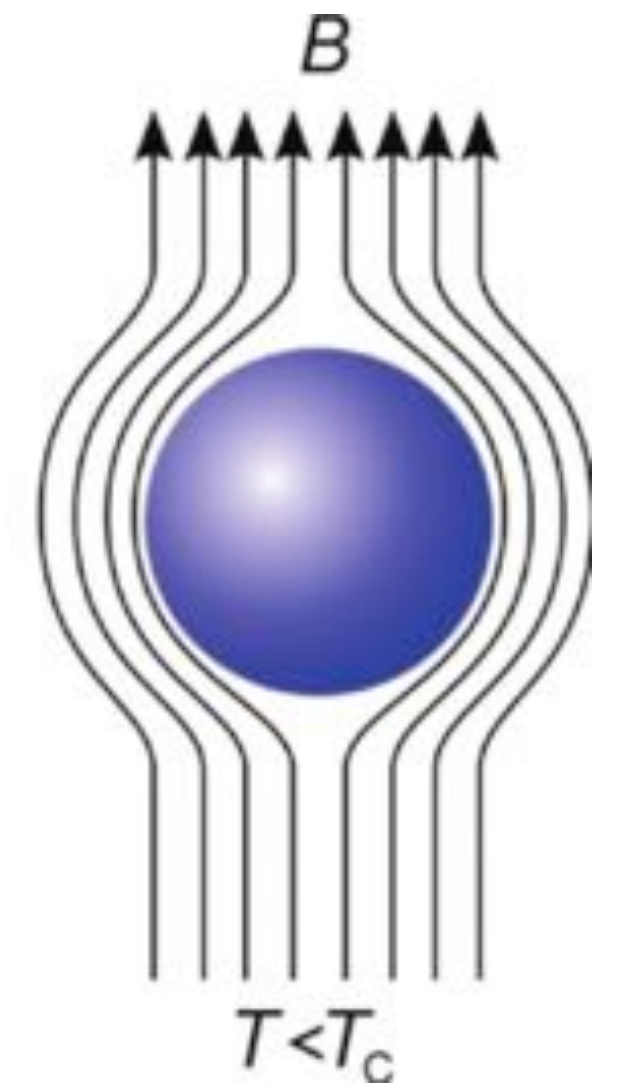
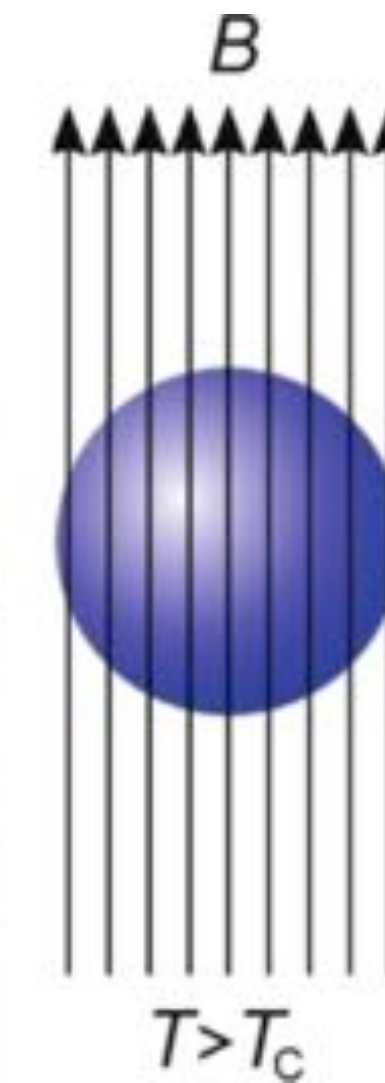


- 在金属材料中，存在着大量可以自由奔跑的电子，因此，金属中的传导电子顺磁性和抗磁性有着许多特殊的地方。一般来说，金属中顺磁性要比抗磁性强3倍，磁化率和温度无关。要理解清楚其物理根源，光用朗之万基于经典物理框架的图像是不够的，必须用到高一层次的“武学造诣”——量子力学。两位伟大且绝顶聪明的理论量子物理学家——泡利和朗道给出了非常直观的解释。按照泡利的理解，材料内部的电子本来是对称分布的：自旋向上和自旋向下的电子数目相等，所以在没有外磁场情况下不显磁性；但是一旦引入外磁场，这种平衡就被打破了，自旋沿着磁场方向的电子数目将增加，而自旋和磁场方向相反的电子数目将减少，导致整体沿着磁场存在一个顺磁的磁矩，这被称为金属的“泡利顺磁性”（图9-4）[8]。朗道从电子运动方式分析，在磁场影响下电子的回旋运动会出现能量量子化——朗道能级，从而金属导体整体能量会随着外磁场强度周期性规律变化，相应出现抗磁性的特征，这被称为金属的“朗道抗磁性”[2]。
- 在量子化的朗道能级影响下，随着外磁场的增加，金属的磁矩、电阻、比热等物理性质会出现“量子振荡”行为[9]，又按照发现者名字被命名为德·哈斯-范阿尔芬效应和舒勃尼科夫-德·哈斯效应等[10]。在量子振荡行为中，隐藏着许多尚待发现的物理原理，至今仍有诸多物理学家为揭秘而努力（图9-5）。



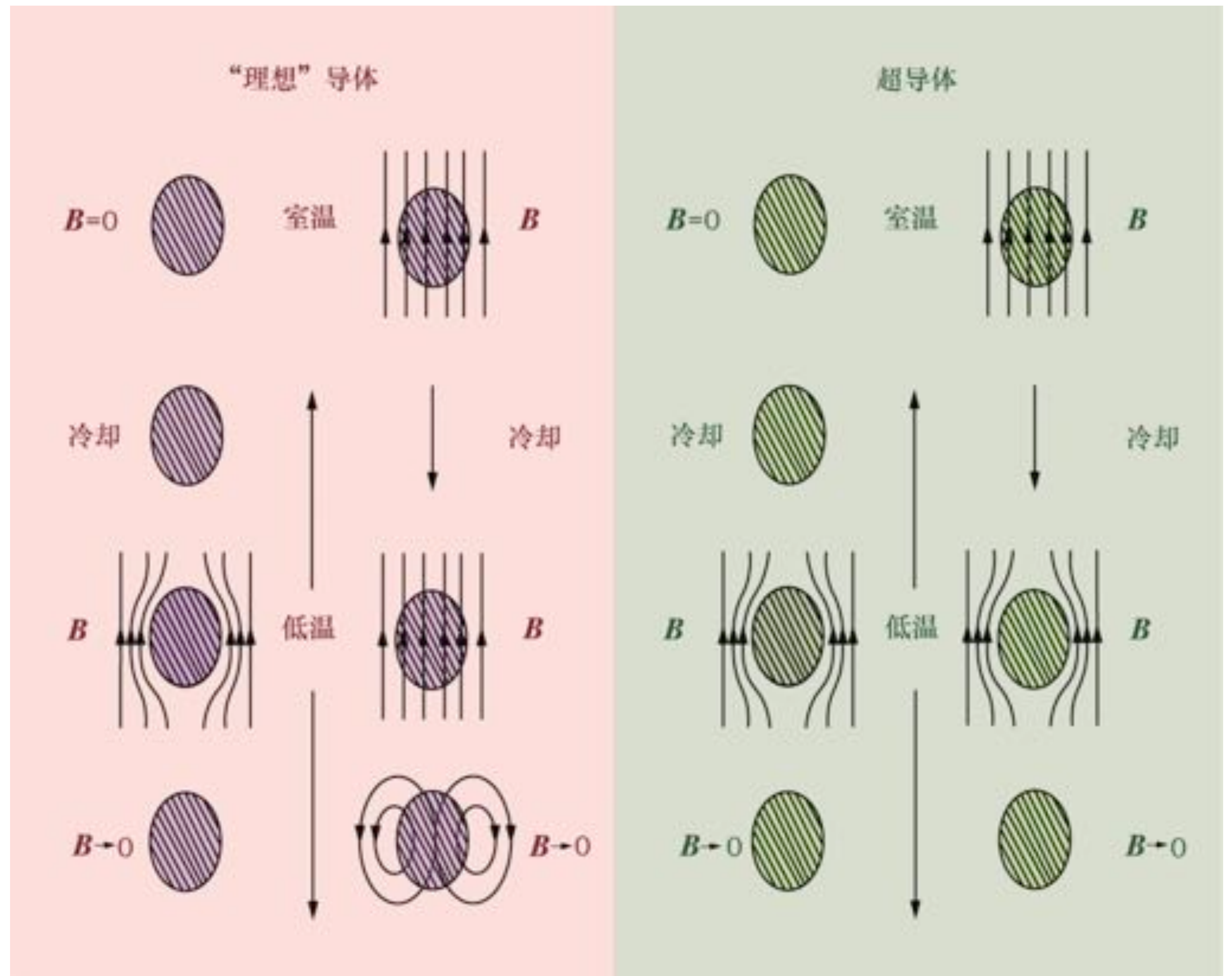


- 1911年，与朗之万、泡利等齐名的实验物理学家卡末林·昂尼斯发现了超导的零电阻现象。任何人只要稍微翻阅电磁学发展史，就可以从奥斯特、安培、法拉第、麦克斯韦、赫兹等的研究发现，**凡是存在某些电现象，必然同时伴随着特定磁现象**。电和磁，如同鸡蛋同源一样，密不可分。遗憾的是，当时许多物理学家或忙于寻找更多具有零电阻特性的超导材料，或忙于证明零电阻确实是零电阻，或仍然在搜索可能的“理想导体”（如杜瓦和昂尼斯预言的纯净金属电阻会缓慢连续地在零温下降为零）。关于超导体的磁效应实验，迟迟未能开展。11年后的1922年，著名量子力学奠基人马克斯·普朗克的弟子沃尔特·迈斯纳（Walther Meissner）跟随昂尼斯等的脚步，在德国着手建立当时世界第三大氦气液化器，并于3年后完成。掌握了基于液氦的低温物理技术，迈斯纳也投入了当时刚刚火起来的超导研究。时间又过了11年，于1933年终于实现了突破。**迈斯纳和他的学生罗伯特·奥森菲尔德（Robert Ochsenfeld）在对金属球体做磁场分布测量时发现，在磁场中把锡或铅金属球冷却进入超导态时，磁力线似乎一下子从球内部被“清空”（图9-6）。由于他们无法直接测量超导内部磁场的变化，只间接从内外磁场相反变化行为推断，超导体内部的磁感应强度为零，磁力线会绕开超导体跑（图9-7）[11]。**
- 于是，和零电阻效应相媲美，超导材料的电磁效应又多了一个零——内部的磁感应强度也为零！超导体的完全抗磁性又被命名为迈斯纳效应。



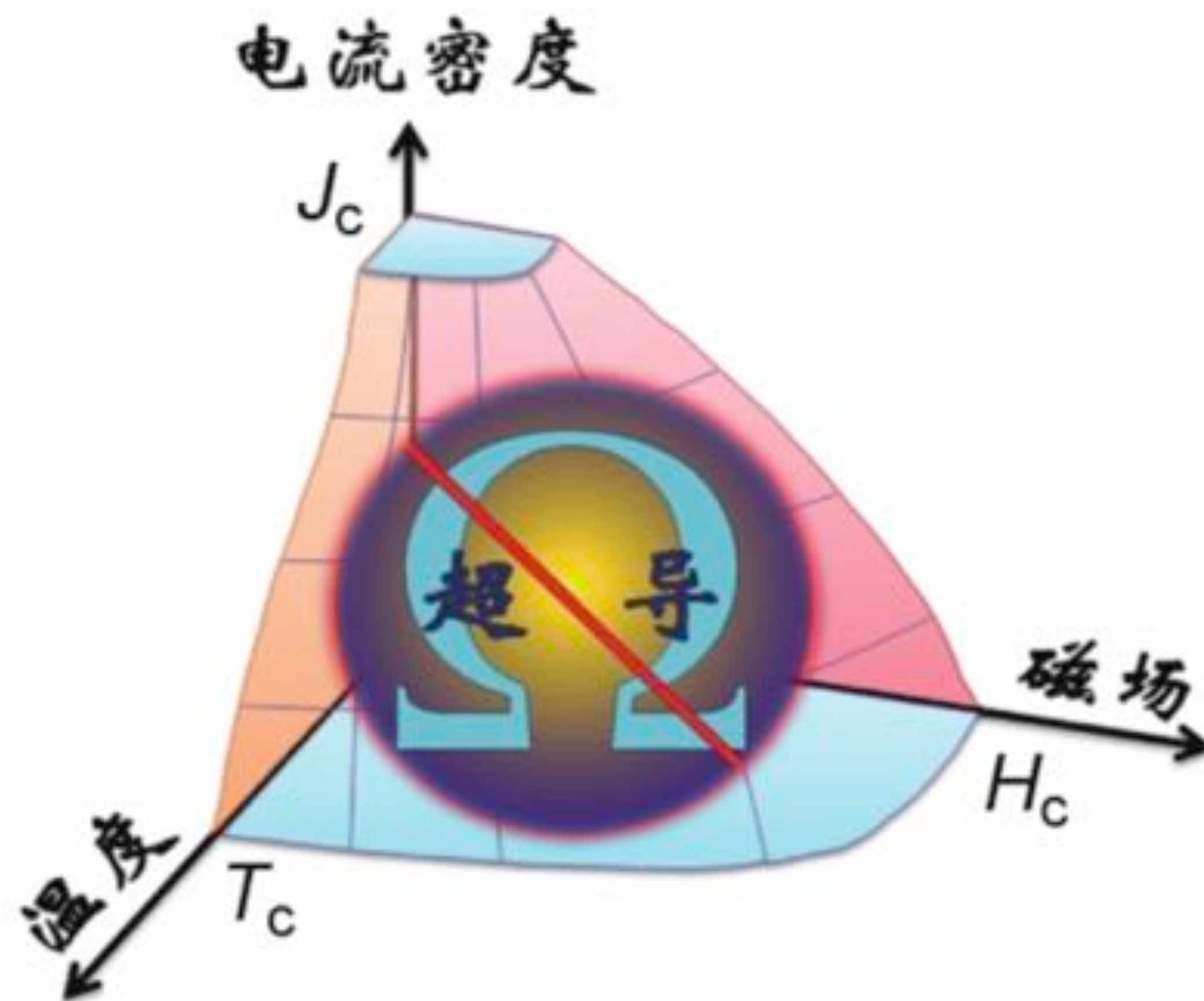


- 迈斯纳的研究发表之后，后人对超导体的磁性进行了进一步的研究。他们发现无论是先降温到超导态再加磁场，还是先加磁场再降温到超导态，都无法改变最终的事实——磁感应强度在超导体内部为零，低温下撤掉磁场后仍为零，即超导体的完全抗磁性是和超导紧密联系在一起的。这需要与所谓“理想导体”特别区分，因为理想导体还是具有普通金属特征，尽管先冷却再加磁场会使得内部磁感应强度为零，但是若先加磁场后冷却的话，磁力线则会穿透材料内部，最后撤掉磁场时，材料会发生磁化效应而产生磁性（图9-8）[12]。正因为如此，迈斯纳效应告诉我们，超导体并不简单地等于“理想”导体，它具有特殊的电磁性质。因此，同时具有零电阻效应和完全抗磁性两个独立的物理性质的材料，才可以被严格地称为超导体。



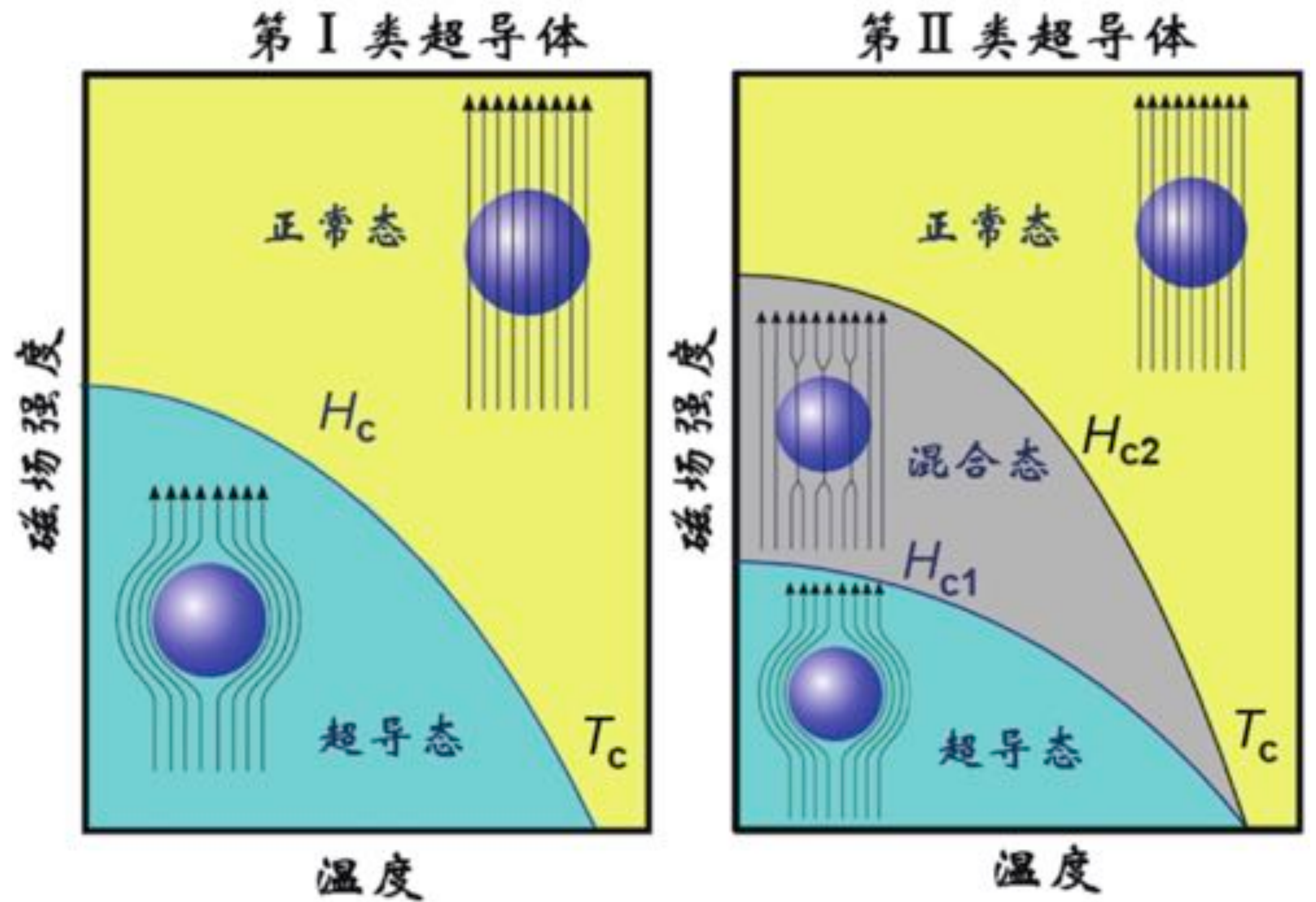


- 超导往往需要很低的温度才能实现，比如金属汞，临界温度仅有4.2 K，如此低的温度只能依赖液氮来维持。氮气作为稀有气体，目前只能从天然气或铀矿石里提取。物以稀为贵，用于维持低温环境的液氮消耗远远大于超导节约下来的电能消耗，这种赔本买卖不好做。其二是超导体虽然电阻为零，但其能够承载的电流并非可以无限大，电流密度存在一定上限。一旦超过这个阈值，超体会瞬间恢复到有电阻的正常态，然后迅速发热，导致周围液氮急剧沸腾，设备即刻失效，且存在安全风险。其三是超导体虽然具有完全抗磁性，也不永远是“金刚不坏之身”，其承受的磁场强度也同样存在一定上限。超过磁场上限，超导体同样会恢复到有电阻的正常态，危险依然存在。这意味着，要想超导体为我们安全稳定地服务，必须在足够低的温度、不太大的电流、不太强的磁场下才可以，这三个方面的阈值分别称为超导体的临界温度（ $T_c$ ）、临界电流密度（ $J_c$ ）、临界磁场（ $H_c$ ）。三者共同构成了超导体的三维“临界曲面”，只有在临界曲面内，超导态才可以稳定地存在，这就是制约超导应用的关键因素（图10-4）[8]。





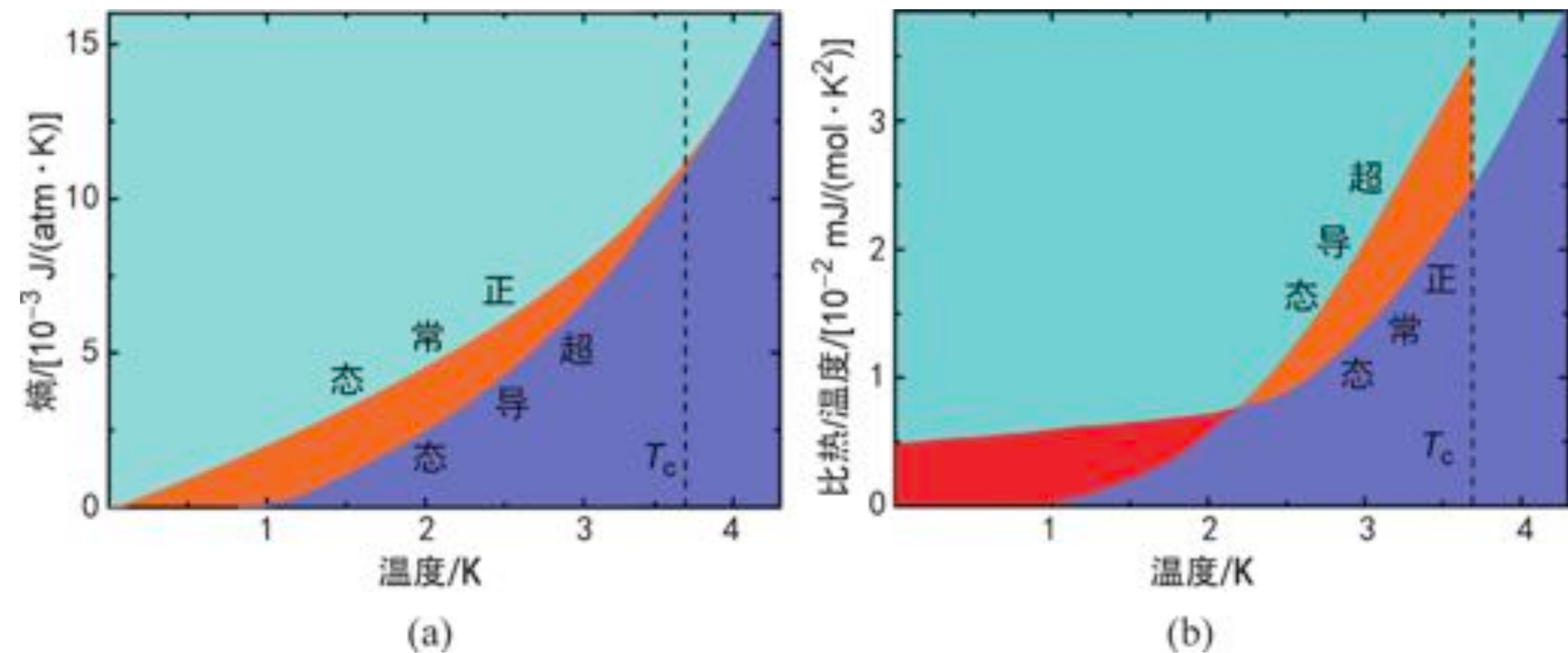
- 整体来说，可以根据不同磁场 / 温度下材料的行为，将超导体分成两大类：第Ⅰ类超导体和第Ⅱ类超导体（注：Ⅰ和Ⅱ为罗马数字）。第Ⅰ类超导体只有一个临界磁场 $H_c$ ， $H_c$ 随温度升高而减小，当外磁场大于 $H_c$ 时，无电阻且完全抗磁的超导态就会恢复到有电阻且磁场全穿透的正常态。第Ⅱ类超导体存在两个临界磁场：下临界磁场 $H_{c1}$ 和上临界磁场 $H_{c2}$ ，两者之间是混合态。混合态中，外磁场可以进入到超导体内部，完全抗磁性被破坏。但是外磁场并不是全部穿透，而是以一个个量子化的磁通进入的，磁通量子之外仍然存在许多超导电流通道，零电阻态仍然存在。混合态是超导材料特有的状态，只有外磁场超过上临界磁场 $H_{c2}$ ，零电阻态才会彻底被破坏，恢复到有电阻且磁全穿透的正常态（图10-5）。常见的第Ⅰ类超导体有汞、铅、锡、铝等单质金属。目前发现的大部分超导材料都是第Ⅱ类超导体，包括部分单质如铌、钒等，部分金属合金、金属间化合物、氧化物等。从超导材料对外磁场的响应，也即磁化曲线的行为就可以判断出属于哪类超导体。理论上，可以通过超导相和正常相之间界面能来严格区分，第Ⅰ类超导体界面能为正，第Ⅱ类超导体界面能为负[9]。



- 一般来说，Ⅰ类超导体的 $H_c$ 不高，尽管它们具有完全抗磁性，原则上也可以用于实现超导磁悬浮，却和常规导体磁悬浮具有同样的缺点——稳定性和可靠性较差。况且Ⅰ类超导体的 $T_c$ 也很低，实际应用成本要高不少。因此，超导磁悬浮实际上都是采用Ⅱ类超导体来实现，它们的下临界磁场 $H_{c1}$ 比较小，基本上都是混合态下用于悬浮技术。



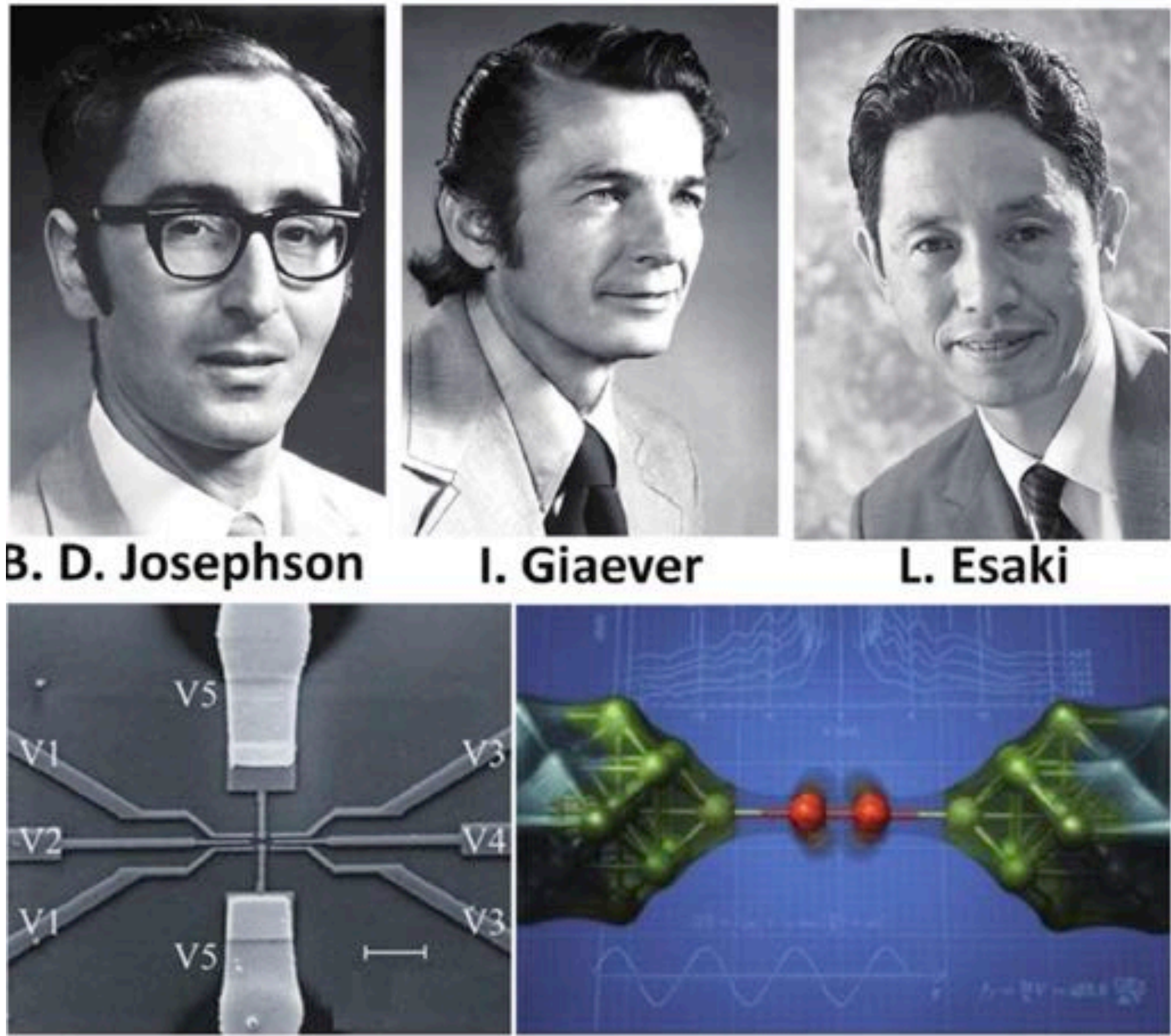
- 当一个系统的热力学参量发生突变的时候，物理上往往就称其发生了热力学“相变”，系统从一个状态相转换成了另一个状态相，水变冰就是一种典型的物理相变[5]。（注：关于热力学相变的具体分类和理论描述，我们将在下一篇详述。）类似地，超导现象发生前后，材料的电阻突降为零，体内磁感应强度也变为零，这是否意味着，**超导会是一种热力学相变呢？**
- 实验测量超导材料的比热就会发现，**超导现象的出现，伴随着比热容的跃变发生——超导态的比热容会突然增加。**详细的研究表明，**这个比热容跃变来源于材料内部的电子体系，即电子的比热容发生了跃变，而材料的晶体结构和晶格比热容并未发生突变。**因此，超导现象的发生实际上是材料内部电子体系的一种相变过程，对应着电、磁、热等多种“异常”物理现象。零电阻、完全抗磁性、比热容跃变是完整描述一个超导相变的三个典型特征，其中零电阻和完全抗磁性各自独立，而比热容跃变则揭示了超导作为热力学相变的重要属性[6]（图11-4）。



在一般金属材料中，其比热容系数主要来源于与温度成正比的电子运动比热容，以及和温度成三次方关系的晶格振动比热容。倘若不存在超导相变，比热容 / 温度比值将和温度本身成二次方关系，我们可以定义其为“正常态比热容”。发生超导相变后，电子体系的比热容将发生跃变，而晶格比热容规律不变，我们称之为“超导态比热容”。将正常态和超导态下的比热容 / 温度比值对温度进行积分，就可以得到系统熵对温度的依赖关系。一个非常明显的事实是，超导态的熵要低于正常态，且越到低温差距越大（图11-4）。这说明，超导相变是电子体系熵减小的过程，电子系统从相对无序态进入到了有序态。进一步把熵对温度进行积分，就可以得到材料体系的自由能。因为超导态的熵要低，对应系统的自由能也就减少了。这意味着，超导态是材料中电子体系的一种低能凝聚现象，其减少的自由能又被称为“超导凝聚能”。由于固体材料中电子体系相变根源于微观量子相互作用，超导可以被认为是电子体系有序化的一种“宏观量子凝聚态”，这是超导热力学给我们的重要启示！[7] 正是因为认识到超导属于电子体系的宏观量子态，物理学家才得以从微观上揭示超导的物理本质——材料中近自由运动的电子两两配对并集体凝聚到低能组态（详见第13节双结生翅成超导）。物理上描述微观粒子集体行为有一个非常简单的量——位相，相当于每个粒子运动的“步调”。由于电子超导是集体凝聚行为，同一个超导体内电子将步调一致，即共享一个位相。也就是说，所有的超导电子可以看作一个和谐的整体，它们按照共同的旋律来运动[8]。



- 一个有趣的问题随之产生：如果让两个不同超导体中的电子相遇，会发生什么事情？显然，超导体A中的电子有A型位相，超导体B中的电子有B型位相，相遇后谁跟着谁的步调呢？就像两支训练有素的正规军相遇，一言不合，群殴大战就爆发。何解？1962年，剑桥大学一名22岁的二年级研究生仔细思考了这个问题，并从理论上给出了自己的答案。两个中间隔着薄薄一层绝缘体的超导体，在不加外界电压的情况下，就会因为相位差异而形成“超导隧道电流”，超导电子可以量子隧穿到另一个超导体中去；在加上外界电压之后，最大通过电流会随磁场呈周期振荡。这种奇异的量子效应称为“超导隧道效应”，后以发现人名字命名为“约瑟夫森效应”[9]。据说，当年刚刚跨入研究门槛的布莱恩·约瑟夫森苦于寻找研究课题，偶然机会拜访凝聚态物理大牛菲利普·安德森后，向其请教可能的课题，安德森便建议理论研究超导隧道效应。约瑟夫森用简单的数学方法很快就得到了上述结果，但预言的现象实在太奇特，即使论文发表后他自己都还忐忑不安。
- 幸运的是，实验技术走在了理论前面，1958年，江崎玲于奈实现了半导体材料的隧道二极管，1960年贾埃沃就已在铝 / 氧化铝 / 铅复合薄膜中观测到了超导隧道电流[10]。约瑟夫森理论出来3个月后，安德森的研究组就成功在锡 / 氧化锡 / 锡薄膜中全面验证了他的理论[11]。因为半导体和超导体中量子隧道效应的成功实验和理论，江崎、贾埃沃、约瑟夫森分享了1973年的诺贝尔物理学奖，其中约瑟夫森时年33岁（图11-5）。遗憾的是，直到如今，约瑟夫森的下半生精力都贡献给了包括特异功能在内的超自然力研究当中，逐渐走向边缘化了。

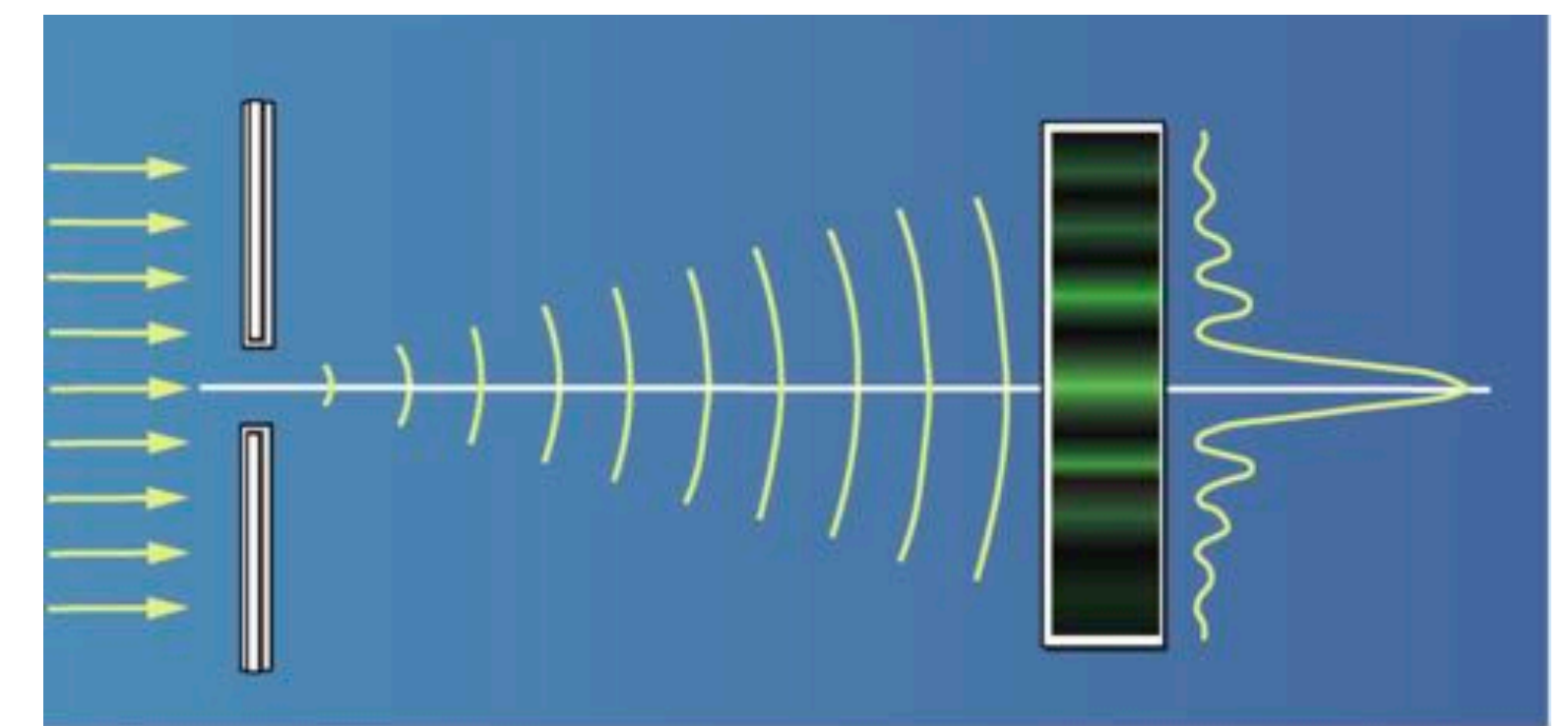


约瑟夫森效应开启了超导应用的新天地——超导电子学，其基本单元就是超导体 / 绝缘体 / 超导体构成的约瑟夫森结。超导应用不再局限于输电、强磁场、磁悬浮等强电领域，利用超导隧道效应或超导材料本身制作的电子学器件，是超导弱电应用的重要代表，具有非常广泛的用途。如果您已认识到超导是一种宏观量子凝聚态，那么理解超导隧道效应其实也非常简单。量子力学告诉我们，微观粒子具有不费吹灰之力的“穿墙术”——通过量子隧穿效应越过壁垒到另一侧，超导体中的电子也不例外。由于超导态下电阻为零，即使零电压也可以维持超导隧穿电流的存在。当超导体A中的一群电子量子隧穿到超导体B中遇到另一群电子时，他们将因为相位的不同而“群殴”。只要稍微改变两个超导体的相位差（如施加外磁场），就可以实现不同的“群殴模式”——超导隧道电流会出现强度调制。这就像光学中的夫琅禾费衍射一样，平行光通过小孔会在远处屏上出现明暗相间的条纹，这恰恰说明了光的波动性和量子本质，也告诉我们超导隧道效应必然是一种量子力学现象（图11-6）[12]。

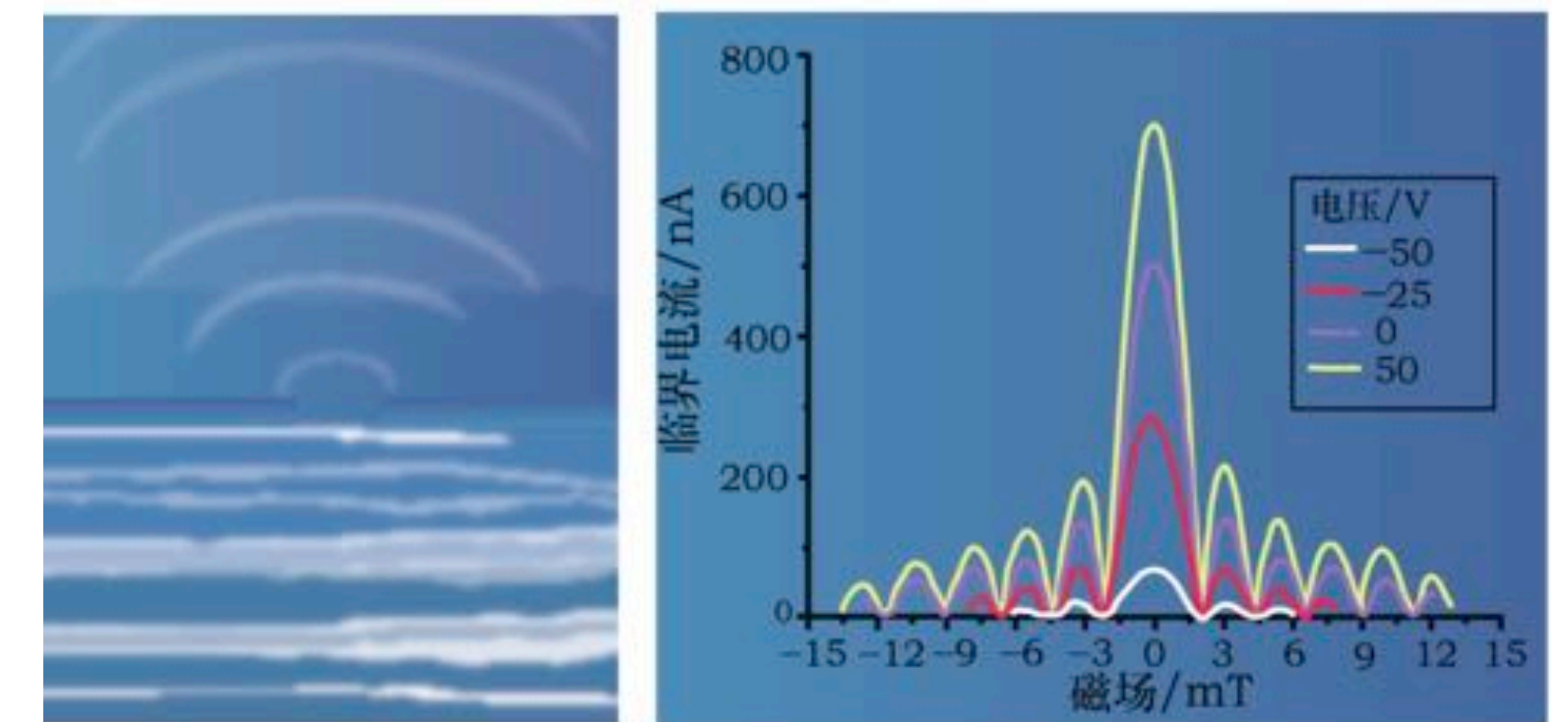


- 超导隧道电流对外磁场极其敏感，因为即使发生最小的磁通量变化——单位磁通量子（ $\Phi_0 = h/2e \approx 2 \times 10^{-15} \text{ Wb}$ ），也会引起超导体相位差的变化，从而形成对超导隧道电流的调制。正是由于超导材料的神奇量子特性，利用约瑟夫森效应，可以做成极其精密的超导量子干涉仪（superconducting quantum interference device, SQUID）[13]。具有并联双约瑟夫森结的直流SQUID，可以探测 $10^{-13} \text{ T}$ 的微弱磁场，相当于地磁场（ $5 \times 10^{-5} \text{ T}$ ）的几亿分之一（图11-7）。在交流条件下工作的单结射频SQUID，甚至可以探测 $10^{-15} \text{ T}$ 的微弱磁场。可以说，SQUID是目前世界上最精密的磁测量器件，仅受到了量子力学基本原理的限制[14]！如今SQUID已广泛应用于商业化仪器，在微弱磁信号测量中大有用武之地。将SQUID安装在微尺度扫描探头上，能够清晰地测量材料中的磁场分布，可轻松用于检测诸如CPU之类大规模集成电路中的缺陷（图11-7（c））。基于SQUID技术，还能够探测 $10^{-9} \sim 10^{-6} \text{ T}$ 的生物磁场，有可能在未来实现脑磁图和心磁图的扫描，或给生物学带来新的技术手段，揭开候鸟和海洋生物远距离迁徙的秘密。

超导电子学另一个极其重要的应用就是基于超导约瑟夫森结的超导量子比特，根据其利用超导电子的不同性质（自旋、电荷、位相），又分为超导磁通比特、电荷比特、位相比特三类（图11-8）[15]，[16]。

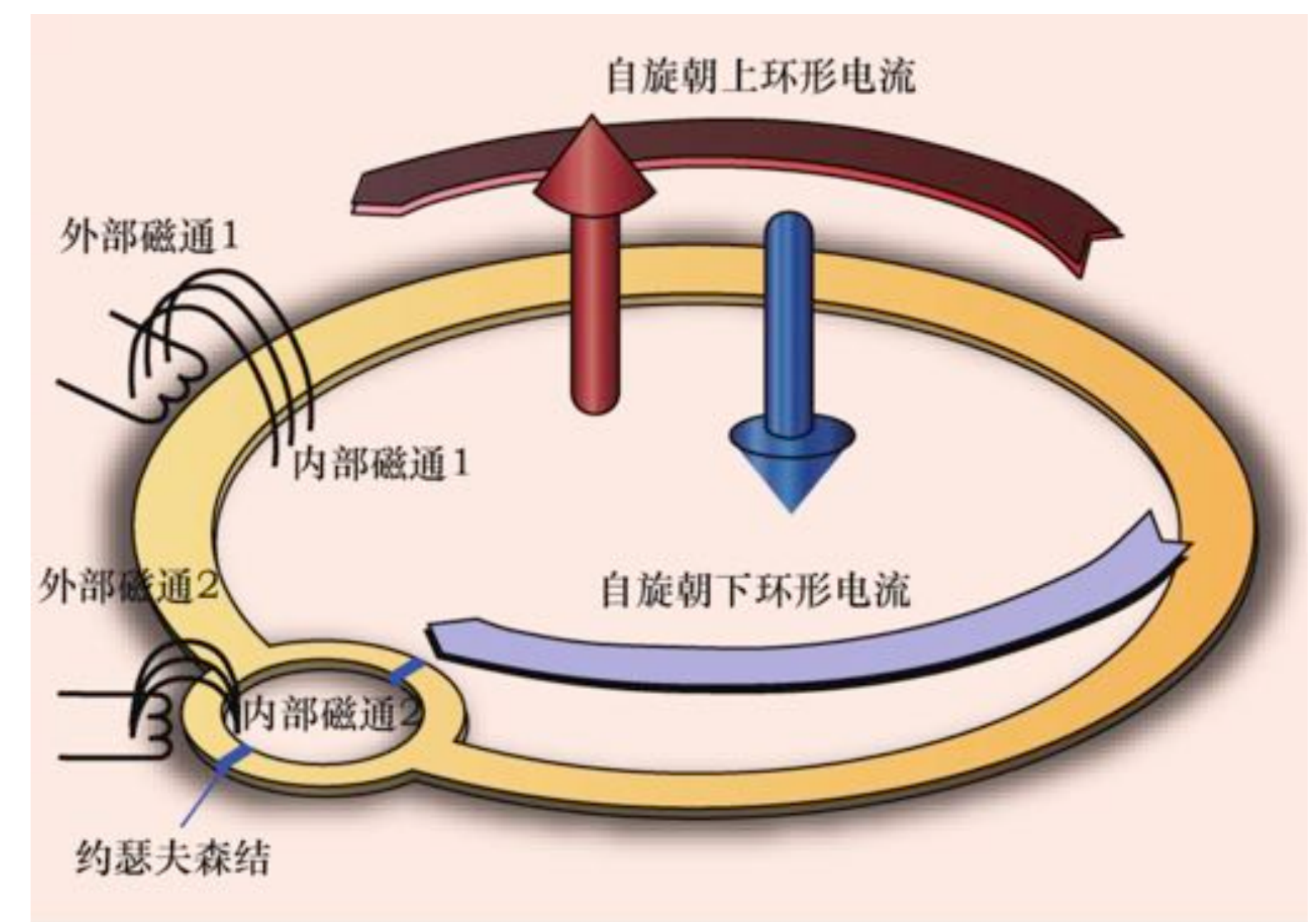


(a)



(b)

(c)





# 超导唯象理论

- 尽管物理学是一门以实验为基础的科学，但实验现象往往要回归到理论框架中去，以形成系统性的科学描述。如果面对比较直观可见的物理现象，理论的建立也就同样直观明了，达到“形似”。然而，如果面对暂时令人觉得“奇异”的物理现象，其过程完全不甚清楚的时候，理论家们往往觉得如同面对空白画布而无从下手。幸运的是，这并没有难倒所有的科学家们。聪明的理论物理学家探索了一条脱离“形似”而求“神似”的道路，只要抓住物理现象的背后本质，而不管其具体过程是如何发生的，也能建立描述这个现象的物理理论——称为“唯象理论”，或理解为“看起来像的理论”。
- 尽管量子论早在1900年就开始出现，然而真正走向成熟是1926年海森堡和薛定谔（Erwin Schrödinger）建立矩阵力学和波动力学之后，而量子论应用于固体物理研究则在1928年布洛赫定理提出之后[2]。在这种情形下，提出超导理论模型大都靠凭空猜想，难有成功希望。例如：爱因斯坦提出超导电流可能在一个个闭合的“分子导电链”上形成[3]，汤姆孙提出“电偶极链涨落模型”[4]，超导发现者昂尼斯也试图提出过“超导细丝模型”[5]，后期的实验很快证明这些理论模型错得一塌糊涂，因为不考虑固体中电子-电子间相互作用是完全行不通的。随着量子理论工具的不断完善，布洛赫、玻耳、海森堡、玻恩等再度提出了多种五花八门的超导理论，然而在解释新发现的迈斯纳效应时都或多或少遇到了困难[1]。究其原因，很可能是因为物理学家们都执着地在寻找超导的“微观理论”，而忽略了超导的宏观量子现象本质，且绝大多数人的思维都没有跳出当时理论的樊笼。值得深思的是，爱因斯坦在热力学统计物理方面做出的工作足以傲视物理群雄，而超导就是一种量子体系中的热力学相变，爱因斯坦却没有真正领会它的本质。



- 为了解释超导体中电子为何能实现无阻碍导电，理论家本着“形不似神似”的物理精神，先不着急寻找微观理论，而是提出了若干唯象理论。刨除前面提到的几位理论大咖的不成功理论，残存的几个较为成功的理论有：二流体模型、伦敦方程、皮帕理论和金兹堡-朗道理论等，以下逐一简略介绍。
- 1933年春天，著名的固体理论物理学家布里渊提出了他的“非平衡态超导理论”，金属中电子体系会在局域范围内产生能量较高非平衡态电子，可以克服运动障碍，形成亚稳态的超导电流[8]。次年，戈特（Cornelius Gorter）和卡西米尔（Hendrik Casimir）发现布里渊思路是错的，超导必须是一种稳定态，因为实验上确实可以观测到持续稳定的超导电流，理论上也可以证明超导相变是熵减小的二级相变，是有序化的低能凝聚态。戈特和卡西米尔由此提出了第一个可以较准确描述超导现象的二流体模型[9]。就像泾渭分明的河水一样，导体进入超导态时，自由运动电子也将分成两部分：一部分电子仍然会受到原子晶格的散射并会贡献熵，称之为正常电子；另一部分是无阻碍运动的超流电子，熵等于零。正常电子和超流电子在空间上互相渗透，同时又独立运动。进入超导态后，电流将完全由超流电子承载，实现零电阻效应，而系统整体的熵也会因超流电子出现而消失一部分，形成能量较低的稳定凝聚态。
- 其中超流电子占据整体电子的比例 $\omega$ ，就可以定义为超导有序化的一个量度，称为“超导序参量”。随温度的降低， $\omega$ 从超导临界温度 $T_c$ 处开始出现，到绝对零度 $T=0$ 时， $\omega=1$ ，全部电子变成超流电子而凝聚。二流体模型非常简洁明了地概括了超导的相变特征，就像一幅素描，轮廓和线条有了，色彩尚且不清楚。根据二流体模型，结合欧姆定律和麦克斯韦方程组，就可以推断出电阻为零的导体内部电磁场分布。假设该导体是非磁性金属且有零电阻的“理想”导体，那么磁感应强度将在进入导体表面后以指数形式衰减，最终在内部保持为一个常数恒定不变。然而，1933年迈斯纳和奥森菲尔德的实验证明，超导体不等于“理想”导体，磁感应强度在超导体内部不仅是常数，而且恒等于零（见第9节金钟罩、铁布衫）。



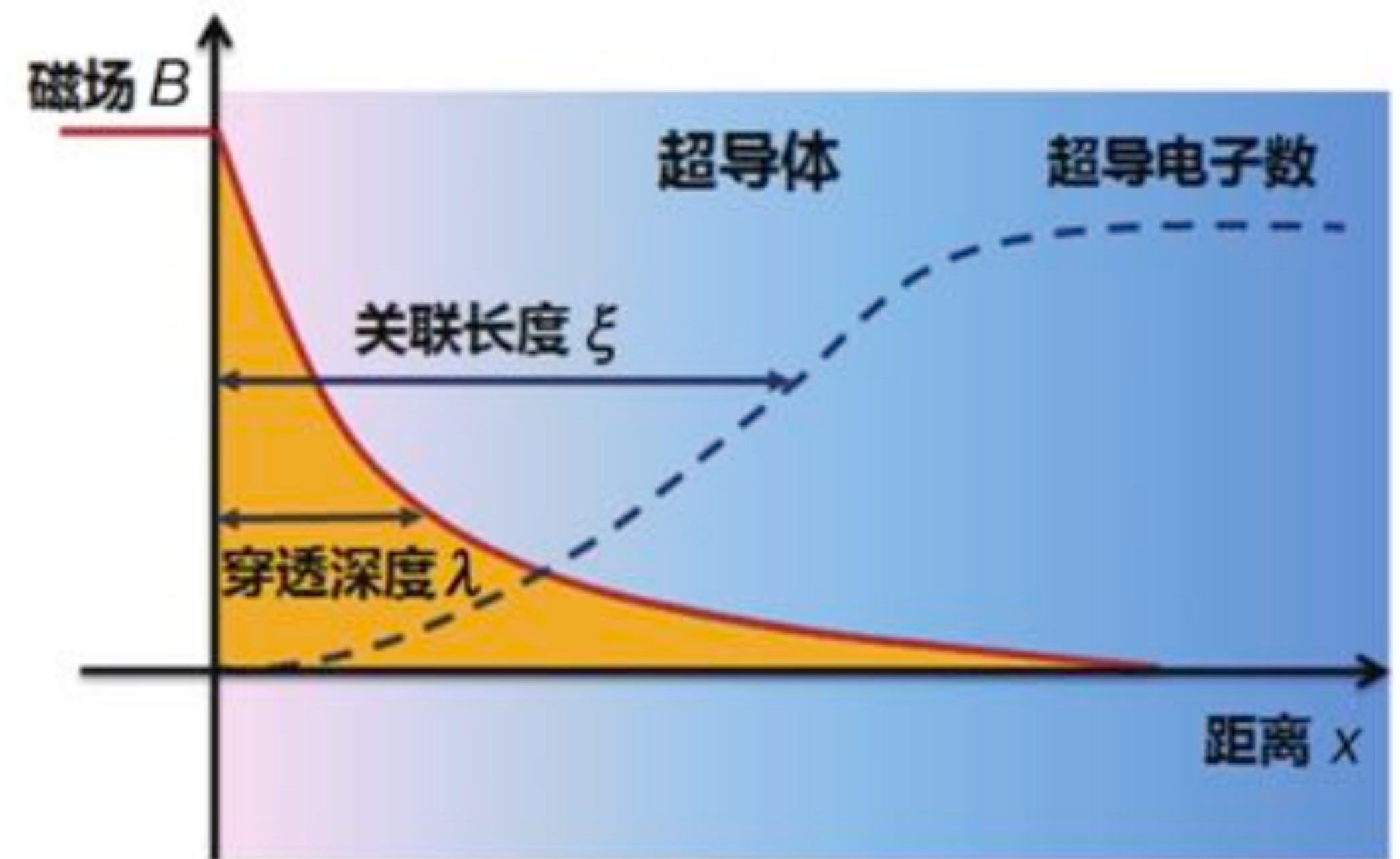
- 英国的伦敦兄弟（Heinz London和Fritz London）发现了这个矛盾的根源，从迈斯纳实验现象结果反推回去，在基于麦克斯韦方程做了适当的限定假设之后，得到了一组唯象方程，命名为“伦敦方程”[10]。伦敦方程可以很好地描述超导体的完全抗磁性，即磁感应强度 $B$ 在进入超导体表面之后迅速指数衰减到零（图12-4）。描述磁场衰减的特征距离称为“伦敦穿透深度” $\lambda$ ，其平方与超导电流密度（超流密度）成反比，是描述超导体的一个重要物理参数。实验上可以利用磁化率、微波谐振、电感等手段直接测量伦敦穿透深度，事实证明伦敦方程在描述界面能为负的第Ⅱ类超导体方面还是非常成功的[11]。
- 考虑到伦敦方程无法完全解释界面能为正的超导体中电磁学现象，剑桥大学的皮帕（Brian Pippard）提出了一个修正理论。他假设超导序参量 $\omega$ 在特定空间范围是逐渐变化的，描述序参量空间分布的特征长度称为超导关联长度 $\xi$ ，超导电子数将在关联长度范围之上才能达到饱和（图12-4）[12]。皮帕的理论顺利解决了伦敦方程的缺陷，使超导体的界面能可正可负，并揭示了超导态的非局域性，显然与布里渊等人的错误理论迥然相反。
- 超导体的非局域性导致电磁波在金属表面会存在一个恒定厚度的穿透层，即所谓反常趋肤效应[13]。可以说，伦敦方程和皮帕理论就是在二流体模型的素描上，增加了一丝水彩，让超导图像变得更鲜活起来。



伦敦兄弟

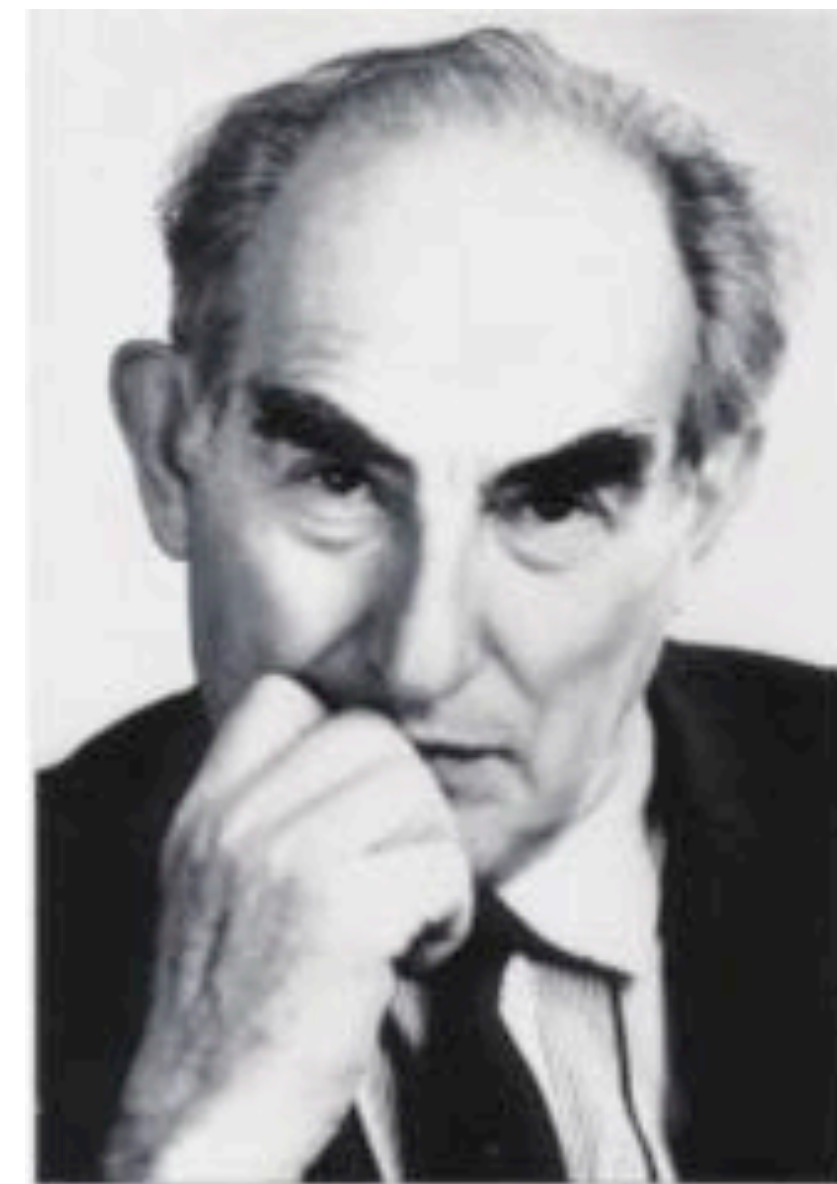


皮帕



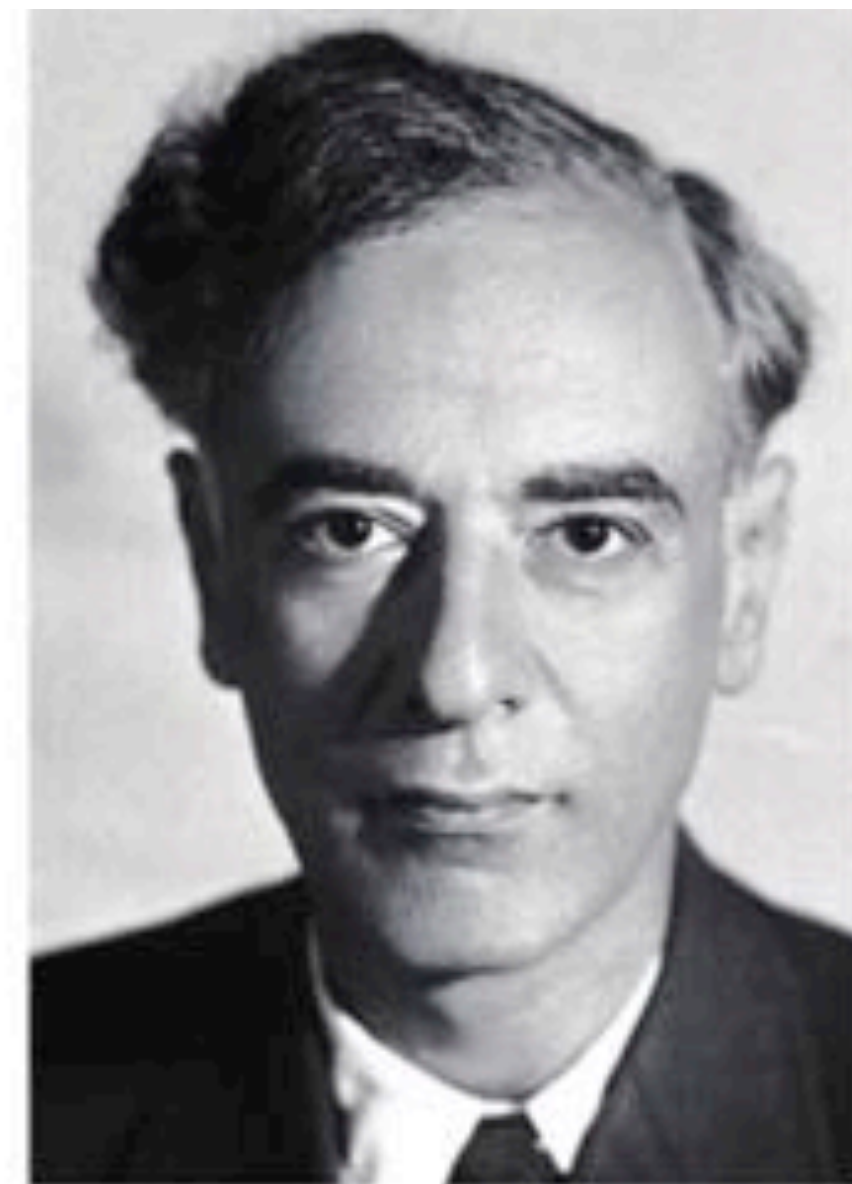


- 伦敦兄弟和皮帕的理论局限性在于无法解释穿透深度与外磁场的关系，特别是强磁场情况下超导体的电磁学性质。真正取得完全成功的超导唯象理论，是由苏联科学家金兹堡（Vitaly Lazarevich Ginzburg）和朗道（Lev Davidovich Landau）于1950年左右建立的，称为金兹堡-朗道理论，简称GL理论[14]。朗道作为世界上顶级理论物理学家，自然对神秘的超导现象充满了兴趣。早期时候，也朝着电导率（注：等于电阻率的倒数）无穷大的“理想”导体的错误方向做了些尝试，并于1933年提出相关理论模型[15]。随后迈斯纳的实验否定了“理想”导体的猜想，一并否定了一大堆早期的超导唯象理论。朗道何其聪明，他并没有放弃希望，转而从超导相变的本质属性抓起，重新探索可能的超导唯象理论。首先，朗道和栗弗席兹（Evgeny Lifshitz）发展了一般意义上的二级相变理论，获得了基本的理论工具[16]。当然，这个理论，也是唯象的。定义一个在相变点为零的序参量，而系统自由能就是关于序参量的多项式函数（不含奇次项），其中系数是温度的函数。由此出发，就可以发现系统的相变序参量在相变温度之上只有一个稳定态，就是序参量为零处；在相变温度之下，序参量为零处反而变得不稳定，而在两侧各出现一个稳定的平衡态，即系统的某些热力学势二阶导数物理量发生了突变（图12-5）。可以证明，朗道和栗弗席兹的二级相变理论完全可以等价于范德瓦尔斯方程、外斯的“分子场理论”和合金有序化理论等多种相变理论描述，但是前者的语言更具有普适性，这些理论又被统称为“平均场理论”。该理论在凝聚态物理研究中具有重要地位，形成的深远影响直到今天。
- 金兹堡-朗道理论是在二级相变唯象理论基础上，结合伦敦和皮帕等从实验出发提出的一些合理假设，针对超导现象，赋予相变序参量新的物理意义为：序参量的平方定义为超导电子密度。如此，只要引入合适的边界条件，就可以得出超导体中磁场和电场的分布关系式，得到两个方程，分别命名为第一GL方程和第二GL方程[14]。加上麦克斯韦方程组，原则上可以解出磁场环境下超导体内部所有的电磁场分布，但实际情况远远比这个复杂，仅有在诸如零磁场、序参量缓变或趋于零以及在临界磁场附近等特殊情况下才有解析解。1952—1957年，另一位苏联科学家阿布里科索夫（Alexei Alexeyevich Abrikosov）成功解出了强磁场环境下的GL方程，发现超导体在接近临界磁场附近时，磁场实际上可以穿透材料内部，而且是以磁通涡旋点阵的形式存在，并最终被实验观测证实（图12-6）[17]。阿布里科索夫通过解GL方程还发现：根据界面能是正是负可以把超导体划分成两类，其中第Ⅱ类超导体介于下临界场 $H_{c1}$ 和上临界场 $H_{c2}$ 之间会存在点阵排列的磁通涡旋（见第10节四两拨千斤）。
- 金兹堡、朗道、阿布里科索夫三位科学家关于超导的唯象理论，在描述超导相变许多临界现象中取得了巨大的成功，是超导理论研究画作上浓墨重彩的一笔，从此超导唯象理论图像变得栩栩如生，许多定量化的物理已经有规律可循。朗道因其在液氮超流方面的理论研究工作（也是二级相变理论的一个实际应用）获得1962年诺贝尔物理学奖，金兹堡和阿布里科索夫则于2003年获诺贝尔物理学奖，距离他们做出相关工作已经过去了差不多50年



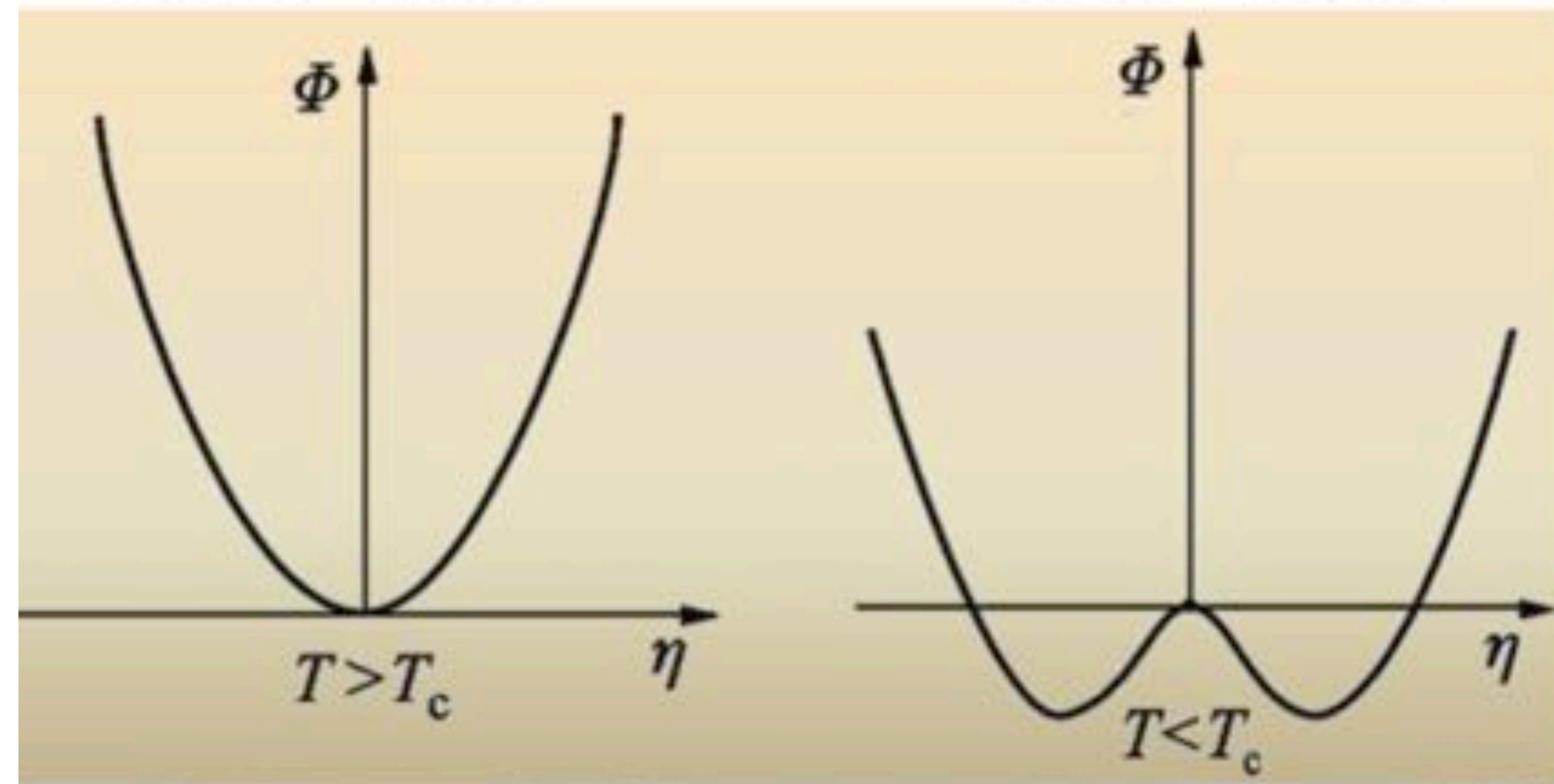
金兹堡

1916—2009



朗道

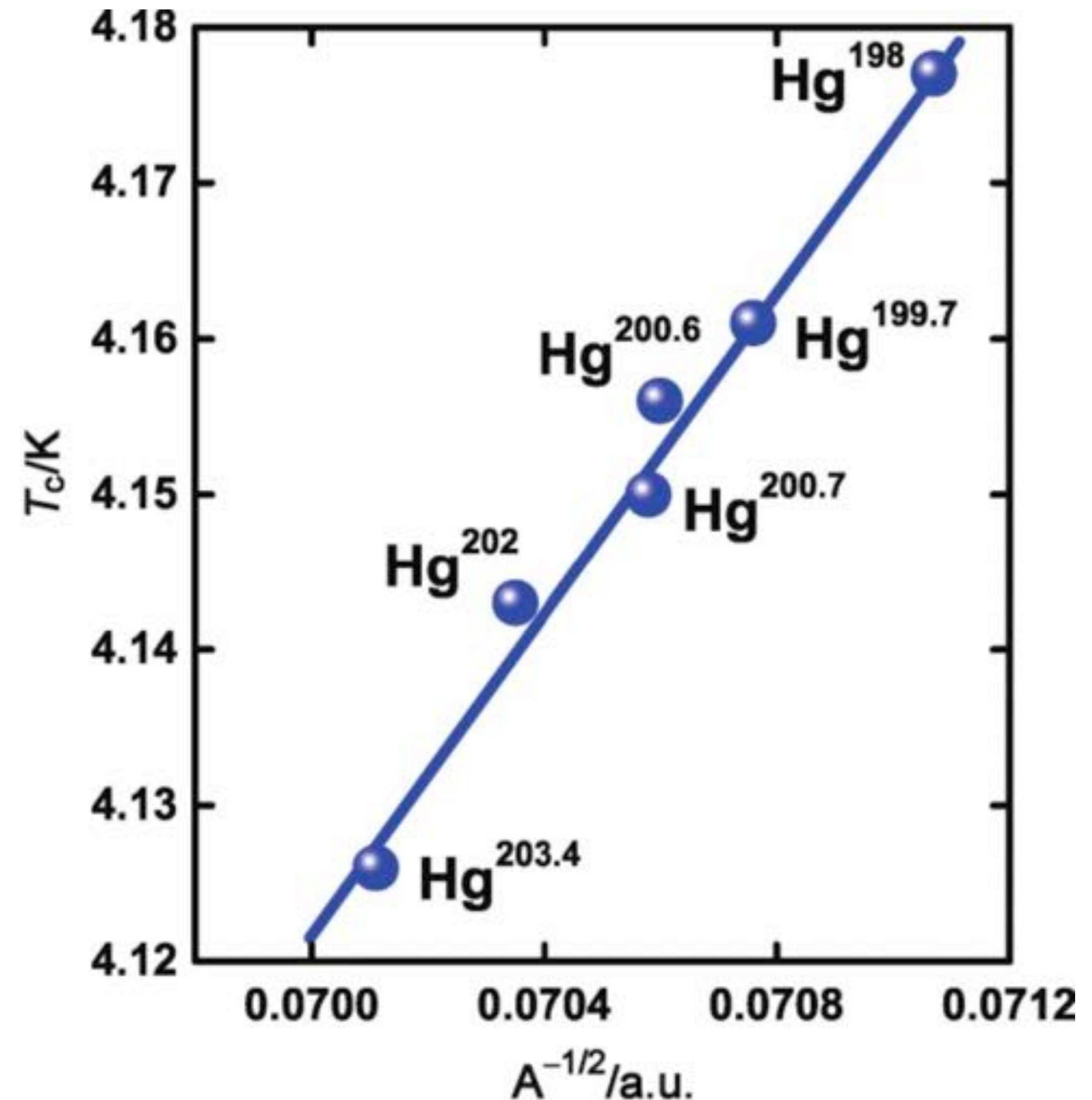
1908—1968





# 超导微观理论

- 在寻找常规超导微观机理的漫漫征程上，一部分物理学家用“神似”的唯象理论成功解释了超导是二级热力学相变，另一部分物理学家则在不断寻找导致电子在固体材料中“畅行无阻”的微观相互作用。
- 刚刚在半导体方面做出突破的巴丁，目光早就转移到他一直钟情的超导问题上了。1950年5月美国国家标准局的科学家塞林（B. Serrin）等通过精确测量金属汞的各个同位素超导温度，发现超导临界温度实际上和同位素质量开方成反比（图13-3）[4]。塞林打电话告诉了贝尔实验室的巴丁，巴丁显得异常兴奋，他敏锐地意识到超导同位素效应的物理本质——原子质量的开方正好与原子振动能量相关，这意味着超导电性和原子晶格的振动有必然联系。加上当时的超导唯象理论和实验均已表明超导电性是材料内部电子体系的二级相变，几乎可以断定，超导的“幕后推手”极有可能来自电子和原子晶格之间的相互作用。





- 1951年5月24日，巴丁毅然从高薪的贝尔实验室转到伊利诺伊大学教书，新的目标直接瞄准超导问题。1950年6月，巴丁将关于超导电性可能起源于电子和晶格振动量子（声子）相互作用的学术思想写成一篇论文并发表。接下来为全面解决超导机理问题，他做了非常细致的文献调研，记录了数百页的笔记，并积极寻找理论家开展探索。巴丁和弗勒利希首先从理论上证明了电子通过交换声子相互作用，可以产生一种净的吸引作用[5]。这是十分大胆的推测，因为常识认为电子都带负电，库仑相互作用的结果是两两相斥，何来吸引？实际上，这种吸引相互作用是间接产生的，就像冰面上的两位舞者互相抛接球一样，原子晶格振动就是那个球，让两个电子间形成了微弱的吸引作用。弗勒利希简化理论模型到一维电子晶格系统，预言了一种新型的电荷密度波并被实验验证，他在核物理和固体物理方向均做出了重要贡献，只是在超导微观理论领域差了临门一脚就离开了[6]。理论物理学家费曼听说巴丁的工作后，马上明白他们理论的关键在于要给出合适的方程解，但在他饶有兴致地用传统的量子力学处理方法——微扰论来解巴丁的方程时则郁闷了，成功似乎遥遥无期[2]。1952年，派因斯刚刚完成关于金属中等离激元的博士学位论文，就和李政道等合作，借鉴了核物理理论中间接相互作用的相关模型，提出了一个基于“极化子模型”的金属导电理论[7]。巴丁随即和派因斯写出了比较完整的电子-声子相互作用下的理论模型，同样由于模型过于复杂而没能得到合适的方程解[8]，不过这距离真正的超导微观理论，已经非常之近了！巴丁没有放弃理想，他总结失败的教训有如下几点：电子-声子相互作用应该是对的，现有理论方程是错的或不准确的，要解出合适的答案还需要借助新的理论工具——如费曼发明的量子场论而不是传统的量子微扰论，无电阻的超导态相对有电阻的正常金属态应该是一个能量较低的稳定态——即两者之间存在能隙。明确了问题所在，巴丁更加坚定地朝着胜利的曙光走去[3]。



- 为了赢下超导这场攻坚战，巴丁决定组建一支具有生命力的年轻队伍，形成导师-博士后-研究生梯队。他让年轻的李政道和杨振宁从哥伦比亚大学推荐了一位得力博士后——库珀（Leon Cooper），**时年25岁的库珀之前主要从事生物学的研究，在1955年9月加入巴丁研究组之前几乎对超导一无所知，这或许是他的幸运之处，因为他对无数重量级前辈的失败尝试将无所畏惧。**巴丁故意把库珀安排和他同一个办公室，不断敦促他阅读文献资料，并给了他第一个课题——在电子体系存在弱吸引相互作用下如何才能产生一个能隙，这可是巴丁一直百思不得解的难题！就这样过了几个月，库珀仍毫无收获，非常郁闷和烦恼，对自己这个课题一度迷惘。**圣诞节假期回来后，库珀重新理清了一下思路，面对复杂得多的电子体系，他干脆一不做二不休，把研究对象简化到了两体问题：一对相互作用电子同时满足动量相反和自旋相反两个条件。库珀是幸运的，他这个简化一下子抓住了物理的本质，很快就推导出能隙的存在。也就是说，一对电子之间倘若存在弱的吸引相互作用，只要满足动量相反和自旋相反，就可以实现稳定的低能组态！那么，**巴丁关于超导起源于电子-声子相互作用的设想，从理论上来说，是完全可行的[9]。下一步的关键，是寻找到适合的理论方程和其合理解，任务落到了另一个更加年轻的人身上。1955年，巴丁从麻省理工学院招来一名有着电子工程学习经历的研究生——24岁的施莱弗（John Schrieffer）。估计是与这位同名不同姓且专业出身类似的年轻学生有惺惺相惜之情，巴丁一下子给了施莱弗10个研究课题任由他选择，并把难度最大的超导问题列为第10个。施莱弗面临选择困难时候，问了派因斯和李政道的合作者Francis Low，**得到的回答是：既然你这么年轻，那么不妨浪费一两年青春到超导这样的难题上，说不定有所收获呢！**于是施莱弗撩起袖子就和超导杠上了，同样，年轻，无所畏惧，结果也是，难有进展！1956年，巴丁在高高兴兴跑去斯德哥尔摩领关于三极管发明的诺贝尔物理学奖之前，特别叮嘱学生施莱弗抓紧科研工作，期待回来讨论一下。**施莱弗小紧张了好一段时间，估计也没少找库珀诉苦过，或找派因斯和李政道等聊天。偶然一次在粒子物理学家的学术报告中，他发现粒子物理里面的Tomonaga变分法可以借鉴过来，在回程地铁上就写出了关于超导电子系统的波函数。第二天施莱弗势如破竹地成功解出了超导的方程，在机场和库珀碰面并告诉他这个突破，回到学校两人便跟巴丁汇报了进展[10]。**巴丁对施莱弗完成的小目标非常满意，也迅速意识到其重要性。**接下来他给施莱弗和库珀两人定下来一个大目标——彻底解决常规超导微观理论！为此，三个人闭门修炼了多个月，各自分工，用他们尚未成型的理论去计算解释目前超导实验观测到的各种现象。结果非常完美，他们仨完全从理论上解释零电阻、比热容跃变等奇异的超导性质。于是他们赶紧发表了关于超导微观理论的第一篇论文[11]，并在1957年的美国物理学会年会上进行了报道。随后，他们也完成了迈斯纳效应的理论解释，并发表了第二篇超导理论论文[12]。系统化的常规金属超导微观理论，从此宣告诞生，后以三人的名字抬头字母命名为BCS理论（图13-4）[10]。特别是超导的载体——配成对的超导电子对，又被命名为库珀对。巴丁的执着，终于换来了成功的这一天！**



- **BCS理论的核心思想在于：两个动量相反、自旋相反的电子，可以通过交换原子晶格振动量子——声子而产生间接吸引相互作用，从而组成具有能隙的低能稳定态——超导态。**电子为何能产生间接吸引作用？可以直观理解如下：由于电子带负电，失去外层电子的原子晶格带正电，所以当**一个电子路过时，会因局域的库仑相互作用而导致周围带正电的原子晶格形成微小畸变，相当于电子把能量传递给了原子晶格体系，等下一个动量相反的电子路过时，将产生相反的效应，即原子晶格畸变恢复过程中把能量传递给了另一个电子**（图13-5）。配成库珀对的电子为何能实现零电阻效应？**可以粗略理解为，因为配对电子动量是相反的，当其中一个电子得到能量，另一个电子必然失去同等能量（注：实际上就是和原子晶体发生能量交换），所以电子对中心能量并不因此发生改变，或者说，电子对可以实现无能量损失的运动——也即零阻碍。**至于迈斯纳效应的BCS理论解释要更为复杂，这里就不做介绍了。BCS理论是一个典型的“从一到二”的物理学模型，即不再纠结单个电子在原子晶格中的运动模式，而是探索一对电子的运动。严格来说，BCS理论描述的也不仅仅是一对电子的行为，而是一群电子的集体行为，因为实际上库珀电子对的空间尺度在100纳米左右，是原子间距的1000倍。电子发生配对后，要形成超导电性，还必须经历另一个步骤——步调一致地集体运动，用物理语言来说，就是电子对的位相要一致，然后所有电子对才能抱团凝聚成低能组态。就像舞池里跳交谊舞的男女搭档一样，音乐响起的时候，大家按照相同的旋律和步调舞动起来，看似人多，却也互不干扰。**总结来说，实现超导必须有：配对、相干、凝聚这三个步骤，理解这一点非常重要[13]。**



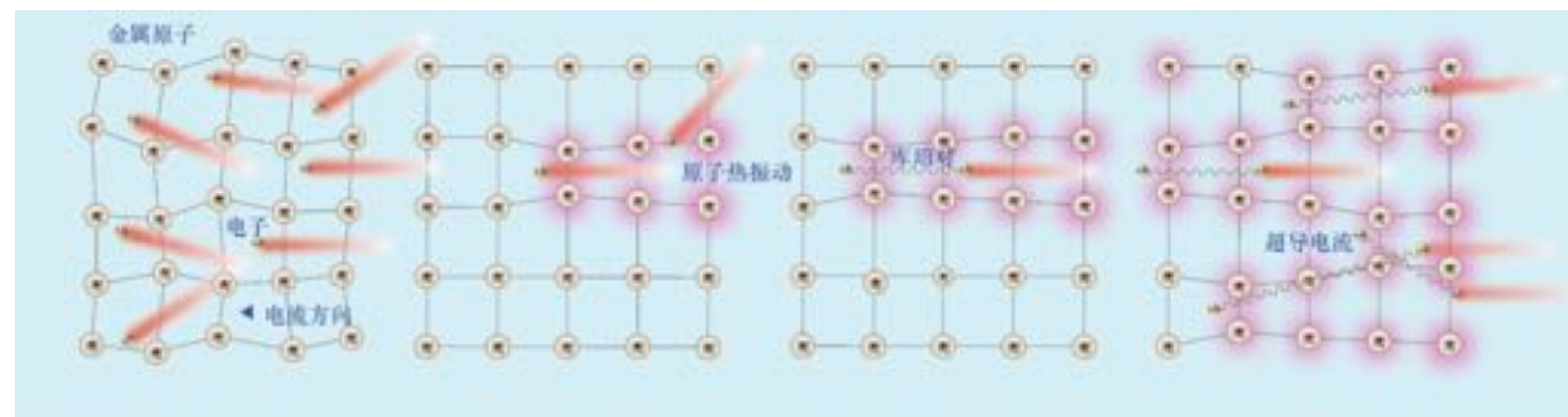
巴丁  
1908 — 1991



库珀  
1930 —

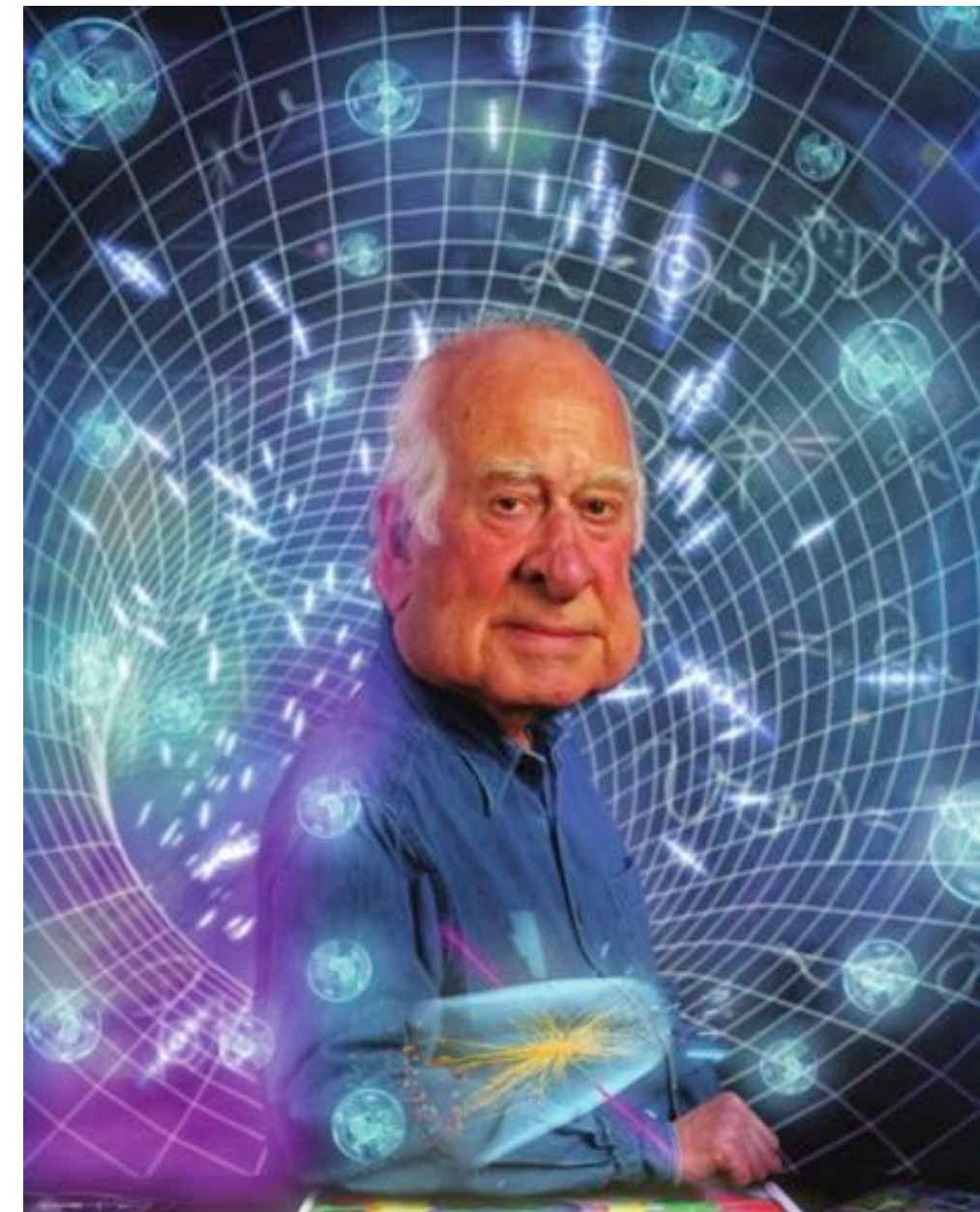
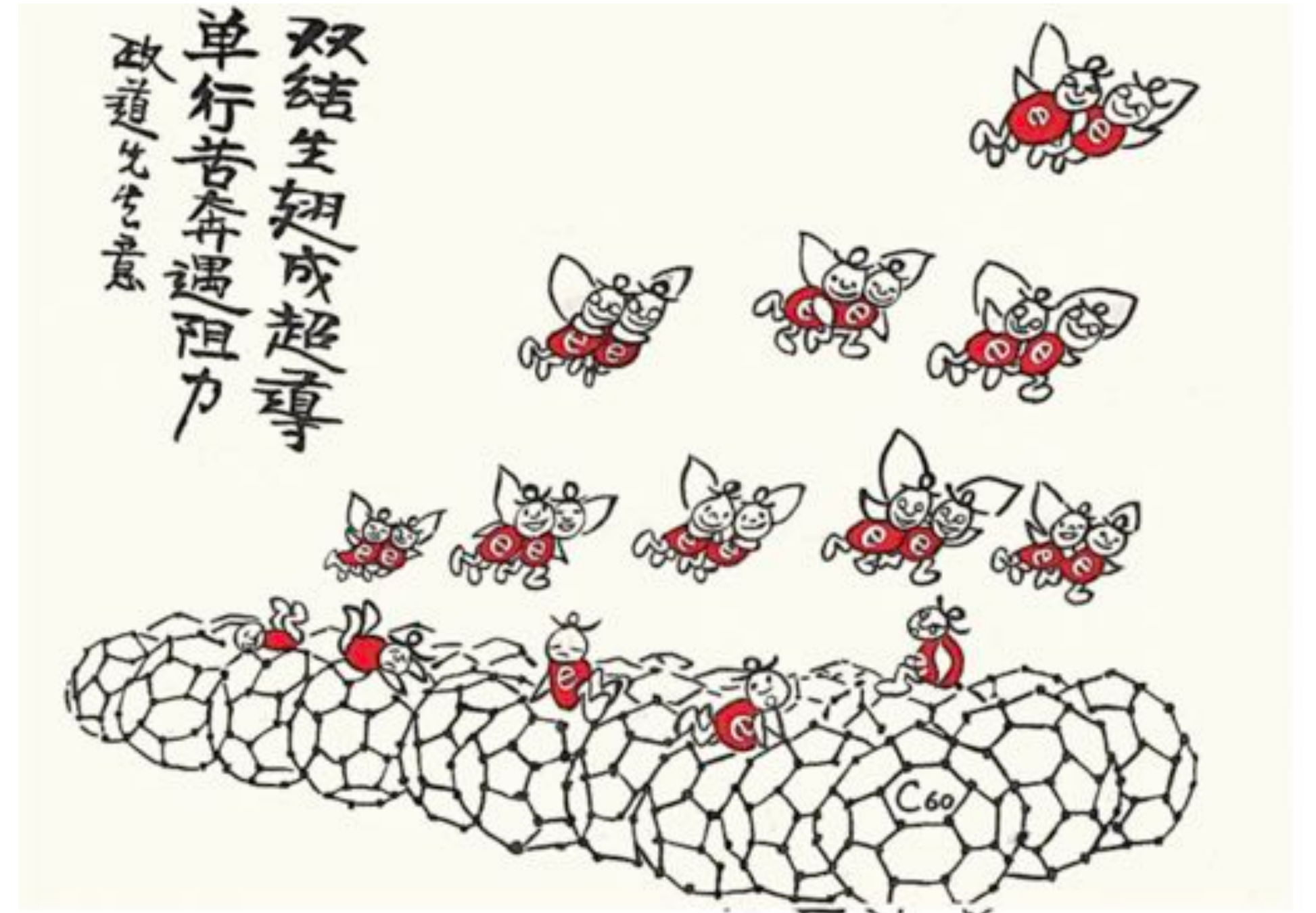


施莱弗  
1931 — 2019





- 然而，关于BCS理论诺贝尔奖，却相对要姗姗来迟，直到15年后的1972年，才被授予诺贝尔物理学奖。可见物理学界接受关于电子配对这个新思想，也是费了一段时间。要证明BCS理论的正确性，除了解释已有的超导性质外，还需要验证它所预言的一些效应，特别是库珀电子对的观测。1962年，William A. Little和Roland D. Parks在平行磁场下的通电超导圆筒中观测到了超导临界温度的周期振荡，由此证明单个磁通量子确实需要两个电子来维持，即存在库珀电子对[14]。苏联科学家玻戈留波夫（Nikolay Bogoliubov）利用量子场论，分析了超导电子对在激发态下的行为。他认为超导电子配对之后，和液氦发生超流具有类似物理过程，都是因为它们状态可以等效为新的玻色子，从而发生凝聚形成稳定基态，其激发态表现为费米能上下存在对称的准粒子[15]。所谓准粒子，指的并不是真实可以独立存在的粒子，而是固体材料中某些相互作用的量子化形式。例如，晶格振动的能量量子就是声子，而超导电子对在激发态的准粒子则被称为玻戈留波夫准粒子。实验上，可以直接观测到玻戈留波夫准粒子，也同样证实了BCS理论[16]。其中访问中国科学院物理研究所时，在场的研究生问巴丁获得两次诺贝尔物理学奖殊荣的“诀窍”是什么？巴丁笑答：“三个条件：努力、机遇、合作精神，缺一不可。”的确，对科学真谛乃至应用前景的孜孜不倦追求，在恰当的时机进入一个重要的领域，寻找合适且可信赖的合作伙伴，这三点铸就了巴丁一生辉煌的科学成就[17]。BCS理论的物理思想深深影响了一代代物理学家。例如“两两配对”的机制被广泛应用于核子相互作用、He-3超流体、脉冲中子双星等[18]，[19]，只是配对对象和相互作用力不同而已。关于自发对称破缺的思想更是直接被许多粒子物理学家借鉴，提出了汤川相互作用、希格斯机制等（图13-8）[20]，对揭示我们世界的起源起到了重要作用。物理的精髓，就是彼此相通的！





# 超导材料的探索

# 超导元素单质

- 常压下超导的块状材料
- 高压下超导
- 其他形态超导

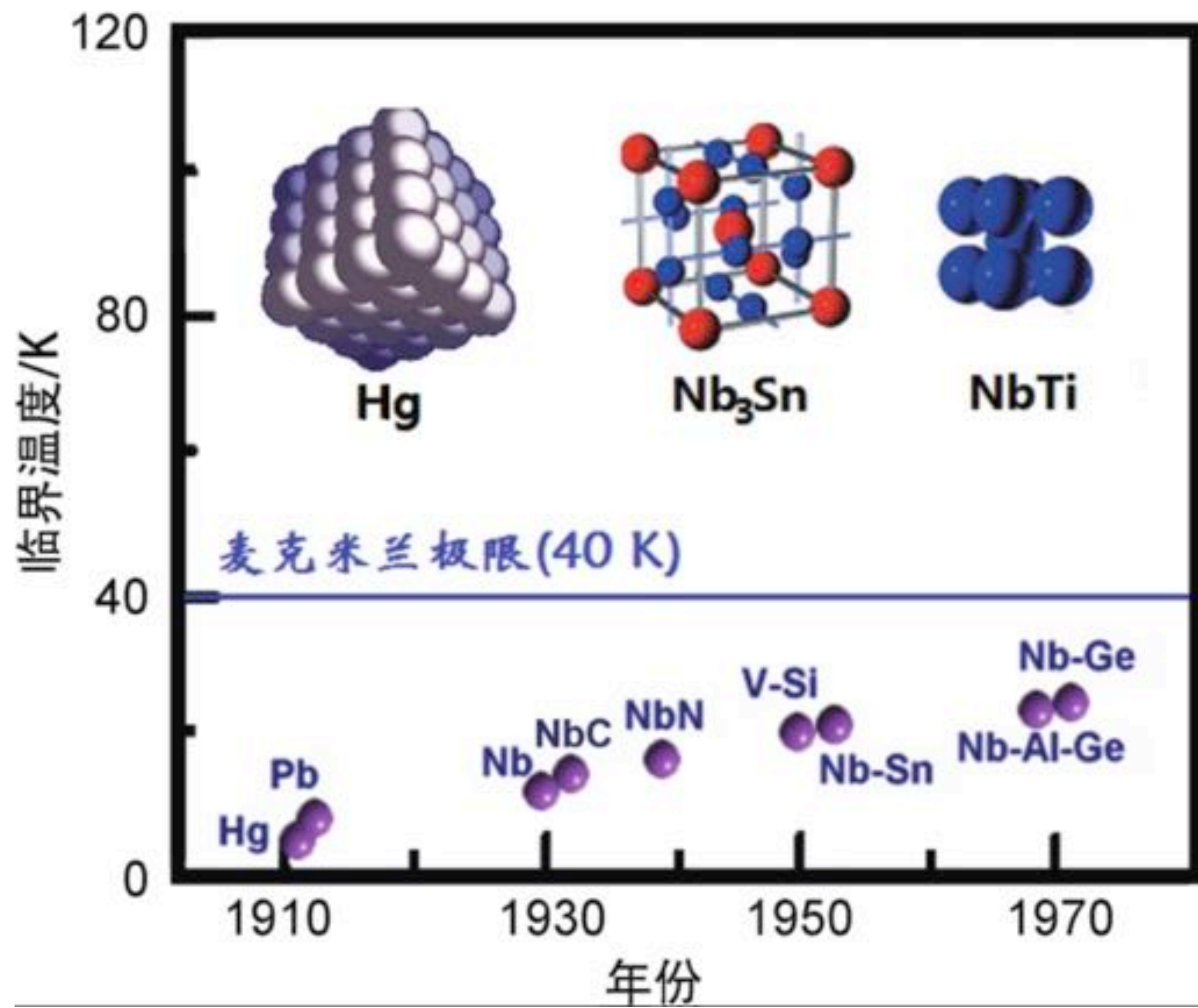
1	<sup>1</sup> H																	<sup>3</sup> He						
2	<sup>3</sup> Li	<sup>4</sup> Be																	<sup>5</sup> B	<sup>6</sup> C	<sup>7</sup> N	<sup>8</sup> O	<sup>9</sup> F	<sup>10</sup> Ne
3	<sup>11</sup> Na	<sup>12</sup> Mg																	<sup>13</sup> Al	<sup>14</sup> Si	<sup>15</sup> P	<sup>16</sup> S	<sup>17</sup> Cl	<sup>18</sup> Ar
4	<sup>19</sup> K	<sup>20</sup> Ca	<sup>21</sup> Sc	<sup>22</sup> Ti	<sup>23</sup> V	<sup>24</sup> Cr	<sup>25</sup> Mn	<sup>26</sup> Fe	<sup>27</sup> Co	<sup>28</sup> Ni	<sup>29</sup> Cu	<sup>30</sup> Zn	<sup>31</sup> Ga	<sup>32</sup> Ge	<sup>33</sup> As	<sup>34</sup> Se	<sup>35</sup> Br	<sup>36</sup> Kr						
5	<sup>37</sup> Rb	<sup>38</sup> Sr	<sup>39</sup> Y	<sup>40</sup> Zr	<sup>41</sup> Nb	<sup>42</sup> Mo	<sup>43</sup> Tc	<sup>44</sup> Ru	<sup>45</sup> Rh	<sup>46</sup> Pd	<sup>47</sup> Ag	<sup>48</sup> Cd	<sup>49</sup> In	<sup>50</sup> Sn	<sup>51</sup> Sb	<sup>52</sup> Te	<sup>53</sup> I	<sup>54</sup> Xe						
6	<sup>55</sup> Cs	<sup>56</sup> Ba	<sup>57</sup> La	<sup>58</sup> Hf	<sup>59</sup> Ta	<sup>60</sup> W	<sup>61</sup> Re	<sup>62</sup> Os	<sup>63</sup> Ir	<sup>64</sup> Pt	<sup>65</sup> Au	<sup>66</sup> Hg	<sup>67</sup> Tl	<sup>68</sup> Pb	<sup>69</sup> Bi	<sup>70</sup> Po	<sup>71</sup> At	<sup>72</sup> Rn						
7	<sup>87</sup> Fr	<sup>88</sup> Ra	<sup>89</sup> Ac	<sup>104</sup> Rf	<sup>105</sup> Db	<sup>106</sup> Sg	<sup>107</sup> Bh	<sup>108</sup> Hs	<sup>109</sup> Mt	<sup>110</sup> Uun	<sup>111</sup> Uuu	<sup>112</sup> Uub												

<sup>58</sup> Ce	<sup>59</sup> Pr	<sup>60</sup> Nd	<sup>61</sup> Pm	<sup>62</sup> Sm	<sup>63</sup> Eu	<sup>64</sup> Gd	<sup>65</sup> Tb	<sup>66</sup> Dy	<sup>67</sup> Ho	<sup>68</sup> Er	<sup>69</sup> Tm	<sup>70</sup> Yb	<sup>71</sup> Lu
<sup>90</sup> Th	<sup>91</sup> Pa	<sup>92</sup> U	<sup>93</sup> Np	<sup>94</sup> Pu	<sup>95</sup> Am	<sup>96</sup> Cm	<sup>97</sup> Bk	<sup>98</sup> Cf	<sup>99</sup> Es	<sup>100</sup> Fm	<sup>101</sup> Md	<sup>102</sup> No	<sup>103</sup> Lr



- 究竟是什么因素影响了超导的临界温度？理论物理学家率先展开了思考。根据巴丁、库珀、施莱弗的BCS理论，金属中的超导电性来自电子间通过交换晶格振动量子——声子而配对，那么电子和声子、电子和电子之间的相互作用，必然会对超导电性造成重要影响。原子的热振动就像两个原子间连着一根弹簧一样，弹簧的粗细长短将直接决定原子振动的能量，穿梭其中的电子也将为此受到影响
- BCS理论预言，超导体的临界温度，就和原子晶格振动最大能量尺度——德拜频率以及声子态密度（单位体积的声子数目）正相关[5]。
- 然而，在理论家进行详细计算时，发现有些金属单质中的超导临界温度并不是如此简单。特别是实验上有了贾埃沃的超导隧道效应数据，他发现实际隧道效应曲线的边缘并不像BCS理论预言的那么光滑，而总是存在一些弯弯曲曲的特征，并且随温度还有变化[6]。理论和实验的细微矛盾引发物理学家深入思考了背后原因，原来巴丁、库珀、施莱弗的BCS理论早期只考虑了电子和声子之间的弱相互作用，也就是说两者耦合很小。理论家伊利希伯格（G. M. Eliashberg）很早注意到了这个问题，他充分考虑了电子配对过程的延迟效应和声子强耦合机制，提出了一个复杂的关于超导临界温度的模型[7]。威廉·麦克米兰（William L. McMillan，图14-4）在此基础上进行了简化近似，得到了一个更为准确的超导临界温度经验公式，其中一个重要的决定性参量就是电子-声子耦合参数，它和声子的态密度成正比[8]。麦克米兰的经验公式非常完美地解释了超导隧道效应的实验曲线[9]，他本人也因这项重要成果而获得1978年的伦敦奖（超导研究领域的理论方面大奖）。
- 这些材料超导温度都在10 K以上，最高的是临界温度为23.2 K的Nb<sub>3</sub>Ge，很奇怪的是，一直到20世纪70年代，超导温度纪录也未能突破30 K，似乎上面有一层“看不见的天花板”。理论物理学家对此并不惊讶，科恩和安德森根据麦克米兰的公式和BCS理论[10]，做了一个简单的估算，在原子晶格不失稳的前提下，超导临界温度不能超过40 K。原来，这就是禁锢超导临界温度的“紧箍咒”，后来人们称之为“麦克米兰极限”。1911—1986年，整整75年时间里，超导材料的临界温度一直没能突破麦克米兰极限（图14-5），加上BCS理论的巨大成功，让不少人对超导“炼金术”逐渐失去了耐心和信心。毕竟，40 K的临界温度还是太低了，超导材料的应用仍然需要耗费昂贵的液氦或危险的液氢，前途渺茫。



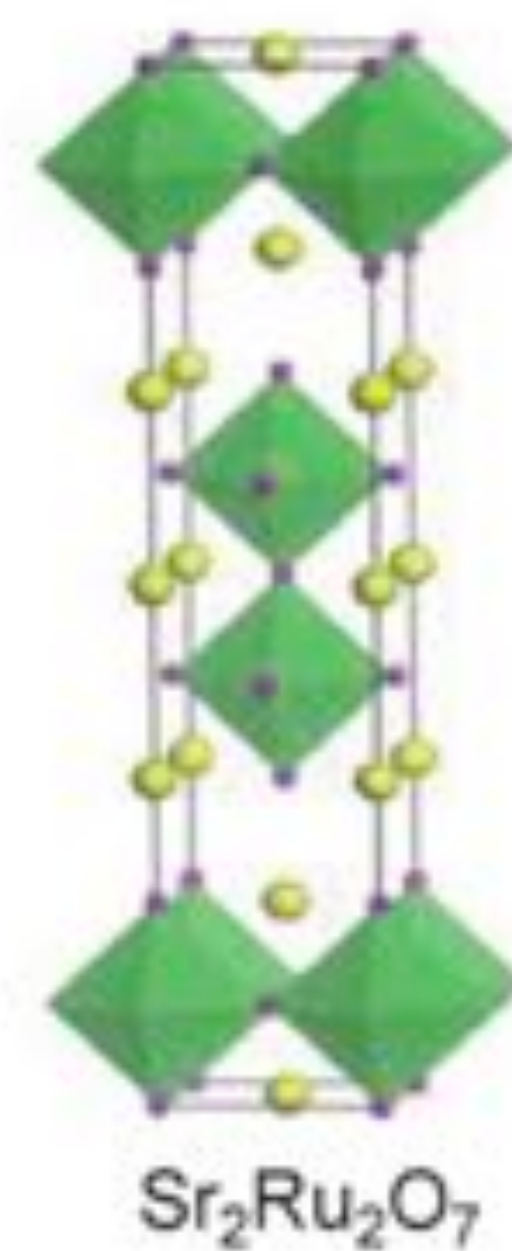
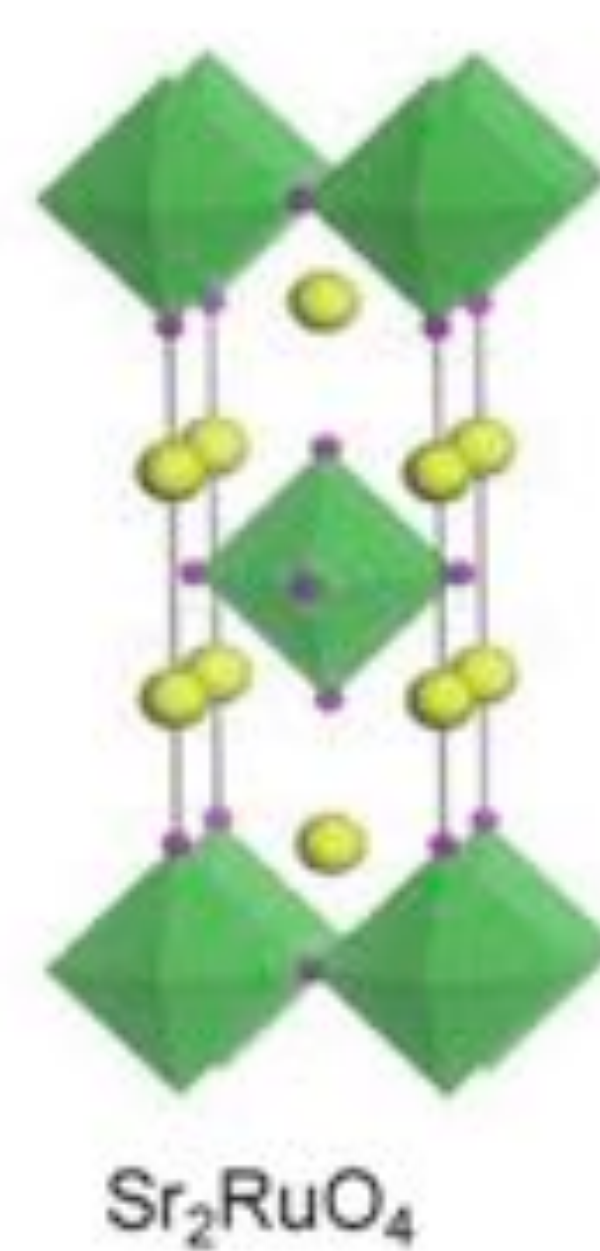
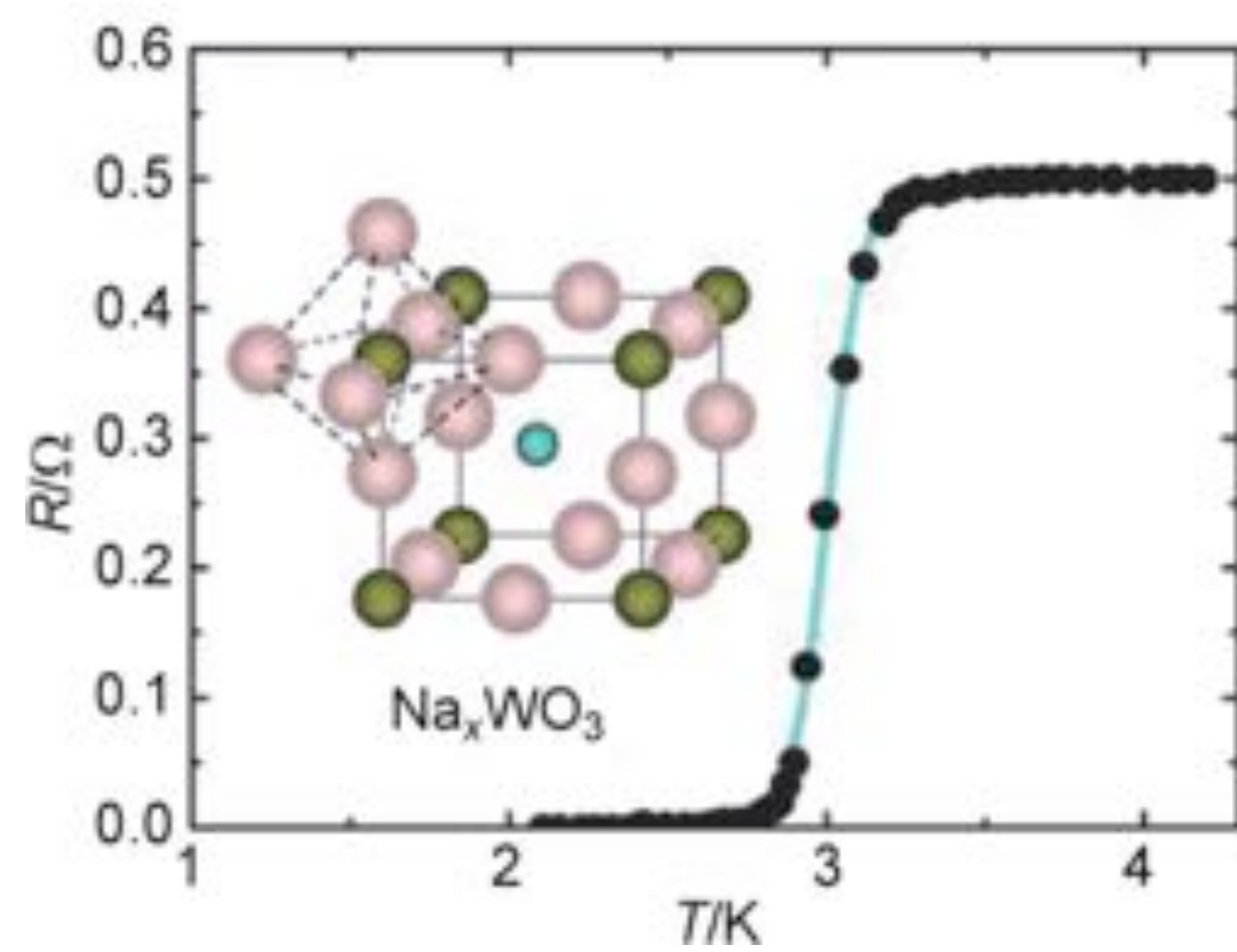
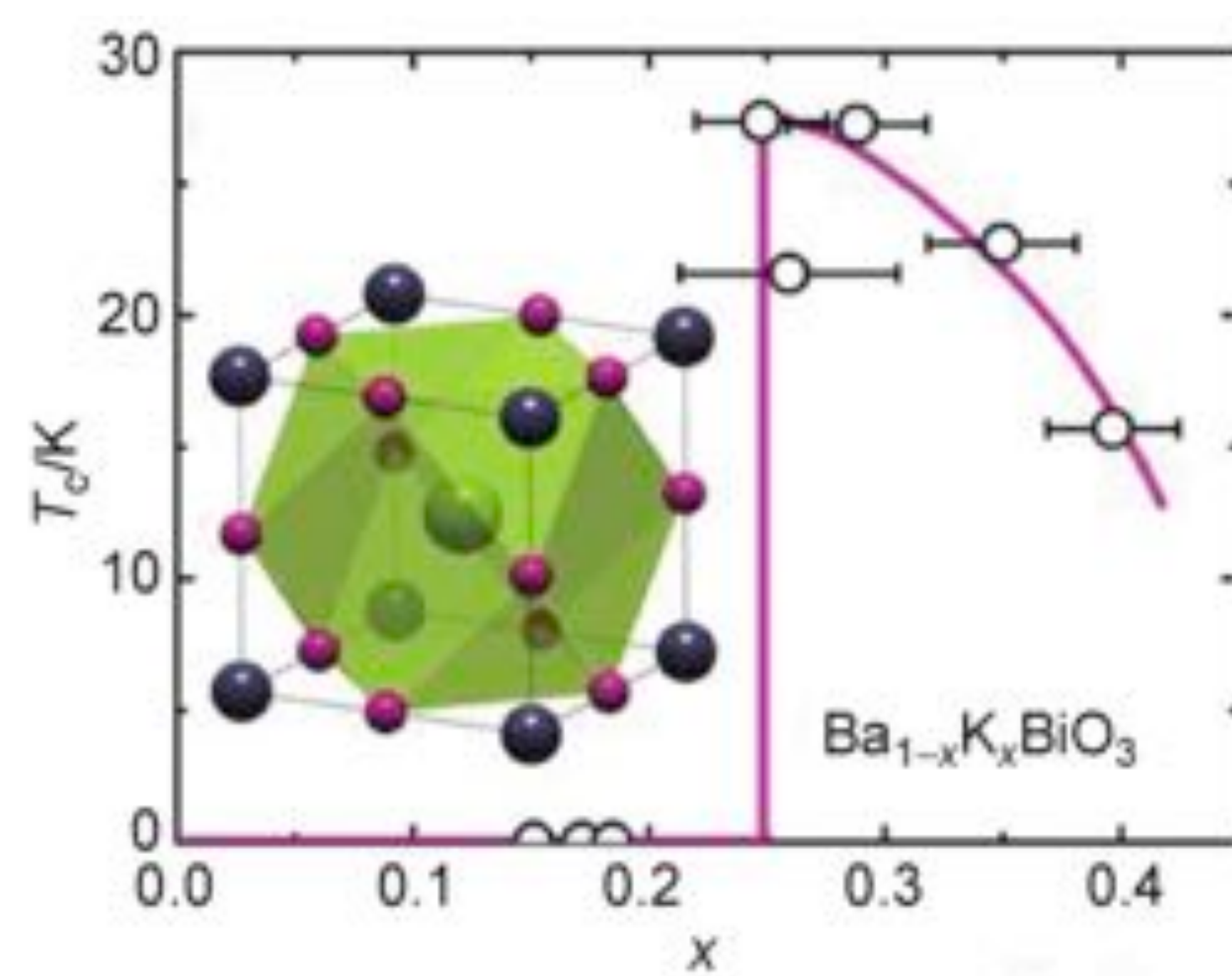
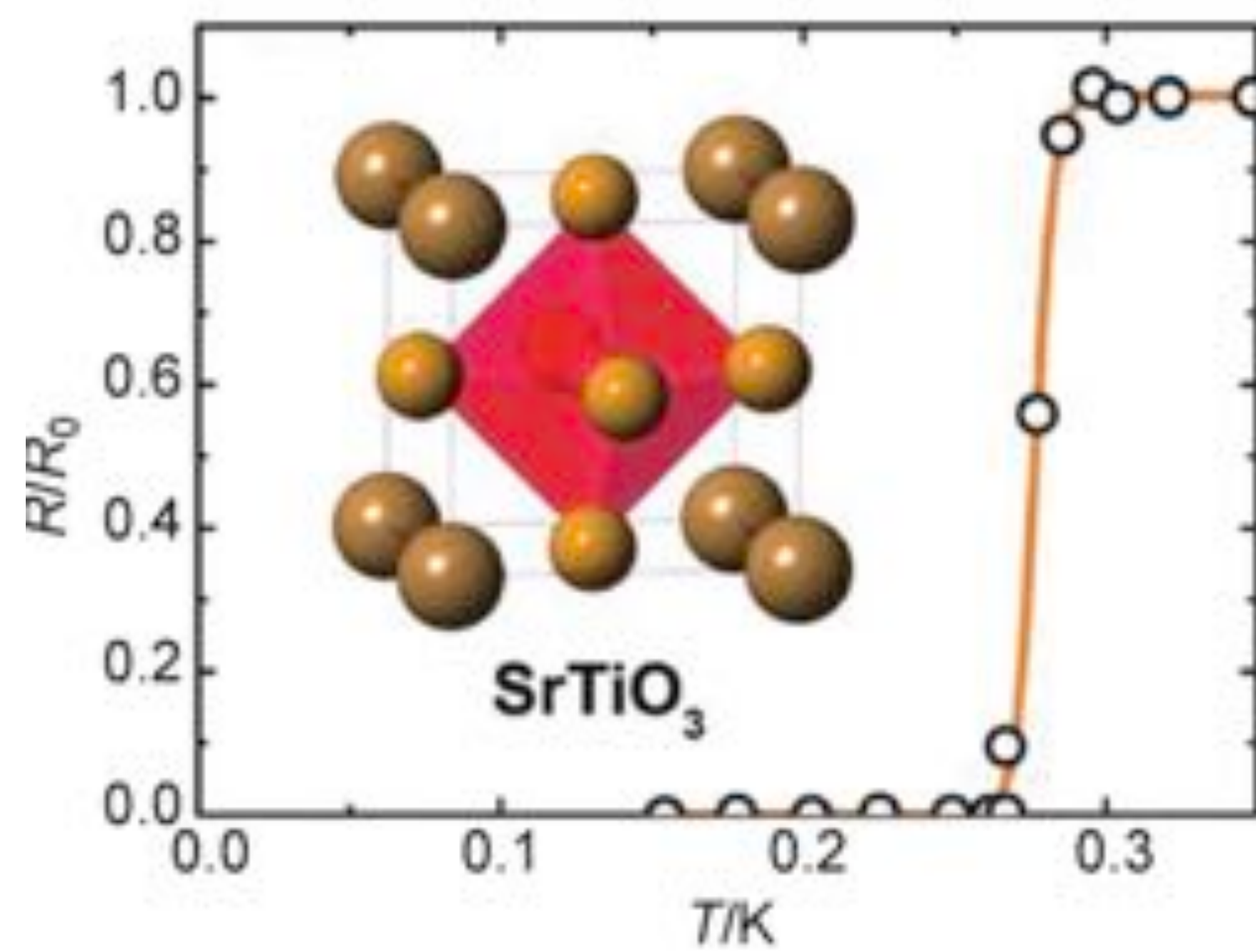




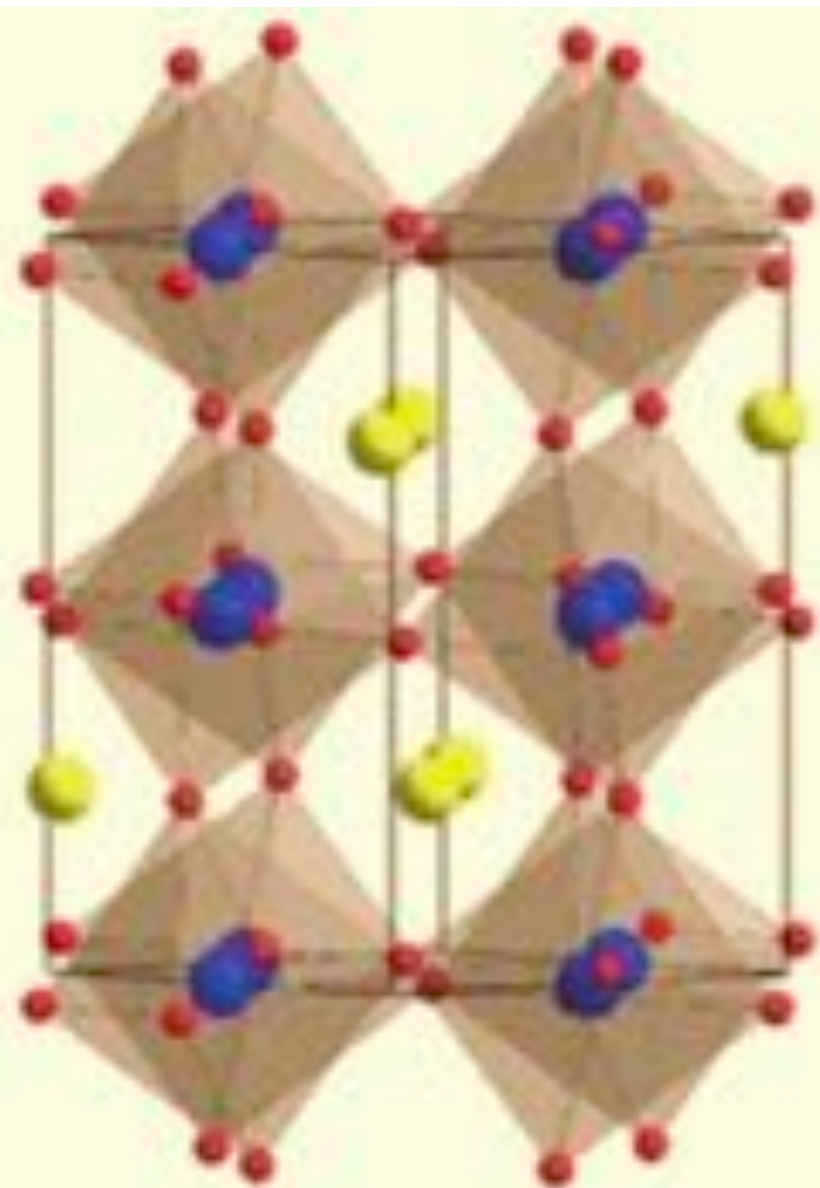
# 氧化物超导

- 第一个被发现的氧化物超导体是 $\text{SrTiO}_3$ （钛酸锶），于1964年被发现，距离BCS理论的建立仅7年。尽管 $\text{SrTiO}_3$ 的超导临界温度仅有0.35 K，但它的发现意义非凡[4]。作为第一个有别于传统金属或合金的氧化物超导体，和大部分陶瓷材料一样，钛酸锶一般是绝缘体，仅有在掺杂如金属铌等之后才能导电，很难想象这类材料也能超导。在结构上，钛酸锶属于钙钛矿结构材料，其基本结构单元是以氧原子为顶点的氧八面体，这类结构的氧化物家族非常丰富，物质性质也千变万化，是否有更多的钙钛矿材料具有超导电性？答案是肯定的！很快，第二个氧化物超导体 $\text{Na}_x\text{WO}_3$ 也被发现，它的学名叫作钨青铜，同样含有类似的氧八面体结构，临界温度为3 K[6]。1975年，又一个类钙钛矿结构的材料 $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ 被发现，临界温度达到了17 K[8]，随后在1988年，和铋氧化物类似结构的材料 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ 被发现，临界温度一下子提高到了30 K[9]。只是，由于1986年人们在铜氧化物 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 中发现了30 K的超导电性[10]，并随后迅速突破了77 K的液氮沸点[11]，铋氧化物中的超导电性研究反而被冷落。仔细对比铜氧化物超导体的结构就会发现，其实铜氧化物超导体也同样属于含氧八面体的钙钛矿这一大类材料，只是它们的超导电性比较特殊罢了。和 $\text{La}_2\text{CuO}_4$ 类似的材料还有钌氧化物 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ ，它的超导温度仅有1.2 K，但和传统的金属材料超导具有很大的区别，其物理起源至今仍不清楚[12]。
- 氧化物材料的复杂结构，同样意味着复杂的微观电子态行为和多变的宏观物性，多年以来不仅是超导领域的研究热点和难点，也是整个凝聚态物理研究的一大块重要领域。例如，在一些具有227型烧绿石结构的材料如 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 中，电子的自旋被冻结在固定的位置，人们甚至可以在其自旋动力学行为中寻找“磁单极子”“希格斯相变”等奇异物态或物性的存在[22]，[23]。

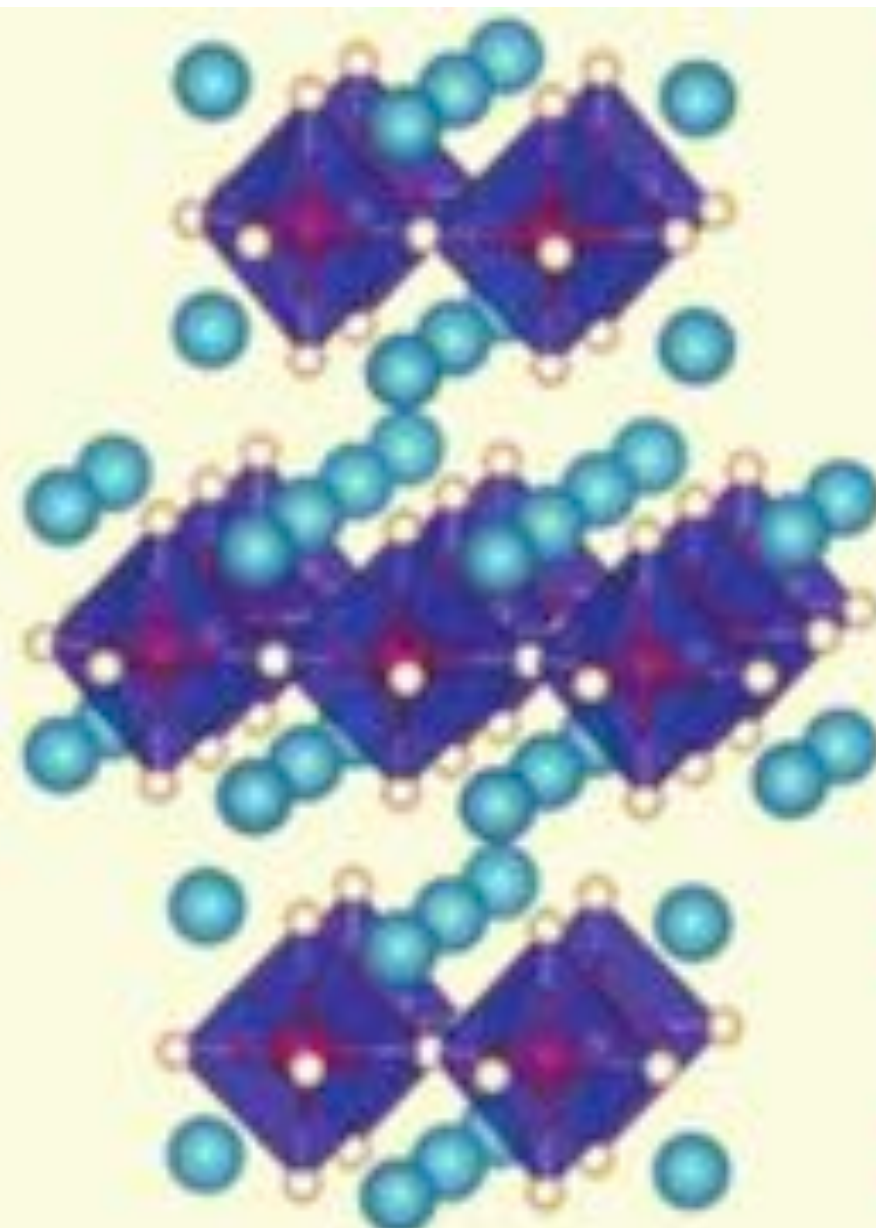




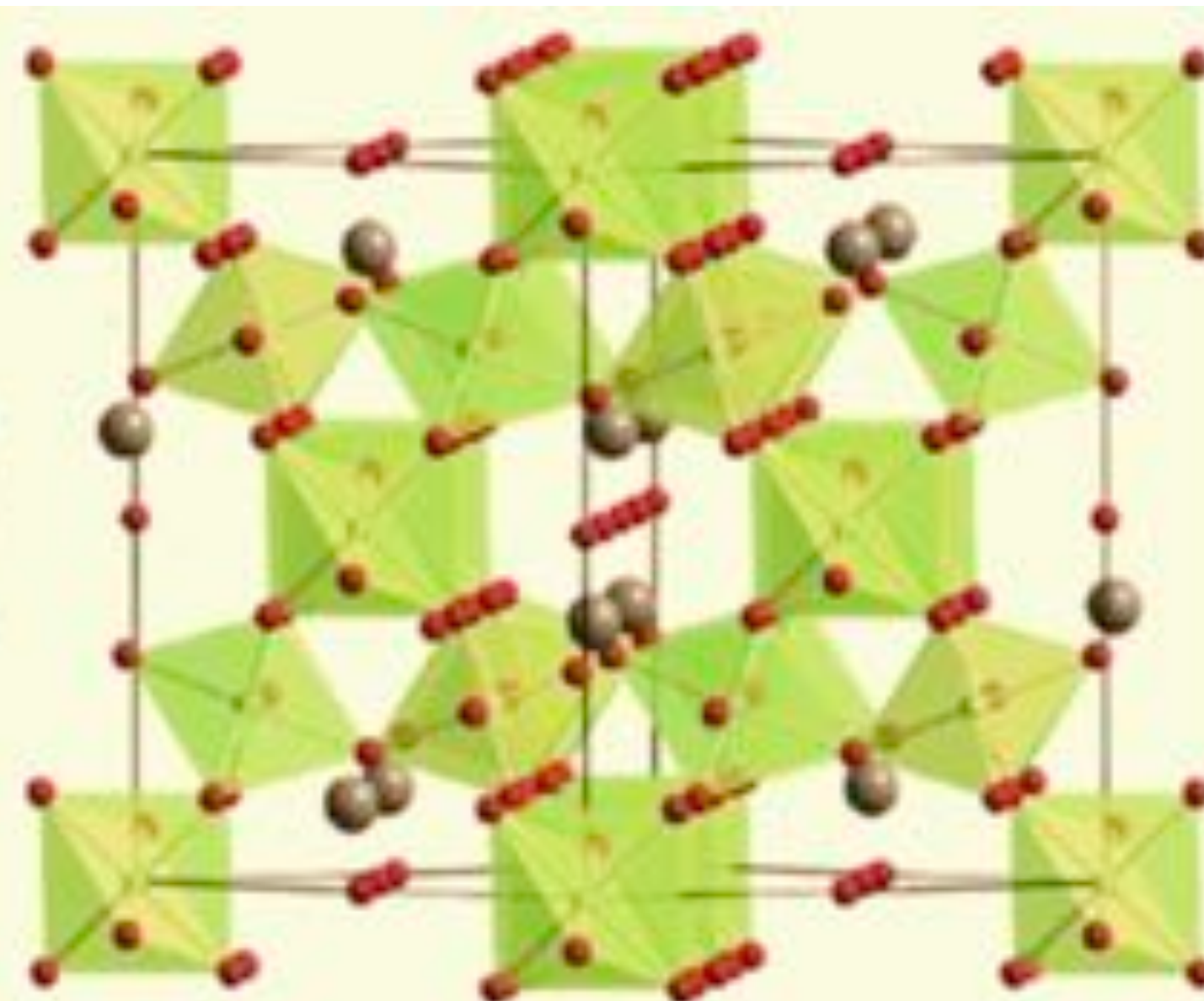




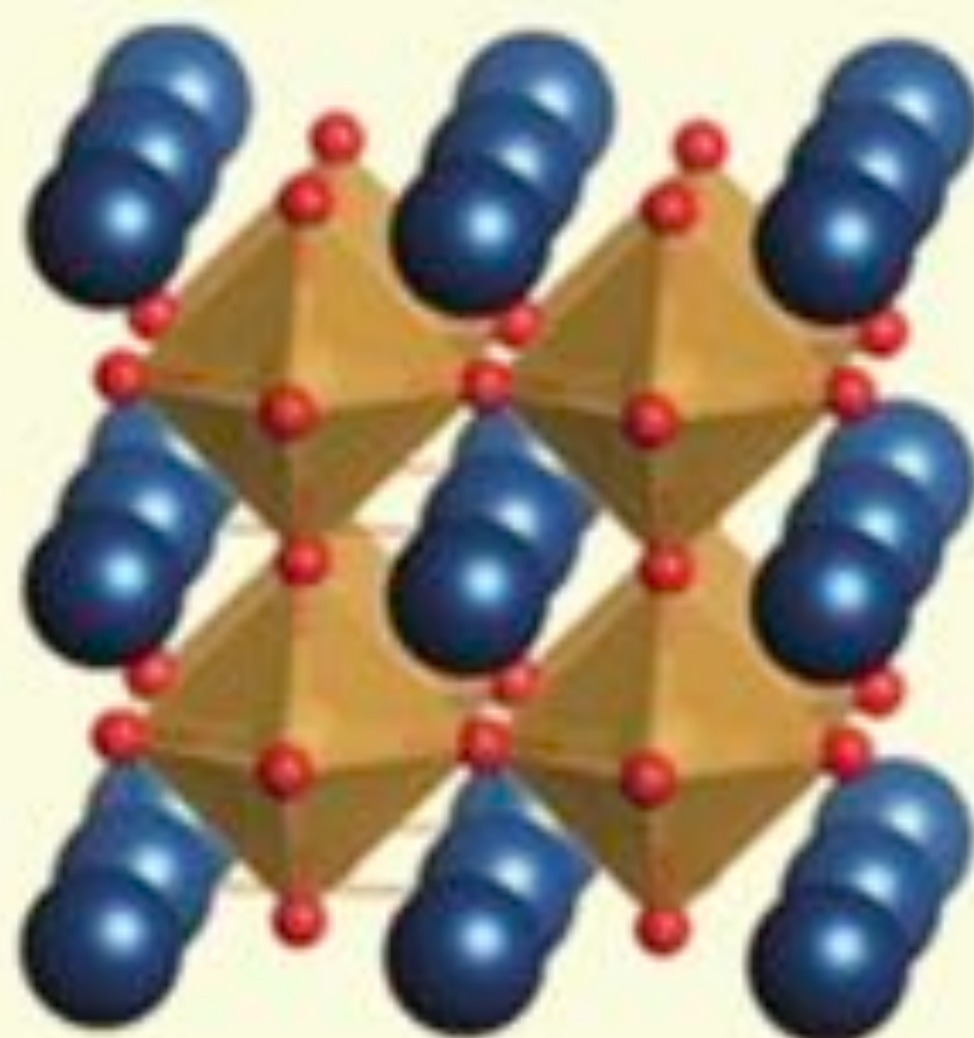
$\text{SrIrO}_3$



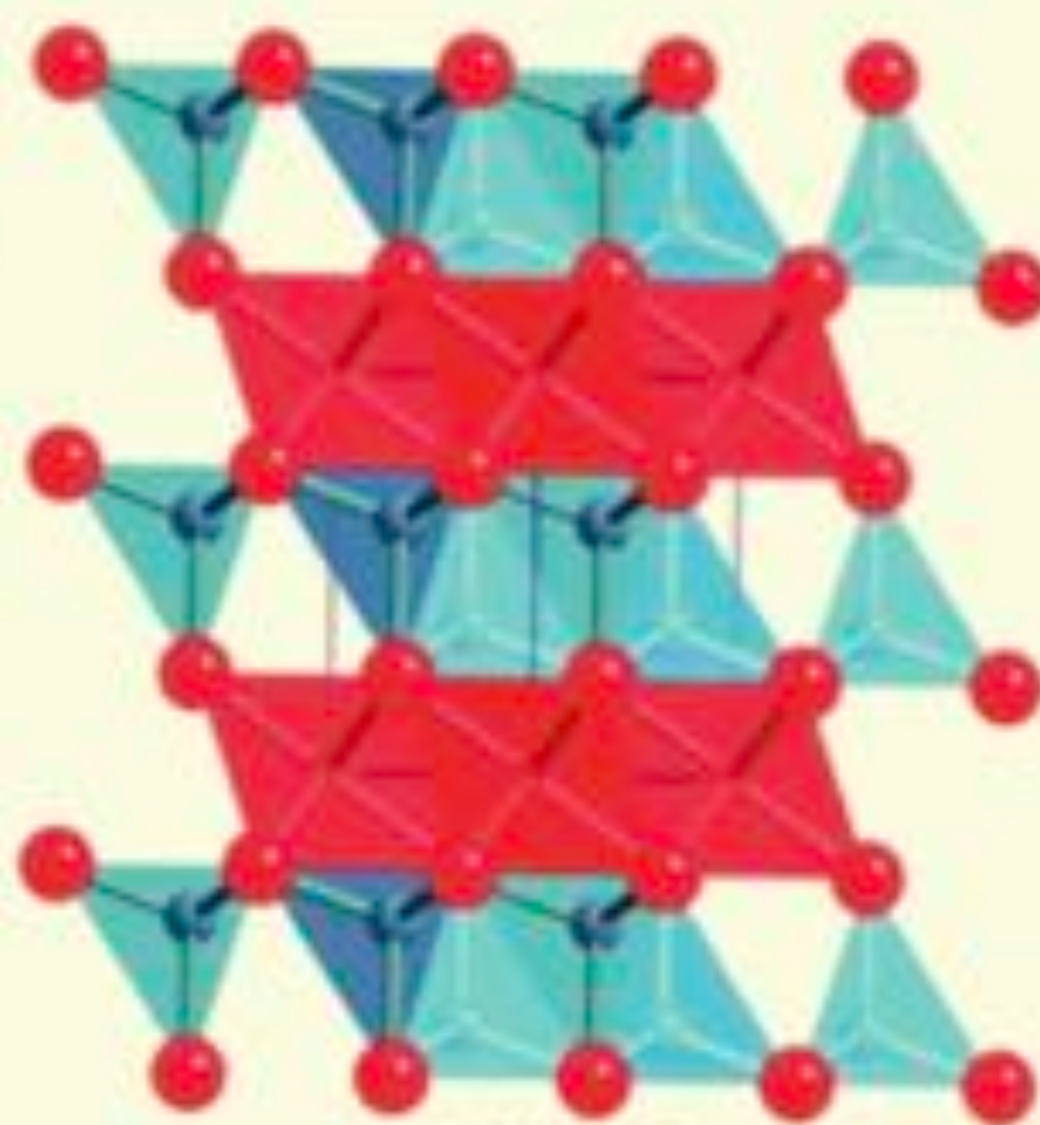
$\text{Sr}_2\text{IrO}_4$



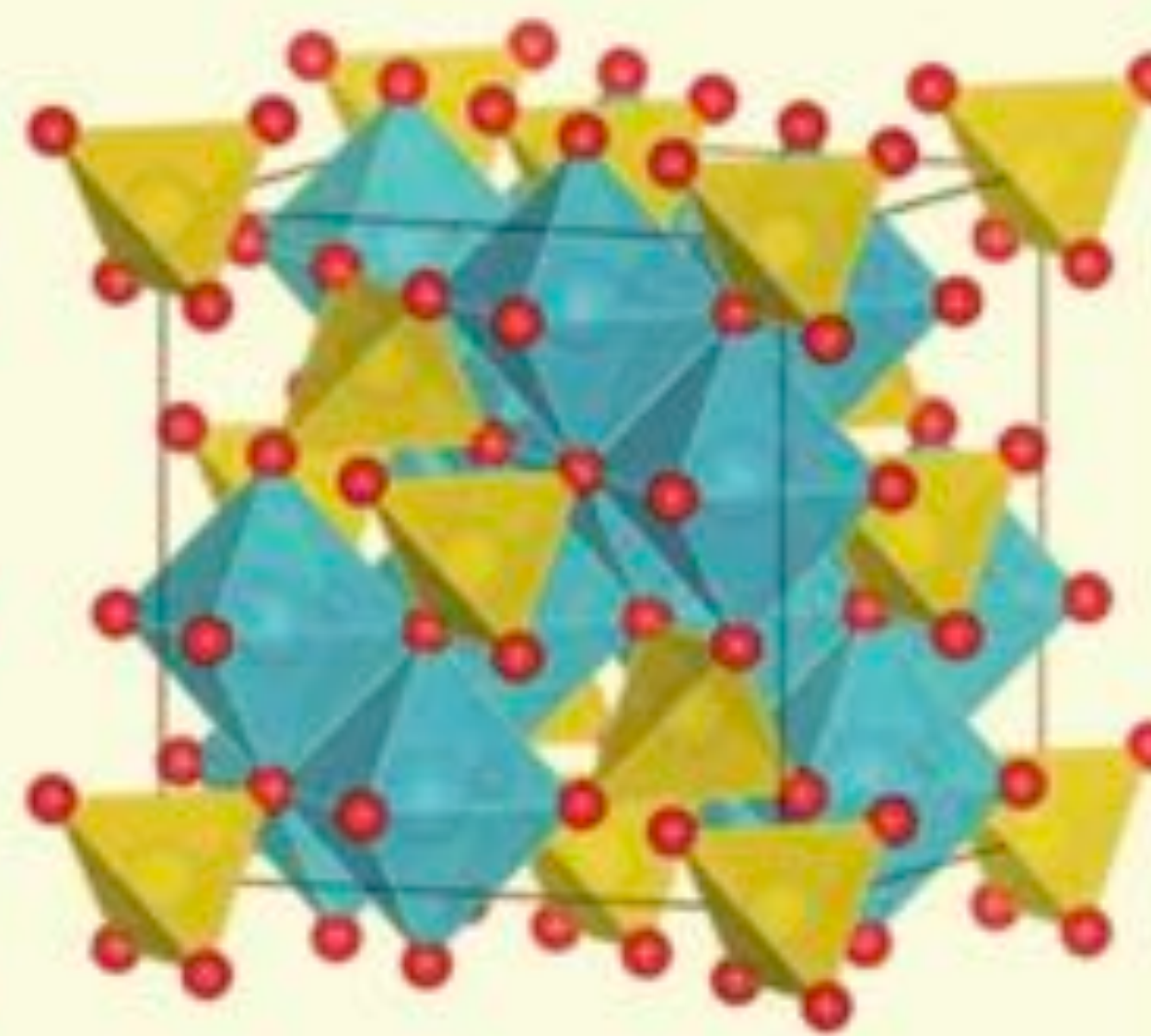
$\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  /  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$



$\text{BaOsO}_3$



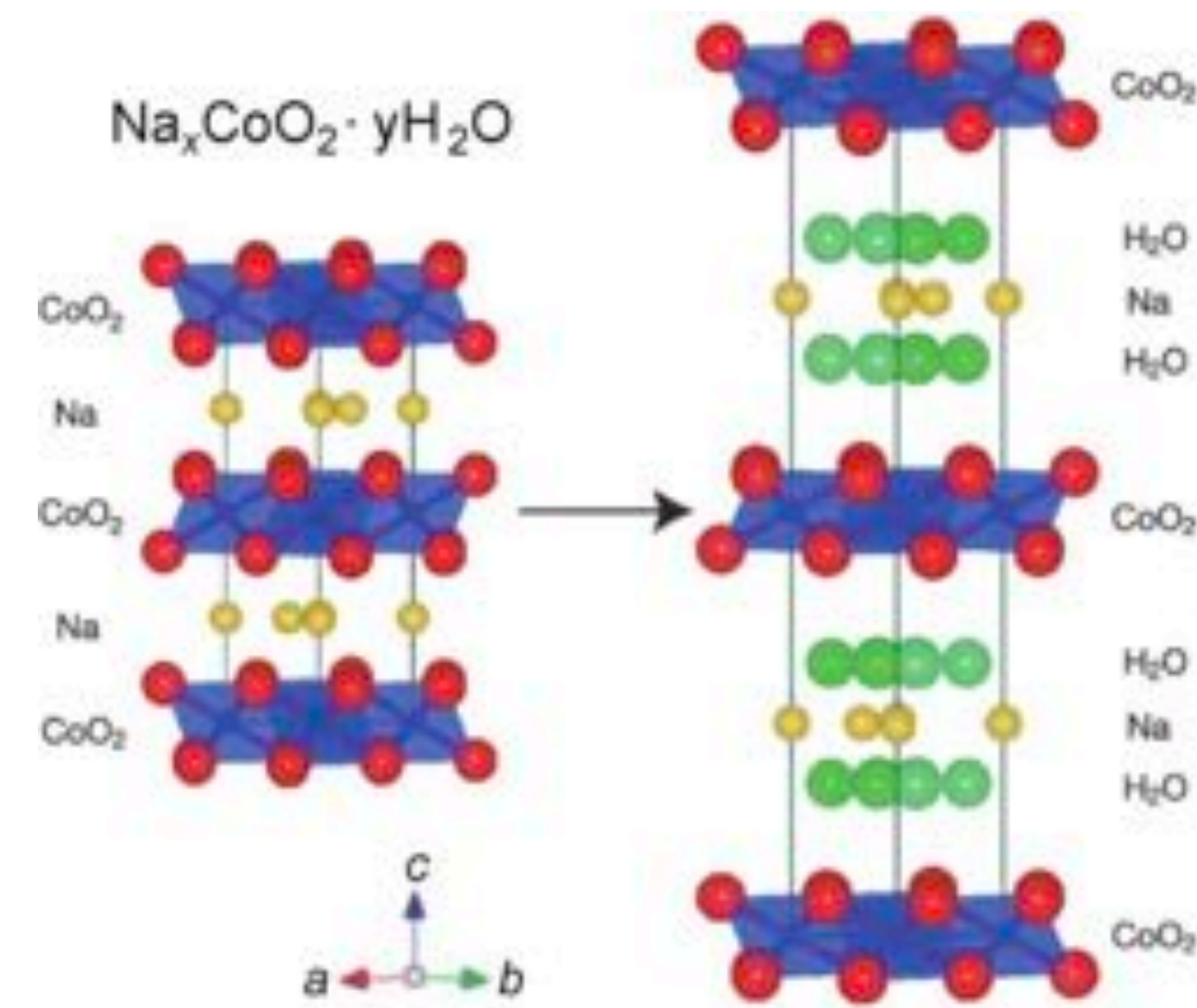
$\text{Li}_2\text{VO}_2$



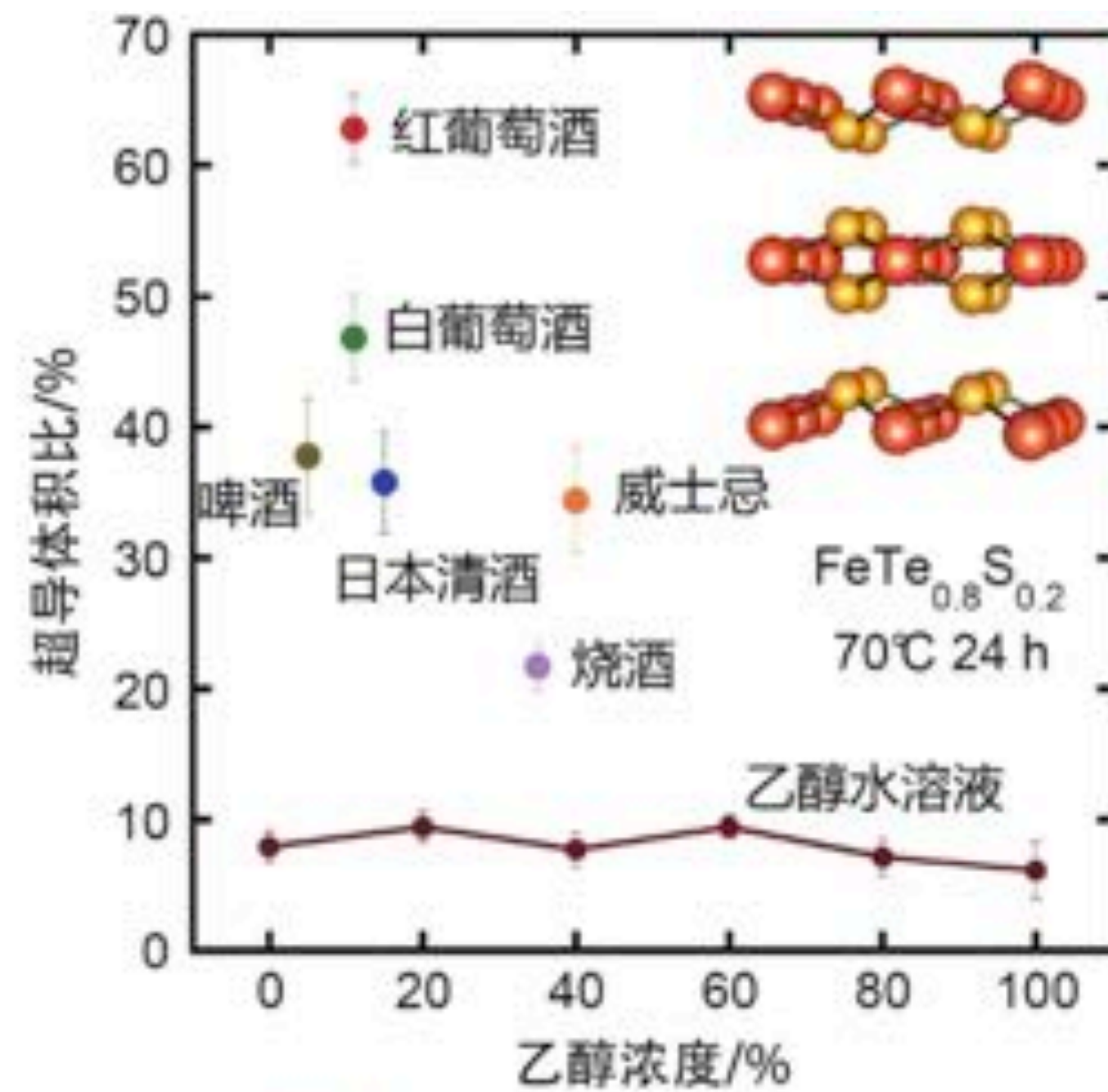
$\text{LiTi}_2\text{O}_4$



• 钴氧化物中的超导材料目前发现的相对较少。具有CoO<sub>2</sub>层状的材料Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>，仅有在特殊情况下超导，Na的含量要少，而且晶体材料还得“喝水”。就像蒸包子一样，包子喝水以后会发面造成体积膨胀，Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>“喝水”之后，CoO<sub>2</sub>层的间距将被水分子撑开，最终出现5 K左右的超导电性[24]。无独有偶，在铁基超导材料中，一类铁硒 / 铁碲 / 铁硫化合物在“喝酒”情况下也会出现超导或者改善超导性能。日本科学家饶有兴致地把FeTe<sub>0.8</sub>S<sub>0.2</sub>材料浸泡在不同酒里面，发现它对酒类还有“独具品味”——单纯泡在乙醇水溶液里面超导体积比在10%以下，但是在葡萄酒里面泡过则达到了50%以上！其最爱的酒是来自法国中部Paul Beaudet酒庄在2009年生产的Beajoulais红葡萄酒[25]（图15-4）。真可谓是“醉翁之意不在酒，在乎超导之间也。超导之乐，得之理而寓之酒也。”



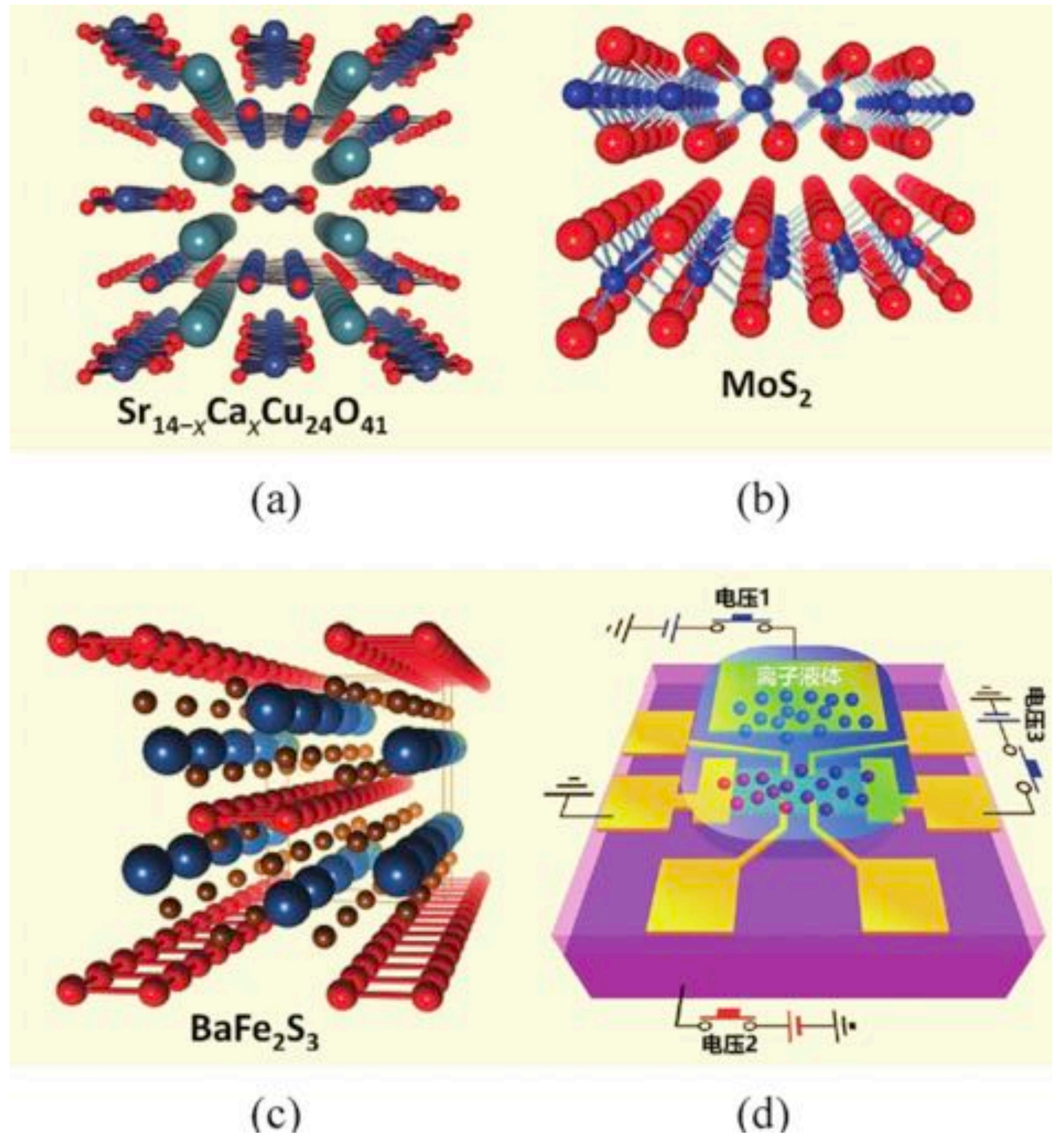
(a)



(b)



- 在其他一些准二维的硫化物、硒化物、碲化物材料中，只要进行合适的化学掺杂或者外界压力调控，也会出现超导。不过这个时候，超导电性往往和其他物理现象相伴相生，比如电荷密度波、自旋密度波、反铁磁性等。 $\text{Cu}_x\text{TiSe}_2$ 、 $\text{Na}_x\text{TaS}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$ 等材料中就是电荷密度波和超导相互竞争，切开晶体的侧面，可以清晰地看到层状的解理结构，超导就发生在这些二维平面上（图15-6）[30-34]。铋硫化物 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{BiS}$ 和 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FBiS}_2$ 同样具有类似结构，它们的超导温度不高，却可能因为掺杂的变化导致体系从绝缘体转变为超导体[35]，[36]。 $\text{WTe}_2$ 材料则非常有趣，它具有巨大的磁电阻效应，即磁场可以很轻易地改变电阻率大小，但是在高压下它也能出现6 K左右的超导[37]。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 材料属于具有拓扑性质的绝缘体，通过Cu离子的掺杂，能够出现4 K左右的超导[38]（图15-7）。



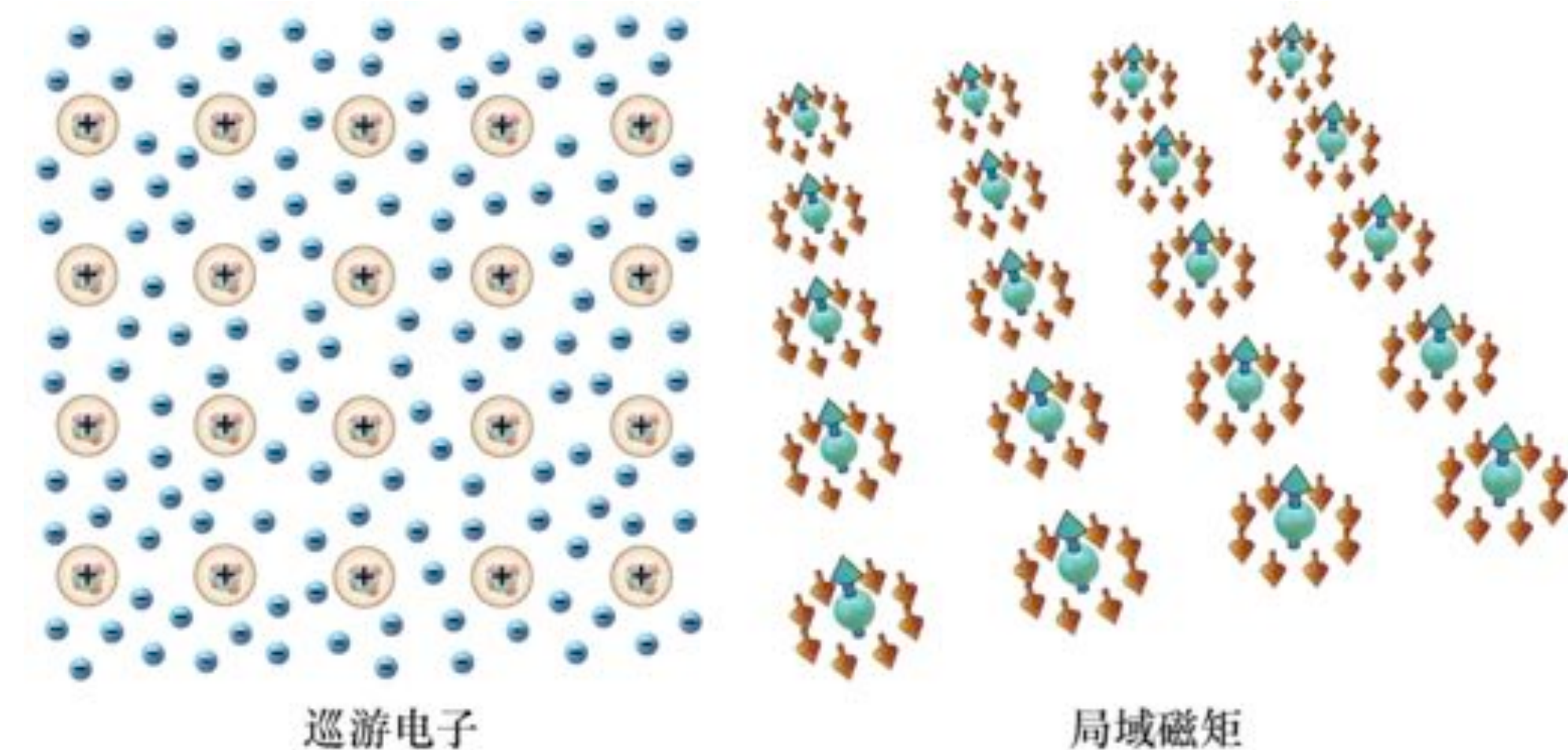






# 重费米子超导

- 在绝大部分金属材料里面，原子的内层电子被束缚在了带正电的原子核周围，而外层电子往往距离原子核很远，加上内层电子的屏蔽效应，金属中的外层电子大都是“自在奔跑”的，称之为“巡游电子”。正是由于大量巡游电子的存在，金属才具有良好的导电能力。而在这种正常情况下，金属中的巡游电子应该是一个体型匀称的家伙，它的“有效质量”（考虑到相互作用之后的理论质量）和金属外面完全独立自由的电子质量差异不大。但是，不要忘了，电子还带有 $1/2$ 的自旋，故而划分为费米子。电子的自旋导致电子除了可以产生电荷（库仑）相互作用外，还可以产生磁相互作用。假设把材料中一个个带正电的原子实换成一个个的局域磁矩，那么电子的自旋同样可以与之产生相互作用，造成的物理现象远要比常规金属导电复杂（图16-1）。
- 以金属中的电阻为例。一般来说，随着温度的下降，电子受到原子热振动的干扰就变小，电阻也随之下降。如果发生超导，电阻会在临界温度处突降为零；如果没有超导，电阻会最终趋于一个有限大小的“剩余电阻”。有没有可能金属的（注意，不是半导体！）电阻会在低温下反而上升？开尔文猜测电子在低温下会被“冻结”而导致运动迟缓，使得电阻上升（见第8节畅行无阻）。量子力学告诉我们，该理论当然是错误的，因为电子是费米子的缘故，在低温下它无法被“笼络”在一起，也就很难真正冻住。但是实验物理学家总是不听话，偏偏要作出理论家不喜欢的实验结果——只要在足够纯净的金属样品（比如金）里掺一点点的磁性杂质如铁、锰等，在低温下金属电阻就随温度降低达到极小值后反而指数式地上升[3]，[4]。
- 这个结果让理论家很抓狂，包括解决常规金属超导理论的大物理学家巴丁，也百思不得解。终于，在某次小型学术研讨会上，一个精瘦的日本年轻人在巴丁和派因斯等面前展示了他的理论解释。茅塞顿开的巴丁高度赞赏这位叫近藤淳的日本青年，并以他的名字命名这个物理现象为“近藤效应”，其物理实质在于金属中的巡游电子自旋会与掺杂磁性原子的局域磁矩发生耦合，低温下的自旋相互作用导致电子受到的散射增强[5]。这意味着，金属中的磁性杂质周围，总是会聚集一堆“爱看热闹的”电子，以至于忘了去赶路导电了。而扎堆的巡游电子也对磁性杂质形成了屏蔽效应，远处路过的电子就可能“视而不见”参与导电，电阻在足够低温下也会趋于一个饱和值（图16-2）。

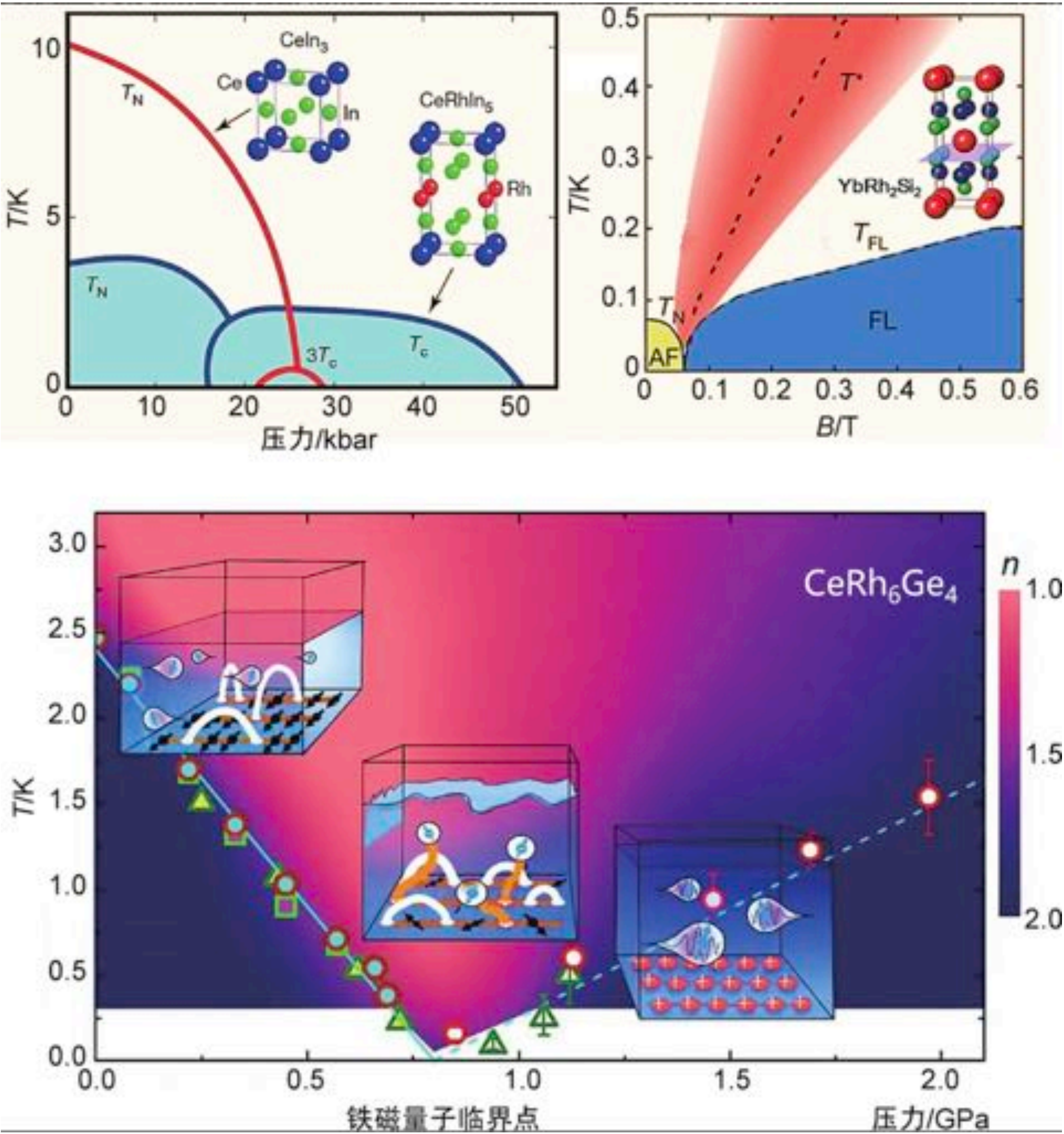




- 当金属中的磁性“杂质”浓度越来越大，以至于不再是杂质，而晶体内部局域磁矩就像图16-1那样有序排列起来——“近藤晶格”也就形成了。此情此景下，金属中的巡游电子就无法继续自由自在奔跑了，和局域磁矩的近藤相互作用必然导致电子奔跑过程中“拖泥带水”。最终的结果，就是电子的有效质量迅速增加，原本体态匀称的家伙，变成了一个“大胖子”[6]。这个胖子有多胖呢？说出来吓死人！费米子系统的有效质量与其比热容系数成正比，常规金属如铜中电子比热容系数约为 $1 \text{ mJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}^2)$ ，但是近藤晶格中的“胖电子”导致的比热容系数为 $100 \sim 1600 \text{ mJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}^2)$ ，相当于有效质量是常规金属中的1000倍左右[7]！设想一下，体重50千克的正常人，放到某个地方去，瞬间变成体重50吨的巨人，这该如何是好？由于近藤晶格中的电子是如此之重，该类材料又被统称为“重费米子”材料（图16-3）[8-11]。胖子的世界你不懂，重费米子材料的物理性质也变化多端，难以理解，至今仍然是让物理学家头疼的大问题之一。
- 1975年，第一个重费米子材料 $\text{CeAl}_3$ 被K. Andres（美国）、J. E. Graebner（美国）、H. R. Ott（瑞士）等发现，它的比热容系数达到了 $1620 \text{ mJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}^2)$ 。首个大胖电子就是重量级的！然而，即使胖子如此之重，它的电阻依然与温度的平方成正比，这被认为是费米液体的标志（注：作为费米子的电子群体存在弱相互作用后，类比于宏观材料的液体，称为费米液体）[12]。也就是说，胖归胖，人家还是像个常规金属那样地导电。
- 时间到了1979年，“胖子世界”的奇迹出现了，德国科学家Frank Steglich在重费米子材料 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ 中发现了超导现象！尽管超导临界温度可怜仅有 $0.5 \text{ K}$ 左右，但迈斯纳效应证明是千真万确的超导体。 $\text{CeCu}_2\text{Si}_2$ 的电子比热容系数至少为 $1100 \text{ mJ}/(\text{mol}\cdot\text{K}^2)$ ，是第一个重费米子超导体[13]。紧接着在1983年，重费米子材料发现者之一H. R. Ott与Zachary Fisk（美国）、J. L. Smith（美国）等合作发现第二个重费米子超导体 $\text{UBe}_{13}$ ，临界温度为 $0.9 \text{ K}$ [14]。1984年，Zachary Fisk和J. L. Smith再接再厉，和Gregory Stewart（美国）一起发现第三个重费米子超导体 $\text{UPt}_3$ ，临界温度为 $0.5 \text{ K}$ （图16-4）[15]。重费米子超导的发现，彻底打破了理论物理学家关于磁性和超导“一山不容二虎”的论断，因为这些材料在低温都具有一定的磁有序结构。即使在有磁性原子且电子如此之胖的情况下，超导在极寒之下（小于 $1 \text{ K}$ ）“依旧笑春风”，令人不得不惊叹大自然的神奇。

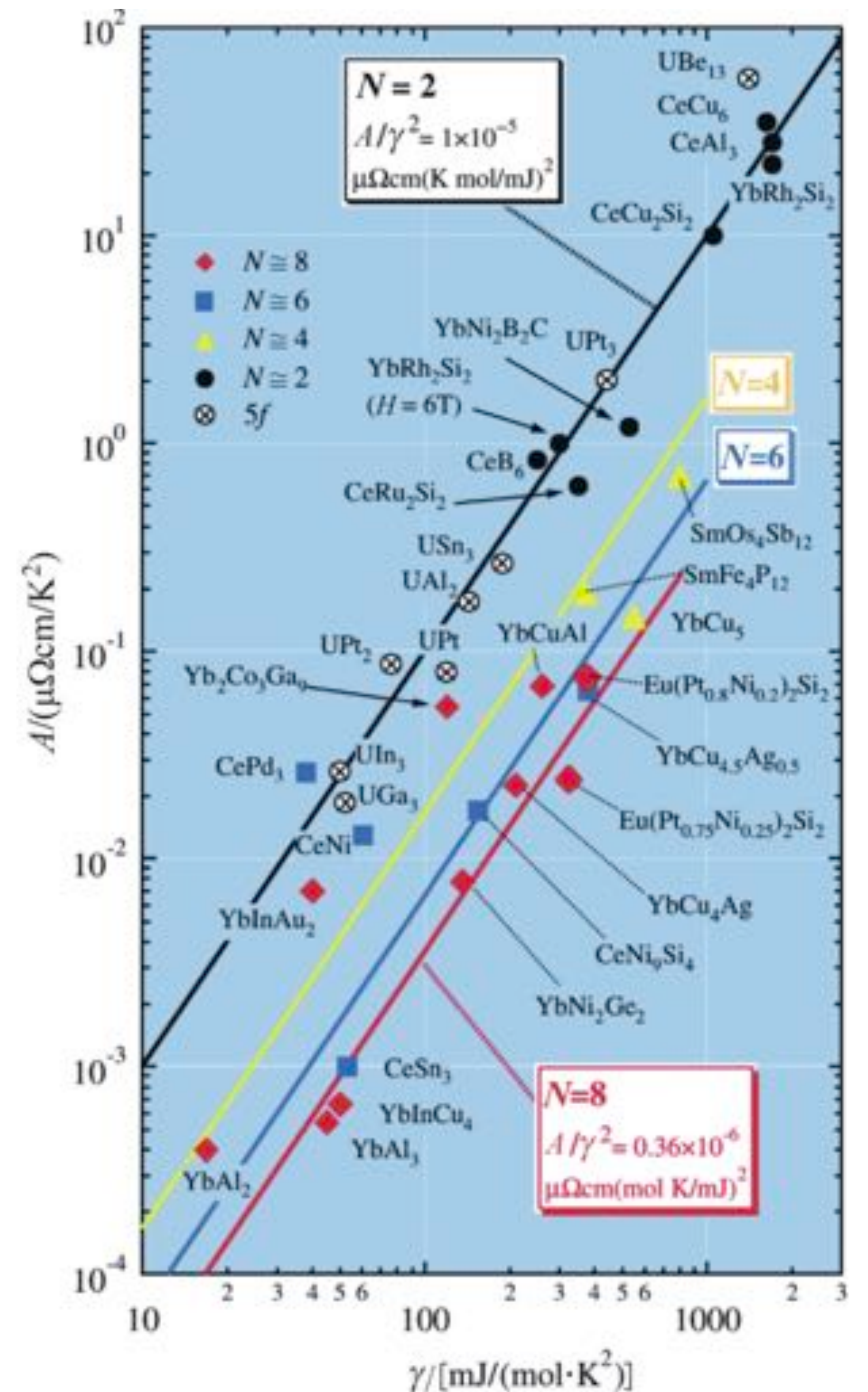


• 绝大部分重费米子材料的超导临界温度都在5 K甚至1 K以下，只有Pu系的材料具有较高的临界温度，其中PuInGa5为8.7 K，PuCoGa5临界温度是目前最高的，为18.5 K[18]。然而元素Pu（钚）作为原子弹重要原料之一，具有非常强的放射性和毒性，目前世界上关于Pu系的重费米子超导研究还非常困难和稀少[19]。重费米子超导材料的结构变化非常丰富，以115类型的材料为例。通过降低材料的维度，即增加原子堆积层数，让三维性减低到二维性，就可以实现从CeIn3（Tc=0.2 K）到CeRh2In7（Tc=2.1 K）。另外，再通过增加材料的带宽（导电电子的能量分布范围），就可以到PuCoGa5（Tc=18.5 K）。前后超导临界温度增强了约100倍（图16-6）！真是没有做不到，只有想不到！重费米子材料的物理性质也极其复杂，可以在温度、压力、磁场等多种手段下对其电子组态进行微观调控，得到各种各样的电子态，其中包括铁磁、反铁磁、超导等（图16-7）[20-24]。即使在这些态温度之上的正常态，其物理性质也异常古怪。比如在某些区域存在所谓隐藏序，至今实验仍无法分辨是属于电荷 / 轨道 / 自旋等有序态的哪一种。有的材料电子价态还存在涨落，有的材料在绝缘态或者金属态下存在拓扑不变性，有的材料在绝对零温存在异于有限温度热力学相变的量子相变（图16-7）[10].....这些千奇百怪的物理性质，极大地挑战了现有的物理理论框架，其中包括常规金属超导的BCS理论，在重费米子超导中已经不再适用。





- 仔细分析的话，也会发现重费米子材料具有的某些共性。比如表征电阻随温度变化的强度系数A和比热容系数 $\gamma$ 就成一定的函数关系，其中系数N可以是2、4、6、8。这被称之为重费米子材料的Kadowaki-Woods关系（图16-8）[25]，一般新发现的重费米子材料都遵从该规律。许多重费米子材料中电子行为随温度的演化，也具有一定的普适标度律，并且不受掺杂、磁场、压力的影响[10]。这些都表明重费米子物性很可能具有共同的起源，只是目前尚未认识到而已。最后，值得一提的是，重费米子的产生机理主要就是巡游电子和局域磁矩的磁相互作用，进而影响了电运输的物理性质。这点和粒子物理中的“希格斯机制”，还有宇宙学中的黑洞奇点，都有着异曲同工之妙[26]。再次体现了物理各分支之间的触类旁通，令人深省。

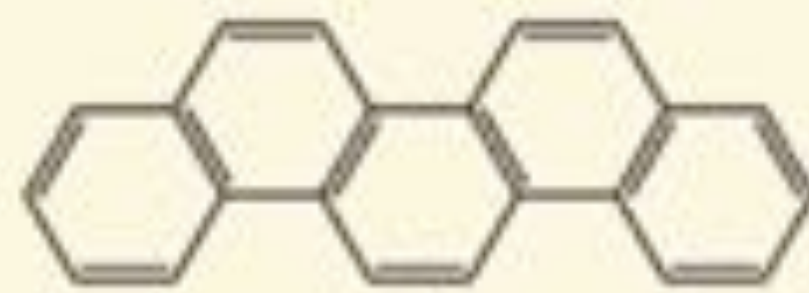




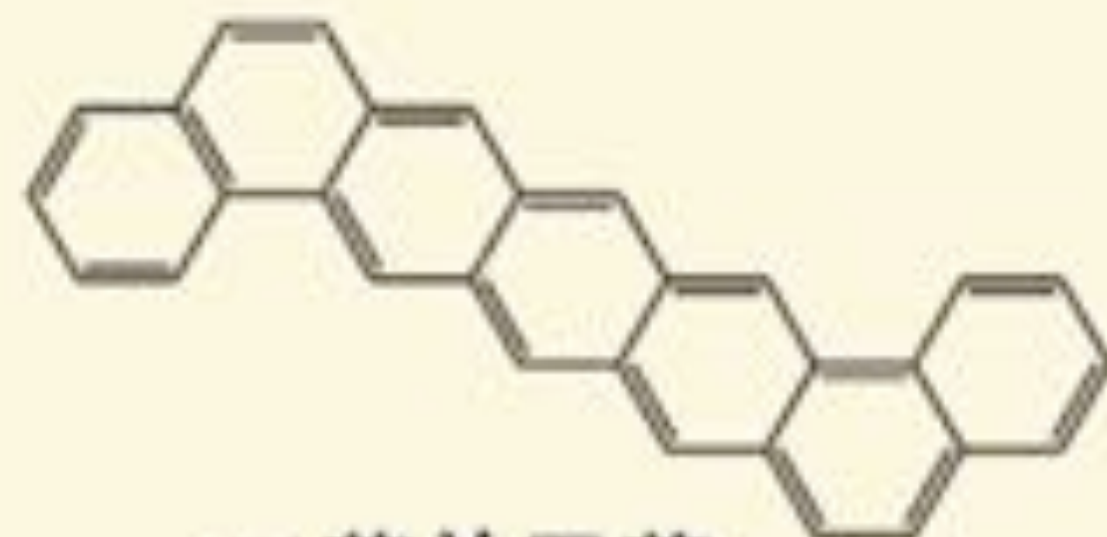
# 有机超导体



菲



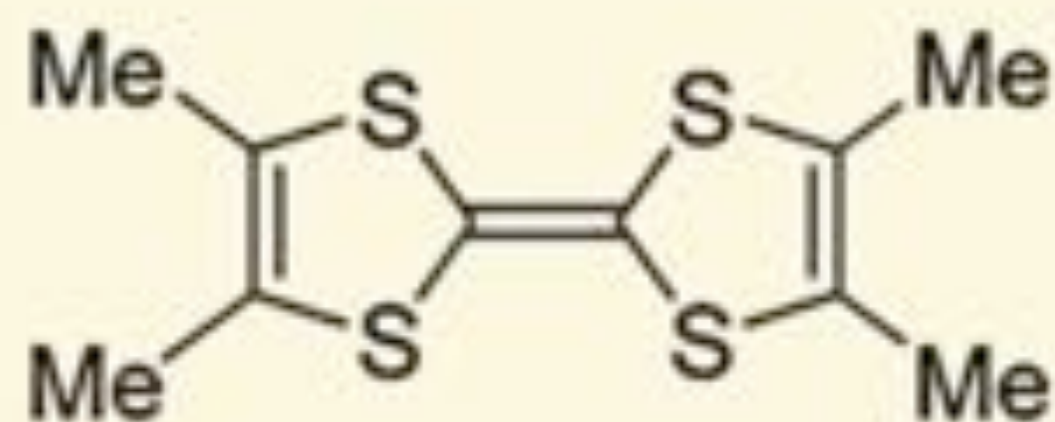
二萘并苯(蒽)



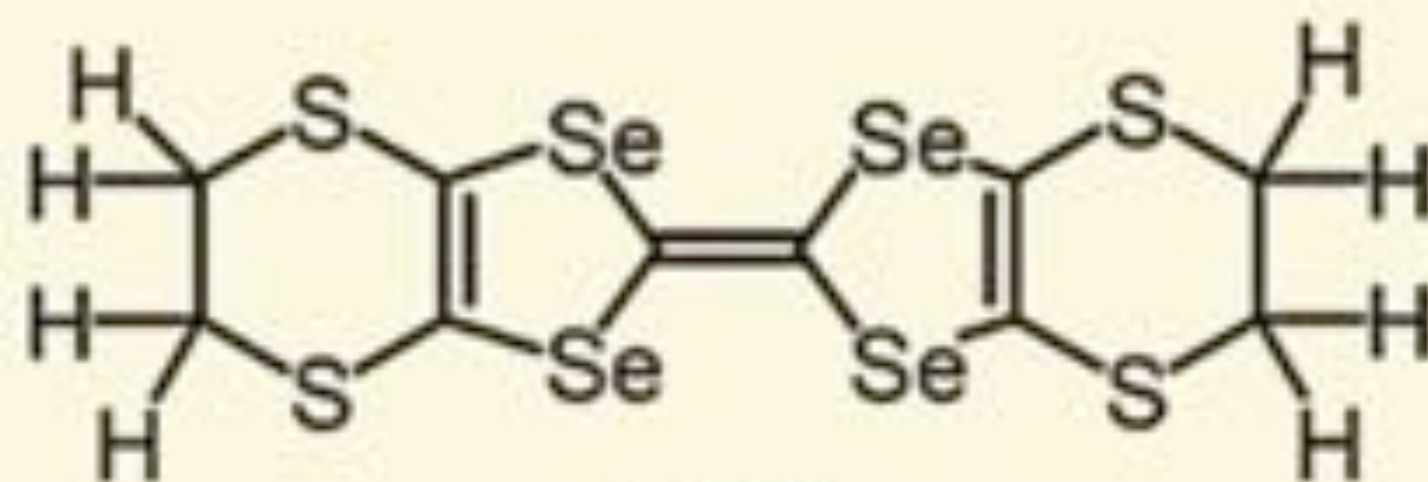
二萘并五苯



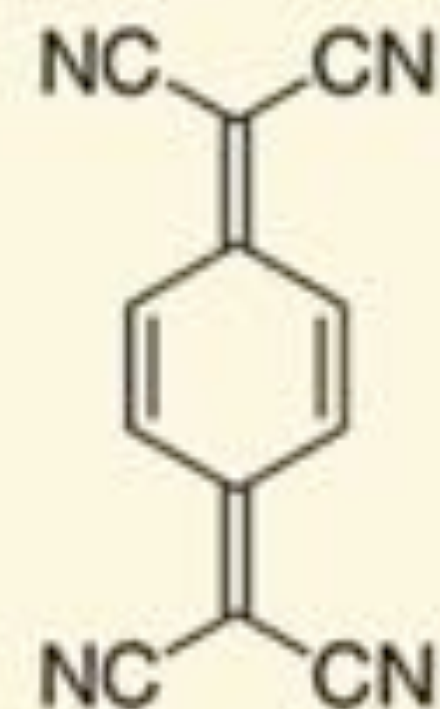
六萘并苯



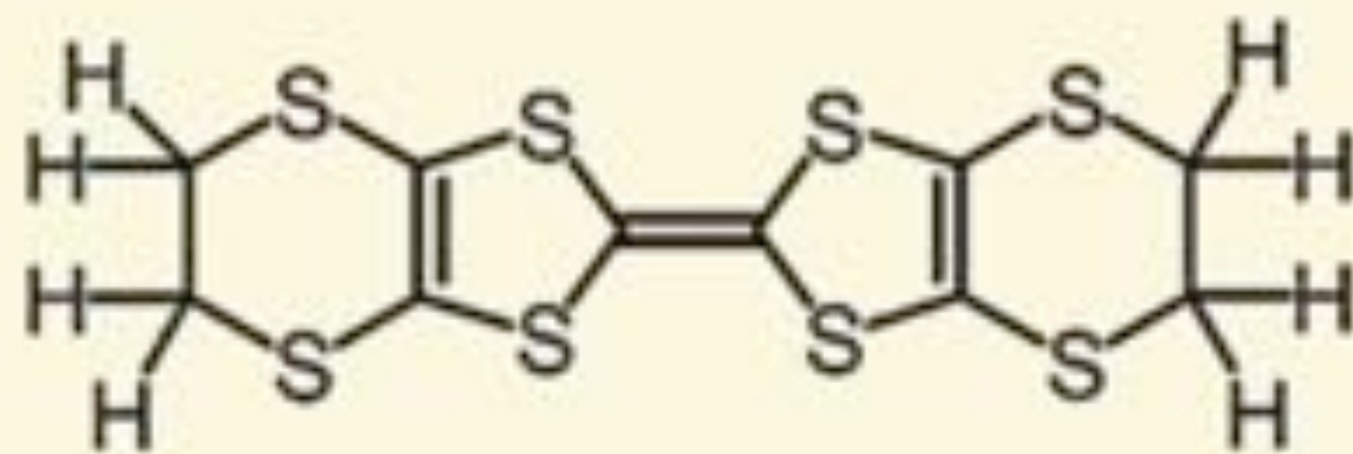
TMTTF



BETS



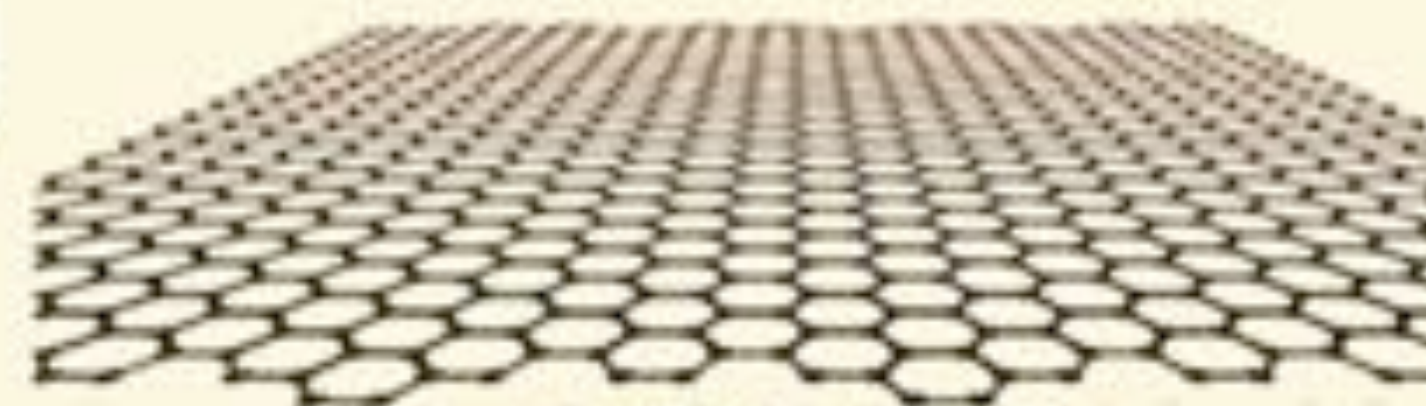
TCNQ



h<sub>8</sub>-ET



C<sub>60</sub>

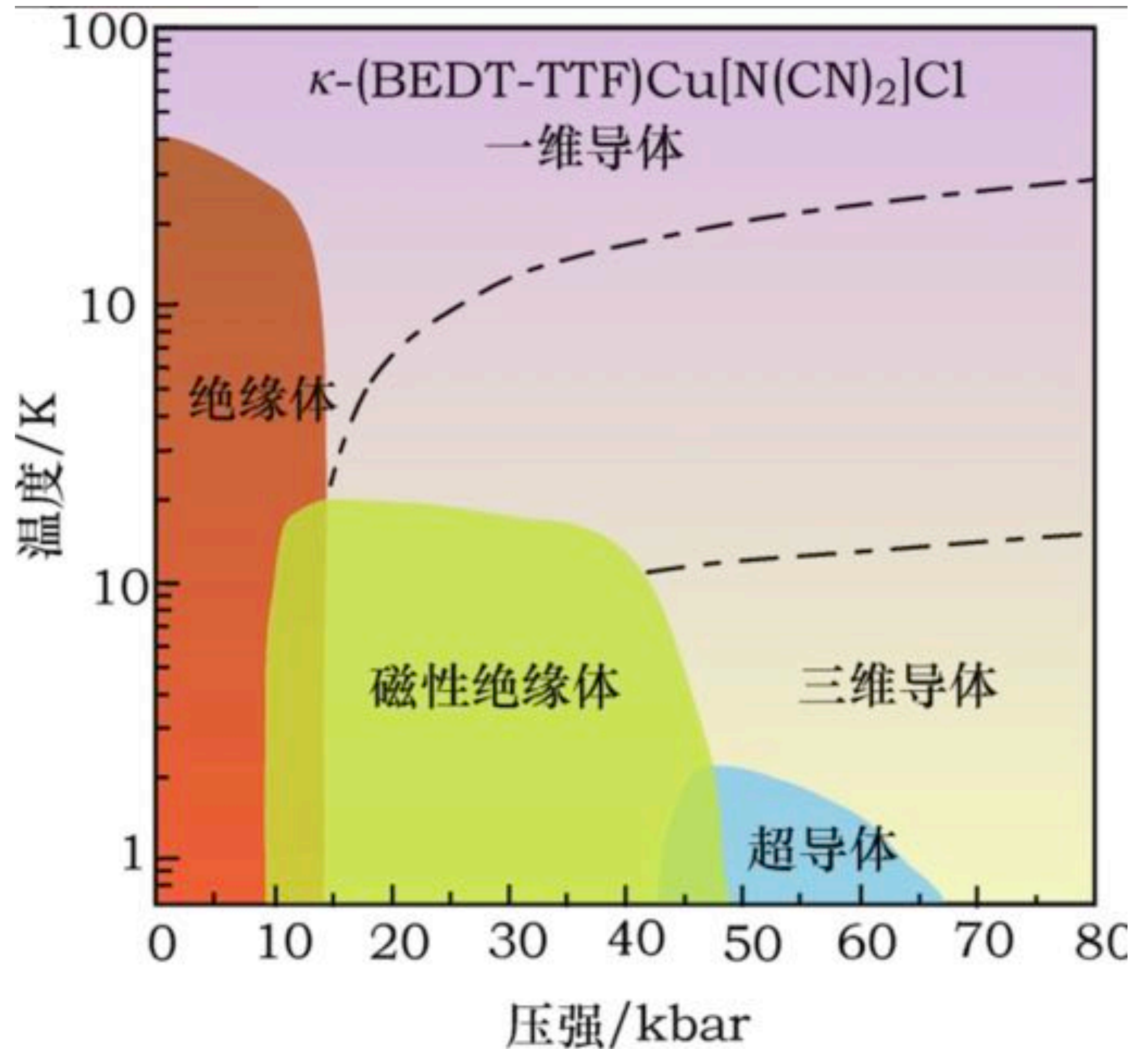


石墨/石墨烯



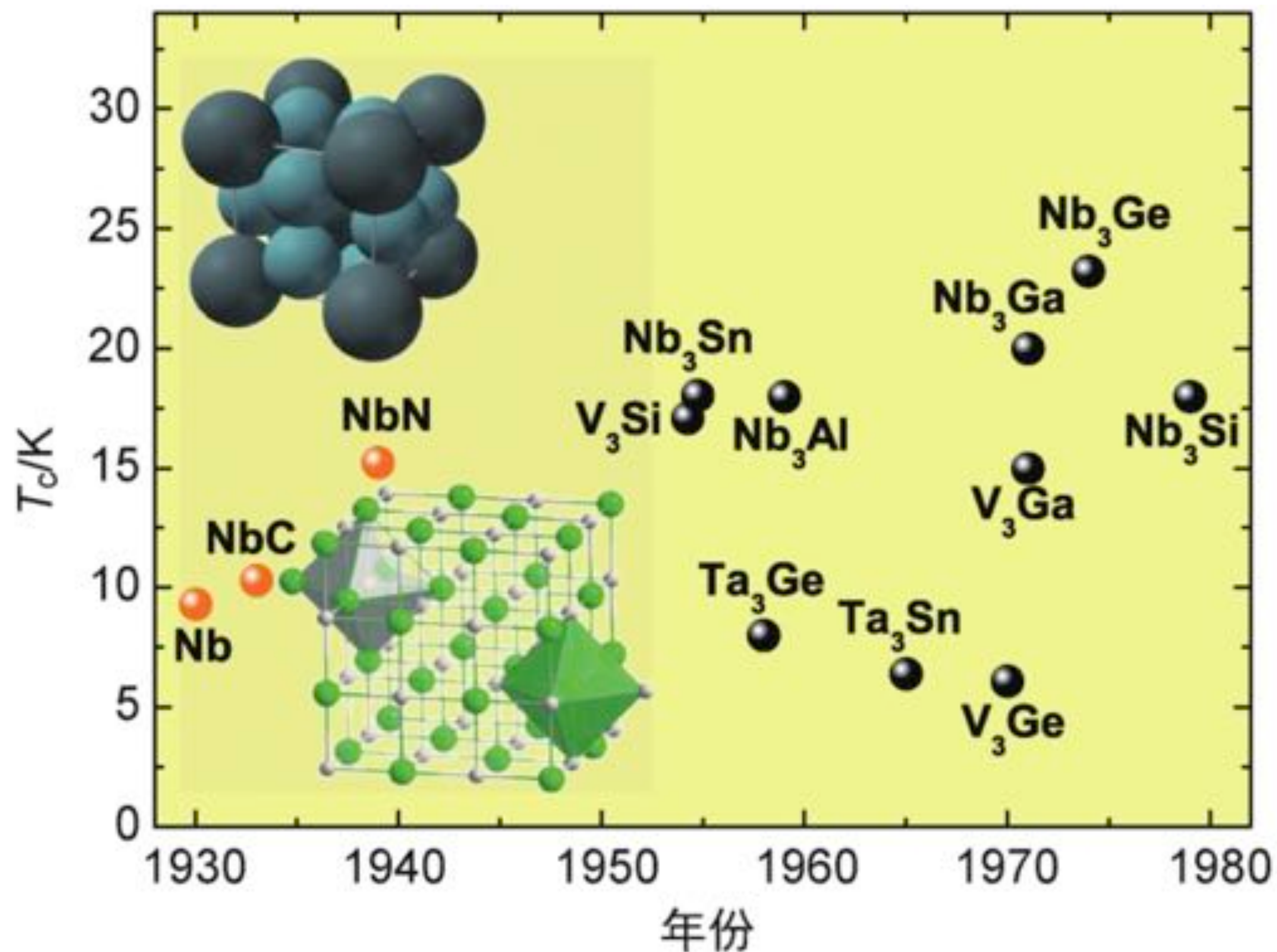
- 当然不可否认的是，除去不少掺杂碳单质有机超导体属于BCS理论框架下的常规超导体，即其临界温度无法突破40 K的麦克米兰极限

（仅限于常压下），也有不少超出BCS理论框架的非常规超导体。在压力、磁场、温度等手段调控下，非常规的有机超导体也会出现类似重费米子超导体等的电子态相图，即出现绝缘体、反铁磁、自旋密度波、电荷密度波、超导等多个区域交错[1]。其导电维度随着压力的增加会从一维变成二维，再到三维，通常有机超导体中超导温度之上的正常态都是三维导体（图17-7）。如何解释有机超导体的复杂相图乃至其微观超导机理，目前也是超导物理学的难题之一，涉及凝聚态物理理论最前沿的核心问题。





# 轻元素超导体



探索新超导体黄金六则：

1. 高对称性、最好立方结构；
2. 高电子态密度(浓度)；
3. 不含氧元素；
4. 没有磁性；
5. 非绝缘体；
6. 不要信理论学家。