

超导“小时代”之三十四 铁器新时代

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2018-07-09收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20180807

历史的车轮滚滚向前，所有生命都是短暂的。

——菲利普·K·迪克

人类之所以能够发展成高等智慧生命，能够使用甚至发明工具，是其中最为重要的因素。人类的早期历史，根据使用工具的不同，可以划分为石器时代、青铜时代、铁器时代等，工具的耐用程度越来越高，使用的范围越来越广，制作的工艺也越来越难。从第一个超导体——汞的发现开始，到如今超导研

究史已有百余年，除了常规金属合金超导体之外，铜氧化物高温超导和铁基高温超导是非常重要的两个时期。如果把1979年非常规超导体发现之前的金属合金超导体当做超导史上的“金石时代”，那么铜氧化物高温超导研究就可以当做超导史上的“黑铜时代”（注：铜基超导材料多为黑色），铁基超导体研究就

是超导史上的“白铁时代”（注：纯铁单质为银白色，部分铁基超导母体也是银白色）(图1)。

超导研究的重要目的之一，就是让超导的零电阻、完全抗磁性、宏观量子效应等独特性质得以广泛应用并造福人类。但令人十分遗憾的是，超导的应用绝大部分都局限在金石时代的材料——金属合金超导体。例如在超导磁体、电动机、储能等强电应用装置上使用的大部分是Nb-Ti合金或者Nb₃Sn等，基于超导约瑟夫森结的超导量子干涉仪(SQUID)等弱电应用器件也是以Nb为主，超导高频微波谐振腔更是以纯Nb腔体为主要技术。对于铜氧化物高温超导体，尽管 T_c 要高得多，如本系列文章第22节“天生我材难为用”所讲述的，因为天生脆弱和强烈各向异性等问题，其应用也是相当掣肘的。目前而言，铜氧化物高温超导体的强电应用远未能达到Nb-Ti线材等的规模，弱电方面则在超导量子干涉仪和超导滤波器方面有少量应用。铁基超导材料的发现，意味着超导历史进入一个崭新的“白铁时代”，关于铁基超导应用方面的研究，也刚刚拉开帷幕^[1]。

铁基超导体具有典型的层状结构，相当于Fe-As或Fe-Se层的堆叠，这与铜基超导体类似又不同。

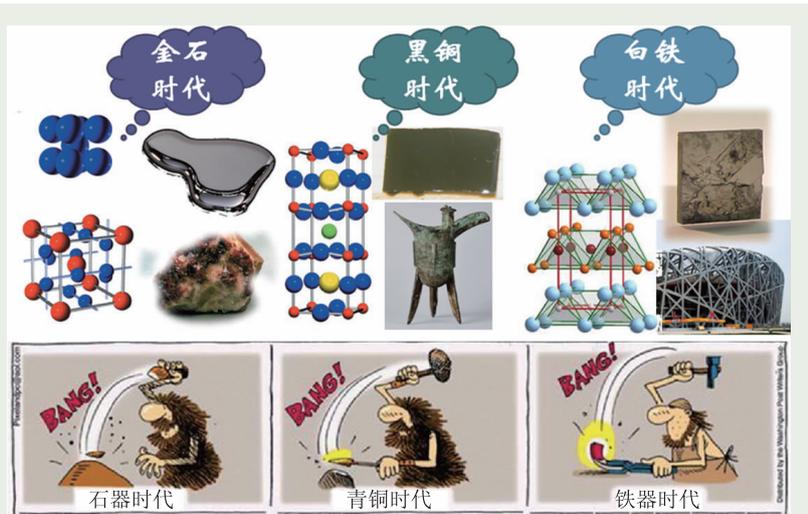


图1 超导历史上的三个重要时代

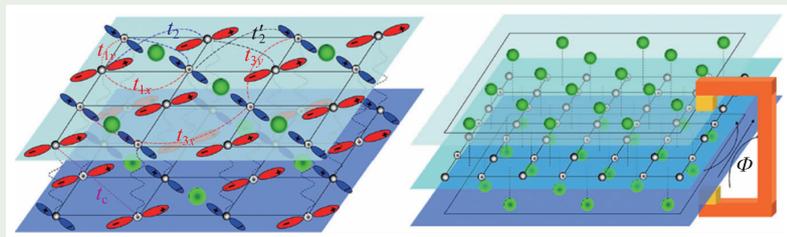


图2 铁基超导体中复杂的相互作用和可能的相位器件(来自 www.aps.org)^[3]

尽管铁基母体就已是巡游性较强的金属态，在面内仍存在很强的局域相互作用，在面间则可能存在超导相位差甚至能隙变号(注：铜基材料是面内存在能隙变号的d波超导体)^[2-4]。利用铁基超导这种独特的性质，或许可制备新颖的量子相位器件(图2)。事实上，因为铁基超导具有很强的金属性，部分铁基超导体就是金属间化合物，薄膜器件的制备和加工工艺与传统金属超导体接近。基于铁基超导薄膜的直流SQUID器件于2010年得以研制，并成功观测到了周期的电压调制和磁通噪声谱(图3)^[5]。

基于MgO带材的铁基超导涂层导体临界电流突破了 10^5 A/cm²，预示铁基超导巨大的应用潜能^[6-9]。类似的，铜基材料中YBa₂Cu₃O_{7-x}也适合做涂层导体，主要是为了尽量保持结晶取向一致以克服材料中的强烈各向异性问题^[1]。所谓超导态各向异性，就是面内上临界场与面外上临界场的比值 γ ，与材料本征特性以及温度相关。在各向异性度很大情形下，面外上临界场要小得多。如果晶粒取向杂乱无章的话，只要外界磁场高于面外上临界场，就会彻底破坏超导态，对强电应用是极其不利的。为此，YBa₂Cu₃O_{7-x}涂层导体的晶粒取向偏差角度必须在5°以内。铁基超导材料具有很高的上临界场，从50 T到200 T不等，几乎和铜基超导体相当(图4)^[1]。但是，对于铁基超导体而言，超导各向异性并不大，例如Ba_{1-x}K_xFe₂As₂各向异性度 γ 在低温下几乎为1，其他铁基超导体的 γ 也不超过5^[10-12]。对于超导区域不同的掺杂点的各向异性度也会略有变化，如BaFe_{2-x}Ni_xAs₂中 γ 从1变化到3左右，与具体的费米面形状有关(图4)^[13]。正是因为铁

基超导近乎各向同性，意味着可以大大降低工艺的复杂度，晶粒取向偏差约束不再是必须因素，强电应用大有希望^[14]。

无论是铜基还是铁基超导体，它们都是第二类超导体。因此，对它们的强电应用而言，有关磁通动力学的问题是无法回避的。铜氧化物属于极端的第二类超导体，磁通动力学行为非常丰富，特别是磁通可运动区域非常大，必定产生很大的能量耗散，也是应用最大的烦恼之一^[15, 16]。铁基超导体中的磁通涡旋也能形成三角格子，同样存在丰富的动力学行为，从磁通固态，到磁通玻璃态，再到磁通液态(图5)^[17-21]。相对来说，铁基超导的磁通动力学区域范围并不大，对强电应用也是相对有利的。但是，有关铁基超导材料磁通运动方面的研

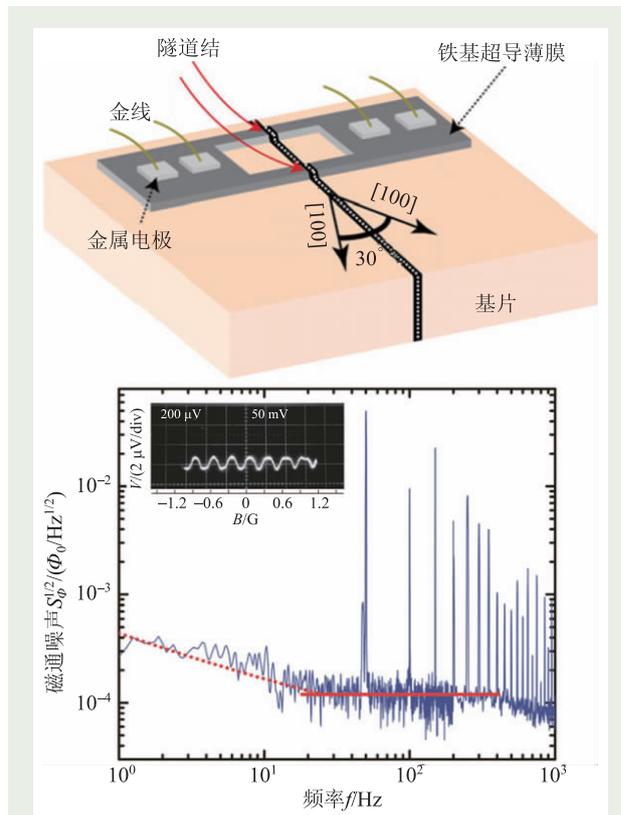


图3 基于铁基超导薄膜的SQUID器件(来自iopscience.iop.org)^[5]

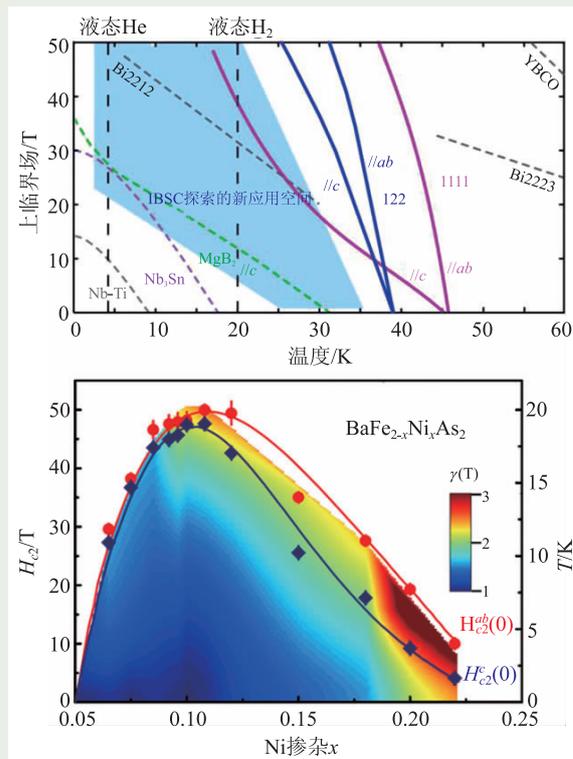


图4 铁基超导体的上临界场及其各向异性(来自www.aps.org)^[1, 13]

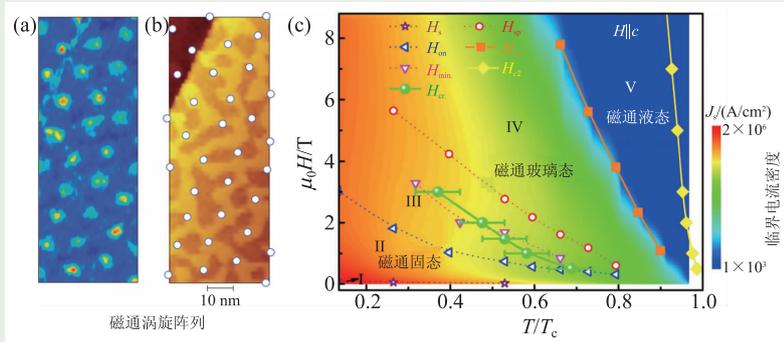


图5 铁基超导的磁通涡旋阵列和磁通相图(来自 www.nature.com)^[17, 20]

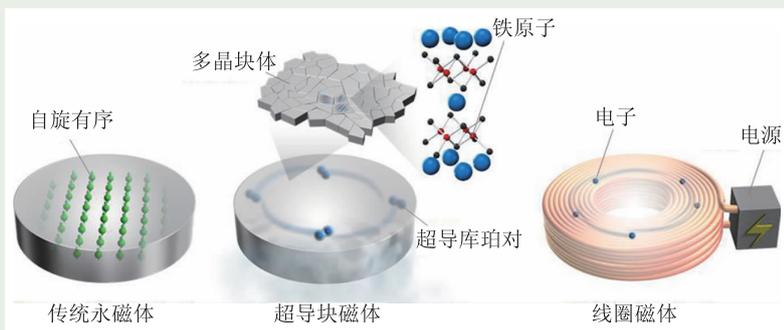


图6 磁体应用的三种例子：永磁体、超导块磁体、线圈磁体(来自 Materials Today)^[1]

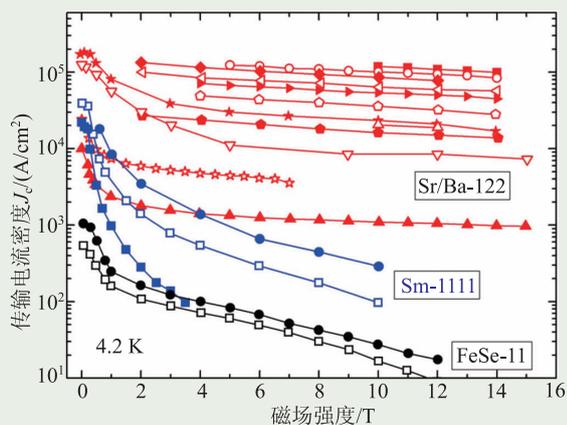


图7 铁基超导导线带材的临界电流密度(来自 Materials Today)^[1]

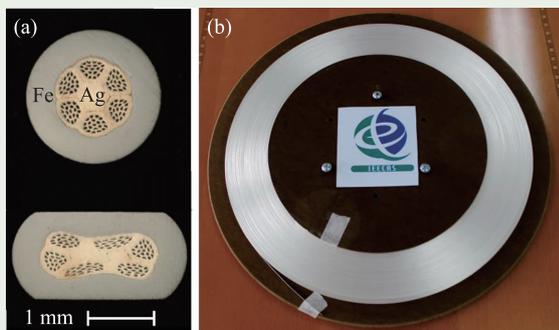


图8 (a)铁基超导导线带材剖面图；(b)世界首根百米级铁基超导线材(来自 Materials Today)^[1]

超导块磁体则是由多个超导块材堆叠在一起来实现的，超导线圈磁体就是基于电磁感应螺线管原理实现的电磁铁。因为超导材料电阻为零，一旦在线圈磁体内部通入电流并保持线圈闭合，那么磁体产生的磁场就是稳定存在不会衰减的(图6)。如今医院采用的核磁共振成像仪大都是超导磁体，较强的磁场(约3 T)是一直都有，所以进入检测房间不能带入任何金属或磁性物品。超导磁体的应用极度依赖于超导线材的临界电流密度，一般来说在4.2 K下，临界电流密度 J_c 在 10^5 A/cm^2 量级被视为满足应用基本标准^[22]。超导磁体使用最为广泛的传统Nb-Ti线中的 J_c ，随磁场增加会剧烈衰减。铜基超导体的 J_c 也能满足甚至超越这一标准，但同样有随磁场衰减问题和强烈各向异性的问题。铁基超导体的 J_c 随不同体系存在很大差异，其中最强的为122型结构的 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 或 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ，完全达到了 10^5 A/cm^2 的实用化标准(图7)^[1]。采用类似Bi2212圆线制备技术——粉末套管法^[23]，可以制备出多芯的铁基超导圆线，需要采用银、铜、铌等作为包套金属材料来保护线材。中国科学院电工研究所、日本国立材料研究所、日本东京大学、美国佛罗里达大学等前后成功制备了铁基超导线材^[1]， J_c 突破了 10^5 A/cm^2 ，要达到全面实用化的目标必须制备尽可能长的线材。2014年，世界首根基于银包套 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的铁基超导百米级长线由中国科学院电工研究所的马衍伟团队成功获得^[24, 25]，意味着我国的铁基超导强电应用也走在了世界最前列(图8)。基于铁基超导长线技术，中国科学家正在紧锣密鼓地开展铁基超导多芯长线和实用磁体的研制。

总之，尽管铁基超导材料的临

究目前非常少，也极其不成系统，或多或少对强电应用的发展造成了障碍。

超导强电应用的一大重要输出，就是超导磁体，特别是14 T以上的高场磁体，在粒子加速器、高分辨功能核磁共振成像、人工可控核聚变等方面都具有不可替代的重要用途。超导磁体实现方式有两种：超导块磁体和超导线圈磁体^[1]。传统永磁体(如铁氧体等)中原子磁矩排列成方向一致的铁磁态，

界温度并不是特别高，它极小的各向异性和优异的加工性能，是强电和弱电应用的重要基础。我们还要注意到的是，大部分铁基超导材料属于铁砷化物，具有很强的毒性，而且含有的碱金属或碱土金属比较多，对空气很敏感。因此，大规模制备铁基超导薄膜、线材、带材等都是一项非常大的挑战。相比之下，铁硒类超导体不具备毒性，部分结构的材料 T_c 能够达到 40 K 以上，也是大有应用前景的，只是临界电流密度还需要大幅度提高，制备工艺也尚处于摸索阶段。希望在未来，铁基超导也能在新一代超导应用中大展拳脚。

参考文献

- [1] Hosono H *et al.* Mater. Today, 2018, 21: 278
- [2] Chen X *et al.* Nat. Sci. Rev., 2014, 1: 371
- [3] Hu J, Hao N. Phys. Rev. X, 2012, 2: 021009
- [4] Si Q *et al.* Nat. Rev. Mat., 2016, 1: 16017
- [5] Katase T *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2010, 23: 082001
- [6] Katase T *et al.* Nat. Commun., 2011, 2: 409
- [7] Iida K *et al.* Appl. Phys. Express, 2011, 4: 013103
- [8] Katase T *et al.* Appl. Phys. Lett., 2011, 98: 242510
- [9] Trommler S *et al.* Appl. Phys. Lett., 2012, 100: 122602
- [10] Yuan H *et al.* Nature (London), 2009, 457: 565
- [11] Hunte F *et al.* Nature (London), 2008, 453: 903
- [12] Zhang J *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83: 174506
- [13] Wang Z *et al.* Phys. Rev. B, 2015, 92: 174509
- [14] Sato H *et al.* Sci. Rep., 2016, 6: 36828
- [15] 闻海虎. 物理, 2006, 35(01): 16
- [16] 闻海虎. 物理, 2006, 35(02): 111
- [17] Shan L *et al.* Nat. Phys., 2011, 7: 325
- [18] Yang H *et al.* Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 142506
- [19] Haberkorn N *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2018, 31: 065010
- [20] Zhou W *et al.* Sci. Rep., 2016, 6: 22278
- [21] Sheng B *et al.* arXiv: 1111.6105
- [22] Lin H *et al.* Sci. Rep., 2014, 4: 6944
- [23] Scanlan R M *et al.* Proc. IEEE, 2004, 92: 1639
- [24] Ma Y W. Physica C, 2015, 516: 17
- [25] Zhang X P *et al.* IEEE Trans. Appl. Supercond., 2017, 27: 7300705



The poster features a colorful, abstract background with overlapping circular patterns in shades of green, yellow, orange, and red. At the top center is the ILOPE logo, which consists of a stylized flower-like shape made of small colored dots, followed by the text 'ILOPE' and the website 'www.ilope-expo.com'. Below the logo, the main title 'ILOPE - 2018 北京光电周' is written in large, bold, blue characters. Underneath the title, the subtitle '中国国际激光、光电子及光电显示产品展览会' is written in smaller blue characters, followed by its English translation 'China International Lasers, Optoelectronics and Photonics Exhibition'. The dates '2018.10.10-12' are prominently displayed in large blue font. Below the dates, the location '北京·中国国际展览中心(静安庄馆)' is written in blue. The CIEC logo is positioned below the location. Contact information for the organizing company, '中展集团北京华港展览有限公司', is provided, including a telephone number and an email address. The COEMA logo is also present, along with contact information for the '中国光学光电子行业协会', including a telephone number and an email address. A QR code is located at the bottom right of the poster.