

特约专栏

新型铁基超导导线带材的研究进展

林 鹤, 马衍伟

(中国科学院电工研究所 应用超导重点实验室, 北京 100190)

摘要: 新型铁基超导材料具有较高的临界转变温度、超高的上临界场和非常小的各向异性等优点, 在高场磁体领域应用前景广阔。目前粉末装管法已广泛应用于铁基超导导线带材的制备, 临界电流密度在 4.2 K 和 10 T 下高达 1.7×10^4 A/cm², 接近实用化水平。首先介绍了铁基超导材料的典型结构与基本超导特性, 详细评述了铁基超导粉末的合成和粉末装管法的工艺流程, 主要包括元素配比、热处理工艺以及粉末装管原位法和先位法的对比分析, 重点探讨了影响线带材临界电流密度的因素及其关键制备技术。通过包套材料的选择、掺杂改性、热等静压和轧制织构等方法来解决线带材中包套与超导芯易反应、杂相多、致密度低以及晶界弱连接等难题。此外还简要介绍了多芯线带材的最新研究进展。最后, 对铁基超导导线带材的发展趋势做了展望。

关键词: 铁基超导材料; 线带材; 粉末装管法; 制备工艺; 临界电流密度

中图分类号: TM262 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)09-0522-11

Recent Advances in Iron-Based Superconducting Wires and Tapes

LIN He, MA Yanwei

(Key Laboratory of Applied Superconductivity, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: The newly discovered iron-based superconductors have caused great interest for high-field applications due to their good properties such as high transition temperature, ultrahigh upper critical field and low anisotropy. The iron-based superconducting wires and tapes are commonly prepared by the powder-in-tube (PIT) process. In this paper, we focus on the fabrication techniques to realize high J_c values such as chemical composition, optimal heating conditions, sheath material, doped elements, hot isostatic press and rolling texture, particularly for the 122-type pnictide wires and tapes. Excitingly, so far high transport J_c value of 1.7×10^4 A/cm² at 4.2 K and 10 T has been obtained in iron-based tapes, closed to the practical level. Finally, a perspective and future development of PIT pnictide wires and tapes are given.

Key words: iron-based superconductors; wires and tapes; PIT process; fabrication techniques; critical current density

1 前言

自从 1911 年荷兰科学家 Onnes 发现 Hg 在 4.2 K 时出现超导转变后, 百年来有关超导电性及超导材料的研究取得了显著进展。1986 年, IBM 实验室的 Bednorz 和 Müller 首先发现了临界温度 T_c 为 35 K 的铜钡铜氧 (La-BaCuO) 高温超导体^[1], 在世界上掀起了一场对高温超导电性的追逐, 并且导致新的高温超导材料不断问世。

实用高温超导材料属于非理想第二类超导体。由于它们在高温 (液氮温区) 或高磁场条件下具备良好的无阻载流能力, 高温超导材料在大规模输配电、超强磁体、超导储能装置、超导发电机、变压器和磁悬浮列车等领域有着广泛的应用。

2008 年 2 月, 日本的 Hosono 研究小组发现了一类新型铁基超导体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, 超导临界转变温度 T_c 达到 26 K^[2], 引起了全世界超导界极大的兴趣。铁基超导体是一种新型高温超导材料, 具有相似的层状结构。它们含有由 Fe 和氮族元素 (P, As) 或硫族元素 (S, Se, Te) 按 1:1 的原子比组成的超导电层, 以及为导电层提供载流子的载流子库层。如图 1 所示, 目前所发现的铁基超导体按照空间结构大体可以分为以下 4 个体系: 1111 体系 (如 LnOFeAs)^[3], 122 体系 (如

收稿日期: 2013-05-01

基金项目: 国家重点基础研究发展计划 (2011CBA00105); 国家自然科学基金 (51025726, 51172230)

第一作者: 林 鹤, 男, 1987 年生, 博士研究生

通信作者: 马衍伟, 男, 1967 年生, 研究员

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.09.02

AFe_2As_2 ，其中 A 可以为 Ba, Sr, K, Cs, Ca, Eu 等)^[4-6]，111 体系（如 $LiFeAs$ 和 $NaFeAs$ ）^[7] 以及 11 体系（如 $FeSe$ 和 $FeTe$ ）^[8]。这 4 个体系中，1111 体系具有最高的临界温度 T_c （可达 55 K），并且具有超高的上临界场 H_{c2} ，但是它们的各向异性 γ_H 较强（2~5），而且合成温度高并含有易丢失的 F 元素，不

利于成相；122 体系临界温度 T_c （38 K）与 1111 体系相比略低，但它们的各向异性 γ_H 较小（1~2），且大尺寸的单晶样品易于制备；11 体系的空间结构简单且不含有毒的 As 元素，但临界温度 T_c 较低（8 K）；111 体系由于性能在空气中不稳定，目前没有相关的线带材报道。

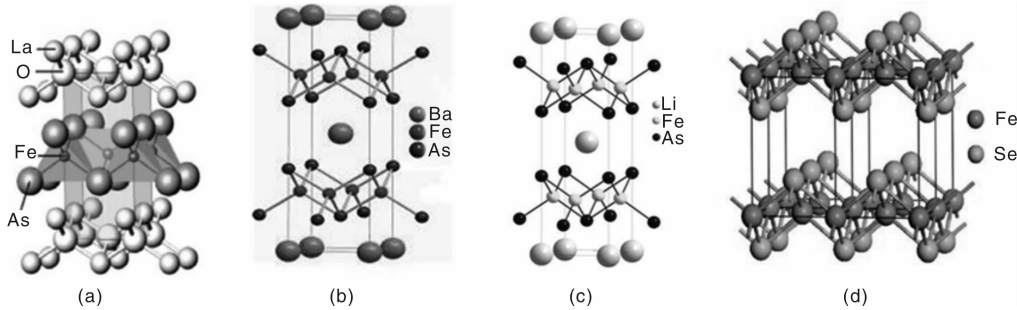


图 1 铁基超导体的晶体结构：(a) 1111 体系，(b) 122 体系，(c) 111 体系，(d) 11 体系

Fig. 1 Crystal structure of the four categories of iron-based superconductors: (a) 1111-type, (b) 122-type, (c) 111-type, and (d) 11-type

表 1 列出了铁基超导体、铜氧化物超导体及 MgB_2 的一些基本超导性质。不同于铜氧化物超导体的 d 波对称，铁基超导体的序参量为 s 波对称，理论上其晶界载流能力更强；铁基超导体各向异性 γ_H 很小（1~2，122 体系）且对掺杂量不敏感，而钇钡铜氧化物（YBCO）的各向异性 γ_H 约为 7~20，且对掺杂量极为敏感^[9]；铁基超导体上临界场 H_{c2} 可高达 100~250 T，远高于 MgB_2 的 40 T，即使在 ~20 K 下其上临界场 H_{c2} 也可达到 40~50 T^[10-12]。此外，Zhigadlo 等人报道了 $SmFeAsO_{1-x}F_x$ 单晶具有很高的临界磁化电流密度 J_c ，在 5 K 和零场下达到 2×10^6 A/cm²。更重要的是，该单晶在高场下临界传输电流密度 J_c 各向异性小且对磁场不敏感，在 5 K 和 14 T 下传输 J_c 超过 10^6 A/cm²^[13]。Wang 等人研究了在外加磁场条件下 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ 单晶的电阻展宽，发现了临界温度 T_c 和电阻转变宽度都对磁场变化不敏感^[14]。

表 1 铁基超导体、铜基超导体和 MgB_2 的超导性能参数

Table 1 Superconducting properties of iron-based superconductors in comparison with those of cuprates and MgB_2

	Iron pnictides	Cuprates	MgB_2
Fermi level	5 bands	Single bands	2 bands
Pairing symmetry	s -wave	d -wave	s -wave
Impurity	Robust	Sensitive	Sensitive
Max T_c /K	55	134	39
H_{c2} (0 K)/T	100~250	~100	40
Coherence length/nm	1.5~2.4 (122)	1.5 nm	6.5 nm
Anisotropy (γ_H)	1~2 (122); 2~5 (1111)	5~7 (YBCO); 50~90 (Bi-based)	~3.5

他们进一步分析了该单晶的磁通钉扎势 U_0/K_B ，在 0.1 T 下钉扎势高达 9 100 K ($H//ab$)，远高于 Bi-2212 和 YBCO 单晶；而且随着外加磁场的增加，钉扎势衰减非常缓慢且可表现为 $B^{-0.09}$ ，这说明了铁基超导体具有非常强的内在磁通钉扎力。这些优异的超导性能都表明了铁基超导材料可应用于 20~30 K 下的强磁场领域。

然而在实际应用中，例如绕制超导磁体、制造超导电缆等，必须使用超导线带材。因此，基于新型铁基超导材料的独特优势和巨大的应用潜力，国内外很多研究小组对铁基线带材的制备开展了大量的研究工作。由于铁基超导材料的机械性能相对比较坚硬且具有脆性，难以塑性变形加工，粉末装管法（PIT (Powder-in-Tube) 法）成为首选制备技术途径。本文主要综述了铁基线带材的 PIT 法制备工艺和国内外最新研究进展，重点讨论了影响铁基线带材临界电流密度的因素及关键制备技术，包括成分配比、金属包套材料、元素掺杂、热等静压法和轧制织构等。最后展望了铁基超导线带材的发展趋势。

2 铁基超导线带材的制备

2.1 铁基超导粉末的制备

铁基超导粉末的制备一般是将高纯度的起始原料按一定化学计量比混合后直接固相烧结而成。由于铁基超导材料容易在空气中发生氧化反应，特别是含有活泼元素 K 的 122 体系。为了降低粉末中的含氧量，起始原料的配比、研磨、混合和烧结等都必须手套箱中或 Ar 保护气氛下进行。一般采用高能球磨法破碎和混合铁基超导体的起始原料，中间可重复多次研磨；将混合均匀后的起始原料置于密闭石英管或金属管中，通入一定气

氮的氟气, 在 800 ~ 1 200 °C 高温烧结后得到性能良好的超导粉末。在铁基超导粉末的合成过程中需要注意一些关键问题, 比如元素配比、氧含量的控制和热处理优化等。

超导相的元素配比非常重要, 成分的变化会显著影响线带材的超导性能^[15]。例如, 122 体系中的元素 K, As 具有很高的化学活性和低的熔点, 容易在高温下反应和挥发; 1111 体系含有多种元素, 特别是含有极易烧损的 F 元素, 导致成相更加复杂困难。这些超导元素包括 K, As 和 F 等的丢失导致超导线带材生成第二相, 成分发生变化, 同时也会引起微观结构的不均匀。添加过量元素是控制超导相元素配比的有效手段。Fujioka 等人在制备 Sm-1111 线带材时加入 SmF_3 、 SmAs 和 FeAs 混合料, 以补偿易烧损的 F 元素^[16]。大量的实验也表明 As 元素在高温烧结中易挥发丢失, 因此很多铁基超导线带材的制备采用添加 5%~20% 过量的 As 元素。此外, 作者小组采用一步固相法合成系列多晶 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4+x}\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) 块材, 发现在 Ba-122 块材中添加过量的 K 元素可以有效提高临界电流密度 J_c ^[17]。磁滞回线 ($M-H$) 测试证明磁化 J_c 随着 K 元素的增加而增大, 在 $x=0.1$ 时达到最大, 此时高场下的 J_c 是未过量添加样品的 3 倍。而超导电阻转变 ($R-T$) 测试表明过量 K 添加对临界温度 T_c 影响不大。作者小组使用透射电镜 (TEM) 表征证明了过量 K 元素的添加会使晶格产生畸变, 生成大量位错, 从而引入小尺寸的磁通钉扎中心, 大幅提高磁化 J_c 。Yeoh 等人的报道进一步支持了该观点, 即 K 元素的过量添加会引起 K 的不均匀分布, 从而增加了材料中的电子散射, 引入大量钉扎中心^[18]。

铁基超导粉末制备中另一个关键问题是氧含量的控制。在实际制备过程中大多数实验是在手套箱中或 Ar 保护气氛下进行的。Wang 等人在制备 Sr-122 多晶样品时发现, 即使是在 Ar 保护气氛下, 仍然不能完全阻止活泼的金属 Sr 和 K 发生氧化和水解反应^[19]。在烧结过程中, 富含氧的杂相在晶界处富集, 形成 10~30 nm 厚的非晶层, 超导电流难以通过。因此, 降低样品制备中引入的氧含量, 消除材料中的非晶层和氧化物, 可以进一步提高铁基超导材料的临界电流密度 J_c 。

铁基超导粉末需要经过后期热处理, 而合适的热处理工艺可以弥合孔洞和微裂纹、消除杂相和增强晶粒连接性, 从而提高材料的传输性能。为了制备高质量的 122 体系铁基超导线带材, 作者小组系统优化了 Sr-122 块材的烧结条件: 烧结温度为 700~900 °C, 烧结时间为 35 h^[20]。X-射线衍射 (XRD) 分析发现, 所有样品的成分都含有超导主相 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$; 在

700 °C 时观察到少量的 FeAs 杂相。随着烧结温度的升高, FeAs 杂相减少并且在 850 °C 时基本消失, 这说明高温有利于消除 FeAs 杂相, 从而得到纯度较高的 Sr-122 相。20 K 时, 磁化 J_c 在 850 °C 以下随着烧结温度的升高而增加; 而在 850 °C 以上烧结温度的磁化 J_c 基本没有变化, 并且对外加磁场依赖性很小。这些特点都说明了高温有利于晶粒的长大和杂相的消除, 增强了晶粒连接性, 从而大大提高材料的载流性能。实验结果表明: 850 °C 以上的烧结温度有利于制备高磁化 J_c 的 Sr-122 多晶块材。此外, Wang 等人对 Sm-1111 的热处理工艺做了系统的研究^[21]。他们发现易丢失的 F 元素含量与烧结温度有很大关联, 合理的热处理温度是在 1 000~1 100 °C 之间, 而不是之前报道的 1 200 °C (Sm-1111 熔化温度)。

2.2 粉末装管法 (PIT 法)

为实现新型铁基超导材料的应用, 必须制成多晶的超导长线带材。由于铁基超导材料硬度高, 塑性加工比较困难, 因此采用粉末装管法 (PIT 法) 是首选技术途径。从工业应用方面来看, PIT 法也非常有吸引力, 它所使用的材料成本低且塑性变形工艺简单, 容易实现大规模化生产。实际上, PIT 法已广泛应用于 Bi-2223 和 MgB_2 超导线带材的制备, 已经实现千米量级的商业超导线带的制备。

铁基超导线带材的另一种制备方法是在长基带上采用脉冲激光沉积法 (PLD) 或分子束外延法 (MBE) 沉积铁基超导薄膜。Si 等人利用 PLD 法在哈斯特镍合金 C276 上沉积制备了 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜^[22]。临界电流密度 J_c 及高场下的传输性能都非常优异 (4.2 K, 25 T)。但是相对于 PIT 法, 薄膜的制备工艺非常复杂、成本很高, 难以实现大规模化的工业应用。因此, 本文主要介绍铁基超导线带材的 PIT 法制备工艺及其关键技术的研究。

如图 2 所示, PIT 法的具体流程是先在 Ar 气氛下将起始粉末混合均匀后装填在金属管中, 然后通过旋锻、拉拔和轧制等冷加工工序将金属管塑成线材或带材, 最后在保护气氛下对已成型的线带材进行热处理, 形成连接性能良好的超导线带材。PIT 法通常分为原位法 (In-Situ) 和先位法 (Ex-Situ), 两者最大的区别是所用的起始粉末不同。原位法是将反应原料 (生粉) 按合适化学计量比混合均匀后装入金属管中, 而先位法是将已烧结合成的超导块材研碎并混合均匀后作为填充粉即前驱熟粉。原位法的优点是制备工艺简便且不容易引入杂质, 特别是对于含易烧损 F 元素的 1111 体系有很大优势; 但是原位法只能进行一次研磨混合, 容易导致样品成分不均匀, 影响线带材的最终性能, 并且这种方法只能通

过调整最终热处理的温度和时间来优化材料的超导性能。而先位法可经过多次混合和烧结得到反应更充分、致密度更高的超导相;同时,先位法还可在多次烧结过程中选择合适的包套材料和热处理工艺,进一步提高线

带材的传输性能。目前,PIT先位法已成为铁基超导体实用化研究的重点,所制备的线带材在4.2 K和零场下临界传输电流密度 J_c 超过 10^5 A/cm²,在10 T高场下超过 10^4 A/cm²。

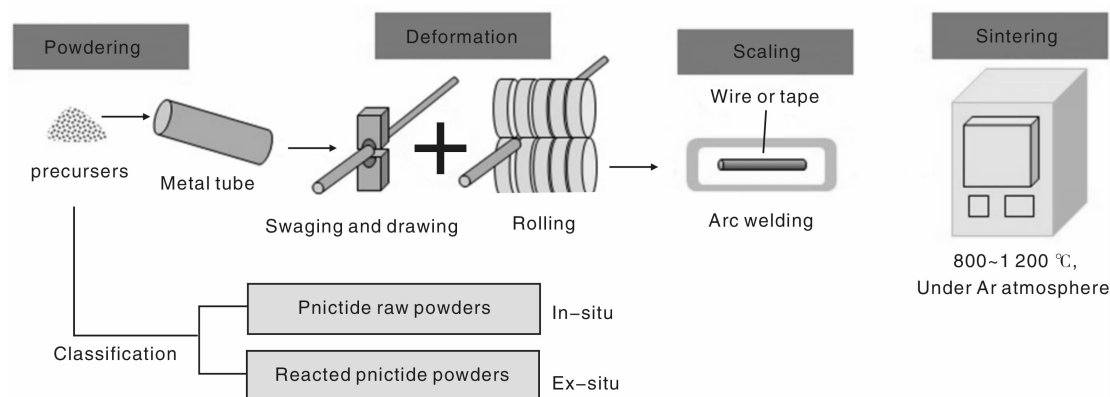


图2 粉末装管法(PIT法)制备铁基超导导线带材

Fig. 2 Powder-in-tube (PIT) process used for fabricating iron-based superconducting wires and tapes

3 铁基超导导线带材的载流性能研究

在工业应用中必须考虑超导材料的载流性能,因此临界电流密度 J_c 是线带材一个非常重要的性能参数。铁基超导导线带材对PIT制备工艺要求很高,早期的文献资料中多晶样品的晶间电流密度(Global J_c)在4.2 K和零场下只有 10^3 数量级,原因在于材料的晶粒特性严重影响了线带材的晶间超导传输性质^[23-25]。微观分析表明:材料中的孔洞、微裂纹、FeAs杂相、非晶层以及超导相的不均匀分布等外在因素都会抑制晶界的序参量,大大限制了临界传输电流密度 J_c 。另一方面,与传统低温超导材料(如NbTi或Nb₃Sn材料)不同,铁基超导材料具有各向异性的层状结构,出现了临界电流密度 J_c 有害的本征因素——晶界弱连接效应^[26]。而从具体的PIT工艺来看,影响铁基线带材的传输 J_c 因素颇多,包括包套材料、元素掺杂、前驱粉质量、形变和热处理等。

3.1 PIT法中金属包套材料

在PIT法中,铁基超导导线带材需要经过长时间的高温热处理,这要求所采用的包套材料尽量避免与超导芯反应。早期采用Fe、Nb和Ta包套所制备的线材中都出现了几十微米厚的反应层,没有测量到传输电流^[27-29]。为此,Zhang等人详细研究了高温烧结后Nb、Ta和Fe/Ti包套材料与Sm-1111超导芯连接处的成分变化^[30]。能量色散X射线光谱仪(EDX)分析表明:在包套材料和超导芯连接处均有厚度约为60~200 μm的反应层,进一步分析证明反应层有大量

的As元素富集。这说明高温下易挥发的As元素与包套材料发生了剧烈反应,生成电绝缘的砷化物,从而阻碍了电流在界面上的传输。同时,由于As元素向包套扩散,超导芯成分发生较大的偏差,容易生成孔洞和杂相,导致超导性能下降。

Ag被认为是目前铁基超导导线带材制备最适宜的金属包套,在后期热处理时Ag与超导芯只有极微量的反应。如图3所示,作者小组率先使用Ag管制备得到Sr_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂线带材,并且在Ag管外层添加Fe管形成Fe/Ag复合包套以增加线带材的机械性能^[31]。经过900 °C热处理35 h后,在国际上首次测得了铁基超导导线带材的传输电流。超导传输电流的出现主要归因于Ag包套有效地避免了与超导芯反应,在界面处未形成反应层。EDX能谱分析证实了超导芯的超导成分未发生明显偏差,As和Sr元素没有扩散到Ag包套中。虽然该带材的临界传输电流密度 J_c 在4.2 K和零场下只有500 A/cm²,但打破了铁基线带材没有传输电流的僵局。随后很多国外知名小组如日本NIMS、东京大学、美国佛罗里达大学等跟进采用Ag包套制备了铁基线带材,都发现Ag与超导相具有极好的相容性^[32-34]。

虽然Fe包套容易与铁基超导材料发生反应,但是Fe的机械轧制性能要好于Ag包套。为了避免包套与超导芯发生反应,Fe包套线带材的热处理时间必须很短。作者小组采用短时高温快烧工艺(1 100 °C/1~15 min)得到传输性能良好的Sr_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂带材^[35]。之后,发现在900 °C高温下热处理时间小于1 h的线带材中,Fe包套与超导芯只有微量的反应和扩散;但是热处理时间

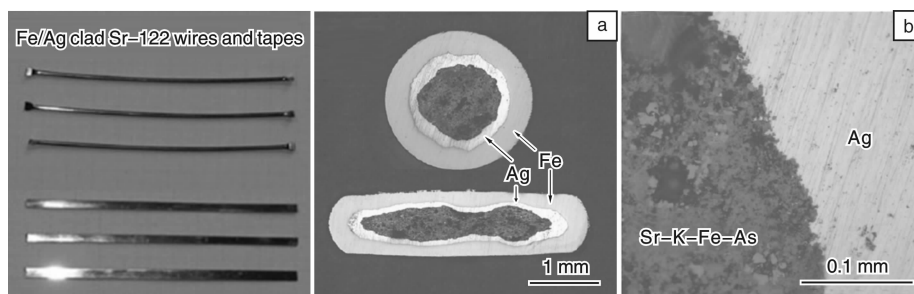


图 3 铁银复合包套的 Sr-122 线带材: (a) 热处理后线带材的横截面, (b) 银包套与超导芯界面^[31]

Fig. 3 Fe/Ag clad Sr-122 wires and tapes: (a) transverse cross-sections of the typical wire and tape taken after heat treatment and (b) magnified optical image of the Ag/Sr-122 interface^[31]

超过 2 h 后, 反应和扩散明显, 线带材的传输性能急剧下降。因此, 如果热处理时间短, Fe 包套铁基线带材也是工业应用的很好选择。

3.2 元素掺杂

虽然作者小组采用 Ag 包套在国际上首次报道了具有传输电流的铁基超导线带材, 但 Sr-122 带材仍存在严重的弱连接效应, 传输 J_c 远小于单晶和薄膜样品, 这可能与超导芯中含有大量的杂相、孔洞以及晶粒间的连接性不好有关^[36-38]。此外, Tamegai 等人用磁光成像技术(MO)分析了 FeSe 和 Ba-122 带材, 发现在剩磁态下样品所捕获的磁场分布极不均匀, 晶粒特性非常强, 没有形成全局化电流。这表明带材的晶间临界电流密度 J_c 远小于晶内 J_c 。他们还利用四引线法直接测量 FeSe 带材的传输电流密度, 发现在 4.2 K 和自场下传输 J_c 只有 600 A/cm^2 ^[39]。

化学掺杂是提高多晶材料超导性质最为简单有效的方法之一, 通过化学掺杂可以促进超导相的生成, 改善晶粒间的耦合和引入磁通钉扎中心。例如, 掺杂 C 元素有效提高了 MgB_2 线带材的不可逆场 H_{ir} 和传输 J_c ^[40]。因此, 作者小组希望通过掺杂 Ag, Pb 和 Sn 等金属元素来改善超导晶粒间的耦合, 从而大幅度提高传输 J_c 。

Wang 等人对 Sr-122 样品中 Ag 掺杂的作用作了系统的研究^[19,41]。XRD 和 $R-T$ 测试结果都表明 Ag 掺杂不会明显抑制超导芯的超导电性, $M-H$ 测试表明 Ag 掺杂样品的临界磁化电流密度 J_c 得到很大的提高。此外, SEM 分析发现: 在无掺杂的样品中孔洞较多, 非晶相特别是在晶界处的非晶层阻碍了超导电流的输运; 而掺 Ag 的样品致密度高且非晶相少, 这有利于提高样品的纯度和晶粒连接性(图 4a, b)。透射电镜(TEM)分析进一步表明: Ag 掺杂不进入晶界处且有效抑制了非晶相和非晶层的形成, 部分晶粒可以看到清楚的边界, 大部分超导晶界连接紧密。这些分析结果都说明了 Ag 掺杂在不破坏超导电性的同时, 有效消除了多晶铁基超导材

料的非本征晶粒弱连接效应。相对于无掺杂的样品, $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2 + \text{Ag}$ 带材的传输 J_c 提高了 2 倍, 在 4.2 K 零场和 10 T 下 J_c 分别为 1200 A/cm^2 和 100 A/cm^2 。

如前文所讨论, 先位法的优点是多次混合和烧结使原料反应更完全, 得到超导相更多、更均匀和致密度更高的线带材。在此基础上, 作者小组利用改进的 PIT 先位法工艺制备了掺 Pb 的 Sr-122 带材(铁银复合包套)^[42](图 4c), 临界传输电流密度 J_c 在 4.2 K 和零场下达到 3750 A/cm^2 。但遗憾的是, Pb 掺杂对样品的高场 J_c 没有明显的改善作用。Togano 等人使用高温熔化法制备前驱粉, 使 Ag 包套 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2 + \text{Ag}$ 线材的传输 J_c 在 4.2 K 零场和 10 T 下分别达到 10^4 A/cm^2 和 10^3 A/cm^2 ^[32]。不同于传统球磨工艺制备前驱粉, 他们通过高温使起始原料熔化并充分反应(1100 °C/5 min), 前驱粉没有 FeAs 杂相且晶粒连接性良好。微观分析(SEM)发现: Ag 掺杂可改善 Ba-122 超导相的微观形貌、加强晶粒的结晶度并促进晶粒间的耦合, 从而大大提高线带材的传输性能。

在铁基线带材的形变加工过程中, 超导晶粒大量破碎, 连接性很差, 从而导致传输性能减弱。Sn 元素的熔点很低(只有 232 °C), 而且是生长单晶的良好助熔剂。在高温固相反应中, 加入一定量的助熔剂, 可在有效降低合成温度的同时改善材料的微观形貌。因此, 作者小组系统性地研究了 Sn 元素掺杂提高线带材的临界传输电流密度 J_c 。Gao 等人制备了 Sn 掺杂的 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}$ 带材^[43], 在 4.2 K 零场和 10 T 下传输 J_c 分别高达 $2.5 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ 和 $3.5 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ 。 $R-T$ 测试表明, Sn 掺杂的样品临界温度 T_c 下降约 1~2 K, 超导电阻转变宽度变大。这可能是由于部分 Sn 元素会进入超导体内并抑制超导电性, 这与 Ni 等人的结果相似^[44]。通过改进热处理工艺, Sr122 + Sn 带材的传输性能得到进一步的提高^[45]。SEM 分析表明: Sn 掺杂的样品孔洞和微裂纹少, 晶粒趋于薄饼状, 晶粒连接性好

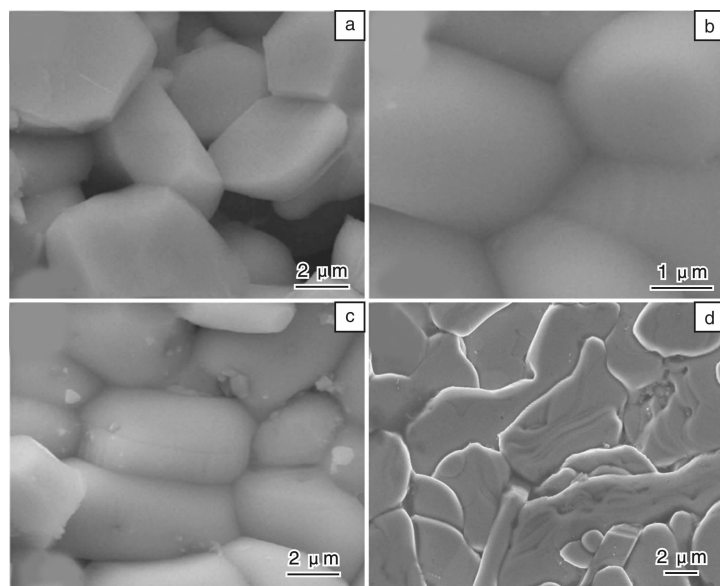


图4 超导芯的 SEM 图: (a) 不掺杂的样品, (b) 掺 Ag 的样品, (c) 掺 Pb 的样品^[42], (d) 掺 Sn 的样品

Fig. 4 SEM micrographs of superconducting cores of the pure (a), Ag-doped (b), Pb-doped (c)^[42], and Sn-doped (d) wires

(图 4d)。这可能是由于 Sn 做助熔剂后改变了超导芯中晶粒的接触形态, 在晶界处形成新的超导相, 从而降低了界面能, 改善了晶粒间的弱耦合。TEM 分析发现: Sn 掺杂样品的晶界处干净, 没有非晶层生成, 与 Ag 元素掺杂结果相似。作者小组还发现 Sn 元素可以缩短超导材料的反应时间, 在 1 h 内即形成连接性能良好的铁基线带材; 而在无掺杂的样品和 Ag 掺杂的样品中热处理时间一般为 20 ~ 30 h。目前, 国际上铁基线带材传输性能最好的是 Sr122 + Sn 织构化带材, 传输 J_c 对外加磁场依赖性非常小, 在 4.2 K 和 10 T 下传输 J_c 高达 1.7×10^4 A/cm², 接近实用化水平^[45]。

与 122 体系线带材相比, 1111 体系线带材发展较为缓慢。从制备工艺来看: 首先, 1111 体系所含元素多, 特别是含有易烧损的 F 元素, 成相更复杂困难; 其次, 1111 体系所需合成温度高, 容易生成杂相^[46-48]。最近, 作者小组利用短时高温快烧工艺得到高性能的 Sn 掺杂 Sm-1111 带材, 在 4.2 K 和零场下传输 J_c 高达 2.2×10^4 A/cm², 这是目前国际上 1111 体系线带材的最高值^[49]。但遗憾的是, 在外加磁场 1 T 下传输 J_c 下降了约一个数量级。因此, Sm-1111 带材的下一步工作应重点考虑织构和元素掺杂工艺, 进一步消除晶粒弱连接的问题。

3.3 热等静压法 (HIP 法)

通过添加掺杂物可以有效提高 J_c , 而制备高致密度且高纯度的超导芯也是一种非常重要的方法。美国佛罗里达大学的研究小组使用热等静压法 (192 MPa) 得到高性能的 Cu/Ag 复合包套 Ba-122 超导线^[34]。由于采用高

压成型工艺, 超导材料可以在较低温度 (600 °C) 下合成。此超导线的传输 J_c 在 4.2 K 零场和 10 T 下分别达到 10^5 A/cm² 和 8×10^3 A/cm², 样品对外加磁场依赖性非常小。电流提高的原因可归结于以下 3 点: 其一、超导芯中杂相的生成会破坏传输电流的流通, 而 600 °C 的低温成相工艺有效减少了杂相, 特别是 FeAs 相; 其二、使用 192 MPa 的热等静压法可以得到近 100% 致密度的超导芯, 大大提高了线材的晶粒连接性, 而常压制备的线带材致密度一般只有 70% ~ 80%; 其三、超导相的粒度和各向异性小, 磁通钉扎强。虽然热等静压法制备的 Ba-122 超导线性良好, 但是它的工艺复杂、成本非常昂贵, 难以在实际应用中推广。

3.4 晶界弱连接效应与轧制织构

在铁基超导材料中除了孔洞、微裂纹和杂质等外在因素, 本征的晶界弱连接效应也极大限制了铁基超导线带材传输电流的提高。所谓“晶界弱连接”是指电流在超导材料内流通时, 晶界夹角的大小会严重影响电流的传输; 随着晶界角的增大, 超导材料的临界电流密度 J_c 呈指数衰减。因此, 在不考虑其它外在因素影响时, 使用外延薄膜研究不同晶界角的传输特性很有意义。Katase 等人通过 Co-Ba122 外延薄膜系统研究了 3 ~ 45 °C 间晶界角的载流特性^[50]。从图 5 可以看出: Ba-122 超导体在晶界角小于 9° 时, 晶界临界电流密度 J_c 几乎与晶内 J_c 相同; 当晶界角从 9° 增大到 45° 时, 晶间 J_c 开始呈指数下降约一个数量级。与之相比, YBCO 薄膜的晶界弱连接效应更为严重, 晶间 J_c 随着晶界角的增大而呈指数下降, 从 3° 增大到 45° 呈指数迅速下降约 4 个数量级。

实验结果表明, Ba-122 铁基超导体晶界弱连接效应的临界角约为 9° , 大于 YBCO 超导体中的 $3^\circ \sim 5^\circ$; 当晶界角大于 20° 时, Ba-122 超导体的晶间 J_c 大于 YBCO。

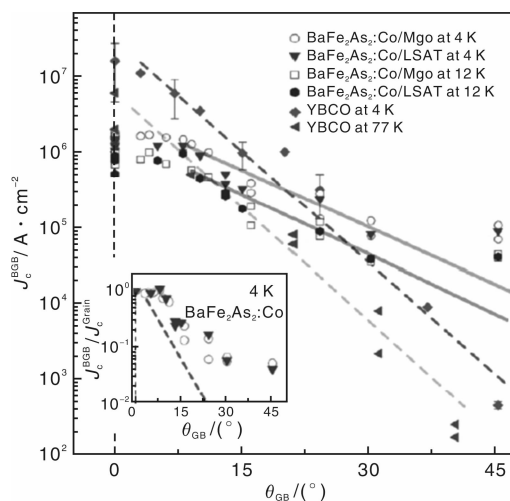


图 5 BaFe_{2-x}Co_xAs₂ 外延薄膜的晶间临界电流密度与晶界角的关系^[50]

Fig. 5 Variation of inter-granular J_c with GB misorientation angle in BaFe_{2-x}Co_xAs₂ BGB junctions^[51]

虽然铁基超导体的晶界弱连接效应小于 YBCO, 但是当材料中存在大量的大角晶界 ($>9^\circ$) 时, 外加很小的磁场便能显著影响晶间电流密度 J_c 。因此, 通过轧制

织构减少大角晶界的比例, 使超导芯中晶粒排列发生择优取向很有意义。目前, 轧制织构法已广泛应用于 PIT 法制备的 Bi-2223 线带材^[51-52]。虽然只能进行 c 轴的单轴织构, 而且织构度也不如外延生长织构法, 但是它的工艺简单易重复、成本较低。作者小组采用 PIT 先位法制备了织构化的 Sr-122 带材^[35, 43, 45]。制备工艺采用轧制织构法和高温快烧工艺, 即将轧制之后的 Sr-122 带材在 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ 高温下退火 $1 \sim 30$ min。高温快烧工艺可以有效避免超导芯与包套材料的反应; 同时由于热处理时间短, 可以在冷加工中使用单层铁包套, 使轧制力有效传入超导芯中, 提高超导芯的致密度和晶粒取向。如图 6a 所示, XRD 分析表明: (00l) 的峰强相对于前驱粉末时明显增加, 特别是 (002) 峰成为最强衍射峰。这说明冷加工后超导芯形成层状结构, 使晶粒发生了一定的择优取向。如图 6b 所示, SEM 分析也证明了超导芯呈致密的层状结构, 晶粒发生取向排列, 这与织构化 Bi-2223 带材的微观结构非常相似。

如前文所提到, 在与 Sn 元素掺杂工艺相结合后, 织构化的 Sr_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ + Sn 线带材在 4.2 K 和 10 T 下传输 J_c 高达 1.7×10^4 A/cm², 是目前国际上铁基线带材的最高值^[45]。小组还测试了不同温度下的传输特性。在 20 K 时, 零场和 10 T 下传输 J_c 分别达到 10^4 A/cm² 和 650 A/cm², 进一步证明了铁基超导导线带材在 20 ~ 30 K

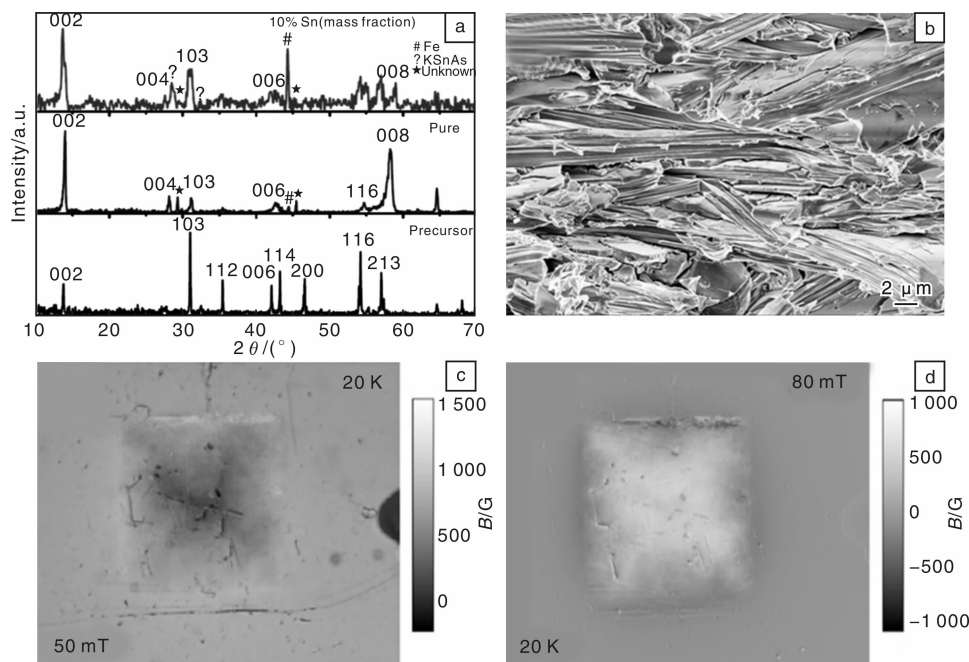


图 6 织构化的 Sr_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ + Sn 带材: (a) SEM 图, (b) XRD 图, (c) 和 (d) 磁光成像图^[43, 53]

Fig. 6 Textured Sr_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂ + Sn tapes: (a) XRD pattern, (b) SEM image, (c) MO images of magnetic flux penetration into the sample at 50 mT after zero-field cooling down to 20 K, and (d) MO images in the remanent state of the sample at 20 K after cycling the field up to 80 mT^[43, 53]

下的强磁场领域有巨大的应用潜力。磁光成像(MO)分析发现,在80 mT的高剩磁态下样品所捕获的磁场仍然非常均匀^[53]。如图6c, d所示,与Tamegai等人的实验结果^[39]相反,作者小组的样品在20 K时磁场全局化并且电流在整个样品中均匀通过,这表明了织构化超导芯的晶粒弱连接效应非常小。通过磁通量计算法得到的传输 J_c 高达 $(2 \sim 3) \times 10^4$ A/cm²。

最近, Togano 等人借鉴 Bi-2223 的制备经验, 采用 BaAs、KAs 和 Fe₂As 作为反应原料, 利用重复轧制和热烧结工艺得到 Ba122 + Sn 织构化带材^[54]。该带材的传输 J_c 在4.2 K和10 T下约为 4.4×10^3 A/cm²。但是XRD和SEM分析都表明样品的织构度较低,有待进一步提高。

虽然 FeSe(11 体系)临界温度 T_c 较低(8 K),但是它的超导体结构简单且不含有毒的 As 元素,因此仍然有很多相关的研究报道。最近, Palenzona 等人采用高温熔化法和再退火工艺得到临界传输电流密度 J_c 为 10^3 A/cm²的 FeSe_{0.5}Te_{0.5}线材^[55]。该线材的传输 J_c 对外加磁场依赖性非常小,在7 T下仍有500 A/cm²。目前, PIT法制备的1111体系、122体系和11体系线带材都已成功测量到传输 J_c 。与122体系的传输 J_c 相比,1111体系和11体系线带材的传输 J_c 低了1~2个数量级。图7总结了PIT法制备的122体系铁基线带材临界传输电流密度 $J_c(H)$ 的最新进展,其中电工所的研究小组取得了一系列创新性成果。

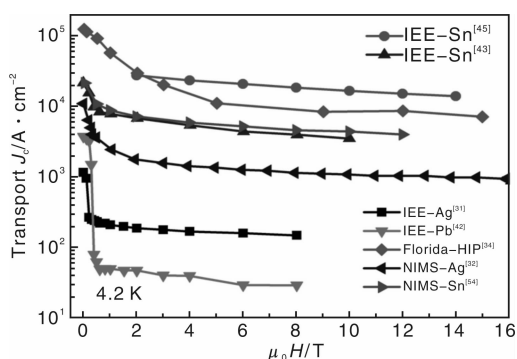


图7 PIT法制备的122体系铁基线带材临界传输电流密度 $J_c(H)$ 的最新进展

Fig. 7 The progress in transport $J_c(H)$ for 122 pnictide tapes and wires fabricated by the PIT process

4 铁基超导多芯线带材的研制

为了防止磁通跳跃,增强载流稳定性,实际应用中必须使用具有多芯结构的超导导线带材,因此在提高单芯带材短样性能的基础上,还必须探索铁基超导多芯线带材的制备工艺。Takano 等人成功制备得3芯和7芯

FeSe_{1-x}Te_x 线材,这是国际上首批铁基超导多芯线,传输 J_c 分别为588 A/cm²和1027 A/cm²^[56-57]。但是他们的多芯线弱连接性强,在低场(<1 T)下临界电流密度 J_c 就下降1~2个数量级。最近,作者小组成功制备了Sr_{0.6}K_{0.4}Fe₂As₂+Sn 7芯带材,如图8所示^[58]。作者小组采用Fe/Ag复合包套,这是由于Fe/Fe包套的机械性能过硬,在拉拔和轧制过程中线带材容易断裂;而Ag/Ag包套材料机械性能较软,也不利于形变加工。该带材在4.2 K零场和10 T下传输 J_c 分别达到 2.1×10^4 A/cm²和 3.3×10^3 A/cm²,这为铁基超导多芯线带材的制备打下坚实的基础。

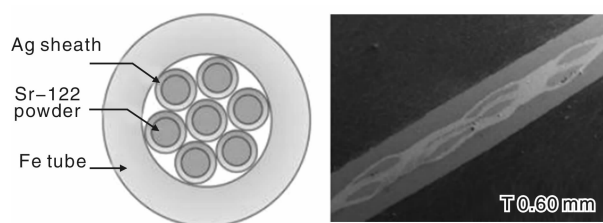


图8 多芯Sr-122线带材的制备^[58]

Fig. 8 The fabrication of multi-filamentary Sr-122 wires and tapes^[58]

5 铁基线带材的研究展望

虽然目前铁基超导导线带材的临界传输电流密度 J_c 取得了显著进展,但是离单晶的理论极限值 J_c 约为 10^6 A/cm²还有一定的差距,仍然存在很大的提升空间。

(1) 铁基超导芯中存在的孔洞、微裂纹、杂相、晶界处的非晶相和其它一些晶体缺陷等极大限制了材料中电流的传输。对于122体系,K元素的易挥发和易氧化反应容易导致成分的不均匀和杂相的生成;而孔洞使得超导电流通道很窄,或者以隧道结的形式通过晶粒边界,所以无法获得高临界电流密度 J_c 。因此必须开发新方法和优化热处理工艺,进一步减少杂相,提高超导相的纯度。同时也可借鉴Bi-2223和MgB₂线带材的制备经验,使用冷压法提高超导芯的致密度。

(2) 虽然轧制织构的Sr-122线带材中晶粒发生一定取向,但是织构度仍然较低。通过优化加工工艺,例如拉拔和轧制的面减率和厚度、以及多步轧制和烧结法等,进一步提高超导芯的c轴织构程度。同时也有必要探讨铁基线带材的轧制织构机理。

(3) 添加合适的掺杂物有效改善了超导样品的微观形貌,提高了材料的超导传输特性。目前,对元素掺杂的作用机理需要做深层次的分析讨论,如超导相的结晶形核、晶粒生长和缺陷等物理机制,改进元素掺杂样品的制备工艺。

(4) 目前, 铁基超导多芯长线仍处于起步阶段。在提高单芯带材短样性能的基础上, 可探索铁基超导长线的制备工艺。下一步工作重点是改进热处理和轧制织构工艺, 随后将优化长线的均匀性和整体性能、降低制作成本、提高热稳定性和机械性能, 希望能获得具有实际应用价值的铁基超导线带材。

6 结 语

铁基超导材料具有超高的上临界场 H_{c2} 和非常小的各向异性 γ_H , 在强磁场应用领域很有吸引力。5 年来, 铁基超导线带材的制备工艺及关键技术得到广泛的研究, 临界传输电流密度 J_c 取得了显著的进展。在包套材料方面, 国际上首根具有传输 J_c 的铁基线带材是采用 Ag 包套, 有效避免了反应层的生成; 此外, 如果热处理时间很短, Fe 管也是可考虑的包套材料。在元素掺杂方面, Ag, Pb 和 Sn 掺杂改善了超导芯的微观形貌, 其中 Ag 和 Sn 掺杂有效提高了线带材在整个磁场下的传输性能, 而 Pb 掺杂只对低场下的传输电流有改善作用。在塑性形变方面, 轧制织构化工艺使晶粒发生一定取向, 减少大晶界角 ($>9^\circ$), 有效解决了晶界弱连接问题。目前, 铁基超导线带材的传输 J_c 在 4.2 K 和 10 T 下高达 1.7×10^4 A/cm², 接近实用化水平。

高温超导线带材的制备是 21 世纪具有经济战略意义的高新技术。目前, 铁基超导线带材的载流能力仍存在很大的提升空间, 相关的性能理论、材料制备工艺和应用技术正向更高的层次发展。相信铁基线带材的制备必将会取得突破性的进展, 实现在强磁场、NMR 等领域的广泛应用。

参考文献 References

- [1] Bednorz J G, Muller K A. Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System [J]. *Z Phys*, 1986, 64(2): 189–193.
- [2] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, *et al.* Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(11): 3 296–3 297.
- [3] Ren Z A, Yang J, Yi W, *et al.* Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ [J]. *Chin Phys Lett*, 2008, 25(6): 2 215–2 216.
- [4] Rotter M, Tegel M, Johrendt D. Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(10): 107 006.
- [5] Sasnal K, Lv B, Lorenz B, Guloy A, *et al.* Superconducting Fe-Based Compounds $(\text{A}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ with $A = \text{K}$ and Cs with Transition Temperatures up to 37 K [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(10): 107 007.
- [6] Qi Y P, Gao Z S, Wang L, *et al.* Superconductivity at 34.7 K in the Iron Arsenide $\text{Eu}_{0.7}\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [J]. *New Journal of Physics*, 2008, 10(12): 123 003.
- [7] Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X, *et al.* The Superconductivity at 18 K in LiFeAs System [J]. *Solid State Commun*, 2008, 148(11–12): 538–540.
- [8] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, *et al.* Superconductivity in the PbO-Type Structure $\alpha\text{-FeSe}$ [J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2008, 105(38): 14 262–14 264.
- [9] Ivanovskii A L. New High-Temperature Superconductors Based on Rare-Earth and Transition Metal Oxyarsenides and Related Phases: Synthesis, Properties and Simulations [J]. *Phys Usp*, 2008, 51(12): 1 229–1 260.
- [10] Jaroszynski J, Hunte F, Balicas L, *et al.* Upper Critical Fields and Thermally-Activated Transport of $\text{NdFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ Single Crystal [J]. *Phys Rev B*, 2008, 78(17): 174 523.
- [11] Yuan H Q, Singleton J, Balakirev F F, *et al.* Nearly Isotropic Superconductivity in $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ [J]. *Nature*, 2009, 457: 565–568.
- [12] Gurevich A. Iron-Based Superconductors at High Magnetic Fields [J]. *Rep Prog Phys*. 2011, 74(12): 124 501.
- [13] Moll P J W, Puzniak R, Balakirev F, *et al.* High Magnetic-Field Scales and Critical Currents in $\text{SmFeAs}(\text{O}, \text{F})$ Crystals [J]. *Nat Mater*, 2010, 9: 628–633.
- [14] Wang X L, Ghorbani S R, Lee Sung-Ik, *et al.* Very Strong Intrinsic Flux Pinning and Vortex Avalanches in $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ Superconducting Single Crystals [J]. *Phys Rev B*, 2010, 82(2): 024 525.
- [15] Ma Y W. Progress in Wire Fabrication of Iron-Based Superconductors [J]. *Supercond Sci Technol*, 2012, 25(11): 113 001.
- [16] Fujioka M, Kota T, Matoba M, *et al.* Effective Ex-Situ Fabrication of F-Doped SmFeAsO Wire for High Transport Critical Current Density [J]. *Appl Phys Express*, 2011, 4(6): 063 102.
- [17] Wang C L, Wang L, Gao Z S, *et al.* Enhanced Critical Current Properties in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4+x}\text{Fe}_2\text{As}_2$ Superconductor by Overdoping of Potassium [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(4): 042 503.
- [18] Yeoh W K, Gault B, Cui X Y, *et al.* Direct Observation of Local Potassium Variation and Its Correlation to Electronic Inhomogeneity in $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ Pnictide [J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 106(24): 247 002.
- [19] Wang L. *Fabrication and Properties of New Iron-Based Superconducting Wires and Tapes* [M]. Beijing: Phd Thesis IEE CAS, 2011.
- [20] Zhang Z Y, Qi Y P, Wang L, *et al.* Effects of Heating Conditions on the Microstructure and Superconducting Properties of $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [J]. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23(6): 063 001.

- 065 009.
- [21] Wang C L, Gao Z S, Wang L, *et al.* Low-Temperature Synthesis of $\text{SmO}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{FeAs}$ Superconductor with $T_c = 56.1 \text{ K}$ [J]. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23(5): 055 002.
 - [22] Si W D, Zhou J, Jie Q, *et al.* Iron-Chalcogenide $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ Coated Superconducting Tapes for High Field Applications [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 98(26): 262 509 – 262 503.
 - [23] Wang C L, Yao C, Zhang X P, *et al.* Effect of Starting Materials on the Superconducting Properties of $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ Tapes [J]. *Supercond Sci Technol*, 2012, 25(3): 035 013.
 - [24] Yamamoto A, Polyanskii A A, Jiang J, *et al.* Evidence for Two Distinct Scales of Current Flow in Polycrystalline Sm and Nd Iron-Oxypnictides [J]. *Supercond Sci Technol*, 2008, 21(9): 095 008.
 - [25] Wang L, Gao Z S, Qi Y P, *et al.* Structural and Critical Current Properties in Polycrystalline $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [J]. *Supercond Sci Technol*, 2008, 22(5): 015 019.
 - [26] Lee S, Jiang J, Weiss J D, *et al.* Weak-Link Behavior of Grain Boundaries in Superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Bicrystals [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(21): 212 505 – 212 503.
 - [27] Gao Z S, Wang L, Qi Y P, *et al.* Preparation of $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ Wires by the Powder-in-Tube Method [J]. *Supercond Sci Technol*, 2008, 21(10): 105 024.
 - [28] Gao Z S, Wang L, Qi Y P, *et al.* Superconducting Properties of Granular $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ Wires with $T_c = 52 \text{ K}$ Prepared by the Powder-in-Tube Method [J]. *Supercond Sci Technol*, 2008, 21(11): 112 001.
 - [29] Zhang X P, Wang L, Qi Y P, *et al.* Superconductivity of Powder-in-Tube $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ Wires [J]. *Physica C*, 2009, 469(13): 717 – 720.
 - [30] Zhang X P, Wang L, Qi Y P, *et al.* Effect of Sheath Materials on the Microstructure and Superconducting Properties of $\text{SmO}_{0.7}\text{F}_{0.3}\text{FeAs}$ wires [J]. *Physica C*, 2010, 470(2): 104 – 108.
 - [31] Wang L, Qi Y P, Wang D L, *et al.* Large Transport Critical Currents of Powder-in-Tube $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2/\text{Ag}$ Superconducting Wires and Tapes [J]. *Physica C*, 2010, 470(2): 183 – 186.
 - [32] Togano K, Matsumoto A, Kumakura H. Large Transport Critical Current Densities of Ag Sheathed $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2 + \text{Ag}$ Superconducting Wires Fabricated by an Ex-Situ Powder-in-Tube Process [J]. *Appl Phys Express*, 2011, 4(4): 043 101.
 - [33] Ding Q P, Prombood T, Tsuchiya Y, *et al.* Superconducting Properties and Magneto-Optical Imaging of $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ PIT Wires with Ag Addition [J]. *Supercond Sci Technol*, 2012, 25(3): 035 019.
 - [34] Weiss J D, Tarantini C, Jiang J, *et al.* High Intergrain Critical Current Density in Fine-Grain $(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$ Wires and Bulks [J]. *Nat Mater*, 2012, 11: 682 – 685.
 - [35] Wang L, Qi Y P, Zhang X P, *et al.* Textured $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ Superconducting Tapes with High Critical Current Density [J]. *Physica C*, 2011, 471(23 – 24): 1 689 – 1 691.
 - [36] Lee S, Jiang J, Zhang Y, *et al.* Template Engineering of Co-Doped BaFe_2As_2 Single-Crystal Thin Films [J]. *Nat Mater*, 2010, 9: 397 – 402.
 - [37] Mohan S, Taen T, Yagyuda H, *et al.* Transport and Magnetic Properties of Co-Doped BaFe_2As_2 Epitaxial Thin Films Grown on MgO Substrate [J]. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23(10): 105 016.
 - [38] Kametani F, Li P, Abrahimov D, *et al.* Intergrain Current Flow in a Randomly Oriented Polycrystalline $\text{SmFeAsO}_{0.85}$ Oxypnictide [J]. *Appl Phys Lett*, 2009, 95(14): 142 502 – 142 503.
 - [39] Tamegai T, Ding Q P, Inoue H, *et al.* Magneto-Optical Characterizations of Iron-Based Superconducting Wires and Tapes [J]. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2011, 23(3): 7 300 304.
 - [40] Ma Y W, Zhang X P, Nishijima G, *et al.* Significantly Enhanced Critical Current Densities in MgB_2 Tapes Made by a Scaleable Nanocarbon Addition Route [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 88(7): 072 502.
 - [41] Wang L, Qi Y P, Gao Z S, *et al.* The Role of Silver Addition on the Structural and Superconducting Properties of Polycrystalline $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [J]. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23(2): 025 027.
 - [42] Qi Y P, Wang L, Wang D L, *et al.* Transport Critical Currents in the Iron Pnictide Superconducting Wires Prepared by the Ex-situ PIT Method [J]. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23(5): 055 009.
 - [43] Gao Z S, Wang L, Yao C, *et al.* High Transport Critical Current Densities in Textured Fe-Sheathed $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2 + \text{Sn}$ Superconducting Tapes [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(24): 242 504 – 242 506.
 - [44] Ni N, Bud'ko S L, Kreyssig A, *et al.* Anisotropic Thermodynamic and Transport Properties of Single-Crystalline $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($x = 0$ and 0.45) [J]. *Phys Rev B*, 2008, 78(1): 014 507.
 - [45] Gao Z S, Ma Y W, Yao C, *et al.* High Critical Current Density and Low Anisotropy in Textured $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ Tapes for High Field Applications [J]. *Scientific Reports*, 2012, 2: 998.
 - [46] Yamamoto A, Jiang J, Kametani F, *et al.* Evidence for Electromagnetic Granularity in Polycrystalline Sm1111 Iron-Pnictides with Enhanced Phase Purity [J]. *Supercond Sci Technol*, 2011, 24(4): 045 010.
 - [47] Moore J D, Morrison K, Yates K A, *et al.* Evidence for Super-current Connectivity in Conglomerate Particles in $\text{NdFeAsO}_{1-\delta}$ [J]. *Supercond Sci Technol*, 2008, 21(9): 092 004.
 - [48] Prozorov R, Tillman M E, Mun E D, *et al.* Intrinsic Magnetic Properties of the Superconductor $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$ from Local and Global Measurements [J]. *New J Phys*, 2009, 11(3): 035 004.

- [49] Wang C L, *et al.* Large Transport J_c in Sn-Added SmFeAsO_{1-x} F_x Tapes Prepared by an Ex-Situ PIT Method [J]. Submitted in Supercond Sci Technol.
- [50] Katase T, Ishimaru Y, Tsukamoto A, *et al.* Advantageous Grain Boundaries in Iron Pnictide Superconductors [J]. *Nat Commun*, 2011, 2: 409.
- [51] Sandhage K H, Riley G N, Carter W L. Critical Issues in the OPIT Processing of High- J_c BSCCO Superconductors [J]. *JOM-US*, 1991, 43(3): 21–25.
- [52] Yamada Y, Obst B, Flukiger R. Microstructural Study of Bi (2223)/Ag Tapes with J_c (77 K, 0 T) Values of up to $3.3 \times 10^4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ [J]. *Supercond Sci Technol*, 1991, 4: 165.
- [53] Ma Y W, Yao C, Zhang X P, *et al.* Large Transport Critical Currents and Magneto-Optical Imaging of Textured $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ Superconducting Tapes [J]. *Supercond Sci Technol*, 2013, 26(3): 035 011.
- [54] Togano K, Gao Z S, Taira H, *et al.* Enhanced High-Field Transport Critical Current Densities Observed for the Ex-Situ PIT Processed $\text{Ag}/(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ Thin Tapes [J]. 2013, *arXiv*: 1302.0482.
- [55] Palenzona A, Sala A, Bernini C, *et al.* A New Approach For Improving Global Critical Current Density in $\text{Fe}(\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5})$ Polycrystalline Materials [J]. *Supercond Sci Technol*, 2012, 25(11): 115 018.
- [56] Mizuguchi Y, Izawa H, Ozaki T, *et al.* Transport Properties of Single-and Three-Core FeSe Wires Fabricated by a Novel Chemical-Transformation PIT Process [J]. *Supercond Sci Technol*, 2011, 24(12): 125 003.
- [57] Ozaki T, Deguchi K, Mizuguchi Y, *et al.* Fabrication of Binary FeSe Superconducting Wires by Diffusion Process [J]. *J Appl Phys*, 2012, 111(11): 112 620.
- [58] Yao C, Ma Y W, Wang C D, *et al.* Fabrication and Transport Properties of $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ Multifilamentary Superconducting Wires [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(8): 082 602.

美制造出首台碳纳米管计算机 更小更快更节能

据物理学家组织网、英国广播公司 9 月 26 日(北京时间)报道,美国斯坦福大学的工程师在新一代电子设备领域取得突破性进展,首次采用碳纳米管建造出计算机原型,比现在基于硅芯片模式的计算机更小、更快且更节能。美国国家科学基金会纳米技术高级顾问米哈伊尔称此举为“一项重要的科学突破”。该研究结果发表在最新一期的《自然》杂志封面上。

晶体管不断缩小,以使一个芯片上可以排列更多。但随着晶体管变得越来越细小,在狭窄的空间里就会浪费更多电力、产生更多热量。而研究表明,碳纳米管能非常有效地指挥和控制电力。加州大学伯克利分校电子电路及系统的世界级专家拉贝艾说:“碳纳米管一直被认为是硅晶体管潜在的继任者。毫无疑问,这项研究将引导研究人员去探索如何在未来 10 年开发出更小、更高效节能的处理器。”

大约 15 年前,碳纳米管首次被制成晶体管,在数字电子系统主体作开关。但是,其固有的两个缺陷一直阻挠着其实际运用,现在,研究团队采取双管齐下的办法将其攻克。

斯坦福大学电气工程师和计算机科学家米特拉教授介绍说,首先,碳纳米管不是以整齐、平行线的方式生长,若尝试在晶片上将其排列就会得到“一碗面”。研究人员使 99.5% 的碳纳米管对齐建立芯片,并设计了一个巧妙的算法绕过余下 0.5% 歪斜的部分;碳纳米管第二个缺陷是其内持续导电的“金属纤维”,其不像其他半导体可以关掉电流。为了抹去这些“劣迹”元素,他们关掉了所有“好的”碳纳米管,然后给余下“坏的”泵满电,直至气化。结果便得到一个有效的电路。

他们利用这种“不受缺陷影响的设计”组装了具有 178 个晶体管的基础计算机。该碳纳米管计算机可执行一些如计数和数字排序等任务;运行一个基本的操作系统。

瑞士洛桑联邦理工学院电气工程学院主任乔瓦尼·德·米凯利教授强调了这一世界性成就的两个关键技术贡献:首先,将基于碳纳米管电路的制造过程落实到位。其次,建立了一个简单而有效的电路,表明使用碳纳米管计算是可行的。下一代芯片设计研究联盟、伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校纳雷什教授评价道,虽然碳纳米管计算机可能还需要数年时间才趋于成熟,但这一突破已经凸显未来碳纳米管半导体以产业规模生产的可能性。

(来源:中国科技网)