



闻海虎, 南京大学教授、超导物理和材料研究中心主任。曾获得国家自然科学一等奖(2013年, 第4完成人)和自然科学二等奖(2004年, 第1完成人)各一项。主要研究方向为新型超导材料的探索合成、高温超导体材料物理性质、高温超导机理和超导体磁通动力学。

# 铁基超导实验研究与中国超导研究展望

闻海虎

南京大学超导物理和材料研究中心, 南京 210093

**摘要** 超导是电子在固体物质中发生的一类神奇的量子凝聚现象, 具有丰富的量子力学内涵和重要的应用前景。超导体表现出零电阻、完全抗磁性、宏观量子相干等奇异特性, 可广泛用于能源、信息、交通、医疗、国防、重大科学工程等方面。回顾了铁基超导体发现历程, 以及中国科学家在其中扮演的重要角色。铁基超导的发现是中国超导基础研究的重要转折点, 不仅引起了国际学术界高度和广泛的关注, 而且从此中国学者在国际超导研究的众多方向起到了引领的作用。

**关键词** 铁基超导体; 实验研究; 中国超导研究展望

## 1 铁基超导的发现和科学家的贡献

2008年初, 日本东京工业大学的细野秀雄(Hideo Hosono)团队在氟(F)掺杂的LaFeAsO(简称1111系统)中发现转变温度达26 K的超导电性<sup>[1]</sup>。这个系统的材料可以用通用分子式RFeAsO

来表述, 其中R是稀土元素。铁砷(FeAs)与稀土和氧(RO)元素形成的2种准二维平面交替堆垛构成一个层状结构, 而铁原子和砷原子形成一个导电面, 具有四方或正交晶格结构, As原子在每个铁四方晶格中心位置上下交替出现。目前已知导电和超导主要发生在此FeAs准二维平面上。1993年,

收稿日期: 2021-06-08; 修回日期: 2021-06-11

基金项目: 国家重点研发计划专项(2016YFA0300401); 国家自然科学基金项目(NSFC-DFG12061131001, 11927809)

引用格式: 闻海虎. 铁基超导实验研究与中国超导研究展望[J]. 科技导报, 2021, 39(12): 90-94; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2021.12.011

中国科学院物理研究所(简称中科院物理所)赵忠贤团队最早对  $\text{RCuSeO}$  系统展开研究<sup>[2]</sup>,但没有研究 Fe 替代 Cu 的问题。2000年,德国科学家 Jeitschko 合成了  $\text{RFeAsO}$  系统的较完整的材料体系,即 R 包含大部分稀土元素<sup>[3]</sup>。它们基本都表现出了“坏金属”或弱半导体性质,在中温区伴随一个结构或反铁磁相变。细野秀雄团队在镧铁砷氧 ( $\text{LaFeAsO}$ ) 中通过在氧位置掺入 F,引入电子,压制材料中原有的弱半导体性,金属性增强,并在 26 K 发现了超导电性<sup>[4]</sup>。这引起世界范围内的研究热潮。中国科学家很快做出很多国际一流的工作,震动了国际物理学界。中国科学技术大学陈仙辉和中科院物理所王楠林团队率先通过用其他稀土元素,如钐(Sm)<sup>[4]</sup>或铈(Ce)<sup>[5]</sup>替换原来的镧(La),同时用 F 代替 O,在常压下使得超导转变温度达到 40 K 以上,突破了麦克米兰极限;中科院物理所赵忠贤团队利用多年积累的高压合成经验和设备,很快成功把大部分稀土元素替换到镧的位置,发现大量超导转变温度超过 50 K 的超导体,并多年保持最高超导温度 55 K 的记录<sup>[6-7]</sup>;中科院物理所的闻海虎团队在该系统中首次合成了以空穴载流子为主的样品<sup>[8]</sup>。在此期间,浙江大学许祝安、曹光早团队也在铁基超导材料合成方面做出了优秀工作<sup>[9]</sup>。

中国科学家不仅在新超导材料合成方面取得了重要进展,在物理解释方面也取得重要进展。多个小组很快摸索出铁基超导体体系的基本相图<sup>[10]</sup>,并首次在单晶样品上测量到数据,揭示了铁基超导体的很多本征特性<sup>[11]</sup>。陈仙辉团队还做出同位素效应的重要实验<sup>[12]</sup>。中科院物理所的方忠团队较早计算出 1111 系统中的电子结构<sup>[13]</sup>,发现电子和空穴费米面具有较好的套叠效应,指出这个效应也许直接影响反铁磁基态性质和超导的形成,启发了铁基超导机理与反铁磁密切相关的认识。鉴于中国科学家当时井喷式的工作产出和状态,美国《Science》杂志的专栏作家 Adrian Cho 在 2008 年 4 月 25 日以“新超导体把中国物理学家推到了最前沿”为题进行了报道<sup>[14]</sup>。文章高度赞扬了中国科学家在铁基超导方面的重要工作进展,对中国科学家在短短 2 个月里做出的大量优秀工作和爆发出的惊人

的研究能力感到惊讶,称“中国海啸般涌现的结果也让一些美国物理学家担忧凝聚态物理学发展在美国的健康程度”。最后,文章还说道“今后有来自中国的好样品和好数据不要再惊讶了”。这不仅是对中国科学家优秀工作的高度肯定,同时也是一种友善的期许。

这些铁基超导研究初期的工作得到了党和国家的高度认可。2013 年初,中科院物理所和中国科技大学团队的几位代表,即赵忠贤、陈仙辉、王楠林、闻海虎、方忠一起荣获国家自然科学基金一等奖。赵忠贤和陈仙辉还因为在发现新型超导材料方面的贡献获得国际超导界大奖之一的“马蒂亚斯奖”。铁基超导发现 12 年后的今天,中国超导研究队伍已经比原先的规模和水平都壮大了很多倍,研究实力也得到大大增强。当今很多超导研究的优秀工作中如果说没有中国科学家的参与那将是让人惊讶的事情。

## 2 铁基超导材料和机理研究接力赛

在随后的研究过程中,中国科学家一直在很多方面保持领先状态。在铁基超导材料中,后来又发现了以铁硒为主要导电和超导面的材料体系。2010 年左右,中科院物理所陈小龙团队率先在一种铁硒基的材料 ( $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ) 中发现转变温度为 32 K 的超导电性<sup>[15]</sup>,同时,浙江大学的方明虎团队也在 ( $\text{Tl}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ) 中发现类似转变温度的超导电性<sup>[16]</sup>。中科院物理所闻海虎团队<sup>[17]</sup>和浙江大学曹光早团队<sup>[18-19]</sup>还先后发现了铁砷基的多层超导体 ( $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ ,  $\text{ACaFe}_4\text{As}_4$  和  $\text{ACa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ , A 为碱金属)。2012 年,清华大学的薛其坤团队利用分子束外延做出单层的铁硒超导薄膜<sup>[20]</sup>,输运测量发现了转变温度 50 K 的超导转变<sup>[21]</sup>,而且超导能隙达到 15~20 meV,这为在铁基超导体中发现超越液氮温度(77 K)的超导电性带来希望。2014 年,中国科学技术大学的陈仙辉团队合成了层状插层超导体  $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OHFeSe}$ <sup>[22]</sup>,目前该系统最高超导转变温度也达到了 50 K 以上,而且他们还在后续的有机插层材料和场效应调控中取得很多新的进展<sup>[23]</sup>。

中国科学家的研究从材料到物理性质以及理论都得到重要结果。工作的深度和广度都取得很大进步。在物理性质和机理研究方面,国内以复旦大学封东来团队<sup>[24]</sup>,中科院物理所丁洪<sup>[25]</sup>和周兴江<sup>[26]</sup>为代表的小组先后建立起先进的角分辨光电子能谱测量设备,可以直接观测铁基超导体的电子结构和电子配对强度大小,对铁基超导机理提供了重要线索。除此之外,清华大学、复旦大学、上海交通大学和南京大学还先后建成了低温强磁场测量条件的扫描隧道显微镜,可以深入研究铁基超导体中的库珀对配对强度和配对方式,得出重要信息。结合国家的各类人才计划,在此期间很多优秀的学者回国工作,逐渐建立起来更多特殊的研究手段,如中子散射、核磁共振、缪子自旋旋转和共振的手段,为中国超导科学研究提供了很多更加先进的研究方法。为解决高温超导机理这个百年之重大科学问题提供了重要条件。

### 3 铁基超导研究和应用前景

高温超导机理是当前凝聚态物理中一个极其重要的重大科学问题,它的解决不仅可以带来物理学的革命性的进步,而且可以为合成室温超导体或更高温度好用的超导体提供指导。铁基超导体是目前发现的两个非常规高温超导体之一,其物理内涵与铜氧化物超导体有很多相似之处。首先,它们都是具有3d族过渡金属化合物,电子之间有一定的关联性。其次,一些铁基超导体的母体,如1111体系,122体系和FeTe体系等均具有反铁磁长程序,通过压制该反铁磁序,超导会逐渐出现,并表现出一个类似于铜氧化物超导体的抛物线形状的相图。再次,核磁共振和中子散射实验均表明其具有很强的反铁磁涨落,而且与超导起源密切相关。这都说明铁基超导体和铜氧化物超导体的机理具有某些相似之处。但从另外的角度看,铁基超导体中电子关联性没有铜氧化物强,其母体在很多时候具有“坏金属”特性,而不具备强的莫特绝缘特性;铁基超导体具有多能带特征,部分能带的费米能接近超导能隙,因此有BCS-BEC渡越的可能;铁基超

导体中的自旋或轨道因素导致了电子向列相的存在;部分铁基超导体中表现出非平庸拓扑表面态的特征<sup>[27-29]</sup>,因此可能具备本征拓扑超导电性,为超导量子计算提供一种新的材料平台。因此,铁基超导体的研究大大丰富了非常规超导机理研究的内容,对构建非常规高温超导图像至关重要。此外,在铁基超导体上开展的部分谱学实验中看见的类似超导能隙关闭的温度已经达到80 K左右<sup>[30-31]</sup>,这也预示着铁基超导体中的临界温度有可能进一步提升,甚至超过液氮沸点温度。这些重要结果都是中国科学家做出的贡献。因此无论是在高温超导机理问题,还是超导转变温度的突破方面,中国科学家都已经具备了雄厚的实力,而且目前正在踏踏实实往前推进。

铁基高温超导材料是除了铜氧化物高温超导材料以外,唯一发现的一大类在常压下具有接近液氮温区的高转变温度的超导材料。铁基超导体因为具有非常高的上临界磁场、较低的各向异性度、强磁通钉扎和高的不可逆磁场等优越性质,因此将在强磁场磁体技术方面带来重要应用契机。中国科学院电工研究所马衍伟团队研制出国际首根铁基超导线材<sup>[32]</sup>,创新设计并开发了系列制备关键技术,使超导线材无损耗载流性能首次突破实用化门槛,目前仍然保持世界最高纪录;另外,他们还成功制备出国际上首根百米级铁基超导长线<sup>[33]</sup>,被誉为铁基超导材料实用化进程中的里程碑;研制出国际上首个铁基超导高场内插线圈<sup>[34]</sup>。基于这一系列创新性的工作,马衍伟被授予“2019年国际应用超导杰出贡献奖”。这些应用基础研究的成果已经显示出铁基超导材料具备被开发出大规模应用的巨大潜力。

### 4 对中国超导基础研究的展望

2021年是伟大的中国共产党建党100周年。中国共产党诞生于苦难、贫穷和备受外侮的旧中国,经过长时间的风雨洗涤和锤炼,逐渐成长,目前正在带领中华民族迎来亘古未有的繁荣昌盛时代。中国的科学研究也因此迎来了大发展的契机。自

改革开放以来,中国超导基础研究一直得到国家的持续支持,因而才有今天繁荣昌盛的局面。可以说如果没有改革开放带来的经济繁荣,没有中共中央、国务院和国家多层级管理部门持续给予基础科学研究的高度重视和优惠政策,中国超导研究不可能这么快地赶上国际先进水平。经过几代人的不懈努力,现在无论从我们的研究队伍的规模上,还是从研究内容和水平上看,都可以与国际上的先进水平相当。得益于国家近20年来的多项人才政策,我们在超导研究的人才队伍方面也得到极大的加强和壮大。在超导材料的知识积累和合成能力,在超导体多种物理性质的测量技术和设备水平,在对超导物理的理论研究能力和丰富程度,以及应用基础研究的方方面面,中国目前都与国际齐头并进,很多方面处于国际先进水平。正如铁基超导的首位发现者细野秀雄最近在一个重要场合所说:“中国科学家对超导科学和技术做出的贡献是杰出和卓越的。现在中国在此领域中处于领先状态,我们期待着中国在此领域中起到引领作用。”

当然,我们应该居安思危,客观冷静地分析,找出差距,补齐短板。我们应该提倡更多源头上的创新,打破多年以来在大的方向上跟跑和并跑的局面。另外,我们应该心无旁骛地努力工作,把握好现在的大好时机,做出实实在在的、具有重大原创性的工作。展望未来,我们坚信,中国超导基础研究在不远的将来就会实现从有限领先和并跑的状态到大面积领跑的状态。

### 参考文献(References)

- [1] 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(11): 3296-3297.
- [2] Zhu W J, Huang Y S, Dong C, et al. Synthesis and crystal structure of new rare-earth copper oxyselenides:  $\text{RCuSeO}$  ( $\text{R}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$  and  $\text{Y}$ ) [J]. *Materials Research Bulletin*, 1994, 29(2): 143-147.
- [3] Quebe P, Terbüchte L J, Jeitschko W. Quaternary rare earth transition metal arsenide oxides  $\text{RTAsO}$  ( $\text{T}=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}$ ) with  $\text{ZrCuSiAs}$  type structure[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 302(1): 70-74.
- [4] Chen X H, Wu T, Wu G, et al. Superconductivity at 43 K in  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [J]. *Nature*, 2008, 453(7196): 761-762.
- [5] Chen G F, Li Z, Wu D, et al. Superconductivity at 41 K and its competition with spin-density-wave instability in layered  $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100(24): 247002.
- [6] Ren Z A, Lu W, Yang J, 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]. *Chinese Physics Letters*, 2008, 25(6): 2215-2216.
- [7] Yang J, Shen X L, Lu W, et al. Superconductivity in some heavy rare-earth iron arsenide  $\text{REFeAsO}_{1-\delta}$  ( $\text{RE}=\text{Ho}, \text{Y}, \text{Dy}$  and  $\text{Tb}$ ) compounds[J]. *New Journal of Physics*, 2009, 11(2): 025005.
- [8] Wen H H, Mu G M, Fang L, et al. Superconductivity at 25 K in hole-doped  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{OFeAs}$ [J]. *Europhysics Letters*, 2008, 82(1): 17009.
- [9] Wang C, Li L, Chi S, et al. Thorium-doping-induced superconductivity up to 56 K in  $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ [J]. *Europhysics Letters*, 2008, 83(6): 67006.
- [10] Wang X F, Wu T, Wu G, et al. Anisotropy in the electrical resistivity and susceptibility of superconducting  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  single crystals[J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(11): 117005.
- [11] Jia Y, Cheng P, Fang L, et al. Critical fields and anisotropy of  $\text{NdFeAsO}_{0.82}\text{F}_{0.18}$  single crystals[J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(3): 032503.
- [12] Liu R H, Wu T, Wu G, et al. A large iron isotope effect in  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  and  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ [J]. *Nature*, 2009, 459(7243): 64-67.
- [13] Dong J, Zhang H J, Xu G, et al. Competing orders and spin-density-wave instability in  $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ [J]. *Europhysics Letters*, 2008, 83(2): 27006.
- [14] Cho A. New superconductors propel Chinese physicists to forefront[J]. *Science*, 2008, 320(5875): 432-433.
- [15] Guo J, Jin S, Wang G, et al. Superconductivity in the iron selenide  $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$  ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) [J]. *Physical Review B*, 2010, 82(18): 180520.
- [16] Fang M H, Wang H D, Dong C H, et al. Fe-based superconductivity with  $T_c=31$  K bordering an antiferromagnetic insulator in  $(\text{Tl}, \text{K})\text{Fe}_2\text{Se}_2$ [J]. *Europhysics Letters*, 2011, 94(2): 27009.
- [17] Zhu X, Han F, Mu G, et al. Transition of stoichiometric  $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$  to a superconducting state at 37.2 K[J]. *Physical Review B*, 2009, 79(22): 1377-1381.
- [18] Liu Y, Liu Y B, Chen Q, et al. A new ferromagnetic superconductor:  $\text{CsEuFe}_4\text{As}_4$ [J]. *Science Bulletin*, 2016, 61(15): 1213-1220.
- [19] Wang Z C, He C Y, Wu S Q, et al. Superconductivity in  $\text{KCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$  with separate double  $\text{Fe}_2\text{As}_2$  layers[J]. *Jour-*

- nal of the American Chemical Society, 2016, 138(25): 7856–7859.
- [20] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, et al. Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO<sub>3</sub>[J]. Chinese Physics Letters, 2012, 29(3): 037402.
- [21] Zhang W, Sun Y, Zhang J, et al. Direct observation of high-temperature superconductivity in one-unit-cell FeSe films[J]. Chinese Physics Letters, 2014, 31(1): 017401.
- [22] Lu X F, Wang N Z, Wu H, et al. Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in (Li<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>)OHFeSe [J]. Nature Materials, 2015, 14(3): 325–329.
- [23] Shi M Z, Wang N Z, Lei B, et al. Organic-ion-intercalated FeSe-based superconductors[J]. Physics Review Materials, 2018, 2(7): 074801.
- [24] Zhang Y, Yang L X, Xu M, et al. Nodeless superconducting gap in A<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (A=K,Cs) revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy[J]. Nature Materials, 2011,10(4): 273–277.
- [25] Ding H, Richard P, Nakayama K, et al. Observation of Fermi-surface-dependent nodeless superconducting gaps in Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>[J]. Europhysics Letters, 2008, 83 (4): 47001.
- [26] Zhao L, Liu H W, Zhang W T, et al. Multiple nodeless superconducting gaps in (Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> superconductor from angle-resolved photoemission spectroscopy[J]. Chinese Physics Letters, 2008, 25(12): 4402.
- [27] Hao N, Hu J. Topological phases in the single-layer FeSe[J]. Physical Review X, 2014, 4(3): 031053.
- [28] Zhu S, Kong L, Cao L, et al. Nearly quantized conductance plateau of vortex zero mode in an iron-based superconductor[J]. Science, 2020, 367(6474): 189–192.
- [29] Liu Q, Chen C, Zhang T, et al. Robust and clean majorana zero mode in the vortex core of high-temperature superconductor (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFeSe[J]. Physical Review X, 2018, 8(4), 041056.
- [30] Song Q, Yu T L, Lou X, et al. Evidence of cooperative effect on the enhanced superconducting transition temperature at the FeSe/SrTiO<sub>3</sub> interface[J]. Nature Communications, 2019, 10: 758.
- [31] Xu Y, Rong H, Wang Q, et al. Spectroscopic evidence of superconductivity pairing at 83 K in single-layer FeSe/SrTiO<sub>3</sub> films[J]. Nature Communications, 2021, 12: 2840.
- [32] Gao Z S, Wang L, Qi Y P, et al. Superconducting properties of granular SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> wires with T<sub>c</sub>=52 K prepared by the powder-in-tube method[J]. Superconductor Science and Technology, 2008, 21(11): 112001.
- [33] Zhang X, Oguro H, Yao C, et al. Superconducting properties of 100-m class Sr<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> tape and pancake Coils[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2017, 27(4): 7300705.
- [34] Wang D L, Zhang Z, Zhang X P, et al. First performance test of a 30 mm iron-based superconductor single pancake coil under a 24 T background field[J]. Superconductor Science and Technology, 2019, 32(4), 04LT01.

## Experimental investigation of iron based superconductors and perspective of the superconductivity study in China

WEN Haihu

Center for Superconducting Physics and Materials, Nanjing University, Nanjing 210093, China

**Abstract** Superconductivity is a novel phenomenon caused by the quantum condensation of large number of electrons in solid state materials, and it involves rich physics principles, including the quantum mechanics and with many potential applications. Superconductors enjoy properties of zero resistivity, perfect diamagnetism and macroscopic quantum phase coherence. Superconductivity can be applied in energy industry, communication, transport, medication, defense and large scale scientific equipment. The discovery of iron based superconductors is a typical example, where Chinese scientists have played essential roles. This can be said as a turning point of researches of superconductivity by Chinese scientists in the field of superconductivity. Since then the Chinese scientists have made many outstanding achievements in this field, furthermore, in many sub-directions of the field, they are gradually playing leading roles.

**Keywords** iron based superconductors, experimental investigation, perspect of researches of superconductivity in China ●



(责任编辑 徐丽娇)