铁基超导薄膜研究进展

樊帆^{1,2}, 张现平^{1,2}, 徐中堂¹, 马衍伟^{1,2*}

1. 中国科学院电工研究所应用超导重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: ywma@mail.iee.ac.cn

2020-09-22 收稿, 2020-11-03 修回, 2020-11-20 接受, 2020-12-03 网络版发表

国家自然科学基金(51861135311, U1832213, 51607174, 51721005)、中国科学院国际合作局对外合作重点项目(GJHZ1775, 182111KYSB20160014)、中国科学院前沿科学重点研究项目(QYZDJ-SSW-JSC026)、国家重点研发计划(2018YFA0704200)和中国科学院战略性先导科技专项(XDB25000000)资助

摘要 铁基超导体作为一类新的高温超导体, 由于其独特的性质以及与铜氧化物和传统超导体的显著区别而备受关注. 铁基超导体具有比铜氧化物超导体更小的各向异性、较高的超导临界转变温度和上临界场, 因此在超导薄膜的制备及应用方面具有很多优势. 除此以外, 铁基超导薄膜的其他特性, 如其外延薄膜具有比块体样品更高的超导临界转变温度, 可以形成常规固相反应条件下无法获得的亚稳相等, 也引起了研究者的兴趣. 本文重点论述了 $\text{LnFeAs}(\text{O}, \text{F})$ (Ln =镧系元素)、掺杂的 AEFe_2As_2 (AE =碱土金属)、 FeCh (Ch =硫族元素) 3个体系在薄膜方面取得的成果, 总结分析了铁基超导薄膜的生长、微观结构和性能之间的潜在联系, 分别从铁基超导薄膜的制备、晶格结构与超导临界转变温度的关系、薄膜缺陷生长与临界电流密度的联系, 以及辐照对薄膜性能的影响等方面介绍了铁基超导薄膜的研究进展.

关键词 铁基超导体, 晶体结构, 缺陷, 辐照, 临界转变温度, 临界电流密度

2008年, 日本东京工业大学Hosono研究组^[1]发现了超导临界转变温度 T_c 为26 K的 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 铁基超导体, 迅速引起了基础和应用研究领域的广泛关注. 随后, 人们发现元素替代可以显著提高这类新型超导材料的 T_c ^[2], 并在 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 中获得了目前最高 $T_c \sim 58.1$ K^[3], 它们均具有 ZrCuSiAs 型晶体结构, 称为1111体系. 迄今为止, 铁基超导体家族既有 ThCr_2Si_2 型结构的 AEFe_2As_2 (AE =碱土元素, 如Ba、Sr或Ca, 称为122体系); 也涵盖 CeFeSi 型结构的 AFeAs (A =碱金属, 如Na或Li, 称为111体系), 还包括反 PbO 型结构的 FeSe (11体系), 每一种化合物都是层状的四方晶格结构, 由共边的 $\text{FeAs}_4/\text{FeSe}_4$ 四面体层构成^[4].

虽然铁基超导体的 T_c 低于铜氧化物超导体, 但是它

具有铜氧化物超导体所不具备的优点: 非磁性杂质的掺杂和缺陷的引入对铁基超导体 T_c 的影响较小^[5]、其各向异性 γ 比铜氧化物超导体更小^[6]、临界晶界角更大^[7]、制备简单、成本低廉等, 这些特性均使铁基超导体在高场领域极具应用潜力.

近10年来, 国际上已经在铁基超导单晶、块材、带材和薄膜的生长与合成方面取得了许多进展, 其中薄膜的发展尤其值得关注. 超导薄膜对基础研究、强电应用和弱电应用均具有重要意义: 研制约瑟夫森结、超导量子干涉仪等超导器件以及铁基涂层导体都需要高质量的外延薄膜. 研究者已在各种单晶和金属基底上获得了高质量的11、122和1111体系薄膜. 本文主要从薄膜的沉积方法(包括脉冲激光沉积(pulsed la-

引用格式: 樊帆, 张现平, 徐中堂, 等. 铁基超导薄膜研究进展. 科学通报, 2021, 66: 2416–2429

Fan F, Zhang X P, Xu Z T, et al. Recent development of iron-based superconducting films (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 2416–2429, doi: [10.1360/TB-2020-1202](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1202)

ser deposition, PLD)和分子束外延(molecular beam epitaxy, MBE)、薄膜的晶体结构与 T_c 的联系、可以作为钉扎中心的缺陷引入方式及其对薄膜 J_c 的影响, 以及辐照对薄膜性能的影响等方面综述了铁基超导薄膜的研究进展。

1 铁基超导薄膜的制备

1.1 PLD法

1.1.1 11体系薄膜

(i) 无缓冲层的11体系薄膜. 11体系拥有铁基超导体中最简单的晶体结构, 仅由FeCh四面体构成, 且无毒, 非常适合基础和应用研究. $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 薄膜首先由Wu等人^[8]在 $\text{MgO}(001)$ 基底(基底温度 $T_{\text{substrate}}=250\sim 500^\circ\text{C}$)上制备出来. X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱显示薄膜均为 c 轴取向, 由于Te的离子半径比Se大, $(00l)$ 峰随Te含量的增加逐渐向低角度移动, 并且薄膜的电阻率随温度的变化趋势发生了从金属状态到半导体状态的转变, 与块体样品一致. 含有Te的薄膜在低温下都表现出锐利的超导转变, 其中低Te含量薄膜的 T_c 明显低于块体样品, 特别是FeSe薄膜在2 K附近只有轻微的电阻下降. 而当Te含量更高时, 薄膜的 T_c 就十分接近块体. 此外, Wu等人^[8]认为 T_c 会随着薄膜厚度的减小而显著降低, 尤其是含Te的11薄膜, 原因可能是在低温下四方基底会抑制较薄膜从四方相到正交相的结构转变^[9]. Si等人^[10]最先在 SrTiO_3 (STO)基底上获得高质量的 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜, 其 $T_c(\sim 17\text{ K})$ 比块体高15%. 图1(a)的XRD衍射图谱显示只有薄膜和基底的 $(00l)$ 峰, 说明薄膜面外结晶性良好. 图1(b), (c)显示了薄膜和基底 (112) 峰的 Φ -scan, 两者都有间隔 90° 的4个峰, 说明其具有四重对称性, 而且各自峰的峰位一致, 代表薄膜的面内结晶性高. 通过输运测量得到 $J_c(4.2\text{ K}, 0\text{ T})$ 为 $3.3\times 10^5\text{ A/cm}^2$, 并且在高达20 T的磁场下 J_c 还能超过 10^5 A/cm^2 , 而在35 T的磁场下 J_c 仍大于 10^4 A/cm^2 . Bellingeri等人^[11]和Yuan等人^[12]分别在不同的基底上制备了名义成分为 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 的薄膜, 并得出了相同的结论: 薄膜的 T_c 随着 a 轴晶格常数的减小而增加.

大多数11体系薄膜的PLD法制备采用的是KrF准分子激光器, 并且最优生长温度在 $230\sim 550^\circ\text{C}$ 之间. 与制备 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 氧化物薄膜不同, 用PLD法生长FeCh结构薄膜时, 靶材的名义成分不能准确转移到薄膜中. 实验证实, 即使靶材的名义成分为 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$, 而薄膜的

图1 (网络版彩色) $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜的XRD衍射图谱. (a) $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜的 θ - 2θ 扫描. $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜(b)和STO基底(c)的 (112) 峰的 Φ 扫描^[10]. Copyright © 2009, AIP Publishing

Figure 1 (Color online) XRD pattern of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ thin film deposited on STO substrate. (a) θ - 2θ of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ thin film. Φ scan of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ thin film (b) and the STO substrate (c)^[10]. Copyright © 2009, AIP Publishing

实际成分却是 $\text{FeSe}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ ^[12,13]. 该现象基本符合Wu等人^[8]的观点, 即PLD制备的薄膜具有比靶材更高的Se/Te比, 并且该成分被认为可以产生最高 T_c ^[13,14]. Seo等人^[13]通过计算FeSe、 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 和FeTe的形成能来解释这一现象: 三者中FeSe的形成能最低, 因此在薄膜生长的过程中更易形成FeSe, 最终造成薄膜的Se/Te比高于靶材.

Huang等人^[15,16]用PLD分别在Si和 SiO_2/Si 基底上沉积了 $\text{FeSe}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ 薄膜, 各自的 T_c^{onset} 为12和12.6 K. 两种基底上薄膜的 c 轴晶格常数与STO基底上的薄膜相当, 但是Si基底上薄膜的面内结晶度较差. 2019年, 该研究组首次在 400°C 的柔性云母基底上生长了不同厚度的四方相 $\text{FeSe}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ 薄膜, 其中90 nm样品的性能最好: $T_c^{\text{onset}} \sim 11\text{ K}$, $T_c^{\text{zero}} \sim 7\text{ K}$, 其上临界场估算为24 T.

PLD也常用于11体系涂层导体的制备. 虽然Fe(Se,Te)($a_{\text{Fe(Se,Te)}}=3.81\text{ \AA}$)和 MgO ($a_{\text{MgO}}=4.21\text{ \AA}$)之间存在较大的晶格失配, 依然有研究在IBAD-MgO(IBAD-MgO: 采用离子束辅助沉积法(ion-beam assisted deposition)在Hastelloy上制备的MgO双轴织构模板)上成功得到了外延Fe(Se,Te)薄膜^[17], 但是其 $T_c^{\text{zero}}(\sim 11\text{ K})$ 较低, J_c 约为 10^4 A/cm^2 (25 T, 4.2 K). Si等人^[18]在 $\text{CeO}_2/\text{RABiTS}$

(RABiTS: 轧制辅助双轴织构基底(rolling assisted biaxially textured substrate), 其表面是双轴织构的 CeO_2 层)上制备了 $T_c^{\text{onset}} > 20$ K的 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 薄膜, 尽管其面内织构度较差 $\Delta\phi = 6^\circ$, 但薄膜仍具有较大的临界电流密度: $J_c \sim 0.1$ MA/cm^2 (4.2 K, 30 T). Xu等人^[19]在IBAD- LaMnO_3 (LMO)上生长的 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 薄膜以立方织构的形式生长, 面外和面内半高宽分别为 $\Delta\omega = 3.4^\circ$ 和 $\Delta\phi = 7.8^\circ$, 虽然其面内结晶性较差, 但 J_c (9 T, 4.2 K)仍超过 0.35 MA/cm^2 , T_c (~ 16.8 K)略高于块体材料.

(ii) 11体系薄膜缓冲层的制备. 缓冲层即在薄膜和基底之间引入的插入层, 通常会对薄膜产生较大影响, 如改善薄膜结晶性和界面结构、引入缺陷、调节生长动力学等. 因此在铁基超导薄膜研究中, 也经常引入缓冲层以调控薄膜性能.

与Co掺杂的Ba122体系(Ba122:Co)类似, Fe缓冲层也可用于外延生长 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 薄膜^[20,21], 实验发现Fe缓冲层和 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 之间的界面清晰, 与Ba122/Fe双层结构类似^[22]. 该薄膜的结晶度很高($\Delta\omega_{(001)} = 0.73^\circ$, $\Delta\phi_{(101)} = 0.97^\circ$), T_c (~ 17.3 K)高于单晶(~ 13.6 K). Iida研究组^[23]使用Ba122:Co作为制备 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 薄膜的缓冲层, RHEED衍射条纹表明 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 和Ba122:Co都具有光滑的表面并实现了外延生长. 此外, Ba122缓冲层也可用于1111体系薄膜的制备, 例如 SmFeAsO ^[24].

Molatta等人^[25]发现, 高于 380°C 的沉积温度会在MgO基底上形成非超导但双轴织构的 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$, 为缓冲层的制备提供了一种新思路. 他们首先用PLD在 400°C 沉积了立方织构的非超导 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 层(200 Å), 然后在 $240^\circ\text{C} \leq T \leq 320^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行第二次沉积——外延生长 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 超导层(1200 ± 300 Å). 最终得到的薄膜 $T_c > 16$ K, 高于靶材 $T_c \sim 11$ K. Ichinose等人^[26]报道了类似的方法, 他们在覆有FeSe缓冲层的 CaF_2 基底上沉积了 $\text{FeSe}_{0.6}\text{Te}_{0.4}$ 薄膜. 此外, Sylva等人^[27]在Hastelloy上沉积了 200 nm的非超导 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 层来确保薄膜和基底之间更好的晶格匹配.

氟化物基底如 CaF_2 和 SrF_2 常用来制备高性能的11、122和1111超导外延薄膜. 受此启发, 人们在覆有 CaF_2 缓冲层的 LaAlO_3 (LAO)、 CaF_2 和 $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Al}, \text{Ta})\text{O}_3$ (LSAT)基底上成功地沉积了超导 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 外延薄膜^[12,26]. 虽然在 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})/\text{CaF}_2$ 界面处观察到许多三角形的 CaF_2 颗粒, 但 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 的表面非常光滑. 德国IFW研究所^[12]在 CaF_2 /LSAT上生长了 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 薄膜, 并通过能量色散X射线光谱仪(EDX)确定了薄膜的最终成分

为 $\text{FeSe}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$, 证实了薄 CaF_2 缓冲层也能改善 $\text{FeSe}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ 的 T_c 和结晶度.

CeO_2 的晶格常数(~ 3.82 Å)与 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ (~ 3.801 Å)相当, $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 层与 CeO_2 缓冲层相干生长(图2)^[28]. 此外, 没有在薄膜中观察到破坏电子对的间隙铁, 也是该薄膜 T_c^{zero} 高达 18 K的原因. 使用 CeO_2 缓冲层也为 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 涂层导体的制备拓展了新途径, 例如在 CeO_2 /YSZ (yttria-stabilized ZrO_2 , Y_2O_3 稳定 ZrO_2)基底上沉积 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 薄膜^[18]. Sylva等人^[27]还研究了NiW5%合金上不同厚度 CeO_2 缓冲层对 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 薄膜性能的影响, 较厚的缓冲层(350 nm)可以防止Ni扩散到 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 相中, 从而获得更高的 $T_c \sim 18$ K和 $J_c \sim 7.9 \times 10^4$ A/cm^2 .

1.1.2 122体系

PLD法主要用于制备122体系的两个成员: Sr122化合物($\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$)和Ba122化合物(掺杂K、Co、Ni和P). 普遍使用两种激光源: 二次谐波Nd:YAG激光器($\lambda = 532$ nm)和KrF准分子激光器($\lambda = 248$ nm).

Hiramatsu等人^[29,30]首次用Nd:YAG激光器在LSAT上沉积了 350 nm的 $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 薄膜, T_c 约 20 K, 但 J_c

图2 (网络版彩色) CeO_2 缓冲层上 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 薄膜的扫描透射电子显微镜的高角环形暗场像(STEM-HAADF)图像. 比例尺, 20 Å. 插图: CeO_2 与 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 界面的高分辨率图像. 比例尺, 10 Å^[28]

Figure 2 (Color online) STEM-HAADF images of the representative $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ film on the CeO_2 buffer layer. Scale bar, 20 Å. Inset: High-resolution image at the interface between CeO_2 and $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$. Scale bar, 10 Å^[28]

较低^[31]。后来他们还发现水蒸气可以诱导母体化合物 SrFe_2As_2 的超导电性^[32]。Eun研究组^[33]利用KrF准分子激光在LAO基底上实现了 $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 薄膜(700~800 nm)的原位生长; Hiramatsu等人^[34]也沉积了非平衡相的 $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 薄膜,它是一种间接电子掺杂的超导体。 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 块体单晶的 $T_c \sim 40$ K相对较高,但是用PLD法制备相应的薄膜比较困难,因为沉积过程中K极易挥发。截至目前,只有MBE能够原位生长超导 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 和 $(\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 薄膜。关于PLD沉积 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 薄膜, Lee等人^[35]设计了一种两步法制备方案,首先高频(48 Hz)沉积 $\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_2\text{As}_{2.6}$ 非晶前驱体薄膜,然后将K块与前驱体薄膜一起封装在石英管中,在高真空条件下加热至700°C,保持6 h后,以200°C/h的速率冷却至室温。最终得到的薄膜是具有很强 c 轴织构的多晶,但薄膜的 $T_c (\sim 40$ K)仍然较高。

PLD的两种激光源都可以用来制备 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 薄膜,它比 $\text{Sr}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 稳定,因为Ba的离子尺寸较大,间隙位置较小,大大降低了 H_2O 的扩散率;而且Ba空位的形成能大于Sr,其扩散率也较低^[36]。目前,已在STO、LAO、MgO和LSAT等氧化物基底^[37~41]和 BaF_2 、 CaF_2 等氟化物基底^[42]上制备出高质量的 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 薄膜。另一方面,威斯康星大学麦迪逊分校和德累斯顿大学的研究者分别设计了使用STO、 BaTiO_3 (BTO)^[43]和Fe^[22]等缓冲层的薄膜制备方案。缓冲层的运用增加了可供使用的基底种类,但是需要考虑其中可能出现的界面反应^[44]和分流效应^[45]。此外,沉积温度^[46]和沉积速率^[47]对 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 的外延生长有显著影响。Xu等人^[48]在IBAD/LMO模板上沉积了 SrTiO_3 缓冲层,制备的 $\text{Ba}122:\text{Co}$ 超导层具有几乎各向同性的 J_c : 9 T和4.2 K条件下, $H_{\parallel ab}$ 和 $H_{\parallel c}$ 的 J_c 分别为0.96和0.86 MA/cm²。

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ 超导薄膜也可由KrF准分子激光在 $\text{CaF}_2(00l)$ 、STO/LSAT和MgO基底上沉积^[49~52],它的 T_c 略低于 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$,磁化 $J_c(4.2$ K, 0 T) ~ 2.8 MA/cm²,与 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 相当。当Ni含量低至 $x=0.05$ 时, CaF_2 上的薄膜 T_c 由于外延应变效应可达21.3 K^[53]。Iida研究组^[23]使用KrF准分子激光器在镀有Fe缓冲层的MgO上沉积了 c 轴取向的 CaFe_2As_2 薄膜,类似于 $\text{Ba}122/\text{Fe}$ 双层膜,但是薄膜中未检测到超导电性的迹象。

1.1.3 1111体系

关于1111化合物的PLD研究非常有限,主要是因为其在制备过程中容易形成非常稳定的LnOF相,阻碍了薄膜的外延生长并影响最终的化学计量比。Backen等

人^[54]采用两步法制备的1111多晶薄膜显示出超导的迹象。他们进一步调整工艺,最终获得了 $\text{LaFeAs}(\text{O},\text{F})$ 外延超导薄膜^[55,56]及 $(\text{Sm},\text{La})\text{FeAs}(\text{O},\text{F})$ 薄膜^[57]。Haindl等人^[24]证明了1111超导薄膜可以通过一步原位法制备,其中 CaF_2 基底可对 SmFeAsO 薄膜进行F掺杂,薄膜 T_c 高达35 K,转变宽度约10 K。他们还尝试在MgO基底上沉积 $\text{SmFeAsO}_{1-\delta}$ 薄膜,但是得到的薄膜是非超导的^[58]。

1.2 MBE法

MBE法被广泛应用于III/V族半导体器件的制备,它是最适合沉积含K、F等易挥发元素薄膜的方法。与PLD等溅射方法不同,MBE法的分子或原子能量相对较低,可以避免薄膜和基底之间可能存在的相互扩散。

截至目前,通过MBE在 SrTiO_3 上生长的FeSe单层膜拥有铁基超导体中最高的 $T_c \sim 111$ K^[59],为探索这类新材料的物理机制开辟了新的途径。首个FeSe单层膜($T_c \sim 37$ K)是沉积在Nb: $\text{SrTiO}_3(001)$ 上的^[60]。沉积前将基底置于超高真空和Se通量环境中,并在950°C热处理30 min;然后,来自束源炉的Fe和Se通量被发射到450°C的基底上,其中Se通量几乎是Fe通量的10倍。沉积的薄膜在550°C退火数小时,退火过程对调整薄膜电子能带结构及超导特性至关重要。

122体系中,MBE主要用于含有K、Ca等挥发性元素薄膜的制备。已有不少研究通过MBE原位法在 Al_2O_3 、LAO、MgO和STO上制备了 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 和 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 薄膜。这些研究表明 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 在 $x=0.3$ 时的 T_c 最大(~ 38.3 K), $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 在 $x=0.4$ 时的 T_c 最大(~ 33.4 K)。Hatano等人^[61]通过MBE在各种基底上生长 CaFe_2As_2 母体化合物,其中 CaF_2 、LAO和MgO上的薄膜由于局部应变而显示出初步超导电性。使用MBE制备的 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 薄膜 T_c 约30 K,并在4.2 K显示出非常高的自场 $J_c \sim 10$ MA/cm²^[62],在24°晶界处的 $J_c > 1$ MA/cm²,远远超过 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 。

实现有效的F掺杂是MBE法成功制备1111体系薄膜的关键,一般采用含F覆盖层或氟化物基底作为F扩散源。第一个NdFeAsO外延薄膜是在GaAs缓冲层上沉积的,其中GaAs(00l)基底和NdFeAsO的晶格匹配度非常高。获得的NdFeAs(O,F)^[63,64]和LaFeAs(O,F)^[65]外延薄膜的 T_c 分别为48和4.5 K。为了将F掺杂到生长的薄膜中,他们在NdFeAsO母体层上沉积了NbOF覆盖层。Ueda等人^[66]使用类似的方法在 CaF_2 、 SrF_2 和 BaF_2 等氟化物基底上生长了 $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$ 薄膜。Sugawara等人^[67]

采用一步法在LAO和CaF₂上制备了SmFeAs(O,F)超导薄膜, 无需覆盖层, 该实验的关键是使用FeF₂作为F源. 这些薄膜具有50 K以上的高转变温度, 并且 J_c 与使用SmOF覆盖层制备的SmFeAs(O,F)薄膜相似. Chihara等人^[68]也采用一步法成功地制备了 $T_c \sim 50$ K、 J_c (4 K, 9 T) 超过1 MA/cm²的NdFeAs(O,F)薄膜.

2 铁基超导薄膜的晶格结构与 T_c 的关系

铁基超导体的 T_c 在几K到56 K的范围内变化, 表现出强烈的材料依赖性. 例如, LnFeAs(O,F)的 T_c 强烈依赖于Ln元素的种类: 从La到Sm, T_c 增加; 从Gd到Dy, T_c 下降; 其中SmFeAs(O,F)的 T_c 最大(56 K). 研究认为这种 T_c 对材料的依赖性可能源于局部结构的差异, 即As-Fe-As的键角 α 和氮族元素相对于Fe平面的高度 h_{anion} , 两者被认为是能够显著影响 T_c 的结构参数. 例如, NdFeAsO的键角 α 接近109.47°, 其FeAs₄四面体比较规则, 经过对比发现 T_c 在 $\alpha=109.47^\circ$ 处可达到最大值. Bellingeri等人^[11]研究了FeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜晶格结构与 T_c 的关系, 如图3所示. 通过薄膜的 a 和 c 轴晶格常数, 以及FeSe_{0.5}Te_{0.5}晶胞中Se(Te)原子与Fe平面的垂直距离 z , 他们计算出Fe-(Se,Te)键角的长度 d 和角度 α , 认为 d 和 α 是控制铁基超导体超导性能的关键参数, 因为它们决定了Fe自旋有序的交流相互作用. 当键角接近109.47°、键长接近2.40 Å时呈现为正四面体结构, T_c 预计会达到最大值, 此时键角和键长都接近各自理想值, 因此外延FeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜的 T_c 仍有改善的可能性.

Margadonna等人^[69]认为, 在外加压力下, T_c 和键角之间的相关性不适用于FeSe多晶样品. 该化合物的FeSe₄四面体中Se-Fe-Se的键角 α 约104°, 与规则FeAs₄正四面体中As-Fe-As的键角 $\alpha \sim 109.47^\circ$ 相比, 偏离了约5.5°. 在16 K时, 随着压力的增加, FeSe₄单元中的Fe-Se和Se-Se原子间距被压缩的幅度也各不相同, 最终导致FeSe的 T_c 明显提高: 压力为9 GPa时, Se-Se层间距离收缩9.1%, 层内Fe-Se和Se-Se间距分别收缩2.9%和3.8%. 同时, 层内畸变使Se-Fe-Se的键角略有减小: 从0 GPa时的104.5°下降到4 GPa时的104.0°. 不难看出, 在承受压力的FeSe超导体中, T_c 随 α 的减小而升高, 这与上述FeAs体系中 T_c 与键角相互关联的经验不符. 因此, Mizuguchi等人^[70]、Okabe等人^[71]提出了关于FeSe化合物中 T_c 与Se高度相互关系的新见解: 最初, 施加压力会提高 T_c 并降低Se的高度, 但是当压力增加到5~8 GPa时, T_c 降低, Se高度增加, 即 T_c 与Se高度是反相关的. 但是, 这

图3 (网络版彩色)Fe(Se,Te)薄膜的 T_c 与晶格结构的关系. (a) LAO、STO和YSZ基底Fe(Se,Te)薄膜的 T_c 随晶格常数 a 的变化关系. (b), (c) T_c 与Fe-(Se,Te)键长和(Se,Te)-Fe-(Se,Te)键角的函数. 星形代表相应的块体值^[11]. Copyright © 2010, AIP Publishing

Figure 3 (Color online) The relationship between T_c and lattice structure of Fe(Se,Te) films. (a) T_c of Fe(Se,Te) films on LAO, STO and YSZ as function of the in-plane lattice constant a . (b), (c) T_c of films on LAO as a function of the Fe-(Se,Te) bond length and (Se,Te)-Fe-(Se,Te) bond angle. The stars represent the corresponding bulk values^[11]. Copyright © 2010, AIP Publishing

种观点与环境压力下在一些氮族元素化合物中观察到的总体趋势不一致^[70]: 它们的 T_c 随阴离子高度 h_{anion} 的增加而升高, 并在1.38 Å处达到最大值(~ 56 K), 对应于SmFeAs(O,F). 随后, 当 h_{anion} 超过最佳值 ~ 1.38 Å时, T_c 会随 h_{anion} 的增加而降低.

铁基超导体含有FeAs(Se)单元, 由Fe-As(Se)四面体构成^[72]. 这个四面体构型对铁基超导体至关重要, 更易于在FeSe中对其进行研究. FeSe具有四方晶体结构, 晶格参数为 a 和 c . 4个Se原子位于铁平面的上方和下方, 相对Fe平面的高度为 $h=zc$, 形成一个四面体, 其特征是Fe-Se键长为 $(a^2/4+z^2c^2)^{1/2}$, Se-Fe-Se键角为 $\alpha=2\tan^{-1}(a/2zc)$, 沿 c 轴方向的Se-Se层间距离为 $c_{\text{Se-Se}}=c(1-2z)$, Se-Se距离 $d_{\text{Se-Se}}=[a^2/2+c^2_{\text{Se-Se}}]^{1/2}$. Huang等人^[72]对MgO基底上的FeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜进行了与Bellingeri等人^[11]相似的分析, 发现四面体中的Se/Te高度 h 与薄膜的 T_c 直接相关. 他们在 $T_{\text{substate}} \sim 180 \sim 500^\circ\text{C}$ 的不同基底上制备了一系列厚度约400 nm的FeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜. 通过对薄膜的X射线衍射峰(003)和(001)的峰强进行积分, 得到了所有样品的 $h_{\text{Se/Te}}$, 并与最高 T_c 薄膜的 $h_{\text{Se/Te}}$ 对比, 以获得所有样品中四面体Se/Te高度的相对变化 $\Delta h_{\text{Se/Te}}$. 研究结果表明, a 和硫族元素(Se/Te)高度 h 均随 c 的增加而减小, 表明Fe-Se/Te-Fe键角 α 基本保持不变; 然而, 超导电性却变化很大, 说明键角 α 对 T_c 没有显著影响. 除 h 外, 两个重要的结构特征是 $c_{\text{Se-Se}}$ 和 $d_{\text{Se-Se}}$. 结果表明, 随着 c 、 z 的

增加, $h_{\text{Se-Te}}$ 单调递减, 因此 $c_{\text{Se-Se}}$ 和 $d_{\text{Se-Se}}$ 均单调增加. 当 c 轴膨胀时, 四面体会承受一个压缩变形, 使 $\text{FeSe}(\text{Te})$ 面变得“更薄”, 并与相邻面进一步分离. 伴随结构变化的是超导电性的演化, 当 $\Delta h_{\text{Se/Te}}$ 减少时, T_c 首先出现在 $\Delta h_{\text{Se/Te}} \sim 0.05 \text{ \AA}$ 处; 当 $\Delta h_{\text{Se/Te}}$ 进一步降低时, T_c 增加并在 $\Delta h_{\text{Se/Te}} \sim 0 \text{ \AA}$ 时达到最大. 硫族元素相对高度对磁基态稳定性有强烈的影响: $\text{Te}(\text{Se})$ 相对高度越低, $\text{Te } 5p(\text{Se } 4p)$ 和 $\text{Fe } 3d$ 轨道的重叠度越大, Fe 磁矩之间的交换相互作用越强. 这些结果表明, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜的 T_c 与硫族元素的高度有关.

3 薄膜的缺陷结构与 J_c 的关系

3.1 干净的微观结构及有自然生长缺陷的薄膜 J_c

3.1.1 11 体系

由于 T_c 相对较高, $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 的沉积条件也比较稳定, 因此大部分提升 J_c 的研究都是针对名义成分为 $\text{Fe:Se:Te}=1:0.5:0.5$ 的薄膜进行的. Eisterer 等人^[73] 在 LAO 基底上分别制备了两种厚度的薄膜, 其中 150 nm 样品的磁化 $J_c(4.5 \text{ K}, 0 \text{ T})$ 最高 ($\sim 8.4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$), 所有样品的 J_c 各向异性均较低 $\gamma = J_c^{H//ab}/J_c^{H//c}$ (1.2~1.35). 磁场 $H//ab$ 时, 150 和 200 nm 薄膜的 J_c 均出现 ab 面峰, 这是由平行于 ab 面的关联钉扎中心导致的; $H//c$ 时, 150 nm 薄膜的 J_c 出

现 c 轴方向的峰, 是由 c 轴关联钉扎中心引起的, 而 200 nm 薄膜没有出现类似峰值. 2011 年, Iida 等人^[21] 采取了一种不同的方法来提高“11”薄膜的结晶质量. 他们引入了 Fe 缓冲层, 用来防止生长过程中基底的氧扩散到薄膜中, 从而有助于在 MgO 上沉积界面干净且结构较好的“11”薄膜 ($T_c \sim 16.9 \text{ K}$, $t=95 \text{ nm}$), 其自场 J_c 为 0.5 MA/cm^2 , 因为缺少 c 轴方向的有效钉扎中心, J_c 随平行于 c 轴的磁场变化明显 ($J_c(9 \text{ T}, 4.2 \text{ K}) = 3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$). 另一方面, 由于本征钉扎, J_c 随平行于 ab 面的磁场变化缓慢. 2013 年, 他们详细研究了 75 nm 厚 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜的钉扎特性 ($J_c(0 \text{ T}, 4 \text{ K}) > 1 \text{ MA/cm}^2$)^[20]. 通过分析 J_c 和 n 与磁场取向的关系, n 为 J_c 附近 $E(J) \sim J^n$ 的指数, 研究表明低温下 $H//ab$ 附近, n 随 J_c 的增加而减小. 该现象符合“11”体系层状结构导致的本征钉扎作用, 它发生在相干长度小于超导层间距 ($2\xi_c < d$) 的情况下, 本征钉扎的出现也证明了这些薄膜具有干净的微观结构.

2012 年, Bellingeri 等人^[74] 在 STO 基底上沉积的 $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 薄膜 ($t=100 \text{ nm}$) 显示出不同的性能和独特的微观结构. 虽然其自场 $J_c(3 \times 10^5 \text{ A/cm}^2, 4 \text{ K})$ 较低, 但整个磁场测量范围 ($J_c(9 \text{ T}, 4 \text{ K}) \sim 70 \sim 110 \text{ kA/cm}^2$) 内, 强 c 轴关联钉扎增强了 $J_c(H//c)$, 使其明显高于 $J_c(H//ab)$. 这种改变的根源是薄膜生长过程中形成了高密度的纳米棒, 直径为 2 nm, 与相干长度相近, 匹配场接近 20 T (图 4).

图 4 (网络版彩色) $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ 薄膜的表面形貌和临界电流特性. (a) 随机分布的高密度纳米棒, 源于与 SrTiO_3 衬底的晶格失配. 这些缺陷的直径为 2 nm, 与相干长度非常匹配. (b) 不同温度和场下归一化 J_c 的角依赖性^[73]. Copyright © 2012, AIP Publishing
Figure 4 (Color online) Surface morphology and critical current characteristics of $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ thin film. (a) STM image of the $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ film fabricated on $\text{SrTiO}_3(001)$. (b) Angular dependence of the normalized J_c at various temperatures and fields^[73]. Copyright © 2012, AIP Publishing

CaF₂上制备FeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜的工艺得到了进一步的改进, Mele等人^[75]获得了 $J_c(4.2\text{ K})\sim 0.41\sim 0.23\text{ MA/cm}^2$ (0~9 T) ($T_{c0}\sim 16.2\text{ K}$, $t=189\text{ nm}$)的薄膜, 同时可清楚检测到 J_c 的 c 轴峰, 但未确定其对应的微观结构来源. 而Braccini等人^[76]在CaF₂上生长的薄膜未检测到 J_c 的 c 轴峰 ($T_{c0}=19\text{ K}$, $t=180\text{ nm}$), 但其磁场中的 J_c (4 K, 9 T) $\sim 5\times 10^5\text{ A/cm}^2$ 有所提高^[77], 薄膜内含5~20 nm的无序缺陷, 导致了各向同性钉扎. Yuan等人^[78]在研究不同基底(CaF₂、LAO和MgO; $t\sim 140\sim 250\text{ nm}$)对FeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜性能的影响时发现, CaF₂上的薄膜存在类似的晶格扰动, LAO上的薄膜内含分散的小晶粒, MgO上的薄膜中含有与 c 轴平行的缺陷(以晶格畸变或旋转的形式存在), 因此只有MgO基底在薄膜中产生了 c 轴关联钉扎. Yuan等人^[79]使用CaF₂基底获得了 J_c (s.f., 4.2 K)=1.36 MA/cm²和 J_c (9 T, 4.2 K)=0.89~0.97 MA/cm²的FeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜(s.f.为self field的缩写, 代表自场或零场), 其 $T_{c0}=19\text{ K}$, 厚度为200 nm. 之后, 类似的薄膜达到了 $J_c\sim 2\sim 0.9\text{ MA/cm}^2$ (4.2 K, 0~9 T), 各向异性较低(15 K时为1.28)^[80], 钉扎类型为点缺陷钉扎, 没有观察到 c 轴峰.

3.1.2 122体系

首个Co掺杂122薄膜是在LAO基底上生长的Sr(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂, 其 $T_{c0}=16.4\text{ K}$, $t=700\sim 800\text{ nm}$, 输运 J_c (5 K)较低 $\sim 16\text{ kA/cm}^2$, 有 c 轴钉扎的迹象^[33]; 而LSAT上Sr(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂薄膜的 J_c 更低, 为13 kA/cm² (0 T, 4.2 K), 其 $T_{c0}<16.2\text{ K}$, $t=450\text{ nm}$ ^[31], 但是其磁化 J_c (0 T, 4.5 K)=0.4 MA/cm²更高. 我们认为, 磁化和输运 J_c 之间的区别以及 J_c 的强磁场依赖性都可能都是由颗粒度/弱连接问题或软磁夹杂物的钉扎造成的.

Yuan等人^[81]使用KrF激光器在CaF₂基底制备了名义成分为BaFe_{1.84}Co_{0.16}As₂的薄膜, 输运 J_c (s.f., 4.2 K)=3.5 MA/cm², 9 T的 J_c 超过2.6 MA/cm², 说明磁场的变化对薄膜性能的影响较小. J_c 在 $H//ab$ 处有一个尖锐的峰值, 并且当磁场升至7 T时, 会在 $H//c$ 处出现一个宽的 c 轴峰. 通过Dew-Hughes分析推断面缺陷和点缺陷分别在 $H//ab$ 和 $H//c$ 时发挥钉扎中心的作用, 即除Ba122:Co薄膜中电子质量的各向异性外, 这两种钉扎中心分别促成了 J_c 的 ab 面峰和 c 轴峰. 该样品TEM微观结构表明其层错密度大, c 轴方向缺陷密度低. 两个层错之间的距离从5~10 nm不等, 层错厚度约2~4 nm, 是Ba122:Co相干长度的2倍(图5). Iida等人^[82]发现在STO基底上沉积Fe缓冲层可以获得外延生长的Co掺杂BaFe₂As₂薄膜. 但Ba122:Co的晶体质量和超导性能与Fe缓冲层厚度息

图5 (网络版彩色)CaF₂基底上厚度为150 nm的Ba122:Co薄膜的横截面TEM图像^[81]

Figure 5 (Color online) The cross-sectional TEM images of Ba122:Co thin films with thickness of 150 nm on CaF₂ substrates^[81]

息相关, 例如 $d_{Fe}=4\text{ nm}$ 的双层膜中含有大量的晶界, 导致其 J_c 较低(61 kA/cm²). 而当 $d_{Fe}=15\text{ nm}$ 时, Fe/Ba122双层膜则具有良好的双轴织构, 其在12 K处的自场 J_c 高达0.45 MA/cm², 比直接生长在LSAT上的薄膜增加了40倍. 该样品的TEM图像显示, 整个薄膜中晶粒取向一致, Ba122:Co层的微观结构是干净的, 虽然每隔100 μm 会发现几个线缺陷, 但是如此低的密度不会对 J_c 在磁场中的行为产生任何影响, $J_c(H//c)$ 始终小于 $J_c(H//ab)$, 并可以用与LSAT薄膜相似的 γ_{J_c} (6~16 K时, $\sim 1.4\sim 2.1$)对 J_c 的磁场依赖性进行拟合. 不同的是, LSAT上的Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂薄膜($t=350\text{ nm}$, $J_c(1\sim 9\text{ T}, 4.2\text{ K})\sim 20\sim 3\text{ kA/cm}^2$)中存在着大量的随机缺陷和一些 ab 面的关联钉扎中心^[40]. 随后, 他们进一步研究了Fe/MgO上Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂超导层的厚度 d 与薄膜结构及输运性质的相互关系. 由于应力弛豫, 薄膜的 T_{c0} 和结晶质量随着 d 的增加而提高. 对 $d\geq 90\text{ nm}$ 的薄膜, 其中存在的110取向晶粒会导致 J_c 曲线在 $H//c$ 处向上移动, 尤其是 $d=150\sim 225\text{ nm}$ 时, 会有一个更明显的 c 轴峰, 归因于110取向晶粒产生的晶界钉扎, 但是该缺陷会轻微抑制 $J_c^{H//ab}$ ^[83]. Hänisch等人^[84]对Fe/MgO上Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂薄膜($T_{c0}\sim 23.1\text{ K}$, $t=170\text{ nm}$)在高磁场中的 J_c 行为进行了研究. 该薄膜内含高密度的 ab 面缺陷(层错或共生结构), 并且在这些面缺陷之间形成了一个平行于 c 轴、

密集的小角度晶界网络. 这两种类型的缺陷都可以作为薄膜的强钉扎中心: 在较高温度(8~16 K)和1 T的低场中, $J_c(\theta)$ 除常见的 ab 峰还存在清晰的 c 轴峰, 而在>20 T的高场中只有一个尖锐的 ab 峰. 这表明两种钉扎中心能够作用的磁场范围是不同的.

P掺杂Ba122体系(Ba122:P)的 T_c 不仅高于Ba122:Co, 并且在磁场中的 J_c 性能也优于Ba122:Co. Sato等人^[85]研究了PLD(Nd:YAG)生长条件对薄膜性能的影响, 在MgO单晶基底上制备了150~200 nm的Ba122:P薄膜, 生长速率从2.2变化到3.9 Å/s. 自场 J_c (12 K)随着生长速率的降低从2.7提高至5.15 MA/cm², 关联钉扎产生的 c 轴峰值在3 T时超过 ab 峰. 4 K时, 自场 J_c 达到7 MA/cm², 9 T下的 J_c 为1.1~0.8 MA/cm². 而 $J_c(H//c)$ 在1 T左右变得比 $J_c(H//ab)$ 大, 表明钉扎有效性随温度的变化而变化. 尽管不同生长速率下的缺陷密度看起来相似, 但它们的微观结构却不同: 2.2 Å/s薄膜中的缺陷是短位错, 方向平行于 c 轴; 而3.9 Å/s薄膜中形成了密度较低的长缺陷, 并且与薄膜法线方向有较大夹角.

3.1.3 1111体系

前面我们讨论了用两步法生长高 T_c 外延SmFeAs(O, F)薄膜, 为探索其输运性质奠定了基础. Iida等人^[86]分析薄膜的钉扎力(F_p)时发现, $H//ab$ 处的本征钉扎在低温开始活跃. 通过修正的Dew-Hughes模型研究钉扎力密度 $f_p^{H//c}$ 与约化场 h 的关系($h=H/H_{\max}$, $H_{\max}$ 是 f_p 最大值对应的场)时发现, 低场区域的 f_p 介于点钉扎($p=1$, $q=2$)和面钉扎($p=0.5$, $q=2$)之间, 而高场下点钉扎占据主导位置. 假设不存在弱连接, 薄膜的 E - J 曲线由关系式 $E \sim J^n$ 描述, 指数 n 包含钉扎势的信息. J_c 和 n 分别在 $H//ab$ 和 $H//c$ 处有一个锐利的最大值和宽的最小值, $J_c(\theta)$ 和 $n(\theta)$ 具有相同的趋势. 然而, 在30 K的 $H//ab$ 附近, 该趋势被破坏. 这与Tarantini等人^[87]在2016年报道的涡旋捕获有关, 涡旋形成了一个阶梯结构, 部分涡旋被锁定在由涡旋扭结连接的 ab 平面内^[88]. 因此, 本征钉扎(沿 c 轴的超导序参量调制)在30~40 K开始活跃, 与SmFeAs(O, F)单晶中Abrikosov-Josephson涡旋的转变温度相匹配^[86, 89].

3.2 掺杂和多层膜引入生长缺陷

3.2.1 11体系

Zhang等人^[90]证明了在氧气气氛中退火FeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜对提高 J_c 是非常有效的. 将样品在90°C下保持1~2 h, 可以使自场 J_c 翻倍, 从1.24增至2.54 MA/cm²(5 K), 而

1.5 T以上的磁场内性能提高了约300%. 定性地说, 空气中和室温下也能获得类似的 J_c 增强, 这可能与通过氧退火提高 J_c 具有相同的机制, 并且FeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜与氧的反应是不可逆的. 虽然效率较低, 但在真空中退火1~2 h后, 薄膜的自场 J_c 可提高38%, 而在磁场中提高180%. J_c 增强的原因可能是对薄膜中过量Fe的氧化或退火过程中发生了相变. 然而, 对这两种解释中的任何一种, 都没有确凿的证据支撑.

2018年, Seo等人^[91]使用顺序脉冲激光沉积法(S-PLD)在FeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜中形成极小的纳米级缺陷, 进而在薄膜中产生纳米级应变. S-PLD是一种在制备外延薄膜的同时人工插入所需材料的方法. 他们精确控制CeO₂的注入含量, 尽量减少材料的残留污染, 从而形成纳米级缺陷. 选择CeO₂作为注入材料, 因为它不仅具有良好的化学稳定性, 而且其面内晶格常数与FeSe_{0.5}Te_{0.5}匹配. CeO₂的注入量是极小的, 仅够在薄膜中形成纳米级缺陷, 但不足以形成CeO₂层或团簇. 制备的“11”薄膜获得了更大的自场 J_c (s.f., 6 K)~3.5 MA/cm²(通过磁化测量), 并且与纯净FeSe_{0.5}Te_{0.5}样品相比, 该薄膜的 J_c 对磁场角度的依赖性 $J_c(\theta)$ 在 $H//c$ 处出现一个明显的峰值, 对应于 c 轴关联钉扎中心的作用.

Chen等人^[92]通过在SrTiO₃上覆盖CeO₂插入层来提高其上Fe(Se, Te)薄膜在磁场中的 J_c . 这种提高归因于插入层引入的界面缺陷. 2020年, Vannozzi等人^[93]在YSZ单晶基底上制备了Fe(Se, Te)/非超导种子层Fe(Se, Te)/CZO(掺杂Zr的CeO₂)多层膜, Fe(Se, Te)超导层的 T_c^{onset} =17.2 K, T_c^{zero} =16.7 K, 4.2 K的自场 J_c 为1.27 MA/cm², 与CaF₂单晶基底上Fe(Se, Te)薄膜的超导性能相当, 分析其钉扎力曲线得到 $p=0.87$, $q=2.4$, 对应于点钉扎.

3.2.2 122体系

Tarantini等人^[94]在STO/LSAT基底上外延生长了Ba(Fe, Co)₂As₂薄膜, 其中STO厚度为100 u.c.(unit cells, 晶胞)的样品具有最高的 T_c ~20.5 K和自场 J_c (12 K)~0.1 MA/cm². $J_c(\theta)$ 在所有磁场下都呈现出强且宽的 c 轴峰, 因为薄膜中存在平均距离为16~17 nm的纳米柱. 此外, 改变STO厚度可以调节薄膜内部的柱状缺陷密度. 由基底诱导薄膜中第二相形成的类似现象也出现在BTO/LSAT上的Ba(Fe, Co)₂As₂薄膜中, 它含有大量垂直排列的Ba-Fe-O相, 即BaFeO₂缺陷, 使 J_c 对磁场角度的依赖性明显变弱^[43].

超晶格结构和多层膜方法也能促进薄膜超导性能的提高. Lee等人^[95]研究了STO和未掺杂Ba122插入层

对Ba122:Co薄膜结构和超导性能的影响. 其中未掺杂Ba122层在横向不连续地生长, 与Ba122:Co形成的超晶格中含有垂直缺陷, 推测为BaFeO₂, 是沿 c 轴方向的有效钉扎中心. c 轴和 ab 平面的钉扎中心共同改善了 J_c 在磁场中的性能. Tarantini^[96]报道了在CaF₂(001)基底上制备未掺杂Ba122/添加BaO的Ba122/Ba122:Co多层膜, 压缩应变提高了这些薄膜的超导临界转变温度. 通过短的 c 轴纳米棒、圆形纳米颗粒和沿 ab 面排列的沉淀物等缺陷的共同作用(图6), 在4.2 K和22.5 T下, $H//ab$ 和 $H//c$ 的钉扎力密度分别高达84和70 GN/m³, 比单层薄膜高出60%以上.

4 辐照对薄膜性能的影响

离子辐照技术可以用于改善高温超导材料的微观结构, 通过选择辐照离子的种类和剂量来获得期望的缺陷类型, 例如快中子、质子或高能重离子等, 最终引入磁通钉扎中心, 并显著提高超导体在磁场中的 J_c 性能, 其中 T_c 普遍会发生一些(较小的)变化, 如表1所示. 已有研究证实, 离子辐照可以满足规模化提高涂层导体临界电流密度的要求^[103,104].

Eisterer等人^[73]利用快中子辐照Fe(Se,Te)薄膜产生的缺陷对超导性能(T_c , 上临界场 H_{c2} , 不可逆场 H_{irr} 和 J_c)的影响很小. Ozaki等人^[28,97]采用低能质子辐照在FeSe_{0.5}Te_{0.5}薄膜中产生了纳米级别的压缩应变, T_c 增加了0.5 K. 级联缺陷与纳米级别应变共同作用形成了强涡旋钉扎中心, 在15 T以上的磁场中, J_c 在4.2和12 K下分别增加了1和2个数量级. 另一方面, 他们使用6 MeV Au离子辐照在Fe(Se,Te)薄膜中产生了中等密度的各向同性团簇状缺陷, 其尺寸约10~15 nm. 相比于原始薄膜, 辐照后的薄膜在磁场中各个方向的 J_c 都有所增加, 尤其

图6 CaF₂上Ba122:Co薄膜的TEM截面图^[96]

Figure 6 TEM cross sections of Ba122:Co thin films on CaF₂^[96]

是10 K和9 T的条件下, J_c 提高了近70%, 而 T_c 仅降低0.5 K^[97,98]. Ahmad等人^[99]研究质子辐照FeSe_{1-x}Te_x ($x=0.4, 0.55$)薄膜时发现, 超导性能的降低是由局部加热引起的, 局部加热会加速原子位移并产生空位. Sylva等人^[105]指出质子注入位置的重要性: 在12 K和7 T时, 当质子在远离Fe(Se,Te)薄膜/基底界面处积累时, J_c 提高了50%, 但 T_c 和 H_{c2} 没有改变; 另一方面, 当质子注入层靠近界面时, 超导性能下降. MBE生长的Ba122:P薄膜经过250 MeV Au离子辐照后^[100], 其外推至 $T=0$ K的剩余电阻率随辐照剂量水平的增加而增加, 最大剂量为 $7.26 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, T_c 仅下降0.8 K, 如此小的 T_c 降低表明了 $s_{\pm}$ 的对称性. 还考虑了基底在辐照效应中的作用: Au离子在基底中的辐照和热效应可能会对薄膜性能造成额外损伤.

Schilling等人^[101]采用质子辐照Ba122:Co薄膜, 并用THz光谱研究了由无序引起的从 $s_{\pm}$ 到 s_{++} 对称性的转

表1 铁基超导薄膜辐照实验引起的 T_c 变化

Table 1 Change of T_c resulting from irradiation for iron-based superconducting thin films

材料	粒子	剂量(cm^{-2})	T_c (K)	ΔT_c (K)	文献
FeSe _{0.5} Te _{0.5}	快中子	2.0×10^{17}	19.3	-0.3	[74]
FeSe _{0.5} Te _{0.5}	190 keV质子	1.0×10^{15}	18.5	+0.5	[28]
FeSe _{0.5} Te _{0.5}	6 MeV Au离子	1.0×10^{12}	17.4	-0.5	[97]
FeSe _{1-x} Te _x	3.5 MeV质子	5.0×10^{15}	13.2	-7	[98]
FeSe _{0.5} Te _{0.5}	3.5 MeV质子	7.3×10^{16}	16.7	-0.6	[99]
Ba122:P	250 MeV Au离子	7.3×10^{11}	29.8	-0.8	[100]
Ba122:Co	200 keV质子	1.8×10^{15}	26	-18	[101]
NdFeAs(O,F)	2 MeV He离子	5.0×10^{15}	40.8	-3.2	[102]

变,但是没有关于 H_{c2} 、 H_{in} 及 J_c 的信息. 与NdFeAs(O,F)单晶不同^[106], Tarantini等人^[102]用 α 粒子辐照NdFeAs(O,F)薄膜并没有产生类Kondo型磁性散射,表明辐照引起的缺陷类型不仅与离子种类有关,还会受到其他因素的强烈影响,例如样品的初始成分. 辐照后的NdFeAs(O,F)薄膜,其 H_{c2} 和 H_{in} 都有所增加,但是仅 $H//c$ 方向的 J_c 有适度的增加, $H//ab$ 方向的 J_c 由于点缺陷钉扎与本征钉扎的竞争反而降低了.

5 结论

铁基超导薄膜方面的研究对基础理论和实际应用均具有重要意义. 近年来,铁基超导薄膜制备技术和超导性能发展迅速,目前采用PLD和MBE沉积方法均成功制备出了高质量的11、122和1111体系的铁基超导薄膜. 更为重要的是,在金属基带上沉积铁基超导薄膜的研究也取得重要进展,如铁基涂层导体的 T_c 与单晶

基底上的薄膜样品相当,特别是Fe(Se,Te)和Ba122:P涂层导体的传输性能已超过实用水平,在15 T磁场下 J_c 高达0.1 MA/cm².

与第二代YBCO高温超导带材相比,铁基涂层导体在成本方面具有一定的优势,如YBCO带材需要昂贵的、高度织构的金属基底,而铁基超导薄膜可以在织构较差的模板层上生长等. 但相对来说,目前铁基超导涂层导体的临界电流仍然较低,因此,探索进一步提高涂层导体在磁场下的 J_c 是一个重要的研究方向,可通过在薄膜中引入钉扎中心来实现,这已经在过去的工作中得到证实. 另一方面,通过增加薄膜的厚度也是提高涂层导体临界电流的一个重要途径,需要从薄膜增厚时的结晶性控制等方面开展研究. 总之,凭借其较大的临界晶界角、较高的传输 J_c 和上临界场、以及相对低廉的材料成本等优点,铁基涂层导体有望在强电方面获得实际应用.

参考文献

- 1 Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs ($x = 0.05-0.12$) with $T_c = 26$ K. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3296-3297
- 2 Chen X H, Wu T, Wu G, et al. Superconductivity at 43 K in SmFeAsO_{1-x}F_x. *Nature*, 2008, 453: 761-762
- 3 Fujioka M, Denholme S J, Ozaki T, et al. Phase diagram and superconductivity at 58.1 K in alpha-FeAs-free SmFeAsO_{1-x}F_x. *Supercond Sci Technol*, 2013, 26: 4
- 4 Hosono H, Yamamoto A, Hiramatsu H, et al. Recent advances in iron-based superconductors toward applications. *Mater Today*, 2018, 21: 278-302
- 5 Li J, Guo Y F, Yang Z R, et al. Progress in nonmagnetic impurity doping studies on Fe-based superconductors. *Supercond Sci Technol*, 2016, 29: 32
- 6 Gurevich A. Iron-based superconductors at high magnetic fields. *Rep Prog Phys*, 2011, 74: 19
- 7 Iida K, Hanisch J, Yamamoto A. Grain boundary characteristics of Fe-based superconductors. *Supercond Sci Technol*, 2020, 33: 13
- 8 Wu M K, Hsu F C, Yeh K W, et al. The development of the superconducting PbO-type β -FeSe and related compounds. *Physica C*, 2009, 469: 340-349
- 9 Yeh K W, Huang T W, Huang Y L, et al. Tellurium substitution effect on superconductivity of the alpha-phase iron selenide. *EPL*, 2008, 84: 4
- 10 Si W D, Lin Z W, Jie Q, et al. Enhanced superconducting transition temperature in FeSe_{0.5}Te_{0.5} thin films. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 3
- 11 Bellingeri E, Pallicchi I, Buzio R, et al. $T_c=21$ K in epitaxial FeSe_{0.5}Te_{0.5} thin films with biaxial compressive strain. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 3
- 12 Yuan F F, Iida K, Grinenko V, et al. The influence of the in-plane lattice constant on the superconducting transition temperature of FeSe_{0.7}Te_{0.3} thin films. *AIP Adv*, 2017, 7: 6
- 13 Seo S, Kang J H, Oh M J, et al. Origin of the emergence of higher T_c than bulk in iron chalcogenide thin films. *Sci Rep*, 2017, 7: 9994
- 14 Imai Y, Sawada Y, Nabeshima F, et al. Suppression of phase separation and giant enhancement of superconducting transition temperature in FeSe_{1-x}Te_x thin films. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2015, 112: 1937-1940
- 15 Huang J J, Chen L, Li L G, et al. Superconducting FeSe_{0.1}Te_{0.9} thin films integrated on Si-based substrates. *J Phys D-Appl Phys*, 2018, 51: 8
- 16 Huang J J, Wang H, Wang H, et al. Superconducting iron chalcogenide thin films integrated on flexible mica substrates. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2019, 29: 4
- 17 Si W D, Zhou J, Jie Q, et al. Iron-chalcogenide FeSe_{0.5}Te_{0.5} coated superconducting tapes for high field applications. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 3
- 18 Si W, Han S J, Shi X, et al. High current superconductivity in FeSe_{0.5}Te_{0.5}-coated conductors at 30 tesla. *Nat Commun*, 2013, 4: 1347
- 19 Xu Z T, Yuan P S, Ma Y W, et al. High-performance FeSe_{0.5}Te_{0.5} thin films fabricated on less-well-textured flexible coated conductor templates. *Supercond Sci Technol*, 2017, 30: 6

- 20 Iida K, Hänisch J, Reich E, et al. Intrinsic pinning and the critical current scaling of clean epitaxial Fe(Se,Te) thin films. *Phys Rev B*, 2013, 87: 6
- 21 Iida K, Hänisch J, Schulze M, et al. Generic Fe buffer layers for Fe-based superconductors: Epitaxial FeSe_{1-x}Te_x thin films. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 3
- 22 Thersleff T, Iida K, Haindl S, et al. Coherent interfacial bonding on the FeAs tetrahedron in Fe/Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ bilayers. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 3
- 23 Sakoda M, Iida K, Naito M. Recent progress in thin-film growth of Fe-based superconductors: Superior superconductivity achieved by thin films. *Supercond Sci Technol*, 2018, 31: 67
- 24 Haindl S, Hanzawa K, Sato H, et al. *In-situ* growth of superconducting SmO_{1-x}F_xFeAs thin films by pulsed laser deposition. *Sci Rep*, 2016, 6: 35797
- 25 Molatta S, Haindl S, Trommler S, et al. Interface control by homoepitaxial growth in pulsed laser deposited iron chalcogenide thin films. *Sci Rep*, 2015, 5: 16334
- 26 Ichinose A, Nabeshima F, Tsukada I, et al. Microscopic analysis of the chemical reaction between Fe(Te,Se) thin films and underlying CaF₂. *Supercond Sci Technol*, 2013, 26: 10
- 27 Sylva G, Bellingeri E, Bernini C, et al. The role of texturing and thickness of oxide buffer layers in the superconducting properties of Fe(Se,Te) coated conductors. *Supercond Sci Technol*, 2020, 33: 114002
- 28 Ozaki T, Wu L, Zhang C, et al. A route for a strong increase of critical current in nanostrained iron-based superconductors. *Nat Commun*, 2016, 7: 13036
- 29 Hiramatsu H, Katase T, Kamiya T, et al. Superconductivity in epitaxial thin films of Co-doped SrFe₂As₂ with bilayered FeAs structures and their magnetic anisotropy. *Appl Phys Express*, 2008, 1: 3
- 30 Hiramatsu H, Kamiya T, Hirano M, et al. Heteroepitaxial film growth of layered compounds with the ZrCuSiAs-type and ThCr₂Si₂-type structures: From Cu-based semiconductors to Fe-based superconductors. *Physica C*, 2009, 469: 657–666
- 31 Maiorov B, Bailly S A, Kohama Y, et al. Angular and field properties of the critical current and melting line of Co-doped SrFe₂As₂ epitaxial films. *Supercond Sci Technol*, 2009, 22: 5
- 32 Hiramatsu H, Katase T, Kamiya T, et al. Water-induced superconductivity in SrFe₂As₂. *Phys Rev B*, 2009, 80: 4
- 33 Choi E M, Jung S G, Lee N H, et al. *In situ* fabrication of cobalt-doped SrFe₂As₂ thin films by using pulsed laser deposition with excimer laser. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 3
- 34 Hiramatsu H, Katase T, Kamiya T, et al. Superconducting properties and phase diagram of indirectly electron-doped (Sr_{1-x}La_x)Fe₂As₂ epitaxial films grown by pulsed laser deposition. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2013, 23: 5
- 35 Lee N H, Jung S G, Kim D H, et al. Potassium-doped BaFe₂As₂ superconducting thin films with a transition temperature of 40 K. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 3
- 36 Katase T, Hiramatsu H, Yanagi H, et al. Atomically-flat, chemically-stable, superconducting epitaxial thin film of iron-based superconductor, cobalt-doped. *Solid State Commun*, 2009, 149: 2121–2124
- 37 Lee S, Jiang J, Weiss J D, et al. Weak-link behavior of grain boundaries in superconducting Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ bicrystals. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 3
- 38 Katase T, Ishimaru Y, Tsukamoto A, et al. Advantageous grain boundaries in iron pnictide superconductors. *Nat Commun*, 2011, 2: 409
- 39 Iida K, Hänisch J, Hühne R, et al. Strong T_c dependence for strained epitaxial Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ thin films. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 3
- 40 Iida K, Hänisch J, Thersleff T, et al. Scaling behavior of the critical current in clean epitaxial Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ thin films. *Phys Rev B*, 2010, 81: 4
- 41 Katase T, Hiramatsu H, Kamiya T, et al. High critical current density 4 MA/cm² in Co-doped BaFe₂As₂ epitaxial films grown on (La, Sr)(Al, Ta)O₃ substrates without buffer layers. *Appl Phys Express*, 2010, 3: 3
- 42 Kurth F, Reich E, Hänisch J, et al. Versatile fluoride substrates for Fe-based superconducting thin films. *Appl Phys Lett*, 2013, 102: 5
- 43 Lee S, Jiang J, Zhang Y, et al. Template engineering of Co-doped BaFe₂As₂ single-crystal thin films. *Nat Mater*, 2010, 9: 397–402
- 44 Kurth F, Iida K, Trommler S, et al. Electronic phase diagram of disordered Co doped BaFe₂As_{2-δ}. *Supercond Sci Technol*, 2013, 26: 7
- 45 Trommler S, Hühne R, Hänisch J, et al. The influence of the buffer layer architecture on transport properties for BaFe_{1.8}Co_{0.2}As₂ films on technical substrates. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 4
- 46 Katase T, Hiramatsu H, Kamiya T, et al. Thin film growth by pulsed laser deposition and properties of 122-type iron-based superconductor AE(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ (AE = alkaline earth). *Supercond Sci Technol*, 2012, 25: 12
- 47 Hiramatsu H, Sato H, Katase T, et al. Critical factor for epitaxial growth of cobalt-doped BaFe₂As₂ films by pulsed laser deposition. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 5
- 48 Xu Z T, Yuan P S, Fan F, et al. Transport properties and pinning analysis for Co-doped BaFe₂As₂ thin films on metal tapes. *Supercond Sci Technol*, 2018, 31: 8
- 49 Yoon S, Seo Y S, Lee S, et al. Structural, electro-magnetic, and optical properties of Ba(Fe,Ni)₂As₂ single-crystal thin film. *Supercond Sci*

- Technol, 2017, 30: 8
- 50 Shipulin I, Richter S, Thomas A A, et al. Magnetotransport properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ thin films grown by PLD method. *Mater Res Express*, 2018, 5: 5
 - 51 Richter S, Kurth F, Iida K, et al. Superconducting properties of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ thin films in high magnetic fields. *Appl Phys Lett*, 2017, 110: 4
 - 52 Richter S, Aswartham S, Pukenas A, et al. Superconductivity in Ni-doped Ba-Fe-As thin films prepared from single-crystal targets using PLD. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2017, 27: 4
 - 53 Shipulin I, Richter S, Thomas A A, et al. Analysis of electronic properties from magnetotransport measurements on $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{As}_2$ thin films. *Materials*, 2020, 13: 630
 - 54 Backen E, Haindl S, Niemeier T, et al. Growth and anisotropy of $\text{La}(\text{O}, \text{F})\text{FeAs}$ thin films deposited by pulsed laser deposition. *Supercond Sci Technol*, 2008, 21: 4
 - 55 Kidszun M, Haindl S, Thersleff T, et al. Fabrication of superconducting oxypnictide thin films. *EPL*, 2010, 90: 4
 - 56 Kidszun M, Haindl S, Thersleff T, et al. Critical current scaling and anisotropy in oxypnictide superconductors. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 4
 - 57 Haindl S, Kidszun M, Kampert E. Iron pnictide thin films: Synthesis and physics. *Phys Status Solidi B-Basic Res*, 2017, 254: 12
 - 58 Haindl S, Kinjo H, Hanzawa K, et al. Pulsed laser deposition of $\text{SmFeAsO}_{1-\delta}\text{MgO}(100)$ substrates. *Appl Surf Sci*, 2018, 437: 418–428
 - 59 Ge J F, Liu Z L, Liu C, et al. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO_3 . *Nat Mater*, 2015, 14: 285–289
 - 60 Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, et al. Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO_3 . *Chin Phys Lett*, 2012, 29: 4
 - 61 Hatano T, Kawaguchi T, Fujimoto R, et al. Thin film growth of CaFe_2As_2 by molecular beam epitaxy. *Supercond Sci Technol*, 2016, 29: 7
 - 62 Sakagami A, Kawaguchi T, Tabuchi M, et al. Critical current density and grain boundary property of $\text{BaFe}_2(\text{As}, \text{P})_2$ thin films. *Physica C*, 2013, 494: 181–184
 - 63 Kawaguchi T, Uemura H, Ohno T, et al. Epitaxial growth of NdFeAsO thin films by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Express*, 2009, 2: 3
 - 64 Kawaguchi T, Uemura H, Ohno T, et al. *In situ* growth of superconducting $\text{NdFeAs}(\text{O}, \text{F})$ thin films by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 3
 - 65 Kawaguchi T, Uemura H, Ohno T, et al. Epitaxial growth of $\text{LaFeAs}(\text{O}, \text{F})$ thin films by molecular beam epitaxy. *Physica C*, 2011, 471: 1174–1176
 - 66 Ueda S, Takeda S, Takano S, et al. High- T_c and high- J_c $\text{SmFeAs}(\text{O}, \text{F})$ films on fluoride substrates grown by molecular beam epitaxy. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 3
 - 67 Sugawara H, Tsuneki T, Watanabe D, et al. One-step growth of $\text{SmFeAs}(\text{O}, \text{F})$ films by molecular beam epitaxy using FeF_2 as a fluorine source. *Supercond Sci Technol*, 2015, 28: 11
 - 68 Chihara M, Sumiya N, Arai K, et al. Direct growth of superconducting $\text{NdFeAs}(\text{O}, \text{F})$ thin films by MBE. *Physica C*, 2015, 518: 69–72
 - 69 Margadonna S, Takabayashi Y, Ohishi Y, et al. Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe ($T_c=37$ K). *Phys Rev B*, 2009, 80: 6
 - 70 Mizuguchi Y, Hara Y, Deguchi K, et al. Anion height dependence of T_c for the Fe-based superconductor. *Supercond Sci Technol*, 2010, 23: 5
 - 71 Okabe H, Takeshita N, Horigane K, et al. Pressure-induced high- T_c superconducting phase in FeSe: Correlation between anion height and T_c . *Phys Rev B*, 2010, 81: 6
 - 72 Huang S X, Chien C L, Thampy V, et al. Control of tetrahedral coordination and superconductivity in $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ thin films. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 4
 - 73 Eisterer M, Raunicher R, Weber H W, et al. Anisotropic critical currents in $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ films and the influence of neutron irradiation. *Supercond Sci Technol*, 2011, 24: 6
 - 74 Bellingeri E, Kawale S, Pallecchi I, et al. Strong vortex pinning in $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ epitaxial thin film. *Appl Phys Lett*, 2012, 100: 4
 - 75 Mele P, Matsumoto K, Fujita K, et al. Fe-Te-Se epitaxial thin films with enhanced superconducting properties. *Supercond Sci Technol*, 2012, 25: 6
 - 76 Braccini V, Kawale S, Reich E, et al. Highly effective and isotropic pinning in epitaxial $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ thin films grown on CaF_2 substrates. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 4
 - 77 Bellingeri E, Kawale S, Cagliaris F, et al. High field vortex phase diagram of $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ thin films. *Supercond Sci Technol*, 2014, 27: 6
 - 78 Yuan F F, Iida K, Langer M, et al. Influence of substrate type on transport properties of superconducting $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ thin films. *Supercond Sci Technol*, 2015, 28: 7
 - 79 Yuan P S, Xu Z T, Zhang H T, et al. High performance $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ thin films grown at low temperature by pulsed laser deposition. *Supercond Sci Technol*, 2015, 28: 5
 - 80 Yuan P S, Xu Z T, Ma Y W, et al. Angular-dependent vortex pinning mechanism and magneto-optical characterizations of $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ thin films grown on CaF_2 substrates. *Supercond Sci Technol*, 2016, 29: 7
 - 81 Yuan P S, Xu Z T, Wang D L, et al. Vortex pinning properties in Co-doped BaFe_2As_2 thin films with a high critical current density over $2 \text{ MA}/\text{cm}^2$

- at 9 T. *Supercond Sci Technol*, 2017, 30: 8
- 82 Iida K, Haindl S, Thersleff T, et al. Influence of Fe buffer thickness on the crystalline quality and the transport properties of Fe/Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ bilayers. *Appl Phys Lett*, 2010, 97: 3
- 83 Iida K, Hänisch J, Trommler S, et al. Thickness dependence of structural and transport properties of Co-doped BaFe₂As₂ on Fe buffered MgO substrates. *Supercond Sci Technol*, 2011, 24: 5
- 84 Hänisch J, Iida K, Kurth F, et al. High field superconducting properties of Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ thin films. *Sci Rep*, 2015, 5: 17363
- 85 Sato H, Hiramatsu H, Kamiya T, et al. High critical-current density with less anisotropy in BaFe₂(As,P)₂ epitaxial thin films: Effect of intentionally grown *c*-axis vortex-pinning centers. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 5
- 86 Iida K, Hänisch J, Tarantini C, et al. Oxypnictide SmFeAs(O,F) superconductor: A candidate for high-field magnet applications. *Sci Rep*, 2013, 3: 2139
- 87 Tarantini C, Iida K, Hänisch J, et al. Intrinsic and extrinsic pinning in NdFeAs(O,F): Vortex trapping and lock-in by the layered structure. *Sci Rep*, 2016, 6: 36047
- 88 Civalè L, Maiorov B, MacManus-Driscoll J L, et al. Identification of intrinsic *ab*-plane pinning in YBa₂Cu₃O₇ thin films and coated conductors. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2005, 15: 2808–2811
- 89 Moll P J W, Balicas L, Geshkenbein V, et al. Transition from slow Abrikosov to fast moving Josephson vortices in iron pnictide superconductors. *Nat Mater*, 2013, 12: 134–138
- 90 Zhang C, Si W D, Li Q. Doubling the critical current density in superconducting FeSe_{0.5}Te_{0.5} thin films by low temperature oxygen annealing. *Appl Phys Lett*, 2016, 109: 5
- 91 Seo S, Noh H, Li N, et al. Artificially engineered nanostrain in FeSe_xTe_{1-x} superconductor thin films for supercurrent enhancement. *NPG Asia Mater*, 2020, 12: 11
- 92 Chen L, Tsai C F, Zhu Y Y, et al. Enhanced flux pinning properties in superconducting FeSe_{0.5}Te_{0.5} thin films with secondary phases. *Supercond Sci Technol*, 2012, 25: 6
- 93 Vannozzi A, Prili S, Sylva G, et al. Epitaxial Zr-doped CeO₂ films by chemical solution deposition as buffer layers for Fe(Se,Te) film growth. *Supercond Sci Technol*, 2020, 33: 9
- 94 Tarantini C, Lee S, Zhang Y, et al. Strong vortex pinning in Co-doped BaFe₂As₂ single crystal thin films. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 3
- 95 Lee S, Tarantini C, Gao P, et al. Artificially engineered superlattices of pnictide superconductors. *Nat Mater*, 2013, 12: 392–396
- 96 Tarantini C, Kametani F, Lee S, et al. Development of very high *J_c* in Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ thin films grown on CaF₂. *Sci Rep*, 2014, 4: 7305
- 97 Ozaki T, Wu L J, Gu G D, et al. Ion irradiation of iron chalcogenide superconducting films. *Supercond Sci Technol*, 2020, 33: 094008
- 98 Ozaki T, Wu L J, Zhang C, et al. Enhanced critical current in superconducting FeSe_{0.5}Te_{0.5} films at all magnetic field orientations by scalable gold ion irradiation. *Supercond Sci Technol*, 2018, 31: 024002
- 99 Ahmad D, Choi W J, Seo Y I, et al. Effect of proton irradiation on the fluctuation-induced magnetoconductivity of FeSe_{1-x}Te_x thin films. *New J Phys*, 2017, 19: 093004
- 100 Daghero D, Tortello M, Gozzelino L, et al. Effect of ion irradiation on surface morphology and superconductivity of BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ films. *Appl Surf Sci*, 2017, 395: 9–15
- 101 Schilling M B, Baumgartner A, Gorshunov B, et al. Tracing the *s_±* symmetry in iron pnictides by controlled disorder. *Phys Rev B*, 2016, 93: 5
- 102 Tarantini C, Iida K, Sumiya N, et al. Effect of alpha-particle irradiation on a NdFeAs (O,F) thin film. *Supercond Sci Technol*, 2018, 31: 034002
- 103 Leroux M, Kihlstrom K J, Holleis S, et al. Rapid doubling of the critical current of YBa₂Cu₃O_{7-δ} coated conductors for viable high-speed industrial processing. *Appl Phys Lett*, 2015, 107: 5
- 104 Rupich M W, Sathyamurthy S, Fleshler S, et al. Engineered pinning landscapes for enhanced 2 G coil wire. *IEEE Trans Appl Supercond*, 2016, 26: 6601904
- 105 Sylva G, Bellingeri E, Ferdeghini C, et al. Effects of high-energy proton irradiation on the superconducting properties of Fe(Se,Te) thin films. *Supercond Sci Technol*, 2018, 31: 054001
- 106 Tarantini C, Putti M, Gurevich A, et al. Suppression of the critical temperature of superconducting NdFeAs(OF) single crystals by Kondo-like defect sites induced by α-particle irradiation. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 4

Summary for “铁基超导薄膜研究进展”

Recent development of iron-based superconducting films

Fan Fan^{1,2}, Xianping Zhang^{1,2}, Zhongtang Xu¹ & Yanwei Ma^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Applied Superconductivity, Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: ywma@mail.iee.ac.cn

The discovery of F-doped LaFeAsO in 2008 brought a worldwide research surge of iron-based superconductors. As a new type of high-temperature superconductors, iron-based superconductors have attracted much attention due to their unique properties and significant differences from copper oxide and traditional superconductors. Iron-based superconductors have small anisotropy, high superconducting transition temperature and upper critical field, which are preferred in film preparation and applications. At the same time, the features of iron-based superconductor films, such as higher superconducting transition temperature in epitaxial films and the ability to stabilize metastable equivalents, are interesting to the researchers. The studies on films are very useful for the basic research on superconducting physics and the search of new superconducting materials.

The iron-based superconductors discovered so far can be divided into four systems: (1) 1111 system: LnFeAs (O, F) (Ln=lanthanides); (2) 122 system: AEF₂As₂ (AE = alkaline earth metals); (3) 111 system: LiFeAs and NaFeAs; (4) 11 system: FeCh (Ch=chalcogenides). 1111 system is the first reported iron-based superconductor. It has a high critical transition temperature up to 58 K as well as a higher upper critical field. The disadvantage of 1111 superconductors is the larger anisotropy and the broadened superconducting transition under the magnetic field. The critical transition temperature of 122 system is lower than 1111 system, but it can still reach 38 K, and its anisotropy and elemental stability is better than 1111 system. The structure of 11 system is the simplest in iron-based superconductor family. It contains no toxic element As, but the transition temperature is low (8 K). 111 system is unstable in the air, limiting its application prospects. In addition, the critical current density is very important for the application of superconductors, which has been obtained in 122-system superconducting tapes. Meanwhile, the 11-system superconducting film stands out because of its easy growth, simple structure and high transport current density, which can exceed 10⁵ A/cm² even at 30 T.

During the past years, researchers around the world have made great progress in the fabrication and synthesis of iron-based superconducting single crystals, bulk materials, tapes and thin films. Among them, the development of thin films cannot be ignored. The fabrication of high-quality thin films has three purposes: Basic research, tape application and electronic application. Basic and application-oriented research is developing quickly. Increasing the critical current density is an important strategy for realizing commercialized and cost-effective high-temperature superconductor technology, which can be improved by microstructure engineering. Naturally grown pinning centers and artificial pinning centers are able to pin on magnetic vortices in magnetic fields, which can effectively prevent the dissipation of energy and raise critical current density. Based on the results achieved in 1111 system, doped 122 system, and 11 system, we analyzed the possible connections between the growth technique, microstructure and superconducting properties of iron-based superconducting films.

iron-based superconductors, lattice structure, defects, irradiation, superconducting transition temperature, critical current density

doi: [10.1360/TB-2020-1202](https://doi.org/10.1360/TB-2020-1202)