

铁基材料 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 中一种可能的超导基态相 $K_2Fe_7Se_8$ 的发现*

丁夏欣 闻海虎[†]

(南京大学物理学院 固体微结构国家重点实验室 人工微结构和量子调控协同创新中心
超导物理与材料研究中心 南京 210093)

2013-06-09收到

[†] email: hhwen@nju.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20130706

$K_2Fe_7Se_8$: A possible parent phase for superconductivity in iron-based material $K_xFe_{2-y}Se_2$

DING Xia-Xin WEN Hai-Hu[†]

(Center for Superconducting Physics and Materials, National Laboratory for Solid State Microstructures, Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

摘要 铁基超导体的发现开启了探索超导材料的新一轮热潮。最新发现的铁基超导体 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 有着许多不同寻常的性质。此材料中明显存在相分离, 材料中主要的部分是具有反铁磁性质的绝缘相 $K_2Fe_4Se_5$, 超导相只占少量体积。但是超导相在物理上很重要, 因为根据理论计算, 该材料中不存在空穴型费米面, 这样该领域中被广泛接受的 S^+ 配对图像似乎受到挑战。相分离的存在致使此材料中相关研究的难度非常大。该文介绍了此材料中超导相的探索和研究, 确认了此材料的超导相是以三维网络状的细丝形态存在, 并提出超导的母体相可能是每8个Fe位置有一个Fe空位形成的 $\sqrt{8} \times \sqrt{10}$ 这种有序平行四边形结构, 称为 $K_2Fe_7Se_8$ 相。

关键词 铁基超导, 高温超导体, 相分离, 超导体母体, $K_xFe_{2-y}Se_2$

Abstract The search for new superconducting materials has been spurred on by the discovery of iron-based superconductors whose structure and composition is qualitatively different from the cuprates. The study of one such material, $K_xFe_{2-y}Se_2$ with a critical temperature of 32 K, is made more difficult by the fact that it separates into two phases- a dominant antiferromagnetic insulating phase $K_2Fe_4Se_5$, and a minority superconducting phase. In this paper, we identify a three-dimensional network of superconducting filaments within this material and present evidence to suggest that the superconducting phase consists of a single Fe vacancy of every eight Fe-sites arranged in a $\sqrt{8} \times \sqrt{10}$ parallelogram structure.

Keywords iron-based superconductivity, high-temperature superconductor, phase separation, parent phase, $K_xFe_{2-y}Se_2$

* 国家自然科学基金(批准号: A0402/11034011; A0402/11190023)、国家重点基础研究发展计划(批准号: 2011CBA00100; 2012CB821403; 2012CB21400)资助项目

1 引言

长期以来，科学家们认为超导材料应该在远离磁性的物质中探寻。然而自然界神秘莫测，在科学

探索的历程中，它无数次地给人以惊讶，孜孜不倦而且敢于突破常规思维的科学家们的发现也是一次又一次地将不可能变为现实。铁基超导体的发现就是这样的一个例子。

自2008年在F掺杂的LaOFeAs化合物中发现高达26 K的超导电性后^[1]，高温超导研究迎来了新一轮热潮。随后一系列不同结构的铁基超导材料被发现，到目前为止，铁基超导体的最高临界温度记录为56 K。在2010年末， $K_xFe_{2-y}Se_2$ 这一新超导体被发现^[2]。最初的能带结构计算表明，此材料在费米能附近没有空穴型费米面^[3]，这强烈地挑战了被广为接受的 S^+ 超导配对图像，从而引起了物理学家们极大的兴趣。不久之后，在此材料中确定了Fe空位的存在，并且分离为两个相：具有 $K_2Fe_5Se_8$ 结构的反铁磁绝缘相(简称245相)和超导相。

相分离的存在使得此材料中相关研究的难度非常大，学术界对 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 的超导相或者母体相到底是什么这一问题存在着非常大的争议。本文将简要介绍 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 超导相的探索过程，以及确认此材料的超导相以三维网络状的细丝形态存在，并提出超导的母体相可能是由Fe空位形成的 $\sqrt{8} \times \sqrt{10}$ 这种

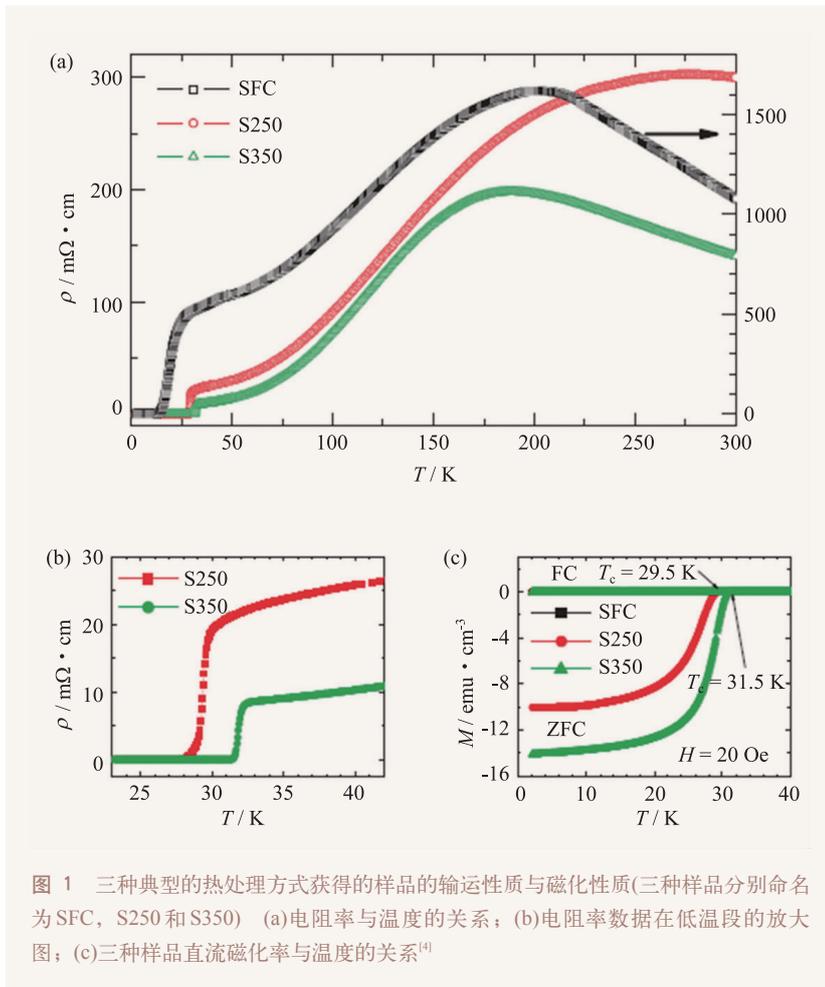


图1 三种典型的热处理方式获得的样品的输运性质与磁化性质(三种样品分别命名为SFC, S250和S350) (a)电阻率与温度的关系; (b)电阻率数据在低温段的放大图; (c)三种样品直流磁化率与温度的关系^[4]

有序平行四边形结构组成，并称之为 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 相。需要说明的是，本文内容已在另外一篇文章中发表^[4]。

2 实验结果和讨论

2011年初，我们通过对 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 单晶进行磁化测量，较早地在此体系中提出了相分离这一概念^[5]。相分离的图像目前是该材料中被广为接受的图像。在之后一年的研究中，我们发现随炉降温生长的样品有可能出现不好的金属甚至是绝缘行为，淬火技术的运用则能够显著提高 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 单晶的超导电性^[6]。图1为对三种已经生长好的单晶材料 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 进行不同热处理方式后得到的样品的电阻与磁化随温度变化的关系。三种样品分别命名为SFC(随炉降温)、S250(250 °C 淬火)和S350(350 °C 淬火)。可以看到，样品SFC的超导转变温度范围(25 K开始)很宽，剩余电阻率很大；样品S350的超导转变温度范围(32 K开始)非常窄，剩余电阻率很小。磁化实验数据也证明，350 °C 淬火样品的整体超导表现比随炉降温样品要好得多。

紧接着，我们利用扫描电子显微镜观测晶体表面形貌与超导电性之间的联系^[4]。如图2所示，三种典型的样品都分离为两个区域。一个是较亮的长方形区域，另一个则是较暗的广大的背景区域。仔细观察可以发现，三种样品的表面形貌有着很大的差别。随炉降温的样品SFC超导电性最差，凸起的单个长方形面积最大，并且彼此相隔最远；样品S250(250 °C 淬火)的长方形裂成许多小块，但是彼此依然相隔很远；在超导电性最好的样品S350(350 °C 淬火)中，可以发现较亮的区域分裂成许多非常小的长方形，重新排列，均一地向四周伸展出去，紧密相连并形成蜘蛛网一般的网络状形态。灰度计算的结果显示，三种样品的长方形区域所占的面积百分比基本一致(约20%)，因此可以总结出：淬火技术的运用并不会产生超导区域，而是让超导区域重新排列，使得彼此之间拥有更好的连接性。

从图3(a)中可以看出，在解理面上存在台阶(许多层晶体)，长方块的超导区域依然在垂直于平面的 c 方向上延伸，可以看出，超导相以三维的“蜘蛛网”形态存在。

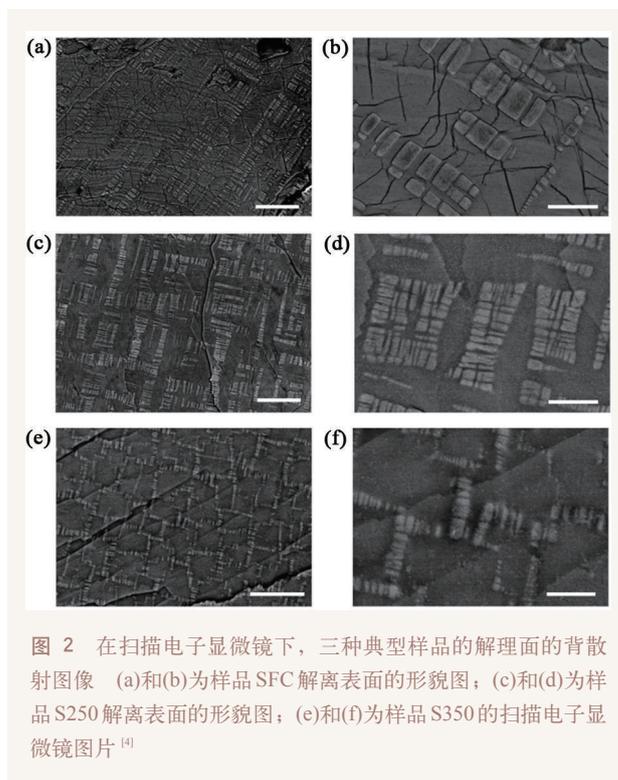


图2 在扫描电子显微镜下，三种典型样品的解理面的背散射图像 (a)和(b)为样品SFC解理表面的形貌图；(c)和(d)为样品S250解理表面的形貌图；(e)和(f)为样品S350的扫描电子显微镜图片^[4]

沿黄色箭头的成分含量分析显示，长方形区域的 $K(Fe)$ 含量要比背景区域的含量低(高)。随机的25组能谱分析数据显示，背景区的成分为 $K_{0.8}Fe_{1.63}Se_2$ ，即对应于245相；长方形区为 $K_{0.68}Fe_{1.78}Se_2$ ，则对应于超导相。假设超导长方形区域的离子价态为 Fe^{2+} 与 Se^{2-} ，根据超导区域的成分 $K_{0.68}Fe_{1.78}Se_2$ ，可以算出电子掺杂大概在0.12e/Fe左右。这与运用角分辨光电子谱实验在费米面区域定出的0.11e/Fe的结论非常接近^[7]。考虑到两种完全不同的实验手段的不确定性，如此一致的结果说明，长方形区域确实为超导相；同时背景区的成分分析结果为 $K_{0.8}Fe_{1.63}Se_2$ ，与245相的分子式 $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ 高度符合，也使得超导相的成分分析结果 $K_{0.68}Fe_{1.78}Se_2$ 具有说服力。

长期以来，学术界对 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 中的超导的母体相到底是什么这一问题存在着非常大的争议。通过对薄膜材料进行隧道谱测量，先前有人认为，超导相是没有Fe空位的标准 KFe_2Se_2 结构，或者伴随一点Se缺位^[8]。最近，进一步的实验得出，没有Fe空位的FeSe层只有在245相周边才会超导^[9]。然而，我们必须指出的是，这些结论是针对薄膜样品提出

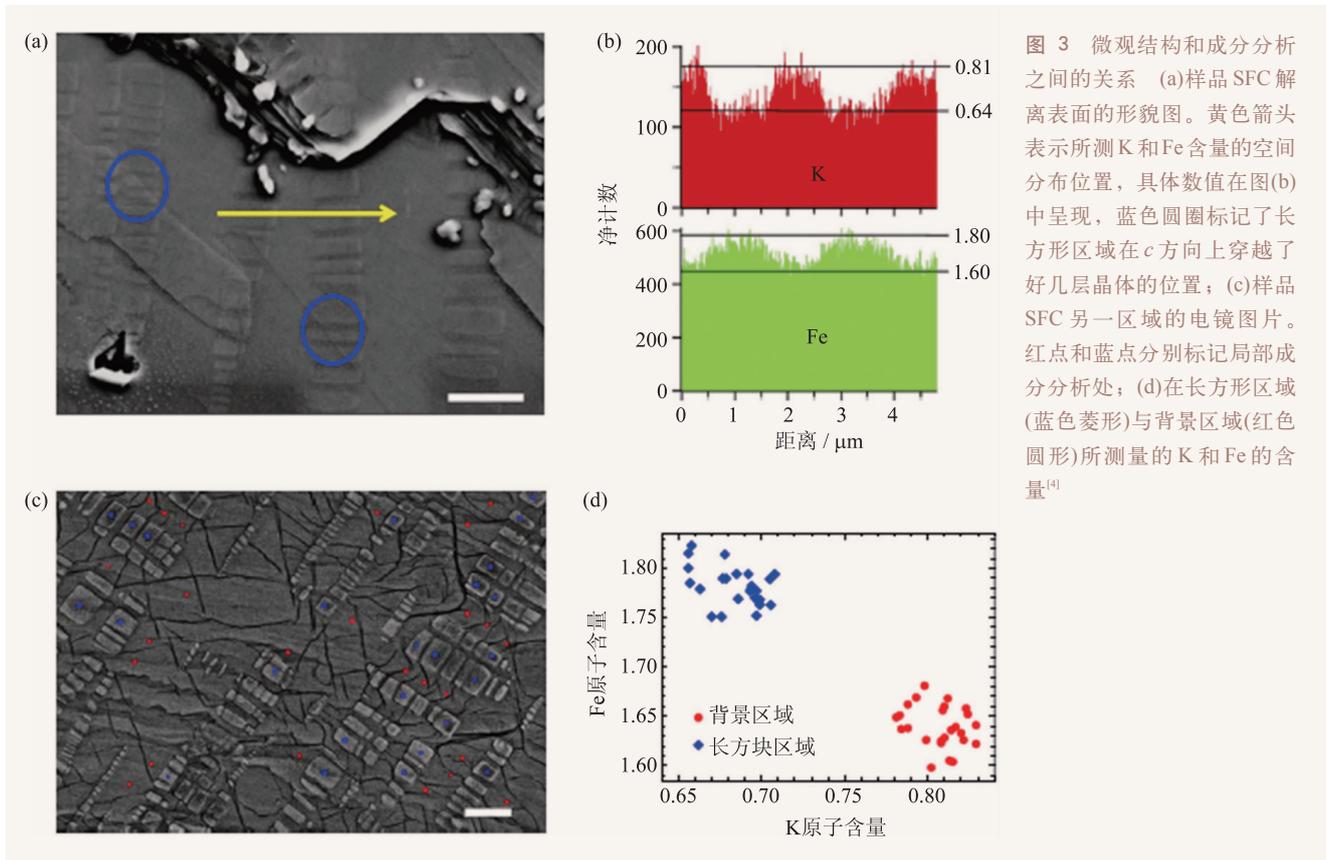


图 3 微观结构和成分分析之间的关系 (a)样品 SFC 分离表面的形貌图。黄色箭头表示所测 K 和 Fe 含量的空间分布位置, 具体数值在图(b)中呈现, 蓝色圆圈标记了长方形区域在 *c* 方向上穿越了好几层晶体的位置; (c)样品 SFC 另一区域的电镜图片。红点和蓝点分别标记局部成分分析处; (d)在长方形区域(蓝色菱形)与背景区域(红色圆形)所测量的 K 和 Fe 的含量^[4]

的。与此形成强烈对比的是, 法国一研究小组根据核磁共振实验结果, 间接地推出超导相的分子式为 $Rb_{0.3}Fe_2Se_2$ ^[10]。从静电场导致局部应力的观点来看, 分子式为 KFe_2Se_2 的结构是一种极端的情形, 需要克服巨大的静电势, 可能只会在薄膜材料中得以实现。然而分子式为 $Rb_{0.3}Fe_2Se_2$ 的结构又处于不稳定的边缘, Rb 含量过少, 难以支撑 122 结构。因此在 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 这一系统中, 需要解决两个对立的问题: 一方面需要通过降低 Fe 和 K 的含量来降低系统所承受的静电势, 另一方面, 需要足够的 K 和 Fe 来支撑 122 结构。245 相则是克服了这两个问题的天然平衡态: 离子价态分别为 K^{1+} , Fe^{2+} 与 Se^{2-} , 正负电荷平衡; Fe 和 K 的含量够多足以支持 122 结构。长程反铁磁有序的形成则进一步降低了系统的能量, 这也是 245 相非常容易在样品制备中形成的原因。对分子式 $K_{0.68}Fe_{1.78}Se_2$ 的观察会很容易想到一个可能的母体相—— $K_{0.5}Fe_{1.75}Se_2$, 此相中每 8 个 Fe 原子位置中存在 1 个 Fe 空位。在样品制备过程中, 少量的 K 和 Fe 填入 $K_{0.5}Fe_{1.75}Se_2$ 的空位中, 比如形成 $K_{0.68}Fe_{1.78}Se_2$,

即可能导致电子掺杂并且诱导超导的出现。

为了确认每 8 个 Fe 原子位置中存在 1 个 Fe 空位这一结构(或者称为 1/8 Fe 空位态), 我们利用扫描隧道显微镜手段探寻可能的证据^[4]。解理完 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 单晶后, 扫描隧道显微镜测量的即是由 K 或者 Se 原子组成的最顶层。这就给解决 Fe 原子层的结构带来了非常大的困难。但是当 K 原子层处于最顶端时, 根据局域电荷平衡这一最简单的理解, 一种可能的情况就是 K 原子处于 Fe 空位的上端。在这种情形下, 静电力导致的局部应力就大大减少了。实验中很可能观察到 K 原子层, 其下层则是具有相同结构的 Fe 空位晶格。正如图 4 所示, 具有 $\sqrt{8} \times \sqrt{10}$ 这一平行四边形结构的 K 原子层可以在大面积范围内被观测到。母体相 $K_{0.5}Fe_{1.75}Se_2$ 电荷平衡, 并且 K 的含量足以支撑 122 这一结构。少量的 K 和 Fe 填入 $K_{0.5}Fe_{1.75}Se_2$ 的空位中, 可以导致电子掺杂, 这样既使得 122 结构更加稳定, 又在电荷平衡所能容忍的范围内, 改善导电性, 从而出现超导。本工作正触发新一轮的理论研究, 来了解在

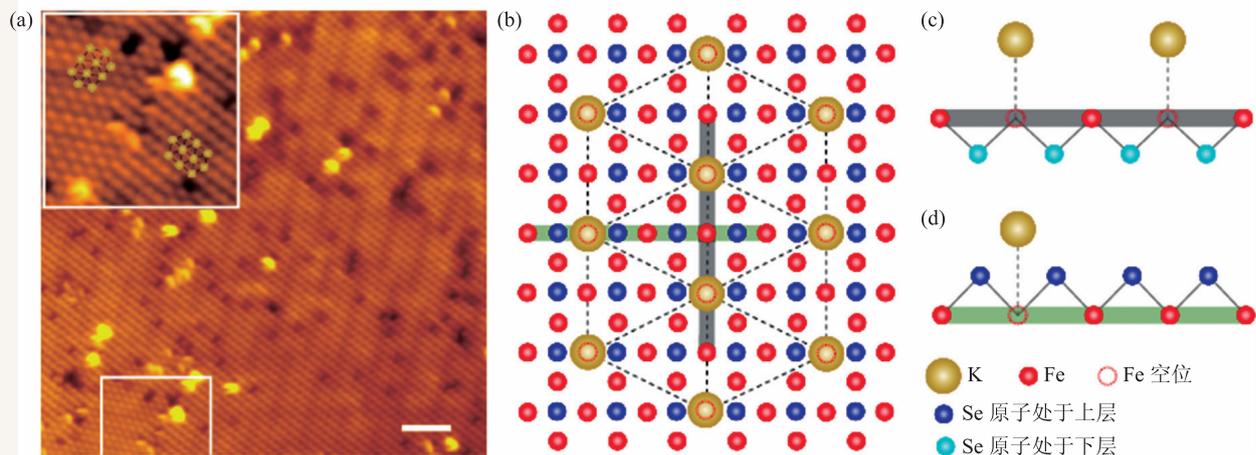


图 4 原子级分辨形貌图与 $\sqrt{8} \times \sqrt{10}$ 结构的示意图 (a)在样品SFC的[001]晶面方向测量的扫描隧道显微镜的图像,显示 $\sqrt{8} \times \sqrt{10}$ 这一结构; (b)当Fe空位在底下一层时的K, Fe和Se原子的排列示意图; (c)和(d)为K原子处于Fe空位上方时的K, Fe和Se原子的分布的结构^[1]

$K_xFe_{2-y}Se_2$ 中形成超导的真正原因^[11]。

3 结论

我们对 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 样品进行了不同的热处理, 研究了其微观结构对超导电性的影响, 确认了超导相是以三维“蜘蛛网”的细丝形态存在, 并提出超导的母体相可能是由 Fe 空位形成的 $\sqrt{8} \times \sqrt{10}$ 这种有序平行四边形结构组成的, 并称其为 $K_2Fe_7Se_8$ 相。

人们对此材料中的超导相的探索还未结束。在第一篇报道 KFe_2Se_2 超导电性的论文中, 提到了转变温度为 43 K 的超导相^[2], 其他小组在这之后的实验中也观察到这个转变。名义组分为 $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 的单晶经过加压后, 超导转变温度可以提高到 48 K^[12] (不加压的情况下转变温度为 32 K)。最近, 许多小

组使用 $K^+ - NH_3$ 或者 $Ba^{2+} - NH_3$ 这些电荷中性夹层, 并将其插入到 FeSe 层中, 发现了 40 K 以上的超导电性^[13-15]。这种方法可以使得 122 结构中 Fe 的含量很高, 同时不致于产生巨大的静电力, 从而可以在样品中获得较大的超导体积。这些实验结果表明, 40 K 以上的超导相很有可能是没有 Fe 空位的。这也有可能解释在 SrTiO₃ 基片上生长的单层 FeSe 的超导转变温度可以更高^[16]。因此, 在 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 块材中, 确定转变温度为 40 K 以上的这个相就十分有趣, 我们正致力于这一研究。

致谢 感谢与 Igor Mazin、张富春、卢仲毅、向涛、丁洪和胡江平的有益讨论。感谢方德龙、王震宇、杨欢在 STM 测量、刘建忠、邓强在基本物性标定, 马国斌、孟崇和胡宇辉在 SEM 测量中的贡献。

参考文献

- [1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 3296
- [2] Guo J, Jin S, Wang G *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 82: 180520
- [3] Shein I R, Ivanovskii A L. Phys. Lett. A, 2011, 375: 1028
- [4] Ding X, Fang D, Wang Z *et al.* Nat. Commun., 2013, 4: 1897
- [5] Shen B, Zeng B, Chen G F *et al.* Europhys. Lett., 2011, 96: 37010
- [6] Han F, Yang H, Shen B *et al.* Phil. Mag., 2012, 92: 2553
- [7] Qian T, Wang X P, Jin W C *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 106: 187001
- [8] Li W, Ding H, Deng P *et al.* Nat. Phys., 2011, 8: 26
- [9] Li W, Ding H, Zhi L *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 109: 057003
- [10] Texier Y, Deisenhofer J, Tsurkan V *et al.* Phys. Rev. Lett., 2012, 108: 237002
- [11] Cao C, Zhang F. Phys. Rev. B, 2013, 87: 161105(R)
- [12] Sun L, Chen X J, Guo J *et al.* Nature, 2012, 483: 67
- [13] Burrard-Lucas M, Free D G, Sedlmaier S J *et al.* Nat. Mater., 2013, 12: 15
- [14] Ying T P, Chen X L, Wang G *et al.* Sci. Rep., 2012, 2: 426
- [15] Scheidt E W, Hathwar V R, Schmitz D *et al.* Eur. Phys. J. B, 2012, 85: 279
- [16] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H *et al.* Chin. Phys. Lett., 2012, 29: 037402