

超导“小时代”之三十 雨后春笋处处翠

罗会仟[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2018-04-01 收到

[†] email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20180408

沉舟侧畔千帆过，病树前头万木春。
——唐·刘禹锡《酬乐天扬州初逢席上见赠》

每年的大地回春，伴随着万物复苏、嫩芽新绿、繁花盛开、莺歌燕舞，一切都是令人愉悦的。探索超导的道路上，似乎也有类似的春夏秋冬轮转。铜氧化物高温超导体自1986年发现以来，经历了一波高温超导的研究的热潮，随后在90年代末逐渐退去。在21世纪初，高温超导的研究逐渐陷入寒冷的冬季，剩下的物理问题变得艰深而高冷，越来越多科学家选择别的领域求生存而去。2008年，铁基超导的发现再次让超导研究回暖。20余年铜氧化物高温超导研究中憋着的积累，

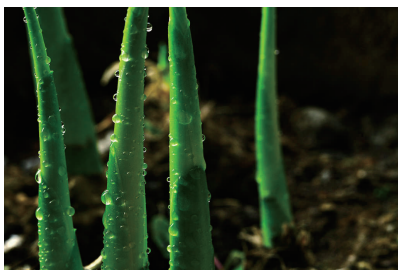


图1 雨后春笋(来自 www.haociju.com)

在一场甘霖中爆发，催生了众多雨后春笋——构成一个庞大的铁基超导家族(图1)^[1]。

中国科学家发现，简单的稀土元素替换，在并不改变材料整体结构的情形下，原先26 K超导的 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 就可以在 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 中提升到55 K的 T_c ^[2]。更多的研究表明，实际上 LaFeAsO 这个材料的“可塑性”非常之强，La位几乎可以换成所有La系稀土金属元素，如Ce、Pr、Nb、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Th等，仍然构成 ZrCuSiAs 的“1111”型结构^[3]。在La位也可以部分替换Ca、Sr、Ba等构成空穴型掺杂，在Fe位可以部分替换成Co、Ni、Rh、Pd、Ir、Pt等构成电子型掺杂，在As位可以部分替换Sb、P等，在O位可以换成F、H等，结果都能超导^[4]！如果O全部换成F或H，可以构成 CaFeAsH 、 SrFeAsF 等母体材料，

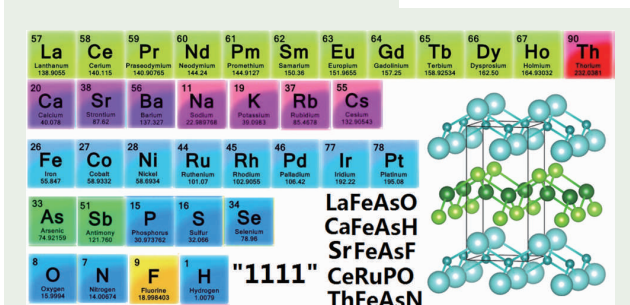


图2 “1111”型铁基超导体的元素排列组合

广，简单来说就是稀土元素或碱土金属或碱金属+过渡金属+磷族或硫族元素+氧/氮/氟/氢等气体元素，这种元素排列组合有千种以上，其中绝大部分应该都是超导体，虽然许多目前并未完全发现！单纯一个“1111”体系材料，就显现出铁基超导家族的庞大，也意味着，铁基超导的研究空间是非常巨大的(图2)。

除了最早发现的“1111”体系铁基超导外，如今的铁基超导谱系已经非常庞杂，典型的结构包括“11”、“111”、“122”、“112”、“123”、“1144”、“21311”、“12442”等等(图3)^[7]。我们以下做一些简略的介绍。

“11”体系可谓是最简单的铁基超导体，只有两个元素Fe和Se构成 FeSe_4 四面体堆叠，为 PbO 型结构，又称为 $\beta\text{-FeSe}$ ^[8]。 FeSe 超导体由吴茂昆研究组在2008年7月发现^[9]，吴茂昆也是1987年 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 体系高温超导体发现者之一。 FeSe 材料相对有毒性的 FeAs 材料要更为安全，只是临界温度要低， T_c 约为9 K。美国杜兰大学的毛志强和浙江大学的方明虎等人很快就发现 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 体系也是超导体， T_c 能达到14 K^[10]。而 Fe_{1+y}Te 则是不超导的反铁磁母体，其中Fe含量可以变化，形成多余Fe在材料中^[11]。所

以, Fe_{1-x}Te 更像是“11”体系的母体, 确实其中掺入S, 即 $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ 也是 10 K 左右的超导体^[12]。类似地, $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 也是超导体^[13]。和“1111”体系不一样的是, “11”体系中在Fe位掺杂Co或Ni, 将很快抑制超导电性^[14]。

“111”体系相比“1111”体系少了一个“1”, 不含有氧元素, 代表性材料主要有 $\text{Li}_{1-x}\text{FeAs}$ 和 $\text{Na}_{1-x}\text{FeAs}$ ^[4], 同样具有四方晶系结构, 这类材料早在 1968 年就被发现^[15], 但其超导电性直到 2008 年 6 月才被中科院物理所的望贤成和靳常青等人发现, 其中 $\text{Li}_{0.6}\text{FeAs}$ 的 T_c 可达 18 K^[16]。也在差不多同时, 7 月初英国牛津大学的 Simon J. Clarke 研究组和美国休斯顿大学的朱经武研究组(也是 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 体系的发现者之一)也报道了 $\text{Li}_{1-x}\text{FeAs}$ 体系以及单晶样品, 并确定其结构为 PbFCl 型, Li 的缺位对超导至关重要^[17, 18]。“111”体系和“1111”体系最大的不同在于, 它不需要掺杂就能够实现较高温度的超导, 其中 $\text{Li}_{1-x}\text{FeAs}$ 不存在磁有序^[19], NaFeAs 则具有类似“1111”体系的磁结构^[20]。

“122”体系更是一个被“再次发现”的铁基超导体, 典型的材料有 BaFe_2As_2 , 为 ThCr_2Si_2 型结构。Ba 可以换成 Ca、Sr、Na、K、Rb、Cs、Eu、La、Ce、Pr、Nd、Sm 等元素, Fe 可以换成 Co、Ni、Ru、Rh、Pt、Pd、Ir 等元素, As 可以换成 P、Sb 等元素, 统统都可以是超导体^[4, 19]! 例如 KFe_2As_2 中 3 K 左右的超导早在上世纪 80 年代就被发现^[21]。“122”是第二被发现的铁基超导系列, 于 2008 年 5 月由德国的 Dirk Johrendt 研究组发现^[22], 该研究组常年以来就研究 ThCr_2Si_2 型结构材料。受到 LaFeAsO 中掺杂电子或

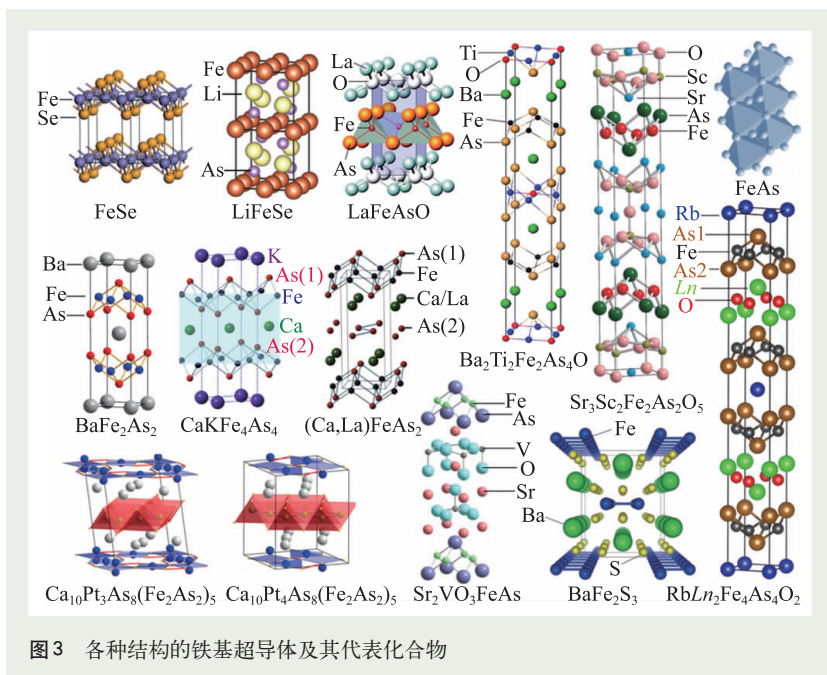


图3 各种结构的铁基超导体及其代表化合物

空穴产生超导的启发, Johrendt 等人很快意识到 BaFe_2As_2 具有完全类似的物理性质, 掺杂 K 之后的 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ T_c 可达 38 K^[23, 24]。同样, Fe 部分被 Co 或 Ni 等替换掺杂电子也能实现 20 K 以上的超导^[4, 25]。

“112”体系发现的较晚(2013 年), 与前面几类体系结构也非常相近, 为 HfCuSi_2 型结构^[26]。典型的材料如 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAs}_2$, 和“1111”或“111”体系区别在于, 在碱土金属和 FeAs 层之间多了一层 As-As 链^[27], 而且晶格不再是“方正”的, 而是 a 和 c 轴夹角大于 90° , 低温下 a 和 b 轴夹角小于 90° ^[28]。因此, “112”体系晶体结构对称性是比较低的。由于化学配位平衡问题, “112”体系很难存在单一碱土金属的母体, 往往需要和稀土金属配合才能结构稳定, 仅 EuFeAs_2 可以稳定^[29]。

“123”体系代表化合物主要有 RbFe_2Se_3 、 BaFe_2S_3 等^[30, 31], 属于“122”体系结构的准一维化, 母体为反铁磁绝缘体, 又称之为“铁基自旋梯材料”。需要施加高压才能达

到 24 K 左右的超导^[32], 目前尚未发现该体系的砷化物材料。

“10-3-8”和“10-4-8”体系结构比较复杂, 分为两种: $\text{Ca}_{10}\text{Pt}_3\text{As}_8(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ ($T_c=11\text{K}$) 和 $\text{Ca}_{10}\text{Pt}_4\text{As}_8(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ ($T_c=25\text{K}$)^[33]。它的结构也不是正交结构晶系, 而是对称性比较低的单斜结构^[34]。

“1144”体系就是由两个不同的“122”交错堆叠而成, 如 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$, 其中 Ca 可以是 Sr、Ba、Eu 等, K 可以是 Rb、Cs 等, 超导临界温度大都在 30—38 K 之间^[35, 36]。

更多复杂结构的铁基超导体体系, 如“21311”、“12442”、“22241”、“32522”等等, 则可以看做是“111”、“122”、“1111”之间的“混搭”或者是复杂插层^[7, 37], 它们同样具有较高的临界温度, 例如 $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ 的 $T_c=37.2\text{K}$ ^[38]。

和以上铁基超导体具有类似结构, 但成分中不含铁的一些化合物也具有超导电性^[39]。例如同样为 ThCr_2Si_2 型结构的 BaNi_2As_2 $T_c=0.7\text{K}$ ^[40], 类似有 CaBe_2Ge_2 型结构的 SrPt_2As_2

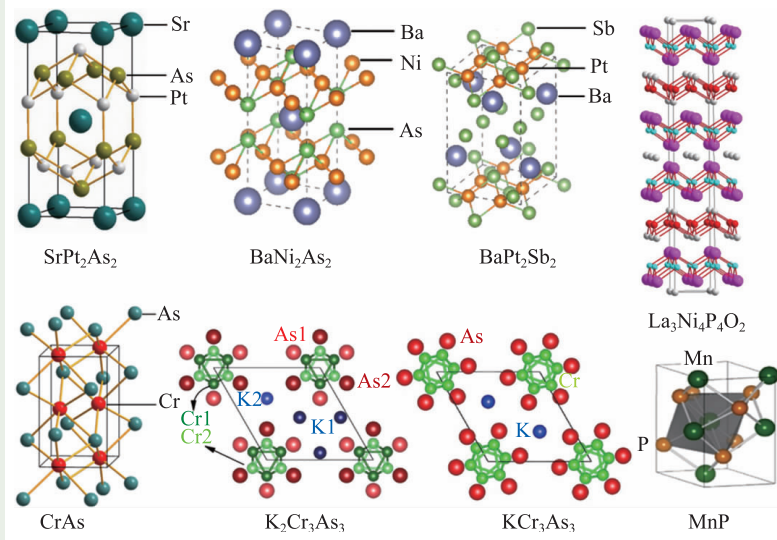


图4 几类不含铁的“类铁基超导体”

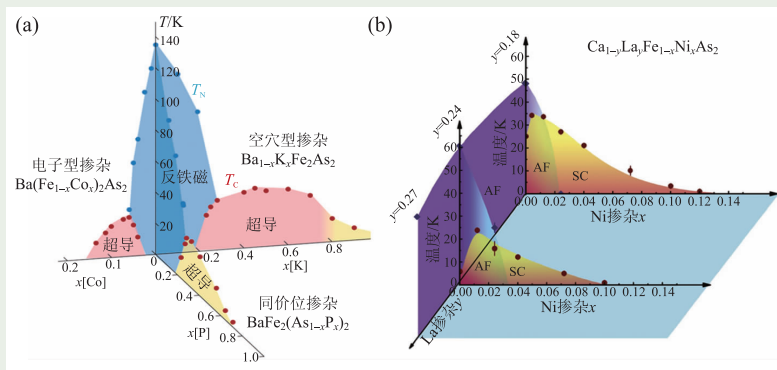


图5 铁基超导体的“三维”掺杂相图^[49, 50]

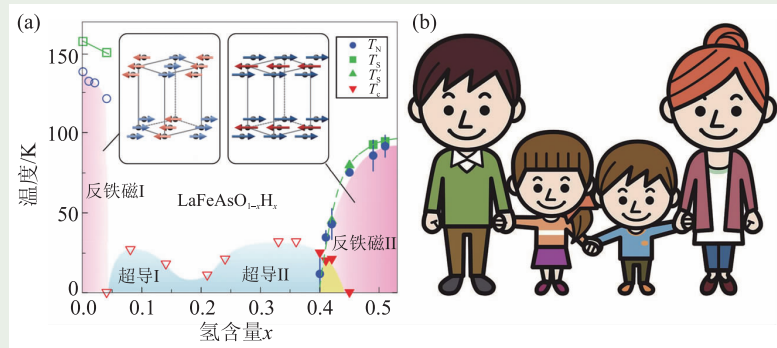


图6 铁基超导材料中双母体与双超导区现象^[51](来自 www.nature.com和www.vcg.com)

$T_c=5.2\text{ K}$ ^[41]、 BaPt_2Sb_2 $T_c=1.8\text{ K}$ ^[42]，新型结构的 $\text{La}_3\text{Ni}_4\text{P}_4\text{O}_2$ $T_c=3\text{ K}$ ^[43]。这些材料的 T_c 偏低，而且没有磁性，也不禁令人怀疑它们属于常规的BCS超导体。有意思的是，在探索新型

结构的铁基超导体的过程中，科学家也试图寻找非铁基超导体。对于过渡金属材料来说，Fe、Cu、Co、Ni等为基的超导体都先后找到，但是磁性很强的元素Cr和Mn等为基

的超导体却一直在人们视线范围之外^[44]。直到近期，浙江大学的曹光早研究组发现在准一维的 $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{As}_3$ 和 KCr_3As_3 两个体系中存在 3 K 左右的超导电性^[45, 46]，中科院物理所的程金光和雒建林等人发现简单的CrAs和MnP在高压下也能实现超导， T_c 分别为 2 K 和 1 K ^[47, 48]。这些材料我们姑且称之为“类铁基超导体”，目前它们的物理性质与铁基超导材料是否一致尚不清楚(图4)。

从以上举的例子可以发现，铁基超导体从“母体”到超导可以借助多种多样的掺杂方式。换言之，铁基超导体从母体实现超导并不困难，几乎任何原子位置的多种掺杂都可以，甚至要不想超导都很困难，某些材料甚至完全不需要掺杂就已经超导！事实上，铁基超导从母体出发进行元素替代的话，既可以掺杂电子，也可以掺杂空穴，两个途径得到的最佳超导温度有所区别，超导区域大小也不同。值得注意的是，铁基超导材料除了电子和空穴掺杂，还能同价掺杂，即掺杂替代的原子价态并不发生改变，但是同样能够形成超导电性，这三个掺杂变量共同构成了铁基超导体的“三维”掺杂相图^[49]。在多个原子位置同时进行掺杂，例如 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 体系，Ca位掺La和Fe位掺Ni都是电子型掺杂，同样可以构造“三维”掺杂相图(图5)^[50]。这种复杂的掺杂相图说明铁基超导体的多样化超导，和之前我们熟悉的铜氧化物、重费米子、有机超导是有不同之处的。除了化学掺杂之外，铁基材料也可以从母体出发，通过加压来实现超导。

铁基超导材料的化学掺杂还有另一个非常有趣的事情，就是在“1111”体系中存在两个相连的掺

杂超导区, 分别对应着两个反铁磁母体。例如 LaFeAsO_{1-x}H_x 体系, 在 H 含量较少时候就是 LaFeAsO 的反铁磁性结构母体, 随后出现第一个超导区。继续掺杂 H 超导 T_c 会降低, 然后又升高再降低, 形成第二个超导区。更高的 H 掺杂就形成了另一种反铁磁结构母体(图 6)^[51]。有意思的是, 这类双母体和双超

导体并存现象, 在 LaFeAsO_{1-x}F_x、LaFeAs_{1-x}P_xO、ThFeAsNi_{1-x}O_x 等体系都存在, La 换成其他稀土元素化合物也同样有, 几乎是“1111”体系的一个共性^[52-55]。铁基超导发现者细野秀雄最早发现这个现象, 他戏称这是“一家四口”: 两个父母在左右两边牵着两个孩子。原来, 铁基超导体更多地喜欢“双亲家庭”!

总之, 铁基超导家族成员和体系的庞大是前所未有的, 掺杂带来的复杂现象也突破了之前超导研究的“老经验”。这为高温超导的研究带来了非常好的契机, 任何一个普适规律或理论体系将需要经受更多的实际材料体系的考验, 得到的结论也将更为靠谱。

参考文献

- [1] Paglione J, Greene R L. Nat. Phys., 2010, 6: 645
- [2] Ren Z A *et al.* Chin. Phys. Lett., 2008, 25(6): 2215
- [3] 马廷灿, 万勇, 姜山. 科学通报, 2009, 54(5): 557
- [4] Chen X H *et al.* Nat. Sci. Rev., 2014, 1: 371
- [5] Hanna T *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 84: 024521
- [6] Wang C *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2016, 138: 2170
- [7] Stewart G R. Rev. Mod. Phys., 2011, 83: 1589
- [8] Schuster W *et al.* Monatshefte für Chemie, 1979, 110: 1153
- [9] Hsu F C *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2008, 105: 14262
- [10] Fang M H *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 224503
- [11] Li S L *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 054503
- [12] Mizuguchi Y *et al.* Appl. Phys. Lett., 2009, 94: 012503
- [13] Mizuguchi Y *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 2009, 78: 074712
- [14] Wen J S *et al.* Rep. Prog. Phys., 2011, 74: 124503
- [15] Juza Von R, Langer K. Z. Anorg. Allg. Chem., 1968, 356: 253
- [16] Wang X C *et al.* Solid State Commun., 2008, 148: 538
- [17] Pitcher M J *et al.* Chem. Commun., 2008, 45: 5918
- [18] Tapp J H *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78(6): 060505
- [19] Johnson P D *et al.* Iron-Based Superconductivity. New York: Springer, 2015
- [20] Li S L *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 80: 020504(R)
- [21] Johnston D C *et al.* Adv. Phys., 2010, 59: 803
- [22] Rotter M *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 020503
- [23] Rotter M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 107006
- [24] Rotter M *et al.* Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47: 7949
- [25] Li L J *et al.* New J. Phys., 2009, 11: 025008
- [26] Katayama N *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 2013, 82: 123702
- [27] Yakita H *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2014, 136: 846
- [28] Jiang S *et al.* Phys. Rev. B, 2016, 93: 054522
- [29] Yu J *et al.* Sci. Bull., 2017, 62: 218
- [30] Takahashi H *et al.* Nat. Mat., 2015, 14: 1008
- [31] Saparov B *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 84: 245132
- [32] Yamauchi T *et al.* Phys. Rev. Lett., 2015, 115: 246402
- [33] Ni N *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci., 2011, 108: E1019
- [34] Ni N *et al.* Phys. Rev. B, 2013, 87: 060507
- [35] Iyo A *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2016, 138: 3410
- [36] Liu Y *et al.* Sci. Bull., 2016, 61: 1213
- [37] Jiang H *et al.* Chin. Phys. B, 2013, 22: 087410
- [38] Zhu X Y *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 220512(R)
- [39] Zhang P, Zhai H F. Condens. Matter, 2017, 2: 28
- [40] Ronning F *et al.* J. Phys. Condens. Matter, 2008, 20: 342203
- [41] Kudo K *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 2010, 79: 123710
- [42] Imai M *et al.* Phys. Rev. B, 2015, 91: 014513
- [43] Klimczuk T *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 012505
- [44] Hott R *et al.* Applied Superconductivity: Handbook on Devices and Applications. Wiley-VCH, 2013
- [45] Bao J K *et al.* Phys. Rev. X, 2015, 5: 011013
- [46] Bao J K *et al.* Phys. Rev. B, 2015, 91: 180404(R)
- [47] Wu W *et al.* Nat. Commun., 2014, 5: 5508
- [48] Cheng J G *et al.* Phys. Rev. Lett., 2015, 114: 117001
- [49] Shibauchi T *et al.* Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 2014, 5: 113
- [50] Xie T *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2017, 30: 095002
- [51] Hiraishi M *et al.* Nat. Phys., 2014, 10: 300
- [52] Yang J *et al.* Chin. Phys. Lett., 2015, 32: 107401
- [53] Mukuda H *et al.* Phys. Rev. B, 2014, 89: 064511
- [54] Muraba Y *et al.* Inorg. Chem., 2015, 54: 11567
- [55] Miyasaka S *et al.* Phys. Rev. B, 2017, 95: 214515