

# 超导“小时代”之三十一 晒天取经

罗会仟<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2018-05-02收到

<sup>†</sup> email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20180505

是诸众生无复我相、人相、众生相、寿者相，无法相，亦非法相。

——唐玄奘译《能断金刚般若波罗蜜多经》

说起西天取经，许多人第一印象就是唐僧，也就是唐三藏。也许是多年来经典的四大名著之一《西游记》及六小龄童的电视剧给大家

脑海里印下了深刻的烙痕，唐僧经过九九八十一难，带着三个徒弟和白龙马从东土大唐远赴西域取得真经，这一壮举足以降妖魔、感天地、泣鬼神。历史上，唐僧是有其人，实名唐玄奘，也确实是大唐的人。但是唐玄奘并不是史上取经第一人，更不是西域取经唯一者。从三国魏晋南北朝开始，就有近170名僧人陆续赴西域取经，平安返回的仅有43人，大部分在奔波的路上牺牲了。取经的艰难，从唐三藏的路线图来看就知道，一路经过沙漠、戈壁、恶水和高山(图1)<sup>[1]</sup>。玄奘取经的目的并不是取悦唐太宗，而是为了寻找经文的“原始文献”，得到最准确最原始的解释，从而更好地弘扬佛法。在当时大唐盛世，思想非常开放，一部260字的《金刚经》却有无数个解读的版本，很难令世人知道其本源的含义。这点和科学研究中追求读“原汁原味”原始文

献的精神是一致的，许多翻译和引用非常容易造成“以讹传讹”而曲解了原文。如果一味追求“文献快餐”，最终只能造成对知识本身的不知甚解。

在铁基超导研究中，就有一类材料非常类似佛经所说的“无法相，亦非法相”，看似结构非常简单，但是表现出来的化学和物理性质却复杂多变。多年来的研究只能越来越糊涂，至今无人取得真经。这类材料，就是铁硒化物超导体，主要包括铁硒及其变体、铁硫化物等。

最简单的铁硒化物超导体就是铁硒本身——FeSe。

FeSe是一个非常简单的二元化合物，早在1978年就已合成并开展了其相图的相关研究<sup>[2-4]</sup>。FeSe具有多种相，如 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 等，其中 $\beta$ 相具有典型的PbO型结构，即FeSe<sub>4</sub>正四面体共边结构组成Fe-Se层状结构堆叠而成，和LaFeAsO中的FeAs层非常类似。正是如此，台湾吴茂昆小组在铁基超导发现之后就注意到这个材料。和当年吴茂昆等人发现YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>超导电性的思路类似，如果认为铁硒化物超导主要来自于层状结构中的Fe-As四面体层，那么具有类似简单Fe-Se层的



图1 大唐玄奘西行路线图(来自 www.cc362.com)

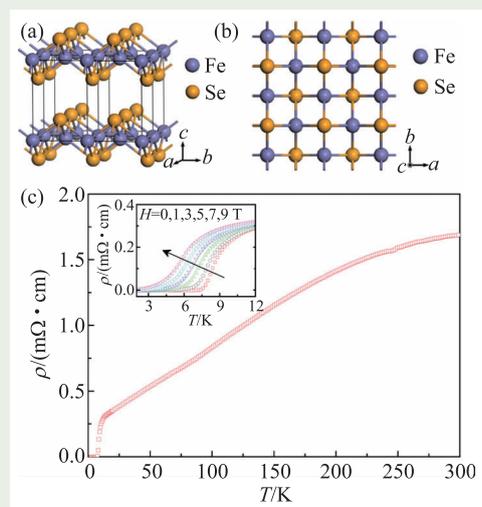


图2 正交相FeSe的基本结构与超导电性

FeSe材料也可能是超导体。果不其然，吴茂昆小组很快在2008年7月就发现了FeSe材料具有8 K左右的超导电性(图2)<sup>[5]</sup>。同月下旬，日本国立材料科学研究所Takano研究小组也成功合成了FeSe多晶块材，并发现在高压下其 $T_c$ 能达到27 K，说明这个材料的临界温度有极大的提升空间<sup>[6]</sup>。T. M. McQueen和C. Felser等人随后在更高压力下获得了临界温度为36.7 K的FeSe<sup>[7]</sup>。

FeSe超导的发现开启了铁基超导研究的新天地，虽然目前发现的铁硒基超导体并不如铁砷基超导体数量多，但其变数和物性却是非常丰富多彩的(图3)。以下将简要逐一介绍。

“七十二变”的晶体结构。正如唐僧高徒孙悟空善于“七十二变”一样，铁硒化物超导体最大的特点就是善变。就单纯最简单的FeSe来说，Se的缺失或Fe的多余会造成 $Fe_{1-x}Se$ 或 $Fe_{1+y}Se$ 的情况。可别小看这一点点的化学配比失衡，对其超导电性可谓是极其重要的，稍有不慎就会落入不超导的 $\alpha$ 或 $\gamma$ 相，或者产生与 $\beta$ 相的混合导致超导电性变差(图4(a))<sup>[8]</sup>。随着温度的降低，FeSe还会在90 K经历一个结构相变，原本Fe-Fe组成的正方形格子会被拉伸成长方形，形成四方相到正交相的相变，导致晶体结构对称性变差<sup>[9]</sup>。和FeSe结构类似的，比如有正交相的FeS体系，也是超导体， $T_c$ 为5 K<sup>[10]</sup>。和FeSe类似结构的还有FeTe，然而计算表明FeTe是一个具有很强反铁磁性的不超导材料，掺杂Se形成 $FeTe_{1-x}Se_x$ 结构则有可能实现比FeS更高 $T_c$ 的超导<sup>[11]</sup>。美国杜兰大学的毛志强和浙江大学的方明虎等人在2008年实现了最佳超导为14 K的 $FeTe_{1-x}Se_x$ 材料<sup>[12, 13]</sup>。

$FeTe_{1-x}Se_x$ 材料中同样存在剩余Fe的问题， $Fe_{1+x}Te$ 和 $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ 中偏离1:1配比的剩余Fe将会对系统的磁性和超导造成巨大的影响。如形成自旋玻璃态等中间过渡态，只有剩余Fe几乎没有时超导电性才能实现体超导(图4(b))<sup>[14]</sup>。FeSe、FeS、FeTe三个材料及其互相掺杂构成了铁基超导家族的“11”体系<sup>[15]</sup>，相对其他铁基超导体体系它们的结构最

为简单，单位晶格元胞中只有一个Fe-Se原子层<sup>[16]</sup>。对比铁砷化物超导体，除了1111和111体系是单层Fe-As结构外，还有122体系是双层Fe-As结构，那么铁硒化物超导体中是否存在类似122铁砷超导体的结构呢？这个答案直到2010年才被揭晓，中科院物理所陈小龙研究组的郭建刚等人成功发现了 $KFe_2Se_2$ 超导体， $T_c$ 达到了30 K以上<sup>[17]</sup>。国内

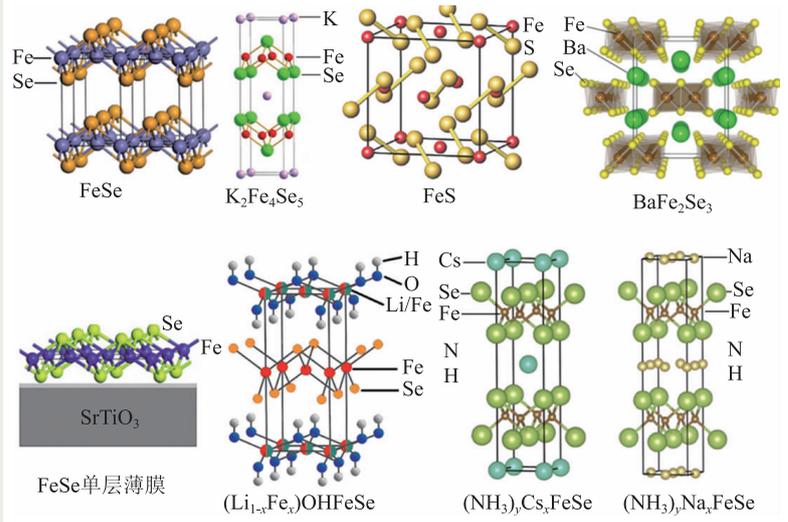


图3 各种结构的铁硒基超导体及其代表化合物

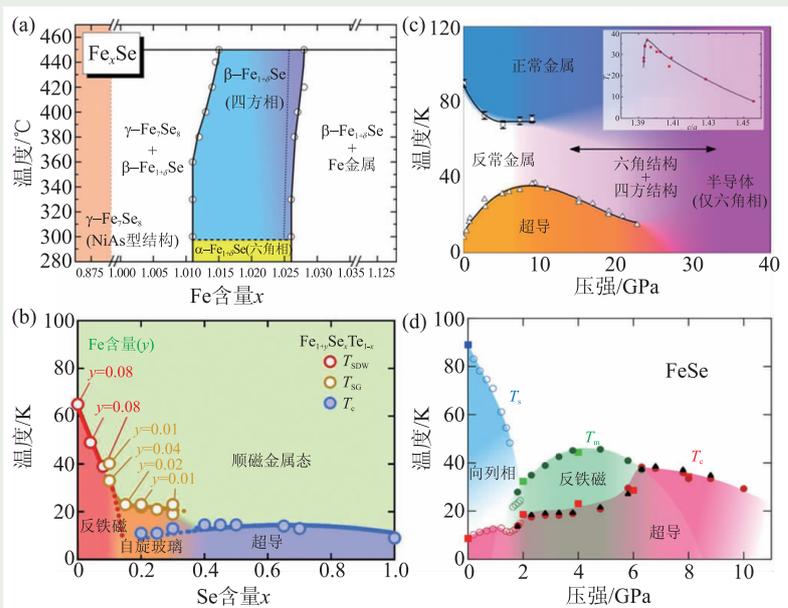


图4 铁硒超导体成分结构、化学掺杂与外部压力相图

多个研究小组也同时在寻求铁硒类的122结构超导体，很快就发现这个家族的其他成员，如方明虎研究组发现的(Tl, K)Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub><sup>[18]</sup>、陈仙辉研究组和闻海虎研究组发现的RbFe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>和CsFe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>等<sup>[19-21]</sup>，临界温度都在30 K以上！粗看起来，122型铁硒超导体和122型铁砷超导体结构几乎一致，就是夹层中有一个碱金属原子。然而人们很快意识到，这类超导体并不容易实现100%

体超导，原因是存在Fe空位<sup>[18, 21]</sup>。实际上如果配比是K<sub>0.8</sub>Fe<sub>1.6</sub>Se<sub>2</sub>就是一个很好的反铁磁绝缘体，具有与众不同的磁结构，后来被改写成K<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>相，意味着每5个Fe里面存在一个Fe空位<sup>[22-25]</sup>。真正的超导相，需要Fe含量足够多，如Fe为1.8以上，更接近122相。类似地，在KFe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>体系也存在铁空位的问题，但是结构的变体将更为复杂。把K<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>相结构一维化，就可以形成准一维的

又如插入液氨分子，可以引入多种碱金属原子，构成(NH<sub>3</sub>)<sub>A</sub>FeSe结构，A=Li, Na, K, Ba, Sr, Ca, Eu, Yb等，临界温度从5 K到40 K不等(图3)<sup>[28, 29]</sup>。FeSe结构应该还能做更多类型的插层，可探索的材料空间依旧很大<sup>[30]</sup>。

“蛛网交织”的物理相图。铁硒超导体的物理相图要比铁砷化物更为复杂，各种电子态就像蜘蛛网一样交织在一起。如前面所述，FeSe或FeTe<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>的超导电性对剩余Fe的存在极其敏感，而KFe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>等又对Fe空位极其敏感，似乎只有Fe:Se=1:1的时候，超导才能维持最佳状态(图4(a), (b))<sup>[30]</sup>。不仅是超导，反铁磁性在铁硒化物中也是如此，FeSe本身并不具有磁性，然而随着外界压力的增加，其超导临界温度会随之增加然后再减小，在2 GPa压力下的超导区之上，反铁磁性突然出现了<sup>[31]</sup>。这种反铁磁结构与铁砷化物母体中极为类似，超导T<sub>c</sub>最高能达到38 K，反铁磁转变温度T<sub>m</sub>最高能达到45 K(图4(c), (d))。这种“凭空出现”的反铁磁区非常令人困惑，关于它的起源理论上有许多猜测，目前实验尚无统一结论<sup>[32]</sup>。

“单薄纤毫”的高温超导。优化制备方法后的FeSe块体最高T<sub>c</sub>是9 K，高压下能达到38 K，还能不能进一步提高？答案是肯定的。这需要小到FeSe的“一根毫毛”——只有一个Fe和Se原子层的材料：FeSe单原子层薄膜，简直是一层薄到无法再薄的薄膜<sup>[33]</sup>。清华大学薛其坤研究组发现，如果把FeSe单原子层薄膜镀在SrTiO<sub>3</sub>衬底上，其超导能隙最大能达到20 meV，T<sub>c</sub>将可以突破65 K以上(图5)<sup>[34]</sup>！更神奇的是，如果镀上两个原子层的FeSe薄膜，它就不超导了；如果镀在其他衬底如

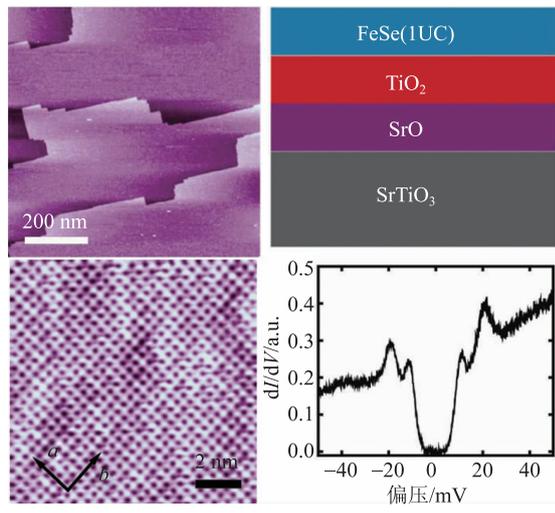


图5 铁硒单层薄膜结构与超导能隙

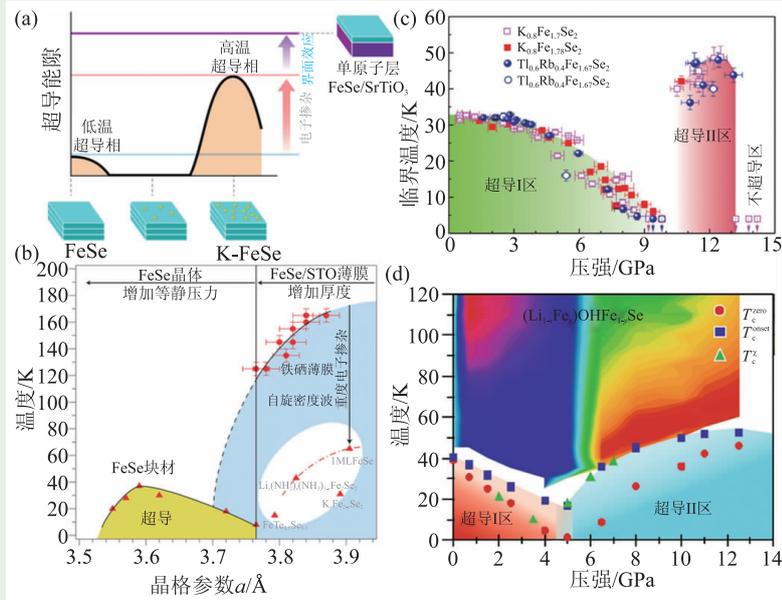


图6 铁硒基超导体在掺杂和压力下的双超导区

石墨烯等上，它也不超导！中科院物理所周兴江研究组以及复旦大学的封东来研究组等对其微观电子态的研究表明，单层FeSe薄膜是电子型的铁基超导体，其物理相图和铜氧化物高温超导有所类似，SrTiO<sub>3</sub>衬底或许在载流子或电子—声子耦合方面帮助了超导的实现<sup>[35-37]</sup>。上海交大贾金锋研究组的输运实验还说明，该材料有可能具有100 K以上的超导临界温度<sup>[38]</sup>，虽未能进一步确认，但即便是65 K也是铁基超导体中的最高记录了。至今，为何如此“单薄”的铁硒超导体具有如此之高的T<sub>c</sub>，仍然是一个谜团。单层FeSe的探索之路给科学家们许多重要的启示，寻找高温超导，或许可以“直捣底层”从原子层和界面上去设计材料，而不是单纯寻找块体材料的超导电性<sup>[39]</sup>。

“两头多臂”的孪生超导。和1111型铁砷化物超导体中“父母带俩娃”的一家三口双超导区类似，铁硒化物超导体也被发现常有两个超导区，而且实现的途径可以多种多样。清华大学薛其坤研究组对FeSe薄膜研究情有独钟，他们直接在FeSe厚膜上撒下电子的“种子”——如K原子，就可以实现连续调控的电子掺杂，两个超导相——低温超导相和高温超导相也随之出现，对应不同的电子浓度(图6(a))<sup>[40, 41]</sup>。复旦大学封东来研究组通过分析FeSe块材在高压下以及FeSe薄膜和其他插层铁硒超导体的晶格参数，还构造出一个崭新的相图，其中电子掺杂起到了关键作用(图6(b))<sup>[37, 42]</sup>。中科院物理所的孙力玲研究组直接对电子掺杂的K<sub>1-x</sub>Fe<sub>2-y</sub>Se<sub>2</sub>体系施加高压，也能出现双超导区：原先30 K左右的超导电性会消失，继而在12 GPa附近出现一个高达48 K的新超导区(图6(c))<sup>[43]</sup>。中科院物理

所的程金光研究组发现，对于重度电子掺杂的(Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)OHFe<sub>1-y</sub>Se，双超导区现象依然存在，其中第二超导区最高T<sub>c</sub>达到了52 K，比第一超导区最高T<sub>c</sub>提高了10 K左右(图6(d))<sup>[44]</sup>。这一现象同样适用于插层铁硒超导体Li<sub>0.36</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>，第二超导区最

高T<sub>c</sub>达到了55 K<sup>[45]</sup>。出现铁硒超导体“两头多臂”超导的关键，就是要合适调控单位体积的载流子浓度，可以通过费米面重构或者晶格压缩来实现。

“流量可控”的超导电性。既然载流子浓度对FeSe超导电性影响至

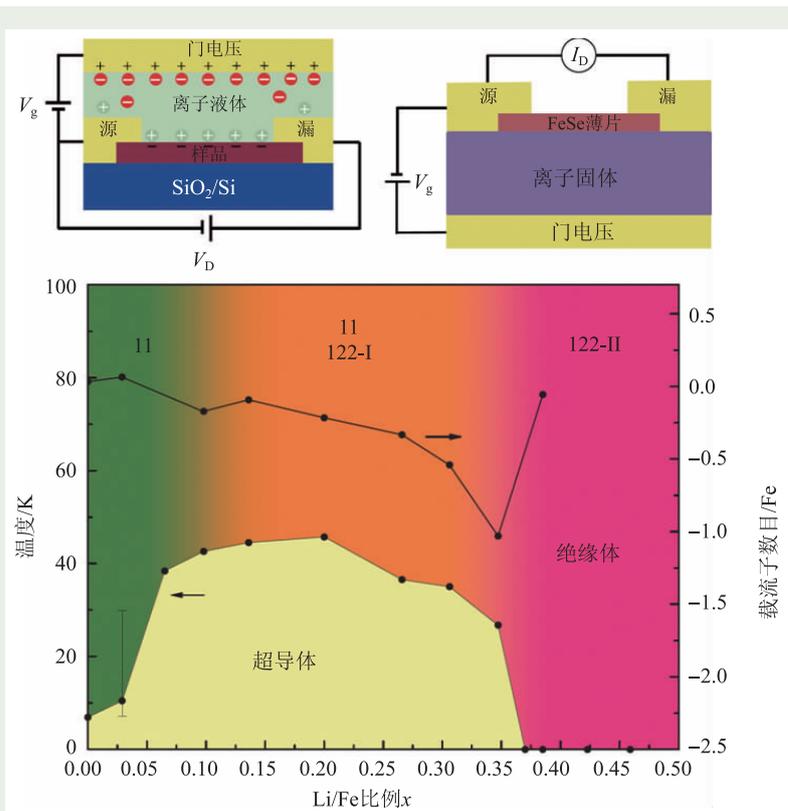


图7 铁硒薄层的门电压离子调控

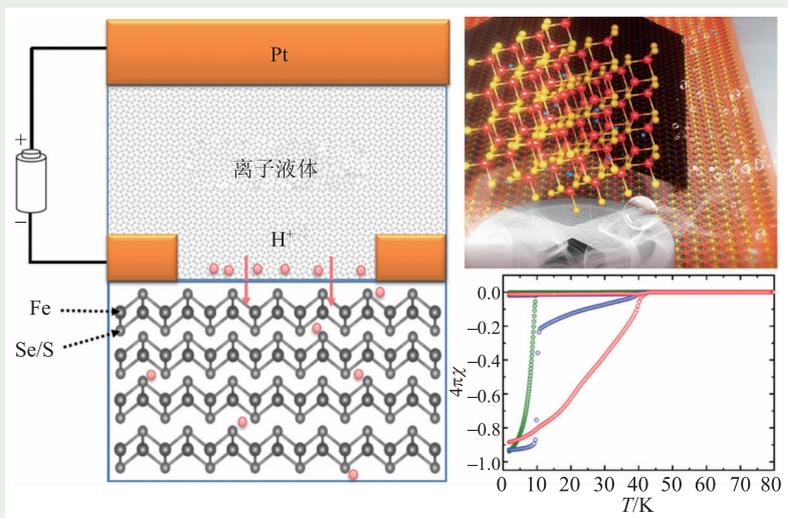


图8 铁硒基超导体的氢化离子调控

关重要，如果绕开化学掺杂和高压，直接对其进行载流子浓度调控会如何呢？中国科大陈仙辉研究组率先开展了FeSe超导体的离子门调控，该方法借鉴自半导体物理的研究。利用离子液体门电压调控可以在材料表面构造一层高电子浓度的结构，果不其然，FeSe薄层的 $T_c$ 从10 K迅速提升到了48 K<sup>[46]</sup>。进一步，采用固体离子门技术，可以轻松地把Li、Na等固体离子注入到FeSe材料内部，不仅增强了超导电性，而且高浓度的离子注入使得体系变成具有122型的结构，最终走向了绝缘体的命运(图7)<sup>[47]</sup>。在FeSe薄膜上通过离子液体的电场调控，同样可以实现35 K的超导电性<sup>[48]</sup>。清华大学于浦和中国人民大学于伟强“二于合作”，采取了更为简单粗暴的电化学法，直接通过离子液体电化学把氢离子注入到样品体内<sup>[49]</sup>。该

方法同样成功调节了电子载流子浓度，把体系的超导电性大大提高，可谓是“氢我一下就超导”(图8)<sup>[50]</sup>。

“扭曲破缺”的能隙结构。铁硒超导体和铁砷超导体之间最大的不同，就是前者更偏好电子掺杂，后者则电子和空穴皆可超导。尽管FeSe块体的载流子类型同时包括电子和空穴，即同时存在空穴型费米面和电子型费米面，但其常压超导 $T_c$ 却在10 K以下。而单层FeSe薄膜、 $K_{1-x}Fe_{2x}Se_2$ 体系、 $(Li_{1-x}Fe_x)OHFe_{1-y}Se$ 体系、 $Li_{0.36}(NH_3)_yFe_2Se_2$ 体系等，都是电子型甚至是重度电子掺杂的，费米面仅仅剩下了单一电子型的(图9(a))<sup>[33-37, 51-56]</sup>。即使对同样存在空穴型费米面的FeSe单畴晶体而言，其空穴费米面也不是简单的圆形，而是纵向拉伸的椭圆形，对应的超导能隙恰恰是横向扭曲的纺锤形(图9(b))<sup>[57]</sup>。如此高度各向异性的费米面和超导能隙，说明体系中电子轨道有序对超导的影响非常大，这也是为何体系仅有结构相变但无磁性相变的原因<sup>[58]</sup>。由此涉及铁基超导体中的一个重

要概念——电子向列相，和晶格固有的四重旋转对称性不同，电子性质(如面内电阻、光电导、超导能隙、电子轨道、自旋激发等)将呈现二重对称性，即电子态发生了对称性破缺<sup>[59, 60]</sup>。

“实有其表”的拓扑超导。铁硒超导体还有许多更迷人的物理性质，理论上预言该类超导体很有可能实现一种特殊的超导态“拓扑超导”，即能带结构上会在表面形成拓扑保护的表面态，可以稳定地存在，也极有可能实现马约拉纳费米子——一种正反粒子都是它自身的粒子。这意味着，铁硒超导材料有可能实现状态稳定的拓扑量子计算。实验物理学家经过多年的努力，确实获得了有关拓扑超导的一些信息。例如，中科院物理所潘庶亨研究组和丁洪研究组合作，在 $Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x$ 中发现了马约拉纳费米子的表现之一——零能束缚态<sup>[61]</sup>，中国科大的王征飞、美国犹他大学刘锋、清华大学薛其坤、中科院物理所周兴江等合作发现FeSe/SrTiO<sub>3</sub>薄膜中的一维拓扑边界态<sup>[62]</sup>，中科院物理所丁洪和日本东京大学Shik Shin研究组的张鹏等发现 $FeTe_{1-x}Se_x$ 和 $LiFe_{1-x}Co_xAs$ 均存在拓扑表面态<sup>[63, 64]</sup>(图10)。这些成果说明，拓扑超导或许在铁基超导体尤其是铁硒超导体中广泛存在，如何操控并应用该奇异的电子态成为铁基超导弱电应用研究的重大前沿课题之一。

总结来说，铁硒化物超导体是“看似简单”，实则“内涵丰富”。是否存在更多体系或更多形式的铁硒类超导体，临界温度是否可能突破液氮温区，微观电子态是否可能存在更多的新奇量子物性？这些问题都尚待回答，有关铁硒基超导体的研究也正在持续不断地进行中<sup>[65]</sup>。

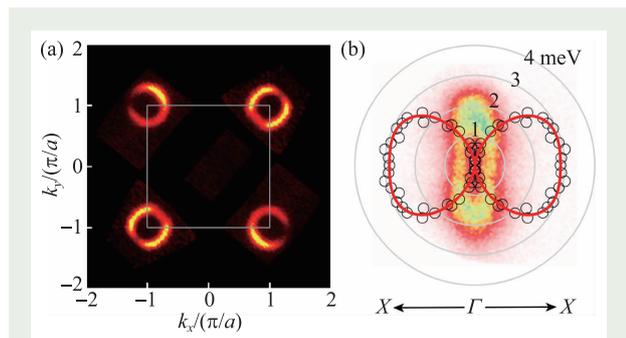


图9 铁硒超导体的单一电子型费米面与空穴型费米面能隙分布

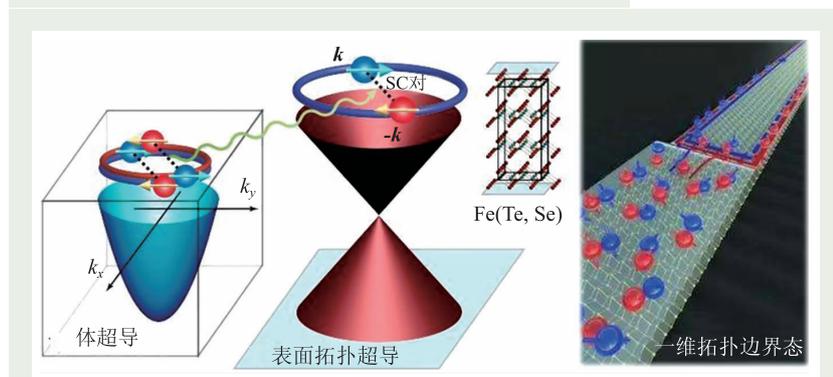


图10  $FeTe_{1-x}Se_x$ 体系中的拓扑超导态

## 参考文献

- [1] 唐·释道宣. 续高僧传·玄奘传
- [2] Terzieff P, Komarek K L. Monatshefte für Chemie, 1978, 109:651
- [3] Schuster W, MiMer H, Komarek K L. Monatshefte für Chemie, 1979, 110:1153
- [4] Okamoto H. J. Phase Equilibria, 1991, 12 (3):383
- [5] Hsu F C *et al.* PNAS, 2008, 105(28): 14263
- [6] Mizuguchi Y *et al.* Appl. Phys. Lett., 2008, 93(15):152505
- [7] Medvedev S *et al.* Nat. Mat., 2009, 8:630
- [8] McQueen T M *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79:014522
- [9] McQueen T M *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 103:057002
- [10] Lai X F *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2015, 137 (32):10148
- [11] Subedi A *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78 (13):134514
- [12] Fang M H *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78 (22):224503
- [13] Yeh K W *et al.* Europhys. Lett., 2008, 84 (3):37002
- [14] Katayama N *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 2010, 79:113702
- [15] Paglione J, Greene R L. Nat. Phys., 2010, 6:645
- [16] 马廷灿, 万勇, 姜山. 科学通报. 2009, 54(5):557
- [17] Guo J G *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 82: 180520(R)
- [18] Fang M H *et al.* Europhys. Lett., 2011, 94:27009
- [19] Wang A F *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83: 060512
- [20] Li C H *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83: 184521
- [21] Ying J J *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83: 212502
- [22] Wang D M *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83:132502
- [23] Bacsá J *et al.* Chem. Sci., 2011, 2 (6): 1054
- [24] Bao W *et al.* Chin. Phys. Lett., 2011, 28: 086104
- [25] Wang M *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 84: 094504
- [26] Nambu Y *et al.* Phys. Rev. B, 2012, 85: 064413
- [27] Lu X F *et al.* Nat. Mater., 2014, 14:325
- [28] Ying T P *et al.* Sci. Rep., 2012, 2:426
- [29] Lu Z *et al.* Sci. Rep., 2015, 5:12774
- [30] Pustovit Y V, Kordyuk A A. Low Temp. Phys., 2016, 42:995
- [31] Sun J P *et al.* Nat. Commun., 2016, 7: 12146
- [32] Si Q *et al.* Nature Rev. Mater., 2016, 1: 16017
- [33] Liu X *et al.* J. Phys.: Condens. Matter, 2015, 27:183201
- [34] Wang Q Y *et al.* Chin. Phys. Lett., 2012, 29:037402
- [35] Liu D F *et al.* Nat. Commun., 2012, 3: 931
- [36] He S L *et al.* Nat. Mater., 2013, 12:605
- [37] Tan S Y *et al.* Nat. Mater., 2013, 12: 6340
- [38] Ge J F *et al.* Nat. Mater., 2015, 14:285
- [39] Huang D *et al.* Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 2017, 8:311
- [40] Song C L *et al.* Phys. Rev. Lett., 2016, 116:157001
- [41] Huang D, Hoffmann J E. Physics, 2016, 9:38
- [42] Peng R *et al.* Nat. Commun., 2014, 5: 5044
- [43] Sun L L *et al.* Nature, 2012, 483:67
- [44] Sun J P *et al.* Nat. Commun., 2018, 9: 380
- [45] Shahi P *et al.* Phys. Rev. B, 2018, 97: 020508(R)
- [46] Lei B *et al.* Phys. Rev. Lett., 2016, 116: 077002
- [47] Lei B *et al.* Phys. Rev. B, 2017, 95: 020503(R)
- [48] Hanzawa K *et al.* PNAS, 2016, 113: 3986
- [49] Cui Y *et al.* Sci. Bull., 2018, 63:11
- [50] <http://blog.sciencenet.cn/blog-22926-1096387.html>
- [51] Zhao L *et al.* Nat. Commun., 2016, 7: 10608
- [52] Mou D X *et al.* Front. Phys., 2011, 6: 410
- [53] Qian T *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 106: 187001
- [54] Zhang Y *et al.* Nat. Mater., 2011, 10:273
- [55] Mou D X *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 106:107001
- [56] Yan Y J *et al.* Sci. Rep., 2012, 2:212
- [57] Liu D F *et al.* arXiv:1802.02940
- [58] Wang Q S *et al.* Nat. Commun., 2016, 7: 12182
- [59] Fernandes R M *et al.* Nat. Phys., 2014, 10:97
- [60] Yi M *et al.* npj Quan. Mat., 2017, 2:57
- [61] Ying J X *et al.* Nat. Phys., 2015, 11:543
- [62] Wang Z F *et al.* Nat. Mat., 2016, 15:968
- [63] Zhang P *et al.* Science, 2018, 360:182
- [64] Zhang P *et al.* arXiv:1803.00846
- [65] Chen X H *et al.* Nat. Sci. Rev., 2014, 1: 371