

# 铁基高温超导体研究进展\*

陈仙辉†

(中国科学技术大学物理系 合肥微尺度物质科学国家实验室 合肥 230026)

**摘要** 最近,由于在铁基  $\text{Ln}(\text{O},\text{F})\text{FeAs}$  化合物及其相关化合物中发现具有高于 40K 的超导电性,层状的铁基化合物引起了凝聚态物理学界很大的兴趣和关注.在随后的研究中发现,在该类材料中最高超导临界温度可达到 55K.这些重要的发现使得人们又重新对高温超导体的探索产生了极大的兴趣,并且为研究高温超导的机理提供了新的一类材料.文章主要介绍了作者所在组在新型铁基超导体方面的最新研究进展,包括:(1)铁基超导材料探索研究;(2)铁基超导体的单晶制备及物性研究;(3)铁基超导体的电子相图及自旋密度波(SDW)和超导共存研究;(4)同位素交换对超导转变和 SDW 转变的效应.最后,在已完成的工作基础上提出了一些今后的研究方向和发展前景.

**关键词** 铁基超导体,自旋密度波,相图,结构相变

## New iron-pnictide superconductors

CHEN Xian-Hui†

(Hefei National Laboratory for Physical Science at Microscale and Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract** The discovery of superconductivity with a critical temperature ( $T_c$ ) higher than 40 K in the iron arsenide  $\text{Ln}(\text{O},\text{F})\text{FeAs}$  has drawn much interest in condensed matter physics. Later discoveries, including the enhancement of  $T_c$  up to 55 K, has evoked intense excitement in the pilgrimage towards the understanding of the mechanism of high  $T_c$  superconductivity, while providing a brand new family of materials to address this issue. In this review we present our group's major research on new iron based superconductors, including: (1) our initial investigations; (2) the synthesis of iron arsenide single crystals and the characterization of its physical properties; (3) the electronic phase diagram of iron based superconductors and the co-existence between spin density waves and superconductivity; (4) the effect of isotope exchange on spin density waves and superconducting transitions. To finish, we propose possible future directions in this field.

**Keywords** iron-pnictide superconductor, spin density wave(SDW), phase diagram, structural transition

## 1 引言

1986年,IBM研究实验室的物理学家 Bednorz (柏诺兹)和 Müller (缪勒)发现了临界温度为 35K (零下 238.15°C)的镧钡铜氧超导体<sup>[1]</sup>.这一突破性发现导致了一系列铜氧化物高温超导体的发现.自那以后,铜基高温超导电性及其机理成为凝聚态物理的研究热点.然而直至今日,铜基高温超导机制仍未解决,这使得高温超导成为当今凝聚态物理学中最大的谜团之一.因此科学家们都希望在铜基超导材料以外再找到新的高温超导材料,能够从不同的

角度去研究高温超导机制,最终解决高温超导的机制问题.

最近,由于在铁基  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  ( $x = 0.05 - 0.12$ )化合物中发现有 26K 的超导电性<sup>[2]</sup>,层状的  $\text{ZrCuSiAs}$  型结构的  $\text{LnOMPn}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Ce}, \text{Sm}$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}$  和  $\text{Pn} = \text{P}$  和  $\text{As}$ )化合物引起了科学家很大的兴趣和关注<sup>[3,4]</sup>.2008年3月,

\* 国家自然科学基金、国家重点基础研究发展计划(批准号:2006CB601001,2006CB922005)和中国科学院资助项目  
2009-07-15 收到

† Email:chenxh@ustc.edu.cn

该类材料的超导临界温度在  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  化合物中被首次提高到 43K<sup>[5]</sup>,并在随后的研究中发现,该类材料中的最高超导临界温度可达到 54K<sup>[6]</sup>.中国科学院物理研究所王楠林小组、赵忠贤小组、闻海虎小组及其他小组作出了重要的发现(见同期的文章).这些发现使得人们又重新对高温超导体的探索产生了极大的兴趣,并且为研究高温超导的机理提供了一类新的材料.近期初步研究表明,这类新超导体属于非传统超导体,电声相互作用并不能导致如此高的临界转变温度<sup>[7]</sup>,强的铁磁或反铁磁涨落被认为是可能的原因<sup>[8-10]</sup>,然而其机理还不是很明朗,其丰富的物理性质有待人们展开进一步深入的研究.

这里将主要介绍我们组在铁基超导体方面的最新研究进展,文章分为三个部分:第一部分介绍新型高温超导材料探索及物性研究;第二部分介绍铁基超导体的单晶制备以及物性研究;第三部分介绍铁基超导体的电子相图以及超导和自旋密度波共存的研究进展.最后,在已完成的工作基础上提出了一些今后的研究方向和发展前景.

## 2 研究工作进展情况

### 2.1 铁基超导材料探索及表征

在铁基超导体中发现具有 26K 的超导电性之后<sup>[2]</sup>,探索这类化合物中更高的超导转变温度成为一个非常迫切的课题.本小节主要介绍我们组在铁基新材料的探索及其基本物理性质表征方面的主要研究进展:

#### 2.1.1 1111-型铁基化合物中高温超导电性的发现

2008年2月,日本东京工业大学细野秀雄教授领导的研究小组报道了铁基材料  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  超导转变温度高达 26 K<sup>[2]</sup>.这一发现立刻引发了人们对这一超导体系的强烈关注.2008年3月25日,我们组成功地合成了氟掺杂钐氧铁砷化合物 ( $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$ ),电输运及磁化率结果明确地表明该样品具有 43 K 的体超导电性<sup>[5]</sup>.这是继高温超导体铜氧化物之后第一个打破迈克米兰极限的非铜基化合物,同时第一个证实了这类铁基超导体是除铜氧化物之外的另一类高温超导体.这一重要工作很快在 Nature 杂志上发表,并被 Nature 审稿人评价为开辟了铁基高温超导体的新领域.图 1 为  $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$  的结构示意图.

#### 2.1.2 122-型铁基超导体的空穴型超导电性

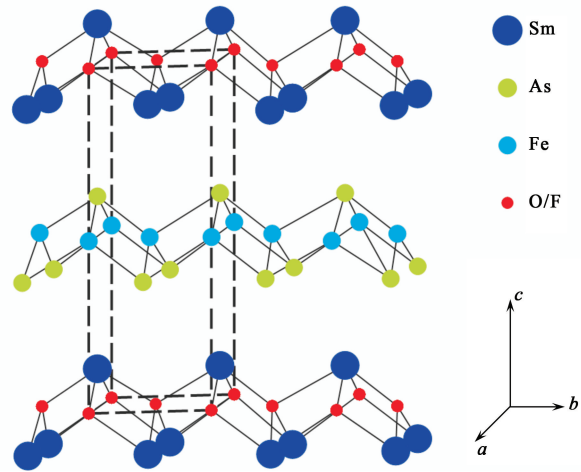


图 1  $\text{SmFeAs}(\text{O},\text{F})$  的结构示意图,它具有  $\text{ZrCuSiAs}$  的四方结构,图中的黑色虚线代表一个原胞(图引自文献<sup>[5]</sup>)

在  $\text{ZrCuSiAs}$ (1111)型结构的铁基超导体被发现后不久, $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ 型铁基超导体也被发现具有超导电性,其最高超导温度可达到 38K<sup>[11]</sup>.我们组在国际上较早地开展了对 122 结构铁基超导体的研究,成功地合成了  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ 型结构的  $\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $\text{M}=\text{La}$  和  $\text{K}$ )样品,并系统地研究了其热电势 (TEP)和霍尔系数 ( $R_H$ )<sup>[12]</sup>. $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 母体的电阻率在 140K 附近存在一个异常,这与  $\text{LnOFeAs}$  (1111)体系母体行为很类似.通过 La 部分替换 Ba,可以使这个电阻异常行为向低温漂移,但是在低温并没有出现超导电性. $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 和 La 掺杂  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 样品的霍尔系数 ( $R_H$ )及热电势 (TEP)都为负值,这表明它们都是 n 型载流子,而  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 样品的霍尔系数 ( $R_H$ )及热电势 (TEP)为正值,这表明其是 p 型载流子,这与电子型载流子的  $\text{LnO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 体系是不一样的.结果明确表明,p 型载流子掺杂在 122 结构中也同样可以实现超导电性.

#### 2.1.3 1111 结构中氧缺陷导致的超导电性

中国科学院物理研究所赵忠贤组在  $\text{LnOFeAs}$  ( $\text{Ln}=\text{La},\text{Sm},\text{Pr},\text{Nd}$ 等)体系中,通过高压合成的方法制备出氧空位的超导样品<sup>[13-15]</sup>.该研究表明,通过引入氧空位也可以达到向 FeAs 面注入载流子的作用,从而产生超导电性.由于氧空位要在高压下才能形成,因而通常压力下很难有氧空位形成.我们组试图在非高压条件下向体系引入氧空位,合成了  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{FeAsO}_{1-\delta}$ 样品,并系统地研究了体系中氧缺陷带来的影响<sup>[16]</sup>,发现用 Sr 部分地取代 La 可以引入部分空穴载流子,SDW 序被压制.样品的超导电性可通过将样品在真空中退火引入氧缺陷来实

现. 随着氧缺陷的增加, 超导转变温度  $T_c$  升高, 其最大值达 26K, 类似的现象也出现在  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  体系中. 未退火的不超导样品的热电势为正, 而退火后的氧缺陷超导样品的热电势为负; 但所有样品的霍尔系数 ( $R_H$ ) 始终为负值. 这表明在  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{FeAsO}_{1-\delta}$  样品中其主要载流子为电子. 实验表明, 通过掺杂少量的具有较大离子半径的 Sr 原子, 可在  $\text{LaFeAsO}$  体系中在真空退火的条件下产生氧空位, 并出现超导电性.

#### 2.1.4 RFFeAs 结构中稀土金属 Ln 掺杂的超导电性

RFFeAs ( $R = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ ) 与最先发现的 Zr-CuSiAs (1111) 型  $\text{LnOFeAs}$  的结构一样. 同时 RFFeAs 与  $\text{LnOFeAs}$  母体一样, 在电阻率和磁化率上都表现出一个自旋密度波 (SDW) 有序和结构相变导致的反常. 我们合成了  $R_{1-x}\text{Sm}_x\text{FFeAs}$  ( $R = \text{Sr}, \text{Ba}$  和  $\text{Eu}$ ) 三个体系不同掺杂组分的样品, 发现通过稀土金属  $\text{Sm}^{3+}$  在 R 位掺杂引入载流子能够压制 SDW 有序导致的电阻率反常, 并在样品中引入了超导电性. 名义组分为  $R_{0.5}\text{Sm}_{0.5}\text{FFeAs}$  ( $R = \text{Sr}, \text{Ba}$  和  $\text{Eu}$ ) 的样品超导转变温度分别为 56K, 54K 和 51K, 这说明铁砷氟化物和与其结构相同的  $\text{Ln}(\text{OF})\text{FeAs}$  具有相同的超导转变温度<sup>[17,18]</sup>.

#### 2.1.5 $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{M}_2\text{As}_2$ ( $M = \text{Fe}$ 和 $\text{Co}$ ) (42622) 母体的合成

在铜氧化物高温超导体中, 增大铜氧面之间的距离能提高其超导转变温度, 因此探索合成多层铁砷, 寻找更高的超导转变温度是可能的. 日本科学家合成了多层的  $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$  (42622) 铁磷化合物<sup>[19]</sup>, 并发现有 18K 的超导转变温度, 这远远高于  $\text{La}(\text{OF})\text{FeP}$  ( $T_c = 5\text{K}$ )<sup>[20]</sup>. 我们成功合成了  $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{M}_2\text{As}_2$  ( $M = \text{Fe}$  和  $\text{Co}$ ) (42622) 多层结构<sup>[21]</sup>.  $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$  热电势 (TEP) 和霍尔系数 ( $R_H$ ) 表现出类似于  $\text{LnOFeAs}$  (1111) 和  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  (122) 复杂的行为, 可能是一类新的超导体.

#### 2.1.6 Andreev 反射

在铁基高温超导体  $\text{SmFeAs}(\text{O}, \text{F})$  被发现之后, 对于其超导能隙的研究就成为了一个非常迫切的课题. 我们小组和美国霍普金斯大学的 C. L. Chien 小组合作, 通过 Andreev 反射谱测量了  $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$  样品 ( $T_c = 43\text{K}$ ) 的能隙结构<sup>[22]</sup>, 其能隙值  $2\Delta = 13.34 \pm 0.3\text{meV}$ ,  $2\Delta/K_b T_c = 3.68$ , 这与 BCS 的预测值 3.53 很相近. 该能隙随温度增加而减小, 并且在温度为  $T_c$  时消失, 其行为与 BCS 的预测十分吻合, 但是与铜氧化物高温超导体中的

赝能隙现象有着显著的不同. 研究结果明确地显示出一个非节点能隙序参量, 其在费米面的不同区域几乎是各向同性的, 这与铜氧化物超导体的 d 波对称性不一致.

#### 2.1.7 1111 结构铁基超导体的比热研究

我们组与复旦大学的李世燕小组合作研究了系列铁基高温超导体  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) 的比热<sup>[23]</sup>. 在  $\text{SmOFeAs}$  母体中, 在 130K 附近观察到一个比热跳跃. 它是由结构或自旋密度波转变导致的, 这一点也反映在电阻率的异常行为上. 但是这种比热跳跃在 F 低掺杂 ( $x = 0.05$ ) 的样品中并没有发现, 不过电阻率的异常行为仍然存在. 而在  $x = 0.15$  和 0.20 的样品中, 比热在  $T_c$  附近呈现出不规则性, 这种不规则性在  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  中并没有发现. 在母体化合物  $\text{SmOFeAs}$  中, 比热在 4.6K 处出现一个峰值; 而在  $x = 0.15$  的样品中, 峰值位置下移至 3.7K. 该峰值被认为是来自于体系中  $\text{Sm}^{3+}$  的反铁磁序, 这和电子型铜氧化物高温超导很相似. 我们组还与日内瓦大学的 R. Flukiger 科研组合作, 研究了在 20T 磁场下的  $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$  比热<sup>[24]</sup>. 同时给出了多晶  $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$  样品 ( $T_c = 46\text{K}$ ) 的 B-T 相图.  $B_{c2}$  的温度依赖关系可从比热曲线中得出; 同时根据 Werthamer-Helfand-Hohenberg 公式算出相应的  $B_{c2}$  ( $T = 0\text{K}$ ) 为 150T. 基于磁化率随磁场  $H$  变化的关系 (0—9T), 估计出临界电流  $J_c$  与磁场强度  $H$  的依赖关系. 同时在  $M_s$ - $H$  图中观测到了一个峰, 这表明存在一个 2D-3D 交叉的磁通涡流, 与高温超导体铜氧化物中的行为相类似.

#### 2.1.8 1111 结构的中子散射研究

我们与美国 Los Alamos 国家实验室的 Bao Wei 小组合作, 利用中子散射研究了 1111 结构的多晶样品  $\text{LaFeAs}(\text{O}, \text{F})$  和  $\text{NdFeAs}(\text{O}, \text{F})$ . 在超导样品  $\text{LaFeAs}(\text{O}, \text{F})$  ( $T_c = 26\text{K}$ ) 中, 通过中子散射实验发现, 该体系在正常态没有 SDW 有序, 说明在这个体系中超导与 SDW 具有相互竞争的关系<sup>[25]</sup>. 进一步的非弹性中子散射结果发现, 在自旋波激发中, 有一个显著的共振峰, 这个结果并不支持自旋波响应的 d 波配对的机制, 但却能很好地与扩展的 s 波配对机制相吻合. 对该体系的声子谱进行了研究, 结果表明, 传统的电声配对机制并不能给出该体系如此高的超导转变温度, 这与理论计算的结果相一致. 在  $\text{NdFeAs}(\text{O}, \text{F})$  体系中, 研究了母体和超导样品的中子散射<sup>[26]</sup>. 在 2K 以下, 观察到一个反铁磁转变, 通过 Rietveld 精修, 发现 Fe 离子和 Nd 离子在



2K 以下形成了交错的反铁磁序,其中 Fe 的有序磁矩为 0.9 玻尔磁子.在超导样品中,结构相变和磁相变都没有观察到.

### 2.1.9 122 结构的中子散射研究

我们与美国 Los Alamos 国家实验室的 Bao Wei 小组合作,研究了 122 结构的  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  的磁相变和结构相变<sup>[27]</sup>.结果表明,在 122 体系中,同样在电阻率反常的温度也发生了 SDW 转变和结构相变,并且不同于 1111 结构<sup>[28]</sup>,两个相变是在同时发生的,两者属于一级相变,并且能观察到明显的热滞现象.我们还精确地确定了体系的磁结构,发现它与 1111 结构的磁结构是相同的,也同样具有条纹状反铁磁磁结构,其磁矩为 0.87 玻尔磁子.这个结果对于理解铁基超导体普适的机理提供了非常好的基础.

### 2.1.10 同位素效应

在  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  和  $\text{Ba}_{1-x}\text{KFe}_2\text{As}_2$  体系中,通过氧和铁同位素交换,研究超导临界温度( $T_c$ )和自旋密度波转变温度( $T_{\text{SDW}}$ )的变化,发现  $T_c$  的氧同位素效应非常小,但是铁同位素效应非常大<sup>[29]</sup>.该体系铁同位素交换对  $T_c$  和  $T_{\text{SDW}}$  具有相同的效应.这表明在该体系中,电-声子相互作用对超导机制起到了一定的作用,但是并不是简单的电-声子相互作用机理,还存在自旋与声子的耦合.实验发现,在铁基超导体中,对于  $T_c$  和  $T_{\text{SDW}}$  的铁同位素效应都大于氧的同位素效应.这是由于铁砷面是导电面,因而其对超导电性有很大的影响,并且自旋密度波有序也是来自于铁的磁矩.在铜氧化物高温超导体中,超导临界温度的同位素效应随掺杂非常敏感.在最佳掺杂时,同位素效应几乎消失,而随着降低掺杂逐级增大并在超导与反铁磁态的边界上达到最大值.这表明在铜氧高温超导体中,同位素效应与磁性涨落也有着密切联系.这种反常的同位素效应表明,电-声子相互作用在铜氧化物中也同样非常重要.因而,这一结果表明,探寻晶格与自旋自由度之间的相互作用对理解高温超导电性机理是非常重要的.

## 2.2 铁基超导体的单晶制备及物性研究

单晶的获得对于物理性质的研究无疑是一件非常基础和重要的工作,然而对于铁基超导体,1111 结构的单晶制备非常的困难.122 结构铁基超导体的发现使得单晶的制备成为可能.本节主要介绍我们组在 122 结构铁基超导单晶制备方面的研究进展,以及在单晶物性研究方面取得的结果;我们组在国际上首次利用自助熔剂法成功地合成了高质量的

铁基砷化物 122 结构的系列单晶,这为铁基超导体的进一步深入研究打下了坚实的基础.

### 2.2.1 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 单晶的制备及物性研究

我们首次报道了采用自助熔剂生长较大的  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  单晶<sup>[30]</sup>.晶体的尺寸可以达到  $3 \times 5 \times 0.2 \text{ mm}^3$ .本征的输运和磁性以及各向异性第一次在单晶材料中被报道.在单晶的磁化率测量中,在低温温区,没有观察到多晶材料中的居里-外斯行为,并且在自旋密度波温度以上观察到一个随温度线性变化的磁化率行为.我们还观察到电阻率的极小值强烈地依赖于磁场,并且在低温电阻率发生了一个类似于欠掺杂的铜氧化物的  $\log(1/T)$  发散.高质量  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  单晶的本征输运和磁性结果给理论研究提供了本征的现象.

### 2.2.2 $\text{CaFe}_2\text{As}_2$ 单晶的制备及物性研究

我们报道了高质量的  $\text{CaFe}_2\text{As}_2$  单晶本征的输运性质和磁性<sup>[31]</sup>.该材料中的自旋密度波在电阻率上会导致电阻的急剧增加,这不同于  $\text{ROFeAs}$  和  $\text{MFe}_2\text{As}_2$  ( $M = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) 中自旋密度波的响应<sup>[2,11]</sup>.这种不同的电阻率响应对于理解自旋密度波在铁基超导体中的作用是非常有帮助的. $\text{CaFe}_2\text{As}_2$  的磁化率行为和  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  单晶的磁化率行为非常相似.在 165K 的自旋密度波温度以上,磁化率也表现出随温度线性变化的行为.同时发现,用部分 Na 取代 Ca 以后,导致体系在 20K 左右表现超导电性.

### 2.2.3 $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ 单晶的制备及物性研究

我们采用 FeAs 自助熔剂法合成了一种新的 122 结构母体单晶  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$ ,并成功地进行了 Eu 位的 La 掺杂单晶生长<sup>[32]</sup>.随后,系统地测量了 La 掺杂的  $\text{EuFe}_2\text{As}_2$  单晶在不同磁场下的电阻率、磁化率和比热,发现  $\text{Eu}^{2+}$  离子的磁性子晶格具有变磁性,在一定的磁场下发生 A 型反铁磁到铁磁性转变.随着磁场的增加,比热跳变被压制,并且向低温漂移,达到一临界磁场后继续增加磁场,比热峰又向高温漂移,这一行为支持了变磁性.在反铁磁态,面内磁化率具有与 SDW 一样的两度对称性,然而在铁磁态这种两度对称性磁化率行为消失;另外,当 SDW 随 La 掺杂被压制时,铁磁态更加容易在磁场下形成.我们提出了一个各向异性的交换模型来理解我们的实验现象.最后给出了  $x = 0$  和 0.15 单晶样品的详细的  $H-T$  相图和可能的磁结构.

### 2.2.4 Co 掺杂的 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 超导单晶的制备及物性研究

我们采用自助熔剂法合成了系列的  $\text{BaFe}_{2-x}$

$\text{Co}_x\text{As}_2$  单晶, 并且系统地研究了该体系的输运、磁化率和比热性质<sup>[33]</sup>. 在欠掺杂区, 在电阻率和磁化率上看到 SDW 转变. 磁化率结果显示, 在转变温度以上直到 700K, 存在反常的温度线性磁化率. 随着 Co 的掺杂, SDW 被压制, 超导转变出现. 在  $x = 0.17$  附近的  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  的电输运、比热和磁化率都显示出与  $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$  相似的超导与 SDW 的共存; 当  $x > 0.34$  时, 超导彻底消失. 随着 Co 的掺杂, 我们观察到了非费米液体到费米液体的渡越. 从 SDW 到超导态演化的电子相图被提出, 在相图中, 存在超导与 SDW 的共存区间.

### 2.2.5 $\text{Ba}(\text{FeCo})_2\text{As}_2$ 超导单晶的扫描隧道谱研究

我们与美国哈佛大学 J. E. Hoffman 小组合作, 通过扫描隧道谱系统地研究了  $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$  单晶样品的超导能隙以及磁通涡旋现象<sup>[34]</sup>. 结果表明,  $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$  ( $T_c = 25.3 \text{ K}$ ) 的超导能隙为  $6.25 \text{ meV}$ , 同时在 9 T 和 6 T 下存在一个无序的各向同性、单量子磁通涡旋格子, 并且这种磁通涡旋位置与强的表面杂质无关, 体现出钉扎效应. 通过拟合磁通涡旋数据, 推算出其相干长度  $\xi$  为  $27.6 \pm 2.9 \text{ \AA}$ , 上临界场  $H_{c2}$  为 43 T. 在磁通涡旋中心并没有观察到 subgap 峰, 这有别于 d 波铜氧化合物超导体以及传统的 s 波超导体.

### 2.2.6 122 单晶的角分辨光电子能谱 (ARPES) 研究

我们与复旦大学封东来实验组合作, 研究了  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  和  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  体系的角分辨光电子能谱<sup>[35, 36]</sup>. 对于母体化合物, 直接测量铁基超导体母体  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  和  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  的电子结构, 这为以后进一步的研究提供了基础. 观察到通过能带结构的奇异交换劈裂使 SDW 的能量降低, 而不是由于巡游电子的费米面嵌套. 这清楚地证明了金属性的 SDW 态主要是局域磁矩之间的相互作用导致的, 这与反铁磁态的铜氧化合物的母体非常相似. 另外, 由于 SDW 的机制及其与超导的关系是新发现的铁基高温超导体的主要问题. 特别是超导是否真的与 SDW 互相排斥还不清楚. 利用角分辨光电子谱, 研究了  $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $x = 0, 0.1, 0.2$ ) 中能带的交换劈裂和劈裂的非刚性带行为. 发现在超导样品中, 同样可以观察到交换劈裂行为, 证明了在铁砷化合物中超导可以与 SDW 共存.

## 2.3 铁基超导体的电子相图及 SDW 和超导共存研究

最近的研究表明, 铁基超导体属于非传统超导

体, 电声相互作用并不能导致如此高的临界转变温度<sup>[7]</sup>, 强的铁磁或反铁磁涨落被认为是可能的原因<sup>[8-10]</sup>, 然而其机理还不是很明朗, 其丰富的物理性质有待人们展开进一步深入的研究. 研究表明,  $\text{LaOFeAs}$  母体化合物在 150K 会发生一个 SDW 转变<sup>[23]</sup>. 随着氟原子的掺杂, SDW 会被压制而超导电性出现<sup>[2]</sup>. 系统的相图研究对于理解超导电性与自旋密度波的关系将会是非常重要的, 这对于理解该体系的超导电性机理也是非常有帮助的. 本节主要介绍我们组在铁基电子相图以及 SDW 与超导共存方面的研究进展.

### 2.3.1 $\text{SmFeAs}(\text{O}, \text{F})$ 体系的电子相图

我们详细地研究了铁基超导体  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $x = 0-0.2$ ) 相图以及其反常的输运性质<sup>[6]</sup>. 当 F 掺杂到 0.07 时, 样品出现超导电性, 并且  $T_c$  随 F 掺杂量的增加而升高, 其最佳掺杂出现在  $x = 0.2$  附近, 其  $T_c$  为 54K. 由于结构相变或 SDW 有序所导致的电阻率异常峰随着 F 的掺杂而迅速压制, 并且在  $x = 0.14$  附近出现量子临界点现象. 这主要表现在电阻率随温度变化关系上, 在  $x < 0.14$  的样品中, 其电阻率  $\rho$  跟温度  $T$  的线性关系出现在电阻率异常峰以上高温区域; 而在  $x > 0.14$  的样品中, 其电阻率  $\rho$  跟温度  $T$  的线性关系出现  $T_c$  以上的低温区域. 同时霍尔系数在电阻率异常峰之下的温度区域有明显的增加, 这表示载流子浓度在此温度之下有显著减少. 在所有不同掺杂含量的  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  体系中, 发现存在霍尔角与温度成  $\cot\theta_H \sim T^{1.5}$  的标度关系. 图 2 给出了不同掺杂组分  $\text{SmFeAs}(\text{O}, \text{F})$  的电阻随温度的变化关系. 图 3 给出了完整的  $\text{SmFeAs}(\text{O}, \text{F})$  的电子相图, 为研究该体系的物理机制提供了很好的基础.

### 2.3.2 SDW 与超导电性共存的 $\mu$ 介子自旋 ( $\mu\text{SR}$ ) 研究

我们与 Fribourg 大学的 C. Bernhard 等科研小组合作, 通过  $\mu$  介子自旋 ( $\mu\text{SR}$ ) 证实了  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  体系中存在磁涨落与超导共存<sup>[37]</sup>. 测量了  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $x = 0.18$  和  $0.3$ ) 样品的  $\mu$  介子自旋. 观察到在超导转变温度  $T_c$  邻近出现一个不寻常的慢自旋涨落加强, 这表明自旋涨落对非传统超导态的形成有一定的贡献. 推算了其面内穿透深度为  $\lambda_{ab}(0) = 190(5) \text{ nm}$ , 这证实了这类铁基高温超导体在  $T_c$  和  $\lambda_{ab}(0)^{-2}$  之间遵循 Uemura Plot 关系. 进一步通过  $\mu$  介子自旋系统地研究了  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $x = 0-0.3$ ) 体系, 静态磁有序一直

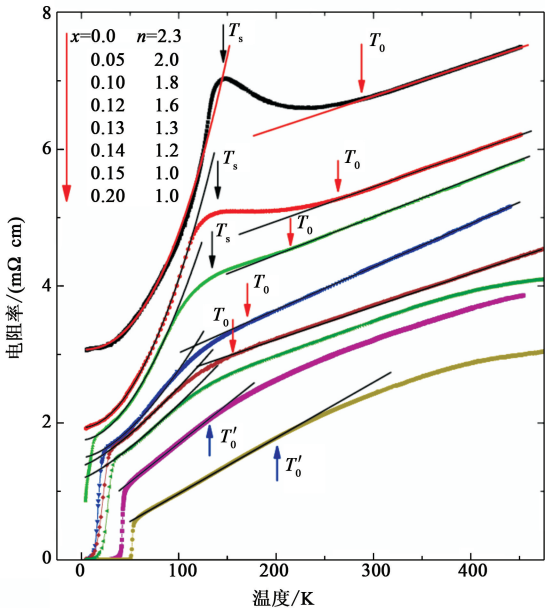


图2  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  不同组分的电阻率随温度变化曲线. 图中  $T_s$  的箭头代表自旋密度波转变温度,  $T_0$  和  $T'_0$  箭头代表电阻率偏离线性的温度. 对于  $x \leq 0.14$  的样品, 在低温处的电阻可以很好地用  $a+bT^n$  来拟合. 而对于  $x \geq 0.15$  的样品, 在低温处的电阻和温度成正比. 图引自文献[6]

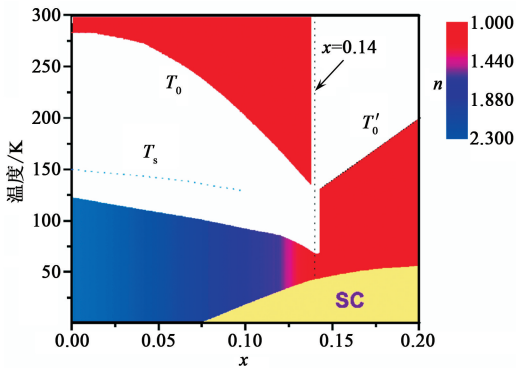


图3  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  体系的电子相图. 图中  $T_s$  代表电阻率曲线上反常峰值所对应的温度.  $T_0$  和  $T'_0$  分别代表在高温区和低温区电阻率曲线偏离线性温度行为时所对应的温度. 图中的颜色深浅代表电阻率用公式  $\rho=a+bT^n$  拟合所得的  $n$  值大小. 我们可以明显地看出,  $x=0.14$  处是不同电阻率随温度变化行为的分界. 这意味着在  $x=0.14$  附近处存在量子临界点(QCP). 图中的 SC 区域代表超导区域. 图引自文献[6]

延伸到高掺杂区域, 在  $0.1 \leq x \leq 0.15$  区域, 静态磁有序与超导共存, 低能自旋涨落在最佳掺杂区域也可以明显地观察到.  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  体系的晶体结构和电子结构与铜化合物高温超导体非常不同, 然而发现它们的磁性 with 超导相图随掺杂浓度的关系是非常相似的<sup>[38]</sup>.

### 2.3.3 SDW 与超导共存的压力效应研究

我们组与休斯顿大学的 C. W. Chu 科研组合

作, 研究了压力对  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  体系的超导和自旋密度波(SDW)的影响<sup>[39]</sup>. 在  $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  体系中, 通过离子半径小的三价稀土元素取代 La,  $T_c$  被提高至 41—55K. 许多理论模型被提出, 并强调在这类化合物中超导的磁性起源是非常重要的, 通过加压力,  $\text{Re}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$  体系  $T_c$  可能会更高. 随后在  $\text{La}(\text{O}_{0.89}\text{F}_{0.11})\text{FeAs}$  中证实了压力能提高  $T_c$ . 然而与以前预测不同的是, 在  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  体系中, 发现压力既能增加也能减小  $T_c$ , 这取决于掺杂含量.

我们同时还与爱丁堡大学的 Kosmas Prassides 科研小组合作, 在  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $0.01 \leq x \leq 0.20$ ) 样品中研究了压力效应与掺杂浓度的关系<sup>[40]</sup>, 在  $x \leq 0.15$  的样品中, 压力是增强  $T_c$ , 而在  $x \geq 0.14$  样品中压力是压制  $T_c$ . 压力效应在  $x=0.15$  附近出现一个变号, 这跟电阻与霍尔效应表明在  $x=0.14$  附近可能存在一个量子临界点(QCP)相一致. 在欠掺杂区域, 超导温度  $T_c$  对原子间距非常敏感, 然而在最佳掺杂区域附近这种效应被减弱 5—10 倍. 进一步, 通过高精度的同步辐射 X 射线衍射证明, 在  $x < 0.15$  的样品中, 在低温下都会发生从四方到正交的结构相变; 对于  $x > 0.15$  的样品, 整个温区内都为四方结构<sup>[41]</sup>. 这个结果可以很好地理解压力效应在  $x=0.14$  前后的不同. 在  $x < 0.14$  时, 低温正交结构导致了压力对  $T_c$  的增加, 而在  $x > 0.14$  时, 低温四方结构则导致了压力对  $T_c$  的降低. 同时, 还发现, SDW 序只能存在于低温正交结构中, 这表明随着掺杂, 结构相变温度趋于零的同时, SDW 转变同样在  $x=0.14$  处存在 SDW 消失的临界点.

### 2.3.4 $\text{SmFeAsOF}$ 体系高场下的电阻率行为研究

我们组与美国国家强场实验室的 G. S. Boebinger 科研组合作, 研究了  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  体系在高场(50T)下的电阻率行为<sup>[42]</sup>. 对于  $x < 0.15$  的低掺杂样品, 其低温电阻率在高场下表现出明显的磁阻行为. 在磁场压制超导转变后, 观察到电阻率在低温表现  $\log(1/T)$  的“绝缘性”行为, 这与欠掺杂的铜氧化物超导体表现的行为完全相同. 对于  $x > 0.15$  的样品, 其超导转变温度之上表现小磁阻的行为, 强磁场只使超导转变展宽. 这种磁场导致电阻率“绝缘性”行为随掺杂浓度的变化关系与前面给出的  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  电子相图、结构转变相图, 压力效应随掺杂浓度的关系是一致的. 所有这些行为都与  $\mu\text{SR}$  给出的磁相图相关, 在  $x < 0.15$  的样品,



存在 SDW 有序, 而  $x > 0.15$  的样品, SDW 有序被完全压制. 因此, 在这两个区域表现了不同的行为, 这表明 SDW 有序强烈地影响着体系的物理行为.

### 2.3.5 SDW 与超导共存的中子散射研究

自旋密度波与超导序的关系是当前铁基高温超导体研究的一个核心问题. 在  $\text{LaFeAs}(\text{O}, \text{F})$  中存在了许多相互矛盾的结果, 一方认为自旋密度波与超导是相互排斥的, 而另一方认为两者是可以共存的, 这些争论并没有最终解决. 在 1111 结构的  $\text{SmFeAs}(\text{O}, \text{F})$  体系中, 结果已经表明, 在铁基超导体中, 超导与自旋密度波是可以共存的<sup>[6,30]</sup>. 针对超导与自旋密度波是否可以共存问题, 系统地研究了  $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$  体系输运和中子散射<sup>[43]</sup>. 在  $0.2 < x < 0.4$  的区间, 输运结果表明该体系在低温下会出现超导电性, 而中子散射则证明在这区间内, 低温下也同样存在有自旋密度波有序, 而且有序磁矩随掺杂逐渐减小, 最终在  $x=0.4$  消失. 结果明确表明在 122 结构中, 超导与自旋密度波同样是可以共存的, 并且这个结果与在 1111 结构中的结果是相一致的, 说明超导与自旋密度波共存是一个铁基超导体的普遍存在的现象. 图 4 展示了 122 结构电子型掺杂和空穴型掺杂的相图.

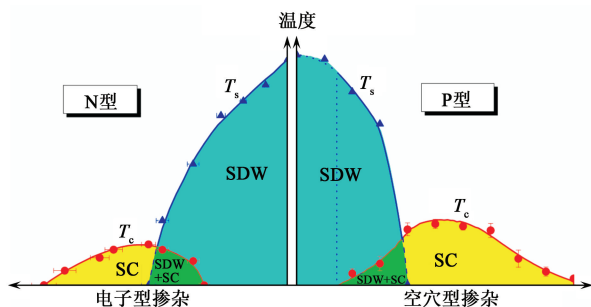


图 4 122 结构电子型掺杂和空穴型掺杂的相图. 图中  $T_s$  代表同时发生的磁转变和结构相变所对应的温度,  $T_c$  代表超导转变温度. 对于两种不同类型的掺杂自旋密度波 (SDW) 和超导 (SC) 均在低温下表现出共存

## 3 小结

以上介绍了我们组在高温超导铁基化合物领域的最新研究进展. 在新材料方面, 我们发现了  $\text{SmFeAs}(\text{O}, \text{F})$  体系的高温超导现象, 并且在国际上较早地开展了 122 结构的材料制备和物性研究, 并且首次采用自助熔剂法合成了 122 结构的单晶. 在物性研究方面, 我们给出了 1111 以及 122 结构的铁基化合物电子相图, 系统地研究了体系随掺杂浓

度变化的各种物理性质, 并且提出了在铁基超导体中存在 SDW 与超导的共存, 并且通过多种实验途径验证了这一个结论. 我们在 1111 和 122 结构中发现了大的铁同位素效应, 证明在这一体系中存在较强电声子以及磁声子相互作用, 为其机理研究提供了实验基础. 目前, 新结构的铁基超导体还在不断涌现, 人们非常期待更高超导转变温度的铁基化合物被发现, 探索新结构和多层结构的铁基超导体成为了当下的研究热点, 我们组也正在探索这一类新的铁基超导体. 相信具有更高超导转变温度的铁基化合物超导体在不久的将来可以被人们发现.

## 参考文献

- [1] Bednorz J G, Muller K A, Z. Phys., 1986, 64:189
- [2] Kamihara Y *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 130:3296
- [3] Zimmer B I *et al.* J. Alloys and Compounds, 1995, 229: 238
- [4] Quebe P *et al.* J. Alloys and Compounds, 2000, 302: 70
- [5] Chen X H, Wu T, Wu G *et al.* Nature, 2008, 453: 761
- [6] Liu R H, Wu G, Wu T *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 087001
- [7] Boeri L *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 026403
- [8] Cao C *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 77: 220506(R)
- [9] Dai X *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 057008
- [10] Ma F, Lu Z Y. Phys. Rev. B, 2008, 78: 033111
- [11] Rotter M, Tegel M, Johrendt D. Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 107006
- [12] Wu G, Liu R H, Chen H *et al.* Europhysics Letters, 2008, 84: 27010
- [13] Ren Z A, Che G C, Dong X L *et al.* Europhysics Letters, 2008, 83: 17002
- [14] Yang J, Li Z C, Lu W *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2008, 21: 082001
- [15] Yang J, Shen X L, Lu W *et al.* arXiv, 2008, 0809:3582
- [16] Wu G, Chen H, Xie Y L *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 092503
- [17] Wu G, Xie Y L, Chen H *et al.* Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21: 142203
- [18] Wu G, Xie Y L, Chen H *et al.* CHINESE SCIENCE BULLETIN, 2009, 54:1872
- [19] Ogino H, Matsumura Y, Katsura Y *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2009, 22:075008
- [20] Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2006, 128:10012
- [21] Xie Y L, Liu R H, Wu T *et al.* Europhysics Letters, 2009, 86: 57007
- [22] Chen T Y, Tesanovic Z, Liu R H *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 77: 180510
- [24] Senatore C, Flükiger R, Wu G *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 054514
- [25] Qiu Y, Kofu M, Bao W *et al.* Phys. Rev. B., 2008, 78: 052508
- [26] Qiu Y, Bao W, Huang Q *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 257002
- [27] Huang Q, Qiu Y, Bao W *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 257003
- [28] Cruz C *et al.* Nature, 2008, 453: 899

[29] Liu R H, Wu T, Wu G *et al.* Nature, 2009, 459: 64  
 [30] Wang X F, Wu T, Wu G *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 117005  
 [31] Wu G, Chen H, Wu T *et al.* Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20: 422201  
 [32] Wu T, Wu G, Chen H *et al.* J. Magn. Magn. Mater., 2009(to be published)  
 [33] Wang X F, Wu T, Wu G *et al.* New J. Phys., 2009, 11:045003  
 [34] Yin Y, Zech M, Williams T L *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 097002  
 [35] Yang L X, Zhang Y, Ou H W *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 107002  
 [36] Zhang Y, Wei J, Ou H W *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 127003  
 [37] Drew A J, Pratt F L, Lancaster T *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101:097010  
 [38] Drew A J, Niedermayer C, Baker P J *et al.* Nature Material, 2009, 8:310  
 [39] Lorentz B, Sasmal K, Chaudhury R P *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 012505  
 [40] Takabayashi Y, McDonald M T, Papanikolaou D *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 9242  
 [41] Margadonna S, Takabayashi Y, McDonald M T *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 014503  
 [42] Riggs S C, Kemper J B, Jo Y *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 212510  
 [43] Chen H, Ren Y, Qiu Y *et al.* Europhysics Letters, 2009, 85: 17006

• 书评和书讯 •

### 科学出版社物理类重点书推荐

书名	作(译)者	书名	作(译)者
高等量子力学	张永德	光学中的散斑现象——理论与应用(翻译)	Joseph W. Goodman
量子力学	张永德	非线性声学(第二版)	钱祖文
量子信息物理原理	张永德	现代热力学(英文版)	王季陶
陀螺力学(第二版)	刘延柱	等离子体动力学及其在太阳物理中的应用	黄光力
微分几何入门与广义相对论(下册)	梁灿彬、周彬	经典电动力学	曹昌祺
10000个科学难题物理卷	编委会	信息光学理论与计算	李俊昌、熊秉衡
铜氧化物高温超导电性实验与理论研究	韩汝珊	亚稳金属材料	胡壮麒
半导体自旋电子学	夏建白等	超快和纳米光学	张新平
结构相变物理(第二版)	Fujimoto, M	全息干涉计量—原理和方法	熊秉衡
实用量子力学	Flügge, S	量子统计力学(第二版)	张先蔚
经典力学新基础(第二版)	Hestenes, D	输运理论(第二版)	黄祖洽
相变和晶体对称性	Izyumov, Y. A	激光光散射谱学	张明生
普朗特流体力学基础(翻译)	H. 欧特尔等	拉曼光谱学与低维纳米半导体	张树霖
液晶物理学(影印)	P. G. de Gennes	路径积分与量子物理导引	侯伯元等
临界现象理论(影印)	J. J. Binney	技术磁学	钟文定
软凝聚态物质(影印)	Richard A. L. Jones	量子光学导论	谭维翰
量子力学原理(第四版)(影印)	P. A. M. Dirac	狭义相对论(第二版)	刘辽等
基本粒子物理学的规范理论(影印)	T. P. Cheng	凝聚态物理的格林函数理论	王怀玉
介观物理导论(第二版)(影印)	Y. Imry	超导、超流和凝聚体(注释版)	James F. A
纳米薄膜分析基础(影印)	T. L. Alford	现代经典光学(注释版)	Geoffrey Brooker
统计力学(第二版)(影印)	F. Schwabl	固体能带理论和电子性质(注释版)	Jone Singleton
磁性量子理论—材料的磁学性能(第三版)(影印)	R. M. White	原子物理学(注释版)	Christopher J. Foot
半导体物理电子学(第二版)(影印)	Sheng S. Li	固体的光学性质(注释版)	Mark Fox
碳纳米管——从基础到应用(影印)	A. Loiseau	凝聚态物质中的磁性(注释版)	Stephen Blundell

购书与咨询电子信箱: mlhukai@yahoo.com.cn