

铁砷新超导材料的合成研究*

闻海虎[†] 牟刚 祝熙宇 韩飞 程鹏 沈冰 曾斌

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100190)

摘要 文章简单介绍了作者在铁砷基材料的合成方面所取得的一系列工作进展. 首先介绍了在空穴型掺杂的 1111 系统中发现超导电性的工作以及后续的发展. 然后介绍了在氟基铁砷材料 $AeFeAsF$ ($Ae = Sr, Ca, Ba$ 和 Eu) 方面所取得的进展以及最新的超导转变温度的记录. 最后介绍一种铁砷面间距较大的新型结构材料 $(Sr_3Sc_2O_5)Fe_2As_2$ 的合成以及一种新型超导体 $(Sr_4V_2O_6)Fe_2As_2$ ($T_c = 37.2$ K) 的发现.

关键词 铁砷材料, 新超导体

The synthesis of new FeAs-based superconductors

WEN Hai-Hu[†] MU Gang ZHU Xi-Yu HAN Fei

CHENG Peng SHEN Bing ZENG Bin

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract We report our progress in the synthesis of new compounds and superconductors in the FeAs-based family. First, we found superconductivity in hole-doped oxy-arsenide $La_{1-x}Sr_xFeAsO$ and $Pr_{1-x}Sr_xFeAsO$. The Hall effect confirmed the hole charge carriers. $H_{c2}(T)$ is higher in the hole doped samples compared with the electron doped ones. This is attributed to the higher density of states in the hole doped side. Secondly, we present some results of the fluorine-derivative parent phases $SrFeAsF$, $CaFeAsF$ and $EuFeAsF$ which we discovered independently. By doping the system with electrons, we observed superconductivity (onset point of resistivity) at about 32 K for $Sr_{0.6}La_{0.4}FeAsF$, 52.8 K for $Ca_{0.6}Pr_{0.4}FeAsF$, and 57.4 K for $Ca_{0.6}Nd_{0.4}FeAsF$. Finally, we report the discovery of a new compound $(Sr_3Sc_2O_5)Fe_2As_2$. We have also successfully fabricated a new superconductor $(Sr_4V_2O_6)Fe_2As_2$ (with a critical temperature of 37.2K) which is in the stoichiometric phase.

Keywords iron-arsenic materials, new superconductor

1 引言

2008 年初, 日本东京工业大学科学家在氟掺杂的 $LaFeAsO$ 中发现的临界转变温度高达 26 K 的超导电性^[1], 结束了 20 年来在高温超导世界铜氧化物超导体一统天下的局面. 此后, 通过掺杂、替代等化学方法, 以 FeAs 层为导电层的不同系列的超导体被发现, 超导临界温度 T_c 也被迅速地提高到 55—57 K. 这其中, 给人们以深刻印象的有: 利用 Ln 元素 ($Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$ 等) 替代 $LaFeAsO_{1-x}F_x$ 中的 La 元素, 使 T_c 得到迅速地提

高^[2-4]; 利用二价的碱土金属 Sr 部分地掺杂, 在母体 $LnFeAsO$ 中 Ln ($Ln = La, Pr, Nd$) 的位置上, 得到了空穴型掺杂的超导体^[5-7]; 获得了一类新的基于 FeAs 层的母体 (即所谓的 122 相) $(Ba, Sr)Fe_2As_2$, 并且通过一价碱金属 K 等的掺杂, 得到了最高达 38 K 的超导电性^[8, 9]; 将 $LaFeAsO$ 中的 LaO 层替换为 AeF ($Ae = Ca, Sr,$

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2006CB601000, 2006CB921802), 中国科学院创新工程计划 (ITSNEM) 和国家自然科学基金委资助项目

2009-07-13 收到

[†] 通讯联系人. Email: hhwen@aphy.iphy.ac.cn

Ba 和 Eu 等)层,得到了一类新的 1111 相母体(即所谓的氟基 1111 相),通过 La, Pr, Nd 等稀土掺杂在 Ae 位,或者 Co 等在 Fe 位掺杂,同样得到超导电性,最高温度达 57.4 K^[10-14]. 而另一方面,对这类基于 FeAs 层的超导体的基本性质和机理的研究也迅速地展开. 对于母体和欠掺杂的样品,能带计算和中子散射实验已经证实了反铁磁序(AF)的存在^[15, 16],并且变温的结构测量显示,在 AF 相变温度的附近发生了结构相变,目前这二者之间的联系正在研究中. 同时,科学家们利用多种手段研究了这类超导体的配对对称性. 目前对于 1111 相的 $LnFeAsO_{1-x}F_x$ 的配对对称性存在较大的争议^[17-25],而 122 体系目前比较倾向于一种扩展的 s 波对称性^[26-28].

本文将主要报道 2008 年以来闻海虎小组发现的几种新超导材料(或母体)及其制备方法,以及它们的基本物理性质,包括磁化率、电阻、霍尔效应等. 这里报道的大部分结果均已经发表(见引文). 我们将首先介绍基于 1111 体系的空穴型掺杂的超导体 $La_{1-x}Sr_xFeAsO$ 和 $Pr_{1-x}Sr_xFeAsO$,通过霍尔效应研究了其载流子类型,并研究了它们的上临界磁场;然后报道氟基 1111 体系的几种母体 $AeFeAsF$ ($Ae = Ca, Sr, Eu$ 等),确定了它们的 AF 及结构相变的温度,以及通过稀土掺杂得到的几种较高转变温度的超导材料 $Ca_{1-x}Pr_xFeAsF$, $Ca_{1-x}Nd_xFeAsF$ 和 $Sr_{1-x}La_xFeAsF$ 等;最后简要介绍一种新型基于 FeAs 层的、可能的超导材料的母体 ($Sr_3Sc_2O_5$) Fe_2As_2 ,并初步研究了其物理性质,以及一种新型超导体 ($Sr_4V_2O_6$) Fe_2As_2 ($T_c = 37.2$ K)的发现.

本文所涉及交流磁化率数据均是在英国牛津公司的电磁热多参量测量系统 (Maglab-12) 上进行的,直流磁化率的测量在 Quantum Design 公司生产的超导量子干涉仪 (SQUID, MPMS7) 上进行,而电阻和霍尔效应是在 Quantum Design 公司的物理性质测量系统 PPMS 上实现的.

2 实验结果和讨论

2.1 空穴型掺杂的 $Ln_{1-x}Sr_xFeAsO$ ($Ln = La, Pr$)

我们利用两步的固态反应法制备了空穴型掺杂的 $Ln_{1-x}Sr_xFeAsO$ ($Ln = La, Pr$) 样品. 首先制备 $LnAs$ ($Ln = La, Pr$) 和 SrAs 前驱物,将高纯的 La 颗粒、Pr 颗粒以及 Sr 颗粒分别与 As 颗粒混合均匀,压成圆片的形状后密封在抽过高真空的石英管

中,然后在 500°C 反应 12 小时,缓慢升温到 700°C,反应 16 小时. 得到的前驱物 $LnAs$ ($Ln = La$ 或 Pr) 和 SrAs 与高纯的 Fe 粉、 Fe_2O_3 粉混合,使各元素的摩尔数满足化学式 $Ln_{1-x}Sr_xFeAsO$ (其中,对于 $Ln = La$, $0 < x < 0.20$; 对于 $Ln = Pr$, $0 < x < 0.25$),并充分研磨,然后压片,密封在充有 0.2 bar 氩气的石英管中,得到的混合材料在 1150°C 烧结 40 小时,然后缓慢降温到室温,即得到 $Ln_{1-x}Sr_xFeAsO$ ($Ln = La, Pr$) 的多晶样品. 原料的称量、混合及研磨过程均在有高纯氩气保护的手套箱内进行,以避免氧气和水分对样品制备的不利影响.

我们测量了所得样品的基本物理性质. 图 1 (a) 显示了 $LaFeAsO$ 母体和掺杂为 $x = 0.15$ 的超导样品的电阻率随温度的变化曲线. 对于母体样品,在大约 156K 附近,可以看到一个明显的电阻率反常,这一般被归结于一个结构相变或者 AF 相变的发生^[15]. 而对于 $x = 0.15$ 的样品,由于掺杂的载流子对 AF 反常的压制在高温部分电阻率显示一个变平的趋势,这个行为在其他空穴型掺杂的 1111 体系中也观察到^[5-7, 29];我们认为这可能是空穴型铁基超导体一个共有的性质. 在低温下,可以观察到一个比较陡的超导转变发生(转变附近的放大图见图 3),我们取一个 95% ρ_n 的判据 (ρ_n 为正常态的电阻率),确定出此样品的起始转变温度为 $T_c = 25.5$ K. 图 1 (a) 的插图给出了掺杂为 $x = 0.15$ 的样品的交流磁化率数据,所加的交流场为 0.1 Oe,频率为 333Hz;从中估计出样品的超导百分含量超过 50%,磁化率曲线的起始转变温度约为 19.2 K,大约对应于电阻率曲线零电阻的位置. 类似地,不同掺杂浓度的 $Pr_{1-x}Sr_xFeAsO$ ($x = 0.05, 0.25$) 样品的电阻率和交流磁化率数据显示在图 1 (b) 中,从中可以看出,空穴型载流子掺杂对 160—170 K 附近的电阻率反常逐渐压制,取同样的判据,我们得到掺杂 $x = 0.25$ 的样品的起始转变温度约为 $T_c = 16$ K. 为了研究样品中载流子的传导性质,我们测量了两个典型的超导样品 $La_{0.87}Sr_{0.13}FeAsO$ 和 $Pr_{0.75}Sr_{0.25}FeAsO$ 的霍尔效应,如图 1 (c) 所示. 可以看到,两个样品的霍尔系数 R_H 随温度均表现出比较强的依赖关系,并在中部温区出现一个弓形的形状,我们发现,这似乎也是空穴型掺杂的 1111 体系共有的行为. 同时,可以看到霍尔系数 R_H 在很宽的温度范围内表现为正值,而在高于大约 250 K 才变成绝对值较小的负值,这说明在低温下样品的传导过程

中,空穴型载流子占据着主导地位.我们认为,霍尔系数较强的温度依赖关系以及在比较高温的条件下其变号的行为很可能是样品中多带效应的一个反映.

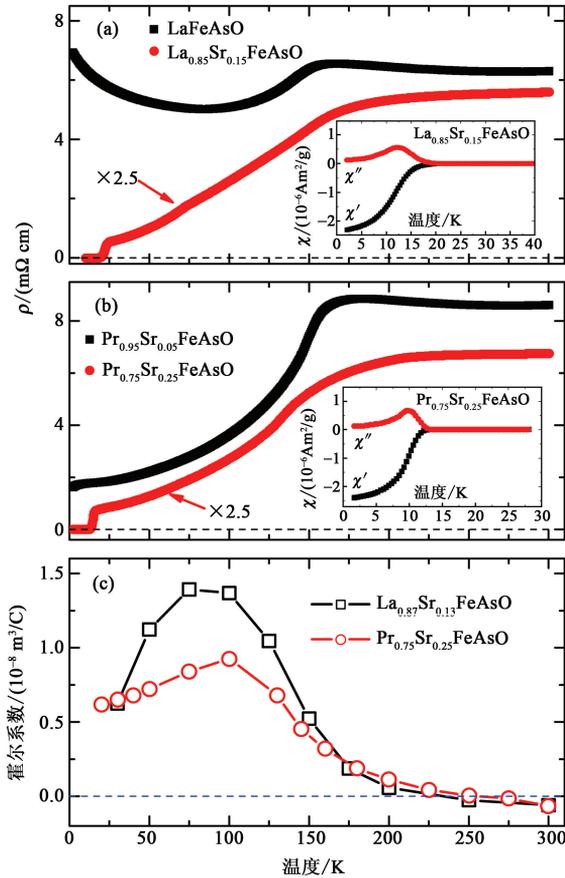


图 1 (a) $LaFeAsO$ 母体和 Sr 掺杂量为 $x = 0.15$ 的样品的电阻率随温度变化的曲线(为了显示清楚, $x = 0.15$ 的样品的数据乘了 2.5 倍;插图是样品 $La_{0.85}Sr_{0.15}FeAsO$ 的交流磁化率数据,测量的交流场为 0.1 Oe,频率是 333 Hz);(b) Sr 掺杂量分别为为 $x = 0.05$ 和 0.25 的 $Pr_{1-x}Sr_xFeAsO$ 样品的电阻率随温度变化的曲线(为了显示清楚, $x = 0.25$ 的样品的数据乘了 2.5 倍;插图是样品 $Pr_{0.75}Sr_{0.25}FeAsO$ 的交流磁化率数据,测量的交流场为 0.1 Oe,频率是 333 Hz);(c) 两个超导样品 $La_{0.87}Sr_{0.13}FeAsO$ 和 $Pr_{0.75}Sr_{0.25}FeAsO$ 的霍尔系数 R_H 随温度变化的曲线.

为了研究系列掺杂的样品 $Ln_{1-x}Sr_xFeAsO$ ($Ln = La, Pr$) 的结构特点,我们进行了室温下的 X 射线衍射测量(篇幅所限,原始数据未显示). X 射线数据表明,我们的样品是比较纯的 1111 相,所有的主峰都和四方的 $ZrCuSiAs$ 结构相吻合.通过 X 射线衍射数据,我们定出了所有样品的 a 轴和 c 轴方向的晶格常数,显示在图 2 中.对于 La 体系和 Pr 体系的样品,我们都可以观察到晶格常数(包括 a 轴和 c 轴方向)随 Sr 掺杂量的增加,呈缓慢的上升趋势.

势.这是容易理解的,因为 Sr^{2+} 离子的半径要略微大于 La^{3+} 和 Pr^{3+} 离子的半径.同时这两个体系的超导转变温度 T_c 也随 Sr 掺杂的增加而升高,并显示慢慢饱和的趋势.考虑到 Pr 体系的样品晶格常数增大的程度比 La 体系样品的要小,说明在 $PrFeAsO$ 中实际掺杂进去的 Sr 可能少于名义的掺杂量,我们目前不排除将来通过改进制备条件使更多的 Sr 进入晶格,在 $Pr_{1-x}Sr_xFeAsO$ 中得到更高的超导转变温度.

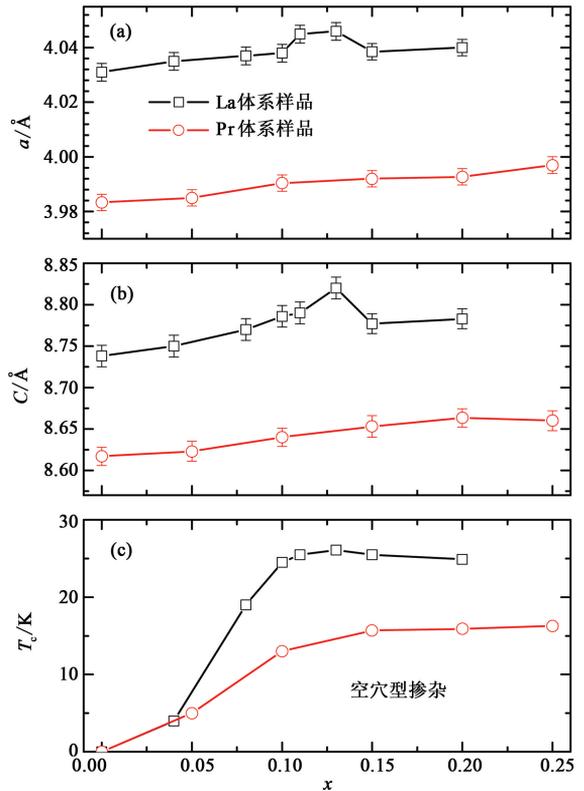


图 2 两个系列 $La_{1-x}Sr_xFeAsO$ 和 $Pr_{1-x}Sr_xFeAsO$ 的样品的晶格常数(a 轴方向和 c 轴方向的)及超导转变温度随 Sr 掺杂量变化的数据

最后,我们通过不同磁场下的电阻率数据来粗略地估算一下两个超导样品 $La_{0.85}Sr_{0.15}FeAsO$ 和 $Pr_{0.75}Sr_{0.25}FeAsO$ 的上临界磁场.图 3 (a) 和 (b) 分别显示了在最高达 9 T 的磁场下这两个样品在超导转变附近的电阻率数据.可以看到,在零场下,两个样品都表现出比较陡的电阻转变;但是随着磁场的增大,转变宽度逐渐变宽,尤其是 $Pr_{0.75}Sr_{0.25}FeAsO$ 的更为明显.我们知道,起始转变点一般反映上临界场的情况.我们同样取 95% ρ_n 的判据,把不同磁场对应的 T_c 取下来,画在图 3 (b) 的插图里,并且用基于 Ginzburg - Landau 理论的方程 $H_{c2}(T) =$

$H_{c2}(0) \frac{1-t^2}{1+t^2}$, 对得到的数据进行拟合, 其中 $H_{c2}(0)$

(0) 是零温下的上临界磁场, $t = T/T_c$ 为约化温度. 拟合的结果用实线显示在图 3 (b) 的插图里, 从中可以得到 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{FeAsO}$ 和 $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeAsO}$ 的上临界磁场分别为 112 T 和 52 T. 而另一方面, 超导体的上临界磁场还可以利用所谓的 Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) 方程: $H_{c2}(0) = -0.693 \times d\mu_0 H_{c2}/dT|_{T_c} \times T_c$ 进行估计. 图 3 (b) 的插图里的数据得到两个样品的上临界场随温度变化的斜率分别为 $d\mu_0 H_{c2}/dT|_{T_c} \approx -4.6$ T/K 和 -4.0 T/K, 从而我们利用 WHH 方程计算出此两个样品的上临界磁场分别为 78 T 和 45 T. 我们看到, 这里得到的上临界磁场以及其随温度的变化率的绝对值, 明显地高于 T_c 相近的电子型掺杂的 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 的相应的值^[30]. 空穴型掺杂样品的这个性质可能会引起将来某些潜在的应用. 我们把空穴型掺杂样品的这个性质归结于其具有比较高的正常态费米面态密度(DOS), 因为理论上已经有预言^[31]: 对于处于脏极限二类超导体, 上临界场随温度的变化率正比于正常态比热系数, 而后者正比于正常态费米面态密度(DOS). 这个推断与在 122 体系下的空穴掺杂超导体 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 中观察到的情况也是一致的^[32, 33].

需要指出的是, 目前关于在 1111 体系中是否能够制备出空穴型超导体尚存在一些争论. 这需要更多的组加入进来进行细致的合成工作. 我们尝试了 Ca 掺杂的情况, 确实未看见超导电性, 原因尚不清楚. 我们相信, 合适的试验过程对获得 1111 体系中的空穴掺杂超导体是至关重要的.

2.2 氟基 1111 体系 AeFeAsF ($\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$ 等) 的母体和几种新超导体的合成

我们同样地利用两步的固态反应法制备了氟基 1111 体系 $\text{Ae}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeAsF}$ ($\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$ 等; $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 等) 样品. 首先制备 AeAs ($\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$ 等) 和 LnAs ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 等) 前驱物, 制备的方法与上一小节中描述的类似. 得到的前驱物 AeAs ($\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$ 等) 和 LnAs ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 等) 与高纯的 Fe 粉、 FeF_2 粉末混合, 使各元素的摩尔数满足化学式 $\text{Ae}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeAsF}$ (其中, 对于 $\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Ln}=\text{Pr}$ 或 Nd 情形, $x=0, 0.60$; 对于 $\text{Ae}=\text{Sr}, \text{Ln}=\text{La}$ 情形, $x=0, 0.40$; 对于 $\text{Ae}=\text{Eu}$ 情形, $x=0$), 并充分研磨, 然后压片, 密封在充有

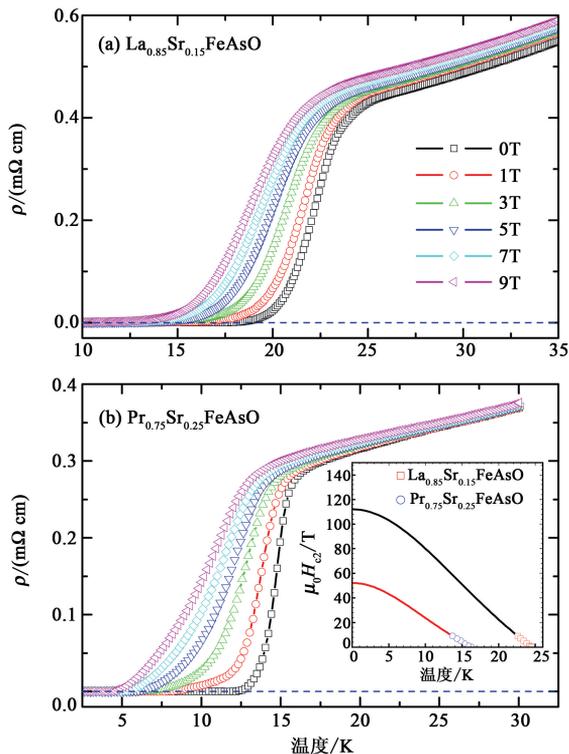


图 3 两个超导样品 (a) $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{FeAsO}$ 和 (b) $\text{Pr}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeAsO}$ 在超导转变附近不同磁场下的电阻率数据. 插图中空点数据为分别对此两个样品取 $95\% \rho_n$ 的判据得到的上临界磁场, 而实线是对所得数据利用 Ginzburg-Landau 理论进行的拟合^[5, 32]

0.2—0.4 bar 氟气的石英管中, 得到的混合材料在 950°C 烧结 40 小时, 然后缓慢降温到室温, 即得到 $\text{Ae}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeAsF}$ ($\text{Ae}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$ 等; $\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ 等) 的多晶样品. 原料的称量、混合及研磨过程均在有高纯氟气保护的手套箱内进行, 其中的水和氧气含量均低于 0.1 ppm.

如图 4 (a) 所示, 我们测量了三个母体样品 CaFeAsF , SrFeAsF 和 EuFeAsF 零场下的电阻率随温度变化的数据. 可以看到, 在低温下, 三个样品的电阻率都表现出弱的类半导体的上翘行为; 在高温部分, 三个样品的电阻率都显示比较弱的温度依赖现象; 而在中部温区, 我们观察到, 三个样品分别在 118 K, 173 K 和 153 K 出现了明显的电阻率反常. 这个行为和在其他铁基超导材料的母体观察到的很类似^[1, 15], 很可能也是样品发生了 AF 或结构相变造成的. 在图 4 (b) 中, 我们给出的其中一个母体样品 SrFeAsF 的直流磁化率数据, 是在 5000 Oe 下用零场冷模式测量的. 与电阻率数据相呼应的是, 在 173 K 附近, 我们同样探测到了一个明显的反常, 由此确认了在此温度下发生了 AF 或结构相变.

在此温度以上,磁化率随温度基本上表现为线性增加的行为,一般地被解释为局域磁矩的短程关联效应^[34].在图 5 中,我们展示了 3 个超导样品 $\text{Ca}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeAsF}$, $\text{Ca}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{FeAsF}$ 和 $\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{FeAsF}$ 的电阻率以及其中一个典型样品 $\text{Ca}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{FeAsF}$ 的直流磁化率数据.图 5 的主图显示的是三个样品在零场下电阻率随温度变化的曲线.可以看到,在低温下,三个样品都发生了超导相变,在图 5 (b)对相变温度附近的区域放大后,定出起始转变温度分别为 52.8 K, 57.4 K 和 29.5 K.在超导转变温度以上,电阻率曲线上的反常已经完全被压制掉,而表现出比较好的金属特性,这也跟我们在上一小节介绍的空穴型掺杂的 $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$) 超导样品中看到的情形是不同的.图 5 的插图(a)中显示了其中一个超导样品 $\text{Ca}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{FeAsF}$ 场冷和零场冷模式下的直流磁化率数据.

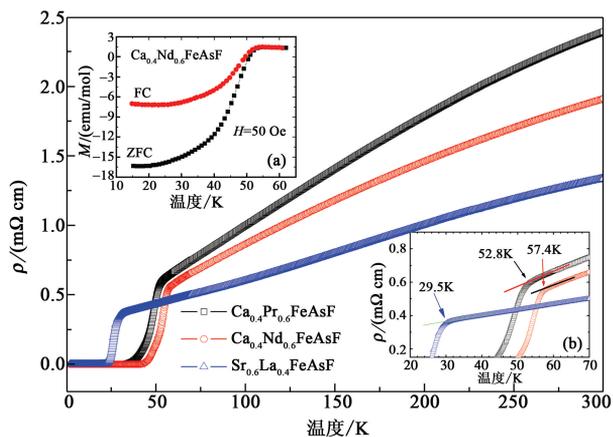


图 5 三个超导样品 $\text{Ca}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeAsF}$, $\text{Ca}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{FeAsF}$ 和 $\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{FeAsF}$ 的零场电阻率随温度变化的曲线,插图(b)是超导转变附近放大的图,可以看到,此三个样品的起始转变温度分别在 52.8 K, 57.4 K 和 29.5 K.插图(a)是其中一个样品 $\text{Ca}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{FeAsF}$ 在零场冷和场冷模式下的直流磁化率数据

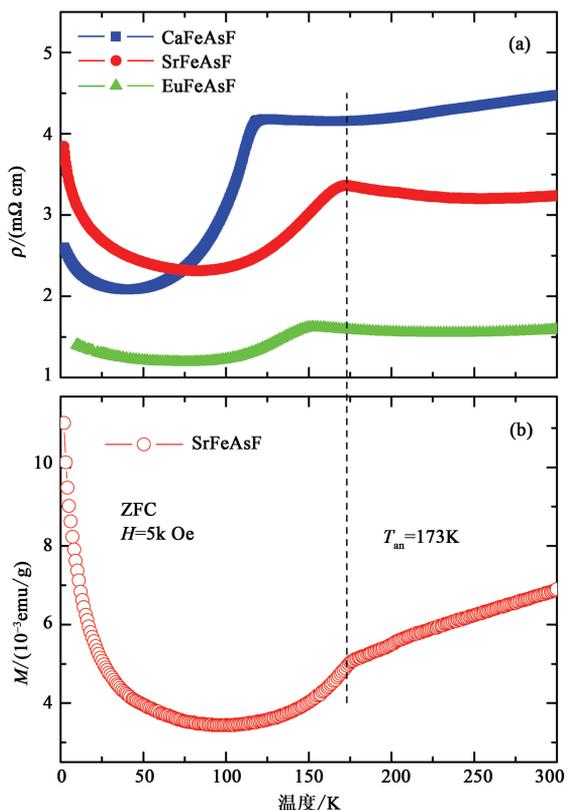


图 4 (a) 三个氟基 1111 相的母体 CaFeAsF , SrFeAsF 和 EuFeAsF 零场下的电阻率随温度变化的数据,可以看到它们分别于 118 K, 173 K 和 153 K 发生了反常的行为;(b) 对其中一个样品 SrFeAsF 在 5000 Oe 下测量的直流磁化率数据,采用的是零场冷模式,可以看到它与电阻率数据一致,并在约 173 K 有一个反常出现

同样我们研究了氟基 1111 体系母体和超导样品的霍尔效应.图 6 为两个母体 CaFeAsF , SrFeAsF

和一个超导样品 $\text{Ca}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{FeAsF}$ 的霍尔系数 R_H 随温度变化的数据.对于两个母体,其霍尔系数在低温下都是正值,并表现出比较强的温度依赖性;而在这两个母体 AF 相变发生的温度附近, R_H 分别变为绝对值较小的负值,继续升温,则表现为比较弱的温度依赖.这和以前人们已经得到的铁基超导体的母体的情况很不相同,因为我们已经知道,对于 Ln-FeAsO 和 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 母体来说,它们的霍尔系数都是负的.这可能是由于我们的氟基母体在 AF 相变发生的时候,费米面上的某一个空穴型的口袋全部或部分地保留下来了.在图 6 中,我们也给出了其中一个超导样品 $\text{Ca}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{FeAsF}$ 的数据,可以看到,在正常态整个温度范围内, R_H 都表现为负值,并且对温度的依赖性较弱,表明 Nd^{3+} 离子的进入的确带来了电子型的载流子.

2.3 一种新的可能的铁基超导体的母体 $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$

总结铜氧化物高温超导体以及铁基系列中已经发现的几种不同结构超导体的经验,我们发现其中相邻两个导电层(如 CuO_2 层或 FeAs 层)之间的距离与相应的超导转变温度有一种正相关的联系.因此,寻找具有更大的 FeAs 层间距的新材料,是探求更高 T_c 的铁基系超导材料的一个重要的努力方向.基于这样的考虑,我们成功地发现了一类新型的基于 FeAs 层的材料 $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$. 这种材料的制备方法与前述两个小节里描述的大致相同.首先制备了 SrAs 和 ScAs 前驱物,然后将前驱物和高

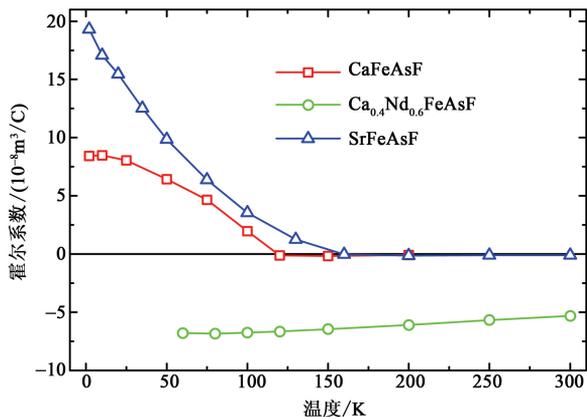


图6 三个样品 CaFeAsF , $\text{Ca}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{FeAsF}$ 和 SrFeAsF 的霍尔系数随温度变化的数据

纯度的 Sc_2O_3 , SrO , Fe_2O_3 以及 Fe 粉按照化学式 $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 要求的比例混合研磨, 压成圆形的小片后密封在充有 0.2bar 氩气的石英管中, 在 1000°C 烧结约 40 小时, 然后降到室温, 即得到 $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的多晶样品。

我们首先利用粉末 X 射线衍射的方法研究了所得样品的结构特点. 如图 7 所示, X 射线衍射图谱上几乎所有的衍射峰都可以归结到空间群为 $I4/mmm$ 的 $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 相上, 表明我们的样品是非常纯净的. 图 7 的插图给出了这个材料的结构示意图, 和其他铁基超导材料相类似, Fe 原子和 As 原子构成准二维 FeAs 层, 而相邻的 FeAs 层之间被 $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)$ 结构单元隔开. 拟合 X 射线图谱, 我们得到了这个材料的晶格常数为 $a = 4.069\text{\AA}$, $c = 26.876\text{\AA}$; 显然 a 轴方向的晶格常数略大于前述的 1111 相及 122 相的样品, 而 c 轴晶格常数则远大于目前所知的其他所有结构的铁基超导材料. 进而, 最近邻的 FeAs 层间的距离为 13.438\AA , 同样远远大于其他结构的铁基材料(如 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 为 8.7\AA ; $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 为 6.5\AA 等). 这样, 我们期望通过掺杂载流子进入这种新的 $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 材料, 在将来能够实现比较高的超导转变温度。

我们在图 8 (a) 中显示了零场下 $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 样品的电阻率随温度变化的数据. 在低温下可以看到一个比较弱的电阻率上翘, 结合我们的磁阻数据(这里没显示, 详见文献[35]), 我们认为这个低温下的上翘可能来源于样品在低温下弱的局域化效应. 比较有趣的是, 在约 60 K 以上直到 400 K, 电阻率一直表现为金属型行为; 而不像其他的铁基超导材料的母体那样, 出现电阻率的反常行为. 同样, 在图 8 (b) 显示的磁化率曲线上, 也没有观察到明

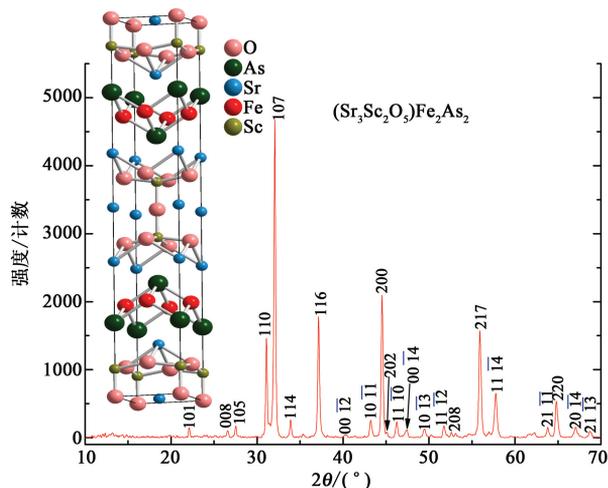


图7 新型的铁基母体材料 $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的 X 射线衍射图谱, 可以看到所有的衍射峰都可以标在空间群为 $I4/mmm$ 的 $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 相上; 插图是此材料的结构示意图, 可以看到相邻的 FeAs 层之间具有很大的间距

显的反常. $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 样品出现的这个明显不同于前述的铁基 1111 体系及 122 体系的特性, 我们考虑可能是由于我们的样品中相邻的 FeAs 层之间的距离太大, 以致于阻碍了相邻的 FeAs 层上铁离子之间形成反铁磁关联. 对于此问题更深入的探讨, 可能需要理论学家们进一步的研究。

2.4 一种新型结构超导体 $(\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的发现

在铁砷基的超导材料中, 一般母体均对应着一个反铁磁相, 电导测量表明, 它不是一个良导体. 只有在 Li_xFeAs 中, 有人认为化学配比的 LiFeAs 是超导体, 但是有人认为, 其实 Li 可能是缺失的才会超导. 我们发现化学计量比的 $(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 材料就是超导体, 超导转变温度达到 37.2 K [36]. 图 9 显示的是我们合成的 $(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 材料的 X 射线衍射谱图. 利用 Rietveld 程序对它进行精修, 我们发现材料很纯. 有非常微小的杂峰, 对应的是 Sr_2VO_4 . 精修的结果告诉我们, $(\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 和 Sr_2VO_4 的比大约在 13 : 1 左右. 图中的插图显示的是这种超导材料的结构框架图. 大家可以看见, 它的铁砷层被一个很厚的 $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6$ 层隔开, 使得这种材料的各向异性度很高. 这会使得层间超导耦合变得较弱, 而磁通运动的二维性就表现出来。

图 10 (a) 和 (b) 显示的是该材料的直流磁化率和电阻率随温度的变化关系. 在图 10 (a) (零场冷 ZFC) 数据中大家可以看到, 超导转变似乎不是很陡. 这是由于层状特性非常大的原因. 在 10 Oe 的

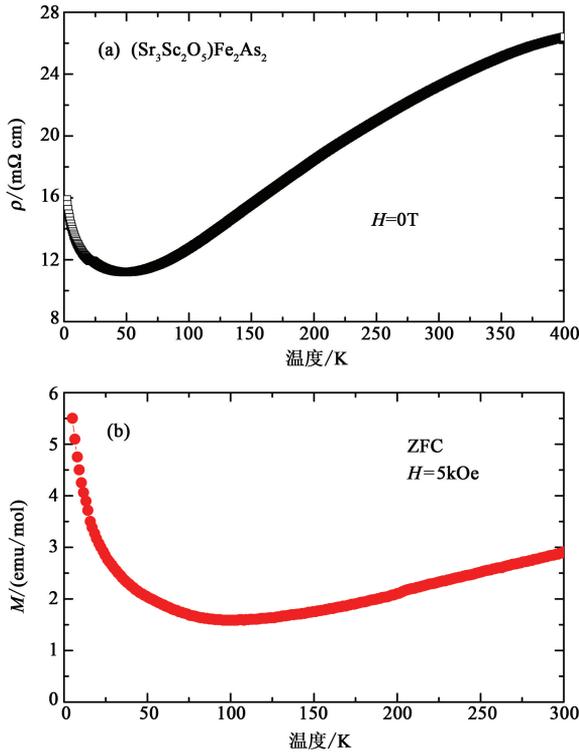


图8 $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 在零场下的电阻率(a)和在 5000 Oe 下测得的直流磁化率(冷场冷)(b)随温度变化的数据. 两个图中都没有明显的反常行为被观察到

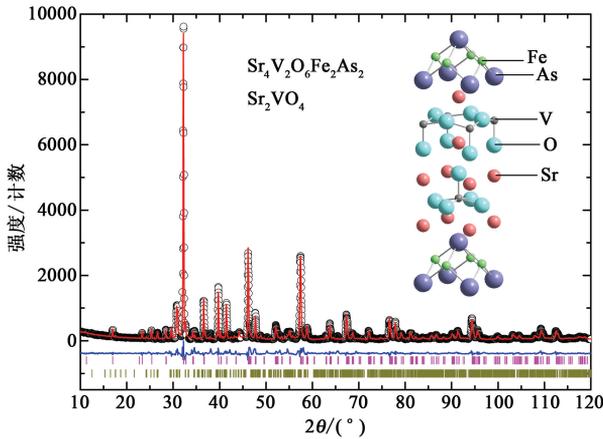


图9 $(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 材料的 X 射线衍射和结构图. 这里 C 方向晶格常数(或 FeAs 层间距)达到 15.67 \AA , 远远大于其他铁砷材料的晶格常数. 能带计算表明中间层 $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6$ 具有完全自旋极化性质, 有待实验进一步证实

磁场下, 超导体在较高温度情况下, 磁通已经很容易穿透进去, 因此导致抗磁性减弱, 或偏离迈斯纳(Meissner)抗磁态. 图中还可以看见有相当宽的磁通运动可逆区, 也说明磁通运动强烈. 电阻率转变显示, 超导开始发生在约 37.2 K, 零电阻出现在约 32 K. 能带理论计算表明, 该材料的中间层 $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6$ 的

V 也贡献态密度, 而且是完全自旋极化的^[37]. 如果这个理论结果被实验证实, 那么铁基超导体与铁磁也许并不是格格不入的. 这一点, 需要更多的实验去验证.

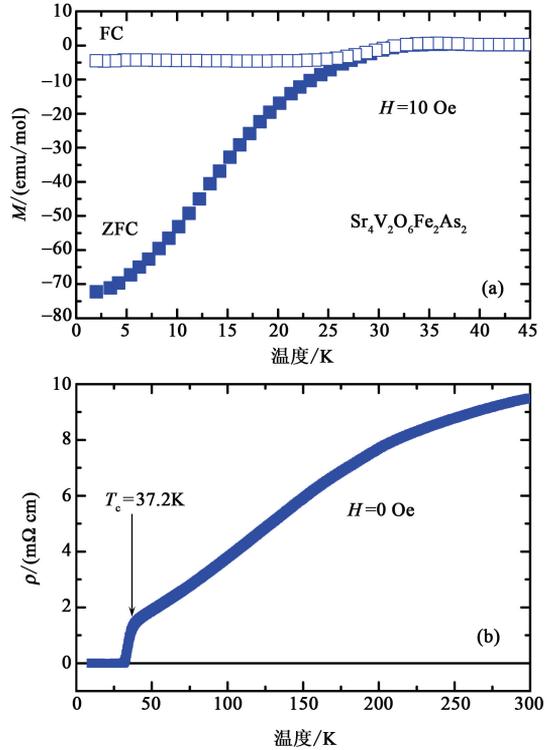


图10 $(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 超导材料的 (a) 直流磁化率和 (b) 电阻率随温度的变化关系. 电阻率曲线给出超导转变温度在 37.2 K

3 结论

总之, 我们利用二价的碱土金属 Sr 部分地替代 $\text{LnFeAsO} (\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr})$ 中的 Ln, 成功地在母体里引入了空穴型的载流子, 并获得了最高达 25.5 K 的超导电性; 并发现其晶格常数和 T_c 均随 Sr 掺杂量的增加而增大; 此类空穴型 1111 体系超导体的上临界磁场明显高于相应的电子型的超导体. 我们得到了 3 种新型的氟基 1111 相的母体 $\text{AeFeAsF} (\text{Ae} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu} \text{ 等})$, 通过电阻率和磁化率数据, 确定其 AF 或结构相变温度分别为 118 K, 173 K 和 153 K; 通过将 Ae 元素换成稀土元素, 我们得到了较高 T_c 的超导体: $\text{Ca}_{0.4}\text{Pr}_{0.6}\text{FeAsF} (T_c = 52.8 \text{ K})$ 、 $\text{Ca}_{0.4}\text{Nd}_{0.6}\text{FeAsF} (T_c = 57.4 \text{ K})$ 和 $\text{Sr}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{FeAsF} (T_c = 29.5 \text{ K})$ 等; 霍尔效应的测量显示此类材料的母体的霍尔系数在低温下为正值, 并且比较强地依赖于温度, 而超导样品的霍尔系数为负值, 且具有较弱的温度依赖性. 另外我们发现了一类新型的具有

FeAs 层的材料 $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$, 研究发现其相邻两个 FeAs 层间的距离远远大于其他几类铁基超导材料, 可能预示着将来通过掺杂在这种材料中诱导出较高 T_c 的超导电性; 而在电阻率随温度变化的曲线上没有测到反常的行为。最后, 我们报道了一种新型结构超导体 $(\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的发现, 它的超导转变温度为 37.2 K。

参考文献

- [1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M *et al.* J. Am. Chem. Soc. 2008, 130: 3296
- [2] Ren Z A, Lu W, Yang J *et al.* Chin. Phys. Lett., 2008, 25: 2215
- [3] Cheng P, Fang L, Yang H *et al.* Science in China G, 2008, 51: 719
- [4] Wang C, Li L J, Chi S *et al.* Europhys. Lett., 2008, 83: 67006
- [5] Wen H H, Mu G, Fang L *et al.* Europhys. Lett., 2008, 82: 17009
- [6] Kasperkiewicz K, Bos J W G, Fitch A N *et al.* Chem. Commun., 2009, DOI: 10.1039/b815830d
- [7] Mu G, Zeng B, Zhu X Y *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 104501
- [8] Rotter M, Tegel M, Johrendt D. Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 107006
- [9] Sasmal K, Lv B, Lorenz B *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 107007
- [10] Tegel M, Johansson S, Weiss V *et al.* Europhys. Lett., 2008, 84: 67007
- [11] Han F, Zhu X Y, Mu G *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 180503(R). Editor's selection article
- [12] Matsuishi S, Inoue Y, Nomura T *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 2008, 77: 113709; Matsuishi S, Inoue Y, Nomura T *et al.* New J. Phys., 2009, 11: 025012
- [13] Zhu X Y, Han F, Cheng P *et al.* Europhys. Lett., 2009, 85: 17011
- [14] Cheng P, Shen B, Mu G *et al.* Europhys. Lett., 2009, 85: 67003
- [15] Dong J, Zhang H J, Xu G *et al.* Europhys. Lett., 2008, 83: 27006
- [16] de la Cruz C, Huang Q, Lynn J W *et al.* Nature (London), 2008, 453: 899
- [17] Mu G, Zhu X Y, Fang L *et al.* Chin. Phys. Lett., 2008, 25: 2221
- [18] Luetkens H, Klauss H H, Khasanov R *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 097009
- [19] Grafe H J, Paar D, Lang G *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 047003
- [20] Matano K, Ren Z A, Dong X L *et al.* Europhys. Lett., 2008, 83: 57001
- [21] Ren C, Wang Z S, Yang H *et al.* arXiv: cond-mat.2008.0804:1726
- [22] Shan L, Wang Y L, Zhu X Y *et al.* Europhys. Lett., 2008, 83: 57004
- [23] Chen T Y, Tesanovic Z, Liu R H *et al.* Nature, 2008, 453: 1224
- [24] Hashimoto K, Shibauchi T, Kato T *et al.* Phys. Rev. Lett., 2009, 102: 017002
- [25] Malone L, Fletcher J D, Serafin A *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 140501(R)
- [26] Ding H, Richard P, Nakayama K *et al.* Europhys. Lett., 2008, 83: 47001
- [27] Zhao L, Liu H Y, Zhang W T *et al.* Chin. Phys. Lett., 2008, 25: 4402
- [28] Kadono M H R, Takeshita S, Miyazaki M *et al.* J. Phys. Soc. Jpn., 2009, 78: 023710
- [29] Mu G, Fang L, Yang H *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. Suppl., 2008, 77: 15
- [30] Zhu X Y, Yang H, Fang L *et al.* Supercond. Sci. Technol., 2008, 21: 105001
- [31] Jaffe J E. Phys. Rev. B, 1989, 40: 2558
- [32] Mu G, Luo H Q, Wang Z S *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 174501
- [33] Wang Z S, Luo H Q, Ren C *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 140501(R)
- [34] Zhang G M, Su Y H, Lu Z Y *et al.* Europhys. Lett., 2009, 86: 37006
- [35] Zhu X Y, Han F, Mu G *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 024516
- [36] Zhu X Y, Han F, Mu G *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 220512(R). Editor's selection article
- [37] Shein I R, Ivanovskii A L. arXiv 2009, 0904:2671

更正

《物理》2009 年第 8 期第 556 页, 从左栏倒数第 5 行(自适应结构……)起至最后一行, 应平移到该页右栏倒数第 6 行和第 7 行之间, 此系排版错误, 特此更正并向作者和读者致歉。

《物理》编辑部