

新型铁基超导体角分辨光电子能谱研究^{*}

丁洪[†] 钱天 汪晓平

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

摘要 最近发现的新型 122 结构的铁基超导体掀起了铁基高温超导研究的新一轮热潮. 文章利用角分辨光电子能谱实验手段, 研究了这类新型铁基材料的电子结构、费米面拓扑和超导能隙. 实验结果表明, 其在布里渊区中心的能带结构及费米面与其他铁基超导体存在明显差异, 并导致嵌套在粒子-空穴通道的费米面消失. 另外, 在布里渊区边缘的电子型费米面发现了较强的并且有各向同性的超导能隙. 这些结果对可能的超导配对机制提出了严格的限制.

关键词 铁基超导体, 超导能隙, 费米面拓扑, 电子结构, 超导电子配对

Angle-resolved photoemission spectroscopy studies on new iron-based superconductors

DING Hong[†] QIAN Tian WANG Xiao-Ping

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*)

Abstract The recent discovery of new iron chalcogenide superconductors with the 122 crystal structure has generated fresh excitement in the investigation of iron-based high- T_c superconductors. Here we present the results of our measurements of their band structure, Fermi surface (FS) and superconducting gap studied by angle-resolved photoemission spectroscopy. We find that the band structure and FS topology at the center of the Brillouin zone are significantly different from those of other iron-based superconductors, resulting in the disappearance of FS nesting in the particle-hole channel. In addition, we have observed strong and isotropic superconducting gaps on the electron-like FS sheets around the zone corner. All of these results impose severe constraints on possible superconducting pairing mechanisms.

Keywords iron-based superconductors, superconducting gap, Fermi surface topology, electronic structure, superconducting electron pairing

1 引言

高温超导电性具有重要的科学意义和应用价值, 自从发现铜氧化物具有高温超导电性以来, 它一直是凝聚态物理和材料科学研究中的热点问题. 最近发现的铁基高温超导体的最高超导转变温度达到了 55K, 结束了铜氧化物在高温超导领域一统天下的局面^[1,2]. 通过简单对比可以发现, 铁基超导体的相图与铜氧化物等非常规超导体相当类似, 这意味着它们的超导机理可能高度相关. 因此, 有关铁基体系高温超导机理的研究, 对整个非常规超导现象物理起源的理解有极大的启发意义. 铁基家族按结

构可以划分为 6 大类, 它们分别是 1111 类 (如 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, LaOFeP)、122 类 (如 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{BaFeAs}_{1-x}\text{P}_x$, $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$)、111 类 (如 NaFeAs , LiFeAs)、11 类 ($\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$)、21311 类 (如 $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$) 和新型 122 类 (如 $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$). 这些体系的许多物理性质既相互关联, 又有所不同, 如何统一理解它们的超导机理是当前铁基超导体研究中的一个热点问题. 其中, 2010 年中国科学院物理研究所陈小龙研究组发现的新型 122 铁基超导体在

^{*} 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2010CB923000)、国家自然科学基金 (批准号: 11004232; 11050110422) 资助项目
2011-06-28 收到

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

近期受到了较多关注^[3,4]. 与其他铁基超导体相比, 新型 122 铁基超导体表现出许多独特的物理性质, 对于它们的研究必将极大地推动了人们对整个铁基体系超导机理的理解.

在新型 122 铁基超导体发现以前, 人们发现所有具有较高超导转变温度的铁基材料在布里渊区中心 Γ 点处都有一些空穴型的费米面, 而在布里渊区边缘 M 点处有一些电子型的费米面, 并且某些空穴型费米面和电子型费米面的大小相近, 即费米面准嵌套. 我们先前进行的角分辨光电子能谱 (ARPES) 实验发现, 在大小相近的空穴型费米面和电子型费米面上的超导能隙相对较大^[5,6], 并且随着掺杂的进行, 当空穴型费米面或电子型费米面消失时, 超导电性也强烈地被抑制甚至消失^[7,8]. 中子散射实验也揭示了许多超导样品在连接空穴型费米面和电子型费米面的 $(\pi, 0)$ 波矢处存在自旋涨落^[9]. 这些实验证据暗示了铁基材料超导电性很可能与 $(\pi, 0)$ 波矢处的自旋涨落诱导的准嵌套空穴型费米面和电子型费米面间的电子散射相关.

然而新型 122 铁基超导体的出现使人们对这一看法产生了很大的疑问. 从分子式人们可以发现, $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ 很可能有很强的电子掺杂. 电子掺杂会使费米能级 E_F 升高, 从而导致 Γ 点处空穴型费米面的减小甚至消失. 对 $BaFe_{2-x}Co_xAs_2$ 和 KFe_2As_2 的研究发现, 随着电子或空穴掺杂, 任何一种费米面的消失都会严重抑制超导电性^[7,8]. 但 $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ 的超导转变温度达到 30K 以上, 与其他许多铁基超导体类似. 如果空穴型费米面真的消失, 先前的准嵌套理论很可能是不完善甚至是不正确的, 需要考虑其他因素. 因此澄清新型 122 铁基超导体 E_F 附近的电子结构以及超导能隙在布里渊区中的分布, 对于整个铁基体系超导电性的理解都极为关键.

本文将重点阐述我们利用 ARPES 技术对 $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ ($T_c \sim 30K$) 和 $Tl_{0.63}K_{0.37}Fe_{1.78}Se_2$ ($T_c \sim 29K$) 的电子结构和超导能隙进行研究的实验结果^[10,11]. 复旦大学封东来小组和中国科学院物理研究所周兴江小组也取得了类似的结果^[12,13]. 这些实验结果证实了新型 122 铁基超导体在 Γ 点处空穴型费米面的确消失, 在 M 点处存在几乎为圆形的电子型费米面. 电子型费米面在超导转变温度以下出现各向同性的并且很大的超导能隙 ($2\Delta/k_B T_c \sim 7$). 此外, 我们发现 E_F 附近的能带宽度和费米速率只有理论计算值的 40%, 并且在 0.8eV 处出现很强的

非相干峰, 表明这类材料可能具有较强的电子关联效应. 我们也将讨论费米面拓扑和超导能隙对称性对其超导配对机理的意义.

2 实验原理

ARPES 是探测物质电子结构和低能电子激发最直观的实验手段之一. 当入射光的光子能量超过探测样品功函数时, 由于光电效应, 样品中的一些电子会吸收光子能量受到激发并逸出样品表面, 在逸出过程中, 平行于样品表面的电子动量分量守恒. 这个过程可以用以下 2 个简单的公式来描述:

$$E_k = h\nu - \Phi - E_B, p_{\parallel} = \sin\theta \sqrt{2mE_k},$$

其中 E_k 为电子逸出后的动能, $h\nu$ 为光子能量, Φ 为功函数, E_B 为出射电子在样品中相对于 E_F 的束缚能, p_{\parallel} 为出射电子平行于样品表面的动量分量, θ 为动量与样品表面法线的夹角, m 为电子质量. 使探测器选择接收具有某一特定动能的电子, 并让具有不同面内动量 (即波矢) 的电子打在探测器的不同位置上, 就可以获得特定动能电子的动量信息. 逐步扫描具有不同动能的电子, 就可以获得出射电子能量对面内动量的依赖关系, 并最终还原出样品内部电子能量对面内动量的依赖关系, 即能带结构所对应的关系.

3 实验结果

我们先来简单介绍一下铁基材料的面内布里渊区 (BZ). 在图 1(a) 中, 我们画出了 2 种面内布里渊区. 其中未折叠布里渊区对应于晶胞中只包含一个铁位, 但如果考虑到铁平面上下不等价的硒位, 每个晶胞中应有 2 个铁位, 布里渊区和能带结构发生折叠. 在实际测量中, 只需测量第一个折叠布里渊区就能够获得所有的费米面拓扑和能带结构的信息. 但在讨论面内波矢时, 我们习惯于按照未折叠布里渊区定义面内波矢, 即 M 点为 $(\pi, 0)$, X 点为 $(\pi/2, \pi/2)$. 图 1(b) 显示的是 $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 沿着布里渊区高对称线 $\Gamma-X-M-\Gamma$ 方向的能量分布曲线 (EDC). 除了 E_F 附近的色散能带, 在 0.8eV 处有一个很宽的并且几乎没有色散的峰. 在图 1(c) 中, 我们比较了实验结果与重组的局域密度近似 (LDA) 计算结果. 由此人们可以看到, E_F 附近的色散能带与理论计算大致相符, 但在计算结果中却不能找到对应于 0.8eV 处非色散峰的能带. 因此, 我们推断这个非色散的能带应该是非相干峰, 即下 Hubbard 能带. 这意味着 $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 中的 Fe 3d 电子

有较强的关联效应. 通过仔细比较可以发现, E_F 附近的实验和计算结果之间也存在一些明显的差别. 相对于理论计算, Γ 点的空穴型能带向下移动, 而 M 点电子型能带向上移动, 这样的电子-空穴非同步移动可能与关联效应有关.

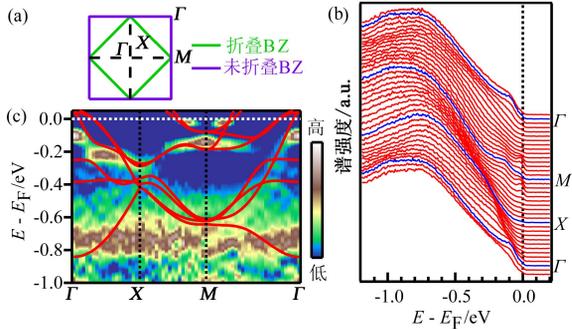


图1 (a) 布里渊区(BZ)示意图. 定义 Γ 点为 $(0,0)$, M 点为 $(\pi,0)$, X 点为 $(\pi/2, \pi/2)$. Γ - M 沿着 Fe-Fe 键方向; (b) $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 沿着高对称方向 Γ - X - M - Γ 的能量分布曲线 (EDC); (c) 沿着 Γ - X - M - Γ 的 EDC 对能量的二次微分强度图以及 KFe_2Se_2 的局域密度近似(LDA)理论计算能带结构(为了与名义分子式 $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 的掺杂量一致, LDA 能带结构被向上移动了 170meV, 然后被压缩 2.5 倍, 说明这类材料中的 Fe 3d 电子间有较强的电子关联效应)

为了进一步调查 $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 的费米面拓扑, 我们仔细测量了 E_F 附近的电子结构. 如图 2(a)和2(b)所示, M 点附近有一个电子型能带穿过 E_F , 其底部能量为 60meV. 通过简单的抛物线拟合, 我们可以估计其费米速率为 $0.52eV\text{\AA}$, 电子质量为 $3.5m_e$. 此外, 我们也发现 M 点还有一个顶部能量为 130meV 的空穴型能带. 与 M 点不同的是, 我们在 Γ 点附近并没有观察到任何空穴型能带穿越 E_F , 如图 2(c)和 2(d)所示. 但发现在 Γ 点有一个顶部能量为 90meV 的空穴型能带. 令人感兴趣的是, 这个空穴型能带的顶部能量比 M 点电子型能带的底部能量要低, 这标志着在这个材料的能带结构中有一个 30meV 的间接能隙, 它可能与母体的绝缘行为相关. 在确定了 $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 费米能级附近的能带结构之后, 我们进一步讨论其费米面拓扑. 如图 2(e)所示, 只有一个电子型费米面在 M 点被观察到, 在布里渊区中心没有观察到费米面. 尽管我们在 M 点仅观察到一个费米面, 但所有的能带计算和以前的 ARPES 实验都表明, 在 M 点应该有 2 个费米面, 因此这 2 个费米面应该是几乎简并的. 假定在 M 点有 2 个简并费米面, 我们可以计算出每个 Fe 位有 11% 的电子掺杂, 这与 $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 的分子式得到的掺杂量一致.

前面我们已经简单介绍了 $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 的电子结构和费米面拓扑, 下面将进一步介绍类似样品

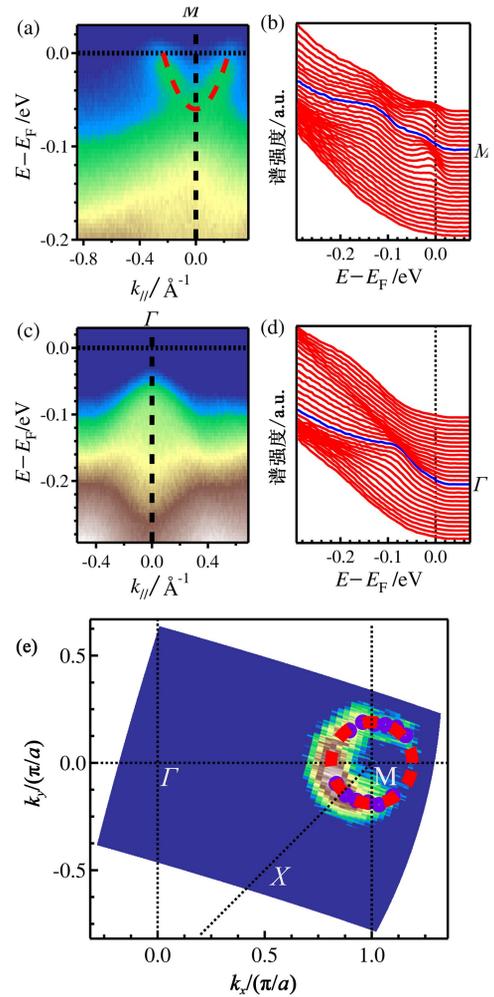


图2 (a) $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 经过 M 点的 ARPES 强度图(图中虚线为抛物线); (b) 与图(a)对应的 EDC; (c) $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 经过 Γ 点的 ARPES 强度图; (d) 与图(c)对应的 EDC; (e) $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 在 E_F 处的 ARPES 强度图

$Tl_{0.63}K_{0.37}Fe_{1.78}Se_2$ 的超导能隙. $Tl_{0.63}K_{0.37}Fe_{1.78}Se_2$ 的费米面拓扑和能带结构与 $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 非常相似. 图 3(a)显示的是 M 点附近在超导态 ($T=10K$) 下的 EDC. 人们可以看到 EDC 的峰逐渐向 E_F 靠近, 但在费米波矢 k_F 处, 并没有穿过 E_F 而是向下弯折, 这是典型的超导态博戈留波夫(Bogoliubov)色散的特征, 表明有超导能隙打开. 我们对电子型费米面上不同的位置进行了一系列类似的测量, 发现所有的谱都显示出相似的特征. 如图 3(b)所示, 所有 k_F 处 EDC 前端边中点都在 E_F 以下. 为了消除费米-狄拉克分布函数的影响, 我们将这些 EDC 相对于 E_F 进行反演, 然后将原始的 EDC 和反演后的 EDC 相加, 得到了对称化的 EDC, 如图 3(c)所示. 人们可以看到, 所有在 k_F 处的对称化 EDC 都显示出一个能隙. 近似地将超导能隙的大小定义为两个峰之间距离的一半. 我们发现所有的 k_F 处的超导能隙都在

8.5meV 左右,表明其超导能隙几乎是各向同性的,如图 3(d)所示.人们可以得到 $2\Delta/k_B T_c$ 约为 7,这说明这个材料的超导配对属于强耦合.

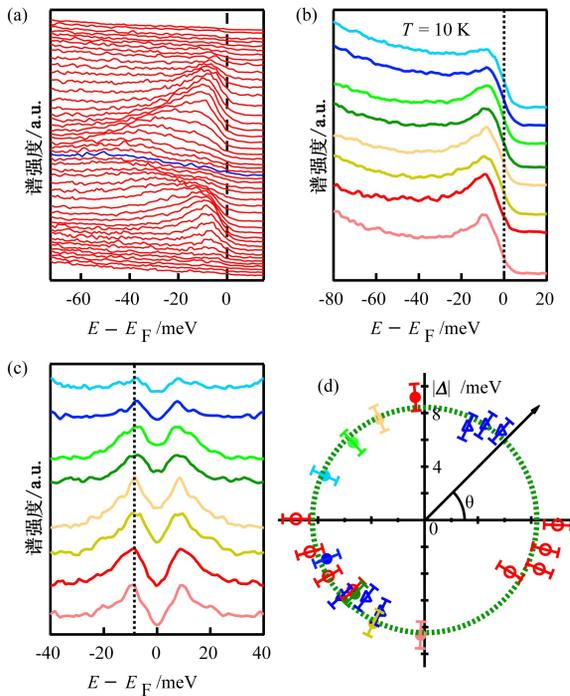


图 3 (a) $Tl_{0.63}K_{0.37}Fe_{1.78}Se_2$ 在超导态($T=10K$)下经过 M 点的 EDC; (b) $Tl_{0.63}K_{0.37}Fe_{1.78}Se_2$ 在 M 点附近的电子型费米面上不同 k_F 处超导态($T=10K$)下的 EDC; (c) 与图(b)对应的对称化的 EDC; (d) $Tl_{0.63}K_{0.37}Fe_{1.78}Se_2$ 在 M 点附近电子型费米面上超导能隙的极化坐标分布图

我们也对 $Tl_{0.63}K_{0.37}Fe_{1.78}Se_2$ 在 Γ 点附近的能带结构进行了高分辨测量.令人吃惊的是,我们发现了一个电子型的能带,它的 k_F 与 M 点的电子型能带相近,如图 4(a)中箭头所示.图 4(b)表明这个能带在超导态下也有一个 8meV 的能隙.目前人们仍不清楚这个能带的起源,我们正在对其进行进一步的研究.

$K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 和 $Tl_{0.63}K_{0.37}Fe_{1.78}Se_2$ 的这些电子结构、费米面拓扑以及超导能隙对称性结果对于可能的超导配对机制提出了严格的限制.几乎各向同性的超导能隙表明, M 点处的 2 个几乎简并的电子型费米面的超导能隙具有相同的符号.如果它们的符号相反,它们之间的杂化将会导致能隙为零的节点.因此,在相邻的 M 点费米面之间的反铁磁散射被排除,因为这样的散射会导致它们的超导能隙符号相反.如果考虑到 Γ 点和 M 点费米面之间的散射,则理论上指出,只有电子-一空穴型费米面间的散射才会导致强耦合配对.而当前的结果表明, Γ 点和 M 点的准嵌套费米面都是电子型的,因此它们之间

的散射可能也不是产生配对的主要因素.如图 4(d)所示,尽管 Γ 点的空穴型能带并没有穿过 E_F ,它们离 E_F 也不是太远.因此粒子-一空穴散射很可能是在 M 点的电子型能带和 Γ 点在 E_F 以下的空穴型能带之间进行,从而导致强耦合配对.这种利用 E_F 以下的能带产生配对散射的机制将会有利于局域配对.这类新型 122 铁基超导体的局域配对是对铁基超导体强耦合超导机制的一个有力支持.

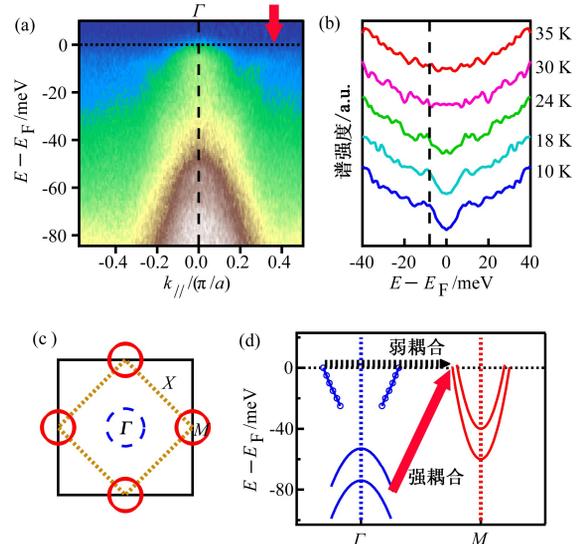


图 4 (a) $Tl_{0.63}K_{0.37}Fe_{1.78}Se_2$ 在超导态($T=10K$)下经过 Γ 点的 ARPES 强度图; (b) $Tl_{0.63}K_{0.37}Fe_{1.78}Se_2$ 在 Γ 点电子型能带 k_F 处不同温度下的对称化 EDC; (c) $Tl_{0.63}K_{0.37}Fe_{1.78}Se_2$ 费米面示意图; (d) $Tl_{0.63}K_{0.37}Fe_{1.78}Se_2$ 能带结构示意图

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] Guo J G, Jin S F, Wang G *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 82: 180520(R)
 [4] Fang M H, Wang H D, Dong C H *et al.* Europhys. Lett. , 2011,94:27009
 [5] Ding H, Richard P, Nakayama K *et al.* Europhys. Lett. , 2008,83:47001
 [6] Terashima K, Sekiba Y, Bowen J H *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2009,106:7330
 [7] Sato T, Nakayama K, Sekiba Y *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2009, 103:047002
 [8] Sekiba Y, Sato T, Nakayama K *et al.* New J. Phys. , 2009, 11: 025020
 [9] Christianson A D, Goremychkin E A, Osborn R *et al.* Nature, 2008,456:930
 [10] Qian T, Wang X P, Jin W C *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2011, 106:187001
 [11] Wang X P, Qian T, Richard P *et al.* Europhys. Lett. , 2011, 93:57001
 [12] Zhang Y, Yang L X, Xu M *et al.* Nature Mater. , 2011,10:273
 [13] Mou D X, Liu S Y, Jia X W *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2011, 106: 107001