

铁基高温超导体的中子散射研究^{*}

鲍 威[†]

(中国人民大学物理系 北京 100872)

摘 要 文章回顾了作者和合作者三年来应用中子散射技术方法,在铁基高温超导体研究中,通过测定材料的组分、晶体结构、反铁磁序结构、相变以及结构类型激发与磁性激发谱,对这些材料的微观物理过程与机理所做的初步理解和分析.

关键词 中子散射,铁基高温超导体,结构和磁性质,轨道序相变,非常规超导对称性

Neutron scattering study on iron based high-temperature superconducting materials

BAO Wei[†]

(Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

Abstract Our neutron scattering investigation on high-temperature Fe-based superconductor materials in the past three years is briefly reviewed. The sample composition, crystal structure, antiferromagnetic structure, structural and magnetic transition, phonon and magnetic excitations are determined. Some conclusions on microscopic physics process and physics mechanism can be drawn.

Keywords neutron scattering, Fe-based high-temperature superconductors, structural and magnetic properties, orbital transition, unconventional superconducting symmetry

1 引言

非相对论性的慢中子束是凝聚态物质研究的重要工具,通过强相互作用和原子核耦合,可以确定物质中原子的位置及结构类型的微观激发过程,通过中子的磁矩和物质中磁矩的磁偶极子相互作用,可以确定各种磁序及磁性激发.从解决水分子结构到铜氧化物高温超导晶体结构,从测定反铁磁和亚铁磁序到更复杂的自旋玻璃态,从观测声子和自旋波谱到超流态的旋子(roton)和量子自旋态的 spinon 谱,从研究高分子体系丰富多彩的相变到建立临界现象的普适类,中子散射在凝聚态物理的发展中发挥了不可替代的作用.中子散射技术的开拓者 Shull 和 Brockhouse 教授也在 1994 年获得了诺贝尔物理学奖^[1].

从超导电性在液氦低温区的发现到今年正值

100 周年^[2].这种奇妙的费米子体系的宏观量子现象,是由电子-声子相互作用形成的电子配对的凝聚产生的,这被称为 BCS 机制^[3].电子也能通过和磁性材料中的磁激发相互作用形成电子配对.稳定电子对的相对轨道角动量在电子-声子相互作用情况下通常为零,即轨道量子态为 s;而在与磁激发相互作用情况下通常不为零,即轨道量子态可为 p 或 d 等.20 多年前,液氮温区的 d 态铜氧化物超导体的发现,突显了磁性及强关联电子材料在寻找高温超导体的研究中的重要地位^[4].另外,铜氧化物超导体从莫特绝缘体中掺杂产生,电子可能在还没有形成正常金属态之前就已经配对了,采取不同于 BCS 机制的全新物理过程^[5],是 20 多年来凝聚态物理研究

^{*} 国家自然科学基金(批准号:11034012)、国家重点基础研究发展计划(批准号:2011CBA00112)资助项目

2011-07-05 收到

[†] Email:wbao@ruc.edu.cn

的重大前沿课题。

3年前发现的铁基超导体 $\text{LaFeAs}(\text{O}, \text{F})$ 的超导转变温度为 26K ^[6], 这和过去发现的具有类似晶体结构的镍的硼碳化合物相当^[7]. 但是, 当由磁性稀土元素 Nd 等置换铁基超导体中的非磁性的 La 时, 超导转变温度不是像镍的硼碳化合物那样被压制, 反而跃升到 50K 以上^[8]. 这不但造就了铜氧化物之后的又一高温超导体系, 而且还意味着铁基超导体的不同于镍-硼-碳 s 态超导体的非常规超导本性, 为高温超导探索研究注入了新的活力. 包括 $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$, LiFeAs 和 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 等在内的一系列具有共同结构特征的铁基超导体的发现^[9], 拓宽了人们对磁性高温超导体认识的视野, 构成了目前物理学最活跃的一个研究领域.

中子散射在确定铁基高温超导体的晶体结构、化学组分、磁序结构、相变及相图、结构与磁性激发谱等基本微观物理性质的研究中发挥了主导性的作用, 为理解这些新材料的物理机理提供了关键性的实验证据. 在这里, 我们就有关课题做一扼要的介绍.

2 母体材料的结构相变和反铁磁相变的共同机理

铁基高温超导体发现后, 应用中子散射实验方法, 很快确定了超导母体材料 LaFeAsO 在 155K 时的电阻奇变点来源于从四角晶格到正交晶格的结构相变, 而在正交相里再降温 20K 才发生反铁磁相变^[10]. 由于这里报道的反铁磁序波矢和能带计算得到的费米面嵌合波矢相当, 这一中子散射实验工作被作为超导母体自旋密度波的证据而被广泛引用. 然而, 自旋密度波机理要求电阻奇变发生在反铁磁相变点^[11], 这一矛盾被不少人忽视.

反铁磁序发生在正交结构相, 而非四重对称的四角晶格相, 因此平面内的 a 轴和 b 轴不再等价. 在 NdFeAsO 的中子散射工作中, 我们首次完成了反铁磁序的完全确定^[12], 反铁磁序波矢和铁的磁矩方向在面内均平行于长轴. 后续的中子散射工作证实这种反铁磁序为所有 LaFeAsO 类铁基超导母体所共享. 图 1(b) 显示了这种反铁磁序在平面内的结构. 另外, 磁性稀土元素 (如 Nd) 的反铁磁长程序的建立, 把相邻铁平面间的反铁磁排列改变成铁磁性排列^[12]. 这一改变对称性的相变自然是一阶相变,

因未能意识到它的时间弛豫行为, 所以在目前文献中引起了一些混乱.

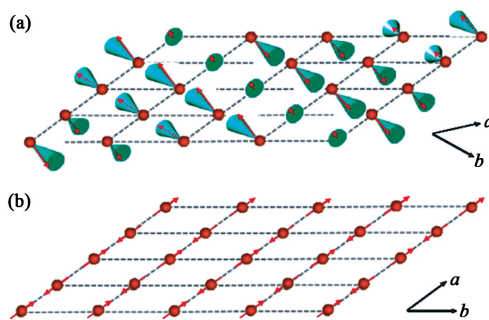


图 1 (a) Fe_{1+x}Te ($x > 0.14$) 中铁的一层准平方格子上的非公度反铁磁序^[14]. 波矢随着 x 的减小而增加, 在 $x \leq 0.076$ 时取公度值; (b) LaFeAsO ^[12] 和 BaFe_2As_2 ^[13] 类材料中铁层里的简单反铁磁序. 虽然 (a) 图和 (b) 图中的晶胞取向相差 45° , 反铁磁波矢均沿着各自的 a 轴方向; 沿 b 轴方向, 同列磁矩均平行排列, 反映了磁相互作用的性质与结构伸缩变化的密切关系, 可由轨道相变来统一理解 (见《物理》网刊彩图, 下同)

超导母体材料 BaFe_2As_2 的四角到正交结构相变和反铁磁相变, 与 LaFeAsO 类材料不同, 同时在一个一级相变中发生^[13]. 反铁磁序波矢和铁的磁矩方向在面内则同样平行于长轴 a . BaFe_2As_2 类的其他母体材料也由接下来的中子散射实验所证实, 都和 BaFe_2As_2 一样具有相同的反铁磁结构. 超导母体材料 Fe_{1+x}Te 的结构相变和反铁磁相变也同时在一个一级相变中发生^[14]. 但这里, 低温结构晶胞的 a 轴和 b 轴与 LaFeAsO 和 BaFe_2As_2 类的相差 45° . 虽然如此, 反铁磁序的波矢在面内照样平行于长轴 a (见图 1(a)). 也就是说, 反铁磁序的波矢和费米面嵌合波矢连方向都不同, 更不用说长短的差别了. 因此, 用自旋密度波机理来解释铁基高温超导母体的反铁磁相变, 不可能是对的^[14].

铁基超导材料的电子性质由费米面附近的 5 个 d 轨道决定. 在过渡金属化合物研究中, 轨道量子数 m 通常由于晶场淬灭效应而不被关注. 然而晶场通常并不能完全解除 d 轨道的简并, 不同相邻 d 轨道的杂化, 不但决定原子间距 (从而决定晶胞的伸缩), 而且还决定磁相互作用的大小和符号, 以及输运跃迁几率. 不同轨道 m 上的电子占据在不同过渡金属原子的位置上的分布, 构成轨道占据序, 它使得原子间的磁相互作用、晶胞变化以及输运性质之间存在密切联系. 轨道占据序相变因而能导致磁相变和结构相变^[15]. 基于铁基超导母体材料相变时反铁磁相互作用对应于晶胞伸展方向, 铁磁相互作用对应于晶胞缩小方向等实验事实, 我们提议结构相变与反铁磁相变

的共同机理为轨道占据序相变^[13]. 近来的各向异性电子输运和自旋分辨光电子能谱实验也支持这一机理. 区别对待不同 d 电子轨道的理论研究正方兴未艾^[16], 洪德原子内交换相互作用应当重视.

3 超导态和反铁磁态的共存以及物态关系的系统研究

虽然常规的轨道 s 态超导体和磁性不相容, 非 s 态超导体却不必排斥磁性. 超导态和磁长程序共存于重费米子超导材料中是常见的现象^[17], 这种物理行为其实可以追溯到非常规超导体发现之前的氦-3 费米子体系的超流现象^[18]. 在铜氧化物高温超导材料中, 和超导共存的是一种准二维的自旋玻璃态^[19]. 在 LaFeAsO 类铁基高温超导材料中, 超导和反铁磁态的关系问题还在争论之中, 这大概是由于共存即使存在, 共存样品的化学组分区间也会很狭窄, 从而给材料组分的实验控制和确定带来很大的挑战.

我们应用中子散射结合其他实验手段确定了 (Ba, K)Fe₂As₂ 体系从 Ba 到 K 的完整相图, 在大样品组分区间内展示了超导态和反铁磁态的共存^[20] (见图 2). 这种和铜氧化物高温超导体系不同的相图一开始遭到不少人的怀疑, 而且要显示共存区存在两相分离非常容易, 只要合成不了高质量的均匀样品就成. 然而, 我们的两相共存以及结构相变和反铁磁相变二者保持同时发生的结论不但为近期的实验所证实^[21], 而且类似的两相共存也在后来的 Fe 或 As 位的元素替换相图研究结果中得到证实. BaFe₂As₂ 类超导体存在超导态和反铁磁态的两相共存, 今天已经基本成为共识.

Fe_{1+x}(Te, Se) 体系的相图则和铜氧化物高温超导体系非常类似, 反铁磁态和体超导态被一个自旋玻璃态相隔离^[22] (见图 3). 在这里, 由我们的中子散射实验发现的自旋玻璃态^[14] 对电子态有重大影响, 其低能磁涨落是个电子散射源. 自旋玻璃态与 Anderson 弱局域化类似, 它可以破坏电子费米液体的相位关联, 也压制了体超导态^[22].

通过实验确定相图, 系统研究铁基高温超导体的超导序与晶体结构、磁特性的关系, 至少我们能得到以下两方面的教益: 一方面是和超导转变温度相关的材料特征. 由铜氧化物高温超导研究借用过来的“电荷储备层”和通过掺杂达到最佳电荷密度的概

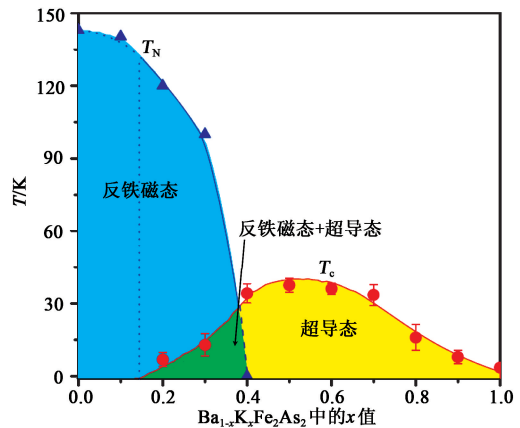


图 2 (Ba, K)Fe₂As₂ 体系的相图^[20]. 反铁磁相变和结构相变同时在温度为 T_N 时发生, T_c 为超导转变温度. 低温下, 反铁磁和超导态在大样品组分区间内共存

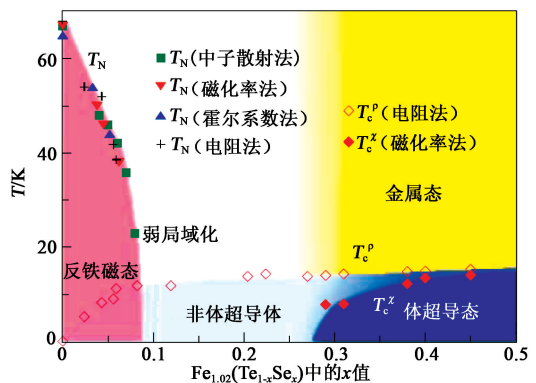


图 3 Fe_{1.02}(Te_{1-x}Se_x) 体系的相图^[22]. 反铁磁相变和结构相变同时在温度为 T_N 时发生, 超导转变温度为 T_c^z

念很快就被放弃. 所谓的“条纹相”及其当前的类似于液晶的“向列相”的变种, 也从来没有经得起推敲的实验证据. c/a 比值和 T_c 的关系发散太宽. 我们^[12] 和日本同行^[23] 分别提议的 FeAs₄ 四面体的完美度和超导转变温度的关系大概仍然是目前最有效的实验规律. 另一方面则和铜氧化物高温超导体存在一个所谓的“普适相图”相反, 铁基高温超导体的相图丰富多样, 从反铁磁与超导两相相隔到两相共存, 以及其他介于它们之间的各种情况均存在. 两相共存引起大家的兴趣, 因为这提供了超导序和反铁磁序在更高维的相空间中形成复合的序参量的可能性, 如氦-3 超流态^[18] 或铜氧化物超导的 SO(5) 理论^[32], 会引发一些有趣的物理后果. 至于结构相变和磁相变是否同时发生, 并没有什么深奥的物理意义, 它只反映了轨道相变发生后的低温相的磁相变温度与轨道相变温度的相对数值. 这两种现象分别在过去的过渡金属氧化物研究中遇见过: (Ba, K)Fe₂As₂ 和 Fe(Se, Te) 类材料^[13,14] 同时发生的一级相变的情况对应于磁本征相变温度高于轨道相变温度的例子^[15], 而 LaFeAsO

类材料^[10]则对应于磁本征相变温度低于轨道相变温度的例子^[24].

4 超导体的激发谱及超导对称波函数

在BCS理论中,库珀对是由电子和晶格振动的量子,即声子,的相互作用来实现的,声子也可以由磁序的扰动的量子来替代.因此,测定铁基超导体的晶格和磁激发谱具有基础性的物理意义.

目前,声子谱的第一性原理计算已经非常成熟,对绝大多数材料来说,计算结果的可靠程度使得不需要再做实验测量. LaFeAs(O,F)超导体发现后,使用理论声子谱计算的超导转变温度难以达到样品实际的26K,这意味着库珀对要由磁激发的量子来耦合.基于这一结论的重要性,有必要核实理论声子谱的正确性.这只要测量声子态密度来比较冯霍夫奇点的能量即可.我们的中子散射实验测量了LaFeAs(O,F)具有最高超导转变温度(26K)的样品,图4比较了实验和理论研究的结果,率先证实了第一性原理计算的可靠性^[25].

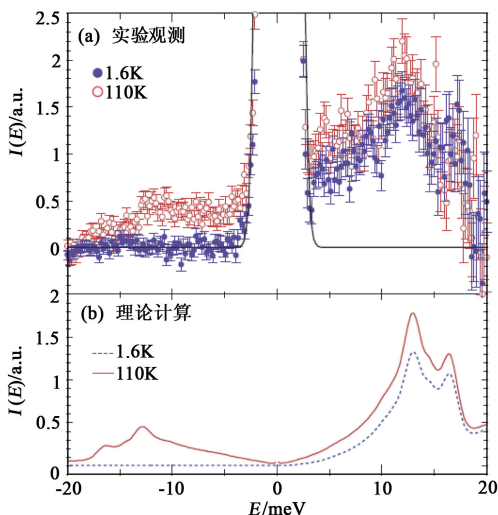


图4 LaFeAsO_{0.87}F_{0.13}的测量及理论声子态密度谱^[25].光学声子模导致的冯霍夫奇点对应于峰位

这样一来,铁基超导体的磁激发谱对理解它们的高温超导机理就显得非常重要了.和声子理论截然不同,不要说从晶体结构就能算出可靠的声子谱,磁激发的理论粗糙到无法回答铁基超导体的磁激发谱是属于类似于声子那样可由色散关系描述的自旋波,还是类似于巡游磁系统那样的连续谱^[26]这样的定性的问题.若是前者,磁激发谱至少可以方便地由

成熟的自旋波理论模拟,波矢是个好量子数.若是后者,谱分布强烈依赖于温度,在最简单的情况下,理论描述也必须考虑不同波矢的激发模之间的关联和反馈.这两类磁激发谱在倒易空间里的谱权重分布也截然不同.目前铁基超导体最大的单晶来自于Fe_{1+x}(Te,Se)体系,使用这一体系最高超导转变温度的样品,我们用中子散射测得的磁激发谱表明其属于巡游磁系统,连续谱的谱权重集中在倒易空间里位于2个非公度矢上的两条倾斜的柱体内^[27](见图5).铁基超导体的磁激发机制理论必须面对实验发现的这种复杂性,不能以简单的自旋波谱来搪塞.

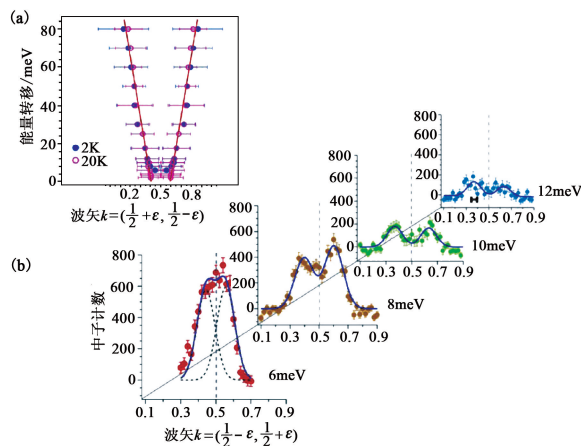


图5 Fe_{1.02}(Te_{0.6}Se_{0.4})从0到80meV的磁激发谱^[27].谱权重集中在图(a)中的围绕红线的横标范围之内,这和自旋波谱截然不同

中子散射激发谱的测定不但为铁基超导体的库珀对提供可能的耦合因素,而且还是决定超导对称性的关键方法.基于铁基超导体的双筒形的费米面,理论物理学家提出了s[±]这种过去没有实现过的非常规超导对称性,即每个费米面上能隙具备s波函数,而两个筒形面上的波函数具有正负相反的符号.能隙的绝对值由角分辨光电谱测得,确实是s波(见《物理》杂志本期丁洪文章).如何测定能隙波函数的相位呢?由于中子散射测量的是对关联函数,能隙波函数在不同费米筒面的变号要在相空间的特定位置产生所谓的自旋共振峰.它首先在(Ba,K)Fe₂As₂类的超导体中被观测到^[28].接下来我们也在Fe_{1+x}(Te,Se)类的超导体中观测到了自旋共振峰.本期封面及图6显示超导态的自旋共振峰在能量和各个波矢方向上的清晰结构,有力地支持了铁基超导体的s[±]非常规对称性.由于使用高品质单晶样品,我们能够完全测定自旋共振峰的空间依赖关系,表明库珀对是由准二维费米面上的电子

构成^[29]. 同时,我们得以首次显示超导转变也在自旋激发谱上打开了完全的能隙,不存在铜氧化物高温超导体中的那种所谓的“沙钟形”自旋激发谱^[27,29].

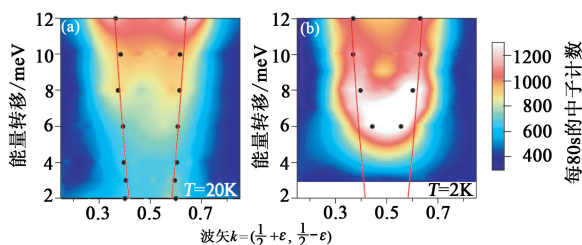


图6 $\text{Fe}_{1.02}(\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4})$ 在(a)正常态及(b)超导态的低能磁激发谱^[27](横轴的波矢在铁平面内横向切过超导自旋共振峰中心,纵向切过超导自旋共振峰中心的低能磁激发谱,见文献^[29])

5 中国人发现的全新 $\text{A}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 铁基高温超导体系

2010年年底,陈小龙教授的研究组报道了一个新的32K的铁基超导体^[30]. 假使它是属于 $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 类的一个新材料,其科学意义就有限. 我们采用中子散射和X射线衍射方法确定了新超导体的化学组分、晶体结构、反铁磁结构以及磁相变和结构相变^[31]. 在此之前的所有各类铁基高温超导体都具有铁的平方格层这一共同的结构特点,因而享有相似的双筒形的费米面. 新的铁基超导体却不同,平方格子上点缀着由铁空位构成的超晶格. 更让人吃惊的是,一种新型的反铁磁结构不但具有创铁基超导体记录的 $3.3\mu_B$ 的大磁矩和罕见的高达560K的磁有序温度,并且这个反铁磁序不是仅存于超导母体材料之中,而是在超导态内,反铁磁序参数感受着超导态的影响. 图7显示 $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 新超导体的晶体与反铁磁结构.

我们知道,和此前发现的铁基高温超导体一样,铜氧化物高温超导体虽有不同的晶体结构类别,都具有氧化铜平方格层这一共同的结构特点,因此归于同一超导体系. 陈小龙研究组发现的新超导体具有全新的格层,因而全然改变了电子结构,属于另一个新的超导体系,为中国人首创.

这一新发现至少给我们两点启示:首先,在寻找新的超导材料体系时,完全不必忌讳强磁性材料. 非常规超导体不必局限在磁性量子临界点附近. 其次,为寻找新的超导材料,目前已经达到了四元元素材

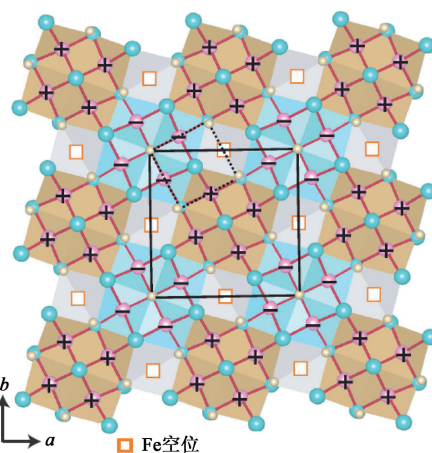


图7 $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 在铁层内的空位超晶格以及不同于以往铁基材料的反铁磁序^[31]

料的复杂地步,为的是寻找新的晶格类型. 在简单晶格上由空位构造超晶格,使得晶格结构的可能选择极大地拓展了. 沿着这两个方向突破,高温超导研究的路子应当更加宽广.

6 结束语

中子散射在 LaFeAsO , BaFe_2As_2 , LiFeAs 和 $\text{Fe}(\text{Se}, \text{Te})$ 等类铁基高温超导材料研究中发挥了重要作用. 流行的自旋密度波理论受到实验结果的严重挑战,而轨道序相变图像能自然地理解结构相变、磁相变、各向异性输运等物理过程. 超导态得益于完美的 $\text{FeAs}(\text{Te}$ 或 $\text{Se})$ 四面体结构单元,它能够与反铁磁态共存. 非常规的 s^\pm 超导对称性得到了自旋共振峰观测实验的有力支持,并显示库珀对来源于准二维费米面上的电子. 这些超导材料的声子难于支撑观察到的高超导转变温度,其磁激发谱为非自旋波类型的巡游反铁磁激发谱. 晶格间位的多余铁诱导的自旋玻璃序破坏了费米液体的相干性,阻碍了体超导态的形成.

2011年,中子散射研究又阐明了我国科学家合成了全新的一系列 $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 体系的新铁基超导体,给高温超导研究开辟了新的方向.

由于我国目前缺乏中子散射设备,上述实验均在美国和欧洲完成. 中国正在建设反应堆及散裂中子源,若配备相应的中子散射测量谱仪,必将极大地促进高温超导体和其他先进功能材料的前沿研究.

致谢 笔者衷心感谢邱义铭、黄清镇、陈仙辉、毛志强、方明虎、陈根富等所有合作者在本项目研究中的密切合作.

参考文献

- [1] Shull C G. Rev. Mod. Phys. ,1995,67:753; Brockhouse B N. Rev. Mod. Phys. ,1995,67:735
- [2] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1913
- [3] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1972
- [4] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1987
- [5] Anderson P W *et al.* J. Phys. : Condens. Matter, 2004, 16: R755
- [6] Kamihara Y *et al.* J. Am. Chem. Soc. ,2008,130:3296
- [7] Cava R J *et al.* Nature,1994,367:146
- [8] Chen X H *et al.* Nature,2008,453:761; Chen G F *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2008, 100: 247002; Ren Z A *et al.* Chin. Phys. Lett. ,2008,25:2215
- [9] Rotter M *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2008,101:107006; Wang X *et al.* Solid State Comm. , 2008, 148: 538; Hsu F-C *et al.* PNAS,2008,105:14262
- [10] de la Cruz C *et al.* Nature,2008,453:899
- [11] Bao W *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1993,71:766
- [12] Qiu Y *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2008,101:257002
- [13] Huang Q *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2008,101:257003
- [14] Bao W *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2009,102:247001
- [15] Bao W *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1997,78:507
- [16] Kou S P *et al.* Europhys. Lett. ,2009,88:17010; Yin W-G *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2010,105:10704
- [17] Christianson A D *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2005,95:217002
- [18] http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2003/leggett-lecture.html
- [19] Chen Y *et al.* Phys. Rev. B,2005,72:184401
- [20] Chen H *et al.* Europhys. Lett. ,2009,85:17006
- [21] Urbano R R *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2010,105:107001; Avci S *et al.* Phys. Rev. B,2011,83:172503
- [22] Liu T J *et al.* Nature Mat. ,2010,9:716
- [23] Lee C H *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. ,2008,77:083704
- [24] Bao W *et al.* Phys. Rev. Lett. ,1997,78:543
- [25] Qiu Y *et al.* Phys. Rev. B,2008,78:052508
- [26] Bao W *et al.* Phys. Rev. B,1996,54:R3726
- [27] Argyriou D N *et al.* Phys. Rev. B,2010,81:220503(R)
- [28] Christianson A D *et al.* Nature,2008,456:930
- [29] Qiu Y *et al.* Phys. Rev. Lett. ,2009,103:067008
- [30] Guo J *et al.* Phys. Rev. B,2010,82:180520(R)
- [31] Bao W *et al.* Chin. Phys. Lett. , 2011, 28: 086104; Zavalij P *et al.* Phys. Rev. B,2011,83:132509
- [32] Zhang S C. Science,1997,275:1089