文章编号：1000-5773(2013)04-0473-08

“111”铁基超导体系的发现及压力效应研究*

靳常青，刘青清，邓 正，张思佳，邢令义，
朱金龙，孔盼盼，望贤成

（中国科学院物理研究所，北京 100190）

摘要：2008 年发现的铁基超导体引发了全球超导研究的热潮。在本研究小组发现的铁基“111”体系的基础上，重点介绍“111”体系铁基超导体的压力效应，包括：“111”体系的 3 个组元 LiFeAs、LiFeP、NaFeAs 的超导转变随压力的演化；运用压力调控，获得“111”体系的最高超导转变温度；结合同步辐射技术，发现压力调控的“111”型铁基超导体的等结构演化以及对超导起关键作用的 As—Fe—As 键长和键角与超导转变温度的关联。

关键词：“111”铁基超导体系；压力效应；结构超导关联
中图分类号：O521.2；O511 **文献标识码**：A

1 引 言

2008 年，日本 Hosono 教授领导的研究组在 LaFeO(AsF)体系发现了超导转变温度(T_c)为 26 K 的超导电性[1]，揭开了超导研究的新篇章。铁基超导体的载流层为[FeAs]面，根据组分和结构特点，可以分为 RFeAsO(R＝稀土)“1111”型[1]、AFe_2As_2(A＝碱土)“122”型[2]、AFeAs(A＝Li，Na)“111”型[3]、FeSe “11”型等几种主要体系[4]。我们在基本结构设计的基础上，结合高温高压合成方法，发现了铁基超导“111”系列，并首先报道了超导转变温度 T_c 约 18 K 的“111”型 LiFeAs 超导体[3]。运用高压(High Pressure，HP)调控，在 NaFeAs 中得到了“111”体系中最高的超导转变温度[5]。我们又相继发现了“111”型铁基超导体新成员 LiFeP[6]。“111”成为铁基超导家族中一个新的铁基超导体系，呈现出与其它主要铁基超导体系不同的磁有序和超导宏观量子凝聚的关联，对铁基超导机理研究具有重要启发。高压技术在铁基超导材料的高压结构相变及 T_c 调控方面，发挥着重要作用[7]。利用高压同步辐射技术，我们首先在“1111”铁基超导体中发现了压力诱导的等结构相变[8]，随后，这种等结构相变陆续在“122”型[9]和“111”型[10]铁基超导体中观察到。

本文扼要介绍我们发现的“111”体系铁基超导体(包括 LiFeAs、NaFeAs、LiFeP，晶体结构如图 1 所示)的压力调控效应[5-6,11-12]，压力调控的“111”型铁基超导体的等结构演化，以及对超导起关键作用的 As—Fe—As 的键长、键角与 T_c 的关联[10]。

* **收稿日期**：2013-08-05；**修回日期**：2013-08-05
作者简介：靳常青(1965－)，男，博士，研究员，博士生导师，主要从事高压新材料及高压物理研究.
E-mail：jin@iphy.ac.cn

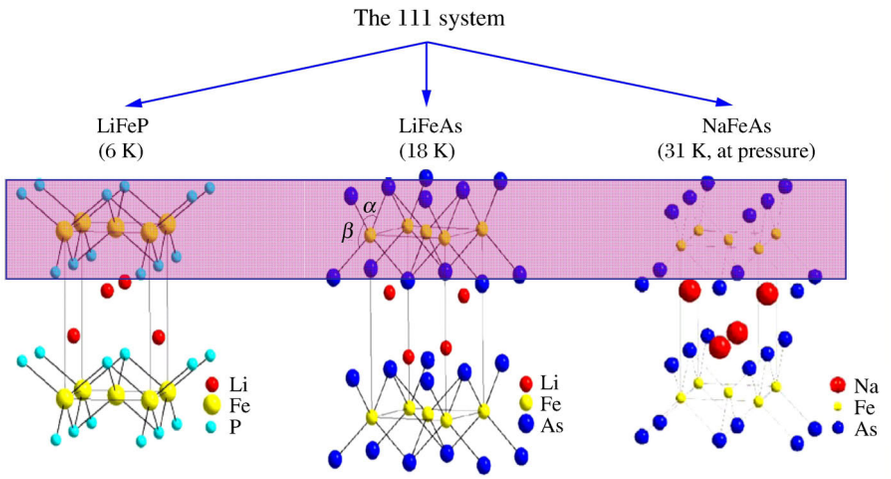


图 1 “111”铁基超导体的晶体结构示意图

Fig. 1 Schematic view of the crystalline structure for “111” iron-based superconductors

2 实 验

“111”型铁基超导体 LiFeAs 的研制过程为：首先，将铁粉和砷粉按照摩尔比 1∶1 均匀混合，并压制成片，将片状的铁砷混合物真空封装在石英管内，在 900 ℃下烧结 72 h 后，制备出 FeAs 化合物；然后，将锂块和 FeAs 按照不同摩尔比封装在钽箔内，压制成直径为 6 mm 的圆片，并在 1.5 GPa、800 ℃条件下热处理约 1 h；最后，将高压处理的样品粉碎，包入钽箔内，在同样高温高压条件下进行第 2 次高压热处理。超导体 NaFeAs 和 LiFeP 样品的详细研制过程可参考文献[3,6,13]。

3 “111”体系铁基超导体的压力效应

3.1 LiFeAs 超导体的压力效应

图 2 为样品 LiFeAs 的电阻(R)随压力(p)及温度(T)的变化关系。为了清楚地观察压力对超导转变的影响，图 3 给出了低温部分的局部放大图，其中图 3(a)为 LiFeAs 的电阻随压力和温度变化的局部放大图，图 3(b)为 LiFeAs 的超导转变温度 T_c 随压力 p 的变化关系。从图 2 可以看出：随着压力的增加，LiFeAs 的超导转变逐渐受到抑制，大约在十几吉帕处，超导转变消失，压力的进一步提高导致样品电阻出现反常增加现象。通常情况下，压力增加时，晶格受到压缩，点阵排列更加紧密，因而热振动振幅减小，导致迁移率增加，即电导率增加，这是压力对电阻率的正常效应。对于 LiFeAs 样品：在低压下，晶格压缩导致其电阻减小，与正常情况相符；但是在高压下，电阻呈现出随压力增加而增加的反常趋势。为了研究这一反常现象产生的机理是否与结构相变有关，我们进行了高压同步辐射实验，LiFeAs 样品的高压同步辐射 XRD(X-Ray Diffraction)谱如图 4 所示。结果表明：20 GPa 以下，LiFeAs 没有发生结构相变，说明电阻反常现象不是由结构相变导致的，可能与电子结构变化有关；但是，在更高的压力下，观察到了

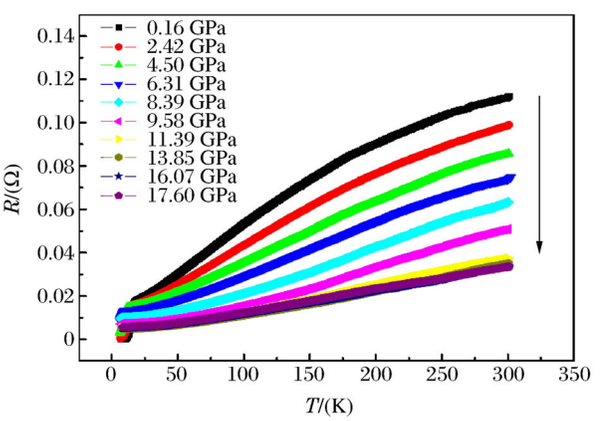


图 2 LiFeAs 电阻随压力及温度的变化[11]

Fig. 2 The temperature dependence of resistance for LiFeAs at variant pressures[11]

LiFeAs 的结构相变。因此,很可能是压力诱导电子结构变化,之后引起了同步辐射实验所观察到的晶格结构变化。此外,该实验结果也说明,LiFeAs 的 T_c 随压力的变化与结构相变无关。

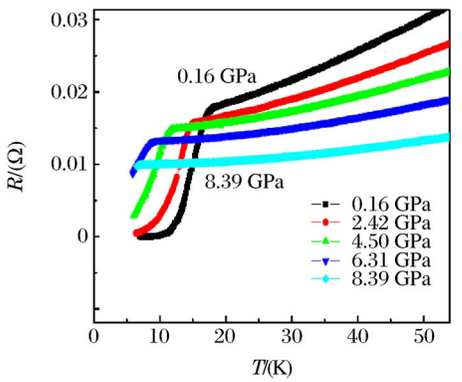


图 3(a)　LiFeAs 电阻随压力及温度变化的局部图[11]

Fig. 3(a)　The selective region showing the superconductivity evolution with pressure[11]

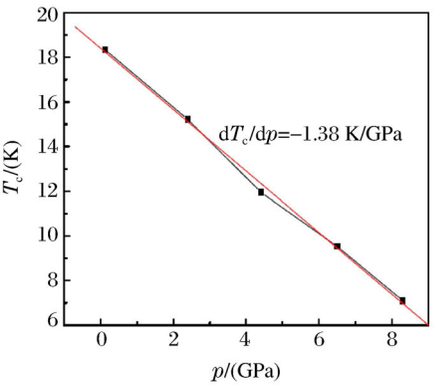


图 3(b)　LiFeAs 的 T_c 随压力的变化关系[11]

Fig. 3(b)　The pressure dependence of T_c for the LiFeAs[11]

3.2　NaFeAs 超导体的压力效应

图 5 给出了在不同压力下 NaFeAs 的电阻随温度的变化曲线。从图 5 可以观察到,与通常的加压后超导转变宽度变宽不同,NaFeAs 的转变宽度先反常地减小,然后增加。一般来说,随着压力的提高,由于静水压变差以及样品晶界效应等原因,超导转变宽度是增大的。因此,NaFeAs 样品电阻在低压处转变的最初变陡应该与材料的本征性质有关,可能是压力使超导转变前的结构/磁相变受到抑制,导致超导转变更加干净和明显,但是具体原因是否如此,需要进一步的理论计算或其它实验证实。低压时,T_c 随着压力的增加而增加,在 3 GPa 处达到最大值 31 K,之后 T_c 随着压力的增加而减小,这是目前“111”型铁基超导体获得的最高 T_c。实验结果发现,虽然 NaFeAs 与 LiFeAs 同属于“111”型铁基超导体,但是其 T_c 随压力的变化趋势却截然不同。

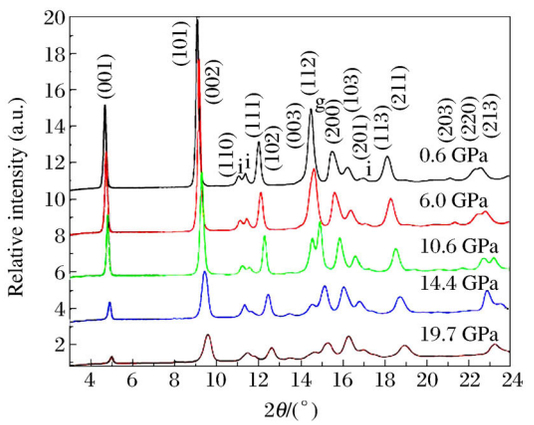


图 4　不同压力下 LiFeAs 的同步辐射 XRD 谱[11]

Fig. 4　XRD patterns of LiFeAs under various pressures[11]

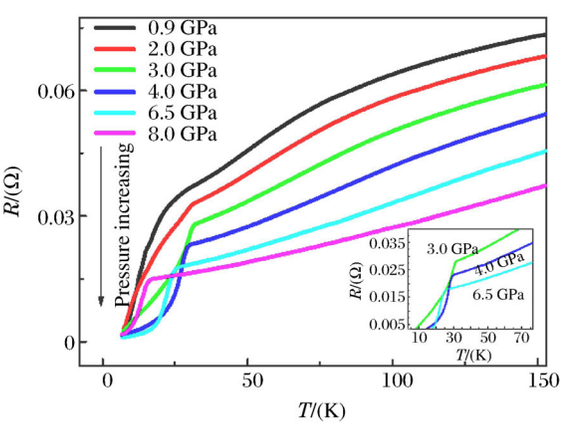


图 5　不同压力下 NaFeAs 电阻随温度变化的曲线[5]

Fig. 5　The temperature dependence of resistance for NaFeAs at variant pressures[5]

为了研究导致这一差别的原因,我们总结了结构类似的部分铁砷超导体的 T_c 随压力变化的相图,如图 6 所示。与 LiFeAs 和 NaFeAs 的实验结果进行比较,可以看到,铁砷超导体的 T_c 随压力的变化存在两种情况:(1) 与 LiFeAs 一样,T_c 随压力增加线性下降,如具有较小离子半径的 $ReFeAsO_{1-x}$(Re=

Nd,Sm)[14-15];(2) 与 NaFeAs 相同,T_c 随压力增加先增加后减小,如 $LaFeAsO_{1-x}F_x$[16-17] 和 AFe_2As_2 (A=Ca,Sr,Ba)[18]。实验研究发现,铁基超导体的电子结构对其结构参数十分敏感,结构参数的细微差别将导致其能带结构发生很大改变。理论上也已经证实,来自电荷库层的轨道都远离费米能级,费米面上的电子占据主要来自 Fe 的 d 轨道,并与 As 的 p 轨道有少量杂化[19-20]。因此,铁砷层的结构参数对于铁砷超导体超导电性的影响是主要的。

我们还对 NaFeAs 进行了高压同步辐射实验研究,图 7 为 NaFeAs 样品的高压同步辐射 XRD 图。在 20 GPa 压力下,NaFeAs 出现高压新相,说明压力对 T_c 的影响与结构相变无关。通过结构数据精修,我们研究了结构相变前 NaFeAs 的晶格常数变化与超导转变的关联。图 8 为 NaFeAs 的晶格常数(a、c)随压力的变化关系,图 9 为 NaFeAs 的晶胞体积 V 随压力 p 的变化关系。利用 Birch-Murnaghan 状态方程,对图 9 的体积变化数据进行拟合,发现 2.1 GPa 以下时体积随压力的变化与 5.6 GPa 以上时不同,体弹模量分别为 52.3 和 62.7 GPa,说明在此处发生了四方相到崩塌四方相的等结构相变,与之前在“1111”型 NdFeAsO 和“122”型 $CaFe_2As_2$ 中发现的等结构相变相同[8-9]。同时,结构精修得到了 As—Fe—As 键角以及 As 到 Fe 层的垂直高度随压力的演化,如图 10 所示。可以看出,As—Fe—As 键角随压力增加先增大再减小,在 3 GPa 左右出现最大值,$FeAs_4$ 四面体结构在该压力点最接近理想的正四面体结构($\alpha=\beta=109.4°$);而 As 到 Fe 层的垂直高度随压力的变化与之相反,在

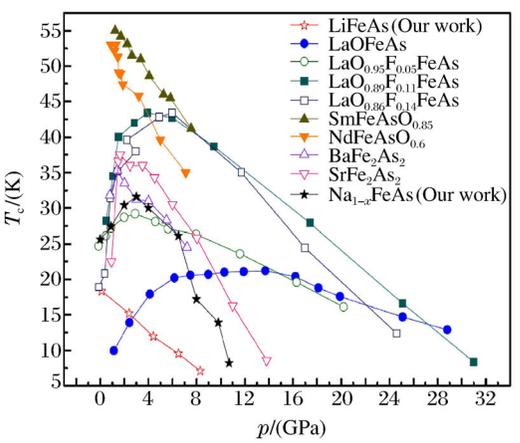


图 6 铁基超导体的 T_c-p 相图[5]

Fig. 6 The comparison of T_c-p phase diagrams of iron arsenide superconductors[5]

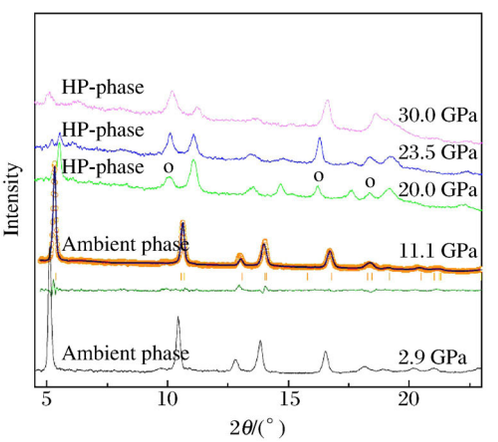


图 7 NaFeAs 的高压同步辐射 XRD 谱[10]

Fig. 7 XRD patterns of NaFeAs at high pressure[10]

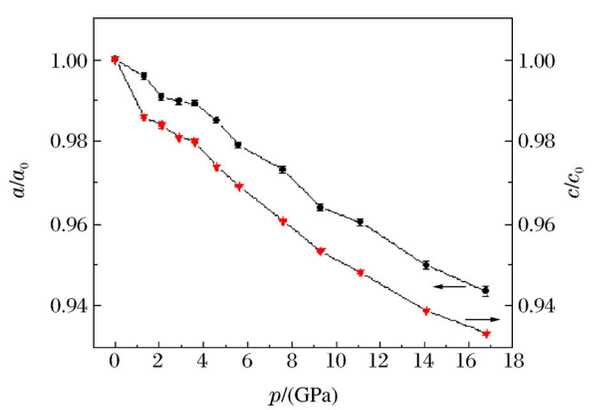


图 8 NaFeAs 的晶格常数随压力的变化[10]

Fig. 8 Pressure dependence of the lattice parameters[10]

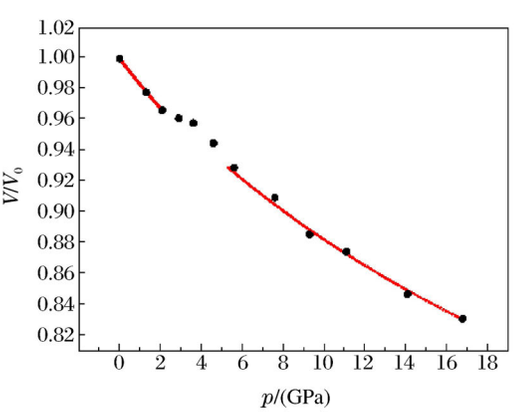


图 9 NaFeAs 的晶胞体积随压力的变化[10]

Fig. 9 Pressure dependence of unit cell volume[10]

3 GPa 左右出现最小值,接近理想值 0.138 nm,与 T_c 最大值对应的压力点一致。在 3 GPa 以上,NaFeAs 结构逐渐扭曲, As—Fe—As 键角以及 As 到 Fe 层的垂直高度逐渐偏离理想值,T_c 减小,其结构和超导相图见图 11。众所周知,超导电性源自费米面附近形成的 Cooper 对。在铁基超导体中,电子配对发生在最近邻 Fe—Fe 原子间以反铁磁超交换相互作用为媒介的 γ 点空穴型费米面和 M 点电子型费米面之间,通过 Fe—As 共价键,以 As 原子为桥梁,因此反铁磁超交换相互作用与 Fe—As 层的几何构型密切相关,超交换相互作用在最优结构处达到最大,对应 NaFeAs 的 T_c 最大。

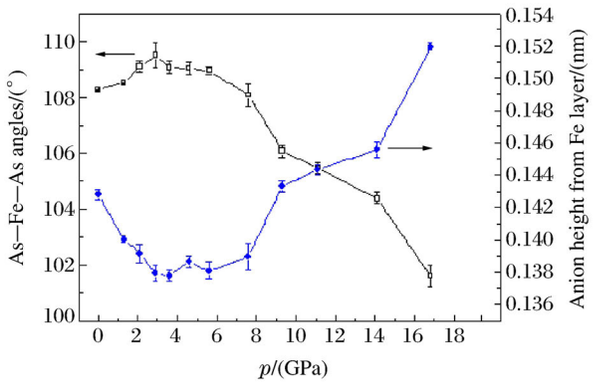


图 10　As—Fe—As 键角以及 As 到 Fe 层的垂直高度随压力的变化[10]

Fig. 10　Pressure dependence of As—Fe—As bond angles and the anion height from the iron layer[10]

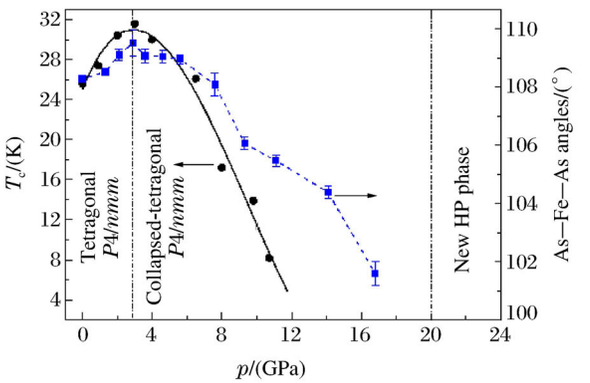


图 11　NaFeAs 的晶格结构以及 T_c 随压力的变化[10]

Fig. 11　Phase diagram of the crystalline structure change of the coordination geometry and T_c as a function of pressure[10]

3.3　LiFeP 超导体的压力效应

我们与德国马普所的 Mydeen 博士等人[12]合作研究了压力对 LiFeP 超导临界温度的影响,利用活塞圆筒,测量了 LiFeP 的电学性质和磁学性质,得到了 LiFeP 的超导相图。从常压到 2.75 GPa 的压力范围内,LiFeP 的正常态电阻表现出很好的金属行为(见图 12),常压下样品的剩余电阻率比 $\rho_{300\,K}/\rho_0 = 43$(其中 $\rho_{300\,K}$ 为 300 K 时样品的电阻率,ρ_0 为剩余电阻率),说明样品质量非常好。从 T_c 到 15 K 这段区间内,样品电阻率可以用描述费米液体行为的电阻率公式 $\rho(T)=\rho_0+AT^2$ 来拟合,表明在低温下电子间具有很强的关联作用。其中,系数 A 描述准粒子-准粒子散射率,压力从零增加至 2 GPa 时,A 从 2.1 下降至 1.3,并最终保持在 1.3。低压下较大的 A 值可能与 LiFeP 中的自旋涨落有关,这种自旋涨落在结构类似的 LiFeAs 中得到了证实[11]。

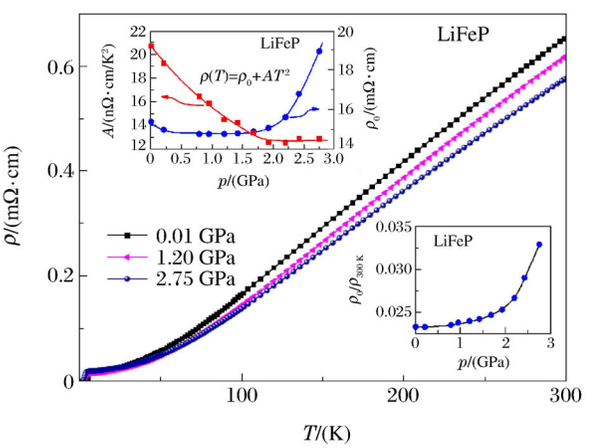


图 12　不同压力下 LiFeP 的电阻率随温度变化的曲线[12](左上插图为不同压力下由 $\rho(T)=\rho_0+AT^2$ 拟合得到的结果,右下插图为剩余电阻率 ρ_0 随压力的变化)

Fig. 12　Electrical resistivity-temperature curves of LiFeP for the representative pressures[12] (The upper inset depicts a fit result of $\rho(T)=\rho_0+AT^2$ under various pressures; the lower inset displays the pressure dependence of the residual resistivity.)

图 13 给出了低温下 LiFeP 的电阻率随温度和压力的变化曲线,其中插图为 0.38 GPa 压力下样品交流磁化率及电阻率(ρ)随温度变化

曲线的比较。从图 13 可以看出，随着压力的增加，LiFeP 的 T_c 线性减小，斜率为 $dT_c(p)/dp=-1.23$ K/GPa。常压下，样品电阻率从 6 K 开始下降，与之前的结果[6]相吻合。此外，我们还进行了高压下 LiFeP 的交流磁化率 χ_{AC} 测量。研究表明，磁化率的转变温度与电阻率转变温度不同步，体现了超导体的共同特征。当压力大于 0.79 GPa 时，样品的 T_c 低于系统测量范围。图 14 给出了 LiFeP 的压力-温度相图，其中 T_c^{infl} 为 $\rho(T)$ 曲线中 ρ 开始急剧下降时的温度，T_c^{zero} 为零电阻时的温度，T_c^{onset} 为 $\chi_{AC}(T)$ 曲线中 χ_{AC} 开始下降时的温度，T_c^{full} 为超导转变结束时的温度。

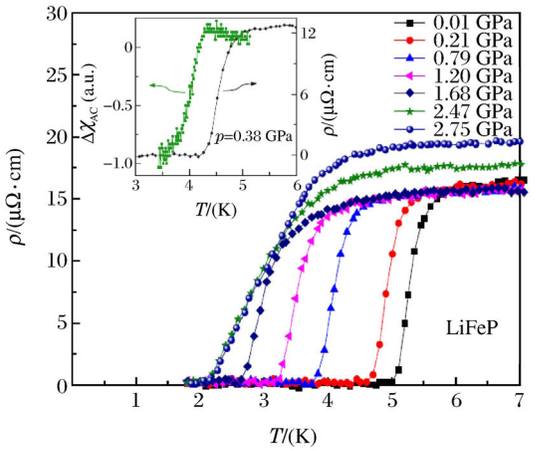


图 13 低温下 LiFeP 的电阻率-温度曲线随压力的变化[12]

Fig. 13 Low-temperature electrical resistivity of LiFeP as function of temperature for different pressures[12]

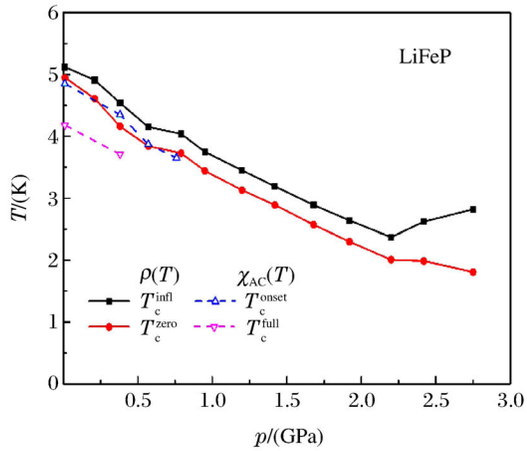


图 14 LiFeP 的温度-压力相图[12]

Fig. 14 Temperature-pressure phase diagram of LiFeP[12]

以上各项研究工作的原创性及重要科学意义得到了国际同行的高度肯定和认可[21-23]。

4 结 束 语

本研究小组新发现的“111”铁基超导体系 AFeAs(A＝碱金属)成为继“1111”型 RFeAsO(R＝稀土)体系和“122”型 $AeFe_2As_2$(Ae＝碱土金属)体系的又一个新的铁砷超导体系，开拓了铁基超导研究的新方向。通过运用高压调控，系统研究了“111”体系的高压超导行为，得到了“111”体系的最高超导转变温度(31 K)；运用同步辐射技术，发现 FeAs 配位体演化与超导转变温度的密切关联，以及理想的 As—Fe—As 夹角对应的最高超导转变温度。

References:

[1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor La[$O_{1-x}F_x$]FeAs (x = 0.05－0.12) with T_c＝26 K [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(11): 3296-3297.

[2] Rotter M, Tegel M, Johrendt D. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide ($Ba_{1-x}K_x$)Fe_2As_2 [J]. Phys Rev Lett, 2008, 101(10): 107006.

[3] Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X, et al. The superconductivity at 18 K in LiFeAs system [J]. Solid State Commun, 2008, 148(11/12): 538-540.

[4] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, et al. Superconductivity in the PbO-type structure α-FeSe [J]. Proc Natl Acad Sci, 2008, 105(38): 14262.

[5] Zhang S J, Wang X C, Liu Q Q, et al. Superconductivity at 31 K in the “111”-type iron arsenide superconductor Na_{1-x}FeAs induced by pressure [J]. Europhys Lett, 2009, 88(4): 47008.

[6] Deng Z, Wang X C, Liu Q Q, et al. A new “111” type iron pnictide superconductor LiFeP [J]. Europhys Lett, 2009,

87(3):37004.

[7] Takahashi H, Igawa K, Arii K, et al. Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound $LaO_{1-x}F_xFeAs$ [J]. Nature, 2008, 453(7193): 376-378.

[8] Zhao J, Wang L, Dong D, et al. Struture stability and compressibility of iron-based superconductor $Nd(O_{0.88}F_{0.12})FeAs$ under high pressure [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(42): 13828-13829.

[9] Kreyssig A, Green M A, Lee Y, et al. Pressure-induced volume-collapsed tetragonal phase of $CaFe_2As_2$ as seen via neutron scattering [J]. Phys Rev B, 2008, 78(18): 184517.

[10] Liu Q Q, Yu X H, Wang X C, et al. Pressure-induced isostructural phase transition and correlation of FeAs coordination with the superconducting properties of 111-type $Na_{1-x}FeAs$ [J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(20): 7892-7896.

[11] Zhang S J, Wang X C, Sammynaiken R, et al. Effect of pressure on the iron arsenide superconductor Li_xFeAs (x= 0.8, 1.0, 1.1) [J]. Phys Rev B, 2009, 80(1): 014506.

[12] Mydeen K, Lengyel E, Deng Z, et al. Temperature-pressure phase diagram of the superconducting iron pnictide LiFeP [J]. Phys Rev B, 2010, 82(1): 014514.

[13] Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X, et al. Superconducting properties of "111" type LiFeAs iron arsenide single crystals [J]. Sci China Phys Mech Astron, 2010, 53(7): 1199-1201.

[14] Takeshita N, Iyo A, Eisaki H, et al. Remarkable suppression of TC by pressure in $NdFeAsO_{1-y}$ (y= 0.4) [J]. J Phys Soc Jpn, 2008, 77: 075003.

[15] Yi W, Sun L L, Ren Z A, et al. Pressure effect on superconductivity of iron-based arsenic-oxide $ReFeAsO_{0.85}$ (Re= Sm and Nd) [J]. Europhys Lett, 2008, 83(5): 57002.

[16] Okada H, Igawa K, Takahashi H, et al. Superconductivity under high pressure in LaFeAsO [J]. J Phys Soc Jpn, 2008, 77: 113712.

[17] Igawa K, Okada H, Takahashi H, et al. Pressure-induced superconductivity in iron pnictide compound $SrFe_2As_2$ [J]. J Phys Soc Jpn, 2009, 78: 025001.

[18] Mani A, Ghosh N, Paulraj S, et al. Pressure-induced superconductivity in $BaFe_2As_2$ single crystal [J]. Europhys Lett, 2009, 87(1): 17004.

[19] Xu G, Ming W M, Yao Y G, et al. Doping-dependent phase diagram of LaOMAs (M= V－Cu) and electron-type superconductivity near ferromagnetic instability [J]. Europhys Lett, 2008, 82(6): 67002.

[20] Dai P, Hu J, Dagotto E. Magnetism and its microscopic origin in iron-based high-temperature superconductors [J]. Nat Phys, 2012, 8: 709-718.

[21] Ishida K, Nakai Y, Hosono H. To what extent iron-pnictide new superconductors have been clarified: A progress report [J]. J Phys Soc Jpn, 2009, 78: 062001.

[22] Day C. Iron-based superconductors [J]. Phys Today, 2009, 62(8): 36.

[23] Stewart G R. Superconductivity in iron compounds [J]. Rev Mod Phys, 2011, 83(4): 1589-1652.

Effects of Pressures on "111" Iron-Based Superconductors

JIN Chang-Qing, LIU Qing-Qing, DENG Zheng, ZHANG Si-Jia, XING Ling-Yi, ZHU Jin-Long, KONG Pan-Pan, WANG Xian-Cheng

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

Abstract: Here we briefly review the effects of pressure on what we have discovered about "111" iron based superconductor. The record high superconductor transition temperature (T_c) up to 31 K in

"111" system is reached with applied pressure. The isostructural evolution with applied pressure reveals an intimate link between the Fe—As—Fe bond angle and bond length as well as the pressure-tuned superconductivity of "111" system using a synchrotron X-ray powder diffraction technique.

Key words: "111" iron based superconductors; high pressure effects; superconductivity structure correlations

《高压物理学报》征稿简则

《高压物理学报》是我国高压物理领域唯一的专业性学术刊物，在国内外公开发行。力求及时报道高压物理学科基础理论和应用研究方面具有创新性、高水平、有重要意义的研究成果，读者对象为国内外科技工作者。征稿内容为动态及静态高压技术，人工合成新材料，高温高压下材料的力学、光、电、磁等特性以及物质微观结构的研究，动态及静态高压研究中的测试技术，高温高压下的相变，高温高压物态方程等。接受中、英文稿件。

1. 来稿应具有科学性、先进性和实用性，论点明确、论据可靠、数据准确、逻辑严谨、文字简练、图表清晰。每篇论文的篇幅应在6 000～8 000字以内，请使用中华人民共和国法定计量单位。论文格式请参考近期出版的《高压物理学报》。请使用网站(www.gywlxb.cn)的作者投稿系统进行投稿。

2. 所投稿件不得涉及国家及本单位机密，投稿时请附本单位保密审查意见，由审查者签名并加盖公章。

3. 文章标题字数应在20字以内。文中图、表应有自明性，所有图题、图注、表题、表注均为中、英文对照，图、表中的文字一律用英文。

4. 第一作者应确保全体作者同意文章署名，请提供第一作者、通讯作者简介(姓名、出生年、性别、职称、学位、研究方向等)，以及所有联系方式(通信地址、邮政编码、电话号码、传真、电子邮箱等)，以备联系。请注明论文(工作)的资助项目(资助项目名称和批准号)，简要介绍工作背景和论文意义。

5. 来稿应保证文章版权的独立性，严禁抄袭，文责自负，请勿一稿多投。

重点注意事项

▲ 中英文摘要 摘要用第三人称书写，语言要简练，应有具体内容。要求：(1) 拥有与论文同等量的主要信息，重点包括4个要素：即研究目的、方法、结果和结论。(2) 以提供论文梗概为目的，不得评论、解释论文内容。中文摘要应在200～400个字之间，英文摘要不少于120个实词。为便于Ei Compendex以及国外其它数据库收录，英文摘要中尽量避免特殊字符(各种数学符号、上下脚标及希腊字母)及由特殊字符组成的数学表达式；第一句不要与英文题名重复；尽量用短句子并避免句形单调；用过去时态叙述主要工作，用现在时态叙述结论，尽量用主动语态代替被动语态。

▲ 参考文献 参考文献应是公开出版物。请充分著录参考文献，引用条数不宜太少，并尽量引用近期国内外文献，采用"顺序编码制"著录。中文参考文献必须附英译文，著录项目应齐全。

▲ 版权与稿酬 《高压物理学报》已加入《中国学术期刊(光盘版)》、万方数据——数字化期刊群、中国核心期刊(遴选)数据库、中文科技期刊数据库、中国期刊网、台湾中文电子期刊服务——思博网(CEPS)等，并被Ei Compendex光盘收录。凡经本刊录用的稿件，其著作权(包括光盘版和网络版出版权)便自动转让给《高压物理学报》编辑部，编辑部不再另行通知。

《高压物理学报》一贯秉承服务科学、服务读者、服务作者的办刊理念，慎重对待每一篇来稿，尊重作者劳动。优秀稿件享有快速发表通道，重大创新性成果可在3个月内刊出。

通信地址：四川绵阳919信箱110分箱《高压物理学报》编辑部，邮政编码：621900

网　　站：www.gywlxb.cn；　电子邮件：gaoya@caep.ac.cn (征订、咨询)

电　　话：(0816)2490042；　传　　真：(0816)2485139

《高压物理学报》编辑部