

压力下碱金属铁硒基超导体中的现象与物理

郭静 孙力玲

Phenomena and findings in pressurized alkaline iron selenide superconductors

Guo Jing Sun Li-Ling

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 217406 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217406

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217406>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

**MnP<sub>0.8</sub>B<sub>0.2</sub> 单晶样品的低温物性研究**

**Low-temperature physical properties of MnP<sub>0.8</sub>B<sub>0.2</sub> single crystals**

物理学报.2014, 64(15):157402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.157402>

**高压下 ErNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C 弹性性质、电子结构和热力学性质的第一性原理研究**

**First-principles study on the elastic electronic and thermodynamic properties of ErNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C under high pressure**

物理学报.2013, 62(10): 107402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.107402>

**LiFeAs 超导体中磁性与声子软化**

**Magnetism and phonon softening of LiFeAs superconductors**

物理学报.2011, 60(7): 077402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.077402>

专题: 超导和关联体系研究进展

## 压力下碱金属铁硒基超导体中的现象与物理\*

郭静 孙力玲†

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2015年10月12日收到; 2015年10月23日收到修改稿)

在凝聚态物理研究中, 压力作为对物质状态调控的独立变量得到了广泛的应用. 压力对发现物质的新现象、新规律及对其形成机理的理解和对相关理论的验证起到了重要的作用, 尤其在超导电性的研究中取得了巨大的成功. 文章简要的介绍了通过利用压力手段对具有相分离结构的碱金属铁硒基超导体  $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl/Rb}$ ) 开展的系列研究所取得的实验结果, 以及其他一些文献中报道的在此方面的主要实验与理论研究工作, 包括压力导致的超导再进入现象和其产生的量子临界机理、其特有的反铁磁绝缘体相在该类超导体实现超导电性中的作用、化学负压力对超导电性的影响、构成该类超导体的反铁磁序与其寄居的超晶格的关系等.

关键词: 高压, 铁硒基超导体, 量子相变, 反铁磁

PACS: 74.70.Xa, 74.62.Fj

DOI: 10.7498/aps.64.217406

## 1 引言

超导转变温度为 32 K 的铁硒基超导体  $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl/K}, \text{Tl/Rb}$ ) 的发现为非常规超导体的研究探索开辟了新的研究方向<sup>[1-4]</sup>. 这类超导体的组织结构特点是具有微观尺度上的相分离, 其常态的基本组织特征为具有组分为  $A_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$  的绝缘相和导电相<sup>[5-13]</sup>, 这与其他类铁基超导体有明显的区别<sup>[14-19]</sup>. 这类铁硒基超导体的绝缘相具有很强的反铁磁磁矩, 反铁磁序寄居于棋盘型铁离子格子中存在的由铁离子有规律的缺位形成的  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  超晶格结构中(如图 1 所示)<sup>[20,21]</sup>. 因而, 通常也称其为 245 超导体. 对于该类超导体, 为何如此高的超导临界温度能够在这样强的磁背景下存在, 以及反铁磁及铁离子有规律的缺位如何对超导电性产生影响等问题倍受关注<sup>[22-24]</sup>. 大量理论和实验研究结果表明, 关联电子系统中的超导电性是由其晶体结构、电荷、轨道及自旋的状态及其相互作用所决定的, 这些因素可

以通过压力、磁场和化学成分等控制参量来进行调控<sup>[25-28]</sup>. 其中压力是一种“干净”和有效的调控方法, 它的独特之处在于无需改变研究系统的化学构成就能实现对系统的电子结构和晶体结构的有效调控, 从而产生丰富的物理现象, 同时为揭示其内在的物理机理提供有价值的实验结果.

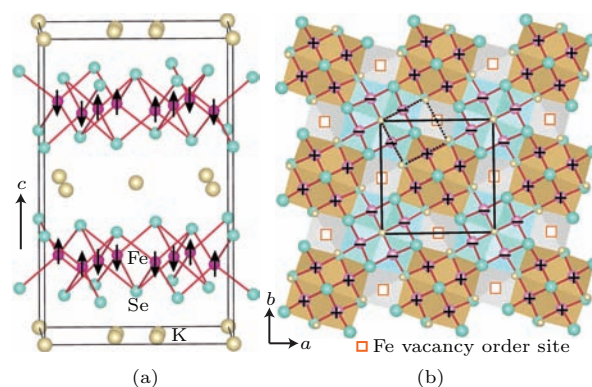


图 1 (a)  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$  的晶体结构和磁结构及 (b) 铁硒层内的铁离子缺位超晶格<sup>[21]</sup>

Fig. 1. (a) Crystal and magnetic structure of  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$  in the low-temperature  $I4/m$  unit cell; (b) top view of the top Fe-Se layer, shows the superstructure of Fe ion vacancies in a Fe-Se layer<sup>[21]</sup>.

\* 国家自然科学基金(批准号: 91321207, 11427805)和中国科学院 B 类先导项目(批准号: XDB07020300) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: llsun@iphy.ac.cn

本文的目的在于能为读者对这类超导体高压行为的了解勾画出一个粗略的轮廓,更希望能为理论和实验上对其开展更加深入的研究提供一组较为系统的关于压力下行为的实验结果,进而为非常规超导机理的破解提供有用的信息.

## 2 压力诱导的超导再进入现象

铁硒基超导体与铁砷基超导体一样均对压力非常敏感.孙力玲等在对  $\text{Ti}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_{1.67}\text{Se}_2$  单晶

样品进行的高压电阻测量中发现,这类超导体的超导转变温度 ( $T_c$ ) 在压力小于 10 GPa 时随着压力的升高而逐渐降低,直至消失(图 2(a));而当压力高于 10 GPa,系统出乎意料地进入了一个新的超导态(图 2(b)).高压原位交流磁化率测量结果进一步确认了  $\text{Ti}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_{1.67}\text{Se}_2$  在压力下存在两个超导相(图 2(c)和图 2(d)).

在对  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$  和  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.78}\text{Se}_2$  单晶样品的高压研究中也得到了类似的结果.将由  $\text{Ti}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_{1.67}\text{Se}_2$ ,  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$  和  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.78}\text{Se}_2$  单晶样品中

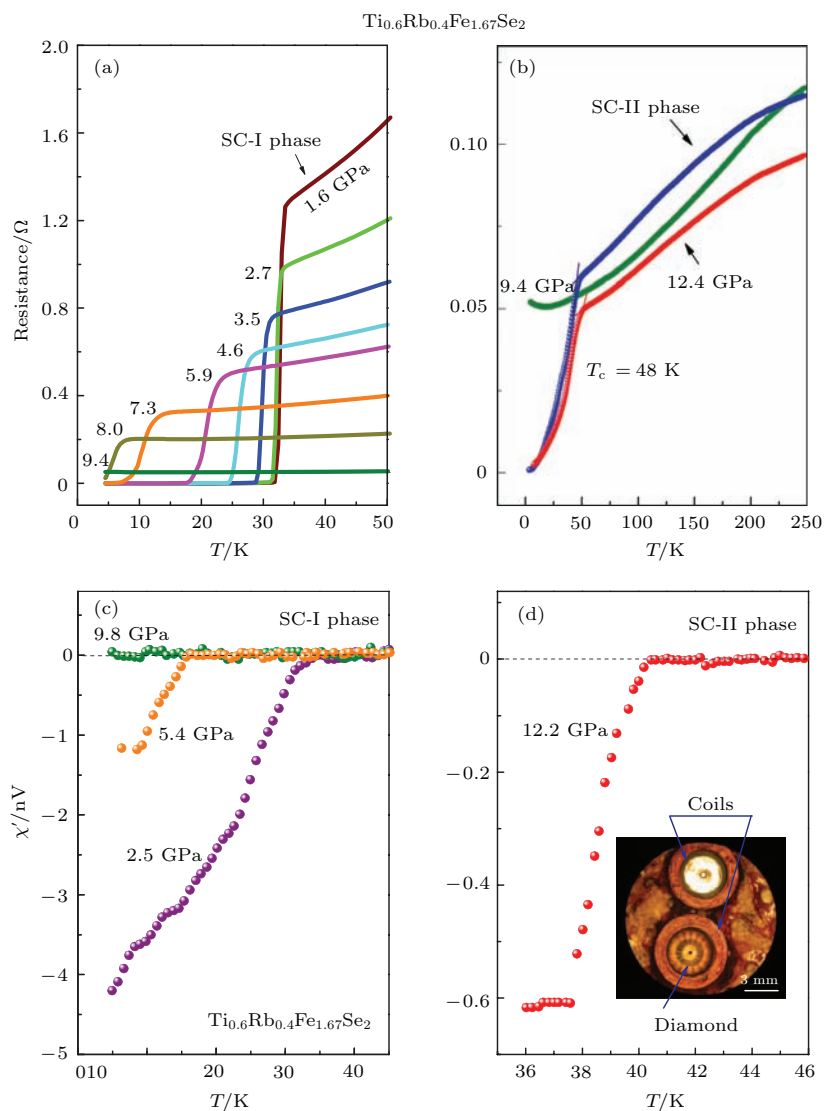


图 2 (a) 不同压力下第一个超导相 (SC-I) 的电阻-温度曲线; (b) 更高压力下的电阻-温度曲线呈现的新超导相 (SC-II); (c) SC-I 相区域的交流磁化率实部随温度变化曲线; (d) 12.2 GPa 压力下即 SC-II 相区域的交流磁化率实部-温度曲线, 其中, 插图为用于高压交流磁化率测量的微小线圈在高压核中的布置

Fig. 2. (a) Resistance-temperature curves in the ambient superconducting phase (SC-I) up to 9.4 GPa; (b) electrical resistance curves for the same single crystal at higher pressures, where a new superconducting state emerges; (c) superconducting transitions observed in the real susceptibility component of the sample at pressures in SC-I; (d) the real component of the susceptibility versus temperature for the crystal in SC-II at a pressure of 12.2 GPa. The inset shows the set-up of alternating-current susceptibility measurements in a diamond-anvil cell with a signal coil around the diamond anvils and a compensating coil.

所得到的不同压力下的  $T_c$  总结到一个相图中(如图3所示),可见在本研究的压力范围内存在两个完全独立的超导区域:初始的常压超导相(超导I相)和由压力诱导的超导相(超导II相).在超导I相区域,  $T_c$  随着压力的增大而被连续抑制,在临界压力点(在9.2—9.8 GPa范围内)  $T_c$  消失.在更高的压力下超导II相出现.从图中看出,超导II相的  $T_c$  高于超导I相的  $T_c$  的最大值.  $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$  中由压力导致的  $T_c$  最高达到48.7 K,  $Ti_{0.6}Rb_{0.4}Fe_{1.67}Se_2$  的  $T_c$  最高达到48 K,这是已有报道的块体铁硒基超导体的最高  $T_c$  值[29].

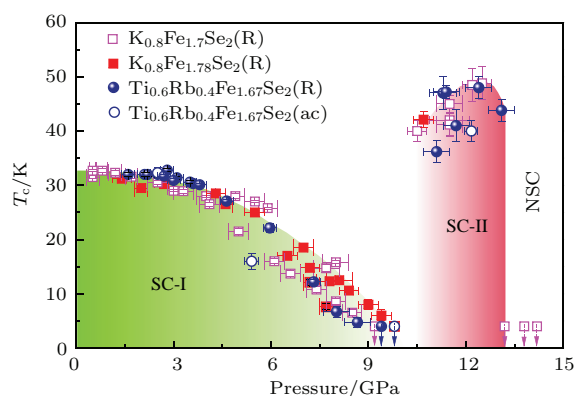


图3 铁硒基超导体  $Ti_{0.6}Rb_{0.4}Fe_{1.67}Se_2$ ,  $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$  和  $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$  的压力-温度相图.图中展示了两个超导相的超导转变温度对压力的依赖关系.所有的样品在压力下均呈现两个分离的超导相区域(SC-I相和SC-II相).NSC代表非超导相区域

Fig. 3. Pressure dependence of the  $T_c$  for  $Ti_{0.6}Rb_{0.4}Fe_{1.67}Se_2$ ,  $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$  and  $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$ . All samples show two superconducting regions (SC-I and SC-II) separated by a critical pressure point at around 10 GPa. NSC, the non-superconducting region.

### 3 压力驱动量子临界相变

对于很多强关联电子体系,如铜氧化物[26,28,30,31]、重费米子[25,32]、有机超导体[27,33]及铁砷化合物等[34—36],通常认为其超导电性与量子临界转变有着非常密切的关系.郭静等[37]对铁硒基超导体  $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$  进行了高压下的电阻测量,发现这类超导体电阻曲线上的“驼峰”(其最大电阻值对应的温度为  $T_H$ )随着压力的升高被不断抑制(图4(a)),同时超导转变温度  $T_c$  也随着压力的升高持续下降(图4(b)).有趣的是在电阻曲线上的驼峰被完全抑制的压力下,其  $T_c$  也同时消失.这一结果表明这两种现象之间可能存在内在的联系.

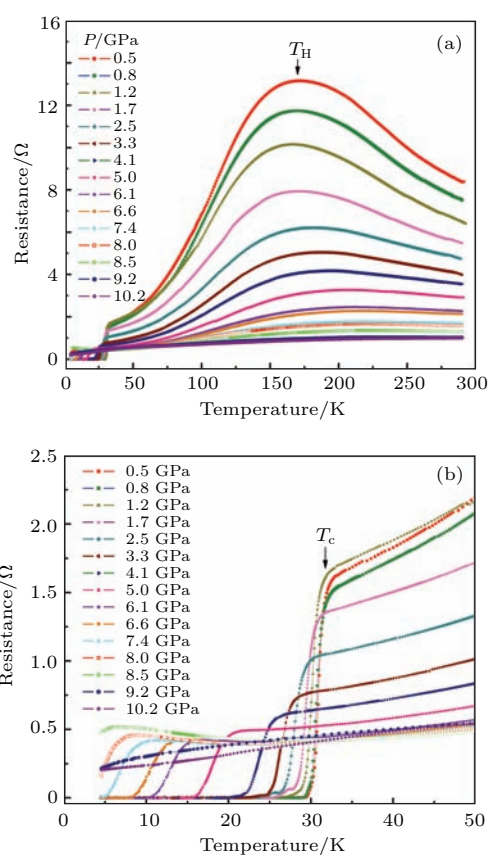


图4  $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$  单晶样品在不同压力下的电阻-温度曲线.(a)  $T_H$  为驼峰出现的温度,呈现了系统从高温非金属行为向低温金属行为的转变;(b)  $T_c$  代表超导转变温度 Fig. 4. Temperature dependence of the electrical resistance of a  $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$  single crystal measured at different pressures. The arrow in (a) shows the transition temperature  $T_H$  of the resistance hump crossing from its high-temperature semiconducting behavior to low-temperature metallic behavior. The arrow in (b) denotes the superconducting transition temperature  $T_c$ .

为了进一步研究所观察到的这一物理现象,对正常态电阻曲线低于  $T_H$  的部分用公式  $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$  进行了拟合,并对样品进行了高压同步辐射X射线衍射测量(如图5所示).结果表明对于  $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$  和  $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$  两种超导体,其  $\alpha$  值随着压力的增大而下降,在  $T_c$  消失的压力点  $\sim 10$  GPa,  $\alpha = 1$ (图5(a)).电阻率对压力的这种响应行为表明:该体系在压力的驱动下产生了从费米液体行为向非费米液体行为的转变,同时也相应的从超导态转变为非超导态.高压原位XRD实验结果表明,在临界压力点处,代表铁缺位的超晶格峰消失(图5(b),图5(c)),揭示了样品在临界压力点以上寄居于超晶格的反铁磁已不存在了,即经历了从反铁磁态向顺磁态的转变.这些实验结果说明该体系在9.2—10.3 GPa的压力范围内出现了压力驱



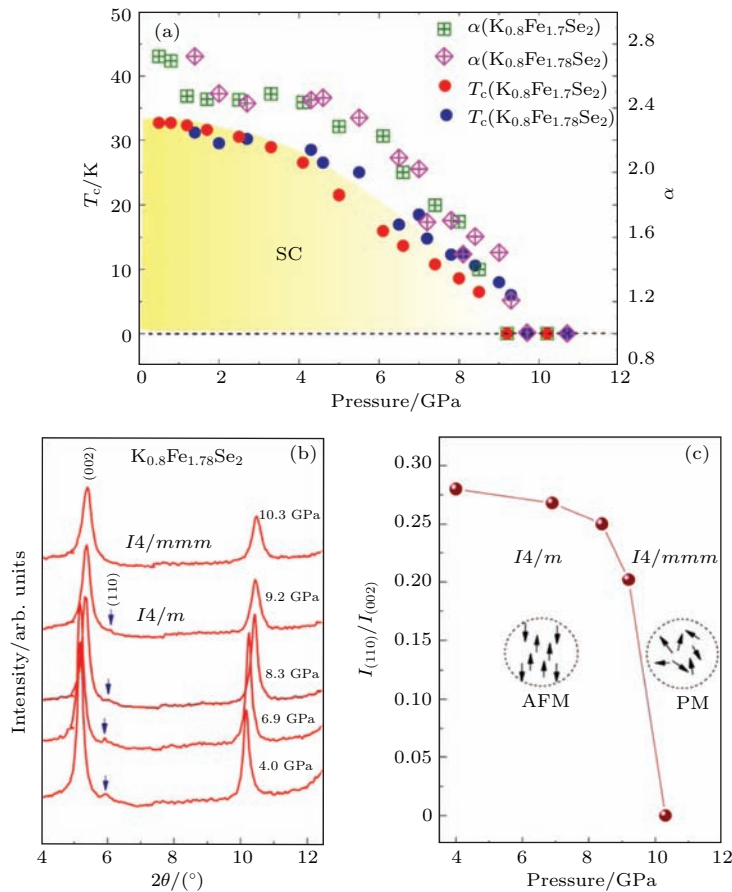


图5 (a)  $K_{0.8}Fe_xSe_2$  ( $x = 1.7, 1.78$ ) 单晶样品的  $T_c$  和  $\alpha$  值随压力的变化; (b)  $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$  在压力下的 XRD 图谱; (c)  $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$  样品中代表 Fe 缺位有序结构的超晶格峰强度随压力的变化

Fig. 5. (a) Pressure dependence of the superconducting transition temperature  $T_c$  and power  $\alpha$  obtained from fits with  $\rho = \rho_0 + AT^\alpha$  for  $K_{0.8}Fe_xSe_2$  ( $x = 1.7$  and  $1.78$ ) single crystals; (b) the X-ray diffraction patterns of  $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$ ; (c) intensity of the superstructure peak (110) of Fe vacancies as a function of pressure.

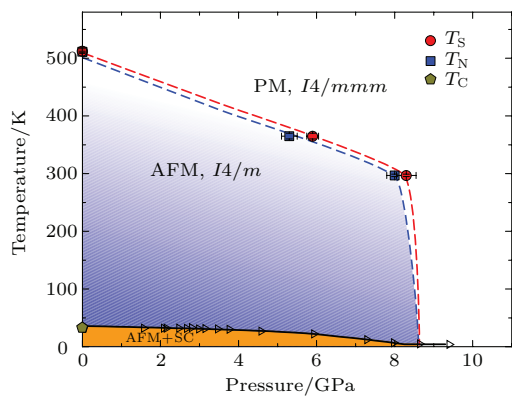


图6 铁硒基超导体  $(Tl,Rb)_2Fe_4Se_5$  的压力温度相图 [38]. 红色圆点代表向 Fe 缺位有序转变的温度, 蓝色方格代表 AFM 转变温度. 棕色五角形为磁测量得到的常压下的超导转变温度. 三角形代表该样品高压下的  $T_c$ , 该数据引自参考文献 [29]

Fig. 6. Pressure-temperature phase diagram of  $(Tl,Rb)_2Fe_4Se_5$  [38]. Red circles denote the transition to the  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  vacancy order of Fe ions, and blue squares denote the block AFM order. The brown pentagon from the magnetization measurement denotes the superconducting transition at  $P = 0$ .  $T_c$  at high pressure, which is adopted from Ref. [29].

动的量子临界转变. 低于量子临界压力点, 样品处于反铁磁与超导态的共存, 并在常压下表现出费米液体行为. 高于量子临界压力点, 样品处于顺磁态, 具有非费米液体行为. 由此, 揭示出在量子相变点附近所观察到的压力诱导的超导再进入现象很可能是由这一量子临界转变所驱动的. 叶峰等 [38] 近期的高压中子衍射实验结果表明  $(Tl,Rb)_2Fe_4Se_5$  超导体在大约 9 GPa 的压力以下, 其超导电性与反铁磁相共存, 而当压力升高到 9 GPa 以上, 其超导电性与反铁磁相同时消失 (图 6), 这与上述高压输运获得的实验结果是一致的, 同时也支持了在 9 GPa 以上存在量子相变的实验发现.

#### 4 压力研究揭示的 245 绝缘相对超导电性的作用

由于铁硒基超导体微观结构中的相分离, 其 245

绝缘相对产生超导电性的作用是这类超导体超导机理研究的核心问题. 虽然在纯的245绝缘相中掺杂适量的铁能够导致其超导 [3,39], 但同时也不可避免的产生了相分离. 因此, 采用化学掺杂的方法来

研究245绝缘相在实现超导电性中的作用, 由于引入的化学和结构组成的复杂性, 使其非常不易实现. 而压力作为一种“非化学”的调控手段, 可以为回答这些问题提供一些重要的实验依据.

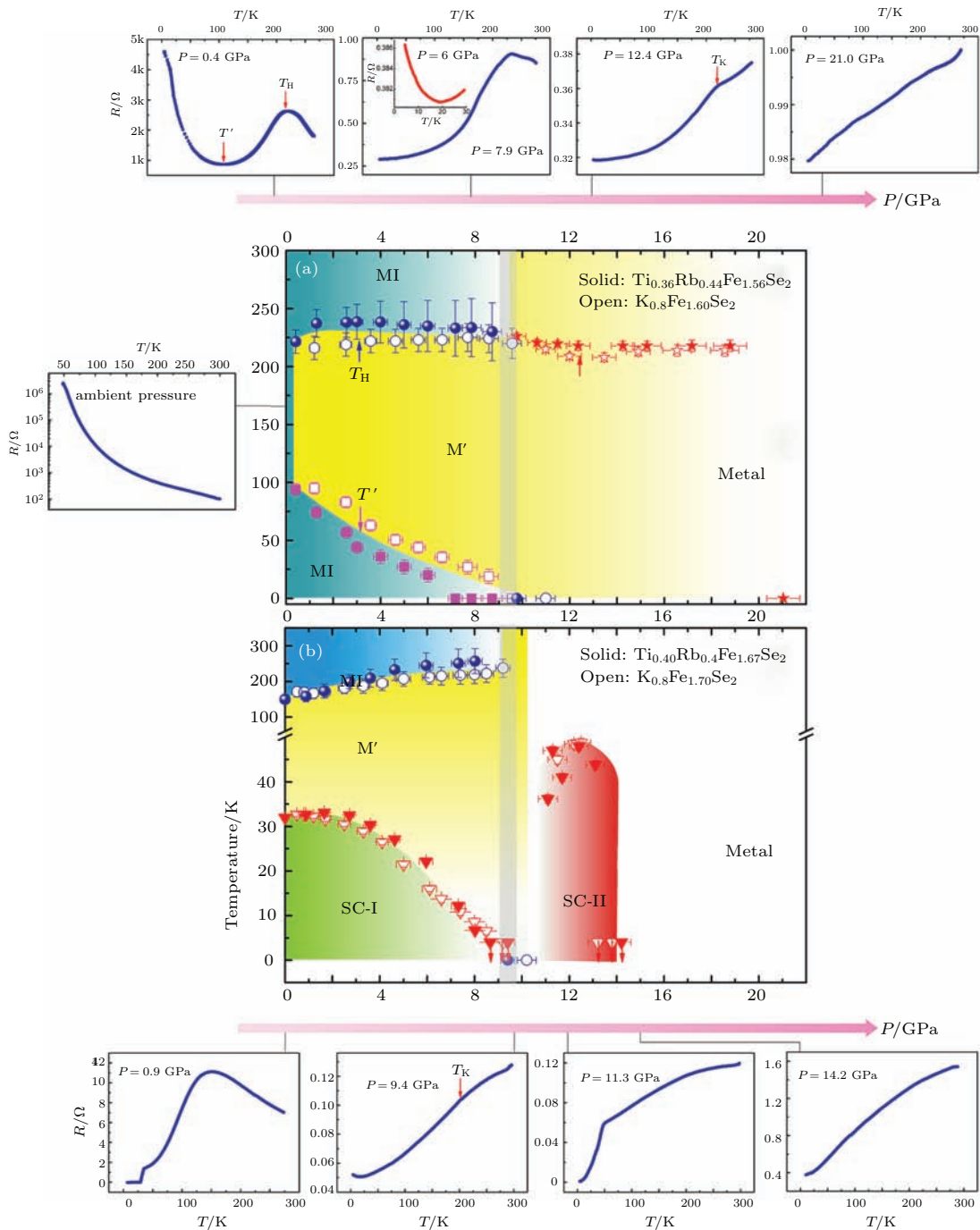


图7 (a)  $Ti_{0.36}Rb_{0.44}Fe_{1.56}Se_2$  和  $K_{0.8}Fe_{1.60}Se_2$  绝缘体样品的压力-温度相图; (b)  $Ti_{0.40}Rb_{0.4}Fe_{1.67}Se_2$  和  $K_{0.8}Fe_{1.70}Se_2$  超导样品的压力-温度相图, 呈现了两个超导区间 (SC-I和 SC-II). 其中, 代表电阻曲线上驼峰温度的实心点引自文献 [37]. 代表  $T_c$  的空心三角引自文献 [29], 灰色宽线表示铁空缺有序被完全抑制的压力

Fig. 7. (a) The pressure-temperature phase diagram for the pure insulating 245 phase with compositions of  $Ti_{0.36}Rb_{0.44}Fe_{1.56}Se_2$  and  $K_{0.8}Fe_{1.60}Se_2$ ; (b) pressure-temperature phase diagram obtained from resistance measurements for the superconducting biphasic samples with composition of  $Ti_{0.40}Rb_{0.4}Fe_{1.67}Se_2$  and  $K_{0.8}Fe_{1.70}Se_2$ , which shows two superconducting regions (SC-I and SC-II) at low temperature. The triangle represents  $T_c$  (adopted from Ref. [29]). The gray region marks the pressure at which the vacancy order is fully suppressed.

高佩雯等<sup>[40]</sup>分别对纯245绝缘相和超导相样品进行了电阻测量,并研究了其结构和输运性能在压力下的演化过程.发现纯的245绝缘相在0—21 GPa的压力下没有超导迹象.但是发现,在很小的压力下245相在225 K附近经历了从Mott绝缘态到中间态(M')的转变,如图7(a)所示.在0.4—8 GPa的压力范围内,随着温度的降低,电阻曲线在低温端重新升高,说明在此温度区间发生了绝缘相(MI)再进入现象,绝缘相再进入的温度 $T'$ 随着压力的升高向低温方向移动.说明在不同的压力和温度环境下样品中的MI相和M'相处于动态的竞争.

为了与铁硒基超导体进行对比研究,在图7(b)中给出了相应的铁硒基超导体(具有两相共存结构)的温度-压力相图.可以看到,虽然二者在常压下的物理性质迥异,但是无论是纯的245绝缘相样品,还是超导样品,M'态在相当大的压力范围内都是存在的,并且主导了其中段温区的电阻行为.同时,可以看到超导样品中的超导(SC-I)相和纯的245绝缘样品中的MI态存在压力区间重叠.在~8 GPa时,MI相被M'相完全取代,其对应的超导样品中的SC-I相消失,这表明SC-I相和绝缘的245相是共存的.在高达21 GPa的压力范围内在纯的245绝缘相中未观测到超导电性,说明纯的245绝缘相不是SC-II相的母相.

从微观物理角度来看,在铁硒基超导体中,特定压力范围内电阻-温度曲线上的驼峰和拐点特征以及铁缺位的有序度由高到无序的演化反映了体系中的巡游电子和局域电子的共存与竞争,这一现象可以用Mott相的轨道选择(Orbital Selected Mott Phase)来解释<sup>[41-45]</sup>,理论计算支持了这种观点<sup>[40]</sup>.

### 5 化学负压力对超导电性的影响

如前所述,在对 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ( $A = \text{K}, \text{Tl}/\text{Rb}$ )的研究中发现其 $T_c$ 在压力下逐渐被抑制<sup>[29,37]</sup>.Ying等<sup>[46]</sup>在对 $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 的研究中也发现对于最佳掺杂的样品,其 $T_c$ 随压力升高而下降,对于 $\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ,其 $T_c$ 则随压力的升高经缓慢的上升后下降.雷和畅等<sup>[47]</sup>研究了利用同价态具有小半径的S代替Se产生的化学正压力实现对 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的超导性质的影响,发现其 $T_c$ 随着S掺杂量的升

高而下降,直至消失.这表明无论是物理压力和化学压力对该类超导体的常压超导电性都是有抑制作用的.为了探索实现更高的 $T_c$ ,谷大春等<sup>[48]</sup>通过利用具有大离子半径的同价态Te替代Se在 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$ 单晶样品中产生化学负压力,尝试以此来增加该超导体的超导临界转变温度.如图8所示,随着Te含量的增加,化学负压力升高,但其超导转变温度是下降的.在Te掺杂的 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$ 系列单晶中,超导电性对于负压力的响应和S掺杂的 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 以及高压下对 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$ 的研究中超导电性对于外部压力的响应是相似的<sup>[37,47]</sup>.图8给出了S掺杂和Te掺杂的样品中 $T_c$ 与晶胞体积随压力的变化关系.发现,无论是正压力还是负压力都是抑制超导电性的,而没有施加压力的超导样品的结构是具有最佳超导电性的.

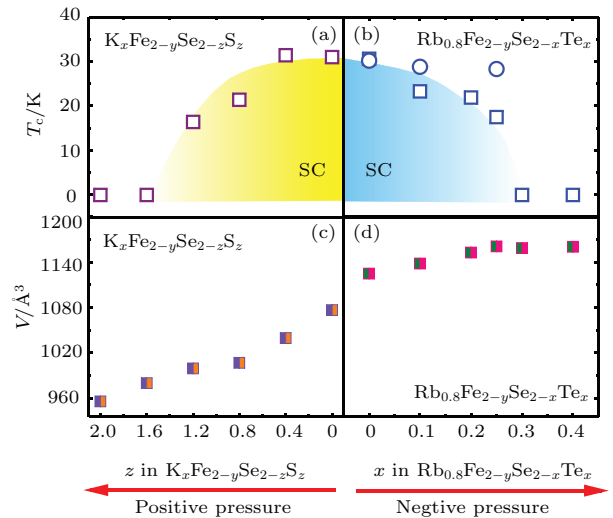


图8 (a)和(c)  $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$  中  $T_c$  和晶胞体积随S掺杂的变化,数据引自文献<sup>[47]</sup>. (b)和(d)是 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$ 系列单晶样品中 $T_c$ 和晶胞体积随Te掺杂的变化.其中图(b)中方格子点表示的 $T_c$ 是电阻曲线中电阻为零时的温度,圆形点表示的 $T_c$ 是磁化率测量曲线中出现抗磁性的温度

Fig. 8. (a) and (c) The  $T_c$  and volume as a function of sulfur (S) concentration in  $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ , data in (a) and (c) are adopted from Ref. <sup>[47]</sup>. (b) and (d)  $T_c$  and volume as a function of Te concentration in  $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$ . The squares in (b) represent the  $T_c$  determined by resistance measurements, and the circles represent the  $T_c$  determined by dc susceptibility measurements. Here, the  $T_c$  (square) is defined by the temperature where the resistance equals to zero, and the  $T_c$  (circle) is defined by the temperature where the sample is diamagnetic.

之前的研究表明铁磷族超导体的超导电性对晶格畸变非常敏感<sup>[49]</sup>. 晶格畸变包括 As-Fe-As 角<sup>[50]</sup> 和阴离子高度等<sup>[51]</sup> 特征参数的变化, 这些都是可以通过化学和物理压力来调节的<sup>[47,52]</sup>. 为了研究晶格畸变对于  $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$  超导电性的影响, 对所测得的 XRD 数据精修得到了其阴离子高度, 并将其  $T_c$  对阴离子高度的依赖关系添加到铁磷族超导体的  $T_c$  随阴离子高度变化的经验

图中(图 9), 同时将未掺杂的  $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ , (Tl,K)  $\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  以及 S 和 Te 掺杂的  $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  的相关数据也放在该图中<sup>[1,3,47,53,54]</sup>. 可以看出, 对于 245 超导体, 其阴离子高度与  $T_c$  的关系并不遵循铁磷族超导体的规律<sup>[51]</sup>. 245 超导体的最佳阴离子高度值较铁磷族超导体 (1.38 Å) 的大, 为 1.45 Å. 这也表明这类超导体是一个既不同于铁磷族超导体, 也不同于 FeSe 超导体的新超导家族.

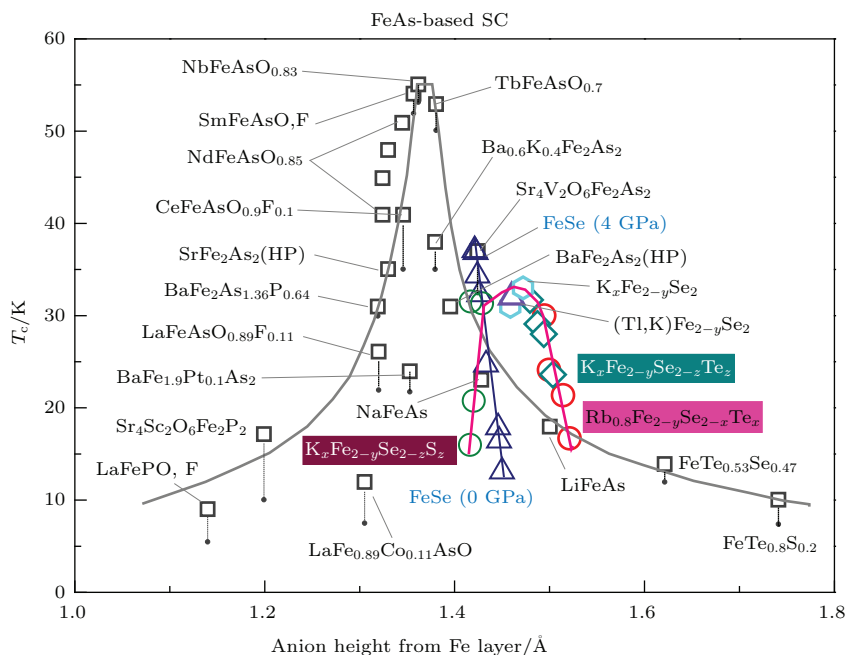


图 9 铁磷族及铁硒基超导体中超导转变温度随阴离子高度的变化

Fig. 9. Anion height dependence of  $T_c$  for the typical iron pnictide and alkaline iron selenide superconductors.

## 6 化学掺杂与物理压力的双重调控效应及超晶格与磁性的关系

如前所述, 在  $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  ( $A = \text{K}, \text{Tl/Rb}$ ) 超导体的高压研究中发现了压力诱导的二次超导相, 并且揭示了二次超导相的出现很可能与压力诱导的量子相变相关<sup>[29,37]</sup>. 但究竟二次超导相和常压超导相之间存在什么关系, 以及反铁磁序或是 Fe 缺位超晶格在其中所起的作用是值得深入研究的问题.

谷大春等<sup>[55]</sup> 通过对  $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  样品进行物理压力和化学掺杂的双重调控, 研究了二次超导相在化学掺杂影响下的变化, 以及通过高压 X 射线衍射研究在此过程中 Fe 缺位超晶格所起的作用. 图 10 为温度-掺杂-压力的三维电子相图. 可以看

出, 在压力作用下无 Te 掺杂的  $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  超导体如同其他  $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  超导材料一样, 在常压超导相 (SC-I) 消失之后, 出现压力诱导的二次超导相 (SC-II). 对经 Te 化学掺杂 ( $x = 0.19, 0.28$ ) 的样品, 其常压超导相同样会不断被抑制, 而且在压力下同样出现了二次超导相, 表现出完全与非掺杂样品类似的行为. 此外, 不同 Te 掺杂样品的二次超导相出现的压力范围基本没有变化. 说明 245 铁硒基超导体的压致二次超导行为对这类超导体是具有共性的. 当 Te 掺杂达到  $x = 0.4$  时, 常压超导相和二次超导相同时消失. 这表明一次超导相和二次超导相之间可能存在内在的关联性.

图 11 给出了  $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$  系列样品原位高压 XRD 图谱, 结果显示体系中代表铁有序缺位的超晶格峰在压力下具有相似的变化规律, 对于掺杂量为  $x = 0.4$  的不超导的样品其超晶格峰也是



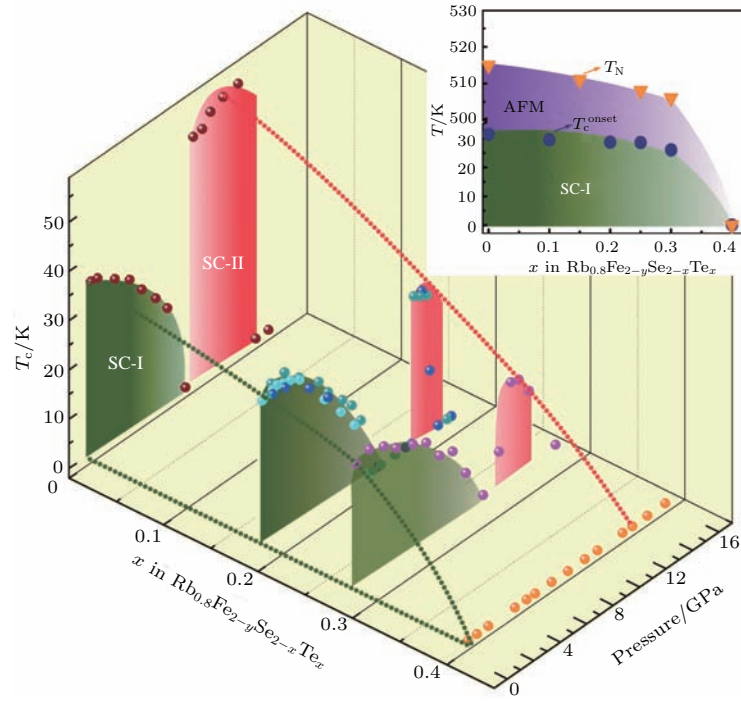


图 10  $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$  单晶的温度-掺杂-压力三维相图。Te 掺杂抑制了常压超导相和二次超导相，当掺杂达到 0.4 时，常压超导相和二次超导相同时消失，表明常压超导相和二次超导相之间存在内在的联系。其中插图引自文献 [48]，表明在常压下，Te 掺杂对于体系超导电性和反铁磁的影响

Fig. 10. Temperature-doping-pressure phase diagram of Rb-245 superconductors. Te doping suppresses the superconductivity of SC-I and SC-II phases. As the doping level reaches 0.4, SC-I and SC-II disappear together in the pressure range investigated, demonstrating an intrinsic connection between the two superconducting phases. The data of upper right panel is taken from Ref. [48].

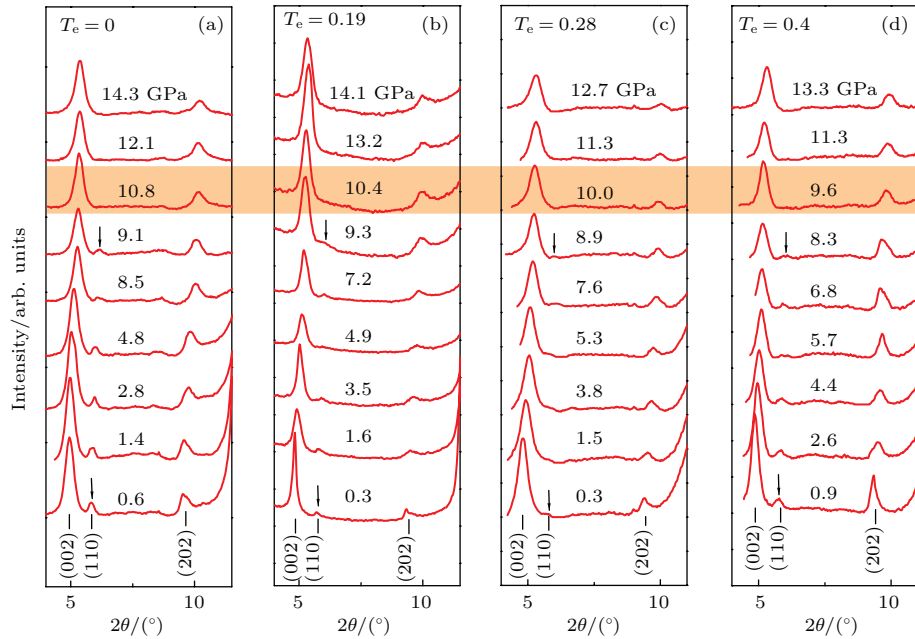


图 11  $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0, 0.19, 0.28, 0.4$ ) 系列样品高压 X 射线衍射图谱，表明代表 Fe 的  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  超晶格结构峰 (110) 在  $\sim 10$  GPa 以下存在于所有研究的样品中

Fig. 11. X-ray powder diffraction patterns of  $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$  ( $x = 0, 0.19, 0.28$  and  $0.4$ ) samples at various pressures. The peak (110) resulted from superlattice structure of  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  arrangement of ordered Fe vacancies exists below  $\sim 10$  GPa for all samples.

会被压力逐渐抑制,并在9 GPa左右超晶格峰消失. 高压XRD的实验结果揭示出:化学掺杂可以破坏反铁磁长程序,而无法彻底破坏Fe缺位的超晶格;而物理压力是通过摧毁Fe缺位超晶格来破坏其反铁磁序. 结合上述对 $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-x}\text{Te}_x$ 的常压研究结果<sup>[48]</sup>,可知一次超导相与245超晶格相所确定的反铁磁相密切相关(如图10插图所示),而二次超导相是由反铁磁被抑制后所产生的反铁磁的量子涨落驱动的. 可见,常压下超晶格及反铁磁的存在是常压超导相和高压超导相存在的必要条件<sup>[55]</sup>.

## 7 结束语

本文介绍的系列实验结果表明 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 超导体在高压下表现出了丰富的物理现象,已发表的高压实验发现的主要物理现象和揭示的相关物理问题包括:

1) 首次在高温超导体中发现了压力导致的二次超导现象,其超导转变温度高达48.7 K,是该类245超导体的最高超导转变温度.

2) 245超晶格相是反铁磁相的寄居处,无论由掺杂产生的化学正压力或负压力都会降低该类超导体的超导转变温度,其原因在于破坏了超晶格的完美度,进而抑制了反铁磁对超导电性的有利作用;在外部压力下,如超晶格被彻底破坏,则反铁磁序不复存在,但掺杂Te可彻底破坏反铁磁序而保留超晶格结构.

3) 常压下超导相的超导机理可能与245相中铁3d电子的轨道选择有关,而产生二次超导的可能机理是量子相变;相应的,常压下的超导电性取决于245超晶格相的完美度和由其所确定的反铁磁性,压致超导相的超导电性是由反铁磁长程序被抑制后产生的反铁磁量子涨落所驱动的. 可见,常压下该类超导体绝缘相的超晶格及相应的反铁磁的存在是常压超导电性和高压超导电性存在的必要条件.

4) 245铁硒基超导体在常压存在的反铁磁相与超导相的共存和高压下呈现的由反铁磁费米液体到顺磁非费米液体的量子相变为更深入、全面的理解非常规超导体的磁性与其超导电性的关系提供了新的实验范例和研究内容,同时,也为探索新的具有相分离结构的高温超导材料提供了值得进一步探讨的研究思路.

感谢赵忠贤院士,毛红光院士,向涛院士,陈晓嘉教授,陈小龙研究员,方明虎教授,吴奇研究员,陈根富研究员,戴希研究员,方忠研究员,李建奇研究员,鲍威教授,董晓莉研究员,戴建辉教授,黄清镇教授,俞榕教授,斯其苗教授,杨科研究员,李爱国研究员,蒋升研究员,刘景研究员,李延春研究员,李晓东研究员等在与本综述相关的研究中做出的贡献和给予的帮助.

## 参考文献

- [1] Guo J G, Jin S F, Wang G, Wang S C, Zhu K X, Zhou T T, He M, Chen X L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 180520
- [2] Wang A F, Ying J J, Yan Y J, Liu R H, Luo X G, Li Z Y, Wang X F, Zhang M, Ye G J, Cheng P, Xiang Z J, Chen X H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 060512
- [3] Fang M H, Wang H D, Dong C H, Li Z J, Feng C M, Chen J, Yuan H Q 2011 *EPL* **94** 27009
- [4] Wang H D, Dong C H, Li Z J, Mao Q H, Zhu S S, Feng C M, Yuan H Q, Fang M H 2011 *EPL* **93** 47004
- [5] Cao C, Dai J H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 193104
- [6] Yan X W, Gao M, Lu Z Y, Xiang T 2011 *Phys. Rev. B* **83** 233205
- [7] Ricci A, Poccia N, Campi G, Joseph B, Arrighetti G, Barba L, Reynolds M, Burghammer M, Takeya H, Mizuguchi Y, Takano Y, Colapietro M, Saini N L, Bianconi A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 060511
- [8] Wang Z, Song Y J, Shi H L, Wang Z W, Chen Z, Tian H F, Chen G F, Guo J G, Yang H X, Li J Q 2011 *Phys. Rev. B* **83** 140505
- [9] Chen F, Xu M, Ge Q Q, Zhang Y, Ye Z R, Yang L X, Jiang J, Xie B P, Che R C, Zhang M, Wang A F, Chen X H, Shen D W, Hu J P, Feng D L 2011 *Phys. Rev. X* **1** 021020
- [10] Wang C N, Marsik P, Schuster R, Dubroka A, Rössle M, Niedermayer Ch, Varma G D, Wang A F, Chen X H, Wolf T, Bernhard C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 214503
- [11] Yuan R. H, Dong T, Song Y J, Zheng P, Chen G F, Hu J P, Li J Q, Wang N L 2012 *Sci. Rep.* **2** 221
- [12] Li W, Ding H, Li Z, Deng P, Chang K, He K, Ji S H, Wang L L, Ma X C, Hu J P, Chen X, Xue Q K 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 057003
- [13] Ding X X, Fang D L, Wang Z Y, Yang H, Liu J Z, Deng Q, Ma G B, Meng C, Hu Y H, Wen H H 2013 *Nat. Commun.* **4** 1897
- [14] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [15] Ren Z A, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X L, Li Z C, Che G C, Dong X L, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2215
- [16] Mazin I I 2010 *Nature* **464** 183
- [17] Ni N, Thaler A, Yan J Q, Kracher A, Colombier E, Bud'ko S L, Canfield P C 2010 *Phys. Rev. B* **82** 024519
- [18] Dai P C, Hu J P, Dagotto E 2012 *Nat. Phys.* **8** 709
- [19] Sefat A S 2011 *Rep. Prog. Phys.* **74** 124502

- [20] Ye F, Chi S, Bao W, Wang X F, Ying J J, Chen X H, Wang H D, Dong C H, Fang M H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 137003
- [21] Bao W, Huang Q Z, Chen G F, Green M A, Wang D M, He J B, Qiu Y M 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 086104
- [22] Mazin I I 2011 *Physics* **4** 26
- [23] Bao W 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 023201
- [24] Bao W 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087405
- [25] Yuan H Q, Grosche F M, Deppe M, Geibel C, Sparn G, Steglich F 2003 *Science* **302** 2104
- [26] Chen X J, Struzhkin V V, Yu Y, Goncharov A F, Lin C T, Mao H K, Hemley R J 2010 *Nature* **466** 950
- [27] Uji S, Shinagawa H, Terashima T, Yakabe T, Terai Y, Tokumoto M, Kobayashi A, Tanaka H, Kobayashi H 2001 *Nature* **410** 908
- [28] Jin K, Butch N P, Kirshenbaum K, Paglione J, Greene R L 2011 *Nature* **476** 73
- [29] Sun LL, Chen X J, Guo J, Gao P W, Huang Q Z, Wang H D, Fang M H, Chen X L, Chen G F, Wu Q, Zhang C, Gu D C, Dong X L, Wang L, Yang K, Li A G, Dai X, Mao H K, Zhao Z X 2012 *Nature* **483** 67
- [30] Valla T, Fedorov A V, Johnson P D, Wells B O, Hulbert S L, Li Q, Gu G D, Koshizuka N 1999 *Science* **285** 2110
- [31] van der Marel D, Molegraaf H J A, Zaanen J, Nussinov Z, Carbone F, Damascelli A, Eisaki H, Greven M, Kes P H, Li M 2003 *Nature* **425** 271
- [32] Mathur N D, Grosche F M, Julian S R, Walker I R, Freye D M, Haselwimmer R K W, Lonzarich G G 1998 *Nature* **394** 39
- [33] Okuhata T, Nagai T, Taniguchi H, Satoh K, Hedo M, Uwatoko Y 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 188
- [34] Nakai Y, Iye T, Kitagawa S, Ishida K, Ikeda H, Kasahara S, Shishido H, Shibauchi T, Matsuda Y, Terashima T 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 107003
- [35] Dai J H, Si Q, Zhu J X, Abrahams E 2009 *PNAS* **106** 4118
- [36] Dong J K, Zhou S Y, Guan T Y, Zhang H, Dai Y F, Qiu X, Wang X F, He Y, Chen X H, Li S Y 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 087005
- [37] Guo J, Chen X J, Dai J H, Zhang C, Guo J G, Chen X L, Wu Q, Gu D C, Gao P W, Yang L H, Yang K, Dai X, Mao H K, Sun L L, Zhao Z X 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 197001
- [38] Ye F, Bao W, Chi S X, Antonio M dos S, Jamie J M, Fang M H, Wang H D, Mao Q H, Wang J C, Liu J J, Sheng J M 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 127401
- [39] Yan Y J, Zhang M, Wang A F, Ying J J, Li Z Y, Qin W, Luo X G, Li J Q, Hu J P, Chen X H 2012 *Sci. Rep.* **2** 212
- [40] Gao P W, Yu R, Sun L L, Wang H D, Wang Z, Wu Q, Fang M H, Chen G F, Guo J, Zhang C, Gu D C, Tian H F, Li J Q, Liu J, Li Y C, Li X D, Jiang S, Yang K, Li A G, Si Q, Zhao Z X 2014 *Phys. Rev. B* **89** 094514
- [41] Yu R, Si Q 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 146402
- [42] Yi M, Lu D H, Yu R, Riggs S C, Chu J H, Lv B, Liu Z K, Lu M, Cui Y T, Hashimoto M, Mo S K, Hussain Z, Chu C W, Fisher I R, Si Q, Shen Z X 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 067003
- [43] Anisimov V I, Nekrasov I A, Kondakov D E, Rice T M, Sigrist M. 2002 *Eur. Phys. J. B* **25** 191
- [44] Neupane M, Richard P, Pan Z H, Xu Y M, Jin R, Mandrus D, Dai X, Fang Z, Wang Z, Ding H 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 097001
- [45] de' Medici L, Hassan S R, Capone M, Dai X 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 126401
- [46] Ying J J, Wang X F, Luo X G, Li Z Y, Yan Y J, Zhang M, Wang A F, Cheng P, Ye G J, Xiang Z J, Liu R H, Chen X H 2011 *New J. Phys.* **13** 033008
- [47] Lei H C, Abeykoon M, Bozin E S, Wang K F, Warren J B, Petrovic C 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 137002
- [48] Gu D C, Sun L L, Wu Q, Zhang C, Guo J, Gao P W, Wu Y, Dong X L, Dai X, Zhao Z X 2012 *Phys. Rev. B* **85** 174523
- [49] Zhao J, Huang Q, de la Cruz C, Li S L, Lynn J W, Chen Y, Green M A, Chen G F, Li G, Li Z, Luo J L, Wang N L, Dai P C 2008 *Nat. Mater.* **7** 953
- [50] Lee C H, Iyo A, Eisaki H, Kito H, Fernandez-Diaz M T, Ito T, Kihou K, Matsuhata H, Braden M, Yamada K 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 083704
- [51] Mizuguchi Y, Hara Y, Deguchi K, Tsuda S, Yamaguchi T, Takeda K, Kotegawa H, Tou H, Takano Y 2010 *Supercond. Sci. Technol.* **23** 054013
- [52] Yeh K W, Huang T W, Huang Y L, Chen T K, Hsu F C, Wu P M, Lee Y C, Chu Y Y, Chen C L, Luo J Y, Yan D C, Wu M K 2008 *EPL* **84** 37002
- [53] Mizuguchi Y, Takeya H, Kawasaki Y, Ozaki T, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 042511
- [54] Liu W P, Li M T, Lin C T 2014 *J. Supercond. Nov. Magn.* **27** 2419
- [55] Gu D C, Wu Q, Zhou Y Z, Gao P W, Guo J, Zhang C, Zhang S, Jiang S, Yang K, Li A G, Sun L L, Zhao Z X 2015 *New J. Phys.* **17** 073021

SPECIAL ISSUE—Progress in research of superconductivity and correlated systems

# Phenomena and findings in pressurized alkaline iron selenide superconductors\*

Guo Jing Sun Li-Ling<sup>†</sup>

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

( Received 12 October 2015; revised manuscript received 23 October 2015 )

## Abstract

In the frontiers of condensed matter physics, pressure is widely adopted as an independent control parameter for tuning states of matters and plays an important role in finding new phenomena and corresponding physics, as well as in testing the relevant theories. Remarkably, a great deal of success has been achieved in searching for new superconductors and uncovering the microphysics for known superconductors. In this brief review, we attempt to describe the progress in high pressure studies of alkaline selenide superconductors  $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl/Rb}$ ).

The high-pressure studies of  $\text{Tl}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{Fe}_{1.67}\text{Se}_2$ ,  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$  and  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.78}\text{Se}_2$  superconductors show that after the ambient-pressure superconducting phase is completely suppressed under about 9 GPa, the reemergence of a pressure-induced superconductivity with a maximum  $T_c$  of 48.7 K is observed at  $\sim 11$  GPa, which is the highest  $T_c$  in this kind of superconductor. The systematic investigations on transport and structural properties for  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_y\text{Se}_2$  ( $y = 1.7$  and  $1.78$ ) reveal that a pressure-induced quantum phase transition occurs at pressure between 9.2 GPa and 10.3 GPa, where the antiferromagnetic state with Fermi liquid behavior converts into the paramagnetic state with non-Fermi liquid behavior. Therefore, it is proposed that the observed reemergence of superconductivity at high pressure is probably driven by the quantum critical transition.

In addition, some intriguing puzzles on these superconductors and corresponding possible answers are also reviewed from the perspective of high-pressure studies, including the roles of the insulating magnetic phase in developing/stabilizing ambient-pressure and high-pressure superconducting phases and the significance of the pressure-induced antiferromagnetic fluctuation state for the emergency of superconductivity in the high-pressure superconducting phase.

**Keywords:** iron selenide superconductors, high pressure, quantum phase transition, antiferromagnetism

**PACS:** 74.70.Xa, 74.62.Fj

**DOI:** 10.7498/aps.64.217406

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 91321207, 11427805) and the Strategic Priority Research Program (B) of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB07020300).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [llsun@iphy.ac.cn](mailto:llsun@iphy.ac.cn)