

插层 FeSe 高温超导体的高压研究进展

孙建平 Prashant Shahi 周花雪 倪顺利 王少华 雷和畅 王铂森 董晓莉 赵忠贤 程金光

Effect of high pressure on intercalated FeSe high- $T_c$  superconductors

Sun Jian-Ping Prashant Shahi Zhou Hua-Xue Ni Shun-Li Wang Shao-Hua Lei He-Chang Wang Bo-Sen Dong Xiao-Li Zhao Zhong-Xian Cheng Jin-Guang

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 207404 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181319

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181319>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I20>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Pb 掺杂对  \$\text{Cd}\_2\text{Ru}\_2\text{O}\_7\$  反常金属态的调控](#)

Effect of Pb doping on metallic state of cubic pyrochlore  $\text{Cd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$

物理学报.2018, 67(12): 127402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180343>

[洪德耦合的调控与轨道选择 Mott 相变](#)

Manipulation of Hund's rule coupling and orbital-selective Mott transition

物理学报.2015, 64(24): 247101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.247101>

## 专题: 铁基高温超导体发现十周年

## 插层 FeSe 高温超导体的高压研究进展\*

孙建平<sup>1)2)</sup> Prashant Shahi<sup>1)2)</sup> 周花雪<sup>1)2)</sup> 倪顺利<sup>1)2)</sup> 王少华<sup>3)</sup>  
雷和畅<sup>3)</sup> 王铂森<sup>1)2)</sup> 董晓莉<sup>1)2)</sup> 赵忠贤<sup>1)2)</sup> 程金光<sup>1)2)†</sup>

1)(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

2)(中国科学院大学, 北京 100190)

3)(中国人民大学物理系, 北京光电功能材料和微纳器件重点实验室, 北京 100872)

(2018年7月8日收到; 2018年7月25日收到修改稿)

通过对 FeSe 进行化学插层可以将其超导转变温度 ( $T_c$ ) 从约 8 K 提高到 40 K 以上, 实现高温超导电性. 最近, 我们对两种插层 FeSe 高温超导材料 ( $\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16}\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  和  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ) 开展了高压调控研究, 发现压力会首先抑制高温超导相 (称为 SC-I 相), 然后在临界压力  $P_c$  以上诱导出第二个高温超导相 (称为 SC-II 相), 呈现出双拱形  $T$ - $P$  超导相图. 这两个体系的  $P_c$  分别约为 5 和 2 GPa, 两个体系 SC-II 相的最高  $T_c$  分别可以达到约 52 和 55 K, 比相应 SC-I 相的初始  $T_c$  提高了 10 K. 对 ( $\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16}\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$ ) 的正常态电输运性质分析表明, SC-I 和 SC-II 相的正常态分别具有费米液体和非费米液体行为, 意味着这两个超导相可能存在显著差异. 此外, 还发现这两个体系的 SC-II 相的  $T_c$  与霍尔系数倒数  $1/R_H$  ( $\propto$  载流子浓度  $n_e$ ) 具有很好的线性依赖关系. 对 ( $\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16}\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$ ) 的高压 X 射线衍射测量排除了其在 10 GPa 以内发生结构相变的可能, 因此  $P_c$  以上 SC-II 相的出现和载流子浓度的增加很可能起源于压力导致的费米面重构.

关键词: 插层 FeSe, 高温超导体, 高压调控, 超导 II 相

PACS: 74.70.Pq, 71.27.+a, 72.15.-v

DOI: 10.7498/aps.67.20181319

## 1 引言

铁基超导体是继铜氧化物高温超导体之后的第二个高温超导家族<sup>[1]</sup>, 自 2008 年被发现至今, 吸引了国际上大量的关注<sup>[2,3]</sup>. 与铜氧化物高温超导体类似, 铁基超导体也具有层状的准二维晶体结构, 由超导层与电荷库层交替堆叠而成. 根据超导层中铁原子的配位阴离子不同, 铁基超导体可以进一步划分为 FeAs 基和 FeSe 基超导体. 由于 FeAs 基超导体的材料体系丰富且高质量的单晶样品相对容易制备, 是铁基超导体发现早期的主要研究对象. 随着温度降低, 它们的母体通常会发生四方-正交结构相变, 并伴随形成长程反铁磁序; 通过掺杂

载流子或者施加化学/物理压力等调控手段, 将结构相变和反铁磁序压制后会出现高温超导电性. 目前, FeAs 基超导体的最高超导转变温度 ( $T_c$ ) 是在  $R\text{FeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $R =$  稀土) 体系中实现的 55 K<sup>[4]</sup>. 由于大多数 FeAs 基超导体的费米面包含位于布里渊区中心 ( $\Gamma$  点) 的空穴口袋和布里渊区顶点 ( $M$  点) 的电子口袋, 目前人们普遍认为, 空穴和电子费米面之间散射造成的费米面嵌套是造成高温超导电性的主要机理, 而且超导配对波函数具有  $S_{\pm}$  对称性<sup>[5]</sup>.

相对于 FeAs 基超导体, FeSe 基材料表现出诸多特殊的电子性质, 特别是  $T_c$  具有大范围的可调性, 有望突破液氮温度, 成为近年来铁基超导领域

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11574377)、国家重点研发计划 (批准号: 2018YFA0305700, 2018YFA0305800) 和中国科学院前沿科学重点项目 (批准号: QYZDB-SSW-SLH013, QYZDB-SSW-SLH001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jgcheng@iphy.ac.cn

的研究热点<sup>[6]</sup>. 常压下随着温度降低, FeSe会首先在 $T_s \approx 90$  K发生四方-正交结构相变<sup>[7]</sup>, 形成具有平面内各向异性的电子结构<sup>[8,9]</sup>, 称为电子向列相. 但是与FeAs基超导体不同的是, FeSe在向列相内并没有形成长程反铁磁序, 目前对FeSe中电子向列序到底是起源于自旋涨落还是轨道序仍存在很大争议<sup>[10,11]</sup>. 随着温度继续降低, FeSe在非磁性的向列相内出现 $T_c \approx 8.5$  K的超导电性<sup>[12]</sup>. 由于FeSe是费米面很小的补偿半金属, 有研究指出其超导电性很可能处于BCS-BEC渡越区<sup>[13]</sup>. 尽管块材FeSe的 $T_c$ 较低, 但是人们发现电子掺杂可以大幅度提高其 $T_c$ 到40 K以上, 进入高温超导行列. 本文称这种通过电子掺杂实现的高温超导相为超导I相(SC-I). 常见的电子掺杂途径包括: 化学插层(如 $K_xFe_{2-y}Se_2$ <sup>[14]</sup>,  $Li_x(NH_3)_yFe_2Se_2$ <sup>[15]</sup>,  $(Li_{1-x}Fe_x)OHFeSe$ <sup>[16]</sup>), 门电压电场调控<sup>[17]</sup>, Sr-TiO<sub>3</sub>衬底上生长单层FeSe薄膜等<sup>[18]</sup>. 特别是, 人们发现单层膜FeSe的 $T_c$ 高达65 K<sup>[19]</sup>, 甚至可能突破液氮温度<sup>[20]</sup>, 这激发了人们极大的研究热情. 角分辨光电子能谱(ARPES)测量显示, 上述FeSe基高温超导体的费米面只有M点附近的电子口袋, 与FeAs基高温超导体的费米面拓扑结构截然不同, 即空穴费米面的缺失使得费米面嵌套机理不再适用, 这也给统一理解铁基超导机理带来了严峻的挑战<sup>[21]</sup>. 因此, 关于FeSe基超导体的高温超导机理以及如何进一步提高其 $T_c$ 成为近年来铁基超导领域的焦点问题.

虽然电子掺杂可以大幅度提高FeSe的 $T_c$ , 但是过掺杂会使得 $T_c$ 趋于饱和甚至转变为绝缘体<sup>[22,23]</sup>. 目前, 常压下通过电子掺杂的手段在块体FeSe基高温超导材料中达到的最高 $T_c$ 约为47 K<sup>[17]</sup>, 比FeAs基超导体的最高 $T_c$ 低了近10 K. 这意味着, 单纯通过电子掺杂提升FeSe基块材超导体的 $T_c$ 存在极限, 能否通过其他途径来进一步提高 $T_c$ 至50 K以上, 甚至趋近单层膜FeSe约65 K的 $T_c$ 是非常值得探索的课题. 由于高压可以缩短原子间距进而调控材料中的微观相互作用和电子能带结构, 因此高压调控是一条重要的途径. 2012年, 中国科学院物理研究所的孙力玲和赵忠贤团队<sup>[24]</sup>对 $A_yFe_{2-x}Se_2$  ( $A = K, Tl, Rb$ )系列样品进行了高压研究, 他们发现高压会首先抑制SC-I相, 在 $P_c \approx 10$  GPa时诱导出第二个高温超导相(SC-II), 其最高 $T_c^{\text{onset}}$ 达到约48.7 K, 比SC-I相的 $T_c$ 提

高了近15 K, 这表明对电子掺杂的插层FeSe施加物理压力是进一步提高其 $T_c$ 的有效途径. 然而, 由于 $A_yFe_{2-x}Se_2$ 超导体存在内禀的相分离, 即超导相与铁空位有序的 $A_2Fe_4Se_5$ 反铁磁绝缘相总是共存的<sup>[25]</sup>, 而且 $A_2Fe_4Se_5$ 的空位有序和反铁磁序恰好在 $P_c$ 附近消失<sup>[26]</sup>, 严重阻碍了人们对SC-II相的全面认知. 此外, 目前高压电输运测量所采用的金刚石压砧技术, 通常将样品放置在固体传压介质中, 其非静水环境不利于获得材料的本征压力效应, 这造成不同研究组对 $A_yFe_{2-x}Se_2$ 的高压测量结果也出现了较大的差异<sup>[27]</sup>. 另外, Izumi等<sup>[28]</sup>对 $Cs_{0.4}(NH_3)_yFeSe$ 的高压调控实验虽然也在 $P_c \approx 5-10$  GPa观察到了高压诱导的SC-II相, 但由于采用多晶粉末样品和固体传压介质, 也存在类似的问题.

为了解决这些问题, 一方面需要高质量的插层FeSe单晶样品, 另一方面需要能提供10 GPa量级良好静水压环境的高压技术. 中国科学技术大学陈仙辉课题组<sup>[16]</sup>在2014年首次报道了电子掺杂的 $(Li_{1-x}Fe_x)OHFeSe$ 高温超导样品, 随后中科院物理研究所的董晓莉和赵忠贤团队<sup>[29]</sup>利用水热合成和离子交换相结合的方法成功获得了高质量的单晶样品, 常压下 $T_c$ 最高可达42 K, 并且不存在 $A_yFe_{2-x}Se_2$ 中的本征相分离问题. 此外, 中国人民大学的雷和畅课题组<sup>[30]</sup>在2017年成功制备了碱金属和液氨共插层的 $Li_x(NH_3)_yFe_2Se_2$ 单晶样品. 这些高质量的插层FeSe单晶样品为开展深入的高压调控研究提供了保障. 因此, 我们利用在中国科学院物理研究所搭建的能达到最高15 GPa静水压的大腔体六面砧高压装置<sup>[31]</sup>, 对上述两种插层FeSe高温超导单晶开展了仔细的高压调控研究<sup>[32,33]</sup>, 发现这两个体系都会在临界压力 $P_c$ 以上出现SC-II相, 最高 $T_c$ 可以达到约52 K和55 K, 比SC-I相的初始 $T_c$ 提高了10 K, 已经接近FeAs基高温超导体的最佳 $T_c$ , 为进一步提高FeSe基超导体的 $T_c$ 提供了新思路. 此外, 高质量的电阻率数据还揭示了SC-II相的正常态具有非费米液体行为. 本文将对上述插层FeSe高温超导材料的高压研究进展做简要介绍. 关于 $(Li_{1-x}Fe_x)OHFeSe$ 和 $Li_x(NH_3)_yFe_2Se_2$ 单晶样品的制备和常压下物性表征, 分别可以参阅文献<sup>[29, 30]</sup>, 而关于六面砧高压低温物性测试装置的介绍可以参考文献<sup>[31, 34]</sup>.

## 2 (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 单晶的高压调控研究

常压下, (Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)OHFeSe 单晶的  $T_c$  具有较大范围的可调性<sup>[35]</sup>. 首先选择接近最佳  $T_c$  的 (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 单晶开展高压研究<sup>[29]</sup>. 图 1 给出了该样品在不同压力下的电阻率  $\rho(T)$  和交流磁化率  $\chi(T)$  曲线, 其中 0.7—12.5 GPa 范围内的  $\rho(T)$  采用 2.5 mm 砧面的高压腔测试, 而 2—7 GPa 范围内的  $\chi(T)$  采用 4 mm 砧面的高压腔测试. 从图 1(a) 中可以看出, (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 单晶的正常态  $\rho(T)$  随压力增加首先显著降低, 在 6.5 GPa 以上则变化很小, 同时  $\rho(T)$  的温度依赖关系也发生明显改变; 而低温下  $T_c$  随压力增加呈现出非单调性的变化. 为了清晰看出  $T_c$  随压力的演化规律, 在图 1(b) 中重新给出了 100 K 以下的  $\rho(T)$  曲线并进行了平移. 其中, 将偏离正常态电阻率行为的温度定义为超导起始温度  $T_c^{\text{onset}}$ , 将零电阻率温度定义为  $T_c^{\text{zero}}$ , 分别用向下和向上的箭头在图中标记. 从图 1(b) 中可

以看出,  $T_c$  随着压力增加首先降低, 超导转变也逐渐变宽, 5 GPa 时  $T_c^{\text{onset}}$  降至约 13 K, 而  $T_c^{\text{zero}}$  降到 1.4 K 以下 (1.4 K 是实验的最低温度). 然而, 当压力继续增加到 6.5 GPa 时, 超导转变重新出现, 且转变较宽, 其  $T_c^{\text{onset}}$  升至约 31 K,  $T_c^{\text{zero}}$  约为 12 K, 即在 (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 中观察到高压诱导的 SC-II 相. 随着压力继续增加,  $T_c^{\text{onset}}$  与  $T_c^{\text{zero}}$  也逐渐升高, 并且超导转变越来越窄, 在 12.5 GPa 时分别达到了 52.7 和 46.2 K, 这是首次在 FeSe 基的块体材料中突破 50 K 的超导转变温度.

为了进一步验证  $T_c$  的非单调变化和检验 SC-I/II 相的超导含量, 用互感法测试了样品高压下的交流磁化率, 将 (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 单晶与一块尺寸接近的 Pb 同时放进探测线圈, 通过对比样品和 Pb 的抗磁信号来确定超导体积. 定义抗磁信号出现的温度为  $T_c^{\chi}$ , 在图 1(c) 中由向下的箭头标识. 可以看出,  $T_c^{\chi}$  随压力增加先降低后升高, 与图 1(b) 中的电阻率结果完全符合, 而且 SC-II 相的超导体积与 SC-I 相保持一致, 证明 SC-II 相仍为体超导.

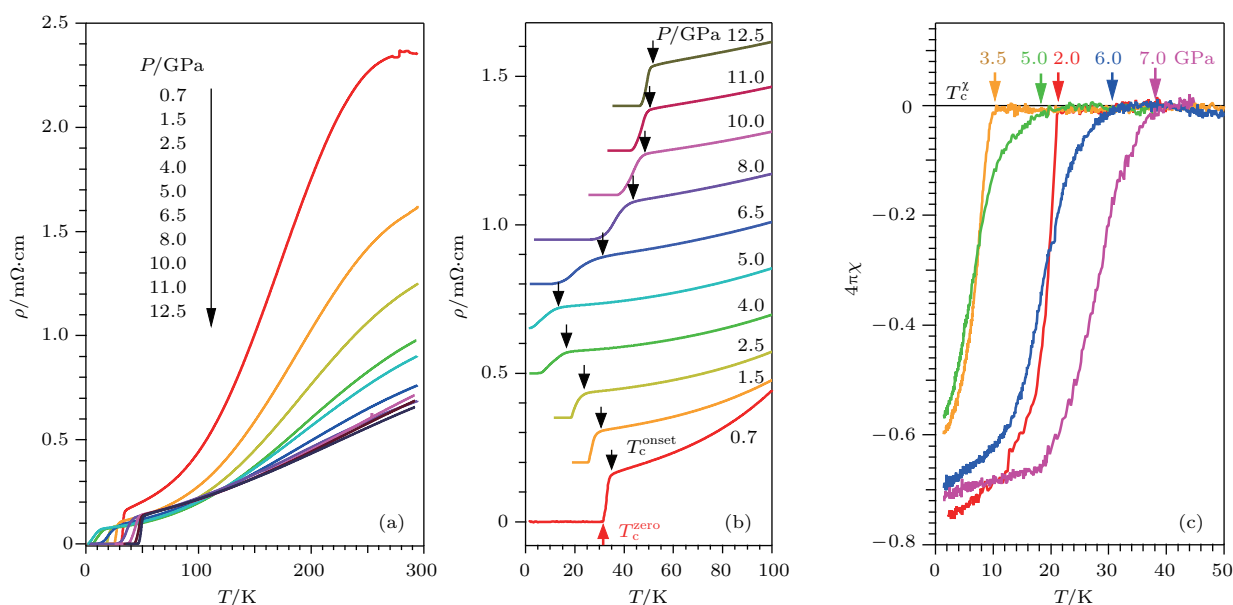


图 1 (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se 的高压电阻率  $\rho(T)$  ((a), (b)) 和交流磁化率  $\chi(T)$  (c) 曲线, 图 (b) 中除了 0.7 GPa 以外其他  $\rho(T)$  曲线均向上平移,  $T_c^{\text{onset}}$  与  $T_c^{\text{zero}}$  由向下和向上指向的箭头标记, 图 (c) 中出现超导抗磁信号的温度  $T_c^{\chi}$  也用向下箭头标记 (摘自文献<sup>[32]</sup>)

Fig. 1. Temperature dependence of resistivity  $\rho(T)$  ((a), (b)) and ac magnetic susceptibility  $\chi(T)$  (c) under various pressures for (Li<sub>0.84</sub>Fe<sub>0.16</sub>)OHFe<sub>0.98</sub>Se single crystal. Except for the data at 0.7 GPa, all other  $\rho(T)$  curves in (b) have been vertically shifted for clarity. The  $T_c^{\text{onset}}$  and  $T_c^{\text{zero}}$  are denoted as down- and up-pointing arrows, respectively. The superconducting diamagnetic signal appears below  $T_c^{\chi}$  in (c) (Adapted from Ref. <sup>[32]</sup>).

基于上述实验结果, 可以建立  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  单晶的温度-压力相图. 如图 2(a) 所示, 随着压力增加, SC-I 相被逐渐压制, 在  $P_c \approx 5$  GPa 出现了 SC-II 相, 其  $T_c$  随压力逐渐升高至饱和, 呈现出双拱形相图. 此外, 还测试了一个常压下  $T_c \approx 28$  K 的样品在高压下的电阻率, 也观察到类似的 SC-II 相. 与之前利用金刚石压砧对  $A_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$  的高压结果对比 [24,27], 在  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  中观察到的 SC-II 相的  $T_c^{\text{onset}}$  首次突破 50 K, 不仅成功实现零电阻, 而且超导转变相对较窄, 另外, SC-II 相存在的压力区间较大. 这些差异主要归因于采用了高质量的单晶样品和能提供良好静水压的六面砧压腔. 这使得可以分析图 1(a) 中测得的高精度  $\rho(T)$  数据, 从而获得更多关于 SC-I 相和 SC-II 相的正常态信息.

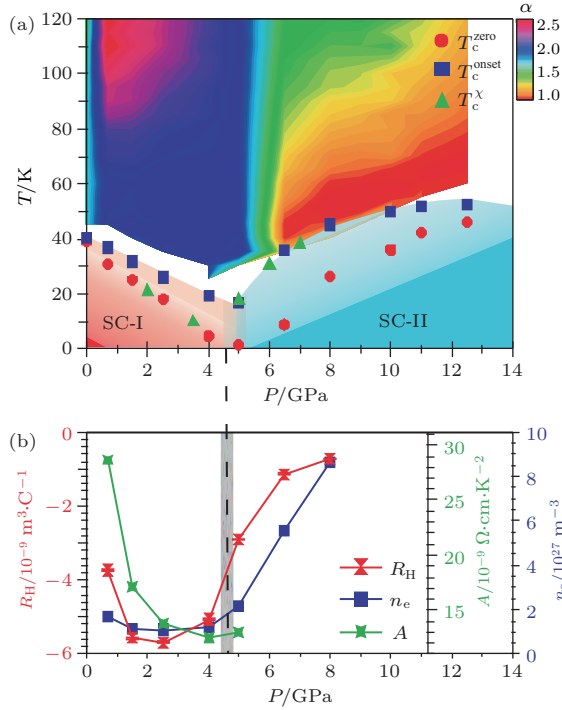


图 2 (a)  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  单晶的温度-压力相图, 其中等值线彩图显示的是正常态电阻率的温度指数  $\alpha$ ; (b) 霍尔系数  $R_H$ , 载流子浓度  $n_e$  和电阻率  $\rho \sim AT^2$  的系数  $A$  随压力的变化关系 (摘自文献 [32])

Fig. 2. (a) Temperature-pressure phase diagram of  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  single crystal. The contour color plot shows the normal-state resistivity exponent  $\alpha$  up to 12.5 GPa. (b) Pressure dependences of the Hall coefficient  $R_H$  and the electron density  $n_e$  up to 8 GPa extracted from the transverse resistivity  $\rho_{xy}$ , and the pressure dependence of the resistivity coefficient  $A$  in the plot of  $\rho \sim AT^2$  below 5 GPa (Adapted from Ref. [32]).

为了定量描述正常态行为, 将图 1(a) 中的  $\rho(T)$  曲线按照双对数  $\log(\rho - \rho_0) - \log T$  形式重新作图, 其中  $\rho_0$  是剩余电阻率, 而曲线的斜率则对应电阻率  $\rho \propto T^\alpha$  的指数  $\alpha$ . 如图 3(a) 所示, 当  $0 < P \leq 4$  GPa 时, 样品的正常态具有费米液体行为 ( $\alpha = 2$ ); 在过渡区间  $P = 5$  和 6.5 GPa,  $1.5 < \alpha < 2$ ; 当  $P > 6.5$  GPa 时, 正常态转变为非费米液体 ( $\alpha \leq 1.5$ ). 还可以对图 3(a) 中的数据求导, 定量确定  $\alpha$ , 即

$$\alpha \equiv d \log(\rho - \rho_0) / d \log T,$$

将  $\alpha(T, P)$  按照等值线彩图形式叠加到图 2(a) 所示的  $T$ - $P$  相图中, 可以非常清晰地看到样品的正常态从 SC-I 相的费米液体转变为 SC-II 相的非费米液体. 值得注意的是, SC-II 相的正常态电阻率具有准线性的温度依赖行为, 与最佳掺杂的铜氧化物超导体 [36] 和 FeAs 基超导体 [37] 非常类似, 意味着可能具有类似的非常规配对机理.

为了进一步获得 SC-II 相非费米液体正常态的信息, 测试了不同压力下正常态的磁阻

$$\text{MR}(H) \equiv [\rho(H) / \rho(0) - 1] \times 100\%$$

和霍尔电阻  $\rho_{xy}(H)$ . 如图 3(b) 和图 3(c) 所示, 在测量的压力范围内, MR 值都很小且单调降低, 5 T 下的磁阻从 0.7 GPa 时的 3% 降低到 8 GPa 时的 0.5%. 所有的  $\rho_{xy}(H)$  都是具有负斜率的直线, 表明 SC-I 相和 SC-II 相的主导载流子都是电子. 与 MR 随压力的单调降低不同,  $\rho_{xy}(H)$  的斜率呈现非单调变化, 通过线性拟合可以确定霍尔系数  $R_H \equiv d\rho_{xy}/dH$ . 如图 2(b) 所示, 随压力增加,  $|R_H|$  首先升高然后在 4 GPa 以上迅速降低. 在单带模型的假定下, 可以根据  $n_e = -1/(R_H \cdot e)$  估计电子浓度, 如图 2(b) 所示, SC-II 相的  $n_e$  显著提升, 而且与  $T_c(P)$  的变化规律一致, 这表明 SC-II 相的出现和  $n_e$  的增加密切相关.

此外, 我们还测试了  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  的高压同步辐射 X 射线衍射, 详细结果可参考文献 [32]. 结果表明,  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  在 14 GPa 以内并没有发生结构相变, 而且晶格常数及体积在 10 GPa 以内连续平滑减小, 从而排除了  $P_c$  附近发生结构相变的可能. 因此, 高压诱导的 SC-II 相不应该归因于结构相变.

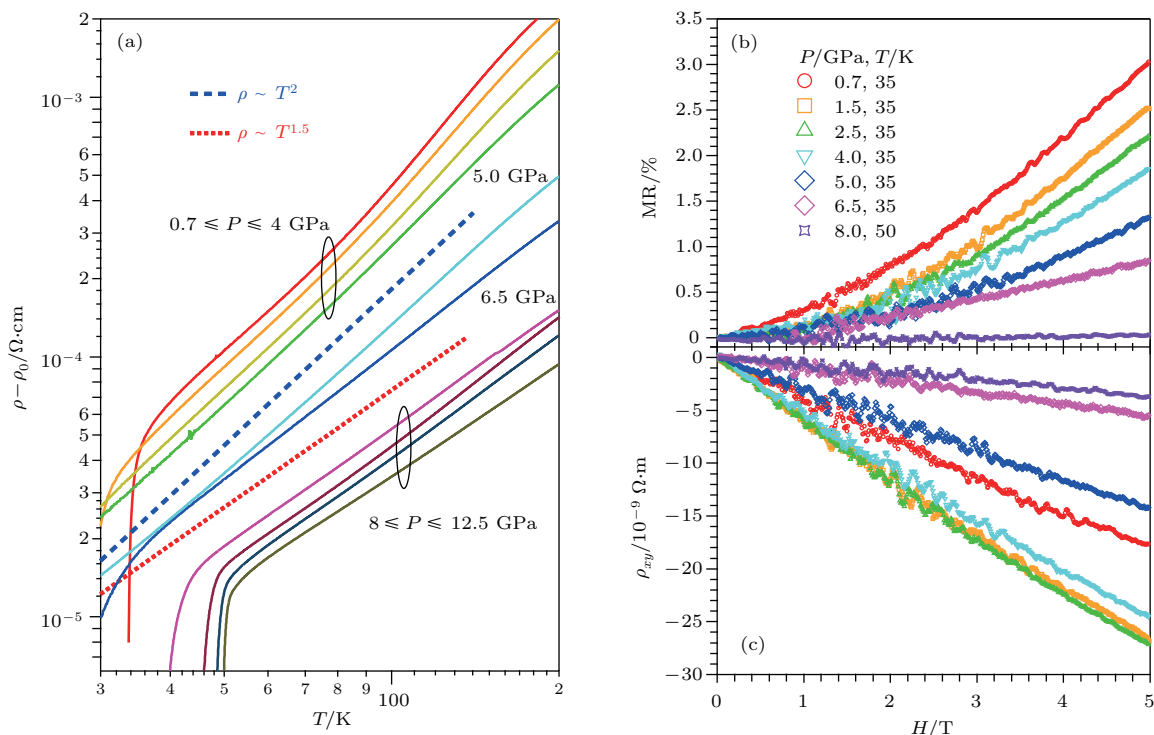


图3 (a) 以  $\log(\rho - \rho_0) - \log T$  双对数坐标形式显示的  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  单晶在高压下的正常态电阻率, 从中可以看出正常态从费米液体 ( $\rho \sim T^2$ ,  $P < 5$  GPa) 到非费米液体 ( $\rho \sim T^{1.5}$ ,  $P > 6.5$  GPa) 的转变; (b) 0.7—8.0 GPa 范围内的正常态磁阻 MR; (c) 霍尔电阻率  $\rho_{xy}$  (摘自文献 [32])

Fig. 3. (a) A double logarithmic plot of  $\log(\rho - \rho_0) - \log T$  for the normal-state resistivity of  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  under high pressure, illustrating the change of the normal state from the Fermi-liquid  $\rho \sim T^2$  for  $P < 5$  GPa to non-Fermi-liquid  $\rho \sim T^{1.5}$  for  $P > 6.5$  GPa; (b) field dependence of the magnetoresistivity MR; (c) the transverse resistivity  $\rho_{xy}$  at the normal state just above  $T_c$  under various pressures (Adapted from Ref. [32]).

### 3 $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 单晶的高压调控研究

由于  $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$  的  $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OH}$  插层具有反铁磁序 [16], 其在高压下的行为尚不清楚. 为了避开插层磁性的影响, 同时进一步探索高压诱导的 SC-II 相是否为插层 FeSe 基高温超导材料的普遍现象, 我们对液氨和锂离子共插层的  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  单晶开展了类似的高压调控研究 [33].

图 4(a) 给出了  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  单晶在 0—12 GPa 范围内全温区的  $\rho(T)$  曲线. 常压下的  $\rho(T)$  在高温区有一个较宽的鼓包, 随着压力增加, 正常态  $\rho(T)$  显著降低, 高温鼓包特征也在 3 GPa 时基本消失, 取而代之的是准线性的温度依赖关系, 与图 1(a) 中  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  的行为非常类似; 当  $P > 8$  GPa 时, 正常态  $\rho(T)$  表现出明显的弯曲, 而且电阻率的绝对值显著增加. 根据后面的分析, 这是由于  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  样品失去

部分液氨和锂离子转化为 FeSe, 而 FeSe 在 8 GPa 以上会发生结构相变, 转变为具有半导体特性的 “MnP” 型三维结构 [38]. 相对而言,  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  的晶体结构要稳定得多, 在高压下并没有出现类似的现象.

图 4(b) 给出了平移过的低温  $\rho(T)$  曲线, 具体展示了超导转变随压力的变化规律, 其中  $T_c^{\text{onset}}$  与  $T_c^{\text{zero}}$  的定义与前文相同. 常压下,  $T_c^{\text{onset}} = 44.3$  K,  $T_c^{\text{zero}} = 42$  K. 当压力增加至 2 GPa 时,  $T_c^{\text{onset}}$  与  $T_c^{\text{zero}}$  分别降至 25 K 和 15 K, 超导转变展宽. 随着压力继续增加,  $T_c$  突然升高,  $T_c^{\text{onset}}$  与  $T_c^{\text{zero}}$  分别升至 37 K 和 26 K, 表明出现了 SC-II 相, 与  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  类似, 不过  $P_c \approx 2$  GPa 要低很多. 值得注意的是,  $T_c^{\text{onset}}$  与  $T_c^{\text{zero}}$  表现出不同的压力依赖关系:  $T_c^{\text{onset}}$  首先快速升高然后趋于饱和, 在 11 GPa 时约达到 55 K, 之后在 12 GPa 稍微降低; 然而  $T_c^{\text{zero}}$  先升高, 在 6 GPa 时达到最高约 40 K, 然后迅速降低, 造成  $T_c^{\text{onset}}$  与  $T_c^{\text{zero}}$  的差别 (即超导转变宽度) 越来越大, 最后几乎不能达到零

电阻. 由于在相同的压力下观察到  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  具有非常窄的超导转变, 上述展宽不应

归因于压力的不均匀性, 而是体现了样品的本征压力效应.

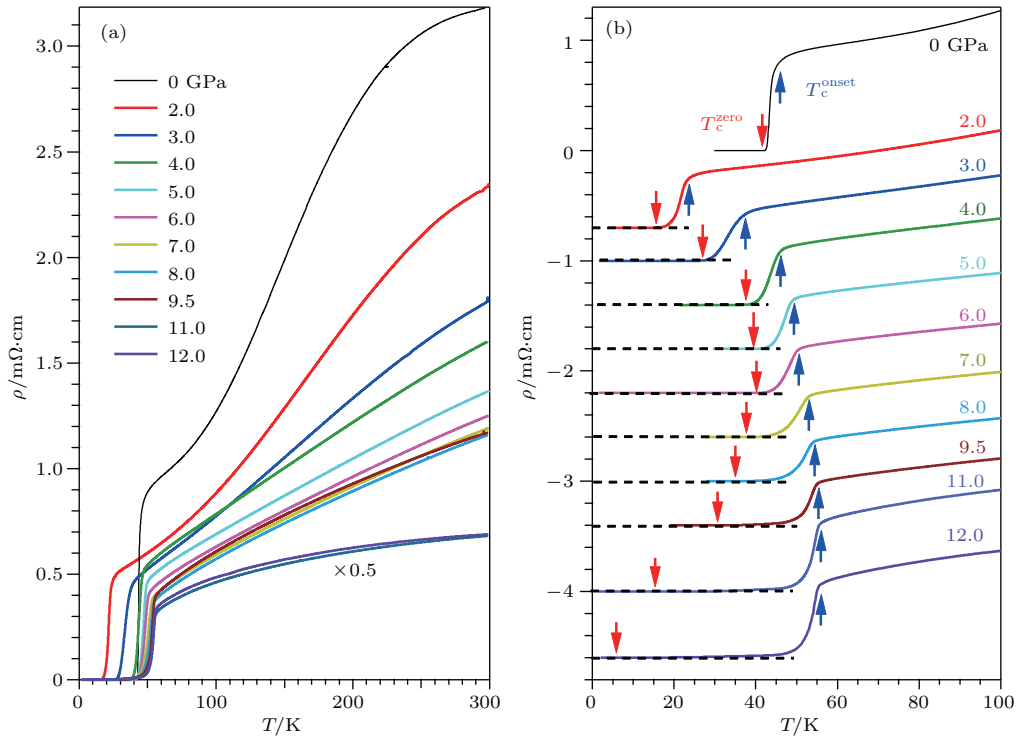


图4 (a)  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  单晶在不同压力下的全温区电阻率  $\rho(T)$  曲线; (b) 100 K 以下不同压力的  $\rho(T)$  曲线, 其中超导转变  $T_c^{\text{onset}}$  与  $T_c^{\text{zero}}$  用向上和向下的箭头标识; 除了 0 GPa 曲线, 其他压力下的曲线向下平移 (摘自文献 [33])

Fig. 4. (a) Temperature dependence of resistivity  $\rho(T)$  for  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  single crystal under various pressures up to 12 GPa; (b)  $\rho(T)$  curves below 100 K illustrating the variation of the superconducting transition temperatures with pressure. Except for data at 0 GPa, all other curves in (b) have been vertically shifted for clarity (Adapted from Ref.[33]).

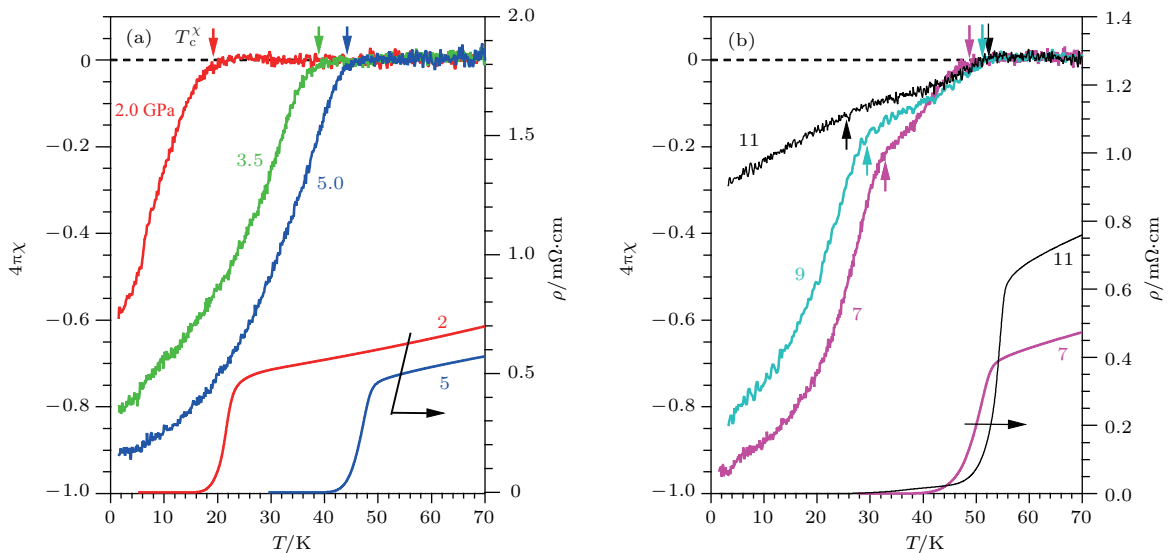


图5  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  单晶在不同压力下的交流磁化率  $\chi(T)$  和电阻率  $\rho(T)$  曲线 (a) 2—5 GPa; (b) 7—11 GPa (摘自文献 [33])

Fig. 5. AC magnetic susceptibility  $\chi(T)$  and resistivity  $\rho(T)$  curves measured under different pressures: (a) 2—5 GPa; (b) 7—11 GPa (Adapted from Ref.[33]).

同样, 我们还测试了不同压力下的交流磁化率  $\chi(T)$  来进一步确认  $T_c$  随压力的演化规律并试图揭示 6 GPa 以上超导转变展宽的原因. 如图 5(a) 所示,  $P < 6$  GPa 的  $\chi(T)$  曲线只显示一个超导转变, 随压力增加而升高, 与电阻率结果一致, 而且超导体积随着压力增加而增加, 5 GPa 时接近 90%, 证明 SC-II 相是体超导. 然而, 当压力升至 7 GPa 时,  $\chi(T)$  曲线分别在约 50 K (高  $T_c$  相) 和 30 K (低  $T_c$  相) 出现两个连续下降, 意味着存在两个超导转变, 而它们分别对应  $\rho(T)$  上的  $T_c^{\text{onset}}$  与  $T_c^{\text{zero}}$ . 从  $\chi(T)$  曲线下降的幅度, 可以看出高  $T_c$  相的体积含量约为 30%, 造成电阻率在  $T_c^{\text{onset}}$  的突然降低, 但是只有当低  $T_c$  相也进入超导态后才能达到零电阻. 随着压力继续增加, 高  $T_c$  相几乎保持不变, 但是低  $T_c$  相的超导转变温度和超导体积都显著减小, 在 11 GPa 时几乎消失, 这也很好地解释了 6 GPa 以上  $\rho(T)$  曲线的超导转变越来越宽以及在 11 和 12 GPa 时难以达到零电阻的现象. 因此, 可以认为  $P \leq 6$  GPa 时的 SC-II 相是体超导, 而  $P > 6$  GPa 时则含有两个超导相.

基于以上测试结果, 可以建立  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  单晶的温度-压力相图. 如图 6 所示, 6 GPa 以上  $\chi(T)$  曲线上定义的低  $T_c$  相的  $T_c^x$  和  $\rho(T)$  曲线上定义的  $T_c^{\text{zero}}$  与 FeSe 单晶的  $T_c^{\text{zero}}$  很好地吻合, 这意味高压可能将部分样品中的液氨和锂离子从  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  样品中挤出从而部分转化为 FeSe. 这一推测可以解释图 5(b) 中 9 GPa 以上低  $T_c$  相消失, 因为在这个压力下 FeSe 转变成了半导体型的“MnP”结构, 也可以解释图 4(a) 中 9 GPa 以上  $\rho(T)$  曲线的弯曲行为. 但是, 6 GPa 以上  $\rho(T)$  曲线定义的  $T_c^{\text{onset}}$  和  $\chi(T)$  曲线上定义的高  $T_c$  相的  $T_c^x$  表现出连续平滑的演化, 应该对应 SC-II 相的本征压力响应. 从图 6 可以看出, 常压下通过液氨和锂离子共插层使得  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  实现了  $T_c^{\text{onset}} = 44.3$  K 的高温 SC-I 相, 但是其很容易被高压抑制, 在 2 GPa 以上出现 SC-II 相, 其最高  $T_c \approx 55$  K, 是块材 FeSe 基材料中目前报道的最高纪录, 而且已经非常接近 FeAs 基高温超导体的最佳  $T_c$ .

为了进一步表征 SC-II 相, 我们也测量了  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  单晶在 2—6 GPa 范围内的正常态霍尔电阻  $\rho_{xy}(H)$ . 结果与图 3(c) 中  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  的结果类似, 即所有的  $\rho_{xy}(H)$  呈线性, 并且具有负的斜率, 表明 SC-II 相由电

子型载流子主导, 而且  $|R_H|$  随压力逐渐减小, 与  $T_c^{\text{onset}}(P)$  的行为一致. 在单带模型近似下, 可以估计 2 GPa 和 6 GPa 的电子载流子浓度  $n_e$  分别约为  $0.39 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$  和  $1.5 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ . 如图 2(b) 所示, 在  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  的 SC-II 相中也观察到  $T_c$  和  $n_e$  的同步升高, 这意味着它们可能具有相同的起源. 为了验证这一推论, 将  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  和  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  的 SC-II 相的  $T_c^{\text{onset}}$  与  $1/R_H \propto n_e$  做图, 确实得到很好的线性关系, 如图 7 所示, 而且两条线几乎平行, 进一步印证了这两种插层 FeSe 在高压下出现的 SC-II 相具有相同的起源.

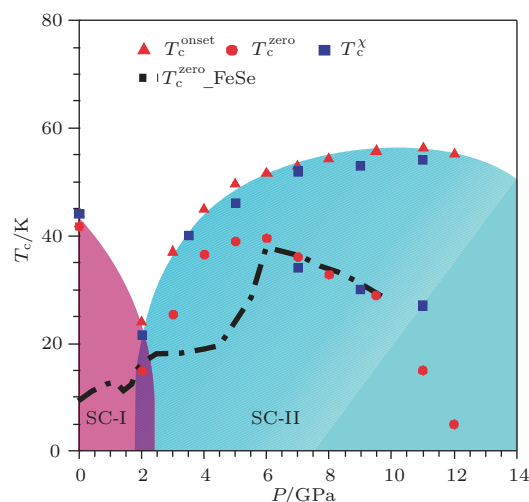


图 6  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  单晶的温度-压力相图 (摘自文献 [33])

Fig. 6.  $T$ - $P$  phase diagram of  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  single crystal (Adapted from Ref. [33]).

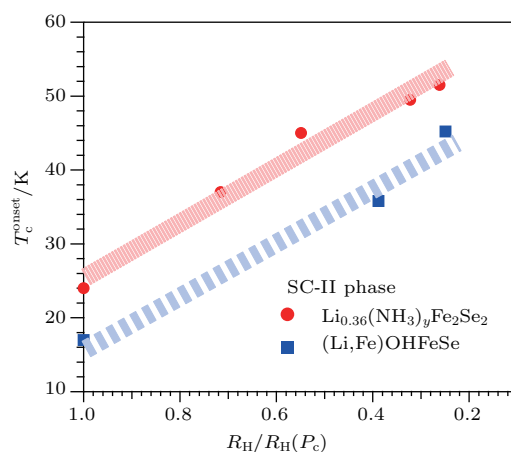


图 7  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  与  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  的 SC-II 相的  $T_c^{\text{onset}}$  与  $R_H/R_H(P_c)$  的依赖关系 (摘自文献 [33])

Fig. 7.  $T_c^{\text{onset}}$  as a function of  $R_H/R_H(P_c)$  in the SC-II phase of  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  and  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  single crystal (Adapted from Ref. [33]).



## 4 讨 论

通过在 FeSe 层间插入  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OH}$  或  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y$  可以实现对 FeSe 超导层的电子掺杂, 从而分别实现  $T_c$  高达 42 和 44 K 的 SC-I 相. 对这两种插层 FeSe 高温超导材料开展了较详细的高压调控研究, 观察到高压会首先抑制 SC-I 相, 然后在  $P_c = 2\text{--}5$  GPa 诱导出 SC-II 相, 呈现出双拱形相图, 而且 SC-II 相的最高  $T_c$  可以达到 52 K 和 55 K. 对电输运性质的分析表明, SC-I 相和 SC-II 相的正常态分别对应费米液体和非费米液体, 并且 SC-II 相的出现还伴随电子载流子浓度的同步升高.

由于对  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  的高压结构研究显示其在  $P_c$  附近没有发生结构相变, 而且晶体结构参数连续平滑变化, 而  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  在  $P_c = 2$  GPa 发生结构相变的可能性也不大, 因此它们在压力下出现的 SC-II 相应该跟晶体结构转变无关, 很可能是由于费米面重构造成的电子结构变化. 在图 2(b) 和图 7 中, 确实观察到 SC-II 相的载流子浓度比 SC-I 相提高很多. 由于对材料施加物理压力并没有引入额外的载流子, 上述现象应该是由费米面附近的有效载流子浓度提高造成的. Phan 等<sup>[39]</sup> 利用 ARPES 研究了面内应力对 FeSe 费米面大小的影响, 他们通过选择  $\text{SrTiO}_3$  和  $\text{CaF}_2$  衬底分别对 FeSe 薄膜施加面内拉伸和压缩应力, 并与无应力的块体 FeSe 进行对比, 发现  $\text{CaF}_2$  衬底上生长的具有压缩应力的 FeSe 的空穴和电子费米面比块体 FeSe 大很多, 而具有拉伸应力的 FeSe 的费米面则减小. 类似地, 在这些插层 FeSe 中, 在  $P_c$  以上对 FeSe 超导层的面内压缩可能会造成突然的费米面重构, 或者 Lifshitz 相变, 导致费米面增大. 虽然高压没有造成晶体结构相变, 但是会有效改变 FeSe 层内的 Se—Fe—Se 键角或者 Se 离子高度, 这些可能是调控费米面大小的关键因素. 因此, 非常有必要开展高精度的高压结构测试和分析, 获得结构参数随压力的具体变化规律, 这将有助于深入认识插层 FeSe 高温超导体中出现的 SC-II 相.

结合本文和之前对插层 FeSe 的高压研究, 压力诱导的 SC-II 相似乎是电子掺杂插层 FeSe 的普遍现象. 由于 SC-II 相的最高  $T_c$  比 SC-I 相的初始  $T_c$  提高了 10 K 以上, 对插层 FeSe 施加高压应

该是进一步提高 FeSe 基超导体  $T_c$  的有效途径. 通过对比实验, 发现 SC-II 相的最高  $T_c$  与 SC-I 相的初始  $T_c$  具有正相关性. 因此, 通过优化插层 FeSe 的载流子浓度, 尽可能提高其初始  $T_c$ , 然后结合高压调控有可能实现更高  $T_c$ . 此外, SC-II 相出现的临界压力  $P_c$  似乎跟 FeSe 层与插入层之间的键合强度有关,  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  中的键合能力最弱, 因而  $P_c \approx 2$  GPa 最低, 然后依次是  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  的  $P_c \approx 5$  GPa,  $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  的  $P_c \approx 10$  GPa.

值得一提的是, 人们在过掺杂的  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.53$ )<sup>[40]</sup> 和  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ )<sup>[41]</sup> 中也观察到两个超导相: 前者的两个超导相分别毗邻两种不同类型的反铁磁有序态; 而后的 SC-II 相则与四重旋转对称性破缺的结构相变有关, 与低能磁涨落无关. 对于插层 FeSe 高压下出现的 SC-II 相, 是否伴随反铁磁涨落或者结构不稳定性, 也是值得探索的课题. 此外, 在其他非常规超导体中也观察到两个超导相的现象<sup>[42]</sup>. 例如, 对重费米子  $\text{CeCu}_2(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_2$  体系施加高压可以诱导出两个超导相, 分别对应长程反铁磁序的量子临界点和化合价态的不稳定性<sup>[43]</sup>. 因此, 在非常规超导体中出现两个超导相往往暗示该体系蕴涵着非常丰富的物理内涵. 最近对  $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  的理论研究认为, 由于费米面拓扑性质的改变, SC-I 相和 SC-II 相可能具有不同的配对称性<sup>[44]</sup>. 总之, 目前还缺乏对插层 FeSe 基高温超导体在高压下出现两个超导相的深入认识, 进一步探究 SC-II 相的物理机理并试图获得更高  $T_c$  具有重要的科学意义.

## 5 结论和展望

尽管电子掺杂可以使 FeSe 的  $T_c$  提高 4—5 倍, 但是目前的研究结果表明, 单纯通过电子掺杂的手段很难在块体 FeSe 基材料中实现  $T_c > 50$  K. 本文通过对两种插层 FeSe 材料  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  和  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  开展高压调控研究, 发现压力会首先抑制 SC-I 相, 然后在  $P_c = 5$  和  $P_c = 2$  GPa 诱导出 SC-II 相, 其最高  $T_c$  分别可以达到 52 K 和 55 K, 比 SC-I 相的初始  $T_c$  提高了 10 K, 这是首次在块体 FeSe 基材料中突破了 50 K 的超导转变温度. 上述结果表明, 对 FeSe 进行电子掺杂和物理高压联合调控是进一步提高

其 $T_c$ 的有效途径。由于SC-II相的最高 $T_c$ 与SC-I相的初始 $T_c$ 具有正相关性,对最优化电子掺杂的插层FeSe开展高压调控,有可能实现最佳 $T_c$ ,能否接近单层膜FeSe约65 K的 $T_c$ 是非常值得探索的课题。

从超导机理角度来说,SC-I相和SC-II相的配对机理也是非常重要的物理问题。对于这两种插层FeSe,在没有发生结构相变的情况下,会在压力下出现两个高温超导相是非常奇特的,特别是高精度的电阻率数据还揭示出SC-I相和SC-II相的正常态具有截然不同的费米液体和非费米液体行为,意味着这两个超导相可能存在显著差异。不同于LaFeAsO<sub>1-x</sub>(H/F)<sub>x</sub>中出现的SC-II相都毗邻其他电子有序相,目前并没有直接实验证据显示插层FeSe在高压下会形成其他电子有序相,SC-II相正常态的非费米液体行为和载流子浓度显著提升的起源值得深入实验和理论研究。

## 参考文献

- [1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [2] Chen X, Dai P, Feng D, Xiang T, Zhang F C 2014 *Natl. Sci. Rev.* **1** 371
- [3] Si Q, Yu R, Abraham E 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16017
- [4] Ren Z, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X, Li Z, Che G, Dong X, Sun L, Zhou F, Zhao Z 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2215
- [5] Mazin I I, Singh D J, Johannes M D, Du M H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 057003
- [6] Bohmer A E, Kreisel A 2018 *J. Phys.: Condens. Matter* **30** 023001
- [7] McQueen T M, Williams A J, Stephens P W, Tao J, Zhu Y, Ksenofontov V, Casper F, Felser C, Cava R J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 057002
- [8] Shimojima T, Suzuki Y, Snonbe T, Nakamura A, Sakano M, Omachi J, Yoshioka K, Kuwata-Gonokami M, Ono K, Kumigashira H, Bohmer A E, Hardy F, Wolf T, Meingast C, Lohneysen H v, Ikeda H, Ishizaka K 2014 *Phys. Rev. B* **90** 121111
- [9] Nakayama K, Miyata Y, Phan G N, Sato T, Tanabe Y, Urata T, Tanigaki K, Takahashi T 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 237001
- [10] Fernandes R M, Chubukov A V, Schmalian J 2014 *Nat. Phys.* **10** 97
- [11] Glasbrenner J K, Mazin I I, Jeschke H O, Hirschfeld P J, Fernandes R M, Valenti R 2015 *Nat. Phys.* **11** 953
- [12] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, Chen T K, Huang T W, Wu P M, Lee Y C, Huang Y L, Chu Y Y, Yan D C, Wu M K 2008 *PNAS* **105** 14262
- [13] Kasahara S, Watashige T, Hanaguri T, Kohsaka Y, Yamashita T, Shimoyama Y, Mizukami Y, Endo R, Ikeda H, Aoyama K, Terashima T, Uji S, Wolf T, Lohneysen H v, Shibauchi T, Matsuda Y 2014 *PNAS* **111** 16309
- [14] 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
- [15] Scheidt E W, Hathwar V R, Schmitz D, Dunbar A, Scherer W, Mayr F, Tsurkan V, Deisenhofer J, Loidl A 2012 *Eur. Phys. J. B* **85** 279
- [16] Lu X F, Wang N Z, Wu H, Wu Y P, Zhao D, Zeng X Z, Lou X G, Wu T, Bao W, Zhang G H, Huang F Q, Huang Q Z, Chen X H 2014 *Nat. Mater.* **14** 325
- [17] Lei B, Cui J H, Xiang Z J, Shang C, Wang N Z, Ye G J, Luo X G, Wu T, Sun Z, Chen X H 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 077002
- [18] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, Zhang Z C, Zhang J S, Li W, Ding H, Ou Y B, Deng P, Chang K, Wen J, Song C L, He K, Jia J F, Ji S H, Wang Y Y, Wang L L, Chen X, Ma X C, Xue Q K 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 037402
- [19] He S, He J, Zhang W, Zhao L, Liu D, Liu X, Mou D, Ouyang B, Wang Q, Li Z, Wang L, Peng Y, Liu Y, Chen C, Yu L, Liu G, Dong X, Zhang J, Chen C, Xu Z, Chen X, Ma X, Xue Q, Zhou X J 2013 *Nat. Mater.* **12** 605
- [20] Ge J F, Liu Z L, Liu C, Gao C L, Qian D, Xue Q K, Liu Y, Jia J F 2015 *Nat. Mater.* **14** 285
- [21] Zhao L, Liang A, Yuan D, Hu Y, Liu D, Huang J, He S, Shen B, Xu Y, Liu X, Yu L, Liu G, Zhou H, Huang Y, Dong X, Zhou F, Liu K, Lu Z, Zhao Z, Chen C, Xu Z, Zhou X J 2016 *Nat. Commun.* **7** 10608
- [22] Lei B, Xiang Z J, Lu X F, Wang N Z, Chang J R, Shang C, Zhang A M, Zhang Q M, Luo X G, Wu T, Sun Z, Chen X H 2016 *Phys. Rev. B* **93** 060501
- [23] Ren M Q, Yan Y J, Niu X H, Tao R, Hu D, Peng R, Xie B P, Zhao J, Zhang T, Feng D L 2017 *Sci. Adv.* **3** e1603238
- [24] Sun L L, 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
- [25] Wang C H, Chen T K, Chang C C, Hsu C H, Lee Y C, Wang M J, Wu P M, Wu M K 2015 *EPL* **111** 27004
- [26] Ye F, Bao W, Chi S, dos Santos A M, Molaison J J, Fang M H, Wang H D, Mao Q H, Wang J C, Liu J J, Sheng J M 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 127401
- [27] Fujita H, Kagayama T, Shimizu K, Yamamoto Y, Mizuki J I, Okazaki H, Takano Y 2015 *J. Phys.: Conf. Ser.* **592** 012070
- [28] Izumi M, Zheng L, Sakai Y, Goto H, Sakata M, Nakamoto Y, Nguyen H L, Kagayama T, Shimizu K, Araki S, Kobayashi T C, Kambe T, Gu D, Guo J, Liu J, Li Y, Sun L, Prassides K, Kubozono Y 2015 *Sci. Rep.* **5** 9477
- [29] Dong X L, Jin K, Yuan D N, Zhou H X, Yuan J, Huang Y L, Hua W, Sun J L, Zheng P, Hu W, Mao Y Y, Ma M W, Zhang G M, Zhou F, Zhao Z X 2015 *Phys. Rev. B* **92** 064515

- [30] Sun S S, Wang S H, Yu R, Lei H C 2017 *Phys. Rev. B* **96** 064512
- [31] Cheng J G 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 037401 (in Chinese) [程金光 2017 物理学报 **66** 037401]
- [32] Sun J P, Shahi P, Zhou H X, Huang Y L, Chen K Y, Wang B S, Ni S L, Li N N, Zhang K, Yang W G, Uwatoko Y, Xing G, Sun J, Singh D J, Jin K, Zhou F, Zhang G M, Dong X L, Zhao Z X, Cheng J G 2018 *Nat. Commun.* **9** 380
- [33] Shahi P, Sun J P, Wang S H, Jiao Y Y, Chen K Y, Sun S S, Lei H C, Uwatoko Y, Wang B S, Cheng J G 2017 *Phys. Rev. B* **97** 020508
- [34] Cheng J G, Wang B S, Sun J P, Uwatoko Y 2018 *Chin. Phys. B* **27** 077403
- [35] Dong X, Zhou H, Yang H, Yuan J, Jin K, Zhou F, Yuan D, Wei L, Li J, Wang X, Zhang G, Zhao Z 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 66
- [36] Jin K, Butch N P, Kirshenbaum K, Paglione J, Greene R L 2011 *Nature* **476** 73
- [37] Kasahara S, Shibauchi T, Hashimoto K, Ikada K, Tonegawa S, Okazaki R, Shishido H, Ikeda H, Takeya H, Kirata K, Terashima T, Matsuda Y 2010 *Phys. Rev. B* **81** 184519
- [38] Sun J P, Matsuura K, Ye G Z, Mizukami Y, Shimozawa M, Matsubayashi K, Yamashita M, Watashige T, Kasahara S, Matsuda Y, Yan J Q, Sales B C, Uwatoko Y, Cheng J G, Shibauchi T 2016 *Nat. Comm.* **7** 12146
- [39] Phan G N, Nakayama K, Sugawara K, Sato T, Urato T, Tanabe Y, Tanigaki K, Nabeshima F, Imai Y, Maeda A, Takahashi T 2017 *Phys. Rev. B* **95** 224507
- [40] Iimura S, Matsuiishi S, Sato H, Hanna T, Muraba Y, Kim S W, Kim J E, Takata M, Hosono H 2012 *Nat. Commun.* **3** 943
- [41] Yang J, Zhou R, Wei L L, Yang H X, Li J Q, Zhao Z X, Zheng G Q 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 107401
- [42] Das T, Panagopoulos C 2016 *New J. Phys.* **18** 103033
- [43] Yuan H Q, Grosche F M, Deppe M, Geibel C, Sparn G, Steglich F 2003 *Science* **302** 2104
- [44] Das T, Balatsky A V 2013 *New J. Phys.* **15** 093045

SPECIAL TOPIC — Tenth anniversary of the discovery of iron-based high temperature superconductors

# Effect of high pressure on intercalated FeSe high- $T_c$ superconductors\*

Sun Jian-Ping<sup>1)2)</sup> Prashant Shahi<sup>1)2)</sup> Zhou Hua-Xue<sup>1)2)</sup> Ni Shun-Li<sup>1)2)</sup>  
 Wang Shao-Hua<sup>3)</sup> Lei He-Chang<sup>3)</sup> Wang Bo-Sen<sup>1)2)</sup> Dong Xiao-Li<sup>1)2)</sup>  
 Zhao Zhong-Xian<sup>1)2)</sup> Cheng Jin-Guang<sup>1)2)†</sup>

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

2) (School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

3) (Beijing Key Laboratory of Opto-electronic Functional Materials and Micro-nano Devices, Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100872, China)

( Received 8 July 2018; revised manuscript received 25 July 2018 )

## Abstract

Among the iron-based superconductors, the structural simplest FeSe and its derived materials have received much attention in recent years due to the great tunability of the superconducting transition temperature ( $T_c$ ). The relatively low  $T_c \approx 8.5$  K of FeSe can be raised to over 40 K via the interlayer intercalations such as  $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  ( $A = \text{K, Rb, Cs, Tl}$ ),  $\text{Li}_x(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ , and  $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ . Although the monolayer FeSe/SrTiO<sub>3</sub> is reported to have a  $T_c$  as high as 65 K, none of the  $T_c$  values of these FeSe-derived bulk materials has exceeded 50 K at ambient pressure so far. In order to explore other routes to further enhance  $T_c$  of FeSe-based materials, we recently performed the detailed high-pressure study of two intercalated FeSe high- $T_c$  superconductors, namely  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  and  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ , by using a cubic anvil cell apparatus. We find that the applied high pressure first suppresses the superconducting phase (denoted as SC-I) and then induces a second high- $T_c$  superconducting phase (denoted as SC-II) above a critical pressure  $P_c$  ( $\sim 5$  GPa for  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  and 2 GPa for  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ). The highest  $T_c$  values in the SC-II phases of these two compounds can reach  $\sim 52$  K and 55 K, respectively, the latter of which is the highest in the FeSe-based bulk materials, and is very close to the highest  $T_c$  of FeAs-based high- $T_c$  superconductors. Our high-precision resistivity data of  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  also uncover a sharp transition of the normal state from Fermi liquid for SC-I to non-Fermi liquid for SC-II phase. In addition, the reemergence of high- $T_c$  SC-II phase under pressure is found to be accompanied with a concurrent enhancement of electron carrier density. Interestingly, we find a nearly parallel scaling behavior between  $T_c$  and the inverse Hall coefficient for the SC-II phases of both  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  and  $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ . In the case without structural transition below 10 GPa, the observed enhancement of carrier density in SC-II should be ascribed to an electronic origin presumably associated with pressure-induced Fermi surface reconstruction. Our work demonstrates that high pressure offers a distinctive means to further raise the maximum  $T_c$  values of intercalated FeSe-based materials.

**Keywords:** intercalated FeSe, high- $T_c$  superconductor, high pressure measurement, SC-II phase

**PACS:** 74.70.Pq, 71.27.+a, 72.15.-v

**DOI:** 10.7498/aps.67.20181319

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574377), the National Key R & D Program of China (Grant Nos. 2018YFA0305700, 2018YFA0305800), and the Key Research Program of Frontier Sciences of the Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. QYZDB-SSW-SLH013, QYZDB-SSW-SLH001).

† Corresponding author. E-mail: [jgcheng@iphy.ac.cn](mailto:jgcheng@iphy.ac.cn)