

铁基超导体系基于电子关联强度的统一相图

徐海超 牛晓海 叶子荣 封东来

Unified phase diagram of Fe-based superconductors based on electron correlation strength

Xu Hai-Chao Niu Xiao-Hai Ye Zi-Rong Feng Dong-Lai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 207405 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181541

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181541>

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

Li 修饰的 C_6 分子对 H_2O 的吸附研究

Adsorption of H_2O by the Li decorated C_6Li molecule

物理学报.2014, 63(14): 147401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147401>

铁基氟化物超导体 $SrFe_{1-x}Co_xAsF(x=0, 0.125)$ 声子特性的第一性原理计算研究

First-principles study on phonon properties of iron-based fluoride superconductors $SrFe_{1-x}Co_xAsF$ ($x=0, 0.125$)

物理学报.2014, 63(9): 097401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.097401>

透明导电氧化物 $CuScO_2$ 的密度泛函理论研究

Density functional theory study on transparent conductive oxide $CuScO_2$

物理学报.2012, 61(22): 227401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.227401>

β 型烧绿石氧化物超导体 AOs_2O_6 ($A=K, Rb$) 的声子软化与超导电性

Phonon softening and superconductivity of β -pyrochlore oxide superconductors AOs_2O_6 ($A=K, Rb$)

物理学报.2012, 61(13): 137402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.137402>

专题: 铁基高温超导体发现十周年

铁基超导体系基于电子关联强度的统一相图*

徐海超 牛晓海 叶子荣 封东来†

(复旦大学物理系, 表面物理国家重点实验室, 先进材料实验室, 上海 200433)

(2018年8月16日收到; 2018年9月5日收到修改稿)

铁基超导和铜基超导具有诸多相似性, 这为建立统一的高温超导机理图像提供了可能性. 然而, 对铁基超导体系中无论是进行电荷掺杂、还是等价掺杂来改变化学压力, 都能产生定性上类似、而细节上纷繁复杂的相图, 这对建立统一的图像造成了困难. 研究化学掺杂效应如何在微观上影响电子结构和超导电性, 区分主导超导电性演化的主要因素和次要因素, 对建立统一图像和揭示高温超导机理至关重要. 本文综述了对铁基超导体系中化学掺杂效应的一系列角分辨光电子能谱研究, 涵盖了基于 FeAs 和 FeSe 面的多种代表性铁基超导体系, 包括异价掺杂、等价掺杂、在元胞不同位置的化学掺杂, 及其对电子体系在费米面结构、杂质散射、电子关联强度等方面的影响. 实验结果表明: 电子关联性 or 能带宽度是多个铁基超导相图背后的普适参数, 不同的晶格和杂质散射效应导致了并不重要的复杂细节, 而费米面拓扑结构与超导电性的关联并不强. 这些结果对弱耦合机理图像提出了挑战, 并促使人们通过局域反铁磁交换作用配对图像在带宽演化层面上统一地理解铁基超导.

关键词: 铁基超导, 超导相图, 光电子能谱, 电子关联效应

PACS: 74.25.Jb, 74.70.-b, 79.60.-i, 71.18.+y

DOI: 10.7498/aps.67.20181541

1 引言

高温超导电性的发现已有三十余年, 然而其微观机理依然是凝聚态物理中最主要的未解之谜之一. 铁基超导的发现^[1]为研究高温超导的机理提供了新的契机——通过将铁基超导与铜基超导进行对比研究, 便于建立统一的物理图像. 铁基超导与铜基超导有很多相似性, 例如两者的高温超导电性都与磁有序相临近, 铜氧化物超导体系的母体化合物是反铁磁绝缘体, 而铁基超导体系的母体具有自旋密度波(SDW)^[2,3], 这说明两种高温超导的配对机理都可能与磁性有关; 如果对母体进行载流子掺杂以压制磁有序相, 就可以产生高温超导, 且两者的超导相在相图中均呈现为一个拱形的区域^[2,4,5]. 人们提出了类似铜氧化物的莫特物理图

像^[6]和局域反铁磁交换作用配对图像来解释铁基超导体系^[7,8].

铁基超导与铜基超导也有更多的不同点. 在铜基超导体中高温超导性质只能通过载流子掺杂获得. 然而不同的是, 在铁基超导体系中, 无论是通过不同化学价的化学掺杂引入电子载流子(例如 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$)^[9]或空穴载流子(例如 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$)^[10], 或是通过等化学价的掺杂引入压缩应力(例如 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$)^[11,12]或拉伸应力(例如 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$)^[13], 都能获得超导电性, 而且相图的结构在定性上基本一致, 这就对基于掺杂载流子的莫特绝缘体的图像提出了疑问. 此外, 不同于铜氧化物中高温超导相总是出现在统一的掺杂区域^[14], 铁基超导体系的超导拱形区域的大小和位置在不同的材料体系中有相当大的变化^[9-13,15-18]. 例如, 在 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

* 国家自然科学基金(批准号: 11704073, 11504342)和国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0300200, 2017YFA0303004)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dlifeng@fudan.edu.cn

中, 超导电性在 12% 的电子掺杂就消失了^[10], 然而 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ 在高达 40% 的掺杂呈现超导电性^[19].

铁基超导体中多种化学掺杂效应都能产生定性上类似、而细节上纷繁复杂的相图, 这种复杂性对建立统一的图像造成了很大困难. 人们往往困扰于众多不重要的复杂细节, 而无法把握驱动超导电性演化的关键因素. 在 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 中, 随着电子型载流子掺杂的增加, 布里渊区中心的空穴型口袋转变成电子型口袋, 发生 Lifshitz 转变, 并发现这个转变与超导电性的消失同步发生^[20]. 空穴型口袋和电子型口袋之间的费米面嵌套也被认为导致了 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 和 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 中的最高超导转变温度 (T_{CS})^[21]. 因此人们提出了弱耦合理论与符号改变的 s 波配对机理^[22-24]. 然而, 只有电子口袋的铁硒类超导体提供了反例^[25-27], 于是费米面拓扑结构在超导中扮演何种角色依然是一个公开争论的话题. 此外, 与铜基高温超导相比, 铁基超导的 T_{c} 对各种杂质更不敏感^[28-30], 这可能是理解超导配对对称性的重要线索^[31,32]. 然而, 铁基超导体中杂质散射的微观机理依然不明了. 人们又发现在 T_{c} 和阴离子-Fe-阴离子键角或阴离子相对于 Fe 层的高度 (阴离子高度) 之间有着经验的相关性^[33,34]. 但是, 晶格、电子结构和 T_{c} 之间的直接联系依然没有建立起来. 要解释这些看上去异常又没有相互联系的谜题, 在多种化学掺杂效应中区分主导超导电性演化的次要因素和主要因素, 并建立统一的超导图像, 需要对大量铁基超导体进行全面而深入的研究和总结.

本文综述了我们课题组对大量铁基超导体化学掺杂相图的角度分辨光电子能谱 (ARPES) 研究工作. 首先介绍对多种代表性铁基超导体中化学掺杂效应的研究, 包括具有空穴型和电子型费米面的第一类铁基超导 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$, $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ ^[35], $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ ^[12] 以及重度电子掺杂后仅有电子型费米面的第二类铁基超导体中的 $A_x\text{Fe}_{2-y}(\text{Se}, \text{S}/\text{Te})_2$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Tl}/\text{K}$) 等一系列体系^[36], 掺杂类型涵盖不同化学价变化、不同元胞位置, 全面揭示化学掺杂对电子体系在载流子浓度、杂质散射、电子关联强度等方面的影响. 然后总结和讨论这一系列因素在超导电性演化中扮演的角色, 发现电子关联强度是主导铁基超导相

图演化的普适参数, 而晶体结构、杂质散射行为等其他因素则引起了不重要的复杂细节, 费米面结构不直接影响超导的演化. 这些结果解释了很多现存的谜团和争论, 对弱耦合机理图像提出了挑战, 支持基于局域反铁磁交换作用配对图像的铁基超导统一相图.

本文侧重于综述铁基超导体体系的电子结构随掺杂效应的演化和建立基于电子关联强度演化的统一相图, 且由于篇幅所限, 主要介绍本课题组的工作, 读者们还可以参阅此前介绍各个有序相电子结构和超导能隙结构^[37]、多带多轨道性质^[38]等其他铁基超导体 ARPES 研究的综述. 本文的相关内容还可参见复旦大学叶子荣和牛晓海的博士论文.

2 第一类铁基超导体的相图和电子结构演化

第一类铁基超导体具有电子型和空穴型的费米面, 包括多种晶体结构类型, 其化学掺杂可以发生在不同的原子位上, 可以在 Fe 面内、As 位或是电荷插层中, 大范围的等化学价掺杂和异化学价掺杂都能形成稳定单纯的晶体结构, 且导致丰富的掺杂行为和相图. 化学掺杂对材料电学性质的影响主要有三种途径: 1) 化学掺杂可以改变材料中的化学势, 从而改变载流子浓度和费米面结构; 2) 掺杂原子可以作为散射中心, 影响电子体系的动力学行为^[39]; 3) 化学掺杂还可以通过改变电子跃迁积分和屏蔽作用的大小, 从而影响到电子体系整体的关联强度^[40,41]. 化学掺杂的三种主要效应及其对超导电性的影响, 都在材料的电子结构中有直接的体现.

本课题组对其中多种代表性体系的掺杂行为进行了深入系统的 ARPES 研究. 为了叙述的方便, 用掺杂量来命名每个样品. 比如, $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 中 $x = 0, 0.03, 0.09, 0.12, 0.17$ 和 0.30 的样品分别命名为 LiFeAs , LC3 , LC9 , LC12 , LC17 和 LC30 .

2.1 费米面化在学掺杂相图中的演化

LiFeAs 的费米面可以代表大部分第一类铁基超导体的费米面构成: 布里渊区中心有三个空穴型口袋, 布里渊区角落有两个电子型口袋 (图 1 (a)). 布里渊区中心较靠内的两个空穴型口袋 α 和 β 互

相耦合在一起, 它们分别由 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道构成; 最靠外的 γ 空穴型口袋由 d_{xy} 构成. 布里渊区角落 d_{xz} , d_{yz} 和 d_{xy} 构成了 δ 和 η 这两个电子型口袋. 对于异价掺杂, 最明显的效应就是载流子浓度的变化, 反映在光电子能谱上, 就是空穴型口袋和电子型口袋的尺寸往相反的方向变化. 正

如图 1(a) 和图 1(c) 所示, 随着 Co 掺杂, 空穴型口袋变小, 电子型口袋变大. 这也暗示了用 Co 替代 Fe, 确实引入了电子型载流子. 对于空穴型掺杂的体系, 如图 2 所示的 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 体系, 费米面的演化趋势则相反, 即空穴型口袋变大, 电子型口袋减小.

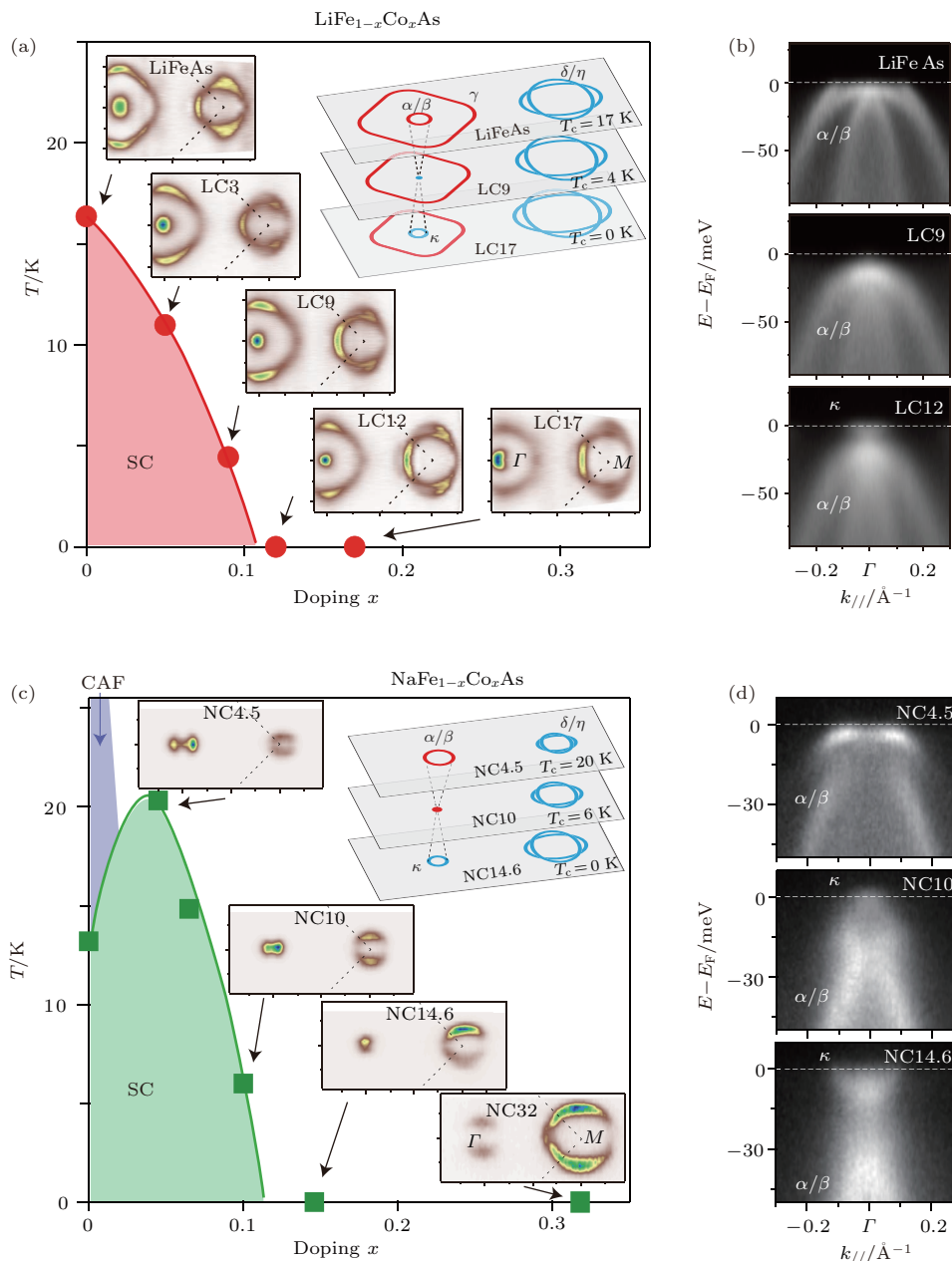


图 1 (a) $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 的相图和对应的几个代表性掺杂的光电子能谱测量的费米面演化, 插图是费米面拓扑结构变化的示意图, 空穴型和电子型口袋分别用红色实线和蓝色实线表示 (经引文 [35] 许可转载); (b) $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 中, 沿 Γ - M 方向的光电子强度随掺杂的变化; (c), (d) 分别与 (a), (b) 类似, 但是针对 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 体系; 超导相和共线的反铁磁相分别缩写为 SC 和 CAF
 Fig. 1. (a) Phase diagram of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ and the corresponding evolution of Fermi surfaces of selected dopings measured by ARPES, the inset illustrates the evolution of Fermi surface topology, where the hole pockets and electron pockets are indicated in red curves and blue curves, respectively (Reprinted with permission from Ref. [35]); (b) photoemission intensity along Γ - M as a function of doping level in $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$; (c) and (d) are the same as (a) and (b), but for $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$. The abbreviations SC and CAF stands for superconducting phase and collinear antiferromagnetic phase, respectively.

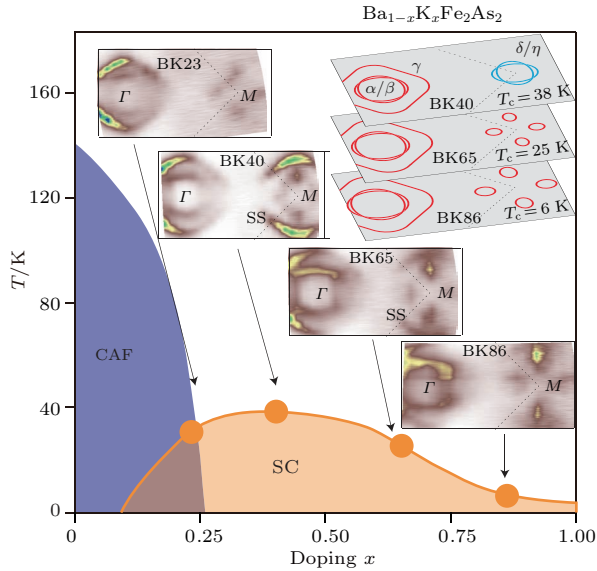


图2 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ 的相图和对应的几个代表性掺杂的光电子能谱测量的费米面演化, 插图是费米面拓扑结构变化的示意图; 空穴型和电子型口袋分别用红色实线和蓝色实线表示; 超导相和共线的反铁磁相分别缩写为SC和CAF

Fig. 2. Phase diagram of $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ and the corresponding evolution of Fermi surfaces of selected dopings measured by ARPES. The inset illustrates the evolution of Fermi surface topology, where the hole pockets and electron pockets are indicated in red curves and blue curves, respectively. The abbreviations SC and CAF stands for superconducting phase and collinear antiferromagnetic phase, respectively.

如上所述, 载流子掺杂可以有效地调节体系的费米面. 改变费米面尺寸大小可以改变费米面的嵌套情况, 从而可以改变自旋涨落的强度(根据基于费米面嵌套驱动的自旋密度波理论). 通过沿着 k_x 方向做 auto correlation 分析(图3(a)和图3(b)), 在 $LiFe_{1-x}Co_xAs$ 体系中, 位于 (π, π) 处的 auto correlation 强度随着 Co 掺杂逐渐增强. 这表明, 随着 Co 掺杂量的增加, 体系的费米面嵌套条件逐渐变好, 并在 LC17 中达到最优. 在 LC17 中, 布里渊区中心的由 d_{xy} (用黄色示意) 构成的 γ 空穴型口袋和布里渊区角落的 d_{xy} 电子型口袋的大小接近, 嵌套条件因此最好(图3(c)). 进一步地, 核磁共振(NMR) 实验表明 LC17 中的自旋-晶格弛豫率相比 $LiFeAs$ 显著增大(图3(d)), 这从 NMR 的角度证明了随着 Co 掺杂, $LiFe_{1-x}Co_xAs$ 体系的低能自旋涨落增强, 并且由于费米面的嵌套条件变好. 同样, $NaFe_{1-x}Co_xAs$ 体系中的嵌套条件也因为 Co 掺杂而发生了改变. 所不同的是, 在 $NaFe_{1-x}Co_xAs$ 中, Co 掺杂降低了体系的嵌套程度(图4).

通过比较图3(c)中的 LC17 和图4(c)中的 NC4.5 可以发现, 虽然这两个样品都具有最好的

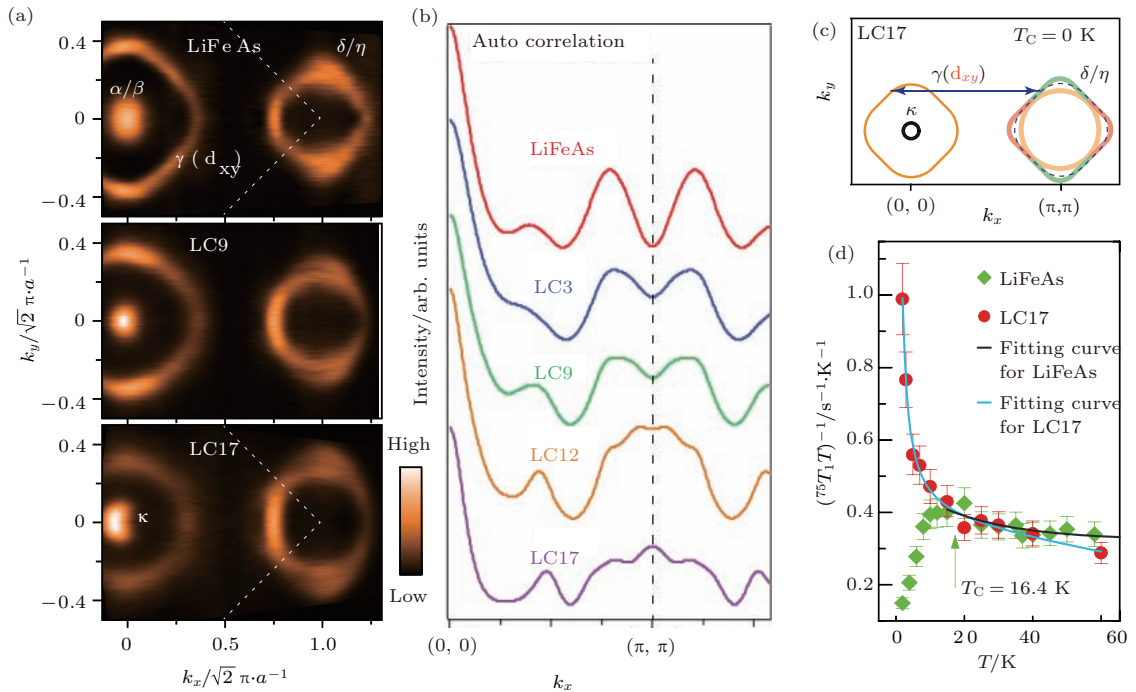


图3 (a) $LiFe_{1-x}Co_xAs$ 体系的光电子能谱测得的费米面, 随 Co 掺杂发生演变; (b) 沿着 (π, π) 方向的 auto correlation 分析, 代表不同嵌套波矢的费米面嵌套程度; (c) LC17 的费米面及嵌套条件示意图; (d) $LiFeAs$ 和 LC17 的自旋-晶格弛豫率随着温度的演化

Fig. 3. (a) Fermi surface of $LiFe_{1-x}Co_xAs$ measured by ARPES, evolving as a function of Co doping; (b) auto correlation analysis on along (π, π) direction, representing the Fermi surface nesting condition at different nesting vectors; (c) illustration of Fermi surface nesting condition in LC17; (d) temperature dependence of spin-lattice relaxation in $LiFeAs$ and LC17.

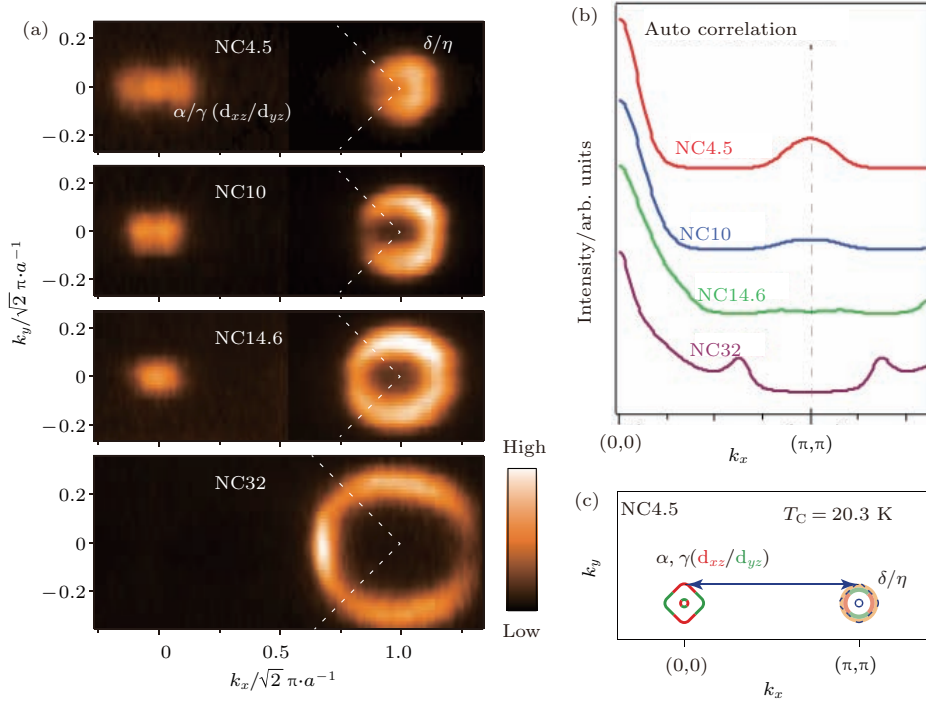


图4 (a) NaFe_{1-x}Co_xAs 体系的光电子能谱测得的费米面, 随 Co 掺杂发生演变; (b) 沿着 (π, π) 方向的 auto correlation 分析, 代表不同嵌套波矢的费米面嵌套程度; (c) NC4.5 的费米面及嵌套条件示意图
 Fig. 4. (a) Fermi surface of NaFe_{1-x}Co_xAs measured by ARPES, evolving as a function of Co doping; (b) auto correlation analysis along (π, π) direction, representing the Fermi surface nesting condition at different nesting vectors; (c) illustration of Fermi surface nesting condition in NC4.5.

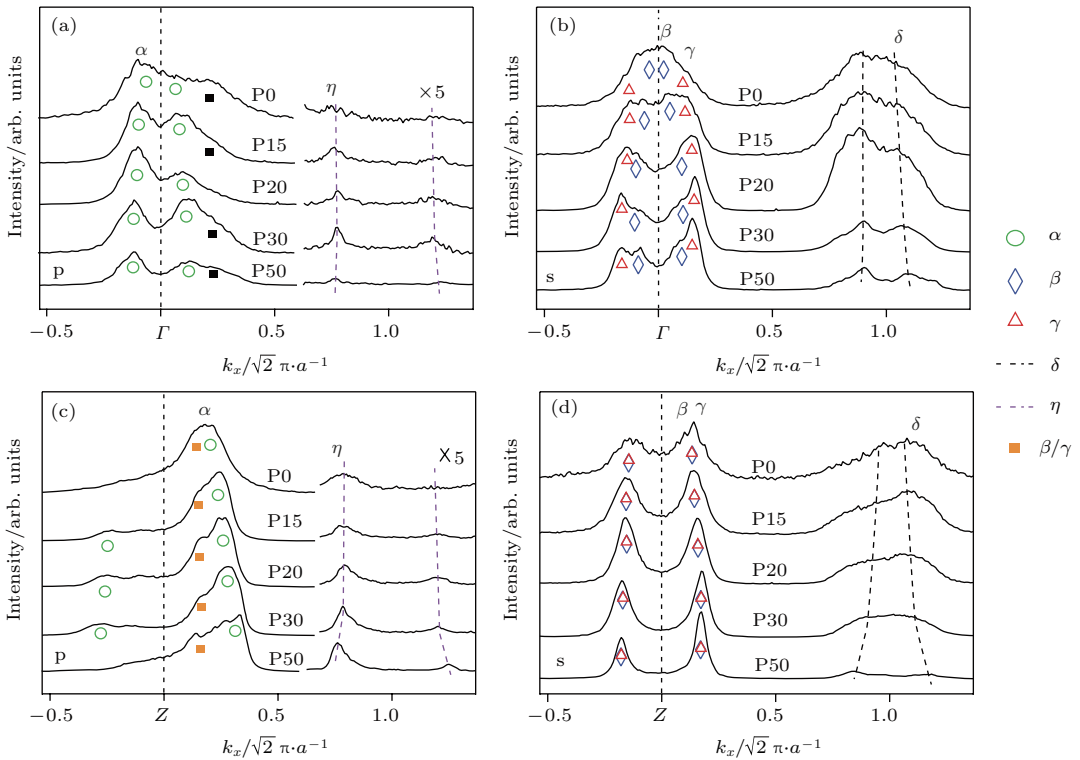


图5 (a), (b) BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ 中, 沿着 Γ -M 方向的费米穿越随着 P 掺杂的演化情况, 分别是 p 偏振光子 (a) 和 s 偏振光子 (b) 测量的数据; (c), (d) 与 (a), (b) 相同, 但沿 Z-R 方向 (经引文 [12] 许可转载)
 Fig. 5. (a), (b) Evolution of Fermi crossings along Γ -M as a function of P doping in BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂; data were taken with p polarized (a) and s polarized photons (b), respectively; (c), (d) are same as Fig. (a), (b) but along Z-R (Reprinted with permission from Ref. [12]).

费米面嵌套条件, 但是LC17不超导, NC4.5却有该体系中的最高超导转变温度 (20.3 K). 这表明费米面嵌套程度并不是超导转变温度的决定性因素.

即使理论上不引入载流子的等价位掺杂, 也可能导致费米面尺寸的变化. 图5中显示了BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂各个掺杂在E_F附近的光电子能谱动量分布曲线(MDCs), 可以清晰地看出费米面随着P掺杂的变化. 对于不同的能带, 费米穿越的移动具有不同的行为. β和γ带的费米穿越先随着P掺杂的增大而增大, 但在过掺杂样品P50中却有缩小. 而α带的费米穿越却一直扩大, 并在Z点的增长要大于在Γ点. 对于两个电子型口袋, 其费米穿越在欠掺杂区域增长缓慢, 但在过掺杂区域却显

著增大. 这些信息都显示费米面随着P掺杂有非常复杂的变化. As和P的电负性和原子半径有区别, 相互掺杂时可能会引入少量载流子. 其空穴型与电子型口袋的大小都随着P掺杂的增加而增大. 这也显示了晶格结构的改变对电子结构的影响.

当掺杂量足够高时, 不仅费米面的尺寸会变化, 费米面的拓扑结构也会改变. 对于电子型掺杂的情况, 布里渊区中心的空穴型能带的带顶向下移动, 最终下沉到E_F以下, 随之出现一个电子型口袋κ, 如在LC12, NC14.6中可以看到(图1(b)和图1(d)). 因此, 在LiFe_{1-x}Co_xAs和NaFe_{1-x}Co_xAs中, 电子型掺杂导致了在布里渊区中心的Lifshitz转变. 相反地, 在Ba_{1-x}K_xFe₂As₂中,

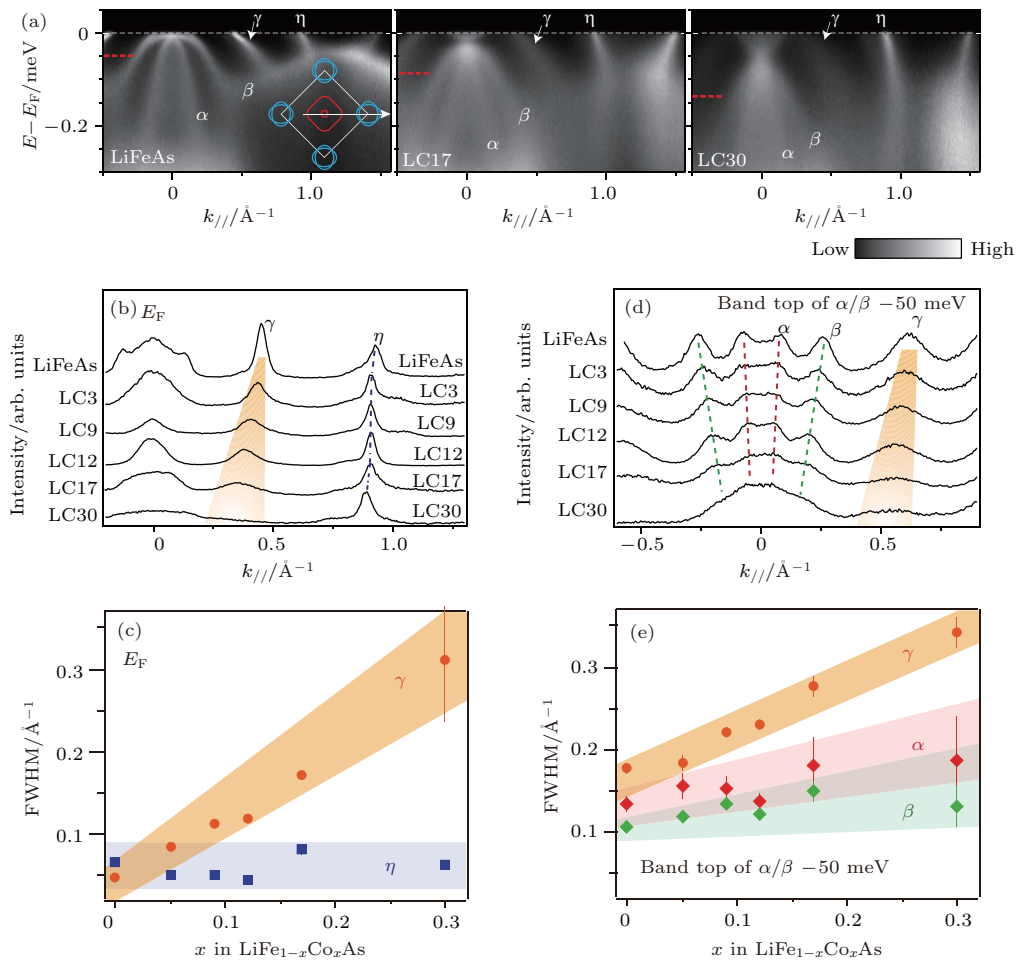


图6 (a) LiFe_{1-x}Co_xAs中沿着Γ-M的光电子能谱随掺杂的变化, 左图中的插图显示了费米面结构和相应的动量cut; (b) E_F处的MDCs随着掺杂的变化; (c) 图(b)中的γ, η能带的半高宽随掺杂的改变; (d) α, β能带的带顶以下50 meV的MDCs随着掺杂的变化, 能量位置在(a)中用红色的虚线标记出来; (e) 图(d)中的α, β, γ的能带的半高宽随掺杂的变化(经引文[35]许可转载)

Fig. 6. (a) Photoemission intensity along Γ-M as a function of doping in LiFe_{1-x}Co_xAs, the inset at the left panel illustrates the Fermi surfaces and the corresponding momentum cut; (b) MDCs at E_F as a function of doping; (c) FWHM of bands γ and η in panel (b) as a function of doping; (d) MDCs at 50 meV below the band top of α and β as a function of doping, the corresponding energies are indicated by red dashed lines in panel (a); (e) FWHM of bands α, β, γ in panel (d) as a function of doping (Reprinted with permission from Ref. [35]).

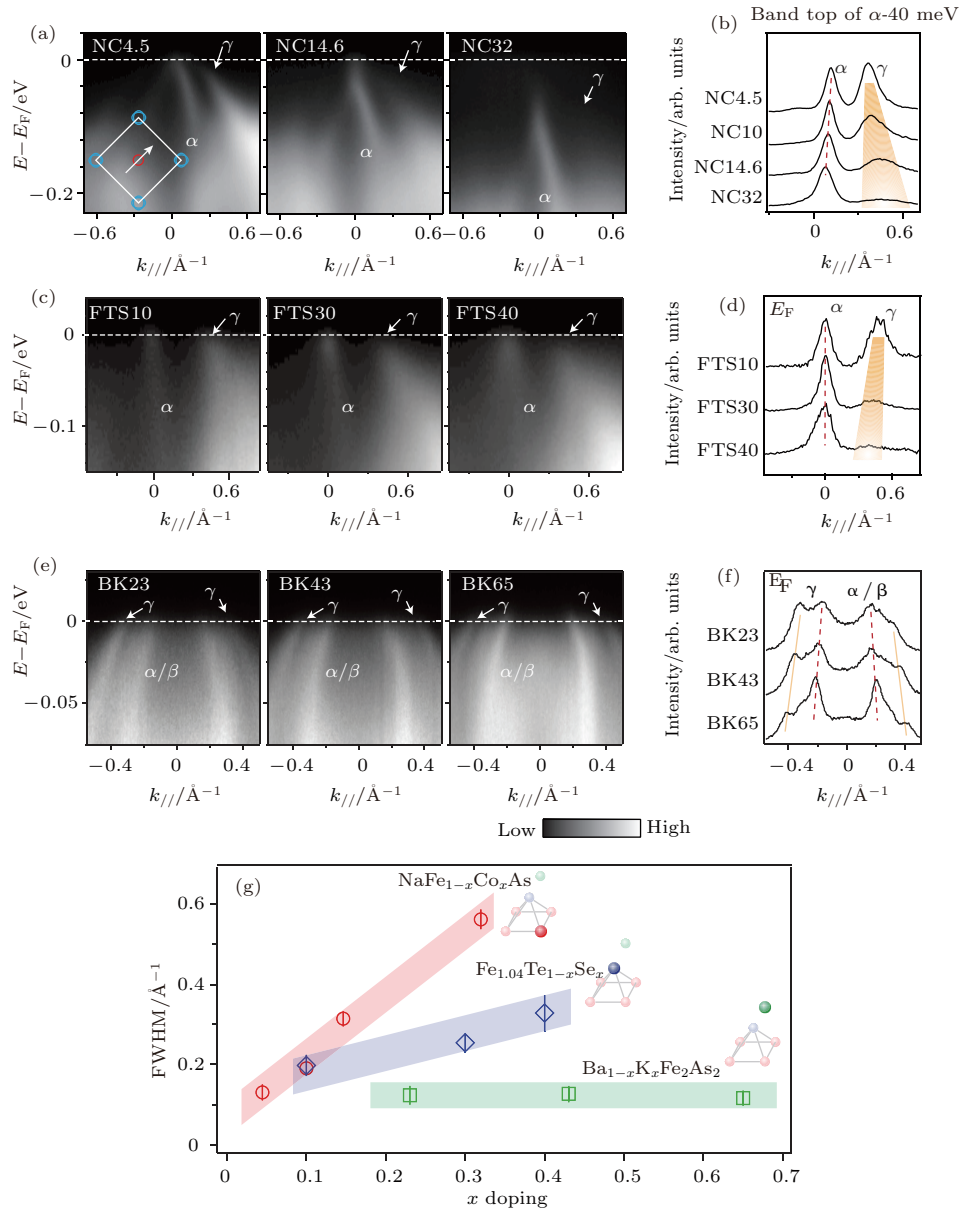


图 7 (a) $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 中布里渊区中心 Γ 点附近光电子谱随掺杂的变化, 左图中的插图显示了费米面结构和相应的动量 cut; (b) α, β 能带的带顶以下 50 meV 的 MDCs 随着掺杂的变化; (c) 和 (d), (e) 和 (f) 与 (a) 和 (b) 所示相同, 但分别是 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 和 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 体系, 且 MDCs 在 E_F 处; (g) $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 和 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 体系中, γ 能带的半高宽随掺杂的变化; 半透明原子结构示意图中的实心原子指示了掺杂原子的位置 (经引文 [35] 许可转载)

Fig. 7. (a) Photoemission spectra around the Brillouin zone center Γ in $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ as a function of doping, the inset at the left panel illustrates the Fermi surfaces and the corresponding momentum cut; (b) MDCs at 50 meV below the band top as a function of doping; (c), (d) same as (a), (b) but for $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$; (e), (f) same as (a), (b) but for $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. The MDCs in (d) and (f) are at E_F ; (g) summary of the FWHM of band γ in $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$, and $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. In the semi-transparent illustrations of crystal structure, the solid atom indicates the doping site (Reprinted with permission from Ref.[35]).

空穴型掺杂则影响了布里渊区角落的费米面的拓扑结构. 如图 2 所示, 在非常过掺杂的样品中, 布里渊区角落的电子型能带 δ 和 η 上移到 E_F 以上, 随后出现四个螺旋桨状的空穴型口袋 [23]. 这里只考虑了在固定 k_z 下, 费米面随掺杂的演变. 需要指出的是, 对于 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 和 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 这两个

体系, 其在 k_z 上的色散并不是常规的直圆筒状, 但是其拓扑结构改变所对应的掺杂量和这里在二维费米面上观察到的现象一致.

费米面拓扑结构的改变, 或者是 Lifshitz 转变, 曾经被认为与铁基超导性的消失、过掺杂区域的配对对称性的改变有关 [20]. 然而, 随着越来越多的

铁基超导体的发现, 人们注意到铁基超导体的费米面随着体系的不同而相差很大, 超导电性可以在具有完全不同费米面拓扑结构的体系中观察到. 这些都表明, 除了改变费米面, 化学掺杂引起的其他效应可能对于超导电性起了更重要的作用.

2.2 化学掺杂对准粒子散射行为的影响

化学掺杂往往会引入杂质效应. 在 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 中, 随着 Co 掺杂的增多, 由 d_{xy} 轨道构成的 γ 能带变得越来越弱、越来越宽, 其他能带的变化则没有 γ 这么剧烈(图 6(a)). 能带的散射程度可以用每条能带 MDCs 的半高宽随掺杂的变化进行定量的衡量. γ 和 η 穿越了 E_F , 因此可以比较 E_F 附近的 MDCs (图 6(b) 和图 6(c)). 可以看到, MDCs 上 η 峰的锐利程度随掺杂量的增加几乎不变, 半高宽也显示其基本恒定在一个值附近. 而 γ 则变化得非常剧烈, 其半高宽随着掺杂量的增加而剧烈增加. 由于 α 和 β 没有穿越 E_F , 因此可以选择比较 α/β 的带顶以下 50 meV 的 MDCs (图 6(d) 和图 6(e)). 由于随着掺杂的增加, α/β 的带顶会向下移动, 因此比较 MDCs 所在的结合能也在相应升高(如图 6(a) 中的红色虚线所示), 根据朗道-费米液体理论, 这会略微造成 α 和 β 能带的半高宽增加. γ 相对于 α , β 和 η , 随着 Co 掺杂量的增大, 半高宽增加显著.

需要指出的是, 这样一个只对由 d_{xy} 构成的 γ 能带的散射现象不是因为体系的关联性随着 Co 掺杂增强. 由于这个体系的能带重整化因子随着 Co 掺杂的增大而减小的(图 7(a)), 所以这里所观察到的 γ 的散射增强现象主要是杂质散射效应.

类似的能带散射增强的现象也在 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 中观察到了(图 7(a)—(d)), 但这个现象在 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 中则很微弱(图 7(e) 和图 7(f)). 如果对比这三个体系中 γ 能带的半高宽随掺杂的变化(图 7(g)), 可以看到一个非常有趣的现象: 掺杂对于 γ 能带的散射的强度强烈依赖于元素替代位置. 可以看到, $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 中, γ 能带的半高宽对于掺杂最为敏感; 其次是 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 中 γ 能带的半高宽随掺杂的变化速度; 但在 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 中, γ 能带的半高宽随掺杂几乎没有变化. 这样的位置依赖现象进一步暗示了 γ 能带的散射可能来源于由掺杂带来的杂质散射效

应: 当掺杂物远离由 Fe 和阴离子组成的超导层时, 散射强度降低.

2.3 能带宽度随掺杂的演化

掺杂除了改变费米面和散射准粒子, 也可以通过改变电子关联性来改变电子结构. 例如在 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 中, P 掺杂除了导致费米面大小的变化, 还改变了整个低能电子结构, 使能带的色散速度产生很大的变化[12]. 如果用线性色散关系来拟合 E_F 附近 50 meV 的能带色散, 可以获得不同能带的费米速度. 从图 8 的总结图中可以看到, 电子型能带的费米速度随 P 掺杂变化不大. 但是空穴型能带的费米速度随 P 掺杂单调增加. 特别是在 k_z 为 Z 点的 α 能带, 其在过掺杂样品 P50 中的费米速度要远大于母体 P0 中的费米速度. 同时, β 能带的带底也随着 P 掺杂而出现能量移动, 从 P0 中的 120 meV 增加到 P50 中的 170 meV. 这也显示了 β 带的带宽增加. 以上现象都表明, P 掺杂使带宽和费米速度都显著增大了, 导致了体系的电子-电子相互作用, 或电子关联的减弱[12].

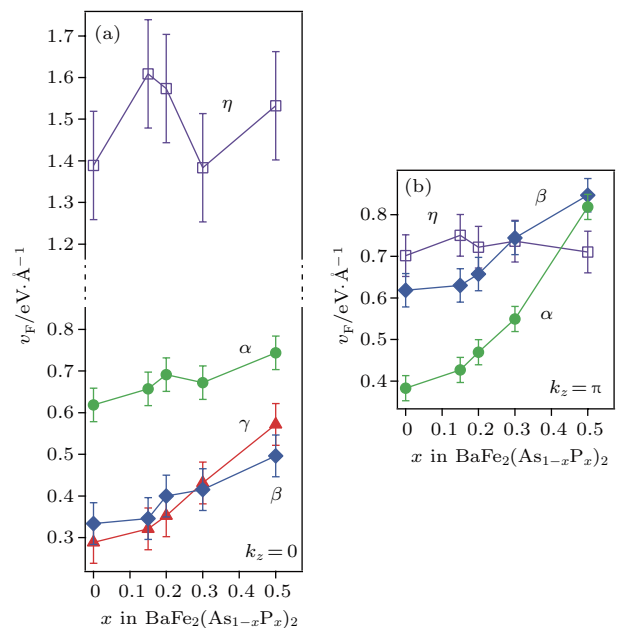


图 8 (a) $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 中, α , β , γ 和 η 能带的在 k_z 平面位置通过 Γ 点时费米速度 v_F 随着 P 掺杂的演化; (b) α , β 和 η 能带在 k_z 平面位置通过 Z 点附近时费米速度 v_F 随着 P 掺杂的演化 (经引文 [12] 许可转载)

Fig. 8. (a) Fermi velocity v_F of bands α , β , γ , and η as a function of doping with k_z value around Γ ; (b) Fermi velocity v_F of bands α , β , and η as a function of doping with k_z value around Z (Reprinted with permission from Ref. [12]).

之前有理论预言, 随着P掺杂的增加, Fe-Pn ($Pn = As/P$) 的键长在逐渐缩短, 这样会导致Fe和Pn之间的电子杂化程度增加, 从而导致更好的金属性和更弱的电子关联^[42].

类似的变化在Co掺杂的体系中也可以看到. 如果将LiFeAs的电子结构沿能量轴向下移动并增大到原来的1.3倍和2.2倍以后, 能与LC17和LC30的光电子能谱很好地符合(图9(a)). 这说明, 对于所有的能带, 带宽都同等增大. 由于在所有能带中, β 的带顶和带底在大多数情况下可以同时看到, 所以可以选择用 β 的带宽来表示体系整体的Fe的3d电子的带宽(图9(b)). 可以看到, 随着Co掺杂量的增加, β 的带宽在增大.

同样的分析可以作用到电子型掺杂体系NaFe_{1-x}Co_xAs, 空穴型掺杂体系Ba_{1-x}K_xFe₂As₂, 等价掺杂体系BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂, FeTe_{1-x}Se_x和Ba(Fe_{1-x}Ru_x)₂As₂中(图10和图11). 在Ba_{1-x}K_xFe₂As₂, BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂, Ba(Fe_{1-x}Ru_x)₂As₂中, β 能带均穿越了 E_F . β 能带带顶的能量位置可以用抛物线拟合 β 的色散来得到. 拟合的曲线能够很好

地代表 β 在 E_F 以下的能带色散, 并且在每个体系中, 拟合曲线的参数(可以衡量 β 的有效质量)随掺杂的变化和 β 带宽的变化, 在反映电子关联性的变化趋势上一致.

在NaFe_{1-x}Co_xAs, BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂, FeTe_{1-x}Se_x和Ba(Fe_{1-x}Ru_x)₂As₂这几个体系中, 随着掺杂量的增加, 体系的带宽都有不同程度的增加(图10). 然而, 在Ba_{1-x}K_xFe₂As₂中(图11), 带宽随钾掺杂量的增加并没有明显的增加, 反而略微下降.

定量总结各个体系中带宽随掺杂的变化后(图12), 可以看到除了在Ba_{1-x}K_xFe₂As₂中, 带宽随掺杂微弱减小, 或者在考虑误差后是几乎不变以外, 其他体系的带宽都随着掺杂量的增加而增大.

对于关联体系, 带宽对于衡量体系的巡游性是一个很重要的参量. 能带的重整化因子, 即密度泛函理论计算出的带宽和实验测量的带宽的比值, 可以用来衡量体系的关联性. 同时, 带宽和体系中的电子相互作用力强度(如库仑排斥力、洪德定则耦合力、交换相互作用力)的比值, 可以决定材料的物理性质.

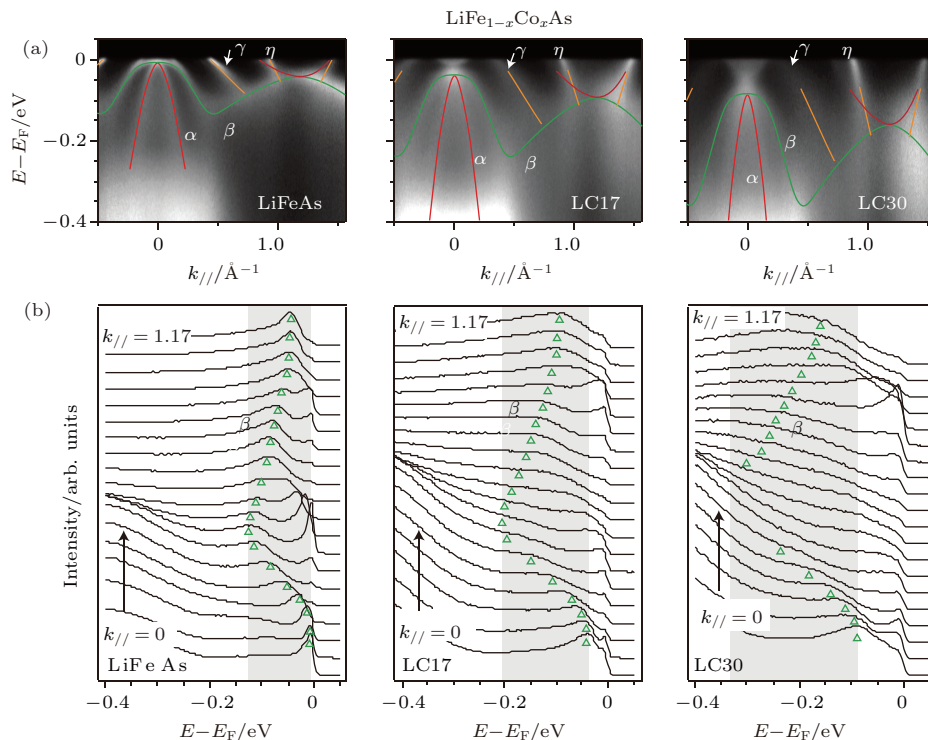


图9 (a) LiFe_{1-x}Co_xAs中, 沿着 Γ -M方向的光电子能谱随掺杂的变化; (b) 分别对应(a)中光电子能谱的EDCs, 绿色三角形显示了 β 能带的色散, 而灰色区域指示了 β 能带的带宽的变化(经引文[35]许可转载)

Fig. 9. (a) Photoemission intensity along Γ -M as a function of doping in LiFe_{1-x}Co_xAs; (b) EDCs corresponding to the photoemission intensity in panel (a); the green triangles track the dispersion of band β , and the gray areas indicate the bandwidth of band β (Reprinted with permission from Ref.[35]).

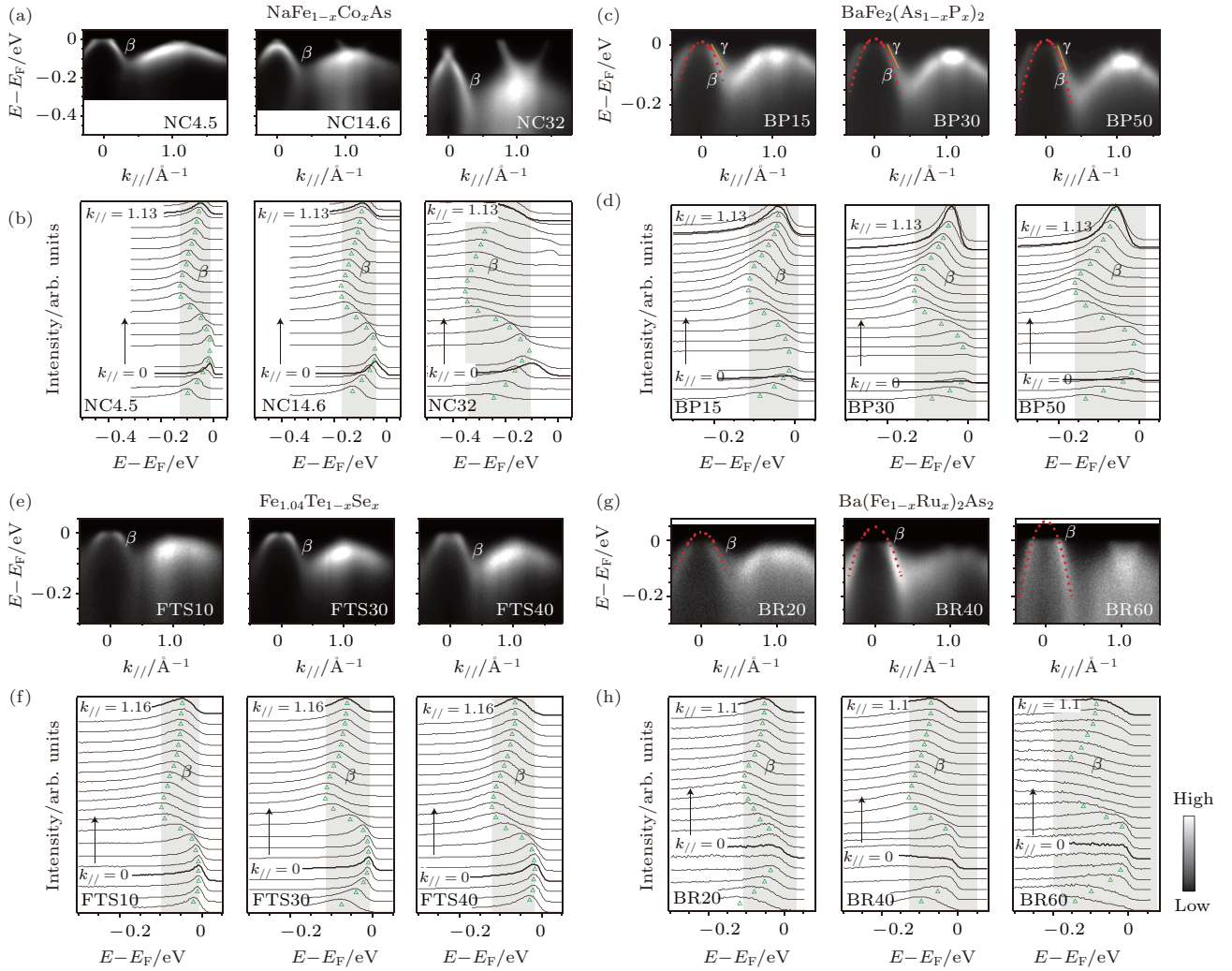


图 10 (a) $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 中, 沿着 Γ - M 方向的光电子能谱随掺杂的变化; (b) 对应 (a) 中的光电子能谱的 EDCs, 绿色三角形显示了 β 能带的色散, 而灰色区域指示了 β 能带的带宽的变化; (c), (d), (e), (f), (g), (h) 与 (a), (b) 相同, 但分别是 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$, $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ 和 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$; 其中, (c) 和 (g) 中的红色虚线是为了确定 β 能带的带顶, 用二次曲线拟合 β 能带的结果 (经引文 [35] 许可转载)

Fig. 10. (a) Photoemission intensity along Γ - M as a function of doping in $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$; (b) EDCs corresponding to the photoemission intensity in panel (a), the green triangles track the dispersion of band β , and the gray areas indicate the bandwidth of band β ; (c), (d), (e), (f), and (g), (h) are same as (a), (b), but for $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$, $\text{Fe}_{1.04}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$ and $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$, the red dashed curves in (c) and (g) are the parabolic fitting of band β for determining its band top (Reprinted with permission from Ref. [35]).

有趣的是, 空穴掺杂的体系 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的载流子浓度增加了, 但电子关联强度基本没变; 等价掺杂的体系 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 和 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$ 的载流子浓度没有变化, 但电子关联性却在显著减弱. 后者暗示了铁基超导体中晶格结构的变化可以改变体系的带宽. 图 13(a) 总结了这些体系中键长随掺杂量的演变. 可以看到, 在 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$, $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 中, 因为 Co, P, Se 的离子半径分别比 Fe, As, Te 的离子半径小, 所以在这些体系中, Fe-As 或者 Fe-Te 键长随着掺杂量的增加而减小. 但由于

K 是掺杂在 FeAs 面外, 所以 K 掺杂基本没有影响 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 中的 Fe-As 键长. 图 13(b) 总结了各个体系的能带带宽随 Fe-As (或 Fe-Te) 键长的变化. 可以看到, 能带的带宽随着键长的减小而增大. 这说明, 铁基超导体中的带宽的变化与晶格结构参量如键长紧密相关. 对于 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$, 情况则略有不同. 在该体系中, 由于 Ru 的离子半径比 Fe 的离子半径大 [43], 用 Ru 替代 Fe, 会使 Fe-As 键长变长, 但体系的带宽与其他体系相同, 也变大. 这是因为 Ru 的 4d 电子的轨道半径比 Fe 的 3d 电子的轨道半径大, 这样会

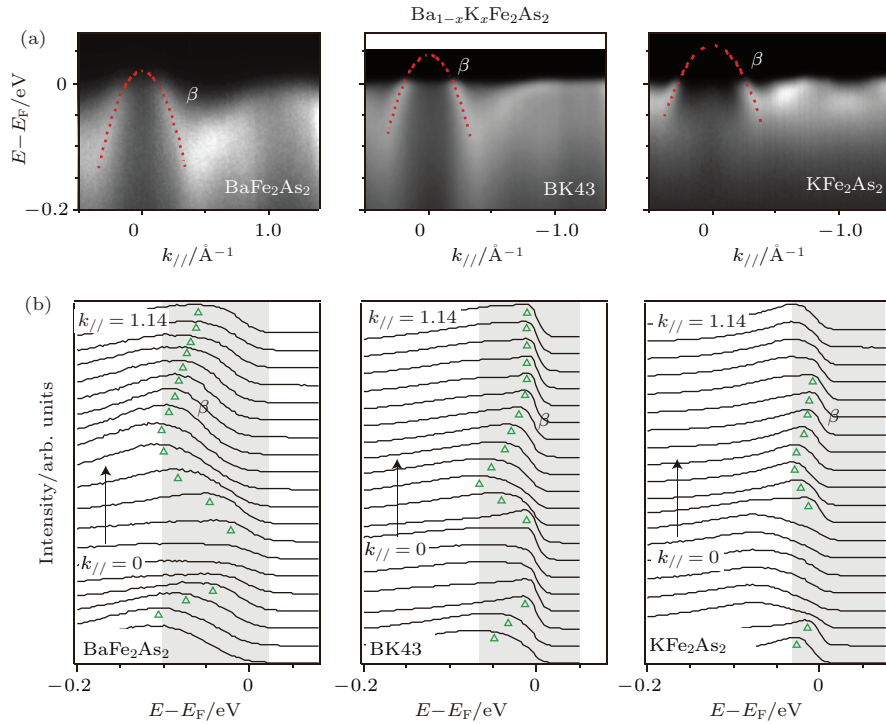


图 11 (a) $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ 中, 沿着 Γ - M 方向的光电子能谱随掺杂的变化, 红色虚线是为了确定 β 能带的带顶, 用二次曲线拟合 β 能带的结果; (b) 对应 (a) 中的光电子能谱的 EDCs, 绿色三角形显示了 β 能带的色散, 而灰色区域指示了 β 能带的带宽的变化 (经引文 [35] 许可转载)

Fig. 11. (a) Photoemission intensity along Γ - M as a function of doping in $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$, the red dashed curves are the parabolic fitting of band β for determining its band top; (b) MDCs corresponding to the photoemission intensity in panel (a), the green triangles track the dispersion of band β , and the gray areas indicate the bandwidth of band β (Reprinted with permission from Ref. [35]).

提高电子的巡游性, 从而导致体系的关联性变弱 (图 13(b)).

另一方面, 从图 13(a) 看, 键长随掺杂减小的速度在 Co 和 P/Se 掺杂的体系中基本相同. 但是, 对于 Co 掺杂的体系, 带宽变化的速度更快 (图 13(c)). 这可能是由于 Co 掺杂引入了电子型载流子, 使得体系的屏蔽效应更好. 有趣的是, 在 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ 体系中, K 掺杂同样引入了载流子, 但是体系的带宽没有增大. 这是因为对于多轨道、多带的铁基超导体来说, 洪德定则耦合作用对于体系的关联强弱起主要作用 [44]. 在这种情况下, 空穴掺杂会使体系更趋向于 $3d^5$ 态. 而 $3d^5$ 态中的洪德定则耦合作用是最强的, 关联更强. 反之, 电子掺杂将使得关联变弱. 所以说, 这里观察到的带宽变化的粒子-空穴的不对称性, 是来自铁基超导体中的洪德定则耦合作用. 对于铜氧化物高温超导, 电子关联来源于带内库仑排斥力的单带半填充体系, 空穴型掺杂和电子型掺杂都会压制体系的电

子关联性.

3 第二类铁基超导体的相图和电子结构演化

第二类铁基超导体是指费米面只有电子型口袋的重度电子掺杂的铁基超导体, 包括 122* 型块材 $A_xFe_{2-y}Se_2$ (A 是碱金属, 即 K, Rb, Cs, Tl/K) [25,44-46], $(Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe$ [47,48], 氨基插层的 $Li_xNH_2y(NH_3)_{1-y}Fe_2Se_2$ [49], 以及最近发现的单层 FeSe 薄膜 [26,50-52]. 与第一类铁基超导体不同的是, 第二类铁基超导体的样品掺杂量不连续或者很难控制. 尤其是 122 类铁硒类材料 ($A_xFe_{2-y}Se_2$) 中存在相分离, 即 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 的铁空位有序的绝缘相 (一般称为 “245” 相) 与超导相在介观共存 [53-57]. 在 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 中, 通过角分辨光电子能谱可以看出 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 的铁空位有序的绝缘相和超导相两种区域共存 [55].

近年来, 通过在 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的 Se 位上掺杂 S 或者 Te, 可以得到很丰富的物理性质演化的相图 [58,59]. 本节介绍对第二类铁基超导体的 122* 体系的等价化学掺杂行为的 ARPES

研究, 包括 $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$, $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 和 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 体系, 并对比研究 $\text{Tl}_{0.4}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$ ($T_c = 29\text{ K}$) 和 $\text{Tl}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ (非超导), 建立统一的关联强度-超导电性相图.

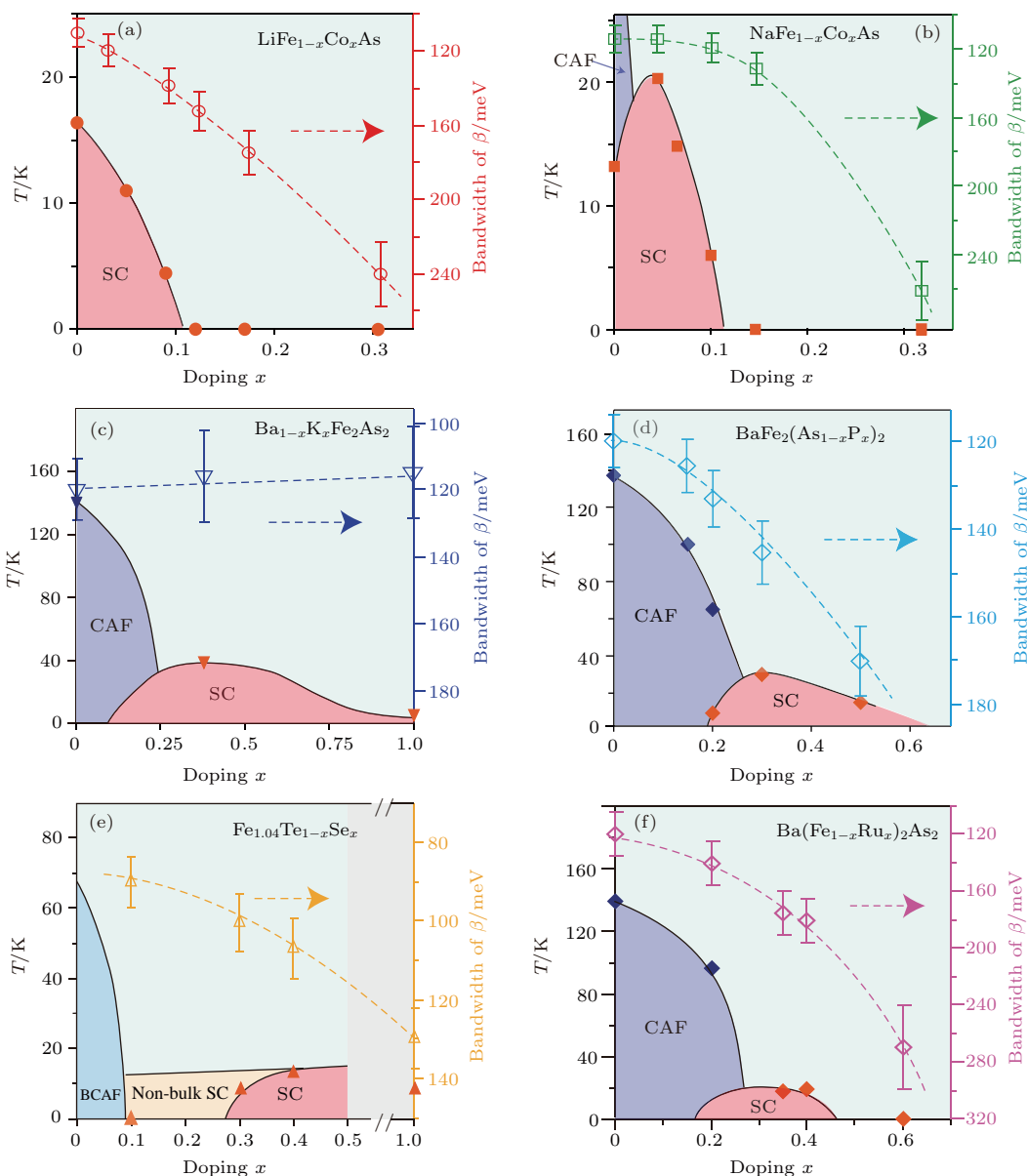


图 12 (a) $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 的相变温度和 β 能带的带宽随掺杂变化的总结相图; (b)–(f) 与 (a) 相同, 但分别是 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$, $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 和 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$; 其中, BAF 是双共线反铁磁相的缩写 (经引文 [35] 许可转载)
 Fig. 12. (a) Summarized phase diagram of the transition temperature and bandwidth of β as a function of doping in $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$; (b)–(f) same as (a) but for $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$, $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$, and $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_2\text{As}_2$, respectively; BAF stands for bi-collinear antiferromagnetism (Reprinted with permission from Ref. [35]).

3.1 化学掺杂相图

$\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$ 和 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 这一系列样品的电阻和磁化率测量结果可以总结为一张具有超导拱形区域的相图 (图 14 (a)). 另外, 随着 S 的掺杂, 材料的面内晶格缩小, 随着 Te 的掺杂

面内晶格变大 (图 14 (b)). 尽管 S 或 Te 的掺杂带来了完全相反的化学压力, 但两种情况下材料的超导转变温度都被压制了. 这两种掺杂不同的是, S 过量掺杂后的样品在低温是金属性的, 而 Te 过量掺杂后的样品是绝缘性的.

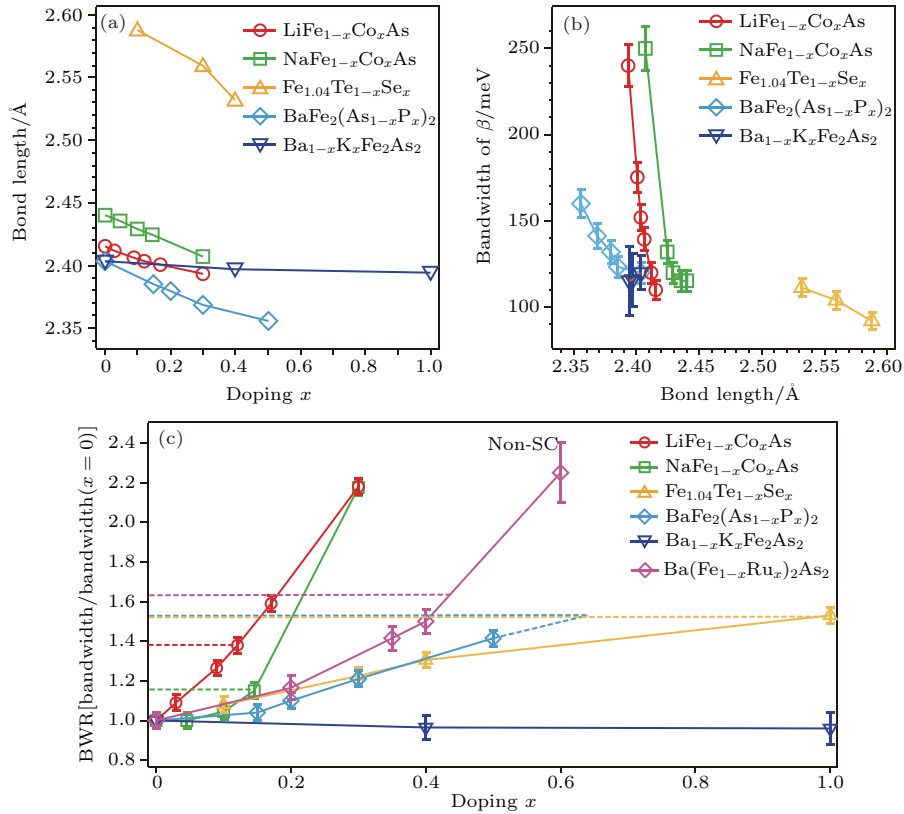


图 13 (a) 各个体系中, Fe—As 或 Fe—Te 的键长随掺杂的变化, 键长的数据取自参考文献 [3]; (b) β 的带宽随键长的变化的总结图; (c) 各个体系中, 除以母体的带宽后的归一带宽随掺杂的变化, 淡蓝色背景显示了过掺杂后带宽较大的非超导区域 (经引文 [35] 许可转载)

Fig. 13. (a) Bond length of Fe—As and Fe—Te as a function of doping in various systems from Ref.[3]; (b) bandwidth of β as a function of bond length summarized over various materials; (c) normalized bandwidth with respect to those of pristine compounds as a function of chemical doping, the light blue background indicating overdoped non-superconducting (Non-SC) regime with large bandwidth (Reprinted with permission from Ref. [35]).

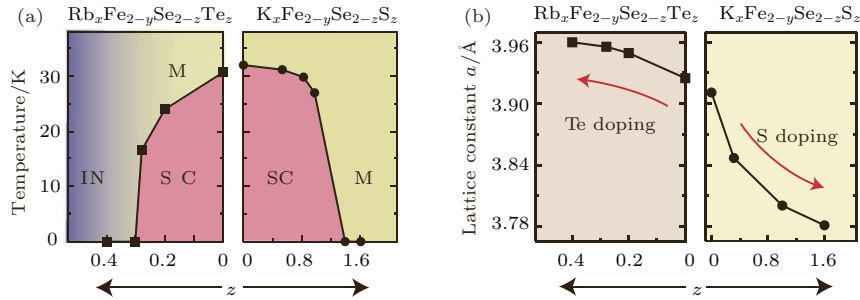


图 14 (a) $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$ 和 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 的掺杂相图, 其中 SC, M 和 IN 分别指超导态 (superconducting state)、金属态 (metallic state) 和绝缘态 (insulating state); (b) $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$ 和 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 随着掺杂时晶格常数 a 的变化 (经引文 [36] 许可转载)

Fig. 14. (a) Phase diagrams of $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$ and $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ as a function of doping, SC, M, and N stands for superconducting state, metallic state, and insulating state, respectively; (b) evolution of lattice constant a as a function of doping in $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$ and $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ (Reprinted with permission from Ref. [36]).

3.2 费米面与载流子浓度的变化

ARPES 测量得到的 $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$ 和 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 的费米面 (图 15) 与 $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 类似, 这类材料在布里渊区中心 (Γ 点) 和角落 (M 点)

都只有电子型费米口袋 [25]. 在 M 点有两个电子型能带 δ 和 δ' , 这两个能带有几乎相同的费米穿越大小 [60–61]. 然而, 实验中只能清晰地分辨出较浅的 δ 带, 这与 $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 类似 [25].

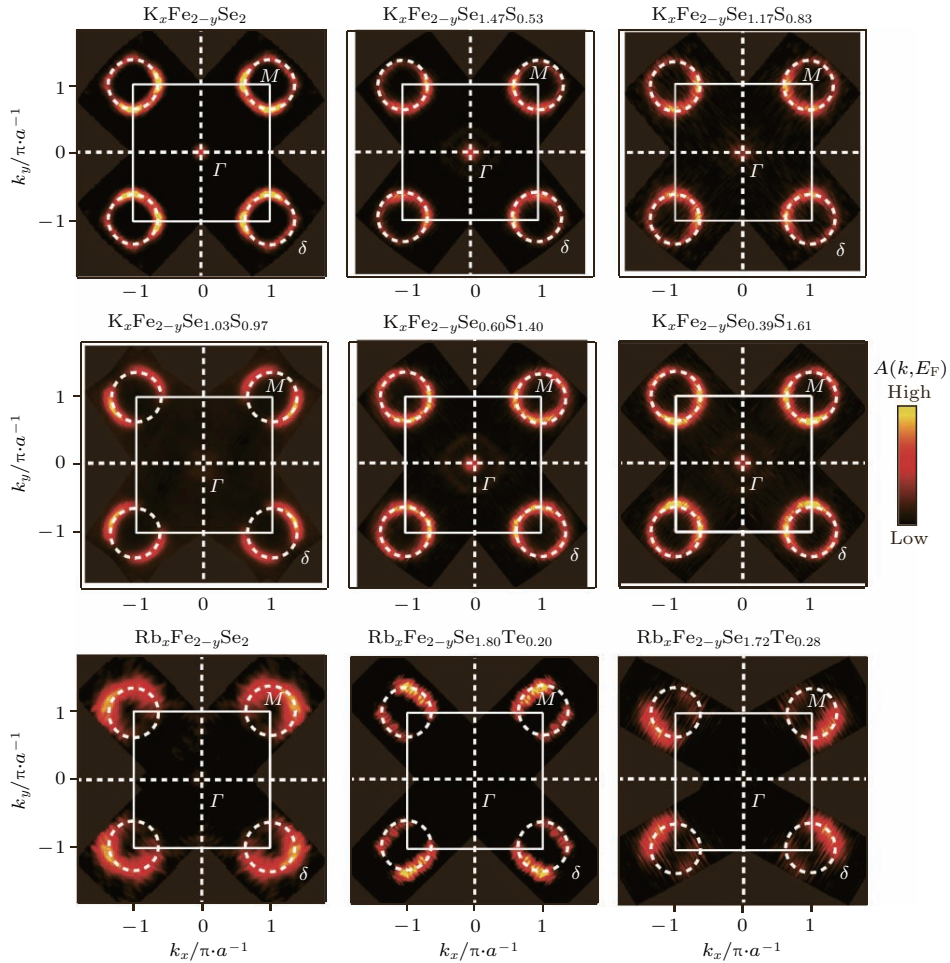


图15 ARPES测得的 $Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z$ 和 $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ 的一系列掺杂样品的二维费米面, 白色实线代表布里渊区, 白色虚线代表 δ 能带形成的费米面 (经引文 [36] 许可转载)

Fig. 15. Two-dimensional Fermi surfaces from $Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z$ and $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ samples of various dopings from ARPES measurements. The white solid lines sketches the Brillouin zone, while the white dashed circle indicate the Fermi surface of band δ (Reprinted with permission from Ref. [36]).

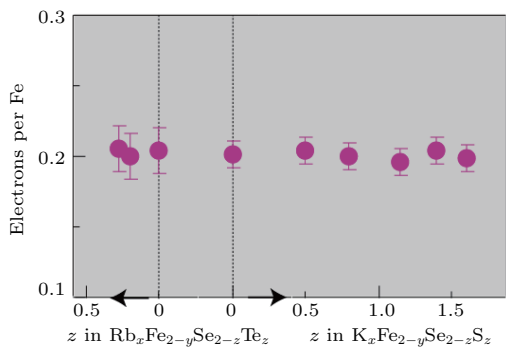


图16 电子载流子浓度随着掺杂的变化, 纵坐标是每个铁原子上的电子数目, 横坐标的中部是不掺杂的 $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ 和 $K_xFe_{2-y}Se_2$, 向左是Te掺杂进 $Rb_xFe_{2-y}Se_2$, 向右是S掺杂进 $K_xFe_{2-y}Se_2$

Fig. 16. Electron carrier density as a function of doping. Zero at the horizontal axis indicates undoped $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ and $K_xFe_{2-y}Se_2$, while the left direction is increasing Te doping in $Rb_xFe_{2-y}Se_2$, and the right direction is increasing S doping in $K_xFe_{2-y}Se_2$.

在这一系列材料中, κ 带贡献了很小的谱重且穿越很小, δ 带的 k_z 色散小到可以忽略. 因此可以用 Γ - M 平面 δ 带形成的费米口袋的大小来计算电子掺杂量, 即可以从二维的费米面中推算出样品中的电子掺杂量. 根据 Luttinger 理论 [62] 和超导相中没有铁空位 [63,64], 在 $Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z$ ($z < 0.3$) 和 $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ 中每个 Fe 有 0.2 ± 0.02 个电子, 与 S/Te 的掺杂无关 (图 16). 表明在实验误差范围内, S/Te 的掺杂不会引入多余的载流子.

3.3 微弱的杂质散射效应

除了载流子掺杂, 化学掺杂对于一个电子体系的重要效应之一是引入了杂质. 掺杂的原子可以被认为散射中心, 能够改变电子的运动行为 [39], 从而改变超导电性. ARPES 能谱的 MDCs 的半高宽

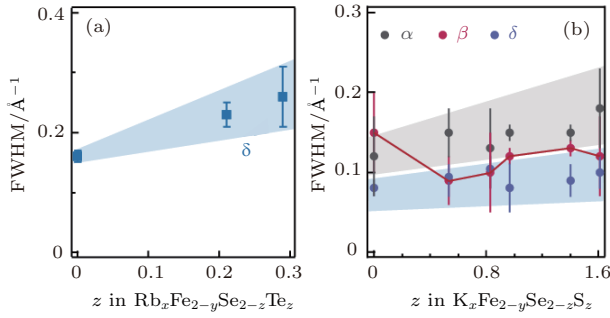


图 17 (a) $Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z$ 和中 δ 能带在 E_F 的半高宽随着 Te 掺杂的演化; (b) $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ 的 α , β 和 δ 能带在带顶以下 80 meV 的半高宽随着 S 掺杂的变化

Fig. 17. (a) FWHM of band δ at E_F in $Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z$ as a function of Te doping; (b) the same as panel (a) but for bands α , β and δ in $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ at 80 meV below the band top.

可以定性描述动量空间准粒子的散射强度. 在 $Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z$ 中, M 点 δ 带 E_F 处的 MDCs 宽度随着 Te 掺杂没明显变宽. $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ 的 M 点 δ 带 E_F 处的 MDCs 以及 β 带顶以下 80 meV

的能量位置的 MDCs 显示, 能带 α , β 和 δ 随着 S 掺杂没有明显的展宽(图 17). $Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z$ 和 $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ 半高宽变化的定量分析显示其随着掺杂没有剧烈的变化. 因此 S/Te 的掺杂几乎没有增加准粒子的散射强度, 可以排除杂质效应压制超导的可能性.

3.4 能带带宽与电子关联强度的变化

在 $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ 中, β 带的宽度随着 S 掺杂的增加单调变宽(图 18). 与此同时, 材料面内晶格常数在逐步减小. δ 带的带底随着 S 掺杂的增加逐渐下沉. 考虑到 δ 带的费米穿越几乎不变, 其带宽也在逐渐增加.

$Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z$ 也有类似的行为, β 带随着 Te 掺杂的减少单调地变宽(图 19), 与此同时对应着材料面内晶格常数在单调地减小. 同时, δ 带的带底随着 Te 掺杂的减少在下沉.

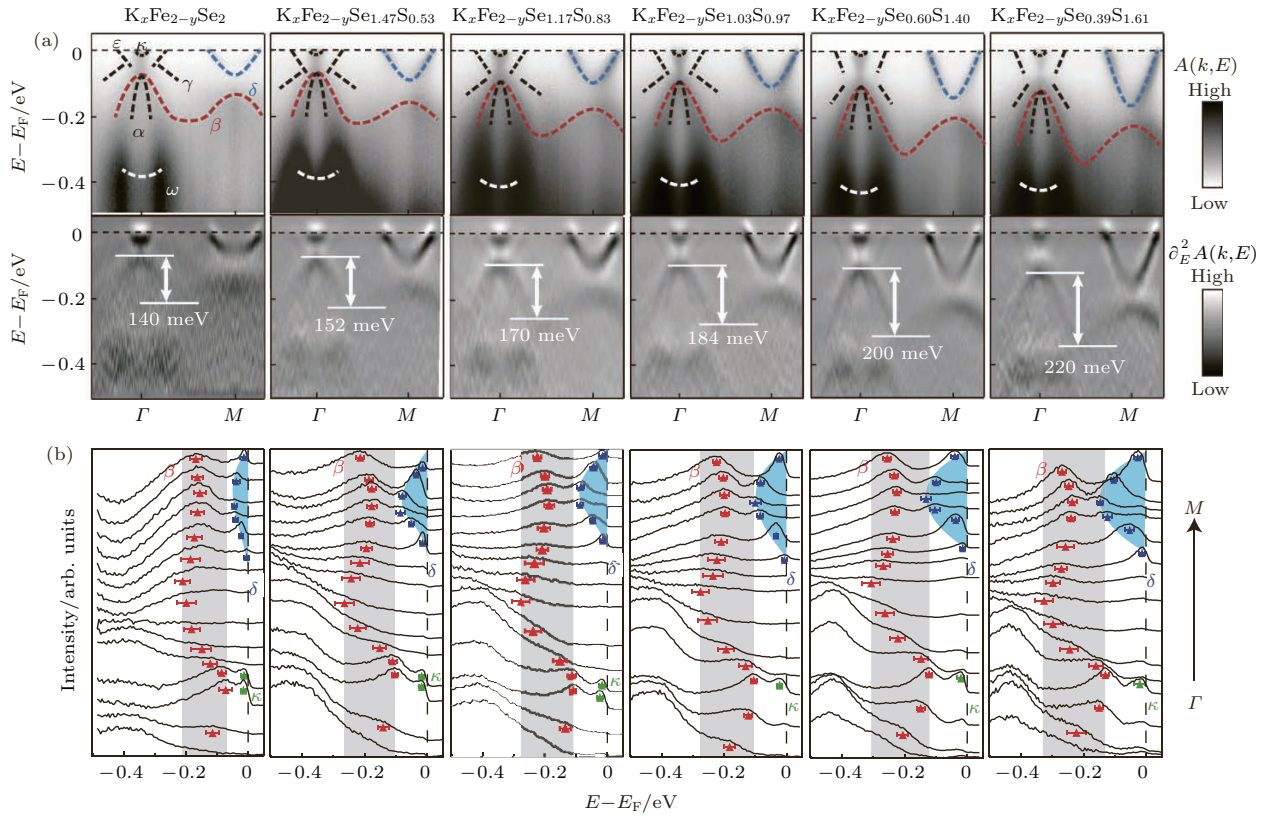


图 18 (a) $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ 多种掺杂沿着 Γ - M 的光电子能谱强度分布及其二次微分, 其中多个能带分别用相应颜色的虚线标记, 二次微分谱中标出了 β 带的带宽; (b) 相应 EDCs 随掺杂的变化, 灰色阴影标记了 β 带的宽度, 蓝色阴影标记了 δ 带的带底到 E_F 的宽度, 图中的 EDCs 是减去背景后的结果(经引文 [36] 许可转载)

Fig. 18. (a) Photoemission intensity and its second derivative along Γ - M for various dopings of $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ the dashed curves indicate the dispersion of bands in corresponding colors, the bandwidth of β is illustrated in the second derivative image for each doping; (b) corresponding EDCs as a function of doping, the gray area illustrates the bandwidth of β , and the blue area indicates the occupied width of band δ , backgrounds have been subtracted from the EDCs for a better vision of the bands (Reprinted with permission from Ref. [36]).

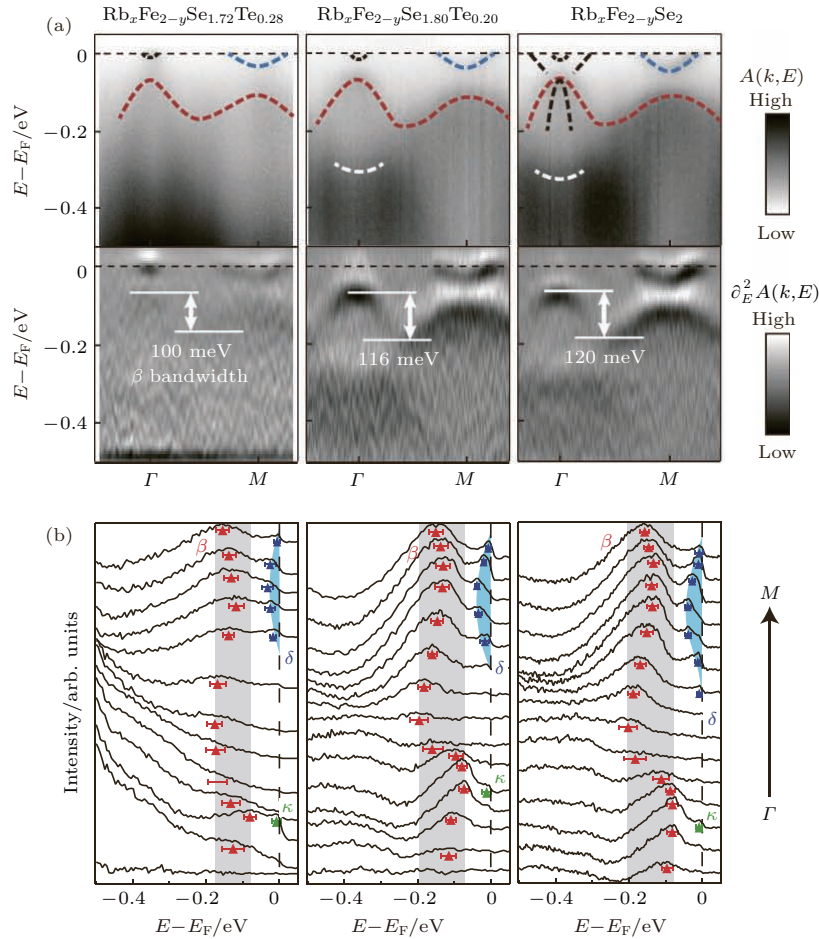


图 19 (a) $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$ 多种掺杂沿着 Γ - M 的光电子能谱强度分布以及其二次微分, 其中多个能带分别用相应颜色的虚线标记, 二次微分谱中标出了 β 带的带宽; (b) 相应 EDCs 随掺杂的变化, 灰色阴影标记了 β 带的宽度, 蓝色阴影标记了 δ 带的带底到 E_F 的宽度, 图中的 EDCs 是减去背景后的结果 (经引文 [36] 许可转载)

Fig. 19. (a) Photoemission intensity and its second derivative along Γ - M for various dopings of $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$, the dashed curves indicate the dispersion of bands in corresponding colors, the bandwidth of β is illustrated in the second derivative image for each doping; (b) corresponding EDCs as a function of doping, the gray area illustrates the bandwidth of β , and the blue area indicates the occupied width of band δ , backgrounds have been subtracted from the EDCs for a better vision of the bands (Reprinted with permission from Ref. [36]).

在体系为金属性的 S/Te 掺杂的区间, 掺杂导致了减小晶格常数或者说增大化学压力, 同时 W_β (β 带宽) 增大了 120%, W_δ^{occ} (δ 能带的占据态的带宽) 增大了 4 倍 (图 20). 如此大的带宽变化表示体系的电子关联强度发生了剧烈的变化, 很可能是化学掺杂导致超导性质演化的主导因素.

KFe_2Te_2 , KFe_2Se_2 和 KFe_2S_2 的能带计算 [65] 对比发现, 计算得到的裸带带宽从 Te 到 S 的变化为: β 带变宽了 63%, E_F 以下的 δ 带仅变宽了 19%. 基于线性插值, 在实验使用的掺杂范围内, 裸带带宽的变化仅仅是 32% (β 带) 和 10% (E_F 以下的 δ 带).

角分辨光电子能谱实验得到的能带带宽演化的剧烈程度远超过了能带计算的结果. 这是因为电子关联导致的带宽重整化, 这很大程度是来自在铁

基超导体中的洪德定则耦合相互作用. 相似的还有 $\text{NiS}_{2-x}\text{Se}_x$ 中观察到的典型的带宽调控的莫特转变 [41]. 因为裸带和有效带宽是单调相关的, 它们中的任何一个都可以来描述体系的巡游性或者动能. 但由于有效带宽不仅仅表示准粒子的巡游性, 还包含有电子关联的信息, 在接下来的讨论中, 除非特别说明, 提到的带宽指有效带宽.

能带计算得到的带宽与实验测量得到的带宽的比值作为能带的重整化因子, 反映了电子关联强度的大小, 重整化因子越大, 关联强度越大, 反之则关联强度越小. 从过掺杂 Te 到过掺杂 S, 无论是 β 带还是 δ 带的重整化因子都在单调减小 (图 21). 这同样也说明了从过掺杂 Te 到过掺杂 S 的材料电子关联性在减弱.

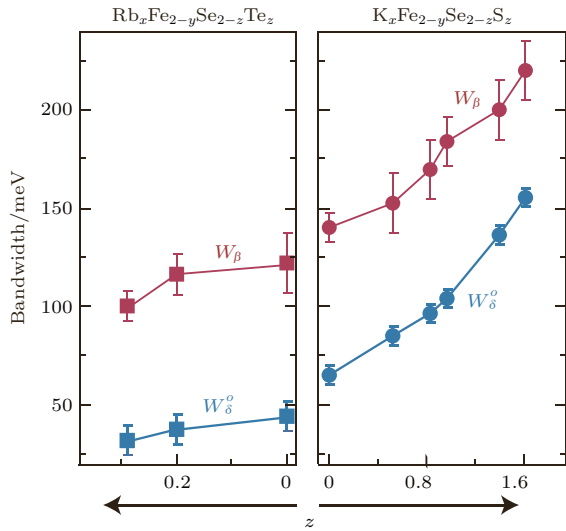


图 20 $Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z$ 和 $K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ 的 β 能带带宽 (红色) 以及 δ 能带的占据态的带宽 (蓝色) 随着掺杂的演化, 横坐标的中部是不掺杂的 $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ 和 $K_xFe_{2-y}Se_2$, 向左是 Te 掺杂进 $Rb_xFe_{2-y}Se_2$, 向右是 S 掺杂进 $K_xFe_{2-y}Se_2$ (经引文 [36] 许可转载)

Fig. 20. Doping dependent evolution of the bandwidth of β (W_β , red) and occupied bandwidth of δ (W_δ^o , blue), zero at the horizontal axis indicates undoped $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ and $K_xFe_{2-y}Se_2$, while the left direction is increasing Te doping in $Rb_xFe_{2-y}Se_2$, and the right direction is increasing S doping in $K_xFe_{2-y}Se_2$ (Reprinted with permission from Ref. [36]).

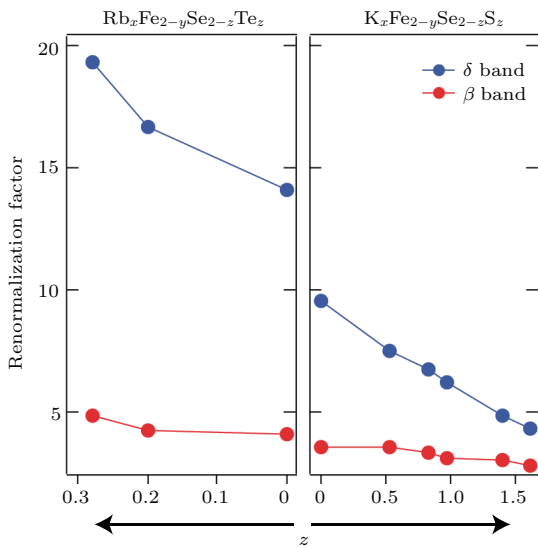


图 21 能带 β 和 δ 重整化因子随着掺杂的演化, 横坐标的中部是不掺杂的 $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ 和 $K_xFe_{2-y}Se_2$, 向左是 Te 掺杂进 $Rb_xFe_{2-y}Se_2$, 向右是 S 掺杂进 $K_xFe_{2-y}Se_2$
 Fig. 21. Renormalization factors of bands β and δ as a function of doping. Zero at the horizontal axis indicates undoped $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ and $K_xFe_{2-y}Se_2$, while the left direction is increasing Te doping in $Rb_xFe_{2-y}Se_2$, and the right direction is increasing S doping in $K_xFe_{2-y}Se_2$.

此外, 我们在 Tl-122 体系中也发现了电子关联强度随着掺杂的剧烈改变. $Tl_xFe_{2-y}Se_2$ 的晶体结构与 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 相同, 其中 $Tl_{0.4}K_{0.4}Fe_{1.7}Se_2$ 是 $T_c = 29$ K 的超导体材料 [53]. 然而 $Tl_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z$ ($z = 1.6$ 和 $z = 2$) 却没有超导行为 [66]. 后者的 δ 能带是前者的 3 倍以上, 说明具有较弱的电子关联强度 [36].

3.5 绝缘相的电子结构

随着 Te 掺杂进一步增加电子关联强度, $Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z$ 体系会达到图 14 相图中最左侧的绝缘相. 绝缘相的 $Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z$ ($z = 0.3, 0.4$) 的光电子能谱中没有明显的色散特征, 只是在约 -0.75 eV 的位置有很强的态密度 (图 22). E_F 附近的 EDCs 在化学势附近也没有准粒子的态密度 (图 23 (a)), 这符合绝缘体的行为. 然而, 对比 $z = 0.3$ 和 $z = 0.4$ 的样品, 前者在化学势附近有剩余的谱重 (图 23 (b)), 后者却没有. 这可能是因为 $z = 0.3$ 的样品中有一些超导相共存, 这和电阻率的测量结果是一致的, 在低温观测到了电阻率下降; 或者被压制的准粒子能带有非相干的部分在 E_F 有剩余. 进一步而言, 我们测量的 $Rb_xFe_{2-y}Se_{1.6}Te_{0.4}$ 的高分辨透射电子显微镜结果表明 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 铁空位有序的“245”绝缘相与 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 的超结构相在介观共存 [36]. 并且从图 18 (a) 和图 19 (a) 的能带结构中可以看到有 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 的折叠带 ϵ . 因此, 通过 Te 的掺杂, $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 的超结构相从超导相转变为绝缘行为, 而且透射电子显微镜的数据证明这个绝缘不同于铁空位的“245”绝缘相.

更重要的是, 因为 Te 的掺杂只引入了化学势而非填充载流子, 在此过程中费米面大小几乎不变, 且杂质散射是可以忽略的, 也没有明显的轨道占据的改变, $z = 0.3$ 样品费米面以及能带带宽的突然消失表明这是一个关联导致的超导/金属绝缘体相变. 带宽的剧烈演化意味着铁硒类材料的强关联属性. 这种带宽调控或者说关联驱动的超导到绝缘体的转变与带宽调控/Brinkman-Rice 莫特转变很相似, 即随着关联性变强, 带宽减小到零或准粒子有效质量发散. 有趣的是, 无论是单带或是多带体系, 莫特转变要求能带是整数电子填充. 然而在过掺杂 Te 的样品中不是整数填充. 一种可能性是: 也许某种有序 (比如电荷密度波) 使得原胞扩大为原

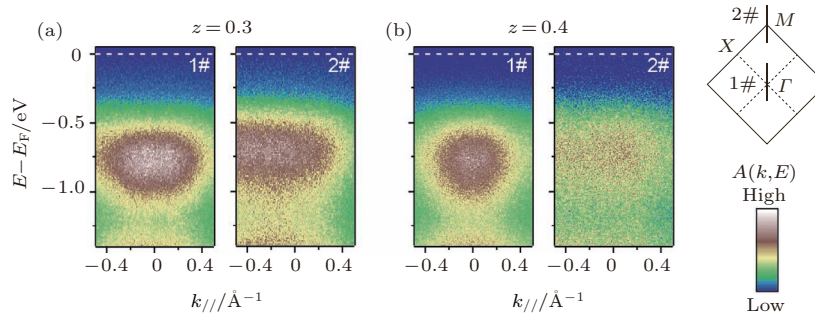


图 22 (a) $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$ ($z = 0.3$) 在 Γ 点 (cut#1) 以及 M 点 (cut#2) 的光电子谱强度分布; (b) $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$ ($z = 0.4$) 在 Γ 点 (cut#1) 以及 M 点 (cut#2) 的光电子谱强度分布
Fig. 22. (a) Photoemission intensity around Γ (cut #1) and M (cut #2) of $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$ ($z = 0.3$); (b) photoemission intensity around Γ (cut #1) and M (cut #2) of $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$ ($z = 0.4$).

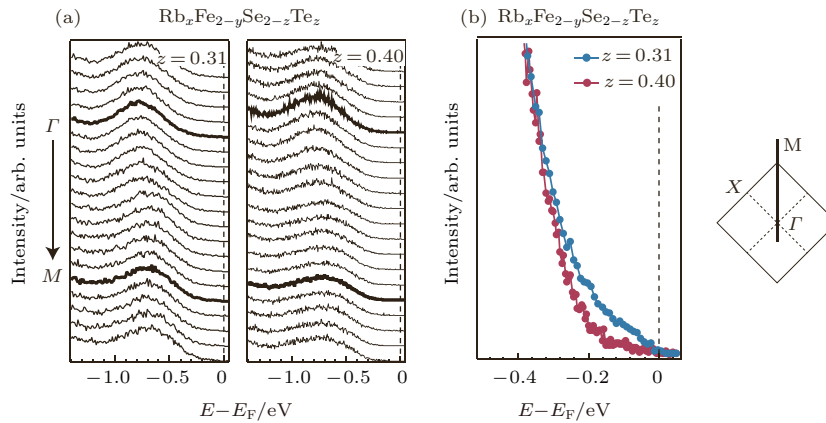


图 23 (a) $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$ ($z = 0.3, 0.4$) 沿着 Γ - M 方向的 EDCs, 右图显示了布里渊区和相应的动量 cut; (b) $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$ ($z = 0.3, 0.4$) 在 Γ 点的 EDCs 对比 (经引文 [36] 许可转载)
Fig. 23. (a) EDCs along Γ - M of $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$ ($z = 0.3, 0.4$), the right inset illustrates the Brillouin zone and the corresponding momentum cut; (b) comparison of EDCs at Γ between $z = 0.3$ and $z = 0.4$ (Reprinted with permission from Ref. [36]).

来的 5 倍, 从而实现整数电子填充, 导致莫特相变, 但人们并没有观察到任何相关的有序现象 [67-70]. 因此 $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{1.6}\text{Te}_{0.4}$ 不是莫特绝缘体, 而可能是关联和无序共同引发的安德森绝缘体.

在绝缘相和超导相之间的掺杂区域很窄 ($0.28 < z < 0.3$), 这个从超导到绝缘的突然转变说明其可能是一阶相变. 与之一致的是在这个掺杂量附近, 输运行为转变得很剧烈, 并且有超导的行为趋势, 这其实是相分离的表现.

4 各掺杂效应对铁基超导电性的影响以及统一相图的建立

前文系统研究了铁基超导体的电子结构随化学掺杂效应三个主要方面的演化: 1) 费米面结构随着载流子浓度改变而改变; 2) 增强了布里渊区中

心由 d_{xy} 组成的 γ 能带的准粒子散射, 并且散射强度强烈依赖于替代位置; 3) 增加了大多数体系的带宽, 除了 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的 K 掺杂几乎不改变带宽, $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{Te}_z$ 的 Te 掺杂减小带宽导致新型关联绝缘相. 下面将分别讨论这些现象以及它们与超导电性的联系.

4.1 具有能带选择性和位置依赖性的杂质散射效应

掺杂可以有效地散射 γ 能带的准粒子, 其他能带几乎不受影响, 而且当掺杂发生在 FeAs 层内时, 散射的强度最强. 这样一个具有能带选择性和位置依赖性的杂质散射效应, 需要更多的理论理解. 但是, 到目前为止, 它可以解释很多有趣的现象.

首先, 它可以解释铁基超导电性在高掺杂量的样品中仍然可以出现的原因. 因为杂质只会散射 γ

能带, 其他大多数的能带都不受影响. 所以铁基高温超导性对于杂质并不如铜氧化物高温超导性那么敏感.

其次, 它可以解释 STM 在 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 中观察到的实验现象: 低能电子态被发现基本不受 Co 的影响 [71]. 这可能是因为, STM 的隧穿矩阵元对于具有面内轨道 d_{xy} 分布的 γ 能带相对较弱, 而 γ 对杂质最为敏感, 所以 STM 谱上没有看到电子态的变化. 而且, 杂质散射的位置依赖性可以很自然地解释为什么剩余电阻率会在 Co 掺杂、P 掺杂、K 掺杂的 Ba122 体系中依次减小.

另外, 杂质散射位置依赖性也可以帮助我们理解为什么 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 和 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 这两个体系的最高超导转变温度要比 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 低. 这是因为对于 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 和 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 这两个体系, γ 能带的准粒子被强烈散射, 其形成的费米面已不再是明确意义上的费米面, 不再能参与超导配对. 而有理论指出, 轨道或费米面的多样性对于铁基高温超导性很重要 [72]. 从这个层面可以很好地解释 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 和 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 的

最高超导转变温度都比 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 低这一现象. 类似 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, 铁基超导体中的所谓的“1111”体系也属于面外掺杂体系, 拥有 56 K 的高温超导性 [73]. 最近人们获得了 $\text{LaO}_{1-x}\text{H}_x\text{FeAs}$ 的完整相图, 可以看到它的超导区域非常平坦, 也就是超导转变温度随掺杂的变化不敏感 [19]. 这也可能是由于 H 取代 O, 是面外掺杂, 因此体系的准粒子散射比较弱.

4.2 费米面拓扑结构不直接影响铁基超导性

费米面的拓扑结构曾经被认为是决定铁基超导性的重要因素. 但是到目前为止仍然存在很多争论, 其中的一个中心问题是, 布里渊区中心的空穴型能带和布里渊区角落的电子型能带之间的带间散射是否对铁基超导性的有无起到决定性的作用. 正面的实验支持来自于 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 和 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 的角分辨光电子能谱实验 [20,74]. 在这两个体系中, 随着 Co 掺杂,

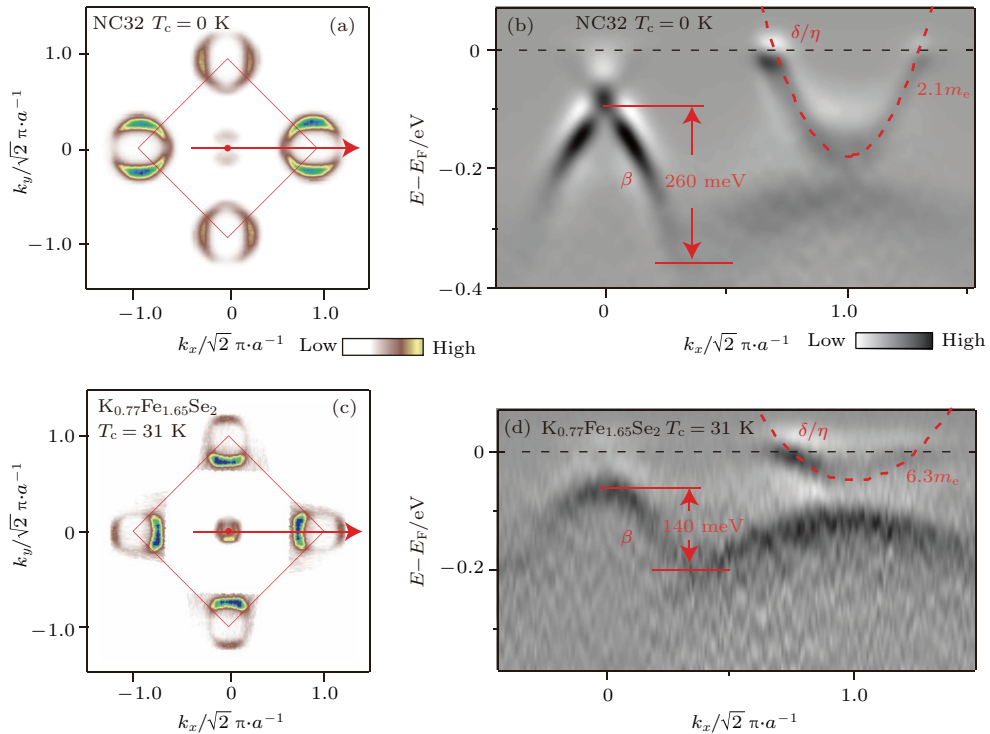


图 24 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 和 $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的费米面和低能电子结构的比较 (a) ARPES 测得的 NC32 的费米面结构; (b) NC32 沿着 Γ -M 方向的光电子能谱二次微分, 红色字体标注了 β 能带的带宽和 δ/η 能带的有效质量; (c), (d) 与图 (a), (b) 类似, 但是来自 $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (经引文 [35] 许可转载)

Fig. 24. Comparison of Fermi surface and low energy electronic structure between $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ and $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$: (a) Fermi surface of NC32 measured by ARPES; (b) second derivative of photoemission intensity along Γ -M, where the bandwidth of β and effective mass of δ/η were indicated; (c), (d) same as (a), (b) but for $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (Reprinted with permission from Ref. [35]).

超导性都是在布里渊区中心的空穴型口袋演变为电子型口袋后消失的. 这与 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 的费米面随掺杂的演化不矛盾(图1(a)). 尽管在 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 体系中, γ 费米口袋在高掺杂的样品 LC17 和 LC30 中仍然存在, 但是由于其 E_F 附近的准粒子受到强烈的杂质散射, γ 费米口袋已经变得不是真正意义上的费米面, 对超导配对已经没有贡献. 然而, 这样一个费米面拓扑结构和超导性之间的关系, 并不能适用于第二类铁基超导体, 例如 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 和单层 FeSe 薄膜. 因为这类体系的费米面都没有空穴型口袋, 但是超导转变温度都超过了 30 K [25–27]. 一种解释认为 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 和单层 FeSe 薄膜的超导机理和第一类铁基超导体明显不同, 需要考虑其他因素. 比如, $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 中的超导相和绝缘相之间的相分离 [55,63]; 单层 FeSe 薄膜中衬底和界面的作用 [52,75] 等. 另一方面, 如果

把 FeSe 化合物和 FeAs 化合物放在一个统一的图像下考虑, 在 Co 掺杂体系中观察到的 Lifshitz 转变和超导性之间的联系可能是偶然的. 这是因为随着 Co 掺杂, 不仅体系的费米面的拓扑结构改变了, 体系的电子关联强度同时也变小了. 而电子关联强度的减弱是可以很强烈地抑制超导配对.

图 24(a) 和图 24(c) 进一步比较了 NC32 和 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的电子结构, 虽然它们具有几乎一模一样的费米面, 但是 NC32 不超导, $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 却有 30 K 的超导性. 它们在电子结构上的明显差异暗示着决定超导的关键因素. NC32 相对于 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, β 的带宽要更大, 电子型能带 δ/η 的有效质量更小. 这都表明 NC32 的电子关联性比 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 弱很多(图 24(b) 和图 24(d)). 图 25 更加定量地分析比较了两个体系的电子型能带的能带

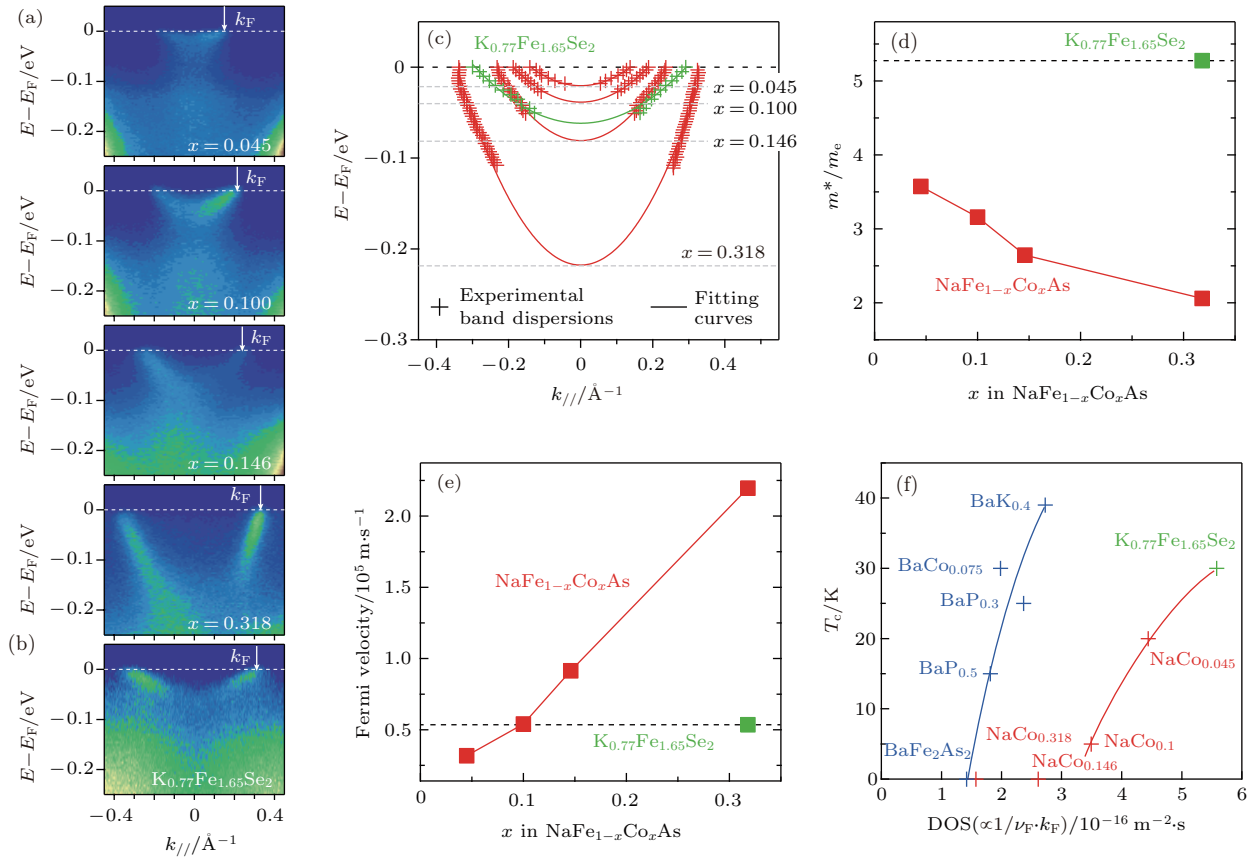


图 25 (a), (b) $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 和超导 $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的布里渊区角落的电子型能带的比较; (c) 通过洛伦兹峰型拟合 MDCs 得到的能带色散总结图; (d), (e) 分别是这两个体系的有效质量、费米速度的比较; (f) 各个体系的超导转变温度随电子型口袋在费米面贡献的态密度的演化

Fig. 25. (a), (b) Electron pocket at the Brillouin zone corner of $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ and superconducting $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$; (c) summary of band dispersion from fitting MDCs to Lorentz peaks; (d) effective mass as a function of doping in $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ and $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$; (e) Fermi velocity as a function of doping in $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ and $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$; (f) superconducting transition temperature as a function of density of states contributed by electron pockets in various systems.

色散、有效质量、费米速度和态密度. 可以看到, 在 $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 体系中, 随着 Co 掺杂, 有效质量减小、费米速度增加, 这也都表明体系的关联强度在变弱, 这与图 12 (b) 中的带宽的变化一致. 同时, 比较 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的有效质量、费米速度、态密度与 NC32 的相对大小, $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的关联性比 NC32 强, 在费米面的态密度更大. 如果将 NC32 的实验上得到的电子结构和理论给出的电子结构(通过对 NaFeAs 的理论计算结果进行刚性移动后得到)进行比较, 可以得到 NC32 这个体系中的重整化因子为 1.8, 这个值比 NaFeAs 和 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 都小. NaFeAs 的重整化因子大约为 4, $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的大概为 3^[76,77]. 这些结果表明, 从电子结构的角度看, $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 和单层 FeSe 薄膜中的高温超导电性很有可能是因为其具有适当的电子关联强度, 而与费米面拓扑结构关系不大.

另外, 除了 NC32 和 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 以外, LC17 和最近报道的 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ 的费米面拓扑结构也很类似^[78]. 它们在布里渊区中心的费米面同时存在空穴型口袋和电子型口袋.

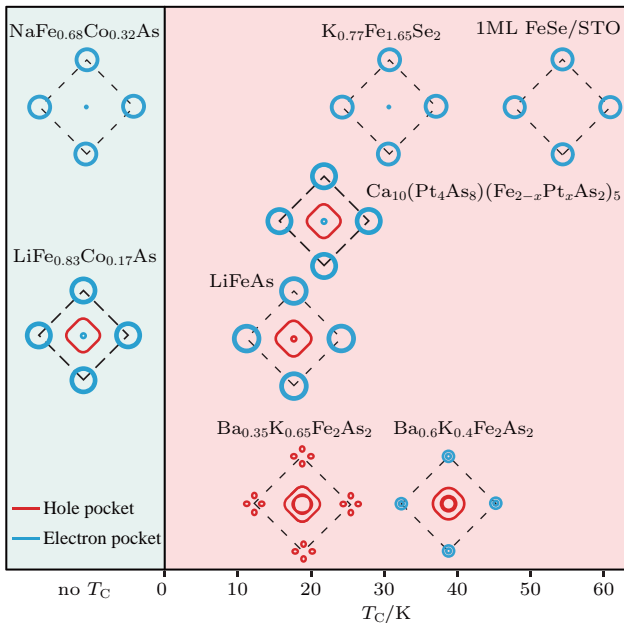


图 26 不同铁基超导体的费米面和超导转变温度的关系的总结图, 红色实线代表空穴型口袋, 蓝色实线代表电子型口袋, 可以看到超导转变温度和费米面拓扑结构没有直接联系(经引文^[35]许可转载)

Fig. 26. Summary of the relation between superconducting T_c and Fermi surface topology in various Fe-based superconductors. The red curves stand for hole pockets, while the blue curves stand for electron pockets. There is no direct relationship between the T_c and Fermi surface topology (Reprinted with permission from Ref. ^[35]).

LC17 没有超导, 而 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$ 的超导转变温度却为 22 K. 另一方面, 超导电性也可以出现在具有完全不同费米面拓扑结构的化合物中. 如图 26 所示, 超导电性可以出现在只有电子型口袋的 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 和单层 FeSe 薄膜中, 可以出现在只有空穴型口袋的过掺杂 $\text{Ba}_{0.35}\text{K}_{0.65}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 中, 也可以出现在同时具有空穴型和电子型口袋的样品中, 如 LiFeAs , $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 等. 超导电性还可以出现在某些具有特殊费米面的样品中, 如 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_{2-x}\text{Pt}_x\text{As}_2)_5$. 换句话说, 铁基超导体的超导转变温度和费米面拓扑结构似乎没有直接关联.

全面考虑以上在铁基超导体中观察到的实验现象可知, 费米面拓扑结构对于超导转变温度不是首要决定因素, 而可能有其他因素, 比如杂质散射、电子关联随着掺杂的演化等. 只有对于杂质散射效应较弱, 电子关联强度对掺杂也不敏感的体系, 比如 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, 费米面才可能成为一个主要因素. 在过掺杂区域, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的超导转变温度下降得很缓慢, 被认为是 s 波和 d 波配对通道的竞争所致^[79].

4.3 电子关联强度在铁基超导电性中的重要作用以及统一相图的建立

铁基超导电性被认为是由轨道或磁涨落作为媒介^[23,32,63,80]. 因为在强关联体系中的量子涨落是和电子的关联程度紧密相连的, 所以电子的关联强度在决定超导转变温度方面应该扮演重要角色. 有理论指出, 只有当体系中的有效相互作用力和带宽的比值超过一个值后, 体系才可能出现超导电性^[81]. 目前通过中子散射实验观察到, 高能 (> 100 meV) 的自旋激发强度随掺杂量基本没有变化, 即体系的有效相互作用力随掺杂基本不变. 从 ARPES 数据可以看到, 在过掺杂区域, 当体系的带宽足够大时, 不管带宽的增加是由于键长的增大还是掺入了更加巡游的 4d 金属, 体系的超导电性就消失了(图 12). 带宽似乎是一个比晶格结构更为普适的与铁基超导电性相关的参量. 定量而言, 在上文所介绍的体系中, 从超导过渡到不超导的分界线所对应的体系的 BWR (bandwidth ratio, 带宽和母体带宽的比值) 在 1.2—1.6 以内(图 13 (c)). 对于 Co 掺杂的体系, 即 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$, $\text{NaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ 中, 由于强烈的杂质散射, 它们的临界 BWR 相对

于其他体系比较小. 一般来说, 当铁基超导体系的 BWR 超过约 1.5 之后, 超导电性就会消失. 举例来说, BaFe₂P₂ 和 LaOFeP 由于电子关联性太弱, 量子涨落被强烈压制, 体系表现得像正常的金属行为 [82,83]. 但另一方面, 当电子的关联强度太强时, 体系倾向于变成一个差金属, 形成轨道有序或者磁有序. 比如在 FeTe 中, 其正常态呈现半导体行为, 在低温磁有序态下, 其磁矩高达 2μ_B [84,85]. 因此, 铁基超导体的超导转变温度在电子关联性比较适中时, 可以得到优化. 这也解释了为什么对于等价掺杂体系和异价掺杂体系, 相图是相似的. 另外, 利用电子结构对于晶体结构参量的敏感性, 也可以部分地建立晶格结构、电子结构和超导转变温度之间的联系 [38].

在重度电子掺杂的第二类铁基超导体 Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z 和 K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z 中, S/Te 在 Se 位的掺杂对载流子浓度和杂质散射效应均没有明显的改变, 而是显著改变了能带带宽和重整化因子. 这同样说明这些材料中化学掺杂相图演化的主要驱动因素是电子关联强度的变化. 取 E_F 以下的 δ 带宽作为描述电子关联强度的参量, 可以得到图 27 所示的横轴为带宽的相图. 由相图可见, 对于 Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z 和 K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z 体系, 无论掺杂 S 或者 Te, 都会驱使带宽远离对超导的最优值区域 (约 40—80 meV). 另外, 超导的 Tl_{0.4}K_{0.4}Fe_{1.7}Se₂ 正好落在 T_c 相近的超导的区域, 而 Tl_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z 两个非超导的掺杂落在带宽很宽、非超导的区域. 对 Rb_{0.8}Fe₂(Se_{1-z}S_z)₂ 的 ARPES 研究中 [86], 发现 S 替代 Se 的等价位掺杂对费米面拓扑结构几乎没有影响, 而是将总体上的电子能带带宽减小了约 1/2. 在整个掺杂范围 δ 能带的有效带宽从约 0.2 eV 减小到约 0.05 eV. 这与 K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z 随着 S 掺杂的行为类似 [36]. 与此同时, 超导电性逐渐被压制, 从 Rb_{0.8}Fe₂Se₂ 的 T_c = 32 K 到 Rb_{0.8}Fe₂S₂ 的非超导金属态, 说明带宽或电子关联强度是超导电性的一个重要参数, 特别是对于重度电子掺杂的第二类超导体, 中等强度的电子关联对高 T_c 的出现非常关键. 因此图 27 的相图统一了多个 122 体系的关联强度超导行为.

该相图包括了从金属 (掺杂 S 的一边) 到超导, 再到绝缘体 (掺杂 Te 的一边) 的过程, 在此过程中费米面大小几乎不变, 且杂质散射是可以忽略的. 在关联较强的区域, 体系进入带宽调控或者说关联

驱动绝缘体, 与带宽调控/Brinkman-Rice 莫特转变很相似, 即随着关联性变强, 带宽减小到零或准粒子有效质量发散. 在带宽很大或者关联很弱的区域, 122 类铁硒材料的行为与第一类铁基超导体的行为很相似 [35], 即掺杂使带宽逐渐变大, 同时超导性随着掺杂而减弱直到被压制. 不同的是, 在关联很强的区域, 大部分第一类铁基超导材料进入了竞争的共线反铁磁金属性基态, 而这里在第二类铁基超导中发现了绝缘态. 然而, 所有这些结果都说明带宽或者关联强度提供了用于理解两种类型铁基超导的基态演化的统一的视角.

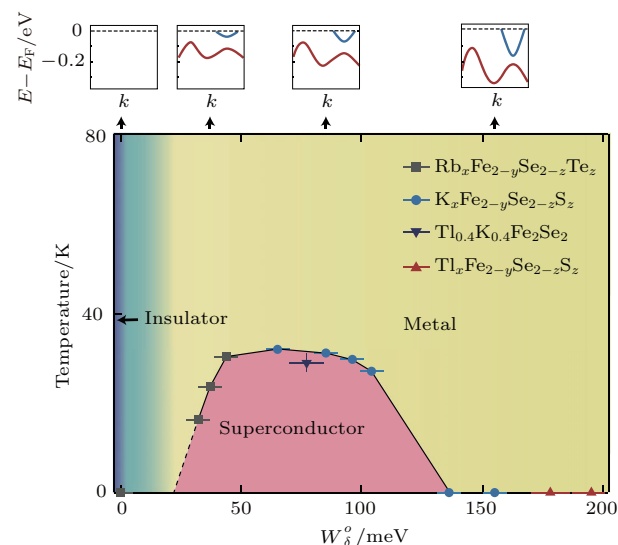


图 27 Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z 和 K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z 的相图, 取 E_F 以下的 δ 带宽作为描述电子关联强度的参量, 上方的能带示意图表示能带结构随着相图的演化 (经引文 [36] 许可转载)

Fig. 27. Phase diagram of Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z and K_xFe_{2-y}Se_{2-z}S_z, taking the occupied bandwidth of δ as a measure of electron correlation strength. The upper inset shows the evolution of electronic structure along the phase diagram (Reprinted with permission from Ref. [36]).

以上实验结果还对弱耦合机理提出了挑战. 弱耦合机理强调的是费米面附近的电子之间的相互作用, 在此机理下, 当费米面随着等位掺杂不变时, 更强的关联性可以导致更大的态密度, 即更高的超导转变温度. 然而本文中的实验数据却说明即使费米面附近态密度变大, 一旦电子关联强度超出最佳区域, 超导就会被压制. 比如与 Rb_xFe_{2-y}Se₂ 相比, Rb_xFe_{2-y}Se_{2-z}Te_z 的关联性更强但 T_c 更低. 另一个更明显的例子是 Tl_{0.4}K_{0.4}Fe_{1.7}Se₂ 的有效质量和费米速度与 K_xFe_{2-y}Se₂ 十分接近, 同时它们的超

导转变温度也相同;然而它们费米面的大小却差别很大. 这些实验结果与弱耦合机理并不符合.

类似铜基超导的 t - J 模型, 铁基超导可以用强局域配对机理下的短程反铁磁交换相互作用有效模型来描述, 这可以得出两种类型铁基超导的配对对称性以及能隙方程^[78,81,87-90]. 这种有效模型有决定超导的两个关键参数: 重整化的有效带宽 W 以及有效反铁磁耦合强度 J (或不同近邻的多种 J_i). 当 J/W 比值在合适的区域时, 超导才能出现. 比值过低, 电子关联太弱, 整个体系不能维持非常规高温超导属性; 比值过高, 电子关联太强, 巡游性太弱, 没有形成超导反而会出现绝缘, 甚至有磁有序相出现. 若有效短程反铁磁交换耦合 J 并不随着等位掺杂而变化^[91,92], 那么带宽 (或者描述电子巡游性或关联性的其他参数) 就成为调控超导演化的关键因素, 正如上文中在各类铁基超导体中观察到的结果一样.

5 总 结

通过总结大量铁基超导体体系化学掺杂相图的电子结构研究结果, 确定了电子关联是铁基超导相图背后的普适参数. 这可以很容易地解释为什么在各种铁基超导体中, 尽管掺杂方式不同, 调控的自由度不同, 但都具有相似的相图. 电子关联强度与掺杂导致晶格结构的改变紧密相关, 而载流子的引入则导致了带宽变化的粒子空穴不对称性. 另外, 结构和杂质散射效应会影响体系的最高超导转变温度, 也造成了很多不重要的纷繁复杂的相图细节和实验现象. 相比之下, 费米面的拓扑结构在不同体系中差别巨大, 与 T_c 没有普适的关联性, 与超导电性的关联并不起主导地位.

这些实验发现的现象可以解释铁基超导领域很多现存的谜团和争论, 并且能统一人们对相图、电阻行为、超导性质等的理解. 实验结果还对弱耦合机理提出了挑战, 支持强耦合的局域配对图像, 给今后的理论提出了限制. 在尝试理解铁基超导和铜基超导的强耦合理论中, 动能和相互作用之间的竞争机理是控制相图演化的关键参量^[78,81,87-90]. 类似铜基超导的 t - J 模型, 在局域反铁磁交换作用配对图像下, 铁基超导的电子关联强度在合适的区域时超导才能出现. 关联强度过低, 整个体系不能维持非常规高温超导属性, 呈现低温金属性; 电子

关联太强, 巡游性太弱, 在第一类铁基超导中会出现磁有序, 而在第二类铁基超导中会出现带宽控制型的关联绝缘相. 当然在铜基超导中相图的控制参量是载流子掺杂, 而这些铁基超导体体系的控制参量是带宽. 综上所述, 这些实验结果可以在带宽演化层面上统一地理解铁基超导.

我们由衷地感谢十年来在共同研究铁基超导过程中的所有合作者和一起讨论过的同事与同行, 特别是陈仙辉、胡江平、卢仲毅、李东海、路东辉、沈志勋、向涛、李世燕、赵俊、赵忠贤、董晓莉、孙力玲、张广铭、王强华、李建新、戴鹏程、于伟强等教授; 感谢本课题组一起参加实验和分析的同学们, 特别是张焱、杨乐仙、陈飞、徐迪飞、姜娟、贺诚、葛青亲、徐敏等. 感谢 SSRL, Diamond, 瑞士光源、BESSY, HiSOR, UVSOR, ALS, ELETTRA 等同步辐射实验室的实验支持.

参考文献

- [1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [2] Paglione J, Greene R L 2010 *Nat. Phys.* **6** 645
- [3] Johnston D 2010 *Adv. Phys.* **59** 803
- [4] Orenstein J, Millis A J 2000 *Science* **288** 468
- [5] Stewart G R 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1589
- [6] Medici L, Giovannetti G, Capone M 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 177001
- [7] Davis J C, Lee D H 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 17623
- [8] Hu J P, Ding H 2012 *Sci. Rep.* **2** 381
- [9] Pratt D K, Tian W, Kreyssig A, Zarestky J L, Nandi S, Ni N, Bud'ko S L, Canfield P C, Goldman A I, McQueeney R J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 087001
- [10] Chen H, Ren Y, Qiu Y, Bao W, Liu R H, Wu G, Wu T, Xie Y L, Wang X F, Huang Q, Chen X H 2009 *Europhys. Lett.* **85** 17006
- [11] Kasahara S, Shibauchi T, Hashimoto K, Ikada K, Tonegawa S, Okazaki R, Shishido H, Ikeda H, Takeya H, Hirata K, Terashima T, Matsuda Y 2010 *Phys. Rev. B* **81** 184519
- [12] Ye Z R, Zhang Y, Chen F, Xu M, Ge Q Q, Jiang J, Xie B P, Feng D L 2012 *Phys. Rev. B* **86** 035136
- [13] Eom M J, Na S W, Hoch C, Kremer R K, Kim J S 2012 *Phys. Rev. B* **85** 024536
- [14] Damascelli A, Hussain Z, Shen Z X 2003 *Rev. Mod. Phys.* **75** 473
- [15] Liu T J, Hu J, Zhao B, Fobes D, Mao Z Q, Bao W, Reehuis M, Kimber S A J, Proke K, Matas S, Argyriou D N, Hiess A, Rotaru A, Pham H, Spinu L, Qiu Y, Thampy V, Savici A T, Rodriguez J A, Broholm C 2010 *Nat. Mater.* **9** 718

- [16] Parker D R, Smith M J P, Lancaster T, Steele A J, Franke I, Baker P J, Pratt F L, Pitcher M J, Blundell S J, Clarke S J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 057007
- [17] Pitcher M J, Lancaster T, Wright J D, Franke I, Steele A J, Baker P J, Pratt F L, Thomas W T, Parker D R, Blundell S J, Clarke S J 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 10467
- [18] Chen G F, Li Z, Wu D, Li G, Hu W Z, Dong J, Zheng P, Luo J L, Wang N L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 247002
- [19] Iimura S, Matsuishi S, Sato H, Hanna T, Muraba Y, Kim S W, Kim J E, Takata M, Hosono H 2012 *Nat. Commun.* **3** 943
- [20] Liu C, Palczewski A D, Dhaka R S, Kondo T, Fernandes R M, Mun E D, Hodovanets H, Thaler A N, Schmalian J, Bud'ko S L, Canfield P C, Kaminski A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 020509
- [21] Richard P, Sato T, Nakayama K, Takahashi T, Ding H 2011 *Rep. Prog. Phys.* **74** 124512
- [22] Mazin I I, Schmalian J 2009 *Physica C* **469** 614
- [23] Kuroki K, Onari S, Arita R, Usui H, Tanaka Y, Kontani H, Aoki H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 087004
- [24] Scalapino D J 2012 *Rev. Mod. Phys.* **84** 1383
- [25] Zhang Y, Yang L X, Xu M, Ye Z R, Chen F, He C, Xu H C, Jiang J, Xie B P, Ying J J, Wang X F, Chen X H, Hu J P, Matsunami M, Kimura S, Feng D L 2011 *Nat. Mater.* **10** 273
- [26] Tan S Y, Xia M, Zhang Y, Ye Z R, Chen F, Xie X, Peng R, Xu D F, Fan Q, Xu H C, Juan J, Zhang T, Lai X C, Xiang T, Hu J P, Xie B P, Feng D L 2013 *Nat. Mater.* **12** 634
- [27] He S, He J, Zhang W, Zhao L, Liu D, Liu X, Mou D, Ou Y B, Wang Q Y, 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
- [28] Fujita K, Noda T, Kojima K M, Eisaki H, Uchida S 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 097006
- [29] Kirshenbaum K, Saha S R, Ziemak S, Drye T, Paglione J 2012 *Phys. Rev. B* **86** 140505
- [30] Sefat A S, Jin R, McGuire M A, Sales B C, Singh D J, Mandrus D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 117004
- [31] Wang Y, Kreisel A, Hirschfeld P J, Mishra V 2013 *Phys. Rev. B* **87** 094504
- [32] Hirschfeld P J, Korshunov M M, Mazin I I 2011 *Rep. Prog. Phys.* **74** 124508
- [33] 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
- [34] Mizuguchi Y, Hara Y, Deguchi K, Tsuda S, Yamaguchi T, Takeda K, Kotegawa H, Tou H, Takano Y 2010 *Supercond. Sci. Technol.* **23** 054013
- [35] Ye Z R, Zhang Y, Chen F, Xu M, Jiang J, Niu X H, Wen C H P, Xing L Y, Wang X C, Jin C Q, Xie B P, Feng D L 2014 *Phys. Rev. X* **4** 031041
- [36] Niu X H, Chen S D, Jiang J, Ye Z R, Yu T L, Xu D F, Xu M, Feng Y, Yan Y J, Xie B P, Zhao J, Gu D C, Sun L L, Mao Q H, Wang H D, Fang M H, Zhang C J, Hu J P, Sun Z, Feng D L 2016 *Phys. Rev. B* **93** 054516
- [37] Ye Z R, Zhang Y, Xie B P, Feng D L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087407
- [38] Yi M, Zhang Y, Shen Z X, Lu D H 2017 *npj Quantum Materials* **2** 57
- [39] Kondo J 1964 *Prog. Theor. Phys.* **32** 37
- [40] Imada M, Fujimori A, Tokura Y 1998 *Rev. Mod. Phys.* **70** 1039
- [41] Xu H C, Zhang Y, Xu M, Peng R, Shen X P, Strocov V N, Shi M, Kobayashi M, Schmitt T, Xie B P, Feng D L 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 087603
- [42] Vildosola V, Purovskii L, Arita R, Biermann S, Georges A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 064518
- [43] Sharma S, Bharathi A, Vinod K, Sundar C S, Srihari V, Sen S, Ghosh H, Sinha A K, Deb S K 2015 *Acta Cryst. B* **71** 61
- [44] Qian T, Wang X P, Jin W C, Zhang P, Richard P, Xu G, Dai X, Fang Z, Guo J G, Chen X L, Ding H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 187001
- [45] Zhao L, Mou D, Liu S, Jia X, He J, Peng Y, Yu L, Liu X, Liu G, He S, Dong X, Zhang J, He J B, Wang D M, Chen G F, Guo J G, Chen X L, Wang X, Peng Q, Wang Z, Zhang S, Yang F, Xu Z, Chen C, Zhou X J 2011 *Phys. Rev. B* **83** 140508
- [46] Mou D, Liu S, Jia X, He J, Peng Y, Zhao L, Yu L, Liu G, He S, Dong X, Zhang J, Wang H, Dong C, Fang M, Wang X, Peng Q, Wang Z, Zhang S, Yang F, Xu Z, Chen C, Zhou X J 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 107001
- [47] Lu X F, Wang N Z, Wu H, Wu Y P, Zhao D, Zeng X Z, Luo X G, Wu T, Bao W, Zhang G H, Huang F Q, Huang Q Z, Chen X H 2015 *Nat. Mater.* **14** 325
- [48] Niu X H, Peng R, Xu H C, Yan Y J, Jiang J, Xu D F, Yu T L, Song Q, Huang Z C, Wang Y X, Xie B P, Lu X F, Wang N Z, Chen X H, Sun Z, Feng D L 2015 *Phys. Rev. B* **92** 060504
- [49] Burrard-Lucas M, Free D G, Sedlmaier S J, Wright J D, Cassidy S J, Hara Y, Corkett A J, Lancaster T, Baker P J, Blundell S J, Clarke S J 2013 *Nat. Mater.* **12** 15
- [50] 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
- [51] Peng R, Shen X P, Xie X, Xu H C, Tan S Y, Xia M, Zhang T, Cao H Y, Gong X G, Hu J P, Xie B P, Feng D L 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 107001
- [52] Peng R, Xu H C, Tan S Y, Cao H Y, Xia M, Shen X P, Huang Z C, Wen C H P, Song Q, Zhang T, Xie B P, Gong X G, Feng D L 2014 *Nat. Commun.* **5** 5044
- [53] Fang M H, Wang H D, Dong C H, Li Z J, Feng C M, Chen J, Yuan H Q 2011 *Europhys. Lett.* **94** 27009
- [54] 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 *Europhys. Lett.* **93** 47004
- [55] 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
- [56] Zhao J, Cao H, Bourret-Courchesne E, Lee D H, Birge-neau R J 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 267003

- [57] 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
- [58] Gu D, Sun L, Wu Q, Zhang C, Guo J, Gao P, Wu Y, Dong X, Dai X, Zhao Z 2012 *Phys. Rev. B* **85** 174523
- [59] Lei H C, Abeykoon M, Bozin E S, Wang K, Warren J B, Petrovic C 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 137002
- [60] Yi M, Lu D H, Yu R, Riggs S C, Chu J H, Lü 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
- [61] Cai P, Ye C, Ruan W, Zhou X, Wang A, Zhang M, Chen X, Wang Y 2012 *Phys. Rev. B* **85** 094512
- [62] Luttinger J M 1960 *Phys. Rev.* **119** 1153
- [63] Mazin I I, Singh D J, Johannes M D, Du M H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 057003
- [64] Zhu J X, Yu R, Wang H, Zhao L L, Jones M D, Dai J, Abrahams E, Morosan E, Fang M, Si Q 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 216405
- [65] Shein I R, Ivanovskii A L 2011 *J. Supercond. Nov. Magn.* **24** 2215
- [66] Toulemonde P, Cottin D S, Lepoittevin C, Strobel P, Marcus J 2013 *J. Phys.: Condens. Matter* **25** 075703
- [67] He J, Liu X, Zhang W, Zhao L, Liu D, He S, Mou D, Li F, Tang C, 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 2014 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **111** 18501
- [68] Fang Y, Xie D H, Zhang W, Chen F, Feng W, Xie B P, Feng D L, Lai X C, Tan S Y 2016 *Phys. Rev. B* **93** 184503
- [69] Imai T, Ahilan K, Ning F L, McQueen T M, Cava R J 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 177005
- [70] Cao H Y, Chen S Y, Xiang H J, Gong X G 2015 *Phys. Rev. B* **91** 020504
- [71] Yang H, Wang Z, Fang D, Li S, Kariyado T, Chen G, Ogata M, Das T, Balatsky A V, Wen H H 2012 *Phys. Rev. B* **86** 214512
- [72] Usui H, Kuroki K 2011 *Phys. Rev. B* **84** 024505
- [73] Ren Z A, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X L, Zheng C, Che G C, Dong X L, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2215
- [74] Cui S T, Zhu S Y, Wang A F, Kong S, Ju S L, Luo X G, Chen X H, Zhang G B, Sun Z 2012 *Phys. Rev. B* **86** 155143
- [75] Xiang Y Y, Wang F, Wang D, Wang Q H, Lee D H 2012 *Phys. Rev. B* **86** 134508
- [76] Deng S, Khler J, Simon A 2009 *Phys. Rev. B* **80** 214508
- [77] Yan X W, Gao M, Lu Z Y, Xiang T 2011 *Phys. Rev. B* **84** 054502
- [78] Shen X P, Chen S D, Ge Q Q, Ye Z R, Chen F, Xu H C, Tan S Y, Niu X H, Fan Q, Xie B P, Feng D L 2013 *Phys. Rev. B* **88** 115124
- [79] Tafti F F, Juneau-Fecteau A, Delage M E, Rene de Cotret S, Reid J Ph, Wang A F, Luo X G, Chen X H, Doiron-Leyraud N, Taillefer L 2013 *Nat. Phys.* **9** 349
- [80] Saito T, Onari S, Kontani H 2010 *Phys. Rev. B* **82** 144510
- [81] Seo K, Bernevig B A, Hu J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 206404.
- [82] Shishido H, Bangura A F, Coldea A I, Tonegawa S, Hashimoto K, Kasahara S, Rourke P M C, Ikeda H, Terashima T, Settai R, Onuki Y, Vignolles D, Proust C, Vignolle B, McCollam A, Matsuda Y, Shibauchi T, Carrington A 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 057008
- [83] Lu D H, Yi M, Mo S K, Erickson A S, Analytis J, Chu J H, Singh D J, Hussain Z, Geballe T H, Fisher I R, Shen Z X 2008 *Nature* **455** 81
- [84] Chen G F, Chen Z G, Dong J, Hu W Z, Li G, Zhang X D, Zheng P, Luo J L, Wang N L 2009 *Phys. Rev. B* **79** 140509
- [85] Li S, Cruz C, Huang Q, Chen Y, Lynn J W, Hu J, Huang Y L, Hsu F C, Yeh K W, Wu M K, Dai P 2009 *Phys. Rev. B* **79** 054503
- [86] Yi M, Wang M, Kemper A F, Mo S K, Hussain Z, Bourret-Courchesne E, Lanzara A, Hashimoto M, Lu D H, Shen Z X, Birgeneau R J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 256403
- [87] Fang C, Wu Y L, Thomale R, Bernevig B A, Hu J 2011 *Phys. Rev. X* **1** 011009
- [88] Hu J P, Hao N N 2012 *Phys. Rev. X* **2** 021009
- [89] Hu J P 2013 *Phys. Rev. X* **3** 031004
- [90] Ma T X, Lin H Q, Hu J P 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 107002
- [91] Dai P, Hu J, Dagotto E 2012 *Nat. Phys.* **8** 709
- [92] Wang M, Zhang C, Lu X, Tan G, Luo H, Song Y, Wang M, Zhang X, Goremychkin E A, Perring T G, Maier T A, Yin Z, Haule K, Kotliar G, Dai P 2013 *Nat. Commun.* **4** 2874

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

Unified phase diagram of Fe-based superconductors based on electron correlation strength*

Xu Hai-Chao Niu Xiao-Hai Ye Zi-Rong Feng Dong-Lai†

(Advanced Materials Laboratory, State Key Laboratory of Surface Physics, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(Received 16 August 2018; revised manuscript received 5 September 2018)

Abstract

The similarities between the Fe-based superconductors and cuprate superconductors imply a possible unified picture of high temperature superconductivity. However, various chemical doping effects in Fe-based superconductors can lead to qualitatively similar phase diagrams that show diverse and complicated details, which pose great challenges of establishing a unified picture. Studying how chemical doping affects the electronic structure and superconductivity, and finding the real universal control parameter for superconductivity, are very important for establishing a unified picture and revealing the mechanism of high temperature superconductivity. In this article, we review a series of angle resolved photoemission studies on the chemical doping effect in Fe-based superconductors, involving both type I Fe-based superconductors with both electron and hole Fermi pockets, and type II Fe-based superconductors with only electron Fermi pockets, and involving chemical doping of hetero-valent doping, isovalent doping, and chemical doping at different sites in unit cell. Comprehensive studies and analysis are conducted from various aspects of doping effects, including Fermi surfaces, impurity scattering, and electron correlation, and their roles in evolving the superconductivity. Electron correlation is found to be a universal electronic parameter behind the diverse phase diagrams of Fe-based superconductors, which naturally explains the qualitatively similar phase diagrams of various Fe-base superconductors despite of doping them in different ways. The electron correlation in Fe-based superconductors is closely related to both the carrier type of dopant and the lattice structure parameters, such as bond length. The different impurity scattering effects and different structures may affect the optimal T_c and thus leading to the diversity and complexity in the phase diagram. Fermi surface topology and its evolution with doping may play a secondary role in determining T_c . In order to enhance the T_c , one needs to optimize a moderate electronic correlation while minimizing the impurity scattering in the Fe-anion layer. Our results explain many puzzles and controversies and provide a new view for understanding the phase diagrams, resistivity behaviors, superconducting properties, etc. Our findings also strongly challenge the weak coupling theories based on the Fermi surface nesting, but favors the strong-coupling pairing scenario, where the competition between the electron kinetic energy and the local correlation interactions is a driving parameter of superconducting phase diagram. Like the t - J model of cuprates, in the picture of local antiferromagnetic exchange pairing, superconductivity appears in Fe-based superconductor when the electron correlation strength is at a moderate level. If the correlation is too weak, the system cannot exhibit superconductivity and remains metallic at low temperature. If the correlation is too strong, magnetic order appears in type I Fe-based superconductor, while type II Fe-based superconductor shows a bandwidth-control correlated insulating state. The control parameter of the phase diagram is carrier doping for cuprates, but electron correlation strength for Fe-based superconductors. Our experimental results give a unified understanding of iron-based superconductors as a bandwidth-controlled system.

Keywords: Fe-based superconductors, superconducting phase diagram, photoemission spectroscopy, electron correlation effects

PACS: 74.25.Jb, 74.70.-b, 79.60.-i, 71.18.+y

DOI: 10.7498/aps.67.20181541

* Project supported in part by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11704073, 11504342) and the National Key Research and Development Plan of China (Grant Nos. 2016YFA0300200, 2017YFA0303004).

† Corresponding author. E-mail: dlfeng@fudan.edu.cn