

FeSe 基超导单晶与薄膜研究新进展: 自旋向列序、电子相分离及高临界参数

董晓莉 金魁 袁洁 周放 张广铭 赵忠贤

New progress of FeSe-based superconducting single crystals and films: Spin nematicity, electronic phase separation, and high critical parameters

Dong Xiao-Li Jin Kui Yuan Jie Zhou Fang Zhang Guang-Ming Zhao Zhong-Xian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 207410 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181638

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181638>

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

铁基超导体 $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{ODFeSe}$ 的红外光谱研究

Infrared spectroscopy study of ironbased superconductor $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{ODFeSe}$

物理学报.2018, 67(20): 207102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181401>

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

FeSe基超导单晶与薄膜研究新进展: 自旋向列序、电子相分离及高临界参数*

董晓莉^{1)2)†} 金魁¹⁾²⁾ 袁洁¹⁾²⁾ 周放¹⁾²⁾ 张广铭³⁾ 赵忠贤^{1)2)‡}

1)(中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 超导国家重点实验室, 北京 100190)

2)(中国科学院大学, 真空物理实验室, 北京 100049)

3)(清华大学物理系, 低维量子物理国家重点实验室, 北京 100084)

(2018年9月3日收到; 2018年9月25日收到修改稿)

FeSe基超导体的超导临界温度可大范围调控, 物理现象丰富, 是非常规超导机理研究的热点. 由于较高的超导临界参数及易于加工等特点, FeSe基超导体在超导应用开发方面也日益受到重视. 大尺寸高质量的单晶和薄膜形态的FeSe基超导材料, 对于相关基础科学研究和应用开发都极为重要. 作者近年来先后开发和发明了水热离子交换 (ion-exchange)、离子脱插 (ion-deintercalation)、基底辅助水热外延生长方法, 成功解决了二元FeSe和插层(Li,Fe)OHFeSe超导体高质量单晶和薄膜的生长和物性调控难题. 进而在相关物理问题的研究中取得新进展, 包括发现二元FeSe中自旋向列序与超导电性密切相关, 观测到(Li,Fe)OHFeSe中的电子相分离现象. 此外, (Li,Fe)OHFeSe超导薄膜呈现很高的超导临界电流密度和上临界磁场, 其应用前景值得关注.

关键词: FeSe基超导, 单晶生长, 薄膜生长, 超导性质

PACS: 74.70.Xa, 81.10.-h, 81.15.-z, 74.25.-q

DOI: 10.7498/aps.67.20181638

1 引言

铁基超导体是继铜氧化物超导体之后被发现的又一类重要的高温超导材料, 因其呈现出丰富的电子相互作用和量子态现象, 在非常规超导物理机理研究上, 受到国内外高度关注^[1-5]. 与铜氧化物超导体相比, 铁基超导材料不仅同样具有较高的超导临界温度 T_c , 还具有很高的临界电流密度 J_c 和上临界磁场 H_{c2} , 以及易于加工且原料价格相对低廉等特点. 因此, 铁基超导体在应用上也有很大潜力^[6-9]. 已有实验显示, 铁基超导体是新一代超强磁体的备选材料. 与铜氧化物中Cu的 $3d^9$ 构型不同, 铁基材料中Fe的电子构型为

$3d^6$, 并且d轨道的晶体场劈裂效应较弱. 因此, 铁基超导体是典型的多带体系, 其费米能级附近的低能电子态和相互作用可能涉及所有5个d电子轨道的贡献^[10], 导致铁基材料丰富的物性观测结果, 常常因样品和测量条件的不同而行为各异. 铁基超导家族包含FeSe基和FeAs基两大体系. 其中, FeSe基材料的超导临界温度大范围可调, 在铁基超导研究上具有代表性, 成为当前铁基超导的重要研究对象.

FeSe基超导材料均具有一个共同的层状结构单元, 即共棱的FeSe₄四面体层. 这也是FeSe基材料的超导基元层. 如前所述, FeSe基超导材料的一个最突出优点是其 T_c 可调范围广. 最简单

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2017YFA0303003, 2016YFA0300300)、国家自然科学基金 (批准号: 11574370) 和中国科学院前沿科学重点研究计划及先导B计划 (批准号: QYZDY-SSW-SLH001, QYZDY-SSW-SLH008, XDB07020100) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: dong@iphy.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhxzhao@iphy.ac.cn

的二元 FeSe^[11](FeSe-11) 超导体, 尽管其超导转变温度 T_c 较低(为 9 K 左右), 通过施加高压^[12–15]、化学插层(如 $A_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ (FeSe-122)^[16,17], $A_x(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ^[18,19], $A_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ^[20], $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$ ^[21]), 以及载流子注入^[22], 均可以使其超导临界温度提高到 40 K 温区(约 30—46 K). 铁基家族中迄今最高的 T_c 出现在 FeSe 单层膜材料中, 其超导能隙打开温度高达 65 K 以上^[23–26]. 然而, FeSe 基超导材料的表观物性也展现出令人费解的一面. 比如, 与大多数非常规超导体显著不同的是, 常压下二元 FeSe 没有长程磁有序, 但高压可以诱导出长程反铁磁关联^[14]. 通常认为伴随着 90 K 的结构相变^[27] 出现向列序, 但关于其物理本源在实验和理论上均尚未达成共识^[28–36]. 此外, FeSe 单层膜^[24–26] 和 $(\text{Li,Fe})\text{OHFeSe}$ 超导单晶^[37,38] 的费米面拓扑结构相似, 但与其他铁基超导体显著不同: 布里渊区 M 点附近存在电子型费米口袋, 而 Γ 点附近的空穴型费米口袋消失. 这无疑对前基于 FeAs 基超导体电子和空穴费米口袋间散射的 $S\pm$ 配对机理是一大挑战. 特别是最近, 在 FeSe 基材料中观测到 Majorana 束缚态^[39–42], 预示着铁基材料在拓扑量子计算应用方面具有重大研究前景.

总之, 对 FeSe 基超导体开展系统和深入的研究, 有助于认知与铁基非常规超导相关的各有序态的特征及行为, 厘清自旋、电荷、轨道及晶格间相互作用所致各有序态/涨落与超导电性的相互关系. 在此基础上, 找出决定高温超导电性的关键物理量, 这无论对理论模型的构建, 还是探索具有更高临界参数超导体而言都是十分必要的. 显然, 典型的高质量样品的制备结合关键实验测量与分析是重中之重. 基于此, 我们近年来致力于新合成方法的开发, 包括: 开发了离子交换(ion-exchange)法, 解决了 $(\text{Li,Fe})\text{OHFeSe}$ 新超导体大尺寸单晶的制备难题^[43]; 开发了离子脱插(ion-deintercalation)法, 高效生长出系列(001)取向的 FeSe 单晶, 获得了一系列不同 T_c 的单晶样品^[44]; 发明了基底辅助水热外延生长法, 成功生长出高质量 $(\text{Li,Fe})\text{OHFeSe}$ 超导薄膜^[9]. 在成功的样品合成基础上, 我们观测到 FeSe 基超导材料中自旋向列序^[36] 和电子相分离等^[45,46] 重要现象, 加深了对自旋序/涨落的行为规律及其与超导电性相互关系的认知. 本文将对此进行回顾, 以期对材料合成新方法的探索及铁

基超导电性机理问题的理解提供新的思路和关键信息.

2 二元 FeSe 超导体: 离子脱插法合成系列大尺寸单晶及其自旋向列序的行为规律

二元 FeSe 不含层间离子或团簇, 结构最简单, 因此被认为是研究 FeSe 层超导机理的典型. 无论在实验上还是理论上, FeSe 中向列序和超导电性关系问题在国内外备受关注^[28–31,33–35,47–53]. 在 FeAs 基高温超导体的母体化合物中, 随着温度降低往往会发生四方-正交结构相变, 造成旋转对称性的破缺($C4 \rightarrow C2$), 形成电子向列序. 而且在向列序发生的同时或者温度稍低时会进一步出现长程反铁磁序. 通过化学掺杂或者施加压力等调控手段来抑制磁有序和向列序会诱导高温超导电性. 然而, 与 FeAs 基超导体不同的是, 常压下 FeSe 没有长程磁有序. 在温度 $T < T_s = 90 \text{ K}$ (T_s 为结构相变温度)时, FeSe 发生与 $3d_{xz}/3d_{yz}$ 电子轨道序相关的四方-正交结构相变, 存在面内各向异性(条纹)自旋涨落. 电子向列序究竟是源于电子的轨道还是自旋自由度的贡献, 实验上未达成共识. 主要原因是目前实验研究的 FeSe 单晶通常是藉由助熔剂(flux)法、化学气相输运(CVT)法或浮区(floating-zone)法生长而成, T_c 均为 9 K 左右. 在此温度范围, 不同有序态特征温度发生重叠, 因而难以分辨, 自然无法厘清影响超导电性的关键物理量. 因此, 需要开发新的合成方法, 制备一系列不同 T_c 的 FeSe 单晶样品, 在此基础上系统地观测研究超导态和相关有序态的演变规律, 从而了解影响超导的关键因素.

为了实现对 FeSe 单晶的有效物性调控, 我们开发了独特的离子脱插/引入合成技术(图 1). 其要点是以 $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 单晶为母体, 通过微调水热反应条件, 将层间的 K 元素完全释放到水热溶液中, 保留 FeSe 层状结构. 由此可以高效率地制备出系列的大尺寸(001)取向的 FeSe 超导单晶并有效调控其 T_c ^[44]. 在获得一系列不同 T_c 的优质 FeSe 超导单晶的基础上, 我们开展了系统的转角磁电阻和磁化率的观测与分析. 如图 2 所示, $T_c = 7.6 \text{ K}$ 的 FeSe 超导单晶的面内转角磁电阻在特征温度

T_{sn} (约为 55 K) 以下, 出现了二重对称性. 该旋转对称性破缺意味着向列序的出现. 相应地, 在该特征温度以下, 磁化率亦出现下降趋势 (图 3), 并且该行

与单晶取向和磁场强度都有关, 表明我们所观察到的向列序与电子自旋有关. 总之, 我们首次给出了 FeSe 单晶中自旋向列序的实验证据. 我们进一

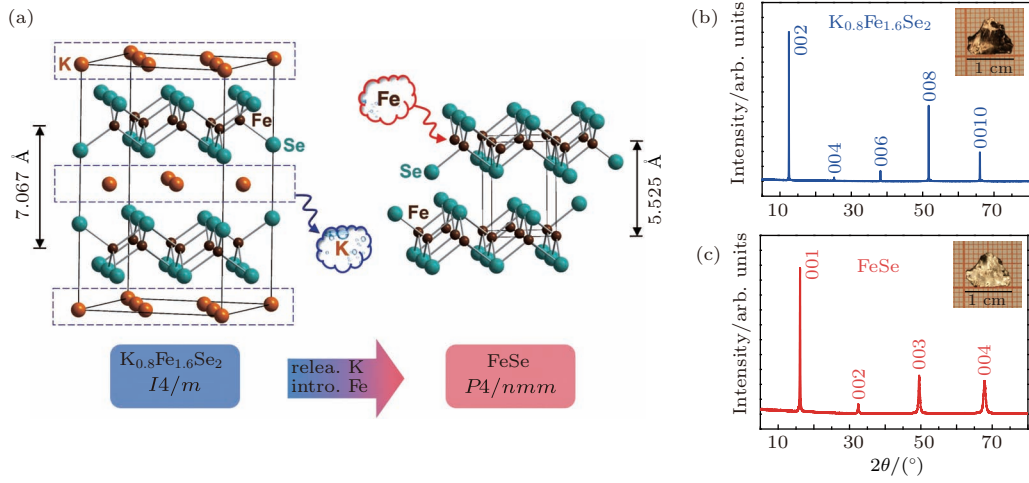


图 1 离子释放生长 FeSe 单晶示意图 [44]
Fig. 1. Illustration of ion-release synthesis of FeSe single crystal [44].

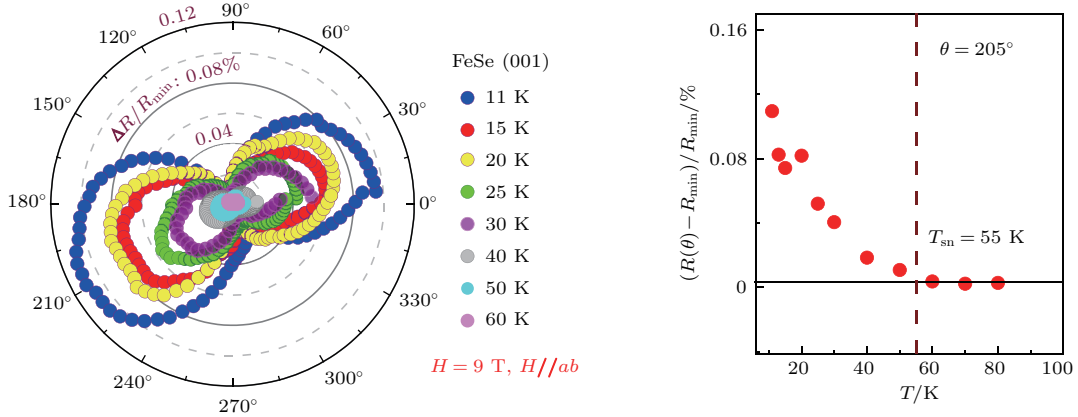


图 2 FeSe 单晶 ($T_c = 7.6$ K) 的面内转角磁电阻的温度依赖关系: 在特征温度 $T_{sn} \sim 55$ K 下出现两重旋转对称性 [36]
Fig. 2. Temperature dependences of the angular-dependent magnetoresistance of FeSe crystal ($T_c = 7.6$ K), showing the twofold rotational symmetry below $T_{sn} \sim 55$ K [36].

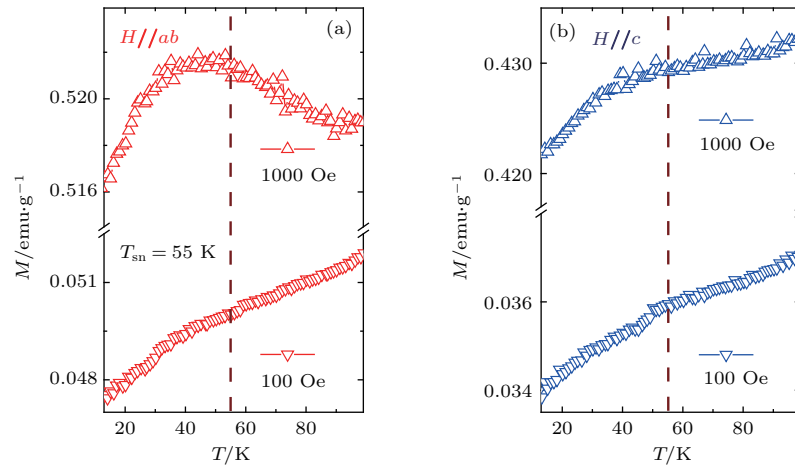


图 3 与图 2 样品对应的 FeSe 单晶的各向异性磁化强度与温度的依赖关系 [44]
Fig. 3. Temperature dependence of static magnetization around 55 K under the in-plane and out-of-plane fields for the FeSe single crystal shown in Fig.2 [44].

步发现, 自旋向列序的特征温度 T_{sn} 与超导转变温度 T_c 之间存在普适的线性关系, 而与结构相变温度没有直接联系 (图 4). 这说明 FeSe 的超导电性与条纹反铁磁自旋涨落驱动的自旋向列序密切相关, 表明自旋涨落在二元 FeSe 的超导电性起源中扮演着重要角色.

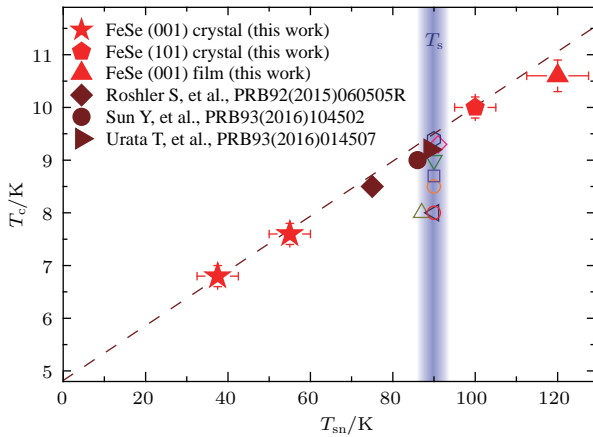


图 4 FeSe 单晶中超导转变温度 T_c 与自旋向列序特征温度 T_{sn} 和结构相变温度 T_s 的关系 [36]

Fig. 4. Relationship between the superconducting transition temperature (T_c) and the spin-nematic ordering temperature (T_{sn}) and structural phase transitions temperature of various FeSe single crystal.

3 插层 (Li,Fe)OHFeSe 超导体: 大尺寸超导单晶的离子交换合成、电子相图与电子相分离

2014 年中国科技大学陈仙辉课题组发现了 $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{OHFeSe}$ 新高温超导体, 为 FeSe 基超导

电性研究带来了新的契机. 这是因为, 单相的 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ 超导体 (FeSe-11111) 与化学相分离的 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (FeSe-122) 等超导体相比, 不存在共生的反铁磁绝缘相 (245 相) 所致的实验观测困扰 [45]. 而且, 其 T_c 更高 (超过 40 K), 二维性更强, 费米面拓扑结构与铁基最高 T_c 的 FeSe 单层膜类似. 因此, $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ 为研究 FeSe 基高 T_c 超导态和奇异正常态本征物性提供了一个“干净的”实验载体. 而高质量单晶样品的制备是研究材料本征电子特性的前提.

然而, 因为 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ 新高温超导体中含有羟基 ($-\text{OH}$), 加热后结构易分解, 所以通常的高温单晶生长方法均不再适用. 为此, 我们开发了离子交换技术, 其要点是, 以含有类似 FeSe_4 四面体层的 $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 单晶作为母体, 在适当水热环境下 (如富含 Li, Fe 元素), $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 中的层间 K 元素发生脱插, 同时 (Li,Fe)OH 离子团簇得以插入 FeSe_4 四面体层间, 从而实现 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ 单晶生长 [43]. 图 5 是离子交换生长过程的示意图. 用此离子交换技术, 我们首次成功制备了高质量大尺寸 $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$ 超导单晶 ($T_c = 42$ K). 基于该单晶的电子输运和精细磁性研究结果表明其呈现强二维反铁磁自旋涨落, 是导致超导电子配对的可能因素 [43]. 我们这一单晶制备的突破引发了后续的扫描隧道显微镜 (STM) [54]、角分辨光电子能谱 (ARPES) [37,38]、自旋弛豫 (μSR) [55]、中子 [56–58]、强磁场 [59] 及高压物理等 [60] 一系列关键

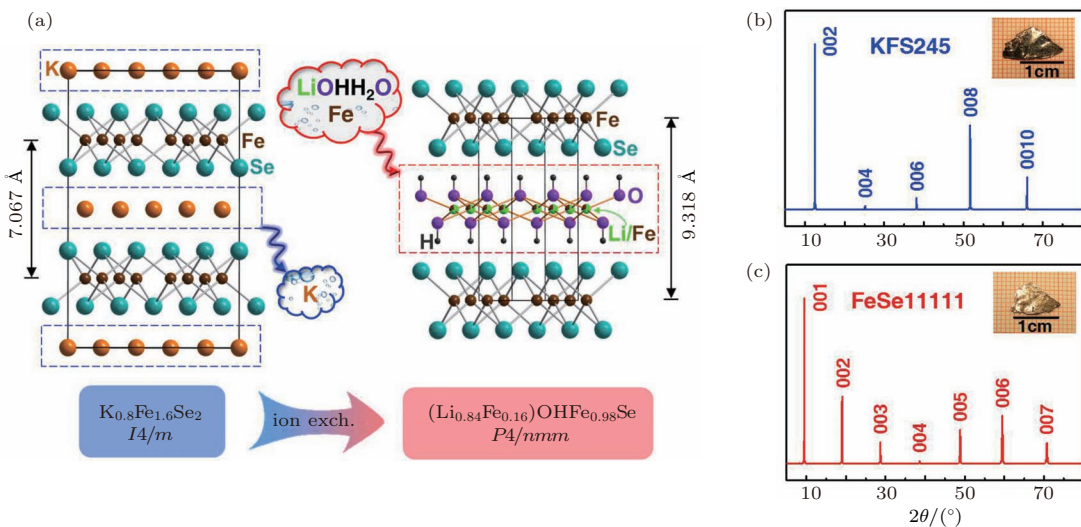


图 5 离子交换生长 (Li,Fe)OHFeSe 单晶示意图 [45,46]

Fig. 5. Illustration of ion-exchange growth of (Li,Fe)OHFeSe single crystal [45,46].

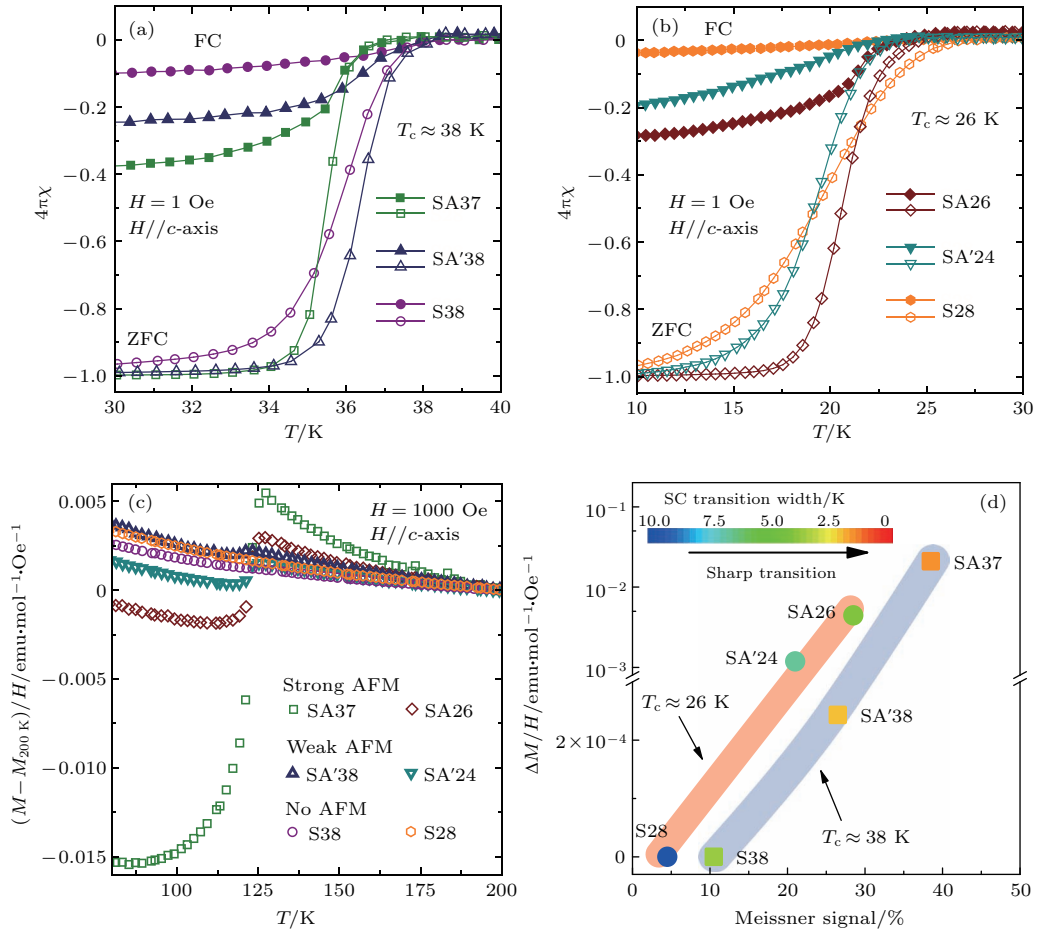


图6 电子相分离的(Li,Fe)OHFeSe超导单晶的磁化强度、超导抗磁信号以及超导转变宽度间的关系^[45,46] (a), (b) 两组样品的超导抗磁信号; (c) 反铁磁信号; (d) 反铁磁信号强度和超导转变宽度与超导抗磁信号之间的关系

Fig. 6. Relationship among magnetization, superconducting antiferromagnetic signal, and superconducting transition width of (Li,Fe)OHFeSe superconducting single crystal: (a), (b) superconducting antiferromagnetic signal of the two samples; (c) antiferromagnetic signal; (d) the corresponding AFM signal size and the SC Meissner signal size are positively correlated.

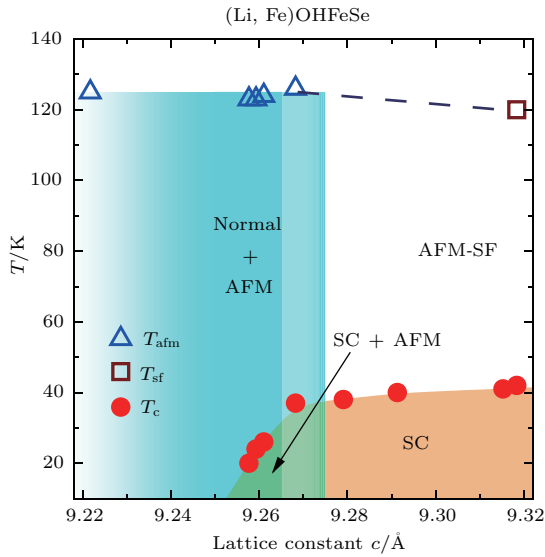


图7 (Li,Fe)OHFeSe体系的电子相图^[45,46]

Fig. 7. Electronic phase diagram of (Li,Fe)OHFeSe system^[45,46].

实验研究, 并取得重要进展. 其中包括费米面拓扑结构与FeSe单层膜相似、体系存在自旋涨落、高压下出现 $T_c > 50$ K的超导II相等.

最近, 通过调控合成条件, 我们用水热离子交换法(图5)成功制备出一系列不同 T_c 的(Li,Fe)OHFeSe单晶样品. 在超导转变温度 T_c (如图6(a), (b)所示)之上, 观测到(Li,Fe)OHFeSe单晶的反铁磁信号(反铁磁温度 T_{afm} 约为125 K, 图6(c)). 并且, 反铁磁信号强度和超导转变宽度与超导抗磁信号之间呈现正相关关系(图6(d)). 结果表明, (Li,Fe)OHFeSe体系在 $T_c < 38$ K和晶格参数 $c < 9.27$ Å时, 可以出现反铁磁性与超导电性共存现象. 电子能量损失谱和微结构分析显示, (Li,Fe)OHFeSe单晶样品中不存在磁性杂质(如 Fe_3O_4). 因此, 与铜氧化物和FeAs基超导体中的情形类似, 这种电子态共存现象表明, (Li,Fe)OHFeSe

体系中出现反铁磁与超导相分离. 综合相关实验结果, 我们建立了 (Li,Fe)OHFeSe 体系完整的物性相图(图 7). 与我们以前基于粉末样品的相图^[45]相比, 该相图更为全面地反映了 (Li,Fe)OHFeSe 体系的电子态信息.

4 高质量 (Li, Fe)OHFeSe 超导薄膜: 生长与应用前景

进一步的机理研究和应用探索, 都需要优质的单晶薄膜材料. 我们及时开展了 (Li,Fe)OHFeSe 薄膜研制, 这是一项具有挑战性的工作. 同样是因为含有羟基, 一经加热 (Li,Fe)OHFeSe 结构就失稳. 因此, 现有的常规高温成膜手段, 如磁控溅射、脉冲激光沉积、分子束外延、溶胶凝胶等, 均不适用于生长 (Li,Fe)OHFeSe 薄膜. 为解决薄膜生长难题, 基于近年来在探索软化学手段合成新材料上的成功经验, 我们发明了基底辅助水热外延生长法. 这是一项新颖的水热外延薄膜制备技术, 可以在远低于常规技术的合成温度下, 实现薄膜生长^[9]. 经过大

量实验尝试, 我们用该方法首次成功制备出高质量 (Li,Fe)OHFeSe 超导单晶薄膜.

图 8 是 (Li,Fe)OHFeSe 薄膜 (LaAlO₃ 为衬底) 的 X 射线衍射结构表征结果. 图 8(a) 是 θ - 2θ 扫描, 除 LaAlO₃ 衬底的 Bragg 反射峰外, 仅见 (Li,Fe)OHFeSe 相的 (00l) 衍射峰, 表明薄膜样品单一的结晶取向. 图 8(b) 是 (Li,Fe)OHFeSe 薄膜的摇摆曲线, 半高宽为 0.22°, 是迄今铁基超导单晶与薄膜报道中最佳数据, 表明其结晶质量高. 图 8(c) 是 (Li,Fe)OHFeSe 薄膜 (101) 面的 ψ 扫描结果, 展现的四重对称表明其很好的外延性. 总之, 我们获得了高质量的 (Li,Fe)OHFeSe 外延单晶薄膜.

我们生长的 (Li,Fe)OHFeSe 单晶膜不仅具有良好的结晶质量, 还表现出优良的超导电性. 图 9 展示的是其超导临界参数. 图 9(a) 为电阻-温度关系曲线, 零电阻高达 42.4 K, 优于相应的单晶样品. 图 9(b) 为 *ab* 面和 *c* 方向临界磁场的温度依赖关系. 通过 WHH (Werthamer-Helfand-Hohenberg) 模型拟合, 推算得到绝对零度下的上临界磁场分别是 79.5 T (*c* 方向) 和 443 T (*ab* 面).

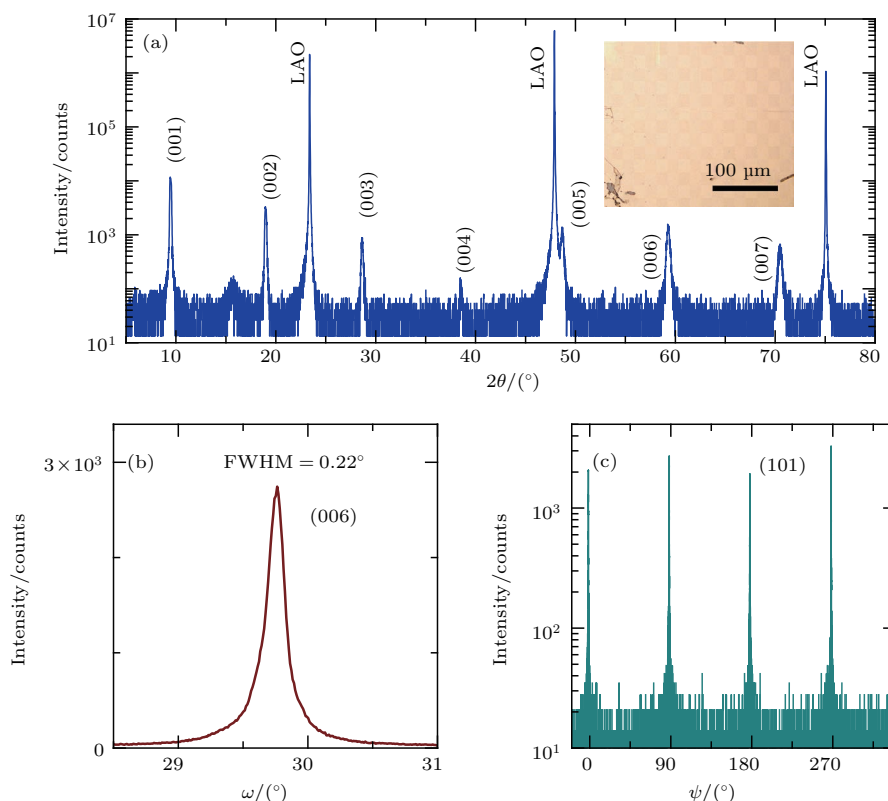


图 8 (Li,Fe)OHFeSe 薄膜的 X 射线衍射结构表征 (a) θ - 2θ 扫描结果; (b) X 射线摇摆曲线; (c) (101) 面的 ψ 扫描结果
 Fig. 8. X-ray diffraction characterizations of (Li,Fe)OHFeSe film: (a) θ - 2θ scan result; (b) X-ray rocking curve; (c) ψ -scan result of the (101) plane.

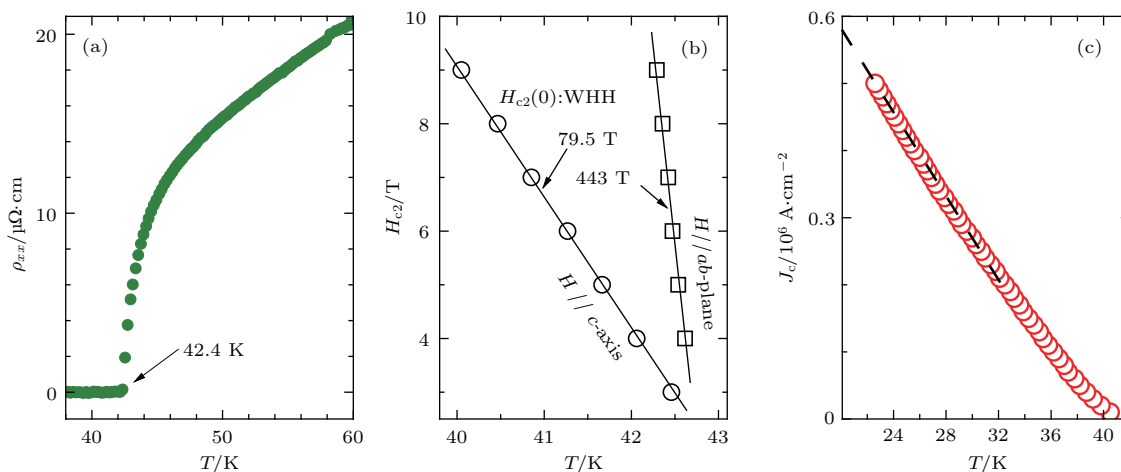


图9 (Li,Fe)OHFeSe超导单晶薄膜的高临界参数 (a) 电阻-温度关系; (b) ab 面和 c 方向临界磁场的温度依赖关系; (c) 临界电流密度-温度关系

Fig. 9. High superconducting critical parameters for (Li,Fe)OHFeSe superconducting single crystal film: (a) Resistance versus temperature; (b) temperature dependence of $T_{c2}(T)$ along the c -axis (circle) and within the ab plane (square); (c) temperature dependence of J_c .

这样高的上临界磁场在铁基超导体中并不多见。图9(c)为临界电流密度-温度关系曲线。温度为20 K时, 临界电流密度已超过 $0.5\text{ MA}/\text{cm}^2$, 表明其强载流能力。这些高的超导临界参数对实际应用有重要价值。

5 总结与展望

通过开发和发明新颖的软化学离子脱插/引入、离子交换单晶生长方法和基底辅助水热外延生长成膜技术, 我们首次成功生长出高质量的二元FeSe和插层(Li,Fe)OHFeSe超导体的高质量单晶和外延薄膜。实验观测结果揭示了FeSe超导体中自旋向列序的行为规律, 以及(Li,Fe)OHFeSe体系中电子相分离现象并建立了其完整的电子相图; 并且, 在(Li,Fe)OHFeSe薄膜中观测到很高的超导临界电流密度和上临界磁场。因此, (Li,Fe)OHFeSe超导薄膜的成功制备, 一方面, 为铁硒基高温超导机理研究提供了重要实验对象; 另一方面, 也为高温超导在高性能电子器件及大型科研装置等的应用探索上, 提供了重要的备选材料。另外, 基底辅助水热外延生长成膜技术也有望应用于其他功能材料的探索与合成, 尤其是对常规手段难以获得的材料而言, 更具重大价值。

感谢周花雪博士、苑冬娜博士、黄裕龙博士、毛义元博士, 以及博士研究生冯中沛、倪顺利、刘少博和田金朋等在样品制备与物性测量等方面的贡献。感谢南京大学超导电

子学研究所李军副教授和王华兵教授在电输运测量方面的合作。

参考文献

- [1] Johnston D C 2010 *Adv. Phys.* **59** 803
- [2] Paglione J, Greene R L 2010 *Nat. Phys.* **6** 645
- [3] Stewart G R 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1589
- [4] Dagotto E 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 849
- [5] Chen X, Dai P, Feng D, Xiang T, Zhang F C 2014 *National Science Review* **1** 371
- [6] Putti M, Pallecchi I, Bellingeri E, Cimberle M R, Tropeano M, Ferdeghini C, Palenzona A, Tarantini C, Yamamoto A, Jiang J, Jaroszynski J, Kametani F, Abrahimov D, Polyanskii A, Weiss J D, Hellstrom E E, Gurevich A, Larbalestier D C, Jin R, Sales B C, Sefat A S, McGuire M A, Mandrus D, Cheng P, Jia Y, Wen H H, Lee S, Eom C B 2010 *Supercond. Sci. Tech.* **23** 034003
- [7] Hosono H, Tanabe K, Takayama-Muromachi E, Kageyama H, Yamanaka S, Kumakura H, Nohara M, Hiramatsu H, Fujitsu S 2015 *Science and Technology of Advanced Materials* **16** 033503
- [8] Si W, Han S J, Shi X, Ehrlich S N, Jaroszynski J, Goyal A, Li Q 2013 *Nat. Commun.* **4** 1347
- [9] Huang Y, Feng Z, Ni S, Li J, Hu W, Liu S, Mao Y, Zhou H, Zhou F, Jin K, Wang H, Yuan J, Dong X, Zhao Z 2017 *Chin. Phys. Lett.* **34** 077404
- [10] Fernandes R M, Chubukov A V 2017 *Rep. Prog. Phys.* **80** 14503
- [11] 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 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **105** 14262

- [12] Margadonna S, Takabayashi Y, Ohishi Y, Mizuguchi Y, Takano Y, Kagayama T, Nakagawa T, Takata M, Prasadides K 2009 *Phys. Rev. B* **80** 064506
- [13] Medvedev S, McQueen T M, Troyan I A, Palasyuk T, Eremets M I, Cava R J, Naghavi S, Casper F, Ksenofontov V, Wortmann G, Felser C 2009 *Nat. Mater.* **8** 630
- [14] 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. Commun.* **7** 12146
- [15] Sun J P, Ye G Z, Shahi P, Yan J Q, Matsuura K, Kontani H, Zhang G M, Zhou Q, Sales B C, Shibauchi T, Uwatoko Y, Singh D J, Cheng J G 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 147004
- [16] Guo J, Jin S, Wang G, Wang S, Zhu K, Zhou T, He M, Chen X 2010 *Phys. Rev. B* **82** 180520R
- [17] Fang M H, Wang H D, Dong C H, Li Z J, Feng C M, Chen J, Yuan H Q 2011 *EPL* **94** 27009
- [18] Ying T P, Chen X L, Wang G, Jin S F, Lai X F, Zhou T T, Zhang H, Shen S J, Wang W Y 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 2951
- [19] Sun S, Wang S, Yu R, Lei H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 064512
- [20] Hatakeda T, Noji T, Kawamata T, Kato M, Koike Y 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 123705
- [21] 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 2014 *Nat. Mater.* **14** 325
- [22] 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
- [23] 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
- [24] Liu D, Zhang W, Mou D, He J, Ou Y B, Wang Q Y, Li Z, Wang L, Zhao L, He S, Peng Y, Liu X, Chen C, Yu L, Liu G, Dong X, Zhang J, Chen C, Xu Z, Hu J, Chen X, Ma X, Xue Q, Zhou X J 2012 *Nat. Commun.* **3** 931
- [25] Tan S Y, Zhang Y, Xia M, Ye Z R, Chen F, Xie X, Peng R, Xu D F, Fan Q, Xu H C, Jiang J, Zhang T, Lai X C, Xiang T, Hu J P, Xie B P, Feng D L 2013 *Nat. Mater.* **12** 634
- [26] Lee J J, Schmitt F T, Moore R G, Johnston S, Cui Y T, Li W, Yi M, Liu Z K, Hashimoto M, Zhang Y, Lu D H, Devereaux T P, Lee D H, Shen Z X 2014 *Nature* **515** 245
- [27] 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
- [28] Fernandes R M, Chubukov A V, Schmalian J 2014 *Nat. Phys.* **10** 97
- [29] Baek S H, Efremov D V, Ok J M, Kim J S, van den Brink J, Buchner B 2015 *Nat. Mater.* **14** 210
- [30] Wang F, Kivelson S A, Lee D H 2015 *Nat. Phys.* **11** 959
- [31] Yu R, Si Q 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 116401
- [32] Onari S, Yamakawa Y, Kontani H 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 227001
- [33] Tanatar M A, Bohmer A E, Timmons E I, Schutt M, Drachuck G, Taufour V, Kothapalli K, Kreyszig A, Bud'ko S L, Canfield P C, Fernandes R M, Prozorov R 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 127001
- [34] Wang Q, Shen Y, Pan B, Hao Y, Ma M, Zhou F, Steffens P, Schmalzl K, Forrest T R, Abdel-Hafiez M, Chen X, Chareev D A, Vasiliev A N, Bourges P, Sidis Y, Cao H, Zhao J 2016 *Nat. Mater.* **15** 159
- [35] Xu H C, Niu X H, Xu D F, Jiang J, Yao Q, Chen Q Y, Song Q, Abdel-Hafiez M, Chareev D A, Vasiliev A N, Wang Q S, Wo H L, Zhao J, Peng R, Feng D L 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 157003
- [36] Yuan D, Yuan J, Huang Y, Ni S, Feng Z, Zhou H, Mao Y, Jin K, Zhang G, Dong X, Zhou F, Zhao Z 2016 *Phys. Rev. B* **94** 060506R
- [37] 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
- [38] 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
- [39] Yin J X, Wu Z, Wang J H, Ye Z Y, Gong J, Hou X Y, Shan L, Li A, Liang X J, Wu X X, Li J, Ting C S, Wang Z Q, Hu J P, Hor P H, Ding H, Pan S H 2015 *Nat. Phys.* **11** 543
- [40] Wang D, Kong L, Fan P, Chen H, Sun Y, Du S, Schneeloch J, Zhong R D, Gu G D, Fu L, Ding H, Gao H 2017 arXiv1706.06074
- [41] Zhang P, Yaji K, Hashimoto T, Ota Y, Kondo T, Okazaki K, Wang Z, Wen J, Gu G D, Ding H, Shin S 2018 *Science* **360** 182
- [42] Liu Q, Chen C, Zhang T, Peng R, Yan Y J, Wen C H P, Lou X, Huang Y L, Tian J P, Dong X L, Wang G W, Bao W C, Wang Q H, Yin Z P, Zhao Z X, Feng D L 2018 arXiv1807.01278
- [43] Dong X, Jin K, Yuan D, Zhou H, Yuan J, Huang Y, Hua W, Sun J, Zheng P, Hu W, Mao Y, Ma M, Zhang G, Zhou F, Zhao Z 2015 *Phys. Rev. B* **92** 064515
- [44] Yuan D, Huang Y, Ni S, Zhou H, Mao Y, Hu W, Yuan J, Jin K, Zhang G, Dong X, Zhou F 2016 *Chin. Phys. B* **25** 077404
- [45] 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
- [46] Mao Y, Li J, Huan Y, Yuan J, Li Z A, Chai K, Ma M, Ni S, Tian J, Liu S, Zhou H, Zhou F, Li J, Zhang G, Jin K, Dong X, Zhao Z 2018 *Chin. Phys. Lett.* **35** 057402
- [47] 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
- [48] Glasbrenner J K, Mazin I I, Jeschke H O, Hirschfeld P J, Fernandes R M, Valenti R 2015 *Nat. Phys.* **11** 953
- [49] Chubukov A V, Khodas M, Fernandes R M 2016 *Phys. Rev. X* **6** 041045

- [50] Hu Y, Ren X, Zhang R, Luo H, Kasahara S, Watashige T, Shibauchi T, Dai P, Zhang Y, Matsuda Y, Li Y 2016 *Phys. Rev. B* **93** 060504R
- [51] Kang J, Fernandes R M 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 217003
- [52] Wang W K, Liu Y, Yang J Y, Du H F, Ning W, Ling L S, Tong W, Qu Z, Yang Z R, Tian M L, Zhang Y H 2016 *Chin. Phys. Lett.* **33** 057401
- [53] Yamakawa Y, Onari S, Kontani H 2016 *Phys. Rev. X* **6** 021032
- [54] Du Z, Yang X, Lin H, Fang D, Du G, Xing J, Yang H, Zhu X, Wen H H 2016 *Nat. Commun.* **7** 10565
- [55] Khasanov R, Zhou H, Amato A, Guguchia Z, Morenzoni E, Dong X, Zhang G, Zhao Z 2016 *Phys. Rev. B* **93** 224512
- [56] Zhou X, Borg C K H, Lynn J W, Saha S R, Paglione J, Rodriguez E E 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 3934
- [57] Ma M, Wang L, Bourges P, Sidis Y, Danilkin S, Li Y 2017 *Phys. Rev. B* **95** 100504
- [58] Pan B, Shen Y, Hu D, Feng Y, Park J T, Christianson A D, Wang Q, Hao Y, Wo H, Yin Z, Maier T A, Zhao J 2017 *Nat. Commun.* **8** 123
- [59] Wang Z, Yuan J, Wosnitza J, Zhou H, Huang Y, Jin K, Zhou F, Dong X, Zhao Z 2017 *J. Phys.: Condens. Matter* **29** 025701
- [60] 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

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

New progress of FeSe-based superconducting single crystals and films: Spin nematicity, electronic phase separation, and high critical parameters*

Dong Xiao-Li^{1)2)†} Jin Kui¹⁾²⁾ Yuan Jie¹⁾²⁾ Zhou Fang¹⁾²⁾
Zhang Guang-Ming³⁾ Zhao Zhong-Xian^{1)2)‡}

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

2) (Key Laboratory for Vacuum Physics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

3) (State Key Laboratory of Low Dimensional Quantum Physics, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 3 September 2018; revised manuscript received 25 September 2018)

Abstract

High-quality superconducting single crystals and thin films play an important role in the basic research and application of high- T_c superconductivity. In these two aspects, iron-based superconductors feature the merit of rich physical phenomena and high superconducting critical parameters (including the transition temperature T_c , the upper critical field H_{c2} and the critical current density J_c). By developing ion-exchange and ion-de-intercalation method, we successfully synthesize a series of high-quality and sizable (Li,Fe)OHFeSe and FeSe single crystal samples. We observe Ising spin nematicity (below T_{sn}), and the universal linear relationship between T_c and T_{sn} in FeSe single crystals, indicating that the superconductivity is closely related to the spin nematicity driven by stripe antiferromagnetic spin fluctuations. In (Li,Fe)OHFeSe single crystals, we observe the coexistence of an AFM state (below $T_{afm} \sim 125$ K) together with the SC state. We explain the coexistence by electronic phase separation, similar to that in high- T_c cuprates and iron arsenides, and establish a complete phase diagram for (Li,Fe)OHFeSe system. Here, we also make a brief introduction about our latest progress in growing a high-quality single-crystalline superconducting film of (Li,Fe)OHFeSe. The film is prepared by a hydrothermal epitaxial method. The high crystalline quality of the film is demonstrated by x-ray diffraction results, showing a single (001) orientation with a small crystal mosaic of 0.22° in terms of the full width at half maximum of the rocking curve, as well as an excellent in-plane orientation by the ϕ -scan of (101) plane. Its bulk superconducting transition temperature T_c of 42.4 K is characterized by both zero electrical resistance and diamagnetization measurements. Based on systematic magnetoresistance measurements, the values of upper critical field H_{c2} are estimated at 79.5 T and 443 T for the magnetic field perpendicular and parallel to the ab plane, respectively. Moreover, a large critical current density J_c of a value over 0.5 MA/cm^2 is achieved at ~ 20 K. Such a (Li,Fe)OHFeSe film is not only important for the fundamental research for understanding the high- T_c mechanism, but also promises the high- T_c superconductivity applications, especially in high-performance electronic devices and large scientific facilities such as superconducting accelerator.

Keywords: FeSe-based superconductor, single crystal growth, film growth, superconducting properties

PACS: 74.70.Xa, 81.10.-h, 81.15.-z, 74.25.-q

DOI: 10.7498/aps.67.20181638

* Project supported by the National Basic Research Program of China (Grant Nos. 2017YFA0303003, 2016YFA0300300), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574370), and the Strategic Priority Research Program and Key Research Program of Frontier Sciences of the Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. QYZDY-SSW-SLH001, QYZDY-SSW-SLH008, XDB07020100).

† Corresponding author. E-mail: dong@iphy.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhxzhao@iphy.ac.cn