

新型 FeSe 基超导材料研究进展

金士锋 郭建刚 王刚 陈小龙

Research progress on FeSe-based superconducting materials

Jin Shi-Feng Guo Jian-Gang Wang Gang Chen Xiao-Long

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 207412 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181701>

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

高压下的铁基超导体: 现象与物理

Pressure-induced phenomena and physics in iron-based superconductors

物理学报.2018, 67(20): 207409 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181651>

新型交生结构自掺杂铁基超导体

Self-doped iron-based superconductors with intergrowth structures

物理学报.2018, 67(20): 207406 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181355>

高质量 FeSe 单晶薄膜的制备及相关性能表征

Preparation and characterization of high-quality FeSe single crystal thin films

物理学报.2018, 67(20): 207401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180940>

铁基超导 1111 体系 CaFeAsF 的单晶生长和物性研究

Single crystal growth and physical property study of 1111-type Fe-based superconducting system CaFeAsF

物理学报.2018, 67(17): 177401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181371>

压力下碱金属铁硒基超导体中的现象与物理

Phenomena and findings in pressurized alkaline iron selenide superconductors

物理学报.2015, 64(21): 217406 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217406>

专题: 铁基高温超导体发现十周年

## 新型FeSe基超导材料研究进展\*

金士锋<sup>1)2)</sup> 郭建刚<sup>1)</sup> 王刚<sup>1)</sup> 陈小龙<sup>1)2)3)†</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)(中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049)

3)(量子物质科学协同创新中心, 北京 100190)

(2018年9月12日收到; 2018年10月9日收到修改稿)

FeSe基超导体作为铁基超导材料家族的重要组成部分, 已经成为凝聚态物理研究的一个热点领域, 对这类超导材料的探索和制备是研究其物理性质的基础. 目前, 对于FeSe基超导材料的探索主要集中于插层和外延单层FeSe薄膜. 其中, 通过插层方法获得的FeSe基超导材料具有独特的性质, 且种类繁多. 本文介绍了近年来发现的一系列FeSe基高温超导材料, 涵盖 $K_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ,  $A_x\text{NH}_3\text{FeSe}$ ,  $\text{LiOHFeSe}$ 和有机分子插层FeSe等, 并针对各种材料, 简述了其性质及影响.

关键词: 铁基超导体, 超导电性, 超导相图, 电子掺杂

PACS: 74.70.Xa, 74.25.-q, 74.25.Dw, 74.72.Ek

DOI: 10.7498/aps.67.20181701

## 1 引言

新型超导材料的探索一直是凝聚态物理研究领域的重要前沿方向, 而层状铁基超导材料是近年来被发现和受到高度重视的新型超导材料. 2006—2007年, 日本东京工业大学的Hosono研究组<sup>[1]</sup>首先报道了LaFePO体系的超导电性, 但因其超导转变温度( $T_c$ )较低(2—7 K), 当时并未引起人们的广泛重视. 2008年2月, 该研究组报道在LaFeAsO体系中发现了高达26 K的超导转变<sup>[2]</sup>, 这一突破性成果立刻引发了人们对该体系的强烈关注. 随后国内外许多研究组相继报道了一系列具有超导电性的层状铁基化合物, 此类材料被统称为铁基超导体<sup>[3]</sup>.

在已发现的铁基超导体中, 台湾吴茂坤研究组<sup>[4]</sup>报道的FeSe结构最为简单, 仅由共边四面体组成的FeSe层沿 $c$ 轴堆垛而成, 不含其他铁基超导

体中用来提供载流子的电荷库层. FeSe超导体在常压下没有出现静态磁有序, 这也使得它与其他铁砷基超导体有较大不同. 此外, 通过Te掺杂或施加高压, FeSe的超导转变温度可以分别达到15.2 K<sup>[5]</sup>和37 K<sup>[6]</sup>. 这些实验结果表明, 含FeSe层的化合物除了可以为铁砷超导体的研究提供参照以外, 其本身就有成为高温超导体的潜力. 基于以上认识, 过去几年间, 人们通过为FeSe匹配载流子库层, 在FeSe基超导材料及机理研究上均取得了大量进展. 如中国科学院物理研究所(以下简称物理所)周兴江等<sup>[7]</sup>发现 $K_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 等超导体中空穴型费米面的缺失, 孙力玲等<sup>[8]</sup>发现 $K_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 等超导体中高压下存在第二个超导相等. 相关研究激发了世界范围内又一轮高温超导研究的热潮.

相对于FeAs基超导材料, FeSe基材料的化学稳定性较低. 因此, 制备样品的方法除通常的高温烧结法, 更常用到的是液氨法、水热法以及溶剂热等较低温度下的制备方法. 针对不同材料的化学性

\* 国家重点研发计划(批准号: 2016YFA0300301, 2017YFA0302902)、国家自然科学基金(批准号: 51472266, 51772323, 51832010, 51532010, 51572291, 91422303)和中国科学院前沿科学重点研究项目(批准号: QYZDJ-SSW-SLH013)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenx29@iphy.ac.cn

质, 需要选择不同的方法来进行合成. 本文首先介绍主要用到的几种材料制备方法, 然后再展开介绍几种插层 FeSe 超导体的结构和性质.

## 2 材料制备方法

### 2.1 液氨方法

液氨是氨气液化的产物, 所有的碱金属 (Li, Na, K, Rb, Cs)、部分碱土金属 (Ca, Sr, Ba) 及稀土元素 (Eu, Yb) 都可以直接溶于液氨, 金属离子和电子分别与一定比例的氨分子络合, 形成亚稳态的碱金属电子溶液<sup>[9]</sup>. 这种金属电子溶液具有很高的反应活性, 能够容易地插入由范德瓦耳斯力构成的层状化合物之中, 因此对于获得一些对空气和水敏感的插层化合物 (比如碱金属的插层化合物) 而言是一个很理想的方法.

纯净的液氨, 常压下在  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度区间内是液体<sup>[10]</sup>. 另外, 对其施加约 10 个大气压的压力也能使其液化. 根据这样的性质, 一般采用高压或低温两个途径获得液氨. 高压方法是将液氨密封在压力釜内, 升至室温乃至更高的温度进行反应. 由于氨的强腐蚀性和刺激性, 实验需要在通风橱中进行. 考虑到液氨强烈的吸水性以及原料中碱金属等易与空气中的氧反应, 整个处理过程都需要在手套箱中完成. 低温方法是将氨气通入

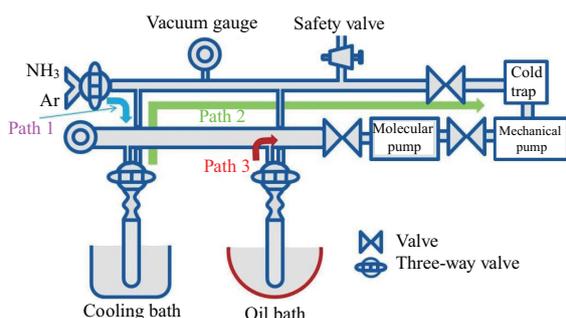


图1 液氨装置结构示意图, 此装置可实现低温液氨反应和氨的萃取. 路径1用于进氨及低温反应; 路径2用于反应结束后产物与液氨的分离; 路径3用于去除结构中的氨分子.

Fig. 1. Schematic diagram of the structure of liquid ammonia experiment setup, this device can achieve low temperature liquid ammonia reaction and ammonia extraction. Path 1 is used for producing liquid ammonia and for low temperature reactions; path 2 is used for separation of product and liquid ammonia after the end of the reaction; and path 3 is used for removing ammonia residues after reaction.

一个密封的容器中, 将整个容器用液氮冷却到其液化温度以下进行反应. 该方法最早被称为真空管线技术 (vacuum-line techniques), 具体可以参考文献<sup>[9]</sup>. 其装置简化设计如图1所示.

### 2.2 水热及溶剂热方法

水热与溶剂热合成可以在一定温度 ( $373$ — $1273\text{ K}$ ) 和压力 ( $1$ — $100\text{ MPa}$ ) 条件下进行. 同时, 反应物在溶剂中可以借助特定的化学反应完成结晶. 反应一般是在密闭容器或高压釜中进行, 且反应通常处于亚临界或超临界条件. 在高温高压下, 水或其他溶剂反应活性提高, 物质在溶剂中的物理性质和化学性能也有很大改变, 有助于生成具有特定结构的亚稳态物质.

合成 FeSe 基超导材料所使用的水热、溶剂热方法不像液氨法那样有严格的低温限制. 反应条件主要取决于溶剂的种类, 通常控制在室温和  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间, 并且严格隔绝空气. 具体实验方案与液氨法的情况类似, 即首先将硒化铁、碱金属或 LiOH 等原料在无氧条件下置入 Schlenk 容器或高压釜中, 并注入适量的水或有机溶剂, 然后将反应器密封并保持于  $(40$ — $200\text{ }^{\circ}\text{C})$  环境条件下反应 1 天至几周时间, 具体时间取决于所用溶剂的化学特性和黏度. 但是, 过长的反应时间会导致大量副反应 (如在强还原环境下铁被还原), 而且得到的通常是结晶性较差的产物. 尽管水热、溶剂热合成反应时间较长, 但使用有机溶剂分子或 LiOH 等至少具有一个明显的优点, 即插层的产物非常稳定. 因为有机胺或 LiOH 分子等比挥发性的  $\text{NH}_3$  活性低得多, 即使暴露在大气条件下, 依然会保留插层后的晶体结构. 对于结构中含碱金属的样品, 在暴露空气时容易被氧化, 并且超导性质通常快速消失, 相比较而言, 水热法制备的样品在空气中更加稳定.

## 3 $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 的发现和性质

在最初发现的一系列铁基超导体中, FeSe 具有特殊的性质. 该化合物常压下是载流子浓度很低的补偿型半金属 (semi-metal),  $T_c$  约为  $8\text{ K}$ . 随着温度降低, FeSe 首先在  $90\text{ K}$  发生四方-正交结构相变, 并形成具有各向异性电子结构的电子向列相, 但该体系在低温下没有出现磁有序, 这一点与其他 Fe 基母体材料有较大区别. 同时, FeSe 是铁基超导体

中晶体结构最简单的化合物, 其晶体结构仅由共边四面体组成的 FeSe 层沿  $c$  轴堆垛而成, 不含其他铁基超导体中用来提供载流子的电荷库层.

FeSe 层之间较大的范德瓦耳斯间距为各种原子或分子的嵌入提供了极好的机会. 2010 年, 本研究组首先通过对 FeSe 进行碱金属插层的方法, 制备出了具有层状结构的新超导体  $K_{0.8}Fe_2Se_2$  (图 2(a)), 其超导转变温度为 30 K, 此温度是当时 FeSe 层状化合物在常压下所展现的最高值, 在国际超导领域引起了较大反响<sup>[11]</sup>. 随后, 瑞士学者 Krzton-Maziopa 等<sup>[12]</sup> 发现了  $Cs_{0.8}Fe_{1.8}Se_2$ , 其超导转变温度为 27 K. 中国科技大学的陈仙辉研究组<sup>[13]</sup> 发现  $Rb_{0.8}Fe_2Se_2$  超导体, 其超导转变温度为 32 K. 浙江大学的方明虎研究组<sup>[14]</sup> 发现了  $Tl_{1-x}K_xFe_2Se_2$  超导体, 其超导转变温度为 31 K. 同时, 该类材料的晶体可很容易地通过高温熔体法<sup>[15-18]</sup> 或高温助熔剂法<sup>[19-21]</sup> 获得. 基于单晶样品, 物理所闻海虎等<sup>[22]</sup> 研究了  $Rb_{0.8}Fe_2Se_2$  的各向异性输运性质, 人民大学的于伟强等<sup>[23]</sup> 用核磁共振手段研究了  $K_{0.8}Fe_2Se_2$  晶体的自旋动力学等. 物理所的周兴江、丁洪等, 复旦大学的封东来等用角分辨光电子能谱 (ARPES) 手段研究了  $K_{0.8}Fe_2Se_2$  等样品的能带结构<sup>[7,24,25]</sup>, 他们首次发现了  $K_{0.8}Fe_2Se_2$  等超导体中空穴型费米面的缺失, 这种新颖的电子结构完全不同于 FeAs 化合物中常见的电子-空穴费米面嵌套的构型, 进一步激发了超导理论界的热烈讨论.

在图 2(a) 给出了该材料的晶体结构. 与  $BaFe_2As_2$  超导体类似, 该材料包含有相间排列的 K 原子层和 FeSe 原子层, 其中的 FeSe 层为“导电层”, K 原子层向 FeSe 层提供载流子. 相对于插层前的材料, K 的引入增强了材料的二维特性. 不过在这类碱金属插层铁硒样品中, 由于电荷平衡的需要, 最初的工作中已经发现该材料中存在大量的 Fe 空位和 K 空位<sup>[11]</sup>. 后续的原位衍射等结果表明, 这些 Fe 空位会发生由高温无序到低温有序的结构相变, 这与其他的铁基超导体有很大不同<sup>[27]</sup>. 从透射电子显微镜的结果中可以明显地看到两种由 Fe 空位有序导致的超结构<sup>[28]</sup>. 中子衍射数据显示对于  $A_xFe_{2-y}Se_2$  ( $A = K, Rb, Cs, Tl$ ) 的样品, 存在普遍的  $A_2Fe_4Se_5$  结构和相应的磁有序, Fe 的磁矩沿  $c$  方向排列成块状反铁磁结构<sup>[29]</sup>. 在  $A_xFe_{2-y}Se_2$  中, 反铁磁转变温度在 500 K 附近, 远

高于其他铁基超导体的反铁磁转变温度. 另外, 在这类超导体中, 超导相和反铁磁相以相分离的形式共同存在 (图 3). 从透射电镜和扫描电镜上看, 对于这类铁基超导体, 其超导区域仅位于 Fe 缺位较少的区域<sup>[30]</sup>. 该材料的电阻率数据表明, 样品在高温区域呈现半导体特性, 随着温度的降低, 在 105 K 左右样品的电阻出现极大值. 继续降低温度, 发现在 30 K 左右, 样品的电阻值出现突然减小的情况, 超导的起始转变温度大约为 30.1 K.

$K_xFe_2Se_2$  这类新的 122 结构铁硫族材料中超导电性的发现, 迅速改变了人们对铁基超导机理的认识. ARPES 的结果对于表征和理解它们的电子特征起到了非常重要的作用<sup>[7,24,25]</sup>. 如图 2(c) 中费米面强度所示, 在  $M$  点有两个较大的电子型

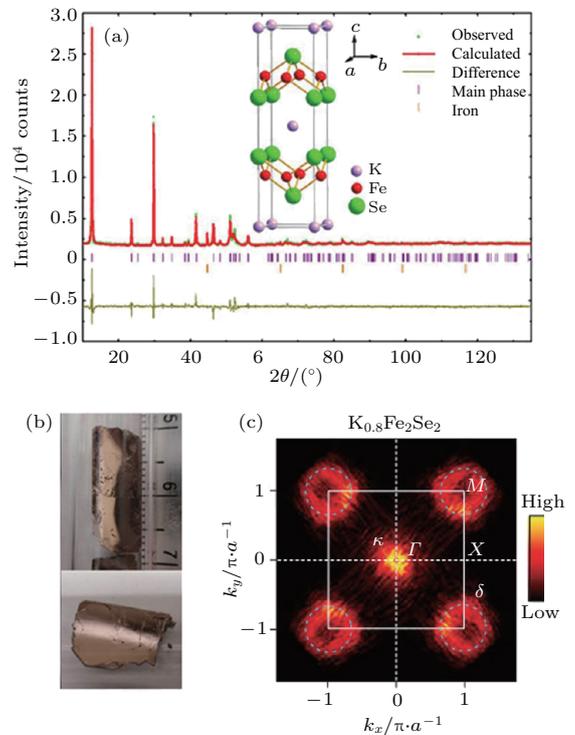


图 2 (a)  $K_{0.8}Fe_2Se_2$  的粉末 X 射线衍射 (PXR) 和 Rietveld 精修<sup>[11]</sup>, 插图给出了  $K_{0.8}Fe_2Se_2$  的平均结构; (b) 自助熔剂法生长的  $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$  单晶照片<sup>[26]</sup>; (c) ARPES 测量的  $K_{0.8}Fe_2Se_2$  的费米面<sup>[24]</sup>

Fig. 2. (a) Powder X-ray diffraction (PXR) and Rietveld refinement of  $K_{0.8}Fe_2Se_2$ , the inset shows the structure of  $K_{0.8}Fe_2Se_2$  with 122-type (Reproduced from Ref. [11], copyright 2010 American Physical Society); (b) optical image of the  $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$  single crystal from self-flux method (Reproduced from Ref. [26], copyright 2012 American Physical Society); (c) the Fermi surfaces of  $K_{0.8}Fe_2Se_2$  from ARPES (Reproduced from Ref. [24], copyright 2011 Macmillan Publishers Limited).

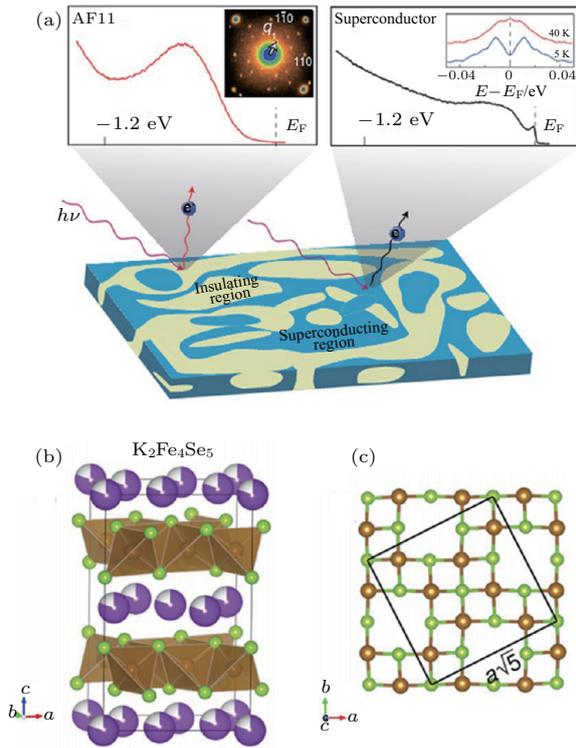


图3 (a)  $K_xFe_{2-y}Se_2$  晶体中的相分离, 左侧插图显示了主相超结构的衍射斑点, 右侧插图显示了条纹相的超导能隙 [24]; (b) 245 主相的晶体结构和其沿  $c$  方向的视图 (c), 显示由 Fe 空位导致的  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  超结构 [31]

Fig. 3. (a) Phase separation in  $K_xFe_{2-y}Se_2$  crystal, the left inset shows the diffraction of the superstructure in main phase, the right inset shows the superconducting gap in minority phase (Reproduced from Ref. [24], copyright 2011 American Physical Society); (b) crystal structure of the 245 phase and (c) the view along the  $c$  direction, showing  $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$  superstructure (Reproduced from Ref. [31], copyright 2012 American Physical Society).

费米面, 但在  $\Gamma$  点却没有观察到空穴型费米面, 和其他铁基超导体显著不同. 进一步的  $k_z$  依赖电子结构的测量揭示了还有一个以  $Z$  点为中心的椭球形电子型费米面. 此外, 人们还发现在低温下  $\Gamma$  点外还有一个强度非常弱的电子型能带. 这个能带的色散和图中显示的  $M$  点电子型能带非常相似.

另一方面, 物理所的孙力玲研究组 [8] 对这类铁基硫族化合物超导体进行了系统的高压下原位电阻、交流磁化率研究. 如图 4 所示, 发现这类超导体的超导转变温度在压力小于 10 GPa 时随着压力的升高而逐渐降低, 直至消失; 但当压力高于 10 GPa, 该超导系统出乎意料地进入了一个新的超导态. 这个由压力诱发的第二个超导相的超导转变温度高达 48 K, 远远高于常压及低压下的第一个超导相的转变温度, 是已报导的铁基硫族化合物超导体家族

中超导转变温度的最高值.

总之, 以  $KFe_2Se_2$  为代表的“新 122”体系表现出大量与以往其他铁基超导体截然不同的性质. 首先, 不同于以往的铁基超导体, 角分辨光电子能谱显示, 这类新型的 122 铁基超导体在布里渊区中心不存在空穴型费米面, 使得其电子配对机理不能用带间散射或费米面嵌套来解释. 另外,  $K_xFe_{2-y}Se_2$  所被观察到的 44 K 超导转变迹象以及在 12.5 GPa 高压下出现 48.7 K 的第二个超导相, 均说明该体系的超导性质对样品载流子和微结构的变化非常敏感.

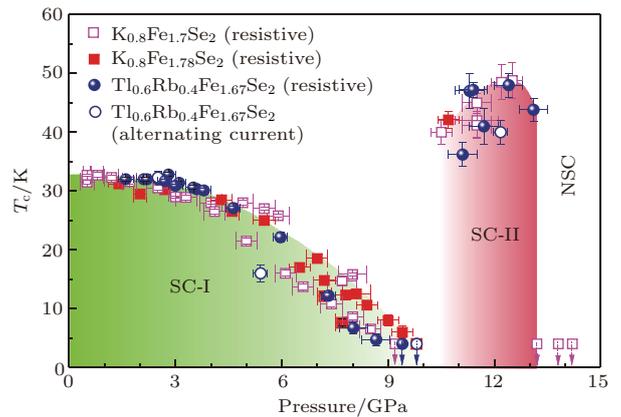


图4 压力下铁基硫族化合物超导体  $Tl_{0.6}Rb_{0.4}Fe_{1.67}Se_2$ ,  $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$  和  $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$  的超导相图 [8]

Fig. 4. Pressure dependence of the  $T_c$  for  $Tl_{0.6}Rb_{0.4}Fe_{1.67}Se_2$ ,  $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$  and  $K_{0.8}Fe_{1.78}Se_2$  (Reproduced from Ref. [8], copyright 2012 Macmillan Publishers Limited).

#### 4 $A_x(NH_3)_yFe_2Se_2$ 体系的发现和性质

$AFe_2Se_2$  ( $A = K, Rb, Cs, Tl/K, Tl/Rb$ ) 发现之后, 为了确定其中的超导相并探索具有更高超导转变温度的新超导体, 人们大量尝试在 FeSe 层间插入其他碱金属或碱土金属, 但均以失败告终. 同时, 考虑到该类碱金属插层体系中的 Fe 空位形成于高温区, 为避免  $AFe_2Se_2$  中相分离的出现, 低温法制备该类超导体立刻成为一个有意义的课题.

早在 1863 年, Weyl 就开始研究液态氨的化学和物理性质, 虽然液氨与水有很多共性, 但却有着许多独有的物性 [9,10]. 其中最特别的就是能溶解包括碱金属在内的多种金属, 金属阳离子和电子分别与一定配位数目的氨分子形成络合物, 成为亚稳态的电子溶液. Jolly 等指出, 如 Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Eu, Yb 等都能够直接溶于液氨 [9,10]. 这种均匀的强还原性液体使得许多不能使用水作

为溶剂的化学反应得以进行. 1965 年, Rudorff [32] 即利用液氨法将碱金属插层到石墨和多种  $MeX_2$  化合物中 ( $Me$  为过渡金属元素,  $X$  为氧硫族元素).

2012 年底, 本课题组用液氨法成功地在室温下将碱金属 (Li, Na)、碱土金属 (Ca, Sr, Ba) 和稀土元素 (Eu, Yb) 等插入 FeSe 层, 制备出了高温方法无法获得的超导转变温度为 30—47 K 的系列  $A_x(NH_3)_yFe_2Se_2$  ( $A = Li, Na, Ca, Sr, Ba, Eu, Yb$ ) 超导体 [33]. 图 5 (a) 为  $A_x(NH_3)_yFe_2Se_2$  ( $A = Li, Na, K, Ba, Sr, Ca, Yb$  和 Eu) 产物的衍射图谱, 其中  $\beta$ -FeSe 以及高温固相合成的

$K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$  的 X 射线衍射 (XRD) 图谱也同时给出, 便于比较. 通过对样品的 XRD 图谱分析发现, 所有的产物均可以用一套或多套体心四方格子指标化. 其中  $LiFe_2Se_2(NH_3)_y$ ,  $NaFe_2Se_2(NH_3)_y$  和  $Ba_{0.8}Fe_2Se_2(NH_3)_y$  指标化显示它们的晶格常数分别为  $a = 3.775(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.04(3) \text{ \AA}$ ;  $a = 3.7846(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.432(1) \text{ \AA}$  以及  $a = 3.7781(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.8427(8) \text{ \AA}$ . 相比  $\beta$ -FeSe 母体, 样品的  $c$  有很大的增量, 结合化学元素分析方法可以判断这些金属均成功插层进入铁硒层.

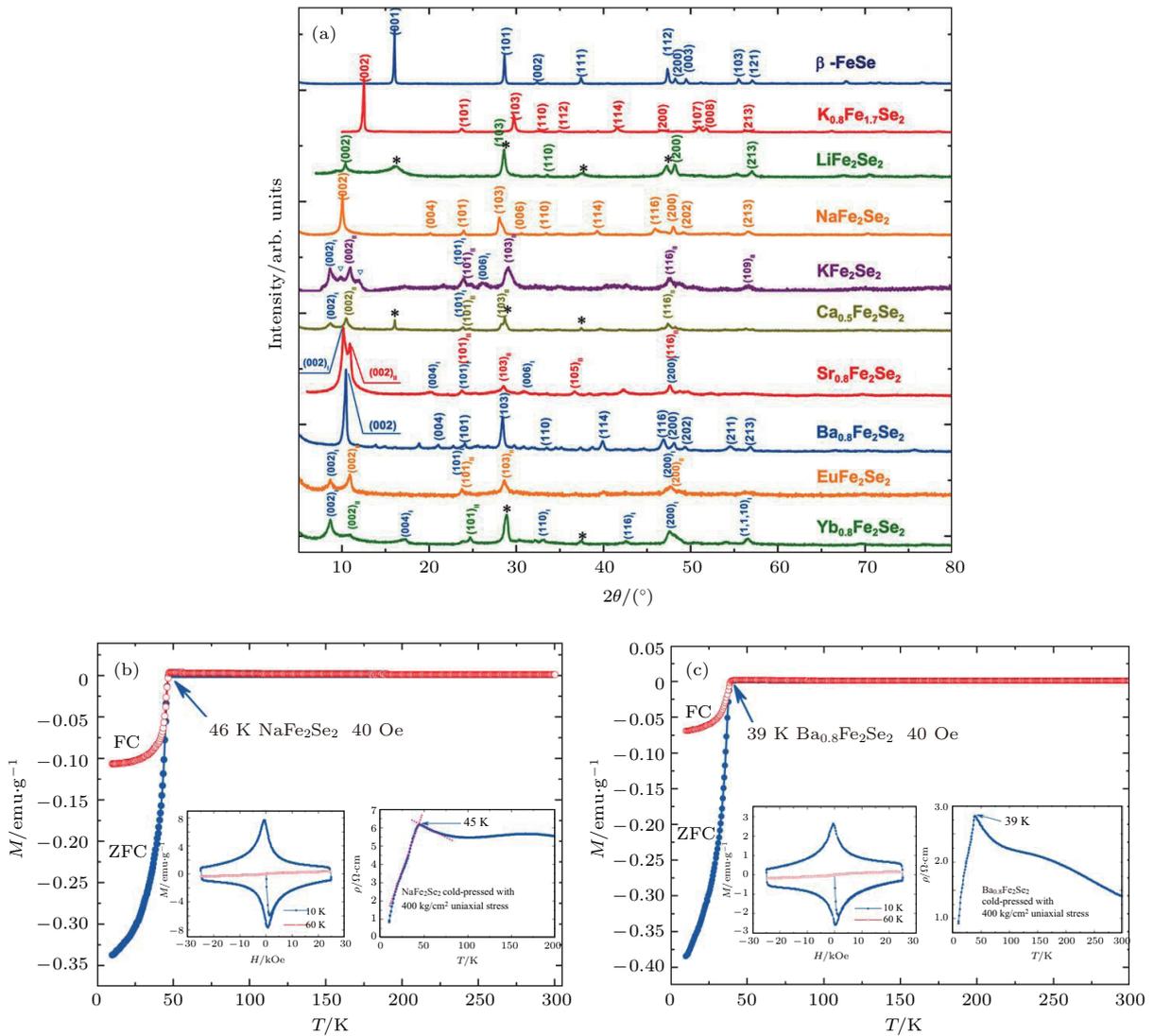


图 5 (a)  $A_xFe_2Se_2(NH_3)_y$  ( $A = Li, Na, K, Ba, Sr, Ca, Yb, Eu$ ) 的粉末 XRD 衍射图谱, 反应母体  $\beta$ -FeSe 和高温固相合成的  $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$  也在图中给出; (b)  $NaFe_2Se_2(NH_3)_y$  及 (c)  $Ba_{0.8}Fe_2Se_2(NH_3)_y$  样品的  $T_c$  曲线; 左插图为  $M-H$  曲线, 右插图是电阻率曲线 [33]

Fig. 5. (a) Powder X-ray diffraction patterns for  $A_xFe_2Se_2(NH_3)_y$  ( $A = Li, Na, K, Ba, Sr, Ca, Yb, Eu$ ) samples measured at 297 K, CuK $\alpha$  radiation; (b) magnetization and electrical resistance of nominal  $NaFe_2Se_2(NH_3)_y$ ; (c) magnetization and electrical resistance of nominal  $Ba_{0.8}Fe_2Se_2(NH_3)_y$  (Reproduced from Ref. [33], copyright 2012 Macmillan Publishers Limited).

图 5(b) 是  $\text{Na}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  样品在 40 Oe 外场下 10—300 K 的  $M-T$  曲线以及  $M-H$  曲线和电阻率曲线. 从  $M-T$  曲线看出在转变点以上, 样品没有磁性, 展现出顺磁态, 说明该样品并没有磁性杂质. 当温度降到 46 K 时, 从 ZFC 和 FC 曲线上都观察到磁性有一个很明显的变化. 这与  $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$  在 12.5 GPa 下才能获得的 48 K 超导转变温度相近. 为了进一步确认超导转变, 我们对样品在 10 K 和 60 K 分别做了 -25—25 kOe 的  $M-H$  曲线, 结果显示这是一个典型的二类超导体. 另外, 冷压测电阻率发现在相应温度也有一个明显的转变. 由于是冷压测电阻, 因此电阻率曲线并没有降到 0, 这与粉末样品晶界之间的连接程度紧密相关.

$\text{Ba}_{0.8}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  与  $\text{Na}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  相似, 只不过其  $T_c$  下降到 39 K. 另外,  $\text{Ba}_{0.8}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  的冷压比热测量并没有在低温区看到一个相变的峰存在, 但是在 39 K 的地方明显偏离线性, 这说明在 39 K 处样品发生了超导相变, 再次证明了其体超导的性质. 根据零温外推曲线可知, 其比热系数  $\gamma$  为  $3.47 \times 10^{-3} \text{ mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ . 我们通过  $\text{Ba}_{0.8}(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$  样品电阻率曲线在不同磁场下的变化, 外推得到其上临界场大于 36 T, 这种高的上临界场特征在其他铁基超导体中普遍存在.

通过引入低温合成方法, 人们第一次获

得了无相分离的电子掺杂 FeSe 超导材料, 为仔细研究该类材料中超导相的成分和结构提供了可能性. Burrard-Lucas 等 [34] 首先对  $\text{Li}_{0.6}(\text{NH}_2)_{0.2}(\text{NH}_3)_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  样品进行了中子衍射表征, 并解析了其晶体结构(图 6(a) 所示). Guo 等 [35] 在 FeSe 和  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_x$  固溶体中插入 Na 与氨, 表明  $\text{NH}_3$  的嵌入影响晶体结构及超导电性, 其中无  $\text{NH}_3$  相比含有氨分子的样品  $T_c$  有所下降 [35].  $(\text{CS}/\text{Rb})_{0.4}\text{Fe}_2\text{Se}_2(\text{NH}_3)_y$  的高压测试结果表明, 其  $T_c$  和晶胞参数  $c$  随着压力的增加而很快减小 [36]. 同时, Zheng 等 [37] 发现, 常压下获得的液氨插层碱金属铁硒基超导体的  $T_c$  与  $c$  大致符合线性规律, 即超导转变温度随着  $c$  轴的增大而增加. 另一方面, Sakai 等 [38], Guo 等 [35] 合成了 Te 和 S 掺杂的氨分子插层超导体. 结果发现随着掺杂量的增加, 所得样品的  $T_c$  均被抑制. 他们认为诸如阴离子高度、晶格常数  $c$ 、理想四面体等经验规律在 FeSe 插层化合物中均不能得到很好的对应. Ying 等 [39] 随后报道, K 嵌入 FeSe 体系中至少存在两个超导相:  $\text{K}_{0.3}(\text{NH}_3)_{0.47}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  对应于  $T_c = 44 \text{ K}$  相,  $\text{K}_{0.6}(\text{NH}_3)_{0.37}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  对应于  $T_c = 30 \text{ K}$  相, 分别对应晶格常数  $c = 15.56(1)$  和  $14.84(1) \text{ \AA}$ . 他们的工作表明, 该体系中的超导相仅出现在某些掺杂水平,

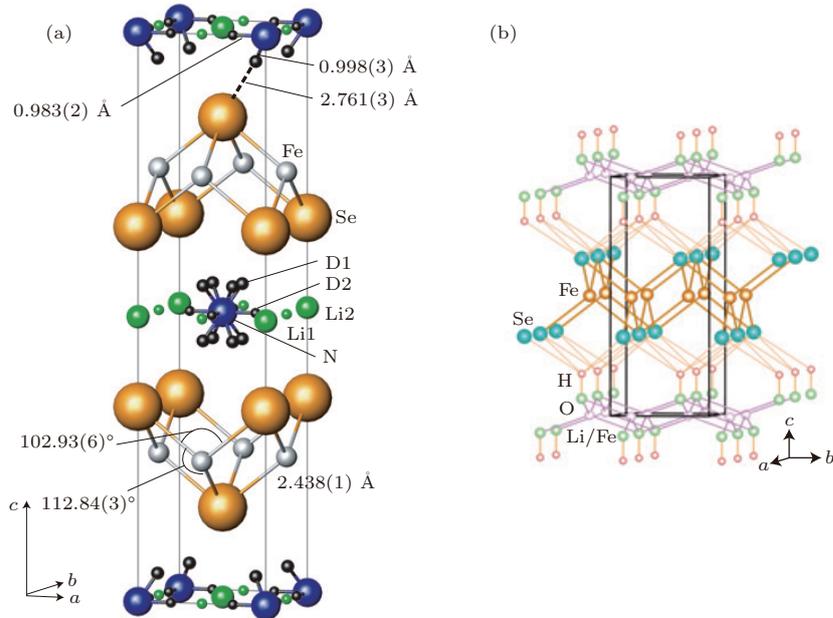


图 6 (a)  $\text{Li}_{0.6}(\text{NH}_2)_{0.2}(\text{NH}_3)_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  结构示意图 [34]; (b)  $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$  结构示意图 [41]

Fig. 6. (a) The structure of  $\text{Li}_{0.6}(\text{ND}_2)_{0.2}(\text{ND}_3)_{0.8}\text{Fe}_2\text{Se}_2$  at 298 K (Reprinted from Ref. [34], copyright 2013 Macmillan Publishers Limited); (b) the structure of  $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$  at 298 K (Reprinted from Ref. [41], copyright 2015 Macmillan Publishers Limited).

导致平台状外观. 在他们的工作中也观察到  $T_c = 36$  K 的未确定相, 这可能是 Sedlmaier 等 [40] 报道的具有简单四方晶胞的中间相. 而且, 由于 Ying 等在从结构中提取  $\text{NH}_3$  后  $T_c$  接近氨插层样品的原始值 (43 K), 因此 K 的量对  $T_c$  的影响显然大于层间氨的影响. 可以得出结论,  $A_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$  中的最佳掺杂量 (43 K 超导) 实际上对应于  $x = 0.3$  的样品, 即对应于每个 Fe 上约 0.15 个电子. 这一掺杂量与后面介绍的其他 FeSe 高温超导体中的电子数比较接近.

### 5 LiOHFeSe 的发现和性质

尽管通过使用液氨或一些其他有机溶剂的溶剂热法可以有效地实现碱金属的化学嵌入, 但是这一系列样品仍然存在严重的缺点, 在空气中的稳定性较差. 由于碱金属很容易与空气中的水反应, 因此在储存和表征方面存在很大困难. 为深入探究铁基高温超导的物理机理, 仍需寻找新的具有高超导转变温度且在空气中稳定的、适合物理测量的铁硒基超导材料. 中国科技大学陈仙辉研究组 [42] 利用水热反应方法, 发现了一个在空气中稳定的 FeSe 基高温超导体——LiOHFeSe, 其超导转变温度高达 40 K 以上, 为研究高温超导的机理提供了新的材料体系. LiOHFeSe 的晶体结构由 FeSe 层和锂铁氢氧层交替堆垛而成, 铁硒层和锂铁氢氧层之间由极其微弱的氢键相连. 随后, 他们与美国国家标准技术研究院中子研究中心的黄清镇博士以及中国

科技大学吴涛等几个研究组合作, 通过结合 X 射线衍射、中子散射和核磁共振 (NMR) 三种技术手段, 精确确定了该新材料的晶体结构. 该超导体的组成被确定为  $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$ , 具有 ZrCuSiAs 型结构 (1111 型), 在插层 FeCh 系统中非常罕见 (图 6 (b)) [41,43]. 氢氧化物插层后, [FeSe] 层间距离增加到 9.3 Å 左右. 有趣的是, 间隔层在 Li 位上含有约 20% 的取代 Fe, 其化学价为 +2. 这些  $\text{Fe}^{2+}$  阳离子起到向 [FeSe] 层注入电子的作用, 非常类似于 122 型结构的碱金属阳离子.

磁化率测量显示  $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$  的  $T_c$  约为 41 K, 其超导转变温度在插层类 FeSe 材料体系中相对较高. 此外, 其间隔层中的 Li 位点上的 Fe 阳离子取代诱导了该化合物中的磁矩, 这导致超导电性和磁性的不寻常共存. 随后, Sun 等 [44] 采用改进的水热反应制备  $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH})\text{FeSe}$  样品, 其中使用二元 FeSe 代替铁粉和硒脲进行合成. 所得样品显示出较低的  $T_c$ , 但在“还原锂化”后恢复到 41 K (用 Li 金属的氨溶液处理样品). 作者指出, 额外的 Li 将 Fe 离子从嵌入层中置换出来以填充 [FeSe] 层中的 Fe 空位, 从而增强了超导电性. 通过调整导电层的缺陷, Woodruff 等 [45] 随后报道了非超导 LiOHFeSe 的合成和性质, 并认为该材料是超导  $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{OH})\text{FeSe}$  材料的母体. 在该化合物中, 同样未观察到磁有序, 与 FeSe 的顺磁性状态一致. 该结果再次证实, 来自间隔层的电荷掺杂对于在插入的 FeSe 材料中诱导超导电性是必不可少的.

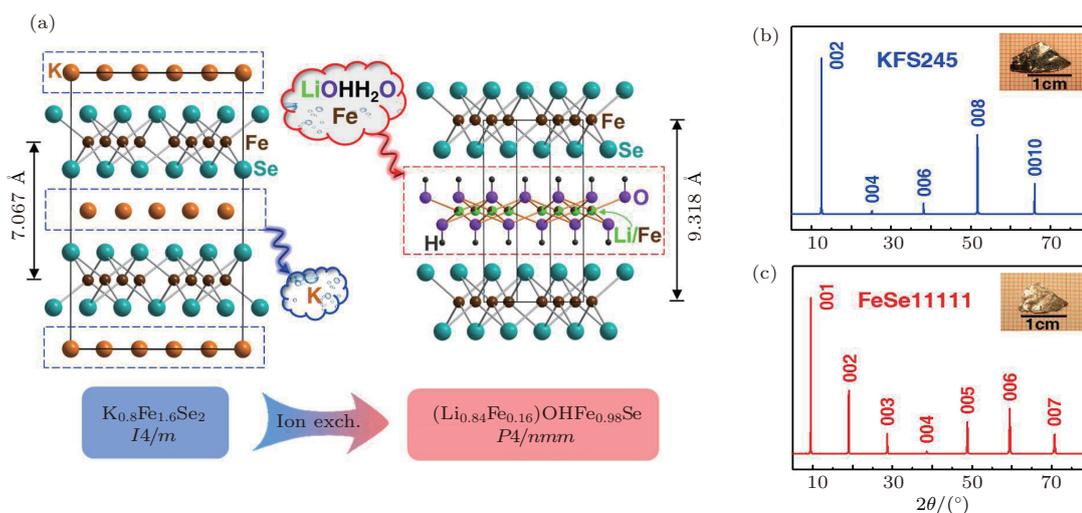


图 7 经水热离子交换反应后,  $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$  (245 相) 绝缘母体晶体衍变生成  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  超导单晶, 晶体结构特征相应变化 [46]

Fig. 7. Illustration of hydrothermal ion-exchange process from  $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$  (245 phase) to  $(\text{Li}_{0.84}\text{Fe}_{0.16})\text{OHFe}_{0.98}\text{Se}$  single crystal (Reproduced from Ref. [46], copyright 2015 American Physical Society).

随后, 物理所的董晓莉研究组应用离子交换技术, 成功获得了厘米级的  $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$  超导单晶 (图 7) [46]. 该材料不仅在晶体结构上可以防止出现类似插层铁硒材料  $\text{K}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  中的 Fe 空位 [47,48], 而且在电子结构上具有空穴型口袋缺失的新颖费米面拓扑结构. 因此新型插层铁硒超导材料  $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$  也成为铁硒超导材料的重要研究对象. 近期, 物理所程金光研究组 [49] 对重电子掺杂  $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$  单晶开展了详细的高压调控研究. 如图 8 所示的高压电阻率和交流磁化率显示, 随着压力升高, SC-I 相的  $T_c$  首先被逐渐抑制, 在临界压力  $P_c = 5 \text{ GPa}$  时开始出现 SC-II 相, 而且其  $T_c$  随着压力迅速升高, 在 12.5 GPa 时达到 52 K, 比 SC-I 相的最佳  $T_c$  提高了 10 K, 这是首次在块材的 FeSe 基超导体中突破 50 K 的超导转变. 鉴于六面砧压腔良好的静水压环境, 高质量电阻率数据揭示了更多的正常态信息. 从电阻率数据和图 8 (a) 的电阻率指数彩图中, 可以清晰地看出 SC-I 相和 SC-II 相的正常态分别为费米液体 (即  $\rho \propto T^2$ ) 和非费米液体 (即  $\rho \propto T^\alpha, 1 < \alpha < 1.5$ ), 而且 SC-I 到 SC-II 相转变存在非常明显的相界, 这

暗示着 SC-I 相和 SC-II 相可能具有不同的超导配对机理.

## 6 复杂分子插层 FeSe 材料的发现和性质

在 FeSe 基超导体探索领域, 向 FeSe 层中嵌入不同种类的有机分子也是广受关注的一个方向. 因为该类材料灵活的化学特性以及可调节的电磁特性, 使得该方向取得了大量进展. 例如, 近年发现的该类无机-有机杂化材料的超导转变温度已高达 46.5 K. 同时, 已可以将不同种类的有机分子 (例如含氨基的大量溶剂分子) 插入 FeSe 层, 形成大量结构多样, 层间距不同的超导化合物. 有机分子的取向往往在结构修饰中起重要作用, 并且可以用于微调超导性质. 此外, 借助于各种与碱金属相容的分子体系以及对无机结构掺杂的可能性, 使得该系统非常灵活, 提供了大量掺杂量可调、结构类型可变的新材料. 在这一部分, 我们主要讨论插层介质的性质对 FeSe 基材料晶体结构和物理性质的影响.

在发现氨插层超导体后, 人们迅速尝试了各种有机胺作为插层介质, 在碱金属作用下嵌入 FeSe 层内. 研究人员先后使用了 Py (吡啶) [50], EDA (乙二胺) [51-53], HMDA (己二胺) [54], DAP (丙二胺) 和 putrescine (丁二胺) [55] 等有机分子, 所制备的产物可以在不同溶剂分子的作用下, 结晶为具有不同层间距、甚至不同晶系的超导化合物, 为研究超导与结构参数之间的关系建立了很好的平台. Krzton-Maziopa 等 [50] 首先报道了 FeSe 与 Li 在无水吡啶中的嵌入, 合成了超导化合物  $\text{Li}_x(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ . 有趣的是, 他们发现在退火 (215 °C, 50 h) 后, 该 Li-吡啶嵌入的 FeSe 样品的空间群从  $I4/mmm$  转换到  $P4/mmm$ , 这类现象在氨插层样品中并未发现. Noji 研究组 [52] 随后表明, 乙二胺 ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ) 也可作为插层溶剂据报道, Li 和  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  插层时样品  $T_c$  可升高至 45 K, 与氨插层样品的最高值基本相同. 同时, 根据衍射数据,  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$  插层 FeSe 依然具有类似 122 型结构. 然而, 尽管两个相邻 [FeSe] 的层间距离有效地扩大到 8.02—10.37 Å, 获得的  $T_c$  仍然没有超过之前报道的极限 (46 K). Hosono 等 [56] 通过嵌入六亚甲基二胺 ( $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ ) 进一步将 [FeSe] 距离增加到 16.23 Å, 但是  $T_c$  降低到 38 K, 这是目前 FeSe 层间距离的

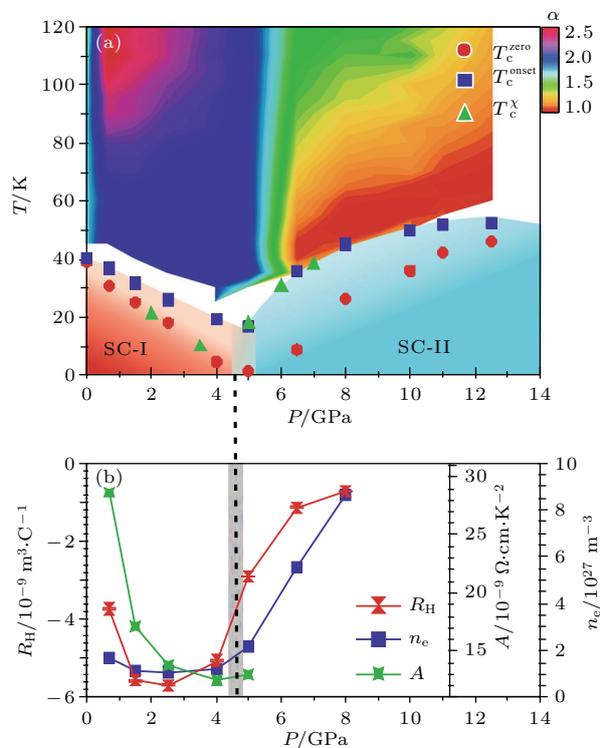


图 8  $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$  单晶的温度压力相图 [49]  
 Fig. 8.  $T$ - $P$  phase diagram of  $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$  single crystal (Reprinted from Ref. [49], copyright 2018 Macmillan Publishers Limited).

最大值。所有这些事实表明，层间距离不是确定 FeSe 基材料中超导性的关键因素。Hayashi 等 [53] 也给出了相同的结论，他们将各种二胺 (DA) 嵌入 FeSe，层间距离从 8.7 Å 到 11.4 Å 不等，但产物的  $T_c$  基本不变。相反，由于电荷掺杂在 Na 或 Sr 插层系统中基本相同，该类样品具有固定的 Na/Sr 含量但不同的层间距离，因此电荷掺杂被认为对超导电性具有决定性影响。同时， $Sr_x(DA)_yFeSe$  与  $Na_x(DA)_yFeSe$  相比显示出较低的  $T_c$ ，表明 Sr 插层样品中存在明显的过掺杂 [51–54]。

2017 年之前，该类有机物插层材料的详细结构尚不清楚，直到本研究组 [55] 近期通过中子衍射实验，确定了其中  $Na_{0.39}(C_2N_2H_8)_{0.77}Fe_2Se_2$  的结构。通过改进合成方法，成功地合成了 3 个纯相的有机

胺插层 FeSe 样品。在中子衍射和 X 射线衍射的基础上，研究表明这些材料不仅具有几种不同的层间距，甚至具有不同的晶系和对称性。其中解析出的  $Na_{0.39}(C_2N_2H_8)_{0.77}Fe_2Se_2$  的晶体结构如图 9 所示。其中  $C_2H_8N_2$  分子占据普通位点，并且存在强烈的取向无序。这些复杂的结构提醒我们其他有机胺插层样品结构的复杂情况。有趣的是，对于仅有  $C_2H_8N_2$  分子嵌入的 FeSe 晶体，其样品是顺磁性的。由于该物相在低温范围内没有显示磁有序，表明 FeSe 基超导体的基本母体可以是顺磁性的，这与基于 FeAs 的高温超导体中具有自旋密度波 (SDW) 的母体显著不同 [57]。而最近 Gao 等 [58] 的结果表明，单纯  $C_2H_8N_2$  分子插层的 FeSe 样品有存在超导电性的迹象，该问题还有赖于进一步研究。

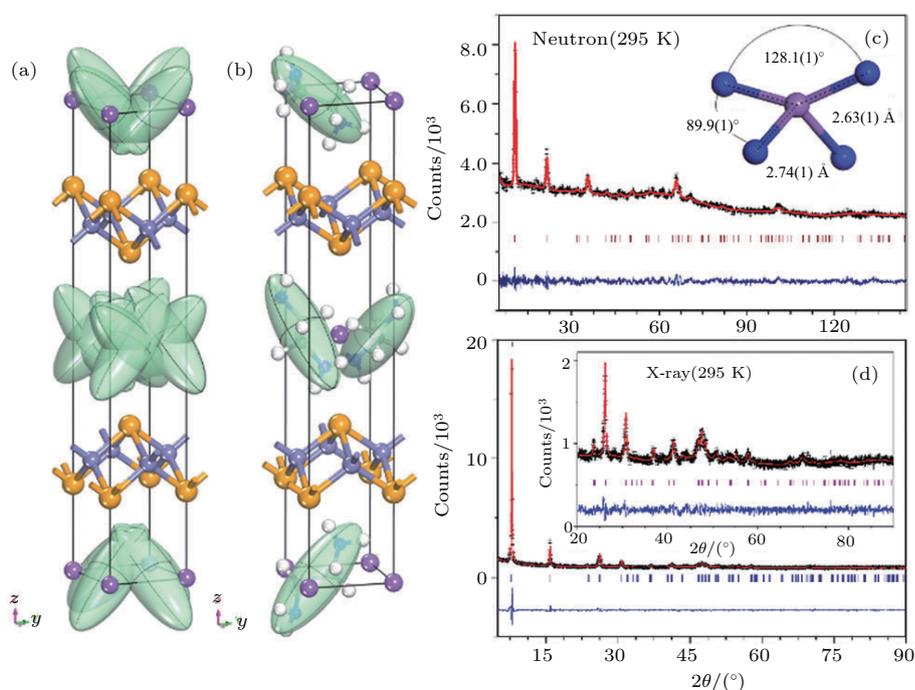


图 9  $Na_{0.39}(C_2N_2H_8)_{0.77}Fe_2Se_2$  的晶体结构 (a), (b) 和中子 (c) 及 X 射线 (d) 的 Rietveld 精修结果 [55]  
 Fig. 9. Crystal structure (a), (b) and Rietveld refinement for  $Na_{0.39}(C_2N_2H_8)_{0.77}Fe_2Se_2$  at 295 K against neutron (c) and X-ray (d) data (Reproduced from Ref.[55], copyright 2017 Royal Society of Chemistry).

## 7 总 结

综上所述，插层 FeSe 基超导材料具有优异且独特的超导性质，其超导电性与嵌入层的电荷转移及微观结构具有直接的关系。表 1 列出了目前发现的部分插层 FeSe(S, Te) 基超导体。该类超导体独特的性质首先在高温合成的  $A_xFe_{2-y}Se_2$  (K, Rb,

Cs, Tl) 体系中首先发现，并随即激发了广泛的研究兴趣。但这类新材料并不完美，为克服其复杂的相分离和 Fe 空位问题，其后兴起的低温方法促进了 FeSe 高温超导体的进一步发展。随着液氨、水热和溶剂热等制备技术的引入，不仅解决了样品中的相分离问题，同时为 FeSe 基超导体的研究提供了更加多样的材料基础。毫无疑问，该类超导材料的研究工作仍处于发展阶段，仍需要对不断发现的

表1 目前发现的部分插层 FeSe(S,Te) 基超导体  
 Table 1. Typical intercalated FeSe(S,Te) based superconductors.

Chemical formula	Synthetic method	Space group	Lattice parameter/Å	Main property	Ref.
$K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$	Solid state	$I4/m$	$a = 8.74536(8)$ $c = 14.1002(2)$	AFM $T_N = 540$ K	[27]
$Li_{0.9}(NH_3)_{0.5}Fe_2Se_2$	Liquid ammonia	$I4/mmm$	$a = 3.8273(6)$ $c = 16.518(3)$	SC $T_c = 44$ K	[59]
$Li_{0.6}(ND_2)_{0.2}(ND_3)_{0.8}Fe_2Se_2$	Liquid ammonia	$I4/mmm$	$a = 3.8148(2)$ $c = 16.4820(9)$	SC $T_c = 43$ K	[34]
$Li_{0.56}N_{1.72}D_{4.63}Fe_2Se_2$	Liquid ammonia	$P4/nmm$	$a = 3.79756(2)$ $c = 10.3070(1)$	SC $T_c = 39$ K	[40]
$K_{0.3}(NH_3)_{0.47}Fe_2Se_2$	Liquid ammonia	$I4/mmm$	$a = 3.843(1)$ $c = 15.56(1)$	SC $T_c = 44$ K	[39]
$K_{0.3}Fe_2Se_2$	Liquid ammonia	$I4/mmm$	$a = 3.87(1)$ $c = 14.28(4)$	SC $T_c = 44$ K	[39]
$Na_{0.65(1)}Fe_{1.93(1)}Se_2$	Liquid ammonia	$I4/mmm$	$a = 3.7870(4)$ $c = 13.6678(4)$	SC $T_c = 37$ K	[35]
$Na_{0.80(4)}(NH_3)_{0.60}Fe_{1.86(1)}Se_2$	Liquid ammonia	$I4/mmm$	$a = 3.7991(2)$ $c = 17.4165(4)$	SC $T_c = 45$ K	[35]
$Li_x(C_5H_5N)_yFe_{2-z}Se_2$ (annealed)	Solvothermal	$P4/mmm$	$a = 8.00283$ $c = 23.09648$	SC $T_c = 40$ K	[50]
$Li_x(C_2H_8N_2)_yFe_{2-z}Se_2$	Solvothermal	$I4/mmm$	$a = 3.458(6)$ $c = 20.74(7)$	SC $T_c = 45$ K	[60]
$Li_x(C_6H_{12}N_2)_yFe_{2-z}Se_2$	Solvothermal	$I4/mmm$	$a = 3.453(2)$ $c = 32.450(9)$	SC $T_c = 38$ K	[56]
$(C_2N_2H_8)Fe_2Se_2$	Solvothermal	$I4/m$	$a = 3.8565(2)$ $c = 21.4257(6)$	PM	[61]
$Li_{0.8}Fe_{0.2}OHFeSe$	hydrothermal	$P4/nmm$	$a = 3.77871(4)$ $c = 9.1604(1)$	SC $T_c = 40$ K	[24]
$Na_{0.5}(C_2N_2H_8)Fe_2Se_2$	Solvothermal	$I4/m$	$a = 3.8145(7)$ $c = 22.1954(8)$	SC $T_c = 45$ K	[55]
$Na_{0.5}(C_3N_2H_{10})Fe_2Se_2$	Solvothermal	$I222$	$a = 3.7932(7)$ $b = 3.8422(8)$ $c = 20.356(3)$	SC $T_c = 46.5$ K	[55]
$Na_{1.0}(C_4N_2H_{12})Fe_2Se_2$	Solvothermal	$P4/nmm$	$a = 3.808(2)$ $c = 12.464(2)$	SC $T_c = 46$ K	[55]
$(NH_3)_yCs_{0.4}FeSe$		$I4/mmm$	$a = 3.8331(1)$ $c = 16.217(1)$	SC $T_c = 31.2$ K	[62]
$(EDA)_yLi_xFe_{0.976(1)}Se$	Solvothermal	$I4/mmm$	$a = 3.750(3)$ $c = 22.393(8)$	SC $T_c = 46$ K	[51]
$(EDA)_yNa_{0.820(7)}Fe_{0.765(1)}Se$	Solvothermal	$I4/mmm$	$a = 3.855(8)$ $c = 23.50(1)$	SC $T_c = 44$ K	[51]
$(EDA)_yLi_xFe_{0.8741(2)}Se_{0.4598(2)}Te_{0.54(5)}$	Solvothermal	$I4/mmm$	$a = 3.767(2)$ $c = 22.94(1)$	SC $T_c = 26$ K	[51]
$(EDA)_yNa_{0.8(1)}Fe_{0.88(4)}Se_{0.52(1)}Te_{0.482(6)}$	Solvothermal	$I4/mmm$	$a = 3.859(3)$ $c = 22.80(1)$	SC $T_c = 30$ K	[51]
$(EDA)_yNa_{0.8(2)}Fe_{0.87(5)}Se_{0.51(3)}Te_{0.49(3)}$	Solvothermal	$I4/mmm$	$a = 3.925(3)$ $c = 24.33(1)$	SC $T_c = 30$ K	[51]
$(EDA)_yK_{1.17(4)}Fe_{0.83(3)}Se_{0.52(1)}Te_{0.477(7)}$	Solvothermal	$I4/mmm$	$a = 3.562(3)$ $c = 23.57(1)$	SC $T_c = 23$ K	[51]
$Li_{0.85}Fe_{0.15}OHFeS$	Hydrothermal	$P4/nmm$	$a = 3.6886(3)$ $c = 8.915(1)$	FM $T_c = 50$ K	[63]
$(NH_3)Fe_{0.25}Fe_2S_2$	Hydrothermal	$I4/mmm$	$a = 3.6879(2)$ $c = 13.1134(8)$	FM $T_c = 60$ K	[64]

新FeSe超导体的合成、结构、物性进行更系统的研究工作。深入研究这类插层超导体中载流子库层和超导层间的相互作用,以及超导层内载流子、结构等因素和超导电性关系等,将有助于理解这些新化合物的超导电性机理,以期获得具有更高超导转变温度的铁基超导材料。

## 参考文献

- [1] Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, Kawamura R, Yanagi H, Kamiya T, Hosono H, 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 10012
- [2] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [3] Hosono H, Kurokib K 2015 *Physica C* **514** 399
- [4] 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.* **105** 14262
- [5] Yeh K W, Hsu H C, Huang T W, Wu P M, Huang Y L, Chen T K, Luo J Y, Wu M K 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 19
- [6] 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
- [7] Mou D X, Liu S Y, Jia X W, et al. 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 107001
- [8] Sun L, Chen X J, Guo J, et al. 2012 *Nature* **483** 67
- [9] Thompson J C 1976 *Electrons in Liquid Ammonia* (Oxford: Oxford University Press) pp1–15
- [10] Nicholls D 1979 *Inorganic Chemistry in Liquid Ammonia* (Ireland: Elsevier Scientific Pub. Co.) pp1–17
- [11] 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
- [12] Krzton-Maziopa A, Shermadini Z, Pomjakushina E, Pomjakushin V, Bendele M, Amato A, Khasanov R, Luetkens H, Conder K 2011 *J. Phys.: Condens. Matter* **23** 052203
- [13] Wang A F, Ying J J, Yan Y J, Liu R H, Luo X G, Li Z Y, Wang X F, Zhang M, Ye G J, Cheng P, Xiang Z J, Chen X H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 060512
- [14] Fang M H, Wang H D, Dong C H, Li Z J, Feng C M, Chen J, Yuan H Q 2011 *Eur. Phys. Lett.* **94** 27009
- [15] Liu Y, Xing Q, Dennis K W, McCallum R W, Lograsso T A 2012 *Phys. Rev. B* **86** 144507
- [16] Wang A F, Ying J J, Yan Y J, Liu R H, Luo X G, Li Z Y, Wang X F, Zhang M, Ye G J, Cheng P, Xiang Z J, Chen X H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 060512
- [17] Ye F, Chi S, Bao W, Wang X F, Ying J J, Chen X H, Wang H D, Dong C H, Fang M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 137003
- [18] Krzton-Maziopa A, Pomjakushina E, Conder K 2012 *J. Cryst. Growth* **360** 155
- [19] Zhang S B, Sun Y P, Zhu X D, Zhu X B, Wang B S, Li G, Lei H C, Luo X, Yang Z R, Song W H, Dai J M 2009 *Supercond. Sci. Technol.* **22** 015020
- [20] Dong S T, Lv Y Y, Zhang B B, Zhang F, Yao S, Chen Y B, Zhou J, Zhang S T, Gu Z B, Chen Y F 2015 *CrystEngComm* **17** 6136
- [21] Chareev D, Osadchii E, Kuzmicheva T, Lin J Y, Kuzmichev S, Volkova O, Vasiliev A 2013 *CrystEngComm* **15** 1989
- [22] Li C H, Shen B, Han F, Zhu X Y, Wen H H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 184521
- [23] Yu W, Ma L, He J B, Wang M, Xia T L, Chen G F, Bao W 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 197001
- [24] 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
- [25] Qian T, Wang X P, Jin W C, et al. 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 187001
- [26] Liu Y, Xing Q, Dennis K W, McCallum R W, Lograsso T A 2012 *Phys. Rev. B* **86** 144507
- [27] Shoemaker D P, Chung D Y, Claus H, Francisco M C, Avci S, Llobet A, Kanatzidis M G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 184511
- [28] 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
- [29] Ye F, Chi S, Bao W, Wang X F, Ying J J, Chen X H, Wang H D, Dong C H, Fang M H 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 137003
- [30] 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
- [31] Shoemaker D P, Chung D Y, Claus H, Francisco M C, Avci S, Llobet A, Kanatzidis M G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 184511
- [32] Rudorff W 1965 *Chimia* **19** 489
- [33] Ying T P, Chen X H, Wang G, Jin S F, Zhou T T, Lai X F, Zhang H, Wang W Y 2012 *Sci. Rep.* **2** 426
- [34] 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 2012 *Nat. Mater.* **12** 15
- [35] Guo J G, Lei H C, Hayashi F, Hosono H 2014 *Nat. Comm.* **5** 4756
- [36] Izumi M, Zheng L, Sakai Y, et al. 2015 *Sci. Reports* **5** 9477
- [37] Zheng L, Izumi M, Sakai Y, et al. 2013 *Phys. Rev. B* **88** 094521
- [38] Sakai Y, Zheng L, Izumi M, Teranishi K, Eguchi R, Goto H, Onji T, Araki S, Kobayashi T C, Kubozono Y 2014 *Phys. Rev. B* **89** 144509
- [39] Ying T, Chen X, Wang G, Jin S, Lai X, Zhou T, Zhang H, Shen S, Wang W 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 2951
- [40] Sedlmaier S J, Cassidy S J, Morris R G, Drakopoulos M, Reinhard C, Moorhouse S J, O'Hare D, Manuel P, Khalyavin D, Clarke S J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 630

- [41] Lu X, Wang N, Wu H, et al. 2014 *Nat. Mater.* **14** 325
- [42] Lu X F, Wang N Z, Zhang G H, Luo X G, Ma Z M, Lei B, Huang F Q, Chen X H 2014 *Phys. Rev. B* **89** 020507
- [43] Pachmayr U, Nitsche F, Luetkens H, Kamusella S, Brueckner F, Sarkar R, Klauss H H, Johrendt D 2015 *Angew. Chem. Int. Ed.* **54** 293
- [44] Sun H, Woodruff D N, Cassidy S J, Allcroft G M, Sedlmaier S J, Thompson A L, Bingham P A, Forder S D, Cartenet S, Mary N, Ramos S, Foronda F R, Williams B H, Li X, Blundell S J, Clarke S J 2015 *Inorg. Chem.* **54** 1958
- [45] Woodruff D N, Schild F, Topping C V, Cassidy S J, Blandy J N, Blundell S J, Thompson A L, Clarke S J 2016 *Inorg. Chem.* **55** 9886
- [46] 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
- [47] Dong X, Zhou H, Yang H, Yuan J, Jin K, Zhou F, Yuan D, Wei L, Li J, Wang X, Zhang G, Zhao Z J 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 66
- [48] Zhou X, Borg C K H, Lynn J W, Saha S R, Paglione J, Rodriguez E E 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 3934
- [49] 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. Comm.* **9** 380
- [50] Krzton-Maziopa A, Pomjakushina E V, Pomjakushin V Y, von Rohr F, Schilling A, Conder K 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 382202
- [51] Miao X, Terao T, Yang X, Nishiyama S, Miyazaki T, Goto H, Iwasa Y, Kubozono Y 2017 *Phys. Rev. B* **96** 014502
- [52] Noji T, Hatakeda T, Hosono S, Kawamata T, Kato M, Koike Y 2014 *Physica C* **504** 8
- [53] Hayashi F, Lei H, Guo J, Hosono H 2015 *Inorg. Chem.* **54** 3346
- [54] Hosono S, Noji T, Hatakeda T, Kawamata T, Kato M, Koike Y 2016 *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** 104701
- [55] Jin S, Fan X, Wu X, Sun R, Wu H, Huang Q, Shi C, Xi X, Li Z, Chen X 2017 *Chem. Comm.* **53** 9729
- [56] Hosono S, Noji T, Hatakeda T, Kawamata T, Kato M, Koike Y 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 113704
- [57] Chen X H, Wu T, Wu G, Liu R H, Chen H, Fang D F 2008 *Nature* **453** 761
- [58] Gao Z, Zeng S Y, Zhu B C 2018 *Sci. China: Mater.* **61** 977
- [59] 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
- [60] Hatakeda T, Noji T, Kawamata T, Kato M, Koike Y 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 123705
- [61] Jin S, Wu X, Huang Q, Wu H, Ying T, Fan X, Sun R, Zhao L, Chen X 2016 arXiv: 1607.01103
- [62] Lu Z, Yusuke S, Xiao M, Saki N, Takahiro T, Ritsuko E, Hidenori G, Yoshihiro K 2016 *Phys. Rev. B* **94** 174505
- [63] Zhang X, Lai X, Yi N, He J, Chen H, Zhang H, Lin J, Huang F 2015 *RSC Adv.* **5** 38248
- [64] Lai X F, Lin Z P, Bu K J, Wang X, Zhang H, Li D D, Wang Y Q, Gu Y H, Lin J H, Huang F Q 2016 *RSC Adv.* **6** 81886

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

# Research progress on FeSe-based superconducting materials\*

Jin Shi-Feng<sup>1)2)</sup> Guo Jian-Gang<sup>1)</sup> Wang Gang<sup>1)</sup> Chen Xiao-Long<sup>1)2)3)†</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 100049, China*)

3) (*Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100190, China*)

( Received 12 September 2018; revised manuscript received 9 October 2018 )

## Abstract

FeSe-based superconductors, as an important part of the family of iron-based superconducting materials, have attracted intensive research interest in the field of condensed matter physics. The exploration and preparation of such superconducting materials is the basis for studying their physical properties. At present, the exploration of FeSe-based superconducting materials mainly focuses on intercalated materials and epitaxial single-layer FeSe films. Among them, the intercalated FeSe-based superconducting materials have unique properties and are numerous in variety. This paper introduces a series of FeSe-based high-temperature superconducting materials discovered in recent years, covering  $K_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ,  $A_x\text{NH}_3\text{FeSe}$ ,  $\text{LiOHFeSe}$  and organic molecular intercalation FeSe, etc., their properties and impacts are also briefly described.

**Keywords:** iron-based superconductor, superconductivity, superconducting phase diagram, electron doping

**PACS:** 74.70.Xa, 74.25.-q, 74.25.Dw, 74.72.Ek

**DOI:** [10.7498/aps.67.20181701](https://doi.org/10.7498/aps.67.20181701)

---

\* Project supported by the National Key Research and Development Plan of China (Grant Nos. 2016YFA0300301 2017YFA0302902), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51472266, 51772323, 51832010, 51532010, 51572291, 91422303), and the Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences (Grant No. QYZDJ-SSW-SLH013).

† Corresponding author. E-mail: [chenx29@iphy.ac.cn](mailto:chenx29@iphy.ac.cn)