

铁基超导 1111 体系 CaFeAsF 的单晶生长和物性研究

牟刚 马永辉

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

Mu Gang Ma Yong-Hui

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 67, 177401 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181371

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181371>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[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): 177402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181371>

[拓扑半金属材料的单晶生长研究进展](#)

Research progress of single crystal growth for topological semimetals

物理学报.2018, 67(12): 128102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180796>

[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>

[直拉法晶体生长过程非稳态流体热流耦合](#)

Thermo-fluid coupling of unsteady flow in Czochralski crystal growth

物理学报.2015, 64(20): 208102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.208102>

[定向凝固过程中枝晶侧向分枝生长行为与强制调控规律](#)

Growth behaviors and forced modulation characteristics of dendritic sidebranches in directional solidification

物理学报.2015, 64(14): 148101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.148101>

铁基超导1111体系 CaFeAsF 的单晶生长和物性研究*

牟刚^{1)2)†} 马永辉¹⁾²⁾³⁾

1)(中国科学院上海微系统与信息技术研究所, 信息功能材料国家重点实验室, 上海 200050)

2)(中国科学院超导电子学卓越创新中心, 上海 200050)

3)(中国科学院大学, 北京 100049)

(2018年7月16日收到; 2018年8月13日收到修改稿)

自2008年发现铁基高温超导以来, 人们对该体系的材料探索和物理性质开展了广泛而深入的研究. 然而, 作为最早被发现并且体材料中临界转变温度最高的一大类材料, 1111体系长期以来一直缺乏大尺寸高质量的单晶样品, 这严重制约了对这一材料体系相关物理问题的深入研究. 最近几年, 氟基的1111体系材料 CaFeAsF 的单晶生长取得了较大进展: 以 CaAs 作为助熔剂, 在常压下成功地生长出了毫米尺寸高质量的 CaFeAsF 母体以及 Co 掺杂的超导体单晶; 在此基础上, 多个研究组利用不同实验手段对该体系的物理性质进行了研究, 并得到了一些比较重要的结果. 本综述对该方向的进展进行初步总结, 内容涵盖晶体生长、各向异性、强场下的磁阻、磁力矩、红外光谱、高压调控、量子振荡等内容.

关键词: 铁基超导体, 1111体系, CaFeAsF , 单晶生长

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

DOI: 10.7498/aps.67.20181371

1 引言

铁基超导材料因其较高的临界转变温度、准二维的晶体结构以及与反铁磁关联的密切关系, 一经发现^[1]即受到人们的广泛关注. 根据晶体结构不同, 铁基超导材料目前已经发展成拥有11体系^[2]、122体系^[3,4]、111体系^[5,6]、1111体系^[1,7,8]、32522体系^[9,10]、21311体系^[11]、112体系^[12,13]、11111体系^[14]、10-3-8体系^[15]、10-4-8体系^[15]、12442体系^[16]等多个不同体系的庞大家族. 研究发现, 铁基超导材料展现出极其丰富的物理行为, 不同体系乃至同一体系的不同掺杂区间的行为都可能不同^[17,18]. 因此, 对不同体系进行细致的研究, 是全面理解铁基超导体的本征物理特性, 总结其行为规律, 进而获得其非常规超导机制的必然要求. 1111体系是铁基超导材料中最早被发现的, 并且具有体材料中最高的临界转变温度55—56 K^[1,7,19,20]. 然



牟刚, 中国科学院上海微系统与信息技术研究所副研究员. 2005年和2010年分别在北京师范大学和中国科学院物理研究所获学士和博士学位. 2010年至2012年在日本东北大学从事博士后研究工作. 主要研究领域为超导材料和物

理, 包括超导新材料探索、单晶和薄膜生长以及量子调控等方面. 作为项目负责人承担了国家自然科学基金项目, 作为骨干研究人员参加了中国科学院知识创新工程重要方向项目和中科院战略性先导科技专项(B类), 并于2015年入选中国科学院青年创新促进会. 截至目前, 在国内外期刊上共发表学术论文80余篇, 被引用次数超过2500次, H因子为22.

* 中国科学院青年创新促进会(批准号: 2015187)和国家自然科学基金(批准号: 11204338)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mugang@mail.sim.ac.cn

而, 高质量大尺寸单晶生长的困难, 极大地制约了对该体系本征物理性质的深入研究: 此前的研究主要集中在多晶样品^[21-24]; 单晶数据来源于电输运、磁场穿透深度等少数具有微小样品测量技术的实验^[25-27]. 事实上, 研究人员对1111体系的单晶生长进行了长期的努力. 早在2008年, Wen等^[25,28-30]就采用NaCl作为助熔剂, 生长出了几十微米大小的NdFeAs(O,F)单晶并研究了其输运性质; 高压手段的加入, 将晶体尺寸提高到百微米的量级^[31,32]. 随后, 晶体尺寸实现了较大的提高: Yan等^[33]采用NaAs作为助熔剂, 成功获得了几个毫米大小的La(Fe,Co)AsO单晶; 但是高温下NaAs的强腐蚀性和晶体质量的不够理想, 限制了这种方法获得的样品的研究广度. 因此, 如何获得1111体系高质量大尺寸的单晶样品以对其本征物理性质开展可靠深入的研究, 仍旧是一个值得探究的重要课题.

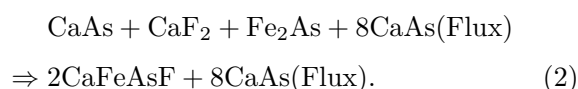
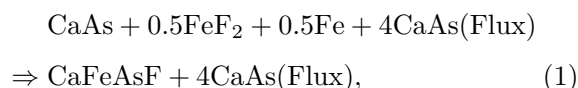
随着材料研究的逐步深入, 人们发现有三个同结构的1111体系: 氧基的 $ReFeAsO$ ($Re = La, Ce, Pr, \dots$)体系^[1], 氟基的 $AeFeAsF$ ($Ae = Sr, Ca, Eu$)体系^[34-36], 以及氮基的 $ThFeAsN$ ^[37,38]. 2014年, Tao等^[39]和Shlyk等^[40]分别报道了缺F和Na掺杂的CaFeAsF单晶, 尺寸达到毫米量级, 其中 $Ca_{0.89}Na_{0.11}FeAsF$ 单晶的超导转变温度为34.5 K. 但是仍没有母体单晶以及其他掺杂方式的超导单晶生长的报道. 其后不久, Ma等^[41,42]发展了常压下以CaAs为自助熔剂的生长方法, 成功获得了毫米尺寸高质量的CaFeAsF母体以及Co掺杂的单晶样品; 以此为基础, 多个研究组对该材料开展了深入的研究, 并获得了丰富的信息. 例如, 量子振荡和红外光谱实验在CaFeAsF母体的电子结构中发现了狄拉克型色散关系^[43,44], 磁力矩测量在Co掺杂样品的临界转变温度 T_c 以上观察到超导涨落行为^[45], 磁场角度分辨的电输运实验观测到高于铁基超导其他体系的各向异性度^[46]等. 本文简要综述了该领域的最新进展, 力求给读者提供尽可能全面的信息. 相关研究按材料不同, 主要分为CaFeAsF母体和掺杂的CaFeAsF超导体两部分, 因此本文以此分为两方面内容进行综述.

2 CaFeAsF 母体

2.1 单晶生长和表征

Ma等^[41]经过摸索发现CaAs作为生长CaFeAsF单晶的助熔剂, 具有明显的优点. 首先,

CaAs是一种自助熔剂, 不会引入外来的元素, 因此不会对生长的样品造成元素污染; 另外, CaAs在高温下性质相对温和, 不会对石英管造成严重的腐蚀, 所以对生长条件的要求不像NaAs那么苛刻. 研究人员发现, 可以采用如下两种初始原料不同的反应路线来生长CaFeAsF单晶:



实验表明, 上述两种反应路径得到的样品具有相似的尺寸和质量. 其中CaAs和Fe₂As分别由相应的单质原料在700 °C和750 °C反应生成, 反应在抽过真空的密闭石英管中进行; 其他高纯原料均购自Alfa Aesar公司. 从反应方程式(1), (2)可以看出, 目标产物和助熔剂的比例均固定在1:4. 合适比例的混合物首先装入氧化铝坩埚, 然后密封在真空度约为 10^{-2} Pa的石英管中. 所有的称量和混合等程序均在氩气保护的手套箱中进行. 然后将封好的石英管竖直放入高温马弗炉中进行单晶生长. 首先升温到950 °C并保持40 h, 然后升到1230 °C并保温20 h, 最后以2 °C/h的速度降温到900 °C; 随炉降温即可得到CaFeAsF单晶. 单晶的横向尺寸可达毫米量级, 并且可在空气中稳定存在.

获得的CaFeAsF单晶样品显示出平整的表面, 扫描电镜照片如图1(a)和图1(b)所示, 可以看出层状结构的特征. 样品表面上的颗粒物是没有去除干净的CaAs助熔剂和FeAs等化合物. 能量分辨的X射线能谱(EDS)测试结果表明(如表1所列), Ca, Fe和As的比例非常接近1:1:1; 由于EDS对轻元素的精确定量分析比较困难, 所以F元素的数据仅作参考. 成分分析初步表明样品的元素比例符合1111体系CaFeAsF的预期, X射线衍射测试进一步对其晶体结构方面的信息进行了确认. 如图1(d)所示, X射线照射在 ab 面上得到的衍射图谱上只有指标为(00 l)的衍射峰, 显示了晶体很好的 c 轴取向. 单晶X射线衍射实验获得了晶体进一步的结构信息, 内部原子坐标见表1, 晶格常数等其他重要参数显示在表2中. 晶格参数与之前多晶样品的结果是一致的, 值得指出的是, As离子到Fe平面的距离为1.413 Å, 略大于铁基超导体1.38 Å的理想值.

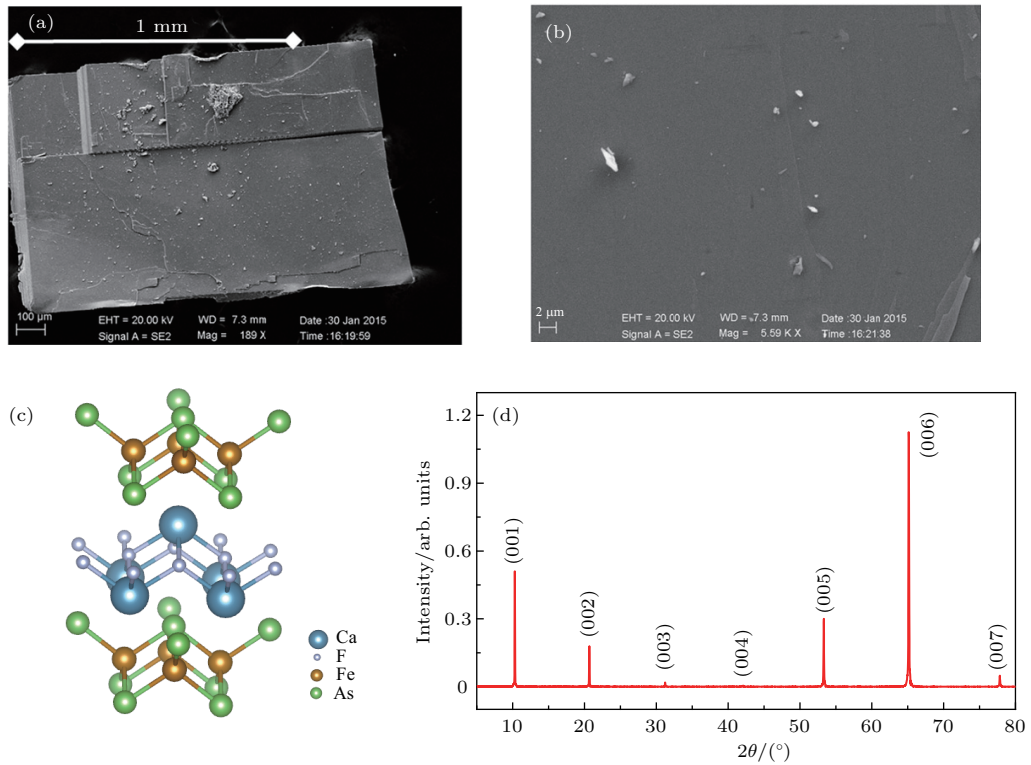


图1 CaFeAsF单晶的形貌和结构表征 (a) 扫描电镜照片, 可见其横向尺寸超过了1 mm; (b) 放大的扫描电镜照片; (c) CaFeAsF的晶体结构示意图; (d) X射线衍射图谱 (数据来源于文献[41], 有改动)

Fig. 1. Morphology and structure characterization of CaFeAsF single crystals [41]: (a) An SEM picture of a CaFeAsF crystal with the lateral size larger than 1 mm; (b) the enlarged view of the SEM picture; (c) the schematic of the crystal structure of CaFeAsF; (d) X-ray diffraction pattern measured on the CaFeAsF single crystal.

此前, 人们对CaFeAsF材料的本征物理行为不甚了解. 比如, 对于其电阻行为究竟表现为金属性还是半导体性, 多晶样品得到的数据分歧较大[20,34,47]. 基于单晶样品, 我们很方便地获得了CaFeAsF体系本征的物理性质. 如图2(a)所示, 在约121 K以上表现为半导体行为, 而此温度以下为金属行为. 进一步研究表明, 除了电阻率行为之外, 磁化行为、磁致电阻、霍尔系数等物理量也均在121 K附近发生了显著变化, 如图2(b)–(d)所示. 进一步发现, 电阻率-温度曲线上显示在约110 K有另一特征温度, 0 T和5 T磁场下的曲线在此温度以下开始明显分离, 表明磁致电阻发生显著变化的精确温度为110 K. 类似于氧基1111体

系LaFeAsO, 这两个特征温度被归结为从高温四方相到低温正交相的结构相变温度 $T_{str} = 121$ K和反铁磁转变温度 $T_N = 110$ K.

表1 CaFeAsF单晶的元素组分和原子坐标等参数[41]
Table 1. Compositions and atomic coordinates of the CaFeAsF single crystals[41].

元素	成分 原子数百分比/%	原子坐标		
		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ca	21.50	3/4	3/4	0.34801(16)
Fe	21.52	3/4	1/4	0
As	22.46	1/4	1/4	0.16461(8)
F	34.52	3/4	1/4	1/2

表2 CaFeAsF单晶的晶格常数等结构参数[41]
Table 2. Refined lattice constants for the CaFeAsF single crystal[41].

空间群	<i>a</i> /Å	<i>c</i> /Å	As—Fe—As键角	As离子高度*/Å	<i>R</i> ₁	<i>wR</i> ₂
<i>P4/nmm</i> (No. 129)	3.8774(4)	8.5855(10)	107.82(6)° × 2	1.413	0.0139	0.0318

注: *指As离子到Fe平面的高度.

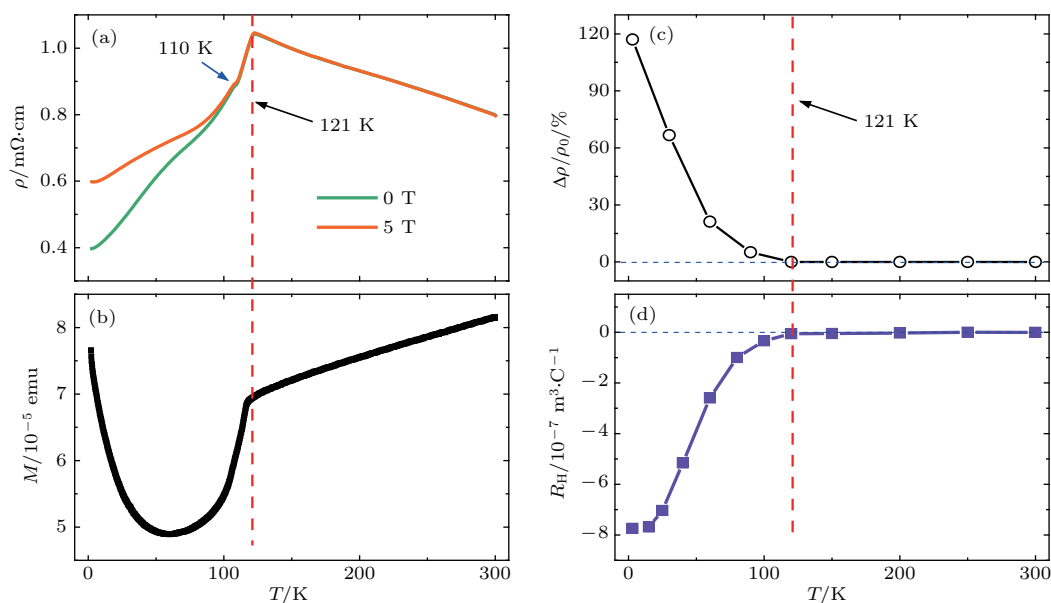


图2 CaFeAsF单晶的电、磁学等基本性质表征 (a) 电阻率-温度曲线; (b) 磁矩-温度曲线; (c) 磁致电阻-温度曲线; (d) 霍尔系数-温度曲线 (部分数据来源于文献[41], 有改动)

Fig. 2. Electrical and magnetic properties of CaFeAsF single crystals [41]: (a) Temperature dependence of resistivity; (b) temperature dependence of magnetic moment; (c) temperature dependence of magnetoresistivity; (d) temperature dependence of Hall coefficient.

2.2 电子结构

量子振荡实验和光谱实验被用来研究CaFeAsF的电子结构[43,44]。强场下量子振荡的频率以及Berry相位的信息,能够反映材料费米面附近电子结构的丰富信息;从光谱实验获得的光电导数据,能够分析出材料在很宽能量范围内的能带结构以及载流子电动力学方面的特征。两个研究手段均证实了CaFeAsF中狄拉克型费米子的存在;另外,还有其他重要信息被揭示出来。本小节分两部分对此进行介绍。

2.2.1 量子振荡实验

低温下磁场依赖的电阻率数据,在强场区域显示出随磁场的倒数呈周期性振荡的行为(如图3(a)所示),即所谓的量子振荡;这个现象被称为舒勃尼科夫-德哈斯效应(SdH效应)[48]。物理上,这是磁场下量子化的朗道能级随磁场周期性地跨越费米能级导致的,从中能够分析出材料电子结构的丰富信息。从图3(a)中橙色曲线(对应于右侧坐标)可以看出,该量子振荡行为在电阻率对磁场求导($d\rho/dB$)的数据上表现得更加明显。对 $d\rho/dB-1/B$ 做傅里叶变换,可以清楚地看到两个特征频率(如图3(b)所示): $F_\alpha = 19.6$ T和 $F_\beta = 46.7$ T,分别对应着相当于0.14%和0.34%布里渊区截面面积的两个小型费米面,显著小于氧基1111体系

LaFeAsO的费米面[49]。在高达45 T的混合磁场下开展进一步的测试,没有发现其他更高频率的振荡,表明CaFeAsF只有这两组不同大小的费米面;同时,这两个振荡频率也得到了强场下磁力矩测量的进一步证实。混合磁场数据和磁力矩数据均未在本文中展示,感兴趣的读者可以查阅原文献[43]。而考察不同磁场方向的数据可以发现,这两个特征频率仅依赖于磁场在 c 轴方向的分量 $F \cos \theta$,表明费米面具有强烈的二维性。

对数据进行进一步分析, Terashima等[43]获得了电子结构的更多信息。从温度依赖的振荡幅度(图3(c))可以拟合出两个费米面上的电子有效质量分别为 $m_\alpha^* = 0.383(4)m_e$ 和 $m_\beta^* = 0.92(1)m_e$ 。 β 振荡的周期($1/B$)随朗道指数 n 的变化显示在图3(d)中,该线性行为的斜率为 $0.0213/T$,与傅里叶变换得到的振荡频率 ~ 47 T相一致;该线性关系的截距非常接近零,进一步确证了该费米面的二维性。考察与自旋相关的因子 R_s 随磁场方向的演化行为(如图3(e)和图3(f)所示),可以获得Berry相位的信息;经过细致的分析,研究者发现两个振荡的Berry相位分别为 $\phi_{B,\alpha} = \pi$ (即非平庸的Berry相)和 $\phi_{B,\beta} = 0$,表明 α 费米面由狄拉克型的费米子构成,而 β 费米面上是正常电子。基于两种能带上不同

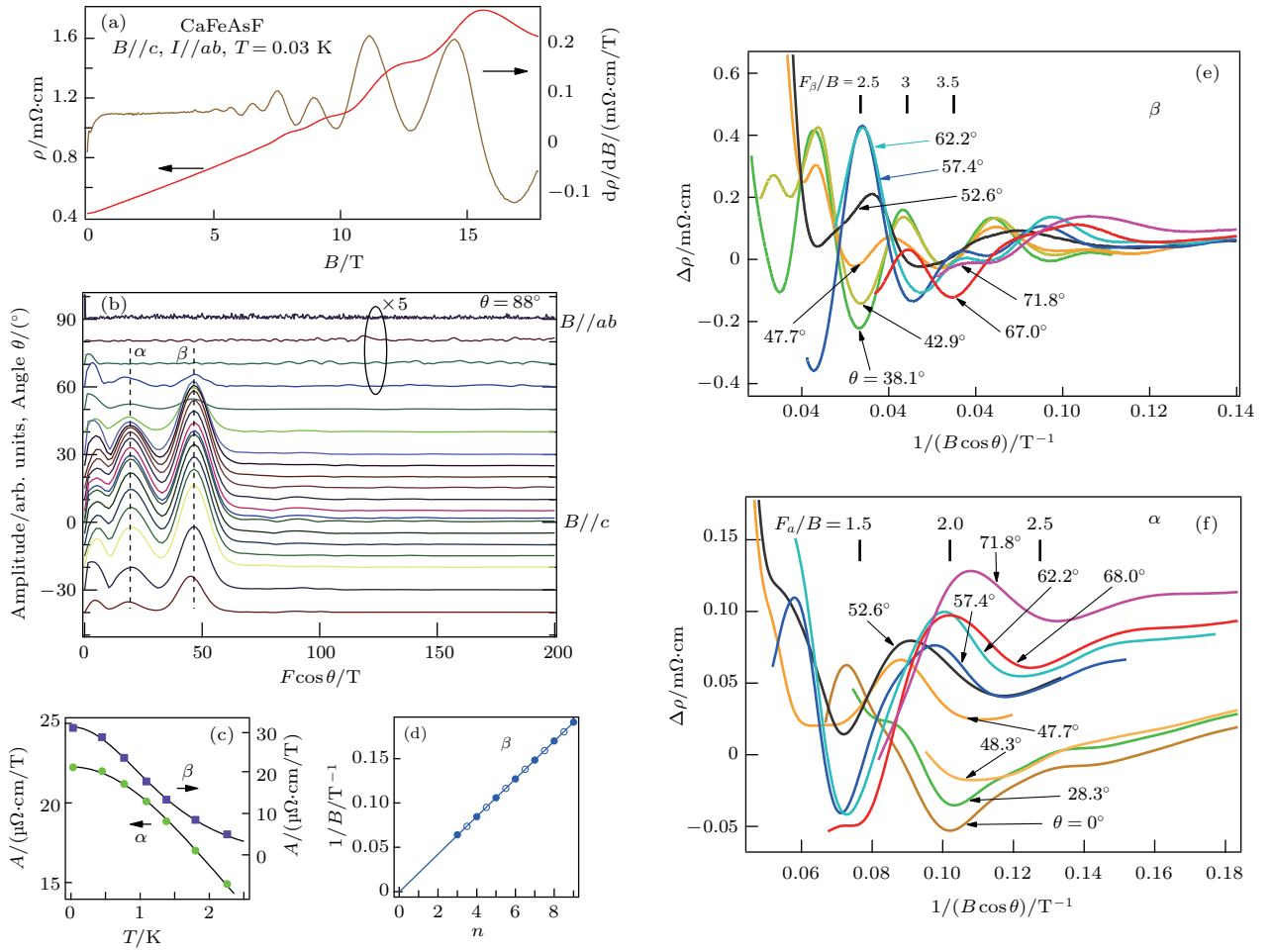


图3 CaFeAsF 单晶的量子振荡数据 (a) 电阻率 (左) 和电阻率对磁场的导数 (右) 随磁场的变化; (b) 不同磁场方向下的 $d\rho/dB-1/B$ 曲线的傅里叶变换, 每条曲线的基线所在位置对应的纵坐标数值代表其磁场方位角; (c) α 和 β 两个振荡的幅度随温度的变化关系, 从中可以得到电子有效质量的信息; (d) β 振荡的朗道指数图, 实心点和空心点分别代表电阻率极大值和极小值; (e), (f) 不同磁场方向下 β 和 α 振荡随 $1/(B \cos \theta)$ 的变化 (数据来源于文献 [43], 有改动)

Fig. 3. Quantum oscillation data of CaFeAsF single crystals [43]: (a) Resistivity and its magnetic-field derivative as a function of B ; (b) fourier transforms of $d\rho/dB$ vs $1/B$ for various field directions θ ; (c) temperature dependence of the α and β oscillation amplitudes, from which the effective masses can be deduced; (d) Landau-index plot for the β frequency, integer and half integer indices are assigned to resistivity maxima (solid circles) and minima (open circles), respectively; (e), (f) oscillatory part of the resistivity as a function of $1/(B \cos \theta)$ for various field directions for the β and α oscillations, respectively.

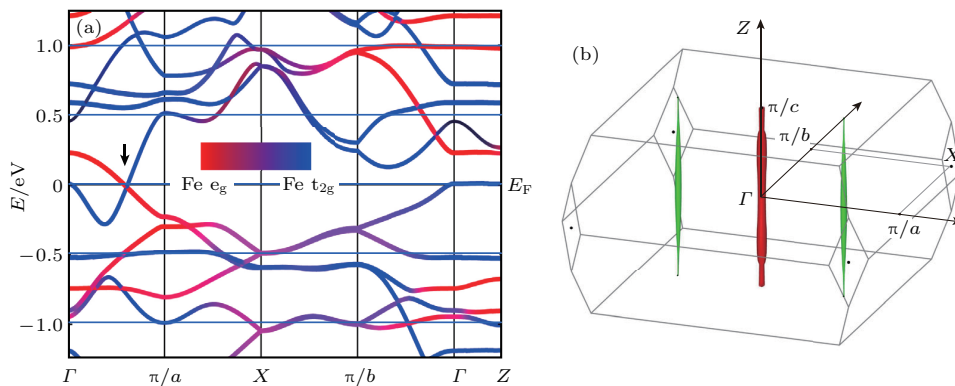


图4 考虑了自旋轨道耦合的能带计算结果 (a) 费米能级附近的能带结构, 黑色箭头指示的是狄拉克点; (b) 反铁磁态的布里渊区中的费米面示意图 (数据来源于文献 [43], 有改动)

Fig. 4. Results of the band-structure calculations with spin-orbit coupling [43]: (a) Band structure near the Fermi level, the vertical arrow indicates the Dirac point; (b) Fermi surface in the antiferromagnetic Brillouin zone.

的色散关系, 可以分别估算出两个费米面的费米能级为 $E_{F,\alpha} = 12$ meV 和 $E_{F,\beta} = 5.9$ meV.

上述量子振荡实验获得的费米面结构, 得到了第一性原理计算结果的支持. 如图 4 所示, 有两个能带跨越费米能级, 从而形成了布里渊区中心 Γ 点附近的空穴型费米面和位于 Γ 点两侧的两个电子型费米面. 而该电子型费米面附近的能带结构是由 e_g 和 t_{2g} 两个能带在费米能级下方交叉而成的, 这导致了该区域狄拉克型的线性色散关系的出现. 结合实验和计算结果, 很自然地将该空穴型和电子型费米面归结为前述 β 和 α 振荡频率. 另外可以看到, 沿 Γ -Z 方向费米能级附近的两条能带均非常平坦, 这从理论角度证明了费米面的强二维性.

2.2.2 红外光谱研究

红外光谱测量得到的不同温度下的光电导数据见图 5(a). 随着温度降低, 系统进入自旋

密度波 (SDW) 型反铁磁态 (以下简称 SDW 态), 800 cm^{-1} 以下的低频区的光电导 $\sigma_1(\omega)$ 逐渐被压制, 表明 SDW 能隙被打开. 零频附近的 Drude 型山峰反映了自由载流子的贡献; 当温度降低至 10 K, 该 Drude 型贡献仍未被压制到零, 暗示着 SDW 能隙只在部分费米面上打开. 基于 Drude-Lorentz 模型的定量分析表明, 该光电导谱可以分解为如下若干部分: 反映自由载流子响应的 Drude 项, 描述 300 cm^{-1} 和 1000 cm^{-1} 波数附近宽峰的两个 Lorentz 项, 描述来源于声子贡献的窄峰的两个 Lorentz 项, 和反映高能区带间跃迁的另外一个 Lorentz 项, 如图 5(b) 的插图所示. 如图 5(a) 的红色箭头所示, 声子响应的两个尖锐峰旁边 300 cm^{-1} 处可见一个明显的拐点; 为了更清楚地考察该特征, Xu 等 [44] 将前述 Drude 项和两个声子项做了扣除, 扣除后的光电导数据显示在图 5(b) 主图中. 除了位于 300 cm^{-1} 的拐点, 研究人员在这

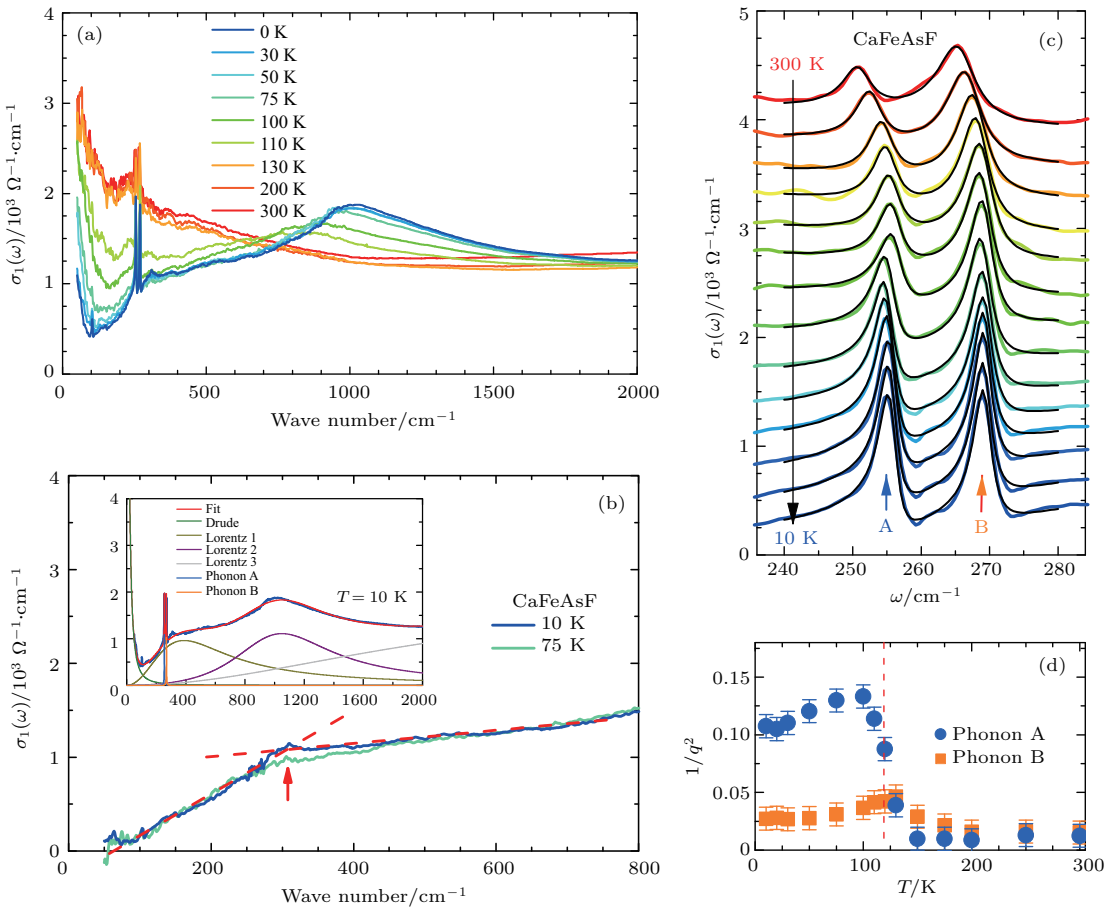


图 5 CaFeAsF 的红外光谱数据 (a) 不同温度下的远红外光电导数据; (b) 扣除 Drude 和声子项后的光电导数据; (c) 不同温度下声子共振峰附近的光电导数据; (d) 温度依赖的 $1/q^2$ 参数 (数据来源于文献 [44], 有改动)
 Fig. 5. Infrared optical spectra data for CaFeAsF [44]: (a) Far-infrared optical conductivity of CaFeAsF at different temperatures; (b) optical conductivity after subtraction of the Drude and phonon terms; (c) line shape of the infrared-active phonon modes at temperatures from 300 to 10 K; (d) temperature dependence of parameter $1/q^2$ of the two phonons.

里获得了另外一个更重要的信息,那就是在该拐点上下光电导随波数均表现出线性行为,如红色虚线所示. 300 cm^{-1} 处的拐点一般被归结为另外一个小 SDW 能隙的存在或二维狄拉克费米子的带间跃迁;而光电导的线性行为是狄拉克型线性色散关系的典型特征.因此,光电导实验的结果表明了 CaFeAsF 材料中狄拉克费米子的存在,与 2.2.1 小节中量子振荡实验的结果相一致.另外,将反映高能区带间跃迁的贡献项也扣除后的光电导,在 $300\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ 之间几乎不随频率而变,这是已经在石墨烯中被预言并被观察到的二维狄拉克锥的典型表现.

研究人员还考察了 250 cm^{-1} 和 265 cm^{-1} (300 K 时)处两个声子响应特征峰在 SDW 转变上下的行为演化,如图 5(c) 所示.这两个来源于 Fe-As 和 Ca-F 离子的面内位移的声子模式分别简称为 phonon A (位于 250 cm^{-1}) 和 phonon B (位于 265 cm^{-1}). 有两点值得注意:首先,phonon A 的峰位在结构相变温度 T_{str} 发生突变,而 phonon B 的峰位的变化则平缓而连贯;低温下这两个峰的峰型逐渐变得不对称,暗示着声子和某种电子激发之间的强耦合.采用无量纲量 $1/q^2$ 来描述这种峰型不对称的程度,如图 5(d), $1/q^2$ 在 T_{str} (红色虚线处)附近快速增大,表明声子和电子激发之间的耦合增强,而且这种增强在 phonon A 上表现得更为明显;与 122 型铁基超导体 BaFe_2As_2 相比, CaFeAsF 中的这种声子-电子耦合表现得更为显著.由于声子共振峰的位置非常靠近狄拉克费米子的特征拐点 300 cm^{-1} , 研究者认为与声子产生强烈耦合的很可能就是此处的狄拉克费米子. Xu 等^[44] 对不同掺杂的 BaFe_2As_2 开展了对比研究,发现声子-电子相互作用弱的材料,光电导谱上狄拉克费米子的特征也比较弱(这里未显示该数据),从而证实了这个猜想.

2.3 磁致电阻

电阻率在磁场下的行为,能够反映出材料电子状态的重要信息,2.2 节中的量子振荡就是一个明显的例子.本节主要关注磁场对电阻率的影响即磁致电阻行为.如图 6(a) 所示,低温低场下 CaFeAsF 呈现出线性磁阻行为,而且温度在 3 K

时 9 T 下的磁阻高达 120%, 远高于在氧基 1111 体系 NdFeAsO (约为 30%)^[25] 和 122 体系 BaFe_2As_2 (约为 18%)^[50] 中观察到的结果.随温度升高磁阻变弱,在 SDW 转变温度附近降为接近零,与图 2(a) 的数据相一致.类似的线性磁阻行为在石墨烯^[51]、拓扑绝缘体^[52] 以及其他铁基超导体中^[50] 被观察到,一般认为是与狄拉克费米子密切相关的^[53].这是因为在具有狄拉克型线性色散关系的情况下,可以在较小的磁场下达到电子只占据最低朗道能级的量子极限状态.针对 CaFeAsF 材料,2.2 节量子振荡实验获得的电子结构信息使得我们能够准确地计算量子极限需要的磁场(详见下一段以及图 7(a) 和图 7(b)):可以发现,线性磁阻出现的磁场远远低于量子极限所需要的数值.因此,此处观察到的线性磁阻行为不能简单用量子极限来解释.

Ma 等^[54] 进而开展了在脉冲强磁场下的输运研究,可以看到(图 6(b) 插图)该线性磁阻行为最高延续到 30 T 附近; 1.5 K 的数据伴随着量子振荡的信号,如暗红色箭头所指的两个振荡的极大值对应的磁场与 2.2 节稳恒磁场下的结果一致.另外我们发现,电阻率在 30 T 上下表现出显著不同的行为:在 30 T 以下电阻率随磁场线性增加,并且基本不受温度影响,显示出坏金属的特性;而在 30 T 以上,低温下的电阻率随着磁场的增大迅速上升,从 30 T 到 60 T 提高了大约 30 倍,同时电阻率显著依赖于温度的变化,表现为绝缘体的特点(如图 6(c) 所示).进一步的分析表明,电阻率随磁场和温度的变化符合量子临界行为的标度率(如图 6(d) 所示),表明此处发生的可能是一个量子相变.结合 2.2 节量子振荡实验得到的费米能级和电子有效质量等信息,可以估算出朗道能级在强磁场下的分布情况,发现磁场为 30 T 时只有 1—2 个朗道能级被电子占据(如图 7(a) 和图 7(b)),材料已经接近量子极限.基于 Admas-Holstei 理论(A-H 理论)^[55],作者考察了电阻率随温度和磁场的演化情况,发现电阻率随温度和磁场变化的指数 (γ 和 δ) 分布(如图 7(c) 和图 7(d) 所示),在量子极限附近发生了显著的变化.以上分析表明, 30 T 附近发生的金属-绝缘体相变是与强磁场下系统接近量子极限密切相关的.

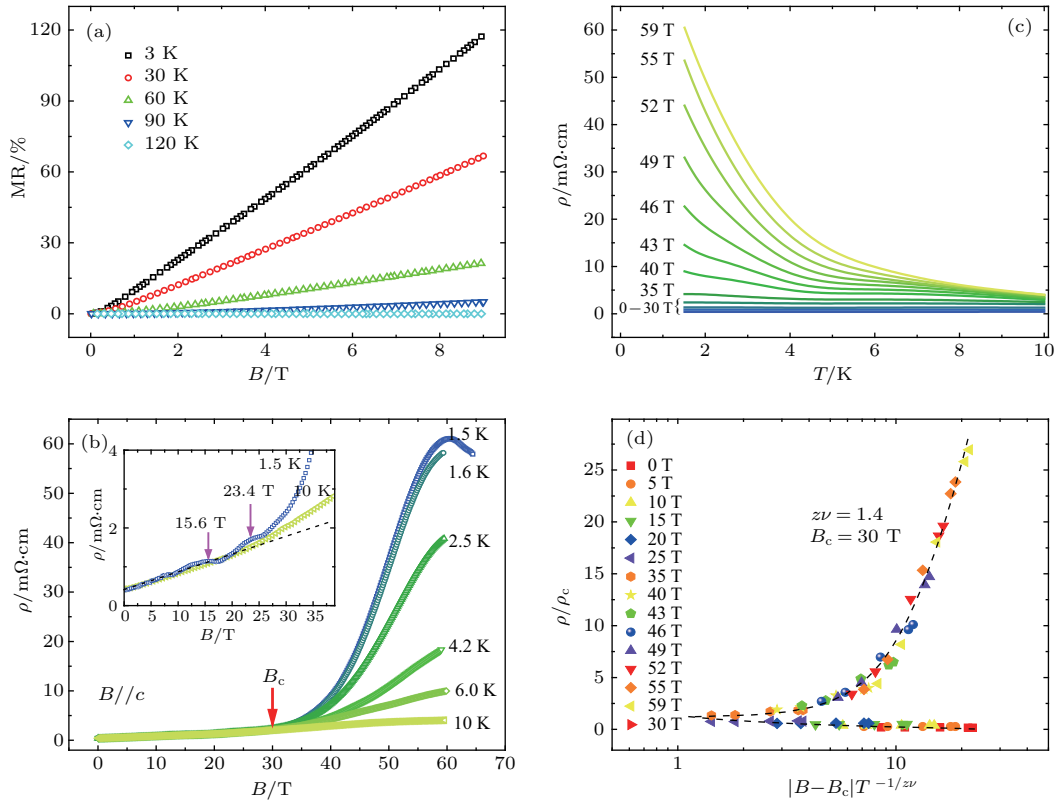


图6 磁致电阻数据 (a) 低场(0—9 T)下的磁阻数据; (b) 最高达65 T的脉冲磁场下的磁阻数据, 插图是对约40 T以下区域的放大; (c) 不同磁场下电阻率随温度的变化曲线; (d) 不同温度和磁场下电阻率数据的标度关系图 (其中图(a)为首次展示; 图(b), (c), (d)来源于文献 [54], 有改动)

Fig. 6. Magnetoresistivity data for CaFeAsF: (a) MR data in the low field range (0–9 T); (b) MR data under the pulse field up to 65 T, the inset shows the enlarged view of data [54]; (c) temperature dependence of resistivity under different fields [54]; (d) normalized resistivity as a function of the scaling variable in the temperature range $1.5 \text{ K} \leq T \leq 6 \text{ K}$ [54].

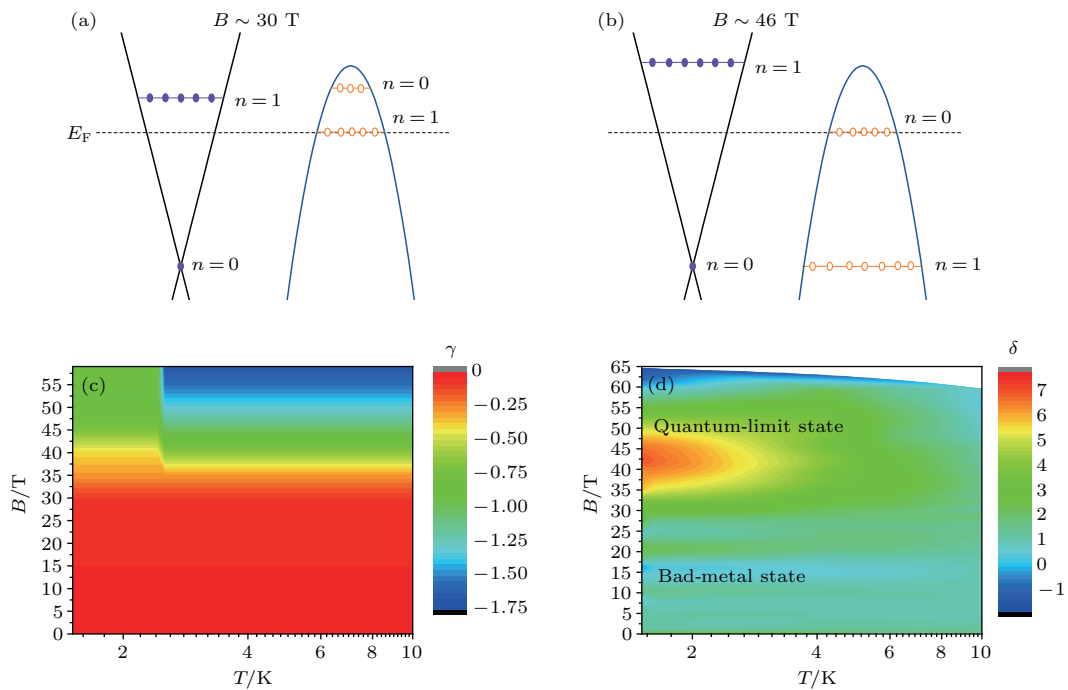


图7 金属-绝缘体相变和量子极限的密切关系 (a) 30 T附近朗道能级的分布示意图; (b) 46 T附近朗道能级的分布示意图; (c), (d) 参数 γ 和 δ 在磁场-温度空间的分布 (数据来源于文献 [54], 有改动)

Fig. 7. The close relationship between metal-insulator transition and the quantum limit [54]: Schematic presentation of Landau levels in the high magnetic fields around 30 T (a) and 46 T (b) for CaFeAsF; (c), (d) distribution of values of γ and δ .

2.4 高压调控

虽然对 CaFeAsF 的高压研究此前已有报道, 但是均针对多晶样品, 而且对高压诱导超导方面的研究最高压强只达到 20 GPa [56,57]. 因此, 为了获得高压下 CaFeAsF 材料更本征更全面的信息, 在单晶样品上开展更高压强的研究是很有必要的. 为此, Gao 等 [58] 在高达 48.2 GPa 的准静压下开展了电输运和霍尔效应测量. 如图 8 所示, 随着压强的增大, 结构相变温度 T_{str} 逐渐被压制, 在压强达到 8.6 GPa 时, 低温下 (约 25 K) 开始出现超导转变的

迹象; 压强进一步增大, 超导转变越来越明显, 在 15.6 GPa 时开始接近达到零电阻. 进一步考察其超导临界转变温度 T_c , 发现随着压强的增大 T_c 单调下降, 在 48.2 GPa 时下降到约 5.7 K. 与之前在 CaFeAsF 多晶样品上开展的研究相比, 单晶样品开始出现超导的压强略大 (多晶约在 5 GPa 开始出现超导). 另外, 我们注意到, 在 CaFeAsF 多晶样品上开展的高压同步辐射 X 射线衍射实验表明, 低温下材料的结构会在压力影响下变为单斜晶系 [59]. 因此, 这里观测到的高压下的超导电性, 很可能发生在单斜结构上, 这是一个值得我们关注之处.

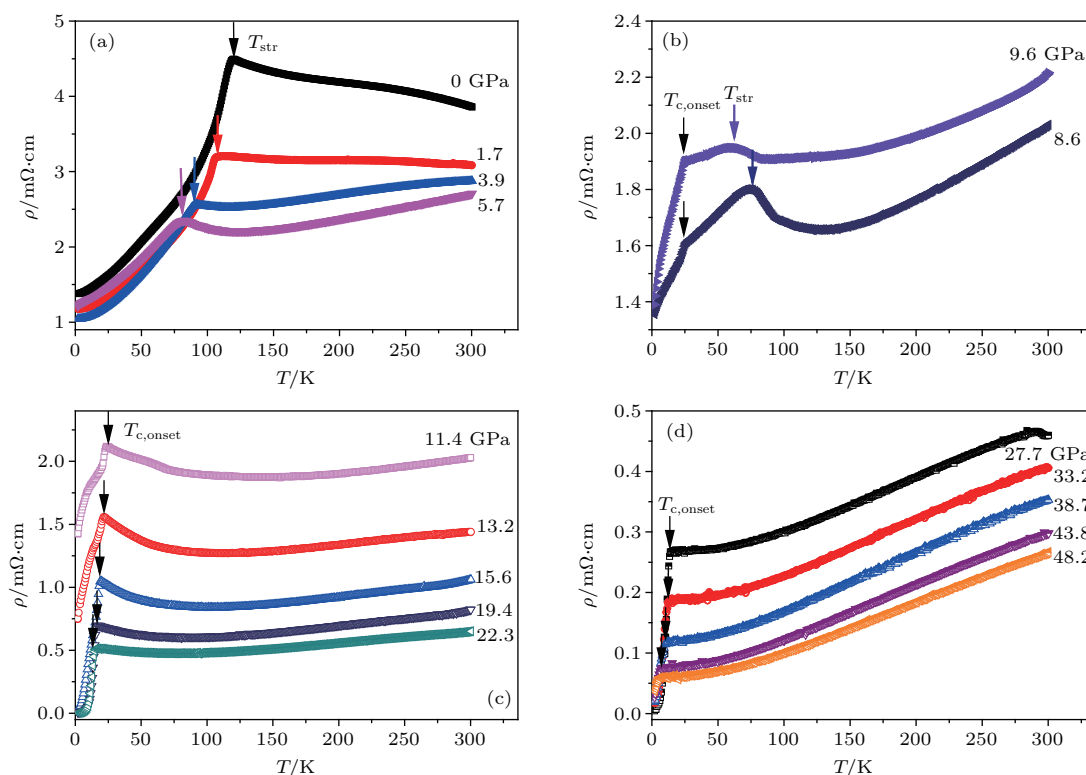


图 8 高压下的电阻率-温度曲线, 最高压强达 48.2 GPa (数据来源于文献 [58], 有改动)

Fig. 8. Temperature dependence of resistivity under different pressure up to 48.2 GPa [58].

基于图 8 的数据, 研究人员获得了结构相变温度 T_{str} 以及超导转变温度 (包括初始转变温度 $T_{c,\text{onset}}$ 和零电阻温度 $T_{c,\text{zero}}$) 随压强变化的相图, 如图 9(a) 所示. 可以看出与氧基的 1111 体系 LaFeAsO 相比, T_c 随压强的演化行为有着显著的不同: LaFeAsO 的 T_c 随压强先上升后下降 [56,60], 形成非常规超导相图中常见的拱形; 而 CaFeAsF 的 T_c 随压强单调下降. 为了获得电子态的更多信息, Gao 等 [58] 还做了高压下的霍尔效应实验. 将

霍尔系数 $-R_H$ 随压强的变化数据和 T_c 绘在一起, 如图 9(b) 所示, 可以看到二者之间有明显的对应关系: 霍尔系数绝对值 $|R_H|$ 的最大值对应着超导开始出现时的压强 P_1 ; 除此之外, T_c 随压强的演化出现拐点的另一个特征压强 P_2 , 对应着 $|R_H|$ 随压强的下降由陡变缓的位置. 值得注意的是, 特征压强 P_2 同时也是电阻率在 T_c 以上的上翘行为消失的位置. 这表明, 高压下 CaFeAsF 的超导行为与其电子结构的演化有着密切的关系.

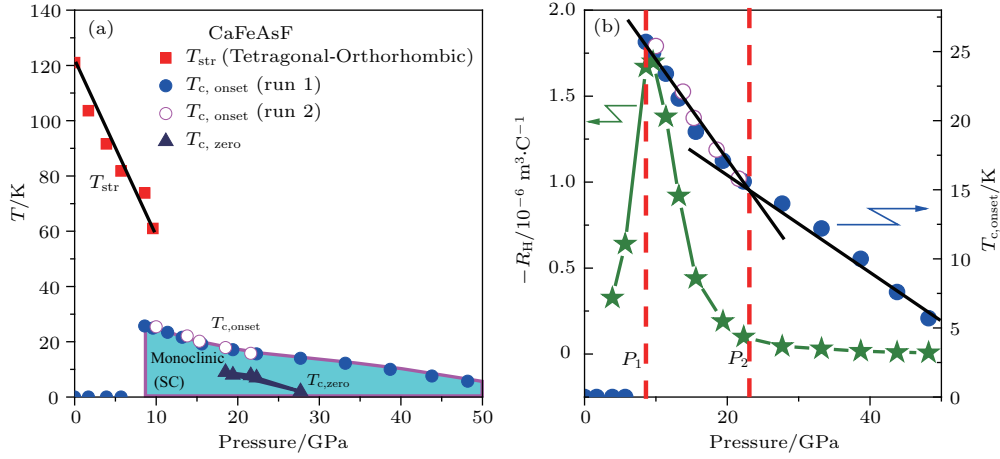


图9 以压强为调节参数的相图 (a) 压强依赖的结构相变和超导转变温度; (b) 压强依赖的霍尔系数 (40 K) 和超导转变温度对比 (数据来源于文献 [58], 有改动)

Fig. 9. Phase diagram with pressure as the adjusting parameter [58]: (a) Pressure dependence of the structure transition temperature T_{str} and superconducting transition temperature T_c ; (b) comparison between the Hall coefficient at 40 K and T_c .

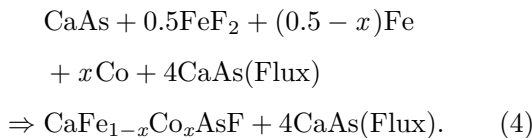
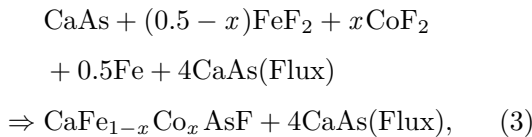
3 掺杂的CaFeAsF 超导体

早期在多晶样品上开展的研究表明, 氟基1111体系可以通过在Fe位掺Co, Ni [34] 或者在碱土金属Ae ($Ae = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Eu}$)位掺稀土金属La, Pr, Nd, Sm等方式 [20,47,61], 来获得超导电性. Ma等 [42] 对不同掺杂类型的CaFeAsF单晶生长进行了大量的尝试, 成功生长出了Fe位掺杂Co的CaFe_{1-x}Co_xAsF单晶. 另外, Tao等 [39] 和Shlyk等 [40] 分别报道了缺F和Na掺杂的CaFeAsF单晶生长. 本节介绍该方面的研究进展.

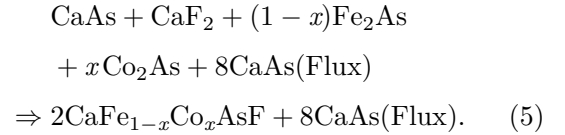
3.1 CaFe_{1-x}Co_xAsF 超导体

3.1.1 单晶生长和表征

CaFe_{1-x}Co_xAsF单晶的生长的条件和2.1节中CaFeAsF母体的基本相同, 在此不再赘述, 这里只强调Co掺杂采用的化学原料和化学反应路线. 研究人员基于CaFeAsF母体生长时选用的原料来设计Co的掺杂路线, 针对反应方程(1), Fe来源于FeF₂和Fe两种原料, 因此可以采用如下两种路线:



而反应方程(2)中的Fe只有一个来源Fe₂As, 故通过部分Co₂As的替代来实现Co元素的掺杂:



上述三个反应路线生长的单晶具有相似的尺寸和质量.

实验发现, $x \leq 0.1$ 的低掺杂样品中Co掺杂的均匀性较差, 质量较好的晶体出现在名义组分 $x_{\text{nominal}} = 0.15$ 附近, 而更高掺杂量的单晶亦较难获得. 因此, 后面的表征和物理研究工作主要集中在名义组分为 $x_{\text{nominal}} = 0.15$ 的样品. EDS元素分析表明 [42], 该样品的实际Co掺杂量为 $x_{\text{EDS}} = 0.118$. 为了简化, 本文后续内容用 x 来代表实际掺杂量. X射线衍射数据显示(如图10(a)), 只有(00l)衍射峰能被观测到, 表明样品具有很好的c轴取向性; 另外有微弱的来源于FeAs的衍射峰被观测到. 与未掺杂的CaFeAsF母体相比, 峰位偏右, 这意味着Co掺杂引起了晶格在c方向上的收缩, 表3中显示的晶格常数值印证了这个趋势(其a轴方向的晶格常数来源于单晶磨碎后的粉末衍射数据, 这里未展示该数据).

表3 CaFeAsF母体和Co掺杂的CaFe_{1-x}Co_xAsF单晶的晶格常数比较

Table 3. Comparison of the lattice constants for the CaFe_{1-x}Co_xAsF single crystals with $x = 0$ and 0.118.

x	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Ref.
0	3.8774(4)	8.5855(10)	[41]
0.118	3.8783(8)	8.5448(2)	[42]

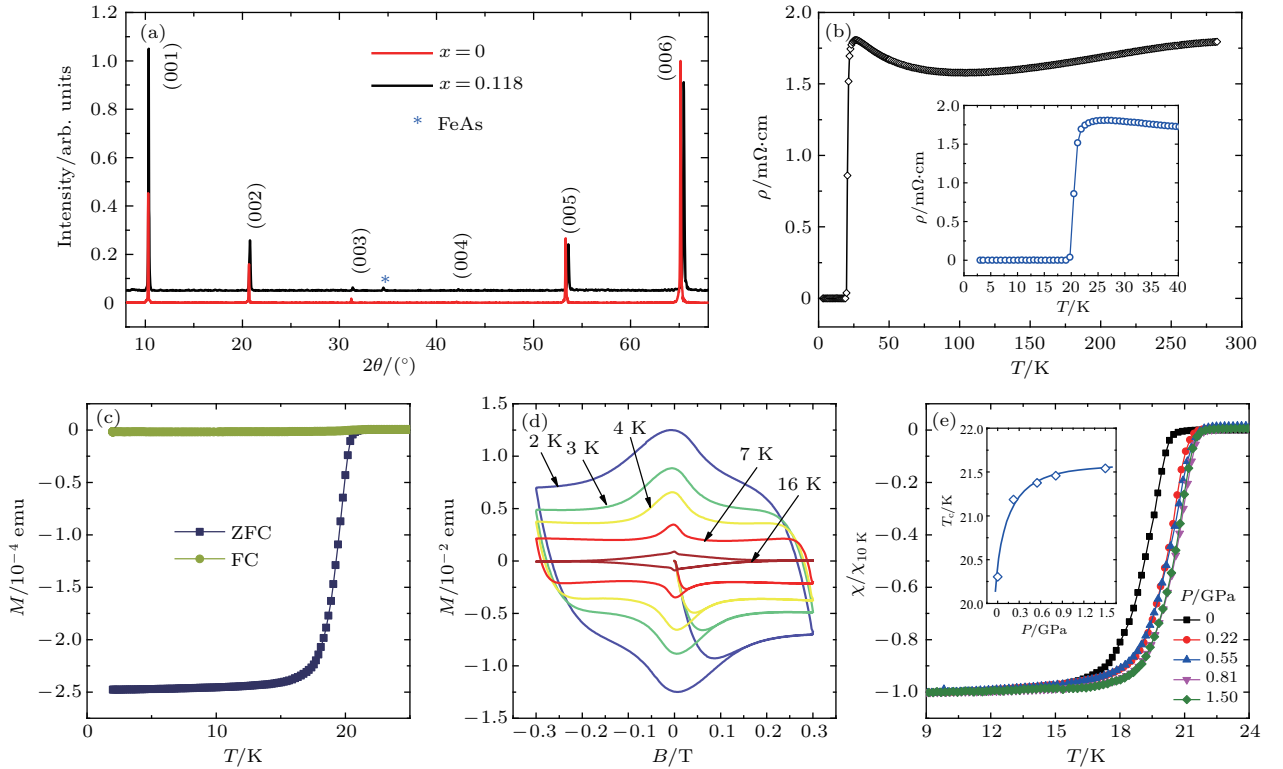


图 10 $\text{CaFe}_{0.882}\text{Co}_{0.118}\text{AsF}$ 单晶的结构和基本物理性质表征 (a) X 射线衍射图谱, 母体的数据在这里作为对比; (b) 温度依赖的电阻率数据; (c) 磁矩-温度曲线, 外加磁场是 10 Oe; (d) 磁矩-磁场曲线; (e) 不同压强下的磁化-温度曲线 (图 (d) 中的数据为首次展示, 其他数据来源于文献 [42], 有改动)

Fig. 10. Characterizations of structure and basic physical properties for $\text{CaFe}_{0.882}\text{Co}_{0.118}\text{AsF}$ [42]: (a) X-ray diffraction patterns; (b) temperature dependent resistivity data; (c) temperature dependent magnetic moment, the applied magnetic field is 10 Oe; (d) field dependent magnetic moment; (e) magnetic susceptibility data under different pressures.

如图 10 (b) 所示的电阻率-温度曲线表明, $\text{CaFe}_{0.882}\text{Co}_{0.118}\text{AsF}$ 在低温发生了超导转变, 起始转变温度约为 $T_c^{\text{onset}} = 22$ K, 零电阻温度为 $T_c^{\text{zero}} = 20$ K. 在超导转变附近电阻率随降温出现上翘趋势, 说明该样品处于弱欠掺杂区域. 图 10 (c) 和图 10 (d) 显示的磁矩-温度曲线和磁滞回线表现出明显的抗磁性, 进一步验证了低温下的超导电性, 其中磁矩-温度曲线上的起始转变温度大体对应于零电阻温度. 高压调控显示, 0.22 GPa 的压强即可将 T_c 提高大约 1 K, 随后逐渐趋于稳定 (如图 10 (e) 所示). 值得指出的是, 与多晶结果相比 [56], 单晶样品的超导电性对压强的依赖更加敏感.

3.1.2 上临界磁场各向异性

超导各向异性度对于基本物理研究和未来的应用均有着重要的意义, 测量不同方向磁场下的超导转变可以获得各向异性度方面的重要信息. 从图 11 (a) 和图 11 (b) 可以看出, 磁场沿着 ab 面内方向时对超导转变温度 T_c 的压制程度, 要明显弱于沿 c 方向时. 这表明, ab 面内的上临界磁场 B_{c2}^{ab}

要显著高于 c 方向的 B_{c2}^c , 如图 11 (c) 所示. 磁场角度分辨的电阻转变数据可以反映出各向异性度更准确全面的信息, 如图 11 (d) 所示, 电阻率随角度的变化呈现“V”字形, 在 $\varphi = 90^\circ$ (即磁场沿 ab 面内时) 达到最小值. 根据各向异性的金兹堡-朗道 (GL) 理论 [62], 任意磁场方向下的上临界磁场可以表示为

$$B_{c2}(\varphi) = \frac{B_{c2}^{ab}}{\sqrt{\sin^2 \varphi + \gamma^2 \cos^2 \varphi}} \propto \frac{1}{\sqrt{\sin^2 \varphi + \gamma^2 \cos^2 \varphi}}, \quad (6)$$

其中 γ 是各向异性参数. 在固定温度下, 电阻率只决定于外加磁场与当前方向下上临界磁场的比值, 即 $\rho = \rho[B/B_{c2}(\varphi)]$. 将 (6) 式代入可知, 在固定温度电阻率 ρ 仅为 $B(\sin^2 \varphi + \gamma^2 \cos^2 \varphi)^{0.5}$ 的函数. 如图 11 (e) 所示, 将磁场角度依赖的电阻率数据转换为横坐标为 $B(\sin^2 \varphi + \gamma^2 \cos^2 \varphi)^{0.5}$ 的形式, 通过调节参数 γ 的大小可以使固定温度下的数据标度到一条曲线上. 这样得到的 T_c 附近几个温度的各向异性参数 γ 显示在图 11 (f) 上.

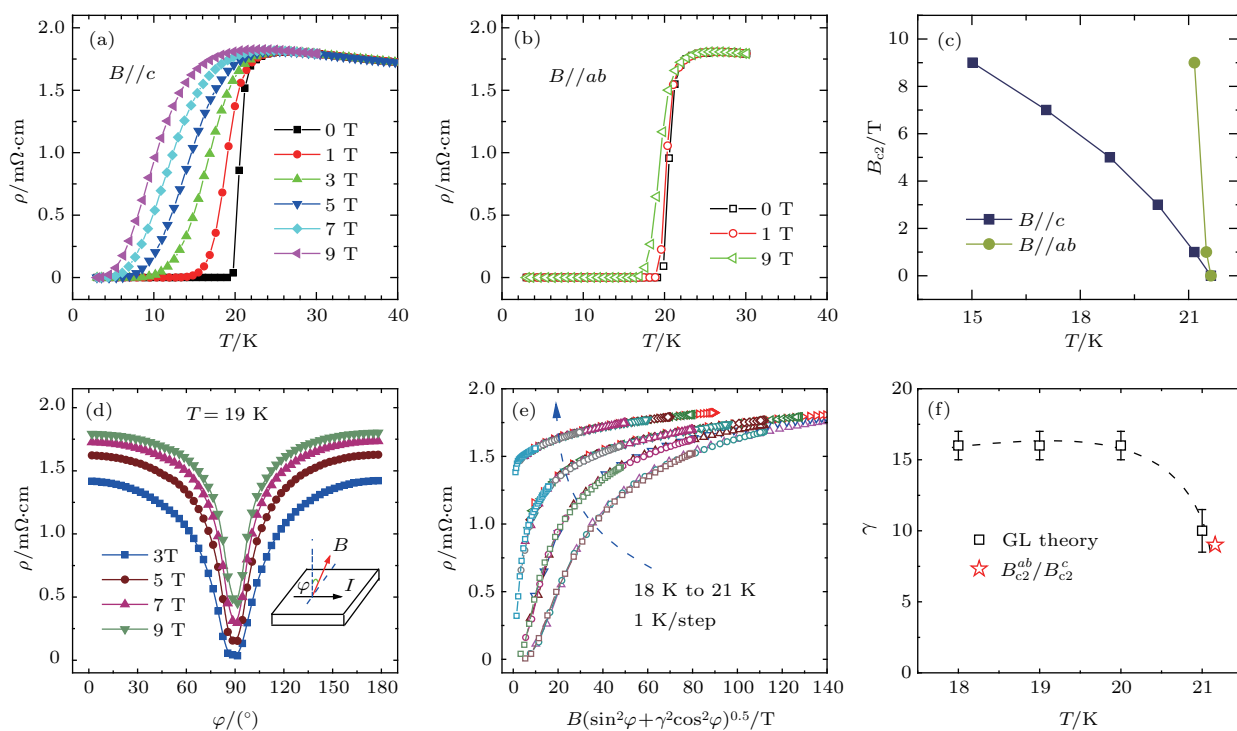


图 11 $\text{CaFe}_{0.882}\text{Co}_{0.118}\text{AsF}$ 的电阻率转变在不同方向磁场下的行为以及上临界磁场的各向异性 (a), (b) 磁场沿 c 方向和 ab 面时的电阻率-温度曲线; (c) 两个方向的上临界磁场随温度的变化数据; (d) 固定温度下电阻率随磁场角度的变化曲线; (e) 基于各向异性 GL 理论的数据标度图, 以 $B(\sin^2\varphi + \gamma^2\cos^2\varphi)^{0.5}$ 为横坐标; (f) 上临界磁场各向异性参数随温度的变化 (数据来源于文献 [46], 有改动)

Fig. 11. Resistive transition under magnetic fields along different directions and anisotropy of upper critical field [46]: (a), (b) The electronic resistivity as a function of temperature under the magnetic field up to 9 T with $B//c$ and $B//ab$, respectively; (c) the upper critical fields B_{c2} as a function of temperature for two different orientations; (d) magnetic field angular-dependence of electronic resistivity at 19 K under magnetic fields up to 9 T, the inset illustrates schematically the definition of angle φ ; (e) scaled resistivity at 18 K, 19 K, 20 K and 21 K as a function of $B(\sin^2\varphi + \gamma^2\cos^2\varphi)^{0.5}$; (f) temperature dependence of the anisotropy parameters γ obtained from the GL theory and H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c .

为了对得到的各向异性参数有更直观的印象, Ma 等 [46] 将其与铁基超导其他体系以及铜基超导材料的结果进行了对比. 如图 12(a) 所示, 前人已经发现铁基和铜基材料中 γ^2 (此处取温度为 $0.85T_c$ 时的数值) 的对数与相邻导电层的间距大体呈线性趋势, 而且铜基超导体的 γ^2 数值大约比铁基超导体高两个数量级 [63]. $\text{CaFe}_{0.882}\text{Co}_{0.118}\text{AsF}$ 的结果在图中由黑色五角星表示, 可以发现其显著高于其他铁基超导材料所在的蓝色虚线, 甚至高于具有更大导电层间距的 10-3-8 和 10-4-8 体系. 研究人员对此结果非常感兴趣, 尤其是具有同样 ZrCuSiAs 结构的 1111 体系, 氟基材料为何表现出不同于氧基材料的行为呢? 为此, Li 等 [46] 计算了 CaFeAsF 和 LaFeAsO 在 (110) 和 (010) 面上的电荷密度分布, 如图 12(b) 和图 12(c) 所示, 颜色代表电荷密度的数值. 比较 CaFeAsF 和 LaFeAsO 的结果可以看出, CaF 层与 FeAs 层之间的电荷密度要明显低于 LaO 层与 FeAs 之间的, 这意味着 CaF 层能够比 LaO 层

更好地隔绝相邻 FeAs 间的电荷跃迁, 因而导致了 CaFeAsF 体系更强的各向异性度. 进一步比较可以发现, Ca 和 F 原子周围的电荷分布比 La 和 O 原子的要集中得多, 从而导致了 CaFeAsF 体系的原子间电荷密度较小, 这显然与 $\text{Ca}(\text{F})$ 具有比 $\text{La}(\text{O})$ 更强的金属性(非属性)有关.

3.1.3 超导涨落

研究人员在铜氧化物高温超导材料的 T_c 以上很宽的温度范围内观察到了超导涨落 [64–68], 这是其非常规超导性质的一个表现. 铁基超导材料被发现以后, 研究人员利用常规磁测量对该问题进行了研究, 目前结果尚有分歧 [69–71]. 磁力矩可以探测极微弱的磁信号, 是研究超导涨落理想的手段. Xiao 等 [45] 对 $\text{CaFe}_{0.882}\text{Co}_{0.118}\text{AsF}$ 单晶进行了磁力矩测量, 获得了该材料超导涨落的重要信息. 他们首先进行常规的磁测量, 发现该样品的超导转变温度为 $T_c = 21 \text{ K}$ (见图 13(b)). 随后

进行了不同磁场和温度下的磁力矩测量, 数据显示在图 13 (c) 中. 在磁场下样品感受到的磁力矩为 $\tau = \mathbf{M} \times \mathbf{B}$, 其中 τ , \mathbf{M} 和 \mathbf{B} 分别为磁力矩, 磁矩和外加磁场的矢量形式. 对于 T_c 以上的顺磁行为, 磁力矩的大小可以表示为

$$\tau = \frac{\chi_c - \chi_a}{2} B^2 \sin(2\theta) = \tau_0 \sin(2\theta), \quad (7)$$

χ_c 和 χ_a 分别为 c 轴和 a 轴方向 (对于各向异性的层状材料, 一般分别指面外和面内方向) 的磁化率. 图 13 (c) 中温度为 24 K 的数据即符合 $\sin(2\theta)$ 的角度依赖关系. 而在超导态 (准确说, 是在磁通线和

超导共存的混合态), 上述 $\sin(2\theta)$ 关系不再成立, 在 90° 附近出现尖锐的峰和回滞现象 (见图 13 (c) 中温度为 14 K 的数据). 在接近 T_c 的 18 K 数据则显示两种趋势混合的行为.

研究人员重点考察了 T_c 以上磁力矩数据随磁场和温度的变化行为. 根据 (7) 式, 磁力矩随角度变化的振幅 τ_0 对磁场具有 B^2 的依赖关系. 然而, τ_0/B^2 随温度变化的数据却显示 (如图 13 (d) 所示), 在大约 $T^* = 28$ K 以下, 不同磁场下的数据之间逐渐出现偏离, 表明在该区域 τ_0 不符合 B^2 的

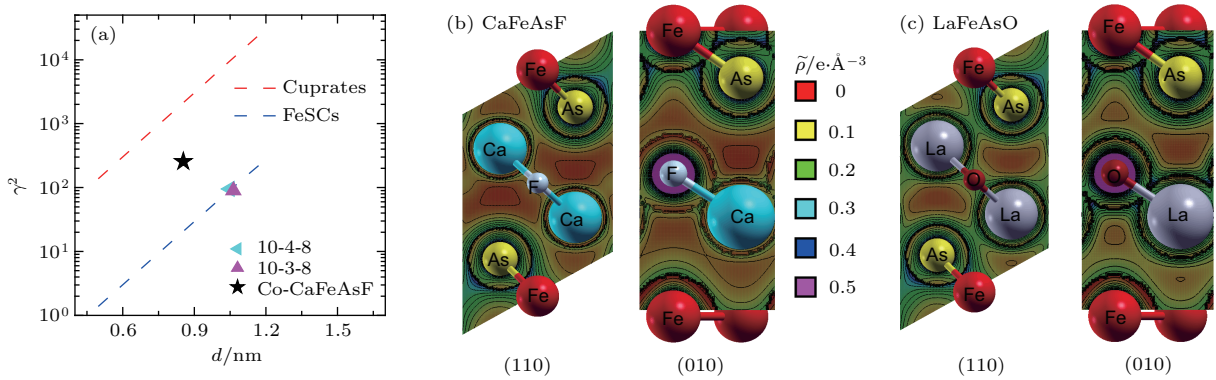


图 12 CaFe_{0.882}Co_{0.118}AsF 的各向异性度和其他非常规超导体体系的比较 (a) 铁基和铜基超导材料的各向异性参数随导电层间距的变化趋势, 黑色五角星表示 CaFe_{0.882}Co_{0.118}AsF 的数值; (b), (c) CaFeAsF 和 LaFeAsO 在 (110) 和 (010) 面上的电荷密度分布图 (数据来源于文献 [46], 有改动)

Fig. 12. The comparison of the anisotropy between CaFe_{0.882}Co_{0.118}AsF and other unconventional superconductors [46]: (a) Comparing the results of anisotropy with other iron-based and cuprates superconductors, here γ^2 is extracted at the temperature $0.85T_c$ and d is the distance of the neighboring conducting layers; (b), (c) charge density distribution ($\bar{\rho}$) of the (110) and (010) planes for CaFeAsF and LaFeAsO, respectively.

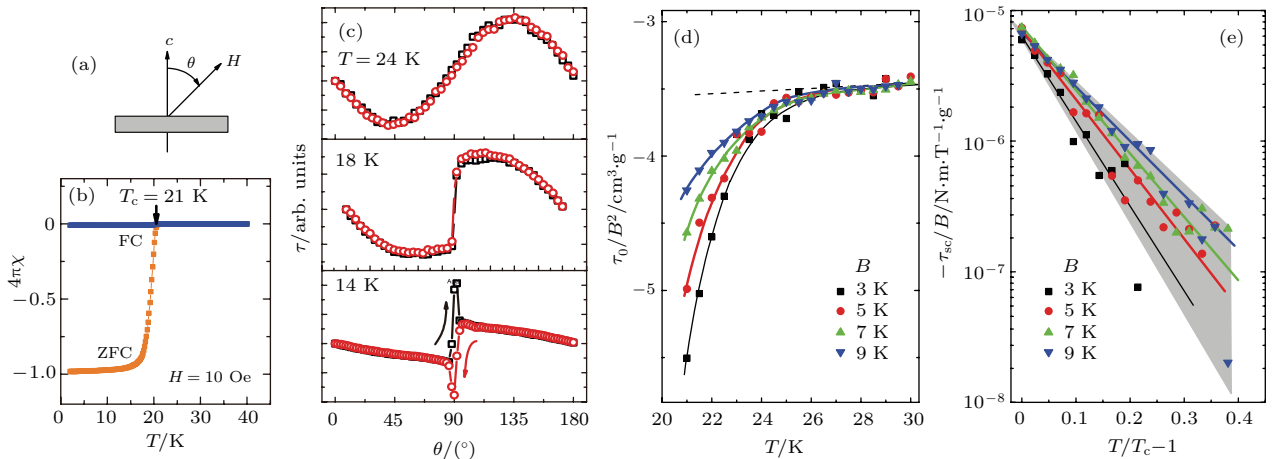


图 13 CaFe_{0.882}Co_{0.118}AsF 的磁力矩数据 (a) 磁力矩测量时的磁场方向和样品位形示意图; (b) MPMS 测得的磁化数据; (c) 三个温度下角度依赖的磁力矩数据; (d) 不同磁场下温度依赖的 τ_0/B^2 数据; (e) 不同磁场下的 $-\tau_{sc}/B$ 数据对 $T/T_c - 1$ 的依赖关系 (数据来源于文献 [45], 有改动)

Fig. 13. The magnetic torque data for CaFe_{0.882}Co_{0.118}AsF [45]: (a) Sketch of the single crystal with the orientation of the magnetic field; (b) temperature dependent magnetization data measured with MPMS; (c) angle dependent torque at temperatures $T = 24, 18$ and 14 K with a magnetic field 9 T; (d) temperature dependent τ_0/B^2 for $B = 3, 5, 7, 9$ T; (e) $-\tau_{sc}/B$ versus $T/T_c - 1$ curves for $B = 3, 5, 7$ and 9 T.

依赖关系; 同时, 在该温度上下数据随温度的变化规律也有明显差异: T^* 以上 τ_0/B^2 对温度呈弱的线性依赖关系, 而在 T^* 以下逐渐偏离该趋势并出现快速下降. 这种下降曾在铜氧化物高温超导材料中多次被观察到^[65,68], 而且被认为来源于超导涨落. 扣除 T^* 温度以上的线性顺磁贡献 (见图 13(d) 中的虚线), 可以得到纯的超导涨落的贡献 τ_{sc} , 以 $T/T_c - 1$ 为横坐标的 τ_{sc}/B 显示在图 13(e) 中. 如前所述, 在此区域 (即 T^* 以下) 磁力矩数据不满足对磁场的 B^2 依赖关系, 因此 (7) 式不再适用, 需要采用更一般性的公式:

$$\tau_{sc} = (M_c \sin \theta - M_a \cos \theta)B. \quad (8)$$

取 $\theta = 45^\circ$ 振荡幅度最大处的数值, 则有 $\tau_{sc}/B = M_c - M_a$. 对于层状超导材料, 在混合态绝对值 $|M_c|$ 要大于 $|M_a|$, 因此 τ_{sc}/B 为负值代表材料表现出抗磁性, 值得注意的是该抗磁性随磁场的增加而

增强. 另外, 图 13(e) 中线性行为 (注意该图纵坐标是对数刻度) 表明超导涨落抗磁随温度表现指数型依赖关系: $|\tau_{sc}/B| \propto e^{-\alpha(B)(1-T/T_c)}$. 这种指数型的温度依赖行为和随磁场增强的特点, 都显著异于常规超导体的表现^[72], 而和铜氧化物高温超导材料更为类似 (尽管其分布的温度范围明显小于铜基超导体)^[73]. 有分析认为其原因可能在于这种超导涨落是超导序参量的相位涨落, 而不是常规超导中的振幅涨落^[65,68].

3.2 CaFeAsF_{1-x} 及其超导迹象

Tao 等^[39] 采用 CaAs, FeF₂ 和 Fe 为原料成功生长出了缺 F 的 CaFeAsF_{1-x} 单晶, 最大尺寸为 2 mm×0.5 mm×0.0045 mm. 由于 F 元素不能被 EDS 准确测定, 这里的 x 为名义组分. X 射线衍射峰与 1111 体系结构的预期相一致 (如图 14(a) 所示),

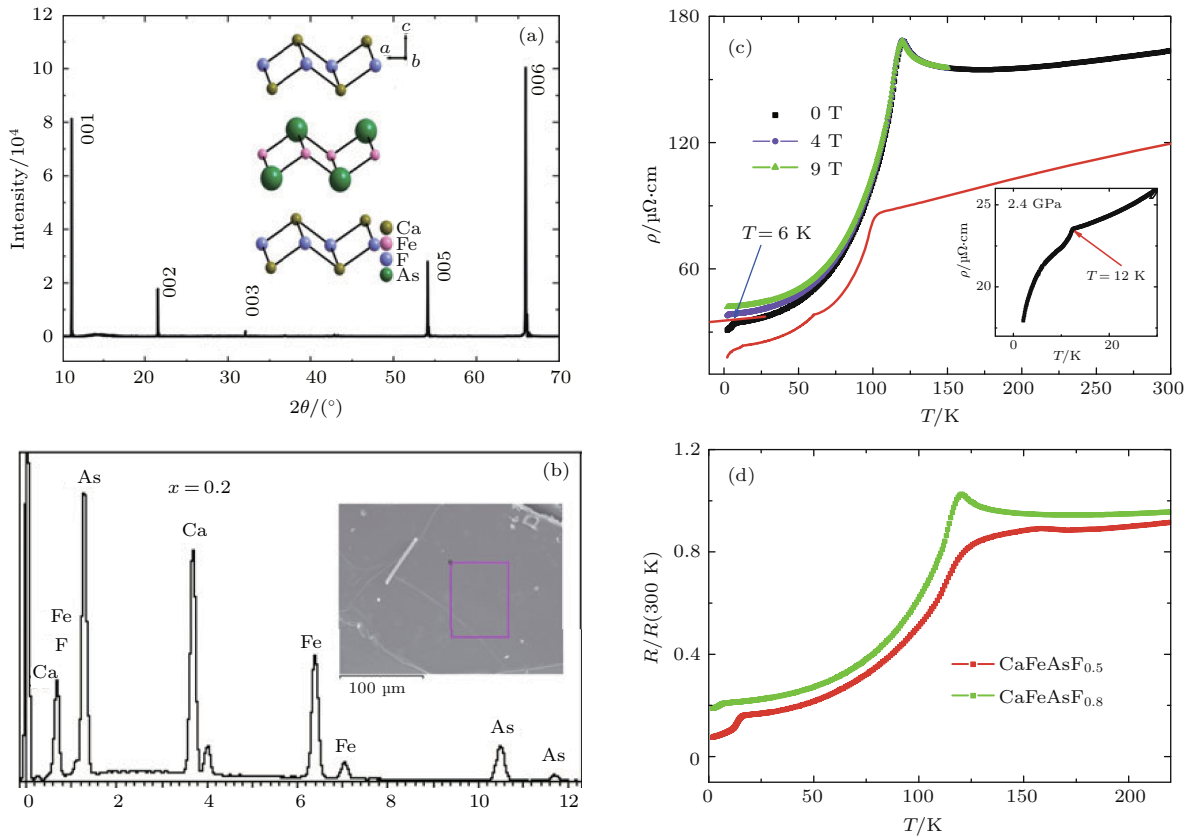


图 14 CaFeAsF_{1-x} 单晶的结构表征和输运数据^[39] (a) $x = 0.2$ 的样品的 X 射线衍射图谱; (b) $x = 0.2$ 的样品的能量分辨 X 射线能谱数据, 插图该样品的为扫描电子显微照片; (c) $x = 0.2$ 的样品的电阻率在不同磁场下随温度的变化曲线, 红线是在 2.4 GPa 压强下的数据, 插图是该加压数据在低温下的放大; (d) $x = 0.2$ 和 $x = 0.5$ 的样品的电阻-温度曲线比较

Fig. 14. The structural characterization and transport data of CaFeAsF_{1-x} single crystals^[39]: (a) X-ray diffraction pattern of a single crystal with $x = 0.2$; (b) the EDS (main panel) and the SEM image (inset) of the crystal with $x = 0.2$; (c) temperature dependence of resistivity for the single crystal with $x = 0.2$ under different magnetic fields, the red line shows the temperature dependence of the resistivity under a high pressure of 2.4 GPa; (d) comparison between the temperature dependence of the normalized resistance $R/R(300\text{ K})$ of the single crystals with $x = 0.2$ and $x = 0.5$.

并且只有(00*l*)方向的衍射峰出现,显示了很好的*c*轴取向. EDS对元素的测定(见图14(b))表明Ca, Fe, As三种元素的比例接近1:1:1,图14(b)插图中的SEM照片可以看到单晶平整的表面.

从图14(c)所示的电阻率-温度曲线($x = 0.2$)可以看出高温部分结构相变引起的电阻率反常仍然存在,其温度为119 K,与2.1节的母体中 $T_{str} = 121$ K相比略有下降. 低温下,电阻率在6 K附近出现一个陡降,该特征能够被磁场所压制,因此怀疑来源于未完全联通的超导. 在2.4 GPa的高压下, T_{str} 显著降低并且低温下的似超导拐点上升到约12 K. 如图14(d)所示,缺F更严重的样品($x = 0.5$)中,高温下结构相变引起的尖锐的电阻率反常已经变得圆滑,同时低温下似超导转变变得更加明显且温度上升到约16 K.

3.3 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeAsF}$ 超导体

Shlyk等[40]发现利用NaF作为助熔剂只能生长出122型的 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 单晶,而利用

NaCl作为助熔剂,可以生长出面内尺寸大约为2 mm × 2 mm的 $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{FeAsF}$ 单晶. 反应所用试剂为 CaF_2 , NaF, As, Fe, CaAs, 以及作为助熔剂的NaCl. 研究发现,Na的最高掺杂量为 $x = 0.11$,因此他们重点展示了该掺杂量单晶样品的超导特性. 如图15(a)所示, $\text{Ca}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 样品的磁化率数据显示在约34.5 K以下出现显著的抗磁性,该特征与图15(b)中相同温度以下的零电阻行为共同确认了该样品的超导电性. 作者还研究了该材料上临界磁场的各向异性,数据显示(该数据此处未展示,感兴趣的读者可以参看原文献[40]) T_c 附近上临界场的各向异性度可达10,高于大多数铁基超导材料,而与本文3.1.2小节中Co掺杂的CaFeAsF的结果接近,显示了氟基1111体系的本征特性. 将 T_c 附近的数据外推到零温,估计出该各向异性度下降到5左右. 另外,该文还对材料的结构参数、磁通运动、临界电流密度等方面进行了探讨,在此不做赘述.

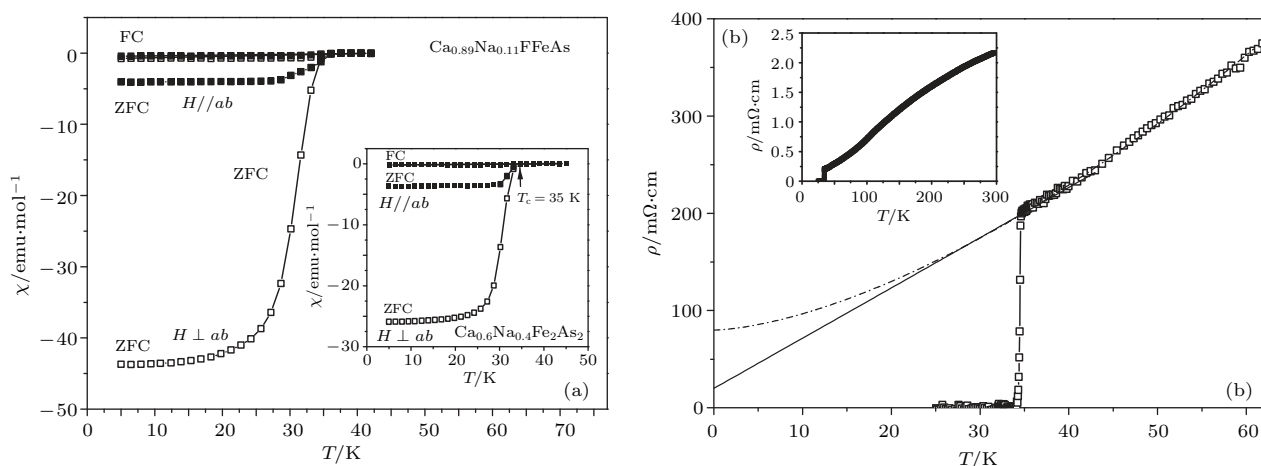


图15 $\text{Ca}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{FeAsF}$ 单晶的磁化和电阻率数据[40] (a) 磁化率随温度变化的曲线,插图是122体系 $\text{Ca}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的数据; (b) 电阻率随温度变化的曲线,插图为最高温到300 K的更宽温区内的数据

Fig. 15. The magnetic susceptibility and resistivity data of $\text{Ca}_{0.89}\text{Na}_{0.11}\text{FeAsF}$ single crystals[40]: (a) Temperature dependence of magnetic susceptibility; (b) temperature dependence of resistivity.

4 结 论

综上所述,自从三年前成功生长出高质量毫米尺寸的CaFeAsF母体以及Co掺杂单晶以来,已经在该氟基1111体系开展了一系列的研究,获得了第一手的重要研究成果,内容涵盖母体电子结构、磁致电阻、高压调控以及超导单晶的各向异性度、超导涨落等方面. 在此过程中,发现除了反铁磁基态、多带行为等铁基超导材料共有的特点之外,

CaFeAsF体系表现出异于氧基1111体系 ReFeAsO 乃至其他铁基超导体体系的物理行为,例如:反铁磁态下母体材料极小的费米面,母体材料中显著的磁致电阻行为,超导态下强的上临界磁场各向异性度,超导电性在高压下的反常演化行为等,表明该体系具有某种程度的特殊性,应进一步深入研究. 目前针对该体系样品的深入物理研究正在进行中.

展望未来,晶体生长还有以下几个方面的改进空间来推动该方向物理研究进一步的进展: 1) 目

前单晶的厚度大约在0.1 mm量级,尚不能满足如中子散射、比热等体相测量手法的需要,因此下一步需要提高单晶厚度;2)生长从欠掺到过掺区完整区域的Co掺杂CaFeAsF单晶,将有利于研究掺杂依赖的超导行为从而获得更全面的信息;3)对多晶样品的研究结果显示,在Ca(或Sr, Eu等)位进行稀土元素掺杂能够诱导出高达56 K的超导电性,因此很有必要继续开展Ca位掺杂的单晶生长研究;4)Na掺杂的CaFeAsF单晶具有34.5 K的超导电性,并且是空穴型掺杂的超导体,目前深入的研究还较少,需要开展进一步的研究。

感谢中国科学院上海微系统与信息技术研究所的胡涛博士和张辉研究员,复旦大学的李炜博士,以及上海高压中心的高波博士和肖宏博士的有益讨论。

参考文献

- [1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [2] 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 *Natl. Acad. Sci.* **105** 14262
- [3] Rotter M, Tegel M, Johrendt D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107006
- [4] Sasmal K, Lv B, Lorenz B, Guloy A M, Chen F, Xue Y Y, Chu C W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107007
- [5] Wang X, Liu Q, Lv Y, Gao W, Yang L, Yu R, Li F, Jin C 2008 *Solid State Commun.* **148** 538
- [6] Tapp J H, Tang Z, Lv B, Sasmal K, Lorenz B, Chu P C W, Guloy A M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 060505
- [7] Ren Z A, Lu W, Yang J, Yi W, Shen X L, Li Z C, Che G C, Dong X L, Sun L L, Zhou F, Zhao Z X 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2215
- [8] Wen H H, Mu G, Fang L, Yang H, Zhu X 2008 *Europhys. Lett.* **82** 17009
- [9] Zhu X, Han F, Mu G, Zeng B, Cheng P, Shen B, Wen H H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 024516
- [10] Shirage P M, Kihou K, Lee C H, Kito H, Eisaki H, Iyo A 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 9630
- [11] Zhu X, Han F, Mu G, Cheng P, Shen B, Zeng B, Wen H H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 220512
- [12] Kudo K, Mizukami T, Kitahama Y, Mitsuoka D, Iba K, Fujimura K, Nishimoto N, Hiraoka Y, Nohara M 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 025001
- [13] Katayama N, Kudo K, Onari S, Mizukami T, Sugawara K, Sugiyama Y, Kitahama Y, Iba K, Fujimura K, Nishimoto N, Nohara M, Sawa H 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 123702
- [14] 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
- [15] Ni N, Allred J M, Chan B C, Cava R J 2011 *Natl. Acad. Sci.* **108** E1019
- [16] Wang Z C, He C Y, Wu S Q, Tang Z T, Liu Y, Ablimit A, Feng C M, Cao G H 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 7856
- [17] Hirschfeld P J, Korshunov M M, Mazin I I 2011 *Rep. Prog. Phys.* **74** 124508
- [18] Mu G, Tang J, Tanabe Y, Xu J, Heguri S, Tanigaki K 2011 *Phys. Rev. B* **84** 054505
- [19] Wang C, Li L, Chi S, Zhu Z, Ren Z, Li Y, Wang Y, Lin X, Luo Y, Jiang S, Xu X, Cao G, Xu Z 2008 *Europhys. Lett.* **83** 67006
- [20] Cheng P, Shen B, Mu G, Zhu X, Han F, Zeng B, Wen H H 2009 *Europhys. Lett.* **85** 67003
- [21] Mu G, Zhu X, Fang L, Shan L, Ren C, Wen H 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 2221
- [22] Cruz C, Huang Q, Lynn J. W., Jiying Li W R I, Zarestky J L, Mook H A, Chen G F, Luo J L, Wang N L, Dai P 2008 *Nature* **453** 899
- [23] Millo O, Asulin I, Yuli O, Felner I, Ren Z A, Shen X L, Che G C, Zhao Z X 2008 *Phys. Rev. B* **78** 092505
- [24] Grafe H J, Paar D, Lang G, Curro N J, Behr G, Werner J, Hamann-Borrero J, Hess C, Leps N, Klingeler R, Büchner B 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 047003
- [25] Cheng P, Yang H, Jia Y, Fang L, Zhu X, Mu G, Wen H H 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134508
- [26] Martin C, Tillman M E, Kim H, Tanatar M A, Kim S K, Kreyssig A, Gordon R T, Vannette M D, Nandi S, Kogan V G, Bud'ko S L, Canfield P C, Goldman A I, Prozorov R 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 247002
- [27] Malone L, Fletcher J. D., Serafin A, Carrington A, Zhigadlo N D, Bukowski Z, Katrych S, Karpinski J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 140501
- [28] Fang L, Cheng P, Jia Y, Zhu X, Luo H, Mu G, Gu C, Wen H H 2009 *J. Cryst. Growth.* **311** 358
- [29] Jia Y, Cheng P, Fang L, Luo H, Yang H, Ren C, Shan L, Gu C, Wen H H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 032503
- [30] Jia Y, Cheng P, Fang L, Yang H, Ren C, Shan L, Gu C Z, Wen H H 2008 *Supercond. Sci. Technol.* **21** 105018
- [31] Karpinski J, Zhigadlo N, Katrych S, et al. 2009 *Physica C* **469** 370
- [32] Kim S K, Tillman M E, Kim H, Kracher A, Bud'ko S L, Prozorov R, Canfield P C 2010 *Supercond. Sci. Technol.* **23** 054008
- [33] Yan J Q, Nandi S, Zarestky J L, Tian W, Kreyssig A, Jensen B, Kracher A, Dennis K W, McQueeney R J, Goldman A I, McCallum R W, Lograsso T A 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 222504
- [34] Matsuishi S, Inoue Y, Nomura T, Yanagi H, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 14428
- [35] Han F, Zhu X, Mu G, Cheng P, Wen H H 2008 *Phys. Rev. B* **78** 180503
- [36] Tegel M, Johansson S, Wei V, Schellenberg I, Hermes W, Pöttgen R, Johrendt D 2008 *Europhys. Lett.* **84** 67007
- [37] Wang C, Wang Z C, Mei Y X, Li Y K, Li L, Tang Z T, Liu Y, Zhang P, Zhai H F, Xu Z A, Cao G H 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 2170

- [38] Mao H, Wang C, Maynard-Casely H E, Huang Q, Wang Z, Cao G, Li S, Luo H 2017 *Europhys. Lett.* **117** 57005
- [39] Tao J, Li S, Zhu X, Yang H, Wen H 2014 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **57** 632
- [40] Shlyk L, Wolff K K, Bischoff M, Rose E, Schleid T, Niewa R 2014 *Supercond. Sci. Technol.* **27** 044011
- [41] Ma Y H, Zhang H, Gao B, Hu K K, Ji Q C, Mu G, Huang F Q, Xie X M 2015 *Supercond. Sci. Technol.* **28** 085008
- [42] Ma Y H, Hu K K, Ji Q C, Gao B, Zhang H, Mu G, Huang F Q, Xie X M 2016 *J. Cryst. Growth* **451** 161
- [43] Terashima T, Hirose H T, Graf D, Ma Y, Mu G, Hu T, Suzuki K, Uji S, Ikeda H 2018 *Phys. Rev. X* **8** 011014
- [44] Xu B, Xiao H, Gao B, Ma Y H, Mu G, Marsik P, Shevelva E, Lyzwa F, Dai Y M, Lobo R P S M, Bernhard C 2018 *Phys. Rev. B* **97** 195110
- [45] Xiao H, Gao B, Ma Y H, Li X J, Mu G, Hu T 2016 *J. Phys.: Condens. Matter* **28** 455701
- [46] Ma Y H, Ji Q C, Hu K K, Gao B, Li W, Mu G, Xie X M 2017 *Supercond. Sci. Technol.* **30** 074003
- [47] Zhu X, Han F, Cheng P, Mu G, Shen B, Fang L, Wen H H 2009 *Europhys. Lett.* **85** 17011
- [48] He Y S 1986 *Prog. Phys.* **6** 401 (in Chinese) [何豫生 1986 物理学进展 **6** 401]
- [49] Yin Z P, Lebègue S, Han M J, Neal B P, Savrasov S Y, Pickett W E 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 047001
- [50] Huynh K K, Tanabe Y, Tanigaki K 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 217004
- [51] Friedman A L, Tedesco J L, Campbell P M, Culbertson J C, Aifer E, Perkins F K, Myers-Ward R L, Hite J K, Eddy C R, Jernigan G G, Gaskill D K 2010 *Nano Lett.* **10** 3962
- [52] Wang X, Du Y, Dou S, Zhang C 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 266806
- [53] Abrikosov A A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2788
- [54] Ma Y H, Mu G, Hu T, Zhu Z W, Li Z J, Li W, Ji Q C, Zhang X, Wang L L, Xie X M 2018 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **61** 127408
- [55] Admas E N, Holstein T D 1959 *J. Phys. Chem. Solids* **10** 254
- [56] Okada H, Takahashi H, Matsuishi S, Hirano M, Hosono H, Matsubayashi K, Uwatoko Y, Takahashi H 2010 *Phys. Rev. B* **81** 054507
- [57] Freitas D C, Garbarino G, Weht R, Sow A, Zhu X, Han F, Cheng P, Ju J, Wen H H, Regueiro M N 2014 *J. Phys.: Condens. Matter* **26** 155702
- [58] Gao B, Ma Y, Mu G, Xiao H 2018 *Phys. Rev. B* **97** 174505
- [59] Mishra S K, Mittal R, Chaplot S L, Ovsyannikov S V, Trots D M, Dubrovinsky L, Su Y, Brueckel T, Matsuishi S, Hosono H, Garbarino G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 224513
- [60] Takahashi H, Igawa K, Arii K, Kamihara Y, Hirano M, Hosono H 2008 *Nature* **453** 376
- [61] Wu G, Xie Y L, Chen H, Zhong M, Liu R H, Shi B C, Li Q J, Wang X F, Wu T, Yan Y J, Ying J J, Chen X H 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 142203
- [62] Blatter G, Feigel'man M V, Geshkenbein V B, Larkin A I, Vinokur V M 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 1125
- [63] Yuan F F, Sun Y, Zhou W, Zhou X, Ding Q P, Iida K, Hühne R, Schultz L, Tamegai T, Shi Z X 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 012602
- [64] Xu Z A, Ong N P, Wang Y, Kakeshita T, Uchida S 2000 *Nature* **406** 486
- [65] Wang Y, Li L, Naughton M J, Gu G D, Uchida S, Ong N P 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 247002
- [66] Li L, Wang Y, Komiyama S, Ono S, Ando Y, Gu G D, Ong N P 2010 *Phys. Rev. B* **81** 054510
- [67] Wen H H, Mu G, Luo H, Yang H, Shan L, Ren C, Cheng P, Yan J, Fang L 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 067002
- [68] Xiao H, Hu T, Zhang W, Dai Y M, Luo H Q, Wen H H, Almasan C C, Qiu X G 2014 *Phys. Rev. B* **90** 214511
- [69] Salem-Sugui S, Ghivelder L, Alvarenga A D, Pimentel J L, Luo H, Wang Z, Wen H H 2009 *Phys. Rev. B* **80** 014518
- [70] Mosqueira J, Dancausa J D, Vidal F, Salem-Sugui S, Alvarenga A D, Luo H Q, Wang Z S, Wen H H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 094519
- [71] Prando G, Lascialfari A, Rigamonti A, Romanó L, Sanna S, Putti M, Tropeano M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 064507
- [72] Gollub J P, Beasley M R, Callarotti R, Tinkham M 1973 *Phys. Rev. B* **7** 3039
- [73] Hu T, Xiao H, Gyawali P, Wen H H, Almasan C C 2012 *Phys. Rev. B* **85** 134516

Young Scientists' Forum

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

Mu Gang^{1)2)†} Ma Yong-Hui¹⁾²⁾³⁾

1) (State Key Laboratory of Functional Materials for Informatics, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

2) (CAS Center for Excellence in Superconducting Electronics (CENSE), Shanghai 200050, China)

3) (University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 16 July 2018; revised manuscript received 13 August 2018)

Abstract

Since Fe-based high temperature superconductor was discovered in 2008, its material exploration and physical properties have been widely and in depth studied. However, the 1111 system, which was discovered first to have the highest T_c in the bulk material, has long been lacking in large-size and high-quality single-crystalline sample. This seriously restricts the in-depth study of the physical problems relating to this material system. In recent years, the great progress of single crystal growth of the fluorine-based 1111 system CaFeAsF has been made. One has successfully grown the high-quality CaFeAsF parent phase and Co doped superconducting single crystal with millimeter size at ambient pressure by using CaAs as the flux. On this basis, several research groups have studied the physical properties of this system by different experimental means and obtained some important results. For example, Dirac Fermions have been detected in CaFeAsF single crystal by measuring the quantum oscillation and optical conductivity. A high-field-induced metal-insulator transition was reported in CaFeAsF, which is closely related to the quantum limit. This review is intended to make a preliminary summary of the progress of this area, including crystal growth, quantum oscillation, infrared spectrum, magnetoresistance under strong field, high pressure regulation, anisotropy, superconducting fluctuations, etc.

Keywords: Fe-based superconductors, 1111 system, CaFeAsF, single crystal growth

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

DOI: 10.7498/aps.67.20181371

* Project supported by the Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (Grant No. 2015187) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204338).

† Corresponding author. E-mail: mugang@mail.sim.ac.cn