

新型交生结构自掺杂铁基超导体

王志成 曹光早

Self-doped iron-based superconductors with intergrowth structures

Wang Zhi-Cheng Cao Guang-Han

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 207406 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20181355

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20181355>

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>

空心圆柱形永磁体内径对单畴 GdBCO 超导块材磁悬浮力的影响

Effect of inner diameter of hollow cylindrical permanent magnet on levitation force of single domain GdBCO bulk superconductor

物理学报.2018, 67(7): 077401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20172418>

压力下铁砷基化合物的超导电性研究

Superconductivities of pressurized iron pnictide superconductors

物理学报.2017, 66(3): 037402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.037402>

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

新型交生结构自掺杂铁基超导体*

王志成¹⁾ 曹光旱^{1)2)†}

1) (浙江大学物理学系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

2) (南京大学人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093)

(2018年7月13日收到)

铁基高温超导体的基本结构单元是反萤石型 Fe_2X_2 层 (X 为磷族或硫族元素), 因此, 设计具有 Fe_2X_2 层的新化合物成为探索铁基超导材料的有效途径. 本文在回顾铁基超导体结构特征和基本结构类型的基础上, 归纳总结了铁基超导体块层结构设计的基本原则; 着重介绍迄今发现的几类具有层状交生 (intergrowth) 结构的新型自掺杂铁基超导材料.

关键词: 铁基超导体, 结构设计, 自掺杂

PACS: 74.70.Xa, 74.25.-q, 74.10.+v, 74.62.Bf

DOI: 10.7498/aps.67.20181355

1 引言

2008年铁基高温超导体的发现^[1,2], 翻开了高温超导研究的新篇章. 最先发现的是 LnFeAsO (1111体系, Ln 为镧系元素) 家族^[1-7], 之后相继发现了以 BaFe_2As_2 为代表的122体系^[8-11], LiFeAs 为代表的111体系^[12-14] 以及 FeSe 为代表的11体系^[15]. 这四个体系构成铁基超导体的基本结构类型, 它们均具有准二维层状结构, 包含产生超导的关键结构单元——反萤石型 Fe_2X_2 层 (X 为磷族或硫族元素等). 除了这四种基本结构之外, 人们还发现可以在 Fe_2As_2 层之间插入钙钛矿型层, 得到所谓的32522和42622等新体系, 其典型代表有 $\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5\text{Fe}_2\text{As}_2$ ^[16] 和 $\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ ^[17] 等. 还可以在 Fe_2As_2 层间插入对称性较低的隔离 (spacer) 层, 如 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ (10-3-8相)^[18], $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ (10-4-8相)^[18] 和 $(\text{Ca}, \text{Ln})\text{Fe}_2\text{As}_2$ (112体系)^[19,20]. 综上所述, 铁基超导体共同的层状结构特性使得结构设计成为可能: 即在 Fe_2X_2 层之间插入不同类型的原子块层

(block layers), 从而寻找到新的铁基超导体^[21].

铁基超导材料的母体一般都是具有反铁磁自旋密度波 (SDW) 序的半金属. 上述这些材料大多需要通过化学掺杂, 压制其SDW, 诱发出超导电性. 在这些化学掺杂中, 最常见的是异价元素替代, 由此引入额外的载流子. 元素替代实际上是在晶体结构中引入 (点) 缺陷. 一般情况下, 元素替代的固溶度有限, 因此引入的载流子浓度会受到限制. 此外, 元素替代也势必引入无序效应, 可能对超导产生不利影响. 在交生层状晶体结构中, 可以实现晶胞内部层间电荷转移, 即对 Fe_2X_2 层进行“自掺杂”. 这方面较早的例子有 $\text{Sr}_2\text{VO}_3\text{FeAs}$ ^[17,22] 等, $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ ^[23] 等.

铁基超导体发展至今已经十年, 领域内相关文献数以千计, 并且涌现了许多有参考价值的综述性文献^[24-32]. 本文作者于2013年对铁基超导体的晶体化学进行了评述, 并提出了若干可能被合成的交生晶体结构^[21], 其中的两种结构“ $\text{KLaFe}_4\text{As}_4$ ”和“ $\text{A}_3\text{Fe}_4\text{X}_4\text{Z}_2$ ”已经分别在 $\text{AkAeFe}_4\text{As}_4$ ($\text{Ak} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}; \text{Ae} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}$)^[33-36], $\text{AkCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$

* 国家自然科学基金重大项目 (批准号: 11190023)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2016YFA0300202, 2017YFA0303002) 和中央高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ghcao@zju.edu.cn

($Ak = \text{K, Rb, Cs}$) [37,38] 和 $AkLn_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{O}_2$ ($Ak = \text{K, Rb, Cs; Ln} = \text{Nd—Ho}$) [39–41] 系列化合物中得到实现. 此外, 近年来其他一些具有交生结构的铁基超导体相继被报道. 因此, 有必要对此类铁基超导体进行整理和总结. 本文首先简要回顾铁基超导材料的基本结构类型, 穿插介绍其新进展. 然后给出对于交生型晶体结构设计的基本原则. 从这些规律的角度, 梳理了迄今发现的几类具有交生结构的铁基超导材料. 由于本文重点讨论铁基超导体的结构, 对其物性仅做简要介绍.

2 铁基超导体的结构特征与基本结构类型

反萤石型的 Fe_2X_2 层是铁基超导体共通的基本结构单元, 由中间的铁原子四方平面晶格层与两侧的 X 原子层组成的“三明治”结晶学块层. 该块层中, 基本配位结构为 FeX_4 四面体, 它们共边连接形成无限二维平面层. 研究表明, FeX_4 四面体的结构参数对于超导转变温度 (T_c) 起着重要的作用, 如

图 1 (a) 所示. 对于 FeAs 层超导体, 当位于 Fe 原子平面一侧的 $X\text{—Fe—}X$ 键角 α 接近 109.5° (即 FeX_4 为正四面体) [42,43], 或者当 X 原子距离 Fe 原子平面的高度 h_{As} 接近 1.38 \AA 时 [44], 超导转变温度一般达到极大值. 但对于 FeSe 基超导体, 似乎呈现与 FeAs 基超导体相反的行为, 当 Se 原子平面的高度 h_{Se} 接近约为 1.45 \AA 时, T_c 出现极小值 [29], 其原因有待探讨.

将 Fe_2Se_2 层沿 c 轴堆叠, 即可形成最简单的铁基超导体 $\beta\text{-FeSe}$. 它所属空间群为 $P4/nmm$, 如图 1 (b) 所示. $\beta\text{-FeSe}$ 本身具有 8 K 左右的超导转变温度 [15]. 该“11”体系还有两个成员 FeS 和 FeTe , 相关固溶体 $\text{Fe}(\text{Te, Se})$ 和 $\text{Fe}(\text{Te, S})$ 的 T_c 分别能增加到 15 K 和 10 K 左右 [45–47], 另外通过水热反应合成的 FeS 单晶也具有 5 K 的超导转变温度 [48]. 值得注意的是, 在 SrTiO_3 衬底上生长的 FeSe 单层薄膜, T_c 达到了 65 K 甚至高于 100 K [49–52], 远超 FeSe 的块材在常压下 8 K [15] 和高压下 37 K 的转变温度 [53,54], 也打破了此前铁基超导体 T_c 在 1111 体系中保持的约 55 K 的记录 [5,6].

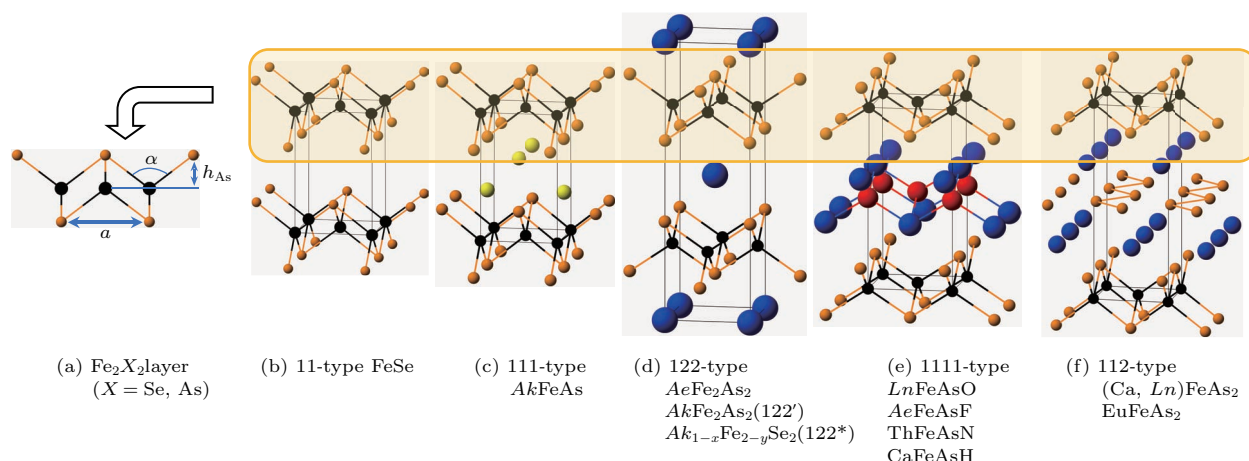


图 1 (a) Fe_2X_2 层中影响超导转变温度的结构参数; (b)—(f) 几类基本的铁基超导体结构示意图

Fig. 1. (a) The structural parameters of Fe_2X_2 layers that affect the superconducting transition temperature; (b)—(f) basic crystal structures of iron-based superconductors.

如果在 Fe_2As_2 层之间插入 Li^+ , Na^+ 等较小的双层碱金属离子, 即可形成反 PbFCl 结构的 111 体系, 如图 1 (c) 所示, 空间群为 $P4/nmm$. 111 型铁基超导体的成员较少, 分别为 LiFeP , LiFeAs 和 NaFeAs [12,14]. 与 FeSe 和 FeS 类似, 它们均可在未掺杂情况下显示出超导电性. 如果在 Fe_2As_2 层之间插入 K/Rb/Cs 等较大的碱金属离子单层 [9,55–57] 或者 Ca/Sr/Ba 等碱土金属单层离子 [8–10], 则可以形成 ThCr_2Si_2 结构, 即 122 体系,

其空间群为 $I4/mmm$. AkFe_2As_2 ($Ak = \text{K, Rb, Cs}$) 中 Fe 的形式价态为 $+2.5$ 价, 相较于母体材料 AeFe_2As_2 ($\text{Ae} = \text{Ca, Sr, Ba, Eu}$) 中的 $+2$ 价 Fe , 处在重度空穴掺杂区, 本身显示出 T_c 约为 3 K 的超导电性 [9,55–57]. 如图 1 (d), 本文中分别将 AkFe_2As_2 和 AeFe_2As_2 标记为 122' 和 122 以示区别. 另外还有一类 ThCr_2Si_2 结构的铁基超导材料是 $\text{Ak}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ [58–62], 即在 Fe_2Se_2 层之间插入碱金属离子单层, 由于价态平衡的原因, Ak 位和

Fe 位的占位率都不到1, 且往往伴生绝缘反铁磁相 $Ak_2Fe_4Se_5$ [62] 的形成. $Ak_xFe_{2-y}Se_2$ 有不同于其他铁基超导体的特征, 可以在层间插入 NH_3 或有机小分子 [63–65]. 其详细内容, 读者可参见相关综述文献 [66, 67]. 本文将 $Ak_xFe_{2-y}Se_2$ 标记为 122*.

1111 体系具有 $ZrCuSiAs$ 结构, 可以看作在 Fe_2As_2 之间插入萤石型结构的绝缘层形成, 空间群为 $P4/nmm$. 1111 体系根据绝缘层的不同又可分成几大类, 除了最早合成的 $[Ln_2O_2]^{2+}[Fe_2As_2]^{2-}$ 系列 (Ho 及之后的稀土元素因离子半径过小而不能在常压下合成) [68,69], 还有绝缘层阴离子为 -1 价的 $[Ae_2F_2]^{2+}[Fe_2As_2]^{2-}$ ($Ae = Ca, Sr, Eu$) 系列 [70–72] 和在高压下合成的 $[Ca_2H_2]^{2+}[Fe_2As_2]^{2-}$ [73]. 如果绝缘层阴离子换成 -3 价的 N, 还可以得到目前惟一的氮化物铁基超导体 $[Th_2N_2]^{2+}[Fe_2As_2]^{2-}$ [74]. $ThFeAsN$ 与其他 1111 体系有显著的不同: 它不需要进行额外的掺杂即可呈现 30 K 的超导电性 [74], 其正常态没有结构相变和 SDW 转变 [75,76]. 这可能是由于 $[Th_2N_2]^{2+}$ 层对 $[Fe_2As_2]^{2-}$ 的产生沿 c 方向的单轴化学压力所造成的 [77,78]. 此外, $LaFeSiH$ 是最近报道的一个 1111 体系的新成员 [79], 它与尚有争议的 YFe_2Ge_2 [80–82] 皆为不含硫族或磷族元素的铁基超导体. 未经掺杂的 $LaFeSiH$ 在 11 K 发生超导转变且与结构相变共存. 实际上, 早在 2005 年相同结构的 $CeFeSiH$ 就已经被合成, 不过并没有物性测量的报道 [83].

在这里, 需要提及具有畸变 $HfCuSi_2$ 结构 [84] 的 112 体系, 如图 1(f) 所示. $(Ca, Ln)FeAs_2$ 的母体材料 $CaFeAs_2$ 并没有被合成出来, 需要通过镧系元素掺杂才能将结构稳定下来 [19,20]. 夹在 Fe_2As_2 层之间的是 $Ca-As_2-Ca$ 块层, 其中 As_2 层由锯齿状的 As 链构成, 所以 As_2 层中每个 As 由两个共价键, 价态为 -1 价. 假设存在母体材料 $CaFeAs_2$, 则可以写作 $[Ca^{2+}As^-][Fe^{2+}As^{3-}]$, 类似 $[Ca^{2+}F^-][Fe^{2+}As^{3-}]$ 和 $[Ca^{2+}H^-][Fe^{2+}As^{3-}]$. 从结构和 As_2 层中 As 的价态角度, $(Ca, Ln)FeAs_2$ 可以视作 1111 体系的衍生结构. 由于隔离层中的锯齿状 As 链, 导致其轴角 β 略微偏离 90° , 晶格对称性降低 (属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/m$). 在双掺杂样品 $Ca_{1-x}La_xFe(As_{1-y}Sb_y)_2$ 样品中最高超导电性可以达到 47 K [85]. 最近 112 母体材料 $EuFeAs_2$ 被成功合成出, 与大多数铁基超导体母体相似, 它具有反铁磁 SDW 转变, 并且在 Eu 位

掺杂 La 之后可以出现 11 K 的超导电性 [86]. 本研究组在 $EuFeAs_2$ 样品中通过 Fe 位掺 4%Ni, 实现了 17.5 K 的超导电性 [87].

3 交生结构新型铁基超导体的块层设计

3.1 形成交生结构的基本原则

经验表明, 交生结构的形成一般需要满足一些基本原则. 本组 2013 年发表的综述文章对此已经有过总结 [21]. 这里结合近年来的研究进展, 对此做较详细、更具体的说明.

1) 块层之间的晶格匹配度需要满足一定的要求. 对于四方晶系而言, 不同块层有不同的“固有”晶格常数 a , 要将它们交生在一起, 一般需要将各自的晶格常数 a 调整到一致. 而 a 轴的调整是有限度的, 不能超过其自适应的调整极限. 不同块层的“弹性”有所不同, 例如含有 Fe_2X_2 层的化合物的 a 轴在 $3.75-4.10 \text{ \AA}$ 之间都有存在, 表明 Fe_2X_2 层具有很好的适配度. 一般而言, 块层内化学键越强、块层厚度越大, 则其伸缩性越小. 在 12442 铁基超导体家族中, 若定义晶格不匹配度为 $\mu = 2(a_{1111} - a_{122'}) / (a_{1111} + a_{122'})$, 则这个值需要小于 2% 才能被合成 [40,41], 下文中将会详细讨论.

2) 块层之间往往需要有电荷的转移. 一般地, 得到电子的块层会沿 ab 面伸展, 而失去电子的块层则相反. 如果电荷在块层之间转移的方向恰好能缓和晶格失配, 则可以降低交生结构的形成能. 例如在接下来要讨论的 12442 体系的例子中, Fe 的价态同为 $+2$ 价的 $BaFe_2As_2$ 与 $SmFeAsO$ 之间即使满足了晶格匹配的条件也无法形成交生结构. 由此, 结构块层之间的电荷转移可能是驱动形成交生结构的主要原因. 形象地说, 电荷转移如同胶水, 能够将两种块层粘连起来. 电荷转移还有一个重要功能, 即: 块层间的电荷转移可以实现对 Fe_2X_2 层的载流子掺杂 (因为这种载流子掺杂发生在材料内部, 因此也被成为“自掺杂”), 进而诱发超导的出现.

3) 对于某些结构而言, 不同块层的相同 (相近) 晶位离子需要有序占位, 否则难以形成交生结构. 要避免这种无序占位的出现, 需要尽可能减小离子之间的固溶度, 可以通过选取离子半径差别足够大或者所带电荷数差别大的离子实现. 下文将对此做详细说明.

4) 进行结构设计所选取的块层本身一般能够稳定存在. 这基于两个理由: 一是块层的稳定是整个晶体结构稳定的基础; 二是如果块层本身就能被合成, 便可以对结构单元的晶胞参数、离子半径等关键因素进行实际分析, 自下而上进行结构设计. 例如由 $AkFe_2As_2$ 与 $AeFe_2As_2$ 交生形成的 1144 体系^[33–36] 或是由 $AkFe_2As_2$ 与 1111 体系交生形成的 12442 体系^[37–41], 用于组装的结构块层都是本身稳定存在的. 当然也不能完全排除结构单元本身无法稳定存在但是交生之后反而能稳定下来的情形.

5) 多元体系的结构设计中, “硬软酸碱 (HSAB)” 规则能够对设计对象的合理性做初步评价.

最后需要指出的是, 第一性原理计算可以定量评价所设计对象的热力学稳定性. 对于形成交生结构的化学反应, $A + B \rightarrow X$, 如果生成物的总能低于反应物的总能之和 (即反应形成能 $\Delta E = E_X - E_A - E_B$ 为负值), 则可以初步判断该反应可以进行. 具体计算及其结果参见文献^[88].

3.2 $(Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe$

$(Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe$ 是陈仙辉研究组在 2014 年通过软化学方法合成的 FeSe 基超导体, 超导转变温度为 40 K 左右, (Li/Fe)OH 层的倾斜反铁磁序与超导共存^[89]. 因其远高于 FeSe 块材的超导转变温度, 同时不像碱金属离子插层的 $Ak_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ 系列超导体总是伴生 $Ak_2Fe_4Se_5$ 相, 为研究铁基超导机理提供了一个很好的平台.

$(Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe$ 的空间群为 $P4/nmm$, 室温下晶格常数 $a = 3.7860(1) \text{ \AA}$, $c = 9.2880(9) \text{ \AA}$. $(Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe$ 由 (Li,Fe)OH 块层与 FeSe 块层交生形成, 如图 2 所示. 作为组成部分的 LiOH 与 FeSe 本身均为 $P4/nmm$ 空间群, 前者 $a = 3.546 \text{ \AA}$, $c = 4.334 \text{ \AA}$ ^[90], 后者 $a = 3.765 \text{ \AA}$, $c = 5.518 \text{ \AA}$ ^[91]. 两者均为电中性块层, 且 a 轴相差较大, 因此 LiOH 块层中 Fe 在 Li 位的部分替代对此交生结构的形成是极为关键的. 配位数为 4 的 Fe^{2+} 离子半径为 0.63 \AA ^[92], 而相同配位数的 Li^+ 离子半径为 0.59 \AA ^[92], 相近的离子半径使得两者可以进行相互替代. 比 Li^+ 价态更高的 Fe 离子进入 LiOH 块层, 一方面与周围原子之间的库仑相互作用使块层在

ab 面方向拉伸, 让块层之间晶格更为适配, 对 FeSe, $(Li_{0.8}Fe_{0.2})OH$ 和 LiOH 块层进行第一性原理计算得到的 a 轴大小分别为 3.74, 3.73 和 3.59 \AA ^[93]. 这一点也从 LiOH 块层键角的巨大变化得以体现, O—Li—O 键角从 Fe 掺杂之前的 129.2° 扩展至掺杂之后的 140.2° . 室温下 $(Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe$ 及其块层晶体学参数见表 1. 另一方面, Fe 的掺杂使得电荷转移成为可能, 通过 (Li,Fe)OH 块层向 FeSe 块层提供电子. 对 $(Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe$ 单晶的角分辨光谱测量表明, FeSe 层中每个 Fe 得到了 0.08 个电子, 略低于 FeSe 单层薄膜中每个 Fe 得到的转移电子数, 给出了 $(Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe$ 超导转变温度低于 FeSe 单层薄膜的原因^[94].

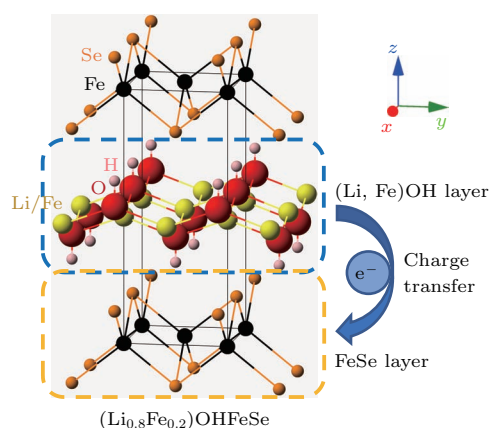


图 2 $(Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe$ 结构示意图

Fig. 2. The crystal structure of $(Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe$.

在 $(Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe$ 中 Se 位可进行全系列 S 的掺杂, 超导转变温度单调递减, 直至得到不超导的 $(Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeS$ ^[95,96]. 闻海虎研究组^[97] 报道了同构化合物 LiOHFeS 的合成. 根据原料和制备方式的不同有超导和非超导两种相. 由能谱分析得到超导相的 Fe/S 原子比接近 1 : 1. 不过由于能谱分析的局限性无法得到 Li 的原子比, 并不能排除此化合物中 FeS 层中形成的 Fe 空位数与 LiOH 层中 Fe 的掺杂数相同的可能性^[97]. 在 $(Li_{0.8}Fe_{0.2})OHFeSe$ 中的早期研究表明, 根据参与水热反应的 Fe 的含量不同, 在 Fe_2Se_2 层中会形成 2%—15% 不等的空位^[98]. 因此在 LiOHFeS 中形成 Fe 空位也是有可能的. 另外 FeS 块层的晶格常数 $a = 3.6802(5) \text{ \AA}$ ^[48], 本身与 LiOH 较为接近, 只通过少量的 Fe 在 Li 位掺杂就形成 LiOHFeS 是可能的, 因此能谱结果显示 Fe/S 原子比接近 1 : 1 而形成超导相也不难理解.

表1 室温下 $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$ 及其块层的晶体学参数
Table 1. Crystallographic data of $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$ and its related blocks at room temperature.

Compounds	Space group	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Se 高度/ \AA	Se—Fe—Se 键角/ $(^\circ)$	O—Li—O 键角/ $(^\circ)$	Ref.
$(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$	$P4/nmm$	3.7848(3)	9.2876(9)	1.501	103.2	140.2	[89]
LiOH	$P4/nmm$	3.546	4.334	—	—	129.2	[90]
FeSe	$P4/nmm$	3.765	5.518	1.325	109.7	—	[91]

3.3 $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$

BaFe_2As_2 与 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ 是两种层状化合物, 导电层分别为 $[\text{Fe}_2\text{As}_2]^{2-}$ 层和 $[\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}]^{2-}$ 层, 两者均以 Ba^{2+} 离子单层分隔导电层. BaFe_2As_2 空间群为 $I4/mmm$, 晶格常数 $a = 3.9625(1) \text{\AA}$ [8], 而 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ 空间群为 $P4/mmm$, 晶格常数 $a = 4.047(3) \text{\AA}$ [99]. 相近的 a 轴为合成两者交生的新结构提供了可能. 2012 年, 我们研究组对此进行了尝试并成功合成了交生的 $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ [23]. 如图 3 所示, $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ 的结构为交替的 $[\text{Fe}_2\text{As}_2]^{2-}$ 层与 $[\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}]^{2-}$, 中间以 Ba^{2+} 离子单层连接. 第一性原理计算给出 $\text{BaFe}_2\text{As}_2 + \text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ 的形成能 ΔE 为 -0.31 eV [88].

注意到单独的 BaFe_2As_2 与 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ 均不超导, 而两者交生之后无需额外进行掺杂即呈现 21 K 的超导电性 [23]. 这暗示确实存在内部电荷转移. 第一性原理计算表明, 电子由 $[\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}]^{2-}$ 层转移到 $[\text{Fe}_2\text{As}_2]^{2-}$ 层, 进而在 $[\text{Fe}_2\text{As}_2]^{2-}$ 层引起超导 [100]. 根据我们之前总结的规律, 电荷转移对形成交生的结构有重要作用, 如表 2 所列. $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ 的晶格常数 $a = 4.0276(1) \text{\AA}$, 比 BaFe_2As_2 大 1.6%, 而比 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ 小 0.48%, 即接收电子的 BaFe_2As_2 块层沿 ab 面被拉伸而输出电子的 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ 块层被挤压. 从晶胞参数的变化幅度也反映出 $[\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}]^{2-}$ 层比 $[\text{Fe}_2\text{As}_2]^{2-}$ 层更难

伸缩, 可能的原因是 Ti_2O 层的化学键比较强. 另外一个可能因素是 Ti/Fe 互占位, 有效地减缓了晶格失配. 尽管对 $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ 的角分辨光电子能谱测量给出的结论是电子从 $[\text{Fe}_2\text{As}_2]^{2-}$ 层向 $[\text{Ti}_2\text{As}_2\text{O}]^{2-}$ 层转移 [101], 但从块层晶格参数调整的角度而言, 应当是相反的过程更为合理. 最近我们还成功获得了第二个 22441 相, 即包含 Cr_2As_2 层的 $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Cr}_2\text{As}_4\text{O}$ [102]. 它的晶格匹配情况与 $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ 很相似, BaCr_2As_2 的晶格常数 $a = 3.963 \text{\AA}$ [103], 与 $\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$ 的晶格匹配程度比 BaFe_2As_2 稍好.

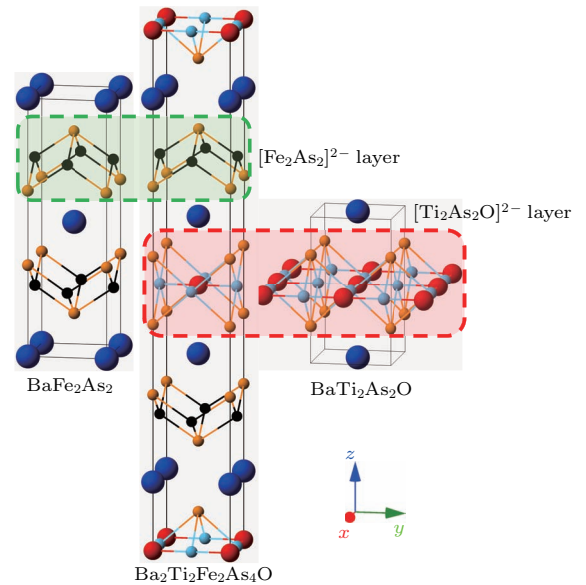


图3 $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ 结构示意图
Fig. 3. Crystal structure of $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$.

表2 室温下 $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ 及其块层的晶体学参数
Table 2. Crystallographic data of $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$ and its related blocks at room temperature.

Compounds	Space group	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	Mismatch/%	As 高度/ \AA	As—Fe—As 键角/ $(^\circ)$	Ref.
$\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_2\text{As}_4\text{O}$	$I4/mmm$	4.0276(1)	27.3441(4)	2.1	1.356(1)	112.1(1)	[23]
BaFe_2As_2	$I4/mmm$	3.9625(1)	13.0168(3)	—	1.360(1)	111.1(1)	[8]
$\text{BaTi}_2\text{As}_2\text{O}$	$P4/mmm$	4.047(3)	7.275(4)	—	—	—	[99]

初步合成的Ba₂Ti₂Fe₂As₄O需要进行500 °C退火40 h才能显示完全的超导电性,这是由于同为3d元素的Ti/Fe之间有互占位, [Fe₂As₂]²⁻层内Ti的无序占位导致超导被部分破坏^[23]. 体现了在部分交生结构中,减少块层之间的互占位的必要性.

3.4 42214体系: Ln₄Fe₂As₂Te_{1-x}O₄ (Ln = Pr, Sm, Gd)

如图4(a)所示,以Pr₄Fe₂As₂Te_{1-x}O₄为代表的42214型化合物是以LnFeAsO (1111)和Ln₂O₂Te (221)为基本块层交生形成的新结构^[104,105]. LnFeAsO是前文介绍的铁基超导体的基本结构之一, Ln₂O₂Te则是ThCr₂Si₂结构的反结构,由萤石型的[Ln₂O₂]²⁺与Te²⁻阴离子单层在c方向堆叠形成,空间群为I4/mmm. Ln₂O₂Te系列化合物从La到Ho均能被合成^[106]. 文献^[104, 105]中直接在3 GPa高压下用NaCl/KCl助熔剂长出了42214型化合物的单晶.

如表3所列, PrFeAsO的晶格常数a = 3.9889(1) Å, c = 8.5966(8) Å^[68], Pr₂O₂Te的晶格常数a = 4.0562(4) Å, c = 12.858(1) Å^[106]. 两者交生形成的Pr₄Fe₂As₂Te_{1-x}O₄晶格常数a = 4.0165(2) Å, c = 29.8572(16) Å. PrFeAsO

与Pr₂O₂Te的a轴差别约为0.07 Å,与两者平均值之比约为1.67%,这与下文将要讨论的1144体系与12442体系中块层之间所能容忍的最大晶格不匹配度2%相近,因此满足了块层之间晶格适配的基本条件. 在Pr之前的稀土元素La和Ce, 221结构与1111的晶格不匹配度更大(La 2.12%, Ce 1.88%)^[68,106],这或许是含有这两种元素42214结构没有被报道的原因.

值得注意的是,迄今报道的三个Ln₄Fe₂As₂Te_{1-x}O₄ (Ln = Pr, Sm, Gd)体系超导体都有10%左右的Te空位^[105]. 我们认为,形成Te空位是42214结构能成相和超导的主要原因. Te空位使得Pr₂O₂Te_{1-x}块层呈现正价态,也就是说,221块层自发地向1111块层进行电子转移,满足了我们前面总结的块层之间需要有电荷转移的条件. 此外,Te的少量空位也可以使221块层的a轴略微收缩,与1111块层会更加适配. 通过Te的空位实现了对1111块层中Fe₂As₂层的自掺杂,相近的掺杂浓度使Ln₄Fe₂As₂Te_{1-x}O₄ (Ln = Pr, Sm, Gd)均表现出25 K左右的超导转变温度^[105]. 这也与在1111体系中10%电子掺杂的结果相近^[107]. 在Gd₄Fe₂As₂Te_{1-x}O₄样品中对O位进行F的掺杂,可以使T_c上升到45 K^[105].

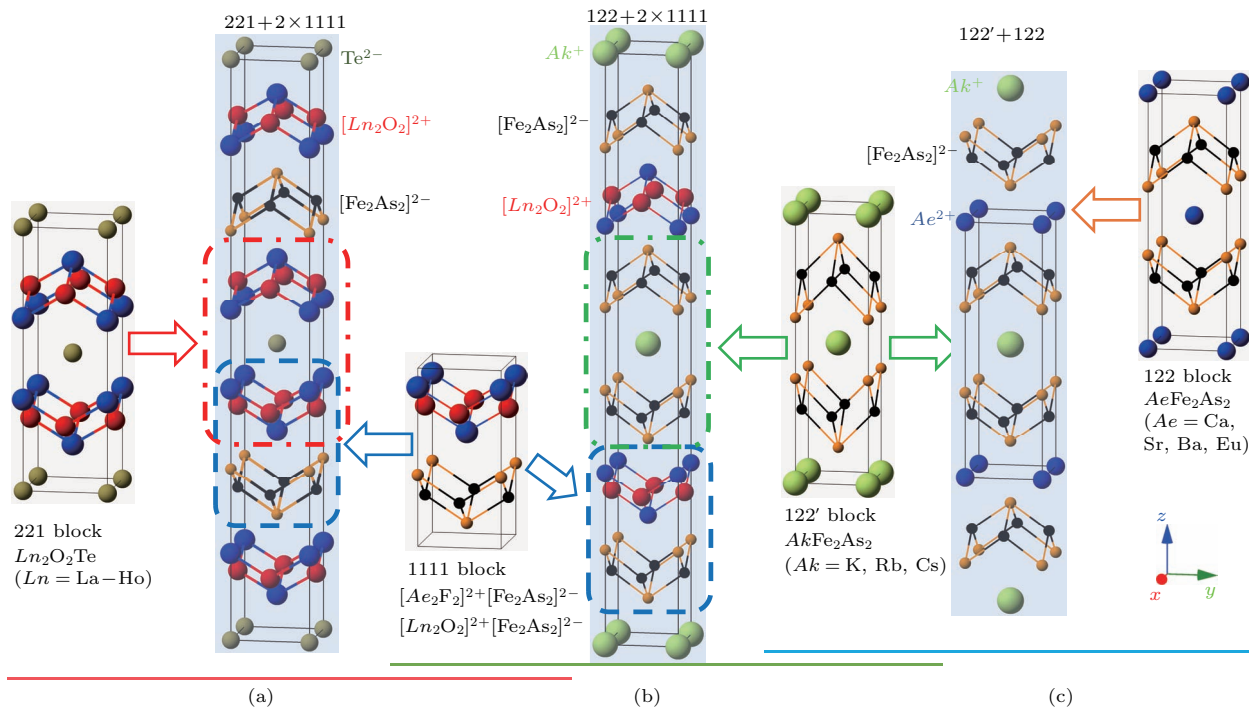


图4 几种交生结构示意图 (a) 42214型结构: Ln₄Fe₂As₂Te_{1-x}O₄ (Ln = Pr, Sm, Gd); (b) 12442型结构: AkCa₂Fe₄As₄F₂和AkLn₂Fe₄As₄O₂ (Ak = K, Rb, Cs; Ln = Md—Ho); (c) 1144型结构: AkAeFe₄As₄ (Ak = K, Rb, Cs; Ae = Ca, Sr, Eu)
 Fig. 4. Several intergrowth structures. (a) 42214-type: Ln₄Fe₂As₂Te_{1-x}O₄ (Ln = Pr, Sm, Gd); (b) 12442-type: AkCa₂Fe₄As₄F₂ and AkLn₂Fe₄As₄O₂ (Ak = K, Rb, Cs; Ln = Md—Ho); (c) 1144-type: AkAeFe₄As₄ (Ak = K, Rb, Cs; Ae = Ca, Sr, Eu).

表3 室温下 $Ln_4Fe_2As_2Te_{1-x}O_4$ 及其块层的晶体学参数
 Table 3. Crystallographic data of $Ln_4Fe_2As_2Te_{1-x}O_4$ and its related blocks at room temperature.

Compounds	Space group	$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	Mismatch/%	As 高度/ Å	As—Fe—As 键角/ $(^\circ)$	Ref.
$Pr_4Fe_2As_2Te_{0.88(1)}O_4$	$I4/mmm$	4.0165(2)	29.8572(16)	1.67	1.332(3)	112.94(5)	[104]
PrFeAsO	$P4/nmm$	3.9889(1)	8.5966(8)	—	1.342(1)	112.13(1)	[68]
Pr_2O_2Te	$I4/mmm$	4.0562(4)	12.858(1)	—	—	—	[106]
$Sm_4Fe_2As_2Te_{0.92(1)}O_4$	$I4/mmm$	3.9642(3)	29.509(2)	1.29	1.352(3)	111.39(4)	[105]
SmFeAsO	$P4/nmm$	3.9469(2)	8.4965(6)	—	1.360(1)	110.85(1)	[68]
Sm_2O_2Te	$I4/mmm$	3.9983(4)	12.655(1)	—	—	—	[106]
$Gd_4Fe_2As_2Te_{0.90(1)}O_4$	$I4/mmm$	3.9353(3)	29.369(3)	1.27	1.366(3)	110.47(7)	[105]
GdFeAsO	$P4/nmm$	3.9199(3)	8.4451(8)	—	1.370(1)	110.07(1)	[68]
Gd_2O_2Te	$I4/mmm$	3.9620(4)	12.532(1)	—	—	—	[106]

3.5 1144 体系: $AkAeFe_4As_4$ ($Ak = K, Rb, Cs; Ae = Ca, Sr, Eu$)

我们曾设想, 能否合形成如 $Ak^+Ln^{3+}Fe_4^{2+}As_4^{3-}$ 的 1144 化合物, 其中 Ln 为镧系元素, 价态为 +3 价, 而 Fe 则呈现铁基材料母体的 +2 价 [21]. 理论计算也表明此方案的可行性 [108]. 然而经过多次尝试, 均未发现此相的存在. 猜测是因为 $LaFe_2As_2$ 本身不存在导致 $AkLnFe_4As_4$ 中无法形成稳定的 $[LaFe_2As_2]^+$ 块层, 所以无法成相, 即前文总结的规律第四条——进行结构设计选取的块层应当尽可能是本身就能稳定存在的. 另外, 如果两个块层 Fe 的价态相同, 比如两个 $AkFe_2As_2$ 块层或者两个 $AeFe_2As_2$ 块层之间的交互结构, 也无法被合成, 这一结论也得到了理论计算的支持 [109].

2016 年, 日本的 Iyo 研究组 [33] 首先报道了 $AkCaFe_4As_4$ ($Ak = K, Rb, Cs$) 和 $AkSrFe_4As_4$ ($Ak = Rb, Cs$) 5 个 1144 体系铁基超导体, 无需额外掺杂即表现出 31—36 K 的超导电性. 这些化合物都是由两种基本的 122 体系材料 $AeFe_2As_2$ 与 $AkFe_2As_2$ 交生而成的新结构, 如图 4(c) 所示. 不同于早期发现的 (Ba, K) Fe_2As_2 [8] 和 (Sr, Na) Fe_2As_2 [110] 等体系中 Ae^{2+} 和 Ak^+ 的无序占位, 1144 体系中 Ae^{2+} 和 Ak^+ 则占据了不同的晶体学位置. 其原因是 Ae^{2+} 与 Ak^+ 的离子半径相差太大, 无法形成固溶体而更倾向于沿 c 方向形成有序排列—— Ae^{2+} 和 Ak^+ 交替插入 Fe_2As_2 层之间, 因此空间群由 122 体系的 $I4/mmm$ 变成了 1144 体系的 $P4/mmm$ [33].

合成 1144 体系, 同样要满足前文总结的几

条规律. 首先, $AeFe_2As_2$ 与 $AkFe_2As_2$ 之间的晶格匹配度应当足够好. 根据合成 $AkCaFe_4As_4$ 和 $AkSrFe_4As_4$ 以及随后报道的 $AkEuFe_4As_4$ ($Ak = Rb, Cs$) [34–36] 的经验来看, $AkFe_2As_2$ 与 $AeFe_2As_2$ 的 a 轴差别要小于 0.07 Å 方可成相. 其次, Ak^+ 与 Ae^{2+} 要形成有序占位, 则两者的离子半径差别 (8 配位) 要足够大, 一般需要 Ak^+ 比 Ae^{2+} 大 0.3 Å 以上. 1144 体系中块层晶格匹配度和离子半径差别与成相的关系可参见图 5. 另外, 重度空穴掺杂 $AkFe_2As_2$ 中 Fe 的价态为 +2.5 价, 而母体材料 $AeFe_2As_2$ 中 Fe 的价态为 +2 价, 因此对于块层之间电荷转移这一点已天然满足. 计算可得 Fe 的形式价态为 +2.25 价, 所以 $AkAeFe_4As_4$ 是空穴自掺杂的铁基超导体.

由于 1144 型化合物 Fe_2As_2 层两侧分别被 Ak^+ 和 Ae^{2+} 占据, Fe_2As_2 层中的两个 As 晶体学位置不同, 因此 Fe 原子面两侧的键长键角和 As 离子高度等特征参数就有了区别, 这是在之前的铁基超导体中并未出现过的情形, 这些不同的参数如何影响超导转变温度是一个值得研究的问题. 由于 1144 体系的晶体学参数不够充分, 下一节将讨论另一类具有不同 As 位的 12442 体系.

在 $AkCaFe_4As_4$ 和 $AkSrFe_4As_4$ 被报道之后, 我们研究组用稀土元素 Eu 替换碱土金属 Ca 或者 Sr, 合成了 $AkEuFe_4As_4$ ($Ak = Rb, Cs$) 两个同构化合物. 除了 36.5 K (RbEu1144) 和 35.2 K (CsEu1144) 的超导转变温度, 两者均在 15 K 左右形成了与 Eu^{2+} 磁矩相关的铁磁序. 值得注意的是, $AkEuFe_4As_4$ 在发生铁磁转变时无比热跳变, 仅能看到一个转折 (其导数不连续), 提示它可能是个罕

见的三级热力学相变^[34,35]. 当用Ni部分替代Fe产生额外电子来抵消空穴掺杂时, 超导转变温度会快速下降, 而Eu的铁磁序转变温度(T_m)基本不变, 由 T_c 位于 T_m 之上的铁磁超导体转变成为 T_c 位于 T_m 之下的超导铁磁体, 并复现被压制的SDW态^[111].

虽然 $AkLnFe_4As_4$ 无法合成, 但是存在ThCr₂Si₂结构的La_{0.5+y}Na_{0.5-y}Fe₂As₂^[112,113], 当 y 接近0, Fe的价态为母体的+2价且存在结构相变. 基于此, Iyo研究组报道了另一个1144体系

化合物——将(La, Na) Fe₂As₂与 $AkFe_2As_2$ 交生形成 $Ak(La, Na) Fe_4As_4$ ($Ak = Rb, Cs$)^[114], 即以La³⁺/Na⁺接近1:1互占位的离子单层代替了原先的碱土金属 Ae^{2+} 层的功能. 对于 Ak 为Rb或Cs的情形, $Ak(La, Na) Fe_4As_4$ 的超导转变温度分别为25.5 K和24 K, 与 $AkAeFe_4As_4$ 掺杂浓度接近但是 T_c 却偏低, 文献^[114]中将其归因于La³⁺/Na⁺层的无序或者FeAs₄四面体的畸变, $AkAeFe_4As_4$ 系列化合物的晶胞参数见表4.

表4 $AkAeFe_4As_4$ 系列化合物的晶胞参数
Table 4. Lattice parameters of $AkAeFe_4As_4$ -series compounds.

Compounds	Space group	晶胞参数		Mismatch/%	As 高度		As—Fe—As 键角		T_c /K	Ref.
		$a/\text{Å}$	$c/\text{Å}$		$h_{As1}/\text{Å}$	$h_{As2}/\text{Å}$	$\alpha_1/(\text{°})$	$\alpha_2/(\text{°})$		
KCaFe ₄ As ₄	$P4/mmm$	3.866(1)	12.817(5)	0.98	—	—	—	—	33.1	[33]
RbCaFe ₄ As ₄	$P4/mmm$	3.8778(1)	13.1088(1)	0.39	1.429(3)	1.381(3)	107.2(2)	109.1(1)	35	[33]
CsCaFe ₄ As ₄	$P4/mmm$	3.891(1)	13.414(2)	-0.4	—	—	—	—	31.6	[33]
RbSrFe ₄ As ₄	$P4/mmm$	3.897(1)	13.417(5)	1.4	—	—	—	—	35.1	[33]
CsSrFe ₄ As ₄	$P4/mmm$	3.910(1)	13.729(3)	0.54	—	—	—	—	36.8	[33]
RbEuFe ₄ As ₄	$P4/mmm$	3.8896(1)	13.3109(4)	0.9	1.3	1.386	112.5	109	36.5	[34]
CsEuFe ₄ As ₄	$P4/mmm$	3.9002(1)	13.6285(4)	0.08	1.36	1.354	110.2	110.5	35.2	[35]
KFe ₂ As ₂	$I4/mmm$	3.849(1)	13.867(2)	—	—	—	—	—	3.8	*
RbFe ₂ As ₂	$I4/mmm$	3.871(1)	14.468(2)	—	—	—	—	—	2.6	
CsFe ₂ As ₂	$I4/mmm$	3.903(1)	15.135(2)	—	—	—	—	—	1.8	
CaFe ₂ As ₂	$I4/mmm$	3.887(4)	11.758(23)	—	—	—	—	—	—	[115]
SrFe ₂ As ₂	$I4/mmm$	3.9243(1)	1236.44(1)	—	—	—	—	—	—	[116]
EuFe ₂ As ₂	$I4/mmm$	3.9062(1)	12.1247(2)	—	—	—	—	—	—	[116]

*: $AkFe_2As_2$ ($Ak = K, Rb, Cs$)的晶胞参数是对我们研究组制备的多晶样品的X射线衍射数据分析得到, 分别为 $a = 3.849(1) \text{ Å}$, $c = 13.867(2) \text{ Å}$ (KFe₂As₂); $a = 3.871(1) \text{ Å}$, $c = 14.468(2) \text{ Å}$ (RbFe₂As₂); $a = 3.903(1) \text{ Å}$, $c = 15.135(2) \text{ Å}$ (CsFe₂As₂).

3.6 12442体系: $AkCa_2Fe_4As_4F_2, AkLn_2Fe_4As_4O_2$ ($Ak = K, Rb, Cs; Ln = Nd—Ho$)

2013年, 我们还提出了另一种由两类基本结构交生而成的新结构^[21], 即12442体系, 如图4(b)所示. 相似的晶体结构最早在Cu基化合物La₃Cu₄P₄O₂中被发现^[117], 此后发现了一系列Ni基和Cu基的同构化合物^[118,119]. 我们计算了KL₂Fe₄As₄O₂和KPr₂Fe₄As₄O₂晶体的形成能, 分别为-0.069和-0.111 eV^[88]. 如果采用稍小一点的Sm, 预期其形成能会更负. 实验

最终发现将122体系的 $AkFe_2As_2$ 与1111体系的CaFeAsF或者LnFeAsO交生就能形成12442型新结构^[37-41].

仔细观察图4(b)中的12442结构, 可以发现其恰好是前文所述的42214型结构的反结构. 以阴离子Te²⁻为对称中心, 42214型结构晶胞可以写作-Te²⁻-[Ln₂O₂]²⁺-[Fe₂As₂]²⁻-[Ln₂O₂]²⁺-Te²⁻-[Ln₂O₂]²⁺-[Fe₂As₂]²⁻-[Ln₂O₂]²⁺-Te²⁻, 而以阳离子 Ak^+ 为对称中心的12442型结构晶胞可以写作- Ak^+ -[Fe₂As₂]²⁻-[Ln₂O₂]²⁺-[Fe₂As₂]²⁻- Ak^+ -[Fe₂As₂]²⁻-[Ln₂O₂]²⁺-[Fe₂As₂]²⁻- Ak^+ , 每

一个对应层的结构相同而电性均相反。

12442体系与1144体系有许多共性, 两者都是含 $Fe^{2.5+}$ 的122'块层与含 Fe^{2+} 的母体块层交生形成, 满足了块层间电荷转移的条件. 此外, 两者都需要满足块层之间晶格的匹配度以及避免碱金属离子 Ak^+ 进入其他块层形成互占位. 以晶格不匹配度 $\mu = 2(a_{1111/122} - a_{122'}) / (a_{1111/122} + a_{122'})$ 为横轴, 以八配位的离子半径差别 $\Delta r = r_{Ae^{2+}/Ln^{3+}/Th^{4+}} - r_{Ak^+}$ 为纵轴, 在图5(a)中对不同组合的相关数据做了整理, 可

以直接反映出在12442和1144体系中这两个因素对于形成交生型结构的重要作用. 将晶格失配度 $\mu < 2\%$ 且 $\Delta r < 0.3 \text{ \AA}$ 标记为阴影部分, 实验结果表明除了 Δr 接近 0.3 \AA 的 $CsBaFe_4As_4$ 无法确定是否成相^[24]以及晶格不匹配度接近2%的 $CsEu_2Fe_4As_4F_2$ 未被报道以外, 阴影区域的所有其他化合物均可以被合成, 包括7个1144结构和18个12442结构超导体, 为铁基超导家族增加了众多成员的同时也证明了通过结构设计合成新材料的可行性和普适性.

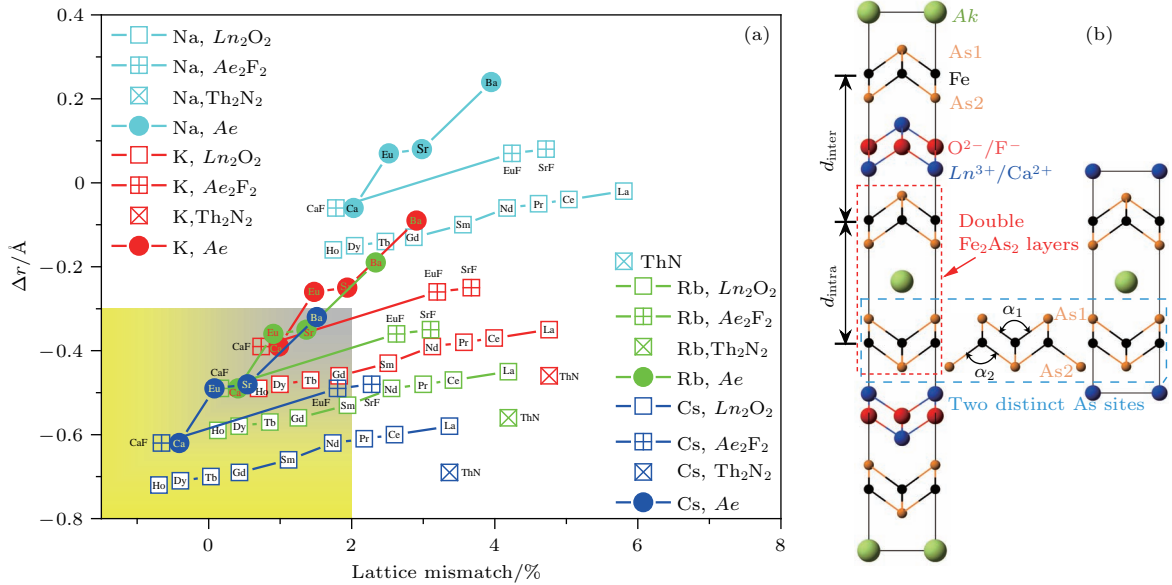


图5 (a) 122'块层与122块层或者1111块层的晶格不匹配度与离子半径的差别, 横轴晶格不匹配度的定义为 $2(a_{1111/122} - a_{122'}) / (a_{1111/122} + a_{122'})$, 纵轴离子半径差别定义为 $\Delta r = r_{Ae^{2+}/Ln^{3+}/Th^{4+}} - r_{Ak^+}$, 1111/122表示1111或122其中的一种, 黄色阴影区域表示有可能被合成的1144体系和12442体系; (b) 12442及1144结构示意图及相关晶体学参数

Fig. 5. (a) Lattice matching between 122' block and 122 block or 1111 block vs ionic radius difference between the blocks, the lattice mismatch (*x*-axis) is defined as $2(a_{1111/122} - a_{122'}) / (a_{1111/122} + a_{122'})$, while the ionic radius difference (*y*-axis) is defined as $\Delta r = r_{Ae^{2+}/Ln^{3+}/Th^{4+}} - r_{Ak^+}$, 1111/122 denotes one of 1111 or 122, the yellow shaded area is the range for formation of 1144-type and 12442-type compounds; (b) structures and crystallographic parameters of 12442-type and 1144-type structures.

1144体系与12442体系掺杂浓度相同, Fe价态为+2.25价, 即0.25 hole/Fe的掺杂浓度, 与最佳空穴掺杂的 $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ 相比略微过掺杂, 因此1144体系与12442体系的超导转变温度均略低于 $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ 的 $T_c = 38 \text{ K}$ ^[8]. 两个体系掺杂浓度相同但超导转变温度却在一定范围内分布, 1144体系最高 T_c 为 $CsSrFe_4As_4$ (36.8 K), 最低 T_c 为 $CsCaFe_4As_4$ (31.6 K)^[33], 12442体系最高 T_c 为 $KGd_2Fe_4As_4O_2$ (37.1 K)^[41], 最低 T_c 为 $CsCa_2Fe_4As_4F_2$ (28.2 K)^[38]. 因此影响其 T_c 的因素很值得研究. 12442体系的晶体结构参数较为充分, 接下来的讨论将主要集中在12442型化合物上.

12442体系中的 Fe_2As_2 层与1144体系类似, 两侧的化学环境不同, 因此As的晶体学位置不同, 参见图5(b). 此前的研究表明, As距离Fe原子面的高度 h_{As} 以及As—Fe—As键角是影响铁基超导体的超导转变温度的重要因素, 一般As高度 h_{As} 在 1.38 \AA 或键角 α 在 109.5° 附近时超导转变温度达到极大值^[43,44]. 表5为部分12442体系化合物的晶体结构参数. 观察表中数据可以看出, 对于 $AkCa_2Fe_4As_4F_2$ 系列化合物, h_{As1} 和 h_{As2} 均大于 1.38 \AA , 超导转变温度 T_c 随着两者的增大而增大, 而键角 α_1 和 α_2 均小于 109.5° , T_c 随着两者接近 109.5° 而减小, 具体图示可参见文献^[38]. 这与

此前在As等位的铁基超导体的研究结果并不一致. 对于RbLn₂Fe₄As₄O₂系列化合物, 键长键角与超导转变温度的关系呈现与AkCa₂Fe₄As₄F₂相反单调变化关系, 但同样不符合在h_{As} = 1.38 Å或键角α = 109.5°时T_c最大的规律, 具体图示可参见文献[40]. 另外可以看到, AkCa₂Fe₄As₄F₂系列As高度和键角的变化(Δh_{As} < 0.01 Å, Δα < 0.5°)远小于RbLn₂Fe₄As₄O₂系列As高

度和键角的变化(Δh_{As} > 0.1 Å, Δα₁ > 5°, Δα₂ > 1°), 但是前者T_c的变化幅度(28.2—33 K)远超过后者(33.8—35.8 K). 同为12442型结构, RbLn₂Fe₄As₄O₂与AkCa₂Fe₄As₄F₂的As离子高度和键角与T_c的变化规律有较大差异, 并且与之前的研究规律不符, 这似乎表明在12442体系中有其他因素对超导转变温度进行调制.

表5 AkCa₂Fe₄As₄F₂和RbLn₂Fe₄As₄O₂系列化合物的结构参数, 原子分数坐标分别为Ak 2a (0, 0, 0), Ca/Ln 4e (0.5, 0.5, z), Fe 8g (0.5, 0, z), As1 4e (0.5, 0.5, z), As2 4e (0, 0, z), F/O 4d (0.5, 0, 0.25)

Table 5. Crystallographic data of AkCa₂Fe₄As₄F₂-series and RbLn₂Fe₄As₄O₂-series compounds. The atomic coordinates are as follows: Ak 2a (0, 0, 0); Ca/Ln 4e (0.5, 0.5, z); Fe 8g (0.5, 0, z); As1 4e (0.5, 0.5, z); As2 4e (0, 0, z); F/O 4d (0.5, 0, 0.25).

Compounds	KCa	RbCa	CsCa	RbSm	RbGd	RbTb	RbDy	RbHo
晶胞参数								
a/Å	3.8684(2)	3.8716(1)	3.8807(1)	3.9209(2)	3.9014(2)	3.8900(1)	3.8785(2)	3.8688(1)
c/Å	31.007(1)	31.667(1)	32.363(1)	31.381(2)	31.343(2)	31.277(1)	31.265(2)	31.2424(7)
V/Å ³	463.99(3)	474.66(1)	487.38(1)	482.44(5)	477.06(4)	473.29(3)	470.30(4)	467.64(2)
分数坐标 (z)								
Ca/Ln	0.2085(2)	0.2089(2)	0.2100(2)	0.2127(1)	0.2138(1)	0.21394(8)	0.21382(9)	0.21414(6)
Fe	0.1108(1)	0.1140(1)	0.1172(1)	0.1131(2)	0.1138(2)	0.11461(12)	0.11525(12)	0.11570(7)
As1	0.0655(1)	0.0697(1)	0.0739(1)	0.0707(2)	0.0697(2)	0.06990(14)	0.06907(17)	0.06961(8)
As2	0.1571(1)	0.1592(1)	0.1614(1)	0.1575(2)	0.1591(2)	0.15990(11)	0.15983(13)	0.16051(7)
键长								
Fe-As1/Å	2.390(3)	2.391(2)	2.393(2)	2.369(5)	2.391(6)	2.396(3)	2.418(5)	2.412(2)
Fe-As2/Å	2.409(3)	2.407(2)	2.410(2)	2.405(6)	2.413(6)	2.406(3)	2.388(3)	2.388(3)
As高度 (h)								
As1/Å	1.405(3)	1.403(1)	1.401(1)	1.331(13)	1.382(13)	1.398(7)	1.444(10)	1.440(5)
As2/Å	1.436(3)	1.431(1)	1.430(1)	1.387(13)	1.420(13)	1.417(7)	1.394(7)	1.400(7)
键角								
α ₁ /°	108.0(2)	108.1(2)	108.3(2)	111.7(3)	109.4(3)	108.6(2)	106.6(2)	106.7(1)
α ₂ /°	106.8(2)	107.0(2)	107.2(2)	109.2(3)	107.9(3)	107.9(2)	108.7(2)	108.2(1)
Fe ₂ As ₂ 层间距								
层内/pm	687.1(6)	722.1(4)	758.4(4)	709.8(9)	713.4(10)	716.9(4)	720.7(5)	722.9(5)
层间/pm	863.2(6)	861.2(4)	859.7(4)	859.2(9)	853.8(10)	846.9(4)	842.6(5)	839.2(5)
超导转变温度								
T _c /K	33	30.5	28.2	35.8	35	34.7	34.3	33.8

从另一个角度看待 12442 系列化合物的结构, 可以将其视作由碱金属离子 Ak^+ 所联结的 Fe_2As_2 双层, 被绝缘层 $[Ca_2F_2]^{2+}$ 或者 $[Ln_2O_2]^{2+}$ 所分隔. 此前, 在铁基超导体中的 Fe_2As_2 层要么是被绝缘层隔离的单层, 或是仅被单原子层隔开形成的“无限层”(包括 1144 体系), 铜基超导体中常见的双层或多层 CuO_2 面结构却从未在铁基超导体中发现. 因此 Fe_2As_2 双层是 12442 体系异于其他铁基超导体的重要特点. 基于 Fe_2As_2 双层的特性, 可以引入 Fe_2As_2 双层层内间距 (d_{intra} , 即 122' 块层厚度) 和层间间距 (d_{inter} , 即 1111 块层厚度) 两个新的结构参数, 见图 5 (b).

图 6 (a) 和图 6 (b) 分别显示了 $AkCa_2Fe_4As_4F_2$ 系列和 $RbLn_2Fe_4As_4O_2$ 系列超导体中 Fe_2As_2 双层层内间距 d_{intra} 和层间间距 d_{inter} 与对应超导转变温度 T_c 的关系. 可以看到两者呈现类似的关系: 超导转变温度随着层内间距 d_{intra} 的减小而单调递增, 随层间间距 d_{inter} 的增大而增大. 我们认为 d_{intra} 和 d_{inter} 的大小一定程度上表征了 Fe_2As_2 层之间耦合的强度. 图 6 的结果表明 Fe_2As_2 双层内的耦合增强会使超导转变温度上升, 或者 Fe_2As_2 双层间的耦合增强会抑制超导转变温度. 仔细比较数据可以发现, 在 $AkCa_2Fe_4As_4F_2$ 系列中, d_{inter} 的变化仅为 3.5 pm, 而 d_{intra} 的变化有 71.3 pm 之多, 因为 Ak^+ 离子半径的变化主要影响的是 122' 块层的厚度; 而 $RbLn_2Fe_4As_4O_2$ 系列中 d_{inter} 和 d_{intra} 的变化分别为 20 pm 和 13.1 pm, 由 Ln^{3+} 离子半径的改变引起. 从超导转变温度的变化幅度来

看, 似乎更应该是 Fe_2As_2 双层内耦合对 T_c 有较为重要的影响. 上述分析表明, 铁基超导体的 T_c 可能并不仅仅取决于 Fe_2As_2 单层的结构参数, 同时也受到不同 Fe_2As_2 层间耦合的影响.

从对 $RbLn_2Fe_4As_4O_2$ 系列 d_{inter} 和 d_{intra} 变化的讨论中可以看出, 对于同样的碱金属离子 Ak^+ , 稀土元素 Ln^{3+} 离子半径的增加会引起 d_{inter} 的增大, 而 d_{intra} 却是减小的, 因为 122' 块层在 ab 面方向受到拉伸从而引起了 c 方向的压缩. 因此参数 c/a 的变化可以反映不同 Ln^{3+} 时 Fe_2As_2 双层层内距离的变化, 可以将其作为一个代替 d_{intra} 的参量. 另外, $AkCa_2Fe_4As_4F_2$ 系列中 Ak^+ 的替换几乎对 d_{inter} 没有影响, 只能引起 d_{intra} 的大幅变化, 这也表明 122' 块层比 1111 块层更“软”更易发生形变, 意味着晶格常数 a 相差越大, 122' 块层厚度变化越大. 所以 12442 系列化合物中晶格失配度 μ 的变化趋势同样可以表示 122' 块层在与 1111 块层交生之后 d_{intra} 的变化程度. 表 6 给出了 12442 体系部分晶体学参数及超导转变温度.

在图 7 (a) 和图 7 (b) 中分别展示了参数 c/a 和晶格失配度与 T_c 的关系. 从图 7 (a) 中可以看到, 对于 $Ak = K, Rb, Cs$ 的每个系列, T_c 随 c/a 的变化几乎为线性关系. 该结果支持 Fe_2As_2 双层内部耦合的增强可以使 T_c 上升的推论. 图 7 (b) 表明晶格失配度的增加与 12442 系列超导体 T_c 的上升为正相关关系. 另外, 块层之间的晶格失配度也可以表示交生结构的结构稳定性, 因此图 7 (b) 的结果似乎也暗示着晶格不稳定性对 T_c 的增加有正面影响.

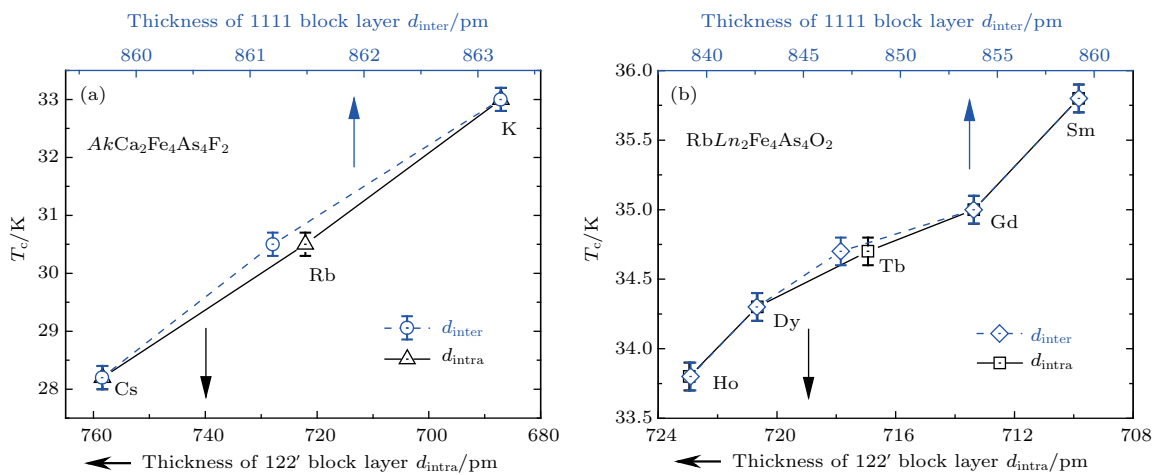


图 6 $AkCa_2Fe_4As_4F_2$ 系列和 $RbLn_2Fe_4As_4O_2$ 系列超导体双 Fe_2As_2 层内间距 d_{intra} 及层间间距 d_{inter} 与对应超导转变温度 T_c 的关系

Fig. 6. (a) The relationship of d_{intra} vs T_c and d_{inter} vs. T_c in $AkCa_2Fe_4As_4F_2$ -series and $RbLn_2Fe_4As_4O_2$ -series superconductors.

表6 12442体系部分晶体学参数及超导转变温度,表中计算相关参数所采用的1111块层的晶胞参数参见文献[68, 69, 120]. 122'块层的晶胞参数是对我们研究组制备的多晶样品的X射线衍射数据分析得到. $AkFe_2As_2$ ($Ak = K, Rb, Cs$)的晶胞参数分别为: $a = 3.849(1) \text{ \AA}$, $c = 13.867(2) \text{ \AA}$ (KFe_2As_2); $a = 3.871(1) \text{ \AA}$, $c = 14.468(2) \text{ \AA}$ ($RbFe_2As_2$); $a = 3.903(1) \text{ \AA}$, $c = 15.135(2) \text{ \AA}$ ($CsFe_2As_2$). 无法直接在常压下合成的 $HoFeAsO$ 的晶胞参数由 $CsHo_2Fe_4As_4O_2$ 中的杂相计算得到,为 $a = 3.876(1) \text{ \AA}$, $c = 8.364(2) \text{ \AA}$

Table 6. Lattice parameters and T_c of 12442-type compounds. The crystallographic parameters of related 1111-blocks are provided in Ref. [68, 69, 120]. The lattice parameters of $AkFe_2As_2$ ($Ak = K, Rb, \text{ and } Cs$) are obtained by fitting the powder X-ray-diffraction data of $AkFe_2As_2$ polycrystalline samples. The values are $a = 3.849(1) \text{ \AA}$ and $c = 13.867(2) \text{ \AA}$ for KFe_2As_2 , $a = 3.871(1) \text{ \AA}$ and $c = 14.468(2) \text{ \AA}$ for $RbFe_2As_2$; and $a = 3.903(1) \text{ \AA}$ and $c = 15.135(2) \text{ \AA}$ for $CsFe_2As_2$. Those of $HoFeAsO$, calculated from the secondary-phase reflections in the $CsHo_2Fe_4As_4O_2$ sample, are $a = 3.876(1) \text{ \AA}$ and $c = 8.364(2) \text{ \AA}$.

Compounds	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	Expected $a/\text{\AA}$	Expected $c/\text{\AA}$	Mismatch/%	T_c/K
$KCa_2Fe_4As_4F_2$	3.8684(2)	31.007(1)	8.01546	3.8632	31.038	0.74	33
$RbCa_2Fe_4As_4F_2$	3.8716(1)	31.667(1)	8.17931	3.8742	31.639	0.17	30.5
$CsCa_2Fe_4As_4F_2$	3.8807(1)	32.363(1)	8.33947	3.8902	32.306	-0.66	28.2
$KNd_2Fe_4As_4O_2$	—	—	—	3.9102	30.998	3.13	—
$KSm_2Fe_4As_4O_2$	—	—	—	3.8980	30.860	2.51	—
$KGd_2Fe_4As_4O_2$	3.8970(4)	30.670(3)	7.87022	3.8845	30.757	1.83	37.1
$KTb_2Fe_4As_4O_2$	3.8862(3)	30.621(3)	7.87971	3.8767	30.683	1.43	36.8
$KDy_2Fe_4As_4O_2$	3.8746(6)	30.598(5)	7.89712	3.8683	30.623	1.00	36.7
$KHo_2Fe_4As_4O_2$	3.8659(6)	30.597(6)	7.91468	3.8625	30.595	0.70	36
$RbNd_2Fe_4As_4O_2$	—	—	—	3.9212	31.599	2.56	—
$RbSm_2Fe_4As_4O_2$	3.9209(2)	31.381(2)	8.00352	3.9090	31.461	1.94	35.8
$RbGd_2Fe_4As_4O_2$	3.9014(2)	31.343(2)	8.03378	3.8955	31.358	1.26	35
$RbTb_2Fe_4As_4O_2$	3.8900(1)	31.277(1)	8.04036	3.8877	31.284	0.86	34.7
$RbDy_2Fe_4As_4O_2$	3.8785(2)	31.265(2)	8.06111	3.8793	31.224	0.43	34.3
$RbHo_2Fe_4As_4O_2$	3.8688(1)	31.2424(7)	8.07548	3.8735	31.196	0.13	33.8
$CsNd_2Fe_4As_4O_2$	3.9488(14)	32.234(13)	8.16294	3.9372	32.266	1.73	35.7
$CsSm_2Fe_4As_4O_2$	3.9256(8)	32.124(8)	8.18323	3.9250	32.128	1.12	35.2
$CsGd_2Fe_4As_4O_2$	3.9068(5)	32.051(8)	8.20403	3.9115	32.025	0.43	33.7
$CsTb_2Fe_4As_4O_2$	3.8948(5)	31.982(6)	8.2115	3.9037	31.951	0.03	33.6
$CsDy_2Fe_4As_4O_2$	3.8877(6)	31.961(9)	8.2211	3.8953	31.891	-0.40	33.5
$CsHo_2Fe_4As_4O_2$	3.8756(6)	31.949(8)	8.24361	3.8895	31.863	-0.69	33.2

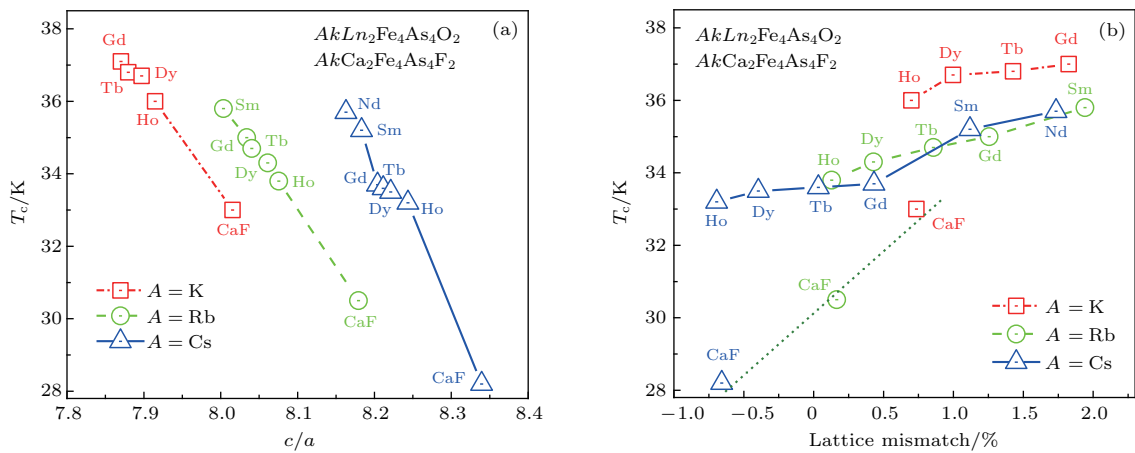


图7 $AkCa_2Fe_4As_4F_2$ 系列和 $AkLn_2Fe_4As_4O_2$ 系列超导体中, (a) c/a 与 T_c 的关系, (b) 晶格不匹配度与 T_c 的关系
Fig. 7. Influence of (a) c/a and (b) the lattice mismatch on T_c for all of $AkCa_2Fe_4As_4F_2$ -series and $AkLn_2Fe_4As_4O_2$ -series superconductors.

除了晶体结构参数与 T_c 的关系与此前发现的铁基超导体有所不同以外, 12442体系在物性上也有一些显著特点. 例如, 磁场下电阻的超导转变有明显的拖尾现象, 表明其 Fe_2As_2 双层之间耦合比一般铁基超导体更弱, 显示出准二维超导电性. 另外, 超导转变温度附近上临界场随温度的变化斜率很大, 说明其相干长度很小. 这些结果似乎表明12442体系是更接近于铜氧化物铋系超导体, 对其磁通动力学很值得研究.

4 总结与展望

本文在回顾铁基超导体晶体结构的基础上, 对交生结构的形成规律进行了总结. 从这些规律出发, 对几类具有交生结构的铁基超导体进行了解析, 尤其是对其中12442体系呈现出的与以往的铁基超导体不同的超导转变温度与晶体学参数之间的关系进行了详述.

既然有多种交生结构的铁基超导体体系的成功范例, 那么, 可否利用这些经验规律获得更多的新型铁基超导体体系? 我们通过对一系列基本的铁基超导体结构类型之间的组合, 并采用文中总结的几条原则进行筛选, 最终结果除了已报道的体系, 仅有一些零星的交生结构有合成的可能性. 这表明要找到满足所有前提条件并不是一件容易的事情. 需要说明的是, 探索新材料并不需要它一定是热力学稳定相. 某些材料属于亚稳相, 不能通过传统的高温固相方法合成(如前面介绍的采用水热反应合成的 $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{OHFeSe}$), 因此拓展多样化的样品制备手段对合成超导新材料也是很重要的.

铁基超导体从2008年发轫至今已有十年, 科研人员发掘新型铁基超导材料的脚步从未停止, 迄今已经发现数十种超导体. 本文的主题侧重于铁基超导体结构上的交生, 涉及的铁基超导块层均为四方结构, 类似 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ 和 $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ 等的非四方结构未能详细描述. 另外, 与钙钛矿层形成的各种交生结构过去已有论述^[21], 在此不再重复. 总之, 以简单的块层为基础进行材料设计、合成新型复合超导体是探索层状超导新材料的一种行之有效的手段, 该方法对于探索其他功能材料也应有所裨益.

参考文献

- [1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3296
- [2] Chen X H, Wu T, Wu G, Liu R H, Chen H, Fang D F 2008 *Nature* **453** 761
- [3] Chen G F, Li Z, Wu D, Li G, Hu W Z, Dong J, Zheng P, Luo J L, Wang N L 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 247002
- [4] Liu R H, Wu G, Wu T, Fang D F, Chen H, Li S Y, Liu K, Xie Y L, Wang X F, Yang R L, Ding L, He C, Feng D L, Chen X H 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 087001
- [5] 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
- [6] Wang C, Li L J, Chi S, Zhu Z W, Ren Z, Li Y K, Wang Y T, Lin X, Luo Y K, Jiang S, Xu X F, Cao G H, Xu Z A 2008 *Europhys. Lett.* **83** 67006
- [7] Wen H H, Mu G, Fang L, Yang H, Zhu X Y 2008 *Europhys. Lett.* **82** 17009
- [8] Rotter M, Tegel M, Johrendt D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107006
- [9] Sasmal K, Lv B, Lorenz B, Guloy A M, Chen F, Xue Y Y, Chu C W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 107007
- [10] Ni N, Nandi S, Kreyssig A, Goldman A I, Mun E D, Bud'ko S L, Canfield P C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 014523
- [11] Ren Z, Tao Q, Jiang S, Feng C M, Wang C, Dai J H, Cao G H, Xu Z A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 137002
- [12] Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X, Gao W B, Yang L X, Yu R C, Li F Y, Jin C Q 2008 *Solid State Commun.* **148** 538
- [13] Deng Z, Wang X C, Liu Q Q, Zhang S J, Lv Y X, Zhu J L, Yu R C, Jin C Q 2009 *Europhys. Lett.* **87** 37004
- [14] Parker D R, Pitcher M J, Baker P J, Isabel F, Lancaster T, Blundell S J, Clarke S J 2009 *Chem. Commun.* **2009** 2189
- [15] 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
- [16] Zhu X, Han F, Mu G, Zeng B, Cheng P, Shen B, Wen H H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 024516
- [17] Zhu X Y, Han F, Mu G, Cheng P, Shen B, Zeng B, Wen H H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 220512
- [18] Ni N, Allred J M, Chan B C, Cava R J 2011 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** E1019
- [19] 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
- [20] Yakita H, Ogino H, Okada T, Yamamoto A, Kishio K, Tohei T, Ikuhara Y, Gotoh Y, Fujihisa H, Kataoka K, Eisaki H, Shimoyama J 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 846
- [21] Jiang H, Sun, Y L, Xu Z A, Cao G H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 087410
- [22] Cao G H, Ma Z F, Wang C, Sun Y L, Bao J K, Jiang S, Luo Y K, Feng C M, Zhou Y, Xie Z, Hu F C, Wei S Q, Nowik I, Felner I, Zhang L, Xu Z A, Zhang F C 2010 *Phys. Rev. B* **82** 104518

- [23] Sun Y L, Jiang H, Zhai H F, Bao J K, Jiao W H, Tao Q, Shen C Y, Zeng Y W, Xu Z A, Cao G H 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 12893
- [24] Johnston D C 2010 *Adv. Phys.* **59** 803
- [25] Stewart G R 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 1589
- [26] Paglione J, Greene R L 2010 *Nat. Phys.* **6** 645
- [27] Ishida K, Nakai Y, Hosono H 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 062001
- [28] Chen X H, Dai P C, Feng D L, Xiang T, Zhang F C 2014 *Natl. Sci. Rev.* **1** 371
- [29] Luo X G, Chen X H 2015 *Sci. China: Mater.* **58** 77
- [30] Hosono H, Kuroki K 2015 *Physica C* **514** 399
- [31] Hosono H, Tanabe K, Takayama-Muromachi E, Kageyama H, Yamanaka S, Kumakura H, Nohara M, Hiramatsu H, Fujitsu S 2015 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **16** 033503
- [32] Dai P C, Hu J P, Dagotto E 2010 *Nat. Phys.* **8** 709
- [33] Iyo A, Kawashima K, Kinjo T, Nishio T, Ishida S, Fujihisa H, Gotoh Y, Kihou K, Eisaki H, Yoshida Y 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 3410
- [34] Liu Y, Liu Y B, Tang Z T, Jiang H, Wang Z C, Ablimit A, Jiao W H, Tao Q, Feng C M, Xu Z A, Cao G H 2016 *Phys. Rev. B* **93** 214503
- [35] Liu Y, Liu Y B, Chen Q, Tang Z T, Jiao W H, Tao Q, Xu Z A, Cao G H 2016 *Sci. Bull.* **61** 1213
- [36] Kawashima K, Kinjo T, Nishio T, Ishida S, Fujihisa H, Gotoh Y, Kihou K, Eisaki H, Yoshida Y, Iyo A 2016 *J. Phys. Soc. Jpn.* **85** 064710
- [37] 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
- [38] Wang Z C, He C Y, Tang Z T, Wu S Q, Cao G H 2017 *Sci. China: Mater.* **60** 83
- [39] Wang Z C, He C Y, Wu S Q, Tang Z T, Liu Y, Ablimit A, Tao Q, Feng C M, Xu Z A, Cao G H 2017 *J. Phys.: Condens. Matter* **29** 11LT01
- [40] Wang Z C, He C Y, Wu S Q, Tang Z T, Liu Y, Cao G H 2017 *Chem. Mater.* **29** 1805
- [41] Wu S Q, Wang Z C, He C Y, Tang Z T, Liu Y, Cao G H 2017 *Phys. Rev. Materials* **1** 044804
- [42] Zhao J, Huang Q, Cruz C, Li S L, Lynn J W, Chen Y, Green M A, Chen G F, Li G, Li Z, Luo J L, Wang N L, Dai P C 2008 *Nat. Mater.* **7** 953
- [43] Lee C H, Iyo A, Eisaki H, Kito H, Fernandez-Diaz M T, Ito T, Kihou K, Matsuhata H, Braden M, Yamada K 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 083704
- [44] Mizuguchi Y, Hara Y, Deguchi L, Tsuda S, Yamaguchi T, Takeda K, Kotegawa H, Tou H, Takano Y 2010 *Supercond. Sci. Technol.* **23** 054013
- [45] Fang M H, Spinu L, Qian B, Pham H M, Liu T J, Vehstedt E K, Liu Y, Mao Z Q 2008 *Phys. Rev. B* **78** 224503
- [46] Yeh K W, Huang T W, Huang Y L, Chen T K, Hsu F C, Wu P M, Lee Y C, Chu Y Y, Chen C L, Luo J Y, Yan D C, Wu M K 2008 *Europhys. Lett.* **84** 37002
- [47] Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, Yamaguchi T, Takano Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 012503
- [48] Lai X F, Zhang H, Wang Y Q, Wang X, Zhang X, Lin J H, Huang F Q 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 10148
- [49] 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
- [50] He S L, He J F, Zhang W H, Zhao L, Liu D F, Liu X, Mou D X, Ou Y B, Wang Q Y, Li Z, Wang L L, Peng Y Y, Liu Y, Chen C Y, Yu L, Liu G D, Dong X L, Zhang J, Chen C T, Xu Z Y, Chen X, Ma X C, Xue Q K, Zhou X J 2013 *Nat. Mater.* **12** 605
- [51] Fan Q, Zhang W H, Liu X, Fan Y J, Ren M Q, Peng R, Xu H C, Xie B P, Hu J P, Zhang T, Feng D L 2015 *Nat. Phys.* **11** 946
- [52] Ge J F, Liu Z L, Liu C, Gao C L, Qian D, Xue Q K, Liu Y, Jia J F 2015 *Nat. Mater.* **14** 285
- [53] Medvedev S, McQueen T M, Trojan I, Palasyuk T, Erements M I, Cava R J, Naghavi S, Casper F, Ksenofontov V, Wortmann G, Felser C 2009 *Nat. Mater.* **8** 630
- [54] Margadonna S, Takabayashi Y, Ohishi Y, Mizuguchi Y, Takano Y, Kagayama T, Nakagawa T, Takata M, Prasad K 2009 *Phys. Rev. B* **80** 064506
- [55] Rotter M, Pangerl M, Tegel M, Johrendt D 2008 *Angew. Chem., Int. Ed.* **47** 7949
- [56] Chen H, Ren Y, Qiu Y, Bao W, Liu R H, Wu G, Wu T, Xie Y L, Wang X F, Huang Q, Chen X H 2009 *Europhys. Lett.* **85** 17006
- [57] Bukowski Z, Weyeneth S, Puzniak R, Karpinski J, Battlogg B 2010 *Physica C* **470** S328
- [58] 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
- [59] 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
- [60] Li C H, Shen B, Han F, Zhu X Y, Wen H H 2011 *Phys. Rev. B* **83** 184521
- [61] 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
- [62] Fang M H, Wang H D, Dong C H, Li Z J, Feng C M, Chen J, Yuan H Q 2011 *Europhys. Lett.* **94** 27009
- [63] Burrard-Lucas M, Free D G, Sedlmaier S J, Wright J D, Cassidy S J, Hara Y, Corkett A J, Lancaster T, Baker P J, Blundell S J, Clarke S J 2013 *Nat. Mater.* **12** 15
- [64] 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
- [65] Krzton-Maziopa A, Pomjakushin E V, Pomjakushin V Y, Rohr F V, Schilling A, Conder K 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 382202.
- [66] Wen H H 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 112501
- [67] Dagotto E 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 849
- [68] Nitsche F, Jesche A, Hieckmann E, Doert T, Ruck M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 134514

- [69] Luo Y K, Lin X, Li Y K, Tao Q, Li L J, Zhu Z W, Cao G H, Xu Z A 2012 *Int. J. Mod. Phys. B* **26** 1250207
- [70] Matsuishi S, Inoue Y, Nomura T, Yanagi H, Hirano M, Hosono H 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 14428
- [71] Han F, Zhu X Y, Mu G, Cheng P, Wen H H 2008 *Phys. Rev. B* **78** 180503
- [72] Zhu X Y, Han F, Cheng P, Mu G, Shen B, Wen H H 2009 *Europhys. Lett.* **85** 17011
- [73] Hanna T, Muraba Y, Matsuishi S, Igawa N, Kodama K, Shamoto S I, Hosono H 2011 *Phys. Rev. B* **84** 024521
- [74] 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
- [75] Albedah M A, Nejdassattari F, Stadnik Z M, Wang Z C, Wang C, Cao G H 2016 *J. Alloys Compd.* **695** 1128
- [76] Mao H, Wang C, Maynard-Casely Helen E, Huang Q Z, Wang Z C, Cao G H, Li S L, Luo H Q 2017 *Europhys. Lett.* **117** 57005
- [77] Li B Z, Wang Z C, Wang J L, Zhang F X, Wang D Z, Zhang F Y, Sun Y P, Jing Q, Zhang H F, Tan S G 2018 *J. Phys.: Condens. Matter* **30** 255602
- [78] Wang Z C, Shao Y T, Wang C, Wang Z, Xu Z A, Cao G H 2017 *Europhys. Lett.* **118** 57004
- [79] Bernardini F, Garbarino G, Sulpice A, Núñez-Regueiro M, Gaudin E, Chevalier B, Méasson M A, Cano A, Tencé S 2018 *Phys. Rev. B* **97** 100504
- [80] Zou Y, Feng Z, Logg P W, Chen J, Lampronti G, Grosche F M 2014 *Phys. Status Solidi: Rapid Res. Lett.* **8** 928
- [81] Kim H, Ran S, Mun E D, Hodovanets H, Tanatar M A, Prozorov R, Bud'ko S L, Canfield P C 2015 *Philos. Mag.* **95** 804
- [82] Chen J S, Semeniuk K, Feng Z, Reiss P, Brown P, Zou Y, Logg P W, Lampronti G I, Grosche F M 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 127001
- [83] Chevalier B, Pasturel M, Bobet J, Isnard O 2005 *Solid State Commun.* **134** 529
- [84] Rutzinger D, Bartsch C, Doerr M, Rosner H, Neu V, Doert Th, Ruck M 2010 *J. Solid State Chem.* **183** 510
- [85] Kudo K, Kitahama Y, Fujimura K, Mizukami T, Ota H, Nohara M 2014 *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** 093705
- [86] Yu J, Liu T, Pan B J, Ruan B B, Wang X C, Mu Q G, Zhao K, Chen G F, Ren Z A 2017 *Sci. Bull.* **62** 218
- [87] Liu Y B, Liu Y, Jiao W H, Ren Z, Cao G H 2018 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **61** 127405
- [88] Jiang H 2015 *Ph. D. Dissertation* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese)
- [89] 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, Chen X H 2015 *Nat. Mater.* **14** 325
- [90] Wyckoff R W G 1963 *Crystal Structures* (New York: Interscience Publishers) pp85–237
- [91] Hägg G, Kindstrom A L 1933 *Z. Phys. Chem.* **22** 455
- [92] Shannon R D 1976 *Acta Crystallogr. A* **32** 751
- [93] Chen W, Zeng C G, Kaxiras E, Zhuang Z Y 2016 *Phys. Rev. B* **93** 064517
- [94] Zhao L, Liang A J, Yuan D N, Hu Y, Liu D F, Huang J W, He S L, Shen B, Xu Y, Liu X, Yu L, Liu G D, Zhou H X, Huang Y L, Dong X L, Zhou F, Liu K, Lu Z X, Zhao Z X, Chen C T, Xu Z Y, Zhou X J 2016 *Nat. Commun.* **7** 10608
- [95] Lu X F, Wang N Z, Luo X G, Zhang G H, Gong X L, Huang F Q, Chen X H 2014 *Phys. Rev. B* **90** 214520
- [96] Pachmayr U, Johrendt D 2015 *Chem. Commun.* **51** 4689
- [97] Lin H, Kang R, Kong L 2017 *Sci. China: Phys. Mech. Astron.* **60** 027411
- [98] 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
- [99] Wang X F, Yan Y J, Ying J J, Li J Q, Zhang M, Xu N, Chen X H 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 075702
- [100] Jiang H, Sun Y L, Dai J H, Cao G H, Cao C 2012 arXiv: 1207.6705 [cond-mat]
- [101] Ma J Z, Roekeghem A V, Richard P, Liu Z H, Miao H, Zeng L K, Xu N, Shi M, Cao C, He J B, Chen G F, Sun Y L, Cao G H, Wang S C, Biermann S, Qian T, Ding H 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 266407
- [102] Ablimit A, Sun Y L, Jiang H, Bao J K, Zhai H F, Tang Z T, Liu Y, Wang Z C, Feng C M, Cao G H 2017 *J. Alloys Compd.* **694** 1149
- [103] Pfisterer M, Nagorsen G 1980 *Z. Naturforsch. B* **35** 703
- [104] Katrych S, Rogacki K, Pisoni A, Bosma S, Weyeneth S, Gaal R, Zhigadlo N D, Karpinski J, Forró L 2013 *Phys. Rev. B* **87** 180508
- [105] Katrych S, Pisoni A, Bosma S, Weyeneth S, Zhigadlo N D, Gaal R, Karpinski J, Forró L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 024518
- [106] Weber F A, Schleid Th 1999 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** 1833
- [107] Luo X G, Chen X H 2015 *Sci. China: Mater.* **58** 77
- [108] Song B Q, Nguyen M C, Wang C Z, Canfield P C, Ho K M 2018 *Phys. Rev. Materials* **2** 104802
- [109] Song B Q, Nguyen M C, Wang C Z, Ho K M 2018 *Phys. Rev. B* **97** 094105
- [110] Cortes-Gil R, Clarke S J 2011 *Chem. Mater.* **23** 1009
- [111] Liu Y B, Liu Y, Yu Y L, Tao Q, Feng C M, Cao G H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 224510
- [112] Yan J Q, Nandi S, Saporov B, Cermák P, Xiao Y, Su Y, Jin W T, Schneidewind A, Brückel T, McCallum R W, Lograsso T A, Sales B C, Mandrus D G 2015 *Phys. Rev. B* **91** 024501
- [113] Iyo A, Kawashima K, Ishida S, Fujihisa H, Gotoh Y, Eisaki H, Yoshida Y 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 369
- [114] Kawashima K, Ishida S, Fujihisa H, Gotoh Y, Kihou K, Yoshida Y, Eisaki H, Ogino H, Iyo A 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 868
- [115] Ronning F, Klimczuk T, Bauer E D, Volz H, Thompson J D 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 322201
- [116] Tegel M, Rotter M, Weiß V, Schappacher F M, Pöttgen R, Johrendt D 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 452201

- [117] Cava R J, Zandbergen H W, Krajewski J J, Siegrist T, Hwang H Y, Batlogg B 1997 *J. Solid State Chem.* **129** 250
- [118] Klimczuk T, McQueen T M, Williams A J, Huang Q, Ronning F, Bauer E D, Thompson J D, Green M A, Cava R J 2009 *Phys. Rev. B* **79** 012505
- [119] Wang J K, Marcinkova A, Chen C W, He H, Aronson M, Morosan E 2014 *Phys. Rev. B* **89** 094405
- [120] Ma Y H, Zhang H, Gao B, Hu K K, Ji Q C, Mu G, Huang F Q, Xie M Q 2015 *Supercond. Sci. Technol.* **28** 085008

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

Self-doped iron-based superconductors with intergrowth structures*

Wang Zhi-Cheng¹⁾ Cao Guang-Han^{1)2)†}

1) (State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

2) (Collaborative Innovation Centre of Advanced Microstructures, Nanjing 210093, China)

(Received 13 July 2018)

Abstract

The key structural unit of iron-based superconductors (FeSCs) is the Fe_2X_2 (“X” refers to a pnictogen or a chalcogen element) layer which stacks alternately along the crystallographic c axis with other spacer layers. This structural feature makes it possible to find FeSCs via rational material design. In this paper, we first review the crystal structure of FeSCs along with the relevant progress. Then we summarize several rules for designing the intergrowth structures. The rules include the following points. 1) Lattice match between the intergrowth layers should be good enough. Quantitatively, the lattice mismatch, defined as $\mu = 2(a_A - a_B)/(a_A + a_B)$, where a_A and a_B are respectively the lattice parameters of the two constituent compounds, should be no larger than $\sim 2\%$. 2) The charge transfer between the intergrowth layers is mostly essential, which acts as the glue that combines the constituent layers together. Such a charge transfer also induces the extra charge carriers in the superconducting key layer to give rise to superconductivity without extrinsic doping (so-called “self doping”). 3) For the structure with similar yet crystallographically distinct sites, one needs to avoid forming solid solutions. 4) Each intergrowth layer is preferably thermodynamically stable. 5) The designed structure can be preliminary evaluated with the “hard and soft acids and bases” conception and *ab initio* calculations. Following these empirical rules, we introduce and analyze five examples, namely, $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{OH})\text{FeSe}$, $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{O}$, 42214-type $\text{Ln}_4\text{Fe}_2\text{As}_2\text{Te}_{1-x}\text{O}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr, Sm, Gd}$), 1144-type $\text{AkAeFe}_4\text{As}_4$ ($\text{Ak} = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{Ae} = \text{Ca, Sr, Eu}$), and 12442-type $\text{AkCa}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{F}_2$ and $\text{AkLn}_2\text{Fe}_4\text{As}_4\text{O}_2$ ($\text{Ak} = \text{K, Rb, Cs}$; $\text{Ln} = \text{Nd—Ho}$). For the last 12442-type compounds, we also discuss the unusual relation between superconducting transition temperature and crystallographic parameters. We conclude that the structural-design approach may serve as an effective route, not only for discovering new FeSCs but also for exploring other relevant functional materials with similar crystal structures.

Keywords: iron-based superconductor, structure design, self-doping

PACS: 74.70.Xa, 74.25.-q, 74.10.+v, 74.62.Bf

DOI: 10.7498/aps.67.20181355

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11190023), the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant Nos. 2016YFA0300202, 2017YFA0303002), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China.

† Corresponding author. E-mail: ghcao@zju.edu.cn