

铁基高温超导材料探索

任治安

(中国科学院物理研究所 100190)

在一根金属线两端加上电压，电子就会在电场的驱动下做定向移动，从而产生电流。由于电子在移动过程中受到晶格原子的不断散射因而改变运动方向，这会对其流动产生阻碍，这就是电阻，它被定义为所施加电压和电流的比值。早在 19 世纪人们就发现一个规律，金属的电阻会随着温度的不断下降而减小。那么当温度趋近于绝对零度时，电阻会呈现什么状态？在 1911 年，荷兰物理学家昂内斯 (Onnes) 在测量中发现水银 (Hg) 在温度降到 4.2K 附近时，它的电阻会突然变为 0，他把这一电阻为零的新奇现象称为超导现象，处于超导态的材料就是超导体，发生超导转变的温度就是超导体的临界温度 T_c 。

人们很快发现，超导体具有两个独立的典型特征：一个是电阻为零，另一个是具有完全的抗磁性。这种独特的性质使得超导体具有许多非常重要并且无可替代的应用价值，如超强磁体、无损输电、磁悬浮、微弱磁测量等，然而 T_c 太低却是超导应用方面的最大障碍。对新型高 T_c 超导材料的探索、对超导现象产生的机理和规律的研究在一个世纪以来一直是凝聚态物理中的重要研究方向。在 1957 年，巴丁 (Bardeen)、库珀 (Cooper)

和施里费 (Schrieffer) 3 人在前人工作的基础上提出了著名的 BCS 理论，即两个电子可以通过电子-声子相互作用而结合生成库珀对，这些库珀对凝聚到同一量子态中而发生宏观量子凝聚现象，这个凝聚体具有超导的一切特征。这一理论可以很好的解释常规超导现象，但仍有很多非常规超导体至今无法理解。对新超导体的材料探索也一直发展缓慢，直到 1986 年，贝德诺兹 (Bednorz) 和 缪勒 (Müller) 在 Ba-La-Cu-O 四元体系中观察到了 T_c 为 35K 左右的超导现象。很快人们就在包括 Y-Ba-Cu-O 等体系中发现了液氮温区以上的多种超导体，在 Hg 系中达到了最高 $T_c \sim 138K$ ，这就是铜氧化物高温超导体系。

在 2008 年 2 月，日本东京工业大学的上原 (Kamihara) 等人研究中发现，在四元的 LaOFeAs 化合物中，通过用 F⁻ 离子对 O²⁺ 离子的掺杂而引入电子载流子后，可以实现超导 T_c 为 26K 的超导转变^①，这一新的突破立即引起了全世界众多超导研究者的广泛关注。研究者的关注点主要有以下几个方面： T_c 较高；超导来自于非常有意思的 Fe 元素；层状的准二维结构；载流子掺杂及电荷层间转移实现的超导；反铁磁背景的非超导基态等。

所有这一切与二十多年前高温铜氧化物超导体的发现故事具有很大的相似性，很容易让人想到这可能是一个新的非常规高温超导体系的开端。并且在几天之后，发现这一超导体的细野 (Hosono) 研究组又公布了在对此超导体施加压力的情况下，其 T_c 可以提高到 43K 的温度，这已经是除铜氧化物超导体之外的最高超导转变记录。实际上，这个研究组对此结构类型的化合物所持续进行的研究已有近十年时间，他们最初的出发点则是探索新型低维透明氧化物半导体材料，用于制备如触摸屏等电子设备。在 2006 年和 2007 年，他们已经分别报道了 LaOFeP 和 LaONiP 两种超导体，但 T_c 只有最高 7K。对于其它种类的含 Fe 超导体，则从 20 世纪 50 年代起就有一些报道，包括如 U₆Fe, Fe₃Re₂, Y₂Fe₃Si₅, LaFe₄P₁₂ 等，甚至 Fe 单质在压力下也会呈现超导电性，这些材料的 T_c 都很低。

这一新超导体的结构属于四方晶系的 ZrCuSiAs 结构，此结构类型的化合物最早在 20 世纪 70 年代就由化学家们合成出来，同属此类结构的化合物有几十种。对于同样结构的四元磷氧族化合物 R_ETPnO (R_E = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy; T=Mn, Fe, Co, Ni; Pn=P, As)，则在 90 年

代中期被合成。由于含有有毒元素 As 的缘故，这类材料的合成上有一定难度。需要在惰性气氛保护的手套箱里，把几种反应物如 LaAs, Fe, Fe₂O₃, FeF₂ 等，按化学计量比混合在一起，充分研磨均匀后压块，然后密封在抽高真空的石英管内，在 1150℃ 高温下固相反应烧结 40 小时左右，大部分情况下可得到较好的超导体，少数情况下由于 F 的挥发并与石英管反应等因素，会造成石英管的破裂或爆炸，所以实验上一定要注意安全。由于 R_EO 层基本为绝缘的特征，这类化合物的电磁学性质主要由其中的过渡元素层 TPn 层所决定。对 LaOFeAs 来说，其晶体结构的空群属于 P4/nmm，在 c 方向上为 La₂O₂ 层和 Fe₂As₂ 层交替排列而成。在决定材料电磁性质的 Fe₂As₂ 层上，每个 Fe 原子与四个 As 原子形成四元配位，Fe 原子和 As 原子构成以 Fe 原子为中心的四面体结构。LaOFeAs 在未掺杂情况下，其电阻温度曲线在 150K 左右观察到一个反常现象，后来的中子散射实验表明此温度附近发生了四方到正交的结构相变和长程的反铁磁有序相变。由于反铁磁序和超导序的竞争性，一般情况下需要用载流子掺杂等调制手段来破坏反铁磁长程序，才能实现超导。

许多含有相同的层状结构单元的化合物具有非常相似的性质，所以，探索寻找新的铁基超导体的一个重要方向是研究含有同样的 Fe₂As₂ 层状结构单元的化合物。

与 LaOFeAs 同结构的由其他稀土元素形成的 R_EOFeAs 化合物成为许多超导研究者的首选研究目标。很快在一个月之后，国内的陈仙辉、陈根富等人几乎同时独立报道了 $T_c \sim 43$ K 的 SmFeAsO_{1-x}F_x 和 $T_c \sim 41$ K 的 CeFeAsO_{1-x}F_x 新超导体，这两个超导体由于和 LaOFeAs 的晶格结构参数上的微小差异导致 T_c 有了很大提高，这同时也说明结构调制对此类化合物的超导起着重要作用。随后几天时间里，任治安等人报道了 T_c 超过 50K 的 PrFeAsO_{1-x}F_x 和 NdFeAsO_{1-x}F_x 超导体。并且他们还发现利用超高压高温合成技术对于制备此类超导体非常有利，这主要是由于在高压密封条件下 F 离子可以更容易的掺杂到 O 的位置，同时高压对结构优化也起着一定作用。利用超高压合成技术，他们很快又把 SmFeAsO_{1-x}F_x 超导体的 T_c 提高到了 55K。另外，考虑到在电子掺杂的效率上，氧空位要比 F 掺杂高一倍，他们用超高压合成技术又制备了多至 10 种新的 R_EFeAsO_{1-δ} (R_E= La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Y 等)；氧空位超导体，其超导转变比 F 掺杂的要好一些。人们也发现，利用二价的 Sr 替代部分三价的 La 进行空穴掺杂调制，利用 Co 和 Ni 等对 Fe 位进行掺杂，利用 H 对 O 位掺杂，利用 P 对 As 位进行掺杂等手段也可实现超导，在 Gd_{1-x}Th_xFeAsO 中则观察到 56K 的超导转变，最近通过反应条件的优化在 SmFeAsO_{1-x}F_x 中又把 T_c 提高到 58K。还有一种具

有相同结构的 AFeAs (A = Ca、Sr、Ba、Eu 等) 化合物，也可通过掺杂实现超导。最初的这一系列研究成果很快受到国际物理学界的强烈关注，铁基超导体 T_c 的快速提高在当时也给予了人们很大的想象空间，因为具有类似结构的材料还有很多，世界上众多研究组都转入到了铁基新超导体的探索与物理研究工作中来。

同样含有 Fe₂As₂ 层状结构单元的化合物有 20 世纪六七十年代发现的 KFe₂As₂、EuFe₂As₂、LiFeAs 等三元化合物。这些材料的晶格结构可以简单地视为由金属原子层和 Fe₂As₂ 层交错堆叠而成。由于碱金属等元素的活泼性，这些化合物的合成上有一定难度。虽然很多研究组都在做着相似的工作，在 2008 年 5 月底由德国的罗特 (Rotter) 等人首先报道了超导 T_c 在 38K 的 Ba_{1-x}K_xFe₂As₂ 新超导体。随后人们研究发现，包括 A=Ca、Sr、Ba、Eu 的二价金属形成的 122 结构的 AFe₂As₂ 化合物，都可以通过在 A 位掺杂一价元素 Na、K、Rb、Cs 等来调制其载流子浓度而形成新超导体，但其 T_c 都低于 38K；但在 CaFe₂As₂ 中掺杂部分稀土元素如 La 等则可以把 T_c 提高到 45K。而 LiFeAs 的超导电性则由望贤成等人首先报道，他们同样采用超高压合成方法制备了这一超导体，其 $T_c \sim 18$ K；后来人们又发现了具有同结构的 NaFeAs 新超导体，其 $T_c \sim 9$ K。最近又有一种新型结构的 Ca_{1-x}La_xFeAs₂ 超导体被

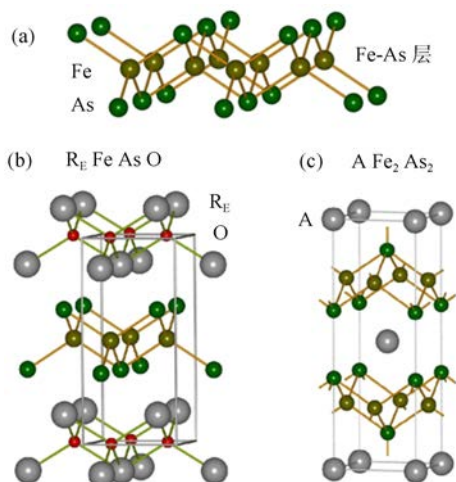


图1 层状 FeAs 结构单元和 $R_E\text{FeAsO}$ 与 $A\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的晶体结构示意图

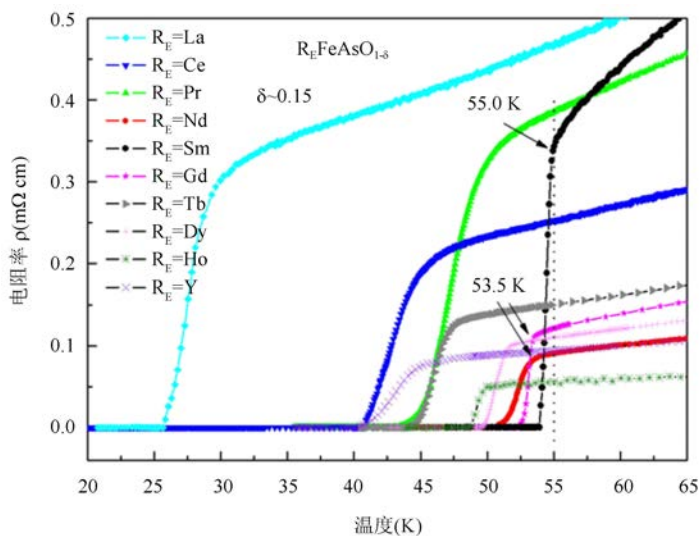


图2 几种铁基 $R_E\text{FeAsO}_{1-\delta}$ 超导体的电阻-温度曲线上的超导转变

报道，它由于结构内含有 As 链而与其他体系都有所不同。在这些体系内同样可以在 Fe 位和 As 位进行掺杂而实现超导。由于这些三元化合物具有较低的熔点等因素，非常容易生长单晶，目前绝大部分物理机理研究都集中在这些体系内。

由于 Fe 在这些材料的超导中所起的主要作用，Fe 元素与其他非金属元素形成的类似结构的层状化合物也是研究对象之一。二元的 FeSe 化合物具有与 Fe_2As_2 层状单元完全相同的结构相，Hsu 等人率先报道了具有 PbO 结构的 FeSe_{1-x} 在 $T_c \sim 8\text{ K}$ 时会发生超导转变。由于这种化合物不含 As 元素，毒性也较小，制备较容易，同时它也是已发现的结构最为简单的铁基超导体。有意思的是，这种超导体在压力下 T_c 会急剧升高，甚至在 7 GPa 下 T_c 可以提高到 37 K 的温度。另外，包括 $\text{FeTe}_{1-x}\text{Se}_x$ 、 $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$ 等掺杂化合物在低温下也存在超导。

到了 2010 年，郭建刚等人发现了在三元化合物 $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 中存在超导相， $T_c \sim 31\text{ K}$ ，后来多项研究表明由于在 Fe 位和 Se 位均存在空位和超结构等因素，此体系的结构相非常复杂。但在 FeSe 层间可以插入多种金属元素如 Li、Na、K、Rb、Cs、Tl、Ca、Sr、Ba 以及一些小型分子团等，并且 T_c 可以进一步提高到 46 K 。然而这一体系里面的超导究竟来自于哪个具体的晶相，目前仍在持续研究。

此外，人们也通过构造含有 Fe_2As_2 层状单元的新结构化合物来探索新的铁基超导体。这主要集中在一些多元体系上，如利用一些钙钛矿层状结构等和 FeAs 层互相堆叠而成的新化合物。目前发现的一些超导体包括 $\text{Sr}_4(\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{As}_2$ ， $(\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6)\text{Fe}_2\text{As}_2$ ， $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{O}_6\text{Fe}_2\text{P}_2$ ， $\text{Ca}_{n+2}(\text{Al}, \text{Ti})\text{nO}_y(\text{Fe}_2\text{As}_2)$ ， $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_3\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ ， $\text{Ca}_{10}(\text{Pt}_4\text{As}_8)(\text{Fe}_2\text{As}_2)_5$ 等。

由于目前发现的含有 Fe_2As_2 层的化合物都已经被初步研究，在未来一段时间设计合成新的 FeAs 层状结构化合物以及具有多层 FeAs 结构的化合物是探索新铁基超导体的一个主要方向。

材料的世界犹如浩渺大海，而材料的探索则没有很好的规律。迄今为止人们已经发现的超导材料有上千种。作为第二类高温超导体体系，铁基超导体的发现给人们带来了新的希望，使得在铜氧化物之外发现新的高温超导体体系成为了现实。也使得人们有理由相信，在这两类体系之外，有可能存在着更多的高温超导体。至于室温超导体的发现，则是无数超导研究者为之奋斗的目标。

① Y Kamihara, T Watanabe, M Hirano, H Hosono, "Iron-based layered superconductor $\text{LaO}_{1-x}\text{FxFeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26\text{ K}$, Journal of the American Chemical Society 130 (2003) 3296.