运用高压技术设计和研制超导材料新体系

靳常青^{1,2}

1. 中国科学院物理研究所, 北京 100190;

2. 中国科学院大学, 北京 100049

E-mail: JIN@iphy.ac.cn

2017-10-09 收稿, 2017-11-27 修回, 2017-11-27 接受, 2017-12-04 网络版发表

国家自然科学基金重大项目(11220101003)和国家重点研发计划(2017YFA0302901)资助

摘要 本文介绍运用高压技术发现的几类超导材料新体系, 包括(1) 顶角氧有序型(简称“顶角氧”系)、 $\text{Cu}_{12}(n-1)n$ (简称“铜系”)和 $\text{Cl}_2(n-1)n$ (简称“卤系”)等3类铜基超导材料体系: 它们只含铜和碱土氧化物, 是构成铜基超导的最简单组分; 这些体系在常压的超导温度(T_c)可媲美Y123、Bi系、Hg系等组分复杂的铜基超导材料, “铜系”的 T_c 可高达123 K, Cl_212 是第1个含卤素的液氮温区超导体; “顶角氧”有序化将同结构的铜基超导材料的转变温度提高1倍以上, 刷新了单层铜氧面结构铜基超导材料的 T_c 记录; 新体系的高温载流特性名列前茅, “铜系”在液氮温区的临界电流特性优于Bi系、Hg系, 与Y123相当. (2) 铁基超导材料主要体系之一的“111”体系: “111”体系组分结构简单, 易于揭示铁基超导核心要素. 它的解离面无极性, 表面和体态结果严格一致, 为通过角分辨光电子能谱(ARPES)和扫描隧道显微镜(STM)等先进表征技术揭示铁基超导的本征物性提供了理想结构载体. 主要成员 LiFeAs 具有无Fermi面嵌套的重要特征, 表明Fermi面嵌套并非实现铁基超导必要条件, 扭转了此前基于铁基其他体系的费米面嵌套对机理的流行认识. (3) Bi_2Te_3 拓扑化合物超导体: 实现无需化学掺杂引入载流子, 揭示了国际上首个压力诱导的拓扑化合物超导.

关键词 “111”铁基超导材料体系, “顶角氧有序型”铜基超导材料体系, “铜系”铜基超导材料体系, “卤系”铜基超导材料体系, 拓扑化合物超导体, 高压高温合成技术, 内压缩, 自氧化高氧压

超导材料在信息、能源、交通等国民经济支柱产业具有重要应用前景, 揭示超导复杂机理、提高面向应用的超导转变温度, 是超导新材料研究的目标. 作者有幸在研究生阶段经历了铜基超导热的兴起, 赵忠贤老师等正是当初引发这个热潮的先驱之一^[1], 作者因缘进入超导材料这个缤纷的大千世界^[2]. 在研究探索的过程里, 认识到高压技术对设计、研制超导新材料具有独特甚至不可替代的作用. 压力作为决定物质状态的基本参量之一, 与温度和化学组分结合, 已经成为当今物质科学重要创新源泉. 材料在高压具有和常压全然不同的结构和性能, 呈现极为丰富

的功能演化, 比如至柔的石墨通过高压“点石成金”为至硬的金刚石. 随着现代高压技术的进步, 高压正在合成揭示越来越多常规条件难以制备的全新物质状态, 已经在超导新材料探索等领域“大显身手”. 本文根据作者粗浅认识, 结合高压和超导材料多年学习研究体会, 介绍参与设计发现的几类超导材料体系.

1 铜基超导材料

铜氧化物超导材料(简称铜基超导材料)是发现超导现象近80年来第1类突破液氮温区的超导材料, 具有划时代的意义, 发现第1个铜基超导体的科学家

引用格式: 靳常青. 运用高压技术设计和研制超导材料新体系. 科学通报, 2017, 62: 3947–3954

Jin C Q. New superconducting materials discovered via high pressures technology (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 3947–3954, doi: 10.1360/N972017-01062

因之在翌年荣获诺贝尔物理学奖^[3]. 对铜基超导材料的研究在今天依然是物质科学的前沿: (1) 铜基保持目前常压条件人类能够达到的最高超导转变温度^[4]; (2) 对其机制认识名列世纪之交凝聚态科学最大挑战之一^[5]; (3) 对铜基超导的研究带动和促进了凝聚态物质科学新范式的形成.

1.1 顶角氧调控的铜基超导新体系

结构决定材料性能, 铜基超导材料由[铜氧面]和[电荷库]两大基元构成, 二者通过“顶角氧”连接(图1). 电荷库负责向铜氧面注入引发超导的载流子, 超导转变温度(T_c)由载流子浓度调控, T_c 在最佳掺杂浓度达到最大值(图2). “氧”毫无疑问对铜基超导材料的性能起着决定作用, 作为连接超导层和电荷库的桥梁, “顶角氧”具有承上启下的关键作用.

常压对氧的调控范围非常有限, 如何拓展对氧的调控, 是铜基超导材料研制的技术难点和挑战. 通过长期实践我们提炼了基于“自氧化”的高压研制技术^[6], 大幅拓展了对铜基超导材料“顶角氧”的调控, 为设计氧化物新结构、发现超导新体系提供了重要技术路径. 晶格氧的微量变化可对铜基超导的电子结构产生重要作用, 从而调控超导功能^[7]. 与通过外加氧化剂(如 KClO_4)的传统方法相比, “自氧化”高压技术的优点在于: (1) 氧化剂本身即为合成产物的必要成分, 避免传统氧化剂分解物及参与反应带来的杂相, 氧化过程洁净无污染; (2) 氧化剂可以原子态参与化合, 相对传统的分子氧, 大大提高了反应活

图1 (网络版彩色)铜基超导体结构示意图. 由[铜氧面]导电层和[电荷库]两大部分构成, 二者通过“顶角氧”连接

Figure 1 (Color online) The schematic view of the crystal structure of high T_c cuprates: consisting of $\{\text{CuO}_2\}$ conducting plane & $\{\text{charge reservoir}\}$ block, the two parts are connected via apical oxygen

图2 (网络版彩色)铜基超导体的临界转变温度(T_c)随掺杂浓度的演化. T_c 随着掺杂浓度先增长再减小, 在最佳掺杂 T_c 达到最大

Figure 2 (Color online) The evolution of superconducting transition temperature (T_c) as function of doping level. T_c first increases, and then decreases before reach the maximum at optimal doping

性; (3) 可按计量比设计氧含量, 从而精确调控材料性能. 运用“自氧化”高压合成技术, 我们成功研制了顶角氧调控的几类铜基超导新材料体系, 包括顶角氧掺杂的超导体、顶角氧有序的超导体^[8-13].

(i) “卤系”: $\text{Cl}_{2(n-1)n}$ 铜基超导材料体系. 为了实现对顶角氧的调控, 我们提出了“顶角氧掺杂”引入载流子的新机制, 通过“顶角氧掺杂”机制设计发现了卤系 $\text{Cl}_{2(n-1)n}$ 超导材料体系^[8,11]. $\text{Cl}_{2(n-1)n}$ 的化学组成为 $\text{A}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+\delta}\text{Cl}_{2-x}$ (A为碱土元素), 体系电荷库的特征层含有卤族元素, 根据铜基超导命名法简称“卤系”超导材料. 图3为 $\text{Cl}_{2(n-1)n}$ 的晶体结构示意图, n 为整数(1,2,3……), 代表体系不同组元的单胞里铜氧面层数. 通过透射电子显微镜(TEM)以及电子能量损失谱(EELS)表征, 证实顶角氧部分替代了氯, 实现“顶角氧掺杂”机制引入空穴导致超导. 高压合成的 Cl_{212} (即 $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{4+\delta}\text{Cl}_{2-x}$)含有双层铜氧面, 在常压超导转变温度可达80 K^[8], 比同结构的全氧型 $(\text{La}, \text{Sr})_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ 提高了约20 K. Cl_{212} 是首个 T_c 达到液氮温度的含卤素的超导材料, 表明“顶角氧掺杂”可对提高铜基超导温度发挥重要作用, 拓宽了设计研制更高温铜基超导材料的范围.

(ii) “顶角氧有序”型铜基超导材料. 实现铜基超导需要通过掺杂引入载流子, 伴随掺杂的无序对超导宏观量子凝聚却具有破坏作用, 铜基超导的高 T_c 在一定程度上掩盖了无序产生的负效应. 紧邻铜氧面的电荷库层是铜基超导的主要掺杂区, 由于该

图3 (网络版彩色)“卤系” $\text{Cl}2(n-1)n$ 铜基超导体体系结构及超导转变特性。(a) $\text{Cl}201$ (214型)结构;(b) $\text{Cl}1212$ (326型)的结构;(c) $\text{Cl}1212$ 具有80 K超导转变(采自文献[8]),比同结构的全氧型 $(\text{La},\text{Sr})_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ 的 T_c 高20 K,是第1个液氮温区的含卤素的超导体

Figure 3 (Color online) The crystal structure versus superconductivity of $\text{Cl}2(n-1)n$ homologues series. (a) $\text{Cl}201$ (214 type) structure; (b) $\text{Cl}1212$ (326 type) structure; (c) the $\text{Cl}1212$ shows superconducting transition with T_c above 80 K (from Ref. [8])

区和铜氧面有直接化学键合,掺杂引入的无序对超导的作用最突出。异价金属元素替代是最常用的掺杂方法,如第1个铜基超导体 $(\text{La},\text{Ba})_2\text{CuO}_4$ 的 Ba^{2+} 部分替代 La^{3+} 引入空穴型载流子^[3]。由于金属原子位置完全占据,一旦引入元素替代,伴随掺杂的无序随即固化。这导致绝大多数铜基超导材料对调控掺杂引入的无序束手无策,为了优化掺杂有序,需要另辟蹊径设计研制结构特殊的铜基超导材料。在成功实现“顶角氧掺杂”的基础上,我们进一步将“顶角氧”从“掺杂”向“有序”拓展。图4为 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 晶体结构示意图,部分占据的“顶角氧”是该材料引入载流子的唯一掺杂机制,载流子浓度由掺杂过量氧 δ 决定。 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 重要结构特点在于,顶角氧位置部分占据,作为掺杂机制的顶角氧可在晶格移动(但同时保持氧含量、即掺杂浓度不变),从而实现对掺杂序的调控。利用自氧化高压合成技术,我们研制了 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 超导体,成功实现了在优化掺杂浓度的同时兼顾了掺杂序^[12]。高压合成的 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 超导体在常压具有 $T_c \sim 75$ K超导转变,通过低温退火优化氧有序, $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 的 T_c 提高到95 K。通过热重分析(TGA)及EELS谱表征,该退火过程不改变氧含量(即保持相同载流子浓度),TEM实验揭示了有序化引发的高对称调制结构和超导转变温度的提高密切相关。通过优化材料组成,我们进一步高压制备发现了 $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 超导体^[13], $(\text{Sr},\text{Ba})_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 在常压即呈现98 K的超导转变(图5)。这是含单层铜氧面超导材料的最高 T_c ,刷新了 $\text{Hg}1201$ 保持了近20年的单层铜氧面结

图4 (网络版彩色)顶角氧有序型铜基超导体的结构和超导转变。(a) $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 晶体结构示意图,其中顶角氧位置部分占据;(b)对 $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 在低温退火,可以调控顶角氧有序但不改变掺杂浓度, $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 超导转变随有序化提高而上升(采自文献[12])

Figure 4 (Color online) The schematic view of crystal structure versus order enhanced superconductivity in apical oxygen doped superconductor $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$. (a) The crystal structure of $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ wherein the apical site is assumed partially occupied; (b) the superconducting transition temperature of $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ can be enhanced dramatically via ordering the apical oxygen dopant (from Ref. [12])

构的超导记录^[14],表明顶角氧有序是进一步提高铜基超导材料 T_c 的有效途径。

1.2 “铜系”: $\text{Cu}12(n-1)n$ 超导材料体系

铜基超导材料具有目前常压最高 T_c ,但通常含有稀土、易挥发重金属(Bi)、有毒元素(Tl/Hg)等复杂组分,复杂组分既分散了对机理研究聚焦也制约了

图 5 (网络版彩色)顶角氧有序型超导体 $(\text{Sr,Ba})_2\text{CuO}_{3+\delta}$ 在常压呈现 98 K 的超导转变,刷新单层铜氧面超导材料的最高 T_c 。

Figure 5 (Color online) The $(\text{Sr,Ba})_2\text{CuO}_{3+\delta}$ superconductor synthesized at high pressure with ordered apical oxygen dopant, showing superconductivity amazingly with 98 K T_c that is the recorded high for monolayered cuprates

向应用的推进。铜和碱土是已知能形成铜基超导材料的最基本的组成,但这两类元素的氧化物在常压很难形成超导相,研制成分简单的高 T_c 材料是对铜基超导研究的挑战。运用高压合成技术,我们与合作者设计发现了 $\text{Cu}_{12}(n-1)n$ 超导体^[9],只含铜和碱土氧化物。 $\text{Cu}_{12}(n-1)n$ 超导体系的化学表达式为 $\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$,如图6所示 $\text{Cu}_{12}(n-1)n$ 体系最外层的电荷库的特征元素为铜,沿用铜基超导材料命名法称为“铜系”。 $\text{Cu}_{12}(n-1)n$ 的各部分含义为:“Cu”代表电荷库最外层的特征金属元素“铜”(如电荷库最外层为BiO层则称为Bi系,HgO层则称为Hg系),数字“1”代表特征电荷库“非完美铜氧面”有1层,数字“2”代表紧邻铜氧面导电层的(BaO)电荷库有2层, n 为整数代表单胞含有的铜氧平面数,($n-1$)代表铜氧面隔离层{Ca}的层数。如图6所示为 $\text{Cu}_{12}12$ 、 $\text{Cu}_{12}23$ 和 $\text{Cu}_{12}34$ 结构,单胞分别含有2层、3层和4层铜氧面,“铜系”的超导转变温度可高达120 K以上。

如图6示,高压制备的 $\text{Cu}_{12}34$ 在常压的超导转变温度可达118 K,经优化载流子浓度“铜系”的超导转变温度高达123 K^[15]。 $\text{Cu}_{12}(n-1)n$ 的化学组成为 BaCaCuO ,朱经武先生率团队进一步将这个简单组成的 T_c 推高到126 K^[16],接近常压 T_c 最高的 $\text{Hg}_{12}23$ ^[4]。

通过与赵忠贤老师合作,我们表征了“铜系”和“卤系”铜基超导材料的临界电流密度性能^[10],如图

7所示“铜系”和“卤系”具有优良的高温临界电流密度特性。超导电流密度随温度的演化优于Bi系超导材料,“铜系”甚至可媲美载流特性最好的YBCO123。“顶角氧有序型”、“铜系”和“卤系”超导材料构成仅包括铜和碱土元素,组分经济安全不含有毒和贵金属及稀土元素,其高 T_c 和优良的临界电流特性展现令人鼓舞的应用前景。

2 “111”型铁基超导体系

铁基超导材料是继铜基超导体超导领域的另一重大突破性进展,中国科学家群体的重要贡献促成了全球铁基超导热的形成,赵忠贤老师课题组发现了大多数 T_c 在50 K以上的铁基超导材料^[17]。大部分铁基超导材料的母体相为自旋密度波型反铁磁半金属,需在母体相掺杂引入载流子抑制反铁磁序从而实现超导。对母体相施加压力,也能抑制反铁磁序,进而诱导超导电性。以最早发现的“1111”型 LnFeAsO (Ln为稀土元素)为例,结构组成可分为 $[\text{FeAs}]^{-1}$ 导电层和 $[\text{LnO}]^{+1}$ 电荷库,二者满足电中性原则。基于对铜基超导结构的认识和经验,我们认为能够平衡 $[\text{FeAs}]^{-1}$ 导电层的最简单电荷库为+1价碱金属,我们顺着这个思路设计发现了以 LiFeAs 为代表的“111”型铁基超导体系^[18]。高压可以有效抑制低熔点元素如碱金属的挥发,保证产物配比,提供高效研制 LiFeAs 超导体的路径。Li原子半径小,形成化学内压可抑制反铁磁序,所以 LiFeAs 无需掺杂即可超导。铁基超导材料普遍具有小的体弹模量,原子尺寸引起的“内压缩”^[6]能有效调控这类材料的磁电特性,这在铁基“111”体系上得到充分展示。

“111”体系具有如图8所示简单的层状构成,相邻 $[\text{FeAs}]$ 层以碱金属结合,具有铁基超导其他体系很少见的无极性解离面:这个特点使得表面态无重构,电子结构表里如一,非常适合基于ARPES和STM等对表面敏感的先进电子结构表征。对 LiFeAs 的研究,揭示了无费米面嵌套这个重要特征,扭转了此前基于铁基其他体系的费米面嵌套对机理的流行认识^[19]。

我们接着发现“111”铁基超导体的又一个组员 LiFeP ^[20], LiFeP 可能具有超导能隙节点,这与 LiFeAs 和其他绝大多数铁基超导体无节点超导能隙行为显著不同^[21]。对“111”另一个组员 NaFeAs 加压, T_c 随压力呈现最大值,对应FeAs四面体理想键角构型^[22]。

图6 (网络版彩色)“铜系”Cu12($n-1$) n 铜基超导体系结构示意图及超导转变特性。(a) Cu1223结构;(b) Cu1234结构;(c) Cu1234在常压超导转变,“铜系” T_c 和成分复杂的Bi系超导体相当,但只含铜和碱土氧化物

Figure 6 (Color online) The crystal structure as well as superconducting properties of Cu12($n-1$) n homologues series. (a) Structure of Cu1223; (b) structure of Cu1234; (c) Cu12($n-1$) n shows superconducting transition with T_c above 120 K higher than Bi22($n-1$) n comparable to Hg12($n-1$) n containing only copper & alkaline earth metal oxides

图7 “铜系”和“卤系”铜基超导材料的临界电流密度随温度的演化。 $J_c(T)=J_c(0) \exp(2T/T_0)$ (T_0 越大,材料的高温特性越好),显然“铜系”和“卤系”的性能优于Bi系,“铜系”甚至可媲美载流特性最好的Y123(采自文献[10])

Figure 7 The critical current density (J_c) as function of temperature for Cu12($n-1$) n & Cl02($n-1$) n superconducting homologues series applied to the relation $J_c(T)=J_c(0) \exp(2T/T_0)$ wherein the larger the T_0 constant the better the performance at high temperature region. Cu12($n-1$) n & Cl02($n-1$) n show behavior superior to Bi system, while Cu12($n-1$) n homologues series is even competent to the YBCO123 that holds so far the best critical current density performance as function of temperature (from Ref. [10])

3 拓扑化合物超导

拓扑序化合物是近年兴起的新一类量子演生材料,性质取决全局操作,有别建立在局域对称破缺基础上的朗道相变物理图像。拓扑绝缘体是最早研究的一类拓扑序化合物,体态为绝缘体,表面(边界)受

拓扑不变保护为稳定的金属态。拓扑绝缘体只是拓扑序化合物的一类,拓扑超导是拓扑序化合物的重要延伸,理论认为拓扑超导具有体能隙而界面为无能隙的Majorana态。由于拓扑绝缘体的非平庸能带结构,通过体态的近邻效应,可将界面诱发为超导态。图9为典型的拓扑绝缘体Bi₂Te₃的结构示意图,相邻团块堆垛由范德瓦尔斯型弱化学键连接,显然这类材料极易压缩。很小的压力即可对电荷转移产生重要作用,从而实现不需引入化学掺杂的载流子调控,称为“净掺杂”^[6]。加压的确可诱导Bi₂Te₃材料电性显著演化,如图所示Bi₂Te₃在较低压力就呈现超导转变,这是国际上首次报导压力诱导的拓扑化合物超导^[23]。高压同步辐射结构实验表明,在出现超导的低压区,Bi₂Te₃保持了常压结构。通过第一性原理计算,压缩的常压结构仍然具有Dirac表面态,表明Bi₂Te₃加压并通过近邻效应产生的界面超导和拓扑紧密相连。

4 总结

本文主要基于作者团队的研究,通过发展针对不同材料体系的特殊高压技术,设计发现了“111”型铁基超导材料、“顶角氧有序型”和“铜系”及“卤系”等3类铜基超导材料、拓扑序化合物超导等新体系。高压可以有有效的制备在常压条件难以研制的超导材料新体系,和常压需要复杂组分才可成相的超导材料体系相比,运用高压研制的这些新型超导材料具有结构组分简单、高 T_c (如“铜系”在常压可具有120 K以上的 T_c)、常压临界电流密度性能优良等特点。随着压力技术的进步,高压正在成为研制面向应用的超导新材料的前沿领域。

图 8 (网络版彩色) Li^{+1} 是最简单的平衡 $[\text{FeAs}]^{-1}$ 导电层的电荷库, 小的离子半径引入了化学内压抑制了自旋密度波, 铁基“111”体系无需掺杂即可超导(采自文献[6,18])

Figure 8 (Color online) The schematic view of crystal structure of iron based superconductors consisting of $\{\text{FeAs}\}^{-1}$ conducting layer plus {charge reservoir} $^{+1}$ layer: Li^{+1} is the simplest charge reservoir layer to balance the $\{\text{FeAs}\}^{-1}$ conducting layer, at the same time the small ionic size of Li induces “inner chemical pressure” that suppressed the spin density wave (SDW) ground state hence LiFeAs becomes superconducting without chemical doping (Refs. [6,18])

图 9 (网络版彩色) 拓扑化合物 Bi_2Te_3 的结构示意图和压力诱导的超导。沿 c 轴的团块堆垛由范德华型弱化学键连接, 压力可对电荷转移产生显著作用, 实现无需引入化学元素的“净掺杂”效应。对 Bi_2Te_3 加压, 可诱导材料电性显著演化, 在较低压力就呈现超导转变(采自文献[23]); 实验表征揭示 Bi_2Te_3 在产生超导的低压区保持常压结构, 继续拥有 Dirac 表面态, 通过近邻效应诱发的界面态超导和拓扑密切相关

Figure 9 (Color online) The schematic view of Bi_2Te_3 topological compound consisting of quintuple layers connected via weak Van der Waals bond: this makes the compound very sensitive to “pure doping” through charge transfer via pressures with the advantage free of chemical impurity. Bi_2Te_3 shows superconductivity at relative low pressures (from Ref. [23]). Since experimental measurements indicated the ambient structure is stable within the low pressure range wherein superconductivity appears & keeps Dirac surface cone as demonstrated from first principle calculations, the superconductivity at the surface of Bi_2Te_3 caused by proximity effects is intimately related to topological nature

致谢 感谢协助本文成稿的中国科学院物理研究所望贤成、曹立朋、李文敏和研究过程中的所有合作者们。

参考文献

- Zhao Z X, Chen L Q, Yang Q S, et al. Superconductivity above liquid nitrogen temperature in Ba-Y-Cu oxides. *Chin Sci Bull*, 1987, 32: 412–414 [赵忠贤, 陈立泉, 杨乾声, 等. Ba-Y-Cu 氧化物液氮区的超导电性. *科学通报*, 1987, 32: 661–664]
- Wu M K, Ashburn J, Torng C, et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys Rev Lett*, 1987, 58: 908–910
- Bednorz J G, Müller K A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z Phys B Condensed Matter*, 1986, 64: 189–193
- Schilling A, Cantoni M, Guo J D, et al. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Nature*, 1993, 363: 56–58
- Anonymous. *Science* 125th anniversary special issue. *Science*, 2005, 309: 78–102
- Jin C Q. Using pressure effects to create new emergent materials by design. *MRS Adv*, 2017, 2: 2587–2596
- Bok J M, Bae J J, Choi H Y, et al. Quantitative determination of pairing interactions for high-temperature superconductivity in cuprates. *Sci Adv*, 2016, 2: 1501329
- Jin C Q, Wu X J, Laffez P, et al. Superconductivity at 80 K in $(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{4+\delta}\text{Cl}_{2-\gamma}$ induced by apical oxygen doping. *Nature*, 1995, 375: 301–303

- 9 Jin C Q, Adachi S, Wu X J, et al. A new superconducting homologous series of compounds: $\text{Cu-12}(n-1)n$. *Adv Supercond*, 1995, VII: 249–254
- 10 Jin C Q, Puzniak R, Zhao Z X, et al. High pressure synthesis and superconducting properties of the oxychloride superconductor $(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_2\text{O}_{4+\delta}\text{Cl}_{2-\gamma}$. *Phys Rev B*, 2000, 61: 778–783
- 11 Liu Q Q, Qin X M, Yu Y, et al. High pressure synthesis of a new superconductor $\text{Sr}_2\text{CuO}_{2+\delta}\text{Cl}_{2-\gamma}$ induced by “apical oxygen doping”. *Phys C*, 2005, 420: 23–29
- 12 Liu Q Q, Yang H, Qin X M, et al. Enhancement of the superconducting critical temperature of $\text{Sr}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ up to 95 K by ordering dopant atoms. *Phys Rev B*, 2006, 74: 100506(R)
- 13 Gao W B, Liu Q Q, Yang L X, et al. Out of plane effect on the superconductivity of $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{3+\delta}$ with T_c up to 98 K. *Phys Rev B*, 2009, 80: 94523
- 14 Putlin S N, Antipov E V, Chmaissem O, et al. Superconductivity at 94 K in $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. *Nature*, 1993, 362: 226–228
- 15 Jin C Q, Qin X M, Shimizu K, et al. The enhanced superconductivity of Cu1234 under high pressure. *J Mod Phys B*, 2005, 19: 335–337
- 16 Chu C W, Xue Y Y, Du Z L, et al. Superconductivity up to 126 K in interstitially doped $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x[02(n-1)n\text{Ba}]$. *Science*, 1997, 277: 1081–1083
- 17 Ren Z A, Zhao Z X. Research and prospects of iron-based superconductors. *Adv Mater*, 2009, 21: 4584–4592
- 18 Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X, et al. The superconductivity at 18 K in LiFeAs system. *Solid State Commun*, 2008, 148: 538–540
- 19 Ishida K, Nakai Y, Hosono H. To what extent iron-pnictide new superconductors have been clarified: A progress report. *J Phys Soc Jpn*, 2009, 78: 62001
- 20 Deng Z, Wang X C, Liu Q Q, et al. A new “111” type iron pnictide superconductor LiFeP . *Europhys Lett*, 2009, 87: 37004
- 21 Hashimoto K, Kasahara S, Katsumata R, et al. Nodal versus nodeless behaviors of the order parameters of LiFeP and LiFeAs superconductors from magnetic penetration-depth measurements. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 47003
- 22 Liu Q Q, Yu X H, Wang X C, et al. Pressure-induced isostructural phase transition and correlation of FeAs coordination with the superconducting properties of 111 type $\text{Na}_{1-x}\text{FeAs}$. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 7892–7896
- 23 Zhang J L, Zhang S J, Weng H M, et al. Pressure induced superconductivity in topological parent compound Bi_2Te_3 . *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 24–28

Summary for “运用高压技术设计和研制超导材料新体系”

New superconducting materials discovered via high pressures technology

JIN ChangQing^{1,2}¹ Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

E-mail: JIN@iphy.ac.cn

In this study, we primarily select the author's research to briefly introduce the various superconducting materials that are synthesized using high pressures. Superconducting systems included are ranging from cuprates, iron-based materials, to topological compounds. They are fabricated using: “self-high-pressure oxidization”, which is produced using the chemical composition of the synthesized material itself rather than using traditional alien oxidizers; “inner pressure effects”, which are generated using the atomic size changes; and a “pure doping mechanism” that is induced using a pressure-induced charge transfer, respectively. We focus on three categories of superconductors in our investigation. (1) Apical oxygen ordered cuprate superconductors that reach the highest T_c for the monolayered cuprate superconductors, $\text{Cu}_{12}(n-1)n$ homologues series cuprate superconductors having a T_c of up to 123 K, and a $\text{Cl}_{12}(n-1)n$ homologues series cuprate superconductor that is the first halogen-containing superconducting system having a T_c higher than liquid nitrogen: These cuprate superconductors comprise only copper and alkaline earth metal oxides, which are the simplest reagents that are necessary to form high T_c cuprates. However, those high pressure synthesized materials exhibit very high T_c that usually can only be realized in cuprates superconductors with complex compositions if prepared at ambient condition such as YBCO_{123} , $\text{Bi}_{22}(n-1)n$, or $\text{Hg}_{12}(n-1)n$. The new superconductors exhibit excellent critical electrical current density as a function of temperature, especially at high temperatures. They show superior properties than the Bi/Hg cuprate homologues superconductors and are comparable to the classical Y_{123} . (2) The “111” iron-based superconducting system: This system features neutral-charged cleaved fresh surfaces that are perfect for experimental studies based on angle resolved photoemission electron spectroscopy (ARPES) or scanning transmission microscopy (STM). Compared with other important iron-based superconductors, this unique feature facilitates the unambiguous detection of intrinsic properties without surface reconstruction. Studies on LiFeAs , which are representative members of the “111” system, reveal the non-Fermi surface nesting characteristics that are in sharp contrast to the observations in previous iron-based superconducting systems. This study indicates that Fermi surface nesting is not necessary for the generation of superconductivity in iron-based materials. This is a critical step to understand the mechanisms of iron-based superconductors. (3) Pressure-induced superconductivity in the topological compound Bi_2Te_3 : this is the first superconductor in a topological compound generated by applying pressure and without using chemical doping.

“111” iron based superconducting system, “apical oxygen” ordering cuprate superconductors, $\text{Cu}_{12}(n-1)n$ superconductor homologues series, $\text{Cl}_{12}(n-1)n$ superconductor homologues series, pressure induced superconductor of topological compounds, high pressure techniques; inner chemical pressure, self-oxidization high pressure synthesis

doi: 10.1360/N972017-01062