FeSe 单晶的高压研究进展

孙建平^{1,2}, 王铂森^{1,2}, 程金光^{1,2*}

1. 中国科学院物理研究所, 北京 100190;

2. 中国科学院大学物理学院, 北京 100049

* 联系人, E-mail: jgcheng@iphy.ac.cn

2017-06-28 收稿, 2017-07-28 修回, 2017-08-01 接受, 2017-10-16 网络版发表

国家自然科学基金(11574377)、中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB07020100)、中国科学院前沿科学重点项目(QYZDB-SSW-SLH013)和国家重点基础研究发展计划(2014CB921500)资助

摘要 FeSe及其衍生化合物是近年来铁基高温超导领域的研究热点。在常压下, FeSe会首先在 $T_s=90$ K形成非磁性的电子向列序, 然后在 $T_c\approx 8$ K出现超导电性; 对FeSe施加压力会诱导长程反铁磁序, 在更高压力下实现 $T_c\approx 37$ K的高温超导。澄清高温超导与正常态电子向列序和长程反铁磁序的关系对阐明高温超导机理具有重要意义。针对这一问题, 利用立方六面砷高压装置对FeSe单晶开展了较详细的高压电输运性质测量, 取得了重要进展。首先, 绘制了FeSe单晶完整的温度-压力相图, 具体展示了电子向列序、压致长程反铁磁序和超导相随压力的演化关系, 观察到圆拱形的反铁磁相界 $T_m(P)$, 并揭示3种电子序之间的竞争关系; 对应电子向列序和反铁磁序被压制的临界压力, FeSe的超导转变温度 T_c 呈台阶式升高, 最终在 $P_c\approx 6$ GPa实现了 $T_c^{\max}=38.5$ K的高温超导。高压霍尔效应测试表明, 在2 GPa附近向列序的消失和反铁磁序的出现伴随着费米面重构, 正常态从电子型载流子主导转变为空穴型主导, 而且霍尔系数在 P_c (即 $T_c^{\max}$)附近出现显著增强, 表明临界反铁磁涨落对实现高温超导具有重要作用。结合第一性原理计算, 进一步证实FeSe在高压下存在电子型与空穴型费米面, 支持与FeAs基高温超导体体系类似的费米面嵌套机制, 对统一理解FeSe基和FeAs基高温超导机理提供了重要依据。

关键词 FeSe, 高压调控, 非常规超导, 磁性量子临界点

自从2008年在F掺杂的LaOFeAs中报道了 $T_c\approx 26$ K的高温超导电性^[1], 全球范围内掀起了继铜氧化物高温超导体之后新一轮的铁基高温超导研究热潮。人们通过稀土离子替代很快将其转变温度提升到40 K以上^[2~4], 在高压下合成的 $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 的 T_c 更是达到了55 K^[5], 极大地促进了铁基超导体的研究。

在铁基超导体中, FeSe具有最简单的晶体结构, 却表现出诸多奇特反常的物理性质, 成为近年来的研究热点。随着温度降低, FeSe首先在 $T_s\approx 90$ K发生了四方-正交结构相变, 形成具有各向异性电子结构的电子向列序, 造成图1所示的电阻率 $\rho(T)$ 曲线在

T_s 处出现上翘^[6,7]。但是, 与其他FeAs基超导体体系不同的是, FeSe在电子向列相内并没有形成长程反铁磁序^[8]。通过对FeSe施加 ~ 1 GPa的高压可以诱导长程反铁磁序^[9,10]。目前, 对FeSe中电子向列序到底是起源于自旋涨落还是轨道序仍存在很大争议^[11~13]。另一方面, 无需化学掺杂或施加高压, FeSe在非磁性的向列相内就可以出现 $T_c\approx 8$ K的超导电性^[6]。通过进一步对FeSe进行碱金属^[14]、有机分子^[15]或其他离子插层^[16,17]、施加高压^[18~20]、离子液体电场调控^[21]、或者在SrTiO₃衬底上生长单层FeSe薄膜^[22]等多种途径, 都可以大幅度提高其 T_c 至30~40 K以上, 甚至达到液

引用格式: 孙建平, 王铂森, 程金光. FeSe 单晶的高压研究进展. 科学通报, 2017, 62: 3925–3934

Sun J P, Wang B S, Cheng J G. Recent progress on the high-pressure studies of FeSe single crystal (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 3925–3934, doi: 10.1360/N972017-00713

图 1 (网络版彩色)FeSe 单晶常压下的电阻率曲线. 左上插图是 FeSe 的晶体结构示意图, 右下插图是 5 Oe 磁场下的磁化率曲线^[7]

Figure 1 (Color online) Temperature dependence of resistivity for FeSe single crystal at ambient pressure. The inset on the upper left displays the crystal structure of FeSe, and the inset on the lower right shows the magnetic susceptibility measured under $H=5$ Oe external magnetic field^[7]

氮温区^[23], 从而进入高温超导行列. 那么, FeSe 基超导体是如何从低 T_c 转变为高温超导体的呢?

在 FeAs 基非常规超导体中, 高温超导的实现往往伴随着正常态电子向列序和反铁磁序的消失. 早期关于 FeSe 多晶样品的高压实验研究发现, 其 T_c 在 ~ 8 GPa 时可以升至 37 K, 但是高压下实现的高温超导相与正常态的电子向列序、压力诱导的长程反铁磁序的关系却一直不清晰, 缺乏完整的温度-压力相图^[20]. 究其原因主要是由于: (1) 早期缺乏高质量的 FeSe 单晶, (2) 高压技术的局限性, 即金刚石对顶砧压腔的静水压较差、活塞-圆筒压腔的压力范围太小. 因此, 需要对高质量的 FeSe 单晶在较大的静水压范围内开展详细的高压测量, 才能建立其完整的温度-压力相图, 这将有助于澄清向列序、长程反铁磁序和超导电性之间的关系, 对于统一理解铁基超导体的超导电性机制也具有重要意义.

最近, 人们已经能够利用气相输运法或助溶剂法生长高质量的 FeSe 单晶. 因此, 对 FeSe 单晶开展上述高压研究的关键是采用能够在较大压强范围内保证良好静水压环境的高压装置. 基于立方六面砧压腔的高压低温物性测量技术可以满足这一需求^[24]. 如图 2 所示, 其核心部分由 6 个碳化钨压砧构成, 通过一对对称的具有 45° 斜面的非磁导向块将 6 个压砧同步推动来挤压中心的固体密封块, 密封块内放置了聚四氟乙烯胶囊, 样品悬挂在充满液体传压介质的胶囊中. 这种三轴加压和样品浸泡在液体传压介质

中的方式能保证样品处于非常好的静水压环境, 即压力的各向同性和均匀性. 2014 年我们在中国科学院物理研究所搭建了国内第一套基于立方六面砧的大腔体高压低温物性测量装置, 成功将高压腔与液氮型恒温器和室温孔超导磁体集成在一起, 可以实现最高 15 GPa 静水压、最低 1.4 K 温度和最高 9 T 磁场的综合极端测试环境, 可以测量电阻率、磁阻、霍尔电阻、交流磁化率、交流比热等物性.

借助于能提供良好静水压环境的立方六面砧高压装置, 我们最近对助溶剂法生长的 FeSe 单晶进行了详细的高压下电输运性质测试, 给出了 FeSe 单晶较完整的温度-压力相图, 澄清了高温超导与电子向列序和反铁磁序的具体关系^[18], 通过进一步霍尔系数的测量还阐明了反铁磁涨落与高温超导的重要联系^[25]. 下面对最近关于 FeSe 单晶的高压研究进展做简要介绍.

1 FeSe 单晶的温度-压力相图

图 3(a) 给出了利用活塞-圆筒压腔测试的 2 GPa 以内的电阻率 $\rho(T)$ 曲线, 为了清楚起见, 除零压外的其他压力的 $\rho(T)$ 曲线均向下平移. 其中, 电子向列序温度 T_s 对应图中高温处向下指向箭头表示的电阻率反常. 可以清晰看到, 随着压力升高 T_s 逐渐降低, 1.5 GPa 时 T_s 已降至 50 K 以下, 而且 $\rho(T)$ 上的反常越来越不明显; 同时, $\rho(T)$ 在 $T_m \approx 20$ K 开始出现突然上翘反常, 对应于压力诱导的长程反铁磁序, 可以看出 T_m 随压力增加而逐渐升高. 在此压力范围, 超导转变温度 T_c 呈非单调变化, 这里定义 T_c 为零电阻温度, 由向上指向箭头所示, T_c 首先缓慢升高然后降低, 在 1.5 GPa 以上又逐渐升高. 上述结果与之前文献报道的结果吻合^[26].

图 3(b) 给出了利用 4 mm 台面的立方六面砧压腔测试的 1.8~8.8 GPa 范围内的 $\rho(T)$ 曲线. 可以看出, T_m 处的上翘反常更加显著, 这可能归因于六面砧压腔更好的静水压环境. 随着压力升高, T_m 逐渐向高温移动, 在 2.8 GPa 时 $\rho(T)$ 在 T_m 处表现为下降反常, 而且下降得越来越陡峭, 但 T_m 趋于饱和, 在 ~ 5 GPa 时达到最高 ~ 45 K, 之后又逐渐降低, 直到与超导 T_c 汇合交叉. 当 5 GPa 以下 T_m 在逐渐升高过程中, T_c 基本保持不变; 当压力升高到 5.8 GPa 且 T_m 开始降低时, T_c 出现跃升; 6.3 GPa 时 $\rho(T)$ 曲线上只能看到超导转变, 达到最高 $T_c^{\max} = 38.5$ K, 之后 T_c 缓慢降低. 根据之前高

图2 (网络版彩色)立方六面砧高压装置的加压示意图, 其中6个碳化钨压砧同步挤压中心的氧化镁立方密封块, 样品放置在密封块中心充满液体传压介质的聚四氟乙烯胶囊中^[24]

Figure 2 (Color online) A schematic drawing of the cubic anvil cell (CAC) consisting of six anvils converging onto the cubic gasket, in which the sample was suspended in a Teflon cell filled with the liquid pressure transmitting medium^[24]

压晶体结构的研究结果, FeSe在~12 GPa会发生结构相变, 转变为三维的NiAs或MnP型晶体结构^[20]。图3(c)显示的是利用2.5 mm台面的立方六面砧压腔测试的8~15 GPa范围内的 $\rho(T)$ 曲线。从中可以清晰看到, 伴随结构相变超导在~12 GPa确实消失, 高压相的 $\rho(T)$ 表现出半导体型温度依赖关系, 而且 $\rho(T)$ 随压力增加而逐渐升高。

为了验证上述实验中定义的磁有序温度 T_m 和超导 T_c 的准确性, 还进一步测试了高压下的交流磁化率 $\chi(T)$ 和不同磁场下的 $\rho(T)$ 曲线。从图3(d)中的 $\chi(T)$ 曲线可以定义超导抗磁出现的温度 T_c^Z , 与前面零电阻确定的 T_c 完全吻合。由于2.8~5 GPa范围内不同磁场下的 $\rho(T)$ 曲线确定的 T_m 随磁场不变, 可以排除其为超导起始转变的可能, 详细数据可参考文献[18]。

根据上述实验结果, 绘制了FeSe单晶较完整的温度-压力相图, 如图4所示。随着压力升高, 电子向列序逐渐被抑制, 外推至2 GPa时 T_s 将完全消失, 几

乎同时长程反铁磁序开始出现, 且 T_m 逐渐升高, 表明向列序和反铁磁序之间存在竞争关系; 在 T_s 降低过程中, 超导 T_c 首先缓慢升高, 但是 T_m 出现后 T_c 又降低, 造成~1 GPa附近达到一个局域极大值, 当向列序完全消失时 T_c 出现第一次台阶式跳跃, 升至~20 K, 这表明超导与向列序和反铁磁序之间存在竞争关系; 在 T_m 保持升高的2~5 GPa压力区间, T_c 几乎保持不变, 进一步表明磁有序和超导之间存在竞争关系; 当压力升高到 $P_c \approx 6$ GPa时, T_m 消失, 同时伴随出现 T_c 的第二次台阶式跳跃, 实现最高 $T_c^{\max} = 38.5$ K, 随后 T_c 缓慢降低, 直至发生结构相变。

该相图首次揭示了FeSe单晶中高压诱导的反铁磁序具有圆顶形 $T_m(P)$ 相界, 详细阐明了电子向列序、反铁磁序和超导相之间的相互竞争关系, 揭示了高温超导是通过依次抑制电子向列序和反铁磁序而逐步实现的。特别是, 高温超导紧邻长程磁有序, 与其他铁基超导体体系的相图类似^[27,28], 而且 P_c 附近的

图3 (网络版彩色) FeSe单晶高压下的电阻率和交流磁化率。(a) 采用活塞-圆筒压腔测试到1.9 GPa的电阻率数据; (b), (c) 采用立方六面砧压腔测试到8.8和15 GPa的电阻率数据; (d) 采用立方六面砧压腔测试到8.8 GPa的交流磁化率数据。为清楚起见, (a)和(b)中的数据进行了平移, 其中电子向列序转变温度 T_s 、磁有序温度 T_m 和超导转变温度 T_c 分别用箭头标识^[18]

Figure 3 (Color online) Temperature dependence of resistivity ρ - T and ac magnetic susceptibility $4\pi\chi$ - T for FeSe single crystal under high pressure. (a) ρ - T curves at different pressures up to 1.9 GPa measured with the self-clamped piston-cylinder cell; (b), (c) ρ - T data up to 8.8 and 15 GPa measured in the self-clamped cubic anvil cell; (d) $4\pi\chi$ - T measured under various pressures up to 8.8 GPa in the self-clamped cubic anvil cell. The curves in (a) and (b) are vertically shifted for clarity. The resistive anomalies at transition temperatures T_s , T_m , T_c and the ac magnetic susceptibility drop temperatures T_c^Z are indicated by the arrows^[18]

图4 (网络版彩色) FeSe单晶的温度-压力相图。图中 T_s , T_m 与 T_c 分别代表电子向列相、长程反铁磁序和超导转变温度^[18]

Figure 4 (Color online) Temperature-pressure phase diagram of bulk FeSe, in which T_s , T_m , and T_c represent the transition temperatures for nematic order, long-range antiferromagnetic order and the superconductivity^[18]

正常态 $\rho(T)$ 呈现出良好的线性温度依赖关系, 表明临界自旋涨落可能对实现高温超导具有重要作用^[29]。特别值得注意的是, FeSe的反铁磁序温度 T_m 和最佳 $T_c^{\max}$ 非常接近, 意味着反铁磁序和超导配对之间具

有非常相近的能量尺度, 这与其他非常规超导体系是截然不同的。

2 FeSe单晶高压电子相图

在FeAs基高温超导体中, 费米面的拓扑结构及其与磁性的相互关联, 被认为是理解高温超导机理的关键。如前所述, 大多数FeAs基高温超导体的能带结构包含位于布里渊区中心的空穴型费米面和位于布里渊区顶角的电子型费米面, 因此, 空穴和电子费米面之间的散射被普遍认为是铁基超导电子配对的重要机制^[30]。但是, 在FeSe基高温超导体中, 包括 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($A=\text{K}, \text{Cs}, \text{Rb}, \text{Tl}$)、 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 、单层FeSe/SrTiO₃薄膜等只有电子型费米面^[31-33]; 空穴型费米面的缺失使得费米面嵌套机制不再适用。FeAs基和FeSe基高温超导体不同的费米面拓扑结构, 是对统一理论框架下理解铁基高温超导机理很大的挑战。

不同于化学插层或者生长单层膜等对FeSe进行电子掺杂的手段, 施加物理高压原则上没有引入额外的电荷载流子, 但是也可以实现接近40 K的高温超导^[18]。然而, 为了进一步揭示其高温超导的机理, 获得高压下的电子结构信息显得非常重要。由于在

高压下无法开展角分辨光电子能谱测量,而且高压下的量子振荡测量也非常困难.为了克服这一难点,我们又利用立方砷压腔测量了FeSe单晶高压下的霍尔效应,首次对其高压下的电子结构进行了研究^[25].

图5给出了不同压力和温度下的霍尔电阻 $\rho_{xy}(H)$

曲线.当压力为1.5和1.8 GPa的时候, $\rho_{xy}(H)$ 与常压下的行为非常类似,即 $\rho_{xy}(H)$ 在高温时呈线性,其斜率随着温度降低出现正负变号,对应于FeSe的半金属特性;当温度低于40 K时 $\rho_{xy}(H)$ 呈现非线性行为,而且低温时斜率变为负值,表明电子型载流子主导低

图5 (网络版彩色)FeSe单晶高压下的霍尔电阻 $\rho_{xy}(H)$ 数据^[25]. (a) 1.5 GPa; (b) 1.8 GPa; (c) 3.8 GPa; (d) 4.8 GPa; (e) 6.3 GPa; (f) 7.8 GPa

Figure 5 (Color online) Field dependence of Hall resistivity $\rho_{xy}(H)$ of the FeSe single crystal measured under various temperatures at different pressures^[25]. (a) 1.5 GPa; (b) 1.8 GPa; (c) 3.8 GPa; (d) 4.8 GPa; (e) 6.3 GPa; (f) 7.8 GPa

温的电输运行为. 当压力升至 3 GPa 以上时, $\rho_{xy}(H)$ 仍基本保持线性, 但是其斜率随温度变化的行为显著

不同, 即所有的 $\rho_{xy}(H)$ 均具有正的斜率, 没有出现随温度变号的现象, 这表明高压下空穴型载流子主导

图 6 (网络版彩色) FeSe 单晶在不同压力下的零场电阻率 ρ - T 和霍尔系数 R_H - T 曲线, 前者为圆点, 后者为方块表示. (a) 0 GPa; (b) 1.5 GPa; (c) 1.8 GPa; (d) 3.8 GPa; (e) 4.8 GPa; (f) 6.3 GPa; (g) 7.8 GPa; (h) 8.8 GPa. (a)~(e) 中的竖点线代表的是电子向列序和反铁磁序转变温度 T_s 和 T_m . 所有图中的水平点线代表 R_H 为零的位置, 断点线代表测试电阻与高温线性拟合曲线的差值 $\Delta\rho$ ^[25]

Figure 6 (Color online) Zero-field resistivity curve ρ - T (circle, left axis) and the temperature dependence of the Hall coefficient R_H (square, right axis) defined as the field derivative of ρ_{xy} - H , $R_H \equiv d\rho_{xy}/dH$, at the zero-field limit at each pressure. (a) 0 GPa; (b) 1.5 GPa; (c) 1.8 GPa; (d) 3.8 GPa; (e) 4.8 GPa; (f) 6.3 GPa; (g) 7.8 GPa; (h) 8.8 GPa. The vertical dotted lines in (a)~(e) mark the nematic order transition at T_s and the magnetic order at T_m ; the horizontal dotted lines in all figures indicated the zero R_H . The resistivity difference $\Delta\rho$ (scaled by a factor of 2) was obtained by subtracting from the measured resistivity ρ - T the linear-fitting curve at high temperatures as indicated by the broken line^[25]

了FeSe的电输运性质. 此外, 在特定压力下 $\rho_{xy}(H)$ 随着温度降低显著升高, 尤其是在 $P_c \approx 6$ GPa附近.

为了定量研究霍尔效应在高压下的演化, 通过线性拟合 $\rho_{xy}(H)$ 得到了零场极限下的霍尔系数 $R_H = d\rho_{xy}/dH$. 图6给出了不同压力下的 $R_H(T)$ 和零场电阻率 $\rho(T)$ 曲线. 常压下, $R_H(T)$ 在100 K以上非常小, 随温度降低经历了两次变号, 在 T_s 附近表现出增强, 随后变号并持续反向增强, 这主要归因于电子向列序而导致的费米面重构, 出现了一个具有高迁移率的电子型费米面^[36]. 当压力逐渐增加至1.5和1.8 GPa时, $R_H(T)$ 也出现3次变号, 表明半金属特性基本维持, 而且在长程反铁磁序温度 T_m 附近, R_H 出现变号和显著增强, 同样归因于反铁磁序造成的费米面重构. 当压力升至3.8 GPa及以上时, $R_H(T)$ 在正常态的整个温区都为正值, 随着温度降低趋近 T_m 时出现显著增强, 而且增强的效应在 $P_c \approx 6$ GPa附近最为显著; 当 $P > 6.3$ GPa磁有序消失后, $R_H(T)$ 变小, 而且随温度降低而增强的效应也越来越弱.

将图6得到的不同压力下的 $R_H(T)$ 数据叠加到图4的温度-压力相图, 可以得到FeSe单晶高压下的电子相图, 如图7所示, 该相图提供了FeSe电子结构在高压下演化的重要信息. 如图7所示, 当 $P < 2$ GPa, 费米面在形成电子向列序 T_s 时发生明显重构, 造成低温正常态的电输运性质由电子型载流子主导, 与常压下的角分辨光电子能谱、量子振荡测量等给出的结果一致^[33-37]; 当 $P > 2$ GPa时, 长程反铁磁序出现, 此时正常态的电输运性质变成由空穴型载流子主导, 霍尔电阻在整个温区都变为正值. 特别是在 $P_c \approx 6$ GPa附近, 此时长程反铁磁序恰好消失而且超导 T_c 最高, R_H 呈现出显著增强, 提高了超过1个数量级. 由于 P_c 附近正常态的顺磁区不会出现载流子数目的显著降低, 因此, R_H 的增强主要归因于临界反铁磁涨落的增强而造成载流子迁移率的降低. 在重费米子体系的反铁磁量子临界点附近也观察到类似现象^[38]. 这表明FeSe高压下出现的高温超导相与反铁磁临界涨落具有重要联系.

FeSe单晶高压的电子相图表明其高压下具有空穴型主导的电荷载流子, 即存在空穴型费米面, 因此其费米面拓扑结构与前面提到的其他FeSe基高温超导体体系截然不同. 结合第一性原理计算, 进一步证实其高压下存在电子型和空穴型费米面, 与FeAs基高温超导体体系非常类似, 因此支持费米面嵌套和电子-

图7 (网络版彩色)FeSe高压下的电子相图, 等高线图为霍尔系数^[25]. $R_H = d\rho_{xy}/dH$, 其通过对霍尔电阻的低场部分进行线性拟合获得

Figure 7 (Color online) The electronic phase diagram of FeSe under high pressures. The contour plot shows the Hall coefficient R_H , which is defined as the field derivative of $\rho_{xy}(H)$, $R_H = d\rho_{xy}/dH$, at the zero-field limit at each temperature and pressure^[25]

空穴散射机制^[25].

3 结论和展望

总之, 高压技术是揭示非常规超导体中竞争电子序的复杂关联、提高超导转变温度的重要调控手段, 在强关联电子体系的研究中正起到非常重要的作用. 基于立方六面砷压腔的大腔体高压低温测量技术能够提供10 GPa量级的良好静水压环境, 对获得材料的内禀压力效应、大范围内调控强关联电子体系的反常电子行为具有独特优势^[24]. 正是借助于立方六面砷压腔的这一特点, 使得我们能够对FeSe单晶的高压行为进行较全面的研究. 一方面, 通过绘制其温度-压力相图, 具体阐明了电子向列序、压致反铁磁序和超导相的相互竞争关系, 揭示了高温超导是通过逐步抑制电子向列序和反铁磁序而实现的. 特别是, 最佳超导紧邻长程反铁磁序的现象与其他铁基超导非常类似, 提供了统一理解铁基超导机制的重要线索. 另一方面, 通过探测高压下的电子结构信息, 提供了压力诱导的正常态费米面重构和高压下存在空穴型费米面的直接证据, 并且揭示了反铁磁临界涨落对实现高温超导具有重要作用. 这些高压实验结果对深入理解FeSe单晶的独特性质、统一理解FeSe基和FeAs基高温超导机理提供了重要实验依据.

此外, 之前对其他FeSe基的高温超导体, 例如

$A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 和 $\text{Cs}_{0.4}(\text{NH}_3)_y\text{FeSe}$ 进行高压调控研究时发现^[39,40], 压力会首先抑制常压的超导I相, 然后在更高压力下诱导出第二个高温超导相(SC-II), 最佳 T_c 接近50 K. 然而, 由于 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 样品中本征的相分离和不均匀性以及高压技术的局限^[41], 目前对SC-II相的认识仍非常匮乏, 缺少对其正常态和超导态的可靠实验数据. 最近, 通过对FeSe薄膜蒸镀K原子进行

电子掺杂进而诱导Lifshitz相变, 也可以诱导第二个高 T_c 超导相的出现^[42]. 因此, 澄清FeSe基高温超导体中高压诱导的SC-II相对于获得进一步提高其超导转变温度的新思路、理解FeSe薄膜的高温超导机制也具有重要意义. 特别地, 高品质 $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$ 和 $\text{Li}_x(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 单晶样品的获得为深入细致的高压研究提供了重要保障, 待进一步开展高压研究.

致谢 感谢美国橡树岭国家实验室的闫加强博士和B. C. Sales博士提供了高质量的FeSe单晶样品; 感谢中国科学院物理研究所的叶光洲和Prashant Shahi博士协助开展的高压低温物性测量工作; 感谢日本东京大学的Y. Uwatoko教授和T. Shibauchi教授课题组在FeSe单晶高压实验研究中的合作; 感谢清华大学张广铭教授和美国密苏里大学的D. J. Singh教授在理论计算方面的合作.

参考文献

- Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3296-3297
- Chen X H, Wu T, Wu G, et al. Superconductivity at 43 K in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Nature*, 2008, 453: 761-762
- Ren Z A, Yang J, Lu W, et al. Superconductivity at 52 K in iron based F doped layered quaternary compound $\text{Pr}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$. *Mater Res Innov*, 2013, 12: 105-106
- Ren Z A, Yang J, Lu W, et al. Superconductivity in the iron-based F-doped layered quaternary compound $\text{Nd}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$. *Europhys Lett*, 2008, 82: 57002
- Ren Z A, Lu W, Yang J, et al. Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$. *Chin Phys Lett*, 2008, 25: 2215-2216
- Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, et al. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 14262-14264
- Sun Y, Pyon S, Tamegai T, et al. Critical current density, vortex dynamics, and phase diagram of single-crystal FeSe. *Phys Rev B*, 2015, 92: 144509
- Imai T, Ahilan K, Ning F L, et al. Why does undoped FeSe become a high- T_c superconductor under pressure? *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 177005
- Bendele M, Amato A, Conder K, et al. Pressure induced static magnetic order in superconducting FeSe_{1-x} . *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 087003
- Bendele M, Ichsanow A, Pashkevich Y, et al. Coexistence of superconductivity and magnetism in FeSe_{1-x} under pressure. *Phys Rev B*, 2012, 85: 064519
- Fernandes R M, Chubukov A V, Schmalian J. What drives nematic order in iron-based superconductors? *Nat Phys*, 2014, 10: 97-104
- Baek S H, Efremov D V, Ok J M, et al. Orbital-driven nematicity in FeSe. *Nat Mater*, 2015, 14: 210-214
- Wang Q, Shen Y, Pan B, et al. Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe. *Nat Mater*, 2016, 15: 159-163
- Guo J, Jin S, Wang G, et al. Superconductivity in the iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$). *Phys Rev B*, 2010, 82: 180520
- Hatakeda T, Noji T, Kawamata T, et al. New Li-Ethylenediamine-intercalated superconductor $\text{Li}_x(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_y\text{Fe}_{2-z}\text{Se}_2$ with $T_c=45$ K. *J Phys Soc Jpn*, 2013, 82: 123705
- Dong X, Zhou H, Yang H, et al. Phase diagram of $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFeSe}$: A bridge between iron selenide and arsenide superconductors. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 66-69
- Lu X F, Wang N Z, Wu H, et al. Coexistence of superconductivity and antiferromagnetism in $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$. *Nat Mater*, 2015, 14: 325-329
- Sun J P, Matsuura K, Ye G Z, et al. Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe. *Nat Comm*, 2016, 7: 12146
- Miyoshi K, Takaichi Y, Mutou E, et al. Anomalous pressure dependence of the superconducting transition temperature in FeSe_{1-x} studied by DC magnetic measurements. *J Phys Soc Jpn*, 2009, 78: 093703

- 20 Medvedev S, McQueen T M, Troyan I A, et al. Electronic and magnetic phase diagram of β -Fe_{1.01}Se with superconductivity at 36.7 K under pressure. *Nat Mater*, 2009, 8: 630–633
- 21 Lei B, Cui J H, Xiang Z J, et al. Evolution of high-temperature superconductivity from a low- T_c phase tuned by carrier concentration in FeSe thin flakes. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 077002
- 22 Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, et al. Interface-induced high-temperature superconductivity in single unit-cell FeSe films on SrTiO₃. *Chin Phys Lett*, 2012, 29: 037402
- 23 Ge J F, Liu Z L, Liu C, et al. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃. *Nat Mater*, 2015, 14: 285–289
- 24 Cheng J G, Matsubayashi K, Nagasaki S, et al. Integrated-fin gasket for palm cubic-anvil high pressure apparatus. *Rev Sci Instrum*, 2014, 85: 093907
- 25 Sun J P, Ye G Z, Shahi P, et al. High- T_c superconductivity in FeSe at high pressure: Dominant hole carriers and enhanced spin fluctuations. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 147004
- 26 Terashima T, Kikugawa N, Kasahara S, et al. Pressure-induced antiferromagnetic transition and phase diagram in FeSe. *J Phys Soc Jpn*, 2015, 84: 063701
- 27 Paglione J, Greene R L. High-temperature superconductivity in iron-based materials. *Nat Phys*, 2010, 6: 645–658
- 28 Luo X, Chen X. Crystal structure and phase diagrams of iron-based superconductors. *Sci China Mater*, 2015, 58: 77–89
- 29 Dai P. Antiferromagnetic order and spin dynamics in iron-based superconductors. *Rev Mod Phys*, 2015, 87: 855–896
- 30 Singh D J, Du M H. Density functional study of LaFeAsO_{1-x}F_x: A low carrier density superconductor near itinerant magnetism. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 237003
- 31 Zhao L, Liang A, Yuan D, et al. Common electronic origin of superconductivity in (Li,Fe)OHFeSe bulk superconductor and single-layer FeSe/SrTiO₃ films. *Nat Comm*, 2016, 7: 10608
- 32 Qian T, Wang X P, Jin W C, et al. Absence of a holelike fermi surface for the iron-based K_{0.8}Fe_{1.7}Se₂ superconductor revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 187001
- 33 Liu X, Zhao L, He S, et al. Electronic structure and superconductivity of FeSe-related superconductors. *J Phys Cond Matter*, 2015, 27: 183201
- 34 Suzuki Y, Shimojima T, Sonobe T, et al. Momentum-dependent sign inversion of orbital order in superconducting FeSe. *Phys Rev B*, 2015, 92: 205117
- 35 Shimojima T, Suzuki Y, Sonobe T, et al. Lifting of xz/yz orbital degeneracy at the structural transition in detwinned FeSe. *Phys Rev B*, 2014, 90: 121111
- 36 Watson M D, Yamashita T, Kasahara S, et al. Dichotomy between the hole and electron behavior in multiband superconductor FeSe probed by ultrahigh magnetic fields. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 027006
- 37 Terashima T, Kikugawa N, Kiswandhi A, et al. Anomalous fermi surface in FeSe seen by Shubnikov-de Haas oscillation measurements. *Phys Rev B*, 2014, 90: 144517
- 38 Nakajima Y, Shishido H, Nakai H, et al. Magnetotransport properties governed by antiferromagnetic fluctuations in the heavy-fermion superconductor CeIrIn₅. *Phys Rev B*, 2008, 77: 214504
- 39 Sun L L, Chen X J, Guo J, et al. Re-emerging superconductivity at 48 K in iron chalcogenides. *Nature*, 2012, 483: 67–69
- 40 Izumi M, Zheng L, Sakai Y, et al. Emergence of double-dome superconductivity in ammoniated metal-doped FeSe. *Sci Rep*, 2015, 5: 9477
- 41 Dagotto E. The unexpected properties of alkali metal iron selenide superconductors. *Rev Mod Phys*, 2013, 85: 849–867
- 42 Song C L, Zhang H M, Zhong Y, et al. Observation of double-dome superconductivity in potassium-doped FeSe thin films. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 157001

Summary for “FeSe 单晶的高压研究进展”

Recent progress on the high-pressure studies of FeSe single crystal

SUN JianPing^{1,2}, WANG BoSen^{1,2} & CHENG JinGuang^{1,2*}¹ Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;² School of Physics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

* Corresponding author, E-mail: jgcheng@iphy.ac.cn

Among the iron-based superconductors, the structurally simplest FeSe and FeSe-derived materials have attracted enormous research interest recently due to its unusual electronic properties and the great tunability of the superconducting transition temperature T_c . For the bulk FeSe single crystal, it shows a relatively low $T_c \approx 8$ K within the unusual nonmagnetic nematic phase below $T_s \approx 90$ K. It has been reported that the application of high pressure can induce a long-range antiferromagnetic order below $T_m \approx 20$ K at $P \approx 1$ GPa, and then achieve a high $T_c \approx 37$ K at $P \approx 8$ GPa. It remains unclear how the high- T_c superconductivity is achieved in FeSe under pressure. In this regard, a detailed temperature-pressure phase diagram mapping out the exact relationship between the high- T_c superconductivity and the normal-state nematic order and the pressure-induced antiferromagnetic order is indispensable for achieving a better understanding. By taking advantage of the cubic anvil cell apparatus that can maintain an excellent hydrostatic pressure condition up to 15 GPa, we recently undertook a comprehensive high-pressure magnetotransport study on high-quality FeSe single crystals and obtained important results. In this article, we give a brief review on the recent progresses about the high-pressure studies of FeSe. By tracking the characteristic resistivity anomalies at the nematic order, the pressure-induced antiferromagnetic order, and the superconducting transition, we constructed for FeSe a comprehensive temperature-pressure phase diagram, which depicts explicitly the detailed evolution of these competing electronic orders. We observed a dome-shaped antiferromagnetic phase boundary $T_m(P)$, and revealed the competitive relationship between these electronic orders. The superconducting T_c experiences two successive step increases at the critical pressures when the nematic order and the antiferromagnetic order are respectively suppressed, and finally the highest $T_c^{\max} = 38.5$ K is realized near $P_c \approx 6$ GPa when the antiferromagnetic order just collapses. We further measured the Hall effect of FeSe to extract the electronic structure information under high pressure. Our Hall data show that the Fermi surface of FeSe in the normal state undergoes a reconstruction at $P \approx 2$ GPa, when the nematic order is suppressed and the antiferromagnetic order just emerges. The dominant charge carriers for the transport properties in the normal state change from the electron to the hole type. In addition, in the high- T_c phase near the optimal $T_c^{\max}$ at $P_c \approx 6$ GPa, the Hall coefficient experiences a dramatic enhancement and the magnetoresistance exhibits anomalous scaling behaviors, signaling the presence of strongly enhanced inter-band spin fluctuations. These results suggest that the critical antiferromagnetic fluctuations play an important role for achieving the high- T_c superconductivity in FeSe. Aided by the first-principles calculations, we further confirmed that both electron-like and hole-like Fermi surfaces are present in FeSe under high pressures, in favor of the Fermi surface nesting scenario as in the FeAs-based high- T_c superconductors. These above results on FeSe suggest great similarities with other FeAs-based superconductors, and thus constitute an important step toward a unified understanding of iron-based superconductivity.

FeSe, high pressure magnetotransport measurements, unconventional superconductivity, magnetic quantum critical point

doi: 10.1360/N972017-00713