

# 铁基高温超导体的研究进展及展望

方磊, 闻海虎\*

中国科学院物理研究所超导国家重点实验室, 北京 100190

\* 联系人, E-mail: [hhwen@aphy.iphy.ac.cn](mailto:hhwen@aphy.iphy.ac.cn)

2008-07-21 收稿, 2008-09-03 接受

**摘要** 自从2008年2月末F掺杂的LaFeAsO被报道有26 K的超导电性后, 基于此体系材料的超导转变温度在短短几个月中被迅速地提高到55 K, 很多新超导体被发现, 同时人们对具有更高临界转变温度的新超导材料充满希望. 本文简要地回顾了这种体系中材料的探索、制备以及设计, 另外在理论和实验上对其超导机理的认识也给予了介绍和总结. 最后基于目前的实验数据, 对铁基超导体和铜氧化物高温超导体的重要物理参数进行了比较, 同时展望了这种新超导体的应用前景.

**关键词**

铁基超导体  
超导转变温度  
ZrCuSiAs 结构  
配对对称性

超导是一种宏观量子现象, 费米面上动量相反的电子配成对, 同时建立长程的位相相干进而发生凝聚, 其结果是超导体在临界温度下电阻的消失(零电阻)和对磁力线的排斥(完全抗磁性). 在正常金属中, 电子在一个充满各种振动的背景中运动, 最普通的是晶格的振动. 晶格的振动模可以被一种称为“声子”的元激发进行描述. 电子和声子碰撞后损失了动能进而导致能量的损耗. 这也就是正常金属在有限温度下电阻的来源. 然而在零温极限下所有的振动模式都停止了(不计量子涨落), 所以一个干净的系统中心能的损耗和电阻率都是为零的. 对于一个超导体而言, 费米面上的电子两两吸引形成束缚对, 这种束缚的电子对被称为库珀对. 库珀对服从玻色统计, 在临界温度( $T_c$ )下发生凝聚. 这种凝聚态具有很长的相干长度, 因而对晶格振动导致的局域散射不敏感, 所以输运上并不损耗能量, 电阻率可以在较高温度( $T_c$ 以下)保持为零. 与此同时, 一类超导体具有在很高的磁场下承载巨大电流密度的优越性能, 人们因此对高临界温度的新超导体充满了期望.

人类寻找新超导体的历史已经持续将近100年, 在最初的几十年中, 新超导体的探索主要集中在单元素材料和多元素合金上. 然而这些材料的超导转变温度不超过23 K( $\text{Nb}_3\text{Ge}$ )<sup>[1]</sup>. 一个重大的突破发生在1986年底, 在IBM Zurich工作的Bednorz和

Muller<sup>[2]</sup>发现铜氧化物LaBaCuO的超导转变温度高于30 K. 自此寻找更高 $T_c$ 的超导体的浪潮席卷全世界, 在短短的几年中, 铜氧化物超导转变温度被提升到134 K(常压)和164 K(高压). 然而铜氧化物超导体的相干长度非常短, 各向异性度很高, 又因为是陶瓷, 所以材质很脆, 这些不利因素都妨碍了它在工业上大规模的应用. 所以, 超导界的科学家们一直希望发现另外一种非铜氧基的高温超导体, 并且这种超导体具备更优异的性质.

转机发生在2008年的2月末, 日本东京工业学院Hosono教授的研究小组发现在母体材料LaFeAsO中掺杂F元素可以实现26 K的超导电性<sup>[3]</sup>. 此类母体材料的研究历史可以追溯到1974年美国杜邦公司Johnson等人<sup>[4]</sup>在寻找新的功能材料中的工作. 随后, 一个德国的研究组合成了系列的具有同样ZrCuSiAs结构的新材料<sup>[5]</sup>. 这些新材料被取名为四元磷氧化物LnOMPn(Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy; M=Mn, Fe, Co, Ni; Pn=P, As). 图1是LaFeAsO的基本结构. 这个体系空间群为P4/nmm, 具有四方的层状结构, 在c方向上以 $-(\text{LnO})_2-(\text{MP})_2-(\text{LnO})_2-$ 形式交替堆砌, 一个单胞中有两个分子LnOMP. 对于母体材料而言, 层和层之间电荷是平衡的, 例如,  $(\text{LnO})^{+1}$ 和 $(\text{MP})^{-1}$ 的电荷是平衡的. 由于四元磷氧化物LnOMPn中的一些材料在低温下是超导体, 因此

这个体系构建了铜氧化物外的另一个层状超导体家族<sup>[6,7]</sup>。在Hosono小组发现LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>(x=0.05~0.12)具有26 K的转变温度后<sup>[3]</sup>，新一轮寻找高温超导材料的浪潮再次到来。

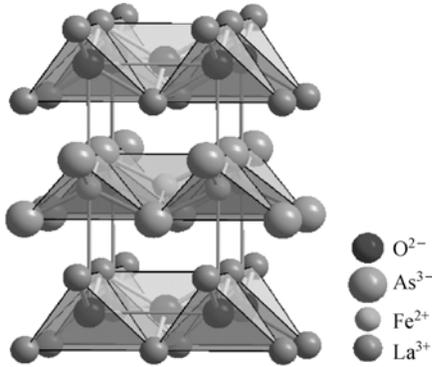


图1 LaFeAsO的原子结构图

LaFeAsO属于ZrCuSiAs结构，在c方向—(LaO)<sub>2</sub>-(FeAs)<sub>2</sub>-(LaO)<sub>2</sub>-(FeAs)<sub>2</sub>—相互重叠进而构成一个典型的层状化合物。铁离子排布成一个四方结构，近邻的铁离子距离2.853 Å，对角的铁离子距离3.97 Å

### 1 追寻更高T<sub>c</sub>

在Hosono小组的工作发表后的很短时间，中国科学院物理研究所的王楠林小组、闻海虎小组和美国橡树岭国家实验室的Mandrus小组，分别独立地制备出超导温度26 K的LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>并作了系统的输运测量<sup>[8-10]</sup>。数据揭示LaFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>的载流子为电子型而且载流子密度很低，这些性质和铜氧化物高温超导体都很类似。随即不同小组追寻更高超导转变温度的竞争拉开序幕。大部分的研究进展都以非正式发表的形式及时刊登在美国Los Alamos国家实验室的免费电子资源平台上(<http://arxiv.org/list/cond-mat.supr-con/>)。Takahashi等人<sup>[11]</sup>利用高压技术(3 GPa)把LaFeAsO<sub>0.89</sub>F<sub>0.11</sub>的转变温度从26 K提高到43 K。2008年3月20日闻海虎小组报道了利用二价的Sr代替部分三价的La(空穴掺杂)，La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeAsO可以实现25 K的超导转变，从而否定了Hosono小组关于空穴掺杂在铁基母体中不能实现超导的结论<sup>[12]</sup>。几天后，中国科学技术大学陈仙辉小组报道了SmFeAsO<sub>0.85</sub>F<sub>0.15</sub>中实现43 K的超导电性<sup>[13]</sup>。几乎同一时间中国科学院物理研究所的王楠林小组<sup>[14]</sup>发现41 K超导体CeFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>，赵忠贤小组<sup>[15]</sup>报道了接近或超过50 K的超导体NdFeAsO<sub>0.85</sub>F<sub>0.15</sub>和PrFeAsO<sub>0.85</sub>F<sub>0.15</sub>。在追逐更高T<sub>c</sub>的激烈竞争中，人们发现高压技术合成样品

是效率较高的，例如，低于2 h的样品烧结时间以及高压导致F的有效掺杂。高压技术的应用可以很容易实现高的超导转变温度，稀土金属Ce, Pr, Nd, Sm, Eu和Gd的铁基超导体基本都可以达到50~55 K<sup>[16]</sup>。另外，赵忠贤和任治安等人认识到由于名义上的化学计量比的F含量在烧结过程中可能丢失，铁基超导体中氧缺位实际上是存在的。因此，任治安等人利用高压技术直接合成了无氟缺氧的LnFeAsO<sub>1-x</sub>，发现超导转变温度达到了55 K，从而证实了他们的氧位缺失导致超导的观点<sup>[17]</sup>。但必须说明的是，常压合成的无氟缺氧LnFeAsO<sub>1-x</sub>并不超导，即使样品很纯净，也没有任何超导迹象出现<sup>[18]</sup>。一种可能性是此类缺氧的相是一个亚稳相，在常压下合成出来的实际上是不缺氧的相。此外，曹光汉和许祝安小组还发现利用Th替换Gd的方法在Gd<sub>1-x</sub>Th<sub>x</sub>FeAsO中观察到56 K的超导电性<sup>[19]</sup>。同时他们在Tb<sub>1-x</sub>Th<sub>x</sub>FeAsO中也观察到超过50 K的超导电性<sup>[20]</sup>。最近利用高压技术，重稀土Tb和Dy的铁基超导体也实现了40 K的高温超导电性<sup>[21]</sup>。在图2中，我们给出了超导转变温度和发现时间的关系曲线，可以很清楚地发现超导转变温度随时间上升得非常快，同时铁基超导体的临界温度能否超过液氮温度77 K，也给人们很大的想象空间。

在探寻具有更高转变温度的超导体的时候，有几种可能的途径。第一个也是最直接的办法就是合成一个单胞中有多个FeAs层。这个想法来自铜氧化物超导体，因为两个体系的上临界场都特别高，从而配对势很强，但超流密度却很低<sup>[8-10]</sup>。所以按照提高铜氧化物超导温度的思路，只要超导转变由相位涨落控制而不受配对强度影响的话，多层可以产生更高的超流密度。然而必须指出的是，铁基超导体的位相涨落并不是特别的强，至少最优掺杂的样品是这样。能斯特效应的测量确实发现在超导转变温度以上能斯特效应很弱，而且扩展的温区只有10 K以内，确实说明此类材料中的相位涨落很弱<sup>[22]</sup>。闻海虎小组<sup>[23,24]</sup>最近率先测量了NdFeAsO<sub>0.82</sub>F<sub>0.18</sub>单晶的上临界磁场和超导态电阻随磁场的各向异性，发现各向异性度 $\Gamma = (m_c/m_{ab})^{1/2}$ 小于5或者6。但对低掺杂的样品的各向异性度和配对能隙的研究至今没有报道，如果没有比最佳掺杂提高很多，反而像BCS型超导体要求<sup>[25]</sup>的那样 $2\Delta_{sc}/k_B T_c \approx 4$ ，那么利用多层来提高超导转变温度的可能性就大大受到限制。但不管怎样，一种新的结

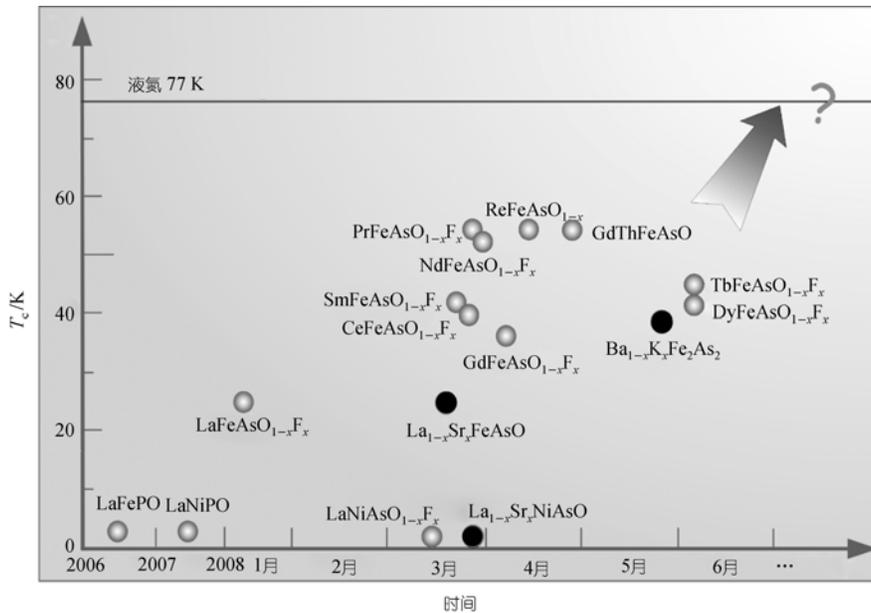


图2 铁基超导体的发现时间和超导转变温度的关系图(2008年6月15日以前)

白色的圆点代表电子型超导体, 由F掺杂或者氧缺位所致. 黑色的原点代表空穴型超导体. 具有更高超导转变温度的新超导体是值得期待的

构往往导致配对强度和费米面上态密度的改变, 从而多层系统的  $T_c$  可以随机地增大或者减小.

第二个寻找高  $T_c$  的途径就是通过元素替代来合成新材料. 目前为止, 并没有直接的解释为什么FeAs系统中的  $T_c$  要高于NiAs或者FeP系统, 然而探寻不含As的超导体是物有所值的, 毕竟As带有毒性. 如果坚持以FeAs为基的话, 空穴掺杂也许是另外一个重要的方向. 按照闻海虎小组的观点, 空穴掺杂可以导致超导电性<sup>[121]</sup>, 同时  $T_c$  的变化随着空穴或者电子的掺杂量是基本对称的. 这个观点的提出在开始遇到很大阻力, 但是随着时间的推移, 逐渐被实验事实所支持. 一个类似的结果就是Hosono小组报道的LaFePO中实现了电子掺杂(F替代O)和空穴掺杂(Ca替代La), 但该文作者把Ca掺杂提高  $T_c$  的结果归于晶格的收缩而不是能带的填充<sup>[26]</sup>. 最近闻海虎小组又成功制备了LaNiAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>和La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiAsO体系<sup>[27]</sup>, 发现  $T_c$  的改变随着空穴或者电子的掺杂量也是基本对称的. 在Sr掺杂的样品中,  $T_c$  随着晶格常数的增加而单调上升, 事实上Sr<sup>2+</sup>的离子半径(0.112 nm)大于La<sup>3+</sup>的离子半径(0.106 nm), 所以在不考虑结构畸变的情况下, 晶格应该有所膨胀. 关于ZrCuSiAs(1111)结构中可以利用空穴导致超导电性, 目前只有闻海虎小组有报道. 也有报道称, 可能是氧缺位导致超导<sup>[28]</sup>. 然而, 闻海虎等人的数据表明, 只要二价金属

原子Sr等被有效掺到晶格位置, 就会出现超导<sup>[29]</sup>. 这方面的结论需要更多研究组工作的确认, 相信不久就会有最终结论. 最近, Rotter等人用K<sup>+</sup>替代Ba<sup>2+</sup>离子, 发现(Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>中存在38 K的超导电性<sup>[30]</sup>, 这是FeAs基材料中空穴掺杂导致超导的进一步例证. 其母相BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>从电阻率随温度的变化关系上看是一个坏金属, 在140 K附近有一个自旋密度波反常, 这些性质非常类似于零掺杂的LnFeAsO的电输运特性. 总的来说, Rotter等人的工作很明确地证实了闻海虎小组早期提出的空穴掺杂导致超导的观点<sup>[12]</sup>. 因而从这个方面而言, 通过空穴掺杂寻找新超导体仍有广阔天地.

## 2 材料的合成

为了对FeAs基超导体物理性质有准确及深入的认识, 高质量的样品是不可或缺的. 目前为止, 国际上已经有很多小组合成出接近单相的LnFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd<sup>[31]</sup>, Eu, Tb, Dy, Gd/Th). 制备样品的主要途径就是化学固相反应, 固相反应合成可以一步或者分步完成, 所谓一步法就是把金属单质和其他化合物按照化学计量比称量研磨和烧结, 而分步法就是先制备出砷化稀土和砷化铁, 再和其他所需化合物按照化学配平称量研磨和烧结, 如闻海虎小组初期采用的两步法合成单相样品的工艺就

是行之有效的<sup>[9]</sup>。不管一步还是分步合成样品，原料需密封在石英管中烧结，烧结温度在 1150~1260 之间。由于稀土元素很容易被氧化，研磨和压片的过程必须在充满保护气体的手套箱中进行。另外，砷单质和其化合物都是有毒的，所以任何涉及砷的材料制备过程都必须严格控制在手套箱中以保护科研人员的健康。第二种制备材料的方法就是前面提到的高压合成技术，这种方法的优点就是元素反应迅速而且非常高效，但由于反应时间过短，化学合成不充分，有杂相存在，如FeAs等。第三种获得纯相的途径就是助溶剂方法<sup>[23,24]</sup>，这种方法的优点是烧结温度比较低。我们已经利用这种方法成功制备出系列的NdFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>单晶样品。

为了获得FeAs基超导体的本征性质，单晶的制备极为重要。尽管有很多小组在随后的时间中报道了Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>单晶的生长，但是在作者完成这篇初稿时(2008年6月15日之前)，只有两个小组报道

了ZrCuSiAs(1111)相单晶样品的合成，因此本文不再对Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>晶体的制备过程进行介绍。关于F掺杂的LnFeAsO晶体的制备，其中一个小组利用高温高压技术(ETH, Zurich)成功制备出最大尺寸为 100 μm的单晶<sup>[32]</sup>，他们利用混合的NaCl和KCl作助溶剂，原料ReFeAsOF和助溶剂的量控制在 1:1 到 1:3 之间，原料和助溶剂充分混合后压片放在一个BN坩锅中，外面再用叶腊石包套密封。实验采用的压力为 3 GPa，在 1 h之内升温至 1350~1450 之间，保温 4~10 h，最后用 5~24 h降温来促进晶体长大。实际上，同期我们已经在常压下利用助溶剂方法生长出NdFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>单晶，化学计量比的 FeAs, NdAs, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NdF<sub>3</sub>, Fe 和助溶剂 NaCl 均匀混合(原料量:助溶剂量=1:10)，压片真空封管，在 1050 保持 5~10 d后以 3 /h降温到 NaCl的熔点 800 ，随即断电随炉降温。所得大量片状单晶附着在 NaCl 单晶上，用水洗去 NaCl 即得 NdFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>单晶。图 3(a)显示了

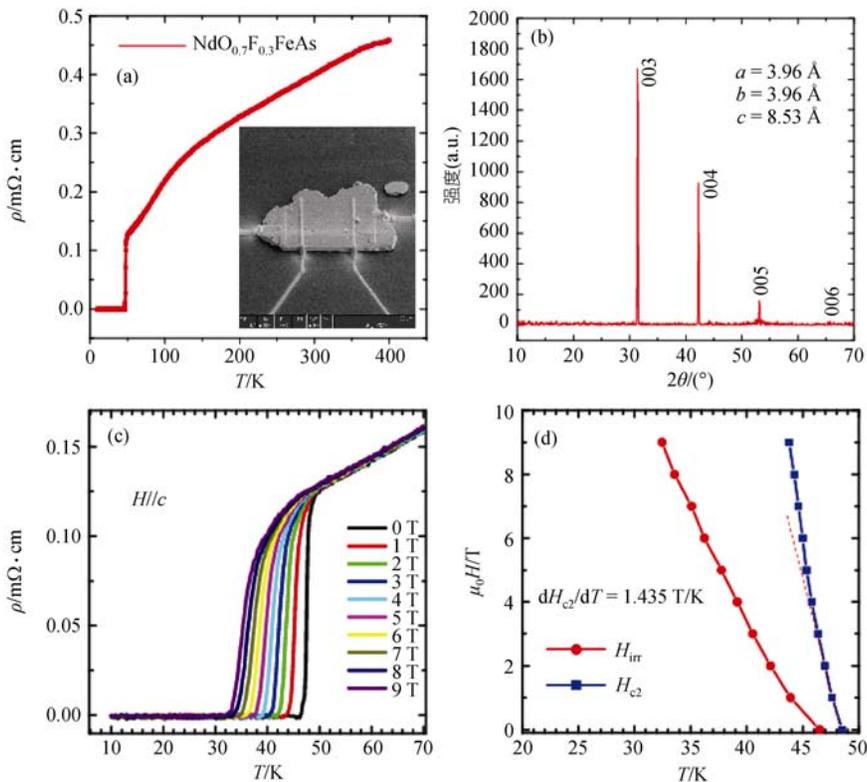


图 3

(a) NdFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>单晶面内电阻率随温度的变化曲线，超导转变在 50 K 附近，转变宽度小于 2 K；插图显示一个 20 μm 的单晶，利用聚焦离子束技术化学气象沉积了 Pt 膜作为四个电极；(b) 单晶的 X 射线衍射谱，只有(001)方向的布拉格峰出现，显示了单晶很好的取向性；(c) 不同磁场下电阻率随温度的变化关系，超导转变起始温度随磁场的加大而略微平移，显示铁基超导体具有很高的上临界场(以正常态电阻率的 95%作为判据)；(d) NdFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>单晶磁场随温度的相图，四方格子代表 T<sub>c</sub>附近上临界场斜率，原点线是超导体的不可逆线(以正常态电阻率的 1%作为判据)

一个  $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  单晶面内电阻率随温度的变化曲线, 超导转变在 50 K 附近, 转变宽度小于 2 K. 图 3(b) 是一片单晶的 X 射线衍射谱, 只有(001)方向的布拉格峰出现, 显示了单晶很好的取向性. 我们利用扫描电子显微镜进行晶体形貌测量发现单晶最大尺寸为 70  $\mu\text{m}$ , 如果进一步控制晶体生长的成核率以及优化成核温度, 更大尺寸的单晶是可以获得的. 不管怎样, 随着时间的推移, 生长大尺寸 FeAs 基超导体单晶的方法将不断涌现.

### 3 理论和实验对超导机理的研究进展

当 FeAs 基材料的超导电性被相继报道后, 科研工作者随即开展了大量的科学研究, 希望能找到超导电子配对的机理. 最初的理论计算发现电声耦合常数  $\lambda_{\text{el-ph}}$  仅为 0.21<sup>[33]</sup>, 这么低的  $\lambda_{\text{el-ph}}$  显然不足以导致 55 K 之高的超导转变温度. 实际上一个类似的系统 LaFePO 已经有了能带计算结果<sup>[34]</sup>. LaFePO 的超导转变温度为 4 K, 电阻率随温度的变化关系是一个金属型的(0~300 K), 这种金属型的电输运行为和零掺杂的 LaFeAsO 截然不同, LaFeAsO 的电阻率在 150 K 有个很大的下降, 接近零温时电阻率反而微微上翘<sup>[3,35]</sup>. 电阻率在 150 K 下降的起因早期被解释为费米面上电子口袋和空穴口袋之间的叠套引起的自旋密度波 (SDW), 随后中子散射实验观测到对应此 SDW 的布拉格峰, 这些布拉格峰对应着一种相互交错的反铁磁长程序, 这种反铁磁长程序发生在 136 K, 在此温度之上的 150 K 体系还有一个结构相变发生, 因而可能是结构相变先发生然后反铁磁序才被建立<sup>[36]</sup>, 然而很难说电子态的不稳定和材料结构的畸变究竟谁是诱因. 很快穆斯堡尔谱实验也证实了零掺杂的 LaFeAsO 中结构相变和 SDW 序的共存<sup>[37]</sup>, 显示了不同测量手段所得结论的一致性. 通过 F 掺杂, 电阻率在 150 K 的突降被逐渐抹平, 电阻率在低温下的上翘也被严重压制, 当电子和空穴掺杂量到了一定程度后超导就出现了. 由于在样品制备过程中 F 很容易损失, 因此实际的掺杂和名义上的掺杂量是不同的, 所以超导究竟在哪个掺杂量出现还是不确定的. 此外在欠掺杂区超导转变温度是否随掺杂量单调上升也不明确. 在掺杂最优化的情况下, 单晶正常态  $ab$  面内的电阻率显示连续弯曲的特性, 这显然与理论上预言的非常规金属正常态电导线性特征相违背, 这方面一个重要的例子就是铜氧化物高温超导体最佳掺

杂点的电阻超线性行为. 因此, 在铁基超导体中目前还很难说某些掺杂点附近存在量子临界点. 据已报道的数据, 最高的掺杂可以达到 50%, 然而  $T_c$  仍然维持在 55 K 或者仅比 55 K 有轻微的提高, 所以在严重过掺的样品中相分离可能存在, 因为 F 显然是不均匀的.

最早的理论工作是关于能带的计算, 按照 Lebegue 的工作<sup>[34]</sup> 及 Singh 和 Du 的计算结果<sup>[38]</sup>, 母相 LaFePO 和 LaFeAsO 中  $\text{Fe}^{3d}$  电子的 5 个轨道跨越了费米能, 费米面由 5 个部分组成, 沿  $M-A$  方向的电子型的费米面, 这个费米面上的电子费米速度比较高; 沿  $\Gamma-Z$  方向的空穴型的费米面, 费米速度在这个区域比较低, 还有一个三维的在  $Z$  点的空穴口袋. 由于电子型的圆柱形费米面上费米速度比较高, 因而面内电导被认为由这部分费米面负主要责任. 然而这些理论计算并没有考虑到电子的关联效应. Kotliar 用动力学平均场方法—DMFT—估算到电子关联能大概为  $4 eV$  并认为母体 LaFeAsO 是一个坏金属, 处在金属绝缘体转变 (MIT) 的边缘<sup>[39]</sup>. 在考虑到电子的关联效应以及 Fe-Fe 键 ( $J_1$ , 近邻) 和 Fe-As-Fe 键 ( $J_2$ , 次近邻) 的超交换相互作用后, 理论上发现 LaFeAsO 的最低能量态是反铁磁长程序<sup>[40]</sup>, 电子的自旋相互交错 (interpenetrated), 在 134 K 进入反铁磁长程序以降低系统的能量, 同时在较高温度还有一个结构相变. 目前为止还不能确定反铁磁序和结构相变之间是否有紧密的联系, 如果有联系, 那么谁起主要作用也有待考证.

关于超导态的配对对称性的研究, 理论上已经提出了很多可能, 限于篇幅以及个人的认识, 我们只能挑选出一部分来加以阐述. 第一种是扩展的 S 波配对, 认同这种观点的工作目前不多, 基于特殊结构的配对势  $V_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ , 费米面上不同部分的能隙符号相反, 因而超导波函数的能隙方程为扩展的 S 波<sup>[41,42]</sup>. 此外, 一些理论工作者关注费米面上环绕着  $M$  点的两个电子型费米口袋, 根据第一性原理计算, 依赖于掺杂的超导转变温度被认为受控于这两个费米口袋的轨道能级简并度<sup>[43]</sup>. 第二种观点是能隙带有节点 (node) 的配对对称性, 一些理论认为 Fe 的 d 轨道中的铁磁性的洪特耦合将起到很重要的配对作用, 例如 Dai 等人<sup>[44]</sup> 提出了一个新颖的配对方式, 即组成库珀对的两个电子来自不同的电子口袋, 导致了自旋的三重态, 轨道的单态以及动量空间的偶宇称. 另一方面, Lee 和

Wen<sup>[45]</sup>认为洪特耦合将导致带间的p波对称,特别是在能级劈裂的情况下,这种配对对称性将更加稳定.其他一些理论或多或少基于电子-空穴对称性或者假设带间带内的涨落为配对的媒介<sup>[46,47]</sup>.由于实验上对铁基超导体的微观描述比较少,因而对其超导配对对称性的定论还不能得到.然而纯粹从对称性角度出发,某些理论并不需要实验上的微观结果,已经能推演出超导态对称性的一些普遍性质<sup>[48-50]</sup>.

实验上关于FeAs基超导体能隙可能存在节点的报道最早来自闻海虎小组,该小组利用低温比热测量超导转变温度为26 K的LaFeAsO<sub>0.9</sub>F<sub>0.1</sub>的低能元激发,发现电子比热系数 $\gamma$ 和外加磁场成非线性关系<sup>[25]</sup>,同时点接触隧道谱也显示零偏压电导峰(ZBCP)的存在,随着温度和磁场的增加,ZBCP逐渐消失.ZBCP通常被解释为电子隧穿一个金属和一个能隙存在节

点的超导体的界面效应<sup>[51]</sup>.随后,两个不同小组基于 $\mu$ SR实验分别指出FeAs基超导体的配对对称性为脏的d波<sup>[52,53]</sup>,他们指出这个体系的超流密度很低,超流密度符合Uemura关系,即 $T_c \propto \rho_s$ <sup>[54]</sup>.如果Uemura关系真能满足,那么两层结构的FeAs基超导体将具备更高的超导转变温度.最近,核磁共振实验发现自旋点阵弛豫率 $1/T_1T$ 符合一个幂次关系(power law),自旋点阵弛豫率测量的是超导态的准粒子态密度,因而在超导态随着温度升高费米面上已经有准粒子态密度的存在,因此超导态的能隙函数可能有节点存在.作者进一步指出库珀对为自旋单态<sup>[55,56]</sup>.但也有些测量倾向于没有节点的能隙,例如在SmFeAsO<sub>0.85</sub>F<sub>0.15</sub>上面的点接触隧道谱的结果认为是一个单一的S波能隙,基本满足BCS预期<sup>[57]</sup>;在NdFeAs-

表1 铁基超导体和铜氧化物超导体的物理性质比较

物理参数	铁砷基	铜氧化物	评价
$H_{c1}$	约50~100 Oe (1 Oe = 79.5775 A/m)	~100 Oe	下临界场比较接近,欠掺杂铜氧化物符合Uemura定律,铁基可能符合
$H_{c2}$	$H_{c2}(H  c)$ : ~70 T $H_{c2}(H  ab)$ : ~300 T 由NdFeAsO <sub>0.88</sub> F <sub>0.12</sub> 单晶输运数据估算而得	对YBCO而言 $H_{c2}(H  c)$ : 100 T $H_{c2}(H  ab)$ : 300~600 T	两个系统的上临界场都很高,所以配对能隙很强
各向异性 $I=(m_c/m_{ab})^{1/2}$	4~5: NdFeAsO <sub>0.88</sub> F <sub>0.12</sub> 单晶 $T_C$ 附近 ~2: Ba <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub> 单晶 $T_C$ 附近	对YBCO而言 7~20; 对Bi-2212而言 100	目前为止单层的铁基超导体的各向异性甚至小于YBCO
能隙	LaFeAsOF的能隙在4 meV左右,对(Nd, Pr, Sm) FeAsOF而言 7~10 meV, $2\Delta/k_B T_c = 3.5\sim 4.5$ ,可能有双能隙	$2\Delta/k_B T_c = 8?$ 由于展能隙的存在,能隙值还不确定	铁基超导体的涨落效应可能不是很强,但这和低的超流密度相违背
能隙对称性	自旋单态观点居多.带节点、节线的能隙和S波能隙观点相当.这方面的结论目前分歧很大	主要是d波配对	目前多数在1111结构中的实验结果支持超导体能隙是带节点的(也有S波实验结果),然而在122结构中看见了S波能隙
超流密度	低	低	铜氧化物中位相涨落很明显,但铁基超导体中似乎不强
相干长度	对 $T_c = 52$ K的NdFeAsOF而言 $\xi_{ab} = 15\sim 25 \text{ \AA}$ $\xi_c = 5\sim 10 \text{ \AA}$	对 $T_c = 90$ K的YBCO而言 $\xi_{ab} = 10 \text{ \AA}$ $\xi_c = 2\sim 3 \text{ \AA}$	两个体系的相干长度都很小,对应着比较小的凝聚能钉扎势
穿透深度	$\lambda_{ab} = 1000\sim 2000 \text{ \AA}$ $\lambda_c = 3000\sim 5000 \text{ \AA}$	对YBCO而言 $\lambda_{ab} = 1000\sim 2000 \text{ \AA}$ $\lambda_c = 3000\sim 6000 \text{ \AA}$	两个系统的 $\lambda$ 都很大,显示低的超流密度
母体性质	反铁磁或者自旋密度波序,磁矩0.3~1 $\mu_B$	反铁磁长程序,磁矩0.5 $\mu_B$ ,交换关联能 $J$ 为0.13 meV	二个体系的共同之处是反铁磁序的压制可以诱导超导的出现
能带	多带	空穴掺杂的材料是单带,铁基超导体更类似于电子型的铜氧化物超导体	

$O_{0.9}F_{0.1}$  单晶上的穿透深度测量就倾向于超导序参量是不带节点的弱各向异性的S波<sup>[58]</sup>；另外，NdFeAs- $O_{0.9}F_{0.1}$  单晶上的角分辨光电子能谱测量发现在 $\Gamma$ 点的空穴型费米面在超导转变温度以下有完全的能隙打开，因而超导序参量是各向同性的S波或者是各向异性的S波<sup>[59]</sup>。需要指出的是，作者并没有说明另外两个电子型费米面上的能隙分布如何，毕竟电子型费米面对正常态输运也起重要作用，所以序参量S波对称的观点还有待更好的实验数据来证实。总之从目前的实验数据而言，单层的FeAs基超导体(ZrCuSiAs结构)配对对称性d波的可能性比较大，但还没有定论。然而，在BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>结构中，最近的角分辨光电子能谱等数据表明S波配对对称性的可能性较大<sup>[60]</sup>。鉴于此类超导体具有极其复杂的费米面构成，因此关于超导能隙的对称性的定论尚需时日。

#### 4 铁砷基超导体(ZrCuSiAs 结构)和铜氧化物超导体物性的简单比较

在表1中我们对铁基超导体和铜氧化物超导体的物理性质做了一个初步的比较，所有的物理参数均来自于已发表的或者刊登在arXiv数据库上以及我们自己测量的结果。

比较表1所列的物性参数，我们可以发现铁基超

导体和铜氧化物超导体有很多类似之处。然而目前为止还很难说两者的超导配对机理是相同的，因此基于单晶样品的详实可靠的数据是必需的。

#### 5 结论与展望

很明显，铁基超导体为探索超导体提供了一个新的平台，同时它的物理性质也可能是非常规的。高的上临界场、较小的各向异性 and 更大的相干长度(相对铜氧化物超导体而言)保证了这种材料的应用潜力。图3(d)中我们给出了单晶的相图，可以很清楚地发现它的临界场已经远远超过了MgB<sub>2</sub>，因而铁基超导体在工业应用上有很大潜力。在机理方面，对于所有欠掺杂的样品而言，反铁磁序是否是一个共同的特征是非常值得探寻的，进一步来说，反铁磁涨落对超导是否有影响将非常重要。下一步从单晶样品上获得可靠数据将对阐明费米面的形状以及费米面随掺杂的演化，及超导机理问题非常重要。沿着空穴掺杂、新结构或者多层的思路去探索新材料，可能会发现具有更高 $T_c$ 的新超导体。

编后语 此文的主体部分是2008年6月15日前完成的，因此它主要反映的是此前的信息。随后的一些重要工作可能未能够反映出来，请见谅。

#### 参考文献

- 1 Poole C P. Handbook of Superconductivity. New York: Academic Press, 2000
- 2 Bednorz J G, Muller K A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. Z Phys B, 1986, 64: 189—193[doi]
- 3 Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor La[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs( $x=0.05-0.12$ ) with  $T_c=26$  K. J Am Chem Soc, 2008, 130: 3296—3297[doi]
- 4 Johnson V, Jeitschko W. ZrCuSiAs: A “filled” PbFCl type. J Solid State Chem, 1974, 11: 161—166[doi]
- 5 Zimmer B I, Jeitschko W, Albering J H, et al. The rare earth transition metal phosphide oxides LnFePO, LnRuPO and LnCoPO with ZrCuSiAs type structure. J Alloys Comp, 1995, 229: 238—242[doi]
- 6 Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor: LaOF<sub>x</sub>P. J Am Chem Soc, 2006, 128: 10012—10013[doi]
- 7 Watanabe T, Yanagi H, Kamiya T, et al. Nickel-based oxyphosphide superconductor with a layered crystal structure, LaNiOP. Inorg Chem, 2007, 46: 7719—7721[doi]
- 8 Chen G F, Li Z, Li G, et al. Superconducting properties of Fe-based layered superconductor LaO<sub>0.9</sub>F<sub>0.1- $\delta$</sub> FeAs. Phys Rev Lett, 2008, 101: 057007[doi]
- 9 Zhu X Y, Yang H, Fang L, et al. Upper critical field, Hall effect and magnetoresistance in the iron-based layered superconductor LaO<sub>0.9</sub>F<sub>0.1- $\delta$</sub> FeAs. Supercond Sci Tech, 2008, 21: 105001[doi]
- 10 Sefat A S, McGuire M A, Sales B C, et al. Electronic correlations in the superconductor LaFeAsO<sub>0.89</sub>F<sub>0.11</sub> with low carrier density. Phys Rev B, 2008, 77: 174503[doi]
- 11 Takahashi H, Igawa K, Arii K, et al. Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound LaO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>FeAs. Nature, 2008, 453:

- 376—378[[doi](#)]
- 12 Wen H H, Mu G, Fang L, et al. Superconductivity at 25 K in hole-doped  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{OFeAs}$ . *Europhys Lett*, 2008, 82: 17009[[doi](#)]
  - 13 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[[doi](#)]
  - 14 Chen G F, Li Z, Wu D, et al. Superconductivity at 41 K and its competition with spin-density-wave instability in layered  $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ . *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 247002[[doi](#)]
  - 15 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[[doi](#)]
  - 16 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[[doi](#)]
  - 17 Ren Z A, Che G C, Dong X L, et al. Superconductivity and phase diagram in the iron-based arsenic-oxides  $\text{ReFeAsO}_{1-\delta}$  (Re = rare earth metal) without F-doping. *Europhys Lett*, 2008, 83: 17002 [[doi](#)]
  - 18 Awana V P S, Vajpayee A, Mudgel M, et al. One-step atmospheric pressure synthesis of the ground state of Fe based  $\text{LaFeAsO}_{1-d}$  superconductor. arXiv: cond-mat/0805.0214
  - 19 Wang C, Li L J, Chi S, et al. Thorium-doping induced superconductivity up to 56 K in  $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ . arXiv: cond-mat/0804.4290
  - 20 Li L J, Li Y K, Ren Z, et al. Superconductivity above 50 K in  $\text{Tb}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ . arXiv: cond-mat/0806.1675
  - 21 Bos J-W G, Penny G B S, Rodgers J A, et al. High pressure synthesis of late rare earth  $\text{RFeAs}(\text{O},\text{F})$  superconductors (R=Tb and Dy). *Chem Commun*, 2008, 31: 3634—3635[[doi](#)]
  - 22 Zhu Z W, Xu Z A, Lin X, et al. Nernst effect of a new iron-based superconductor  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ . *New J Phys*, 2008, 10: 063021 [[doi](#)]
  - 23 Jia Y, Cheng P, Fang L, et al. Critical fields and anisotropy of  $\text{NdO}_{0.82}\text{F}_{0.18}\text{FeAs}$  single crystals. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 032503 [[doi](#)]
  - 24 Jia Y, Cheng P, Fang L, et al. Angular dependence of resistivity in the superconducting state of  $\text{NdFeAsO}_{0.82}\text{F}_{0.18}$  single crystal. *Supercond Sci Tech*, 2008, 21: 105018[[doi](#)]
  - 25 Mu G, Zhu X Y, Fang L, et al. Nodal gap in Fe-based layered superconductor  $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1-\delta}\text{FeAs}$  probed by specific heat measurements. *Chin Phys Lett*, 2008, 25: 2221—2224[[doi](#)]
  - 26 Kamihara Y, Hirano M, Yanagi H, et al. Electromagnetic properties and electronic structure of iron-based layered superconductor  $\text{LaOFeP}$ . *Phys Rev B*, 2008, 77: 214515[[doi](#)]
  - 27 Fang L, Yang H, Cheng P, et al. Synthesizing and characterization of hole doped nickel based layer superconductor  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{ONiAs}$ . arXiv: cond-mat/0803.3978
  - 28 Wu G, Chen H, Xie Y L, et al. Superconductivity induced by oxygen deficiency in Sr-doped  $\text{LaOFeAs}$ . arXiv: Cond-mat/0806.1687
  - 29 Mu G, Fang L, Yang H, et al. Doping dependence of superconductivity and lattice constants in hole doped  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ . arXiv: Cond-mat/0806.2104
  - 30 Rotter M, Tegel M, Johrendt D. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ . arXiv: cond-mat/0805.4630
  - 31 Cheng P, Fang L, Yang H, et al. Superconductivity at 36 K in gadolinium-arsenide oxides  $\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ . *Sci China Ser G-Phys Mech Astron*, 2008, 51(6): 719—722
  - 32 Zhigadlo N D, Katrych S, Bukowski Z, et al. Single crystal of superconducting  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  grown at high pressure. arXiv: cond-mat/0806.0337
  - 33 Boeri L, Dolgov O V, Golubov A A. Is  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  an electron-phonon superconductor? *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 026403[[doi](#)]
  - 34 Lebègue S. Electronic structure and properties of the Fermi surface of the superconductor  $\text{LaOFeP}$ . *Phys Rev B*, 2007, 75: 035110[[doi](#)]
  - 35 Dong J, Zhang H J, Xu G, et al. Competing orders and spin-density-wave instability in  $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ . *Europhys Lett*, 2008, 83: 27006[[doi](#)]
  - 36 de la Cruz C, Huang Q, Lynn J W, et al. Magnetic order versus superconductivity in the iron-based layered  $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$  systems. *Nature*, 2008, 453: 899—902[[doi](#)]
  - 37 Kitao S, Kobayashi Y, Higashitaniguchi S, et al. Spin ordering in  $\text{LaOFeAs}$  and its suppression in superconductor  $\text{LaO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$  probed by Mössbauer spectroscopy. arXiv: cond-mat/0805.0041
  - 38 Singh D J, Du M H.  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ : A low carrier density superconductor near itinerant magnetism. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 237003
  - 39 Haule K, Shin J H, Kotliar G. Correlated electronic structure of  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ . *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 226402
  - 40 Yildirim T. Origin of the  $\sim 150$  K Anomaly in  $\text{LaOFeAs}$ ; Competing antiferromagnetic superexchange interactions, frustration, and structural phase transition. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 057010[[doi](#)]

- 41 Mazin I I, Singh D J, Johannes M D, et al. Unconventional sign-reversing superconductivity in  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 057003[[doi](#)]
- 42 Kuroki K, Onari S, Arita R, et al. Unconventional superconductivity originating from disconnected Fermi surfaces in  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ . *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 087004[[doi](#)]
- 43 Zhang H J, Xu G, Dai X, et al. Enhanced orbital degeneracy in momentum space for  $\text{LaOFeAs}$ . *arXiv: cond-mat/0803.4487*
- 44 Dai X, Fang Z, Zhou Y, et al. Even parity, orbital singlet and spin triplet pairing for superconducting  $\text{La}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{FeAs}$ . *arXiv: cond-mat/0803.3982*
- 45 Lee P A, Wen X G. Spin-triplet p-wave pairing in a 3-orbital model for  $\text{FeAs}$  superconductors. *arXiv: con-mat/0804.1739*
- 46 Yao Z J, Li J X, Wang Z D. Spin fluctuations, interband coupling, and unconventional pairing in iron-based superconductors. *arXiv: cond-mat/0804.4166*
- 47 Yin Z P, Lebègue S, Han M J, et al. Electron-hole symmetry and magnetic coupling in antiferromagnetic  $\text{LaOFeAs}$ . *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 047001[[doi](#)]
- 48 Shi J R. Effective interacting Hamiltonian and pairing symmetry of  $\text{LaOFeAs}$ . *arXiv: cond-mat/0806.0259*
- 49 Wang Z H, Tang H, Fang Z, et al. Classification of the superconducting order parameters under the point group symmetry for a multi-band system: Application to  $\text{LaOFeAs}$ . *arXiv: cond-mat/0805.0736*
- 50 Wan Y, Wang Q H. Pairing symmetry and properties of iron-based high temperature superconductors. *arXiv: cond-mat/0805.0923*
- 51 Shan L, Wang Y L, Zhu X Y, et al. Unconventional pairing symmetry in iron-based layered superconductor  $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1-\delta}\text{FeAs}$  revealed by point-contact spectroscopy measurements. *Europhys Lett*, 2008, 83: 57004[[doi](#)]
- 52 Luetkens H, Klaus H-H, Khasanov R, et al. Field and temperature dependence of the superfluid density in  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  superconductors: A Muon spin relaxation study. *arXiv: cond-mat/0804.3115*
- 53 Carlo J P, Uemura Y J, Goko T, et al. MSR studies of  $\text{RE}(\text{O},\text{F})\text{FeAs}$  ( $\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Ce}$ ) and  $\text{LaOFeP}$  systems: Possible incommensurate/stripe magnetism and superfluid density. *arXiv: cond-mat/0805.2186*
- 54 Uemura Y J. Bose-Einstein to BCS crossover picture for high- $T_c$  cuprates. *Physica C*, 1997, 282: 194–197[[doi](#)]
- 55 Grafe H-J, Paar D, Lang G, et al.  $^{75}\text{As}$  NMR studies of superconducting  $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$ . *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 047003[[doi](#)]
- 56 Matano K, Ren Z A, Dong X L, et al. Spin-singlet superconductivity with multiple gaps in  $\text{PrO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$ . *Europhys Lett*, 2008, 83: 57001[[doi](#)]
- 57 Chen T Y, Tesanovic Z, Liu R H, et al. A BCS-like gap in the superconductor  $\text{SmFeAsO}_{0.85}\text{F}_{0.15}$ . *Nature*, 2008, 453: 1224–1227[[doi](#)]
- 58 Martin C, Gordon R T, Tanatar M A, et al. Nodeless superconducting gap in  $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$  single crystals from anisotropic penetration depth studies. *arXiv: cond-mat/0807.0876*
- 59 Kondo T, Santander-syro A F, Copie O, et al. Momentum dependence of the superconducting gap in  $\text{NdFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$  single crystal measured by angle resolved photoemission spectroscopy. *arXiv: cond-mat/0807.0815*
- 60 Ding H, Richard P, Nakayama K, et al. Observation of Fermi-surface-dependent nodeless superconducting gaps in  $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ . *Europhys Lett*, 2008, 83: 47001[[doi](#)]