

铁基超导体的微结构和结构相变研究^{*}

李建奇[†] 宋源军 马 超 杨槐馨 施洪龙 王秩伟 王 臻 田焕芳 曹高龙

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

摘 要 铁基超导体表现出丰富的结构和物理性质,在多个典型体系存在着结构相变和多重有序态之间的关联与竞争.例如,母相化合物 LaFeAsO 在 150K 附近发生从四方相(P4/nmm)到正交相(Cmma)的结构相变,同时其电输运性质和磁化率也表现出明显的反常行为.微结构分析发现,在 CaFe_2As_2 样品中,存在准周期调制结构,而且在低温区,122 体系存在丰富的孪晶畴结构,这种孪晶结构是结构相变的直接结果.另外,在超导材料 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($0.7 \leq x \leq 0.8, 0.2 \leq y \leq 0.4$) 中,Fe 空位有序态和结构相分离是理解其结构,也是理解其磁性和输运性质的关键问题,特别是沿[130]晶体带轴方向的 5 倍超结构与系统的超导电性存在密切关系.

关键词 铁基超导体, 结构相变, 孪晶畴, 调制结构

Microstructure and structure phase transition in iron-based superconductors

LI Jian-Qi[†] SONG Yuan-Jun MA Chao YANG Huai-Xin SHI Hong-Long

WANG Zhi-Wei WANG Zhen TIAN Huan-Fang CAO Gao-Long

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract A rich variety of structural and physical properties have been observed in the Fe-based superconductors. Structural phase transitions and the competition of multi-ordered states commonly appear in the typical Fe-based systems. For instance, LaFeAsO undergoes a structural transition at about 150K from tetragonal (P4/nmm) to the orthorhombic (Cmma) phase in association with visible anomalies in its magnetization. Structural studies on CaFe_2As_2 have revealed the presence of a pseudo-periodic modulation and remarkable twinning domains at low temperatures. This kind of domain results directly from the tetragonal-to-orthorhombic transition. On the other hand, the $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($0.7 \leq x \leq 0.8, 0.2 \leq y \leq 0.4$) materials often contain Fe-vacancies in the FeSe layers; it is believed that the ordered behavior of these vacancies play a critical role in our understanding of the microstructure and physical properties of this layered superconducting system.

Keywords Fe-based superconductor, structural phase transition, twinning domain, structural modulation

1 引言

自 1986 年铜氧化物高温超导体发现以来^[1],新型高温超导材料的探索和超导机理的研究一直是凝聚态物理的一个重要研究方向.2008 年,Y. Kamihara 等发现了 $\text{LaFeAsO}(\text{F})$ 超导体^[2],其超导临界温度 T_c 达到 26K,这一发现引起了超导界的广泛关注.随后在几个相关结构体系中也发现了超导电性,

其中,具有 ThCr_2Si_2 类型结构的 AFe_2As_2 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 和 Eu ,即 122 相)是一个非常典型的体系,这些化合物在一些条件下也会表现出较高临界温度的超导转变^[3-6].结构分析表明,这些超导体都具有层

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号:2011CBA00101)、国家自然科学基金(批准号:11074292)资助项目;中国科学院知识创新工程重要方向项目

2011-06-02 收到

[†] 通讯联系人. Email:ljq@aphy. iphy. ac. cn

状结构特性,且具有相同结构的 FeAs 层,不同之处在于,122 相中的 FeAs 层之间的 A 原子层替换了 1111 相中的 RO 层,因而,相邻 FeAs 层之间的距离不同.图 1 给出了这两种典型体系的晶体结构模型.此外,进一步的研究还发现了几个其他相关结构的铁基超导体,如 FeSe,FeTe (11 相),LiFeAs (111 相)和 $\text{Sr}_4\text{Sc}_2\text{Fe}_2\text{As}_2\text{O}_6$ 等^[7-9].铁基超导体在结构上和铜氧化物超导体有很多类似的性质,其中 FeAs 层是导电层,也是产生超导电性的关键结构单元,而 1111 相中的 RO 层或 122 相中的 A 原子层,通过不同的化学掺杂,为 FeAs 层提供载流子.在铜氧化物超导体中,母相化合物为莫特(Mott)绝缘体,而铁基超导体的母相化合物通常表现为金属性.近期,在 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ^[10] 超导材料中,也发现了类似的结构和物理特性,这种材料具有较大的局域 Fe 原子磁矩,室温下处于反铁磁态.从结构上看, $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的平均结构属于 ThCr_2Si_2 类型(122 相),但是,这种材料中存在有序排列的 Fe 空位,而且,Fe 空位存在多种有序态,因而 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 具有较复杂的微结构现象.

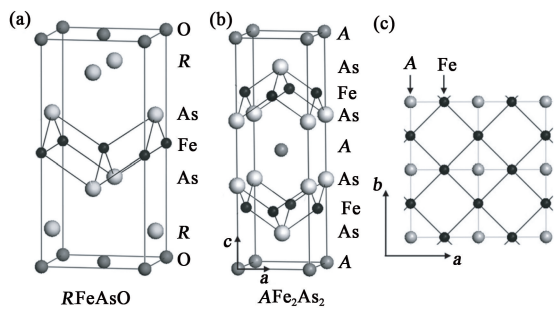


图 1 (a)铁基 1111 相 RFeAsO 的晶体结构;(b)122 相 AFe₂Se₂ 的晶体结构;(c)AFe₂Se₂ 垂直于 c 轴方向的投影图(其中仅给出了 A 位原子和 Fe 原子层)

2 LaFePO 和 LaFeAsO 的微结构和低温相变

X 射线衍射和电子显微镜研究表明,RFeMO ($R=\text{La},\text{Nd};M=\text{As},\text{P}$)材料具有明显的层状结构特征,晶体结构属于四方晶系,空间群为 $P4/nmm$.实验分析发现,这种超导材料中存在的缺陷结构对材料物理性能有很大影响.例如,在 1111 相中已经发现了多种晶体缺陷,包括面缺陷和位错等,它们对材料磁性质可以产生明显的影响^[11].电子显微镜分析表明,RFeMO($R=\text{La},\text{Nd};M=\text{As},\text{P}$)材料的微观结构特征和缺陷结构依赖于材料的合成条件,因此我们需要对该体系中的各种缺陷有系统的了解,

其中层错和面缺陷最为常见.图 2(a)是 LaFePO 晶体的透射电子显微镜(TEM)明场像,显示了在 LaFePO 晶体中存在的层错和晶界.在该超导材料中,面缺陷一般位于 $a-b$ 晶面内,通常缺陷附近区域存在很明显的结构畸变.图 2(b)给出的高分辨透射电镜(HRTEM)图像清楚地显示出层错区域的结构特征,可以看到该面缺陷附近存在结构畸变和晶格失配.尽管晶格失配一般只发生在少数几个原子层内,但是由此导致的结构畸变和晶格应变通常出现在较大的区域,在这个图像中,结构应变引起的衬度变化区域大小约为 5nm.另外,在这种超导材料中,常见的结构缺陷还有小角晶界.图 2(c)为一个小角晶界区域的电子衍射花样,衍射点的劈裂表明了晶界两侧晶体相对取向的改变.图 2(d)给出了对应小角晶界区域的 HRTEM 像,可以看到界面处的衬度变化和晶格畸变,图中箭头处表示的是晶面弯曲或失配导致的位错芯.由电子衍射花样中衍射点的劈裂和 HRTEM 图像中的晶格畸变,可以估算出界面两侧晶体的相对取向和夹角,结果大约为 2.4° .

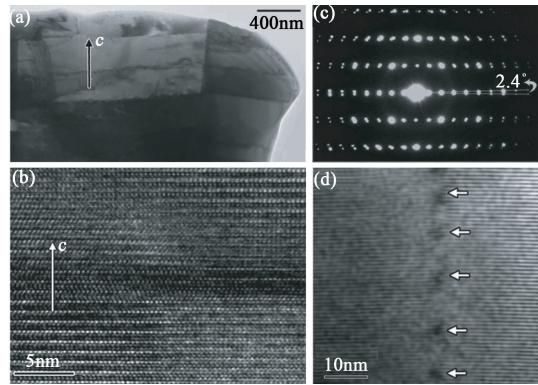


图 2 LaFePO 多晶样品的微观结构特征 (a)TEM 明场像(给出了晶界和垂直于 c 轴方向的层错);(b)图(a)中层错区域沿 [100]带轴的 HRTEM 图像(给出了层错周围的结构畸变);(c)小角晶界处[100]带轴的电子衍射花样(晶界两侧晶体取向夹角为 2.4°);(d)小角晶界处沿[100]带轴的 HRTEM 图像(白色箭头标出了界面处的位错芯)

X 射线和中子散射实验发现,LaFeAsO 在 150K 左右发生了从四方(空间群为 $P4/nmm$)到正交(空间群为 $Cmma$)结构的相变,同时伴随有自旋密度波(SDW)的失稳和磁相变.这些是 1111 相母体材料的一个共同性质,不同化合物的相变温度通常存在一定的差别^[12-14].为了直接观察这个结构相变所导致的晶体对称性转变和微观结构变化,我们对 LaFeAsO 和 NdFeAsO 样品进行了系统原位 TEM 分析.图 3(a),(b)分别给出了 300K 和 100K 时从 LaFeAsO 样品中同一区域得到的[001]带轴

电子衍射花样,可以看到室温下消光的(100)衍射点出现在 100K 的衍射图像中,这一结果说明,晶体对称性在低温下发生了一定的改变. 在其他 RFeAsO 母体材料中,也观察到了相似的结构变化. 此外,电子衍射分析表明,低温结构相在很多区域存在明显的单斜畸变,空间群可以表示为 P_2 . 低温微观结构分析也给出了结构相变和晶格畸变导致的畴结构. 图 3(c),(d)为 NdFeAsO 样品在不同温度下的 2 张 TEM 明场像,可以看出,在低温结构相中出现了畴结构,这种孪晶畴界通常位于(110)晶面,这一典型结构问题我们在下面介绍 122 相中的结构相变时还要进一步探讨.

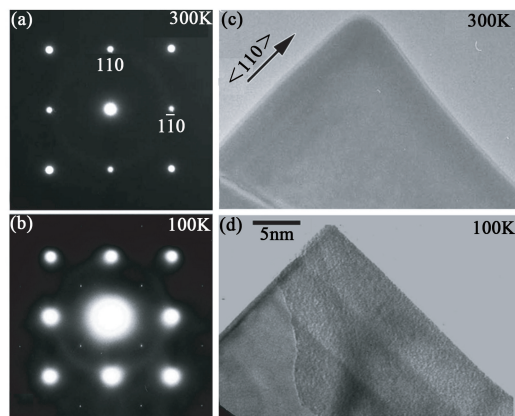


图 3 LaFeAsO 样品沿[100]带轴的电子衍射花样((a) 300K; (b) 100K);NdFeAsO 样品的 TEM 明场像((c) 300K; (d) 100K)

3 铁基 122 相的低温结构相变

铁基 122 体系 AFe_2As_2 ($A = Ca, Sr, Ba$ 等)在室温下具有四方结构,电阻率测量表明,其母相化合物具有很好的金属性,如图 4 所示. 从电阻率随温度变化曲线上可以清晰地看出,电阻率在低温下存在明显的反常行为和突变. 对于 $CaFe_2As_2$, $SrFe_2As_2$, $BaFe_2As_2$ 样品,出现电阻率异常的温度分别在 170K, 205K 和 140K^[15,16]. 中子散射、低温 X 射线衍射(XRD)和 TEM 结构分析表明,这些在低温区域的反常行为和自旋密度波(SDW)以及结构相变相关. 通过适当的掺杂或外加压力,可以抑制母相化合物中的 SDW 转变,并进一步产生超导电性. 为了直接观察低温下的结构变化,我们首先对 $SrFe_2As_2$ 单晶样品进行了一系列低温原位 TEM 研究.

图 5(a),(b)分别给出了 $SrFe_2As_2$ 单晶样品在室温 300K 和低温 100K 时的 TEM 明场像,而图 5(a)中的插图和图 5(c)分别给出了相变前后[001]带轴的电子衍射花样,由此可以清楚地看到从四方

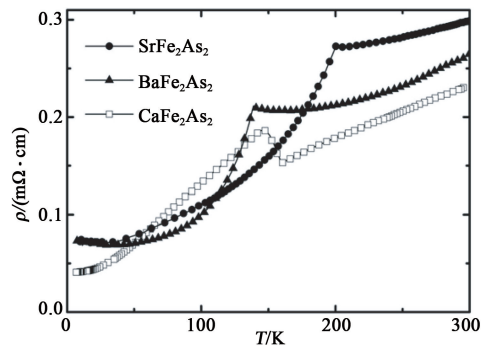


图 4 AFe_2As_2 ($A = Sr, Ba, Ca$)单晶样品的电阻率-温度关系曲线

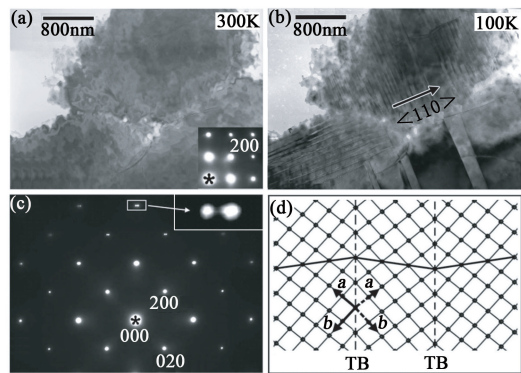


图 5 (a) $SrFe_2As_2$ 单晶样品在 300K 时的 TEM 明场像(其中插图为对应的[001]带轴的电子衍射花样);(b)100K 时对应图(a)中相同区域的 TEM 明场像;(c)对应图(b)中孪晶畴区域的[001]带轴电子衍射花样(衍射点按空间群为 Fmmm 的正交结构标定. 插图为(440)衍射点的放大图,给出了低温下结构相变导致的衍射点劈裂);(d)孪晶畴结构模型(虚线为孪晶界(TB), a 和 b 分别为正交结构中的基矢方向,孪晶界两侧晶体的基矢成镜面对称)

到正交的结构相变所导致的样品微结构和对称性变化. 类似的结构变化在其他 122 相化合物中也可以观察到,如 $CaFe_2As_2$ 和 $BaFe_2As_2$. 由于习惯的原因,在描述室温四方结构和低温正交结构时,采用不同的晶体空间群和基本单胞,正交相中的基矢 a 和 b 分别平行于四方相中的[110]和 $[\bar{1}10]$ 方向. 通过观察同一区域电子显微镜像随温度的变化,我们注意到,在相变温度以下,正交相中出现非常明显的带状孪晶畴,其孪晶面为(110)_{orth}面. 正交相的 a 轴和 b 轴以孪晶面形成镜面对称,图 5(d)给出了孪晶畴结构的示意图,为了模型的清晰简明,这里我们仅明确给出了 Fe 原子层的结构模型,由于低温相存在正交结构畸变,所以沿 a 轴和 b 轴方向的 Fe-Fe 距离在正交相中不再相等. 原位电子显微镜观察表明,孪晶畴的宽度随温度有一定的变化,在 100K 时,其宽度在 100nm 至 400nm 之间. 实际上,许多因素也可以影响结构相变和孪晶畴的密度,例如样品的热

处理过程、杂质含量以及结构缺陷等. 在孪晶畴的区域得到的 $[001]$ 带轴的电子衍射花样中, 可以清楚地看到衍射点沿 $\langle 110 \rangle_{\text{orth}}$ 方向发生明显劈裂, 如图 5(c)中的插图所示. 这是由于正交相中晶格常数 a 和 b 存在差异, 并且孪晶界两侧晶体的相对取向有一个较小的差别, 如图 5(d)中的结构模型所示. 根据这些实验结果, 可测量出电子衍射花样中衍射点劈裂的角度 α , 其大小约为 1° , 再根据孪晶畴之间的几何关系: $\alpha = 4(\text{tg}^{-1}(a/b) - 45^\circ)$, 可以得到晶格常数的比值 a/b 约为 1.009, 与 X 射线和中子衍射实验得到的结果(约为 1.010)基本相符^[16].

从电阻率实验结果可以看出, CaFe_2As_2 样品在低温区域的电阻率反常行为与 BaFe_2As_2 和 SrFe_2As_2 的结果有所不同, 如图 4 所示. 系统研究表明, 这一区别主要是由于 A 位阳离子的半径不同, 导致晶体局域结构畸变存在差异, 从而影响材料的电输运行为. 在下面的讨论中, 我们主要关注 CaFe_2As_2 材料的微观结构特征和低温结构相变. 图 6(a)给出了室温下 CaFe_2As_2 样品的 TEM 像, 此时样品为四方结构. 从图中可以很明显地看出, CaFe_2As_2 样品中存在沿 $[110]$ 方向的准周期调制, 其调制波长约为 40nm, 这一特性在 BaFe_2As_2 和 SrFe_2As_2 材料中没有观察到. 此外, 从不同样品区域可以观察到这种调制可以沿 2 个互相垂直的方向, 即四方相中 2 个等效的 $[110]$ 和 $[\bar{1}10]$ 方向, 而调制方向互相垂直的条纹沿晶体 c 轴方向叠加, 可产生一种近似为二维格子的调制结构, 如图 6(b)所示, 这种结构通常称为织呢(tweed)结构. 织呢结构在许多合金和 Fe 掺杂的 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体中也普遍存在^[17], 在这 2 类材料中, 织呢结构来源于化学成分的无序或局域晶格畸变. 由于该调制周期约为晶格常数的 100 倍, 因此在电子衍射花样中对应的调制矢量非常小, 即超结构点与基本衍射点非常靠近. 图 6(a)中的插图给出了 TEM 图像的快速傅里叶变换(FFT), 在透射斑附近, 可以看到对应于周期调制的超结构衍射点. 此外, 为了确认该准周期调制是样品的体效应而不是 TEM 样品制备过程中人为因素所导致的, 我们采用了多种不同的 TEM 样品制备方法, 在样品不同厚度区, 观察分析了织呢结构的特性, 可以确认, 这一微结构特性是 CaFe_2As_2 晶体的本征性质. 图 6(b)中的插图是 $[001]$ 带轴的电子衍射花样, 可以清楚地观察到布拉格衍射点(100), 这个衍射点在标准 122 结构中是消光的, 所以它的出现是源于晶体局域结构的改变, 也与织呢

结构直接相关, 即准周期调制在一定程度上破坏了晶体结构的四方对称性. 另外, 在室温电子衍射花样中并未观察到衍射点的劈裂或拖尾(streaking), 这不同于合金和铜氧化物超导体中织呢结构导致的衍射点的拖尾^[18,19]. 实际上, 在 CaFe_2As_2 样品中, a - b 面内的局域正交畸变相对较小, X 射线和中子衍射实验探测到的平均结构依然为四方结构. 类似于 BaFe_2As_2 和 SrFe_2As_2 样品, CaFe_2As_2 在低温下也存在从四方到正交的结构相变, 其相变温度约为 170K. 在低温原位 TEM 实验中, 衍射点的劈裂(见图 6(c))和孪晶畴的形成(见图 6(d))都是这种从四方到正交的结构相变所产生的直接结果. 在图 6(d)给出的 TEM 明场像中, 沿 $[110]_{\text{orth}}$ 方向的平行带状衬度为孪晶畴. 实际上, 大部分区域的低温 TEM 图像都显示出比较复杂的微观结构, 主要来源于孪晶畴结构与织呢结构的共存. 从 TEM 明场像中可以看出, 孪晶界方向与准周期调制方向成 45° 角. 正交相中的孪晶界沿 Fe 原子的长方形格子的对角线方向, 即 $[110]_{\text{orth}}$ 或 $[\bar{1}10]_{\text{orth}}$ 方向, 与前面讨论的 SrFe_2As_2 中的低温孪晶畴完全一致. 孪晶畴的宽度大多在 100nm 至 500nm 范围内, 要远大于在室温下出现的调制条纹的周期(约 40nm). 同时也可以看到, 在结构相变后, CaFe_2As_2 的微观结构特征也不同于在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体中观察到的织呢结构和孪晶畴结构. 在 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超导体中, 应力涨落导致很小区域的织呢结构, 这种 Cu-O 面内的织呢结构在从四方到正交的结构相变温度以下时会转化成孪晶畴, 两者的畴界方向一致^[20]. 而在 CaFe_2As_2 样品中, 低温原位 TEM 观察发现, 织呢结构并不随温度变化, 而是与四方到正交的结构相变导致的孪晶畴结构共存, 并且织呢结构和结构相变的关联较小. 此外, 根据 CaFe_2As_2 的晶体结构中 Fe 原子的正方格子与 Ca 原子的四方格子方向正好成 45° , 如图 6(c)所示, 刚好跟孪晶界与织呢结构中调制方向的夹角相同, 因此可以推测, 在 CaFe_2As_2 中, 孪晶畴和织呢结构分别出现在不同的原子层, 即低温下的孪晶畴出现在 Fe-As 原子层, 而织呢结构出现在 Ca 原子层. 如图 1(b)中晶体结构所示, AFe_2As_2 化合物由 2 种不同的原子层沿 c 方向交替堆垛而成, 即 Fe-As 层和 A 原子层. 在 122 体系中, 通过对不同 A 原子的化合物的结构分析发现, 室温下的准周期结构调制只可以在 CaFe_2As_2 中观察到, 而 BaFe_2As_2 和 SrFe_2As_2 样品都未观察到类似的现象. 考虑到不同 A 原子的离子半径不同, 即

Ca^{2+} 离子的半径($0.99\text{\AA}$)要小于 Sr^{2+} 离子($1.12\text{\AA}$) 和 Ba^{2+} 离子($1.34\text{\AA}$),在 A 原子层的应力会存在差异,由此产生的局域结构畸变大小也不同,所以在 CaFe_2As_2 样品中,这种准周期调制可以认为是源于 Ca 原子层的局域结构畸变,由此产生很明显的条纹花样,其方向为沿 Ca 原子正方形格子的对角线方向,即四方结构的 $\langle 110 \rangle$ 方向.此外,考虑到 CaFe_2As_2 样品的物理性质跟 BaFe_2As_2 和 SrFe_2As_2 样品也有很大不同, CaFe_2As_2 样品中的这种准周期调制很可能对材料的结构稳定性和物理性能有较大影响.例如,在电阻率和磁化率曲线中, CaFe_2As_2 在相变附近的电阻率反常变化跟 BaFe_2As_2 和 SrFe_2As_2 也有很大区别.

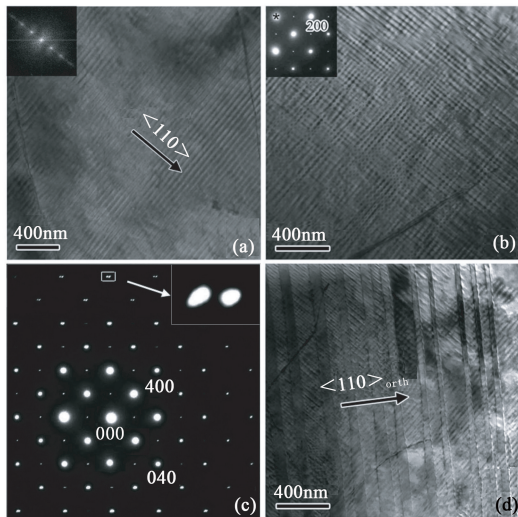


图6 (a)室温下 CaFe_2As_2 单晶样品的 TEM 明场像(给出沿 $\langle 110 \rangle$ 方向的准周期调制结构);(b)室温下互相垂直的调制结构沿 c 方向叠加形成的织呢结构;(c)低温下(100K)沿 $[001]$ 带轴的电子衍射花样(插图为 $(6\bar{6}0)$ 衍射点的放大图,给出了低温下结构相变导致的衍射点劈裂);(d)低温下(100K)对应图(c)的 TEM 明场像(其中织呢结构与孪晶畴共存)

4 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 超导体系的微结构

$\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 超导体也具有层状结构,即在 FeSe 层之间插入 K 层,基本结构特性和 TlFe_xS_2 和 TlFe_xSe_2 类似,如图 7(a)所示.这个体系的超导转变温度可以达到 30K 以上,这个临界温度相当于 FeSe 在高压下所展现的最高超导转变温度. X 射线衍射给出的晶体结构参数为: $a=b=3.913\text{\AA}$, $c=14.10\text{\AA}$,空间群为 $\text{I4/mmm}(139)^{[10]}$. 这一基本结构与铁基超导体 122 相(如 KFe_2As_2 , BaFe_2As_2 , SrFe_2As_2 等)类同, $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 在室温下具有反铁磁结构^[21]. 这里需要特别指出,这个体系的重要特

征及结构问题是 Fe 空位和空位有序态,实验研究发现, $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 超导体具有丰富的微结构特征,而且 Fe 空位有序态与系统的物理性能有直接关系,图 7(b)–(e)给出了几种不同的 Fe 空位有序态的模型.为了深入研究该体系中的 Fe 空位和微结构特性,我们用 TEM 对 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 体系的微结构进行了详细分析^[22].

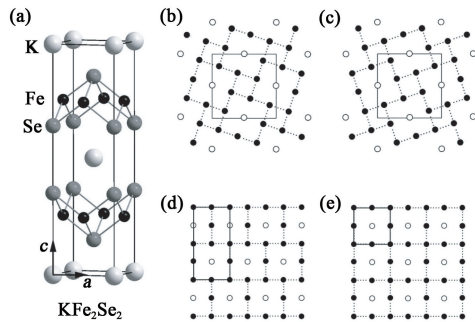


图7 (a) KFe_2Se_2 晶体结构示意图和 Fe 空位有序态模型;(b)和(c)都具有的 $\sqrt{5}a \times \sqrt{5}a$ 超单胞,沿 $[110]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向 Fe 空位具有 5 倍周期性,但 Fe 空位排列方向不同,分别为右手性和左手性;(d)超单胞为 $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a$,沿 $[110]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向, Fe 空位分别具有 2 倍和 4 倍周期;(e)超单胞为 $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a$,沿 $[110]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向, Fe 空位具有 2 倍周期性

我们制备了一系列单晶和多晶的 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 超导样品,实验研究发现,组分为 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 的样品为半导体,电阻—温度关系曲线如图 8 所示,而 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ($0.7 \leq x \leq 0.8$, $0.4 \leq y \leq 0.2$) 样品具有超导电性.首先,利用 TEM 观察分析了具有半导体特性的 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 样品,图 9 为室温下 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 样品沿不同带轴的电子衍射花样,相对强的主衍射点能够用四方结构的空位群 I4/mmm 很好地标定.图 9(a), (c), (d) 中主衍射点周围出现了清晰的卫星点,在深入分析倒空间 a^*-b^* 面出现的卫星点的基础上,发现这种超结构可以用调制矢量 $q_1=(3/5, 1/5, 0)$ 很好地描述,而 $[\bar{1}30]$ 带轴的电子衍射结果(见图 9(c))也证实了这点.这种超结构是由 Fe-Fe 层中 Fe 的空位序引起的,沿 $[110]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向每隔 4 个 Fe 有一个空位,这样 Fe 的空位率恰好是 20%,其化学组分为 $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$, Fe 的价态为 +2 价.晶格参数 $a_s=b_s=8.70\text{\AA}$, $c_s=14.13\text{\AA}$,空间群为 $\text{I4/m}(87)$,与中子实验结果一致.实验中发现有的区域会出现 2 套卫星点,如图 9(d)所示.2 套卫星点的出现源于 2 种 Fe 空位排列的方式(左手性和右手性),这 2 套卫星点调制矢量是镜面对称的,符合左、右手性特征,其结构模型如图 7(b), (c) 所示.

图 10(a)给出了 $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{1.8}\text{Se}_2$ 样品沿 $[100]$ 带轴

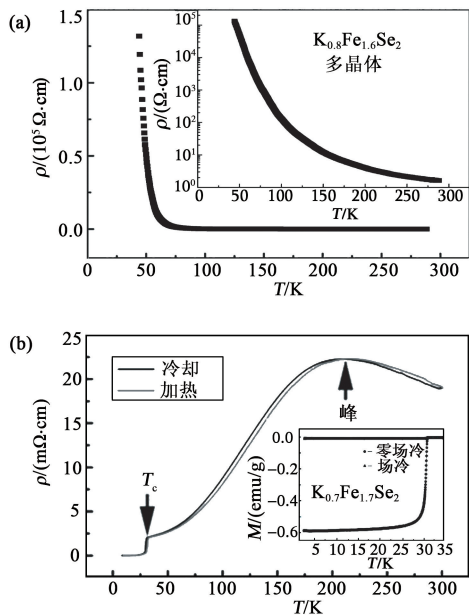


图 8 (a) $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 样品电阻随温度变化曲线(表现出明显的半导体行为);(b) $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$ 超导样品的电阻—温度曲线(超导转变温度约为 30K,电阻曲线上有明显的鼓包,插图为磁化率—温度曲线)

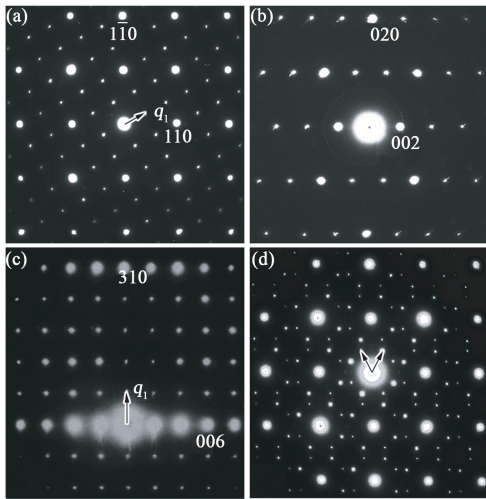


图 9 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ 样品沿各个带轴的电子衍射花样 (a)[001]带轴;(b)[100]带轴;(c)[130]带轴(显示出清晰的超结构衍射点);(d)[001]带轴(出现两套超结构衍射点是由于该区域存在图 7(b)和图 7(c)所示的 2 种 Fe 空位排列方式)

的 HRTEM 图像,可以看到很明显的层状特征. 我们采用 MACTEMPAS 程序进行 HRTEM 图像的模拟,透镜球差为 1.2mm,改变样品厚度和离焦量,发现厚度为 40nm 和离焦量为 -12nm 的模拟像能很好地与实验像吻合,该模拟像叠加在图 10(a)的左下角. 根据原子结构沿[100]方向的投影,相邻 Fe 原子列和 Se 原子列之间的距离约为 0.156nm,该距离小于实验中所用 TEM 的空间分辨率(约 0.2nm),因此在该实验像中不能将这 2 种原子区分

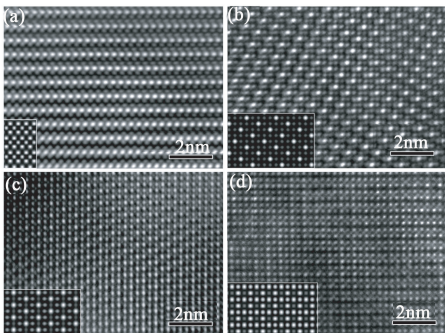


图 10 (a) $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{1.8}\text{Se}_2$ 样品沿[100]带轴的 HRTEM 图像(显示出明显的层状特征);(b),(c),(d)分别为此样品不同区域的[001]带轴的 HRTEM 图像(显示出不同的 Fe 空位序,插图为对应的高分辨模拟像)

开. 图 10(b)是样品较薄区域的 a - b 面 HRTEM 图像,它清楚地显示出长程周期性,亮点对应于 Fe 空位,沿水平和垂直方向都存在 5 倍周期. 通过设置样品的厚度变化范围(5—10nm)和离焦量变化范围(-40—100nm)的计算,得到模拟像,并与实验像对比,发现厚度为 9nm、离焦量为 -57nm 的模拟像与实验像吻合,叠加在实验像的左下方.

在 K-Fe-Se 超导样品中,除观察到以上的衍射花样和高分辨图像外,有些区域还能看到文献[23]中提出的 $\text{KFe}_{1.5}\text{Se}_2$ 的菱形 $2 \times 4d_{110}$ 和正方形 $2 \times 2d_{110}$ 这 2 种超结构(d_{110} 为 (110) 晶面间距),调制矢量为 $q_3 = (1/4, 3/4, 0)$, $q_4 = (1/2, 1/2, 0)$,其高分辨图像如图 10(c)和 10(d)所示. 图 10(c)是对应于 $\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a$ 超单胞的高分辨图像,插图为其模拟像,计算图像所用的样品厚度为 7.1nm,离焦量为 -59nm. 图 10(d)中 Fe 空位的排布构成 $\sqrt{2}a \times \sqrt{2}a$ 的超结构单胞,插图是这种模型的计算模拟像,样品厚度为 4.3nm,离焦量为 10nm. 这 2 种结构有相同的组分 $\text{K}_2\text{Fe}_3\text{Se}_4$,其中 Fe 的价态也是 +2 价.

另外,在超导样品 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 中,Fe 含量要高于 $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 和 $\text{K}_2\text{Fe}_3\text{Se}_4$ 这 2 种组分,如 $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{1.8}\text{Se}_2$ 的超导温度 $T_c \approx 30\text{K}$,实际上,Fe 的含量对这种层状化合物的结构和输运性质有显著影响. 当 Fe 的含量在 1.6 至 1.8 时,电阻曲线上会出现鼓包,类似于绝缘体—金属相变. Fe 含量不同,鼓包出现的位置就不同,当 Fe 含量更高时,鼓包会变小或者消失^[24]. 这些事实表明,Fe 的空位和空位序对 K-Fe-Se 的物理性能具有重要影响.

为了更好地理解超导样品的微结构,我们详细研究了名义组分为 $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{1.8}\text{Se}_2$ 和 $\text{K}_{0.7}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$ 的超导样品. 这 2 个样品在 TEM 中都观察到相分离和明显的结

构不均匀性,特别是沿 c 轴方向,这种不均匀性更为明显.图 11(a)为半导体特性的 $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ 沿 $[\bar{1}30]$ 带轴的 HRTEM 图像,因为沿 $[\bar{1}30]$ 方向投影,相邻原子列的距离小于 TEM 的点分辨率,因而不能被区分开.图 11(a)中看到的亮点对应于 Fe 空位,可以清楚地观察到 Fe 空位的周期性排列.在 2 个超导样品 $K_{0.7}Fe_{1.8}Se_2$ 和 $K_{0.7}Fe_{1.7}Se_2$ 中,观察到了明显的相分离现象,如图 11(b)和 11(c)所示.超导样品比 2 种反铁磁半导体相 ($K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ 和 $KFe_{1.5}Se_2$) 的 Fe 含量高,多出来的 Fe 占据了部分空位,破坏了 Fe 的空位序,出现了有序态 (ordered state, OS) 和无序态 (disordered state, DOS) 的共存,有的区域产生了沿 c 轴的片状相分离 (见图 11(b)),而有的区域出现的是岛状相分离 (见图 11(c)).这表明,Fe 含量的改变不仅会使其导电性发生变化,而且微结构也有明显改变,实验推测超导电性与 Fe 空位的无序态相关. Fe 的 3 种空位序都对应稳定的反铁磁结构,而反铁磁与超导是互斥的,不应该出现在同一种结构中,核磁共振 (NMR) 实验^[25]也确实没有发现超导态与反铁磁序的共存.但穆斯堡尔 (Mössbauer) 实验^[26]发现,在超导转变温度以下,存在 Fe 磁矩的有序排列,这可能与实验所用样品有关,或者材料中出现了相分离,使超导相和非超导相共存,而非超导相中 Fe 的磁矩是有序排列的.

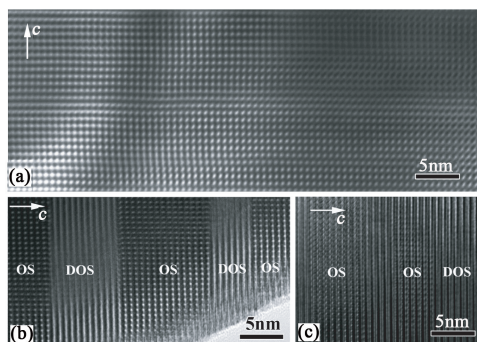


图 11 (a) $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ 样品沿 $[\bar{1}30]$ 带轴的 HRTEM 图像 (存在规则的 Fe 空位有序态); (b) 和 (c) 是超导样品 $K_{0.7}Fe_{1.8}Se_2$ 沿 $[\bar{1}30]$ 带轴的 HRTEM 图像,显示了 Fe 空位的有序态和无序态共存,表明样品存在结构相分离, (b) 和 (c) 分别代表了片状相分离和岛状相分离

5 结束语

从上面的讨论可以看出,铁基超导体存在丰富的结构和物理现象,而且在很多体系中存在结构相变和微观畴结构.本文重点讨论了铁基超导体体系的微结构和物理性能研究的一些进展,对铁基超导材料的晶体

结构、结构相变和电输运性能以及其他一些重要的物理性能进行了讨论.随后介绍了与 K-Fe-Se 系统相关的材料的重要结构和物理性能,阐述了结构相变、Fe 空位和结构相分离等一些关键实验结果.然而我们也看到,由于这类材料普遍存在结构的复杂性,特别是 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 超导材料,超导样品的质量并不十分理想.所以在今后的研究工作中,必须提高材料的质量,努力探索微结构和物理性能的关联.

致谢 感谢陈根富教授提供单晶样品以及就有关问题与我们开展的卓有成效的讨论.感谢北京电子显微镜实验室的周玉清老师、李莹老师、卢江波博士等在本文撰写过程中的帮助.

参考文献

- [1] Bednorz J G, Muller K A. Z. Phys. B, 1986, 64: 189
- [2] Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 10012
- [3] Torikachvili M S, Bud'ko S L, Ni N *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 057006
- [4] Rotter M, Tegel M, Johrendt D. Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 107006
- [5] Sasmal K, Lv B, Lorenz B *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 107007
- [6] Jeevan H S, Hossain Z, Kasinathan D *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 092406
- [7] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W *et al.* Proc. Nat. Acad. Sci., 2008, 105: 14262
- [8] Subedi A, Zhang L, Singh D J *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 134514
- [9] Shein I R, Ivanovskii A L. J. Supercond. Nov. Magn., 2009, 22: 613
- [10] Guo J G, Jin S F, Wang G *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 82: 180520(R)
- [11] Mzain I I, Johannes M D. Nature Physics, 2009, 5: 141
- [12] Dong J, Zhang H J, Xu G *et al.* Europhys. Lett., 2008, 83: 27006
- [13] de la Cruz C, Huang Q, Lynn J W *et al.* Nature, 2008, 453: 899
- [14] Zhao J, Huang Q, de la Cruz C *et al.* Nature Materials, 2008, 7: 953
- [15] Chen G F, Li Z, Dong J *et al.* Chin. Phys. Lett., 2008, 25: 3403
- [16] Zhao J, Ratcliff W, Lynn J W *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 140504(R)
- [17] Zhu Y, Suenaga M, Moodenbaugh A R. Ultramicroscopy, 1991, 37: 341
- [18] Zhu Y, Cai Z X. Ultramicroscopy, 1993, 52: 539
- [19] Semenovskaya S, Zhu Y, Suenaga M *et al.* Phys. Rev. B, 1993, 47: 12181
- [20] Semenovskaya S, Khachatryan A G. Phys. Rev. B, 1992, 46: 6511
- [21] Bao W, Huang Q, Chen G F *et al.* arXiv:1102.0830(2011)
- [22] Wang Z, Song Y J, Shi H L *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83: 140505(R)
- [23] Yan X W, Gao M, Lu Z Y *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 106: 087005
- [24] Wang D M, He J B, Xia T L *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83: 132502
- [25] Torchetti D A, Fu M, Christensen D C *et al.* Phys. Rev. B, 2011, 83: 104508
- [26] Ryan D H, Rowan-Weetaluktuk W N, Cadogan J M *et al.* arXiv:1103.0059(2011)