铁基超导体的远红外光谱学研究

杨润^{1,2}, 许兵^{1,2}, 戴耀民¹, 邱祥冈^{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 100190

*联系人, E-mail: xgqiu@iphy.ac.cn

收稿日期: 2018-04-02; 接受日期: 2018-05-18; 网络出版日期: 2018-07-10

国家自然科学基金(编号: 11774400)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2015CB921303, 2017YFA0302903)资助项目

摘要 铁基超导体是由日本科学家Hosono发现的具有层状结构和多带特征的非常规超导体, 虽然人们利用各种实验手段对不同家族的铁基超导体进行了详尽的研究, 最受关注的超导机理的问题尚未解决, 也吸引着人们进行更加深入的探索. 红外光谱是研究费米面附近的电子态激发以及晶格振动动力学的重要实验探测手段, 在早期的超导研究中对于超导能隙的确定和电声相互作用的探测起到了重要作用. 本文将主要介绍近些年国际上利用傅里叶变换红外光谱学研究铁基超导体方面的主要进展, 并结合作者近些年的工作详细地阐述红外光谱的具体应用, 主要包括以下几个方面的内容: (1) 铁基超导体中的超导能隙; (2) $(\text{Ba,K})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 中的量子临界与非费米液体行为; (3) KFe_2As_2 中的轨道选择性行为; (4) 铁基超导材料中的电声相互作用; (5) 铁基超导材料中的向列相. 最后, 在总结已有工作的基础上, 我们对未来红外光谱在铁基超导材料中的研究做了进一步的展望.

关键词 铁基超导体, 远红外光谱, 超导电性

PACS: 47.27.-i, 47.27.Eq, 47.27.Nz, 47.40.Ki, 47.85.Gj

1 引言

铁基超导体是继20世纪80年代Bednorz和Müller发现的铜氧化物超导体后的另一类高温超导体^[1]. 它的发现不仅为寻找更高转变温度的超导体提供了一个全新的平台, 并且也有助于我们理解自从铜氧化物超导体发现以来一直未能解决的超导机理问题. 与铜基超导体相比, 铁基高温超导体有很多独特的性质. 例如, 其母体材料具有金属性, 不同于铜氧化物高温超导体中的莫特绝缘体. 在铜基超导体中, 只有载流子掺

杂才能产生超导, 而对于铁基超导体, 不仅载流子掺杂可以产生超导, 通过化学压力或者物理压力改变其晶格参数, 同样可以产生超导^[2]. 另外, 铁基超导体是一个多带系统, 其超导电性的起源涉及多个费米面, 完全不同于单带的铜基超导体. 要解释铁基超导体这些丰富而又独特的物理性质, 对于其载流子的低能激发和相关电荷动力学的深入研究是非常必要的. 红外光谱是一种研究关联电子材料电荷动力学性质的重要实验手段, 它可以探测在费米面附近电子的动力学过程, 同时也可得到与晶格振动相关的物理信息^[3]. 通过该技

引用格式: 杨润, 许兵, 戴耀民, 等. 铁基超导体的远红外光谱学研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 087403

Yang R, Xu B, Dai Y M, et al. Infrared study of the iron-based superconductors (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 087403, doi: 10.1360/SSPMA2018-00101

术测量反射率可以让我们获得从几个毫电子伏到几个电子伏内材料的介电常数、光电导率等物理量随能量及温度的变化关系,从而有助于我们理解材料中各种准粒子以及集体激发的行为^[4]. 本文将介绍利用远红外光谱技术对铁基超导材料中各种物理行为进行的研究,同时介绍我们近些年来在包括超导能隙、电声相互作用、非费米液体行为以及轨道选择性物理方面所做的工作.

2 红外光谱实验技术

红外光谱实验的目的就是测量固体材料的光学性质. 目前已经发展了多种测量手段,根据测量原理可以分为频域光谱技术、时域光谱技术和傅里叶红外光谱技术. 傅里叶变换光谱技术主要是采用了迈克尔逊干涉仪,将较宽能量范围内的复色光叠加成干涉光,通过改变迈克尔逊干涉仪中的光程差可获得干涉光强随位移的变化关系,对其进行傅里叶变换即可获得光学参数在宽能量范围内的色散,来研究固体中各类集体激发与单粒子激发. 下面,我们简单介绍傅里叶变换光谱的主要原理和测量方法.

在傅里叶变换光谱仪中迈克尔逊干涉仪为主要部件,由光源产生的光经过分束器中的半透半反膜分别进入动镜和定镜,经过两个镜子反射后的光再次在分束器上汇合. 通过控制动镜改变其与定镜的光程差,对所测得的振幅与位移的函数做傅里叶变换即可获得入射光的光强随能量分布的函数 $I(\omega)$,通过对比入射光和反射光的光强色散即可获得反射率的色散 $R(\omega)$.

我们需要测量得到的是样品的反射率,而要获得

样品的绝对反射率则需要待测样品有大面积平整的表面,但是大部分样品的表面非常不规则,而且由于制备技术的限制,很难获得大尺寸样品,这些因素会对样品的反射率产生很大的影响. 为了克服样品自身几何因素对其绝对反射率的影响, Homes^[5]在1993年发展了原位镀金测量方法,使用该方法可以获得样品的绝对反射率. 图1为原位镀金示意图,样品粘在可以转动的恒温器冷头上,此外我们需要一个反射率极高的不锈钢镜面作为参比来修正系统处于不同温度下的漂移. 在测量过程中,我们首先测量参比反射光强 I_{Mirror} ,再将恒温器转动 90° 测量样品反射的光强 I_{Sample} ,后者除以前者即可获得样品原始的反射率 $I_{\text{Sample}}/I_{\text{Mirror}}$,此时由于受到样品自身几何因素的影响,获得的反射率非常不规则. 因此接下来,我们将样品转向缠绕有金线的钨丝,在钨丝上加2 V左右的电压后,其被点亮,金线被融化,并蒸镀在样品表面,形成一层金膜,其厚度大约为远红外光(100 cm^{-1})穿透深度的数倍,可以完全排除在金膜上下表面的多次反射. 再次测量参比和镀有金膜的样品的反射光强,获得镀有金膜的样品的反射率 $I_{\text{Sample+Au}}/I_{\text{Mirror}}$. 由于金的绝对反射率是已知的,因此通过对比镀有金膜的样品的反射率与金的绝对反射率即可获得样品几何因素对其绝对反射率的影响. 通过以下公式即可获得样品的绝对反射率,结果如图1(b)所示:

$$R_{\text{Sam}}(\omega) = \frac{I_{\text{Sample}}/I_{\text{Mirror}}}{I_{\text{Sample+Au}}/I_{\text{Mirror}}} \times R_{\text{Au}}. \quad (1)$$

然而我们测得的仅为复反射率的实部,进一步我们可通过Kramers-Kronig关系计算得到反射率的虚部相角 $\phi(\omega)$,借助于光学常数间的函数关系我们可以

图 1 (网络版彩图)原位镀金示意图(a)和原位镀金技术在7 K时测得的 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 在超导态的反射率(b)

Figure 1 (Color online) (a) A schematic view of the *in-situ* gold evaporation technique. (b) Reflectivity of $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ in the superconducting state at 7 K by using *in-situ* gold evaporation technique.

算出材料的光电导 $\sigma(\omega)$, 通过对光电导的分析我们即可以研究材料中各类单粒子激发与集体激发行为, 具体过程请参考文献[3,6].

3 超导能隙

自2008年铁基超导材料被发现以来, 其配对对称性就一直是研究重点. 它是与铜基材料相同的各向异性的d波配对, 还是与常规BCS超导相类似的s波配对? 解决这一问题将有助于我们进一步理解其中的配对机制.

超导体在进入超导态后, 费米面上会打开能隙. 不同的配对对称性会导致不同的能隙结构. d波配对产生的能隙是各向异性的, 其在反节点处的能隙最大但是在节点处能隙为零. 而对于各向同性的s波配对, 各个方向的能隙是相同的. 由于有大小为 2Δ 的能隙存在, 导致能量在 2Δ 以下的光吸收被抑制反射率为1, 只有当能量大于 2Δ 时才会出现光吸收使反射率逐渐减少. 相应地, 在通过Kramer-Kroning(KK)变换得到的光电导谱 $\sigma_1(\omega)$ 中我们也能看到 2Δ 以下的光电导被完全压制. 而对于存在节点激发的能隙, 即使在超导态以下低能的反射率也不到1, 光电导谱中仍然存在低能激发.

远红外光谱在早期得到常规超导体的超导能隙中起到了重要的作用. 对于一个单带s波超导体来说, 超导能隙的打开意味着在对应于超导能隙以下的能量没有光子的吸收, 因此随着光子能量减小在超导能隙处光的吸收会有一个从有限值下降到零的吸收边, 相应地在超导能隙以下光电导为零. 在铁基超导体中, 大部分材料如 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [7], $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.67}\text{P}_{0.33})$ [8], $\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ [9]单晶的远红外光电导谱中都观察到了与超导能隙相关的吸收边, 所对应的超导能隙在十几个毫电子伏左右, 与利用其他测量手段如角分辨光电子谱等测得的数据吻合. 在文献[7]中, 首先利用远红外光谱测量了 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 单晶样品($T_c=37\text{ K}$)的超导能隙, 观察到了一个完全打开的超导能隙. 然而, 如前所述, 铁基超导体是多带超导体, 来自铁的3d电子5个轨道的电子都会参与超导配对, 形成大小不同的超导能隙. 光学手段所观察到的吸收边对应的能隙应该是几个超导能隙中最小的那个, 其具体数值的大小也取决于所采用的具体模型和拟合方法.

我们测量了铁基超导材料 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 的温度依赖的反射率谱, 并通过KK变换获得了其光电导谱[10], 如

图2所示, 在实验结果中, 我们可以看到, 当温度高于超导转变温度35.5 K时, 反射率和光电导谱中存在明显的低能吸收. 而当材料进入超导态后, 我们可以看到 120 cm^{-1} 以下的反射率达到1, 而低频的光电导谱完全消失, 表明在超导态 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 中打开的是各向同性的s波能隙, 与早期在 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 上观察到的行为相同[7]. 除了 $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$, 其他材料(如 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ [8], $\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ [9])的红外光谱研究也都表明打开的是各向同性的s波能隙, 与其他实验手段得到的结果一致. 但是就此认为铁基材料打开的都是各向同性能隙为时尚早. 近年来, 越来越多的实验结果发现一些铁基材料在进入超导态后仍然具有节点激发, 比如 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$, 通过对其光谱学性质的研究我们发现(图3), 即使在超导态下, 其反射率仍然没有达到1, 光电导谱中也存在非常强的低能吸收, 这与角分辨光电子能谱的结果是一致的, 表明在费米面 k_z 方向上存在线节点[11]. 此外, 在 KFe_2As_2 [12]和 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ [13]中也都发现了存在节点激发的证据, 这也让铁基材料中的配对机制变得复杂, 仍然需要我们进一步的研究.

图2 (网络版彩图) $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$ 温度依赖的反射率(a)和光电导谱(b), 插入图为室温, 大能量范围内的数据图

Figure 2 (Color online) Temperature dependent reflectivity (a) and optical conductivity (b) of $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$. Inset: reflectivity and optical conductivity at room temperature in a wide energy range.

图 3 (网络版彩图) $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ 样品在不同温度下的光电导率曲线. 插图为室温时在很宽频率范围内的光电导率谱
Figure 3 (Color online) Optical conductivity of $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ at different temperatures. Inset: data at room temperature in a wide energy range.

4 铁基超导材料中的量子临界与非费米液体行为

在大部分铁基超导材料的相图中, 超导一般出现于反铁磁序被压制的边缘且超导温度的最高点与反铁磁序被完全压制的点十分接近. 有观点认为, 铁基材料中存在反铁磁量子临界点, 超导来源于反铁磁序的量子临界涨落. 由于量子临界点处于超导区间内, 受超导的影响无法直接观测. 但理论指出, 在正常态反铁磁临界点附近存在非常强的自旋涨落并导致载流子的线性散射率或线性电阻率^[14], 有别于朗道费米液体理论中低温下的 T^2 关系. 远红外光谱的能量正好可以研究巡游载流子的带内响应, 为寻找量子临界点提供有力证据. 在早期铜基超导的研究中, 光谱学实验验证量子临界和非费米液体行为的主要实验证据是实验观察到的光电导随温度的线性变化关系.

从光电导谱提取铁基超导体中的量子临界和非费米液体行为的信息受到其多带特征的影响, 而不像铜基高温超导体中那么直接. 在早期的研究中, 考虑到铁基超导体中的多带行为, 可以把低频区的响应分成两个部分, 一个为相干性好的宽Drude项, 另一个为相干性差的窄Drude项^[15]. 实验分析发现, 两个Drude项已经可以很好地描述铁基超导体其多带特性.

我们研究了最佳掺杂的 $\text{Ba}_{0.63}\text{K}_{0.37}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 正常态的红外光谱^[16]. 结果如图4所示, 在图4(a)的光电导谱中, 低频的半峰状结构源于带内响应吸收, 而高频处的鼓

图 4 (网络版彩图) (a) $\text{Ba}_{0.63}\text{K}_{0.37}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 样品 150 K 温度下光电导谱的 Drude-Lorentz 拟合分解曲线. 黑色粗线是 150 K 的实验曲线, 细的红线是总的拟合曲线, 绿线和蓝线分别是两个 Drude 项, 粉色线为 Lorentz 项. 插图为 $\text{Ba}_{0.63}\text{K}_{0.37}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 样品的光电导率外推得到的零频电阻和输运测量得到的直流电阻的比较. 黑色实线为输运测量的电阻曲线, 蓝色空心圆为光电导率的 Drude-Lorentz 拟合外推得到零频电阻率. (b), (c) $\text{Ba}_{0.63}\text{K}_{0.37}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 中两个拟合 Drude 带中等离子频率 Ω_p (b) 和散射率 $1/\tau$ (c) 的温度依赖曲线. (d), (e) 分别为两个 Drude 带对应的直流电导率和电阻率的温度依赖曲线. (c), (e) 中的黑色虚线是对窄 Drude 中的散射率和直流电阻率的线性温度依赖拟合

Figure 4 (Color online) (a) Fitting to the optical conductivity of $\text{Ba}_{0.63}\text{K}_{0.37}\text{Fe}_2\text{As}_2$ at 150 K with the Drude-Lorentz model. The thick line is the experimental data at 150 K, the red thin line is the fitting result, the green line and blue line are the two Drude components, the pink line is the Lorentz term. Inset: blue open circles are the dc conductivity obtained by extrapolating the optical conductivity to zero frequency, black line is the resistivity by transport measurement. Temperature dependent plasma frequencies (b) of the two Drude components and scattering rates (c). (d), (e) are the corresponding calculated temperature dependent conductivity and resistivity of the two Drude components.

包则源于带间吸收. 为对光电导谱进行定量分析, 我们引入了Drude-Lorentz模型对光电导谱进行拟合,

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi}{Z_0} \left[\sum_j \frac{\omega_{pj}^2 \tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2} + \sum_k \frac{\gamma_k \omega^2 \Omega_k^2}{(\omega_k^2 - \omega^2)^2 + \gamma_k^2 \omega^2} \right], \quad (2)$$

其中, $Z_0 \approx 377 \Omega$ 为真空阻抗. 第一项为描述自由载流子的Drude响应, 其中 $\omega_{pj}^2 = 4\pi n_j e^2 / m_j^*$ (n_j 代表载流子浓度, m_j^* 为有效质量) 为等离子频率. 第二项为描述局域电子响应的Lorentz项的总和, 其中 ω_k 为Lorentz峰位, γ_k 为带宽, Ω_k 为峰强度. 拟合结果如图5(a)所示. 考虑到铁基超导材料的多带性质, 在拟合其带内响应时我们引入了一宽一窄两个Drude项. 由于Drude峰的半高宽对应响应带内载流子的散射速率, 窄Drude峰对应相干载流子响应, 而宽Drude峰则对应于非相干背景. 从拟合的结果中我们可以看到, 宽Drude项的等离子体频率和散射率($1/\tau$)基本不随温度变化, 而窄Drude项的散射率($1/\tau$)却随温度呈线性变化. 由于光电导的零频外延即为直流电导, 而窄Drude项对直流电阻的贡献也呈线性变化. 虽然通过直流电阻测量我们并没有发现线性电阻率, 但是通过光谱研究, 我们提取出了其潜在的线性电阻行为. 并且从我们的结果来看, 这一行为一直延续到300 K, 表明 $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 最佳掺杂样品存在着非常强的量子涨落, 为量子临界点的存在提供了一定的证据.

然而, 对于量子临界点的存在目前仍然存在争议, 一些实验结果支持它的存在, 一些实验结果却截然相反. 然而, 非费米液体行为是否都与磁量子临界点有关呢? 近期对 $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ ^[17]的红外光谱研究表明非费米液体行为可能由费米面的嵌套导致, 与磁量子临界点关系不大. 那么铁基材料中是否存在量子临界行为, 它和超导之间又有什么样的关系呢? 解开这些谜团仍需进一步的研究.

5 铁基超导材料中的多轨道物理

相对于铜基材料的单带性而言, 铁基材料的5个d轨道对费米面都有贡献. 相应的理论与实验表明这5个轨道的电子占据数和电子关联各不相同, 随温度的变化也各异. 进入超导态后, 不同轨道上的能隙大小也不尽相同. 近期的角分辨光电子能谱在铁硫族化合

图5 (网络版彩图) (a) Drude-Lorentz 模型对125 K光电导的拟合. (b) 3个Drude项的等离子体频率. (c) 温度依赖的不同频率区间的谱重, 已向300 K归一化. (d), (e) 通过拟合获得的3个Drude项温度依赖的散射率

Figure 5 (Color online) (a) Fitting with Drude-Lorentz model to the optical conductivity of KFe_2As_2 at 125 K. (b) The plasma frequencies for three Drudes. (c) Temperature dependent spectrum weight at different frequency ranges. (d), (e) are the scattering rates for the three Drude components.

物中发现, 随着温度的升高, 一些轨道上的准粒子谱重早于其他轨道消失^[18]. 这种行为被认为是轨道选择性莫特相变, 在多轨道体系中由洪德耦合和在位库仑相互作用共同导致^[19]. 因此研究铁基材料中的多轨道物理将为我们进一步理解其中的配对机制提供重要信息.

KFe_2As_2 为空穴过掺的铁基超导材料, 电子占据数接近半满(5.5e/Fe), 理论指出在该体系中轨道间Hund耦合很强, 与在位库仑能(U)相结合可能会导致其发生轨道选择性Mott相变. 为研究其中的多轨道物理, 我们对 KFe_2As_2 进行了光谱学研究^[20]. 结果如图5所示, 从图5(a)的光电导谱分析中我们发现, 当温度低于150 K

时, 低频会衍生出一个新的相干Drude峰(Drude3, 蓝色部分), 这个相干峰与原有的窄Drude峰有明显差异, 在低温下其散射率更小并且满足 T^2 关系(图5(d)和(e)). 为什么在低温下存在不同的带内响应能? 结合理论计算, 我们发现两个不同的窄Drude峰源于不同轨道的贡献. 其中新Drude峰源于dxy轨道, 而原窄Drude峰源于dxz/yz轨道. 进一步, 通过谱重分析我们发现, 低温下衍生出的新Drude峰源于高温下中红外的非相干响应(图5(c)). 而高温的非相干行为, 源于洪德耦合导致的相邻格点间降低的轨道交迭. 但是高温非相干响应的范围远低于在位库仑能($U \sim 3$ eV), 表明升温过程中并没有发生轨道选择性莫特相变, 而是洪德耦合驱动的轨道选择性相干-非相干转变. KFe_2As_2 在低温下轨道间较大的差异, 也让我们首次通过红外光谱看到了铁基材料中的轨道选择性行为.

6 铁基超导材料晶格动力学研究

虽然在铁基超导材料发现之初便被指明为非常规超导体, 其中的配对机制无法用基于BCS理论的电声子耦合来解释, 但是人们发现在铁基超导材料的反铁磁转变以及超导转变过程中仍然有明显的同位素效应^[21]. 而且近年来随着单层FeSe超导电性的发现, 以及深入研究, 电声耦合在铁基材料中的作用越来越被重视^[22]. 对于声子的研究可以提供我们固体材料中晶格结构、电荷以及磁性三者之间的各种相互作用的信息, 这在研究铁基超导材料配对机制中将是十分重要的. 红外光谱对固体材料中各类集体激发十分敏感, 是我们研究固体材料中红外活性声子的有力工具.

对于 BaFe_2As_2 母体, 大家已经做了大量的光学性质研究, 并且发现在结构相变和磁相变温度 $T_N \approx 138$ K附近声子的频率和强度都有明显的反常行为. 然而, 对于欠产和最佳掺杂的 Ba_{122} 铁基超导体, 比如 $(\text{Ba}, \text{K})\text{Fe}_2\text{As}_2$, $\text{Ba}(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{As}_2$ 和 $\text{BaFe}_2(\text{As}, \text{P})_2$, 相应的红外活性声子要么没有被观测到, 又或是观测到了而没有详细讨论. 因此, 我们系统研究了 BaFe_2As_2 (BFA)体系中3种不同掺杂铁基超导体 $\text{Ba}_{0.63}\text{K}_{0.37}\text{Fe}_2\text{As}_2$ (K37), $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ (Co08), $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.85}\text{P}_{0.15})_2$ (P15)和 $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$ (P30)的声子动力学性质^[23].

实验结果如图6所示, 我们发现在所有样品的光电导谱中 253 cm^{-1} 附近出现了一个明显的吸收峰, 它源

于Fe-As键具有红外活性的振动模式, 但随着掺杂浓度和掺杂种类的变化, 各个样品中的声子的峰位、强度以及线形都发生了变化. 相比母体BFA, 声子在掺K样品中有所软化, 而掺P和掺Co样品中明显硬化. 同时, 声子线宽在所有掺杂样品中都有所展宽, 特别是掺Co和掺P的样品展宽的较为严重. 而在P30样品中没有观测到明显的声子, 因为P30中表现出的很强相干载流子特性几乎完全把声子淹没. 如图6中黑色细线所示, 我们对各个不同掺杂样品中的声子也做了相应的Lorentz线形拟合. 结果发现对于掺Co和掺P的样品, 其声子峰具有对称的Lorentz线形, 而掺K的声子峰具有明显的非对称线形.

相对于母体BFA, 掺P和掺Co样品中声子的硬化可从掺杂后Fe-As键的变短来理解, 而K掺杂的样品中Fe-As键同样变短, 但是声子却发生了软化, 这就需要

图6 (网络版彩图)Ba122不同掺杂铁基超导体在150 K时的低频光电导率(a)和 253 cm^{-1} 声子(b). (b) 蓝色虚线标示BFA中声子的峰位, 黑色细线为相应Lorentz模型拟合结果. (c) 150 K时通过Fano模型对各类掺杂样品中声子峰的拟合结果, 其中插入图为扣除线性背景后的声子峰

Figure 6 (Color online) (a) Optical conductivity and (b) phonon at 253 cm^{-1} for Ba122 with different doping at 150 K. The blue dashed line in (b) marks the position of the phonon in Ba122, black lines are the fittings to the spectra with Lorentz model. (c) The fitting result with Fano model.

考虑其他的因素了. 而K掺杂样品中的非对称线形表明其中可能存在较强的电-声子耦合或自旋声子耦合^[24]. 为描述非对称声子, 我们引入了Fano线形,

$$\sigma_1(\omega) = \frac{2\pi\Omega^2}{Z_0\gamma} \frac{q^2 + \frac{4q(\omega - \omega_0)}{\gamma} - 1}{q^2 \left(1 + \frac{4(\omega - \omega_0)^2}{\gamma^2} \right)}, \quad (3)$$

其中, Fano线形的非对称性由参数 $1/q^2$ 描述, $1/q^2$ 值越大, 非对称性越强, 相应的自旋/电-声子耦合越强. 图6(b)是我们对扣除了背景的声子的拟合, 结果表明在掺K的样品中存在最强的自旋/电-声子耦合, 这也就解释了K掺杂样品中声子的异常变化. 除了(Ba,K)Fe₂As₂, 我们在CaKFe₄As₄^[10], FeTe_{0.55}Se_{0.45}^[25]中也发现了较强的电声子耦合, 在这些材料中都具有较高的超导转变温度和关联强度. 而声子对这些材料中超导转变温度的影响仍需我们进一步去理解.

7 铁基材料中的向列相

铁基超导材料的向列相为近年来广为关注的热点.

在向列相中电子所处的状态类似于经典液晶, 此时电子系统失去了四重旋转对称性(C4), 但仍然保持二重旋转对称性(C2)和平移对称性. 铁基超导材料的母体高温处为四方的顺磁性态, 在低温下经过结构相变和磁相变成为正交的条纹反铁磁态. 一些材料的结构相变和磁相变同时发生, 一些材料先发生结构相变, 再发生磁相变. 在结构相变和磁相变之间的正交顺磁态即为向列相态. 结构相变点(T_s)也被认为是向列相转变点, 电阻中表现为沿FeAs层面内不同晶轴(a 轴, b 轴)的各向异性^[26]. 但电阻测量却发现这种各向异性在高于 T_s 时就已经发生了, 近期的电阻测量发现在 T_s 以上存在向列相涨落, 对应于向列相磁化率的增强, 而向列相磁化率在最佳掺杂点达到最强表明可能存在向列相临界点(NQCP), 它被认为与超导电性有着密切的关系^[27].

由于红外光谱技术可以覆盖较大的能量范围且有较高的分辨率, 是研究铁基超导材料低能带内响应的有力工具. 通过外界应力退孪晶, 再通过偏振片将入射光的偏振方向沿不同的晶轴即可研究各个方向的电荷动力学, 从而为我们理解向列相的微观机制提供重要信息.

图 7 (网络版彩图) (a)–(d) a 轴和 b 轴温度和压力依赖的宽(N)窄(B)Drude项的散射率($\Gamma_{N/B}$)和等离子体频率($\omega_{pN/B}$)比. (e) 温度与压力依赖的Drude谱重比, ($SW_{Drude} = \omega_{pN}^2 + \omega_{pB}^2$). (f) 120 K以上Drude谱重的各向异性. (g) 10 K, 无外力条件下 b 轴光电导谱的拟合(其中DrudeN表示窄Drude项, DrudeB表示宽Drude项, OP表示光学声子, 1, 2, 3, 4, 5分别表示Lorentz项). (h) 外加应力为0.8 bar时通过计算 a , b 轴光电导零频外延获得的电阻率($\rho(T) = [\sigma_1(\omega=0, T)]^{-1}$), 并向200 K时的电阻率做归一化

Figure 7 (Color online) (a)–(d) Temperature and pressure dependent ratio of the scattering rates of the broad and narrow Drude components, plasma frequency along a and b axes. (e) Temperature and pressure dependent ratio of the spectrum weight of the Drude components along a and b axes. (g) Fitting to the optical conductivity along b axis at 10 K without pressure. (h) The dc resistivity obtained by extrapolating the optical conductivity along a and b axes to zero frequency when the applied pressure is 0.8 bar.

近期Degiorgi课题组通过以上光学技术研究了铁基材料母体 BaFe_2As_2 在外界应力下的红外光谱^[28], 结果如图7所示. 在正交反铁磁态, a 轴和 b 轴光电导谱在散射率(I)和等离子体(ω_p)上差异明显且随外界应力有明显变化(图7(a)–(d)), 主要源于进入反铁磁有序态后, 自旋密度波在费米面上不均匀地打开导致费米面的各向异性. 在结构转变温度以上, 散射率(I)基本不随外界应力改变, 然而通过计算两个方向上光电导谱低频的Drude谱重后, 笔者却发现了明显的随应力变化的各向异性. 因此笔者认为, 向列相导致的面内各向异性并不是由于各向异性的散射, 而是取决于各个方向的低频Drude谱重, 它受到Fermi面各向异性的参数(如费米速度、费米波矢等)的影响. 这为进一步的理论研究提供了重要的实验前提.

8 结束语

虽然红外光谱技术不像角分辨光电子能谱那样具有动量分辨率, 但是由于红外光较大的穿透深度让我们探测到的是块体的性质. 其较大的能量和温度范围可以让我们研究材料中各种单粒子以及集体激发. 自从铁基超导材料发现以来, 人们已经利用红外光谱技术对各类铁基超导材料进行了系统的研究, 为我们探索该类材料的物理性质及其中的非常规配对机制提供了重要信息. 然而时至今日仍然有很多问题没有解决, 比如铁基材料中的向列相及其与超导之间的关系, 铁基材料在高压、强磁场下的性质等. 目前的红外光谱技术在研究这些问题时仍然有局限性. 相信随着技术问题的不断解决, 未来极端条件下的红外光谱技术将会为铁基材料的研究提供重要信息.

致谢 本工作得到了国家自然科学基金和科技部量子调控项目以及中国科学院先导B专项的长期资助.

参考文献

- 1 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
- 2 Chen X, Dai P, Feng D, et al. Iron-based high transition temperature superconductors. *Nat Sci Rev*, 2014, 1: 371–395
- 3 Li G, Wang N L. An introduction to the principle and measurement technique of infrared spectroscopy (in Chinese). *Physics*, 2006, 35: 873–878 [李岗, 王楠林. 红外反射光谱的原理和方法. *物理*, 2006, 35: 873–878]
- 4 Basov D N, Timusk T. Electrodynamics of high- T_c superconductors. *Rev Mod Phys*, 2005, 77: 721–779
- 5 Homes C C, Reedyk M, Cradles D A, et al. Technique for measuring the reflectance of irregular, submillimeter-sized samples. *Appl Opt*, 1993, 32: 2976–2983
- 6 Dressel M, Grüner G. *Electrodynamics of Solids*. Cambridge: Cambridge University Press, 2002
- 7 Li G, Hu W Z, Dong J, et al. Probing the superconducting energy gap from infrared spectroscopy on a $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ single crystal with $T_c=37$ K. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 107004, arXiv: 0807.1094
- 8 Hashimoto M, Vishik I M, He R H, et al. Energy gaps in high-transition-temperature cuprate superconductors. *Nat Phys*, 2014, 10: 483–495, arXiv: 1503.00391
- 9 Homes C C, Akrap A, Wen J S, et al. Electronic correlations and unusual superconducting response in the optical properties of the iron chalcogenide $\text{FeTe}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$. *Phys Rev B*, 2010, 81: 180508, arXiv: 1002.4846
- 10 Yang R, Dai Y, Xu B, et al. Anomalous phonon behavior in superconducting $\text{CaKFe}_4\text{As}_4$: An optical study. *Phys Rev B*, 2017, 95: 064506
- 11 Zhang Y, Ye Z R, Ge Q Q, et al. Nodal superconducting-gap structure in ferropnictide superconductor $\text{BaFe}_2(\text{As}_{0.7}\text{P}_{0.3})_2$. *Nat Phys*, 2012, 8: 371–375, arXiv: 1109.0229
- 12 Xu N, Richard P, Shi X, et al. Possible nodal superconducting gap and Lifshitz transition in heavily hole-doped $\text{Ba}_{0.1}\text{K}_{0.9}\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys Rev B*, 2013, 88: 220508, arXiv: 1308.3888
- 13 Sato Y, Kasahara S, Taniguchi T, et al. Abrupt change of the superconducting gap structure at the nematic critical point in $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$. *Proc Natl Acad Sci*, 2018, 115: 1227–1231, arXiv: 1705.09074
- 14 Si Q, Yu R, Abrahams E. High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 16017, arXiv:

1604.03566

- 15 Wu D, Barišić N, Kallina P, et al. Optical investigations of the normal and superconducting states reveal two electronic subsystems in iron pnictides. *Phys Rev B*, 2010, 81: 100512
- 16 Dai Y M, Xu B, Shen B, et al. Hidden T -linear scattering rate in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ revealed by optical spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 117001, arXiv: [1309.2881](#)
- 17 Dai Y M, Miao H, Xing L Y, et al. Spin-fluctuation-induced non-fermi-liquid behavior with suppressed superconductivity in $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$. *Phys Rev X*, 2015, 5: 031035, arXiv: [1505.00455](#)
- 18 Yi M, Liu Z K, Zhang Y, et al. Observation of universal strong orbital-dependent correlation effects in iron chalcogenides. *Nat Commun*, 2015, 6: 7777, arXiv: [1506.03888](#)
- 19 de' Medici L, Giovannetti G, Capone M. Selective Mott physics as a key to iron superconductors. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 177001
- 20 Yang R, Yin Z, Wang Y, et al. Observation of an emergent coherent state in the iron-based superconductor KFe_2As_2 . *Phys Rev B*, 2017, 96: 201108
- 21 Liu R H, Wu T, Wu G, et al. A large iron isotope effect in $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ and $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Nature*, 2009, 459: 64–67, arXiv: [0810.2694](#)
- 22 Zhang C, Liu Z, Chen Z, et al. Ubiquitous strong electron–phonon coupling at the interface of $\text{FeSe}/\text{SrTiO}_3$. *Nat Commun*, 2017, 8: 14468, arXiv: [1608.01740](#)
- 23 Xu B, Dai Y M, Shen B, et al. Anomalous phonon redshift in K-doped BaFe_2As_2 iron pnictides. *Phys Rev B*, 2015, 91: 104510, arXiv: [1503.03838](#)
- 24 Fano U. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys Rev*, 1961, 124: 1866–1878
- 25 Homes C C, Dai Y M, Schneeloch J, et al. Phonon anomalies in some iron telluride materials. *Phys Rev B*, 2016, 93: 125135, arXiv: [1602.08077](#)
- 26 Fernandes R M, Chubukov A V, Schmalian J. What drives nematic order in iron-based superconductors? *Nat Phys*, 2014, 10: 97–104
- 27 Liu Z, Gu Y, Zhang W, et al. Nematic quantum critical fluctuations in $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. *Phys Rev Lett*, 2016, 117: 157002, arXiv: [1511.05784](#)
- 28 Mirri C, Dusza A, Bastelberger S, et al. Origin of the resistive anisotropy in the electronic Nematic phase of BaFe_2As_2 revealed by optical spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 107001, arXiv: [1504.06829](#)

Infrared study of the iron-based superconductors

YANG Run^{1,2}, XU Bing^{1,2}, DAI YaoMin¹ & QIU XiangGang^{1,2*}

¹ *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

² *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*

Iron-based superconductors are discovered by Japanese scientists Hosono, which have layered structures and characterized by multi-orbital nature. Although a large amount of investigations have been done with different experimental techniques on various families of iron-based superconductors, the most important issue concerning the superconducting mechanism remains controversial, and much more efforts need to be done in order to resolve this issue. Infrared spectroscopy is an important technique to study the electron excitations near the Fermi surface and lattice dynamics in condensed matter, it has played an important role in the early studies of superconductivity in determining the superconducting gaps and electron-phonon couplings. In this paper, we first make a brief introduction to the experimental techniques of infrared spectroscopy, and then we review some recent progress in the investigation of iron-based superconductors with infrared optical spectroscopy. The content includes: (1) superconducting gap in iron-based superconductors; (2) quantum critical and non-Fermi-liquid behavior in (Ba,K)Fe₂As₂; (3) orbital-selective physics in KFe₂As₂; (4) lattice dynamics, and (5) nematicity in iron-based superconductors. At last, we summarize what can be further explored by infrared spectroscopy in understanding of superconducting mechanism in iron-based superconductors.

iron-based superconductors, optical spectroscopy, superconductivity

PACS: 47.27.-i, 47.27.Eq, 47.27.Nz, 47.40.Ki, 47.85.Gj

doi: [10.1360/SSPMA2018-00101](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00101)