多元 FeSe 基超导材料的结构与物性

郭建刚¹, 陈小龙^{1,2,3*}

1. 中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学物理科学学院, 北京 100049;

3. 量子物质科学协同创新中心, 北京 100190

* 联系人, E-mail: xlchen@iphy.ac.cn

2017-06-23 收稿, 2017-07-14 修回, 2017-07-17 接受, 2017-09-29 网络版发表

国家重点研发计划(2016YF0300600)、国家自然科学基金重点项目(51532010)和国家自然科学基金重大研究计划集成项目(91422303)资助

摘要 对FeSe基多元超导化合物的制备、晶体结构、相分离和超导性质等进行了详细的介绍. 首先, 利用碱金属插层的方法, 制备出了三元 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 超导体, 其超导转变温度为31 K, 是当时FeSe基超导体的新纪录. 同时, 利用高温自助溶剂方法, 制备出了 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 的晶体样品, 并对其晶体结构、相分离和电子结构进行了细致的研究, 从其特殊的费米面构型, 可以看出 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 是区别于FeAs基超导体的新型高温超导体. 其次, 通过低温液相法的制备手段, 获得了多种碱金属插层FeSe的高温超导体, 超导转变温度为30~46 K, 大幅提高了FeSe基超导体的转变温度记录. 在低温和中温区制备的FeSe基超导体中, 存在极少量的Fe空位, 可以精确标定超导相成分和电子结构, 为研究FeSe基超导体甚至Fe基高温超导体的微观机理提供重要的实验证据.

关键词 FeSe 基超导体, 碱金属插层, 晶体结构, 电子结构, 亚稳态合成方法

2008年2月, 日本东京工业大学Hosono教授研究组的Kamihara等人^[1]报道了一种新型层状化合物LaFeAsO, 其晶体结构为萤石结构 La_2O_2 层与反萤石结构 Fe_2As_2 沿晶体学 c 轴堆垛而成, 如图1(a)所示. 当F离子掺杂 O^{2-} 位后, LaFeAsO中的电阻异常被逐渐抑制, 出现超导态, 在F掺杂量为0.11时, 其最高的超导转变温度(T_c)为26 K, 如图1(b)所示. 自此, 一种区别于铜基超导体的新高温超导体系-Fe基超导体诞生了. 在LaFeAsO_{1-x}F_x被发现后的数月时间内, 大量的新型FeAs超导体母相被相继发现, 如代表性的BaFe₂As₂(图1(c))^[2], LiFeAs^[3,4]和NaFeAs^[5]等, 其最高 T_c 分别为38, 18和25 K. 截至目前, SmFeAsO_{1-x}的 T_c 为55 K, 保持着FeAs基材料中超导转变温度的纪录^[6]. 经过9年多的研究, 人们认识到FeAs基化合物中的超导和母体的反铁磁性关系十分密切. 中子散

射的研究表明, LaFeAsO和BaFe₂As₂都在低温下出现结构相变和反铁磁相变, 其晶体结构由四方相转变为正交相, 并随之发生了顺磁性到反铁磁性的相变^[7,8], 如图1(d)和(e)所示. 在BaFe₂As₂的磁结构中, Fe的磁矩沿 a 和 c 方向成反铁磁排列, 沿 b 方向成铁磁排列, 总的磁矩方向在 ab 面内, 磁矩大小约为0.36 μ_B , 如图1(c)所示. 随着体系中载流子浓度的增加, 母体中的长程反铁磁有序被逐渐抑制, 当载流子浓度增加到某一临界值时, 静态磁有序被完全破坏, 出现了超导. 另外, 在P掺杂的BaFe₂As₂中, 低温强磁场下的电学输运性质表明发生了量子临界相变(图1(f))^[9], 但非弹性中子散射等实验证明并未出现量子临界相变^[10], 对于这一现象, 仍需更丰富的实验数据来验证.

2008年9月, 吴茂昆研究组^[11]报道了一种新型的

引用格式: 郭建刚, 陈小龙. 多元 FeSe 基超导材料的结构与物性. 科学通报, 2017, 62: 3967–3980

Guo J G, Chen X L. The crystal structure and physical properties of multiple components FeSe-based superconductors (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 3967–3980, doi: 10.1360/N972017-00700

图 1 (网络版彩色) FeAs 基超导体系的晶体结构、磁结构和超导相图. (a) LaFeAsO 的晶体结构; (b) LaFeAsO_{1-x}F_x 的超导相图^[11]; (c) BaFe₂As₂ 的晶体结构和 Fe 的磁有序排列示意图, 两层 Fe 的磁矩方向相反; (d) LaFeAsO 的磁结构和序参量随温度变化趋势^[7]; (e) BaFe₂As₂ 的晶体结构 (220) 峰强度随温度变化图^[8]; (f) BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂ 的超导相图^[9]

Figure 1 (Color online) The crystal structure, magnetic structure and superconducting phase diagram. (a) The crystal structure of LaFeAsO; (b) the superconducting phase diagram of LaFeAsO_{1-x}F_x^[11]; (c) the crystal structure and magnetic order of Fe lattice in BaFe₂As₂, the magnetic moment shows opposite direction in two adjacent layers; (d) the magnetic structure of LaFeAsO and its temperature dependent of magnetic order parameters^[7]; (e) the nuclear (220) peak intensity as a function of temperature in BaFe₂As₂^[8]; (f) the superconducting phase diagram of BaFe₂(As_{1-x}P_x)₂^[9]

超导二元化合物 FeSe, 该化合物由近乎中性的 FeSe 层沿 *c* 轴堆垛而成, 层间作用为 Van der Waals 力, 如图 2(a) 所示. 当温度低于 105 K 时, FeSe 发生了晶体结构相变, 由高温的四方相 ($a=b=0.3767$ nm, $c=0.5784$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) 转变为低温的单斜相 ($a=$

0.3773 nm, $b=0.3777$ nm, $c=0.5503$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=90.3^\circ$), 如图 2(b) 所示. 低温物性的测试表明, FeSe 超导转变温度为 8 K, 其电子比热的数据表明 FeSe 可能为非常规的超导体 (图 2(c)). 该二元 FeSe 超导体出现后, 国内外的研究组做了大量的物性调控工作, 一

图2 (网络版彩色)二元FeSe的晶体结构和物性. (a) FeSe的晶体结构; (b) FeSe的同步辐射图谱随温度变化^[11]; (c) FeSe电阻率随温度变化^[11]; (d) FeTe_{1-x}Se_x电子相图^[12]; (e) FeSe随压力变化的电子相图^[13]; (f) 高压下FeSe的穆斯堡尔谱^[13]

Figure 2 (Color online) The crystal structure and physical properties of binary FeSe. (a) The crystal structure of FeSe; (b) the synchrotron diffraction pattern of FeSe at different temperatures^[11]; (c) the temperature dependent resistivity of FeSe^[11]; (d) the superconducting phase diagram of Te-doped FeSe^[12]; (e) the phase diagram of FeSe under pressure^[13]; (f) the Mössbauer spectrum of FeSe under pressure^[13]

方面用同族的Te元素来替代Se, 尽管没有额外的电子引入, 但其 T_c 可以增加至15 K^[12](图2(d)). 另一方面, FeSe化合物在8 GPa压力时, 其最高 T_c 增大至36 K^[13](图2(e)). 更有趣的是, FeSe在该压力并没有静态磁有序的出现(图2(f)), 该现象明显区别于FeAs基超导化合物已知的物性.

1 三元K_{0.8}Fe_{2-y}Se₂高温超导体

从上述FeSe基化合物的物性研究来看, 二元化合物FeSe的超导载流子浓度处于欠掺杂区域, 如果

进一步进行载流子浓度优化和物性调控, 有可能会制备出更高 T_c 的FeSe基超导化合物. 2010年, 通过系统研究碱金属K和FeSe的相关性和晶体结构, 当碱金属钾(K)大于等于0.8时, 形成了一种新的三元FeSe基化合物K_{0.8}Fe_{2-y}Se₂($y \approx 0.3$)^[14]. 利用X射线粉末衍射, 对其晶体结构进行了解析, 该化合物的平均晶体结构由反萤石型的[Fe_{2-y}Se₂]层和K⁺层沿着 c 轴交替排列而成, 其晶格常数为 $a=b=0.39$ nm, $c=1.41$ nm, 表现出典型的层状结构, 如图3(a)所示. 低温电学测试表明, 该化合物在 $T_c=31$ K发生了超导转变(图3(b)),

图3 (网络版彩色)三元 $A_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ ($A=K, Rb, Cs$)的晶体结构和超导体性. (a) $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ 的晶体结构; (b) $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ 的电阻率随温度变化^[14]; $Rb_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ (c)和 $Cs_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ (d)的低温磁化率随温度变化^[15,16]

Figure 3 (Color online) The crystal structure and superconductivity in ternary $A_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ ($A=K, Rb, Cs$). (a) The crystal structure of $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$; (b) the temperature dependence of electrical resistivity of $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ ^[14]; (c), (d) the temperature dependent magnetic susceptibility of $Cs_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ and $Rb_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ ^[15,16]

该温度在常压下将FeSe基的 T_c 提高了3倍,更重要的是,该发现将FeSe基超导材料由二元化合物扩展至三元体系. 继碱金属K插层FeSe化合物之后,具有相同晶体结构的超导体 $Cs_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ ^[15] ($T_c=27$ K, 图3(c))和 $Rb_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ ^[16] ($T_c=31$ K, 图3(d))也迅速被国内外的研究组发现,这类新型三元 $A_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ ($A=K, Rb, Cs$)的发现国际上引起了巨大反响,我们和国内外的研究组迅速开展了相关物性的研究,获得了一系列重要的科学发现.

下文分别对 $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ 的晶体结构和电子结构进行详细的介绍,来探究化合物中真实超导相的成分和超导的形成机理. 首先利用透射电子显微镜研究了材料的微结构^[17],当 $y \approx 0.5$ 时,沿着 $[1-30]$ 带轴发现化合物呈现5倍的超结构,结构调制的波矢 q_1 为 $(3/5, 1/5, 0)$,其超结构为 ab 面内的 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 调制, c 方向不存在超结构调制,超胞的晶格常数为 $a_s=b_s=0.870$ nm, $c_s=1.413$ nm,如图4(a)所示. 同时,也在样

品的部分区域观察到了一种沿 $[110]$ 和 $[1-10]$ 方向的 2×2 倍超结构调制,波矢 q_2 为 $(1/2, 1/2, 0)$,高分辨晶格图像表明其中存在着25%的铁空位,该超结构可能对应着另一种Fe空位有序相 $K_2Fe_3Se_4$,如图4(b)所示. 当 $y \approx 0.2$ 时,化合物沿着 c 轴出现明显的相分离,主相是 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 的超结构相,但出现了一种新的调制相,其波矢 $q_3=(3/4, 1/4, 0)$. 接下来,研究人员通过中子衍射和扫描隧道显微镜等手段在 $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ 体系中发现了类似的超结构相和反铁磁相,如 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ (图4(c))^[18], 2×2 和 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ (图4(f))^[19], $\sqrt{8} \times \sqrt{10}$ ^[20]等铁空位有序结构,如图4(d)和(e)所示. 其中, $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 和 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 对应的Fe空位有序化温度为578和280 K,其反铁磁转变温度分别为559和280 K. 在该类型铁空位有序相中,部分观点认为超导相来源于对 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 和 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 等反铁磁相的掺杂,另外的观点认为超导相来自于 KFe_2Se_2 ,如在分子束外延方法生长的 $K_xFe_2Se_2$ 薄膜中^[21],母相 KFe_2Se_2 为 $\sqrt{2} \times$

图4 (网络版彩色)三元 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的结构相分离。(a) $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的高分辨原子图像,示意图是模拟的Fe空位情况^[17];(b) $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 中沿[001]带轴的电子衍射图^[17];(c) $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 的晶体结构示意图^[18];(d) $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 中Fe空位有序和磁序参量随温度的变化关系^[18];(e) $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 中 $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 倍Fe空位序参量随温度的变化关系^[19];(f) $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ 倍Fe空位结构示意图^[19];(g) 超导 KFe_2Se_2 中 $\sqrt{2} \times \sqrt{5}$ 的电荷有序相^[21];(h) KFe_2Se_2 和 $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 的共存示意图^[21]

Figure 4 (Color online) The phase separation of ternary $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. (a) The high-resolution atomic image of $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, the schematic shows the ordered Fe vacancies^[17]; (b) the electron diffraction pattern taken along [001] zone axis^[17]; (c) the crystal structure of $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ ^[18]; (d) the structural order and magnetic order parameters as a function of temperature^[18]; (e) the $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ superstructure as a function of temperature^[19]; (f) the Fe ordering of $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$ superstructure^[19]; (g) the charge ordering in superconducting $\sqrt{2} \times \sqrt{5}$ order^[21]; (h) the schematic coexistence of KFe_2Se_2 and $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ ^[21]

$\sqrt{2}$ 的电荷有序相,超导相来自 $\sqrt{2} \times \sqrt{5}$ 的电荷有序相 KFe_2Se_2 (图4(g))和Se空位相 $\text{KFe}_2\text{Se}_{2-z}$,两者与 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 的 $\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 相的界面效应可能是超导的起源(图4(h)).这类相分离发生在介观尺度上,虽然

$\text{K}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 相是非超导相,但是它的存在与 KFe_2Se_2 中的超导相的出现密切相关。

进一步,对 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 进行了载流子调控的掺杂研究,详细研究了不同掺杂剂对超导物性的调控

作用. 研究发现 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_{2-z}\text{S}_z$ 离子替代 Se 离子后, 其晶体结构的 a 和 c 轴变小, 并未发生结构相变. 电学和磁学性质的测量表明 T_c 随 S 掺杂量的增大而缓慢减小, 当 $z=1.0$ 时, 化合物的 T_c 为 26 K, 如图 5(a) 和 (b) 所示; 但是当 $z=2$ 时, 即 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{S}_2$, 化合物为反铁磁半导体^[22]. 同时, 对 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的 Fe 位进行了 Mn 和 Co 掺杂研究, 发现了两种掺杂剂对超导截然不同的淬灭效应^[23]. 当 Co 离子掺杂时, 会进入到超导相的晶

格中, 大约 2% 的掺杂量就会将 T_c 完全抑制, 如图 5(c) 和 (e) 所示. 但是, Mn 离子在超导相和绝缘相中几乎等成分分布, 并未存在优先进入的情况, Mn 掺杂抑制超导相从绝缘体相中析出, 仅导致超导含量的减小, 当 Mn 掺杂量大于 2.5%, 超导完全消失, 如图 5(d) 和 (f) 所示. 该结果清晰地表明 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 是一种多组分共存的体系, 为研究真实的超导相和配对机理增加了阻碍.

图5 (网络版彩色) $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的物理调控研究. (a), (b) $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的 T_c 及其随磁场的变化关系曲线^[22]; (c), (d) 在 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 中掺杂 Co 和 Mn 时, 超导转变温度和超导相含量随温度的关系曲线; (e), (f) $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 中 Co 和 Mn 在超导相和绝缘相中的分布情况, 可以看出两种掺杂剂截然不同的掺杂效应^[23]

Figure 5 (Color online) The physical properties of doped $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. (a), (b) The T_c of $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ and its suppression by magnetic fields^[22]; (c), (d) the magnetic susceptibilities of Co- and Mn-doped $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$; (e), (f) the different distributions of Co and Mn dopants in $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ ^[23]

但是, Fe空位有序的化合物均为半导体或绝缘体相, 通过角分辨光电子能谱测量样品, 如果在样品的部分区域能够观察到费米面, 此区域应该为Fe空位无序的金属相(超导相), 那么所指认的电子结构信息能够对研究超导机理提供重要的实验证据. 在前期FeAs基超导体的研究中发现其母体具有反铁磁相变, 相变温度区间为200~138 K, 该相变与其电子结构中的费米面嵌套强度和矢量相关联^[24]. 理论计算和实验结果表明FeAs基材料的费米面呈近似的圆柱形, 表现出典型的二维特性(图6(a)). 在 $K_z=0$ 时, K_{xy} 平面

内包含 Γ 点的空穴型费米口袋和M点的电子型费米口袋, 在不同类型口袋之间存在较强的“嵌套”作用, 作用矢量方向为 $(\pi, 0)$, 如图6(b)所示^[25]. 当对FeAs基化合物注入载流子时, 费米面嵌套变弱, 自旋密度波相变被逐渐抑制, 出现超导. 由于空穴和电子的相互散射作用较强, 在FeAs基超导体里的超导能隙可能为 $s_{\pm}$ 构型. 同样, 在二元FeSe化合物的费米面也存在类似的空穴和电子型费米口袋, 如图6(c)所示^[26]. 然而, 当对FeSe进行K离子插层后, $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ 的第一布里渊区内 Γ 点处的空穴型口袋已经下降到费米能级

图 6 (网络版彩色)铁基超导体的电子结构. (a) LaFeAsO的能带结构图, 不同的3d电子轨道如图所示^[25]; (b) K_{xy} 平面内的费米面构型^[25]; (c) FeSe的费米面构型^[26]; (d), (e) $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ 的费米面形状示意图^[27]

Figure 6 (Color online) The electron structure of Fe-based superconductor. (a) The band structure of LaFeAsO, the different 3d orbitals components are plotted by color lines^[25]; (b) the Fermi surface of K_{xy} plane^[25]; (c) the Fermi surface of FeSe^[26]; (d), (e) the Fermi surface of $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ ^[27]

以下约90 meV处, 仅在M点留下4个电子型费米口袋, 如图6(d)和(e)所示, 此时, 费米面之间的嵌套矢量转变为 (π, π) ^[27]. 此种新的费米面构型明显不同于FeAs基化合物, 研究人员通过解析该电子结构发现 $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ 中不可能存在 $s\pm$ 构型的超导对称性, 通过随机相近似的方法, 推测 $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ 中超导的能隙构型可能为d波对称性^[28]. 同时, 对 $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ 进行Co元素掺杂, 发现超导转变温度迅速被杂质散射所抑制, 也明显区别于FeAs基材料超导对杂质的响应规律^[23].

2 多元FeSe基高温超导体

在对多元FeSe基超导化合物进行结构设计时, 认识到插层原子的种类和合成温度对新结构的产生起着决定性的作用. 分子动力学的模拟表明, 当其中插层原子为Li时, 结构在600 K的时候是稳定的, 温度高于600 K时, $Li_xFe_2Se_2$ 的晶体结构也逐渐失稳, 继续升高温度, 结构最终塌缩. 基于此, 设计了新的材料合成路线, 以期在低温下制备碱金属插层的FeSe基新超导化合物. 早期的实验表明碱金属、部分碱土和稀土金属能够溶于液氨(熔点 -77.7°C , 沸点 -33.4°C), 在 MoS_2 , C_{60} 和 $ZrNCl$ 等体系中可以实现碱金属插层, 从而实现超导. 在本实验中, 利用低温液氨法成功地制备出了一系列新型FeSe基高温超导体 $A_x(NH_3)_yFe_2Se_2$ ($A=Li, Na, K, Sr, Ba, Eu$ 等), 如图7(a)所示^[29]. 对该新类超导体进行指标化后, 发现其空间群为 $I4/mmm$ (No. 139), $a=0.377\sim0.383$ nm, $c=1.48\sim2.054$ nm. 其空间群与高温合成的 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 类似, 但是 a 轴明显变小, c 轴明显增大, 这种变化与层间存在液氨分子和较少的铁空位量密切相关. 磁化率的测量表明该体系的超导转变温度为30~46 K, 其中 $Na_x(NH_3)_yFe_2Se_2$ 的 T_c 为46 K(图7(b)), 该转变温度再次刷新了常压下FeSe基高温块材超导体的纪录. 通过氧化后的样品, 研究人员解析出了液氨插层FeSe化合物的晶体结构, 可以看出氨分子处于体心四方格子的中心, Li_1 和 Li_2 分别处于四方格子的棱中心和面心, $Li-ND_3-ND_2$ 基团位于FeSe层之间, 如图7(c)所示^[30]. 经过优化合成工艺和控制Na的插层量, 在 $Na-NH_3-FeSe$ 化合物中发现了不含 NH_3 、少 NH_3 和富 NH_3 的物相, 其 T_c 分别为37, 46和42 K, 对应的FeSe之间的晶面间距分别为0.683, 0.871和1.107 nm, 如图7(d)和(e)所示^[31]. 在液氨插层法合成的样品中, 电子

微区探针(EPMA)分析表明其Fe空位的量为5%左右, 明显少于高温合成 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 中的铁空位量, 并且不含 $\sqrt{5}\times\sqrt{5}$ 等绝缘相, 这种新的合成方法为探索新型多元FeSe高温超导体提供了新的路线.

在探索低温液氨法制备K插层FeSe化合物的成相规律时^[32], 发现当碱金属K的量为0.25时, 样品为单相, 对应的 c 轴为1.56 nm(图8(a)); 当碱金属K的量为0.3~0.6时, 样品为两相共存; 当碱金属K的量为0.6时, 样品又转化成单相, 对应的 c 轴为1.48 nm(图8(b)). 从 T_c 的变化来看, 当 $K=0.3$ 时, 化合物的 T_c 为44 K, 其载流子浓度处于较优的值, 当 $K=0.6$ 时, T_c 减小为30 K, 样品处于过掺杂的区域, 超导温度降低, 如图8(c)所示. 图8(d)是 T_c 与FeSe中K插层量的变化相图, 可以看出在FeSe基插层的体系中, 超导相的变化是分立、不连续的, 这点明显区别于FeAs基超导体中dome形状的 T_c . 在此, 以优化插层FeSe物相和超导性能为目标, 利用液氨低温合成的方法实现了纯相FeSe基多元高温超导体的制备, 避免了碱金属插层FeSe在高温下的相分离情况, 对探索和研究FeSe基高温超导体的新物相和新机理奠定了良好的基础. 该结果引领了国内外相关研究, 后续相继出现了多种有机分子插层FeSe的体系, 如吡啶(C_5H_5N)^[33], 肼(N_2H_4), 乙二胺($C_2H_8N_2$)和丙二胺^[34], 其超导转变温度为30~45 K.

最新的FeSe插层研究表明利用水热法和溶剂热法能在中等温区(450 K)制备出新型 $LiOHFeSe$ (图9(a))^[35]和乙二胺插层FeSe的超导体, 如图9(b)和(d)所示^[36], 其超导转变温度为41和45 K. 在 $LiOHFeSe$ 体系中, 发现了超导与磁性共存的情况(图9(c)). 重要的是, 在 $LiOHFeSe$ 体系中可以生长出高质量的单晶样品, 角分辨电子能谱的研究表明该体系的费米面也是仅存在4个电子型的费米口袋^[37,38], 与高温合成的 $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ 中超导相的费米面类似, 其内在超导配对类型应与 $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ 超导相配对类型相一致. 另外, 在乙二胺插层FeSe的化合物中, 通过高低温中子衍射和X射线衍射等, 发现其中存在着两种相: 一种是体心四方相, 其空间群为 $I4/m$ (No.87) $a=b=0.3824(3)$ nm, $c=2.2179(7)$ nm; 另一种是新发现的正交相, 其空间群为 $Cmcm$, $a=0.38779(2)$ nm, $b=2.1359(2)$ nm, $c=0.38454(4)$ nm. 有意思的是, 该体心四方相在350 K时转化为正交相, 在两种物相中, 乙二胺分子均处于FeSe层之间, 成无序排列(图9(e)和

图 7 (网络版彩色)液氨法制备多元FeSe基超导体的物性与晶体结构. (a) 低温液氨法制备 $A_x(NH_3)_3Fe_2Se_2$ ($A=Li, Na, K, Sr, Ba, Eu$ 等)的X射线衍射图谱^[29]; (b) $Na_x(NH_3)_3Fe_2Se_2$ 的磁化率随温度变化曲线, 插图是低温下 $M-H$ 曲线和电阻率随温度变化曲线^[29]; (c) $Li_x(NH_3)_3Fe_2Se_2$ 的晶体结构示意图^[30]; (d), (e) $K_x(NH_3)_3Fe_2Se_2$ 体系中3个超导相的X射线图谱和晶面间距示意图^[31]

Figure 7 (Color online) The FeSe-based superconductors prepared by liquid-NH $_3$ method. (a) The powder X-ray diffraction patterns of $A_x(NH_3)_3Fe_2Se_2$ ($A=Li, Na, K, Sr, Ba, Eu$, etc.)^[29]; (b) the temperature dependence of magnetic susceptibility of $Na_x(NH_3)_3Fe_2Se_2$. The inset shows the magnetization curve and temperature dependent resistivity of cold-pelletized $Na_x(NH_3)_3Fe_2Se_2$ ^[29]; (c) the crystal structure of $Li_x(NH_3)_3Fe_2Se_2$ ^[30]; (d), (e) the powder X-ray diffraction patterns and interlayer spacings of three superconducting phase in $Na_x(NH_3)_3Fe_2Se_2$ systems^[31]

图 8 (网络版彩色)多元FeSe基化合物的超导分离相图^[32]. (a) 低温液氨法制备 $K_x(NH_3)_yFe_2Se_2$ 样品的X射线衍射图谱; (b) 低角度(002)衍射峰随K含量变化的图谱; (c) K含量为0.28和0.57样品磁化率在低温下的变化曲线; (d) $K_x(NH_3)_yFe_2Se_2$ 体系中超导相随碱金属插层量的关系图

Figure 8 (Color online) The separated superconducting phase in $K_x(NH_3)_yFe_2Se_2$ superconductors^[32]. (a) The powder X-ray diffraction patterns of $K_x(NH_3)_yFe_2Se_2$; (b) the (002) peak evolution under different K contents; (c) the magnetic susceptibility in the low temperature range for $K=0.28$ and 0.57 phases; (d) the separated superconducting phases of $K_x(NH_3)_yFe_2Se_2$ as a function of K content

(f). 进一步在四方相中插入Na离子, 可以获得高达46 K的超导转变温度.

在FeSe基多元超导体中, 经过近几年的研究, 发现了在 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 体系存在着 $K_{0.3}Fe_2Se_2$ 和 $K_{0.6}Fe_2Se_2$ 超导相与Fe空位有序的反铁磁绝缘体相, 系统研究K-Fe-Se体系的成相规律对精确标定超导相和探索合适的制备方法起着决定性作用. 通过第一性原理计算, 系统地研究了 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 中多种超导相的形成能和结构稳定性与K插层量之间的关系, 结果表明FeSe层负电荷的聚集和K离子层与负的FeSe层之间的库仑吸引作用决定了成相的类型^[39]. 具体来说, 当K的插层量为0.25~0.6之间时, 体心四方结构是稳定的, 且Fe离子首先占据在本身的格点上; 当K的插层量大于0.6时, 在能量上有利于形成Fe空位; 当K的插层量小于0.25时, 体心四方结构在动力学上是不稳定的, 结构就会塌缩, 如图10(a)和(d)所示. 同时, 随着K含量的增加, 晶格常数 a 增加, c 减小, 这种情况的出现是与层状结构中各层之间的电荷量、层

与层之间的相互作用有密切关系的, 如图10(e)和(f)所示. 类似地, 在FeAs基材料中, KFe_2As_2 和 $CaFe_2As_2$ 中 $[Fe_2As_2]^{6-}$ 层的带电量有明显不同, 其晶格常数也表现出类似的变化. 上述理论结果对充分理解 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 中多种相的超导性、结构稳定性与Fe空位量的规律提供了扎实的理论基础.

在铁基超导体中, FeAs基超导体物性决定层的净价态为-1, 其与载流子库层间的作用力较强, 物相趋于严格的化学计量比, 保证了FeAs基超导体的物相易于合成, 晶体结构易于表征. 因此, 对FeAs基超导体晶体结构、电子结构和超导配对等性质的研究比较深入和全面, 其中磁有序态和超导与费米面的电子和空穴口袋嵌套作用密切相关. 与之相反, 在FeSe基超导化合物中, 由于FeSe层带电量近似中性, 且铁空位量的可调, 其物相容易呈现出非化学计量比和相分离特征. 随着近年来FeSe基超导化合物制备技术的发展, 已经成功地获得多种多元FeSe基新型超导体, 并且通过离子交换的方法得到了纯相的

图9 (网络版彩色)其他亚稳态法制备的多元FeSe基超导体。(a) 水热法制备LiOHFeSe的晶体结构^[35];(b) 溶剂热法制备乙二胺插层FeSe的晶体结构^[36];(c) LiOHFeSe的低温磁相变^[35];(d) 乙二胺插层FeSe的电阻率随温度变化曲线^[36];(e) 乙二胺插层FeSe的变温X射线衍射图谱^[36];(f) 相变前后的晶体结构示意图^[36]

Figure 9 (Color online) The FeSe-based superconductors prepared by other metastable methods. (a) The crystal structure of LiOHFeSe superconductor prepared by hydrothermal method^[35]; (b) the crystal structure of Ethylenediamine (C₂H₈N₂) and Na intercalated FeSe^[36]; (c) the low temperature magnetic phase transition in LiOHFeSe^[35]; (d) the electrical resistivity of Na(En) intercalated FeSe^[36]; (e) the powder X-ray diffraction pattern of Na(En) intercalated FeSe under different temperature^[36]; (f) the crystal structure variation of two phases^[36]

多元FeSe基超导体单晶样品,并在一定程度上实现了载流子浓度的调控,为标定超导相的成分与电子结构和研究高温超导的微观机理提供了重要的实验证据。同时,由于FeSe层呈近似中性,在SrTiO₃等多种衬底上实现了单层FeSe薄膜的制备^[40]。目前,单层FeSe薄膜的 T_c 可以高达65~75 K^[41],是近年来FeSe基超导体研究的另一重大突破。研究人员通过进一步控制沉积碱金属的剂量,在两层和多层FeSe薄膜

上,观察到了 T_c 随载流子增加而变化的效应,其最高 T_c 为48 K^[42,43],目前关于FeSe薄膜的相关研究工作正如火如荼地展开。

3 结论与展望

综上所述,FeSe基多元超导体的发展不断刷新了研究者对铁基超导的认识,其晶体结构的多样性和铁空位量的可调节性极大地拓展了FeSe基超导体系

图 10 (网络版彩色)理论模拟 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 中的铁空位和结构稳定性^[39]. (a) $K_xFe_{2-y}Se_2$ 的相关性与碱金属K含量的相图; (b) $K_{0.2}Fe_2Se_2$ 的分波声子态密度; (c) $K_{0.25}Fe_2Se_2$ 和 $K_{0.5}Fe_2Se_2$ 分波声子态密度; (d) $K_{0.25}Fe_2Se_2$ 和 $K_{0.5}Fe_2Se_2$ 自由能随温度的变化曲线; (e) $K_xFe_2Se_2$ 中晶格常数随 x 变化的曲线; (f) Fe-Se键长和Se-Fe-Se键角随FeSe层带电量的变化曲线

Figure 10 (Color online) The theoretical results of structural stability of $K_xFe_{2-y}Se_2$ ^[39]. (a) The phase diagram of multiple $K_xFe_{2-y}Se_2$; (b) the project phonon density of states in $K_{0.2}Fe_2Se_2$; (c) the project phonon density of states in $K_{0.25}Fe_2Se_2$ and $K_{0.5}Fe_2Se_2$; (d) the free energy of in $K_{0.25}Fe_2Se_2$ and $K_{0.5}Fe_2Se_2$ at different temperatures; (e) the K content dependent a and c values; (f) the charge doping dependence of Fe-Se bond length and Se-Fe-Se angle

的成员. 同时, 通过精确地控制体系的载流子浓度, 可以将FeSe基超导体的 T_c 提高到45~65 K的区间. 更重要的是, 由于FeSe层中FeSe₄四面体的灵活性, 其

层间可以容纳多种尺寸和类型的载流子库层, 随着样品制备技术的不断创新, 我们相信会在更多的FeSe基多元化合物中观察到更高的超导转变温度.

参考文献

- Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor $La[O_{1-x}F_x]FeAs$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3296-3297
- Rotter M, Tegel M, Johrendt D. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide $(Ba_{1-x}K_x)Fe_2As_2$. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 107006
- Tapp J H, Tang Z, Lü B, et al. $LiFeAs$: An intrinsic FeAs-based superconductor with $T_c=18$ K. *Phys Rev B*, 2008, 78: 060505
- Wang X C, Liu Q Q, Lu Y X, et al. The superconductivity at 18 K in $LiFeAs$ system. *Solid State Commum*, 2008, 148: 538-540
- Chen G F, Hu W Z, Luo J L, et al. Multiple phase transitions in single-crystalline $Na_{1-\delta}FeAs$. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 227004
- Ren Z A, Che G C, Dong X L, et al. Superconductivity and phase diagram in iron-based arsenic-oxides $ReFeAsO_{1-\delta}$ ($Re=rare-earth$ metal) without fluorine doping. *Europhys Lett*, 2008, 83: 17002
- De la Cruz C, Huang Q, Lynn J W, et al. Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered $LaO_{1-x}F_xFeAs$ systems. *Nature*, 2008, 453: 899-902
- Huang Q, Qiu Y, Bao W, et al. Neutron-diffraction measurements of magnetic order and a structural transition in the parent $BaFe_2As_2$

- compound of FeAs-based high-temperature superconductors. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 257003
- 9 Analytis J G, Kuo H H, McDonald R D, et al. Transport near a quantum critical point in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$. *Nat Phys*, 2014, 10: 194–197
 - 10 Hu D, Lu X Y, Zhang W L, et al. Structural and magnetic phase transitions near optimal superconductivity in $\text{BaFe}_2(\text{As}_{1-x}\text{P}_x)_2$. *Phys Rev Lett*, 2015, 1114: 157002
 - 11 Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, et al. Superconductivity in the PbO-type structure $\alpha\text{-FeSe}$. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 14262
 - 12 Liu T J, Hu J, Qian B, et al. From $(\pi, 0)$ magnetic order to superconductivity with (π, π) magnetic resonance in $\text{Fe}_{1.02}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$. *Nat Mater*, 2010, 9: 716–720
 - 13 Medvedev S, McQueen T M, Troyan I A, et al. Electronic and magnetic phase diagram of $\beta\text{-Fe}_{1.01}\text{Se}$ with superconductivity at 36.7 K under pressure. *Nat Mater*, 2009, 8: 630–633
 - 14 Guo J G, Jin S F, Wang G. 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(R)
 - 15 Krzton-Maziopa A, Shermadini Z, Pomjakushina E, et al. Synthesis and crystal growth of $\text{Cs}_{0.8}(\text{FeSe}_{0.98})_2$: A new iron-based superconductor with $T_c \approx 27$ K. *J Phys: Condens Matter*, 2011, 23: 052203
 - 16 Wang A F, Ying J J, Yan Y J, et al. Superconductivity at 32 K in single-crystalline $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. *Phys Rev B*, 2011, 83: 060512
 - 17 Wang Z, Song Y J, Shi H L, et al. Microstructure and ordering of iron vacancies in the superconductor system $\text{K}_x\text{Fe}_x\text{Se}_2$ as seen via transmission electron microscopy. *Phys Rev B*, 2011 83: 140505(R)
 - 18 Bao W, Huang Q, Chen G F, et al. A novel large moment antiferromagnetic order in $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ superconductor. *Chin Phys Lett*, 2011, 28: 086104
 - 19 Zhao J, Cao H B, Bourret-Courchesne E, et al. Neutron-diffraction measurements of an antiferromagnetic semiconducting phase in the vicinity of the high-temperature superconducting state of $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 267003
 - 20 Ding X X, Fang D L, Wang Z Y, et al. Influence of microstructure on superconductivity in $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ and evidence for a new parent phase $\text{K}_2\text{Fe}_7\text{Se}_8$. *Nat Commun*, 2013, 4: 1897
 - 21 Li W, Ding H, Li Z, et al. KFe_2Se_2 is the parent compound of K-doped iron selenide superconductors. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 057003
 - 22 Guo J G, Chen X L, Wang G, et al. Effect of doping on electrical, magnetic, and superconducting properties of $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. *Phys Rev B*, 2012, 85: 054507
 - 23 Zhou T T, Chen X L, Guo J G, et al. Effects of Co and Mn doping in $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ revisited. *J Phys: Condens Matter*, 2013, 25: 275701
 - 24 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
 - 25 Hosono H, Kuroki K. Iron-based superconductors: Current status of materials and pairing mechanism. *Phys C*, 2015, 514: 399–422
 - 26 Subedi A, Zhang L J, Sing D J, et al. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity. *Phys Rev B*, 2008, 78: 134514
 - 27 Qian T, Wang X P, Jin W C, et al. Absence of a hole like Fermi surface for the iron-based $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.7}\text{Se}_2$ superconductor revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2012, 106: 187001
 - 28 Maier T A, Graser S, Hirschfeld P J. D-wave pairing from spin fluctuations in the $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ superconductors. *Phys Rev B*, 2011, 83: 100515
 - 29 Ying T P, Chen X L, Wang G, et al. Observation of superconductivity at 30–46 K in $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($\text{A}=\text{Li, Na, Ba, Sr, Ca, Yb, and Eu}$). *Sci Rep*, 2012, 2: 426
 - 30 Burrard-Lucas M, Free D G, Sedlmaier S J, et al. Enhancement of the superconducting transition temperature of FeSe by intercalation of a molecular spacer layer. *Nat Mater*, 2013, 12: 15
 - 31 Guo J G, Lei H C, Hosono H. Superconductivity and phase instability of NH_3 -free Na-intercalated $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$. *Nat Commun*, 2014, 5: 4756
 - 32 Ying T P, Chen X L, Wang G. Superconducting phases in potassium-intercalated iron selenides. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 2951
 - 33 Krzton-Maziopa A, Pomjakushina E V, Pomjakushin V Y, et al. Synthesis of a new alkali metal-organic solvent intercalated iron selenide superconductor with $T_c \approx 45$ K. *J Phys: Condens Matter*, 2012, 24: 382202
 - 34 Hayashi F, Lei H C, Guo J G, et al. Modulation effect of interlayer spacing on the superconductivity of electron-doped FeSe-Based intercalates. *Inorg Chem*, 2015, 54: 3346–3351
 - 35 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
 - 36 Jin S F, Wu X Z, Huang Q Z, et al. Two new parent compounds for FeSe-based superconducting phases. 2016, arXiv: 1607.01103
 - 37 Niu X H, Peng R, Xu H C, et al. Surface electronic structure and isotropic superconducting gap in $(\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{OHFeSe}$. *Phys Rev B*, 2015, 92: 060504(R)
 - 38 Zhao L, Liang A J, Yuan D N, et al. Common electronic origin of superconductivity in $(\text{Li, Fe})\text{OHFeSe}$ bulk superconductor and single-layer FeSe/SrTiO₃ films. *Nat Commun*, 2016, 7: 10608
 - 39 Liu Y, Wang G, Ying T P, et al. Understanding doping, vacancy, lattice stability, and superconductivity in $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$. *Adv Sci*, 2016, 3: 1600098
 - 40 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
 - 41 Peng R, Shen X P, Xie X. Measurement of an enhanced superconducting phase and a pronounced anisotropy of the energy gap of a strained FeSe single layer in FeSe/Nb:SrTiO₃/KTaO₃ heterostructures using photoemission spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 107001
 - 42 Miyata Y, Nakayama K, Sugawara K, et al. High-temperature superconductivity in potassium-coated multilayer FeSe thin films. *Nat Mater*, 2015, 14: 775–779
 - 43 Wen C H P, Xu H C, Chen C, et al. Anomalous correlation effects and unique phase diagram of electron-doped FeSe revealed by photoemission spectroscopy. *Nat Commun*, 2014, 7: 10840

Summary for “多元 FeSe 基超导材料的结构与物性”

The crystal structure and physical properties of multiple components FeSe-based superconductors

GUO JianGang¹ & CHEN XiaoLong^{1,2,3*}¹ Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;² School of Physical Sciences, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;³ Collaborative Innovation Center of Quantum Matter, Beijing 100190, China

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

The sample preparation, crystallographic structure, phase separation and superconductivity of FeSe-based superconductors are discussed here. First of all, we will introduce the ternary high temperature superconductor $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ with superconducting transition temperature (T_c) at 31 K, which creates the record T_c of FeSe-based superconductor under ambient pressure at that time. The single crystals can be grown through the self-flux method at high temperature. The crystal structure at high temperature shows the body-center tetragonal lattice with space group I4/mmm, while the superstructure develops at low temperature with I4/m symmetry. The Fermi surface measured by angle resolution photoemission spectrum shows that $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ has no any hole pockets at Fermi level, which is strikingly different from that of FeAs-based superconductors. This topology of Fermi surface implies that the superconducting mechanism of $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ also should be distinguished from that of FeAs-based superconductors. The lack of interaction between electron and hole pockets would induce a possible *d*-wave superconducting gap. However, the multiple superstructure types, such as $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$, $\sqrt{2} \times \sqrt{2}$, 2×2 , etc, have been identified by transmission electron microscopy and neutron diffraction measurements, which reveal that $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ is a phase-separated compound. Secondly, we develop the low temperature liquid-NH₃ method for synthesizing the pure FeSe-based superconducting compounds without phase separation. It is demonstrated that many alkali-metals, alkali-earth metals and rare-earth metals, such as Li, Na, Ca, Sr, Ba, Eu, and Yb, can be intercalated between FeSe layers and induce superconductivity with T_c of 30–46 K, which can further enhance the record T_c . In the $\text{K}_x(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$, two superconducting phases are discovered with different concentration of K ($x \approx 0.3$ and 0.6). The NH₃ molecules play an important role in stabilizing the structures, moreover, the discrete superconducting phases implies that metal-intercalated FeSe superconductors are distinct from other FeAs-based superconductors. It is proposed that the main cause comes from their structures only being stable at particular doping levels and fine-tuning the concentrations of alkali metals may further enhance T_c in the FeSe-based superconductors. Thirdly, we discuss the novel FeSe-based superconductors prepared by other metastable methods like the hydrothermal and solvent-thermal methods. The superconducting LiOHFeSe and $\text{Na}_x(\text{En})_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ superconductors with T_c over 40 K have been successfully synthesized, in which the former one shows the anti-ferromagnetism at 8 K and the latter one exhibits structural transition at 350 K. The emergent properties from these novel high temperature superconductors make the FeSe-based family becomes the hottest field in the community of superconductivity. In addition, the newly discovered monolayer FeSe on SrTiO_3 further enhance the T_c up to 65–70 K, which is close to the boiling point of liquid nitrogen. Finally, it is remarked that the structural flexibility and weak bonds between FeSe layers are the most important advantages for exploring new superconductor with higher T_c . We believe that more FeSe-based superconductors could be discovered once the new metastable methods are explored.

FeSe-based superconductor, alkali-metal intercalation, crystal structure, electronic structure, metastable synthesis

doi: 10.1360/N972017-00700