

# 铁基超导材料制备研究进展

马廷灿, 万勇, 姜山

中国科学院国家科学图书馆武汉分馆情报研究部, 武汉 430071

E-mail: [matingcan@163.com](mailto:matingcan@163.com)

2008-12-24 收稿, 2009-01-22 接受

**摘要** 超导现象于 1911 年首次被发现, 此后科学家们一直都在寻找拥有更高临界温度的超导材料, 研究重点也逐渐从金属系物质转到铜氧化物。目前, 物理学界对高温超导机制仍未形成一致看法, 研究人员希望在铜氧化物超导材料以外再找到新的高温超导材料, 以期从新的途径来破译高温超导机理。2008 年初, 日本学者发现了临界温度可以达到 26 K 的新型超导材料—— $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ , 这一突破性进展开启了科学界新一轮的高温超导研究热潮。随后, 科研人员在这一体系中展开了积极的实验和理论研究。中国科研机构, 特别是中国科学院, 迅速开展了卓有成效的研究工作, 在新一轮的高温超导研究热潮中占据了重要位置。铁基超导材料的研究正在持续升温, 新的发现层出不穷。本文按照体系分类, 以时间顺序, 分别对铁基超导材料的四大主要研究体系(“1111”体系、“122”体系、“111”体系和“11”体系)的具体材料制备研究进展进行了分析, 比较全面地介绍了各种铁基超导材料的合成方法及其关键物理参数。

**关键词**  
铁基超导  
氧磷族元素化合物  
临界温度  
上临界磁场  
固相反应法  
自熔法

20 世纪最后 10 年中, 具有  $\text{ZrCuSiAs}$  结构的稀土过渡金属氧磷族元素化合物陆续被发现, 但研究人员并未发现其中的超导现象<sup>[1,2]</sup>。2006 年和 2007 年, 日本东京工业大学前沿合作科学研究中心的细野秀雄教授带领的研究小组(以下简称“细野秀雄小组”)先后发现  $\text{LaOFeP}$ <sup>[3]</sup> 和  $\text{LaNiPO}$ <sup>[4]</sup> 在低温下展现出超导电性, 但是由于临界温度皆在 10 K 以下, 并没有引起特别的关注及兴趣。2008 年 1 月初, 细野秀雄小组发现在铁基氧磷族元素化合物  $\text{LaOFeAs}$  中, 将部分氧以掺杂的方式用氟取代, 可使  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  的临界温度达到 26 K<sup>[5]</sup>, 这一突破性进展开启了科学界新一轮的高温超导研究热潮。我国科研机构, 特别是中国科学院, 迅速开展了卓有成效的研究工作, 在新一轮的高温超导研究热潮中占据了重要位置: 3 月初, 中国科学院物理研究所王楠林研究员领导的研究小组(以下简称“王楠林小组”)很快就合成了  $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1}\text{FeAs}$  多晶样品, 并测量了基本物理性质<sup>[6]</sup>; 3 月中旬, 中国科学院物理研究所闻海虎研究员领导的研究小组(以下简称“闻海虎小组”)成功合成出第一种空穴掺杂型铁

基超导材料—— $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OFeAs}$ <sup>[7]</sup>; 3 月 25 日和 3 月 26 日, 中国科学技术大学陈仙辉教授领导的研究小组(以下简称“陈仙辉小组”)<sup>[8]</sup>和中国科学院物理研究所王楠林小组<sup>[9]</sup>分别独立发现临界温度超过 40 K 的超导体; 3 月 29 日, 中国科学院物理研究所赵忠贤院士领导的小组(以下简称“赵忠贤小组”)发现  $\text{PrO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  的超导转变温度可达 52 K<sup>[10]</sup>。4 月中旬, 该小组又先后发现在压力环境下合成的  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ <sup>[11]</sup> 和  $\text{REFeAsO}_{1-\delta}$ <sup>[12]</sup> 超导转变温度进一步升至 55 K 等。此外, 研究人员也在不断探索新型铁基超导材料的应用。4 月下旬, 中国科学院电工研究所应用超导重点实验室马衍伟研究员领导的研究小组(以下简称“马衍伟小组”)率先成功研制出超导起始转变温度达 25 K 的  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  线材<sup>[13]</sup>。在此基础上, 该小组与闻海虎小组合作又制备出超导起始转变温度高达 52 K 的  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  线材<sup>[14]</sup>。另据报道, 细野秀雄小组已经在新型铁基超导薄膜制作上取得初步成功<sup>[15]</sup>。

目前, 根据母体化合物的组成比和晶体结构, 新

型铁基超导材料大致可以分为以下四大体系：(1) “1111”体系，成员包括  $\text{LnOFePn}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$ ;  $\text{Pn}=\text{P}, \text{As}$ )以及  $\text{DvFeAsF}$  ( $\text{Dv}=\text{Ca}, \text{Sr}$ )等；(2) “122”体系，成员包括  $\text{AFe}_2\text{As}_2$  ( $\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{K}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Eu}$ )等；(3) “111”体系，成员包括  $\text{AFeAs}$  ( $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}$ )等；(4) “11”体系，成员包括  $\text{FeSe}(\text{Te})$ 等。

## 1 “1111”体系研究进展

“1111”体系是研究人员发现的第一个铁基超导材料体系，也是研究最广最深的一个体系。该体系拥有  $\text{ZrCuSiAs}$  四方晶系结构(常温下，空间群为  $P4/nmm$ )。

2006年5月(考虑到各期刊稿件处理速度的不同，本文采用相关研究论文的最早提交时间或研究成果的最早公布时间，如首次发布在arXiv上面的时间)，细野秀雄小组宣布发现一种铁基层积氧磷族元素化合物—— $\text{LaOFeP}$ 。 $\text{LaOFeP}$ 由氧化镧( $\text{La}^{3+}\text{O}^{2-}$ )层和磷化铁( $\text{Fe}^{2+}\text{P}^{3-}$ )层交错层叠而成(图1)，通过测量磁阻和电阻，他们确认该物质的临界温度大约为4 K(-269 )。经过F掺杂后， $\text{La}(\text{O}_{0.94}\text{F}_{0.06})\text{FeP}$ 的临界温度可以提高到7 K<sup>[4]</sup>。2007年6月，细野秀雄小组利用固相反应法制备出 $\text{LaNiPO}$ ，其临界温度大约为3 K<sup>[4]</sup>。不过，由于上述两种物质的临界温度皆在10 K以下，它们的发现并没有引起特别的关注及兴趣。

2008年1月初，细野秀雄小组发现  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  的临界温度可以达到26 K。 $\text{LaOFeAs}$  由绝缘的氧化镧

层和导电的砷化铁层交错层叠而成。纯粹的 $\text{LaOFeAs}$  即便被冷却至极低温度时也不会出现超导现象，但是当将该物质中3%以上的氧离子替换为氟离子后，超导现象随即出现。当替换比率为3%左右时，该物质的超导临界温度接近绝对零度，进一步提高替换比率时，临界温度随之上升。当替代比率上升至11%左右时，临界温度达到顶峰，约为26 K，超导起始转变温度( $T_c^{\text{onset}}$ )则超过30 K(在实际测量中，通常引入超导起始转变温度( $T_c^{\text{onset}}$ )、零电阻温度( $T_c^{\text{zero}}$ )和中点转变温度( $T_c^{\text{mid}}$ )来描述超导体的特性。通常所说的临界温度 $T_c$ 指的是 $T_c^{\text{mid}}$ ，即电阻等于 $T_c^{\text{onset}}$ 电阻的1/2时对应的温度)<sup>[5]</sup>。不久，该小组发现在加压(4 GPa)后， $\text{LaO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$  的  $T_c^{\text{onset}}$  最高可以达到43 K<sup>[16]</sup>。 $\text{LaOFeAs}$ 的特殊之处还在于其中含有铁元素，铁是典型的磁体，而磁性则对常规超导电子配对起着破坏作用。因此，这一突破性进展开启了科学界新一轮的高温超导研究热潮。

2008年3月初，王楠林小组合成了 $T_c$ 超过20 K的 $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1-0.3}\text{FeAs}$ 多晶样品，并迅速利用多种手段对样品的物理性质进行了测试，发现其具有较高的上临界磁场( $H_{c2}>50\text{ T}$ )和较低浓度的电子型载流子等<sup>[6]</sup>。

很快，美国能源部橡树岭国家实验室的Singh和Du对 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 的电子结构进行了计算，他们的研究进一步证明 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 是一种不同于铜氧化物超导体的新型高温超导体<sup>[17]</sup>。闻海虎小组将其在该领域的第一篇文章于3月5日贴到arXiv上面，也成为最早验证日本小组工作的研究小组之一，并很快通过两步法合成了 $\text{LaO}_{0.9}\text{F}_{0.1-0.3}\text{FeAs}$ 样品，并对其特性进行了测量<sup>[18]</sup>。随后，美国能源部橡树岭国家实验室Mandrus领导的研究小组(以下简称“Mandrus小组”)也报道了他们对 $\text{LaO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$ 的晶体结构、磁化率、霍尔系数、Seebeck系数等的研究结果<sup>[19]</sup>。

3月中旬，闻海虎小组报道在 $\text{LaOFeAs}$ 中用 $\text{Sr}^{2+}$ 部分替代 $\text{La}^{3+}$ ，成功合成出第一种空穴掺杂型铁基超导材料—— $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OFeAs}$ ，当 $x=0.13$ 时， $T_c^{\text{onset}}$ 达到最大值，约为25.6 K<sup>[2]</sup>。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{OFeAs}$ 的合成大大拓宽了在该系统中探索新型超导材料的范围。此前，细野秀雄小组认为，在 $\text{LaOFeAs}$ 系统中实现超导的关键因素是电子型掺杂，而空穴掺杂不行<sup>[5]</sup>。此外，该材料的相干长度较长，上临界磁场较高，在超导强电和电子学方面可能有潜在的应用。

王楠林小组在对不同F含量的 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 进行

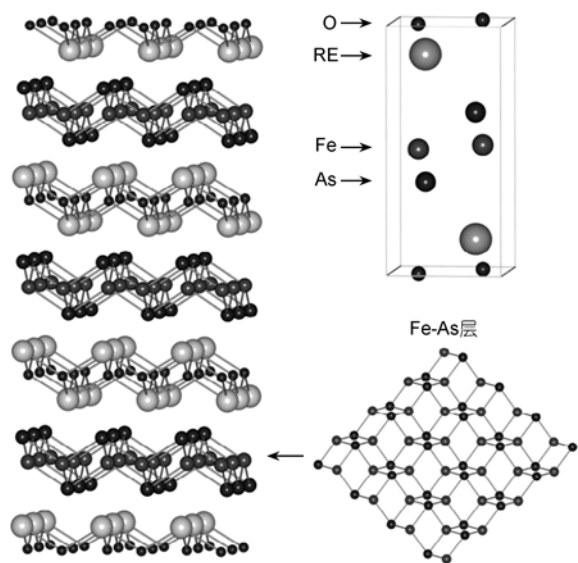


图1 REFeAsO 晶体结构示意图

了系统研究之后,他们与中国科学院物理研究所方忠研究员领导的研究小组合作,通过比热、磁电阻、光电导谱测量和第一性原理计算,首次提出LaOFaAs母体具有自旋密度波不稳定性,并于3月24日公布了他们的研究成果,指出超导和自旋密度波不稳定性相互竞争,并预言了自旋密度波状态下的条纹反铁磁序磁结构<sup>[20]</sup>.之后,该小组与美国田纳西大学诺克斯维尔分校的戴鹏程教授领导的研究小组合作进行中子衍射实验,证实了母体的反铁磁自旋密度波基态和理论预言的基态磁结构<sup>[21]</sup>.

3月25日,陈仙辉小组报道用传统固相反应法合成了 $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 样品,发现该物质在不施加压力的条件下也具有体超导电性(bulk superconductivity).电阻率和磁化率测量表明,其 $T_c^{\text{onset}}$ 达到43 K,  $T_c^{\text{mid}}$ 达到41.7 K<sup>[8]</sup>.此前大约一个月,细野秀雄小组发现在加压(4 GPa)后, $\text{LaO}_{0.89}\text{F}_{0.11}\text{FeAs}$ 的 $T_c^{\text{onset}}$ 最高可达到43 K<sup>[16]</sup>.而此前所有已报道的具有体超导电性的非铜氧化物超导体中,临界温度最高的是 $\text{MgB}_2$ ,  $T_c^{\text{onset}}=39$  K<sup>[22]</sup>.因此, $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 成为常压下第一种临界温度超过40 K的非铜氧化物超导体.

3月26日,王楠林小组用Ce替代La合成得到 $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 样品,也独立发现超导转变温度超过40 K的超导体系( $T_c^{\text{onset}}=41$  K).他们发现该体系存在超导电性与自旋密度波序的竞争,其超导相与反铁磁自旋密度波不稳定性邻近,由此他们指出磁扰动是寻找该类高温超导体的要素之一<sup>[9]</sup>.随后,他们对 $\text{REO}_{1-x}\text{F}_x\text{TAs}$ (RE=La, Ce, Nd, Eu, Gd, Tm, T=Fe, Ni, Ru)的元素替代效应进行了系统研究.他们发现, $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 的 $T_c^{\text{onset}}$ 大约为50 K,而 $\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 的 $T_c^{\text{onset}}$ 则低于10 K<sup>[23]</sup>.不过很快,闻海虎小组发现当 $x=0.17$ 时, $\text{GdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 的 $T_c^{\text{onset}}$ 可以达到36.6 K<sup>[24]</sup>.

3月29日,赵忠贤小组宣布利用高压法合成了 $\text{PrO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ,  $T_c^{\text{onset}}$ 可达52 K,零电阻温度( $T_c^{\text{zero}}$ )和Meissner转变温度分别为44 K和50 K<sup>[10]</sup>,这是第一种超导转变温度超过50 K的非铜氧化物超导体.3月31日,赵忠贤小组又宣布用高压法合成了第二种超导转变温度超过50 K的非铜氧化物超导体—— $\text{NdO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ,其 $T_c^{\text{onset}}$ 为51.9 K(如前所述,王楠林小组在同一天公布的为50 K<sup>[23]</sup>),Meissner转变温度为51 K,而其 $T_c^{\text{zero}}$ 则提高到48.8 K<sup>[25]</sup>.

4月13日,赵忠贤小组宣布利用高压法合成

$\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ ,其 $T_c^{\text{onset}}$ 达到55 K,是当时已报道的所有非铜氧化物超导体中最高的,其 $T_c^{\text{zero}}$ 和Meissner转变温度分别高达52.6 K和54.6 K<sup>[11]</sup>.6月中旬,马衍伟小组宣布利用新开发出的一步烧结法成功合成了 $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 高密度大块样品<sup>[26]</sup>.

4月16日,赵忠贤小组宣布利用高压法合成了 $\text{REFeAsO}_{1-\delta}$ (RE=Sm, Nd, Pr, Ce, La)系列无氟缺氧型铁砷超导体.他们发现,该系列新型超导体的 $T_c^{\text{onset}}$ 随着稀土元素RE原子半径的减小依次递升, $\text{SmFeAsO}_{0.85}$ 的 $T_c^{\text{onset}}$ 最高,达到55 K,  $T_c^{\text{zero}}$ 为52.8 K,而 $\text{NdFeAsO}_{0.85}$ ,  $\text{PrFeAsO}_{0.85}$ ,  $\text{CeFeAsO}_{0.85}$ 和 $\text{LaFeAsO}_{0.85}$ 的最高 $T_c^{\text{onset}}$ 则分别为53.5 K, 51.3 K, 46.5 K和31.2 K<sup>[12]</sup>.随后,日本产业技术综合研究所的Iyo等人也宣布利用高压法制备出 $\text{NdFeAsO}_{1-y}$ 多晶样品.他们发现,当 $0.3 \leq y \leq 0.8$ 时, $\text{NdFeAsO}_{1-y}$ 呈现急剧超导转变,且 $y$ 值变化对临界温度没有明显影响.当 $y=0.4$ 时,其 $T_c^{\text{onset}}$ ,  $T_c^{\text{mid}}$ ,  $T_c^{\text{zero}}$ 分别为54.2 K, 53.7 K和52.0 K<sup>[27]</sup>.2008年4月23日,赵忠贤小组报道合成了 $\text{GdFeAsO}_{1-\delta}$ 和 $\text{GdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 样品.他们发现,与 $\text{SmFeAsO}_{0.85}$ 相比, $\text{GdFeAsO}_{0.85}$ 的晶格常数虽然更小,但其 $T_c^{\text{onset}}$ 却降低到53.5 K,  $T_c^{\text{zero}}$ 降低到52.3 K.此外,他们发现,当 $x=0.2$ 时, $\text{GdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 的 $T_c^{\text{onset}}$ 和 $T_c^{\text{zero}}$ 达到最高值,分别为51.2 K和45.5 K<sup>[28]</sup>.9月下旬,赵忠贤小组又报道利用高压合成法,借助特种快淬工艺合成了 $\text{REFeAsO}_{1-\delta}$ 系列的重稀土元素成员,RE=Ho, Y, Dy, Tb,它们的 $T_c^{\text{onset}}$ 分别为50.3 K, 46.5 K, 52.2 K和48.5 K<sup>[29]</sup>.

浙江大学物理系凝聚态物理研究所的许祝安教授和曹光旱教授等(以下简称“许祝安小组”)研究发现,在 $\text{GdFeAsO}$ 中由于 $\text{Gd}_2\text{O}_2$ 层和 $\text{Fe}_2\text{As}_2$ 层间的晶格失配,要想通过F掺杂提高其临界温度难度很大.4月28日,他们报道发现通过在 $\text{GdFeAsO}$ 中用 $\text{Th}^{4+}$ 部分替代 $\text{La}^{3+}$ ,制备出 $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ 多晶样品,上述晶格失配情况得以改善,从而使其 $T_c^{\text{onset}}$ 提高到56 K.这也表明,通过LnFeAsO(Ln代表镧系元素)的Ln位替代来实现电子掺杂,从而进一步提高临界温度是可行的.他们认为, $\text{Th}$ 替代策略也可用于其他铁基氧磷族元素化合物<sup>[30]</sup>.不久后,该小组宣布制备出 $\text{Tb}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ ( $x=0, 0.1, 0.2$ )多晶样品, $x=0.1, 0.2$ 时, $T_c^{\text{onset}}$ 分别为45 K, 52 K<sup>[31]</sup>.

5月中旬,英国爱丁堡大学Attfield等人(1100~1150 )、高压(10~12 GPa)条件下合成了



TbFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>( $x=0, 0.1, 0.2$ )和DyFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>( $x=0, 0.1, 0.2$ )样品, 它们的 $T_c^{\text{onset}}$ 分别最高可以达到 46 K和 45 K, 而且它们都拥有很高的上临界磁场( $H_{c2} \approx 100$  T). 此外, 他们还在 10 GPa下合成了TbFeAsO<sub>0.9</sub>样品, 其 $T_c^{\text{onset}}$ 约为 50 K<sup>[32]</sup>.

5月底, 闻海虎小组率先在常压环境下利用助熔剂法生长出NdFeAsO<sub>0.82</sub>F<sub>0.18</sub>单晶样品. 该小组还利用微加工手段制作了电极, 并测量了有关上临界磁场、各相异性和正常态运输的第一手数据<sup>[33-35]</sup>. 这是关于铁基超导材料单晶制备与研究工作的最早报道. 6月初, 瑞士苏黎世联邦理工学院(ETH Zürich) Janusz Karpinski领导的研究小组以NaCl/KCl为助熔剂, 在高温高压条件下成功生长出尺寸达 120  $\mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 的SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>y</sub>单晶样品,  $T_c^{\text{onset}}$ 在 45~53 K范围内<sup>[36]</sup>.

6月中旬, 中国科学技术大学物理系阮可青等人用固相反应法合成了Sm<sub>0.95</sub>La<sub>0.05</sub>O<sub>0.85</sub>F<sub>0.15</sub>FeAs样品, 其 $T_c^{\text{onset}}$ 和 $T_c^{\text{zero}}$ 分别为 57.3 K和 52.8 K. 他们认为, 其临界温度相对于陈仙辉小组最先报道的SmO<sub>0.85</sub>F<sub>0.15</sub>FeAs提高了很多, 原因在于La替代效应<sup>[37]</sup>.

7月初, 美国能源部橡树岭国家实验室Mandrus及美国纽约州立大学石溪分校Stephens等人报道合成了LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>AsO( $x=0, 0.05, 0.11, 0.15, 0.2, 0.5, 1$ )系列样品. 他们发现, Co掺杂可以有效诱导LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>AsO产生超导电性, 其中当 $x=0.11$ 时,  $T_c^{\text{onset}} = 14.3$  K. 此外, 他们还发现LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>AsO可以承受FeAs面较大程度的紊乱, 他们认为这将有助于理解新型铁基超导材料的内在机制<sup>[38]</sup>. 几乎同时, 许祝安小组也对LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>AsO进行了研究, 测量到的最高临界温度为 13 K( $x=0.075$ )<sup>[39]</sup>. 7月下旬, 日本名古屋大学物理系Sato教授领导的研究小组报道合成了LaFe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>AsO<sub>0.89</sub>F<sub>0.11</sub>系列样品, 他们发现Co掺杂量与临界温度并没有明显的关系<sup>[40]</sup>.

7月底, 许祝安小组报道用固相反应法合成了LaFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>AsO多晶样品. 当 $x=0.3$ 时, 其 $T_c^{\text{onset}}$ 约为 5 K; 当 $x=0.4$ 时, 其 $T_c^{\text{onset}}$ 约为 6.5 K; 当 $x=0.5$ 时, LaFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>AsO在 3 K以上都未发生超导转变. 此外, 他们还发现当 $x=0.3$ 或 0.4时, 在超导转变温度以上, 随着温度的降低, 电阻率呈对数增长, 这表明Ni掺杂导致LaFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>AsO产生了类近藤行为(Kondo-like behavior)<sup>[41]</sup>.

8月初, 许祝安小组宣布用固相反应法合成得到了LaFe<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>AsO和LaFe<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>AsO<sub>0.9</sub>F<sub>0.1</sub>多晶样品. Zn掺杂对LaFe<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>AsO电阻率变化的影响比较明显, 但在 2 K以上并未发现其超导转变. 对于LaFe<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>AsO<sub>0.9</sub>F<sub>0.1</sub>, Zn掺杂使得其电阻率随温度变化情况更具金属性. 与未掺杂Zn的LaFeAsO<sub>0.9</sub>F<sub>0.1</sub>相比, 其临界温度略有提高, 达到 28 K<sup>[42]</sup>.

8月初, 马衍伟小组报道他们用一步固相反应法首次合成了SmFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>AsO( $x=0.10, 0.15$ )样品. 母体化合物SmFeAsO并不具备超导电性, 但在 150 K时出现反铁磁序. 他们发现Co掺杂能有效抑制上述反铁磁序, SmFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>AsO在 15.2 K时发生了超导转变. 与LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>AsO相似, SmFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>AsO似乎也能承受FeAs面较大程度的紊乱, 这也进一步表明新型铁基砷化物超导体与铜氧化物超导体有着不同的超导机制<sup>[43]</sup>. 随后, 许祝安小组对SmFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>AsO进行了更为系统的研究. 他们发现当 $x < 0.05$ 时, 自旋密度波转变就得到有效抑制, 呈现出超导电性; 当 $x=0.1$ 时, 临界温度( $T_c^{\text{mid}}$ )达到最大值 17.2 K,  $T_c^{\text{onset}}$ 约为 20 K; 当 $x > 0.2$ 时, 超导电性消失<sup>[44]</sup>.

8月中旬, 细野秀雄小组合成了具有ZrCuSiAs四方晶系结构的四元素氟砷化物——CaFeAsF样品, 它由(FeAs) <sup>$\delta^-$</sup> 层和(CaF) <sup>$\delta^+$</sup> 层交错层叠而成, 这是“1111”体系的第一种无氧型成员. 他们发现, 通过用Co部分替代Fe, 进行电子掺杂, CaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>AsF呈现出体超导电性. 当 $x=0.1$ 时,  $T_c^{\text{onset}}=23$  K,  $T_c^{\text{mid}}=22$  K. 他们认为, 如果能够实现(CaF) <sup>$\delta^+$</sup> 层掺杂, 其临界温度有望进一步提升<sup>[45]</sup>. 11月初, 细野秀雄小组公布了对CaFeAsF的Fe位进行过渡金属元素(Cr, Mn, Co, Ni, Cu)掺杂的研究结果. 他们发现Co, Ni掺杂都诱发了超导电性, CaFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>AsF和CaFe<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>AsF的临界温度分别达到了 22 K和 12 K, 而Cr, Mn, Cu掺杂未能诱发超导电性<sup>[46]</sup>. 12月初, 闻海虎小组报道合成了Ca<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>FeAsF(RE=Nd, Pr;  $x=0, 0.6$ ), Ca<sub>0.4</sub>Nd<sub>0.6</sub>FeAsF和Ca<sub>0.4</sub>Pr<sub>0.6</sub>FeAsF样品均具有体超导电性, 两者的 $T_c^{\text{onset}}$ 分别高达 57.4 K和 52.8 K<sup>[47]</sup>.

8月下旬, 细野秀雄小组合成了SrFeAsF样品, 并通过Co掺杂实现了超导电性. 当 $x=0.125$ 时, SrFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>AsF的 $T_c^{\text{onset}}=4.8$  K,  $T_c^{\text{mid}}=4.5$  K<sup>[48]</sup>. 10月中旬, Johrendt小组也宣布合成了SrFeAsF样品, 并通过XRD分析确定其具有ZrCuSiAs四方晶系结构<sup>[49]</sup>. 几乎同时, 闻海虎小组用两步固相反应法成功合成了

SrFeAsF样品. 他们测得SrFeAsF的电阻率和直流磁化率在 173 K时都发生了异常<sup>[50]</sup>. 进而, 他们通过La掺杂制备出新型超导体 $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{FeAsF}$ , 当 $x=0.4$ 时,  $T_c^{\text{onset}}$ 达到 32 K. 此外, 他们也合成了EuFeAsF样品, 但未实现其超导电性<sup>[51]</sup>. 随后, 俄罗斯科学院乌拉尔分院固态化学研究所的Shein和Ivanovskii<sup>[52]</sup>利用基于第一性原理的FLAPW-GGA方法, 对CaFeAsF和SrFeAsF两种无氧型铁砷超导体母体的结构特征和电子特征等进行了研究, 这些结果将有助于进一步理解这些材料的超导发生机制. 11月初, 闻海虎小组对SrFeAsF进行Sm掺杂, 也成功诱发了体超导电性,  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeAsF}(x=0.5)$ 的 $T_c^{\text{onset}}$ 和 $T_c^{\text{mid}}$ 分别高达 56 K和 53.5 K. 这也进一步表明, 有望在更多的氟砷体系其他成员中实现超导电性<sup>[53]</sup>.

11月下旬, 许祝安小组宣布通过P-As部分等价替代, 用固相反应法合成了 $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ 多晶样品, 其 $T_c^{\text{onset}}$ 约为 10.5 K. 这是第一种未经载流子掺杂而实现体超导电性的新型铁基超导材料. 这也进一步表明, 化学压力可以稳定铁砷化物体系的超导电性<sup>[54]</sup>.

## 2 “122”体系研究进展

受“1111”体系的启发, 研究人员发现了第二个铁基超导体系——“122”体系. 该体系具有 $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ 型四方晶系结构.

2008年5月下旬, Johrendt小组报道了他们对于 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 的研究成果.  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 具有泡利顺磁性, ( $\text{Fe}_2\text{As}_2$ )层被 $\text{Ba}^{2+}$ 离子隔开(图2). 与“1111”体系的母体化合物 $\text{LaOFeAs}$ 相似,  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 在 140 K时会发生结构和磁相转变, 并呈现出异常的自旋密度波行为. 因而认为 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 有望成为一种具有 $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ 结构的无氧型铁砷超导体的母体化合物<sup>[55]</sup>.

几天后Johrendt小组宣布, 通过对 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 进行空穴掺杂, 即用 $\text{K}^+$ 部分替代 $\text{Ba}^{2+}$ , 合成了新型块体铁基超导体—— $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ , 其中 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的 $T_c^{\text{onset}}$ 高达 38 K.  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 成为具有 $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ 型结构的“122”体系的第一个成员家族, 也是当时已报道的空穴掺杂型铁砷超导体中临界温度最高的<sup>[56]</sup>. 他们的进一步研究表明, 在 $0.1 < x < 1$ 范围内,  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 都呈现出超导电性,  $x=0.4$ 时,  $T_c^{\text{onset}}$ 达到最大值 38 K. 他们认为, 正交晶系化合物 $\text{Ba}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c^{\text{onset}} \approx 3$  K)和 $\text{Ba}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Fe}_2\text{As}_2$  ( $T_c^{\text{onset}} \approx$

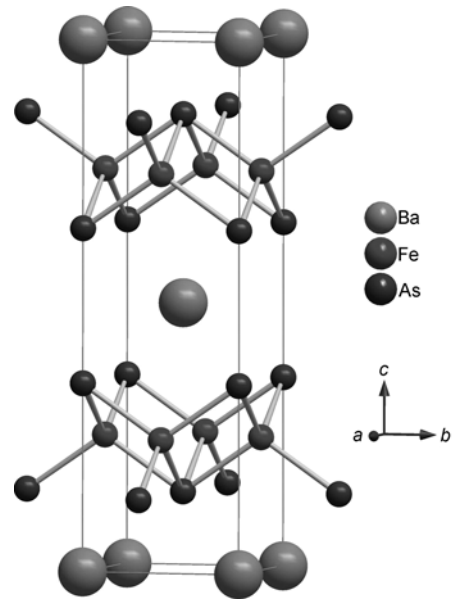


图2  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  晶体结构示意图

25 K)的超导转变表明, 在 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 家族中, 超导电性与结构紊乱以及潜在的磁有序状态可以共存<sup>[57]</sup>.

6月初, 王楠林小组用固相反应法合成了 $\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2(x=0\sim 0.4)$ 多晶样品,  $\text{Sr}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 和 $\text{Sr}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的 $T_c^{\text{onset}}$ 也都高达 38 K. 他们发现母体 $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ 在 210 K时就发生了自旋密度波异常, 这一温度明显高于 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ (140 K)<sup>[58]</sup>. 几乎同时, 美国休斯顿大学Chu和Guloy等人宣布用高温固相反应法合成了 $\text{A}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2(\text{A}=\text{K}, \text{Cs})$ 样品.  $\text{KFe}_2\text{As}_2$ 和 $\text{CsFe}_2\text{As}_2$ 的 $T_c^{\text{onset}}$ 分别为 3.8 K和 2.6 K, 用Sr部分替代K, Cs后,  $\text{K}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 和 $\text{Cs}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2(x=0.5\sim 0.6)$ 的 $T_c^{\text{onset}}$ 分别上升到 36.5 K, 37.2 K<sup>[59]</sup>.

随后, 陈仙辉小组合成了 $\text{Ba}_{1-x}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{As}_2(\text{M}=\text{La}, \text{K})$ 和 $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{OFe}_2\text{As}_2$ 样品. 他们没有发现 $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的超导转变, 不过与Johrendt小组一样, 他们发现 $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的 $T_c^{\text{onset}}$ 为 38 K. 此外, 他们发现 $\text{Ba}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{OFe}_2\text{As}_2$ 的电阻率随温度变化情况与 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 相似,  $T_c^{\text{onset}}$ 也高达 36 K<sup>[60]</sup>.

6月11日, 美国能源部艾姆斯实验室/爱荷华州立大学Canfield教授领导的研究小组报道, 他们用Sn作为助熔剂成功生长出 $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ 母体和K掺杂的超导单晶样品, 并对其各向异性热力学和运输特性进行了研究. 但Sn有可能进入母体样品的晶格, 使得单晶样品自旋密度波相变的行为相对多晶样品有所改变<sup>[61]</sup>. 这是关于“122”体系大尺寸单晶生长工作的

最早报道。6月15日陈仙辉小组报道用FeAs作为助熔剂生长出BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>母体,避免了由于Sn助熔剂进入晶格导致的性质变化,从而与多晶样品基本一致。他们也研究了所制备单晶的各向异性行为<sup>[62]</sup>。6月16日,王楠林小组报道了用Sn和FeAs分别作为助熔剂生长出大尺寸SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>母体和K掺杂的超导单晶样品,并开展了热力学、输运和各向异性特性研究<sup>[63]</sup>。同一天,王楠林小组还报道了在上述母体单晶样品上针对自旋密度波起源进行的光学研究,发现了费米面上的部分能隙打开,以及由此导致的载流子数目损失和散射率的巨大下降<sup>[64]</sup>。

6月中旬,许祝安小组宣布制备出EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>多晶样品。他们发现,与BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>, SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>相似, EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>在大约200 K时发生自旋密度波转变。在20 K时, EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>发生反铁磁序转变。在EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>中,主要载流子为空穴。因此,他们预测通过适当的空穴掺杂, EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>有望产生超导电性<sup>[65]</sup>。几乎与此同时,德国哥廷根大学的Gegenwart、印度理工学院的Hossain及德国马普学会固体化学物理研究所的Rosner等人合作发文宣布用Bridgman法生长出EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>单晶。他们也发现, EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>在195 K和20 K时分别发生了自旋密度波转变和反铁磁序转变,电子结构与SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>相似。此外,他们还初步尝试用K部分替代Eu,但并没有发现诱发超导电性<sup>[66]</sup>。不过,大约1个月后,他们用固相反应法制备出Eu<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>多晶样品,电阻率、磁化率等特性测试表明,自旋密度波转变得到有效控制,呈现出体超导电性,  $T_c^{\text{onset}}$ 约为32 K<sup>[67]</sup>。

6月下旬,陈仙辉小组报道用自熔法生长出CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>高质量单晶样品,并进而用固相反应法合成了Ca<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>多晶样品。他们发现由于Na部分替代Ca,引入空穴载流子,可以有效抑制CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>的结构转变和自旋密度波不稳定性, Ca<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>大约在20 K时发生了超导转变<sup>[68]</sup>。

7月初,美国圣地亚哥州立大学的Torikachvili与爱荷华州立大学的Canfield等人报道发现CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>对静压非常敏感,在2.3~8.6 kbar压力范围内CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>会出现超导转变,当压力大约为5 kbar(约0.5 GPa)时,  $T_c^{\text{onset}}$ 达到最大值,约为12 K<sup>[69]</sup>。几乎同时,美国能源部洛斯阿拉莫斯国家实验室的Thompson等人也发现,常压下CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>在170 K以下具有反铁磁性,但在0.69 GPa外加压力下,其 $T_c^{\text{onset}}$ 可以达到13 K。这

是关于“122”体系超导体由于加压而导致超导电性的最早的两次报道<sup>[70]</sup>。

7月5日,闻海虎小组报道用FeAs作为助熔剂成功生长出A<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>(A=Ba, Sr)高质量单晶样品,其中Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>(0<x<0.4)的 $T_c^{\text{onset}}$ 可以达到36 K<sup>[71]</sup>。不久后,他们又对Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>进行了更为系统、深入的研究,发现其拥有很高的上临界磁场和很低的各向异性比<sup>[72]</sup>。

7月11日,英国剑桥大学的Lonzarich教授领导的研究小组报道了SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>和BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>(未经掺杂)在高压下的超导电性。他们发现,在高压下, BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>(约40 kbar)的 $T_c^{\text{onset}}$ 可以达到29 K, SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>(约30 kbar)的 $T_c^{\text{onset}}$ 可以达到27 K,而在常压下,这两种母体材料并不具备超导电性。BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>和SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>成为当时已报道的由于加压而导致超导电性的材料中超导转变温度最高的两种材料<sup>[73]</sup>。

7月14日,德国马普学会固体化学物理研究所的Rosner领导的研究小组报道合成了SrFe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>As<sub>2</sub>多晶样品,他们发现Co替代效应有效地抑制了反铁磁(AFM)转变以及相关的晶格畸变。当x=0.2时,其 $T_c^{\text{onset}}$ 约为20 K。SrFe<sub>2-x</sub>Co<sub>x</sub>As<sub>2</sub>成为“122”体系的第一个电子掺杂型成员<sup>[74]</sup>。同一天, Mandrus小组报道了BaFe<sub>1.8</sub>Co<sub>0.2</sub>As<sub>2</sub>单晶具有体超导电性,其 $T_c^{\text{onset}}$ 达22 K<sup>[75]</sup>。

9月11日,许祝安小组报道用自熔法生长出BaFe<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>As<sub>2</sub>(x=0, 0.05, 0.1, 0.16, 0.2)单晶样品,当x=0.1时,  $T_c^{\text{onset}}$ 达到最大值21 K,  $T_c^{\text{mid}}=20.2$  K<sup>[76]</sup>。许祝安小组也对EuFe<sub>2-x</sub>Ni<sub>x</sub>As<sub>2</sub>进行了研究,但未发现其超导电性<sup>[77]</sup>。11月中旬,该小组宣布通过P-As部分等价替代,用固相反应法合成了EuFe<sub>2</sub>As<sub>1.8</sub>P<sub>0.2</sub>多晶样品。测量表明, EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>在大约24 K时发生超导转变,在大约18 K时呈现铁磁序,并在一定程度上抑制了超导转变。他们认为,超导电性的出现应归因于P掺杂引起的化学压力,这表明化学压力或许可以帮助稳定铁砷化物体系的超导电性。该物质的合成也将有助于研究磁性和超导电性之间的相互影响<sup>[78]</sup>。

### 3 “111”体系研究进展

“111”体系是研究人员发现的第三个铁基超导体,与“1111”体系和“122”体系同属于铁砷超导体,但拥有更为简单的结构,对于探索高温超导体的内在机制以及进一步提高临界温度都有着重要的意义。



2008年6月底,中国科学院物理研究所的靳常青研究员领导的研究小组率先报道发现了新型铁基超导体系:  $\text{Li}_{1-x}\text{FeAs}$ , 其中  $\text{Li}_{0.6}\text{FeAs}$  的  $T_c^{\text{onset}}$  可以达到 18 K. 研究人员通过高压烧结法合成了这种新型材料. 它属于四方晶系结构, 与“1111”体系和“122”体系母体材料相似, 也包含FeAs导电层, 铁平均价态为+2价. 值得一提的是, 与“1111”体系和“122”体系不同, 研究人员并没有发现这种新型铁基超导体系的自旋密度波转变<sup>[79]</sup>.

很快, 俄罗斯科学院的Sadovskii等人对LiFeAs的电子结构进行了局域密度近似(LDA)计算. 分析结果表明, LiFeAs的电子结构与“1111”体系和“122”体系的电子结构非常相似, 其电子特性也主要取决于Fe的三维轨道  $\text{FeAs}_4$  二维层<sup>[80]</sup>.

7月中旬, 英国牛津大学的Clarke领导的研究小组(以下简称“Simon J. Clarke小组”)也宣布制备出LiFeAs样品. 他们研究发现, LiFeAs具有反PbO型(anti-PbO-type)铁砷层, Li与As形成五元配位(四角锥)(图3), 其  $T_c^{\text{onset}}$  最高可达 16 K<sup>[81]</sup>. 几乎同时, 美国休斯顿大学的Chu小组也宣布利用高纯Li, Fe, As高温反应合成了LiFeAs多晶样品, 并对其单晶结构进行了测定. 他们的研究结果与最先报道LiFeAs超导特性的靳常青研究小组的有所不同: (1) 晶体结构; (2) 超导相的化学成分. 分析结果表明, LiFeAs的晶体结构属于PbFCI型, 具有反PbO型铁砷层, 而不是此前大家一直认为的  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  型<sup>[82]</sup>. 同时, 他们发现Li离子缺陷并非具备超导电性的必要条件, LiFeAs母体在常压下就具有 18 K 的超导转变温度. 同样, 他们在研究过程中也没有发现LiFeAs的自旋密度波行为. 他们认为与层积铁砷超导体相比, LiFeAs可能更类似于无限层(infinite layered)铜氧化物高温超导体<sup>[83]</sup>.

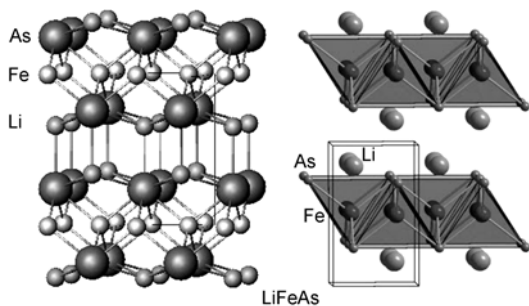


图3 LiFeAs 晶体结构示意图

10月中旬, Clarke小组宣布合成了LiFeAs的同构化合物NaFeAs, 其  $T_c^{\text{onset}}$  大约为 9 K. 在NaFeAs中, Fe离子与4个As离子形成四元配位( $\text{FeAs}_4$ 四面体); Na离子与As离子形成五元配位(四角锥), Na离子位于FeAs层中间. 他们认为, 通过掺杂调整电子数量, 其  $T_c^{\text{onset}}$  将会进一步提高<sup>[84]</sup>.

#### 4 “11”体系研究进展

“11”体系是研究人员发现的第四个铁基超导体系, 是四大体系中结构最为简单的一个体系. 此外, 由于所含硫族元素毒性相对较低, 因此也是四大体系中毒性最低的一个体系.

2008年7月中旬, 中国台湾中央研究院物理研究所吴茂昆所领导的研究小组(以下简称“吴茂昆小组”)率先报道发现,  $\alpha\text{-FeSe}_{1-x}$  ( $x=0.12$  或  $0.18$ ) 在大约 8 K 的温度发生超导转变(作者注:  $\alpha\text{-FeSe}$  为错误引用, 实际应为  $\beta\text{-FeSe}$ , 后有相关叙述). 这种四方晶系FeSe由边共享的  $\text{FeSe}_4$  四面体层叠积而成(图4), 具有与“1111”体系铁基超导材料相似的平面子晶格; 不过, 其PbO型结构相对于“1111”体系的ZrCuSiAs型结构更为简单, 制作更为容易, 而且由于不含有高毒性砷元素, 毒性相对较低<sup>[85]</sup>.

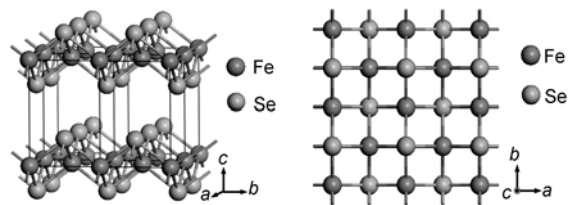


图4 FeSe 晶体结构示意图

7月下旬, 日本国立材料科学研究所Takano领导的研究小组也用固相反应法制备出FeSe多晶块体样品. 他们发现,  $\text{FeSe}_{1-x}$  ( $x=0.08$ ) 的  $T_c^{\text{onset}}$  在常压下为 13.5 K,  $T_c^{\text{zero}}$  为 7.5 K. 更重要的是, 他们发现临界温度对于外加压力非常敏感: 当外加 1.48 GPa 压力时,  $T_c^{\text{onset}}$  会以 9.1 K/GPa 的速率快速上升到 27 K,  $T_c^{\text{zero}}$  也上升到 13.5 K. 在 1.48 GPa 外加压力下, 其上临界磁场高达 72 T<sup>[86]</sup>.

美国能源部橡树岭国家实验室的Singh等人对FeSe, FeS和FeTe的电子结构、费米面、声子谱、磁性、电声耦合等进行了等密度泛函计算研究, 提出掺杂的FeTe和Fe(Se,Te)都可能具有超导电性, 特别是FeTe的自旋密度波具有更强的稳定性, 因此掺杂的

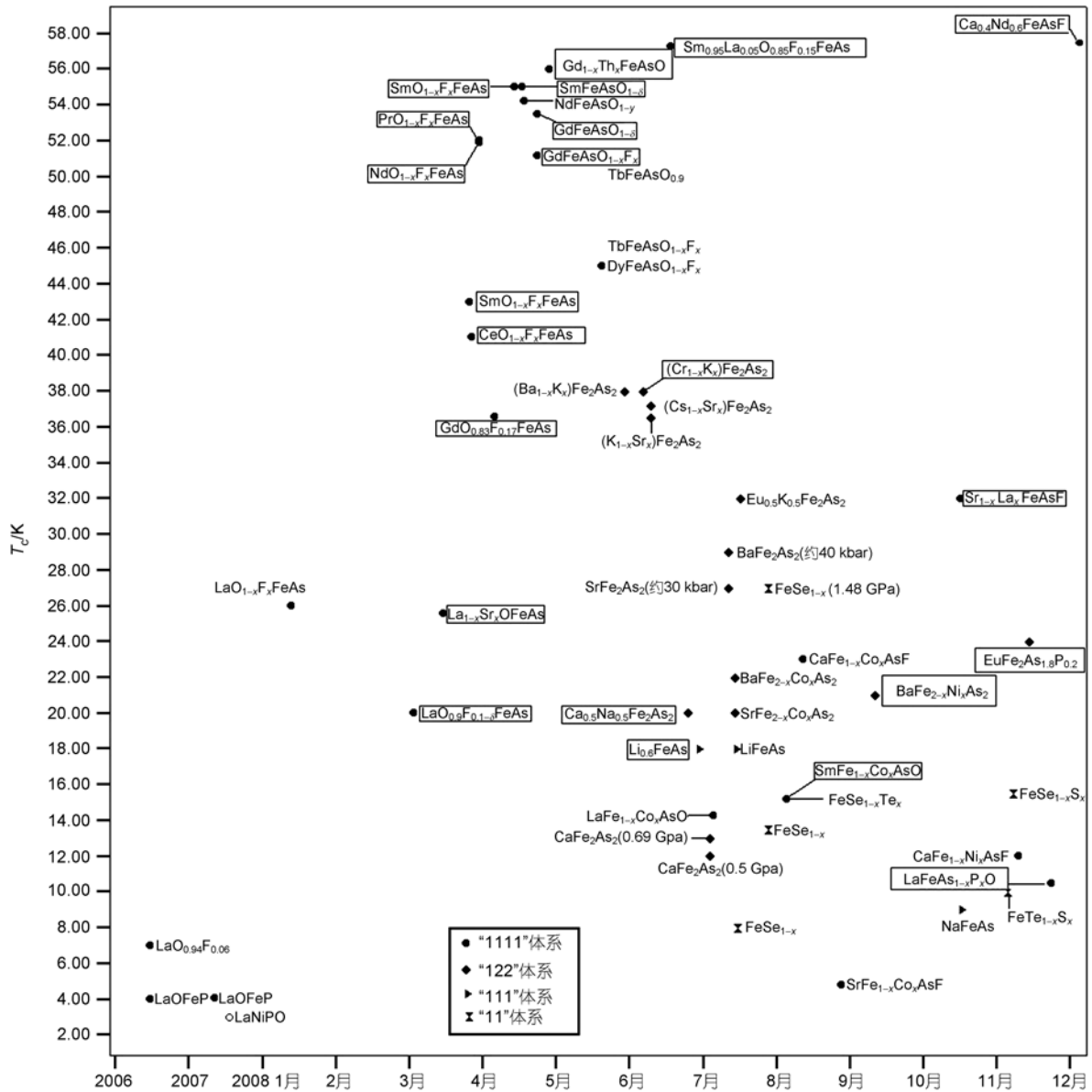


图5 铁基超导材料主要研究进程

图中标注时间为相关论文的最早提交时间或相关成果的最早公布时间，方框代表国内研究成果

FeTe可能会拥有比FeSe更高的临界温度<sup>[87]</sup>。

很快，美国杜兰大学Mao领导的研究小组制备出 $Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0.82}$ 系列多晶样品，发现  $0 \leq x < 0.15$  和  $0.3 < x < 1.0$  两种超导相，在  $0.15 \leq x \leq 0.3$  范围内，两种超导相共存，在  $0.3 < x < 1.0$  范围内，常压  $T_c^{onset}$  最高可以达到 14 K。更为重要的是，研究发现只有当样品变为  $FeTe_{0.82}$  时，超导现象才会被抑制<sup>[88]</sup>。

8月初，吴茂昆小组公布了对 $FeSe_{1-x}Te_x$ 的系统

研究成果，分析了Te替代效应对FeSe的超导电性的影响。他们发现，随着Te掺杂量的增加， $FeSe_{1-x}Te_x$ 的  $T_c^{onset}$  逐渐提高，当  $x=0.5$  时， $T_c^{onset}$  达到最高值 15.2 K。研究表明， $T_c^{onset}$  的提高与Te替代效应造成的结构变形有着密切的联系，超导电性的出现也与Fe平面的磁对称密切相关<sup>[89]</sup>。

10月下旬，Takano小组用固相反应法合成了 $FeTe_{0.92}$ 样品，对其高压下的电阻率变化进行了测量，



发现随着外加压力的提升, 电阻转变温度有降低的趋势, 并预测在 1.60 GPa 以上的更高外加压力下,  $\text{FeTe}_{0.92}$  有可能会呈现压力诱导的超导电性<sup>[90]</sup>.

11 月初, Takano 小组宣布用固相反应法成功合成了新型铁基超导材料  $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x=0.1, 0.2$ ). 研究分析结果表明, S 替代效应抑制了母体  $\text{FeTe}$  在 80 K 时的结构相转变, 这成为  $\text{FeTe}_{1-x}\text{S}_x$  实现超导电性的关键.  $\text{FeTe}_{0.8}\text{S}_{0.2}$  的  $T_c^{\text{onset}}$  大约为 10 K,  $T_c^{\text{zero}}$  约为 7.8 K<sup>[91]</sup>. 很快, Takano 小组又宣布用固相反应法合成了  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x=0\sim 0.5$ ),  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x=0\sim 1$ ),  $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$  ( $x=0.05, 0.1, 0.2$ ) 和  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Se}$  ( $x=0.05, 0.1, 0.2$ ) 多晶样品, 并用  $\text{CuK}\alpha$  X 射线衍射方法对这些样品进行了分析.  $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$  的  $T_c^{\text{onset}}$  最高可以达到 15.5 K,  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  的  $T_c^{\text{onset}}$  最高可以达到 15.3 K. 相比之下, Fe 位 Co 掺杂和 Ni 掺杂却强有力地抑制了超导电性<sup>[92]</sup>.

11 月 10 日, 王楠林小组利用 Bridgman 法生长出  $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$  和  $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.30}\text{Te}_{0.70}$  单晶样品, 并开展了细致的物性研究工作, 揭示了额外 Fe 离子对性质的巨大影响<sup>[93]</sup>. 这是“11”体系为数不多的单晶生长和在单晶上开展物性研究的工作.

11 月中旬, 美国普林斯顿大学的 Cava 教授等公布了他们对 FeSe 更为深入的研究成果. 他们指出, 吴茂昆小组等报道的  $\alpha$ -FeSe 为错误引用, 实际应为  $\beta$ -FeSe. 他们发现,  $\beta$ -FeSe 的超导电性对组成比非常

敏感. 此外, 他们在低温下未发现非超导相  $\beta$ - $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}$  的磁有序. 他们认为,  $\beta$ - $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}$  的电子态的理解与  $\beta$ -FeSe 的进一步研究将有助于对铁基超导机制的理解<sup>[94]</sup>.

## 5 结论

铁基超导材料研究正在持续升温, 新的发现层出不穷. 我国科研机构, 特别是中国科学院, 开展了卓有成效的研究工作, 在以新型铁基超导材料研究为核心的新一轮高温超导材料研究热潮中占据了重要位置. 总体来看, 铁基超导材料研究还处于起步阶段, 许多问题还都有待科学家们进一步去探索与研究. 对我国进一步开展铁基超导材料研究提出以下建议: (1) 希望能在国家和科研机构层面提供更多的经费支持, 设立专项研究课题, 鼓励我国科研人员更多地主持或参与国际、国内合作, 开展进一步的深入研究, 提升我国在新型高温超导材料研究中的国际竞争力; (2) 在开展基础研究的同时, 积极关注应用研究, 及时为科研成果申请专利(特别是国际专利)保护, 通过科研成果的转移与转化提升我国相关产业、行业的国际竞争力; (3) 从铜氧化物高温超导材料和铁基超导材料看, 稀有金属元素都是非常重要的成分, 希望能将对这些材料的控制和使用上升到战略物资的高度加以重视.

## 参考文献

- Zimmer B I, Jeitschko W, Albering J H, et al. The rare earth transition metal phosphide oxides  $\text{LnFePO}$ ,  $\text{LnRuPO}$  and  $\text{LnCoPO}$  with  $\text{ZrCuSiAs}$  type structure. *J Alloys Compd*, 1995, 229(2): 238—242 [\[DOI\]](#)
- Quebe P, Terbuchte L J, Jeitschko W. Quaternary rare earth transition metal arsenide oxides  $\text{RTAsO}$  ( $T=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Co}$ ) with  $\text{ZrCuSiAs}$  type structure. *J Alloys Compd*, 2000, 302(1-2): 70—74 [\[DOI\]](#)
- Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor:  $\text{LaOFeP}$ . *J Am Chem Soc*, 2006, 128(31): 10012—10013 [\[DOI\]](#)
- Watanabe T, Yanagi H, Kamiya T, et al. Nickel-based oxyphosphide superconductor with a layered crystal structure,  $\text{LaNiOP}$ . *Inorg Chem*, 2007, 46(19): 7719—7721 [\[DOI\]](#)
- Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x=0.05\sim 0.12$ ) with  $T_c=26$  K. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(11): 3296—3297 [\[DOI\]](#)
- Chen G F, Li Z, Li G, et al. Superconducting properties of the Fe-based layered superconductor  $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1-\delta}$ . *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 057007 [\[DOI\]](#)
- 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(1): 17009 [\[DOI\]](#)
- Chen X H, Wu T, Wu G, et al. Superconductivity at 43 K in  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . *Nature*, 2008, 453(7193): 761—762 [\[DOI\]](#)
- 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(24): 247002 [\[DOI\]](#)
- Ren Z A, Yang J, Lu W, et al. Superconductivity at 52 K in iron based F doped layered quaternary compound  $\text{Pr}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ . *Mater Res Innov*, 2008, 12(3): 105—106 [\[DOI\]](#)
- 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(6): 2215—2216 [\[DOI\]](#)

- 12 Ren Z A, Che G C, Dong X L, et al. Superconductivity and phase diagram in iron-based arsenic-oxides  $\text{ReFeAsO}_{1-\delta}$  (Re = rare-earth metal) without fluorine doping. *Europhys Lett*, 2008, 83(1): 17002 [\[DOI\]](#)
- 13 Gao Z S, Wang L, Qi Y P, et al. Preparation of  $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1}$  wires by the powder-in-tube method. *Supercond Sci Tech*, 2008, 21(10): 105024 [\[DOI\]](#)
- 14 Gao Z S, Wang L, Qi Y P, et al. Superconducting properties of granular  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  wires with  $T_c = 52$  K prepared by the powder-in-tube method. *Supercond Sci Tech*, 2008, 21(11): 112001 [\[DOI\]](#)
- 15 Hiramatsu H, Katase T, Kamiya T, et al. Superconductivity in epitaxial thin films of Co-doped  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$  with bilayered FeAs structures and their magnetic anisotropy. *Appl Phys Express*, 2008, 1: 101702 [\[DOI\]](#)
- 16 Takahashi T, Igawa K, Arii K, et al. Superconductivity at 43 K in an iron-based layered compound  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ . *Nature*, 2008, 453(7193): 376—378 [\[DOI\]](#)
- 17 Singh D J, Du M H. Density functional study of  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ : A low carrier density superconductor near itinerant magnetism. *Phys Rev Lett*, 2008, 100(23): 237003 [\[DOI\]](#)
- 18 Zhu X Y, Yang H, Fang L, et al. Upper critical field, Hall effect and magnetoresistance in the iron-based layered superconductor  $\text{LaFeAsO}_{0.9}\text{F}_{0.1-\delta}$ . *Supercond Sci Tech*, 2008, 21(10): 105001 [\[DOI\]](#)
- 19 Sefat A S, McGuire M A, Sales B C, et al. Electronic correlations in the superconductor  $\text{LaFeAsO}_{0.89}\text{F}_{0.11}$  with low carrier density. *Phys Rev B*, 2008, 77(17): 174503 [\[DOI\]](#)
- 20 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(2): 27006 [\[DOI\]](#)
- 21 Cruz C, Huang Q, Lynn J W, et al. Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  systems. *Nature*, 2008, 453(7197): 899—902 [\[DOI\]](#)
- 22 Nagamatsu J, Nakagawa N, Muranaka T, et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, 2001, 410(6824): 63—64 [\[DOI\]](#)
- 23 Chen G F, Li Z, Wu D, et al. Element substitution effect in transition metal oxypnictide  $\text{Re}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{TAs}$  (Re = rare earth, T = transition metal). *Chin Phys Lett*, 2008, 25(6): 2235—2238 [\[DOI\]](#)
- 24 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 [\[DOI\]](#)
- 25 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(5): 57002 [\[DOI\]](#)
- 26 Ma Y W, Gao Z S, Wang L, et al. One step synthesis of  $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  bulks with  $T_c = 54.6$  K: High upper critical field and critical current density. arXiv: 0806.2839
- 27 Kito H, Eisaki H, Iyo A. Superconductivity at 54 K in F-free  $\text{NdFeAsO}_{1-y}$ . *J Phys Soc Jpn*, 2008, 77(6): 063707 [\[DOI\]](#)
- 28 Yang J, Li Z C, Lu W, et al. Superconductivity at 53.5 K in  $\text{GdFeAsO}_{1-\delta}$ . *Supercond Sci Tech*, 2008, 21(8): 082001 [\[DOI\]](#)
- 29 Yang J, Shen X L, Lu W, et al. High- $T_c$  superconductivity in some heavy rare-earth iron-arsenide  $\text{REFeAsO}_{1-\delta}$  (RE = Ho, Y, Dy and Tb) compounds. arXiv: 0809.3582
- 30 Wang C, Li L J, Chi S, et al. Thorium-doping-induced superconductivity up to 56 K in  $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ . *Europhys Lett*, 2008, 83(6): 67006 [\[DOI\]](#)
- 31 Li L J, Li Y K, Ren Z, et al. Superconductivity above 50 K in  $\text{Tb}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ . *Phys Rev B*, 2008, 78(13): 132506 [\[DOI\]](#)
- 32 Bos J W, Penny G B, 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 [\[DOI\]](#)
- 33 Jia Y, Cheng P, Fang L, et al. Critical fields and anisotropy of  $\text{NdFeAsO}_{0.82}\text{F}_{0.18}$  single crystals. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(3): 032503 [\[DOI\]](#)
- 34 Cheng P, Yang H, Jia Y, et al. Hall effect and magnetoresistance in single crystals of  $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $x=0$  and 0.18). *Phys Rev B*, 2008, 78(13): 134508 [\[DOI\]](#)
- 35 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 crystals. *Supercond Sci Tech*, 2008, 21(10): 105018 [\[DOI\]](#)
- 36 Zhidadlo N D, Katorych S, Bukowski Z, et al. Single crystal of superconducting  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  grown at high pressure. *J Phys: Cond Matter*, 2008, 20(34): 342202 [\[DOI\]](#)
- 37 Wei Z, Li H O, Hong W L, et al. Superconductivity at 57.3 K in La-doped iron-based layered compound  $\text{Sm}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{O}_{0.85}\text{F}_{0.15}\text{FeAs}$ . *J Supercond Nov Magn*, 2008, 21(4): 213—215 [\[DOI\]](#)
- 38 Sefat A S, Huq A, McGuire M A, et al. Superconductivity in  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ . *Phys Rev B*, 2008, 78(10): 104505 [\[DOI\]](#)
- 39 Cao G H, Wang C, Zhu Z W, et al. Superconductivity induced by cobalt doping in iron-based oxyarsenides. arXiv: 0807.1304
- 40 Kawabata A, Lee S C, Moyoshi T, et al. Superconductivity of  $\text{LaFe}_{1-y}\text{Co}_y\text{AsO}_{1-x}\text{F}_x$ . *J Phys Soc Jpn*, 2008, 77(10): 103704 [\[DOI\]](#)
- 41 Cao G H, Jiang S, Lin X, et al. Narrow superconductivity window and Kondo-like behavior in Ni-doped  $\text{LaFeAsO}$ . arXiv: 0807.4328
- 42 Li Y K, Lin X, Wang C, et al. Effect of Zn doping on spin-density wave and superconductivity in  $\text{LaFe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{AsO}$  and

- LaFe<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>AsO<sub>0.9</sub>F<sub>0.1</sub>. arXiv: 0808.0328
- 43 Qi Y P, Gao Z S, Wang L, et al. Superconductivity in Co-doped SmFeAsO. *Supercond Sci Tech*, 2008, 21(11): 115016[DOI]
- 44 Li Y K, Lin X, Zhu Z W, et al. Effect of Co doping on superconductivity and transport properties in SmFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>AsO. arXiv: 0808.3254
- 45 Matsuishi S, Inoue Y, Nomura T, et al. Superconductivity induced by Co-doping in quaternary fluoroarsenide CaFeAsF. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(44): 14428—14429[DOI]
- 46 Matsuishi S, Inoue Y, Nomura T. Effect of 3d transition metal doping on the superconductivity in quaternary fluoroarsenide CaFeAsF. arXiv: 0811.1147
- 47 Cheng P, Shen B, Mu G, et al. High-*T<sub>c</sub>* superconductivity induced by doping rare earth elements into CaFeAsF. arXiv: 0812.1192
- 48 Matsuishi S, Inoue Y, Nomura T, et al. Cobalt-substitution-induced superconductivity in a new compound with ZrCuSiAs-type structure, SrFeAsF. *J Phys Soc Jpn*, 2008, 77(11): 113709[DOI]
- 49 Tegel M, Johansson S, Weiss V, et al. Synthesis, crystal structure and spin-density-wave anomaly of the iron arsenide-fluoride SrFeAsF. *Europhys Lett*, 2008, 84(6): 67007[DOI]
- 50 Han F, Zhu X Y, Mu G, et al. SrFeAsF as a parent compound for iron pnictide superconductors. *Phys Rev B*, 2008, 78(18): 180503[DOI]
- 51 Zhu X Y, Han F, Cheng P, et al. Superconductivity in fluorine-arsenide Sr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>FeAsF. arXiv: 0810.2531
- 52 Shein I R, Ivanovskii A L. Band structure of SrFeAsF and CaFeAsF as parent phases for a new group of oxygen-free FeAs superconductors. arXiv: 0810.3498
- 53 Wu G, Xie Y L, Chen H, et al. Superconductivity at 56 K in Samarium-doped SrFeAsF. arXiv: 0811.0761
- 54 Wang C, Jiang S, Tao Q, et al. Superconductivity in LaFeAs<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>O: effect of chemical pressure. arXiv: 0811.3925
- 55 Rotter M, Tegel M, Johrendt D, et al. Spin-density-wave anomaly at 140 K in the ternary iron arsenide BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Phys Rev B*, 2008, 78(2): 020503[DOI]
- 56 Rotter M, Tegel M, Johrendt D. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide (Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(10): 107006[DOI]
- 57 Rotter M, Pangerl M, Tegel M, et al. Superconductivity and crystal structures of (Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (*x*=0—1). *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47(41): 7949—7952[DOI]
- 58 Chen G F, Li Z, Li G, et al. Superconductivity in hole-doped (Sr<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Chin Phys Lett*, 2008, 25(9): 3403—3405[DOI]
- 59 Sasmal K, Lv B, Lorenz B, et al. Superconducting Fe-based compounds (A<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> with A = K and Cs with transition temperatures up to 37 K. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(10): 107007[DOI]
- 60 Wu G, Liu R H, Chen H, et al. Transport properties and superconductivity in Ba<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (M=La and K) with double FeAs layers. *Europhys Lett*, 2008, 84(2): 27010[DOI]
- 61 Ni N, Bud'ko S L, Kreyssig A, et al. Anisotropic thermodynamic and transport properties of single crystalline (Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (*x*=0 and 0.45). *Phys Rev B*, 2008, 78(1): 014507[DOI]
- 62 Wang X F, Wu T, Wu G, et al. Growth and anisotropy in transport properties and susceptibility of single crystals BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. arXiv: 0806.2452
- 63 Chen G F, Li Z, Dong J, et al. Transport and anisotropy in single-crystalline SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and A<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A = Sr, Ba) superconductors. *Phys Rev B*, 2008, 78(22): 224512[DOI]
- 64 Hu W Z, Dong J, Li G, et al. Origin of the Spin density wave instability in AFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A=Ba, Sr) as revealed by optical spectroscopy. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(25): 257005[DOI]
- 65 Ren Z, Zhu Z W, Jiang S, et al. Antiferromagnetic transition in EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: A possible parent compound for superconductors. *Phys Rev B*, 2008, 78(5): 052501[DOI]
- 66 Jeevan H S, Hossain Z, Kasinathan D, et al. Electrical resistivity and specific heat of single-crystalline EuFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>: A magnetic homologue of SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Phys Rev B*, 2008, 78(5): 052502[DOI]
- 67 Jeevan H S, Hossain Z, Kasinathan D, et al. High-temperature superconductivity in Eu<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Phys Rev B*, 2008, 78(9): 092406[DOI]
- 68 Wu G, Chen H, Wu T, et al. Different resistivity response to spin-density wave and superconductivity at 20 K in Ca<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *J Phys Cond Matter*, 2008, 20(42): 422201[DOI]
- 69 Torikachvili M S, Bud'ko S L, et al. Pressure induced superconductivity in CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(5): 057006[DOI]
- 70 Park T, Park E, Lee H, et al. Pressure-induced superconductivity in CaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>. *J Phys Cond Matter*, 2008, 20(32): 322204[DOI]
- 71 Luo H Q, Wang Z S, Yang H, et al. Growth and characterization of A<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (A = Ba, Sr) single crystals with *x*=0~0.4. *Supercond Sci Tech*, 2008, 21(12): 125014[DOI]
- 72 Wang Z S, Luo H Q, Ren C, et al. Upper critical field, anisotropy, and superconducting properties of Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> single crystals. *Phys Rev B*, 2008, 78(14): 140501(R)
- 73 Alireza P L, Chris Ko Y T, Gillett J, et al. Superconductivity up to 29 K in SrFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> and BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> at high pressures. *J Phys: Cond*



- Matter, 2009, 21(1): 012208[DOI]
- 74 Leithe-Jasper A, Schnelle W, Geibel C, et al. Superconducting State in  $\text{SrFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  by Internal Doping of the Iron Arsenide Layers. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(20): 207004[DOI]
- 75 Sefat A S, Jin R Y, McGuire M A, et al. Superconductivity at 22 K in Co-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  crystals. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(11): 117004[DOI]
- 76 Li L J, Wang Q B, Luo Y K, et al. Superconductivity induced by Ni doping in  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ . arXiv: 0809.2009
- 77 Ren Z, Lin X, Tao Q, et al. Suppression of spin-density-wave transition and emergence of ferromagnetic ordering of  $\text{Eu}^{2+}$  moments in  $\text{EuFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ . arXiv: 0810.2595
- 78 Ren Z, Tao Q, Jiang S, et al. Superconductivity and ferromagnetism in  $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.8}\text{P}_{0.2}$ . arXiv: 0811.2390
- 79 Wang X C, Liu Q Q, Lv Y X, et al. The superconductivity at 18 K in LiFeAs system. *Solid State Commun*, 2008, 148(11-12): 538—540[DOI]
- 80 Nekrasov I A, Pchelkina Z V, Sadovskii M V. Electronic structure of new LiFeAs high- $T_c$  superconductor. *JETP Lett*, 2008, 88(8): 543—545[DOI]
- 81 Pitcher M J, Parker D R, Adamson P, et al. Structure and superconductivity of LiFeAs. *Chem Commun*, 2008, 45: 5918—5920[DOI]
- 82 Juza R, Langer K. Ternäre phosphide und arsenide des lithiums mit eisen, kobalt oder chrom im  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ -Typ. *Z Anorg Allg Chem*, 1968, 361(1-2): 58—73[DOI]
- 83 Tapp J H, Tang Z J, Lv B, et al. LiFeAs: An intrinsic FeAs-based superconductor with  $T_c = 18$  K. *Phys Rev B*, 2008, 78(6): 060505[DOI]
- 84 Parker D R, Pitcher M J, Clarke S J. Structure and superconductivity of the layered iron arsenide NaFeAs. arXiv: 0810.3214
- 85 Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W, et al. Superconductivity in the PbO-type structure  $\alpha$ -FeSe. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105(38): 14262—14264[DOI]
- 86 Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, et al. Superconductivity at 27 K in tetragonal FeSe under high pressure. *Appl Phys Lett*, 2008, 93(15): 152505[DOI]
- 87 Subedi A, Zhang L J, Singh D J, et al. Density functional study of FeS, FeSe, and FeTe: Electronic structure, magnetism, phonons, and superconductivity. *Phys Rev B*, 2008 78(13): 134514[DOI]
- 88 Fang M H, Pham H M, Qian B, et al. Superconductivity close to magnetic instability in  $\text{Fe}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_{0.82}$ . *Phys Rev B*, 2008, 78(22): 224503[DOI]
- 89 Yeh K W, Huang T W, Huang Y L, et al. Tellurium substitution effect on superconductivity of the  $\alpha$ -phase iron selenide. *Europhys Lett*, 2008, 84(3): 37002[DOI]
- 90 Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, et al. FeTe as a candidate material for new iron-based superconductor. arXiv: 0810.5191
- 91 Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, et al. Superconductivity in S-substituted FeTe. *Appl Phys Lett*, 2009, 94(1): 012503
- 92 Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S, et al. Substitution effects on FeSe superconductor. arXiv: 0811.1123
- 93 Chen G F, Chen Z G, Dong J, et al. Electronic properties of single-crystalline  $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}$  and  $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}_{0.30}\text{Te}_{0.70}$ . arXiv: 0811.1489
- 94 McQueen T M, Huang Q, Ksenofontov V, et al. Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ . arXiv: 0811.1613

## Research progress in synthesis of iron-based superconducting materials

MA TingCan, WAN Yong & JIANG Shan

Department of Information Research, Wuhan Branch of National Science Library, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China

Scientists have been engaged in looking for superconductors with higher critical temperature since the superconductivity phenomenon was first observed in 1911. However, the high-temperature superconducting mechanism of copper oxides still remains a mystery to researchers. Therefore, scientists hope to find new high-temperature superconductors beyond copper oxides, which might administer them to decipher the mechanism of high-temperature superconductors. In early 2008, Japanese scholars found that the critical temperature of  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  can reach 26 K, and this breakthrough inspired a new research interest about high-temperature superconductors. Researchers carried out a series of experimental and theoretical research works subsequently. Chinese scientific institutions, especially the Chinese Academy of Sciences, launched fruitful research work. In this paper, a review on the research progress in synthesis of iron-based superconducting materials is presented, including their synthesis methods and the key physical parameters, in each of iron-based superconductors's four main systems, "1111", "122", "111" and "11" systems, mainly in chronological order.

iron-based superconductors, oxyphnictides, critical temperature, upper critical field, solid state reaction, self-flux method