

FeSe_{0.36}S_{0.64} 超导单晶的制备、表征及电输运特性

秦玲瑶

(陆军步兵学院石家庄校区, 河北 石家庄 050000)

摘要: FeSe 超导体的基态由于不存在长程磁有序, 在结构相变处伴随着液晶相电子态的转变, 使得该体系成为研究铁基超导体中液晶相电子态与非超导态之间关联的重要体系。以前的研究发现, 在等价位 S 元素掺杂的 FeSe_{1-x}S_x 中, 液晶相被逐渐抑制, 在量子临界点 ($x \approx 0.17$) 附近, 液晶相完全消失, 超导能隙结构也发生显著变化, 说明液晶相与超导电子配对之间有着重要的关联。在 FeSe_{1-x}S_x 样品中, 用传统的固相反应法和气相输运法, 最大掺杂量仅能到 $x \approx 0.21$, 这限制了对该体系液晶相消失后高掺杂区域 ($x > 0.21$) 的物性研究。本实验通过水热法制备出了高掺杂含量的 FeSe_{0.36}S_{0.64} 超导单晶样品, 通过电阻测量 FeSe_{0.36}S_{0.64} 的超导转变温度大约为 5 K。为了进一步研究 FeSe_{0.36}S_{0.64} 的正常态电子行为, 还对其进行详细的磁电阻和霍尔效应分析。结果发现, 磁电阻违背 Kohler 定理的标度, 这可能与载流子浓度随着温度发生变化或者多带效应有关。另外, 霍尔效应测量发现, 该体系电输运受电子型载流子的主导, 霍尔系数在 120 K 以下出现非单调的变化行为, 表明该体系低温下有着明显的多带效应。优化的水热法对制备不同掺杂 S 含量的 FeSe_{1-x}S_x 单晶以及研究该体系的非常规超导电性有着重要的意义。

关键词: FeSe_{1-x}S_x; 水热法; 超导电性

中图分类号: TH142.8; TM26

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)02-0654-04

2008 年, 日本科学家 Hosono 教授团队首次在氟掺杂的 LaFeAsO_{1-x}F_x 中发现超导电性, 超导转变温度 (T_c) 达到 26 K^[1], 并迅速引起了广泛关注。至今 10 余年的时间里, 人们陆续发现了数百种铁基超导材料, 铁基超导以其高转变温度、高上临界场等特征成为近年来凝聚态物理中的研究热点^[2-8]。根据超导材料不同空间结构, 铁基超导体系可分为 4 大类, 分别为 11 体系^[9]、111 体系^[10]、122 体系^[11], 以及 1111 体系^[12]。其中以 FeSe 为代表的 11 体系是结构最为简单的一类, 而且所含的硫族元素毒性相对较低, 对该体系开展的研究相对较多。2008 年 7 月中旬, 吴茂昆所领导的研究小组率先报道发现, FeSe 在大约 8 K 时发生超导转变^[9], 这种四方晶系 FeSe 由边共享的 FeSe₄ 四面体层叠积而成。当外加 1.48 GPa 压力时, T_c 会快速上升到 27 K^[13]。FeSe 具有对压力异常敏感的特性, 而掺杂能够引入化学压力, 因此越来越多的人通过掺杂的方式来改变 FeSe 性能。2009 年 7 月, 日本 Takano 小组报道用固相反应法合成了 S 掺杂的 FeSe_{1-x}S_x ($x=0\sim 0.5$) 多晶^[14]。2016 年, 上海高科中心陈晓嘉小组通过气相输运法制备了高质量的 FeSe_{1-x}S_x ($x=0, 0.04, 0.09, 0.11$) 单晶, 超导转变温度最高达到 10.7 K ($x=0.11$)^[15]。随后又有高质量单晶的报道, 但最高只能制备出 $x=0.21$

的 FeSe_{1-x}S_x 单晶, 超导转变温度从 10.7 K 又被压制到 4.5 K^[16], 实验上不能通过该方法生长更高 S 浓度的 FeSe_{1-x}S_x 单晶。2016 年 5 月, Wang 等人报道了通过水热反应法, 将 K_xFe_{2-y}Se_{1.6}S_{0.4} 单晶中的 K 脱出, 制备了 FeS 和 FeSe_{0.06}S_{0.94} 单晶^[17], 超导转变温度达到 4.4 K。但是后续并没有相关的利用水热法制备其它硫含量的 FeSe_{1-x}S_x 单晶的报道。直到最近 Maeda 小组通过 PLD 技术在 LAO 衬底上成功生长出超导薄膜, S 的含量高达 $x=0.43$ 。值得注意的是, 在 S 含量较高的样品中, 接近超导转变点之前, 在电阻率曲线上观察到异常峰的出现。这在块体单晶中从未出现, 这很有可能是由于磁转变的存在^[18]。虽然采用 PLD 技术制备的 FeSe_{1-x}S_x 薄膜中 S 的含量可以达到 $x=0.43$, 但是更高 S 含量的薄膜仍然无法制备, 尤其是在高 S 含量的薄膜中观察到电阻率突然上升的奇特趋势, 因此对其进行详细的研究是十分必要的。随着 S 含量的继续增加, 是否还有其它新奇的行为也无从得知。高 S 含量的 FeSe_{1-x}S_x 单晶或薄膜无法制备成为了制约详细研究该类超导体的主要障碍。因此, S 含量 $x=0.2\sim 0.9$ 区间的 FeSe_{1-x}S_x 单晶还是一片空白, 补全这一部分 S 含量的单晶, 对研究 FeSe 基超导材料的物理特性有着重要意义。

本研究采用水热法制备了 FeSe_{0.36}S_{0.64} 超导单晶,

收稿日期: 2020-03-08

作者简介: 秦玲瑶, 女, 1993 年生, 硕士, 陆军步兵学院石家庄校区, 河北 石家庄 050000, E-mail: qinlingyao_wlx@126.com

并对其磁电阻与霍尔效应进行了表征, 结果发现, 其磁电阻违背了 Kohler 定理的标度, 这可能与载流子浓度随着温度发生变化或者多带效应有关。另外, 霍尔效应测量发现, 该体系电输运受电子型载流子主导, 霍尔系数在低温下出现非单调的变化行为, 表明该体系低温下有着明显的多带效应。

1 实验

利用水热法制备了 $\text{FeSe}_{0.36}\text{S}_{0.64}$ 单晶。首先, 通过控制生长温度区间、降温速率等条件, 采用自助熔法生长出 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_{1.6}\text{S}_{0.4}$ 单晶样品。然后, 将制备出的 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{S}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$ 的单晶解离, 尽可能解离成薄片。水热法是在容积 25 mL 具有聚氟乙稀衬底的不锈钢高压釜中进行的。取出几片解离的 $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{S}_{1.6}\text{Se}_{0.4}$ 单晶, 与铁粉 (Alfa Aesar, 99.999%)、NaOH 和一定比例的硫脲 (Aladdin, 99.999%) 加入盛有 10 mL 去离子水的聚氟乙稀衬底中, 放入高压反应釜密封, 加热到 120 °C 保温 2 d, 确保 K 从单晶中脱离出来, Fe 补全铁空位。最后, 反复用去离子水冲洗高压釜衬底中的单晶, 就得到 $\text{FeSe}_{0.36}\text{S}_{0.64}$ 单晶样品。

元素分析使用的是由扫描电子显微镜 (FEI Inspect F50) 配备的 EDS 能谱仪。XRD 结构表征使用的是型号为 Smartlab(3) 的 X 射线衍射仪, 采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线, 测量角范围为 5°~90°, 测量速度为 10°/min。电性测量使用的仪器是美国 Quantum Design 公司生产的 PPMS-9T, 电阻率测量采用标准四电极法。

2 结果与分析

首先对制备的 $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ 单晶进行元素分析。通过 EDS 能谱分析, 测量结果如图 1b 所示。在单晶中没有检测到 K 的存在, 表明水热法可以将单晶中的 K 完全脱离出来; 且单晶中 Se 和 S 的元素比例为 $\text{Se}:\text{S}=0.36:0.64$, 确定为 $\text{FeSe}_{0.36}\text{S}_{0.64}$ 单晶。

图 2 是 $\text{FeSe}_{0.36}\text{S}_{0.64}$ 的室温 XRD 图谱。可以看到, 该单晶只有 (001) 的峰与 FeS 单晶的四方结构相一致, 通过精修得到晶格常数 $c=0.51884$ nm。 $\text{FeSe}_{0.36}\text{S}_{0.64}$ 超导单晶的 XRD 图谱与 FeS 单晶相比, 发现峰位发生明显的偏移。这是由于 S 的离子半径比 Se 的离子半径小, 由布拉格衍射方程也可以得出峰位的偏移, 表明实验结果与理论预测相符。

对 $\text{FeSe}_{0.36}\text{S}_{0.64}$ 单晶样品用四引线法进行 R - T 的测量, 结果如图 3 所示。随着温度的降低, $\text{FeSe}_{0.36}\text{S}_{0.64}$ 的电阻率单调减小, 显示出较好的金属性行为。当温度降低到临近超导转变温度前电阻率有一个突然上升, 这可能是由杂质散射引起的弱局域化效应造成的。从

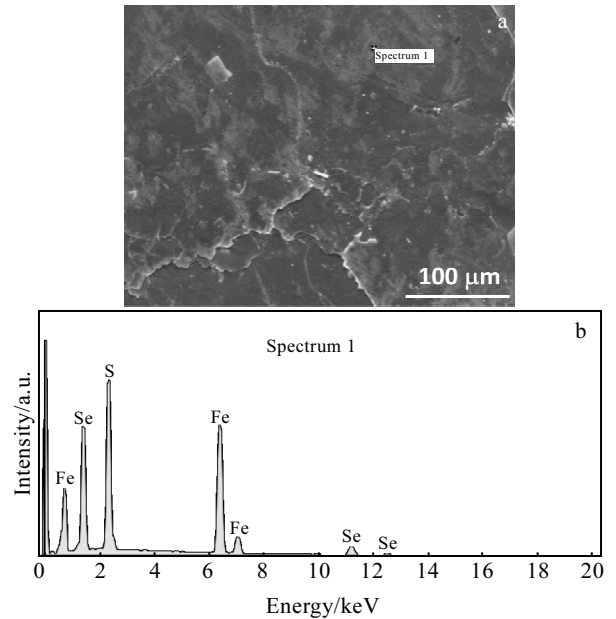


图 1 $\text{FeSe}_{0.36}\text{S}_{0.64}$ 超导单晶样品的形貌和 EDS 能谱分析结果
Fig.1 SEM image (a) and EDS result (b) of superconducting $\text{FeSe}_{0.36}\text{S}_{0.64}$ single crystal

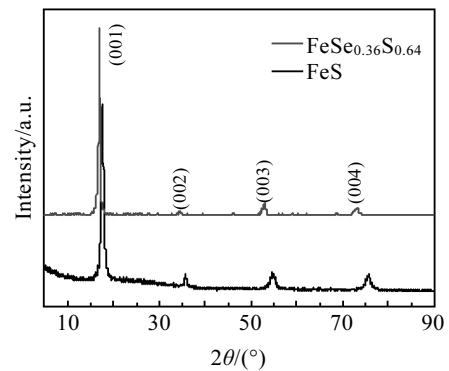


图 2 $\text{FeSe}_{0.36}\text{S}_{0.64}$ 超导单晶和 FeS 单晶的 X 射线衍射图谱
Fig.2 XRD patterns of superconducting $\text{FeSe}_{0.36}\text{S}_{0.64}$ single crystal and FeS single crystal

单晶的 R - T 曲线可以明显看到, 超导转变温度 $T_c=5$ K, 剩余电阻率比 $\text{RRR}=\rho_{(300\text{ K})}/\rho_{(5\text{ K})}\approx 5.9$, 虽然制备出的单晶质量不是很高, 但是这是水热法制备出的单晶材料的共性。

对制备的单晶进行了不同温度下 Hall 电阻率 ρ_{xy} 的测量, 结果如图 4a 所示。低于某个磁场时, ρ_{xy} 显示出粗略的线性行为, 但在高磁场时, ρ_{xy} 已明显偏离线性行为。对于双带模型, Hall 电阻率 ρ_{xy} vs H 是非线性的。这里假设这种奇特的行为是由于多带效应,

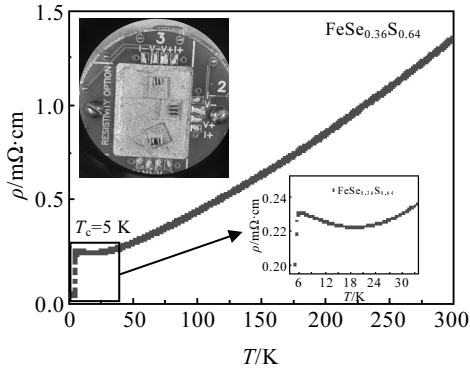


图 3 FeSe_{0.36}S_{0.64} 超导单晶电阻率对温度的依赖 (左上插图为四引线法的连线图)

Fig.3 Dependence of the resistivity on temperature for FeSe_{0.36}S_{0.64} superconducting single crystal (the inset upleft is a standard connection diagram using four-probe method)

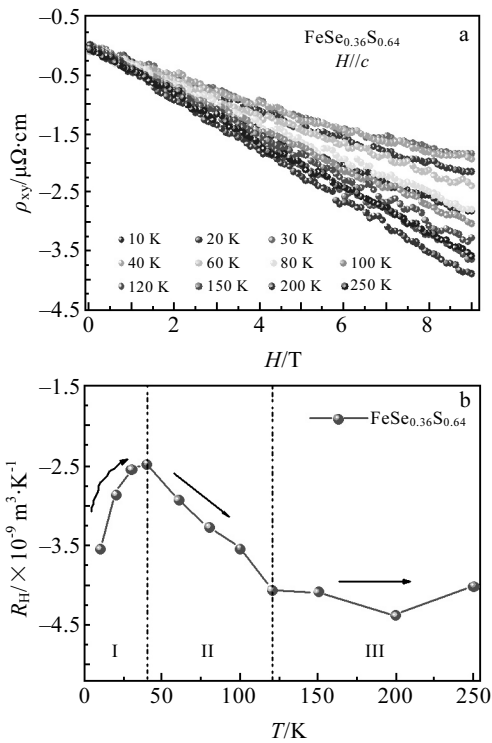


图 4 不同温度下横向电阻率 ρ_{xy} 随磁场的变化曲线; 霍尔系数 R_H 随温度的变化曲线 (霍尔系数 R_H 采用 ρ_{xy} vs H 曲线的低场部分, 误差主要来自 ρ_{xy} 的散射)

Fig.4 Change curves of the horizontal resistivities ρ_{xy} with the magnetic field intensity H (a); change curve of Hall coefficient R_H with the temperature (b) (R_H uses the low field part of ρ_{xy} vs H curve, and error is mainly from the scattering of the ρ_{xy})

随着外场的增强, ρ_{xy} 曲线这种在低场区的线性行为转变为高场区的非线性行为。这里可以推测, 在低场区主要是由一个带贡献, 随着外场的增强, 多带效应逐渐出现。据此可以计算 Hall 系数 R_H (利用每条曲线的低场部分), 如图 4b 所示。有趣的是 Hall 系数 R_H 是负值, 这表明电子型载流子占主导地位。随着温度的升高, R_H 在 I 区域是升高的趋势, 在 II 区域逐渐降低。随着温度的升高, 当达到某个值后, R_H 基本保持不变。 R_H vs T 曲线的这种非单调行为与闻海虎小组用水热法制备的 FeS 单晶^[2]的 Hall 系数曲线非常相似, 通过 Hall 效应的测量结果再次反映出多带效应。

最后, 对样品进行了磁电阻 (MR) 的测量, 其中电流平行于 ab 面, 磁场沿着 c 轴, 如图 5 所示。从图 5a 的 MR 曲线可以得到磁电阻大约为 4%。随后也对磁电阻进行了 Kohler 定理的标度 (如图 5b), 发现 FeSe_{0.36}S_{0.64} 单晶的磁电阻明显违背 Kohler 定理的标度, 这主要是由于多带效应的影响。

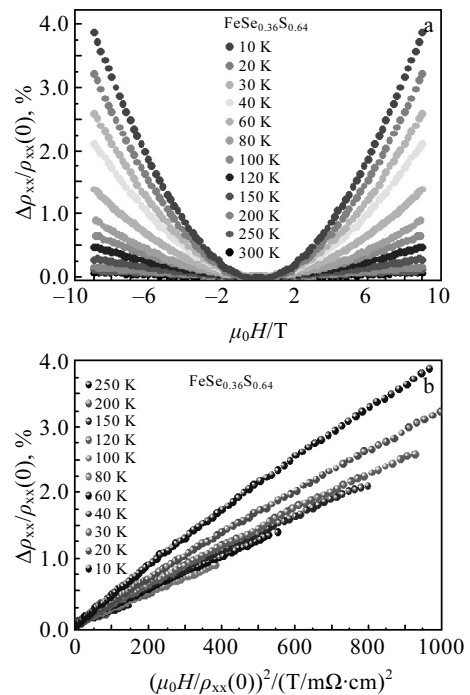


图 5 FeSe_{0.36}S_{0.64} 超导单晶在不同温度下 $H//c$ 时测量的磁电阻的变化曲线和 Kohler 曲线

Fig.5 Change curves of magnetoresistance measured under the condition of $H//c$ (a) and Kohler curves (b) for FeSe_{0.36}S_{0.64} superconducting single crystal at different temperatures

3 结 论

1) 通过水热法可以制备出高 S 掺杂含量的

FeSe_{0.36}S_{0.64} 单晶样品, 通过控制硒脲和硫脲的比例可以调控单晶中 Se 和 S 的比例。

2) 电阻测量表明, FeSe_{0.36}S_{0.64} 的超导转变温度大约为 5 K。

3) 通过研究 FeSe_{0.36}S_{0.64} 的正常态电子行为, 发现磁电阻违背 Kohler 定理的标度, 这可能与载流子浓度随着温度发生变化或者多带效应有关。

4) 霍尔效应测量表明, 该体系电输运中受电子型载流子的主导, 霍尔系数在低温下出现非单调的变化行为, 说明该体系低温下有着明显的多带效应。

参考文献 References

- [1] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2008, 130: 3296
- [2] Lin H, Li Y, Deng Q *et al.* *Physical Review B*[J], 2016, 93: 144 505
- [3] Chen G F, Li Z, Wu D *et al.* *Phys Rev Lett*[J], 2008, 100(24): 247 002
- [4] Hosono H, Kuroki K. *Physica C*[J], 2015, 514: 399
- [5] Chen G, Li Z, Li G *et al.* *Chinese Phys Lett*[J], 2008, 25(9): 3403
- [6] Guo J G, Jin S F, Wang G *et al.* *Phys Rev B*[J], 2010, 82(18): 180 520
- [7] Hsu F C, Luo J Y, Yeh K W *et al.* *Proc Natl Acad Sci USA*[J], 2008, 105(38): 14 262
- [8] Fang M H, Pham H M, Qian B *et al.* *Phys Rev B*[J], 2008, 78(22): 224 503
- [9] Hsu F, Luo J, Yeh K *et al.* *Proc Natl Acad Sci USA*[J], 2008, 105: 14 262
- [10] Tapp J, Tang Z, Lv B *et al.* *Phys Rev B*[J], 2008, 78: 60 505
- [11] Rotter M, Tegel M, Johrendt D *et al.* *Phys Rev Lett*[J], 2008, 101: 107 006
- [12] Chen X, Wu T, Wu G *et al.* *Nature*[J], 2008, 453: 761
- [13] Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S *et al.* *Appl Phys Lett*[J], 2008, 93: 152 505
- [14] Mizuguchi Y, Tomioka F, Tsuda S *et al.* *J Phys Soc Jpn*[J], 2009, 78: 74 712
- [15] Abdel-Hafiez M, Zhang Y, Cao Z *et al.* *Phys Rev B*[J], 2015, 91: 165 109
- [16] Sato Y, Kasahara S, Taniguchi T *et al.* *Proc Natl Acad Sci USA*[J], 2018, 115: 1227
- [17] Wang A, Wu L, Ivanovski V *et al.* *Phys Rev B*[J], 2016, 94: 94 506
- [18] Nabeshima F, Ishikawa T, Oyanagi K J *et al.* *J Phys Soc Jpn* [J], 2018, 87(7): 73 704

Synthesis, Characterization and Transport Properties of Superconducting FeSe_{0.36}S_{0.64} Single Crystal

Qin Lingyao

(Shijiazhuang Campus of the Army Infantry Academy, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: FeSe has a unique ground state in which superconductivity coexists with a nematic order but without long-range magnetic ordering, providing a significant opportunity to investigate the correlation between the nematic phase and the unconventional superconductivity in iron-based superconductors (IBSs). Previous studies have shown that the nematic phase was gradually suppressed by isovalent S substitution in FeSe_{1-x}S_x, meanwhile, the superconducting gap structure abruptly changed once the nematic phase vanished at the quantum critical point $x \approx 0.17$, indicating that the nematic phase plays a key role on the pairing mechanism. Unfortunately, the crystals with S doping level $x > 0.21$ have not been yet synthesized via the conventional crystal growth method until now, which limits the research of crystals with high doping levels. This work prepared FeSe_{0.36}S_{0.64} crystals with superconducting transition temperature $T_c \approx 5$ K using hydrothermal method. In order to get more insight into the normal state properties, the research presented the magnetoresistance and Hall effect measurements by six-probe method. It is found that the Kohler's rule is strongly violated, and the negative Hall coefficient shows strong but nonmonotonic T -dependence below about 120 K, which may be intimately related with the multiband electronic structure in this system. The hydrothermal method is of great significance for the crystals growth of FeSe_{1-x}S_x with different S doping levels and the investigation of the unconventional superconductivity in 11-type IBSs.

Key words: FeSe_{1-x}S_x; hydrothermal method; superconductivity

Corresponding author: Qin Lingyao, Master, Shijiazhuang Campus of the Army Infantry Academy, Shijiazhuang 050000, P. R. China, E-mail: qinlingyao_wlx@126.com