

特约专栏

铁基超导体 $K_x Fe_{2-y} Se_2$ 的研究进展

丁夏欣, 闻海虎

(南京大学物理学院 固体微结构国家重点实验室 超导物理与材料研究中心, 江苏 南京 210093)

摘要: 自2008年在F掺杂的LaOFeAs化合物中发现高达26 K的超导电性后, 高温超导研究迎来了新一轮热潮。随后一系列不同结构的铁基超导材料被发现, 到目前为止, 铁基超导体的最高临界温度记录为56 K。在2010年末, 临界温度高达32 K的 $K_x Fe_{2-y} Se_2$ 这一新的铁硫族超导体被发现。与其他铁磷族超导体相比, 这个系统有着许多不同寻常的性质。角分辨光电子谱实验与能带结构计算都表明此材料在费米能附近没有空穴型费米面。这一性质强烈地挑战了被广为接受的 S^+ 超导配对图像: 理论物理学家提出在铁基超导体中, 电子在空穴型费米面与电子型费米面之间散射, 通过交换反铁磁自旋涨落来达到超导配对。不久之后, 在此材料中又确定了相分离的性质。其中一个主要的相是具有 $K_2 Fe_4 Se_5$ 结构的反铁磁绝缘相, 另一个是少量的超导相。闻海虎小组最近的一篇文章认定了此材料的超导相以三维网络状的细丝形态存在, 相关实验数据表明每8个Fe原子位置中存在1个空位, 并由此提出超导的母体相是由Fe空位形成的 $\sqrt{8} \times \sqrt{10}$ 这种有序平行四边形结构组成。文章比较全面地介绍这一快速发展领域的研究进展, 包括晶体生长与淬火处理, Fe空位有序与块反铁磁相, 相分离与超导相的探索, 配对对称性与能隙结构。最后列举了一些重要的问题, 并且展望了将来的研究内容。

关键词: 铁基超导; 高温超导体; 相分离; 超导体母体; $K_x Fe_{2-y} Se_2$

中图分类号: TH142.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2013)09-0513-09

Research Progress of Iron-Based Superconductors $K_x Fe_{2-y} Se_2$

DING Xiaxin, WEN Haihu

(Center for Superconducting Physics and Materials, National Laboratory for Solid State Microstructures,
Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Since the discovery in 2008 of superconductivity at 26 K in fluorine-doped LaFeAsO, the research has been tuned to a new direction on high temperature superconductivity. So far, several types of iron-based superconductors with different structures have been discovered, with the highest transition temperature to date being 56 K. By the end of 2010, the iron-chalcogenide superconductor $K_x Fe_{2-y} Se_2$ with $T_c \sim 32$ K was discovered. This system shows a set of distinctive properties as compared with other iron-pnictide compounds. Both angle resolved photoemission spectroscopy experiments and band structure calculations indicate that the hole pockets are missing at the Fermi energy. This greatly challenges the widely perceived picture that the superconducting pairing is established by exchanging antiferromagnetic (AF) spin fluctuations and the electrons are scattered between the electron and hole pockets. Later, it was found that this material separates into two phases—a dominant AF insulating phase with a $K_2 Fe_4 Se_5$ structure, and a minority superconducting phase. A recent paper of Hai-Hu Wen's group identifies a three-dimensional network of superconducting filaments within this material and present evidence for the existence of $K_2 Fe_7 Se_8$ which may be the possible parent phase for superconductivity. This 278 phase has a Fe structure of a single Fe vacancy out of every eight Fe-sites arranged in a $\sqrt{8} \times \sqrt{10}$ parallelogram structure. The status of research in this rapidly growing field is reviewed which includes crystal growth and quenching technique, Fe-vacancy orders and the block-AF state, phase separation and the hunt for the superconducting phase, pairing symmetry and the gap structure. In the end, important issues are listed as perspective for future research.

Key words: iron-based superconductivity; high-temperature superconductor; phase separation; parent phase; $K_x Fe_{2-y} Se_2$

收稿日期: 2013-06-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(A0402/11034011, A0402/11190023); 科技部973计划项目(2011CBA00100, 2012CB821403, 2012CB21400)

第一作者: 丁夏欣, 男, 1988年生, 博士生

通信作者: 闻海虎, 男, 1964年生, 教授, 博士生导师

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2013.09.01

1 前言

20世纪六七十年代, 超导转变温度记录提高得非常缓慢。1967年, Berndt Matthias教授发现了 $Nb_3 Ge$ 这一超导体, 把最高转变温度记录提高到了23.2 K^[1]。

Matthias 教授根据当时物理家们的经验,总结了寻找新超导体的 6 条规律:①材料结构最好具有高对称性,以立方结构为最佳;②费米能附近态密度较高的材料为佳;③远离氧化物材料;④远离具有磁性的物质;⑤不宜在绝缘体中寻找;⑥不要相信理论物理学家的计算。然而自然界的神秘莫测在科学探索历史中无数次地给人以惊讶,孜孜不倦而且敢于突破常规思维的科学家们的发现也是一次又一次地将不可能变为现实。除了最后一条以外,其他 5 条都被之后的实验证明是错误的,甚至把这 5 条规律反过来解读,便是高温超导体所应具有的性质。铁基超导体的发现就是这样的一个例子。

2008 年 2 月, Hosono 教授的研究小组在 F 掺杂的 LaOFeAs 化合物中发现了高达 26 K 的超导电性^[2],随后一系列不同结构的铁基超导材料被发现,超导转变温度被迅速提高到 56 K^[3],超过了麦克米兰预言常规超导临界温度的极限。物理学界认为这是继铜氧化物超导材料之后,又一类新的高温超导材料。迄今为止,已经发现的铁基超导体主要包括以下体系: FeAs -1111 体系, FeAs -122 体系, FeAs -111 体系, FeSe -11 体系, FeAs -32522 体系, FeAs -21311 体系(也称为 42622 体系)以及 FeSe -类 122 体系^[4-11]。这些化合物的共同特征是都具有层状结构—— FeAs (或 FeSe)层,就像 CuO_2 层之于铜氧化物超导体一样,超导电性与这一层面紧密联系。随着研究的不断进行,物理学家们发现铁基超导体与铜氧化物超导体之间存在着巨大的差异:①通常在铜氧化物超导体中, CuO_2 层的完整性是维持超导的必要条件。然而 FeAs (Se)层对完整性的要求则没有那么苛刻。事实上,用 Co 或 Ni 等离子替代 Fe 离子能够从不超导的母体中诱导出超导电性^[12-13]。②铜氧化物超导体的母体是 Mott 绝缘体,但是大部分铁基超导体的母体是“坏金属”。③铜氧化物超导体的电子结构主要由 Cu 原子的 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道决定,但是在铁基材料中, Fe 原子的 5 个 3 d 轨道对费米能附近的电子态都有贡献,因此铁基超导体是个多带系统。

由于铁基超导体与磁性有着密切的关系,理论物理学家提出:在铁基超导体中,电子型费米面与空穴型费米面之间具有各向同性但符号相反的能隙,它们之间通过交换反铁磁自旋涨落而产生一种通常被称为 S^+ 的配对对称性^[14-15]。在 FeAs -122 以及 1111 体系中,中子非弹性散射实验发现在动量空间 $Q = [\pi, \pi]$ (在折叠的布里渊区表示法中)处出现共振峰,所测量到的正是反铁磁波矢,同时也是电子型与空穴型费米面嵌套波矢^[16-17]。然而在 FeSe -11 体系中,面内磁矩方向与 Fe-Fe 键方向成 45° 角,这导致反铁磁波矢变为 $[0, \pi]$,

与费米面嵌套波矢 $[\pi, \pi]$ 不再一致。但是即便在这种情况下,中子非弹性散射测量的共振峰依然与费米面嵌套波矢一致,其结果支持 S^+ 的配对对称性这一图像^[18]。

在 2010 年末,陈小龙小组发现常压下临界温度为 32 K 的 $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 这一新的铁硫族超导体^[19],不久之后,相同结构的 $\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ^[20] 和 $\text{Cs}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ^[21] 也相继被发现。图 1 是通过 3 种不同热处理方式获得的 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 单晶 SFC、S250 和 S350 的电阻与磁化随温度

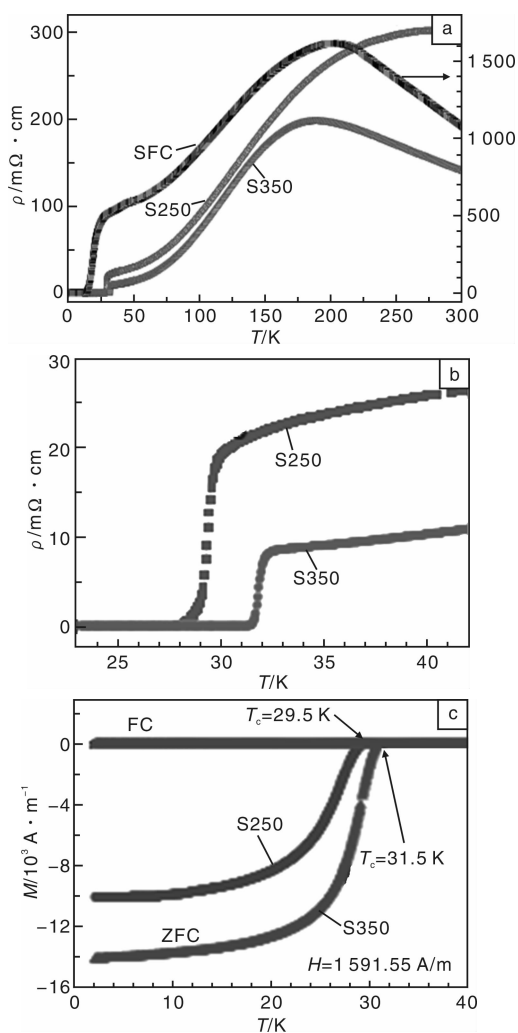


图 1 3 种典型的热处理方式获得的样品的电阻与磁化性质, 3 种样品分别命名为 SFC、S250 和 S350: (a) 电阻与温度的关系, (b) 电阻数据在低温端的放大图, (c) 3 种样品直流磁化率与温度的关系^[22]

Fig. 1 Resistive and magnetic properties of the samples after three typical thermal treatments, namely SFC, S250 and S350: (a) temperature dependence of resistivity, (b) the resistive data shown in an enlarged view in low temperature region, and (c) temperature dependence of DC magnetization of the three samples^[22]

变化的曲线^[22]。陈小龙小组报道 $K_xFe_2Se_2$ 具有类似 $ThCr_2Si_2$ 的结构^[19]。但是如果我们把这一新超导体与 $FeAs-122$ 体系的超导体(比如 $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ 和 $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$)相比较, 会发现有很多差别: ①正常态电阻曲线在 100 ~ 300 K 的区间内存在一个非常大的鼓包。这个鼓包所在的温度与样品的后处理以及所加压力有很大的关系。在鼓包温度以上, 电阻曲线表现为类似半导体的行为。②低温端的电阻率相对较大, 值得注意的是, 其对样品的生长过程和热处理过程非常敏感。③从高场测量所得的磁屏蔽来推算, 超导体积只有 20% 左右。在此样品中, 只需简单地运用各原子的价态来计算电子数, 就可以发现电子过掺这一性质。由于 K 原子极易反应, 因此可以假设 K 原子是有缺位的, X 射线能谱分析也证实了这一点。能带结构计算也表明此系统是电子严重过掺, 空穴型费米面因此沉到费米能之下^[23]。这样来看, 空穴型费米面的消失导致此体系不能满足 S^+ 模型下的配对散射。

2 晶体生长与淬火技术

自助熔法是生长 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 单晶最常用的方法。首先需要制备 $FeSe$ 前驱物, 将 99.99% 纯度的 Fe 粉与 Se 粉以 1:1 的化学计量比进行混合, 在 700 °C 的高温下反应 24 h。接着将化学计量比为 $K:FeSe = 0.8:2$ 的 K 块和 $FeSe$ 粉末放入氧化铝坩埚中(不同的 K 含量的样品会有不同的超导电性), 并抽真空封入石英管中。由于在烧结过程中, K 蒸气会与石英管反应, 导致石英管碎裂, 因此需要把石英管再真空封入一个大号的石英管中。陈根富小组则使用电弧焊封 Ta 管的方法防止 K 的腐蚀^[24]。所有的称量、混合、研磨、压片过程都是在充满 Ar 气的手套箱中进行, 手套箱中的氧含量和水含量都低于千万分之一。将石英管放入马弗炉中, 典型的生长程序是: 温度逐步加热到 1 030 °C, 在此停留 3 h; 以 4 °C/h 的速率降至 800 °C; 最后关掉电源, 让其随炉降至室温。随炉降温的样品可能出现绝缘性行为, 淬火技术的应用则能够显著地提高 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 单晶的超导电性^[25]。将整管随炉降温的样品再次放入马弗炉中, 加温至 200 ~ 400 °C 并停留 2 h, 随后直接从炉子中拿出放入液氮中进行淬火。运用此方法可以得到解理表面闪亮, 尺寸较大的单晶样品。由于样品极易与空气中的水分反应, 因此所有实验测量都需要在保护气或者真空中进行。

3 Fe 空位有序与块反铁磁相

3.1 Fe 空位有序

其实早在 1978 年物理学家们就发现了 $FeSe$ - 类

122 结构的材料 $Tl_xFe_{2-y}Se_2$ ^[26], 中子散射数据显示此材料中存在 Fe 空位结构。方明虎小组在 $(Tl, K)Fe_2Se_2$ 中观察到超导^[27], 并且推测出两种有可能存在的 Fe 空位有序。其中一个结构的分子式为 $K_xFe_{1.5}Se_2$, 每个 Fe 原子周边有 2 ~ 3 个近邻 Fe 原子。另外一种结构的分子式为 $K_xFe_{1.6}Se_2$ (现在被称作 245 相), 每个 Fe 原子周边有 3 个近邻 Fe 原子, 之后许多实验表明这是一个极易形成的结构, 但表现为一个独特的反铁磁结构。K 含量可以由简单的电荷平衡原则计算出, 即假设其中的 Fe 离子是正二价。该组还指出此材料的“母体”是一个绝缘体, 其他小组对名义组分为 KFe_2Se_2 的研究结果更加坚定了这一说法。根据上文提到的两种正方形的 Fe 空位有序模型, 局域自旋密度近似计算表明 $K_xFe_{1.5}Se_2$ 中存在一个 0.3 ~ 0.5 eV 的带隙^[28], $K_xFe_{1.6}Se_2$ 中存在一个 60 meV 的带隙^[29]。

3.2 块反铁磁相

为了确定哪种 Fe 空位有序最易形成, 鲍威小组进行了中子衍射实验^[30]。该组的结构精修结果显示其中主要相的分子式为 $K_{0.82}Fe_{1.62}Se_2$, 对应方明虎小组报道的第二种 Fe 空位有序^[27], 称为 245 相。同时, 鲍威小组发现了一种带有 $3.31 \mu_B/Fe$ 磁矩, Fe 空位有序为 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 结构的块反铁磁相。此结构中彼此相邻的 4 个 Fe 原子自旋呈铁磁排列, 形成一个正方块。这 4 个 Fe 原子组成的正方块含有的磁矩高达 $13.24 \mu_B$ 。之后美国橡树岭国家实验室的结果显示这是“超导 $A_2Fe_4Se_5$ ”(A = K, Rb, Cs, Tl) 相的常见晶体结构和磁结构^[31]。这些块材的输运、磁化、比热等测量结果也表明在非常高的温度(470 ~ 560 K)存在一个取决于块反铁磁序的磁相变和结构相变^[30-32]。在透射电子显微镜下同样观察到了这种 Fe 空位有序^[33]。

4 相分离与超导相的探索

4.1 相分离的提出

既然 Fe 空位有序如此普遍的被观测到, 同时能带结构计算明确显示此结构在费米能附近存在一个带隙, 在此相中会诱导出超导, 这个问题一直困扰着物理家们。另一方面, 许多实验表明在超导的材料中存在着反铁磁序。典型的穆斯堡尔谱实验明确显示, 此材料在 556 K 以下会形成反铁磁态^[34]。正如上文所提到的, 块反铁磁结构的磁矩大小为 $13.24 \mu_B$ 。Mazin 争论道^[35], 在如此强的局域磁场下, 即便倾斜角度只有 0.05°, 单态配对的库珀对依然会被破坏。

如何理解这些互相矛盾的现象呢? 一个方法是假设该系统中存在相分离这一性质。由于化学能或者电子性

质方面的原因, 这个系统分离为正方形的反铁磁相与超导相。闻海虎小组的磁化测量便证实了相分离这一图像^[36]。图 2 给出了 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 、 $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ 以及 $Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$ 3 种单晶磁滞回线的比较结果。可以看出, 它们之间有 3 个明显的区别: ①在 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 中, 完全的磁穿透发生在 $300 \times 79.58 \text{ A/m}$ 左右, 而 $FeAs-122$ 体系相应的磁场至少在 $3\,000 \times 79.58 \text{ A/m}$ 以上。这说明在 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 中, 磁通穿透非常容易。② $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ 和 $Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})_2As_2$ 磁滞回线的宽度 (正比于运用 Bean 临界态模型计算的临界电流密度) 比 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 分别大 50 和 100 倍。可以看出, $K_xFe_{2-y}Se_2$ 的临界电流密度比其他铁基超导体要小得多。③从 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 在 $T = 2 \text{ K}$ 时测的磁滞回线上, 可以发现在零场附近出现一个反常的小谷, 而不是尖峰, 说明零场附近的临界电流密度很低。其他小组通过对低场下所测的 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 零场冷下的抗磁数据进行分析, 可以计算出样品的迈斯纳屏蔽体积含量接近 100%, 但是这并不意味着样品的超导体积为 100%。形态上不完全均一的超导体的迈斯纳屏蔽体积不能够准确反映超导体积。该样品的屏蔽体积随着所加磁场的增加 ($> 0.1 \text{ T}$) 迅速降低, 这一性质更加表明了样品的不均一性, 支持相分离

这一图像。基于以上的实验结果, 闻海虎小组首次提出了相分离这一图像。

紧接着, 该组对随炉降温的晶体做了一系列不同温度下的退火和淬火实验^[25], 并发现通过退火和淬火, 原来绝缘的样品会出现超导。有两种可能性会导致这一实验结果的出现: ①超导相具有 245 这种结构, 但是 Fe 空位是无序分布的。从简单的能带结构观点出发, 无序态会在带隙中引入一些态密度, 从而诱发超导。美国莱斯大学基于 Hubbard 模型, 计算了 245 体系中 Fe 空位有序与无序的相图^[37]。他们发现处于无序态的 Fe 空位的能量更低一些, 且在费米能附近有少量态密度。②从晶体的形态上来看, 淬火之后相分离表现为: 不超导的 245 相被超导相所围绕着。超导相具有类似“蜘蛛网”这种结构, 组成蜘蛛网的丝只占很少的体积, 但是却很牢固。因此能够允许较大的磁场穿透, 以及在高场下承载超导电流^[38]。高场下测量的 $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ 电阻转变所展现出稳固的超导电性支持这一模型^[39]。

运用其他实验手段测量的结果都支持相分离这一模型。直接的证据首先来自于扫描隧道显微镜的结果。薛其坤小组利用分子束外延技术生长了 $[110]$ 晶向的 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 高质量超导薄膜, 并利用隧道扫描探针观察

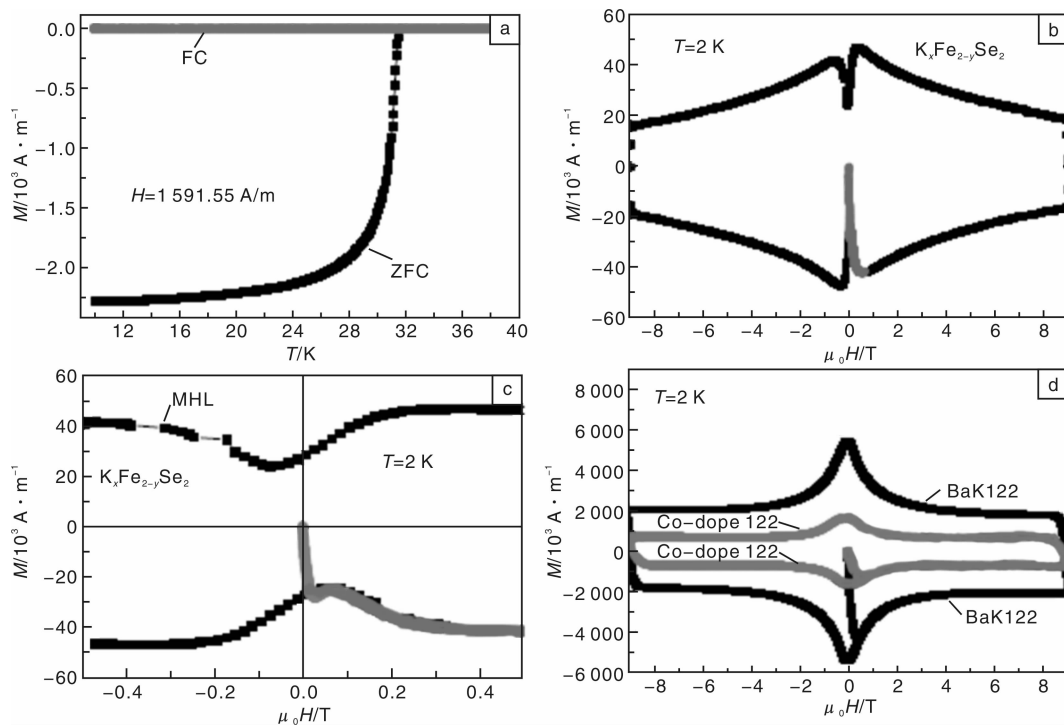


图 2 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 样品的 (a) 磁化与温度的关系, (b) 2 K 下测量的磁滞回线, (c) 低场下的放大图。 (d) $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ 和 $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ 样品在 2 K 时测量的磁滞回线^[36]

Fig. 2 (a) the temperature dependence of magnetization, (b) the MHL measured at $T = 2 \text{ K}$, and (c) an enlarged view in the low-field region for $K_xFe_{2-y}Se_2$. (d) the MHLs measured at $T = 2 \text{ K}$ for $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ and $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ ^[36]

到了两种结构^[40]。一种是没有 Fe 空位的标准 KFe_2Se_2 结构, 另外一种是 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 的 Fe 空位有序结构。对这两种区域进行微分电导谱测量, 结果显示前者是超导的, 而后者是绝缘的。

如上文提到, 此材料的超导电性与热处理方式紧密联系。闻海虎小组利用扫描电子显微镜观测晶体表面形貌与超导电性之间的联系^[22]。如图 3 所示, 3 种典型的样品都分离为两个区域。一个是较亮的长方形区域, 另一个则是较暗的背景区域。仔细观察可以发现 3 种样品的表面形貌有着很大的差别。随炉降温的样品 SFC 超导电性最差, 凸起的单个长方形面积最大, 并且彼此相隔最远; 样品 S250 (250 °C 淬火) 的长方形裂成许多小块, 但是彼此依然相隔很远; 在超导电性最好的样品 S350 (350 °C 淬火) 中, 可以发现较亮的区域分裂成许多非常小的长方形, 重新排列, 均一地向四周伸展出去, 紧密相连并形成蛛网一般的网络状形态。线扫实验发现, 长方形区域的 K (Fe) 含量要比背景区域的含量低 (高)。在随机测量的 3 个样品, 共 79 个点 (40 个背景区域, 39 个长方形区域) 的成分分析结果中, 根据 3 组数据最大重叠的原则, 选取 25 组能谱分析数据, 画在图 4d 中, 其中心位置显示背景区的成分大约为 $K_{0.8}Fe_{1.63}Se_2$, 即对应于 245 相; 长方形区大约为 $K_{0.68}Fe_{1.78}Se_2$, 则对应于超导相。灰度计算的结果显示 3 种样品的长方形区域所占的面积百分比基本一致 (约 20%), 因此可以总结出: 淬火技术的运用并不会产生超导区域, 而是让超导区域重新排列, 使得彼此之间拥有更好的连接性。相关的 X 射线衍射实验支持这一说法。从图 4 中可以看出: 在解理面上存在台阶 (许多层), 长方形的超导区域依然在垂直于平面的 c 方向上延伸。这一结果支持上

文提到的“蜘蛛网”模型, 认定超导相以三维网络状的细丝形态存在, 同时也解释了不同热处理样品超导电性的差别。

4.2 超导相的探索

假设超导长方块区域的离子价态为 Fe^{2+} 与 Se^{2-} , 根据上文提到的超导区域的成分为 $K_{0.68}Fe_{1.78}Se_2$, 可以算出电子掺杂大概在 0.12 e/Fe 左右。这与运用角分辨光电子谱实验在费米面区域定出的 0.11 e/Fe 的结论非常接近^[41]。考虑到两种完全不同的实验手段的不确定性, 如此一致的结果说明长方形区域确实为超导相; 同时背景区域的成分分析结果 $K_{0.8}Fe_{1.63}Se_2$ 与 245 相高度符合, 也使得超导相的成分分析结果 $K_{0.68}Fe_{1.78}Se_2$ 具有说服力。

长期以来, 学术界对 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 的超导相或者说母体相到底是什么这一问题存在着非常大的争议。上文提到, 通过对薄膜材料进行隧道谱测量, 薛其坤小组认为超导相是没有 Fe 空位的标准 KFe_2Se_2 结构, 或者伴随一点 Se 缺位^[40]。最近, 该组又总结出另一种观点: 没有 Fe 空位的 FeSe 层只有在 245 相周边才会超导^[42]。与此形成强烈对比的是, 法国一研究小组根据核磁共振实验结果, 间接地推出超导相的分子式为 $Rb_{0.3}Fe_2Se_2$ ^[43]。以静电场导致局部应力的观点来看, 分子式为 KFe_2Se_2 的结构是一种极端的情形, 需要克服巨大的电势, 可能只会在薄膜材料中实现。然而分子式为 $Rb_{0.3}Fe_2Se_2$ 的结构又处于不稳定的边缘, Rb 含量过少, 难以支撑 122 结构。因此在 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 这一系统中, 需要克服两个对立的问题: 一方面需要通过降低 Fe 和 K 的含量来降低系统所承受的静电力; 另一方面需要足够的 K 和 Fe 支撑 122 结构。245 相则是克服了这两个问题的天然平衡

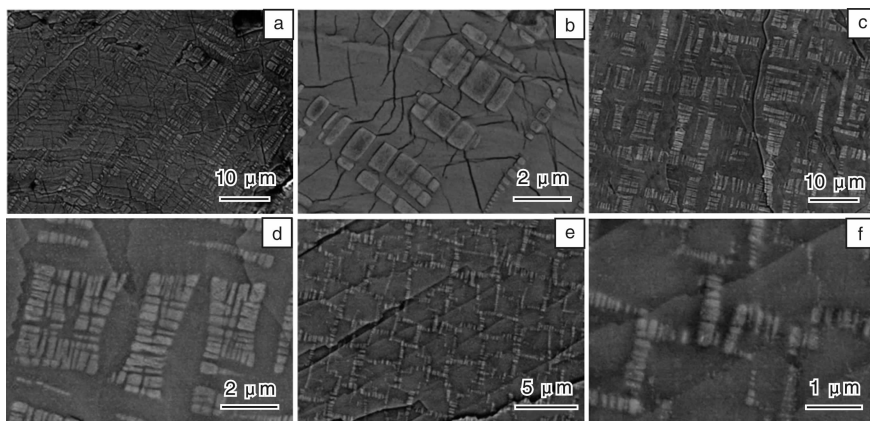


图3 在扫描电子显微镜下, 3 种典型样品的解理面的背散射图像: (a, b) 样品 SFC 解理表面的形貌图, (c, d) 样品 S250 解理表面的形貌图, (e, f) 样品 S350 的扫描电子显微镜图片^[22]

Fig. 3 Back-scattered electron images of SEM measurements on the cleaved surface of the three typical samples: (a, b) the topography of the cleaved surface of the sample SFC, (c, d) the topography of the cleaved surface of the sample S250, and (e, f) the SEM image of the sample S350^[22]

态: 离子价态分别为 K^{1+} , Fe^{2+} 与 Se^{2-} , 正负电荷平衡; Fe 和 K 的含量多足以支持 122 结构。长程反铁磁有序的形成则进一步降低了系统的能量, 这也是 245 相非常容易在样品制备中形成的原因。对分子式 $K_{0.68}Fe_{1.78}Se_2$ 的观察会很容易想到一个可能的母体相—— $K_{0.5}Fe_{1.75}Se_2$, 此相中每 8 个 Fe 原子位置中存在 1 个 Fe 空位。在样品制备过程中, 少量的 K 和 Fe 填入 $K_{0.5}Fe_{1.75}Se_2$ 的空位中即可能导致电子掺杂并且诱导超导。

为了确认每 8 个 Fe 原子位置中存在 1 个 Fe 空位这一结构(或者称为 1/8 Fe 空位态), 闻海虎小组利用扫

描隧道显微镜手段探寻可能的证据^[22]。解理完 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 单晶后, 扫描隧道显微镜测量的即是由 K 或者 Se 原子组成的最顶层。这就给解决 Fe 原子层的结构带来了非常大的困难。但是当 K 原子层处于最顶端时, 根据局域电荷平衡这一最简单的理解, 一种可能的情况就是 K 原子处于 Fe 空位的上端。这种情形下静电力导致的局部应力就大大减少了。实验中很可能观察到 K 原子层, 其下层则是相同结构的 Fe 空位晶格。正如图 5 中所示, 具有 $\sqrt{8} \times \sqrt{10}$ 这一平行四边形结构的 K 原子层被观测到。母体相 $K_{0.5}Fe_{1.75}Se_2$ 电荷平衡, 并且 K 的含量足以

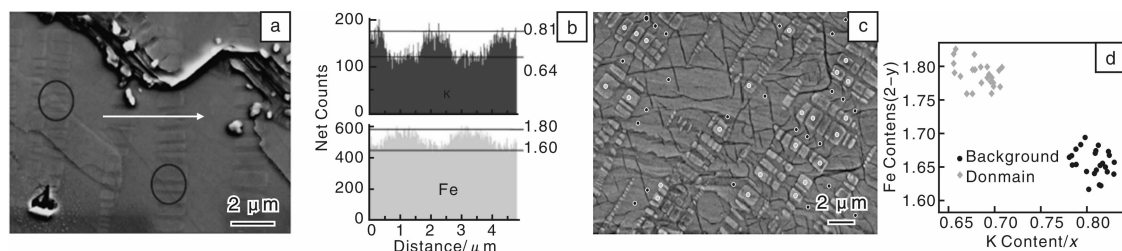


图 4 微观结构和成分分析之间的关系: (a) 样品 SFC 解理表面的形貌图。箭头表示所测 K 和 Fe 含量的空间分布位置, 具体数值在 (b) 中呈现。圆圈标记了长方形区域在 c 方向上穿越了好几层晶体的位置; (c) 同一个 SFC 单晶上解理的另一块样品的电镜图片。这里黑点和灰点示意性标记局部成分分析区域, 不对应样品数据的真正成分分析点。样品真正分析是在另外 3 块 SFC 样品上进行的; (d) 在 3 块 SFC 样品表面得到的长方形区域(菱形)与背景区域(圆形)所测量的 K 和 Fe 的含量, 在 3 块 SFC 样品上面共测量了 79 个点的成份, 根据 3 个样品最大重叠的原则我们选取了其中的 50 个点在图中显示^[22]

Fig. 4 Correlations between the microstructure and the analysis on the compositions: (a) The topography of one cleaved surface of a sample SFC. The arrowed line highlights the trace along which the spatial distribution of compositions of K and Fe are measured and presented in (b). The large circles here mark the positions where the rectangular domains go through several layers along c -axis. (c) The SEM image of another piece of the SFC cleaved from the same single crystal. The black spots and gray spots symbolically mark the positions where the local compositions are analyzed, but not correspond to the real measuring spots. The real measurements were done in three pieces of samples. (d) The compositions of K and Fe measured on the rectangular domains (diamond) and the background (circles) on three SFC samples, here the 50 points were taken from the total 79 points measured with the rule that the data have strong overlapping among the three samples^[22]

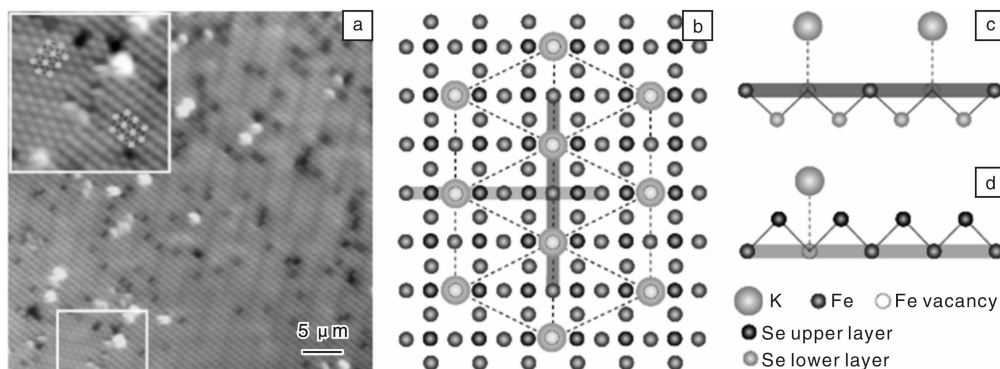


图 5 原子级分辨形貌图与 $\sqrt{8} \times \sqrt{10}$ 结构的示意图: (a) 在样品 SFC 的 $[001]$ 晶面方向测量的扫描隧道显微镜的图像, 显示 $\sqrt{8} \times \sqrt{10}$ 这一结构, (b) 当 Fe 空位在底下一层的情况下的 K, Fe 和 Se 原子的排列示意图, (c, d) 当 K 原子处于 Fe 空位上方时的 K、Fe 和 Se 原子的提取分部的结构^[22]

Fig. 5 Atomically resolved topography and the sketch of the 1/8 Fe-vacancy $\sqrt{8} \times \sqrt{10}$ structure: (a) the measured STM image on the $[001]$ surface of the sample SFC with the proposed 1/8 Fe-vacancy structure, (b) sketch of the K, Fe and Se atoms with the Fe vacancies in the beneath layer, and (c, d) the partial structure constructed by the K, Fe and Se atoms when K resides just above the Fe vacancy^[22]

支撑 122 这一结构。少量的 K 和 Fe 填入 $K_{0.5}Fe_{1.75}Se_2$ 的空位中导致电子掺杂, 既使得 122 结构更加稳定, 又在电荷平衡所能容忍的范围内。

5 配对对称性与能隙结构

由于存在相分离这一性质, 目前还不能太早断言此材料的超导序参量的对称性。3 个研究小组的角分辨光电子能谱实验结果都表明各向同性的能隙结构, 并且 FeAs 超导材料中含有的空穴型费米面在此体系中完全消失^[41,44-45]。角分辨光电子能谱的实验结果确实显示出两个不同相的混合: 其中一个在费米能处具有态密度, 可能与超导相有关; 另一个则在距离费米能 0.5 eV 处有几个能带(需要一提的是在 Γ 点的空穴型费米面的顶端距离费米能只有 75 meV), 这些价带可能来自绝缘相^[46]。最近, 沈志勋小组对 $A_xFe_{2-y}Se_2$ ($A = K, Rb$) 超导体进行了角分辨光电子能谱的研究, 报道了在低温下费米面附近, 该系统存在轨道依赖的能带重整化效应^[47]。其他探测配对对称性的手段, 比如热导测量和穿透深度测量等, 在此系统中难以应用。原因是由于相分离这一效应的存在, 很难获得有意义的数据。热导测量和穿透深度测量不仅探测准粒子在费米能处的态密度, 还反映这些准粒子的动力学行为, 比如散射率和费米速度, 但是在相分离的情形下, 这些实验数据的分析则无从下手。然而比热测量这一手段则只探测费米能处态密度的大小。低温下的比热测量数据表明超导相十分纯净^[48], 临界温度处的跳变十分陡峭, 大小约为 $10 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 。其值比临界温度为 54 K 的 $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 略小^[49], 但是只有 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 的十分之一^[49]。考虑到超导体含量只有 20% 左右, 那么纯超导相比比热跳变大小为 $50 \text{ mJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 。这一数值反映了较强的电声子耦合机制。低温下比热随磁场的变化通常反应磁场对库珀对破坏的程度以及能隙结构。对于各向同性的能隙, 磁场诱导的比热系数的增加应该与所加磁场成线性关系。最初的实验确实显示这一关系, 反应各向同性的能隙结构。有趣的是, 在 0.4 K 时, 扫描隧道显微镜于超导区域测到两个能隙: $\Delta_1 = 4 \text{ meV}$, $\Delta_2 = 1 \text{ meV}$, 并且在零能电导处存在一个明显的“V”字形^[40]。目前还不清楚这是不是反应了有节点的能隙机构。因此需要在自然解理的单晶表面运用扫描隧道显微镜测量超导区域的隧道谱, 通过准粒子的干涉图样确定能隙结构。

最近有关 $\text{Rb}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 的中子非弹性散射实验表明在 (0.5, 0.25, 0.5) 处有一个能量为 14 meV 的共振峰^[50-51]。这一中子共振现象的解释为反铁磁自旋涨

落导致的带间散射, 但是配对散射发生在两个邻近的电子型费米面上。因为当电子在散射初态与终态的费米速度方向相反时, 非相互作用的自旋磁化率的实部具有最大值。考虑到电子型费米面形状类似矩形圆角状, 因此共振的位置不位于精确的 (π, π) , 而是在 $(\pi, \pi) \pm k_F$, k_F 为电子型费米面中心测得的动量。如果这一结果是正确的话, 强烈表明邻近的电子型费米面之间存在符号相反的超导能隙, 或者是同一电子型费米面上的超导能隙存在符号变化。然而运用其他测量手段(比如角分辨光电子能谱实验)所得到的数据并不支持这一结果。正因如此, 更进一步的研究显得十分必要。最近, Hirschfeld、Korshunov 和 Mazin 对研究超导能隙的现状进行了总结^[10], 他们说明无节点的 d 波、原始的 S^+ 以及成键反成键的 S^+ 是 3 种可能的超导能隙配对对称性。第 1 种和第 3 种对称性展现了有趣的能隙符号相反的性质。

6 结 语

显然对 $K_xFe_{2-y}Se_2$ 这一系统的研究还没有结束, 还有一些关键的问题需要解决:

(1) $K_{0.5}Fe_{1.75}Se_2$ (278 相) 的电子性质是怎样的? 除了 278 相这一母体相外, 该体系中是否还存在其他母体相或超导相? 最近胡江平研究员等通过理论计算, 提出无 Fe 空位的块反铁磁态是该系统的母体相^[52], 但是库珀对如何在如此强的局域磁矩中稳定存在这一问题还存在争论。

(2) 在第一篇报道 KFe_2Se_2 超导电性的论文中, 提到了转变温度为 43 K 的超导相^[19], 其他小组在之后的实验中也观察到这个一转变。赵忠贤小组报道: 名义组分为 $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ 的单晶经过加压后, 超导转变温度可以提高到 48 K^[53] (不加压的情况下转变温度为 32 K)。因此确定转变温度为 40 K 以上的这个相就十分有趣。最近, 许多小组使用 $\text{K}^+ \cdot \text{NH}_3^-$ 或者 $\text{Ba}^{2+} \cdot \text{NH}_3^-$ 这些电荷中性夹层插入到 FeSe 层中, 发现了 40 K 以上的超导电性^[54-56]。这种方法可以使得 122 结构中 Fe 的含量很高, 不至于产生巨大的静电力, 从而可以在样品中获得较大的超导体积。这些实验结果表明 40 K 以上的超导相很有可能是没有 Fe 空位的。这也可能解释了在 Sr-TiO_3 基片上生长的单层 FeSe 的超导转变温度可以高达 53 K 的原因^[57]。在此单层 FeSe 中, 该小组还测量了隧道电导谱, 发现了一组超导相干峰。如果这一组峰真是由超导相干导致, 那么超导转变温度可能高达 77 K。

(3) 该系统中的超导对称性是怎样的? 空穴-电子费米面带间散射 (S^+) 这一模型在此系统中是否适用? 在 FeAs 系统中, 即使空穴型费米面完全消失, S^+ 这一

图像依然适用。FeAs 基与 FeSe 基这两个系统可能可以用反铁磁自旋涨落所诱导电子配对这一图像来统一描述。

参考文献 References

- [1] Pickett W E. The Other High-Temperature Superconductors[J]. *Physica B*, 2001, 296: 112–119.
- [2] 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 $T_c=26\text{ K}$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3 296–3 297.
- [3] 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[J]. *Europhys Lett*, 2008, 83: 17 002.
- [4] Wen H H. Developments and Perspectives of Iron-Based High-Temperature Superconductors [J]. *Adv Mater*, 2008, 20: 3 764–3 769.
- [5] Chu C W. High-Temperature Superconductivity: Alive and Kicking[J]. *Nat Phys*, 2009, 5: 787–789.
- [6] Ren Z A, Zhao Z X. Research and Prospects of Iron-Based Superconductors[J]. *Adv Mater*, 2009, 21: 4 584–4 592.
- [7] Paglione J, Greene R L. High-Temperature Superconductivity In Iron-Based Materials[J]. *Nat Phys*, 2010, 6: 645–658.
- [8] Wen H H, Li S L. Materials and Novel Superconductivity in Iron Pnictide Superconductors[J]. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2011, 2: 121–140.
- [9] Stewart G R. Superconductivity in Iron Compounds[J]. *Rev Mod Phys*, 2011, 83: 1 589–1 652.
- [10] Hirschfeld P J, Korshunov M M, Mazin I I. Gap Symmetry and Structure of Fe-Based Superconductors [J]. *Rep Prog Phys*, 2011, 74: 124 508.
- [11] Wen H H. Overview on the Physics and Materials of the New Superconductor $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ [J]. *Rep Prog Phys*, 2012, 75: 112 501.
- [12] Sefat A S, Jin R, McGuire A, *et al.* Superconductivity at 22 K In Co-Doped BaFe_2As_2 Crystals [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 117 004.
- [13] Wang C, Li Y K, Zhu Z W, *et al.* Effects of Cobalt Doping and Phase Diagrams of $\text{LFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ ($L=\text{La}$ and Sm) [J]. *Phys Rev B*, 2009, 79: 054 521.
- [14] Mazin I I, Singh D J, Johannes M D, *et al.* Unconventional Superconductivity with A Sig Reversal in The Order Parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 057 003.
- [15] Kuroki K, Onari S, Arita R, *et al.* Unconventional Pairing Originating from the Disconnected Fermi Surfaces of Superconducting $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [J]. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 087 004.
- [16] Christianson A D, Goremychkin E A, Osborn R, *et al.* Unconventional Superconductivity in $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ from Inelastic Neutron Scattering[J]. *Nature*, 2008, 456: 930–932.
- [17] De La 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[J]. *Nature*, 2008, 453: 899–902.
- [18] Bao W, Qiu Y, Huang Q, *et al.* Tunable $(\Delta\pi, \Delta\pi)$ -Type Antiferromagnetic Order in a-Fe(Te, Se) Superconductors[J]. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 247 001.
- [19] Guo J, Jin S, Wang G, *et al.* Superconductivity in the Iron Selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$) [J]. *Phys Rev B*, 2010, 82: 180 520.
- [20] Li C H, Shen B, Han F, *et al.* Transport Properties and Anisotropy of $\text{Rb}_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ Single Crystals[J]. *Phys Rev B*, 2011, 83: 184 521.
- [21] 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 $T_c=27\text{ K}$ [J]. *J Phys: Condens Matter*, 2011, 23: 052 203.
- [22] Ding X, Fang D, Wang Z, *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 $\text{K}_2\text{Fe}_7\text{Se}_8$ [J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 1 897.
- [23] Shein I R, Ivanovskii A L. Electronic Structure and Fermi Surface of New K Intercalated Iron Selenide Superconductor $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ [J]. *Phys Lett A*, 2011, 375: 1 028–1 031.
- [24] Wang D M, He J B, Xia T L, *et al.* Effect of Varying Iron Content on the Transport Properties of the Potassium-Intercalated Iron Selenide $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ [J]. *Phys Rev B*, 2011, 83: 132 502.
- [25] Han F, Yang H, Shen B, *et al.* Metastable Superconducting State in Quenched $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ [J]. *Phil Mag*, 2012, 92: 2 553.
- [26] Klepp K, Boller H. Ternary Thallium Transition-Metal Chalcogenides with ThCr_2Si_2 -Structure [J]. *Monatsh Chem*, 1978, 109: 1 049–1 057.
- [27] Fang M H, Wang H D, Dong C H, *et al.* Fe-Based Superconductivity with $T_c=31\text{ K}$ Bordering an Antiferromagnetic Insulator in $(\text{Tl}, \text{K})\text{Fe}_x\text{Se}_2$ [J]. *Europhys Lett*, 2011, 94: 27 009.
- [28] Yan X W, Gao M, Lu Z Y, *et al.* Electronic Structures and Magnetic Order of Ordered-Fe-Vacancy Ternary Iron Selenides $\text{TlFe}_{1.5}\text{Se}_2$ and $\text{AFe}_{1.5}\text{Se}_2$ ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Or Cs}$) [J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 087 005.
- [29] Cao C, Dai J. Block Spin Ground State and Three-Dimensionality of $(\text{K}, \text{Tl})_y\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ [J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 056 401.
- [30] Bao W, Huang Q Z, Chen G F, *et al.* A Novel Large Moment Antiferromagnetic Order in $\text{K}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ Superconductor[J]. *Chin Phys Lett*, 2011, 28: 086 104.
- [31] Ye F, Chi S, Bao W, *et al.* Common Crystalline and Magnetic Structure of Superconducting $\text{A}_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$) Single Crystals Measured Using Neutron Diffraction [J]. *Phys*

- Rev Lett*, 2011, 107: 137 003.
- [32] Liu R H, Luo X G, Zhang M, *et al.* Coexistence of Superconductivity and Antiferromagnetism in Single Crystals $A_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$ ($A = K, Rb, Cs, Tl/K$ and Tl/Rb): Evidence from Magnetization And Resistivity [J]. *Europhys Lett*, 2011, 94: 27 008.
- [33] Wang Z W, Wang Z, Song Y J, *et al.* Structural Phase Separation in $K_{0.8}Fe_{1.6+x}Se_2$ Superconductors [J]. *J Phys Chem*, 2012, 116: 17 847 – 17 852.
- [34] Ryan D H, Rowan-Weetalluk W N, Cadogan J M, *et al.* ^{57}Fe Mössbauer Study of Magnetic Ordering in Superconducting $K_{0.80}Fe_{1.76}Se_{2.00}$ Single Crystals [J]. *Phys Rev B*, 2011, 83: 104 526.
- [35] Mazin I I. Trend: Iron Superconductivity Weathers Another Storm [J]. *Physics*, 2011, 4: 26.
- [36] Shen B, Zeng B, Chen G F, *et al.* Intrinsic Percolative Superconductivity in $K_xFe_{2-y}Se_2$ Single Crystals [J]. *Europhys Lett*, 2011, 96: 37 010.
- [37] Yu R, Si Q. U(1) Slave-Spin Theory and Its Application to Mott Transition in a Multiorbital Model for Iron Pnictides [J]. *Phys Rev B*, 2012, 86: 085 104.
- [38] Mun E D, Altarawneh M M, Mielke C H, *et al.* Anisotropic H_{c2} of $K_{0.8}Fe_{1.76}Se_2$ Determined Up to 60 T [J]. *Phys Rev B*, 2011, 83: 100 514.
- [39] Li C H, Shen B, Han F, *et al.* Transport Properties and Anisotropy of $Rb_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ Single Crystals [J]. *Phys Rev B*, 2011, 83: 184 521.
- [40] Li W, Ding H, Deng P, *et al.* Phase Separation and Magnetic Order in K-Doped Iron Selenide Superconductor [J]. *Nat Phys*, 2011, 8: 26.
- [41] Qian T, Wang X P, Jin W C, *et al.* Absence of a Holelike Fermi Surface for The Iron-Based $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ Superconductor Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy [J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 187 001.
- [42] Li W, Ding H, Zhi L, *et al.* KFe_2Se_2 is the Parent Compound of K-Doped Iron Selenide Superconductors [J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 057 003.
- [43] Texier Y, Deisenhofer J, Tsurkan V, *et al.* NMR Study in the Iron-Selenide $Rb_{0.74}Fe_{1.6}Se_2$: Determination of the Superconducting Phase as Iron Vacancy-Free $Rb_{0.3}Fe_2Se_2$ [J]. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 237 002.
- [44] Zhang Y, Yang L X, Xu M, *et al.* Nodeless Superconducting Gap in $A_xFe_2Se_2$ ($A = K, Cs$) Revealed by Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy [J]. *Nat Mater*, 2011, 10: 273 – 277.
- [45] Mou D, Liu S, Jia X, *et al.* Distinct Fermi Surface Topology and Nodeless Superconducting Gap in a $(Tl_{0.58}Rb_{0.42})Fe_{1.72}Se_2$ Superconductor [J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 107 001.
- [46] Chen F, Xu M, Ge Q Q, *et al.* Electronic Identification of the Parental Phases and Mesoscopic Phase Separation of $K_xFe_{2-y}Se_2$ [J]. *Phys Rev X*, 2011, 1: 021 020.
- [47] Yi M, Lu D H, Yu R, *et al.* Observation of Temperature-Induced Crossover to an Orbital-Selective Mott Phase in $A_xFe_{2-y}Se_2$ ($A = K, Rb$) Superconductors [J]. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 067 003.
- [48] Zeng B, Shen B, Chen G F, *et al.* Nodeless Superconductivity of Single-Crystalline $K_xFe_{2-y}Se_2$ Revealed by the Low-Temperature Specific Heat [J]. *Phys Rev B*, 2011, 83: 144 511.
- [49] Mu G, Luo H, Wang Z, *et al.* Low Temperature Specific Heat of the Hole-Doped $Ba_{0.6}K_{0.4}Fe_2As_2$ Single Crystals [J]. *Phys Rev B*, 2009, 79: 174 501.
- [50] Park J T, Friemel G, Li Y, *et al.* Magnetic Resonant Mode in the Low-Energy Spin-Excitation Spectrum of Superconducting $Rb_2Fe_4Se_5$ Single Crystals [J]. *Phys Rev Lett*, 2011, 107: 177 005.
- [51] Friemel G, Park J T, Maier T A, *et al.* Reciprocal-Space Structure and Dispersion of the Magnetic Resonant Mode in the Superconducting Phase of $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ Single Crystals [J]. *Phys Rev B*, 2012, 85: 140 511.
- [52] Li W, Dong S, Fang C, *et al.* Block Antiferromagnetism and Checkerboard Charge Ordering in the Alkali-Doped Iron Selenides $R_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ [J]. *Phys Rev B*, 2012, 85: 100 407.
- [53] Sun L, Chen X J, Guo J, *et al.* Re-Emerging Superconductivity at 48 Kelvin in Iron Chalcogenides [J]. *Nature*, 2012, 483: 67.
- [54] 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 [J]. *Nat Mater*, 2013, 12: 15 – 19.
- [55] Ying T P, Chen X L, Wang G, *et al.* Observation of Superconductivity at 30 ~ 46 K In $A_xFe_2Se_2$ ($A = Li, Na, Ba, Sr, Ca, Yb, And Eu$) [J]. *Sci Rep*, 2012, 2: 426.
- [56] Scheidt E W, Hathwar V R, Schmitz D, *et al.* Superconductivity at $T_c = 44$ K In $Li_xFe_2Se_2(NH_3)_y$ [J]. *Eur Phys J B*, 2012, 85: 279.
- [57] Wang Q Y, Li Z, Zhang W H, *et al.* Interface-Induced High-Temperature Superconductivity in Single Unit-Cell Fese Films On $SrTiO_3$ [J]. *Chin Phys Lett*, 2012, 29: 037 402.