

高压物理学报

四方相FeS超导体的高压调控研究

孙建平 杨焘 刘少博 周放 董晓莉 闻海虎 程金光

Pressure Effects on the Tetragonal FeS Superconductor

SUN Jianping, YANG Pengtao, LIU Shaobo, ZHOU Fang, DONG Xiaoli, WEN Haihu, CHENG Jinguang

引用本文:

孙建平, 杨焘, 刘少博, 等. 四方相FeS超导体的高压调控研究[J]. 高压物理学报, 2022, 36(6):060101. DOI: 10.11858/gywllxb.20220677

SUN Jianping, YANG Pengtao, LIU Shaobo, et al. Pressure Effects on the Tetragonal FeS Superconductor[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2022, 36(6):060101. DOI: 10.11858/gywllxb.20220677

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywllxb.20220677>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

微米晶单斜氧化锆高压相变制备亚微米四方多晶氧化锆

Fabrication of Submicron Tetragonal Polycrystalline ZrO_2 by the Transformation of Micro Monoclinic ZrO_2 under High Pressure
高压物理学报. 2019, 33(2): 020104 <https://doi.org/10.11858/gywllxb.20190709>

高压下 Nb_3Sn 单晶的超导相转变

Superconducting Transition of Nb_3Sn Single Crystal under High-Pressure
高压物理学报. 2021, 35(2): 021102 <https://doi.org/10.11858/gywllxb.20200615>

高压下氢基高温超导体研究的新进展

New Developments of Hydrogen-Based High-Temperature Superconductors under High Pressure
高压物理学报. 2021, 35(2): 020101 <https://doi.org/10.11858/gywllxb.20210727>

氧族氢化物的压致金属化与奇异超导电性

Pressure-Induced Metallization and Novel Superconductivity of Chalcogen Hydrides
高压物理学报. 2018, 32(1): 010102 <https://doi.org/10.11858/gywllxb.20170629>

强关联电子系统超导电性的高压研究

High Pressure Studies on Superconductivity of Strongly Correlated Electron Systems
高压物理学报. 2022, 36(1): 010101 <https://doi.org/10.11858/gywllxb.20210889>

锆dc到 β -Sn结构的压致相变动力学研究

Phase Transition Kinetics of Ge from dc Phase to β -Sn Phase under High Pressure
高压物理学报. 2022, 36(2): 021101 <https://doi.org/10.11858/gywllxb.20210893>

DOI: 10.11858/gywlxb.20220677

四方相 FeS 超导体的高压调控研究

孙建平^{1,2}, 杨芃焘^{1,2}, 刘少博^{1,2}, 周 放^{1,2,3}, 董晓莉^{1,2,3}, 闻海虎⁴, 程金光^{1,2}

(1. 中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190;

2. 中国科学院大学物理学院, 北京 100190;

3. 松山湖材料实验室, 广东 东莞 523808;

4. 南京大学物理学院超导物理与材料研究中心, 江苏 南京 210093)

摘要: 高压调控在提高铁基超导体的临界温度 (T_c)、揭示竞争电子序之间的联系以及超导机理等方面发挥了重要作用。大量的高压研究结果显示, 不同的压力环境 (静水压或非静水压) 会造成材料物性的高压响应出现明显差异。目前, 对四方相 FeS 超导体的高压研究结果仍存在分歧。为此, 采用能够产生良好静水压环境的活塞-圆筒和六面砧压腔, 详细测量了 FeS 单晶在 0~11 GPa 压力范围内的磁化率和电阻率, 确认其 T_c 随压力升高而单调降低, 压力系数 dT_c/dp 约为 -1.5 K/GPa, 即约 3 GPa 的压力可完全抑制超导。当 FeS 单晶在 4~5 GPa 发生四方-六角结构相变时, 电阻率的温度依赖关系由金属行为转变为半导体行为, 且电阻率随着压力升高而逐步增大, 在 11 GPa 以内没有出现第 2 个超导相, 因此不支持 FeS 在高压下具有两个超导相的结论。最后, 结合微观晶体结构信息, 对比讨论了等结构的 FeSe 和 FeS 的物性在高压下迥异响应的物理机制。

关键词: 四方相 FeS; 非常规超导; 高压调控; 超导 II 相

中图分类号: O521.2

文献标识码: A

压力与温度类似, 是决定物质状态的基本物理量之一。通过对凝聚态物质施加高压, 可以有效缩短原子间距, 调控电荷、自旋、轨道以及晶格等自由度之间的相互作用, 诱导电子相变或晶体结构转变, 进而获得许多不同于常压的新奇量子演生物态和物理现象。因此, 高压调控在凝聚态物理, 尤其是包含多种量子自由度耦合的强关联电子体系的研究中发挥了重要作用^[1-11], 这在近年来铁硒 (FeSe) 基非常规超导体的研究中得到充分体现^[3, 12-19]。在铁基超导体中, FeSe 具有最简单的准二维层状结构。常压下, 随着温度的降低, FeSe 首先在 90 K 发生四方-正交结构相变, 形成电子向列序, 但没有伴随出现长程反铁磁序, 在更低温度 (8~9 K) 下进入超导态^[20]。当对 FeSe 单晶施加静水压力时, 其向列序被逐渐抑制, 即四方-正交结构相变温度 $T_s(p)$ 单调降低; 在约 1.5 GPa 诱导出长程反铁磁序, 并且长程反铁磁序温度 $T_m(p)$ 呈现先升高后降低的圆拱形相界; 同时, 超导转变温度 $T_c(p)$ 依次在向列序和反铁磁序被完全抑制的临界压力出现两次台阶式跳跃, 最终在反铁磁消失的临界压力 $p_c \approx 6.3$ GPa 达到最高 (38.3 K), 提升至常压下 T_c 的 4 倍以上^[3, 13]。这些高压调控实验结果详细揭示了 FeSe 中交织电子序 (向列序、反铁磁序和超导) 的复杂竞争关系, 为深入理解非常规超导机理并进一步提高 FeSe 基超导体的 T_c 提供了关键信息。在更高的压力 (10 GPa) 下, FeSe 会发生结构相变, 从低压的层状四方结构转变为高压的三维六角结构, 同时导电行为也从金属/超导体转变为半导体, 展示出紧密的构-效关系^[3, 21]。对于重电子掺杂的 (Li, Fe)OHFeSe 和 $\text{Li}_x(\text{NH}_3)_y\text{Fe}_2\text{Se}_2$ 等插层 FeSe 基高温超导体, 压力首先抑制高温超导 I 相, 然后在一定压力下诱导出高温超导 II 相, 使其呈现出双拱形 $T_c(p)$ 超导相图, 极大地丰富了铁基

* 收稿日期: 2022-10-14; 修回日期: 2022-11-09

基金项目: 国家自然科学基金 (11834016, 11904391, 11921004); 中国科学院先导科技专项 (B 类) (XDB25000000)

作者简介: 孙建平 (1989—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事高压凝聚态物理研究. E-mail: jpsun@iphy.ac.cn

高温超导体研究的内涵^[14, 16]。大量的 FeSe 基超导体高压研究表明, 不同的压力环境(静水压或非静水压)会导致物性的高压响应出现很大差异^[3, 21]。例如, 当采用填充固体传压介质的金刚石对顶砧(diamond anvil cell, DAC)测量 FeSe 的高压电阻时, 非静水压环境使样品很难达到零电阻, 只能通过定义超导转变的起始温度获得一个很宽的圆拱形 $T_c(p)$ 相图, 无法观察到两个台阶式跳跃, 也无法确定向列序 $T_s(p)$ 和压力诱导的磁有序 $T_m(p)$ 的演化规律^[21], 自然也就无法建立这些竞争电子序之间的密切联系。因此, 良好的静水压环境对于获得材料的本征压力效应、揭示超导机理至关重要。

最近, 与 FeSe 等结构的四方相 FeS 受到较多关注, 但其高压研究结果存在分歧^[22-25]。2015 年, Lai 等^[26]利用水热反应法成功制备出层状结构的四方相 FeS 单晶, 其正常态具有顺磁金属行为, 5 K 时进入超导态。与 FeSe 不同, FeS 在正常态没有发生四方-正交结构相变, 即没有形成电子向列序。随后, 多个研究组对 FeS 开展了高压研究。Holenstein 等^[22]采用活塞-圆筒压腔在较低的静水压范围内(0~2.2 GPa)测试了 FeS 多晶样品的磁化率, 发现其 T_c 随压力的升高而单调下降, 1.65 GPa 时降至约 1.5 K, 压力系数 $dT_c/dp \approx -1.6$ K/GPa。Lai 等^[23]采用 DAC 测试了 FeS 单晶薄片在更高压力下的电阻, 他们使用的是 NaCl 固体传压介质, 非静水压环境使得超导转变显著展宽, 且无法达到零电阻, 只观测到超导转变的起始温度随压力的升高而降低, 在压力 $p > 2$ GPa、温度 $T < 2$ K 时已观察不到超导转变; 压力 $p > 6$ GPa 时, 材料具有半导体行为, 且电阻随压力升高而持续升高, 对应四方相到六角相的结构转变, 与 FeSe 在高压下的结构转变类似。之后, Zhang 等^[24]利用 DAC, 采用 FeS 粉末作为固体传压介质, 测试了 FeS 单晶薄片在不同压力下的电阻, 也发现非静水压下 FeS 单晶的超导转变显著展宽, 超导被完全抑制后, 在压力超过 5 GPa 时又出现了第 2 个超导相(SC-II), 但对应的电阻下降小于 10%, 约 22.3 GPa 时 SC-II 相完全消失, 表现出双拱形超导相图。尽管 SC-II 的出现与四方-六角结构转变压力接近, 但 Zhang 等^[24]认为高压下出现的 SC-II 相应该来源于残留的四方相 FeS。随后, Shimizu 等^[25]针对四方相 FeS 进行了高压下的电子结构和自旋涨落理论计算, 发现其在约 4.6 GPa 发生 Lifshitz 相变, 同时造成超导能隙和超导配对强度发生显著改变, 这似乎可以解释高压实验中观察到的两个超导相。然而, 上述两个基于 DAC 的高压研究给出了截然不同的超导相图, 这是否与不同的固体传压介质(NaCl、FeS)有关还不清楚, 但毫无疑问, 非静水压环境会严重影响材料的本征压力响应。因此, 非常有必要在较大范围的静水压下重新研究四方相 FeS 单晶的物性演化。

本工作利用可以产生良好静水压环境的活塞-圆筒和六面砧压腔, 详细测量四方相 FeS 单晶在 11 GPa 以内的磁化率和电输运性质, 并建立其高压电子相图, 以期为正确认识 FeS 单晶的本征高压效应提供可靠的实验依据。

1 实验方法

1.1 样品合成与常压物性表征

实验中所用的 FeS 单晶通过水热法合成^[27]。首先, 通过自助溶剂法合成 $K_{0.8}Fe_{1.6}S_2$ 单晶; 然后, 在水热反应釜内的特氟龙容器中, 将 NaOH 溶于去离子水, 同时将铁粉、硫脲以及 $K_{0.8}Fe_{1.6}S_2$ 单晶加入溶液中; 最后, 将反应釜封住, 加热至 120 °C 并保温 25 h, 从而获得高质量的 FeS 单晶。采用 Quantum Design 公司的物性测试系统(PPMS-9T)和磁性测试系统(MPMS-III)分别测量常压下样品的变温电阻率和磁化率。

1.2 高压直流磁化率和交流磁化率测量

采用 MPMS-III 和与之匹配的微型活塞-圆筒压腔进行 1 GPa 以内的高压直流磁化率测量。在压腔中, FeS 样品和一块高纯 Pb 放置在充满液体传压介质的特氟龙胶囊中, 逐渐旋紧压腔顶部的螺丝进行加压。采用互感法测量高压下的交流磁化率: 首先手工绕制包含初级和次级线圈的互感线圈, 将 FeS 和 Pb 固定在线圈中, 然后将线圈放置在充满液体传压介质的特氟龙胶囊中, 并安装于活塞-圆筒压腔中, 该压腔可以实现 0~2.5 GPa 范围内的连续加压。测量交流磁化率时, 初级线圈中的激励电流为

1 mA、317 Hz, 利用 Stanford Research SR830 锁相放大器采集次级线圈中的感应信号。在这两种高压实验中, 均采用 Daphne 7373 作为液体传压介质, 通过 Pb 的 T_c 变化来确定实际压强, 即 $p = (7.2 - T_c)/0.365$ (p 和 T_c 的单位分别为 GPa 和 K)。

1.3 高压电输运测量

采用标准四电极法和六面砧压腔测试 11 GPa 以内的高压电阻率。本实验中, 用银胶将平行的金线电极固定在 FeS 薄片单晶表面, 采用甘油作为液体传压介质; 利用 Keithley 2400 电流源和 2182 纳伏表测量直流电阻。六面砧压腔的三轴加压方式和液体传压介质使样品处于较好的静水压环境, 即压力具有各向同性和均匀性。关于六面砧压腔中的样品安装和压力校准细节可参考文献 [28–29]。

2 实验结果与讨论

图 1(a) 中的左上插图 of 四方相 FeS 的晶体结构, 与 FeSe 类似, 由 FeS 层沿 c 轴方向堆叠而成。如图 1(a) 所示, FeS 单晶在常压下的变温电阻率 $\rho(T)$ 曲线呈现出良好的金属导电行为, 低温下出现超导现象。在正常态, 电阻率 ρ 随温度 T 降低而平滑减小, 没有出现结构相变和电子向列序, 与文献 [26] 报道的结果一致。该样品的剩余电阻比 (residual resistance ratio, RRR) $RRR = \rho(300 \text{ K})/\rho(5.5 \text{ K}) \approx 83$, 比文献 [26–27, 30–31] 报道的典型剩余电阻比 RRR (30~50) 大了近一倍, 说明本研究中的 FeS 单晶样品质量非常高。其低温 (15 K 之下) 电阻率 $\rho(T)$ 可以用费米液体行为描述, 即 $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$, ρ_0 为剩余电阻率, A 为 T^2 的系数, 如图 1(a) 右下插图的虚线所示。为了清晰展示低温超导转变, 图 1(b) 和图 1(c) 分别给出了 FeS 单晶在 6 K 以下的 $\rho(T)$ 和磁化率 $\chi(T)$ 数据。 $\rho(T)$ 在超导起始转变温度 $T_c^{\text{onset}} \approx 4.7 \text{ K}$ 开始快速下降, 在转变温度 $T_c^{\text{zero}} \approx 4.2 \text{ K}$ 达到零电阻; 而零场冷 (zero field cooling) 和场冷 (field cooling) 的磁化率曲线都在 $T_c^{\text{zero}} \approx 4.8 \text{ K}$ 快速下降。考虑退磁因子计算之后, FeS 单晶的超导体积接近 100%, 证明其具有体超导特征。这些常压下的表征与文献 [26–27, 32] 报道的结果吻合较好。

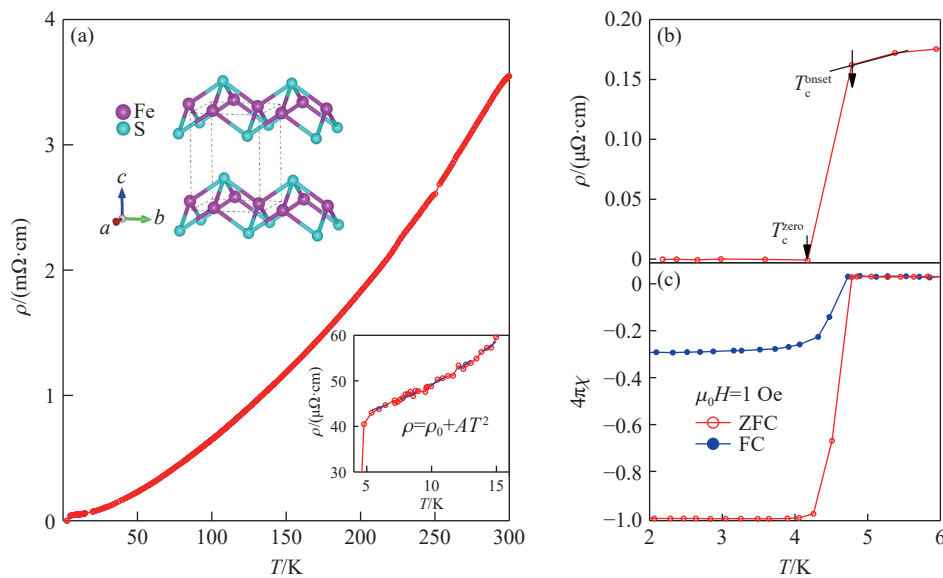


图 1 (a) 常压下 FeS 单晶的变温电阻率 $\rho(T)$ 曲线(左上插图 of FeS 的晶体结构示意图, 右下插图 of FeS 的低温电阻率曲线以及 $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ 的拟合曲线); (b) FeS 单晶在低温区的变温电阻率 $\rho(T)$; (c) FeS 单晶在低温区的 ZFC 和 FC 磁化率 $\chi(T)$ 曲线

Fig. 1 (a) Temperature dependence of resistivity for FeS single crystal at ambient pressure (The upper left inset displays the crystal structure of FeS and the lower right inset shows the low temperature resistivity data and the $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ fitting curve of FeS); (b) the temperature-dependent resistivity $\rho(T)$ and (c) the ZFC/FC magnetic susceptibility $\chi(T)$ at low-temperature range

首先, 通过高压下的磁化率测试详细跟踪了 FeS 单晶的超导转变随压力的演化。图 2(a) 给出了采用微型活塞-圆筒压腔测试的高压直流磁化曲线 $M(T)$ 。从图 2(a) 中可以清楚地看到, $M(T)$ 曲线随着温度的降低出现两处明显的下降, 分别对应 Pb 和 FeS 的超导转变, 后者的转变较宽, 且压力效应更显著。随着压力的升高, 两者的超导转变都逐渐向低温移动, 超导转变温度 T_c^0 可由正常态与进入超导态的两条直线的交点来定义。根据 Pb 的超导转变温度可以确定压力值, 如图 2(a) 所示; 随着压力升高, FeS 的 T_c^0 从 0.1 GPa 时的 4.3 K 降至 0.73 GPa 时的 3 K。Pb 和 FeS 的抗磁信号幅度几乎不变, 表明 FeS 单晶的超导电性在高压下仍保持体超导的特征。图 2(b) 显示了采用活塞-圆筒压腔测试的交流磁化率 $\chi'(T)$ 数据, $\chi'(T)$ 可在更大压力范围内跟踪 T_c 的演化; T_c 随压力升高而单调降低, 1.89 GPa 时已降至 1.5 K 以下。上述结果表明, 在静水压下, 四方相 FeS 单晶的超导转变会被压力逐步抑制, 与之前 Holenstein 等^[22] 和 Borg 等^[32] 报道的结果完全一致。

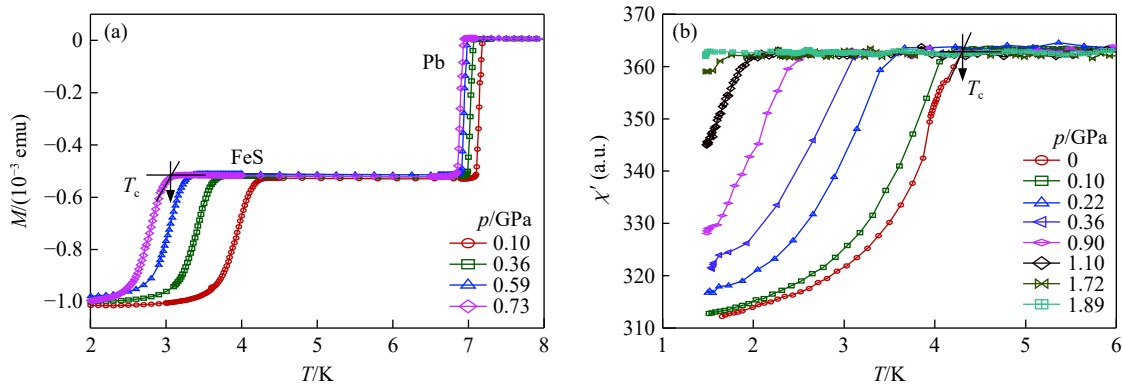


图 2 高压下 FeS 单晶的直流和交流磁化率: (a) 采用微型活塞-圆筒压腔测试的零场冷直流磁化曲线; (b) 采用活塞-圆筒压腔测试的交流磁化率

Fig. 2 DC and AC magnetic susceptibility for FeS single crystal at high pressures: (a) DC susceptibility measured in zero-field cooling process by miniature piston cylinder cell up to 0.73 GPa; (b) AC susceptibility measured in a piston cylinder cell up to 1.89 GPa

为了检验 FeS 单晶是否会在更高压力下出现 SC-II 相, 并获得高压相的本征电输运性质, 利用六面砧压腔测试了其在 11 GPa 以内多个压力下的变温电阻率 $\rho(T)$, 如图 3(a) 所示, 其中纵轴采用对数坐标, 以清晰地显示 $\rho(T)$ 随压力的演化关系。从图 3(a) 中可以看到, 从常压加压至 2 GPa 时, $\rho(T)$ 曲线几乎平行下移, 超导转变也被显著抑制, 仅在 $T_c^{\text{onset}} \approx 2.2$ K 观察到微弱下掉, 在本实验所能达到的最低温度 1.5 K 下不能实现零电阻, 与前面高压交流磁化率的测试结果一致。当压力从 2 GPa 升至 3 GPa 时, $\rho(T)$ 仍保持类似的金属特征, 但相比于 2 GPa 时的数据, $\rho(T)$ 在整个温区出现反常的升高现象, 而且在 1.5 K 以上已没有任何超导迹象。当继续升压至 4 GPa 时, 尽管 $\rho(T)$ 在整个温区仍保持金属行为, 但电阻值已升高很多, 且 $\rho(T)$ 在低温区出现微弱上翘, 剩余电阻比降至约 2, 这可能与部分样品发生了四方-六角结构转变有关。的确, 当进一步升压至 5 GPa 时, $\rho(T)$ 的行为出现显著改变, 呈现出随温度降低而缓慢上升的半导体特征, 但是在整个温区内变化幅度并不大。随着压力继续升高至 7 GPa 及以上时, $\rho(T)$ 的半导体行为更加显著, 且电阻值随压力升高而单调升高。与 Lai 等^[23] 的结果一致, 本实验没有观测到压力诱导的 SC-II 相。

根据不同温度下正常态电阻率随压力的演化行为, 可以间接获得结构相变信息。如图 3(b) 所示, 在不同温度下加压, FeS 单晶的电阻率均先降低后升高, 在 4~5 GPa 出现明显拐点。结合文献^[24] 中报道的高压结构数据可知, 这对应 FeS 单晶发生四方相到六角相的结构转变, 四方相具有金属/超导基态, 而六角相则表现出半导体行为。如前所述, 在 4 GPa 之前电阻的反常增加可能归因于两相共存。FeSe 在约 10 GPa 发生结构转变时也表现出类似的行为^[3,21]。值得注意的是, 在 FeSe 和 FeS 的高压六角相中, 半导体能隙均随压力升高而逐渐增大, 很可能与高压下轨道选择的变化以及电子关联增强有关,

因为这两个因素的变化均可能增加带隙。

为了更全面地认识高压下 FeS 单晶的电输运性质, 对其 $\rho(T)$ 曲线进行拟合, 结果如图 3(c) 和图 3(d) 所示。 $0 \leq p \leq 3$ GPa 的低温 $\rho(T)$ 数据可以很好地用费米液体行为描述, 因此以低温 $\rho(T)-T^2$ 曲线作图, 呈现出良好的线性关系, 如图 3(c) 所示; 通过线性拟合可以确定系数 A , A 表现出先降低后略微升高的非单调变化趋势, 如图 3(d) 所示。对于 $p \geq 5$ GPa 的半导体型 $\rho(T)$ 曲线, 利用热激活模型进行拟合, 即 $\rho(T) = \rho_0 \exp[E_g/(k_B T)]$, 其中: E_g 为能隙(激活能), k_B 为玻尔兹曼常数。所得 E_g 如图 3(d) 所示, 可以看出, E_g 在 5 GPa 快速上升, 然后在 7 GPa 之上趋于饱和, 与 7 GPa 之上四方相完全转变为六角相的结论^[24] 一致。

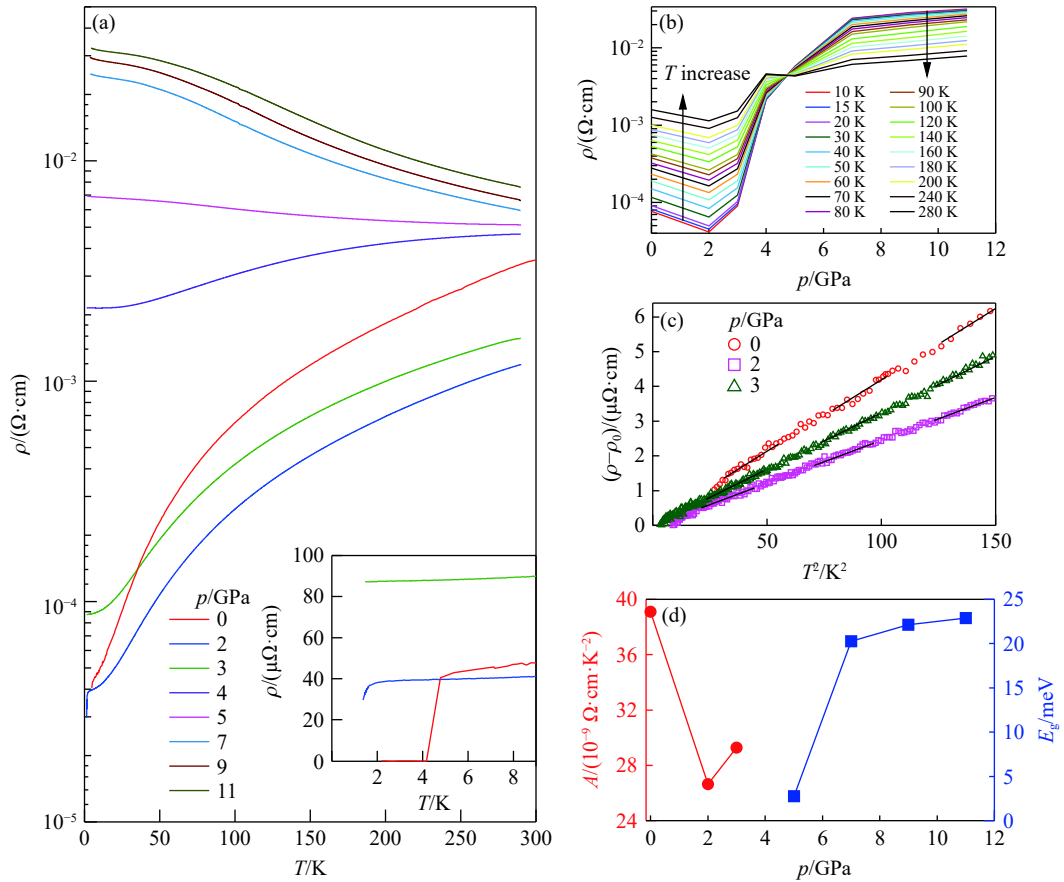


图 3 (a) 利用六面砧测试的 FeS 单晶在不同压力下的变温电阻率曲线(右下插图显示了低压区电阻率数据); (b) FeS 单晶在不同温度下的电阻率随压力的变化关系; (c) 0~3 GPa 压力范围内 FeS 单晶的低温电阻率与 T^2 的依赖关系; (d) FeS 单晶在低压区的低温电阻率拟合参数 A 和高压区由热激活模型拟合的能隙随压力的演化关系

Fig. 3 (a) Temperature dependence of resistivity in logarithmic plot for FeS single crystal at various pressures measured with cubic anvil cell (The inset shows the low-pressure range resistivity curves in linear plot.); (b) pressure dependence of resistivity for FeS single crystal at different temperatures; (c) T^2 dependence of resistivity for FeS single crystal at 0~3 GPa; (d) evolutions of fitting parameters at low temperature for FeS single crystal under high pressure

根据以上磁化率与电输运的高压实验结果, 建立了 FeS 单晶的温度-压力相图, 并将高压电阻率取对数后的数值以彩图形式叠加到相图中, 如图 4 所示。从图 4 可以清晰地看出 FeS 单晶的超导态和正常态在压力下的演化规律: 在四方相中, 样品在低温下进入超导态, $T_c(p)$ 随压力的升高而单调降低, 压力系数 $dT_c/dp \approx -1.5$ K/GPa, 线性外推可知, 约 3 GPa 压力即可完全抑制超导; 在 3~7 GPa 压力范围内, 部分四方相转变为六角相进入两相共存区, 电阻值出现反常升高, 并且随着六角相占比的逐渐增多, 电阻升高得越来越明显, 从金属行为逐渐渡越到半导体行为; 7 GPa 以上样品完全进入六角相后, 样品表现出典型的半导体特征, 且没有出现 SC-II 相。

如前所述, FeSe 在常压下具有电子向列序和低 T_c 超导, 高压会抑制向列序并诱导产生长程反铁磁序, 后者呈现圆拱形 $T_m(p)$ 相界; $T_c(p)$ 显示出非单调、与向列序和磁有序密切相关的变化趋势, 从常压的 8~9 K 经过两次台阶式跳跃升高至最佳 T_c (38.3 K)^[3, 13]。而等结构的四方相 FeS 在静水压下表现出明显不同的演化行为, 因此有必要进行对比讨论。首先, FeS 在常压下没有发生结构相变和形成电子向列序; 其次, 其在高压下也没有出现长程反铁磁序; 最后, 其 T_c 在高压下呈现单调降低的行为。但是, 它们在高压下均发生了由四方相到六角相的结构转变, 最终都具有半导体基态。由此可知, 相比于 FeSe 超导体的高压相图, FeS 的温度-压力相图更简单, $T_c(p)$ 仅在高压

下显示出单调降低趋势, 这可能与 Fe 的局部配位环境密切相关。根据 Fe 基超导体研究, 最佳超导往往出现在阴离子高度为 1.38 Å 的附近^[33], 而 FeS 的阴离子高度仅为 1.32 Å, 低于最佳超导对应的临界值。在 $\text{FeS}_{1-x}\text{Se}_x$ 中, 通过离子半径较大的 Se 取代部分 S 可以增大阴离子高度, 实验结果显示, Se 掺杂确实可以提高 T_c , 最佳 T_c 达到约 16 K^[34]。相反, 施加高压会进一步减小 FeS 中阴离子距离 Fe 平面的高度, 导致其 T_c 随压力升高而逐渐降低。

由于常压下 FeS 在整个温区并没有出现四方-正交结构相变, 因此也没有形成电子向列序。另一方面, 尽管缪子自旋共振(μSR)实验显示 FeS 中存在很小的静态磁有序^[22], 但磁化率和电阻率并没有反常的表现, 而且由电阻率曲线可知, 其在高压下也没有形成长程反铁磁序。最近的中子散射和拉曼实验显示, FeS 的反铁磁自旋涨落与超导之间没有耦合, 其超导电性来源于电子-声子相互作用^[35-36]。这些原因很可能是 FeS 与 FeSe 的物性在高压下具有不同演化行为的根源。

与 FeSe 相比, FeS 出现四方-六角结构转变的临界压力低很多。虽然可以通过低温水热反应法获得亚稳四方相 FeS, 但是常压下的热力学稳定相是畸变的六角 NiAs 结构^[37]。因此, 对其施加较低压力就会驱动四方-六角结构转变。此外, 由于四方相 FeS 的层间距更小, 高压会增强层间相互作用, 从而更容易形成三维结构的六角相。

最后, 对高质量 FeS 单晶进行的静水压电输运实验显示, 其在高压下并没有出现 SC-II 相, 与 Zhang 等^[23-24] 报道的实验结果不一致。究其原因, 可能与采用 FeS 多晶粉末作为传压介质以及非静水压环境下压力的不均匀性有关, 高压下观察到的 SC-II 相可能来源于低压区的四方相 FeS, 而非本征的第二超导相^[24]。因此, 本研究的静水压结果有助于澄清 FeS 的本征高压物性。

3 结 论

利用能提供良好静水压条件的活塞-圆筒和六面砧压腔, 详细测量了四方相 FeS 超导体从常压到 11 GPa 压力区间的磁化率和电阻率。静水压下的实验结果表明, FeS 的 T_c 随压力升高而单调降低, 在约 3 GPa 被完全抑制; 当其在 4~5 GPa 发生四方-六角结构相变时, 电输运性质逐渐渡越到半导体行为, 且电阻率和激活能均随压力上升而反常增加。不同于四方相 FeSe 以及插层 FeSe 基超导体, FeS 在高压下没有出现 SC-II 相。本研究结果为正确认识和深入理解四方相 FeS 单晶物性的本征高压效应提供了可靠的实验依据。

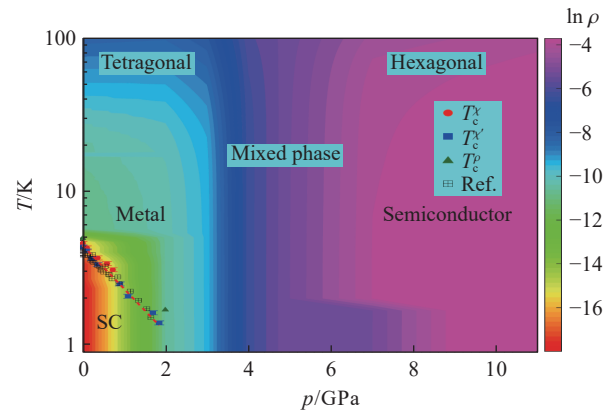


图 4 FeS 单晶的温度-压力相图(背景彩图为 $\ln \rho$)
Fig. 4 Temperature-pressure (T - p) phase diagram of FeS single crystal superimposed by the contour color plot of $\ln \rho$

参考文献:

- [1] WU W, CHENG J G, MATSUBAYASHI K, et al. Superconductivity in the vicinity of antiferromagnetic order in CrAs [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 5508.
- [2] CHENG J G, MATSUBAYASHI K, WU W, et al. Pressure induced superconductivity on the border of magnetic order in MnP [J]. *Physical Review Letters*, 2015, 114(11): 117001.
- [3] SUN J P, MATSUURA K, YE G Z, et al. Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 12146.
- [4] LI Y, SUN Z, CAI J W, et al. Pressure-induced charge-order melting and reentrant charge carrier localization in the mixed-valent $\text{Pb}_3\text{Rh}_7\text{O}_{15}$ [J]. *Chinese Physics Letters*, 2017, 34(8): 087201.
- [5] ZHANG C, SUN J P, LIU F L, et al. Evidence for pressure-induced node-pair annihilation in Cd_3As_2 [J]. *Physical Review B*, 2017, 96(15): 155205.
- [6] MATSUDA M, LIN F K, YU R, et al. Evolution of magnetic double helix and quantum criticality near a dome of superconductivity in CrAs [J]. *Physical Review X*, 2018, 8(3): 031017.
- [7] SUN J P, JIAO Y Y, YI C J, et al. Magnetic-competition-induced colossal magnetoresistance in *n*-type HgCr_2Se_4 under high pressure [J]. *Physical Review Letters*, 2019, 123(4): 047201.
- [8] LIU Z Y, ZHANG T, XU S X, et al. Pressure effect on the anomalous Hall effect of ferromagnetic Weyl semimetal $\text{Co}_3\text{Sn}_2\text{S}_2$ [J]. *Physical Review Materials*, 2020, 4(4): 044203.
- [9] CHEN K Y, WANG N N, YIN Q W, et al. Double superconducting dome and triple enhancement of T_c in the Kagome superconductor CsV_3Sb_5 under high pressure [J]. *Physical Review Letters*, 2021, 126(24): 247001.
- [10] WANG N N, CHEN K Y, YIN Q W, et al. Competition between charge-density-wave and superconductivity in the kagome metal RbV_3Sb_5 [J]. *Physical Review Research*, 2021, 3(4): 043018.
- [11] YUAN H Q, GROSCHE F M, DEPPE M, et al. Observation of two distinct superconducting phases in CeCu_2Si_2 [J]. *Science*, 2003, 302(5653): 2104–2107.
- [12] 孙建平, 王铂森, 程金光. FeSe 单晶的高压研究进展 [J]. *科学通报*, 2017, 62(34): 3925–3934.
SUN J P, WANG B S, CHENG J G. Recent progress on the high-pressure studies of FeSe single crystal [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(34): 3925–3934.
- [13] SUN J P, YE G Z, SHAHI P, et al. High- T_c superconductivity in FeSe at high pressure: dominant hole carriers and enhanced spin fluctuations [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118(14): 147004.
- [14] SHAHI P, SUN J P, WANG S H, et al. High- T_c superconductivity up to 55 K under high pressure in a heavily electron doped $\text{Li}_{0.36}(\text{NH}_3)_3\text{Fe}_2\text{Se}_2$ single crystal [J]. *Physical Review B*, 2018, 97(2): 020508.
- [15] 孙建平, SHAHI P, 周花雪, 等. 插层 FeSe 高温超导体的高压研究进展 [J]. *物理学报*, 2018, 67(20): 207404.
SUN J P, SHAHI P, ZHOU H X, et al. Effect of high pressure on intercalated FeSe high- T_c superconductors [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(20): 207404.
- [16] SUN J P, SHAHI P, ZHOU H X, et al. Reemergence of high- T_c superconductivity in the $(\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{OHFe}_{1-y}\text{Se}$ under high pressure [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 380.
- [17] LIU Z Y, DONG Q X, SHAN P F, et al. Pressure-induced metallization and structural phase transition in the quasi-one-dimensional TlFeSe_2 [J]. *Chinese Physical Letters*, 2020, 37(4): 047102.
- [18] SUN J P, SHI M Z, LEI B, et al. Pressure-induced second high- T_c superconducting phase in the organic-ion-intercalated $(\text{CTA})_0.3\text{FeSe}$ single crystal [J]. *Europhysics Letters*, 2020, 130(6): 67004.
- [19] 程金光, 孙建平. 铁硒基超导体的高压研究进展 [J]. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2021, 51(4): 047403.
CHENG J G, SUN J P. Pressure effects on the FeSe-based superconductors [J]. *Scientia Sinica Physica, Mechanica & Astronomica*, 2021, 51(4): 047403.
- [20] HSU F C, LUO J Y, YEH K W, et al. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2008, 105(38): 14262–14264.
- [21] MEDVEDEV S, MCQUEEN T M, TROYAN I A, et al. Electronic and magnetic phase diagram of β - $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ with superconductivity at 36.7 K under pressure [J]. *Nature Materials*, 2009, 8(8): 630–633.
- [22] HOLENSTEIN S, PACHMAYR U, GUGUCHIA Z, et al. Coexistence of low-moment magnetism and superconductivity in

- tetragonal FeS and suppression of T_c under pressure [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(14): 140506.
- [23] LAI X F, LIU Y, LÜ X J, et al. Suppression of superconductivity and structural phase transitions under pressure in tetragonal FeS [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 31077.
- [24] ZHANG J, LIU F L, YING T P, et al. Observation of two superconducting domes under pressure in tetragonal FeS [J]. *NPJ Quantum Materials*, 2017, 2(1): 49.
- [25] SHIMIZU M, TAKEMORI N, GUTERDING D, et al. Two-dome superconductivity in FeS induced by a lifshitz transition [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 121(13): 137001.
- [26] LAI X F, ZHANG H, WANG Y Q, et al. Observation of superconductivity in tetragonal FeS [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(32): 10148–10151.
- [27] LIN H, LI Y F, DENG Q, et al. Multiband superconductivity and large anisotropy in FeS crystals [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(14): 144505.
- [28] CHENG J G, MATSUBAYASHI K, NAGASAKI S, et al. Integrated-fin gasket for palm cubic-anvil high pressure apparatus [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2014, 85(9): 093907.
- [29] CHENG J G, WANG B S, SUN J P, et al. Cubic anvil cell apparatus for high-pressure and low-temperature physical property measurements [J]. *Chinese Physics B*, 2018, 27(7): 077403.
- [30] YING T P, LAI X F, HONG X C, et al. Nodal superconductivity in FeS: evidence from quasiparticle heat transport [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(10): 100504.
- [31] TERASHIMA T, KIKUGAWA N, LIN H, et al. Upper critical field and quantum oscillations in tetragonal superconducting FeS [J]. *Physical Review B*, 2016, 94(10): 100503.
- [32] BORG C K H, ZHOU X Q, ECKBERG C, et al. Strong anisotropy in nearly ideal tetrahedral superconducting FeS single crystals [J]. *Physical Review B*, 2016, 93(9): 094522.
- [33] LUO X G, CHEN X H. Crystal structure and phase diagrams of iron-based superconductors [J]. *Science China Materials*, 2015, 58(1): 77–89.
- [34] MIZUGUCHI Y, TOMIOKA F, TSUDA S, et al. Substitution effects on FeSe superconductor [J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2009, 78(7): 074712.
- [35] MAN H R, GUO J G, ZHANG R, et al. Spin excitations and the Fermi surface of superconducting FeS [J]. *NPJ Quantum Materials*, 2017, 2(1): 14.
- [36] BAUM A, MILOSAVLJEVIĆ A, LAZAREVIĆ N, et al. Phonon anomalies in FeS [J]. *Physical Review B*, 2018, 97(5): 054306.
- [37] TAKELE S, HEARNE G R. Electrical transport, magnetism, and spin-state configurations of high-pressure phases of FeS [J]. *Physical Review B*, 1999, 60(7): 4401–4403.

Pressure Effects on the Tetragonal FeS Superconductor

SUN Jianping^{1,2}, YANG Pengtao^{1,2}, LIU Shaobo^{1,2}, ZHOU Fang^{1,2,3}, DONG Xiaoli^{1,2,3},
WEN Haihu⁴, CHENG Jinguang^{1,2}

(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 100190, China;*

3. *Songshan Lake Materials Laboratory, Dongguan 523808, Guangdong, China;*

4. *Center for Superconductivity Physics and Materials, School of Physics,
Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China)*

Abstract: High-pressure regulation has played an important role in enhancing the superconducting transition temperature (T_c) and revealing the competing electronic orders and superconducting mechanisms

of iron-based superconductors. A large number of high-pressure studies have shown that different pressure conditions (hydrostatic vs. non-hydrostatic pressure) can make great differences in the physical properties of condensed matters under high pressure. To unveil the discrepancies of different high-pressure studies on tetragonal FeS, we performed high-pressure magnetic susceptibility and resistivity measurements on tetragonal FeS single crystal up to 11 GPa by using a piston-cylinder and a cubic anvil cell that can produce good hydrostatic pressures. It is found that its T_c decreases monotonically with increasing pressure with a slope of $dT_c/dp \approx -1.5$ K/GPa, which indicates that the superconductivity can be completely suppressed at about 3 GPa. When the tetragonal-hexagonal structural phase transition occurs at about 4–5 GPa, the temperature-dependent resistivity changes from metallic to semiconducting behavior, and the resistivity shows continuous increase upon further increasing pressure. No second superconducting phase was observed up to 11 GPa, and our results thus do not support the conclusion that FeS has two superconducting phases at high pressure. Finally, in light of the structural information under pressure, we discussed briefly the underlying mechanism for the distinct pressure evolutions of the physical properties in FeS and FeSe.

Keywords: tetragonal FeS; unconventional superconductivity; high-pressure regulation; SC-II phase