

Influence of Structure on Superconductivity in Iron-Based Superconductors by Doping or under Pressure

Shaolei Wang, Xu Song, Jie Zhou, Li Zhang*

School of Science, China Jiliang University, Hangzhou
Email: *lzhang@cjlu.edu.cn

Received: Oct. 19th, 2012; revised: Oct. 26th, 2012; accepted: Nov. 6th, 2012

Abstract: According to the various classes of crystal structure of iron-based superconductors, the influence of structure on superconductivity is mainly discussed by doping or under pressure. The structural facts which influence the superconductivity are summarized and the important significance in theory and practice is also discussed.

Keywords: Iron-Based Superconductor; Structure; Superconductivity; Doping; Pressure

铁基超导体掺杂和加压下结构对超导电性的影响

王少雷, 宋旭, 周杰, 张莉*

中国计量学院理学院, 杭州
Email: *lzhang@cjlu.edu.cn

收稿日期: 2012年10月19号; 修回日期: 2012年10月26号; 录用日期: 2012年11月6号

摘要: 根据铁基超导体晶体结构的不同分类, 重点讨论了掺杂和加压下结构对超导电性的影响, 总结了影响超导电性的局域结构因素及其理论和实践意义。

关键词: 铁基超导体; 结构; 超导电性; 掺杂; 加压

1. 引言

自1911年荷兰物理学家昂纳斯发现超导电性以来, 科学家们一直都在寻找拥有更高临界温度的超导材料。由一开始的金属系物质转到了后来的铜氧化物, 但是高温超导机理问题仍然没有完全解决, 许多实验结果存在争议, 物理学界对高温超导机制仍未形成一致的看法。研究人员希望在铜氧化物超导材料以外找到新的高温超导材料, 希望从新的途径来破解高温超导机理。2008年初, 日本东京工业大学 Hosono 教授带领的研究小组报道在铁基层状化合物 LaFeAsO 中通过 F 掺杂发现了高达 26 K 的超导电性。这一突破性进展迅速引起了凝聚态物理学界的广泛关注^[1], 基于此体系材料的超导转变温度也在短短几

*通讯作者。

个月中被迅速地提高到 55 K。铁基超导体是继铜氧化物高温超导体之后被发现的一类新型高温超导材料, 它的出现为高温超导电性的研究开辟了一个全新的研究方向, 是目前物理学的一个研究热点。本文主要介绍了化学掺杂效应和加压时铁基超导体结构对超导转变温度的影响。

2. 几种典型铁基超导体的结构

2.1. “1111” 体系

“1111”体系是研究最广最深的一个体系。包括 LnOFePn (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Pn = P, As), 空间群为 P4/nmm。LaOFeAs 具有四方的层状结构, 在 c 方向上以 $-(\text{LnO})_2-(\text{MP})_2-(\text{LnO})_2-$ 形式交替堆砌, 一个单胞中有两个分子 LnOMP。

2.2. “122” 体系

“122” 体系包括 AFe_2As_2 ($A = Ba, Sr, K, Cs, Ca, Eu$)等。具有 $ThCr_2Si_2$ 型晶体结构, 该体系由 A 离子层与反萤石层($FeAs$)沿晶体学 C 轴交替堆砌而成, 在室温下具有空间群 $14/mmm$ 。

2.3. “111” 体系

“111” 体系包括 $AFeAs$ ($A = Li, Na$)等, 其空间群为 $P4/nmm$, $LiFeAs$ 可能是无需经过化学掺杂而直接显示超导电性的极少例子之一, 不显示反铁磁自旋密度波转变, 这可能与其很小的晶胞参数有关(即自身产生的化学压力引发超导电性)。

2.4. “11” 体系

“11” 体系是四大体系中结构最为简单的一个体系。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。

如图 1 所示, 铁基超导体主要有以上四种基本结构^[2]。还有 32522 类(如 $Sr_3Sc_2O_5Fe_2As_2$)和 42622 类(如 $Sr_4V_2O_6Fe_2As_2$)等。

值得一提的是: 近年我国科学家又发现了基于 $FeSe$ 的铁硒 122 新超导体 $K_{0.8}Fe_{2-y}Se_2$, 其超导 T_c 达到 $30 K$ ^[2]。

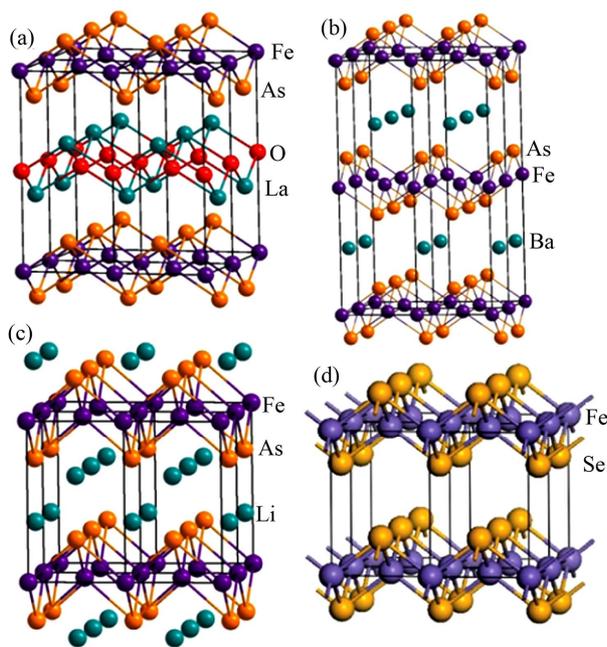


Figure 1. Basic structure of the iron-based superconductors^[2]
图 1. 铁基超体的基本结构^[2]

3. 铁基超导体的掺杂效应及其对超导电性的影响

化学掺杂是实现非常规超导电性的新范式。对于新的铁基高温超导体, 实现超导电性的方法更加多样化: 既可以通过 $FeAs$ 层外掺杂, 又能够在 $FeAs$ 层内甚至 Fe 位掺杂; 不但可以通过引入额外的载流子(包括空穴和电子), 而且可以仅仅引入化学压力; 少数情况下, 似乎“母体”本身也能显示超导电性。

下面将按照 $FeAs$ 层内和 $FeAs$ 层外掺杂, 介绍了铁基超导材料的化学掺杂效应及其对超导转变温度的影响。

3.1. $FeAs$ 层外掺杂

3.1.1. “1111” 体系

纯粹的 $LaOFeAs$ 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(见图 2)。从电价平衡上看, 氧离子被 F 离子取代将使 Fe 的表观价态下降, 意味着在 $FeAs$ 层引入额外的电子载流子。 $SmFeAsO_{1-x}F_x$ 和 $CeFeAsO_{1-x}F_x$ 具有高于 $40 K$ 的超导电性, 超过了 T_c 的麦克米兰极限($39 K$)^[3]。在 $LaFeAsO$ 中用 +2 价的 Sr 离子部分取代 +3 价的 La 离子 $La_{1-x}Sr_xFeAsO$ 中发现了 $25 K$ 的超导电性^[4]。沿着这个思路, $Nd_{1-x}Sr_xFeAsO$ 和 $Pr_{1-x}Sr_xFeAsO$ 等空穴型铁基超导体也逐渐被发现。人们也逐渐认识到 $FeAs$ 层对于铁基高温超导电性的重要性, 它可以类比于铜氧化物中的导电层 CuO 面。

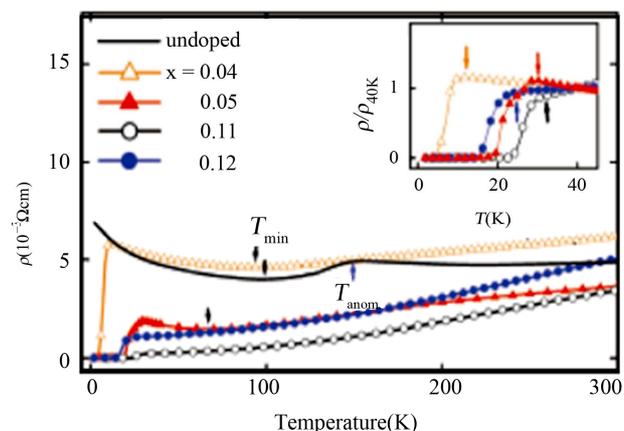


Figure 2. Curve of the relationship between resistivity and temperature in F doped at O site $LaOFeAs$ ^[1]
图 2. $LaOFeAs$ 氧位掺氟的电阻率 - 温度曲线^[1]

3.1.2. “122”体系、“111”体系化学掺杂效应

母体材料 BaFe_2As_2 由德国的 M. Rotter^[5]等人合成。很快他们发现用 K^+ 替代 Ba^{2+} 离子,发现 $(\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4})\text{Fe}_2\text{As}_2$ 中存在 38 K 的超导电性,美国休斯敦大学朱经武小组也报道了 37 K 的 $\text{A}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Cs}$) 超导体,随后类似的母体材料 CaFe_2As_2 和 EuFe_2As_2 也被发现。值得注意的是,此系统中对 A 位用+3 价的稀土离子进行部分掺杂引入电子则无法产生超导电性。

“111”体系目前有两个成员, LiFeAs 和 NaFeAs 。 LiFeAs 是少数的未经掺杂即具有超导电性的代表。一种可能是由于它的晶胞参数很小,其晶格自身所产生的化学压力破坏“原先的”SDW 序,从而呈现超导电性;另一种可能性是晶格自身产生 Li 缺位而导致超导。研究表明 NaFeAs 在 52 K 和 41 K 分别发生结构和磁相变。

3.2. FeAs 层内掺杂

3.2.1. 1111 体系

3.2.1.1. Fe 位掺杂

2008 年 7 月初,美国能源部橡树岭国家实验室 Mandrus 和纽约州立大学石溪分校 Stephens 等人报道合成了 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ ($x = 0, 0.05, 0.11, 0.15, 0.2, 0.5, 1$) 系列样品^[6]。他们发现,Co 掺杂可以有效诱导 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ 产生超导电性,其中当 $x = 0.11$ 时, $T_c \text{ onset} = 14.3 \text{ K}$ 。几乎同时,浙江大学许祝安小组也对 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ 进行了研究,测量到的最高临界温度为 13 K ($x = 0.075$)^[7]。

我国科学家在国际上首先进行了 Ni 掺杂研究。如图 3 所示,当 $x = 0.4$ 时, $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{AsO}$ 多晶 T_c 问题 onset 约为 6.5 K; 当 $x = 0.5$ 时, $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{AsO}$ 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 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{AsO}$ 产生了类近藤行为(Kondo-like behavior)^[8]。

3.2.1.2. As 位掺杂

对 LaFeAsO 中 As 位掺杂的实验结果表明,10% 的 As 被 P 取代时样品中的 SDW 序即会被明显压制。当掺杂比例达到 25%~30% 时,体系呈现转变温度约 10 K 的超导电性。随着掺杂比例的进一步增加,超导开始消失,同时样品正常态电阻率的温度系数逐渐增

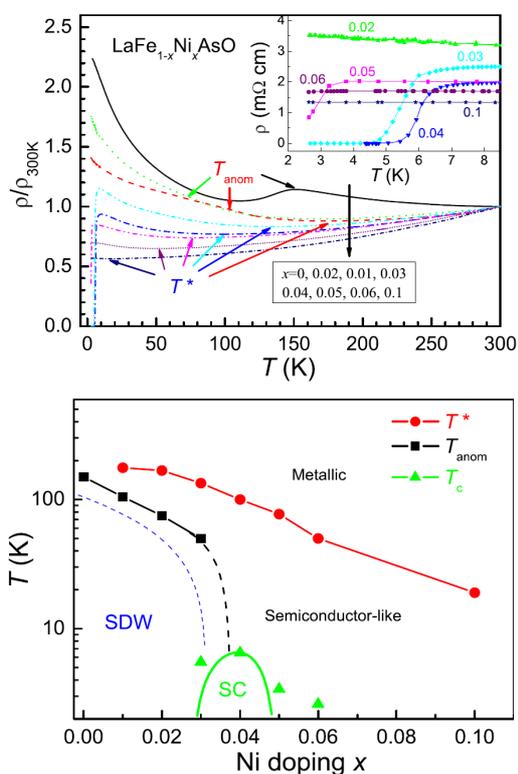


Figure 3. Relationship between resistivity and temperature and electronic phase diagram in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{AsO}$ systems^[8]
图 3. $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{AsO}$ 系列样品的电阻率-温度关系和电子相图^[8]

加。As 被 P 取代可以看成是引入“化学压力”^[9]。当部分 As 被 P 替代后,材料的晶体结构发生了微妙的变化:一方面 La_2O_2 层被拉伸而变厚,另一方面 Fe_2As_2 层却变薄了。

3.2.2. “122”体系及其它体系

3.2.2.1. Fe 位掺杂

和“1111”体系相比,“122”体系中的 Co 掺杂导致的超导电性有如下特点:

首先,其 T_c 普遍较高。“1111”体系中 Fe_2As_2 层外掺杂可以引发 55 K 的超导转变温度,而 Fe_2As_2 层内的 Co 掺杂引发的超导 T_c 只有 15 K。相比之下,“122”体系中尽管钾掺杂的 T_c 只有 38 K,但 Co 掺杂超导体的 T_c 可达 25 K^[10]。

其次,从掺杂相图上看,和“1111”相比,“122”体系中破坏 SDW 序所需要的 Co 掺杂水平更高,另外超导的窗口向高掺杂区域延伸的范围更大。这些特点表明,“122”体系的超导电性对 Fe_2As_2 面内的杂质浓度比“1111”体系更加不敏感。

除 BaFe_2As_2 以外,研究人员还研究了 $\text{EuFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$

系列样品的 Ni 掺杂效应^[11]。随 Ni 含量的增加, 样品的室温电阻率逐渐降低, 这和 BaFe_{2-x}Ni_xAs₂ 样品测量结果类似(见图 4)。

除了 Co 和 Ni 以外, 其他 3d 过渡金属元素(Cr、Mn、Cu)的 Fe 位掺杂尽管也能压制 SDW 异常, 但都不能引入超导。这一点和“1111”结构的实验结果类似。

“111”体系的掺杂研究相对较少。研究人员报道了 NaFeAs 中的 Fe 位进行 Co 和 Ni 掺杂的实验结果。大于 1% 的 Co 掺杂即可压制系统的 SDW 转变, 当 Co 掺杂浓度达到 $x = 0.025$ 时, 体系出现最高超导 $T_c = 21$ K, 随后转变温度随杂质浓度的增加而下降, 当掺杂浓度达到 10% 时超导消失^[12]。

3.2.2.2. As 位掺杂

吴茂昆小组对 FeSe_{1-x}Te_x 的系统进行了研究, 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^[13]。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。

关于铁基超导体的掺杂效应文献[14]有非常全面的阐述, 可参考。

通过以上对铁基超导体几种基本类型 FeAs 层内掺杂和层外掺杂的对比分析, 我们发现: 一般而言, FeAs 层内掺杂对下面几个微结构信息(Fe₂As₂ 面中的 FeAs₄ 四面体; 氮族元素(As 或 P)离子高度; 最近邻 Fe-Fe 键长等)影响明显, 进而对 T_c 的影响较大; FeAs

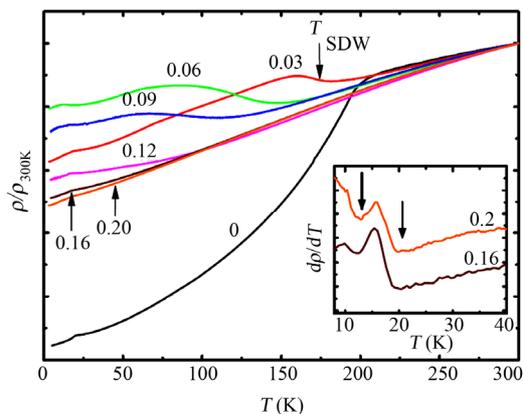


Figure 4. Resistivity of the EuFe_{2-x}Ni_xAs₂ samples^[11]
图 4. EuFe_{2-x}Ni_xAs₂ 样品的电阻率^[11]

层外掺杂对微结构和 T_c 的影响相对来说影响要小一些。

4. 加压对超导电性的影响

4.1. “1111”体系的压力效应

中国科学院物理研究所的赵忠贤研究小组就对电子掺杂的 LaO_{1-x}F_xFeAs ($x = 0.11$) 样品进行了压力效应的测量, 发现 T_c 随着压力以 1.2 K/GPa 的速率增长。之后不久, Takahashi 等人也对 LaO_{1-x}F_xFeAs 体系进行了施加压力的实验, 如图 5 所示, 对于 LaO_{1-x}F_xFeAs ($x = 0.11$) 的样品来说, 当压力增加到 3 GPa 时, 超导转变温度 T_c 以 +8 K/GPa 的速率从 28 K 很快增加到 43 K, 之后随着压力的继续增加, T_c 又会逐渐减小。当压力增加到 30 GPa 时, T_c 以 -1.4 K/GPa 的速率从 43 K 减少到 9 K^[15]。

对 $x = 0.12$ 的 CeO_{1-x}F_xFeAs 体系, 当施加压力时超导温度会随着压力的增加一直减小^[16], 这和 O_{1-x}F_xFeAs 体系有些差异, 说明在 R1111 体系中, R 的变化也会引起压力效应的变化, 说明 R 在它们的 T_c 对压力的响应中也发挥一定的作用。

4.2. 铁基超导体“122”体系的压力效应

SrFe₂As₂ 母体在常压下本是表现出半金属行为, 然后在 200 K 左右有一个 SDW 结构相交。在施加压力之后, 这个 SDW 结构相交会被压制到较低的温度, 随着压力的增加, 在 3.77 GPa 之后, 最终会被完全压制。同时, 当 SDW 结构相变会被压制到一定程度时,

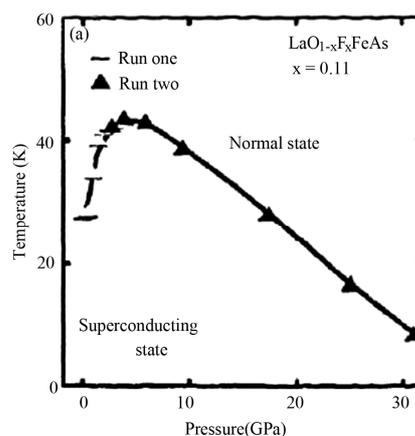


Figure 5. The pressure effect of the LaO_{1-x}F_xFeAs systems at $x = 0.11$ ^[15]
图 5. LaO_{1-x}F_xFeAs 体系在 $x = 0.11$ 的压力效应示意图^[15]

在大约 3.6 GPa 的压力下，体系开始出现超导，并且随着压力的继续增加，超导温度会逐渐增大，在达到最大值 34.1 K 之后，再继续增大压力，在压力达到 4.3 GPa 之前，超导温度并没有很大的变化^[17]。

Eu Fe₂As₂ 在压力作用下 SDW 和超导的行为和 SrFe₂As₂ 比较类似。

4.3. “111” 和 “11” 体系的压力效应

中科院物理所靳常青研究组在 “111” NaFeAs 中加压得到了 31 K 的 “111” 系统最高的超导转变。在 “111” NaFeAs 中观察到超导转变随压力先上升再下降的现象，而对同结构的 LiFeAs，加压导致 T_c 单调下降。随后他们得到了 “111” NaFeAs 的晶体结构随压力的演化规律。发现随着压力上升，“111” NaFeAs 出现压力诱导的等结构相变，从一个常压四方相过渡到 “塌缩” 高压四方相^[18]。进一步通过对衍射谱的结构精修，得到了 “111” NaFeAs 特征晶体结构参量 As~Fe~As 键角和 As 到 Fe 面距离随压力的演化规律，发现这些结构参量的突变和压力诱导的等结构相变及超导转变温度的变化密切相关。最高超导转变温度对应常压和高压四方相的转变点以及最佳 As~Fe~As 键角和 As 到 Fe 面距离(见图 6)。

FeSe 是铁基超导体中结构最简单的化合物，它的超导主要是由 Se 缺位引起的，也有的文献中说它的超导是由多余的 Fe 离子导致的。日本国立材料科学研究所 Takano 领导的研究小组用固相反应法制备出 FeSe 多晶块体样品。他们发现，FeSe_{1-x} (x = 0.08) 的 T_c onset 在常压下为 13.5 K，T_c 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 onset 会以 9.1 K/GPa 的速

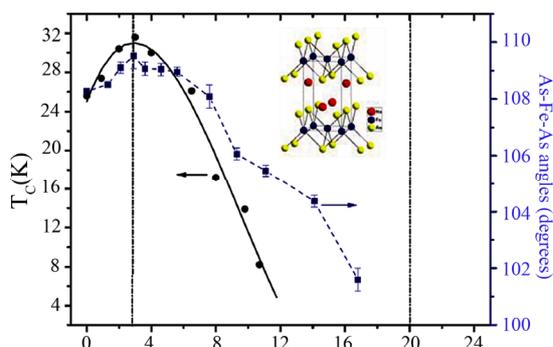


Figure 6. Effects of the superconductivity- transition-temperature and structure under pressure in “111” NaFeAs superconductor^[18]
图 6. “111” NaFeAs 的超导转变温度和结构随压力的演化^[18]

率快速上升到 27 K，T_c 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^[19]。

特别值得一提的是：最近中科院物理所赵忠贤院士课题组与美国卡内基研究院地球物理实验室合作，利用自行研制的高压 - 低温 - 磁场联合测试系统对这类新型铁基硫族化合物超导体进行了系统的高压下原位电阻，交流磁化率研究。发现这类超导体的超导转变温度在压力小于 10 GPa (1 GPa = 1 万大气压) 时随着压力的升高而逐渐降低，直至消失；而当压力高于 10 GPa，系统出乎意料地进入了一个新的超导态。这个由压力诱发的第二个超导相的超导转变温度高达 48 K，远远高于常压及低压下的第一个超导相的转变温度，是已有报导的铁基硫族化合物超导体家族中超导转变温度最高的(见图 7)^[20]。

可见，压力是一种 “干净” 和有效的调控方法。其独特之处在于不用改变研究系统的化学构成就能实现对系统的电子结构和晶体结构及其相关合作现象的有效调控，从而揭示其内在的物理机制。比如，利用压力手段可改变电子密度、电子轨道的杂化等，由此导致许多重要物理现象，如金属 - 绝缘体相变、超导相的出现等。

5. 结论

揭示高温超导机理和寻找转变温度较高的超导材料是超导研究的两大主题。为获得更高 T_c 的铁基超导材料，化学掺杂和物理加压是两类最基本手段，实际上化学掺杂的实质也是在晶体内部产生压力，通过改变晶体的微结构进而改变超导转变温度 T_c。

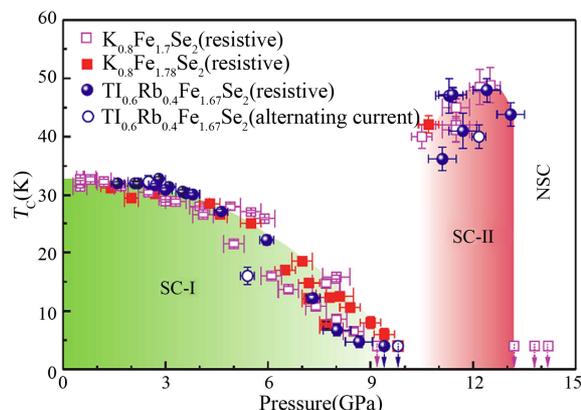


Figure 7. Pressure dependence of the T_c for the two superconducting regions in the new iron-based superconductors^[20]
图 7. 新型铁基硫族两个超导相的超导转变温度与压力的依赖关系^[20]

化学掺杂和物理加压导致的微结构对超导电性的影响概括如下：1) Fe_2As_2 面中的 FeAs_4 四面体畸变程度减小时(Fe 四方格子中 As-Fe-As 对角线越接近 109.47°)， T_c 倾向于最优化；2) 氮族元素(As 或 P)离子高度和超导电性关联，最佳转变温度对应的离子高度是 1.38 \AA ；3) 最近邻 Fe-Fe 键长减少， T_c 趋于增大。

这些影响超导转变温度的微结构信息是铁基超导研究中的重要现象，无论在理论上还是实践中意义重大。理论研究时，我们可以基于此种晶体微结构所对应的相关现象(如电子结构和磁结构等)的研究，进一步揭示其超导机理；实践上，我们制备样品时，可以有目的地选择易于构成此种微结构的元素，利于寻找转变温度较高的超导材料。

6. 致谢

感谢浙江省自然科学基金(No: Y6090564)和浙江省大学生新苗人才项目(No: 2011R409013)的资助!

参考文献 (References)

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe and M. Hirano. Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05 - 0.12$) with $T_c = 26 \text{ K}$. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(11): 3296-3297.
- [2] H. Oha, J. Moona, D. Shina, et al. Brief review on iron-based superconductors: Are there clues for unconventional superconductivity? *Progress in Superconductivity*, 2011, 13: 65-84
- [3] J. G. Guo, S. F. Jin, G. Wang, et al. Superconductivity in the iron selenide $\text{K}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ ($0 \leq x \leq 1.0$). *Physical Review B*, 2010, 82(18): 4.
- [4] G. Mu, L. Fang and H. Yang. Doping dependence of superconductivity and lattice constants in hole doped $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$. 2008, arXiv:0806.2104v2.
- [5] M. Rotter, M. Tegel and D. Johrendt. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide ($\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x$) Fe_2As_2 . *Physical Review Letters*, 2008, 101(10): 4.
- [6] A. S. Sefat, A. Huq, et al. Superconductivity in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$. *Physical Review B*, 2008, 78(10): 9.
- [7] C. Wang, Y. K. Li, Z. W. Zhu, et al. Effects of cobalt doping and phase diagrams of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ ($L = \text{La}$ and Sm). *Physical Review B*, 2009, 79(5): 9.
- [8] G. H. Cao, S. Jiang, X. Lin, et al., Narrow superconducting window in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$. *Physical Review B*, 2009, 79: 174505.
- [9] C. Wang, S. i Jiang and Q. Tao. Superconductivity in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$: Effect of chemical pressures and bond covalency. *Europhysics Letters*, 2009, 86(4): 47002.
- [10] S. Nandi, M. G. Kim, A. Kreyssig, et al. Anomalous suppression of the orthorhombic lattice distortion in superconducting $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ Single Crystals. *Physical Review Letters*, 2010, 104(5): 4.
- [11] Z. Ren, X. Lin, Q. Tao, et al. Suppression of spin-density-wave transition and emergence of ferromagnetic ordering of Eu^{2+} moments in $\text{EuFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$. *Physical Review B*, 2009, 79(9): 5.
- [12] D. R. Parker, M. J. P. Smith, Tom Lancaster, et al. Control of the competition between a magnetic phase and a superconducting phase in cobalt-doped and nickel-doped NaFeAs using electron count. *Physical Review Letters*, 2010, 104(5): 4.
- [13] K. W. Yeh, T. W. Huang, Y. L. Huang, et al. Tellurium substitution effect on superconductivity of the α -phase iron selenide. *Europhysics Letters*, 2008, 84(3): 37002.
- [14] 王操, 曹光早, 许祝安. 铁基超导体中的化学掺杂研究[J]. *物理学进展*, 2010, 30(3): 307-332.
- [15] W. Lu, J. Yang, X. L. Dong, et al. Pressure effect on superconducting properties of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ ($x = 0.11$) superconductor *New Journal of Physics*, 2008, 10: 063026.
- [16] J. Zhang, X. C. Wang, Q. Q. Liu, et al. Superconductivity at 41 K and its competition with spin-density-wave instability in layered $\text{CeO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. *Physical Review Letters*, 2008, 100(24): 4.
- [17] M. Kumar, M. Nicklas, A. Jesche, et al. Effect of pressure on the magnetostructural transition in SrFe_2As_2 . *Physical Review B*, 2008, 78:184516.
- [18] Q. Q. Liu, X. H. Yu, X. C. Wang, et al. Pressure-Induced isostructural phase transition and correlation of FeAs Coordination with the superconducting properties of 111-Type $\text{Na}_{1-x}\text{FeAs}$. *Journal of the American Chemical Society*, 2011,133:7892-7896.
- [19] S. Margadonna, Y. Takabayashi and M. T. McDonald. Crystal structure of the new FeSe_{1-x} superconductor. *Chemical Communications*, 2008, 43: 5607-5609.
- [20] L. L. Sun, X. J. Chen, J. Guo, et al. Re-emerging superconductivity at 48 kelvin in iron chalcogenides. *Nature*, 2012, 483: 67-69.