

新型铜系化合物 $Gd_{0.95}U_{0.05}FeAsO$ 的制备与性能研究

胡风云^{1*}, 刘唯一^{1,2*}, 唐浩¹, 钟毅¹, 何旭文^{1#}, 秦震¹

¹中国工程物理研究院材料研究所, 四川 绵阳

²四川大学原子核科学技术研究所, 四川 成都

收稿日期: 2026年8月29日; 录用日期: 2026年9月22日; 发布日期: 2026年9月30日

摘要

铁基超导体作为继铜氧化物超导体之后的第二类高温超导体,因其独特的晶体结构与丰富的物理效应,在新型超导材料探索及超导机理研究中占据重要地位。本研究在 $GdFeAsO$ 体系中采用铀(U)部分取代钆(Gd),成功制备出一种新型铜系化合物 $Gd_{0.95}U_{0.05}FeAsO$ 材料。X射线衍射测试结果表明,U掺杂会使晶体 a 轴与 c 轴晶格参数均收缩,证实U原子有效取代晶格中Gd原子。成分分析表征显示U元素在基体中均匀分布,仅生成微量 UO_2 杂质相。通过氩气及空气气氛对照实验及热力学分析可知,惰性气氛或真空储存可明显降低该材料氧化的风险,空气热处理时738 K (As_2O_3 沸点)是需重点控制的临界温度,高于该温度会加速Fe位点氧化放热。母体化合物在128 K附近出现显著的电阻率反常现象,该特征与自旋密度波失稳行为密切相关;U掺杂可有效抑制自旋密度波失稳,并使 $Gd_{0.95}U_{0.05}FeAsO$ 化合物出现零电阻现象。霍尔效应测试进一步证实,U掺杂会向该体系中引入电子型载流子。

关键词

层状材料, 新型铜系化合物, 1111体系, U掺杂

Synthesis and Properties of Novel Actinide Compound $Gd_{0.95}U_{0.05}FeAsO$

Fengyun Hu¹, Weiyi Liu^{1,2*}, Hao Tang¹, Yi Zhong¹, Xuwen He^{1#}, Zhen Qin¹

¹Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang Sichuan

²Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu Sichuan

Received: August 29, 2026; accepted: September 22, 2026; published: September 30, 2026

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 胡风云, 刘唯一, 唐浩, 钟毅, 何旭文, 秦震. 新型铜系化合物 $Gd_{0.95}U_{0.05}FeAsO$ 的制备与性能研究[J]. 材料科学, 2026, 16(10): 54-64. DOI: 10.12677/ms.2026.1610190

Abstract

As the second family of high-temperature superconductors following cuprates, iron-based superconductors occupy a vital position in the exploration of novel superconducting materials and the investigation of superconducting mechanisms owing to their distinctive crystal structures and abundant physical phenomena. In this work, uranium (U) was adopted to partially substitute gadolinium (Gd) in the GdFeAsO system, and a new actinide compound $\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{FeAsO}$ was successfully synthesized. X-ray diffraction measurements reveal that U doping induces lattice contraction along both the a -axis and c -axis, verifying that U atoms effectively replace Gd atoms in the crystal lattice. Elemental mapping characterizations demonstrate uniform distribution of U within the matrix, with only trace amounts of UO_2 impurity phase formed. Comparative experiments under argon and air atmospheres combined with thermodynamic analysis indicate that storage under an inert atmosphere or vacuum can substantially mitigate oxidation of the material. During thermal treatment in air, 738 K (the boiling point of As_2O_3) serves as a critical temperature requiring stringent control; temperatures above this threshold accelerate exothermic oxidation at Fe sites. The parent compound exhibits a prominent resistivity anomaly near 128 K, which is closely associated with spin-density-wave (SDW) instability. U doping effectively suppresses SDW instability and induces zero-resistance behavior in $\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{FeAsO}$. Hall effect measurements further confirm that U doping introduces electron-type charge carriers into the system.

Keywords

Layered Materials, Novel Actinide Compounds, 1111-Type System, Uranium Doping

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

2008 年, $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 材料中 26 K 超导转变的发现, 掀起了铁基高温超导的全球性研究热潮[1]。后续研究证实, 将 La 替换为 Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb 等各类镧系稀土元素, 可将常压超导转变温度大幅提升至 55 K 以上, 突破传统 BCS 超导体的麦克米兰极限, 成为继铜氧化物之后第二类高温超导体系[2][3]。在七大类铁基超导结构家族中, 化学式为 LnFePnO 的 1111 型层状铁磷氧化物始终是凝聚态物理领域的重要研究对象, 其晶体由导电 Fe_2Pn_2 层与电荷储备 Ln_2O_2 层沿 c 轴交替堆垛而成: 超导库珀对的形成与凝聚完全局限于 Fe_2Pn_2 活性层, 而 Ln_2O_2 稀土氧化层承担载流子供给的关键功能, 层间强耦合效应赋予该体系极强的物性可调潜力[4]-[6]。1111 体系最鲜明的特征是通过全晶格位点化学掺杂精准调控载流子浓度与电子结构, 衍生出多类成熟的超导诱导改性路径: O 位 F-置换、晶格氧缺位可实现电子掺杂; Fe 格点引入 Co、Ni 等过渡金属亦可注入额外传导电子; P 同价替换 As 能够引入化学压力调控轨道杂化; 稀土位点异价取代则可同步完成载流子注入与晶格应力调控[7]。其中, 稀土位点镧系四价离子掺杂是实现高性能常压超导的经典方案: Th^{4+} 置换 Gd^{3+} 、 Nd^{3+} 、 La^{3+} 制备的 $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ 、 $\text{Nd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$ 等体系, 常压下分别实现 56 K、38 K、30 K 的超导转变, 同时 Th 掺杂可稳定 Tb 等小半径稀土构筑的 1111 层状晶相, 有效缓解晶格失配畸变, 大幅提升超导相纯度[3][8][9]。但现有 Th 掺杂体系仍存在难以突破的核心瓶颈[10]-[12]: 其一, Th 仅具备空的 $5f$ 轨道, 无法探究 $5f$ 活性电子与 Fe $3d$ 轨道杂化、自旋轨道耦合对非常规超导配对的调控机制; 其二, Th 掺杂样品易生成大量杂相, 磁屏蔽占

比偏低, 体超导性能存在显著短板, 限制了该体系对超导微观机理的深度挖掘与工程化应用潜力。

同为铜系元素的 U 拥有填充态 $5f$ 价电子轨道, 具备独特的空间延展特性与强自旋-轨道耦合效应, U^{4+} 与 Gd^{3+} 离子半径差值更小, 相较于 Th^{4+} 掺杂可显著缓解掺杂引发的晶格畸变, 是稀土位点电子掺杂极具潜力的全新候选离子[13]。不同于无 $5f$ 活性电子的 Th, U 的 $5f$ 轨道可参与体系电子关联演化, 为厘清铁基超导中 $f-d$ 轨道耦合、非常规超导配对规律提供独一无二的研究载体; 同时 U 掺杂可规避 Th 掺杂中杂质含量高、体超导占比低的缺陷, 有望同步实现高载流子注入、可控晶格化学压力与优异的整体超导性能。前期工作中, 我们课题组通过掺杂手段在稀土位实现了 U^{4+} 对 Gd^{3+} 的取代, 成功在 $Gd_{1-x}U_xFeAsO$ 体系中发现体超导电性[14]。但是, 针对 U 取代稀土位改性 1111 型铁基超导的系统性实验研究仍十分匮乏, 更高质量样品的制备、 U^{4+} 掺杂调控晶格、载流子、自旋密度波有序及超导临界磁场的完整物理规律尚未建立, 亟需开展系统合成与多维度物性表征, 构建全新铜系掺杂铁基超导研究范式。

鉴于 Gd 基 1111 型化合物具备铁基体系常压最高超导转变温度、层状结构稳定、载流子调控窗口宽的先天优势[14]-[16], 本文采用真空辅助固相反应法制备出新型铜系化合物 $Gd_{0.95}U_{0.05}FeAsO$ 样品, 以 U^{4+} 部分取代晶格中 Gd^{3+} 实现电子型掺杂。通过 X 射线衍射、材料元素面分布、电阻率、霍尔效应测试, 探究了 U 掺杂对晶体晶格演化影响、微观元素分布、自旋密度波失稳行为、载流子输运特征的调控规律。实验证实 U 掺杂可有效抑制母体 128 K 处自旋密度波相变。本工作不仅开发了一类全新含铜系铁磷族功能材料, 更为 1111 型高温超导体的新型掺杂改性、超导机理探索与实用化材料开发提供新思路与实验依据。

2. 实验材料及方法

本研究借助真空辅助固相合成工艺制备 $Gd_{0.95}U_{0.05}FeAsO$ 多晶样品, 实验全程严格管控前驱物料纯度与全程热处理参数, 最大程度抑制杂相析出, 保障所得样品晶体结构与化学组分的均匀一致性。实验选用的 FeAs、GdAs、Fe、 Fe_2O_3 、 U_3O_8 等基础原料, 纯度均达到 99.95% 及以上, 为制备高纯度目标晶相材料筑牢原料基础。正式开展样品合成工作前, 先单独制备 FeAs、GdAs、 U_3O_8 三类核心中间前驱物料。其中 FeAs 前驱体的制备, 选用 99.99% 高纯铁颗粒与 99.999% 单质砷块为原材料, 真空封管处理后进行分段烧结: 先以 500°C 恒温保温 12 h 完成初步固相反应, 再升温至 1030°C 持续保温 5 h, 促使晶体充分晶化。GdAs 前驱体采用纯度 99.95% 的钆粉与 99.999% 砷颗粒为反应原料, 通过两段式固相反应制备, 分别在 580°C 条件下保温 24 h、 900°C 条件下保温 10 h 完成反应合成。 U_3O_8 前驱体则以硝酸铀酰为基底材料, 经 800°C 高温热分解工艺制备得到。所有自制前驱体均通过 X 射线衍射技术开展物相纯度检测, 确认无明显杂质相存在后, 方可投入后续配料工序。依据 $GdUFeAsO$ 材料各元素的化学计量配比, 精准称取各类前驱体粉末, 将混合粉体置于玛瑙研钵中持续研磨 50 min, 确保各组分混合均匀、体系成分均一。完成研磨后, 利用单向压片设备, 在 500 kg/cm^2 的恒定压力下, 将混合粉末压制直径 10 mm、厚度介于 2~3 mm 的圆柱状薄片试样。为杜绝粉体氧化、水汽吸附对样品造成污染, 所有粉末混匀、压片成型操作均在水氧含量低于 0.1 ppm 的高纯氩气保护手套箱内完成。将压制好的成型薄片密封封装于真空度高于 10 Pa 的石英安瓿内部, 避免高温烧结阶段空气组分渗入, 污染试样基体。样品烧结热处理采用程序化升温模式, 管式炉升温速率设定为 2°C/min , 升温至 1180°C 后恒温保温 120 h, 保证体系内部原子实现充分相互扩散, 推动化合物母体目标晶相完全生成。恒温阶段结束后, 试样随炉快速降温至室温, 以此稳定保留高温状态下的稳态晶体结构, 有效规避高温晶相分解、基体成分偏析等问题。

样品晶体结构表征在室温环境下进行, 测试设备选用 PANalytical X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD), 采用 $\text{Cu } K_\alpha$ 射线作为辐射源, 设定衍射角 2θ 测试区间为 $10^\circ\sim 90^\circ$, 扫描步长 0.02° , 单步停留时长 10 s, 以此获取高分辨率的样品衍射图谱。通过能量色散谱技术(EDS)表征试样的元素构成, 同时分析各元素的

空间分布特征。利用差示扫描量热法(DSC)测试样品的热学响应特性,在氩气保护氛围下以恒定升温速率检测试样热流随温度的变化趋势,探究材料相变与热稳定性规律。电输运特性与霍尔效应测试在 Quantum Design 综合物性测量系统(PPMS)中完成,实验最大施加磁场设定为 9 T。采用经典四探针测试方法,检测样品电阻率随温度的变化规律,结合霍尔测试结果,分析掺铀化合物体系内部载流子的类型,以及不同掺杂条件下载流子浓度的演变规律。

3. 实验结果及分析

物相及成分分析

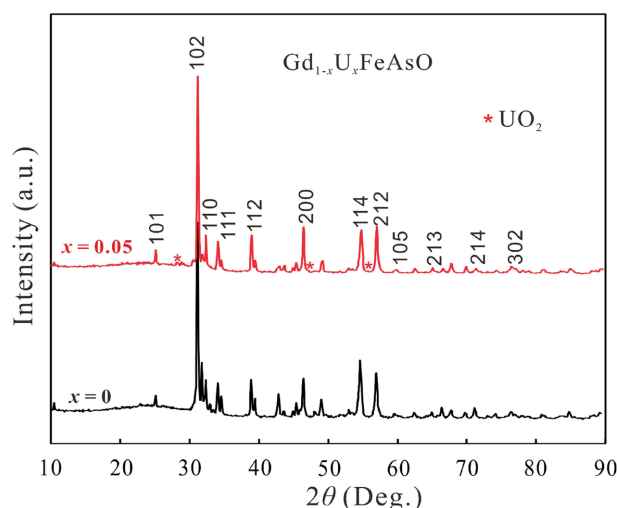


Figure 1. X-Ray diffraction patterns of $\text{Gd}_{1-x}\text{U}_x\text{FeAsO}$ samples with doping concentrations $x = 0, 0.05$ measured at room temperature. A small amount of UO_2 impurity phases has been identified in the doped samples, indicated by red asterisks

图 1. 不同掺杂浓度 x ($x = 0, 0.05$) 的 $\text{Gd}_{1-x}\text{U}_x\text{FeAsO}$ 样品室温 X 射线衍射图谱。掺杂样品中出现少量 UO_2 杂质相, 对应位置以红色星号标注

本工作通过粉末 X 射线衍射技术对纯相及铀掺杂改性的 GdFeAsO 基样品进行物相与晶体结构表征, 所得 $x = 0$ 、 $x = 0.05$ 两组样品的 XRD 图谱如图 1 所示。物相拟合与衍射峰分析结果表明, 未掺杂母体与 5% 铀掺杂样品的绝大多数特征衍射峰均高度匹配 ZrCuSiAs 型四方晶系晶体结构, 所属标准空间群为 $P4/nmm$, 证明铀掺杂改性并未改变 GdFeAsO 基体的主体晶体构型, 样品仍保持稳定的本征层状晶体结构。为精准获取母体晶体结构参数, 本研究对纯相 GdFeAsO 样品的 XRD 数据进行 Rietveld 结构精修, 最终拟合得到晶格常数 $a = 3.9153(6)$ 、 $c = 8.4491(8)$, 该参数数值与现有公开文献的测试结果高度吻合[17], 验证了本实验样品制备工艺的可靠性与测试数据的准确性。对比两组样品的图谱特征可发现, $x = 0.05$ 的铀掺杂样品图谱中出现了多处强度较弱的额外衍射峰(图 1 星号标注), 经物相对比标定, 该系列衍射峰对应 UO_2 次生杂质相, 本文后续所有讨论与数据分析中涉及的掺杂浓度, 均采用实验预设的名义掺杂浓度。同时, 我们进一步采用两相模型(GdFeAsO 、 UO_2)来对 U 掺杂量 5% 的样品进行 Rietveld 精修, 结果显示, 铀元素的引入会对 GdFeAsO 晶体晶格产生明显调控作用, 整体表现为晶格参数随铀掺杂浓度提升而收缩, UO_2 摩尔质量分数约为 0.14%, 杂相的存在通常会引起主相中实际组分与名义组分的偏离, 在 $\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{FeAsO}$ 中, 精修结果展示的微小的杂相含量, 表明 U 元素的实际掺杂浓度与名义值相对吻合, 未观察到较大偏离。相较于纯相 GdFeAsO 母体材料, $\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{FeAsO}$ 的 a 轴晶格尺寸收缩 0.15%, c 轴晶格尺寸收缩 0.28%, 呈现出同步收缩的晶格变化特征。将该晶格演化规律与同类铁基超导掺杂体系对

比可发现, U^{4+} 掺杂引发的晶格收缩现象, 与 Ln_2O_2 层氧位 F-掺杂体系的晶格演变规律高度相似, 但和同价态 Th^{4+} 取代稀土位点的掺杂体系存在明显的结构调控差异[18][19]。已有研究表明, Th^{4+} 掺杂改性稀土铁砷氧化物时, 会促使晶体 a 轴晶格膨胀、 c 轴晶格收缩, 呈现各向异性的晶格形变特征[20]。两种四价离子掺杂体系的晶格响应差异, 核心归因于掺杂离子的半径尺寸、配位环境适配性的固有区别。结合晶体结构演变规律可明确, 当四价铀离子取代晶格中三价钆离子时, 会对 GdFeAsO 基体晶格产生持续的压缩作用, 向体系内部引入有效化学压力。从超导材料构效关系角度分析, 这种可控的晶格压缩行为能够精准调节核心 FeAs 超导活性层的原子键长、层间间距与层间耦合强度, 同时有效调控晶体内部电子轨道的重叠程度与杂化机制, 为该体系超导性能与电磁特性的调控提供了重要结构基础。

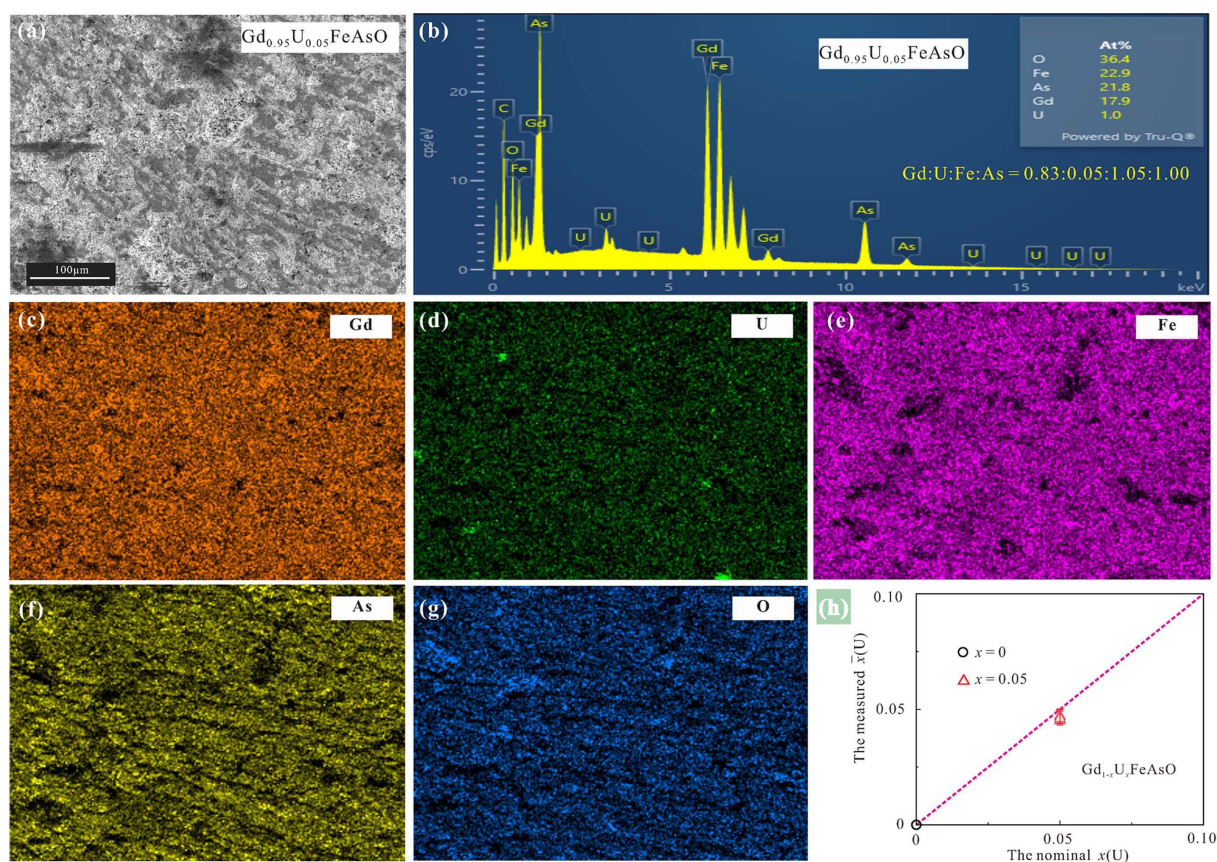


Figure 2. Microstructure and elemental analysis of the layered compound $\text{Gd}_{1-x}\text{U}_x\text{FeAsO}$. (a) Scanning electron microscopy (SEM) images of the $\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{FeAsO}$ sample surface at high magnification; (b) A representative EDS spectrum of $\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{FeAsO}$ sample, demonstrating uranium incorporation into the crystal lattice; (c)~(g) Corresponding EDS elemental maps of the $\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{FeAsO}$ sample for (c) Gd, (d) U, (e) Fe, (f) As, and (g) O; (h) The comparison between the nominal and measured U contents for doped samples

图 2. $\text{Gd}_{1-x}\text{U}_x\text{FeAsO}$ 材料的微观形貌与元素分析结果。(a) 高放大倍数下 $\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{FeAsO}$ 样品表面的扫描电子显微镜(SEM)形貌图;(b) 该样品的典型能谱(EDS), 证明铀元素成功掺入晶体晶格;(c)~(g) 依次为样品中钆、铀、铁、砷、氧元素的 EDS 面分布图谱;(h) 所有掺杂样品中铀元素名义含量与实测含量对比

利用能谱(EDS)微区成分分析, 可直观证实铀元素成功掺入晶体晶格。实验中在每种 $\text{Gd}_{1-x}\text{U}_x\text{FeAsO}$ 样品表面随机选取多处区域开展 EDS 测试, 保证数据具有统计代表性。元素面分布与定量成分结果均表明, 铀元素在样品基体中均匀分布。图 2(a)为 $\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{FeAsO}$ 多晶样品的表面微观形貌。样品整体呈现多孔结构, 孔洞随机分布且尺寸、形貌差异明显。这类孔隙是固相反应法制备多晶样品的典型特征, 会

通过改变材料致密度与晶间连通性,进而影响样品的宏观物理性能。图 2(b)为该样品的典型 EDS 能谱。对 $x=0.05$ 的样品进行定量分析,得到元素摩尔比 $\text{U}:\text{Fe}:\text{As}=0.05:1.05:1.00$;受限于 EDS 对氧元素的检测精度,本实验未对氧含量进行定量统计。该结果证明绝大多数铀离子已有效掺入晶格。对比已有研究可知 GdFeAsO 体系可实现的铀掺杂上限且高于氟掺杂体系[3]。针对图 2(a)所示区域开展元素面扫描,钐、铀、铁、砷、氧五种元素的分布图像依次如图 2(c)~(g)所示。结果显示,五种元素在测试区域内分布均匀,未出现元素偏析与大面积杂相聚集现象。图 2(h)分析了所有掺杂样品的铀元素名义掺杂量与实测含量对比数据。EDS 分析结果进一步证实,样品中铀的实际掺入量整体低于名义掺杂量,该规律与前文 X 射线衍射分析结论(图 1)完全吻合。两类表征手段相互印证,充分说明了掺杂体系的物相特征与元素赋存状态,也为后续物性测试与机理分析提供了可靠的结构与成分依据。

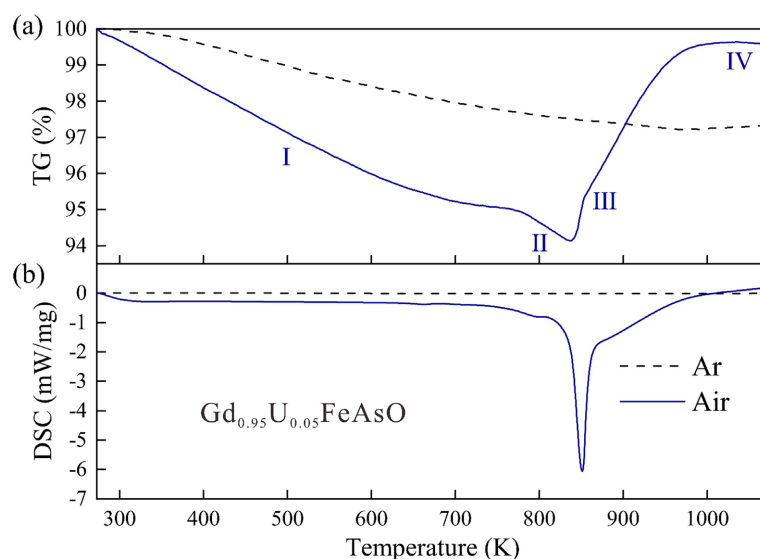


Figure 3. Thermodynamic analysis results of $\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{FeAsO}$ under argon atmosphere (dashed line) and air atmosphere (solid line): (a) TG curves and (b) DSC curves measured at a heating rate of 10 K/min

图 3. $\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{FeAsO}$ 在氩气气氛(虚线)和空气(实线)气氛下的热力学分析结果。(a) TG 曲线与(b) DSC 测试曲线, 升温速率 10 K/min

如图 3 所示, Ar 气氛下(黑色虚线) TG 曲线呈连续、平缓的单调下降(1073 K 时约 97.3%, $\Delta m_{\text{Ar}} \approx -2.7\%$), DSC 曲线全程贴近基线。该结果表明, 在惰性气氛下可能不涉及体系中元素价态变化的反应, 样品质量的轻微减少可能与 As 组分在高温环境下缓慢挥发相关, 这在其他体系中也有过相关报道[21]。我们重点关注了材料在空气气氛下 TG-DSC 曲线, 以讨论 $\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{FeAsO}$ 在空气氛围中退火处理及长期保存时可能经历的反应过程, 结果如图 3 所示, 可清晰地分辨出四个阶段的演化过程。阶段 I (室温至约 773 K), TG 以相对稳定的速率持续下降至约 95%, DSC 维持轻微负值。这一阶段对应样品中 As 被 O_2 化学氧化为 As_2O_3 , 并以亚沸点方式(升华点约 466 K [19])逐步升华逸出, 这与 Ar 气氛中观察到的 As 组分挥发行为类似。氧化反应本身因 As-O 键的生成而放热, 其释放的能量在数量级上超过后续升华所需吸收的潜热, 两者叠加后净效应表现为温和放热, 与观测到的 DSC 轻微负值一致。阶段 II (约 773~838 K), TG 下降速率趋缓、逐渐趋于一个较浅的极小值(约 94.2%, 位于 $T_{\min} \approx 838$ K), DSC 在此区间出现一个独立于主峰的较小负向凹陷(约 $-0.75 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$, 位于约 798 K)。这一小峰或可能归因于以下过程: 温度在此区间跨越 As_2O_3 沸点(738 K [19]), 蒸发机制由升华转为沸腾, 单位时间内吸收的潜热随之增大; 与此

同时, As 氧化与初现的 Fe 氧化同时发生并持续放热, 这部分放热量超过了 As_2O_3 沸腾增强所带来的额外吸热, 净结果表现为放热量增大, 从而产生一个小放热峰。这与 TG 曲线在该区间最终触底的演化趋势基本吻合。

阶段 III (约 838~923 K) 是整个过程中最剧烈的转折: TG 由降转升 ($d(m)/dT = 0$ 恰好落在 $T_{\min} \approx 838$ K 处), DSC 出现深度约 $-6.0 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$ 的尖锐主放热峰, 峰温 $T_p \approx 851$ K, 起始温度 $T_{\text{onset}} \approx 829$ K, 三者在实验误差内基本吻合。该放热峰可归因于 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ 氧化过程的净热效应, 该过程伴随大量 Fe-O 键的生成。至于 Fe 氧化速率在此温度附近为何出现如此急剧的加快, 我们认为一种可能的解释是它与阶段 II 中 As_2O_3 的剧烈沸腾之间可能存在某种关联: As_2O_3 在沸点以上的气化并非静态地从表面缓慢蒸发, 而是伴随气体在晶界、孔隙通道中较为剧烈的逸出, 这一过程或许会对样品表面及近表面的微观结构造成一定扰动, 产生新的孔隙、裂纹, 或部分移除此前覆盖、钝化 Fe 反应活性位点的 As/ As_2O_3 残留, 从而可能暴露出更多新鲜的 Fe 反应界面。阶段 IV (约 923~1073 K), TG 以逐渐趋缓的速率持续回升, DSC 由主峰的深谷逐步恢复并趋近基线, 对应 O_2 化学吸附增重速率逐渐减弱、体系趋近于该温度 - 氧分压条件下的准稳态[21]。TG 在测量温度上限附近已基本接近平台, 表明样品在 1073 K 附近已基本完成向准稳态的转变。从定量角度看, 本次测量中 TG 达到的最大值约 99.6%, 对应净质量变化约 -0.4% , 仅为氧化后理论失重 ($M(\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{O}) + 0.5 \cdot M(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 257.14 \text{ g/mol}$, $M(\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{FeAsO}) = 308.06 \text{ g/mol}$, 理论值约为 -16.5%) 的很小一部分, 表明在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温条件下, 该样品在整个测量窗口内的氧化程度远未达到化学计量完全反应的水平。值得注意的是, 上述计算并未考虑 GdO 层的进一步氧化, 这主要考虑到在 1111 型 LnFeAsO 化合物中, $[\text{Ln}^{3+}\text{O}^{2-}]$ 与 $[\text{Fe}^{2+}\text{As}^{3-}]$ 两层交替堆叠, GdO 层中稀土离子已处于相对稳定的氧化态, 该层本身已接近一个稳定的离子氧化物构型, 对额外 O_2 的反应驱动力有限。相比之下, FeAs 层中 Fe^{2+} 与 As^{3-} 均远低于其热力学更稳定的高价态, 是体系中主要的氧化反应活性位点。

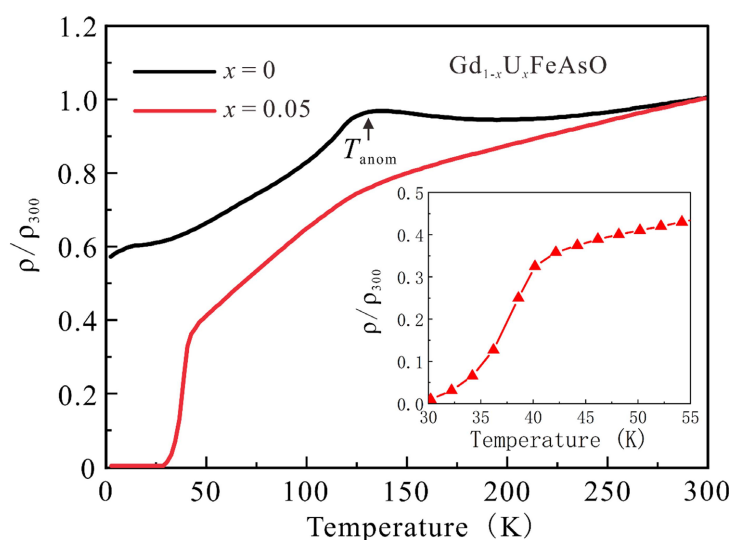


Figure 4. Temperature-Dependent electrical resistivity for $\text{Gd}_{1-x}\text{U}_x\text{FeAsO}$ samples ($x = 0, 0.05$) up to 300 K

图 4. 掺杂量 $x = 0$ 与 0.05 的 $\text{Gd}_{1-x}\text{U}_x\text{FeAsO}$ 样品在 300 K 内的电阻率 - 温度曲线

图 4 展示了不同铀掺杂浓度 $\text{Gd}_{1-x}\text{U}_x\text{FeAsO}$ 样品的电阻率随温度的变化规律 $\rho(T)$, 清晰呈现了化学掺杂对体系电学输运行为与低温物理特性的调控作用。对于未进行铀掺杂的 GdFeAsO ($x = 0$) 样品, 其电

阻率曲线在 128 K 温度点出现显著的异常畸变, 形成清晰的电阻率反常特征温度 T_{anom} , 具体表现为温度持续降低时样品电阻率呈现明显的下降趋势。在经典的 LaFeAsO 铁基超导体中, 科研人员同样观测到了高度相似的电阻率反常现象, 其反常特征温度约为 150 K [5] [22]。已有大量文献与实验研究证实, 该类电阻率异常行为并非偶然的输运现象, 而是体系内部反铁磁自旋密度波(SDW)失稳、晶格结构相变共同诱发的宏观电学响应[12]。基于两类体系晶体结构、电子结构的相似性可合理推断, 纯相 GdFeAsO 样品在 128 K 处出现的电阻率反常行为, 与 LaFeAsO 体系同类现象具备相同的微观物理起源。对比不同掺杂浓度的测试结果可发现, 铀元素的掺杂改性对该电阻率反常特征具有明显的抑制效应: 随着 U 掺杂量提升, 128 K 附近的电阻率反常信号持续弱化, 体系原本的低温输运反常行为被彻底调控, 低温区间逐渐涌现出超导基态特性。从图 4 的测试曲线能够直观证实, 铀掺杂后的 $\text{Gd}_{1-x}\text{U}_x\text{FeAsO}$ 样品在低温环境下成功实现零电阻态。针对 $x=0.05$ 的铀掺杂量样品, 其低温正常态输运行为呈现出独特的温度依赖规律, 在 120 K 以下的温区范围内, 电阻率与温度呈现标准的线性关联特征; 而在全域测试温区中, 该样品的电阻率曲线整体展现出突出的负曲率变化趋势。这种特殊的正常态输运特性并非该体系独有, 在其他电子掺杂型 1111 构型铁基超导体中均有广泛报道, 充分说明改性后的 $\text{Gd}_{1-x}\text{U}_x\text{FeAsO}$ 体系内部存在区别于常规金属导体的非常规电子散射机制[23]。目前, 该体系正常态输运特性随掺杂浓度、温度演变的内在物理机制尚未完全明晰, 其独特的电子散射起源与物性演化规律, 仍需后续结合微观表征与理论模拟开展系统性深入探究。图 4 内嵌的局部放大图谱细致呈现了 $x=0.05$ 样品的出现零电阻时的转变细节, 可清晰观察到该样品的转变区间极窄、转变峰形陡峭规整, 无明显拖尾与杂散信号。一般来说, 杂相(UO_2)可能会在一定程度上影响电阻率测量中超导相变的拖尾, 但并不会对超导转变温度 T_c 的大小造成直接影响, 我们样品中在多次电输运测量中并未观察到较低含量的 UO_2 带来的明显影响。直观证明本次制备的铀掺杂 GdFeAsO 样品结晶质量优异、组分均匀性良好、缺陷密度较低。综合上述电学输运测试结果可充分证明, 在 GdFeAsO 铁基母体体系中, 铀掺杂能够有效抑制母体的结构相变与自旋密度波有序, 精准调控体系电子态与低温基态, 是优化材料超导性能、诱导高质量超导转变的理想掺杂改性元素。

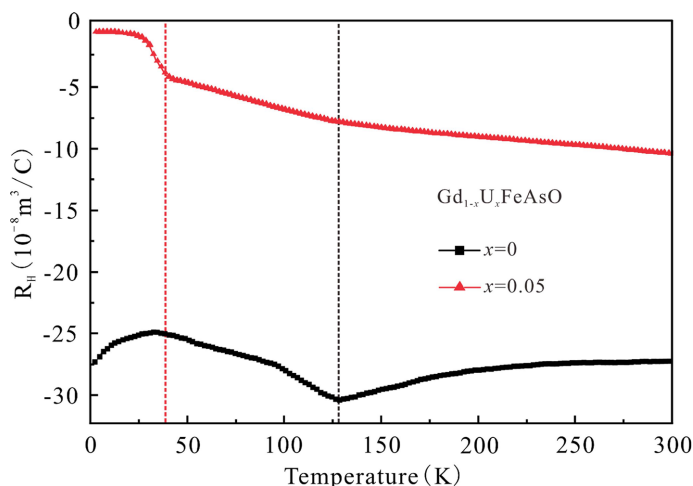


Figure 5. Temperature dependence of Hall coefficient R_H for $\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{FeAsO}$ samples, in comparison with that of the parent compound GdFeAsO

图 5. $\text{Gd}_{0.95}\text{U}_{0.05}\text{FeAsO}$ 化合物与母体相 GdFeAsO 的霍尔系数 R_H 随温度变化关系

为深入探究样品内部载流子特征, 本研究开展了霍尔效应测试。图 5 为不同典型组分样品的霍尔系

数 R_H 随温度的变化曲线。对于 $Gd_{0.95}U_{0.05}FeAsO$ 样品, 在 2~300 K 全温区内霍尔系数始终为负值, 表明掺杂样品的电荷输运以电子导电为主。霍尔系数绝对值 $|R_H|$ 随铀掺杂量提升呈单调下降趋势。在单带近似条件下[13][23], $|R_H|$ 与载流子浓度 n 成反比($|R_H| \approx 1/(ne)$, e 为元电荷), 由此可证实: 铀掺杂能够有效提升 $Gd_{1-x}U_xFeAsO$ 体系的电子浓度。在掺杂组分 $x = 0.05$ 的样品中, 其 $|R_H|$ 在约 41 K 以下急剧减小。上述特征温度与该类样品由电阻率测试得到的超导起始转变温度高度吻合, 说明 $|R_H|$ 的突变是体系发生零电阻转变的直接体现。强磁场下样品仍存在非零电阻, 因此 $|R_H|$ 并未降至零。未掺杂的纯相 $GdFeAsO$ 样品在 128 K 附近出现明显反常行为, 霍尔系数符号发生突变, 该现象与文献报道的结构相变及自旋密度波有序转变一致[24][25]。而对于铀掺杂样品中均未观测到此类反常特征, 直接证明铀掺杂可有效抑制 $GdFeAsO$ 体系的结构相变与自旋密度波有序。此外, 掺杂样品的霍尔系数表现出显著的温度依赖性, 说明 U 掺杂 $Gd_{1-x}U_xFeAsO$ 体系存在多带输运效应。

4. 结论

本工作通过稀土位掺杂策略, 在 $GdFeAsO$ 母体体系中实现了 U^{4+} 对 Gd^{3+} 的元素取代, 采用真空辅助固相反应法成功制备出新型铜系化合物 $Gd_{0.95}U_{0.05}FeAsO$, 结合 XRD、SEM-EDS、TG-DSC、电阻率、霍尔效应多维度表征手段系统探究其晶体结构、组分均匀性、热氧化稳定性与电输运特性, 主要研究结论如下:

(1) 晶体结构表征结果表明, U 掺杂未改变 $GdFeAsO$ 基体本征 $ZrCuSiAs$ 型四方晶系(空间群 $P4/nmm$) 层状晶体结构。相较于纯相母体, $Gd_{0.95}U_{0.05}FeAsO$ 的 a 、 c 轴晶格参数同步收缩, 证明 U^{4+} 有效置换晶格 Gd^{3+} 并向体系引入化学压力。

(2) SEM-EDS 微观元素分析显示, Gd、U、Fe、As、O 各元素在样品基体中均匀分布, 无明显元素偏析与杂相团聚, 从微观尺度直接佐证 U 离子均匀掺入晶体晶格。固相烧结得到的多晶样品呈多孔微观形貌, 孔隙结构将进一步影响材料晶间连通性与宏观电磁性能。

(3) 氩气与空气气氛 TG-DSC 热力学对比表明, 惰性气氛或真空储存可有效抑制 $Gd_{0.95}U_{0.05}FeAsO$ 氧化。空气热处理时仅依靠氧化起始温度 T_{onset} (829 K) 存在局限, 738 K 作为 As_2O_3 沸点是关键热力学分界点, 可将其作为短时热处理优先控制的临界温度, 该温度区间 As_2O_3 沸腾会暴露 Fe 活性位点, 诱发后续剧烈氧化反应。

(4) 电输运测试结果表明, 纯相 $GdFeAsO$ 在 128 K 存在显著电阻率反常, 对应体系自旋密度波失稳相变。U 掺杂可完全抑制该 SDW 有序相变, 使体系低温基态转变为零电阻态。正常态低温区间电阻率呈现线性温度依赖, 反映体系存在非常规电子散射行为。

(5) 霍尔效应结果证实, 测试温度区间内该体系霍尔系数始终为负值, 说明 U^{4+} 取代 Gd^{3+} 可向体系持续引入电子型掺杂, 载流子浓度随 U 掺杂量提升而增大, 同时掺杂样品明显的温度依赖霍尔信号证明体系存在多带协同输运效应。

综合以上研究结果可得, 对 1111 型 Gd 系铁基超导体开展稀土位点四价 U 离子取代, 可同步实现晶格化学压力调控、自旋密度波相变抑制与高效电子型载流子掺杂, 成功诱导高质量常压零电阻转变。热力学热分析明确了该含 U 铜系铁砷氧化物的氧化失效机制与安全热处理窗口, 为此类新型铜系化合物材料的储存、退火制备与后续性能研究提供完整实验依据与工艺参考。

致 谢

感谢唐军教授在样品合成方面的指导, 感谢蒋春丽高级工程师在 SEM 测量方面的帮助。

基金项目

表面物理与化学重点实验室 2025 年度学科发展基金项目, 课题编号 XKFZ202510。

参考文献

- [1] Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M. and Hosono, H. (2008) Iron-Based Layered Superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 3296-3297. <https://doi.org/10.1021/ja800073m>
- [2] Takahashi, H., Igawa, K., Arii, K., Kamihara, Y., Hirano, M. and Hosono, H. (2008) Superconductivity at 43 K in an Iron-Based Layered Compound $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. *Nature*, **453**, 376-378. <https://doi.org/10.1038/nature06972>
- [3] Chen, G.F., Li, Z., Wu, D., *et al.* (2008) Element Substitution Effect in Transition Metal Oxypnictide $\text{Re}(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)\text{TAs}$ ($\text{Re}=\text{Rare Earth}$, $\text{T}=\text{Transition Metal}$). *Chinese Physics Letters*, **25**, 2235-2238. <https://doi.org/10.1088/0256-307x/25/6/086>
- [4] Wang, C., Jiang, S., Tao, Q., Ren, Z., Li, Y., Li, L., *et al.* (2009) Superconductivity in $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$: Effect of Chemical Pressures and Bond Covalency. *EPL (Europhysics Letters)*, **86**, Article 47002. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/86/47002>
- [5] Lepucki, P., Havemann, R., Dioguardi, A.P., Scaravaggi, F., Wolter, A.U.B., Kappenberger, R., *et al.* (2021) Mapping out the Spin Fluctuations in Co-Doped LaFeAsO Single Crystals by NMR. *Physical Review B*, **103**, L180506. <https://doi.org/10.1103/physrevb.103.l180506>
- [6] Kong, L., Papaj, M., Kim, H., Zhang, Y., Baum, E., Li, H., *et al.* (2025) Cooper-Pair Density Modulation State in an Iron-Based Superconductor. *Nature*, **640**, 55-61. <https://doi.org/10.1038/s41586-025-08703-x>
- [7] Liu, Y., Wei, T., He, G., Zhang, Y., Wang, Z. and Wang, J. (2023) Pair Density Wave State in a Monolayer High- T_c Iron-Based Superconductor. *Nature*, **618**, 934-939. <https://doi.org/10.1038/s41586-023-06072-x>
- [8] Li, L., Li, Y., Ren, Z., Luo, Y., Lin, X., He, M., *et al.* (2008) Superconductivity above 50 K in $\text{Tb}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$. *Physical Review B*, **78**, Article 132506. <https://doi.org/10.1103/physrevb.78.132506>
- [9] Wang, C., Li, L., Chi, S., *et al.* (2008) Thorium-Doping Induced Superconductivity up to 56 K in $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$. *EPL (Europhysics Letters)*, **83**, Article 67006. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/83/67006>
- [10] Zhigadlo, N.D., Katrych, S., Weyeneth, S., Puzniak, R., Moll, P.J.W., Bukowski, Z., *et al.* (2010) Th-Substituted SmFeAsO , Structural Details and Superconductivity with T_c above 50 K. *Physical Review B*, **82**, Article 064517. <https://doi.org/10.1103/physrevb.82.064517>
- [11] Lee-Hone, N.R., Ryan, D.H., Cadogan, J.M., Sun, Y.L. and Cao, G.H. (2014) Magnetic Structure of the High Temperature Superconductor $\text{Gd}_{1-x}\text{Th}_x\text{FeAsO}$. *Journal of Applied Physics*, **115**, 17D705. <https://doi.org/10.1063/1.4862938>
- [12] Lumsden, M.D. and Christianson, A.D. (2010) Magnetism in Fe-Based Superconductors. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **22**, Article 203203. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/20/203203>
- [13] Huang, B., Yang, J., Tang, J., Liao, J., Yang, Y., Liu, N., *et al.* (2013) Superconductivity Induced by U Doping in the SmFeAsO System. *Physical Review B*, **87**, Article 060501. <https://doi.org/10.1103/physrevb.87.060501>
- [14] He, X., Liu, W., Yuan, D., Liu, Y., Huang, D., Zhang, Y., *et al.* (2026) U-Doped GdFeAsO : A New Platform for Exploring $5f$ -Electron Effects on High-Temperature Superconductivity in Iron Pnictides. *Journal of Alloys and Compounds*, **1057**, Article 186749. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2026.186749>
- [15] Zhou, Y., Sidorov, V.A., Petrova, A.E., Penkov, A.A., Pinyagin, A.N., Zhao, Z., *et al.* (2016) Superconducting Properties of $\text{GdFeAsO}_{0.85}$ at High Pressure. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **29**, 1105-1110. <https://doi.org/10.1007/s10948-016-3382-9>
- [16] Cui, Y.J., Chen, Y.L., Cheng, C.H., Yang, Y., Zhang, Y. and Zhao, Y. (2010) Magnetic Properties and Superconductivity in $\text{GdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **23**, 625-628. <https://doi.org/10.1007/s10948-010-0699-7>
- [17] Quebe, P., Terbüchte, L.J. and Jeitschko, W. (2000) Quaternary Rare Earth Transition Metal Arsenide Oxides RTAsO ($T=\text{Fe, Ru, Co}$) with ZrCuSiAs Type Structure. *Journal of Alloys and Compounds*, **302**, 70-74. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(99\)00802-6](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(99)00802-6)
- [18] Liu, R.H., Wu, G., Wu, T., Fang, D.F., Chen, H., Li, S.Y., *et al.* (2008) Anomalous Transport Properties and Phase Diagram of the FeAs-Based $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ Superconductors. *Physical Review Letters*, **101**, Article 087001. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.101.087001>
- [19] Martinelli, A., Ferretti, M., Manfrinetti, P., Palenzona, A., Tropeano, M., Cimberle, M.R., *et al.* (2008) Synthesis, Crystal Structure, Microstructure, Transport and Magnetic Properties of SmFeAsO and $\text{SmFeAs}(\text{O}_{0.93}\text{F}_{0.07})$. *Superconductor Science and Technology*, **21**, Article 095017. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/21/9/095017>
- [20] Wu, G., Chen, H., Xie, Y.L., Yan, Y.J., Wu, T., Liu, R.H., *et al.* (2008) Superconductivity Induced by Oxygen Deficiency in $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{FeAsO}_{1-\delta}$. *Physical Review B*, **78**, Article 092503. <https://doi.org/10.1103/physrevb.78.092503>
- [21] Awana, V.P.S., Pal, A., Vajpayee, A., Kishan, H., Alvarez, G.A., Yamaura, K., *et al.* (2009) Synthesis of SmFeAsO by

- an Easy and Versatile Route and Its Physical Property Characterization. *Journal of Applied Physics*, **105**, Article 07316. <https://doi.org/10.1063/1.3072382>
- [22] Nomura, T., Kim, S.W., Kamihara, Y., Hirano, M., Sushko, P.V., Kato, K., *et al.* (2008) Crystallographic Phase Transition and High- T_c Superconductivity in LaFeAsOF. *Superconductor Science and Technology*, **21**, Article 125028. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/21/12/125028>
- [23] Cheng, P., Yang, H., Jia, Y., Fang, L., Zhu, X., Mu, G., *et al.* (2008) Hall Effect and Magnetoresistance in Single Crystals of NdFeAsO $_{1-x}$ F $_x$ ($x=0$ and 0.18). *Physical Review B*, **78**, Article 134508. <https://doi.org/10.1103/physrevb.78.134508>
- [24] Jaroszynski, J., Riggs, S.C., Hunte, F., Gurevich, A., Larbalestier, D.C., Boebinger, G.S., *et al.* (2008) Comparative High-Field Magnetotransport of the Oxyphnictide Superconductors RFeAsO $_{1-x}$ F $_x$ (R=La, Nd) and SmFeAsO $_{1-\delta}$. *Physical Review B*, **78**, Article 064511. <https://doi.org/10.1103/physrevb.78.064511>
- [25] Ren, Z.A., Yang, J., Lu, W., Yi, W., Che, G.C., Dong, X.L., *et al.* (2008) Superconductivity at 52 K in Iron Based F-Doped Layered Quaternary Compound Pr[O $_{1-x}$ F $_x$]FeAs. *Materials Research Innovations*, **12**, 105-106. <https://doi.org/10.1179/143307508x333686>