

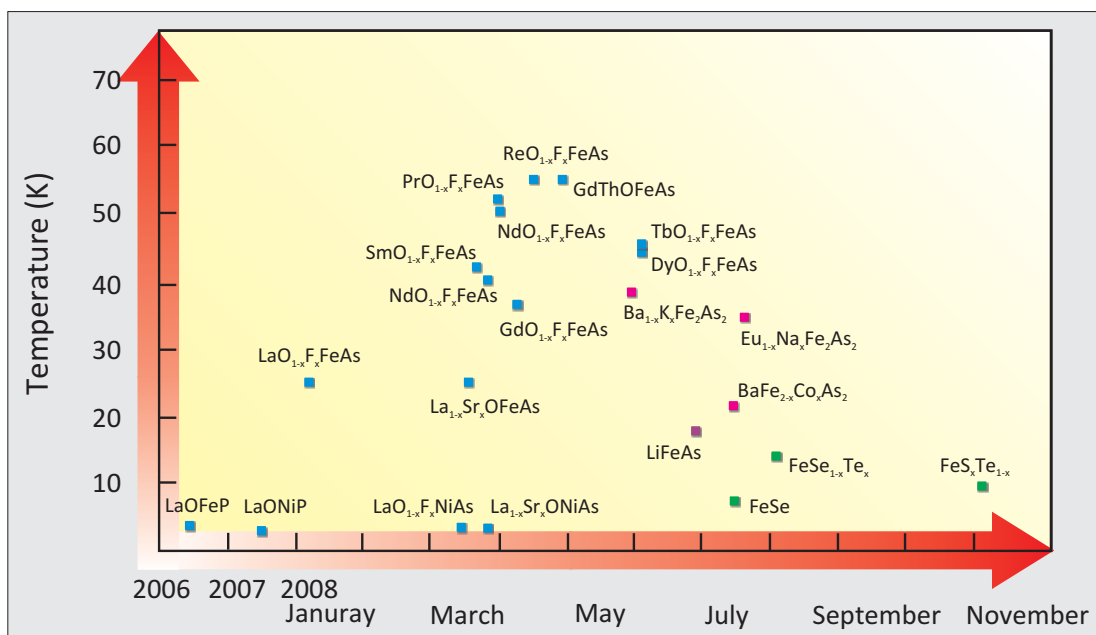
知識天地

鐵基 (Iron-based) 超導體的發展

吳茂昆院士 (物理研究所)

自從超導現象在約一百年前發現以來，一個常被提出的重要問題是，超導現象與磁長程有序現象可以共存嗎？根據目前大家所認可的超導理論 BCS 理論，構成超導現象的最主要機制是負責物質導電的基本粒子—電子在超導狀態時以兩兩配對的方式存在，其型式則為兩個電子以反向的自旋成對，也就是說配對後的電子對總自旋量為零。在此狀態下，電子對可以因為外加的強磁場或大電流而被破壞，使超導性消失。也因此，一個物質的超導性僅能在有限的磁場 (臨界磁場) 或電流 (臨界電流) 下存在。另一個影響超導性的參數是溫度。在此原則下，多年來，超導研究者認定鐵元素是不利於超導性的。主要是鐵具鐵磁性，會將超導的配對破壞。雖然，幾十年來文獻上曾出現含鐵的超導物質，但鐵通常只是這些材料微量的參雜，非主體。因此，今年二月初，日本東工大 Hosono 教授的團隊發表鐵基層狀材料 $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x=0.05-0.12$) 存在超導性[1]，且其超導溫度高達絕對溫標 26 度，即刻就引起廣泛地注意並引發大量的後續研究。

圖一呈現目前已被發現的鐵基超導體[2]，其超導臨界溫度與論文發表時間的關聯。從這張圖我們可以看見國際間對鐵基超導體的重視，及研究者的努力與投入。此一快速發展的現象，已可與二十年前，銅氧化物高溫超導發現後的盛況相比擬。



圖一、已被發現之鐵基超導體的超導轉變溫度與發現時間的關聯圖。

Hosono 等人發現的超導體可以用 (RE) OMPn 表示，RE 代表稀土元素，O 是氧原子，M 代表鐵或鎳，Pn 代表砷 (或磷)，LaOMPn 是一種含有鐵-砷平面結構的層狀晶體。而從已知的資料顯示，此鐵-砷平面層是構成超導的最重要因素。二月至今，被發現的鐵基超導體可區分為四大類，如表一所列，依其元素組成分別以(1111)、(111)、(122)及(11)名之，就結構而言，1111 最複雜，11 為最簡單。我們實驗室在四月中所發現的新鐵基超導即是此 11 結構材料 [3]。

表一

	鐵原子間距 (Å)	鐵與鄰近兩原子間 鍵結角度 (°)	鐵層間間距 (Å)	超導臨界溫度 (K)
MAsFe(O-F) 1111(M=La, Sm, Pr,...)	2.84	107.4	8.3	~ 56
(M-K) Fe ₂ As ₂ 122(M=Ba, Sr..)	2.77	108.9	6.5	~38
LiFeAs,111	2.67	112.7	6.3	~18
FeSe,11	2.65	112.2	5.5	~11

二月底我們獲得 Hosono 教授團所發表文章的預印本，即決定投入此一課題研究。然而，我們實驗室並沒有安裝可以處理像砷元素之類劇毒材料的設施，若加裝需要的安全設施，曠日廢時，我們決定從其他同樣含鐵，且有與鐵砷類似結構的材料著手。果不其然，在很短的時間，我們在以氧化鉛 (PbO) -結構存在的鐵硒 (FeSe) 化合物中發現超導性，其零電阻轉變溫度約為 8 K。鐵硒的毒性遠低於鐵砷材料，其晶體結構也較鐵砷系統簡單許多。過去已有許多研究鐵硒的文獻，以探討磁性為主，沒有超導性的報導。鐵硒化合物有幾種不同的結構：(i)PbO 型長方晶 α -FeSe，(ii)NiAs 型六方晶 β -FeSe，其均質組成範圍很廣，包含一六方至單斜對稱的相轉變，(iii)斜方晶白鐵礦結構的 FeSe₂。目前被研究最多的是六方晶 Fe₇Se₈ 和 Fe₃Se₄，前者為居里溫度~125 K 的鐵氧磁體。我們的研究發現超導樣品結構為 PbO 型長方晶 α -FeSe。超導的出現必須刻意減少樣品硒的含量 (或多餘的鐵)，也才能得到乾淨的純相。

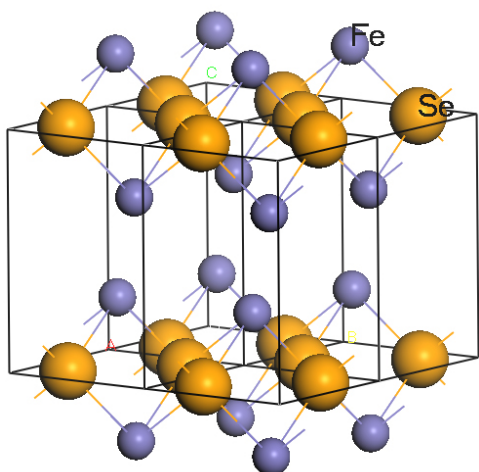


圖 2a：PbO 型長方晶 α -FeSe 的結構圖。

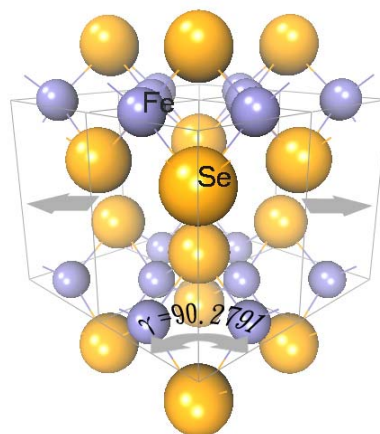


圖 2b：鐵硒超導體低溫時的晶體結構，由長方晶轉變成三斜晶系， γ 角從原本的 90 度增加為 90.3

20 多年前被發現的銅氧化物高溫超導體，其中 CuO₂ 平面是所觀察到的超導現象的關鍵因子。不同於以往的高溫超導體，PbO 型長方晶 α -FeSe 具有一鐵基平面次晶格層，晶體是由一層層共邊的 FeSe₄ 四面體所堆疊而成，如圖 2a 所示。我們在 FeSe_{1-x} 樣品的磁化率、電阻率，與低溫比熱的測量中都觀察到微弱的異常變化，我們懷疑與結構的變化相關。確實的，經由高解析 X 光繞射實驗結果，顯示在低溫下的確有結構相變發生，相變溫度約為 105 K [4]。圖 2b 顯示在低溫時的晶體結構，晶體結構從原本的長方晶轉變成三斜晶系；低溫的 α 角和 β 角仍維持 90 度，但 γ 角從原本的 90 度增加為 90.3 度。我們後續的一些實驗，包括以銻 (Te) 取代硒，或以其他過度元素，如錳 (Mn)、銅 (Cu) 等部分取代鐵，我們證實低溫下的結構相變與超導形成之間有非常緊密的關係。超導僅存在於那些出現結構相變的樣品。此外，由表一的內容，鐵基超導與銅氧化物高溫超導體相當雷同，晶格中鐵層間的距離越長，超導溫度越高，也就是說，超導體結構越接近二維，超導性越好。

明顯的，我們對鐵基超導體系統的了解方才開始，仍有許多要加強努力的地方，有許多的新挑戰，當然也就有

新的機會，不論在基礎理論或應用研發上，未來都將提供科學家一個嶄新的研究對象與平臺。這是近來好幾個國家，尤其是日本與中國，大力投入在此課題研究的主要原因。鐵基超導體的發現，驗證銅氧化物不是形成高溫超導性的必要條件；透過深入了解此一新的鐵基超導體物理機制，或可協助科學家進一步瞭解銅氧化物高溫超導體的超導機制。更重要的，透過這些進展，科學家或許可以找出達成「室溫超導體」夢想目標的方向。

致 謝：

我們感謝李定國博士與葉崇傑博士豐富的討論。此研究一部分由臺灣國科會與美國空軍科學研究辦公室透過東京亞洲太空研究辦公室資助。更要感謝實驗室的工作夥伴徐豐麒、羅居勇、葉國偉、陳大坤、黃子文、吳孟真、李雍榮、黃怡霖、陳啓亮、顏得宗等人的貢獻。

參考文獻：

1. Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 3296-3297 (2008).
2. For a recent review, see H. H. Wen, *Adv. Mater.* 20, 3764-3769 (2008).
3. F.C. Hsu, J.Y. Luo, K.W. Yeh, T.K. Chen, T.W. Huang, P. M. Wu, Y.C. Lee, Y.L. Huang, Y.Y. Chu, D.C. Yan, and M.K. Wu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 105, 14262 (2008).
4. K.-W. Yeh, T.-W. Huang, Y.-L. Huang, T.-K. Chen, F.-C. Hsu, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-Y. Chu, C.-L. Chen, J.-Y. Luo, D.-C. Yan and M.-K. Wu, *Euro. Phys. Lett.*, 84, 37002 (2008).

※各期知識天地文章請逕於本院網頁：<http://www.sinica.edu.tw/> 「常用連結」之「週報〈知識天地〉」項下瀏覽。※