

高溫超導的 鐵器時代

從「銅基超導」到「鐵基超導」

作者簡介：現為國立東華大學校長、中研院物理研究所特聘研究員及清大物理系合聘教授，1987 年發現鉍銀銅氧高溫超導體，是世界第一個臨界溫度高於液態氮汽化溫度 77K 的超導體。曾任美國哥倫比亞大學應用物理系教授、國科會主委、中研院物理所所長，1998 年當選中央研究院院士，2004 年當選美國科學院海外院士。

重點摘要：

► 超導現象於 1911 年由荷蘭萊登大學的翁尼斯發現。到了 1986 年時，超導相變臨界溫度最高的超導體是鉍三鉛的 23.2K。

► 1986 年發現銅氧化物超導體，引發一連串研究高溫超導新材料的熱潮。目前的超導臨界溫度記錄是 164K。

► 2008 年鐵硒超導體的發現開啟了鐵基超導系統的研究。鐵硒超導體的超導性可能來自於材料中的鐵空位排列方式。當這些鐵空位有序排列時，材料是莫特絕緣體。鐵空位若經熱處理而形成無序狀態時，材料變成導體，並在低溫出現超導性。

三

十輻，共一轂，當其無，有車之用。

埴埴以為器，當其無，有器之用。

鑿戶牖以為室，當其無，有室之用。

故有之以為利，無之以為用。

二千多年前的《老子》第十一章告訴我們，「有」之所以能夠有所用，端賴「無」發揮其作用。只有「有」是發揮不了大用處的，唯「有」與「無」配合才能產生大用。我們在鐵硒超導體的最新研究結果顯示，「有」、「無」之間的關聯，是鐵基超導材料呈現超導性的重要關鍵。

在超導物理的研究發展過程中，20 多年前銅氧化物高溫超導體的發現，是科學史上少見、令人驚奇的事件 [1,2]。此發現對科學界的影響至今仍保持在高峰狀態。目前超導體研究最主要的材料可歸類成兩大系統，一種以銅金屬為主體、另一類以鐵金屬為主 [3-6]。仔細檢視這些材料發展的時程，很巧的，似乎與人類文明發展的歷程有些雷同之處。我們通常將新石器時代定為人類文明的開端，隨時間的演進，先進入到銅器時代，再轉入鐵器時

代，現在也許可以稱為半導體或矽晶（silicon）時代；超導體的發展也有些類似：首先是在金屬元素發現超導現象，過了將近四分之三世紀後，出現了以銅元素為主的銅氧化物高溫超導體，再過了二十年，以鐵為主要元素的新超導被發現。當然，我們也不免要問，下一個新發現的超導將以何種元素為主？會是矽嗎？

為何我們對超導體有興趣？除了它在基礎學術上的貢獻之外，主要是因為它有廣泛的應用潛能，尤其是因應能源危機問題。超導材料的特殊優越性，使各種新奇的想法得以實現。例如超導電力網（Super Grid）利用超導電纜的架設，可以同時傳送電力及化學能（液態氫），將可使人類的文明發展更潔淨，能源利用效率更高。超導量子干涉元件（Superconductor Quantum Interference Device，縮寫為 SQUID）在醫療應用上有重要的突破，而超導微波元件等超導電子元件的產品，也將對未來無線通訊有重要貢獻。

超導現象與原理

超導體的特性之一是進入超導態時電阻為零 [7]，也就是當電流通過材料時，不再有因電阻而產生的損耗。電阻突然消失的溫度叫做超導體的臨界溫度，通常用 T_c 表示。 T_c 是物質常數，同一材料在相同條件下有嚴格確定的值。這個零電阻狀態可用超導材料製作成超導環，檢驗在其中流動的持續電流來驗證。由鉛膜的實驗結果推算，發現其電阻率的上限約為 4×10^{-23} 歐姆—厘米 ($\Omega\text{-cm}$) [8]；依此推算超導環電流持續存在的時間，要比目前所知宇宙存在的年代還要長久。除了溫度的限制之外，超導電性可以被夠強的磁場或電流所破壞。實驗證明，在溫度小於 T_c ，且無外加電流時，當外加磁場大於某個確定值，亦即所謂的臨界磁場 H_c ，樣品會回復到正常態。如果在不加磁場時通過電流於超導體，則當電流超過一定數值後，樣品

也會恢復為有電阻的正常態。此破壞超導的最小電流值稱為臨界電流 I_c 。 I_c 與 H_c 或 T_c 不同，它不單純是物質常數，而與樣品的形狀及尺寸有關。

另一個超導體的特性是具有完全的反磁性（diamagnetism）[7]，或稱為邁斯納效應（Meissner effect）。邁斯納於 1932 年實驗證明，不論是先將樣品降低溫度使其低於 T_c 後再外加磁場，或先加磁場再降溫，只要磁場小於 H_c ，都無法透入超導體內部。此結果明確的驗證超導體與所謂的「理想導體」是不同的。此特性是超導體呈現磁浮效應的主要原因。

針對這些超導特性的理論解釋，雖然有各種現象模型（phenomenological model）的提出，如高特—卡西米爾（Gorter-Casimir）的相變熱力學及二流體模型 [9]，倫敦（London）兄弟的超導電動力學 [7]，皮帕德（Brian Pippard）的非偏域理論 [9]，以及金茲堡—蘭道（Ginzburg-Landau）相變理論等 [9]，給予超導電性物理基礎相當程度的描述，也確認了超導效應是一種量子現象。但直到 1950 年實驗證實超導的電子能譜存在一個能隙，並發現超導具有同位素效應 [9]，亦即同一種超導元素之各種同位素的超導臨界溫度與同位素原子質量的平方根成反比，才給予建立微觀的超導理論一個明確的方向。

1956 年，庫珀（Leon Cooper）證明，在金屬態內靠外層的一對游離電子，如果它們之間存在淨吸引力，無論此吸引力多麼微弱，這對電子將形成一束縛態，即所謂的庫珀對。該理論並指出，兩個大小相同、動量和自旋相反的電子間具有最強的吸引力。根據這個理論基礎，1957 年巴丁（John Bardeen）、庫珀與施里弗（John R. Schrieffer）提出了所謂 BCS 理論 [10]，成功建立了超導電性的微觀機制。根據 BCS 理論，金屬中的電子間雖然存在受到屏蔽的庫倫排斥力，但是兩個電子之間可以透過電子—聲子（phonon，為量子化的原子

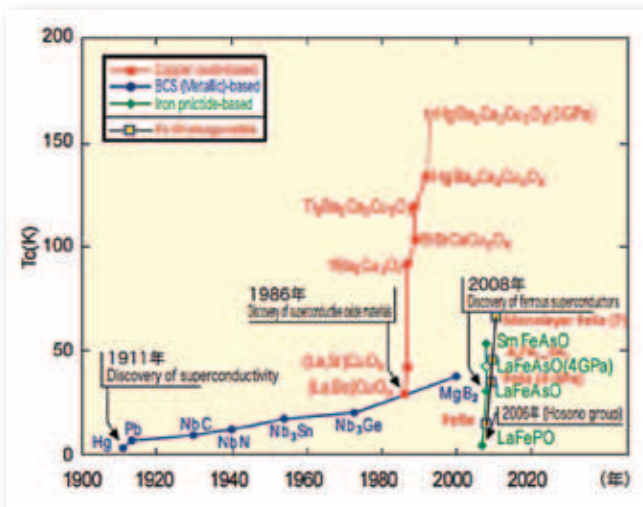


圖 1 各類超導體其超導臨界溫度與年代的關係圖 (改編自細野秀雄 http://www.jst.go.jp/EN/research/bt13_en.html)

振動模) 交互作用, 使費米面附近動量大小相等但方向相反且自旋方向相反的一對電子間呈現相互吸引的作用力。只要此吸引力大於受屏蔽的庫倫排斥力, 兩個電子即結合成庫珀對。超導態即為這些庫珀對的集合態。要破壞一對電子對, 需要給予最低限度的能量, 這就是為何超導的電子能譜具有能隙, 以及臨界溫度 T_c 存在的原因。在 BCS 理論的架構中, 由於電子—聲子交互作用強度的限制, 在最理想的狀況下, T_c 的上限約為絕對溫度 30 ~ 40 度 (即 30 ~ 40K), 這是過去一般認為超導溫度不會超過 40K 的原因。

1986 年前的超導發展簡史

自 1911 年荷蘭萊登大學的翁尼斯 (Kamerlingh H. Onnes) 發現超導體, 到 1986 年發現銅氧化物高溫超導之前, 雖然發現的超導體總數超過 5000 種 [11], T_c 每年平均僅提升約 0.3K, 見圖 1。然而若以材料的發展觀之, 則經歷了一個從簡單到複雜, 由一元系、二元系、三元系到多元系的過程。在 1911-1932 年間, 以研究元素超導體為主。在 1932-1953 年間, 則是發現許多具有超導電性的合金, 以及 NaCl 結構的過渡金屬碳化物和氮化物,

T_c 也提升至 10K 以上。隨後, 在 1953-1986 年間, 發現了一系列 A15 結構及三元超導體。同時將 T_c 提升至高於 20K。更重要的是, 在這段時間裡材料製作技術也大幅提升, 完成了高性能超導線材及薄膜的製備, 並且成功建立高磁場超導磁鐵及高靈敏度超導探測儀的製造技術。遺憾的是, 雖然有各種構想要探索更高溫的超導體, 並且成功發現許多新的超導體, 如謝夫爾相 (Chevrel phase) 的硫化物、 ReRh_4B_4 (Re 代表稀土元素), 以及重費米子超導等, 但 T_c 一直無法突破鈮三鍺 (Nb_3Ge) A15 結構超導體的 23.2K 記錄。

高溫超導材料的發展

自發現超導體之後, 如何成功將超導體的臨界溫度提升到液氮的蒸發溫度 77K 之上, 已成為科學界長期來努力的目標。如前述到 1986 年為止, 臨界溫度最高的超導體是 Nb_3Ge 的 23.2K, 而且 T_c 的提升約為每年 0.3K, 若按此進度, 想要超越 77K 的界限約需 200 年, 更何況 BCS 理論預測 T_c 的極限約為 40K。這就是為何在 80 年代初期, 超導研究不再是基礎或應用研究重要課題的主要原因。

意外的是, 1986 年 9 月, 著名科學期刊 *Z. Physik* 上刊登了兩位瑞士科學家穆勒 (Alex Müller) 及貝諾茲 (Georg Bednorz) 發表的文章 [1], 主要敘述他們發現一種銅氧化物 La-Ba-Cu-O 可能存在超導現象, 而且 T_c 高達 36K。文章發表後, 一開始並沒有獲得學界太大的重視。直到 1986 年 12 月初, 在美國波士頓舉行的材料科學年會的會場中, 休士頓大學的朱經武與東京大學的北澤宏一分別以明確的實驗數據, 證實 La-Ba-Cu-O (LaBCO) 確實存在 36K 的超導相變。隨後證實這個超導相呈現 K_2NiF_4 鈣鈦礦 (perovskite) 的層狀結構, 具有強烈異向性 (anisotropy), 其化學組成為 $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, 並且超導溫度隨 Ba

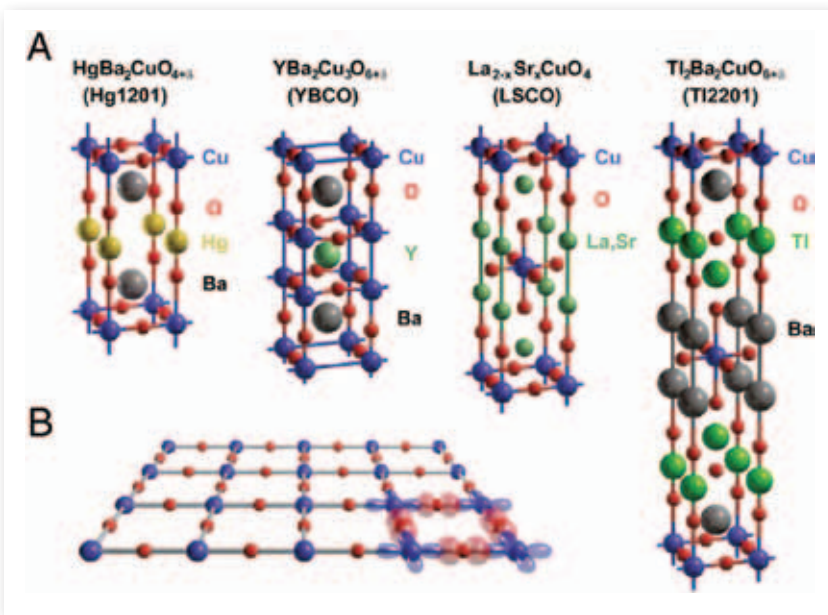


圖 2 (A) 不同銅氧化物超導系統的結構圖。(B) CuO_2 平面是所有銅氧化物超導系統的主要結構基石，本圖同時呈現了構成超導性最主要電子軌域， $\text{Cu } d_{x^2-y^2}$ 及 $\text{O } p$ 。(本圖取自 <http://www.pnas.org/content/110/30/12235/F1.large.jpg>)

排列時，具有最高的超導溫度。緊接著的實驗證實，可以用幾乎所有稀土元素（除了 Ce、Pr、Tb 之外），取代 Y 而合成臨界溫度 90K 的 $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ （其中 $A = \text{La、Nd、Sm、Eu、Gd、Ho、Er}$ 或 Lu ）[14]。

到了 1988 年，更多的銅氧化物超導體相繼被發現。圖 2 (A) 為不同銅氧化物超導系統的結構圖。這些銅氧化物包括所謂的鉍系材料 Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) [15]，其超導溫度高達 115K ，以及具有 125K 高溫的一系列鉍系 Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO) [16] 材料，這些鉍系材料可以用

$\text{Tl}_m\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+m+2}$ 的通式來表示。另外，可以用鉛 (Pb) 部分取代 Tl 或 Bi 得到類似結構的銅氧化物超導。1993 年發現以汞 (Hg) 代換鉍得到一系列 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ [17] 材料。這其中以含三層銅氧面的 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ [18] 在常壓下超導臨界溫度可達 134K ，於高壓（約二萬大氣壓）下可達 164K 的高溫超導性 [19]，是目前高溫記錄的保持者。

1986 年後至今，超導研究最令人驚喜的應該是新材料發展的卓越成就。許多讓人意外新超導體被發現（圖 3）。除了 90 年代初期發現的摻釷金屬 A_xC_{60} 超導之外 [20]，相當讓人意外的是 MgB_2 超導體的發現 [21]。化學家早在 60 年前就合成此化合物，可是其超導性直到 2001 年才被日本的秋光純發現，且超導溫度將近 40K ，當然激發了後續非常熱烈的研究，造就了後來其他類似結構之介金屬 (intermetallic) 超導體的發現。讓人更意外的是 2004 年時， $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 超導體的發現 [22]。 Na_xCoO_2 是個具有磁性的絕緣體，它

的含量而改變，在 $x = 0.15$ 時，達到最高。

隨後引發一連串更高溫新材料的發現。首先，距離波士頓會議不到兩週，貝爾實驗室的卡瓦 (Robert J. Cava) [12] 與當時在阿拉巴馬大學的筆者，分別發現以銦 (Sr) 取代鋇 (Ba) 的 La-Sr-Cu-O (LaSCO)，可將超導溫度提升到 41K 。同時朱經武院士的研究小組 [13]，發現應用高壓方式， LaBCO 可有高達約 60K 的超導臨界溫度。這些結果明確顯示銅氧化物材料可能具有突破 77K 障礙的潛力。果然，到了 1987 年 1 月 27 日（巧合的是當天是臺灣農曆的除夕），我的研究小組首先證實 Y-Ba-Cu-O 材料具有約 95K 的超導轉變；隔日，經過朱經武休士頓實驗室更進一步的磁性及外加磁場效應的測試，確定高於 77K 超導體的存在 [2]，開啟了高溫超導研究的急速發展。很快的，此系統的超導相被檢定為含有氧缺陷的銅氧平面層狀結構，具有極高的異向性，化學式為 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)；更奇特的是它具有兩個銅氧層，其中一層若以 Cu-O 的鍊狀有序

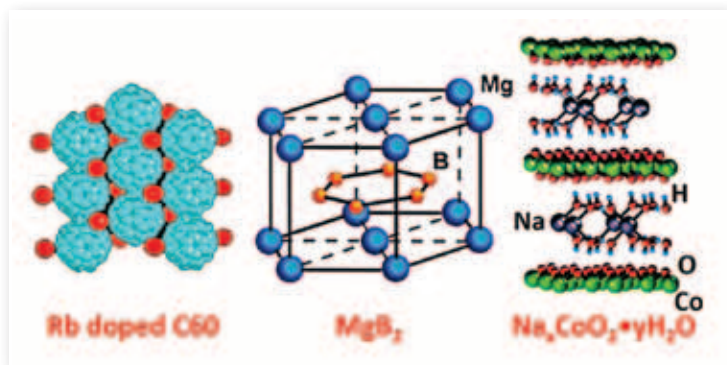


圖 3 一些非銅氧化超導體的結構圖。

的基態是呈三角晶格的反鐵磁態。令人驚奇的是，若將少量的水分子摻加到晶格內 CoO_2 的層狀結構之間，隨著水含量的增加，其導電性也逐漸增加，最後成為 T_c 約 $4K$ 的超導體。這些重要的發現，更增添了超導研究熱潮的刺激與挑戰。

高溫超導基礎物理性質的瞭解 [23]

過去二十多年來的密集研究，尤其是經由材料品質的改善，學界對高溫超導材料的物理性質已有相當程度的瞭解及一定的共識。目前已知所有的銅氧化物超導體，其超導性的成因主要來自準二維結

構的銅氧 (Cu-O) 平面，超導臨界溫度與材料的載電流子 (charge carrier) 的濃度呈一定的關係，如圖 4 的相圖所示，而這些關係又與材料氧含量的多寡有關。超導的重要參數，例如其相干長度 (coherence length) 僅約幾個單晶胞 (unit cell) 大小。相對的，其磁場滲透深度 (field penetration depth) 則長達幾千埃 (angstrom, $10^{-10}m$)。

更重要的是，實驗已明確判定銅氧化物超導體超導配對的對稱性為 d-波對稱 (d-wave symmetry)；這個結果確立高溫超導是一個強關聯電子系統 (strongly correlated electron system)。由於主要的傳輸現象發生在此類材料的 CuO_2 平面上，牽涉到銅的 d-軌域，這個軌域的電子雲分佈密度集中在較小的範圍內，因此若有兩個電子同時佔據 d-軌域，如圖 2 (B) 所示，這兩個帶負電的粒子會靠得較近而互相排斥，這一項對能量的貢獻遠大於此系統的電子動能項及其他交互作用。正因為這是一個強關聯電子系統，無法利用傳統的微擾法對此進行有效而系統性的近似，因此數值方法成為研究這個問題的主流 [24]。

實驗上發現，當溫度遠高於超導臨界溫度時，這些材料有許多異常行為，對超導產生的成因具有重要影響。整體而言，高溫超導系統在上述高溫時的電阻率變化、超導性與磁性的相關性等，都可以用如圖 4 的相圖來描述。而相圖中的低摻雜區存在價能隙 (pseudogap) 現象，會直接影響到正確理論架構的建立，這是目前存在各種不同理論的最主要原因。但也因此出現許多革命性的論點，包括新的電子配對概念，以及如何詳細

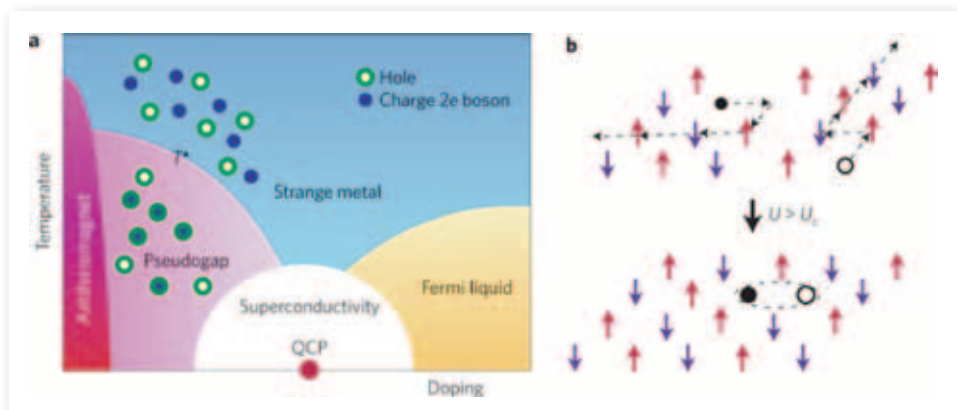


圖 4 (a) 銅氧化物高溫超導的相圖，呈現的是當材料的摻雜濃度改變，其相變溫度與帶電離子濃度 (此圖僅考慮帶正電的電洞) 的關係。標示為價能隙區域的比熱呈現異常，顯示其態密度被消滅。在奇異金屬 (strange metal) 區域，其電阻率與溫度呈線性關係。價能隙與絕對溫度零度交會之處稱為量子臨界點 (quantum critical point, QCP)。右側的費米液體 (Fermi liquid) 區域，其物理性質可以用弱耦合 (weak-coupling) 來描述。在價能隙及奇異金屬區域同時具有帶 $2e$ 電荷的玻色子及單電荷電洞共存的狀態。前述電阻率與溫度呈線性關聯即來自電洞與 $2e$ 玻色子相互散射的結果。(b) 紅色的反鐵磁區在零摻雜時 (亦即所謂的母體材料)，電子組態恰為半填滿狀態，每個能態只有一個電子。當定位的 (on-site) 庫倫作用力 U 小於某個臨界值，電子 (或電洞) 可以自由移動；但是當 U 大於該臨界值，電子就會被侷域化，不得移動，材料成為絕緣體，稱為莫特絕緣體 (Mott insulator)。

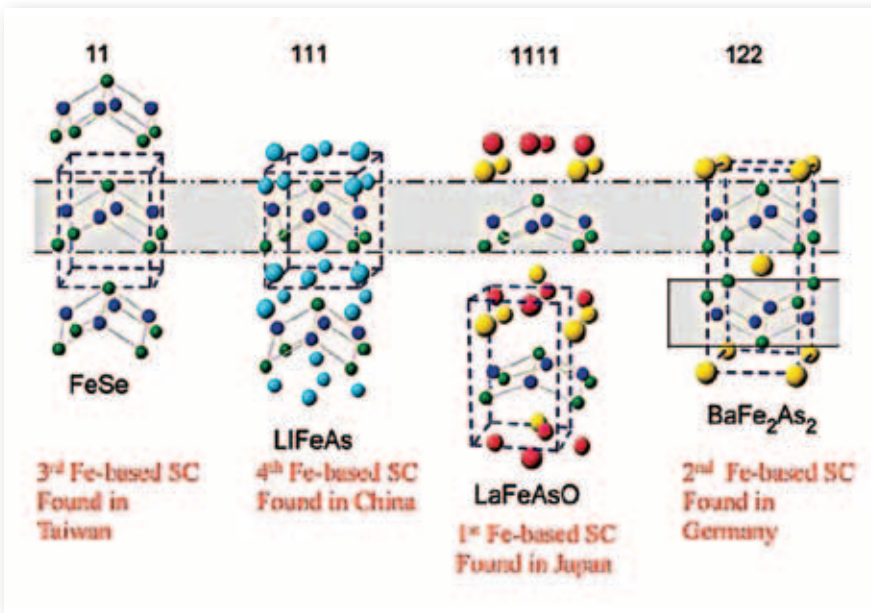


圖 5 所有的鐵基超導體可分類為四大型態，其中只有 11 系統不含砷元素。但是皆有相同的鐵硒（或鐵砷）四面體結構作為基本單元。其中鐵硒的晶體結構最單純。

描述強相互作用下載電流子的行為等。此外，實驗學家之間有個相當明確的共識，這些銅氧化物的高溫超導性必然與摻雜的材料在奈米尺度下的精細結構相關。由於銅氧化物高溫超導體的複雜性，高溫超導現象產生的機制至今仍眾說紛紜。幸運的是，2008 年後發現了一個新的超導系統，給予我們從另一個角度來探討高溫超導現象的機會。

鐵硒超導體的發現

2008 年 2 月底，日本東京工業大學的細野秀雄團隊發表了一篇內容令人大感意外的文章：一個以鐵元素為主體的化合物，竟然成為超導溫度達到 26K 的超導體 [3]。看了該論文後，我立即決定非得在這個新系統上下工夫不可。過了幾個星期，我的博士生徐豐麒給我們看他測量羅居勇博士合成的一個硒化物材料的電阻 / 溫度變化圖，很明顯可看出在 10K 左右出現超導轉變。經過仔細的結構分析後，我們確定超導性質不是來自已知的超導相。到 4 月我們已確認超導來自 FeSe (1 : 1)。進一步的分析顯示，此超導相為正方晶體結構 (tetragonal

structure) 的 FeSe_{1-x} 化合物。我們很快就完成了對單相材料的基本電性、磁性與高磁場下物理性質的測量，完整證明我們發現了一個新的鐵硒超導體 [5]。雖然它的超導臨界溫度並不高，但相對簡單的結構卻為我們提供一個極有價值的平台，成為深入了解此新型鐵基超導系統的基礎。

鐵基超導系統

在確認實驗結果前後，我們也注意到文獻資料庫裡出現一系列與鐵基超導相關的文章。

德國的喬倫特 (Dirk Johrendt) 所領導的團隊發現一個新的、具有雙層 Fe-As 結構的鐵砷超導體 [6]。此外，中國科學院物理研究所靳常青及朱經武的休士頓大學團隊，也隨後發現另一個稱為 111 結構的鐵砷超導體 [25]。到了 2008 年 6 月，我們已明確知道所有鐵基超導體可以歸類為如圖 5 所示的四大系統：最早發現的 1111 系統，具有當時最高的超導臨界溫度；次高溫的 122 系統；三元的 111 系統；以及由我們發現的 11 系統。目前已知還有許多從前述基本系統衍生出來的超導材料，如 $(\text{Sr}_4\text{V}_2\text{O}_6)\text{Fe}_2\text{As}_2$ [26]， $(\text{Sr}_3\text{Sc}_2\text{O}_5)\text{Fe}_2\text{As}_2$ [27] 等。

2012 年北京清華大學薛其坤主持的實驗室報告了一個更令人意外的結果 [28]，他們應用分子磊晶長晶技術，在 SrTiO_3 單晶基板上成長了單層的 FeSe 薄膜，並以 STM 技術量測，驗證其具超導性，而數據顯示其 T_c 可能高達 70K。隨後，北京中科院物理所及上海復旦大學的兩個研究團隊，分別以 ARPES 技術也得出相似的結論。然而，有個令人難以理解的現象是，當薄膜厚度超過兩層時，超導

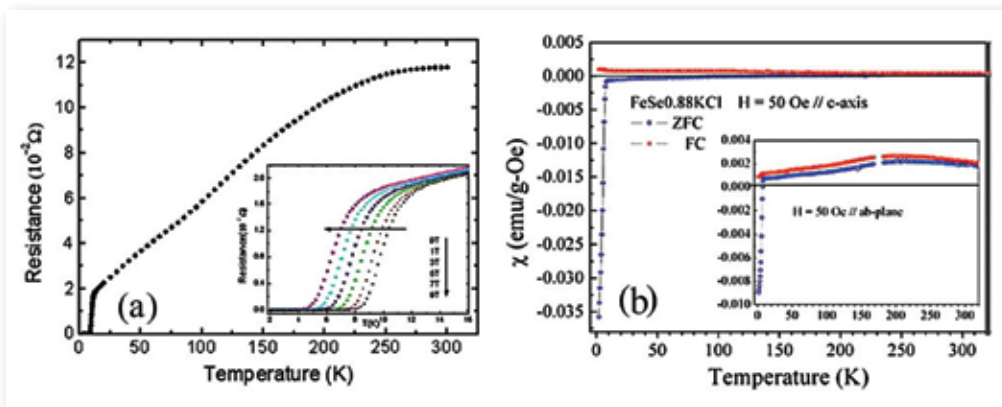


圖 6 FeSe_{0.88} 單晶的 (a) 電阻及 (b) 磁化率隨溫度變化圖。

性就消失了。此外，雖然最近有文獻報導，電性測量顯示此單層薄膜為 $T_c \sim 100K$ 的超導，然而數據還無法令人完全信服，而且也欠缺磁性測量的結果。這使得此種高溫超導性的存在仍有待更進一步的確認。圖 1 綜合了過去和上述的最新結果，說明目前主要的超導系統隨時間演進的狀況。

鐵硒超導體中典型的電阻與溫度變化的關係如圖 6 (a) 所示。單晶樣品的結果與塊材差異極小，表示 FeSe 超導較接近三維體系，沒有明顯的異向性。產生超導相變之前的電性表現基本上與低電阻的金

屬類似，約在 11K 開始出現超導性，5K 時電阻降為零。約 250K 的高溫處有一個蠻寬的電阻圓包存在。目前的猜測是可能來自電子自旋-軌域 (spin-orbital) 效應。此外，100K 左右有個微弱的轉折，這與後面將討論到的低溫結構相變緊密相關。圖 6 (b) 是鐵硒單晶樣品的磁化率隨溫度變化圖，我們呈現的是晶軸與磁場方向不同的結果。當磁場方向與晶體之 ab 平面平行時 (如圖 6 (b) 中的插圖所示)，高溫磁化率有個奇異的圓包；然而當磁場與 ab 面垂直時則看不到此現象。造成這個現象的原因至今仍然未知，但相信與上述的高溫電阻異常源自相同的機制。

為了深入了解我們在鐵硒超導系統所觀察到的現象，透過一系列高、低溫的材料結構檢測，我們確

認在 100K 左右的低溫時，鐵硒超導體會從高溫時的正方晶結構轉變為較低對稱性的單斜方 (monoclinic) 結構 [29]。若以晶體結構參數來表示，低溫時 ab 面上的 a 與 b 晶軸夾角會從原來的 90 度增加到 90.3 度左右，如圖 7 所示。我們檢驗其他鐵硒與鐵硒鎳樣品後得到的結論是，凡是出現超導性的樣品，一定可以看見這種低溫結構相變；反之若無超導性，則不會出現低溫結構變化。此通則讓我們回頭仔細探究鐵硒薄膜上面臨的疑惑。

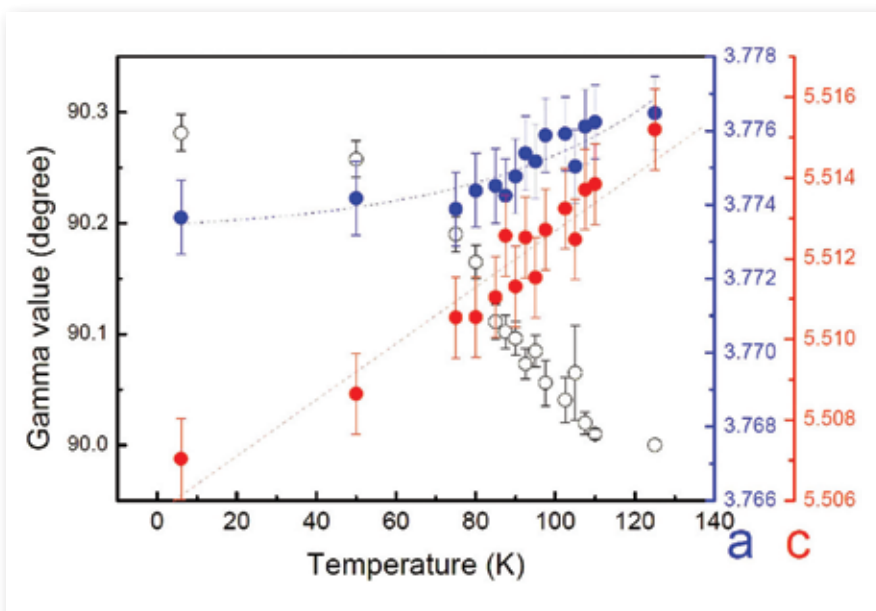


圖 7 晶格角 γ 與溫度的變化圖。在溫度低於 100K 時，鐵硒由正方晶結構逐漸變為斜方晶結構，造成 γ 角大於 90 度。

我們證實，較低溫成長的薄膜在厚度不足時，可能因基板的應力而無法促成結構變化，導致無法出現超導性。然而在較高溫下成長的薄膜，因為磊晶方向轉了一個角度（約 30 度），因此不受基板影響，在低溫時會產生超導 [30]。這些結果給了我們極大的信心，相信鐵硒超導的成因與低溫的結構變化必然有關聯性。

接下來要問的是，到底低溫的結構變化引起什麼效應才導致超導？加拿大的今井卓針對鐵硒多晶樣品進行低溫核磁共振測量，結果發現鐵硒超導體在溫度低於 100K 時出現強烈自旋起伏（spin fluctuation）的明確證據 [31]。他們進一步發現，樣品在高壓下自旋起伏會變得更加明顯，這與 T_c 的提高也有相關性。他們因此提出超導的成因與自旋起伏有關聯的看法。我個人對鐵硒超導體形成原因的看法大致如下：鐵硒因為有缺陷（鐵硒比例非

1:1）的本徵特質，造成低溫下晶格扭曲，這種晶格變化引起聲子軟化（softening），促使電子配對，同時發生的自旋起伏則消除了原先就存在且可能破壞超導性的磁矩，使超導性在低溫下順利呈現。初步的室溫高壓拉曼散射實驗，似乎提供了聲子譜軟化的可能證據。

鐵基高溫超導體與鐵空位有序相

2010 年，中國有一個研究團隊將鹼金屬插入鐵硒層之間，開發出另一種新的鐵基高溫超導體（ $A_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ ， A = 鹼金屬）， T_c 高達 30K [32]。重要的是，在這個系統中，發現了多種鐵空位有序相。其中化學式 $A_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ （或 $A_2Fe_4Se_5$ ）是最常被觀察到的鐵空位有序相，其超結構的晶胞常數為 $(\sqrt{5}a, \sqrt{5}b, c)$ 。透過詳細的磁性及電性傳輸研究 [33-36]，證實 $A_2Fe_4Se_5$

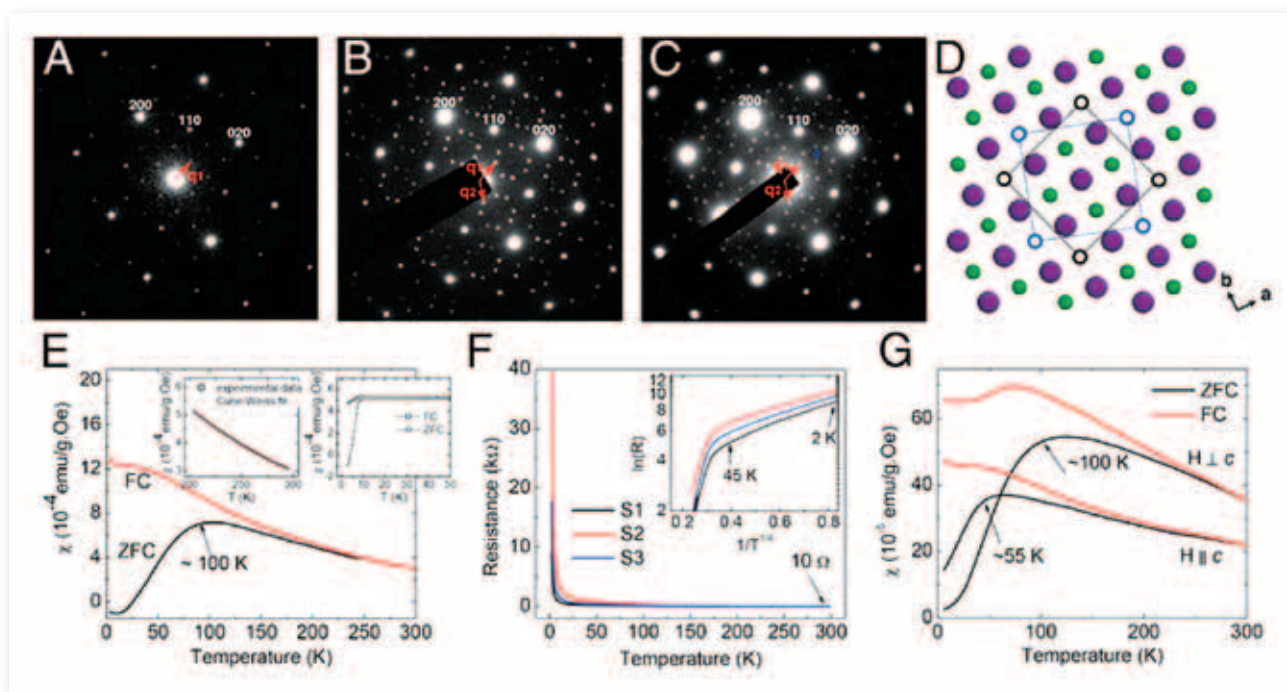


圖 8 單晶 (A) 與雙晶 (B,C) 的 β - Fe_4Se_5 的擇區電子繞射圖。紅色箭頭表示超結構向量 $q_1 = (1/5, 3/5, 0)$ 和 $q_2 = (3/5, 1/5, 0)$ 。(D) β - Fe_4Se_5 的單晶結構示意圖，綠色是鐵原子，粉紅色是硒原子。(E) β - Fe_4Se_5 奈米薄片的變溫磁化率（左內插圖）。高溫區（200 ~ 300K）數據的居里-懷斯（Curie-Weiss）擬合（右內插圖）。同一樣品經過 700°C 真空退火，再淬冷至室溫後的變溫磁化率。(F) 三片脫鉀之 β - Fe_4Se_5 薄片的變溫電阻。量測的電流通過樣品的 ab 平面（內插圖）。電阻的自然對數對溫度的 $-1/4$ 次方作圖，低溫區（2 ~ 45K）數據可利用三維的莫特變程跳躍機制得到最佳擬合。(G) 脫鉀之 β - Fe_4Se_5 薄片的變溫磁化率，磁場方向與薄片的平面垂直或平行，即與四方晶的 c 軸方向垂直或平行。

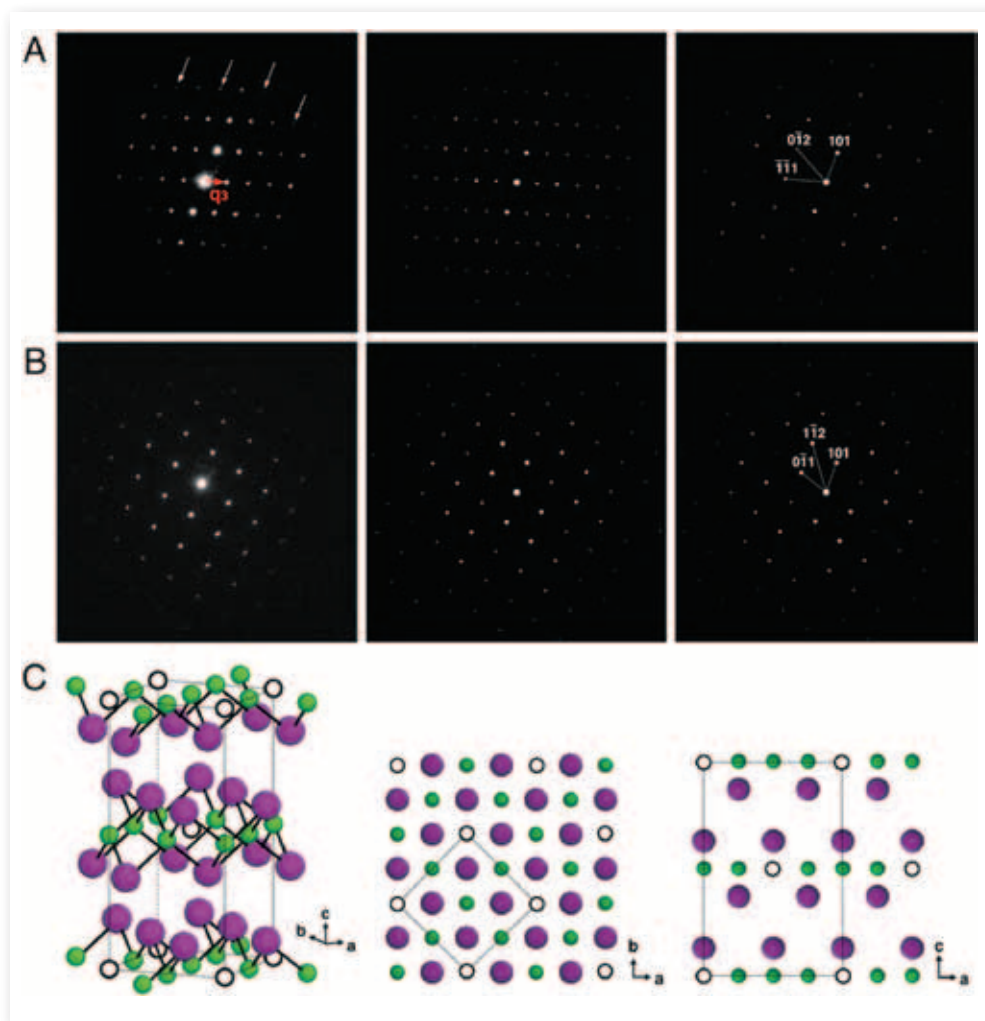


圖 9 (由左至右)：擇區電子繞射實驗圖， $\beta\text{-Fe}_3\text{Se}_4$ 和 $\beta\text{-FeSe}$ 之電腦模擬運動學繞射圖，沿晶帶軸 (a) $[-121]$ 和 (b) $[-111]$ 。白色箭頭指出和 $\beta\text{-FeSe}$ 之繞射圖相比多出來的繞射點。紅色箭頭指出超結構有序向量 $q_3 = (1/2, 1/2, 0)$ 。運動學繞射圖中的十字符號表示雙重繞射。(c) $\beta\text{-Fe}_3\text{Se}_4$ 的單晶結構示意圖。實線畫出鐵空位的 t -單胞。

呈現反鐵磁性，有序溫度高於 $500K$ 。除此之外，還有許多其他的鐵空位有序相被觀察到，像是 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ [37]， $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2} \times 1$ [34]， $\sqrt{8} \times \sqrt{10} \times 1$ [38]，但是它們的物性和有序溫度都還不清楚。

受到 $A_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 系統的啟發，我們認為鐵硒系統也應存在類似的鐵空位有序相。仔細探究鐵空位有序與超導之間的關聯，將對於了解鐵基超導體的機制有重要貢獻。事實上，我們透過非傳統的製程方式，包括高壓製程 [39]、熱溶劑法 [39]，以及

將 $K_{1-x}\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 單晶在碘溶液中脫鉀 [39]，得到至少三種不同的鐵空位有序相。第一種鐵空位有序相 (圖 8) 與 $A_2\text{Fe}_4\text{Se}_5$ 中觀察到的有序相是相同的，可表示為 $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ 的超結構，化學組成接近 Fe_4Se_5 ，因此我們將此相命名為 $\beta\text{-Fe}_4\text{Se}_5$ 。

圖 8 (E) 為 $\beta\text{-Fe}_4\text{Se}_5$ 的磁化率曲線，顯示在 $100K$ 時有一處寬廣的轉折，而 $\beta\text{-Fe}_4\text{Se}_5$ 薄片的電阻率也在相同溫度區間呈現金屬—絕緣體相變 (圖 8 (F))。其電阻率在低溫可以用三維的莫特變程跳躍機制得到最佳擬合，顯示 $\beta\text{-Fe}_4\text{Se}_5$ 為莫特絕緣體。我們進一步將 $\beta\text{-Fe}_4\text{Se}_5$ 的奈米薄片在 700°C 真空中退火，然後淬冷至室溫，發現類似於 $\beta\text{-Fe}_{1+\delta}\text{Se}$ 的超導現象 (圖 8 (E) 之

右內插圖)。此結果強烈的驗證具鐵空位有序的 $\beta\text{-Fe}_4\text{Se}_5$ 是具超導性之 $\beta\text{-FeSe}$ 的絕緣母體。

我們同時發現至少另外二種鐵空位有序，第二種如圖 9 所示。我們的計算結果顯示，含有鐵空位之超結構為 $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 1$ ，如圖 9 (C)。它的化學組成接近 Fe_3Se_4 ，此結構命名為 $\beta\text{-Fe}_3\text{Se}_4$ 。第三種鐵空位有序化顯示於圖 10。根據電子顯微鏡的結構分析，其超結構可以 $\sqrt{10} \times \sqrt{10} \times 1$ 描述，如圖 10 (C) 所示。我們將此結構命名為 $\beta\text{-Fe}_9\text{Se}_{10}$ 。這種有序結構從未曾在

$A_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ 系統中被發現過，但並不表示它只存在於硒化鐵之中。

根據以上的實驗觀察，我們提出一個假設性的鐵硒系統溫度-摻雜相圖(圖 11)，相似於鏽銅氧 (La_2CuO_{4+y}) 超導相圖。這些具有磁性及鐵空位有序的鐵硒 ($\beta-Fe_{1-x}Se$) 應該是鐵硒超導系統真正的母體相 [40-43]。我們最先發現

的硒化鐵超導體 ($\beta-Fe_{1.01}Se$, $T_c = 8.5K$) 可能落在這個假設性相圖的過摻雜區。事實上，近期關於 $K_{1-x}Fe_{2-y}Se_2$ 的理論研究 [44] 和實驗 [45, 46] 結果都顯示，鐵空位有序被抑制而變為無序時，就會出現超導態。

為了驗證鐵空位有序化和超導態之間的關聯性，我們最近針對 $A_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ (或 $A_2Fe_4Se_5$) 做了相當詳盡的研究 [47]。我們運用機械研磨加工，接著再以高溫退火的方式製作化學成分為 $K_2Fe_4Se_5$ (A), $K_{1/9}Fe_{4.1}Se_5$ (B), 及 $K_{1/9}Fe_{4.2}Se_5$ (C) 三種材料。圖 12 及 圖 13 分別為這些材料的部分實驗結果。我們發現當這些材料經由攝氏 300 度長時間退火之後，其鐵空位呈現有序排列。電性及磁性測量證實這些材料為絕緣體，含多餘鐵元素的 B 及 C 樣品其電阻率稍微下降。如果這些樣品經過攝氏 750 度的高溫處理，並急速冷卻至室溫，其結構不再呈現鐵空位有序相，電性及磁性測量則顯示這些材料具有超導性，其中以 C 樣品的超導性為最

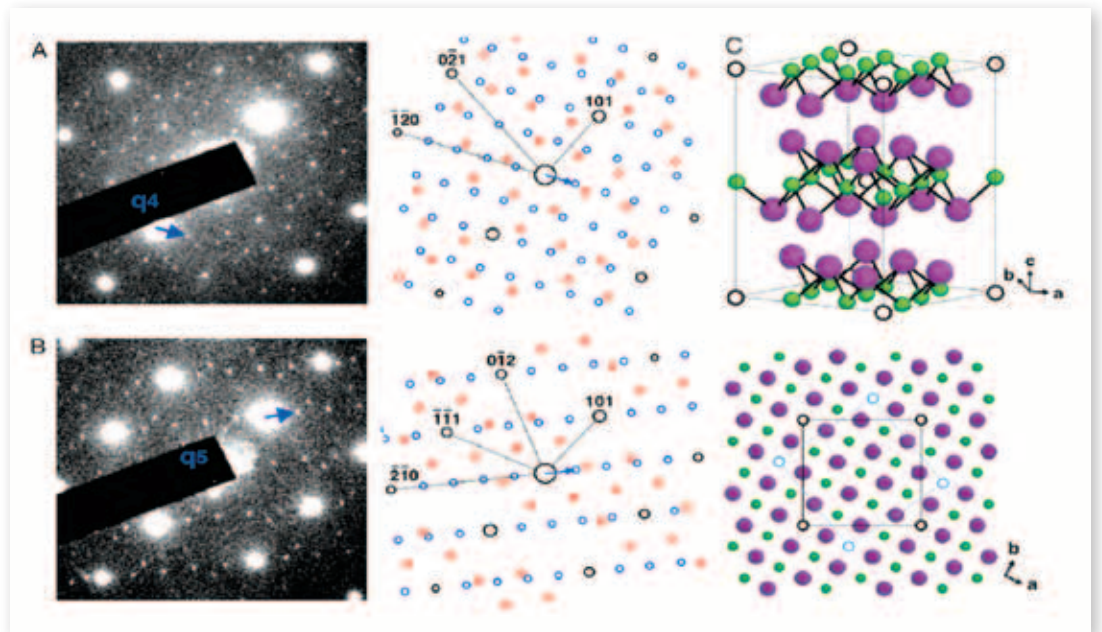


圖 10 $\beta-Fe_9Se_{10}$ 雙晶的 (左) 擇區電子繞射實驗圖與 (中) 電腦模擬運動學繞射圖，沿晶帶軸 (A) $[-212]$ 和 (B) $[-121]$ 。藍色箭頭指出超結構有序向量 $q_4 = (1/5, 2/5, 0)$ 和 $q_5 = (2/5, 1/5, 0)$ 。雙晶超結構之模擬繞射點分別以藍色和紅色圓圈表示。(C) $\beta-Fe_9Se_{10}$ 的單晶及雙晶結構示意圖。實線畫出鐵空位的 t -單胞。

佳。重要的是，同一樣品經由高溫退火處理後，可由無超導性轉變為具有超導性，然後再變為無超導的絕緣態。這個結果，更明確的證實了鐵硒系統超導態與鐵空穴是否無序有絕對的關連性 [47]。

根據以上實驗結果，鐵硒形成超導的原因總結如下：鐵硒材料基本上存在不同鐵空位的結構。當這些鐵空位有序排列時，材料是莫特絕緣體。當這些鐵空位經熱處理而形成無序狀態時，材料逐漸變成導體，並在低溫出現超導性。至於形成超導的機制為何？由於這些材料在奈米尺度下必然會出現不同的精細結構，它們有部分是帶磁性的半導體，有部分是帶磁性的金屬。這些不同的精細結構共存，也許會透過所謂的金屬 / 半導體界面，藉由激子作為中間態而形成電子對，進而出現所謂的界面超導。也有可能是因為部分絕緣態具有磁性，提供了電子形成庫珀對的基本要素而成為超導 [48]。究竟何者為真，抑或兩者皆非而是透過其他未知的機制，是一個需要進一步釐清的課題。

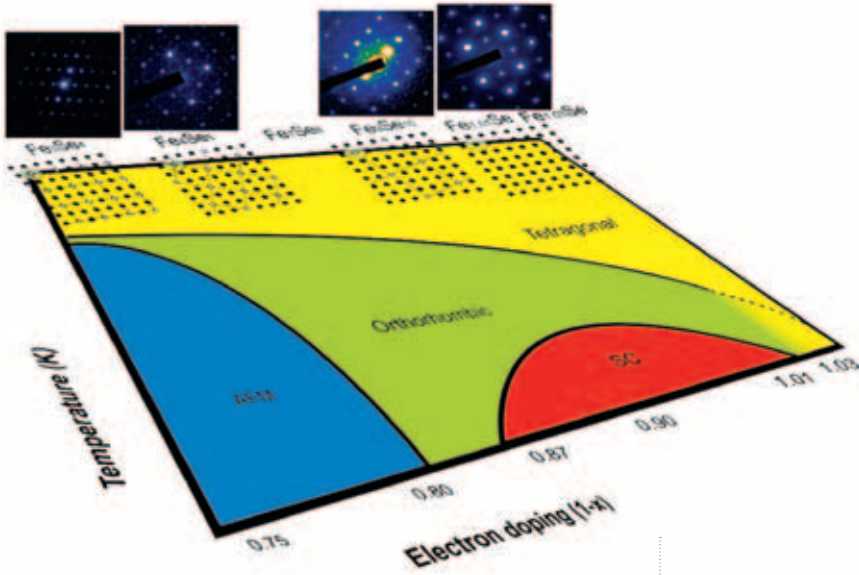
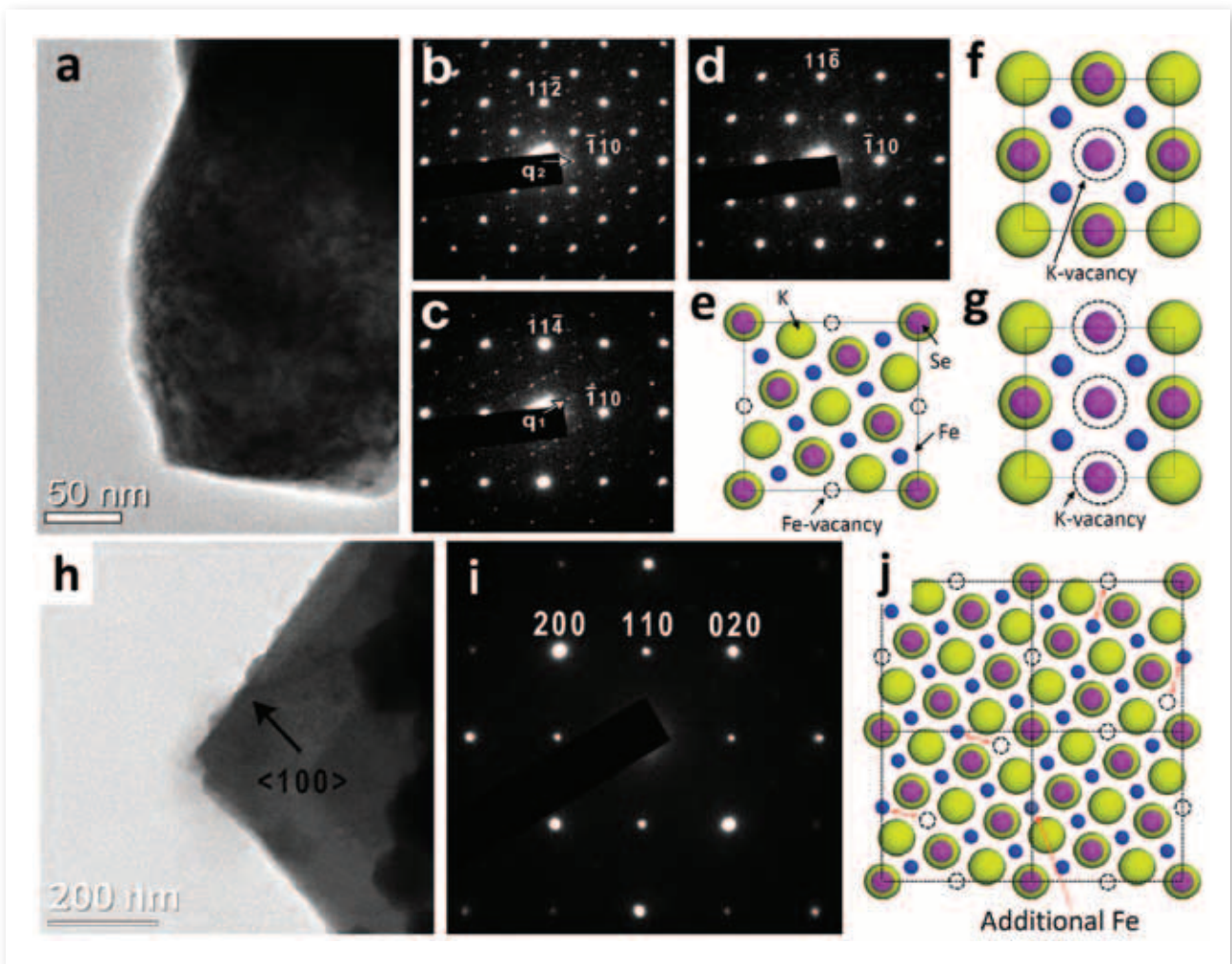


圖 11 鐵硒超導系統的物性與摻雜電離子的相圖，與銅氧化物高溫超導系統相當類似，表示兩者超導機制的根源可能相同。

圖 12 (a) $K_2Fe_4Se_5$ 樣品的穿透式電子顯微鏡影像，沿著 [111] (b)，[221] (c) 及 [331] (d) 軸向的擇區電子繞射圖。可明顯觀察到超結構有序向量 $q_1 = 1/5(1, 3, 0)$ ：典型的 $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ 鐵空位有序相；以及超結構有序向量 $q_2 = 1/2(1, 1, 0)$ ：一種存在於缺鉀的 $K_yFe_2Se_2$ 鉀空位有序相。(e-g) $K_2Fe_4Se_5$ 、 $K_{0.75}Fe_2Se_2$ 以及 $K_{0.5}Fe_2Se_2$ 的結構示意圖。(h) $K_{1.9}Fe_{4.2}Se_5$ 樣品的穿透式電子顯微鏡影像。(i) 沿 [001] (c - 軸) 的擇區電子繞射圖，顯示沒有觀察到鐵空位或鉀空位有序相。(j) 部分鐵空位被填加的鐵原子佔據，造成鐵空位無序的示意圖。



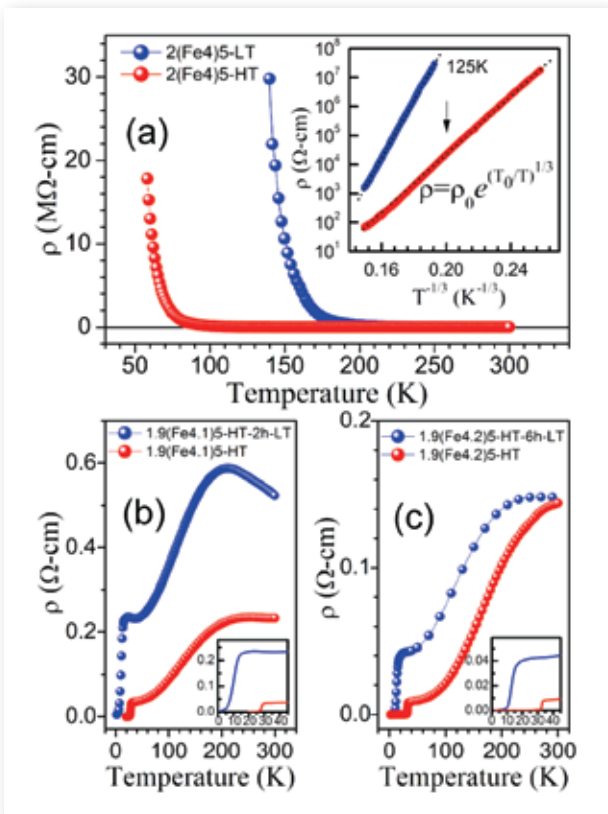


圖 13 (a) 鐵空位呈有序態的電阻與溫度關係圖。藍色曲線是無填加鐵的 $K_2Fe_4Se_5$ 在 $300^\circ C$ 退火後電阻率隨溫度變化圖。插圖顯示此數據可以用二維莫特變程跳躍機制得到良好的擬合，證明是莫特絕緣體。紅色曲線則是得自相同樣品但經過 $750^\circ C$ 退火，電阻率明顯下降。(b) (c) 分別是 $K_{1.9}Fe_{4.1}Se_5$ 與 $K_{1.9}Fe_{4.2}Se_5$ 樣品的電阻。藍線為樣品經過 $750^\circ C$ 高溫處理後再經過 $300^\circ C$ 退火。結果顯示樣品中仍存在部份半導體相，造成在 $200K$ 左右出現電阻極大值，低溫出現超導，但 T_c 較低約 $20K$ 。紅色曲線為僅經過 $750^\circ C$ 高溫處理的樣品，兩個樣品都呈現理想的超導態，電阻呈現良好的金屬性， T_c 也較高，達 $30K$ 。內插圖是將超導轉變區間放大。

結語

我們近來在鐵硒超導方面的研究得到一個明確的結論：鐵硒材料中鐵空位的存在是構成超導性的先決條件，當這些鐵空位的排列無序化，就出現超導。此現象與老子所述「有」「無」間之關聯的概念相通。這樣的結論是否可以推廣到銅氧化物超導體，是我們目前研究探索的另一個主題。最近楊振寧先生在東華大學以「美與物理學」為題演講，曾提到許多重要物理現象來自於對稱破缺 (Symmetry

Breaking)，例如弱交互作用下的宇稱不守恆。楊先生由這些現象推斷，物理學目前所建構的基礎理論仍有些欠缺，需要更深一層的理论架構。高溫超導的問題從目前的實驗結果來看，材料本質上都具有某種程度的缺陷，或許也需要類似的理論架構，才能完整理解高溫超導形成的機制。這或許是我們下一步需要深究的課題。

作者衷心感謝中央研究院物理研究所超導實驗室多年來的努力及貢獻，而中央研究院及科技部的支持，是促使我們在超導研究持續不懈的最主要動力。∞

本文參考資料請見〈數理人文資料網頁〉<http://yaucenter.nctu.edu.tw/periodical.php>

延伸閱讀

► 高英哲〈暢行無阻：超導與超流〉(《探索講座》第九期) 2013年6月，臺大科學教育發展中心。此演講介紹超導體的基本性質。

<https://www.youtube.com/watch?v=Bv5zpyl0-dE>

► Wolchover, Natalie, Decoding the Secrets of Superconductivity, *Quanta* 科普雜誌網站 4/30/2014。本文介紹關於銅氧化超導體的高溫超導性的可能成因。

<https://www.quantamagazine.org/20140430-decoding-the-secrets-of-superconductivity/>