

[研究成果報導]

PbO-結構之 FeSe 超導體

中央研究院物理研究所 吳茂昆 徐豐麒 羅居勇 葉國偉 陳大坤 黃子文
吳孟眞 李雍榮 黃怡霖 朱晏誼 顏得宗

摘要

最近日本東京科技學院的 Hosono 教授領導的團隊發現一新的鐵基層狀超導體 $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05 - 0.12$)，其超導溫度 T_c 達 26 K，相當特別並引起廣泛地注意與研究。雖然以前就發現過合金中含鐵的超導體，但是 LaOMPn (M 代表鐵和鎳，Pn 代表磷和砷) 是目前所知第一個由鐵元素為主要物質形成超導性的材料系統。由於 LaOMPn 是一種含有鐵基平面的層狀晶體，很自然令人聯想是否會有其他具鐵基平面的層狀超導體存在。我們的確在 PbO 結構的 FeSe 化合物中發現超導特性，其零電阻轉變溫度為 8 K。很重要的是，在刻意減少 Se 含量的樣品中可以得到乾淨(純)的超導相。和 LaOMPn 相比，FeSe 比較容易處理且毒性較低，更重要的是，此化合物具有相同於層狀磷氧化物，或甚至更簡單的層狀晶體結構。因此，此研究成果使我們更進一步了解此類新穎的超導體之特性。

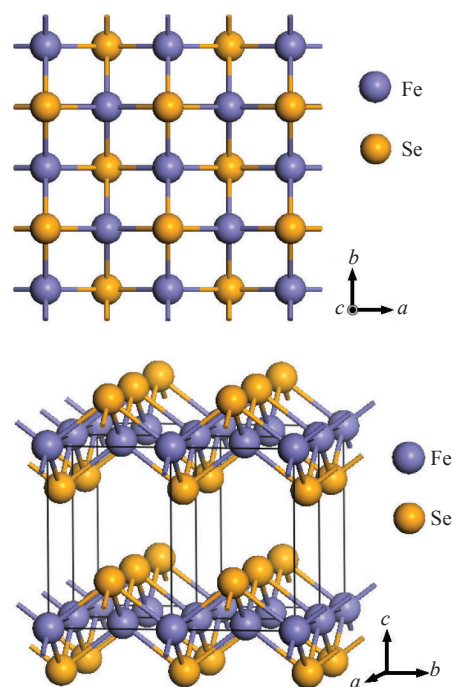
雖然早在 20 年前，就有文獻報導含鐵合金 [1] 的超導體，但是 LaOMPn [2-9] (M 代表鐵或鎳，Pn 代表磷和砷) 是目前所知第一個以鐵元素為主的超導化合物系統。由於 LaOMPn 是一種含有鐵基平面的層狀晶體，很自然令人聯想是否會有其他具鐵基平面的層狀超導體存在。

FeSe 化合物有幾種不同的結構：(i) PbO 型長方晶 $\alpha\text{-FeSe}$ ，(ii) NiAs 型六方晶 $\beta\text{-FeSe}$ ，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 FeSe_2 。目前被研究最多的是六方晶結構的 Fe_7Se_8 和 Fe_3Se_4 ，前者為鐵氧磁體，其居里溫度約 125 K。

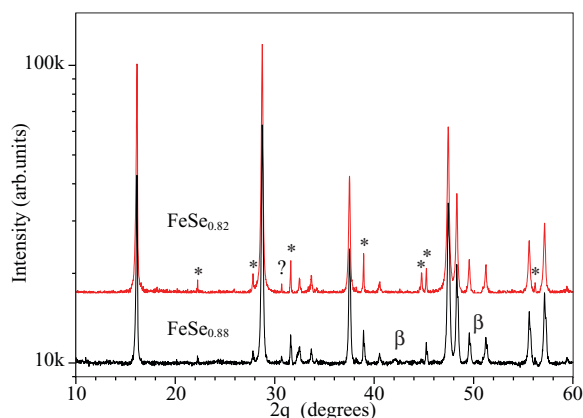
20 多年前被發現的銅氧化物高溫超導體 [12]，其中 CuO_2 平面是呈現超導現象的關鍵結構。異於以往的銅氧化物高溫超導體，PbO 型長

方晶 $\alpha\text{-FeSe}$ 具有一鐵基平面次晶格層，非常類似於 $P4/nmm$ 空間群的鐵基四元磷氧化物層狀晶體 (2)。 $\alpha\text{-FeSe}$ 晶體是由一層層共邊的 FeSe_4 四面體堆疊而成，如圖一所示。最近得研究，我們製備合成了一系列 FeSe_{1-x} ($x = 0.03 - 0.18$) 的多晶樣品。圖二的 X 光繞射分析顯示，這些樣品中主要為 $\alpha\text{-FeSe}$ ，但有些含硒量高的樣品帶有少量的 $\beta\text{-FeSe}$ 。從 Fe-Se 的二元合金相圖中，可發現 $\alpha\text{-FeSe}$ 是一種缺硒的相 (硒含量 45–49.4 原子百分比)；相反的， β 相可存在於很大的組成範圍，從少量富鐵到富硒 (硒含量 49.5–58 原子百分比)。

在 $\text{FeSe}_{0.82}$ 樣品中出現的鐵氧化物可能來自起始原料 (99.9% Fe)，或是燒結時表面的氧化作用；而矽化鐵可能是樣品與石英管反應所產生。無論如何，這些雜相的含量都非常的低。經計算



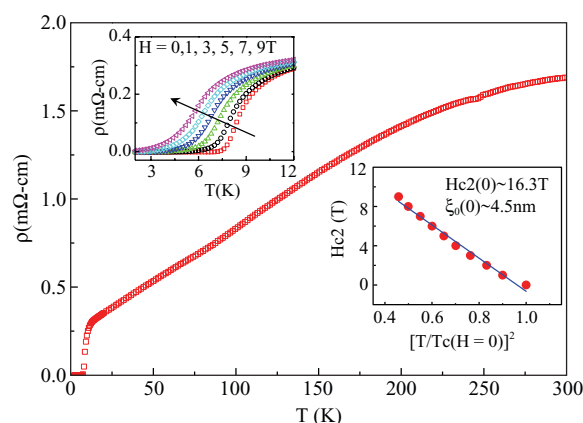
圖一 $\alpha\text{-FeSe}$ 之晶體結構示意圖。為清楚顯示其層狀結構，圖中之結構含有共四個單位晶胞



圖二 FeSe_{0.82} 和 FeSe_{0.88} 樣品之粉末 X 光繞射圖。繞射圖譜顯示，起始成分為 53%鐵/47%硒之樣品，其結構主要為 PbO 型長方晶 FeSe_{1-x} (P4/nmm)，即 α 相，以及少量的 NiAs 型六方晶 FeSe (P63/mmc)，即 β 相。而具有較高起始鐵含量的樣品（55%鐵/45%硒）則沒有 β 相，但是有少許可能的雜相，包括元素硒、氧化鐵和矽化鐵（以星號表示）。圖中問號表示未知的相

得到 FeSe_{0.82} 樣品的晶格常數為 $a = 0.37693(1)$ nm 與 $c = 0.54861(2)$ nm，FeSe_{0.88} 樣品為 $a = 0.37676(2)$ nm 與 $c = 0.54847(1)$ nm。這些數據與 JCPDS 資料庫中的 α -FeSe [13] ($a = 0.3765$ nm 與 $c = 0.5518$ nm) 相比較，兩個樣品的 a 軸常數稍微增長而 c 軸常數收縮。此晶格扭曲很可能是缺硒的結果，此結果提供一個快速估計兩個樣品中硒濃度差異的方法。

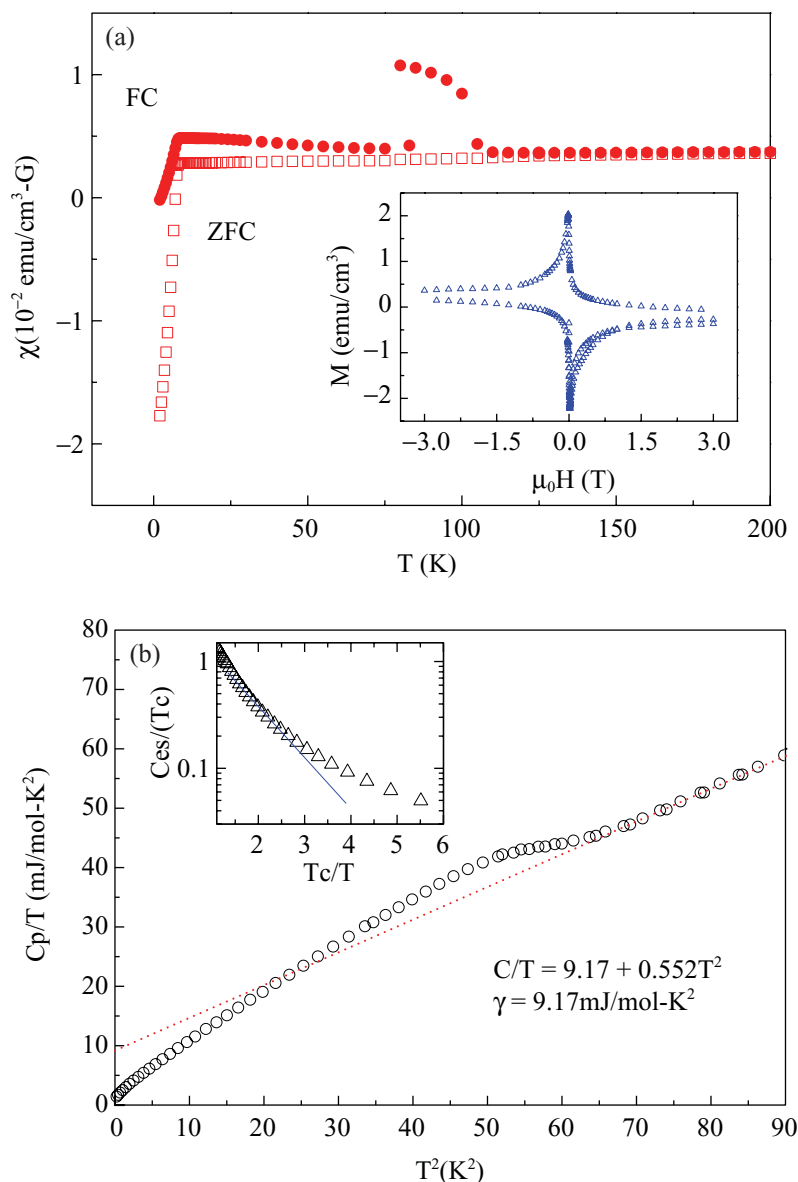
圖三為 FeSe_{0.88} 樣品電阻率隨溫度之變化圖。電阻率曲線在 250 K 左右有一個寬闊的隆起，而在超導轉變之前，電阻率的變化與金屬行為相似。有趣的是，在 100 K 附近可以觀察到電阻率有異常地變化。當溫度繼續降低，在 8 K 左右電阻變為零。超導轉變區的寬度還蠻寬的，表示樣品並不均勻。我們取電阻值降到正常態的一半時的溫度，來看超導轉變溫度在不同外加磁場下的變化，如圖三內的插圖所示，左邊是不同外加場下的電阻率量測，右邊是上臨界場隨溫度的變化圖，實驗結果可以 $H_{c2}/H_{c2}(0) = 1 - (T/T_c(0))^2$ 關係式來做擬合表示，如藍色實線所示。以此可估計上臨界場 $H_{c2}(0)$ 值約為 16.3 T，從而得到相干長度 $\xi_0 = 4.5$ nm。



圖三 FeSe_{0.88} 樣品電阻率隨溫度之變化圖。左方插圖為磁場在 0, 1, 3, 5, 7 和 9 T 下所進行的電阻率量測結果。 T_c 隨磁場增加而線性地減小。右方插圖顯示上臨界場(H_{c2})隨溫度變化圖，其中藍色直線為數據擬合的結果

在 30-G 磁場下量得的磁化率隨溫度之變化如圖四(a)所示，磁化率曲線基本上不隨溫度變化，顯示樣品在超導轉變前為一 Pauli 順磁體。在 8 K 左右磁化率急遽下降，顯示磁性超導轉變。樣品在正常態量到的 Pauli 磁化率相當大，這個背景值可能來自於殘存於樣品內少量的鐵元素。另外在 105 K 附近我們發現磁化率有一個微小的異常，場冷(FC)的曲線更為明顯。此異常出現的溫度與電阻測量觀察到的微小變化相當接近。圖四(a)中的插圖所示的磁滯曲線圖，是典型的超導體磁化曲線，更確定了超導相的存在。圖四(b)為 FeSe_{0.88} 樣品之比熱量測結果。從正常態向下延伸與 y 軸（絕對零度）的交點，可得到比熱之電子係數 $\gamma = 9.17$ mJ/mole·K²。在 T_c 附近的超導轉變區頗寬，估計 $\Delta C_p/\gamma T_c \sim 0.61$ 。在超導態 $1 < T_c/T < 1.8$ 的溫度範圍內做最佳擬合，可得到 $C_{es}/\gamma T_c = 7.69 \exp(-1.58 T_c/T)$ 。不過並非在 T_c 以下的所有溫度都符合 BCS 關係式，如圖四(b)中的插圖所示，這可能是樣品中含有雜相所造成的。不過也有可能是因為 FeSe_{1-x} 並不是一般傳統的超導體。

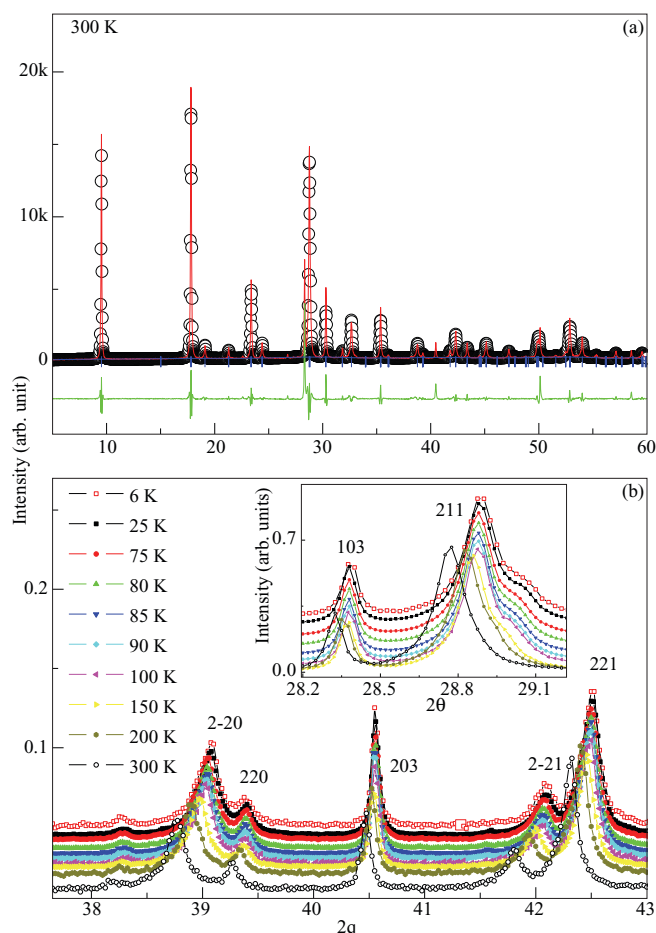
根據最近的報導[14, 15]，利用變溫雷射光電發射光譜儀(PES)量測結果發現在 La(O-F)FeAs 中，和銅氧化物高溫超導體相似，存在一層能隙(pseudogap)。另一方面，Mössbauer 量測結果[16]顯示在 LaOFeAs 系統中，F 的摻雜抑制了磁和結



圖四 FeSe_{0.88} 樣品之磁化率與比熱量測結果。(a)在 30-G 磁場下磁化率隨溫度之變化圖。在 105 K 左右可觀察到一微小的磁性異常，在場冷量測中此異常更為顯著。插圖顯示在 2 K 時量測之磁滯曲線，證實了此樣品之超導特性。(b) FeSe_{0.88} 樣品之低溫比熱量測。紅色點狀線為聲子和電子貢獻到比熱的數據擬合，其與絕對零度的交點得到 $\gamma = 9.17 \text{ mJ/mole-K}^2$ 。在 8 K 附近曲線偏離線性，剛好與零電阻的轉變溫度相符，再次佐證了超導轉變。插圖為在超導態下 $C_{es}/\gamma T_c$ 對 T_c/T 的半對數作圖，結果顯示量測數據偏離了代表 BCS 超導體的線性區域

構的相變，可能是超導形成的至關要件。我們懷疑在 FeSe_{1-x} 樣品中觀察到的磁化率和電阻率異常變化，很可能也來自同一個原因。由我們的高解析 X 光繞射實驗結果，顯示在低溫下的確有結構相變發生，溫度約為 105 K。圖五顯示在不同溫度下的繞射圖譜。在室溫下，(2, 2, 0)，(2, 0, 3)和(2, 2, 1)面均呈現單一繞射峰（圖五(a)內之插圖）但在溫度低於約 105 K 之後，(2, 2, 0)

和(2, 2, 1)很明顯地分裂成兩個繞射峰，如圖五(b)所示。詳細地精密計算繞射數據後發現，晶體結構從原本的長方晶(P4/nmm)轉變成三斜晶系(P-1)，在 6 K 時的晶格常數為 $a = 0.3773 \text{ nm}$ ， $b = 0.3777 \text{ nm}$ ， $c = 0.5503 \text{ nm}$ ； α 角和 β 角都維持 90 度，但是 γ 角從原本的 90 度增加為 90.3 度。圖五(b)內之插圖為利用 P-1 對稱計算所得的溫度與 γ 角的關係圖。



圖五 力距轉移為 $M=4\pi\sin(\theta)/\lambda$ 。(a) $\text{FeSe}_{0.88}$ 樣品在 300 K 量測(空心黑圈)與利用 P4/nmm 空間群模擬計算(實紅線)之粉末繞射強度。插圖顯示在室溫時, (2, 2, 0), (2, 0, 3)和(2, 2, 1)面均呈現單一繞射峰。但在低溫下(2, 2, 0)和(2, 2, 1)會分裂成兩個繞射峰, 如圖(b)所示。繞射峰約在 105 K 左右開始出現分裂。圖(b)內的插圖顯示利用 P-1 對稱做 γ 角之擬合隨溫度的變化

對於低溫下的結構相變與超導形成之間的關係, 我們已在進行更深入的研究。總合來說, 我們確定了在 PbO 結構的 FeSe_{1-x} 二元合金中存在的超導特性。電子傳輸量測顯示這些化合物的上臨界場大約為 17 T, 從而得到相干長度約 40 Å。在超導態下, 比熱量測數據只有在一小部分的溫度範圍($1 < T_c/T < 1.8$)可以使用 BCS 關係式做擬合, 顯示 FeSe_{1-x} 很可能不是傳統超導體。在 100 K 左右觀察到從 P4/nmm 到 P-1 的對稱性轉變, 此結構相變只改變了晶格常數而沒有影響到磁矩的對稱性, 因此很有可能和超導的形成有關。

致謝

我們感謝李定國與葉崇傑教授的討論。此研究一部分由台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。

參考文獻

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3296 (2008).
- [2] H. Takahashi et al., *Nature*, **453**, 376 (2008).
- [3] G.F. Chen, Preprint at <http://arXiv:0803.3790v3> (2008).
- [4] X.H. Chen et al., Preprint at <http://arXiv:0803.3603v2> (2008).
- [5] P. Cheng et al., Preprint at <http://arXiv:0804.0835v2> (2008).
- [6] H.H. Wen et al., *Europhys. Lett.*, **82**, 17009 (2008).
- [7] J. Yang et al., Preprint at <http://arXiv:0803.3790v3> (2008).

- 0804.3727v3> (2008).
- [8] Z.A. Ren et al., Preprint at <<http://arXiv:0804.2053v2>> (2008).
- [9] K.M. Unruh and C.L. Chien, *Phys. Rev. B.*, **30**, 4968 (1984).
- [10] P. Terzieff and K.L. Komarek, *Monatshefte für Chemie*, **109**, 651 (1978).
- [11] W. Schuster, H. MiMer and K.L. Komarek, *Monatshefte für Chemie*, **110**, 1153 (1979).
- [12] M.K. Wu et al., *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987).
- [13] H. Okamoto, *J. Phase Equilibria*, **12**, 383 (1991).
- [14] Y. Ishida et al., Preprint at <<http://arXiv:0805.2647v1>> (2008).
- [15] T. Sato et al., Preprint at <<http://arXiv:0805.3001v>> (2008).
- [16] S. Kitao et al., *J. Phys. Soc. Jpn* (submitted) (2008).