

# 超导“小时代”之三十二 铁匠多面手

罗会仟<sup>†</sup>

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2018-06-02收到

<sup>†</sup> email: hqluo@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20180608

君子多乎哉？不多也。

——《论语·子罕》

凝聚态物质中一个非常重要的物理现象就是“层展”(emergency)<sup>[1]</sup>。用理论物理大家 P. W. Anderson 的话来说就是“多则不同”(more is different)<sup>[2]</sup>。凝聚态物理学的研究源自这样一个问题：微观世界的每一个电子或原子，原则上都可以用量子力学基本方程——薛定谔方程来描述，宏观物质无非是一个庞大微观粒子体系，其物理性质是否就可以用一个庞杂的薛定谔方程组来解



图1 “三头六臂”的哪吒(来自 xingqu.baidu.com)

释？答案是否定的。凝聚态物理最重要的特点就是：“知其一，难知其二，不知其三，甚至1+1远大于2”。首先，现在的物理学并没有一个很好地处理三体以上问题的工具，即使我们知道单个物体的运动规律，却无法严格解析出多个对象中每个个体的运动规律。其次，凝聚态物质中粒子数目至少是 $10^{23}$ 量级，它们之间的相互作用是极其复杂的，构造方程组容易，但是却没法给出它的严格解。再者，在不同粒子数、空间尺度、维度的情形下，物质表现出的性质是可以截然不同的<sup>[1]</sup>。这就像哪吒三太子的“三头六臂”一样，面临敌情不同，功能则不同(图1)。总之，在凝聚态物质中，个体行为永远代替不了整体性质，许多物理现象只有在粒子群体层面才能体现，而每一层对应的具体微观理论都不尽相同。

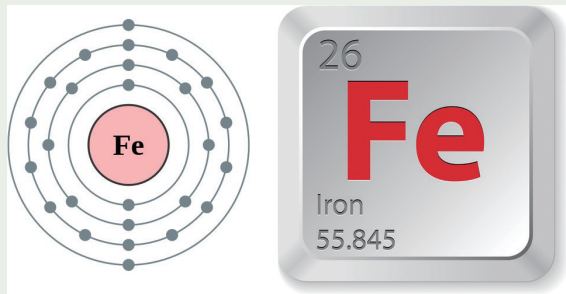


图2 Fe原子结构与元素特征

我们常说，超导是一种宏观量子行为，指的是一大群库珀电子对集体行为，用电子两两配对来描述只不过是一种理想情形下的极度简化。物理

学家早就认识到了这点，只是面临实际物理问题的时候，仍不自觉地倾向于用简单的物理模型。对于大部分超导理论而言，都简单认为参与超导电性的电子都是“一类”电子，即属于单带超导。这种思想从金属合金到铜氧化物超导体研究过程几乎都是适用的，因为大部分超导体都是单一费米面，很少人怀疑它的局限性<sup>[3]</sup>。直到遇见了超导界著名的“二师兄”—— $MgB_2$ ，人们才意识到原来材料里可以存在多个费米面同时参与超导，即 $MgB_2$ 是一个两带超导体<sup>[4]</sup>。确实“多了就是不一样”，同样是在电子—声子相互作用下形成的超导，单带情形下的金属单质铌  $T_c=9\text{ K}$ ，金属合金  $Nb_3Ge$   $T_c=23\text{ K}$ ，多带体系  $MgB_2$  就能达到  $T_c=39\text{ K}$ ！更多的多带超导体随后被确认，这些材料具有多个费米面和超导能隙，寻找合适的多带超导体体系，或许是突破临界温度的一种途径<sup>[5, 6]</sup>。基于此铺垫，在铁基超导体发现之后，科学家们很快就意识到这个新的高温超导家族也属于多带超导体。原因在于铁原子内部的电子排布，铁基超导体中一般为  $Fe^{2+}$  离子，剥掉最外层2个电子后，次外层处于3d轨道上的6个电子就被“暴露”出来，它们都有机会参与超

导(图2)<sup>[7]</sup>。

铁基超导材料的“多面手”特征其实在前面几节已经提及，如：它具有很多个材料体系，每个元素位置都有多种掺杂方式来诱发超导，电子态相图可以是多维度构造，超导和磁性母体区域可以是多个并存等<sup>[8]</sup>。本节不再重复介绍这些内容，而是探讨它的另外几种性质上的“多”。

**多电子轨道。**如前所述，铁基超导核心导电的就是 $\text{Fe}^{2+}$ 离子，属于3d过渡金属元素。按照原子中电子轨道(s、p、d、f等)排布的洪特定则，铁原子的3d电子轨道有5个： $3d_{xy}$ 、 $3d_{xz}$ 、 $3d_{yz}$ 、 $3d_{x^2-y^2}$ 、 $3d_{z^2}$ 。前4者的轨道电子云形状都是十字梅花形，只是分别处于xy、xz、yz平面和xy平面对角线而已，最后一个轨道电子云是一个纺锤形(图3)<sup>[9]</sup>。这些3d电子轨道具有一定的节点和节线，在某些特殊的位置出现概率为零。根据泡利不相容原理，每个电子轨道可以占据两个不同自旋态的电子，5个3d电子轨道最多可以占据10个电子，其中 $\text{Fe}^{2+}$ 占据6个电子， $\text{Fe}^{3+}$ 占据5个电子。掺杂将进一步改变电子占据数目，自旋排布的不均衡使得铁离子具有磁性。这5类电子都可以参与铁基超导电性的形成，造成了铁基超导理论研究的多参数局面，困难顿时翻了好几倍。此外，xz和yz的电子轨道还容易发生简并，即从能量上无法区分。因此，铁基导体中的多轨道物理，从一开始就给研究者带来了困扰。

**多载流子类型。**因为铁基超导体的多轨道物理，参与导电的载流子也可以是两类共存：空穴和电子。所谓“空穴”，指的是电子群体的一种等效描述，如一群(价带)电

子失去一个电子，就等效于产生一个带正电的空穴。在铁基超导体中，铁离子既容易得到电子，也容易失去电子，所以参与的载流子有带负电的电子，也有带正电的空穴(图4)。这有点类似于半导体中的空穴和电子的概念，只是在铁基超导体中，空穴或电子的浓度都远远超过了半导体<sup>[10]</sup>。尚未掺杂的铁基超导体从一开始就是“坏”金属，不是半导体或绝缘体，也不是导电能力强的“好”金属。传统的电荷输运理论在铁基超导里面变得非常复杂，例如对于单带体系，利用霍尔效应可以很轻松判断载流子类型，但在多

带的铁基超导体中，却可能出现非线性的霍尔效应和多变的霍尔系数<sup>[11]</sup>。

**多费米面/能带。**铁基超导体的

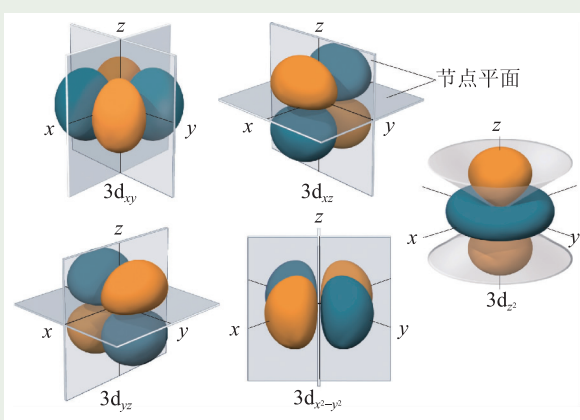


图3 3d电子轨道(电子云)

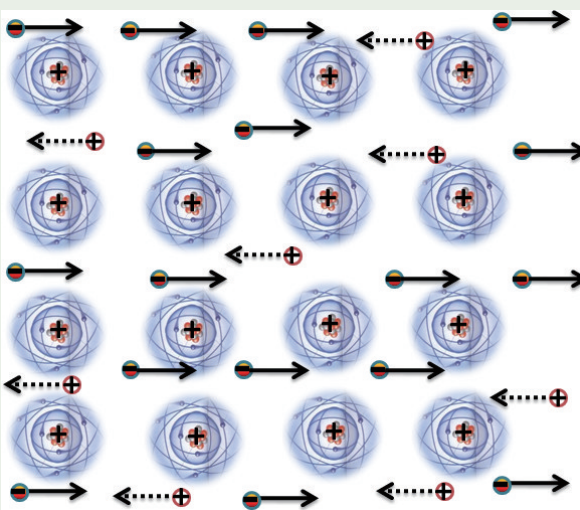


图4 空穴和电子载流子共存

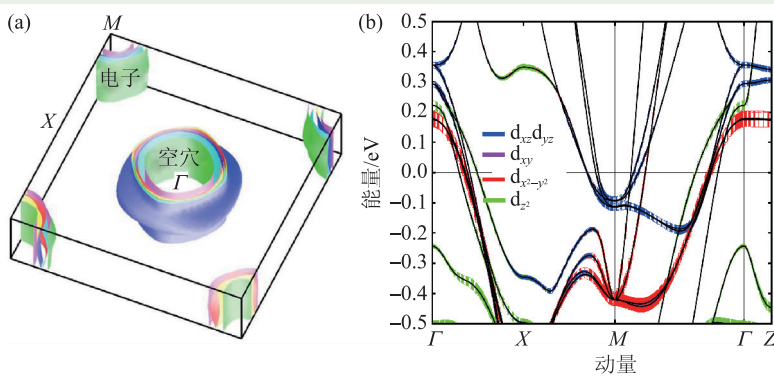


图5  $\text{CaKFeAs}_4$ 的费米面和电子能带结构<sup>[13]</sup>

多轨道和多载流子特性深刻体现在电子能带和费米面结构上。确实就像哪吒的“三头六臂”，对于铁基超导体来说，其电子能带一个色散关

系就可能由多个轨道组成，即不同能量和动量处由不同的电子轨道占据。到了费米能级(能量最高点)，就会有多个轨道的多个电子能带穿

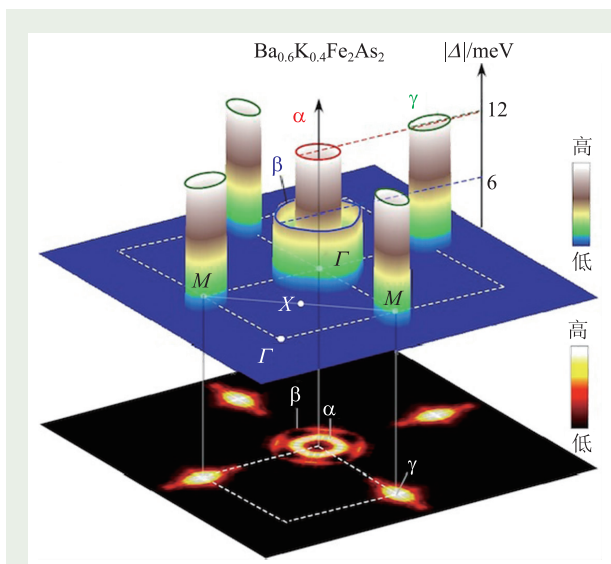


图6 Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>费米面上的不同超导能隙<sup>[15]</sup>

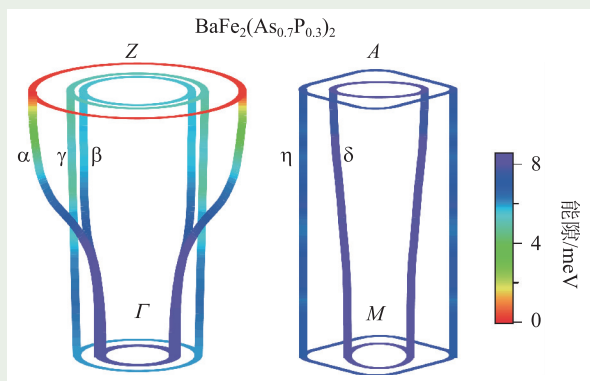


图7 BaFe<sub>2</sub>(As<sub>0.7</sub>P<sub>0.3</sub>)<sub>2</sub>费米面上的三维超导能隙<sup>[16]</sup>

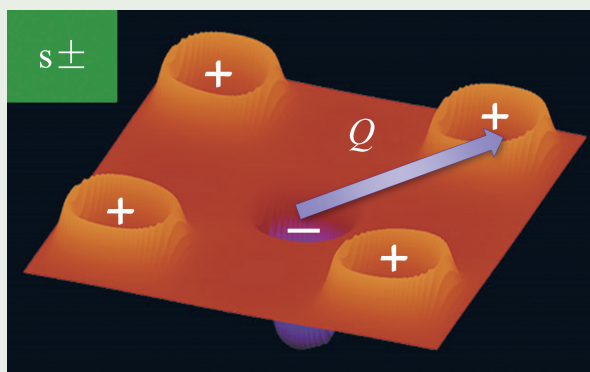


图8 费米面嵌套下的s<sup>±</sup>超导配对机制<sup>[22]</sup>

越，形成多个小的费米面口袋，而不是一个整齐划一的费米面<sup>[12]</sup>。一般来说，铁基超导体的费米面由处于布里渊区中心的2~6个空穴型费米口袋和处于布里渊区角落的1~4个电子型费米口袋组成(图5(a))<sup>[13]</sup>。我们通常把同一个费米口袋称之为一个能带，可能由多个不同的电子轨道组成，而且它们各自的占据率可以不太一样(图5(b))。尽管铁基超导体晶体结构是准二维的，每一个费米口袋也往往不是一个非常严格的二维圆筒状，某些材料中甚至可以形成三维结构的费米面<sup>[14]</sup>。如此复杂的微观电子态下的导电机制都很难理清楚，要认识超导的形成机理更是充满困难。

**多超导能隙。**既然铁基超导体的费米面实际上是多个小费米口袋的“多面手”，那么每个费米口袋上的超导能隙就可以不尽相同。进入超导态后，几乎每一个费米口袋都会形成超导能隙，空穴型和电子型的超导能隙差异可以很大(图6)<sup>[15]</sup>。考虑到费米口袋的三维特性，从三维布里渊区来看，超导能隙也可以是三维化的，即在铁畴面外的方向上存在超导能隙大小的调制，甚至可以形成能隙的节点——某些特殊动量空间点上的能隙为零(图7)<sup>[16]</sup>。

铁基超导体的“多面手”特质无疑给铁基超导机理的研究雪上加霜。实验上，需要精确测量每个费米口袋甚至每个动量点的能隙大小；理论上，需要分析能隙调制的本质原因并探究可能的电子配对模式；进一步，还需要分析不同电子轨道占据和它们各自对超导电性的具体贡献。即便如此，理论家们根据实验结果，还是给出了可能的铁基超导机理模型，其中最被广泛接受的，就是s<sup>±</sup>超导配对机制<sup>[17-21]</sup>。我们知道，对于电子-声子配对形成超导的常规金属超导体而言，它们的能隙往往是各向同性的s波。在铁基超导体里，大部分实验都证明超导能隙是“全能隙”形式——不存在能隙为零的节点或节线。个别情况下会有可能存在能隙节点，也有可能多能带中某一个能带的能隙极小。如果考虑到材料中的库仑排斥作用，不同载流子类型的费米面就会被强行分立，在动量空间形成多个费米口袋，连接它们的是一个有限大小的动量转移尺度Q。进一步，因为反铁磁相互作用的存在，导致Q连接下的两个费米口袋上的能隙符号是相反的，一类是正

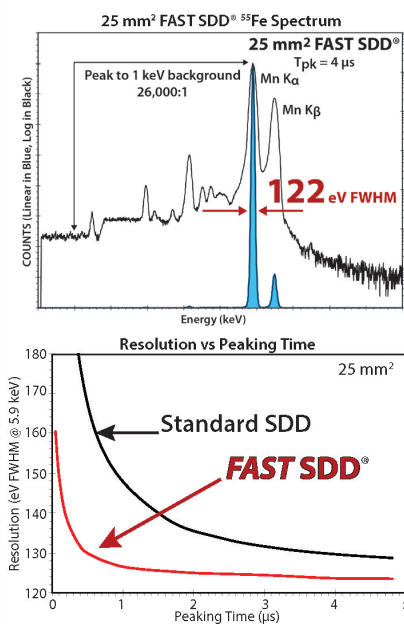
## Ultra High Performance Silicon Drift Detector

### FAST SDD®

Count Rate = >1,000,000 CPS

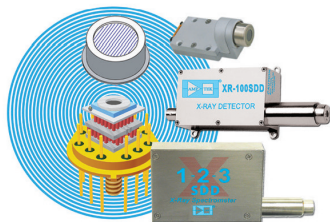
The True State-of-the-Art

- New in-house manufacturing
- Lower noise
- Lower leakage current
- Better charge collection

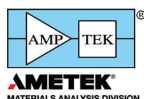


#### Options:

- 25 mm<sup>2</sup> active area collimated to 17 mm<sup>2</sup>
- 70 mm<sup>2</sup> collimated to 50 mm<sup>2</sup>
- Windows: Be (0.5 mil) 12.5 μm, or C Series (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)
- TO-8 package fits all Amptek configurations



Please see our web site for complete specifications and vacuum applications



**AMPTEK Inc.**  
sales@amptek.com  
www.amptek.com

号, 另一类是负号(图8)<sup>[22]</sup>。如果两个费米口袋在平移 $Q$ 波矢之后存在某种程度的可重叠效应, 那么就称它们之间存在费米面“嵌套”行为, 相应的配对或散射效应会大大增强<sup>[23]</sup>。 $s\pm$ 超导配对机制又被称之为“符号相反的 $s$ 波超导”, 被越来越多的实验证据所证实。需要特别指出的是, 尽管早期的理论要求 $s\pm$ 超导配对必须在嵌套的空穴和电子

口袋上发生, 但是之后的实验证据表明, 在两个电子口袋之间甚至是同个电子口袋的不同部分, 也是可以发生 $s\pm$ 超导配对的<sup>[24]</sup>。看似简单的 $s$ 波超导, 被铁基超导体中的“多”玩出来许多花样, 成为铁基超导机理研究的最大困难也是最迷人之处。

#### 参考文献

- [1] 于绿, 郝柏林. 边缘奇迹: 相变和临界现象. 北京: 科学出版社, 2005
- [2] Anderson P W. Science. 1972, 177: 393
- [3] He R H *et al.* Science, 2011, 331: 1579
- [4] Buzea C, Yamashita T. Supercond. Sci. Tech., 2011, 14: R115
- [5] Nagao H *et al.* Int. J. Mod. Phys. B, 2002, 16: 3419
- [6] Vagov A *et al.* Phys. Rev. B, 2016, 93: 174503
- [7] Paglione J, Greene R L. Nat. Phys., 2010, 6: 645
- [8] Chen X H *et al.* Nat. Sci. Rev., 2014, 1: 371
- [9] Kotz J C, Treichel P M, Townsend J. Chemistry and Chemical Reactivity. Brooks/Cole Publishing Co., 2012
- [10] Singh D J, Du M H. Phys. Rev. Lett., 2008, 100: 237003
- [11] Luo H Q *et al.* Physica C, 2009, 469: 477
- [12] Stewart G R. Rev. Mod. Phys., 2011, 83: 1589
- [13] Mou D *et al.* Phys. Rev. Lett., 2016, 117: 277001
- [14] Richard P *et al.* Prog. Phys., 2011, 74: 124512
- [15] Ding H *et al.* Europhys. Lett., 2008, 83: 47001
- [16] Zhang Y *et al.* Nat. Phys., 2012, 8: 371
- [17] Korshunov M M, Eremin I. Phys. Rev. B, 2008, 78: 140509(R)
- [18] Chubukov A V *et al.* Phys. Rev. B, 2008, 78: 134512
- [19] Maier T A *et al.* Phys. Rev. B, 2009, 79: 134520
- [20] Mazin I, Schmalian J. Physica C, 2009, 469: 614
- [21] Seo K J *et al.* Phys. Rev. Lett., 2008, 101: 206404
- [22] Aoki H, Hosono H. Physics World, 2015, 28(2): 31
- [23] Johnson P D, Xu G, Yin W G. Iron-Based Superconductivity. Springer, 2015
- [24] Du Z Y *et al.* Nat. Phys., 2018, 14: 134