

國立交通大學
物理研究所

碩士論文

鐵基超導體 FeSe 及 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 的比熱研究



Investigation of the specific heat of iron-based
superconductors FeSe and $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

研究生：謝怡姍

指導教授：林俊源 教授

中華民國一百年七月

鐵基超導體 FeSe 及 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 的比熱研究

Investigation of the specific heat of iron-based superconductors
FeSe and $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

研究生：謝怡姍

Student：Yi-Shan Hsieh

指導教授：林俊源

Advisor：Jiunn-Yuan Lin

國立交通大學



Submitted to Institute of Physics
College of Science
National Chiao Tung University
in partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of
Master
In
physics

July 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年七月

鐵基超導體 FeSe 及 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 的比熱研究

學生：謝怡姍

指導教授：林俊源

國立交通大學物理研究所

摘要

我們對鐵基超導體 11 系列-FeSe 單晶在磁場平行 c 軸及平行 ab 軸進行比熱量測。從比熱結果可以得知其超導溫度約為 8 K，利用不同的有序參數去擬合超導態電子比熱的結果，進一步獲悉了能隙上的超導對稱態。在費米面上同時存在了同向性(isotropic)s-wave 及異向性(anisotropic)extended s-wave，而此結果與實驗數據 $\gamma(H)$ 行為相符。

除此之外，我們還對一系列的 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 單晶進行比熱量測，成份為 $x=0, 0.08, 0.2$ 。在成份為 $x=0.08$ 時，從電子比熱結果顯示出超導溫度出現在 $T_c=21$ K，而超導溫度隨著磁場的增加而降低。在極低溫時，比熱明顯出現 T^2 項，提供了能隙上有節點的證據。因此，我們可以知道 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ 為一能隙有節點之超導體。

Investigation of the specific heat of iron-based superconductors

$\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ and FeSe

Student: Yi-Shan Hsieh

Advisor: Dr. Jiunn-Yuan Lin

Institute of physics

National Chiao Tung University

Abstract

We have measured the low-temperature specific heat of FeSe single crystals with in-plane and out-of-plane magnetic fields. The symmetry of the order parameter and the mixed state will be discussed for compounds.

Coexistence of isotropic s-wave and anisotropic extended s-wave is found in FeSe. The mixed state $\gamma(H)$ is also in accord with above findings.

Also, we have measured the low-temperature specific heat of $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0,0.08,0.2$) single crystals. The electronic specific heat of $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ in the superconducting state with $T_c=21$ K is revealed. A T^2 term was observed at low temperatures, providing the evidence of nodes in the gap. Furthermore, the data suggest a nodal

feature for $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$.



致謝

人家常常說：「傻人有傻福！」我想，我就是這麼幸運遇到了生命中許多的貴人。感謝上天派了林俊源教授來指導我碩士班的生涯，無論是在研究的路途或是人生的見解，皆讓我更懂得對自己要有所要求，而不是一味的得過且過的過生活。在碩士班中待最長的時間就是實驗室，謝謝實驗室學長柏全、昱廷及嘉偉在多方面的協助，還有後來留下來當助理的學姊佩茹給了我精神上的鼓勵。感謝同學 ca 及宗諺實驗上的 cover，讓我實驗能順利進行及應付許多的大小事。再者，謝謝學弟小 P、誠文、孟恭及翹屁，還有非本實驗室的榜首哥，常常要陪我聊天，真是辛苦你們了!!還有，group 中大家的幫助。感謝實驗室的各位配合，讓我能每個月都能吃一次大餐唷~~

最後，謝謝家人們的支持及鼓舞，讓我可以無憂無慮的專注於完成我的研究，在讓我回家之餘感到放鬆的感覺，並讓我了解到凝聚力是很重要的!!

目錄

| | |
|---|-----|
| 摘要 | i |
| Abstract | ii |
| 致謝 | iv |
| 目錄 | v |
| 圖次 | vii |
| 第一章 緒論 | 1 |
| 第二章 理論與材料 | 4 |
| 2.1. 超導體的基本特性及現象 | 4 |
| 2.1.1. 零電阻現象 | 4 |
| 2.1.2. 臨界溫度 T_c | 4 |
| 2.1.3. 臨界磁場 H_c | 4 |
| 2.1.4. 邁斯納(Meissner)效應 | 4 |
| 2.2. 超導體的電動力學 | 5 |
| 2.3. 超導體微觀理論：BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer)理論 | 5 |
| 2.4. 基本比熱理論 | 6 |
| 2.5. 理論模型 | 9 |
| 2.5.1. d -wave 模型預測： | 9 |

| | | |
|---------------|--|----|
| 2.5.2. | BCS 模型理論 ($C_{es} \sim e^{-\Delta/T}$) : | 11 |
| 2.5.3. | 線結(line-node)模型 ($C_{es} \sim T^2$) : | 11 |
| 2.5.4. | Two-gap 模型理論 : | 12 |
| 2.6. | 鐵基超導體(Iron-based superconductor) | 12 |
| 第三章 樣品製備與實驗方法 | | 19 |
| 3.1. | 樣品製備 | 19 |
| 3.2. | 比熱量測 | 20 |
| 3.2.1. | PPMS 基本構造 | 21 |
| 3.2.2. | ^3He 降溫系統 | 23 |
| 3.2.3. | 比熱測量原理 | 25 |
| 3.2.4. | 比熱實驗操作流程 | 28 |
| 第四章 結果與討論 | | 30 |
| 4.1. | FeSe-1 的比熱數據量測 | 30 |
| 4.2. | FeSe-2 的比熱數據量測 | 38 |
| 4.3. | $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 的比熱數據量測 | 44 |
| 第五章 總結 | | 52 |
| 參考文獻 | | 53 |



圖次

| | |
|--|----|
| 圖 2.6-1 REFeAsO 晶體結構[15]..... | 14 |
| 圖 2.6-2 BaFe ₂ As ₂ 晶體結構[16] | 14 |
| 圖 2.6-3 LiFeAs 結構圖[17] | 18 |
| 圖 2.6-4 FeSe 晶體結構圖[14] | 18 |
| 圖 3.1-1 單晶 FeSe 之 SEM 圖形。 | 20 |
| 圖 3.2-1 PPMS 基本構造圖(a)電腦控制系統、杜瓦瓶 (b) ³ He 系統 | 21 |
| 圖 3.2-2 PPMS 杜瓦瓶剖面圖[19]。 | 22 |
| 圖 3.2-3 卡計圓座(Calorimeter Puck) (a) Puck 構造示意圖[13], (b) ³ He 系統使用的比熱與電阻 Puck[19]。 | 23 |
| 圖 3.2-4 ³ He 降溫系統剖面圖[20]。 | 24 |
| 圖 3.2-5 比熱測量示意圖[22]。 | 25 |
| 圖 3.2-6 $T_p(t)$ 對時間 t 的變化圖(black wire)及擬合曲線(red wire)。 . | 26 |
| 圖 3.2-7 platform 與樣品接面示意圖，上層為樣品，下層為 platform， 中間黑色夾層為導熱膠[23]。 | 29 |
| 圖 4.1-1 單晶 FeSe-1 C/T vs T 關係圖。 | 31 |
| 圖 4.1-2 FeSe-1 電阻率與溫度關係圖。插圖分別為電阻率(右下)與磁 化率(左上)相變溫度附近放大圖。 | 31 |

| | |
|---|----|
| 圖 4.1-3 單晶 FeSe-1 在磁場平行 c 軸下(0 T-9 T)之 C/T vs T^2 關係圖， 實線為正常態之擬合曲線。 | 32 |
| 圖 4.1-4 FeSe-1 超導態電子比熱及溫度關係。插圖為熵值隨著溫度變 化。 | 32 |
| 圖 4.1-5 不同模型的擬合(a) d -wave、(b)extended s -wave、(c)two-gap、 (d) s -wave 及 extended s -wave 的組合。 | 35 |
| 圖 4.1-6 低溫時，不同模型下之比較圖。 | 35 |
| 圖 4.1-7 FeSe 布里淵區及費米面。 | 36 |
| 圖 4.1-8 不同磁場方向下，磁場 $\gamma(H)$ 與 H 之關係圖。 | 36 |
| 圖 4.1-9 不同磁場方向下，磁場 H 與 T_c 之關係圖。 | 37 |
| 圖 4.2-1 單晶 FeSe-2 C/T vs T 關係圖。 | 38 |
| 圖 4.2-2 單晶 FeSe-2 在磁場平行 c 軸下(0 T-9 T)之 C/T vs T^2 關係圖， 實線為正常態之擬合曲線。 | 39 |
| 圖 4.2-3 FeSe-2 超導態電子比熱及溫度關係。插圖為熵值隨著溫度變 化。 | 39 |
| 圖 4.2-4 不同模型的擬合(a) d -wave、(b)extended s -wave、(c)two-gap、 (d) s -wave 及 extended s -wave 的組合。 | 41 |
| 圖 4.2-5 FeSe-2 低溫時，不同模型下之比較圖。 | 41 |
| 圖 4.2-6 電子比熱係數 $\gamma(H)$ 與各磁場的關係圖。 | 43 |

| | |
|--|----|
| 圖 4.2-7 磁場 H 與 T_c 之關係圖。 | 43 |
| 圖 4.3-1 單晶 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ($x=0,0.08,0.2$) 在零磁場 C/T vs T^2 關係圖 | 44 |
| 圖 4.3-2 單晶 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ 磁化率對溫度之關係圖。 | 45 |
| 圖 4.3-3 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 之相圖[26]。 | 45 |
| 圖 4.3-4 $x=0.08$ 的 $C(T)/T$ 及紅色虛線為晶格比熱。插圖為 $x=0.2$ 的擬合曲線。 | 47 |
| 圖 4.3-5 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ 超導態電子比熱及溫度關係。 | 47 |
| 圖 4.3-6 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ 不同模型的擬合(a) d -wave(b)two-gap、(c) d -wave + d -wave 及(d) d -wave+s-wave 的組合。 | 48 |
| 圖 4.3-7 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ 低溫時，不同模型下之比較圖。 | 49 |
| 圖 4.3-8 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ 電子比熱係數 $\gamma(H)$ 與各磁場的關係圖。 | 50 |
| 圖 4.3-9 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ 磁場 H 與 T_c 之關係圖。 | 51 |

第一章 緒論

隨著時代日益的進步，科技進步時常仰望著材料的突破。自從 1911 年 Kamerlingh Onnes 發現 Hg 在 4.2 K 附近電阻突然降低為零，稱之為超導態，開拓了一個新的超導物理領域。

1986 年 4 月瑞士物理學家 G.Bednorz 和 K.A.Muller 發現了鑷銀銅氧化物 Tc 高達 35 K，隨後朱經武等和趙忠賢等得到 Tc 高於 90 K 的鈮銀銅氧化物超導體，隨著銅基超導體的 Tc 往上提升，然而對於高溫超導理論卻沒有一個使人信服。早期 1957 年，J.Bardeen、L.V.Cooper、J.R.Schrieffer 發表的 BCS 理論完全無法解釋在銅基超導的實驗現象。因此一個新的超導結構迫切被需要在理論和應用上。

2008 年 2 月日本細也英夫教授領導的研究小組發展出“鐵基超導 (FeAsLaO_{1-x}F_x)”[1]，打破了超導只能是反鐵磁性材料的傳統。此項發現也為懸宕已久的高溫超導理論燃起了一絲希望，鐵基超導體更可望突破銅氧化物超導體物理性質的障礙以及 T_c 的提升。由於鐵基超導體的發現以來，使得研究超導熱再次襲捲全球。

鐵基超導體的發現讓高溫超導理論再次打了一劑強心針。主要原因不僅僅在於銅氧化物超導體已有二十年的時間無更大突破，更重要的是鐵基超導可能會讓爭議許久的高溫超導理論有突破性的發展。鐵

基超導扮演一個重要的角色，其超導機制如果與銅氧化物超導體相似，則可以提供更多訊息在尚未了解的高溫超導的機制上；假若不相似，則是高溫超導的另一全新領域。

鐵基高溫超導體從 2008 年發現以來，無論是在銅氧化合物及 MgB_2 領域都是件有意義的事[1]。多能隙的電子結構像是 MgB_2 或者是有著長期爭議的能隙結構[2,3]，都是在鐵基超導體中的超導性及磁性重要課題[4]。它們像是獨特的超導機制，提供了研究者新的思想在高溫超導體領域。當我們想對一個新超導體有所認識時，最重要的核心問題是其有序參數(order parameter)，而一開始必須了解庫柏對從費米面所激發之情形[5]，因為這種超導機制將讓近同向性的有序參數分別有相反符號的電洞與電子[5]。早期，ARPES 結果[6]指出出現近同向性有序參數在電子與電洞費米層上，此結果與上述描述相符。然而，後來的 NMR 及熱傳導實驗說明了存存有節點的有序參數，至少這些結果在 122 系列之鐵基超導體是符合的[7-9]。此外，文獻 [10] $FeSe_{0.45}Te_{0.55}$ 有著角度變化的比熱結果說明了為一異向性之能隙，但我們完全不知有序參數到底是否存在節點？事實上，近期的模型理論計算論證了在合理的物理參數範圍內，無論是 *d*-wave 或 *s*-wave 都可穩定存在[11-13]，對於後一種情況下，電洞能帶可能擁有一個更各向異性有序參數在電子能帶與各向同性上的一個電洞能

帶。

在所有鐵基超導體系列中，FeSe 系列有著較低的超導溫度，但卻擁有了最簡單的結構[14]，被認為是探索超導機制的原始體系。本篇論文主要以測量單晶 FeSe 的低溫比熱，準粒子比熱貢獻系數 γ 顯示了樣品有著高品質的樣品。從比熱數據中扣除晶格比熱的貢獻，為要得知庫柏電子對比熱並加以用各種不同有序參數分析擬合。首先，這些數據證明了鐵基超導體共存了同向性 s-wave 及異向性 extended s-wave，而這異向性的有序參數不跨越零點能量及沒有節點。目前同時也能更好地闡明各向異性 FeSe 的 $\gamma(H)$ 和 H_{c2} 這些結果是在目前所有的文獻中未曾詳細研究的。



第二章 理論與材料

2.1. 超導體的基本特性及現象

2.1.1. 零電阻現象

1911 年 Onnes 發現了在 4.2 K 附近 Hg 的電阻突然下降到儀器測不到的最小值，突變前後，電阻變化值超過 10^4 倍，此現象為超導態的零電阻現象。

2.1.2. 臨界溫度 T_c

電阻突然消失的溫度叫做臨界溫度 T_c ， T_c 是物質常數，同一種材料在相同的條件下有嚴格的確定值。

2.1.3. 臨界磁場 H_c

假如把磁場平行地加到一根細長的超導棒上，在一定的磁場強度下，棒的電阻突然恢復，使這個電阻恢復的磁場值稱之為臨界磁場 H_c 。在 $T < T_c$ 的不同溫度下， H_c 是不同的，但 $H_c(0)$ 是物質常數。

2.1.4. 邁斯納(Meissner)效應

不管加磁場的次序如何，超導體內磁場感應強度總是等於零，超導體即使處於外磁場中，也永遠沒有內部磁場。當溫度降到 T_c 以下

時，無論在 $T < T_c$ 或 $T > T_c$ 下加磁場，兩者所得到的結果都是相同的。

2.2. 超導體的電動力學

超導體是一個不同於常見的電介質、磁介質和導體的特殊電磁媒質，所以電磁場的基本規律 Maxwell 方程組仍然是適用的，Maxwell 方程組：

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \vec{D} &= \rho \\ \nabla \times \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \vec{B} &= 0 \\ \nabla \times \vec{H} &= \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}\end{aligned}\tag{2.2-1}$$

此外還必須滿足電荷守恆定律

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j} = 0\tag{2.2-2}$$

2.3. 超導體微觀理論：BCS(Bardeen-Cooper-Schrieffer)理論

1957 年 Bardeen、Cooper、Schrieffer 共同提出基本的超導電性量子理論。BCS 波函數是由粒子對 $k\uparrow$ 及 $-k\downarrow$ 所組成，而這個粒子對是 s -波對。當我們用 BCS 理論處理時，此波函數能給予我們所熟悉的在金屬中所觀察到的電子超導電性，理論內容如下：

1. 電子間的吸引交互作用會導致基態與激態被能隙所分離。臨界場、熱性質及大部分的電磁性質都是能隙的結果。
2. 電子-晶格-電子相互作用導致可觀察值的能隙。這個間接作用進

行著，當一個電子與晶格作用並使晶格變形；第二個電子看見變形的晶格即調整本身，以利用此變形來降低本身的能量，因此第二個電子經由晶格變形與第一個電子起交互作用。

3. 穿透深度及相干長度的出現是 BCS 理論自然的結果。磁場在空間中緩慢變化的條件可得到倫敦方程式，因此很自然的可以得到超導電性的中心現象。

4. 元素與合金轉變溫度的標準牽涉到在費米能階處一自旋的電子軌道密度 $UD(\epsilon_F)$ 以及電子-晶格的交互作用 U ，此交互作用可由電阻率估計，因為室溫電阻率是電子-聲子交互作用的一種量度。當 $UD(\epsilon_F) \ll 1$ ，BCS 理論預測

$$T_c = 1.14\theta \exp[-1/UD(\epsilon_F)] \quad (2.3-1)$$

其中 θ_D 是德拜溫度， U 是吸引交互作用。

5. 通過超導環的磁通是量子化，且有效的電荷單位是 $2e$ 而不是 e 。

2.4. 基本比熱理論

一物體的比熱定義為使一單位質量的物體溫度上升 1 K 所需要的能量。物體中的比熱來自晶格、電子及磁性部份的貢獻，以下分別對三者作一簡單介紹：

1. 晶格比熱：

聲子(phonon)對晶格(lattice)比熱的貢獻稱為晶格比熱，表示為

C_{lat} 。在低溫時，晶格振動只有少許的低頻模式可以被激發，目前大部分固體的低頻振動都屬於聲波態，其波長遠大於原子半徑，可以將其視為連續性情形處理。因為德拜模型提供我們最基本的低溫晶格比熱，他假設每一個偏極化型態的聲速均為一常數，算出連續且各向同性(isotropic)之固體由聲頻波傳導產生的頻率分布，進而得到比熱為

$$C_v = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.4-1)$$

$x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ ， $x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} \equiv \frac{\theta_D}{T}$ ， ω_D 為截止頻率， θ_D 為德拜溫度(Debye temperature)。

在極低的溫度下，上式積分式之上限延伸至無限大，求其近似值可得

$$C_v \cong \frac{12\pi^4}{5} Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = 234Nk_B \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \equiv \beta T^3 \quad (2.4-2)$$

此比熱正比於 T^3 的近似式只適用在溫度低於 $\theta_D/50$ 時，若溫度高於 $\theta_D/50$ ，則比熱會多出正比於 T^5 、 T^7 ... 等項。

2. 電子比熱：

電子比熱只有在低溫時才看得出其貢獻，當溫度逐漸升高，晶格對比熱的貢獻會取代電子部分而佔重要地位。樣品由絕熱開始加熱，唯獨在費米能階(Fermi-level)之 $k_B T$ 能量範圍內，軌道中

的電子才能被激發，也就是說若以 N 代表電子總數，在溫度 T 時，只有 $N T / T_F$ (T_F 為費米溫度) 個電子能被激發，且每一個電子皆具有 $k_B T$ 之熱能，因此，正常金屬的低溫電子比熱為

$$C_e = \frac{1}{3} \pi^2 N(\varepsilon_F) k_B^2 T \equiv \gamma_n T \quad (2.4-3)$$

$N(\varepsilon_F)$ 為費米能階之態密度，且在此關係式中，態密度為一定值 $N(\varepsilon_F)$ ，與能量範圍無關。

如果一個超導體之電子配對形式為 s -wave，則此超導體具有一個最小能隙 Δ_{\min} ，而且電子的比熱行為呈指數關係，其值正比於 $\exp(-\Delta_{\min} / k_B T)$ ，當能量遠小於最小能隙時 ($k_B T \ll \Delta_{\min}$)，電子比熱項可以忽略不計。相對地，如果一個超導體具有低能電子激發，不管溫度多低，只要不是 0 K，其電子比熱項便永遠不可以忽略，而在 d -wave 配對形式中指出超導體之能隙具有節線 (line-node)，亦即能隙在某些地方為零，且位於零磁場之態密度正比於費米能階的能量 ($N(E) \propto |E - E_F|$)，狀態數增加量為 $N_n T^2 / T_c$ ，這些狀態的平均能量增加 $k_B T$ ，因此總能量正比於 $k_B N_n T^3 / T_c$ ，這個結果使電子比熱 $C_e = \alpha T^2$ ，其中 $\alpha \approx \gamma_n / T_c$ ， γ_n 是正常態 (normal state) 電子比熱之係數。

3. Schottky 比熱：

對於高溫超導體而言，處於零磁場中，其磁性部份的貢獻使低溫比熱正比於 T^2 ，在磁場裡面則比熱之低溫部分會出現一個明

顯的尖峰(low-temperature peak),此一現象符合自旋 1/2 的 Schottky 效應 $nC_{Schottky}(T, H)$ 之描述, 其比熱值等於

$$C_{Schottky}(T, H) = \left(\frac{g\mu_B H}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{g\mu_B H / k_B T}}{1 + \left(e^{g\mu_B H / k_B T} \right)^2} \quad (2.4-4)$$

上式只適用於自由的自旋 1/2 粒子(free spins), 其中, μ_B 為波耳磁子(Bohr magneton), g 為 Lande g 因子(Lande g factor), g 是一個各向異性(anisotropic)的因子, 所以 g 的大小會隨所加磁場方向而改變。

Schottky 效應主要描述一個突起的比熱值, 然而, 自旋和自旋之間的交互作用會使得 Schottky 效應所描述的突起部份變寬, 此種現象已由 Berkeley group 探討。

2.5. 理論模型

2.5.1. d -wave 模型預測：

Caroli、deGennes 及 Martricon 曾於 1964 年計算出具有最小能隙之超導的低溫比熱與磁場之關係, 如同 s -wave 所述, 他們認為磁場下的比熱主要來自磁通量穿透產生之正常態渦旋核心(vortex core), 又渦旋核心屬於正常態, 因此, 比熱行為與正常態金屬類似, 均正比於 $\gamma_n T$, 亦即當磁場介於上臨界磁場(H_{c2})與下臨界磁場(H_{c1})之間, 渦

旋核心數會隨外加磁場增加而增加，比熱值便與外加磁場成一次正比關係且與 $\gamma_n T$ 成正比，換言之，比熱正比於溫度一次方向的係數(γ)和外加磁場的一次方成正比。

Volovik 則於 1993 計算能隙具有節線之超導體的低溫比熱與磁場之關係。他認為磁場下的比熱應該來自於渦旋核心之外，利用超導電流不為零的準粒子 (quasiparticles) 激發光譜之都普勒位移 (Doppler shift) 預測費米面上的態密度為

$$N(\varepsilon_F) = \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \int d^2 r \delta(E(\vec{k}, \vec{r}) - \vec{k} \cdot \vec{v}_s(\vec{r})) \quad (2.5.1-1)$$

其中， r 指某一點至渦旋中心的距離， \vec{v}_s 為超導流速 $\propto \frac{1}{r}$ 。

當 $H \gg H_{c1}$ ，上式積分上限為渦旋間距 $R(H) \propto 1/\sqrt{H}$ ，每一個渦旋的態密度 $N(E_F, H) \propto R(H) \propto 1/\sqrt{H}$ ，再對所有渦旋作積分即可得到全部的態密度 $N(E_F, H) \propto \sqrt{H}$ ，由於此積分包含 $H=H_{c2}$ 時之正常態的態密度 N_n ，所以結果可寫成

$$N(E_F, H) = kN_n \sqrt{H/H_{c2}} \quad (2.5.1-2)$$

換言之，外加磁場之後， d -wave 電子比熱由 αT^2 轉變為 T 的一次方項取代，其值為

$$C_{Volovik} = k\gamma_n \sqrt{H/H_{c2}} T \Rightarrow \gamma = \frac{k\gamma_n}{\sqrt{H_{c2}}} \sqrt{H} \quad (2.5.1-3)$$

因此， γ (比熱正比於溫度一次方項的係數) 和外加磁場(H) 的 $1/2$ 次方

成正比。

2.5.2. BCS 模型理論 ($C_{es} \sim e^{-\Delta/T}$) :

計算超導態電子比熱時使用的公式如下：

$$C_{es} = 2N(0)\beta k \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} -\frac{\partial f}{\partial E} \left(E^2 + \frac{1}{2}\beta \frac{d\Delta^2}{d\beta} \right) d\varepsilon \quad (2.5.2-1)$$

$N(0)$ 是費米面上的態密度， $\beta = 1/k_B T$ ， $E = (\varepsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}$ ， $f = (1 + e^{\beta E})^{-1}$ ，

$\Delta = \Delta_0$ 是 s-wave 的超導能隙，若超導能隙是 s-wave 的配對機制，則其費米面是球殼狀的。

另外，在 BCS 理論中提到，零磁場時，若我們以下列關係作圖：

$C_{es}/\gamma_n T_c$ vs. T_c/T ，在弱耦合極限下，應有以下結果：

$$C_{es}/\gamma_n T_c = 8.5 \exp[-1.44(T/T_c)] \quad (2.5.2-2)$$

其自然指數次方之係數應為 1.44。

而各磁場下的電子比熱係數 γ 與磁場 H 的關係為： $\gamma \sim H^1$ 。

2.5.3. 線結(line-node)模型 ($C_{es} \sim T^2$) :

計算超導態電子比熱時使用的公式如下：

$$C_{es} = 2N(0)\beta k \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} -\frac{\partial f}{\partial E} \left(E^2 + \frac{1}{2}\beta \frac{d\Delta^2}{d\beta} \right) d\varepsilon$$

(2.5.3-1)

$N(0)$ 是費米面上的態密度， $\beta = 1/k_B T$ ， $E = (\varepsilon^2 + \Delta^2)^{1/2}$ ， $f = (1 + e^{\beta E})^{-1}$ ，

$\Delta = \Delta_0 \cos n\phi$ 是線結模型(line nodes)的超導能隙，若超導能隙是線結的

配對機制，則其費米面是二維的。

而各磁場下的電子比熱係數 γ 與磁場 H 的關係為： $\gamma(H) \sim H^{0.5}$ 。

2.5.4. Two-gap 模型理論：

一個 two-gap 的超導體是指有兩個擁有不同大小振幅的能隙存在於兩個不同的費米面上。Two-gap 模型的提出是基於第一原理的計算 (first-principle calculation)。為了解釋高 T_c ，我們需要 $\lambda \sim 1$ 的電子-聲子耦合 (electron-phonon coupling, 簡稱 EPC) 常數。此耦合常數來自於跨過費米能階的數個能帶貢獻，可用來分析超導溫度 T_c 在能帶間各向異性的效應和能帶結構。最強的耦合起源於沿著 Γ 至 A 線間的 E_{2g} 聲子模式與準二維 (quasi-2D) 電子態的強烈交互作用。計算出的聲子模式是高度地不調和 (anharmonic)，而且對 EPC 具有顯著的非線性貢獻。

我們在相同的超導相變溫度結合兩個不同大小的能隙，即結合兩個 s-wave 的配對，然後調整兩能隙的相對權重 (百分比) 去得到對實驗數據的最佳模擬。此雙能隙模型最先應用在解釋 MgB_2 的超導機制。

2.6. 鐵基超導體 (Iron-based superconductor)

2008 年 2 月日本 Yoichi Kamihara 博士團隊提出 $LaOFeAs$ 化合物，在摻雜元素 F 取代部分元素 O 之後， T_c 可達 26 K。這一突破性進展

開啟了科學界新一輪的高溫超導研究熱潮，以下分別對鐵基超導材料的四大主要研究體系(1111 體系、122 體系、111 體系及 11 體系)作介紹：

1. “1111”體系：

“1111”體系是研究人員發現的第一個鐵基超導材料體系，也是研究最廣最深的一個體系，該體系擁有ZrCuSiAs四方晶系結構(常溫下，空間群為 $P4/nmm$)，如圖(2.6-1)。細也英夫教授團隊發現 $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ 的臨界溫度可以達到26 K， LaOFeAs 由絕緣的氧化鎳層和導電的砷鐵層交錯層疊而成，純粹的 LaOFeAs 即便被冷卻至極低溫度時也不會出現超導現象，但是當將該物質中3%以上的氧離子替換為氟離子後，超導現象隨即出現，當替換比率為3%左右時，該物質的超導臨界溫接近絕對零度，進一步提替換比率時，臨界溫度隨之上升，當替代比率上升至11%左右時，臨界溫度達到頂峰。趙忠賢博士團隊宣布利用高壓法合成了 $\text{REFeAsO}_{1-\delta}$ (RE = Sm, Nd, Pr, Ce, La)系列無氟缺氧型鐵砷超導體，他們發現，該系列新型超導體的 T_c 隨著稀土元素RE原子半徑的減小依次遞升。

隨後，俄羅斯科學院固態化學研究所 Shein 和 Ivanovskii 利用基於第一性原理的 FLAPW-GGA 方法，對 CaFeAsF 和 SrFeAsF 兩種無氧型鐵砷超導體母體的結構特徵和電子特性等進行研究。

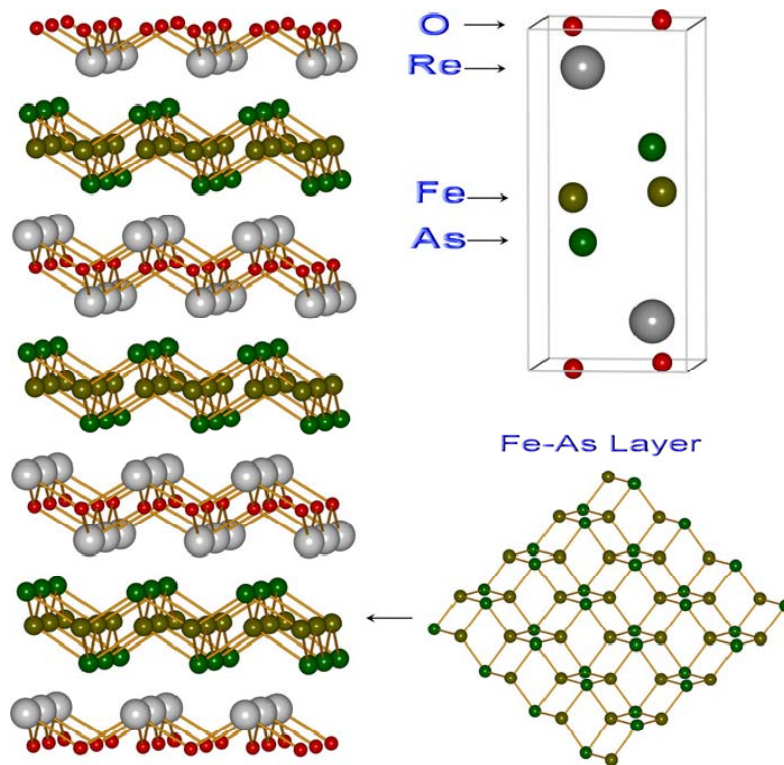


圖 2.6-1 REFeAsO 晶體結構[15]

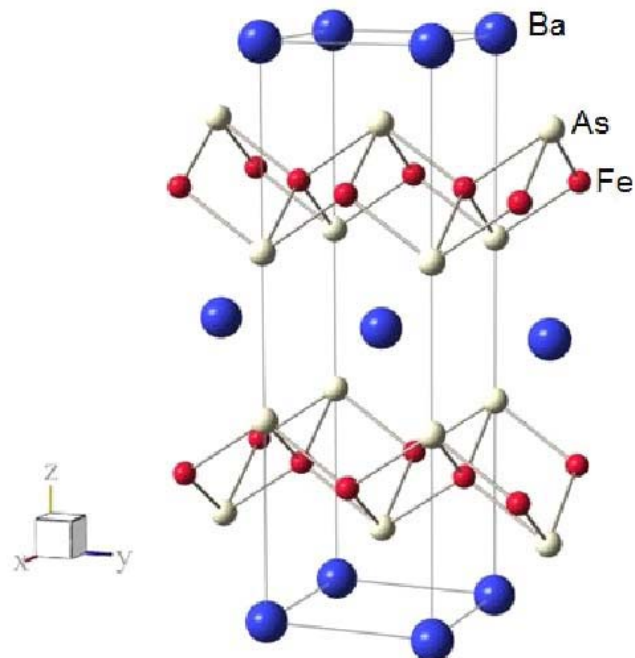


圖 2.6-2 BaFe₂As₂ 晶體結構[16]

2. “122”體系：

受“1111”體系的啟發，研究人員發了第二個鐵基超導體系——“122”體系，該體系具有 ThCr_2Si_2 型四方晶系結構，如圖(2.6-2)。Johrendt團隊發現了 BaFe_2As_2 具有厄利順磁性， (Fe_2As_2) 層被 Ba^{2+} 離子隔開，與“1111”體系的母體化合物 LaOFeAs 相似， BaFe_2As_2 在140 K時會發生結構和磁相轉變，並呈現出異常的自旋密度波 (spin-density wave) 行為，因而認為 BaFe_2As_2 有望成為一具有 ThCr_2Si_2 結構的無氧型鐵砷超導體的母體化合物。許祝安教授團隊利用自熔法生長出 $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 單晶樣品，當 $x=0.1$ 時， T_c 達到最大值21 K，此團隊也對 $\text{EuFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$ 進行了研究，但未發現其超導電性。他們透過P-As部分等價替代，用固相反應法合成了 $\text{EuFe}_2\text{As}_{1.8}\text{P}_{0.2}$ 多晶樣品，由測量結果得知， EuFe_2As_2 在大約24 K時發生超導轉變，在大約18 K時呈現鐵磁序，並在一定程度上抑制了超導轉變，他們認為，超導電性的出現應歸因於P摻雜引起的化學壓力，這表明化學壓力或許可以幫助穩定鐵砷化合物體系的超導電性，該物質的合成也將有助於研究磁性和超導電性之間的相互影響。

3. “111”體系：

“111”體系是研究人員發現有第三個鐵基超導體系，與“1111”

體系和“122”體系同屬於鐵砷超導體系，但擁有更為簡單的結構。中國科學院物理研究所的靳常青研究員團隊發現了新型鐵基超導體系： $\text{Li}_{1-x}\text{FeAs}$ ，其中 $\text{Li}_{0.6}\text{FeAs}$ 的 T_c 可以達到 18 K，研究人員透過高壓燒結法合成了這種新型材料，它屬於四方晶系結構，與“1111”體系和“122”體系母體材料相似，也包含 FeAs 導電層，鐵平均價態為+2 價，此種新型鐵基超導體系沒有自旋密度波轉變。Sadovskii 等人對 LiFeAs 的電子結構進行了局域密度近似(LDA)計算，它的電子結構與“1111”體系和“122”體系相似，其電子特性也主要取決於 Fe 的三維軌道 FeAs_4 二維層。美國休斯頓大學的 Chu 團隊利用高純 Li、Fe、As 高溫反應合成了 LiFeAs 多晶樣品，並對其單晶結構進行了測定， LiFeAs 的晶體結構屬於 PbFCl 型，具有反 PbO 型鐵砷層，同時，他們發現 Li 離子缺陷並非具備超導電性的必要條件，且認為與層積鐵砷超導體相比， LiFeAs 可能更類似於無限層(infinite layered)銅氧化物高溫超導體。

4. “11”體系：

“11”體系是研究人員發現的第四個鐵基超導體系，是四大體系中結構最為簡單的一個體系，此外，由於所含硫族元素毒性相對較低，因此也是四大體系中毒系最低的一個體系。吳茂昆團隊發現， $\alpha\text{-FeSe}_{1-x}$ 在大約 8 K 的溫度發生超導轉變，這種四方晶系 FeSe

由邊共享的 FeSe_4 四面體層疊積而成，具有與“1111”體系鐵基超導材料相似的平面子晶格。此團隊也有對 $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ 的研究，發現了 Te 替代效應對 FeSe 的超導電性的影響，隨著 Te 摻雜量的增加， T_c 逐漸提高，當 $x=0.5$ 時， T_c 達到最高值 15.2 K， T_c 的提高與 Te 替代效應造成的結構變形有著密切的關係，超導電性的出現也與 Fe 平面的磁對稱密切相關。

美國普林斯頓大學的 Cava 教授等對 FeSe 有更為深入的研究成果，他們指出，吳茂昆團隊報導的 α -FeSe 為錯誤引用，實際應為 β -FeSe。 β -FeSe 的超導電性對組成比例非常敏感，此外，他們在低溫下未發現非超導相 β - $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}$ 的磁有序，認為 β - $\text{Fe}_{1.03}\text{Se}$ 的電子態的理解與 β -FeSe 的進一步研究將有助於對鐵基超導機制的理解。

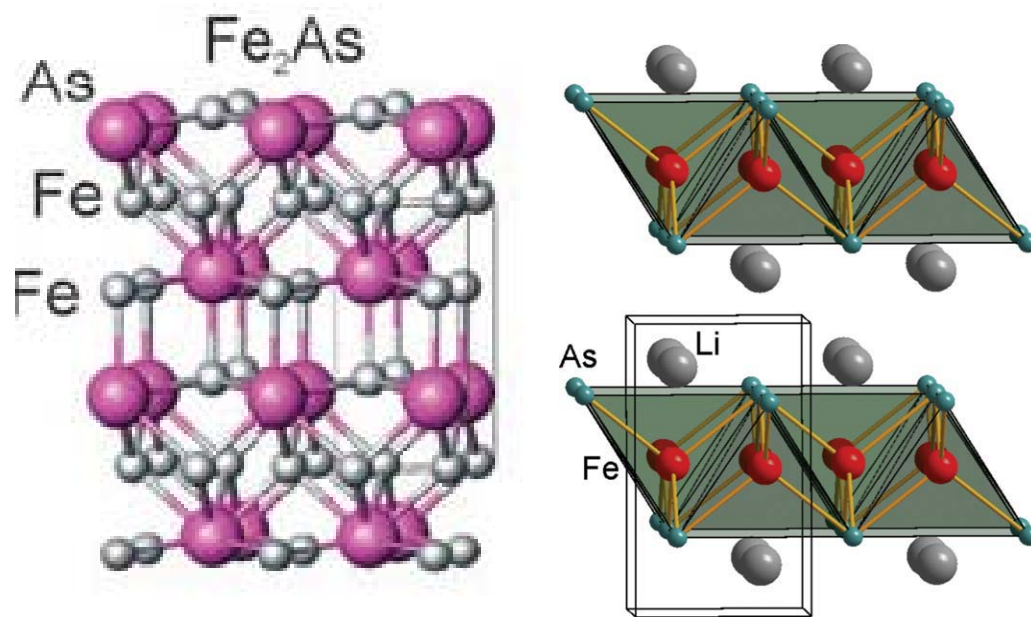


圖 2.6-3 LiFeAs 結構圖[17]

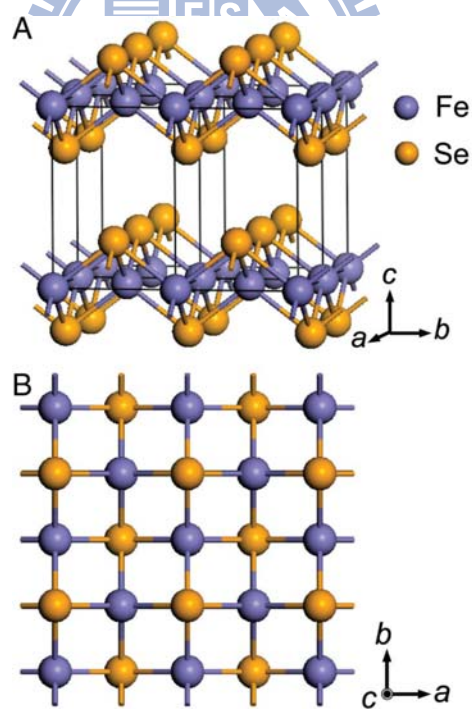


圖 2.6-4 FeSe 晶體結構圖[14]

第三章 樣品製備與實驗方法

3.1. 樣品製備

1. FeSe 單晶

單晶 FeSe 此系列樣品為俄羅斯科學研究院的 Dmitriy Chareev 所提供。FeSe 利用 KCl/AlCl₃ 為助熔劑方法在真空石英安瓿成長，樣品準備為鐵粉或鐵塊(~0.2mm)，利用浮區法 (Floating Zone method) 清洗結晶的硒；氯化鉀(KCl)及無水三氯化鋁(AlCl₃)(純度為 98%)。首先先將鐵粉及硒以莫耳比 Fe : Se=1 : ~0.94 均勻混合後放置內徑 8mm 長 110mm 的矽玻璃膠囊裡。再者，將 AlCl₃ 在空氣中迅速稱重放入膠囊中，最後，再將 KCl 放入，AlCl₃ 和 KCl 以莫耳比 2 : 1 方式形成合金 KAl₂Cl₇。矽玻璃膠囊抽真空至 10⁻⁴bar 後封住，放入高溫爐加熱 1~2 小時，持溫 30~45 天，膠囊兩端會有溫差，高溫端為 700~740 K 而低溫端為 650~680 K。

最後，將安瓿從高溫爐中取出在空氣中冷卻，低溫端為結晶的 FeSe 及其化合物。將此樣品用酒精及丙酮清洗 2~3 次，清洗過的晶體包裹住並放置加熱器以 100°C 烘烤數分鐘，用美工刀吸引 Fe 及 Fe₇Se₈，將樣品浸泡於酒精及水中，直到不

再產生氧化。

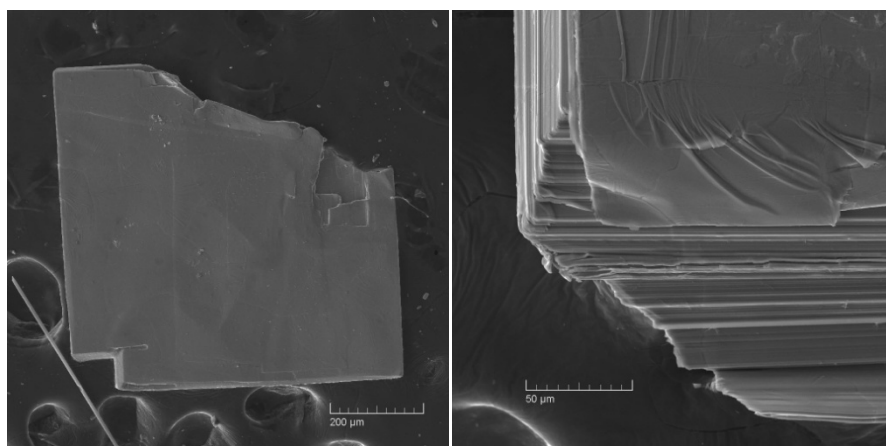


圖 3.1-1 單晶 FeSe 之 SEM 圖形。

2. 單晶 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

此系列樣品為德國 Y. Su 博士提供[18]。 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 單晶成長方式為自熔法(self-flux)。以 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ 為例，將 FeAs 及 CoAs 粉末與 Ba 以 $\text{Ba} : \text{Fe} : \text{Co} : \text{As} = 1 : 2.67 : 0.33 : 3$ 均勻混合放置到氧化鋁坩堝中，並封在石英安瓿裡。將石英安瓿放進高溫爐加熱至 650°C 後再加熱至 1170°C 持溫 5 個小時，而再以 $1.5^\circ\text{C}/\text{h}$ 降溫，在降溫的過程中，晶體也慢慢的成長。當溫度到達 1026°C ，安瓿輕輕傾斜倒出殘留的液體助焊劑(liquid flux)，然後再將安瓿從高溫爐中拔出。

3.2. 比熱量測

比熱量測實驗所使用的儀器為 Quantum Design[®] 的 PPMS (Physical properties Measurement System)。本節將按儀器構造、測量

原理，以及實驗流程等順序依序介紹。

3.2.1. PPMS 基本構造

PPMS 基本構造(圖 3.2-1)包含了杜瓦瓶、電腦控制系統、卡計圓座(Calorimeter Puck)，及 ^3He 系統。杜瓦瓶內使用液態氦作為冷媒，經由電腦系統控制使得測量樣品空間的溫度可為 390 K 至 2 K，若加上 ^3He 系統則使溫度向下至 0.35 K。杜瓦瓶還內建有超導磁鐵，可使測量樣品空間外加磁場至 9 Tesla。



圖 3.2-1 PPMS 基本構造圖，(a)電腦控制系統、杜瓦瓶 (b) ^3He 系統

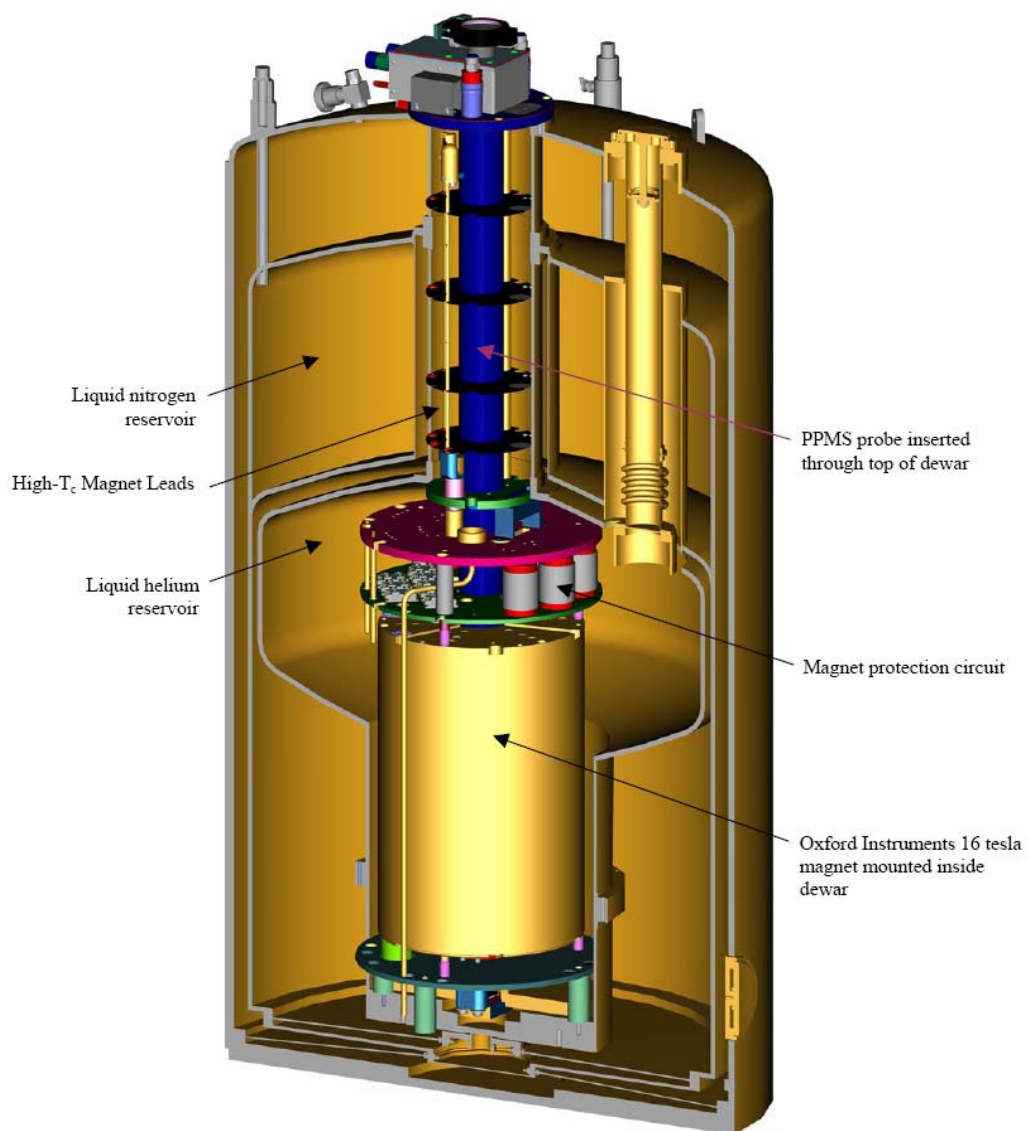


圖 3.2-2 PPMS 杜瓦瓶剖面圖[19]。

卡計圓座包含了樣品平台(sample-mounting platform)、加熱器(heater)、平台溫度計(platform thermometer)、圓座溫度計(puck thermometer), 及導熱線(thermally conducting wires)。樣品平台採用導熱良好的藍寶石(sapphire)為材質。樣品平台僅以四條導熱線與圓座相連, 再加上真空的環境, 使樣品與樣品平台處在盡可能的絕熱環境中, 以利比熱的測量。

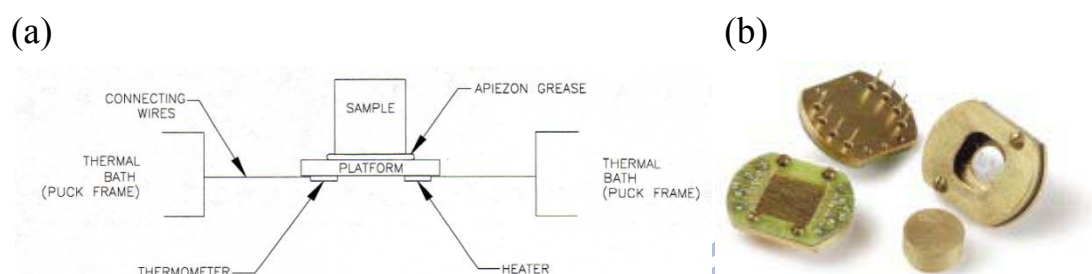


圖 3.2-3 卡計圓座(Calorimeter Puck) (a) Puck 構造示意圖[13], (b) ^3He 系統使用的比熱與電阻 Puck[19]。

3.2.2. ^3He 降溫系統

^3He 降溫系統是利用氦的同位素 ^3He 來當作降溫的冷媒。 ^3He 會在一大氣壓下溫度約 3 K 時凝結。等 ^3He 凝結成液體後, 再利用蒸發冷卻(Evaporative cooling)效應並讓壓力保持在 millitorr 大小即可讓樣品溫度降到 0.4 K 的低溫。

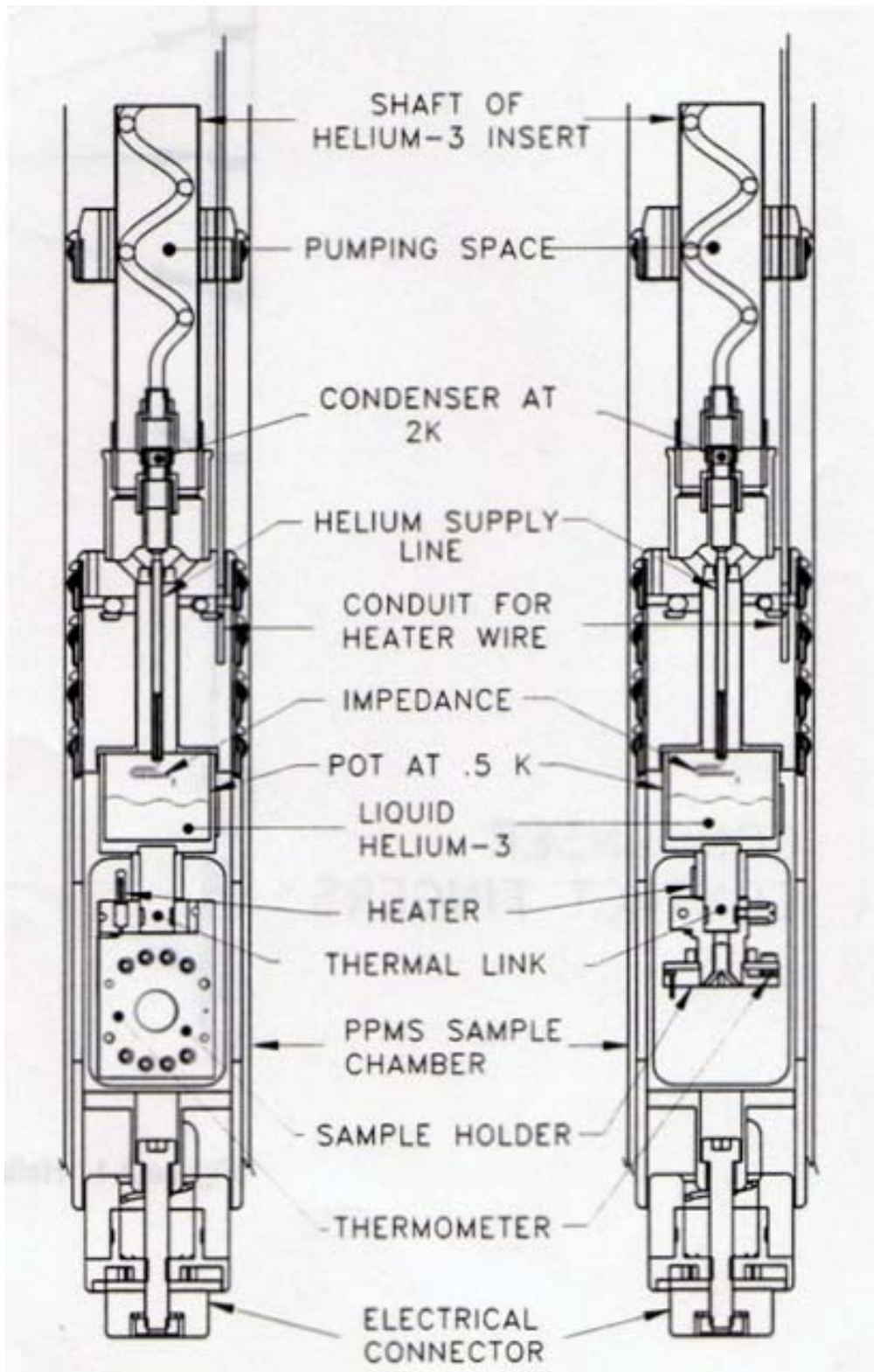


圖 3.2-4 ^3He 降溫系統剖面圖[20]。

3.2.3. 比熱測量原理

1972 年 R. Bachmann 等人設計一套新的比熱量測方法，稱之為「熱弛張法」(thermal relaxation method)[21]。與絕熱比熱儀(adiabatic calorimeter)相比，量測所需的時間較短。另外相對於交流溫度法(ac temperature method)，它能更容易地修正樣品內部熱傳導不均勻的影響。PPMS 即是使用熱弛張法量測樣品比熱。

使用 PPMS 測量樣品比熱，首先將樣品放置在 platform 上，樣品與 platform 之間以導熱膠黏接，圖(3.2.3-1)為示意圖。其中 C_x 、 T_x 分別是待測樣品的比熱及溫度， C_a 、 T_p 是 platform 的比熱及溫度， K_2 為導熱膠的導熱係數， K_1 為 platform 與 puck 之間熱導線的導熱係數， T_0 是 puck 的溫度。

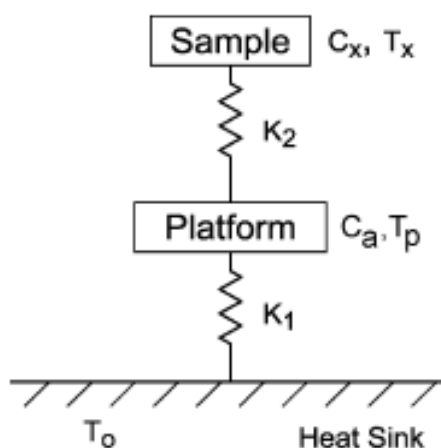


Fig. 1. Heat-flow diagram for a conventional thermal-relaxation calorimeter.

圖 3.2-5 比熱測量示意圖[22]。

熱弛張法分為升溫與降溫 cooling 兩個階段。升溫時，加熱器以 P_0 的功率加熱 platform，藉由熱傳導將樣品、導熱膠與 platform 一起升溫；降溫時，加熱器關閉使系統自然降溫。最後紀錄溫度 $T_p(t)$ 對時間 t 的變化曲線圖(圖 3.2.3-2)，進而求得樣品的比熱。

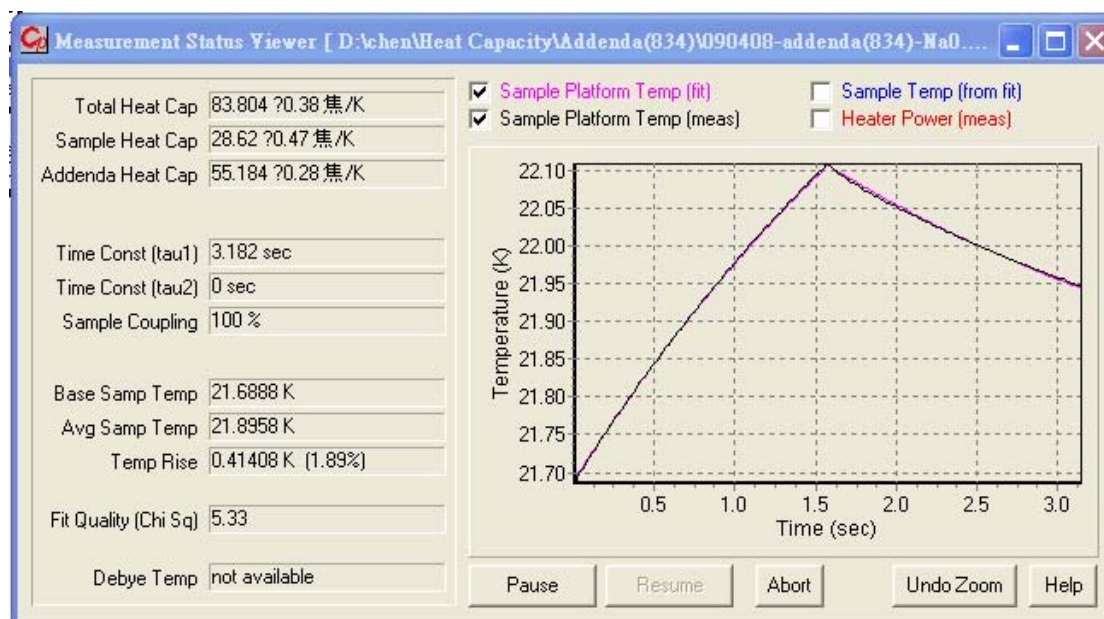


圖 3.2-6 $T_p(t)$ 對時間 t 的變化圖(black wire)及擬合曲線(red wire)。

由圖(3.2.3-1)，針對 platform 與樣品分別寫下兩個熱傳導方程式：

$$P = C_a \frac{dT_p}{dt} + K_2(T_x - T_p) + K_1(T_p - T_0) \quad (3.2.3-1)$$

$$0 = C_x \frac{dT_x}{dt} + K_2(T_x - T_p) \quad (3.2.3-2)$$

如果 platform 與樣品之間的導熱絕佳(即 $K_2 \gg K_1$)，則我們可將 platform 與樣品的溫度視為相同(即 $T_x \cong T_p$)，將式(3.2.3-1)與式(3.2.3-2)

相加可得：

$$P = (C_a + C_x) \frac{dT_p}{dt} + K_1(T_p - T_0) \quad (3.2.3-3)$$

由降溫過程 $P=0$ 代入，解方程式可得：

$$T_p(t) = T_0 + \Delta T \exp(-t/\tau) \quad (3.2.3-4)$$

其中 $\Delta T = P/K_1$ ， $\tau = (C_x + C_a)/K_1$

Platform thermometer 量得 $T_p(t)$ ，puck thermometer 量得 T_0 ，由此可以從 $T_p(t)$ 對時間 t 的變化曲線圖中擬合(fitting)出 ΔT 與 τ 值，再加上功率 P (為電腦系統控制的已知值)，從 $\Delta T = P/K_1$ 可得 K_1 ，最後代入 $\tau = (C_x + C_a)/K_1$ ，求得 $(C_x + C_a)$ 。在樣品測量前，先進行沒有放置樣品的比熱量測得到 C_a 值，進而求得樣品比熱 C_x 值。

以上介紹的測量模式稱為「Simple model」，適用在 platform 與樣品之間導熱絕佳的狀況下。

相對於 Simple model，PPMS 提供另一種稱為「Two-tau model」模式，適用於 platform 與樣品之間導熱不好的狀況。以下將對 Two-tau model 作一介紹。

在 platform 與樣品之間導熱不好的狀況下，則使用 Two-tau model 來做測量分析。由於導熱不佳，所以 $T_x \neq T_p$ ，重新檢視式(3.2.3-1)與式(3.2.3-2)，將兩式解聯立微分方程式可得：

$$T_p(t) = T_0 + A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2) \quad (3.2.3-5)$$

其中 $\tau_1 = 1/(\alpha + \beta)$ ， $\tau_2 = (1/\alpha - \beta)$

上式中：

$$\alpha = \frac{K_1}{2C_a} + \frac{K_2}{2C_a} + \frac{K_2}{C_x} \quad (3.2.3-6)$$

$$\beta = \frac{\sqrt{K_2^2 C_x^2 + 2K_2^2 C_x C_a + K_2^2 C_a^2 + K_1^2 C_x^2 + 2K_w C_x^2 K_2 - K_1 C_x K_2 C_a}}{2C_a C_x} \quad (3.2.3-7)$$

接著從 $T_p(t)$ 對時間 t 的變化曲線圖中擬合(fitting)出 A 、 B 與 τ_1 、 τ_2 值，再代入(3.2.3-6)、(3.2.3-7)就可得到樣品比熱 C_x 值。

3.2.4. 比熱實驗操作流程

使用 Quantum Design[®] PPMS 進行比熱的量測流程如下：首先將樣品秤重，接著在樣品底部沾上導熱膠，黏置於 platform 上，最後把 platform 放入杜瓦瓶中，利用電腦控制系統進行的量測。

在實驗過程中，以下兩點需要特別注意：

1. 樣品：由於樣品平台(sample-mounting platform)面積大約為 3 mm×3 mm，因此將待測的樣品利用細砂紙磨至約 2.5 mm×2.5 mm 大小，厚度約為 0.5 mm~1 mm，厚度不宜太厚以免影響熱平衡。也由於比熱量測時 platform 與樣品需要好的熱接觸，所以樣品底面必須磨至平整光滑。
2. 導熱膠(grease)：導熱膠不宜太多。加了導熱膠的樣品放在 platform 上，輕壓樣品後，樣品邊緣微量溢出導熱膠即可。

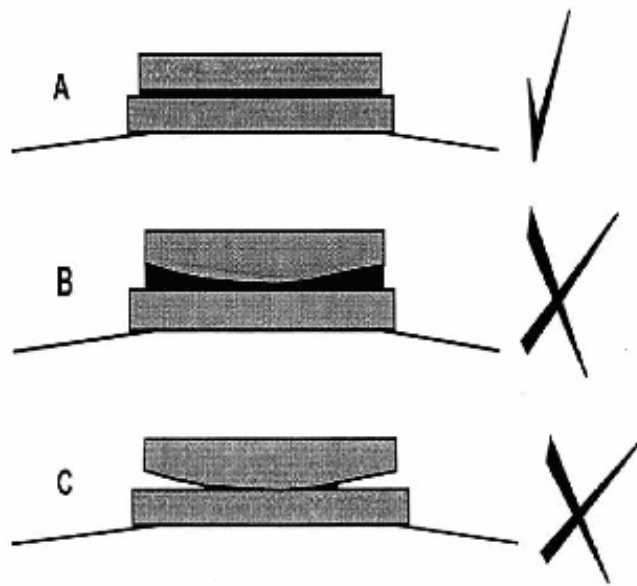
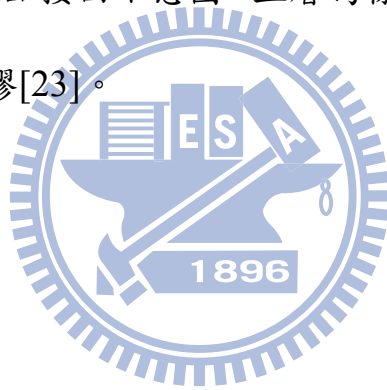


圖 3.2-7 platform 與樣品接面示意圖，上層為樣品，下層為 platform，中間黑色夾層為導熱膠[23]。



第四章 結果與討論

4.1. FeSe-1 的比熱數據量測

我們測量單晶 FeSe 0.5 K~20 K 的比熱數據，如圖(4.1-1)。從圖中可明顯觀察到在溫度~8.11 K 時，比熱出現不連續的現象，而此相變溫度與電阻(右下插圖)、磁化率(左上插圖)的相變溫度(圖(4.1-2))是相同的。在圖(4.1-3)中為 0 T-9 T 磁場平行 c 軸下的 C/T vs T^2 ，由圖很清楚看到隨著磁場加大，相變的溫度也隨之下降，我們從圖中 0 T 的 T^2 : 70~100 K² 擬合曲線決定此樣品的正常態比熱，擬合方程式為 $C_n/T = \gamma + \beta T^2$ ，其中 $\gamma = 5.44$ mJ/mol K²， $\beta = 0.4208$ mJ/mol K⁴，可得到 Debye temperature $\theta_D = 210$ K。電子在超導態對比熱的貢獻為 $C_{es} = C - C_n$ ，如圖(4.1-4)所示，在 T_c 溫度時無因次的比熱躍升為 $\Delta C/\gamma_n T_c = 1.65$ ，而此值比弱耦合極限 BCS 來得大。從文獻[14]能帶結構計算中得到 $\gamma_0 = 2.24$ mJ/mol K²，因為在準粒子與波色子之間的耦合強度為 $\gamma_n = (1 + \lambda)\gamma_0$ ，計算出 $\lambda = 1.55$ 。然而，文獻中電-聲子強度 $\lambda_{ep} = 0.17$ ，因此 FeSe 中的準粒子可能耦合為 glasons 多於聲子。圖(4.1-4)插圖為熵值隨著溫度的變化，因為此相變為二階相變，所以熵值必須守恆，我們運用此觀念決定此樣品的正常態比熱 C_n 。

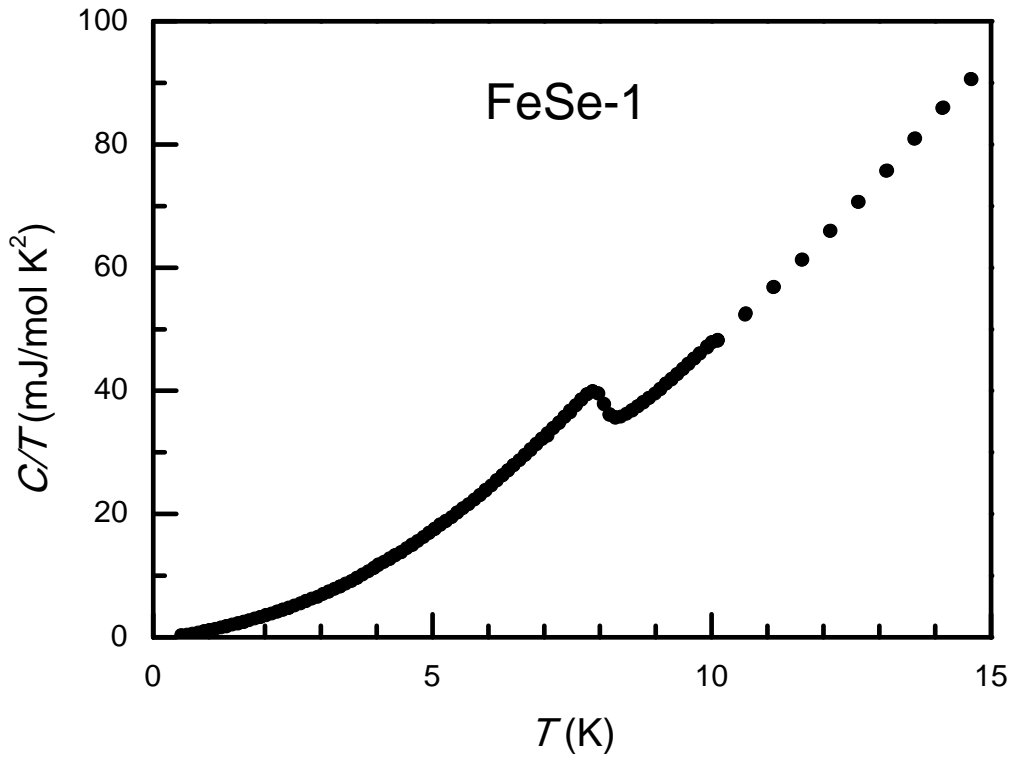


圖 4.1-1 單晶 FeSe-1 C/T vs T 關係圖。

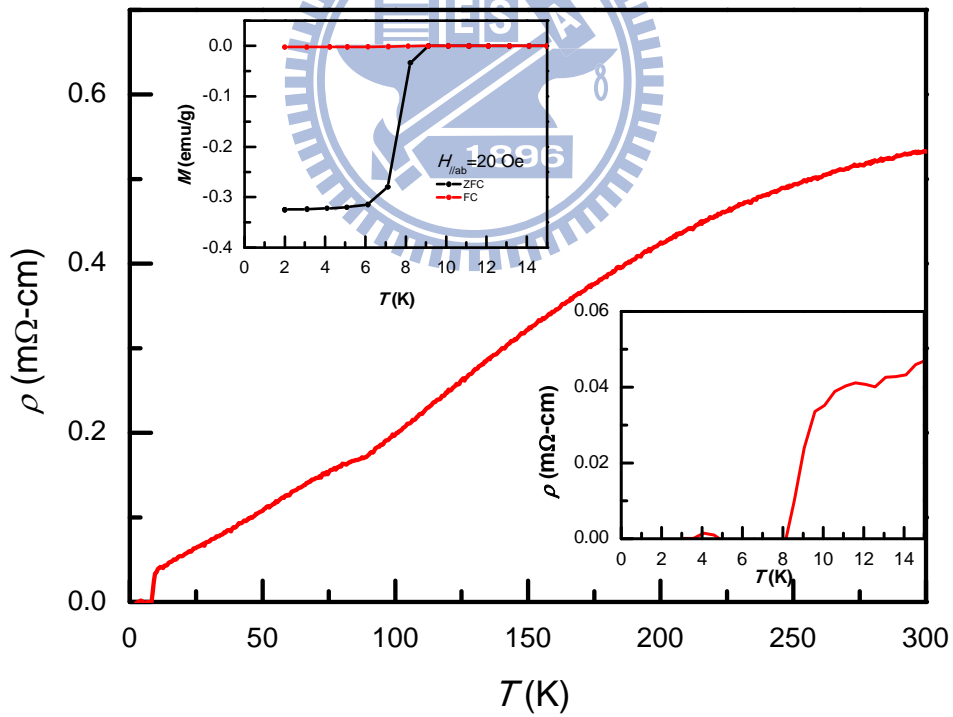


圖 4.1-2 FeSe-1 電阻率與溫度關係圖。插圖分別為電阻率(右下)與磁化率(左上)相變溫度附近放大圖。

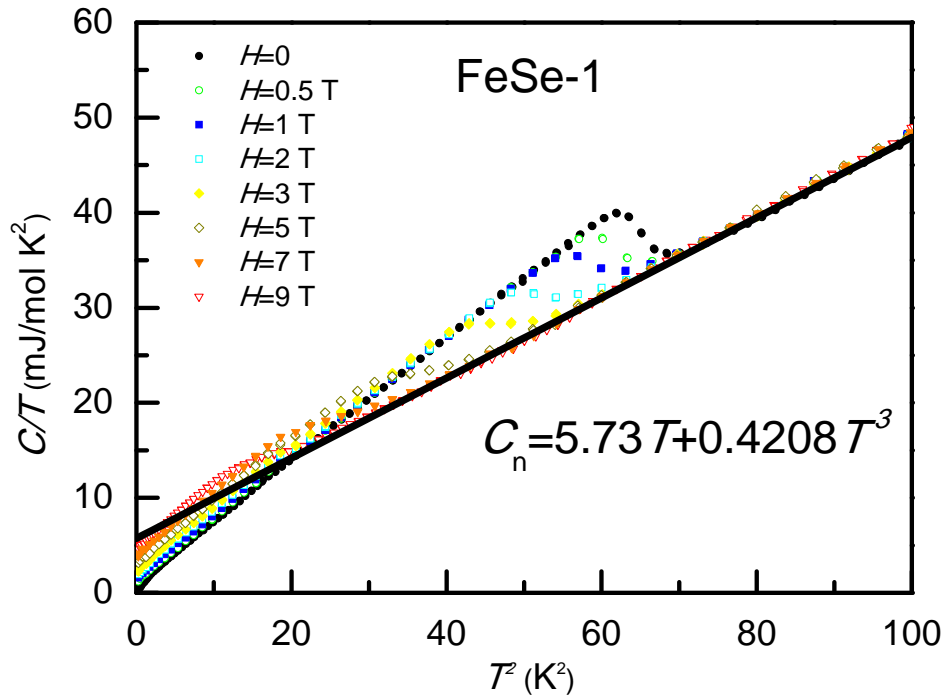


圖 4.1-3 單晶 FeSe-1 在磁場平行 c 軸下(0 T-9 T)之 C/T vs T^2 關係圖，實線為正常態之擬合曲線。

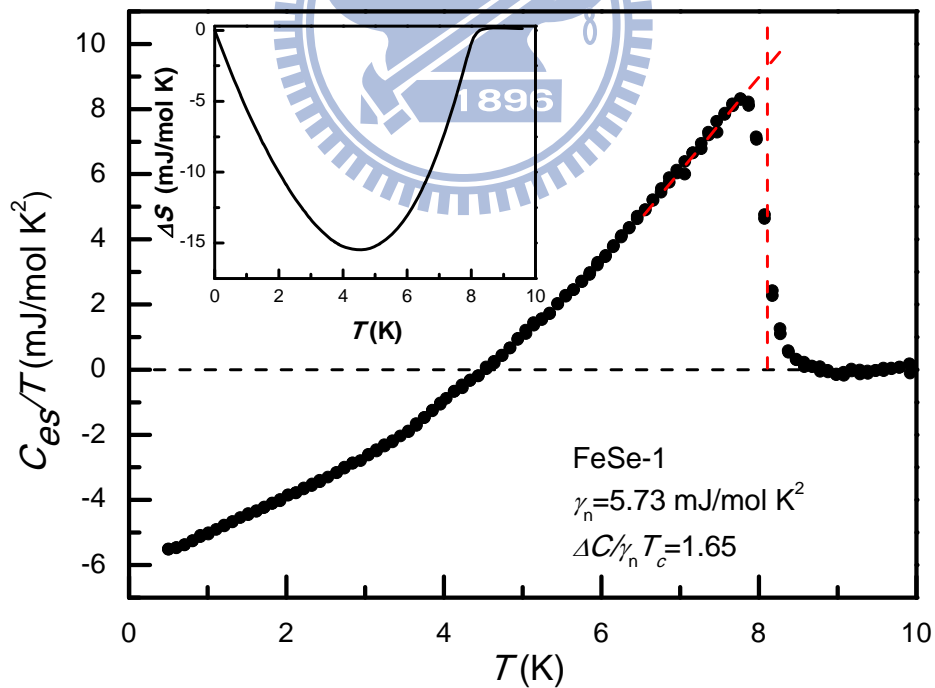


圖 4.1-4 FeSe-1 超導態電子比熱及溫度關係。插圖為熵值隨著溫度變化。

將 FeSe-1 利用不同的 d -wave、extended s -wave、two-gap 及 s -wave + extended s -wave 模型分別擬合數據，如圖(4.1-5)，圖中虛線為 $\gamma=5.73$ mJ/mol K²。插圖為 DF(即數據與擬合曲線的差異)，由 DF 偏離的差異，可看出 d -wave 及 extended s -wave 模型在低溫區域有較大的差異，如圖(4.1-6)所示，圖中為超導態電子比熱數據及在四種不同模型下之擬合結果。從圖中可看出而 s -wave + extended s -wave 組合對比熱結果有著最佳的描述，其中 s -wave $2\Delta_0/kT_c=3.82$ 及 extended s -wave $2\Delta_e/kT_c=3.22$ ， $\alpha(\text{gap anisotropic})=0.78$ ，兩種能隙的權重比例為 $\gamma_S/\gamma_{ES}=33\%:67\%$ ，當中的能隙大小 $\Delta_0=1.33$ meV， $\Delta_e=1.13$ meV。然而，此結果與文獻[24]相悖，從文獻中的 STS(scanning tunneling spectroscopy)得知在費米面上有存在著節線。圖(4.1-7)為布里淵區(Brillouin zone)及費米面(綠色橢圓)分佈，節線為紅色虛線($\cos k_x + \cos k_y$)和黑色虛線($\cos k_x \cos k_y$)，從圖看到 $\cos k_x + \cos k_y = 0$ 交於 M，故將費米面中心 hole pocket 原點 Γ 移至 electron pocket 原點 M，能隙方程式為 $\Delta_e = -\cos(k_r \cos \phi) - \cos(k_r \sin \phi)$ ， k_r 為費米面之半徑，當結果 $k_r=1.12$ 時，如圖(4.1-6)所示。從圖中可看到當費米面變大時，會增加產生節點的機會，但這樣的結果與本論文的低溫實驗數據不合。

另一研究超導配對機制的的方法是透過研究在混合態時的渦旋態激發。圖(4.1-8)顯示磁場平行 c 軸及平行 ab 軸之電子比熱係數 $\gamma(H)$

和各外加磁場的關係，藉由外插每一外加磁場下，由方程式 $C(T,H)/T=\gamma(H)+aT+bT^2$ 且溫度在 2 K 以下所獲得的截距值，得出圖中的每一點 γ 值。在兩種不同的外加場方向中，低磁場時， $\gamma(H)$ 有一曲率，但當在高磁場時， $\gamma(H)$ 為一近似線性行為，圖中實線為 $H//c$ 及 $H\perp c$ $H=1$ T 之線性擬合曲線。能隙為各向異性(anisotropic)；而無論磁場加在任何方向， γ 值都是隨著磁場呈線性增加，意味著存在同向性(isotropic) s -wave。圖中虛線為 $\gamma_n=5.73\text{mJ/mol K}^2$ ，當延長 γ 值可得到不同方向下的上臨界磁場(upper critical field)， $H_{c2,H//c}=13.1\text{T}$ 、 $H_{c2,H\perp c}=27.9\text{T}$ 。對於比熱在不同磁場方向下的量測，磁場 H 與 T_c 的關係如圖(4.1-9)所示。當磁場平行 ab 軸持續加至 9T 時，與磁場平行 c 軸加至 3T 時之 T_c 抑制程度相近。在低磁場下，有一曲率為正的特徵出現，此特徵為多能隙有序參數[25]。

表一 FeSe-1 不同有序參數下之參數(由圖 4.1-5)。

| Order parameter | Energy gap(meV) | Weight(%) | α |
|-----------------------------------|-------------------------|-----------|----------------|
| d -wave | $\Delta_0=1.93\pm 0.01$ | — | — |
| Extended s -wave | $\Delta_e=1.25\pm 0.01$ | — | 0.64 ± 0.01 |
| two-gap | $\Delta_L=1.55\pm 0.01$ | 71 ± 1 | — |
| | $\Delta_S=0.45\pm 0.01$ | 29 ± 1 | — |
| s -wave + Extended s -wave | $\Delta_0=1.33\pm 0.01$ | 33 ± 1 | — |
| | $\Delta_e=1.13\pm 0.01$ | 67 ± 1 | 0.78 ± 0.01 |

表二 FeSe-1 各個物理量。

| γ_n (mJ/mol K ²) | Θ_D (K) | $\delta C/\gamma_n T_c$ | λ | $H_{c2,H//c}$ (T) | $H_{c2,H\perp c}$ (T) |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------|-----------|-------------------|-----------------------|
| 5.73 | 210 | 1.65 | 1.55 | 13.1 | 27.9 |

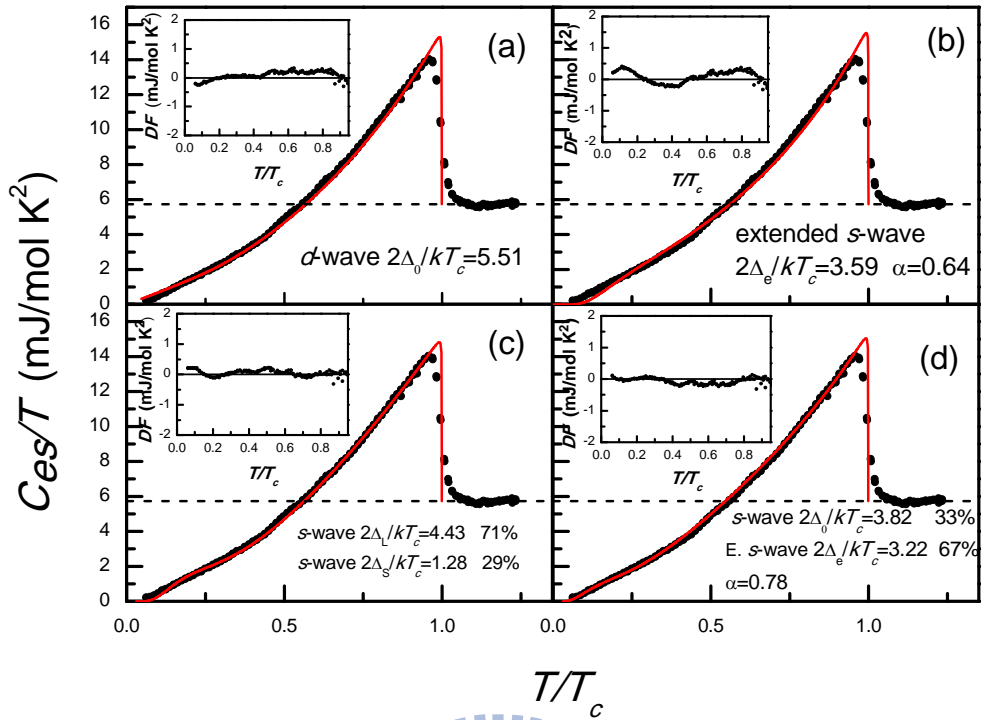


圖 4.1-5 不同模型的擬合(a)*d*-wave、(b)extended *s*-wave、(c)two-gap、
(d) *s*-wave 及 extended *s*-wave 的組合。

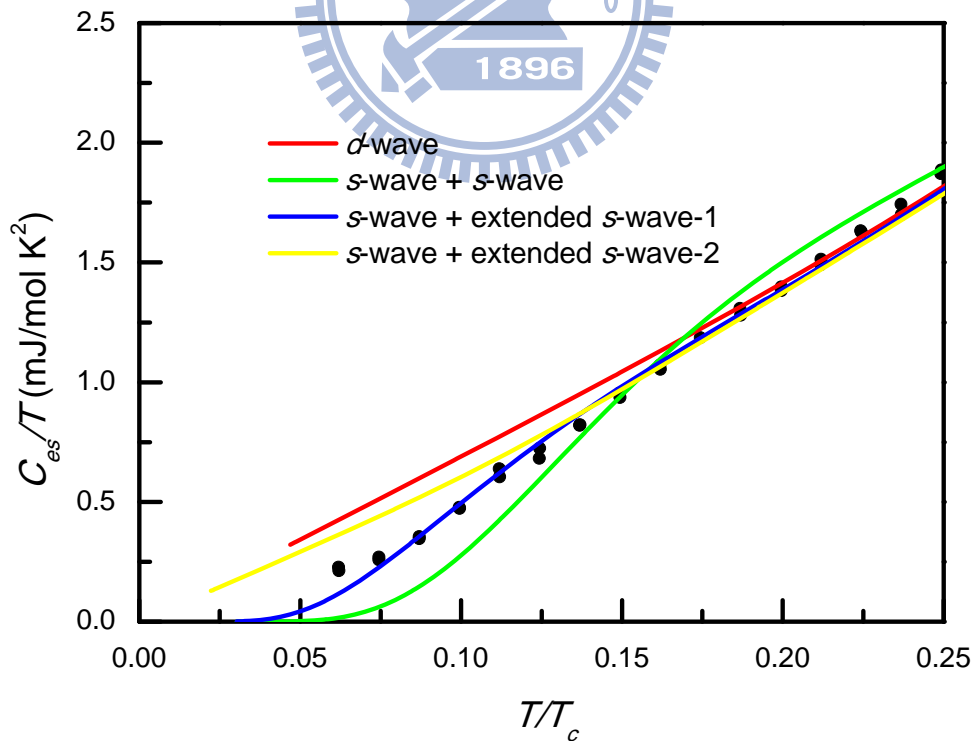


圖 4.1-6 低溫時，不同模型下之比較圖。

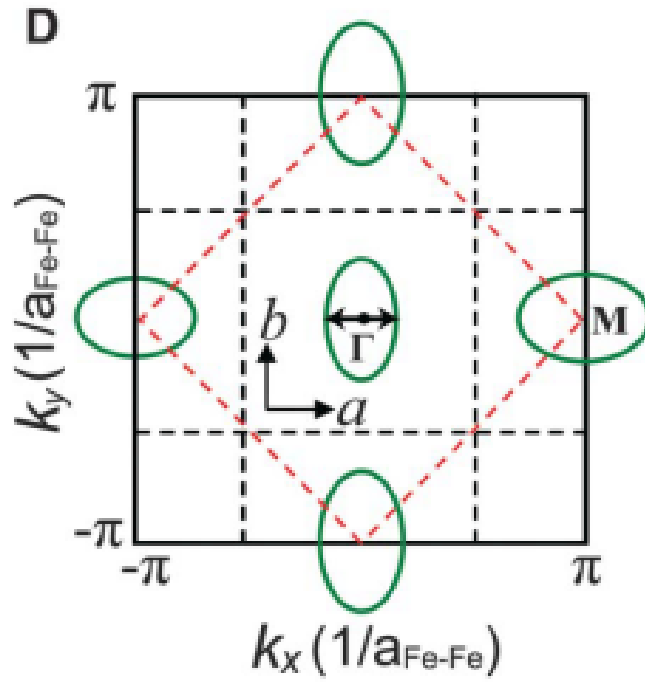


圖 4.1-7 FeSe 布里淵區及費米面。

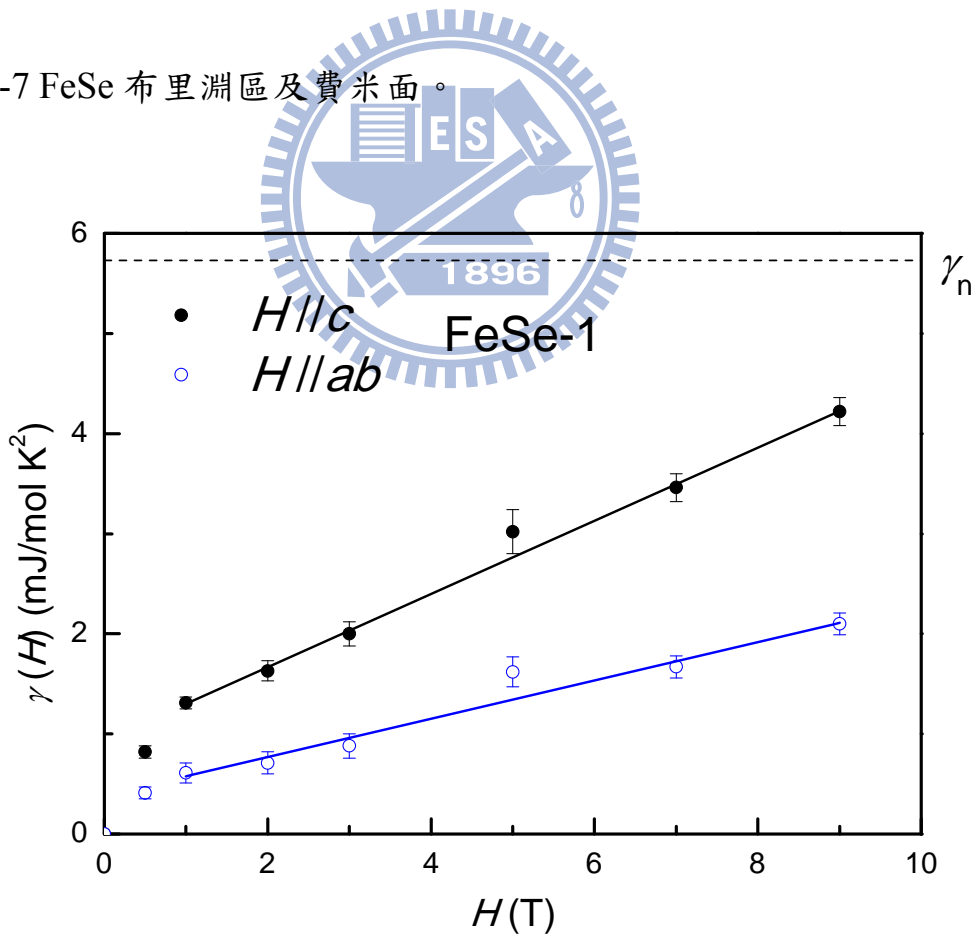


圖 4.1-8 不同磁場方向下，磁場 $\gamma(H)$ 與 H 之關係圖。

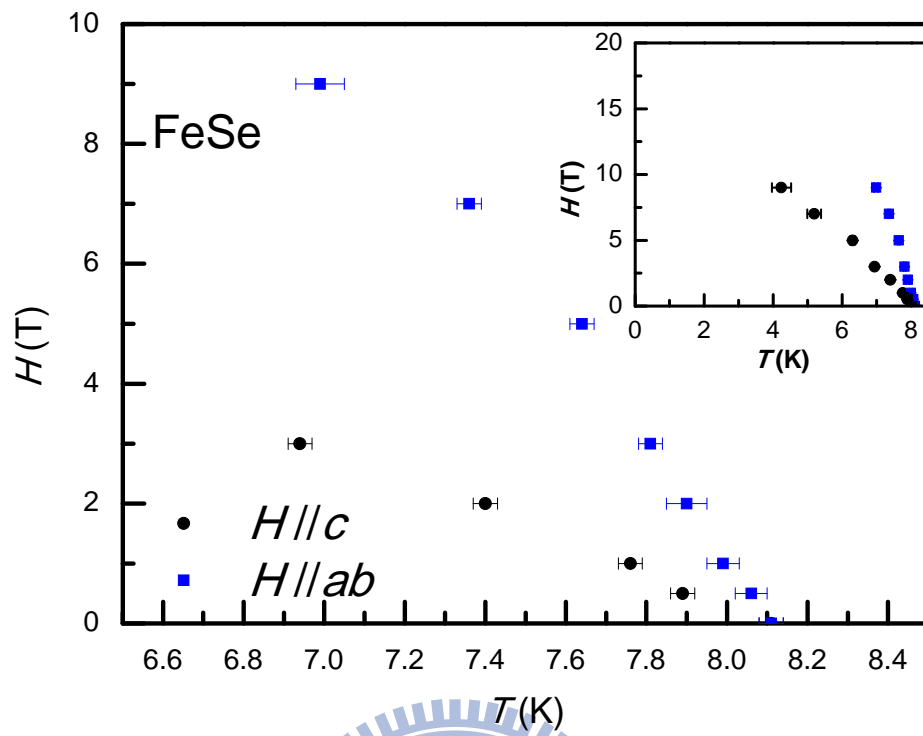


圖 4.1-9 不同磁場方向下，磁場 H 與 T_c 之關係圖。



4.2. FeSe-2 的比熱數據量測

我們測量單晶 FeSe-2 0.5 K~20 K 的比熱數據，如圖(4.2-1)。從圖中可明顯觀察到在溫度 7.77 K 附近時，有著顯著的超導態躍遷，比熱會呈現不連續的現象。FeSe-1 與 FeSe-2 相較之下，FeSe-1 的 T_c 比 FeSe-2 高了一些。在圖(4.2-2)中，我們從圖中 $T^2: 70\sim 100\text{ K}^2$ 擬合曲線決定此樣品的晶格比熱，擬合方程式 $C_n/T = \gamma + \beta T^2$ 為，其中 $\gamma = 5.77\text{ mJ/mol K}^2$ ， $\beta = 0.4025\text{ mJ/mol K}^4$ (對應到 $\theta_D = 213\text{ K}$)。電子在超導態對比熱的貢獻為 $C_{es} = C - C_n$ ，如圖(4.2-3)所示。在 T_c 溫度時無因次的比熱躍升為 $\Delta C/\gamma_n T_c = 1.49$ ，參考 FeSe-1 方法計算出 $\lambda = 1.53$ 。

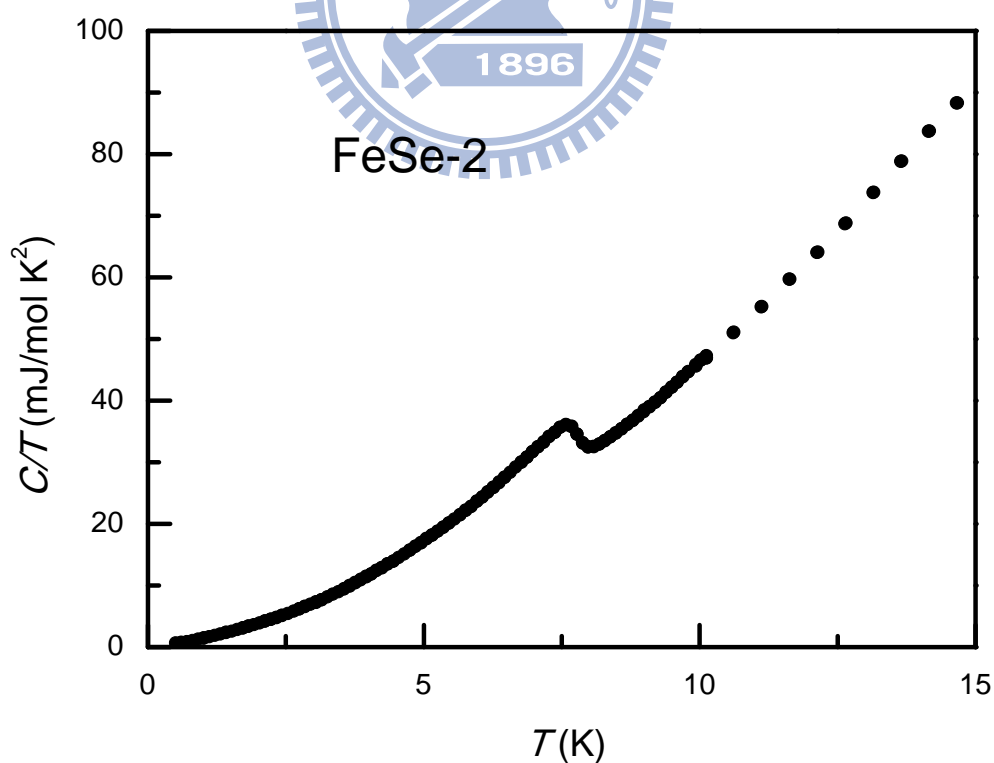


圖 4.2-1 單晶 FeSe-2 C/T vs T 關係圖。

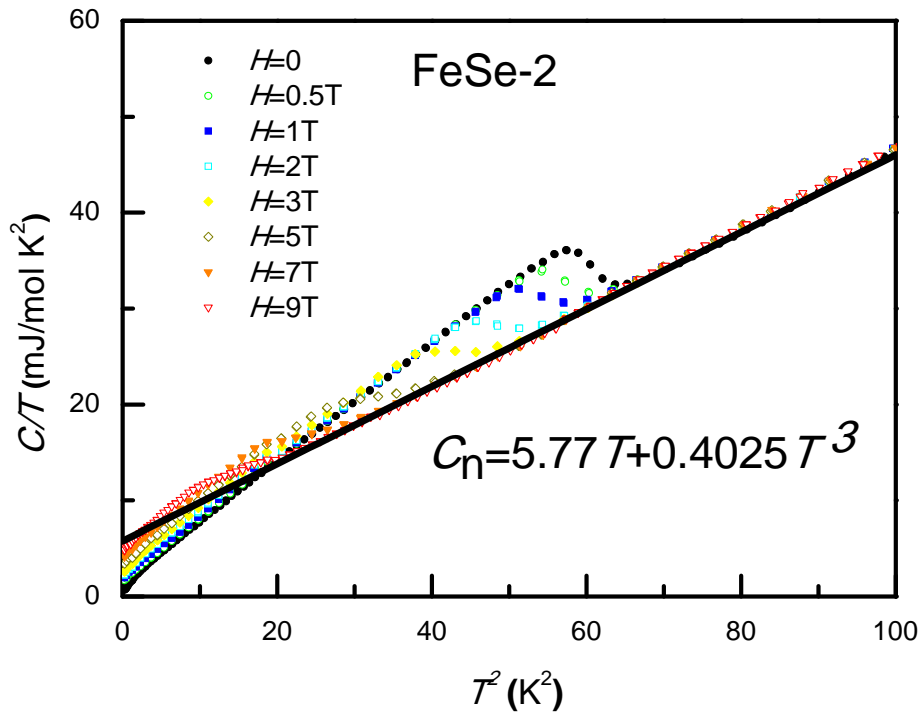


圖 4.2-2 單晶 FeSe-2 在磁場平行 c 軸下(0 T-9 T)之 C/T vs T^2 關係圖，實線為正常態之擬合曲線。

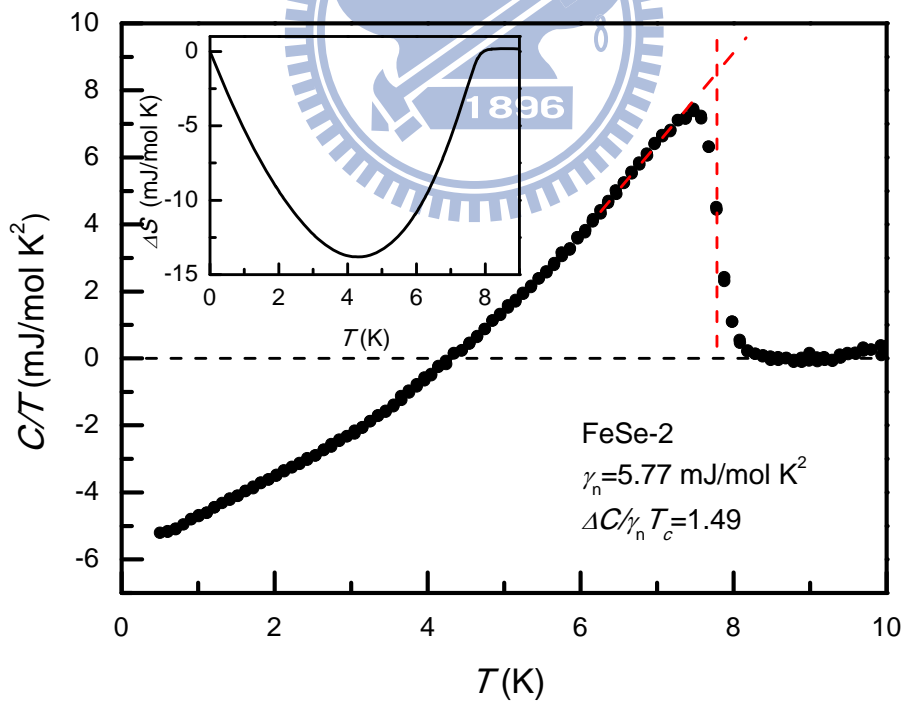


圖 4.2-3 FeSe-2 超導態電子比熱及溫度關係。插圖為熵值隨著溫度變化。

將 FeSe-2 利用不同的 d -wave、two-gap 及 s -wave + extended s -wave 模型分別擬合數據，如圖(4.2-4)，插圖為 DF。由 DF 偏離的差異，可看出 d -wave 模型在低溫時有較大的差異，而以 s -wave + extended s -wave 組合較符合實驗數據，如圖(4.2-5)所示，圖中為超導態電子比熱數據及在四種不同模型下之擬合結果。從圖中可看出以 s -wave + extended s -wave 組合對比熱結果有著最佳的描述，其中 s -wave $2\Delta_0/kT_c=3.78$ 及 extended s -wave $2\Delta_e/kT_c=3.30$ ， $\alpha(\text{gap anisotropic})=0.71$ ，兩種能隙的權重比例為 $\gamma_S/\gamma_{ES} = 31\%:69\%$ ，當中的能隙大小 $\Delta_0=1.27$ meV， $\Delta_e=1.10$ meV。此結果與 FeSe-1 相似。

圖(4.2-6)顯示了磁場平行 c 軸之電子比熱係數 $\gamma(H)$ 和外加磁場的關係，藉由外插每一外加磁場下，由方程式 $C(T,H)/T=\gamma(H)+aT+bT^2$ 且溫度在 2 K 以下所獲得的截距值，而得出圖中的每一點 γ 值。圖中實線為 $H=1$ T 之線性擬合曲線。 γ 值與磁場呈線性關係，意味著存在同向性(isotropic) s -wave。圖中虛線為 $\gamma_n=5.77\text{mJ/mol K}^2$ ，當延長 γ 值可得到不同方向下的上臨界磁場(upper critical field) $H_{c2}=12.4$ T。對於比熱在不同磁場下的量測，磁場 H 與 T_c 的關係如圖(4.2-7)所示。在低磁場下，有一曲率為正的特徵出現，此特徵為多能隙有序參數，此現象與 FeSe-1 相似。

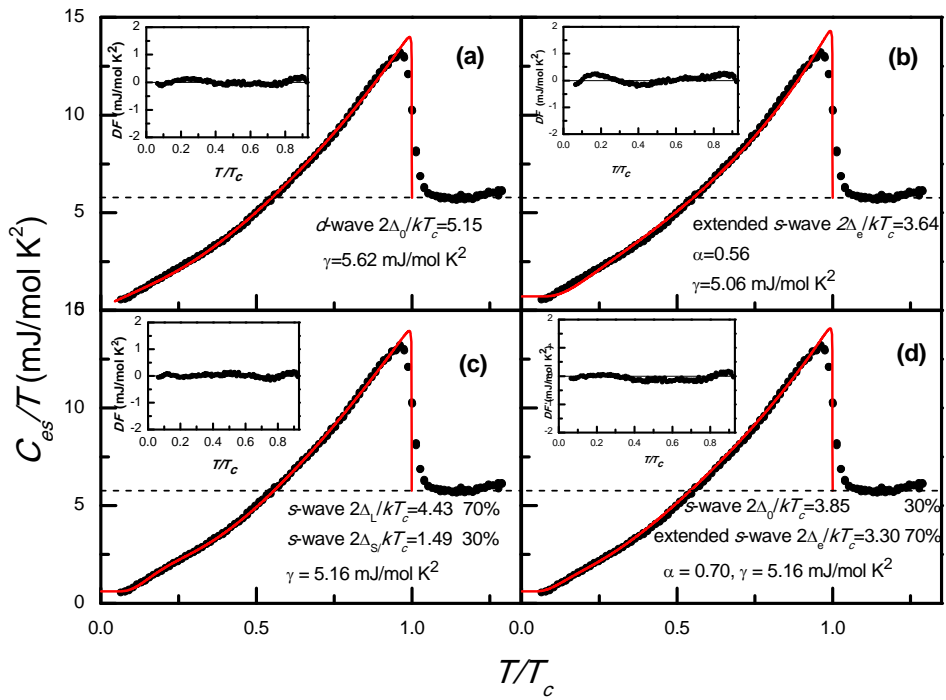


圖 4.2-4 不同模型的擬合(a)*d*-wave、(b)extended *s*-wave、(c)two-gap、
(d) *s*-wave 及 extended *s*-wave 的組合。

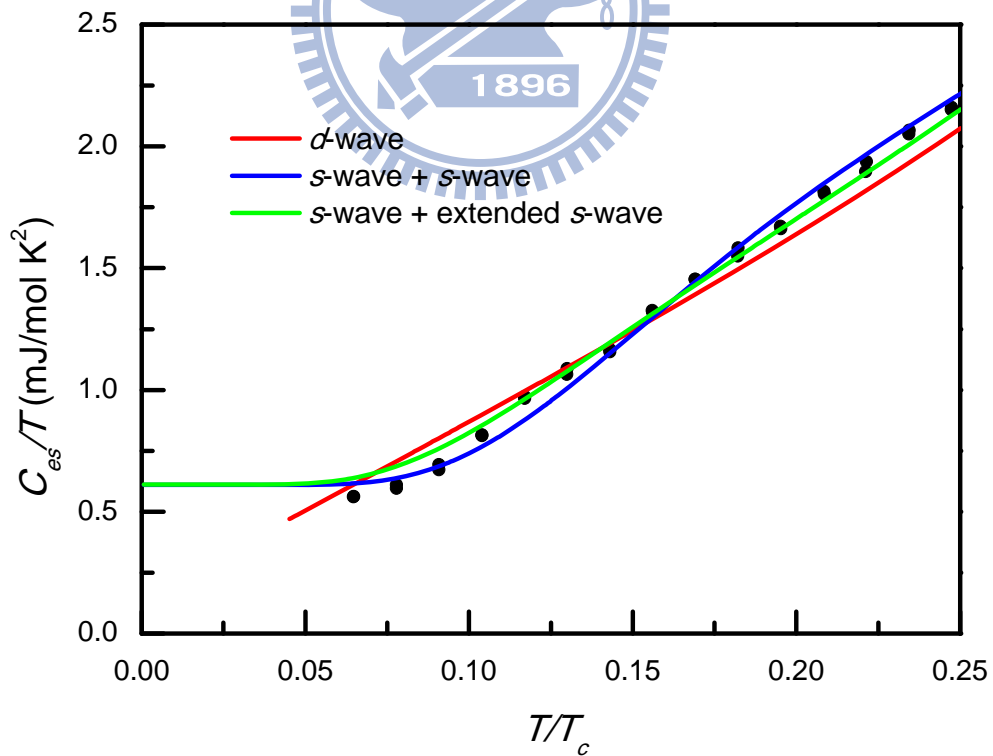


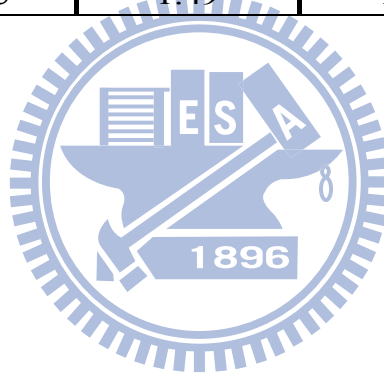
圖 4.2-5 FeSe-2 低溫時，不同模型下之比較圖。

表三 FeSe-2 不同有序參數之參數(由圖 4.2-4)。

| Order parameter | Energy gap(meV) | Weight(%) | γ (mJ/mol K ²) |
|------------------------------------|-------------------------|-----------|-----------------------------------|
| <i>d</i> -wave | $\Delta_0=4.03\pm 0.01$ | — | 26.78 ± 0.06 |
| <i>s</i> -wave + <i>s</i> -wave | $\Delta_L=3.46\pm 0.02$ | 69 ± 1 | 24.19 ± 0.08 |
| | $\Delta_S=1.34\pm 0.02$ | 31 ± 1 | |
| <i>d</i> -wave + <i>d</i> -wave | $\Delta_L=4.12\pm 0.20$ | 86 ± 5 | 26.80 ± 0.08 |
| | $\Delta_S=3.44\pm 0.22$ | 14 ± 5 | |
| <i>s</i> -wave + <i>d</i> -wave | $\Delta_L=3.86\pm 0.15$ | 40 ± 3 | 26.33 ± 0.09 |
| | $\Delta_S=2.76\pm 0.31$ | 60 ± 3 | |

表四 FeSe-2 物理量。

| γ_n (mJ/mol K ²) | Θ_D (K) | $\delta C/\gamma_n T_c$ | λ | $H_{c2,H/c}$ (T) |
|-------------------------------------|----------------|-------------------------|-----------|------------------|
| 5.77 | 213 | 1.49 | 1.57 | 12.4 |



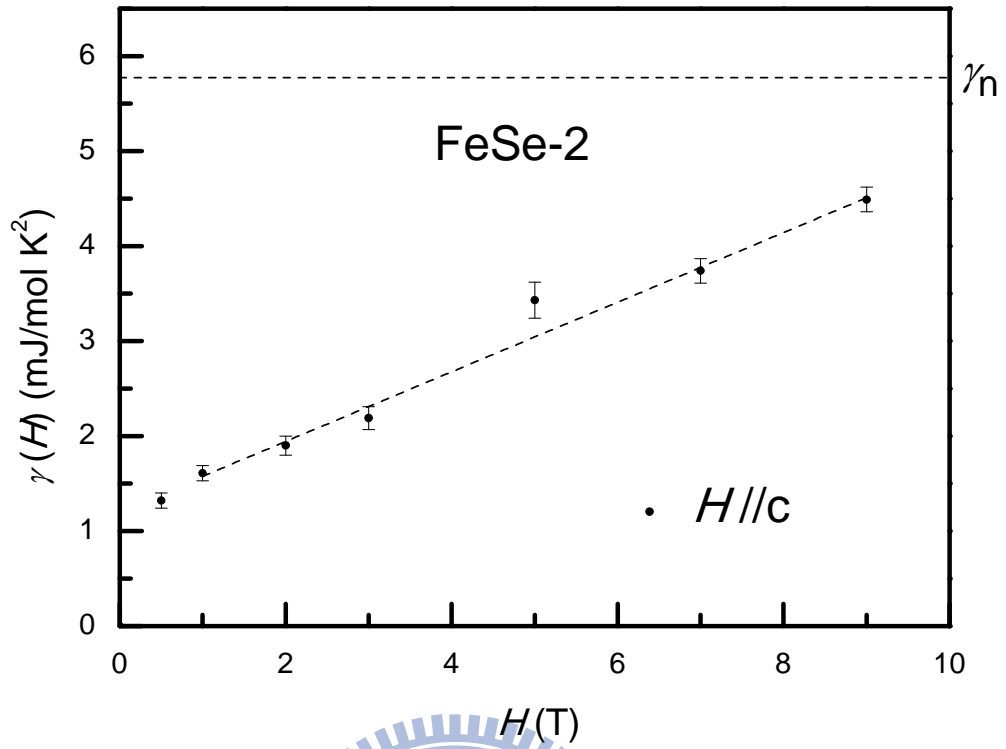


圖 4.2-6 電子比熱係數 $\gamma(H)$ 與各磁場的關係圖。

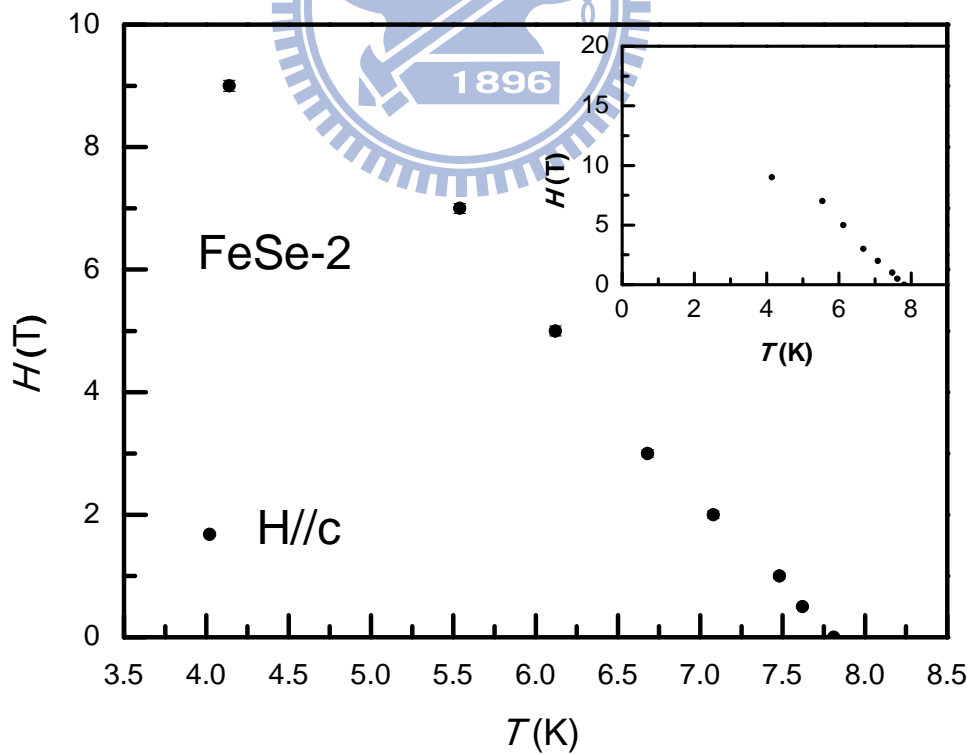


圖 4.2-7 磁場 H 與 T_c 之關係圖。

4.3. Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ 的比熱數據量測

我們測量 0.5 K~30 K 不同成份單晶 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂($x=0, 0.08, 0.2$)的比熱數據，分別對各個成份的樣品作零磁場下的量測。圖(4.1-1)為不同成份的 C/T 對 T^2 關係圖，在零磁場下，從超導態轉變為正常態的轉變過程為二次相變，二次相變過程中沒有潛熱的產生，但是比熱會有不連續的現象，從圖(4.3-1)可以很明顯的看到在 $x=0.08$ 這個成份中，溫度為 21.4 K 有著顯著的超導態躍遷，此相變溫度與電阻、磁化率的相變溫度(圖(4.3-2))是相同的；反之，觀看 underdoped($x=0$)及 overdoped($x=0.2$)皆沒有超導相變產生，此結果與相圖(4.1-3)相符。

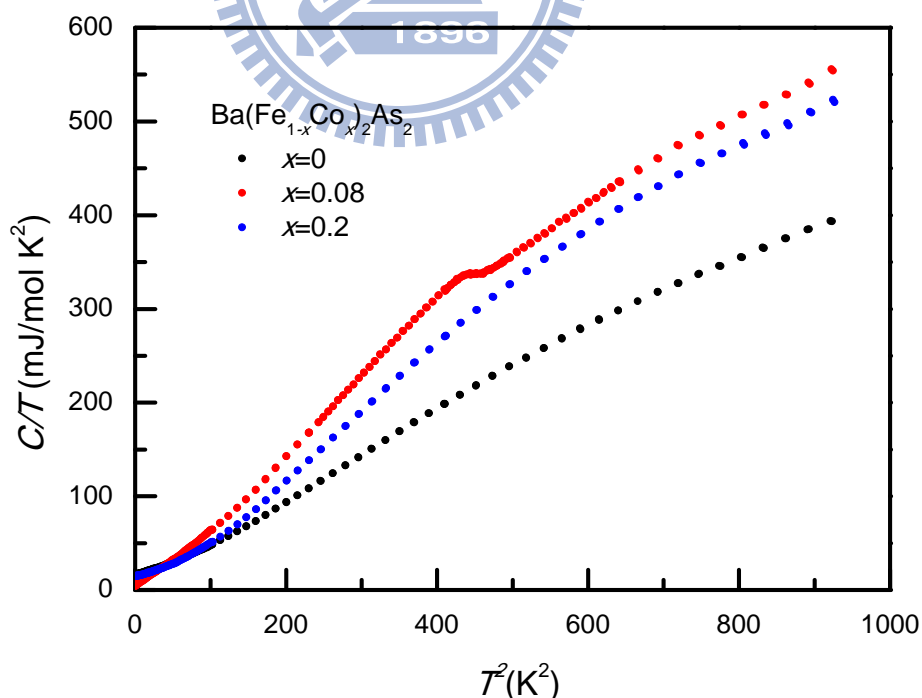


圖 4.3-1 單晶 Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ ($x=0, 0.08, 0.2$) 在零磁場 C/T vs T^2 關係圖

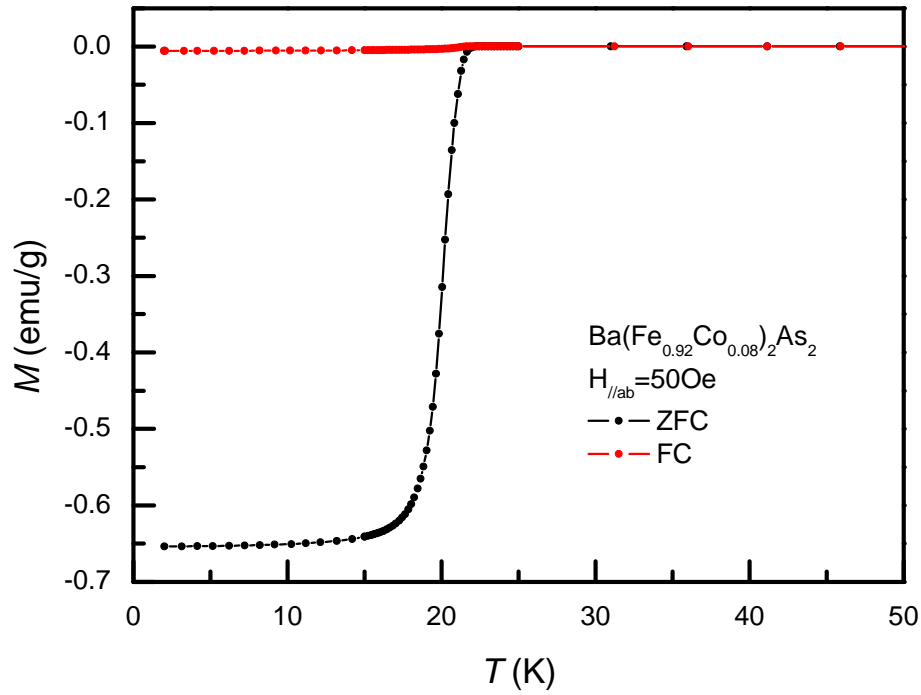


圖 4.3-2 單晶 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ 磁化率對溫度之關係圖。

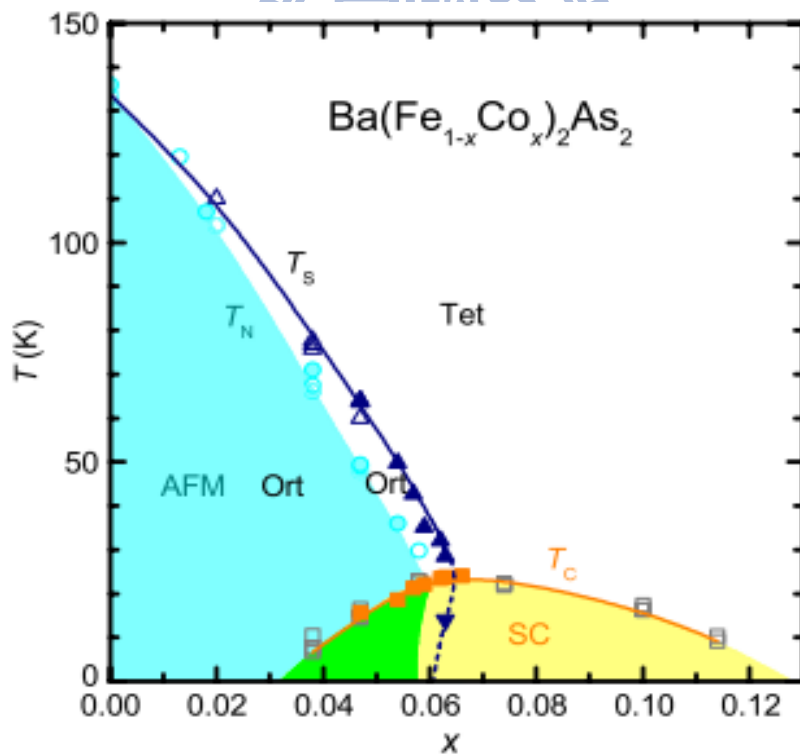


圖 4.3-3 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ 之相圖[26]。

比較 $x=0$ 與 $x=0.2$ 這兩塊非超導的樣品，在高溫區段很明顯地可看出 $x=0.2$ 的比熱行為與 $x=0.08$ 相似。因此，在圖(4.3-4)，我們利用 0.5 K~10 K 在 $x=0.2$ 的擬合(fitting)曲線去決定 $x=0.08$ 的晶格比熱，因為在極低溫的地方，似乎有 Schottky 比熱特徵存在，所以正常態的比熱(C_n)可寫成 $C_n/T=\gamma+C_{lat}/T+C_{Schottky}/T$ ，此式中的 γ 為正常態的 Sommerfeld 係數、 C_{lat} 是晶格比熱及 $C_{Schottky}=DT^4$ 的 Schottky 比熱，而所得的擬合曲線方程式為 $C_n/T=14.80+0.1711T^2+0.0019T^4+0.0534T^4$ 。圖中紅虛線的 $\gamma=14.79$ mJ/mol K²。為了得到更確實超導態電子比熱貢獻，我們參考文獻 [27] 中的方法分析我們的數據，圖(4.3-5)顯示為電子比熱 $[C_e(x=0.08)=C(x=0.08)-rT-f_s*C_{lat}]$ 及溫度的關係，根據 entropy 守恆而得到了 $f_s=1.0345$ 及 $r=13.9$ mJ/mol K² 之值，在 T_c 溫度時無因次的比熱躍升為 $\Delta C/\gamma_n T_c=1.015$ ，而此值比弱耦合極限 BCS(1.43) 來得小。除此之外，在溫度 $T \rightarrow 0$ 觀察到 T^2 項代表在費米面上有線結的產生，此結果與 ARPES、heat transport 量測[26]相符。在溫區約 10 K 的區域有一明顯特徵出現，此特徵與 two-gap 的 MgB₂ 相似[2]，所以我們預測 Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})₂As₂ 為一多能隙 (multi-gap)的超導體。

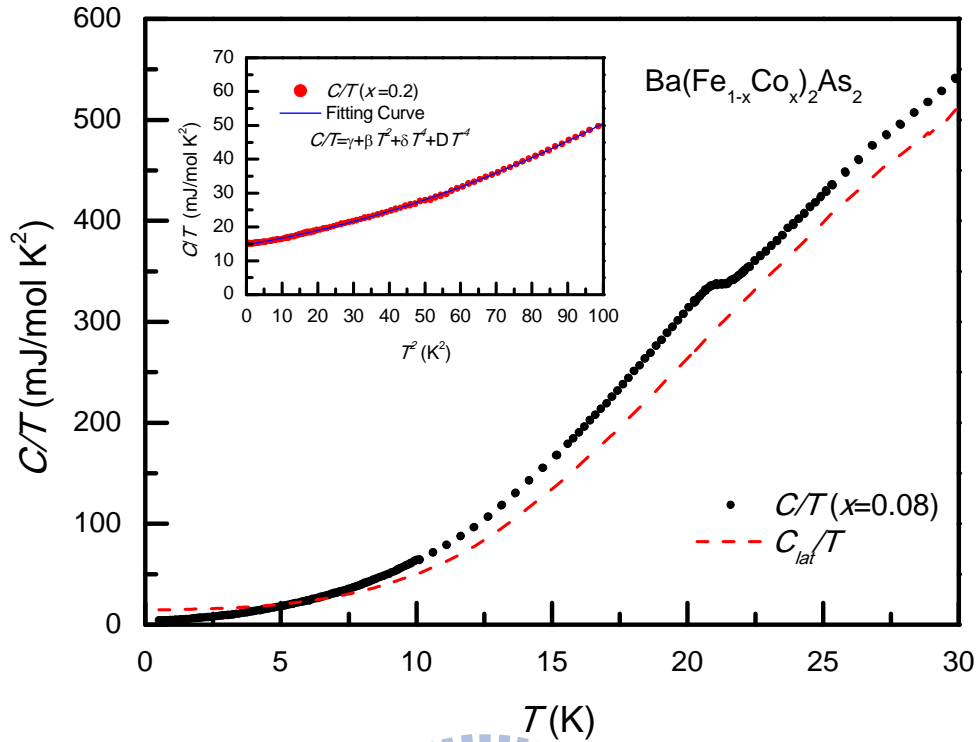


圖 4.3-4 $x=0.08$ 的 $C(T)/T$ 及紅色虛線為晶格比熱。插圖為 $x=0.2$ 的擬合曲線。

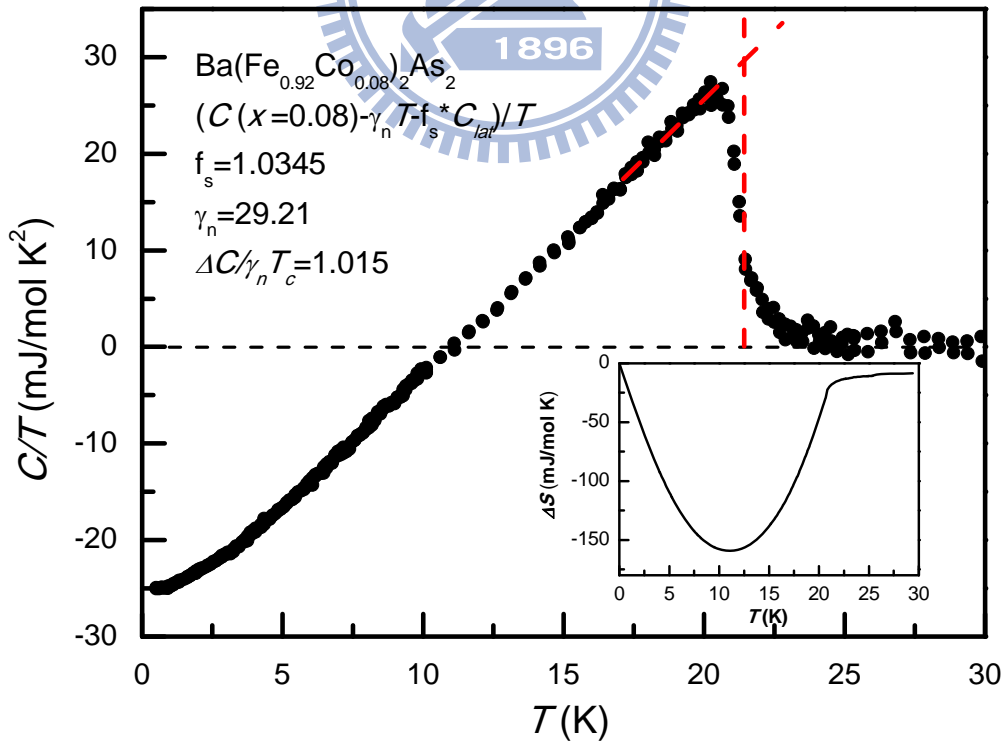


圖 4.3-5 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ 超導態電子比熱及溫度關係。

為了推論出 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ 更適合的參數，再利用不同的 d -wave、 s -wave 的線性組合及 two-gap 模型分別擬合數據，如圖 (4.3-6)，插圖為 DF(即數據與擬合曲線的差異)。我們可從圖(4.3-7)的低溫圖中得知，以 two-gap 的偏離最大，而 d -wave、 d -wave + d -wave 及 d -wave + s -wave 的能隙組合皆能符合數據，所以我們唯一能定其費米面存在節點特性。

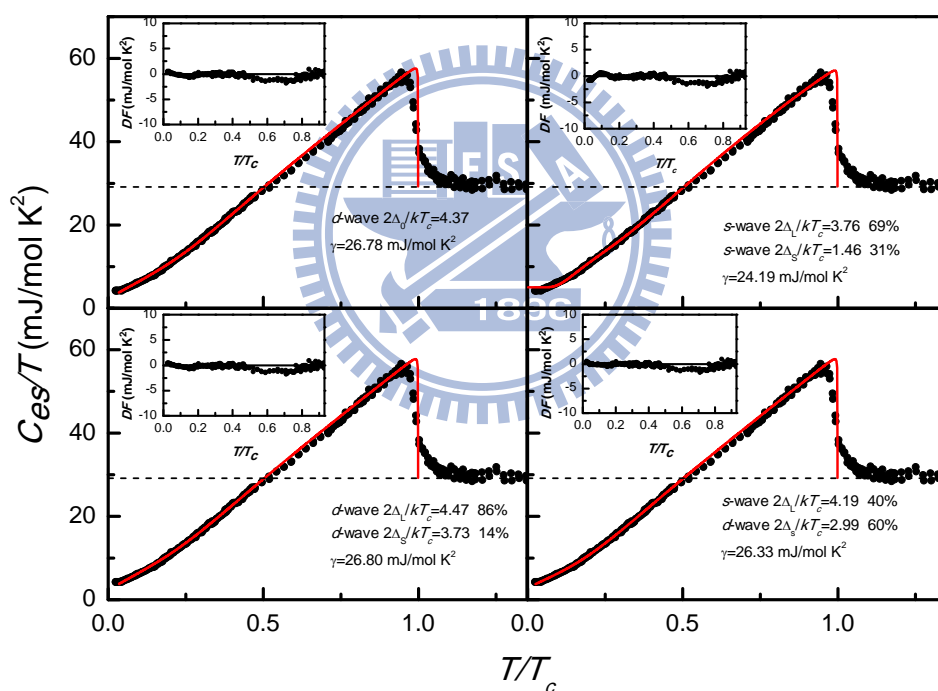


圖 4.3-6 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ 不同模型的擬合(a) d -wave(b)two-gap、(c) d -wave + d -wave 及(d) d -wave + s -wave 的組合。

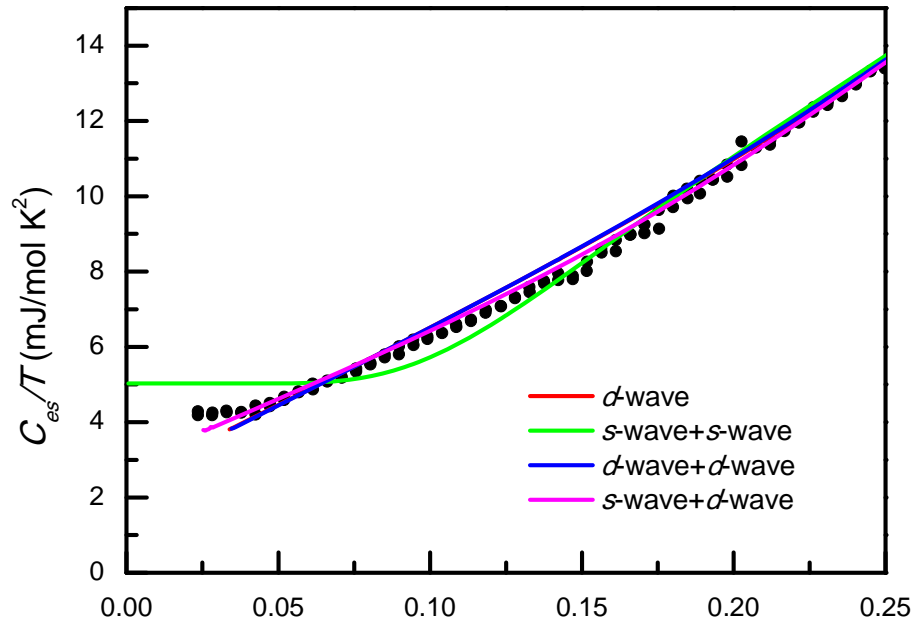


圖 4.3-7 Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})₂As₂ 低溫時，不同模型下之比較圖。

表五 Ba(Fe_{0.92}Co_{0.08})₂As₂ 不同有序參數之參數。

| Order parameter | Energy gap(meV) | Weight(%) | γ (mJ/mol K ²) |
|------------------------------------|-------------------------|-----------|-----------------------------------|
| <i>d</i> -wave | $\Delta_0=4.03\pm 0.01$ | — | 26.78 ± 0.06 |
| <i>s</i> -wave + <i>s</i> -wave | $\Delta_L=3.46\pm 0.02$ | 69±1 | 24.19 ± 0.08 |
| | $\Delta_S=1.34\pm 0.02$ | 31±1 | |
| <i>d</i> -wave + <i>d</i> -wave | $\Delta_L=4.12\pm 0.20$ | 86±5 | 26.80 ± 0.08 |
| | $\Delta_S=3.44\pm 0.22$ | 14±5 | |
| <i>s</i> -wave + <i>d</i> -wave | $\Delta_L=3.86\pm 0.15$ | 40±3 | 26.33 ± 0.09 |
| | $\Delta_S=2.76\pm 0.31$ | 60±3 | |

圖(4.3-8)顯示電子比熱係數 $\gamma(H)$ 和各外加磁場的函數關係，藉由外插每一外加磁場下，並且溫度在 2 K 以下所獲得的線性關係式的截距值得出圖中的每一點 γ 值。由實驗數據擬合出的最佳關係式為 $\gamma(H) \sim H^{0.59}$ ，此一關係式與 Volovik 所預測的 d-wave 的銅氧化物超導體所具有的 $\gamma(H) \sim H^\alpha (\alpha=0.5)$ 的關係式非常相似，若 $\alpha < 1$ ，此超導體的費米面就可能具有節點，此結果與前述的擬合分析結果相符。圖(4.3-9)為磁場 H 與 T_c 之關係圖，推論出 $H_{c2} = 44.03$ T，與文獻[28]相似。

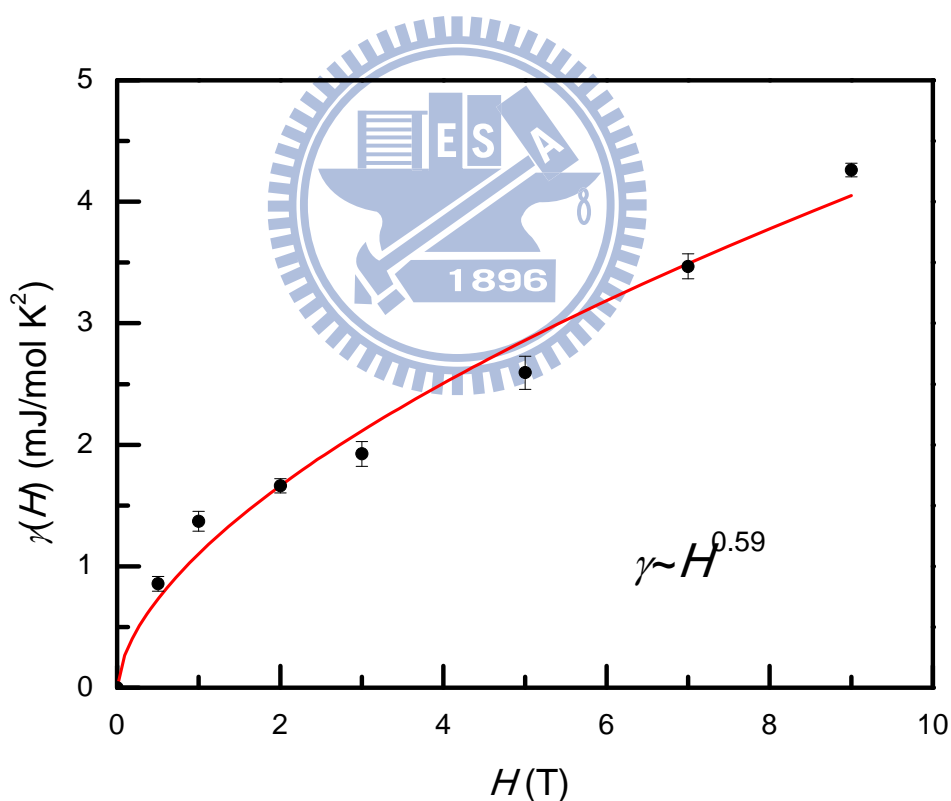


圖 4.3-8 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ 電子比熱係數 $\gamma(H)$ 與各磁場的關係圖。

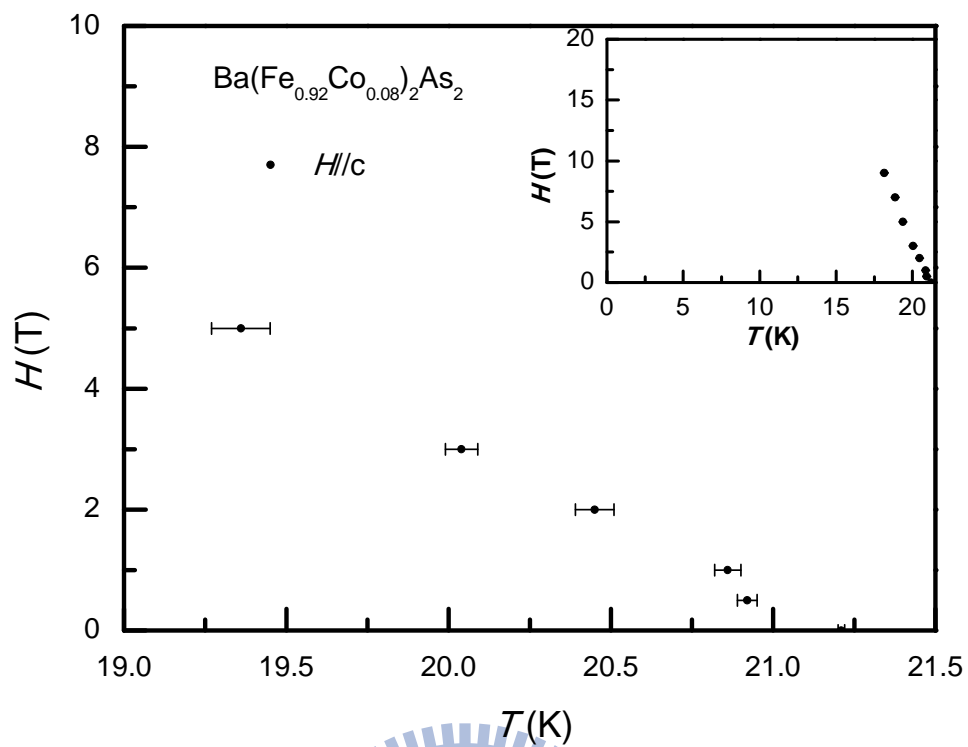


圖 4.3-9 $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.92}\text{Co}_{0.08})_2\text{As}_2$ 磁場 H 與 T_c 之關係圖。



第五章 總結

1. FeSe-1 及 FeSe-2

FeSe 系列其超導溫度約為 8K，但此系列卻為結構最為簡單之鐵基超導體。從不同模擬之擬合結果，以 s -wave + extended s -wave 組合對比熱結果有著最好的描述，其中 s -wave $2\Delta_0/kT_c=3.82$ 及 extended s -wave $2\Delta_e/kT_c=3.22$ ， $\alpha(\text{gap anisotropic})=0.78$ ，此項結果更讓我們確定了費米面上共存了少許的同向性 s -wave 及多數的異向性 extended s -wave。而無論磁場加在任何方向， γ 值都是隨著磁場呈線性增加，意味著存在同向性 s -wave，更確認了超導對稱態的機制。

2. Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂

Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ 與 FeSe 相形之下，其超導溫度較高，約為 21.4K，從比熱結果可看出超導轉變溫度皆與相圖相符。超導態電子比熱在 T_c 之無因次之超導態躍升 $\Delta C/\gamma_n T_c=1.015$ ，此值比 BCS 弱耦合(1.43) 來得小。在極低溫時，比熱明顯出現 T^2 項，提供了能隙上有節點的證據。在實驗數據上對不同模型之擬合，得知以 d -wave、 d -wave + d -wave 及 d -wave + s -wave 的能隙組合皆能符合數據，不易判別其能隙組點，只能確定費米面上有節點的存在，此結果與 heat transport 實驗相符。

參考文獻

- [1] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [2] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057003 (2008).
- [3] D. J. Singh and M. -H. Du, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 237003 (2008).
- [4] C. de la Cruz, Q. Huang, J. W. Lynn, J. Li, W. Ratcliff II, J. L. Zarestky, H. A. Mook, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang and P. Dai, *Nature* **453**, 899 (2008).
- [5] I. I. Mazin, *Nature* **464**, 183 (2010).
- [6] T. Kondo, A. F. Santander-Syro, O. Copie, C. Liu, M. E. Tillman, E. D. Mun, J. Schmalian, S. L. Bud'ko, M. A. Tanatar, P. C. Canfield, and A. Kaminski, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 147003 (2008).
- [7] J. -Ph. Reid, M. A. Tanatar, X. G. Luo, H. Shakeripour, N. Doiron-Leyraud, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, R. Prozorov, and Louis Taillefer, *Phys. Rev. B* **82**, 064501 (2010).
- [8] Y. Nakai, T. Iye, S. Kitagawa, K. Ishida, S. Kasahara, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and T. Terashima, *Phys. Rev. B* **81**, 020503(R) (2010).
- [9] M. Yamashita, Y. Senshu, T. Shibauchi, S. Kasahara, K. Hashimoto, D. Watanabe, H. Ikeda, T. Terashima, I. Vekhter, A. B. Vorontsov, and Y. Matsuda, arXiv: 1103.0885.
- [10] B. Zeng, G. Mu, H. Q. Luo, T. Xiang, I. I. Mazin, H. Yang, L. Shan, C. Ren, P. C. Dai and H. -H. Wen, *Nature Commun.* **1**, 112 (2010).
- [11] T. A. Maier, S. Graser, D. J. Scalapino, and P. J. Hirschfeld, *Phys.*

Rev. B **79**, 224510 (2009).

- [12] A. V. Chubukov, M. G. Vavilov, and A. B. Vorontsov, Phys. Rev. B **80**, 140515(R) (2009).
- [13] A. Nicholson, W. Ge, X. Zhang, J. Riera, M. Daghofer, A. M. Oles, G. B. Martins, A. Moreo, and E. Dagotto, arXiv: 1102.1445.
- [14] 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. Nat. Acad. Sci. USA **105**, 14262 (2008).
- [15] Z. A. Ren, G.C. Che, X. L. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. L. Shen, Z. C. Li, Eur. Phys. Lett. **83**, 17002 (2008).
- [16] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, Wilfried Hermes, and R. Pöttgen, Phys. Rev. B **78**, 020503(R) (2008).
- [17] J. H. Tapp, Z. Tang, B. Lv, K. Sasmal, B. Lorenz, Paul C. W. Chu, and A. M. Guloy, Phys. Rev. B **78**, 060505(R) (2008).
- [18] L. M. Wang, U. C. Sou, H. C. Yang, L. J. Chang, C. M. Cheng, K. D. Tsuei, Y. Su, T. Wolf, and P. Adelmann, Phys. Rev. B **83**, 134506 (2011).
- [19] <http://www.qdusa.com/index.html>
- [20] Heat Capacity Option User's Manual by Quantum Design.
- [21] R. Bachmann, J. F. J. DiSalvo, T. H. Geballe, R. L. Greene, R. E. Howard, C. N. King, H. C. Kirsch, K. N. Lee, R. E. Schwall, H. U. Thomas, and R. B. Zubeck, Review of Scientific Instruments **43**, 205 (1972).
- [22] J. C. Lashley, M. F. Hundley, A. Migliori, J. L. Sarrao, P. G. Pagliuso, T. W. Darling, M. Jaime, J. C. Cooley, W. L. Hults, L. Morales, D. J. Thoma, J. L. Smith, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, G. R. Stewart, R. A. Fisher, and N. E. Phillips, Cryogenics **43** 369.

- [23] 徐家治, 「 Na_xCoO_2 近緣吸收光譜之極性相依現象探討與比熱研究」國立交通大學, 物理研究所碩士論文(2008).
- [24] C. L. Song, Y. L. Wang, P. Cheng, Y. P. Jiang, W. Li, T. Zhang, Z. Li, K. He, Lili Wang, J. F. Jia, H. H. Hung, C. Wu, X. Ma, X. Chen, and Q. K. Xue, *Science* **332**, 1410 (2011).
- [25] C. L. Huang, J. -Y. Lin, C. P. Sun, T. K. Lee, J. D. Kim, E. M. Choi, S. I. Lee, and H. D. Yang, *Phys. Rev. B* **73**, 012502 (2006).
- [26] S. Nandi, M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. Schmalian, R. J. McQueeney, and A. I. Goldman, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 057006 (2010).
- [27] F. Hardy, T. Wolf, R. A. Fisher, R. Eder, P. Schweiss, P. Adelman, H. v. Löhneysen, and C. Meingast, *Phys. Rev. B* **81**, 060501 (2010).
- [28] K. Gofyrk, A. S. Sefat, E. D. Bauer, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, J. D. Thompson, and F. Ronning, *New Jour. of Phys.* **12**, 023006 (2010).
- [29] H. D. Yang, J.-Y. Lin, H. H. Li, F. H. Hsu, C. J. Liu, S.-C. Li, R.- C. Yu, and C.-Q. Jin, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 167003 (2001).