

# 非中心对称超导体 $Mg_{10 \pm \delta} Ir_{19} B_{16 \mp \delta}$ 的超导电性研究

李 政 雒建林

(中国科学院物理研究所, 北京 100190)

(2008 年 4 月 8 日收到 2008 年 4 月 23 日收到修改稿)

$Mg_{10 \pm \delta} Ir_{19} B_{16 \mp \delta}$  是具有非中心对称性的超导材料. 通过对两种组分的样品  $Mg_{9.3} Ir_{19} B_{16.7}$  和  $Mg_{11} Ir_{19} B_{15}$  的比热测量, 得到了这类超导体的超导态和正常态的特征参数: 包括转变温度  $T_C$ , 正常态密度  $N(E_F)$ , 德拜温度  $\Theta_D$ , 上临界场  $H_{C2}$  等. 并由此求出 Ginzburg-London 相干长度  $\xi_{GL}$ , 穿透深度  $\lambda_{GL}$ , 下临界场  $H_{C1}$  和热力学临界场  $H_C$ . 这些参数因化学组分不同而变化. 高的  $N(E_F)$  和  $\Theta_D$  对应高的  $T_C$ , 因此也具有较高的  $H_{C2}$ . 另外比热跃变  $\Delta C/\gamma_n T_C = 1.66$  和电子声子耦合常数  $\lambda = 0.58$  不随化学组分变化, 表明此超导体是中等强度耦合的第二类超导体.

关键词: 非中心对称超导体, 比热

PACC: 7430E

## 1. 引 言

大部分超导体都具有中心反演对称性, 这保证了电子对波函数只能是自旋单态(自旋  $S = 0$ , 轨道  $\Psi(-k) = \Psi(k)$ )或自旋三态( $S = 1$ ,  $\Psi(-k) = \Psi(k)$ )<sup>[1]</sup>. 而对于没有中心反演对称的材料, 可以存在自旋单态与自旋三态的混合态.  $Li_2 M_3 B$  ( $M = Pd$  和  $Pt$ )<sup>[2,3]</sup> 体系中,  $Li_2 Pd_3 B$  是自旋单态超导体<sup>[4,5]</sup>, 然而用  $Pt$  取代  $Pd$  之后将得到自旋三态的超导体<sup>[6,7]</sup>. 除了  $Li_2 Pd_3 B$  和  $Li_2 Pt_3 B$ , 该类超导材料还有重费米子化合物  $CePt_3 Si$ <sup>[8]</sup>,  $UIr$ <sup>[9]</sup>,  $CeRhSi_3$ <sup>[10]</sup>,  $CeIrSi_3$ <sup>[11]</sup>, 金属间化合物  $Rh_2 Ga_9$ ,  $Ir_2 Ga_9$ <sup>[12]</sup>, 和碳化物  $Y_2 C_3$ <sup>[13]</sup>,  $La_2 C_3$ <sup>[14]</sup>. 最近, Cava 小组<sup>[15]</sup> 发现新的非中心对称超导材料  $Mg_{10} Ir_{19} B_{16}$ , 它的超导温度为 5 K. 该化合物具有体心立方结构, 空间群为  $I\bar{4}3m$ , 晶格参数为  $a = 1.0568 nm$ , 每个晶胞有 90 个原子, 即两个分子式所包含的原子数. Mu 等<sup>[16]</sup> 以及 Klimczuk 等<sup>[17]</sup> 各自研究了  $Mg_{10} Ir_{19} B_{16}$  的超导电性, 认为它是 s 波超导体. 本文对两个具有不同超导温度的样品的比热进行测量分析, 得出了一些反应超导特性的特征参数, 增加了人们对此类超导体超导电性的认识.

## 2. 实 验

实验所用两个样品是用传统固相反应法合成,

与文献[15]方法类似. 将高纯镁粉(Alfa Aesar, 99.8%), 铱粉(99.99%), 硼粉(Alfa Aesar, 99.7%) 混合均匀并在 1 GPa 压力下压成片, 然后用铝片包裹并封入真空石英管中. 样品被放入马夫炉中在 600 °C 烧结 30 min, 然后升温至 950 °C 烧结 3 h, 之后再次研磨并烧结 12 h. 由于真空下镁极易挥发, 所以应加入过量的镁粉以保证产物接近化学计量. 图 1 为样品的粉末 X 射线衍射图, 两个样品都形成纯相, 只伴随非常少的杂质. 样品的成分由化学分析(inductively coupled plasma spectroscopy, ICP)得到, 分别为  $Mg_{9.3} Ir_{19} B_{16.7}$  和  $Mg_{11} Ir_{19} B_{15}$ . 低温比热测量使用 Quantum Design 物理性质测试仪(PPMS), 并配  $^3He$  制冷系统, 温度最低可以达到 0.5 K, 温度计和衬底在实验前均被校准.

## 3. 结果与分析

图 2 是两个样品  $Mg_{9.3} Ir_{19} B_{16.7}$  和  $Mg_{11} Ir_{19} B_{15}$  在不同磁场下的  $C/T-T^2$  曲线(从 0.5 K 到 7 K). 在  $T_C$  之上的正常态, 比热包括电子比热和声子比热两部分的贡献, 可以表示为  $C_n(T) = \gamma_n T + C_{Lattice}(T)$ , 其中  $\gamma_n$  是电子比热系数,  $C_{Lattice}(T) = \beta T^3 + \alpha T^5$  是声子比热的贡献. 用该公式对数据拟合得到的电子比热系数和声子比热系数见表 1. 德拜温度  $\Theta_D$  可由公式  $\beta = 1.944 \times 10^6 \times n/\Theta_D^3$  得到, 其中  $n$  是每个分子式所包含的原子数, 两个样品的  $n = 45$ . 在零

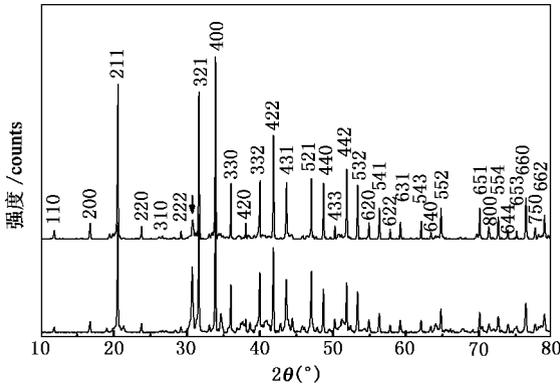


图 1 样品的粉末 X 射线衍射图,  $Mg_{9.3}Ir_{19}B_{16.7}$  (上),  $Mg_{11}Ir_{19}B_{15}$  (下)

场时,把两个样品的  $C/T$  延长至 0 K,与纵轴交点分别为  $\gamma_0 = 23.3 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$  和  $27 \text{ mJ/mol} \cdot \text{K}^2$ . 这表明即使在 0 K,还有剩余的态密度,来源于未超导的准粒子的贡献. 从而可以估计两个样品超导体积百分数  $(\gamma_n - \gamma_0)/\gamma_n$  分别为 55% 和 27%,只考虑样品的超导部分,可以得到两个样品具有相同的归一化的比热跃变值  $\Delta C/(\gamma_n - \gamma_0)T_c = 1.66$ ,而该值比 BCS 理论所给出的 1.43 稍大.

$T_c$  与德拜温度的关系由 McMillan 公式<sup>[18]</sup>给出

$$T_c = \frac{\Theta_D}{1.45} \exp\left[\frac{-1.04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0.62\lambda)}\right], \quad (1)$$

其中  $\lambda$  为电声子耦合常数,  $\mu^*$  为库仑排斥参数. 由该式可知,德拜温度高和电声子耦合常数大的材料有高的超导转变温度. 电声子耦合常数  $\lambda$  对应于由于电声子相互作用导致准粒子有效质量的修正. 取  $\mu^* = 0.11$ <sup>[19]</sup>并将  $T_c$  和  $\Theta_D$  的值代入(1)式可以求得  $\lambda = 0.58$ ,该值说明  $Mg_{10 \pm \delta} Ir_{19} B_{16 \mp \delta}$  是中等电声子耦合的超导体. 另外,  $\lambda$  与正常态态密度的关系为  $N(E_F) = 3\gamma_n/[k_B \pi^2(1 + \lambda)]$ . 将  $\gamma_n$  和  $\lambda$  代入可得两样品的态密度分别为  $13.9$  和  $9.9 \text{ eV}^{-1}$ ,与理论计算给的  $11 \text{ eV}^{-1}$ <sup>[19]</sup>比较稍有差异,这是由于化学组分的不同所致. 从表 1 可见,态密度高和德拜温度高的样品也具有高的  $T_c$ .

从图 2 不同磁场下的比热跃变处得到超导转变温度随磁场的变化,该磁场值即为上临界场  $H_{c2}$ . 将  $H_{c2}$  作为  $T$  的函数画于图 3 中,可以看出在较小磁场下,  $H_{c2}$  与  $T$  有很好的线性行为. 利用 Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) 近似

$$H_{c2}(0)^{\text{WHH}} = 0.691 \times [dH_{c2}(T)/dT]_{T=T_c} T_c \quad (2)$$

可求得两个样品的上临界场  $\mu_0 H_{c2}(0)$  分别为 2.39

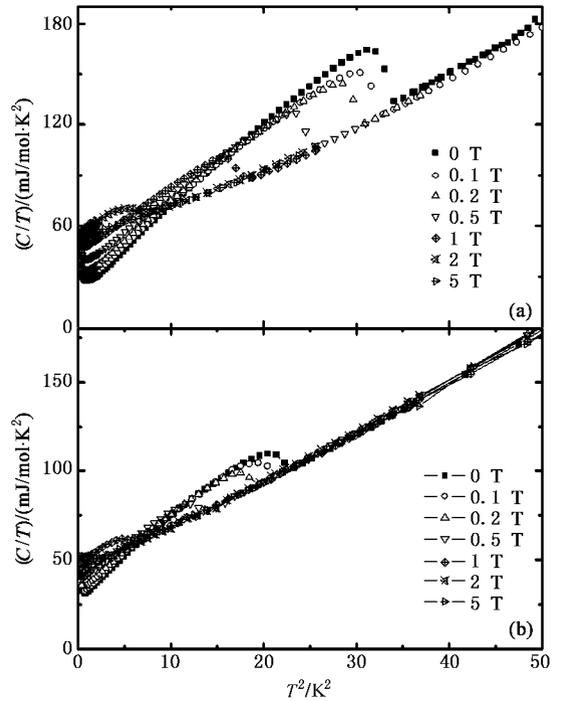


图 2 (a)  $Mg_{9.3}Ir_{19}B_{16.7}$ 和 (b)  $Mg_{11}Ir_{19}B_{15}$ 在不同磁场下  $C/T-T^2$  的关系

T 和 1.38 T,其中  $\mu_0$  为真空磁导率. 通常  $H_{c2}$  与  $T$  成正比,<sup>[20]</sup>因此高的  $T_c$  对应高的  $H_{c2}$ .

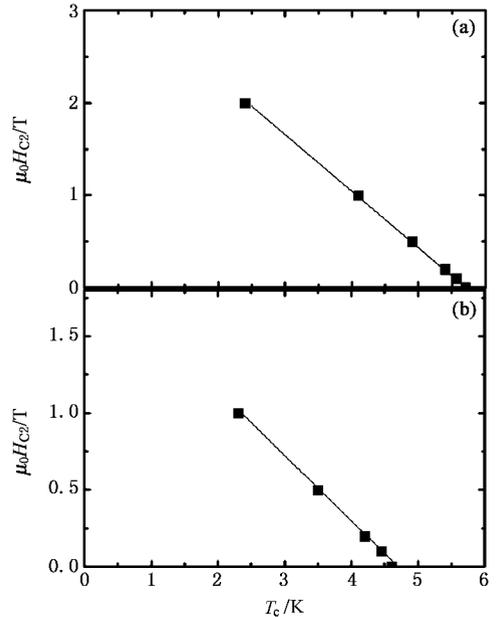


图 3 上临界场  $H_{c2}$  随温度的变化

由  $H_{c2}$  利用如下公式<sup>[21]</sup>可求出 Ginzburg-London (GL) 相干长度  $\xi_{GL}$ , 剩余电阻率  $\rho_{res}$ , 并由此求出穿透深度  $\lambda_{GL}$ , 下临界场  $H_{c1}$  等参数.

$$\xi_{\text{GL}}(0) = \left[ \frac{\Phi_0}{2\pi H_{\text{C}2}(0)} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

$$- \left[ \frac{dH_{\text{C}2}}{dT} \right]_{T=T_c} = 4.48 \times 10^4 \gamma_n \rho_{\text{res}}, \quad (4)$$

$$\lambda_{\text{GL}}(0) = 6.42 \times 10^5 (\rho_{\text{res}}/T_c)^{1/2}, \quad (5)$$

$$H_{\text{C}1}(0) = \frac{H_{\text{C}}(0) \ln \kappa}{\sqrt{2} \kappa}, \quad (6)$$

其中  $\Phi_0 = 2.0678 \times 10^9 \text{ Oe}\text{\AA}^2$  为磁通量子 ( $1 \text{ Oe} = 79.5775 \text{ A/m}$ ),  $\kappa = \xi_{\text{GL}}/\lambda_{\text{GL}}$ . 热力学临界场  $H_{\text{C}}$  可由  $T_c$  和  $\gamma_n$  求得, 即

$$H_{\text{C}}(0) = 4.23 \gamma_n^{1/2} T_c. \quad (7)$$

使用以上公式计算时, 相干长度和穿透深度单位为  $\text{\AA}$ , 其余均为高斯制单位. 求得的参数列于表 1 中. 由上临界场求得的剩余电阻率比文献 [16] 中图 2 所给剩余电阻率小很多, 这主要是因为多晶样品晶界会有接触电阻, 所以实际测量的电阻率会比样品本征电阻率大.

$\text{Mg}_{10\pm\delta}\text{Ir}_{19}\text{B}_{16\mp\delta}$  具有较大的晶胞, 因而有很大的电子比热系数, 考虑每个原子的电子比热系数 ( $1.2$  和  $0.8 \text{ mJ/atom}\cdot\text{K}^2$ ) 则与  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  ( $\gamma_n = 1.5 \text{ mJ/atom}\text{K}^2$ ,  $\Theta_D = 221 \text{ K}$ ) 和  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  ( $\gamma_n = 1.2 \text{ mJ/atom}\text{K}^2$ ,  $\Theta_D = 228 \text{ K}$ )<sup>[23]</sup> 相似, 而德拜温度则比二者高一些. 与具有相似  $T_c$  的超导体如  $\text{LiNbO}_2$  和  $\text{NaCoO}_2$  相比,  $\text{Mg}_{10\pm\delta}\text{Ir}_{19}\text{B}_{16\mp\delta}$  电子比热系数与  $\text{LiNbO}_2$  ( $\gamma_n = 0.9 \text{ mJ/atom}\text{K}^2$ )<sup>[23]</sup> 相似, 而比  $\text{NaCoO}_2$  ( $\gamma_n \sim 4 \text{ mJ/atom}\text{K}^2$ )<sup>[24]</sup> 小. 另外,  $\text{LiNbO}_2$  的  $T_c$  几乎不随  $\gamma_n$  和  $\Theta_D$  变化, 而  $\text{Mg}_{10\pm\delta}\text{Ir}_{19}\text{B}_{16\mp\delta}$  的  $T_c$  却表现出对  $\gamma_n$  和  $\Theta_D$  很强的依赖性.

表 1 由比热数据得到的参数

	$\text{Mg}_{9.3}\text{Ir}_{19}\text{B}_{16.7}$	$\text{Mg}_{11}\text{Ir}_{19}\text{B}_{15}$
$\gamma_n$ (mJ/mol·K <sup>2</sup> )	51.9	37.0
$\beta$ (mJ/mol·K <sup>4</sup> )	1.74	2.92
$\alpha$ (mJ/mol·K <sup>6</sup> )	0.0015	0.0012
$\Theta_D$ /K	368	310
$T_c$ /K	5.7	4.7
$\gamma_0$ (mJ/mol)	23.3	27
$\Delta C/\gamma_n T_c$	1.66	1.65
$\lambda$	0.58	0.58
$N(E_F)$ (1/eV)	13.9	9.9
$\mu_0 H_{\text{C}2}$ /T	2.39	1.38
$\mu_0 H_{\text{C}1}$ /mT	9	7
$\mu_0 H_{\text{C}}$ /mT	92	64
$\rho_{\text{res}}/\mu_0 \Omega \text{cm}$	92	94
$\xi_{\text{GL}}(0)$ / $\text{\AA}$	117	135
$\lambda_{\text{GL}}(0)$ / $\text{\AA}$	2583	2876
$\kappa(0)$	22	21

## 4. 结 论

通过对  $\text{Mg}_{9.3}\text{Ir}_{19}\text{B}_{16.7}$  和  $\text{Mg}_{11}\text{Ir}_{19}\text{B}_{15}$  的低温比热测量, 得到了电子比热系数  $\gamma_n$ , 德拜温度  $\Theta_D$ , 比热跃变  $\Delta C/\gamma_n T_c$ , 上临界场  $H_{\text{C}2}$ , 并由此求得  $N(E_F)$ ,  $H_{\text{C}1}$ ,  $H_{\text{C}}$ ,  $\xi_{\text{GL}}(0)$ ,  $\lambda_{\text{GL}}(0)$ ,  $\kappa(0)$  等参数. 超导转变温度  $T_c$  随化学组分不同而变化. 利用 McMillan 公式可以得到不同的  $T_c$  是与  $N(E_F)$  及  $\Theta_D$  不同相联系的, 高的  $N(E_F)$  和  $\Theta_D$  对应高的  $T_c$ . 比热跃变  $\Delta C/\gamma_n T_c$ , 电声子耦合常数  $\lambda$  不随化学组分变化. 另外,  $\lambda = 0.58$  说明  $\text{Mg}_{10\pm\delta}\text{Ir}_{19}\text{B}_{16\mp\delta}$  是中等电声子耦合的超导体.

- [1] Li M S 2003 *Phys. Rep.* **376** 133
- [2] Togano K, Badica P, Nakamori Y, Orimo S, Takeya H, Hirata K 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 027004
- [3] Badica P, Kondo T, Togano K 2005 *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 1014
- [4] Nishiyam M, Inada Y, Zheng G Q 2005 *Phys. Rev. B* **71** 220505
- [5] Khasanov R, Landau I L, Baines C, Mattina F L, Maisuradze A, Togano K, Keller H 2005 *Phys. Rev. B* **73** 214528
- [6] Nishiyam M, Inada Y, Zheng G Q 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 047002
- [7] Takeya H, ElMassalami M, Kasahara S, Hirata K 2007 *Phys. Rev. B* **76** 104506
- [8] Bauer E, Hilscher G, Michor H, Paul C, Scheidt E W, Gribanov A, Seropugin Y, Noel H 2004 *Phys. Rep.* **92** 027003
- [9] Akazawa T, Hidaka H, Fujiwara T, Kobayashi T C *et al* 2004 *J. Phys. Condens. Matter* **16** L29
- [10] Kimura N, Ito K, Saitoh K, Umeda Y, Aoki H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 247004
- [11] Sugitani I, Okuda Y, Shishido H, Yamada T, Thamizhavel A *et al* 2006 *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 043703
- [12] Shibayama T, Nohara M, Katori H A, Okamoto Y, Hiroi Z, Takagi H 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 073708
- [13] Amano G, Akutagawa S, Muranaka T, Zenitani Y, Akimitsu J 2004 *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** 530
- [14] Simon, Gulden T, Anorg Z 2004 *Allg. Chem.* **630** 2191
- [15] Klimczuk T, Xu Q, Morosan E, Thompson J D, Zandbergen H W, Cava R J 2006 *Phys. Rev. B* **74** 220502
- [16] Mu G, Wang Y, Shan L, Wen H H 2007 *Phys. Rev. B* **76** 064527

- [ 17 ] Klimeczuk T , Ronning F , Sidorov V , Cava R J , Thompson J D 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 257004 4545
- [ 18 ] McMillan W L 1968 *Phys. Rev.* **167** 331 [ 22 ] Takeya H , Hirata K , Yamaura K *et al* 2005 *Phys. Rev. B* **72** 104506
- [ 19 ] Wiendlocha B , Tobola J , Kaprzyk S arXiv : 0704. 1295 [ 23 ] Liu G T , Luo J L , Li I *et al* 2006 *Phys. Rev. B* **74** 012504
- [ 20 ] Tinkham M 1976 *Introduction to Superconductivity* ( McGraw-Hill Inc ) 162 [ 24 ] Jin R , Sales B C , Khalifah P , Mandrus D 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 217001
- [ 21 ] Oriando T P , McNiff E J , Foner Jr S *et al* 1979 *Phys. Rev. B* **19**

## Superconducting properties of noncentrosymmetric $Mg_{10 \pm \delta} Ir_{19} B_{16 \mp \delta}$

Li Zheng Luo Jian-Lin

( Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics , Institute of Physics , Chinese Academy of Sciences , Beijing 100190 , China )

( Received 8 April 2008 ; revised manuscript received 23 April 2008 )

### Abstract

Two non-centrosymmetric superconductors  $Mg_{9.3} Ir_{19} B_{16.7}$  and  $Mg_{11} Ir_{19} B_{15}$  are synthesized. The normal state electronic coefficient of specific heat  $\gamma_n$  , the Debye temperature  $\Theta_D$  and the superconducting upper critical field  $H_{c2}$  are found to be sample-dependent , while the electron-phonon interaction constant  $\lambda = 0.58$  and the normalized specific heat jump  $\Delta C / \gamma_n T_C = 1.66$  are sample – independent . The higher superconducting transition temperature (  $T_C = 5.7K$  ) in  $Mg_{9.3} Ir_{19} B_{16.7}$  is found to be due to the higher density of states and higher Debye temperature  $\Theta_D$  compared with that of  $Mg_{11} Ir_{19} B_{15}$  . We also obtained other characteristic parameters of both superconductors , including the Ginzburg-London coherence  $\xi_{GL}$  , penetration  $\lambda_{GL}$  , lower critical field  $H_{C1}$  and thermodynamic critical field  $H_C$  .

**Keywords** : noncentrosymmetric superconductor , specific heat

**PACC** : 7430E