

非中心对称超导序参量研究

张警蕾 焦琳 庞贵明 袁辉球

Order parameters of non-centrosymmetric superconductors

Zhang Jing-Lei Jiao Lin Pang Gui-Ming Yuan Hui-Qiu

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 217403 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.217403

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217403>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

重费米子超导与竞争序

Heavy-fermion superconductivity and competing orders

物理学报.2015, 64(21): 217401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.217401>

强自旋轨道耦合化合物  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$  的掺杂和拉曼谱学

Doping and Raman scattering of strong spin-orbit-coupling compound  $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{IrO}_4$

物理学报.2015, 64(20): 207103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.207103>

金属表面 Rashba 自旋轨道耦合作用研究进展

Recent progress in Rashba spin orbit coupling on metal surface

物理学报.2015, 64(18): 187103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.187103>

$\text{HF}^+$  离子在旋轨耦合作用下电子态的特性

The characteristics of excited states for  $\text{HF}^+$  ion under spin-orbit coupling

物理学报.2014, 63(12): 127102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.127102>

钛离子辐照对  $\text{MgB}_2$  超导薄膜的载流能力和磁通钉扎能力的影响

The effects of Ti ion-irradiation on critical current and flux pinning in  $\text{MgB}_2$  thin film

物理学报.2012, 61(19): 197401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.197401>

## 专题: 超导和关联体系研究进展

## 非中心对称超导序参量研究\*

张警蕾<sup>1)</sup> 焦琳<sup>2)3)</sup> 庞贵明<sup>2)3)</sup> 袁辉球<sup>2)3)†</sup>

1) (中国科学院强磁场科学中心, 合肥 230031)

2) (浙江大学关联物质研究中心, 杭州 310058)

3) (浙江大学物理系, 杭州 310027)

(2015年6月18日收到; 2015年7月3日收到修改稿)

非中心对称超导体是近年发现的一类新型超导材料. 在这类材料中, 非中心对称的晶体势场产生一个有效的反对称自旋-轨道耦合 (ASOC) 并导致自旋简并的能级发生分裂, 从而在超导配对态中允许自旋单态和自旋三重态混合. 这一性质有别于先前研究的大部分超导体, 需要从概念上突破BCS理论框架. 此外, 理论研究还表明非中心对称超导可能还是一类潜在的拓扑超导材料. 这些独特的物理性质已激发了广泛的研究兴趣, 并且越来越受到关注.

超导序参量的对称性是认识和理解超导形成机理的一个重要物理量. 本文将介绍基于隧道二极管的伦敦穿透深度测量技术, 并简要综述非中心对称超导的研究现状以及穿透深度测量在非中心对称超导序参量研究中的应用. 通过对比研究具有不同反对称自旋-轨道耦合强度的非中心对称超导材料, 我们发现其混合超导配对态与反对称自旋-轨道耦合强度缺乏简单的对应关系, 但与能带劈裂 ( $E_{\text{ASOC}}$ ) 相对于超导转变温度 ( $T_c$ ) 的比值 ( $E_r = E_{\text{ASOC}}/T_c$ ) 紧密相关.

**关键词:** 非中心对称超导体, 超导序参量, 反对称自旋-轨道耦合, 伦敦穿透深度

**PACS:** 74.70.Ad, 74.70.Tx, 74.20.Rp, 71.70.Ej

**DOI:** 10.7498/aps.64.217403

## 1 引言

在目前已知的超导化合物中, 大部分材料的晶体结构具有镜面对称, 存在对称中心. 受泡利不相容原理和宇称交换反对称性的限制, 超导电子对的波函数要么是自旋单态, 要么是自旋三重态<sup>[1]</sup>. 而当超导体的中心对称破缺后, 其非对称的晶体势场会产生一种反对称的自旋-轨道耦合 (antisymmetric spin-orbit coupling, ASOC)<sup>[2-4]</sup>. 这种反对称的自旋-轨道耦合作用可以看成是电子在外加磁场为零的情况下, 由晶体势场产生的一个等效磁场与电子自旋耦合而产生的塞曼能. 这种反对称自旋-轨道耦合将导致费米面发生劈裂,

使得原来自旋简并的能级劈裂成为两条自旋取向相反的能带. 此时, 超导配对波函数可以是偶宇称/自旋单态与奇宇称/自旋三重态的叠加<sup>[2,3]</sup>, 即  $\Delta_{\pm}(\mathbf{k}) = \psi \pm t|\mathbf{g}(\mathbf{k})|$ , 其中  $\psi$  和  $t|\mathbf{g}(\mathbf{k})|$  分别代表自旋单态和自旋三重态的贡献. 在这种情况下, 即使是常规的电-声子配对机理, 也可能产生非常规的超导性质: 如存在拓扑保护的能隙节点<sup>[2]</sup>以及在外磁场中可能存在 Helical 相<sup>[5,6]</sup>. 最近, 理论上还预言, 非中心对称超导还是一类潜在的拓扑超导体<sup>[7-9]</sup>. 此外, 中心对称破缺还可能对正常态性质产生深远的影响, 并导致一些新颖的量子态或者量子现象, 如导致奇异霍尔效应、自旋电流以及磁电效应等<sup>[4]</sup>.

早在非中心对称超导材料发现之前, 人们已

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11474251)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CBA00103) 和中央高校基本科研业务费资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hqyuan@zju.edu.cn

在界面超导、无序超导等体系中开展了中心对称破缺对超导性质影响等方面的理论探讨. 2004年, 奥地利科学家 Bauer 首次在非中心对称重费米子化合物  $\text{CePt}_3\text{Si}$  中发现超导<sup>[10]</sup>. 随后的理论与实验研究表明, 由于 ASOC 作用的影响, 该材料可能表现出自旋单态和自旋三重态相混合的性质<sup>[2]</sup>. 这些发现极大地促进了非中心对称超导及相关物理性质的研究. 继  $\text{CePt}_3\text{Si}$  后, 新的非中心对称重费米子超导先后被发现, 包括压力诱导的重费米子超导体  $\text{UIr}$ <sup>[11]</sup> 以及  $\text{CeTX}_3$  ( $T = \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Co}; X = \text{Si}, \text{Ge}$ )<sup>[12-14]</sup> 等. 在非中心对称重费米子超导体中, 电子关联效应, 例如自旋涨落, 常可导致非常规超导性质, 因而很难将中心对称破缺与电子关联效应区分开来. 为了研究中心对称破缺对超导性质的影响, 科学家们还发现并研究了一系列具有弱电子关联效应的非中心对称超导体, 包括三元金属间化合物  $\text{AMSi}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, M = \text{Pt}, \text{Ir}$ )<sup>[15,16]</sup>,  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ <sup>[17,18]</sup>,  $\text{Mg}_{10}\text{Ir}_{19}\text{B}_{16}$ <sup>[19,20]</sup>,  $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ <sup>[21]</sup> 等, 以及二元金属间化合物  $\text{T}_2\text{Ga}_9$  ( $T = \text{Rh}, \text{Ir}$ )<sup>[22]</sup>,  $\text{BiPd}$ <sup>[23]</sup>,  $\text{R}_2\text{C}_3$  ( $R = \text{La}, \text{Y}$ )<sup>[24-26]</sup>,  $\text{Re}_3\text{W}$ <sup>[27]</sup>,  $\text{Ru}_7\text{B}_3$ <sup>[28]</sup>,  $\text{Nb}_x\text{Re}_{1-x}$ <sup>[29]</sup> 等. 这些材料缺乏磁性, 不具有强关联电子效应, 因而其非常规超导性质应该源于中心对称破缺而产生的 ASOC 效应. 在比较经典的  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$  化合物中, 随着 Pt 含量的增加, ASOC 强度增加, 其超导转变温度  $T_c$  单调减少, 而超导序参量的对称性却发生显著变化<sup>[30-34]</sup>:  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  表现出 s 波超导的性质, 而  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  却表现出自旋三重态的性质<sup>[30,32]</sup>. 这一结果表明, 在非中心对称超导中, 自旋单态和自旋三重态的混合程度可由 ASOC 的强度来调控<sup>[30]</sup>. 然而, 随着研究的深入, 人们发现非中心对称超导体的超导配对机理可能更复杂, 并非由 ASOC 进行单一调控<sup>[35]</sup>. 本文将介绍研究超导序参量对称性的重要实验手段-伦敦穿透深度-的测量方法, 并简要综述非中心对称超导序参量研究的最新进展.

## 2 磁场穿透深度测量

磁场穿透深度是表征超导电性的重要参量. 早期人们通过测量尺寸细小的超导颗粒样品的磁化率来确定其穿透深度随温度的依赖关系. 随着实验技术的不断发展, 目前已有多种穿透深度的测量

方法. 可以获取穿透深度绝对值的实验方法包括  $\mu$  介子自旋共振技术<sup>[36]</sup>、磁力显微镜或者 SQUID 显微镜<sup>[37]</sup>、下临界磁场测量<sup>[38]</sup> 等. 然而, 在这些测量方法中, 人们通常只能选取有限的温度点进行测量, 因而所得到的穿透深度或者超流密度随温度的变化比较粗糙, 不易确定其精确的温度依赖关系. 此外,  $\mu$  介子自旋共振等技术还需要外加磁场, 很难保证样品处于 Meissner 态, 所得到的磁场穿透深度一般被称有效穿透深度, 并非伦敦穿透深度. 为了能够直接表征样品的伦敦穿透深度, 并精确测量其随温度的变化, 近年来人们开发了一系列新的测量方法, 主要包括微波谐振腔法(主要针对高温超导)<sup>[39]</sup>、互感法(主要针对薄膜样品)<sup>[40]</sup> 以及本文将重点介绍的基于隧道二极管 (tunnel diode oscillator, TDO) 的 LC 谐振法<sup>[41]</sup>. 虽然这些方法很难直接测量穿透深度的绝对值, 但却能给出精确的温度依赖关系, 因而正成为超导能隙结构研究的重要实验手段. 与角分辨光电子能谱 (ARPES) 相比, 上述方法可应用于极低温测量, 对超导转变温度较低的材料, 例如重费米子超导等, 具有独特的优势. 另外, TDO 等穿透深度测量方法对样品表面的要求没有 ARPES 和 STM 严格, 可适用于测量那些不易解理的样品, 并更能反应材料的体性质.

下面重点介绍一下我们实验室发展的基于 TDO 的 LC 谐振方法. 由于电磁频率测量的高精度以及高灵敏性, 基于频率测量的实验方法正受到越来越多的青睐. 原则上, 一组并联的电容和电感就可以构成一个 LC 共振回路. 通过合理的设计, 使得待测物性(如磁化率, 穿透深度等)与 LC 回路中的电感耦合在一起, 通过测量共振频率的变化就可以研究相应的物性.

在我们的 TDO 测量中, 待测样品置于 LC 谐振回路的线圈之中. 若样品的穿透深度或者趋肤深度随温度变化时, 线圈的等效电感会发生改变, 进而引起共振频率的变化. 对于超导材料, 当温度冷却至  $T_c$  以下时, 由于 Meissner 效应, 磁场只能穿透样品表面有限的深度, 用穿透深度  $\lambda(T)$  来描述. 在这种情况下, 线圈等效电感的改变主要由样品的磁场穿透深度来决定, 如图 1 (a) 中的阴影部分所示. 对于一块宽度为  $2\omega$ , 高度为  $2d$ , 体积为  $V_s$  的平板形样品 ( $2d \ll 2\omega$ ), LC 回路频率的随温度的变化满足如下关系:

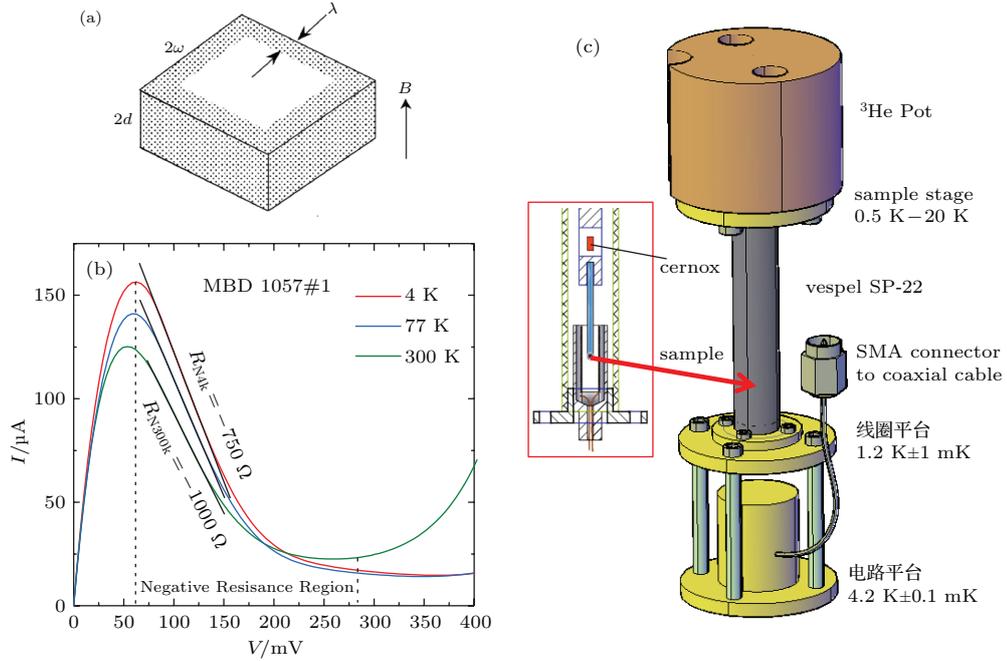


图1 (网刊彩色)(a) 磁穿透深度示意图, 阴影部分为磁场穿透样品的区域; (b) 隧道二极管 (型号 MBD1057) 不同温度下的  $I-V$  曲线; (c) 隧道二极管共振器示意图  
 Fig. 1. (color online) (a) Schematic description of the magnetic penetration depth in a superconductor; (b) the  $I-V$  curve of a tunnel diodes (model MBD-1057) at different temperatures; (c) schematic setup of our TDO-based measurements of London penetration depth.

$$\frac{\Delta f(T)}{f_0} = \frac{f_s(T) - f_s(T=0)}{f_0} = -\frac{\Delta\lambda(T)V_s}{2R_{3D}(1-N)V_c}, \quad (1)$$

其中  $f_0$  和  $f_s$  分别为线圈空载和插入样品的共振频率,  $V_s$  和  $V_c$  分别为样品和感应线圈的体积,

$$R_{3D} = \omega/2(1 + [1 + (2d/\omega)^2] \times \arctan(\omega/2d) - 2d/\omega).$$

因此, 伦敦穿透深度的改变与  $LC$  回路共振频率的变化成正比, 即  $\Delta\lambda(T) = G\Delta f(T)$ , 其中几何因子

$$G = -\frac{2R_{3D}(1-N)V_c}{V_s f_0},$$

其大小由样品和线圈的几何尺寸决定 [42,43].

TDO 穿透深度测量系统中的核心器件是一个并联的  $LC$  回路. 利用隧道二极管的负电阻特性 (如图 1 (b)), 我们可以对  $LC$  谐振回路的功率损耗进行补偿, 使之形成稳定的周期振荡 [41]. 图 1 (c) 为适用于氦 3 恒温器上的穿透深度测量系统示意图, 主要由指形样品杆、线圈平台以及电路平台三部分组成. 指形样品杆的主体部分由高导电无氧铜制成, 上面安装有温度计和加热电阻, 其顶端与

氦 3 恒温器的壶底连接并保证良好的热接触, 底端通过低温胶与蓝宝石圆棒相连, 待测样品通过蓝宝石圆棒而置于电感线圈的中心. 由于蓝宝石在低温几乎不具有磁性, 具有很弱的背景信号. 在测量过程中, 我们需将电感线圈和低温电子线路通过热沉而恒定在某一个合适的温度, 从而减少测量过程中的频率漂移. 我们所使用的 TDO 装置的工作频率约为 7 MHz, 线圈所产生的磁场约为 20 mOe (1 Oe = 79.5775 A/m), 远低于一般超导体的下临界磁场, 从而保证测量时样品处于超导的 Meissner 态.

表 1 不同物理量的温度依赖关系及其所对应的能隙结构  
 Table 1. Characterizations of the superconducting gap structure by the temperature dependence of various physical quantities, assuming a spherical Fermi surface.

	无节点	三维节点	三维线节点
穿透深度 $\lambda$	$\exp(-\Delta/T)$	$T^2$	$T$
电子比热 $C_{es}$	$\exp(-\Delta/T)$	$T^3$	$T^2$
核磁共振自旋弛豫比 $1/T_1$	$\exp(-\Delta/T)$	$T^5$	$T^3$

除了伦敦穿透深度以外,其他热力学量如电子比热  $C_{es}(T)$ 、热导  $\kappa(T)$  以及核磁共振自旋弛豫时间比  $1/T_1T$  等随温度的变化关系也是研究超导能隙结构的重要实验方法. 需要指出的是,不同实验方法具有不同的特点和分辨率,综合不同的研究手段将有助于正确地认识超导态. 在表 1 中,我们总结了不同物理性质的温度依赖关系所对应的超导能隙结构.

### 3 重费米子超导体

1979年, Steglich 等在重费米子化合物  $CeCu_2Si_2$  中发现了超导电性 [44], 从而开启了非常规超导研究时代. 重费米子一般存在于 f 电子壳层尚未完全填满的镧系和铀系金属间化合物. 在这些材料中,局域的 f 电子与传导电子通过近藤效应杂化而导致准粒子的有效质量显著增加,重费米子因此而得名. 在重费米子超导体中,通常情况下相同的 f 电子既参与超导的形成,又对磁性有贡献,超导和磁性既可以共存也可能相互竞争. 超导与其他序参量的相互作用可以通过掺杂、压力或者磁场来进行有效调控,因而重费米子化合物是研究非常规超导和量子相变等相关物理的理想体系.

2004年,奥地利科学家 Bauer 在非中心对称化合物  $CePt_3Si$  中发现了超导电性 [10].  $CePt_3Si$  具有  $P4mm$  (No. 99) 型四方晶格,其中 Pt(2) 和 Si 分别占据非中心对称的位置,沿  $z$  轴的镜像对称操作破缺,如图 2 所示. 由于 Pt 具有较大的原子序数,可

产生较强的 ASOC 效应,从而导致一些独特的物理行为. 比热测量结果还表明,  $CePt_3Si$  正常态的索莫菲尔德系数高达  $400 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$ ,表现出典型的重费米子行为 [10].

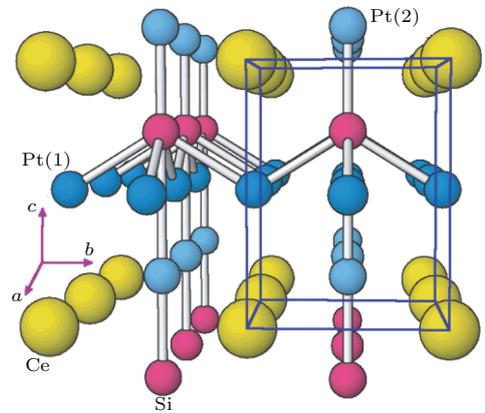


图 2  $CePt_3Si$  的晶体结构 [10]  
Fig. 2. Crystal structure of  $CePt_3Si$  [10].

自  $CePt_3Si$  发现以来,其超导序参量及强关联效应立刻引起了学界的广泛关注. 多种实验测量方法表明,  $CePt_3Si$  既具有非常规超导的性质,又表现出常规超导的一些特征. 比如,低温穿透深度  $\lambda(T)$  与温度成线性关系 [45,46] (图 3 (a)), NMR 自旋晶格弛豫率  $1/T_1T$  在  $T_c$  以下与温度呈幂指数依赖关系 [47] (图 3 (b)), 零场下的热导率  $\kappa(T)/T$  在低温下成线性温度变化关系 [48], 这些实验都表明  $CePt_3Si$  的超导能隙存在线节点. 此外,  $CePt_3Si$  的上临界磁场远高于泡利极限 (Pauli limit) (图 4 (a)),

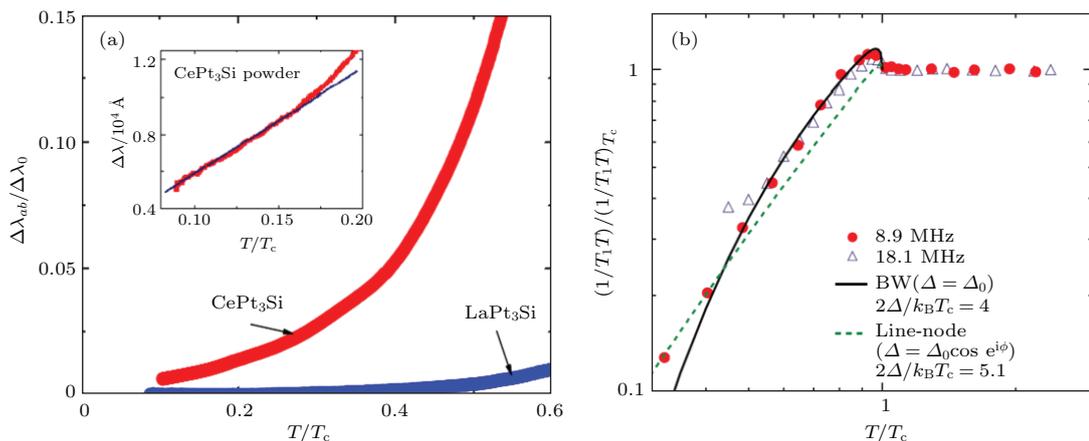


图 3 (a)  $CePt_3Si$  和  $LaPt_3Si$  的低温伦敦穿透深度  $\Delta\lambda(T)$  [45,51], 插图为  $CePt_3Si$  的低温放大部分; (b)  $CePt_3Si$  的自旋弛豫率  $1/TT_1$  随温度的变化关系 [47]

Fig. 3. (a) Temperature dependence of the London penetration depth  $\Delta\lambda(T)$  for  $CePt_3Si$  and  $LaPt_3Si$  [45,51], the inset expands the low temperature part of  $CePt_3Si$ ; (b) temperature dependence of the spin relaxation ratio  $1/TT_1$  for  $CePt_3Si$  [47].

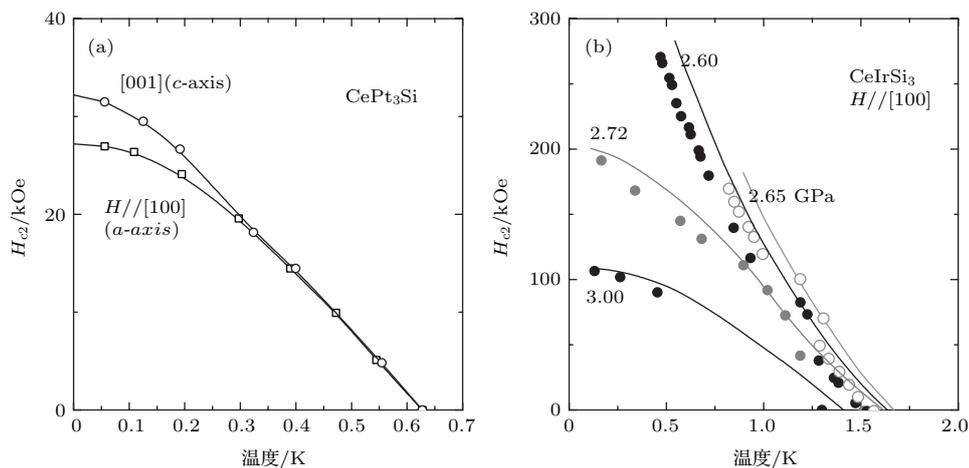


图4 CePt<sub>3</sub>Si (a) 和 CeIrSi<sub>3</sub> (b) 的上临界磁场  $\mu_0 H_{c2}(T)$  [10,52]

Fig. 4. The upper critical field  $\mu_0 H_{c2}(T)$  for (a) CePt<sub>3</sub>Si [10] and (b) CeIrSi<sub>3</sub> [52].

这通常属于 p 波等自旋三重态超导的特征. 另一方面, NMR 实验中的  $1/T_1 T$  在  $T_c$  以下表现出明显的相干峰 (coherence peak) (图 3 (b)), 这一般认为是 s 波超导的特征 [47]. 上述看似矛盾的实验结果表明, 该化合物中可能具有自旋单态和自旋三重态混合的性质 [2]. 考虑 ASOC 效应后, Sigrist 等从理论上计算了 CePt<sub>3</sub>Si 的超流密度随温度的变化关系 [49], 发现当自旋单态的贡献和自旋三重态的贡献比例为 0.6 时 ( $\psi/t = 0.6$ ), 计算的结果和实验结果比较接近. 这进一步表明 CePt<sub>3</sub>Si 的超导态不仅是自旋单态和自旋三重态的混合, 而且这两种成分的贡献相当, 与 CePt<sub>3</sub>Si 具有较强的 ASOC 相一致. 这些结果表明, 在 CePt<sub>3</sub>Si 中, 中心对称破缺导致了一些奇特的超导性质, 从而激发了人们的研究兴趣.

LaPt<sub>3</sub>Si 具有与 CePt<sub>3</sub>Si 相同的晶格结构, 其超导转变温度为  $T_c = 0.64$  K [50]. 由于 La 不含 f 电

子, 因此 LaPt<sub>3</sub>Si 中不存在 Kondo 效应或者 RKKY 相互作用引起的自旋关联效应. 与 CePt<sub>3</sub>Si 不同, LaPt<sub>3</sub>Si 的伦敦穿透深度在低温变平 (如图 3 (a)), 在超导能隙中不存在节点, 表现出 s 波超导体的性质 [51]. LaPt<sub>3</sub>Si 与 CePt<sub>3</sub>Si 这种超导性质的差异应该与电子关联效应有关. 因此, 有效地将 ASOC 效应与电子关联效应区分开来将有助于研究中心对称破缺对超导性质的影响.

除了 CePt<sub>3</sub>Si 之外, 人们还在非中心对称重费米子化合物 UIr [12–14], CeTX<sub>3</sub> ( $T = \text{Rh, Ir, Co}$ ;  $X = \text{Si, Ge}$ ) 中也发现了超导电性 [12–14]. 在常压下, 这些化合物在低温都表现出长程磁有序. 在外加压力下, 磁有序态被逐渐抑制, 超导出现在铁磁 (UIr) 或者反铁磁 (CeTX<sub>3</sub>) 量子临界点附近, 见图 5. 这些非中心对称重费米子超导体的相图与其

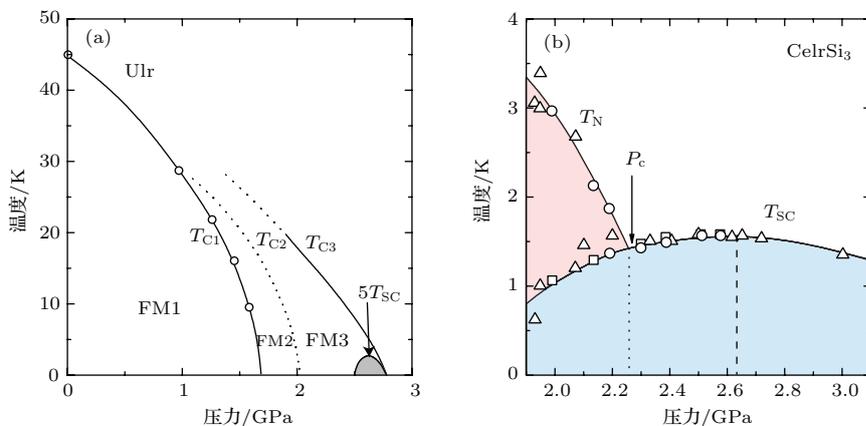


图5 (a) UIr [11] 和 (b) CeIrSi<sub>3</sub> 的压力-温度相图 [12]

Fig. 5. Temperature-pressure phase diagram for (a) UIr [11] and (b) CeIrSi<sub>3</sub> [12].

他重费米子超导体以及铜氧化物高温超导体和铁基超导体类似, 表明这些化合物可能具有共同的配对机理, 超导的出现与磁性紧密相关. 此外,  $\text{CeTX}_3$  的上临界磁场  $\mu_0 H_{c2}(0)$  都很高, 并且表现出很强的各向异性. 如图 4 (b) 所示,  $\text{CeIrSi}_3$  在  $p = 2.6$  GPa 时,  $T_c = 1.5$  K, 但沿  $c$  方向的  $\mu_0 H_{c2}(0)$  却高达 45 T [52], 远高于 BCS 理论给出的泡利顺磁极限. 一般认为, 随着 ASOC 的增加, 超导配对波函数中的自旋三重态比重将增加, 从而提升上临界磁场. 但需要指出的是, 由于这些化合物在压力下才表现出超导电性, 这使得其超导序参数的研究受到很大限制, 目前还缺乏相关方面的具体信息.

#### 4 弱关联非中心对称超导体

在非中心对称重费米子化合物中, 电子的强关联效应和自旋涨落都可以导致非常规超导性质, 例如能隙节点的出现, 因而很难区分中心反演对称破缺对超导性质的影响. 继强关联电子体系  $\text{CePt}_3\text{Si}$  和  $\text{CeTX}_3$  发现以来, 科学家一直在探索电子关联效应弱、缺乏磁性的非中心对称超导材料, 以便研究由中心对称破缺而产生的 ASOC 效应对超导态的影响. 理论上讲, 自旋-轨道耦合的强度是调控自旋单态和自旋三重态混合比例的一个重要参量. 在本节中, 我们将重点介绍本实验室所研究的几类具有不同 ASOC 强度的非中心对称超导材料的超导能隙结构, 并试图寻找超导配对态与自旋

-轨道耦合强度间的一些内在联系.

#### 4.1 $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$

非中心对称超导体  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  和  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  具有相同的晶体结构, 没有磁性相变, 属于电子关联效应较弱的简单金属超导体 [17,18], 超导转变温度分别为  $T_c^{\text{Pd}} = 7$  K,  $T_c^{\text{Pt}} = 2.5$  K, 并且  $T_c$  随着 Pt 含量的增加而单调下降 [33]. 相比非中心对称的重费米子超导体,  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$  的上临界磁场  $\mu_0 H_{c2}(0)$  较小, 对于不同 Pt 含量的样品, 其上临界磁场曲线表现出相似的温度依赖关系, 可由相应的  $T_c$  进行标度 [53]. 另一方面, 由于 Pt, Pd 为同族元素并且 Pt 的原子序数比 Pd 的大, 因而随着 Pt 含量的增加, 其自旋-轨道耦合强度也相应增加. 能带结构计算进一步表明, 考虑自旋-轨道耦合后, 来自旋简并的能级发生劈裂, 其值分别为  $E_{\text{ASOC}}^{\text{Pd}} \approx 30$  meV,  $E_{\text{ASOC}}^{\text{Pt}} \approx 200$  meV, 后者与  $\text{CePt}_3\text{Si}$  等重费米子材料的能带劈裂基本相当 [54]. 因此,  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$  被认为是研究中心反演对称破缺对超导态影响的一个理想体系 [30,31].

图 6 (a) 给出了  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  和  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  这两个化合物的伦敦穿透深度随温度的变化  $\Delta\lambda(T)$ ; 插图为超导转变温度附近的磁化强度随温度的变化 [30]. 从图可以看出, 这两类化合物的伦敦穿透深度在低温的行为表现出明显不同:  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  的伦敦穿透深度为 BCS 类型的  $e$  指数关系, 而  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  则呈现出明显的线性关系. 这些实验结果表明,  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  的超导能隙是完全打开的, 而  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  的能隙存在线

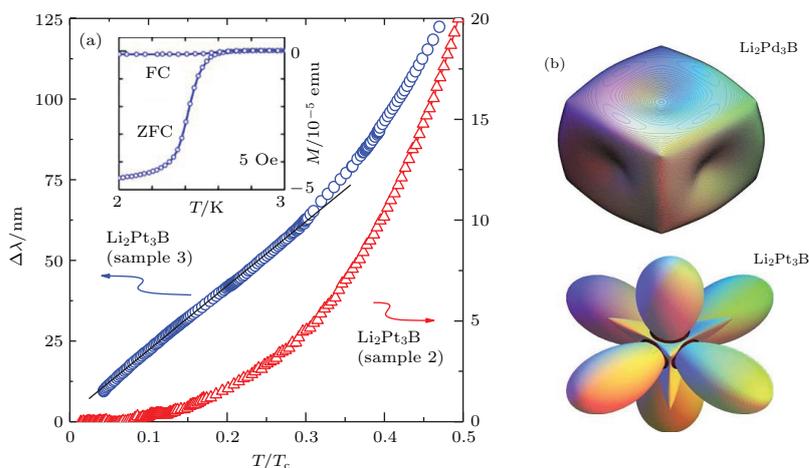


图 6  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  和  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  的 (a) 低温伦敦穿透深度  $\Delta\lambda(T)$  和 (b) 能隙结构  $\Delta_1(\mathbf{k})$  [30]

Fig. 6. (a) Temperature dependence of the London penetration depth and (b) the 3 D polar plot of the gap function for  $\Delta_1(\mathbf{k})$  for  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  and  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  [30].

节点. 这一结论被随后的NMR实验进一步证实<sup>[32]</sup>. 此外, NMR实验还发现,  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 的Knight位移随温度降低而逐渐增加, 由于负的超交换相互作用, 其自旋磁化率 $\chi_s$ 在 $T_c$ 以下随温度降低而减小, 说明超导态为自旋单态; 而 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 的Knight位移则在经历超导转变后几乎不发生变化, 表现出自旋三重态的性质<sup>[32]</sup>.

$\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 和 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 表现出的这种独特行为很难由通常的超导理论来解释. 由于这两个化合物都是弱关联电子体系, 并且具有相同的电子结构,  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 所呈现出来的非常规超导性质应该与通常的重费米子超导具有不同的起源, 不太可能通过电子相互作用产生. 考虑到 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 和 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 的中心反演对称性破缺,  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 的ASOC强度远大于 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ , 因而其穿透深度温度依赖关系的差异可能源于中心对称破缺所导致的混合配对波函数. 基于考虑了ASOC效应的能带计算结果, 我们可以给出混合配对波函数中的 $g(\mathbf{k})$ 因子, 进而计算其穿透深度和超流密度<sup>[30]</sup>. 通过与实验数据进行最佳比对, 我们可以获取相应的能隙结构参数. 我们发现, 当自旋单态和自旋三重态的比例分别为 $\psi/t_{\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}} = 4$ ,  $\psi/t_{\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}} = 0.6$ 时, 实验所给出的超流密度与理论计算一致, 所得的能隙结构 $\Delta_-(\mathbf{k})$ 如图6(b)所示. 可以看出, 由于 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 的自旋三重态的成分较少, s波超导态占主导, 超导能隙完全打开; 另一方面, 对于ASOC效应较强的 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ , 自旋三重态在其超导配对中起主导作用, 在其中一个自旋分裂的能带上出现了节点. 该研究表明, 非中心对称超导体中的ASOC强度可能是调节自旋三重态和自旋单态比例的一个重要物理参量<sup>[30]</sup>. 当ASOC效应足够强时, 体系可以呈现出自旋三重态的性质. 这一发现还表明, 在非中心对称的超导材料中, 即使是常规的电-声子耦合机理, ASOC效应也可以诱导出非常规的超导性质, 进一步激发了人们对非中心对称超导研究的兴趣.

#### 4.2 $\text{Y}_2\text{C}_3$

过渡金属-碳二元合金 $M_2\text{C}_3$ 是一类典型的非中心对称超导体, 具有体心立方 $\text{Pu}_2\text{C}_3$ 型晶体结构, 空间群为 $I\bar{4}3d(\text{No. } 220)$ . 在目前发现的非中心对称超导体中,  $\text{Y}_2\text{C}_3$ 具有最高的超导转变温度( $T_c \sim 18 \text{ K}$ )<sup>[24]</sup>. 与 $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ 体系相似,  $M_2\text{C}_3$ 同样不具有强电子关联效应或者磁

性涨落<sup>[25,26]</sup>, 然而其超导配对对称性仍存在争议<sup>[55-57]</sup>.

利用TDO测量方法, 我们研究了 $\text{Y}_2\text{C}_3$ 的伦敦穿透深度<sup>[58]</sup>. 图7的插图(a)给出了 $\text{Y}_2\text{C}_3$ 的伦敦穿透深度随温度的变化关系 $\Delta\lambda(T)$ . 当 $T \rightarrow 0$ 时,  $\Delta\lambda(T)$ 随温度线性变化, 与 $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$  ( $x \geq 0.3$ )体系类似<sup>[30]</sup>, 其行为偏离常规BCS超导的e指数关系, 表明 $\text{Y}_2\text{C}_3$ 的超导能隙可能存在线节点.

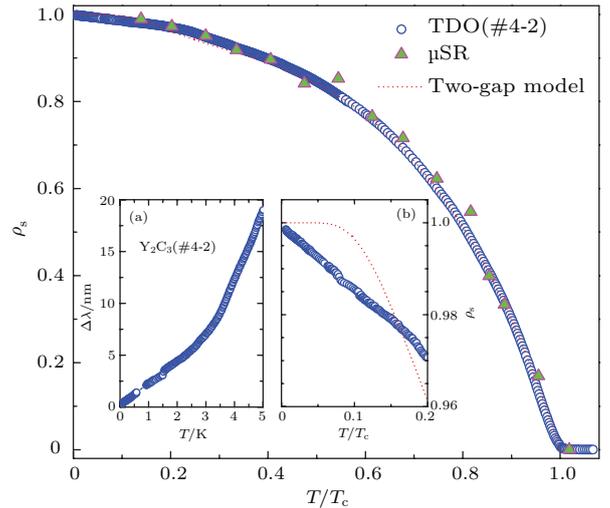


图7  $\text{Y}_2\text{C}_3$ 的超流密度随温度的变化关系 $\rho_s(T)$ . 插图(a)  $\text{Y}_2\text{C}_3$ 的穿透深度随温度的变化 $\Delta\lambda(T)$ ; (b) 低温区间超流密度与温度的依赖关系<sup>[58]</sup>.

Fig. 7. The normalized superfluid density  $\rho_s(T)$  versus temperature for  $\text{Y}_2\text{C}_3$ . Inset (a) Temperature dependence of the penetration depth  $\Delta\lambda(T)$  at low temperatures; (b) the superfluid density  $\rho_s(T)$  in the low-temperature region<sup>[58]</sup>.

图7(主图)给出了 $\text{Y}_2\text{C}_3$ 超流密度在全温区随温度的变化 $\rho_s(T)$ , 其结果与 $\mu\text{SR}$ 的测量结果基本重合<sup>[55,58]</sup>. 分析表明,  $\text{Y}_2\text{C}_3$ 在全温区的超流密度可以用唯象的两能带BCS模型进行拟合, 所得的超导能隙大小分别为 $\Delta_0^1 = 2.45k_B T_c$ ,  $\Delta_0^2 = 0.55k_B T_c$ , 其中大能隙所占的比重为86%. 这些结果与NMR,  $\mu\text{SR}$ 实验的拟合结果相互符合<sup>[55,57]</sup>. 由于TDO技术能够精确测量伦敦穿透深度随温度的依赖关系, 因而可以反映出更多的细节特点. 在低温区间( $T \leq 0.4T_c$ ), 超流密度明显偏离了两能带BCS模型的拟合结果. 如图7(插图)(b)所示,  $\rho_s(T)$ 在低温表现出线性温度依赖关系, 表明 $\text{Y}_2\text{C}_3$ 的超导能隙在低温出现节点. 此外, 自旋晶格弛豫率随温度的变化在低温区间( $T \leq 3 \text{ K}$ )遵循幂指数的温度关系, 即 $1/T_1 \sim T^3$ , 进一步支持

$\text{Y}_2\text{C}_3$  超导能隙可能存在线节点 [57,58]. 由于  $\text{Y}_2\text{C}_3$  的 ASOC 较小, 自旋三重态的贡献应该不占主导, 因而在该化合物中观察到超导能隙节点比较奇特, 其物理起源仍不太清楚.

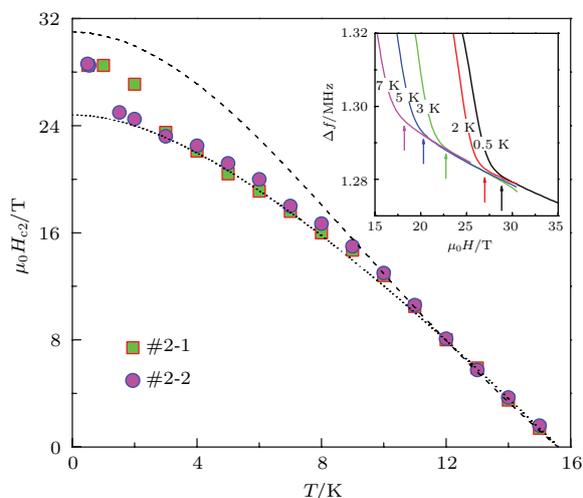


图 8  $\text{Y}_2\text{C}_3$  的上临界磁场随温度的变化  $\mu_0 H_{c2}(T)$ , 图中实线、虚线分别代表使用弱耦合的 WHH 理论和 Ginzburg-Landau 理论的最佳拟合结果 [58] (插图: 响应频率随磁场强度的变化关系, 不同温度所对应的上临界磁性如箭头所示)

Fig. 8. The upper critical field versus temperature for  $\text{Y}_2\text{C}_3$ . The dotted and the dashed lines are fits to the weak-coupling Werthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) method and the Ginzburg-Landau (GL) theory, respectively [58]. The inset shows the magnetic field dependence of the frequency shift  $\Delta f(B)$  at various temperatures; the arrows mark the upper critical field.

上临界磁场是表征超导态的另一个重要物理参量. 与  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$  体系不同,  $\text{Y}_2\text{C}_3$  拥有较高的上临界磁场  $\mu_0 H_{c2}(0)$  [58]. 利用脉冲强磁场下的 TDO 测量方法, 我们得到了不同温度点的上临界磁场  $\mu_0 H(T)$ , 如图 8 所示. 该测量方法给出的超导转变温度、上临界磁场  $\mu_0 H(T)$  在  $T_c$  附近的斜率分别为  $T_c = 15.5$  K,  $(d\mu_0 H_{c2}/dT)_{T=T_c} = -2.3$  T/K. 从图还可以看出, 零温的上临界磁场为  $\mu_0 H_{c2}(0) \approx 29$  T, 高于  $\text{Y}_2\text{C}_3$  的轨道极限场  $\mu_0 H_{c2}^{\text{orb}}(0) = 24.5$  T, 但与 Pauli 顺磁极限  $\mu_0 H_{c2}^{\text{P}}(0) = 28.8$  T 相当. 另一方面, 上临界磁场  $\mu_0 H_{c2}(T)$  曲线在极低温下有上翘行为, 不能由 WHH 理论 (点线) [59] 或者 Ginzburg-Landau (GL) 理论 (虚线) [60] 来解释. 我们注意到  $\text{CePt}_3\text{Si}$  和  $\text{CeTX}_3$  等 ASOC 较强的重费米子超导体都具有较高的上临界磁场  $\mu_0 H_{c2}(0)$ , 同时它们的  $\mu_0 H_{c2}(T)$  曲线在低温区间也明显上翘. 一般认为, 上临界磁场的这些特征可能是自旋三重态配对所

导致的.

由于  $\text{Y}_2\text{C}_3$  是一个简单的金属超导, 缺乏强关联效应, 也没能观察到任何临界行为, 因而其超导配对机理应该属于电-声子相互作用. 在这种情况下, 导致超导能隙节点存在的可能性包括 [58]: 1) 多能带体系中不同费米面之间通过“瓶颈”相互连接, 从而出现能隙节点 [61]. 然而, 在这种情况下体系的时间反演对称性通常是破缺的, 超导相变往往伴随着磁有序的出现. 能带结构计算表明, 由于 Y-4d 电子与 C-2  $p\pi^*$  电子之间的杂化,  $\text{Y}_2\text{C}_3$  形成了由三条空穴型能带和一条电子型能带组成的多能带体系 [62]. 由于空穴型能带和电子型能带之间的态密度和费米速度不同, 相应的两个超导能隙可以在费米面的不同位置打开, 但是该体系中尚未发现磁有序的实验证据, 从而可以排除这种可能性. 2) 由于  $\text{Y}_2\text{C}_3$  为非中心对称超导体, 其 ASOC 效应产生的能带劈裂  $E_{\text{ASOC}}$  与超导能隙的大小相当 [2,30]. 在这种情况下, 自旋三重态的贡献有可能对超导态产生比较重要的影响, 从而导致能隙的各向异性和节点的存在, 并提升上临界磁场  $\mu_0 H_{c2}(0)$ , 与现有实验结果基本相符, 但这也还需要进一步的实验来验证.

### 4.3 $\text{LaNiC}_2$

$\text{LaNiC}_2$  属于三元化合物  $\text{RNiC}_2$  体系, 具有  $\text{CeNiC}_2$  型晶体结构, 空间群为  $Amm2$ , 缺乏对称中心 [63,64]. 由于其独特的性质,  $\text{LaNiC}_2$  最近受到了比较广泛的关注. 零磁场的  $\mu\text{SR}$  实验表明 [65],  $\text{LaNiC}_2$  在超导转变温度以下表现出时间反演对称性破缺. 基于  $\text{LaNiC}_2$  的晶体结构并结合群论分析, Quintanilla 等最近指出, 虽然  $\text{LaNiC}_2$  不具有铁磁性, 但是其 Cooper 电子对的自旋能够相互平行、定向排列, 形成反么正对称的自旋三重态 [66]. 稍后, 他们还在具有中心对称的  $\text{LaNiGa}_2$  等超导材料推广了类似的想法 [67]. 该理论仍与许多实验相悖, 目前对  $\text{LaNiC}_2$  和  $\text{LaNiGa}_2$  等材料的超导态的理解尚不清楚. 早期的穿透深度测量表明  $\text{LaNiC}_2$  的超导能隙可能存在节点 [68], 然而比热以及 NQR 等实验则表明该材料是一类传统的 BCS 超导体 [69,70].

为了澄清这些有争议的问题, 我们最近系统地研究了  $\text{LaNiC}_2$  的低温物理性质, 发现该材料为一个多能带 BCS 超导体 [71]. 图 9 给出了  $\text{LaNiC}_2$  的伦敦穿透深度随温度的变化  $\Delta\lambda(T)$ . 从左边的

插图可以看出, TDO 测量给出的超导转变温度为  $T_c \approx 2.85$  K, 超导转变宽度相对较窄. 另外,  $\text{LaNiC}_2$  的穿透深度遵循  $\Delta\lambda(T)-T^{3.7}$ , 明显偏离有节点的情况以及常规的单能带 BCS 超导行为. 仔细分析发现, 其低温穿透深度可以由两能带 BCS 模型较好拟合, 能隙大小分别为  $\Delta_0^1 = 2.0k_B T_c$ ,  $\Delta_0^2 = 1.1k_B T_c$ , 其中大能隙所占比例约为 72%. 图 9(b) 给出了相应的超流密度  $\rho_s(T)$  随温度的变化关系, 其结果也能用两能带 BCS 模型进行

拟合, 拟合参数与穿透深度  $\Delta\lambda(T)$  所给出的结果一致 [71].

除了穿透深度以外, 我们还测量了低温比热、上临界磁场等物理量, 一致表明  $\text{LaNiC}_2$  为多能带 BCS 超导 [71]. 例如,  $\text{LaNiC}_2$  的上临界磁场  $\mu_0 H(T)$  随温度的变化在低温表现出明显的上翘行为, 其电子比热随温度的依赖关系可以用两能带模型描述, 并且所得的能隙大小与穿透深度 (超流密度) 的分析结果一致.

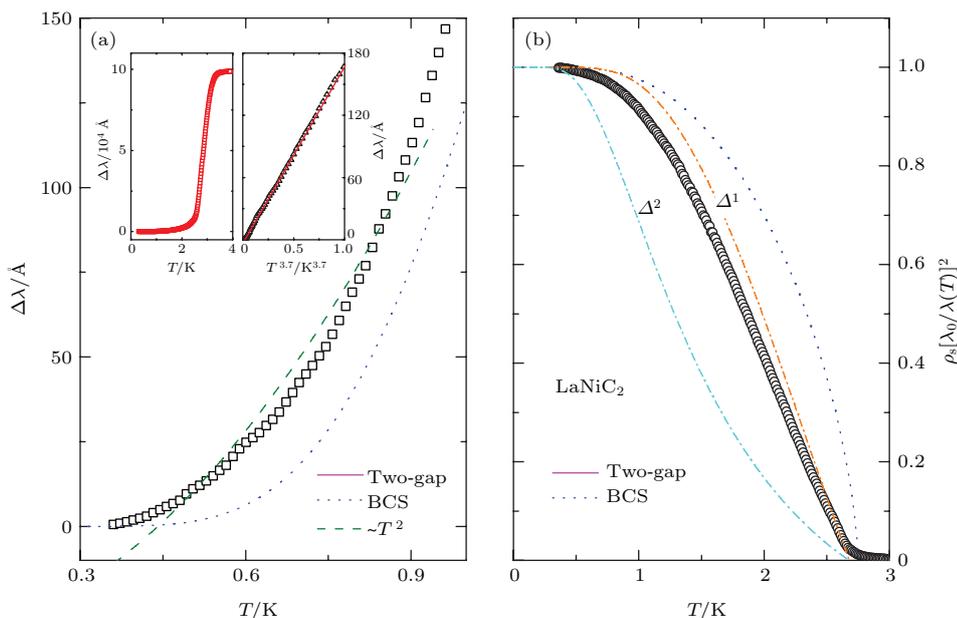


图 9 (a)  $\text{LaNiC}_2$  的伦敦穿透深度在低温区间随温度的依赖关系; (b)  $\text{LaNiC}_2$  的超流密度随温度的变化关系 [71]  
 Fig. 9. Temperature dependence of (a) the London penetration depth  $\Delta\lambda(T)$  at low temperatures and (b) the superfluid density  $\rho_s(T)$  for  $\text{LaNiC}_2$  [71].

在非中心对称超导体中, 自旋简并的能级会因为 ASOC 效应而产生劈裂, 进而表现出多能带超导的行为. 基于线性缀加平面波方法的能带计算给出,  $\text{LaNiC}_2$  的能带劈裂  $E_{\text{ASOC}} = 3.1$  mRy [72], 远小于  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  和  $\text{CePt}_3\text{Si}$  等非中心对称超导体的值. 在这种情况下, ASOC 效应对超导配对的影响应该较小, 但自旋单态和自旋三重态的混合仍可导致多能带效应. 另一方面, 基于  $\mu\text{SR}$  实验的理论分析指出, 由于  $\text{LaNiC}_2$  同时缺乏时间反演对称性和晶体结构中心反演对称性, 其超导态只能形成反么正对称的自旋三重态 [66]. 在这种情况下, 自旋向上和自旋向下的能带在  $T_c$  处自发形成不同的配对势和不同的超导能隙, 从而表现出类似两能带超导的行为. 然而, 如果  $\text{LaNiC}_2$  是单纯的自旋三重态超导体, 那么将很难解释 NQR-1/ $T_1$  实验中观测到的超导相干峰 [73], 所以  $\text{LaNiC}_2$  中两能带超导的起

源仍然不清楚, 有待进一步研究.

#### 4.4 BiPd

BiPd 是最近发现的一类弱关联非中心对称超导体. 点接触安德烈反射谱 (point contact Andreev reflection, PCAR) 指出 BiPd 拥有多个超导能隙, 并且在该实验中还观测到了零偏压导电峰 (zero bias conductance peak) [74]. 此外, 核四极矩共振 (NQR) 实验没能在  $T_c$  以下发现相干峰 [75]. 这些研究结果表明, 由于中心对称破缺所导致的 ASOC 效应, BiPd 可能表现出非常复杂的超导能隙结构. 此外, BiPd 单晶样品的质量远远高于先前研究的非中心对称超导体, 为我们研究非中心对称超导特殊的能隙结构提供了新的机会. 最新的实验表明, 该材料可能还是一类新型拓扑超导体 [76].

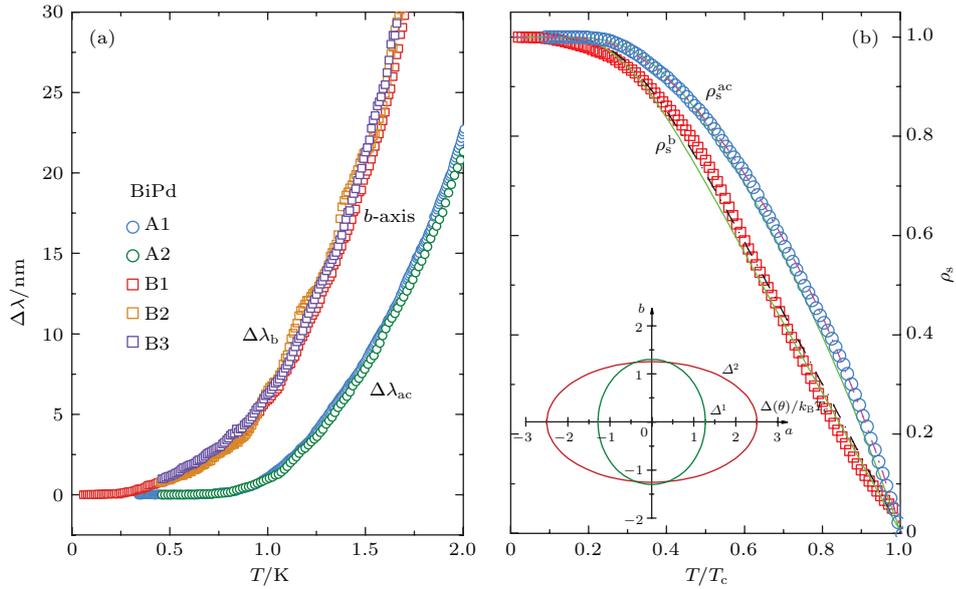


图 10 BiPd 沿不同方向的 (a) 伦敦穿透深度和 (b) 超流密度随温度的依赖关系 (插图给出了所得的能隙  $\Delta^1(0)$  和  $\Delta^2(0)$  在  $ab$  平面内的横截面 [35])

Fig. 10. Temperature dependence of (a) the London penetration depth and (b) the superfluid density for BiPd along two different orientations. The inset shows the cross section of the two energy gaps,  $\Delta^1(0)$  and  $\Delta^2(0)$ , in the  $ab$  plane [35].

利用 TDO 方法, 我们测量了 BiPd 的低温穿透深度  $\Delta\lambda(T)$  并详细分析了超流密度随温度的依赖关系 [35]. 如图 10(a) 所示, BiPd 的穿透深度  $\Delta\lambda(T)$  在  $ac$  面内和沿  $b$  轴方向表现出明显的各向异性, 说明其费米面或者能隙结构并非简单的球形对称. 考虑到 PCAR 实验发现 BiPd 有两个超导能隙, 而我们的穿透深度又表现出各向异性, 在我们的超流密度分析中, 我们仍然采用两能带 BCS 模型 [35], 能隙具有三维椭球状结构, 即  $\Delta(T, \theta) = \frac{\Delta_{ac}(T)}{\sqrt{1 - \eta z^2}}$ , 其中  $z = \cos \theta$  为有向线段与  $b$  轴的夹角, 参数  $\eta$  ( $-\infty \leq \eta \leq 1$ ) 为椭球偏心率的平方根. 另一方面, PCAR 实验还指出其中一个能隙的各向异性较小 [74], 为简化分析, 我们假设其中一个能隙 ( $\Delta^1$ ) 为各向同性 ( $\eta_1 = 0$ ), 而另一个能隙 ( $\Delta^2$ ) 表现出各向异性. 通过同时拟合不同方向的超流密度  $\rho_s^{ac}(T)$  和  $\rho_s^b(T)$ , 我们可以获取能隙参数. 图 10(b) 中的实线为最佳拟合结果, 所得到的两个能隙 ( $T = 0$ ) 在  $ab$  平面的截面如图 10(b) 插图所示, 拟合参量分别为  $\eta_2 = -3$ ,  $\Delta_{ac}^1(0) = 1.3k_B T_c$  和  $\Delta_{ac}^2(0) = 2.5k_B T_c$ , 其中小能隙所占比重约为 20%, 这些拟合参数与先前点接触能谱实验结论基本一致 [74]. 考虑到 BiPd 的晶体结构缺乏中心对称, BiPd 的这种各向异性的两能带超导可能源自

中心对称破缺所产生的反对称自旋-轨道耦合 [35].

#### 4.5 $Nb_xRe_{1-x}$

二元金属间化合物  $Nb_xRe_{1-x}$  ( $0.13 \leq x \leq 0.38$ ) 具有  $Ti_5Re_{24}$  型的立方晶系结构, 空间群  $I-43m$  (No. 217), 在 Nb(24 g) 和 Re(24 g) 位置中心反演对称性破缺 [29]. 由于 Nb, Re 原子序数相差较大 (41 : 75), 一般认为  $Nb_xRe_{1-x}$  系列化合物的 ASOC 效应会随着 Nb/Re 组分的改变而变化.

$Nb_{0.18}Re_{0.82}$  接近  $Ti_5Re_{24}$  型结构的化学计量配比, 而当 Nb 的组分介于  $0.13 \leq x \leq 0.38$ , 该化合物仍保持相同的晶体结构, 但可能存在 Nb/Re 位置交换或者其他缺陷. 图 11 的插图给出了低温下 ( $T \leq 4$  K) 的伦敦穿透深度随温度的依赖关系 [77]. 可以看出,  $Nb_{0.18}Re_{0.82}$  的伦敦穿透深度在 1.5 K 以下基本不随温度变化, 可以用单能带 BCS 模型很好拟合. 相应地, 其超流密度随温度的变化  $\rho_s(T)$  也可以由单能带 BCS 模型拟合 (实线). 由伦敦穿透深度和超流密度的最佳拟合给出的能隙参数  $\Delta(0) = 1.91k_B T_c$ , 与比热实验结果一致 [78], 表明  $Nb_{0.18}Re_{0.82}$  是一类强耦合的 BCS 超导体.

除了伦敦穿透深度的测量外, 我们的比热结果也表明  $Nb_xRe_{1-x}$  系列超导材料都具有相似的 s 波超导电性 [77], 其上临界磁场  $\mu_0 H_{c2}(T)$  也可以

通过相应的  $T_c$  来进行标度. 我们还注意到, 除了  $\text{Nb}_x\text{Re}_{1-x}$  之外,  $\text{Ir}_2\text{Ga}_9$  [22] 和  $\text{Re}_3\text{W}$  等 [27] 化合物也包含原子序数较大的原子, 但它们同样表现出 BCS 类型超导. 这些现象表明, 非中心对称超导材料中的 ASOC 与超导序参量缺乏简单的对应关系, ASOC 在超导配对态中的作用仍是一个重要的科学问题, 有待我们进一步的研究.

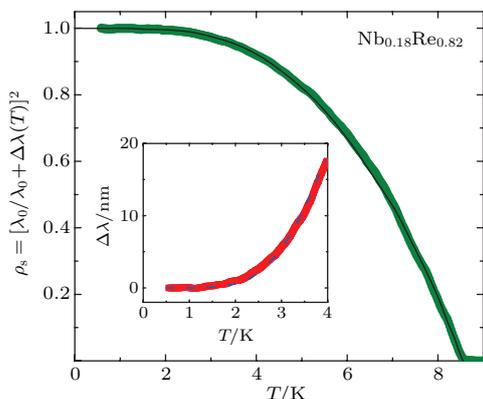


图 11  $\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.8}$  的超流密度随温度的变化  $\rho_s(T)$  (插图: 低温下伦敦穿透深度随温度的变化  $\Delta\lambda(T)$ ) [77]

Fig. 11. Temperature dependence of the superfluid density  $\rho_s(T)$  for  $\text{Nb}_{0.18}\text{Re}_{0.8}$ . The inset shows the London penetration depth  $\lambda(T)$  at low temperatures [77].

## 5 结论与展望

如前所述, 当超导体缺乏中心反演对称时, 其超导序参量允许自旋单态和自旋三重态混合, 从而导致一些独特的物理现象, 如能隙节点的出现以及上临界磁场  $\mu_0 H_{c2}(0)$  的增加. 先前的理论指出, ASOC 是调控自旋单态与自旋三重态在超导态所占比重的重要参量 [2]. 当 ASOC 足够强时, 自旋三重态在超导序参量中可能起主导作用. 为了总结 ASOC 效应在非中心对称超导中的作用, 表 2 中列出了部分非中心对称超导体的超导转变温度  $T_c$ 、上临界磁场  $\mu_0 H_{c2}(0)$ , ASOC 效应导致的能级分裂  $E_{\text{ASOC}}$  以及可能的超导配对态 (注: 部分非中心对称超导体尚缺乏  $E_{\text{ASOC}}$  或者序参量方面的信息, 在此没有列出).

非中心对称重费米子超导体通常存在能隙节点, ASOC 效应很强, 其库伯电子对的形成很有可能源于磁相互作用, 难以区分其非常规的超导性质主要来自电子关联效应还是 ASOC 效应. 另一方面, 在  $\text{CePt}_3\text{Si}$  的 NMR 实验中所观察到的相

干峰却清楚表明其超导配对态中应该存在 s 波的成分 [47].

弱关联非中心对称超导体一般不呈现长程磁有序, 电子关联效应通常可以忽略, 因而其超导电子配对应该源于电声子相互作用, 所观察到的非常规超导性质应该起因于中心对称破缺所产生的 ASOC 效应. 从目前所得到的研究结果来看, ASOC 与超导序参量之间尚缺乏简单的对应关系. 在  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$  体系中, 我们发现 ASOC 强度可以有效地调控其超导序参量, 从 s 波类型的  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  到 p 波类型的  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$  [30,31], 但其上临界磁场却表现出类似的性质并且  $\mu_0 H_{c2}(0)$  的值都不大. 而在很多其他的弱关联非中心对称超导体中, 即使这些材料具有较强的 ASOC, 其超导态仍表现出简单 BCS 类型超导性质. 相反地,  $\text{Y}_2\text{C}_3$  的 ASOC 较弱, 但却在低温出现能隙节点并且上临界磁场也很大. 具有中等 ASOC 强度的  $\text{LaNiC}_2$  表现出两能带超导的性质, 但  $\mu\text{SR}$  实验中却观察到了时间反演对称破缺. 这些发散的物理行为很难基于现有的非中心对称超导理论来解释, ASOC 在超导态中的作用尚不明朗, 需要进一步的实验和理论工作来澄清. 目前也有理论指出, ASOC 效应在强关联电子体系中将得到增强. 但如前所述, 这两种效应纠缠在一起将使得研究更加复杂化. 通过对比表 2 中不同体系的物理性质, 我们发现相对能带劈裂强度  $E_r = E_{\text{ASOC}}/k_B T_c$  也许是表征非中心对称超导态的一个有效物理参量 [35]. 不难看出, 对于目前研究的大部分非中心对称超导体, 基本上遵循如下规则:  $E_r$  值越大, 自旋三重态在超导配对态中所占比例越大, 反之亦然. 对于  $E_r$  值最大的  $\text{CePt}_3\text{Si}$  和  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ , 其自旋三重态占主导作用, 超导能隙存在线节点.  $\text{BiPd}$  和  $\text{LaNiC}_2$  等体系的相对能带劈裂强度  $E_r$  虽然小于  $\text{CePt}_3\text{Si}$  和  $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ , 但强于 BCS 类型的  $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$  和  $\text{La}_2\text{C}_3$ . 在这些体系中, 其自旋单态和自旋三重态可能都对超导态有影响, 从而形成两个各向异性、大小不同的能隙, 表现出类似多能带超导的行为.

为了进一步澄清非中心对称超导体中的许多独特性质, 探索 ASOC 效应对超导态的影响, 揭示非中心对称超导态序参量的一些普适特征, 我们还需从新材料开发、单晶样品制备以及其他物性测量, 包括谱学测量, 并结合理论模拟, 进行深入而系统的研究. 目前所研究的非中心对称超导材料

大多数为多晶样品, 有的在空气中还很不稳定, 如  $\text{Li}_2(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_3\text{B}$ . 若能制备出高品质的单晶样品, 这将有助于通过谱学的方法来研究这些材料中的

超导能隙、能级分裂以及两者的关系, 同时也有助于研究这些材料中可能出现的拓扑性质, 例如拓扑超导等<sup>[7-9]</sup>.

表 2 不同非中心对称超导体的超导配对态与能带劈裂值  $E_{\text{ASOC}}$  以及其他超导参量<sup>[35]</sup>

Table 2. Pairing states, band splitting energies and other parameters for non-centrosymmetric superconductors. (Since the ASOC strength is expected to be proportional to the square of the atomic numbers of the atoms on the NCS crystalline sites, we assign the band splitting  $E_{\text{ASOC}}$  with “large” or “small” by their atomic numbers in case that their band structure calculations are unavailable)<sup>[35]</sup>.

Compounds	$T_c/\text{K}$	$\mu_0 H(0)(\text{T})$	$E_{\text{ASOC}}/\text{meV}$	$E_r$	Pairing state
CePt <sub>3</sub> Si	0.75	3.2//c 2.7⊥c	200	3093	s+p
CeIrSi <sub>3</sub>	1.6	45//c, 11⊥c	4	10	triplet
CeRhSi <sub>3</sub>	1.05	30, 7	10	25	triplet
Li <sub>2</sub> Pt <sub>3</sub> B	2.6	1.9	200	892	triplet
BiPd	3.7	0.8//b	50	157	two-gap
LaNiC <sub>2</sub>	2.75	1.67	42	177	two-gap
Mg <sub>10</sub> Ir <sub>19</sub> B <sub>16</sub>	5	0.77	large	—	two-gap
Li <sub>2</sub> Pd <sub>3</sub> B	7.6	6.2	30	46	s-wave
La <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	13.2	19	30	26	s-wave
Y <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	16	29	15	11	two-gap
Nb <sub>0.18</sub> Re <sub>0.82</sub>	8.7	23	large	—	s-wave
Re <sub>3</sub> W	7.8	12.5	large	—	s-wave
BaPtSi <sub>3</sub>	2.25	0.05	Large	—	s-wave
Mo <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> C	9	1.7, 1.6	small	—	s-wave

### 参考文献

- [1] Anderson P W 1958 *J. Phys. Chem. Solids* **11** 26
- [2] Frigeri P A, Agterberg DF, Koga A, Sigrist M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 097001
- [3] Gor'kov L P, Rashba E I 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 037004
- [4] Bauer E, Sigrist M 2012 *Non-Centrosymmetric Superconductors: Introduction and Overview* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg)
- [5] Kaur R P, Agterberg D F, Sigrist M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 137002
- [6] Agterberg D F, Kaur R P 2007 *Phys. Rev. B* **75** 064511
- [7] Sato M, Fujimoto S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 094504
- [8] Chadov S, Qi X, Kbler J, Fecher G H, Felser C, Zhang S C 2010 *Nat. Mater.* **9** 541
- [9] Lin H, Wray L A, Xia Y, Xu S, Jia S, Cava R J, Bansil A, Hasan M Z 2010 *Nat. Mater.* **9** 546
- [10] Bauer E, Hilscher G, Michor H, Paul Ch, Scheidt E W, Gribanov A, Seropegin Yu, Noël H, Sigrist M, Rogl R 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 027003
- [11] Akazawa T, Hidaka H, Fujiwara T, Kobayashi T C, Yamamoto E, Haga Y, Settai R, Ōnuki Y 2004 *J. Phys.: Condens. Matter* **16** L29
- [12] Sugitani I, Okuda Y, Shishido H, Yamada T, Thamizhavel A, Yamamoto E, Matsuda T D, Haga Y, Takeuchi T, Settai R, Ōnuki Y 2006 *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** 043703
- [13] Kimura N, Ito K, Saitoh K, Umeda Y, Aoki H 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 247004
- [14] Kawai T, Muranaka H, Measson M A, Shimoda T, Doi Y, Matsuda T D, Haga Y, Knebel G, Lapertot G, Aoki D, Flouquet J, Takeuchi T, Settai R, Onuki Y 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 064716
- [15] Bauer E, Khan R T, Michor H, Royanian E, Grytsiv A, Koblyuk N M, Rogl P, Reith D, Podlucky R, Scheidt R W, Wolf W, Marsman 2009 *Phys. Rev. B* **80** 064504
- [16] Eguchi G, Wadati H, Sugiyama T, Ikenaga E, Yonezawa S, Maeno Y 2012 *Phys. Rev. B* **86** 184510
- [17] Togano K, Badica P, Nakamori Y, Orimo S, Takeya H, Hirata K 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 247004
- [18] Badica P, Kondo T, Togano K 2005 *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** 1014
- [19] Klimczuk T, Ronning F, Sidorov V, Cava R J, Thompson J D 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 257004
- [20] Bonalde I, Ribeiro R L, Brämer-Escamilla W, Mu G, Wen H H 2009 *Phys. Rev. B* **79** 052506

- [21] Bauer E, Rogl G, Chen X G, Khan R T, Michor H, Hilscher G, Royanian E, Kumagai K, Li D Z, Li Y Y, Podloucky R, Rogl R 2010 *Phys. Rev. B* **82** 064511
- [22] Wakui W, Akutagawa S, Kase N, Kawashima K, Muranaka T, Iwahori Y, ABE J, Akimitsu J 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 034710
- [23] Joshi B, Thamizhavel A, Ramakrishnan S 2011 *Phys. Rev. B* **84** 064518
- [24] Krupka M C, Giorgi A L, Krikorian N H, Szklarz E G 1969 *J. Less-Common Met.* **17** 91
- [25] Mochiku T, Nakane T, Kito H, Takeya H, Harjo S, Ishigaki T, Kamiyama T, Wada T, Hirata K 2005 *Physica C* **421** 426
- [26] Amano G, Akutagawa S, Muranak T, Zenitani Y, Akimitsu 2004 *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** 530
- [27] Zuev Y L, Kuznetsova V A, Prozorov R, Vannette M D, Lobanov M V, Christen D K, Thompson J R 2007 *Phys. Rev. B* **76** 132508
- [28] Kase N, Akimitsu J 2009 *J. Phys. Soc. Jpn* **78** 044710
- [29] Knapton A G 1959 *J. Less-Common Met.* **1** 480
- [30] Yuan H Q, Agterberg D F, Hayashi N, Badica P, Vanderveelde D, Togano K, Sigrist M, Salamon M B 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 017006
- [31] Yuan H Q, Salamon M B, Badica P, Togano K 2008 *Physica B* **403** 1138
- [32] Nishiyama M, Inada Y, Zheng G Q 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 047002
- [33] Takeya H, ElMassalami M, Kasahara S, Hirata K 2007 *Phys. Rev. B.* **76** 104506
- [34] Harada S, Zhou J J, Yao Y G, Inada Y, Zheng G Q 2012 *Phys. Rev. B* **86** 220502
- [35] Jiao L, Zhang J L, Chen Y, Weng Z F, Shao Y M, Feng J Y, Joshi B, Thamizhavel A, Ramakrishnan S, Lu X, Yuan H Q 2014 *Phys. Rev. B* **89** 060507
- [36] Sonier J, Brewer J, Kiefl R 2000 *Rev. Mod. Phys.* **72** 769
- [37] Luan L, Lippman, Clifford T M, Hicks W, Bert J A, Auslaender O M, Chu J H, Analytis J G, Fisher I R, Moler. K A 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 067001
- [38] Okazaki R, Konczykowski M, van der Beek C J, Kato T, Hashimoto K, Shimozawa M, Shishido H, Yamashita M, Ishikado M, Kito H, Iyo A, Eisaki H, Shamoto S, Shibauchi T, Matsuda Y. 2009 *Phys. Rev. B* **79** 064520
- [39] Hashimoto K, Shibauchi T, Kasahara S, Ikada K, Tonegawa S, Kato T, Okazaki R, van der Beek C J, Konczykowski M, Takeya H, Hirata K, Terashima T, Matsuda Y 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 207001
- [40] Fiory A T, Hebard A F, Mankiewich P M, Howard R E 1988 *Appl. Phys. Lett.* **52** 2165
- [41] Van Degrift C T 1975 *Rev. Sci. Instrum.* **46** 599
- [42] Prozorov R, Giannetta R W 2006 *Supercond. Sci. Technol.* **19** R41
- [43] Zhang J L 2014 *Ph. D. Dissertation* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese) [张警蕾 2014 博士学位论文 (浙江大学)]
- [44] Steglich F, Aarts J, Bredl C D, Lieke W, Meschede D, Franz W, Schäfer H 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1892
- [45] Bonalde I, Brämer-Escamilla W, Bauer E 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 207002
- [46] Ribeiro R L, I. Bonalde I, Haga Y, Settai R, Onuki Y 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 115002
- [47] Yogi M, Kitaoka Y, Hashimoto S, Yasuda T, Settai R, Matsuda T D, Haga Y, Ōnuki Y, Rogl P, Bauer E 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 027003
- [48] Izawa K, Kasahara Y, Matsuda Y, Behnia K, Yasuda T, Settai R, Ōnuki Y 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 197002
- [49] Hayashi N, Wakabayashi K, Frigeri P A, Sigrist M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 024504
- [50] Bauer E, Lackner R, Hilscher G, Michor H, Sieberer M, Eichler A, Gribanov A, Seropegin Y, Rogl P 2005 *J. Phys.: Condens. Matter* **17** 1877
- [51] Ribeiro R L, I. Bonalde I, Haga Y, Settai R, Onuki Y 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 115002
- [52] Settai R, Miyauchi Y, Takeuchi T, Lévy F, Sheikin I and Ōnuki Y 2008 *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** 073705
- [53] Peets D C, Eguchi G, Kriener M, Harada, Shamsuzza-men S K, Inada Y, Zheng G Q, Maeno Y 2011 *Phys. Rev. B* **84** 054521
- [54] Lee K W, Pickett W E 2005 *Phys. Rev. B* **72** 174505
- [55] Kuroiwa S, Saura Y, Akimitsu J, Hiyaishi M, Miyazaki M, Satoh K H, Takeshita S, Kadono R 2009 *Phys. Rev. Lett.* **100** 097002
- [56] Akutagawa S, Akimitsu J 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 024713
- [57] Harada A, Akutagawa S, Miyamichi Y, Mukuda H, Kitaoka Y, Akimitsu J 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 023704
- [58] Chen J, Salamon M B, Akutagawa S, Akimitsu J, Singleton J, Zhang J L, Jiao L, Yuan H Q 2011 *Phys. Rev. B* **83** 144529
- [59] Werthamer N R, Helfand E, Hohenberg P C 1966 *Phys. Rev.* **147** 295
- [60] Tinkham M 1975 *Introduction to Superconductivity*, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida.
- [61] Agterberg D F, Barzykin V, Gor'kov L P 1999 *Phys. Rev. B* **60** 14868
- [62] Nishikayama Y, Shishidou T, Oguchi T 2007 *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** 064714
- [63] Bodak O I, Marusin E P 1979 *DoklAkad. NaukUkr. SSR Ser. A* **12** 1048
- [64] Kotsanidis P, Jakinthos J K, Gamari-Seale E 1989 *J. Less-Common Met.* **152** 287
- [65] Hillier A D, Quintanilla J, Cywinski R 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 117007
- [66] Quintanilla J, Hillier A D, Annett J F, Cywinski R 2010 *Phys. Rev. B* **82** 174511
- [67] Hillier A D, Quintanilla J, Mazidian B, Annett J F, Cywinski R 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 097001
- [68] Bonalde I, Ribeiro R L, Syu K J, Sung H H, Lee W H 2011 *New J. Phys.* **13** 123022
- [69] Pecharsky V K, Miller L L, Gschneider K A 1998 *Phys. Rev. B* **58** 497
- [70] Iwamoto Y, Iwasaki Y, Ueda K, Kohara T 1998 *Phys. Lett. A* **250** 439
- [71] Chen J, Jiao L, Zhang J L, Chen Y, Yang L, Nicklas M, Steglich F, Yuan H Q 2013 *New J. Phys.* **15** 053005
- [72] Hase I, Yanagisawa T 2009 *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** 084724

- [73] Iwamoto Y, Iwasaki Y, Ueda K, Kohara T 1998 *Phys. Lett. A* **250** 439
- [74] Mondal M, Joshi B, Kumar S, Kamlapure A, Ganguli S C, Thamizhavel A, Mandal S, Ramakrishnan S, Raychaudhuri P 2012 *Phys. Rev. B* **86** 094520
- [75] Matano K, Maeda S, Sawaoka H, Muro Y, Takabatake T, Joshi B, Ramakrishnan S, Kawashima S K, Akimitsu J, Zheng G Q 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 084711
- [76] Sun Z X, Enayat M, Maldonado A, Lithgow C, Yelland E, Peets D C, Yaresko A, Schnyder A P, Wahl P 2015 *Nat. Commun.* **6** 6633
- [77] Chen J, Jiao L, Zhang J L, Chen Y, Yang L, Nicklas M, Steglich F, Yuan H Q 2012 *Phys. Rev. B* **88** 144510
- [78] Karki A B, Xiong Y M, Haldolaarachchige N, Stadler S, Vekhter I, Adams P W, Young D P, Phelan W A, Chan J Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 144525

SPECIAL ISSUE—Progress in research of superconductivity and correlated systems

## Order parameters of non-centrosymmetric superconductors\*

Zhang Jing-Lei<sup>1)</sup> Jiao Lin<sup>2)3)</sup> Pang Gui-Ming<sup>2)3)</sup> Yuan Hui-Qiu<sup>2)3)†</sup>

1) (*High Magnetic Field Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

2) (*Center for Correlated Matter, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China*)

3) (*Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

( Received 18 June 2015; revised manuscript received 3 July 2015 )

### Abstract

The non-centrosymmetric (NCS) superconductors (SCs), a class of novel superconducting materials, have recently attracted considerable interests. As a result of antisymmetric spin-orbital coupling (ASOC) arising from the absence of inversion symmetry, the superconducting pairing state of these compounds allows the admixture of spin-singlet and spin-triplet components. This is in contrast to other previously studied superconductors, which usually possess an inversion symmetry in their crystal structure, and therefore their pairing state is of either spin-singlet/even parity or the spin-triplet/odd parity due to the restrictions of the Pauli principles and parity conservation.

Determination of the gap structure is crucial for unveiling the pairing state of NCS SCs. In this article, we first describe a method of measuring the precise temperature dependence of the changes in the London penetration depth using the tunnel-diode-oscillator (TDO), which provides an important evidence for the superconducting gap structures. Then the pairing states of NCS SCs are briefly reviewed, putting the emphasis on a few compounds with different ASOC strengths. It is proposed that the ASOC may tune the ratio of the spin-triplet to the spin-singlet component and, therefore, the spin-triplet state may become dominant while the ASOC effect is sufficiently strong in NCS SCs. However, our investigations demonstrate that the actual case is more complicated and there is no simple correspondence between the ASOC size and the pairing states. Instead, it is found that the band splitting due to the ASOC effect divided by the superconducting transition temperature  $T_c$  may better characterize of the superconducting pairing states in NCS SCs.

**Keywords:** non-centrosymmetric superconductor, order parameter, antisymmetric spin-orbit coupling, London penetration depth

**PACS:** 74.70.Ad, 74.70.Tx, 74.20.Rp, 71.70.Ej

**DOI:** 10.7498/aps.64.217403

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11474251), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CBA00103), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities.

† Corresponding author. E-mail: [hqyuan@zju.edu.cn](mailto:hqyuan@zju.edu.cn)