

局所反転対称性の破れた超伝導体 CeRh_2As_2 における 超伝導相内で現れる反強磁性秩序

Antiferromagnetism inside the superconducting phase in locally inversion breaking CeRh_2As_2

北川俊作, 木舩茉悠, 尾方司貴, 石田憲二

京都大学大学院理学研究科

S. Kitagawa, M. Kibune, S. Ogata, K. Ishida

Department of Physics Kyoto University

Spatial inversion symmetry in crystal structures is closely related to the superconducting (SC) and magnetic properties of materials. Various interesting phenomena caused by the breaking of the local inversion symmetry have been theoretically proposed. However, the experimental validation has not yet progressed owing to the lack of model materials. Quite recently, in CeRh_2As_2 (SC transition temperature $T_{\text{SC}} \sim 0.37$ K), wherein the local inversion symmetry is broken at the Ce sites, an SC–SC phase transition at approximately 4 T was reported for $H \parallel c$, which can be interpreted as a phase transition inside the SC phase from a low-field even-parity to a high-field odd-parity state. Such a phase transition is only expected in systems with locally broken inversion symmetry. Here we present evidence for antiferromagnetic (AFM) order inside the SC phase in CeRh_2As_2 . The evidence is based on the observation of site-dependent linewidth broadening of the nuclear quadrupole resonance spectrum at two crystallographically inequivalent As sites. The onset temperature of antiferromagnetism T_{N} within an SC phase, with $T_{\text{N}} < T_{\text{SC}}$, is quite unusual in systems wherein superconductivity coexists or competes with magnetism. In addition, this AFM ordering breaks the inversion symmetry of this system, resulting in the activation of an odd-parity magnetic multipole. Our observations show that CeRh_2As_2 is a promising system to study how the absence of local inversion symmetry induces or influences unconventional magnetic and SC states, as well as their interaction.

1. 結晶の空間反転対称性と物性

超伝導対称性と空間反転対称性には密接な関係があります。多くの超伝導体では、結晶全体の空間反転対称性が保たれているため、超伝導対称性は偶パリティ-スピン一重項状態 (合成スピン $S=0$) または奇パリティ-スピン三重項状態 ($S=1$) のどちらかに分類できます。しかし、結晶に空間反転対称性がない超伝導体では、そのようなパリティによる分類は意味をなさなくなります。その代わりに、空間反転対称性のない超伝導体では偶パリティと奇パリティが混ざった超伝導状態が実現します [1]。パリティが混ざった超伝導状態では、スピン軌道相互作用によりスピン三重項成分が誘起されることでスピン一重項状態にのみ働くゼーマン相互作用によるパウリ対破壊効果が効かなくなり、上部臨界磁場 H_{c2} が非常に大きくなることや、特異な磁気電気効果の出現など新奇現象が理論的に期待されています [2,3]。実際、空間反転対称性の破れた重い電子系超伝導体 CePt_3Si や CeMSi_3 ($M = \text{Rh}$ または Ir) では c 軸方向の磁場に対して非常に大きな H_{c2} が観測されています [4-6]。これらの超伝導に加えて、最近、結晶全体の空間対称性は

保たれているものの、特定の原子位置の空間反転対称性が破れている系（例えば 2 次元面が 2 層積み重なった構造）に注目が集まっています。そのような結晶構造をもつ超伝導体では、上記の 2 つの超伝導体とは対照的に、たとえスピン-重項超伝導状態の引力しか存在しなかったとしても、低磁場における偶パリティ超伝導状態と高磁場における超伝導秩序変数の位相が層ごとに異なる奇パリティ超伝導密度波 (PDW) 状態の 2 種類が磁場印加によって制御できることが理論的に提案されています [7]。

また磁性に関しても、局所的に空間反転対称性が破れた原子サイトの副格子間に反強磁性的に磁気モーメントが向く磁気状態が実現した場合、その磁気構造は磁気と電気の自由度が絡み合った奇パリティ多極子秩序とみなすことができることが理論的に指摘されています [8]。奇パリティ多極子秩序状態では、電流の反転に対して異なる応答を示す非相反伝導や新奇な磁気電気効果が期待されることから、近年、実験的にも理論的にも盛んに研究されているトピックスになっています。

さらに、超伝導と磁性の関係についても結晶の空間反転対称性の有無が重要であると考えられます。結晶全体の空間反転対称性が保たれている、多くの Ce を含む重い電子系超伝導や鉄系超伝導体では、超伝導と反強磁性が圧力などのチューニングパラメーターに対して現れる反強磁性量子臨界点近傍のごくわずかな領域でしか共存しません (図 6 右参照) [9,10]。加えて、ほとんどの場合は、反強磁性転移温度 T_N が超伝導転移温度 T_{SC} より高い場合のみ共存を示し、逆の場合、つまり超伝導相内で反強磁性転移を示すような物質はありません。一方、空間反転対称性が破れてる結晶構造をもつ超伝導体では、超伝導と反強磁性の共存領域が、反転対称性が保たれている超伝導体と比べて、広がっています [11,12]。ただし、この場合も、超伝導相内で反強磁性転移を示す報告はありません。また、局所的に空間反転対称性が破れた系に関しては超伝導と磁性の関係を調べるためのモデル物質が存在しなかったことから研究が進んでいませんでした。

ただし、空間反転対称性の欠如による新奇現象が発現するためには、結晶構造が条件を満たしているだけでなく、強いスピン軌道相互作用も必要です [3]。また、非従来型超伝導や磁性の領域を探索するためには、強い電子相関も重要になってきます。 f 電子を含む重い電子系超伝導体はそれらの要請をすべて満たすことから、結晶構造と非従来型超伝導、磁性の関係を調べる最適な舞台のひとつであると考えられています [7,11]。

2. Ce サイトの局所空間反転対称性の破れた重い電子系超伝導体 CeRh_2As_2

このように、局所的に空間反転対称性が破れた超伝導体では数多くの面白い現象が理論的に提案されていましたが、モデル物質がないことから実験的には進展がありませんでした。ところが、ごく最近、 CeRh_2As_2 において結晶構造に由来する PDW 状態が実験的に初めて指摘され、注目を集めています [13]。 CeRh_2As_2 は 2021 年に発見された超伝導体で T_{SC} は 0.3 K です。電気抵抗が 40 K 付近でブロードなピークを示す振る舞いや、 T_{SC} において比熱が大きく跳ぶことから重い電子系超伝導であると考えられています。結晶構造は CaBe_2Ge_2 型の正方晶 (空間群 $P4/nmm$) [図 1 (c)] で、結晶全体の空間反転対称性が保たれています。 CeRh_2As_2 は結晶学的に非等価な 2 つの As および Rh を持ちます。図 1 にあるように、As(1) は Rh(2) サイトが作る四面体の中心に、Rh(1) は As(2) サイトが作る四面体の中心に位置し、Ce 層は Rh(2)-As(1)-Rh(2) 層と As(2)-Rh(1)-As(2) 層という異なる層によって挟まれています。つまり、Ce 層は局所的に空間反転対称性が破れてい

ます．この結晶構造は典型的な重い電子系超伝導体 CeCu_2Si_2 と類似していますが， CeCu_2Si_2 の場合，Ce 層が上下とも Si-Cu-Si 層に挟まれているため，結晶全体も，Ce 層も空間反転対称性が保たれています [図 1(a)]．この 2 つの物質に加えて，Ce 層が空間反転対称性をもたない Si-Si-M 層に挟まれ，結晶全体の空間反転対称性が破れている重い電子系超伝導体 CeMSi_3 [図 1(b)] は，結晶構造のわずかな違いにより Ce 層や結晶構造の空間反転対称性の有無が異なるため，3 つの超伝導体の結果を比較することで，空間反転対称性が非従来型超伝導や磁性に与える影響を研究することが可能になります．例えば， CeRh_2As_2 では c 軸方向の $\mu_0 H_{c2}$ が 14 T と面内方向の $\mu_0 H_{c2} = 2$ T よりかなり大きく，単純な計算から見積もられるパウリリミット磁場 $\mu_0 H_P = 1.84 T_{SC} \sim 0.6$ T を大きく超えています [13]．同様の c 軸方向の H_{c2} の増大は CeMSi_3 においても見られますが [14]， CeCu_2Si_2 では見られません． CeCu_2Si_2 では H_{c2} は等方的でむしろパウリ効果によって H_{c2} の振る舞いが良く理解できます [15,16]．つまり， c 軸方向の H_{c2} の増大は Ce サイトの局所的な空間反転対称性の破れが重要であると考えられます． CeRh_2As_2 ではさらに，大きな H_{c2} に加えて c 軸方向へ 4 T の磁場をかけることで低磁場超伝導相から高磁場超伝導相への相転移が観測されています．この超伝導から超伝導への相転移は局所反転対称性の破れた系でのみ起きると理論的に予言されていた低磁場における偶パリティ超伝導状態から高磁場における奇パリティ PDW 状態への転移と解釈されています (図 2) [17]．また， CeCu_2Si_2 および CeMSi_3 においては

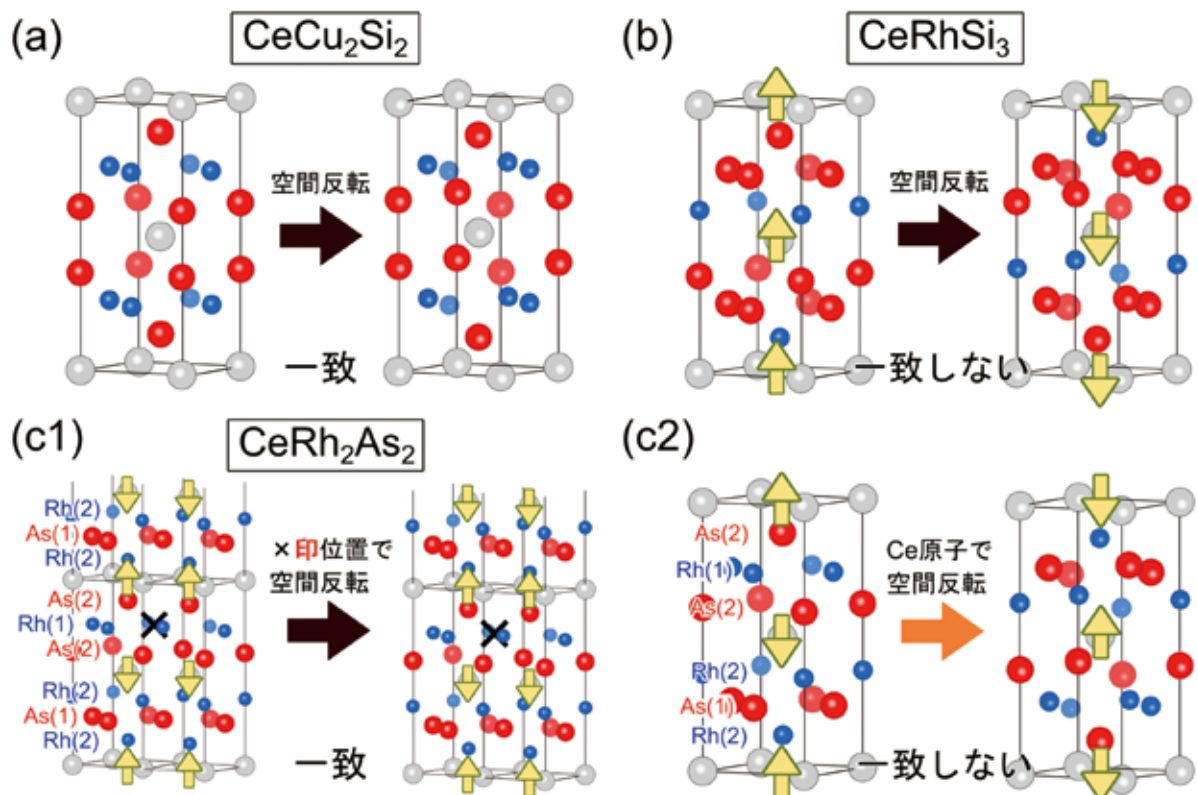


図 1 空間反転に対する結晶の変化．灰色の原子 (セリウム原子) の空間反転対称性がないことがわかるように，赤色の原子から青色の原子に向かって黄色矢印をつけている．(a) 空間反転対称性がある場合 (CeCu_2Si_2) ．(b) 空間反転対称性がない場合 (CeMSi_3) ．(c1) 局所的に空間反転対称性がない場合 (CeRh_2As_2) ．×印位置の反転に対して，結晶構造は一致するが，(c2) 灰色の原子を中心に空間反転すると一致しない．

T_N より T_{SC} が高い場合のみ磁性と超伝導の共存が見られているため、 CeRh_2As_2 における超伝導と磁性の共存関係を調べることは重要です。 CeRh_2As_2 には T_{SC} より上に超伝導以外の相転移があることも報告されています。比熱測定では超伝導での大きな跳びのほかに 0.4 K 付近に弱い異常が観測されています [13]。この比熱の異常は磁場印加によって非単調な変化を示すことから単純な磁気秩序ではないと考えられています。現在のところこの異常は電気四重極密度波転移と考えられています [18]、その詳細についてはまだ明らかになっていません。

3. CeRh_2As_2 における超伝導相内の反強磁性秩序の発見

我々はこのように興味深い物性を示す超伝導体 CeRh_2As_2 の基底状態や磁気特性を調べるために核四重極共鳴 (NQR) 測定実験を行いました [19]。NQR は原子核の四重極モーメントと電子との相互作用を通じて、系を乱さずに微視的に電子状態を調べることができる手法です。今回は ^{75}As 核 (核スピン $I = 3/2$, 核磁気回転比 $\gamma = 7.29 \text{ MHz/T}$, 自然存在比 100 %) を用いました。試料はマックスプランク研究所ドレスデンの C. Geibel 氏らのグループが Bi フラックス法で合成した純良な単結晶試料を用いました。図 3 は NQR スペクトルの温度依存性です。前述のとおり、 CeRh_2As_2 は結晶学的に非等価な 2 つの As サイトがあるため 2 本の NQR 信号が観測されました。第一原理計算から 10.75 MHz 付近の信号は As(2) サイト、31.1 MHz 付近の信号は As(1) サイトと推定されます。

高温ではシャープだった As(2) の信号は T_{SC} 以下の 0.25 K からブロードになります。一方、As(1) の信号は 0.15 K までシャープなままです。この振る舞いを明確にするために図 4 に NQR スペクトルの半値全幅 (FWHM) と交流磁化率 χ_{ac} の温度依存性を示します。交流磁化率は 0.37 K で超伝導転移に伴う明瞭な反磁性を示します。一方、線幅の増大は As(2) サイトでのみ見られ、0.25 K 以下です。つまり、この線幅の増大は超伝導相内部に超伝導とは別の

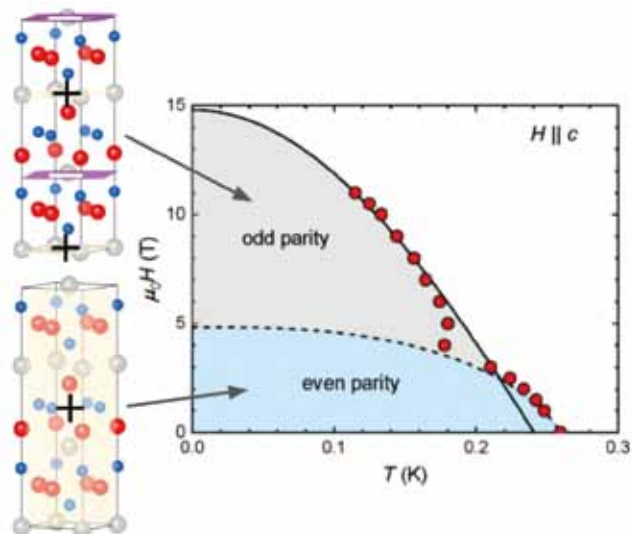


図 2 CeRh_2As_2 の超伝導相図 (赤丸) [13] と理論的に予想される超伝導状態。+, − は超伝導波動関数の位相を示す。

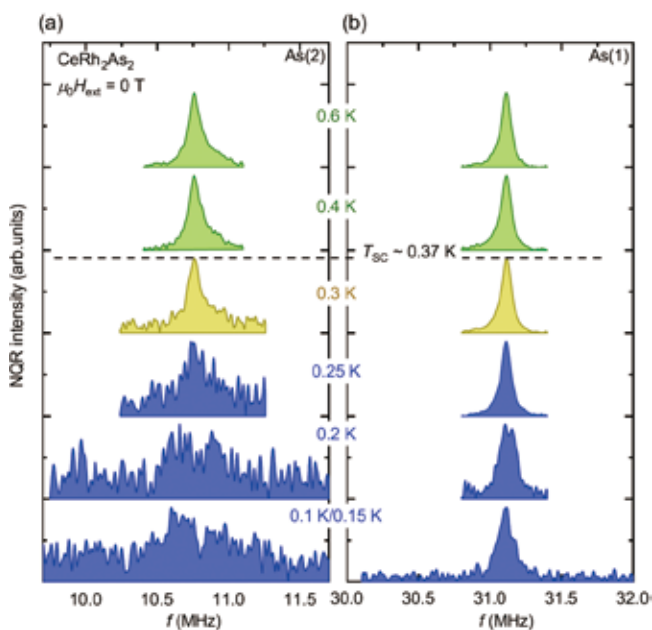


図 3 (a) As(2) サイトと (b) As(1) サイトの NQR スペクトルの温度依存性

異常が存在することを示唆しています。

一般に、NQR スペクトルの線幅の増大は弱い内部磁場の発生または原子核位置における電場勾配の分布の増大によっておきます。電荷密度波や構造相転移によって電場勾配の分布が増大した場合、影響は結晶全体におよぶため、As(2) サイトだけでなく、As(1) サイトの NQR スペクトルの線幅も増大することが期待されます。これは実験結果と矛盾するため、線幅の増大は内部磁場の発生に起因していると考えられます。今、線幅の増大が As(1) サイトと As(2) サイトで非対称なことを考慮すると、

この異常は反強磁性転移と考えられます。実際、反強磁性状態では対称性の良いサイトにおいて、それぞれの Ce 4*f* 電子の磁気モーメントがつくる内部磁場がキャンセルすることがあります。ダイポール相互作用を仮定し As(1) サイトで内部磁場がゼロになり As(2) サイトで内部磁場が発生する磁気構造を推定したところ、図 5 の 2 つが磁気構造の候補になりました。左側の磁気構造は、面内方向は強磁性的に、面間方向は反強磁性的にモーメントが *c* 軸方向に揃った反強磁性状態、右側の磁気構造は面内に磁気モーメントが向いたヘリカル磁性状態です。NQR 測定からこの 2 つの磁気構造を区別することは難しいですが、我々はその後の NMR 測定によって As(2) サイトに *c* 軸方向の内部磁場が出ている左側の磁気構造が実現していると考えています。

この超伝導相内部の反強磁性秩序には 2 つの興味深い点があります。1 つ目は、超伝導相の中に反強磁性転移が存在している点です。前述のとおり、これまでに発見されたほとんどの反強磁性と超伝導の共存を示す物質では、 T_N が T_{SC} より高い場合のみ共存を示し、 T_{SC} が T_N より高

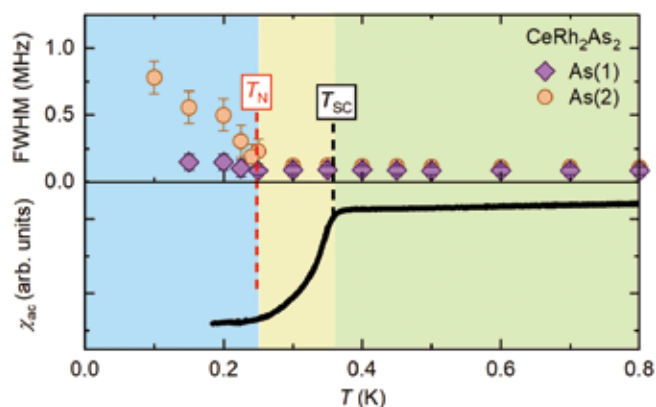


図 4 NMR スペクトルの半値全幅 (上) と交流磁化率 (下) の温度依存性。 T_{SC} は超伝導反磁性信号のオンセット、 T_N は As(2) サイトの線幅増大のオンセットから決めた。

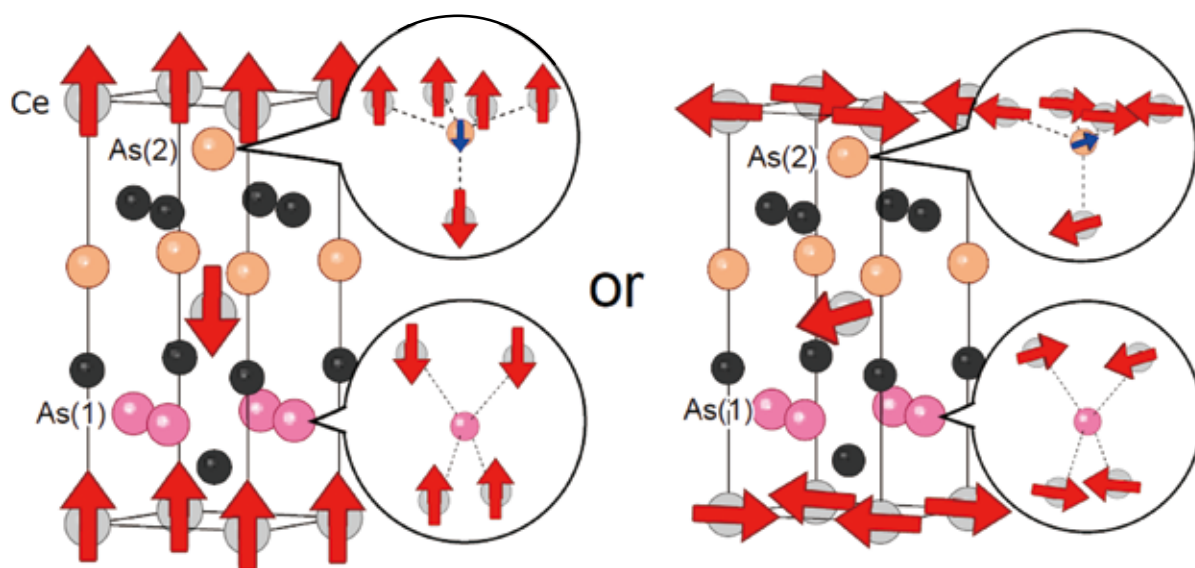


図 5 核四重極共鳴 (NQR) 測定の結果から推定した反強磁性相の磁気構造の候補。吹き出し内は各 As サイト周辺の Ce サイトの磁気モーメントと As サイトでの内部磁場の向きを示す。

くなると反強磁性秩序は消滅します(図5右)．この非対称な相図は、フェルミ面上における超伝導ギャップと反強磁性ギャップの開く位置の違いから来ていると考えられます．遍歴反強磁性体では、磁気秩序によってギャップが開くのはネスティングベクトルでつながるフェルミ面の一部のみなので、反強磁性状態においても残りの多くの伝導電子によってクーパ対を作り、超伝導状態になることが可能です．一方、超伝導状態においてはフェルミ面のほとんどの部分に超伝導ギャップが開くので、反強磁性秩序を形成する伝導電子はほとんど存在しません．この状況を打破し、超伝導相内で反強磁性秩序状態を形成するためには、局在電子による磁性や超伝導を壊す磁場が必要であると考えられてきました [20-23]．それらの状況と異なり、 CeRh_2As_2 においては、磁性不純物や磁場なしに超伝導相内で反強磁性秩序が実現しています． CeRh_2As_2 では、 $\text{Ce}2$ 次元層の局所的な空間反転対称性が破れることによって、層間ごとに符号が変わるラッシュバ型の強いスピン軌道相互作用が存在しているので [3,7]、このスピン軌道相互作用によって超伝導相内の反強磁性状態が安定化している可能性が考えられます． CeRh_2As_2 の圧力-温度相図は図6左のようになると予想できますが、我々はまだ常圧の測定しか行っていないため、今後、圧力測定によって CeRh_2As_2 の相図を明らかにすることは超伝導と反強磁性の関係を調べるうえで重要です．

もう一つの興味深い点は、その磁気構造です．図4に示す磁気構造はどちらも空間反転操作後の磁気構造が操作前の磁気構造と一致しません．つまり、反強磁性転移によって全体の空間反転対称性が破れたということを意味し、その結果、奇パリティ磁気多極子の期待値が有限になります．特に、図4左の磁気構造は磁気四極子や磁気十六極子と等価になることが示されており [8]、非自明な電気磁気効果が期待できます．加えて、角田・柳瀬は奇パリティ多極子と共存する超伝導状態では外部磁場なしに空間変調するエキゾチックな超伝導状態が実現するという理論的な提案も行っています [24]．現在のところ、 CeRh_2As_2 以外で奇パリティ多極子と超伝導が実現している例はないため、 CeRh_2As_2 はそれらの相関を調べるうえでも格好の舞台であると考えられます．

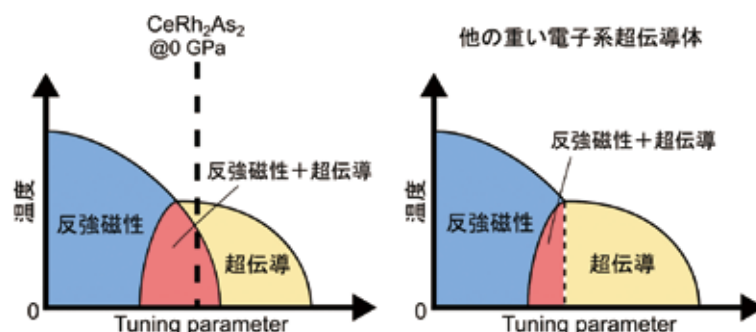


図6 CeRh_2As_2 で期待される相図(左)と他の重い電子系超伝導体の相図．横軸は圧力や元素置換などのチューニングパラメーター．

4. まとめ

結晶の対称性と物性の関係は古くから研究されてきていますが、近年、強相関電子系において、局所的な空間反転対称性の破れた系で起こる非自明な物理現象についての理論研究が盛んにおこなわれています．実験的な研究も進められていますが、超伝導に関しては実現する系の欠如のため、研究が進んでいません．しかし、ごく最近の CeRh_2As_2 における超伝導の発見により状況が大きく動いています．今回はゼロ磁場における超伝導と磁性について我々の研究成果を紹介しましたが、 CeRh_2As_2 に関してはその他にも、 c 軸磁場に対する超伝導多重相や電気四極子密度波と超伝導の関係などはこれまでの超伝導にはない興味深い物性がたくさん見つかっています．さらなる研究によって、これらの物性を明らかにしていきたいです．

謝辞

本研究の純良な単結晶試料はマックスプランク研究所ドレスデンの Manuel Brando 氏, Elena Hassinger 氏, Helge Rosner 氏, Christoph Geibel 氏, Seughyun Khim 氏らから提供を受けています. また, NMR 測定をおこなうにあたり金城克樹氏, 真砂全宏助教, 谷口貴紀助教の多大なる協力を得たことをここに感謝します. 加えて, 当研究室の米澤進吾准教授, 前野悦輝教授とは日頃の議論から有益なコメントを頂いています. 本研究は JSPS 科研費 JP15H05745, JP17K14339, JP19K14657, JP19H04696, JP20H00130 の助成を受けたものです. すべての実験で不可欠な寒剤供給においてご尽力いただいた LTM センターの方々にこの場を借りて厚く御礼申し上げます.

参考文献

- [1] V. M. Edelstein, *Sov. Phys. JETP* **68**, 1244 (1989).
- [2] D. F. Agterberg, *Physica C* **387**, 13 (2003).
- [3] S. Fujimoto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **76**, 051008 (2007).
- [4] E. Bauer, G. Hilscher, H. Michor, C. Paul, E. W. Scheidt, A. Griбанov, Y. Seropegin, H. No ¨ el, M. Sigrist, and P. Rogl, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 027003 (2004).
- [5] N. Kimura, K. Ito, K. Saitoh, Y. Umeda, H. Aoki, and T. Terashima, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247004 (2005).
- [6] I. Sugitani, Y. Okuda, H. Shishido, T. Yamada, A. Thamizhavel, E. Yamamoto, T. D. Matsuda, Y. Haga, T. Takeuchi, R. Settai, and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 043703 (2006).
- [7] T. Yoshida, M. Sigrist, and Y. Yanase, *Phys. Rev. B* **86**, 134514 (2012).
- [8] H. Watanabe and Y. Yanase, *Phys. Rev. B* **96**, 064432 (2017).
- [9] C. Pfleiderer, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 1551 (2009).
- [10] K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 062001 (2009).
- [11] T. Yasuda, H. Shishido, T. Ueda, S. Hashimoto, R. Settai, T. Takeuchi, T. D Matsuda, Y. Haga, and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 1657 (2004).
- [12] R. Settai, K. Katayama, D. Aoki, I. Sheikin, G. Knebel, J. Flouquet, and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80**, 094703 (2011).
- [13] S. Khim, J. F. Landaeta, J. Banda, N. Bannor, M. Brando, P. M. R. Brydon, D. Hafner, R. K ¨ uchler, R. Cardoso-Gil, U. Stockert, A. P. Mackenzie, D. F. Agterberg, C. Geibel, and E. Hassinger, *Science* **373**, 1012 (2021).
- [14] R. Settai, Y. Miyauchi, T. Takeuchi, F. Levy, I. Sheikin, and Y. Onuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 073705 (2008).
- [15] S. Kittaka, Y. Aoki, Y. Shimura, T. Sakakibara, S. Seiro, C. Geibel, F. Steglich, Y. Tsutsumi, H. Ikeda, and K. Machida, *Phys. Rev. B* **94**, 054514 (2016).
- [16] S. Kitagawa, G. Nakamine, K. Ishida, H. S. Jeevan, C. Geibel, and F. Steglich, *Phys. Rev. Lett.* **121**, 157004 (2018).
- [17] K. Nogaki, A. Daido, J. Ishizuka, and Y. Yanase, *Phys. Rev. Research* **3**, L032071 (2021).
- [18] D. Hafner, P. Khanenko, E.-O. Eljaouhari, R. K ¨ uchler, J. Banda, N. Bannor, T. L ¨ uhmnn, J. F. Landaeta, S. Mishra, I. Sheikin, E. Hassinger, S. Khim, C. Geibel, G. Zwicknagl, and M. Brando, *Phys. Rev. X* **12**, 011023 (2022).
- [19] M. Kibune, S. Kitagawa, K. Kinjo, S. Ogata, M. Manago, T. Taniguchi, K. Ishida, M. Brando, E. Hassinger, H. Rosner, C. Geibel, and S. Khim, *Phys. Rev. Lett.*, **128**, 057002 (2022).
- [20] W. A. Fertig, D. C. Johnston, L. E. DeLong, R. W. Mc- Callum, M. B. Maple, and B. T. Matthias, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 987 (1977).
- [21] M. Kenzelmann, T. Strassle, C. Niedermayer, M. Sigrist, B. Padmanabhan, M. Zolliker, A. D. Bianchi, R. Movshovich, E. D. Bauer, J. L. Sarrao, and J. D. Thompson, *Science* **321**, 1652 (2008).
- [22] S. Raymond, S. M. Ramos, D. Aoki, G. Knebel, V. P. Mineev, and G. Lapertot, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**,

013707 (2014).

[23] G. Prando, O. Vakaliuk, S. Sanna, G. Lamura, T. Shiroka, P. Bonf`a, P. Carretta, R. DeRenzi, H. H. Klauss, C. G. F. Blum, S. Wurmehl, C. Hess, and B. B. ¨uchner, Phys. Rev. B **87**, 174519 (2013).

[24] S. Sumita and Y. Yanase, Phys. Rev. B **93**, 224507 (2016).

著者略歴



北川 俊作 (Shunsaku Kitagawa)

2008 年 京都大学理学部卒

2010 年 京都大学大学院理学研究科 修士課程修了

2013 年 京都大学大学院理学研究科 博士課程 修了

2013 年 04 月 - 2014 年 03 月 日本学術振興会特別研究員 (PD)

2014 年 04 月 - 2016 年 03 月 岡山大学理学部 助教 を経て

2016 年 04 月より 京都大学大学院理学研究科 助教

木舩茉悠 (Mayu Kibune)

2021 年 京都大学大学院理学研究科 修士課程修了

尾方司貴 (Shiki Ogata)

2022 年 京都大学大学院理学研究科 修士課程 2 年

石田憲二 (Kenji Ishida)

京都大学大学院理学研究科 教授