

# 縫(もつ)れ結晶で現れる多重超伝導状態の性質を解明

## 概要

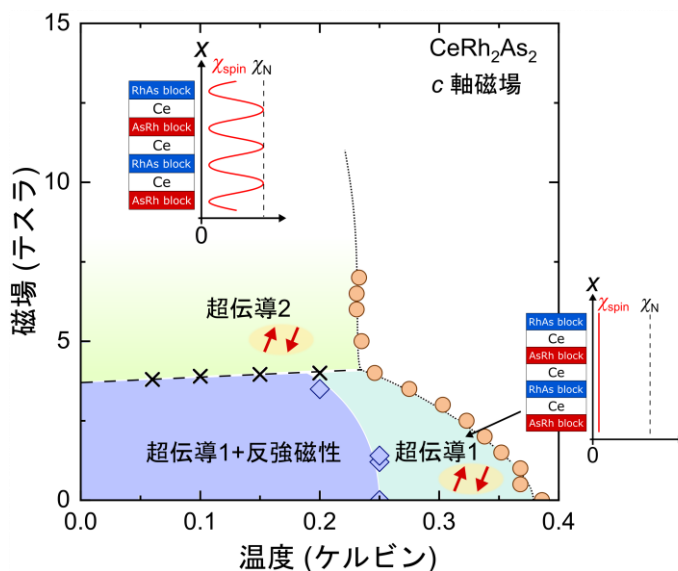
京都大学大学院理学研究科の尾方司貴 修士課程学生(研究当時)、金城克樹 同博士課程学生(研究当時)、北川俊作 同助教、石田憲二 同教授の研究グループは、ドイツのマックス・プランク研究所(MPI)ドレスデンのグループと共同で、局所的に空間反転対称性が破れた<sup>1</sup>「縫れ」結晶に起因した特殊な多重超伝導<sup>2</sup>相の微視的性質を世界で初めて明らかにしました。

近年、特殊な結晶構造が生み出す超伝導状態や磁気状態に注目が集まっています。CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> は、結晶構造自身は空間反転対称性をもっていますが、超伝導や磁氣的性質に重要なセリウム原子サイトでは空間反転対称性が破れている特殊な結晶構造(縫れ結晶<sup>3</sup>)を有しています。このような結晶では、結晶構造に起因した副格子<sup>4</sup>の自由度によって2種類の超伝導状態が実現することが現京都大学柳瀬教授のグループの理論から指摘されていました。ごく最近になって、MPI ドレスデンのグループから理論と比較可能な CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の発見が報告されたものの、その超伝導状態の性質については報告されていませんでした。

本研究グループは、CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> に対して超伝導状態のスピンの磁化率を測定し、2種類の超伝導状態が共にスピン重項超伝導<sup>5</sup>であることを明らかにしました。さらに、超伝導相内部に現れる反強磁性が低磁場の超伝導1相とのみ共存することも発見しました。

今回の研究成果は、磁場に対して強い超伝導状態を実現する上で重要な知見を提供することが期待でき、複数の超伝導相を持つ新しい材料やその潜在的な応用の探求につながる可能性があります。

本成果は、2023年4月20日(日本時間)にアメリカ物理学会が発刊する「*Physical Review Letters*」誌にオンライン掲載されました。さらに、本論文は Editors' suggestion (注目論文)にも選定されました。

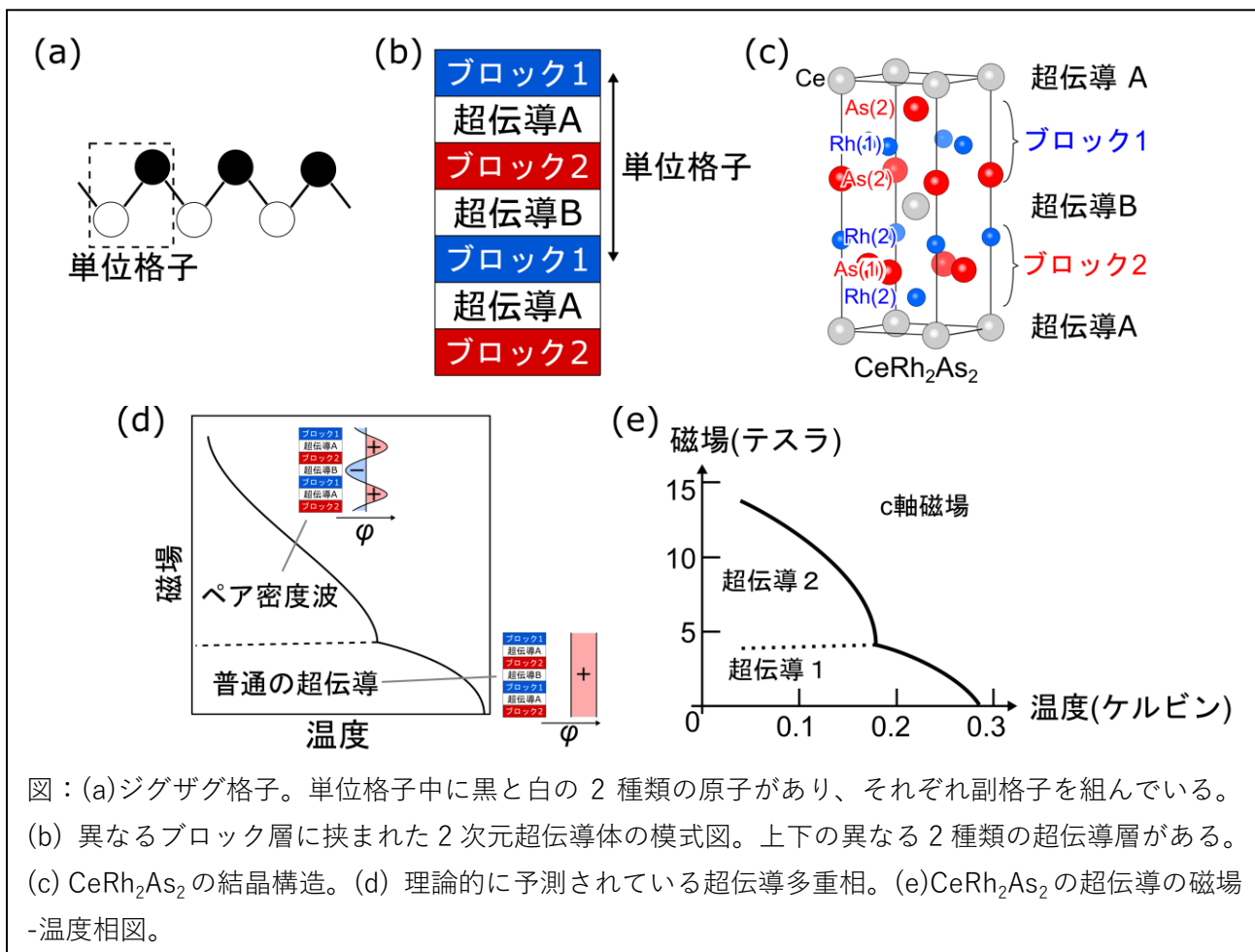


今回の研究で明らかにした CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> 超伝導相図。

# 1. 背景

近年、副格子の自由度を考慮することで現れる新奇な物理現象に興味が集まっています。副格子とは、単位格子の中に存在するもう 1 つの周期構造のことで、例えば、ジグザグ構造を考えた時の上（または下）の原子だけがつくる格子のことです(図(a))。副格子自由度をもつ結晶のことを「縫（もつ）れ結晶」と呼ぶこともあります。この副格子自由度の概念は超伝導にも適用可能です。超伝導は 2 つの電子が対(クーパー対)を組むことで生じるのですが、クーパー対はこれまで軌道とスピンの 2 つの自由度で記述されてきました。そのため、従来の超伝導状態は、偶パリティスピン一重項超伝導もしくは奇パリティスピン三重項超伝導のみに制限されていました。一方、副格子の自由度を考慮すると奇パリティスピン一重項超伝導が許容されます。2012 年柳瀬教授のグループは異なるブロック層に挟まれた 2 次元超伝導体(図(b))の場合、c 軸磁場によって偶パリティスピン一重項から奇パリティスピン一重項に転移する超伝導多重相を理論研究から予測しました(図 e)。高磁場の奇パリティ超伝導相では、超伝導の秩序変数の符号<sup>6</sup>が層ごとに反転する超伝導ペア密度波が期待されていて、ほとんどの超伝導状態が空間的に一様なこととは対照的です。

上記のように理論的に提案されてきた多重超伝導相ですが、2021 年、CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> においてはじめて、実現可能性が実験的に指摘されました。CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> は Ce の 2 次元面が As-Rh-As 層と Rh-As-Rh 層に挟まれた、縫れ結晶構造をもち、2 種類の Ce 層が存在しています(図(c))。実験から作成された超伝導相図(図(e))は理論提案と類似しており、高磁場の超伝導 2 相が奇パリティ超伝導であると期待できます。また、研究グループの先行研究により、ゼロ磁場において超伝導相内部で反強磁性秩序<sup>7</sup>が存在することも示されており、超伝導と磁性の関係にも興味をもたれていました。しかし、発見から日が浅く、超伝導転移温度も 0.3 K 以下と非常に低いことから詳細については不明な点が多い状況でした。



図：(a)ジグザグ格子。単位格子中に黒と白の 2 種類の原子があり、それぞれ副格子を組んでいる。(b) 異なるブロック層に挟まれた 2 次元超伝導体の模式図。上下の異なる 2 種類の超伝導層がある。(c) CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の結晶構造。(d) 理論的に予測されている超伝導多重相。(e) CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の超伝導の磁場-温度相図。

## 2. 研究手法・成果

本研究グループは、CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub>に対して核磁気共鳴(NMR)<sup>8</sup>実験を用いて超伝導状態のスピンの磁化率を測定しました。NMR測定は超伝導状態のスピンの磁化率を測定できる数少ない手法の1つです。また、NMRは、観測された核の位置に現れる内部磁場に敏感なため、超伝導と磁気特性を研究するための最も強力な手法の1つです。さらに、NMRでは核の位置での局所的なスピン状態を測定するため、超伝導ペア密度波の検出にも有用と考えられます。研究グループは、スピンの磁化率の測定から、2種類の超伝導状態が共にスピン一重項超伝導であることを明らかにしました。この実験結果は、高磁場の超伝導2相が超伝導ペア密度波状態であることを示す初めての実験結果になります。研究グループは、さらに、超伝導相内部に現れる反強磁性が低磁場の超伝導1相とのみ共存することも発見しました。

## 3. 波及効果、今後の予定

本研究で明らかになった超伝導状態や磁気状態は、CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub>という特殊な結晶の副格子の自由度によって引き起こされる特異な超伝導状態の原因を解明する上で大きな手がかりとなることが期待されます。また、副格子自由度は銅酸化物超伝導体や鉄系超伝導体など転移温度の高い超伝導体にも存在しており、本研究の成果は、磁場に強い超伝導体の開発や新奇超伝導デバイスなどの開発につながる可能性があります。CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub>の超伝導は発見から日が浅く不明な点も多いため、今後のさらなる研究によって、特異な超伝導状態、磁気状態の詳細をさらに解明していく予定です。

## 4. 研究プロジェクトについて

本研究は日本学術振興会 科学研究費補助金（課題番号：JP19K1465、JP19H04696、JP20H00130、JP21K18600、JP22H04933、JP23H01124）の支援を受けて行われました。

また、寒剤（液体ヘリウム 液体窒素）の使用に関して、京都大学環境安全保健機構低温物質管理部門の大きな支援を受けて実施されました。

### <用語解説>

注1 **空間反転対称性の破れ**：3次元の空間座標(x, y, z)を(-x, -y, -z)に変換する操作のことを空間反転操作と呼び、この操作を行ったときに元の状態と変わらないことを「空間反転対称性がある」といいます。

また、空間反転操作によって元の状態から変わることを「空間反転対称性が破れている」といいます。

注2 **超伝導**：電気抵抗がゼロとなり、完全反磁性を示す状態のこと。

注3 **縫(もつ)れ結晶**：結晶中では、それぞれの原子は並進操作(平行移動)または回転操作、鏡映操作、空間反転操作によって他の原子と結びついています。物質によっては、並進操作と回転操作(らせん移動)、または並進操作と鏡映操作(グライド移動)の組み合わせによってのみ他の原子と結びつくものが存在します。そのような物質のことを非共型結晶、または縫れ結晶と呼びます。

注4 **副格子**：結晶中では、それぞれの原子は並進操作(平行移動)で他の原子と結びついています。この繰り返しの最小単位を単位格子と言いますが、ある種の結晶では単位格子の中に複数の同一原子を含みます。そのような場合、単位格子の中にもう1つの周期構造が存在し、これを副格子と呼びます。

注 5 **スピナー重項超伝導/スピン三重項超伝導**：空間反転対称性がある結晶の場合、空間反転操作後の超伝導波動関数は偶(もとと同じ)か、奇(もとのものにマイナス 1 をかけた状態)かのいずれかになります。これをパリティと呼びます。また、電子の入れ替えに対して波動関数が奇になる制限から、偶パリティの場合、スピナー重項超伝導(スピンの反平行にペアを組む状態、合成スピンの 0)、奇パリティの場合、スピン三重項超伝導(同じ向きのスピンのペアを組む状態、合成スピンの 1)になります。

ここで、スピン三重項超伝導は数万種類ある超伝導体の中でも 10 種類以下しかないとても珍しい超伝導状態です。

注 6 **超伝導の秩序変数の符号**：超伝導状態では、すべての電子の波動関数を 1 つの位相(波における特定の位置、山とか谷とかのこと)で表すことができます。通常の超伝導状態では、全体の位相が揃った状態になりますが、奇パリティ超伝導ペア密度波状態では位相が波のようにセリウム原子ごとに変化します。

注 7 **反強磁性秩序**：隣り合う電子が持つ磁石(スピン)が互いに反平行に整列する状態のこと。

注 8 **核磁気共鳴**：原子核の性質を使って、電子の状態を調べる測定方法。電気抵抗や磁化率測定と異なり、磁気的な性質や電気的性質のわずかな変化も敏感に測定できる利点がある。

#### <研究者のコメント>

CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> は、110 年以上の超伝導研究の中で初めて見つかった副格子自由度に起因する超伝導多重相をもつ物質です。また、超伝導 1 相の内部のみに反強磁性秩序が実現する点も非常に珍しいです。多彩な物理が躍動する縫れ結晶をもつ CeRh<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の超伝導に今後ご注目ください (北川)。

#### <論文タイトルと著者>

タイトル：Parity transition of spin-singlet superconductivity using sub-lattice degrees of freedom (副格子自由度を用いたスピナー重項超伝導のパリティ転移)

著者：Shiki Ogata †, Shunsaku Kitagawa †,\*, Katsuki Kinjo, Kenji Ishida, Manuel Brando, Elena Hassinger, Christoph Geibel, and Seunghyun Khim († : equal contribution、\* : 責任著者)

掲載誌：Physical Review Letters DOI : <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.130.166001>