

空間反転対称性のない重い電子系反強磁性体 CeRhSi₃ の圧力誘起超伝導

大学院理学研究科, 極低温科学センター
大学院理学研究科
大学院理学研究科
大学院理学研究科, 極低温科学センター

木村憲彰 (kimura@mail.clts.tohoku.ac.jp)
伊藤邦宏
菅原徹也
青木晴善

1. 反転対称性のない超伝導とは何か

2004年、オーストリアの E. Bauer らによって CePt₃Si という新しい重い電子系超伝導体が発見された [1]。この物質は、今まで見出されていた重い電子系超伝導体とは異なり、結晶構造に空間反転対称性を持たないという特徴を持つため、非常に注目を集めた。というのも、CePt₃Si は 0.75K という低い超伝導転移温度 T_c にもかかわらず、上部臨界磁場 H_{c2} が 5T ときわめて高く、あたかもパウリ・リミットの効かないトリプレット超伝導のように見えたからである (パウリリミットに関しては後述)。超伝導の対関数 (クーパー対) は、通常スピン部分と軌道部分を分けて考え、スピン部分をシングレットあるいはトリプレット、軌道部分を s 波、p 波などと記述する。シングレット対では、 $(k \uparrow, -k \downarrow) = (-k \downarrow, k \uparrow)$ のように時間反転に対して対称であるため、これを破るような摂動 (磁場や、磁性不純物) に弱い。一方、トリプレット対では、 $(k \uparrow, -k \uparrow) = (-k \uparrow, k \uparrow)$ のように空間反転に対して対称であるため、これを破るような摂動 (反転対称性のない結晶構造や表面) に弱い。つまり、CePt₃Si は反転対称性の破れに弱いはずのトリプレット超伝導が実現しているように見えたため、注目されたわけである。

実は、結晶構造に空間反転対称性がないと上記のようなクーパー対の記述ができないことは CePt₃Si

発見の前に L.P. Gorkov らによって指摘されている [2]。本来、電子を記述する際はスピンと軌道のほかに両者の結合すなわちスピン軌道相互作用を考えなければならない。したがって、クーパー対を記述する際にもスピン軌道相互作用は考慮しなければならないはずであるが、結晶構造に空間反転対称性があると、バンドのエネルギーは \uparrow スピンと \downarrow スピンで縮退する。(ここで、時間反転対称性があることを仮定する ($E_{\uparrow}(k) = E_{\downarrow}(-k)$))。すなわち、 $E_{\uparrow}(k) = E_{\uparrow}(-k)$ より、 $E_{\uparrow}(k) = E_{\downarrow}(k)$ となる (図 1(a) 左)。したがって、空間反転対称性がある場合は、スピン軌道相互作用があっても (擬) スピン成分と軌道成分を分けて考えることができるわけである。一方、空間反転対称性が破れている場合はスピン軌道相互作用によってバンドの縮退は解ける (図 1(a) 右)。スピン軌道相互作用によるエネルギーの分裂幅は、超伝導ギャップよりもはるかに大きく、摂動で扱うことができない。したがって、今までとは異なる新しい超伝導対関数を考える必要がある。理論的には、シングレットとトリプレットが混ざった状態が実現していると考えられており [2]、ギャップ構造や後述のパウリ・リミットなどが議論されている [3, 4, 5, 6]。また、電流磁気効果など空間反転対称性がないことに起因する新奇な現象が予言されている [7, 8]。

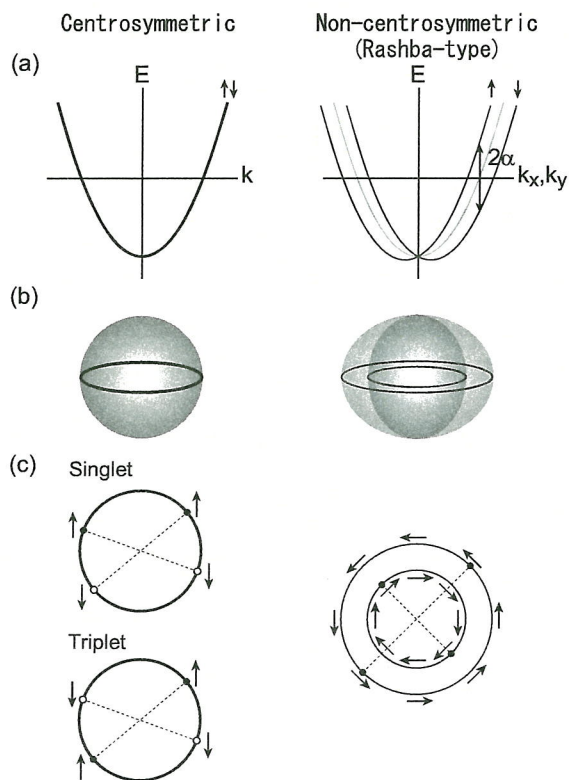


図 1. 空間反転対称性のある場合とない場合の (a) バンド分散と (b) フェルミ面立体図および (c) 断面。(c) の左図の黒丸と白丸は、それぞれ縮退した異なるバンドに属する電子を意味する。

2. 重い電子系 CeRhSi₃ の圧力誘起超伝導

われわれは最近重い電子系反強磁性体 CeRhSi₃ という物質で、圧力誘起超伝導を見出した [9]。この物質の結晶構造は、図 2 に示すように、正方晶 BaNiSn₃ 型で、空間群 $I4mm$ (No. 107) に属し、空間反転対称性を持たない。点群は、極性を有する C_{4v} で、Rashba 型といわれるスピン軌道相互作用がバンドの縮退を解く。すなわち、スピン軌道相互作用は主軸 (c 軸) に垂直な面内だけで効いて、 c 軸方向には縮退を解かない (図 1(b) 右)。近藤温度は 50K と比較的高く、1.6K で反強磁性に秩序する。電子比熱係数は 110mJ/molK^2 と、重い電子系の中ではさほど大きくはない [10]。ドハース・ファンアルフェン効果からは、最大で $25m_0$ の有効質量を持ったフェルミ面が観測されている [11]。重い電子状態を形成しながら低温で磁気秩序を起こすということは、この物質が、近藤効果によ

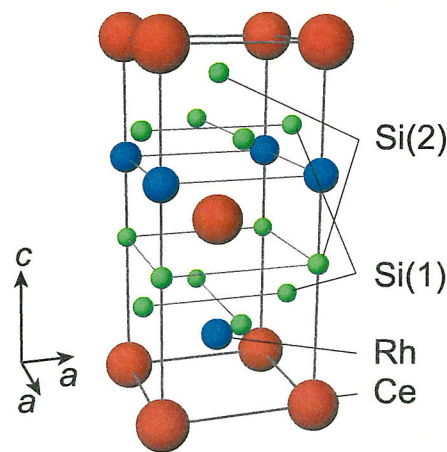


図 2. CeRhSi₃ の結晶構造。

て磁性が消失しかかっていることを示唆している。このような物質では、圧力印加によって磁気秩序温度を抑えることができ、磁気秩序温度が絶対零度になる圧力の近傍で、超伝導がしばしば見出されている。そこで、われわれは CeRhSi₃ に圧力を印加し電気抵抗を測定した。

図 3(a) に示すように、常圧 (0kbar) では、1.6K で反強磁性秩序転移に伴う抵抗の変化がみられ、0.2K 以下の低温で超伝導に伴う抵抗の落ち込みの兆候が見られる。圧力印加とともに、反強磁性秩序転移温度 T_N はいったん上昇したあと減少に転じ、約 1K あたりで一定値に落ち着いてしまうように見える (図 3(b))。一方超伝導転移による抵抗の落ち込みは圧力とともに鋭くなり、転移温度 (ミッドポイントを T_c と定義する) も上昇する。26kbar で T_c は最大となり、抵抗の落ち込みも最も鋭くなる。この圧力近傍で T_N と T_c が一致もしくは $T_c > T_N$ となって反強磁性転移が見えなくなってしまう。26kbar を超えると、 T_c は減少し、抵抗の落ち込みも再び幅を持つようになる。

3. 反転対称性のない超伝導における上部臨界磁場

CePt₃Si が報告されたとき、高い H_{c2} は常磁性対破壊効果が弱まるためだと説明された。まずは、このことについて説明しよう。第 2 種超伝導体の

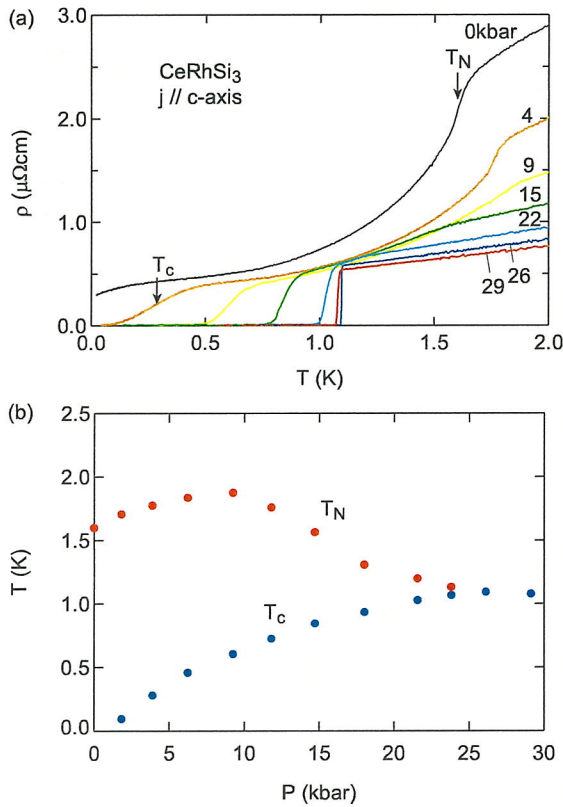


図 3. CeRhSi_3 の (a) いくつかの圧力下における電気抵抗の温度依存性と (b) 温度-圧力相図。

上部臨界磁場 H_{c2} は常磁性対破壊効果と軌道対破壊効果によって決まる。前者は、スピン帯磁率によるゼーマンエネルギーの利得が、超伝導の凝縮エネルギーを超えたとき超伝導から常伝導に転移するというもので、両エネルギーが等しくなる磁場をパウリ・リミット (H_P) と呼ぶ。一方、後者はローレンツ力による対破壊が起源で、磁場によって誘起されるクーパー対の運動エネルギーが超伝導エネルギーを超える磁場をオービタル・リミット (H_{orb}) と呼ぶ。絶対零度における $H_{c2}(0)$ は両者の比によってきまる。この比を Maki パラメータ α_M と呼び $\alpha_M = \sqrt{2}H_{orb}/H_P$ と定義する [12]。 $\alpha_M \rightarrow \infty$ で $H_{c2}(0) \rightarrow H_P$ となり、 $\alpha_M \rightarrow 0$ で $H_{c2}(0) \rightarrow H_{orb}$ となる [13]。いずれにしても、 $H_{c2}(0)$ は H_P と H_{orb} を超えることはできない。以下に、この 2 つのリミットをもう少し詳しく説明する。

まずは、パウリ・リミット H_P を導出しよう。超

伝導の凝縮エネルギーは $H_c^2/8\pi$ 、ゼーマンエネルギーの利得は $\frac{1}{2}(\chi_n - \chi_s)H^2$ であらわされる。ここで H_c は熱力学的臨界磁場、 χ_n 、 χ_s はそれぞれ T_c における常伝導状態のスピン (パウリ) 帯磁率と絶対零度における超伝導状態のスピン帯磁率である。 χ_n は、 $\chi_n = \frac{1}{2}g^2\mu_B^2D$ とあらわされる。 g 、 D はそれぞれ g 因子、化学ポテンシャルにおける状態密度である。BCS 理論によれば、 $H_c^2/8\pi = \frac{1}{2}D\Delta^2$ と、状態密度 D と超伝導ギャップ Δ であらわされるので、凝縮エネルギーとゼーマンエネルギーが等しくなる磁場 H_P は

$$\frac{1}{2}D\Delta^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}g^2\mu_B^2D\right)\left(1 - \frac{\chi_s}{\chi_n}\right)H_P^2, \quad (1)$$

$$H_P = \frac{\sqrt{2}\Delta}{g\mu_B\sqrt{1 - \frac{\chi_s}{\chi_n}}} \quad (2)$$

となる。シングレット対では、 $\chi_s(T)$ は Yosida 関数に従い、 $T = 0$ で $\chi_s = 0$ である。さらに、(弱結合極限である)BCS 理論による $\Delta = 1.76k_B T_c$ と自由電子の $g = 2$ を用いれば、よく知られた関係式

$$H_P^{\text{BCS}} = 1.86T_c \quad (3)$$

を得る [14, 15]。トリプレット対 (特に平行スピ対) では $\chi_s = \chi_n$ なので、パウリ・リミットは存在しない。これは、対破壊は生じないことを意味する。このように、パウリ・リミットはクーパー対の対称性に依存する。

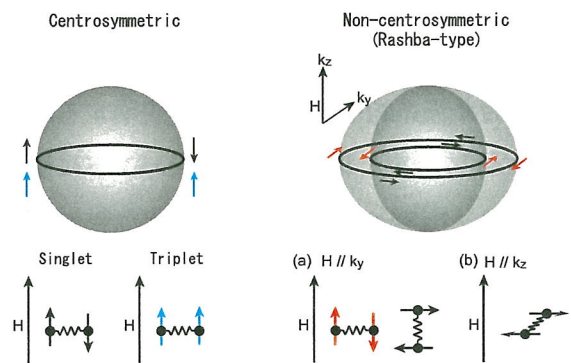


図 4. 空間反転対称性がある場合とない場合の磁場とクーパー対のスピン向きとの関係。

空間反転対称性がないときは、 χ_s および H_P はシングレットとトリプレットのいずれとも異なることが、理論的に予言されている [4, 5, 2, 16]。これを図 4 を使って説明しよう。空間反転対称性がある場合、シングレット、トリプレットいずれも磁場方向とスピンの向きは平行である。シングレットは対形成と磁場によるスピンの偏向が拮抗するため、 $T = 0$ でスピン帯磁率はゼロになる。トリプレットは対を壊すことなく分極することができるため、上述のとおりスピン帯磁率は常伝導状態と同じになる。一方、反転対称性のない場合は、スピン軌道相互作用のため、スピンの向きは波数 k に依存し、必ずしも磁場とは平行にならない。したがって、対形成とスピンの偏向は完全には拮抗せず、 $T = 0$ でも有限のスピン帯磁率を持つ。また、図 4(a)、(b) からは、 c 軸方向と c 面内方向に磁場をかけたときにスピン帯磁率が異なることもわかる。残留 χ_s の大きさはスピン軌道相互作用の大きさ α に依存し、 $\alpha \gg k_B T_c$ で $\chi_s \rightarrow \chi_n/2(H \perp c)$ 、 $\chi_s \rightarrow \chi_n(H // c)$ となる [4]。したがって、空間反転対称性のない Rashba 型超伝導の H_P は c 軸に磁場をかけたときはほとんど効かず、 c 面にかけたときはシングレットよりも大きくなる。これが、CePt₃Si の高い H_{c2} の原因とされた。その後、 c 軸方向と、 c 面内で H_{c2} にほとんど異方性がないことがわかった [17]、今度はヘリカル渦糸相モデルというのが提唱され、 c 面内の H_{c2} はさらに押し上げられる可能性が示唆されている [18]。次は、このヘリカル渦糸相モデルについて説明する。

図 5(a) に示すとおり、分裂したバンドに磁場がかかると、磁場と c 軸の両方に垂直な軸にゼーマン効果のようなエネルギーシフトがあらわれる。これは、 c 軸に垂直な断面を見ると、磁場と垂直な軸方向に分裂した 2 枚のフェルミ面の重心が平行移動したような変化をもたらす (図 5(b)、(c)) [19]。このとき、図 5(c) のように軌道の形は変化しない

ので、対破壊は起こらない。また、クーパ対の重心は有限の値をとるので、対関数が空間変化することになる。このような超伝導状態が実現していれば、 c 面内の H_{c2} はさらに大きな値をとることができることになる。

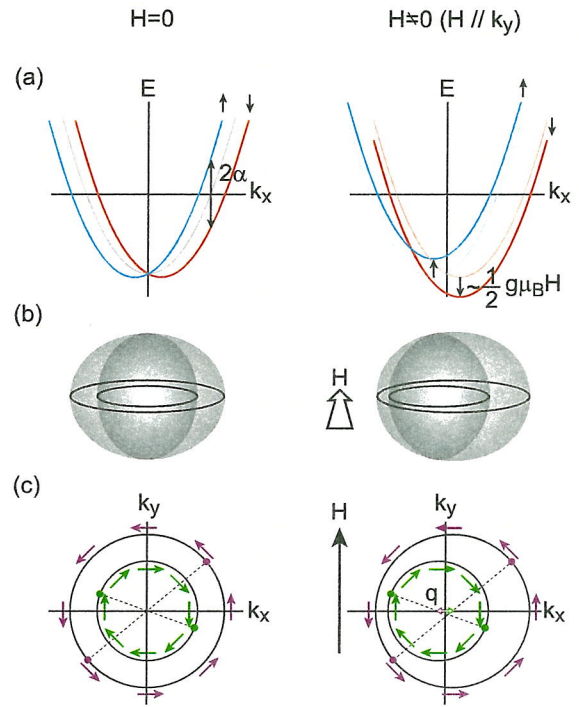


図 5. ヘリカル渦糸相の説明図。

次に、オービタル・リミット H_{orb} について説明する。これは GL 理論から導かれていて、

$$H_{orb} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_0^2} \quad (4)$$

である。ここで、 ϕ_0 、 ξ_0 はそれぞれ超伝導磁束量子、コヒーレンス長である。BCS 理論を基にした E.Helfand と N.R.Werthamer の理論によると、 ξ_0 が平均自由行程より十分短いクリーン・リミットでは

$$H_{orb}^{BCS} = 0.73 H'_{c2} T_c \quad (5)$$

であらわされる [20]。ここで、 $H'_{c2} \equiv - \left(\frac{dH_{c2}(T)}{dT} \right) \Big|_{T=T_c}$ である。オービタル・リミットは対の対称性によらないと考えられている。強結合超伝導体では、係数 0.73 が最大 1.6 まで大きくなることが示されている [21]。

4. CeRhSi₃ の上部臨界磁場

さて、ようやく CeRhSi₃ の H_{c2} を議論する準備が整った。これからは、実験結果を元に、上記の理論を検証してゆく。まず、 $H//a$ 軸における H_{c2} の磁場依存性であるが、図 6 に示すとおり、 T_c が最大 (= 1.1K) となる 26kbar での $H_{c2}(0)$ は約 7.5T と、明らかに $H_P^{BCS} = 2T$ より高い。一方、 $H'_{c2} = 26T/K$ より、 $H_{orb}^{BCS} = 21T$ と見積もられ、パウリ・リミットによって $H_{c2}(0)$ が抑えられていることがわかる。次に $H//c$ 軸を見ると、同じく 26kbar での $H_{c2}(0)$ は測定限界をはるかに超えるほど高い。両軸を規格化した相図を内挿図に示したが、いずれの圧力でも H_{orb}^{BCS} を超えているように見える。(もちろんパウリ・リミットははるかに超えている。) また、 $H_{c2}(T)$ 曲線はかなり低温まで下に凸で、明らかに BCS 超伝導とは異なる振る舞いをしている。この結果は、特に $H_{c2}(0)$ に関しては、少なくともパウリ・リミットに関しては、空間反転対称性のないときのスピン帯磁率による考察と対応しているように見える。すなわち、 c 面内でパウリ・リミットは増強され、 c 軸方向ではパウリ・リミットは効いていないように見える。

このように、CeRhSi₃ では $H_{c2}(0)$ の強い異方性が見られたが、CePt₃Si では異方性は見られていない [17]。これを説明するものとしてヘリカル渦糸相モデルが提唱されていることはすでに述べたが、ここでは別の説明を試みる。CePt₃Si では H'_{c2} は 6.3T/K と CeRhSi₃ に比べてさほど大きくない。もし、パウリ・リミットが増強されるとすると、Maki パラメーター α_M は比較的小さい値をとり、 $H_{c2}(0)$ はオービタル・リミットが支配的になる。もともとの H_{orb} に異方性がなければ、 $H_{c2}(0)$ も異方性はあらわれなければならないはずである。実際、CePt₃Si は H'_{c2} にあまり異方性がない。一方、CeRhSi₃ では、 H'_{c2} にほとんど異方性はないが、値が非常に大きいため、たとえパウリ・リミット

トが増強されていても、 α_M は依然大きい値をもつことが予想される。したがって、 $H_{c2}(0)$ はパウリ・リミットに大きく左右されることになり、強い異方性が観測されたと解釈される。いずれにしても、CeRhSi₃ の結果は、空間反転対称性のない超伝導の増強されたパウリ・リミットモデルでよく説明できる。

問題はオービタル・リミットであるが、下に凸の相図と高い H_{orb} は強結合超伝導を想起させる。内挿図の点線は強結合超伝導で予想される $H_{c2}(T)$ 曲線 [22] であるが、あまり良くあっているとはいえない (λ は強結合の結合強さのパラメーター)。ずれの原因はまだ良くわからない。今後の課題であろう。いずれにしても、このような異常に高い(ことが予想される) $H_{c2}(0)$ は他の重い電子系超伝導では見られないきわめて特異な性質である。 $H_{c2}(0)/T_c$ の高さは、他の超伝導物質と比較しても突出している。これが反転対称性のないことに起因しているかどうか、きわめて興味深い。

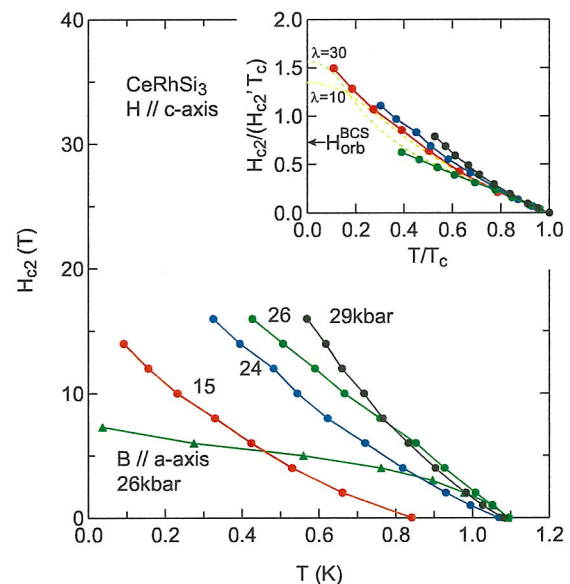


図 6. CeRhSi₃ の超伝導相図 $H_{c2}(T)$ の磁気異方性。

5. さいごに

最初に話したような結晶の対称性に起因する特異な状況は、なにも重い電子系に限った話ではな

い。実際、非重い電子系の空間反転対称性のない物質で異方的な超伝導ギャップなどが議論されている [23]。しかしながら、重い電子系超伝導では、高い H_{c2} をもつために、対称性に強く依存するパウリ・リミットの効果が良く見える結果となったのではないかと思われる。CeRhSi₃ の特異な性質は、反転対称性のない超伝導としての特徴だけでなく、磁性と超伝導の共存・競合問題、非フェルミ液体、量子臨界現象など、多くの物理を提供している。しかも、同じ結晶構造を持つ CeIrSi₃ でも圧力誘起超伝導が見出され [24]、CeRhSi₃ と似たような特異な性質を持つことが明らかにされつつある。CeRhSi₃ およびその関連物質は、新しい物理を開拓できる物質群として今後の発展が期待される。

参考文献

- [1] E. Bauer *et al.*, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 027003.
- [2] L. P. Gor'kov and E. I. Rashba, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 037004.
- [3] I. A. Segrienko and S. H. Curnoe, Phys. Rev. B 70 (2004) 214510.
- [4] P. A. Frigeri, D. F. Agterberg and M. Sigrist, New J. Phys. 6 (2004) 1.
- [5] P. A. Frigeri *et al.*, Phys. Rev. Lett. 92 (2004) 097001.; 93 (2004) 099903(E).
- [6] V. P. Mineev, Phys. Rev. B 71 (2005) 012509.
- [7] V. M. Edelstein, Phys. Rev. Lett. 75 (1995) 2004.
- [8] S. Fujimoto, Phys. Rev. B 72 (2005) 024515.
- [9] N. Kimura *et al.*, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 247004.
- [10] 室裕司, 博士論文, (2000) 東京大学
- [11] N. Kimura *et al.*, Physica B 294-295 (2001) 280.
- [12] K. Maki and T. Tsuneto, Prog. Theor. Phys. 31 (1964) 945.
- [13] R. R. Hake, Appl. Phys. Lett. 10 (1967) 189.
- [14] B. S. Chandrasekhar, Appl. Phys. Lett. 1 (1962) 7.
- [15] A. M. Clogston, Phys. Rev. Lett. 9 (1962) 266.
- [16] S. K. Yip, Phys. Rev. B 65 (2002) 144508.
- [17] T. Yasuda *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 73 (2004) 1657.
- [18] R. P. Kaur, D. F. Agterberg and M. Sigrist, Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 137002.
- [19] D. F. Agterberg *et al.*, Physica B 378-380 (2006) 351.
- [20] E. Helfand and N. R. Werthamer, Phys. Rev. 147 (1966) 288.
- [21] L. N. Bulaevskii, O. V. Dolgov and M. O. Ptitsyn, Phys. Rev. B 38 (1988) 11290.
- [22] F. Thomas *et al.*, J. Low Temp. Phys. 102 (1996) 117.
- [23] H. Q. Yuan *et al.*, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 017006.
- [24] I. Sugitani *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 75 (2006) 043703.