

■ UPt₃の純良単結晶育成と奇パリティ超伝導状態

ウラン化合物超伝導研究グループ ■大 貫 惇 睦■

Single Crystal Growth and Odd-Parity Superconducting State of UPt₃

Yoshichika ŌNUKI

Research Group for Superconductivity in Uranium Compounds

A high-quality single crystal of UPt₃ has been grown by the Czochralski pulling method in a tetra-arch furnace. An ingot has been purified by the electro-transport method in ultra-high vacuum. By using this sample we have clarified through the measurements of NMR-Knight shift of ¹⁹⁵Pt and magnetization that UPt₃ is a superconductor with odd parity.

1. はじめに

超伝導と磁性は相容れない水と油、あるいは犬と猿の関係とこれまで見られてきた。従来のBCS超伝導理論では格子振動（フォノン）を媒介として、運動量とスピンの向きが異なる2つの電子がペアを作り超伝導が実現するが、このクーパーペアはわずかの磁性不純物の磁気モーメントによって壊されてしまうのが定説であった。ところが、ウラン化合物の超伝導では、スピンの揺らぎが媒介となるような新型の超伝導が実現していることが明らかになった。私たちのグループが掲げた犬（超伝導）と猿（磁性）のあいだからは“僕らは仲良しになったのだ、We can coexist!”。

2. UPt₃の純良単結晶育成

UPt₃は六方晶系の結晶構造をとり、融点が1700°Cのコングルエントな物質である。原料のウランがるつぼと反応しやすいので、水冷ハースを用いたアーク溶解炉を用いて、10mm/hrの速度で引き上げる。この炉は四方からアーク放電を起こして、融体の温度を均一に

なるように工夫した装置であり、私達が初めて開発した。引き上げた単結晶は、エレクトロトランスポート装置によって、10⁻¹⁰torrの超高真空下において、900~1200°Cでアニールを行った。図1にアニール時の写真を示す。このような過程を経て得られた試料は、図2に示すように残留抵抗比が650であり、これまで報告例のない非常に純良なものであった。UPt₃にはA,B,Cと呼ばれる3つの超伝導相があり、発見から10年の歳月が経つが¹⁾、欧米の精力的な研究にもかかわらず、その超伝導のメカニズムが解明されなかった。我々のグループは極めて純良な単結晶を育成し、大阪大学・北岡良雄氏や北海道大学・榊原俊郎氏の協力を得てNMRと磁化の測定を行った^{2,5)}。

3. UPt₃における異方的超伝導

電子対の波動関数 $\Psi(\mathbf{r})$ は2個の電子の軌道部分とスピン部分の積で表わされる。電子対の軌道部分は $\ell=0$ (s波), $\ell=1$ (p波), $\ell=2$ (d波), $\ell=3$ (f波)…の状態が可能である。 ℓ が偶数(0, 2, …)の軌道は図3(a)と(b)に示すように、波動関数は対称(偶パ

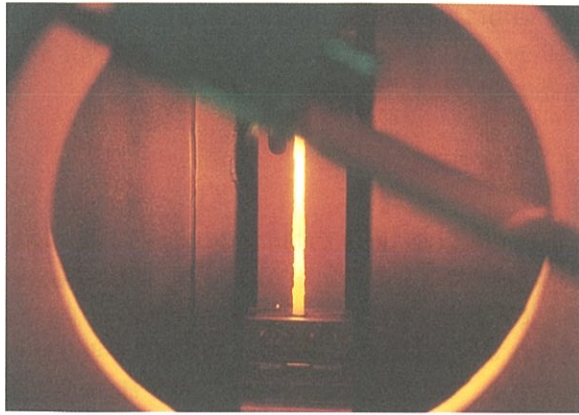


図1 エレクトロトランスポート法によって約1200°CでアニールしているときのUPt₃単結晶のインゴット

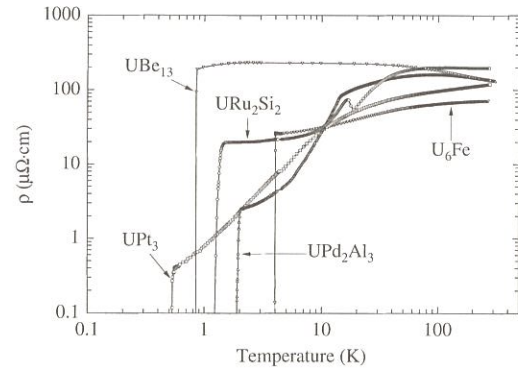


図2 私達のグループが研究しているウラン化合物超伝導体の電気抵抗の温度依存性。超伝導転移温度は、UPt₃の0.5KからU₆Feの4Kの範囲にある。

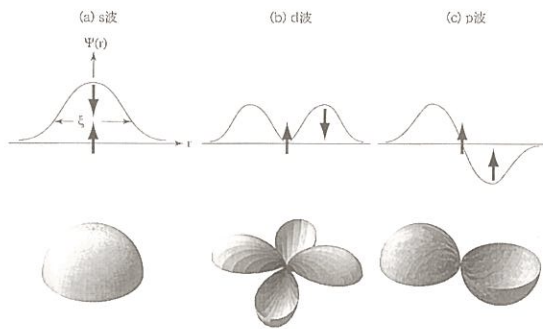


図3 超伝導電子対モデル, (a)s波, (b)d波, (c)p波

リティ)なので、2個の電子の入れ換えに対して $\Psi(\mathbf{r})$ は反対称でなければならないことから、スピンは上向きスピン \uparrow と下向きスピン \downarrow の $S=0$ の対状態(スピン1重項)となる。一方、 ℓ が奇数(1, 3, ...)の軌道の場には図3(c)に示すように、左右逆で中央で折り返しても重ならない反対称となり、奇パリティとよぶ。このときは、スピンは対称の3重項スピン、例えば κ_F などとなる。これまでの超伝導体はBCS理論に従うs波であった。つまり、例えば上向きスピンの電子($\kappa_B \uparrow$)が原点に存在するとき、対をなす相手の下向きスピンを持つ電子($\kappa_B \downarrow$)は球対称の拡がり分布し、主として原点付近を占める。拡がりの大きさがコヒーレンス長 ξ (UPt₃では100Å)である(図3(a)参照)。酸化物高温超伝導体で、現在有力な説となりつつあるd波は、図3(b)に示すように、スピンの向きはs波と同じであるが、相手の電子は原点付近を占めることができず離れた位置に存在する。

次に対応する電子対のエネルギー状態を考えよう。常伝導状態の金属は運動量 κ 空間で、フェルミ波数 κ_F (温度に換算して10⁴K)まで電子で満たされている。超伝導状態になると、エネルギーギャップ Δ (数K)だけもとの状態よりエネルギーが落ち込み、電子対を形成しない準粒子励起状態とは 2Δ のエネルギーで隔てられる(BCS超伝導s波)。s波以外のd, p, f波になるとギャップに節(ノード)が出現する。フェルミ面上の赤道の線上で、あるいは極でギャップが消失する場合をそれぞれpolar型, axial型と呼ぶ。

このように $\ell \neq 0$ のときには必ずギャップにノードが生じることから異方的超伝導体とよぶ。

このような異方的超伝導体では、諸物理量の温度依存性は $\exp(-\Delta / \kappa_B T)$ の指数関数から温度のべき乗則(T^n)になる。しかし、このことからs波でないことはわかってもp波(スピン3重項, 奇パリティ)かd波(スピン1重項, 偶パリティ)かの区別はできない。それを明らかにするためにはスピン帯磁率 χ_s を測定することである。

スピン帯磁率とは、電子対のスピンが外部から印加する磁場によるゼーマン効果により分極することによって生じるスピンの帯磁率である。常磁性状態ではパウリ常磁性 χ_n に相当する。超伝導状態では、s波、d波のスピン1重項の場合、電子対自身が互いにスピンを打ち消し合っているので、スピン帯磁率への寄与はない。したがって超伝導状態の χ_s は熱的に励起された準粒子によるので、降温とともに減少し0Kで0になる。

次に、奇パリティのスピン3重項を考えよう。スピン・軌道相互作用が弱くて平行スピン対のスピン軸がほとんど結晶の特定の方向に固定されていないとしよ

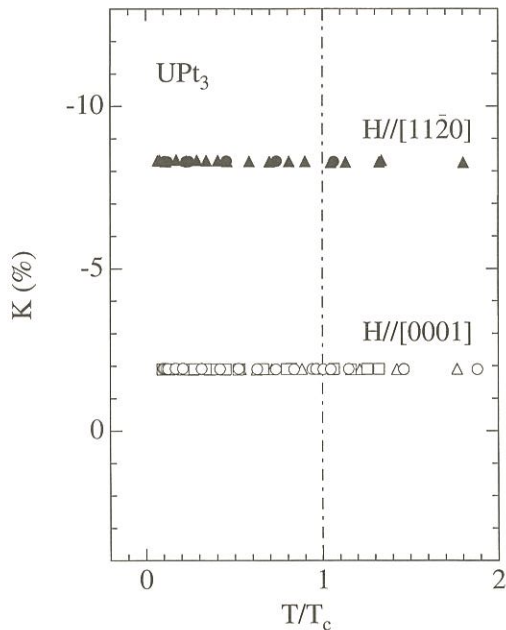


図4 ナイトシフトの温度依存性。磁場方向を $[11\bar{2}0]$ (a 軸) に印加したときの
 ▲ (C 相, $H=11$ kOe), ● (B 相, 4.7 kOe),
 および $[0001]$ (c 軸) 方向での
 △ (C 相, $H=15.5$ kOe), (B 相, 10.2 kOe) と
 ○ (B 相, 4.4 kOe) でのナイトシフト

う。あるいは固定されていても、有限の磁場を加えたとき磁場方向に自由に向きが変えられるなら、 $\chi_s = \chi_n$ である。

スピン帯磁率に直接関係する物理量は NMR のナイトシフトと超伝導状態での熱平衡磁化、あるいはそれから求められる真木パラメータ κ_2 の温度依存性である。図4は純良な単結晶試料の ^{195}Pt 核の 4 kOe 以上の様々な磁場を a 軸と c 軸方向に印加した NMR のナイトシフトの温度依存性である。a 軸と c 軸の両方向に対して $T < T_c$ でナイトシフトに減少傾向がないということから、少なくとも 4 kOe 以上の磁場を印加したと

き、磁場に対して自由に応答できる平行スピン対の奇パリティ超伝導体と結論した⁴⁾。また、磁化測定からも基本的には同じ結論を得ている⁵⁾。

4. 今後の展開

UPt_3 の超伝導は固体では初めての奇パリティ (p または f 波) であることを明らかにした。印加磁場を小さくしたとき、平行スピン対は結晶の特定の方向に固定されているはずで、4 kOe 以下の NMR が現在行われている。よく知られているように液体 ^3He の超流動は奇パリティであり、このときの引力は強磁性的なスピンの揺らぎであった。中性子散乱による引力解明の研究も行われている。上記のスピン帯磁率が全体の帯磁率の中に占める割合が極めて小さいということも分かってきた。 UPt_3 の物性、もっと一般的にウラン化合物の物性はまだまだ謎に満ちている。

ウラン化合物は超伝導と磁性両研究分野にとっての宝庫というべきものであり、地道な純良単結晶育成によって花開くものとも言えよう。

参考文献

- 1) G. R. Stewart, Z. Fisk, J. O. Willis, and J. L. Smith : Phys. Rev. Lett., 52(1984)679.
- 2) 藤 他: 固体物理, 31(1996)19.
- 3) 大貫惇睦, 山本悦嗣, 芳賀芳範, 木村憲彰: 原子力工業, 43(1997)47.
- 4) H. Tou, Y. Kitaoka, K. Asayama, N. Kimura, Y. Ōnuki, E. Yamamoto, and K. Maezawa : Phys. Rev. Lett. , 77(1996)1374.
- 5) K. Tenya, M. Ikeda, T. Tayama, T. Sakakibara, E. Yamamoto, K. Maezawa, N. Kimura, R. Settai, and Y. Ōnuki, : Phys. Rev. Lett. , 77(1996)3193.