

# 重い電子系超伝導 $\text{UNi}_2\text{Al}_3$ のスピン三重項超伝導

## Spin-Triplet Superconductivity in Heavy-Fermion $\text{UNi}_2\text{Al}_3$

石田憲二<sup>1</sup>, 北岡良雄<sup>2</sup>, 佐藤憲昭<sup>3</sup>

<sup>1</sup>京都大学大学院理学研究科, <sup>2</sup>大阪大学大学院基礎工学研究科,

<sup>3</sup>名古屋大学大学院理学研究科

K. Ishida<sup>1</sup>, Y. Kitaoka<sup>2</sup>, N. K. Sato<sup>3</sup>,

<sup>1</sup>Graduate School of Science, Kyoto University, <sup>2</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University, <sup>3</sup>Graduate School of Science Nagoya University.

### 1. はじめに

超伝導は物質が低温で示すもっとも安定な状態の一つである。超伝導発現機構を理論的に解明した BCS 理論は、超伝導転移温度でフェルミ粒子である 2 つの電子が電子-格子相互作用によりボーズ粒子として扱える対を作り、それらがボーズ-アインシュタイン凝縮を起こすというものである。BCS 理論では超伝導対はスピン 1 重項状態 (2 つの電子のスピンが反平行:  $S=0$ ) であり、その広がりには  $s$  波の対称性を持つものを考えていた[1]。ところが超伝導(対)の引力をもっと一般的に電子間の相互作用に求めるならば、超伝導対も高いエネルギー状態を持った  $p$  や  $d$  波の対称性も持ちうることを期待される。驚くべきことにこのような可能性は '61 年に P.W.Anderson and P.Morel によって[2], '65 年に W.Kohn and J.M.Luttinger によって[3]既に調べられていた。しかし実際にこのような超伝導対が確認されたのは、'72 年の液体  $^3\text{He}$  の  $p$  波対による超流動の発見に始まり[4], '79 年の重い電子系\*超伝導体[5], '86 年の高温超伝導体の発見[6]になってである。そして高温超伝導体が  $d$  波超伝導対と確立されるに至って、異方的超伝導と呼ばれる  $s$  波の対称性以外の超伝導対を持つ超伝導体が広く認知されるようになり、超伝導研究に新しい広がりを見せている。従来まで知られている電子-格子相互作用に代わる超伝導対の引力の同定や異方的超伝導特有の新現象探索を目的とする研究は、現在固体物理の中で活発に研究がなされている分野のひとつとなっている。しかしこのような状況でも、電子系でのスピン三重項 (2 つの電子対が平行:  $S=1$ ) 超伝導は永らく発見されていなかった。最初の三重項超伝導体は '89 年に重い電子系超伝導体  $\text{UPt}_3$  において指摘された[7]。この物質では、超伝導転移に 2 段の異常や超伝導状態に A,B,C 相と呼ばれる多重相を持つことから、超伝導対が超流動  $^3\text{He}$  同様内部自由度を持つものと考えられるからである。その後 '94 年に前野 *et al.*によって発見されたルテニウ

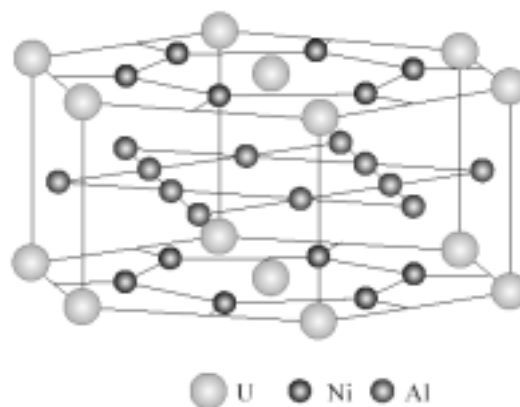


図 1:  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  の結晶構造.  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  では Ni サイトが Pd に置き換わっている。

ム酸化物超伝導体  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  が[8]様々な実験からスピン三重項超伝導体と同定されるに至っては[9-11], 三重項超伝導体も理論上存在する興味ある超伝導状態という領域を越え, 現実に存在する超伝導体と認識され実験家の格好の研究対象となっている。

スピン三重項超伝導体を理解するうえで, その超伝導状態を詳細に調べていくことも重要な課題であるが, それと同時に新たに三重項超伝導体を発見(同定)することも, 三重項超伝導の共通性, 普遍性を知ることにつながる重要な課題である。筆者(K.I.)は残念ながら物質開発の方にはお役は立てないが, 私が専門としている核磁気共鳴法(NMR)は超伝導状態の同定には大変有効な手法である。事実, Hebel-Slichter によってなされた超伝導状態での  $\Delta I$  の緩和率測定は, BCS 理論の検証に多大な貢献を果たした[12]。

最近, 我々は重い電子系超伝導体  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  がスピン三重項超伝導体と考えられることを, 超伝導状態のナイトシフト測定から示した[13]。これは  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  が, 前述の  $\text{UPt}_3$ ,  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  に続く 3 例目のスピン三重項超伝導体であることを示す結果である。この実験結果を中心に, 超伝導対のスピン状態を知る有効な手段である超伝導状態のナイトシフト測定についても紹介する。その後同じ結晶構造の  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  と  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  との実験結果の比較から, 超伝導の対称性と常伝導状態の磁気励起との関係について議論したい。

## 2. $\text{UM}_2\text{Al}_3$ ( $M = \text{Pd, Ni}$ ) の超伝導

‘91 年ドイツの Geibel *et al.*によって発見された  $\text{UM}_2\text{Al}_3$  ( $M = \text{Pd and Ni}$ )は磁気秩序と超伝導が共存する興味ある物質である[14,15]。図 1 に見るように, 結晶構造は  $\text{UPt}_3$  と同じく六方晶系に属しウラン(U)原子と  $M$  原子( $M = \text{Pd and Ni}$ )で構成される層とアルミニウム原子(Al)だけで構成される層とが交互に  $c$  軸方向に積み重なっている。 $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  は  $T_N = 14.5 \text{ K}$  以下で反強磁性にオーダーし, その後  $T_c = 2 \text{ K}$  で超伝導を示す。磁気構造は U-Pd 面内でウランの磁気モーメント ( $\sim 0.85\mu_B$ ) が強磁性的に揃い,  $c$  軸方向には反平行(反強磁性的)に配列している (ordering wave vector  $Q = (0,0,1/2)$ )[16]。これに対し,  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  は  $T_N = 4.6 \text{ K}$  で,  $ab$  面内にスピン密度波 (SDW) 的な磁気秩序を示し ( $Q = (1/2 \pm \tau, 0, 1/2)$ ,  $\tau = 0.11$ )[17],  $T_c \sim 1 \text{ K}$  で超伝導に転移する。

U 系重い電子物質においては, 磁気秩序, 超伝導に重要な寄与を果たしているのは, U の 2-3 個の  $5f$  電子( $5f^{2-3}$ )である。 $5f$  電子は高温では局在的な性質を示すが, “近藤温度”と呼ばれる特徴的な温度以下で遍歴的な状態に crossover していき, 低温で電子相関の大きな“**重い遍歴電子**”として振舞う。両物質の超伝導は, この重い電子による超伝導である。それは超伝導転移での“**大きな比熱のとび**”からも見て取れる(図 2 参照)。

良質の単結晶試料が比較的容易に作成される理由から,  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  の超伝導状態については詳細な研究がなされている。その結果  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  は線状にギャップがゼロとなる(ラインノードの)超伝導ギャップをもつ, スピン 1 重項  $d$  波超伝導体と結論されている[19]。これに対し  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  の超伝導状態については, 単結晶の作成が難しいこともあり詳細な研究はなされていないが, 超伝導対称性が  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  と

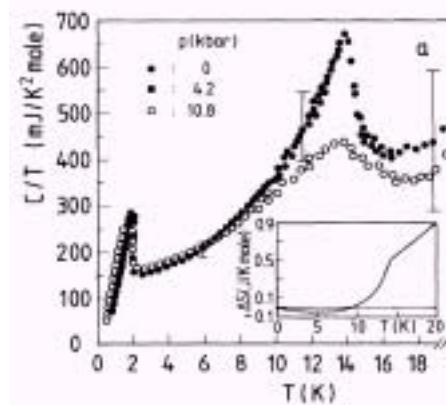


図 2:  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  の比熱の結果。  $T_N = 14.5 \text{ K}$  に反強磁性転移,  $T_c = 2 \text{ K}$  に超伝導転移に伴う明確なとびが観測されている。論文[18]より転写。

は異なる可能性は上部臨界磁場( $H_{c2}$ )の振舞いから指摘されていた[20].  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ では $H_{c2}$ は等方的で、スピン1重項超伝導から期待される振舞いであるが、 $\text{UNi}_2\text{Al}_3$ の $H_{c2}$ は非常に異方的で、1重項超伝導対の常磁性効果から期待される値よりも小さく、スピン3重項超伝導の可能性が指摘された[21].  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$ において超伝導対の同定に重要なナイトシフトの測定が待たれていた.

### 3. スピン三重項を同定するには？

超伝導対の波動関数の性質を知るには、電子対の軌道とスピンの状態を知る必要がある. 対の軌道状態は超伝導ギャップのノード(節)の形状に反映される. 核磁気共鳴(NMR)実験は、そのどちらの性質も知ることが出来る有効な手段である. つまり超伝導ギャップのノードの形状は、核スピン-格子緩和率( $1/T_1$ )の測定から、対のスピン状態は超伝導状態のナイトシフトの測定から知ることが出来る. ナイトシフトとは電子が核の位置に作る磁場により共鳴磁場がシフトする現象であり、原子核をプローブとした局所的なスピン磁化率測定に相当する. 通常の磁化測定では、超伝導状態のスピン磁化率は超伝導反磁性の寄与のために遮蔽されるが、ナイトシフトの測定では電子が核につくる磁場が大きいため超伝導反磁性の効果に打ち勝って超伝導状態のスピン磁化率の振舞いを知ることができる.  $d$ 電子や $f$ 電子を含む物質では、スピン磁化率のほかにヴァンブレック磁化率が存在する. ヴァンブレック磁化率は、超伝導エネルギーギャップより高いエネルギーの状態が磁場によって混成することから生じるので通常  $T_c$  以下で変化しない.  $s$ 波や $d$ 波の超伝導体では、秩序変数の軌道部分は偶パリティなのでスピン部分はスピン1重項となる. それゆえ、 $T_c$  以下では超伝導ギャップを超えて熱的に励起した準粒子がスピン磁化率 $\chi_s(T)$ に寄与し、超伝導状態の $\chi_s(T)$ は

$$\chi_s(T) = -4\mu_B^2 \int_{\Delta}^{\infty} N_s(E) \left( \frac{df}{d\epsilon_k} \right) dE$$

となる.  $s$ 波の場合 $\chi_s$ は $T_c$ 以下指数関数的に減少する. (図3参照) 一方、 $d$ 波の場合は低温で $N_s(E) \sim E$ なので $\chi_s$ は温度 $T$ に比例して減少する. このような温度変化は金属  $\text{Al}(s$ 波) や銅酸化物高温超伝導体 ( $d$ 波) で観測されている[22]. 我々による $s$ 波超伝導のナイトシフト測定例として、最近発見されたパイロクロア物質の超伝導体  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  の実験結果を示す.  $T_c$ 以下  $\text{Cd-NMR}$  共鳴線はナイトシフト(スピン磁化率)が減少

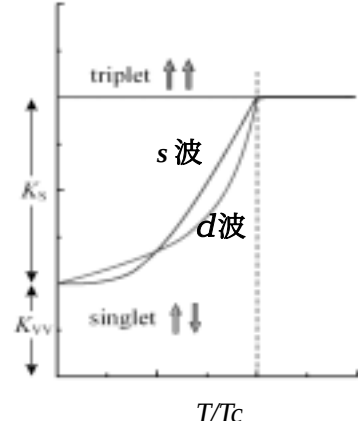


図3：スピン一重項と三重項超伝導体のナイトシフトの温度変化の概念図.  $K_s$ ,  $K_{vv}$ はそれぞれナイトシフトのスピン成分と軌道成分

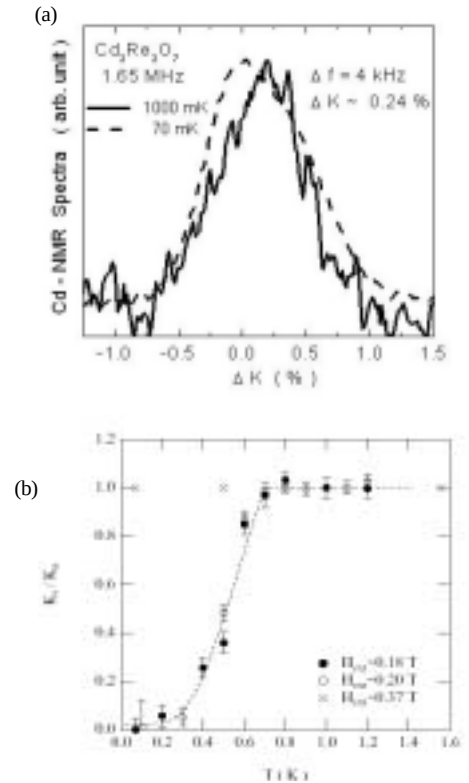


図4： $s$ 波超伝導の実験例. パイロクロア超伝導  $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$  における(a)  $T_c$  以上 (1 K) と以下 (70 mK) の  $\text{Cd-NMR}$  スペクトルと(b) ナイトシフトの温度変化.

する方向にシフトしている。(図4(a)参照) 図4(b)に超伝導状態のナイトシフトの温度変化を示す。常伝導状態に存在したスピン磁化率は低温で消失していることがわかる。

一方, p 波の場合は, 秩序変数の軌道部分は奇パリティなのでスピン部分はスピン三重項状態である。強相関電子系で起こるスピン三重項超伝導の場合は, 空間的に離れた電子対で形成されるので秩序変数の軌道部分が等方的になる対状態は排除でき異方的なスピン 3 重項対が実現する。磁場を印加した場合磁場方向に平行スピンの誘起され, 平行スピン対間に( $|\uparrow\uparrow\rangle$ と $|\downarrow\downarrow\rangle$ の状態に)相関がない場合, 超伝導状態の $\chi_s$ は常伝導状態と同じ値をもつ。(図3参照)また強相関電子系では, 秩序変数のスピン自由度はスピン軌道相互作用の効果で結晶にロックされると予想される。この効果が大きい場合, スピンの縮退が自発的に解け, スピンと平行方向の $\chi_s$ は不変であるが, スピンと垂直な方向の $\chi_s$ は減少する。このように, ナイトシフトの測定から超伝導対の偶奇性, スピン 3 重項対でのスピン軌道相互作用の効果についての情報が得られる。

次に実験的な話であるが, 実際の超伝導状態でのナイトシフトの測定は, 外部磁場  $H_0$  が下部臨界磁場と上部臨界磁場の中間にあるいわゆる渦糸状態で行うことになる。強相関電子系の超伝導体はすべて第 2 種超伝導体で, 中でも磁束侵入長,  $\lambda$  が大きい。従って, NMR を行うための静磁場, 高周波磁場の侵入は大きい。 $H_0 = 10$  kOe で侵入する磁束の平均間隔,  $d \sim 500$  Å, 磁束侵入長,  $\lambda \sim$  数 1000 Å, コヒーレンス長,  $\xi_s =$  数 10 ~ 数 100 Å であるので,  $\xi_s < d < \lambda$  の関係にある。磁束のピン止め効果が極端に強くなければ, 磁場 ( $H_0$ ) に垂直な高周波磁場 ( $H_1$ ) によって磁束が振動し NMR 信号を観測することが出来る。磁束の近傍,  $\xi$  程度ではエネルギーギャップが殆どゼロの常伝導状態にあるが, 超伝導のコヒーレンスが存在する領域との体積比は,  $(\xi/d)^2 \ll 1$  であるので NMR の信号は, 超伝導状態にあり且つ外部磁場と殆ど変わらない磁場が侵入している原子核からの信号が大部分を占める。したがって実際の測定では, 外部磁場中でも超伝導の性質を反映した実験結果を知ることが出来る。

#### 4. $\text{UNi}_2\text{Al}_3$ の超伝導状態のナイトシフト測定 [13]

良質な  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  単結晶を用いた超伝導状態のナイトシフトの測定は最近になって行われた[13]. これは超伝導を示す単結晶の作成が難しかったからである。測定は, 名大理の佐藤 *et al.*により作成された単結晶試料を用いた[21]. 図5(c)に, 磁場を  $ab$  面内にかけた時の超伝導状態のナイトシフトを示す。測定は外部磁場  $H \sim 2.5$  kOe, および  $\sim 5$  kOe で行われ, ナイトシフト測定条件での超伝導転移は交流磁化率と  $1/T_1$  の測定から確かめられた。ナイトシフトの値は NMR 共鳴線のシフトから見積もられるが, 図6に示すように  $H \sim 2.5$  kOe と  $\sim 5$  kOe の測定で  $T_c$  の上下で共鳴線のシフトは実験誤差内で観測されなかった。

同じ結晶構造を持つ  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  では, 等方的な  $\sim 0.13\%$  のナイトシフトの減少が観測され, スピン 1 重項を同定する決め手となった[23]. このシフトの減少分は, 電子比熱係数の実験値 ( $\gamma_n = 150$  mJ / mole  $\text{K}^2$ ) に相当するスピン磁化率の寄与と同等の値であ

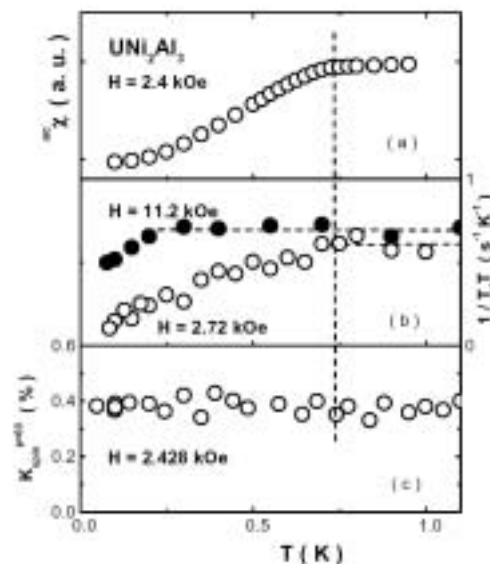


図 5:  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  の  $\sim 2.5$  kOe での (a) 超伝導反磁性磁化率, (b)  $1/T_1T$  ( $H_{c2}$  以上の 11.2 kOe のデータも示す), (c) ナイトシフトの温度依存性。

る. つまりフェルミ液体論に基づけば,  $\gamma_n = 150 \text{ mJ / mole K}^2$  の値からスピン磁化率は  $\chi_s \sim 1.6 \times 10^{-3} (\text{emu / mol})$  と計算される. またナイトシフトと磁化率は,  $K_s = (H_{\text{hf}} / N_A \mu_B) \chi_s$  の関係があり, ここで  $H_{\text{hf}}$  は, トランスファー超微細結合定数,  $N_A$  はアボガドロ数である. 実験で得られた  $^{27}\text{Al}$  の  $H_{\text{hf}} = 3.5 \text{ kOe} / \mu_B$  を用いると  $K_s$  は 0.13 % と評価されナイトシフトの減少分とよく一致する. ここでウィルソン比 ( $\equiv \chi_s / \gamma$ )  $\sim 1$  を仮定した.  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  に同様の議論をあてはめると,  $T_c$  直上の  $\gamma_n = 140 \text{ mJ / mole K}^2$  と  $H_{\text{hf}} = 4.2 \text{ kOe} / \mu_B$  の実験値から,  $K_s \sim 0.16 \%$  と見積もられる. 図 6 に  $K_s \sim 0.16 \%$  に相当する共鳴線のシフトを点線で示す. 明らかに見積もられたナイト

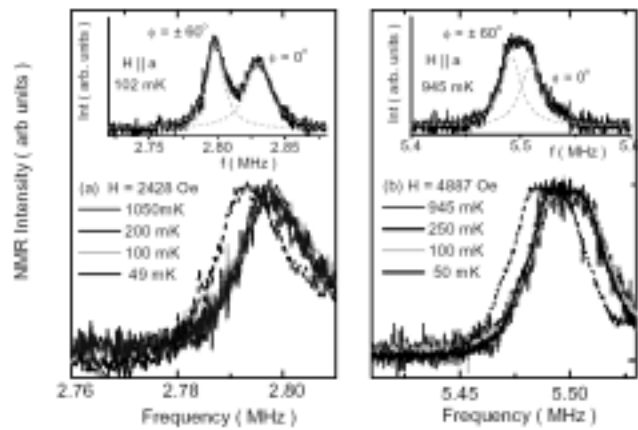


図 6:  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  での Al-NMR スペクトルの温度変化(a)  $\sim 2.5 \text{ kOe}$ , (b)  $\sim 4.9 \text{ kOe}$ . メインの図の点線で示したスペクトルは, 一重項超伝導状態で期待されるスペクトルのシフト (本文参照)

トシフトの減少は見られていない. ちなみに測定に用いた単結晶試料は  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  と同程度の残留抵抗を持ち, 試料はクリーンリミットにある. したがって両試料に見られるナイトシフトの振舞いの違いを不純物や格子欠陥等の影響と考えるのも無理がある. 実験で観測されたシフトの振舞いの違いは超伝導対の対称性の違いと考えるのがもっとも自然な解釈のように思われる.

磁場を面に垂直(c 軸方向)にかけた時のナイトシフトの測定も行ったが,  $T_N$  以下内部磁場の影響で共鳴線が非常に広がるために, 精度よい実験は不可能であった. Al サイトから見た, 非常に異方的な磁気秩序モーメントの影響も今後明らかにすべき課題である. 現段階では, ab 面内の磁場印加に対し超伝導状態のスピン帯磁率が全く変化しない結果から,  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  がスピン三重項超伝導体で対のスピンが ab 面内に存在すると考えられる.

超伝導ギャップの性質は, Al 核の核四重極共鳴法(NQR)による緩和時間の測定がなされ  $1/T_1 \sim T^3$  の温度依存性が報告されている[24]. これより超伝導ギャップは,  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  同様ラインノードギャップと考えられる. 次章で  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  と  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  におけるナイトシフトの実験から明らかになった超伝導対の対称性の違いについて考察する.

## 5. $\text{UNi}_2\text{Al}_3$ と $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ の超伝導対称性の違いについての考察

$\text{UM}_2\text{Al}_3$  ( $M = \text{Pd and Ni}$ ) は同じ結晶構造をもちながら, 超伝導対の対称性が異なることが NMR の実験から明らかになった. 果たしてこの違いは何に起因しているのだろうか? この問いに答えることは強相関電子系におけるスピン 3 重項の機構を解明する大きな手がかりになるものと考えられる.

$1/T_1$  や中性子非弾性散乱の実験から, 常伝導状態の磁気秩序状態及び磁気ゆらぎが, 両物質で大きく異なることが示唆されている. 我々は, この異なる磁気特性が超伝導対の対称性の違いと密接に関係しているのではないかと考えている. 図 7 に  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  と  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  における  $1/T_1$  の振舞いの違いを示す[25].  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  では, 反強磁性秩序によって生じるウラン磁気モーメントからの影響は, 磁気的に対称位置にある Al 位置では打ち消され,  $T_N$  より十分低温ではフェルミ面近傍の重い準粒子の熱励起のため金属状態に特有の  $T_1 T = \text{一定}$  の関係が成り立っている. これに対し  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  では遍歴電子磁性体で見

られる振舞いをしており、150 K 以下から  $T_c$  直上までの常伝導状態は弱い反強磁性体に見られる (SCR 理論\*\*の結果とよく一致した)振舞いをしている。また  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  の磁気モーメントの大きさは、 $0.85\mu_B$  と  $5f$  の局在系の磁気モーメントに匹敵する大きなものであるのに対し、 $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  は  $0.2\mu_B$  と小さく、この結果からも  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  の  $5f$  電子は遍歴的の性質が強いと考えられる。

この磁気特性の違いは中性子非弾性散乱からも見て取れる[26,27]。  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  の超伝導状態では磁気ゆらぎに2つのピーク構造が見られ、重い電子の準粒子状態に起因する低エネルギー成分と局在モーメントの励起に起因する高いエネルギー成分に分離されることが示された。この中性子散乱の実験に基づき、佐藤らは局在モーメント間の磁気励起子(magnetic exciton)を媒介にして  $d$  波超伝導が発現すると主張している[28]。一方、 $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  では、 $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  で見られたような2つのピーク構造は観測されず、複数の  $5f$  電子が遍歴性を保ったまま超伝導に轉移している[29]。つまり、 $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  では複数ある  $5f$  電子のうち、磁気秩序に関係する  $5f$  電子と超伝導に関係する  $5f$  電子といったように  $5f$  電子に“すみわけ”が出来ているのに対し、 $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  では複数の磁気的な  $5f$  電子が超伝導対を形成していると考えられる。当然、 $T_c$  直上の重い電子バンドでの  $5f$  電子の割合は両物質では異なっているはずである。

他の重い電子系超伝導物質の Ce 化合物では、例外なく  $d$  波超伝導が起こっている。Ce 系では  $\text{Ce-}4f^1$  が重い電子状態を形成し超伝導になっている。 $d$  波超伝導が実現している  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  では、 $T_c$  直上で遍歴している  $5f$  成分は Ce 系と似た  $5f^1$  に近い状態であり、 $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  では三重項超伝導  $\text{UPt}_3$  と同様に複数の  $5f$  電子が遍歴性を保ったまま超伝導になっているものと考えられる。この意味では“**遍歴する  $5f$  電子の数**”と超伝導対称性は関係しているように思われる。

また  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  の磁気励起の特徴として、 $T_c$  近傍で磁気励起に大きな異方性が存在することがあげられる。図8に磁場を  $c$  軸に垂直にかけて得られた  $1/T_1[(1/T_1)_{ab}]$ 、NQR によって得られた  $1/T_1[(1/T_1)_{\text{NQR}}]$  を示す。興味深いのは、 $T_N$  における磁気励起の異常が  $(1/T_1)_{\text{NQR}}$  に見られないことである。 $(1/T_1)_{ab}$  と  $(1/T_1)_{\text{NQR}}$  はそれぞれ動的スピン成分  $S_i(\mathbf{q}, \omega_n)$  の  $ab$  面内成分(in)と  $ab$  面に垂直成分(out)とに関係づけられる。両成分の  $1/T_1$  より求められた  $S_i(\mathbf{q}, \omega_n)$  ( $i = \text{in and out}$ ) は、 $ab$  面に垂直( $c$  軸に平行)な磁気励起が 10 K から発達し、 $T_N$  以下超伝導転移直上で  $\Sigma_q S_{\text{out}}(\mathbf{q}, \omega_n) / \Sigma_q S_{\text{in}}(\mathbf{q}, \omega_n) \sim 4$  の大きな異方性が存在することを示している。このような大きな磁気励起の異方性は  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  には見られなかった振舞いである[13]。  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  に見られる大きな異方的磁気励起と前述の  $H_{c2}$  の異方性は関係しているように思われる。

最近の理論研究からは、磁気秩序近傍の SDW 的な反強磁性ゆらぎが、大きな異方性をもつ場合は三重項超伝導の実現に有利に働くことが指摘されている[29]。通常反強磁性スピン相関は  $d$  波超伝導を引き起こすと考えられるが、異方的で格子の周期と非整合な波数をもつ反強磁性のスピン相関はスピン三重項超伝導対のスピン成分の決定に関係するという考えである。異方的 SDW 的な磁気励起の起源はフェルミ面のネスティングによるものと考えられる。この理論と実験結果を比較するためには、

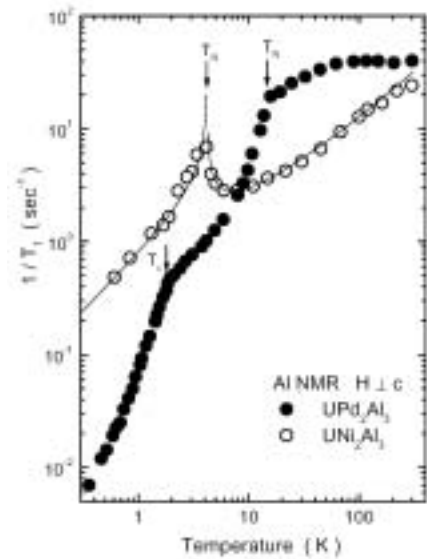


図 7:  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  と  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$  の  $1/T_1$  の振る舞い。  $\text{UNi}_2\text{Al}_3$  の曲線は、遍歴反強磁性体のモデル(SCR 理論)による fitting. Ref.[25]より転写

UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>でのフェルミ面の情報を得る実験が待たれる。

また理論的な立場から、西川と山田(京大理)は UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> と UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の  $T_c$  以上の磁気状態の違いに着目し、超伝導の対称性の議論を行っている[30]. UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> では ab 面内に局在モーメントが発生することからフェルミ面の対称性が6回対称から2回対称になるのに対し、UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> では6回対称を維持したまま超伝導になる。この違いが異なる性質の磁気ゆらぎを引き起こし、その結果対称性の異なる超伝導の出現に導くというものである。彼らのモデルではフェルミ面の形状が  $T_c$  を決定する重要な要素となっている。この理論検証のためにも UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> に対しド・ハース=ファン・アルフェン(dHvA)等のフェルミ面に関する情報が待たれる。

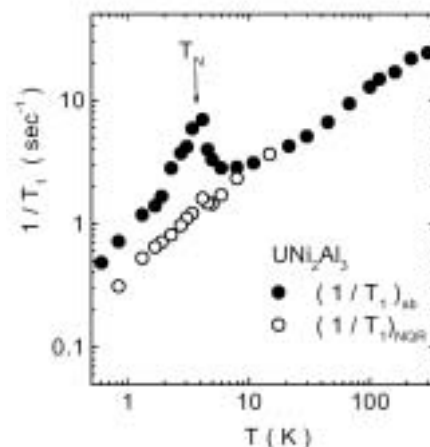


図 8: UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の  $1/T_1$  の方向依存性. c 軸に垂直に磁場をかけて測定された  $(1/T_1)_{ab}$  と NQR によって得られた  $(1/T_1)_{NQR}$ . 10K 以下の振る舞いに大きな異方性が見られる。

## 最後に

我々は、重い電子超伝導体 UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> に対し、ab 面内のナイトシフト測定から超伝導転移に伴いスピン帯磁率が全く変化しないという結果を示した。これは UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> がスピン三重項超伝導体であり、対のスピンが ab 面内に存在することを示唆する結果と考えられる。同じ結晶構造の UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> が d 波超伝導と同定されていることを考慮すれば、UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> が三重項超伝導というのは一見不思議に思えるが、両物質での異なる常伝導状態の磁気励起を考え合わせれば、UM<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (M = Pd and Ni) は磁気励起の違いが超伝導対の対称性と関係した系と考えられる。その意味では磁気相関と対の対称性との相互関係を調べることの出来る大変興味深い系といえる。

しかしながら UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の超伝導状態の研究は上記の NMR の結果はあるものの、単結晶を用いた希釈温度までの比熱の測定や磁気抵抗等の基礎的な実験結果も報告されていない現状である。また NMR の実験も、超伝導状態でのナイトシフトや  $1/T_1$  の異方性の測定も不完全であり、今後更なる測定が必要である。NMR 実験をしている者から言えば、UM<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> は測定核が NMR 信号の強い Al というのが好都合で、詳細な磁場変化、角度変化を調べることの出来る、数少ない物質である。今後このような実験を通して、スピン三重項超伝導に起因した新たな現象が発見できることを期待している。

本研究の主要部分である UNi<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の超伝導状態のナイトシフト測定は、筆者が阪大基礎工の助手時代に行ったものであり、UPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の実験結果は藤秀樹氏(現広島大先端研)及び研究室の卒業生によるものである。最近の結果として紹介した、パイロクロア型超伝導体 Cd<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の実験は、化学教室の吉村一良教授と原研酒井宏典、徳永陽氏との共同研究であり、測定には京大低温物質科学センターの超伝導マグネットを使用した。また日頃から寒剤使用に対しお世話になっている大塚晃弘氏、西下博紹氏をはじめ、低温物質科学センター運営関係者に感謝いたします。

＊ 重い電子系：Ce や U を含む化合物に見られる低温の電子状態。高温で局在的な 4f 電子が、伝導電子との相互作用により低温で遍歴的になり、有効質量が 100~1000 倍もの“重い電子”として振舞う物質群。これらの系は、電子間のクーロン相互作用  $U$  が重要となった遍歴電子状態と理解される。

\*\* SCR 理論：守谷 et al.により構築された遍歴電子磁性を記述する理論。多くの d 電子系遍歴磁性体の性質はこの理論により理解されている。

- [1] Bardeen, Cooper, and Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
- [2] P.W. Anderson and P. Morel, Phys. Rev. **123**, 1911 (1961)
- [3] W. Kohn and J. M. Luttinger, Phys. Rev. Lett. **15**, 524 (1965).
- [4] D. D. Oscheroff, R. C. Richardson, and D. M. Lee, Phys. Rev. Lett. **28**, 885 (1972).
- [5] F. Steglich *et al.*, Phys. Rev. Lett. **43**, 1892 (1979).
- [6] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [7] R. A. Fisher, D. Kim, B. F. Woodfield, N. E. Phillips, L. Taggerfer, K. Hasselbach, J. Flouquet, A. L. Giorgi and J. L. Smith, Phys. Rev. Lett **62**, 1411 (1989).
- [8] Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz, and F. Lichtenberg, Nature (London) **372**, 532 (1994).
- [9] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, K. Asayama, Z. Q. Mao, Y. Mori, and Y. Maeno, Nature 396, **658** (1998).
- [10] K. Ishida, H. Mukuda, Y. Kitaoka, Z. Q. Mao, H. Fukazawa, and Y. Maeno, Phys. Rev. B. **63**, 060507 (2001).
- [11] J. A. Duffy, S. M. Hayden, Y. Maeno, Z. Q. Mao, J. Kulda, and G. J. McIntyre, Phys. Rev. Lett. **85**, 5412 (2000).
- [12] L.C.Hebel and C.P.Slichter, Phys Rev. **113**, 1504 (1959).
- [13] K. Ishida, D. Ozaki, T. Kamatsuka, H. Tou, M. Kyogaku, Y. Kitaoka, N. Tateiwa, N. K. Sato, N. Aso, C. Geibel, and F. Steglich, Phys. Rev. Lett. **89**, 037002 (2002).
- [14] C. Geibel, C. Schank, S. Thies, H. Kitazawa, C.D. Bredl, A. Bohm, M. Rau, A. Grauel, R. Caspry, R. Helfrich, U. Ahlheim, G. Weber, and F. Steglich, Z.Phys.B **84**, 1 (1991).
- [15] C. Geibel, S. Thies, D. Kaczorowski, A. Mehner, A. Grauel, B. Seidel, U. Ahlheim R. Helfrich, K. Petersen, D. Bredl, and F. Steglich, Z. Phys. B **83**, 305 (1991).
- [16] A. Krimmel, P. Fisher, B. Roessli, H. Maletta, C. Geibel, C. Shank, A. Grauel, A. Loidl, and F. Steglich, Z. Phys. B **86**, 161 (1992).
- [17] A. Schröder, J. G. Lussier, B. D. Gaulin, J. D. Garrett, W. J. L. Buyers, L. Rebelsky, and S. M. Shapiro, Phys. Rev. Lett. **72**, 136 (1994).
- [18] R. Caspary, P. Hellmann, M. Keller, G. Sporn, C. Wassilew, R. Köhler, C. Geibel, C. Schank, F. Steglich, and N. E. Phillips, Phys. Rev. Lett. **71**, 2146 (1993).
- [19] 北岡良雄, 固体物理 **33**, 295 (1998)
- [20] Y. Dalichaouch, M. C. de Andrade, and M. B. Maple, Phys. Rev. B **46**, 8671 (1992).
- [21] N. Sato, N. Koga, and T. Komatsubara, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1555 (1996).
- [22] 例えば, 朝山邦輔:「遍歴電子系の核磁気共鳴」 (裳華房) 参照
- [23] M. Kyogaku, Y. Kitaoka, K. Asayama, N. Sato, T. Sakon, T. Komatsubara, C. Geibel, C. Schank and F. Steglich, Physica B **186-188**, 285 (1993).
- [24] H. Tou, Y. Kitaoka, T. Kamatsuka, K. Asayama, C. Geibel, and F. Steglich, Physica B **230-232**, 361 (1997).
- [25] M. Kyogaku, Y. Kitaoka, K. Asayama, C. Geibel, C. Schank, F. Steglich, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, **4016** (1993).
- [26] N. Metoki, Y. Haga, Y. Koike, Y. Onuki, Phys. Rev. Lett. **80**, 5417 (1998)
- [27] N. Sato, N. Aso, G. Lander, B. Roessli, T. Komatsubara, and Y. Endo, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 2981 (1997).
- [28] N. Aso, B. Roessli, N. Bernhoeft, R. Calemczuk, N. K. Sato, Y. Endo, T. Komatsubara, A. Hiess, G. H. Lander, H. Kadowaki, Phys. Rev. B **61**, R11867 (2000).

- [29] T. Kuwabara and M. Ogata, Phys. Rev. Lett. **85**, 4586 (2000).
- [30] Y. Nisikawa and K. Yamada, J. Phys. Soc. Jpn. **71**, 2629 (2002).