

非線型磁気応答に観る

「セラミックス」の秩序化

京都工繊大・工芸・電子情報

松浦基浩

1. はじめに

近年、様々なコンプレックスな物理系が注目されている。物性科学の観点からは「ガラス」や「セラミックス」のように相互作用が空間的に乱れた系に应用への関心が高く活発な研究が展開されてきた。さて、「セラミックス」とは一般に「焼きもの」の総称である。「清水焼」をはじめとする数々の美術工芸品はその一例である。我々が日常何気なく使用している茶碗や一輪差しに見出すあの優美さは、ダイヤモンドのキラめきやガラスの透明な美しさとは本質的に異なっていて、「わび」、「さび」にもつながる情趣が漂っている。この美しさは一体何に由来するのであろうか。

理化学辞典によれば、「セラミックス」は「一種または数種の結晶性粉体の混合物を高温で焼き固めた焼結体」と定義されている。この定義から明かなように「セラミックス」は「乱れた」界面を介して相互に強く結合した結晶性のメソスコピッククラスター（寸法、数百〜数千Å）の集合体（図1）である。従って、単結晶と違って空間的に不規則な「乱れた」系であるが、「乱れ」は「ガラス」のように空間的に一様ではない。

即ち、「規則性」と「不規則性」が異なったスケールで共存しているのが「セラミックス」の特徴であり、ヘテロな階層構造にその本質があると言える。このようなわけで、「セラミックス」の秩序化過程は (1) クラスター内（マイクロ）からクラスター間（メソスコピック）へと段階的に進行し (2) 途中には図1に示したように、マイクロには秩序状態にあるがマクロには全く無秩序な、文字通りの中間秩序相が出現することが期待される。

ここでは「セラミックス」の格子点の上にスピンをのせた磁性「セラミックス」および超伝導「セラミックス」を取り上げ、その特徴的な秩序化の過程を、とくに非線型磁気応答観測を通して眺めてみたい。

2. 非線型磁気応答観測

磁性体に外部磁場 H をかけたとき、誘起される磁化 M は、

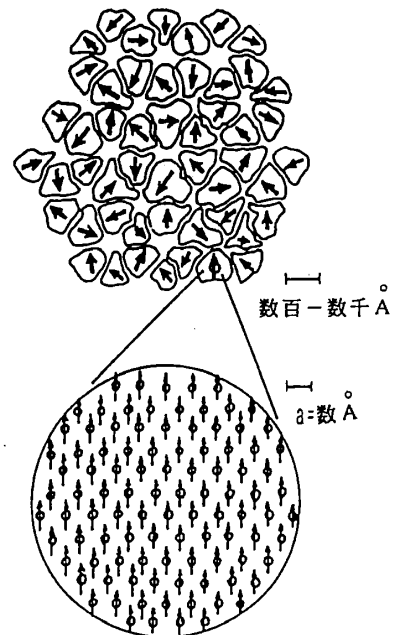


図1 「セラミックス」の構造略図

各クラスターの矢印は、磁性体の場合には磁化の向き、超伝導体の場合には波動関数の位相角を表す。

H が小さいときは一般に

$$M = \chi_0 H + \chi_2 H^3 + \chi_4 H^5 + \dots \quad (1)$$

と展開することが出来る。χ₀は線型応答係数で通常の磁化率であり、χ₂, χ₄, … は非線型応答係数である。外場として交流磁場 $H = h \exp(i\omega t)$ をかけると、磁化 $M^*(t)$ は一般にフーリエ級数で表はされ、その基本波成分 $M^*(\omega)$ および高調波成分 $M^*_{n\omega} (= M'_{n\omega} - M''_{n\omega})$ を抽出しこれを解析することによって χ₀, χ₂ などを求めることが出来る。例えばχ₂は、

$$\chi_2 = -4 \lim_{\substack{\omega \rightarrow 0 \\ h \rightarrow 0}} M'_{3\omega} / h^3 \quad (2)$$

で与えられる。

一般に相転移は非線型な現象であり、χ₂は系に内在する非線型揺動を特徴づける重要な物理量である。系の磁気的対称性が空間的に破れる強磁性相転移の場合には、χ₂は臨界点T_cで符号を変え反対称発散するのにたいし、破れないスピングラスについては、χ₂が転移点T_gにおいて負に対称発散することが理論的に指摘され [1]、実験的にもこれを支持する結果が報告されてきた [2]。その後、黒鉛層間化合物CoCl₂-GIC 等に関する研究によって、「乱れ」のあるやや複雑な系一般についても、χ₂の臨界点における対称性、即ち臨界点の上下で対称か反対称かを調べることによって、この転移に伴って系の空間的対称性が破れたかどうかを実効的に判定出来ることが指摘された [3]。

一方、超伝導体における磁場の効果は磁性体の場合と本質的に異なっており、非線形磁気応答を磁性体の場合と並行して論じることは出来ない。しかし以下に述べるように、超伝導体においても非線形磁化率χ₂はその構造的「乱れ」を反映し、超伝導機構の素過程に関しても何らかの示唆を与え得る興味深い物理量である。

3. 磁性「セラミックス」CoCl₂-GIC の秩序化

CoCl₂-GIC は、母体であるグラファイトの炭素層間に CoCl₂が挿入されたサンドイッチ構造のユニークな擬二次元(2D)系である。CoCl₂層はそれぞれの炭素層間で無限には広がらず、直径が数百Åの

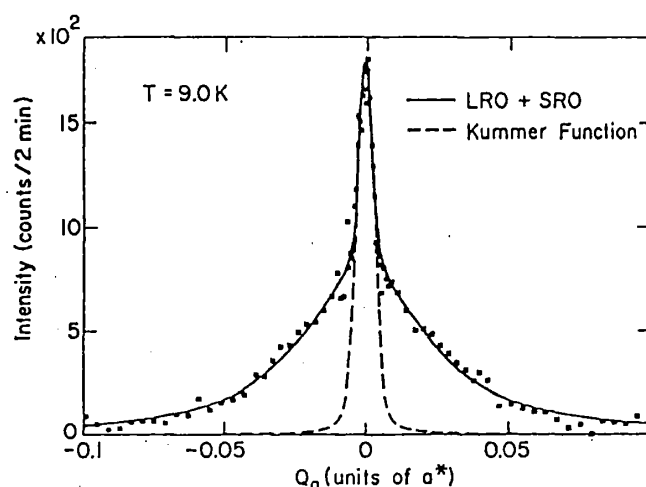


図2 CoCl₂-GICの中間秩序相における中性子散乱
この図はc-軸方向のブラッグ峰の断面を示しており、中央の鋭いピークが純2D長距離秩序を実証している。

島状のクラスターに分かれ、系全体はこのような2Dクラスターの3D集合体を構成し磁性「セラミックス」とみなすことが出来る。その磁気的秩序化過程は、二つの転移点 T_{Cu} 、 T_{C1} ($T_{C1} < T_{Cu}$) を経て特徴的な二段階の磁気相転移を示し、中間の温度領域では、クラスター内は強磁性であるがクラスター間は無秩序で、図1に示したように文字どりの中間秩序相であることが、熱力学的考察[4]、中性子散乱(純2D長距離秩序(LRO)の観測(図2)) [5] および非線型磁気応答観測[3] によって明らかになった。

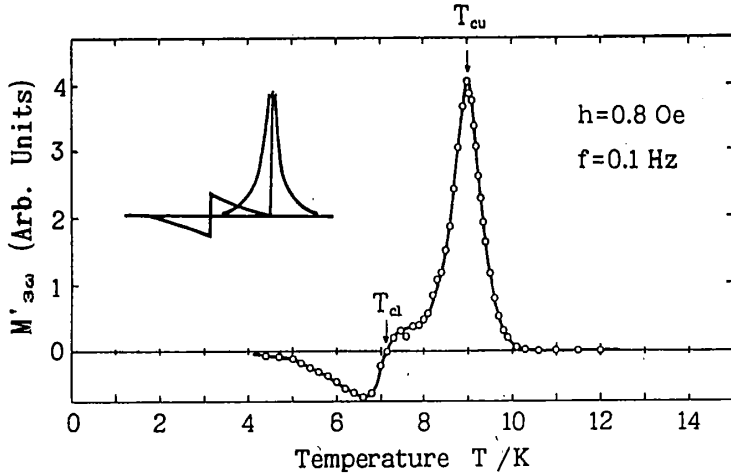


図3は、 $CoCl_2$ -GICの超低周波、微小振幅で測定された M''_{ω} の温度依存性である[3]。注目すべきことは、 M''_{ω} が T_{Cu} では、鋭い対称発散的なピークを示しているのに対して、 T_{C1} では反対称的なトビを示唆している事である。これらの事実は、先に述べたように T_{Cu} 以下ではクラスター間が無秩序で系全体の対称性は

図3 $CoCl_2$ -GICの非線型磁気応答 M''_{ω}

挿入した図は T_{Cu} および T_{C1} における特異性の概念図である。

破れず、 T_{C1} で破れていると考えれば良く理解される。

ところで、もしこの描像が正しければ、

- 1) 交流磁場振幅 h を十分小さくするか、
- 2) 観測周波数 ω を十分高くすれば実効的には T_{Cu} で対称性が破れたように見え、 M''_{ω} が対称発散から反対称な特異性に変ることが期待される。紙面の制約もあり、詳細は萩原等による本研究会報告に譲り、ここでは三好等による最近の M''_{ω} の実験結果[6] を図4に示すにとどめる。1)、2) いずれの場合にも M''_{ω} が T_{Cu} で反対称になっていて上記描像の妥当性を支持しており、非線型磁気応答観測によって中間秩序相の動的構造を解明する有用な手段となることを示唆している。

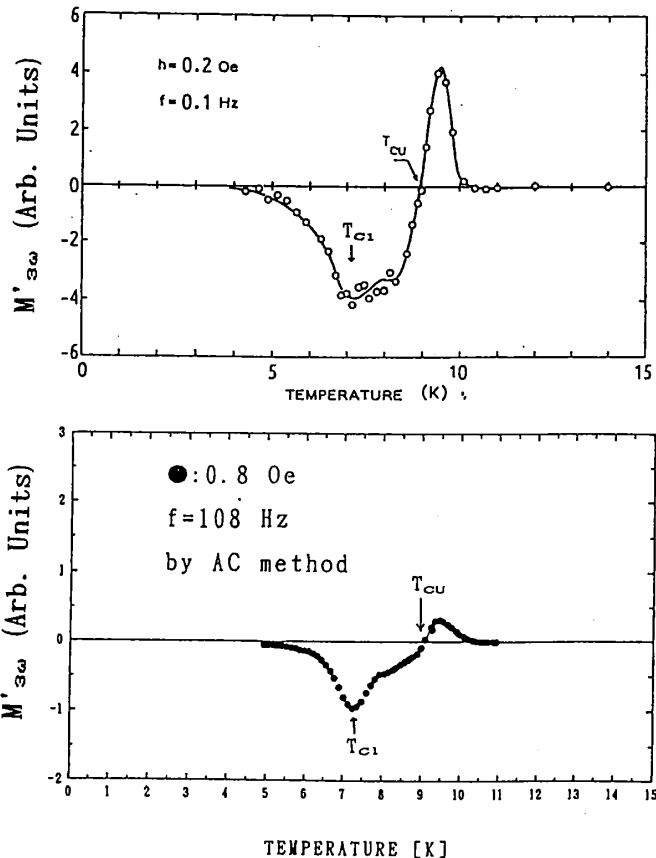


図4 $CoCl_2$ -GICの非線型磁気応答 M''_{ω} の温度依存性。上、下図は、それぞれ図3と比べて1) 磁場振幅 h が小さい、2) 周波数 ω が高い場合の観測結果である。

4. 超伝導「セラミックス」 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の秩序化

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ は結晶学的に、所謂ストイキオメトリックであり、良く知られている $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ とは異なって酸素欠損がなく熱的、構造的に極めて安定である。また斜方晶ではあるが、斜方性が極めて小さいので殆ど双晶を作らない。最近、小山等によって単相で均一度の高いサブミクロン寸法のクラスターからなる焼結体試料が、低圧合成法によって作製された[7]。その後、この試料について系統的な直流磁化測定が行われ、その結果最初に述べたような特徴的な二段階の超伝導相転移が見出された[8]。

図5は、種々の条件下で測定された磁化の温度依存性であり、二つの相転移が T_{C1} 、 T_{C2} で明確に分離観測されている。紙面の制約もあるので、記述の詳細は河内等の原著論文[8]に譲り、ここでは要点のみを述べる。高温側の転移点 T_{C1} で個々のクラスターは超伝導状態に入るが、それらの超伝導波動関数の位相角 ϕ は図1に示したように全くランダムで文字通りの中間秩序相が形成されている。クラスター間にはしかし、 T_{C1} 以下で弱いJosephson-型の相互作用が生じるので、温度が下がると個々のクラスターの位相が T_{C2} で協力的に揃って系全体にわたる超伝導秩序が完成する。

さて、Josephson-型相互作用はこのような場合一般に[9]

$$H = - \sum J_{ij} \cos[(\phi_i - \phi_j) - A_{ij}] \quad (3)$$

と表わされる (A_{ij} は外部磁場のベクトルポテンシャル)。結合係数 J は臨界電流に比例し一般には温度変化するが $T < T_{C1}$ ではほぼ一定であり、外部磁場が無い場合には T_{C2} 近傍での秩序化の様相は実効的には3D-XYモデルの相転移に対応すると考えてよく普通には強磁性相転移として捉えるのが自然であろう。

ところで、超伝導秩序形成における外部磁場の役割は(3)式が示すように磁気秩序形成の場合とは本質的に異なっている。磁場が非常に強い場合には、個々の超伝導クラスターには実効的にランダムな位相角が付与され、秩序化は「ガラス」的様相を示すようになる(ゲージガラス)。一方、磁場が極めて弱い場合、(3)式から推察されるように外部磁場は超伝導波動関数

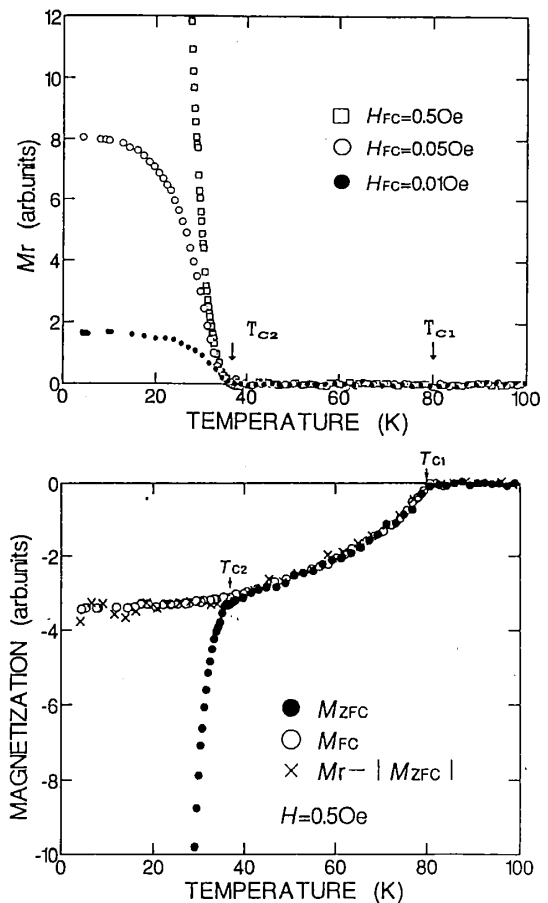


図5 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 焼結体の磁化の温度依存性
上、下図はそれぞれ様々な冷却磁場下での熱残留磁化 M_r 、磁場中冷却過程と零磁場冷却後の昇温過程で観測された磁化 M_{FC} 、 M_{ZFC} を表す。

の位相角に関するある種のカイラリティーの共役場となっていて、磁性体の場合とはその効果が基本的に異なっている。

最近川村は、スピングラスが絶対零度まで通常の意味での秩序を示さない場合にも、カイラリティーグラス相転移が有限温度で生じカイラリティーの共役場にたいする非線型磁化率がその転移点で負に発散することを指摘した[10]。既に述べたように、Josephson-型相互作用は普通は強磁性的である。その場合、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ セラミックスにおいても構造的な乱れは存在するがフラストレーションは無く、 T_{C2} はランダムXY強磁性体の相転移に相当する。しかし、最近議論されているように、反強磁性的なJosephson-型相互作用 (π -接合) がもし共存し得るとすれば、外部磁場が無い場合の T_{C2} は、通常のスピングラスに類似した超伝導グラスの相転移点とみなすことが出来、川村の指摘したカイラリティーグラス相転移が実現している可能性が考えられる。これを同定するには、スピングラスの場合と同様カイラリティーの共役場にたいする

非線型磁化率が有効なプローブになることは言うまでもない。

ところで、図6はごく最近我々のグループで測定した超低周波微小振幅の交流磁場励起にたいする線型ならびに非線型磁気応答 $M'_{3\omega}$ の温度依存性である[11]。 $M'_{3\omega}$ は T_{C1} では何の異常も示さないのと対照的に、 T_{C2} では鋭いピークを示し、非線型磁化率 χ_2 が T_{C2} で負に発散していることを示唆している。一方、比較的観点から有機超伝導体 $(\text{BEDT-TTF})_2\text{Cu}(\text{NCS})_2$ 単結晶試料について非線型磁気応答観測を試みたところ、転移温度 T_C で $M'_{3\omega}$ には正のピークが見られたが[12]まだ予備実験の段階であり、これらに関する詳細な検討は別の機会に譲りたい。

5. おわりに

「セラミックス」は規則性と不規則性が異なったスケールで共存し空間的にヘテロな構造を有している。 $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ や $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の焼結体に見出された2段階の逐次相転移は、このような「セラミックス」の特性に由来する典型的な

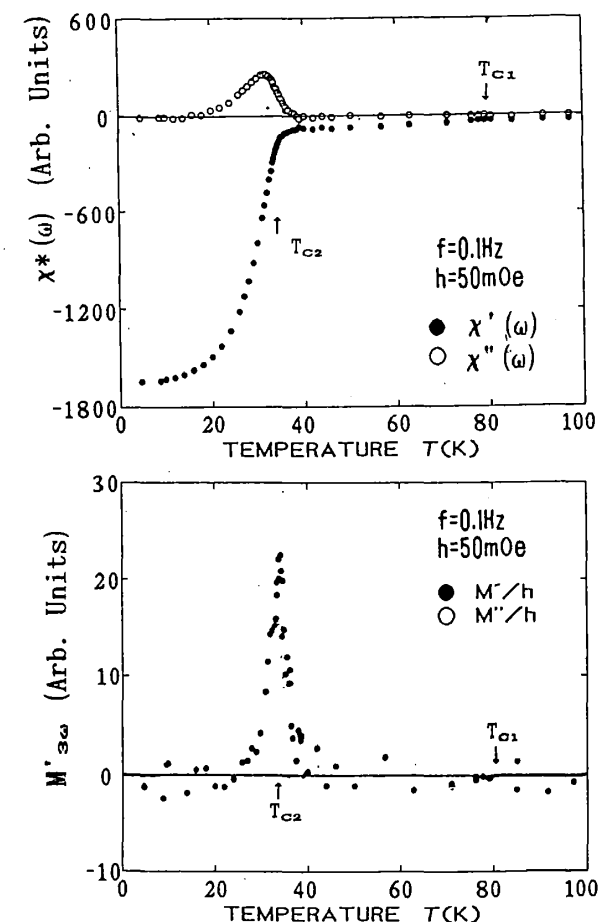


図6 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 焼結体の交流磁気応答

上、下図それぞれ線形応答 $\chi'(\omega)$ と $\chi''(\omega)$ 、および非線型応答 $M'_{3\omega}$ に対応している。

現象である。その秩序化を探るうえで、非線型磁気応答観測が有用なことは既に見た通りであり励起磁場の振幅や周波数を変えることによって、秩序化のダイナミクスや中間秩序相の動的

構造を解明することが可能になる。非線型磁化率はまた、所謂ゲージグラスとは異なる真の超伝導グラスを調べる有効な手がかりであり、カイラリテイーグラス相転移はもとより、Josephson-型相互作用の性質や、さらに超伝導のミクロな起源などを探るうえでも重要な物理量であることが分かる。このような比較的単純な「セラミックス」の研究成果は、いずれはより複雑な「セラミックス」の性質や機能を明かにし、ひいては、自然界に見られる様々なコンプレックスな系一般の理解を深めるであろう。また、冒頭に述べたような美術工芸品等にみられる美の源泉を尋ねるうえでも貴重な道しるべとなるのではなかろうか。

参考文献

- [1] M. Suzuki: Prog. Theor. Phys., **58** (1977) 1151.
- [2] T. Taniguchi, H. Matsuyama, S. Chikazawa and Y. Miyako: J. Phys. Soc. Jpn., **52** (1983) 4323.
- [3] M. Matsuura and M. Hagiwara: J. Phys. Soc. Jpn., **59** (1990) 3819.
- [4] Y. Murakami and M. Matsuura: J. Phys. Soc. Jpn., **57** (1988) 1056.
- [5] D.G. Wiesler and H. Zabel: J. Appl. Phys., **63** (1988) 3554.
- [6] 三好、松井、打越、萩原、松浦：日本物理学会年会(1994)予稿集No.3, p.140.
- [7] K. Koyama, A. Junod, T. Graf, G. Triscone and J. Muller: Physica C185-189 (1991) 461.
- [8] M. Kawachi, M. Hagiwara, K. Koyama and M. Matsuura: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) No.9 in press.
- [9] W.Y. Shih, C. Ebner and D. Stroud: Phys. Rev. B30 (1984) 134.
- [10] H. Kawamura: J. Phys. Soc. Jpn. **61** (1992) 3062.
- [11] 松浦、河内、萩原、小山：日本物理学会年会(1994)予稿集No.3, p.576.
- [12] 桑垣、三好、萩原、松浦、斎藤：日本物理学会年会(1994)予稿集No.3, p.140.