

超伝導セラミックスにおける カイラルガラス秩序相への相転移

京都工繊大 工芸 電子情報 松浦基浩

1. はじめに

ランダム系は、相互作用の乱れやフラストレーションに応じてバラエティー豊かな興味深い秩序化の様相を見せる。スピングラスはその一例でありニューラルネット等への応用も含めて活発な研究が展開されてきた。ここでは対照的にやや複雑な系、規則性と不規則性が異なるスケールで共存するヘテロなランダム系、「セラミックス」に注目したい。「セラミックス」は単結晶微粒($\sim 10^2\text{-}3\text{Å}$)の焼結体であり、ミクロには規則的であるが中間サイズではランダムなクラスターから構成されていて、ヘテロな空間構造(図1)が本質的である。このような系の秩序化は必然的にクラスターの内から外へと階層的に進行し、途中にミクロには秩序状態にあるがマクロには無秩序な多彩な中間秩序相が出現することが予想される。実際、機能的構造の観点から上述の「セラミックス」とみなし得る黒鉛層間磁性化合物 $\text{CoCl}_2\text{-GIC}$ 等において、このような特徴的な秩序化現象が観測されてきた[1]。また、クラスター間には様々なタイプの相互作用が形成され、その性格に応じて空間的に一様な系には見られないユニークな秩序化現象がクラスター間に現れることが期待される。以下に、酸化物高温超伝導体、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の焼結体に見られる階層的な2段階逐次相転移を紹介し、本研究会のキーワードである新しい自由度カイラリティーに関する新しいタイプの秩序相、カイラルガラス相発現の可能性を指摘したい。

Mesoscopic structure

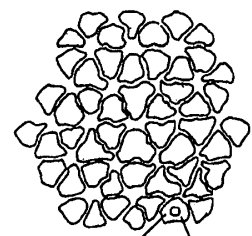
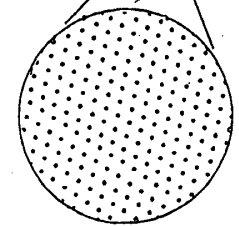


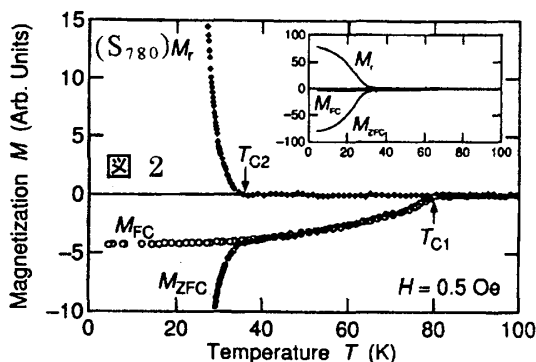
図1



Microscopic structure

2. $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ セラミックスの階層的逐次相転移と中間秩序相

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ は所謂ストイキオメトリックな化合物で酸素欠損がなく、熱的構造的に極めて安定である。また斜方晶であるが格子定数の差が僅かで双晶を作らないこと、単相で均一度の高いサブミクロン寸法のクラスター(以下グレイン)の焼結体試料が作製出来る[2]ことから、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 焼結体は超伝導



セラミックスとして最適例の一つである。図2はこの系について種々の直流磁場の下で測定された一連の磁化、即ち磁場中冷却磁化 M_{FC} 、熱残留磁化 M_r 、ゼロ磁場冷却磁化 M_{ZFC} の温度変化を示している。二つの相転移が T_{c1} と $T_{c2} (< T_{c1})$ で明確に分離観測されており、それぞれグレイン内グレイン間の超伝導相転移に対応する[3]。このような2段階

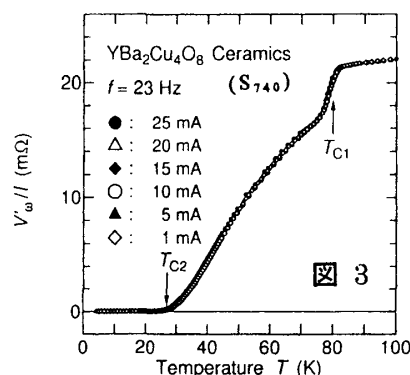
表 1 Sintering conditions and critical temperatures, T_{C1} and T_{C2}

Sample name	S780	S740	S1000
Sintering temperature (°C)	780	740	1000
Sintering time (h)	100	100	20
Sintering O ₂ atmosphere (bar)	1	1	90
T_{C1} (intragrain) (K)	80	80	80
T_{C2} (intergrain) (K)	37	27	78

階逐次相転移は試料作成時の焼結温度を変えても常に観測されてきた[3]。表 1 は焼結条件と相転移温度の関係を示したものである。 T_{C2} は焼結温度に強く依存して変化するが、 T_{C1} は不変なことが分かるが、これらの事実

は先に述べたように焼結条件によってグレイン間結合の強さが変化すること、グレイン内の構造的安定性や規則性は不変であることを確認している。この特徴的な 2 段階超伝導秩序化は電気抵抗測定によっても確認された[4]。図 3 に見られるように電気抵抗値は T_{C1} で急激な減少を示した後、緩やかに温度変化して T_{C2} でほぼ完全に消失している。

さて、 T_{C1} と T_{C2} の間の中間温度領域では M_{FC} と M_{ZFC} とは完全に一致し、その大きさは印加磁場に比例して増大することが分かっており、グレイン内のマイスナー効果に由来するものと理解されている。 T_{C1} 以下では、グレイン間に界面を介してジョセフソン型相互作用が生じているが、熱揺動のために Ginzburg-Landau (GL) 秩序変数の位相は全くランダムでこの場合文字どりの中間秩序相が形成されている。このような 2 段階の階層的な逐次相転移とそれに伴う中間秩序相の形成は最初に述べた「セラミックス」の特性を顕示したものである。



3. ジョセフソン結合網の秩序化とフラストレーション

超伝導グレイン間のジョセフソン結合網は、磁場がなければ一般にスピン系における xy 模型として記述することが出来る。金属の場合のように所謂 s 波の超伝導体では結合定数は正で相互作用は常に強磁性的であるが、酸化物のように d 波超伝導体の場合には正、負いづれの符号も取ることはよく知られている。このような場合には結合網上にフラストレーションが発生するので、系は一般に xy スピングラスと等価になる。従って、後者の秩序化過程では 3D- xy スピングラスと同様にスピングラス秩序は生じないと考えられている。この場合には新しい自由度カイラリティーに関する秩序相、カイラルグラス相が発現することが川村によって理論的に指摘されてきた[5]。

さて、弱い外部磁場はジョセフソン結合網上ではカイラリティーの共役磁場として機能する[5]ことが分かっている。従って、スピングラスの秩序化との類推によって、この新しい相転移は、非線型磁化率 χ_2 の負の発散によって同定することが出来る。また、 T_{C2} での相転移がカイラルグラス相へのものであれば、 T_{C2} 以下で電気抵抗率 ρ_0 がゼロにならず有限に留まることも理論的に指摘されてきた[6]。一方、もしジョセフソン結合網上にフラストレーションがなければ、上述したように系は 3D xy 強磁性体と等価であり有限温度で強磁性相へ相転移する。この場合にグレイン間の GL 秩序変数の位相が揃うので系全体にわたる超伝導状態が実現し、 ρ_0 は T_{C2} 以下で完全にゼロになる。またこの場合には外部磁場は秩序変数の共役磁場ではないので χ_2 が発散的な特異性を示すことはない。このようにして

ゼロ磁場下での超伝導セラミックスのグレイン間秩序化の性格は T_{c2} における χ_2 や ρ_0 の振舞いを詳細に調べることによって明らかにすることが出来る。

4. グレイン間相転移における臨界現象

ゼロ磁場下における非線型磁化率 χ_2 ならびに線型、非線型電気抵抗率 ρ_0, ρ_2 は、実験的には交流磁場 $h \exp(i\omega t)$ や交流電流 $I \exp(i\omega t)$ に対する磁気応答 $M(t)$ や電圧応答 $V(t)$ の基本波 (ω) および高調波 (3ω) フーリエ成分から以下のように評価することが出来る。

$$\chi_2 = -4 \lim_{\omega, h \rightarrow 0} M'_{3\omega} / h^3 \quad (1)$$

$$\rho_0 = \lim_{\omega, h \rightarrow 0} V'_{\omega} / I, \quad (2)$$

$$\rho_2 = -4 \lim_{\omega, h \rightarrow 0} V'_{3\omega} / I^3 \quad (3)$$

従って、いずれの測定も超低周波でかつ極微弱振幅で行うことが基本的に重要になり、高感度高精度の観測システムが不可欠になる。

4-1 非線型磁化率

図 4(a)は超低周波 ($f=0.1\text{Hz}$) 磁気励起にたいする非線型磁気応答信号の温度依存性を様々な磁場振幅に対してプロットしたものである。 $h \rightarrow 0$ の極限でピーク温度は直流磁化測定によって求められた T_{c2} に収束する。同図(b)は極微弱な交流磁場振幅 ($h=0.01\text{Oe}$) における非線型磁気応答の温度依存性であるが T_{c2} で顕著なピークを示し χ_2 の負の発散を示唆している[7]。

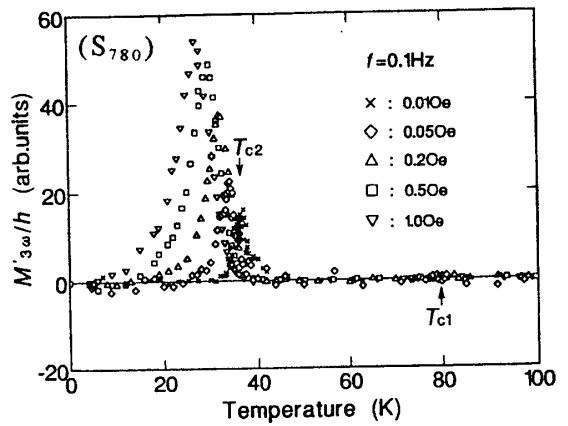
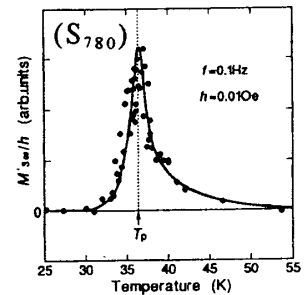


図 4(a) ↑, (b) →



4-2 線型電気抵抗率

図 5 は低周波 ($f=23\text{Hz}$) 電流励起にたいする線型電圧応答信号の温度依存性を様々な電流振幅に対してプロットしたものである。直流磁化測定によって求められた T_{c2} の近傍で、 $I \rightarrow 0$ の極限から評価される ρ_0 は有限値に留まっていることが分かる[8]。

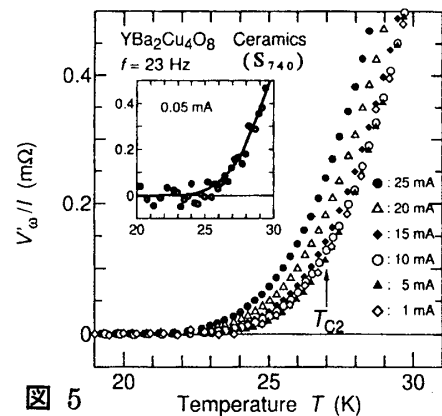


図 5

4-3 非線型電気抵抗率

図 6 は同じ試料について測定された非線型電圧応答の温度依存性を種々の電流振幅に対してプロットしたものである。 $I \rightarrow 0$ の極限において、 ρ_2 が T_{c2} で発散することを示唆しており、グレイン間相転移の臨界現象として興味深い[8]。

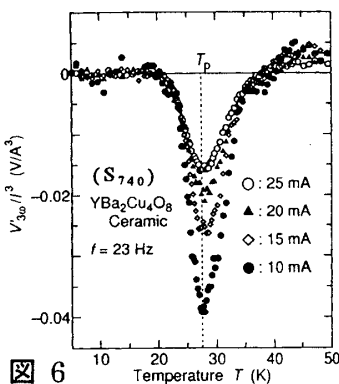


図 6

このように、グレイン間の相転移においては、観測された非線型磁気応答や線型電圧応答の温度依存性はいずれも、直流磁化測定によって評価された T_{c2} で χ_2 が負の発散を示し、 ρ_0 は有限値のまま留まることを

示唆しており、上記川村等の理論的予測と定性的に一致しているが、グレイン間超伝導相への相転移の臨界現象とは明らかに異なっている。従って、ここで取り上げた超伝導セラミックス、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の焼結体に関しては、カイラルガラス秩序相の発現は実験的に確認されたといえる。

5. おわりに

近年、ストイキオメトリックでない超伝導体、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ についても、極微寸法のグレインで構成された焼結体が試作され、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の場合と同様の2段階の逐次相転移現象が観測され[9,10,11]、焼結条件や静水圧印加によって T_c2 を制御する試みがなされており[10]、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ で見出された超伝導セラミックスの秩序化特性の一般性、普遍性が明らかにされつつある。

また、非線型磁気応答から評価された T_c2 の近傍で、交流磁化率が動的スケーリング則によって記述されること、臨界指数の評価値は川村の理論的予測とほぼ一致することが見出されている[12]他、 T_c2 以下の温度において、スピングラス等のフラストレート系に特有なスローダイナミクスやエイジング効果等も見出されてきており[9,12]、カイラルガラス相の発現を支持するものと考えられている。ところで、カイラリティーのガラス凍結はジョセフソン結合網上で自発ループ電流の凍結に対応する。従って T_c2 以下の温度においては、系内にそれによる弱いランダムな内部磁場の発生が予想される。ごく最近 μ SR による内部磁場探索の試みが開始されつつあり、実験的には様々な困難も予想されているが、新たな興味ある情報が得られるのではないかと期待されている。

参考文献

- [1] 松浦他: Synth. Met., 12 (1985) 427、松浦: 月刊フィジクス 7 (1986) 667.、松浦: J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) Suppl. A 276.とその引用文献
- [2] 小山他: Physica C 185-189 (1991) 461.
- [3] 河内他: Int. J. Mod. Phys. B 7 (1993) 143.、河内他: J. Phys. Soc. Jpn. 63 (1994) 3405.、河内他: Physica C 235-240 (1994) 1955.
- [4] 山雄他: Physica C 263 (1996) 464.
- [5] 川村: Phys. Rev. B 51 (1995) 12398.、川村: J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 711.、川村: 本研究会報告
- [6] 川村、Li: J. Phys. Soc. Jpn. 66 (1997) 2110.、川村: J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) Suppl. A 281.
- [7] 松浦他: J. Phys. Soc. Jpn. 64 (1995) 4540.
- [8] 山雄他: J. Magn. Magn. Mater. 177-181 (1998) 179.、山雄他: J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999) 871.
- [9] 河内他: Physica B 284-288 (2000) 630.
- [10] 小山他: 本研究会報告
- [11] 山雄他: Physica B 284-288 (2000) 604.、萩原、山雄: 本研究会報告
- [12] 出口他: AIP Conf. Proc. 469 (1999) 539.、出口他: 本研究会報告