

超伝導セラミックスの逐次相転移 と非線型磁気応答

京都工繊大、岩手大[△]、徳島大総合科学[□]松浦基浩、河内正治[△]、三好清貴、萩原 亮、小山晋之[□]

1. はじめに

近年、銅酸化物を中心にした高温超伝導体が高性能電子デバイスをはじめ、多彩な応用への可能性を秘めた機能性材料として注目されてきた。従来の金属超伝導体の場合とは異なり、これらの系にはセラミックスに固有の構造的な乱れが内在し、超伝導特性に大きな影響を与えていることも周知の事実である。従って、超伝導発現機構の本質に迫るには、素過程に関わるミクロなスケールの乱れと、セラミックス構造に固有の中間的なスケールの乱れを明確に区別することが本質的に重要である。

2. $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の階層的逐次相転移

$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ は結晶学的にストイキオメトリックであり、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ と異なって酸素欠損がなく熱的、構造的に極めて安定であり、斜方晶であるが、斜方性が極めて小さいので殆ど双晶を作らず、ミクロなスケールでの乱れの要因が殆どないのが特徴である [1]。最近我々は、単相で均一度の高いサブミクロンサイズのクラスターからなる焼結体試料について系統的な磁気測定を行い、その結果クラスター内からクラスター間に向かう階層的な二段階の超伝導相転移を見出した [2, 3]。

図1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。高温側の転移点 T_{C1} では個々のクラスターは超伝導状態に入るが、それぞれの超伝導波動関数の位相角 ϕ は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。しかしながら、 T_{C1} 以下になるとクラスター間に弱いJosephson-型の相互作用が生

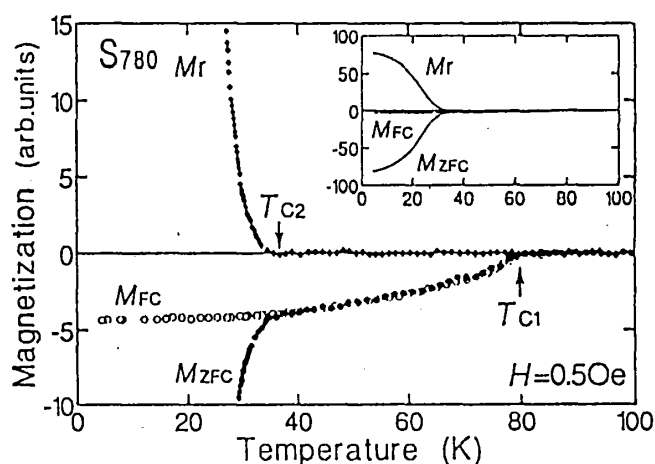


図1: $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ セラミックスの磁化の温度依存性
 M_{FC} 、 M_{ZFC} 、 M_r はそれぞれ、所謂磁場中冷却磁化
零磁場冷却磁化および熱残留磁化である。

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-型相互作用は一般に

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \cos[(\phi_i - \phi_j) - A_{ij}], \quad (1)$$

と表わされる [4]。 A_{ij} は外部磁場のベクトルポテンシャルによるもので

$$A_{ij} = (2\pi/\phi_0) \int_i^j \mathbf{A}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \quad (2)$$

である。結合係数 J は臨界電流に比例し温度変化するが $T \ll T_{C1}$ ではほぼ一定である。従って、外部磁場が無ければ T_{C2} における相転移の様相は実効的に 3D-XY モデルで記述されると考えてよい。

3. 超伝導体における外部磁場効果

超伝導体における外部磁場の効果は当然のことながら磁性体の場合と定性的に異なっている。磁場が弱い場合には、(1), (2) 式から推察されるように外部磁場は超伝導波動関数の位相角に関するカイラリティーの共役場となっている。(2) 式の Josephson-型相互作用は、従来の金属超伝導体では一般に強磁性的と見なされおり、その場合には T_{C2} は 3D-XY 強磁性体の相転移点に相当する。従って、カイラリティー磁場にたいする応答が T_{C2} で何らかの異常を示すことは一般には予想され得ない。

ところで、ハイゼンベルグや XY 型のような 3 次元の等方的スピングラスは、絶対零度まで相転移を示さない。しかしこの場合には、ある有限温度でカイラリティーグラス相転移が生じ、カイラリティーの共役場にたいする非線型磁化率とその転移点で負に発散することが川村によって指摘されてきた [5]。ここで考える Josephson-型相互作用にもし何らかの原因で反強磁性的なものが共存し、クラスター間のネットワークにフラストレーションが生じたとすれば、位相の秩序化はもはや単純な強磁性体とは異なり、スピングラスに類似の様相を示すようになる。従って、万一そのような状況が発生したとすれば、カイラリティーグラス相転移が実際に観測され得るかもしれない [6]。その同定には、スピングラスの場合 [7] と同様 T_{C2} における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であることは言うまでもない。

4. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ の非線型磁気応答観測

超伝導体では既に見たように非線型磁化率 χ_2 がとりもなおさずカイラリティーの共役場にたいする非線型磁化率に対応する。これを実験的に求めるには低周波小振幅の交流磁場にたいする非線型応答を観測しその 3 次高調波成分 $M'_{3\omega}$ を抽出して、

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

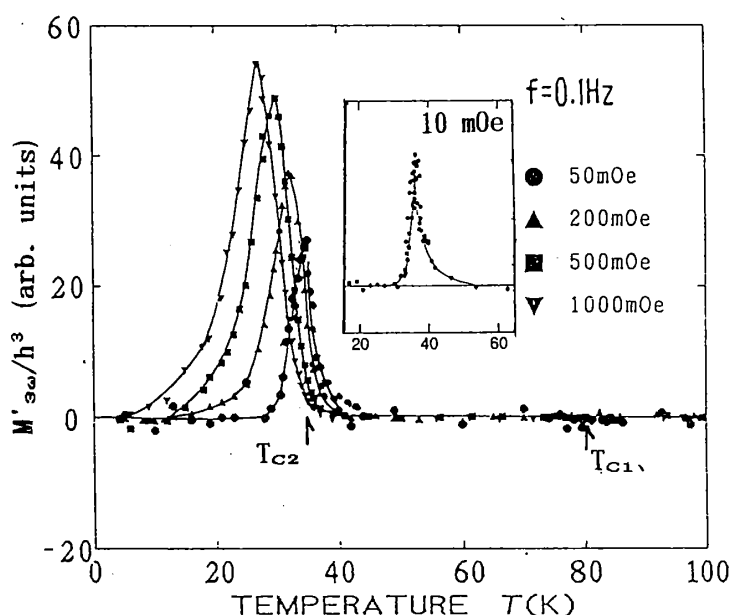


図2：非線型磁気応答 $M'_{3\omega}$ - T 曲線とその交流振幅依存性

ピークを示している。図2に見られるように、 $M'_{3\omega}$ - T 曲線は交流振幅 h に強く依存している。 $h \rightarrow 0$ では $T_m \rightarrow T_{C2}$ になること、ピークは非対称から対称形に変化しているのが特徴である。また、 $M'_{3\omega}$ - T 曲線は1 Hz以下の超低周波領域では観測周波数に殆ど依存しないことが分かった。挿図は $h = 0.01$ Oe、 $\omega/2\pi = 0.1$ Hzのときの $M'_{3\omega}$ - T 曲線であり、S/N比はあまり良くないが、 T_{C2} で $M'_{3\omega}$ に鋭いピークが見られ非線型磁化率 χ_2 の負の発散を示唆している。特に、ピークの形が僅かではあるが高温側に裾を引いた非対称形となっているのが特徴的である[8]。このような実験事実から、我々は、 T_{C2} における χ_2 の特異性は位相秩序化における臨界揺動を反映したもので、先に述べたカイラリティ-グラス相転移によるものではないかと考えている。

最近、酸化物高温超伝導体のような場合に、反強磁性的なJosephson-型相互作用所謂 π -接合の可能性が理論的に指摘され、実験的にも例えば、弱い磁場下での常磁性の観測(Wohllleben-効果)等が報告され話題となっている。このような超伝導接合の問題に関する決着はまだ当分先のことと思われるが、何はあれ、 π -接合はカイラリティ-グラス転移発現の一つの興味ある要因には違いない。従って、ここで述べたような現象の普遍性について実験的に検討していくことは極めて有用であり、更に異なった種々のケースについて非線型磁気応答を詳細に観測し、それらを相互比較することが今後の重要な課題であろう。

このような観点から、最近我々は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 焼結体試料に比較的に大振幅の励起磁場を印加して T_{C1} の近傍で $M'_{3\omega}$ - T 曲線の観測を試みた。その結果、 $h > 50$ Oe以上になると、図3のようにごく微弱ではあるが T_{C1} に負のピーク(従って χ_2 は正)が現れることが確証された。また、BEDT-TTFCu系の単結晶試料についても非線型磁気応答

の関係を利用すればよい。

このような状況で、最近我々は、超低周波微小振幅の交流磁場にたいする非線型磁気応答 $M'_{3\omega}$ の温度依存性を詳細に調べた。図2は、観測周波数0.1 Hzでの種々の交流振幅にたいする実験結果である。

$M'_{3\omega}$ は T_{C1} では何の異常も示さないのにたいし、 T_{C2} 以下の温度(T_m)で低温側にやや裾を引いた非対称な

観測を試み $M'_{3\omega}$ -T 曲線に負のピークを観測した。これらの結果の詳細についてはいずれ別の機会に報告する。

謝辞 この研究の過程で、本学工学部川村光氏には、超伝導体における磁場効果ならびにカイラリティグラス相転移について終始有用なご意見とご討論をいただいた。また、東京大学理学部の鈴木増雄氏には、非線型磁気応答観測に関わる諸問題についてご教示いただいた。併せて感謝の意を表したい。最後に、本研究で利用した超低周波非線型磁気応答観測システムの整備は一部村田学術振興財団の助成によってなされたことを記して末筆とする。

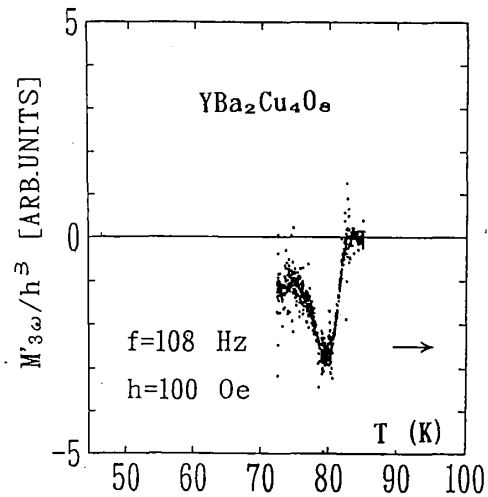


図3：非線型磁気応答 $M'_{3\omega}/h^3$ の温度依存性

参考文献

- [1] K. Koyama, A. Junod, T. Graf, G. Triscone and J. Muller: *Physica C* **185-189** (1991) 461
- [2] M. Kawachi, M. Hagiwara, K. Koyama and M. Matsuura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 3405.
- [3] M. Kawachi, K. Koyama, M. Hagiwara and M. Matsuura: *Physica C* **235-240** (1994) 1955.
- [4] W.Y. Shih, C. Ebner and D. Stroud: *Phys. Rev. B* **30** (1984) 134.
- [5] H. Kawamura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **61** (1992) 3062.
- [6] H. Kawamura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 711.
- [7] M. Suzuki: *Prog. Theor. Phys.* **58** (1977) 1151.
- [8] 超伝導体に関する非線型磁気応答の観測は、過去にも報告されてきた [9]。その主要な目的はいずれも超伝導秩序相における磁束の非可逆移動に関する研究であって、観測は相対的に高い周波数と大きい振幅の交流磁場を用いてなされ、結果の解析もそのような観点からなされてきた。その場合に、本研究で比較的小さい h が大きい場合に見出された類いの、交流振幅や周波数に依存する $M'_{3\omega}$ -T 曲線のピークが観測されている。いずれの場合にもピークは低温側に裾を引いて明らかに秩序相における現象を示唆しているように見える。一方、ここで述べた我々の結論は、超低周波微弱磁場振幅での実験の $h, \omega \rightarrow 0$ への外挿によって得られており、ピークの形が T_{C2} より高温側に裾を引いて臨界揺動特性を推測させることを考慮して導かれたものであることを附記しておきたい。
- [9] 例えば A. Shaulov and D. Dorman: *Appl. Phys. Letters* **53** (1988) 2680. や T. Ishida and R.B. Goldfarb: *Phys. Rev. B* **41** (1990) 8937. 等が挙げられる。