

## YBCO超伝導セラミックスの階層的逐次相転移と圧力依存性

徳島大学 総合科学部 小山晋之, 長野奈津代, 水野清

九州工業大学 工学部 出口博之, 安仲美代子, 馬場崎智宏, 高木精志

### 1. はじめに

高温超伝導セラミックスのグレイン間のジョセフソン結合にはd波超伝導に特徴的な $\pi$ 結合がランダムに存在するため、フラストレーションに起因してカイラル・グラス転移が起これとされている[1]。グレインの結合状態を試料作成の焼成条件等により制御することを目的として研究を進めている。また、試料に外部から圧力を加えることによりグレイン間のジョセフソン結合の強さを直接コントロールすることも試みており、その結果についても報告する。

### 2. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 超伝導セラミックスにおける階層的逐次相転移（これまでの実験結果）

セラミックス超伝導体はグレイン間の weak link を通してランダムなジョセフソン結合系になっていると考えられる。近年、一連の高温超伝導体はd波超伝導体であると考えられており、グレイン間のジョセフソン結合には通常の0結合に加えて、クーパーペアの波動関数の位相が $\pi$ だけずれる $\pi$ 結合が出現するはずである。複数のジョセフソン結合からなる閉ループ（リング）の場合、ループが奇数個の $\pi$ 結合を含むとすると（ $\pi$ リング）、各位相の間にフラストレーションが生じ、その結果磁場を加えなくても自発的に超伝導電流が流れ自発磁気モーメントが生じる。このフラストレーション効果はゼロ磁場下でも起こり、磁場中の第二種超伝導体（いわゆるボルテックス・グラス）とは異なっている。これに対しs波超伝導体の場合のように全てのジャンクションが0結合である場合には、フラストレーションは生じず、ゼロ磁場下では超伝導電流は流れない。d波超伝導体であっても偶数個の $\pi$ 結合を含む場合には同様である（0リング）。d波超伝導セラミックスでは0リングと $\pi$ リングが空間的にほぼランダムに分布すると考えられるので、ランダムな局所的自発磁気モーメントと自発超伝導電流で特徴づけられるカイラル・グラス転移が起これとされる[1]。

低圧合成法によって作成した单相で均一度の高いサブミクロンサイズのグレインからなる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ （酸素量が不変で超伝導転移温度が80K）焼結体試料についてこれまでに系統的な磁気測定・電氣的測定を行ない、グレイン内からグレイン間に向かう2段階の超伝導相転移を見出している[2-4]。

ゼロ磁場冷却（ZFC）、磁場中冷却（FC）、熱残留磁化の温度依存性の測定から二つの相転移が $T_{C1}$ （=80K）、 $T_{C2}$ （ $\ll 80\text{K}$ ）で明確に分離観測された。いわゆる非可逆線（irreversibility line）に対応する温度が $T_{C2}$ であると考えれば良いわけであるが、非可逆線と異なる点は磁場

ゼロの極限で  $T_{C1}$  へ向かわず  $T_{C1}$  より明らかに低温側の温度に収束することであり、 $T_{C2}$  がある種の相転移点であることを示唆している [2]。高温側の転移点  $T_{C1}$  で個々のグレイン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  $\phi$  は全くランダムで中間秩序状態が形成されている。 $T_{C1}$  以下になるとグレイン間にジョセフソン型の相互作用が生じるので、温度が下がるとグレイン間の位相が  $T_{C2}$  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。

先に述べたカイラル・ガラス転移が  $T_{C2}$  で実際に起こっているとすると、スピングラスの場合と同様に非線型磁化率が有効なプローブとなるはずであり、実際に非線型磁化率は  $T_{C1}$  では何の異常も示さないのに対し、 $T_{C2}$  で鋭いピークを表し負の発散を示している [3]。また、カイラルガラス転移の理論によると、電流振幅ゼロの極限で線型抵抗はカイラル・ガラス相では完全にゼロ抵抗にはならず有限に残り、非線型抵抗に異常の表れることが期待される。実験結果の方は  $T_{C1}$  で急激に減少するがゼロ抵抗までは落ちず、 $T_{C2}$  近傍まで緩やかに減少していく。電流振幅ゼロの極限で  $T_{C2}$  での線型抵抗が有限に残っていることが示され、非線型抵抗の方は  $T_{C1}$  には異常は見られないが、 $T_{C2}$  近傍で負の発散を観測している [4]。

### 3. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超伝導セラミックスにおけるカイラル・ガラス転移の焼成条件依存性

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  超伝導セラミックス試料は共沈法により得られた微粒子混合粉末を 800～860℃で仮焼き・焼結（それぞれ24時間空気中）することにより作成した。SQUID 磁束計を用いて測定した線形磁化率  $\chi'$  と  $\chi''$  の温度変化を図1(a)に示す。 $\chi'$  が急激な変化を示す温度で非線型磁化率も負の発散を示し、同じ温度で直流磁化率のFCとZFCがずれ始める。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  超伝導セラミックスと同様にカイラル・ガラス転移が起きていると考えられる。

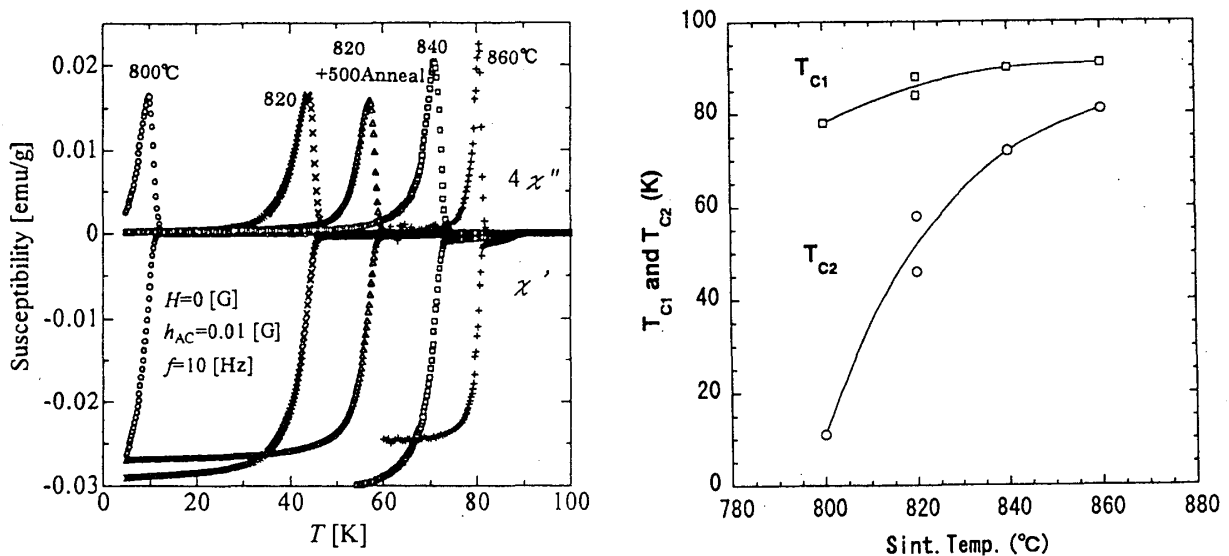


図1  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  セラミックスの  $T_{C1}$  と  $T_{C2}$  の焼成温度依存性  
(a)  $\chi'$  と  $\chi''$  の焼成温度依存性, (b)  $T_{C1}$  と  $T_{C2}$  の焼成温度依存性

SEM（走査型電子顕微鏡）観察によるとグレインサイズはよく揃っており、焼成温度の上昇とともに  $0.2\mu\text{m}$  ( $800^\circ\text{C}$ )  $\sim 2\mu\text{m}$  ( $860^\circ\text{C}$ ) へと急激に大きくなっていく。グレインサイズの成長とともにグレイン間のジョセフソン結合の強さも強くなるため、 $T_{C2}$  が上昇したと考えられる（図 1 (b)）。グレインサイズが磁場侵入長と同程度であるため、グレイン自体が超伝導を示す温度  $T_{C1}$  ( $90\text{K}$  近傍) での  $\chi'$  の変化（マイスナー信号）は微少である。500 $^\circ\text{C}$  酸素流中でアニールを行うと酸素濃度の増加による  $T_{C1}$  の上昇とともに  $T_{C2}$  が大きく上昇したが、 $T_{C2}$  は微少な焼成温度の違いにより変化するため低温アニールの効果については今後の課題である。

#### 4. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 超伝導セラミックスにおけるカイラル・グラス転移の圧力依存性

グレイン間のジョセフソン結合の強さだけを変化させた時のカイラルグラス転移温度  $T_{C2}$  への効果を調べるため、クランプ法により試料に圧力を加えて実験を行った。840 $^\circ\text{C}$  焼成（図 1  $T_{C2} \sim 70\text{K}$ ）の試料に対する 0  $\sim$  6 kbar の圧力効果は図 2 に示すとおりである。 $\chi'$ （図 2 (a)）が急激な変化を示す温度で非線型磁化率  $\chi_{3\omega}$ （図 2 (b)）も鋭いピークを示し、圧力によりその形（転移の鋭さ等）をほとんど変えずに  $T_{C2}$  の値のみが圧力とともに直線的に上昇していくことが分かる。一方、 $T_{C1}$  の圧力変化は極めて小さく、90K 級の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  に対する圧力効果としてよく知られた結果と一致している。

$T_{C1}$  と  $T_{C2}$  の圧力依存性をまとめると図 3 のようになる。図 3 (a) は図 2 に示した  $T_{C2} = 70\text{K}$  の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  に対する結果であり、図 3 (b) は  $T_{C2} = 44\text{K}$  の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  に対する結果である。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  の場合には、よく知られたように圧力によりダブルチェインサイトからプレーンサイトへのホールの移動が起こるため  $T_{C1}$  は大きく上昇するが、 $T_{C2}$  の圧力依存性は物質の違

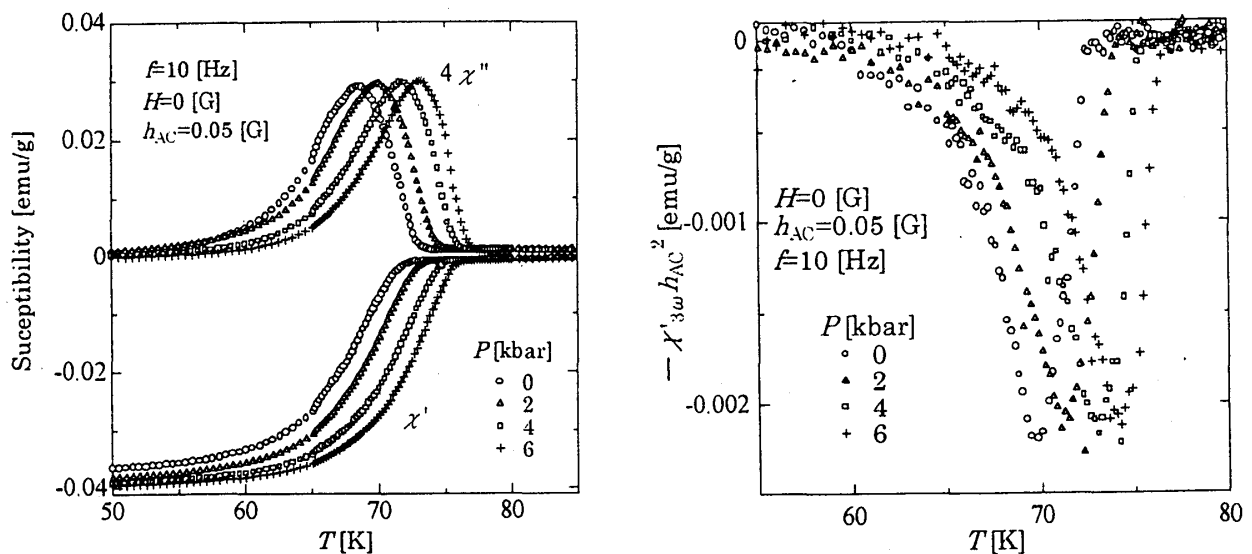


図 2  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  セラミックス ( $T_{C2} = 70\text{K}$ ) の磁化率の圧力依存性

(a) 線型磁化率  $\chi'$  と  $\chi''$  の圧力依存性, (b) 非線型磁化率  $\chi_{3\omega}$  の圧力依存性

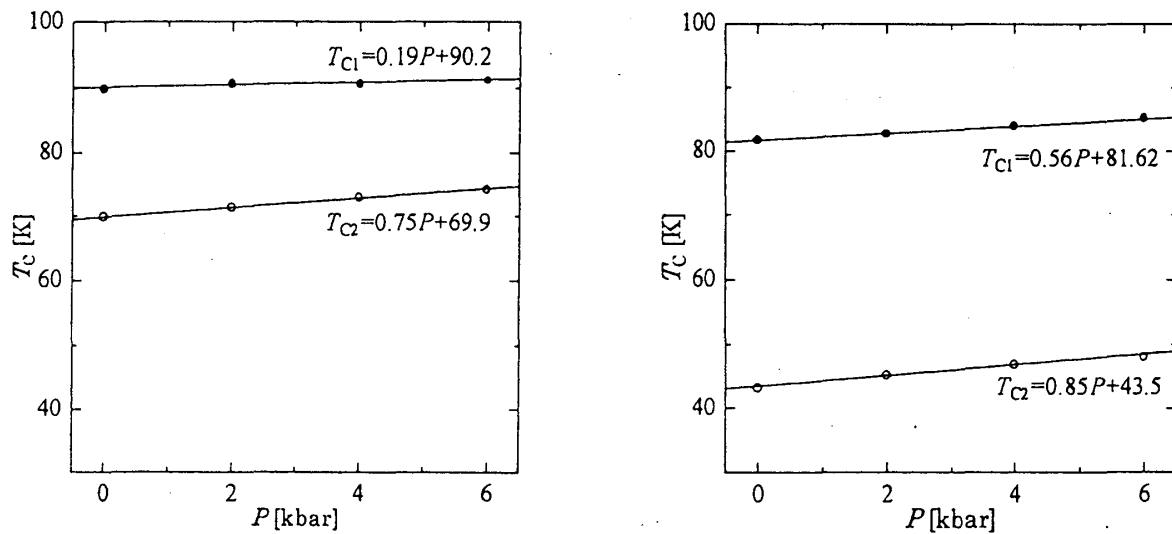


図3 超伝導セラミックスの  $T_{c1}$  と  $T_{c2}$  の圧力依存性

(a)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  の  $T_{c1}$  と  $T_{c2}$  の圧力依存性, (b)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  の  $T_{c1}$  と  $T_{c2}$  の圧力依存性

いに加えて圧力を加えないときの  $T_{c2}$  の値も大きく違うにも関わらず、図3(a)に示した  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  に対する結果とほとんど変わらない。 $T_{c2}$  の圧力による上昇率については、 $T_{c2}$  の異なる試料や、グレインサイズが異なり  $T_{c2}$  の等しい試料についての圧力効果の実験によりその詳細を明らかにする目的で現在実験を進めている。

#### 謝辞

本研究はここ数年にわたり毎年度末に行われてきた京都工芸繊維大学の松浦先生主催の研究会（セミナー）の中での活発な議論の中から生まれた研究の一つである。併せて、研究会等で有意義な議論をしていただいた以下の各諸氏にお礼を申し上げておきたい。京都工芸繊維大学・松浦基浩、萩原亮、山雄健史、大阪大学・川村光、九州大学・網代芳民、物質構造科学研究所・村上洋一（敬省略）。

#### 参考文献：

- [ 1 ] H.Kawamura and M.S.Li: Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1556, Phys. Rev. B **54** (1996) 619, J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 2110.
- [ 2 ] M.Kawachi, M.Hagiwara, K.Koyama and M.Matsuura: J. Phys. Soc. Jpn. **63** (1994) 3405.
- [ 3 ] M.Matsuura, M.Kawachi, K.Miyoshi, M.Hagiwara and K.Koyama: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 4540.
- [ 4 ] T.Yamao, M.Hagiwara, K.Koyama and M.Matsuura: J. Phys. Soc. Jpn. **68** (1999) 871.