

## 超伝導体の非線形帯磁率

大阪府立大学工学部 石田武和

### はじめに

高温超伝導体の研究が開始されて以来いろいろな物理量の測定法が見直されている。交流磁場に対する超伝導体の磁気応答もそれらのなかのひとつと言えるだろう。従来測定されてきた複素帯磁率 $\chi'_1 - i\chi''_1$ だけではなくその高調波帯磁率 $\chi'_n - i\chi''_n$ も利用され始めた。

一方、高温超伝導を担う秩序パラメータの対称性は発現機構との関連で重要な問題である。最近、Kawamura[1]により  $d$  波超伝導体セラミックスの超伝導転移に伴う非線形帯磁率 $\chi^{(2)}$ が負に発散するとの理論的指摘がなされた。この研究会[2]では超伝導体の交流磁場応答の review と Kawamura proposal 検証実験の結果について報告した。

### 超伝導体の磁気応答

超伝導体の交流帯磁率を初めて調べたのはおそらく Maxwell と Strongin[3]であろう。純度の異なる  $S_n$  の超伝導転移を調べ、 $\chi'_1$  はもちろん超伝導による反磁性を示すが $\chi''_1$  はピークを示す場合があることを見いだした。彼らはこの現象を Mendelsohn[4] のスポンジモデルに習い、超伝導転移に伴い試料の平均伝導度が急激に増加するとして説明した。すなわち正常金属の渦電流による反磁性と同じ現象であると考えたが、その変化が非常に狭い温度領域で起こることが特異であると考えた。この考えは Khoder[4] により二流体的に常伝導電子だけではなく超伝導電子によるロンドンの磁束侵入の寄与も含めるように発展させられた。いずれにせよ ohmic な伝導を仮定する限りこのモデルは完全に線形モデルであることに注意したい。

一方、超伝導体には磁束量子のピンニング現象がある。Bean[5] は臨界電流密度  $J_c$  が局所磁束密度に依存しないとして磁気シールドを考えた。このモデルでは交流磁場に対する応答は非線形になり、交流（基本波）帯磁率だけでなく奇数次の高調波帯磁率が発生する。無限円柱に対する高調波帯磁率の表式は文献[7]に与えてある。

### スピングラスの磁気応答

高温超伝導では混合状態の磁気相図に関して不可逆曲線の起源として真の相転移か単なるクロスオーバーかとの論争はまだ記憶に新しい。かってスピングラスもまた真の相転移かどうか議論された。Suzuki[8] はスピングラス転移に伴い非線形帯磁率 $\chi^{(2)}$  が指数的に発散することを 1977 年に予言した。事実 Miyako ら[9] はスピングラス系  $(V_{0.9}Ti_{0.1})_2O_3$  に対して $\chi^{(2)}$  が負に発散することを見いだした。見いだされた発散は理論が予言するものより弱い発散であったが非線形帯磁率 $\chi^{(2)}$  がスピングラス相転移のプロブとして受け入れられる契機となった。

## スピングラスと超伝導の類似性

超伝導微粒子結合系でもスピングラスと類似の観点で研究がなされてきた。Rosenblatt[10]は超伝導転移は各微粒子が超伝導になるが秩序パラメータの位相が相互にランダムである paracoherent 相と系全体で位相が揃う coherent 相が存在しその間の転移はXYスピングラス類似の現象であると考えた。Stroudら[11]は数値シュミレーションによりこの問題に精力的に取り組んだ。高温超伝導の発見者たちも磁気緩和現象とスピングラスの関連に注目した[12]。さらに Fisher[13]による超伝導混合状態の磁束ガラスという新しい相概念へと結びついている。スピングラスの観点での高温超伝導研究は文献[7]の引用文献[71-79]を参考にされたい。

## 超伝導の対称性をめぐって

高温超伝導波動関数の対称性の解明はその発見以来難題であり続けている。我々はYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>微粉末の磁束侵入度の測定から低温で磁束侵入度に温度の一次に依存する項が含まれることを見出した。その事実を根拠に超伝導ギャップがフェルミ面で線状に消失しており、異方的超伝導が実現している可能性を指摘した[14]。この論文は1987年に出版されており、最も早くd波超伝導の可能性を示唆した実験の論文のひとつと理解されている。その後、磁束侵入度の測定はμSRの独壇場となりs波超伝導の大合唱を引き起こした[15]。最近の論文では磁束侵入度についても再びT linearの依存性が主張されている[16]。

1995年春の物理学会低温分科シンポジウムでは超伝導対称性をめぐるシンポジウムが企画された。そこでの議論を拝聴すると今再びd波超伝導に注目が集まっているようである。シンポジウムの講演者のKawamura[1]がスピングラスのカイラルガラス相とd波超伝導セラミックスのアナロジーからオービタルガラス転移と非線形帯磁率 $\chi^{(2)}$ の負発散を予想し、実験屋に検証を呼びかけた。

超伝導の対称性及びガラス性に関心を持っていた経緯から、我々の研究手法で何かお役にたてるのではないかと考え実験を企てた。素材としてはTakanoら[17]から提供して頂いている無限層高温超伝導体(Sr<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>)<sub>0.95</sub>CuO<sub>2-x</sub>の多結晶を用いた。7次までの高調波帯磁率は二位置帯磁率計(home made)を用いて自動測定した。

## 高調波帯磁率と非線形帯磁率

既に述べてきたように超伝導体や磁性体の交流磁場応答を記述するのに2つの異なる方法がある。高調波帯磁率 $\chi_n$ と非線形帯磁率 $\chi^{(n)}$ である。実験的には前者が便利であり、統計力学的理論では後者が使われる。まず話の流れとして両者の変換公式を求めておこう。

もちろん複素帯磁率の基本波成分 $\chi_1$ の実数部 $\chi_1'$ は磁気応答の分散関係を虚数部 $\chi_1''$ はエネルギー散逸と物理的意味は明確である。例えば $\chi_1'$ は超伝導シールドを表す。外部磁場 $H(t)$ として

$$H(t) = H_{dc} + H_{ac} \sin(\omega t) \quad , \quad (1)$$

## 研究会報告

をとる。試料の磁化  $M(t)$  の時間依存は

$$M(t) = \chi_0 H_{dc} + H_{ac} \sum_{n=1}^{\infty} [\chi'_n \sin(n\omega t) - \chi''_n \cos(n\omega t)] \quad , \quad (2)$$

と展開できる。ここで  $\chi_n = \chi'_n - i\chi''_n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) は  $n$  次の高調波帯磁率である。 $\chi_0$  は dc オフセット帯磁率である。高調波帯磁率の符号には物理的制約はないので、実験的に決定するときには厳密に決定する手順が必要である。

一方スピングラスなど特異な系に対して試料の磁化  $M$  を磁場  $H$  のべきで展開することが有効である。

$$M = \sum_{n=0}^{\infty} \chi^{(n)} H^{n+1} \quad , \quad (3)$$

ここで非線形帯磁率  $\chi^{(n)}$  は磁化  $M$  の  $n+1$  階微分として定義できる。

$$\chi^{(n)} = \frac{1}{(n+1)!} \frac{\partial^{n+1} M}{\partial H^{n+1}} \quad . \quad (4)$$

簡単のために対称性 ( $H_{dc} = 0$ ,  $\chi'_{2n} = \chi''_{2n} = 0$ ,  $\chi^{(2n-1)} = 0$ ;  $n = \text{integer}$ ) が保たれている場合を想定し、かつ静的応答 ( $\chi''_n = 0$ ) を仮定する。式 (2)、(3) は

$$M(t) = H_{ac} (\chi'_1 \sin \omega t + \chi'_3 \sin 3\omega t + \chi'_5 \sin 5\omega t + \chi'_7 \sin 7\omega t + \dots) \quad , \quad (5)$$

$$M = \chi^{(0)} H + \chi^{(2)} H^3 + \chi^{(4)} H^5 + \chi^{(6)} H^7 + \dots \quad , \quad (6)$$

と簡単化される。さらに7次までの高調波帯磁率のみ考えるものとする。比較のために式 (6) で  $H = H_{ac} \sin \omega t$  と置き、式 (5) に三角関数  $\sin x$  の三倍角、五倍角、七倍角の公式を

$$\sin 3x = 3 \sin x - 4 \sin^3 x \quad , \quad (7a)$$

$$\sin 5x = 5 \sin x - 20 \sin^3 x + 16 \sin^5 x \quad , \quad (7b)$$

$$\sin 7x = 7 \sin x - 56 \sin^3 x + 112 \sin^5 x - 64 \sin^7 x \quad , \quad (7c)$$

を用いて次の変換公式を得る。

$$\chi^{(0)} \simeq \chi'_1 + 3\chi'_3 + 5\chi'_5 + 7\chi'_7 \quad , \quad (8a)$$

$$\chi^{(2)} \simeq (-4\chi'_3 - 20\chi'_5 - 56\chi'_7) / H_{ac}^2 \quad , \quad (8b)$$

$$\chi^{(4)} \simeq (16\chi'_5 + 112\chi'_7) / H_{ac}^4 \quad , \quad (8c)$$

$$\chi^{(6)} \simeq -64\chi_7'/H_{ac}^6 \quad (8d)$$

逆に高調波帯磁率 ( $\chi_n'$ ) は非線形帯磁率 ( $\chi^{(n)}$ ) を使って次の表式を得る。

$$\chi_1' \simeq \chi^{(0)} + \frac{3}{4}H_{ac}^2\chi^{(2)} + \frac{5}{8}H_{ac}^4\chi^{(4)} + \frac{35}{64}H_{ac}^6\chi^{(6)} \quad (9a)$$

$$\chi_3' \simeq -\frac{1}{4}H_{ac}^2\chi^{(2)} - \frac{5}{16}H_{ac}^4\chi^{(4)} - \frac{21}{64}H_{ac}^6\chi^{(6)} \quad (9b)$$

$$\chi_5' \simeq \frac{1}{16}H_{ac}^4\chi^{(4)} + \frac{7}{64}H_{ac}^6\chi^{(6)} \quad (9c)$$

$$\chi_7' \simeq -\frac{1}{64}H_{ac}^6\chi^{(6)} \quad (9d)$$

意外に感じられるが通常測定されている基本波帯磁率  $\chi_1'$  には線形帯磁率 ( $\chi^{(0)}$ ) だけでなく非線形帯磁率 ( $\chi^{(2)}, \chi^{(4)}, \dots$ ) からの寄与が含まれるのである。逆に  $\chi_3'$  には非線形帯磁率 ( $\chi^{(n)}; n \geq 2$ ) のみ含まれることから  $\chi_3'$  は非線形性発現の証拠として使えることにも注意したい。

## オービタルグラスの検証実験の結果

非線形帯磁率  $\chi^{(2)}$  はほぼ3次の高調波帯磁率  $-\chi_3'$  に対応する。図1に無限層化合物の3次、5次、7次の高調波帯磁率を示す。確かに  $-\chi_3'$  は負に発散する傾向が見られる。試しに発散の指数  $\gamma$  を評価すると4.25が得られ、Kawamura理論と矛盾しないように見える。しかしより厳密にこの問題を考えるとき変換公式(8b)により高次の高調波帯磁率を考慮しなければならない。

我々の測定では7次までの高調波帯磁率を同時に測定した。同時にという意味はまず温度制御により一定温度を実現し1次、2次、3次、4次、5次、6次、7次の帯磁率をモードを切り替えて次々と測定をしていく方法をさしている。全く独立な測定(run)では相互の温度スケールの僅かな誤差などが公式(8b)を適用するとき問題となろう。測定にはロックイン増幅機を用いるが各高調波に対する内部位相の設定値を予め(実験開始時に)厳密に決定してある。

図2に  $\chi_3', \chi_5', \chi_7'$  から合成した  $\chi^{(2)}$  を温度に対してプロットした。指数的な発散ではなくむしろ温度に対して振動的であることが分かる。この振る舞いはガラス的な起源とは考え難い。むしろ Bean モデル(文献[5]図1参照)で驚くほど図1の  $\chi_3', \chi_5', \chi_7'$  の温度依存を説明できる。従って、無限層高温超伝導体の超伝導オンセット近傍で見られる非線形現象はグリーン内での Bean 臨界状態の実現によるものと思われる。

おわりに

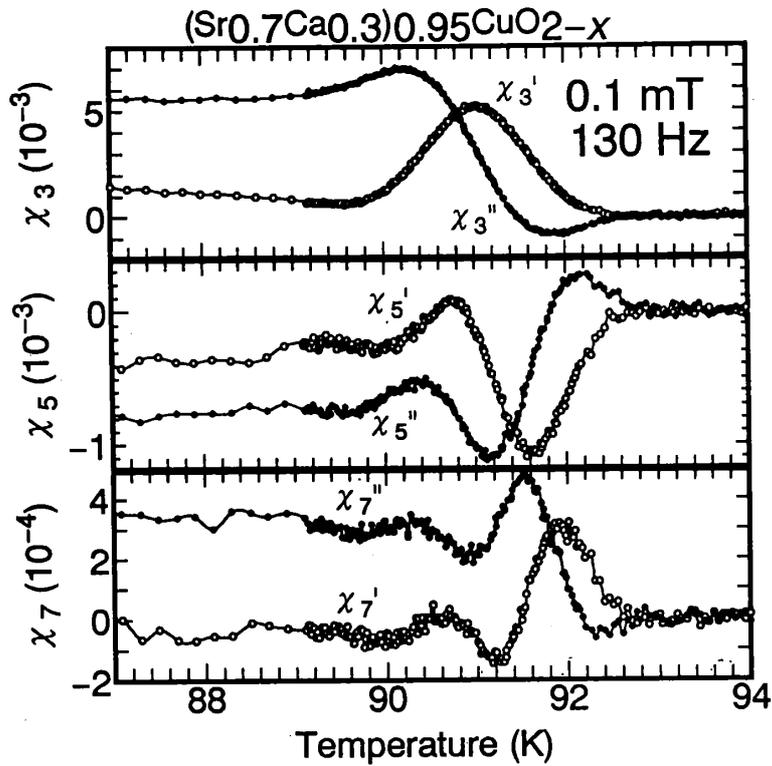


図1 無限層高温超伝導体の高調波帯磁率（3次、5次、7次）

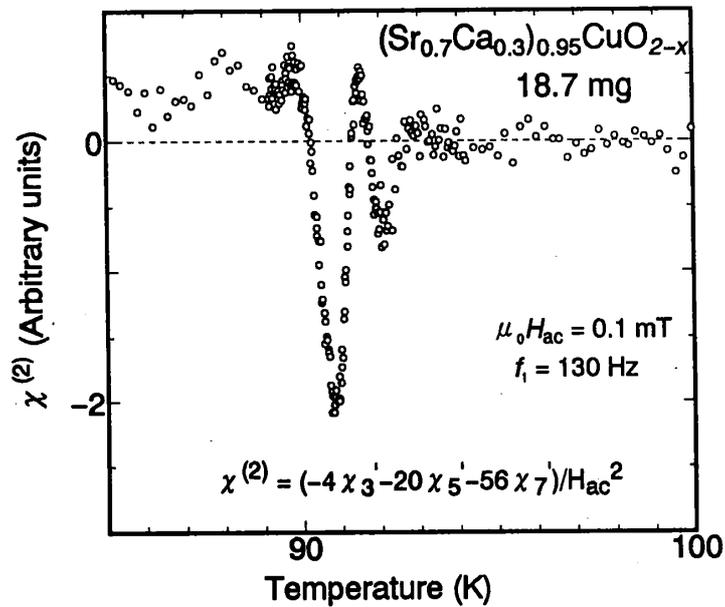


図2 無限層高温超伝導体の非線形帯磁率 ( $\chi^{(2)}$ )

残念ながら Kawamura による興味ある提案を検証するに到らなかった。実際の試料の中では Bean による臨界状態が支配的になるため超伝導波動関数の対称性の個性が均されてしまうためである。超伝導による反磁性がほぼ無視できるオンセット近傍でオービタルグラス相が実現するようなケースがあれば見いだされる可能性があるだろう。何れにせよピンギの影響を分離して議論できることが前提である。

本当に  $d$  波超伝導が高温超伝導体のなかで実現しているとすれば  $\pi$  接合、オービタルグラス相、常磁性マイスナー効果などが実現しないとする理由は薄い。今後波動関数の内部位相に起因するような興味ある実験が提案され検証されていくことを期待したい。

## 謝辞

本稿は大阪府立大学工学部奥田喜一教授、京都大学化学研究所高野幹夫教授らとの共同研究をまとめたものである。京都工芸繊維大学川村光教授にはオービタルグラス転移に関して親切な議論をして頂いた。

## 参考文献

- [1] H. Kawamura, J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 711.
- [2] 京都大学基礎研究所研究会「秩序化における乱れと非線形—ヘテロな物理系と量子揺動効果—」22-24 May 1995.
- [3] E. Maxwell and M. Strongin, Phys. Rev. Lett. **10** (1963) 212.
- [4] K. Mendelssohn, Proc. Roy. Soc. (London) **A152** (1935) 34.
- [5] A.F. Khoder, Phys. Lett. **94A** (1983) 378.
- [6] C.P. Bean, Rev. Mod. Phys. **36** (1964) 31.
- [7] T. Ishida, R.B. Goldfarb, S. Okayasu, Y. Kazumata, J. Franz, T. Arndt, and W. Schauer, *Materials Science Forum Vol. 137-139*, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland (1992), edited by J.J. Pouch, S.A. Alterovitz, R.R. Romanofsky, and A.F. Hepp, pp. 103-132.
- [8] M. Suzuki, Prog. Theor. Phys. **58** (1977) 1151.
- [9] S. Chikazawa, C.J. Sandberg, and Y. Miyako, J. Phys. Soc. Jpn. **50** (1981) 2284.
- [10] J. Rosenblatt, Rev. de Phys. Appl. **9** (1974) 15.
- [11] M.Y. Choi and D. Stroud, Phys. Rev. B **35** (1987) 7109.
- [12] K.A. Müller, M. Takashige, and J.G. Bednorz, Phys. Rev. Lett., **58** (1987) 1143.
- [13] M.P.A. Fisher, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 1415.
- [14] T. Ishida and H. Mazaki, Jpn. J. Appl. Phys. **26** (1987) L2003.
- [15] D. R. Harshman et al., Phys. Rev. B **39** (1989) 851.
- [16] K. Zhang et al., Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 2484.
- [17] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando, and Y. Takeda, Nature **356** (1992) 775.