

解 説 (7)

高温超伝導体における常磁性種及び 表面の超伝導磁気特性

——ESR 及び低磁場非共鳴マイクロ波吸収による
キャラクターゼーション——

前 田 篤 志・黒 田 晴 雄・工 位 武 治*

新技術開発事業団黒田固体表面プロジェクト 〒300-26 つくば市東光台 5-9-9

* 大阪市立大学理学部 〒558 大阪市住吉区杉本 3-3-138

(1988年5月30日 受理)

Paramagnetic Species and Magnetic Surface Structures in High- T_c Superconductors as Revealed by Electron Spin Resonance and Low-Field Nonresonant Microwave Absorption

Atsushi MAEDA, Haruo KURODA and Takeji TAKUI*

Kuroda Solid Surface Project, Research Development Corporation of Japan
5-9-9 Tokodai, Tsukuba 300-26

* Faculty of Science, Osaka City University
3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558

(Received May 30, 1988)

Paramagnetic species in the normal conducting state of various high T_c superconducting oxides such as the La-Ba (or Sr)-Cu-O, RE-Ba-Cu-O (RE=Y, Gd, Dy, Ho, Er and Tm) and Bi-Ca-Ba-Cu-O systems were characterized by ESR spectroscopy. Low-field nonresonant microwave absorption spectra were observed for the superconducting state of the above high T_c superconductors. The nonresonant absorption is caused to the reduction of the shielding effect by the supercurrent and intergrain Josephson current on the surface of above samples. Magnetic hysteresis and transient response observed in the nonresonant absorption arise from frozen-in magnetic fluxes, which are in a metastable state. The critical field obtained from the flux trapping allows one to estimate the average size of the superconducting clusters with a uniform phase in the spin-glass-like high T_c superconductors. It is suggested that the low-field nonresonant microwave absorption method is applicable to the characterization of thin-layer high T_c superconductors as well as novel composite types of superconductors.

1. はじめに

電子スピン共鳴法 (ESR) は一般的に言って、外場として静磁場の他にマイクロ波輻射場を伴っている。したがってマイクロ波吸収による新たな遷移選択則が加わるため、磁化率などの静的測定に比べると、(ア)本質的に選択性の高い物性量や磁気的パラメータ、(イ)磁性起源である電子スピンの集団運動あるいは電子スピンのおか

れているサイトの物理的・化学的環境 (電子構造, 分子構造, 幾何学的対称性, スピン緩和機構, 相互作用) についての微視的情報をより直接的に提供できる点において、電子スピンの主役の要素を担う物性の研究には不可欠な手段である。その物性が単に微視的な磁気的性質に由来する場合にとどまらず、巨視的な量子機能の出現であってもよい。不対電子スピンをもつ常磁性種が本来の固有の物性に直接的には関与しない場合であっても、そ

の常磁性種が磁気的プローブとして本来の物性の重要な側面を的確に反映する場合がしばしばある。高温超伝導体の常伝導状態を上記の立場からながめると、(1)伝導の担い手としての伝導電子や準粒子などの伝導性スピニャリヤ、(2)常磁性希土類イオン、(3)伝導性スピニャリヤが何らかの欠陥に捕捉された局在スピニ、(4)化学結合・組成の変化を伴う化学反応によって生成されほとんど局在しているスピニで、いわゆる不純物相の常磁性種(2量体やクラスターでもよい)や磁性体などがESRのターゲットになり得る。とりわけ高温超伝導体はすべて銅イオンを構成元素としているので、これらのESR測定は常磁性に關与する微視的側面から試料の物質・物性評価を可能にすると思われる。

一方“低磁場非共鳴マイクロ波吸収”法は、原理的にはAC反磁性効果とジョセフソン接合のマイクロ波共振現象を“磁気共鳴”として観測し、超伝導をジョセフソン効果及び量子化磁束を介して確認するというものである。そして従来のジョセフソン効果に関する実験と比較するとその測定法が極めて簡便であるという特徴を持つ。特に超伝導体の表面近傍におけるグレイン間接合の超伝導特性及び超伝導相の磁気的特性に明瞭な知見を提供し、それを通じて個々の超伝導体の物質評価を可能とする方法である。またこの方法は、超伝導体の薄膜化によって形成されたグレイン間接合やトンネル接合の超伝導特性の評価にも適用することができる。

以下の章では、まず我々が用いた試料の作成及び物性の概略を述べ、3章で通常のマイクロ波共鳴吸収法(ESR)によって得られた知見を、最後に“低磁場非共鳴マイクロ波吸収”法を適用して得られた結果を報告する。

2. 試料の作成及び物性

試料の作成においては、CuO及びアルカリ土類に關してはその炭酸化物を、また希土類及びBiについてはその酸化物を原料として使用した。焼成は大気中で行い、その温度は各々La系:1100°C、Y系:930°C、Bi系:850°Cとした。試料の酸素欠損量は、これらの温度から室温への冷却速度を変えることにより制御した。物性測定に使用した試料は、この焼結操作を粉末X線回折で不純物の存在が確認されなくなるまで数回繰り返して作成した。これらの試料についての粉末X線回折、電気抵抗及び磁化測定の結果を以下に簡単に述べる。

K₂NiF₄構造をとる第1世代La系超伝導体の単相化は、X線回折像にもとづく化学結晶学的確認を基準にする限り比較的容易である。しかしながら超伝導転移が急峻となる試料の作成は、他の構造を持つ超伝導体に比べ

て困難である。酸素欠損ペロブスカイト構造を有する90 K級超伝導体の大きな特徴として、超伝導特性を劣化させることなく非磁性Y³⁺サイトを多くの常磁性希土類3価イオンで置換できるという事実が挙げられる。これは、希土類イオンの原子常磁性を担う4f電子が内殻にあること、及び希土類イオン全般を通じてイオン半径の変化(ランタニド収縮)が僅かであるため、酸素欠損ペロブスカイト構造を崩壊させるには至らないことに起因する。従って、Gdをはじめとする重希土類元素やYのように、3価イオンのみが安定に存在する希土類元素については単相化は容易である¹⁾。一方、4価イオンが共存する元素(例えばTb)及びイオン半径が大きくまたは小さくなりすぎる元素(例えばYb)については、超伝導相の作成及び単相化はほぼ不可能となる。希土類元素を含まないという点から、最も実用化が期待できるBi系超伝導体(Tl系超伝導体はT_cは高いものの、作成時に有毒ガスが発生する)には、T_cが各々105及び75 Kとなる2つの相が存在するが、本研究では75 K級超伝導体を作成した。

単相である事をX線回折によって確認した試料では、その電気抵抗測定において急峻な超伝導転移が観測されており、作成試料が“良質な”超伝導体である事を強く示唆している。また、粉末試料に關する磁化率測定で得られたマイスナー効果の現れる温度は、電気抵抗測定における超伝導のオンセットとほぼ一致する。ここで質評価の目安となる完全反磁性を示す試料中の体積は、酸素欠損量を反映した試料依存性を示す²⁾。本実験に使用した試料は、そのほぼ全量が完全反磁性を示した。常磁性希土類イオンを含んだ試料では、常伝導状態で4fスピニによる温度に依存する磁化率が見られる(非磁性イオンであるLa³⁺、Y³⁺及びBi³⁺を含んだ系で同じような磁化率の温度依存性が見られたなら、それは不純物相の存在による³⁾)。一般に、重希土類イオンは同じ希土類であるSm³⁺及びEu³⁺とは違い、スピニ-軌道相互作用で分裂した基底項と第1励起項のエネルギーギャップが数1000 cm⁻¹もある為に、結晶場効果や交換相互作用等の寄与が存在しない時には、単純なキュリー常磁性を示す⁴⁾。この事を踏まえて行った磁化率に対する定量的な考察から、常磁性希土類イオンの4fスピニは弱い結晶場効果は受けているものの、ほぼ局在していることが分かった¹⁾。この事実が常磁性希土類イオンを構成元素としても超伝導が破壊されない1つの理由である。超伝導状態において磁化の外部磁場依存性を測定すると履歴現象が存在する。これは一連の高温超伝導体が非理想第2種超伝導体であることを示唆するものである。90 K級超伝導体に關する77 Kにおける第1臨界磁場は、構成

元素に若干依存するものの 0.02 T 前後である。この熱力学的臨界磁場の大きさは、後述の低磁場非共鳴マイクロ波吸収測定の結果を解釈する上で重要である。常磁性希土類イオンを含んだ試料における第 1 臨界磁場を越えてからの磁化の上昇は、4f スピンの存在による。

3. 常伝導状態における常磁性種

通常の磁気共鳴マイクロ波吸収（電子スピン共鳴吸収：ESR）及び次章で述べる低磁場非共鳴マイクロ波吸収スペクトルは、ブルカー ESP 800 あるいはバリアン E-112/E-900 ESR 分光器を用いて定常法測定によって得た。マイクロ波周波数帯域はいずれも X バンド（ ~ 10 GHz）で、マイクロ波照射には矩形型空洞共振器（TE₀₁₁ モード）を用い、静磁場とマイクロ波振動磁場は空洞共振器内試料位置において互いに直交するように配置した。試料部の温度制御は、ガスフロー式のエアプロダクト LTR-3 ヘリトランシステムによって行った。

3.1 $g \sim 2$ 近傍の ESR

良質の La 系及び Bi 系超伝導体は、試料の形状・形態に依存することなく（微粉末状あるいはディスク状であれ）ESR 信号を与えない。10 日間以上に及ぶ信号積算の実験を行ったが極微弱な信号さえ検出できなかった。一方酸素脱離などが進行して超伝導特性の劣化した試料は、 $g \sim 2$ 付近に ESR 信号を与える。Fig. 1 に La 系微粉末状試料（粒子直径 $\sim 5 \mu\text{m}$ ）から得られた典型的な ESR スペクトルを示す。このスペクトルは残留 g 異方性を反映した無秩序配向型（粉末型ともいう）の常磁性種に由来するもので、超微細構造は平均化されて消失しているが、その起源は Cu^{2+} サイトに帰属できる。平均化の主要な要因はスピン ($S=1/2$) 間の交換相互作用であると思われる。90 K 級超伝導体において観測される $g \sim 2$ 近傍の ESR 信号 (Fig. 2 参照) と比較すればわかるように、La 系試料から得られるスペクトルの線

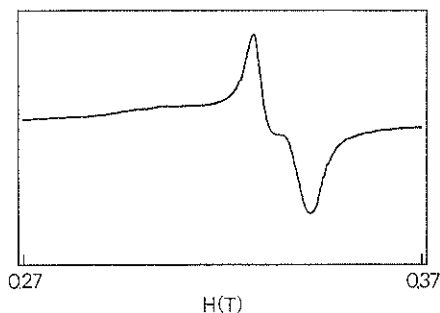


Fig. 1 ESR spectrum of partially quenched La-Sr-Cu-O compound at room temperature ($\nu = 9771.689$ MHz).

形は特異である。それは Cu^{2+} サイトの環境及び隣接常磁性種との磁氣的相互作用の結晶構造的差異を反映したものである。La 系試料の $g \sim 2$ 近傍の ESR 信号の検出は試料の超伝導特性の消失と強い相関があることから、常磁性の起源は上記の (3) あるいは (4) に由来すると思われる（特異な線形は (4) の可能性を強く示唆する）。

一方 90 K 級超伝導体においては La 系に比べて事情は複雑であり、ESR 測定の結果についてもスペクトルの解釈についても研究者の間で異なる主張がなされているのが現状である。Fig. 2 には RE-Ba-Cu-O 系 (RE = Y, Dy, Er, Tm) 微粉末状試料（粒子直径 $\sim 5 \mu\text{m}$ ）について観測された $g \sim 2$ 近傍の ESR スペクトルを示す。信号は微弱であったためすべて積算されたものである。Fig. 3 にはディスク形状の試料から積算観測された代表的スペクトルを示す。以下にこれらの $g \sim 2$ 近傍の

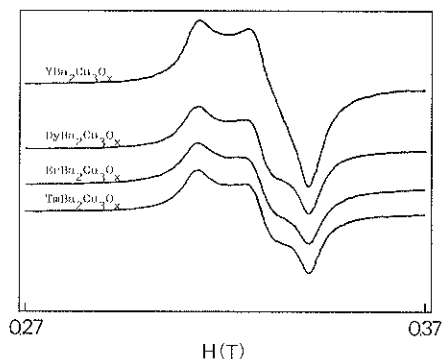


Fig. 2 ESR spectra for several 90 K class superconductors at room temperature ($\nu_Y = 9774.714$, $\nu_{Dy} = 9774.660$, $\nu_{Er} = 9771.852$ and $\nu_{Tm} = 9773.030$).

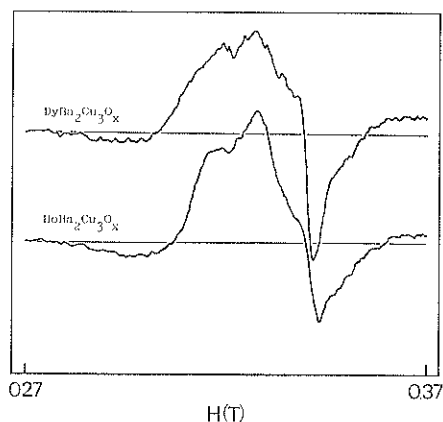


Fig. 3 ESR spectra for disk samples of 90 K class superconductors at room temperature ($\nu_{Dy} = 9782.250$ and $\nu_{Bi} = 9782.250$).

ESR スペクトルの主な特徴と解釈を整理する。

(I) 超伝導特性の点から良質な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の試料は、常伝導状態では磁化率の温度依存性が観測されないことに対応して $g \sim 2$ 近傍の信号を与えず、酸素が不足した状態が生じるとこの信号が観測される。スペクトルは、斜方対称的な g の異方性をもつ局在スピ ($S=1/2$) の無秩序配向型スペクトルとしてシミュレーションできる。したがって常磁性起源は局在スピをもつ Cu^{2+} サイト (酸素欠損の起こりやすい $\text{Cu}-\text{O}$ 1 次元鎖の銅サイトあるいは BaCuO_2 不純物相の銅サイト) であり、スペクトルの強度も磁化率測定において伝導性スピに由来するパウリ常磁性やランダウ反磁性の寄与をさし引いて得られた局在スピ数で説明しうる。そして Cu 核による超微細構造は交換相互作用による平均化のために消失している (“単純不純物” 説)。一方この説に対して (II) Fig. 3 に典型的に見られるように、 $g \sim 2$ 近傍のスペクトルには試料形状効果 (次元効果あるいはサイズ効果) が顕著にあらわれるので、何らかの伝導性キャリアの非局在性の寄与も重畳している。したがって $\text{Cu}-\text{O}$ 2 次元面内の銅サイトスピあるいは局在性の強い欠陥に捕捉されたスピからの寄与も否定できない。これは (I) の “単純不純物” 説に対して、“動的 (あるいは非局在性) 複合不純物” 説とも呼べるものである。“複合不純物” 説の 1 つとして銅イオンの 3 重項状態 ($S=1$) をスペクトル的に分離検出したとの報告もある。この “動的複合” 説においても超微細構造が消失したかに見えるスペクトルの解釈については 2 つの見方が存在する。第 1 の解釈は “単純不純物” 説において述べたと同じ立場、すなわち g 異方性に立脚してシミュレーションを行うというものである。ただし用いる線形関数にはローレンツ型だけでなくダイソニアン型も考慮する。第 2 の解釈は、無秩序配向型スペクトルにおいて観測された構造は不十分な動的平均化の結果残った超微細構造であって、等方的な g 値を用いてシミュレーションを行うというものである。これは、常磁性サイトが動的ヤーン=テラー相互作用を受けているという物理的描像に依拠している。伝導性キャリアの影響は、ダイソニアン型線形関数を取り入れて考慮するという点は第 1 の解釈と同じである。Fig. 4 には $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の微粉末状試料について観測されたスペクトルと動的ヤーン=テラーモデルにもとづくシミュレーションスペクトルを示す。

上記 2 つの解釈のいずれが妥当であるかは異なるマイクロ波周波数 (例えば K, Q バンド) を用いた測定によって検証できるが、研究者によって試料が異なるだけでなく異なる環境下の常磁性種を観測している可能性も高く、最終的決着は残されている。常伝導状態における

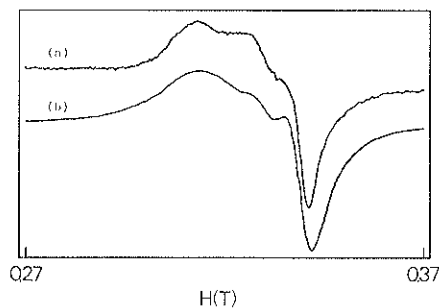


Fig. 4 ESR spectra of $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

- (a) observed; at room temperature/powder ($\sim 5 \mu\text{m}$)
- (b) simulated; $S=1/2$, $g=2.132$ (isotropic $g_{\parallel}=g_{\perp}$), $A=7.3$ (mT), $B=7.6$ (mT), $Q=0$ (mT), Lineshape function: Lorentzian
c. f. $H = \beta g_{\parallel} S_z H + \beta g_{\perp} (S_x + S_y) H + A S_z I_z + B (S_x I_x + S_y I_y) + Q [I_z^2 - I(I+1)/3]$

ESR スペクトルの温度依存性の測定結果についても、試料が金属セラミックスであるため表皮効果の温度依存性の考慮も必要であり解釈は単純ではない。一方サイズ効果はマイクロ波無反射の条件下で注意深い測定によって得られたものであり、完全局在スピの存在に立脚する “単純不純物” 説ではこのサイズ効果を説明できない。 $g \sim 2$ 近傍の ESR スペクトル解釈の最終的決着には、伝導性キャリアの動的寄与の解明が必要でありもう少し時間がかかると思われる。今後単結晶試料についての ESR による研究は、単一遷移の吸収線形や常磁性種の分離について決定的な知見を与える可能性があり重要である。また T_c 近傍及び以下での常磁性種の挙動 (g シフト、吸収線形の変化など: 超伝導発生のため信号は極めて弱くなるが) に関する詳細な知見も今後必要であろう。

3.2 常磁性希土類イオンサイトの ESR

希土類イオンの原子常磁性は、クーロン及びスピナー軌道相互作用を考慮した自由イオンモデルにもとづいて多くの場合説明できる⁵⁾。これは、4 f スピンが 5 s 及び 5 p 完全閉殻の内殻に存在し、結晶場効果や磁氣的相互作用をほとんど受けないことによる。その結果、多くの希土類イオンにおける 4 f 電子の基底項は軌道角運動量を保持し、緩和時間を非常に短いものにするため、4 f-ESR の検出は困難となる傾向がある。ところが Gd^{3+} は、4 f 電子が 7 個存在し半充填殻を形成することから、その基底項が S 状態 ($^8S_{7/2}$) となり、ESR を比較的容易に検出できる。Fig. 5 に $\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ を試料として測定した 4 f-ESR を示す。先に述べた $g \sim 2$ 近傍の信号の他に、 Gd^{3+} に由来する線幅の広いスペクトル

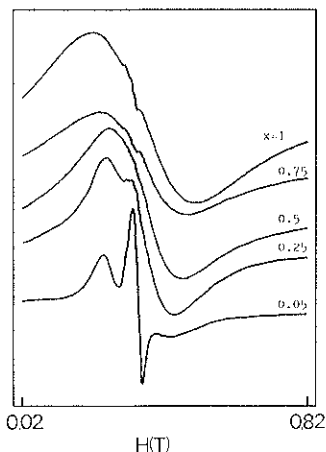


Fig. 5 ESR spectra of $Y_{1-x}Gd_xBa_2Cu_3O_9$ at room temperature ($\nu=9610.7$).

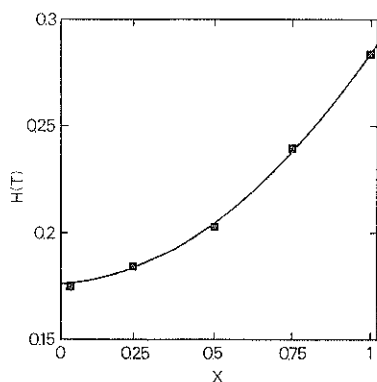


Fig. 6 Dependence of 4f-ESR linewidth on Gd concentration.

ルが得られた。ここで 4f スピンは内殻にあるため、軌道の重なりによって生ずるスピン間の直接的交換相互作用に、異常線幅の原因を求めることはできない。そこでこの線幅を説明する緩和機構として、まず高次の結晶場効果による基底項のわずかな分裂が関与した Orbach 過程が挙げられる。しかしながら、97~300 K に至る温度領域にわたって測定したスペクトルにおいて線幅の変化が見られなかったことから、フォノン遷移を介在した Orbach 過程の可能性は低い。他の有力な緩和機構としては、(1)伝導性キャリアを介在した間接的交換相互作用の寄与、あるいは(2)トンネル性の動的擬ヤーン=テラー効果が考えられる。結晶構造的には、 Gd^{3+} サイトの環境はわずかに異なる、従って磁気的パラメータ(微細構造定数)が少しずつ異なるモザイク構造の分布の可能性もあるが、線形が単純で線幅が異常に広いことから、異常線幅の主因は特別な緩和機構の寄与と思われる。Fig. 6 に 4f-ESR 信号の線幅に関する Gd^{3+} 濃度

依存性を示す。高濃度側でその変化が顕著であるため、上記(2)の機構の寄与の可能性は否定できる。次に Gd^{3+} が Y^{3+} サイトをランダムに置換していると仮定してモンテカルロ法による計算を行った (Fig. 7, 8 参照)。ここで、考慮するマトリックスサイズは 30×30 とし、格子定数 (a 及び b 値)には X 線回折で決定した値を用いた。Fig. 7 より、高濃度側における Gd^{3+} 間の平均距離はほとんど変化しないことがわかる。それとは対照的に、1 個の Gd^{3+} の周りに存在する最近接及び次近接 Gd^{3+} の数は、Fig. 8 に示すように高濃度側において激減する。これらは ESR による実験結果が示す線幅の濃度依存性が磁気双極子相互作用の変化に起因するものではなく、より短距離領域で有効に働く磁気的相互作用 (例えば上記(1)の機構) が寄与していることを強く示唆している。この結果は、 μSR の実験が Gd^{3+} 間に反強磁性的相互作用が存在しているのを確認したことと一致する⁶⁾。

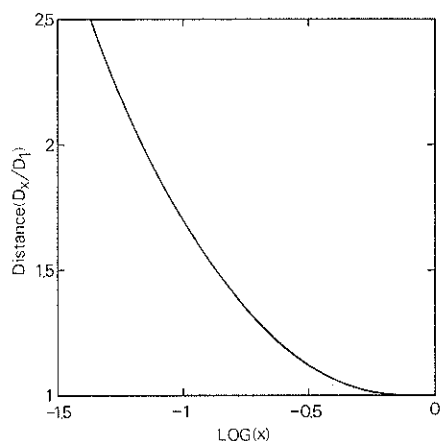


Fig. 7 Dependence of the Gd ion separation distance on Gd concentration.

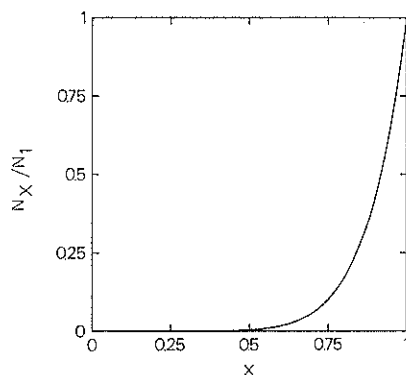


Fig. 8 Dependence of the number of Gd ions surrounding one Gd ion on Gd concentration.

4. 超伝導相における低磁場非共鳴マイクロ波吸収

4.1 測定方法

高温超伝導体の表面近傍における超伝導特性の半巨視的描像を得るために用いた“低磁場非共鳴マイクロ波吸収”法では、定常的静磁場（低磁場）及びこれに垂直な振動磁場をもつマイクロ波輻射場のほかに、位相敏感検波用の変調磁場として静磁場に平行な直線偏角振動磁場が加えられる。測定に用いた変調磁場の周波数は 1.25 200 KHz であったが、特に断わらない限り本稿におけるデータは 100 KHz 測定によるもので、横磁化成分の吸収モード (χ'') の静磁場に対する微分量 ($d\chi''/dH$) を掃引静磁場の関数として位相敏感検波したものである。掃引低磁場の最小値は電磁石用電源の性能上の制約のために 1.2 mT であった。試料としては、微粉末状のもの及び $\sim 1 \times 2 \times 3 \text{ mm}^3$ のバルク棒状のものをディスク状焼結体から切り出して使用した。バルク試料は試料形状による反磁場効果の影響を除くために、長軸方向が静磁場方向と平行になるように空洞共振器内に配向させた。

4.2 非共鳴吸収の起源としてのジョセフソン接合と磁束凍結による履歴現象

Fig. 9 に 90 K 級超伝導体をゼロ磁場下で T_c 以下に冷却した後観測された典型的な低磁場非共鳴マイクロ波吸収スペクトルを示す。この種の非共鳴吸収スペクトルは高温超伝導体の超伝導相に固有のもので、 T_c 直下超伝導転移に伴って直ちに観測され、 $T < T_c$ での信号レベルは試料の有効面積にも依存するが、 $T > T_c$ に比べて $10^2 \sim 10^4$ 倍にも跳ね上がる。この非共鳴吸収スペクトルから超伝導特性のどのような半巨視的情報を引き出すかに言及する前に、スペクトルの縦軸が温度に対してどのような挙動を示すかを見てみる。Fig. 10 に相対的な信号レベルの温度依存性を示す (T_c 付近の急峻な立ち上がりを見るために電気抵抗測定の結果も示す)。 $T < T_c$ におけるマイクロ波吸収現象は、試料表面の超伝

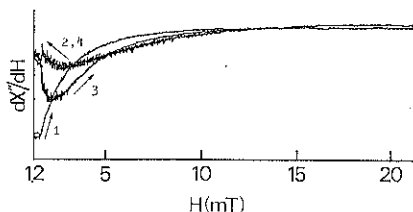


Fig. 9 Low-field nonresonant microwave absorption at 77 K for $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (powder) in the superconducting state after zero field cooling (virgin sample). The arrow indicates the direction of each field sweep.

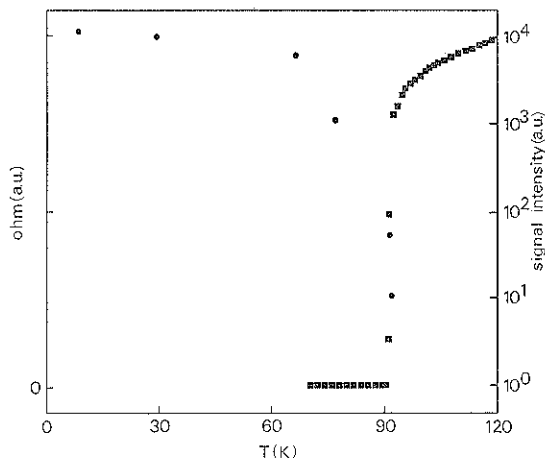


Fig. 10 Temperature dependence comparison between the nonresonant microwave absorption signal intensity and the electrical resistivity: $\circ$ denotes the microwave absorption signal intensity for $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and $\blacksquare$ the electric resistivity.

導電流とグレイン間ジョセフソン接合の有無を直接反映したものとして理解できる。すなわち超伝導現象に伴い発生するグレイン面上の超伝導電流及びグレイン間接合に発生するジョセフソン電流は試料へのマイクロ波の侵入を排除する遮蔽効果を引き起こすが、静磁場を印加あるいは増大するとこれらの遮蔽効果は逆に減少させられるので侵入マイクロ波の増加（試料によるマイクロ波の吸収量増加）が観測される。この方法は上述のようにその検出感度が極めて高いだけでなく、測定が簡便であるので超伝導転移発生の確認の優れた手段である。Fig. 10 においては測定点は少ないが、 $T < T_c$ 領域では温度が低くなるに従って非共鳴吸収量がわずかではあるが、増大してゆく様子がわかる。これは超伝導転移の確認に利用される通常の物性測定（ゼロ抵抗及び完全反磁性の確認）とは逆に、 $T \leq T_c$ での試料の超伝導特性の様態を反映していると見ることができ興味深い現象である。ところで試料をゼロ磁場において 77 K に冷却した直後に観測されたスペクトル (1) のピーク (Fig. 9 では底に相当する) を与える磁場は 1.2 mT 以下であった。往路磁場掃引 (0.2 $\rightarrow$ 21.2 mT) で観測されるスペクトルはすべてスペクトル (3) と、復路掃引 (21.2 $\rightarrow$ 0.2 mT) スペクトルはすべてスペクトル (2) と“雑音レベル”も含めて一致した。往路掃引と復路掃引におけるスペクトルの差異（ピーク位置、信号強度、“雑音レベル”の差異）は典型的な磁氣的履歴現象（磁氣的不可逆現象）を示し、2 章に述べた実験結果とともにその原因となる準安定状態の磁氣的緩和機構の存在を強く示唆するもので

ある。ピーク位置は試料の形状にはほとんど依存しなかったが、スペクトル全体の線形は微粉末状試料（粒子直径 $\sim 5\mu\text{m}$ ）とバルク棒状試料では少し異なった。この点については後で若干議論する。Fig. 9 に示した吸収スペクトルの原因を何らかの磁性種によるゼロ磁場近傍のもとでの共鳴マイクロ波吸収にもとめる可能性は、ピーク値がマイクロ波の強度に依存しないという実験結果から排除できる（この点については、異なった照射マイクロ波周波数下（K または Q バンド測定）でもピークを与える掃引磁場が不変であるという結果からも否定できる）。物質の微視的あるいは半巨視的な準安定状態の介在を強く示唆するこの履歴現象は、高温超伝導体の超伝導相にあらわれた固有の磁気的特性とみることができる。すなわち試料表面への磁束侵入と随伴して生じた超伝導相内への磁束凍結（捕捉）と深く関係している。この点は次のセクションで示すように、凍結磁束量が掃引最大磁場の大きさに依存するという結果によって確認された。

4.3 磁束凍結と磁束侵入の臨界磁場 H_{c1}^*

Fig. 11 には履歴現象が掃引最大磁場に著しく依存する様子が示されている。ピーク位置に両矢印で示すように、掃引最大磁場が大きい程試料内に捕捉・凍結された磁束量は大きい。Fig. 11（あるいは Fig. 9）を詳しく見ればわかるように、スパイク状の“雑音”はピーク付近でその強度及び数いずれも大きい。スペクトルの縦軸はマイクロ波吸収の静磁場に対する変化量 $(d\chi)/dH$ を表わすので、ピークは試料表面への磁束侵入がもっとも激しく生じていることに由来し、従ってピーク位置での往路掃引磁場（ H_{c1}^* ）は磁束侵入の始まりを示す平均的な臨界磁場を与える量と理解することができる。この臨

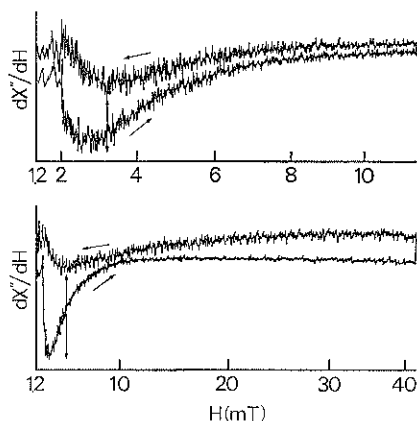


Fig. 11 Low-field nonresonant microwave absorption spectra for the superconducting state of $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (powder) in different magnetic field sweep at 77 K. The arrow indicates the direction of each field sweep.

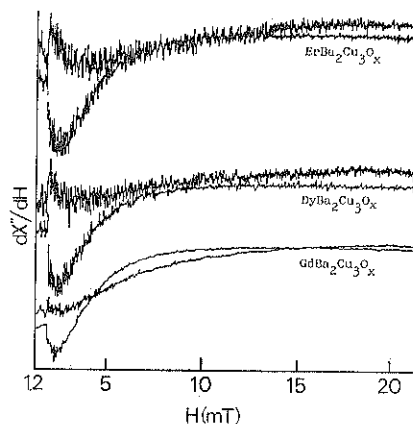


Fig. 12 Low-field nonresonant microwave absorption spectra for various high T_c superconductors $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($\text{RE}=\text{Gd}, \text{Dy}$ and Er) observed at 77 K.

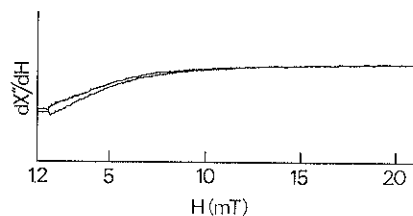


Fig. 13 Low-field nonresonant microwave absorption spectra for $\text{Bi}_2(\text{Ca}, \text{Ba})_2\text{Cu}_2\text{O}_x$ observed at 77 K.

界磁場 H_{c1}^* を 1 磁束量子の捕捉・凍結に関係づけられ、試料表面近傍の単一位相をもつ超伝導バルクあるいは粒子塊（集団）の広がりを評価できることになる。

Fig. 12 には種々の常磁性希土類イオンを含む 90 K 級高温超伝導体の低磁場非共鳴マイクロ波吸収スペクトルを示す。Fig. 9, 11 においても見られるように、スパイク状の“雑音”信号は例外なく復路掃引スペクトルにおいて強く出現し、凍結磁束の準安定状態の過渡的・動的な特性（ゆらぎ）を反映したものと思われる。また希土類イオンの違いによって非共鳴吸収スペクトルの線形が微妙に異なり、凍結磁束の緩和過程への常磁性磁気モーメントの関与も示唆される。

La および Bi 系試料についてもそれぞれの T_c 以下において低磁場非共鳴マイクロ波吸収及び磁気的履歴スペクトルが観測されたが、いずれの系についても H_{c1}^* は 1.2 mT 未満であった。Fig. 13 に Bi 系試料について得られた低磁場非共鳴マイクロ波吸収スペクトルの一例を示す。

4.4 超伝導グラス相におけるクラスターサイズの評価

本章で述べた低磁場非共鳴マイクロ波吸収法は、Bednorz と Müller らによっても La 系及び 90 K 級では Y-Ba-Cu-O 化合物に適用され、観測された磁気的履歴現象は超伝導相における磁束捕捉・凍結がスピングラスの状態であることに由来すると結論されている⁷⁾。無秩序に希釈された超伝導クラスターのスピングラス相モデルについては Ebner と Stroud の理論があり⁸⁾ これによれば超伝導グレイン間接合から構成された 2 次元的クラスターを流れる超伝導環電流の平均面積を S 、平均環直径を D とし、近似的に 1 磁束量子がこのジョセフソン電流ループに捕捉・凍結される時の外部磁場が H_{c1}^* に対応すると仮定すると次式が成り立つ。

$$S = \pi D^2 / 4 \\ = \Phi_0 / 2H_{c1}^*$$

ここに Φ_0 は 1 磁束量子を表わし $2.07 \times 10^{-7} \text{Gcm}^2$ の値をもつ。このモデルでは超伝導体を単一位相をもつバルクとしてではなく、グレイン間ジョセフソン接合からなる (ある単一位相 ϕ_i で表わせる) クラスターの無秩序に配向した集まり (複合体: $i=1, 2, \dots$) として把握する。Table 1 に種々の高温超伝導体について 77 K において得られた H_{c1}^* と上記モデルにもとづいて求めた S 及び D を示す。 H_{c1}^* は $\sim 1 \text{ mT}$ 程度の静磁場存在下で試料を冷却した後の測定で得られたものなので、 S と D については少し過少評価の傾向があるが、それぞれの超伝導体について単一位相をもつクラスターの平均的大きさ及びその平均直径を与えるものとみなすことができる。なお測定条件の制約のため、La 系試料については我々の実験ではピーク位置 (1.2 mT 以下) は明瞭に決定できなかったため、Bednorz と Müller らの実験結果をもとに計算しなおした数値を Table 1 に掲載してあ

る。90 K 級高温超伝導体についてはクラスター直径 D はいずれも粒子直径 ($\sim 5 \mu\text{m}$) より 1~2 桁小さい。また超伝導電流ループ内に含まれる単位セルは約 3×10^6 個と見積ることができる。

4.5 凍結磁束のゆらぎ

Fig. 14 にバルク棒状試料と微粉末状試料について観測された低磁場非共鳴マイクロ波吸収スペクトルを示す。いずれも積算された往路掃引スペクトルである。半値幅に代表されるように線形は異なるが、ピーク位置にはほとんど違いが見られないので、粒子直径に留意すれば微粉末状試料を用いて超伝導特性の評価を行っても差しつかえないと思われる。いずれのスペクトルのピーク近傍にも明瞭に観測された周期的構造は、凍結磁束のゆらぎを反映したものと思われる。温度を下げると H_{c1}^* が增大するとともに、ゆらぎの振幅も増加することが観測された。この振幅増大は、温度が低くなるに従って磁束を凍結する状態間の移り変わりが抑制されることによるゆらぎの増大に由来すると思われる。 H_{c1}^* の温度依

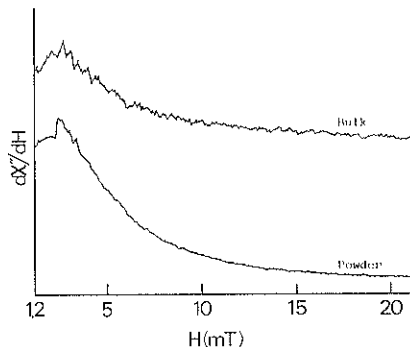


Fig. 14 Low-field nonresonant microwave absorption spectra and oscillation observed for $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ at 77 K.

Table 1 Experimentally determined H_{c1}^* , S , D and N of various high T_c superconductors.

Superconductor	H_{c1}^* (mT)	Projected area S ($\text{\AA}^2$)	Cluster diameter D ($\text{\AA}$)
$\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	2.27	4.56×10^7	7.62×10^3
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	2.43	4.26×10^7	7.36×10^3
$\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	2.27	4.56×10^7	7.62×10^3
$\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	2.55	4.06×10^7	7.20×10^3
$\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$	2.27	4.56×10^7	7.62×10^3
$\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4^{\S}$	1.35	7.54×10^7	9.80×10^3
$\text{La}_{2.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cu}_2\text{O}_7^{\S}$	0.08	1.29×10^9	4.06×10^4
$\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4^{\S}$	0.06	1.72×10^9	4.68×10^4

$\S$: Bednorz, Müller et al.

$N \sim 3 \times 10^6$ (N : the number of cells which the superconducting loop contains)

存性及び Fig. 10 において示した $T < T_c$ の非共鳴吸収の増大は、小面積クラスターを形成するグレイン間接合の成長によるのか、低い T_c をもつクラスターの分布の寄与によるのか、あるいは磁束侵入距離の変化が原因なのか、温度依存性に関するデータが少ないため現時点では明瞭な解釈を引き出すことはむずかしく、過渡的測定など詳細なデータが今後必要である。

5. おわりに

高温超伝導体における超伝導相の諸特性と超伝導機構を解明する上で、常伝導状態の諸性質と不純物の諸物性への影響を徹底的立場から明らかにすることは今後とも重要である。この見地から、常伝導状態の常磁性種のキャラクター化を述べ、同定上の対立点・解明すべき点などを指摘した。また、低磁場非共鳴マイクロ波吸収が超伝導相に固有の磁気的特性を直接観測することを可能にするために、高温超伝導体の表面近傍の超伝導特性を解明する有力な手段となる事を示した。この方法の適用によって、(1)超伝導転移を簡単に確認でき、しかも $T < T_c$ 領域の様態を直接観測できる、(2)グレイン間ジョセフソン接合の有無を確認できる、(3)高温超伝導体は単純な第2種超伝導体ではなく超伝導クラスターからなる複合体であると結論でき、単一位相をもつクラスターのサイズを評価することができる、(4)スピングラス的状态にある凍結磁束量子のゆらぎを介して準安定状態の超伝導特性について直接的に観測することができ、緩和機構に関する新しい知見を加えうる可能性があることがわかった。さらに今後、極低温に至る広範囲の温度依存性スペクトルの線形解析から、常磁性希土類イオンがもつ磁気モーメントの寄与についても知見が得

られると思われる。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、多くの助言を頂いた大阪市立大学理学部伊藤公一、森 正保教授に深く感謝致します。また、実験に協力頂いたプロジェクトメンバー及び大阪市立大学理学部学生遠藤 真氏、有益な助言を頂いた三洋電機(株)高橋裕信研究員、一色信之研究員に感謝致します。

文 献

- 1) A. Maeda, H. Tajima, T. Satake, H. Kuroda, T. Takui and K. Itoh: J. Less-Common Met. **139**, 305 (1988).
- 2) H. Shimada, S. Miyama, H. Tajima, A. Maeda, T. Satake, M. Kobayashi and H. Kuroda: J. Ceram. Soc. Jpn. **96**, 392 (1988).
- 3) H. Tajima, A. Maeda, M. Kobayashi, T. Satake, H. Shimada, S. Miyama and H. Kuroda: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L845 (1987).
- 4) A. Maeda and H. Sugimoto: Physica **A 144**, 299 (1987).
- 5) A. Maeda and H. Sugimoto: J. Chem. Soc., Faraday Trans. II **82**, 2019 (1986).
- 6) A. Golnik, Ch. Niedermayer, E. Recknagel, M. Rossmannith, A. Weidinger, J. I. Budnick, B. Chamberland, M. Filipkowsky, Y. Zhang, D. P. Yang, L. L. Lynds, F. A. Otter and C. Baines: Phys. Lett. **A 125**, 71 (1987).
- 7) K. W. Blazey, K. A. Müller, J. G. Bednorz, W. Berlinger, G. Amoretti, E. Buluggiu, A. Vera and F. C. Matocotta: Phys. Rev. **B 36**, 7241 (1987).
- 8) C. Ebner and D. Stroud: Phys. Rev. **B 31**, 165 (1985).