

MgB₂ 単結晶における磁束系相転移の観測： 磁束 shaking 法を用いた熱平衡磁化測定

金属材料研究所, 極低温科学センター

野島 勉 (nojima@imr.tohoku.ac.jp)

高橋一真

長徳峰美

1. はじめに

銅酸化物高温超伝導の出現以来、第2種超伝導体の混合状態には、磁束格子、磁束ガラス、磁束液体等といったバラエティに富んだ相があり、それらの間には熱力学的に定義できる相転移が存在することが明らかになってきた[1]。これらの相転移は、銅酸化物のように、高い超伝導転移温度 T_c に加え、強い異方性 γ ($=5 \sim 100$) や大きな Ginzburg-Landau (GL) パラメータ $\kappa = \lambda/\xi$ (~ 100) (λ は磁場侵入長、 ξ は coherence length) を持つ超伝導体で、顕著に観測される (これらの極端なパラメータにより磁束系に対する熱揺らぎの効果が大きくなるためである)。銅酸化物がきっかけとなり、近年、従来型の T_c の低い超伝導体でも同様な相転移の再確認が行われるようになってきている[2-5]。

2001年、青山大学において発見された MgB₂[6] は典型的な第2種超伝導体であるが、その発見当初、比較的高い $T_c \sim 39$ K と2ギャップ超伝導状態[7-10] に注目が集まった。一方、磁束系物理の観点から MgB₂ を見ると、 T_c と同様に、 γ ($=3 \sim 6$) や κ ($=5 \sim 35$) の値も比較的高いことから[11,12]、この物質の磁束系に対する熱揺らぎ効果の程度は、従来型超伝導体と銅酸化物超伝導体の中間にあると言える。よって MgB₂ は従来型と銅酸化物といった、両極にある超伝導体の磁束系のふるまいを統一的に理解するための良いモデルケースになり得る。

T_c の高さを問わず、単結晶のような比較的 clean な第2種超伝導体の磁束系に観測される共通な特性に「ピーク効果」がある。これは磁化曲線 $M(H)$ のヒステリシスや臨界電流が、磁場 H の増加とともに急激な上昇する現象であり、古くから、磁束系が磁束

間弾性力 (規則的な磁束格子組もうとする力) が強くピンング力 (不純物や格子欠陥等に磁束が束縛される力) が有効でない状態 (低磁場) から、弾性力が弱まりピンング力が有効になる状態 (高磁場) へ移り変わるために観測されるものと考えられていた。近年、YBa₂Cu₃O_{7-x} や Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ 単結晶といった銅酸化物高温超伝導体での詳細な研究により[13,14]、このピーク効果は、ピンングの弱い磁束格子状態からピンングの強い磁束ガラス状態への「一次相転移」 (order-disorder 転移と呼ぶ) に伴って現われるものと解釈が進んだ。この考え方がピーク効果を示す超伝導体全般に当てはまるのかどうかは現在の課題である。MgB₂ についても、単結晶試料が作製された直後から、磁化曲線にピーク効果が観測されている[15,16]。これが高温超伝導体と同様、磁束系の一次相転移によるものかどうかを調べる必要があるが、これまで相転移の決定的な証拠は見つかっていない。

相転移現象の直接的な証拠を得るためには、熱力学的に平衡状態における物理量を測定することが必要である。しかし、clean と言われる単結晶試料においても多くの場合磁束ピンングの影響がかなり残り、通常の測定方法で磁場中における熱平衡状態を得ることは難しい。本研究では後に述べるトルク測定法と磁束 shaking 法を組み合わせることにより、ほぼ熱平衡状態にある磁化特性を測定する方法を開発した。これを用いて、MgB₂ で観測されるピーク効果の一次相転移性を証明することを試みた。

2. 実験方法

実験に用いた MgB₂ 単結晶は、3 GPa 下の高圧合成法により作製された[17]。本研究では結晶構造を

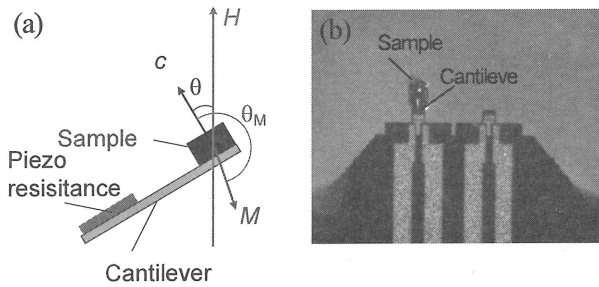


図1. (a)トルク法の原理図、(b)AFMカンチレバーの拡大図。

反映したほぼ 6 角形の板状の結晶 (サイズ~ $100 \times 100 \times 50 \mu\text{m}^3$.) を選び測定に用いた。この試料の T_c は 37K、 c 軸と平行な上部臨界磁場 H_{c2} は 3.0 T である。特に小さな H_{c2} (長い) は、この試料が disorder をほとんど含まない clean 系であることを示す。

磁化測定は Ohmichi と Osada [18] によって報告されている AFM 用のカンチレバーを用いたトルク測定法を用いて行った。測定原理とカンチレバーの写真を図1に示す。カンチレバーの先端に貼り付けた試料の c 軸 (磁化容易軸) を磁場 H に対し角度 θ だけ傾けると、磁化 M と H の方向の違いにより、 H の方向へ回転するトルク $\tau = |\mathbf{M} \times \mathbf{H}| = MH \sin(\theta - \theta_M)$ が発生する。この τ によるカンチレバーの歪みを同じくカンチレバーに貼り付けられたピエゾ抵抗の変化 (τ に比例) により観測した。 θ_M は異方性 K のみによって決まるので、得られた抵抗変化を H でわることにより M に比例した量が得られることになる。

熱平衡状態の M を得るため、上記の方法に磁束 shaking 法[19]を組み合わせた。これは磁束線をつくる直流磁場に対し垂直な微小交流磁場 ΔH_{AC} を印加

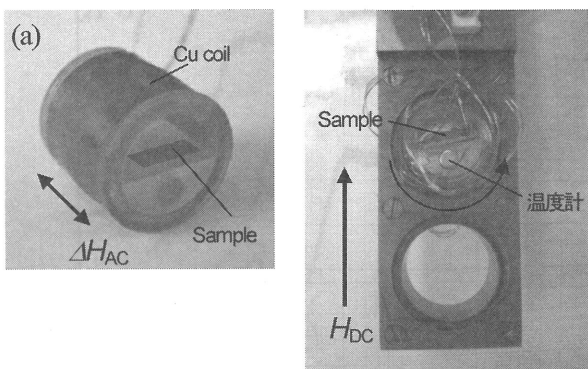


図2. 自作した(a)試料ホルダー、(b)角度回転プローブの写真。

することによって磁束線を揺さぶり (磁束線をピンギング場所から外し)、熱平衡状態に近づける方法である。本研究では Cu 線コイルで囲まれた試料ホルダーを自作し、その中にカンチレバーを入れた後、試料ホルダーごと自作の角度回転プローブに挿入した (図2 写真参照)。 ΔH_{AC} として 20-40 Oe 印加することにより、数 T の DC 磁場中でほぼ熱平衡状態を得ることに成功した。

3. 結果と考察

図3に $\Delta H_{AC} = 0$ 場合の $\theta = 60^\circ$ における $M(H)$ 曲線 ($\tau(H)/H$ で定義) の典型例を示す。25K 以下の低温領域において、 $M(H)$ のヒステリシスが大きくなるピーク効果が H_{c2} (図3中▲の位置) 直下の磁場 H^* (図3中▽の位置) において観測される (特にピークの大きさは温度の下降と共に顕著になる)。同様な結果は、測定した全ての角度範囲 ($\theta = 10^\circ - 88^\circ$) において、同じ温度範囲 ($< 25\text{K}$) で得られたため、この試料の磁場方向によらない特性であるといえる。銅酸化物超伝導体との類似性から、このピーク効果は以前からの報告例にあるよう[15,16]、order-disorder 転移によりピンギング力が変化 (高磁場で増大) した結果であると予測される。ここでは経験的に dM/dH が最小値を示す (曲率が0になる) 磁場として H^* を定義した[16]。ピーク効果の領域を除くと $M(H)$ 曲線

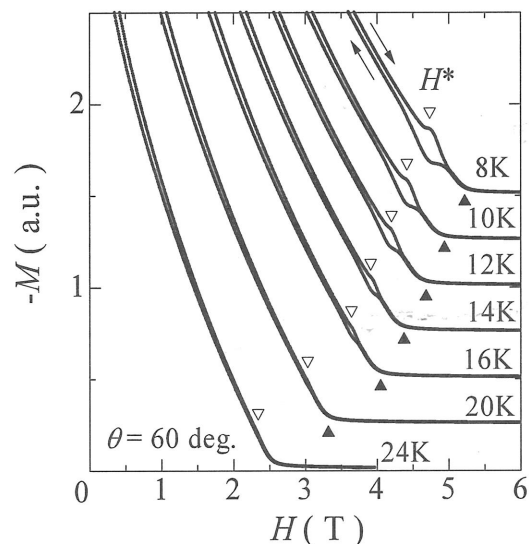


図3. $\Delta H_{AC} = 0$ 、 $\theta = 60^\circ$ における典型的な磁化曲線 $M(H)$ 。▽は order-disorder 転移磁場 H^* 、▲は上部臨界磁場 H_{c2} を示す。

のヒステリシスは非常に小さい。これはバックグラウンドとして存在するピンング力が非常に小さいことを意味し、試料が非常に良質 (clean) であることを示す。これにより後に述べる磁束 shaking 法が有効になる。

銅酸化物で報告されている order-disorder 転移の考え方に従うと[13,14]、熱平衡の (可逆的な) $M(H)$ 曲線が測定できれば、そこに一次相転移を意味する磁化のステップ (飛び) が観測されるはずである。これを確認するため有限な磁束 shaking 磁場 ΔH_{AC} を印加しながら $M(H)$ 曲線の測定を繰り返した。図4に $T = 16 \text{ K}$ 、 $\theta = 60^\circ$ における $M(H)$ 測定の周波数 f による変化を示す (振幅 $\Delta H_{AC} = 20 \text{ Oe}$ に固定したものを表示)。 $f = 2 \text{ kHz}$ のデータでわかるよう、高い周波数では H 上昇時と下降時の間で $M(H)$ 曲線のヒステリシスが小さくなるもののまだ残るとい現象が観測される。 $|\Delta H_{AC}|$ を増加するとさらにヒステリシスは小さくなるが完全に消すことはできなかった。これはピンングされた磁束系の緩和時間に比べ、周波数が大きすぎ、磁束線の shaking (正確には傾き運動) を誘発する横磁場が試料全体に侵入しなかった結果によるものと解釈できる。しかし周波数を小さくすると $f = 100 \text{ Hz}$ 以下から、ヒステリシスはほとんど

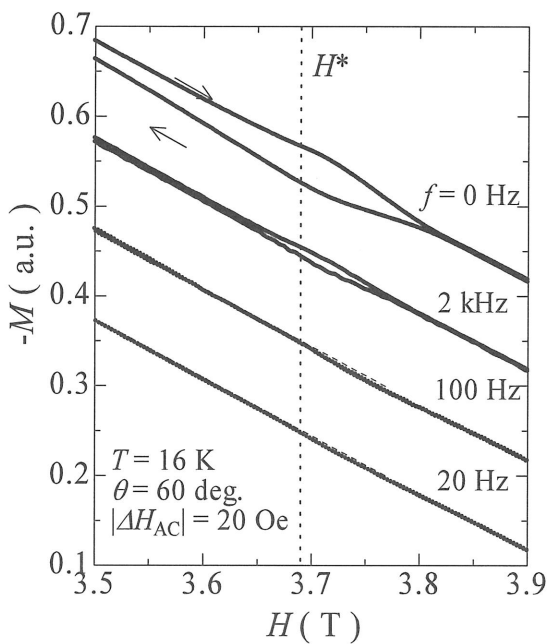


図4. 様々な周波数の shaking 磁場中 (振幅 20 Oe) における $T = 16 \text{ K}$ 、 $\theta = 60^\circ$ での磁化曲線 $M(H)$ 。

なくなり、熱平衡と言ってよい可逆的な $M(H)$ 曲線が観測されるようになる。この可逆的な $M(H)$ 曲線は $f = 10\text{-}100 \text{ Hz}$ 、 $|\Delta H_{AC}| = 20\text{-}40 \text{ Oe}$ の条件の範囲ではほぼ同様であることも確認している。

図4のデータを注意深く見ると、 $f = 100 \text{ Hz}$ 以下の $M(H)$ 曲線には、 $f = 0 \text{ Hz}$ ($|\Delta H_{AC}| = 0$) のデータのピーク効果で定義した H^* と同じ位置に、小さなステップが的变化現われることに気づく。同様なステップは他の温度に置いても観測された (図5)。これらの小さなステップの存在は微分磁化 dM/dH で見るとさらに鮮明になる。図6に各温度で磁束 shaking 法を用いて測定された可逆的な $M(H)$ を dM/dH にプロットし直した結果を示す。 dM/dH の鋭いピークは確

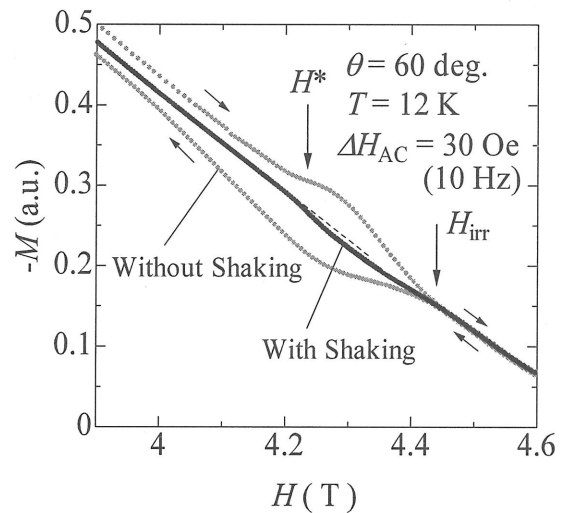


図5. $T = 12 \text{ K}$ 、 $\theta = 60^\circ$ での $M(H)$ における磁束 shaking の効果。

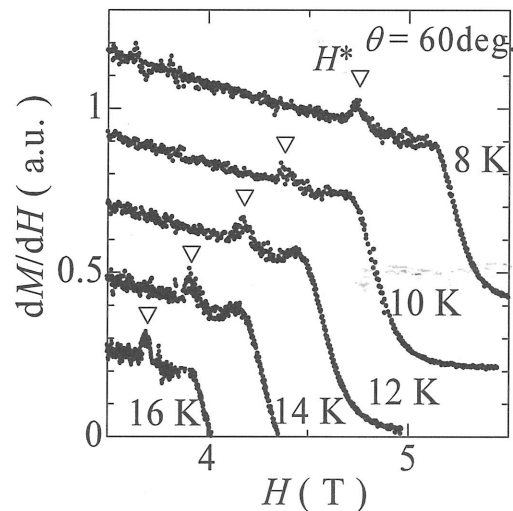


図6. 各温度での $\theta = 60^\circ$ における Shaking 磁場中の微分磁化 dM/dH の磁場依存性。 ∇ は order-disorder 転移磁場 H^* を示す。

かに $M(H)$ にステップ的な変化あることを示す。同様なステップ的な変化は磁化の温度依存性においても観測されることも確認した（ここでは示さない）。以上の結果は、図3の不可逆な曲線に観測されるピーク効果が、order-disorder 一次相転移に伴うものであることの直接的な証明となる。

図7に本研究で得られた $\theta = 60^\circ$ の転移磁場 $H^*(T)$ を $H_{c2}(T)$ とともに $H-T$ 相図上に示す。 $\Delta H_{ac}=0$ 場合に経験的に変曲点で定義された $H^*(T)$ と熱平衡磁化のステップから求められた $H^*(T)$ がほぼ同じ位置にくることがわかる。これはこの経験則に基づく $H^*(T)$ 定義法が、今後とも様々な物質で有効であることを示す。 $H^*(T)$ は $H_{c2}(T)$ 線に非常に近く、温度の現象とともに上昇する。これは温度減少に対する増加の傾きが小さい（時には温度の低下とともに減少する）銅酸化物の $H^*(T)$ とは対照的であり、むしろ Nb_3Sn 等の従来型のふるまいに近い [3-5]。よってこれまで従来型の超伝導体で観測されてきたピーク効果の多くは order-disorder 転移で説明できるかもしれない。

order-disorder 転移相転移の存在が明らかになった現段階での問題点は、 $H^*(T)$ 線より高温・高磁場領域にある disorder 相が何であるかということである。ピーク効果の領域以外は磁束ピンニングの効果も小さいことから、order 相が磁束格子（アブリコソフ三

角格子）相か、それと同等な Bragg glass 相（準長距離秩序を持つ格子相）であることは自明である。しかし disorder 相に関しては磁束グラス相（磁束線がピンニング力の影響でランダムに凍結された固体相：銅酸化物超伝導体 [13,14]）やピンニングされて動きが鈍くなった液体相（ Nb_3Sn 等 [5]）といった候補が上げられ、 MgB_2 ではどちらかに属するかまだ明らかではない。もし前者であるなら、 $H^*(T)$ と $H_{c2}(T)$ の間にさらに磁束グラス-磁束液体相転移（二次相転移）が存在しなければならない。経験的には図5で示した不可逆磁場 H_{ir} がこの相転移磁場に相当すると考えられるが、熱平衡状態で $M(T)$ の折れ曲がり観測されるべきである。しかしまだはっきりとした結論は得られていない。今後より精度を上げた実験が必要であろう。

4. まとめ

本研究ではトルク測定法と磁束 shaking 法を組み合わせることにより、 MgB_2 単結晶の可逆的な磁化曲線の測定を行った。その結果、通常の磁化測定で得られるピーク効果の背後には order-disorder 転移という一次相転移が隠されており、磁化のピークはこの相転移によるピンニング力の増加を反映したものであることが明らかになった。今後、この測定方法の精度をさらに上げて、disorder 相の性質や新たに存在すると予測される相転移を探索することが今後の課題である。

謝辞

本研究は、本センターの青木晴善、落合明、韓国 Sogang 大学の H.-G. Lee、S.-I. Lee の各氏との共同研究である。本センターの中村慎太郎氏には有益な議論をしていただいた。ここに感謝したい。

参考文献

- [1] G. Blatter *et al.*, Rev. Mod. Phys. 66 (1994) 1125.
- [2] Y. Paltiel, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 3712.
- [3] A. A. Gapud *et al.*, Phys. Rev. B 67 (2003) 104516.
- [4] K. Kadowaki, H. Takeya, K. Hirata, Phys. Rev. B 54 (1996) 462.

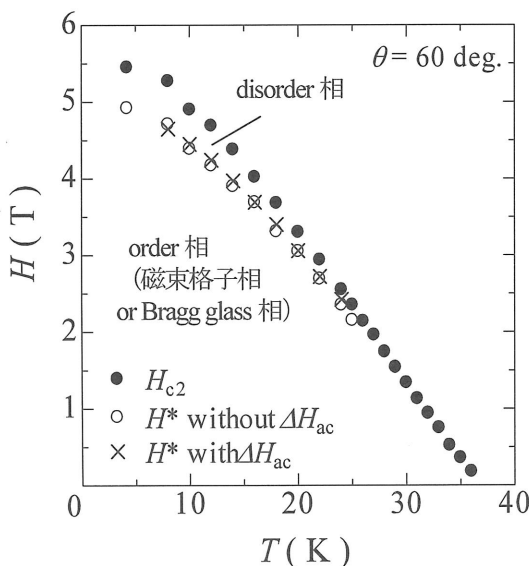


図7. $\theta=60^\circ$ における $H-T$ 相図。●は H_{c2} 、○は $M(H)$ の変曲点、×は磁化ステップから見積もった H^* 。

- [5] R. Lortz, *et al.*, Phys. Rev. B 75 (2007) 094503.
- [6] J. Nagamatsu, *et al.*, Nature 410 (2001) 63.
- [7] P. Szabó *et al.*, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 137005.
- [8] F. Bouquet *et al.*, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 047001.
- [9] H. J. Choi *et al.*, Nature 418 (2002) 758.
- [10] A. Y. Liu, I. I. Mazin, J. Kortus, Phys. Rev. Lett. 87 (2002) 087005.
- [11] M. Angst *et al.*, Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 167004.
- [12] M. Zehetmayer *et al.*, Phys. Rev. B 70 (2004) 214516.
- [13] T. Nishizaki, T. Naito, N. Kobayashi, Phys. Rev. B 58 (1998) 11169.
- [14] H. Beidenkopf *et al.*, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 257004.
- [15] M. Angst *et al.*, Phys. Rev. B 67 (2003) 012502.
- [16] T. Nojima *et al.*, Physica C 426-431 (2005) 163.
- [17] H. J. Kim *et al.*, Phys. Rev. B 71 (2005) 174516.
- [18] E. Ohmichi, T. Osada, Rev. Sci. Instr. 73 (2002) 3022.
- [19] N. Avraham *et al.*, Nature 411 (2001) 451.