

# 零磁場冷却と磁場中冷却 —スピングラスおよび超伝導の場合—

永田正一

(平成7年3月22日)

## "Zero-Field Cooling" and "Field Cooling"

Shoichi Nagata

(Received March 22, 1995)

The origin of technical terms "Zero-Field Cooling" (*Z.F.C.*) and "Field Cooling" (*F.C.*), which have been introduced in the spin-glass study, is presented. These terminologies seem to provide a clear and strong connection with experimental facts in fields of magnetism and superconductivity. Brief summary of the spin-glass and superconductivity associated with the *Z.F.C.*- and *F.C.*-susceptibilities has been described. The process of *F.C.* in the spin-glass system might lead to an equilibrium state even in an extremely low field. The difference between the *Z.F.C.*- and *F.C.*-susceptibilities is intrinsic to the spin-glass system and reflects the fundamental problem. On the other hand, the careful experimental results of *Z.F.C.*- and *F.C.*-susceptibilities of superconductors play an important diagnostic role to check the sample quality. The features and the difference between *Z.F.C.* and *F.C.* reconcile the seemingly contradictory notions for the superconducting characters.

The versatile applications of *Z.F.C.*- and *F.C.*-susceptibilities and the fruitful discussion have been accomplished on the basis of the long term painful and continuous development of technics of the superconducting quantum interference device (*SQUID*). Although nowadays the *SQUID* apparatus is commercially available, it would be hard to overstate the importance of many researcher's endeavor.

### 1. はじめに

零磁場冷却 (*Z.F.C.* : Zero-Field Cooling) という用語は磁場中冷却 (*F.C.* : Field Cooling) という用語の対語として、スピングラスのみならず、超伝導の分野でも広範囲に使用されている。類似の磁場中冷却効果という用語は、すでに1930年頃に加藤与五郎、武井武によるフェライト磁

性体の発見に伴う磁性材料の研究で盛んに用いられた。現在、両者は一応区別して使用されているように思われる。

磁場中冷却効果は磁性材料の研究分野で生まれた用語である。強磁性体を磁場中で加熱し、そのまま磁場中で冷却すると、ヒステリシス曲線が前とは異なった形になってしまう。1933年、武井がCo-Feフェライトを磁気天秤で測定中、偶然、磁場中冷却されたこの物質が永久磁石に変化し

室蘭工業大学材料物性工学科：〒050 室蘭市水元町27-1

Department of Materials Science and Engineering, Muroran Institute of Technology, Mizumoto-cho 27-1, Muroran, Hokkaido 050, Japan

て、非常に強く電磁石に引きつけられることを知ったのが、この効果の最初の発見であった<sup>3)</sup>。強磁性体の合金または混合フェライトを磁場中で高温から冷却すると室温付近で磁場を除いた後も、冷却中にかけた磁場の方向に磁化し易くなる。この現象を磁場中冷却効果 (Magnetic Annealing Effect) という。磁場中冷却効果の原因は、高温で印加した磁場によって試料内部に何らかの変化が生じ、冷却後もそのまま固定されていることによる。その具体的な機構は種々ある。固溶合金の場合には、異なる原子対の異方的な方向分布で、また混合フェライトの場合には何種類かの格子点への選択的分布によって説明されている。冷却中の磁場の方向を容易磁化軸とするような人工的に作られた磁気異方性は、誘導磁気異方性の一つとして注目されている<sup>4)</sup>。このように、Magnetic Annealing Effectは固有の物理的意味を持って用いられていることに注意されたい。

本文において以下に記述する零磁場冷却 (Z.F.C.: Zero-Field Cooling)、および磁場中冷却 (F.C.: Field Cooling) という用語は、前述のMagnetic Annealing Effectとは別の意味に用いている。これらの、Z.F.C. およびF.C.はスピングラスや超伝導の分野で広く用いられている。スピングラスの凍結温度、または超伝導転移温度よりも高温から、試料に磁場を印加して冷却した場合の磁化を磁場中冷却磁化 (Field-Cooled-Magnetization) という。零磁場のままで冷却して、最低温度に達した後に初めて磁場を印加して測定した磁化を零磁場中冷却磁化 (Zero-Field-Cooled-Magnetization) という。

零磁場冷却 (Z.F.C.) という用語は厳密には条件を付けて表現しないと適切ではない。どんな立派な装置で磁気シールドを施して測定を行っても残留の環境磁場が存在するからである。零磁場冷却 (Z.F.C.) という用語は筆者の拙い英語力による命名である。スピングラスの研究で磁化率の実験結果を記述する際に苦し紛れにZ.F.C. およびF.C. という用語を論文で用いたのが始まりである<sup>7)</sup>。

その後、英語のNative Speakersにこれらの用語について質問してみたところ、Z.F.C. という英語表現に違和感はないという返答を得ている。零磁場冷却 (Z.F.C.)、磁場中冷却 (F.C.) という用語の使用が定着して毎日どこかで語られるようになった。1エルステッド程度の低い一定磁場 (直流磁場) の中において、微小磁化の温度依存性の測定が可能となり、Z.F.C.とF.C.の違いを議論できるようになった背景があるからである。超伝導量子干渉計の果している役割が大きい。

本稿では、Z.F.C.とF.C. という用語の周辺にまつわる事柄を、スピングラスと超伝導を例にとり、私的経験も含めて冗長な形で述べさせて頂く。

## 2. 実験技術の背景—超伝導量子干渉計—

磁化の測定が超伝導量子干渉計 (SQUID) により可能となった実験技術に支えられてZ.F.C.とF.C.に関する実験が定着したのである。現在、SQUIDはQuantum Design社の製品をはじめとして、世界中で活躍している。SQUIDは敏感にして気難し屋であるため、基礎研究から製品開発まで大変な努力を要したと思われる。筆者は、ただ感嘆するばかりである。フォード社のJaklevic<sup>8)</sup>に始まり、Zimmerman<sup>9)</sup>らによってSQUIDの基礎実験と開発が長年行われ、それらの技術を基にして米国サンディエゴ市のSHE社 (旧社名) からSQUIDのセンサーとコントローラーだけが販売されていた期間は長く、また懐かしくもある。SQUID関連技術に没頭された研究者の数は膨大である。国際会議ではMiss SQUIDとニックネームを賜ったりする外国人研究者も現れた。日本でも、多くの先生方がSQUIDに関する基礎実験をなされ、解説も多数出版され盛んに啓蒙された。筆者も大学院生の時に、自分の研究テーマを忘れて夢中で読んで勉強した。

超伝導量子干渉計 (Superconducting QUantum Interference Device) とは、超伝導のジョセフソン効果 (Josephson Effect) と磁束の量子化 (Fluxoid Quantization) の性質を巧妙に組み合わせ、微小磁場の大きさや、磁化の大きさを高感度で測定する装置である。外部からの磁束が単調に増加するとき、センサーに、大きさと、向きが周期的に変化する超伝導電流が誘起される。この周期の値は小さく一定の値を持つ。外部からの磁気信号がこの量子化された周期の何個分の変化に相当するかを数えることを基本にして、磁気信号の変化量を精密に測定する。SQUIDの持つ特徴を生かすには、各種のノイズをいかにうまく処理するかが重要である。外来誘導電磁ノイズ、振動ノイズ、ジョンソンノイズ、熱起電力など種々のノイズが含まれる。詳細は省略させて頂く。

## 3. スピングラス

### 3.1 スピングラスとは

スピングラスとは物質内の原子磁石が同じ向きに揃った強磁性体や、隣同士がちょうど逆向きに揃った反強磁性体とは対照的に、原子磁石がバラバラの向きに凍結 (固定) されてしまった磁性の特異な状態である。物質内で原子磁石が希薄にしか存在せず、またランダムな場所に配置されている場合に示す性質である。例えば、銅の中にマンガンあるいは金の中に鉄などが希薄に混ざっている合金などが代表である。磁性希薄合金における磁気原子濃度に対応した磁性の変化をFig.1に示す。Fig.1のスピングラス (Non-scaling) の領域が、磁性原子間の相互作用も強くなり興味

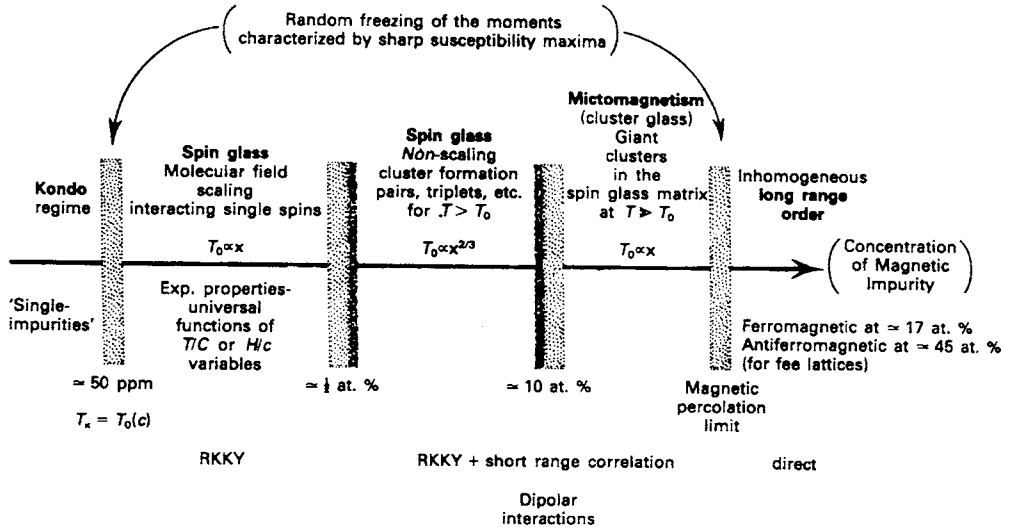


Fig.1 Various concentration regimes for a canonical spin-glass illustrating the different types of magnetic behavior which occur (after ref. 14).

ある磁性を示す領域と考えると良い。凍結温度、 $T_g$ において、比熱は異常を示さないが、磁化率はカスプ状の異常性を持ち、 $T_g$ 以下の相では自発磁化は持たないが、ある種の秩序相であると考えられている。スピングラスは非常に長い緩和時間を持ち、実証的研究が困難なため、その機構は完全には解明されていない<sup>10-14)</sup>。

結晶は原子の配列が周期的で規則正しく並んでいる。アモルファス物質は液体がそのまま凍結したように原子の配列がランダムのままである。磁性原子で構成されたアモルファス物質の磁性は総称してアモルファス磁性と呼ばれ、スピングラスとは異なる。

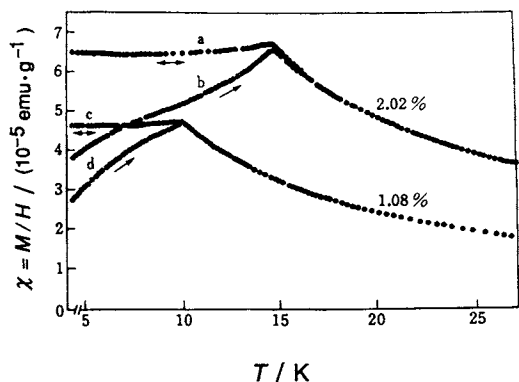
### 3.2 スピングラスの場合の零磁場冷却 (Z.F.C.) 磁化と磁場中冷却 (F.C.) 磁化

典型的なスピングラスであるCuMnに関する研究で説明する。銅に微量(数at%以下)のマンガンを含んだ合金を作ると、マンガン原子は銅の結晶格子の中でランダムな位置を占める。マンガン原子は局在磁気モーメントを持ち、マンガンの磁気モーメントが空間的にランダムな位置にあるため、磁気モーメント間の相互作用(RKKY相互作用)<sup>15)</sup>によって生ずる個々のマンガンが感じる有効磁場の大きさおよび向きは、それぞれの場所で異なっている。その結果、低温では、強磁性のような空間的に一様な磁気秩序ではなく、スピンの向きがランダムに凍結される状態が実現される。

ランダム系の特徴として、スピンの向き(配位)の凍結の仕方が無数に存在し、なおかつ、系がどの配位のときに自由エネルギーが最低、すなわち、熱力学的な平衡状態に

なるかを理論的に導くことは非常に難しい。さらに困ったことに、配位を色々変化させると系の自由エネルギーが多く不安定平衡(局所的な最小)をもってしまう。そこで、スピン凍結温度 $T_g$ 以下にすると、系は熱力学的な平衡状態に達する前に、不安定平衡に落ちてしまう。このような多くの不安定平衡が存在することに対応して、複雑な実験データが現れる。スピングラスでは温度と磁場を決めても、凍結温度以下で状態は一義的には決定できず、どのような履歴をもつのかに依存する。上記の大きな特徴を積極的に実験事実として実現させ、最初に明らかにしたのがFig.2であり<sup>7)</sup>、その後のスピングラスの研究の礎石となった。

一般にFig.2のように、磁場中冷却(F.C.)の磁化率 $\chi_{FC} = M/H$ は零磁場冷却(Z.F.C.)の磁化率 $\chi_{ZFC} = M/H$ よりも大きい。実験時間の範囲内では $\chi_{FC}$ は $\chi_{ZFC}$ と比較して時間変化が小さく、 $\chi_{FC}$ は凍結温度の上下に渡って昇温、降温に対して可逆である。Fig.2は高い磁化の状態と低い磁化の状態が存在することを示している。 $\chi_{ZFC}$ はFig.3に示すように、偶然落ち込んだ自由エネルギーの局所的な最小値から抜け出せないで、位相空間の別の座標(状態)には移れないまま冷却されてしまったある特定な状態といえる。磁場が印加されると自由エネルギーの位相空間での様子は再構築される。複雑な多谷をもつ自由エネルギーにおいて、 $\chi_{FC}$ は凍結温度の上下に渡って昇温、降温に対して可逆であるため、各温度で磁場の助けを借りて安定した熱平衡状態を探し出しているように見える。 $\chi_{FC}$ は可逆な熱平衡状態での値と考えて良いと思われる。

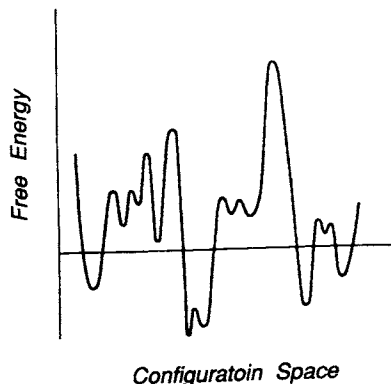


**Fig.2** Static susceptibilities of CuMn (defined as  $\chi = M/H$ ) vs. temperature for 1.08 and 2.02 % Mn. After zero-field ( $H < 0.05$  Oe) cooling to the lowest temperature, initial susceptibilities (Z.F.C.) (b) and (d) were taken for increasing temperature in a field of  $H = 5.90$  Oe. The susceptibilities (F.C.) (a) and (c) were obtained in the field  $H = 5.90$  Oe, which was applied above  $T_g$  before cooling (after ref. 7) .

理論的な研究も非常に活発に行われた。 $\chi_{FC}$ が $T_g$ 以下で、なぜ温度に依存しないで一定値を保つのか解き明かすことが一つの鍵であったと思われる。研究の初期段階からEdwardとAnderson<sup>16)</sup>およびSherringtonとKirkpatrick<sup>17)</sup>等の数学的な技巧を施した理論的解析により多くの物理量の計算がなされ実験値と比較された。しかし、これらの理論も $T=0$ でエントロピーの値が負になるという基本的なところで不合理性を持っていたために改良が要求された。Parisiは負のエントロピーという困難を排除してRSB (replica symmetry breaking) という理論的枠組みで、 $\chi_{FC}$ が $T_g$ 以下で一定値という重要な結果を得ている<sup>13, 14, 18)</sup>。

### 3.3 Z.F.C.とF.C.の事はじめ

**Fig.2**のように、 $\chi_{ZFC}$ の温度依存性の形が低周波交流磁化率と似ているため、 $\chi_{ZFC}$ の結果について、筆者は不思議には思わなかった。しかし、 $\chi_{FC}$ の実験結果を得た時、大変驚いた。最初に $\chi_{ZFC}$ の測定を行い、次に $\chi_{FC}$ の測定をする。 $\chi_{FC}$ は $T_g$ 以下で温度変化がほとんどないこと、また、 $T_g$ の上下で可逆であるため、もう不安定な $\chi_{ZFC}$ の測定からは解放されたという思いが実験中にいつも働いた。磁場を切って、高温まで温度上昇させて、 $\chi_{ZFC}$ の測定、続いて $\chi_{FC}$ の測定と何回も飽きるほど測定した。rf-SQUIDを用いたクライオスタットで測定した。前述したように、SQUIDのセンサーとコントローラーを基にした手作りである。実験の方法は非常に簡単であるので自信はあった。



**Fig.3** Sketch of the multi-valley Free energy landscape as a function of spin configuration space (after ref. 11) .

筆者は磁場中冷却の磁化率は熱平衡状態の磁化率に対応し、零磁場冷却の磁化率は、多数のスピングラス状態のうちの一つだけの性質を反映しているらしいことは判別できたが、磁場中冷却の磁化率 $\chi_{FC}$ が $T_g$ 以下でなぜ温度に依存せずほぼ一定の値を保つのか理解できなかつた。今もって理解できない。発見当初は何となく嬉しかったが、論文を書く段になって、 $\chi_{FC}$ のデータを発表することに自信がもてなく恐ろしくなつた。

当時、磁化率の値が温度依存せず一定である例は一つだけ知っていた。2部分格子の反強磁性体を考える。結晶の磁気異方性の大きさが小さい場合、平行磁化率 $\chi_{||}$ は垂直磁化率 $\chi_{\perp}$ より小さい。単位体積当たりの静磁エネルギー( $-1/2\chi_{||}H^2$ )は( $-1/2\chi_{\perp}H^2$ )より高くなるので部分格子の自発磁化は外部磁場に対して、垂直になろうとする。このとき、高温では部分格子の自発磁化の大きさは小さいが、その代償として分子場も小さく、外部磁場の向きに容易に大きく傾くことができる。一方、低温では部分格子の自発磁化は大きくなるが、反強磁性的に互いに逆平行になろうとする分子場も大きくなり、外部磁場の向きにあまり傾かない。結局、両者の兼ね合いで垂直磁化率 $\chi_{\perp}$ は温度に依存しないで一定になる。

スピングラスは反強磁性体とは異なるので、隣のスピンを部分格子として取り扱うことはできない。しかし、高温で磁場が印加され自由エネルギーの下がった状態が実現されるのであるから、実効的に上記のようなことがスピングラスの系全体として起こっているのではないかと考えていた。元々、ランダム磁性体においては、外部からの極く小さな磁場でも系全体には大きな磁気的異方性の効果を導く。スピン磁気モーメント間の相互作用でスピン間の角度はスピン空間において決まるが、系全体を回転しても相互作用

のエネルギーは不変であるため、 $T_g$ より高温で小さな磁場を印加して冷却すると、 $T_g$ 以下で、いわば磁気的対称性を破る。たとえ低磁場でも、この対称性の破れとしてF.C.の効果が拡大されて現れるからである。磁場が印加されるとFig.3のような、自由エネルギーの多谷構造全体が外部磁場の下で変化する。上述の2部分格子反強磁性体の例のように、外部磁場に対して二つの作用が補償しているようになっていないと $\chi_{FC}$ が一定にはならないと思っていた。異方性の小さい反強磁性体との類似性は的外れの考えだと知りながら、難しい理論の論文を読んでもさっぱり理解できずに、上述の考えから抜けられないでぼんやりとしていた。

ある時、超低温実験の大家 J.C.Wheatley の論文<sup>19)</sup> を低温実験の立場から参考にしての最中に、CuMnの $\chi_{FC}$ に相当するデータが掲載されていることを見つけた。Mnの濃度が100ppm程度の希薄磁性体で $T_g$ が約0.2Kと見えた。 $\chi_{FC}$ が $T_g$ 以下で一定であった。この論文が発表された頃はスピングラスの研究はされていない時期であったので、もちろんスピングラスという言葉はなかった。また、実験の過程は磁場冷却をしていることを示していた。希釈冷凍機を用いて実験しているので実験はpainfulである。4K付近でNbの筒に磁場をトラップさせ、この温度付近でCMN (cerium magnesium nitrate) 常磁性磁気温度計を較正した後、希釈冷凍をスタートさせ長時間の測定が開始されるという具合である。超低温の実験はとても大変で、Z.F.C., F.C.の磁化率の実験を気軽にできるものではない。Z.F.C.の磁化率の実験は行っていなかった。筆者は、J.C. Wheatleyを尊敬していた。大先生の多くの論文においては、実に詳細な実験の記述があり、具体的な数値も必ず記入されていて読者に実験の臨場感と、難しい実験についての勇気を与えてくれるからである。何よりも気に入っていたのは、バラついたデータも誤差もいつも正直に掲載されていたことであった。尊敬するJ.C. Wheatleyのデータと著者の $\chi_{FC}$ が同じ振舞いであるので、実験結果の意味は理解できなくても論文で $\chi_{FC}$ の実験結果を発表することにした。したがって、 $\chi_{FC}$ の実験を最初にスピングラスについて行ったのは、J.C.Wheatleyのグループである。私は、スピングラスの研究であることを意識して実験を行いZ.F.C., F.C.の磁化率の実験を同一試料で続けて行い、両者の違いを明瞭に区別して示しただけである。スピングラスの筆者の実験を契機にして零磁場冷却 (Z.F.C.) および磁場中冷却 (F.C.) の手段が、その後、スピングラスおよび超伝導の研究分野を中心にして世界中で意識的に多方面にわたって行われるようになった事は筆者の幸せである。

#### 4. 超伝導の場合の零磁場冷却 (Z.F.C.) 磁化と磁場中冷却 (F.C.) 磁化

##### 4.1 完全導体と超伝導体の違い

試料内の電場 $E$ 、電流密度 $j$ 、電気抵抗率 $\rho$ としたとき、Maxwellの方程式およびOhmの法則は、

$$\text{rot } E = -dB/dt \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$E = \rho j \quad \dots\dots\dots (2)$$

である。ここで、ゼロ抵抗の完全導体の場合、

$$dB/dt = 0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

となる。試料内に想定した任意の閉回路の中に閉じ込められた磁束は時間変化せず一定で変化できない。すなわち、試料の抵抗がゼロになったときの磁束の量が一定のままの状態を保ち続ける。単に抵抗がなく、試料内部の磁束密度 $B$ が時間変化せずに一定であるような振舞いをする仮想導体を便宜上「完全導体」と呼ぶことにする。

一方、超伝導体はFig.4のように、完全導体よりもさらに厳しい条件が課せられている。この試料内で $B=0$ という条件が自発的に満足している状態が「超伝導体」である。

##### 4.2 マイスナー効果

「たとえ磁場中で試料が冷却されても、転移温度以下では、超伝導体内部は常に磁束密度 $B$ がゼロである。」ということを実験的に検証したのがMeissnerとOschensfeld<sup>20)</sup>である。マイスナー効果を測定する基本的な方法は外部磁場 $H$ を印加し、超伝導試料の反磁性磁化 $M$ を測定する方法である。超伝導体内では磁束が侵入せず、常に $B=0$ であるため、

$$B = \mu_0 H + M = 0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$M = -\mu_0 H \quad \dots\dots\dots (5)$$

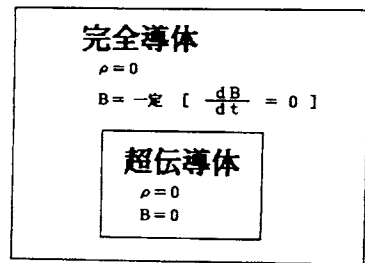


Fig.4 The difference between superconductors and perfect conductors for the magnetic behavior.

である。超伝導体は外部磁場と逆向きに磁化して、完全反磁性を示す。外部磁場の大きさに依存して、同一温度でも  $B$  の値が異なる無数の状態が現れるのが完全導体である。超伝導体の平衡状態は初期条件のいかんに関わらず、常に内部磁束の値がゼロとして一義的に定まることを示し、巨視的立場から熱力学的解釈の糸口を与えたのがマイスナー効果である。

4.3 シールド効果とマイスナー効果

(a) シールド効果 (またはスクリーニング効果)

Zero-Field Cooling の後、超伝導転移温度以下で、外部磁場が印加された場合、超伝導体試料内は磁束密度  $B$  がゼロの状態を保たれる。元々の磁束  $B = 0$  の状態を維持し、 $B \neq 0$  の状態を排他的にするという意味で Magnetic Flux Exclusion という<sup>21, 22)</sup>。

実際の測定方法としては、次のように行う。試料を零磁場中で最低温度まで冷却し、 $T = 0$  での臨界磁場 (第 I 種超伝導体の場合は  $H_{c1}$ 、第 II 種超伝導体の場合は下部臨界磁場  $H_{c1}$ ) に比較して十分低い外部磁場  $H$  を印加した後、温度を上昇させながら試料の磁化  $M$  を測定する。

(b) 狭義のマイスナー効果

Field Cooling (超伝導転移温度  $T_c$  以上で外部磁場を印加) 後、 $T_c$  以下で超伝導体試料内を貫く磁束が放逐されて  $B = 0$  となる現象である。 $T_c$  以上では試料内にすでに存在していた磁束も  $T_c$  以下では試料外に駆逐されるという意味で Magnetic Flux Expulsion という<sup>21, 22)</sup>。

実際の測定方法は、次のように行う。 $T > T_c$  で外部磁場を印加し、この磁場を保ったまま、試料の磁化  $M$  を降温過程で最低温度まで測定する。あるいは、最低温度まで冷却して、そのまま昇温過程で磁化  $M$  を測定する。

(c) 広義のマイスナー効果

超伝導転移温度以下で、試料の履歴に関わりなく超伝導試料内で  $B = 0$  の現象は Table 1 のようにまとめられる。シールド効果は、前述の「完全導体」と「超伝導体」の両方ともに  $T_c$  以下の試料内の磁束密度に関する限り同一の結果を与える。

議論を混乱から防ぎ、正確に行うために、最近ではシー

Table 1 Classification of Meissner effect (in a broad sense) into two rigorous definitions.

マイスナー効果 (広義)

シールド効果 Shielding Effect	マイスナー効果 (狭義) Meissner Effect in a narrow sense
Zero-Field Cooling	Field Cooling
$[T < T_c, H < H_c]$ $B = 0$	$[T < T_c, H < H_c]$ $B = 0$
Magnetic-Flux Exclusion	Magnetic-Flux Expulsion

ルディング効果と狭義のマイスナー効果を区別して用いるようになってきた。

4.4 フラクソイドの量子化

中空円筒形超伝導体試料 (非単連結試料) のような超伝導閉回路を貫く磁束  $\Phi$  は、

$$\Phi = n\Phi_0 = n(h/2e) \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-15} \text{ [Weber]}$$

のように離散的な値しかとれない現象をいう<sup>23, 24)</sup>。外部磁場  $\Phi_{ext}$  の大きさは任意に変えることができ、(6) 式を成立させるには、試料の表面超伝導電流の大きさと向きによって自動的に調整する。この超伝導電流による磁束  $\Phi_{sc}$  と  $\Phi_{ext}$  の和

$$\Phi = \Phi_{ext} + \Phi_{sc} \quad \dots\dots\dots (7)$$

をフラクソイドという。試料が冷却されて超伝導になったとき、 $\Phi_{ext}$  が  $\Phi_0$  の整数倍に最も近い  $n_s$  の値を試料が自動的に見出して、 $\Phi = n_s \Phi_0$  になるように  $\Phi_{sc}$  を調整する。 $\Phi_{sc}$  が閉回路についてのフラクソイドの量子化のために自己調整機能があるので、 $T_c$  以下で外部磁束  $\Phi_{ext}$  をゼロにしても、 $\Phi = n_s \Phi_0$  になるように振舞う。したがって、試料の磁化  $M$  は  $\Phi_{ext}$  の値およびその履歴によってやや複雑になる。Table 2 に、第 I 種超伝導体の Z.F.C. と F.C. 磁化に関するまとめを示す。

4.5 第 II 種超伝導体における Z. F. C. および F. C.

現実には、高温酸化物超伝導体のように第 II 種超伝導体

Table 2 Type I superconductors : the difference between Z.F.C.- and F.C.- magnetizations for simply-connected and non simply-connected specimens in shape. The measuring applied field is less than  $H_c$ .

第 I 種超伝導体 (Type I Superconductors)	
単連結試料 (内部に穴や非超伝導部分が存在しないバルク試料)	
Z.F.C.-磁化:	(内部に穴や非超伝導部分が存在しないバルク試料)
F.C.-磁化:	磁化 $M$ の温度変化は共に等しく完全反磁性を示す。
非単連結試料 (ドーナツや中空円筒状試料、または内部に穴や非超伝導部分が存在する試料)	
フラクソイドの量子化が現象を支配する。超伝導状態になったときのフラクソイドが一定になるように表面超伝導電流が流れる。この超伝導電流による磁束 $\Phi_{sc}$ の作る磁化 $M$ の大きさが観測される。この場合、Z.F.C.-磁化と F.C.-磁化の温度変化は全く異なる。	
Z.F.C.-磁化:	試料表面に超伝導電流が流れて、この電流に相当する磁化が現れる。磁化の大きさは中空部分も超伝導体と見なした完全反磁性の値と同じ。 (注意): 試料の磁化 $M$ の値は、単連結試料と同一になってしまう。磁化 $M$ の値から試料内に中空部分が有るか無いかを区別できない。
F.C.-磁化:	超伝導状態になった時のフラクソイドの値が記憶される。磁束量子の整数倍からのずれ部分を補償するための電流による磁化 $M$ の大きさが観測 (向きも含めて) される。Z.F.C.-磁化と比較して小さな磁化の値を示す。

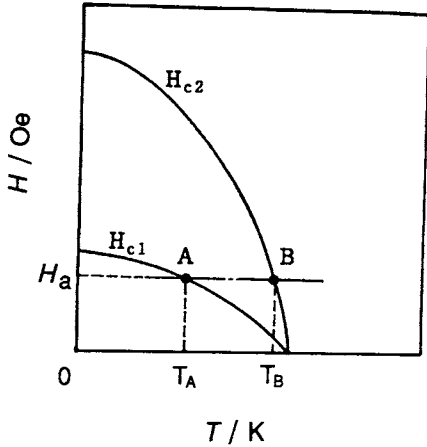


Fig.5 The upper and lower critical field as a function of temperature for Type-II superconductors.

が多い。第II種超伝導体はFig.5のように下部臨界磁場 $H_{c1}$ と上部臨界磁場 $H_{c2}$ の間に混合状態が存在する。

ここで、高温酸化物超伝導体の場合は、 $H_{c2}$ は磁束がアブリコソフ格子を組んでしまう磁束不可逆ラインと見なす。外部磁場 $H_a$ が一定の下で温度変化させると、A点とB点の間は混合状態となる。 $H_{c1}(0)$ と比較して十分小さな外部磁場の場合にはA点とB点の間は $T_c$ のごく近傍になる。Z.F.C.-磁化測定の場合、最低温度からA点までの反磁性磁化率の絶対値を正確に得ることができる。昇温してA点からB点の間で磁化の大きさは、混合状態になるために減少する。

試料を冷却しなければ、常磁性体であるため、その状態で磁場を印加すると、磁束が超伝導体を貫通できる。次に、試料を冷却すると磁束がピン止め点に捕捉される。

F.C.-磁化測定の場合には、冷却時にB点からA点にかけて必ず、混合状態を通過することになる。このため、磁束のピンニングが磁化の値に大きな影響を与える。温度を一定にして、磁化曲線を描く場合の磁束の振舞いよりも複雑になる。 $H_a$ を一定にしてF.C.を行い、高温から低温にすると $H_{c1}/H_a < 1$ から $H_{c1}/H_a > 1$ になる。このとき、試料中にトラップされた磁束はピンニングされて残留するために、Z.F.C.の磁化の大きさ(絶対値)よりもF.C.の磁化の大きさは小さくなる。

本稿では、外部磁場の大きさは変えずに一定の場合の話をしているので、磁化曲線の話は深くは述べないが、簡単に以下のことを追記しておく。試料内に磁束が侵入し、その磁束密度が空間的に一様ではない場合、磁化の値は試料の体積 $V$ で平均した次の値になる。

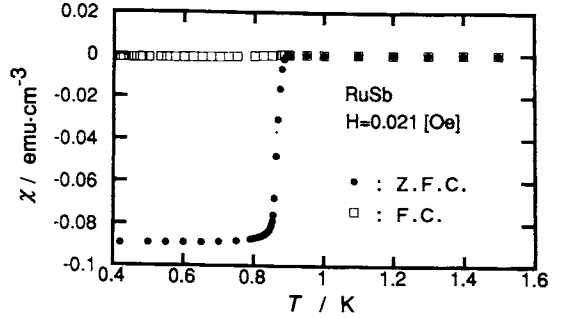


Fig.6 Zero-field cooled- and field-cooled susceptibility of superconductor RuSb. Demagnetizing field corrections have been made (after ref. 27).

$$M = -\frac{1}{V} \int (\mu_0 H - B) dV \quad \dots\dots\dots (8)$$

試料内が $B=0$ であれば(8)式より、 $M = -\mu_0 H$ の完全反磁性の値を示すが、試料中にピン止めされた磁束があれば、その分だけ磁化の絶対値は小さくなる。冷却後、外部磁場を印加し磁束を侵入させる場合、ピン止めがあると、ピン止め点が邪魔をして試料内の奥には磁束が侵入困難になる。その結果、磁束密度は外側が大きく内側は小さく、場所による変化が生じ勾配ができる。また、いったん捕捉された磁束はピン止め力より大きな力を受けなければ、外に出ることはできない。印加された磁場を降下させても、試料内部に残留する磁束が存在し、その $B$ の値が、 $\mu_0 H$ よりも大きな場所が試料中に多くあれば $M$ の値は正になる<sup>25, 26)</sup>。ピン止め力がある試料の磁化の符号に関しては、試料表面における磁束密度( $\mu_0 H$ )の境界条件を考慮すると見当がつく。 $H_a$ を越えて試料中に磁束を侵入させる場合は、試料の奥ではまだ表面での磁束密度よりも小さいので(8)式の被積分関数は試料全域で正になるため $M$ の値は負になる。また、いったん加えた磁場を減少させる場合は、試料の奥での磁束密度の方が表面での密度よりも大きくなるので磁化 $M$ の値は正になりうる。

実験の例としてRuSbの試料についてZ.F.C.とF.C.による磁化率 $\chi = M/H$ をFig.6に示す。これは、新しい超伝導体である。体積分率98%のほぼ単相の試料を合成後、焼結体(1.6×1.9×6.5mm<sup>3</sup>)について実験を行っている。長軸方向に0.021Oeの弱磁場をかけて測定し、反磁場の補正を施してある<sup>27)</sup>。Z.F.C.磁化率 $\chi$ は100%の反磁性磁化率を示すのに対し、F.C.磁化率 $\chi$ はわずかに5%程度である。F.C.磁化率 $\chi$ はピン止めに捕捉されて、試料外に排除されないためと考えられる。

中空円筒試料のZ.F.C.-磁化およびF.C.-磁化の測定にお

**Table 3** Type II superconductors : the difference between Z.F.C.- and F.C.- magnetizations for simply-connected and non simply-connected specimens in shape. The measuring applied field is less than  $H_{C1}$ .

第II種超伝導体 (Type II Superconductors)	
<b>単連結試料</b>	
(内部に穴や非超伝導部分が存在しないバルク試料)	
Z.F.C.-磁化:	磁化Mの温度変化は完全反磁性を示す。昇温過程で測定し、外部磁場の大きさが $H_{C1}$ に等しくなる温度まで完全反磁性を示す。
F.C.-磁化:	単連結試料といえども、必ず磁束ピンニングの影響を受ける。磁束ピンニングに伴う磁化の大きさだけ、完全反磁性の場合からずれる。
<b>非単連結試料</b>	
(ドーナツや中空円筒状試料、または内部に穴や非超伝導部分が存在する試料)	
フラクソイドの量子化および磁束ピンニングの両方が現象を支配する。	
Z.F.C.-磁化とF.C.-磁化の温度変化は全く異なる。	
Z.F.C.-磁化:	試料表面に超伝導電流が流れて、この電流に相当する磁化が現れる。磁化の大きさは中空部分も超伝導体と見なした完全反磁性の値と同じ。 (注意) 試料の磁化Mの値は、単連結試料と同一になってしまう。磁化Mの値から試料内に中空部分があるか無いかを区別できない。
F.C.-磁化:	超伝導超伝導状態になった時のフラクソイドの値が記憶される。磁束量子の整数倍からのずれの部分を補償するための電流による磁化の大きさおよび磁束トラップに伴う磁化の和が観測される。Z.F.C.-磁化と比較して小さな磁化の値を示す。

いて、第II種超伝導体は複雑な振舞いを示す。今まで述べてきた現象が重なって観測されるからである。Table 3 に簡単にまとめた記述した。

**4.6 実験上の注意**

**4.6.1. 反磁場の補正**

試料の形状に依存した反磁場係数  $N$  をもつ試料に対し、外部磁場に対する見かけの磁化率を  $|\chi_a|$  とすると、反磁場の補正をした後の磁化率  $|\chi|$  は、

$$|\chi| = (|\chi_a| \mu_0) / (\mu_0 + N |\chi_a|), \dots\dots\dots (9)$$

$$N_x + N_y + N_z = 1$$

で与えられる。

cgs emu 単位系の場合は

$$|\chi| = |\chi_a| / (1 + N |\chi_a|), \dots\dots\dots (10)$$

$$N_x + N_y + N_z = 4\pi$$

で与えられる。超伝導の場合は反磁性のため、ともに  $-|\chi|$  が正しい磁化率である。

超伝導体の場合は、強磁性体の場合とは逆に、反磁場の補正を行った後の磁化率の絶対値が、補正前の見かけの磁化率の絶対値より小さくなる。現実には、反磁場係数を正しく求めて補正することは容易ではない。M. Sato and Y. Ishii<sup>20)</sup> は、誤差を少なくして反磁場の補正を行う方法を提案しているので便利である。以下、直方体の場合を例で示

す。試料の縦、横 ( $x, y$  方向) の長さが等しく、高さが ( $z$  方向) 縦、横の  $n$  倍の場合、

$$N_x = N_y = n / (2n + 1),$$

$$N_z = 1 / (2n + 1), \dots\dots\dots (11)$$

または、

$$N_x = N_y = 4\pi n / (2n + 1),$$

$$N_z = 4\pi / (2n + 1), \dots\dots\dots (12)$$

と近似できる。

**4.6.2 マイスナーフラクシオン**

「試料のマイスナーフラクシオンはいくらですか？」という質問にはどのように答えたら良いのだろうか？

(a) 不均一な試料で試料内で中空部分がある場合、または不純物や、内部に他の相を含む試料の場合：

Z.F.C. 磁化率  $\chi$  (シールドリング反磁性磁化率) を測定すると、内部も全部超伝導体であるような、大きく誤った値になる。F.C. の磁化率  $\chi_{FC}$  も正しい値を与えない。Z.F.C. 磁化率  $\chi_{ZFC}$ , F.C. 磁化率  $\chi_{FC}$  を測定し比較を行いながら、試料の質を上げるより他に方法はない。

(b) 良質試料の場合：

第II種超伝導体で単相で良質の試料 (不純物や試料内で中空部分がない場合) でも、F.C. 磁化率  $\chi$  は、必ず磁束ピンニングの影響が現れる。その影響の現れ方は複雑である。したがって、良質試料である場合には、Z.F.C. 磁化率  $\chi$  (シールドリング反磁性磁化率) の大きさを測定すると、超伝導体の体積分率の値がほぼ正しく得ることができる。

**4.6.3 Paramagnetic Meissner Effect について**

上述の4.5において、磁化  $M$  が正の値をとるのは、一定温度で磁化曲線を描く場合であった。ここでは、微小磁場のF.C.において正の磁化率 ( $=M/H$ ) をもつという、一見 "a bit crazy" の場合について述べる。これは、the Wohleben Effect とも呼ばれている<sup>20)</sup>。いまのところ、高温超伝導体で granular の試料について、1.0Oe 以下の低い磁場のF.C.の場合に正の磁化率 (cgs emu) でその値が  $1/4\pi$  の50%にも達する例がある<sup>20)</sup>。grain 間のジョセフソン接合エネルギーを下げるために流れる電流による軌道磁気モーメントが発生し、このモーメント間に相互作用があり、外部磁場の下で常磁性的に振舞う可能性が指摘されている。他の機構によるというモデルもあるし、実験データの再現性を確かめることが第1ステップとしての重要性をもつと思われる。



## 5. おわりに

スピングラスと超伝導を例にして零磁場冷却 (Z.F.C) と磁場中冷却 (F.C.) について述べた。当然ながらそれぞれの分野で、Z.F.C と F.C. における物理的意味は異なる。

科学研究が、まだ誰も知らない何かをつけ加える行為だとすれば、意識的にある方法なり考え方を貫いて、その断面を見ることも一つの方法と思われる。

中年の坂を越すと歳功で、恥ずかしいことも書けるようになった。拙文を書く機会を与えて下さった、東京工業大学阿竹徹教授に深く感謝致します。

## 文 献

- 1) 武井武, 電気学会誌 **59**, 274 (1939); 電気化学 **5**, 411 (1939).
- 2) 太田恵造, 磁気工学の基礎 II, 共立出版, 東京 (1981), p.256.
- 3) S. Taniguchi and M. Yamamoto, *Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ.* **A6**, 330 (1954).
- 4) S. Taniguchi, *Sci. Rept. Res. Inst. Tohoku Univ.* **A7**, 269 (1955).
- 5) L. Neel, *Comp. Rend.* **237**, 1613 (1953).
- 6) L. Neel, *J. Phys. Radium* **15**, 225 (1954).
- 7) S. Nagata, P. H. Keesom and H. R. Harrison, *Phys. Rev.* **B19**, 1633 (1979).
- 8) R. C. Jaklevic, J. Lambe, A. R. Silver and J. Mercereau, *Phys. Rev. Lett* **12**, 274 (1964).
- 9) J. E. Zimmerman, *J. Appl. Phys.* **42**, 4483 (1971).
- 10) 小口武彦, "物理学最前線", No.8, 共立出版, 東京 (1984) p. 1.
- 11) 西森秀稔, "物理学最前線", No.21, 共立出版, 東京 (1988) p. 119.
- 12) 高山 一, "スピングラス", 丸善, 東京 (1991).
- 13) K. H. Fischer and J. A. Hertz, "Spin Glasses", Cambridge University Press, Cambridge (1991).
- 14) J. A. Mydosh, "SPIN GLASSES", Taylor & Francis, London-Washington (1993).
- 15) 芳田奎, "磁性 II", 朝倉書店, 東京 (1974) p.112.
- 16) S. F. Edwards and P. W. Anderson, *J. Phys.* **F5**, 965 (1975); **6**, 1927 (1977).
- 17) D. Sherrington and S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1792 (1975); *Phys. Rev.* **B17**, 4384 (1978).
- 18) G. Parisi, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1754 (1979); *J. Phys.* **A13**, L115, 1101, 1887 (1980); *Phys. Rep.* **67**, 97 (1980).

- 19) E. C. Hirschkoﬀ, O.G. Symko and J.C. Wheatley, *J. Low Temp. Phys.* **5**, 155 (1971).
- 20) W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwiss.* **21**, 787 (1933).
- 21) 内藤方夫, 応用物理 **59**, 651 (1990).
- 22) 内藤方夫, 神戸振作, 北沢宏一, 固体物理 **25**, 23 (1990).
- 23) B. D. Deaver Jr. and W. M. Fairbank, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 43 (1961).
- 24) R. Doll and M. Nabauer, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 51 (1961).
- 25) 小笠原武, 安河内昂, 応用物理 **35**, 2 (1966).
- 26) 村上雅人, 日本金属学会会報 **32**, 473 (1993).
- 27) S. Ebisu, N. Wada and S. Nagata (in preparation for publication).
- 28) M. Sato and Y. Ishii, *J. Appl. Phys.* **66**, 983 (1989).
- 29) see for example, D. Khomskii, *Physica* **C235-240**, 293 (1994).

## 要 旨

ゼロ磁場冷却 (Z.F.C.) および磁場中冷却 (F.C.) という用語はスピングラスの研究において導入された。この専門用語が使用されるようになった経緯について記述している。これらの用語は磁性および超伝導の分野において、実験事実の相互の関連を明瞭に結びつけるのに役立つ。スピングラスと超伝導の二つの場合について Z.F.C. と F.C. の磁化率に関連した事柄を簡単に記述している。スピングラスのようなランダム系においては、たとえ低磁場といえども F.C. は系を熱平衡状態に導く役割を果たすと思われる。スピングラスにおいては Z.F.C. と F.C. の磁化率の違いは本質的で基本的な問題を提起する。一方、超伝導体についての Z.F.C. と F.C. の磁化率の実験は測定試料の質を診断する上で重要な役割を果たし、超伝導特性に関する錯綜した実験結果を整理することができる。

応用範囲が広いため、実りの多い議論が Z.F.C. と F.C. の磁化率において一般的に展開されるようになった。これらの低磁場での高精度の実験が可能となったのは、超伝導量子干渉計 (SQUID) の長き渡る技術開発の成果である。今日、SQUID 装置を商品として購入できるが、SQUID 開発に携わった多くの研究者および技術者の努力に感謝し過ぎるということはない。