

平成 21 年 5 月 27 日現在

研究種目：特別研究促進費

研究期間：2008

課題番号：20900114

研究課題名（和文）パノスコピック形態制御された希土類系物質の強磁場誘起電磁物性

研究課題名（英文）Electric and magnetic properties in panoscopically assembled rare earth materials

研究代表者

岸尾 光二 (KISHIO KOHJI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：50143392

## 研究成果の概要：

本研究プロジェクトでは、高温超伝導体の実用化に向けた研究、希土類材料における新規磁場配向法の確立、磁気材料機能をもつ Mn 酸化物の結晶化学と機能性について焦点を当てた。では、高温超伝導体のバルク磁石応用に向けて、機械的強度向上効果のある Ag 添加が臨界電流特性に与える影響を定量的に明らかにした。では、希土類イオンの種類によって三軸結晶配向方向を制御できることを示した。ではペロブスカイト Mn 酸化物の磁気抵抗および抵抗率は希土類の種類に大きく依存し定量的な局所構造の制御が磁気材料の機能性に直結することを見出した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	4,600,000	0	4,600,000
年度			
総計	4,600,000	0	4,600,000

研究分野：酸化物材料物性

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：希土類、高温超伝導、熱電変換材料、強磁場

## 1. 研究開始当初の背景

層状構造を有する複合金属酸化物は、金属サイト原子の種類によりさまざまな機能性を生み出す。例えば、銅系では高温超伝導、マンガン系では巨大磁気抵抗効果、コバルト系では高い熱電変換効果、などである。いずれも、機能性を発現する  $MO_2$  層と電荷を供給す

るブロック層の積層構造である。物質設計を考えた場合、 $MO_2$  層で機能性の選択を行うことになるが、ブロック層における高い構造的自由度を生かしながら、相のバリエーションや機能性の向上を図ることになる。

本研究では、このブロック層と呼ばれるサブ構造に希土類元素(RE)を導入し、このときに最適な RE を探索・選択すること、さらに

は系の酸素不足比性を利用することにより、機能性を制御することを目指した。ただし、「機能性の向上」と一括りにしても、材料によりその要求される仕様は大きく変わり、選択(or 導入)する RE の役割も異なる。さらに、原子 ~ nm ~  $\mu\text{m}$  にわたる幅広い空間スケールのもとでのパノスコピックな材料形態制御が重要である。

## 2. 研究の目的

超伝導の銅酸化物系、巨大磁気抵抗および n 型ゼーベック効果のマンガン酸化物系、p 型ゼーベック効果のコバルト酸化物系を対象に、複合層状酸化物において、原子スケールから出発し、ナノからメソスケールにおける結晶構造に導入した希土類金属イオンによる磁性・機能制御やメソスケールでの強磁場や圧力などの外場を利用した組織制御により、つまり、希土類元素を利用したパノスコピックな形態制御によって新機能・高機能を発現する物質創製・材料作製プロセス開発を目指す。具体的な目的は以下の通りである。

- (1) 高着磁特性を有する RE123 溶融凝固バルクの設計指針の確立
- (2) 磁気抵抗効果の向上に向けた  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_y$  の精密化学組成制御手段の確立
- (3) 常磁性 RE イオンの磁気的役割と希土類系高温超伝導体の 2 軸配向性結晶の創製

## 3. 研究の方法

(1) 結晶成長領域による超伝導特性の違いを見出し、より高性能な RE123 バルク磁石の創製を目的として、高機能な c 軸成長領域を主体とする溶融凝固バルクの作製を行うとともに着磁特性の評価も行う。高い着磁特性を生み出す RE123 バルクに必要な組織・組成制御について総括する。

(2) 磁気工学応用に向けて、室温近傍にキュリー点を有する Sr 高濃度領域や La 欠損領域・希土類イオン共ドーピング領域にも展開し、キュリー温度および CMR 効果、室温抵抗率・構造相転移温度などに着目しながら酸素量・カチオン欠損量制御による物性の変化を見出す。高い磁気抵抗特性を生み出す La 系マンガン酸化物の必要な組成制御条件について総括するとともに、Mn-O 結合角・結晶系を変数として CMR 効果の応用に向けた指針を得る。

(3) 室温での磁気異方性だけでなく、配向体を利用して RE ドーピングによる磁化率の温度依存性の変化を明らかにすることで RE の種類に依存した効果を結晶構造の非整合性やスティーブンス因子を考慮しながら RE 添加効果を理解する。また、究極の磁場配向制御というべき 3 軸配向制御を希土類系高温超

伝導材料を用いて行い、希土類イオン種と配向性について総括する。

## 4. 研究成果

(1) セラミックゆえの弱い脆性の解決に用いられる Ag 添加が Y123 母相の超伝導特性に与える影響について明らかにするために、系統的に Ag 添加量を変化させた Y 系溶融凝固バルクを作製し、これらの酸素アニール条件に対する臨界温度( $T_c$ )の変化や臨界電流密度の変化を明らかにした。図 1 に様々な Ag 添加量をもつ Y 系溶融凝固体について酸素アニール温度に対する  $T_c$  の変化を示す。酸素アニール温度は系の酸素量(y)、すなわちキャリア量を決定付ける。通常 Ag-free(図 1 の 0wt% に対応)では、Y123 単結晶と同様、475 ~ 500 に  $T_c$  はピークを示し  $T_c \sim 93\text{K}$  であり、キャリア量は最適ドーピング状態にある。また、これよりも低温アニールではオーバードープ状態、高温ではアンダードーピング状態が実現する。しかし、Ag 添加量の増加とともに最適ドーピング状態を実現するアニール温度は低下すること、その  $T_c$  が低下することがわかった。なお、7wt%および 10wt%の結果はほぼ一致した。この結果は、Ag は 7wt%までの Ag 添加によってある一定レベルの Ag が Y123 母相中に固溶することを示している。格子定数の変化から Y123 相に固溶する Ag 固溶量は 7wt% のとき 1.5at% 程度であると推測された。また、この Ag 添加効果は臨界電流特性にも大きな影響を及ぼす。Ag 添加量の増加とともに特に磁場中の  $J_c$  が上昇する。この理由は以下に挙げる 2 点の複合効果であると判断している。第一に、Ag 添加量の変化により Y123 内の Ag が変化し、同じ 400 アニールでもそれぞれの Y123 相の到達キャリア量が異なっていることが挙げられる。第

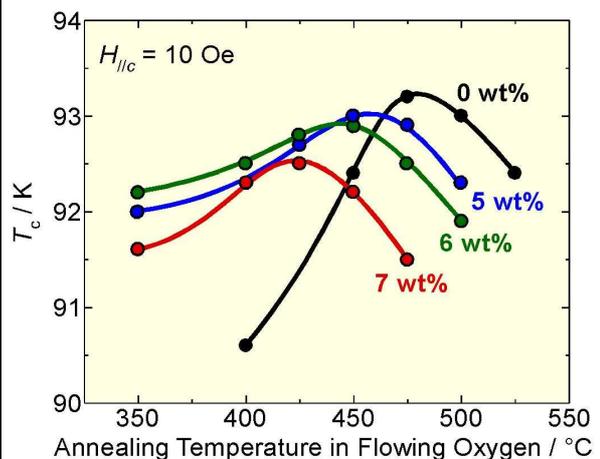


図 1. Ag ドープ Y123 溶融凝固体の酸素アニール温度と  $T_c$  の関係

二に、希薄 Ag 添加で生成される局所的低  $T_c$  領域が磁束ピンニングセンターとして機能している可能性が考えられる。現在のところ、これらの効果を定量的に分離することができず、今後の課題である。一方、実用的見地から判断すると、機械強度を上げるために用いる Ag 添加量によって最適アニール条件が異なることから、同じ Y 系溶融凝固バルク磁石でも Ag 添加量に応じた適切なアニールが必要となることを示している。

## (2) ペロプスカイト型 Mn 酸化物

$\text{La}_{1-z}\text{Sr}_z\text{MnO}_y$  (LaSr113) は、室温付近に強磁性転移温度  $T_C$  を持ち、その近傍で巨大磁気抵抗 (CMR) 効果を示すなど多彩な物性を有しているため、磁気抵抗ヘッドや固体素子メモリなどへの応用が期待されている。本研究課題では、新たな制御因子として Mn-O-Mn の結合状態 (トレランス因子) に着目し、その実現のため  $z$  および  $y$  を固定することで Mn 価数を一定にしたのち A サイト (La サイト) へ他の RE を部分置換した。これらの  $T_C$  や  $T_S$  を磁化測定や低温 X 線回折から明らかにした。図 2 は、LaSr113 における  $T_C$  や  $T_S$  の相図上に  $\text{La}_{0.75-x}\text{RE}_x\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.00}$  ( $x=0.15$ , RE=Pr, Nd) の  $T_C$  や  $T_S$  をプロットした結果である。まず、Sr 組成  $z=0.25$  における  $T_C$  に目を向けると、RE イオン半径の減少とともに  $T_C$  は低下し 300K に近づくことがわかった。定性的には、La に対しイオン半径の小さい希土類を置換すると A サイトの平均イオン半径が減少するため、結晶構造の歪みが増大しトレランス因子が 1 (理想的な立方晶) から離れて減少する結果、隣接する Mn 間に働く酸素を介した強磁性的な交換相互作用が弱まった結果として理解できる。実用上、動作温度は室温近傍であり、また磁気抵抗効果は  $T_C$  で最大になることから、(La, RE) 混合置換による室温近傍への  $T_C$  のシフトは好ましいと言える。また、 $T_S$  は LaSr113 ( $z=0.25$ ) では存

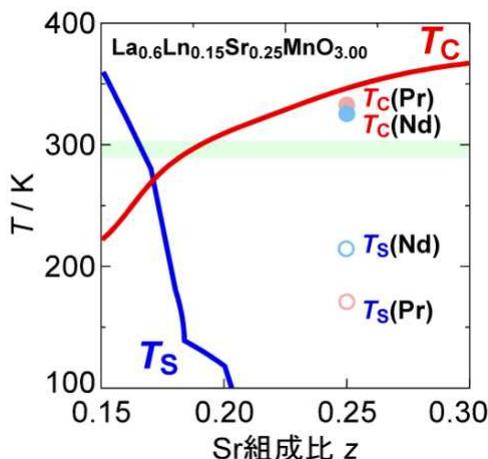


図 2. LaSr113 の  $T_C$  および  $T_S$  の  $z$  依存性

在しないのに対して、

$\text{La}_{0.75-x}\text{RE}_x\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_{3.00}$  ( $x=0.15$ ) では 171 K (RE=Pr) および 215 K (RE=Nd) に  $T_S$  が現れることがわかった。また、多結晶の結果であるが、RE=Sm のとき  $T_S \sim 300\text{K}$  となることがわかっていて、つまり、イオン半径の小さい RE での置換は構造相転移線を高温高  $z$  側にシフトさせる効果をもつ。これまでの LaSr113 の研究から CMR 効果は  $T_C$  や  $T_S$  がほぼ一致する  $z=0.17$  近傍で最大となるが、本研究の結果は RE 混合効果によって室温近傍に  $T_C$  と  $T_S$  をもつペロプスカイト Mn 酸化物の創製が可能であることを示唆している。これを利用して、LaSr113 とほぼ同じ  $T_C$  をもちながら、 $T_C$  近傍で約 3 分の 1 のゼロ磁場抵抗を示し且つ約 2 倍の磁気抵抗効果を示すペロプスカイト Mn 酸化物 (RE=Nd,  $x=0.08$ ) を実現できることがわかった。

## (3) 磁場配向による形態制御

RE イオンの磁気状態を系統的かつ定量的に明らかにするために、Ce, Pm, Tb を除くほぼすべての RE が相を形成できる希土類系高温超伝導 (RE123 相) を対象とした。まず、RE123 の磁化容易軸は、エポキシ樹脂と混合した RE123 粉末を 10T の静磁場中で室温硬化させた試料について、配向磁場に対して垂直方向の面を測定面とした X 線回折測定から決定した。また、面内面間磁気異方性を明らかにするため、エポキシ樹脂中での  $c$  軸配向粉末が必要となるが、 $ab$  軸方向 ( $\text{CuO}_2$  面方向) に磁化容易軸をもつ RE123 相 (RE = Eu, Gd, Er, Tm, Yb) については、回転磁場配向法を用いて同様の方法で磁場配向粉末を作製した。これらの  $c$  軸配向させたエポキシ樹脂中 RE123 粉末を用いて、300K での  $c$  軸方向

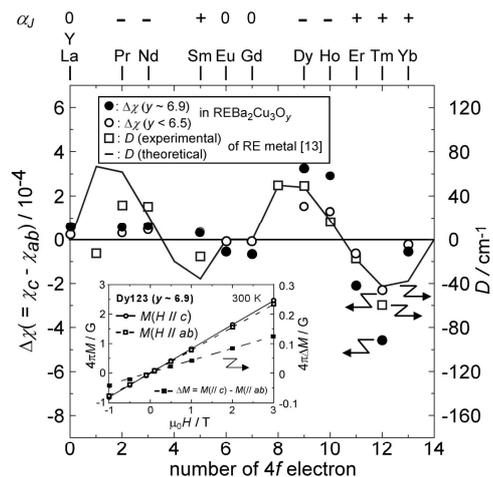


図 3. RE123 の磁気異方性。比較のため、Gd 中に固溶させた RE の磁気異方性も併せて示した。

およびその垂直方向の磁化率の差を磁気異方性( $\Delta\chi$ )として、4f 電子数で整理した結果が図3である。なお、Dy123におけるc軸方向およびその垂直方向の磁化やこれらの磁化の差についての測定磁場変化を挿入図に示した。磁化の差も測定磁場に対して高い線形性を有していることも確認している。RE123の磁化容易軸方向は $\Delta\chi$ が正および負のときそれぞれc軸およびab面方向に相当し、特に $\Delta\chi$ が大きいRE123でStevens因子の符号と強い相関をもつことがわかった。小さい $\Delta\chi$ をもつRE123ではCuO<sub>2</sub>面の磁気異方性の効果などを考慮が必要であるため理解が複雑になる。次に、 $\Delta\chi$ の絶対値に目を向けると、重希土類のRE123で10<sup>4</sup>[ $\chi$ ]オーダーの磁気異方性を示すことから、軽希土類イオンよりも重希土類イオンのほうがRE123の磁気異方性増強に効果的であることがわかった。この傾向は、REドーピングしたBi系層状コバルト酸化物のREイオンの磁気異方性と似ている一方、希薄にREを固溶させたGd金属から得られたREの傾向とは異なる。理由は不明であるが、磁性や測定温度の違いなども考慮に入れる必要があるかもしれない。しかし、本研究は、層状酸化物中のRE<sup>3+</sup>イオンの磁気異方性を定量的に明らかにした初めての報告であり、磁気科学プロセスに適する物質創製に向けて磁気異方性制御に適切なREイオンの選択が重要であることを明らかにした。

また、回転変調磁場を用いた希土類系高温超伝導体の三軸配向を試みた。回転変調磁場中で室温・エポキシ樹脂中で配向させたY<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15-y</sub>超伝導体粉末の0113面の極図形の等高線マッピングから、a軸およびb軸長の差を反映して明瞭な2回対称性を観測し、c軸配向に加え、高い面内配向性を実現した。この結果は、薄膜成長や溶融凝固法などのエピタキシャル成長技術に頼らない新しい高温超伝導体の高次配向制御法が存在することを原理的に示した結果であり、安価な高機能性超伝導材料製造技術になる可能性を秘めている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計20件、代表的なものを示す)

1. S. Horii, H. Kai, M. Mukaida, K. Yamada, R. Teranishi, A. Ichinose, K. Matsumoto, Y. Yoshida, J. Shimoyama, and K. Kishio, "Vortex Bose-glass in ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> films with size-controlled nanorods", Applied Physics Letters 93 (2008) 152506. (3 pages).

2. T. Fukushima, S. Horii, H. Ogino, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, A. Ishihara, J. Shimoyama, and K. Kishio, "Tri-axial grain-orientation of Y<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>y</sub> achieved by the magneto-science method", Applied Physics Express 1 (2008) 111701 (3 pages).

3. A. Ishihara, S. Horii, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, H. Ogino, J. Shimoyama, and K. Kishio, "Rare-earth-dependent magnetic anisotropy in REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>", Applied Physics Express 1 (2008) 031701 (3 pages).

4. S. Horii, M. Takamura, M. Mukaida, A. Ichinose, K. Yamada, K. Matsumoto, R. Kita, Y. Yoshida, J. Shimoyama and K. Kishio, "Two-dimensional vortex-pinning phenomena in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> films", Applied Physics Letters 92 (2008) 132502. (3 pages)

5. Yui Ishii, Yuhya Yamazaki, Takayoshi Nakashima, Hiraku Ogino, Jun-ichi Shimoyama, Shigeru Horii and Kohji Kishio, "Chemical (Sr,Co)-Doping Effect on Critical Current Density for Dy123 Melt-Solidified Bulks", Materials Science and Engineering: B 151 (2008) 69-73.

6. T. Nakashima, J. Shimoyama, Y. Ishii, Y. Yamazaki, H. Ogino, S. Horii, K. Kishio, "True Effects of Microstructure and Oxygen Contents on Flux-Pinning Properties of Y123 Melt-Solidified Bulks", Physica C 468 (2008) 1404-1407.

[学会発表](計19件)

1. "Magnetic grain-orientation of functional layered-oxides by static, rotated and modulated oval fields"

S. Horii, T. Fukushima, A. Ishihara, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, H. Ogino J. Shimoyama, and K. Kishio

2008年10月28日, International Symposium on Superconductivity (ISS2008), Tsukuba (BL-2-INV) (招待講演)

2. "Effective Chemical Doping for Excellent Jc-B Characteristics of HTSCs and MgB<sub>2</sub>"

J. Shimoyama, IUMRS-ICEM 2008, 2008.7.28, Sydney (招待講演)

[図書](計2件)

1. 堀井滋, 岸尾光二, "第一部・第七章・「熱電変換材料・パリスト」"「希土類の材料技術」(2008, エヌティーエス社 監修:足立吟也),

- (分担執筆)pp. 318-325.
2. 下山淳一、堀井滋，“第二章・「超電導現象」”  
「応用超伝導最新技術」(2008、シーエムシ  
ー出版)、(分担執筆)pp. 12-27.

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

1. 「酸化物超伝導焼結体およびその製造方法」  
平成20年6月30日出願、特願2008-170178  
打越哲郎、堀井滋、鈴木達、目義雄、福島隆之、荻野拓、下山淳一、岸尾光二

取得状況(計0件)

〔その他〕

6. 研究組織

(1)研究代表者

岸尾 光二(KISHIO KOHJI)  
東京大学・大学院工学系研究科・教授  
研究者番号：50143392

(2)研究分担者

下山 淳一(SHIMOYAMA JUN-ICHI)  
東京大学・大学院工学系研究科・准教授  
研究者番号：20251366

堀井 滋(HORII SHIGERU)  
東京大学・大学院工学系研究科・助教  
研究者番号：80323533

(3)連携研究者

なし