

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550236

研究課題名(和文) 磁場配向セラミックス創出のための結晶化学的磁気異方性マニピュレーション

研究課題名(英文) Control of magnetic anisotropies of layered compounds by crystallo-chemistry for fabrication of magnetically aligned ceramics

研究代表者

堀井 滋 (HORII, SHIGERU)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：80323533

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：新しい三軸結晶配向技術としての磁場配向法の適用に向けて、層状構造をもつ機能性酸化物(高温超伝導体、熱電変換酸化物)の磁気異方性制御技術の構築を進めた。結晶粒に導入される変調構造や双晶は磁気異方性低下をもたらすが、重希土類イオンドーピングや結晶欠陥改善に向けた結晶化学的操作により磁気異方性を向上させることが可能であることがわかり、層状機能性酸化物の磁気異方性の制御指針の一端を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：In order to show effectiveness of a tri-axial magnetic alignment technique as a material production process, a manipulation technique of tri-axial magnetic anisotropies and magnetization axes in layered functional oxide materials with orthorhombic crystal structure, such as high-Tc superconductors and thermoelectric materials could be found. Modulation structure and twin microstructure decrease the magnetic anisotropy in a grain level, whereas doping of heavy-rare-earth ions such as Ho, Dy, and Er and crystallochemical control in a molecular level can improve the magnetic anisotropy in the grain level. This research project can find a crystallochemical strategy for the control of tri-axial magnetic anisotropies of the layered oxide materials in the grain level.

研究分野：磁場配向

キーワード：磁場配向 層状酸化物 希土類

## 1. 研究開始当初の背景

一般に、単結晶の育成は技術的困難さや高い製造コストを伴い、これが機能性物質の物性解明や材料化・実用化の壁となっている。また、化学的な均質性も機能・物性に影響を与える。単結晶を育成するためには、エピタキシャル成長技術が用いられる。これらの技術には、大型化や精密な温度制御、組成制御など多くの課題が存在する。

1990年代に液体ヘリウムを必要としない伝導冷却式超伝導磁石が開発され、比較的容易に10テスラ級の強磁場が得られるようになった。10テスラ級の磁場発生装置の普及により、新磁気科学は著しい進展を遂げ、「非磁性」と呼ばれてきた磁化率および磁気異方性(各結晶軸間の磁化率差)の小さい弱磁性物質も磁場配向の対象物質として、強磁場による配向制御の有効性が示された。特に、磁場を利用した3軸結晶配向はエピタキシーフリーであり、エピタキシープロセスではカバーできない分野を補完する新規の高次結晶配向制御技術である。この他、磁場配向は、室温プロセスなどのエピタキシープロセスにない利点を持ち、製造速度・製造コストの低減が期待できる材料作製プロセスであり、さらに、強磁場を利用することで対象物質が弱磁性物質へと大きく広がる可能性を有している。

## 2. 研究の目的

磁場配向法を汎用性の高い材料作製プロセスとするには、磁場配向に適した物質開発が不可欠であり、この物質設計指針の確立が求められる。すなわち、物質の側面として、磁気異方性の定量化技術(配向に必要な磁場条件を決定できる)や磁化軸・磁気異方性の制御指針(磁場印加方向に対する配向軸を決定できる)の構築が重要な鍵となる。

本研究課題では、層状構造をもつ超伝導物質および熱電変換物質について以下の課題を設定する。

- REBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>超伝導体を用いた斜方晶対称場中のRE<sup>3+</sup>イオンの磁気異方性の定量化
- RE<sup>3+</sup>イオンの磁化軸・磁気異方性の配位数・配位対称性に対する効果の解明
- 双晶・転位など結晶粒レベルで導入される欠陥を考慮した物質の磁気異方性発現手法の開発

上記の課題を解決するため、印加磁場と配向度の変化を明らかにし、時間平均磁場を用いた磁場配向条件から磁化容易軸と第二磁化容易軸および第二磁化容易軸と磁化困難軸の磁化率差を定量化する。また、分子レベルや結晶粒レベルでの微細構造・微細組織が磁気異方性に与える影響を明らかにするとともに、磁気異方性定量化手法との併用により、欠陥を含む結晶粒の磁気異方性発現指針を確立する。

## 3. 研究の方法

本研究課題では、層状構造をもつ銅酸化物、コバルト酸化物を対象に磁化軸・磁気異方性決定因子を解明することで、磁場配向に適した物質の設計指針の構築を図った。特に、

- 1) 異なる配位子場に存在する希土類イオンの磁化軸の決定
- 2) 希土類イオンの磁気異方性の定量化
- 3) 双晶・転位など結晶粒レベルで導入される欠陥を考慮した物質の磁気異方性発現手法の開発

に着目して、RE種の違いや配位子場による局所構造の効果、粒径制御による結晶粒内の組織の変化が系の磁化軸・磁気異方性に与える影響を、回転変調磁場を用いた3軸磁場配向法から定性的・定量的に明らかにした。

## 4. 研究成果

本研究課題で得られた成果は以下の通りである。

様々な配位子場に存在する希土類イオンから生み出される磁化軸方向および磁気異方性の定量化

斜方晶系八配位の配位子場における希土類(RE)イオンの磁気異方性と三軸配向体作製

双晶を含むYBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>超伝導体のドメイン制御と三軸磁場配向度の関係の理解

モジュレーション構造をもつビスマス系高温超伝導体の三軸磁場配向

結晶粒レベルで導入される双晶構造をもつ希土類系高温超伝導物質REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(RE123)の三軸磁場配向

については、4配位をもつ層状酸硫化物、歪んだ6配位をもつ層状コバルト酸化物、8配位をもつ層状欠陥ペロブスカイト酸化物粉末をエポキシ樹脂中・10テスラの回転変調磁場下での配向効果から、正方晶系の4配位の場合にはREイオンの磁気異方性は一軸性であること、斜方晶系の6配位・8配位の場合には3軸異方性が存在することを明らかにした。なお、磁化軸の方向については、ほぼREイオンの2次のStevens因子だけで決定される。一方、希土類イオンの磁気異方性については、磁化法を用いずに定量化できることを明らかにした。また、磁気異方性が最も大きいイオンの一つであるErを含んだErBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(Er124)に着目し、様々な磁場下で配向させた試料の配向度を磁場の関数として表すことで、配向度が大きく低下する境界磁場から各結晶軸間の磁気異方性を決定した。本研究課題で導入したボールミル装置で微細化しふるいで粒径を制御した粉末を利用すると、配向度から決定されるEr124の磁気異方性は磁化測定から決定した値とほぼ一致することがわかった。少なくともマイナス5乗程度の磁気異方性の定量化は磁化法を用いることなく実現でき

ることを示した。この成果は、磁場配向法に資する物質として、分子レベルの構造や導入するイオンの必要条件の一端を初めて明らかにしたものである。また、分子レベルのイオン間の結合長も磁気異方性の決定因子になっているようであり、構造制御による磁気異方性の制御も考慮する必要がある。さらに、粘性を制御した Er124 のスラリーを作製し、首振り型の回転変調磁場を導入することで配向度の高い三軸配向成型体の作製が可能となることを見出した。

については、一イオン磁気異方性の目安である2次の Stevens 因子の符号が異なる2種類の RE' および RE'' イオンを利用して、 $(RE'_{1-x}RE''_x)_2Ba_4Cu_7O_{15-y}$  超伝導体の三軸配向を行い、磁化軸転換に必要な RE''ドープ量を決定し、この値からこれら2種類の希土類イオンの三軸磁気異方性の比を明らかにした。重希土類イオンの磁気異方性が高いこと、RE 種の選択によって面内異方性、c 軸異方性の増強に与える影響が異なることがわかった。また、熱電変換物質の候補であるビスマス系層状コバルト酸化物への希土類イオンドープ効果についても明らかにした。ミスフィット構造を有しブロック層のイオン間結合距離に変調を持つ物質であるが、Nd および Pr イオンのドープにより系の3軸磁気異方性の発現に貢献できることがわかった。

については、双晶を生み出す一次元鎖部の Cu イオンを高価数の Co, Fe イオンでドープし双晶形成の種類と三軸磁場配向効果の相関を見出した。具体的には、Co, Fe ドープによって双晶の種類が変わると、2タイプある配向形態のうち、[110]方向に磁化困難軸をもつ配向が促進される傾向を示し、高価数金属イオンのドープにより配向形態を選別できる可能性があることを明らかにした。

については、分子レベルでは正方晶であるビスマス系高温超伝導体においても結晶粒レベルでモジュレーション構造により弱い斜方晶となることを利用して三軸磁場配向が可能であることがわかった。原理的には、実用超伝導体である希土類系およびビスマス系の両超伝導物質において磁場による三軸方向の配向制御が適用可能である。

については、すでに、双晶を含まない  $REBa_2Cu_4O_8$  および  $RE_2Ba_4Cu_7O_{15-y}$  の三軸磁場配向を行っているため、これらの配向軸や配向度と比較しながら、双晶を含む結晶粒の回転変調磁場下における配向挙動を明らかにした。具体的には、配向軸が真逆の関係にある Y123 および Er123 の固溶体を作製し、10テスラの間欠回転磁場下(室温、エポキシ樹脂中)で配向させたところ、6%の Er ドープ量で磁化軸が転換し Er123 の磁気異方性が Y123 のそれより16倍大きいこと、圧粉成型体作製過程を含んだ焼結体を粉砕することで配向度の高い状態が実現できることがわかった。10 テスラの磁場では、Y123

および Er123 は約5度程度の面内配向度、約2度の c 軸配向度が実現できるが、低磁場になると Y123 の配向度の低下が著しく低い磁気異方性を反映している。このように、双晶を含まない場合の面内配向度(~2度)よりも若干低下するものの、双晶が導入されている結晶粒を用いても三軸結晶配向が十分実現できることがわかった。RE 種や酸素アニール過程の最適化などでさらなる配向度の向上が期待できることを示す初めての成果である。

## 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11件)

1. "Magnetic tri-axial alignment in misfit-layered bismuth-based cobaltites", S. Horii, N. Okamoto, K. Aoki, M. Haruta, J. Shimoyama, K. Kishio, J. Appl. Phys. 112 (2012) 043913. (7 pages) (査読有)

doi:10.1063/1.4747940

2. "磁場中スリップキャスト法による  $ErBa_2Cu_4O_8$  三軸配向セラミックスの作製", 山木桃子, 春田正和, 安田秀幸, 下山淳一, 堀井 滋, 電気学会・金属セラミックス研究会 MC-12 (2012) 006(6pages) (査読無し)

<http://jglobal.jst.go.jp/public/20090422/201302225629586071>

3. T. Ugawa, M. Haruta, J. Shimoyama, and S. Horii, Doping effects of transition metal ions on Magnetic anisotropy of  $YBa_2Cu_3O_y$ , Physica C494 (2013) 41-45. (査読有)

doi:10.1016/j.physc.2013.04.053

4. S. Horii, T. Ugawa, M. Haruta, A. Ishihara, and J. Shimoyama, Magnetic alignment in  $REBa_2Cu_{3-x}Co_xO_y$  compounds, IEEE Trans. Appl. Supercond. 23 (2013) 7200904 1-4. (査読有)

doi:10.1109/TASC.2012.2236375

5. R. Nagai, M. Haruta, J. Shimoyama, and S. Horii, The degrees of tri-axial orientation in RE-doped Bi2212 powders aligned in modulated rotating magnetic fields, Physica C 494 (2013) 50-53. (査読有)

doi:10.1016/j.physc.2013.04.051

6. S. Horii, R. Nagai, M. Yamaki, T. Maeda, J. Shimoyama, and T. Doi, Magnetic Tri-Axial Grain Alignment Achieved in Bismuth-Based Cuprate Superconductors, Appl. Phys. Express 6 (2013) 093102 1-4. (査読有)

DOI: 10.7567/APEX.6.093102

7. S. Horii, S. Okuhira, M. Yamaki, J. Shimoyama, K. Kishio and T. Doi, Tri-axial

magnetic anisotropies in RE<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>y</sub> superconductors, J. Appl. Phys. 115 (2014) 113908 1-7. (査読有)  
doi:10.1063/1.4868900

8. 堀井 滋, 山木桃子, 下山淳一, 土井俊哉  
三軸結晶配向技術としての磁場配向法—酸化物高温超伝導物質を事例に—(解説記事)  
低温工学 49 (2014) 3-10. (査読無し)  
[https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jcsj/49/1/\\_contents/-char/ja/](https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jcsj/49/1/_contents/-char/ja/)

9. "Behavior of Y-based high-critical-temperature superconductors in modulated rotating magnetic fields", S. Horii, M. Yamaki, M. Haruta and J. Shimoyama, Electronics and Communications in Japan 97 (2014) 10-18. (査読有)  
DOI: 10.1002/ecj.11503

10. "Tri-axial magnetic alignment and rare-earth-dependent tri-axial magnetic anisotropies in REBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> cuprate superconductors", M. Yamaki, M. Furuta, T. Doi, J. Shimoyama, and S. Horii, MRS. Proc. 1654 (2014) NN09-01. (6pages) (査読有)  
DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2013.1200>

11. "Fabrication of tri-axially oriented RE-Ba-Cu-O ceramics by magnetic alignment" M. Yamaki, M. Furuta, T. Doi, J. Shimoyama, and S. Horii, Physics Procedia 58 (2014) 62-65. (査読有)  
doi:10.1016/j.phpro.2014.09.016

〔学会発表〕(計 36 件)

主な 12 件のみを記載。

1. "三軸磁場配向法を利用した希土類系高温超伝導体の結晶磁気異方性定量化"  
堀井 滋, 山木桃子, 春田正和, 下山淳一,  
平成 24 年度秋季応用物理学会 平成 24 年 9 月 12 日, 12a-A1-3 (愛媛大学)

2. "強磁場下スリップキャスト法による三軸配向性 ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> 高温超伝導セラミックスの作製"  
山木桃子, 春田正和, 下山淳一, 安田秀幸, 堀井 滋, 平成 24 年度秋季応用物理学会 平成 24 年 9 月 13 日, 13a-C11-1 (愛媛大学)

3. "Magnetic alignment in REBa<sub>2</sub>(Cu<sub>1-x</sub>TM<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>y</sub> compounds", S. Horii, T. Ugawa, M. Haruta, A. Ishihara, and J. Shimoyama, Applied Superconductivity Conference 2012, 2MPB-05 (Portland, OR, USA)

4. "Doping effects of transition metal ions on Magnetic anisotropy of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>"  
T. Ugawa, M. Haruta, J. Shimoyama, and S. Horii, 25th International Symposium on Superconductivity (ISS2012), PCP-5 (Tokyo)

5. 実用銅酸化物系高温超伝導物質の結晶磁気異方性と磁化軸における希土類イオンの役割  
堀井 滋, 山木桃子, 永井諒太郎, 奥平翔太, 春田正和, 下山淳一, 平成 25 年春季応用物理学会 平成 25 年 3 月 27 日 (神奈川工科大学)

6. "90K 級 Y124 系超伝導体の作製と三軸磁場配向"  
堀井 滋, 西川尚志, 山木桃子, 春田正和, 下山淳一, 土井俊哉  
平成 25 年度春季低温工学・超電導学会 平成 25 年 5 月 14 日 (東京・タワーホール船堀)

7. "REBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> 単結晶の常圧下合成および三軸磁場配向"  
堀井 滋, 山木桃子, 古田守, 土井俊哉  
平成 25 年度秋季応用物理学会 平成 25 年 9 月 16 日, 17a-C8-1 (同志社大学)

8. "Synthesis of REBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> and (Y,Ca)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> superconductors and their magnetic tri-axial alignment",  
S. Horii, M. Yamaki, M. Furuta, and T. Doi  
ISS2013 平成 25 年 11 月 18 日, (東京・タワーホール船堀)

9. "熱電変換材料作製プロセスとしての強磁場結晶配向技術(招待講演)"  
堀井 滋  
平成 25 年度秋田熱電変換研究会講演会 平成 25 年 12 月 19 日 (秋田県産業技術センター)

10. "Tri-axial magnetic alignment in domain-controlled layered functional oxide materials"  
S. Horii and T. Doi  
6th Int. Workshop on Mat. Anal. and Proc. in Mag. Fields (MAP6) 平成 26 年 7 月 9 日, O-12 (サザンビーチホテル沖縄)

11. "強磁場中コロイドプロセスによる Er-Ba-Cu-O 高温超伝導物質の三軸配向の試み"  
堀井 滋, 山木桃子, 土井俊哉  
平成 26 年度日本磁気科学学会年会 平成 26 年 11 月 13 日 (高山市民会館)

12. "Tri-axial Magnetic Alignment in ErBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> Cuprate Superconductors"  
S. Horii, M. Yamaki and T. Doi  
ISS2014 平成 26 年 11 月 26 日, (東京・タワーホール船堀, PC-24)

〔図書〕(計 1 件)

日刊工業新聞社「これ一冊でわかる超伝導実用技術」117-118. 2013 年 2 月、分担執筆

<http://pub.nikkan.co.jp/books/detail/00002530>

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.device.energy.kyoto-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

堀井滋（HORII, Shigeru）

京都大学大学院エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：80323533

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

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