

Title	磁場配向法による希土類系高温超伝導体の三軸結晶配向に関する研究
Author(s)	山木, 桃子
Citation	高知工科大学, 博士論文.
Date of issue	2014-03
URL	http://hdl.handle.net/10173/1117
Rights	
Text version	ETD



Kochi, JAPAN

<http://kutarr.lib.kochi-tech.ac.jp/dspace/>

磁場配向法による希土類系高温超伝導体の
三軸結晶配向に関する研究

Tri-axial crystal orientation of rare-earth-based cuprate superconductors
by magnetic alignment techniques

山木 桃子

学位論文

磁場配向法による希土類系高温超伝導体の
三軸結晶配向に関する研究

Tri-axial crystal orientation of rare-earth-based cuprate superconductors
by magnetic alignment techniques

高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻
物質・環境システム工学コース

Department of Environmental Science and Engineering,
Kochi University of Technology

山木 桃子

Momoko Yamaki

指導教員

古田 守 教授

古沢 浩 教授

堀井 滋 准教授 (京都大学)

平成 26 年 3 月

第1章 序論

超伝導現象の発見から 100 年が経過し、この間に、数多くの超伝導物質が発見され、また、現象を説明する理論が発表された。また、実用面では超伝導ソレノイドコイルとして強磁場発生につながった。本章では、超伝導物質発見の歴史と、理論や現象及び特徴に加え、磁気科学プロセスとしての磁場配向について説明する。

1.1 超伝導の歴史

1908 年、Onnes によるヘリウム液化により、極低温環境の実現が可能となった。さらに Onnes は、自身で製造した液化ヘリウムを使って様々な金属の電気抵抗を調べて行った。1911 年、その中で、当時最も高純度の金属として入手可能であった水銀の電気抵抗が 4.19 K において突然ゼロになるという超伝導現象を発見した[1]。さらに 1914 年、Onnes は鉛を用いて最初の超伝導マグネットを開発し、400 ガウスの磁場を発生させた。しかし、当時発見されていた超伝導物質は僅かな磁場でも超伝導状態が破れてしまうため、超伝導マグネットの実用化の見込みは低いとされた。その後、超伝導現象については、水銀以外にも、数多くの金属の単体または合金において発現することや、電気抵抗がゼロになるという超伝導状態に転移する超伝導転移温度 (T_c) は物質に固有のものであることなどが明らかにされた。

1933 年には、Meissner と Ochsenfeld により、物質の超伝導転移に伴い物質から磁場が完全に排除されるマイスナー効果が報告され、超伝導体は完全導体であるだけでなく、完全反磁性体でもあることが判明した[2]。1935 年には London 兄弟が電子の超流体モデルを想定し、超伝導体中の電流、電界、磁界を関連付けた London 方程式を発表した[3]。1950 年には Ginzburg と Landau により、London 方程式を T_c 付近で一般化した GL 理論による熱力学的考察が行われた[4]。1957 年には Bardeen, Cooper, Schrieffer が発表した BCS 理論より超伝導の機構が明らかにされ、 T_c は初めて定式化された[5]。しかし、この理論から予見された転移温度の上限は 40 K であり、BCS の壁と呼ばれた。

超伝導現象の発見より、超伝導が初めて実用となる道が開けたのは、1954 年に Matthias が 18.3K での Nb_3Sn の超伝導性を報告して以降である。1957 年には Abrikosov により磁束が超伝導体内部に侵入可能な第二種超伝導体の存在が予言され、Kunzler はこの理論に沿った方針で線材を試作し、1961 年には 7 T の磁場が発生可能な超伝導マグネットを開発した。1962 年には Berlincourt らによって $NbTi$ の超伝導性が報告された。現在でも、市販されている超伝導マグネット

用線材として用いられているのは、主にこの Nb_3Sn 及び NbTi である。

この後、1974年に $T_c = 23.2\text{K}$ の Nb_3Ge [6] が発見されて以降、およそ10年の間 T_c の上昇は確認されなかった。しかし、1986年、Bednorz と Müller による $T_c = \text{約 } 30\text{K}$ の $[(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{CuO}_4](\text{La}214)$ 系についての発表[7]を皮切りに、それまで目を向けられることのなかった銅酸化物系の新物質探索がさかんに行われるようになった。同年、東京大学の笛木研究室のグループは La214 の Ba を Sr で置換し、その T_c が BCS の壁を超える約 40K の超伝導物質を発見した[8]。翌1987年には、液体窒素沸点の 77 K を超えた 90K 級の T_c を持つ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO) が Chu らのグループによって発見され[9]、さらには翌1988年には科学技術庁金属材料研究所で $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi2223)[10] と、酸化物高温超伝導体の発見が相次ぎ、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (Hg1223) の発見[11]により T_c は遂に 135K に至った。わずか10年もの間に急激な T_c 上昇を見せたこれら一連の銅酸化物系超伝導物質は、結晶構造中に二次元的な CuO_2 面を持つという共通した特徴を持つ。電子間の弱い引力の源泉として電子とフォノンの相互作用を考える BCS 理論では、低温で超伝導転移する金属系の超伝導体中における電子のふるまいについてはよく説明されている。しかし、銅酸化物から構成されている高温超伝導体中のクーロン力が大きい電子がなぜボーズ粒子のようにふるまうのかについてはまだよく理解されていない。

しかし、近年においても、2001年の Akimitsu らによる MgB_2 の 39K での超伝導転移の発見など[12]、BCS 理論に基づいた新物質の発見は続いている。2006年7月、東京工業大学の Hosono らによる鉄を含んだ新たな層状構造の酸化物 LaOFeP の約 4 K での超伝導転移が報告され、[13]、さらには2008年2月に $\text{LaFeAs}(\text{O}, \text{F})$ が約 32K の超伝導体になることが発見された[14]。この鉄を含む化合物群は、磁性元素の Fe を含むにもかかわらず Pn (Pn: P, As, Sn) と組み合わせることで超伝導を示すこと、La サイトを Sm で置換した SmFeAsO において T_c は BCS の壁を越える 55K を示したことなどから、超伝導の従来知見を覆しており、金属系超伝導物質とも銅酸化物系超伝導物質とも異なる新系統の高温超伝導物質であると考えられている[15]。

現在、構造的には二次元性の超伝導面を持たない超伝導体も発見されている。フラーレンにカリウムを加えた K_3C_{60} で 17K の超伝導体が発見され[16]、相次ぐ新たな系の発見に加え、それらも相次いで T_c の上昇を見せており、今後の新物質発見の展開が期待される。

このように、超伝導現象の発見以降 100 年という長期にわたり、その特異な性質の工学的応用に向けた実用化研究が多方面から行われてきた。しかし、常温で働く他の競合技術との間に大きなギャップである極低温の T_c 以下という動作領域の制限から、超伝導線材の使用用途は、超伝導現象でのみ実現される非常に安定な強磁場を発生するマグネットや、SQUID 磁束計というごく一部の性能を生かしたものに限定されてきた。超伝導体の発見の歴史と T_c の変遷、及び寒剤の沸点を Fig. 1-1 に示す。1980 年以降の急激な T_c の上昇による動作可能温度領域の拡大により、用いる寒剤として高価で取り扱いにくい液体ヘリウムから解放され、地球上至るところに存在する安価な窒素を液化した液体窒素(沸点: 77.3K)の利用も可能となった。これに伴う超伝導の利用範囲の拡大は計り知れず、現在ではキロメートル単位の超伝導ケーブルも製作されている[17]。しかし、高温超伝導体の実用化には、未だに多くの課題が残されている。

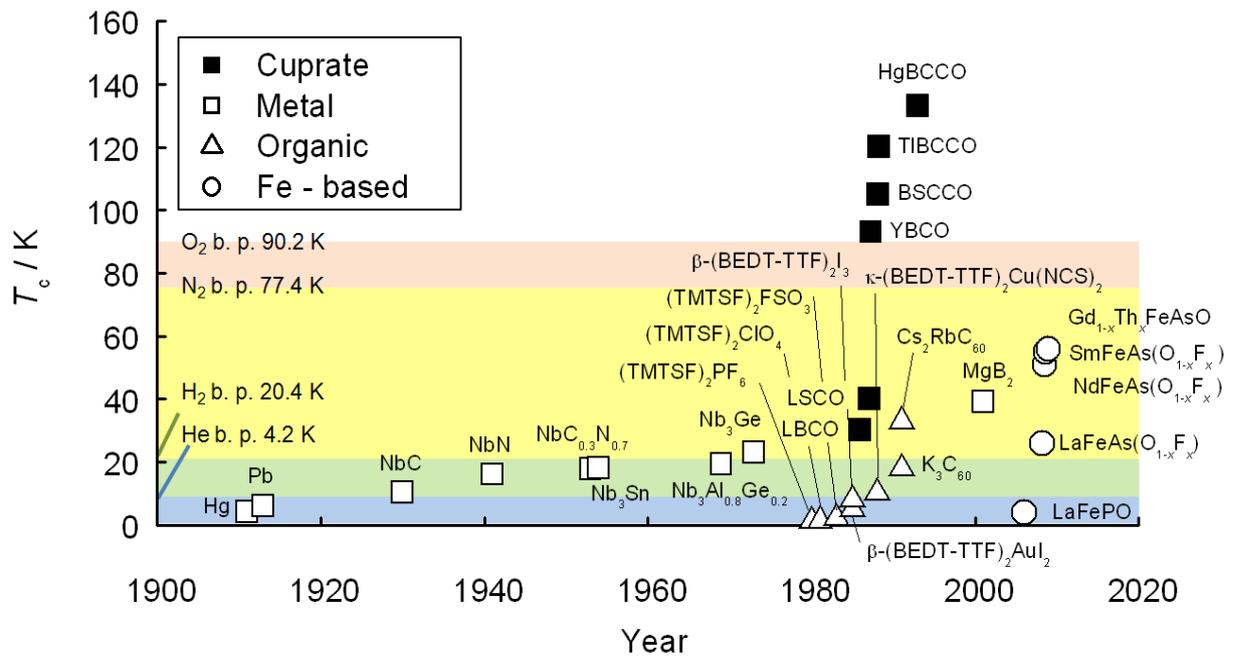


Fig. 1 - 1 超伝導体の発見の歴史と T_c の推移.

1.2 超伝導現象

超伝導現象の最大の特徴は、電気抵抗が完全に消失する完全導電性である。電気抵抗がゼロになる転移点を超伝導転移温度または臨界温度： T_c と呼ぶ。さらに、超伝導状態にある超伝導体は、弱い磁場では磁束を内部から完全にはじき出す完全反磁性を $T \leq T_c$ で示し、この現象はマイスナー効果と呼ばれる。超伝導は完全導電性とマイスナー効果の二つの現象を同時に出現させるので、超伝導体であることの証明には、これら二つの現象を確認する必要がある。

超伝導の電磁現象については、発見当初から工学的に様々な応用可能性が検討されてきた。しかし、鉛、錫、アルミニウムなどの、超伝導単体金属の多くは磁束を内部に取り込むことが出来ない第一種超伝導体であり、弱磁場で常伝導状態に転移してしまうことから、超伝導の実用的価値は低いものと思われていた。しかし、Abrikosov によって、磁束を超伝導物質の内部に受け入れることの出来る第二種超伝導体の存在が予言され、磁場のエネルギーを受け常伝導転移するまで試料内部に磁束を含んだ混合状態を利用した第二種超伝導体の実用可能性が高まった。実際のところ、超伝導線材として実用化されている超伝導体のすべては第二種超伝導体に分類されている。

Abrikosov は、超伝導体内部に微小な渦電流の格子が形成され、外部から印加された磁場は磁束線という形態をとり、その渦電流の中を超伝導を完全には壊すことなく通り抜けるというモデルを提唱した。後に、磁束線の三角格子は実際に、電子顕微鏡、中性子散乱、強磁性微粒子を使ったデコレーション法によって観測されている。超伝導部と常伝導部の境界の自由エネルギーは周りに比べて小さいため、超伝導体内部に多くの境界を作るという形で磁束が侵入した状態が安定となる。

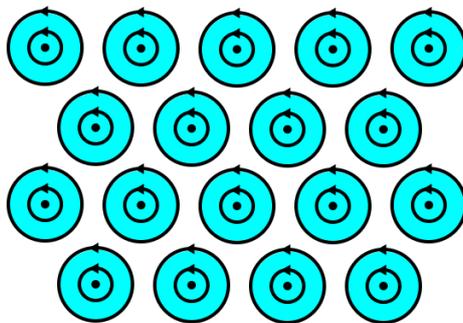


Fig. 1 - 2 磁束線格子(アブリコソフ-ボルテックス).
それぞれのボルテックスは磁束量子 Φ_0 一つを運ぶ.

一般に、磁束は互いに反発するため、できるだけ小さく分かれて互いに離れていた方がエネルギーが低いことから、格子欠損などにトラップされない場合、三角格子状に並ぶ。超伝導体内を貫く磁束は量子化されるため、第二種超伝導体の混合状態でみられる磁場の侵入も、量子化磁束の最小単位： Φ_0 を単位として起きている。

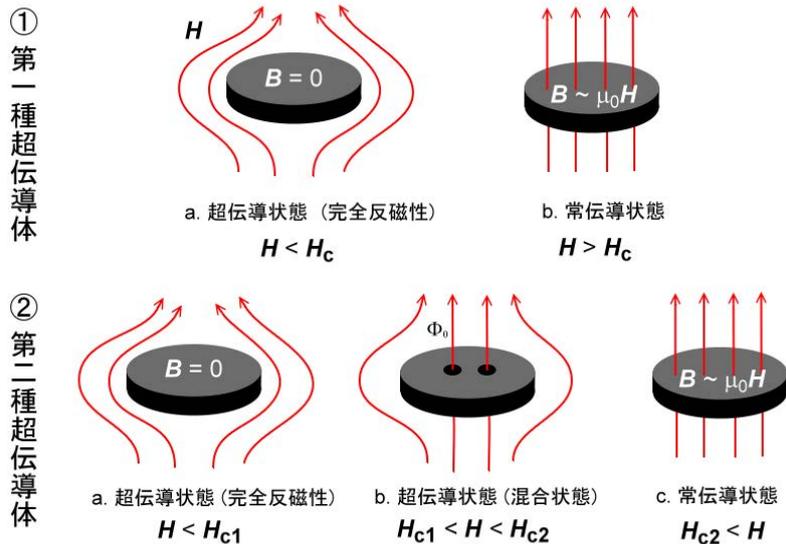


Fig. 1 - 3 臨界温度以下における第一種超伝導体と第二種超伝導体の磁場強度の変化に対する内部磁束密度の変化。

Fig. 1 - 3 には第一種超伝導体と第二種超伝導体の磁場中での試料内部の磁束密度の変化をそれぞれ示す。臨界温度以下まで十分に冷却され、超伝導状態にある超伝導バルク試料に、非常に弱い外部磁場を与えると、第一種・第二種超伝導体の共通の現象として、外部磁場は試料表面よりはじき出される。外部磁場 H を徐々に高めていくと、第一種超伝導体では、外部印加磁場が熱力学的臨界磁場 (H_c) 以上となったとき、突如として超伝導状態が破れ、常伝導状態に移ると同時に、磁場は試料内に侵入する。一方、第二種超伝導体では、下部臨界磁場: H_{c1} から上部臨界磁場: H_{c2} までの範囲で部分的な磁束の侵入を許容し、 H_{c2} を超えたところで常伝導体となる。このように、第一種超伝導体と第二種超伝導体には、超伝導状態を保ったままで磁束を超伝導体内に導入することが可能か否かの違いがある。

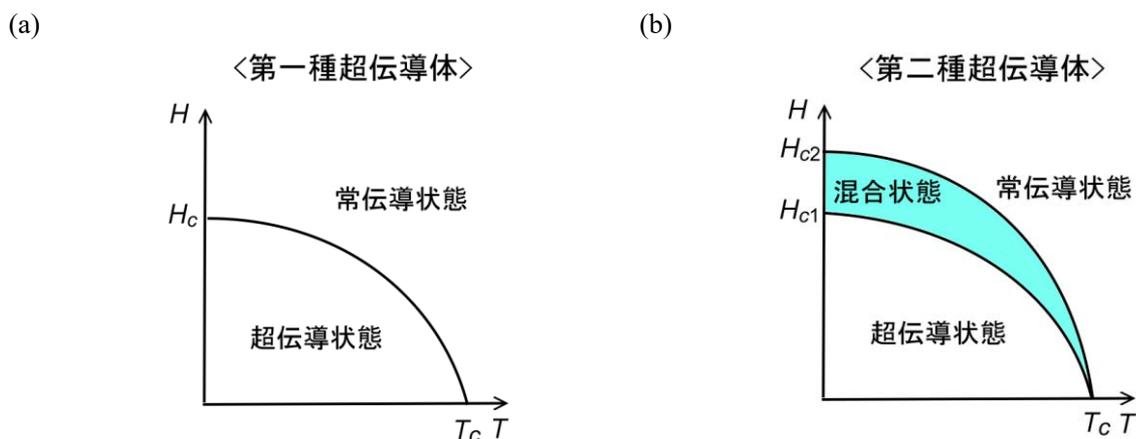


Fig. 1 - 4, 理想的な (a) 第一種超伝導体, (b) 第二種超伝導体における臨界磁場の温度依存性。

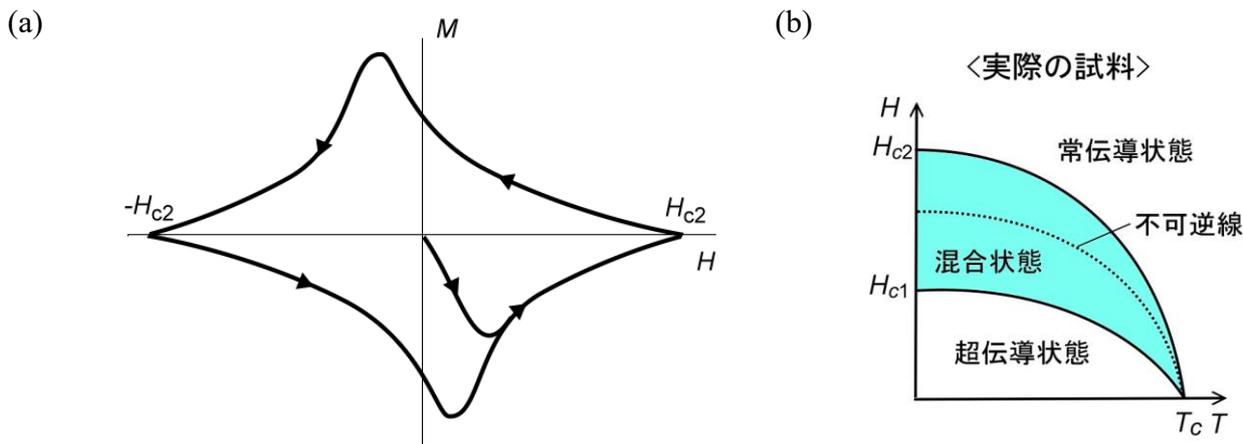


Fig. 1 - 5, (a) 実際の第二種超伝導体で観測される磁化ヒステリシス曲線,
 (b) 実際の非理想的第二種超伝導体で現れる臨界磁場の温度依存性.

Fig. 1 - 5 (a)(b)には、超伝導転移の熱力学的相図を磁場と温度の関数として示した。3つの臨界磁場 H_c , H_{c1} , H_{c2} はいずれも温度 T の関数であり、 T_c でゼロとなる。

いったん H_{c1} よりも高い磁場にさらした後も、図のように、 M が H で一義的に決定される可逆的な磁化曲線を描くのは、化学的にも物理的にも理想的な試料だけである。これに対し、実際では、多くの超伝導体は Fig. 1 - 5 (a) に示すようなヒステリシスをもった磁化曲線を描く。実際の超伝導体では種々の析出物や格子不整、不均質な化学組成などが内部に存在し、結果として、空間的、物理的性質が均質でない状態が生じ、このため、Fig. 1 - 5 (b) のような磁気相図となり、磁束線がフローしやすい領域とフローしにくい領域ができる。フローしにくい領域では、量子化磁束 Φ は磁界の力を受けて動こうとするが、結晶の欠陥などにより妨げられる。これをピン止め効果という。ピン止めする場所をピン止め中心と呼び、磁場から受けるローレンツ力に逆らって磁束線の動きを妨げる力をピン止め力という。強いピンニングセンターの密度を高めることが出来れば、ピンニング力が大きくなり、臨界電流特性及び着磁特性が高まることになる。混合状態でも、磁束ピンニングされている状態とピンニングされていないフラックスフローとしての状態があり、実用的には、前者の磁場領域の拡大が重要である。

1.3 BCS 理論

現在、超伝導現象の理解の基礎となっている BCS 理論では、超伝導現象を電子-格子間作用を用いて以下のように説明されている。

フェルミ粒子のエネルギー固有値はフェルミ分布により決定され、エネルギー準位とスピンによる自由度からその状態が与えられる。1つの量子状態を占有する電子の数は、パウリの排他律より1つの電子に制限される。しかし、フェルミ縮退している固体中の2つの電子に、2つの電子がフォノンを介した引力相互作用により、クーパー対と呼ばれるペアを組むと、スピンの半整数値のフェルミ粒子から整数値を取るボーズ粒子へと変換し、1つの状態に任意の数のクーパー対が占有できるようになる。これにより、常伝導状態よりも超伝導状態がエネルギー的に安定な状態となる。

この理論によれば、以下のように T_c が定式化される。

$$T_c = \frac{4\hbar\omega_0}{k_B} \exp\left(-\frac{2}{N(0)V(0)}\right) \quad \dots(1.1)$$

ここで、 $\hbar\omega_0$ はフォノン 1 個のエネルギー、 k_B はボルツマン定数、 $N(0)$ はフェルミ面近傍の状態密度、 $V(0)$ は電子間の引力相互作用を表す。(1.1)式をもとに、より高い T_c を持つ超伝導物質としては、フェルミ面での電子濃度が高く質量が軽い物質が良いという予想が立てられる。(1.1)式を信じるならば、デバイ温度： $(\Theta_D = \hbar\omega_0 / k_B)$ やフェルミ面での電子濃度： $N(0)$ に上限があるため、超伝導転移温度 (T_c) には上限が存在することになる。これを BCS の壁と呼んでおり、30 ~ 40 K 程度と考えられていた。実際、1980 年代半ばまでの T_c の最高記録は、1961 年に Kunzler の発見した Nb_3Ge の 23 K であった[6]。

ところが、1980 年代後半に発見された銅酸化物系超伝導体はこの壁を覆し、前述の通り、RE 系高温超伝導体、Bi 系超伝導体、Tl 系超伝導体、Hg 系超伝導体において、それぞれ、96K、110K、125K、135K の T_c を示している。これらの超伝導物質は、BCS の壁を大きく超える転移温度から示唆される BCS 理論では説明できないと考えられている。しかしながら、これらの超伝導体においても Cooper ペアを形成することによって超伝導を発現している点では同じである [18]。

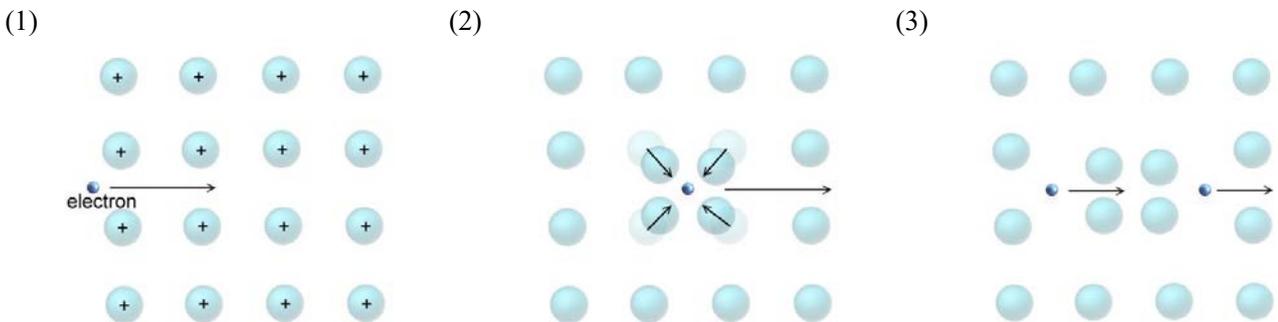


Fig. 1 - 6 格子と電子の引力相互作用.

電子によって陽イオンが引きつけられ、陽電荷密度の高い空間が生ずる。

1.4 ジョセフソン効果

1962年に、Josephsonは、超伝導体が近接している接合には常伝導体と同様にトンネル電流が流れ、しかもこの電流はゼロ電圧で流れうるクーパー対のトンネル電流であることを予言した。しかも、この接合に電位差 V があるとき、周波数 $f = 2eV/h$ の交流電流が流れることも予言した。これは多くの実験で検証され、現在では、この効果は単にトンネル電流だけでなく、広く超伝導一般に適用しうる考え方として、広い応用の期待がなされている。

2つの超伝導体の間に薄い絶縁層を挟んで電流-電圧特性を測定すると、トンネル効果が観測される。絶縁層の厚さが5nm以上の比較的厚い場合には、電圧がある閾値 $V_g = 2D$ までにはほとんど電流が流れない。 V_g に達すると急にトンネル電流が増大する。この IV 特性は超伝導電子状態の励起エネルギースペクトルにギャップがあり、励起された準粒子が電圧の助けを借りて起こすトンネル効果によるものである。

絶縁層の厚さが2nm程度になると、電圧ゼロのまま流れる超伝導電流がつけ加わる。 $V=0$ のまま流れる電流は、超伝導を担っているキャリア(電子対)が基底状態のままトンネル効果で絶縁層を透過することによるものである。この超伝導トンネル効果は1962年、ケンブリッジ大学のJosephsonによって理論的に予想されたもので、ジョセフソン効果と呼ばれている。2つの超伝導間に薄い絶縁体膜を挟んでも、トンネル効果により超伝導電流が流れることが報告された[19]。

Josephson効果によって流れる電流は次のような制約を受ける。Fig. 1-7にJosephson接合の模式図を示す。



Fig. 1 - 7 Josephson 接合の模式図.

図中における左側の超伝導体の巨視的な位相を φ_1 を隔てた右側の超伝導体の巨視的な位相を φ_2 とすると、この接合には左右の超伝導体の位相差に応じ、

$$J = J_c \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \quad \cdots(1.2)$$

という電流が流れる。 J_c はJosephson臨界電流と呼ばれる。このように位相を持つ超伝導体はJosephson効果によって流れる臨界電流に位相差による減衰が生じる。多結晶体における粒間結合の場合も同様に2つの結晶粒を流れる超伝導電子対の位相差に応じて減衰が生じる。一方等方的なs波対称性を持つ超伝導では位相差がないため、この問題を考える必要はない。その

ためこれらの超伝導体においては後述のような結晶粒の配向を考える必要がなく、結晶粒の配向を目的とした加工を必要としないので、実用化も比較的容易であった。

銅酸化物高温超伝導体の層状構造を利用すると、ジョセフソンプラズマ現象が現れる。

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ のように層状性の強い超伝導体では、強い超伝導を示す CuO_2 層が絶縁体層を通してジョセフソン効果で結合されていると考えてよい。従って、この超伝導体は c 軸方向に積み重なった天然の多重ジョセフソン接合と見なされる。これらの現象はサブミリ波の発振器、検出器、フィルターなどに結晶内蔵型機能素子として応用される可能性がある。

高温超伝導体のもう一つの応用は超伝導デバイスを作ることである。SQUID(超伝導量子干渉計)は磁場を最も精密に測定する装置である。高温超伝導体を用いて77KではたらくSQUIDはすでに製作されている。

1.5 高温超伝導物質の特徴と性質

1.5.1 超伝導電子対の対称性

一部の銅酸化物高温超伝導体は BCS の壁よりもはるかに高く、且つ液体窒素温度を超える T_c を有するため注目されていることは前に述べた。さらに、これらの超伝導体は Cooper ペアの対称性が d 波対称性に属するというもう一つの重要な特徴がある。Cooper ペアの対称性は原子軌道を分類する $s, p, d, f, ..$ という指標で分類される。 d 波対称性以外に単体金属の超伝導の属する等方的な s 波対称性、重い電子系の UPt_3 における超伝導が属する p 波対称性などが存在し [20]、 s 波以外のものはまとめて異方的超伝導と呼ばれている。銅酸化物超伝導体の発見以前にも UPt_3 などで発現する超伝導が異方的であることは知られていたが、これらの物質群では転移温度が 1 K 以下であったため、応用的研究が発展することはなかった。

BCS 平均場理論において超伝導秩序を表現する秩序変数はペアポテンシャルと呼ばれ、電子を生成する演算子の積 (ペアなので 2 個) の量子力学的及び統計力学的期待値として

$$\Delta_{s',s}(r-r') = g(r-r') \langle \psi_{s'}^+(r) \psi_s^+(r') \rangle \quad \dots(1.3)$$

(1.3)式のように定義される。この量は一般に複素数であり、その位相部分が巨視的位相と関係している。 $g(r-r')$ は 2 電子間に働く引力相互作用である。以下ではペアポテンシャルがペアを形成する電子の相対座標の関数であることが重要になる。相対座標に関して Fourier 変換を行うと、

$$\Delta_{s',s}(r-r') = \sum_k \Delta_{s',s}(k) e^{ik(r-r')} \quad \dots(1.4)$$

を得る。この(1.4)式中の $\Delta_{s',s}(k)$ が超伝導の異方性を特徴付け、例えば、

$$\Delta(k) = \Delta \quad \dots(1.5)$$

のように、 k の方向に依存しない定数の場合、超伝導は s 波と呼ばれる。通常、金属の超伝導はこの s 波対称性に属する。次に

$$\Delta(k) = \Delta k_x \quad \dots(1.6)$$

のような k 依存性がある場合、超伝導は p 波と呼ばれ、重い電子系で発現する超伝導を特徴付ける。また、酸化物高温超伝導体は、

$$\Delta(k) = \Delta(k_x^2 - k_y^2) \quad \dots(1.7)$$

のような d 波対称性のペアによって記述され、これらの 2 次元 Fermi 面におけるペアポテンシャルの様子を示したものが Fig. 1-8 である。中心の白抜きの円は Fermi 球を表し、その外側にペアの振幅が描かれている。

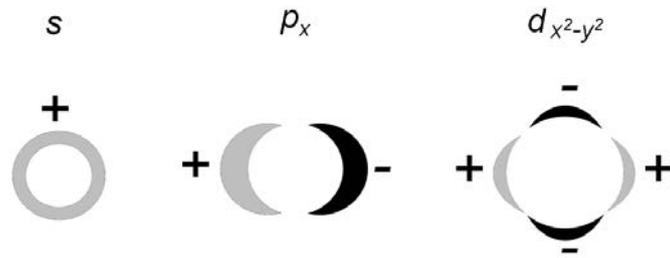


Fig. 1-8 二次元 Fermi 面におけるペアポテンシャル.

異方的超伝導の場合、直感的に理解できる重要な要素は、Fermi 面上でペアポテンシャルの符号が変化することである。 p 波の場合は Fermi 面上を 1 周すると 2 回、 d 波の場合は 4 回の符号の変化が生じる。オイラーの定理より $e^{i\pi} = -1$ であるから、符号の変化は π の位相変化と等しい。異方的超伝導であれば、必ず現れるこの位相を内部位相と呼んでいる。この内部位相は共鳴状態の形成を Josephson 電流に大きく変化を生じさせることになる。

1.5.2 高温超伝導体の基本構造

超伝導体のうち、液体窒素温度以上の高い T_c をもつ物質も含む銅酸化物系高温超伝導体の特徴的な点は、結晶構造として CuO_2 面を含む層状ペロブスカイト構造を有することである。ペロブスカイトとは、誘電体として研究されていたチタン酸カルシウムの鉱物名で、ロシアの鉱物学者ペロブスキにちなみ付けられた名前である。Fig. 1 - 9 にはペロブスカイト結晶構造の模式図を示す。

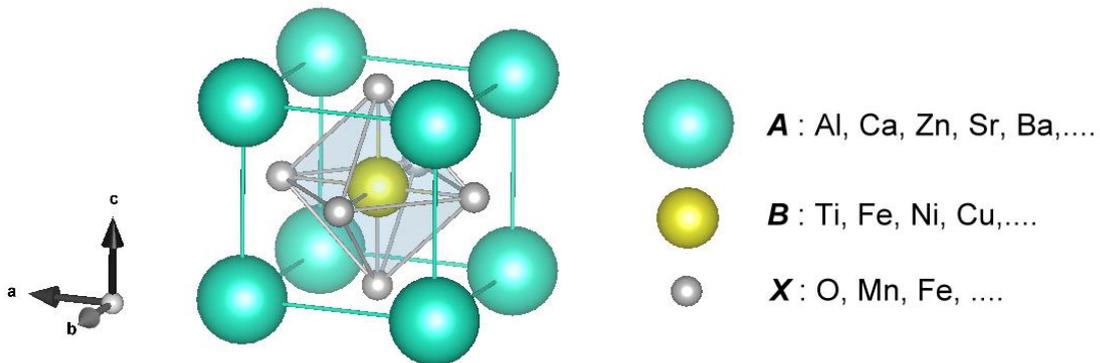


Fig. 1 - 9 ペロブスカイト結晶構造と各サイトに配置される原子の例.
(イオン半径は SrTiO_3 をモデルとした.)

この酸化物は構造中に酸素欠損を含み、そのため酸素不定比性を持つことが知られている。Cu や Ti などが中央にあり、それを八面体で取り囲むように酸素が存在する。このペロブスカイト型結晶構造中の六配位酸素の中心に位置する銅を囲んだ二次元正方格子を CuO_2 面と呼び、この二次元 CuO_2 面を構造中に含む層状構造をもつ超伝導体を銅酸化物超伝導体と呼ぶ。銅酸化物超伝導体の系では結晶構造中にペロブスカイトのピラミッドの底面で超伝導を担う CuO_2 が二次元網を形成しており、さらに CuO_2 面にホールをドーピングするブロック層が c 軸方向に積層した異方的構造を持っている。Fig. 1 - 10 には高温超伝導物質中の CuO_2 面上の Cu の酸素配位形式を示す。

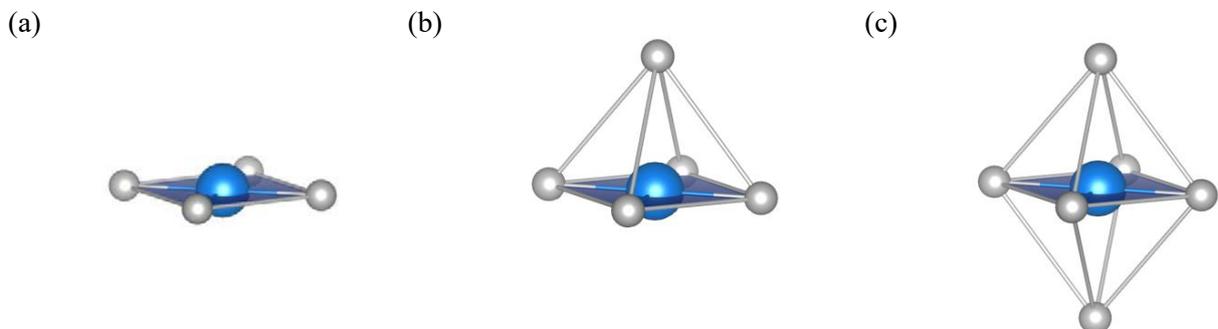


Fig. 1-10, 銅酸化物高温超伝導物質中の CuO_2 面上の Cu の酸素配位形式.
(a) 正方形, (b) ピラミッド型, (c) 8面体型.

Fig. 1 - 10 中に示した各種の CuO_2 面の重要な特徴の一つは、(a) 正方形 CuO_2 面には n 型(電子)ドーピングが、(b) ピラミッド型及び (c) の頂点酸素をもつ 8 面体型の CuO_2 面では p 型(ホール)ドーピングが、可能であるという点である。

超伝導性の CuO_2 面とそこにホールをドーピングするブロック層との積層構造を形成した層状の結晶構造を一般式で表すと、 $M_m A_2 B_{n-1} \text{Cu}_n \text{O}_y$ 、 $[(m = 0, 1, 2, \dots; n = 1, 2, 3, \dots)]$ 、 $(A = \text{Fig. 1-9 中に示した Ba, Sr または 3 価イオンが大きい希土類元素, } B = \text{Fig. 1-9 中に示した Ca } (n = 1, 2, 3, \dots) \text{ または 3 価を取り得る希土類元素 } (n = 1 \text{ の場合のみ})]$ となり、超伝導層は $\text{CuO}_2 - (B - \text{CuO}_2)_{n-1}$ 、と、ブロック層は $\text{AO} - (\text{MO}_x)_m - \text{AO}$ と表される。超伝導特性に大きく影響するのが M の元素、その層数 m と CuO_2 面の枚数 n であることから、銅氧化物用伝導体の略称として M 系 $m2(n-1)n$ 層、または $Mm2(n-1)n$ という表現が広く用いられている[21]。

Fig. 1-11にはFig. 1-10に示した3種の CuO_2 面を具現し、なおかつ繰り返し単位中にただ一層の CuO_2 面をもつT相、T'相、T*相の構造を示した。Fig. 1 - 11 (a) は $m = 0, n = 1$ としたときの La_2CuO_4 (La214)の結晶構造である。La214は前述の一般式で表記すれば 0201 となるものであるが、その発見当時は上記の一般式が確立されていなかったため、現在でも慣習的にそう呼ばれている。その T_c は40Kであり、酸素不定比性をほとんど持たない。この系においては、2007年に東京農工大学のNaitoらによって、従来ノドープでは絶縁体と考えられてきた Nd_2CuO_4 構造(T' 構造)を有する RE_2CuO_4 ($\text{RE} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$)で、低酸素分圧焼成という新しいプロセスを用いて作製した薄膜が30K超の T_c を示したことが報告された[22]。この報告はT' 構造RE214に固有な性質を調べるためには不純物酸素の除去が必要であることを意味しており、これまでの結果や考察は再考の必要があるものと考えられている。

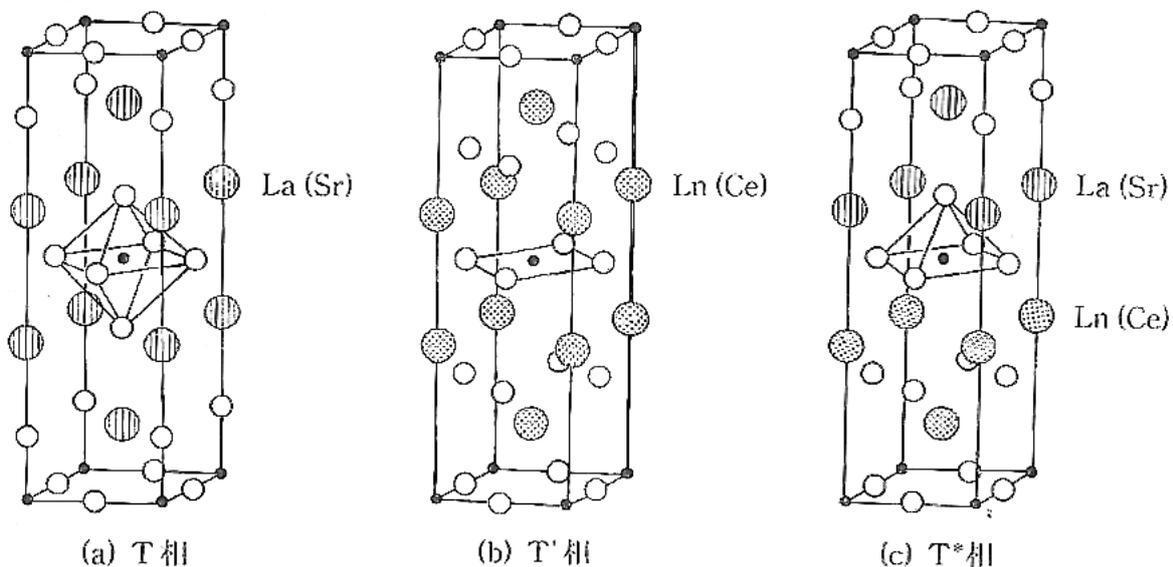


Fig. 1 - 11, 単層 CuO_2 面をもつ 214 構造

また、Fig. 1 - 12には代表的な3つの銅酸化物系高温超伝導体の結晶構造を示す。(a), (b), (c)はいずれも CuO_2 面が c 軸と直交する方向に正方格子として広がっている。

Fig. 1 - 12(a)に示す $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ は慣習的に $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y123)と表記されるが、この物質も前述の一般式で表すとすれば $\text{CuBa}_2\text{YCu}_2\text{O}_y$ となる。一般式においては $m = 1, n = 2$ に当たる物質であり、多くのペロブスカイト型酸化物と同様酸素不定比性を持つ。この不定比の酸素量がキャリア濃度に影響を与え、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ から $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ にわたる酸素量の変化により、反強磁性絶縁体から超伝導体へ、正方晶から斜方晶へと相転移が起き、物性に大きな変化をもたらす。また、Yサイトは様々な希土類イオンを受容することが可能であり、Ce, Pr, Tb, Pm 以外のすべての希土類で超伝導性を示す。Y を他の希土類で置換したものは希土類の種類を RE とおいて $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123) と表記される。

Fig. 1 - 12 (b)には $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212)の結晶構造を示す。最高の T_c は 95K であり、前述の一般式において $m = 2, n = 3$ に当たる。現在最も高い T_c を発現する系における代表的な物質である。 c 軸方向に反周期進むごとに BiO 面で a 軸方向に $a/2, b$ 軸方向に $b/2$ ずつズレがあり、この BiO 面でミスフィットが生じる。結果として BiO 面は大きく波打ち、その BiO 面間に過剰酸素が導入される。 T_c と Cu の平均価数の関係については後でも述べるが、通常の固相反応では Bi2212 には過剰酸素が導入されており、還元アニールを施すことで最高の T_c が実現される。この Bi2212 に 4 配位型 CuO_2 面を一枚追加した相である $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi2223)は $T_c = 110\text{K}$ を持つ。

Fig. 1 - 12 (c) に示した $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (Tl1223)は、 $T_c = 128 \text{ K}$ を持ち、 CuO_2 面が 3 枚($n = 3$)ある系の代表である。この系には他に超伝導体の中で最高の T_c を示す $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Hg1223)がある。この二つの系に関しては炭酸ブロックを含まないので Bi 系に見られるような CuO_2 面の Cu と O の歪みがほとんどなく、 CuO_2 面はほぼ平坦であり、 T_c が著しく高いのはこの平坦性に起因すると考えられている。この高 T_c を生かした応用が期待されるが、水銀は高温で蒸気分圧が高くなるため、この系の合成は困難であり、また毒性元素を含むため、実用化へのハードルは高い。

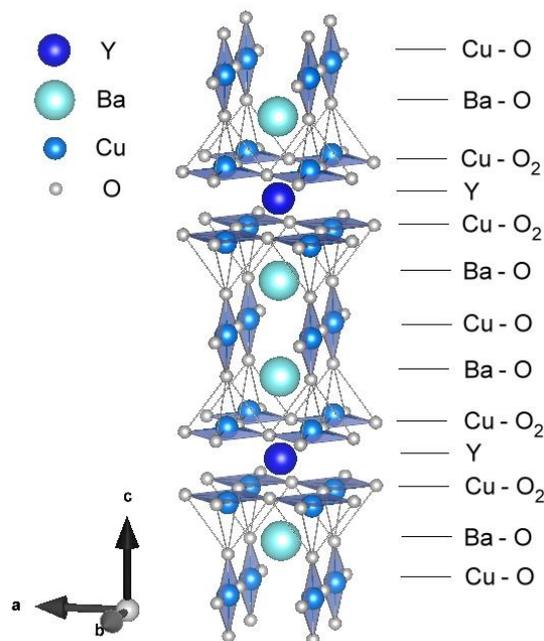
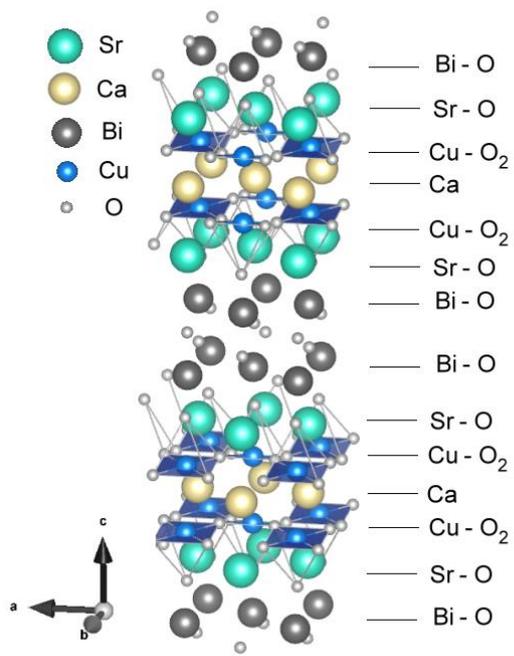
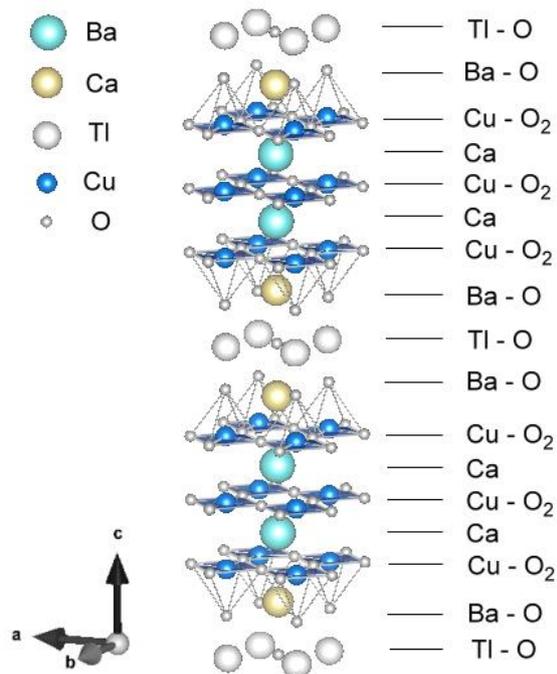


Fig. 1 - 12 (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y123, $T_c \sim 90 \text{ K}$) の結晶構造。



(b) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi2212, $T_c \sim 95$ K)
の結晶構造.



(c) $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (Tl1223, $T_c \sim 128$ K)
の結晶構造.

Fig. 1 - 12 代表的な高温超伝導体の結晶構造.

1.5.3 高温超伝導の出現とキャリア制御

高温超伝導を議論する上で最も重要と考えられているのは、結晶構造中に二次元的に広がった CuO_2 面の性質である。高温超伝導は CuO_2 面にドーパされたキャリアによって発現すると考えられており、高温超伝導物質では元素置換や酸素含有量の違いなどによってキャリア密度が大きく変化し、それに伴い電子状態も変化する。

各高温超伝導物質には、キャリアがもっとも少ない極限としての非超伝導物質が母相として考えられており、この母相物質の CuO_2 面上の Cu はその価数が丁度+2 価で最外殻電子配置が $3d^9$ となるため、バンド理論からは金属となることが予想される。しかし強い電子相関のために電子が各 Cu サイトに局在し、実際には Mott-Hubbard 型の絶縁体となる。 CuO_2 面内の Cu はスピン 1/2 を持ち、このスピンは酸素を介した超交換相互作用により反強磁性的に結合することが明らかにされている。高温超伝導体はこの母相物質の CuO_2 面にホールまたは電子がキャリアとしてドーパされることにより発現すると考えられている[23]。キャリアがドーパされた場合、Cu の形式電荷は+2 から変化し、ホールドーパ型の場合には+2 より高くなり、逆に電子ドーパ型の場合には+2 よりも低くなる。Fig. 1-13 に高温超伝導物質の電子相図を模式的に示す。

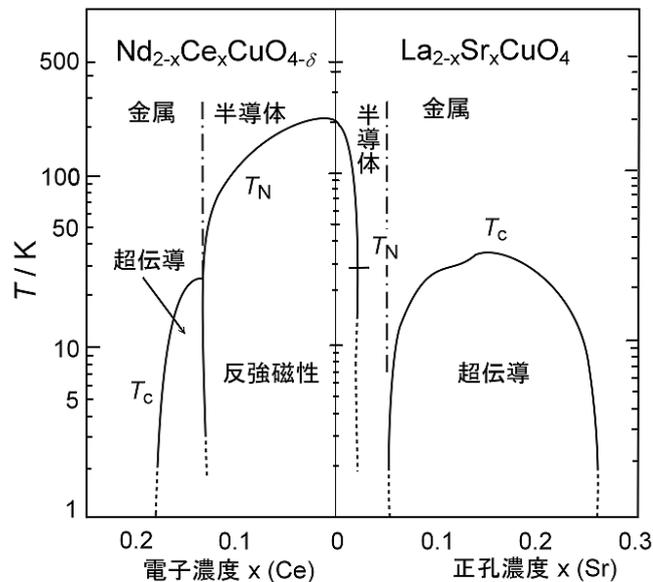


Fig. 1 - 13 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ および $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ の電子相図 [23].

例えばホールドーパ型である La_{214} の場合、母相である La_{214} の La^{3+} サイトが Sr^{2+} で部分置換されるため、形式電荷が+2 よりも高くなる。したがって Sr^{2+} 置換量の変化に伴ってキャリア密度は連続的に変化する。電子ドーパ型の $(\text{Nd,Ce})_2\text{CuO}_4$ では、母相である Nd_{214} の Nd^{3+} サイトが Ce^{4+} で部分置換されることにより Cu の形式電荷が+2 よりも低くなる。これらは陽イオン置換によってキャリアのドーピングが行われる例であるが、陰イオン置換によるキャリアドーピングは Nd_{214} の O^{2-} サイトが F で部分置換された $\text{Nd}_2\text{Cu}(\text{O,F})$ 電子ドーパ型などにその例が見られる。また酸素量の変化によって Cu の形式電荷が変化しキャリアがドーパされる場合もある。このような例はホールドーパ型の Y_{123} においてみられる。元素置換と酸素量変化は高温超伝導物質におけるキャリアドー

ピング機構の典型的なものであるが、現実にはこの両者は並行して機能している場合が多い。これらを化学的ドーピングと総称している。この場合には化学組成と酸素含有量及び電気的中性条件から化学的にドーピングされたキャリアの密度を形式的に計算することが可能である。

一方、Bi系やTl系ではCuの価数が計算上ちょうど+2価であるにもかかわらず超伝導を示すものがあり、このような場合をセルフドーピングと呼ぶことがある。BiやTlがCuと同様に混合原子価状態を取り得るためにキャリアのドーピングが可能になると考えられている。

高温超伝導物質の輸送特性や磁気特性はキャリア密度(p)に伴って大きく変化する。 T_c もまた p に強く依存しており、 p の変化に伴う T_c の変化は高温超伝導物質に顕著な特徴の一つである。Fig. 1 - 13に(La,Sr) $_2$ CuO $_4$ と(Nd,Ce) $_2$ CuO $_4$ について報告されている電子相図を示す。キャリアがドーピングされていない母相物質は反強磁性絶縁体であるが、 p の増加に伴い T_N (ネール点)は急激に低下し、系は徐々に金属的となる。さらに p が増加すると系は超伝導体へと転移する。超伝導を示す領域に入ると、 p の増加に伴い T_c は上昇する。しかし T_c は p のある値において最高値をとった後低下し、系はついに非超伝導金属へと転移する。すなわち、 T_c は p に対して極大値を持つ。このような特徴は多くの高温超伝導物質の共通の現象として実験的に見出されている。実験的条件の困難さから電子相図が得られていない系もあるが、Fig. 1 - 14の電子相図は多くの高温超伝導物質に共通のものと考えられている。

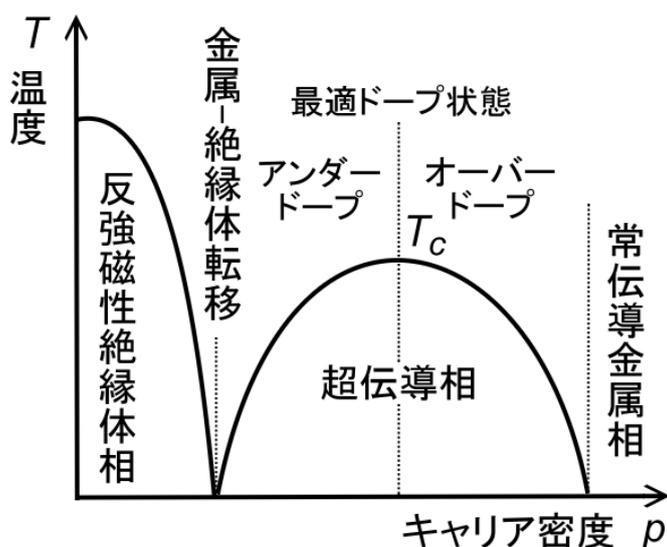


Fig. 1 - 14 高温超伝導体のキャリア密度と T_c の関係.

次に、層状構造となる異方的結晶構造に着目すると、高温超伝導体では、超伝導層である CuO_2 面とブロック層が交互に積層した構造に起因した、電氣的・磁氣的異方性を発現する。この異方性を表すパラメータ γ は c 軸および ab 面の磁場侵入長 λ_c, λ_{ab} の比から、以下のように定義される。

$$\gamma_s \equiv \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} = \sqrt{\frac{m_c^*}{m_{ab}^*}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} \quad \dots(1.8)$$

ここで、 ξ_c, ξ_{ab} は c 軸および ab 面のコヒーレンス長、 m_c^*, m_{ab}^* はそれぞれの方向を動く超伝導電子の有効質量である。実験的には電気抵抗率の異方性、超伝導状態における磁場侵入長の異方性などにより見積られる。常伝導状態の c 軸および ab 面方向の電気抵抗率 ρ_c, ρ_{ab} から見積もった場合、

$$\gamma \equiv \sqrt{\frac{m_c}{m_{ab}}} = \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_{ab}}} \quad \dots(1.9)$$

のように表される。ここで、 m_c, m_{ab} はそれぞれの方向を動く常伝導電子の有効質量である。

Fig. 1 - 15 には最適ドーピング状態の代表的な銅酸化物超伝導体単結晶の γ^2 と CuO_2 面間隔 d ($\text{CuO}_2\text{-CuO}_2$) と関係を示す。 γ^2 は物質によって 10^2 ほどの幅を持つが、ほぼ一直線上にあり、 CuO_2 面間隔に対して γ^2 は指数関数的に変化することがわかる。 ρ_{ab} は銅酸化物超伝導体に共通な CuO_2 面により決定されるのに対し、 ρ_c は各ブロック層の異なる構造と性質を反映しているためである。さらに Fig. 1 - 16 には、各種物質の不可逆磁場と電氣的異方性の関係を示す。Y123 系は、La214 や Bi2212 系と比較して、電氣的異方性が小さく、不可逆磁場が高いことがわかる。これにより、高温高磁場において Y123 が実用的に優れていること、また、不可逆磁場が高い材料を得るためには、磁気異方性の低い材料が有利であることがわかる。

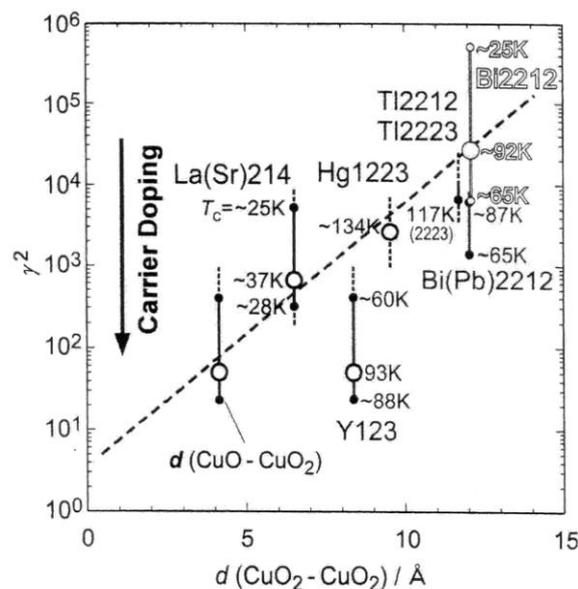


Fig. 1 - 15 銅酸化物超伝導体単結晶試料のブロック層の厚さ d ($\text{CuO}_2\text{-CuO}_2$) と電氣的・磁氣的異方性 γ^2 の関係 [24].

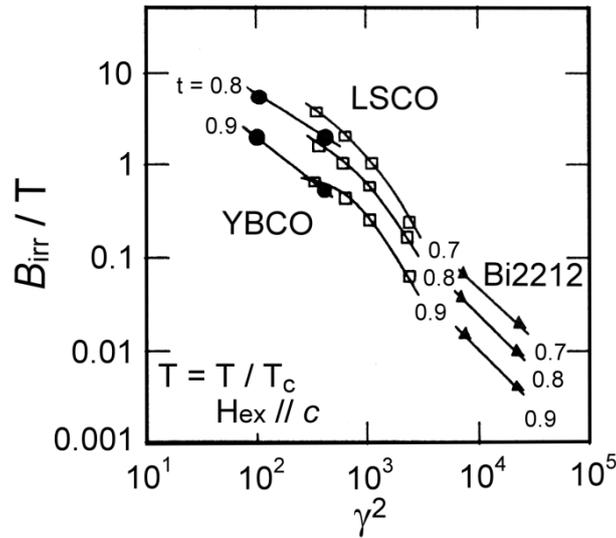


Fig. 1 - 16 不可逆磁場と電氣的磁氣的異方性 ($\gamma^2 \equiv \rho_c / \rho_{ab}$) の関係 [25][26].

Fig. 1 - 17 および Fig. 1 - 18 は様々なキャリア濃度を持つ Bi(Pb)2212 単結晶における各結晶軸方向の電気抵抗率の温度依存性である。Fig. 1 - 17 に示すように Pb ドープ量によって制御したキャリアドープ状態によって ρ_c は大きく変化しているが、 ρ_{ab} (Fig. 1 - 18 参照) はほとんど変化していない。これは ρ_{ab} が銅酸化物に共通な CuO_2 面によって決定されるのに対し、 ρ_c はブロック層の構造と電氣的性質を反映しているためである。このことから、 γ の物質依存性の起源は ρ_c であることがわかる。また、キャリアドープ量の増加に従い、 ρ_c は ρ_{ab} に比べて大きく減少する。結果として ρ_c と ρ_{ab} の比は一定ではなく、 γ の値はキャリアドープ量によって制御が可能である。

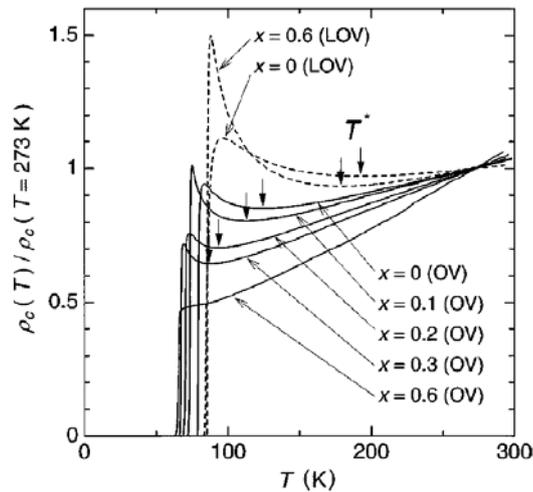


Fig. 1 - 17 $(\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x)\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi(Pb)2212) 単結晶の c 軸方向における電気抵抗率の温度依存性(273K の ρ_c で規格化) [27].

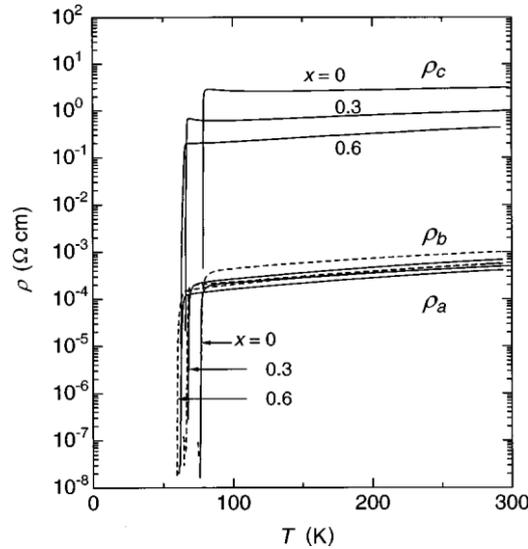


Fig. 1 - 18 $(\text{Bi}_{2.1-x}\text{Pb}_x)\text{Sr}_{1.8}\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi(Pb)2212)単結晶の c 軸および ab 面方向における電気抵抗率の温度依存性 [27].

超伝導体の物理的特性を示す重要なパラメータとして、臨界温度 T_c 、超伝導ギャップ Δ 、コヒーレンス長さ ξ 、磁場侵入長 λ 、下部臨界磁場 H_{c1} 、上部臨界磁場 H_{c2} 、異方性パラメータ γ 、臨界電流密度 J_c 、不可逆磁場 B_{ir} などが挙げられる。このうち、 J_c および B_{ir} は材料特性値であり、材料組織、つまり作製方法に大きく依存する。

Table 1-1 に、代表的超伝導体の物性値を示した[28]。ここで示した値は報告の一例であり、定性的現象についてのみ述べる。Y123 系超伝導体は、他の酸化物超伝導体と同じくコヒーレンス長が短い、Bi 系および Tl 系と比較すると、多少 c 軸に沿った方向のコヒーレンス長が長く、垂直な方向に短く、このため、異方性が小さい。高温超伝導体の H_{c1} は非常に小さく、数百ガウス程度の印加磁場で磁束が侵入して混合状態となる。しかし、 H_{c2} は T_c が高いため、数十から数百テスラと非常に高い。ここで $H_{c2}^{//c} = \phi_0 / 2\pi\xi_a^2$ 、 $H_{c2}^{//a} = \phi_0 / 2\pi\xi_c^2$ と書き表されることからわかるように、 $H_{c2}^{//a}$ が $H_{c2}^{//c}$ よりも高くなる。また、希土類元素置換した系では、材料の T_c に連動した変化をする。

Table 1-1 代表的な超伝導体の諸物性 [28].

物質名	T_c / K	$\xi(0)$ / nm	$\lambda(0)$ /nm	$B_{c1}(0)$ /mT	$B_{c2}(0)$ /T
Nb ₃ Sn	18.3	5	65	90	29
La _{1.875} Sr _{0.125} CuO ₄ (La214)	38	0.27 (ξ_c)	400(λ_c)	30($B_{//c}$)	24($B_{//c}$)
		3.2(ξ_{ab})	80(λ_{ab})	7($B_{\perp c}$)	125($B_{\perp c}$)
YBa ₂ Cu ₃ O _y (Y123)	93	0.4(ξ_c)	>700(λ_c)	85($B_{//c}$)	72($B_{//c}$)
		2.1(ξ_{ab})	141(λ_{ab})	250($B_{\perp c}$)	350($B_{\perp c}$)
Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O _{8+δ} (Bi2212)	85	0.16(ξ_c)	1.5×10^5 (λ_c)	85($B_{//c}$)	22($B_{//c}$)
		3.8(ξ_{ab})	300		533($B_{\perp c}$)
(Bi,Pb) ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10+δ} (Bi2223)	110	0.15(ξ_c)	150(λ_{ab})	42	60($B_{//c}$)
		2.3(ξ_{ab})			850($B_{\perp c}$)

1.5.4 希土類系高温超伝導体

世界で最初に液体窒素温度以上で超伝導を示した物質が $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Y123)である。その後、YサイトをCe, Pr, Pm, Tb以外のランタノイドの各元素 (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) で全置換しても超伝導を示すことが報告されている[29]。Fig. 1 - 19に各RE123の T_c 、包晶温度および格子定数のREイオン半径依存性を示す。なお、REイオンの半径は3価でCN = 8のもとでの値を用いている[30]。なお、RE = Prについては123相を形成するものの超伝導を示さない。

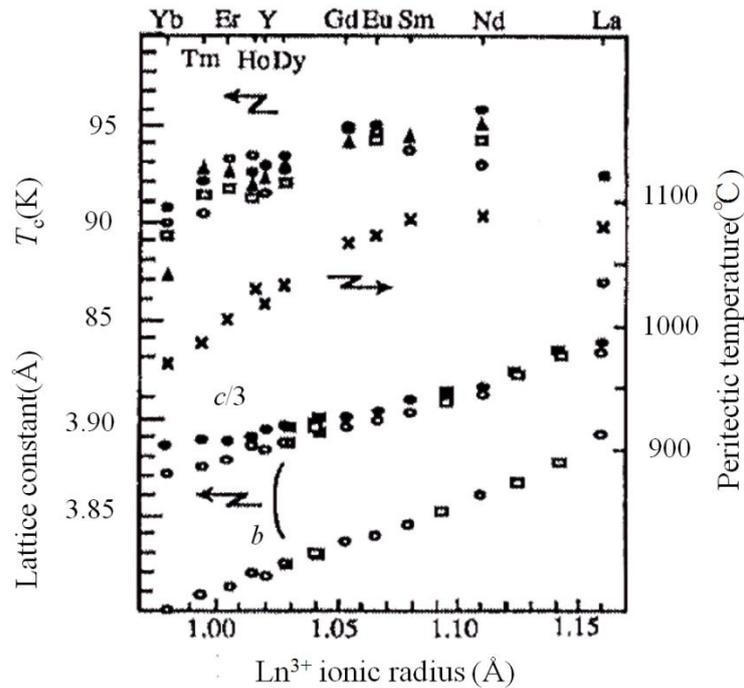


Fig. 1 - 19 RE123 における T_c と包晶温度、格子定数と RE^{3+} イオン半径 (C. N = 8) との関係. (C. N. 8) [31] [32] [33] [34].

T_c : ○ Takia *et al.*, ▲ Tarascon *et al.*, □ Tamegai *et al.*, ● Iwata *et al.*

Lattice constant : Takia *et al.*

Peritectic temperature : Iwata *et al.*

Yb から Dy までは RE イオン半径の増加とともに T_c 、包晶温度および格子定数とも増加傾向にある。一方 Gd 以上のイオン半径を持つ RE イオンについては軸長が単調増加を示すものの、 T_c に関しては減少も見受けられる。これはイオン半径の大きな中軽希土類では Ba イオンとイオン半径が近いために、Ba サイトに RE イオンが固溶する RE / Ba 固溶が起こり、超伝導特性が劣化するためと考えられる。

RE123 は前述のように伝導層と呼ばれる CuO_2 面とブロック層からなる層状ペロブスカイト構造をしており、ブロック層の CuO 鎖が酸素不定比性をもつ。その量は $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と表記したとき、

$y = 6 \sim 7$ の値をとることができる。酸素欠損が大きい場合 ($y \sim 6$) は正方晶の非超伝導相となり、酸素欠損が小さい ($y \sim 7$) 場合には斜方晶の超伝導相となる。Fig. 1 - 20 には酸素量と格子定数および T_c の関係を示す。Y123 では酸素量が 6.4, Nd123 では酸素量が 6.5 以上になると超伝導性を示すようになる。このように、RE123 を超伝導にするためには CuO_2 面に超伝導転移に十分なキャリア(ホール)をドーピングする必要があり、Cu の平均価数を上げるために一次元 Cu - O 鎖部の酸素量の増加が直接的な制御方法となる。

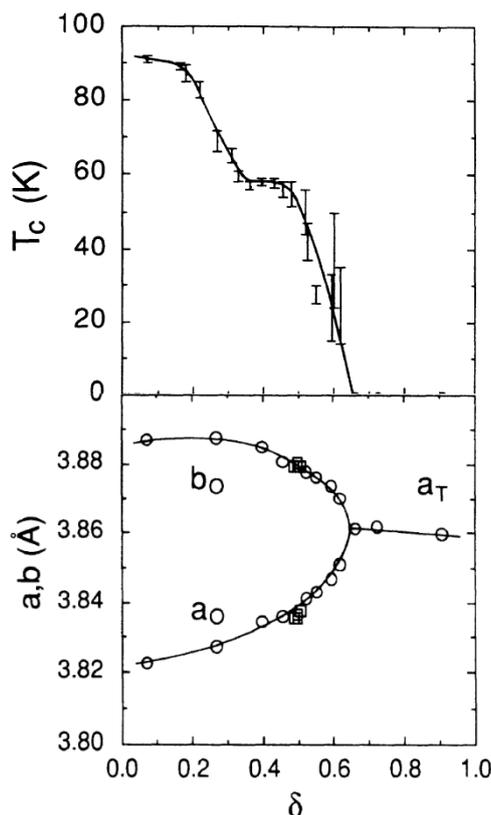


Fig. 1 - 20 RE123 の酸素欠損量(δ)と格子定数及び T_c の関係 [35].

RE123 ($y = 6$ および $y = 7$) の各相における結晶構造を Fig. 1 - 21 に示す。これら二相の構造相転移(正方晶から斜方晶への相転移) が起こると、 a 軸および b 軸の方向が任意に決まる。このため軸方向が異なる領域の界面において(110)面を共有した双晶が発生する。実際に双晶構造を持つ Er123 の ab 面の様子を Fig. 1 - 22 に示す。単結晶表面の筋が $\{110\}$ 双晶帯である。双晶構造を含むと単一結晶内の同一方位において a 軸と b 軸が混在するため、2 つのドメインの存在比が 1 となると、 a 軸と b 軸の間の異方性が巨視的には喪失してしまうと考えられる。

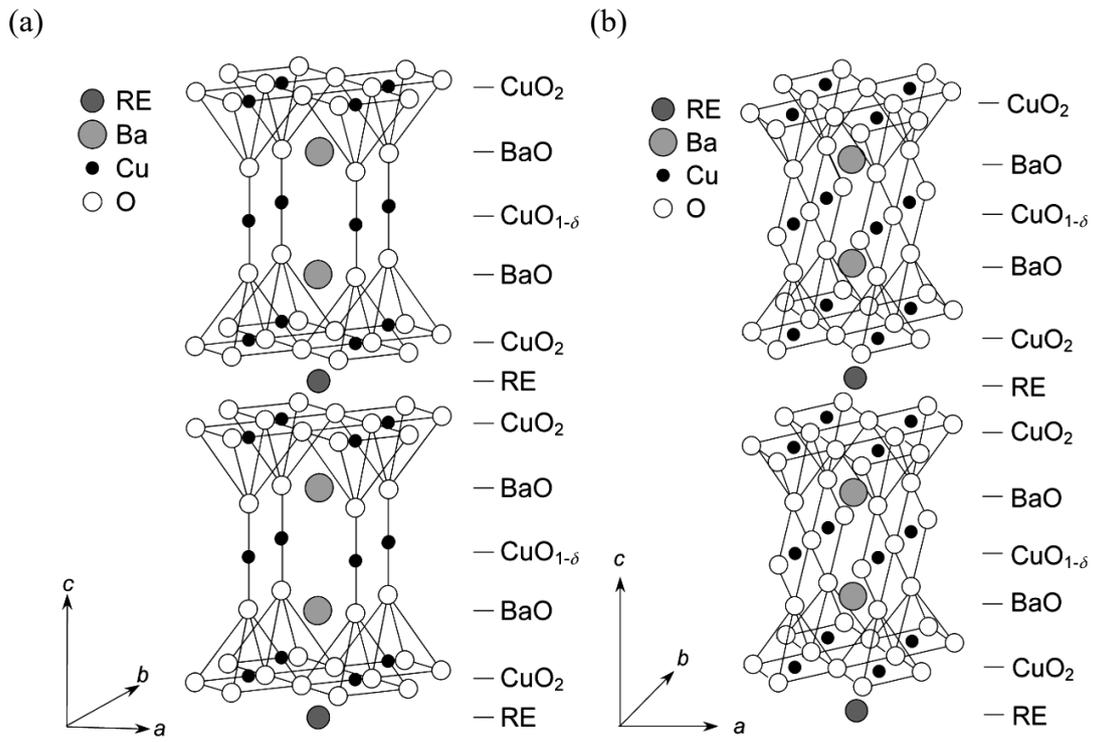


Fig. 1 - 21 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の結晶構造.
 (a) $y = 6$ (正方晶), (b) $y = 7$ (斜方晶).

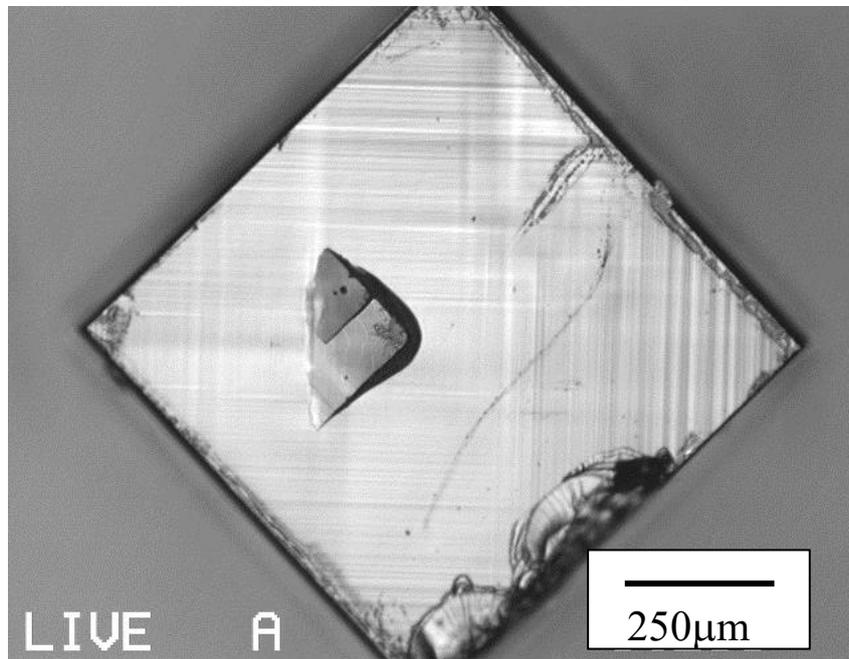


Fig. 1 - 22 偏光顕微鏡観察による Er_{123} 単結晶の双晶組織 [36].

後で述べるように、RE123の実用化には2軸配向が必要不可欠である。RE123の配向制御法としてエピタキシャル成長を用い、金属基体を使った薄膜型線材の研究・開発が現在進められている。このRE123の薄膜作製の過程において、single-CuO鎖がdouble-CuO鎖となった積層欠陥が発見された[37][38]。1988年に米国スタンフォード大学のMarshallらはこのdouble-CuO鎖が規則的に出現し、 $Y:Ba:Cu = 2:4:8$ の金属組成比を持つ新たな相が存在することをXRD法から予測した[39]。その後、ベル研究所のMarshらによってY123のsingle-CuO鎖が全てdouble-CuO鎖に置き換わった $YBa_2Cu_4O_8$ (Y124)という結晶構造(Fig. 1 - 23,(c))が存在することが報告され、この物質は $T_c = 80$ Kの高温超伝導体であることが明らかになった[40]。同時期にスイスのFestkörperphysik ETH研究所のKarpinskiらのグループがsingle-CuO鎖とdouble-CuO鎖が交互に積層した $Y_2Ba_4Cu_7O_y$ (Y247)組成をもつ結晶構造((Fig. 1 - 23, (b))を発見し、この物質が $T_c \sim 40$ Kの超伝導体であると報告した[41][42]。その後、Tallonらによって、Y247相が90 K級の T_c をもつことが報告されている[43]。

これらdouble-CuO鎖が存在する結晶格子は、double-CuO鎖によって b 軸方向に $(1/2)b$ だけずれる。そのためこれらの単位結晶格子中にはRE124, RE247が2つ存在することになり、RE123に比べRE124は2倍程度、RE247は4倍程度の非常に長い c 軸長を持つ。このようにRE123の類縁物質としてRE247とRE124は発見された。その後の研究で、これらはRE123の生成条件より高い酸素分圧、あるいは低温領域で安定相として生成することが知られるようになった[44][45]。Y-Ba-Cu-O系における温度-酸素分圧相図をFig. 1 - 24に示す。

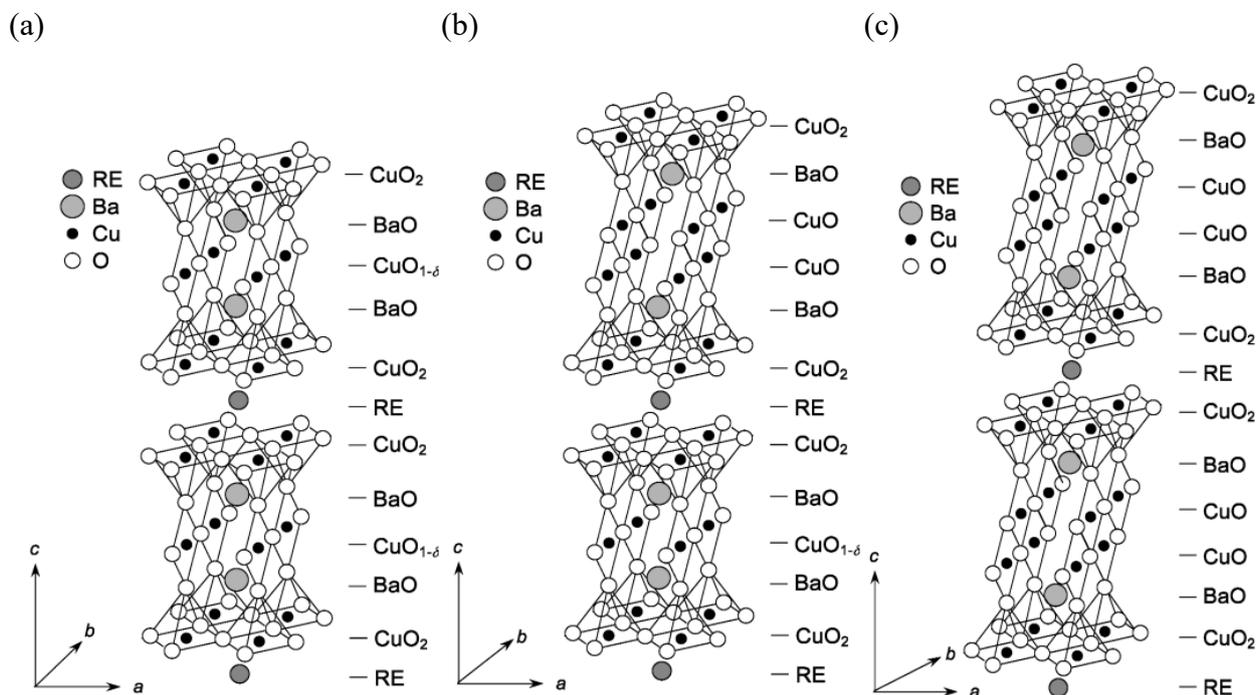


Fig. 1 - 23 RE-Ba-Cu-O系高温超伝導体の結晶構造.

(a) $REBa_2Cu_3O_y$ (RE123),

(b) $RE_2Ba_4Cu_7O_y$ (RE247),

(c) $REBa_2Cu_4O_8$ (RE124).

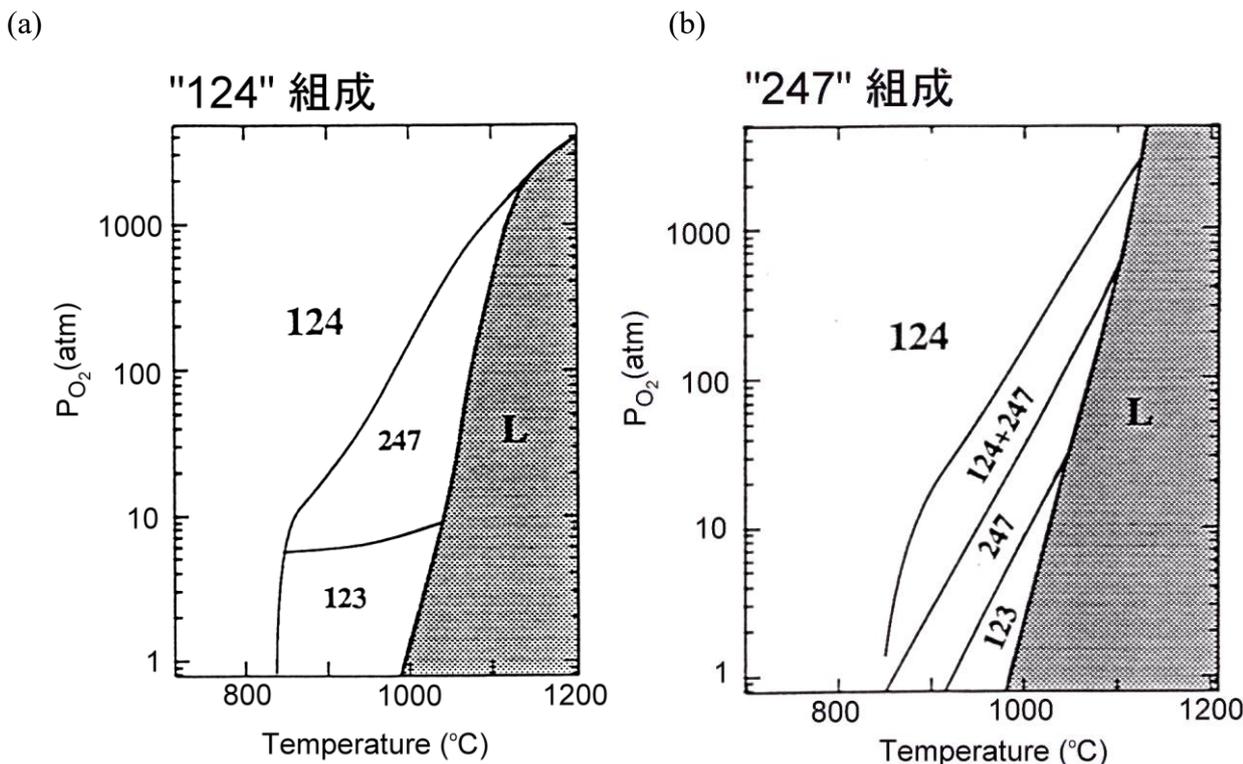


Fig. 1 - 24 Y-Ba-Cu-O 系の温度-酸素分圧相図 [46].

仕込み組成比 : (a) Y : Ba : Cu = 2 : 4 : 7, (b) Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 4.

前述の通り、RE247 や RE124 の生成には、低温あるいは高酸素分圧のいずれかもしくはこれら両方の環境が条件となる。このうち低温での合成の場合、反応速度が遅くなるため、通常の固相反応では、十分に反応を完結させて単相試料を得ることは困難である。特に RE247 の場合低温領域ほど安定生成領域が狭くなるため合成が難しく、950 ~ 1000 °C 近辺で高酸素分圧を与えて焼成する必要がある。Fig. 1 - 24 から見て取れるように、この領域では Y247 相で $P_{O_2} > 2 \text{ atm}$, Y124 相で $P_{O_2} > 10 \text{ atm}$ という非常に高い酸素分圧が必要であり、このため、この物質の合成には通常、酸素圧高圧合成炉が用いられている。

低温でこれらの合成を行う研究も行われている。錯体重合法[47]や触媒 (KOH, NaNO₃, KNO₃ など)を用いることによって酸素気流中 900°C 以下での合成が報告されている[48][49]。これらの条件で RE247 の合成を行うと、焼結密度が低く酸素拡散しやすい試料を得られる。このような試料に対し、焼成後に酸素アニールを行うことで酸素量を最大 $y = 15$ 程度まで増加させるキャリアドープが可能であり、この方法によって発見当初は $T_c \approx 40\sim 50 \text{ K}$ 程度と報告されていた Y247 相は $T_c \sim 90 \text{ K}$ 以上の T_c を有する超伝導体であることが確認された[50]。

前項で述べたように、RE123 と RE247, RE124 との結晶構造上の違いはブロック層の CuO 鎖が single-CuO 鎖か、または double-CuO 鎖かという点である。RE247, RE124 にのみ存在する double-CuO 鎖は酸素不定比性がないという特徴を持つ。この stoichiometric なブロック層を有するため RE247 と RE124 には正方晶が存在せず、斜方晶のみが存在する。したがって RE123 に見られたような正方晶-斜方晶転移に伴う双晶構造の発生は起こらない。また double-CuO 鎖には酸素不定比性がないのでブロック層の CuO 鎖が全て double-CuO 鎖で構成される RE124 には

酸素不定比性がなく、その酸素量は常に 8 である。一方、RE247 は single-CuO 鎖も持つため酸素不定比性を持ち、その量は $\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_y$ と表記したとき $y = 14 \sim 15$ の値をとることができる [51]。RE247 も RE123 と同様にキャリアは CuO_2 面のホールなので超伝導の発現にはホールをドーピングする必要があり、Cu の平均価数を高めるために酸素量を増加させる必要がある。Fig. 1 - 25 (a) に $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ の酸素欠損量 δ と T_c の関係を示す。酸素量が増え δ が小さくなるにしたがって T_c は上昇し、 $\delta = 0$ で $T_c = 92 \text{ K}$ となる。それと同時に酸素を導入する b 軸は伸長し、酸素の入らない a 軸の長さとの差は大きくなるため Fig. 1 - 25 (b) で示したように orthorhombicity は増加する。このように酸素欠損量 δ を介して orthorhombicity と T_c は正の相関にあることも報告されている (Fig. 1-25) RE247 の酸素不定比性は RE123 と同様 single-CuO 鎖に由来するため、その温度・酸素圧依存性は RE123 と RE247 でほぼ一致する (Fig. 1 - 27)。

Fig. 1 - 26 から読み取れるように RE247 の T_c は酸素量の増加と共に単調に増加するが、RE123 と異なり酸素量が最大近くなっても曲線は横ばいにならない。これは RE247 の酸素量が最大の $y = 15$ 近くなってもアンダードーピング状態であることを示唆している。実際に RE123, RE247, RE124 の酸素量最大時の Cu の形式酸化数を求めるとそれぞれ 2.33, 2.29, 2.25 となり、RE123 に比べてホールが少ないことが分かる。このアンダードーピング状態を最適ドーピング状態にキャリア量を制御する方法として、酸素不定比性のない RE124 に対し Ca ドーピングが行われている。Ca は Ca^{2+} として RE^{3+} サイトを置換するため、Cu の形式酸化数は増加してホール量が増える。Y124 ではノンドーピング試料で $T_c = 81 \text{ K}$ 程度であるが、7.5% の Ca 置換によって $T_c = 89 \text{ K}$ に上昇することが報告されている [49]。

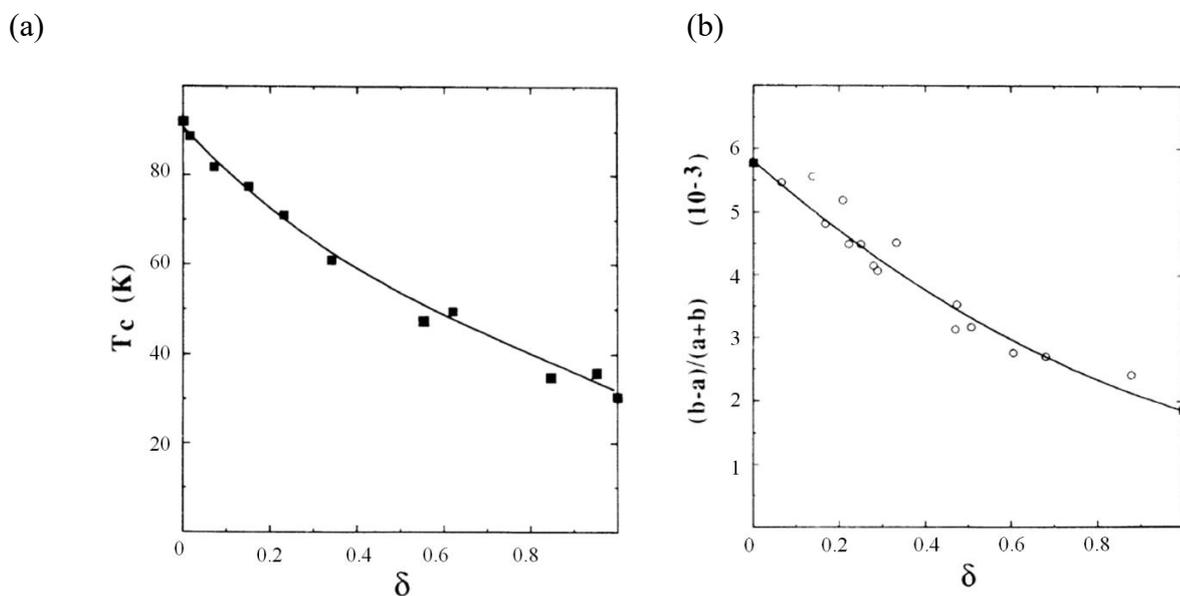


Fig. 1 - 25 $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ (Y247) の nonstoichiometry (δ) と T_c および orthorhombicity の関係。
 (a) $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ (Y247) の T_c と δ の関係 [50],
 (b) Y247 の orthorhombicity と δ の関係 [50].

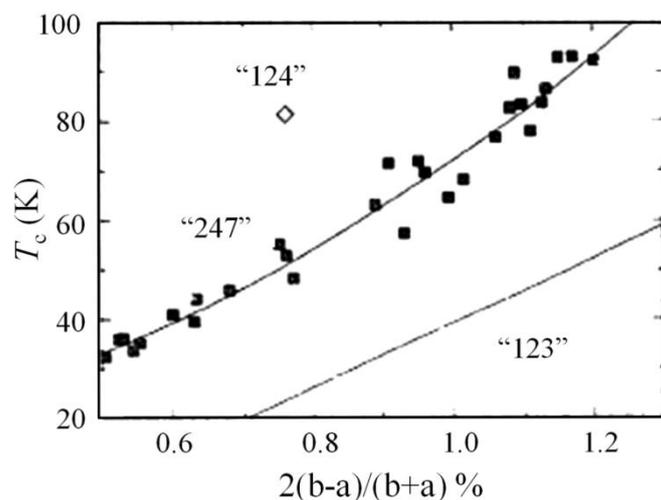


Fig. 1 - 26 RE123, RE247, RE124 の orthorhombicity と T_c の関係 [51].

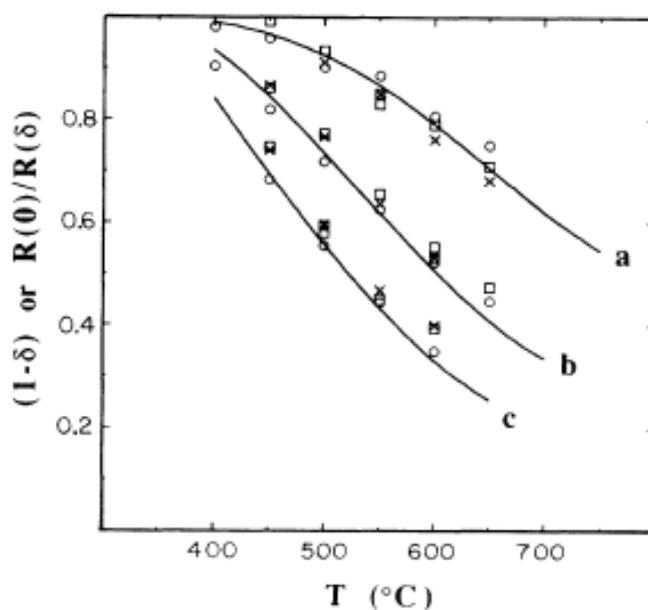


Fig. 1 - 27 さまざまなアニール温度・雰囲気における RE247 と RE123 の酸素量 [50].

□ : $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$, × : $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$,

(a) 100 % O_2 中, (b) 2% O_2 , 98 % N_2 中, (c) 0.2 % O_2 , 99.8 % N_2 中における.

RE247, RE124 は RE123 において、ほとんどの RE で超伝導性を示す。Fig. 1 - 28, Fig. 1 - 29 にそれぞれ RE247, RE124 における T_c の RE 種依存性を示す。前述のように RE123 は RE のイオン半径が増加するに従い T_c の向上が見られたが、RE247, RE124 ではこの逆の傾向にあり、RE のイオン半径が短いものほど高い T_c を有することがわかる。

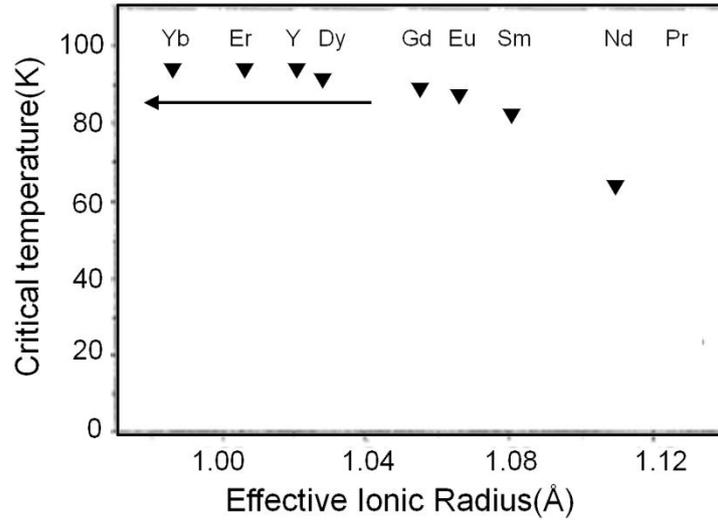


Fig. 1 - 28 RE247 における T_c と RE^{3+} イオン半径の関係[52][53][54].

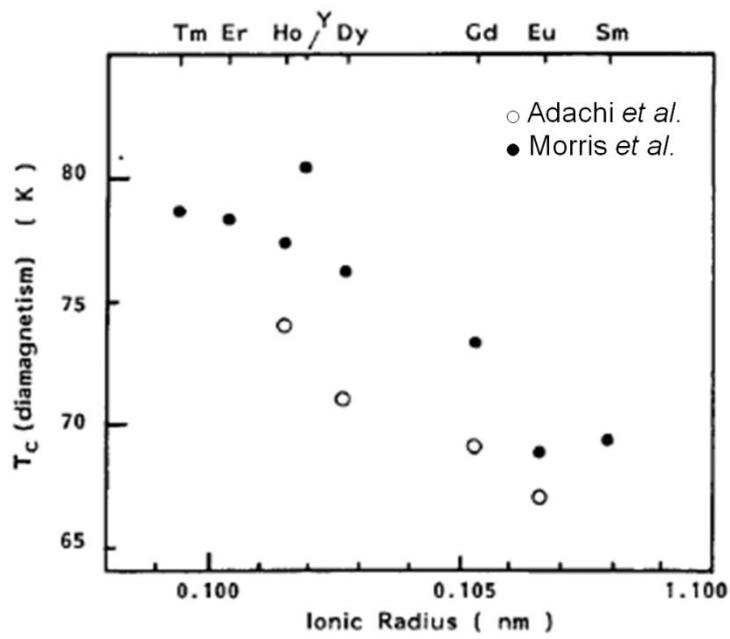


Fig. 1 - 29 RE124 における T_c と RE^{3+} イオン半径の関係 [52][53][54].

この原因は、RE のイオン半径の増加に伴って CuO_2 面のホール濃度が減少するためであるとされる。Fig. 1 - 30 に、RE247 におけるホール定数と T_c の関係を示す。RE247 におけるこれらのデータは酸素量 $y \sim 15$ の条件で測定されたものであり、酸素量が十分であることに起因するアンダードープを示しているわけではない。一般にこれらの現象は RE123 でも見られた、RE / Ba 固溶が原因と考えられている。RE / Ba 固溶が起きると Ba^{2+} のサイトに RE^{3+} が配位するので Cu の形式価数は下がり、 CuO_2 面のホール量も減少する。この現象が Ba^{2+} のイオン半径 (1.42\AA) に近い軽希土類ほど起きやすい現象であることは、すでに述べた。この他にも RE / Ba 固溶が起こりやすい条件がある。 Ba^{2+} よりも価数の大きい RE^{3+} が置換しやすいのは酸化性雰囲気中で焼成を行うとき、あるいはエントロピー効果によって運動エネルギーが上昇しやすい高温で焼成を行うときである。したがって RE123 よりも高温、高い酸素分圧下で合成する RE247 および RE124 は RE / Ba 固溶しやすい条件で焼成していることを考慮しなくてはならない。特に RE イオン半径が大きい系では比較的高い酸素分圧を必要とすることも、軽希土類の RE / Ba 固溶を促進している原因の一つと考えられる。

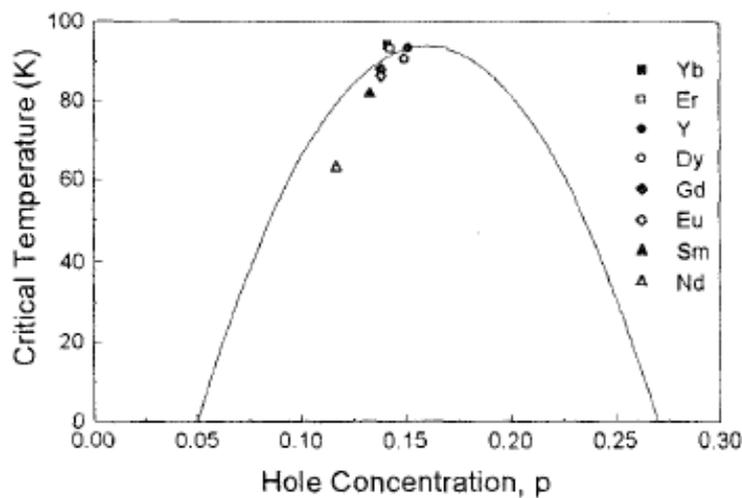


Fig. 1 - 30 RE247 のホール定数と T_c の関係 [52].

1.6 超伝導の応用と材料化技術

1.6.1 超伝導応用

超伝導体の特性は、あらゆる電気機器に応用が可能であるが、周辺技術も整備されている既存技術の代替として超伝導を考える場合、超伝導を用いる利点と欠点を比較、検討する必要がある。超伝導材料使用時に必要な冷却の手間やコストなどを含めても利用価値を見出せるインパクトがなければ、実用化は困難である。そのような視点を踏まえると、超伝導でなければ実現できない機器から優先的に実用化が進められることになる。

超伝導独自の現象を利用した応用として、現在、実用化されているものには、ゼロ抵抗を利用した大電流導体としての送電ケーブル、大電流密度を生かした超伝導マグネットを利用するNMR、MRI、リニアモーターカーがある。また、開発途上のものとして、超伝導エネルギー貯蔵装置、電磁推進船、超伝導コンピュータなどがある。現在実用化されている応用製品に用いられている超伝導線材は、磁場中特性の問題から、そのほとんどが液体ヘリウムを利用した4.2 K動作のNbTi、Nb₃Snに限定されている。

Fig. 1 - 31 には各温度下における希土類系高温超伝導体、Bi系高温超伝導体、Nb₃Snの耐磁場中特性を示す。T_c = 18.2 KのNb₃Snは、ヘリウム沸点の4.2 Kでは20 Tという強磁場下でも10⁸ A/m²という高い磁場特性を示している。4.2 Kは、Nb₃Snが20 T以上の高磁場領域で、安定した希土類系高温超伝導体に関してはIBAD-PLDによる高配向試料から、Bi高温超伝導体からはAg-Sheathを用いたPowder In Tube (PIT) 法から作製された線材から得られた結果である。

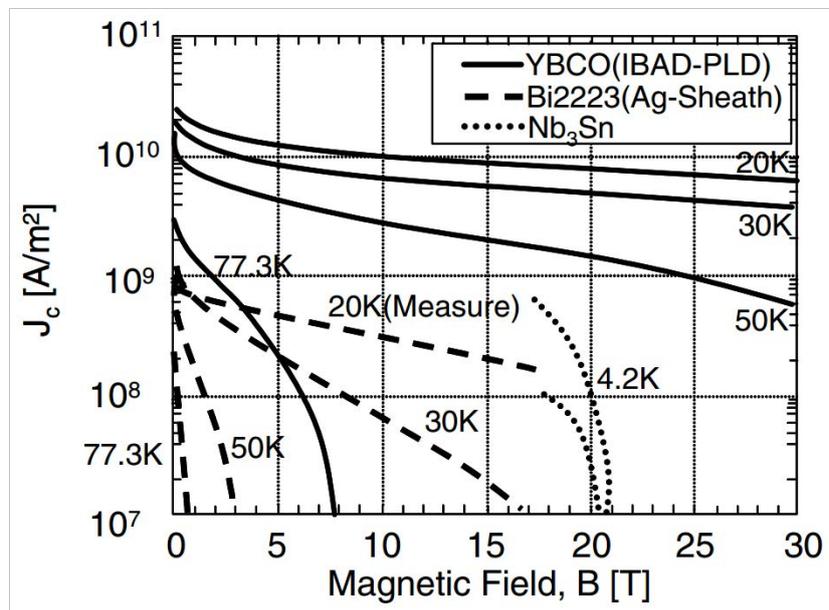


Fig. 1 - 31 代表的な超伝導線材の各温度下における磁場中特性 [53].

高温超伝導体は実用化技術の難度から見て、すぐに実用化されるものではない。超伝導技術は、高い臨界温度だけでなく、いかに高い付加逆磁場および臨界電流密度を有する線材を作るかにある。液体窒素温度で使用する場合、 T_c からの温度マージンを考えると出来るだけ高い臨界温度が必要であり、今後より常温に近い臨界温度の超伝導材料の探索と、材料が安定に製造できる技術、そしてそれをいかに線材化して実際の電気機器に適用するかという応用技術の開発を進めていく必要がある。

高温超伝導材料は、酸化物材料であり、セラミックスの作製方法に準じた形で作製が行われる。しかし、既に述べたように、高温超伝導は異方性が大きく、また、多結晶の高温超伝導体では粒界が **weak link** となって高い臨界電流密度を得られないことから、緻密化と並んで結晶配向が重要な鍵となる。

ここで、**weak link** について述べる。 J_c の低下がミスオリエンテーション角度 (θ_{GB}) の増加に伴い指数関数的に発生することを最初に発見したのは Chaudhari と Dimos である[54][55][56]。彼らは二つの結晶を様々な角度で接合し結晶粒界角度を変数として J_c を測定した。以降、結晶粒界における J_c 低下を防ぐため、ミスオリエンテーション角度 (θ_{GB}) についての研究が行われてきた。テーマは RE123 の結晶粒界におけるオーダパラメータのカップリングの種類によって 2 つのカテゴリーに分類される[57]。粒界に沿ったミスオリエンテーション角度が 10° 以上の大きな結晶粒界に関しては結晶粒界がジョセフソン接合であり、超伝導のオーダパラメータは不連続となる。一方で、それより小さな θ_{GB} (小傾角粒界)において、結晶粒界は材料ひずみにおける転移中心としてモデル化される。このひずみは超伝導の特性に影響するが、オーダパラメータは連続であり、 J_c 特性は粒内領域に似た傾向を示す。

このように、粒界角度の大小によって J_c の挙動は異なる (Fig. 1-32) ため、 J_c 特性の向上については粒間の結合一つ一つを制御する必要はなく、ある程度以下の θ_{GB} を持った高配向性を達成することが条件となる。最近、これらのオーダパラメータの続・不連続の境界は 10° であり、 $\theta_{GB} < 2^\circ$ ではほぼ一定の値を示し、 $2^\circ < \theta_{GB} < 10^\circ$ で小傾角粒界 (LAGB : Low Angle Grain Boundaries)、 $10^\circ < \theta_{GB}$ で Josephson 接合として振舞うことが Horide らによって報告[58]された。

一方、粒間のミスオリエンテーションの存在する方向に対しても研究が進んでいる。[001] 面内の傾斜境界は中心や角度を任意に揃えることが容易であるため、前述の Dimos らの報告も含め、多くの研究が行われてきた。しかし、 θ_{GB} を発生させる傾斜境界は Fig. 1-33 に示すように[001] 面内の傾斜境界、[010] 面の傾斜境界、[100] 面の傾斜境界の 3 種類が存在する。これらの傾斜境界において[001] 面内と[100] の傾斜境界の臨界電流は同程度なのに対し、[100] 面内の傾斜境界は J_c に対し深刻な影響を及ぼすことが報告されている[59]。この報告は、その程度に大小はあるにせよ、どの方向に対しても粒間のミスオリエンテーションは顕著な J_c 低下をもたらすことを意味している。

このようにして、RE123 ではいずれの方向に対しても粒界におけるミスオリエンテーションが J_c の低下を招くことから、 J_c 特性の高い超伝導材料を得るためには、少なくとも $\theta_{GB} < 10^\circ$ での 3 軸配向が求められる。

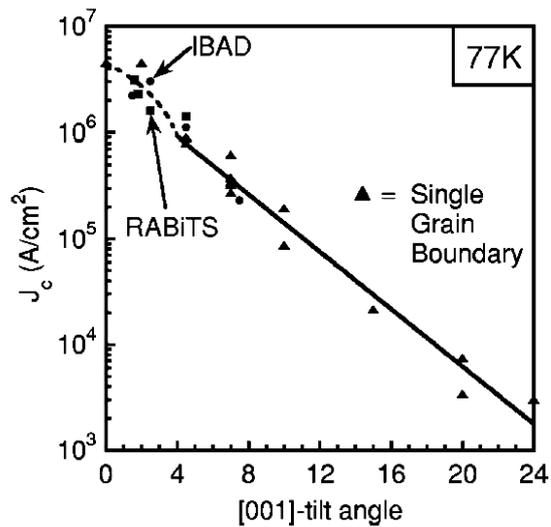


Fig. 1 - 32 粒界における[001]面の傾斜角度と J_c の関係 [60].

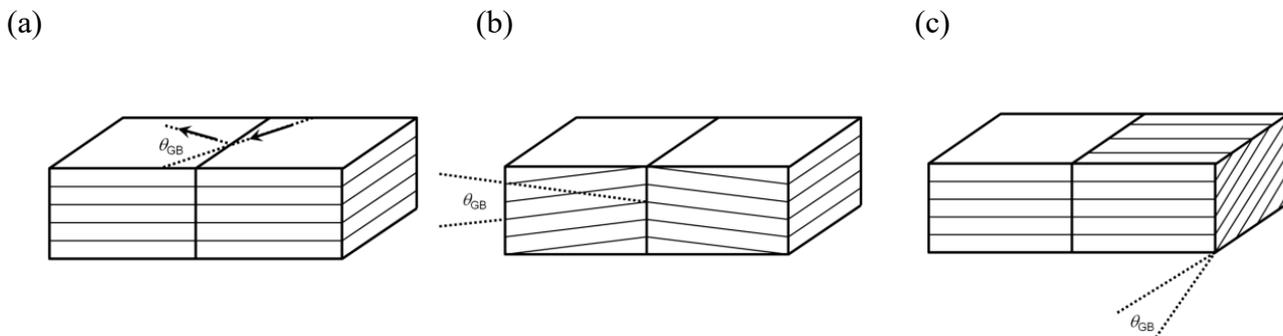


Fig. 1 - 33 粒間の傾斜境界の概念図.
(a) [001]面内, (b) [010]面内, (c) [010]面内.

このように、高温超伝導材料の作製手法は一般のセラミックス材料と大きく異なる。次節以降では、実用超伝導材料として期待されるバルク超伝導体と線材作製手法である熔融凝固法とエピタキシャル薄膜成長法、ビスマス系高温超伝導体の実用線材作製手法であるPIT法を紹介する。

1.6.2 溶融凝固法

通常の固相反応法で RE123 を合成すると、多結晶体が得られるが、配向性の悪い結晶粒界が多数存在し、これが超伝導電流の妨げとなり、結晶粒内の J_c と比べて著しく送電能力が低下する。この理由は、粒界におけるクラックや第二相の存在も一因であるが、ある角度以上の傾角をもった粒界そのものが本質的に超伝導体同士の結合を弱めるからである[55]。このため、RE123 線材を大電流応用に供するためには、結晶粒の方位を揃える必要がある。圧力下や磁場下での焼結、種結晶の利用などによる結晶配向の試みも行われたが、臨界電流の大きな向上には至らなかった。しかし、この系では溶融状態から温度勾配下で凝固させると、結晶配向が進み、臨界電流をある程度大きくさせることが可能である[61]。Fig. 1 - 34 は Y-Ba-Cu-O 系の擬二元状態図である。図からも明らかなように、超伝導相である Y123 相が液相から直接晶出する温度範囲は非常に狭い。

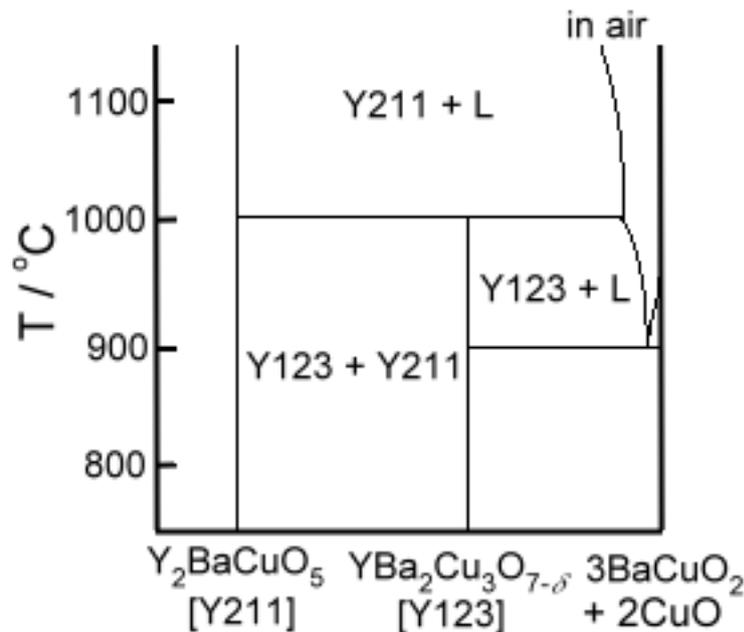
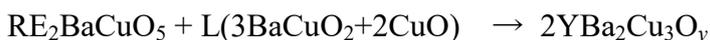


Fig. 1 - 34 Y-Ba-Cu-O 系の擬二元状態図[62]

また、同じ組成の液相からは Y123 が晶出しない系である。RE-Ba-Cu-O 系に関して、以下の包晶反応によって半溶融状態から超伝導相が生成することが分かっている。たとえば、123 組成では以下の包晶反応によって超伝導相が生成する。



左辺第二項の L は液相であり、相としてこれが存在する訳ではなく、成分を記述した。また、原料の混合比を $\text{RE}_{1+2x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_{3+x}\text{O}_y$ として、余剰分の RE を $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ (RE211) の形でバルク内に残存させ、ピンニングセンターとして導入することが可能である。また、はじめに RE123 の粉末と RE211 の粉末を独立に作り分け、溶融凝固の際にそれらを混合するという手法もよく行われている。

このとき、高温で安定な RE211 はバルク体の保型性向上に貢献している。このように育成されたバルクは希土類系永久磁石よりも強力なバルク磁石として期待されている。応用上の都合を考慮すると、常伝導体である RE211 の導入が過剰であると、超伝導相である母相の RE123 の体積分率が低下し、超伝導特性あるいは着磁特性は低下してしまう。従って、より高い超伝導特性を引き出すためには、RE211 は最小限度の量に抑え最大のピンニング効率を求めることが必須である。

RE-Ba-Cu-O 系を半熔融状態から温度勾配化で凝固させ、単結晶を種結晶として成長させることで結晶方位の揃った結晶を生成させる方法を熔融凝固法という。Y123 相が単相として得られるのは組成が 1 : 2 : 3 のときに限られ、この組成からずれば、 Y_2BaCuO_5 (Y211)相あるいは $\text{BaCuO}_2 / \text{CuO}$ 相との混合組織となる。現在では、プロセス制御によって Y211 相の微細分散が達成され、臨界電流密度の向上が図られている[63]。

1.6.3 薄膜法

気相状態の原子や分子を単結晶の下地基板表面に凝縮させ成長させると、薄膜の結晶面や結晶軸が下地基板の結晶と平行になり単結晶上の薄膜が成長する場合がある。これは現在気相エピタキシー現象、単にエピタキシー、エピタキシャル成長、あるいは方位成長と呼ばれている。また、結晶の形成過程によって、固相エピタキシー、液相エピタキシーなどとも呼ばれる。基板結晶の上に基板結晶と同じ格子定数を持つ結晶を成長させる場合をホモエピタキシャル成長と呼び、格子定数が一致しているため、欠陥の少ない良質の結晶が得られる。代表的な例として、シリコンのエピタキシャル成長によるインゴット製造がある。一方、基板結晶と格子定数が異なる、あるいは結晶方位や材質が異なる結晶を成長させる場合をヘテロエピタキシャル成長と呼ぶ。この場合、両者の格子定数などの差がわずかであれば良質な結晶が得られるが、差が大きいと格子不整合によりミスフィット転位と呼ばれる欠陥を生じる。そのため、基板結晶とエピタキシャル結晶層の間にバッファ層と呼ばれる中間層を導入して、ミスマッチによる転位を入りにくくする工夫がなされることもある。

エピタキシャル成長の方法には、気相中の成分を基板結晶表面に堆積させる気相エピタキシャル成長 (VPE: Vapor Phase Epitaxy または CVD: Chemical Vapor Deposition) と、過飽和溶液から基板結晶表面に結晶成分を析出させる液相エピタキシャル成長 (LPE: Liquid Phase Epitaxy)、基板結晶表面に堆積する材料を電子ビーム照射などにより加熱して、基板結晶と同じ結晶構造に変える固相エピタキシャル成長 (SPE: Solid Phase Epitaxy) がある。また、超高真空 ($10^{-8} \sim 10^{-9}$ [Pa]) 中で目的の結晶を構成する元素あるいは元素を含む材料を加熱蒸発させ、加熱された基板結晶上に結晶を堆積させる分子線エピタキシャル成長 (MBE: Molecular Beam Epitaxy) もある。RE123 をエピタキシャル成長させるもう一つの配向手法が薄膜法である。

高温超伝導体発見当時から薄膜製造技術は考慮されてきた。成膜法の原理としては適当な基板に物理的あるいは化学的な方法によって超伝導体またはその前駆体を堆積させるという方法である。現在の薄膜法による超伝導層はせいぜい数 μm 厚であり、基板を $100\mu\text{m}$ とした場合、 J_c (engineering J_c) は超伝導層の J_c の $1 \sim 2$ 桁低い値となる。実際に高 J_c 薄膜線材を作製するためには、超伝導層を面内に配向させたエピタキシャル成長が求められる。膜をエピタキシャル成長させることができる手法として、気相法、液相法、固相法に大別される。

1.6.4 PIT 法

Bi 系線材に応用されている PIT(Powder in Tube)法の基本的な作製方法は以下の通りである。理解のため、このプロセスを Fig. 1 - 35 に示す。

まず出発原料である酸化物または炭酸塩の粉末を充分混合し、仮焼をおこなうことで中間状態の混合物である前駆体を得る。この粉末を Ag シース充填して単芯線加工の後、同様に用意した単芯線を束ねて Ag シースに重点し、多芯線加工を行う。多芯構造には、機械的特性 J_c の耐歪特性の向上、線材全体のクエンチの防止、および局所的なクラックの防止といったメリットがある。このように多芯化した後、圧延加工によりテープ状にして熱処理を行う。一次焼結で結晶を成長させ、再度圧延加工することで緻密化した後、粒間の結合を強めるため二次焼結を行い、線材を作製する。Bi 系高温超伝導体は劈開性がよく c 軸方向に積層した薄い平板状の結晶が得やすいので、機械的な圧延加工による c 軸配向化が他の系に比べて容易である。現在、加圧焼成と組み合わせて臨界電流の向上が実現され、市販されている[17]。

一方、RE 系高温超伝導体は Bi 系に比べて異方性が低いため、機械的圧延加工による配向効果が低い。このため単結晶や高配向基板から結晶成長によって配向させるエピタキシャル成長が実用的な配向化手法として広く普及している。

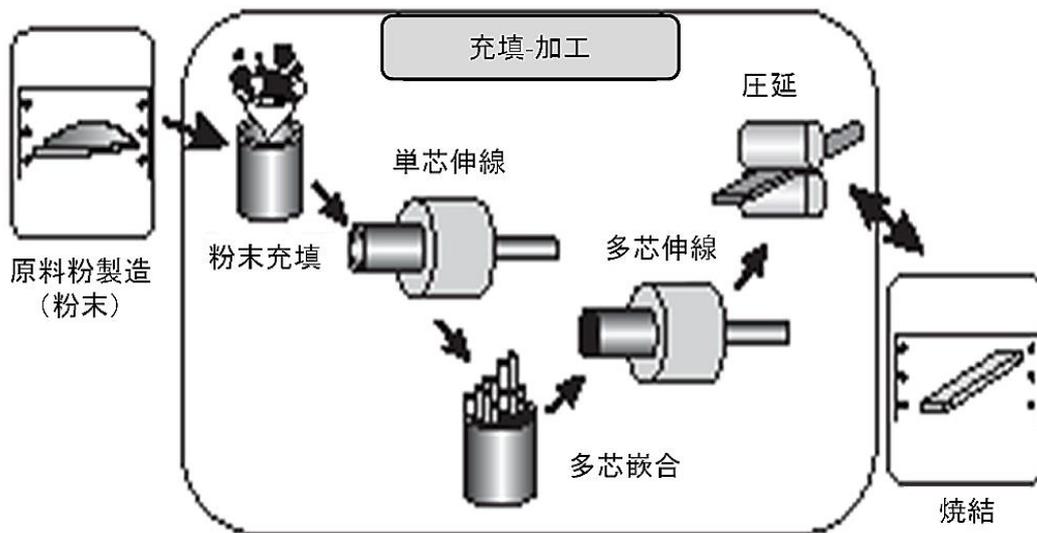


Fig. 1 - 35 PIT 法による線材製造プロセス.

1.7 希土類系高温超伝導体の磁気異方性

1.7.1 磁性の起源と種類 [64]

物質の持つ磁性の起源は原子を構成する電子にある。電子は原子核の周りを自転運動しつつ、公転運動している。電子が電荷を持つことから、電子の自転・公転運動により磁気モーメントが生じる。電子の自転によって生ずる磁気モーメントをスピン磁気モーメントと呼び、公転運動から生ずる磁気モーメントをボーア磁子と呼ぶ。つまり、ボーア磁子は電子一個から生ずる磁気モーメントの最小単位となる。原子核の周りには多くの電子が様々な軌道で運動している。しかし、パウリの禁制率によって各軌道には上向きスピンと下向きスピンの 2 個しか入ることができず、大部分の電子のスピンは打ち消しあって磁気モーメントに寄与しない。一方、電子の軌道運動による磁気モーメントも幾つかの軌道からの磁気モーメントによって打ち消されるため、磁気モーメントに寄与しない。

物質の磁性を理解するには、1つの電子の特性のみではなく、物質の中に存在する多数の電子の集団の性質を理解する必要があるが、これは古くから物理学の難問であり、現在でも容易に解決していない。磁性は非閉殻の d 軌道や f 軌道の電子が担うが、これら磁性電子は原子軌道に局在することもあれば、物質内を自由に動き回ることもあり、このことが問題を特に複雑にしている。

例えば、3 d 軌道が閉殻となっていない遷移金属や、4 f 軌道が閉殻となっていない希土類元素では、電子のスピンのによって磁気モーメントが生ずる。フントの法則によると、最外殻の電子は構成スピンの最大になるように配列する。つまり遷移金属の d 軌道の原子が 1 から 5 まで増えると上向きスピンの 1 から 5 まで増加し、それ以降、電子が増えるとスピンの打ち消しあってトータルの差し引きのスピンの量は d 電子が 5 のときに 5 ボーア磁子を持ち最大となる。実際の金属の原子一個あたりの飽和磁化は 5 ボーア磁子の半分程度にしかならない。これは結晶では d 電子が自由電子として多くの原子に共有されてバンド構造を取るためである。

全ての物質は何らかの磁気的性質を持つ磁性体である。磁気的な性質を工学的用途から分類すると、物質はマクロ的な磁気モーメントの向きと配向度より Table 1-2 のように分類される。

Table 1-2 磁性体の分類と磁気秩序.

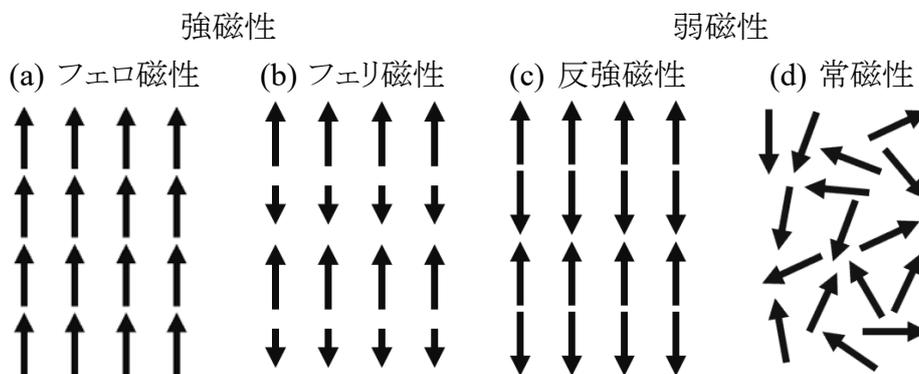


Table 1 - 2 (a)(b)に示すような、交換相互作用により、印加磁場なしで磁化が発生している(自発磁化)物質は強磁性体として区分される。一般に、強磁性体の内部は磁区と呼ばれる少領域に分割され、それぞれの磁区内での自発磁化の方向は揃っているが、それぞれの磁区の磁化の方向は揃っておらず、全体を1つとしてみれば磁化の値が0となる場合もある。原子のレベルで見ると、強磁性体の中には全ての原子の磁気モーメントが同じ方向を向いているフェロ磁性と、隣り合った原子同士の磁気モーメントが反対を向き、両者の絶対値が大きく違うため全体としては強磁性を示すフェリ磁性がある。強磁性体では交換相互作用が磁気モーメントを揃える働きをする一方で、熱揺らぎが磁気モーメントを無秩序な方向に向けようとするため、ある温度で自発磁化を失うことになる。この温度を Curie (キュリー) 温度 (T_C) と呼ぶ。

また、Table 1 - 2 (c)のように、2種類の位置にある原子の磁気モーメントが反平行に整列してその大きさも等しい場合には、磁気的には秩序があるにも関わらず、自発磁化が発生しないような磁性を反強磁性と呼び、磁気モーメントの反平行配列が崩れる温度を Néel (ネール) 温度(T_N)と呼ぶ。本研究で扱っている希土類系高温超伝導体の1つである $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123) は La、Eu、Lu を除いて希土類元素が磁気モーメントを持っていて、低温では磁気相互作用によりこれらの磁気モーメントが反強磁性となっている。これらの T_N 温度は超伝導転移温度(T_c)よりもずっと低く、したがってこれらの化合物は T_N 温度以下では反強磁性と超伝導性が共存している。

Table 1 - 2 (d) のように、各原子は原子磁気モーメントを持つが、熱揺らぎに比べて交換相互作用のエネルギーが無視できるほど小さい場合には、磁気的な秩序は発生しない。このような磁性は常磁性と呼ばれる。常磁性体では自発磁化は発生しないが、磁場を印加すると磁場の強さに比例した正の磁化(磁場の方向と同じ方向の磁化)が生じる(ただし、その絶対値が非常に小さい)。

電子が生み出す様々な磁気モーメントと角運動量 [64] について以下に示す。

軌道角運動量

電子の質量を m 、軌道半径 r 、接線方向の電子の速度 v とすると、軌道角運動量 L は $mr v$ で与えられ、ボーア条件

$$\oint mrv d\theta = lh \quad \dots(1.10)$$

と併せると、 $L = \hbar l$ となる。ここで、 l は方位量子数と呼ばれる。一方、面積 S の円環を流れる電流 i は $\mu = \mu_0 i S$ の磁気モーメントと等価であることに注意すると、電子の軌道運動に伴う磁気モーメント m_l は

$$m_l = m_0 i S = -\frac{\mu_0 e \hbar}{2m} l \equiv -\mu_B l \quad \dots(1.11)$$

となる。以上は古典論による計算であり、正しい見積もりとは言えないが、量子力学で得られる結果と一致している。ここで、電子の角運動量を一般的に J とすると、磁気モー

メントは $m = -g\mu_B J$ で与えられるので、軌道磁気モーメントの g 因子は $g_l = 1$ となる。

スピン角運動量

電子は自転しており、スピン角運動量 ($= s\hbar = 1/2\hbar$) を持っている。 s はスピン量子数と呼ばれ電子の場合は $1/2$ である。回転する電荷は磁気モーメントを伴うが、その大きさの見積りはディラックの相対論的量子力学を用いる必要があり、結果として $1\mu_B$ となる。よって、スピン磁気モーメントの g 因子は $g_l = 2$ (正確には $g_l = 2.0023$) となる。また、原子の磁気モーメントは軌道磁気モーメントとスピン磁気モーメントの和で与えられ、 $\mu = -\mu_B(1 + 2s)$ となる。

結合状態

軌道が複数の電子によって占有される時、主量子数と方位量子数とで指定される 1 つ 1 つの殻を構成する n 個の電子の $s_i, l_i (i = 1, 2, \dots, n)$ の間には以下の 3 つの相互作用が働く。

- (i) スピン-スピン相互作用 (パウリの原理)
- (ii) 軌道-軌道相互作用 (クーロン相互作用)
- (iii) スピン-軌道相互作用 (ビオ-サバールの法則)

(i), (ii) の相互作用が (iii) より大きい時の結合を LS 結合 (ラッセル-ソーンダース結合) と呼び、固体中で最もよく現れる。(iii) の相互作用が (i), (ii) より大きい時の結合を jj 結合と呼び、個々の軌道の電子の軌道とスピン角運動量が合成され ($l_m + s_m = j_m$)、それから $j_m + j_m + \dots$ と結合する。この結合は原子番号の大きい元素 (アクチノイドなど) で実現されることもある。また、 LS 結合と jj 結合の中間の結合状態のことを中間の結合と呼び、結晶場の強いイオン性化合物や共有結合を含む化学物でみられる。

LS 結合

LS 結合の場合、まずスピン-スピン相互作用と軌道-軌道相互作用より原子の最外殻電子のスピン、軌道角運動量がそれぞれ合成されて、

$$\sum_i s_i = \vec{S} \quad \sum_i l_i = \vec{L} \quad \dots (1.12)$$

という原子としての全スピン角運動量、全軌道角運動量を作る。この S, L のとり得る値とエネルギーとの関係はフントの規則 (パウリの排他律とクーロン相互作用から、スピンは互いに平行になろうとして最大の合成スピンを作る。このときのスピン配列では、合成された軌道角運動量の大きさを最大にする軌道配置が最も安定である) により決まり、これに従って電子は軌道を占有していく。スピン-軌道相互作用は合成された L と S の間の相互作用とみなされ、これは L, S の決まっている準位ではスピン軌道相互作用定数を λ とおくと

$$E_{LS} = \lambda(\vec{L} \cdot \vec{S}) \quad \dots (1.13)$$

と表せ、この相互作用を考えれば $(2L + 1)(2S + 1)$ 重に縮退した準位は \vec{S} と \vec{L} のなす角度によってエネルギーの異なる準位に分裂する。 LS 結合では合成角運動量 $\vec{J}(=\vec{L}+\vec{S})$ がよい量子数になっており、その結合の仕方は λ の符号

$$d^n(0 < n < 5), f^n(0 < n < 7) \text{ では } \lambda > 0$$

$$d^n(5 < n < 10), f^n(7 < n < 14) \text{ では } \lambda < 0$$

による。

λ の符号が変化するのは半分以下の占有では空準位を電子が占有するとみると、半分以上の占有では電子で満ちた軌道をホールが占有するからである。したがって、 $\lambda > 0$ では \vec{S} と \vec{L} が逆向きに、 $\lambda < 0$ では \vec{S} と \vec{L} が同じ向きに結合して、それぞれ最低項の J 値はそれぞれ $|L - S|$ および $L + S$ の値を持つ。

合成角運動量

合成角運動量は以下のような性質をもつ。

1. 角運動量 J_1 と J_2 の合成 $J = J_1 + J_2$ に際して現れる合成角運動量 J は $J = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2|$ である。
2. 合成された J の磁気量子数は個々の磁気量子数の和 $M_J = m_{j_1} + m_{j_2}$ で与えられる。
3. 合成角運動量 J の大きさは $|J| = \sqrt{J(J+1)}$ で与えられる。

1.7.2 磁化と磁化率

磁化 [65]

量子論によれば角運動量 J の z 成分は $J_z = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ の $2J+1$ 個に限られるので、量子的な磁気モーメントの z 成分も $2J+1$ 個に限られる。磁気エネルギーは

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\mu_z B = -g\mu_B J_z B \quad \dots(1.14)$$

で与えられるので、単位体積あたり N 個の磁気モーメントに磁場 \mathbf{B} を印加したときの熱平均磁化は

$$M = N \frac{\sum_{J_z=-J}^J g\mu_B J_z \exp\left(-\frac{g\mu_B J_z B}{k_B T}\right)}{\sum_{J_z=-J}^J \exp\left(-\frac{g\mu_B J_z B}{k_B T}\right)} = Ng\mu_B J B_J(x) \left(x \equiv \frac{g\mu_B J B}{k_B T}\right) \quad \dots(1.15)$$

で求められる。結果的に、磁化から磁化率を求めると

$$\chi = \frac{M}{H} = \mu_0 \frac{Ng^2 J(J+1)\mu_B^2}{3k_B} \frac{1}{T} = \mu_0 \frac{N\mu_{eff}^2}{3k_B} \frac{1}{T} = \frac{C}{T} \quad \dots(1.16)$$

で表され、この式はキュリーの法則と呼ばれる。ここで、

$$\mu_{eff} \equiv p_{eff} \mu_B = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad \dots(1.17)$$

であり、(常磁性)有効磁気モーメントと呼ばれる。また、 $p_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}$ を(常磁性)有効ボーア磁子数という。

磁化率 [66]

あらゆる物質は磁場強度 \vec{H} に応じて磁化 \vec{M} を生じ、

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad \dots(1.18)$$

と表される。ここで、 χ は磁化率と呼ばれる。磁化率は一般には磁場強度の大きさ、周波数などに依存しているが、強磁性体を除けば静磁場に対して定数であり、また、等方的な物質では方向に依存しない値をとり、磁化ベクトル \vec{M} と磁場強度ベクトル \vec{H} は常に平行になる。しかしながら、異方的な媒質では両ベクトルは平行であるとは限らず、方向依存性を持ち、磁化率テンソル $[\chi_{ij}]$ と

して扱わなければならない。すなわち、任意の直交軸 x_1, x_2, x_3 に対して

$$\begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{pmatrix} \quad \cdots(1.19)$$

なる関係が成立する。磁化率テンソルは2階対称テンソル ($\chi_{ij} = \chi_{ji}$) であり、一般に主軸が必ず存在し、主軸を取ればテンソルは3個の体格要素で表現される。つまり、主軸 x_1, x_2, x_3 に対して

$$\begin{pmatrix} M_1 \\ M_2 \\ M_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \chi_1 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_2 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_1 \\ H_2 \\ H_3 \end{pmatrix} \quad \cdots(1.20)$$

となる。結晶の場合、テンソルの主軸と結晶軸は必ずしも一致しないが、対称性の高い結晶構造では一致することもできる。また、2階対称テンソルは等方的 ($\chi_1 = \chi_2 = \chi_3$)、一軸的 ($\chi_1 = \chi_2 \neq \chi_3$)、二軸的 ($\chi_1 \neq \chi_2 \neq \chi_3$) の3種類に分類でき、幾何学的には表面2次曲面 $\chi_1 x_1^2 + \chi_2 x_2^2 + \chi_3 x_3^2 = 1$ で表すことができる。構造対称性と磁化率テンソルの関係を Table 1-3 にまとめた。

Table 1-3 結晶構造と磁化率テンソルの関係 [66].

物理的性質	結晶構造	独立な要素数	表現行列		表現2次曲面の例
			行列の形	主軸	
等方的 (isotropic)	立方晶 (cubic)	1	$\begin{pmatrix} \chi_1 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_1 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_1 \end{pmatrix}$	結晶軸に一致	球面
一軸的 (uniaxial)	正方晶 (tetragonal)	2	$\begin{pmatrix} \chi_1 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_1 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_2 \end{pmatrix}$	結晶軸に一致	回転楕円面
	六方晶 (hexagonal)			主軸 x_3 は六方軸、 三方軸に一致	
	三方晶(trigonal)				
二軸的 (biaxial)	斜方晶 (orthorhombic)	3	$\begin{pmatrix} \chi_1 & 0 & 0 \\ 0 & \chi_2 & 0 \\ 0 & 0 & \chi_3 \end{pmatrix}$	結晶軸に一致	一般の楕円面
	単斜晶 (monoclinic)	4	$\begin{pmatrix} \chi_{11} & 0 & \chi_{31} \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ \chi_{31} & 0 & \chi_{33} \end{pmatrix}$	主軸 x_1, x_2 は結晶 軸 a, b に一致	
	三斜晶 (triclinic)	6	$\begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{31} \\ \chi_{12} & \chi_{22} & \chi_{23} \\ \chi_{31} & \chi_{23} & \chi_{33} \end{pmatrix}$	結晶軸との対応なし	

遷移金属イオンと希土類イオンの磁化率 [67]

極低温において強い磁場をかければ、上に凸な磁化曲線が得られる。この時、同じ J をもつイオン結晶のモル磁化曲線は H/T の関数として共通のブリューアン関数に乗るはずである。Fig. 1-36 にいくつかの例を示すが、異なった温度の測定でも H/T の関数としてプロットすることで共通のブリューアン関数に乗る。

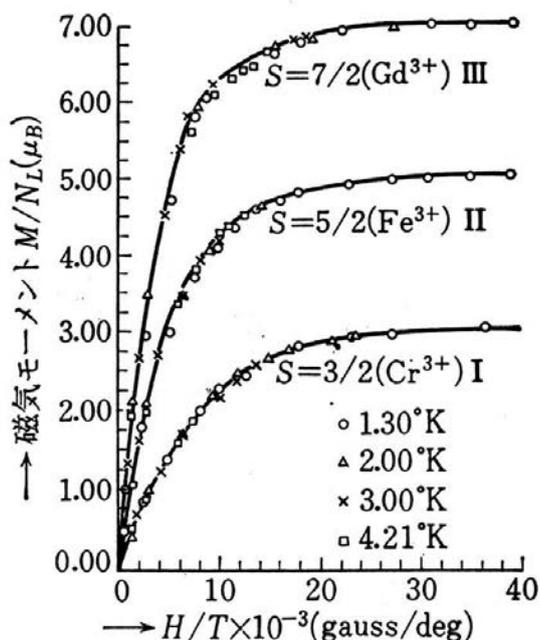


Fig. 1-36 常磁性塩の磁気モーメントの H/T 依存性 [67].

この時、 Gd^{3+} と Fe^{3+} については、フント則で予測される値、 $J = S = 7/2$ (Gd^{3+}), $J = S = 5$ (Fe^{3+}) に一致する。 Cr^{3+} については、フント則で予測される値 (0.6) にはならず、 $g_J = 2$ とした場合の 3.0 となる。これは Cr^{3+} イオンは結晶中では軌道角運動量が消失し $L = 0$, $J = S = 3/2$ となり、 $g_J = 2$ となるためである。

Table 1-4 (a) に鉄族遷移金属と希土類金属イオン結晶についての有効ボーア磁子数の実験値、及び理論値 [68] を示す (b) の理論値 II は励起状態の寄与も考慮したヴァン・ブレック常磁性* で求めた有効ボーア磁子数である)。 Eu^{3+} , Sm^{3+} を除くと鉄族遷移金属イオン結晶は $2\sqrt{S(S+1)}$ 、 Eu^{3+} , Sm^{3+} を除くと希土類金属イオン結晶では $g_J \sqrt{J(J+1)}$ と比較的よく一致する。つまり、鉄族遷移金属イオン結晶では $L = 0$, $J = S$, $g_J = 2$ とした場合とよく一致していて、これを軌道角運動量の凍結 (quenching) という。その理由は大雑把には、軌道角運動量を担う 3 d 電子の波動関数が比較的原子の外側に分布し周りの陰イオンに回転運動が邪魔されるためと解釈できる。量子力学的には、3 d 電子の感じるポテンシャルが周りのイオンからの結晶場を受け、球対称を失い、5 重縮退が解け分裂するためである。それに対し、希土類金属の場合は磁性を担う 4 f 電子が原子の比較的内部に分布する† ので結晶場の影響を受けにくく、軌道凍結は起こらない。

Table 1-4 (a) 鉄属イオンの有効ボーア磁子数 [68].

電子構造	イオン	p 実験値	$g_J\{J(J+1)\}^{1/2}$	$2\{S(S+1)\}^{1/2}$
$3d^1 \ ^2D_{3/2}$	Ti ³⁺		1.55	1.73
	V ⁴⁺	1.8	1.55	1.73
$3d^2 \ ^3F_2$	V ³⁺	2.8	1.63	2.83
$3d^3 \ ^4F_{3/2}$	V ²⁺	3.8	0.77	3.87
	Cr ³⁺	3.7	0.77	3.87
	Mn ⁴⁺	4.0	0.77	3.87
$3d^4 \ ^5D_0$	Cr ²⁺	4.8	0	4.90
	Mn ³⁺	5.0	0	4.90
$3d^5 \ ^6S_{5/2}$	Mn ²⁺	5.9	5.92	5.92
	Fe ³⁺	5.9	5.92	5.92
$3d^6 \ ^5D_4$	Fe ²⁺	5.4	6.7	4.90
$3d^7 \ ^4F_{9/2}$	Co ²⁺	4.8	6.63	3.87
$3d^8 \ ^3F_4$	Ni ²⁺	3.2	5.59	2.83
$3d^9 \ ^2D_{5/2}$	Cu ²⁺	1.9	3.55	1.73

Table 1-4 (b) 希土類元素イオンの有効ボーア磁子数 [68].

イオン	f 電子数	電子構造	p 実験値	理論値 I $g_J\{J(J+1)\}^{1/2}$	理論値 II
La ³⁺	0	¹ S	dia	0.00	0.00
Ce ³⁺	1	² F _{5/2}	2.5	2.54	2.56
Pr ³⁺	2	³ H ₄	3.6	3.58	3.62
Nd ³⁺	3	⁴ I _{9/2}	3.8	3.62	3.68
Pm ³⁺	4	⁵ I ₄	—	2.68	2.83
Sm ³⁺	5	⁶ H _{5/2}	1.5	0.84	1.53
Eu ³⁺	6	⁷ F ₀	3.6	0.00	3.40
Gd ³⁺	7	⁸ S _{7/2}	7.9	7.94	7.94
Tb ³⁺	8	⁷ F ₀	9.7	9.72	9.7
Dy ³⁺	9	⁶ H _{15/2}	10.5	10.65	10.6
Ho ³⁺	10	⁵ I ₈	10.5	10.61	10.6
Er ³⁺	11	⁴ I _{15/2}	9.4	9.58	9.6
Tm ³⁺	12	³ H ₆	7.2	7.56	7.6
Yb ³⁺	13	² F _{7/2}	4.5	4.54	4.5
Lu ³⁺	14	¹ S	dia	0.00	0.00

結晶場による軌道角運動量の凍結

結晶場により軌道縮退が解けた状態の波動関数は、一般に実関数となる。一方で、運動量や角運動量の演算子は純虚数であり、波動関数が実数の場合、0 以外の固有値を取り得ず、有限の固有値を持つ固有状態となり得ない。また、これらの物質の平均値は実関数である箱の中の自由電子の運動量の平均値が 0 となるように角運動量も場合も 0 となる。これが結晶場によって軌道角運動量が消失する量子力学的解釈である。

ヴァン・ブレック常磁性

希土類元素イオンの場合 LS 結合により求められる有効磁気モーメントの値は Eu^{3+} , Sm^{3+} を除いて実測値とよい一致を示す。すなわち軌道角運動量の凍結は見られない。これは磁性を担う $4f$ 軌道が原子の比較的内側に分布し周りのイオンの影響を受けにくく、さらにより大きな軌道半径をもつ $4d$, $4s$ 電子が結晶電場を遮蔽する効果もあり、 $4f$ 電子が感じる結晶電場が小さく結晶場分裂を起こさないためである。 Eu^{3+} や Sm^{3+} の場合理論値と合わないのは別の原因による。 Eu^{3+} は 6 個の $4f$ 電子をもつ。したがって、 $L = 3, S = 3$ であり、電子数は less than half (< 7)なので、 LS 相互作用により L と S は逆向き(反平行)に結合し $J = |L - S| = 0$ と磁気モーメントをもたない。しかしこれは基底状態の値であり、励起状態としては L と S が傾いて結合し、 $J = 1, 2, \dots, 6$ という状態も取り得る。これを多重項と呼ぶ。ここで最大値 $J = 6$ は L と S が平行に結合した場合である。 LS 相互作用の大きさは $E_{LS} = \lambda / 2 \{J(J+1) - S(S+1) - L(L+1)\}$ で与えられるので、 L, S が同じで異なった J の状態間のエネルギー差は

$$E_{LS}(J) - E_{LS}(J-1) = \lambda J \quad \dots(1.21)$$

と J の値に比例する(ランダの等間隔則)(Fig. 1-37 (a))。このようにして求めた Eu^{3+} と比較のため Tb^{3+} の多重項エネルギー準位を示す(Fig.1-37 (b))。

Eu^{3+} の場合、基底状態は $J = 0$ で磁気モーメントを持たないはずだが、 0 K でも磁場がかかることにより $\lambda L \cdot S$ を摂動項として、 $J = 1$ の励起状態が混ざりモーメントが誘起される。また、 $\lambda = 250[\text{K}]$ なので、室温付近では $J = 1$ の状態が熱励起され、温度に依存する常磁性(Van Vleck の常磁性)を示す。それに対し、 $n > 7$ の希土類金属では基底状態で L と S が平行に結合しており大きな J をもち、したがって第 1 励起状態のエネルギー準位が高くフント則で求めた磁気モーメントの値がよく一致する。

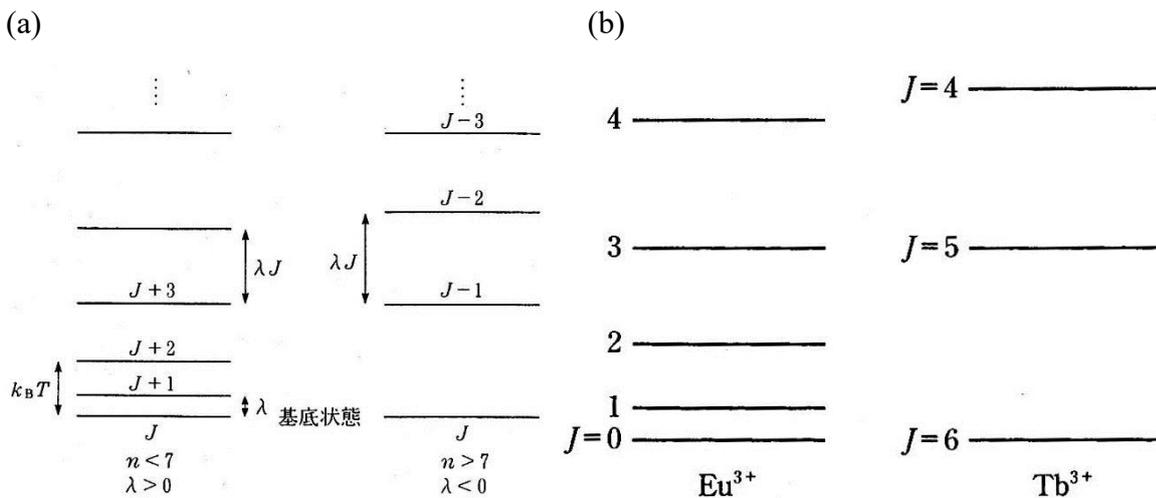


Fig. 1 - 37 (a) ランデの等間隔則, (b) Eu^{3+} と Tb^{3+} のエネルギー準位 [65].

1.7.3 磁気エネルギーと配向エネルギー

材料作製プロセスにおいて現在使われている各種エネルギー密度を代表的数値を用いて計算すると Table 1 - 5 のようになる[69]。磁気エネルギーと運動エネルギーはほぼ同等であり、磁場を用いて運動を制御できることがわかる。しかし、熱エネルギーと比較すると弱磁性物質の磁気エネルギーは極めて小さいため、熱エネルギーで決まる物性値（融点、結晶構造など）を磁場でコントロールすることはできない。一方、磁気および磁化エネルギーは磁場の2乗に比例するので、非磁性物質に 10 T 程度の強磁場を印加することで磁化エネルギーも比較的大きくなり、運動エネルギーと均衡するため、強磁場が非磁性物質に対する材料作製プロセスとなりうる。

Table 1 - 5 さまざまなエネルギーの値

真空中の磁気エネルギー ($B = 1 \text{ T}$)
$W = \frac{1}{2} HB = \frac{1}{2\mu_m} B ^2 = 4 \times 10^5$
熱エネルギー (溶鋼)
$W = C_p \rho T = 10^{10}$
電気エネルギー (空気の絶縁耐力 $E = 1 \text{ kV/mm}$ として)
$W = \frac{1}{2} ED = \frac{1}{2} \varepsilon E ^2 = 4.4$
運動エネルギー ($V = 5 \text{ m/s}$, $\rho = 7.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ として)
$W = \frac{1}{2} \rho V^2 = 10^5$
磁化エネルギー (非磁性物質、 $B = 10 \text{ T}$)
$W = \frac{1}{2\mu_m} \chi B ^2 = \frac{1}{2 \times 4\pi \times 10^{-7}} (10^{-3} \sim 10^{-4}) \times 10^2 = (4 \sim 0.4) \times 10^4$
※ W の単位はすべて J/m^3 .

ここで磁化エネルギーから配向エネルギー ΔU を求める。磁化エネルギーは結晶の形状、及び結晶の方位に依存するため、磁場下ではエネルギー的に安定な方向に結晶が回転する。これが結晶配向の基本原理である。磁化エネルギー U は次式で定義される。

$$U = -\int_0^{H_{\text{eff}}} \mu_0 M dH_{\text{eff}} \quad \cdots(1.22)$$

ここで磁気モーメント M と物質内部の磁場 H_{eff} は反磁場を考慮して次のように定義される。

$$\begin{cases} M = \chi H_{\text{eff}} \\ H_{\text{eff}} = H_{\text{ex}} - NM \end{cases} \quad \cdots(1.23)$$

N は反磁場係数、 H_{ex} は外部磁場である。非磁性体 ($\chi \ll 1$) において

$$H_{\text{eff}} = \left(\frac{1}{1 + N\chi} \right) H_{\text{ex}} \quad \cdots(1.24)$$

となるので、磁化エネルギー U は

$$U = -\int_0^{H_{\text{ex}}} \mu_0 \frac{\chi H_{\text{ex}}}{1 + \chi N} d \frac{H_{\text{ex}}}{1 + \chi N} = -\frac{\mu_0 \chi H_{\text{ex}}^2}{2(1 + \chi N)^2} \quad \cdots(1.25)$$

で与えられる。ここで結晶の形状を球状と仮定すると、反磁場係数 N は結晶方位によって変化せず、 $N_a = N_b = N_c = 1/3$ となるので、

$$U_{ab} = -\frac{\mu_0 \chi_{ab} H_{\text{ex}}^2}{2(1 + \chi_{ab} N)^2}, \quad U_c = -\frac{\mu_0 \chi_c H_{\text{ex}}^2}{2(1 + \chi_c N)^2} \quad \cdots(1.26)$$

となり、磁化エネルギーは結晶の磁化率 χ のみに依存することになる。よって、

$$\Delta U = U_{ab} - U_c = -\frac{\mu_0 \chi_{ab} H_{\text{ex}}^2}{2(1 + \chi_{ab} N)^2} + \frac{\mu_0 \chi_c H_{\text{ex}}^2}{2(1 + \chi_c N)^2} \quad \cdots(1.27)$$

が正の場合は c 軸方向、負の場合は ab 軸方向と印加磁場が平行に配向する。これは結晶磁気異方性を用いた磁場配向手法であり、その他にも形状異方性を用いたものも存在する。

1.7.4 磁気異方性

磁気異方性は結晶の方位によって磁氣的性質が異なることであり、磁氣的性質とは「磁化のしやすさ、しにくさ」で、方位によって磁化率(χ)が異なり、磁化容易方向 (軸)、磁化困難方向 (軸)が存在することを意味する。また、本論文における磁気異方性は、2 軸間の磁化率の比ではなく、差として表すことにする。

1.7.4.1 結晶磁気異方性

現在に至るまで、結晶磁気異方性の起源としていくつかの説が提案されているが、未だに曖昧な点も多い。ここでは、以下の①～③の機構を3つ挙げる。

① 磁気双極子相互作用[70]

最初に起源として考えられるのは、双極子が整列したときの相互作用エネルギーである。Fig. 1-38 (a) のように、2つの双極子が同じ向きに並んでいるときのエネルギーは

$$U = -\frac{3m^2}{4\pi\mu_0 r^3} \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) = -l \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) = l \sin^2 \theta - \frac{2}{3}l \quad \cdots(1.28)$$

であり、 θ によってエネルギーが変化する。 x 方向が磁化容易方向で y 方向が磁化困難方向とみることができる。しかし、Fig. 1-38 (b)のように双極子が2次元格子に整列した場合は

$$U = -2l \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) - 2l \left\{ \cos^2 \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) - \frac{1}{3} \right\} = -\frac{2}{3}l \quad \cdots(1.29)$$

となって θ に依存しなくなる。この計算結果は立方的に3次元の場合も同様で、磁気双極子相互作用は「立方晶の場合には」結晶磁気異方性の起源になり得ないことが分かる。そこで、Fig. 1-38 (b)よりも対称性の低い Fig. 1-38 (c)のような整列の場合はどうなるか計算すると

$$U = -2l \left(1 - \frac{1}{p^3} \right) \cos^2 \theta + \text{const.} \quad \cdots(1.30)$$

となり、 θ 依存性が生じる。この結果も3次元の場合に共通で、結晶が立方晶でない場合は結晶磁気異方性の起源になり得る。見方を変えると、結晶が変形可能であるとすれば、磁気双極子の方向に応じてエネルギー安定化のために結晶が歪む可能性があることも予想できる。このような現象は実際に磁気歪みとして観察される。以上の議論から、磁気双極子相互作用は一般に低対称性をもつ結晶の結晶磁気異方性の主要な起源であると言える。

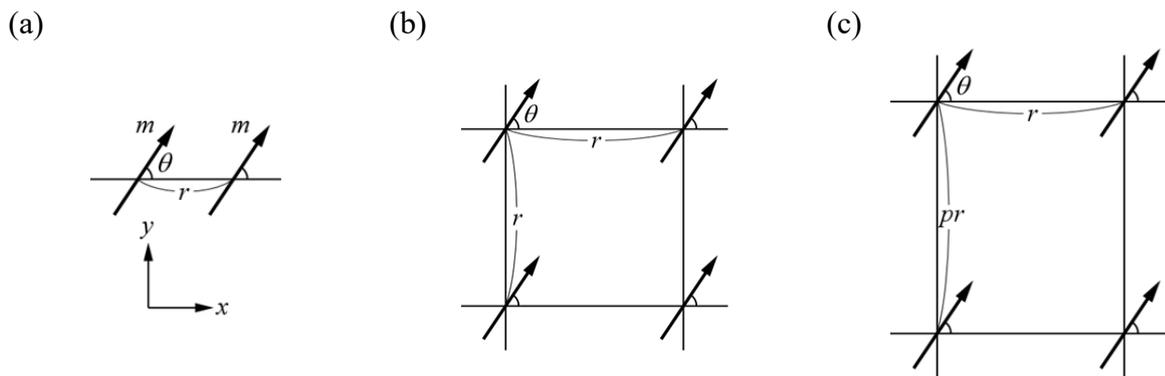


Fig. 1 - 38 磁気双極子の配列, (a) 1 対, (b) 2 次元, (c) 2 次元(対称性:低).

② スピン-軌道相互作用 [70]~[72]

スピンと軌道が関係づけられているとき、注意しなければならないのは結晶中における軌道角運動量の方向性である。なぜなら、結晶内の結合に関与し、かつ、結晶場から影響を受けている軌道の安定方向が、相互作用 λ を媒介としてスピン角運動量の方向にも影響を与えるからである。模式的には Fig. 1 - 39 のように示すことができ、結晶磁気異方性の (定性的な) 説明になっていることが分かる。

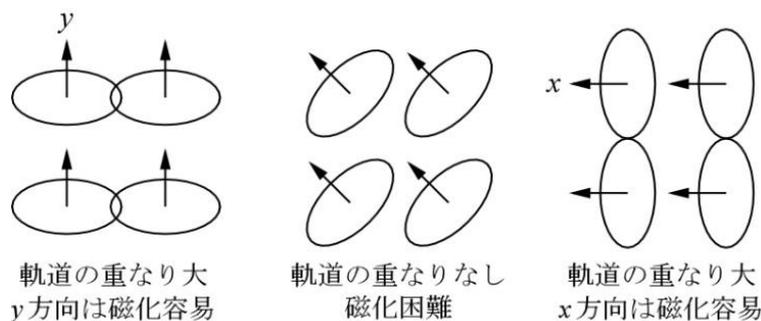


Fig. 1 - 39 スピン-軌道相互作用の模式図.

③ 原子軌道の形状[71]

希土類元素の $4f$ 軌道のように極めて方向性の強い軌道をもつ原子においては、電子軌道の形態と結晶構造中における原子位置周辺の空隙とを照らし合わせることで、幾何学的な観点からある程度結晶磁気異方性を予測することができる。例えば ab 面方向に広がった電子軌道をもっているとする、Fig. 1 - 40 において(A)方向よりは(B)方向に c 軸を向けて位置したほうが安定であろうと予測することができ、結晶全体としては(A)方向が c 軸方向であるので、 ab 面配向性が発生するものと予測できる。一方、 c 軸方向に広がった電子軌道をもっているとする(A)方向に c 軸を向けた方が収まりがよく、前者とは異なる磁気異方性の発現が予測できる。

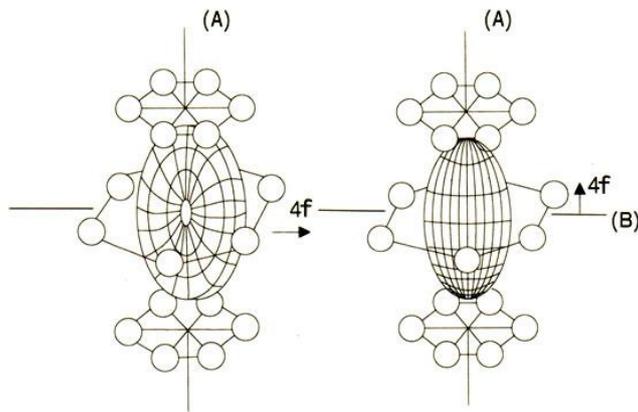


Fig. 1 - 40 磁気異方性の軌道形状依存性 [67].

1. 7. 4. 2 磁気異方性エネルギーの概算 [65]

ここでは $3d$ 波動関数を例に説明する。軌道角運動量をもった状態の $3d$ 波動関数の電子密度は z 軸方向に伸びた ($m=0$)、あるいは xy 面内に広がった形状をしている。磁性原子の形状は軌道運動のため J 方向、すなわち磁気モーメント方向に軸を持つ回転楕円体と見なせる。この場合 z 軸は磁化方向と見なせるので、磁気モーメントの回転に伴い、Fig. 1-41 に示すように歪んだ電子雲も回転する。このとき、周りのイオンとの静電相互作用の違いや電子雲同士の静電反発エネルギーの差により磁気異方性が生じる(静電反発力を考えると(b)の方がエネルギーが高い)。磁気異方性エネルギーの大きさは大雑把には(軌道角運動量の大きさ)×(結晶の対称性の低さ)に比例する。

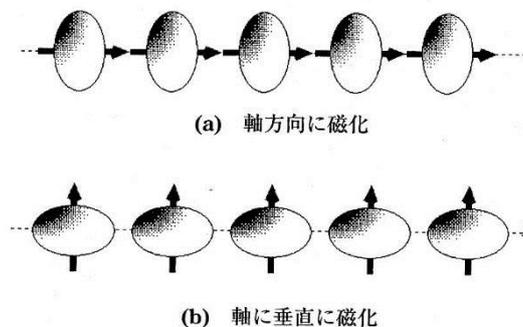


Fig. 1-41 磁気異方性の起因.

1. 7. 4. 3 磁化容易軸の転換

元素置換による磁化容易軸が転換するような報告例として、 $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ がある。この系では、置換量 x の増加により Mn イオンのうち +3 価を取るものの割合が多くなり、ヤーンテラー効果により MnO_6 八面体構造が歪み、磁化容易軸が転換することが知られている [73]。他にも、 $((\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)_2(\text{Ca}_y\text{Sr}_{1-y})_2\text{O}_4)_{0.55}\text{CoO}_2$ の $(x, y) = (0, 0)$ がある。BiSr222 の磁化容易軸は a 軸方向であり、 $(x, y) = (0.5, 0)$ である $(\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}222$ では a 軸配向性が強められるが、一方で、 $(x, y) = (0.5, 0.5)$, $(0.5, 1)$ とした $(\text{Bi}_{0.5}\text{Pb}_{0.5})(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)222$ では c 軸配向を示す。これは $(\text{Bi}, \text{Pb})\text{Sr}222$ の Sr を Ca で置換することによって、 CoO_2 層内の結合距離の揺らぎが増大し、 CoO_2 層の構造の局所的な変化が起こり、 Co 周りの配位子場の変化をした結果と考えられている [74]。

1.7.5 希土類系高温超伝導体における磁気異方性の起源

1.7.5.1 希土類イオンの結晶磁気異方性 [64, 65, 68, 70, 72]

RE123 の磁気異方性には希土類元素の存在が大きな影響を及ぼしていると考えられる。結晶場中に1個の希土類元素が存在するとして(1イオンモデル)、スピナー軌道相互作用を基に一イオン磁気異方性を見積もる。結晶場中に存在するという仮定を置いているものの、希土類元素の場合は

- $4f$ 電子の軌道は $3d$ 電子に比べて原子核に近く深い
- $4f$ 電子の外側に $5d^1$ と $6s^2$ の価電子軌道をもつ

といった理由から、「局在した $4f^n(\text{RE}^{3+})$ の電子配置をもち、軌道角運動量は結晶場中でも残存している」として議論を進めることができる。つまり、軌道角運動量 L がスピナー軌道相互作用にそのまま影響し、縮退した f 電子軌道の方向性を反映した磁気異方性が生じることになる。Table 1-6 (a) (b) にそれぞれ遷移金属イオンと RE^{3+} イオンにおけるスピンと軌道の関係を数値として示し、Fig. 1-42 にこれらを図示する。しかし、ここまでの議論だけでは $L=0$ で軌道-スピン相互作用が存在しない Gd^{3+} の磁気異方性を説明することができない。そこで、より厳密な考察、説明を行う必要がある。その拠りどころとして

• 熱エネルギーの導入

ここでの議論はあくまで基底状態 (0 K) における電子状態に関するものであって、実際には熱エネルギーによって最低エネルギー状態から上に上がっている。その結果 L は有限の値をもつことになり、磁気異方性の起源となりうる。

• スピナー軌道相互作用エネルギーと準位差との関係

軌道間の準位差 ΔE に対してスピナー軌道相互作用エネルギー $\lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ が無視できない大きさにある場合、最低エネルギーの軌道から上の軌道へと電子が遷移する可能性が生じる。この場合も L は有限の値をもつことになる。

• 形状磁気異方性などの(結晶磁気異方性以外の)磁気異方性の導入

などが考えられている。

Table 1 - 6 (a) 遷移金属イオンにおけるスピンと軌道の関係.

$m_z \backslash n$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
1	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
0	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
-1	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓
-2	—	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓
$S = \sum s_z$	—	1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2	—
$L = \sum m_z$	0	2	3	3	2	0	2	3	3	2	0
$J = L \pm S$	0	3/2	2	3/2	0	5/2	4	9/2	4	5/2	0
$p_{\text{eff}}(S)$	—	1.732	2.828	3.873	4.899	5.916	4.899	3.873	2.828	1.732	—
基底状態	1S_0	$^2D_{3/2}$	3F_2	$^4F_{3/2}$	5D_0	$^6S_{5/2}$	5D_4	$^4F_{9/2}$	3F_4	$^2D_{5/2}$	1S_0
$\lambda(\text{cm}^{-1})$	—	154	104	87	57	—	-100	-180	-335	-850	—
イオン	Sc ³⁺ Ti ⁴⁺	Ti ³⁺ V ⁴⁺	V ³⁺ Ti ²⁺	Cr ³⁺ Mn ⁴⁺	Cr ²⁺ Mn ³⁺	Fe ³⁺ Mn ²⁺	Fe ²⁺ Co ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺

Table 1 - 6 (b) RE³⁺イオンにおけるスピンと軌道の関係.

$m_z \backslash n$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
3	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
2	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
1	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
0	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
-1	—	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓
-2	—	—	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓
-3	—	—	—	—	—	—	—	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑↓
$S = \sum s_z$	0	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2	3	5/2	2	3/2	1	1/2	0
$L = \sum m_z$	0	3	5	6	6	5	3	0	3	5	6	6	5	3	0
$J = L + S $	0	5/2	4	9/2	4	5/2	0	7/2	6	15/2	8	15/2	6	7/2	0
p_{eff}	—	2.54	3.58	3.62	2.68	0.845	—	7.94	9.72	10.63	10.58	9.59	7.55	4.54	—
g_J	—	6/7	4/5	8/11	3/5	2/7	—	2	3/2	4/3	5/4	6/5	7/6	8/7	—
$g_J J$	—	15/7	16/5	36/11	12/5	5/7	—	7	9	10	10	9	7	4	—
dG	—	5/28	4/5	81/44	16/5	125/28	—	63/4	21/2	85/12	9/2	51/20	7/6	9/28	—
$\lambda(\text{cm}^{-1})$	0	640	360	290	260	240	230	—	-290	-380	-520	-820	-1290	-2940	—
基底状態	1S_0	$^2F_{5/2}$	3H_4	$^4J_{9/2}$	5I_4	$^6H_{5/2}$	7F_0	$^8S_{7/2}$	7F_6	$^6H_{15/2}$	5I_4	$^4I_{15/2}$	3H_6	$^2F_{7/2}$	1S_0
イオン	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺

(Sm²⁺) (Eu²⁺)

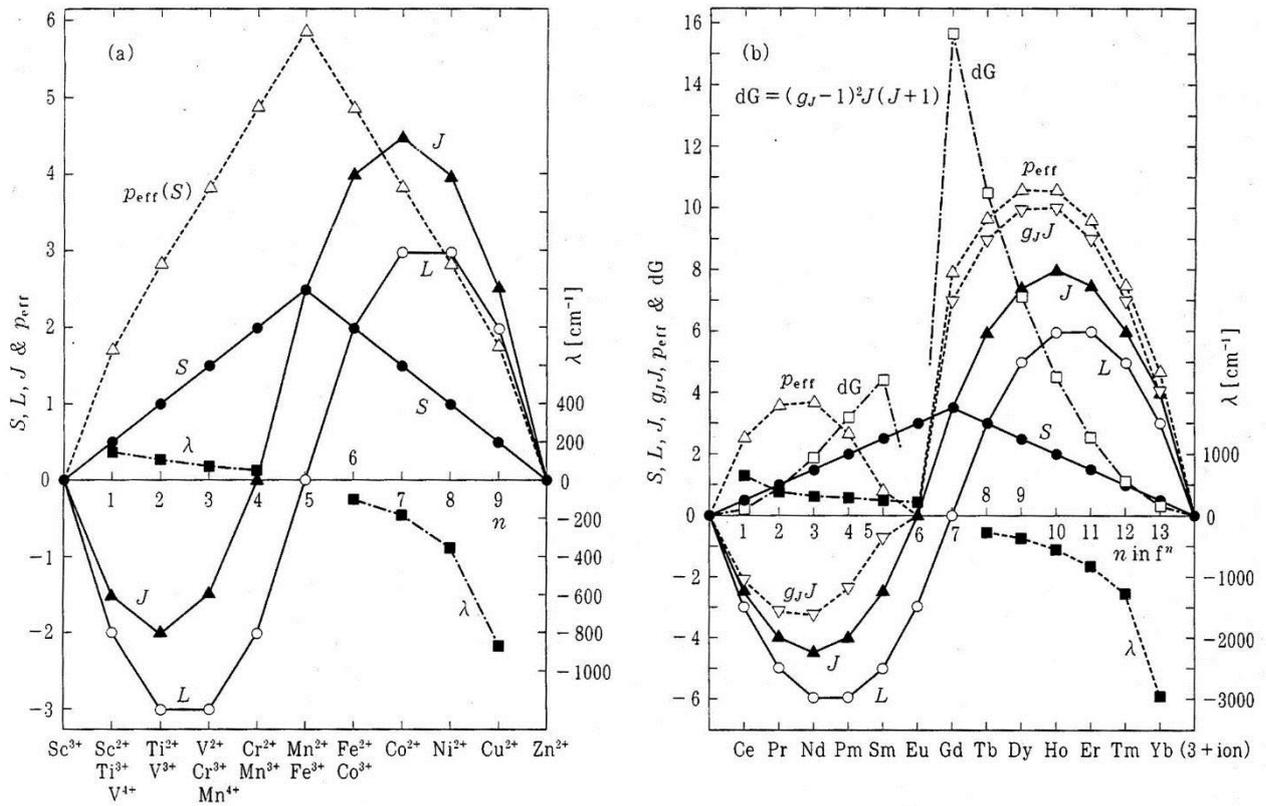


Fig. 1 - 42 遷移金属イオンとRE³⁺イオンにおける S, L, J, p_{eff} の変化.

ところで、希土類金属においては価電子 3 個が伝導電子となり、3 価の希土類イオンが伝導電子の海の中で配置されていると考えられる。つまり $4f$ 電子に働く周囲の希土類イオンの作る電場（結晶場）は、結晶磁気異方性を生じさせると考えられる。そこで、 f 電子に働く結晶電場のエネルギーを周囲の原子配位の対称性に応じて、適切な対称性をもつ電場の和

$$V(\mathbf{r}) = \sum V_l^m(\mathbf{r}) \quad \cdots(1.31)$$

として表す。具体的には

$$\begin{aligned} \text{1軸対称} : V(\mathbf{r}) &= V_2^0 + V_4^0 [+V_6^0] \\ \text{立方対称} : V(\mathbf{r}) &= V_4^0 + V_4^4 [+V_6^0 + V_6^4] \\ \text{正方対称} : V(\mathbf{r}) &= V_2^0 + V_4^0 + V_4^4 [+V_6^0 + V_6^4] \\ \text{斜方対称} : V(\mathbf{r}) &= V_2^0 + V_4^0 + V_4^2 + V_4^4 [+V_6^0 + V_6^2 + V_6^4 + V_6^6] \\ \text{三方対称} : V(\mathbf{r}) &= V_2^0 + V_4^0 + V_4^3 [+V_6^0 + V_6^3] \end{aligned} \quad \cdots(1.32)$$

などのようになり、こうして表された $V(\mathbf{r})$ を用いた波動関数との積の積分

$$\int \psi_{l_0, m_1}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_{l_0, m_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \cdots(1.33)$$

が結晶電場によるエネルギーに相当する。 V_l^m は結晶場ポテンシャル A_l^m と変数の積で書かれ、Table 1 - 7 のようになる。

Table 1 - 7 V_l^m の結晶場ポテンシャルを用いた表記.

\tilde{V}_l^m 式の後の (α) は V_l^m 式の $x - y$ 座標軸の回転角度
 $\alpha = \pi/2m$ を意味する.

$V_2^0(\mathbf{r}) = A_2^0(3z^2 - r^2)$	
$V_2^2(\mathbf{r}) = A_2^2(x^2 - y^2)$	
$\tilde{V}_2^2(\mathbf{r}) = \tilde{A}_2^2 2xy$	($\pi/4$)
$V_4^0(\mathbf{r}) = A_4^0(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4)$	
$V_4^2(\mathbf{r}) = A_4^2(7z^2 - r^2)(x^2 - y^2)$	
$\tilde{V}_4^2(\mathbf{r}) = \tilde{A}_4^2(7z^2 - r^2)(2xy)$	($\pi/4$)
$V_4^3(\mathbf{r}) = A_4^3 z(x^3 - 3xy^2)$	
$\tilde{V}_4^3(\mathbf{r}) = \tilde{A}_4^3 z(-y^3 + 3x^2y)$	($\pi/6$)
$V_4^4(\mathbf{r}) = A_4^4(x^4 - 6x^2y^2 + y^4)$	
$\tilde{V}_4^4(\mathbf{r}) = \tilde{A}_4^4(x^3y - xy^3)$	($\pi/8$)
$V_6^0(\mathbf{r}) = A_6^0(231z^6 - 315z^4r^2 + 105z^2r^4 - 5r^6)$	
$V_6^2(\mathbf{r}) = A_6^2(33z^4 - 18z^2r^2 + r^4)(x^2 - y^2)$	
$\tilde{V}_6^2(\mathbf{r}) = \tilde{A}_6^2(33z^4 - 18z^2r^2 + r^4)(2xy)$	($\pi/4$)
$V_6^3(\mathbf{r}) = A_6^3(11z^2 - 3r^2)z(x^3 - 3xy^2)$	
$\tilde{V}_6^3(\mathbf{r}) = \tilde{A}_6^3(11z^2 - 3r^2)z(-y^3 + 3x^2y)$	($\pi/6$)
$V_6^4(\mathbf{r}) = A_6^4(11z^2 - r^2)(x^4 - 6x^2y^2 + x^4)$	
$\tilde{V}_6^4(\mathbf{r}) = A_6^4(11z^2 - r^2)(x^3y - xy^3)$	($\pi/8$)
$V_6^6(\mathbf{r}) = A_6^6(x^6 - 15x^4y^2 + 15x^2y^4 + y^6)$	
$\tilde{V}_6^6(\mathbf{r}) = A_6^6(6x^5y - 20x^3y^3 + 6xy^5)$	($\pi/12$)
$V_{\text{cub}}(\mathbf{r}) = (5/2)A_4^6(x^4 + y^4 + z^4 - (3/5)r^4)$	

また、式 (1. 33)は3つの球面関数の積として与えられるので、 $l > 2l_0$ に対する積分は消失する。つまり、 d 電子($l_0 = 2$)に対しては $l = 4$ まで考えればよく、 f 電子($l_0 = 3$) に対しては $l = 6$ まで考えればよいことになる。式 (1. 33)の積分は非常に煩雑であるため、計算には Wigner - Eckart の定理が用いられる。Wigner - Eckart の定理は $r; \hat{i}$ などに依存する一般のテンソル演算子において、角運動量の固有状態を用いてテンソル演算子の行列要素を書くことができ、そのとき各固有状態の z 成分によらず共通の比例定数で表すことができるという定理であり、これを利用して角運動量演算子を用いた等価演算子を作ることを Stevens の等価演算子法(Stevens' operator - equivalent method)という。具体的には、多項式 $V(\mathbf{r})$ をそれと等価である全角運動量の成分 L_x, L_y, L_z の多項式で表される。等価演算子法による結晶場理論では、六方晶系または正方晶系の結晶電場にさらされた希土類イオンの 1 イオン異方性は、

$$\begin{aligned} K_1 &= -\frac{3}{2} B_2^0 \langle O_2^0 \rangle \\ B_2^0 &= \alpha_J \langle r^2 \rangle A_2^0 \quad \dots(1. 34) \\ O_2^0 &= 3J_z^2 - J(J+1) \end{aligned}$$

で与えられ、 $\langle O_2^0 \rangle$ は上記スピンオペレータの基底状態における期待値であり、結局異方性の計算はその係数部分 B_2^0 に帰着する。 B_2^0 に現れる A_2^0 は結晶場ポテンシャルで、RE イオンの感じる電場勾配に相当する。 $\alpha_J \langle r^2 \rangle$ は $4f$ 軌道の電子分布を表し、 $\langle r^2 \rangle$ はハートリ・フォックの径方向積分である。 $\langle r^2 \rangle$ を除いた部分、 α_J は $4f$ 軌道の空間分布の幾何学的形状に依存するパラメータで、スティーブンス因子(Stevens factor)[75]と呼ばれる。Fig. 1 - 43 に希土類原子の $4f$ 電子密度を示す[76]。スティーブンス因子 α_J は Pm, Sm, Er, Tm, Yb などの葉巻型の電子分布に対しては正となり、Pr, Nd, Tb, Dy, Ho などのパンケーキ型の電子分布に対しては負となる。したがって、Sm 系化合物の結晶磁気異方性定数が正の値を有する場合は、Pr 系のそれは負の値をとる。また、Pr 系が正の値を取る時は Sm 系は負の値をとる。同じ結晶構造を有する一連の化合物で、両方の化合物が同時に正の大きな値を示すことはない。しかし、 A_2^0 の理論計算は一般に困難で、実際には結晶磁気異方性を定量的に求めることはできない。よって単結晶、もしくは配向させた試料を用いて実測から決定することで、RE イオンの磁気異方性を理解することになる。

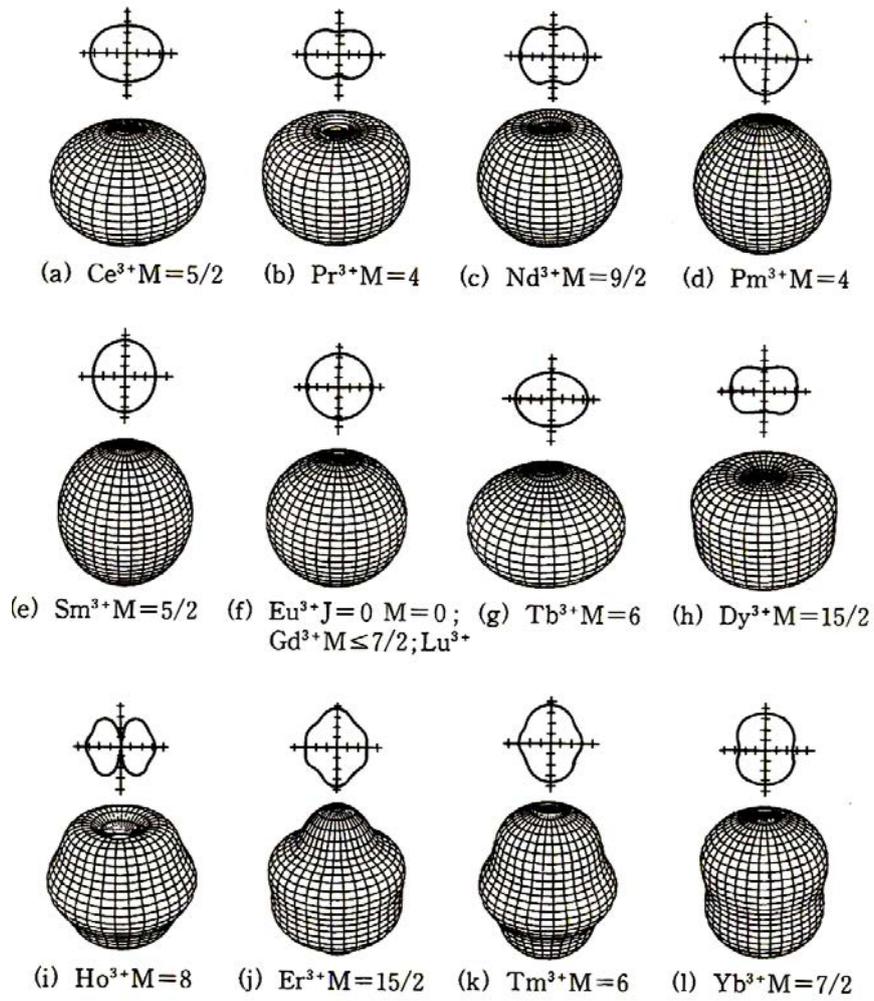


Fig. 1 - 43 希土類イオンの4f電子密度 [76].

1.7.5.2 REBa₂Cu₃O_y の磁気異方性

RE 系に対する磁場印加効果は Farrel ら [77] により初めて報告された。Y123 は CuO₂ 面および CuO チェーンの異方性に起因した結晶磁気異方性を持つと考えられ、その磁化容易軸は *c* 軸である。そのため、室温磁場下でエポキシ樹脂中にて印加磁場と *c* 軸が平行に配向した組織が得られた。その後 Ferreira ら [78] は Farrel らと同様の手法を用い他の RE123 の磁化容易軸を評価した。Table 9 に静磁場で配向させた RE123 の配向方向および磁化法による異方性評価の結果を示す。磁化容易軸を決定因子として重要となるのが RE³⁺ イオンの 1 イオン異方性である。つまり、静磁場における結晶の配向軸と 2 次の Stevens factor の符号 (α_j) は一致する。Tournier らのグループは RE123 系が高温においても結晶磁気異方性を有し、その大きさは高温において大きくなる熱揺らぎのエネルギーや Flux の流動などよりも大きいことを報告した [79]。高温における磁化の異方性がどの程度の大きさをもつかについては実際の測定は困難であるので、山口ら [80] は理論計算により高温における YBa₂Cu₃O_{6.1} の異方性を評価した。Fig. 1 - 44 に YBa₂Cu₃O_{6.1} の *c* 軸および面内方向における磁化率の温度依存性を示す。この報告によれば、室温で存在した磁化率の差、すなわち CuO₂ 面に起因する磁気異方性は高温においても有効であり、その大きさはほぼ一定である。また、Fig. 1 - 45 に示すように磁気異方性と酸素量との関係が報告されていて [81]、磁化率は酸素量の低下とともに低下傾向を示すが、磁気異方性は酸素量に依存せずほぼ一定の値を持つことが見て取れる。このように RE123 系においては CuO₂ 面や RE³⁺ に起因する異方性が存在し、その競合が起こっている。室温と高温でそれぞれ配向させた RE123 粉末の配向度は Table 1-8 のように表される [82]。印加磁場 H_a は 7 T、溶媒は室温ではエポキシ樹脂、高温では銀、 r は $\Delta M_{\max, H//c} / \Delta M_{\max, H \perp c}$ である。Table 1 - 9 より $r > 1$ の物質は高温では 1 に近づき、 $r < 1$ の物質では高温では r が大きくなり、種類によっては 1 を超える。つまり、磁化容易軸の転換が起こっていることがわかる。

Table 1 - 8 静磁場で配向させた RE123 の室温磁場配向度と RE の関係 [78].

R	H_a^a (kOe)	c Relative to H_a	Magnetic hysteresis (4.3 K, 5 kOe)			ρ^d (g/cm ³)	Critical current density ^e (4.3 K, 5 kOe)		Sign ^f of α_j
			$\Delta M(\parallel)^b$ (emu/g)	$\Delta M(\perp)^c$ (emu/g)	r $\frac{\Delta M(\max)}{\Delta M(\min)}$		J_c (max) (10 ⁶ A/cm ²)	J_c (min) (10 ⁶ A/cm ²)	
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
Y	18		4.05	2.20	1.8	6.35	1.75	0.95	0
Y*	180		21.0	3.15	6.7	6.35	9.1	1.36	0
Nd	18		9.29	2.96	3.1	6.74	4.26	1.36	-
Sm	18		8.83	2.51	3.5	6.83	4.10	1.17	+
Eu	18	⊥	2.99	11.4	3.8	6.87	5.33	1.40	0
Dy	18		21.9	5.13	4.3	7.04	10.5	2.46	-
Ho ^h	0	-	21.2	21.5	1.0	7.08	10.3	10.2	-
Ho	1.3		24.4	9.80	2.5	7.08	11.7	4.72	-
Ho	10		35.8	8.17	4.4	7.08	17.2	3.93	-
Ho	18		32.6	6.19	5.3	7.08	15.7	2.98	-
Er	18	⊥	8.26	12.7	1.5	7.12	6.15	4.00	+
Tm	18	⊥	5.17	10.1	2.0	7.16	4.92	2.52	+
Yb	18	⊥	2.99	9.76	3.3	7.24	4.80	1.47	+

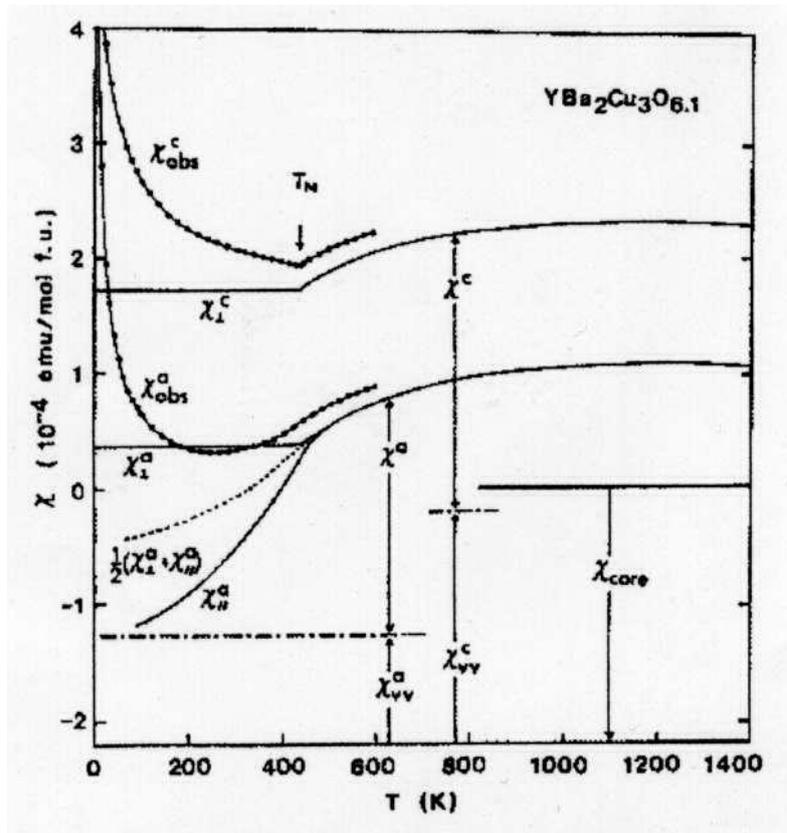


Fig. 1 - 44 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.1}$ の磁化の温度依存性 [80].

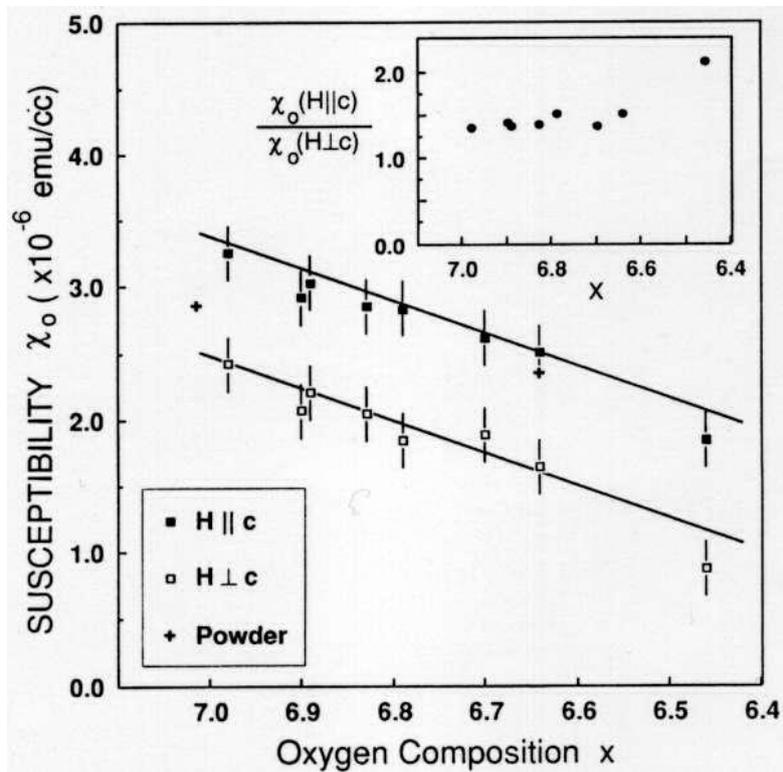


Fig. 1 - 45 Y123 の酸素量と磁化の異方性 [81].

Table 1 - 9 磁場配向体 RE123(20°C および 1020°C)の配向度 [82].

	Orientation at $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$		Orientation at $T = 1020\text{ }^{\circ}\text{C}$	
	c/H_a	r	c/H_a	r
YBaCuO	//	1.8[13]	//	1.4
SmBaCuO	//	3.5[13]	//	1.7
EuBaCuO	\perp	0.26[13]	//	1.4
GdBaCuO	\perp	nc[14]	//	2.0
DyBaCuO	//	4.3[13]	//	1.3
HoBaCuO	//	5.3[13]	//	1.6
ErBaCuO	\perp	0.67[13]	\perp	0.71
YbBaCuO	\perp	0.30[13]	\perp	0.91

1.8 磁気科学的手法による結晶配向技術

1.8.1 超伝導マグネットと磁気科学

Onnes が世界で初めて超伝導現象を発見した後に展望した、超伝導線を用いた高磁場マグネット[83]の実現は、臨界磁場の低さや臨界電流特性の不安定性のため、40 年もの間かなわなかった。その後、1955 年に Nb を用いた超伝導マグネットが初めて開発され[84]、1960 年代以降その発生磁場が向上していった。Nb₃Sn を用いることにより、現在では 20 T を超える磁場発生が可能となっている[85]。1980 年代の超伝導マグネットは、超伝導状態から常伝導状態に一気に転移するクエンチ現象がしばしば発生し、安定性も使い勝手も著しく低いものであった。

近年、Nb-Ti 系の超伝導線材の性能や安定性が向上し、扱いやすくなったことから、液体 He での冷却による 15 T 程度の超伝導マグネットは多くの研究機関や大学に導入されている。加えて、1992 年に GM 式小型冷凍機によって超伝導コイルを熱伝導で冷却することで、寒剤を必要としない実用レベルの「伝導冷却式超伝導マグネット」が世界で初めて開発され[86]、市販されるようになると、超伝導マグネットは低温関連の研究者以外にも広く普及するようになった。この結果、現在では、低温実験においては液体ヘリウム冷却超伝導マグネット、室温以上においては無冷媒マグネットと実験空間で大きく棲み分けされるようになってきている。ただし、試料冷却にも小型冷凍機を用いて長時間の実験を行う場所など、無冷媒超伝導マグネットの特徴を生かした実験では低温実験でも無冷媒超伝導マグネットを用いることも増えてきている。無冷媒超伝導マグネットによって液体ヘリウムの取り扱いの経験のない研究者が 10 T 程度の磁場を容易に用いることが可能となり、その結果、それまで磁場とはなじみの薄かった分野で磁場を用いた研究が広まることになり、新磁気科学と呼ばれる一学術分野が形成されるようになった。

1.8.2 磁場配向

磁気異方性を有する物質であれば、磁場印加による配向化が期待できる。例えば、この磁場配向法を用いると、遠隔力の特長として内部まで十分に配向したバルクの作製などが可能になる。一方、結晶の磁気異方性は物質固有の結晶構造や、結晶に含まれる元素などに依存するか、一般的には元素固有のスピンと軌道磁気モーメントは磁場と複雑に相互作用するため、結晶の磁化の異方性を定量的に評価することは困難である。そのため、実際には単結晶や配向試料を用いて個別に測定することが直接的な手段となる。したがって、結晶の磁化容易軸の実験的な評価は、磁場配向体創製に向けて重要なステップとなる。

磁場配向のメカニズム

気相、あるいは液相で浮遊している時、物質は熱エネルギーのためにランダムな回転運動を行っている。このとき、外部から静的な磁場を印加すると、物質は磁気トルクを受けて、ある方向に向きを揃えて配向する。定性的には、以下のように説明ができる。物質の回転の1自由度の割り当てられる熱エネルギーは、エネルギー等分配則により、温度 T において $k_B T / 2$ である。一方で、物質の配向に寄与する磁気エネルギーは、モル磁化率 χ_0 の物質では $-n\chi_0 H^2 / 2$ である。つまり、磁場強度を増加させると、熱エネルギーの攪乱より磁気エネルギーの安定化が優位に立ち、磁気的な配向が起こる。

磁気異方性エネルギーの依存性

モル数 n の分子から成り、磁気軸 Z の周りに磁気的に対称な物質を考える。温度 T において磁気軸 Z に平行、垂直方向のモル磁化率をそれぞれ $\chi_{//}$ 、 χ_{\perp} とする。物質が磁場 H 内において、磁気軸 Z と磁場 H が成す角を θ とすると (Fig.1-46)、磁気異方性エネルギー $E(\theta, H, T)$ は

$$E(\theta, H, T) = -\frac{nH^2}{2} \{ \chi_{//} \cos^2 \theta + \chi_{\perp} \sin^2 \theta \} = -\frac{nH^2}{4} \{ (\chi_{//} + \chi_{\perp}) + (\chi_{//} - \chi_{\perp}) \cos 2\theta \} \quad \dots(1.34)$$

で与えられる。ここで、物質が反磁性で磁化率に $\chi_{\perp} < \chi_{//} < 0$ の関係があるとき、 $E(\theta, H, T)$ は H と θ に対して Fig. 1-47 のような依存性を示す。

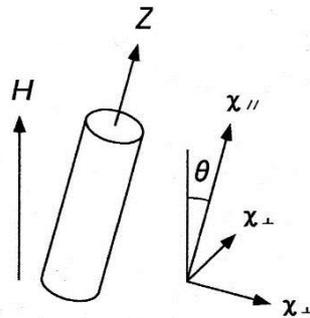


Fig. 1 - 46 磁気軸 Z と $\chi_{//}$ 、 χ_{\perp} の関係

$\theta = 0$ において $E(\theta, H, T)$ は極小値を取るのので物質はこの方向で安定化するが、 H が弱いと任意の方向と安定な方向のエネルギー差 $E(\theta, H, T) - E(0, H, T)$ が小さいため、熱によって攪乱されてランダムになる。よって H を増加させ、エネルギー差が熱エネルギーを超えた時に物質は安定な方向に配向するようになる。ところで、エネルギー差が最も大きくなるのは、 $\theta = \pi/2$ の時であり、

$$E\left(\frac{\pi}{2}, H, T\right) - E(0, H, T) = \frac{nH^2(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})}{2} \quad \dots(1.35)$$

となる。一般にこのエネルギー差が熱エネルギーの攪乱より大きくなると磁気的な配向が起こると考える(完全配向¹を目指すには熱エネルギーの10~100倍を上回るエネルギーが必要であるという報告がある[87])。ちなみに、(1.35)を体積磁化率を用いて表すと、

$$\Delta E = \frac{\Delta\chi\mu_0 H^2 V}{2} \quad \dots(1.36)$$

となり (V は粒子の体積、 H は磁場の強さ、 μ_0 は真空の透磁率、 $\Delta\chi$ は $|\chi_{\parallel Ha} - \chi_{\perp Ha}|$))、後述する式(1.45) および (1.46) において $0 < N_{\parallel}, N_{\perp} < 1, \chi_{\parallel}, \chi_{\perp} \ll 1$ という近似を行った結果と一致する。

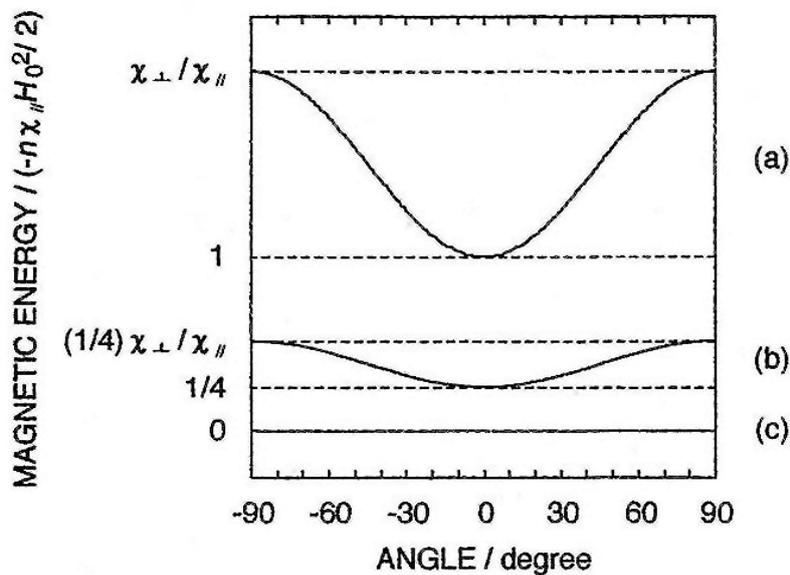


Fig. 1 - 47 $E(\theta, H, T)$ の H, θ 依存性 ((a) $H = H_0$, (b) $H = H_0/2$, (c) $H = 0$)

磁場配向の揺らぎ

ある磁場強度において各々の方向で磁気エネルギーに差が生じることは、その磁場強度でそれらの方向に物質が存在する確率にも反映される。すなわち、磁気エネルギーが角度と磁場強度の関数であるために、物質が存在する確率も角度と磁場強度によって異なっている。具体的に、温度 T における熱平衡状態では、磁化軸 Z の方向はボルツマン分布に従い、磁場 H に対して角 θ と $\theta + \Delta\theta$ の間に存在する確率 $P(\theta, H, T) \sin\theta d\theta$ は

$$P(\theta, H, T) \sin\theta d\theta = \frac{\exp\{-E(\theta, H, T) / k_B T\} \sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\{-E(\theta, H, T) / k_B T\} \sin\theta d\theta} \quad \dots(1.37)$$

で与えられる。また、磁化軸 Z と磁場 H が 2 次元平面内に束縛されている場合、

$$P(\theta, H, T) d\theta = \frac{\exp\{-E(\theta, H, T) / k_B T\} d\theta}{\int_0^\pi \exp\{-E(\theta, H, T) / k_B T\} d\theta} \quad \dots(1.38)$$

となる。(1.38)が成立している場合の $P(\theta, H, T)$ は、 θ と H によって Fig.1-48 のような依存性を示す。上述したように、 H が弱いと任意の方向と安定な方向のエネルギー差 $E(\theta, H, T) - E(0, H, T)$ が小さいため、物質は熱運動のために不安定な方向を向き、完全には配向しない。そのため、 $\theta = 0$ 近辺において物質の分布は広がりを見せる。一方、磁場強度が強くなると、磁気エネルギーによる安定化が大きくなり、物質が安定な方向に配向する確率は高くなる。そして、 $\theta = 0$ 近辺において物質の分布の幅は狭まるようになる。

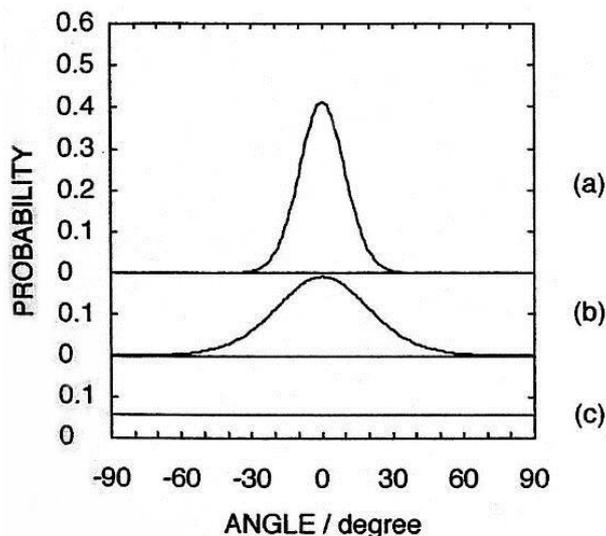


Fig. 1 - 48 H 内で磁化軸 Z が角度 θ に分布する確率 ((a) $H = H_0$, (b) $H = H_0 / 2$, (c) $H = 0$).

配向秩序

磁気軸 Z の周りに磁気対称な物質について、その配向の程度を表す指標として秩序度 $S(H, T)$ を考える。誘電率、屈折率、磁化率の異方性など多くの巨視的に重要な性質は $\langle \cos^2 \theta \rangle$ に比例した値になっているので、一般には $\langle \cos^2 \theta \rangle$ に関連する値(通常、完全配向の時には 1、ランダムな時に 0 になるように線形変換をする)で配向の程度を表し、(2 次の)オーダーパラメータと呼んでいる。秩序度 $S(H, T)$ は磁気軸 Z が 3 次元空間内にある場合、ランダムな時に $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ となるので、 $1/2 (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1)$ を用いて、

$$S(H, T) = \int_0^\pi \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) P(\theta, H, T) \sin \theta d\theta \quad \cdots (1.39)$$

と定義される。この定義では全ての物質が $\theta = 0$ に存在すると $S(H, T) = 1$ 、 $\theta = \pi/2$ に存在すると $S(H, T) = -1/2$ となり、また、ランダムな分布に対しては $S(H, T) = 0$ となる。一方で、磁気軸 Z が 2 次元平面内にある場合は、 $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/2$ となるので、 $2 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1$ を用いて、

$$S(H, T) = \int_0^\pi (2 \cos^2 \theta - 1) P(\theta, H, T) \sin \theta d\theta \quad \cdots (1.40)$$

と定義される。この定義では、全ての物質が $\theta = 0$ に存在すると $S(H, T) = 1$ 、 $\theta = \pi/2$ に存在すると $S(H, T) = -1$ となり、また、ランダムな分布に対しては $S(H, T) = 0$ となる。Fig.1 - 49 に H と 2 次元平面内の $S(H, T)$ の関係を示す。ゼロ磁場においては $S(0, T) = 0$ であり、磁場強度を $H_0/10$ より増加させると、秩序度 $S(H, T)$ は急に増加して、強度の H_0 の磁場内で、 $S(H, T)$ はほぼ 1 に達する。また、強度 H_0 以上の磁場内で、秩序 $S(H, T)$ はあまり変化しない。

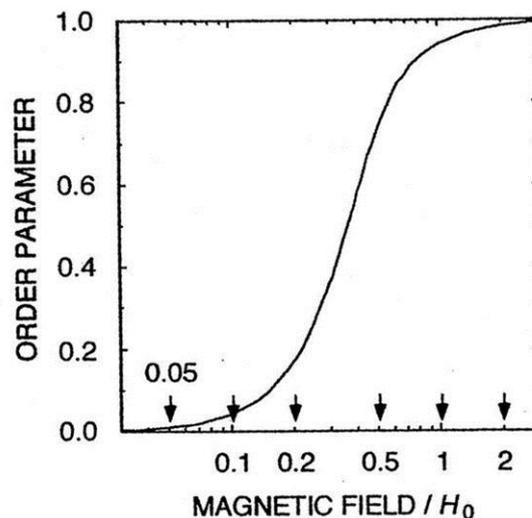


Fig. 1 - 49 H 内に置かれた物質の配向に対する秩序度.

1.8.3 磁場配向の物理

これまでの議論は静磁場配向の場合を想定していたが、近年回転磁場[88]、間欠回転磁場[88]、動的楕円磁場[89]などの磁場印加方法でも配向が実現されている。静磁場では磁化容易軸が、回転磁場では磁化困難軸が、間欠的楕円磁場、動的楕円磁場では(3つの異なる磁化軸を持つ系では)3軸配向が可能である。Fig.1-50には、静磁場配向の模式図を示す。

気相あるいは液相の中で浮遊している粒子は、熱エネルギーのためにランダムな回転運動を行っている。この系に外部磁場を印加し熱エネルギー由来の回転運動エネルギーや摩擦などの物理的な障害に打ち勝つ磁気エネルギー ΔU を与えると、粒子は磁気トルクを受けて磁化容易軸が外部磁場 H_a の印加方向に揃うように配向する[90]。

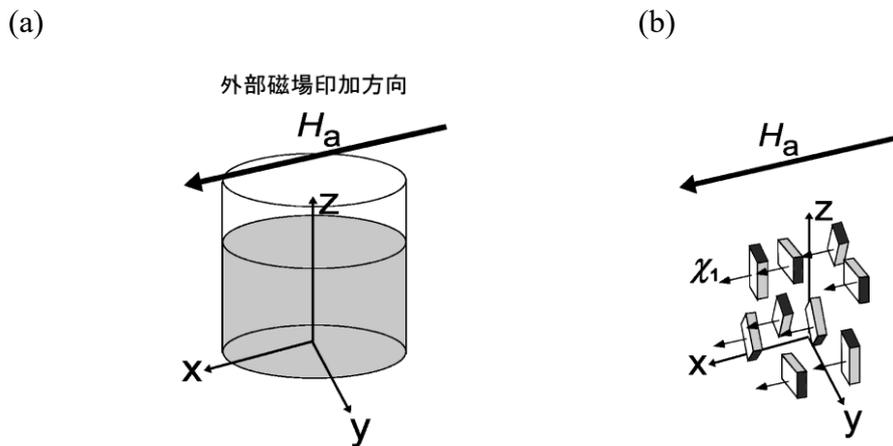


Fig. 1 - 50 静磁場配向の模式図.

(a) 灰色部が試料と樹脂の混合液, (b) 結晶配向の概念図.
ベクトル χ_1 は結晶粒の磁化容易軸を示す.

定式的に、単位体積あたりの磁化によって得られる磁化エネルギー U は

$$U = - \int_0^{H_{\text{eff}}} \mu_0 \mathbf{M} d\mathbf{H}_{\text{eff}} \quad \cdots(1.41)$$

と表される。

ここで、磁気モーメント \mathbf{M} と有効磁場強度 \mathbf{H}_{eff} は反磁場を考慮して

$$\left[\begin{array}{ll} \mathbf{M} = \chi \mathbf{H}_{\text{eff}} & \cdots(1.42) \\ \mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H}_{\text{ex}} - N\mathbf{M} & \cdots(1.42') \end{array} \right.$$

と表される。 N は反磁場係数、 \mathbf{H}_a は外部磁場の強さである。 N についての詳細は後述する。
非磁性体($\chi \ll 1$)においては

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \left(\frac{1}{1 + N\chi} \right) \mathbf{H}_a \quad \cdots(1.43)$$

となるので、磁化エネルギー U は

$$U = - \int_0^{\mathbf{H}_{\text{eff}}} \mu_0 \chi \mathbf{H}_{\text{eff}} d\mathbf{H}_{\text{eff}} = - \frac{\mu_0 \chi \mathbf{H}_{\text{eff}}^2}{2} = - \frac{\mu_0 \chi \mathbf{H}_a^2}{2(1 + \chi N)^2} \quad \cdots(1.44)$$

と与えられる。

ここで、外部磁場 \mathbf{H}_a に平行な方向の磁化率を $\chi_{//}$ 、垂直方向の磁化率を χ とすると、

$$U_{\perp} = - \frac{\mu_0 \chi_{\perp} \mathbf{H}_a^2}{2(1 + \chi_{\perp} N_{\perp})^2} \quad \cdots(1.45)$$

$$U_{//} = - \frac{\mu_0 \chi_{//} \mathbf{H}_a^2}{2(1 + \chi_{//} N_{//})^2} \quad \cdots(1.46)$$

さらに、 $0 < N_{//}, N_{\perp} < 1$, また $\chi_{//}, \chi_{\perp} \ll 1$ として近似を行うと、

$$\Delta U = U_{//} - U_{\perp} \approx - \frac{\mu_0 \chi_{//} \mathbf{H}_a^2}{2} + \frac{\mu_0 \chi_{\perp} \mathbf{H}_a^2}{2} \quad \cdots(1.47)$$

を得る。これより、磁化によって得られる磁気エネルギー ΔU は外部磁場 \mathbf{H}_a と結晶の磁化率 χ のみに依存することがわかる。静磁場下では、この ΔU が最大となるように配向する。このとき磁場の方向と結晶粒中最も磁化しやすい軸(磁化容易軸)が平行になる。

次に、熱エネルギー以外の阻害因子がない条件を仮定して、磁場配向が生じる条件を定式化する。磁化による磁気エネルギーを ΔE_m と置くと、

$$\Delta E_m = \frac{|\chi_{\perp} - \chi_{//}| V \mathbf{B}^2}{2\mu_0} \quad \cdots(1.48)$$

が導かれる。ここで、 V は粒子の体積、 \mathbf{B} は印加した外部磁場の磁束密度である。

エネルギー等分配則によれば、物質の回転1自由度に割り当てられる熱エネルギーは、温度 T において $k_B T / 2$ である。平行移動の熱運動 (Fig 1-51(b)) および三つの方向に自由度が与えられる3次元空間における回転運動のうち、磁場に対して垂直な面内の回転(Fig 1-51(c))は配

向に影響しないので、上述の磁気エネルギーが打ち勝つべき熱エネルギーは残りの 2 自由度の回転がもつ熱エネルギーである。ゆえに、磁場配向が起こる条件は以下ようになる。

$$\Delta E_m = \frac{|\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}| V B^2}{2\mu_0} > 2 \cdot \frac{k_B T}{2} \quad \dots(1.49)$$

実際に本論文において、RE247 および RE124 を粉砕した試料の平均粒径は、数 μm のオーダーであった。真空の透磁率 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} [\text{H} / \text{m}]$ 、ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} [\text{J} / \text{K}]$ であるから、標準的な配向条件である印加磁場 10 T、室温 300 K では、計算上 $\Delta\chi = |\chi_{\perp} - \chi_{\parallel}|$ がオーダーとして 10^{-11} 以上の物質を配向させることが可能となる。(あくまで理論上の結果であり、経験的にはその 10~100 倍程度の磁気エネルギーを必要とする。)

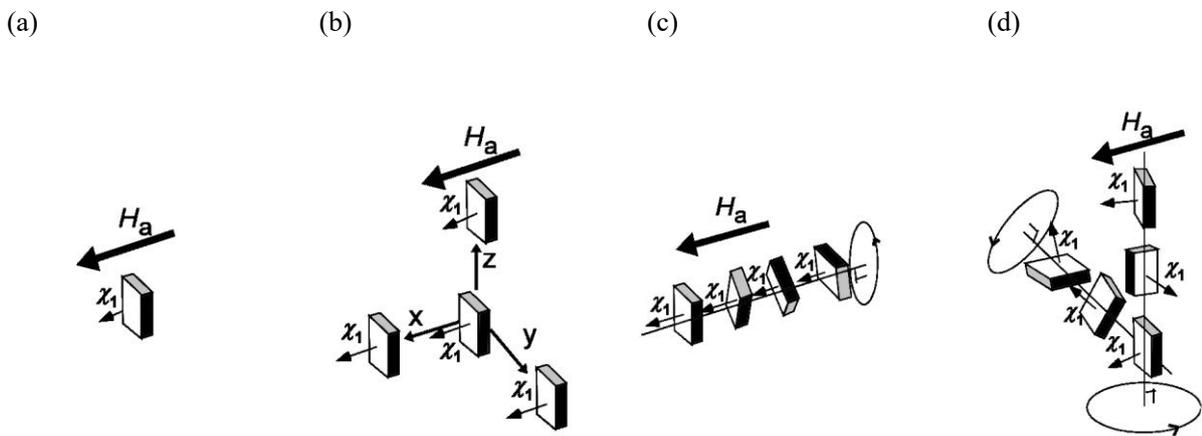


Fig. 1 - 51 配向軸と粒子の熱運動のようす.

- (a) 磁化容易軸(ベクトル \mathbf{a})と磁場(H_{ex})の関係,
- (b) 熱運動 : 平行移動,
- (c) 熱運動 : 磁場に垂直な回転面での回転運動,
- (d) 熱運動 : 磁場に平行な回転面での回転運動.

(b),(c)では磁場と磁化容易軸(χ_1)が \mathbf{H}_a に平行に保たれているのに対し、(d) では配向が崩れる.

次に磁場配向にかかる時間を求める。磁場のベクトルを \mathbf{H} とおき、磁気異方性を持つ粒子の磁化容易軸方向の磁気双極子ベクトルを μ とすると、粒子に働く磁気トルク \mathbf{N} は

$$\mathbf{N} = \mu \times \mathbf{H} \quad \dots(1.50)$$

のように表される。

粒子の磁化容易軸方向の磁化率 χ_1 とその垂直方向の磁化率 χ_2 との差を

$$\chi_a = \Delta\chi = |\chi_1 - \chi_2| \quad \dots(1.51)$$

と定義し、磁化容易軸方向の単位ベクトル \mathbf{n} 、磁場 \mathbf{H} と \mathbf{n} のなす角を θ と定義すると、 μ は \mathbf{n} を用いて

$$\mu = V \chi_a B \cos \theta \cdot \mathbf{n} \quad \cdots(1.52)$$

と表されるから、これは

$$\mathbf{N} = -V \chi_a B \cos \theta \cdot (\mathbf{n} \times \mathbf{H}) \quad \cdots(1.53)$$

のように書き換えられる。

ここで、 \mathbf{H} およびに μ に対し垂直な単位ベクトル ω をおくと、(1.22)は

$$|\mathbf{H}| = \mu_0^{-1} B \quad \cdots(1.54)$$

$$\mathbf{N} = -V \chi_a \mu_0^{-1} B^2 \sin \theta \cos \theta \omega \quad \cdots(1.55)$$

と書くことができる。ここで、配向させる粒子の形状が球であるという仮定を用いて、粘性の粒体内で半径 a の球状粒子が回転するときには

$$|\mathbf{N}| = 8\pi\eta a^3 \frac{d\theta}{dt} \quad \cdots(1.56)$$

が成り立つ。球状粒子の体積 $V = 4/3\pi a^3$ であるから、(1.55)、(1.56)より、

$$8\pi\eta \frac{d\theta}{dt} = -\frac{4}{3} \chi_a \mu_0^{-1} B^2 \sin \theta \cos \theta \quad \cdots(1.57)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\chi_a \mu_0 B^2}{6\eta} \sin \theta \cos \theta \quad \cdots(1.58)$$

この微分方程式を解くと、

$$\tan \theta = \tan \theta_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \cdots(1.59)$$

$$\tau^{-1} = \frac{\chi_a \mu_0^{-1} B^2}{6\eta} \quad \cdots(1.60)$$

を得る[88]。単位上 τ^{-1} は配向速度、 τ は配向に必要な時間と同じ単位となる。しかし、この値は (1.59) が示すように、配向にかかる時間そのものを表す値ではないことを注釈しておく。

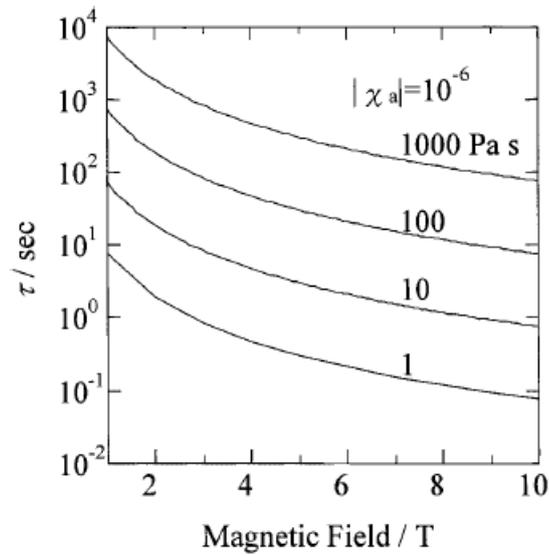


Fig. 1 - 52 $|\chi_a| = 10^{-6}$ の τ - B グラフ[88].

Table 1 - 9 に分散媒中で τ がどのような値を持つかを示す。本論文では樹脂中で硬化させることで配向を行った。この条件とスリップキャストに用いた分散媒であるアルコール類との粘度は4桁ほどのオーダーで異なり、磁気トルクによる配向にかかる時間も大きく異なることが予想できる。このため樹脂中配向によって配向を原理的に証明しても、スリップキャストへの応用を考える場合、粒径、粘性など各パラメータについて再度検討する必要があることを本論文で述べる。

Table 1 - 9 本論文で使用した樹脂とその粘度 η 、および配向時間 τ の関係 ($|\chi_a| = 10^{-6}$ のとき).

	商品名	粘度 η [Pa·s]	τ [s]
エポキシ樹脂	Araldite ^(*1)	35~45	2.6~3.4
エタノール		1.084×10^{-3}	8.2×10^{-5}

(*1) ハンツマン・アドバンスト・マテリアル(株)

これらの値を元に実際に配向にかかる時間がどの程度であるかを計算する。エポキシ樹脂中磁場に対して $\pi/4$ の角度に磁化容易軸を持つ結晶が磁場に対して $\pi/180 = 1^\circ$ 以内まで配向するのにかかる時間を t_s [sec] とすると

$$t_s = -\tau \ln \left(\frac{\tan \theta}{\tan \theta_0} \right) \Bigg|_{\tau=2.6} = -2.6 \ln \left(\frac{\tan \frac{\pi}{180}}{\tan \frac{\pi}{4}} \right) \approx 10.5 [\text{sec}] \quad \dots (1.61)$$

磁場印加前の \mathbf{H} と μ のなす角 θ が小さいほど配向にかかる時間は短い。最初の結晶粒の向きが完全にランダムだとすると初期位置において $\theta < 45^\circ$ である粒は半分であるから、約 10 秒後にはおよそ半分の粒が 1° 以内に配向することが (1.61) より分かる。

前述の静場中では磁化容易軸の配向が可能であったが、回転する磁場中では磁化困難軸を配向させることができる[88]。回転磁場の概略図を Fig. 1 - 53 に示す。回転磁場と表現するが、磁場そのものを回転させるには実験上困難があるため、実際には Fig. 1 - 53 (a)に示すように、静止した磁場中でサンプルを回転させる方法が一般的である。

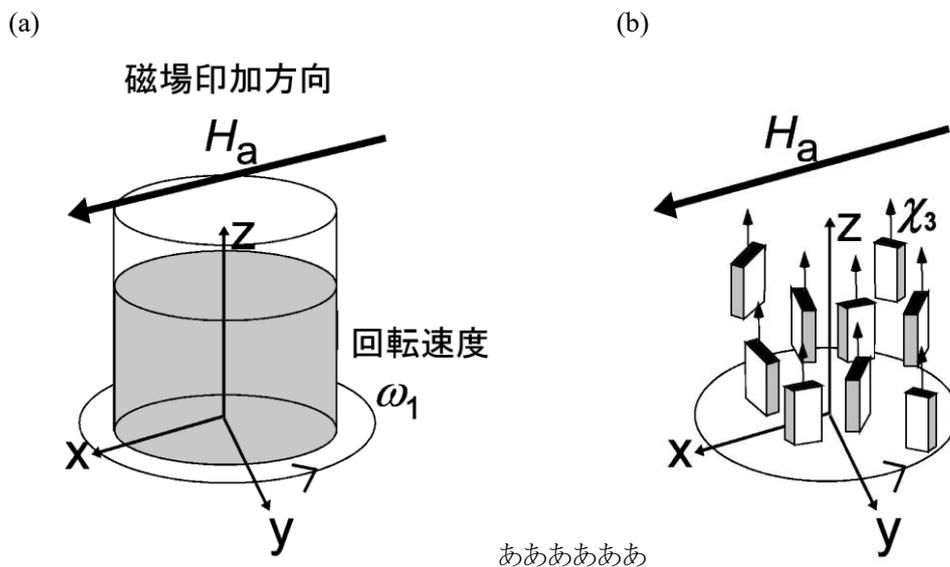


Fig. 1 - 53 回転磁場配向の模式図.

外部磁場 H_a 中を回転速度 ω_1 でサンプルが回転している状態のイメージ.

(a) 灰色部が試料と樹脂の混合液, (b) 結晶粒の配向の概念図,
 χ_3 は結晶粒の磁化困難軸を示す.

回転磁場では、磁場の回転面と垂直な方向に磁化困難軸を配向させることができる。この現象は次のように説明される。静磁場の項で示したように、磁化によって得られる磁気エネルギーの利得は、前述したように

$$\Delta U = U_{\parallel} - U_{\perp} \approx -\frac{\mu_0 \chi_{\parallel} H_a^2}{2} + \frac{\mu_0 \chi_{\perp} H_a^2}{2} \quad \dots(1.47)$$

と表される。右辺第二項が小さいほどエネルギー利得は大きくなり、すなわち χ_{\perp} が小さいほどエネルギー利得は大であるから、磁化率が最も小さい磁化困難軸は磁場に対して垂直である方がエネルギー利得が大きく安定に存在できる。

ここで、 $x - y$ 平面に回転磁場が印加されている場合を考える。ある瞬間、Fig. 1 - 54 (a)のように磁場 H_a は x 軸に平行方向を向く。このとき最も安定な状態は磁化容易軸 χ_1 が磁場 H_a に平行な状態であり、磁化困難軸 χ_3 は x 軸に垂直な $y - z$ 平面のどの向きでも等価であり、磁気エネルギーの利得は変化しない。

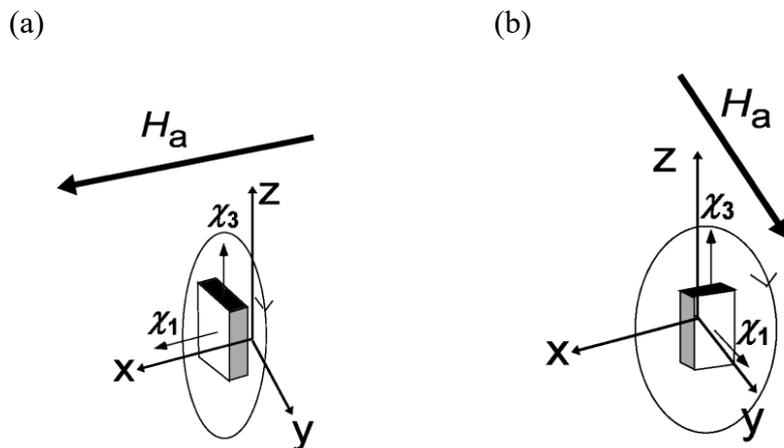


Fig. 1 - 54 磁場 H_a が $x - y$ 平面内を回転しているときの最安定状態.

(a) は磁場が x 軸に平行, (b) は磁場が y 軸に平行な瞬間, それぞれの瞬間では磁化困難軸 χ_3 が円内のどの方向を向いても等価である.

磁場の回転が進み、今度は y 軸に平行方向に磁場が向いたとき(Fig. 1 - 54 (b))を考える。このときは磁化困難軸 χ_3 が $x - z$ 平面内にある状態が安定となる。先の Fig. 1 - 54 (a)では $y - z$ 平面内であればどの状態でも安定であったが、回転磁場では磁場 H_a が回転しているので次の瞬間 H_a は y 成分を持ち、 χ_1 が y 成分を持つ状態が最も安定であるとはいえなくなる。唯一 χ_3 が z 軸に平行な状態のみ Fig. 1 - 54 (a)(b) 両方の状態で $H_a \perp \chi_3$ を満たすので、回転する磁場に対して最も安定となる。

このように回転磁場では回転面(ここでは $x - y$ 平面)に垂直(ここでは z 軸)方向に磁化困難軸 χ_3 が揃って配向する。 $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ における静磁場および回転磁場で期待される配向挙動の概念図を Fig. 1 - 56 に示す。また、実際に静磁場および回転磁場中スリップキャスト法によって $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ (Fig. 1 - 55)を配向した試料の断面 SEM 像を Fig. 1 - 57 に示す。

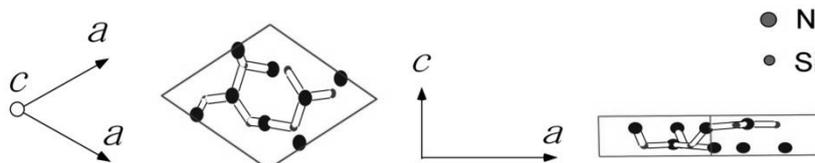


Fig. 1 - 55 Si_3N_4 の結晶構造.

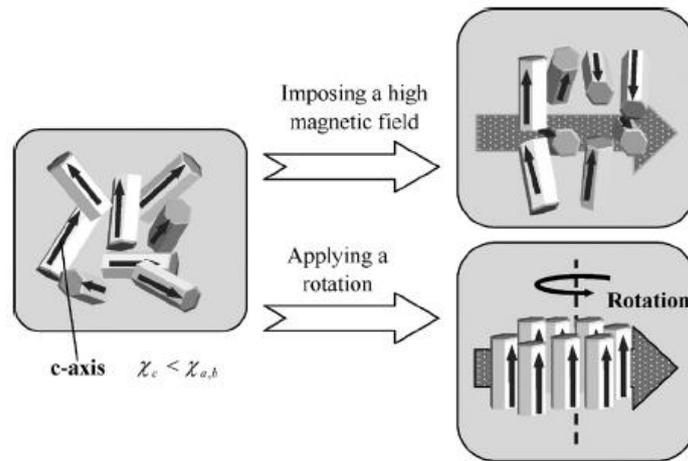


Fig. 1 - 56 Si_3N_4 の磁場配向の概念図 [91].
 (左) 磁場印加前, (右上) 静磁場印加時, (右下) 回転磁場印加時.

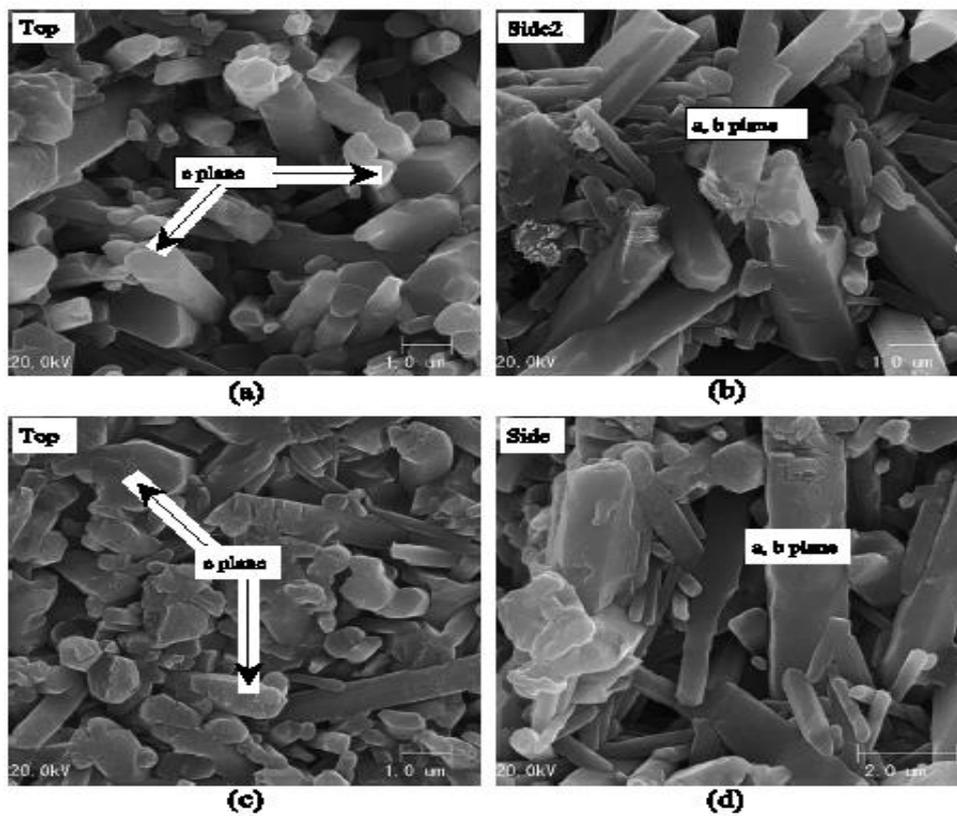


Fig. 1 - 57 磁場配向後の SEM 像[91].
 上段(a) (b)静磁場中スリップキャスト, 下段(c) (d)回転磁場中スリップキャスト.

この物質は c 軸方向に長くなるように結晶成長する六方晶で、磁化困難軸は c 軸である。図 Fig. 1 - 57 の(a)(b)が静磁場中スリップキャストした試料、Fig. 1 - 57 (c)(d)が回転磁場中スリップキャストした試料となっている。また、Top と書かれている Fig. 1 - 57 (a)(c)が磁場に対して垂直な面での SEM 像、Fig. 1 - 57 (b)(d)が磁場印加方向の SEM 像である。回転磁場で配向した試料は Top に c - plane がより密に観測されている様子が見て取れる。

回転磁場配向に必要な条件を求めるため、磁場が回転するときどのような磁場強度分布が発生するか磁場の回転一周分の平均磁場を計算する。ここで回転する磁場 H_a に対して、結晶軸が全く追従しない場合を仮定する。これは(1. 60)で導出した τ に対して $\omega \gg \tau$ が成立している場合に相当する。このとき、磁化は向きが反転するが大きさは変わらないため、以下の等式が成り立つ。

$$M(\theta) = M(\theta + \pi) \quad \cdots(1. 62)$$

$$U(\theta) = U(\theta + \pi) \quad \cdots(1. 62')$$

従って、磁場が一周するとき得られる磁気エネルギー利得などは回転の半周分を計算し、その 2 倍を求めればよい。

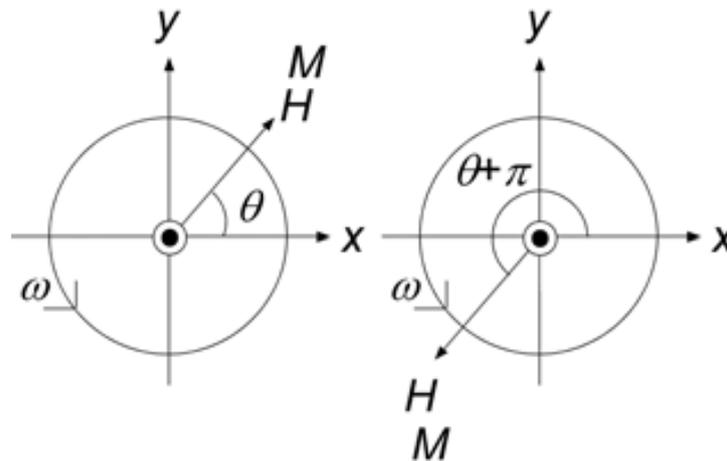


Fig. 1 - 58 計算中で仮定した磁場と磁化の関係.

以下では、磁場を磁束密度 B で表記して計算を行う($B = \mu_0 H_a$)。

Fig. 1 - 59 のような関係に θ を定義したとき、ある方向(ϕ)を向いているサンプルの磁気モーメント I (ϕ 方向) が受ける磁場 B' は以下のように表される。

$$B' = B \sin \theta \quad \cdots(1. 63)$$

半周にかかる時間 t と回転速度 ω の関係から

$$\theta(t) = \omega t \quad \dots(1.64)$$

$$d\theta(t) = \omega dt \quad \dots(1.65)$$

となるので、

$$\frac{1}{t} \int_0^t \mathbf{B} \cos \theta dt = \frac{\omega}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\mathbf{B}}{\omega} \cos \theta d\theta = \frac{\mathbf{B}}{\pi} \left(\sin \theta \Big|_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \right) = \frac{2}{\pi} \mathbf{B} \quad \dots(1.66)$$

時間平均で $2\mathbf{B} / \pi$ 程度の磁場が印加されていることになる。従って回転磁場によって得られる配向エネルギーとして、(1.48)に代入することで

$$\Delta E_m = - \left(\frac{2}{\pi} \right)^2 \frac{\Delta\chi V B^2}{2\mu_0} \approx 0.41 \cdot \frac{\Delta\chi V B^2}{2\mu_0} \quad \dots(1.67)$$

が得られる。静磁場配向によって得られる配向エネルギーは(1.17)で式より $(\Delta\chi V B^2 / 2\mu_0)$ で表されるので、回転磁場には静磁場配向の場合と比べると、約 2.4 倍の磁気異方性 $(\Delta\chi)$ あるいは粒子体積 (V) 、あるいは 1.6 倍の磁場 (\mathbf{B}) が計算上必要となることを示している。

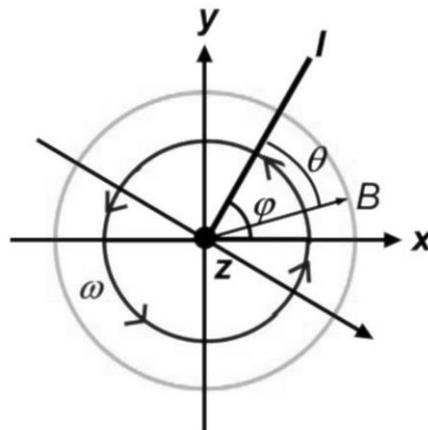


Fig. 1 - 59 回転磁場の計算に用いた各種パラメータの関係.

次に、回転磁場と静磁場を交互に印加した場合を考える。なお、熱運動は存在せず、また、磁場配向する粒子は磁化困難軸と磁化容易軸が垂直である斜方晶の結晶粒子をモデルとする。磁場 H_a を x - y 面内回転させると、 z 軸に磁化困難軸を揃えて配向するが、磁化容易軸は回転面 (x - y 平面) 内にランダムに向いている (Fig. 1 - 60 (a))。この状態で回転を止めると、今度は磁化容易軸が止まっている磁場 (Fig. 1 - 60 では x 軸) に対して平行な向きに揃うような磁気トルクを受ける。回転磁場中、磁化容易軸はランダムではあるが回転面 (x - y 平面) 内に揃っているため、粒子が受ける磁気トルクは z 軸方向であり、粒子は x - y 平面内でのみ回転する力を受けるので、磁化困難軸に z 軸を揃えたままの運動となる。

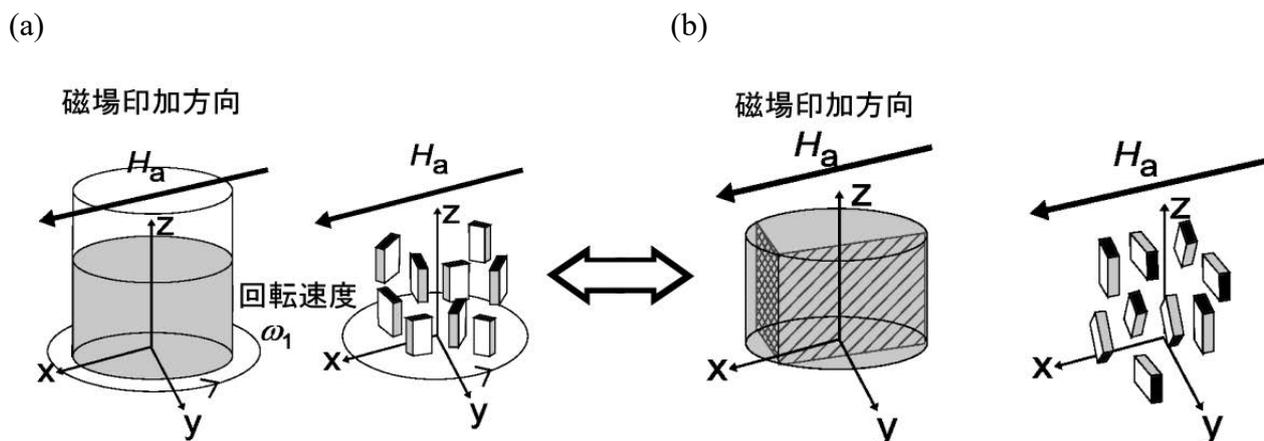


Fig. 1 - 60 間欠回転磁場配向の概念図.

(b)内の網目部分は磁化容易軸配向面、斜線部分は第二磁化容易軸配向面、底面部分は磁化困難軸配向面を表している。

このように磁場 H_a が回転の後静止した場合、回転面に垂直方向に磁化困難軸が、静止した磁場の向きに磁化容易軸が配向するので、2 軸配向が可能となる。2 軸が決定すれば 3 軸目は自ずと固定されるので、磁化軸を 3 次元的に分離できる。ここでは容易な理解のために磁化軸と結晶軸を一致させてきたが、実際の結晶においては一致しない場合もある。

熱運動がある場合、静磁場印加中に磁場によって影響を受けない回転熱運動 (Fig. 1 - 51 (c)) によって磁化困難軸の配向が乱れてしまう。しかし、磁場配向が可能であるとき (1.49) が成立するため、熱運動によって配向が崩れる時間 τ_q は配向に必要な時間 τ より長いので回転と静磁場を繰り返し印加することで 3 軸配向に漸近していくことは可能である。このとき、 τ は粘度 η に依存するので、高粘性媒質ほど回転・静磁場の印加時間を長く設定できる。一方で、低粘性媒質で印加を長くすると、スリップキャストの場合、磁化容易軸配向と磁化困難軸配向した層が交互に積層すると予想される。

ここで、間欠回転磁場において磁化容易軸、第二磁化容易軸、磁化困難軸が配向する方向の時間平均磁場を求める。これらをそれぞれ B_1, B_2, B_3 とする。静磁場印加時間を t_1 、回転磁場印加時間を t_2 とする。磁化容易軸方向に対しては静止中に \mathbf{B} 、回転中に $2\mathbf{B}/\pi$ の磁場がかかっている((1.66)参照)。従って、

$$B_1 = \frac{1}{t_1 + t_2} \left(\mathbf{B}t_1 + \frac{2}{\pi} \mathbf{B}t_2 \right) \quad \cdots(1.68)$$

第二磁化容易軸には静止中には磁場の向きと直行しているため 0、回転中は $2\mathbf{B}/\pi$ の磁場がかかっている。従って

$$B_2 = \frac{1}{t_1 + t_2} \left(\frac{2}{\pi} \mathbf{B}t_2 \right) \quad \cdots(1.69)$$

磁化困難軸は常に磁場が存在しないので

$$B_3 = 0 \quad \cdots(1.70)$$

これらを元に回転垂直方向でのエネルギー利得(ΔE_V)および回転面内でのエネルギー利得(ΔE_p)を計算する。以下計算式では磁化容易軸、第二磁化容易軸、磁化困難軸の磁化率を χ_1, χ_2, χ_3 とする。 ΔE_V が一番小さくなるのは第二磁化容易軸から磁化困難軸にかけての方向である。この方向において得られる磁化エネルギーは χ_2 が第二磁化容易軸配向方向を向き χ_3 が磁化困難軸配向方向を向くとき最大となり、 χ_2 が磁化困難軸配向方向を向き χ_3 が第二磁化容易軸配向方向を向くとき最小となるから、以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} \Delta E_V &= E_{\max} - E_{\min} \\ &= \left(\frac{\chi_2 V B_2^2}{2\mu_0} + \frac{\chi_3 V B_3^2}{2\mu_0} \right) - \left(\frac{\chi_3 V B_2^2}{2\mu_0} + \frac{\chi_2 V B_3^2}{2\mu_0} \right) = \left(\frac{2}{\pi} \frac{t_2}{t_1 + t_2} \right)^2 \frac{\Delta\chi_{23} V B^2}{2\mu_0} \quad \cdots(1.71) \end{aligned}$$

これが熱的散乱エネルギーに打ち勝つことが回転面垂直方向に磁化困難軸が配向する条件となる。

ΔE_p についても同様に考える。回転面内の磁化エネルギー利得は χ_1 が磁化容易軸配向方向を向き、 χ_2 が第二磁化容易軸配向方向を向くとき最大となり、 χ_1 が第二磁化容易軸配向方向を向き χ_2 が磁化容易軸配向方向を向くとき最小となるから、次のように計算できる。

$$\Delta E_p = E_{\max} - E_{\min}$$

$$\begin{aligned}
&= \left(\frac{\chi_1 V B_1^2}{2\mu_0} + \frac{\chi_2 V B_2^2}{2\mu_0} \right) - \left(\frac{\chi_2 V B_1^2}{2\mu_0} + \frac{\chi_1 V B_2^2}{2\mu_0} \right) = \frac{\Delta\chi_{12} V (B_1^2 - B_2^2)}{2\mu_0} \\
&= \left(\left(t_1 + \frac{2}{\pi} t_2 \right)^2 - \left(\frac{2}{\pi} t_2 \right)^2 \right) \left(\frac{1}{t_1 + t_2} \right)^2 \frac{\Delta\chi_{12} V B^2}{2\mu_0} \quad \dots(1.72)
\end{aligned}$$

従って $t_1 = t_2$ の条件では静磁場で配向する場合に比べ、回転垂直方向には約 3.1 倍、回転面内方向には約 1.3 倍の磁場を必要とする。

1.8.4 希土類系高温超伝導体の磁場配向

1.5.4 で既に述べたように、RE123 は酸素不定比性に由来する正方晶-斜方晶構造相転移に伴い双晶を生成するという性質があり、グレインレベルでの三軸磁気異方性が定義できない。三軸磁気異方性が定義できない場合の一例として、Fig. 1 - 61 には RE123 (RE = Y) の間欠回転磁場 (10 T) による粉末配向体配向体各面における XRD パターンを示す。

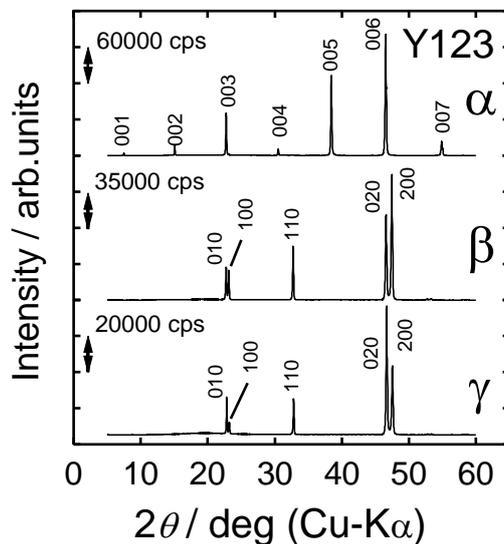


Fig. 1 - 61 Y123 三軸配向体各面における XRD パターン[92]

配向体 α , β , γ の各面には、それぞれ(00l), (hk0), (0k0)由来の回折ピークが現れており、基本的には、磁場によって各軸はそれぞれの方位に分離されていることがわかる。しかし同時に、 β , γ においては、(hk0)面からの反射が表れており、CuO₂ 面内方向における軸の分離が十分でないことがわかる。このため、Ishihara ら[93]による RE 系高温超伝導体の磁気異方性に関する報告では、磁化軸方向を考慮しながら静磁場及び回転磁場での磁場配向法により一軸配向させた RE123 粉末配向体から測定した面内-面間の値のみが示された。

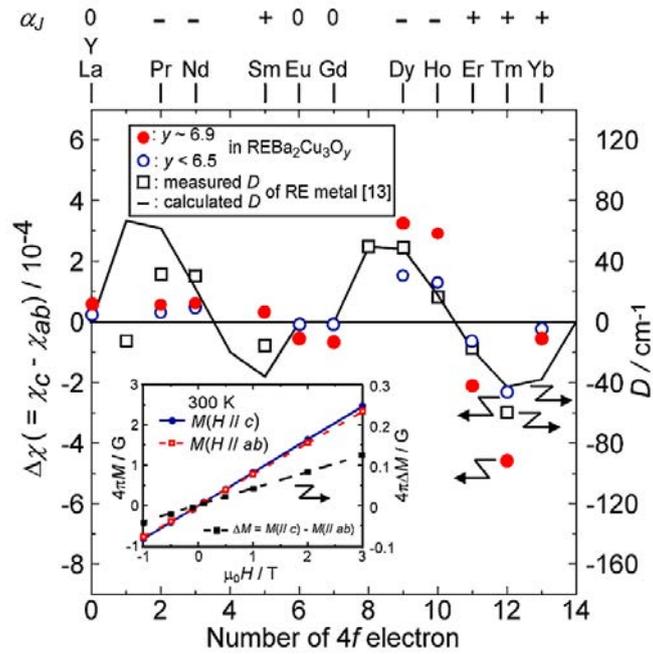


Fig. 1 - 62 RE123 の 4f 電子数と磁化率の関係[94]

一方で、構造相転移がなく、結晶の各方位における三軸磁気異方性が定義できる $\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-d}$ (RE247) に関する回転変調磁場を用いた三軸磁場配向については、Fukushima ら[94]によって、Fig. 1 - 63 に示すような三軸配向が報告されている。Fig. 1 - 63(a)(b) のように、Y247 と Er247 の間で磁化軸の方位が異なることが明らかにされている。

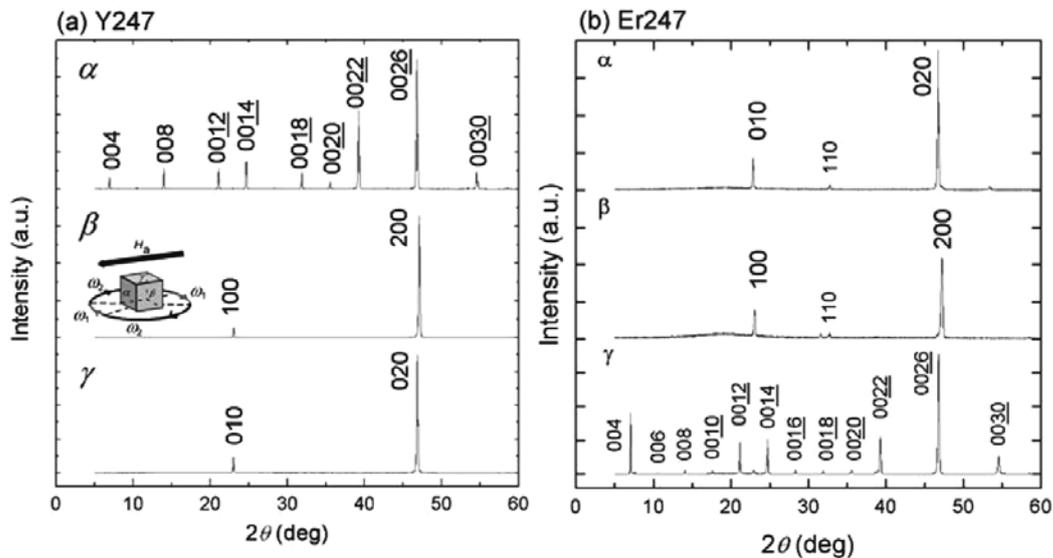


Fig. 1 - 63 RE247 (RE=Y, Er) の三軸配向実験結果[95]

各軸はそれぞれの方に分離して配向し、三軸配向が達成されている。

それぞれ、RE123 における磁化率測定の結果からは、希土類のもつ磁気異方性が異方的であることを示唆しているが、RE123 は双晶を含むため、各軸の独立した磁気異方性を求めることは不可能である。また、RE247 においては、どちらの配向体も複合グレインを持つ多結晶粉末試料から作製されており、配向の阻害要因として、配向させる粒子内の組織が寄与している可能性も大きい。このことは、Fig. 1 - 64 に示すように、Horii ら[95]の報告によれば、双晶を含む RE123 であっても、ボールミル粉砕によってグレインごとに独立したドメインを獲得し、三軸配向度が向上することで明らかにされている。Fig. 1 - 65 に、粉砕によるシングルグレイン化および双晶ドメインの不均質化のイメージを示す。

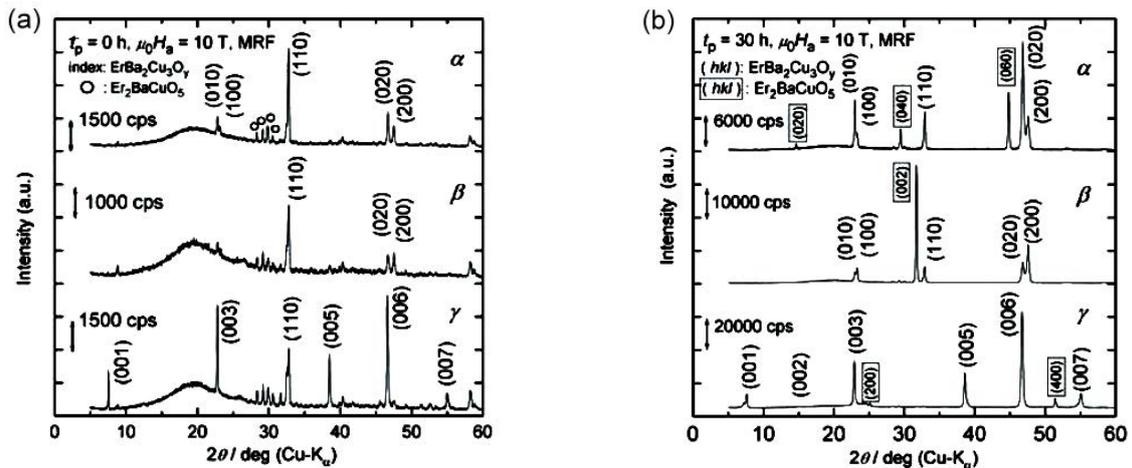


Fig. 1 - 64 RE123 におけるボールミル粉砕に三軸配向実験における配向軸の変化 [96].
ボールミル粉砕によってドメインが独立し、配向度が向上していることがわかる。

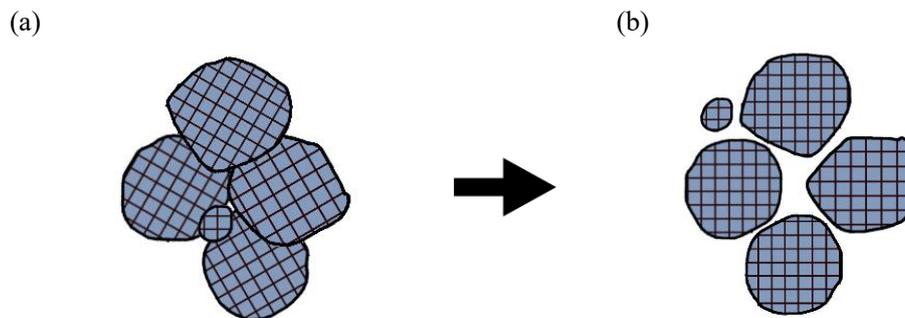


Fig. 1 - 65 多結晶粒の複合グレインと粉砕後の単一グレイン獲得のイメージ[96].

- (a) 結晶粒の方位を異にした凝集が、グレイン単位での異方性が弱められる。
- (b) 粉砕することでグレイン単位でドメインが独立し、グレイン単位での異方性が強められる。

1.9 本研究の目的と方針

以上を踏まえ、本論文では厚みと配向度を両立した高い臨界電流を実現できる高温超伝導材料の製造基盤技術の構築を目的とする。本論文の目的の遂行のため、室温プロセスで三軸結晶配向が実現できる回転変調磁場による磁場配向法の利用を着想した。本論文では、高温超伝導材料化技術としての磁場配向法の実現可能性の実験的検証・実証を以下の方針に沿って進めた。

- ① 結晶粒レベルで斜方晶性を維持する高温超伝導物質を選択する。
- ② 磁場配向法の原理証明において結晶粒が単一ドメインであることを保証する高温超伝導体の合成法を開発する。
- ③ エポキシ樹脂の硬化を利用した回転変調磁場による高温超伝導物質の三軸結晶配向の原理証明を行う。
- ④ 化学組成制御、特に希土類イオンの選択が及ぼす高温超伝導物質の配向軸および三軸結晶磁気異方性の実験的理解を進める。
- ⑤ 磁場中スリップキャスト法による三軸配向セラミックスの創製と配向度に与えるスラリーの条件および磁場印加条件の影響を理解する。

上記の実験的研究から磁場配向法における三軸配向性高温超伝導セラミックスの創製に向けた基盤的設計指針を明らかにする。

第一章 参考文献

- [1] H. K. Onnes, *Leiden Comm.* **120b, 122b, 124c** (1911).
- [2] W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* **21** (1933).
- [3] F. London and H. London, *Proc. R. Soc. Lond. A* (1935) 149.
- [4] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20**, **1064** (1950).
- [5] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **106** (1957) 162.
- [6] S. Foner, E. J. McNiff, J. R. Gavaler, M. A. Janokko, *Phys. Lett.* **47A** (1974) 485.
- [7] J. G. Bednorz and K. A. Müller, *Phys. B* **64** (1986) 189.
- [8] K. Kishio *et al.*, *Chem. Lett.* (1987) 429.
- [9] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. N. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
- [10] H. Maeda *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) 209.
- [11] A. Shilling *et al.*, *Nature* **363** (1993) 56.
- [12] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani and J. Akimitsu, *Nature* **410** (2001) 63.
- [13] Y. Kamihara, H. Hiramatsu, M. Hirano, R. Kawamura, H. Yanagi, T. Kamiya, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 10012.
- [14] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 3296.
- [15] X. H. Chen *et al.*, *Nature* (London) 453, 761 (2008); Z. A. Ren *et al.*, *Chin. Phys. Lett.* **25**, **2215** (2008).
- [16] A. F. Hebard *et al.*, *Nature* **350**, (1991) 600.
- [17] K. Sato *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 010006.
- [18] M. Inoue *et al.*, *Solid. State Commun.* **3** (1987) 201.
- [19] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1** (1982) 251.
- [20] B. Lussier *et al.*, B. Ellman and L. Taillefer, *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 3294.
- [21] 十倉好紀, 固体物理 **10**, **296** (1990) 618.
- [22] M. Naito *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.* **108** (2008) 12037.
- [23] 高木英典, 固体物理 **10**, **296** (1990) 120.
- [24] 2003年度応用物理学会超伝導分科会スクールテキスト.
- [25] K. Kishio *et al.*, *Physica C*, **235** (1994) 2775.
- [26] K. Kitazawa *et al.*, *Physica C*, **282** (1997) 335.
- [27] T. Motohashi *et al.*, *Physical Review B*, **59** (1999) 14080.
- [28] 長村光造, 超伝導材料, 米田出版 (2000).
- [29] P. H. Hor *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1891.
- [30] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751.
- [31] T. Tamegai, A. Watanabe, I. Oguro and Y. Iye, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L1304.
- [32] J. M. Tarascon *et al.*, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 326.
- [33] K. Takita *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L854.
- [34] T. Iwata *et al.*, *Adv. Supercond.* **1** (1989) 197.

- [35] S. Hikami *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L347.
- [36] 中島隆芳, 東京大学工学部応用化学科卒業論文(2003).
- [37] M. P. A. Vieggers *et al.*, *J. Mater. Res.* **2** (1987) 743.
- [38] J. Narayan *et al.*, *Phys Lett.* **51** (1987) 940.
- [39] A. F. Marshall *et al.*, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 9353.
- [40] P. Marsh *et al.*, *Nature* **334** (1988) 141.
- [41] J. Karpinski *et al.*, *Physica C*, **153-155** (1988) 830.
- [42] P. Bordet *et al.*, *Nature* **334** (1988) 596.
- [43] J. L. Tallon *et al.*, *Phys. Rev.* **B41**(1990) 7220.
- [44] D. E. Morris *et al.*, *Physica C*, **168** (1990) 153.
- [45] 堀井滋, 名古屋大学大学院工学系研究科修士論文 (1996).
- [46] J. Karpinski, H. Schwer, K. Conder, E. Jilek, E. Kaldis, C. Rossel, H. P. Lang and T. Baumann, *Appl. Supercond.* **1** (1993) 333.
- [47] P. Berastegui, M. Kakihana, M. Yoshimura, H. Mazaki, H. Yasuoka, L.-G. Johansson, A. Eriksson, L. Börjesson and M. Käll, *J. Appl. Phys.* **73** (1993) 2424.
- [48] R.J. Cava, J.J. Krajewski, W.F. Peck Jr., B. Batlogg, L.W. Rupp Jr., R.M. Rupp Jr., A.C.W.P. James, P. Marsh, *Nature* **338** (1989) 328.
- [49] J. L. Tallon and J. Lusk, *Physica C*, **167** (1990) 236.
- [50] J. L. Tallon, D. M. Pooke, R. G. Buckley, M. R. Presland and F. J. Blunt, *Phys. Rev.* **B 41** (1990) 7220.
- [51] J. Y. Genoud, T. Graf, G. Triscone, A. Junod and J. Muller, *Physica C* **192** (1992) 137.
- [52] V. Manojlovic, M. P. Stains, W. Gao and J. Tallon, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7** (1997) 1793.
- [53] D. E. Morris, J. H. Nickel, J. Y. T. Wei, N. G. Asmar, J. S. Scott, U. M. Scheven, C. T. Hultgren, A. G. Markelz, J. E. Post, P. J. Heaney, D. R. Veblen and R. M. Hazen, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 7347.
- [54] S. Adachi, H. Adachi, K. Setsune and K. Wasa, *Physica C* **175** (1991) 523.
- [53] R. Teranishi *et al.*, *Supercond. Sci. Technol.* **19** (2006) S4-S12.
- [54] D. Dimos, P. Chaudhari, and J. Mannhart, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 4038.
- [55] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart and F. K. LeGoues, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 219.
- [56] H. Hilgenkamp and J. Mannhart, *Rev. Mod. Phys.* **74** (2002) 485.
- [57] R. D. Redwing, B. M. Hinaus, M. S. Rzchowski, N. F. Heinig, B.A. Davidson and J. E. Nordman, *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 3171.
- [58] T. Horide, K. Matsumoto, Y. Yoshida, M. Mukaida, A. Ichinose and S. Horii, *Phys. Rev. B* **77** (2008) 132502.
- [59] H. Hilgenkamp and J. Mannhart, *Rev. Mod. Phys.* **74** (2002) 485.
- [60] D. T. Verebelyi *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 1755.
- [61] S. Jin *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **52** (1988) 2074.

- [62] 下山淳一, 高温超伝導体(下) -材用と応用-, 応用物理学会超伝導分科会スクールテキスト (2005) 4. 他
- [63] M. Murakami *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **28**(1989) 1129.
- [64] 近角聰信, “強磁性体の物理(上)－物質の磁性－,” 裳華房 (1978). など
- [65] 志賀正幸, “磁性入門－スピンから磁石まで,” 内田老鶴圃 (2007).
- [66] 尾関寿美男, 谷本能文, 山口益弘, “磁気科学－磁場が拓く物質・機能および生命科学のフロンティア”, アイピーシー東京 (2002).
- [67] W.E. Herry, *Phys. Rev.* **58** (1952) 559.
- [68] 太田恵造, “磁気工学の基礎 I,” 共立全書 (1973).
- [69] 浅井滋生, “入門材料電磁プロセッシング,” 内田老鶴圃 (2000).
- [70] 太田恵造, “磁気工学の基礎 II,” 共立全書 (1973).
- [71] 小林久理眞, “したしむ磁性,” 朝倉書店 (1999).
- [72] 安達健五, “化合物磁性 - 局在スピン系,” 裳華房 (1996).
- [73] T. Kimura, Y. Tomioka, A. Asamitsu and Y. Tokura: *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998) 5920.
- [74] Horii *et al.*, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 043913.
- [75] K. W. H. Stevens, *Proc. Phys. Soc. (London)* **A 65** (1952) 209.
- [76] J. Sijvers, *Z. Phys. B – Condensed Matter*, **45**, 289(1982).
- [77] D. E. Farrel, B. S. Chandrasekhar, M. R. DeGuire, M. M. Fang, V. G. Kogan, J. R. Clem, D. K. Finnemore, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 4025.
- [78] J. M. Ferreira, M. B. Nape, H. Zhou, R. R. Hake, B. W. Lee, C. L. Seaman, M. V. Jyruc and R. P. Guertin, *Appl. Phys.* **A47** (1988) 105.
- [79] P. de Rango, M. Lees, P. Lejay, A. Sulpice, R. Tournier, M. Ingold, P. Germi, and M. Pernet, *Nature* **349** (1991) 770.
- [80] 山口祐二, 電子技術総合研究所会報 第62巻 第12号 25.
- [81] M. Lee, N. Tea, Y. Song, W. P. Halperin, J. Thiel, M. A. Kennard, K. R. Poeppelmier, M. M. Fang, and U. Welp, *Physica C* **201** (1992) 95-102.
- [82] E. Beaugnon, D. Bourgault, P. de Rango, R. Perrier de la Bathie, A. Sulpice, and R. Tournier, *J. Phys. I France* **3** (1993) 399-421.
- [83] H. K. Onnes, *Commun. Phy. Lab. Univ. Leiden* **140 b** (1914) 9.
- [84] G. B. Yntema, *IEEE Trans. Magn.* **MAG-23** (1987) 390.
- [85] 物質材料研究機構 2011年プレスリリース.
<http://www.nims.go.jp/news/press/2011/09/p201109070.html>
- [86] K. Watanabe, Y. Yamada, J. Sakurada, F. Hata, C. K. Chong, and T. Hasebe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L488.
- [87] S. Horii, I. Matsubara, M. Sano, K. Fujie, M. Suzuki, R. Funahashi, M. Shikano, W. Shin, N. Murayama, J. Shimoyama and K. Kishio, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** 7018 (2003).
- [88] T. Kimura, *Polym. J.* **35** (2003) 823.
- [89] T. Kimura, F. Kimura, and M. Yoshino, *Langmuir* **22** (2006) 3464.
- [90] 浅井滋生, “入門材料電磁プロセッシング,” 内田老鶴圃 (2000).

- [91] X.W. Zhu, Y. Sakka, T.S. Suzuki, T. Uchikoshi and S. Kikkawa, *Acta Mater.* **58** (2010) 146.
- [92] S. Horii, M. Yamaki, H. Ogino, T. Maeda, and J. Shimoyama, *Physica C* **470** (2010) 1056.
- [93] A. Ishihara, S. Horii, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, H. Ogino, J. Shimoyama, and K. Kishio, *Applied Physics Express* **1** (2008) 031701.
- [94] T. Fukushima, S. Horii, H. Ogino, T. Uchikoshi, T.S. Suzuki, Y. Sakka, A. Ishihara, J. Shimoyama, and K. Kishio, *Applied Physics Express* **1** (2008) 111701.
- [95] S. Horii, T. Tanoue, M. Yamaki, T. Maeda, J. Shimoyama, *Supercond. Sci. Technol.* **24** (2011) 055001.

第2章 実験方法

本章では、本論文で行った RE124 の合成、磁場配向体、配向セラミックス作製、配向度評価、微細組織観察における実験手法について述べる。

2.1 希土類系高温超伝導物質の合成

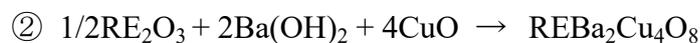
2.1.1 フラックス法による REBa₂Cu₄O₈ 単結晶の育成

本論文における RE124 試料の合成には、KOH を溶媒として用いたフラックス法[1]による単結晶育成を用いた。フラックス法による RE124 の合成法のメリットとして、

(1) RE124 の固相反応法による合成には高酸素圧容器を必要とするが、本論文の手法では常圧下の合成が実現できる可能性があること。

(2) 単結晶試料であることから、ボールミル粉碎後の微粉末はほぼシングルグレインであること

が挙げられる。出発原料は希土類酸化物 RE₂O₃ (RE = Pr : RE₆O₁₁, Tb : Tb₄O₇)、バリウム化合物(BaCO₃, Ba(OH)₂)、酸化銅(II)の粉末であり、RE:Ba:Cu が各々 1 : 2 : 4 のモル比となるよう秤量した。合成手順として、



なる二種類の方法を用いた。①と②ではフラックスとの混合前のプロセスが異なり、バリウム化合物に BaCO₃ を用いた①では、化合物中に含まれる炭酸基を除去するために何度か固相反応法で仮焼成を行い、REBa₂Cu₃O_{7-δ} + CuO の混合物となるような前駆体を作製することで、KOH と混合して結晶育成を行った。②では Ba 源として Ba(OH)₂ を用いることで前駆体作製のための仮焼成を行わず、原料粉末の秤量後そのまま KOH と混合し、結晶育成を行った。結晶育成はプロセス①②に共通して蓋付きのアルミナ製のるつぼを用いて行った。得られた結晶は蒸留水で洗浄し、空气中で乾燥させた後、再び瑪瑙乳鉢で粉碎し XRD で結晶構造の同定を行った。不純物の除去のため、磁場配向に用いる試料については再度ホモジナイザー及び超音波洗浄機とエタノールを用いて結晶表面の洗浄を行った。

2.1.2 微粉末試料の作製および粒径の決定

得られたRE124及びRE247各相から、均質な粒径と均一なドメインを得るため、①ふるいを用いた分級及び②ボールミル法による粉砕処理を行った。ボールミルは遊星式であり、粉砕用ボールはジルコニア製のものを用いた。得られた微粉末試料についてはSEM像を用いた画像解析を下記のような手順で行い、粒径を決定した。

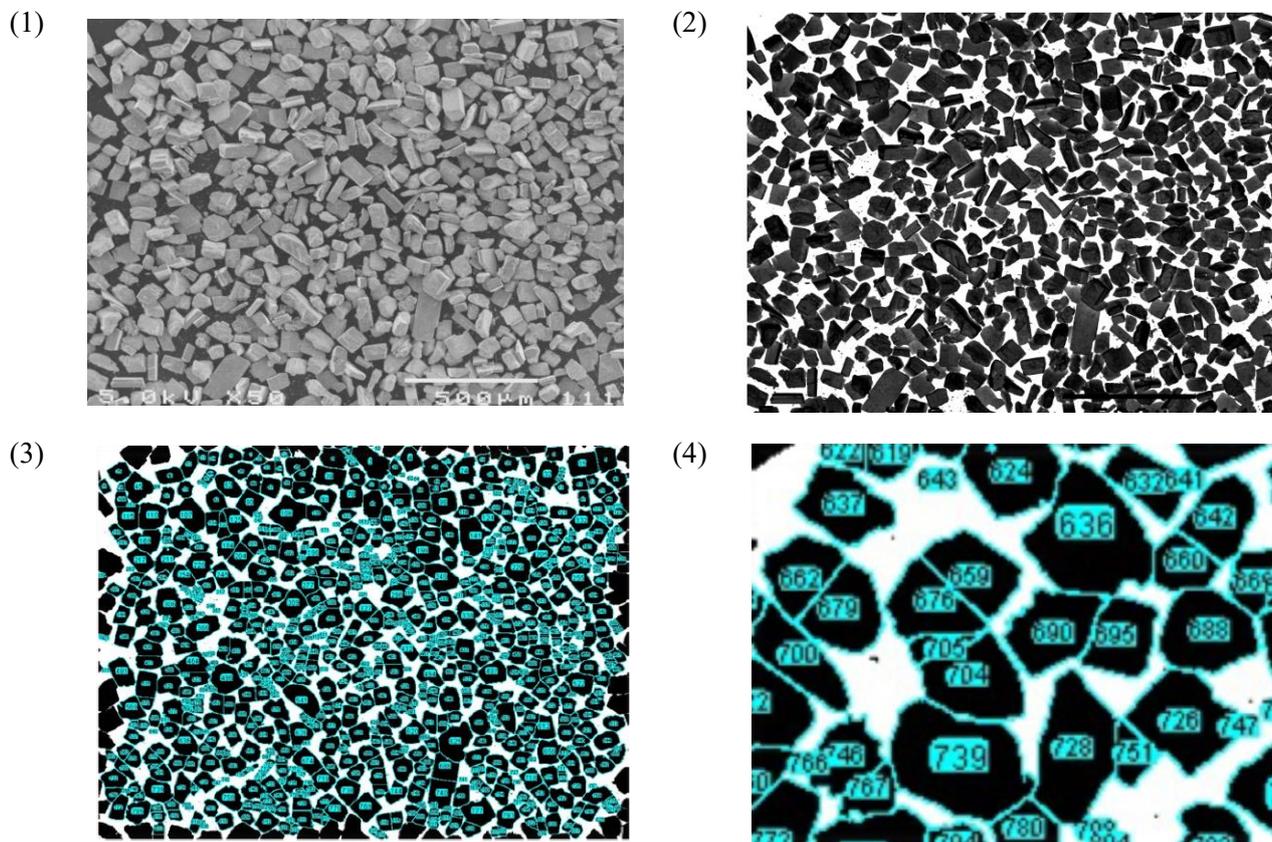


Fig. 2 - 1 画像解析による平均粒径決定の手順.

- (1) 撮影の際にはオブジェクトとなる粒子同士の隙間を十分に空けるよう配慮する。SEM像はコントラストの明瞭なものを選ぶ。
- (2) SEM像を反転する。
- (3) 接触している複数の粒子を watershed で分離する。①粒子数 n_p は 600 から 1200 程度になるよう領域を制限し、②ノイズをオブジェクトとしてカウントしないようオブジェクト面積の有効領域を定めた上で③各オブジェクトの面積を算出させる。
- (4) (3)の画像の拡大画像。ノイズをカウントしていないことが確認できる。面積は球形近似として得られるため、画像全体における平均値(本論文では相加平均を用いた)から、平均の直径を求め、得られた値を平均粒径とする。

2.2 磁場による希土類系高温超伝導体の三軸配向体の作製

2.2.1 回転変調磁場の発生方法

磁場配向実験の概略図を Fig. 2 - 2 に示す。回転変調磁場は、横磁場式超伝導マグネットの室温ボア内の磁場中心に回転ステージを設置し、その上にサンプルを載せ、ステージを回転変調させることで発生させる。磁場配向実験はすべて無冷媒型の超伝導マグネットを用いて行った。実際に実験に用いた装置を Fig. 2 - 3 に示す。磁場の印加方向は水平と垂直の両方に設定でき、磁場を水平に印加する場合、Fig. 2 - 3 のように回転機構と組み合わせて使用することが可能である。回転ステージは回転速度および停止時間が可変である。磁場中心付近でモーターを回転させると、負荷が生じ回転速度制御が困難となるため、磁場の影響を低減できる十分に離れた距離に駆動部(ステッピングモーター)を用意し、歯車によって回転を伝達する仕組みとなっている。

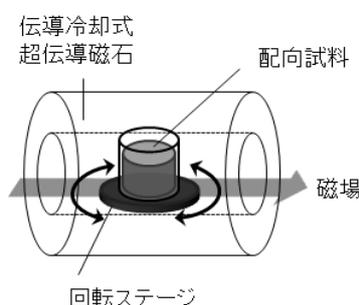


Fig. 2 - 2 磁場配向実験の概略図.

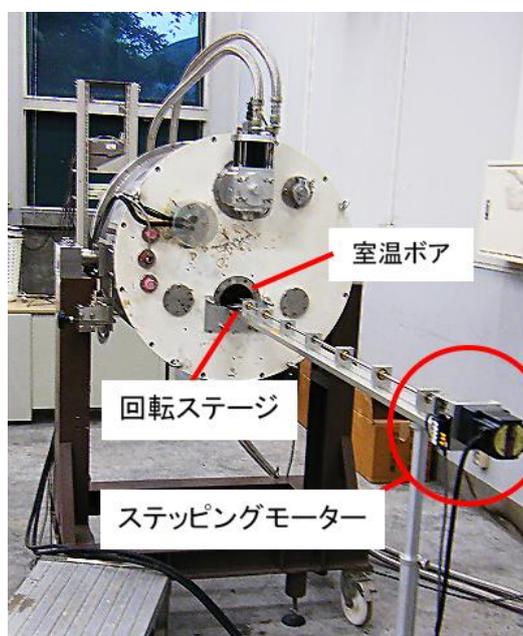


Fig. 2 - 3 本論文で用いた伝導冷却式超伝導マグネットとサンプル回転システム.

2.2.2 エポキシ樹脂による三軸配向体作製

RE124 粉末を室温硬化型のエポキシ樹脂と 1 : 10 の重量比で混合し(Fig. 2 - 4 参照)、試料回転方式の間欠回転磁場 (MRF: Modulated Rotating magnetic Field)中で硬化させることで粉末配向体を得た。Fig. 2 - 3 で示したように伝導冷却式超伝導磁石を横向きに倒し、水平静磁場のもと、試料を間欠回転させて室温にて磁場配向を行った。

本論文における配向実験における印加磁場条件は水平磁場強度: $\mu_0 H_a = 0.1 \sim 10$ T、回転速度: $\Omega = 1 \sim 120$ rpm、停止時間: t_r は 2 ~ 4 秒である。なお、粉末配向体に関しての水平磁場と回転方向から定義した測定面の呼称 α, β, γ との関係を Fig. 2 - 5 に示す。結論から言えば、十分な配向磁場が与えられれば、 α, β, γ の各面にそれぞれ第一磁化容易軸、第二磁化容易軸、磁化困難軸が整列することになる。

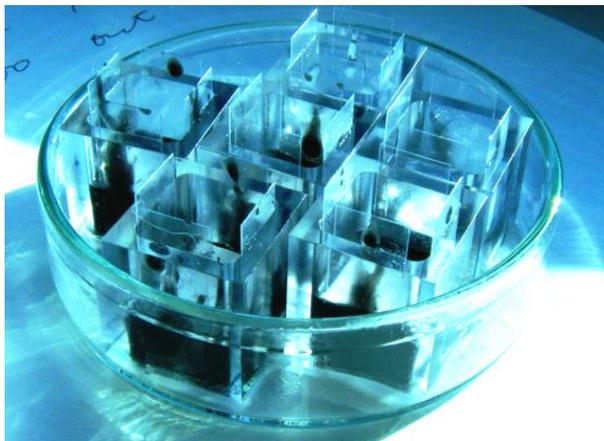


Fig 2 - 4 エポキシ樹脂を用いた三軸配向試料.

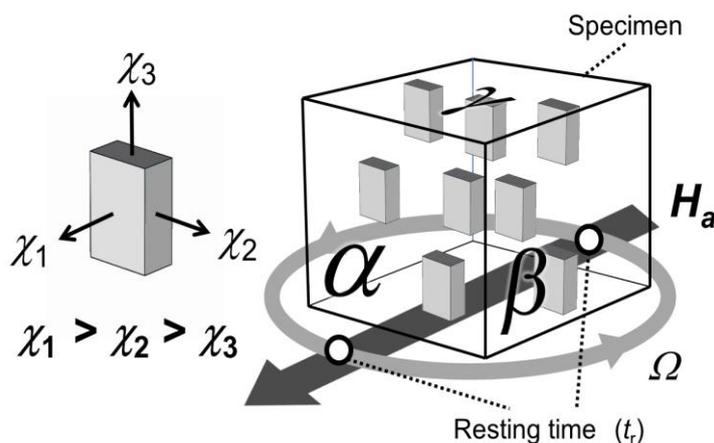


Fig 2 - 5 間欠回転磁場配向での三軸配向における印加磁場の方向および XRD における測定面の関係.

2.2.3 スリップキャスト法による三軸配向セラミックス作製

前節では、エポキシ樹脂中での微粉末の磁場配向に関する実験方法を述べた。この手法ではそれぞれの粒子は三軸結晶配向が実現しても、超伝導粉末同士の粒間結合が存在しないため、実用上のプロセスとしては適当ではない。そこで、三軸結晶配向と粒間結合性を両立できる可能性のあるプロセスとして、スリップキャスト法[2]に着目した。磁場印加法の詳細については第5章で述べるが、回転変調磁場中スリップキャスト法による三軸配向実験にあたって、分散媒をエタノールとして、これに約1~5 vol.% のさまざまな平均粒径をもつEr124微粉末を分散させた。また、ポリビニルブチラール(PVB)を粘性調整剤として添加しスラリーとした。このスラリーを用いて、Fig. 2-6, Fig. 2-7のように、メンブレンフィルターを貼り付けたアルミナ素焼き板上に円筒状の石英管を固定したのち、スラリーを流し込んで分散媒だけを鉛直下方に排出させて成型体を得る。ただし、本論文では、この工程を第5章で述べる2通りの試料回転方式による回転変調磁場のもとで室温で行うことで、Er124配向成型体を作製した。一部の試料については、成型体を大気中で焼結することで、配向焼結体を得た。

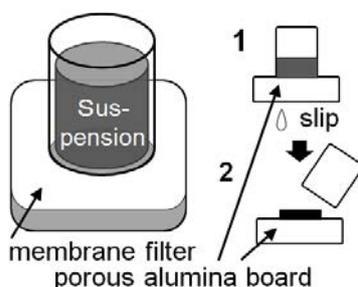


Fig. 2-6 スリップキャスト法

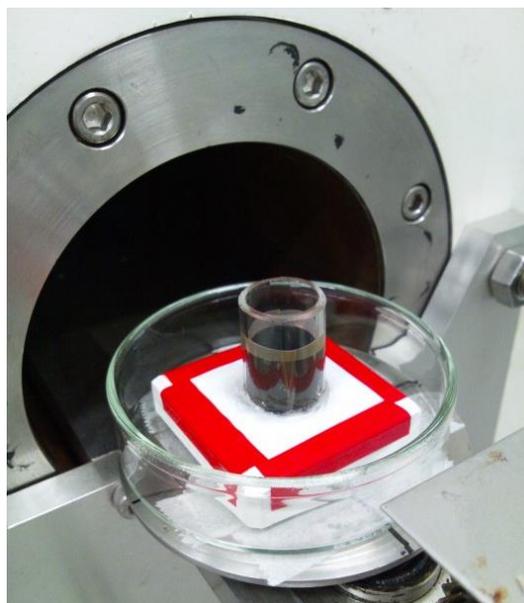


Fig. 2-7 超伝導マグネットボア付近の写真と、
回転ステージ上のスリップキャストの様子。

2.3 評価方法

2.3.1 粘性の評価方法

本論文において調製したスラリーあるいは PVB を溶解したエタノールの粘性については、音叉型振動式粘度計(エーアンドディー社、SV-1A)を用いて室温にて決定した。この方式の粘度計は測定原理上、粘度と密度の積(「静粘度」と定義)が実験値として得られ、静粘度 = 粘度 × 密度 の関係にある。これより、本論文の粘度は実験値からスラリーあるいは PVB-エタノール溶液の密度で除することで得られることになる。なお、本装置の測定上限は 1000 [m Pa・s]である。

2.3.2 XRD 法による原料相同定及び磁場配向体の配向軸・配向度の評価

合成した試料の構成相の同定および配向体試料の配向軸の評価は Cu-K α 線($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$)を X 線源とした X 線回折法により行った。作製した原料粉末の相同定及び、エポキシ配向体の配向軸評価・配向度評価には主に Rigaku 製の RINT2500 を使用した。なお、相・配向軸評価に用いた θ - 2θ 法では 40 kV, 50 mA の出力で、配向度評価のロッキングカーブ法では 40 kV, 30 mA の出力でより測定を行った。

θ - 2θ 法による粉末測定の際には、瑪瑙乳鉢で粉碎した微粉末試料を測定ガラス板上に広げ、アセトンを少量加えることで表面に固定した。 θ - 2θ 法によるエポキシ配向体の配向軸の評価では、測定面の角度が Fig. 2-8 中に示す初期値 $\theta = 0$ の角度で一致するよう配向体サンプルをステージに粘土で固定し測定を行った。

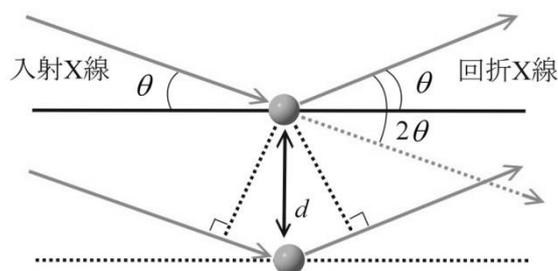


Fig. 2-8 θ - 2θ 法の概念図.

結晶の配向度の評価にはロッキングカーブ測定法(XRC)を用いた。ロッキングカーブ測定は、 2θ 角を固定して θ 角を変化させる測定法である。 2θ 角を固定することで、ある特定の回折線、すなわちある結晶の特定の格子面間隔からの回折線のみを検出できることになる。ここで、 θ 角のみを変化させることで、ブラッグの条件を満足する結晶面は表面に対し $\theta - \alpha$ だけ傾いた結晶面となる(Fig. 2-9 (b))。この α の広がり測定することで試料面法線方向からの結晶方位のずれが測定できることになり、配向結晶の配向の度合いが評価できることになる。しかし、この測定では本質的に集中光学系からの焦点のずれが起こることになり、厳密な意味での定量評価とは言い難い [3]。

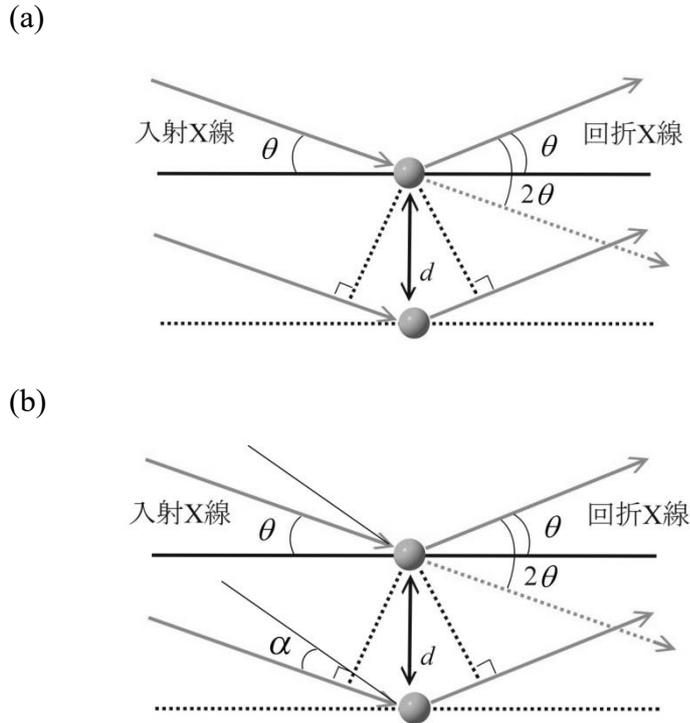


Fig. 2 - 9 (a) 通常の XRD 測定時のブラッグ反射.
 (b) 格子の歪みまたは配向のズレなどから生じる α 角からの反射.

配向セラミックス作製においては、配向軸の方位における偏在性を見るため、 $\theta-2\theta$ 法による配向軸の決定とロックンクカーブ法による配向度評価に加え、極点法による測定を行った。この測定では、入射・回折角を、結晶面の a 軸または b 軸のどちらかに対し平行な回折面からの反射角度に固定し、試料を c 軸まわりに 360° 回転させることで、結晶面の対称性を明らかにすることが可能である。 c 軸を立てるように設置した試料から得られる反射より、結晶面の対称性を明らかにすることが可能である。極点測定には Rigaku 社製の SmartLab を用いて、X 線の出力はすべて 200 kV, 50mA で行った。

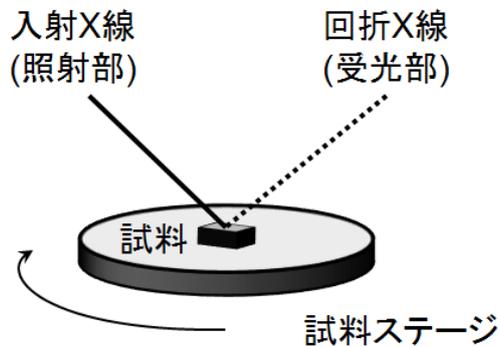


Fig. 2 - 10 極点測定における試料設置のイメージ.

2.3.3 電子顕微鏡による組織観察及び結晶粒径の決定

微細組織観察は、倒立型光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて行った。SEM 観察では、電子線を絞って電子ビームとして試料に照射し、試料から放出される二次電子、反射電子、透過電子、X線等を検出することで対象となる材料の組織を観察する。電子線が試料に当てられると、試料は二次電子の放出など様々な現象を起こす。試料から発せられるこれらの信号は検出器で検出され、増幅や変調を経て像として表示される。照射した電子ビームの照射時を基準とした二次電子の検出を時間で処理することで試料表面との距離を測ることが可能であり、このため光学顕微鏡と比較して焦点深度を深く取ることができるため、広範囲に焦点の合った立体的な像を得る事ができる。Fig. 2 - 11 に装置の概略を示す。本論文においての試料の微細組織の観察、また粒径の測定にはすべて JEOL 社製の JSM-5310 を用いた。

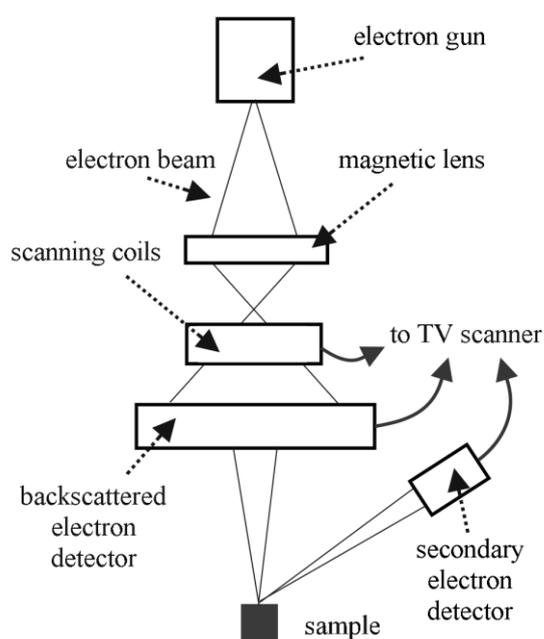


Fig. 2 - 11 走査型電子顕微鏡の概略図.

2.3.4 磁化測定による T_c の決定

直流磁化率の温度依存性については、Quantum Design 製 PPMS の磁化測定オプションを利用して明らかにした。超伝導磁石により発生した一様な磁場中にピックアップコイルが設置されており、試料がピックアップコイルの中を通過すると、コイルに誘導起電力が発生する。この起電力が試料の位置に対して出力され、それを時間積分することにより、磁化の値が求められるようになっている。複数 RE124 単結晶(数百マイクロン角)あるいは RE124 微粉末、配向成型体を薬包紙に包み、これを測定用の試料とした。5 Oe の外部磁場のもと、100 K 以下の温度範囲の磁化を測定することで、 T_c を決定した。

2.3.5 直流 4 端子法による T_c の決定

磁場下スリップキャスト法で作製した配向体の電気抵抗率の温度依存性を四端子法を用いて測定した。試料を短冊状に切り出したのち、Ag ペーストを用いて、Cu 線もしくは Au 線を試料に接着して 4 つの電極端子を形成した。電気抵抗率は、電流 I 、電圧 V 、電圧端子間距離 L 、試料の幅 d 、試料の厚さ t より、

$$\rho = \frac{V}{I} \cdot \frac{t \cdot d}{L} \quad \dots(2.1)$$

として求めることができる。また、熱処理した配向超伝導セラミックスの一部については、磁場下における電気抵抗率の温度依存性も明らかにした。この測定においては、不可逆温度の異方性を明らかにするため、 $I \perp B$ のもとで $B \parallel c$ および $B \parallel ab$ での電気抵抗率の温度依存性を $B = 0 \sim 6$ T の磁場領域で測定した。なお、各磁場における不可逆温度は 95 K における電気抵抗率の 1 % となる温度とした。

第2章 参考文献

- [1] Y. T. Song, J.B. Peng, X. Wang, G.L. Sun, C.T. Lin, *J. Cryst. Growth* **300** (2007) 263.
- [2] T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, and Y. Sakka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **9** (2006) 356.
- [3] 虎谷秀穂, 日比野寿, 井田 隆, 桑野範之, セラミックス基盤工学研究センター年報 2 (2002) 31.

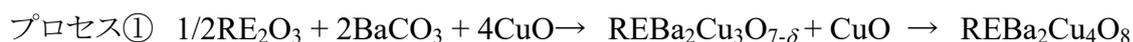
第3章 双晶フリーREBa₂Cu₄O₈ 高温超伝導単結晶の合成

本章では、磁場配向のために本論文で用いる基本的な試料となる双晶フリーREBa₂Cu₄O₈ (RE124)相の合成についてフラックス法による単結晶の育成からのアプローチで合成を試みた。様々な RE 種で異なる生成領域や原料選択による生成領域の拡大について述べる。

3.1 フラックス法による REBa₂Cu₄O₈ 相生成の温度依存性

3.1.1 RE124 相生成の原料依存性

RE124 配向セラミックス作製原料として用いる RE124 (RE = Yb, Tm, Er, Y, Ho, Dy, Tb, Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, La) の単結晶育成を、Song ら[1]によって報告された Y124 育成のためのフラックス法にをベースに、RE 種ごとに熱処理条件や、出発原料を最適化しながら育成を試みた。ここで、出発原料にはバリウム化合物として BaCO₃、Ba(OH)₂ の二種類を用いて、以下に示す二通りのプロセスから単結晶育成を行った。



プロセス①では、RE : Ba : Cu を 1 : 2 : 4 のモル比で秤量し、前駆体として REBa₂Cu₃O_{7.5} (RE123) + CuO を合成した後、フラックス法による結晶育成を行った。はじめに大気圧中での固相反応法により、800 - 925°C の領域で、それぞれ 12 時間程度の仮焼成を数回行うことで、RE123 + CuO を得た。仮焼で特に、前駆体 RE123 + CuO とフラックスである KOH と 5 : 6 の重量比で混合し、蓋付きのアルミナるつぼに入れ、大気圧下で RE124 単結晶を育成した。熱処理温度については後述する。

プロセス②では、RE : Ba : Cu を 1 : 2 : 4 のモル比で秤量し、前駆体の作製は行わずに混合原料粉を直接、KOH をそれぞれ 5 : 6 の重量比で秤量し、蓋付きのアルミナるつぼに入れ、大気圧下での単結晶育成を行った。

プロセス①②ともに、結晶育成の温度プロファイルは共通して、Fig. 3 - 1 のように行った。KOH の融点は単結晶育成温度付近の 700° C よりも低く、必要以上の高温や長時間の熱処理では溶

媒が急速に蒸発するため単結晶が十分な大きさに成長しない。そのため、できるだけ速やかに育成する必要があり、昇温時間： t_u は 3 h 以下として行った。

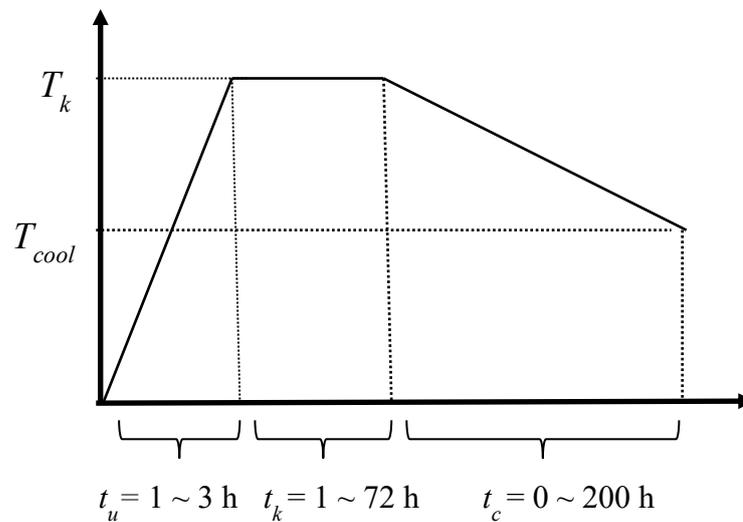


Fig. 3 - 1 RE124 単結晶育成実験に用いた温度プロファイル

Table 3 - 1 RE124 単結晶育成実験に用いたパラメータ

T_k	: 等温保持温度	500 - 900	°C
T_{cool}	: 冷却温度	0 - 880	°C
t_u	: 昇温時間	1 - 3	h
t_k	: 等温保持時間	1 - 72	h
t_c	: 冷却時間	0 - 200	h

ここでは、プロセス①における前駆体作製の RE123 相 + CuO 相の合成から、RE124 結晶育成までの実験結果を、RE = Y の例を用いて示す。前駆体である RE123 + CuO の合成には、部分溶解を避けるため、前駆体は数度の仮焼を行った。Fig. 3 - 2 には前駆体の 800°C 及び 900°C で行った焼成結果について示す。

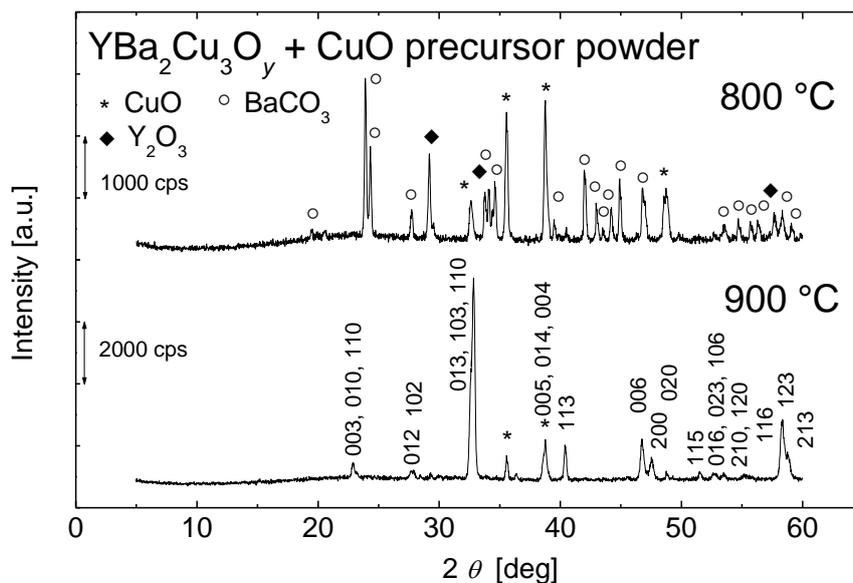


Fig. 3 - 2 YBa₂Cu₄O₈ 組成における各温度での仮焼成後の XRD パターン.

Fig. 3 - 2 中、800°C の仮焼成後においては原料からのピークが多く観測され、目的とする RE123 相が生成していないことがわかる。900°C においてすべてのピークは、Y123 相と CuO 相として指数付け出来たことから、Y123 + CuO の生成が確認できる。このようにして、得られた RE123 + CuO 試料を結晶育成の前駆体として用いた。

Y123 相と CuO 相として指数付け出来た粉末試料は、KOH とともにアルミナるつぼに入れ、単結晶育成を行った。より収率良く、結晶性の良い RE124 を得るため、さまざまな RE における結晶成長に適した温度条件の探索を行った。

はじめに、結晶の成長がどの温度、どの段階で成長しているのか、相の変化について調べるため、①昇温時間(t_w)のみ、②昇温時間(t_w) + 等温保持時間(t_k) での各時間で加熱を止めた後炉冷し、炉例後取り出した結晶の XRD パターンから、結晶成長の昇温目的温度(T_w)依存性及び、保持温度 (T_k) 依存性について調べた。Fig. 3 - 3 にはそれぞれ昇温時間: $t_w = 2$ h、等温保持時間: $t_k = 0 \sim 2$ h の保持温度 : $T_k = 600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ において合成を行い、得られた生成物の XRD パターンを示す。

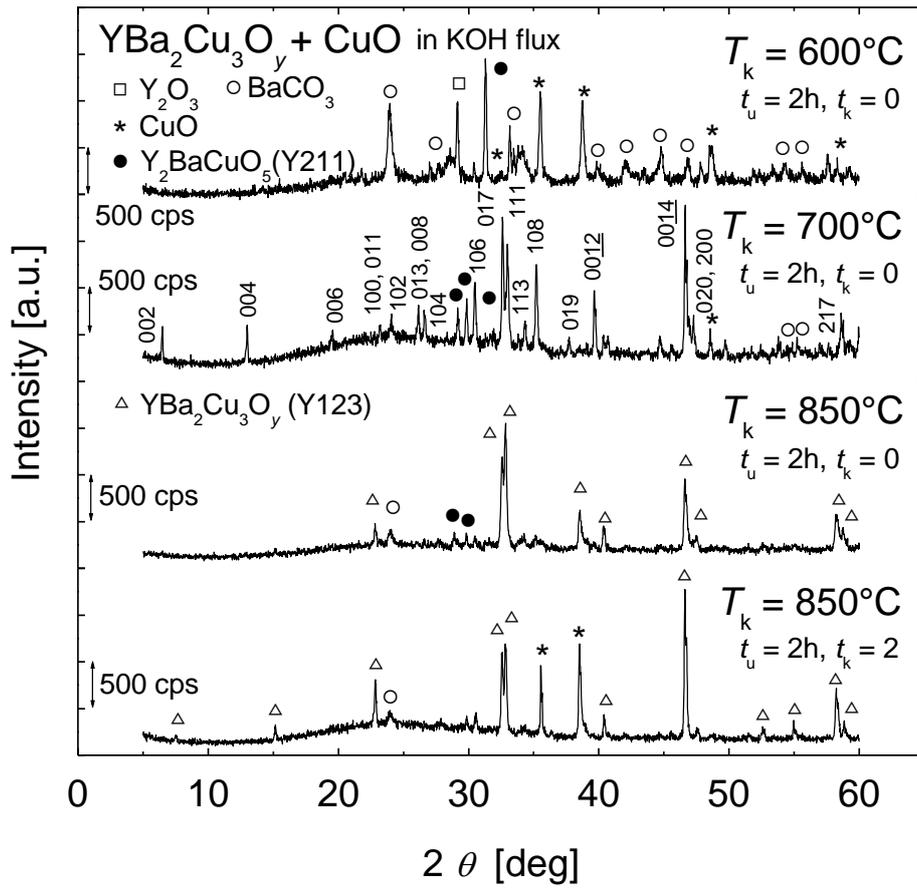


Fig. 3 - 3 $T_k = 600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ で結晶育成から得られた生成物の XRD パターン.

$T_k = 600^\circ, t_u = 2 \text{ h}$ においては、前駆体として作製した $\text{Y123} + \text{CuO}$ のピークは見られず、原料からのパターンが多く見られることから、この条件では前駆体が分解反応を生じることがわかる。 $T_k = 700^\circ, t_u = 2 \text{ h}$ においては、RE124 相と $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ (RE211) 相からの回折ピークが観測されることから、この条件で RE124 の結晶成長が進行していることがわかる。更に温度を上げた $T_k = 850^\circ, t_u = 2 \text{ h}$ においては、RE123 相と RE211 相と同一のピークが出現していることから、この条件では RE123 相が成長温度領域であることがわかる。 $T_k = 850^\circ, t_u = 2 \text{ h}$ に、等温保持時間を加えた $T_k = 850^\circ, t_u = 2 \text{ h}, t_k = 2 \text{ h}$ では、RE123 相のピークはやや強められ、 c 軸由来の回折ピークが増強されていることから、Y123 結晶が CuO_2 面を広げた状態で成長が進んでいることがわかる。このようにして、温度と時間に依存した相の変化を、縦軸に昇温目的・保持温度： $T_u = T_k = 600^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 、横軸には昇温時間： $t_u = 1 \sim 2 \text{ h}$ および等温保持時間： $t_k = 2 \sim 4 \text{ h}$ としてプロットした結果を Fig. 3 - 4 に示す。

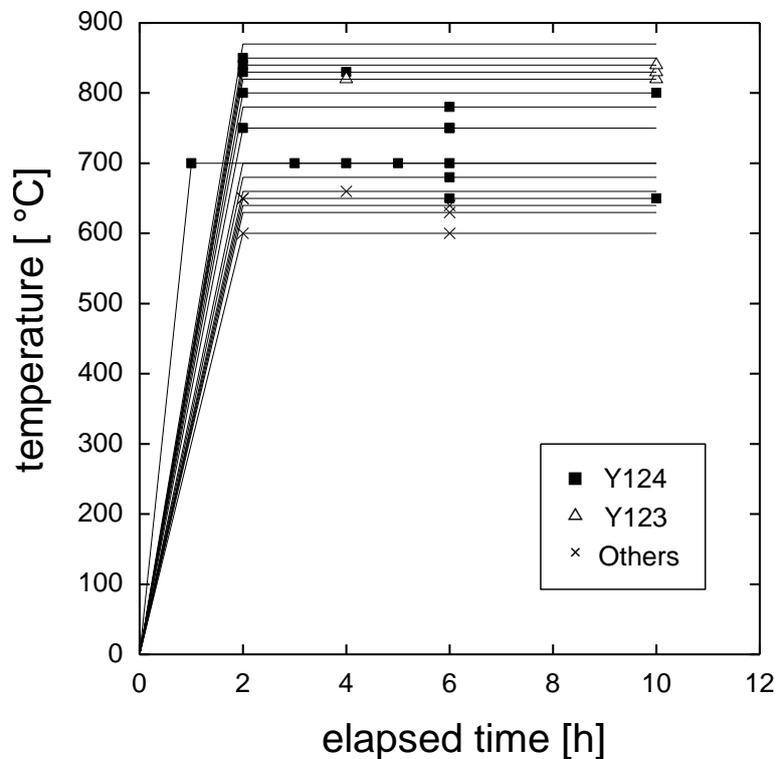


Fig. 3 - 4 温度プロファイル上 Y124 結晶育成の結果

$T_k = 650^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ の領域において 124 相が成長している。 700°C 以下の温度領域、また 800°C の領域では、保持時間が 2 時間と 4 時間の間で相が変化していることがわかる。このことから、低温側では $600^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 、高温側では 800°C から 850°C の間に結晶成長が進行しており、この領域内に Y124 相の結晶育成温度が存在することがわかる。このようにして、他の希土類についても、結晶育成の温度領域についてさらに詳しく見るため、さまざまな $T_u = T_k$ 温度から合成を行った。RE = Er の結果について Fig. 3 - 5 および Fig. 3 - 6 に示す。

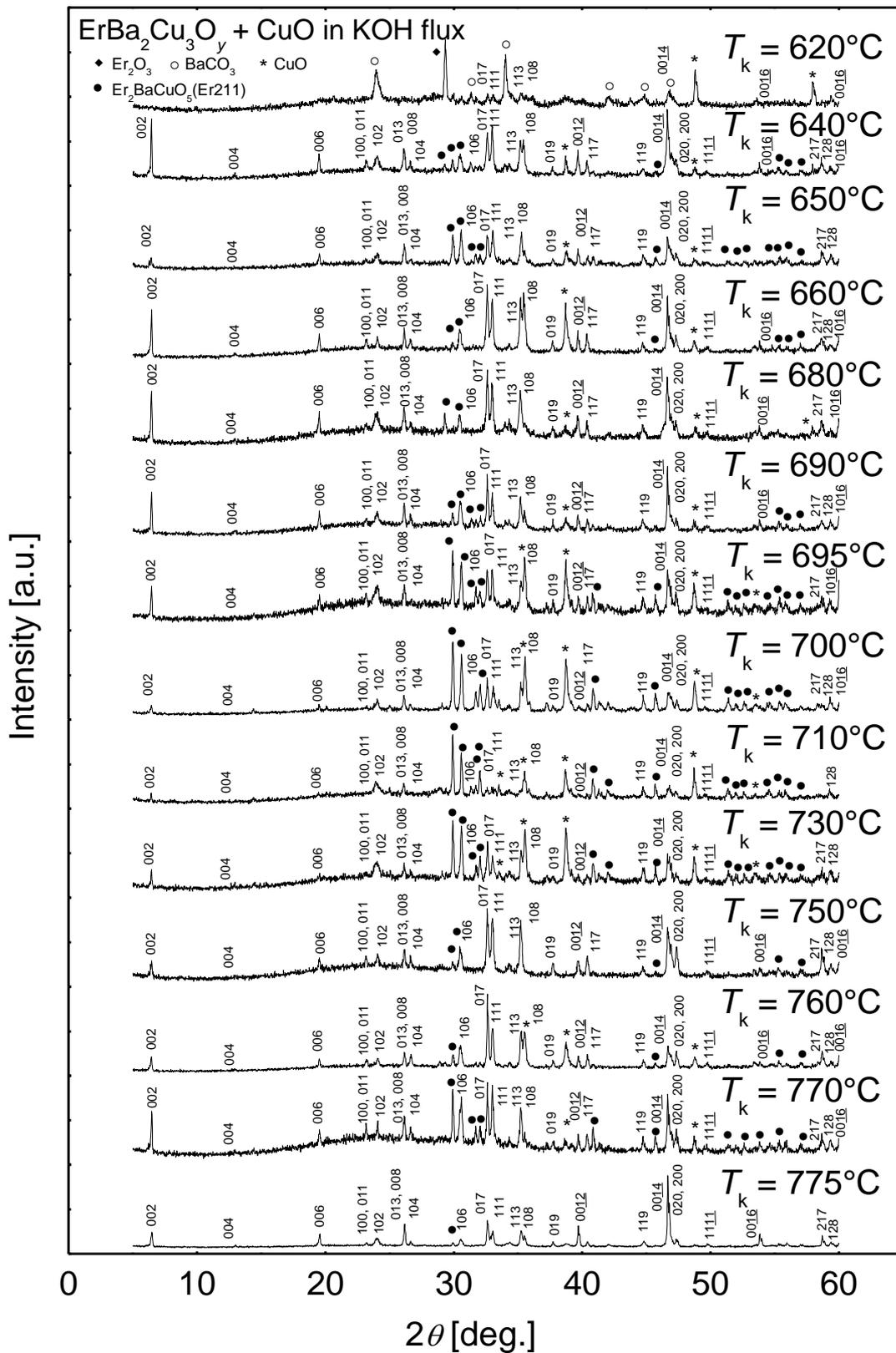


Fig. 3 - 5 620 °C < T_k < 775 °C における Er124 結晶育成の結果 (プロセス①, XRD パターン).

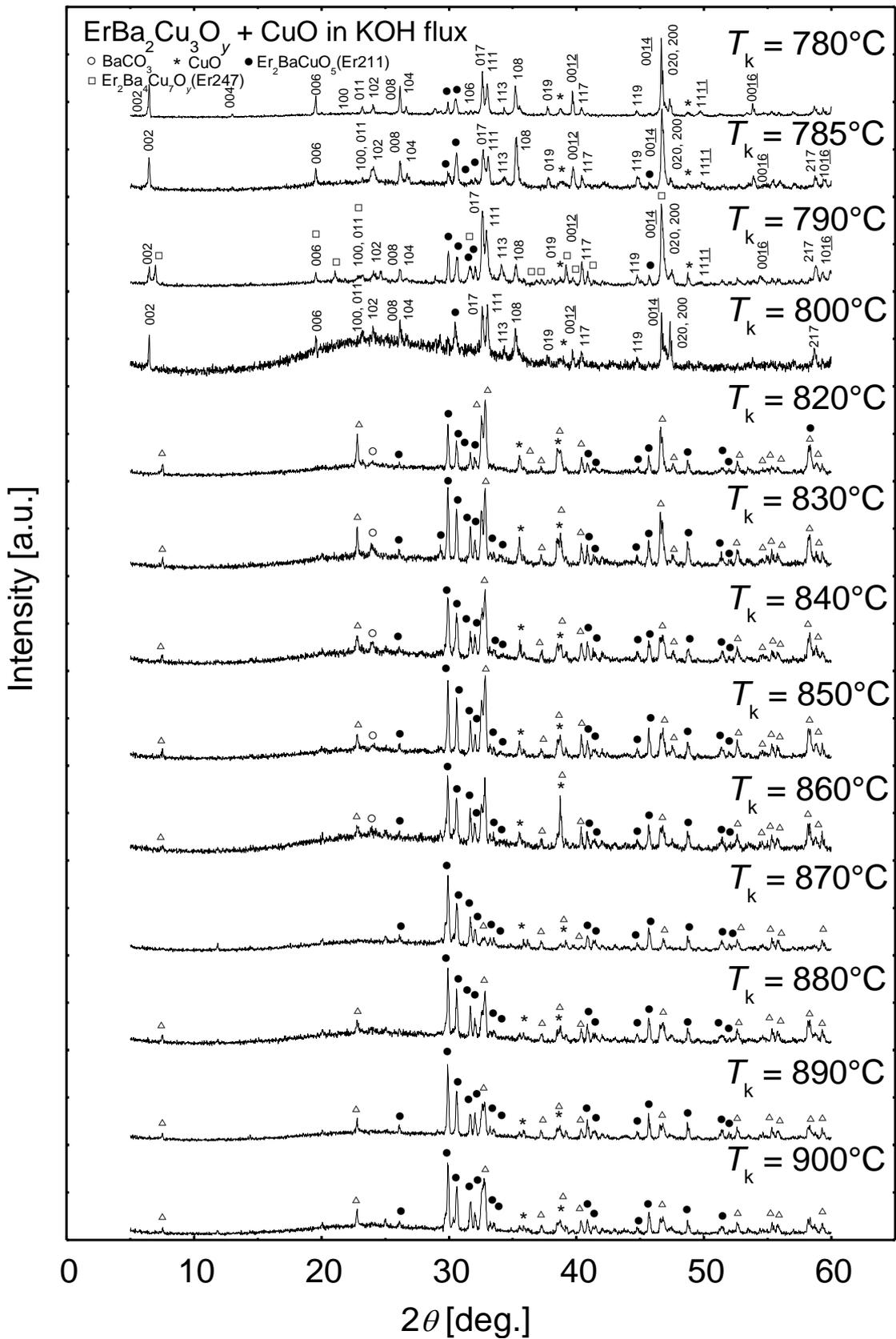


Fig. 3 - 6 $780^\circ\text{C} < T_k < 900^\circ\text{C}$ における Er247 結晶育成の結果 (プロセス①, XRD パターン).

$T_k = 620^\circ\text{C}$ においては、前駆体の 123 相ピークは消失しており、原料物質と同定されるピークを得たことから、124 相の結晶成長は進行せず、前駆体は原料物質に分解されていることがわかる。 $640^\circ\text{C} \leq T_k \leq 800^\circ\text{C}$ においては、Er124 相と同定できるピークを得ていることから、この温度が Er124 相の結晶成長に適切であることがわかる。また、この温度領域では同時に Er211 相からのピークも同定され、フラックス法による単結晶育成による RE124 の単結晶の成長過程では、RE123 の結晶成長と同様、RE211 相からの包晶による結晶成長が進行していることが示唆される。

このようにして、フラックス法による RE124 合成実験から、試行を行ったすべての希土類における生成物の XRD パターンを Fig. 3 - 7 に示す。

このようにさまざまな T_k で RE124 単結晶育成を試みた結果、Fig. 3 - 8 に示すような RE 種ごとの状態図を得た。RE = Y については、Song らから報告された論文に "Best crystals" を得たと記述された $700\text{ }^\circ\text{C} \leq T_k \leq 750\text{ }^\circ\text{C}$ を基本に結晶育成を行った。本論文における結晶育成では $650\text{ }^\circ\text{C} \leq T_k \leq 800\text{ }^\circ\text{C}$ において得られた生成物は 124 相と同一とされるピークを示したことから、RE124 相の生成を確認した。つまり、結晶サイズなどにこだわらなければ Y124 の生成領域はもっと広く $650\text{ }^\circ\text{C} \leq T_k \leq 830\text{ }^\circ\text{C}$ である。 $T_k \geq 750\text{ }^\circ\text{C}$ では肉眼でも黄緑色の結晶が確認され、同時に XRD パターンからは $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ (RE211) 相からの生成も認められた。さらに温度を上げると、 $T_k \geq 830\text{ }^\circ\text{C}$ では、123 相の生成を確認し、 $T_k \geq 900\text{ }^\circ\text{C}$ では RE123 相と RE211 相との混相を得た。RE = Pr については前駆体の作製の段階で RE123 + CuO の混相を得たものの、 $T_k = 640\text{ }^\circ\text{C}$ での育成において、RE124 相と同一とされるピークは得られず、 BaREO_3 と CuO の混相を得た。RE = La, Sm, および Nd では、前駆体としての RE123 相の生成はなされたものの、 $600\text{ }^\circ\text{C} \leq T_k \leq 700\text{ }^\circ\text{C}$ の領域でのフラックス育成から得られた生成物からの XRD パターンは 123 相のみか、124 相と 123 相の混相 (RE = Nd, $T_k = 600\text{ }^\circ\text{C}$) として同一とされ、本論文中で試みた結晶育成条件の範囲は RE124 相の単相試料を得ることはできなかった。RE = Eu では、 $600\text{ }^\circ\text{C} \leq T_k \leq 800\text{ }^\circ\text{C}$ の幅広い温度領域で、生成物の XRD パターンはほぼ 124 相と同一とされるピークを示した。 $T_k \geq 800\text{ }^\circ\text{C}$ では、RE123 相の晶出が確認された。RE = Tb, Yb については仮焼成の段階で前駆体としての RE123 相が得られなかった。RE = Tb については、仮焼後に得た焼結粉を育成に用いたところ、RE = Pr の育成結果と同様、 BaREO_3 と CuO と同一とされる相を得た。RE = Dy については、 $550\text{ }^\circ\text{C} \leq T_k \leq 800\text{ }^\circ\text{C}$ の最も幅広い領域で RE124 相の生成が確認され、 $T_k \geq 780\text{ }^\circ\text{C}$ で RE123 相の生成が確認され、 $T_k = 800\text{ }^\circ\text{C}$ においてのみ RE247 相の晶出も確認された。RE = Ho については、 $600\text{ }^\circ\text{C} \leq T_k \leq 800\text{ }^\circ\text{C}$ の領域で RE124 相の生成が確認された。RE = Dy と同様、 $T_k = 800\text{ }^\circ\text{C}$ においてのみ RE247 相の晶出も確認された。 $T_k = 850\text{ }^\circ\text{C}$ では RE123 相の生成が確認された。RE = Tm では、 $680\text{ }^\circ\text{C} \leq T_k \leq 750\text{ }^\circ\text{C}$ の領域で RE124 相の生成が確認された。 $T_k \geq 800\text{ }^\circ\text{C}$ では、RE123 相の生成が確認された。

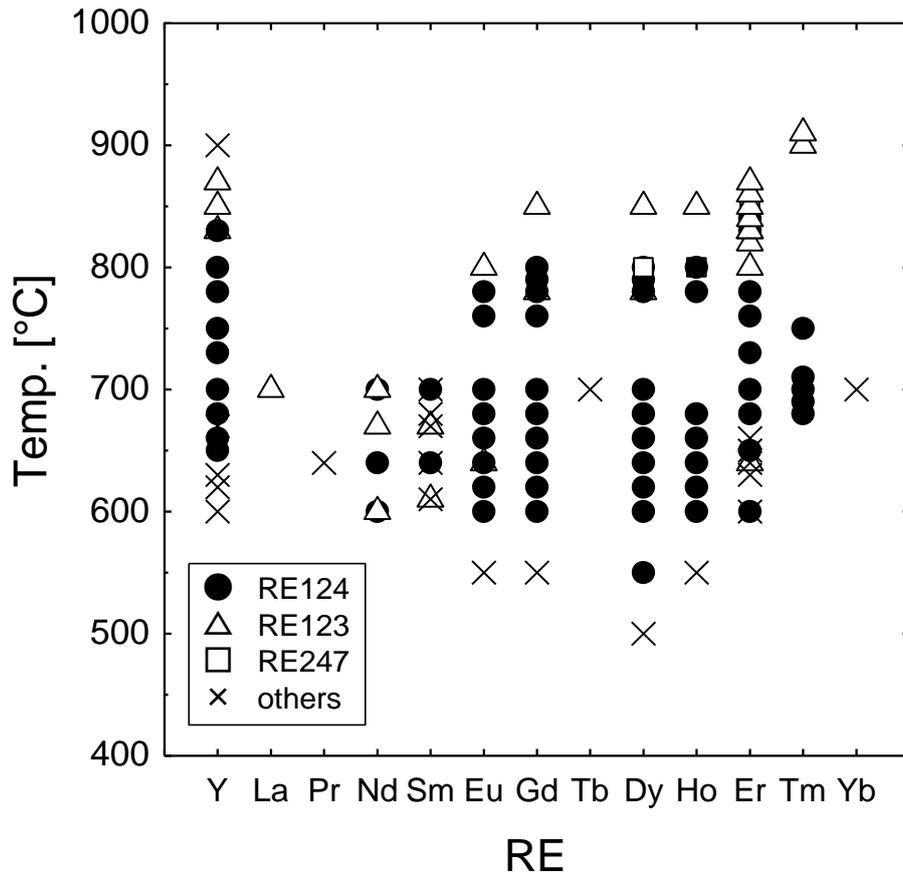


Fig. 3 - 8 プロセス①からの RE124 単結晶育成結果の T_k 依存性.

また、Fig. 3 - 8 を傍観すると、イオン半径の増加とともに RE124 種の生成領域が狭くなっていく様子が見てとれることから、選択する RE 種に応じて適切な T_k を決定する必要がある。イオン半径が Eu 以下、Tm 以上の RE = Y, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm の RE124 の合成条件を確立したが、RE123 + CuO 前駆体を用いるフラックス法では RE = La, Nd, Sm, Yb については、RE 単相を得ることができなかった。

そこで、原料として RE123+CuO 前駆体を用いるプロセス①において、RE124 相単相の合成が困難であった Sm, Nd, 及び、Yb について、出発原料のバリウム化合物を BaCO₃ から、原料を直接 KOH に溶解させる Ba(OH)₂ に変更したプロセス②に適用し、結晶育成を試みた。RE : Ba : Cu を 1 : 2 : 4 のモル比で秤量後、乾式混合で瑪瑙乳鉢で混合した後、前駆体作製のための仮焼は行わず、秤量した粉末をフラックスとしての KOH と 5 : 6 の重量比で秤量し、蓋付きのアルミナるつぼ内に入れ、さまざまな温度下で熱処理を行った。はじめに、プロセス①における結晶育成においても、比較的 124 相以外に生成する不純物が少なく、結晶育成の容易であった Tm を用いて結晶育成を行い、Tm124 相の生成を確認し、プロセス②における RE124 相の生成について確認し、その後、結晶育成の困難であった RE = Nd, Sm, Yb の結晶育成を行った。Fig. 3 - 9 には得られた生成物の XRD パターンを示す。

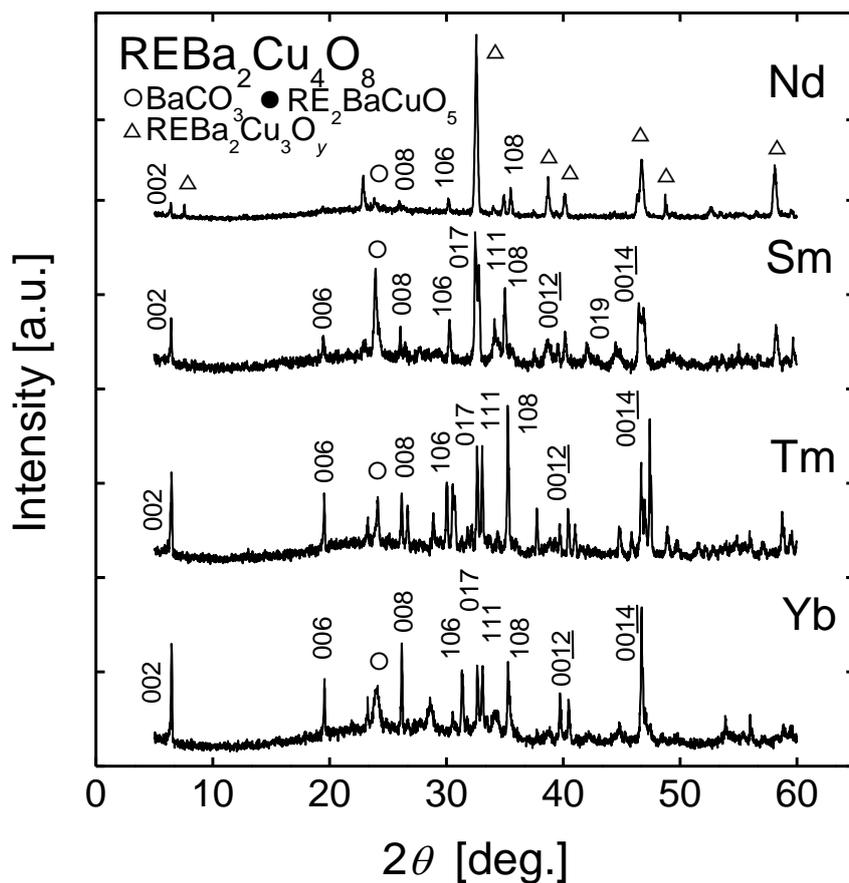


Fig. 3 - 9 各希土類におけるフラックス法での単 RE124 結晶育成結果; プロセス②による結晶育成からの各生成物の XRD パターン.

このようにして、プロセス②からの結晶育成で作製した、RE = Nd, Sm, Tm, Yb について結果を T_k を縦軸にとり、育成結果を Fig. 3 - 10 に示す。

Fig. 3 - 9 の最上段に示すように、RE = Nd においては、 $T_k = 700^\circ\text{C}$ で Nd123 を主相とした生成物を得て、Nd124 相はこの中でわずかなピークが観測されたのみであった。 $T_k = 500^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ の温度領域においても Nd123 相が生成し、本論文で取り扱った温度プロファイル中では Nd124 単相は得ることはできなかった。

RE = Sm で、プロセス①において Sm124 相と Sm124 相が同時生成するため、Sm124 単相は得られなかったが、プロセス②においての合成では、 $T_k = 700^\circ\text{C}$ 近傍において出現ピークがすべて RE124 相と同定され、Sm124 相のほぼ単相を得ることに成功した。

RE = Tm においては、プロセス①における結晶成長温度領域である $T_k = 700^\circ\text{C}$ での結晶育成において、プロセス②からも同様に、Tm124 相の生成を確認できた。

RE = Yb においては、結晶成長直後に取り出した試料から、非常に多くの量の緑色の物質の生成が肉眼でも確認された。このため、Fig. 3 - 9 中には得られた試料をエタノール中に生成物を分散させ、超音波ホモジナイザーで結晶の洗浄を行った試料の XRD パターンを示している。XRD パターンからは RE211 相と同定されるピークが確認され、また RE124 相からの反射も見られ、RE211 相を主相とした混相の物質が生成していることがわかった。

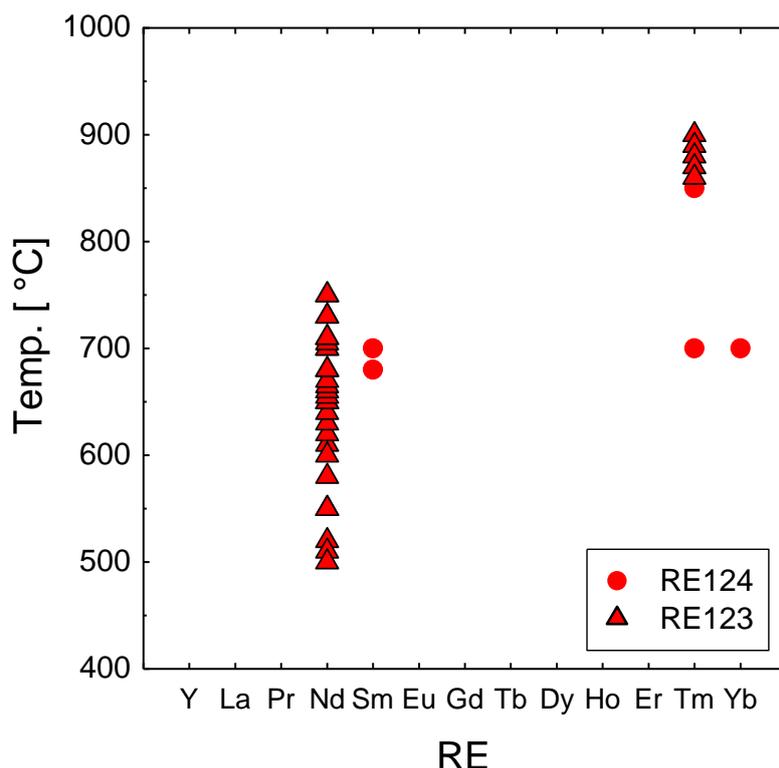


Fig. 3 - 10 RE124 を仕込み組成としてプロセス②で育成した RE124 単結晶の生成相.

プロセス②からのイオン半径の大きな希土類である Sm、最も小さな Yb においては RE124 単相生成条件を得ることに成功したが、Nd124 については、本論文で行った結晶育成条件の範囲では、Nd124 単相生成の条件を決定することができなかった。プロセス①および②で結晶育成条件の検討を行った結果について、Table 3 - 2 に示す。

Table 3 - 2 フラックス法による REBa₂Cu₄O₈ 単結晶育成結果

RE	Yb	Tm	Er	Y	Ho	Dy	Tb	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	La
プロセス①	×	●	●	●	●	●	×	●	●	●△	●△	△	-
プロセス②	●	●	-	-	-	-	-	-	●	●	●△	-	-

前駆体 RE123 + CuO を用いたプロセス①からの結晶育成では RE124 単相が得られなかったイオン半径が極端に大きいかまたは小さい希土類種においても、プロセス②における結晶育成では RE124 単相を得られたことから、出発原料にフラックスと親和性の高い水酸化物を用いることが RE124 単結晶育成の条件を広げる効果をもたらしていることがわかる。

以上のことから、RE = Yb, Tm, Er, Y, Ho, Dy, Gd, Eu, Sm の結晶育成に成功し、また、各希土類種の RE124 相の生成条件を決定した。

3.2 RE124 単結晶の臨界温度

3.1 節で結晶育成に成功した各種 RE124 相について、磁化の温度依存性から臨界温度(T_c)を明らかにした。磁化測定については Quantum Design 社の PPMS 装置の磁化測定オプションを使用して行った。フラックス法で得た RE124 のうち、RE = Y, Tm, Er, Dy, Gd について行った磁化の温度依存性について Fig. 3 - 11 に示す。

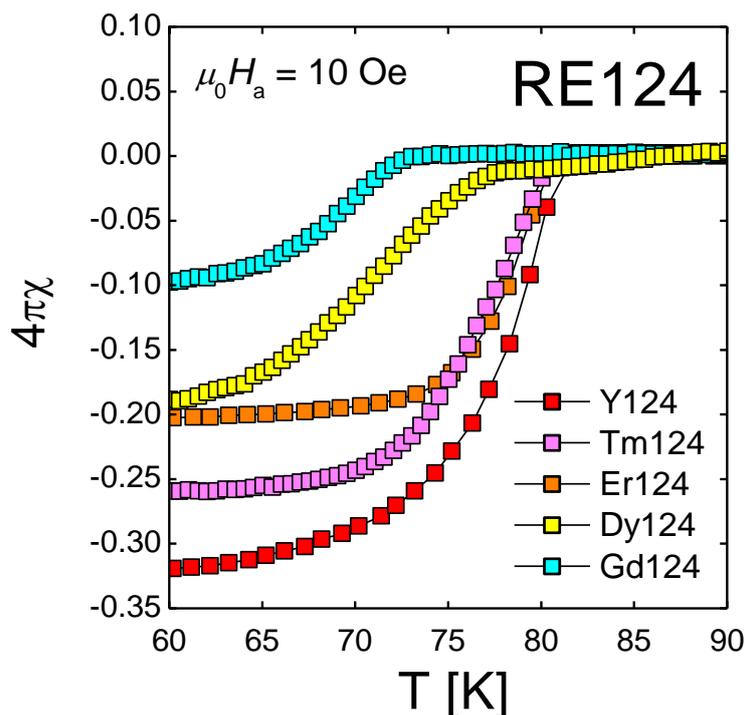


Fig. 3 - 11 フラックス法から作製した RE124 の磁化率温度依存性.

なお、測定に用いた試料は、フラックス法で育成したことによって生じる KOH などの生成のため、不純物を除去する必要がある。そこで、超音波洗浄機または超音波ホモジナイザーを用いてエタノール中で結晶表面を洗浄し、測定を行った。それぞれ、温度の低下とともに、磁化率が低下し、特定の温度以下で反磁性を示すマイスナー信号を観測できたことから、超伝導性を確認できた。また、反磁性への転移はある程度の温度の幅をもって生じているが、これは磁束ピンニングが本格的に弱いアンダードープ状態にある RE124 相特有の現象であると考えられる。磁化の値が変曲点をもって転移する点を T_c^{onset} として、各希土類について調べたところ、Tm124, Er124, Y124, Dy124, Gd124 の T_c はそれぞれ 81.2 K, 80.8 K, 81.9 K, 76.7 K, 72.8 K を得た。これらの T_c^{onset} をそれぞれ希土類のイオン半径とともに Table 3 - 3 及び Fig. 3 - 12 にまとめた。

Table 3 - 3 希土類のイオン半径と得られた RE124 単結晶の T_c^{onset} の関係

RE^{3+}	Tm	Er	Y	Ho	Dy	Gd	Eu	Sm
I. R. (C. N. = 8) [\AA]	0.99	1.00	1.015	1.02	1.03	1.06	1.07	1.09
T_c^{onset} [K]	81.2	80.8	81.9	-	76.7	72.8	-	-

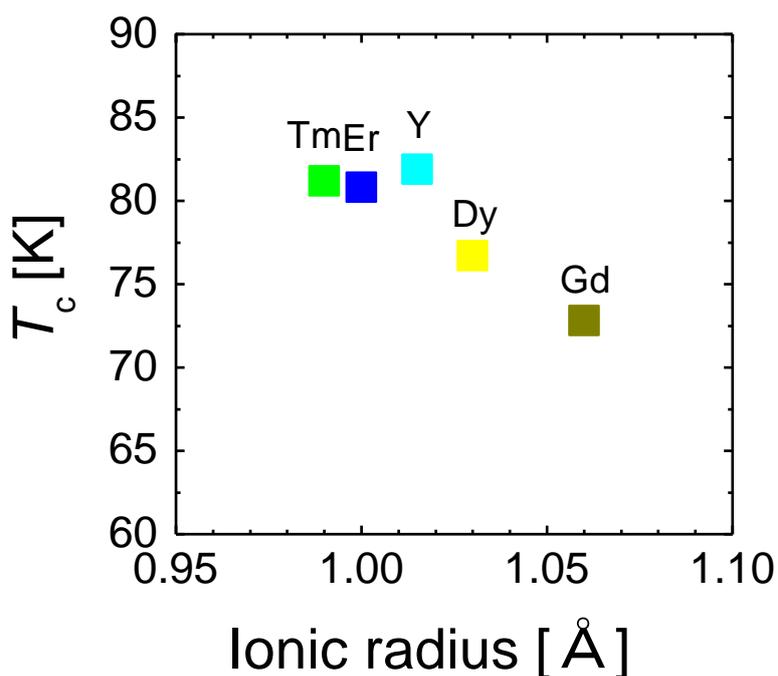


Fig. 3 - 12 本論文で作製した RE124 の T_c^{onset} とイオン半径の関係.

Yを特異点として、基本的にはイオン半径の増大にともない、 T_c^{onset} は単調に低下を示している。Morrisら[2]は高圧酸素下での固相反応によりRE124多結晶を合成し、これらの T_c を明らかにしている。この結果も Fig. 3 - 12に合わせて示した。基本的には、合成方法の違いによる T_c の違いはないことがわかる。液体窒素温度が77.3 Kであることも考慮すると、配向セラミックス作製に用いる実用的RE124相は、 T_c^{onset} が80 K以上を示している、RE124(RE = Tm, Er, Y)が望ましい。但し、RE124を大気中で熱処理するとRE123相(+ CuO)に分解することから、この分解反応を積極的に利用すると、いずれのREにおいてもRE123相は $T_c > 90$ Kを示すことから、 T_c の観点から見ればRE種は特に限定されない。

以上、本章では、2通りの原料作製方法を取り入れてフラックス法により、RE = Yb, Tm, Er, Y, Ho, Dy, Gd, Eu, SmにおけるRE124単結晶育成に成功し、得られたRE124単結晶の磁化測定からマイスナー信号から超伝導転移を観測したことから、それぞれの超伝導性が示され、得られた

RE124 単結晶の品質について確認した。また、希土類のイオン半径に比例した T_c^{onset} について明らかにした。これにより、配向セラミックス作製の原料となる RE124 の合成方法を確立した。

第三章 参考文献

- [1] Y. T. Song, J. B. Peng, X. Wang, G.L. Sun, C.T. Lin, *J. Cryst. Growth* **300** (2007) 263.
- [2] D. E. Morris, J. H. Nickel, J. Y. T. Wei, N. G. Asmar, J. S. Scott, U. M. Scheven, C. T. Hultgren, A. G. Markelz, J. E. Post, P. J. Heaney, D. R. Veblen and R. M. Hazen, *Phys. Rev. B* **39** (1989) 7347.

第4章 REBa₂Cu₄O₈系高温超伝導体の 三軸磁場配向の原理証明と 三軸磁気異方性の決定因子

4.1 REBa₂Cu₄O₈の粉末配向体における配向度の粒径依存性

磁場配向法による高次配向制御においては、物質の持つ磁気異方性が配向方位・配向度の主たる決定因子となる。従って、本論文において扱う高温超伝導物質における室温での三軸磁気異方性の解明は磁場配向適用のための物質側の制御指針を決定する上で中核をなす。そこで本章では、第3章で作製した、すべてのRE124粉末を対象とし、動的楕円磁場での三軸磁場配向の有効性の検証に加え、磁場印加側の制御因子としての印加磁場、回転速度に着目し、RE124の配向挙動からRE124の三軸磁場配向について論ずる。

三軸配向セラミックス作製を視野に入れた場合、本論文において用いた磁場中三軸配向システム(2.2.1節)では、導電性のCuO₂面を堆積させることが容易な面内方向に磁化軸を持つ物質が好ましい。このため、面内方向に第一および第二磁化容易軸を持ち、さらに高い磁気異方性を持つものと考えられるEr124を用いた。まずは、各物質の本質を引き出す前処理としての粒径制御方法について明らかにするため、同一物質における配向度の粒径依存性について調べた。第1章で述べたように、配向に用いる結晶は各グレイン内には単一ドメインを持つことが望ましい。このため、凝集している粒子の破碎によって単一ドメインを持つレベルまで微細化する必要がある、本論文では、ボールミル粉碎を利用する。また、第3章でも述べたように、RE124単結晶のサイズは、原料組成及び結晶の育成環境によって大きく異なる。このため、結晶粒径をなるべく均一にするために、①ふるいによる選別、②ボールミルを用いた粉碎、③ふるいにかける大まかな粒径の選別を行った後、ボールミルを用いた粉碎、という3つの方法で粒径の均一化を行った。

Fig. 4 - 1(a)(b)(c)には3種類のふるいで分級を行ったEr124単結晶のSEM像をそれぞれ示す。

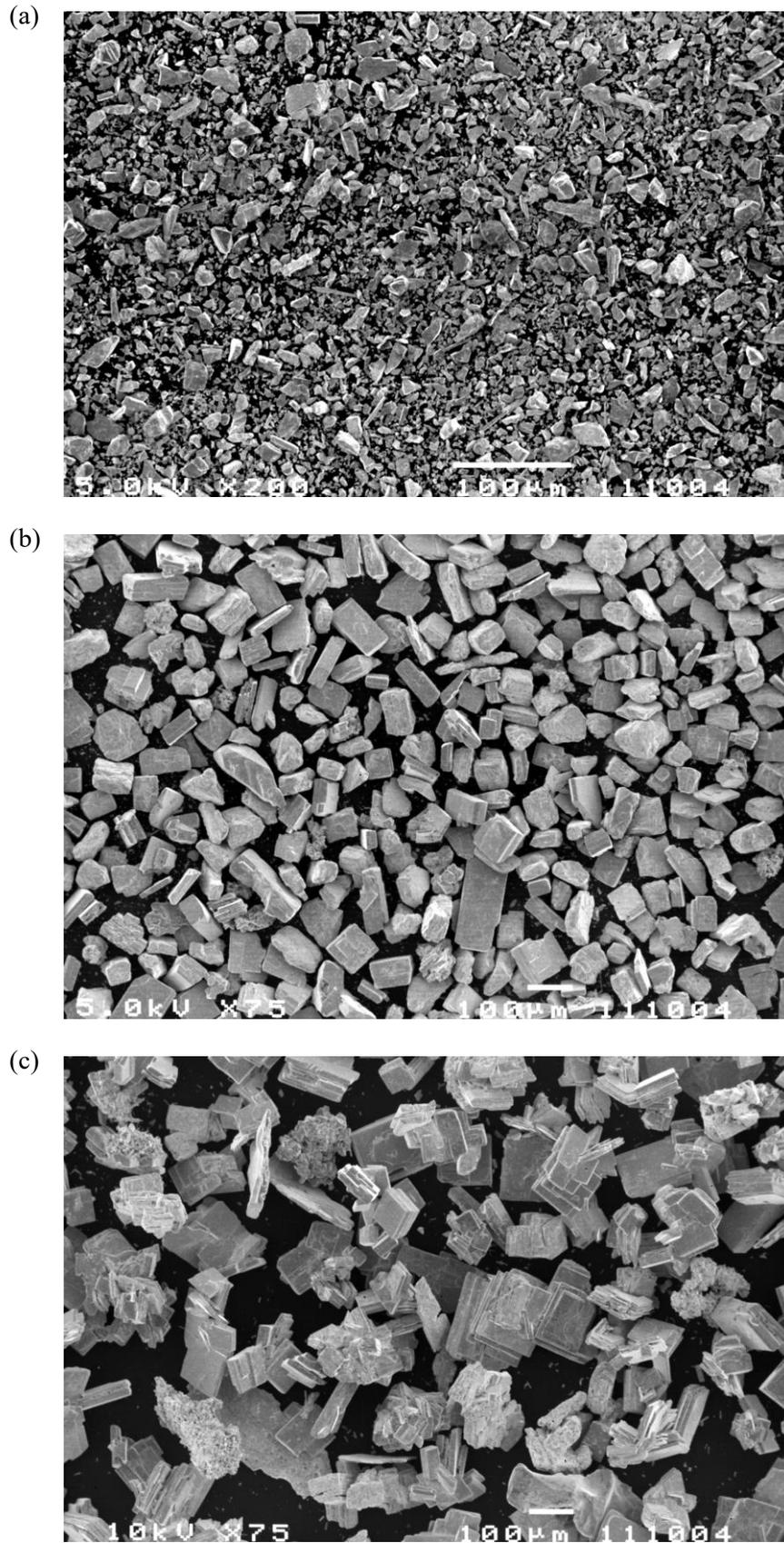


Fig. 4 - 1 3つの異なるふるいを用いて粒径の選別を行った Er124 単結晶の SEM 像,
(a) $d < 20\mu\text{m}$, (b) $40\mu\text{m} < d < 90\mu\text{m}$, (c) $90\mu\text{m} < d < 250\mu\text{m}$.

なお、本節では3つの異なるメッシュを持つふるいを用いて、3種類の粒径分布 ($d < 20 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m} < d < 90 \mu\text{m}$, $90 \mu\text{m} < d < 250 \mu\text{m}$) を持つ Er124 粉末を調製した。Fig. 4 - 1 (a) は $20 \mu\text{m}$ のメッシュを用いてふるいにかけた微粉末の SEM 像である。結晶の形状およびサイズともには均一性がないことがわかる。Fig. 4 - 1 (b) は $40 \mu\text{m}$ よりも大きく、 $90 \mu\text{m}$ よりも小さい試料の粉末の SEM 像である。ある程度厚みがあり、形状・大きさともに均一性の取れた試料が得られている。Fig. 4 - 1 (c) は $90 \mu\text{m}$ よりも大きく、 $250 \mu\text{m}$ よりも小さい粉末の SEM 像である。複数の結晶が凝集した粒子が多く見られる。これらの試料を用いて、ボールミル粉碎の時間による粒径変化について調べた。その SEM 画像を Fig. 4 - 2 に示す。

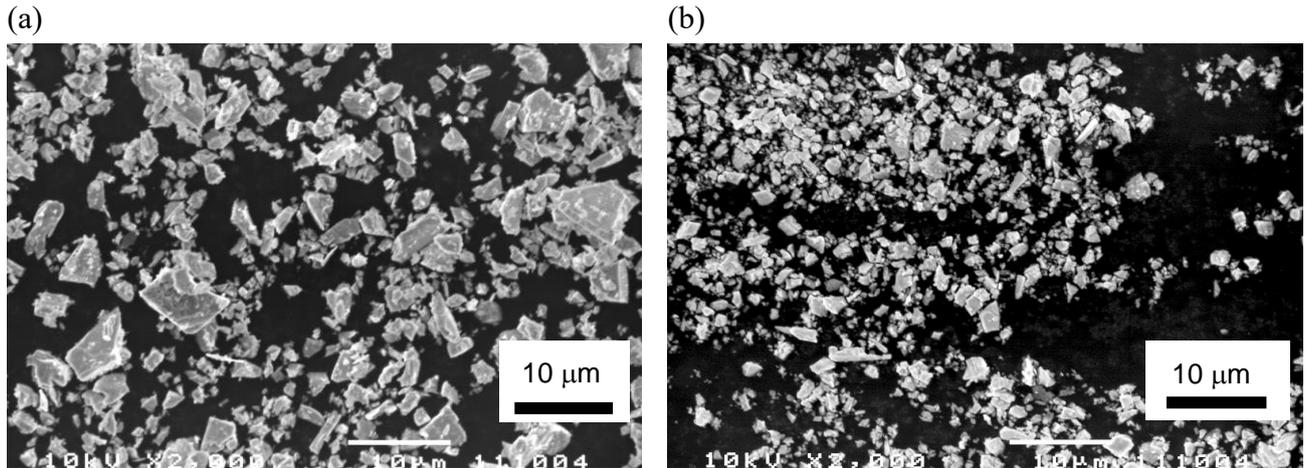


Fig. 4 - 2 $90 \mu\text{m} < d < 250 \mu\text{m}$ として分級したのち、ボールミルで (a) 10 h および (b) 20 h の粉碎を行った Er124 微粉末の SEM 像。

Fig. 4 - 2 (a)の、 $t_p = 10 \text{ h}$ 試料では、Fig. 4 - 1 (c)で見られる、育成過程で複数の単結晶が凝集して形成された粒子が粉碎の効果によって解消されており、それぞれの粒は単一グレインを有していることがわかる。SEM 像から確認できる結晶の大きさは $1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 程度と、全体としてまばらであり、均一性を持っていないことがわかる。また、Fig. 4 - 2 (b)では、粉碎効果がさらに進み、およそ $1 \mu\text{m}$ 以下に収束しており、全体として均一性が向上していることがわかる。Fig. 4 - 3 には結晶平均粒径とボールミル粉碎時間の関係を示す。

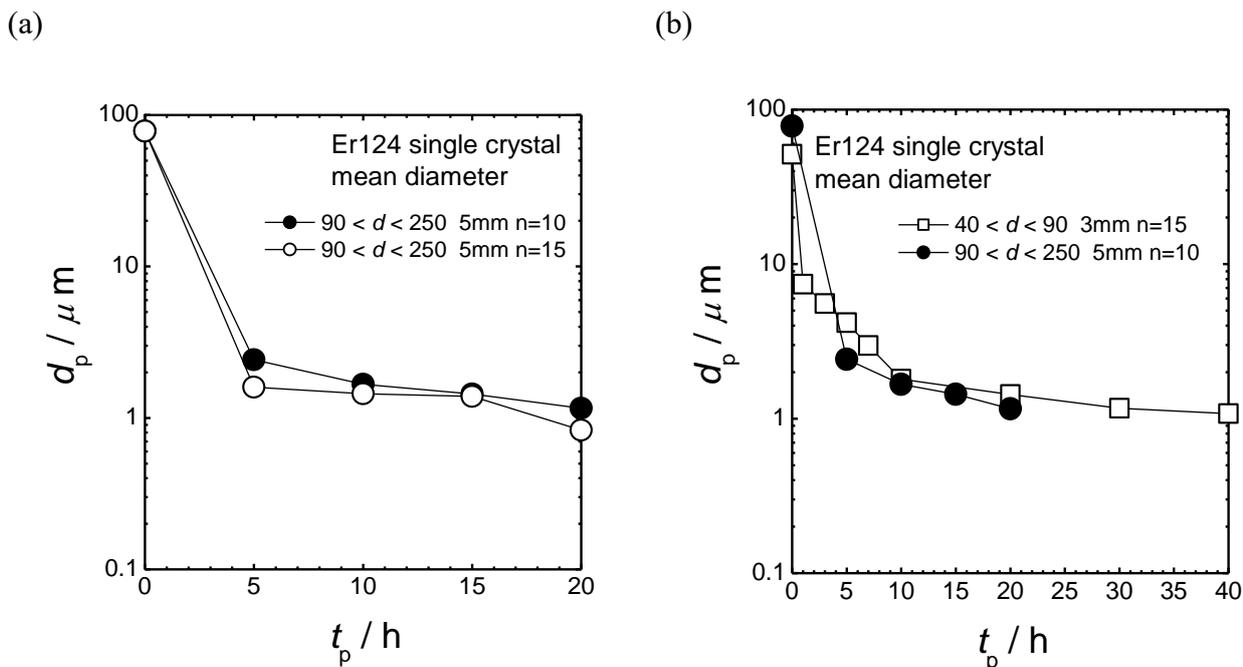
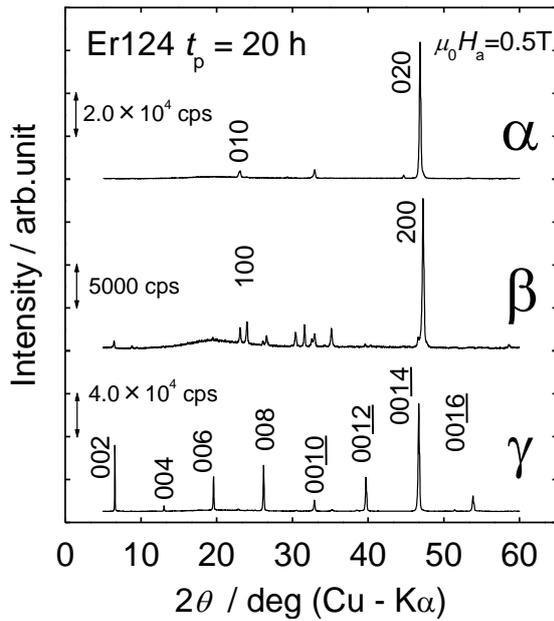


Fig. 4 - 3 結晶平均粒径のボールミル時間依存性.

Fig. 4 - 3 に示したように (a) $90 \mu\text{m} < d < 250 \mu\text{m}$ の粒径をもつ Er124 粉末を用いて、ボールミルに用いるジルコニアボールの個数を変えて粉砕処理を行った。ボールの数が $n = 10$ でも $n = 15$ でも、著しい平均粒径の減少効果は粉砕開始後 5 時間までに見られており、本実験の範囲では導入するボールの個数は粒径の時間変化や 20 h 粉砕後に到達する粒径の値にあまり影響しないと判断した。また、Fig. 4 - 3 のように、(b) $40 \mu\text{m} < d < 90 \mu\text{m}$ の粒径を持つ Er124 粉末を用いてボールミル粉砕を行ったところ、約 20 時間で平均粒径 $1 \mu\text{m}$ 程度に収束し、その後の大きな変化は見られなかった。

このようにして得たボールミル粉砕後の Er124 粉末を用いて、粒径による磁場強度に応じた配向度の変化について調べるため、一方向回転方式の間欠回転磁場中下で、 $\mu_0 H_a = 0.1 \text{ T}, 0.3 \text{ T}, 0.5 \text{ T}, 1 \text{ T}$ のそれぞれ異なる磁場強度下の三軸配向体(エポキシ樹脂中)を作製した。Fig. 4 - 4 に、一例として、ふるいを用いて $40 \mu\text{m} < d < 90 \mu\text{m}$ で分級し、その後ボールミル粉砕: $t_p = 20 \text{ h}, 40 \text{ h}$ を行った Er124 粉試料から、 0.5 T の一方向回転方式の間欠回転磁場で作製した三軸配向体の各面における XRD パターンを示す。

(a)



(b)

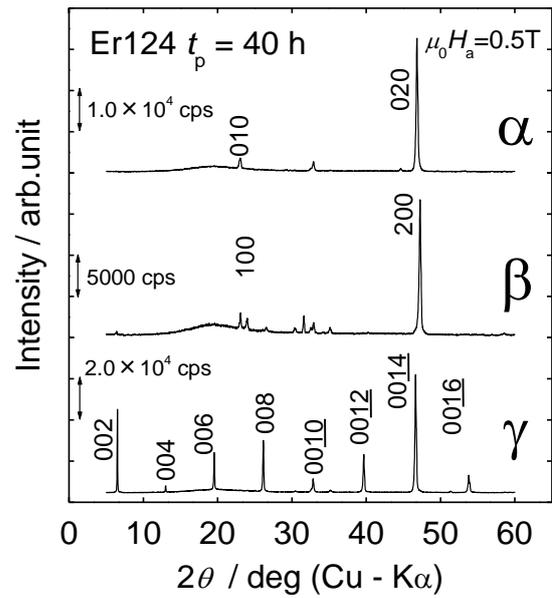
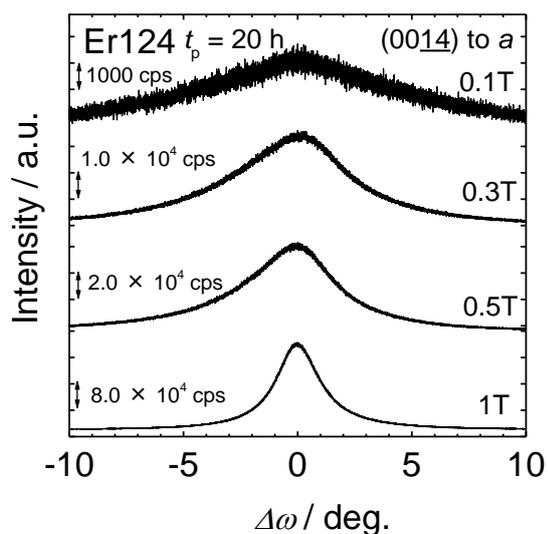


Fig. 4 - 4 異なるボールミル時間で粒径を調整した Er124 粉末試料から作製した三軸磁場配向体の各面における XRD パターン.

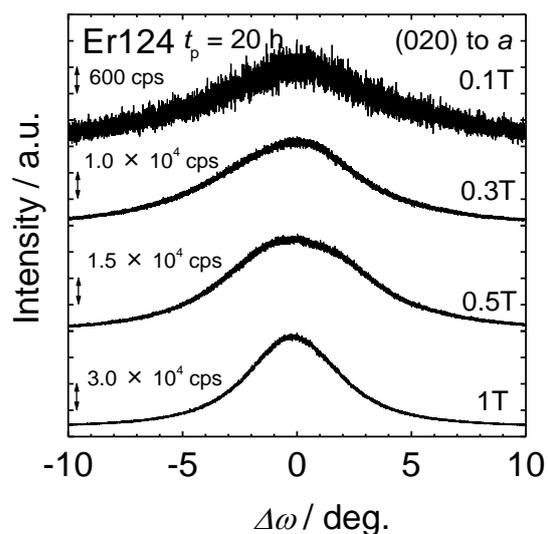
(a) $t_p = 20$ h, (b) $t_p = 40$ h. (磁場条件 : $\mu_0 H_a = 0.5$ T, $\Omega = 60$ rpm, $t_1 = 2$ s)

θ - 2θ 法から得た α , β , γ の各面における XRD パターンからは、それぞれ、 b , a , c 軸が分離された反射が観測されており、基本的には三軸配向が達成されている。Fig. 4 - 4 (a)(b)のどちらにおいても、 β 面における回折ピークは第二磁化容易軸の a 軸由来以外のピークも含まれていることから、各軸は充分に分離されておらず、印加磁場強度が充分でないことを示唆している。回折ピークを比較すると、Fig. 4 - 4 (a)(b)ともに配向軸に大きな違いは見られない。さらに、配向度の変化の比較のため、 c 軸及び面内方向におけるロッキングカーブ測定を行った。Fig. 4 - 5 にはそれぞれ Er124 の $t_p = 20$ h, 40 h 試料から、一方向の間欠回転方式の回転変調磁場を用いて磁場強度 $\mu_0 H_a = 0.1$ T, 0.3 T, 0.5 T で作製した三軸配向体 γ 面及び α 面における c 軸方向と面内方向のロッキングカーブを示す。

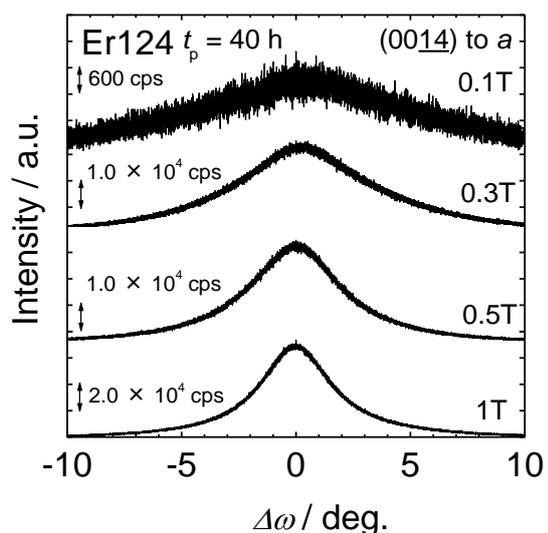
(a) - 1



(a) - 2



(b) - 1



(b) - 2

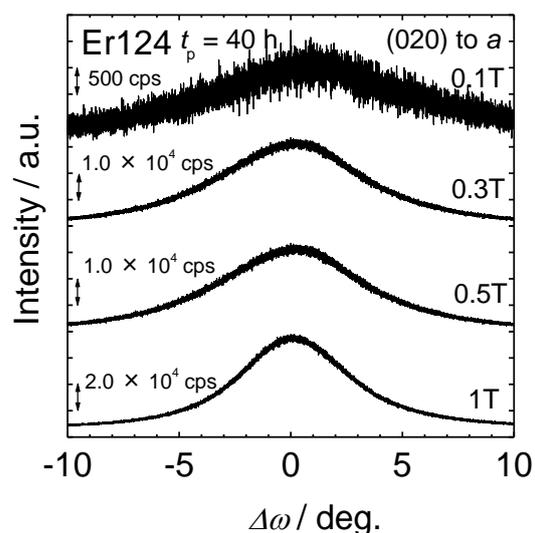


Fig. 4 - 5 粒径の異なる試料から作製した Er124 三軸配向体各面における XRC パターン

Fig. 4 - 5 (a) - 1 および Fig. 4 - 5 (a)-2 には、 $t_p = 20$ h で作製した Er124 粉末試料から作製した三軸配向体の c 軸配向と面内配向のロックンクカーブ測定の結果を、Fig. 4 - 5 (b) -1 および Fig. 4 - 5 (b) - 2 には $t_p = 40$ h で作製した Er124 粉末試料から作製した三軸配向体の c 軸配向と面内配向のロックンクカーブ測定の結果を示す。Fig. 4 - 5 (a) - 1, - 2, 及び Fig. 4 - 5 (b) - 1, - 2 それぞれにおいて、0.1 T では半値幅の広いブロードな反射から、低い配向度が示されている。0.3 T, 0.5 T, 1 T まで回折強度は増加し、半値幅の幅も狭まっていることから、磁場強度に伴い配向度が向上していることがわかる。このロックンクカーブ測定結果の半値幅を配向度として、2 種類のポールミル時間: t_p に対し、印加磁場の関数として Fig. 4 - 6 にプロットした。

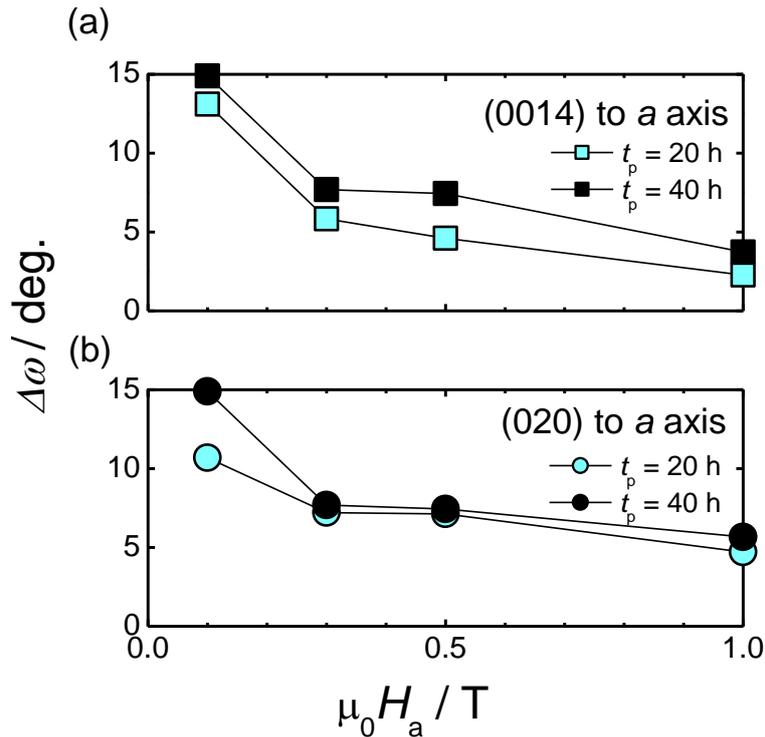


Fig. 4 - 6 異なる粒径分布を持つ Er124粉末で作製した配向度と印加磁場の関係.
(a) c 軸配向度, (b) 面内配向度.

Fig. 4 - 6 (a)には c 軸配向度、Fig. 4 - 6 (b)には面内配向度を示す。 $t_p = 20$ h, 40 h 両試料において、 $\mu_0 H_a = 0.1$ T では、 c 軸、面内ともに 10° 以上という半値幅から、低い配向度を示している。また、面内配向度におけるこの磁場強度では、 $t_p = 20$ h, 40 h 試料との配向度の差は 5° 程度となっており、粒径の差は低磁場で配向度に違いを与えることがわかる。 $0.1 \text{ T} \leq \mu_0 H_a \leq 1 \text{ T}$ の範囲では、磁場の増加に伴い半値幅は減少し、配向度の向上を示しており、特に、 $0.1 \text{ T} \leq \mu_0 H_a \leq 0.3 \text{ T}$ の間では配向度の向上が顕著である。1 T において、 $t_p = 20$ h, 40 h どちらの試料においても配向度はほぼ等しい値を示しており、 c 軸配向度は 5° 未満、面内配向度も 5° 程度の高い配向度を示している。

t_p が短い方が、総じて低磁場でも高配向を示したことから、磁場から受ける磁気エネルギーは結晶粒子の体積に比例するため、定性的には $t_p = 20$ h の粒径分布として粒径の長い粒子の存在確率が高く、低磁場でも高い配向エネルギーが得られていると理解できる。

4.2 三軸配向度の希土類種依存性

得られたすべての RE124 の三軸磁気異方性を明らかにするため、RE124 (RE = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) 間欠回転磁場下で三軸配向体を作製した。それぞれ RE124 は RE = Y, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm についてはプロセス①から、RE = Sm, Yb についてはプロセス②から作製した単結晶を用いた。

配向体作製に用いる RE124 粉末試料は、結晶育成直後に行うの蒸留水での洗浄に加え、超音波ホモジナイザー及び超音波洗浄機を用いてエタノール中で洗浄を行った。結晶の平均粒径についてはボールミル粉砕の時間を調整することで、どの RE124 粉末も 2 ~ 4 μm とした。Fig. 4 - 7 には磁場配向に用いた RE124 微粉末の SEM 像を示す。

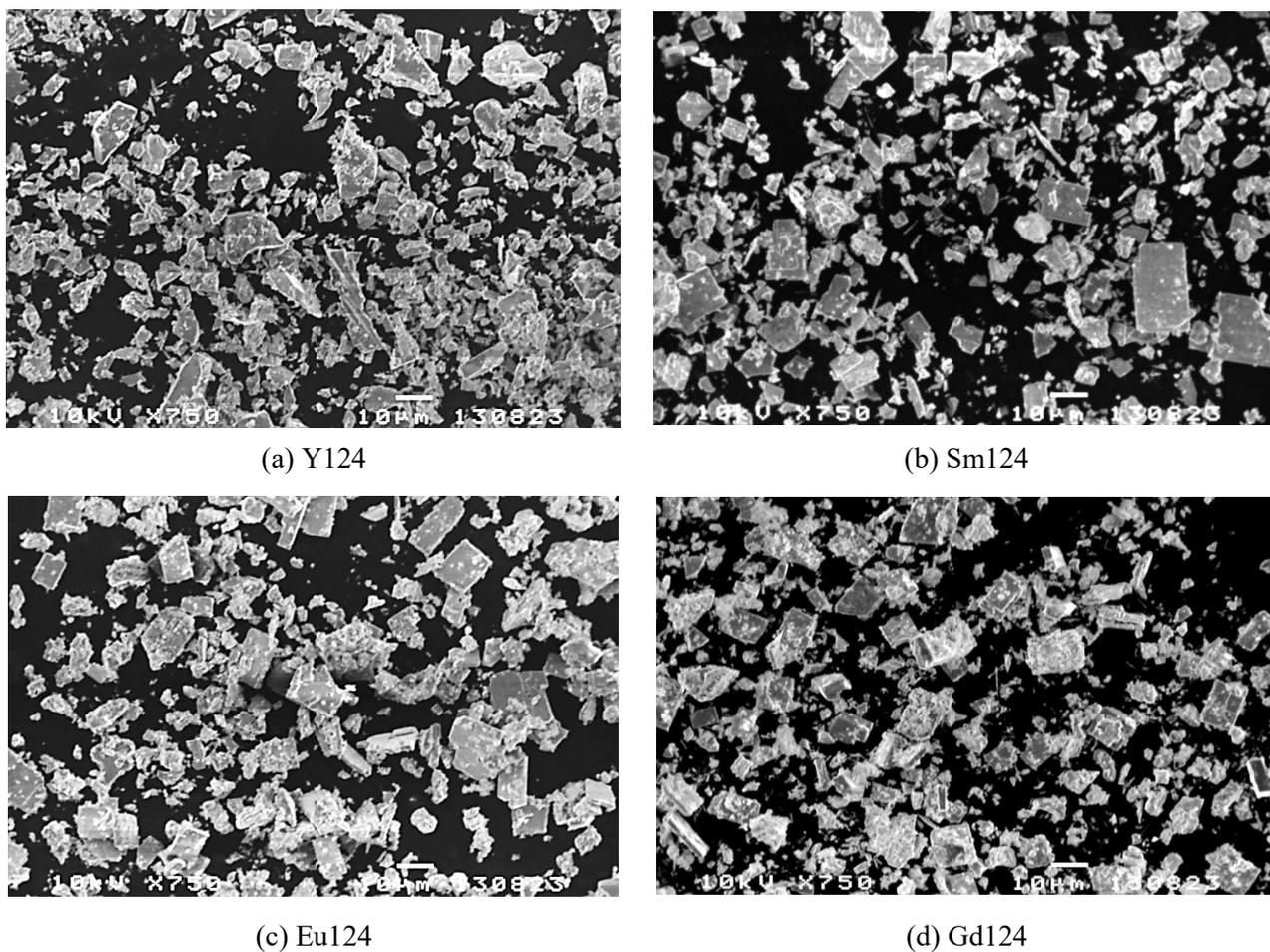
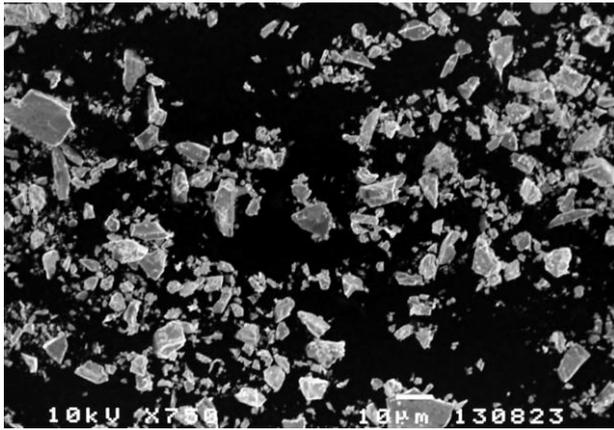
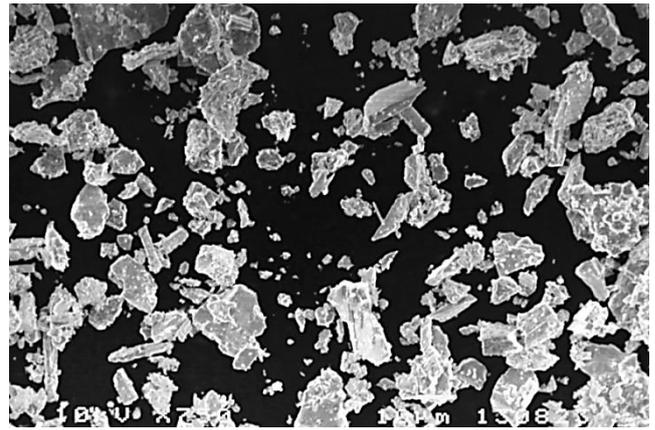


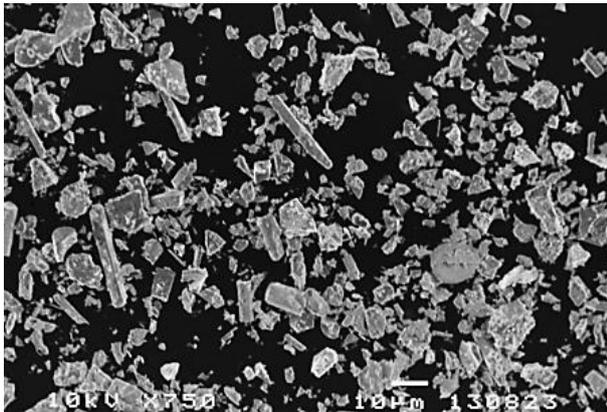
Fig. 4 - 7 (a) ~ (d) 三軸磁場配向体作製に用いた RE124 微粉末の SEM 像.



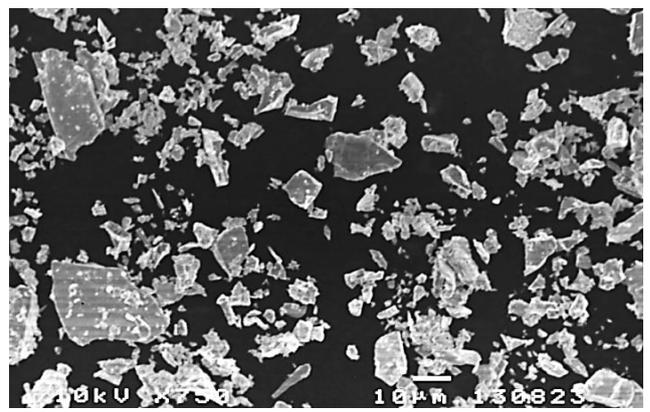
(e) Dy124



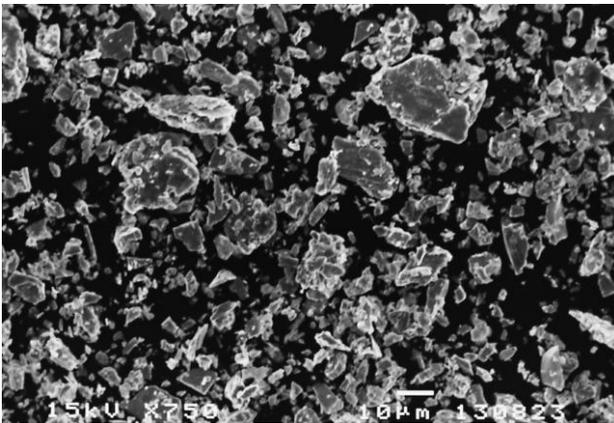
(f) Ho124



(g) Er124



(h) Tm124



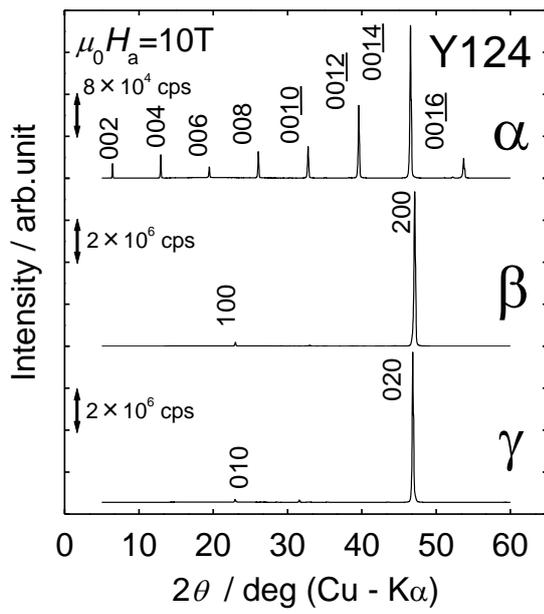
(i) Yb124

Fig. 4 - 7 (g) ~ (i) 三軸磁場配向体作製に用いた微粉末の SEM 像 (続き).

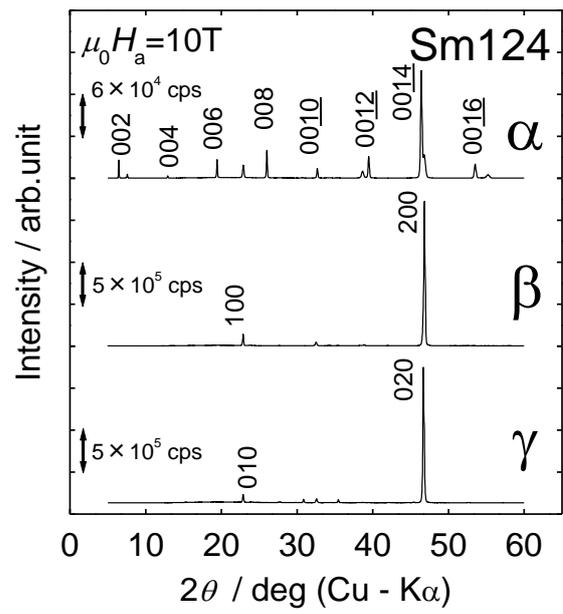
Fig. 4 - 7(a) ~ (i)までそれぞれ異なる希土類種であるため、結晶育成後の大きさが異なっており、ボールミル粉碎後の粒径分布は異なっていることがわかる。平均粒径はこれらの画像から画像解析ソフトを利用して決定し、いずれも平均粒径は2~4 μm であった。

これらのRE124微粉末を使用して、三軸磁場配向体の作製を行った。図には磁場条件、印加磁場強度: $\mu_0 H_a = 10 \text{ T}$, 回転速度: $\Omega = 60 \text{ rpm}$, 停止時間: $t_r = 2 \text{ 秒}$ の間欠回転磁場下で作製したRE124三軸配向体各面におけるXRDパターンをFig. 4 - 8に示す。

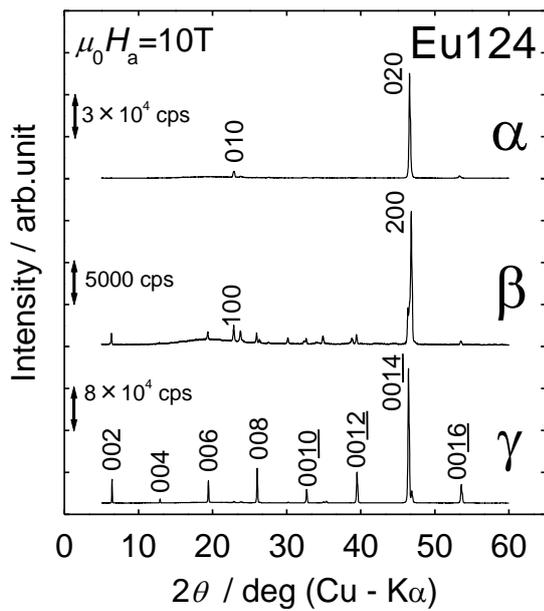
(a)



(b)



(c)



(d)

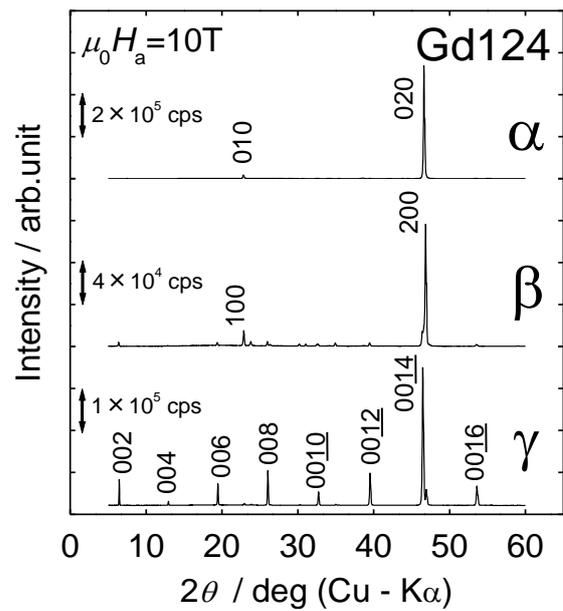
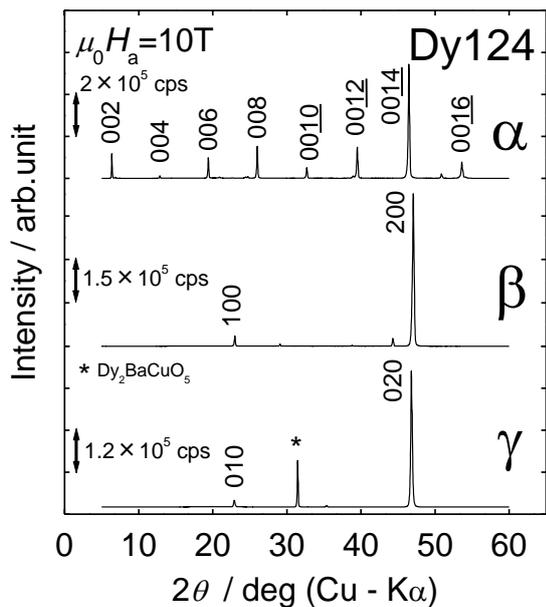
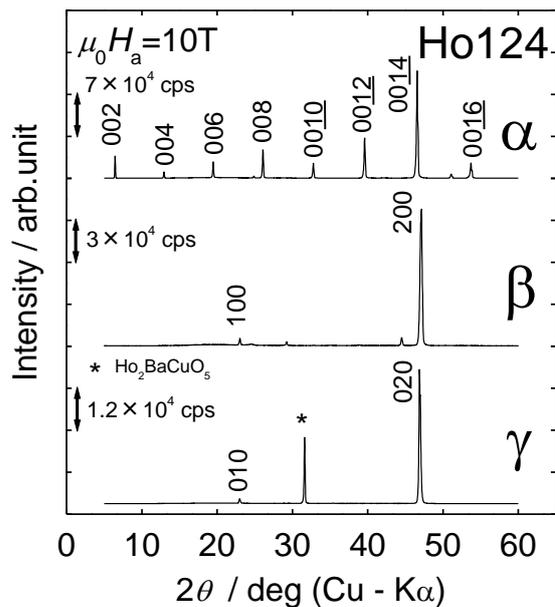


Fig. 4 - 8 (a) ~ (d) RE124 単結晶粉末から作製した三軸磁場配向体各面における XRD パターン.

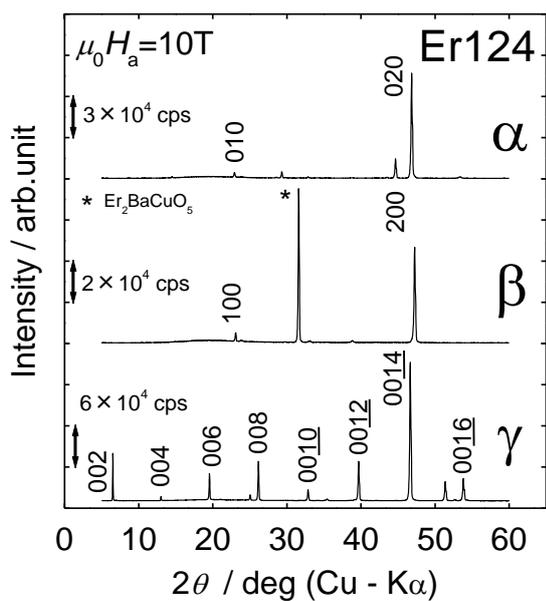
(e)



(f)



(g)



(h)

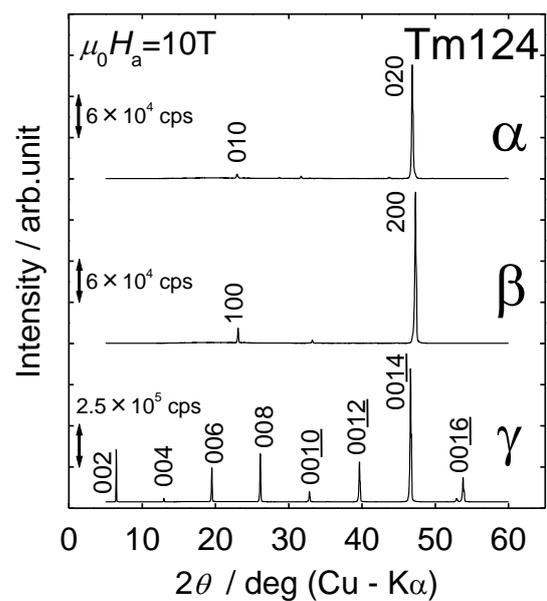


Fig. 4 - 8 (e) ~ (h) RE124 単結晶粉末から作製した
三軸磁場配向体各面における XRD パターン(続き).

(i)

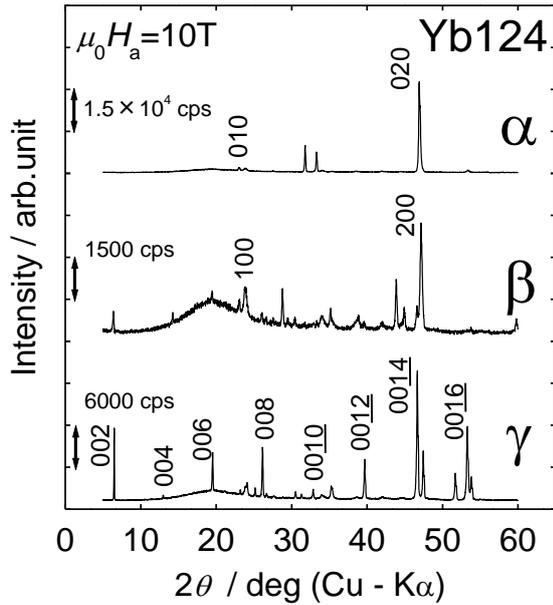


Fig. 4 - 8 (i) RE124 単結晶粉末から作製した
三軸磁場配向体各面における XRD パターン (続き 2).

Fig. 4 - 8 (a) Y124, (b) Sm124, (e) Dy124, (f) Ho124 の三軸配向体において、 α (磁化容易軸配向面)、 β (第二磁化容易軸配向面)、 γ (磁化困難軸配向面) の各面では、それぞれ $(00l)$ 、 $(h00)$ 、 $(0k0)$ 面から強められた回折ピークが見られる。この回転変調磁場条件は各軸の分離に充分であり、三軸配向が達成されていることがわかる。また、RE = Y, Sm, Ho, Dy における磁化軸の関係はいずれも各々 $\chi_c > \chi_a > \chi_b$ であることがわかる。(e) Dy124, (f) Ho124 の γ 面には、RE124 結晶育成時に同時生成する $\text{RE}_2\text{BaCuO}_5$ (RE211)相の(002)面由来のピークが強められて現れており、RE211 相も磁気的な異方性から配向していることがわかる。

Fig. 4 - 8 (g) Er124, (h) Tm124 において、 α 、 β 、 γ の各面にはそれぞれ $(0k0)$ 、 $(h00)$ 、 $(00l)$ 面由来の強められた回折ピークが見られることから、この回転変調磁場条件での各面における結晶軸の分離は充分に達成でき、三軸配向が実現していることがわかる。また、RE = Eu, Gd, Er, Tm, Yb においては、磁化軸の関係はいずれも $\chi_b > \chi_a > \chi_c$ であることがわかる。また、(e) Dy124, (f) Ho124 の場合は γ 面に現れた RE211 相のピークが、(g) Er124 の β 面にも現れており、RE211 相における磁気異方性も希土類種によって支配されていることが示唆される。

Fig. 4 - 8 (c) Eu124, (d) Gd124, (i) Yb124 については、 α 、 β 、 γ の各面において、それぞれ $(0k0)$ 、 $(h00)$ 、 $(00l)$ 面由来の反射が強められ、基本的には三軸配向が達成されているものの、第二磁化容易軸の配向面である β 面に磁化困難軸である c 軸由来のピークもわずかながら出現している。このため、この回転変調磁場条件が三軸配向に充分とはいえないこと、また、RE = Eu, Gd, Yb の第二磁化容易軸と磁化困難軸の間の磁気異方性(磁化率差)は、他の希土類と比較して、あまり大きいものではないことがわかる。

本実験で得られた希土類種と配向軸の関係は、RE 種によって磁化軸の関係が $\chi_c > \chi_a > \chi_b$ もしくは $\chi_b > \chi_a > \chi_c$ の二種類に分類される。希土類の種類と配向軸の関係について、Table 4.1にまとめた。Table 4.1 中には、希土類イオンの4f軌道の形状を表す2次のスティーブンス因子(Second-order Stevens factor)の符号を併せて記す。

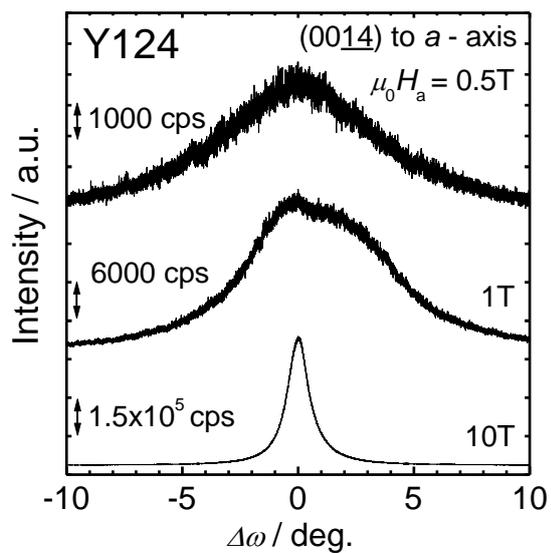
Table 4.1 RE124 相の配向軸とスティーブンス因子の符号

RE	Y	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
sign of α_J (R.T)	0	+	+	0	-	-	+	+	+
first easy axis	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>b</i>
second easy axis	<i>a</i>								
hard axis	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>c</i>

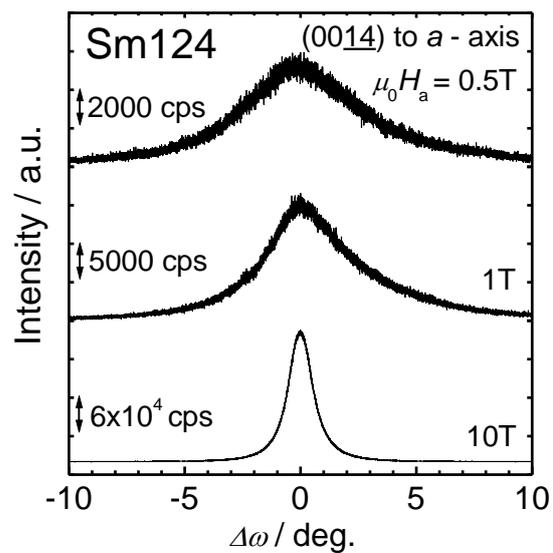
重希土類系では α_J の符号が意味する磁化軸の方位と実際に配向した磁化軸の方位は一致し、常温においてこれらの系では RE^{3+} の一イオン磁気異方性が系の磁気異方性決定因子となっていることがわかる。一方、軽希土類系 RE124 では α_J の符号が意味する磁化軸の方位と実際の配向方位が一致せず、必ずしも α_J との相関が見出されない。これは、常温において軽希土類イオンの一イオン磁気異方性が小さく、RE124の三軸配向実験結果から決定づけられる CuO_2 面や CuO チェーン由来の磁気異方性の影響を考慮する必要があるためと考えられる。これらの結果は、REイオンの選択がRE124における磁気異方性制御に重要な役割を果たすことを意味する。

さらに、これらの試料を異なる磁場強度の間欠回転磁場下で三軸配向させ、それぞれ磁場強度に応じた配向度の変化について見ることで、磁気異方性の大小関係について定性的に調べた。それぞれ0.5 T, 1 T, 10 Tの間欠回転磁場下で三軸配向体を作製し、その各面において測定したロッキングカーブを*c*軸配向度についてはFig. 4 - 9に、面内配向度についてはFig. 4 - 10に示す。

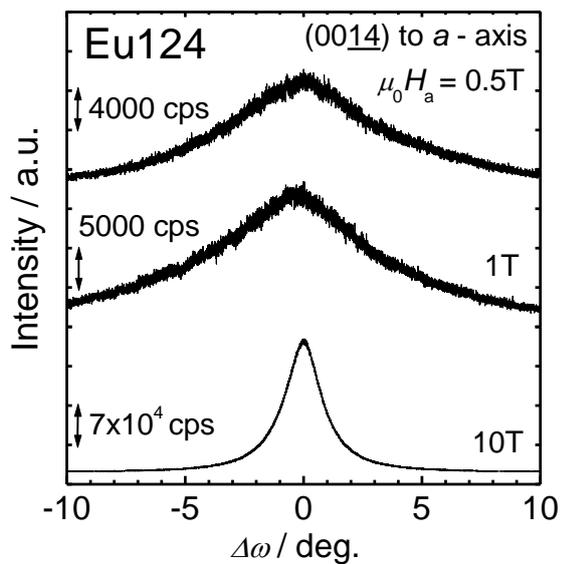
(a)



(b)



(c)



(d)

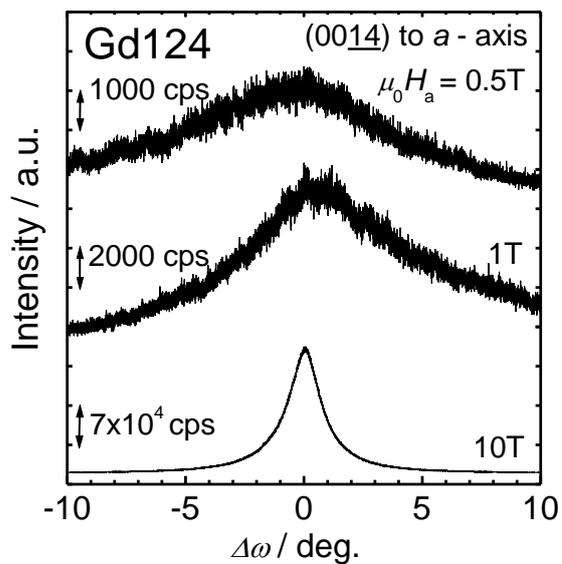
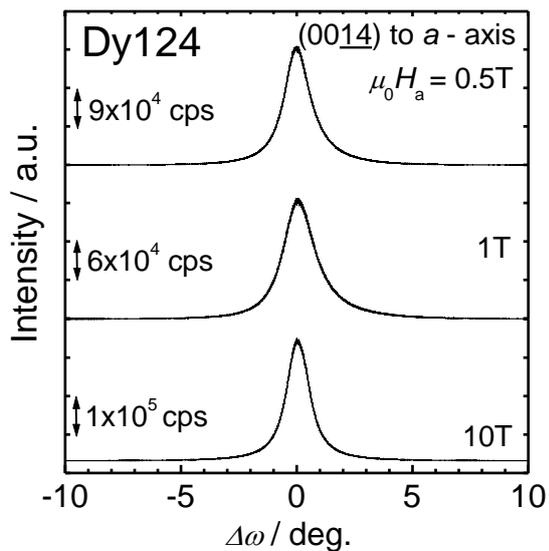
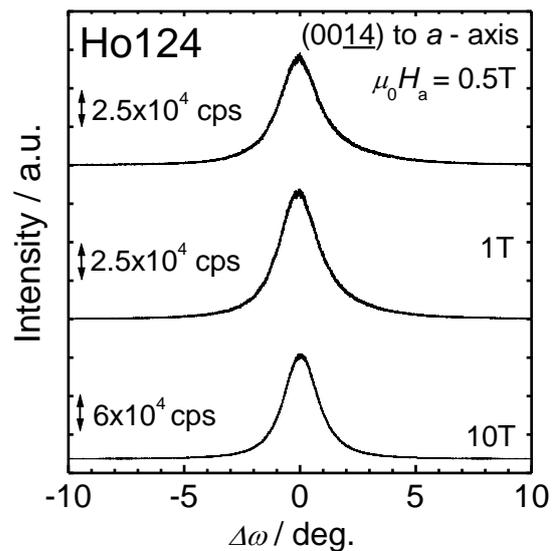


Fig. 4 - 9 (a) ~ (d)異なる印加磁場強度の間欠回転磁場で作製した RE124 粉末三軸磁場配向体の *c* 軸配向ロッキングカーブ測定の結果。
 (*c* 軸配向度)

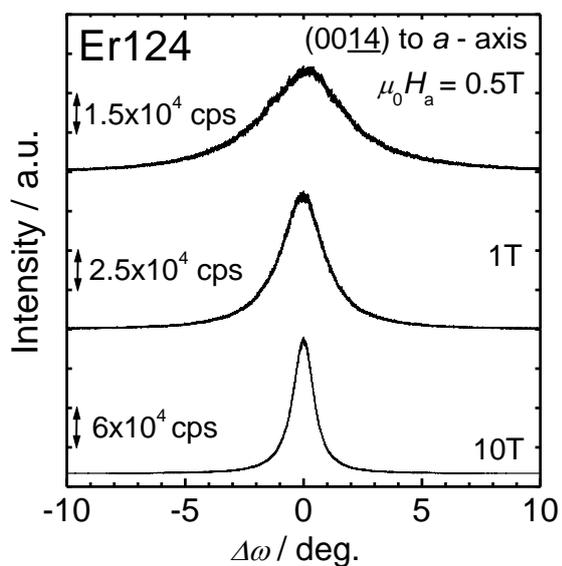
(e)



(f)



(g)



(h)

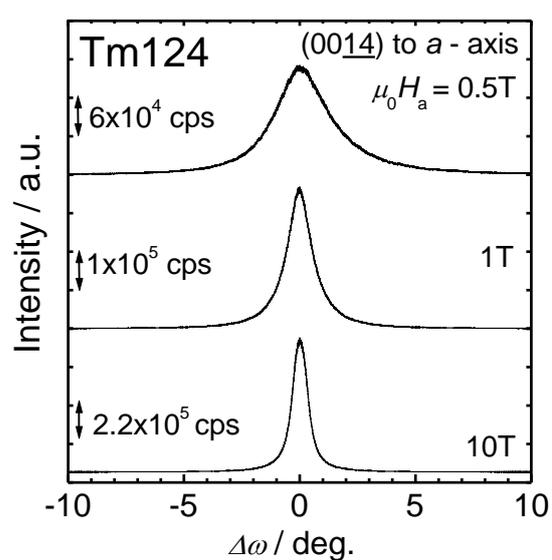


Fig. 4 - 9 (e) ~ (h) 異なる印加磁場強度の間欠回転磁場で作製した RE124 粉末三軸磁場配向体の c 軸配向ロックンングカーブ測定の結果. (c 軸配向度) [続き].

(i)

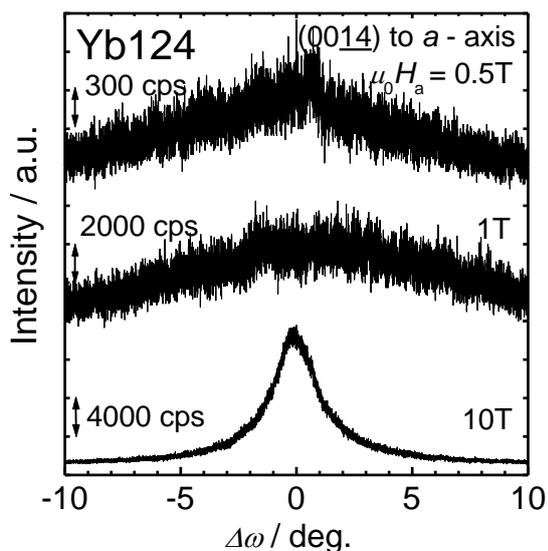


Fig. 4 - 9 (i) 異なる印加磁場強度の間欠回転磁場で作製した RE124 粉末三軸磁場配向体の c 軸配向ロックンングカーブ測定の結果. (c 軸配向度) [続き 2]

Fig. 4 - 9 には (a) Y124, (b) Sm124, (c) Eu124, (d) Gd124, (e) Dy124, (f) Ho124, (g) Er124, (h) Tm124, (i) Yb124 における c 軸ロックンングカーブ測定の結果を示す。

Fig. 4 - 9 (a) Y124, (b) Sm124, (c) Eu124, (d) Gd124, (i) Yb124 では、0.5 T, 1 T におけるロックンングカーブ測定結果は回折強度低く、反射はほぼブロードであり、この磁場条件では軸の分離が充分に行われず、配向に充分ではないことを示唆している。特に Fig. 4 - 9 (i) の Yb124 では、10 T の強磁場下においても半値幅の減少は認められるが、回折強度は高められず、低い配向度を示しており、Yb124 の他の希土類と比較しても、 c 軸方向における磁気異方性が相対的に低いことがわかる。一方、Fig. 4 - 9 (e) Dy124, (f) Ho124, (g) Er124, (h) Tm124 では、0.5 T, 1 T においても強い反射強度と狭い半値幅から、高い配向度を示しており、RE = Dy, Ho, Er, Tm は磁気異方性が高く、低磁場でも高配向を実現することが示されている。

次に、Fig. 4 - 10 に面内配向度の結果として(a) Y124, (b) Sm124, (c) Eu124, (d) Gd124, (e) Dy124, (f) Ho124, (g) Er124, (h)Tm124, (i) Yb124 におけるロックンングカーブを示す。

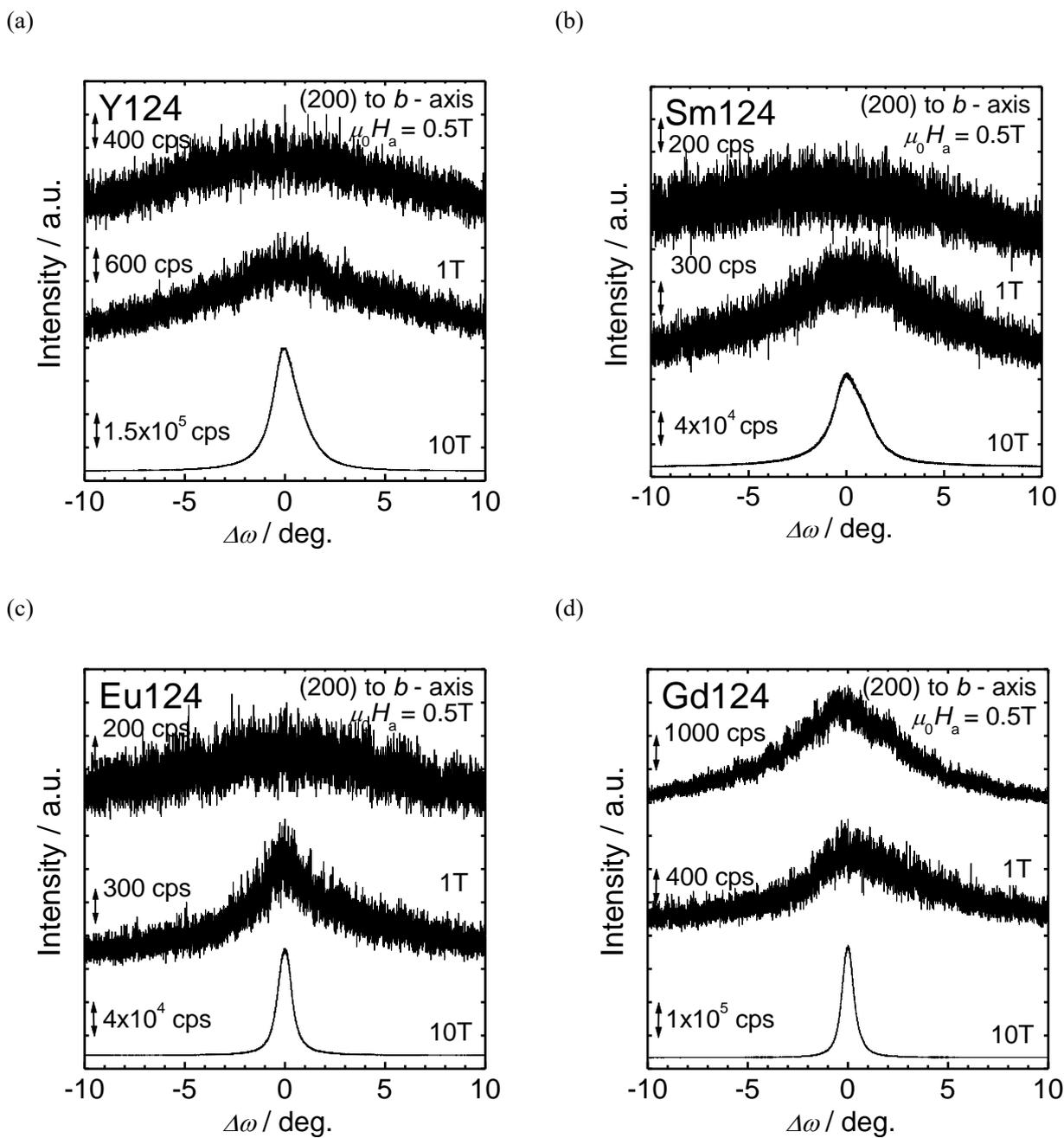
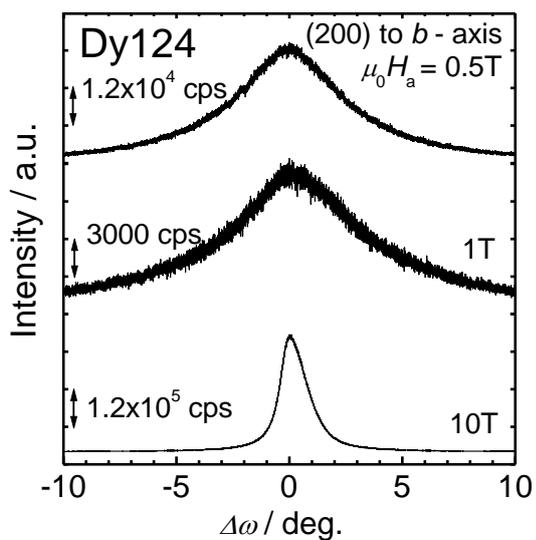
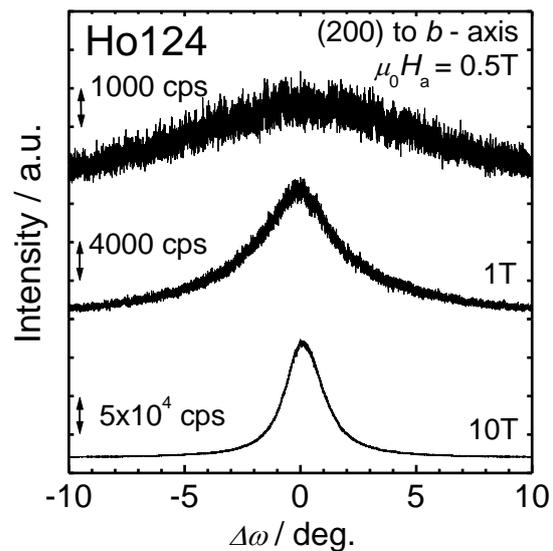


Fig. 4 - 10 (a) ~ (d) 異なる印加磁場強度の間欠回転磁場で作製した RE124 粉末三軸磁場配向体各面における面内ロッキングカーブ測定の結果. (面内配向度)

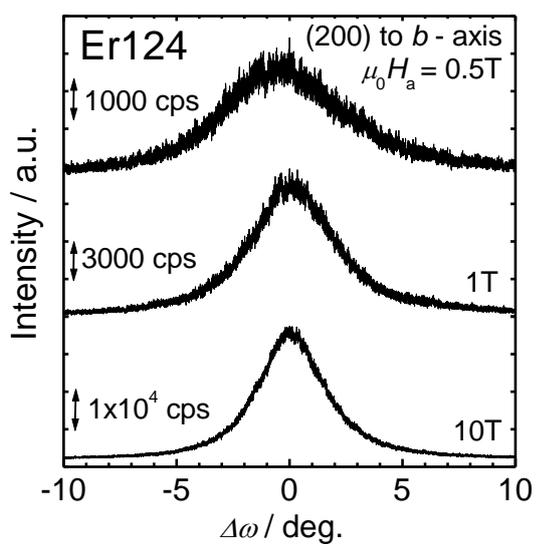
(e)



(f)



(g)



(h)

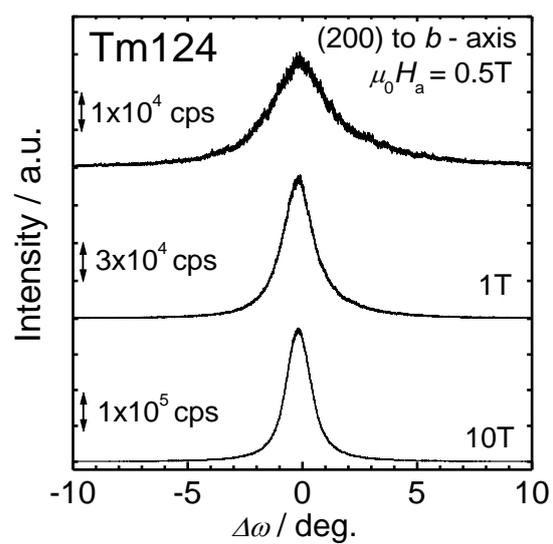


Fig. 4 - 10 (e) ~ (h)異なる印加磁場強度の間欠回転磁場で作製した RE124 粉末三軸磁場配向体各面における面内ロックンクカーブ測定の結果.
(面内配向度) [続き]

(i)

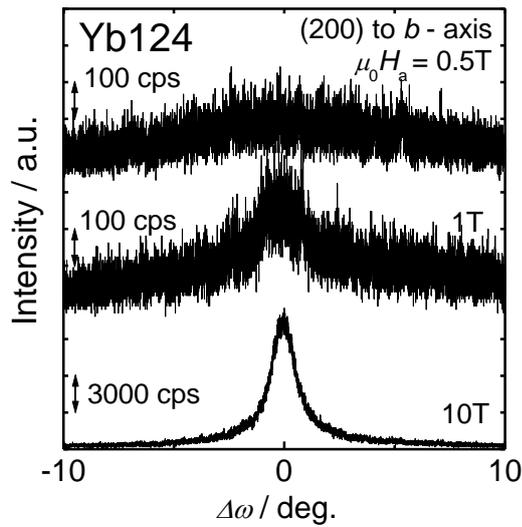


Fig. 4 - 10 (i) 異なる印加磁場強度の間欠回転磁場で作製した RE124 粉末三軸磁場配向体各面における面内ロックンクカーブ測定の結果. (面内配向度) [続き 2]

Fig. 4 - 10 (a) Y124, (b) Sm124, (c) Eu124, (d) Gd124, (i) Yb124 の印加磁場強度 $\mu_0 H_a = 0.5$ T, 1 T における面内ロックンクカーブ測定の結果は、反射はほぼブロードであり、RE = Y, Sm, Eu, Gd, Yb の面内方向における磁気異方性はあまり高くないこと、また、1 T 未満の低磁場では高配向を実現しないことがわかる。一方、Fig. 4 - 10 (e) Dy124, (f) Ho124, (g) Er124, (h) Tm124 では、0.5 T, 1 T においても高い反射強度と幅の狭い半値幅を示しており、RE = Dy, Ho, Er, Tm の面内方向においても高い磁気異方性を有しており、1T 未満の低磁場でも高配向を実現することがわかる。

これらのロックンクカーブ測定結果から得た半値幅を、それぞれ Fig. 4 - 11 (a)には c 軸配向度、Fig. 4 - 11 (b)には面内配向度として、希土類種によって異なる配向度をプロットし、希土類イオン種に依存した磁気異方性について示す。

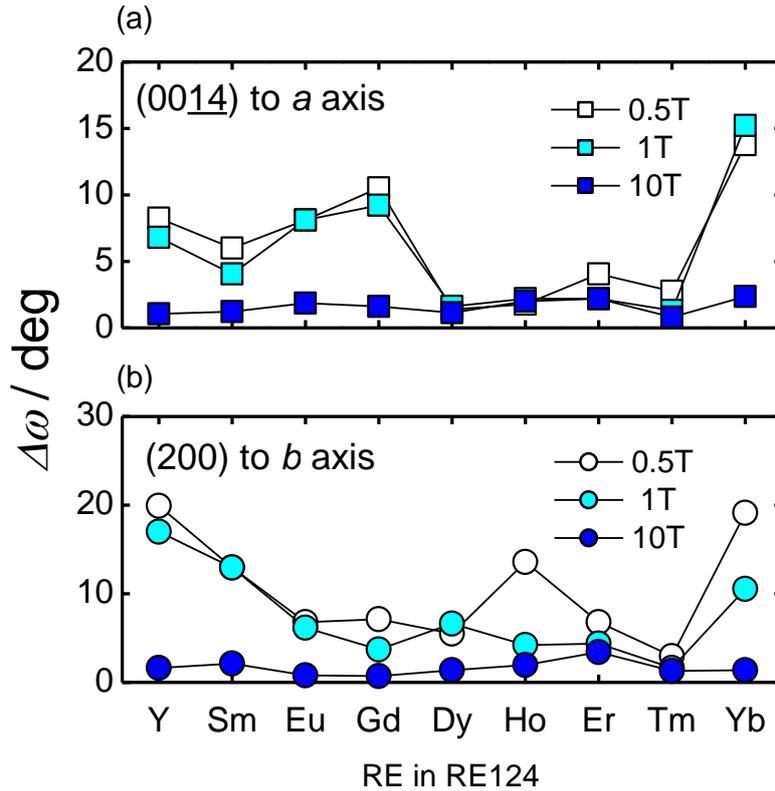


Fig. 4 - 11 3種類の異なる磁場で作製した RE124 粉末配向体における c 軸・面内配向度の三軸磁気異方性の希土類依存性.

まず Fig. 4 - 11 (a)の c 軸配向度において、 $\mu_0 H_a = 0.5$ T、1 T では希土類種によってそれぞれ異なる配向度が示されている。特に、軽希土類系の RE = Y, Sm, Eu, Gd 及び重希土類系においても RE = Yb では $\Delta\omega > 5^\circ$ の低配向度を示している。一方、重希土類系の RE = Dy, Ho, Er, Tm では、 $\mu_0 H_a = 0.5$ T、1 T という低磁場でも $\Delta\omega < 5^\circ$ を実現しており、常温における磁気異方性は、軽希土類系よりも、重希土類系が高いことが示されている。 $\mu_0 H_a = 10$ T ではすべての希土類において $\Delta\omega < 3^\circ$ の高配向を示しており、強い磁場は磁気異方性の大小に関わらず高配向を実現させることがわかる。

Fig. 4 - 11 (b)の面内配向度においても、 $\mu_0 H_a = 0.5$ T では希土類種によって配向度は大きく変化している。 $\mu_0 H_a = 0.5$ T において、RE = Y, Sm, Ho, Yb については面内配向度 $\Delta\omega > 10^\circ$ という低い配向度から、これらの希土類面内方向における磁気異方性は小さく、この印加磁場強度が配向に充分でないことを示している。一方、RE = Eu, Gd, Dy, Er, Tm においては、 $\Delta\omega < 10^\circ$ の比較的高い配向度を示しており、面内方向においても重希土類系の持つ磁気異方性の高さが示されている。 $\mu_0 H_a = 1$ T においては、RE = Y, Sm, Yb は $\Delta\omega > 10^\circ$ を示しており、これらの希土類について、面内方向の軸の分離には、この磁場強度が充分でないことが示されている。RE = Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm では $\Delta\omega < 10^\circ$ となっており、低磁場でも高配向を示している。 $\mu_0 H_a = 10$ T ではすべての希土類において希土類系薄膜線材の配向度に匹敵する $\Delta\omega < 5^\circ$ の高配向を示しており、原理的には、磁場配向法による高配向セラミックス作製が十分に可能であることを示している。

4.3 ErBa₂Cu₄O₈ 粉末配向体の三軸配向度と磁場・回転速度の関係

本項では、前節で定性的に明らかにしてきた希土類種に依存した三軸磁気異方性大小関係から、室温における RE124 の三軸磁気異方性の定量化は三軸配向セラミックス創製のための物質的条件の探索と磁場印加条件の決定に重要な情報を与えることになる。本節では、RE124 の三軸磁気異方性の定量的化を粉末配向体の配向度と配向磁場・回転速度の関係をを用いて試みた。希土類元素として、磁気異方性が大きく、低磁場でも高配向の実現が可能であり、かつ CuO₂ 面内方向に磁化容易軸を持つ、超伝導 CuO₂ 面を積層方向に堆積可能 (Fig. 4 - 12) な Er を選択し、一方向間欠回転方式のさまざまな磁場・回転条件下で RE124 粉末配向体(エポキシ樹脂中)を作製し、三軸配向度を評価した。

なお、三軸配向体作製用 Er124 単結晶粉末は粉砕前の結晶サイズで分別せず、20 h のボールミル粉砕のみを行ったものを用いた。図に三軸配向体作製に用いた Er124 微結晶粉末の SEM 像を示す。この SEM 像の画像解析から決定した Er124 粉末の平均粒径(d_p) は約 1 μ m であった。

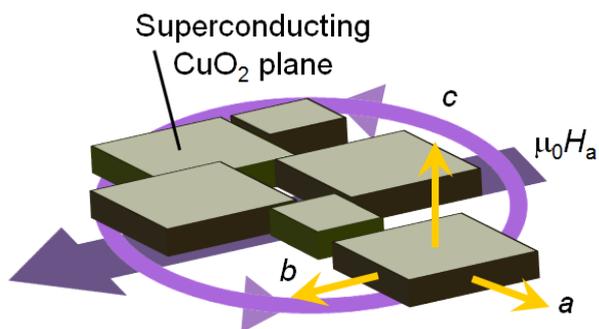


Fig. 4 - 12 Er124 を用いた場合の磁場印加方向と結晶の堆積方向の関係模式図.

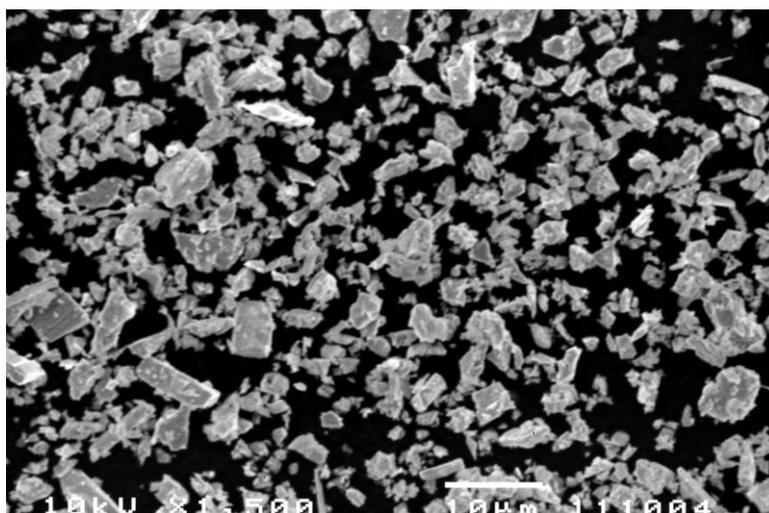


Fig. 4 - 13 三軸配向試料作製に用いた Er124 粉末試料の SEM 像.

まず、一方向間欠回転方式の回転変調磁場の変数のうち、印加磁場と着目した。三軸配向度の磁場依存性から高配向度を持つ三軸配向実現に必要な印加磁場を明らかにする。本節では、一方向の間欠回転磁場条件のうち、 $\Omega = 60 \text{ rpm}$, $t_r = 2 \text{ s}$ を固定し、 $\mu_0 H_a = 0.1 \text{ T} \sim 10 \text{ T}$ でさまざまな印加磁場強度を変化させた。Er124 三軸磁場配向体の各配向軸におけるロッキングカーブの半値幅($\Delta\omega$)と印加磁場強度の関係を調べた。Fig. 4 - 14 にはロッキングカーブ測定の概略図を示す。Er124 粉末配向体をエポキシ樹脂中で作製した。各磁場下において作製した三軸配向体各面におけるロッキングカーブ測定の結果を、Fig. 4 - 15 (a)には c 軸配向度の磁場強度に応じた配向度の変化の一例として γ 面における (0014) ピークのロッキングカーブ測定結果の一部を、Fig. 4 - 15 (b) には面内配向度の磁場強度に応じた配向度の変化として β 面における (200) ピークのロッキングカーブ測定結果の一部を示す。

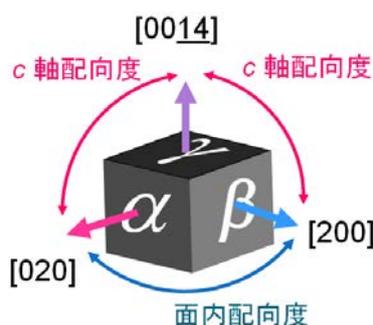
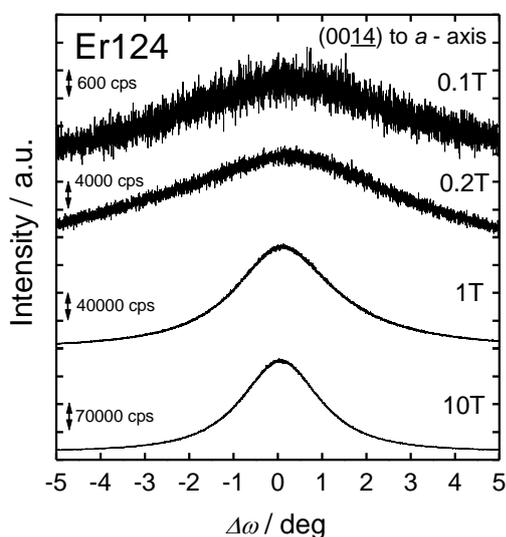


Fig. 4 - 14 Er124 三軸配向試料の磁化軸とロッキングカーブ測定の方位関係.

(a)



(b)

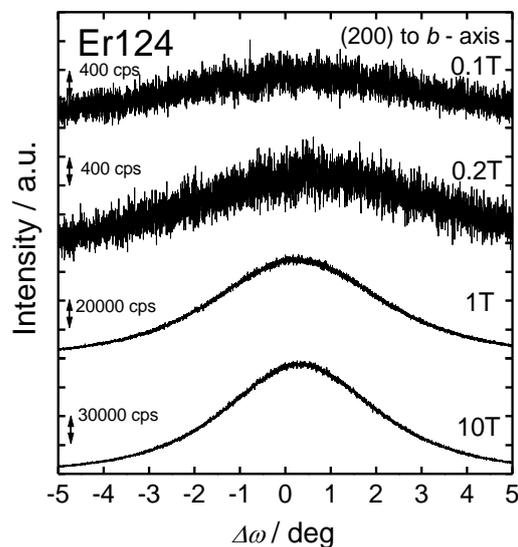


Fig. 4 - 15 一方向回転方式の間欠回転磁場、磁場条件 $\mu_0 H_a = 0.1 \text{ T}, 0.2 \text{ T}, 1 \text{ T}, 10 \text{ T}$, $\Omega = 60 \text{ rpm}$, $t_r = 2 \text{ sec}$ において作製した Er124 三軸配向体
 (a) c 軸配向度 (γ 面垂線から β 面垂線方向)、
 (b) 面内配向度 (β 面垂線から α 面垂線方向)
 ロッキングカーブ測定の結果.

Fig. 4 - 15 (a) c 軸配向度および、(b)面内配向度のどちらにおいても、 $\mu_0 H_a = 0.1 \text{ T}, 0.2 \text{ T}$ においては、回折強度は低く、半値幅も広いことから、配向度が低く、配向に必要な磁場のエネルギーが十分でないことがわかる。しかし、 0.2 T での回折強度を Fig. 4 - 15 (a) c 軸配向度と Fig. 4 - 15 (b)面内配向度間で比較すると、Fig. 4 - 15 (b)の c 軸ロックングカーブはやや高い回折強度を示しており、半値幅も狭いことから、同じ磁場強度下においては面内よりも c 軸の方がやや低い磁場でも高い配向度を実現することを示している。一方、 $\mu_0 H_a \geq 1 \text{ T}$ から 10 T の間で面内配向、 c 軸配向ともに回折ピークの強度は高められ、半値幅 $\Delta\omega$ は 5° 以下という高い配向度を示している。また、 1 T と 10 T の間での半値幅の変化はほぼ見られず、配向に必要な印加磁場のエネルギーは $\mu_0 H_a \geq 1 \text{ T}$ で十分であることがわかる。このことから、配向度は 0.1 T から 1 T の間で急激に向上すること、また、この磁場強度の間に配向を実現する配向磁場の境界強度が存在することがわかる。

このようにして行ったロックングカーブ測定結果における半値幅を、磁場強度の関数として Fig. 4 - 16 にプロットした。縦軸には半値幅、横軸は印加磁場をプロットしており、Er124 粉末配向体の a, b, c 各軸における配向度の磁場依存性を示すが、(020)および(200)の $\Delta\omega$ は面内配向度を (0014)の $\Delta\omega$ は c 軸配向度を表す。 0.1 T の場合、面内配向度および c 軸配向度はいずれも 12° 程度であったが、いずれの $\Delta\omega$ も印加磁場の増加とともに、 $\mu_0 H_a = 0.7 \text{ T}$ まで単調に低下、配向度の向上が見られた。一方、 0.7 T 以上の磁場強度下では半値幅は変化せず、ほぼ一定の値を示し、 $\Delta\omega \sim 4^\circ$ の面内配向度と $\Delta\omega \sim 2^\circ$ の c 軸配向度であった。このことから、 $d_p \sim 1 \mu\text{m}$ の Er124 の $\Omega = 60 \text{ rpm}$, $t_r = 2 \text{ s}$ の一方向回転方式での間欠回転磁場下におけるエポキシ樹脂中での三軸配向に最低限必要な境界磁場強度は約 0.7 T であることがわかった。

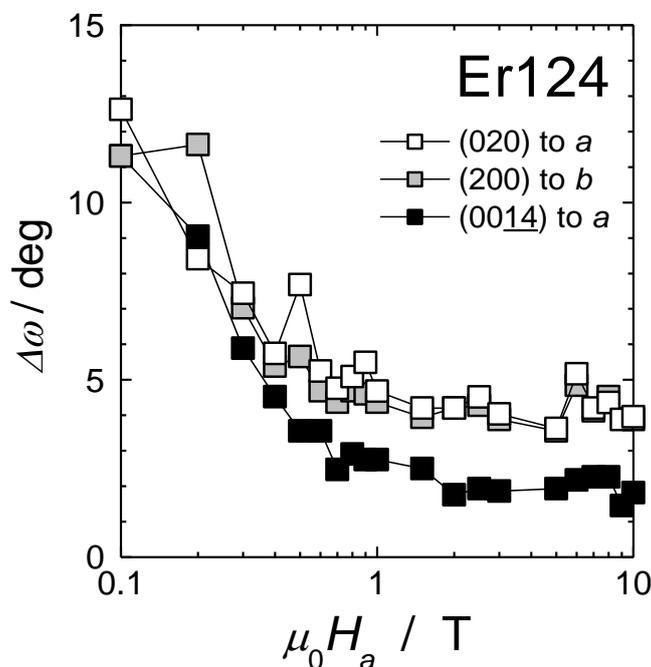


Fig. 4 - 16 一方向回転方式の間欠回転磁(エポキシ樹脂中, $\Omega = 60 \text{ rpm}$, $t_r = 2 \text{ s}$)で作製した Er124 粉末配向体の面内・ c 軸配向度の印加磁場依存性.

次に、三軸配向磁場条件の回転速度依存性に着目する。一方向間欠回転方式の磁場条件として 印加磁場($\mu_0 H_a = 10$ T), と静磁場($t_r = 2$ s) を固定し、回転速度 (Ω)を 1 rpm から 60 rpm まで変化させた。まず、印加磁場方向及び回転方向に対し、結晶配向の乱れと整列の方位による遍在性を明らかにするため、極点測定を行った。(017)反射を用いて配向体 γ 面垂線 (磁化困難軸配向面, Er124 三軸配向体においては c 軸配向面) を軸に 360° 回転させて回折ピークを測定し、配向度を評価した。Fig. 4 - 17 には、それぞれ、 $\mu_0 H_a = 10$ T, $t_r = 2$ s, $\Omega =$ (a) 1 rpm, (b) 3 rpm, (c) 10 rpm, (d) 60 rpm で作製した Er124 三軸磁場配向体の(017)面における極点図形を示す。

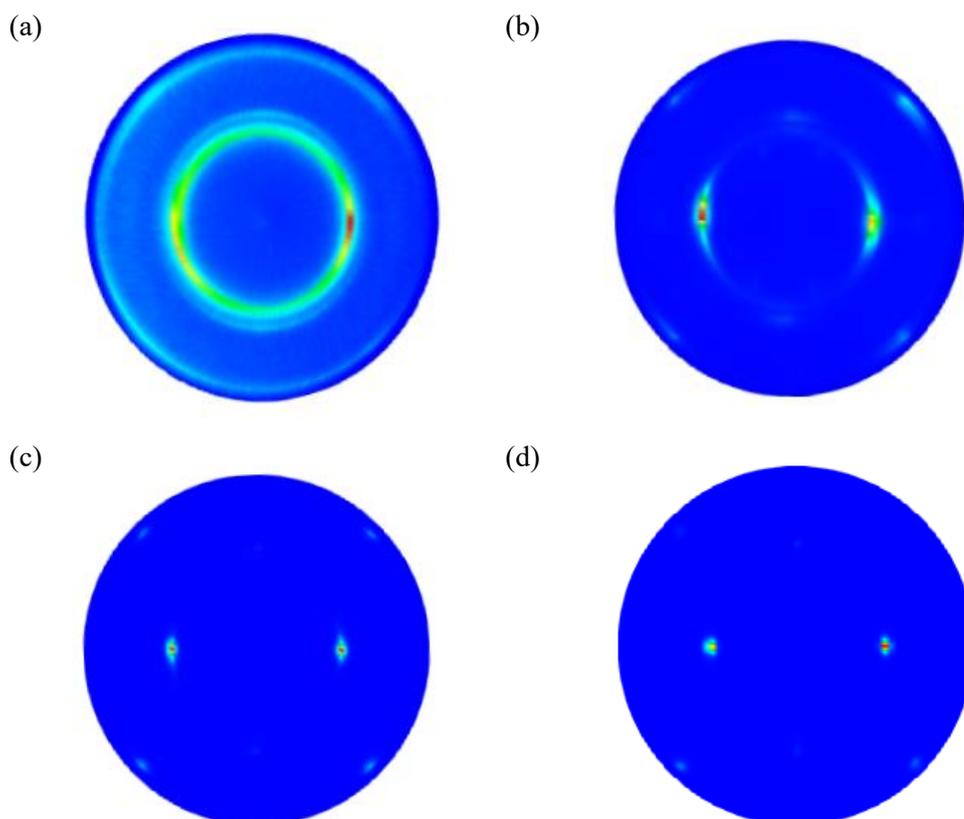


Fig. 4 - 17 $\mu_0 H_a = 10$ T, $t_r = 2$ s, $\Omega =$ (a) 1 rpm, (b) 3 rpm, (c) 10 rpm, (d) 60 rpm で作製した Er124 粉末配向体の(017)面における極点図形。

回転速度 $\Omega = 1$ rpm で作製した粉末配向体から得た極点図形 Fig. 4 - 17 (a)では、回折強度は動径方向についてはシャープな分布を示しているものの、同心円方向には2回対称性の分布を基本としながらも円周全体に広がりを見せている。このことから、結晶は c 軸のみが配向しており、面内方向の ab 軸方向では配向がランダムに近いことがわかった。従って、 $\mu_0 H_a = 10$ T, $t_r = 2$ s の間欠回転磁場における静止と回転のサイクルにおいて、 $\Omega = 1$ rpm では、回転に対して磁化容易軸が追随している可能性や磁化容易軸配向方位と第二磁化容易軸の配向方位にかかる磁場の時間平均エネルギーの差分が小さくなり、回転磁場と同様に磁化困難軸の一軸のみの配向が現れた可能性を示している [1]。

Fig. 4 - 17 (a)に比べ、僅かに回転速度を上昇させ、 $\Omega = 3$ rpm で作製した Fig. 4 - 17(b)の Er124 粉末配向体の場合、Fig. 4 - 17 (a)と比較すると明らかに、同心円方向へのブロードな分布

が抑えられ、面内配向軸である a, b の分離が進んでいることがわかる。さらに速度を上げた Fig. 4 - 17 (c) の $\Omega = 10 \text{ rpm}$ においては、同心円方向上の回折の広がりには十分に抑えられ、Er124 の結晶構造から予測される二回対称性の高い二つのシャープなスポットを示した。すなわち、面内方向の a, b 軸の磁気的分離が十分に達成されており、後で述べるが結果的にはこの回転速度より少し遅い $\Omega = 7 \text{ rpm}$ が三軸配向に必要な最小回転速度であった。

Fig. 4 - 17 (d) の $\Omega = 60 \text{ rpm}$ では、 $\Omega = 10 \text{ rpm}$ の極図形とほぼ同様の二回対称性の高いシャープなスポットが得られており、配向度の向上はあまり変化しなかった。これらの結果を、 c 軸配向度を示す動径方向における α 角上及び面内配向度を示す β 角上 (Fig. 4 - 18 参照) でそれぞれラインスキャンを取り、その半値幅を回転速度の関数として Fig. 4 - 19 (a)(b) にプロットした。

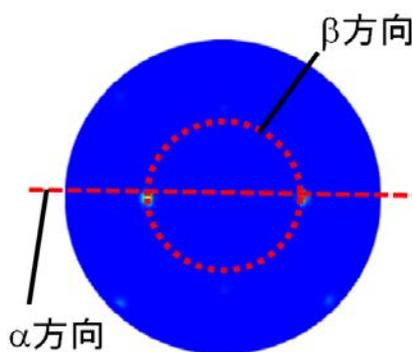


Fig. 4 - 18 極点図形上のラインスキャン方向 α 方向への回折の広がりには c 軸配向度の乱れ、 β 方向への回折の広がりには面内配向度の乱れを示す。

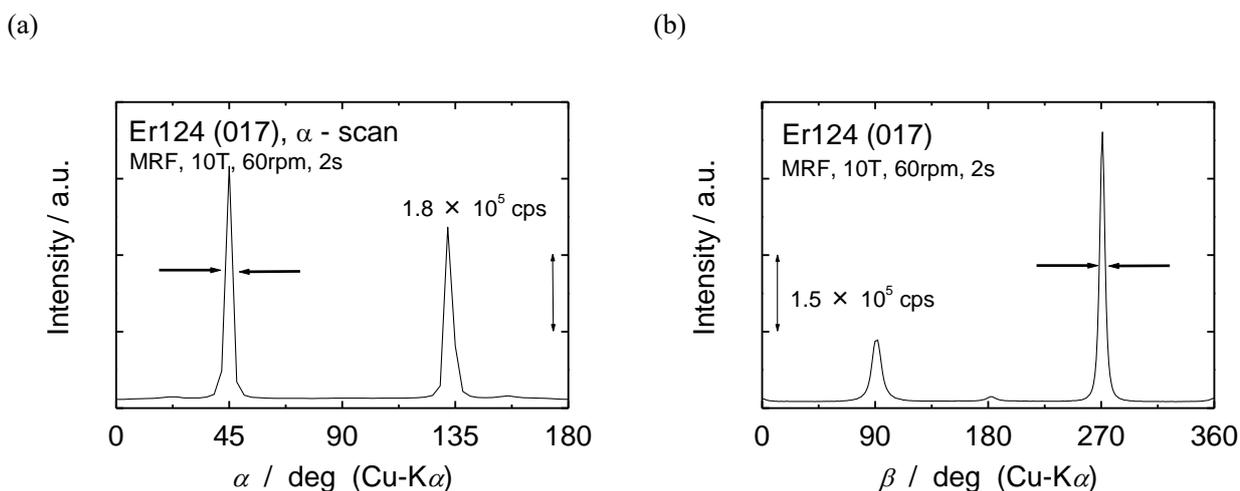


Fig. 4 - 19 $\mu_0 H_a = 10 \text{ T}$, $t_r = 2 \text{ s}$, $\Omega = 60 \text{ rpm}$ で作製した Er124 三軸磁場配向体の (017) 面における極点図形における (a) α 角 (動径方向・ c 軸配向度), (b) β 角 (同心円状) ラインスキャン結果。

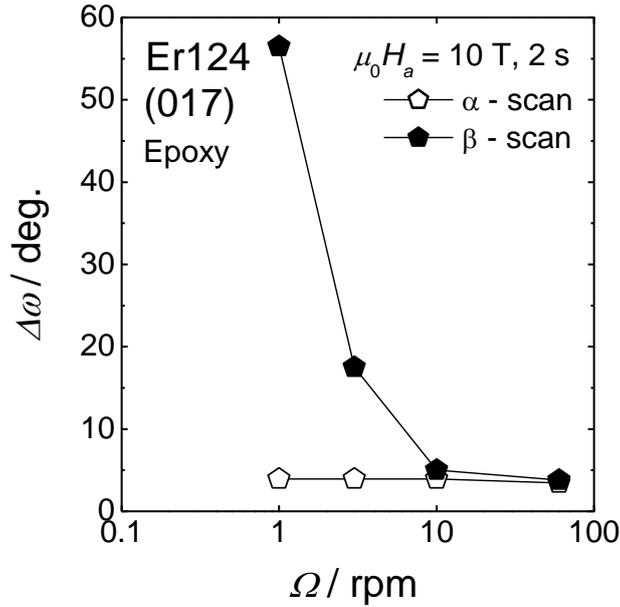


Fig. 4 - 20 $\mu_0 H_a = 10$ T, $t_r = 2$ 秒, $\Omega = 60$ rpm の間欠回転磁場で作製した Er124 三軸磁場配向体の α 角方向 (c 軸配向度) および β 角方向 (面内配向度) における半値幅の回転速度依存性.

Fig. 4 - 20 に、 $\Omega = 1, 3, 10, 60$ rpm での間欠回転磁場 ($\mu_0 H_a = 10$ T) で作製した Er124 粉末配向体の極図形ラインプロファイルから決定した c 軸配向度および面内配向度を示す。Fig. 4 - 20 (a) における c 軸配向度を示す α 角上の半値幅プロットでは、最も低速の $\Omega = 1$ rpm において既に半値幅約 4° という高い配向度を示しており、また、回転速度の上昇に伴う配向度に大きな変化は見られない。一方、面内配向度を示す β 角上の半値幅プロットにおいては、回転速度に伴う配向度の向上が顕著であり、一方向回転方式の回転変調磁場を用いた間欠回転方式の磁場では、回転速度が第一磁化容易軸と第二磁化容易軸の分離の程度を決める支配的因子であることがわかる。

さらに、配向度を支配する因子である回転速度について、より定量的な境界条件を得るため、 1 rpm $< \Omega < 120$ rpm の範囲で三軸配向体を作製し、配向度を簡便に決定できるロッキングカーブ測定を用いて c 軸-面内配向度を明らかにした。Fig. 4 - 21(a)(b) には、一例として、 $\mu_0 H_a = 10$ T, $t_r = 2$ s, $\Omega = 1$ rpm, 3 rpm, 5 rpm, 60 rpm の回転変調磁場条件で作製した三軸配向体各面におけるロッキングカーブから得た Fig. 4 - 21(a) c 軸配向度、Fig. 4 - 21 (b) 面内配向度を現すロッキングカーブを示す。

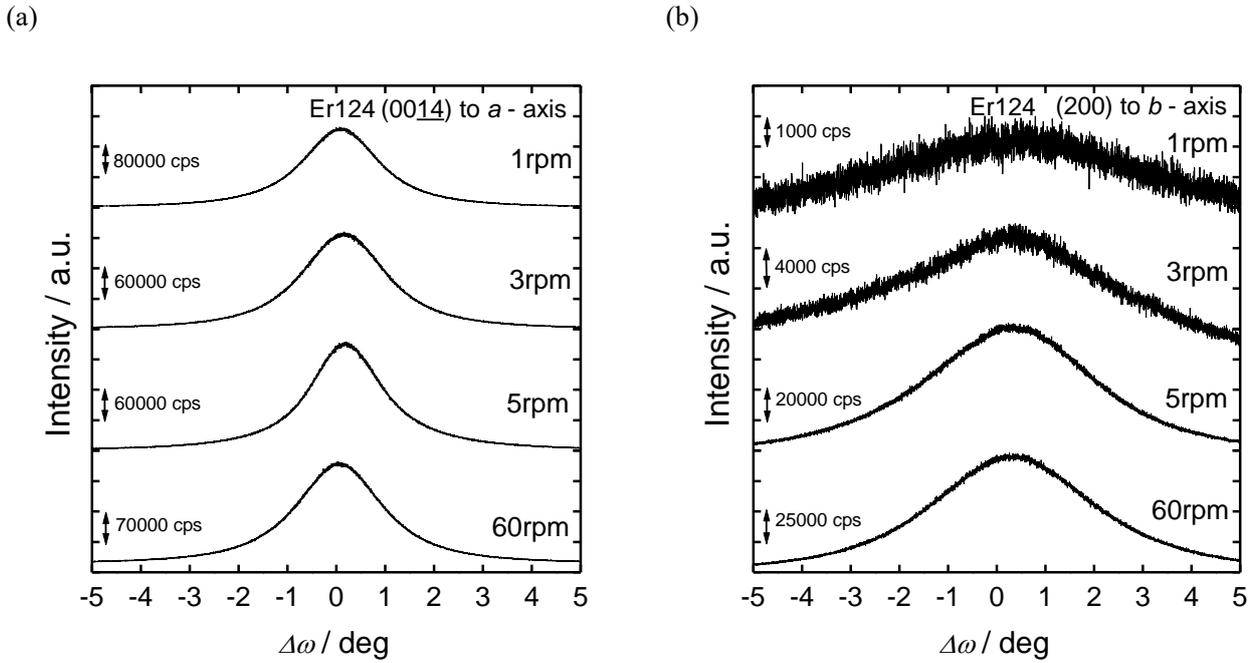


Fig. 4 - 21 一方向回転方式の間欠回転磁場、
 磁場条件 $\mu_0 H_a = 10 \text{ T}$, $\Omega = 1 \sim 60 \text{ rpm}$, $t_r = 2 \text{ sec}$ において作製した
 Er124 三軸配向体の (a) c 軸ロックングカーブ (γ 面垂線から β 面垂線方向)、
 (b) 面内ロックングカーブ (β 面垂線から α 面垂線方向)の
 回転速度の変化に伴う半値幅の変化.

Fig. 4 - 21 (a) に示す c 軸ロックングカーブ結果では、1 rpm から 60 rpm まで全ての Ω 領域において、 $\Delta\omega \sim 3^\circ$ 程度の狭い半値幅の高配向が示されている。このことは、磁化困難軸としての c 軸配向は、1 rpm $< \Omega < 60$ rpm の範囲におけるどの回転速度においても良好に実現することを示している。一方、Fig. 4 - 21 (b) に示す面内配向度の場合、 $\Omega = 1 \text{ rpm}$ における a 軸ロックングカーブ半値幅は $\Delta\omega > 10^\circ$ という低い配向度から、この回転速度が面内方向における軸の分離が十分でないことが示されている。 $\Omega = 3 \text{ rpm}$ において半値幅はやや減少し、配向度の向上を示しており、 $\Omega = 5 \text{ rpm}$ ではさらに配向度の向上が見られるが、 $\Omega = 5 \text{ rpm}$ と $\Omega = 10 \text{ rpm}$ の間で半値幅の大きな変化は見られない。このロックングカーブ測定から得た半値幅を回転速度の関数として、図にプロットした。

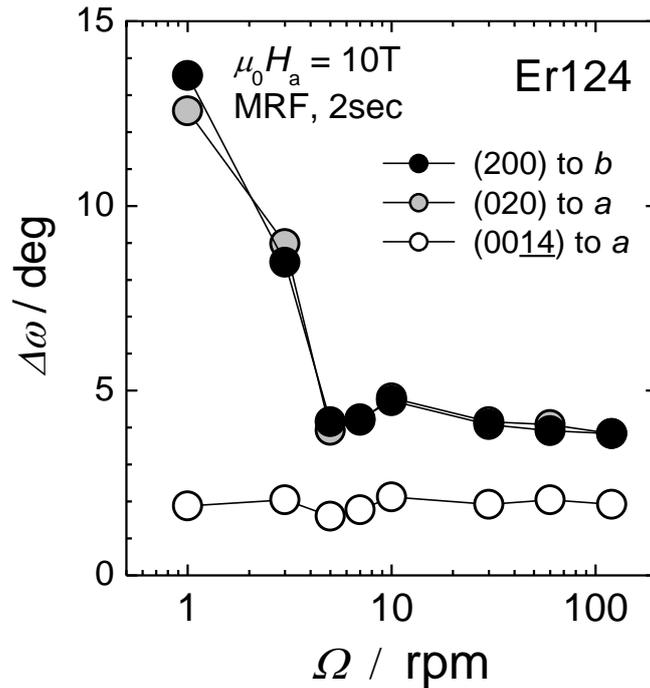


Fig. 4 - 22 一方向回転方式の間欠回転磁場で作製した粉末配向体の c 軸および面内と配向度回転速度の関係性.

Fig. 4 - 17 における極点図形からも示唆されたが、ロッキングカーブ測定結果から決定した配向度評価からも Fig. 4 - 22 の各回転速度下において、 c 軸配向度はどの速度においても大きな変化は見られないことがわかる。一方、面内配向度については、 $3 \text{ rpm} \leq \Omega \leq 5 \text{ rpm}$ の領域で、面 Ω の上昇とともに劇的な向上を示していることから、この間に回転磁場効果と静止磁場効果のエネルギー差として必要十分条件を満たす境界回転速度が存在していることが推測される。 $5 \text{ rpm} \leq \Omega \leq 120 \text{ rpm}$ では、配向度は大きな変化を見せておらず、 $\mu_0 H_a = 10 \text{ T}$, $t_r = 2 \text{ s}$ の条件において三軸配向に必要な回転速度条件は $\Omega \geq 5 \text{ rpm}$ であることが明らかとなった。以上より、エポキシ樹脂を用いた一方向の間欠回転磁場における三軸配向条件は、 $\mu_0 H_a \geq 0.7 \text{ T}$, $\Omega \geq 5 \text{ rpm}$ であることがわかった。

第 4 章 参考文献

[1] Kimura et al., *Langmuir* **22**(2006) 3464.

第5章 磁場中コロイドプロセスによる REBa₂Cu₄O₈ 三軸配向セラミックスの作製

5.1 試料回転方式に依存した三軸配向度

第4章では、一方向回転方式の間欠回転磁場下で、RE124単結晶の微細粉とエポキシ樹脂を用いた三軸配向実験から、磁場による三軸配向の実現を原理的に証明した。また、同時に、希土類イオンが持つ定性的な三軸磁気異方性の解明を行った。これらの結果から、希土類系高温超伝導体の三軸配向セラミックス作製に適した希土類イオンとして Er³⁺に着目し、一方向回転方式の間欠回転磁場下での Er124 の三軸配向に必要な磁場の境界条件を明らかにしてきた。本章では、これらの実験結果から得た磁場印加条件をもとに、スラリーの粘性条件、回転磁場回転変調の発生方式などの最適化を進めつつ、Er124 三軸磁場配向セラミックスの作製を行った。

結論から述べれば、第4章で述べたこれまでにエポキシ樹脂中での三軸磁場配向と本章で述べるスラリーを用いた配向セラミックスの創製との間にはいくつかの技術的障壁が存在することが明らかとなった。その一つとして、分散媒の粘性に関する問題が挙げられる。スラリー作製の際にセラミックス微粉末を分散させるため用いるエタノールと、これまで三軸配向の原理証明実験の媒体として用いてきたエポキシ樹脂の粘性を Table 5 - 1 に示す。

Table 5 - 1 エタノールおよびエポキシ樹脂の粘性.

分散媒	粘性
エタノール(80%, @20°C)	~ 2 [m Pa·s]
エポキシ樹脂	35000 ~ 45000 [m Pa·s]

Table 5 - 1 から明らかなように、エタノールとエポキシ樹脂との粘性の比は約 1 万倍である。この差はエポキシ樹脂の高粘性分散媒中での配向では問題とならなかった、試料回転時に分散媒の内に存在する結晶粒子が粘性の低下とともに受ける慣性の力や粘性流の影響という配向の阻害要因を発生させることになる。

分散媒の粘性の低下がもたらす配向度の低下の一例として、Fig. 5 - 1 に、一方向回転方式の間欠回転磁場下で、平均粒径： $d_p \sim 1\mu\text{m}$ の Er124 粉末試料を用いて作製した三軸配向体の(017)面における極点図形を示す。

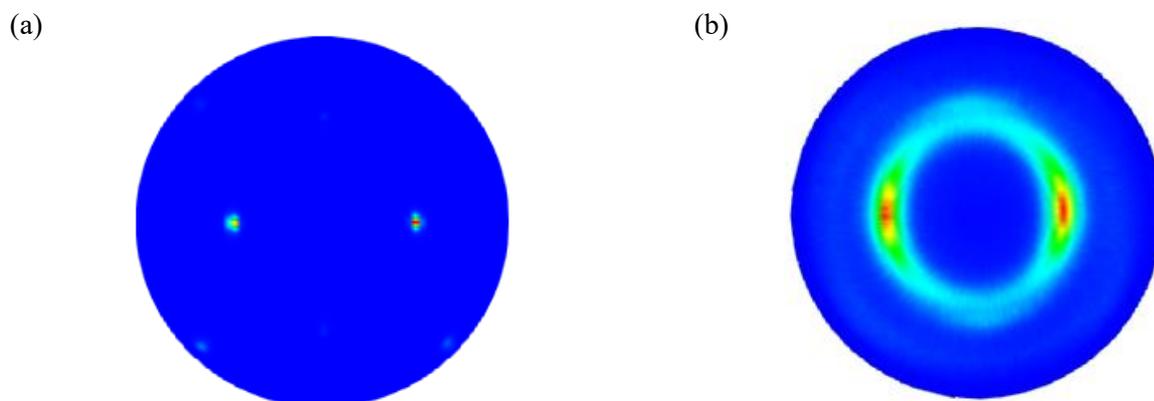


Fig. 5 - 1 平均粒径： $d_p \sim 1\mu\text{m}$ の Er124 粉末試料を用いて作製した三軸配向体の(017)面における極点図形、

- (a) エポキシ樹脂中、 $\mu_0 H_a = 10 \text{ T}$, $\Omega = 60 \text{ rpm}$, $t_r = 2 \text{ sec}$ の磁場条件下で作製した配向体、
 (b) エタノール中 + 2% PVB, $\mu_0 H_a = 3 \text{ T}$, $\Omega = 14 \text{ rpm}$, $t_r = 4 \text{ sec}$ のみで配向させた試料。

Fig. 5 - 1 (a) はエポキシ樹脂を媒体として用いて作製した三軸配向体から得られた極点図形であり、Fig. 5 - 1 (b) はエタノールに重量比で2%のPVBを添加した分散媒を用いてスラリーを作製し、一方向の間欠回転方式の磁場下で配向させた配向試料から得た極点図形である。配向磁場条件は2つの間で異なっているが、どちらも第四章で明らかにしたエポキシ樹脂を用いた場合の三軸配向条件を満たしている。Fig. 5 - 1 (a)では、結晶の二回対称性を示す二点のスポットから高い三軸配向性を示している。一方、Fig. 5 - 1 (b)では回転による慣性力の抑制を期待して、停止時間を4秒と長めに設定したにも関わらず、二回対称性の高い二点のスポットが示されているものの、回折ピークは動径方向にも、同心円方向にもブロードとなり、 c 軸、面内方向ともに低い配向度を示した。結果として、ラインプロファイルから、Fig. 5 - 1 (a)の c 軸配向度・面内配向度はそれぞれ 2° 、 5° であり、Fig. 5 - 1 (b)のそれらはそれぞれ 8° 、 55° であった。

このように、この二つの試料の作製プロセスの違いは、基本的に結晶粉末を分散させる分散媒の粘性のみであり、低粘性の分散媒を用いた場合には、慣性力を抑制する回転方法を導入する必要があることが明らかとなった。そこで、本章では、低粘性分散媒を用いて作製したスラリーからも高配向が実現できるよう、Fig. 5 - 2に示すような首振り回転方式を新たに導入し、低粘性分散媒で顕著となる回転工程で生じる粘性流による配向性低下を抑制することをねらい、三軸配向セラミックスの作製を行った。

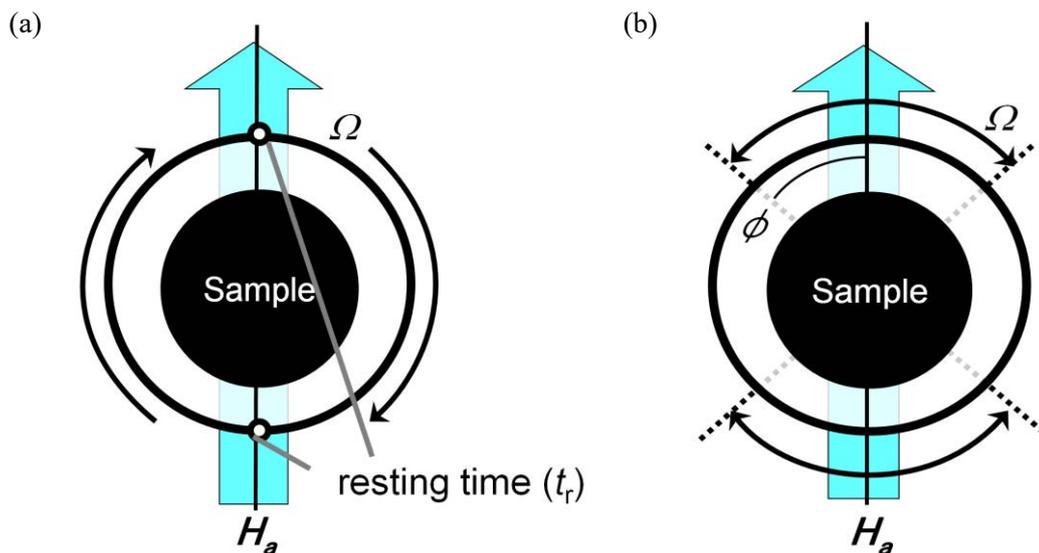


Fig. 5 - 2 二種類の試料回転変調方式,

(a) 既存の一方向回転変調方式の間欠回転方式. 180° おきに回転と静止を繰り返す.

(b) 新たに導入した首振り式回転変調方式.

サンプルの中心を回転中心とし、回転角 ϕ の間を左右への回転を繰り返す.

5.2 低粘性分散媒を利用して作製した $\text{ErBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 配向体における配向度の支配因子

5.2.1 分散媒粘性との関係

スラリーの慣性力を抑制するための新しい回転変調方式を導入するにあたり、まず本節では従来方式である一方向間欠回転方式の回転変調磁場において、分散媒粘性が Er124 粒子の配向がエタノール分散媒中でどのように挙動を示すのか明らかにする。エタノール中に分散剤を用いて Er124 結晶粉末を分散させ、さらに結合剤の PVB (ポリビニルブチラール)を用いて粘性の調整を行うことで粘性を制御したスラリーを作製した。これらのスラリーを、一方向回転方式の間欠回転磁場中で作製したスラリーから、磁場中スリップキャストさせることで配向セラミックスを作製した。Fig. 5 - 3 には、平均粒径 $d_p \sim 1\mu\text{m}$ を持つ Er124 微細粉末を原料とし、結合剤 (PVB) 濃度を 2 wt. % ~ 20 wt. % としたときの Er124 配向体未焼結試料の (017) 面における極点図形を示す。

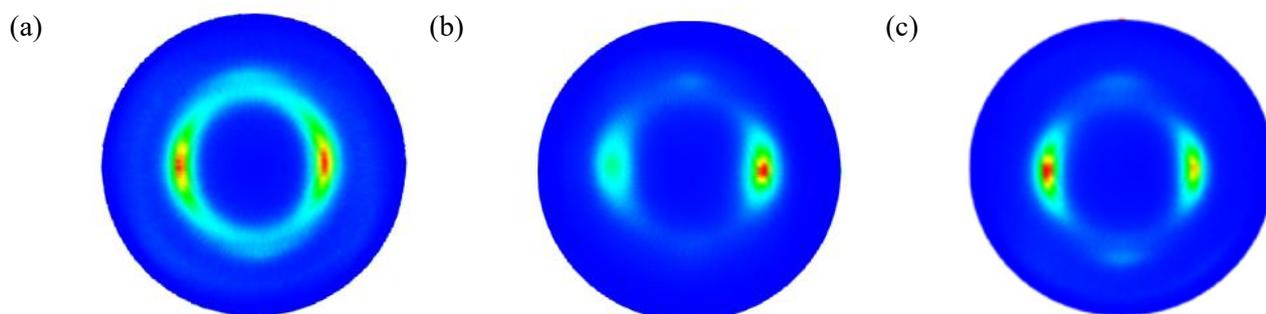


Fig. 5 - 3 PVB 濃度 (a) 2 wt. % , (b) 10 wt. % , (c) 20 wt. % でスラリーを作製し、 $\mu_0 H_a = 3 \text{ T}$, $\Omega = 7 \text{ rpm}$, $t_r = 4 \text{ sec}$ の一方向回転方式の間欠回転磁場中で配向させた Er124 配向セラミックスにおける(017)面極点図形.

Fig. 5 - 3 (a) で示した PVB 濃度 2 wt. % の試料から得られた極点図形は、二回対称性の高いスポットが確認できるが、特に、同心円方向への回折強度の分布は非常にブロードであり、面内配向度はあまり高くはないことがわかる。Fig. 5 - 3 (b) で示した PVB 濃度 10 wt. % の試料から得られた極点図形は、動径方向にスポットの広がりが見られるものの、同心円方向のスポットの広がりが抑えられており、Fig. 5 - 3 (a) と比較して、面内における配向度が若干向上していることがわかる。Fig. 5 - 3 (c) で示した PVB 濃度 20 wt. % 試料から得られた極点図形においては、Fig. 5 - 3 (b) よりもさらに改善が見られ、三軸配向度が向上していることがわかる。

ここで、一方向間欠回転方式の磁場下での配向に関して、分散媒の粘性からの配向度への影響の定量的な相関を見るため、エタノール中に溶解させた PVB 添加量を変数とした PVB エタノール溶液の粘性について測定を行った結果を Fig. 5 - 4 に示す。なお、粘度計の測定上限は 1000 [m Pa s] であるため、20 wt. % における粘性には、5 wt. %, 10 wt. %, 15 wt. % 濃度の値をもとに外挿し約 2000 [mPa s] と推定した。Fig. 5 - 4 内には参考としてエポキシ樹脂の粘性も示した。PVB 濃度の増加に伴い、PVB エタノール溶液の粘性は指数関数的な上昇を示している。また、Fig. 5-5 には、 Er124 配向体の面内配向度とスラリーの粘性の関係を示す。なお、面内配向度は Er124 配向体の極図形の同心円方向の半値幅を用いている。この値をもとに、PVB のエタノール

に対する飽和溶解度直下である PVB 濃度 20 wt.% においても、面内配向度は 20 度を超えており、一方向間欠回転方式の回転変調磁場を用いた Er124 粉末 ($d_p \sim 1 \mu\text{m}$) の配向度はこの値が上限であることを示している。

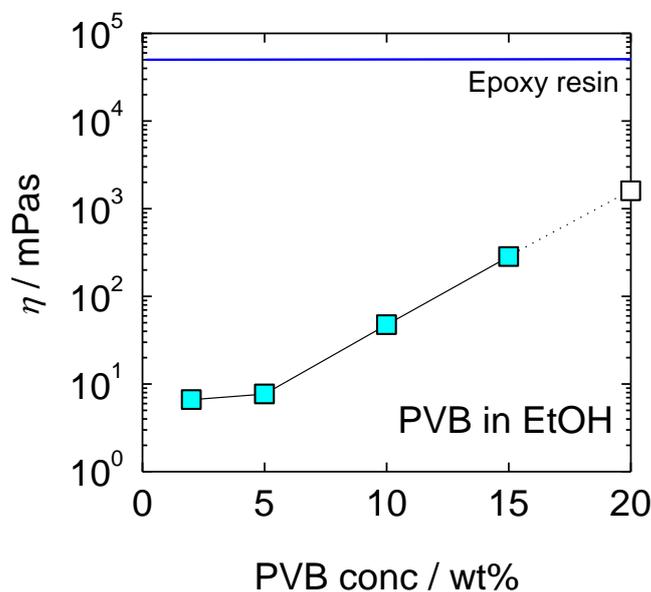


Fig. 5 - 4 分散媒におけるエタノール中 PVB 濃度と粘性の関係.

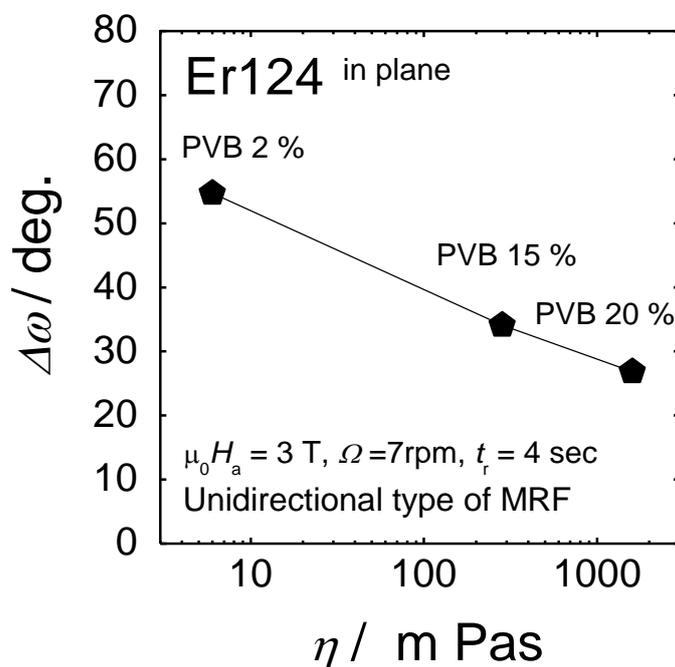


Fig. 5 - 5 間欠回転磁場中三軸配向における Er124 配向セラミックス面内配向度の分散媒粘性依存性. (一方向回転方式)

5.2.2 回転変調方式の違いと $\text{ErBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 配向体の面内配向度の変化

前節では、一方向回転方式の間欠回転磁場を用いて、異なる粘性を持つスラリーを用いて三軸配向試料を作製し、分散媒粘性の変化に伴う配向度の変化について明らかにしてきた。結果として、溶媒であるエタノールに対する PVB の飽和溶解度に近い(20 wt. %)で配向体を作製したものの、面内配向度を 20 度以下に向上させることが困難であることがわかった。そこで、新たに導入した首振り回転方式の回転変調磁場を用いて、磁場中スリップキャスト法を用いて三軸配向体の作製を行った。

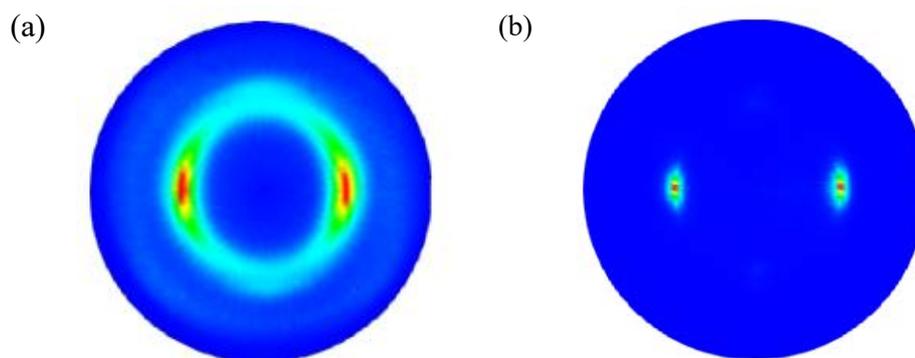


Fig. 5 - 6 それぞれ PVB 添加量: 2 wt. % の一方向回転方式の間欠回転方式を用いて作製した Er124 三軸配向セラミックス, (磁場条件 $\mu_0 H_a = 3 \text{ T}, \Omega = 7 \text{ rpm}, t_r = 4 \text{ 秒}$), (b) 新たに導入した首振り回転方式を用いて作製した Er124 三軸配向セラミックス, ($\mu_0 H_a = 3 \text{ T}, \Omega = 18 \text{ rpm}, \phi = 45^\circ$) の (017) 面における極点図形. (未焼結)

Fig. 5 - 6 (a)には一方向回転方式の間欠回転磁場で、Fig. 5 - 6 (b)には新たに導入した首振り回転方式の回転変調磁場で作製した Er124 配向セラミックスにおける (017) 面の極点図形を示す。なお、いずれも未焼結試料である。Fig. 5 - 6 (a) から、明らかに一方向回転方式では、動径方向、同心円方向ともに対して広がりを持っており、配向度の低さを示している。なお、半値幅は動径方向(c 軸配向度)で 11.7° 、同心円方向(面内配向度)で 54.7° であった。一方 Fig. 5 - 6 (b) では、配向度の高さを示す幅の狭い二回対称性の高いスポットが示され、同心円方向にも動径方向にも幅の狭い回折強度の分布が得られたことから、高い配向度を示している。なお、半値幅は動径方向 (c 軸配向度)で 4.9° 、同心円方向で 12° であった。この面内配向度の値は、一方向間欠回転方式の間欠回転磁場で、PVB 添加量を溶解量まで粘性を高めたスラリーから作製した配向体の面内配向度 (26.8°) よりもはるかに幅の狭いスポットとなっており、明らかに高い配向度が実現している。低粘性分散媒を利用した配向体作製において、首振り回転変調方式による配向度の改善が期待できることを明らかにした。

5.2.3 新規回転変調方式による $\text{ErBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 配向体の三軸配向度の 回転角度と回転速度依存性

前節において、これまでに用いてきた一方向回転方式の間欠回転式回転変調磁場と、新たに導入した首振り回転方式の回転変調磁場効果を比較してきた。一方向回転方式の間欠回転磁場はエポキシなどの極端に高い粘性をもつ媒体中では高配向を実現するが、PVB を添加した比較的高い粘性をもつスラリーを用いた場合には、首振り回転方式で発生させる回転変調磁場の方が一方向回転方式と比べると、特に面内配向度において優位性を示すことを明らかにした。

本節では、PVB エタノール溶液を分散媒としたスラリーなど低粘性の分散媒を用いた場合の高配向を実現できる条件の探索のため、新たに導入した首振り回転方式の回転変調磁場における三軸配向セラミックス作製のスラリー条件、および最適磁場印加条件の最適化を目的に、さまざまな粘性をもつスラリーを用いて、また、さまざまな回転角度や回転速度・二種類の平均粒径 ($d = 1, 5 \mu\text{m}$) で配向体を作製し、これらの配向度の変化について系統的に明らかにする。

一方向回転方式の間欠回転変調磁場と、首振り回転方式の回転変調磁場では、流体力学的には配向させる対象物質にかかる慣性の力が異なるが、磁気科学的にも方位ごとに異なる磁場のエネルギーの与え方が異なる。一方向回転方式の間欠回転磁場においては、回転速度と停止時間を調整することにより、第一磁化容易軸の配向方位方向と第二磁化容易軸の配向方位との磁化エネルギーに差分を与えることで三軸配向を実現させてきた。一方、首振り回転方式においては回転速度と回転角度によって方位ごとに異なる磁場の時間平均を決めるため、まずは結晶の持つ各軸の分離に十分な方位ごとの磁化エネルギーの差分を与える回転角度を決定することが必要である。

そこで、スラリー側の制御因子である粒径および分散媒粘性を統一したスラリーのもとで、それぞれ異なる首振り方式の回転条件で三軸配向体を作製し、これらの配向度を比較した。これまでエポキシ樹脂中で三軸配向体の作製に用いてきた平均粒径 $d_p \sim 1 \mu\text{m}$ の Er124 単結晶粉末をエタノール中に分散させ、結合剤 PVB を 15 wt. % 添加したスラリーを首振り回転方式のさまざまな回転角度で作製し、三軸配向セラミックスの作製を行った。Fig. 5 - 7 には、それぞれ、回転変調磁場条件として $\mu_0 H_a = 3 \text{ T}$, $\Omega = 20 \text{ rpm}$ を固定し、回転角度を $45^\circ < \phi < 120^\circ$ の範囲で変化させて得られた三軸配向体における (017) 面の極点図形を示す。

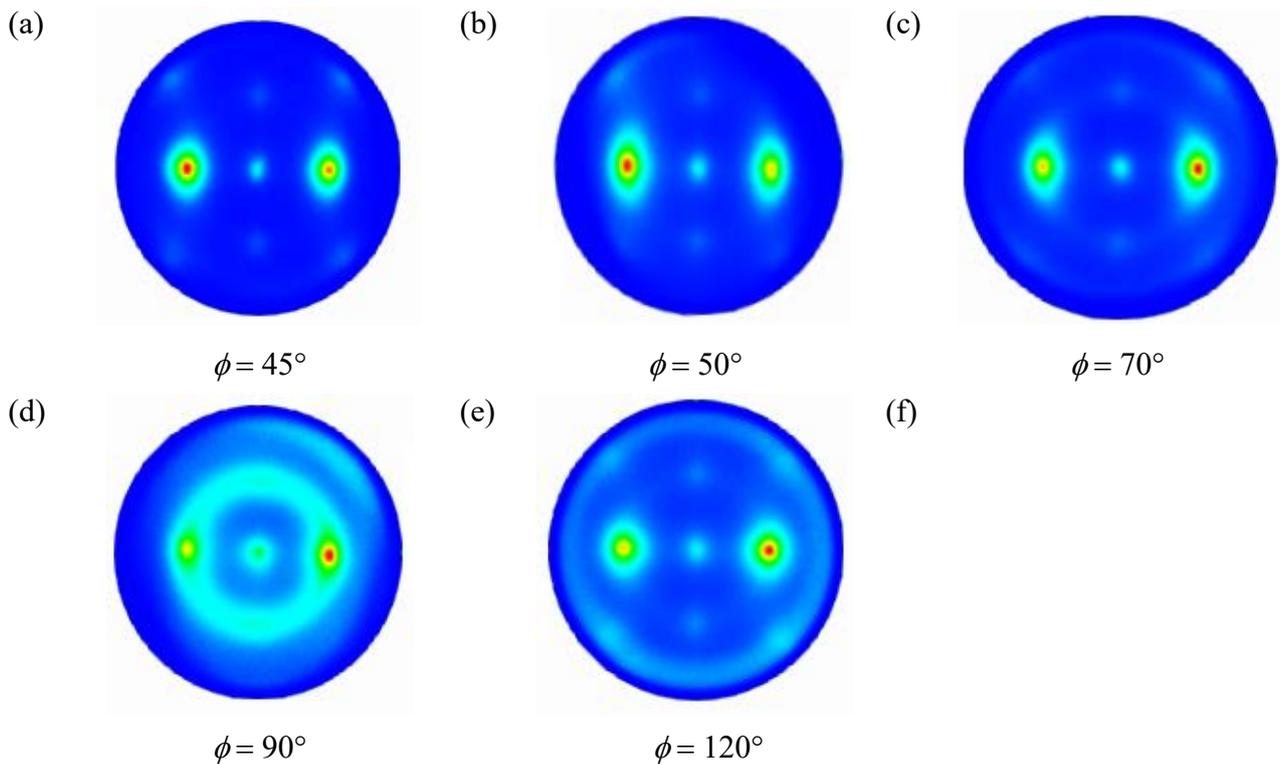


Fig. 5 - 7 スラリー条件 (平均粒径 d_p : $1\mu\text{m}$, PVB 添加量 15 wt. %),
磁場条件 : $\mu_0 H_a = 3 \text{ T}$, $\Omega = 20 \text{ rpm}$ のもとで

$\phi =$ (a) 45° , (b) 50° , (c) 70° , (d) 90° , (e) 120° の首振り回転方式で作製した
Er124 三軸配向セラミックスの (017) 面における極点図形. (未焼結)

どの回転角度においても、基本的には二回対称性を示す二つの高い回折スポットが得られており、基本的には三軸配向が実現していることがわかる。ただし、Fig. 5 - 7(a)の $\phi = 45^\circ$ の結果では、二回対称性の高い二つのスポットが現れていることから、基本的には三軸配向が達成されていることがわかる。しかし、スポットの幅は動径方向および同心円方向のいずれにもやや膨らみを持っている。さらに、Fig. 5 - 7 (b) の $\phi = 50^\circ$ では、(a)よりも同心円方向へのスポットのストリークが見られ、回転角度の増大にともなう面内配向度の低下が示唆される。さらに Fig. 5 - 7 (c)の $\phi = 70^\circ$ では、Fig. 5 - 7 (b)よりもさらに、スポットは同心円方向に伸びており、回転磁場の効果が強められていることがわかる。さらに Fig. 5 - 7 (d)では、スポットは c 軸周りにリング状の回折強度分布を示しており、(c)よりも強く回転の効果が現れていることがわかった。

ここで、分散媒中の PVB 添加量を変えずに、原料粉末の粒径および回転角度を変化させ、それぞれの変数が三軸配向度にどのような効果をもたらすかについて調べた。Fig. 5 - 8 にそれぞれ、スラリー条件: 平均粒径 d_p : $5 \mu\text{m}$, PVB = 15 wt. %, 回転変調磁場条件 : $\mu_0 H_a = 3 \text{ T}$, $\Omega = 20 \text{ rpm}$, $\Omega = 10^\circ < \phi < 50^\circ$ の範囲で作製した $\phi =$ (a) 10° , (b) 20° , (c) 30° , (d) 45° , (e) 50° における首振り回転方式で作製した未焼結三軸配向セラミックスの(017)面における極点図形を示す。

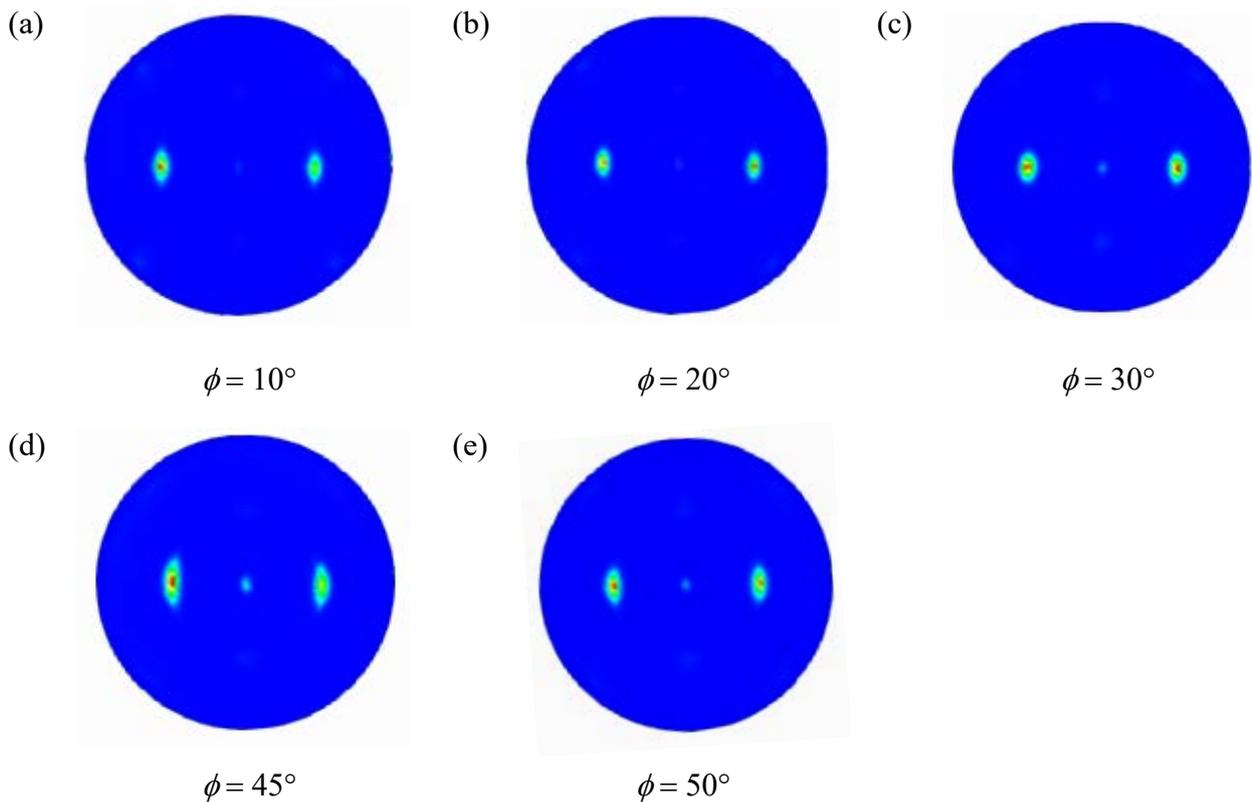


Fig. 5 - 8 スラリー条件 : (平均粒径 $d_p = 5 \mu\text{m}$, PVB = 15 wt. %)

磁場条件 ($\mu_0 H_a = 3 \text{ T}$, $\Omega = 20 \text{ rpm}$, $\phi =$ (a) 10° , (b) 20° , (c) 30° , (d) 45° , (e) 50°) において首振り回転方式で作製した Er124 三軸配向セラミックスの(017)面における極点図形. (未焼結)

それぞれ、Er124 の斜方晶性の高い結晶構造を反映した二回対称性の高いスポットが得られたことから、三軸配向が実現していることがわかる。また、大きい粒子を原料とすることでまた、Fig. 5 - 7 に比べて明らかに回折スポットがシャープになり、配向度が向上することも見て取れる。Fig. 5 - 8 (a) (b) (c) における $10^\circ \leq \phi \leq 30^\circ$ では、面内方向に分布の狭いスポットを観測していることから、高い三軸配向度が実現されていることがわかる。Fig. 5 - 8 (d) (e) $45^\circ < \phi < 50^\circ$ では、同心円方向に対し $\phi = 45^\circ$ で若干の配向度低下が見られたものの回折のスポットの広がりには大きな差は見られなかった。また、 c 軸配向度に目を向けると、総じて、 c 軸方向への反射の広がりは見られなことから、高い c 軸配向度が実現されており、回転角度と c 軸配向度の相関はあまり高くないことが示唆される。

Fig. 5 - 9 には、 $d_p = 1 \mu\text{m}$, $5 \mu\text{m}$ の原料粉末から作製した、スラリー条件: PVB = 15 wt. %, 回転変調磁場条件 $\mu_0 H_a = 3 \text{ T}$, $\Omega = 20 - 30 \text{ rpm}$, $10^\circ \leq \phi \leq 120^\circ$ の範囲で作製した三軸磁場配向試料から得た極点図形の面内配向度を回転角度 ϕ を変数として示す。

Fig. 5 - 7 で述べた $d_p = 1 \mu\text{m}$ の粉末試料から作製した三軸配向試料の極点図形と比較すると、 $d_p = 5 \mu\text{m}$ においてはすべての回転角度条件において、同心円方向にも動径方向にも、回折ピークの広がりが狭く、高い配向度を示している。

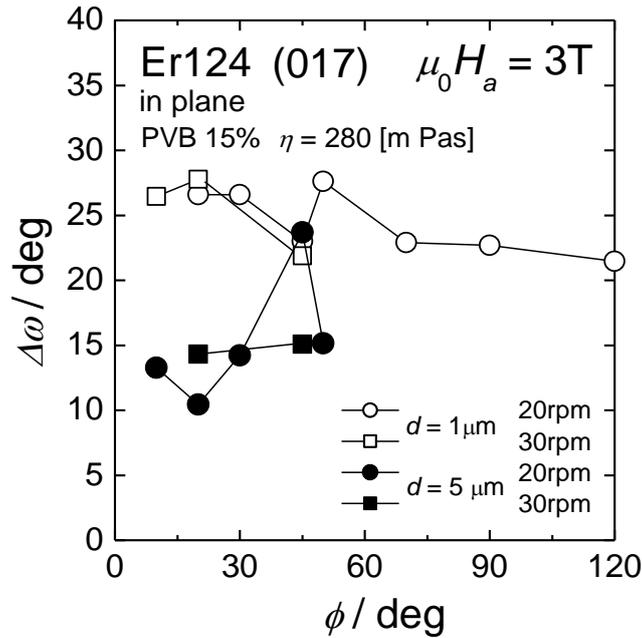


Fig. 5 - 9 首振り回転方式の回転変調磁場で作製した Er124 三軸配向セラミックス未焼結の面内配向度の回転角度(ϕ)依存性.

$d_p = 1 \mu\text{m}$ の粉末試料を用いて作製を行った三軸配向セラミックスの面内配向度は、 $\mu_0 H_a = 3 \text{ T}$, $\Omega = 30 \text{ rpm}$, $\phi = 45^\circ$ のとき最高の値を示し、 $\Delta\omega = 22.5^\circ$ であった。また、 $d_p = 5 \mu\text{m}$ をもつ粉末試料を用いて作製を行った三軸配向セラミックスの面内配向度は、 $\mu_0 H_a = 3 \text{ T}$, $\Omega = 20 \text{ rpm}$, $\phi = 20^\circ$ のとき最高の値を示し、 $\Delta\omega = 10.5^\circ$ であった。なお、 $\Omega = 20 \text{ rpm}$ および $\Omega = 30 \text{ rpm}$ では、回転速度の違いによる面内配向度の顕著な変化は見られなかった。

本論文で行った回転角度範囲 $10^\circ < \phi < 120^\circ$ では、 $d_p = 1 \mu\text{m}$ の粉末試料を用いて作製を行った三軸配向セラミックスの、面内配向度は 20° 以上を示し、また ϕ 依存性は小さい。 $d_p = 5 \mu\text{m}$ の粉末試料を用いて作製した試料 (回転角度範囲: $10^\circ < \phi < 50^\circ$) はおおむね面内配向度 15° 以下の高い配向度を示し、 $d_p = 1 \mu\text{m}$ と同様に ϕ 依存性は小さい。回転角度は 45° の時の特異点を除き、 5° 程度の変化のみを与えているが、原料粉末の平均粒径の違いは面内配向度に 20° の差を与えており、従って、低粘性スラリーを用いた配向体の作製にあたり配向度を向上させるには、回転角度よりも粒径が重要であることがわかった。

5.2.4 スリップキャストした $\text{ErBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 配向体におけるスラリーの分散媒粘性・印加磁場強度と配向度の関係

前節で、首振り回転方式の回転変調磁場における配向度の変化においても、スラリー中の分散媒粘性が配向度を支配する重要な因子であることが明らかとなった。本節では、外部印加磁場強度と、分散媒粘性による配向度の変化について調べた。Fig. 5 - 10 には、前節で最も高い配向度を示した回転変調条件 ($\Omega = 20 \text{ rpm}$, $\phi = 20^\circ$) および平均粒径 $d_p = 5 \mu\text{m}$ をもつ Er124 微粉末を用いて、外部印加磁場については $\mu_0 H_a = 1 \text{ T}$ 、また分散媒粘性については PVB 濃度 20 wt. % に増加し、首振り回転方式の回転変調磁場下で作製した Er124 三軸配向セラミックスの未焼結配向試料の(017)面における極点図形を示す。

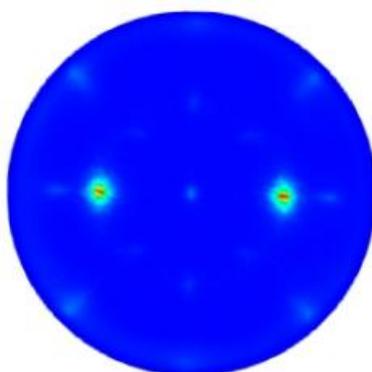


Fig. 5 - 10 スラリー条件 (平均粒径 $d_p : 5 \mu\text{m}$, PVB 20 wt. %), 磁場条件 ($\mu_0 H_a = 1 \text{ T}$, $\Omega = 20 \text{ rpm}$, $\phi = 20^\circ$) の首振り回転方式で作製した未焼結 Er124 三軸配向セラミックスの (017) 面における極点図形。

極点図中に示される幅の狭い二つの回折が、結晶の二回対称性と三軸配向の実現を示している。また、回折スポットの幅の狭さは、面内における非常に高い配向度を示している。

さらにこの面内配向度を定量的に決定するため、Fig. 5 - 11 には Fig. 5 - 10 の極図形における $\alpha = 44^\circ$ の同心円方向のラインプロファイルを示す。

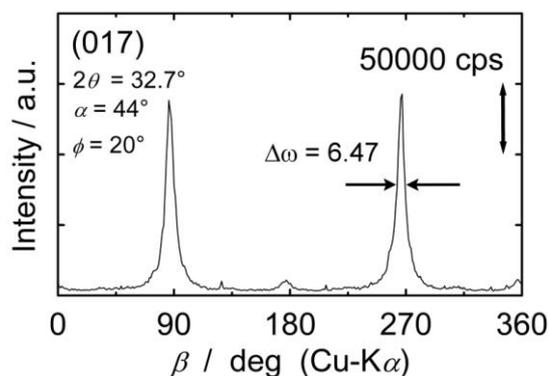


Fig. 5 - 11 スラリー条件 (平均粒径 $d_p = 5 \mu\text{m}$, PVB 20 wt. %), 磁場条件 ($\mu_0 H_a = 1 \text{ T}$, $\Omega = 20 \text{ rpm}$, $\phi = 20^\circ$) の首振り回転方式で作製した三軸配向セラミックスの (017) 面における同心円方向のラインプロファイル。

前節で述べた、面内配向度 10° 程度の高い配向度が得られた回転変調磁場条件よりも、低い外部印加磁場 (1 T) 下で配向させたにも関わらず 6.5° の高い面内配向度が実現している。前章で見たように、印加磁場強度の強さは結晶の磁気異方性に対して、十分な強さ以上に高くしても、それ以上の配向度の向上を与えるものではない。このため、 $d_p = 5\ \mu\text{m}$ の Er124 粉末試料における、三軸配向の必要条件としての低粘性分散媒中における配向磁場を明らかにするため、さまざまな磁場強度下で三軸配向セラミックスを作製した。

スラリー条件としては Er124 結晶の平均粒径 $d_p: 5\ \mu\text{m}$ として、PVB 15 wt. % と 20 wt. % をそれぞれ作製し、回転変調条件は $\Omega = 20\ \text{rpm}$, $\phi = 20^\circ$ を固定し、外部印加磁場は 1 T から 5 T まで変化させた。これらの極点図形における $\alpha = 44^\circ$ でのラインプロファイルから得た半値幅を面内配向度として、外部印加磁場を変数とした関数として、Fig. 5 - 12 に示す。

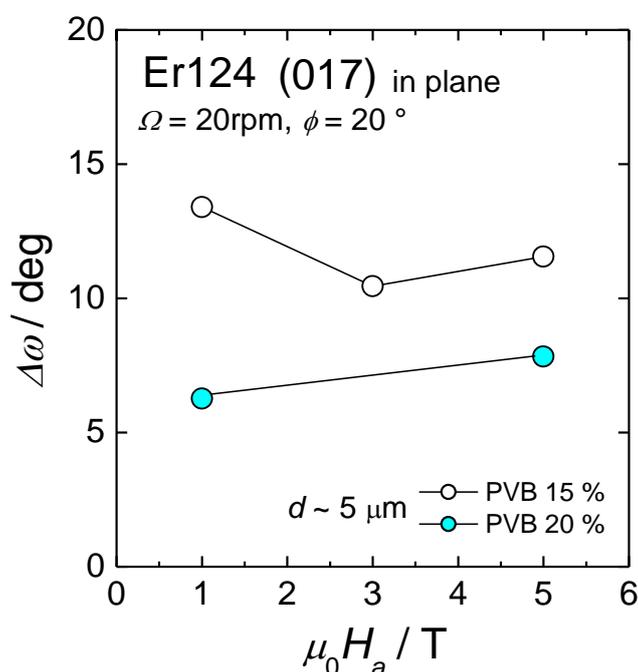


Fig. 5 - 12 首振り回転方式の回転変調磁場で作製した未焼結 Er124 三軸配向セラミックスの面内配向度の外部印加磁場強度依存性.

印加磁場強度 $\mu_0 H_a = 1\text{ T}$ において、15 wt. % PVB 添加量をもつスラリーで作製した三軸配向試料の面内配向度は 14° を示している。一方、PVB 添加量を 20 wt. % に増加させると面内配向度は 6° まで高まることがわかった。さらに $\mu_0 H_a = 5\text{ T}$ まで印加磁場を上げると、PVB 添加量 15 wt. % スラリーから作製した三軸配向試料の $\Delta\omega$ は 12° まで向上しているが、PVB 添加量 20 wt. % スラリーから作製した試料の $\Delta\omega$ は 8° まで低下している。印加磁場強度に応じた $\Delta\omega$ の値の変化は、 $\mu_0 H_a = 1 \sim 5\text{ T}$ の範囲では PVB 添加量 15 wt. % のスラリーにおいても、20 wt. % のスラリーにおいても 3° 以内であり、この外部印加磁場強度の範囲で配向度の大きな変化は見られなかったことから、 $\mu_0 H_a < 1\text{ T}$ に高配向実現に必要な磁場強度が存在すると推定される。一方、PVB 添加量の変化による配向度の変化は 5° 以上と、磁場強度の変化にともなう配向度の変化よ

りも大きく、三軸配向に十分な磁場強度以上の回転変調磁場下では、印加磁場強度よりも分散媒の粘性が配向度の向上に寄与することがわかった。

5.3 REBa₂Cu₄O₈ セラミックスの熱処理による粒間結合の強化

5.3.1 ErBa₂Cu₄O₈ セラミックスの熱処理による構成相と密度の変化

室温で配向させた磁場配向体の密度はせいぜい50%程度であり、粒間結合の強化のための緻密化プロセスの導入は必須である。そこで、配向セラミックスの焼結条件の検討のため、 $d_p \sim 1 \mu\text{m}$, $d_p \sim 5 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ の異なる三種類の平均粒径をもつ Er124 単結晶粉末を用いて圧粉法によって無配向の Er124 圧粉体のペレットを作製し、大気中における焼結を行い、生成相、相対密度、臨界温度の変化について調べ、緻密化実現のための焼結条件の検討を行った。Fig. 5 - 13 (a) には $40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ の平均粒径を持つ Er124 粉末の SEM 像、Fig. 5 - 13 (b) にはこれらの圧粉体を大気中 915°C で 12 時間の焼結を行った後の破断面 SEM 像を示す。

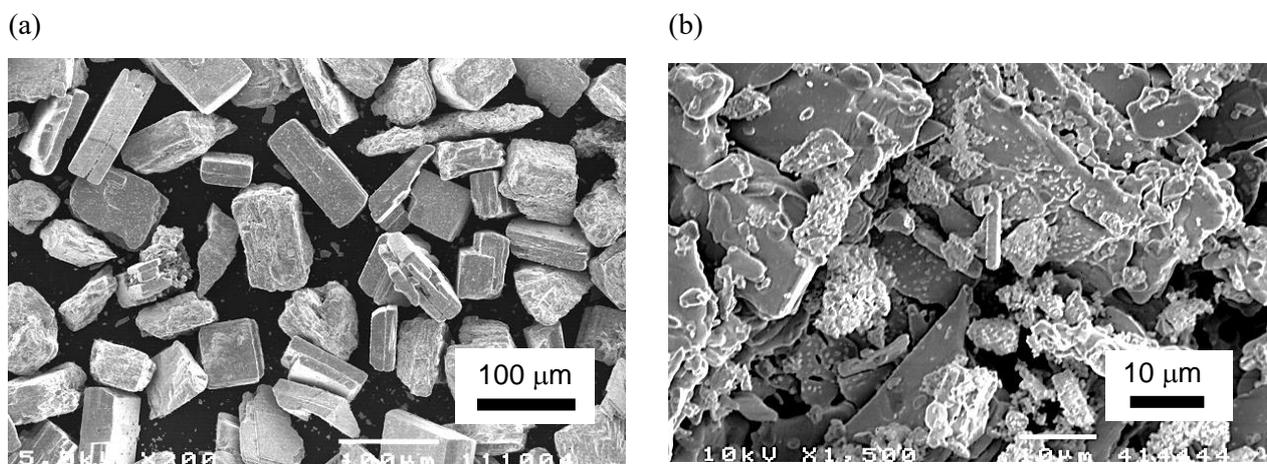


Fig. 5 - 13 (a) 粒径 $40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ Er124 単結晶粉末の (a) 原料粉末 SEM 像
ペレット成型後、大気中 915°C、12h の焼結を行った同試料の (b) 断面 SEM 像。

平均粒径の異なる3種類の Er124 粉末の中で、最も大きな平均粒径を持つ $40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ で作製した圧粉焼結体 SEM 像から、板状の RE124 単結晶組織が崩壊し、丸みを帯びた層状の組織が見られ、また粒成長が進行していることがわかる。しかし、粒子同士の空隙が大きく、疎な組織であり、焼結が進んでいないことがわかる。

この圧粉体の焼結前後での相を同定し、その変化について調べるため、XRD 測定を行った。Fig. 5 - 14 (a) には、成型・焼結前の $40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ Er124 粉末試料と、Fig. 5 - 14 (b) には成型したペレットを焼結後、粉碎した試料から得られた XRD パターンを示す。

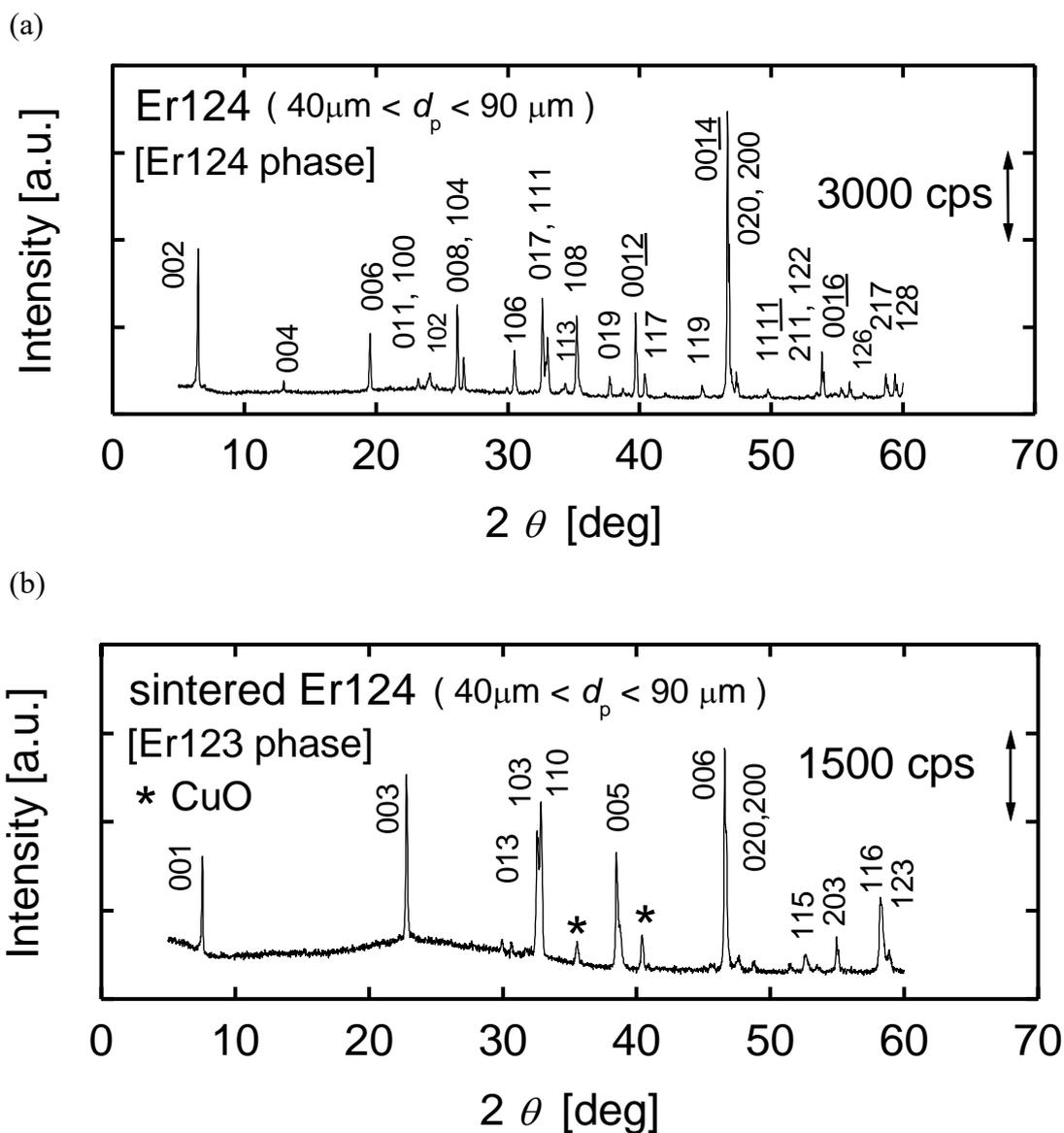


Fig. 5 - 14 (a) 粒径 $40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ の Er124 単結晶粉末 (未焼結・未成型)での XRD パターン,
 (b) 粒径 $40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ の Er124 単結晶粉末から作製した圧粉体に大気中 915°C , 12 h の熱処理を行った試料の粉砕後の粉末 XRD パターン.

Fig. 5 - 14 (a)では、出現ピークはほぼ RE124 相と同定されており、この粉末が Er124 のほぼ単一の相から構成されていることがわかる。しかし、Fig. 5 - 14 (b) に示すように、この粉末をペレット成型し、大気中で焼結を行った得られた XRD パターンからは、この試料の RE124 相からの回折ピークは消失し、RE123 相と CuO に同定されるピークが現れた。つまり、作製した Er124 単結晶が大気中の熱処理によって分解反応を起こし、相は RE124 相から RE123 と CuO に分解されていることを確認した。ペレットの密度は焼結前と焼結後で、それぞれ $5.00 \text{ [g / cm}^3\text{]}$ から $4.59 \text{ [g / cm}^3\text{]}$ へと低下した。

次に、微細な粒を用いた焼結効果について明らかにする。 $d_p \sim 5 \mu\text{m}$ の平均粒径をもつ Er124 単結晶粉末について $20\mu\text{m}$ の開き目をもつふるいを用いて分級し、 $d < 20 \mu\text{m}$ を得たものを使用した。Fig. 5 -15 (a) には $d_p \sim 5 \mu\text{m}$ の平均粒径を持つ Er124 粉末の SEM 像、Fig. 5 -15 (b) にはこれらの圧粉体を大気中 915°C で 12 時間の焼結を行った後の破断面 SEM 像を示す。

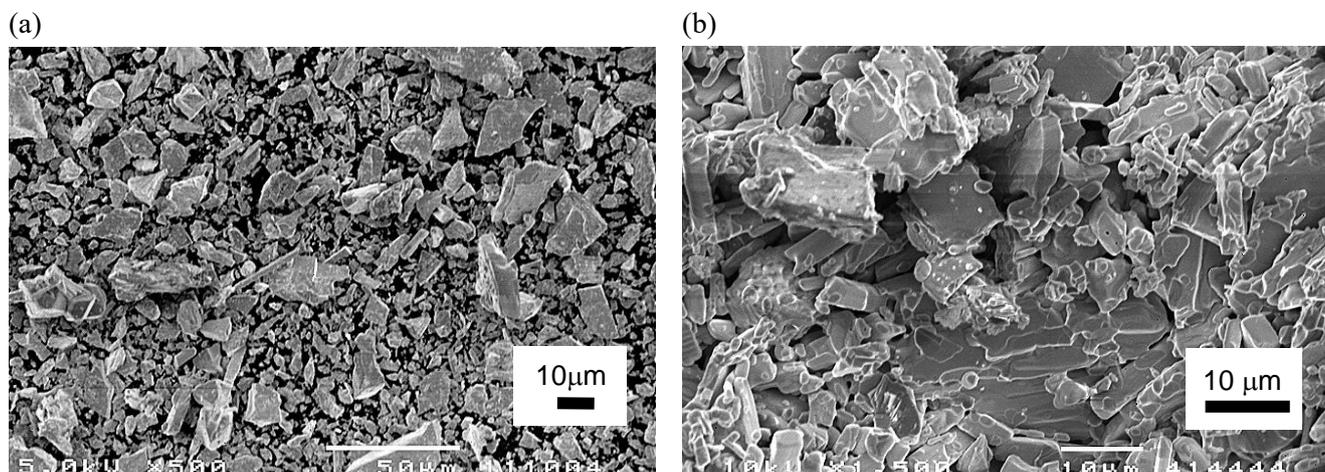


Fig. 5 - 15 粒径 $d_p \sim 5 \mu\text{m}$ Er124 単結晶粉末の(a) 原料粉末 SEM 像
ペレット成型後、大気中 915°C , 12h の焼結を行った同試料の (b) 断面 SEM 像.

Fig. 5 -15 (a) の焼結前の粉末 SEM 像には、さまざまな形状・大きさの結晶が見られる。また、平板状の RE124 単結晶と形状を異にする、RE211 相あるいは CuO 相と思われる棒状の結晶も見られる。Fig. 5 -15 (b) に示した、ペレット成型後焼結したこの粉末の断面 SEM 像では、RE124 相の平板状結晶は消失し、丸みを帯びた層状の組織が成長していることがわかる。粒同士は癒着して成長が進行しているが、組織は疎であることがわかる。

この圧粉体の焼結前後での相を同定し、比較するため XRD 測定を行った。Fig. 5 - 16 (a) には、成型・焼結前の $d_p \sim 5 \mu\text{m}$ をもつ Er124 粉末と、Fig. 5 - 16 (b) には成型したペレットを焼結後、粉砕した粉末試料から得られた XRD パターンを示す。

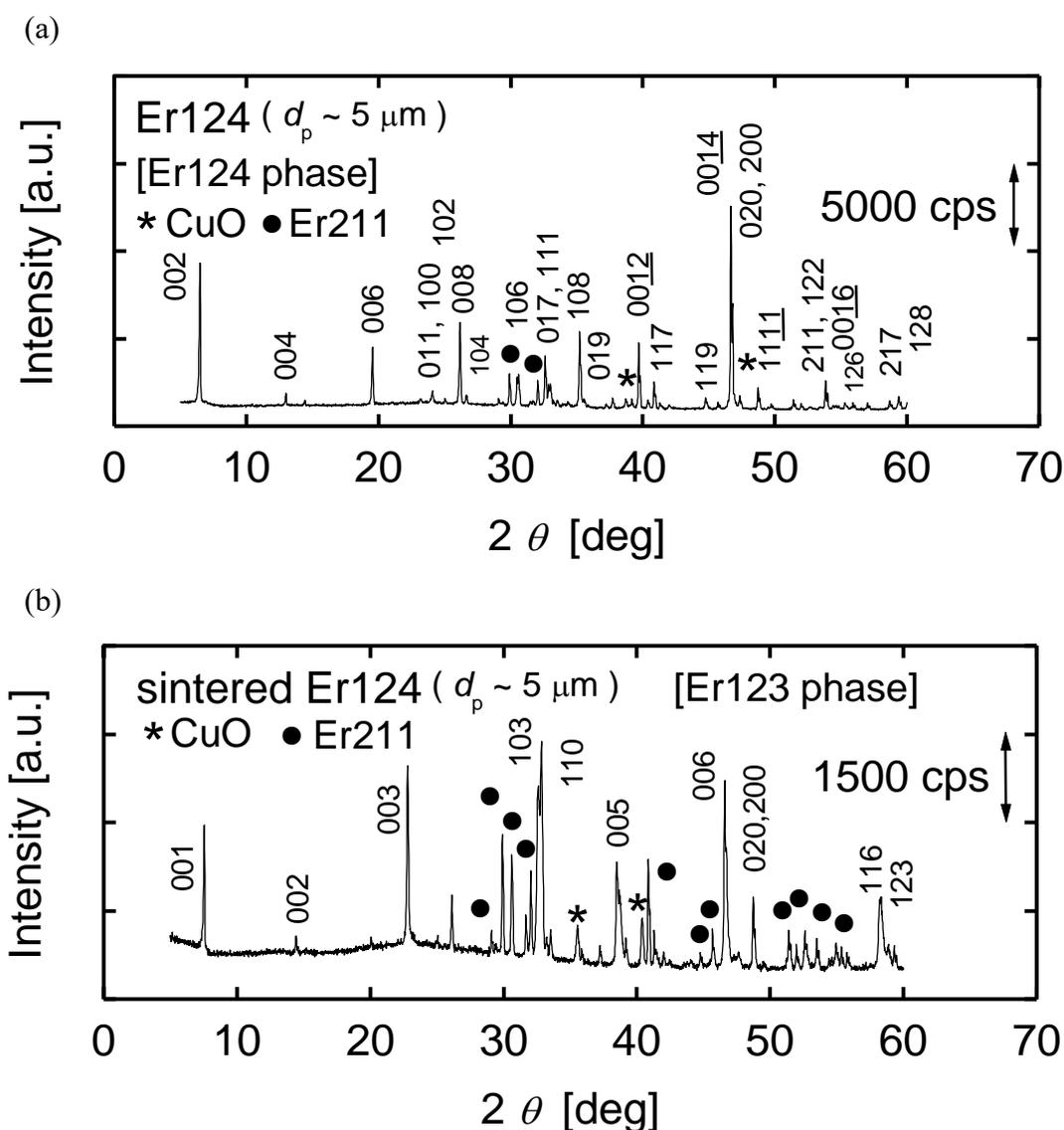


Fig. 5 - 16 (a) 粒径 $d_p \sim 5 \mu\text{m}$ Er124 の Er124 単結晶粉末
未焼結・未成型での XRD パターン,
(b) 粒径 $d_p \sim 5 \mu\text{m}$ の Er124 単結晶粉末から作製した圧粉体に
大気中 915°C , 12 h の焼結を行った試料のペレット粉砕後の XRD パターン.

Fig. 5 - 16 (a) では、現れた回折ピークはほぼ RE124 相と同定され、得られた粉末は Er124 相を主相として構成されていることがわかる。しかし、Fig. 5 - 14 (a)に示した未焼結 $40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ の Er124 粉末試料と比較すると、RE211 相や CuO の出現ピークが見られ、相は若干の不純物を含んでいることがわかる。Fig. 5 - 16 (b) の成型焼結後の粉末 XRD パターンからは、RE124 相からの回折ピークは消失し、RE123 相と CuO 相として同定される回折ピークに加え、RE211 相からの回折ピークが出現したことから、RE124 相が焼結によって RE124 相から RE123 相と RE211 相に分解していることを確認した。Fig. 5 - 16 (a) に示した焼結前の XRD パターンからも RE211 相からの回折ピークが反映されていることを考慮すると、分級の際に超音波洗浄機を用いても洗浄時し切れなかった Er211 相がし、混入した Er211 相が結晶成長している可能性を示唆し

ている。ペレットの密度は焼結前と焼結後で、それぞれ $4.96 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ から $4.22 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ へと低下した。

比較した三種類の Er124 単結晶粉末のうち、 $d_p \sim 1 \mu\text{m}$ をもつ Er124 粉末は、もっとも小さな平均粒径を持つ。この微細粉の焼結効果を明らかにした。Fig. 5 - 17 (a) に原料粉の SEM 像、(b) に大気中焼結後の断面 SEM 像を示す。遊星式ボールミルを用いた微細化により粒径制御を行っているため、焼結前の SEM 像から、比較的粒度の整った粉末であることがわかる。焼結後の SEM 像からは、Fig. 5 - 14 (b)に示した $40\mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ や、Fig. 5 - 15 (b) に示した $d_p \sim 5 \mu\text{m}$ での焼結試料と異なり、粒同士の間隙はほとんどなく、粒間結合が進み、高い緻密性が実現していることが推測される。

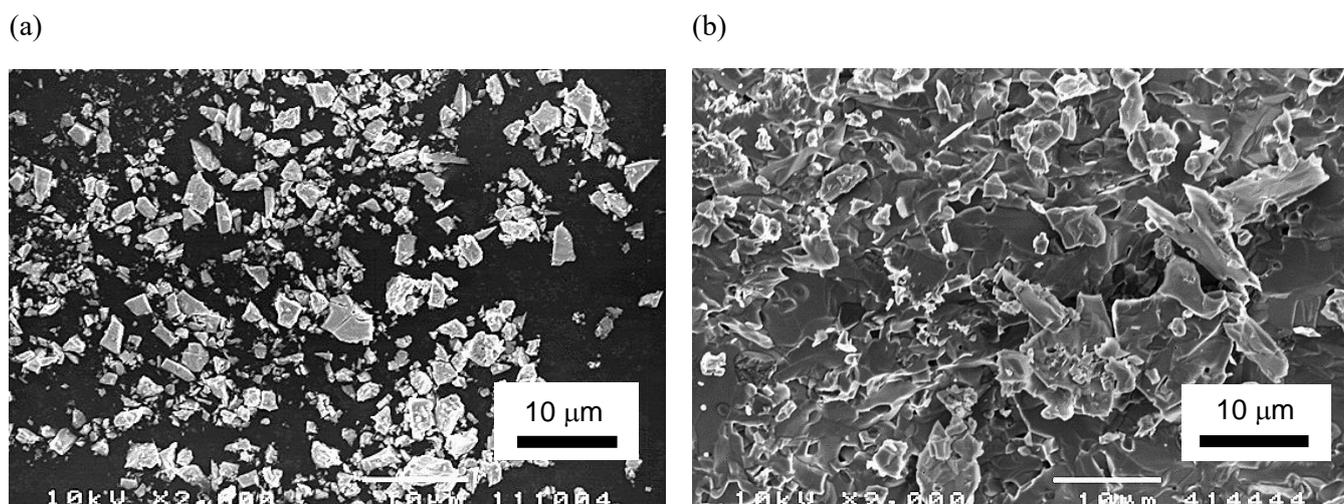


Fig. 5 - 17 粒径 $d_p \sim 1 \mu\text{m}$ Er124 単結晶粉末の (a) 原料粉末 SEM 像
ペレット成型後、大気中 915°C , 12h の焼結を行った同試料の (b) 断面 SEM 像.

この圧粉体の焼結前後での相を同定し、その変化を調べるため、XRD 測定を行った結果を Fig. 5 - 18 (a)(b)に示す。Fig. 5 - 18 (a) には、成型・焼結前の $d_p \sim 5 \mu\text{m}$ Er124 粉末試料と、Fig. 5 - 18 (b) には成型したペレットを焼結後、粉砕した試料から得られた XRD パターンを示した。

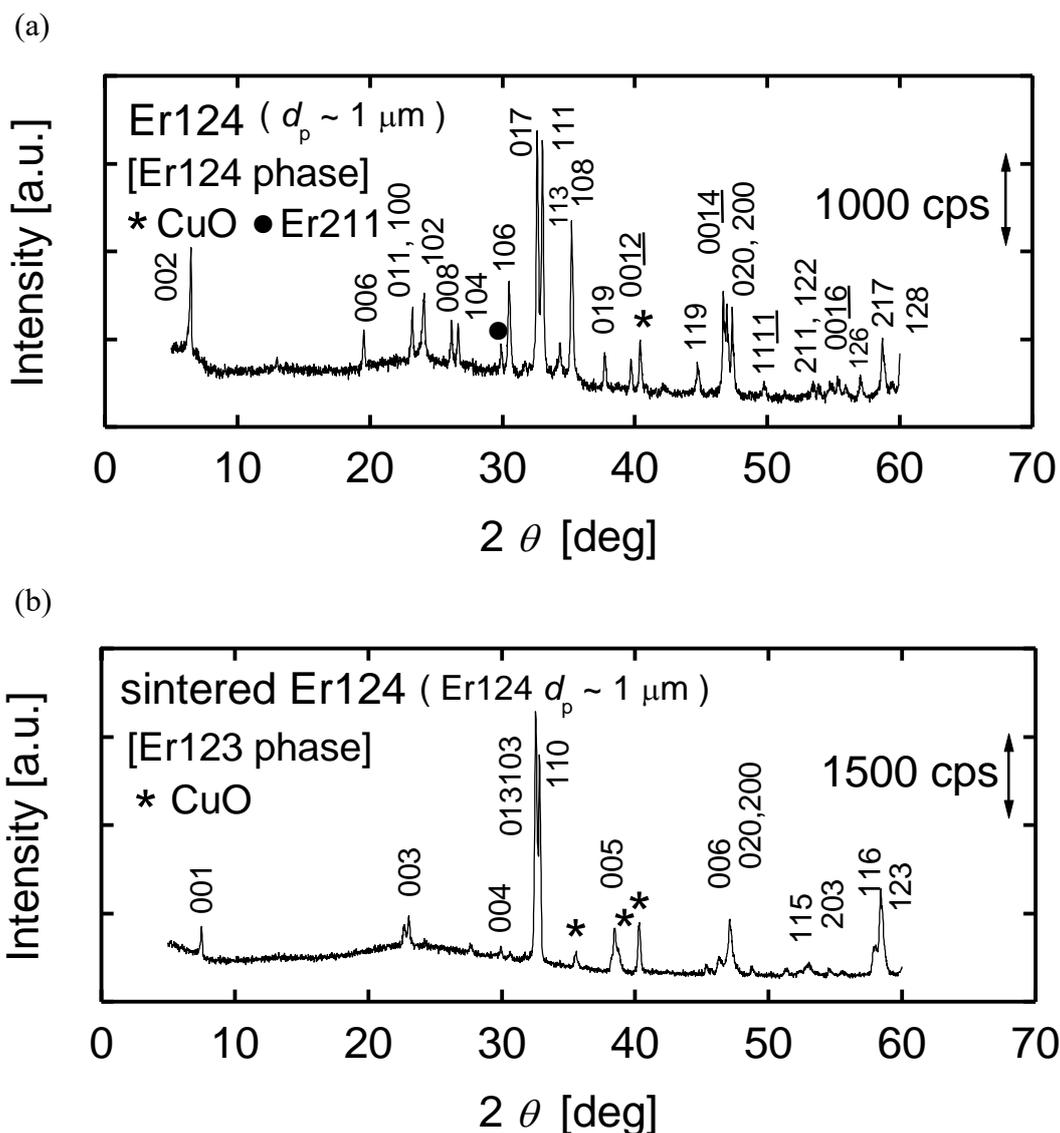


Fig. 5 - 18 (a) $d_p \sim 1 \mu\text{m}$ をもつ Er124 の Er124 単結晶粉末 (未焼結・未成型) XRD パターン,
 (b) $d_p \sim 1 \mu\text{m}$ の Er124 単結晶粉末から作製した圧粉体に
 大気中 915°C , 12 h の焼結を行った試料のペレット粉砕後の粉末 XRD パターン.

焼結後の XRD パターンは、RE123 相と CuO 相由来のピークを含んでおり、この試料においても RE124 相の分解反応から、RE123 相と CuO 相が生成していることがわかる。ペレットの密度は焼結前と焼結後で、それぞれ $4.86 [\text{g} / \text{cm}^3]$ から $6.55 [\text{g} / \text{cm}^3]$ へと顕著な増加を示した。この結果は、微細化粉末の利用は焼結性の向上に直結することを意味している。

5.3.1 ErBa₂Cu₄O₈ セラミックスの熱処理による抵抗特性と磁化特性の変化

ここでは、3種類の異なる平均粒径 $d_p \sim 1 \mu\text{m}$, $d_p \sim 5 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ をもつ Er124 単結晶粉末を用いて作製した無配向圧粉体の焼結前後での電磁気的特性の変化について述べる。Fig. 5 - 19 には、各粒径で作製した未焼結 Er124 圧粉体の抵抗率の温度依存性について示す。焼結前のいずれの試料も、温度の低下とともに電気抵抗率が上昇する半導体的挙動を示している。これは、圧粉成型だけでは成型体を構成している Er124 の結晶粒同士が結合しておらず、電流パスを形成していないことを表している。また、室温の電気抵抗率は平均粒径の低下とともに上昇しており、定性的には各試料の粒界の数と連動して電気抵抗率が上昇しているように見える。

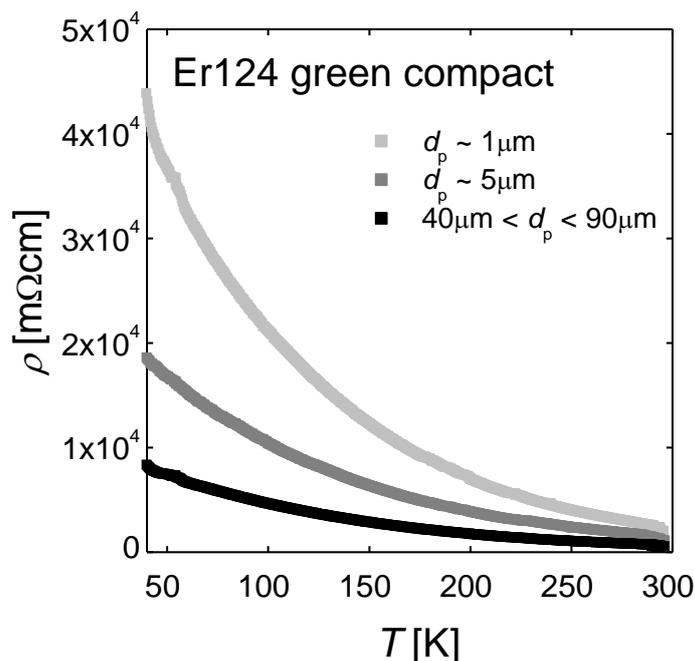
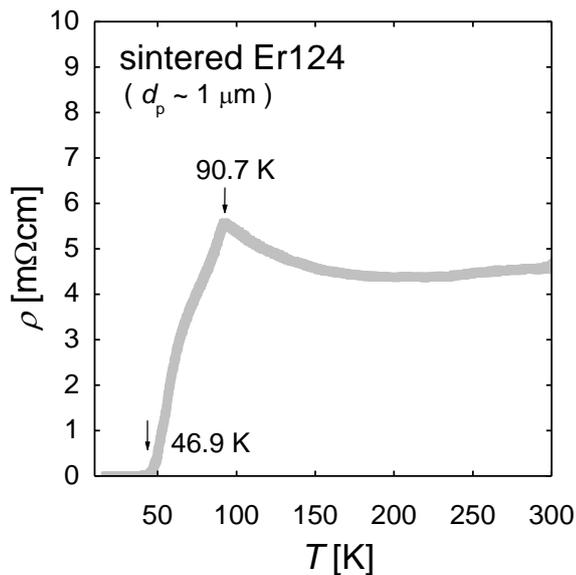


Fig. 5 - 19 分級した Er124 原料粉 $d_p \sim 1 \mu\text{m}$, $d_p \sim 5 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ を用いたペレット成型体 (圧粉成型, 無配向) の電気抵抗率の温度依存性.

次に、熱処理後の電気抵抗率の温度依存性を評価した。平均粒径はそれぞれ $d_p \sim 1 \mu\text{m}$, $d_p \sim 5 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ の試料に対し、それぞれ同一条件で冷間プレスを行い、大気中で 915°C, 12 h の熱処理を行った。なお、 $40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ については熱処理後の成型体は脆く、電気抵抗測定のための端子付けの際に成型体は崩壊してしまった。従って、電気抵抗測定を行うには、試料の強度が不十分なほど粒間結合がほとんど実現していないことがわかる。熱処理により試料が崩壊しなかった平均粒径 $d_p \sim 1 \mu\text{m}$, $d_p \sim 5 \mu\text{m}$ のペレット試料について、熱処理後に行った抵抗率の温度依存性を Fig. 5 - 20 に示す。

(a)



(b)

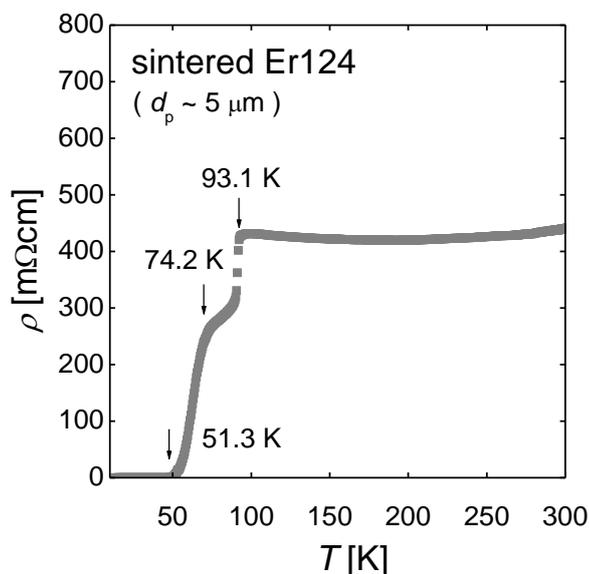


Fig. 5 - 20 分級した Er124 原料粉 (a) $d_p \sim 1 \mu\text{m}$, (b) $d_p \sim 5 \mu\text{m}$ を用いたペレット成型体 (圧粉成型, 無配向) の大気中 915°C, 12 h で熱処理後の電気抵抗率の温度依存性.

Fig. 5 - 20 (a) の、 $d_p \sim 1 \mu\text{m}$ 試料では、90.7 K まで下に凸となる半導体的挙動を示し、90 K からの超伝導転移が見られる。90 K から 44 K まで抵抗率は緩やかに下降を示し、44 K でゼロ抵抗を示した。200 K から 90 K までの抵抗率の変化では、曲線は下に凸となっていることから、キャリアドーピング量としては過剰であり、適切な熱処理によるキャリア量制御から T_c の向上が見込まれる。また、転移はシャープに起きず、なだらかに変化していることから、試料中における相の状態は一様でなく、Er124 相からの分解反応による酸化銅の吐き出しによる抵抗率の上昇が示唆される。

Fig. 5 - 20 (b)の $d_p \sim 5 \mu\text{m}$ 試料から得られた抵抗率の値は、 $d_p \sim 1 \mu\text{m}$ 試料と比較して、非常に高いものとなった。90 K で第一相からのシャープな転移が見られるものの、第二相からの転移が 77 K 付近でも確認できる。また、77 K での第二相のゆるやかな転移のあと、ゼロ抵抗まで抵抗率は温度の減少とともにゆるやかな低下が進行しており、50 K でゼロ抵抗を示している。

結果として、粒同士の接触面積が狭く、焼結後に脆い試料を得た $40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ では試料のもろさから測定が行えず、ゼロ抵抗による超伝導転移が確認されなかったが、 $d_p \sim 1 \mu\text{m}$, $d_p \sim 5 \mu\text{m}$ 試料ではやや半導体的な電気抵抗率の温度依存性が見られるものの、90 K 級の超伝導転移を観測することができた。

最後に、これらの試料における磁化率の温度依存性を $65 \text{ K} < T < 105 \text{ K}$ の範囲で調べた。磁化率の温度依存性を Fig. 5 - 21 に示す。

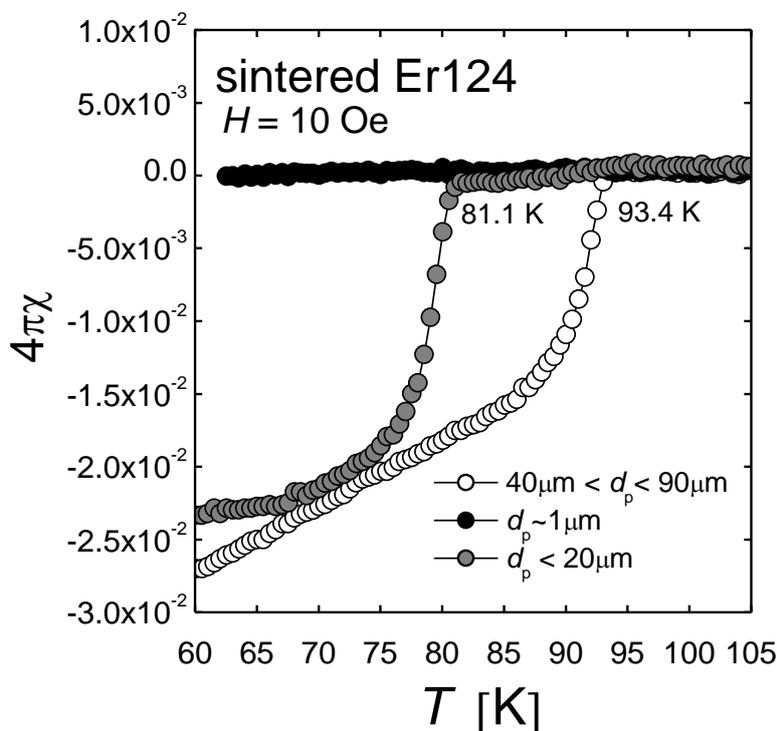


Fig. 5 - 21 Er124 無配向焼結ペレット成型試料原料粉末粒径 $d_p \sim 1 \mu\text{m}$, $d_p \sim 5 \mu\text{m}$, $40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ の 915°C, 12 h で大気中熱処理後の磁化率の温度依存性.

$d_p \sim 1 \mu\text{m}$ 試料では、 $65 \text{ K} < T < 105 \text{ K}$ では反磁性を示すマイスナー信号は観測されなかった。これは、 $1 \mu\text{m}$ の Er124 粒子が Er123 + CuO に分解し、粒子内に Er123 相が少なくとも $1 \mu\text{m}$ 未満のサイズで微細に分布していることになる。通常の高温超伝導体の磁場侵入長は μm オーダーであることから、 $d = 1 \mu\text{m}$ のサンプルは磁場印加とともに粒子のすべてに磁場が侵入していることになるのでマイスナー効果を示さなかったと理解できる。一方、 $d_p \sim 5 \mu\text{m}$ 試料では、81 K でのシャープな反磁性への転移から、 T_c^{onset} が観測され、超伝導性が示された。この試料は XRD パターンからは Er123 相を示していたが、マイスナー信号では 80 K で大きな反磁性を示した。この結果は

Er124 相が部分的に残存しているが、分解した Er123 の酸素量が不足している可能性を示唆している $40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$ 試料では、93.4 K で大きな反磁性を示したが、磁化率は 86 K までに顕著に低下した後も、線形的な減少を示している。この結果は、分解した Er123 も十分な酸素量がドーピングされている部分とそうではない部分が存在していることを意味している。

本節では、Er124 単結晶を使った、配向セラミックスの焼結条件の解明を目的として、それぞれ粒径の異なる無配向試料について、915°C で 12 h の大気中アニールを行い、熱処理後の電気抵抗率・磁化率の温度依存性、生成相の同定、微細組織・密度の変化を明らかにした。その結果、大気中での熱処理によって、Er124 相は Er123 相と CuO に分解反応を示すが、初期粒径の違いによって異なる結果を得た。この結果を Table 5 - 2 にまとめた。同じ Er124 組成をもつ単結晶を原料としながらも、それぞれ粒径の違いで焼結後の状態は全く異なる結果となった。粒径は熱処理後の品質を考慮する意味でも重要であることが示された。

Table 5 - 2 本論文中にて作製した粒径の異なる粉末から作製した Er124 無配向試料の超伝導特性及び密度

d_p	生成相	焼結後 ρ - T		焼結後 T_c^{onset} (磁化法)	ペレットの 焼結前密度	ペレットの 焼結後密度
		T_c^{onset}	T_c^{zero}			
1 μm	123 + CuO	90 K	45 K	少なくとも $T_c < 60$ K	4.86 [g / cm ³]	6.55 [g / cm ³]
5 μm	123 + CuO + 211	90 K	50 K	80 K	4.96 [g / cm ³]	4.22 [g / cm ³]
$40 \mu\text{m} < d_p < 90 \mu\text{m}$	123 + CuO	-	-	93 K	5.00 [g / cm ³]	4.59 [g / cm ³]

5.3.3 焼結プロセス中における配向度低下要因に関する考察

スラリーの粘性の上昇が磁場配向セラミックスの配向度を大きく改善させる効果をもたらすことを前項で述べた。一方で、高粘性分散媒を利用した配向度向上へのアプローチは、配向体作製後に行う熱処理において問題となる可能性がある。スラリーの粘性を結合剤の添加濃度で調整するため、脱媒時の加熱により①結合剤と RE124(あるいは分解する RE123)が望ましくない合成反応が生じる可能性があること、②結合剤濃度が増加することで相対的なスラリー中の結晶粒の密度の低下が脱媒後の保型性を低下させること、である。実際、結晶の粒子同士が接触しない低粉末密度のスラリーを用いると、磁場による配向中には自由に運動を得られるため、磁場配向直後には高配向試料が得られるものの、その後の脱媒及び焼結の熱処理後に崩壊してしまう脆い試料となった。逆に、結晶の粒子同士が接触する高粉末密度のスラリーからは、磁場による配向中には自由に運動することができず、配向度が低くなるが、焼結後には緻密な試料を得ることが出来た。つまり、下表に示すように、磁場配向による配向度の向上に寄与は試料焼結後の配向セラミックスの緻密性・焼結性を下げる条件となっており、試料焼結後の品質を向上させるスラリーの必要条件は配向度低下を招く条件ともなっていることから、スラリーの最適条件の決定において相反する要素を持つことを意味している。その実例として、これまでに示してきた三軸配向体のスラリーにおける粉末比率を5倍に高め、作製したスラリー(スラリー条件: 平均粒径 d_p : 5 μm , PVB 5 wt. %, 磁場条件: $\mu_0 H_a = 1 \text{ T}$, $\Omega = 10 \text{ rpm}$, $\phi = 20^\circ$) で首振り回転方式の回転変調磁場より作製した三軸配向セラミックスの (017) 面における極点図形及び試料底面の SEM 像を Fig. 5 - 19 に示す。

Table 5 - 3 スラリー中の要素が磁場配向に与える効果と焼結試料に与える効果.

スラリー中における要素		磁場配向における効果	焼結試料に与える効果
粉末粒径	1 μm	面内配向度 $\sim 20^\circ$	密度向上: 6.55 [g/cm ³]
	5 μm	面内配向度 $\sim 6^\circ$	密度向上: 4.22 [g/cm ³]
粉末濃度	増加	配向度低下	密度向上
	低下	配向度向上	密度低下
分散媒粘性	増加	配向度向上	密度低下・不純物混入
	低下	配向度低下	密度向上

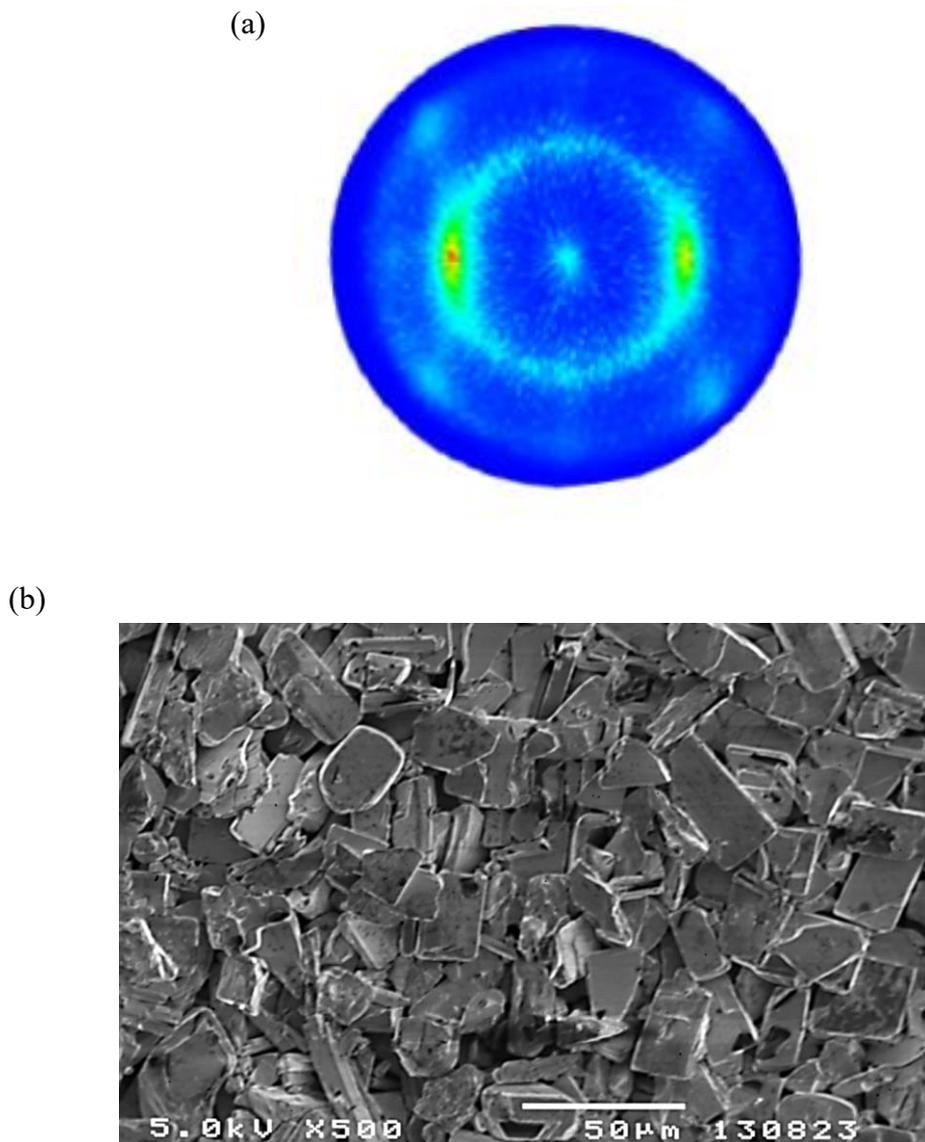


Fig. 5 - 19 5 倍の粉末を含ませたスラリー
 (平均粒径 d_p : $5\mu\text{m}$, PVB 5 wt. % 磁場条件 : $\mu_0 H_a = 1 \text{ T}$, $\Omega = 10 \text{ rpm}$, $\phi = 20^\circ$) の
 首振り回転方式で作製した三軸配向セラミックス(未焼結)の
 (a) (017)面における極点図形, (b) 試料底面 SEM 像

Fig. 5 - 19 (a)から見られる回折スポットは動径方向には広がりが抑えられているものの、明らかに同心円方向にブロードな回折強度の分布を示しており、結晶は c 軸方向には良く配向しているが、面内方向の回転は揺らいでいる様子がわかる。この様子を詳しく見るため、試料底面の SEM像をFig. 5 - 19 (b)に示す。結晶粒径の大きなものが紙面垂直に124単結晶の平面($// ab$ 面)を向けながら沈殿して重なっており、また、結晶同士の間には乾燥後の残留物として生じる結合剤は認められなかった。つまり、結晶が面内方向に自由に運動できずに沈殿している様子がわかる。このように、焼結後の密度向上を狙い、スラリー中の粉末密度を高く、スラリー中の粘性を低くした場合は、あまり配向度の良くない試料となってしまった。

一方、粉末量は通常の倍 (粉末:分散媒= 1 : 5) として、PVB 濃度だけを 20 wt. %にして粘性を高めたスラリーを使って配向させた試料の極図形及び底面の SEM 像を Fig. 5 - 20 (a)(b)にそれぞれ示す。なお、スラリー及び磁場印加条件は(スラリー条件: 平均粒径 d_p : $5\mu\text{m}$, PVB 20 wt. % および、磁場条件 : $\mu_0 H_a = 5 \text{ T}$, $\Omega = 30 \text{ rpm}$, $\phi = 30^\circ$)である。

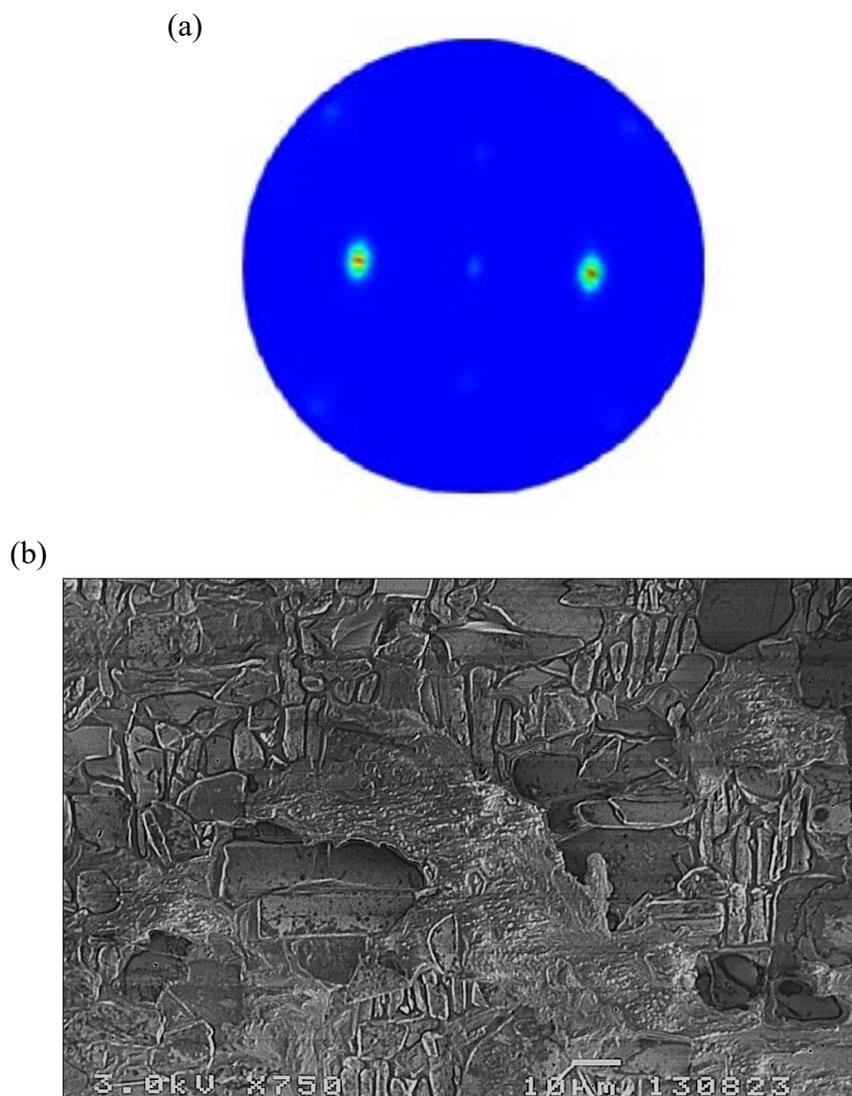


Fig. 5 - 20 通常粉末濃度のスラリー (平均粒径 d_p : $5\mu\text{m}$, PVB wt. 20% 磁場条件 : $\mu_0 H_a = 5 \text{ T}$, $\Omega = 20 \text{ rpm}$, $\phi = 30^\circ$) から首振り回転方式で作製した三軸配向セラミックス (未焼結) の (a) (017)面における極点図形, (b) 試料底面の SEM 像.

極点図形から粉末量を増加させた試料の極図形である Fig. 5 - 19(a)とは異なり、幅の狭い2つのスポットが明らかに認められる。つまり、高配向度をもつ三軸配向の実現を示している。面内配向度は $\sim 10^\circ$ へと、劇的に向上している。この試料の底面 SEM 像から、一つ一つの結晶のまわりには結合剤がまとわりつく様子が見られるとともに、結晶粒子は空間的に自由に回転できるようになり、単結晶の平面を紙面に垂直に向け、且つ結晶のエッジの向きも揃えて配向している。これらの結果から、スラリーを用いた高配向の実現には、結晶が自由に運動できる十分な空間的余裕を与えることが必要であることが明らかとなった。

5.3.4 Er124 三軸配向セラミックス創製とその臨界電流特性

前項では、配向させるのに十分なスラリー中粉末粒径、粉末密度について検討を行った。磁場配向においてはスラリー内に含む粉末濃度が低く、且つ粒径の大きな結晶を用いたスラリーでスリップキャストを行うと面内配向度が高くなる。一方、焼結の効果の観点では後ではスラリー内に含ませる粉末濃度が高く、且つ粒径の小さな結晶を用いることが望ましい。この二つの相反する効果を両立させるため、スラリーに含ませる粉末の粒径分布を幅広くさせることが適切であると考えた。すなわち、磁場配向に対しては良好な $d_p \sim 5\mu\text{m}$ 程度の結晶、焼結に関して良好な $d_p \sim 1\mu\text{m}$ 程度の結晶を使用する。そこで、10 h のボールミル粉碎を行い、分級することなく Er124 単結晶粉末を用いて三軸配向セラミックスを作製した。Fig. 5 - 21 (a)に、スラリー条件(平均粒径 $d_p : 1.5\mu\text{m}$, PVB 10 wt. %, 粉末と分散媒の重量比= 1 : 1)から作製した三軸配向セラミックスの焼結前の極点図形を、Fig. 5 - 21 (b) にはスラリー作製に使用した粉末の SEM 像を示す。

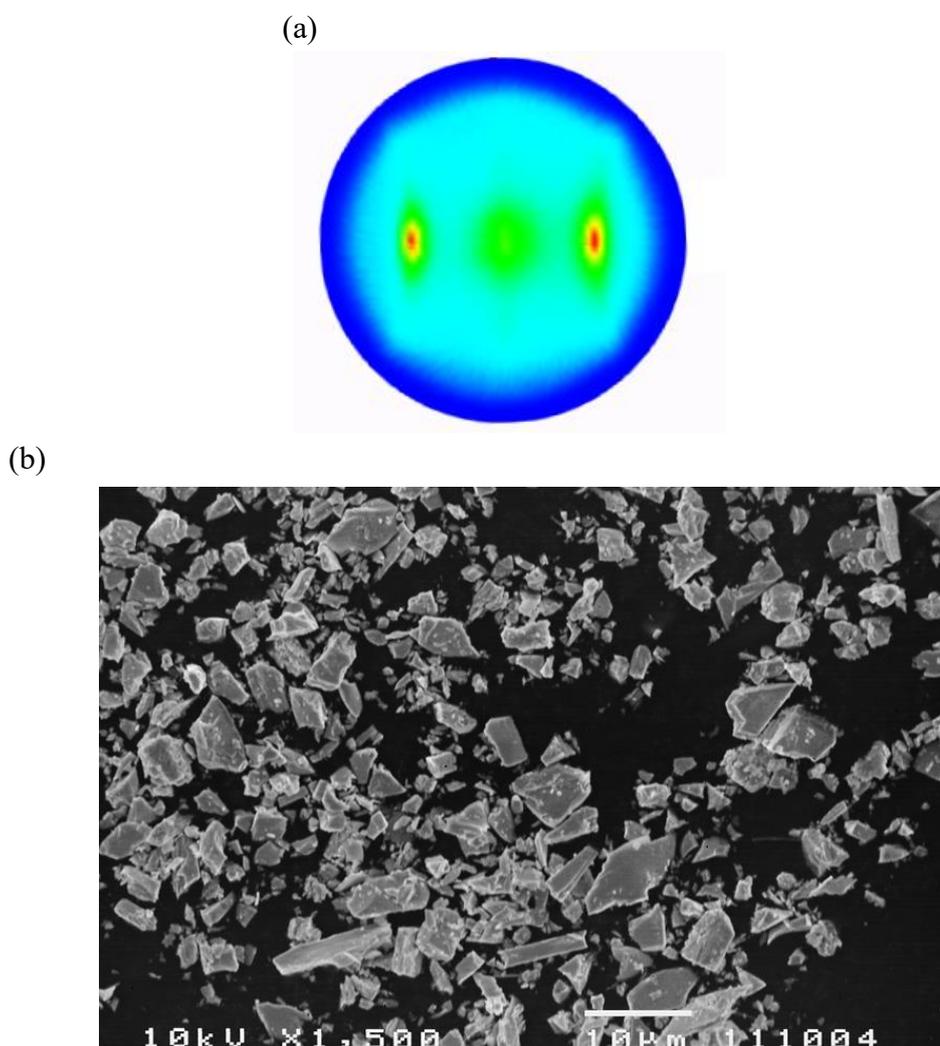


Fig. 5 - 21 (a)スラリー条件: (平均粒径 $d_p : 1.5\mu\text{m}$, PVB 10 wt. %, 粉末と分散媒の重量比= 1 : 1) 磁場条件 : $\mu_0 H_a = 3\text{ T}$, $\Omega = 20\text{ rpm}$, $\phi = 20^\circ$ の首振り回転方式で作製した三軸配向セラミックスの焼結前 RE124 相 (017) 面の極点図形.
(b) スラリー作製に使用した Er124 単結晶微細粉.

極点図形から示された回折強度の分布は幅広いものとなっているが、基本的には三軸配向が達成されている。なお、面内の配向度は 31.3° であった。焼結できる厚み (焼結前試料で約 0.6 mm) を持った試料が得られたため、乾燥し、成型器から取り出し、冷間プレスを行い、大気中で 915°C , 12 h の熱処理を行い焼結した。焼結の前後の試料底面(// 磁場回転面) の XRD パターンを、Fig. 5 - 22 の上段及び下段にそれぞれ示す。

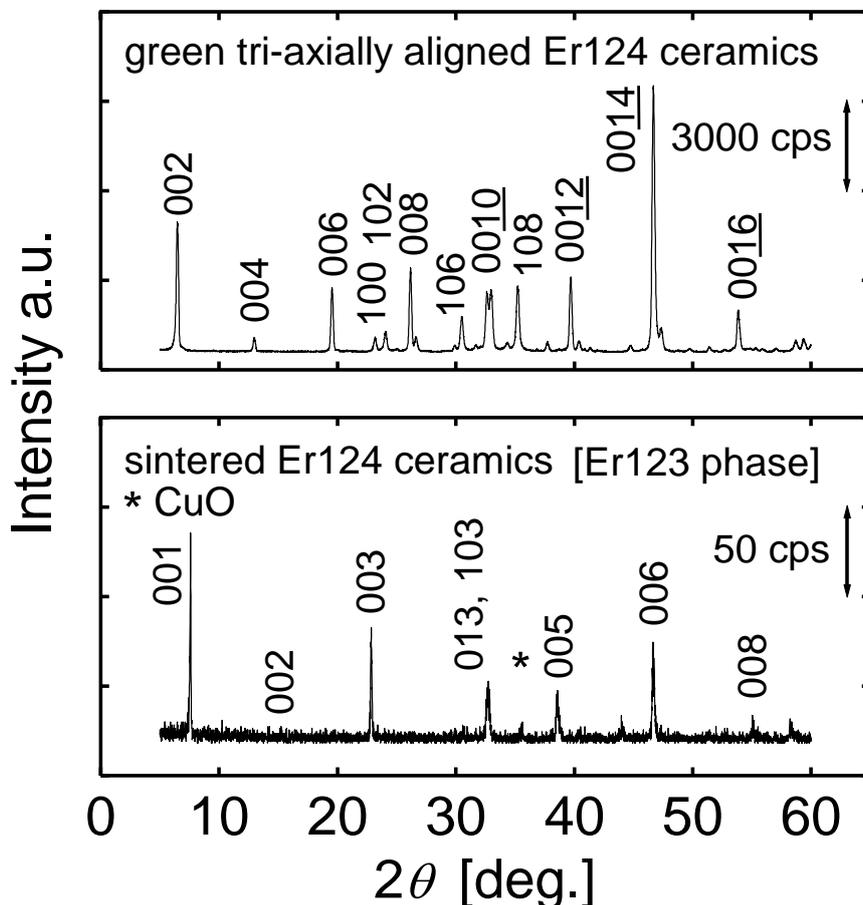


Fig. 5 - 22 スラリー条件: (平均粒径 d_p : $1.5 \mu\text{m}$, PVB 10 wt. %, 粉末と分散媒の重量比 = 1 : 1)
 磁場条件 : $\mu_0 H_a = 3 \text{ T}$, $\Omega = 20 \text{ rpm}$, $\phi = 20^\circ$ の首振り回転方式で作製した
 三軸配向セラミックスの上段: 焼結前 XRD パターン, 下段 : 焼結後 XRD パターン.

上段の焼結前試料からは Er124 相からの c 軸由来の(00 l)ピークが強められており、底面に対して垂直方向に c 軸が配向していることがわかる。また、下段の XRD パターンからは、Er124 相由来のピークが消失した一方で、Er123 相からの c 軸由来の(00 l)ピークが出現していることから、結晶相は焼結を行うことにより 124 相から 123 相への分解反応が起こっているものの、 c 軸配向を維持していることがわかる。焼結後の(103)面の極点図形を Fig. 5 - 23 に示す。

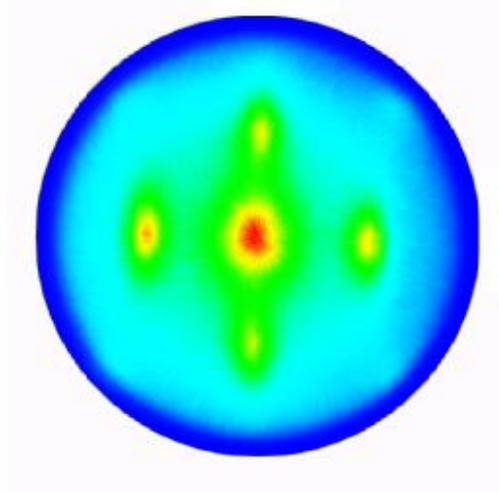


Fig. 5 - 23 スラリー条件: (平均粒径 d_p : $1.5\mu\text{m}$, PVB 10 wt. %, 粉末と分散媒の重量比= 1 : 1)
 磁場条件 : $\mu_0 H_a = 3 \text{ T}$, $\Omega = 20 \text{ rpm}$, $\phi = 20^\circ$ の首振り回転方式で作製した
 三軸配向セラミックスの焼結後(RE123 相) (013)面の極点図形.

Fig. 5 - 21 で現れた極点図形における二回対称性のピークは消失し、代わって四回対称性の高いピークが出現している。相が変化し、回折強度の分布は Fig. 5 - 21 と比較して、動径方向にブロードとなっていることから c 軸配向度は低下しているものの、面内配向度の大きな低下は見られない。

この結果は $\text{RE124} \rightarrow \text{RE123} + \text{CuO}$ の分解反応においても、RE124 の配向状態は分解した RE123 相にも引き継がれることを示している。析出する CuO を考慮に入れると、析出 CuO が RE123 相となるようにスラリーの原料として RE124 相に加えて Y, Ba, Cu を含む前駆体を用いて RE124 + 前駆体の配向体から熱処理することで相生成をすべて RE123 とするセラミックスを作製することも可能である。

この焼結試料を用いて磁場中電流特性の評価を行った。その結果を Fig. 5 - 24 に示す。上段には c 軸と平行方向に磁場を印加したとき、下段には面内方向に磁場を印加したときの電気抵抗率の温度依存性を示す。

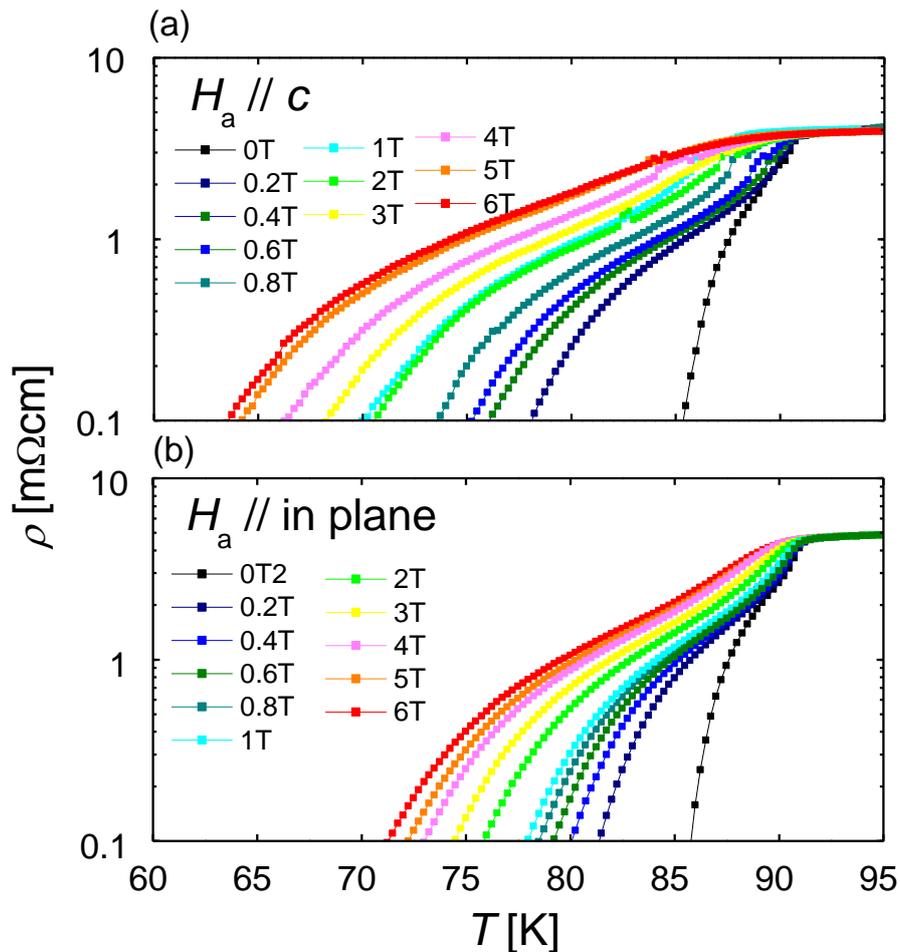


Fig. 5 - 24 スラリー条件: (平均粒径 d_p : 1.5 μm , PVB 10 wt. %, 粉末と分散媒の重量比= 1 : 1)
 磁場条件 : $\mu_0 H_a = 3 \text{ T}$, $\Omega = 20 \text{ rpm}$, $\phi = 20^\circ$ の首振り回転方式で作製した
 三軸配向セラミックスの磁場中臨界電流特性.

外部磁場強度 0 Tにおいては、約 91 Kで超伝導転移が現れ、約 86 Kでゼロ抵抗を示した。Fig. 5 - 24 (a) $H_a // c$ では磁場強度を上げていくと、ゼロ抵抗を示す温度は低下を示し、6 T では 64 Kでのゼロ抵抗を示した。一方、Fig. 5 - 24 (b)の $H_a // \text{in plane}$ では、磁場強度 0 T において、86 Kでゼロ抵抗を示し、6 Tでは72 Kでのゼロ抵抗を示した。ゼロ抵抗を示す温度は面内方向と c 軸方向で10 K 程度の差を示している。このことは、作製した三軸配向セラミックスが、結晶の配列としてだけでなく、電流輸送特性にも異方性を発現していることがわかる。

つまり、本論文において、分解生成物である CuO を含むものの希土類系高温超伝導体の三軸配向セラミックス創製を実現し、物性にも確実に反映されている可能性を示した。従って、この磁場配向法はエピタキシャル成長技術と同様に高次の結晶配向を実現できる技術である。

第6章 総括

本論文は、実用高温超伝導材料作製基盤技術の構築を目的として、磁場配向法による三軸配向セラミックス作製プロセスについての実験的研究結果をまとめたものである。

第1章では本研究の背景を概説し、超伝導現象の定義と、超伝導物質に共通する特徴と性質について述べ、高温超伝導物質の特徴と性質及び現行の高温超伝導材料作製技術についてまとめた上で、応用に関する課題を挙げた。さらに、本研究で取り扱う磁場配向法の物理と、および配向の制御因子として着目する希土類の1イオン磁気異方性のもたらす磁気的な効果について述べ、それらを利用した具体的な研究方針と、本論文の目的について述べた。

第2章では、本論文を通して用いた実験の要素技術及び評価方法の詳細について述べた。

回転変調磁場による三軸配向では、配向させる対象物質が三軸方向に異なる磁化率(磁気異方性)を持つことを必要条件とする。このため、本論文では、希土類系銅酸化物高温超伝導体のうち、双晶の生成がなく、三軸方向の磁気異方性が明確に定義できる $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (RE124)を選出した。

第3章では、双晶を含まないRE124単結晶の合成について述べた。フラックス法から常圧下で育成を行い、出発原料、結晶成長の温度条件について検討を行い、単結晶育成実験を行ったRE124組成のうち (RE = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) についての常圧下におけるRE124単結晶の育成に成功した。また、出発原料中のバリウム化合物の比較においては、水酸化物を含む原料粉末を用いた単結晶育成プロセスの優位性を明らかにした。温度条件の検討では、重希土類系を用いた系が結晶成長温度領域の幅が200度前後と広く、合成が容易であること、一方、軽希土類系を用いた系では結晶成長の温度領域が存在しないか、あるいは50度前後と非常に狭く、合成が困難となることを明らかにした。また、これらの超伝導転移温度を磁化測定から決定し、本論文において作製したRE124単結晶がRE種に依存した超伝導性を示すことを明らかにした。

第4章では、回転変調磁場を用いた三軸配向の原理証明実験として、RE124単結晶を粉砕してエポキシ樹脂と混合し、試料回転方式の回転変調磁場下に置き、三軸磁場配向実験を室温にて行った。磁場配向における結晶軸の配向度は、物質の磁気異方性によって決定される。このため、配向度の制御因子として、希土類が持つ4f電子の1イオン磁気異方性に着目した。

合成したすべてのRE124の磁場配向を試み、XRD測定から希土類種に依存した磁化軸の関係を明らかにした。結果として、4f電子の軌道の形状を表す二次のスティープネス因子の符号 α_J と、磁化軸の関係が、重・中希土類系においては一致し、軽希土類系では一致しないことを明ら

かにした。このことより、重希土類系の三軸磁気異方性は、常温においても非常に大きく、系の磁気異方性決定因子として支配的であることが示された。さらに、粒径を揃えた RE124 粉末試料から、印加磁場に応じた配向度の変化を調べ、希土類ごとに異なる三軸磁気異方性を明らかにした。また、Er124 の三軸配向体の印加磁場強度や回転速度によって変化する配向度の変化から、磁気異方性の定量的評価を行い、高配向度を実現できる磁場印加条件を決定した。

第 5 章では、エポキシ樹脂を用いた高粘性分散媒中の磁場三軸配向の原理証明的な実験から、低粘性分散媒を用いたスラリーからの三軸配向セラミックス創製を通して、両者間にある技術的障壁の克服を試みた。三軸配向セラミックス作製実験用の対象物質としては、第 4 章で明らかにした各希土類における配向軸・配向度の変化から、超伝導 CuO₂ 面が磁場回転方向に対して平行方向に整列し、かつ高い三軸磁気異方性を持つことが明らかとなった Er124 を選択した。磁場中スリップキャスト法を用いた低粘性分散媒中の三軸磁場配向では、試料(スラリー)の間欠回転に完全同期できず、特に静止工程において、回転工程で受けた粒子の慣性力が、新たな配向度の低下要因となっていることを明らかにした。

第一に、慣性力の抑制による配向度の向上を目的として、異なる二種類の磁場中試料回転方式を用いて三軸配向体を作製した。第 4 章までの原理証明では、一方向へ回転と静止を繰り返す間欠回転磁場を用いて行ってきたが、ここで新たに、静止時間を設けず、回転中心から左右それぞれの方向に回転を繰り返す、首振り式の回転変調方法を導入することで慣性力の抑制を試みた。二種類の回転変調磁場を用いて三軸配向試料を作製し、配向度の変化を調べることで、磁場回転方法の優位性を比較した。慣性力を低減させる首振り式の回転変調方式において作製した三軸配向セラミックスは、一方向の回転変調方式において作製した三軸配向セラミックスよりも相対的に高い配向度を示し、首振り式の回転変調方式での優位性が明らかとなった。

第二に、首振り回転方式の回転変調磁場を用いて、回転速度、回転角度の変化に伴う配向度の変化について調べ、低粘性分散媒で、より高配向度を実現する回転条件を明らかにした。最も高い配向度を示した回転変調磁場条件を踏まえ、スラリーを構成する結晶粒サイズ及び分散媒の粘性を変数としてさらなる高配向化を進めた。これら一連の結果により、粘性制御・粒径制御により最高面内配向度が 7° 程度の配向度を実現した。また、面内配向度が 20° 程度のバルク試料を用いて、磁場中特性にも異方性を示す三軸配向セラミックス作製に成功した。

本論文の成果は、配向度に課題を残しているものの、エピタキシー技術を用いない三軸配向超伝導セラミックス実現の初めての事例である。本論文では試料回転方式の回転変調磁場を用いて配向セラミックスの作製を行ってきたが、さらなる配向度の向上には「磁場回転方式」の導入が必要と思われる。試料ステージでなく、磁石が回転するようにすることで、原理的には分散媒の粘性の問題から解放される。また、成型体作製手法として電気泳動堆積法を利用することで、高配向と厚みを両立した三軸配向厚膜の創出にも展開できる可能性がある。今後、本論文の成果を通じて、高機能高温超伝導材料の創製に向けた新しい超伝導材料工学の構築につながる事が期待される。

本論文に関する研究業績

1. 著書, 学術論文, 国際会議論文

I. 学術雑誌における解説 (招待)

- [1] “磁気科学プロセスのための層状機能性物質の磁気異方性制御”
堀井 滋, 山木 桃子, 奥平 翔太, 春田 正和.
化学工業, **64** (2013) 30-37.
- [2] “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 —”
堀井 滋, 山木 桃子, 下山 淳一, 土井 俊哉.
低温工学, 49 巻 1 号 (2014) 3-10.

II. 学術論文, 国際会議論文

- [1] “Magnetic uni- and tri-axial grain-orientation in superconductors with layered structures”
S. Horii, M. Yamaki, H. Ogino, T. Maeda, J. Shimoyama,
Physica C, **470** (2010) 1056-1059. (査読あり)
- [2] “Magnetic orientation of superconductors with layered crystal structures”
S. Horii, H. Ogino, M. Yamaki, M. Haruta, T. Maeda, J. Shimoyama,
IEEE Transactions on Applied Superconductivity, **21** (2011) 2741-2744. (査読あり)
- [3] “Magnetic tri-axial orientation in $(Y_{1-x}Er_x)_2Ba_4Cu_7O_{15-y}$ superconductors”
S. Horii, S. Okuhira, M. Yamaki, M. Haruta, T. Maeda, J. Shimoyama,
Physica C, **471** (2011) 857-871. (査読あり)
- [4] “Synthesis under ambient pressure and tri-axial magnetic orientation in $REBa_2Cu_4O_8$
(RE = Y, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, and Er)”
M. Yamaki, S. Horii, M. Haruta, T. Maeda, J. Shimoyama,
Physica C, **471** (2011) 872-875. (査読あり)
- [5] “Bi-axial magnetic orientation in a twinned $ErBa_2Cu_3O_7$ superconductor by controlling grain-size”
S. Horii, T. Tanoue, M. Yamaki, T. Maeda, J. Shimoyama,
Superconductor Science and Technology, **24** (2011) 055001. (査読あり)
- [6] “Rare-Earth(RE)-Dependent Tri-axial Magnetic Anisotropies and Growth Conditions in $REBa_2Cu_4O_8$ ”
M. Yamaki, S. Horii, M. Haruta, J. Shimoyama,
Japanese Journal of Applied Physics, **51** (2012) 10107. (査読あり)
- [7] “回転変調磁場下における希土類系高温超伝導体の磁場配向挙動”
堀井 滋, 山木 桃子, 春田 正和, 下山 淳一,
電気学会論文誌 A, **132** (2012) 397-403. (査読あり)
- [8] “Relationship between degrees of orientation and rotating speed in magnetically tri-axial-oriented RE-Ba-Cu-O superconductors”
M. Yamaki, S. Horii, M. Haruta, J. Shimoyama,
Physics Procedia, **27** (2012) 136-139. (査読あり)

- [9] “磁場中スリップキャスト法による $\text{ErBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の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,
 金属・セラミックス研究会資料, 電気学会, **MC12** (2012) 6. (査読なし)
- [10] “Magnetic Tri-Axial Grain Alignment Achieved in Bismuth-Based Cuprate Superconductors”
 S. Horii, R. Nagai, M. Yamaki, T. Maeda, J. Shimoyama, and T. Doi,
Applied Physics Express, **6** (2013) 093102. (査読あり)
- [11] “Tri-axial magnetic alignment and rare-earth-dependent tri-axial magnetic anisotropies in $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ cuprate superconductors”,
M. Yamaki, M. Furuta, T. Doi, J. Shimoyama, and S. Horii,
Material Research Society Symposium Proceedings. in press. (査読あり)
- [12] “Fabrication of tri-axially oriented RE-Ba-Cu-O bulks by magnetic alignment”
M. Yamaki, M. Furuta, T. Doi, J. Shimoyama, and S. Horii,
Physics Procedia, in press. (査読あり)

2. 講演発表

I. 招待講演

- [1] “回転変調磁場を用いた三軸配向性高温超伝導セラミックスの作製”
 山木 桃子, 古田 守, 下山 淳一, 土井 俊哉, 堀井 滋,
 第12回高温超伝導バルク材「夏の学校」in 岩手花巻, ホテル志戸平, 2013年8月23日.
- [2] “磁場配向法による希土類系高温超伝導体の三軸配向性セラミックスの作製”
 山木 桃子.
 平成25年度 低温工学・超電導学会「多次元拘束磁場の発生と物質応答に関する調査研究会」,
 第3回研究会, 京都大学吉田キャンパス, 2014年3月26日(予定).

II. 国際学会

- [1] “SYNTHESIS UNDER AMBIENT PRESSURE AND TRI-AXIAL MAGNETIC ORIENTATION
 IN $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_7$ (RE = Y, Eu, Gd, Dy, Ho, Er)”
M. Yamaki, S. Horii, M. Haruta, T. Maeda, and J. Shimoyama,
 23rd International Symposium on Superconductivity, Program Number : BLP-8,
 2010年11月3日, エポカルつくば. (ポスター発表)
- [2] “RELATIONSHIP BETWEEN DEGREES OF ORIENTATION AND ROTATING SPEED
 IN MAGNETICALLY TRI-AXIAL-ORIENTED RE-Ba-Cu-O SUPERCONDUCTORS”
M. Yamaki, S. Horii, M. Haruta, and J. Shimoyama,
 24rd International Symposium on Superconductivity, Program Number : BLP-12,
 2011年10月26日, タワーホール船堀. (ポスター発表)
- [3] “BEHAVIORS OF ORIENTATION IN Y-BASED CUPRATE POWDERS
 ALIGNED UNDER STATIC, ROTATING AND MODULATED ROTATING MAGNETIC FIELD”
M. Yamaki, M. Haruta, J. Shimoyama, and S. Horii,
 25th International Symposium on Superconductivity, PCP-6,
 2012年12月5日, タワーホール船堀. (ポスター発表)

- [4] “FABRICATION OF TRI-AXIALLY ORIENTED RE-Ba-Cu-O BULKS BY MAGNETIC ALIGNMENT”
M. Yamaki, M. Furuta, T. Doi, J. Shimoyama, S. Horii,
 26th International Symposium on Superconductivity, PCP-44,
 2013年11月20日, タワーホール船堀. (ポスター発表)
- [5] “Tri-axial magnetic alignment and rare-earth-dependent tri-axial magnetic anisotropies in REBa₂Cu₄O₈ cuprate superconductors”
M. Yamaki, M. Haruta, J. Shimoyama, and S. Horii,
 2013 Materials Research Society Fall Meeting, NN9.01,
 2013年12月3日, Hynes Convention Center, Boston, MA, U.S.

III. 国内学会

- [1] “間欠回転磁場による希土類系高温超伝導体の配向と磁気異方性決定因子”
山木 桃子, 堀井 滋, 前田 敏彦, 荻野 拓, 下山 淳一, 岸尾 光二,
 第70回応用物理学学会学術講演会, 講演番号: 9a-ZF-8, 2009年9月9日, 富山大学. (口頭発表)
- [2] “三軸磁場配向した Y 系高温超伝導体の配向度と印加磁場の関係”
山木 桃子, 堀井 滋, 前田 敏彦, 岸尾 光二, 下山 淳一,
 第57回応用物理学関係連合講演会, 講演番号: 17p-T-10, 2010年3月17日, 東海大学.
 (口頭発表)
- [3] “磁場配向法による YBa₂Cu₄O₈ の三軸磁場配向と磁気異方性の定量化”
山木 桃子, 堀井 滋, 前田 敏彦, 春田 正和, 下山 淳一,
 応用物理学会中国四国支部 2010 年度支部学術講演会,
 講演番号: Cp1-6, 2010年7月31日, 高知大学. (口頭発表, 発表奨励賞受賞)
- [4] “REBa₂Cu₄O₈ 高温超伝導体の三軸磁場配向と磁化軸の RE 依存性”
山木 桃子, 堀井 滋, 春田 正和, 前田 敏彦, 下山 淳一,
 第5回日本磁気科学会年会, 講演番号: P-35, 2010年10月22日, 九州大学西新プラザ.
 (ポスター発表)
- [5] “双晶を含まない REBa₂Cu₄O₈ の合成と三軸磁場配向”
山木 桃子, 堀井 滋, 春田 正和, 前田 敏彦, 下山 淳一,
 第58回春季応用物理学関係連合講演会, 講演番号: 26a-CA-7,
 2011年3月26日, 神奈川工科大学. (口頭発表)
- [6] “希土類系高温超伝導体 REBa₂Cu₄O₈ における磁化軸と磁気異方性の RE 依存性”
山木 桃子, 堀井 滋, 春田 正和, 下山 淳一,
 第72回応用物理学学会学術講演会, 講演番号: 2a-ZM-8, 2011年9月2日, 山形大学. (口頭発表)
- [7] “磁場配向法による希土類系高温超伝導体の三軸結晶配向と磁気異方性”
山木 桃子, 堀井 滋, 春田 正和, 下山 淳一,
 第18回ヤングセラミストミーティング in 中四国, 講演番号: K51, 2011年12月10日,
 岡山大学. (ポスター, 口頭発表)
- [8] “間欠回転磁場における希土類系高温超伝導体 ErBa₂Cu₄O₈ の配向度と回転速度の関係”
山木 桃子, 春田 正和, 下山 淳一, 堀井 滋,
 第59回春季応用物理学関係連合講演会,
 講演番号: 18a-C2-6, 2012年3月18日, 早稲田大学. (口頭発表)

- [9] “強磁場下スリップキャスト法による三軸配向性 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 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,
第 73 回応用物理学会学術講演会, 講演番号 : 13a-C11-1,
2012 年 9 月 13 日, 愛媛大学. (口頭発表)
- [10] “強磁場中スリップキャスト法を用いた $\text{ErBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 高温超伝導体の三軸配向セラミックス作製における
粒径と配向度の関係”
山木 桃子, 春田 正和, 下山 淳一, 安田 秀幸, 堀井 滋,
第 7 回日本磁気科学学会年会, 講演番号 : O-09, 2012 年 11 月 20 日, 京都大学. (口頭発表)
- [11] “磁場中スリップキャスト法による $\text{ErBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ 三軸配向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,
第 3 回超電導材料若手研究交流会, 講演番号 : MC-12-6, 2012 年 12 月 6 日, 東京大学.
(ポスター, 口頭発表)
- [12] “強磁場による希土類系高温超伝導体 $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の三軸配向と磁気異方性の RE 依存性”
山木 桃子, 堀井 滋, 春田 正和, 下山 淳一,
超伝導ウインターセミナーSIS 長野 2013, 2013 年 3 月 8 日, ホテルアルパイン長野. (口頭発表)
- [13] “強磁場下スリップキャスト法で作製した三軸配向 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ セラミックスにおける
分散媒粘性と配向度の関係”
山木 桃子, 春田 正和, 下山 淳一, 安田 秀幸, 堀井 滋,
第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 講演番号: 27a-G3-4, 2013 年 3 月 27 日,
神奈川工科大学. (口頭発表)
- [14] “回転変調磁場による三軸配向性 $\text{ErBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ セラミックス作製における磁場印加方法の検討”
山木 桃子, 古田 守, 下山 淳一, 土井 俊哉, 堀井 滋,
第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 講演番号: 18a-P4-13, 2013 年 9 月 18 日, 同志社大学.
(ポスター発表)

IV. 研究会発表

- [1] “研究紹介”
山木 桃子.
第 11 回高温超伝導バルク材「夏の学校」 in 平泉, 国民宿舎サンホテル衣川荘, 2012 年 8 月 20 日.
(口頭発表)

V. 外部資金獲得

- [1] “高 J_c 実用超伝導材料創製のための磁場による三軸配向制御技術に関する研究”
平成 24 年度笹川科学研究助成, 710,000 円.

謝辞

本論文の研究は高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻、物質・環境システム工学コース、堀井研究室及び古田研究室にて、修士の期間も含め平成21年5月から平成26年2月までの間に行われたものです。私の未熟さを受け入れつつ、研究活動を支えて下さった方々に、この場を借りて心からの感謝の気持ちを申し上げたいと思います。

堀井滋准教授(現京都大学)には、磁場を用いた結晶の配向制御という興味深いテーマを与えて頂きました。5年という長い時間を、意義ある研究活動に費やし多くの実績を残すことが出来たこと、また、実験技術や知識のみならず、日常の些細なことであっても、常に真摯に議論にお付き合い下さり、長期にわたる研究活動を多角的に支えて下さったことに心から感謝申し上げます。堀井先生の研究活動に対する誠実な姿勢からは、言葉に出来ない数多くのことを学びました。長い間、本当にありがとうございました。

古田守教授には、堀井先生の京都大学への異動後の私の所属先として、転籍をお引き受け下さってありがとうございました。テーマ外であるにも関わらず、研究に関してもご指導頂きましたことに加え、社会人として、組織人としていかに生きるか、といったことにも貴重なご意見を頂きましたことに、心より感謝申し上げます。ありがとうございました。

谷脇雅文教授には、学部4年からの6年という長い間、研究・学問についてのご助言を頂き、研究活動を支えて頂きましたことに感謝申し上げます。古沢浩教授からは、研究計画の書類上の表現方法や、装置の使用方法など、貴重なご意見を頂いたこと感謝します。

京都大学土井俊哉教授には、京都大学での研究活動にご支援賜りましたことに加え、研究や就職活動などに関してもご助言頂くなど、ご配慮頂きましたことに心より感謝申し上げます。東京大学下山淳一准教授には、研究活動にご支援いただくとともに、学会等でも温かいご助言を頂きましたことに感謝申し上げます。物材機構高野義彦先生には、インターンで1ヶ月過ごしたのみの私にも装置の使用をお許し下さり、また、就職活動に関しては多大なご支援を頂くというご配慮を頂きましたことに、心から感謝申し上げます。高野研究室出口啓太氏には装置使用に関して懇切丁寧なご指導頂きましたことに感謝申し上げます。ありがとうございました。

西郷和彦教授には、申請書類の書き方や、プレゼンテーションにおける、読み手・聞き手にストレスのない表現の仕方を教えて頂いて、どのご助言からも目から鱗が落ちる思いでした。内容の同じ話でも、ストーリーの展開の仕方によって、受け手の印象は大きく変わるという、明確で具体的なアドバイスをありがとうございました。学部在籍時の指導教員である前田敏彦教授には、装置の使用など、転籍前と変わらぬご配慮を頂き、また就職活動に関しても力強いご支援を頂きましたことに感謝申し上げます。春田正和助教には、装置の管理や実験方法に関してご指導頂きましたことに感謝しています。新田紀子講師には装置の使用方法に関してご指導頂くとともに、先輩女性研究者として就職活動や研究活動に関しての相談に乗って頂きましたことに感謝申し上げます。

最後に、この充実した研究生活を支えてくれた母に感謝の気持ちを込めて、本論文を閉じたいと思います。

平成26年 3月

山木 桃子