解説

回転変調磁場を用いた希土類系高温超伝導体の3次元結晶配向

堀井 滋*, 土井 俊哉

京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町.

Three Dimensional Crystal Orientation in Rare-earth-based Cuprate Superconductors by Modulated Rotating Magnetic Field

Shigeru HORII* and Toshiya DOI

Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501 Japan.

Received June 9, 2016; Revised July 5, 2016; Accepted July 6, 2016

ABSTRACT

Modulated rotating magnetic field (MRF) enables bi-axial grain arrangement of substances with tri-axial magnetic anisotropy. Even feeble magnetic (paramagnetic and diamagnetic) substances become target materials for the magnetic grain alignment by using a 10 tesla-class strong magnet. In this review article, the authors introduce high potential of the magnetic alignment technique using MRF as a fabrication process of bi-axially grain-oriented rare-earth(RE)-based cuprate superconductors. In the former topic, the bi-axial magnetic alignment of RE-based cuprate superconductors without twin microstructures at room temperature are reported for the clarification of RE-dependent magnetization axes and tri-axial magnetic anisotropies. In the latter topic, the authors show the bi-axial magnetic alignment of practical RE-based superconductors, $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (RE123), with twin microstructures. The inplane orientation degrees in RE123 were lowered compared with those in RE-based cuprates without twin microstructures; however, bi-axial magnetic alignment has been successfully achieved even in RE123 with twin microstructures.

KEY WORDS

magnetic alignment, superconductor, oxide, magnetic anisotropy, rare earth ion

1 緒 言

わが国の超伝導技術と低温技術の発展によって、高価で取り扱いが難しい液体ヘリウムでの冷却が不要な冷凍機冷却方式の超伝導電磁石（伝導冷却式超伝導磁石, Fig. 1 (a) 参照）が開発され^{1,2)}, 1994 年頃世界に先駆けて市販された。これにより、液体ヘリウムの液化・回収設備をもたない研究機関・組織でも 10 テスラ級の強磁場環境が比較的簡便に手に入れられるようになった。この結果、強磁場環境で応答を示すと考えられる弱磁性物質を対象とした磁気科学的研究が飛躍的に進展した。多種多様な研究が行われており、その中でも材料作製プロセスとして期待され着実な成果が見られる磁気科学プロセスの一つが磁場配向である。現在では、強磁場を用いることで様々な弱磁性物質の磁化容易軸および磁化困難軸の配向³⁾に加えて、最近では回転変調磁場を利用した二

Fig. 1 (a) Photo image of cryogen-free superconducting magnet and sample-rotation system. (b) Schematics of bi-axial crystal alignment in a modulated rotating magnetic field and measured surfaces, α , β , and γ , for determination of magnetization axes.

* Corresponding author, E-mail: horii.shigeru.7e@kyoto-u.ac.jp

(三) 軸結晶配向^{4,5)}が実現している。

磁場配向を実現するには、磁場印加によって粒子に配向エネルギーを与える必要があるが、この配向エネルギーは磁場の2乗に比例して大きくなる。このことは、常伝導電磁石(発生磁場: 1 テスラ程度)と上記の10 テスラの超伝導電磁石の間で、同一の粒子が受ける配向エネルギーとして100 倍の差につながることを意味する。詳細に理解するため、静磁場中における第一磁化容易軸の配向条件の式を以下に示す。

$$\frac{B^2}{2\mu_0} \Delta\chi \cdot V > k_B T \quad (1)$$

配向エネルギーは、上述の通り、磁場(B)の2乗に比例するほか、磁化容易軸とその垂直方向の磁化率の差($\Delta\chi$, 以後、磁気異方性)や粒子の体積(V)に比例する。ここで、 μ_0 , k_B , T はそれぞれ真空透磁率、体積、ボルツマン定数、絶対温度である。室温での磁場配向の場合、この配向エネルギーが約300 Kにおける熱擾乱エネルギーを上回ることが配向実現の必要最低限の条件となる。また、これを磁化困難軸の配向に拡張すると、磁場の項が回転磁場を表す磁場回転面の時間平均磁場となり、 $\Delta\chi$ は磁化困難軸に対して垂直方向と磁化困難軸方向の磁気異方性とする事で式(1)が適用できるようになる。但し、磁化困難軸の配向には、磁場の回転に対して磁化容易軸が追従しないような高速の回転磁場^{3,6)}が必要であることを付記する。

これらを踏まえると、三つの結晶軸を磁場で整列するには、原理的には第一磁化容易軸と磁化困難軸を同時に整列できるような磁場を与えれば良い。その磁場の一つが間欠回転磁場である。Fig. 1 (b)に、回転変調磁場配向の一つである間欠回転磁場配向と結晶配向の関係を表した概念図を示す。間欠回転磁場の発生は水平磁場を水平方向に180度ごとに回転・静止を繰り返すことで実現する。静止工程で静磁場の効果が現れ磁場印加方向に第一磁化容易軸が配向し、回転工程で回転磁場の効果として磁場回転面に対して垂直方向に磁化困難軸が配向する。それぞれの工程に要する時間が緩和時間より短ければ、間欠回転磁場による二軸配向が実現する。Fig. 1 (b)のような間欠回転磁場の場合、回転角度の原点を α 面の垂直方向が回転する水平磁場(B_a)と一致するときと定義し、回転角度が0度および180度のとき、回転速度(あるいは角速度) Ω で回転している磁場を静止させる工程(静止時間: t_1)を含んでいるものとすると、原理的には、 $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$ なる三軸結晶磁気異方性が存在する結晶粒子について、回転効果によって磁化困難軸(χ_3 軸)は γ 面に対して垂直に整列し、さらに180度ごとに現れる静止磁場で α 面の垂直方向に第一磁化容易軸(χ_1 軸)が整列する。したがって、残りの第二磁化容易軸(χ_2 軸)も自動的に β 面の垂直方向に整列することになり、二軸結晶配向が達成される。なお、本稿で用いる超伝導磁石は300 kg 超の重量物であるため、Fig. 1 (a)に示したような試料回転機構を室温ボア内の磁場中心位置に設置して試料の回転制御によって間欠回転磁場を発生させている。

筆者らは、二軸結晶配向が可能なこの磁場配向法の適用にふさわしい機能性物質として銅酸化物高温超伝導体(以降、

高温超伝導体)に着目した。高温超伝導体における超伝導電子対の相関距離(コヒーレンス長)が極めて短いことに加えて、超伝導性を生み出す2次元の CuO_2 面とこの面にキャリアを供給するブロック層が c 軸方向に積層した異方的結晶構造および超伝導電子対の異方性(d 波対称性)という高温超伝導体特有の事情もあり、 c 軸配向に加えて CuO_2 面内方向においても a, b 軸の配向が不可欠となる。すなわち、二軸結晶配向が実用上要求される。実際、 c 軸方向と同時に a, b 軸方向の CuO_2 面の整列度が結晶粒界の臨界電流密度(J_c)を決定付ける⁷⁾。これを踏まえ、二軸結晶配向を実現する実用プロセスとしてエピタキシャル成長を利用した溶融凝固法⁸⁾や薄膜法⁹⁾が希土類(RE)系高温超伝導体 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ で(臨界温度(T_c)は90 K 超)用いられている。なお、一軸配向(c 軸配向)ではあるが薄膜型超伝導線材にはない大断面積を実現できる圧延法¹⁰⁾もビスマス系高温超伝導体($T_c \sim 110$ K)で実用化され市販に至っている。薄膜法と圧延法において液体窒素温度(77.3 K)、自己磁場下での臨界電流(送電性能の上限)はどちらも1 cm 幅で数百アンペア程度であり、現状の高温超伝導線材には高配向性と大断面積が両立したものが存在しないことによる。

磁場配向法には二軸結晶配向が可能であることに加えて、室温の非真空プロセスであることや高配向性のテンプレートが不要であることなどの利点がある。上記の高温超伝導線材の現状を考慮すると、実用上高度な結晶配向を要する高温超伝導体に磁場配向法を適用させることで、高配向度と大断面積が両立した大容量の高温超伝導材料の新しい製造技術となる可能性をもつ。近年では高温超伝導線材を利用した様々な応用研究¹¹⁾も着実に進められており、液体ヘリウム温度よりも高い運転温度や冷凍機の負荷低減を実現した伝導冷却式超伝導磁石やNMR用マグネットの技術開発もその一つである。このとき重要となるのが、低価格の高温超伝導線材の開発である。磁場配向を材料作製プロセスとして用いた高温超伝導線材では、大容量化とプロセスコスト低減を通じた低コスト化が期待できる。この低コスト化が磁場発生装置の低価格化につながり、これがさらに製造コストを下げた磁場配向高温超伝導線材の製造が可能となる、といった磁場配向→低コスト線材→低価格磁石→磁場配向の循環が出来上がる可能性がある。しかし、現実を目を向けると、二軸結晶配向を可能とする磁場配向法は最近開発されたものであり、磁場に対する高温超伝導体の配向挙動(どの方向に、どの程度の磁場で、どれくらい配向するのか)が全くわかっていない。詳細は後述するが、特に実用超伝導材料であるRE123相は結晶粒子内に双晶組織を形成し、磁場配向には極めて不利な物質であると予想されるので、原理証明を含めた磁場に対する基本的な応答から理解する必要がある。

本稿では、高温超伝導物質の三軸磁場配向に関する2つの話題について述べる。第一の話題では、斜方晶構造を有するRE-Ba-Cu-O系における二軸磁場配向について述べる。双晶構造を含まない結晶粒における間欠回転磁場での配向挙動から、RE-Ba-Cu-O系におけるRE種に依存した磁化軸およ

び三軸結晶磁気異方性を議論する。第二の話題が、実用高温超伝導物質であるRE123の二軸磁場配向である。本質的に双晶を含み結晶粒レベルでの磁気異方性の消失（あるいは低下）が起こる物質系での間欠回転磁場下での配向挙動について紹介し、実用超伝導材料創製に向けた磁場配向法の位置づけについて総括する。

2 希土類系高温超伝導体の磁化軸と分子レベルの磁気異方性

Fig. 2 に実用高温超伝導体RE123 および類縁構造をもつ高温超伝導物質 $\text{RE}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_y$ (RE247) の結晶構造を示す。いずれも90 K級の T_c を有する^[12,13]が、大気中で合成が可能であるRE123が実用超伝導材料として主に研究が進められている。また、本稿で重要な基本的情報を挙げると、双晶組織形成の有無が両相の結晶粒内の組織の違いとして存在する。この違いが生じるメカニズムは以下の通りである。両相とも一次元Cu-O_{1-δ}一重鎖部を含み、ここで酸素不定比性が生じる。ところが、Fig. 2 (b) で示したRE247相には酸素不定比性のない一次元Cu-O二重鎖も含有するため相生成時から斜方晶で冷却による酸素量増加が起こっても変化はしない。一方、RE123相には一次元二重鎖を含まないため、RE123相の生成時はCu-O_{1-δ}鎖の酸素はほとんど存在せず正方晶となる。冷却による酸素量増加に伴い正方晶-斜方晶の構造相転移が起こると、相転移によるひずみ緩和のため、*ab*面内には互いに直交した2種類のドメインを含んだ双晶が形成される。

まず、双晶を含まない斜方晶構造のRE系高温超伝導体の回転変調磁場における配向挙動を明らかにするため、RE247粉末を間欠回転磁場下で配向させ磁化軸および磁気異方性を調べた。Fig. 3 (a) に、Er247粉末を10テスラの間欠回転磁場、エポキシ樹脂中で配向させたEr247粉末配向体の α 、 β 、 γ 面のXRDパターンを示す。 α 面、 β 面、 γ 面においてそれぞれ、(0*k*0)、(*h*00)、(00*l*)の回折ピークだけが強められている。この結果は、10テスラの間欠回転磁場下でEr247の3つの結晶軸が分離していることを示している。つまり、第一磁化容易軸、第二磁化容易軸、磁化困難軸方向にそれぞれ、*b*軸、*a*軸、*c*軸が整列した二軸結晶配向^[14]が実現していることを意味する。このEr247粉末配向体の二軸配向性を理解するために、*c*軸配向面である γ 面を測定点とした(0113)極点図

Fig. 2 Crystal structures of (a) RE123 and (b) RE247.

をFig. 3 (b) に示す。明らかにEr247の斜方晶性を反映した二回対称性の高いスポットを形成していることが見て取れる。すなわち、Fig. 3 (a) から示唆されたように、*a*、*b*、*c*軸はそれぞれ磁気的に分離され二軸配向されていることが極点図からも明らかである。また、スポット状の回折が得られていることから、磁場配向法でも高い二軸配向性が得られたこともわかる。配向度の詳細については次節で議論する。

上述の磁化軸から、Er247相の磁化率の大小関係は、 $\chi_b > \chi_a > \chi_c$ である。なお、RE種を4f電子が含まれていないYとしたY247の場合でも10テスラの間欠回転磁場下で二軸配向するが、第一磁化容易軸、第二磁化容易軸、磁化困難軸はそれぞれ*c*軸、*a*軸、*b*軸^[5,15]となった。すなわち、Y247相の磁化率の大小関係は、 $\chi_c > \chi_a > \chi_b$ である。このことから、RE種によって磁化軸が異なることだけでなく、配向に必要な磁場を決定付ける因子の一つである結晶磁気異方性 ($\Delta\chi$)

Fig. 3 (a) XRD patterns at α , β , and γ planes and (b) (0113) pole figure at γ plane for the Er247 powder sample aligned in the MRF of 10 tesla.

Table 1 Magnitude relationship of χ for RE247.

	RE								
	Y	Pr	Nd	Sm	Eu	Dy	Ho	Er	Tm
α_j (RT)	0	< 0	< 0	> 0	> 0	< 0	< 0	> 0	> 0
RE247	$c > a > b$	$c > a > b$	—	—	$b > a > c$	$c > a > b$	$c > a > b$	$b > a > c$	—
RE124	$c > a > b$	$c > a > b$	$c > a > b$	$c > a > b$	$b > a > c$	$c > a > b$	$c > a > b$	$b > a > c$	$b > a > c$

が異なる可能性を意味する。まず、RE 種による磁化軸の変化を総合的に明らかにするため、著者らは双晶を含まない RE 系高温超伝導体として、RE247 相に加えて比較的多くの RE に対して合成可能な $\text{REBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (RE124) 相の磁化軸¹⁶⁾を調べた。磁化軸の決定には、Fig. 3 (a) で述べたように、10 テスラの間欠回転磁場で作製した粉末配向体の XRD 回折パターンを用いた。紙面の都合上 XRD パターンの詳細については割愛するが、RE247 および RE124 の磁化率の大小関係を Table 1 に示した。なお、 $\chi_c > \chi_a > \chi_b$ なる関係の表記として便宜的に $c > a > b$ と略した。また、室温における RE^{3+} イオンの 2 次の Stevens 因子の符号 (α_j)¹⁷⁾ についても併せて示した。 α_j は、弱いながらも有限に存在する結晶場の影響を受けた 4f 電子分布の広がり方の違いを表す指標であり、符号の違いによって正方対称場中で葉巻型 ($\alpha_j > 0$) とパンケーキ型 ($\alpha_j < 0$)、球形 ($\alpha_j = 0$) になる¹⁷⁾ ことが報告されている。Table 1 の結果を見ると、2 つの特徴が見て取れる。第 1 の特徴は RE247 相と RE124 相の磁化率の関係として $\chi_c > \chi_a > \chi_b$ および $\chi_b > \chi_a > \chi_c$ の 2 通りが存在し、同一の RE 種であれば磁化軸が一致することである。4f 電子が含まれていない $\text{RE} = \text{Y}$ においても $\chi_c > \chi_a > \chi_b$ の関係を示し、 CuO_2 面および Cu-O 一次元鎖の Cu イオンが生み出す磁気異方性が存在する。このことを考慮すると、4f 電子を有する RE イオンを含む RE124 や RE247 相の場合、系の磁化軸は主に Cu イオンと RE イオンの磁気異方性の競合・協奏によって系の磁化軸が決まることがわかる。

第 2 の特徴は、重希土類イオンを含む場合、磁化軸は明らかに α_j と強い相関を持ち、 RE^{3+} の一イオン磁気異方性が RE124 の磁化軸決定因子¹⁶⁾ となっていることである。少なくとも $\alpha_j > 0$ の $\text{RE} = \text{Er, Tm}$ の場合、RE イオンの存在により $\text{RE} = \text{Y}$ における Cu イオンが形成する磁化軸を転換させていることから、Er イオンや Tm イオンの磁気異方性は Cu イオンのそれよりも大きいことがわかる。従って、RE イオンは、斜方晶対称場中で葉巻型やパンケーキ型の電子分布からさらに a, b 軸方向にも歪んだ 4f 電子の電子分布を有していると推察される。特に重希土類イオンでは、この電子分布が大きな c 軸磁気異方性 ($\Delta\chi^{ca} \equiv \chi_c - \chi_a$) や ab 面内磁気異方性 ($\Delta\chi^{ab} \equiv \chi_a - \chi_b$) につながっている可能性がある。

Table 1 の結果より間欠回転磁場の印加方向と CuO_2 面の配向方向の関係が明らかになったが、各 RE イオンあるいは RE247 相の三結晶軸間の磁化率の差 (三軸結晶磁気異方性) がどの程度の大きさをもつかが次の興味として出てくる。式 (1) で明らかなように、粒子サイズが同じであれば磁気異

方性の大小関係は配向磁場の大小関係に直結し、RE 種の選択が配向体作製に用いる磁石の仕様に関わってくる。磁場配向に適する高い磁気異方性をもつ RE イオンを選択するためには、RE247 相の三軸結晶磁気異方性に関する知見が必要となる。本稿では、磁場配向法を利用し、磁化軸の関係が相反する (α_j が逆の符号をもつ) 2 種類の希土類イオン (RE, RE') の比を変化させることで起こる磁化軸の転換現象を利用する。これを踏まえ、室温で $\alpha_j < 0$ もしくは $\alpha_j = 0$ をもつ RE として Y, Dy, Ho を、 $\alpha_j > 0$ をもつ RE' イオンとして Er, Eu を選択し、固相反応法で RE と RE' の固溶体を合成できる $(\text{RE}_{1-x}\text{RE}'_x)_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-y}$ 相 [(RE_{1-x}RE'_x)247 相] の磁化軸を調べた。結果の一例として、10T の間欠回転磁場下で配向させた $(\text{Ho}_{1-x}\text{Er}_x)247$ 粉末配向体での結果を紹介する。

Fig. 4 (a) および 4 (b) に、 $(\text{Ho}_{1-x}\text{Er}_x)247$ 粉末配向体 ($x = 0 \sim 1$) の α 面および γ 面を測定面とした XRD パターンをそれぞれ示す。上述のように、Fig. 4 (a) で示した α 面の XRD パターンから第一磁化容易軸を決定することができる。まず、 $x = 0$ ($\text{Ho}247$) では (00 l) 面の回折ピークだけが強められ、第一磁化容易軸が c 軸である。ところが、 $x = 0.1$ (10% の Er ドープ) では (00 l) ピークに加えて ($h00$) ピークが現れ、 $x = 0.3$ ではほぼ第一磁化容易軸が a 軸方向に転換した。Er ドープがさらに進むと、 $x = 0.8$ で ($h00$) ピークに加えて ($0k0$) ピークが現れるようになり、 $x = 0.9$ ではほぼ第一磁化容易軸が b 軸方向に転換した。この結果より、 c 軸から a 軸への第一磁化容易軸の転換が起こる Er ドープ量 (x_c^{c-a}) が $x_c^{c-a} \sim 0.15$ であり、 a 軸から b 軸への第一磁化容易軸の転換が起こる Er ドープ量 (x_c^{a-b}) は $x_c^{a-b} \sim 0.85$ と決められる。 x_c で $\Delta\chi = 0$ となることを利用すると、 $\Delta\chi^{\text{Ho}247} : x_c = |\Delta\chi^{\text{Er}247}| : 1 - x_c$ から、 $\text{Ho}247$ に対する $\text{Er}247$ の磁化率差の比 ($|\Delta\chi^{\text{Er}247}| / |\Delta\chi^{\text{Ho}247}|$) という形で磁気異方性の半定量化ができる。つまり、 $x_c^{c-a} \sim 0.15$ より c 軸磁気異方性の比として $|\Delta\chi^{\text{Er}247, c-a}| / |\Delta\chi^{\text{Ho}247, c-a}| \sim 5.7$ が、 $x_c^{a-b} \sim 0.85$ より ab 面内磁気異方性の比として $|\Delta\chi^{\text{Er}247, a-b}| / |\Delta\chi^{\text{Ho}247, a-b}| \sim 0.18$ が得られる。次に、Fig. 4 (b) に示した γ 面を測定面とした XRD パターンに目を移す。この結果からは磁化困難軸の変化が読み取れる。 $x = 0$ ($\text{Ho}247$) では ($0k0$) ピークだけが強められ、磁化困難軸が b 軸である。(020) ピークと (0026) ピークが重なるため磁化困難軸の変化の様子がわかりにくい。が、 $x = 0.4 \sim 0.6$ で ($0k0$) ピークから ($00l$) ピークへとシフトする。これ以降、Er ドープがさらに進んでも磁化困難軸は変化しなかった。したがって、 b 軸から c 軸への磁化困難軸の転換が起こる Er ドープ量 (x_c^{c-b}) はおおそ $x_c^{c-b} \sim 0.5$ であり、磁気異方性の比として $|\Delta\chi^{\text{Er}247, c-b}| / |\Delta\chi^{\text{Ho}247, c-b}| \sim 1$ が得られる。

Fig. 4 XRD patterns at (a) α and (b) γ planes for the (Ho,Er)247 powder samples aligned in the MRF of 10 tesla.

上述の方法を $(\text{RE}_{1-x}\text{RE}'_x)\text{247}$ 相 ($\text{RE} = \text{Y, Dy, Ho, RE}' = \text{Er, Eu}$) に適用し、室温における $|A\chi^{\text{RE}'247,c-a}|/|A\chi^{\text{RE}247,c-a}|$ および $|A\chi^{\text{RE}'247,a-b}|/|A\chi^{\text{RE}247,a-b}|$ を実験的に決定した。Table 2 に、10 テスラの間欠回転磁場で作製した粉末配向体の各面の XRD パターンから決定した $(\text{Ho}_{1-x}\text{Er}_x)\text{247}$, $(\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x)\text{247}$, $(\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x)\text{247}$ および $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{247}$ の x_c^{c-a} および x_c^{a-b} の値を示す。Y247 の c

Table 3 Ratio of $A\chi$ for RE247 (RE = Eu, Dy, Ho, Er) to that for Y247.

	$A\chi^{ca}$	$A\chi^{ab}$
Y247	1	1
Eu247	~ 0.053	~ 5.7
Dy247	~ 10	~ 57
Ho247	~ 2.8	~ 45
Er247	~ 16	~ 8.1

軸・面内磁気異方性をそれぞれ 1 と仮定すると、Table 2 の x_c 値から RE247 (RE = Eu, Dy, Ho, Er) の磁気異方性が Y247 に対する比として芋づる式に決定できるので、RE247 における c 軸・面内磁気異方性の大小関係や Cu イオンと RE イオンの競合関係・協奏関係が総合的に議論できるようになる。磁気異方性の絶対値の比として得られた結果を Table 3 に示す。前述の通り、本稿の実験だけから磁化率差 (磁気異方性) の値を決定することは不可能であるが、Table 3 の相対的な比較からでも RE イオンが生み出す三軸結晶磁気異方性の新たな特徴を十分に見出すことができる。例えば、同じ $\alpha_j < 0$ で大きな一イオン磁気異方性を有する重 RE イオンの Dy, Ho において、面内磁気異方性は同程度でも c 軸磁気異方性に約 4 倍の差があることが見えてくる。また、別の重 RE イオンである Er イオンは、Ho や Dy イオンと比べて c 軸磁気異方性は最も高い一方で、面内磁気異方性は一桁小さいこともわかる。さらに、室温で非常に弱い磁気異方性をもつとされる Eu ($\alpha_j > 0$) においては、Er イオンと同程度の面内磁気異方性を生み出すイオンであることもわかってくる。本稿では 5 種類の RE247 を用いたが、RE247 相の固溶系を利用した二軸磁場配向をすべての RE247 相に展開することで希土類イオンの三結晶軸方向の一イオン磁気異方性を理解できるようになる。この知見は、本稿の希土類系高温超伝導体の物質選択だけでなく、「三結晶軸間の」結晶磁気異方性を最大化した三軸磁場配向用機能性物質の開発に対しても重要な情報となる。

3 双晶を含む $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ 実用高温超伝導体の二軸磁場配向

前節では、双晶を含まない RE247 と RE124 の二軸磁場配向から RE-Ba-Cu-O の磁化軸や分子レベルの三軸結晶磁気異方性について述べた。前述のように、実用高温超伝導材料とされているのが双晶を含む RE123 相である。超伝導を示す RE123 は RE124 と RE247 と同様に分子レベルでは斜方晶構造を有するが、この斜方晶の発現は酸素不定比性によって相生成時の正方晶 ($y \sim 6$) から室温への温度低下とともに酸素量が上昇することによって引き起こされる構造相転移の結

Table 2 Values of x_c for $(\text{RE, RE}')\text{247}$.

	$(\text{Ho}_{1-x}\text{Er}_x)\text{247}$	$(\text{Y}_{1-x}\text{Er}_x)\text{247}$	$(\text{Dy}_{1-x}\text{Er}_x)\text{247}$	$(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{247}$
x_c^{c-a}	~ 0.15	~ 0.06	~ 0.4	~ 0.95
x_c^{a-b}	~ 0.85	~ 0.11	~ 0.875	~ 0.15

果である。この構造相転移によって粒子内に ab 面内に大きな歪みが導入されるが、 a 軸が直交する 2 種類のドメインが結晶粒内に微細に存在する双晶組織を形成することで歪みが緩和される。仮に結晶粒子に含まれる 2 種類のドメインが等しく存在するとき、結晶粒レベルの CuO_2 面方向の磁気異方性は消失し等方的となると考えられる。このとき、間欠回転磁場を印加しても RE123 粒子の二軸配向は原理的に実現しない。また、仮にドメインに不均質が存在しても、結晶粒レベルの磁気異方性は RE124 や RE247 のそれと比較して著しく低くなると予想される。しかし、結論から述べれば、双晶が存在していても RE123 の二軸磁場配向は可能であることがわかった。まず、磁場中コロイドプロセスによる厚膜型超伝導線材や超伝導バルク磁石の作製を念頭に、水平方向に CuO_2 面が揃うような磁化軸 ($\chi_b > \chi_a > \chi_c$) をもち、かつ磁気異方性が高い重希土類イオンである Er に着目した。

Fig. 5 (a) に、圧粉成型後に焼結し、また十分に酸素アニールした Er123 粉末を用いて 10 テスラの間欠回転磁場・エポキシ樹脂中で配向させた Er123 粉末配向体の α , β , γ 面の XRD パターンを示す。まず、 γ 面の結果に着目すると、123 相の (00 l) ピークだけが強められていることから、 γ 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。この γ 面に対する c 軸配向は、Fig. 3 (a) で示した Er247 粉末配向体と同様の傾向である。一方、 α 面と β 面の結果を見ると、いずれも (110), (h 00), (0 k 0) ピークが強められた。Fig. 3 (a) で示したように、双晶を含まない Er247 粉末配向体の場合、 α 面と β 面にそれぞれ b 軸および a 軸由来の回折ピークだけ現れていたことから、Er123 粉末配向体での結果と大きく異なっている。したがって、Fig. 5 (a) の Er123 粉末配向体の XRD パターンは双晶を含む Er123 粒子特有の配向状態を反映していることになる。詳細に見てみると、(h 00) ピークと (0 k 0) ピークの強度の大小関係が α 面と β 面で入れ替わっている。このことから、Er247 と同様に Er123 粒子も α 面と β 面の垂直方向にそれぞれ b 軸および a 軸が向いているが、Er123 粒子内には双晶が存在するため直交するもう一つのドメインの結晶軸（それぞれ b 軸および a 軸）が α 面と β 面の垂直方向に向くことにもなる。つまり、(h 00) ピークと (0 k 0) ピークの共存が α ・ β 両面で起こる。このような回折ピークの共存が起こっているものの、分子レベルでの Er123 相の磁化軸の関係は $\chi_b > \chi_a > \chi_c$ であり、Er124⁽⁶⁾ や Er247⁽¹⁴⁾ と同じである。この結果から、双晶を含み CuO_2 面方向の結晶粒レベルの磁気異方性が低下・消失している可能性のある Er123 粒子においても 10 テスラの間欠回転磁場の印加により二軸配向することがわかる。さらに、二軸結晶配向性をおおまかに理解するため、 c 軸配向面である γ 面を測定点とした (103) 極点図を Fig. 5 (b) に示す。明らかに Fig. 3 (b) の Er247 粉末配向体の極点図と異なり、四回対称性のスポットを形成する。これは双晶組織をもつ Er123 粒子が二軸配向した結果を反映したものであり、Fig. 5 (a) の結果と矛盾しない。なお、 CuO_2 面内 (ab 面内) には双晶により 90 度ずれて接合した粒界が存在するが、上述の超伝導電子対の異方性による粒界の送電性

Fig. 5 (a) XRD patterns at α , β , and γ planes and (b) (103) pole figure at γ plane for the Er123 powder sample aligned in the MRF of 10 tesla.

能の低下は起こらないため、この 90 度粒界は実用上問題とはならないことを付記する。また、スポット状の回折が得られていることから、双晶による結晶粒レベルの磁気異方性の低下・消失が起こる Er123 粒子においても磁場配向法で高い二軸配向性が得られることが示された。一方で、Er247 粉末配向体の極点図では見られないリング状の回折が現れている。このリング状の回折が XRD パターンの (110) ピークの発現につながっていると考えれば、一部の Er123 粒子は二軸配向せず c 軸（一軸）だけ配向していることになる。この粒子は、2つのドメインの存在比が 1 もしくはほぼ 1 に等しい双晶組織を有し、結晶粒レベルで CuO_2 面方向にはほぼ等方的な磁気特性をもっていると考えられる。

Er123 粉末配向体に加えて様々な RE123 粉末 (RE = Y, Nd, Sm, Dy) について、室温、エポキシ樹脂中で同様の磁場配向実験 (10 テスラの間欠回転磁場) を行った。これらの粉末

Fig. 6 Relationship between type of RE and D_w for the RE123 and RE247 powder samples aligned in the MRF of 10 tesla. (a) Degrees of the c-axis orientation. (b) Degrees of the inplane orientation.

配向体のロッキングカーブ測定 of the half-width ($\Delta\omega$) から c 軸配向度および面内配向度を明らかにし、RE247 粉末配向体との比較を行った。Fig. 6 (a) および 6 (b) に RE123 粉末配向体の c 軸配向度および面内配向度をそれぞれ示す。なお、双晶を含まない RE247 粉末配向体 (RE = Y¹⁸, Eu¹⁸, Dy¹⁹, Er¹⁸) の結果についても併せて示してある。まず、Fig. 6 (a) の c 軸配向度の結果に着目すると、10 テスラの間欠回転磁場下では、粉末配向体の c 軸配向度は $\Delta\omega = 1 \sim 2$ 度を示し、RE 種や相の違い (双晶の有無) によらずほぼ一致していることがわかる。双晶組織は ab 面方向で発生するため双晶による c 軸配向度への影響は小さいと考えられるが、これを裏付ける結果となっている。一方、双晶組織が直接的に影響すると考えられる面内配向度 (Fig. 6 (b)) の場合、双晶を含む RE123 粉末配向体の $\Delta\omega$ は RE247 粉末配向体のそれより大きく、RE123 粉末配向体では面内配向度が低下していることがわかる。具体的な値を述べれば、RE 種によるが、RE247 粉末配向体では $\Delta\omega = 0.5 \sim 3.5$ 度であり、RE123 粉末配向体では $\Delta\omega = 3 \sim 6$ 度となった。面内配向度の低下が起こっているものの、双晶組織が存在する RE123 においても高温超伝導体実用化の一つの基準である 10 度未満の面内配向度が実現できている。エポキシ樹脂中の粉末配向実験という磁場配向の有効性を検証する原理証明レベルの研究結果であるが、高配向基材上の薄膜成長や種結晶を用いた溶融凝固といったエピタキシャル成長技術を用いない新しい実用高温超伝導体 RE123 の二軸配向技術が存在することを示した。但し、双晶組織の不均質性と二軸磁場配向実現の関係や面内配向度に与える影響などについては定量的な議論に至っていないのが現状であり今後の課題である。

4 まとめ

本稿では、二軸結晶配向が実用化に必要な高温超伝導物質のうち希土類系高温超伝導物質に焦点を当て、RE 種に依

した磁化軸や三軸結晶磁気異方性について述べた。双晶を含まない RE247 相や RE124 相の場合、結晶磁気異方性は RE³⁺ イオンの一イオン磁気異方性と Cu イオン (超伝導 CuO₂ 面および Cu-O 鎖の両方) の磁気異方性の競合もしくは協奏の結果として決まる。したがって、固溶系の活用も含めた RE 種の適切な選択により、高い磁気異方性の実現を通じた配向磁場の低減が期待できることがわかった。一方、実用超伝導物質である RE123 の場合、双晶を含むために上記の結晶磁気異方性に加えて結晶粒レベルの ab 面方向の磁気異方性の低下を考慮する必要があるが、磁場配向法による二軸配向が可能であることを実験的に示した。

現時点において、双晶組織をもつ RE123 粒子がなぜ二軸磁場配向するのか?、さらなる面内配向度向上に向けた材料学的設計指針が存在するのか?、など未解明の点があり、解決すべき課題は多い。しかし、磁場配向法は粉末を原料としたスリップキャスト法などのコロイドプロセスと親和性があるため、これらのプロセスとの融合による低コスト高温超伝導線材やバルク超伝導磁石への実用に向けた展開が期待できる。特に、我々は、精密な温度制御を要する溶融凝固や薄膜成長で必要となる真空系を必要とせず粉末原料が室温で擬似単結晶に変換できることや、大容量送電に必要な高配向度と大断面積を両立した高温超伝導線材が存在しないことに着目しており、低コストで大容量の高温超伝導線材の製造プロセスの構築に向けて磁場中コロイドプロセスを駆使し高配向性と粒間結合の実現が次の課題となる。

5 謝 辞

本稿における研究成果は、藤岡祥太郎、西岡寛広、有本樹、奥平翔太、下元直也の各氏との共同研究によるものです。本研究の一部は村田学術振興財団の助成によって行われました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) K. Watanabe, S. Awaji, T. Fukase, Y. Yamada, J. Sakuraba, F. Hata, C. K. Chong, T. Hasebe, M. Ishihara: Cryogenics, **34** (1994) 639.
- 2) K. Watanabe, S. Awaji: J. Low Temp. Phys., **133** (2003) 17.
- 3) T. Kimura: Polymer J., **35** (2003) 823-843.
- 4) T. Kimura, F. Kimura, M. Yoshino: Langmuir, **22** (2006) 3464.
- 5) T. Fukushima, S. Horii, H. Ogino, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, J. Shimoyama, K. Kishio: Appl. Phys. Express, **1** (2008) 111701.
- 6) S. Horii, M. Yamaki, M. Haruta, J. Shimoyama: IEEJ Trans. Fund. and Mater., **132** (2012) 397-403. (in Japanese)
- 7) D. Dimos, P. Chaudhari, J. Manhart: Phys. Rev. B, **41** (1990) 4038.
- 8) D. A. Cardwell: Mater. Sci. Eng. B, **53** (1998) 1.
- 9) R. B. Laibowitz, R. H. Koch, P. Chaudhari, R. J. Gambino: Phys. Rev. B, **35** (1987) 8821.
- 10) K. Sato, S. Kobayashi, T. Nakashima: Jpn. J. Appl. Phys., **51**

- (2012) 010006.
- 11) as a recent review, T. Kiss, Oyo Buturi, **85** (2016) 377.
- 12) P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Q. Wang, L. Gao, Z. J. Huang, J. Bechtold, K. Forster, C. W. Chu: Phys. Rev. Lett., **58** (1987) 1891-1894.
- 13) V. Manojlovic, M. P. Staines, W. Gao, J. L. Tallon: IEEE Tans. Appl. Supercond., **7** (1997) 1793.
- 14) T. Fukushima, S. Horii, T. Uchikoshi, H. Ogino, A. Ishihara, T. S. Suzuki, Y. Sakka, J. Shimoyama, K. Kishio: IEEE Tans. Appl. Supercond., **19** (2009) 2961-5964.
- 15) S. Horii, A. Ishihara, T. Fukushima, T. Uchikoshi, H. Ogino, T. S. Suzuki, Y. Sakka, J. Shimoyama, K. Kishio: Sci. Technol. Adv. Mater., **10** (2010) 014604.
- 16) M. Yamaki, S. Horii, M. Haruta, J. Shimoyama: Jpn. J. Appl. Phys., **51** (2012) 010107.
- 17) J. D. Livingston, H. R. Hart, Jr., W. P. Wolf: J. Appl. Phys., **64** (1988) 5806.
- 18) S. Horii, S. Okuhira, M. Yamaki, K. Kishio, J. Shimoyama, T. Doi: J. Appl. Phys., **115** (2014) 113908.
- 19) S. Horii, et al. (unpublished)