

ミスフィット層状コバルト酸化物の結晶磁気異方性制御と三軸磁場配向

Tri-axial magnetic alignment and control of magnetic anisotropies in
misfit-layered cobaltites高知工大環境理工¹, 京大院エネ科²岡本夏樹¹, 前田敏彦¹, 土井俊哉², 堀井 滋²Kochi Univ. Tech.¹, Kyoto Univ.²N. OKAMOTO¹, T. MAEDA¹, T. DOI², and S. HORII²

E-mail:165004d@gs.kochi-tech.ac.jp

【緒言】 ミスフィット層状コバルト酸化物 $[\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_4]_{0.55}\text{CoO}_2$ (Bi222, Fig. 1(a))および $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$ (Ca349, Fig. 1(b))は高温廃熱発電用熱電変換材料として期待されている。これらは、 CdI_2 型構造の CoO_2 層と岩塩型構造のブロック層が c 軸方向に交互に積層した結晶構造をもち、さらにこれら二つの層は b 軸長が異なりミスフィットしている。これは、電気伝導率の異方性を通じた熱電特性の三軸異方性を生み出しており、層状コバルト酸化物多結晶材の熱電性能の最大化には結晶配向による特定の結晶軸の電気伝導率を利用することが効果的である。しかし、これらの物質は10Tの間欠回転磁場下でも三軸結晶配向せず、非整合構造による歪んだ局所構造が結晶磁気異方性に大きな影響を与えている可能性がある。本研究では、三軸結晶磁気異方性を有するBi222相およびCa349相の開発を目的として、これらに一イオン磁気異方性をもつ希土類(RE)イオンやミスフィット比を制御するイオンのドーピングを試み、間欠回転磁場下における配向効果を明らかにした。

【実験方法】 $[(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)(\text{Sr}_{2-y}\text{RE}_y)\text{O}_4]_{0.55}\text{CoO}_2$ (RE=Pr, Nd, La, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er) は Bi_2O_3 , PbO , SrCO_3 , Co_3O_4 , RE_2O_3 を出発原料とし、通常の固相反応法(焼成温度: 810°C, 焼成時間: 12~15時間)により作製した。エポキシ樹脂と粉末試料を重量比10:1で混合し10Tの間欠回転磁場中(回転速度: 60 rpm, 静止時間: 2秒)で硬化した。また一方では同じ粉末試料に対してボールミルを10時間行った後、磁場配向を行った。得られた粉末配向体における α , β , γ 各面のX線回折(XRD)測定から配向軸及び配向度を決定した。Ca349もBi222と同様に固相反応法(焼成温度: 920°C, 焼成時間: 20時間)を用いて作製した。

【結果と考察】 Bi222系の結果に着目すると、まずRE-free Bi222の場合、粉末配向体のXRDパターンから磁化軸の関係は $\chi_a > \chi_b > \chi_c$ であったが、面内配向が不十分であった。この傾向はモジュレーションの緩和をもたらしPbドーピングだけの場合でもあまり変化しない。一方、PrおよびPbで共ドーピングしたBi222相では、第一、第二磁化容易軸、磁化困難軸としてそれぞれ $(h00)$ 、 $(0k0)$ 、 $(00l)$ ピークだけが強められ、面内配向度もPbドーピングのみの場合と比べて著しく向上した。この結果は、Prイオンの一イオン磁気異方性がモジュレーションの緩和で発現されたことを意味する。実際、Fig.3に示すように、Prドーピング効果はPbドーピング量の増加により顕著に現れた。したがって、ミスフィット構造をもつ物質の三軸磁場配向を実現する物質的戦略として、三軸磁気異方性をもたらし磁性イオンの導入とモジュレーションの緩和を同時に実現することが重要となる。当日は、他のRE-doped BiPb222粉末配向体の結果及びCa349の事例についても示し、ミスフィット層の制御が層状コバルト酸化物中のRE一イオン磁気異方性に与える影響について報告する。

【謝辞】 本研究の一部は科学研究費助成事業(24550236)、日本板硝子工学助成金、岩谷科学技術研究助成の助成によって行われた。

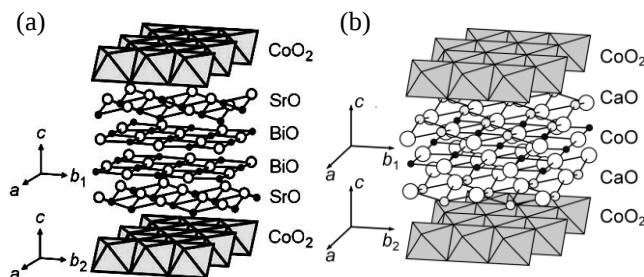


Fig.1 Crystal structures of (a) Bi222 and (b) Ca349.

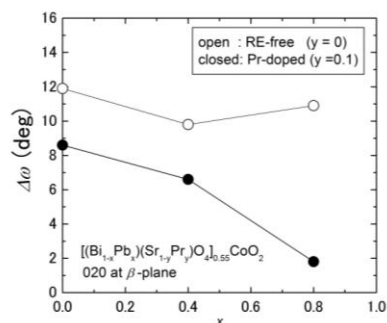


Fig. 2 Changes in the degrees of in-plane orientation as a function of Pb-doping level for RE-free and Pr-doped BiPb222 powder samples aligned in the MRF of 10 T.