## |高温超伝導粒子の磁化率異方性に関する研究 Ⅱ

Study on Magnetic Susceptibility Anisotropy of

**High Critical Temperature Superconducting Particles II** 

京都先端科学大工<sup>1</sup>,京大院エネ科<sup>2</sup>,NSRRC<sup>3</sup>,SPring-8<sup>4</sup>,京大院農<sup>5</sup>,福井工業大学<sup>6</sup>: <sup>○</sup>木村史子<sup>1,2</sup>,堀井滋<sup>1,2</sup>,土井俊哉<sup>2</sup>,吉村政人<sup>3</sup>,長谷川和也<sup>4</sup>,和田昌久<sup>5</sup>,木村恒久<sup>5,6</sup>

KUAS<sup>1</sup>, Grad. Schl. Energy Sci., KU<sup>2</sup>, NSRRC<sup>3</sup>, SPring-8<sup>4</sup>, Grad. Schl. Agri., KU<sup>5</sup>, FUT<sup>6</sup>

<sup>o</sup>F. Kimura<sup>1,2</sup>, S. Horii<sup>1,2</sup>, T. Doi<sup>2</sup>, M. Yoshimura<sup>3</sup>, K. Hasegawa<sup>4</sup>, M. Wada<sup>5</sup>, T. Kimura<sup>5,6</sup>

E-mail: kimura.fumiko.@kuas.ac.jp

## 1. はじめに

REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>(RE123)は高い臨界温度を有する超伝導セラミックスである。その実用化には微結晶の配向が必要で ある。RE123の結晶系は直方晶であるので磁場による3次元配向が可能である。磁化率異方性の値を知ることによ り、3次元配向の精度を上げることが可能である。我々は、X線回折法をもちいて微結晶懸濁液から磁化率異方性 を決定する方法を検討している。今回、Y<sub>0.5</sub>Er<sub>0.5</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> (YEr123)の磁化率性を検討したので報告する。 2.実験方法

○YEr123 微結晶の作製方法 YEr123 を通常の固相反応法により合成した。原料として Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 BaCO<sub>3</sub>および CuO 粉末を用いた. これらを Y: Er: Ba: Cu = 0.5: 0.5: 2: 3 のモル組成となるように湿式混合し、850℃~890℃で 12 時間 3 回大気中仮焼成した。試料をペレットに成型し、大気中で、960℃で 36 時間本焼した。酸素気流下で 450℃、96 時間酸素アニールした。YEr123 単結晶をメノウ乳鉢を用いて粉砕した。更にボールミルで粉砕して試料を得た。

○磁場配向とX線回折実験 微結晶を粘度校正用標準液JS160000(日本グリース㈱社製、粘度140 Pas)に懸濁させた。1 Tを発生する磁場印加装置に、キャピラリーに詰めた試料をセットし、試料を等速回転しつつ180°毎に停止する間欠変調回転させた。この際1回転あたり1 rpmで等速回転している時間*t*=60 sは一定とし、停止している時間*t*。を変化させることで、t/t,比を変化させた。配向が完了後SPring-8のビームラインBL12B2で*in-situ*X線回折実験を行った。波長は1 nm、カメラ長90.0 mm、照射時間0.333 s、検出器は Hamamatsu Photonics社製C10158DK-11 (complementary metal–oxide semiconductor(CMOS))を用いた。試料等速回転時には2°毎に回折像を取得した。

In-houseのX線装置を用いる場合には磁場印加装置とX線のコリメータの間に円盤状のシャッターを置く必要があるが、今回はX線のエネルギーが高く検出器の応答が早いので、シャッターは置かなかった。

○データ整理 得られた回折像を 2DP ソフトウエア(リガク社製)と IgorPro でピークの半価幅を求めた。 更に、 IgorPro を用いて、磁化率異方性値を fitting により求めた。

## 3. 結果と考察

YEr123 は直方晶で $\chi_1, \chi_2, \chi_3$ 軸( $\chi_1 > \chi_2 > \chi_3$ )は結晶のb, a, c軸に対応する。変調回転磁場を印加した場合、キャリピラリー方向に $\chi_3$ 軸が配向し、 $\chi_1, \chi_2$ 軸はキャピラリーと同じ回転速度で回っている。そのため、キャピラリーの90°毎に{020}及び{200}の回折点が観測される。

ところで、磁気エネルギーEは式(1)の様に表される。

$$E = (2\mu_0)^{-1} B^2 V \{ \frac{1}{2\binom{t_s}{t_r}+1} (\chi_2 - \chi_3) \psi^2 + \frac{2^{t_s}/t_r+1}{2\binom{t_s}{t_r}+1} (\chi_1 - \chi_3) \theta^2 + \frac{t_s/t_r}{\binom{t_s}{t_r}+1} (\chi_1 - \chi_2) \phi^2 - \dots (1) \}$$

ここで、 $\theta$ 、 $\phi$ 、 $\psi$ は $\chi_2$ 軸、 $\chi_1$ 軸回りのオイラー角を表している。式(1)は、磁場強度B、磁化率異方性、例えば ( $\chi_1$ 、- $\chi_3$ )、体積V、及び $t_s/t_r$ で表される。 $\mu$ は真空の透磁率である。エネルギーミニマムからの揺らぎ(Fig.1 参照) は、ボルツマン分布を用いて次式で表される。

$$\langle \psi^2 \rangle = k_B T \mu_0 / (B^2 V \frac{1}{2^{\binom{t_s}{t_r}+1}} (\chi_2 - \chi_3)) \dots (2),$$
  

$$\langle \theta^2 \rangle = k_B T \mu_0 / (B^2 V \frac{2^{\binom{t_s}{t_r}+1}}{2^{\binom{t_s}{t_r}+1}} (\chi_1 - \chi_3)) \dots (3),$$
  

$$\langle \phi^2 \rangle = k_B T \mu_0 / (B^2 V \frac{\frac{t_s}{t_r}}{2^{\binom{t_s}{t_r}+1}} (\chi_1 - \chi_3)) \dots (4)$$

$$\langle \phi^2 \rangle = k_B T \mu_0 / (B^2 V \frac{B^2 r_{t_r}}{(t_s/t_r+1)} (\chi_1 - \chi_2)) -...(4)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、Tは絶対温度である。回折像の{200}及び{020}の揺らぎ が( $\psi^2$ )及び( $\theta^2$ )に対応している。それぞれの回折点のアジムスプロットよりその半価幅を 求め、 $r=t_s/t_r$ に対してプロットし、式(2)及び(3)を用いてフィッティングすることにより、磁 化率の異方性( $\chi_2 - \chi_3$ )及び( $\chi_1 - \chi_3$ )を求めた。一方、( $\phi^2$ )は{020}のピークトップを各 回折像毎に求め、半価幅を算出している。そのため、分解能は 2° となり、参考値となる。 微結晶粒子を球として、半径を 0.49 µm として( $\chi_2 - \chi_3$ )及び( $\chi_1 - \chi_3$ )を計算すると 2.20 ×10<sup>5</sup> 及び 2.06×10<sup>5</sup> となった。これらの値から( $\chi_1 - \chi_2$ ) = 1.4×10<sup>-6</sup>が得られる。この 異方性値は実際の fitting 結果からは 2.91×10<sup>6</sup> となった。分解能が悪いために磁化率 異方性が小さく見積もられたが、おかしい値ではなかった。ここで得られた異方性( $\chi_2 -$ 



Fig. 1 Mean square values of  $\langle \psi^2 \rangle$ ,  $\langle \theta^2 \rangle$ , and  $\langle \phi^2 \rangle$ , which correspond to fluctuations about the  $\chi_1$ ,  $\chi_2$ , and  $\chi_3$  axes, respectively<sup>1</sup>). The  $\chi_3$  axis is the axis of capillary rotation.

異方性が小さく見積もられたが、おかしい値ではなかった。ここで得られた異方性( $\chi_2 - \chi_3$ )及び( $\chi_1 - \chi_3$ )は結晶の体積に依存しているので、その体積の項を消去するため異方性比を取ると( $\chi_2 - \chi_3$ )/ ( $\chi_1 - \chi_3$ ) = 0.94となり文献値の 0.85 とかなり近い値であった。

**謝辞** 本研究の一部は、科学研究費助成事業(17H03235)の助成によって行われたものである。 References 1)F. Kimura et al., CrystEngComm, (2018), 20, 861–872.

10.5