

磁場印加 in-situ X 線回折法による DyBa₂Cu₃O_{7-δ} 粉末の結晶系の決定

Determination of crystal forms in DyBa₂Cu₃O_{7-δ} powder by in-situ X-ray diffraction measurements under static and rotating magnetic fields

京都先端科学大¹, 福井工大² ○木村史子¹, 足立伸太郎¹, 堀井滋¹, 木村恒久²

Kyoto Univ. Adv. Sci.¹, Fukui Univ. Tech.², °Fumiko Kimura¹, Shintaro Adachi¹,

Shigeru Horii¹, Tsunehisa Kimura²

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

1. はじめに

高い臨界温度を有する超伝導セラミックスである DyBa₂Cu₃O_{7-δ} (略 Dy123, 0 ≤ δ ≤ 1) の超伝導特性は、酸素量に敏感である。結晶構造は酸素量に依存するため、粉末 XRD によりサンプルの超伝導特性評価が可能となる。Dy123 は酸素量が少ない場合、正方晶で超伝導性を示さない。一方、酸素量が多い場合は直方晶になり超伝導性を示す。特に δ 値が結晶系の転移領域に近い場合は、*a* 軸と *b* 軸の長さがわずかに異なる斜方晶と、*a* 軸と *b* 軸の長さが等しい正方晶の混合物である可能性がある。そういう場合は、結晶構造の評価は複雑になり、粉末 XRD によるサンプルの評価は困難になる。

一方、正方晶系と斜方晶系の区別は、2つの結晶系で磁化率異方性が異なることを利用して区別が出来ることが報告されている⁽¹⁾。本研究では、微結晶懸濁液の磁場配向から得られる 2D (2次元) XRD 回折像によって転移点付近の Dy123 結晶の結晶系を検討したので、報告する。

2. 実験方法

固相反応により多結晶 Dy123 粉末を調製した。Ar と O₂ の混合ガス (99.9%Ar+0.1%O₂) を流しながら、多結晶粉末を 700、または 800°C でアニールし、急冷した。それら試料は、700#1、700#2、800#1、および 800#2 として表した。「#2」と「#1」は同じ条件下で作製された試料であった。酸素アニールした Dy123Dy123 (δ≅0) は酸素100%雰囲気下でまず450°Cその後300°Cでアニールした。得られたサンプルは300#1-O₂とした。乳鉢で粉砕した Dy123 微結晶粉末を粘度計校正用標準液 JS14000 (日本グリース株式会社製、粘度: 293°Cで 12 Pa s) に分散させ、10 wt%微結晶懸濁液を調整した。粉末 X 線回折測定では、Dy123 微結晶粉末をそのまま測定に供した。2D XRD 回折測定では、2次元検出器を用い、懸濁試料に静磁場と回転磁場を印加しつつ in situ XRD 測定を行った。尚、線源には粉末 XRD では CuKα を、in-situ XRD 測定では線源 MoKα を用いた。

3. 結果と考察

Figure 1 にアニール温度 800°C、700°C と 300°C で作製した試料の粉末 XRD を示した。300#1 は明らかに直方晶の回折パターンを示している。一方、800#1、#2、700#1、#2 は、実験温度から正方晶と考えられ、回折パターンからもそのような結果が得られた。しかし、700#2 については、2θ = 46.9° 付近のピークは明らかに 800#1 及び #1、700#1 と形が違うが、その詳細な違いは分からない。

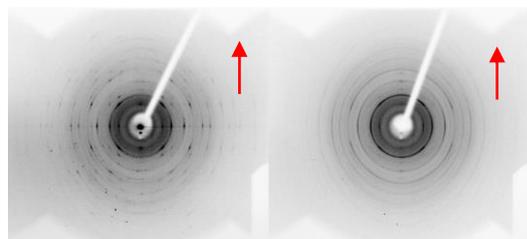


Figure 2 In situ XRD images for 800#1 obtained with (right) and without (left) sample rotation. The direction of the applied magnetic field (1T) is shown red arrows.

の試料の回転磁場 in situ 回折像はスポット状の回折点は得られていない。Figure 2 から、800#1 の試料は正方晶である事を示している。しかし、詳細に検討すると正方晶と直方晶の混合であることが判明した。

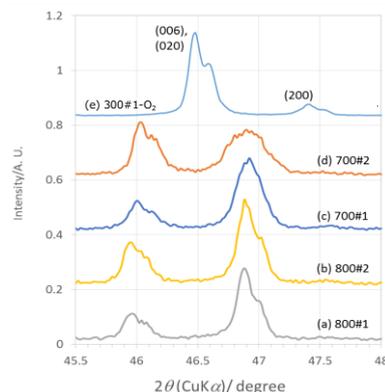


Fig.1 Powder XRD patterns of the samples prepared in this study. The oxygen pressure during the annealing was 0.1% oxygen except for (e). The oxygen pressure was 100% for 300#1-O₂ (e). Note that the X-ray source is CuKα.

参考文献 (1) K. Matsumoto et al., Crystal Growth & Design 2014, 14 (12), 6486-6491.

謝辞 本研究の一部は、JST・研究成果最適展開プログラム(A-STEP、ステージ I)および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。