

# RuSr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> の超伝導特性について

電子材料学講座 池部研究室 大久保和紘

## 1. 序論

高温酸化物超伝導体は、非常に複雑な結晶構造を持つが、共通の特徴として、二次元的な CuO<sub>2</sub> 面を持つことが上げられる。最近、RuSrGdCuO<sub>8</sub> (Ru-1212) が超伝導性 (T<sub>c</sub> = 36K) と強磁性 (T<sub>M</sub> = 132K) が共存する系として注目されている。超伝導性の起源は、CuO<sub>2</sub> 面であり強磁性の起源は RuO<sub>2</sub> 面であると考えられているが、酸化物超伝導体の超伝導発現機構を考える上で興味深い物質である。この物質に対する昨年の研究室の検討では、超伝導転移温度 T<sub>c</sub>(end) = 15K までしか上昇しなかった。本研究は、Ru-1212 結晶を固相反応法で作成し、空气中仮焼き温度と酸素本焼き温度、酸素アニール温度を固定し、窒素中仮焼きでの焼結温度を変化させることにより、電気抵抗率、及び T<sub>c</sub> がどのように変化するか検討した。T<sub>c</sub> は、他で報告されているものを含め最高の値が得られたが、X 線回折より不純物が含まれていることがわかったので、実際にその不純物を作成しその物質の特性を調べ考察することにする。

## 2. 実験及び考察

### 2-1 Ru-1212

まず CuO、RuO<sub>2</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub> の原料粉をそれぞれの組成比で約 1 時間混合した。これをペレットにし空气中仮焼き (950°C) を行い (又は、行わない)、次に粉碎、混合した後に再びペレットにし窒素中仮焼き (900°C、950°C、1010°C、1050°C、1100°C)、酸素中本焼き 1150°C、酸素アニール 1000°C (1 週間) の順で試料をそれぞれ作成し、電気抵抗率を四端子法で測定した。最高の T<sub>c</sub> を示したのは、窒素仮焼きが 950°C で空气中仮焼き無し、酸素アニール (1 週間) したもので T<sub>c</sub>(onset) = 64K、T<sub>c</sub>(end) = 50K であった。図 1 にこの試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。一般的には Ru-1212 の T<sub>c</sub>(end) は 36K 付近であると報告されているので、これは現状の報告例での最高値である。図 2 にこの試料のアニール前の電気抵抗率の温度依存性を示す。どの場合もこのように酸素アニールにより T<sub>c</sub> は向上したが 1 週間以上アニールした場合は効果がみられなかった。しかしどの場合も図 3 の X 線回折パターンで示すように不純物が Sr<sub>2</sub>GdRuO<sub>6</sub> は 2θ = 31°、44°、55° でみられ、SrRuO<sub>3</sub> は 2θ = 32°、41°、58° 見られた。不純物はどの温度の窒素仮焼きでも現れた

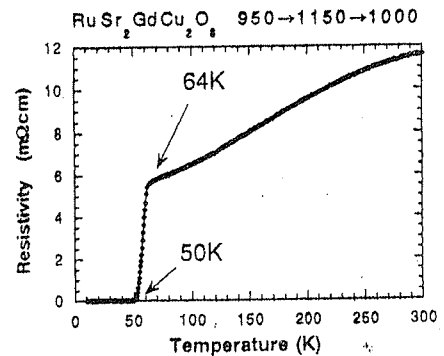


図 1 Ru-1212 の電気抵抗率(アニール後)

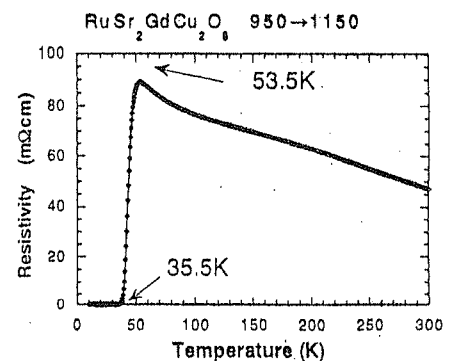


図 2 Ru-1212 の電気抵抗率(アニール前)

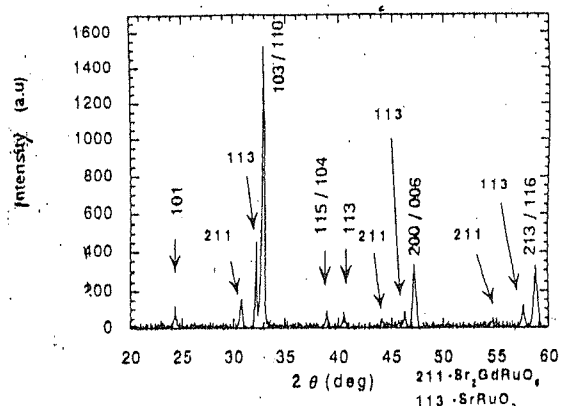


図 3 Ru-1212 の X 線測定

が 1010°C の時は比較的少なかった。図 4 にはこの窒素仮焼き温度 950°C の試料の温度と磁化の関係を示す。Zero Field Cooled では反磁性、Field Cooled では強磁性がみられた。図 5 に窒素仮焼き温度 1100°C での電気抵抗率の温度依存性を示す。他の窒素仮焼き温度で焼結した場合も同じように高い  $T_c$  を得られたが、900°C 以下や 1100°C 以上だと抵抗率、X 線回折ともに良い結果は得られなかった。これらの結果より Ru-1212 の高い  $T_c$  の原因には、不純物の影響が考えられるので、実際に不純物相を作製し電気抵抗率、X 線、磁化を調べた。

### 2-2 SrRuO<sub>3</sub>

まず RuO<sub>2</sub>、SrCO<sub>3</sub> の原料粉をそれぞれの組成比で約 1 時間混合した。これをペレットにし空气中で 1200°C で仮焼きをし、次に粉碎、混合した後に再びペレットにし酸素中で 1200°C ~ 1350°C の範囲で本焼きを行った。抵抗率を四端子法で測定し、構造を X 線回折で調べた。磁化は SQUID (Superconducting Quantum Interference Device : 超伝導量子干渉計) 磁束測定装置を用いて 0.5T の磁場中で測定した。

図 6 に 1200°C で酸素焼結した SrRuO<sub>3</sub> の温度と抵抗率の関係、図 7 に温度と磁化の関係を示す。T=170K 以下で強磁性金属状態であることが分かる。X 線回折も行ったが不純物は見られなかった。

### 3. まとめ

本研究では窒素仮焼き温度等を変えるなどして Ru-1212 の  $T_c$  の向上を試みた。空气中仮焼きは  $T_c$  にはあまり変化を及ぼさなかったが酸素中仮焼き温度が 950°C ~ 1050°C までの間では、 $T_c=50K$  という報告例中最大の  $T_c$  の試料を作製できた。酸素アニールは 1 週間までは  $T_c$  を向上させたがそれ以上は効果は見られなかった。しかし、作製した試料には SrRuO<sub>3</sub>、Sr<sub>2</sub>GdRuO<sub>6</sub> という不純物が存在していた。不純物の SrRuO<sub>3</sub> は  $T_M=170K$  で強磁性転移するが、これは Ru-1212 の  $T_M$  とは一致していない。また本実験で高い  $T_c$  が実現し不純物の生成により、仕込み組成 Ru-1212 とは異なる新しい超伝導相が出現した可能性がある。

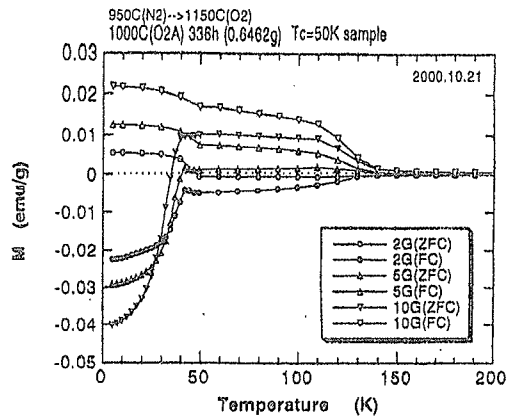


図 4 Ru-1212 の磁化測定

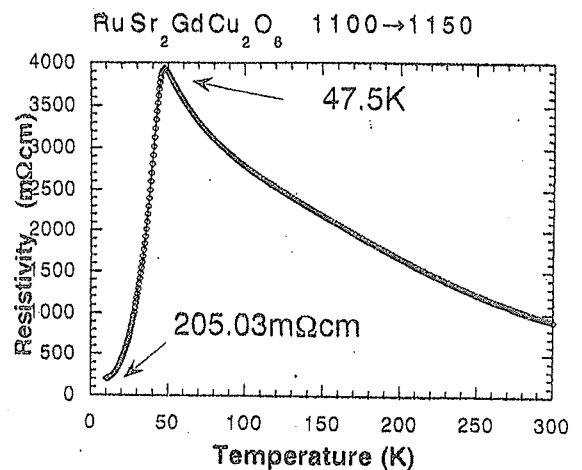


図 5 Ru-1212 の電気抵抗率 (1100°C N<sub>2</sub>)

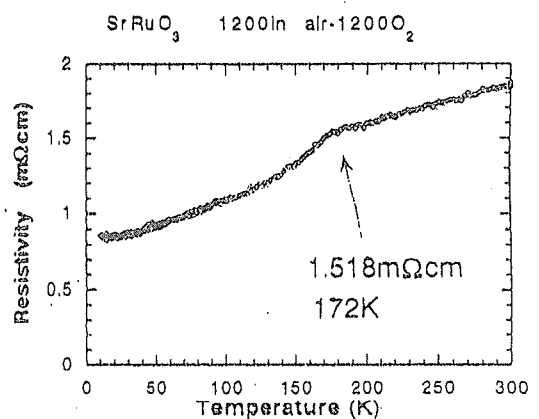


図 6 SrRuO<sub>3</sub> の電気抵抗率

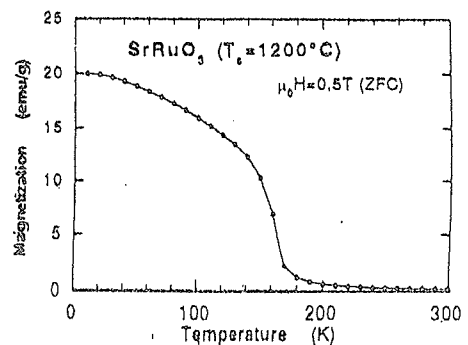


図 7 SrRuO<sub>3</sub> の磁化測定