

RuSr₂GdCu₂O₈ (Ru1212) の超伝導特性向上に関する研究

電子材料学講座 池部研究室 高橋拓也

1 序論

銅酸化物超伝導体が発見されて以来、より高い超伝導転移温度(T_c)を持つ物質の検索が行われてきた。これらの研究の過程で、L.Bauernfeind等は超伝導体RuSr₂GdCu₂O₈ (Ru1212)を発見した($T_c=35$ K付近)。初め彼らの測定は電気抵抗率のみだったが、その後この物質の磁化測定がなされ、160 K付近に強磁性的な磁化の立ち上がりが観測された。これは、この物質における超伝導性と強磁性の共存の可能性を示しており、多くの注目を集めてきた。超伝導性の起源はCuO₂面、強磁性の起源はRuO₂面であると考えられているが、この物質の T_c が本質的に何度であるのかなど、明らかになっていないことが多く存在する。

本研究はRu1212結晶を固相反応法でさまざまな温度条件下で作製し、超伝導性向上を試みた。また作製条件より電気抵抗率、熱伝導率、磁化等が互いにどのように影響するかを検討した。

2 試料作製方法

これまで池部研究室ではL.Bauernfeind等の作製方法を参考にRu1212試料を作製した。この作製方法は、CuO、RuO₂、Gd₂O₃、SrCO₃の原料粉をそれぞれ組成比で約一時間混合し、①空气中950℃で24時間仮焼きを行い、この粉末を混合、ペレットにして②窒素中1010℃で30時間仮焼きを行い、最後にこのペレットを粉砕、混合、ペレットにして③酸素中1050~1200℃で30時間本焼きを行った。特に③酸素中本焼きをさまざまな温度条件で行うことにより超伝導性向上を試みた。その結果、③酸素中本焼きを1150℃で行い、ゼロ抵抗温度 $T_c^{end}=15$ Kを持つRu1212単相試料の作製に成功したが、報告されている T_c よりも低い試料であった。

本研究ではJ.L.Tallon等の作製方法を参考に、①空气中仮焼きを行わず、②窒素中仮焼きを900~1100℃で行い、これまでの池部研究室での結果を踏まえ③酸素中本焼きを1150℃に固定し、その後ペレットから約半分を切り取り、④酸素中1000℃で168時間熱処理を行った。このように②窒素中仮焼きをさまざまな温度条件で行うことにより超伝導性向上を試みた。これを作製方法Iとする。その結果②窒素中仮焼きを950℃で行うと $T_c^{end}=50.0$ K、1010℃で行うと $T_c^{end}=50.5$ Kと、これまでの報告例で最も高い T_c を持つRu1212試料の作製に成功した。

次に作製方法Iの結果を踏まえ②窒素中仮焼きを950℃で固定し、③酸素中本焼き温度を1120~1250℃で行い、同じく④酸素中1000℃で168時間熱処理を行った。このように今度は③酸素中本焼きをさまざまな温度条件で行うことにより超伝導性向上を試みた。これを作製方法IIとする。

3 測定結果

図1に作製方法Iにより作製した試料について報告する。②窒素中仮焼きを950、1010、1050、1100℃で行い、④酸素中熱処理を行った試料について T_c^{end} の②窒素中仮焼き温度依存性を示す。②窒素中仮焼き温度の増加に伴い T_c^{end} の減少が見られた。図には示されていないが、②窒素中仮焼き900℃試料では超伝導性が見られなかったため②窒素中仮焼き温度の減少に伴い超伝導性の低下が見られると考えられる。②窒素中仮焼きを950、1010℃で行い、④酸素中熱処理を行った試料では高 T_c^{end} となり、作製方法Iでは最適な温度条件だと考えられる。また④酸素中熱処理による超伝導性向上も見られる。

図2に②窒素中仮焼きを950、1010℃で行い、④酸素中熱処理を行った試料の電気抵抗率の温度依存性を示す。上図はas sinter試料である。②窒素中仮焼き950℃試料で $T_c^{end}=35.5$ K、1010℃試料で $T_c^{end}=33.5$ Kを示した。常伝導状態では電気抵抗率は半導体的振る舞いとなった。下図は④酸素中熱処理を加えた試料である。②窒素中仮焼き950℃試料で $T_c^{end}=50.0$ K、1010℃試料で $T_c^{end}=50.5$ Kとこれまでの報告例中では最高の T_c^{end} を示した。④酸素中熱処理により常伝導状態では金属的振る舞いとなり T_c^{end} も10 K以上高くなり超伝導性の向上が再び見られた。

次に、図3に作製方法IIにより作製した試料について報告する。③酸素中本焼きを1120、1150、1170、1190、1220、1250℃で行い、④酸素中熱処理を行った試料について T_c^{end} の③酸素中本焼き温度依存性を示す。③酸素中本焼き温度の増減に伴い T_c^{end} の減少が見られ、超伝導性の低下が確認できる。③酸素中本焼きを1170、1190、1120℃で行い、④酸素中熱処理を行った試料では共に $T_c^{end}=49.0$ Kとなり、作製方法IIでは最適な温度条件だと考えられる。またI同様に④酸素中熱処理による超伝導性の向上も見られた。

図4に熱伝導率と磁化の温度依存性を示す。熱伝導率測定を試料は②窒素中仮焼きを950℃で、③

酸素中本焼きを1220°Cで、④酸素中熱処理を行った試料である。熱伝導率は温度増加に伴い単調増加となった。 T_c^{end} 、 $T_c^{on\ set}$ 、 T_M での特別な異常は見られなかった。磁化測定は②窒素中仮焼きを950°Cで、③酸素中本焼きを1190°Cで、④酸素中熱処理を行った試料を印加磁場30Gで測定した。強磁性転位温度 T_M は140K付近で見られた。反磁性は35K付近で見られたが、電気抵抗率から見られる超伝導転位温度とは10K以上のずれがあった。

図5に②窒素中仮焼きを950°Cで、③酸素中本焼きを1150°Cで、④酸素中熱処理を行った試料のX線回折パターンを示す。上図のパターンはas sinter試料のものである。図中の数字はRu1212相の面指数を表す。下図のパターンは④酸素中熱処理を加えた試料のものである。図中の*は $SrRuO_3$ 相、211は Sr_2GdRuO_6 相を表す。作製方法I、IIどちらで作製した試料もいずれも不純物相($SrRuO_3$ 、 Sr_2GdRuO_6)を含み、④酸素中熱処理による不純物相の減少は見られなかった。

4 まとめ

最適な温度条件を導くことができ、 $T_c^{end}=50.5K$ を示す試料を再現性良く作製に成功した。しかし電気的、磁気的に見た超伝導転位温度間にずれがあることや、高い T_c を持つ試料は、比較的多量の不純物相を含んでいることなどの不明な問題も多い。

最近、 $Ru_{x-1}Sr_2GdCu_{2+x}O_8$ がxの増減に伴い $T_c^{on\ set}$ 向上することがP.W.Klamut等より報告されている。それによるとxが0.3~0.4付近で最大の $T_c^{on\ set}$ =約72Kを示している。本研究では高 T_c^{end} の試料で $T_c^{on\ set}$ =約60Kであるから、彼等の報告と比較するとx=0.1付近となる。つまり本研究の高 T_c^{end} の要因の一つとして、作製した超伝導相が不純物相($SrRuO_3$ 、 Sr_2GdRuO_6)の存在のためにRu/Cu比が1より小さい $Ru_{x-1}Sr_2GdCu_{2+x}O_8$ (x=0.1付近)である可能性が高いと考えている。

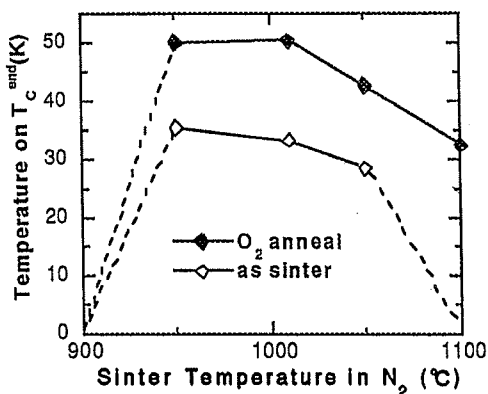


図1 T_c^{end} の窒素中仮焼き温度依存性

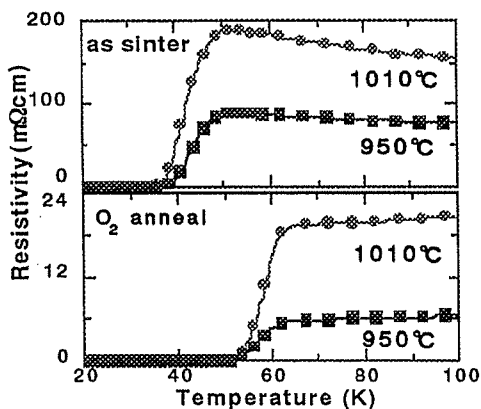


図2 電気抵抗率の温度依存性

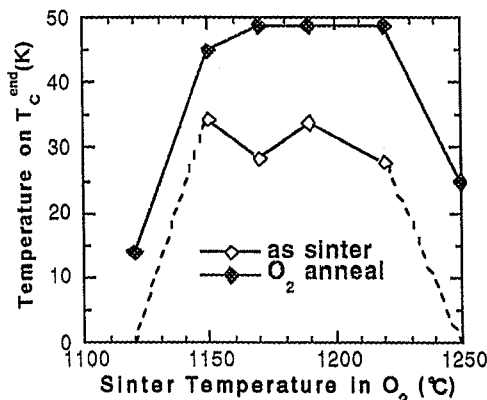


図3 T_c^{end} の酸素中本焼き温度依存性

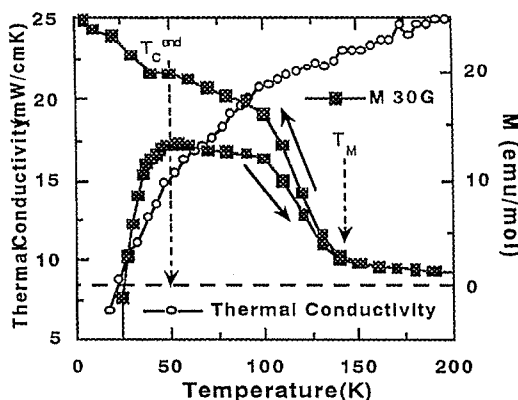


図4 熱伝導率と磁化の温度依存性

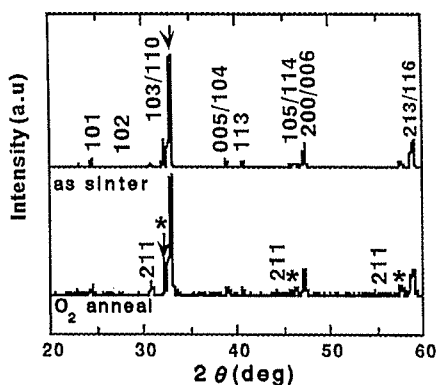


図5 X線回折パターン