固相反応法による $RuSr_2GdCu_2O_8$ 単結晶合成とその特性評価

Growth and Characterization of $RuSr_2GdCu_2O_8$ Single Crystals Prepared by Solid-State Reaction Method

°番場　幸大、八巻　和宏、入江 晃亘（宇都宮大工）
°Yoshihiro Bamba, Kazuhiro Yamaki, Akinobu Irie (Utsunomiya Univ.)
E-mail: mt156234@cc.utsunomiya-u.ac.jp

磁性超伝導体として知られる $RuSr_2GdCu_2O_{8-\delta}$(以下 Ru1212)[1]の単結晶育成に関してはPtるつぼを用いた自己フラックス法が報告されている．前回、我々は、固相反応法により $Ru_{0.7}Sr_2GdCu_{2.3}O_{8-\delta}$ の仕込み組成から、Ru1212 相を示唆する立方体結晶群を作製し、更に 72 時間追加酸素アニールすることで結晶粒が 15×15×15 μm³程度まで大きくなることを報告した．一方、正規の化学量論組成比からなる原料を焼結した場合、立方体結晶群は得られないことから、結晶粒の大きさが仕込み組成に依存することが示唆される．そこで今回 Ru1212 単結晶の大型化を目指し、Ru と Cu の仕込み組成比並びに焼成温度に対する最適条件を検討した．

まず、仕込み組成として Ru : Sr : Gd : Cu = (1 - x) : 2 : 1 : (2 + x) (x = 0.15, 0.30, 0.45)となる化学量論比の混合粉末を 800 ℃、1000 ℃で仮焼成後、1070 ℃(酸素中)で 24 時間本焼成を行い、結晶を育成した．各試料の SEM 像を Fig.1 に示す．得られた結晶の粒子サイズ及び EDS により測定された組成比を Tab.1 に示す．これより、0.3 < x < 0.45 において結晶粒の大きさが大きく変化するとともに Ru の組成比が減少する傾向が確認できる．各試料を 1050 ℃酸素アニール(12 時間)し、抵抗温度特性を測定したところ、すべての試料で $T_{c\text{-onset}}$ = 40 K の超伝導転移が見られた．

次に本焼成温度を上げ 1090 ℃で焼成すると、x に依存せず立方体型結晶群の成長が促進され、結晶サイズの増大が見られた．一方、組成比は、x = 0.15, 0.3 の試料は Tab.1 と同様であったが、x = 0.45 の試料は Ru 含有率が著しく低下し、組成ずれが大きくなった．更に焼成温度を 1110 ℃まで上昇させると Ru1212 相は分解し、立方体結晶は成長しなかった．以上の結果から Ru1212 相の粒成長が促進される最適条件は、仕込み組成が 0.30 < x < 0.45、焼成温度が 1070 ℃ ～ 1090 ℃付近であると考えられる．講演では、焼成条件による結晶構造や不純物相の変化、追加酸素アニールが超伝導特性に与える影響について報告する．

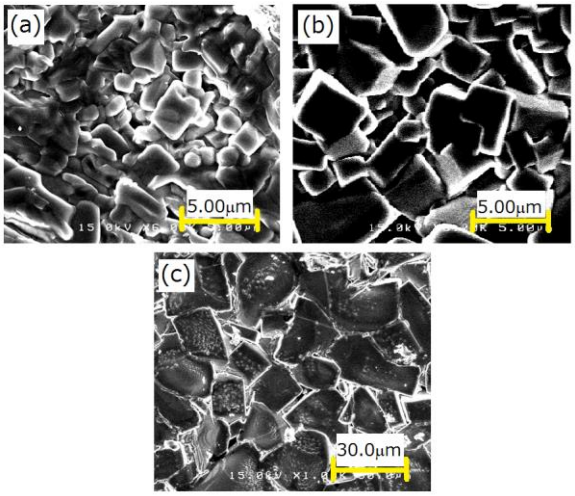

Fig.1 SEM images of as-grown samples.
(a) x = 0.15, (b) x = 0.30, (c) x = 0.45

Tab.1 Dimensions and composition of the crystals.

x	dimensions[μm³]	composition
0.15	1 × 1 × 1	0.98 : 2.03 : 1.00 : 2.05
0.30	2 × 2 × 2	0.96 : 2.09 : 1.00 : 2.04
0.45	10 × 10 × 10	0.73 : 2.22 : 1.00 : 1.82

[1] I. Felner, *et al.*, Phys. Rev. B **55**, R3374 (1997)

© 2016年 応用物理学会