

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04921

研究課題名(和文)ルテニウム系銅酸化物磁性超伝導体単結晶を用いた超伝導と磁気秩序共存問題の解明

研究課題名(英文)Elucidation of coexistence between superconductivity and magnetic order using rutheno-cuprate magnetic superconductor single crystal

研究代表者

八巻 和宏 (YAMAKI, KAZUHIRO)

宇都宮大学・工学部・准教授

研究者番号：90579757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：磁性と超伝導が共存する物質として注目を集めるルテニウム系銅酸化物に着目し、その精密物性測定に向けた単結晶試料の合成に取り組んだ。1辺100マイクロメートル大のルテニウム系銅酸化物単結晶合成手法の確立に成功した。単結晶試料を構造解析し、超伝導CuO₂面へのRu置換とブロック層のSrサイトへの希土類置換、の2つの要因により超伝導が阻害されていることを明らかにした。更に超伝導面間に希土類層が2層挿入したRuRE-1222系の単結晶合成に初めて成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究課題により、分解溶融型の複合酸化物でルテニウム元素の昇華性もあり極めて合成の難しいルテニウム系銅酸化物の微小単結晶試料の合成手法を確立することに成功しました。この成果は他の蒸気圧の高い材料や分解溶融型物質の単結晶成長に関して新たな合成経路を提供するもので、多くの類型化合物への展開が期待できます。更に単結晶試料を用いた精密物性測定によってルテニウム系銅酸化物の超伝導機構の解明が進みました。

研究成果の概要(英文)：We have succeeded in establishing a method for synthesizing rutheno-cuprates single crystals with a size of 100 micrometres in length. The structural analysis of the single-crystal samples revealed that superconductivity is inhibited by two factors: (1) Ru substitutions on the superconducting CuO₂ planes and (2) rare earth substitutions on the Sr sites in the blocking layer. Furthermore, we succeeded in synthesizing a single crystal of the RuRE-1222 system with two rare earth layers inserted between the superconducting planes.

研究分野：ルテニウム系銅酸化物高温超伝導体

キーワード：銅酸化物高温超伝導体 単結晶 構造解析 部分溶融 磁性超伝導体 ルテニウム化合物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

磁気秩序と超伝導は従来、相反するものと考えられてきた。本研究で対象とするルテニウム系銅酸化物高温超伝導体は、磁性層(F)と超伝導層(S)が原子層のオーダで交互に積層した結晶構造を有しており、超伝導転移温度より高温で基底状態で反強磁性磁場中で強磁性的に振る舞う。大きな特徴は磁気的な秩序状態である強磁性と超伝導が同時に共存している点にある。これは強磁性を担う RuO₂ 層と超伝導を担う CuO₂ 面との相互作用が極めて弱いことを示唆しており、一方で結晶の c 軸方向に電流を印加することで、固有接合特性に π 接合を始めとする特異な物性の発現が期待できる。これまでに、自己フラックス法を用いて単結晶の育成に成功したとする報告はあるものの、 π 接合を示唆する臨界電流の極小は、臨界電流の温度依存性において、観測されなかった[1]。しかしながら、この報告は、Ru サイトを Cu が置換しているため、磁気的な秩序状態が成立しているか、また、素子のサイズがこの系のジョセフソン侵入長よりも大きく、超伝導特性に起因する本質的な物質特性を評価出来ているか、の 2 つの点に関して疑問が残る。ルテニウム系銅酸化物は 4 ないし 5 種の陽イオンが結合した分解溶融型の複合酸化物であり、ルテニウムの昇華性も相まって結晶成長が極めて難しい。詳細な物性測定に必要な単結晶の合成が困難であり、試料の質の問題から、ルテニウム系銅酸化物高温超伝導体の磁性と超伝導の共存問題は、これまで正確な議論ができず、実験的には、*ab* 面内で単結晶試料を用いたゼロ抵抗の観測すら実現していないのが現状であった。

[参考文献]

[1] T. Nachtrab, D. Koelle, R. Kleiner, C. Bernhard, C. T. Lin, Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 117001.

2. 研究の目的

そこで、本研究ではルテニウム系銅酸化物高温超伝導体中で超伝導と磁気秩序の共存状態が生じる機構を解明するためのアプローチとして、申請者自らが独自に開発してきた「部分溶融法」による単結晶の合成と当該試料を用いた物性測定を提案した。部分溶融法は、Sr-Gd-Cu-O 系のフラックスと RuGd-1212 を融点直下で焼結し、独自の焼結プロセスにより単結晶を合成する手法である。

3. 研究の方法

本研究では磁性超伝導体として知られるルテニウム系銅酸化物単結晶を申請者が独自に開発した部分溶融法により合成し、物性を評価した。特に、以下、3 つをサブテーマに設定した。

(1) 部分溶融によるルテニウム系銅酸化物単結晶合成手法の確立

部分溶融法によってルテニウム系銅酸化物単結晶を合成した。これまでに報告した RuGd-1212 系に加え、同じ結晶構造を持つ RuEu-1212 系、更には希土類サイトのイオン半径を考慮した合成を検討した。

(2) RuRE-1222 系単結晶の合成手法の開発

超伝導層間の希土類が 2 層の類型化合物である RuGd-1222, RuEu-1222 系は、これまで単結晶合成の報告がなかった。自己フラックス法、更には部分溶融法をこの系に適用し、世界で初めて RuRE-1222 系の単結晶を合成し、構造解析を行った。

(3) 部分溶融法で合成したルテニウム系銅酸化物単結晶の超伝導発現条件の同定

部分溶融法で合成した単結晶試料は多くの場合、超伝導を示さない。そこで合成条件を精査検討することで超伝導発現条件の同定を試みた。液体ヘリウムを用いた伝導特性評価と構造解析を組み合わせ、超伝導発現の条件を同定した。

4. 研究成果

(1) 部分溶融によるルテニウム系銅酸化物単結晶合成手法の確立

微量のフラックスにより融点を下げ融点直下で溶融する手法を開発し一辺 15 μm 大の微小ルテニウム系銅酸化物単結晶合成を実現した。結晶粒が結晶構造を反映し直方体形状を取ることが特徴である。更に単結晶の大型化を目指し、試料の溶融を促す短時間の焼成を組み込んだ 2 段階の独自の焼成プロセスによって 1 桁大きい一辺 100 μm 大の RuGd-1212 単結晶を再現性良く安価に合成する技術を開発することに成功した。実際に合成したルテニウム系銅酸化物 (RuGd-1212) の (a) 固相反応による多結晶体と (b) 部分溶融により合成した単結晶を図 1 に示す。図 1(a) に示す通り、通常の固相反応では単結晶の成長は認められず粒の外径は丸まっている。本研究で開発した部分溶融法を適用することで図 1(b) に示す通り、粒の外径が直方体形状を示した単結晶を合成することが可能になる。溶剤の組成比や 2 段階の焼成ステップの温度や保持時間、更には雰囲気などを最適化することで、現在では RuGd-1212 系に関して、安定して一辺

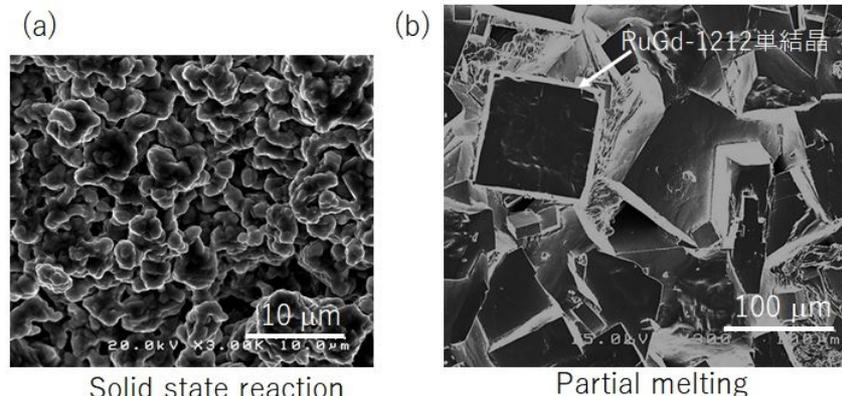


図 1 . 部分熔融法によるルテニウム系銅酸化物高温超伝導体単結晶の合成

100 μm を超える単結晶を合成することができるようになった .

更に同じ結晶構造を持ち希土類サイトがガドリニウムではなくユーロピウムの RuEu-1212 の単結晶も部分熔融法で合成することに成功した . ユーロピウムは磁気モーメントが小さく , RuEu-1212 は , ルテニウム系銅酸化物の磁気特性を評価する上で非常に重要な物質である . また , 複数の希土類による RuRE-1212 単結晶を合成したことで , 希土類サイトの影響をより詳細に議論できる様になった . 多結晶体の先行研究から , 希土類サイトによりイオン半径の小さい元素を部分置換することで超伝導転移温度の上昇が報告されていることから , 部分熔融法に関しても Dy や Tb といった元素の部分置換の検討を進めている .

以上 , ここまで述べた通り , 本研究課題によってルテニウム系銅酸化物単結晶の合成に申請者が開発した「部分熔融法」が有効であることが実験的に確かめられた . 特に結晶粒の大型化に関して一辺 100 μm を超える水準まで進んだことで , 単結晶試料を用いた精密測定に向けて大きく前進した .

(2) RuRE-1222 系単結晶の合成手法の開発

超伝導層間の希土類が 2 層の類型化合物である RuGd-1222 , RuEu-1222 系は , これまで単結晶合成の報告がなかった . 自己フラックス法 , 更には部分熔融法をこの系に適用し , 世界で初めて RuGd-1222 系の単結晶を合成し , 更に構造解析を行った . 図 2(a) は我々が自己フラックス法で合成した RuGd-1222 単結晶である . RuRE-1212 系に比べ c 軸長が伸長したことによる異方性の増加を反映して単結晶の形状は板状を取る . 更に , この単結晶の回折測定結果を図 2(b) に示す . 結晶構造を反映した 4 回対称の回折点をはっきりと確認できる . RuRE-1222 単結晶の合成報告はこれまでなく , 本研究で初めて RuRE-1222 単結晶の合成とその構造解析が実現した .

自己フラックス法による RuRE-1222 単結晶合成の問題点は , 単結晶が合成過程における副生成物で , 数グラムの試料中で単結晶部分がサブマイクログラム程度と収率が極めて悪いことである . そこで , RuRE-1222 系に関しても部分熔融法による合成を検討した . 希土類サイトによる仕込み組成の同定に時間を要したものの , 部分熔融法によっても数十 μm 大の RuRE-1222 単結晶合成に成功した . 収率は大きく向上したものの , 単結晶の大きさは自己フラックス法に比べ小さく , 今後の大型化に向けた取り組みが重要である . また , 液体ヘリウムを用いた伝導特性評価の結果 , RuEu-1222 系が他のルテニウム系銅酸化物単結晶に比べ超伝導を示しやすいことを確認した . これは RuRE-1222 系の結晶構造と Eu と Ce 比によるイオン半径のマッチングの結果と考えているが , 今後より詳細な検討が必要である .

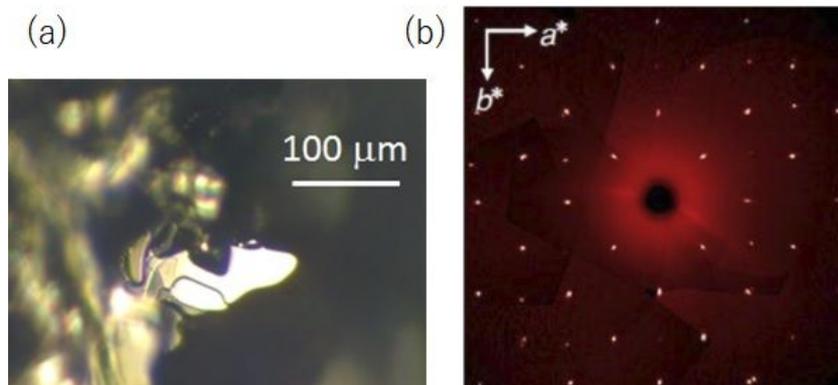


図 2 . RuGd-1222 単結晶の (a) 光学顕微鏡写真と (b) 回折像

(3)部分溶融法で合成したルテニウム系銅酸化物単結晶の超伝導発現条件の同定

部分溶融法で合成した単結晶試料は多くの場合、超伝導を示さない。そこで合成条件を精査検討することで超伝導発現条件の同定を試みた。焼成温度を注意深く変更する過程で従来よりも焼成温度を 15~30 程度低下することで、試料が超伝導を示すことを、液体ヘリウムを用いた伝導特性評価から確認した。更に超伝導と非超伝導試料に対して単結晶試料による構造解析を実施し、超伝導発現の条件を同定した。その結果、ルテニウム系銅酸化物(RuGd-1212)の超伝導は、超伝導 CuO₂ 面が Ru の汚染なく清浄であることが非常に重要であること、ブロック層の SrO サイトの Sr サイトを希土類 Gd が置換することで超伝導転移温度が抑制されていること、が明らかになった。

単結晶試料を用いた伝導特性評価と構造解析により、ルテニウム系銅酸化物の超伝導に関して構造学的知見から、その発現機構を解明することができた。ルテニウム系銅酸化物高温超伝導体は銅酸化物高温超伝導体の中でも微細な合成条件が超伝導の有無を左右することが知られていたが、その原因は明確でなかった。本研究の結果、超伝導 CuO₂ 面が Ru の汚染なく清浄であること、が超伝導転移に非常に重要であること、また、ブロック層の SrO サイトの Sr サイトを希土類が置換することで超伝導転移温度が減少している可能性があること、が実験的に確かめられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Funahashi Shugo, Mochiku Takashi, Matsushita Yoshitaka, Bamba Yoshihiro, Tezuka Keitaro, Kitamura Michihide, Yamaki Kazuhiro, Irie Akinobu	4. 巻 59
2. 論文標題 Bulk superconductivity in RuGd-1212 single crystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 73002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ab9848	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamaki Kazuhiro, Mochiku Takashi, Tezuka Keitaro, Irie Akinobu	4. 巻 580
2. 論文標題 Preparation of superconducting RuGd-1222 single crystals by partial melting	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physica C: Superconductivity and its Applications	6. 最初と最後の頁 1353798
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physc.2020.1353798	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamaki K., Bamba Y., Irie A.	4. 巻 32
2. 論文標題 Preparation of Fine Single Crystals of Rutheno-Cuprates by the Self-Flux Method with Alumina Boats	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Superconductivity and Novel Magnetism	6. 最初と最後の頁 1171 ~ 1177
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10948-018-4803-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamaki Kazuhiro, Mochiku Takashi, Matsushita Yoshitaka, Kitamura Michihide, Irie Akinobu	4. 巻 562
2. 論文標題 Synthesis and structure of rutheno-cuprate (RE, Ce) ₂ Sr ₂ RuCu ₂ O ₁₀ - (RE=Gd, Eu) single crystals	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physica C: Superconductivity and its Applications	6. 最初と最後の頁 25 ~ 31
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physc.2019.03.007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaki Kazuhiro, Mochiku Takashi, Funahashi Shugo, Bamba Yoshihiro, Kitamura Michihide, Matsushita Yoshitaka, Irie Akinobu	4. 巻 11
2. 論文標題 Synthesis and structural characterization of a superconducting GdSr ₂ RuCu ₂ O ₈ - single crystal grown by partial melting	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 113101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/APEX.11.113101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Yamaki K., Kitagawa N., Funahashi S., Bamba Y., Irie A.	4. 巻 550
2. 論文標題 Preparation and characterization of the magnetic superconductor EuSr ₂ RuCu ₂ O ₈ - (RuEu-1212) by partial melting	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Physica C: Superconductivity and its Applications	6. 最初と最後の頁 95 ~ 98
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.physc.2018.04.017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaki K., Kitagawa N., Mochiku T., Matsuhita Y., Funahashi S., Irie A.	4. 巻 34
2. 論文標題 Preparation of RuEu-1212 and RuEu-1222 Large Single-Crystalline Grains by Partial Melting	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Superconductivity and Novel Magnetism	6. 最初と最後の頁 2207 ~ 2215
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10948-021-05987-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件(うち招待講演 1件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 K. Yamaki, N. Kitagawa, T. Mochiku, Y. Matsushita, S. Funahashi, A. Irie
2. 発表標題 Synthesis and characterization of RuEu-1212 and RuEu-1222 single crystals
3. 学会等名 ASC 2020 Virtual conference (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北川尚樹、八巻和宏、茂筑高士、入江晃亘
2. 発表標題 ルテニウム系銅酸化物RuRE-1212系単結晶における希土類サイトへのDy, Tb部分置換
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 五十嵐恭佑、北川尚樹、八巻和宏、入江晃亘
2. 発表標題 部分熔融法におけるルテニウム系銅酸化物RuEu-1222単結晶の合成温度と超伝導転移温度の関係
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 船橋周悟、番場幸大、茂筑高士、松下能孝、手塚慶太郎、北村通英、八巻和宏、入江晃亘
2. 発表標題 部分熔融によるRuGd-1212単結晶の合成と超伝導特性の向上
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Yamaki, S. Funahashi, Y. Bamba, K. Tezuka, M. Kitamura, A. Irie, T. Mochiku, Y. Matsushita
2. 発表標題 Synthesis and structural characterization of rutheno-cuprate single crystals
3. 学会等名 The 3rd KU-VUW joint workshop 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 八巻和宏、船橋周悟、番場幸大、北村通英、入江晃亘、茂筑高士、松下能孝
2. 発表標題 層状ルテニウム系銅酸化物の単結晶合成
3. 学会等名 第27回渦糸物理ワークショップ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 八巻和宏、茂筑高士、松下能孝、北村通英、入江晃亘
2. 発表標題 層状ルテニウム系銅酸化物超伝導体の単結晶合成の現状
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 八巻 和宏、入江 晃亘
2. 発表標題 部分熔融によるルテニウム系銅酸化物RuGd-1222単結晶の合成
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 船橋 周悟、八巻 和宏、茂筑 高士、松下 能孝、入江 晃亘
2. 発表標題 磁性超伝導体RuGd-1212単結晶の超伝導性に関する検討
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 北川 尚樹、船橋 周悟、八巻 和宏、入江 晃亘
2. 発表標題 RuEu-1212の単結晶育成とその特性評価
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 八巻 和宏、茂筑 高士、松下 能孝、入江 晃亘
2. 発表標題 RuEu-1222単結晶の合成とRuGd-1222の単結晶構造解析
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 八巻 和宏、谷 勝也、入江 晃亘
2. 発表標題 部分熔融とFZ法によるEuSr ₂ Cu ₂ Nb ₀₈ -d単結晶の育成
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------