

FZ 法による $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ 単結晶の作製に関する研究

電子材料学講座 池部研究室 寺沢 耕太郎

1. 序論・目的

巨大磁気抵抗効果や超伝導の発見により、遷移金属酸化物の研究が活発に行われている。3d 遷移金属酸化物は、d 電子間の相互作用が強く、電子が持つ電荷の自由度に加えて、軌道やスピンの自由度、さらには格子系との相互作用により多彩な物性を示す。

銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO)と同じ結晶構造をもつ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ (ここで δ は過剰酸素量を表す)は、高温超伝導体の発見や、低ドーピング領域においてスピン電荷ストライプ秩序を示すことで特に注目を浴び、超伝導は示さないものの、最近幅広い研究がなされている。

本研究では、 $X=0.33$ の試料を Floating Zone(FZ)法によって、様々な雰囲気で作製し、X 線回折、エネルギー分散型 X 線分析装置(EDX)による組成分析、電気抵抗率、磁化を測定して、単結晶育成条件の確立を行った。また、測定結果を焼結体(Polycrystal)と比較した。

2. 試料作製

$\text{La}_2\text{O}_3, \text{SrCO}_3, \text{NiO}$ の原料粉をそれぞれの組成比で混合し、 1000°C で 24 時間焼き、試料混合の後ペレット状にして 1200°C で 8 時間焼く。もう一度、試料混合の後ペレット状にして 1200°C で 8 時間焼き、チューブに試料を詰め、30 分間真空引きし、静水圧プレス(CIP)を用いて棒状にする。 1000°C で 8 時間焼き、ドリルで穴を開け 1500°C でつるし焼きをする。この焼結棒を用い、FZ 法にて結晶育成を行った。その結果、Fig.1 のような試料を作製した。また、Ar 雰囲気では FZ 成長したが、20 日ほど経つとバラバラになって壊れた。これは、Ar 雰囲気では、NiO が蒸発し La_2O_3 が結晶中に析出し、空気中の水を吸って $\text{La}(\text{OH})_3$ になり、結晶中で膨らんで、試料がバラバラに破壊されたという可能性が高いと考えられる。

作製した試料($\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ $X=0.33$)						
No	雰囲気	流量		成長長さ	成長速度	酸素量($4+\delta$)
No.1	O_2	流量	10[l/min]	44.5(mm)	2.0(mm/h)	4.00
No.2	O_2	流量	1 [l/min]	34.9	2.0	3.99
No.3	Air	流量	10[l/min]	63.9	1.4	3.99
No.4	Ar	流量	1 [l/min]	52.7	1.5	3.93

Fig.1 試料表

3. 測定方法

X 線回折は XRD(X 線回折装置)を用いて粉末法で測定した。また、ヨードメトリー法にて酸素量 $4+\delta$ を決定した。組成は EDX を使って分析した。電気抵抗率の測定は、直流 4 端子法で行い、He 冷凍機を用いて 10K から 300K までの温度範囲で測定した。また、磁化は SQUID(超伝導量子干渉計)磁束測定装置を用いて、ゼロ磁場冷却(ZFC)後 10mT の磁場を印加して 10K から 300K の範囲で測定した。

4. 測定結果

本来であれば、作製した試料の評価としてラウエ写真を撮り、軸を決定し、c 軸に対して平行に、そして垂直に測定したかったのだが、現在までのところラウエ写真から軸を決定することが出来ていない。また、試料が層状のためか脆く、取り出す際に折れてしまったりした。よって今回は、出来た試料を任意の場所で、任意の長さで垂直に切り出したものを測定した。

(1)組成分析の結果

EDX で試料の表面と切断面を組成分析した。その結果を Fig.2 に示す。切断面(内部)の組成は $X=0.33$ 近傍で安定しているにも関わらず、表面の組成は $X=0.33$ より高かったり低かったりする結果となった。よって、内部と表面では組成の違う結晶が出来ていると思われる。

		No.1	No.2	No.3
表面	①	$X=0.42$	$X=0.23$	$X=0.36$
	②	$X=0.42$	$X=0.24$	$X=0.37$
	③	$X=0.40$	$X=0.26$	$X=0.36$
切断面	①	$X=0.36$	$X=0.35$	$X=0.32$
	②	$X=0.36$	$X=0.35$	$X=0.28$

Fig.2 EDXの結果

(2)X線回折の結果

Fig.3 に粉末 X 線回折測定の結果を示す。No.1, No.2, No.3, No.4, 焼結体のすべてにおいて、不純物相は無く、単相が出来ていると思われる。また、そのピーク(103), (110) から格子定数を計算した。その結果、No.1, No.2, No.3 は焼結体($X=0.33$)の格子定数に近い値を示したので、平均的には組成は $X=0.33$ 近傍のものができていると思われる。

(3)ヨードメトリー法の結果

作製した試料について、ヨードメトリー法を行い、酸素量を測定した。酸素の流量が約 10/min の No.1 の試料が、酸素量が一番多かった。Ar 雰囲気で作製した No.4 の試料は、極端に酸素量が少なかった。このことが、前述した No.4 の試料がバラバラになって壊れた原因を示している。

(4)磁化の結果

Fig.4 に 300K の値で規格化した磁化の温度依存性を示す。charge ordering 温度 $T_{CO} \sim 240K$ 付近で若干ではあるが、焼結体のような、降温と共に磁化が減少する結果を得た。しかし、反強磁性転移温度 $T_N \sim 200K$ 付近での減少はほとんど見られなかった。

(5)電気抵抗率の結果

Fig.5 に電気抵抗率の温度依存性を示す。測定したすべての試料が、降温と共に電気抵抗率が增大する絶縁体的な振る舞いを示した。240K 付近で charge order が確認された。このことも、この試料の組成は $X=0.33$ 近傍の組成であることを示している。また、焼結体とは絶対値が違う。このことには色々な理由が考えられる。結晶粒の大きい多結晶では結晶の方向がバラバラのため、均等に不均一な焼結体よりも電気抵抗率が高くなるということが大きな理由として考えられる。

5.結論

以上の実験から、今回作製した試料は結晶粒の大きい多結晶であり、完全な単結晶を作ることはできなかったと思われる。しかし、ラウエ写真の中には四回対称が見られるものもあったので、今回の試料を種にして結晶成長を続けていくと単結晶に近いものができるのではないだろうか考える。

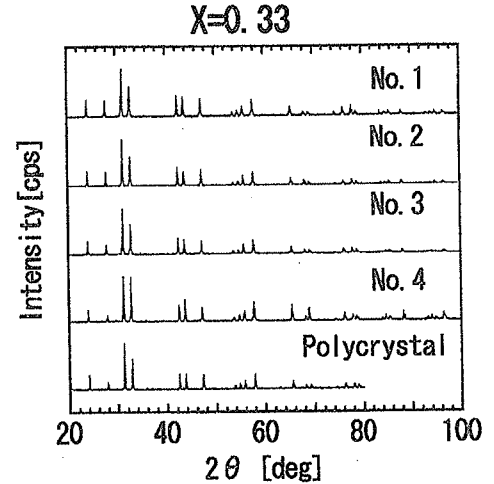


Fig.3 粉末 X 線回折

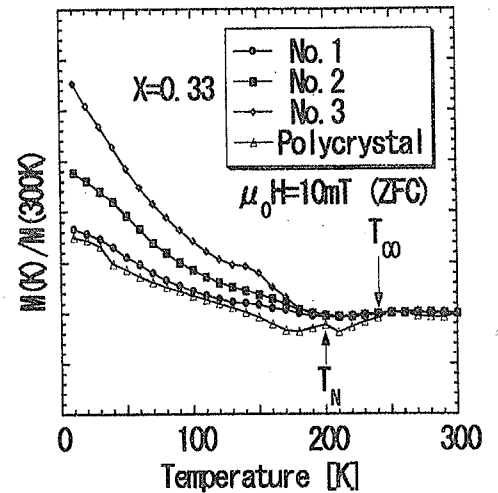


Fig.4 磁化の温度依存性

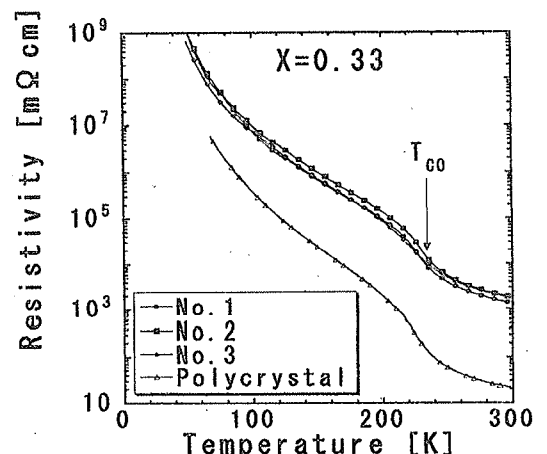


Fig.5 電気抵抗率の温度依存性