

La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ} の FZ 成長と物性評価

物性学講座 池部研究室 篠原 聡

目的

銅酸化物高温超伝導体 La_{2-x}(Ba/Sr)_xCuO₄(LBCO/LSCO)と同じ正方晶 K₂NiF₄ 型構造を持つ La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ} (ここで δ は過剰酸素量)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を示すことで特に注目を浴び、酸化物超伝導体の関連からも広く研究されるようになった。酸化物高温超伝導体の研究は焼結体から始まったが、焼結体は結晶方位がランダムランダムな多結晶であり、粒界が存在する。異方的な結晶構造を持つ物質の物性は当然、異方的であり、本質的な物性を理解するには単結晶を用いた評価が必要になる。

本研究では Floating Zone(FZ)法による La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ} (LSNO)単結晶試料(x=0.2, 0.33, 0.5)の作製を行い、その物性を評価した。また、測定結果を過去の研究室での研究結果と比較した。

実験方法

①試料作製

試料の原料粉は La₂O₃、SrCO₃、NiO をそれぞれの組成比で乳鉢で 30 分、自動乳鉢で 2 時間混合し、まず 1000°C、24 時間の仮焼きを電気炉で行う。その後再び試料混合し、ペレットにして 1200°C、8 時間の仮焼きを電気炉で行う過程を二度繰り返した。得られた仮焼き粉をゴムチューブに詰めて真空引きし、静水圧プレスで 70MPa の圧力をかけて棒状に圧縮した後、1000°C で 8 時間電気炉で焼結した。これにドリルで穴を開けてシリコニット炉で 1500°C で 8 時間吊り焼きを行い、直径約 5 mm、長さ約 100 mm の焼結棒にする(焼結はいずれも空气中)。この焼結棒を用い、FZ 法で結晶育成を行った。成長条件は 10atm の O₂ 雰囲気 [流量 0.1[l/min]、成長速度 2.5[mm/h]で行った。

②測定方法

X線回折は粉末法(30kV、30mA、0.02degにつき4秒)を用い、酸素量測定(4+δ)はヨードメトリー法でそれぞれ測定した。電気抵抗率の測定は試料を切出し成長方向に直流4端子法で、He 冷凍機を用いて 10K から 300K までの温度範囲で測定した。磁化は SQUID(超伝導量子干渉計)磁束測定装置を用い、ゼロ磁場冷却(ZFC)後 0.5T の磁場を印加して 10K から 300K の範囲で測定した。

③比較試料

比較する La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ} 試料として、昨年度の卒業生である佐々木学氏の作製した X=0.2、0.33、0.5 の焼結体と、寺沢耕太郎氏の作製した X=0.2、0.33 の FZ 試料(X=0.2 : Air 流量 10[l/min]、X=0.33 : O₂ 流量 10[l/min]、共に 1atm 中で育成)を使用した。

結果

FZ 法で 10atm 中 LSNO X=0.2, 0.33, 0.5 の試料を作製することが出来た。この他に X=0.0, 0.5 の試料を 1atm で育成しようと試みたが失敗に終わった。

(i) X線回折

Fig.1 に、作製した LSNO 試料 X=0.2, 0.33, 0.5 の粉末 X線回折パターンを 1atm の試料の測定結果と比較したものを示す。不純物相は無く、単相が出来ていることを確

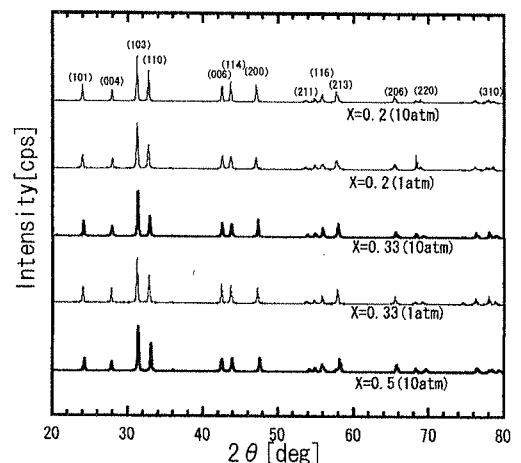


Fig.1. X線回折パターン

認した。また、試料の配向性を調べるためにラウエ写真を撮ったが、どのように結晶が成長しているのか決定には至らなかった。そこで切断面を θ - 2θ スキャンをして成長方向を調べた。

(ii) 電気抵抗率

Fig.2 は、FZ 試料の電気抵抗率を 1atm の FZ 試料と焼結体の測定結果と比較したものである。LSNO は全体的に絶縁体的な振る舞いを示しているのが分かる。X=0.33 では 240K 付近で降温とともに電気抵抗率の急激な増大がみられた。この電気抵抗率の増大は Charge order 転移によるものであると考えられる。

Fig.3 にこの電気抵抗率の温度微分を示す。T_{CO}=240K 付近で焼結体や 1atm の試料よりも 10atm の試料の方がピークが鋭くなっている。これは、10atm の試料が Charge order が顕著になっていることを表していると考えられる。

また、Fig.2 で全ての X の値において、焼結体に比べ FZ 法で作製した試料は絶対値が約 1 桁大きい。これは、c 軸(結晶構造における c 方向に伸びる軸)に平行な方向の抵抗が垂直な方向の抵抗に比べ約 2 桁大きいことが報告されており、FZ 試料の成長方向はこの c 軸成分をより多く含んでいるためと考えられる。

(iii) 酸素量

今回作製した FZ 試料と 1atm の FZ 試料の酸素量を測定し、焼結体のデータと比較したものを Fig.4 に示す(プロット中にある棒は平均値を示す)。

焼結体と 1atm の試料に比べ、10atm の試料の方が酸素量が多い。また、X の値が増えるにつれ酸素量が減少していることが明らかになった。

まとめ

本研究で、La_{2-x}Sr_xNiO_{4+δ} の試料を 10atm 中で FZ 法で作製した。しかし、ラウエ写真や X 線の θ - 2θ スキャンの結果から単結晶では無いことが分かった。

電気抵抗率の結果から、焼結体や 1atm で育成した試料よりも 10atm で育成した試料の方が Charge order が顕著に現れ、結晶性が向上していることが分かった。また酸素量の結果から、10atm で育成した試料の方が 1atm での試料や焼結体に比べ、より多くの酸素を含んでいることが分かった。

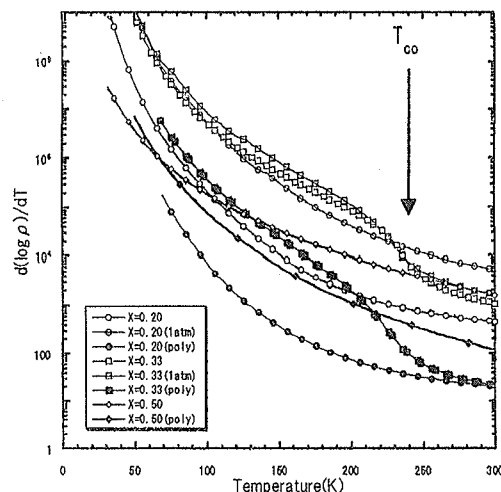


Fig2. 電気抵抗率の温度依存性

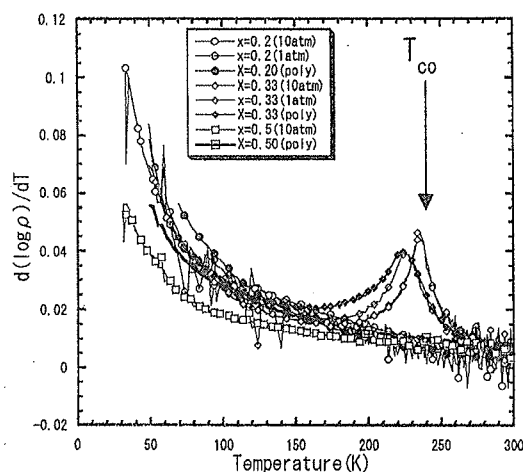


Fig3. 電気抵抗率の微分と温度依存性

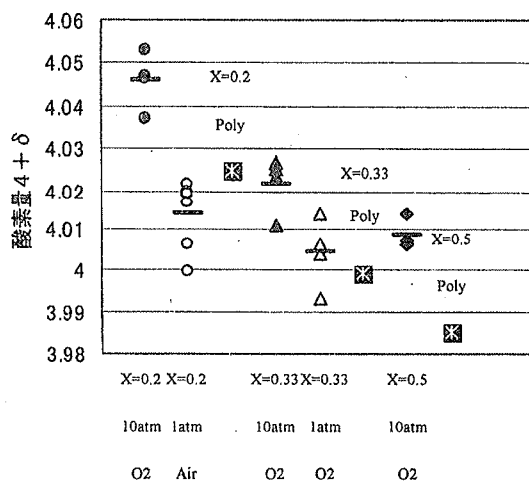


Fig4. 酸素含有量