

FZ 法による $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ の結晶成長と物性評価

材料物性工学専攻 池部研究室 鈴木 和義

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) と同じ結晶構造を持つ $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ (LSNO) 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。これまで LSNO において電気抵抗率 ρ 、熱伝導率 κ 、熱起電力 S の結晶軸方向に対する異方性が報告されている。

本研究では、 $X=0.20, 0.33, 0.50$ の試料を Floating Zone (FZ) 法によって結晶育成中の酸素圧力を変化させて作製し、 X 線回折、磁化、電気抵抗率、熱伝導率、熱起電力を測定した。単結晶成長条件の確立と、結晶軸方向の違いによる物性評価を行うことを目的とする。また、焼結体(充填率 85% 以上の高密度多結晶)との比較も行った。

2. 実験方法

LSNO($X=0.20, 0.33, 0.50$) の試料を FZ 法 [O_2 ガス中 流量: $10\text{L}(1\text{atm}) \& 100\text{mL}(10\text{atm})$] 育成速度: 2.50mm/h で育成させた。シードを用いずに FZ 成長した試料を No.1 とし、No.1 結晶をシードとして FZ 成長を行った試料を No.2 とする。 X 線回折は $\theta-2\theta$ スキャン法で測定した。またラウエ写真も撮影した。磁化は QUANTUM-DESIGN 社の SQUID 磁束計を用い、電気抵抗率は直流四端子法、熱伝導率と熱起電力は定常熱流法により、 $10\text{K} \sim 300\text{K}$ までの温度範囲で測定を行った。FZ 試料における電気抵抗率、熱伝導率、熱起電力は育成方向に沿って測定した。

3. 実験結果

Fig.1 に LSNO($X=0.33$) の X 線回折パターンを示す。焼結体は粉末法の結果で、FZ 試料は育成方向に垂直に切断した面の測定結果である。10atm No1 試料では(101)と(103)と(200)面が観測されたが、No.2 ではほとんど(101)面となり、単一グレインに近づいていることがわかる。

Fig.2 に LSNO($X=0.33$) の電気抵抗率 ρ と $d\log(\rho)/dT$ の温度依存性を示す。FZ 試料の方が 1atm FZ 試料や焼結体より 240K 付近の charge order 転移温度 T_{co} の $d\log(\rho)/dT$ の増加が鋭く転移がシャープで結晶性が良くなっていると考えられる。焼結体と FZ 法による試料の ρ を比較すると、焼結体の方が絶対値が 1~2 桁低い。この理由として①軸方向による変化②酸素含有量の違い③組成のずれ④結晶性の違いが考えられる。①について文献によると、 ρ_c は ρ_{ab} より約 2 桁大きくなるとされるが、Fig.1 の結果より本研究の FZ 試料は、育成方向に c 軸成分と ab 軸成分の両方を持ち、その割合を考えると焼結体よりも高くなることは説明できない。②について焼結体よりも FZ 試料の方が測定された酸素含有量は多いのでこの理由でも説明できない。③について焼結体の($X=0.20 \sim 0.35$) までの ρ の結果から考えても組成による変化ではないことが考えられる。④について $d\log(\rho)/dT$ のピークのシャープさから結晶性が向上していると考えられ④が FZ 結晶の抵抗率が高い主な原因と考えている。

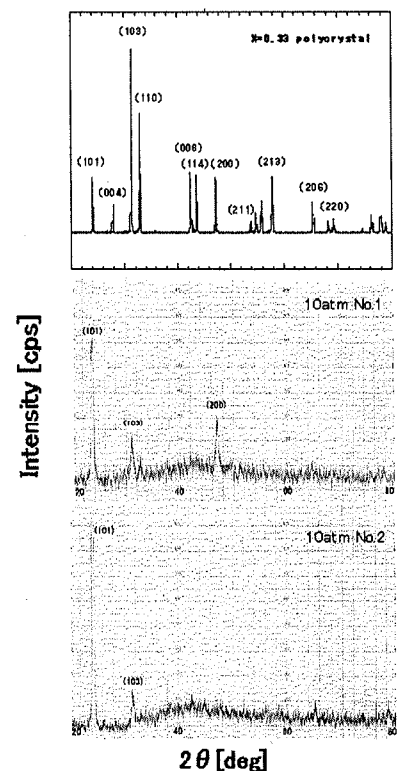


Fig.1 LSNO($X=0.33$) の polycrystal(粉末)(上)、10atm No.1(中)、10atm No.2(下)の X 線回折パターン

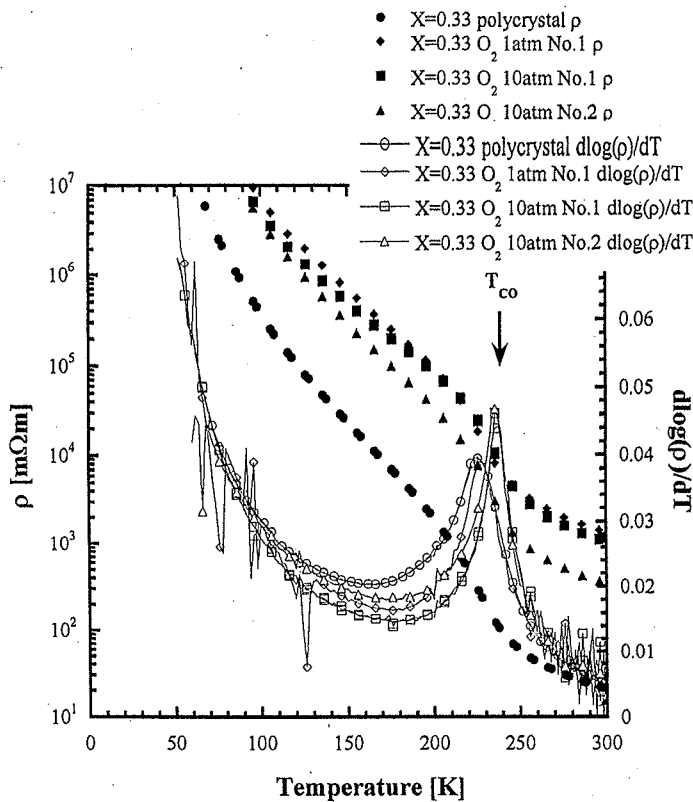


Fig.2 LSNO (X=0.33) の電気抵抗率 (左軸) と $d\log(\rho)/dT$ (右軸) の温度依存性

Fig.4 に LSNO(焼結体: X=0.20 ~ 0.35 FZ 試料: X=0.33)の熱起電力 S の温度依存性を示す。全ての FZ 試料(X=0.33)において $T_{co} \approx 240K$ まで S はゼロに近い値をとっているが $T < T_{co}$ では正及び負のある一定の極大及び極小値をとる。X=0.33 では S は 1atm と 10atm No.1 が負を示し焼結体と 10atm No.2 では正を示す。焼結体の結果より X=0.30 のみ低温で S は負に反転しており、この付近の S の符号の変化は、X に敏感であると言える。FZ 結晶の成長条件の違いによる S の符号の反転は、組成のわずかな変化のためとも考えられるが、現状では明らかに出来なかった。

4. まとめ

$La_{2-x}Sr_xNiO_4$ (X=0.20, 0.33, 0.50) を 1atm, 10atm の FZ 法で結晶成長させた。いろいろな成長条件を試みたが、単一グレインの単結晶は作製できなかった。電気抵抗率の結果から焼結体よりも FZ 試料の方が charge order が顕著になることがわかった。1atm と 10atm で育成した FZ 試料を比較すると 10atm の方が charge order が顕著になっているので結晶性が改善されていることがわかった。さらに charge order に起因する熱伝導率の変化も確認された。熱起電力成長条件による符号の反転が観測され、X=0.33 近傍ではわずかな組成のずれによりキャリアが変化している可能性がある。

Fig.3 に LSNO(X=0.33)の熱伝導率 κ の温度依存性を示す。全ての試料において 25K 付近で κ の極大を示す。これは絶縁体においてよく見られる κ_{ph} による振る舞いである。また、 $T_{co} \approx 240K$ で κ が変化している。FZ 試料と焼結体を比較すると、低温での κ の極大を示す温度が焼結体の方が高温側である。Fig.1 の結果から育成方向に対する κ_{ab} 、 κ_c の寄与を見積り、報告されている κ_{ab} 、 κ_c の値を用いると大体の κ の絶対値が説明できる。

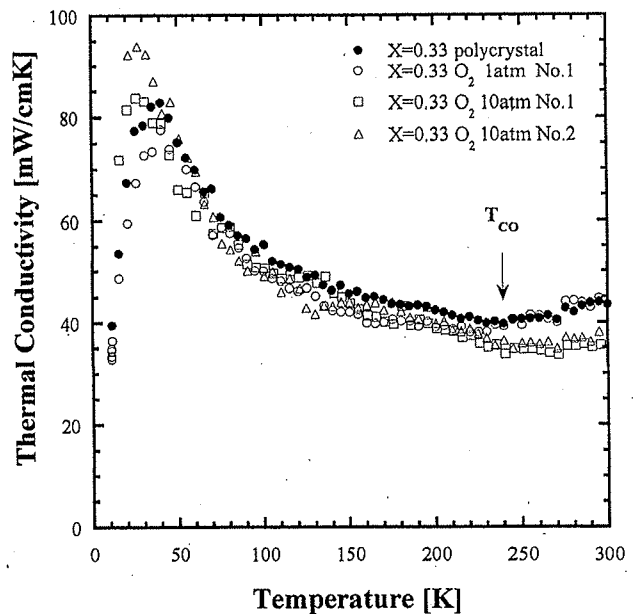


Fig.3 LSNO (X=0.33) の熱伝導率の温度依存性

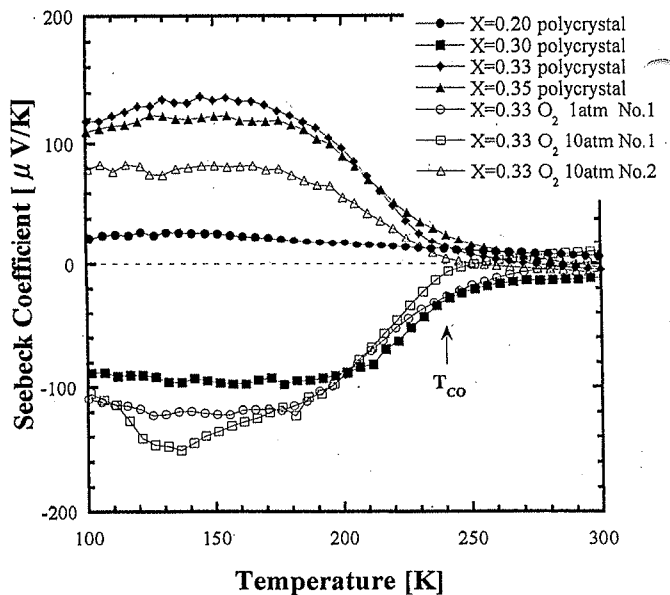


Fig.4 LSNO(焼結体: X=0.20 ~ 0.35 FZ 試料: X=0.33)の熱起電力の温度依存性