

RE₂CuO₄(RE:希土類金属)単結晶の育成と熱伝導特性

材料物性工学専攻 博士前期課程 23208013 藤代研究室 山口大吾

1. 序論

RE₂CuO₄ 銅酸化物(RE:希土類元素、以下 RE214)は CuO₂ 面を有する層状構造を持ち RE の違いによって、T 構造、T*構造、T'構造の三つの構造をとる。RE214 は反強磁性の絶縁体であり、面内熱伝導率は高温と低温にピークが二つあるダブルピークを示す。低温ピークの起源はフォノンであり、フォノンの平均自由行程と比熱の関係によってピークが現れる。格子中のスピンはハイゼンベルグ相互作用で最隣接スピンと結合している。これにより一つのスピン励起はすべてのスピンに分配され波動状になる。これを量子化したのがマグノンで、これが熱を運ぶのが高温ピークの原因である。面内の熱伝導にのみ高温ピークが現れるのはこのためである。

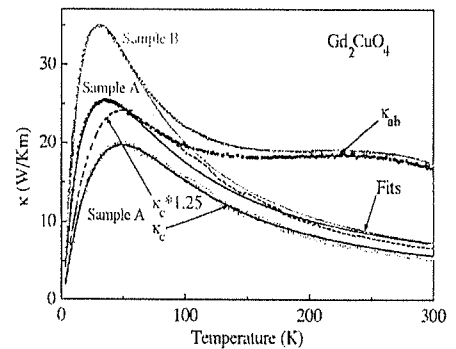


Fig.1 Gd214 単結晶の熱伝導率温度依存性[1]

近年、Berggold らによって種々の RE214 単結晶の熱伝導率が測定された[1]。Fig.1 は報告された Gd214 の熱伝導率である。ab 面内方向ではダブルピークがあり、c 軸方向では低温ピークのみになっている。しかし、作製された結晶が小さく全ての RE214 で異方的熱伝導を測定することが出来ていない。本研究では T'-RE214 の異方的熱伝導率の系統的な検討を行なうため、TSFZ 法で大型単結晶を作製し、面内および面間熱伝導率の測定を行なった。

2. 試料の作製方法

原料粉(RE₂O₃:CuO)を組成比(2:1)に秤量し混合し、900°C、24h で仮焼を行った。粉碎後、風船につめ、約 10φ・100mm の大きさに成型した。ロータリーポンプで真空引きし、入り口を縛り空気が入らないようにした後 60~70MPa の静水圧で圧縮する。固まった棒を 900°C、3h で簡単に焼き締め、ドリルで穴を開ける。白金線を通し吊るした状態で約 1300~1150°C、72h で本焼きを行なう(RE214 の融点によって適切な温度で)。以上で作製した試料棒と組成比(78:22)で作製した solvent で結晶成長を行なった。

結晶成長の最適作製条件は、育成速度 0.5mm/h、供給速度 0.5~0.4mm/h、酸素 1atm 中で、光を絞る囲いが必要であることが明らかになった。酸素中で作製したため試料には不純物となる頂点酸素が存在する。作製した単結晶試料は切り出した後、頂点酸素を抜く目的で Ar 中、900°C で 168h 還元処理を行なった。

3. 測定方法

試料の評価は X 線を用いて、粉末 X 線回折、ラウエ写真、ロックンブ測定を行なった。熱伝導率は定常熱流法を用いて 300K~10K の範囲を行なった。磁化率は SQUID 磁束計を用いて 4K~350K の範囲で測定を行ない、ネール温度を決定した。

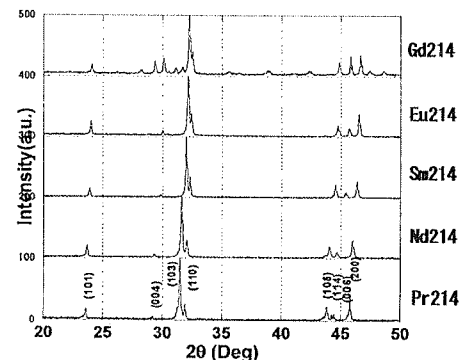


Fig.2 X 線回折パターン

4. 実験結果と考察

作製した単結晶試料の粉末X線回折の結果を Fig.2 に示す。Pr214 から Eu214 までは T 構造のピークが現れ単相であるとわかる。Gd214 では 214 のピークの他にもピークがあり不純物が混ざっていることが分かる。ラウエ写真より Pr214 から Eu214 では単結晶が出来ていることが確認できた。作製した単結晶試料に対し熱伝導率測定を行った。本研究で得られた単結晶は Pr214、Nd214、Sm214、Eu214 であるが Eu214 はクラックが多く測定を行なえなかった。Eu214 以外の試料を、それぞれ ab 面方向と c 軸方向へ長い 2 種類を切り出し、測定を行なった。それぞれの熱伝導率を Fig.3,4,5 に示す。Pr214 の熱伝導率では ab 面方向の熱伝導率においても明確な高温ピークは見られなかった。温度の表示を対数にすると c 軸の傾きと違うことが分かる。このことから ab 面方向の熱伝導率には、僅かにだけマグノンによる熱輸送があると思われる。

Nd214 の熱伝導率特性では ab 面方向ではダブルピークが見られるが c 軸方向では見る事が出来なかった。層状構造を有する化合物の特徴である。ab 面方向と c 軸方向の熱伝導率の低温ピークがほぼ同じ値になっている。本来層状構造の物質は c 軸方向に層が重なった構造であるため、ab 面方向の方が熱伝導率は良いはずである。同じになる原因はおそらくマグノンであると思われる。熱を運ぶマグノンが低温でフォノンを散乱させ、結果低温ピークが抑制されることが考えられる。また Ar アニール前では高温ピークが見られないことから頂点酸素は高温ピークを抑制することがわかった。

最後に Sm214 の熱伝導率特性を示す。Nd214 と同じように、ab 面方向でダブルピークが見られ、c 軸方向では見られなかった。しかし、低温ピークでは Nd と違い c 軸のピークが ab 面のピークを上回っていた。これは Nd よりも高温ピークが大きいためであると思われる。また Ar アニール後では両方向とも熱伝導率が良くなっていることから Sm において頂点酸素によるフォノンの散乱への影響が大きいものとわかる。

5. 結論

本研究では RE₂CuO₄ 単結晶試料の育成、及び評価をおこなった。Pr₂CuO₄、Nd₂CuO₄、Sm₂CuO₄、Eu₂CuO₄ の組成について単結晶を作製することが出来、Pr₂CuO₄、Nd₂CuO₄、Sm₂CuO₄ について熱伝導率の異方的特性の評価を行うことが出来た。ab 面内の熱伝導率については全てにおいて磁気励起による高温ピークを確認することが出来た。Ar アニールを行なう前では高温ピークは現れず、頂点酸素によって抑制されることが判明した。マグノンが多いため、高温ピークが大きいほど低温ピークが抑制されることが分かった。

参考文献：[1] K.Berggold et al., Physical Review B 73, 104430 (2006)

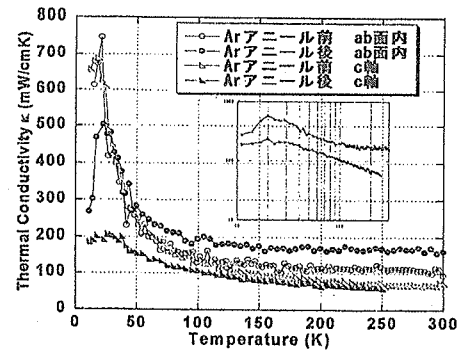


Fig.3 Pr214 の熱伝導率温度

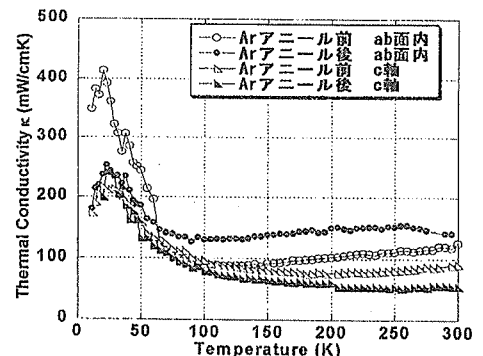


Fig.4 Nd214 の熱伝導率温度依

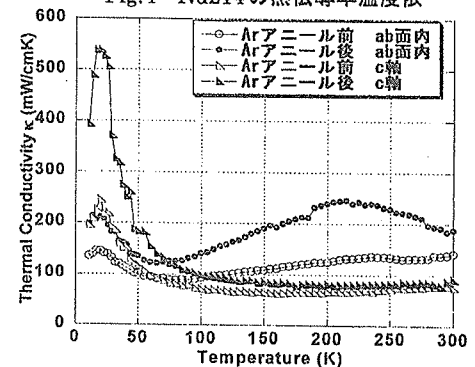


Fig.5 Sm214 の熱伝導率温度依存性