

# (Sm<sub>2-x</sub>RE<sub>x</sub>)CuO<sub>4</sub> (RE=La, Nd)単結晶の熱伝導率 におけるマグノンピーク

フロンティア材料機能工学専攻 博士前期課程 藤代研究室 22210018 高橋 良

## 1. Introduction

RE<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>(RE:希土類)化合物は CuO<sub>2</sub>面を有する層状構造を持ち、面内熱伝導率がダブルピークを示す。低温ピーク(20K~25K)はフォノンに起因し、高温ピーク(200K~)は磁気励起(マグノン)に起因していると考えられている。マグノンによる熱輸送とは、熱励起によって平行だった隣り合うスピンの間に僅かな方向のずれが生じ、結晶全体に波状に伝搬する歳差運動が熱を伝えるというものである。Fig.1に RE214 (RE=Pr, Nd, Sm)単結晶の面内熱伝導率の温度依存性を示す。Sm214単結晶では20K付近でフォノンピークが観測され、220K付近で大きなマグノンピークが観測される。Pr214およびNd214単結晶でも20K付近でフォノンピークが観測されるが、200K以上のマグノンピークは抑制されている[1]。また、La214はSm214と同じ振舞いをする事が報告されている[2]。La214はT構造を示し、Pr214、Nd214、Sm214ではT'構造を示す。

マグノンピークの大小は、REの磁性の有無やスピンの向きによるCuO<sub>2</sub>面の反強磁性秩序への影響に起因していると考えられる。大きなマグノンピークが観測されるLa214、Sm214では、Laは非磁性、Smのスピンは(001)方向を向いており、REのスピンのCuO<sub>2</sub>面の反強磁性秩序に影響を与えないと考えられる。一方、Pr214とNd214では、Sm214などと比べて、マグノンピークが抑制されている。これはPrおよびNdのスピンの(100)方向を向いており、反強磁性秩序に影響を与えるためと考えられる。本研究では、RE214のREのスピンの向きと熱伝導率におけるマグノンピークとの相関に対する更なる知見を得るために、Sm214を母体とし、スピンの向きが異なるNdまたは非磁性のLaで置換した(Sm<sub>2-x</sub>RE<sub>x</sub>)CuO<sub>4</sub> (RE=La, Nd)焼結体および単結晶の熱伝導率および磁化を測定した。

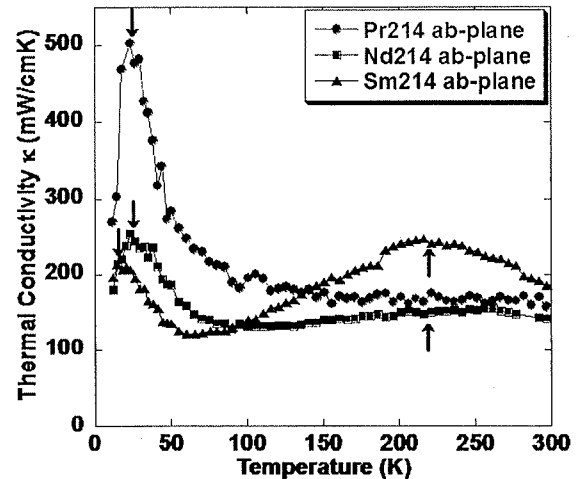


Fig.1: RE214単結晶 (RE=Pr,Nd,Sm)の面内熱伝導率の温度依存性

## 2. Experiments

Sm<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>とSm<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>焼結体試料はSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuOの原料粉から固相反応法で作製した。原料粉を秤量し、自動乳鉢で60分間混合した後、空气中900℃、24hで仮焼きを行った。その後、粉碎、混合した粉末をペレット状に成形し、空气中1150℃、72hで本焼結させた後、短冊状に切り出し、アルゴン中800℃、168hでアニール処理したものを測定試料とした。

本研究ではTSFZ法を用いて、Sm<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>とSm<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>におけるx=1.00の組成のみ育成をおこなった。多結晶と同条件で仮焼き粉を用意した。仮焼き粉を手動で5分間混合、または、ボールミルで30分間混合したものを風船に詰めて、直径5mm、長さ7~8cmの棒状に成形した。成形した棒を空气中で900℃、3h焼結し、その後に電動ドリルで試料の一端に穴をあけて、Pt線で吊るした状態で1150℃~1230℃の空气中で72時間焼成を行う。この原料棒とその組成にあった溶剤で結晶成長を行った。作製した試料に対して、粉末X線回折、ラウエ法を用いて構造を評価した。頂点酸素を取り除く目的で焼結体と同条件でアルゴンアニールを行った。そこから300K~10Kの範囲で熱伝導率および4K~300Kの範囲においてZFC (Zero Field Cool)で磁化測定を行った。

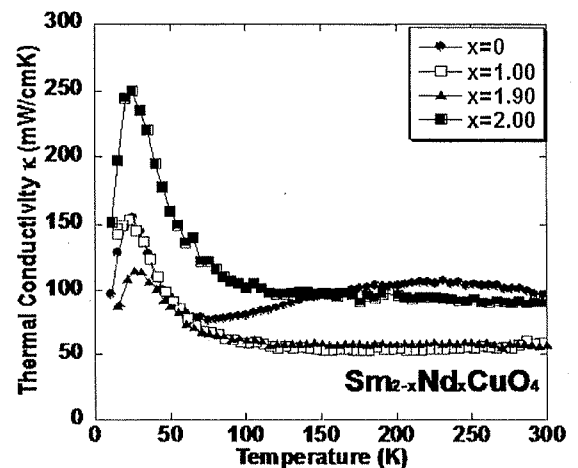


Fig.2: Sm<sub>2-x</sub>Nd<sub>x</sub>CuO<sub>4</sub>多結晶 (x=0~2.00)の熱伝導率の温度依存性

### 3. Result and discussion

まず  $\text{Sm}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  焼結体について議論する。作製した試料はすべて単相の T 構造であった。Fig.2 に  $\text{Sm}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  焼結体の熱伝導率の温度依存性を示す。Nd の量が増加すると 220K 付近のマグノンピークが抑制されていることがわかる。これは Nd のスピンの向きが(100)方向を向いており、 $\text{CuO}_2$  面の反強磁性秩序への影響が大きくなったためと考えられる。

Fig.3 に Sm に La を置換した  $\text{Sm}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  焼結体の粉末 X 線回折の結果を示す。La214 は T 構造を示し、Sm214 は T' 構造を示す。x=1.80 以上では T 構造を示すが、x=1.40 以下では T' 構造が支配的になることがわかる。また、x=0.60 では不純物ピークが確認されたが、その他の組成ではすべて単相であった。Fig.4 に  $\text{Sm}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  焼結体の熱伝導率の温度依存性を示す。La の置換量を増加させていくのに伴って、マグノンピークが抑制されていることがわかる。しかし、今回作製した La214 は、マグノンピークが確認できず、これまでに報告されている単結晶の La214 の振る舞いとは大きく異なっている。従って、La を置換した効果によってマグノンピークが抑制されていると結論づけることはできない。

次に単結晶の結果を示す。 $\text{Sm}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  単結晶(x=1.00)の育成に成功したので最適条件を示す。原料棒の焼結は 1195°C、空气中、72 時間で行った。供給速度は 0.25~0.40mm/h、育成速度は 0.50mm/h、酸素中 1 気圧、出力は 52.5%が最適であった。単結晶はラウエ法を用いて結晶方位を決定し、それをもとに切り出した。本研究では ab 面方向に長く切り出した。その残りを用いて粉末 X 線回折を行い単相であることを確認した。Fig.5 に  $\text{Sm}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  単結晶(x=0,1.00,2.00)の面内熱伝導率の温度依存性を示す。多結晶と比較すると、同様の振舞いが確認できたが、単結晶の方がマグノンピークは大きい結果となった。無置換の Sm214 では 220K 付近でマグノンピークが観測されるが、Nd を置換していくことで抑制されていることが分かる。これは、Nd の置換量の増加に伴って、(100)方向への寄与が強くなり、 $\text{CuO}_2$  面の反強磁性秩序への影響が大きくなったためと考えられる。

### 4. Conclusion

本研究では RE214 の RE のスピンと熱伝導率におけるマグノンピークとの相関に対する知見を得るために  $(\text{Sm}_{2-x}\text{RE}_x)\text{CuO}_4$  (RE=La, Nd) 焼結体及び単結晶の熱伝導率、磁化を測定した。 $\text{Sm}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  および  $\text{Sm}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  焼結体では x=0~2.00 で単相試料を作製できた。 $\text{Sm}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  では x=1.80 以上で T 構造、x=1.40 以下で T' 構造が支配的になることが分かった。 $\text{Sm}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  (x=1.00) 単結晶の育成に成功した。熱伝導率測定結果より、多結晶および単結晶で同様の振舞いを確認できたが、単結晶の方がマグノンピークは大きかった。Nd を Sm に置換することでマグノンピークが抑制されることが分かった。これは Nd の置換量の増加に伴って、(100)方向への寄与が強くなり、 $\text{CuO}_2$  面の反強磁性秩序への影響が大きくなったためと考えられる。測定した La214 多結晶における熱伝導率の結果は、X.F.Sun らによって報告されている振る舞いと大きく異なる結果となった。La214 及び  $\text{La}_{2-x}\text{Sm}_x\text{CuO}_4$  (x=1.00) 単結晶の熱伝導率測定が必要である。

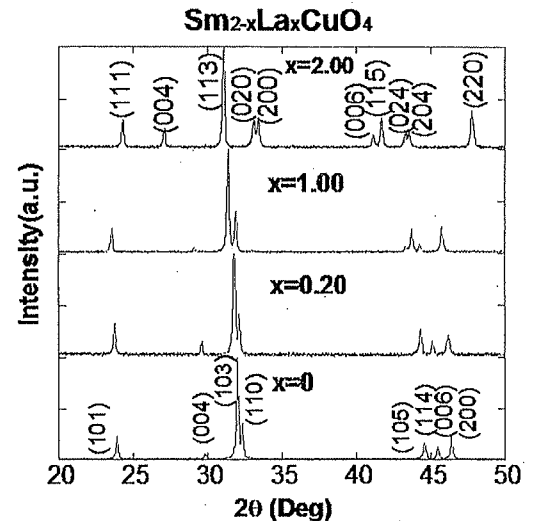


Fig.3 :  $\text{Sm}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  多結晶 (x=0~2.00) の粉末 X 線回折パターン

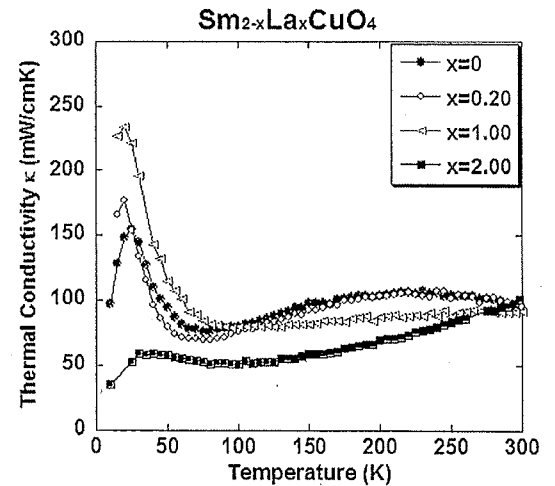


Fig.4 :  $\text{Sm}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_4$  多結晶 (x=0~2.00) の熱伝導率の温度依存性

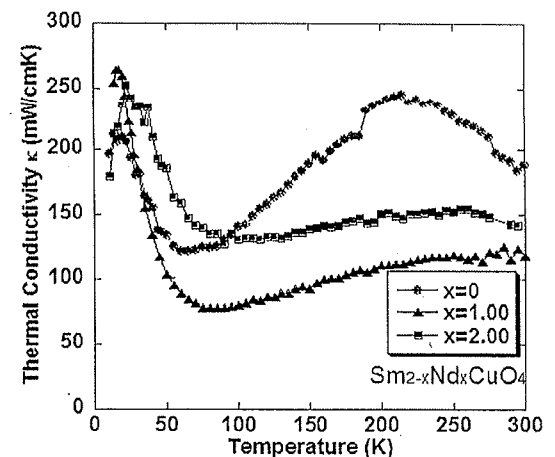


Fig.5 :  $\text{Sm}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$  単結晶 (x=0~2.00) の面内熱伝導率の温度依存性

- [1] 山口大吾 岩手大学大学院 平成 22 年度修士学位論文  
 [2] X.F.Sun et al, Physical Review B 67, 104503(2003)