

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20540340

研究課題名(和文) マンガン酸化物のステップ転移の発現と軌道フラストレーション

研究課題名(英文) STEPLIKE TRANSITION AND ORBITAL FRUSTRATION IN MANGANESE OXIDES

研究代表者

松川 倫明 (MATSUKAWA MICHIAKI)

岩手大学・工学部・教授

研究者番号：40221585

研究成果の概要(和文)：磁場誘起ステップ転移を示す層状マンガン酸化物単結晶及び擬立方晶マンガン酸化物の磁化及び磁気歪の圧力効果の研究を行った。圧力効果の研究から磁場誘起ステップ転移の起源は、低温零磁場基底状態がスピンや軌道のフラストレーションに伴う凍結した相分離状態にあることが重要であることがわかった。また、層状マンガン酸化物単結晶の電場誘起巨大抵抗変化(CER)の研究を行い、低温でCER効果を観測した。さらに、アンチモンイオンで置換した電子ドーブ型マンガン酸化物において、格子歪に起因した磁化の反転現象を観測した。

研究成果の概要(英文)：We have demonstrated the effect of pressure on the magnetization step and its associated magnetostriction in the bilayered and cubic manganites. These findings strongly suggest a crucial role of the frozen phase separated state in the field induced step like transition. A colossal electro resistance effect in the bilayered manganite is also observed at lower temperatures. Furthermore, anomalously negative magnetization of Sb substituted electron doped manganites is reported.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性Ⅱ

キーワード：強相関係、マンガン酸化物、超巨大磁気抵抗効果、圧力効果

1. 研究開始当初の背景

(1) CMR 効果を発現するマンガン酸化物系において低温で非常に鋭い磁化のステップ現象が Mahendiran 等 (PRL89 (2002) 286602) によって発見された。このステップ状の転移は、絶縁体・金属転移を伴うが、比較的高温側で観測されるブロードなメタ磁

性転移(転移幅～1 テスラ程度)とは本質的に異なる。転移幅は、臨界磁場(数テスラ)に対して、0.01%以下(～0.2 ミリテスラ)の非常に鋭い磁気転移である。さらに、一次相転移に伴って放出される潜熱により 30K にもわたる試料の一時的な温度上昇が観測されており、巨大磁気熱量効果を示すことも注

目されている。現在までに層状マンガン酸化物のステップ転移の磁歪や弾性定数に関する研究は、国内外において報告はない。不安定な状態にあると予想される相分離系において、格子定数を摂動パラメータとすることによってステップ転移の圧力効果を調べることは、系の基底状態を明らかにするために重要な実験手段である。

(2) マンガン酸化物に対してゼロ磁場下で高電場を印加することによって電荷整列絶縁状態の崩壊が朝光 (Nature388,(1997)59) によって報告されている。この現象は電荷(電流)を注入することによって、磁場と同様に電場誘起型の絶縁体・金属転移が引き起こされたと考えられる。

我々は、相分離の層状マンガン酸化物の電気伝導に関する精密な実験から、負の抵抗特性を見出している。この系においても電場誘起の強磁性金属状態への転移の可能性を意味するが、十分に信頼できる実験データの報告は少ない。

2. 研究の目的

相分離状態にあるマンガン酸化物系で発現する非常に鋭いステップ転移の起源を解明するために、磁場誘起の絶縁体金属転移を示す層状マンガン酸化物単結晶の格子歪み(格子定数)、弾性定数、磁化及び磁気抵抗を温度・磁場の関数として精密に測定することである。また、層状マンガン酸化物単結晶のステップ転移の圧力効果を測定する。本研究の第二の目的は、電場誘起型の層状マンガン酸化物のステップ転移の研究を行う。最後に、磁場誘起の絶縁体金属転移を示す層状マンガン酸化物単結晶のステップ現象を、eg 電子軌道のフラストレーションの観点から考察する。

3. 研究の方法

(1) マンガン酸化物の磁場誘起のステップ転移の実験を、フォノン物性(磁歪、格子定数、弾性定数)の測定、磁化測定及び電気抵抗測定によって行う。磁歪は歪みゲージ法で行い、格子定数は、強磁場低温X線回折装置を用いる。また、ステップ転移点近傍の圧力効果の測定は、二層型クランプセルを用いて2 GPa程度までの高圧を印加する。

(2) 電圧・電流特性を測定することにより、電場誘起型のマンガン酸化物のステップ転移の可能性を検討する。最後に、磁場誘起の絶縁体金属転移を示す層状マンガン酸化物単結晶のステップ現象の起源を、不均一な常磁性相に存在する軌道や磁性クラスターのフラストレーションや相分離状態における絶縁相と金属相の格子定数のミスマッチによる不安定性の観点から考察する。

4. 研究成果

(1) 層状マンガン酸化物単結晶の磁場誘起ステップ転移に対する圧力効果の研究

層状マンガン酸化物単結晶の磁場誘起によるステップ状の転移を外部変数(圧力と電流)の関数として研究を実施した。

図1に示すように1 GPa程度の静水圧の印加により、ステップ状の振る舞いは抑えられ、高温側で観測されるブロードな変化に置き換わる。この結果は、圧力印加により面内の強磁性二重交換相互作用は強まるが、面間の強磁性超交換相互作用が抑制されたことに関係がある。すなわち、面間の強磁性相互作用が弱められた結果、磁場誘起型ステップ転移が抑制されたものと考えられる。この結果は、二重層マンガン酸化物に対する中性子回折実験の結果と一致する。

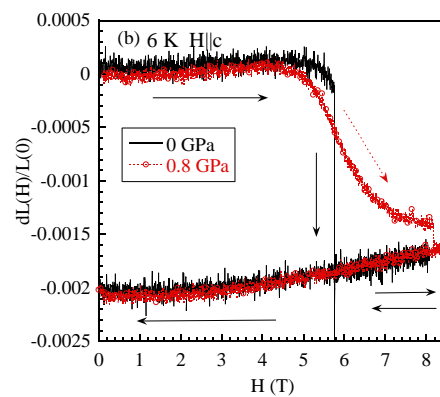


図1 磁気歪の圧力効果

さらに、金属・絶縁体転移を示す Pr 置換層状マンガン酸化物単結晶の格子歪、輸送特性及び磁気特性の圧力効果を研究した。Pr 置換による化学圧力効果と物理圧力効果は相補的な関係にあることを実証した。

(2) 層状マンガン酸化物単結晶の電場誘起巨大抵抗変化の研究

電流印加により、5mA程度の電流値で2桁程度の抵抗の減少が観測された。この急激な変化は、零磁場基底状態の常磁性マトリクスに存在する短距離の電荷整列クラスターが電場印加により遍歴的になったものと予想される。

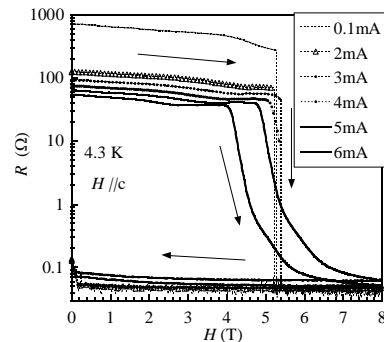


図2 磁気抵抗の電流値依存性

(3) 二電子ドーブ型マンガン酸化物の電場誘起の巨大抵抗変化の研究

電荷整列相を示す二電子ドーブ型マンガン酸化物において、電場誘起の巨大抵抗変化を観測した。パルス法を用いた電圧・電流特性の測定結果は、負の微分抵抗とそれに付随した巨大な抵抗変化を示した。この抵抗の減少は、ジュール加熱による温度上昇の効果のみでは説明が困難である。

(4) 狭いバンド幅の立方晶マンガン酸化物の磁場誘起ステップ現象の圧力効果の研究

基底状態が凍結した相分離状態にある Gd 置換(Eu,Sr)系擬立方晶マンガン酸化物の低温等温磁化及び磁歪の圧力効果を測定した。母物質に対する圧力印加により、ステップ状の振る舞いは低磁場側に移行する。さらに 1 GPa 以上の高圧印加により、ステップ状の磁化の振る舞いは消失する。

一方 Gd イオンで置換した試料の等温磁化曲線は圧力印加によりステップ状の転移は増強される。これらの結果は、元素置換や圧力印加により一次相転移から二次相転移への交差が起きていることや凍結した相分離状態の解放などによって説明が可能である。特に、Gd 置換試料のトラレンス因子（一電子バンド幅に対応）は、圧力印加により母物質のそれに近づくことがわかる。一方、Gd 置換によるディスオーダーの増加により、低温でマルチステップ転移が観測された。この転移は、試料の原子レベルの不均一性に起因していると思われる。

磁気転移に付随して体積の急激な減少が観測された。また、一次転移から二次転移への移行により、体積の減少は消失した。

最後に、磁場誘起ステップ転移の起源は、低温零磁場基底状態が凍結した相分離状態にあることが重要である。また、臨界磁場の温度勾配が低温に向かって負の値を示すことが、磁気雪崩現象を引き起こす要因となっている。

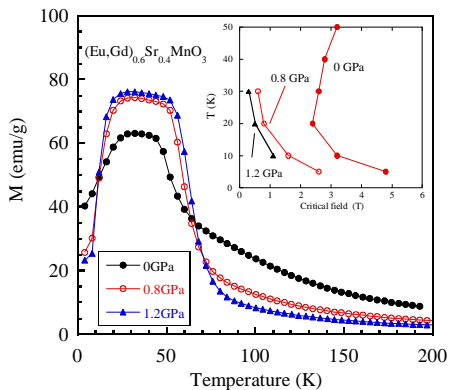


図3 Gd 置換試料の圧力下の磁化特性

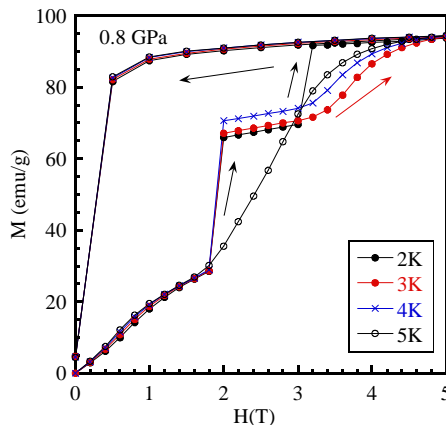


図4 Gd 置換試料の等温磁化の圧力効果

(5) 電子ドーブ型マンガン酸化物の磁性及び輸送特性の圧力効果

電子ドーブ型マンガン酸化物 CaMnO 系においてマンガン元素をアンチモンで置換した系の磁性及び輸送特性の圧力効果を研究した。Sb 置換により電子ドーブ型になることは、ゼーベック係数から確認された。特に、Sb 5%置換試料は低温で磁化の符号反転が観測された。この弱い反磁性の起源を探るために圧力を印加して磁化の振る舞いを調べた。また、磁気的フラストレーションの影響を調べるために交流帯磁率の測定も行った。Sb イオンは非磁性であるため、負の磁性の起源は、局所格子歪によるキャントスピン状態が安定化され、低温で磁化の反転が観測されたものと考えられる。磁化の反転が起きる温度付近で、交流帯磁率の異常が観測され、磁気構造の変化を反映していると解釈される。

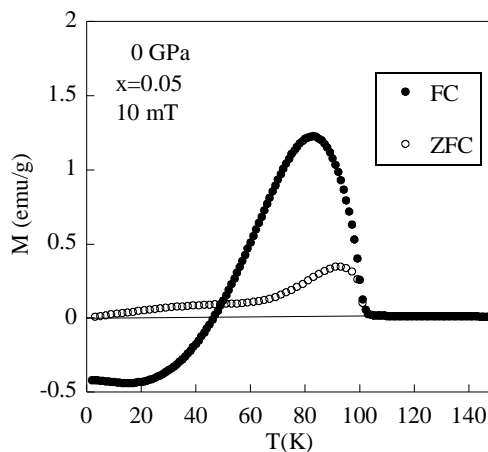


図5 Sb5%置換試料の磁化特性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① T. Inomata, M. Matsukawa (他 6 名、2 番目) Suppression of the frozen-phase-separated state under pressure in $(\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x)_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ ($x=0,0.1$), arXiv:1106.2222v1 (2011) 査読無
- ② Y. Murano, M. Matsukawa, S. Ohuchi (他 5 名、2 番目) Effect of pressure on magnetic, transport, and thermal-transport properties in the electron-doped manganite $\text{CaMn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$, Phys. Rev. B83,054437-1-13 (2011) 査読有
- ③ Y. Yamato, M. Matsukawa, Y. Murano (他 2 名、2 番目) Current-induced nonlinear conduction of two-electron doped manganites $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$, J. Phys. D: Appl. Phys. 43(2010)145003-1-5. 査読有
- ④ Y. Yamato, M. Matsukawa, Y. Murano (他 7 名、2 番目) Effect of pressure on lattice distortion, transport and magnetic properties of Pr-substituted $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayered manganite, J. Phys., Condens. Matter 21 (2009) 486001 査読有
- ⑤ Y. Yamato, M. Matsukawa, Y. Murano (他 6 名、2 番目) Colossal electroresistance and colossal magnetoresistive step in paramagnetic insulating phase of single crystalline bilayered manganite $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, Appl. Phys. Lett., 94,092507-1-3 (2009) 査読有
- ⑥ Y. Yamato, M. Matsukawa, T. Kumagai (他 6 名、2 番目) Effect of pressure on the steplike magnetostriction of single crystalline bilayered manganite $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$, Phys. Rev. B78,(2008)132411-1-4 査読有

[学会発表] (計 1 8 件)

- ① 松川倫明、マンガン酸化物の磁場誘起ステップ転移と圧力効果、日本物理学会 2010 年秋季大会、2010. 9. 24、大阪府立大 (大阪府)
- ② 松川倫明、電子ドーピング型マンガン酸化物 $\text{CaMn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ の磁気特性の圧力効果、日本物理学会 第 6 5 回年次大会、2010. 3. 20、岡山大学 (岡山県)
- ③ M. Matsukawa, Transport and magnetic properties of electron-doped manganites $\text{CaMn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$, International Conference on Magnetism 2009, 2009.7.28, Germany
- ④ 松川倫明、電子ドーピング型マンガン酸化物の非線形伝導と巨大電場誘起抵抗変化、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009.9.26、熊本大学 (熊本県)
- ⑤ 松川倫明、層状マンガン酸化物の非線形伝導と磁気抵抗効果、日本物理学会 第 6 4 回年次大会、2009.3.27、立教大学 (東京都)
- ⑥ 松川倫明、層状マンガン酸化物の磁歪ステ

ップ転移の電流効果、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008. 9. 19 岩手大学 (岩手県)

- ⑦ Y. Nakanishi, M. Matsukawa, Anomalous pressure effect on the steplike magnetostriction of $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayered manganese oxide, LT24 conference, 2008.8.7, Netherland.

[その他]

ホームページ

<http://matsuhp.mat.iwate-u.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松川 倫明 (MATSUKAWA MICHIAKI)

岩手大学・工学部・教授

研究者番号：4 0 2 2 1 5 8 5

(2) 研究分担者

吉本 則之 (YOSHIMOTO NORIYUKI)

岩手大学・工学研究科・教授

研究者番号：8 0 2 5 0 6 3 7

H 2 0 : 研究分担者

H 2 1 ~ H 2 2 : 連携研究者

(3) 連携研究者

中西 良樹 (NAKANISHI YOSHIKI)

岩手大学・工学研究科・准教授

研究者番号：7 0 3 2 2 9 6 4