

はしがき

本報告書は、平成18年度～平成19年度の2年間にわたり交付された科学研究費補助金（基盤研究（C））による「層状マンガン酸化物のフォノン物性の圧力効果とグリフィス相のスローダイナミクス」（研究課題番号 18540333）により行われた研究の成果を報告するものである。

ペロブスカイト型Mn酸化物は超巨大磁気抵抗(CMR)効果、強磁性金属・常磁性絶縁体(FM-PI)転移、電荷整列相転移等の多彩な物性を示す事が知られている。バンド幅の狭い系の示す一次転移型のCMR効果やマンガン酸化物の相図の統一的理解のためには、相分離モデルがより有効であると考えられる。また、マンガン酸化物の不均一な常磁性相（短距離のFMクラスターやCOクラスターが常磁性マトリックスに存在する状態）をグリフィス相の枠組みで理解することにより、巨大磁気応答の物理を捉える理論的なアプローチもある。

1. 層状マンガン酸化物単結晶の残留磁気抵抗、磁歪及び磁化の緩和現象の研究

磁場誘起型絶縁体・金属転移を示す層状マンガン酸化物単結晶の残留磁気抵抗、磁歪及び磁化の緩和現象の研究を行った。今年度は磁歪の圧力効果の研究を中心に行った。磁場誘起の強磁性金属転移を起こす2 T付近で、c軸方向に大きく収縮し、a軸方向にわずかに伸張する。この体積の減少は、局在しているJT型の格子ポーラロンが遍歴状態になったことによると考えられる。圧力を印加することにより、強磁性金属へ転移する臨界磁場が抑制される。これは e_g 電子を介した二重交換相互作用が強まったことを示唆する。面内に磁場を印加した場合も同様な振る舞いを示す。磁場をゼロに戻しても、残留磁歪が残るので相分離状態であることがわかる。残留磁歪の緩和曲線は、単純な指数関数ではなく、残留磁気抵抗及び磁化の緩和と同様に拡張指数関数で良く記述されることがわかった。

2. 層状マンガン酸化物単結晶の磁歪のステップ現象の研究

近年、磁場誘起のメタ磁性転移を示すマンガン酸化物系において、非常に鋭い磁化のステップが低温領域で報告されている。次に我々は、このステップ状の強磁性金属転移の起源を探るために、磁場誘起型絶縁体・金属転移を示す層状マンガン酸化物単結晶の磁歪のステップ現象の研究を行った。

- ① この磁歪は、強磁性金属転移を伴う一次相転移であり、転移幅は、数ミリテスラ程度の鋭い変化を示す。試料の瞬間的な温度上昇は15Kにも達する。（巨大磁気熱量効果）
- ② ステップの大きさは冷却磁場の増加とともに減少し、冷却磁場が1.7T以上ではステップ状の変化は消える。

3. マンガン酸化物の置換効果の研究（Cr置換効果、多電子ドーピング効果）

層状マンガン酸化物に対するCr置換効果や多電子ドーピング型マンガン酸化物の研究を行った。特に、Cr置換による軌道欠陥は、格子・磁性及び輸送特性に特異な効果をもたらすことがわかった。また、Ce置換により、二電子ドーピング型のマンガン酸化物が合成可能であり、一

電子ドーパ型の結果とキャリア濃度をスケールすることにより輸送特性の結果も類似することがわかった。

4. 高温超伝導大型単結晶の磁束状態の熱輸送の研究

高温超伝導大型単結晶の磁場中熱伝導を測定し、その結果を準粒子散乱のモデルで解析した。

5. ゾルゲル法による Pr247 系超伝導物質の合成と特性向上の研究

金属的 2 重鎖を有する銅酸化物 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15.8}$ (Pr247) において、還元熱処理により超伝導を示すことを発見した。これまでの銅酸化物系の超伝導は、2 次元の銅酸化物面で起きているが、この系では、金属的 2 重鎖が超伝導に寄与しており、世界で最初の報告である。この発見は、成熟した銅酸化物系超伝導の研究においてブレイクスルーを与えると考えられる。現在まで、この物質の超伝導転移温度は、絶対温度で 20K 程度であるが、材料作製プロセスの改良により超伝導特性の向上を目指した研究を行っている。

本研究成果の詳細は、以下に示す本報告書の代表的論文をもってこれに充てる。

研究組織

研究代表者：松川倫明（岩手大学工学部教授）

研究分担者：吉本則之（岩手大学工学研究科准教授）

研究分担者：中西良樹（岩手大学工学研究科助教）

研究経費

交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 18 年度	2, 100	0	2, 100
平成 19 年度	1, 100	330	1, 430
総計	3, 200	330	3, 530

研究発表

（1）雑誌論文

1. M. Matsukawa, K. Akasaka, H. Noto, R. Suryanarayanan, S. Nimori, M. Apostu, A. Revcolevschi, N. Kobayashi : Resistive relaxation in the field-induced insulator-metal transition of a $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayer manganite single crystal, PHYSICAL REVIEW B, VOL. 72, pp. 064412-1-5, 2005
2. M. Matsukawa, M. Chiba, E. Kikuchi, R. Suryanarayanan, M. Apostu, S. Nimori, K. Sugimoto, N. Kobayashi : Effect of suppression of local distortion on the magnetic,

electrical and thermal transport properties of Cr-substituted bilayer manganite $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$,
PHYSICAL REVIEW B, VOL. 72, pp. 224422-1-8, 2005

3. M. Matsukawa, H. Noto, A. Tamura, H. Furusawa, X. Yao, S. Nimori, N. Kobayashi, Y. Shiohara : In-plane thermal conductivity of large single crystals of Sm-substituted $(\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$,
Superconductor Science and Technology, Vol. 19, pp. 777-782, 2006
4. Y. Nakanishi, T. Tanizawa, M. Oikawa, M. Matsukawa, M. Yoshizawa, M. Apostu, R. Suryanarayanan, A. Revcolevschi, M. Kosaka, N. Mori : Magnetic properties of the bilayer manganese oxide $(\text{Pr}_{0.6}\text{La}_{0.4})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ under pressure,
Solid State Communications²⁰⁾, Vol. 138, pp. 441-443, 2006
5. M. Matsukawa, A. Tamura, Y. Yamato, T. Kumagai, S. Nimori, R. Suryanarayanan : Thermal transport in electron-doped manganites $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$,
Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 310, pp. e283–e285, 2007
6. M. Matsukawa, A. Tamura, S. Nimori, R. Suryanarayanan, T. Kumagai, Y. Nakanishi, M. Apostu, A. Revcolevschi, K. Koyama, N. Kobayashi : Anomalous pressure effect on the remanent lattice striction of a $(\text{La},\text{Pr})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayered manganite single crystal,
PHYSICAL REVIEW B, VOL. 75, pp. 014427-1-6, 2007
7. M. Matsukawa, Y. Yamato, T. Kumagai, A. Tamura, R. Suryanarayanan, S. Nimori, M. Apostu, A. Revcolevschi, K. Koyama, N. Kobayashi : Steplike Lattice Deformation of Single Crystalline $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ Bilayered Manganite,
PHYSICAL REVIEW LETTERS, VOL. 98, pp. 267204-1-4, 2007
8. Yoshiki Nakanishi, Kota Shimomura, Tomoyuki Kumagai, Michiaki Matsukawa, Masahito Yoshizawa, Ramanathan Suryanarayanan, Jagdish Singh Thakur, Mircea Apostu, Alexandre Revcolevschi, Shintaro Nakamura : Elastic and magnetic properties of the bilayer manganese oxide $(\text{Pr}_{0.6}\text{La}_{0.4})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$,
PHYSICAL REVIEW B, VOL. 76, pp. 094416-1-7, 2007
9. Y. Nakanishi, M. Matsukawa, M. Yoshizawa, M. Kosaka, N. Mori, M. Apostu, R. Suryanarayanan, A. Revcolevschi : Magnetic behavior of the bilayer manganese oxide $(\text{Pr}_{0.6}\text{La}_{0.4})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ under pressure,
Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 76, Suppl. A, pp. 106-107, 2007
10. Y. Yamato, M. Matsukawa, T. Kumagai, R. Suryanarayanan, S. Nimori, M. Apostu, A. Revcolevschi, K. Koyama, N. Kobayashi : Unusual pressure effect on steplike magnetostriiction of single crystalline $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayered manganite,
To be submitted to Phys. Rev. B.
11. Y. Yamato, M. Matsukawa, T. Kumagai, R. Suryanarayanan, S. Nimori, M. Apostu, A. Revcolevschi, K. Koyama, N. Kobayashi : Pressure effect on the spontaneous lattice

striction of single crystals of Pr-substituted $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayered manganite, To be submitted to special journal.

学会発表

1. Y. Nakanishi, T. Tanizawa, M. Oikawa, M. Matsukawa, M. Yoshizawa, M. Apostu, R. Suryanarayanan, A. Revcolevschi, M. Kosaka, N. Mori : Magnetic properties of the bilayer manganese oxide $(\text{Pr}_{0.6}\text{La}_{0.4})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ with being 0.6 at various pressure, 24th International Conference on Low Temperature Physics, August 10-17, Florida, USA, 2005
2. 田村 哲人, 能登 寛, 小笠原洋光, 松川 倫明, 二森 茂樹 : Ge 置換 CaMnO_3 試料の作製と物性評価, 日本物理学会第 61 回年次大会(愛媛大学・松山大学), 27aPS-48, 2006 年 3 月
3. 能登 寛, 田村 哲人, 松川 倫明, 二森 茂樹, 小林 典男, R. Suryanarayanan : Cr 置換 $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の格子歪みと輸送特性, 日本物理学会第 61 回年次大会(愛媛大学・松山大学), 27aPS-50, 2006 年 3 月
4. M. Matsukawa, A. Tamura, Y. Yamato, T. Kumagai, S. Nimori, R. Suryanarayanan : Thermal transport in electron-doped manganites $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$, ICM2006, 2006, Kyoto.
5. 田村 哲人, 熊谷 拓人, 松川 倫明, 小山 佳一, 小林 典男, 二森 茂樹, R. Suryanarayanan : 層状マンガンの磁歪の圧力効果, 日本物理学会 2006 年秋季大会(千葉大学), 23pZQ-5, 2006 年 9 月
6. 大和 義昭, 田村 哲人, 松川 倫明, 小林 典男, 二森 茂樹, X. Yao : $(\text{Y}, \text{Sm})_{123}$ 単結晶の磁場中熱伝導と準粒子散乱, 日本物理学会 2006 年秋季大会(千葉大学), 24aPS-16, 2006 年 9 月
7. 熊谷 拓人, 田村 哲人, 松川 倫明, 小林 典男, 二森 茂樹, R. Suryanarayanan : 層状マンガンの輸送特性と圧力効果, 日本物理学会 2006 年秋季大会(千葉大学), 24aPS-27, 2006 年 9 月
8. 松川 倫明 : CMR 型層状マンガンの異常フォノン物性とグリフィス相のスローダイナミクス, 科学研究費特定領域研究「スクッテルダイト」A05-A06 班合同第 2 回研究会(岩手県八幡平市), 2006 年 11 月
9. 田村 哲人, 大和 義昭, 熊谷 拓人, 松川 倫明, 小山 佳一, 小林 典男, 二森 茂樹, R. Suryanarayanan : 層状マンガンの磁歪の圧力効果と緩和現象, 日本物理学会 2007 年春季大会(鹿児島大学), 19aPS-64, 2007 年 3 月
10. 熊谷 拓人, 田村 哲人, 大和 義昭, 松川 倫明, 二森 茂樹, 中西 良樹, 小林 典男, 小山 佳一, R. Suryanarayanan : 層状マンガンの磁化のステップ現象, 日本物理学会 2007 年春季大会(鹿児島大学), 19aPS-61, 2007 年 3 月
11. 松川 倫明, 二森 茂樹, 小山 佳一, 小林 典男, R. Suryanarayanan : 層状マンガンの単結晶の磁歪ステップ現象, 物質・材料研究機構共同研究報告会

(つくば市), 2007年6月

12. 大和 義昭, 熊谷 拓人, 松川 倫明, 小山 佳一, 小林 典男, 二森 茂樹, R. Suryanarayanan : 層状マンガン酸化物の磁歪のステップ現象, 日本物理学会第62回年次大会(北海道大学), 23pWG-5, 2007年9月
13. 熊谷 拓人, 大和 義昭, 松川 倫明, 小林 典男, 小山 佳一, 二森 茂樹, R. Suryanarayanan : 層状マンガン酸化物の磁歪ステップの圧力効果, 日本物理学会第62回年次大会(北海道大学), 21aPS-84, 2007年9月
14. 熊谷 拓人, 大和 義昭, 松川 倫明, 二森 茂樹, 小林 典男, 小山 佳一, R. Suryanarayanan : 層状マンガン酸化物の熱膨張及び磁化の圧力効果, 日本物理学会第62回年次大会(北海道大学), 21aPS-85, 2007年9月
15. 松川 倫明, 熊谷 拓人, 大和 義昭, 二森 茂樹, 小林 典男, 小山 佳一, R. Suryanarayanan : 層状マンガン酸化物単結晶のステップ転移の電流値依存性, 日本物理学会第63回年次大会(近畿大学), 2008年3月
16. 大和 義昭, 熊谷 拓人, 松川 倫明, 小山 佳一, 小林 典男, 二森 茂樹, R. Suryanarayanan : 層状マンガン酸化物の磁歪ステップ現象の圧力効果, 日本物理学会第63回年次大会(近畿大学), 2008年3月
17. Y. Yamato, M. Matsukawa, T. Kumagai, R. Suryanarayanan, S. Nimori, M. Apostu, A. Revcolevschi, K. Koyama, N. Kobayashi : Unusual pressure effect on steplike magnetostriction of single crystalline $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayered manganite, Submitted to LT25.

研究報告

1. 松川 倫明, 能登 寛, 赤坂 幸介, 小山 佳一, 小林 典男, 二森 茂樹, R. Suryanarayanan, A. Revcolevschi : 磁場誘起絶縁体・金属転移型層状マンガン酸化物単結晶の緩和現象, 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成16年度年次報告書, 88頁, 2005
2. 松川 倫明, 能登 寛, 赤坂 幸介, 二森 茂樹, 小林 典男, R. Suryanarayanan, A. Revcolevschi : 磁場誘起絶縁体・金属転移型層状マンガン酸化物単結晶の緩和現象, 物質・材料研究機構強磁場研究センター2004年度年次報告書, 52頁, 2005
3. 松川 倫明, 能登 寛, 田村 哲人, 小山 佳一, 小林 典男, 二森 茂樹, R. Suryanarayanan, A. Revcolevschi : 磁場誘起絶縁体・金属転移型層状マンガン酸化物単結晶の緩和現象, 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成17年度年次報告書, 107頁, 2006
4. 松川 倫明, 能登 寛, 田村 哲人, 小山 佳一, 小林 典男, 二森 茂樹, R. Suryanarayanan, A. Revcolevschi : 磁場誘起絶縁体・金属転移型層状マンガン酸化物単結晶の緩和現象, 物質・材料研究機構強磁場共用ステーション2005年度年次報告書, 40頁, 2006

5. 松川 倫明, 田村 哲人, 熊谷 拓人, 大和 義昭, 小山 佳一, 小林 典男, 二森 茂樹, R. Suryanarayanan, A. Revcolevschi : 層状マンガ氧化物単結晶の磁歪の圧力効果, 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター平成18年度年次報告書, 111頁, 2007

謝辞

本研究の遂行にあたり、大学院学生の能登寛氏、田村哲人氏、熊谷拓人氏、大和義昭氏、齊藤 毅氏、村野 由氏と中村光輝技官、中西良樹助教に協力を頂きました。また、良き共同研究者であるパリ南大学のR. Suryanarayanan 博士、A. Revcolevschi 教授には、単結晶試料の提供をはじめ、研究全般に関してご協力頂き、ここに感謝の念を表したいと思います。さらに、強磁場施設の利用にあたり、東北大学金研の小林典男教授、小山佳一准教授、物質材料研究機構の二森茂樹博士に便宜を図って頂きました。

Contents

- I 層状マンガン酸化物単結晶の磁歪のステップ現象の研究
1. Steplike Lattice Deformation of Single Crystalline $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ Bilayered Manganite P1
 2. Unusual pressure effect on steplike magnetostriction of single crystalline $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayered manganite P5
- II 層状マンガン酸化物単結晶の磁気抵抗、磁歪及び磁化の緩和現象の研究
3. Anomalous pressure effect on the remanent lattice striction of a $(\text{La,Pr})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayered manganite single crystal P9
 4. Resistive relaxation in the field-induced insulator-metal transition of a $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.6})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayer manganite single crystal P15
 5. Stretched exponential behavior in remanent lattice striction in a $(\text{La,Pr})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayer manganite single crystal P20
 6. Elastic and magnetic properties of the bilayer manganese oxide $(\text{Pr}_{0.6}\text{La}_{0.4})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ P24
 7. Pressure effect on the spontaneous lattice striction of single crystals of Pr-substituted $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ bilayered manganite P31
- III マンガン酸化物の置換効果の研究 (Cr 置換効果、多電子ドープ効果)
8. Effect of suppression of local distortion on the magnetic, electrical and thermal transport properties of Cr-substituted bilayer manganite $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ P36
 9. Thermal transport in electron-doped manganites $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{MnO}_3$ P44
- IV 高温超伝導大型単結晶の磁束状態の熱輸送と Pr247 超伝導の研究
10. In-plane thermal conductivity of large single crystals of Sm-substituted $(\text{Y}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ P47
 11. Superconductivity in nominal $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$ prepared by sol-gel method P53