

## はしがき

本報告書は、平成14年度～平成15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、「CMR型層状マンガン酸化物単結晶の異常フォノン物性と動的ヤーンテラー効果」（研究課題番号 14540319）により行われた研究の成果を報告するものである。

超巨大磁気抵抗（CMR）効果を示すペロブスカイトマンガン酸化物は、高温超伝導を発現するペロブスカイト銅酸化物とともに、従来型のバンド理論の理解を超えた特異な物性を示す強電子相関係物質群を形成しており、その異常物性の解明は、理論及び実験の立場から広範に行われている。

層状マンガン酸化物は、 $\text{MnO}_2$ 二重層が、それを隔てる絶縁層とともにc軸方向に交互に積層した異方的な結晶構造を有し、その異方性が、強磁性金属・常磁性絶縁体（FM-PI）転移やCMR効果に強く反映されている。我々は、CMR型層状マンガン酸化物単結晶を用いて、FM-PI相転移点近傍での熱伝導、熱膨張、弾性定数及び熱起電力を温度及び磁場の関数として精密に測定し以下の事を明らかにした。

### <層状マンガン酸化物の異常フォノン物性の研究>

1. 層状マンガン酸化物が、超巨大磁気抵抗効果を発現するFM-PI相転移点近傍で、巨大熱磁気効果、巨大磁歪効果及び巨大磁気弾性効果を示すことを発見した。
2. フォノン伝導と格子歪みの関係に着目し、局所的ヤーンテラー効果の不活性な層状マンガン酸化物の熱伝導とCMR型最適ドーブ試料の結果を比較した。その結果、3価と4価のマンガニオンをそれぞれ含む $\text{Mn}^{3+}\text{O}_6$ 八面体と $\text{Mn}^{4+}\text{O}_6$ 八面体のつくる局所格子歪みの不均一性とキャリアのホッピングに伴う動的局所格子歪み（動的ヤーンテラー効果）がフォノン伝導の散乱中心になっていることを示した。すなわち、金属化（または磁場印加）によりキャリアが遍歴的になり、格子の不均一性が弱まったことが、金属状態でのフォノン伝導の増大や巨大熱磁気効果の起源であることを明らかにした。
3. 格子定数を変化させた単結晶試料の熱膨張や磁歪を系統的に測定することにより、絶縁体金属転移やそれに付随したCMR効果は、ヤーンテラー効果に伴う異方的格子歪みではなく、体積歪みに付随したポーラロンの非局在化に関係することを明らかにした。
4. フォノン熱抵抗が磁化の2乗でスケールされ、その比例定数が $e_g$ 電子の軌道自由度を反映している。すなわち、熱的CMR効果が $e_g$ 電子の軌道状態と通じて磁化容易化軸と密接に関係することを見出した。
5. 磁場誘起の絶縁体金属転移を示す層状マンガン酸化物の残留磁気歪み及び残留磁化の緩和現象の研究を行った。磁歪の緩和は、ヤーンテラー型の軌道・格子相互作用と二重交換相互作用の競合の結果起こっていると考えられ、CMR効果の起源や相分離状態とも関連がある。

### <層状マンガン酸化物の不純物効果の研究>

6. 層状マンガン酸化物の不純物効果（クロムイオン置換効果）に対する磁氣的、電氣的及び熱的特性の研究を行い、 $e_g$ 電子の軌道欠陥による、格子、磁気構造及び電子状態に及ぼす特異な効果を見出した。

### <Pr247系ペロブスカイト銅酸化物における超伝導性の研究>

7. 金属的2重鎖を有するPr247系ペロブスカイト銅酸化物において、還元熱処理を行うことにより、超伝導を発現することを発見した。ホール効果の測定から、電子系の超伝導であることが示唆されており、 $\text{CuO}_2$ 面が絶縁体であることを考慮すると、2重 $\text{CuO}$ 鎖の超伝導である可能性が高いと考えられる。

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（岩手大学工学部助教授）

研究分担者 吉澤正人（岩手大学工学部教授）  
吉本則之（岩手大学工学部助教授）

## 研究経費

平成14年度	2,200千円
平成15年度	700千円
計	2,900千円

## 研究発表

### (1) 学会誌等

<マンガン酸化物系>

1. M.Matsukawa, R. Sato, H. Ogasawara, M. Yoshizawa, R. Suryanarayanan, G. Dhahlenne, A. Revcolevschi and K. Itoh, Anomalous thermal transport in double-layered perovskite manganite  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  Physica B 281&282 (2000) 505-506
2. A. Imaduddin, H. Kanazawa, N. Yoshimoto, M. Matsukawa and M. Yoshizawa, Crystal growth and physical properties of  $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$  Physica B 281&282 (2000) 502-504.
3. H.Ogasawara, M.Matsukawa, S.Hatakeyama, M.Yoshizawa, M.Apostu, R.Suryanarayanan, G.Dhahlenne, A.Revcolevschi, K.Itoh and N.Kobayashi, Anomalous Lattice Distortion in Pr-Substituted Double-Layered Perovskite Manganite  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  Single Crystals, J. Phys. Soc. Jpn. 69 (2000) 1274-1277
4. M.Matsukawa, H. Ogasawara, R. Sato, M. Yoshizawa, R. Suryanarayanan, G. Dhahlenne, A. Revcolevschi and K. Itoh, Enhanced giant magnetothermal conductivity in double-layered perovskite manganite  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ , Phys. Rev. B vol.62, 5327-5330 (2000).
5. H.Ogasawara, M.Matsukawa, S.Hatakeyama, M.Yoshizawa, M.Apostu, R.Suryanarayanan, G.Dhahlenne, A.Revcolevschi, K.Itoh and N.Kobayashi, Giant Magnetostriction in Pr-Substituted Double-Layered Perovskite Manganite  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  Single Crystals, J. Magn. and Magn. Materials 226-230 (2001) 990-992.
6. M.Apostu, R.Suryanarayanan, A.Revcolevschi, H.Ogasawara, M.Matsukawa, M.Yoshizawa and N.Kobayashi, First-order field-induced transition, magnetoresistance of a million and giant magnetostriction in single crystals of  $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.8})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  Phys. Rev. B 64 (012407) (2001).
7. M.Matsukawa, H.Ogasawara, T.Sasaki, M.Yoshizawa, M.Apostu, R.Suryanarayanan,

- A.Revcolevschi, K.Itoh and N.Kobayashi, Anomalous Lattice Distortion in Pr-Substituted Double-Layered Perovskite Manganite  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  Single Crystals, J. Phys. Soc. Jpn. Vol.71 (2002) 1475-1480.
8. M.Matsukawa, E.Kikuchi M.Yoshizawa, M.Apostu, R.Suryanarayanan, A.Revcolevschi, K.Itoh and N.Kobayashi, Thermal transport of Cr-doped double-layered  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  Physica B329-333 (2003) 900-901.
  9. M.Matsukawa, M.Narita, M.Yoshizawa, M.Apostu, R.Suryanarayanan, A.Revcolevschi, K.Itoh and N.Kobayashi, Anisotropic phonon conduction and lattice distortions in colossal-magnetoresistance bilayer manganite  $(\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $z=0,0.2,0.4$  and  $0.6$ ) single crystals, Phys.Rev.B (2003) 104433.
  10. Y. Nakanishi, K. Shimomura, S. Nakamura, M. Matsukawa, M. Yoshizawa, M. Apostu, R. Suryanarayanan and A. Revcolevschi Magnetic phase diagram  $(\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  for  $z=0.6$  Physica B329-333 (2003) 817-818.
  11. M.Matsukawa, M.Chiba, R.Suryanarayanan, M.Apostu, A.Revcolevschi, K.Itoh and N.Kobayashi, 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, submitted to cond-mat/0405693.
  12. M.Matsukawa, M.Chiba, E. Kkuchi, R.Suryanarayanan, M.Apostu, A.Revcolevschi, K.Itoh and N.Kobayashi, Cr-doping effect on magnetic, electrical and thermal transport properties in  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  bilayer manganite, to be submitted elsewhere.

#### < 関連論文 >

13. M.Matsukawa, R. Sato, H. Ogasawara, Y. Yamada and S. Horii, Thermal transport of Pr-substituted  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  compounds with  $\text{CuO}$  double chains, Physica C 351 p245—250 (2001).
14. H. Ogasawara, M.Matsukawa, S.Shirafuji Y. Yamada, N.Kobayashi and K.Itoh, Thermal transport of  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-y}$  compound with alternative repetition of a single-and double chains, Physica C 388-389 (2003) 357.
15. M.Matsukawa, Y. Yamada, M.Chiba H. Ogasawara, T.Shibata, A.Matsushita, Y.Takano and N.Kobayashi, Superconductivity in  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  with metallic double chains, submitted to cond-mat/0302508.

#### ( 2 ) 口頭発表

1. Pr247系銅酸化物の熱物性：白藤晋也、小笠原洋光、松川倫明、山田裕、柴田智広、伊藤喜久男 日本物理学会2001年秋季大会

2. Pr 置換  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  単結晶の強磁場熱輸送：菊池英一郎、松川倫明、吉澤正人、小林典男、伊藤喜久男、R.Suryanarayanan、G.Dhaleenne、A.Revcolevschi  
日本物理学会 2001 年秋季大会
3. 松川倫明、R.Suryanarayanan：Thermal CMR effect in phonon conduction of bilayer manganites  
科研費特定領域研究「遷移金属酸化物における新しい量子現象」成果報告会  
(2002.1/16-18 東京大学)
4. Pr 置換  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  単結晶の磁場中熱起電力：菊池英一郎、西村哲弥、松川倫明、吉澤正人、小林典男、伊藤喜久男、R.Suryanarayanan、A.Revcolevschi  
日本物理学会第 57 回年次大会 (2002 年)
5. H. Ogasawara, M.Matsukawa, S.Shirafuji, Y. Yamada, N.Kobayashi and K.Itoh,  
Thermal transport of  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-y}$  compound with alternative repetition of  
a single- and double chains (低温物理学国際会議 LT23, 2002)
6. M.Matsukawa, E.Kikuchi, M.Yoshizawa, M.Apostu, R.Suryanarayanan, A.Revcolevschi, K.Itoh and  
N.Kobayashi: Thermal transport of Cr-doped double-layered  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  (低温物理学国際会議  
LT23, 2002)
7. 西村哲弥、小笠原洋光、松川倫明、吉澤正人、小林典男、伊藤喜久男、R.Suryanarayanan、  
G.Dhaleenne、A.Revcolevschi:  $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$  化合物の作製と物性 2  
日本物理学会第 58 回年次大会 (2003 年)
8. 千葉 雅、松川倫明、吉澤正人、小林典男、伊藤喜久男、R.Suryanarayanan、G.Dhaleenne、  
A.Revcolevschi Cr 置換層状マンガン酸化物の磁気及び輸送特性  
日本物理学会第 58 回年次大会 (2003 年)
9. M.Matsukawa, R.Suryanarayanan and A.Revcolevschi Thermal transport in bilayer  
manganites (Seminar in Liege University, Belgium 2003.5)
10. 千葉 雅、松川倫明、吉澤正人、小林典男、伊藤喜久男、二森茂樹、R.Suryanarayanan、  
M.Apostu、A.Revcolevschi: Cr 置換層状マンガン酸化物の磁性及び輸送特性  
日本物理学会 2003 年秋季大会
11. 赤坂幸介、松川倫明、小笠原洋光、山田裕 柴田智広、松下明行  
 $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$  化合物の磁性と輸送特性 日本物理学会 2003 年秋季大会
12. M.Matsukawa, R.Suryanarayanan, A.Revcolevschi et al.: Phonon conduction and lattice  
relaxation effect in bilayer manganites 科研費特定領域研究「遷移金属酸化物における新しい  
量子現象」成果報告会 (2004.1/19-21: 東京大学)
13. 山田裕、増田雄一郎、山本繁、松川倫明、松下明行、渡辺信嗣、佐々木進、高橋博樹、  
大野義章  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$  酸化物の還元処理による超伝導転移  
日本物理学会第 59 回年次大会 (2004 年)

### (3) その他

<岩手大学大学院工学研究科学学位論文>

1. 小笠原洋光：層状ペロフスカイト型Mn酸化物単結晶の磁場中熱物性  
H12年度 博士(工学)
2. 成田誠：Pr置換 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 単結晶の磁場中熱伝導 平成12年度 修士(工学)
3. 佐々木徹：Pr置換 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 単結晶の格子歪みと巨大磁歪効果  
平成12年度 修士(工学)
4. 菊池英一郎：Pr置換 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 単結晶の磁場中熱起電力 平成13年度 修士(工学)
5. 白藤晋也：高温超伝導関連物質Pr124/247系の熱物性 平成13年度 修士(工学)
6. 西村哲弥：層状マンガン酸化物 $\text{Sr}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ の作製と物性 平成14年度 修士(工学)
7. 千葉 雅：Cr置換層状マンガン酸化物の磁性と輸送特性 平成15年度 修士(工学)

<資料解説等>

1. 松川倫明、小笠原洋光、吉澤正人、小林典男、伊藤喜久男、R.Suryanarayanan、A.Revcolevschi：層状ペロフスカイトMn酸化物単結晶 $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の強磁場熱物性 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報告書・平成13年度 度年次報告書 84頁 2002.6
2. 松川倫明、小笠原洋光、吉澤正人、伊藤喜久男、小林典男、R.Suryanarayanan、A.Revcolevschi：層状ペロフスカイトマンガン酸化物 $(\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の強磁場熱物性 科学技術庁金属材料技術研究所・強磁場ステーション 2001年度年次報告書 67頁 2002.9
3. 松川倫明、小笠原洋光、吉澤正人、小林典男、伊藤喜久男、R.Suryanarayanan、A.Revcolevschi：CMR型層状ペロフスカイトマンガン酸化物単結晶の強磁場熱物性 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報告書・平成14年度 度年次報告書 86頁 2003.6
4. 松川倫明、西村哲弥、吉澤正人、二森茂樹、伊藤喜久男、小林典男、R.Suryanarayanan、A.Revcolevschi：層状ペマンガン酸化物単結晶 $(\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$ の強磁場熱物性 物質材料研究機構・強磁場センター 2002年度年次報告書 43頁 2003.10

謝辞

本研究の遂行にあたり、大学院生(修了生も含む)の成田誠君、佐々木徹君、菊池英一郎君、白藤晋也君、西村哲弥君、千葉 雅君、赤坂幸介君、能登 寛君及び中村光輝技官、中西良樹博士、小笠原洋光助教授の各氏の協力を頂きました。また、良質な単結晶を提供しかつ常に有益な助言を下さる南パリ大学研究員R.Suryanarayanan博士及びA.Revcolevschi教授に特に感謝の念を表したいと思っております。強磁場施設の利用にあたり、東北大学金属材料研究所・小林典男教授、物質材料研究機構・強磁場センター・二森茂樹博士、伊藤喜久男氏のご協力に深く感謝致します。さらに、Pr247系の研究に関して、新潟大学理学部・山田 裕教授のご協力に感謝致します。

# CONTENTS

## < 層状マンガン酸化物の異常フォノン物性の研究 >

1. Anisotropic phonon conduction and lattice distortions in colossal-magnetoresistance bilayer manganite  $(\text{La}_{1-z}\text{Pr}_z)_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  ( $z=0,0.2,0.4$  and  $0.6$ ) single crystals P1
2. Enhanced giant magnetothermal conductivity in double-layered perovskite manganite  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  P7
3. 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 P11
4. Anomalous Lattice Distortion in Pr-Substituted Double-Layered Perovskite Manganite  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  Single Crystals P16
5. First-order field-induced transition, magnetoresistance of a million and giant magnetostriction in single crystals of  $(\text{La}_{0.4}\text{Pr}_{0.8})_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  P22
6. Anomalous Lattice Distortion in Pr-Substituted Double-Layered Perovskite Manganite  $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_2\text{O}_7$  Single Crystals P26

## < 層状マンガン酸化物の不純物効果の研究 >

7. Cr-doping effect on magnetic , electrical and thermal transport properties in  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  bilayer manganite P30
8. Thermal transport of Cr-doped double-layered  $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$  P37

## < Pr<sub>2</sub>47 系ペロブスカイト銅酸化物における熱輸送特性と超伝導性の研究 >

9. Superconductivity in  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\delta}$  with metallic double chains P39
10. Thermal transport of  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-y}$  compound with alternative repetition of a single-and double chains P44
11. Thermal transport of Pr-substituted  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  compounds with  $\text{CuO}$  double chains P46