

# 規則格子マンガン酸化物の相分離およびスピン・電荷・軌道整列の 核磁気共鳴および $\mu$ SR による研究

大野 隆、川崎 祐、岸本 豊

## NMR and $\mu$ SR Studies of Phase Separation, Spin, Charge and Orbital Ordering in A-Site Ordered Manganese Oxides

by

Takashi Ohno, Yu Kawasaki, Yutaka Kishimoto

Nuclear magnetic resonance and  $\mu$ SR measurements have been made to study the phase separation, spin, charge and orbital ordering in A-site ordered manganese oxides. In the antiferromagnetic  $\text{YBaMn}_2\text{O}_6$ , the magnetic moments of  $\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Mn}^{3+}$  ions are estimated to be  $3.0 \mu_B$  and  $3.6 \mu_B$  from the observed NMR spectra at 295 MHz and 320 MHz, respectively, which agree with the expected spins  $S=3/2$  and  $S=2$  of  $\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Mn}^{3+}$  ions, respectively. In the  $\mu$ SR experimental results in  $\text{YBaMn}_2\text{O}_6$ , the intensity of positrons shows the typical time decay of a single exponential function in the paramagnetic phase and the oscillation in the antiferromagnetic phase, which indicates that the antiferromagnetic phase in  $\text{YBaMn}_2\text{O}_6$  is similar to the ordinary antiferromagnetic phase.  $^{55}\text{Mn}$  NMR spectra in  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  at low temperature consists of the signals from both ferromagnetic and antiferromagnetic phases, which gives the evidence for the coexistence of the ferromagnetic and antiferromagnetic phases in the ground state in  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  from the microscopic point of view. In the  $\mu$ SR experimental results in  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ , the intensity of positrons shows the typical time decay of a single exponential function in the paramagnetic phase but still shows no oscillation in the ferromagnetic phase, which indicates that the ferromagnetic phase in  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  is very different from the ordinary ferromagnetic phase. On the contrary, in the coexisting antiferromagnetic phase in the ground state the intensity of positrons shows the typical time decay of oscillation due to the internal field, which indicates that the coexisting antiferromagnetic phase in  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  is similar to the ordinary antiferromagnetic phase. These results may be concerned with the fact that the antiferromagnetic phase is created in the ferromagnetic phase.

**Keywords:** A-site ordered manganese oxides,  $\text{YBaMn}_2\text{O}_6$ ,  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$ , phase separation, ferromagnetic phase, antiferromagnetic phase, NMR,  $\mu$ SR, spectrum, spin-spin relaxation

### 1. はじめに

マンガン酸化物  $R_{1-x}A_xMnO_3$  (R は希土類, A はアルカリ土類) は非常に面白い物性を示し, 近年活発な研究がなされている。特に図1に示すように, 磁場により7桁以上も電気抵抗が変化する超巨大磁気抵抗効果 (CMR 効果, colossal magnetoresistance effect) は磁性材料としての応用も期待されている。また, 図2に示すように, 電場により磁性が変化する, あるいは磁場により誘電的性質が変化するという効果が大きく観測されるという現象 (電気磁気効果) も重要である。また, 図3に示すように, 光により電気抵抗が6桁以上も変化するという非常に面白い現象も発見されている。これらは全て応用の観点からも非常に重要である。このマンガン酸化物は, 相分離およびスピン・電荷・軌道整列, 電気磁気効果と,

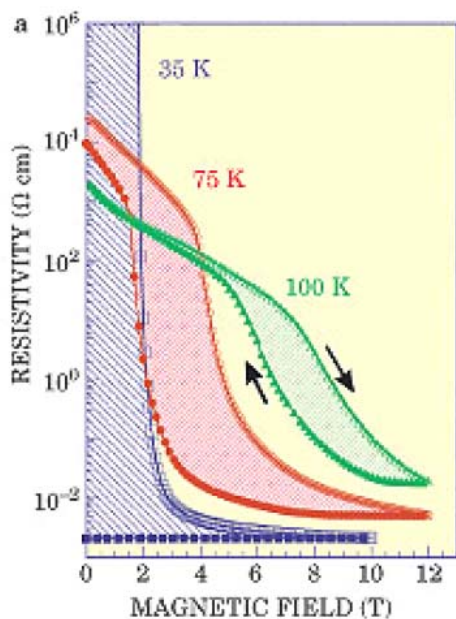


図1 超巨大磁気抵抗効果を示す。磁場により電気抵抗が8桁以上変化している。

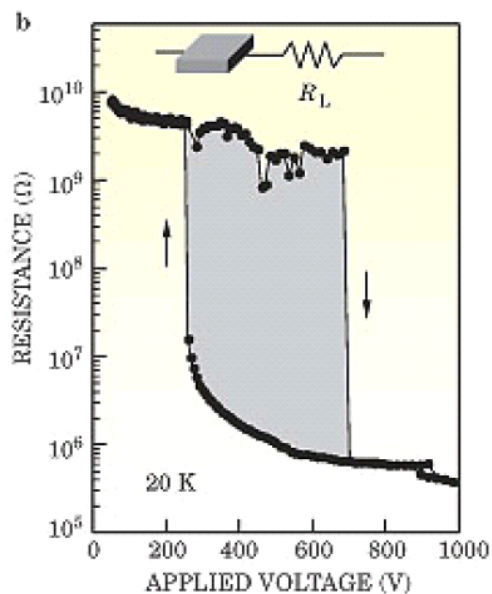


図2 電場によって電気抵抗が4桁以上変化している。

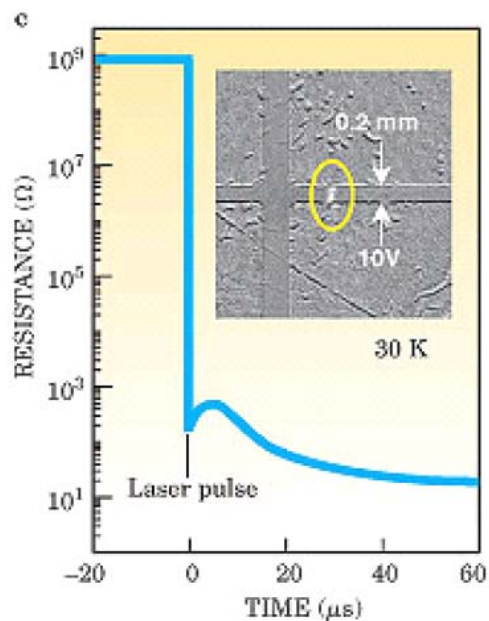


図3 レーザー光線を当てると電気抵抗が6桁以上変化している。

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部・先進物質材料部門・量子物質科学  
 Department of Quantum Materials Science, Institute of Technology and Science, The University of Tokushima  
 \*連絡先: 〒770-8506 徳島市南常三町2-1 徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部

今までに見られなかった電場および磁場により大きな変化が観測され, 応用研究も含め大きな注目を浴びている。

これらの研究は今まで主にAサイトが無秩序な系で研究されてきた。図4にAサイト無秩序型マンガン酸化物

の結晶構造を、図5にAサイト無秩序型マンガン酸化物の電子相図を示す。大きな関心事の超巨大磁気抵抗効果は、残念ながら低温で見られる現象であり、室温においてもこれらの特徴ある物性を実現させることが重要な解決すべき課題であった。最近、東京大学物性研究所の上田寛教授・中島智彦研究員が、「Aサイトが秩序したマンガン酸化物を作れば、室温で特徴ある物性が実現する可能性があるのではないか」との発想から、Aサイト秩序型マンガン酸化物の作成を行い成功している。図6にAサイト秩序型マンガン酸化物の結晶構造を、図7にAサイト秩序型マンガン酸化物の電子相図を示す。そして、最近、実際に、室温で1,000%を超える超巨大磁気抵抗効果を示す物質の合成に成功している。

### Disordered $R_{0.5}Ba_{0.5}MnO_3$

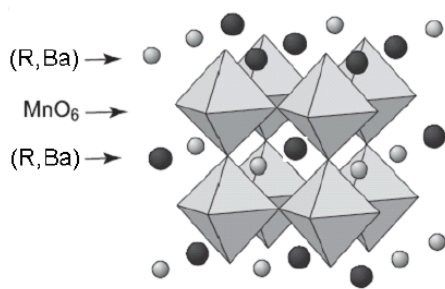


図4 Aサイト無秩序型のマンガン酸化物

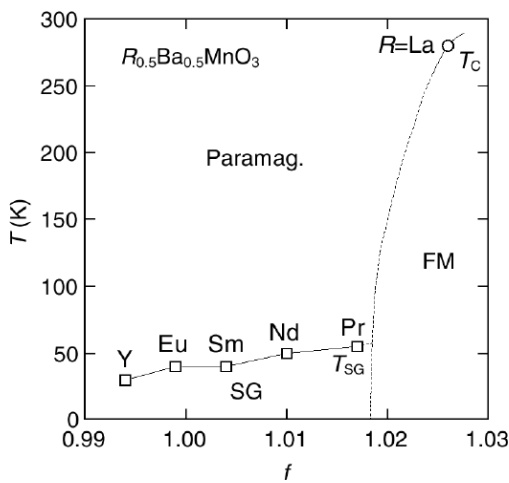


図5 Aサイト無秩序型のマンガン酸化物の電子相図

### A-site Ordered $RBaMn_2O_6$

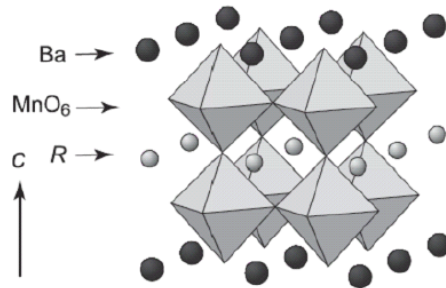


図6 Aサイト秩序型のマンガン酸化物

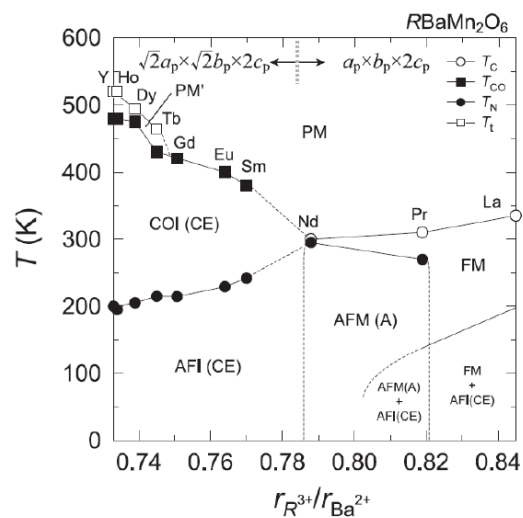


図7 Aサイト秩序型のマンガン酸化物の電子相図。高温で磁気転移、軌道秩序転移、電荷整列などが起こり、多彩な相転移が生じている。

核磁気共鳴と  $\mu$ S R法は、それぞれの原子核位置、あるいはミュオン位置の周囲の電子状態を微視的に調べる有力な手段である。私達は、東京大学物性研究所の上田寛教授・中島智彦研究員グループとの共同研究として、核磁気共鳴 (NMR) による微視的な立場からAサイト秩序型マンガン酸化物の物性、特性の研究を進めている。また、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の門野良典教授グループとの共同研究として、 $\mu$ S R法により微視的な立場から、Aサイト秩序型マンガン酸化物の物性、特性を調べている。

## 2. 実験測定について

核磁気共鳴装置は、私達の研究室でセットアップしたものであり、パルス法によるコヒーレントな測定法である。強磁性状態、反強磁性状態でのNMRはゼロ磁場下での測定である。スペクトルの測定は、周波数を少しずつ変化して、それぞれに於いて測定装置のマッチングを取って、測定されたスピンエコーの強度を週波数の関数としてプロットして得る。 $\mu$ S R法による測定は、高エネルギー加速器研究機構、あるいはカナダのトライアンフ研究所、あるいはスイスのPSI研究所で測定している。

## 3. 実験結果と考察

先ず、 $\text{YBaMn}_2\text{O}_6$  の研究結果を議論する。図8に、 $\text{YBaMn}_2\text{O}_6$  における反強磁性相  $^{55}\text{Mn}$  NMR スペクトルの測定結果を示す。 $\sim 320$  MHz のピークは  $\text{Mn}^{3+}$  イオンからの信号であり、 $3.6 \mu_B$  のモーメントの存在によると見積もられ、一方  $\sim 295$  MHz のピークは  $\text{Mn}^{4+}$  イオンからの信号であり、 $3.0 \mu_B$  のモーメントの存在によると見積もられ、それぞれのイオンが持つスピン  $S=2$  および  $S=3/2$  に非常に近いことが解る。

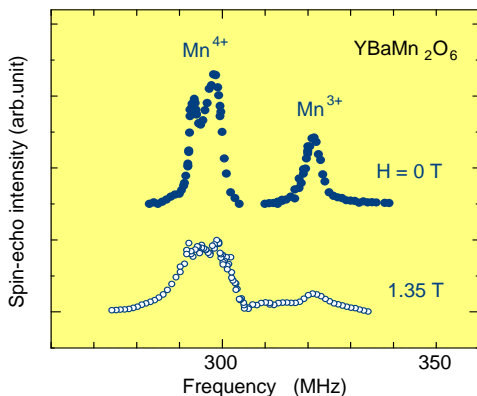


図8  $\text{YBaMn}_2\text{O}_6$  における反強磁性相  $^{55}\text{Mn}$  NMR スペクトル。

図9に  $\text{YBaMn}_2\text{O}_6$  における  $\mu$ S Rの測定結果を示す。常磁性状態 (246 K) では、ミュオンが崩壊して出来た陽電子の強度の時間変化は単一指数関数的に単純な減衰を示している。一方、反強磁性相 (174 K) では、ミュ-

オンが内部磁場を感じるのでミュオンスピンの回転している振動が観測されている。

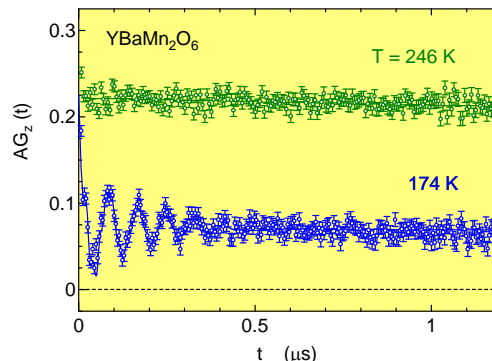


図9  $\text{YBaMn}_2\text{O}_6$  における  $\mu$ S Rの測定結果。反強磁性相では内部磁場を示す振動が観測されている。

図10に  $\text{YBaMn}_2\text{O}_6$  における  $\mu$ S Rの測定結果のまとめを示している。上から、アシンメトリの温度変化、緩和率の温度変化、反強磁性相での内部磁場の温度変化を示している。転移温度での物理量の温度変化はヒステリシスを示し、この反強磁性転移は一次転移であること

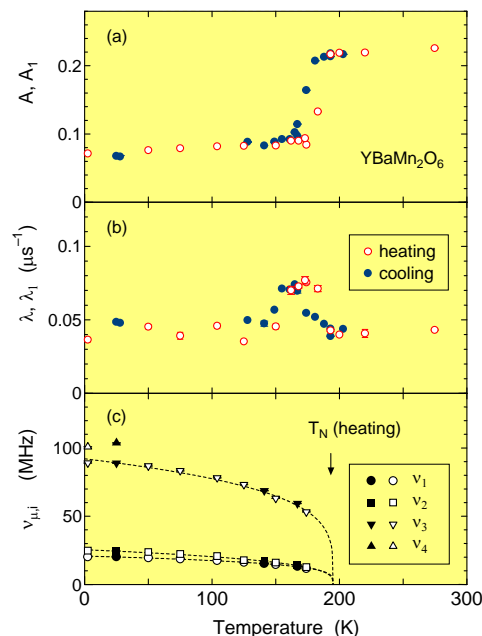


図10  $\text{YBaMn}_2\text{O}_6$  における  $\mu$ S Rの測定結果のまとめ。散乱強度の温度変化、緩和率の温度変化、反強磁性相での内部磁場の温度変化。

が解る。反強磁性相は一般的な反強磁性相に近いと考えられる。

次に  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  の研究結果を議論する。図 1 1 に、 $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  における基底状態（低温）での  $^{55}\text{Mn}$  NMR スペクトルを示す。これは基底状態で強磁性相と反強磁性相が共存することを微視的な立場から示す重要な結果である。一番上のスペクトルはゼロ磁場での測定であるが、これに 0.7 T および 1.35 T の磁場を掛けてスペクトルを測定すると、380 MHz のスペクトルは低周波数側にシフトしているが、320 MHz と 390 MHz のスペクトルは広がっているがピーク位置は変化していない。このことから、380 MHz のスペクトルは強磁性相にある Mn 核からの信号であり、320 MHz と 390 MHz のスペクトルは反強磁性相にある Mn 核からの信号であることが解る。また、370 MHz の信号は、(b) との比較から、どうしても含まざるを得ない A サイト無秩序型  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  の Mn 核からの信号であると考えられる。これらの結果は基底状態で強磁性相と反強磁性相が共存することを微視的な立場から証明している。

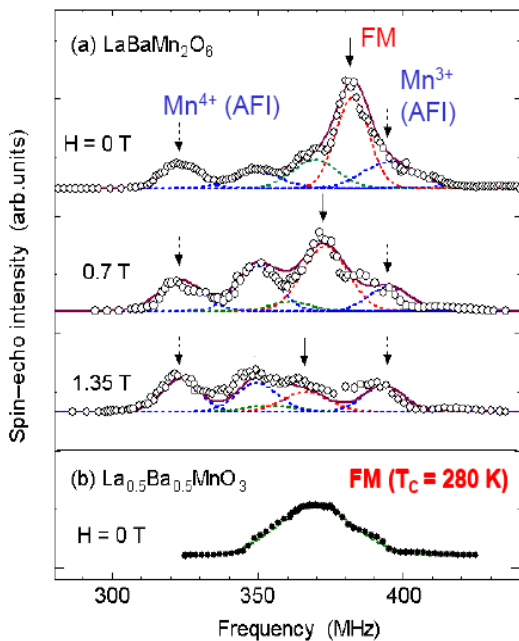


図 1 1  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  における  $^{55}\text{Mn}$  NMR スペクトル

図 1 2 に、 $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  における  $^{55}\text{Mn}$  NMR スペクトルの温度変化から評価された内部磁場の温度変化、強磁性相の体積分率の温度変化、 $1/T_2$  の温度変化を示している。非常に面白いことに、200 K くらいから、強磁性相が反強磁性相に変化しており、両相の共存状態になり、100 K 以下で約 50% ずつになっていることが解る。 $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  における強磁性相の  $1/T_2$  の温度変化は、A サイト無秩序型  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  の強磁性相の  $1/T_2$  の温度変化と同じであり、両強磁性相は微視的に同じ状態になっていることを示している。

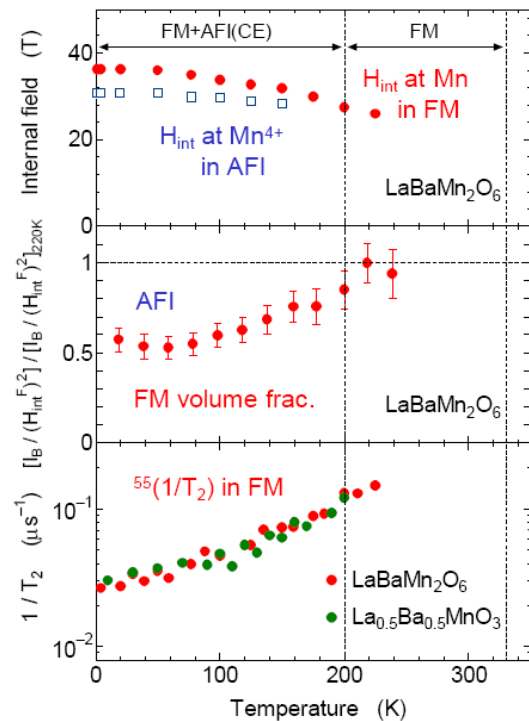


図 1 2  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  における  $^{55}\text{Mn}$  NMR スペクトルの温度変化から評価された内部磁場の温度変化、強磁性相の体積分率の温度変化、 $1/T_2$  の温度変化

次に、 $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  における  $\mu\text{SR}$  の測定結果を見てみよう。図 1 3 は  $\text{LaBaMn}_2\text{O}_6$  における  $\mu\text{SR}$  の測定結果を示している。常磁性状態 (324 K) では当然ではあるが、強磁性状態 (300 K および 240 K) でも、指数関数的な減衰を示すが、いわゆる内部磁場によるミューオン回転を

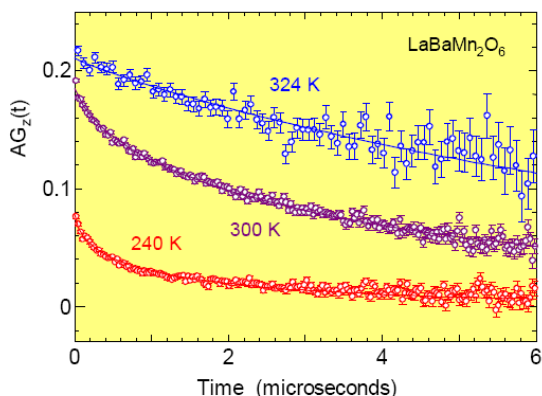


図 1.3 LaBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> における  $\mu$ S R の測定結果

示す振動は観測されていない。ただ強磁性状態では、減衰は単一指数関数型ではない。帯磁率においても NMR スペクトルに於いても、明らかに強磁性状態にあることを示しているにも拘わらず、 $\mu$ S R の測定結果はまるで磁気秩序をしていない（内部磁場がない）ような結果を与えている。実は、A サイト無秩序型マンガン酸化物においても同様の  $\mu$ S R の測定結果を得られている。このところが非常に複雑であり、強磁性相と反強磁性相が共存することの複雑さを表しているのかも知れない。ところが、反強磁性相での  $\mu$ S R の測定結果は、素直に内部磁場を感じてミュオン回転を示す振動が観測されている。

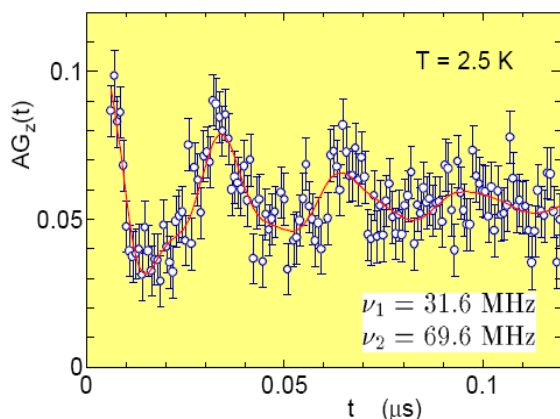


図 1.4 LaBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> における低温における反強磁性相の内部磁場を示す  $\mu$ S R 振動の測定結果。

図 1.4 に LaBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> における低温（2.5 K）における反強磁性相の内部磁場を示す  $\mu$ S R 振動の測定結果を示している。図 1.5 には  $\mu$ S R の測定振動数から計算した反強磁性相での内部磁場の温度変化を示している。強磁性相と反強磁性相が共存するが、何故か反強磁性相は一般的な反強磁性相に近いと言える。実は、A サイト無秩序型マンガン酸化物においても同様の実験結果が観測されており、反強磁性相は一般的な反強磁性相に近いという実験結果を得られている。

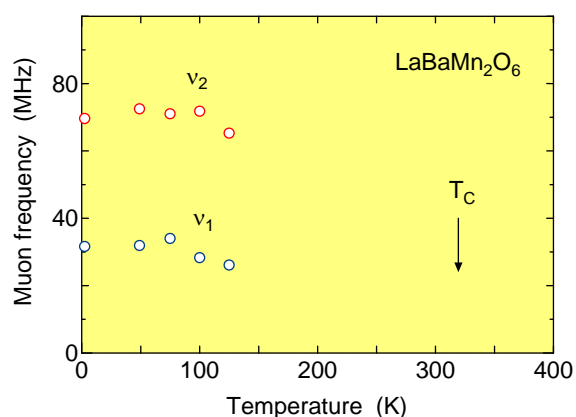


図 1.5 反強磁性相での内部磁場の温度変化

#### 4. まとめ

NMR と  $\mu$ SR という共に微視的な研究手段として知られる実験方法で、A サイト秩序型マンガン酸化物 YBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> と LaBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> を中心にして研究してきた。A サイト無秩序型マンガン酸化物との類似点、相違点が明らかになったが、超巨大磁気抵抗効果を示す起源が強磁性相と反強磁性相が共存することにあることは間違いがないが、強磁性相が反強磁性相に変化する課程は、単純ではない強磁性相のありかたに依るのかも知れない。なかなか単純ではなく、更に考察を深める必要があり、今後の応用も含めて更に研究を進める必要がある。

#### 参考文献

- 1) S. Strasse, J. Roos, M. Mali, H. Keller and T. Ohno: Lack of evidence for orbital-current effects in Y<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15-δ</sub> from

- <sup>89</sup>Y NMR, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 237001.
- 2) Y. Kawasaki, Y. Kishimoto, T. Ohno, (6名): Microscopic investigation of antiferromagnetic order in A-site ordered Perovskite Manganite YBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Physica B to be published.
- 3) T. Tanaka, Y. Kawasaki, (5番目) Y. Kishimoto, (6番目) T. Ohno, 他4名, N. Katayama, H. Takagi: <sup>7</sup>Li and <sup>51</sup>V NMR Study of LiVS<sub>2</sub>, J. Phys. Chem. Solids, **69** (2008) 3142.
- 4) D. Nishioka, (4番目) T. Ohno, 他5名: NMR Study on Li<sup>+</sup> Ionic Motion in Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.4<x<1.4), J. Phys. Soc. Jpn., 77(2008) 24602-1~7.
- 5) D. Nishioka, (4番目) T. Ohno, 他6名: NMR Study on Defect Structure in β-LiGa, J. Phys. Soc. Jpn., 77(2008) 34604-1~7.
- 6) Y. Kishimoto, Y. Kawasaki, (5番目) T. Ohno, 他5名: <sup>11</sup>B NMR Relaxation in Superconductors YRuB<sub>2</sub> and LuRuB<sub>2</sub>, J. Phys. Chem. Solids, to be published.
- 7) Y. Kawasaki, J.L. Gavilano, (7番目) K. Conder, (8番目) H.R. Ott, 他3名: μSR studies of CePd<sub>2</sub>In at low temperatures, J. Phys. Chem. Solids, to be published.
- 8) Y. Kawasaki, (4番目) Y. Kishimoto, (5番目) T. Ohno, 他7名: Sb-NMR/NQR Study of CeIrSb, J. Phys. Chem. Solids, to be published.
- 9) Y. Kawasaki, (3番目) Y. Kishimoto, (4番目) T. Ohno, 他6名, Energy gap formation in the valence fluctuating compound CeIrSb probed by Sb NMR and NQR, Phys. Rev. B **75**, (2007) 94410-1~94410-6.
- 10) 大野 隆, 川崎 祐, 上田 寛, 中島智彦: Aサイト秩序型マンガン酸化物LaBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の核磁気共鳴, 固体物理, **42**, (2007), 37-44.
- 11) Y. Kawasaki, T. Minami, Y. Kishimoto and T. Ohno: Phase Separation in A-site-Ordered Perovskite Manganite LaBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> Probed by <sup>139</sup>La and <sup>55</sup>Mn NMR, Phys. Rev. Lett., **96**, 037202-1~4, 2006.
- 12) Y. Kawasaki, T. Minami, M. Fujishima, Y. Kishimoto, T. Ohno 他4名: Ground State Properties of the A-site ordered/disordered manganites LaBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> Probed by NMR, Physica B, **378-380**, 525-526, 2006.