

令和 3 年 5 月 13 日現在

機関番号：22701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03546

研究課題名(和文) 室温巨大磁気抵抗を示す二重ペロブスカイト型マンガン酸化物単結晶体の探索

研究課題名(英文) Room-Temperature Colossal Magnetoresistance in Double-Perovskite Manganite

研究代表者

山田 重樹 (Yamada, Shigeki)

横浜市立大学・生命ナノシステム科学研究科(八景キャンパス)・准教授

研究者番号：50312822

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、二重ペロブスカイト型マンガン酸化物  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  の単結晶体が 300 K に金属-絶縁体相転移を有し、室温かつ低磁場で巨大磁気抵抗効果を発現することを発見した。また、放射光X線回折測定により、絶縁体相が電荷・軌道整列相であることを発見した。つまり、本物質の巨大磁気抵抗効果は電荷整列相の磁場融解に起因している。また、単結晶中性子線回折測定により、本物質は低温で層状の反強磁性相と電荷整列相が共存していることが分かった。このことより、本来競合すると考える2つの相が共存していることが本物質が高温かつ低磁場で巨大磁気抵抗を有していることに起因しているのではないかと知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この研究により、磁石を近付けることで、電気が100倍流れやすくなる物質を発見しました。これまで、そのような物質の報告は有りましたが、マイナス何十という低温の話であったり、研究所にある特殊な装置でしか発生させることができない強磁場での話で合ったりしました。しかし、今回発見した物質では、24 という室温で、かつ、市販の強力磁石の2倍程度の磁場で観測されました。また、なぜこのような高温かつ低磁場でこの現象が起きたのか、その一部を明らかにすることが出来ました。今後は、この物質を用いた実用に耐えうるセンサーなどの開発の研究に発展させる予定です。

研究成果の概要(英文)：I studied the colossal magnetoresistance effect of double-perovskite  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  single crystal. We succeeded in the growth of a high-quality single crystal that exhibits the metal-insulator transition near 300 K. The colossal magnetoresistance of the crystal shows the resistance change more than 2 order of magnitude at a magnetic field lower than 2 T near 300 K. I revealed the insulator phase was charge-orbital ordering phase using synchrotron x-ray diffraction measurements. The colossal magnetoresistance is caused by the charge-orbital ordering melting in a magnetic field. The neutron diffraction measurement using the single crystal showed the crystal has a layered antiferromagnetic ordering phase below 235 K. In general, the layered antiferromagnetic phase does not coexist with the charge ordering phase. The competition of these phases could be caused by the high-temperature and low field colossal magnetoresistance in this material.

研究分野：物性物理学

キーワード：巨大磁気抵抗 電荷整列 金属絶縁体転移 単結晶 反強磁性磁気秩序

## 1. 研究開始当初の背景

本研究は、申請者が二重ペロブスカイト型マンガン酸化物の1つである  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  が 290 K (17 ) で、高温の金属相から低温の絶縁体相へ金属 - 絶縁体転移をし、さらに、その転移温度が磁場により低温側へシフトすることを発見したことに端を発する。これは、転移温度直下の温度領域において、この物質が磁場により絶縁体相から金属相へ転移することを意味している。実際に 284K (11 ) において、電気抵抗の磁場依存性を測定したところ、2T 程度の外部磁場で 2 桁程度の抵抗変が変化することが観測された。このように、磁場を印加することで磁気抵抗が大きく変化する現象を巨大磁気抵抗とよぶ。巨大磁気抵抗は、磁性と電気伝導特性という本来直接関係の無い物性に強い相関がみられる現象として、その基礎物性に注目が集まり、1990 年台にペロブスカイト型マンガン酸化物で発見されて以来、多くの研究がなされてきた。その結果、この現象のメカニズムに関しては、それを明らかにする多くの成果が得られている。また、この現象を用いて磁場により電気伝導性を制御することで、センサーやデバイスなど適用できるのではないかと考えられ、このような応用に適した物性値を有する物質探索などの研究もなされてきた。しかし、これまで発見されたものは、発現する温度がマイナス数 10 という低温であったり、研究室レベルでも発生させるのが困難な 10 テスラ以上の超強磁場が必要であったりと、基礎物性に対する理解の進展とは対照的に応用面への研究はほとんど進んでいないのが現状であった。それに対して、申請者が発見した  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  の巨大磁気抵抗効果は室温近傍でありながら比較的弱磁場で発現するところから、これまで発見されていたものよりも実用に近いパラメータを有しているものであった。

そこで、本研究では  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  の巨大磁気抵抗効果について詳細にその物性を調べた後、本物質の巨大磁気抵抗が高温かつ低磁場で発現するメカニズムの解明を目指すこととした。さらに、その知見を用いて、より実用に近いパラメータの巨大磁気抵抗効果を有する物性の探索を行うことを目的とした。

## 2. 研究の目的

研究背景のところでも示した様に、本研究では二重ペロブスカイト型マンガン酸化物を用いた室温巨大磁気抵抗効果を示す物質の探索を行うことを当初の目的であった。そのため、まずは申請者が発見した  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  の単結晶体の物性を詳細に測定することで、この物質の巨大磁気抵抗効果の発現する温度・磁場を明らかにし、さらにこの物質が高温かつ低磁場で巨大磁気抵抗効果を発現するメカニズムを解明することを目的とした。この目的を達成するためには、本物質の金属 - 絶縁体相転移近傍の物性を詳細に測定する必要がある。そこで、まず本物質の試料作製条件を再検討することで、金属 - 絶縁体相近傍のより詳細な電氣的・磁氣的な物性値を測定すること試みた。さらに、巨大磁気抵抗効果が観測される絶縁体相の詳細を調べるため、放射光 X 線を用いた結晶構造解析を行うこととした。また、巨大磁気抵抗は絶縁体相の磁気構造と直接関係があると考えられるため、単結晶を用いた中性子線回折測定により、磁気構造の観測を行うこととした。

## 3. 研究の方法

単結晶試料の作製のため、まず多結晶体の作製を行う。 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  を、Nd : Ba : Mn = 1 : 1 : 2 になるように秤量し、混合した後電気炉で焼結する。焼結の際、Ar に分圧で 0.5%以下の  $\text{H}_2$  を混合させたガスにより還元雰囲気下で焼成する。焼成した試料を粉碎・混合を行った後、棒状に成型して再び焼成を行い、単結晶体の原料とした。作製した多結晶棒を FZ 法により単結晶化することで、単結晶試料を得た。FZ 法とは、ハロゲンランプの集光加熱により、原料棒の一部を熔融し、熔融部分を移動させる方法で単結晶を作製する方法である。この方法では、成長の際坩堝を必要としないため、ろつばからの不純物の混入が無く、成長中の雰囲気制御できるなどのメリットがある。本物質も Ar に  $\text{H}_2$  を分圧で 0.1%以下混合させた還元雰囲気下で結晶を成長させた。

$\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  単結晶体は同じ条件で作製した試料でも、金属 - 絶縁体転移温度が異なるなど、安定して質の良い試料を作製することが困難な物質である。本研究を始める前段階で、金属 - 絶縁体温度が一番高かったのが 290 K のものであった。本物質は Nd と Ba の積層構造を有するが、この積層構造の乱れが転移温度に敏感に寄与していると考えられる。そこで、まず、 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  単結晶体を試料作製条件から見直し、金属 - 絶縁体温度が 290 K 以上になることが無いかを調べた。

磁化の測定は、カンタムデザイン社の磁化測定装置 MPMS-ML で行い、磁気抵抗測定は同社の PPMS を用いて行った。

本物質の巨大磁気抵抗効果は、金属 - 絶縁体転移が磁場により低温側へシフトすることで起

きる、そのため、この現象のメカニズムを明らかにするためには、この、金属 - 絶縁体転移がなぜ起きるのかを明らかにする必要がある。本物質は、金属 - 絶縁体転移温度付近で層状の反強磁性体へ転移することが多結晶を用いた中性子線回折測定により報告されていた。それに対して、申請者が行った単結晶による磁気異方性の測定により、金属 - 絶縁体転移温度では環境時制磁気秩序は観測されず、反強磁性相転移は 235 K にあることが明らかとなっていた。そこで、金属 - 絶縁体転移が何によって起きているのかを明らかにするために、放射光 X 線回折測定を行った。放射光 X 線回折測定は、高エネルギー物理学研究機構の BL-8A、BL-8B、BL-3A を用いて行った。BL-8A、BL-8B では、高温の金属相と低温の絶縁体相の違いを明らかにするために、振動写真の温度依存性の測定を行い、BL-3A では絶縁体相の結晶構造の磁場依存性の測定を行った。本物質の放射光 X 線回折測定は申請者によって以前に行われているが、本研究では転移近傍での結晶構造の変化をより詳細に調べるために、大型の単結晶を用いた。

前述したように、本物質は低温で層状の反強磁性体へ転移することが多結晶を用いた研究により報告されているが、単結晶を用いた報告はない。二重ペロブスカイト型マンガン酸化物は  $\text{SmBaMn}_2\text{O}_6$  などは単結晶と多結晶で磁化の温度依存性が大きく異なることが申請者により報告されている。そこで、 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  単結晶を用いた中性子線回折測定を行った。測定は J-Parc の BL18 にある、中性子線単結晶測定装置 SENJU でおこなった。

#### 4. 研究成果

まず、 $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  単結晶について、原料となる多結晶および FZ 法を用いた単結晶育成の作製条件を見直すことで、試料作製条件の再検討を行った。多結晶の作製に関しては、試料作製の温度や雰囲気だけでなく原料となる、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の各原料の前処理から検討し直して。その結果、305 K 近傍に金属 - 絶縁体転移を有する多結晶試料の作製に成功した。また、多結晶に関しては、ほぼ、同一の転移温度を有する試料を安定して作製できる条件を見出すことができた。そこで、この多結晶原料を用いて、単結晶の作製を試みたところ、金属 - 絶縁体転移温度が 300 K 付近となる結晶の作製に成功した。これにより、本物質の金属 - 絶縁体転移温度は 300 K 近傍にあることが分かった。ただし、単結晶に関しては、同じ質の多結晶を原料に用いても、作製毎に転移温度が異なる結晶が出来てしまう。多結晶の質は、磁化の温度依存性で確認していたが、磁化では判別できない質の違いが多結晶にあるのか、同一になるように制御出来ていると考えている単結晶の成長条件が安定していないためであるのか、現時点では明らかになっておらず、さらなる作製条件の検討が必要である。

次に 300 K 近傍に金属 - 絶縁体転移を有する単結晶を用いて、巨大磁気抵抗に関する測定を行った。図 1 に放射光 X 線による X 線回折測定、比抵抗、および、磁化の測定結果を示した。比抵抗の温度依存性から、この物質は、ゼロ磁場下で温度上昇過程において、300 K に金属 - 絶縁体転移を有することわかる。また、この転移に伴い磁化も不連続に変化していることが分かる。図 1 (f) の磁化の温度依存性は 1 K 毎に測定しているが、この図から分かるように転移幅は 2 K 以下であることがわかる。また、図 1 (e)、(f) には、7 T の磁場下での結果も示しており、

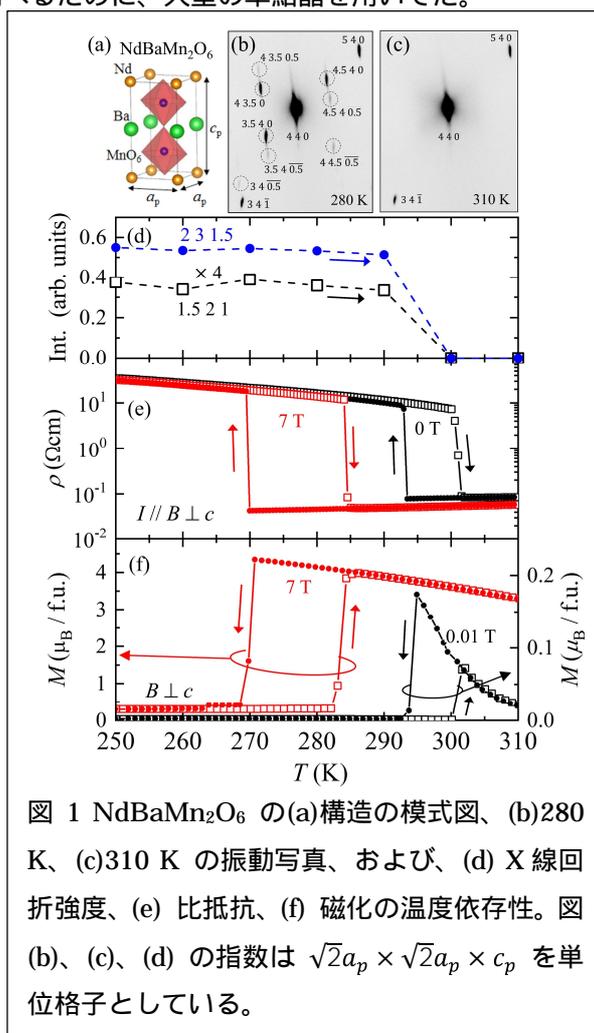


図 1  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  の(a)構造の模式図、(b)280 K、(c)310 K の振動写真、および、(d) X 線回折強度、(e) 比抵抗、(f) 磁化の温度依存性。図 (b)、(c)、(d) の指数は  $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times c_p$  を単位格子としている。

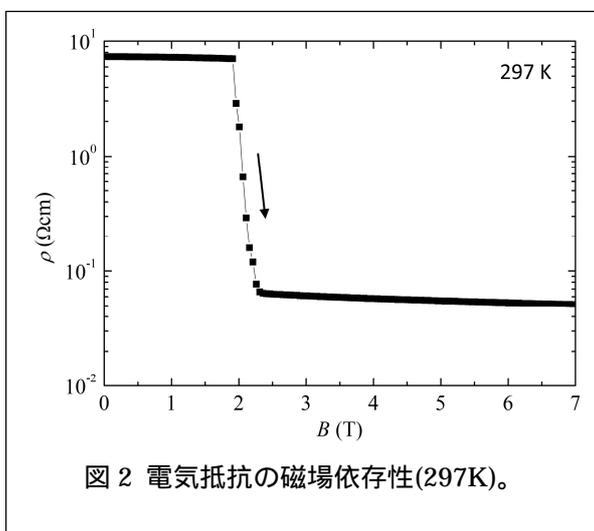


図 2 電気抵抗の磁場依存性(297K)。

図 1 (f) の磁化の温度依存性は 1 K 毎に測定しているが、この図から分かるように転移幅は 2 K 以下であることがわかる。また、図 1 (e)、(f) には、7 T の磁場下での結果も示しており、

この図より、磁場により金属 - 絶縁体相が低温側にシフトし 285 K となっていることがわかる。これは、7 T の磁場下では 285 K ~ 300 K の温度領域で巨大磁気抵抗が観測されていることを意味する。

図 1 (b), (c) に示した、放射光 X 線回折測定の結果より、転移温度以下で超格子反射が観測されていることがわかる。この超格子反射から得られる絶縁体相での単位格子は  $2\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2c_p$  となる。この単位格子は、二重ペロブスカイト型マンガン酸化物で希土類サイトのイオン半径が  $\text{Sm}^{3+}$  以下イオンのときに観測される、 $\text{Mn}^{3+}$  と  $\text{Mn}^{4+}$  のイオンが空間的に規則正しく配列した電荷整列相と呼ばれる相と同じである。つまり、この金属 - 絶縁体転移は電荷整列相転移で、観測された巨大磁気抵抗効果は電荷整列の磁場融解に起因していることが分かった。これまで、二重ペロブスカイト型マンガン酸化物は、希土類のサイトのイオンが  $\text{Nd}^{3+}$  よりも大きいイオン半径の物質では電荷整列相は存在しないとされてきたが、この研究により、本物質が  $\text{Nd}$  よりもイオン半径の大きな領域でも電荷整列相を有することが明らかとなった。

図 2 に 297 K (24 ) での電気抵抗の磁場依存性を示した。室温において、磁場により電気抵抗が 100 倍以上小さくなっていることがわかる。これにより、本物質が室温巨大磁気抵抗物質であることが明らかとなった。また、転移磁場も 2T 程度で、市販の  $\text{Nd}$  磁石の 2 倍程度の大きさしかない。さらに、転移幅は 0.5 T 以下と大変鋭く、これまで発見されているどの巨大磁気抵抗物質よりも、温度・磁場の両面において応用に近いパラメータを有していることが分かる。

放射光 X 線回折測定により本物質の絶縁体相が、電荷整列相であることが明らかとなった。しかし、本物質は、多結晶を用いた中性子線回折測定により、低温相が層状の反強磁性相であることが報告されている。一般的に、電荷整列相と層状反強磁性相は競合する。そこで、この矛盾を明らかにするために、電荷整列相が観測された単結晶試料を用いて、中性子線回折測定を行った。図 3 に反強磁性相転移温度近傍の (a) 磁化と (b) 中性子線回折強度の温度依存性を示す。この図より分かるように、図 3 (a) の  $T_N$  で示した、磁気異方性が現れる温度に以下において、磁気反射が観測されている。また、図 3 (b) で示されている磁気反射より、この温度以下で層状の反強磁性秩序が発達していることが分かる。つまり、多結晶を用いた研究で報告されているように、本物質は低温領域で層状の反強磁性相となっていることがわかる。さらに、図には示していないが今回の測定により、反強磁性相においても電荷整列相となっていることが観測された。つまり  $T_N$  以下の温度で電荷整列相と層状の反強磁性相が共存していることがわかる。一般には、電荷整列相においては、CE 型と言われる複雑な反強磁性秩序が安定となる。二重ペロブスカイト型マンガン酸化物でも、希土類サイトのイオンが  $\text{Sm}^{3+}$  のイオン半径よりも小さいときに観測される電荷整列相では、低温領域において CE 型に近い磁気構造の反強磁性相へ転移する。

これまで発見されている電荷整列の磁場融解に起因する巨大磁気抵抗効果は、数 T 以下で発現するものは、マイナス数十 以下の低温しか発現せず、室温以上では少なくとも 10 T 程度の融解磁場が必要で、ほとんどが一般的な実験室で発生可能な磁場では融解しない。これは、熱力学的に室温まで安定な相を融解させるには、大きな外場が必要であるということと矛盾しない。それに対して、本物質は室温まで安定な電荷整列相が 2 T という比較的小さな磁場で融解するという熱力学的にみて特異な現象であることが分かる。この原因として、電荷整列相と層状の反強磁性相の競合があるのではないかと考えている。これを明らかにするためには、電荷整列相での結晶構造を明らかにする必要がある。本研究でも、放射光 X 線および中性子線回折測定の結果を用いて構造解析を試みたが、電荷整列に寄与する回折強度が二重ペロブスカイト構造の基本反射の強度に比べ小さいため、構造解析を行うことが出来なかった。この問題点を取り除くには、電荷整列に起因する回折強度を十分な精度で測定できるだけの大型で純良な単結晶が必要となる。今後、本研究からの発展として研究を継続していく予定である。

本研究により、300 K 金属 - 絶縁体転移温度有する  $\text{NdBaMn}_2\text{O}_6$  単結晶の作製に成功した。このことにより、本物質は 300 K という高温でかつ 2 T という低磁場において、巨大磁気抵抗が発現することが分かった。巨大磁気抵抗の発現に伴う電気抵抗の変化は 2 桁程度ある。また、金属相から絶縁体相へ転移するときの転移幅は温度依存性に対しては 2 K 以下、磁場依

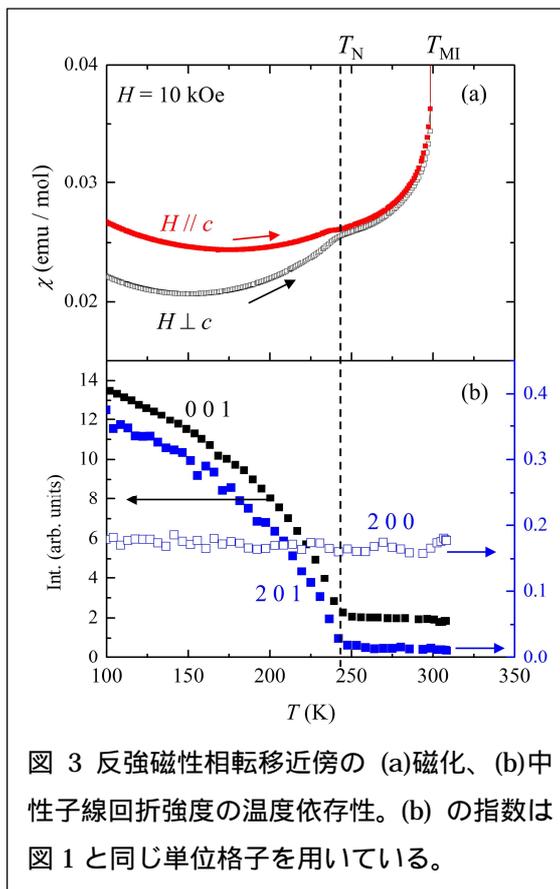


図 3 反強磁性相転移近傍の (a)磁化、(b)中性子線回折強度の温度依存性。(b) の指数は図 1 と同じ単位格子を用いている。

存性に対しては 0.5 T 以下と急峻な変化をすることが分かった。これらの結果より、NdBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> で発現する巨大磁気抵抗は、これまで発見されたものの中で最も应用到に適したパラメータを有していることが分かる。しかし、特に外部磁場に関しては一般的に入手可能な強力永久磁石の 2 倍程度と、本物質が直接デバイスに適用できるパラメータを有しているとは言えない。そこで、より、高温かつ低磁場で発現する巨大磁気抵抗効果物質の探索が今後の課題となる。基礎物性の側面に関しては、まず、本物質の絶縁体相が電荷整列相であることを発見し、この巨大磁気抵抗効果が電荷整列の磁場融解に起因することを発見したのが大きな成果となった。電荷整列融解による巨大磁気抵抗効果はこれまでも多くの物質で発見されているが、相転移温度が高くなるほど融解磁場も大きくなり、室温近傍で転移するものは転移磁場が少なくとも 10 T 程度に上るものがほとんどであった。これは、熱力学的に安定な相が外場により壊れにくいと考えると理にかなっており、そのことから、本物質が、室温かつ低磁場で巨大磁気抵抗を発現することは特異なことであると言える。また、本物質は多結晶体を用いた中性子線回折測定により、低温では層状の反強磁性相となっていると報告されていた。層状の反強磁性秩序と電荷整列相は熱力学的に競合する相であることから、電荷整列相の発現を観測した単結晶を用いて中性子線回折測定を行うことで低温での磁気構造を観測した。その結果、235 K 以下での反強磁性相の磁気構造は、多結晶体で報告されたものと同じく層状であることが分かった。またこの温度領域でも電荷整列に起因する回折強度が観測されていることから、本物質が低温領域で層状の反強磁性磁気秩序と電荷整列相が共存していることが明らかとなった。この、本来競合する相が共存していることが本物質の電荷整列相が転移温度が室温付近となるほど熱力学的に安定でありながら比較的低い外部磁場で融解する原因では無いかと考えている。

以上より本研究は基礎物性および応用への発展の両面にとって、大変重要な結果が得られたと考えている。得られた結果は Physical Review Letters をはじめ複数の学術誌で報告済である。また、申請者が所属する横浜市立大学と通じてプレスリリースも行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件(うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)

1. 著者名 Yamada S., Abe N., Sagayama H., Ogawa K., Yamagami T., Arima T.	4. 巻 123
2. 論文標題 Room-Temperature Low-Field Colossal Magnetoresistance in Double-Perovskite Manganite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 126602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.123.126602	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 山田 重樹, 佐賀山 基, 鬼柳 亮嗣, 中尾 朗子, 阿部 伸行, 有馬 孝尚
2. 発表標題 二重ペロブスカイト型Mn酸化物 NdBaMn206 絶縁体相の単結晶中性子散乱
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山上恭, 山田重樹, 佐賀山基, 有馬孝尚
2. 発表標題 二重ペロブスカイト型Mn酸化物の電荷整列相
3. 学会等名 日本物理学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shigeki Yamada, Kirari Ogawa, Nobuyuki Abe, Hajime Sagayama, Taka-hisa Arima
2. 発表標題 Magneto-Resistance of NdBaMn206 Single Crystal
3. 学会等名 International Conference on Magnetism (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

高エネルギー加速器研究機構の報告書に研究の一部を報告しました。  
X-ray Diffraction Study on High-temperature Colossal Magnetoresistance in Single-crystal NdBaMn2O6  
S.Yamada, N.Abe, H.Sagayama, K.Ogawa, T.Yamagami, T.Arima  
Photon Factory Highlights 2019, pp.8-9

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	有馬 孝尚  (Arima Taka-hisa)  (90232066)	東京大学・新領域創成科学研究科・教授    (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------