

新たな超巨大磁気抵抗機構の発見

—新機能磁気抵抗素子の開発へ道—

解禁日：平成24年6月19日

平成24年6月18日

独立行政法人 物質・材料研究機構

国立大学法人 福井大学

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）超伝導物性材料ユニット櫻井 裕也主任研究員、コロディアジニ・タラス主任研究員、道上 勇一主幹研究員、室町 英治理事らの研究グループは、国立大学法人福井大学の菊池 彦光教授、田邊 雄一氏と共同で、超高压合成¹⁾により新しいタイプの超巨大磁気抵抗効果²⁾を示す新物質 NaCr_2O_4 を見いだしました。
2. 磁場を印加することで、その電気抵抗が桁で変化をする物質が知られています。それを CMR（Colossal MagnetoResistance, 超巨大磁気抵抗）物質³⁾と呼びます。既存の CMR 物質はほとんどがマンガン酸化物であり、その CMR 機構もマンガンイオンの特別な強磁性⁴⁾金属相によるものですが、マンガン酸化物にこだわらない新たな CMR 機構と物質探索指針が求められています。
3. 本研究では（1）カルシウムフェライト型構造⁵⁾が1次元的な結晶構造と磁気フラストレーション⁶⁾を示しうる構造とを兼ねそろえていること、（2）クロムの4価イオンをもつ酸化物が特殊な電子状態⁷⁾を持つことの2点に注目し、新物質 NaCr_2O_4 を超高压合成法により開発しました。
4. 強磁性金属ではなく反強磁性⁴⁾半導体である NaCr_2O_4 で CMR 効果を生じることが分かりました。磁気転移温度以下の全温度域という幅広い温度域で CMR 効果が現れますが、温度や磁場に対して履歴効果⁸⁾を示さないといった新しい特徴を持つ新しい機構での CMR 効果です。
5. CMR 物質探索において、今まで CMR 効果と無縁と思われていた反強磁性半導体にも探索の目を配る必要があるという重要な示唆を与える結果です。本研究で提案された新機構は様々な遷移金属化合物の多様な構造で起こりえるものと思われ新たな物質探索指針となりえます。
6. 本研究成果は、独立行政法人日本学術振興会の最先端研究開発支援（FIRST）プログラム、科学研究費基盤研究 A（22246083）基盤研究 C（21560025）、及び文部科学省の特定領域研究（19052005）の支援を受けて行われた研究です。なお、本成果は *Angewandte Chemie International Edition* 誌（ドイツ化学会発行）オンライン版に6月18日（現地時間）に、掲載される予定である。

研究の背景

磁気抵抗効果とは、磁気によって電気抵抗が変化する性質のことです。これは電子がスピン（磁石の性質）と電荷（電気を流す性質）の2つの性質を併せ持つことで生じる現象です。マンガン酸化物を中心とするある物質群には、非常に大きな磁気抵抗効果を示す物質があります。そのような物質を CMR (colossal magnetoresistance, 超巨大磁気抵抗) 物質と呼びます。ある種の CMR 素子が ReRAM⁹⁾ の開発に用いられるなど、この超巨大な磁気抵抗効果の応用開発が種々試みられています。これらを実用化するにはまだまだ困難がありますが、そのような研究が行われていることから分かるように CMR 物質は実用面からも大きな期待がかけられる物質であり、新 CMR 物質探索も活発に行われています。ところが、今まで知られている CMR 物質の巨大磁気抵抗効果は主に (1) 温度を下げると強磁性金属状態に転移する物質でその転移温度付近のみで生じるもの (図1参照)、(2) 磁場をかけると強磁性金属状態に転移する物質に磁場をかけた時おこるもの (図2参照)、のいずれかでした。どちらにせよ、強磁性金属状態が CMR を起こすための必要条件です。このことで CMR は強磁性金属にならないと起こらないという先入観があるように思われます。

磁気抵抗素子¹⁰⁾ のさらなる機能向上や新機能付加には全く新しい CMR 物質の開発が望まれています。ところが、CMR 現象は測定しないと見つからない性質であり、前述の先入観は新規 CMR 物質探索に大きな障害だと思われます。CMR 効果は、強磁性金属になれば測定してみる性質であるかのように考えている研究者も多いと思われます。事実、新 CMR 物質の大半は強磁性金属になりやすいマンガン酸化物です。

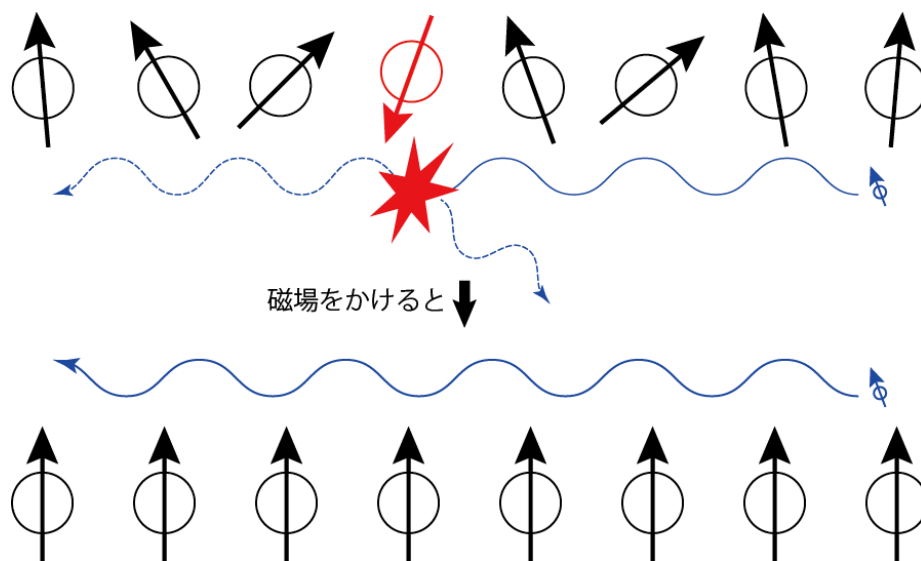


図1 CMR の起源その1の概念図。各位置の磁気モーメントが熱エネルギーで揺らいでいる時、流れる電子はその揺らぎで散乱されてしまいます (上図)。磁場で揺らぎが抑えられると散乱も抑えられます (下図)。すなわち電気が流れやすくなります。

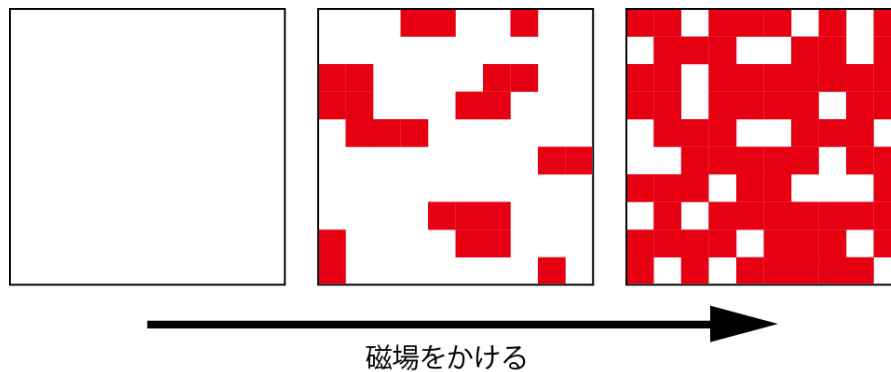


図2 CMRの起源その2の概念図。白い部分は絶縁体、赤い部分は金属強磁性。磁場がかかると強磁性状態が安定になり赤い部分が増えます。そこは金属的でもあるので、ある程度以上赤い部分が増えると試料の端から端までつながって電気が流れるようになります。このように2つの相が混ざるような転移の場合、磁場を上げる過程と下げる過程で異なる状態をとり、磁場履歴をもつこととなります。

成果の内容

本研究において、(1) カルシウムフェライト型構造が1次元的な構造に加え磁気フラストレーションを生じうる構造であること、(2) Cr^{4+} が酸化物中で特殊な電子状態を持つこと、の2点に注目して、新物質 NaCr_2O_4 を超高圧合成法で開発しました。また、 NaCr_2O_4 が新しいタイプの CMR 効果を示すことを発見しました。

NaCr_2O_4 は -148°C で反強磁性転移を起こし、その温度以下で電気抵抗は通常の半導体を示す熱活性型の温度変化¹¹⁾を示します。したがって最低温度に向かって電気抵抗は発散的に増大します(図3参照)。一方、9 Tの磁場下では最低温でも有限の値にとどまっています。このことは磁気抵抗比¹²⁾が低温になればなるほど発散的に増大していることを意味しています。このようにある温度以下の全温度域でCMR効果が見られる例は、今までも磁場をかけると強磁性金属に転移する場合が知られていました(図2の場合)。しかしその場合、強磁性金属への転移の特徴のため温度・磁場履歴を生じます。一方、 NaCr_2O_4 では温度履歴、磁場履歴とも全く生じません。このことは、 NaCr_2O_4 のCMR効果の起源が既知のものとは全く異なることを意味すると同時に新しい機能につながる特徴でもあります。例えば磁場履歴のあるCMR物質で抵抗の変化から磁場の値を知ろうとしても、同じ磁場に対して異なる抵抗をとり得るために不可能ですが、磁場履歴がなければ可能となります。

NaCr_2O_4 の反強磁性状態はCrイオン上の磁気モーメントが完全に反対向きではなく、若干傾いて反対に向いている状態であることが磁化測定結果から分かっています。このような状態を傾角反強磁性状態と呼びます。一般的な傾角反強磁性状態はCrイオン位置ごとに円錐面を回るように磁気モーメントが並んだ状態です(図4参照)。磁場をかけるとその円錐の頂角が狭くなっていきます。それに伴い電気抵抗が劇的に減少するのですが、これは隣り合う磁気モーメントが平行なほど磁気モーメントの原因となっている電子が隣に飛び移りやすいという量子力学的原因¹³⁾のためだと考えるのが自然な解釈です。マンガン酸化物の場合と異なり、磁気秩序している電子自体が飛び移るのが特徴です(マンガン酸化物の場合図1のように磁気秩序する電子と伝導する電子が分かれています)。したがって、このCMR効果は今までのものとは異なります。

このメカニズムは原理的にどの反強磁性体でも起こり得ます。なぜ、この物質で初めて見つかったのかは考察に値します。当初のもくろみ通り、磁気フラストレーションと Cr^{4+} イオンの特殊な電子状態が鍵でしょう。磁気フラストレーションにより磁場がないときの磁気構造が不安定で、数テスラ程度の弱い磁場でも有効に磁気モーメントの向きが変化する「柔らかい」磁気構造となることが一つの要因と考えられます。また、半導体の遷移金属酸化物に電気が流れるとき、遷移金属イオン上から電子が別の遷移金属イオン上へ飛び移る必要がありますが、多くの場合遷移金属間をいきなり飛び移るのではなく酸素に仲介してもらうように飛び移ります。 Cr^{4+} イオンのせいで酸素上にホールを生じた状態というのは、電子を飛び移らせる過程の半分が勝手に終わっている状態に他なりません。以上の2つの理由で本物質では容易にこの CMR 効果が観測できたのだと推察されます。

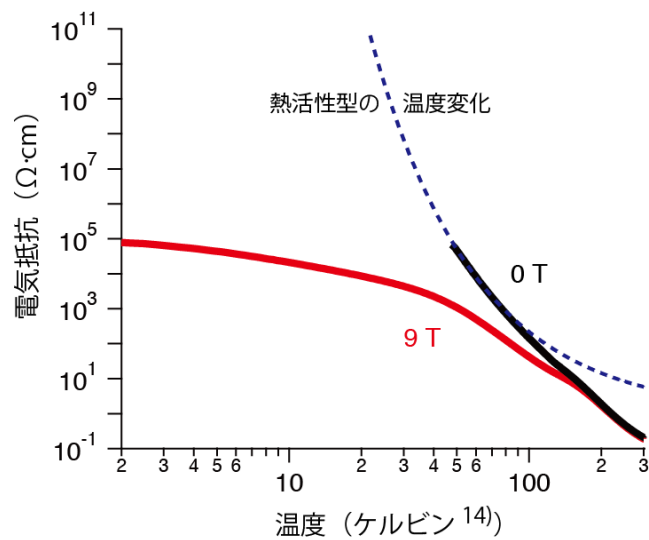


図3 NaCr_2O_4 の電気抵抗の温度変化。黒線、赤線はそれぞれゼロ磁場、9 T の磁場下での測定データ。青点線は熱活性型の温度変化から求めた計算値。ゼロ磁場では低温で電気抵抗が大きくなりすぎるため測定できません。

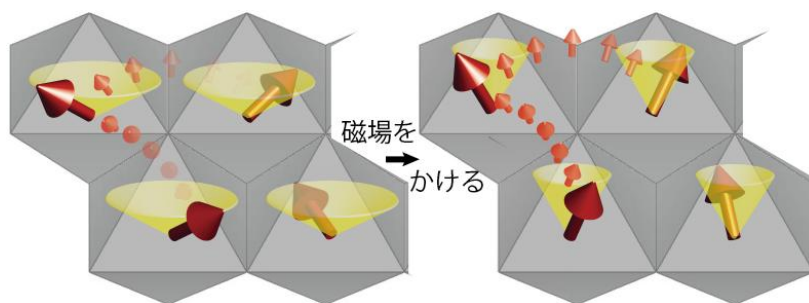


図4 NaCr_2O_4 の巨大磁気抵抗のメカニズムのイメージ図。 Cr イオン上の磁気モーメント（大矢印）は円錐面（黄色）を回転するように並んでいます。磁場をかけると磁気モーメントが同じ方向に向き、電子（小矢印：電子のスピンをイメージしています）がより飛び移りやすくなります。電子は同時に電荷も運ぶので、このことは電気が流れやすくなることを意味します。

したがって、新規 CMR 物質の探索に対して、単に反強磁性半導体でも CMR 効果が見つかったという以上のより明確な動機を与えます。磁気フラストレーションを持つ物質は多数あり、また酸素上のホールは鉄、コバルト、ニッケル、銅の高酸化状態で普通に生じる現象だからです。今まで、強磁性金属相近傍やマンガン酸化物におおよそ限られていた CMR 物質探索領域を格段に広げる知見だと言えます。

波及効果と今後の展開

NaCr_2O_4 のような CMR 物質が実用に供されるには、まだ多くの解決すべき課題が残っていますが、今回の発見により、これまで考えられていた物質群の枠を超え、多様な物質が CMR 物質探索の対象となり得ることが示されたことは意義深いものと考えます。先に述べたとおり、CMR 効果は測定してみなければ気づかない性質なだけに、多くの物質に未発見の CMR 効果が隠されている可能性が大きいからです。本研究を機に、多くの新 CMR 物質が見つかることと期待されます。その中から温度、磁場、製造コスト等に優れた材料が現れることも大いにあり得ます。CMR の産業応用は現時点では模索段階ですが、その大きな磁気抵抗変化量は魅力のある特性であり、今後新たな応用の可能性が期待されます。なお、磁気抵抗効果はこれまでに、異方性磁気抵抗効果、多層膜の巨大磁気抵抗効果、強磁性トンネル接合の大きな磁気抵抗効果が順次磁気ヘッド（読み出し）に応用され、HDD の飛躍的な記録密度の増加を牽引してきました。最近では強磁性トンネル接合が磁気ランダムアクセスメモリに利用されています。磁気抵抗効果の応用範囲は確実に広がっており、CMR 材料の発展も大いに望まれるところです。

掲載論文

題目 : Unconventional Colossal Magnetoresistance in Novel Sodium Chromium Oxide with Mixed-Valence State

著者 : Hiroya Sakurai, Taras Kolodiaznyy, Yuichi Michiue, Eiji Takayama-Muromachi, Yuichi Tanabe, and Hikomitsu Kikuchi

雑誌 : Angew. Chem. Int. Ed. (2012) (巻・号・ページは現時点では未定)

用語解説

(1) 超高压合成法

数万気圧以上の超高压をかけたまま、昇温して合成する方法。ダイヤモンド砥粒の合成などに使われています。

(2) 磁気抵抗効果

磁場により電気抵抗が変化する現象。

(3) CMR 物質

強磁性金属膜を組み合わせるなどにより巨大磁気抵抗効果を示すのではなく、個々の物質自体の性質として巨大磁気抵抗効果を示す物質。

(4) 強磁性と反強磁性

電子がもつスピンによる磁気モーメントが平行に並んだ状態を強磁性状態、反平行に並んだ状態を反強磁性といいます。

(5) カルシウムフェライト型構造

図5に示した結晶構造。代表物質が CaFe_2O_4 であるためこの名前となっています。

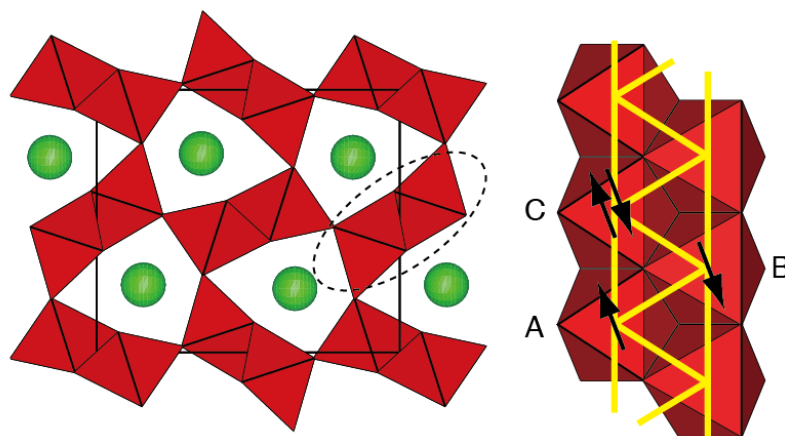


図5 カルシウムフェライト型構造。左図は結晶構造のある方向 (b 軸) から眺めた様子。破線で囲んだ部分をその横から見たのが右図。緑丸は Na (ナトリウム) や Ca (カルシウム) を表しています。赤色の八面体はその真ん中に Cr (クロム) や Fe (鉄) イオンなどが位置し、頂点には酸素イオンが位置することを意味しています。右図の構造単位は2重ルチル鎖と呼ばれます。鎖状なので1次元的な構造と言えます。また Cr イオンの位置をつなぐと黄線のようになり、三角形が見られます。この時、A、B、C位置にある磁気モーメント同士がお互いに反対を向こうとしても、全てが満足する向き方は存在しません。これを磁気フラストレーションと呼びます。

(6) 磁気フラストレーション

反強磁性的にそろおうとしている磁気モーメントが三角形に並んだ場合、すべての磁気モーメント間を反強磁性的に並べるのは不可能となります (図5b参照)。このように磁気的な相互作用のすべてを満足させることが不可能な状態を磁気フラストレーションと呼びます。興味深い電子物性を生じる原因として国内外で精力的に研究されています。

(7) 酸化物中の Cr^{4+} の特殊な電子状態

Cr^{3+} イオンは3つの d 電子をもちますが、カルシウムフェライト型構造中のクロムイオンのように酸素に八面体状に囲まれている場合、特別に安定な電子状態をとります。そこから一つ d 電子を取り除いた Cr^{4+} は2つの d 電子を持つのではなく、近くの酸素から電子を受け取って3つの電子をもつ傾向があります。電子をとられた酸素は電子が1つ足りない状態、すなわち1つホールを持った状態になります。そのホールは酸素上にあるものの電子を奪った Cr^{4+} イオン (もはや Cr^{3+} イオンですが) の d 電子と強く結合しています。そのため単に2つの d 電子だけの場合と同じ磁気モーメントをもつなど単純に Cr^{4+}

イオンと見なせる場合もありますが、 Cr^{3+} イオンなど酸素上にホールを作らないイオンとは明らかに異なる特殊な電子状態となります。

(8) 温度・磁場履歴

温度や磁場などを上下して測定した時に上げと下げで同じ測定値をとらないこと。例えば鉄に（磁石をくっつけるなどして）磁場をかけて磁石にすると、磁場を取り除いた後でも磁石のままているのは磁場履歴のせいです。

(9) ReRAM（抵抗変化型メモリ）

電圧をかけた時の抵抗変化を利用したメモリ。省エネルギー、高密度化、高速化が容易なため次世代メモリとして実用間近となっています。

(10) 磁気抵抗素子

磁気抵抗効果を利用した素子。強磁性体（磁石）の磁化を電気信号に置き換えることができます。

(11) 熱活性型の温度変化

半導体に電気が流れる時、電流の担い手になる電子またはホールはバンドギャップと呼ばれるエネルギー Δ を乗り越える必要があります。熱エネルギーによってそのエネルギーを乗り越えるので温度 T (K^{14}) が高いと電気が流れやすくなり逆に低くなると流れにくくなります。最低温では全く流れなくなります（すなわち電気抵抗 ρ が無限大となる）。式で書くと $\rho = A \exp(\Delta/T)$ (A :比例定数) です。

(12) 磁気抵抗比

ここでは磁気抵抗比を磁場下での抵抗 ρ_H と磁場のないときの抵抗 ρ_0 を用いて $(\rho_0 - \rho_H) / \rho_H$ と定義します。すなわち大きいほど磁場で抵抗が下ることを意味します。 ρ_0 が無限大に発散するとき ρ_H が有限なら磁気抵抗比は無限大となります。

(13) 電子の飛び移りに関する量子力学的要因

電子が飛び移る際には、スピン角運動量が保存する必要があります。すなわちスピンの反対向きになるようには飛び移ることが出来ません。各クロムイオン上の電子はフント則と呼ばれる規則で全て同じ向きに結合しているため、あるクロムイオン上の電子が隣のクロムイオン上に飛び移る時には、お互いのクロムイオン上のスピンの強磁性的にそろっている時には飛び移れますが、反強磁性的になっている場合は飛び移れなくなります。このように飛び移る（遷移できる）かどうかはフェルミの黄金律と呼ばれる量子力学的要請により決まっています。

(14) 温度の単位ケルビン

温度は熱運動の激しさを表しますが、全く熱運動がない状態を原点にして1度の幅をセ氏温度の1度と同じ幅にとった温度の単位を絶対温度と呼びます。そのときの単位をケルビンと言い、 K と表します。セ氏温度 T° とは $T^{\circ} + 273.15$ [K]の関係があります。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

独立行政法人物質・材料研究機構 超伝導物性ユニット

主任研究員 櫻井 裕也 (さくらい ひろや)

E-mail: sakurai.hiroya@nims.go.jp

TEL: 029-860-4771

国立大学法人福井大学大学院 工学研究科物理工学専攻

教授 菊池 彦光 (きくち ひこみつ)

E-mail: kikuchi@apphy.u-fukui.ac.jp

TEL: 0776-27-8031

(報道担当)

独立行政法人物質・材料研究機構 企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026

FAX: 029-859-2017

国立大学法人福井大学 総合戦略部門 広報室広報係 (広報センター)

〒910-8507 福井県福井市文京 3-9-1

TEL: 0776-27-9733

FAX: 0776-27-8518