〔企画セッション〕新しい電子物性を創成する遷移金属(希土類)化合物
研究論文

新しいタイプの巨大磁気抵抗を示すナトリウムクロム酸化物の発見

桜井 裕也¹, Kolodiazhnyi Taras¹, 道上 勇一¹, 室町 英治¹, 田邊 雄一², 菊池 彦光²

¹物質・材料研究機構, 〒305-0044 つくば市並木 1-1.

²福井大学, 〒910-8507 福井市文京 3-9-1.

Novel Colossal Magnetoresistance in Sodium Chromium Oxide

Hiroya SAKURAI¹, Taras KOLODIAZHNYI¹, Yuichi MICHIE¹, Eiji TAKAYAMA-MUROMACHI¹,
Yuichi TANABE² and Hikomitsu KIKUCHI²

¹National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 305-0044, Japan.

²Dept. Applied Physics, University of Fukui, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan.

Received January 9, 2013

ABSTRACT

Recently, a new calcium-ferrite type chromium oxide, NaCr_2O_4 , was synthesized under high pressure of 7 GPa, and was found to show the unconventional colossal magnetoresistance (CMR) effect below the canted-antiferromagnetic transition temperature of $T_N = 125$ K. In this paper, in addition to crystal structure data and magnetic properties, we show the temperature dependence of the electrical resistivity under 0, 3, and 9 T and the field dependence of magnetoresistance ratio at 45, 60, and 80 K. These clearly support the unconventional nature of the CMR effect. We discuss the existence of holes on oxygen ions, and propose a possible mechanism of CMR in NaCr_2O_4 , in which the spin frustration and the holes play an important role. A guide to find new CMR compounds is also presented.

KEY WORDS

NaCr_2O_4 , high-pressure synthesis, colossal magnetoresistance, spin frustration, ligand hole

1 諸 言

巨大磁気抵抗効果とは磁場により電気抵抗が大幅に変化する現象のことである。電子が電荷に加えスピンをもつために多くの物質で磁気抵抗効果が見られるが、特殊な状況下ではその効果が顕著となる。例えば強磁性金属薄膜と非磁性金属膜からなる多層膜の場合であり、外部磁場により隣合う強磁性膜の磁化がそろって多層膜全体の電気抵抗が大きく下がる。この現象は1988年にA. FertらとP. Grunbergらのグループにより独立に発見された^{1,2)}。そのインパクトの大きさにより、1967年に(Eu, Gd)Se³⁾で発見されて以来巨大磁気抵抗効果現象一般に用いられていたGMR (giant magnetoresistance) という言葉がヘテロ系のスピン依存散乱による磁気抵抗効果にのみ独占的に使用されるに至っている。実際その意味でのGMR効果は、学術的研究の広がりもさることながら、GMR素子や強磁性金属層の間に絶縁薄膜を挟んだTMR (tunnel magnetoresistance)素子の開発により現代のエレクトロニクスに欠かせないものとなっている。一方、単一の物質として巨大磁気抵抗効果を示す物質は(Eu, Gd)Se以外にも知られており、

それらの示す巨大磁気抵抗効果はCMR (colossal magnetoresistance) 効果と呼ばれる。CMR効果を示す物質は作動する磁場や温度に難点があり実用には至っていないが、より大きな磁気抵抗比をもつTMR素子の開発⁴⁾やReRAM素子の作成⁵⁾などCMR物質の実用を視野に入れた挑戦的な研究が行われている。とはいえ現時点でのCMRの主な研究の視点は学術的なものである。Mnペロフスカイト酸化物でスピン、電荷、軌道の自由度が複雑に絡み合った興味深い物理が見られており、非常に精力的に研究されてきた⁶⁾。その結果、CMRの研究はMnペロフスカイトに大きく偏ってしまった。CMR効果を示すMnペロフスカイト酸化物が発見し尽くされそのCMR機構も概ねコンセンサスを得た現在、新しいCMR機構と新たな物質探索指針が求められている。最近、 $\text{SrCo}_{12}\text{O}_{19}$ ⁷⁾や $\text{Eu}_3\text{Ga}_2\text{P}_4$ ⁸⁾などの新しいCMR機構によると思われるCMR物質が見つかり始めている。

Cr酸化物中のCrイオンは6価($3d^0$)、4価($3d^2$)、3価($3d^3$)をとる場合が多い。4価、3価の場合はそれぞれ酸素の四面体、八面体配位をとる場合が多い。結晶場分裂により $3d$ 軌道が

2重縮退した e_g 軌道と3重縮退した t_{2g} 軌道とに縮退がとけるとき四面体配位では e_g 軌道が、八面体配位では t_{2g} 軌道が低エネルギーとなるが、それぞれ2つ、3つの d 電子がある場合に軌道のちょうど半分だけ電子が詰まるためであると考えられる。このような電子配置は特に安定である。4価の場合でも八面体配位となる場合はあるが、その際Crの電子状態は $3d^2$ というより酸素から電子を奪った $3d^3L$ 状態(L は酸素上のホールを意味する)となりやすい。CrO₂などでその傾向が見られる⁹⁾。またCr酸化物の別の特徴としては、混合原子価状態を好まないということがあげられる。周期表で近隣にあるTi, V, Mnなどは容易に混合原子価状態になりうる。Ti, VのMagnéli相は有名である。ルチル型構造(TiO₂, VO₂)からコランダム型構造(Ti₂O₃, V₂O₃)の間に相当する組成M_nO_{2n-1}(M=Ti, V)では基本構造から系統的に酸素が欠損して出来る $shear$ 構造を作ることによってMagnéli相が得られる¹⁰⁾。CrO₂, Cr₂O₃はTi, Vの場合と同じく t_{2g} 電子系でありそれぞれルチル、コランダムであるが、Magnéli相は得られていない。このようなCrイオンの性質により、Crの混合原子価物質が見つければ興味深い電子物性を示すのではないかと期待出来る。実際、ホランダイト型構造をもつK₂Cr₈O₁₆で強磁性状態での金属絶縁体転移という珍しい現象が最近見いだされた¹¹⁾。酸素上のホールを複数のCrイオンが共有するように歪んで絶縁体になる¹²⁾。ホランダイト型構造ではCrO₆が辺共有でつながった2重ルチル鎖(Fig. 1b参照)がその八面体の頂点を共有して正方形を作るようにつながっている。一方、カルシウムフェライト型構造も同様の2重ルチル鎖から構成されている(Fig. 1a参照)。この場合2重鎖は頂点共有でハの字型につながっている。3d遷移金属酸化物でカルシウムフェライト型構造となるものはLi_{0.92}Mn₂O₄が知られているものの、多くはCaまたはNaとの組み合わせである。CaM₂O₄ではカルシウムフェライト類似構造も含めてM=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Coが知られているが^{13,14)}、NaM₂O₄ではM=Ti, V, Mnが知られているのみであった¹⁵⁻¹⁷⁾。NaM₂O₄の場合、M=Tiの場合を除き合成するには高压合成が必要である。本報告では最近発見したNaCr₂O₄¹⁸⁾について、新

たな測定結果を加えつつ磁氣的、電氣的性質について報告する。さらに予想されるCMR機構を示し新たなCMR物質探索指針を提案する。

2 実験方法

アルゴンで満たしたグローブボックス内でNaCrO₂, Cr₂O₃, CrO₃を定比に混合し金カプセルに封じた。これをベルト型高压装置にて7 GPaの圧力をかけた後、130℃にて6時間保持した。温度を室温に急冷した後、90分かけて圧力を抜いた。得られた試料はPANALYTICAL社製X'pert pro MPDを用いた粉末X線回折測定にて相同定及びRietveld法による構造パラメータの精密化を行った。測定にはCuの $K\alpha$ 線を用い、Bragg-Brentano法により2 θ 角15度から120度を測定した。解析は空間群 $Pnma$ をもつ β -CaCr₂O₄の構造¹⁹⁾を初期モデルとしてJana2006²⁰⁾を用いて行った。不純物Cr₂O₃を含め2相共存として解析した。磁化測定はQuantum Design社製MPMSで焼結体を用いて行った。磁化率 χ は135 K以上では M/H (M : 磁化, H : 磁場)として、160 K以下では各温度での磁化曲線の0.1 Tから1 Tでの傾きとして定義した。磁化の温度依存性は320 K以下では1 T, 300 K以上では5 Tで測定した。磁化曲線は7 Tから磁場を減少させながら測定した。電気抵抗はQuantum Design社製PPMSを用い直流4端子法にて2 Kから400 Kまで行った。試料は約1.7 mm角で長さ6 mmの焼結体を用い、試料ホルダーとしてWimbush Science & Technology社製のPC-RES-Pを用いポイントコンタクトにより端子をとって行った。

3 実験結果と考察

Fig. 2に粉末X線回折測定及びRietveld解析の結果を示す。 R_p , R_{wp} , S 値はそれぞれ6.21%, 8.42%, 1.27であり測定回折線を十分再現できている。格子定数は $a = 9.01873(5)$ Å, $b = 2.913776(15)$ Å, $c = 10.41549(6)$ Åとなった。Cr₂O₃は重量比約

Fig. 1 Crystal structure of NaCr₂O₄. The circles and octahedra represent Na and CrO₆, respectively. Panels a and b are the projection onto ac plane and the double rutile chain running along b axis, respectively. The dotted lines in panel b connect Cr sites to show triangular interactions between Cr spins.

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of NaCr₂O₄ sample. The observed data and the calculated pattern are shown by dots and the line, respectively. The upper and lower ticks, and the bottom curve represent the positions of the peaks from NaCr₂O₄ and Cr₂O₃, and the difference between the observed data and the calculated pattern respectively.

2.0%となった. Table 1, 2に原子座標及び原子間距離を示した. CaCr_2O_4 の格子定数は $a=9.0801 \text{ \AA}$, $b=2.9681 \text{ \AA}$, $c=10.6203 \text{ \AA}$ であり²¹⁾, NaCr_2O_4 の格子定数はいずれの方向に対しても約1, 2% 縮んでいる. CaCr_2O_4 と比較して NaCr_2O_4 ではCr イオンに配位する6つの酸素との距離はCr(1)サイトで96.6%~97.9% (平均97.3%), Cr(2)サイトで97.1%~98.6% (平均97.9%)と減少している. 一方Na--O距離をCa--O距離と比較すると99.2%~103.2% (平均100%)となりほとんど変化がない. したがって, 格子定数の違いは主にCr--O原子距離の違いによるもので, これはCrの価数が異なることに起因すると考えられる.

Na--O間距離がCa--O間距離とさほど変わらないのは興味深い. Na^+ と Ca^{2+} のShannonのイオン半径は7配位の場合それぞれ1.12 $\text{\AA}$, 1.06 $\text{\AA}$ であり²²⁾, Naイオンの方が5.66%大きい. また6配位から12配位までの10, 11配位の場合を除く全ての場合(10, 11配位に関してはイオン半径が決められていない)においてNaイオンの方が3.73~5.66%大きい. 酸素イオンのイオン半径を考慮してもNaイオンにとってNaサイトは少し

Table 1 Atomic positions in NaCr_2O_4 .

Atom	Site	x	y	z
Na	4c	0.2425(2)	1/4	0.65432(15)
Cr1	4c	0.56343(9)	1/4	0.61326(6)
Cr2	4c	0.08192(8)	1/4	0.39628(6)
O1	4c	0.2964(3)	1/4	0.3503(3)
O2	4c	0.3875(3)	1/4	0.0189(3)
O3	4c	0.4766(3)	1/4	0.7826(2)
O4	4c	0.0756(3)	1/4	0.0720(2)

Table 2 Interatomic distances of Na or Cr atom with ligand O atoms.

Cr1 - O1 $\times 2$	1.9659(19)
- O2	1.930(2)
- O4 $\times 2$	1.9696(19)
- O4	1.933(2)
average	1.956
Cr2 - O1	1.993(3)
- O2 $\times 2$	1.957(2)
- O2	1.963(3)
- O3 $\times 2$	1.9501(15)
average	1.962
Na1 - O1 $\times 2$	2.532(3)
- O2 $\times 2$	2.342(3)
- O3	2.499(3)
- O3	2.486(3)
- O4	2.356(2)
average	2.441

窮屈だと言える. カルシウムフェライト型構造をもつ CaM_2O_4 (M: 3d遷移金属)はM=Coを除いて常圧で合成できるのにもかかわらず NaM_2O_4 がM=Tiを除いて高压下でなければ合成できない原因の一つはここにあるのではないかと推測される. CaをNaで置換するとMイオンの価数は大きくなりM--O間距離は縮むが, その際Naサイトを広げることが出来ないであろう. MO_6 八面体が頂点共有でつながるペロフスカイト型構造とは異なり, カルシウムフェライト型では辺共有でつながっている部分が多く, 結晶構造の柔軟性がないのかもしれない. Liイオンのイオン半径は6配位, 8配位でそれぞれ0.76 $\text{\AA}$, 0.92 $\text{\AA}$ であり(7配位の場合は決められていない)Naイオンに比べて小さい. そこで LiCr_2O_4 の合成を試みたが6 GPa中1500 $^{\circ}\text{C}$ 以下では LiCrO_2 と CrO_2 が得られるのみであった. Liイオンでは小さすぎるのかもしれない. Naがどの程度Liに置換できるかを調べれば結晶構造の安定性や高压下での各元素の圧縮率を検討する際に有益であろう. なお本物質の発見により NaM_2O_4 でM=TiからMnまで全てがそろった.

磁化測定の結果をFig. 3に示す. 磁化率は $T_N=125 \text{ K}$ に鋭いピークが見られ最低温度でそのピーク値の約2/3となる. これは反強磁性転移の典型的な振る舞いである. 一方, M/H は125 K以上では磁化率と一致するが125 K以下では大きく

Fig. 3 Magnetic properties of NaCr_2O_4 . Panel a shows magnetic susceptibility (closed circles), magnetization divided by magnetic field of 1 T (grey squares) and reciprocal susceptibility (open circles) as a function of temperature. The dotted line represents Curie-Weiss law with $C=2.36 \text{ emu K/mol}$ and $\Theta=199 \text{ K}$ for the reciprocal susceptibility. Panel b shows magnetization curve at 5 K. The dotted and broken lines are $M=0.304+0.3055 \cdot H$, and $M=0.267+0.1747 \cdot H$, respectively.

異なる。これは125 K以下で磁化曲線が原点を通る直線ではなく、自発磁化をもっていることを示している。実際5 Kでの磁化曲線からその自発磁化が約 $0.267 \mu_B$ であることが分かる。強磁性秩序の場合 NaCr_2O_4 は式量当たり $5 \mu_B$ の自発磁化をもつはずであるが、それに比べて非常に小さい。また約3.5 T付近でspin flop様の転移が見られていることから強磁性秩序状態でないのは明らかである。混合原子価状態であることからフェリ磁性の可能性も考慮すべきであるが、それぞれ $3 \mu_B$, $2 \mu_B$ の磁気モーメントをもつ3価及び4価のCrイオンを共線的(collinear)にどのように配置しても、 $0.267 \mu_B$ に近い自発磁化を得ることは出来ない。さらには後述するようにそもそもCrイオンが3価、4価のように分かれていない可能性が高い。以上のことから本物質の磁気秩序状態は傾角反強磁性秩序であると考えられる。

450 K ~ 600 Kの逆磁化率からCurie定数とWeiss温度を見積もった。Curie定数は $C = 2.36 \text{ emu K/mol}$, Weiss温度は $\Theta = 199 \text{ K}$ となった。3価、4価のCrイオンを仮定しそれぞれ $S = 3/2, 1$, g 因子を $g = 2$ とすると $C = 2.88 \text{ emu K/mol}$ となる。この差を g 値によるものと考え平均値として g 値を求めると $g = 1.8$ となる。八面体配位された Cr^{3+} イオンの g 値は電子スピン共鳴により1.97 ~ 1.99であることが知られている²³⁾が、 Cr^{4+} イオンの場合については著者が知る限り報告がない。 $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ の自発磁化が最低温度で $17.7 \mu_B/8 \text{ Cr atoms}$ (8つのCrイオンの内形式的に2つが Cr^{3+} で6つが Cr^{4+})であることから¹¹⁾約1.95と求まる。それらと比べて NaCr_2O_4 の g 値は非常に小さいことが分かる。 g 値が小さくなる原因として一般的に知られているものは結晶場で消失しきらない軌道の自由度の影響か酸素との高い共有結合性である²³⁾。 NaCr_2O_4 の小さな g 値の原因が何にあるのかは現時点では不明である。

Weiss温度が正であることから強磁性的な相互作用が支配的であることが分かる。反強磁性転移するのであるから当然反強磁性相互作用も存在する。同型構造の NaV_2O_4 では詳細な核磁気共鳴実験により2重ルチル鎖の鎖方向に反強磁性的相互作用が存在し、それとは異なる方向で強磁性的であることが知られている²⁴⁾。このような場合、スピンプラストレーションが生じる。約400 K以下で磁化率がCurie-Weiss則から大きく外れ、125 Kまで磁気秩序を示さないのはこのプラストレーションの効果なのかもしれない。 NaCr_2O_4 の磁気相図は NaV_2O_4 の磁気相図^{25,26)}と非常に似ており、その特徴からスピンプラストレーションの存在が強く示唆されている²⁷⁾。

Fig. 4に電気抵抗の温度および磁場依存性を示す。無磁場での電気抵抗は T_N 以下でArrheniusプロットが直線的になり、その傾きからエネルギーギャップは約465 Kとなる。したがって電気抵抗は最低温にむかって指数関数的に発散する。一方、磁場下では抵抗の温度変化が顕著に抑えられている。例えば9 Tでは最低温度付近ではほとんど抵抗が上昇しない。spin flop磁場以下での3 Tでも低温になるほど電気抵抗の差が大きくなる。この傾向は磁気抵抗比 $MR = \{\rho(H) - \rho(0)\} / \rho(0)$ を各温度で測定するとよりはっきり分かる。無磁場での電気

抵抗が温度の減少とともに発散的に増大するため実測できる最低温度は45 Kであった。Fig. 4bに磁気抵抗比の磁場依存性を示した。45 Kではspin flop転移が約3 Tで起こることが分かっているが、その磁場までもで磁気抵抗比は-80%以下となる。したがって、本物質のCMRは以下の特徴をもつと言える。(1)傾角反強磁性転移温度以下全温度域で生じる。(2)低温になるほど磁気抵抗比が大きくなる。(3)スピンプラストレーション磁場以下でも顕著な磁気抵抗効果が見られる。このような特徴をもつCMR効果は今まで知られていない。 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.3$)や $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.5$)のCMR効果は電荷軌道秩序相転移点以下全温度域で生じる⁹⁾という点では(1)(2)に類似するが、抵抗の温度変化や磁場変化を一見すれば分かる通り全く異なる機構によるものである。これらのMn酸化物では電荷軌道秩序状態から強磁性金属状態に磁場で一次転移することでCMR効果が現れている。一次転移であり電気抵抗は巨大な磁場履歴を伴って非常にシャープに増減する。一方 NaCr_2O_4 の場合、電気抵抗の磁場依存性、温度依存性ともに穏やかな変化であり履歴も示さない。したがって NaCr_2O_4 のCMR効果はMnペロフスカイトのものとは定性的にすら全く異なる。そもそもMnペロフスカイト酸化物のCMR効果のポイントは、詰まるところ磁場で強磁性金属状態を安定にするところにあった。強磁性にも金属にもならないまま-80%を超える磁気抵抗比を示す NaCr_2O_4 のCMR効果を同じ機構で説明するのは無理がある。

Fig. 4 Electrical properties of NaCr_2O_4 . Panel a shows temperature dependence of electrical resistivity under 0, 3, and 9 T. Panel b shows field dependence of magnetoresistance (MR) ratio at 45 K, 60 K and 80 K. The dotted line in panel a is a fit to resistivity at 0 T given by $\rho = 1.05 \cdot \exp(465/T)$.

現時点では NaCr_2O_4 の CMR 効果の具体的な機構は不明である。無磁場では完全に絶縁体であり $3d$ 電子は局在して傾角反強磁性秩序を生じている。そこに磁場が加わると磁化が大きくなって電気抵抗が下がる。各電子スピン間の相対角度が狭くなると電子の飛び移りが増した訳である。各電子スピン間の相対角度が小さくなると飛び移りによるスピン角運動量の変化が小さくなるので、スピン角運動量保存則を考えるとこのことはむしろ当然のように思われる。すなわちどのような反強磁性絶縁体でも同様の CMR 効果が起こるべきである。なぜ NaCr_2O_4 でこのような CMR 効果が見いだされたかを考察するのは有意義であろう。考え得るのは本物質に特徴的である Cr^{4+} の電子状態とスピンフラストレーションである。先に示した通り Cr^{4+} は酸素上にホールを生じて $3d^3L$ という電子状態をとりやすいとされている。この状態は電荷移動型絶縁体において電子が飛び移る際の励起状態と同じである。したがって、 NaCr_2O_4 は基底状態にして電気伝導しやすい状態にあるといえる。酸素上のホールが無磁場では遍歴しない理由としては Cr スピンのつくる磁気構造が反強磁性秩序で、動くにはスピンの向きを反転しながら進まなければならないという制約がかかっているためと考えられる。ただしスピンフラストレーションにより磁気構造が磁場に対して比較的柔らかくなっており、そのため電気抵抗の顕著な磁場応答が見られるものと推察できる。この推察が正しければ、スピンフラストレーションをもち酸素上にホールを生じている物質は、この新しい CMR 効果を示す可能性がある。酸素上のホールは Cr^{4+} に限らず Fe^{4+} などの高酸化数状態の遷移金属酸化物ではよく見られるものである。上記の条件が満たされる場合、磁気抵抗効果を測定してみるべきである。

スピンフラストレーションの存在は先に述べたとおり磁気相図から強く示唆されている。ここでは、酸素上にホールがあると考えるのが適当であることを示す。Cr イオンの平均価数は 3.5 価であり、絶縁体であることを考慮すると 3 価、4 価に分かれていると考えるのが自然なはずである。ところが Cr(1)、Cr(2) サイトに結合原子価を計算するといずれのサイトに対しても合理的な結果を得られなかった。このこと自体は 3 価と 4 価の Cr イオンが結晶学的サイトとは異なるパターンで秩序を形成しているか、そもそも無秩序に存在する場合には起こりえることではある。しかし、 ^{53}Cr 核磁気共鳴では 1 種類の信号しか見られてない²⁸⁾。しかもその共鳴周波数は Cr_2O_3 と CrO_2 のもののちょうど中間となる。それは超微細結合定数を各物質で概ね同じとして Cr イオンの価数が約 3.5 価であることを意味している。すなわち Cr イオンは 3 価と 4 価に分かれてはいない。このような異常は酸素上にホールがあると考ええると素直に理解できる。酸素上のホールは Cr イオン上の電子と強く反強磁性的に結合しているはずである。それは酸素上のホールを含めて Hund 則を満たすべきであるからで、 d 電子が 9 個の Cu^{2+} をもつ銅酸化物超伝導体にホールを導入した場合の Zhang-Rice 一重項²⁹⁾ の形成に相当するものである。一方で、一つの酸素が配位している Cr イオンは複数あるため、Cr イオ

ンは均一に酸素上のホールの影響を受け 3.5 価となっていると考えられる。このような場合、ホールをもつ酸素を配位子として共有する Cr イオンのスピン間には有効的に強磁性的な相互作用が働くであろう。すなわち一種の 2 重交換相互作用である。Curie-Weiss 則から見積もった Weiss 温度は 200 K 程度の強い強磁性相互作用を示唆していた。酸素上のホールが媒介する 2 重交換相互作用によると考えられる。この見方はバンド計算からも支持されている³⁰⁾。酸素上にホールがあるということは、Cr イオンの $3d$ 軌道と酸素イオンの $2p$ 軌道が強く混成しているということでもある。Curie 定数から見積もった g 値がかなり小さいことはこれによるのかもしれない。以上より酸素上にホールが存在することが強く示唆される。酸素上のホールを直接観測するために X 線吸収測定を予定している。

4 結 言

我々は高压合成によりカルシウムフェライト型 NaCr_2O_4 を発見した。クロム酸化物が混合原子価状態となるのは珍しい。 NaCr_2O_4 は $T_N = 125$ K で傾角反強磁性を示す。また電気抵抗は絶縁体的に振る舞い、エネルギーギャップは 465 K であった。 T_N 以下全温度域で磁場により電気抵抗が顕著に抑えられることを見いだした。新しい機構による CMR 効果である。スピンフラストレーションと Cr^{4+} により生じる酸素上のホールが CMR 効果に重要な役割をしていると推察した。また酸素上のホールが実際に存在すると考えられることを示した。

謝 辞

本研究では以下の方々の協力を得た。物質・材料研究機構 (NIMS) の谷口尚博士には高压合成において技術的な支援を頂いた。河野昌仙博士 (NIMS)、辻井直人博士 (NIMS)、武田晃氏 (名古屋大学)、伊藤正行教授 (名古屋大学)、杉山純博士 (豊田中央研究所)、野崎洋博士 (豊田中央研究所)、太田幸則教授 (千葉大学)、鳥山達矢氏 (千葉大学)、入澤明典博士 (大阪大学) にはそれぞれ有益な議論をして頂いた。特に武田氏との議論を通じて酸素上のホールの重要性を認識した。GMR 研究の歴史に関して三谷誠司博士 (NIMS) から多くのことを教わった。本研究遂行にあたって以下の資金援助を受けた。科学研究費補助金 (日本学術振興会) 基盤研究 A (22246083) 及び基盤研究 C (21560025, 23540389)、特定領域研究 (文部科学省) 「フラストレーションが創る新しい物性」 (19052005)、最先端研究開発支援 (FIRST) プログラム「新超電導及び関連機能物質の探索と産業用超電導線材の応用」 (日本学術振興会)。

文 献

- 1) M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas: "Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices", Phys. Rev. Lett., 61 (1988) 2472-2475.
- 2) G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn: "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with

- antiferromagnetic interlayer exchange", *Phys. Rev. B*, **39**(1989) 4828-4830.
- 3) S. von Molnar, S. Methfessel: "Giant Negative Magnetoresistance in ferromagnetic $\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Se}$ ", *J. Appl. Phys.*, **38**(1967)959-964.
 - 4) M. Bowen, M. Bibes, A. Barthélemy, J. -P. Contour, A. Anane, Y. Lemaître, A. Fert: "Nearly total spin polarization in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ from tunneling experiments", *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003)233-235.
 - 5) W. W. Zhuang, W. Pan, B. D. Ulrich, J. J. Lee, L. Stecker, A. Burmaster, D. R. Evans, S. T. Hsu, M. Tajiri, A. Shimaoka, K. Inoue, T. Naka, N. Awaya, K. Sakiyama, Y. Wang, S. Q. Liu, N. J. Wu, A. Ignatiev: "Novel colossal magnetoresistive thin film nonvolatile resistance random access memory (RRAM)", *Electron Devices Meeting, 2002. IEDM '02. International* 193-196.
 - 6) J. M. D. Coey, M. Viret, S. von Molnár: "Mixed-valence manganites", *Adv. Phys.*, **58**(2009)571-697.
 - 7) S. Ishiwata, T. Nakano, I. Terasaki, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Uwatoko, M. Takano: "Uniaxial colossal magnetoresistance in the Ising magnet SrCo_2O_9 ", *Phys. Rev. B*, **83**(2011)020401-1-020401-4.
 - 8) N. Tsujii, C. A. Uvarov, P. Klavins, T. Yi, S. M. Kauzlarich: "Crystal structure and a giant magnetoresistance effect in the new Zintl compound $\text{Eu}_3\text{Ga}_2\text{P}_4$ ", *Inorg. Chem.*, **51**(2012)2860-2866.
 - 9) M. A. Korotin, V. I. Anisimov, D. I. Khomskii, G. A. Sawatzky: " CrO_2 : a self-doped double exchange ferromagnet", *Phys. Rev. Lett.*, **80**(1998)4305-4308.
 - 1) N. Nakanishi, Y. Bando, K. Kosuge, N. Soga, S. Hirano, F. Kanamaru: *Muki Fain Zairyo no Kagaku, Sankyosyuppan*, (1988)45.
 - 11) K. Hasegawa, M. Isobe, T. Yamauchi, H. Ueda, J. -I. Yamaura, H. Gotou, T. Yagi, H. Sato, Y. Ueda: "Discovery of ferromagnetic-half-metal-to-insulator transition in $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ ", *Phys. Rev. Lett.*, **103**(2009)146403-1-146403-4.
 - 12) T. Toriyama, A. Nakao, Y. Yamaki, H. Nakao, Y. Murakami, K. Hasegawa, M. Isobe, Y. Ueda, A. V. Ushakov, D. I. Khomskii, S. V. Streltsov, T. Konishi, Y. Ohta: "Peierls mechanism of the metal-insulator transition in ferromagnetic hollandite $\text{K}_2\text{Cr}_8\text{O}_{16}$ ", *Phys. Rev. Lett.*, **107**(2011)266402-1-266402-5.
 - 13) Hk. Müller-Buschbaum: "The crystal chemistry of AM_2O_4 oxometallates", *J. All. Comp.*, **349**(2003)49-104.
 - 14) M. Shizuya, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi: "Structure and properties of the CaFe_2O_4 -type cobalt oxide CaCo_2O_4 ", *J. Solid State Chem.*, **180**(2007)2550-2557.
 - 15) J. Akimoto, H. Takei: "Synthesis and crystal structure of NaTi_2O_4 : a new mixed-valence sodium titanate", *J. Solid State Chem.* **79**(1989)212-217.
 - 16) K. Yamaura, M. Arai, A. Sato, A. B. Karki, D. P. Young, R. Movshovich, S. Okamoto, D. Mandrus, E. Takayama-Muromachi: " NaV_2O_4 : a quasi-1D metallic antiferromagnet with half-metallic chains", *Phys. Rev. Lett.*, **99**(2007)196601-1-196601-4.
 - 17) J. Akimoto, J. Awaka, N. Kijima, Y. Takahashi, Y. Maruta, K. Tokiwa, T. Watanabe: "High-pressure synthesis and crystal structure analysis of NaMn_2O_4 with the calcium ferrite-type structure", *J. Solid State Chem.*, **179**(2006)169-174.
 - 18) H. Sakurai, T. Kolodiaznyi, Y. Michiue, E. Takayama-Muromachi, Y. Tanabe, H. Kikuchi: "Unconventional colossal magnetoresistance in sodium chromium oxide with a mixed-valence state", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**(2012)6653-6656.
 - 19) W. Horkner, H. Müller-Buschbaum: "Single-crystal investigation of $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ ", *Z. Naturforsch. B*, **31**(1976)1710-1711.
 - 20) <http://jana.fzu.cz/#citation>
 - 21) F. Damay, C. Martin, V. Hardy, A. Maignan, G. André, K. Knight, S. R. Giblin, L. C. Chapon: "Zig-zag ladders with staggered magnetic chirality in $S=3/2$ compound $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ ", *Phys. Rev. B*, **81**(2010)214405-1-214405-8 (The interatomic distances were shown in arXiv:0906.3378).
 - 22) R. D. Shannon: "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in Halides and Chalcogenides", *Acta Cryst. A*, **32**(1976)751-767.
 - 23) M. Date: *Denshi Supin Kyomei, Baifukan*, (1978)60, 130, 132, 138.
 - 24) H. Takeda, M. Itoh, H. Sakurai: "Local magnetic properties of the antiferromagnetic metal NaV_2O_4 with frustrated double-chain structure investigated by NMR and magnetization measurements", *Phys. Rev. B*, **86**(2012)174405-1-174405-8.
 - 25) H. Sakurai: "Multiple magnetic state and metal-insulator transition in $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_4$ with double-chain structure", *Phys. Rev. B*, **78**(2008)094410-1-094410-10.
 - 26) J. Sugiyama, Y. Ikeda, T. Goko, E. J. Ansaldo, J. H. Brewer, P. L. Russo, K. H. Chow, H. Sakurai: "Complex magnetic phases of $\text{Ca}_{1-x}\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_4$ clarified by muon-spin spectroscopy", *Phys. Rev. B*, **78**(2008)224406-1-224406-5.
 - 27) H. Sakurai: unpublished.
 - 28) H. Takeda, Y. Shimizu, M. Itoh, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi: "Magnetic frustration effects in the new colossal magnetoresistance oxide NaCr_2O_4 ", *J. Korean Phys. Soc.*, to be published as proceedings of ICM2012.
 - 29) F. C. Zhang, T. M. Rice: "Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides", *Phys. Rev. B*, **37**(1988)3759-3761.
 - 30) T. Toriyama, Y. Ohta: private communication.