

層状コバルト酸化物単結晶において電子スピンの電気伝導をコントロールする「スピンプロッケード現象」を実証

背景

層状ペロブスカイト構造を持つコバルト酸化物 $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$ (R は希土類元素)は、温度変化に伴うスピン状態の転移や金属・絶縁体転移、電荷と軌道の秩序形成、などの多彩かつ魅力的な振舞いを示すことから、最近材料物理分野で注目を集めている。その中で電子間クーロン斥力のために電子が動けなくなってしまうような「強い電子相関」を持つ遷移金属酸化物が示す様々な新規な物性（例えば高温超伝導や巨大磁気抵抗）を理解することは、中心的な問題の一つである。当所ではこれまでに、この物質の代表例である $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ (GBCO、図1) の純良な単結晶を作製し、酸素量を変化させたときの物性の変化を調べてきた。

目的

電子相関の強い系の一つであるコバルト酸化物において電子の持つ「スピン」と「電荷」の自由度が互いにどのように影響し合っており、それがどのような物性を生み出しているかを、電荷の輸送現象を詳細に吟味することによって明らかにする。

主な成果

フローティングゾーン法を用いて純良なGBCO単結晶を作製するとともに、GBCOへの酸素ドーピングを精密にコントロールする方法を確立し、GBCOの抵抗率、ホール効果、熱起電力が示す特異なドーピング依存性の詳細とその起源を、下記のように明らかにした。

- (1) GBCOの輸送現象の振舞いは電子ドーピング ($x < 0.5$) の場合と正孔ドーピング ($x > 0.5$) の場合とで顕著な非対称性を示す (図2および図3)。特に、正孔をドーピングしていくと金属状態が現れるのに対して、電子をドーピングしていても系は絶縁体のままに留まる。
- (2) 上記の現象は、コバルト酸化物では強い電子相関のために「スピンプロッケード」*1と呼ばれる量子力学的現象が起こっていることの実験的な証拠を与える。このスピンプロッケード現象のために、コバルト酸化物の母物質絶縁体 ($x = 0.5$) にドーピングされた電子は動くことができなくなり、正孔をドーピングしたときは対照的な振舞いが観測される (図4)。
- (3) スピンプロッケード現象はナノスケールの量子ドットなどでは既に観測されているが、バルクの酸化物において、強い電子相関を起源としてスピンプロッケード現象が起こっていることが実証されたのは今回が初めてであり、量子力学的現象が巨視的物性を支配する例の一つとして大きな物理学的意味を持つ。

今後の展開

本研究により、 $R\text{BaCo}_2\text{O}_{5+x}$ にドーピングされた電荷の輸送現象に関して基礎的な理解が確立できた。今後はこの基礎の上に立って、この種の物質でドーピングを変化させたときに観測される異常に大きな熱起電力の起源を理解し、有望な熱電物質を探索するための指針を得ることを目指す。

主担当者 材料科学研究所 材料物性・創製領域 特別契約研究員 A. A. Taskin
材料科学研究所 材料物性・創製領域 上席研究員 安藤 陽一

関連報告書 A. A. Taskin & Yoichi Ando, 「Electron-Hole Asymmetry in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$: Evidence for Spin Blockade of Electron Transport in a Correlated Electron System」, Physical Review Letters **95** (2005) 176603.

*1：スピンプロッケードとは、スピン状態に関する「パウリの排他律」と呼ばれる量子力学的原理のために、スピンの空間的な配置が電荷の動きを妨げてしまう現象である。

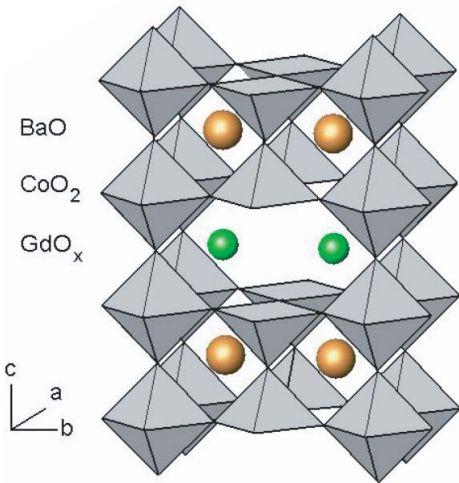


図1 $x=0.5$ の組成におけるGBCOの構造の模式図。この組成においてGBCOはバンドギャップを持つ絶縁体であり、ここから x を減らすと電子が、逆に x を増やすと正孔がドーピングされる。

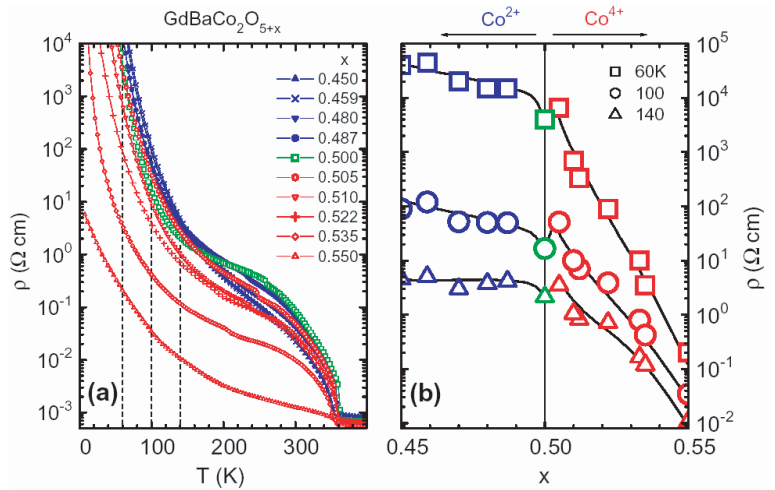


図2 (a) x を系統的に変化させたときのGBCOの抵抗率の温度依存性の変化。(b) 代表的な温度における抵抗率の x に対する依存性。 $x < 0.5$ (電子ドーピング) では抵抗率は変化しないが、 $x > 0.5$ (正孔ドーピング) では x の増加につれて抵抗率が指数関数的に小さくなる。

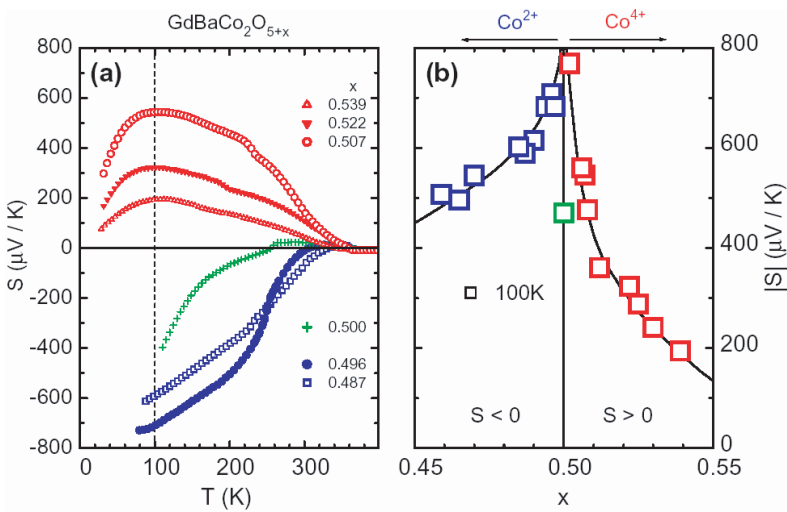


図3 (a) x を系統的に変化させたときのGBCOの熱起電力の温度依存性の変化。(b) 100Kにおける熱起電力の x に対する依存性。このデータから、 $x < 0.5$ では実際に電子が、また $x > 0.5$ では正孔がドーピングされていることが確認できる。

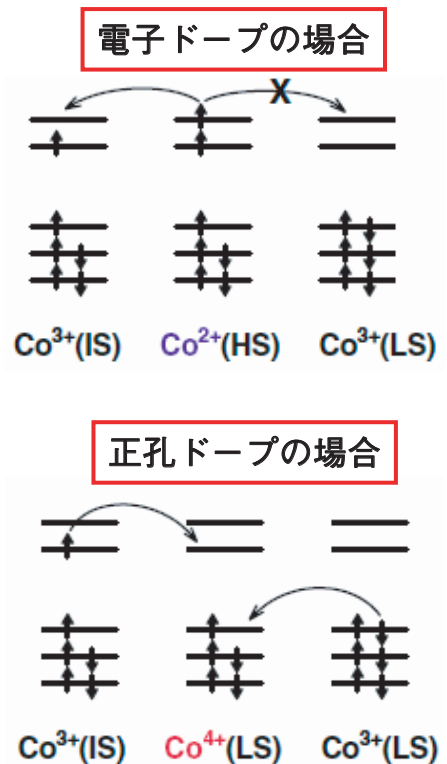


図4 スピンブロッケード現象の概念図。絶縁体である $x=0.5$ のGBCOにおいては全てのコバルトイオンが3価 (Co^{3+}) の価数状態にあるが、電子がドーピングされると一部のコバルトイオンが2価 (Co^{2+}) に変化する。この Co^{2+} が Co^{3+} と電子を交換しながら位置を変えるプロセスはスピン状態の不整合のために起こりにくい。一方、正孔がドーピングされたときにできる4価のコバルトイオン Co^{4+} が Co^{3+} と電子を交換する際にはスピン状態の整合性がよいため、正孔は比較的容易に動き回ることができる。