

サイズ効果モット絶縁体を利用した低消費電力 FET の開発

代表研究者 迫田 将仁 北海道大学 大学院工学研究院 役職 助教

1 研究背景

学術的背景 — 桁外れな電気抵抗率の変動を引き起こすサイズ効果を発見 —

2次元電子系は高温超伝導や量子 Hall 効果、電荷／スピン密度波、トポロジカル物性などの多様な量子現象の温床となっている。申請者は分子線エピタキシー (MBE) 法を用いてナノメートルオーダーの膜厚を持つ“超薄膜”を作製することで、人工的に2次元伝導系を創成する挑戦を開始した。そのターゲットとして強い電子相関を示す CaRuO_3 超薄膜を作製し、電気抵抗を測定した。すると驚くことに、作製した CaRuO_3 の厚さ依存して電気抵抗率が 25 Å 周期で絶縁化するサイズ効果が現れた (図 1)。バルクの CaRuO_3 の金属的な電気抵抗率と比較して、最大 300,000,000,000 % (4.2K)、500,000 % (300K) も絶縁化する [Sakoda et al., PRB **104**, 195420 (2021).]。量子井戸に起因する従来型のサイズ効果と比較しても、室温で一万倍、低温で十億倍を超える桁外れなブレークスルーを実現した。

2023 年には、カルシウム分子線の供給量を増やした成膜条件において、 CaRuO_3 超薄膜のさらなる平坦化に成功した。原子間力顕微鏡を用いた表面観察から、粗さ 2 オングストローム以下の平坦な表面が、新奇サイズ効果の絶縁化をエンハンスさせることを明らかにした。従来 $\rho \sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$ と金属である CaRuO_3 が、室温ですら $\rho > 1,000 \Omega\text{cm}$ と真性半導体なみに電気抵抗率が 7 桁も増大した [Sakoda et al., Adv. Electron. Mater. **9**, 2201312 (2023).]。この新たなサイズ効果の絶縁化に伴って生じる励起エネルギーは $E_a = 2.5 \text{ eV}$ にも達する。量子井戸に起因するサ

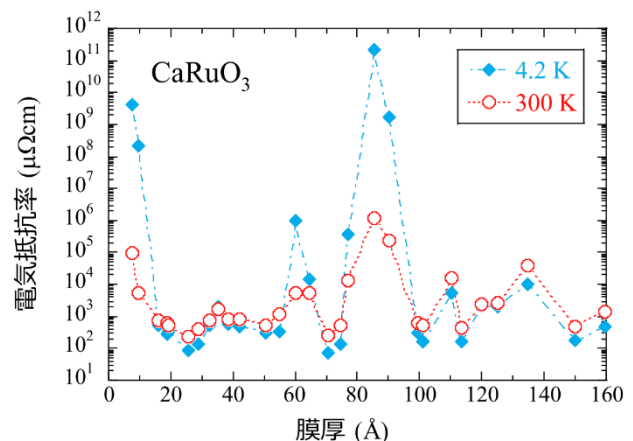


図 1. ルテニウム酸化物 CaRuO_3 超薄膜の電気抵抗率の膜厚依存性。4.2K (◆)・300K (○)における電気抵抗率をそれぞれプロットする。

イズ効果のエネルギー固有値と比較しても、1000 倍も大きなエネルギースケールの変化が起きている[1,2]。

（２）研究目的・独自性創造性 ―新奇サイズ効果の発現メカニズム解明―

25 Å 周期で CaRuO_3 超薄膜が絶縁化する新奇サイズ効果のメカニズムを解明する。これまでの報告から Mott-Hubbard モデルにおいて CaRuO_3 は量子臨界領域に位置することが分かっている。金属相と Mott 絶縁相に隣接するため、外場に対して物性が大きく変わりやすい特徴を持つ。サイズ効果の大きな電気抵抗率と膜厚依存の周期性を説明するために、Mott-Peierls 転移の着想に至った（図 2） [3]。本申請では強い電子相関に基づく“① Mott 絶縁体”と、薄膜の厚さに対して 25 Å の周期的な変動を生み出す“② Peierls 転移”をそれぞれ探求する。

本研究の独自性は、MBE法を用いて作製する原子レベルに平坦な境界を持つ超薄膜サンプルにある。最適化された成長条件では、面粗さ $R_a = 1.48 \pm 0.10 \text{ Å}$ と下地である基板 ($R_a = 1.3 \text{ Å}$)と同等の質に達している。これは、パルスレーザー蒸着法で報告された $R = 8 \text{ Å}$ をはるかに凌駕する。

この超薄膜サンプルによって、明瞭な境界面を持つ電子系の特異性が顕わになった。桁外れに大きな電気抵抗率の変貌を引き起こすサイズ効果は、現時点で、発見した申請者のグループのみが研究対象としている。この新たなスケール依存性に関して得られる全ての知見は世界で唯一無二であるため、探求する余地が大きい。強相関化合物における試料のスケールを絞って、人工的に低次元電子系を創成する技術の有用性を広める。

（３）着想に至った経緯 ―Mott 絶

縁体と Peierls 転移の共存―

CaRuO_3 化合物の特徴として、電子の大きな有効質量 $m^* = 4.4 m_0$ と、フラットバンド $W = 30 \text{ meV}$ 、非フェルミ液体的振る舞いから量子臨界領域に位置し

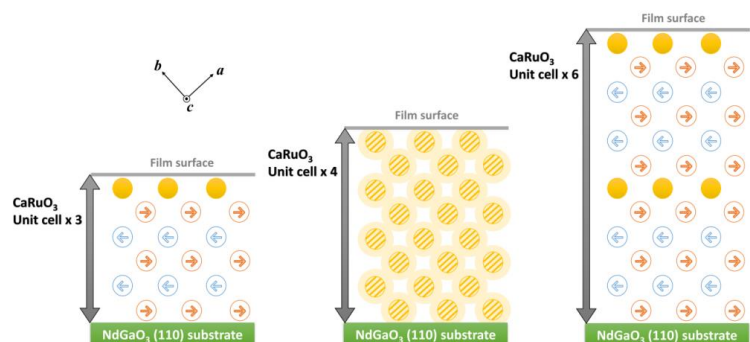


図 2．超薄膜中の Mott-Peierls 転移。

ていることが報告されている [4]。Mott-Hubbard モデルからは格子の変形によって ‘バンド幅 W /クーロン斥力 U ’ が変化する (図 3)。そこで、絶縁化した CaRuO_3 超薄膜の格子にも変形が伴っているかを明らかにする必要があると考えた。

膜厚依存性で見られる $25 \text{ \AA}$ の周期の起源も考察する。申請者は ARPES の報告から、主要なフェルミ面を打ち消す利得の大きなネスティングベクトル $\mathbf{Q} = 1/3(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$ を見出した。これを実空間に換算す

ると、 $[110]$ 方向へのフェルミ波長 $\lambda_F = 25 \text{ \AA}$ に相当する。 CaRuO_3 薄膜は成長方向 $[110]$ へ $8 \text{ \AA}$ の結晶周期をもつが、その 3 倍に相当する $25 \text{ \AA}$ の周期の誕生を示唆する。この新たな周期の有力候補が Peierls 転移に伴う “電荷密度波” である。電荷密度波が研究されてきたバルク試料は膨大な数のフェルミ波長を含むため、試料の境界条件は考慮されてこなかった。一方で、本研究で扱う超薄膜は、厚さがナノメートルと電荷密度波の周期に匹敵する。そのため、膜厚スケール中にフェルミ波長が何個分入るかの *commensurability* を考える必要が出てくる。すなわち、膜厚がフェルミ波長の整数倍では密度波状態を形成できる (図 2 左右) が、整数倍からズレて境界条件を満たせない場合は電子に端数が残ってしまうため密度波を形成できない (図 2 中) と考察した。

以上から、本申請では① Mott 絶縁体と、② Peierls 転移に伴う電荷密度波の共存による新奇サイズ効果の発現メカニズムを探求する。

2 実験成果

2-1 2022年度～ 新奇サイズ効果をエンハンスする成膜条件の決定

(1) 新奇サイズ効果をエンハンスする成膜条件の決定

従来の量子サイズ効果と比較して、申請者が発見した CaRuO_3 の膜厚に依存するサイズ効果の変

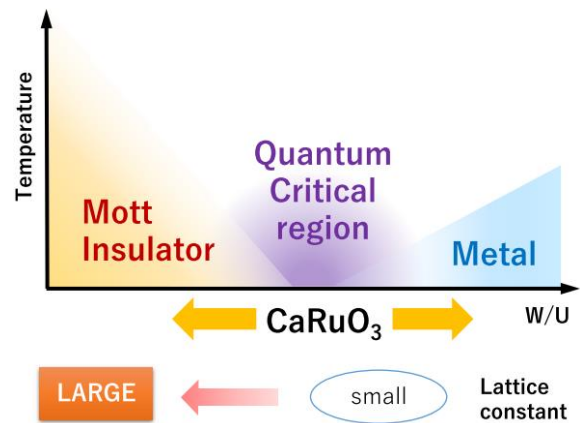


図 3. Mott-Hubbard モデルにおいて、絶縁相と金属相の中間の量子臨界領域に位置する CaRuO_3 。

化率は室温でも数千倍大きい。一方で、サイズ効果の極大値である絶縁状態についても、膜厚に依存して電気抵抗率の大きさが変わっておりそのエンハンス条件が不明であった。新奇サイズ効果を有効に活用するためには、その絶縁化を再現よく達成する必要がある。その成膜条件の1つであるカルシウムとルテニウムの供給比率にあたりをつけて、ターゲット物質である CaRuO_3 のサイズ依存性を調べる。分子線レーターの制御システムである“電子衝撃発光分光”に用いる検出フィラメントを更新し、感度を高めてカルシウムレーターを制御した。ルテニウムに対するカルシウム原子の供給比率 Ca/Ru を変えて、それぞれの成膜条件に対するサイズ効果の変貌を明らかにする。

ルテニウムに対するカルシウム元素の供給比率をあげることで、サイズ効果の絶縁状態のエンハンスを確認した [M. Sakoda, M. Kouda, K. Shinya, and S. Shimoda, “Enhancement of extraordinary size effect on CaRuO_3 ultrathin films”, Adv. Electron. Mater. **9**, 2201312 (2023).]. 分子線供給比率を $\text{Ca/Ru} = 1.2, 1.6, 1.8$ と変化させて、それぞれにおける超薄膜を膜厚を変えて作成し、それぞれの電気抵抗率の膜厚変化を調べた。膜厚に依存して、電気抵抗率の温度依存性の振る舞いは異なる。それぞれの膜厚に対して、 $T = 4\text{K}, 300\text{K}$ の電気抵抗率をプロットして、サイズ効果を明らかにした。 $\text{Ca/Ru}=1.2$ の成膜条件では電気抵抗率の極大値は 4K の低温において $2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ であった (図1左)。一方で、 $\text{Ca/Ru}=1.6$ の成膜条件においては、 4K で最大 $10^3 - 10^2 \Omega\text{cm}$ まで上昇した (図1右)。 $\text{Ca/Ru} \leq 1.2$ の条件では、薄膜表面に $\sim 10 \text{Å}$ の深いクラックが形成されることを原子間力顕微鏡によって確認した。この構造が同一の薄膜中での厚さの違いを生み出しており、サイズ効果のエンハンスを抑制していると結論付けた。一方で、 $\text{Ca/Ru} \geq 1.4$ とカルシウム供給を多くする成膜条件においてクラックが消失しており、特に $\text{Ca/Ru} = 1.4$ の条件では平均面粗さが $R_a = 1.4 \text{Å}$ と、下地となるネオジガレート基板に匹敵する平たんさを達成した。

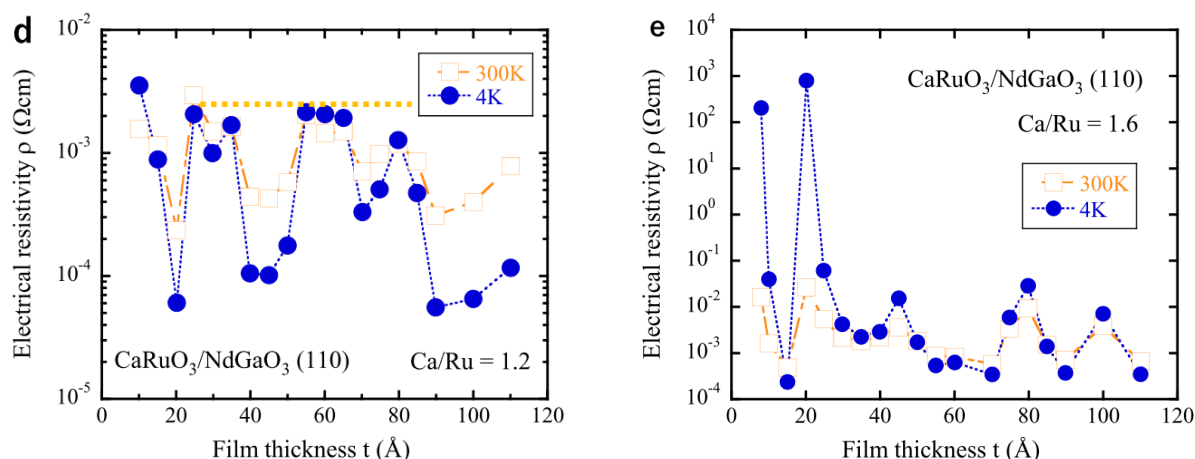


図4. 分子線レート比 $\text{Ca/Ru} = 1.2, 1.6$ で作製した CaRuO_3 超薄膜の電気抵抗率（縦軸）の膜厚（横軸）依存。

一方で、カルシウム供給量をさらに上げた分子線レート比 $\text{Ca/Ru} = 1.8$ の成膜条件では、周期的な変化が再現されなかった。多くの CaRuO_3 超薄膜の RHEED パターンが直線的なストリークから崩れてムラを示しており、表面の平坦性が低下したことを表している。しかしながら、中にはシャープなストリークパターンを示し、電気抵抗率が室温ですら $\rho = 10^3 \Omega\text{cm}$ を超えるサンプルも見出した。これは、バルクの CaRuO_3 の電気抵抗率と比較しても 7-8 桁大きい。今後の再現性の向上によってさらに大きな電気抵抗率の変化をもたらすサイズ効果の発現の可能性を表した。

従来の量子サイズ効果と比較して、申請者が発見した CaRuO_3 の膜厚に依存するサイズ効果の変化率は室温でも数千倍大きい。一方で、サイズ効果の極大値である絶縁状態についても、膜厚に依存して電気抵抗率の大きさが変わっておりそのエンハンス条件が不明であった。新奇サイズ効果を有効に活用するためには、その絶縁化を再現よく達成する必要がある。その成膜条件の1つであるカルシウムとルテニウムの供給比率に注目し、ターゲット物質である CaRuO_3 の成膜条件に対するサイズ効果の変貌を明らかにした。カルシウム元素の供給比率をあげることで、サイズ効果の絶縁状態のエンハンスを確認した。 $\text{Ca/Ru}=1.2$ の成膜条件では電気抵抗率の極大値は 4K の低温において $2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ であった。一方で、 $\text{Ca/Ru}=1.6$ の成膜条件においては、4K で最大 $10^3 \Omega\text{cm}$ まで

大きく上昇した。 $\text{Ca/Ru} \leq 1.2$ の条件では、薄膜表面に $\sim 10 \text{ \AA}$ の深いクラックが形成されることを原子間力顕微鏡によって確認した。この構造が同一の薄膜中での厚さの違いを生み出しており、サイズ効果のエンハンスを抑制していると結論付けた。一方で、 $\text{Ca/Ru} \geq 1.4$ とカルシウム供給を多くする成膜条件においてクラックが消失しており、特に $\text{Ca/Ru} = 1.4$ の条件では平均面粗さが $R_a = 1.4 \text{ \AA}$ と、下地となるネオジガレート基板に匹敵する平坦さを達成した。

図5は原子間力顕微鏡で観察した、 Ca/Ru 比を変えて成長した CaRuO_3 薄膜のそれぞれの表面構造を示す。図5(a)から、分子線エピタキシー法で供給する分子線の供給比率 Ca/Ru (横軸) に依存して、平均面粗さ R_a (縦軸) が変化していることが分かる。最も平坦な表面は、 $\text{Ca/Ru} = 1.4$ の作製条件で達成されて $R_a = 1.4 \text{ \AA}$ と下地となるネオジガレート基板の面粗さ (みどり線) に匹敵する。一方で、そこから Ca/Ru 比率を上昇させていくと、平均面粗さは大きくなり平坦性が徐々に悪化する。反対に、 $\text{Ca/Ru} = 1.4$ からカルシウム供給比率を減らして成長させると、平均面粗さは急激に増大し $\text{Ca/Ru} = 0.8 \sim 1.2$ の成長条件においては全て $R_a = 8 \text{ \AA}$ 程度と非常に大きい。このことから、 $\text{Ca/Ru} = 1.4$ が最適値といえる。実際に取得した表面画像を(b)~(i)に示す。 $\text{Ca/Ru} = 0.8 \sim 1.2$ の成長条件においては、 CaRuO_3 の薄膜表面に平坦な箇所と穴ぼこの箇所がそれぞれできている。これは、同じ薄膜面内での膜厚の違いを表している。そのため平坦部が Extraordinary size effect によって絶縁化していた場合においても、穴ぼこの部分は金属化しているため、薄膜内部に電流パスが生じると考えられる。そのため、図1で示したように $\text{Ca/Ru} = 1.2$ の薄膜においては絶縁化は抑制されており、サイズ効果が大きく見られなかった。一方で、 $\text{Ca/Ru} \geq 1.4$ においてはカルシウム供給比率の増大に伴って、 CaRuO_3 薄膜表面は前提的に粗さが増大している。図1で示したように、 $\text{Ca/Ru} = 1.6$ では明瞭なサイズ効果を示した。これは原子間力顕微鏡の観察が示したように、平坦性が高く内部膜厚の違いから生じる電流リークが少ないことによる絶縁化による。一方で、 $\text{Ca/Ru} = 1.8$ では明確な Extraordinary size effect がみられなかったことから、平均面粗さは $3 \text{ \AA}$ ではサイズ効果は見られない。平均面粗さ $3 \text{ \AA}$ 未満の原子レベルに近い平坦な表面が、均一な膜厚を示し、それが顕著なサイズ効果を生むと考えることができる。

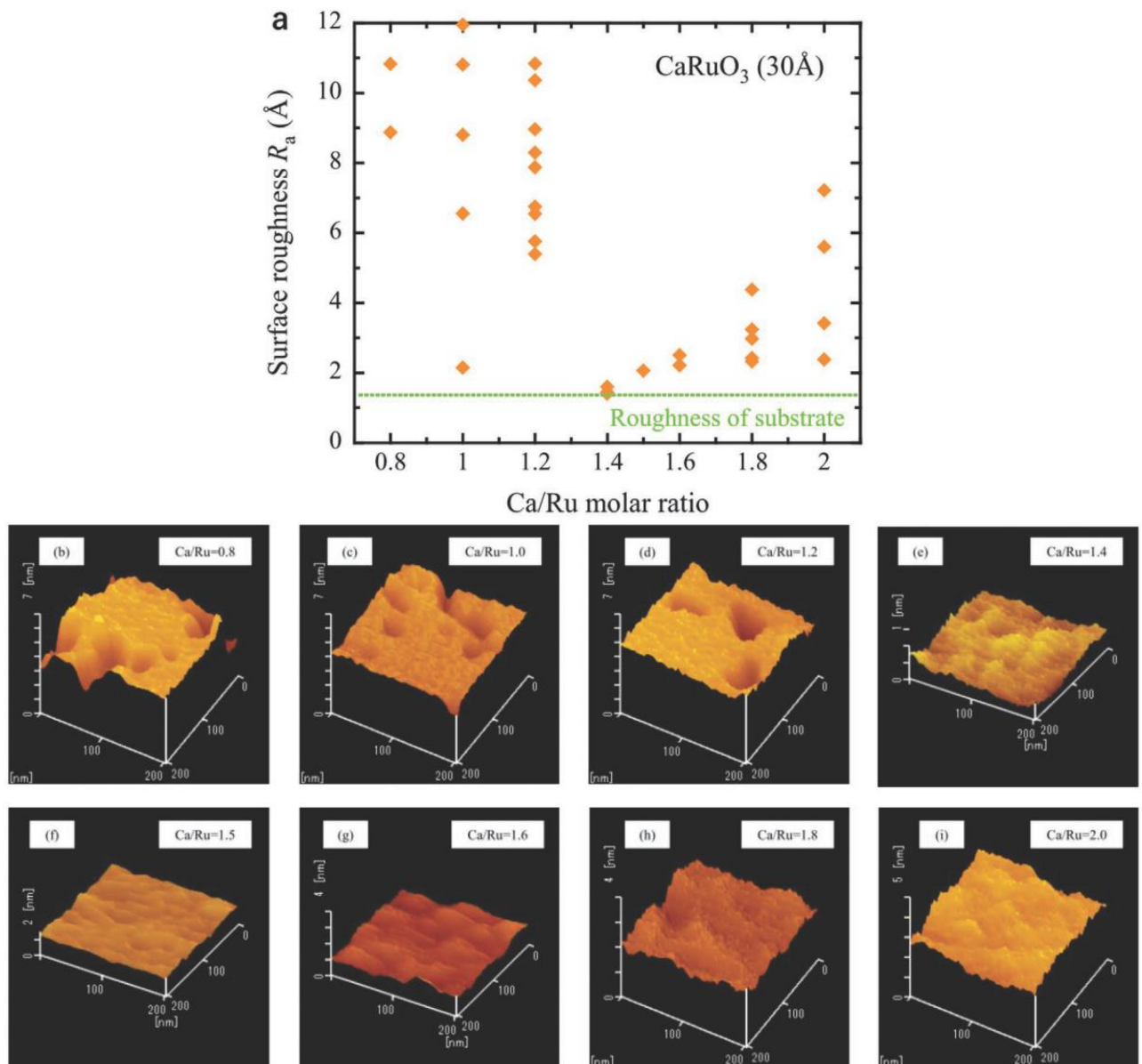


図5．原子間力顕微鏡で観察した、Ca/Ru 比を変えて成長した CaRuO_3 薄膜のそれぞれの表面構造。

図6に走査透過顕微鏡で観察した CaRuO_3 薄膜の断面図を示す。実際の原子構造を観察するために、 CaRuO_3 の基板直上における界面付近の構成を直接観察し、そのエピタキシャル性を明らかにした。最初に、作製したエピタキシャル薄膜を収束イオンビームを用いて薄膜を切り出す。この時、試料の厚さは120ナノメートル程度と厚い。また、イオンビームで用いたガリウムイオンが多数表面に残っているため、希ガスであるアルゴンイオンミリングを用いたジェントルミルによって表面

をクリーン平坦、かつ薄膜化を進める。最終的には厚さ～30ナノメートルと電子線を透過するのに適した試料を作製する。図6(a)は報告された原子構造からシミュレーションで描いたCaRuO₃の結晶構造である。上方向が成長方向でRuO₆八面体がつらなっているようすがわかる。図6(b)と(c)はそれぞれCa/Ru=1.2の成長条件で作製したCaRuO₃薄膜の環状明視野像と高角度環状暗視野像を示している。緑の点線はCaRuO₃薄膜のカルシウム原子と、ネオジガレート基板のガリウム原子を分ける基板界面である。基板直上での原子構造が明瞭に観て取れ、エピタキシャル成長が非常に良好であることが分かる。環状暗視野像のほうが原子はより明瞭に見える。これは散乱角が～5度程度と、明視野像の～3度と比較すると大きく、不純物などの散乱が少ないためである。一方で、明視野像では、暗視野像で見えていない酸素原子が見える。軽い元素は散乱角が小さいため、明視野像で観察する。図6(d)と(e)はそれぞれCa/Ru=1.6の成長条件で作製したCaRuO₃薄膜の環状明視野像と高角度環状暗視野像を示している。原子の整列具合が明瞭に観て取れて、ネオジガレート基板の直上の1列目から良好なエピタキシャル性を示している。ペロブスカイト化合物の物性は、その中に含むA₀₆八面体(Aは遷移金属元素)の構成に依存して大きく変化する。そこで、RuO₆八面体の構成を調べる。その常套手段としては、RuO₆八面体の傾きを、基板直上の段ごとにプロットする手段が用いられている。RuO₆八面体のかたむきを、図6(f)に示した。基板直上の1～4段目では20度以上に大きくから向いている。バルク試料のCaRuO₃のRuO₆八面体のかたむきが11度であることを考慮すると、その倍程度に傾きが大きい。下地となるネオジガレート基板の格子定数がCaRuO₃バルクより大きいことから、CaRuO₃も基板界面において引っ張りひずみを受けていると考えられる。これによりRuO₆八面体が界面付近で基板面内に向けて大きくひしゃげていることが見て取れる。一方、RuO₆八面体の積層に伴って、傾きは徐々に減少する。これはエピタキシャル性が良好な薄膜によく見られ、成長とともに引っ張りひずみのエネルギーが緩和していく過程を示している。このことから、基板直上の界面においてはRuO₆八面体の構成が特殊であるため、サイズ効果の2.5Å周期の波の位相に影響を与えていると考えられる。

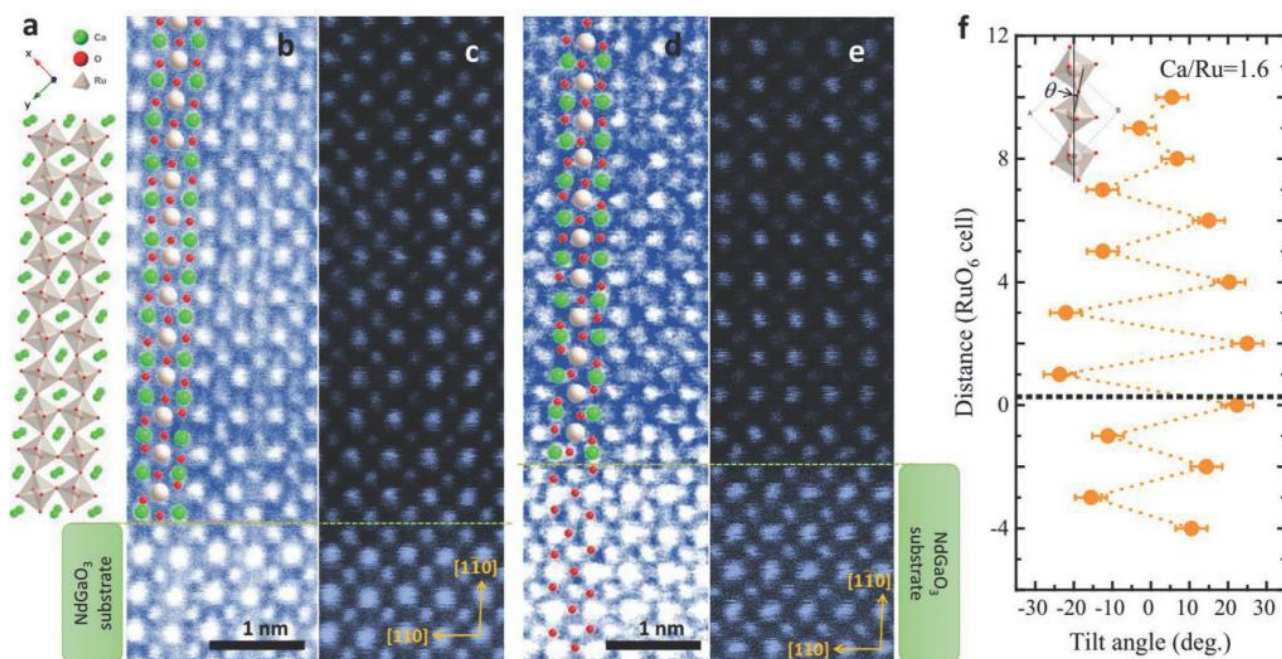


図 6．走査透過顕微鏡で観察した CaRuO₃ 薄膜の断面図。

以上で得られた成果を 2023 年 4 月、5 月にそれぞれ発表した。

M. Sakoda, M. Kouda, K. Shinya, and S. Shimoda, "Enhancement of extraordinary size effect on CaRuO₃ ultrathin films", Adv. Electron. Mater. **9**, 2201312 (2023).

M. Sakoda, and K. Shinya, "Transition from Metal to Mott Insulator Controlled by Growth Conditions on CaRuO₃ Ultrathin Films", J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 064601 (2023).

2-2 2023 年度 ①新奇なサイズ効果の発現メカニズムの解明

2023 年度には、新奇なサイズ効果の発現メカニズムの解明に取り組んだ。量子井戸に起因するサイズ効果と比較し、電気抵抗の変化が非常に大きいことからその発現機構を議論してきた。ターゲット物質である CaRuO₃ が強い電子相関を示すことから、Mott 絶縁体の可能性を探っていた。そこで、それぞれの膜厚における結晶格子を調べて比較することで、格子の変化を明らかにした。

通常、エピタキシャル成長は、基板界面において基板の大きさに近づくようひずみを受ける。本研究で扱う CaRuO₃ バルク試料より NdGaO₃ 基板の格子が大きいため、CaRuO₃ 薄膜は引っ張りひずみを受けて面内に拡大する。そして薄膜の成長とともにバルクの値に近づくことが予想された。実際に以前の STEM 観察から、厚さ 500 Å の CaRuO₃ 薄膜は基板の影響を受けて格子拡大するものの、

基板界面から成長するにつれ格子が縮むことが分かっていた。しかしながら、エピタキシャル成長の原則から外れ、一定の膜厚において格子が大きく拡大した。図 1 に CaRuO_3 超薄膜の c 軸方向への面間隔 $d_{(004)}$ (縦軸) を、それぞれの膜厚 (横軸) についてプロットした。 CaRuO_3 と基板のピーク位置が近いので、薄膜表面のみを測定する In-plane X 線回折を用いて、最も顕著な (004) ピークの大きさをプロットしている。図中の点線は、ネオジガレート基板の格子間隔 $d_{(004)}$ をガイドラインしている。10, 15, 25, 40, 80 オングストロームの膜厚では、厚くなるほどバルクの値に近づいて格子が縮む傾向が見て取れる。一方で、35, 55, 75, 95 オングストロームの膜厚において $d_{(004)}$ が増大し、中には基板の格子間隔 ($d_{\text{substrate}} = 1.927 \text{ \AA}$)すら上回る格子の拡大を示している。これは大きな基板格子による拡大歪から、バルクの格子定数に近づくエピタキシャル成長の原則から明確に逸脱している。これまでに、電気抵抗率との比較から、電気抵抗の大きさと格子定数の拡大が連動することが分かってきた。これは、もともと量子臨界領域に位置していた CaRuO_3 が、格子の拡大によって Mott 絶縁相に入ったことを意味している。次年度の研究計画では、電気抵抗との関係の詳細を調べて、新奇なサイズ効果の発現メカニズムに決着をつける。

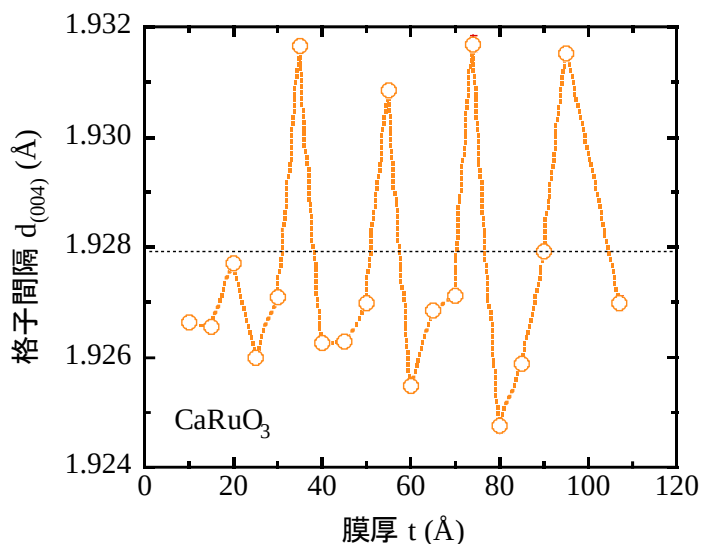


図 1. CaRuO_3 超薄膜の格子間隔 (縦軸) の膜厚 (横軸) 依存。図中の点線は、ネオジガレート基板の格子間隔 $d_{(004)}$ をガイドラインしている。

2-2 2023年度 ② 電気二重層トランジスタを用いたキャリアドーピング特性の解明

CaRuO₃は量子臨界領域に位置しており、圧力や磁場などあらゆる外場に対して大きく物性を変えることが分かっている。本研究では、電場印可を用いたキャリアドーピングに対する CaRuO₃ 超薄膜の特性を調べる。そこで、大きな 10^{14} cm^{-2} のキャリアをドーピングできるイオン液体を用いた電気二重層トランジスタを作製し、ゲート電圧の印可に対する CaRuO₃ 超薄膜の伝導特性の変化を明らかにする。

2022年度には、電子／正孔ドーピングに対して、電気抵抗がそれぞれ減少／増加したことを報告した。角度分解高電子分光で報告されたフェルミ面から電子が支配的であるため、電子キャリアの増加に対して伝導が良くなることを表している。また、ゲート電圧 $V_g = 2 - 4 \text{ V}$ の印可によって、電気抵抗率の2桁に達する急激な上昇を観測していた。これはイオン液体に含まれる水素イオン H^+ が CaRuO₃ 薄膜中に化学ドーピングされた結果と報告されていた [5]。2023年1月の中間報告で、この件に対して伝導キャリアのドーピングの有効性を突き詰めるよう意見があり、それに従いさらに検証を進めた。2023年度に、伝導キャリアのドーピングを調べるため、測定に用いるイオン液体の状態を改善することを予定していた。

イオン液体の性質として、大気中の水分を吸いこんでしまう難点がある。このため、イオン液体に電圧を印可した際に、 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + \text{OH}^-$ とイオンが発生して、これらが薄膜中にドーピング、または表面を化学的にエッチングする作用が知られていた。これらの作用を除去して、電動キャリアドーピングを調べるために、液体ヘリウム環境で稼働する真空プローブを制作した。高真空中でのベーキングを行うことで、脱ガスを進めてイオン液体から水分を取り除いた。このような理想的なイオン液体状態において、ゲート電圧の印可によって CaRuO₃ 超薄膜の電気抵抗の上昇を再現することに成功した(図2)。さらに磁場中での応答を調べるために P PMS で実験を行ったところ、5 T の磁場化では電気抵抗上昇がエンハンスされた。シリコンなど典型的な半導体では、ゲート電圧の印可によってキャリアが注入されることで電気抵抗は減少する。しかし、CaRuO₃ はその反対に、キャリア注入によって電気抵抗が上昇する振る舞いがみられる。まだ、この挙動については理論づけられていないが、磁場中で電気抵抗の増加がエンハンスされることから、絶縁体の形成にスピン

が関与しており、単純なバンド絶縁体ではないことを示す。

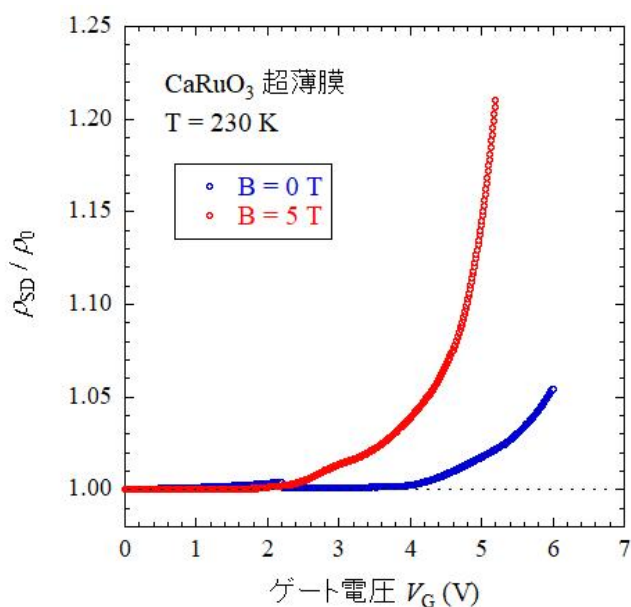


図 2. CaRuO₃ 電気二重層トランジスタの電気抵抗率のゲート電圧変化。

CaRuO₃ 超薄膜の平坦性・結晶性の向上

2022年度以前における分子線エピタキシー法では、電子ビーム加熱を用いてカルシウムを分子線として扱っていた。しかし、カルシウムは蒸気圧が高すぎるため、火力オーバーによるアーキングが発生しており、結晶性・再現性の低下につながっていた。そこで、クヌーセンセルを用いた抵抗加熱によって、安定してカルシウム分子線を供給することにする。Vacco 社製のデュアルフィラメントセルを購入・取り付けて運用に至った。その結果、結晶性・平坦性が非常に高い超薄膜の安定作製に至っている(図3)。特に、半円状に並んだ第1、第2Laue ゾーンは、不純物もクラックも含まない“完全平面”を内包することを示す。

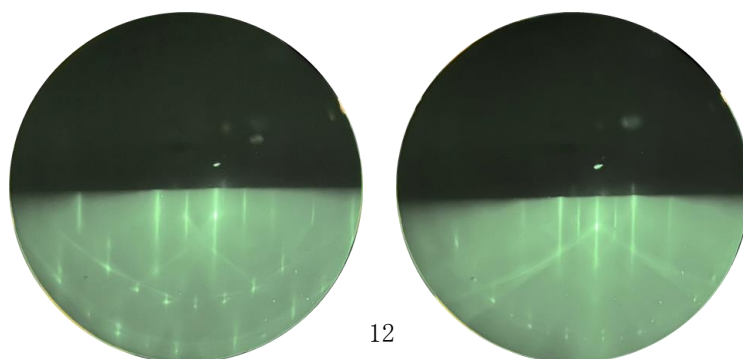


図 3．抵抗加熱セルを用いたカルシウム分子線供給による CaRuO_3 超薄膜の反射高速電子線回折 (RHEED) パターン。第 1, 第 2 Laue ゾーンと、Kikuchi バンド／ラインを観測し、完全平面と非常に高い結晶性を示している。

③ CaRuO_3 超薄膜上の絶縁バリア層の構築

電界効果トランジスタなどの積層デバイスの基礎となる絶縁バリア層を試作した。主役となる CaRuO_3 超薄膜の上部に、分子線エピタキシー法を用いて CaO_x を蒸着した (図 3 左)。また、 CaRuO_3 表面が大気中で酸化され絶縁化されることが、紫外線高電子分光 (UPS) の測定から分かっていた。この表面特性を利用して、 CaRuO_3 の表面を真空チャンバー内で酸化してネイティブバリアを構築した (図 3 右)。 CaO_x 、ネイティブバリアのどちらでもシャープなストリークパターンが得られ、結晶性と平坦性が良好である。特に、ネイティブバリアでは半円状の点列 (Laue zone) を観測できしており、クラック等の含まない結晶面の存在を示している。一方で、電気抵抗は低いため、絶縁バリアとして用いるために次年度からは酸化条件を改善する必要がある。

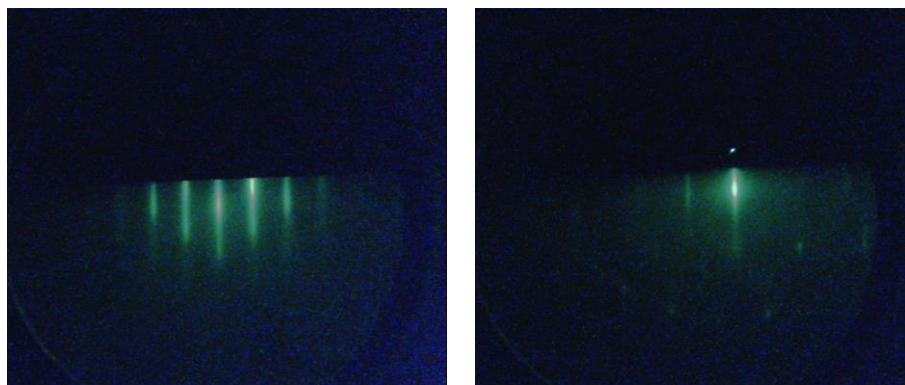


図 3．反射高速電子線回折パターン： (左) CaO_x バリア：ストリークパターン。(右) 表面をオゾン酸化した CaRuO_3 ：ストリークパターンと Laue ゾーン。

今後の展望 ―格子の増大を測定―

予備実験として、いくつかの膜厚の CaRuO_3 超薄膜を作製し、格子定数を測定した。以前の STEM 観察から、厚さ $500 \text{ \AA}$ の CaRuO_3 薄膜は基板の影響を受けて格子拡大するものの、基板界面から成長するにつれ格子が縮むことが分かっていた。 CaRuO_3 超薄膜についても、膜厚を大きくするにつれて格子は縮むと予想していた。しかしながら、その予想に反して実験結果は特異な性質を示した。図 5 に CaRuO_3 超薄膜の c 軸方向への面間隔 $d_{(004)}$ (縦軸) を、それぞれの膜厚 (横軸) についてプロットした。一定の膜厚において $d_{(004)}$ が増大し、中には基板の格子間隔 ($d_{\text{substrate}} = 1.927 \text{ \AA}$) すら上回る格子の拡大を示している。これは大きな基板格子による拡大歪から、バルクの格子定数に近づくエピタキシャル成長の原則から明確に逸脱している。また、格子が拡大した CaRuO_3 超薄膜は、いずれも高い電気抵抗を示した。本研究では、この面間隔の測定を進めて、膜厚との周期性があるかを明らかにする。格子拡大と電気抵抗率を詳細に比較することで、サイズ効果における絶縁化との関係を突き詰める。

(I) 新奇サイズ効果の発現メカニズムを解明 ～ Mott-Peierls 転移による完全決着 ～

2021 年度に申請者が発表した、けた外れに大きな電気抵抗の変貌をもたらすサイズ効果の発現メカニズムに決着をつける。“Mott-Peierls size effect” と名付けること予定している。

① Mott 絶縁体の探求 ― CaRuO_3 超薄膜の格子拡大と絶縁化との関係性

CaRuO_3 超薄膜の格子定数を調べるために、最初にアウトオブプレーン X 線回折 (θ - 2θ スキャン) を試みた。しかし、 CaRuO_3 とネオジガレート基板の格子定数が近く、ピークが重なるために正確な測定には不向きであった。そこで、入射角が $\omega = 0.3 \text{ degree}$ と浅く、薄膜表面のみを検出する面内 X 線回折 (ϕ - 2θ スキャン) を用いる。それぞれの膜厚における電気抵抗率を測定し、格子定数と新奇サイズ効果との関係を明らかにする。電気抵抗率増大との関係を比較して、Mott 絶縁化を探求する。

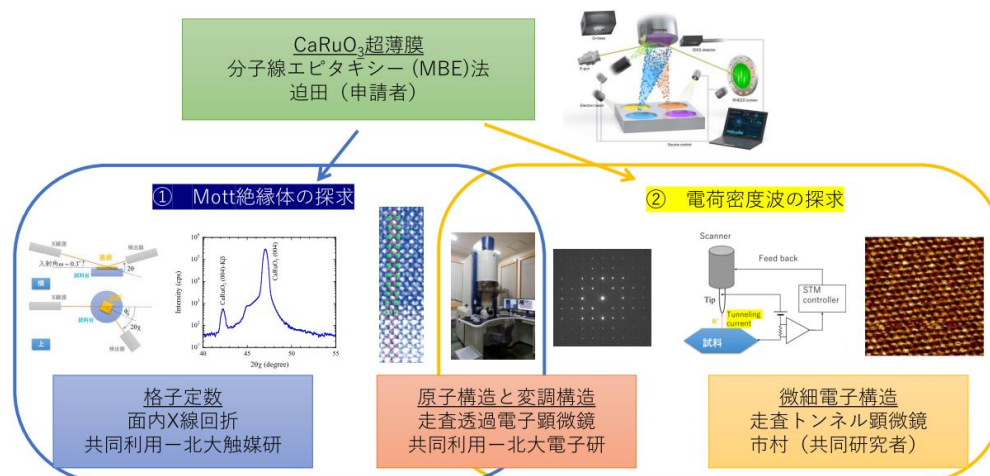
絶縁化した CaRuO_3 超薄膜において、擬ペロブスカイト格子を司る RuO_6 八面体の原子構造を、走査透過電子顕微鏡 (STEM) を用いて明らかにする。明瞭な原子像を観察するために、不純物の影響を取り除ける“広角散乱環状暗視野 (HAADF) 像”を用いる。原子量に比例したコントラストを得られることから、ルテニウムやカルシウム原子の明瞭な輝点を観察できる。また、軽い元素である酸素を観察するために、申請者の論文でも実績のある“環状明視野 (ABF) 像”を併用する。ペロブスカイト構造の物性を司る RuO_6 八面体の構造を決定し、電気抵抗率増大との関係を比較して、Mott 絶縁化を探索する。

② 電荷密度波の探求 ―電子線回折による格子変調と微細電子構造の直接観察―

電荷密度波の発生を調べるために、絶縁化した CaRuO_3 超薄膜の断面における電子構造を調べる。その手法として、(i) 透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた微小空間における電子線回折と、(ii) 走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いた実空間における電荷周期を測定する。

上記①の STEM 観察に用いたサンプルを、そのまま TEM モードに移行することで、すぐさま CaRuO_3 超薄膜断面の微細領域における電子線回折を撮影できる。新たな電荷周期の構築に伴い、電子―格子相互作用を介して格子に“変調構造”が発生することが知られている。従来の結晶構造が示す格子点と併せて現れる新たな周期を示す“サテライト点”を観察する。その間隔から実際のサンプルにおける電荷密度波の周期と方位を決定する。

上記の断面が出ている試料を STM を用いて原子レベルで電子状態を直接観察する。バイアス電圧の調整によって、フェルミレベル近傍における電荷周期をエネルギー毎に選択的に見れることが強みである。また、トンネル分光によって状態密度とエネルギーギャップを求める。微視的な視点から電荷周期の山と谷を自在に選ぶことで、それぞれの位置におけるエネルギー状態を明らかにする。



(II) 電気二重層トランジスタを用いたキャリアドーピング特性の解明

本研究は、“膜厚”に対して大きな電気抵抗率の変化を表すサイズ効果を、“電界”効果を用いて制御するための研究である。ターゲット化合物である CaRuO_3 は電子の大きな有効質量と狭いバンド幅を持つため、絶縁体と金属の狭間の量子臨界領域に位置すると考えられている。そのため、外場に対して劇的に伝導を変えることが期待できる。電界の印可に依存する性質を調べるために、膜厚ごとにキャリアドーピング特性を調べる。バルクでは良伝導体である CaRuO_3 は、一定の膜厚で絶縁化することを発見してきた。本研究の題目のある通り、 CaRuO_3 を電圧印可によっても電気抵抗率を上昇させることに成功してきた。研究の最終年度では、新奇なサイズ効果における絶縁体～金属化する各膜厚においてゲート電圧を印可して、純粋なキャリアドーピングのみによって伝導を制御する。また、それらの磁場中での振る舞いの変貌を明らかにして、強相関化合物でもある CaRuO_3 の伝導に関与する磁性のメカニズムに迫る。

実験方法

本申請を達成するための出発点が、純良で結晶性の良いエピタキシャル超薄膜である。本研究で用いる酸化物薄膜の合成に特化したホームメイド MBE は、申請者自身が立ち上げており、装置で知り尽くしている。トラブルが発生した際にも迅速かつ安価にオーバーホールが可能である。時間・予算の両面で効率よく運用し、本研究の基礎となる超薄膜作製の安定した継続に貢献する。図

6のMBE技術①～⑤を駆使して、高品質な超薄膜を作製する。[6]

MBE 技術①ー電子衝撃発光センサ (EIES) は基板に供給する分子線の制御を司る。このEIESの原理は、分子線に電子線を照射した衝撃で発生する各元素特有の発光をバンドパスフィルタで選別することで、それぞれの強度から分子線量を測るものである。それらの分子線量をリアルタイムに加熱源の出力にフィードバックし、PID制御することで複数の分子線を使った精密な組成制御が可能となる。

MBE 技術②ー電子ビーム加熱蒸着源×4によっ

て、ルテニウムなどの高融点母材を、同時に4つまで扱うことが可能である。これにより、多元系物質の作製を効率よく進める。磁場スライパーを用いることで、母材の形状に合わせて電子ビームの照射位置・大きさを最適化して分子線の安定供給を可能にする。

MBE 技術③ー酸素源： 酸化物の作製においては、十分な酸素の供給方法がカギとなる。本装置ではプラズマ化したラジカル酸素 O^* ・オゾン O_3 ガスの導入によって、結晶性の高い酸化物の成長が可能である。

MBE 技術④ー反射高速電子線回折 (RHEED)： 薄膜表面を成膜中にその場観察することが可能である。薄膜に照射した電子線の回折パターンから、結晶性・平坦さを明らかにする。

MBE 技術⑤ーサブチャンバーを介したロードロック機構によって、薄膜を成長するメインチャンバーを $\sim 10^{-6}$ Paの超高真空に保ったまま、試料基板を入れ替えることが可能である。メインチャンバーをベントする必要がないため、効率よく様々な条件での成膜をできる。

以上の技術を駆使して、結晶性が高く明瞭な境界を持つ $CaRuO_3$ 超薄膜を作製してきた。図7(上)のRHEEDパターンには半円状のLaueゾーンが現れており、欠陥を含まない完全平面を含むことを示す。図7(下)の原子間力顕微鏡で観察した表面も原子層レベルにフラットである。

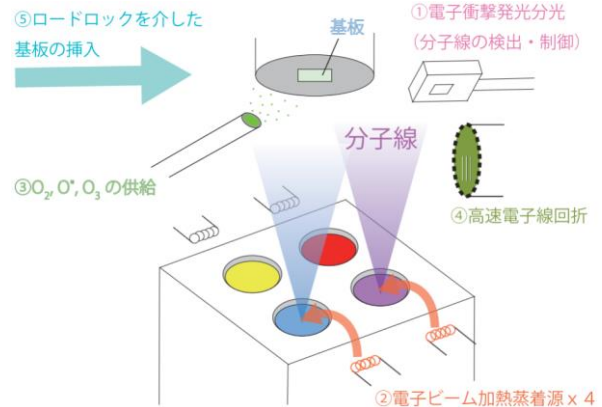


図6. 分子線エピタキシー装置。①電子衝撃発光分光、②電子ビーム加熱蒸着源、③酸素源の供給、④反射高速電子線回折、⑤ロードロックを装備している。

参考文献

- [1] V. B. Sandomirskii, Sov. Phys. JETP 1967, 25, 101.
- [2] Y. F. Ogrin, V. N. Lutsii, M. U. Arifova, V. I. Kovalev, V. B. Sandomirskii, M. I. Elinson, Sov. Phys. JETP 1968, 26, 714.
- [3] J. M. Tranquada, B. J. Sternlieb, J. D. Axe, Y. Nakamura, and S. Uchida, Nature (London) 375, 561 (1995).
- [4] G. Cao, O. Korneta, S. Chikara, L. E. DeLong, and P. Schlottmann, Solid State Commun. 148, 305 (2008).
- [5] Shen, S., Li, Z., Tian, Z., Luo, W., Okamoto, S., & Yu, P. (2021). Emergent Ferromagnetism with Fermi-Liquid Behavior in Proton Intercalated CaRuO₃. *Physical Review X*, 11(2), 021018.
- [6] M. Naito, H. Sato, A. Tsukada, and H. Yamamoto, Physica C Supercond. 546, 84 (2018).

〈発 表 資 料〉

題 名	掲載誌・学会名等	発表年月
Enhancement of extraordinary size effect on CaRuO ₃ ultrathin films	Adv. Electron. Mater. 9 , 2201312	2023年5月
Transition from Metal to Mott Insulator Controlled by Growth Conditions on CaRuO ₃ Ultrathin Films	J. Phys. Soc. Jpn. 92 , 064601	2023年6月
「フェルミ波長膜厚」の量子化が創る周期的金属絶縁体転移	固体物理(アグネ技術センター)、 57 巻第10号 pp. 23-32	2022年11月