

桁外れな電気抵抗をもたらすサイズ効果デバイスの実証

所属：北海道大学 大学院工学研究院 応用物理学専攻

助成対象者： 迫田 将仁

共同研究者：

概要

学術・研究助成の成果概要を 300 字程度で記述ください。

(図表は使わずにサマリーを簡潔にお願いします。)

2021年に申請者が報告した新奇サイズ効果に関する研究を発展させる。ターゲット物質となるルテニウム酸化物 CaRuO_3 はバルク試料や数百オングストローム以上の厚さの薄膜において金属であるが、一定の膜厚では絶縁体へと変貌する。この電気抵抗の大きな変化を利用した電界効果トランジスタを作製する。まず、キャリアドーピングに対する CaRuO_3 の電気抵抗特性を調べるため、イオン液体を用いた電気二重層トランジスタを作製し、ゲート電圧に対する電気抵抗率の応答を明らかにする。新奇サイズ効果の第一報では、膜厚によって電気抵抗率の大きさが変化することが未解決であった。そこで、サイズ効果をエンハンスする成膜条件を明らかにする。

Abstract

英文の abstract

We discovered 25 Å periodic metal-insulator transitions dependent on the thickness of CaRuO_3 ultra-thin films. Compared to the conventional size effect caused by quantum wells, the rate of change is a few billions of times greater at low temperatures. Although the electrical resistivity of insulating state differed by several orders with the film thickness, the enhancement trigger is not clarified. In this studying, we clarify that the magnitude of the extraordinary size effect varies with the element supply ratio owing to precise control of the molecular beam rates of calcium and

ruthenium. The supplied calcium over ruthenium ratio $\text{Ca/Ru} = 1.2\text{--}1.8$ during CaRuO_3 deposition resulted in a stoichiometric ratio of $\text{Ca} : \text{Ru} = 1 : 1$ on the CaRuO_3 films. Calcium-rich elemental supply conditions result in large electrical resistivity variations. Electrical resistivity oscillations with periods of $T = 23.4$ and 26.3 \AA have been observed for the growth conditions of $\text{Ca/Ru} = 1.2$ and 1.6 , respectively. Further, a flat surface with a roughness of $\sim 2 \text{ \AA}$ is required to observe the size effect. Thus, the insulation of extraordinary size effect is enhanced in CaRuO_3 ultrathin films grown under the condition of calcium-rich $\text{Ca/Ru} \sim 1.6$.

研究内容

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。分子線レート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トを制御した。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 [1]。 $\text{Ca/Ru}=1.2$ 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 $2 \times 10^{-3} \text{ \Omega cm}$ 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 $10^3 - 10^2 \text{ \Omega cm}$ 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 $\sim 10 \text{ \AA}$ 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たんさを達成した。

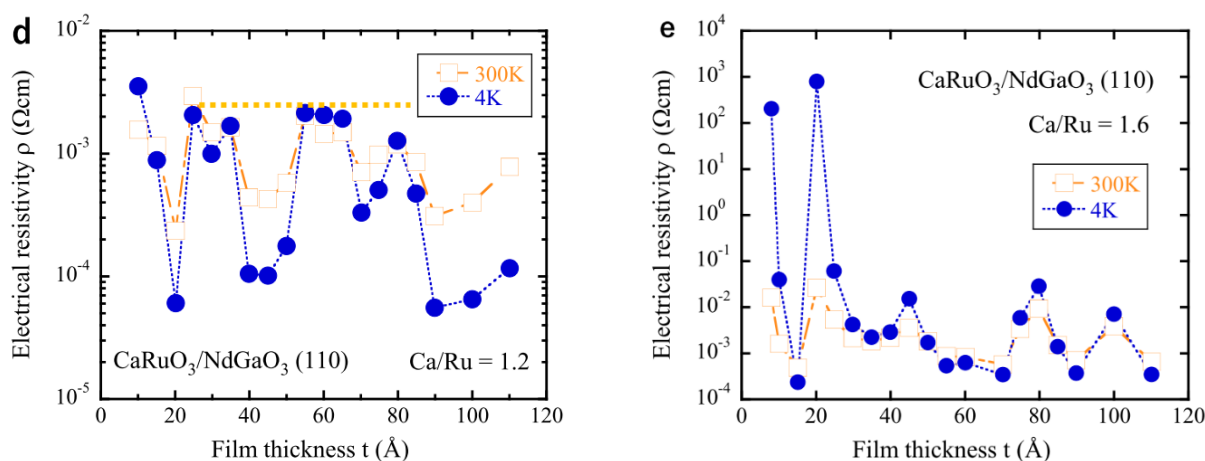


図 1 . 分子線レート比 $\text{Ca/Ru} = 1.2, 1.6$ で作製した CaRuO_3 超薄膜の電気抵抗率（縦軸）の膜厚（横軸）依存。

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 $\rho = 10^3 \text{ } \Omega\text{cm}$ 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。

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

本研究の最終な到達目標は積層型のトランジスタを作製して世の中で使えるデバイスの形にすることである。その前段階の実験として、キャリアドーピングに対する CaRuO_3 超薄膜の特性を明らかにする必要がある。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 CaRuO_3 超薄膜の伝導特性の変化を明らかにする。

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。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た（図 2）。これはイオン液体に

含まれる水素イオン H^+ が $CaRuO_3$ 薄膜中に化学ドーピングされた結果と報告されている [2]。化学ドーピングによって伝導キャリアのドーピングを進めれないため、測定に用いるイオン液体の状態を次年度に改善する。

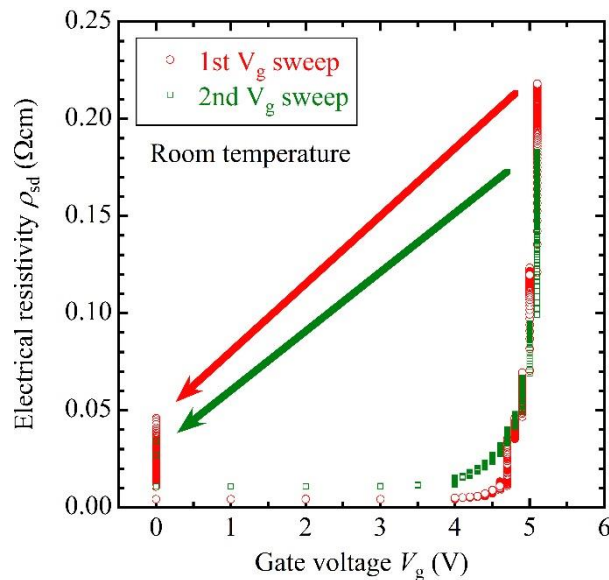


図 2 . $CaRuO_3$ 電気二重層トランジスタの電気抵抗率のゲート電圧変化。

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。

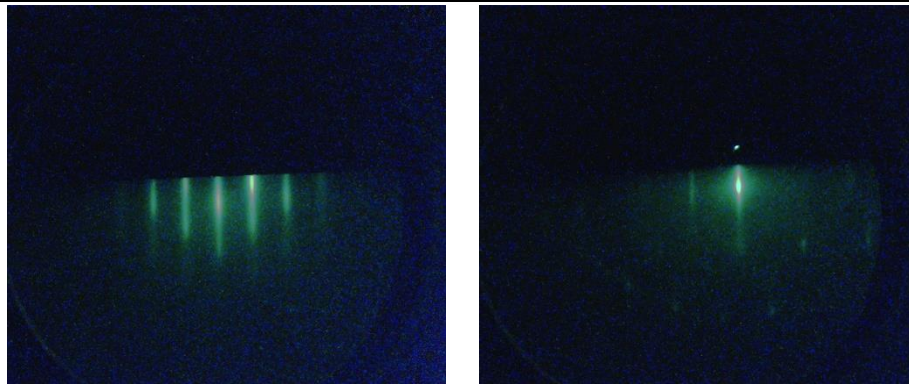


図 3 . 反射高速電子線回折パターン： (左) CaO_x バリア：ストリークパターン。
(右) 表面をオゾン酸化した CaRuO_3 ：ストリークパターンと Laue ゾーン。

引用文献

[1] Sakoda et al., Adv. Electron. Mater., 2023/3/10 accepted.

[2] Shen et al., PRX 11, 021018 (2021).

本助成に関わる成果物

[論文発表]

1) M. Sakoda^{*}, and K. Shinya, “Transition from Metal to Mott Insulator Controlled by Growth Conditions on CaRuO_3 Ultrathin Films”, J. Phys. Soc. Jpn., 2023/4/10 accepted.

2) M. Sakoda^{*}, M. Kouda, K. Shinya, and S. Shimoda, “Enhancement of extraordinary size effect on CaRuO_3 ultrathin films”, Adv. Electron. Mater., 2023/3/10 accepted.

[口頭発表]

<招待講演> M. Sakoda, “Extraordinary Metal-insulator Transitions at 25 Å Periodic Thickness”, International Congress on Pure & Applied Chemistry Kota Kinabalu (ICPAC KK) 2022, IGS 18, The Magellan Sutera Resort, Sabah, Malaysia, November 2022.

迫田 将仁、香田匡貴、新谷和司、 「 CaRuO_3 超薄膜で見られる異常サイズ効果のエンハンス条件」、『第 70 回応用物理学会春季学術講演会』、17p-A408-14、上智大学、2023 年 3 月

迫田 将仁、新谷和司、 「 CaRuO_3 超薄膜の成長条件による量子相転移」、『日本物

理学会 2022 年秋季大会』、12p-W331-11、東京工業大学、2022 年 9 月

迫田 将仁、延兼 啓純、下田 周平、丹田 聡、「25Å 周期の膜厚で引き起こる金属絶縁体転移の発見」、『第 69 回応用物理学会春季学術講演会』、23a-E204-5、青山学院大学、2022 年 3 月 23 日

[ポスター発表]

M. Sakoda, H. Nobukane, S. Shimoda, S. Tanda, “Metal-Insulator Transitions at 25 Å Periodic Thickness on CaRuO₃”, P19-SF3A-11, Sapporo convention center, Sapporo, Japan, August 2022.

[その他]