

ルテニウム系セラミック超薄膜を用いた 新原理量子スイッチングの実証

北海道大学 大学院工学研究院 応用物理学部門 迫田将仁

Demonstration of a Novel Principle Quantum Switching Using Ruthenate-Based Ceramic Ultrathin Films

Masahito Sakoda

Applied physics course, Faculty of Engineering, Hokkaido University

2021 年、申請者は強相関化合物 CaRuO_3 を超薄膜化することで、フェルミ波長のオーダーに厚さを制御して人工的に低次元電子系を創出した。膜厚に対して $25\text{\AA}$ 周期で絶縁化する新奇なサイズ効果を発見した。量子井戸に起因する従来のサイズ効果と比較すると、低温で数十億倍も変化が大きい。この低次元電子系を発展させるため、本研究では高品質な CaRuO_3 超薄膜の作製に取り組んだ。 CaRuO_3 を成膜する分子線エピタキシー法の条件を系統的に変化させて物性を測定した。成膜温度・カルシウムルテニウム供給比率・酸素圧において広い成膜ウィンドウを示した。

当初電気抵抗率測定した新奇サイズ効果の絶縁化は、薄膜の厚さに依存して変わっていた。その顕著な絶縁化の条件を明らかにするため、カルシウムとルテニウムの分子線を精密制御することで、その比率を変えてサイズ効果を測定した。その結果、カルシウムの供給比率が多い成膜条件 $\text{Ca}/\text{Ru}=1.2\sim 1.8$ で、化学量論比の CaRuO_3 が平坦に成長することを明らかにした。このようなカルシウムリッチな成膜によってサイズ効果が顕著にみられることを明らかにした。薄膜の表面粗さが $\sim 2\text{\AA}$ の $\text{Ca}/\text{Ru}=1.6$ の条件下でサイズ効果がはっきりと表れることを示した。

本研究を始めるきっかけとなったサイズ効果は、従来の発見メカニズムによっては説明できない。新奇サイズ効果による絶縁化は、 $E_a=2.4\text{eV}$ にも達する熱励起エネルギーに相当する。本研究ではサイズ効果の絶縁化が格子の拡大を伴っていることを示し、ルテニウムサイト間の強いクーロン斥力による 'Mott 絶縁体' であることを突き止めた。申請者は面内 X 線回折を、さまざまな膜厚の CaRuO_3 に対して測定した。 $24.8\text{\AA}$ の膜厚周期の格子 $d_{(004)}$ の拡大を発見し、絶縁化する膜厚に一致することを突き止めた。また、報告されたフェルミ面の中に結晶の $\sim 25\text{\AA}$ 周期を示すネスティングベクトルを発見した。電荷に変化がないことから、スピン密度波であることを報告した。

In 2021, the applicant successfully created an artificially low-dimensional electronic system by reducing the thickness of the strongly correlated compound CaRuO_3 to the order of its Fermi wavelength. A novel size effect was discovered, whereby the film becomes insulating with a periodicity of approximately $25\text{\AA}$ in thickness. Compared to conventional quantum well-induced size effects, this phenomenon shows a resistivity change several billion times greater at low temperatures. To further explore this low-dimensional system, the present

study focused on fabricating high-quality CaRuO_3 ultrathin films. The physical properties of the films were investigated by systematically varying the conditions of molecular beam epitaxy (MBE) growth, including substrate temperature, Ca/Ru flux ratio, and oxygen partial pressure. A wide growth window for CaRuO_3 deposition was identified across these parameters.

The previously observed thickness-dependent metal–insulator transition (MIT) due to the size effect was further examined by precisely controlling the flux of calcium and ruthenium. The measurements revealed that CaRuO_3 grows smoothly under calcium-rich conditions, specifically in the Ca/Ru flux ratio range of 1.2–1.8. The most prominent size effect was observed under Ca/Ru = 1.6, where the film exhibited an atomically flat surface with roughness of $\sim 2 \text{ \AA}$.

The unconventional nature of the observed size effect cannot be explained by conventional mechanisms. The insulating state induced by the size effect corresponds to an activation energy as high as $E_a = 2.4 \text{ eV}$. In this study, we demonstrated that this insulating state is accompanied by lattice expansion and originates from strong intersite Coulomb repulsion between Ru ions, identifying the system as a 'Mott insulator'. The applicant performed in-plane X-ray diffraction measurements on CaRuO_3 films of varying thickness. A periodic lattice expansion in the $d_{(004)}$ plane with a periodicity of $24.8 \text{ \AA}$ was discovered, corresponding precisely to the thickness at which the insulating state appears. Furthermore, a nesting vector matching this $\sim 25 \text{ \AA}$ periodicity was found in the reported Fermi surface, indicating the formation of a spin density wave (SDW), as no change in carrier density was observed.

研究背景

フェルミ波長に相当するスケールの厚さの薄膜中では、電子系の次元が制限されることでサイズ効果が現れる。特に大きな単位格子を持つ化合物は、単純金属と比較してフェルミ波長が長いものが多く、そのスケールを人工的に精度よく制御しやすい。これまで強相関化合物はバルク試料を用いて新奇現象が発見されてきた。明瞭な境界を持つ低次元の強相関電子系の薄膜は、新たな量子物性の開拓に有意義である。我々は強い電子相関を示すペロブスカイト化合物 CaRuO_3 に着目し、フェルミ波長オーダーの厚さの超薄膜を成長することで、人工的に低次元電子系を創出した。バルクや $\sim 500 \text{ \AA}$ の厚い膜の CaRuO_3 は、量子臨界点 (QCP) と呼ばれるエネルギー状態の近傍^[1Cao]に位置していることが、非フェルミ液体的性質 (NFL) や、大きなサイクロトロン有効質量^[2Shunider] $m_c^* = 4.4 m_0$ 、狭いバンド幅 $W = 30 \text{ meV}$ ^[3Liu] から報告されている。バルク試料や厚い膜の CaRuO_3 は金属であるものの、 CaRuO_3 超薄膜は $25 \text{ \AA}$ の膜厚周期で絶縁化する新奇サイズ効果が発現する^[4Sakoda]。量子井戸に起因するサイズ効果と比較して、低温において9桁も変化が大きい。研究の初期段階においてすら、室温において5000倍も電気抵抗率が変わることから、サイズ効果デバイスとしても非常に高いポテンシャルを有している。

本研究の目的は、この $25 \text{ \AA}$ 周期のサイズ効果の発現メカニズムを解明することである。絶縁化した CaRuO_3 の電気抵抗はバリアブルレンジホッピングに従い、そのアクティベーションエネルギーは $E_a = 2.4 \text{ eV}$ にも達する^[4]。これは従来のサイズ効果のメカニズムで

ある量子井戸の固有値エネルギーによって説明するには大きすぎる。バンド幅より 1–2 桁大きく^[3] 電子系だけでは説明不可ため、サイズ効果に格子に変化が伴う可能性を探る。ネオジガレート基板(110)面上での CaRuO_3 (110) 成長でしか見出されないサイズ効果の異方性もまた考慮しなければならない。ネオジガレート基板(001)上でも CaRuO_3 (001) 超薄膜はシャープな反射高速電子線回折(RHEED)パターンを伴い成長するものの、サイズ効果は現れない^[4]。これまで RHEED や電子後方散乱回折(EBSD)の菊池パターンからは膜厚に依存する劇的な結晶構造の変化は定性的に見いだされない。しかし、その結晶構造の詳細は定量的に調べられていない。本研究では、面内 X 線回折(in-plane XRD)を用いて、膜厚ごとに格子間隔を測定する。それぞれの結晶構造を調べることで、新奇サイズ効果の CaRuO_3 の顕著な絶縁化のメカニズムを解明する。

実験方法

分子線エピタキシー(MBE)法を用いた成膜

ホームメイド MBE システムを用いて CaRuO_3 薄膜を作製した。基本的な圧力は $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ である。成膜温度は $T.C. = 800^\circ\text{C}$ である。ルテニウム分子線は Hydra 社の電子ビーム蒸着を用いた。カルシウムは電子ビームカクヌーセンセルを用いた抵抗加熱によって分子線として供給した。抵抗加熱には 2 重フィラメントを用いて、温度 $T = 530^\circ\text{C}$ で行った。典型的なエミッション電流はルテニウムで 100 mA、カルシウムで 15 mA であった。加速電圧は 90 kV である。ルテニウム分子線はガーディアンコントローラーを用いた電子衝撃発行分光を用いて測定し、フィードバック制御をおこなった。カルシウム分子線は抵抗加熱による定エネルギー加熱で、その測定には電子衝撃発行分光を用いた。電子衝撃発行分光のセンサーは水晶膜厚振動子によって基板位置でキャリブレーションされてい酸素はおぞないざーを用いて O_3 として供給されている。最適化された酸素分圧は $p_{\text{O}_2} \approx 4 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ である^[4]。基板にはネオジウムガレート NdGaO_3 (110)を用いた。 NdGaO_3 基板は成膜前に 1 時間程度チャンバー内で脱ガスされる。 CaRuO_3 は NdGaO_3 基板と格子整合性が良い為、エピタキシャル性が良い。作製した薄膜表面は、反射高速電子線回折を用いてその場評価する。

試料評価方法

面内・面直 X 線回折を用いてそれぞれの薄膜の構成定数を決定した。測定には SmartLab (Rigaku Co., Ltd.)を用いた。薄膜の厚さは、SmartLab (Rigaku Co., Ltd.)を用いた X 線反射率測定により決定した。原子間力顕微鏡を用いて表面粗さを決定した。薄膜の断面を観察する為、透過電子顕微鏡を用いた観察を行った。そのための薄膜の資料を加工するために、終息イオンビームを用いた。その後表面の不純物を取り除くため、アルゴンイオンを用いた表面ミリングを行った。走査透過電子顕微鏡 JEM-ARM 200F (JEOL Co., Ltd.)を用いて断面微細構造を観察した。加速電圧は 200 kV であった。収差補正を用いて暗視野像と明視野像を取得した。透過電子顕微鏡の回折には同様に JEM-ARM 200F (JEOL Co., Ltd.)を用いた。加速電圧は $V = 50\text{--}200 \text{ kV}$ である。カメラ調は $l = 100 \text{ cm}$ である。

低温物性測定

磁気抵抗と Hall 効果を物性測定システム (PPMS, Quantum Design, Inc.)を用いて行っ

た。最低温度 $T=2\text{K}$ 、最高磁束密度 $B=14\text{T}$ までの環境下である。金属資料では4端子法、絶縁体試料では2端子法を用いている。また、正確な Hall 電圧測定のため、メタルマスクを用いて薄膜試料にパターンニングして、アルゴンイオンミリングによってエッチングを行った。

研究結果

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。 $\text{Ca}/\text{Ru} = 1.2$ 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、 $\text{Ca}/\text{Ru}=1.6$ の成膜条件においては、 4K で最大 $10^3\text{--}10^{-2} \Omega\text{cm}$ まで上昇した(図1右)。 $\text{Ca}/\text{Ru} \leq 1.2$ 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、 $\text{Ca}/\text{Ru} \geq 1.4$ 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 $\text{Ca}/\text{Ru}=1.4$ 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。

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。 $\text{Ca}/\text{Ru}=1.2$ 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、 $\text{Ca}/\text{Ru}=1.6$ 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。 $\text{Ca}/\text{Ru} \leq 1.2$ 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、 $\text{Ca}/\text{Ru} \geq 1.4$ とカルシウム供給を多くする成膜条件に

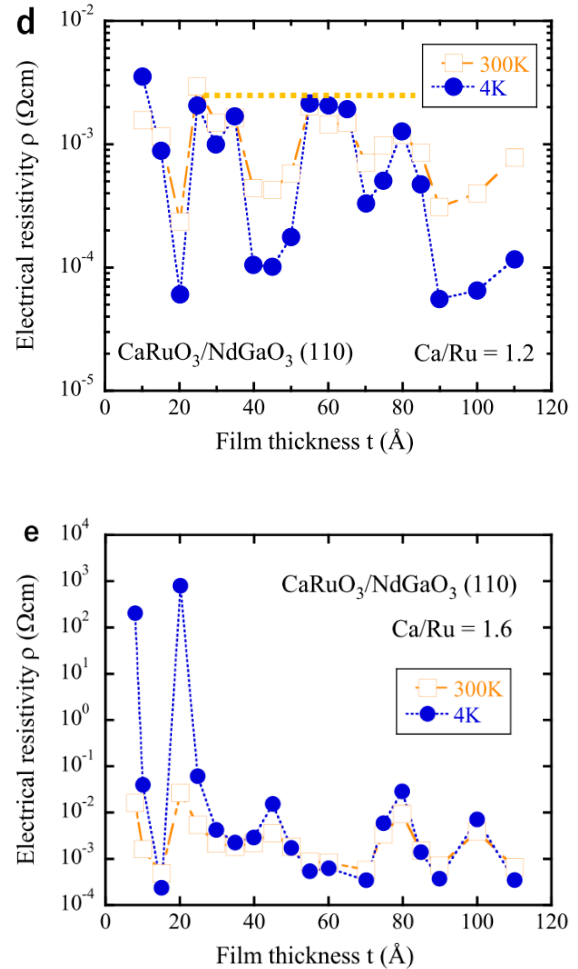


図1. 分子線レート比 $\text{Ca}/\text{Ru} = 1.2, 1.6$ で作製した CaRuO_3 超薄膜の電気抵抗率(縦軸)の膜厚(横軸)依存。

においてクラックが消失しており、特に $\text{Ca}/\text{Ru}=1.4$ の条件では平均面粗さが $\text{Ra}=1.4\text{\AA}$ 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。

まとめ

本研究は、2021年に分子線エピタキシー法を用いて、表面粗さを199pmに制御した高い結晶性をもつ CaRuO_3 超薄膜を成長させた。その電気抵抗率が25Åの膜厚周期で振動し、室温と低温でそれぞれ3桁と9桁も変化することを発見したことから発見した。これらの変化は従来の量子井戸に起因するサイズ効果よりもはるかに大きい。また、1枚の CaRuO_3 超薄膜をエッチングすることにより、光電子分光スペクトルでも同じ周期性を再現した。

以上を踏まえて、人工低次元電子系の研究を発展させるために、 CaRuO_3 超薄膜の成膜条件を確立した。成長温度、カルシウムとルテニウムのモル比、および酸素圧力に対して広い成膜ウィンドウがあることを明らかにした。 CaRuO_3 超薄膜は、分子線フラックス比と成膜温度の両方によって、金属から絶縁体に変貌することを明らかにした。 CaRuO_3 は金属相からモット絶縁相に転移し、その過程で格子膨張を起こす。量子相領域における金属-絶縁体転移を、成膜条件によって制御することに成功した。

CaRuO_3 超薄膜で見られる新奇サイズ効果の電気抵抗率は膜厚に依存して数桁異なるが、その増大の原因は明らかにされていなかった。本研究では、カルシウムとルテニウムの元素供給比によってサイズ効果がエンハンスされることを明らかにした。カルシウムリッチな元素供給条件は、より大きな電気抵抗率の変動をもたらす。さらに、サイズ効果を観察するには、粗さ $\sim 2\text{\AA}$ の平坦な表面が必要である。カルシウムリッチな $\text{Ca}/\text{Ru}=1.6$ の条件下で成長した CaRuO_3 超薄膜では、サイズ効果の絶縁性が向上している。

以上が、3年間で出版に至った実績である。このほかに、プレプリントに出版済みの内容として、 CaRuO_3 薄膜の面内X線回折を測定し、格子間隔に25Åの周期的な膜厚振動を発見した。フェルミ面からネスティングベクトルを決定し、サイズ効果と同じ周期を持つスピン密度波を明らかにした。超薄膜界面の境界条件で現れる反強磁性相関が、膜厚に依存した周期的なモット絶縁体を引き起こすと結論づけた。この成果は、現在査読中であり、2025年中には出版する予定である。

新奇サイズ効果の発現メカニズム解明は、当初想定していたよりはるかに早く進み1つの答えにたどり着くことができた。一方で、サイズ効果を用いたデバイスには多くの時間を割けず、キャリアドーピングの絶縁化には成功したものの出版までには至らなかった。こちらは現在まとめて論文を作成中であり、2025年度中の出版を目指している。

参考文献

- [1] G. Cao, O. Korneta, S. Chikara, L. E. DeLong, and P. Schlottmann, Non-Fermi-liquid behavior in single-crystal CaRuO_3 : Comparison to ferromagnetic SrRuO_3 , *Solid State Commun.* **148**, 305-309 (2008). [10.1016/j.ssc.2008.09.007](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.09.007).
- [2] M. Schneider et al., Low-Energy electronic properties of clean CaRuO_3 : Elusive landau quasiparticles, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 206403 (2014). [10.1103/PhysRevLett.112.206403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.206403).
- [3] Y. Liu, H. P. Nair, J. P. Ruf, D. G. Schlom, and K. M. Shen, Revealing the hidden heavy Fermi liquid in CaRuO_3 , *Phys. Rev. B* **98**, 041110 (2018). [10.1103/PhysRevB.98.041110](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.041110).
- [4] M. Sakoda, H. Nobukane, S. Shimoda, and S. Tanda, Extraordinary alternating metal-

insulator transitions in CaRuO_3 ultrathin films at integer multiples of 25 Å of thickness, *Phys. Rev. B* **104**, 195420 (2021). [10.1103/PhysRevB.104.195420](https://arxiv.org/abs/10.1103/PhysRevB.104.195420).

研究成果

M. Sakoda*, and K. Shinya, “Transition from Metal to Mott Insulator Controlled by Growth Conditions on CaRuO_3 Ultrathin Films”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **92**, 064601 (2023).

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).