新奇サイズ効果で現れる金属絶縁体転移のメカニズム解明

Unraveling the Mechanism of Metal-Insulator Transition Driven by Novel Size Effects

迫田　將仁（Masahito Sakoda, Ph. D.）
北海道大学　大学院工学研究院　応用物理学専攻　助教
(Assistant Professor, Hokkaido University)
日本物理学会　応用物理学会
研究専門分野：超伝導工学　強相関物理学　電界デバイス

あらまし

2021 年、申請者は強相関化合物 $CaRuO_3$をナノメートル厚さに超薄膜化し、膜厚 25 Å 周期で金属-絶縁体転移が繰り返し現れる新奇なサイズ効果*1 を発見した。従来の量子井戸由来の効果と比べ、低温で抵抗変化は数十億倍にも達する。本研究ではこの特性と発現メカニズムを解明するため、分子線エピタキシー（MBE）法により成膜条件（温度、Ca/Ru 比、酸素圧）を系統的に変え、高品質薄膜を作製した。その結果、Ca/Ru = 1.2～1.8 の Ca リッチ条件で平坦な化学量論比 $CaRuO_3$が成長し、特に Ca/Ru = 1.6 で顕著なサイズ効果が観測された。励起エネルギーE_a = 2.4 eV と大きく、面内 X 線回折により 24.8 Å 周期の格子膨張と Mott 絶縁体*2 転移が確認された。さらにフェルミ面のネスティングベクトルがこの周期と一致し、スピン密度波*3 の形成が絶縁化をアシストすることを明らかにした。

1．研究背景・目的

金属中を動き回る電子は、その物質の伝導や磁性の性質を司っている。その電子は量子力学では波としての性質を持つ。化合物中を動き回る電子の波長“フェルミ波長”に相当するナノメートルスケールの厚さの薄膜では、電子系の動きが 2 次元方向に制限されることでサイズ効果などの新奇な量子現象が現れることが知られている。こういったスケールの薄膜を“超薄膜”と呼んでいる。明瞭な境界を持つ強相関電子系*4 の超薄膜は、新たな物性の開拓に有効である。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、ナノメートル厚さの超薄膜を作製して低次元電子系を創り出した。バルク $CaRuO_3$は金属的性質を示すものの、量子臨界点（QCP)と呼ばれる Mott 絶縁体*2 相近傍 [1,2,3]に位置していることが報告されている。この量子臨界領域は金属相と絶縁相の間に出現し、わずかな外場（温度・磁場・圧力・電界など）の変化によって、敏感に物性が変わることが知られている。$CaRuO_3$ は超薄膜化することで 25 Å の膜厚周期で絶縁化する新奇サイズ効果が発現することを著者らは発見していた [4]。**図 1** に電気抵抗率（縦軸）の温度依存性（横軸）を示す。従来発見されていた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。室温において 5000 倍も電気抵抗率が変化することから、サイズ効果デバイスとしても顕著なポテンシャルを有している。

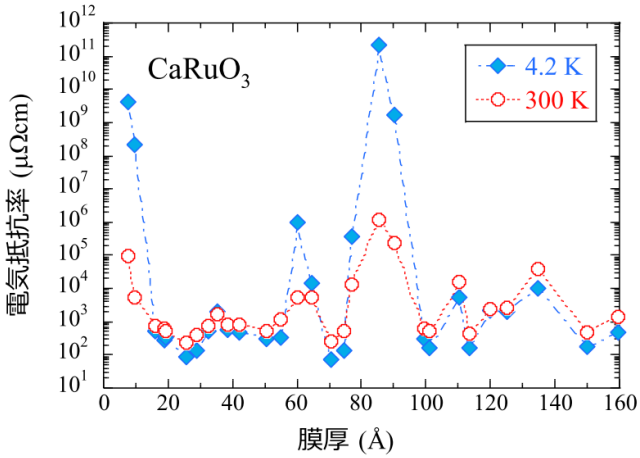

図 1　新奇サイズ効果。$CaRuO_3$ 薄膜の電気抵抗率が、膜厚に依存して変動している。

本研究の目的は、この新奇サイズ効果の発現メカニズムを解明し、金属絶縁体転移を自在に制御する電界デバイスとしての性質を開拓することである。絶縁化した $CaRuO_3$ のギャップエネルギーは E_a = 2.4 eV とワイドバンドに匹敵する[4]。これは従来の量子井戸に起因するメカニズムでは説明できないほど大きい。こ

新奇サイズ効果で現れる金属絶縁体転移のメカニズム解明

Unraveling the Mechanism of Metal–Insulator Transition Driven by Novel Size Effects

れまで電子線回折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。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精密に測定する。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。

２．研究方法

超薄膜作製―分子線エピタキシー（MBE）法

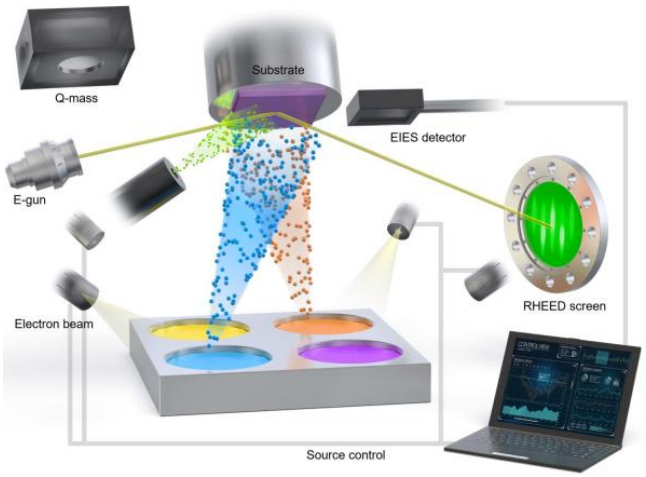

図２　分子線エピタキシー法の概略図

ホームメイド MBE システム（図２）を用いて $CaRuO_3$ 超薄膜を作製した。成膜温度は T.C. = 800 °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。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おり、酸素はオゾナイザーを用いて O_3 として供給されている。最適化された酸素分圧は $p_{O_2} \approx 4 \times 10^{-4}$ 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。$CaRuO_3$ 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。

薄膜構造評価

面内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 X 線反射率測定により決定した。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。収差補正を用いて暗視野像と明視野像を取得した。

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 K、最高磁束密度 B = 14 T までの環境下である。金属試料では４端子法、絶縁体試料では２端子法を用いている。

３．研究結果

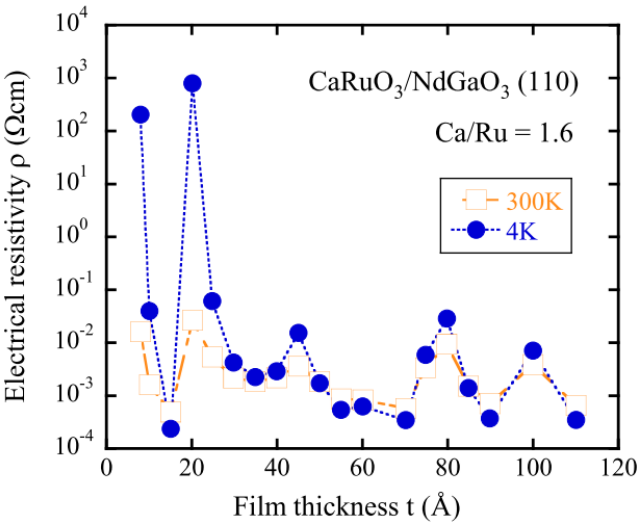

図３　成膜条件 Ca/Ru = 1.6 の元素供給比率で作製した $CaRuO_3$ のサイズ効果

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、これまでの研究ではサイズ効果の抵抗極大を示す絶縁体状態についても、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。$CaRuO_3$ 超薄膜の成膜条件の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、成膜条件に対するサイズ効果の変貌を明らかにした。この結果、ルテニウムに対するカルシウ

新奇サイズ効果で現れる金属絶縁体転移のメカニズム解明

Unraveling the Mechanism of Metal–Insulator Transition Driven by Novel Size Effects

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。Ca/Ru = 1.6 の成膜条件においては、T = 4 K において電気抵抗率 ρ = 10^{3} – 10^{-2} Ω cm まで上昇した（**図 3**）。一方で、Ca/Ru ≦ 1.2 の条件では、薄膜表面に～10 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作り出しており、電気を流す金属パスを作ることでサイズ効果の絶縁化を抑制していると結論付けた。一方で、Ca/Ru ≧ 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 Ca/Ru = 1.4 の条件では平均面粗さが R_a = 1.4 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。

サイズ効果の絶縁化に伴う格子の拡大を面内 X 線回折から発見し、そのメカニズムが Mott 絶縁体*2 に由来することを突き止めた。絶縁化に相当する膜厚(~35, 60, 85 Å)では、通常の金属状態と比較して 0.3-0.4 %格子が拡大する。この結晶の拡大はルテニウム原子間距離の延長に直結している。伝導電子を供出するルテニウムサイトの距離が長くなることで電子が動き回りにくくなる。電子相関によってルテニウムサイト間のクーロン斥力が支配的になることによって、伝導電子が他のサイトに動けなくなる Mott 絶縁相への転移を突き止めた。一般的に、Mott 絶縁体は加圧によって金属化することが知られている。本研究では、負の圧力に相当する格子の拡大によって、量子臨界領域にあり金属的な性質を示す $CaRuO_3$ が Mott 絶縁体相に入ったことが分かった。

また、角度分解光電子分光 [3]から報告されていた四角柱状のフェルミ面にネスティングベクトルを見出した。これは従来の単位格子と異なる新たな周期性の発現を示している。電子線回折から電荷の周期は無いことを明らかにして、スピンによる新たな周期の発現を突き止めた。このスピン密度波*3 が作る 25 Å 周期を明らかにした。これは、サイズ効果の膜厚周期の 25 Å に完全に一致することから、その発現メカニズムにたどり着く。理論の報告から [5]、スピン密度波がアシストして形成する Mott 絶縁体の発現を解明した。**図 4** に(a,b)$CaRuO_3$ の透過電子顕微鏡像・結晶構造と、(c,d,e)対応するルテニウムサイトが示す磁性／電子状態を示す。(d)スピン密度波の波長に相当する 25 Å 倍数の膜厚では、伝導電子のスピンがルテニウムサイトに局在する電子が作る磁性を媒介して Mott 絶縁体の反強磁性の形成をアシストする [5]。(c,e)スピン密度波の波長からズレる膜厚は、膜全体が密度波の新たな結晶周期形成に伴うエネルギーギャップの利得を得られないため従来の金属状態のままである。以上の結果と考察から、量子井戸に起因するサイズ効果に続く、強い電子相関に基づく新たなサイズ効果の発現メカニズムを解明した。

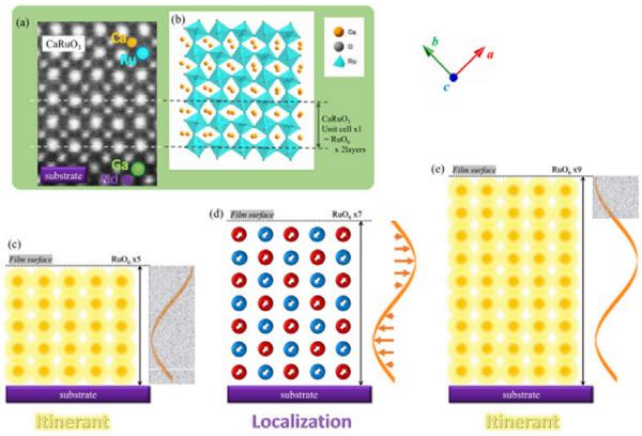

図 4　新奇サイズ効果の発現メカニズム。(a,b)$CaRuO_3$ の透過電子顕微鏡像とその結晶構造。(d)膜厚がスピン密度波長の倍数で、反強磁性の Mott 絶縁体を形成する。(c,e)その他の膜厚では金属状態のままである。

4．将来展望

電界効果を用いたキャリアドーピング特性の開発

イオン液体を用いた電気二重層トランジスタを用いて、$CaRuO_3$ 超薄膜にキャリアを注入することで変化する電気抵抗率を測定する。電界効果は表面に n_s = 10^{14} [cm^{-2}] のキャリアをドーピングできる。厚さナノメートの超薄膜を用いるため、注入されたキャリア自身による遮蔽効果の影響が小さく、膜全体にドーピングが有効に働く。$CaRuO_3$ 超薄膜は膜厚に依存して絶縁体と金属が変化する為、それぞれの膜厚において、電気抵抗率のゲート電圧依存性を調べて金属化と絶縁化のドーピング条件を明らかにする。この基礎研究をもとに、将来的に積層型の電界効果トランジスタへと

発展する。

おわりに

２０２１年にMBE法を用いて、$CaRuO_3$超薄膜を成長させた。その電気抵抗率が25 Å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始まった。これらの変化は従来のサイズ効果よりもはるかに大きい。$CaRuO_3$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～2Åの平坦な表面が必要である。カルシウムリッチなCa/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。

$CaRuO_3$薄膜の面内X線回折を測定し、格子に25 Å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。本研究で究明した金属絶縁体転移のメカニズムを基礎に、伝導を制御する電界デバイスへと発展する。

用語解説

*1 サイズ効果　物質を非常に小さくすると（ナノメートルのスケールまで薄くしたり、微細化したりすると）、電子の動き方や物理的な性質が「サイズ」によって変わる現象。金属の薄膜を薄くすると、伝導や磁性がバルク（大きなサイズ）とは異なる振る舞いを示す。これは、電子の波の性質（量子力学的な性質）が物質の大きさと同程度になり、電子の動きを制限するために起こる現象である。

*2 Mott絶縁体　通常、金属は電子が自由に動けるため電気を通します。しかし、一部の物質では「電子同士の強い反発（クーロン斥力）」が原因で、電子が動けず、電気を通さなくなる。こうした物質をMott絶縁体と呼ぶ。

*3 スピン密度波　電子には自転に相当する「スピン」という小さな磁石の性質がある。スピン密度波とは、物質の中で電子スピンの向きが、ある周期をもって波のように規則的に並ぶ現象である。これは磁性と電気伝導の両方に影響し、特定の低温や圧力条件で現れることが知られている。

*4 強相関電子系　普通の金属や半導体では、電子同士の相互作用（反発力）は弱く、電子は独立した粒子として自由に動ける。しかし、強相関電子系では電子同士の反発が非常に強いため、電子の振る舞いが大きく変化する。

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).
[2] M. Schneider et al., Low-Energy electronic properties of clean $CaRuO_3$: Elusive landau quasiparticles, Phys. Rev. Lett. **112**, 206403 (2014).
[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).
[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).
[5] T. Morinari, Spin-density wave assisted Mott transition at finite temperatures, J. Phys. Soc. Jpn **89**, 093702 (2020).

関連文献

[1] M. Sakoda*, H. Nobukane, S. Shimoda, and K. Ichimura, “Mott insulators appearing at a thickness period corresponding to nesting in $CaRuO_3$”, App. Phys. Lett. **126**, 183101 (2025).
[2] M. Sakoda*, and K. Shinya, “Transition from

新奇サイズ効果で現れる金属絶縁体転移のメカニズム解明

Unraveling the Mechanism of Metal–Insulator Transition Driven by Novel Size Effects

Metal to Mott Insulator Controlled by Growth Conditions on $CaRuO_3$ Ultrathin Films", J. Phys. Soc. Jpn. **92**, 064601 (2023).

[3] 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).

この研究は、令和３年度ＳＣＡＴ研究助成の対象として採用され、令和４～６年度に実施されたものです。