

スケールに依存する抵抗変動の メカニズム解明と量子デバイスの実証

迫田 将 仁*

Mechanism and Quantum Devices of Extraordinary Size Effect

Masahito SAKODA*

We develop the study on the novel size effect reported in 2021. The target material, ruthenium oxide CaRuO_3 , is a metal in bulk samples and thin films of several hundred angstroms or more in thickness. It shows the transitions to insulating at the film thickness. We will fabricate field-effect transistors that take advantage of this large change in electrical resistance. First, to investigate the electrical resistivity characteristics of CaRuO_3 in response to carrier doping, we fabricate an electric double-layer transistor using ionic liquids and clarify the response of electrical resistivity to gate voltage. In the first report on the novel size effect, the change in the magnitude of electrical resistivity with film thickness was unresolved. Therefore, we will clarify the deposition conditions that enhance the size effect.

1. はじめに

申請者はルテニウム酸化物 CaRuO_3 を材料に、分子線エビタキシー (MBE) 法を用いて膜厚 10nm 以下の超薄膜を作製することにより、人工的に2次元伝導系を作製した。 CaRuO_3 薄膜の厚さ依存して電気抵抗率が 2.5nm 周期で変動するサイズ効果を発見した (図 1) (1)。ビスマスに代表される従来のサイズ効果では、薄膜の厚さに依存して電気抵抗率は室温で約 10% 変動する。申請者は CaRuO_3 化合物を超薄膜材料とすることにより室温で一万倍、低温で十億倍を超える性能向上を達成した。既存の概念を塗り替える桁外れなブレイクスルーを起こし、室温・常圧下において実用レベルの大きな変化を実現した。

2. 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。

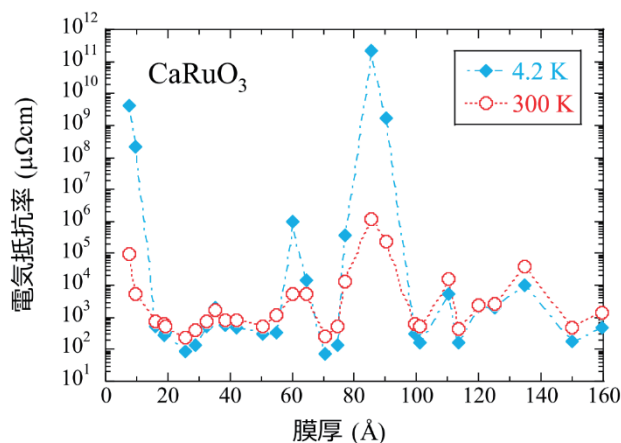


図 1 ルテニウム酸化物 CaRuO_3 超薄膜の電気抵抗率の膜厚依存性。4.2K (◆)・300K (○) における電気抵抗率をそれぞれプロットする。

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。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、Ca/Ru=1.6の成膜条件においては、4Kで最大 $10^3 \sim 10^2 \Omega\text{cm}$ まで上昇した。Ca/Ru ≤ 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、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、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 $R_a = 1.4 \text{ \AA}$ 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。

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 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CaRuO₃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CaRuO₃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。

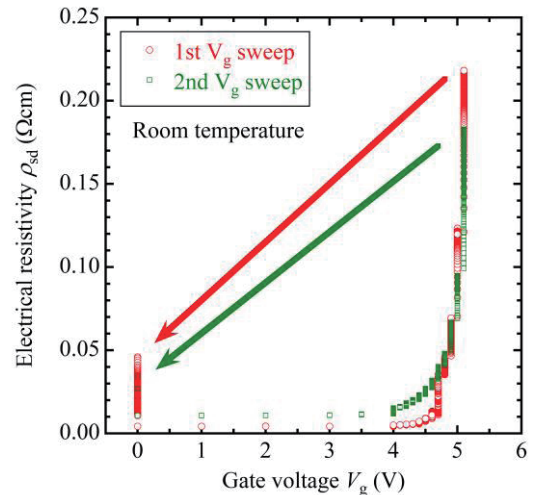


図2 CaRuO₃電気二重層トランジスタの電気抵抗率のゲート.

3. 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

本研究の最終的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CaRuO₃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CaRuO₃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CaRuO₃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られないため、今後は測定に用いるイオン液体の状態の改善を進める。

4. CaRuO₃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CaRuO₃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。また、CaRuO₃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、CaRuO₃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。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、今後は酸化条件を改善する必要がある。

REFERENCES

- 1) M. Sakoda, H. Nobukane, S. Shimoda and S. Tanda, *Phys. Rev. B*, **104** (2021) 195420.
- 2) S. Shen, Z. Li, Z. Tian, W. Luo, S. Okamoto and P. Yu., *Phys. Rev. X*, **11** (2021) 021018.