



Title	Ca ₂ RuO ₄ エピタキシャル薄膜が示す量子相転移型非線形伝導現象の研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	椿, 啓司
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第16007号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/92097
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Keiji_Tsubaki_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 椿 啓司

学位論文題名

Ca₂RuO₄ エピタキシャル薄膜が示す量子相転移型非線形伝導現象の研究
(Study on Nonlinear Transport Properties in Ca₂RuO₄ Epitaxial Thin Films Induced by the Quantum Phase Transitions)

本博士論文では Ca₂RuO₄ エピタキシャル薄膜が示す量子相転移型非線形伝導現象について、その挙動および相転移メカニズムを詳しくすることで、同現象のエレクトロニクス応用の可能性を探索する。強相関材料における金属絶縁体転移では、原理的に非常に少ないキャリアを発端にして、高速かつ巨大な抵抗変化を素子の材料劣化を伴わずに実現できる。さらには、2端子測定での電流-電圧特性で見られる非線形伝導特性に基づいて、抵抗スイッチング特性や負性微分抵抗といった応用上重要な特性が発現する。これらの点に着目して、長らく金属絶縁体転移のエレクトロニクス応用が目指されてきた。しかし、その多くは温度によって転移が誘起される材料であるため、応用には課題がある。ジュール熱によって駆動される温度誘起型転移では、意図しない熱的影響を受けるため、動作の安定性や制御性、素子設計の自由度に大きな課題があった。

この課題解決に有望なのが、本研究の層状ペロブスカイト Ca₂RuO₄ が示す、電流誘起型転移である。バルク Ca₂RuO₄ では、材料中の電流密度の増大に伴った巨大抵抗変化が観測されている。この電流誘起型転移では、電子状態を温度などの間接的な因子ではなく、電気的な刺激によって直接的に制御できることが予想される。そのため、抵抗変化の安定かつ精密な電気制御ができるだけでなく、温度誘起型転移で避けられなかった熱的な影響を受けないことから、応用に大きな自由度を与えることができる。Ca₂RuO₄ の電流誘起型転移では、材料に電流が流れ続けている非平衡な条件で抵抗変化が起きる特異な挙動を示すため、応用に向けてはその新たな転移機構への理解が重要になる。しかし、転移挙動とメカニズムの理解に向けた詳細な測定には、エピタキシャル薄膜が不可欠であるものの、一般的な真空製膜法では金属絶縁体転移を示す薄膜を作製できないことが、長年の大きな問題となっていた。そこで本博士論文ではまずはじめに、1) 電流誘起型転移を示す Ca₂RuO₄ のエピタキシャル薄膜の作製を目指し、2) 作製できた Ca₂RuO₄ 薄膜を用いて、バルクではできなかった詳細な測定を行うことで、転移挙動とメカニズムへの理解を深め、その応用の可能性を探索することを目指した。

本研究でははじめに、Ca₂RuO₄ エピタキシャル薄膜が転移しない原因が、真空条件での結晶成長の際に膜中のルテニウムが欠損することによって、結晶欠陥や組成のずれが生じるためであると予測した。そこで、非真空条件の結晶成長を Ru 酸化物薄膜に独自に適用することで、Ru 欠損が抑制された Ca₂RuO₄ 薄膜を作製することを目指した。このようにして非真空条件を適用した Ca₂RuO₄/LaAlO₃ (001) 薄膜において、電流誘起型転移の発現が示唆される、電流密度上昇に依存した緩やかな抵抗減少を明瞭に観測した。このことにより、エピタキシャル薄膜を適用した転移メカニズムの理解のための詳細な測定と、素子応用の可能性を探索できるようになった。

温度誘起型の転移材料では、抵抗スイッチング特性は温度誘起型転移の急峻性に基づいて発現していた。しかし、この急峻な温度誘起型転移を得るためには、材料組成の精密な制御が必要である

ため、材料選択と素子設計の自由度が大きく制限されることが大きな課題になっていた。一方、バルク Ca_2RuO_4 では、温度で誘起される平衡状態での金属相とは異なる特異な金属相が、材料に電流を流し続けている非平衡状態で発現している可能性が示唆されている。温度誘起型転移のダイナミクスとは無関係に、電氣的に急峻な抵抗スイッチング特性が発現する可能性があるため、転移速度評価を行うことには大きな意義がある。とくに転移速度によって特性が制御される素子においては、抵抗スイッチング特性の急峻性が支配的な制御因子となるため、温度誘起型転移の制約を解消することができれば、応用の展望を大きく広げることができる。このような背景から、本研究では薄膜試料へ微小時間の電圧パルスを印加することで、電流誘起型転移の時間分解測定を行った。4端子測定法による抵抗率-温度特性からは、本研究の $\text{Ca}_2\text{RuO}_4/\text{LaAlO}_3$ (001) は急峻な温度誘起型転移を示さなかった。このことから、温度誘起型転移からの理解では $\text{Ca}_2\text{RuO}_4/\text{LaAlO}_3$ (001) は急峻な抵抗スイッチング特性を発現しないはずである。にもかかわらず、パルス電圧を印加した時間分解測定から、急峻な抵抗スイッチング特性が発現することを観測した。このことは、 Ca_2RuO_4 の電流誘起型転移の抵抗スイッチングが温度誘起型転移のダイナミクスとは独立していることを示しており、非平衡ダイナミクスへの理解に重要な洞察をもたらすだけでなく、素子応用の自由度を大きく広げるものとなる。

金属絶縁体転移の応用においては非線形伝導現象に基づいて発現する、抵抗スイッチング特性と負性微分抵抗を制御することが重要である。しかし、温度誘起型転移では意図しない熱的影響によって、限定的な制御しかできていなかった。バルク Ca_2RuO_4 は強い電子格子相互作用によって、転移挙動と格子系が大きく関係していることが示唆される材料である。 Ca_2RuO_4 をエピタキシャル薄膜に加工した際には、エピタキシャル応力によって伝導特性を制御できる可能性がある。しかし、 Ca_2RuO_4 薄膜の作製は困難なため、これまで非線形伝導特性とエピタキシャル応力の関係については調べることができなかった。本研究では様々な基板上に Ca_2RuO_4 薄膜を作製することで、非線形伝導特性とエピタキシャル応力の関係を詳しくすることを目指した。 LaAlO_3 (001) 基板上に作製した [001] 配向の薄膜では、2端子測定での電流-電圧特性で、負性微分抵抗を伴う顕著な非線形伝導特性が見られていた。一方、 NdCaAlO_4 (100) 基板上に作製した [110] 配向の薄膜では、基板との化学的結合によって c 軸方向への格子長の変化が大きく制限されることで、非線形伝導特性が顕著に抑制されることを観測した。 Ca_2RuO_4 薄膜の非線形伝導特性にはエピタキシャル応力が大きく影響を与えることを示していることから、応用に際しては格子に加わる応力によって伝導特性を制御できる可能性を示唆する。このことは、転移メカニズムの解明に重要な理解を与えるとともに、応用への新たな可能性を拓くものである。

本博士論文では、電流誘起型の金属絶縁体転移を示す Ca_2RuO_4 エピタキシャル薄膜の作製を実現することを通じて、これまでバルクではできなかった転移挙動の詳細な理解を可能にした。本研究は、 Ca_2RuO_4 が持つ純電子の転移機構への理解を深めるだけでなく、電流誘起型転移の原理そのものが持つ応用上の自由度をとらえるのに重要な役割を果たすものである。