



HOKKAIDO UNIVERSITY

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_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 椿 啓司

審査担当者 主査 教授 植村 哲也
副査 教授 末岡 和久
副査 教授 太田 裕道
副査 有田 正志

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)

強相関材料における金属絶縁体転移は、高速かつ巨大な抵抗変化、非線形な電流-電圧特性に付随する抵抗スイッチや負性微分抵抗などの観点から、物性物理工学的研究、エレクトロニクス応用の検討がなされてきた。しかし多くは温度誘起型転移に関するものであり、安定動作や制御性、素子設計の制約などに難点がある。これらの課題解決を目指して、近年では電流誘起型転移を示す材料系の研究が盛んである。この場合には電子状態の変化が電流により生じるため、抵抗変化の安定かつ精密な制御、熱的影響の低減が期待できる。本論文の研究対象である Ca₂RuO₄ は有力候補の一つであり、電流密度の増大に伴う巨大抵抗変化が報告されている。しかし、バルク材ではデバイスの超微細化が困難であるため電流密度の増加には限界があり、通電と特性との相関、転移機構の理解が不十分な現況である。また、結晶内部歪が特性を左右すると予想されるが、これに関する知見も転移の理解、デバイス応用には必要な事項である。これらを解決する方策として単結晶エピタキシャル薄膜の導入が不可欠であり、真空蒸着法やパルスレーザー堆積法 (PLD) を用いた研究例がある。しかし、RuO 揮発に伴う Ru 欠損によって、金属絶縁体転移は得られていない。研究進展にはエポックメイキングな研究が望まれる。

これを背景として、本論文では大気中の結晶成長が可能な固相エピタキシャル法に注目し、Ca₂RuO₄ 薄膜作製への適用に成功している。この手法は PLD による前駆体膜の形成と酸化雰囲気熱処理による結晶化を行うものであり、Ru 欠損の抑制が期待できる。著者は製膜条件の最適化により良好な特性の薄膜を実現し、電流誘起型転移の検討、結晶基板による薄膜結晶歪の調査を可能にした。これを踏まえ、LaAlO₃ 上の薄膜に対する詳細な電気特性評価がなされている。その結果、当該薄膜には温度に対する急峻な抵抗変化は無いものの、電流密度上昇に依存した緩やかな抵抗減少を持つことが分り、非線形な電流-電圧特性、電流制御下の負性微分抵抗、電圧制御下の抵抗スイッチが実験的に示されている。これらの結果は抵抗変化が電流誘起型転移によることを示唆している。著者はこの非線形性が成長様式の異なる NdCaAlO₄ 上では現れないことを示し、エピタキシャル歪が電気伝導特性に与える影響について議論している。更に、パルス電圧による調査では、動作が緩やかな抵抗変化 (低電圧領域) と急峻な変化 (高電圧領域) からなることを示し、キャリア注入時の金属相の発現・消失により議論している。金属絶縁体転移の電気制御、デバイス応用という世界的な研究分野において、重要な知見を与える成果である。

以下に本論文における各章の概要を述べる。

第1章は序章である。研究背景、金属絶縁体転移に関連するバルク Ca_2RuO_4 の特性と課題、薄膜研究を行う目的について説明した後、論文構成について述べている。

第2章では固相エピタキシャル法による Ca_2RuO_4 薄膜の形成について述べている。数種類の薄膜に対して構造評価を行い、 LaAlO_3 等の3種類の結晶基板上で単相薄膜が得られることを示している。

第3章では薄膜の電気特性を評価し、従来手法よりも高い抵抗値を持つという結果を得ている。当該手法による Ru 欠損の抑制、伝導モデルや磁気輸送特性などの基本物性の議論も行っている。

第4章では LaAlO_3 上の薄膜に注目して微細デバイスを作製し、高電流密度条件における抵抗-温度特性、電流-電圧特性について調査している。電流制御条件下での緩やかな変化、電圧制御条件下での急峻な抵抗スイッチを得ており、抵抗変化時の相分離、負性微分抵抗の発現、高速スイッチ動作について議論している。

第5章では特性に及ぼすエピタキシャル応力の影響について言及している。数種類の基板上に形成した薄膜の特性比較から、非線形な電流-電圧特性が結晶成長方向(歪導入の方向)に左右されることを示し、転移メカニズムについて議論している。

第6章では微細デバイスの電圧パルス応答について調べ、100 ns クラスの高速スイッチ、 10^6 回に渡る動作を実証している。これはバルク試料と比較して優位な結果である。また、時間分解測定・解析を通じて、動作中の相転移発現、温度変化について議論している。

第7章は論文の総括である。

これを要するに、著者は、薄膜成長手法の工夫により Ru 欠損や格子欠陥を抑制した Ca_2RuO_4 薄膜の作製に成功し、電流誘起型転移に関する諸測定・解析を可能にした。電気刺激に対する応答、転移機構に関する知見など、応用に向けた重要な指針を得ている。今後の酸化物エレクトロニクス、ナノデバイス研究へ貢献するところ大である。よって著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。