

【本件リリース先】

文部科学記者会、科学記者会、広島大学関係報道機関、
京都大学記者クラブ



京都大学
KYOTO UNIVERSITY

本件の報道解禁日時につきましては、分かり次第ご連絡いたします。

国立大学法人 広島大学
国立大学法人 京都大学

平成 25 年 8 月 28 日

巨大な構造転移を伴ったモット絶縁体の金属化に
乾電池 1 個に満たない電圧で成功
～さまざまな低電力動作のデバイス実現に期待～

1. 概要

広島大学大学院先端物質科学研究科の中村文彦助教らと、京都大学大学院理学研究科の前野悦輝教授らの研究グループは、電子同士の強い反発力によって絶縁体化したルテニウム酸化物に、室温で乾電池 1 個に満たないわずかな電圧を加えるだけで、巨大な構造転移が引き起こされて顕微鏡で確認できるほど大きく結晶が縮み、金属化することを発見しました。さらに、わずかな電流を流し続けることによって、電場で金属化した状態（スイッチオンの状態）を低温まで維持することにも成功しました。

これまでに報告されているスイッチング現象の多くは、高電場の印加やさらに液体ヘリウムなどの寒剤での冷却を必要としました。これに対して、今回発表のルテニウム酸化物では、2,000～20 分の 1 程度の低電場かつ室温で起こります。また、絶縁体と金属の状態で結晶構造のひずみが異なるために、これまでにない大きな体積変化を伴うのが特徴です。

このスイッチング現象に必要な電場は低温に向かって急激に増加するため、スイッチオンの状態を低温で実現することは困難でしたが、室温でスイッチ後わずかな電流を流し続けることで低温までオン状態を維持することにも成功しました。電子の流れを加えた金属状態（非平衡定常状態）では、電子が凍った絶縁体状態に戻りにくいという新しい現象の発見といえます。

この現象を利用すれば、低電力で動作するスイッチング素子、抵抗変化型メモリー、音波発信器などへの応用が期待できます。

本研究成果は、8 月 29 日、英国 Nature Publishing Group の科学雑誌『Scientific Reports』電子版 3 巻、記事番号 2536 (DOI: 10.1038/srep02536(2013)) に掲載される予定です。

2. 背景

わずかな電圧によって電子材料の絶縁体-金属状態の間のスイッチング現象が実現すれば、現在次世代メモリーとして開発が進んでいる抵抗変化型メモリー (ReRAM) ※1 の材料としても有用となります。

近年、そのような機能性量子材料として注目されているのが、電子相互の絡み合いが重要となる「強相関電子系^{※2}」物質で、電子相互の強い影響ゆえに、ほんのわずかな刺激で全体の状態が雪崩的に大きな変化を起こす可能性も秘めており、独立な電子の集団からは到底予想できない「創発現象」が起こり得ます。強相関電子系物質では、電子が互いに強く避け合うことで整列してしまったモット絶縁体^{※3}がしばしば実現します。このいわば「電子の結晶」は元素置換などによるキャリアドーピングで「溶け」出して「電子の液体状態」である金属となり、銅酸化物での高温超伝導現象、マンガン酸化物におけるマルチフェロイック現象など、電子相関が本質的な役割を果たす様々な現象を生み出してきました。

ルテニウム^{※4}の酸化物は典型的な強相関電子系物質として知られています。ストロンチウム・ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 は前野（当時広島大学）らが超伝導を発見（文献 1）した物質で、スピン三重項超伝導の最有力候補物質として盛んに研究されています。本研究成果を生んだ物質は、そのストロンチウムをカルシウムで置き換えたカルシウム^{※5}-ルテニウム酸化物 Ca_2RuO_4 で、1997 年に前野のグループ（京都大学）で初めて合成してモット絶縁体であることを明らかにした物質です（文献 2）。結晶構造は [図 1](#) のとおりで、銅酸化物高温超伝導体 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ と基本的に同じ層状構造をとりますが、銅 (Cu) がルテニウム (Ru) で置き換わっています。絶対温度 357 ケルビン^{※6} (84°C) 以下の温度では RuO_6 八面体が顕著に扁平になりモット絶縁体となっているが、それ以上の温度では結晶構造が大きく変化し、 RuO_6 八面体は細長になって金属状態になります。中村文彦（広島大学）らは、 Ca_2RuO_4 に圧力を印加することで低温まで金属化することを見出し（文献 3）、さらに 10 ギガパスカル (10 万気圧) もの高圧の下では超伝導が現れることをケンブリッジ大学との共同研究で発見しました（文献 4）。

3. 研究手法・成果

今回の発見は、中村文彦助教（広島大学）らが電気抵抗測定の際の電極を付ける過程で、 Ca_2RuO_4 単結晶（[図 2](#)）に高周波電場を当てたところ結晶が次々に粉砕してしまったことから生まれました。これは本来高温で起こるはずの大きな構造変化を伴う絶縁体から金属への変化が、比較的弱い電場によって引き起こされたことを示唆し、その後の詳しい研究と、京都大学(大学院理学研究科の前野悦輝教授、米澤進吾助教ら)および名古屋大学(大学院理学研究科の寺崎一郎教授・岡崎竜二助教ら)での再現実験を経て、今回の論文発表に至りました。

本成果は二つの独立した発見を含みます。第 1 は室温において 40 V/cm 程度の極めて小さな電場の印加でモット絶縁体が金属化することです。第 2 は金属化したモット絶縁体に電流を流しながら冷却することにより、低温まで金属状態が安定化することです。いずれもこれまで報告例のない新奇な現象であり、強相関電子系の新機能と位置付けられます。

これらの現象についてまず、イラストと比喻を用いて説明しましょう。[図 3 \(a\)](#) は電子が互いに避け合うことで規則正しく並んで結晶化したモット絶縁体状態が、電場刺激によって一気に崩れて、電子が決まった位置から離れて動き回れる金属になる様子を表します。この変化は [図 3 \(b\)](#) の将棋倒しに例えることができます。また、わずかに電流を流すことで、その金属状態が維持されることは、外気温が氷点下でも川の水が凍らないこととイメージが似ています。しかし今回の成果では、10 ケルビン以下の極低温でも金属状態が“凍結”状態の絶縁体に戻らないようにできました。

次に、論文の内容をやや詳しく紹介すると、第 1 の発見に関して、[図 4 \(a\)](#) は Ca_2RuO_4 のスイッチン

グ現象の典型例を示したもので、図 2 のように結晶に電極を付けて室温で印加電圧を数ボルト以下の範囲で増減することにより、絶縁体と金属の間でのスイッチングが起こります。スイッチングのしきい電場は 40 V/cm 程度で再現性が良く、これまで報告のあったニッケル酸化物、銅酸化物、有機物などでの値に比べて 1~2 桁小さいです。これは Ca_2RuO_4 の絶縁体・金属転移温度が 357 K と比較的低いこととも関係している可能性があります。そこで、印加する単一パルス電場の時間幅や、結晶の断面積を系統的に変化させての電流密度に、しきい電場がいかに依存するかを明らかにし、本研究での現象が単なる局所加熱による結果でないことも検証しました。また、しきい電場の温度依存性も熱励起型ではなく、電荷密度波の系などで用いられるピン止めポテンシャルの温度変化の式で記述できます。なお、室温での絶縁体状態と金属状態での電気抵抗の比は、図 4(a) に示した例では 0.25 V において 100 倍以上にも達します。

Ca_2RuO_4 の絶縁体・金属転移を特徴づける結晶構造の変化についても、電場印加と同時にいったエックス線回折測定から確認し、電場印加により結晶全体に渡る構造の不連続な変化が起こることを明らかにしました。格子パラメータの変化は、圧力印加や温度上昇による絶縁体・金属転移の場合と類似であるが、それぞれで異なる特徴的な変化も見出しました。電場印加による金属相へのスイッチングは積層に垂直方向に約 3%もの伸び、層方向に約 2%もの収縮を伴います。数ミリの長さの結晶の場合、肉眼でもスイッチングに伴う結晶の伸縮が観察できるほどです。しかしながら、なぜこのような低電場で大きな構造変化を伴う絶縁体・金属転移が生じるのか、そのミクロな過程・メカニズムは今のところ特定できていません。

第 2 の発見として、図 4 (b) に示すように金属状態に電流を流した非平衡定常状態^{※7}では、本来出現しないはずの金属状態を低温まで維持できることを明らかにしました。しかも約 12 ケルビン以下では電気抵抗率の顕著な減少が起こるが、これは圧力誘起金属相で明らかになっている強磁性転移に伴う電気抵抗減少と類似の振る舞いであり、電流によって強磁性転移も誘起できた可能性があります。非平衡定常状態に置かれたモット絶縁体が平衡状態と顕著に異なる電子状態を示すことは、これまで実証例がほとんどなく、理論研究も始まったばかりなので、本発見は今後の強相関電子系の創発現象の研究にも大きなインパクトを与えるものと期待できます。

4. 意義と波及効果

本成果では、これまでにない小さな電場で金属化する絶縁体を見出し、しかもその金属状態がわずかな電流で低温まで安定に維持されることを明らかにしました。このことは、強相関電子系物質を用いて新しい電子機能を引き出すうえで、非平衡定常状態の利用が有効であるという新たな指針を与え、基礎と応用の両面で重要な意義を持つといえます。平衡状態では絶縁体である物質を非平衡定常状態で金属化することにより、超伝導など新しい機能を引き出せる可能性も生まれます。他の強相関電子系物質への適用も期待でき、様々な創発現象を生むような波及効果も期待できます。

また、本成果で発見された現象を利用して、低電力でスイッチング出来る素子応用に道が拓けるとともに、特に構造変化を伴う Ca_2RuO_4 では音波発振器などへの応用も可能になります。

5. その他

本研究は、文部科学省および日本学術振興会による科学研究費補助金事業（KAKENHI 20029017、22540368、20340093、20102005）およびグローバル COE「普遍性と創発性が紡ぐ次世代物理学」の支援を受けました。また、広島大学における実験では、広島大学自然科学研究支援開発センター低温・機器分析部門の、京都大学における実験では、京都大学低温物質科学センターのサポートを受けました。

(文献 1) Y. Maeno *et al.*, Nature **372**, 532 (1994).

(文献 2) S. Nakatsuji, S. Ikeda, and Y. Maeno, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1868 (1997).

(文献 3) F. Nakamura *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 220402(R) (2006).

(文献 4) P. Alireza, F. Nakamura *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter. **22**, 052202 (2010).

<特許情報>

出願日： 平成21年12月14日 特願 2009-283474

発明の名称：ペロブスカイト型酸化物の相転移誘起方法、電子機能素子材料として用いられるペロブスカイト型酸化物及びペロブスカイト型酸化物を用いた電子機能素子

<書誌情報>

“Electric-field-induced metal maintained by current of the Mott insulator Ca_2RuO_4 ”
(モット絶縁体 Ca_2RuO_4 に対する金属状態の電場による誘起と電流による安定化)

Fumihiko Nakamura¹, Mariko Sakaki¹, Yuya Yamanaka¹, Sho Tamaru¹, Takashi Suzuki¹ and Yoshiteru Maeno²

1: 広島大学 大学院先端物質科学研究科 2: 京都大学 大学院理学研究科

Scientific Reports 誌 第3巻 論文番号 2536 (2013年8月29日付)

DOI: 10.1038/srep02536(2013)

電子版公開日: 2013年8月29日(予定)

追加資料(ビデオ)など: <http://www.nature.com/scientificreports>

<注意事項>

この資料に使用している図や写真等について、著作権等の問題はありません。

お問合せ先

中村 文彦 (なかむら ふみひこ) (広島大学大学院先端物質科学研究科 助教)
勤務場所: 東広島市鏡山 1-3-1 広島大学先端物質科学研究科 102W 号室
Tel & Fax: 082-424-7042, E-mail: fumihiko@hiroshima-u.ac.jp

鈴木 孝至 (すずき たかし) (広島大学大学院先端物質科学研究科 教授)
勤務場所: 東広島市鏡山 1-3-1 広島大学先端物質科学研究科 102W 号室
Tel: 082-424-7040, Fax: 082-424-7044, E-mail: tsuzuki@hiroshima-u.ac.jp

前野 悦輝 (まえの よしてる) (京都大学大学院理学研究科 教授)
勤務場所: 京都市左京区北白川追分町 京都大学理学研究科 5号館 138号室
Tel & Fax: 075-753-3783, E-mail: maeno@scphys.kyoto-u.ac.jp

<用語解説>

※1. 抵抗変化型メモリー (ReRAM)

電圧の印加による電気抵抗の大きな変化を利用したメモリー素子。金属酸化物と電極の界面での抵抗変化や、金属酸化物の中での抵抗変化を用います。強相関電子系のマンガン酸化物や、チタン、ニッケルの酸化物などが用いられ、最近では量産化を目指した動きも盛んです。

※2. 強相関電子系 (Strongly correlated electron materials)

導電性を担う電子同士に働く有効な静電斥力(クーロン斥力)の効果が強い物質を呼びます。4f、5f 電子が電気伝導を担うセリウムやウランなどの化合物に見られる重い電子系や、3d 遷移金属の銅酸化物を中心とした高温超伝導物質、そして 4d 遷移金属のルテニウム酸化物の超伝導物質も強相関電子系の仲間です。

※3. モット絶縁体

電子それぞれの状態を記述するバンド理論では金属になることが予想されるにもかかわらず、電子間斥力の効果(電子相関効果)によって電子が局在している絶縁体を指します。銅酸化物高温超伝導体の母体となる絶縁体や、巨大磁気抵抗を示すマンガン酸化物の母体、本研究対象の Ca_2RuO_4 などが挙げられます。

※4. ルテニウム (Ru)

原子番号 44 の元素。元素周期表で鉄 (Fe) の真下に位置します。金属化した Ca_2RuO_4 の電気伝導は主にルテニウムに由来する電子が担っています。有機化合物の合成では触媒としてよく用いられます。また、コンピュータのハードディスクでは記憶容量を増やすのに使われています。

※5. カルシウム (Ca)

原子番号 20 の元素。元素周期表ではストロンチウム (Sr) の真上にあり、いずれも 2 価の正イオンになりやすく磁気的な性質は持っていません。 Ca_2RuO_4 のなかでは主に結晶格子の骨格をつくる役割を担います。

※6. ケルビン (K)

絶対温度の単位。-273.15 °C がゼロケルビンに対応し、1 ケルビンの温度差が 1 °C の温度差と等しくなるように定義されています。

※7. 非平衡定常状態 (Non-equilibrium steady state)

熱や物質の流れがあるために熱平衡状態にはないが、流れの大きさが変化しない状態。

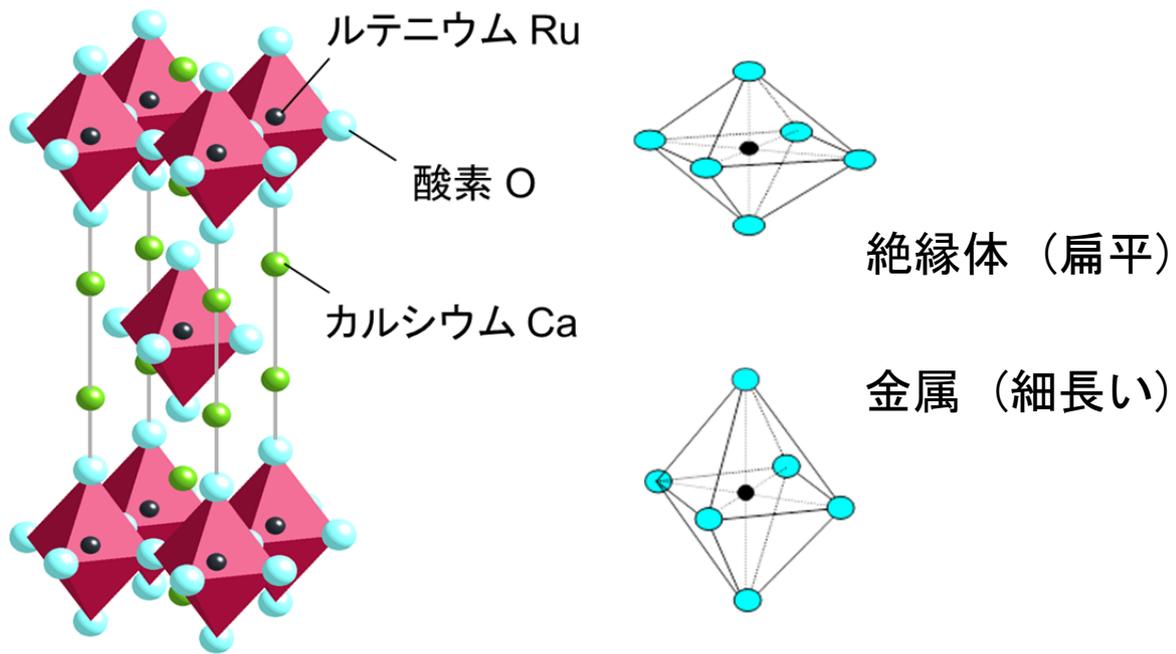


図 1. Ca_2RuO_4 の結晶構造。 RuO_6 八面体が平面上につながった層状構造をとります。 RuO_6 八面体が扁平のとき絶縁体、細長になると金属になります。

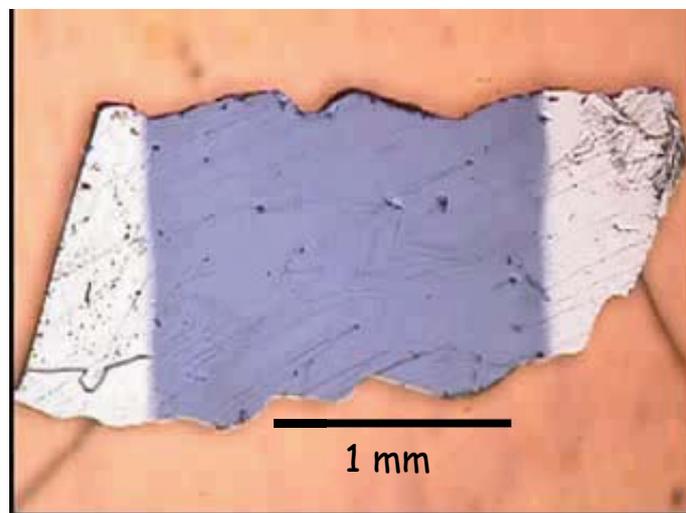


図 2. Ca_2RuO_4 の単結晶の写真。両端の明るい部分は、電場印加のための金の電極膜です。電場パルスによって絶縁体状態が金属化して平面方向に約 2% も縮みます。結晶の伸縮を示すビデオ動画は：
<http://www.nature.com/scientificreports>。

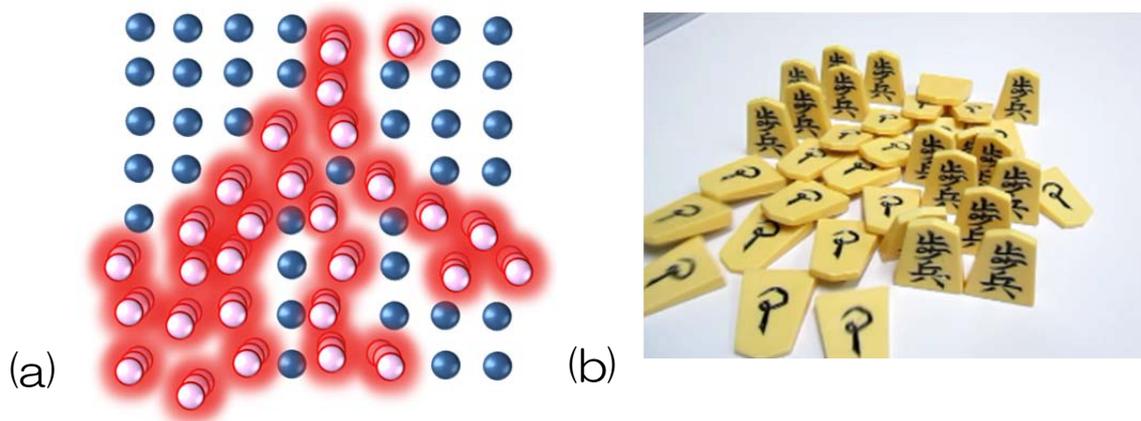


図3. モット絶縁体が電場刺激で金属化する現象の概念図と比喩図。(a)は電子が互いに避け合うことで規則正しく並んだ絶縁体状態が電場によって一気に崩れて金属になる様子で、濃い色の丸は絶縁体部分で動かない電子、薄い色の丸は金属化して流れる電子を表します。(b)の将棋倒しに例えることができます。

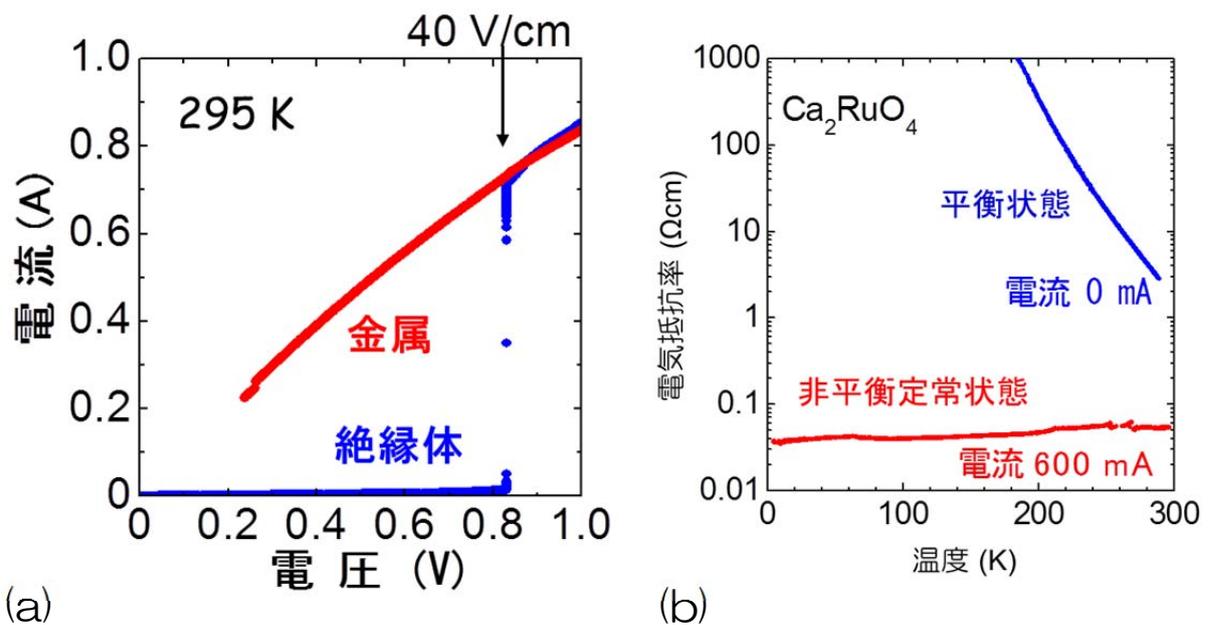


図4. Ca_2RuO_4 のスイッチング現象。(a) 室温で数ボルト以下の電圧の増減で絶縁体-金属間のスイッチングが起こります。0.25 V における両状態の電気抵抗の比は 100 倍以上にも達します。(b) 電流を流した非平衡定常状態では、本来出現しないはずの金属状態（電気抵抗率の小さな状態）を低温まで維持できます。