

強磁性と共存する新規高温超伝導デバイスの開発

北海道大学 大学院理学研究院・物理学部門 延兼啓純

Development of Novel High-Temperature Superconducting Devices Coexisting with
Ferromagnetism

Hiroyoshi Nobukane

Department of Physics, Hokkaido University

本研究では Ca_2RuO_4 微小単結晶をナノスケールに薄膜化することにより強磁性と共存する超伝導デバイスの開発を行った。複数の薄膜試料において2次元超伝導に特有な振る舞いであるベレジンスキー-コステルリッツ-サウレス転移が観測された。興味深いことに、外部磁場を印加することでその超伝導性が高められることを輸送測定により明らかにした。また、磁気測定によりナノ Ca_2RuO_4 では 180 K で強磁性転移を示し、130 K 以下では超伝導に由来する反磁性を観測した。この反磁性は外部磁場により強磁性秩序の方向を揃えることによってさらに大きくなる。つまり、 Ca_2RuO_4 ナノ結晶において超伝導と強磁性が共存しており、スピン三重項高温超伝導が実現している可能性がある。今回我々が発見したルテニウム酸化物ナノ結晶の高温超伝導体をベースとして、今後外部磁場に耐性のある高温超伝導デバイスやトポロジカル量子コンピュータへの応用の可能性が期待される。

We have developed superconducting devices coexisting with ferromagnetism by fabricating nanoscale thin films of Ca_2RuO_4 single crystals. The Berezinskii-Kosterlitz-Thouless transition, a characteristic of two-dimensional superconductivity, was observed in several thin film samples. Transport measurements revealed that applying an external magnetic field enhances superconductivity. Magnetic measurements also showed a ferromagnetic transition at 180 K in nanoscale Ca_2RuO_4 and a diamagnetic property below 130 K, originating from superconductivity. This diamagnetism is further enhanced by an external magnetic field's alignment of the ferromagnetic ordering. In Ca_2RuO_4 nanocrystals, superconductivity and ferromagnetism coexist, suggesting the possibility of realizing spin-triplet high-Tc superconductivity. Based on our discovery of high-Tc superconductivity in ruthenium oxide nanocrystals, this material could be applied to high-temperature superconducting devices tolerant of external magnetic fields and topological quantum computers.

1. はじめに

超伝導状態では電気抵抗がゼロとなるためエネルギーロスなく電気を運ぶことが出来る。室温超伝導物質を線材やデバイスに実用化することができれば、我々の社会にエネルギー革新が起きる。2020年に炭素-水素-硫黄化合物を超高圧下(267 GPa)にすることで超

伝導転移温度 $T_c = 287\text{K}$ (14°C) の室温超伝導になることが報告された [1]。今後“常圧における室温超伝導物質”の探索が加速することで、近い将来に超伝導実装社会が実現する可能性がある。また、超高压とは別のアプローチとして超伝導体をナノスケール化することで T_c が上昇することが報告されている。例えば、鉄系超伝導体 FeSe ではバルク結晶では $T_c = 9\text{K}$ であるのに対して、単層シートにすることで T_c が約 100K まで劇的に上昇している [2]。これらのことから超伝導実装社会の実現に向けた高温超伝導研究、特に常圧下における室温超伝導体の探索に多彩な物質選択かつナノ技術を取り入れることで T_c を制御する新たな転換期を迎えている。

超伝導を形成する電子対がスピン一重項状態であるとき、そのスピンは“反平行”となるため、原理的に外部磁場を印加すると破壊される。一方、スピン“平行” (スピン三重項状態) で電子対を形成することができれば磁場や温度などの外場に対して強靱な超伝導体となる可能性がある。つまり、より高い T_c となり室温超伝導実現の可能性を秘めている。またナノスケール薄膜の超伝導特性を明らかにすることは、室温動作超伝導デバイスや量子コンピュータへの応用の近道となる。

本研究では、スピン三重項状態の高温超伝導体を実現するために、ルテニウム酸化物 Ca_2RuO_4 のナノスケール単結晶に注目した。銅酸化物 La_2CuO_4 と同じ層状ペロブスカイト構造をもつ Ca_2RuO_4 は常圧で反強磁性モット絶縁体を示し [3]、元素置換、物理圧、電流・電場などの外部パラメータを制御することで、絶縁体から強磁性金属へ転移する。さらに $\sim 10\text{GPa}$ の圧力下では超伝導 ($T_c \sim 0.4\text{K}$) を示すことが報告されている [4]。一方、Ca を Sr に置換した Sr_2RuO_4 は低温まで金属状態を保ち $T_c = 1.5\text{K}$ で超伝導になる。つまり、ルテニウム酸化物のバルク結晶では超伝導状態が実現しているがその T_c はとても低く、銅酸化物において報告されているような高温超伝導はこれまで見つかっていない。そこで本研究では Ca_2RuO_4 のナノスケール単結晶においてバルク結晶とは異なる電子物性に注目しデバイス開発を行った。

2. 研究成果

2.1 デバイス作製

まず、ナノスケールの Ca_2RuO_4 単結晶を得るために固相反応法を用いて試料を作成した。作成した試料は X 線構造解析や組成分析を行い良質なナノ試料ができていることを確かめた。ナノ試料への電極作成は電子ビームリソグラフィーを用いた。微細試料において試料と電極間の良い電氣的接触を取ることは大変難しく、解決すべき問題である。そこで試料上へ金電極を蒸着する前段階として試料表面に反応性イオンエッチングを施すことで残留レジストを除去した。また、試料上に SEM を用いた電子線照射により試料と金電極の溶着を行った。その結果、接触抵抗を小さくすることに成功した。ただし、成功の可否には試料依存性もあり、今後エッチング条件や反応ガスや PMMA レジストの選択等を詰めていく必要がある。

2.2 電子輸送測定

上記の工程において導通確認ができた複数の試料について 4 端子法により電子輸送測定を行った。図 1 は Ca_2RuO_4 ナノ薄膜単結晶における抵抗率の温度依存性を示している。まず、ナノ Ca_2RuO_4 における室温の抵抗率は $\rho = 10^{-4} - 10^{-2}\Omega\text{cm}$ であった。これはバル

ク Ca_2RuO_4 へ 0.5 GPa 程度の圧力印加により実現する金属状態 (RuO_6 の八面体が c 軸方向に伸びた状態) に対応している。常圧下ではバルク Ca_2RuO_4 の抵抗率は $\rho \sim 6 \Omega\text{cm}$ 程度であり、温度を下げるにつれて絶縁体の振る舞いを示す。このことから室温における抵抗率を比較することによってナノ Ca_2RuO_4 とバルク Ca_2RuO_4 の電子状態が異なっていることがわかる。強局在領域ではバリアブルレンジホッピングに従っている。一方、低温で超伝導になる試料は高温側が弱局在ボーズグラスになっていることがわかった。

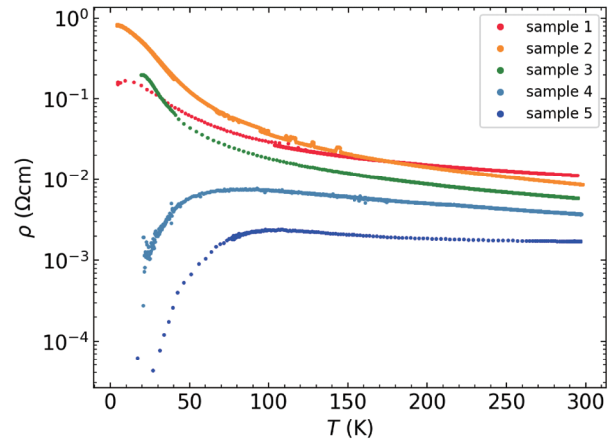


図 1: ナノスケール単結晶 Ca_2RuO_4 における抵抗の温度依存性

驚くべきことにナノ Ca_2RuO_4 を冷却することでおよそ 100 K から抵抗が減少し、ゼロ抵抗が観測された(図 1)。この高温超伝導の振る舞いはこれまでにバルク Ca_2RuO_4 では報告されておらず、単結晶をナノスケールに薄膜化することで得られた成果である。超伝導転移幅 ΔT はブロードであり、ゼロ抵抗状態から有限抵抗が発生する領域(オフセット T_c 付近)では 2 次元超伝導における Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 転移(渦-反渦の生成)が起きていることがわかった。また BKT 転移であることは電流-電圧 ($I-V$) 特性 $V \sim I^a$ の冪指数 a が 1 から 3 への“飛び”を示していることから明らかである。2 次元銅酸化物薄膜 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ においても BKT 転移が報告されており [5]、磁場中における抵抗の温度依存性は特にブロードである。このことから我々の結果におけるブロードな転移は強磁性と共存した超伝導(詳細は後述)における自発渦が発生した状態と見なすことが出来るかもしれない。

図 2(a) は、0.53 K での $I-V$ 特性の磁場依存性を示している。 $H=0$ において、明確な超

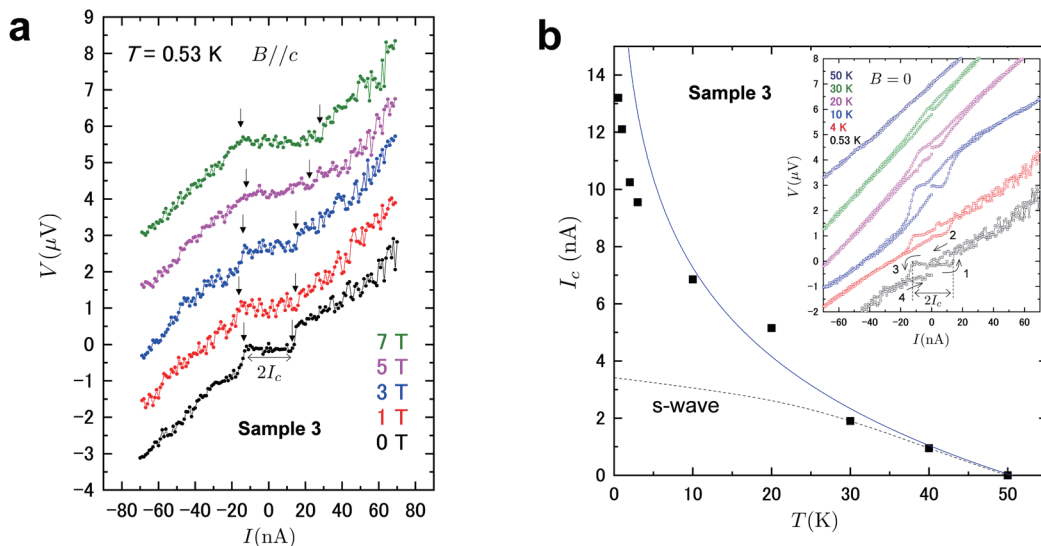


図 2: (a) $I-V$ 特性の磁場依存性。(b) 超伝導臨界電流 I_c の温度依存性。青実線と黒点線は p 波と s 波モデルによるフィッティングの結果。

伝導電流を観測した。通常のスピン三重項超伝導体では外部磁場印加によりその状態が破壊される。しかし、我々の試料では外部磁場によって超伝導電流の領域が広がっている。これは外部磁場が Ca_2RuO_4 の超伝導性をむしろ高めていることを意味する。図 2 (b) は超伝導臨界電流 I_c の温度依存性である。より低温になるとともに I_c の増加が観測された。これは s 波超伝導体モデルによるフィッティング(破線)では説明することができない。ここで、磁場印加が超伝導を増強していることをふまえ、スピン三重項超伝導の可能性に着目し、スピン三重項カイラル p 波超伝導ドメインがジョセフソンカップリングしている系におけるジョセフソン電流モデルを採用し解析を行った。このモデルでフィッティングした結果が図 2 (b) の青実線であり、我々の実験結果をよく説明できている。以上よりこの結果は Ca_2RuO_4 ナノ薄膜における高温超伝導状態がスピン三重項カイラル p 波であることを示唆している。

2.3 磁気特性

Ca_2RuO_4 の高温超伝導を実証するためにはその反磁性を明らかにすることが重要である。我々はナノ結晶で構成された粉末試料における精密磁化測定を行った。図 3 (a) は磁場中冷却時(FC)における磁化率の温度依存性である。高温側 ($T > 180\text{K}$) の常磁性状態における磁化率は、バルク Ca_2RuO_4 で報告されている値 $\chi \sim 5 \times 10^{-5} \text{emu/cm}^3$ とほぼ同程度である。一方、バルク Ca_2RuO_4 では 113K で反強磁性転移を示すのに対して、ナノ Ca_2RuO_4 では 180K で自発磁化による磁化率の急激な上昇を示した。M-H カーブもヒステリシスを示していることから、これは強磁性転移によるものである。そして 130K 以下では磁化率の大きな減少が観測された。我々はこれが超伝導由来の反磁性の振る舞いであることを評価するために、以下の解析を行った。ここでは 130K 付近の磁化率のピーク値(図 3 (a)破線)で差引くことで反磁性成分を抜き出した。その結果を図 3 (b) に示している。 10Oe における粉末試料における超伝導の体積分率はおよそ 9% となった。反磁性を示す物理現象としては超伝導の他に半金属における軌道反磁性などが考えられるが、我々の結果は半金属における反磁性よりも十分大きく、超伝導を反映した反磁性である。 7T でも反磁性成分は観測されており、磁場中での抵抗の温度依存性の結果とも整合性している。 Ca_2RuO_4 ナノ結晶における超伝導は外部磁場に対してロバストである。このことは I_c の低温での振る舞いがスピン三重項超伝導モデルで説明できたこととも矛盾しない。

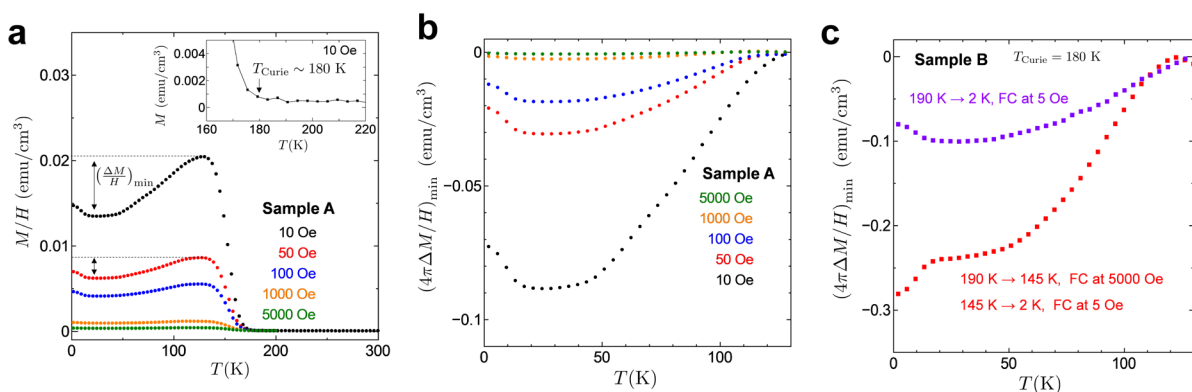


図 3 : (a) 磁場中冷却時における磁化率の温度依存性。(b) 各磁場における反磁性磁化成分。(c) 強磁性秩序の向きを揃えた時とそうでないときの反磁性磁化の比較。強磁性磁区を揃えたほうがより大きな反磁性磁化が観測された(赤点)。

超伝導と強磁性が共存する物質は限られており、その超伝導発現機構の解明のみならず外部擾乱に耐性のあるデバイス実現のためにもその高温超伝導物性の解明は重要である。Ca₂RuO₄ ナノ結晶の超伝導と強磁性の共存の可能性に着目し、以下のような磁化測定を行った。まず、 $T > T_{\text{Curie}} = 180 \text{ K}$ にて試料へ 5000 Oe を印加し、145 K まで冷却する。これによりナノ Ca₂RuO₄ 粒子の強磁性磁区を揃えることができる。次に 145 K にて磁場を 5000 Oe から FC 測定を行う磁場へ変えた後、145 K から 2 K までを FC による磁化率測定を行った。この測定方法により磁区を揃えた場合とそうでない場合(ランダムな磁区)の反磁性の振る舞いの違いを調べた。図 3 (c) は 5 Oe におけるそれぞれの場合の反磁性成分の温度依存性を示している。興味深いことに強磁性磁区を揃えた場合のほうが、磁区を揃えていない場合と比べて、より大きな反磁性を示している。つまり、これは強磁性秩序が超伝導を高めており、超伝導と強磁性が共存していることを意味する。

2.4 超伝導—絶縁体転移

2次元超伝導は膜厚、外部磁場・電場等によりその基底状態を超伝導から絶縁体まで変えられることが知られている(超伝導—絶縁体転移)。このような量子相転移点近傍では、スケーリング則や臨界指数によるユニバーサリティクラスがある。我々は、図 4 (a) に示すようにバイアス電流によって超伝導—絶縁体転移の観測に成功した。単純には、バイアス電流を大きくすることで超伝導ドメイン間のジョセフソンカップリングが切れ、有限な抵抗が発生していると解釈できる。臨界電流 $I_c = 100 \text{ nA}$ のときのシート抵抗は $16.5 \text{ k}\Omega$ ($\sim (8/\pi) h/4e^2$) であり、量子抵抗値を示している。20 K 以下の領域(水色)において I_c をパラメータとしたスケーリング解析を行ったところ、ユニバーサルカーブで表すことができた。更にこのときの臨界指数 $z\nu = 1.5$ ($= 3/2$) であった。同様に高温領域(橙色)も同様にスケーリング解析することができ、 $z\nu = 0.67$ ($= 2/3$) と決めることができた。以下では、これらの臨界指数の物理的意味について考察する。ここで、チャージ系における量子相転移では $z=1$ となる。 $\nu \sim 2/3$ (高温側)の臨界指数は disorder

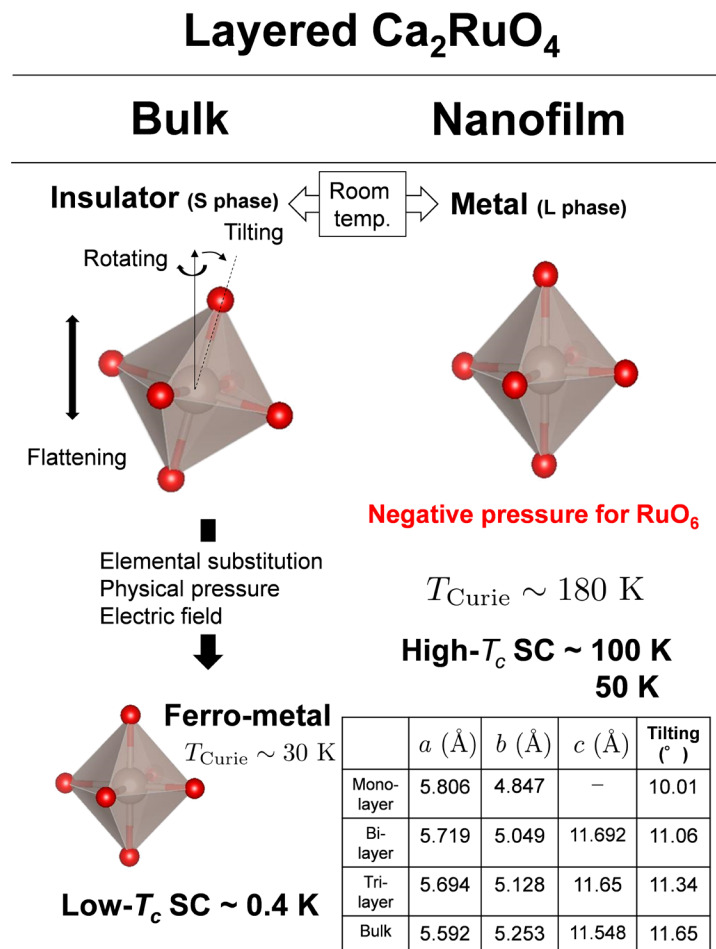


図 5: バルクとナノ結晶における基底状態の比較と第一原理計算の結果。

のないクリーンな2次元超伝導における(2+1)次元XYモデルのユニバーサリティクラスに属する。一方、 $\nu \sim 3/2$ (低温側)の臨界指数は、2次元超伝導のボーズグラス相のS-I転移によって説明されている。つまりこれは低温では量子揺らぎまたは電子相関による不均一さがより顕著に現れているからdisorder系における $\nu \sim 3/2$ が観測されたと推察している。

最後に本研究の Ca_2RuO_4 ナノ単結晶においてなぜ高温超伝導が発現したかについて議論する。 Ca_2RuO_4 は層状ペロブスカイト構造における RuO_6 八面体構造の歪み(扁平、傾き、回転)がその物性に深く関わっている。バルク Ca_2RuO_4 では図5に示すように RuO_6 八面体が3種類の歪を有するためにモット絶縁体になっている。 Sr_2RuO_4 は歪がなく、1.5Kで超伝導になる。一方、我々のナノ試料における実験結果は絶縁体的振る舞いというよりもむしろ、金属状態、さらに高温超伝導を示した。これは結晶の膜厚を薄くすることで、結晶内の圧力(結晶圧)が開放され、 RuO_6 八面体の歪が解消されたため、その電子状態が大きく変化したと考えられる。我々は第一原理計算により2次元伝導面が1、2、3層のときの a 、 b 、 c 軸、及び八面体の傾きがどのように変化するかを調べた。その結果、より膜厚が薄いほど、 c 軸長が伸び、八面体の傾きは小さくなることがわかった(図5表)。つまり、ナノ結晶では扁平と傾きによる歪が解消される。これは我々の実験結果と矛盾しない。したがって、ナノ結晶における負圧効果によりルテニウム酸化物において高温超伝導を実現することができたと考えている。

以上、電子輸送及び磁気測定により高温超伝導の観測に成功した。興味深い点は外部磁場が超伝導性を高める役割を果たしていることである。ナノ薄膜化によってバルク結晶と異なる量子状態を実現できており、ナノスケール超伝導体物性の新たな領域開拓への重要な知見を得ることができた。

4. 結論

本研究では Ca_2RuO_4 単結晶をナノ結晶化することで高温超伝導デバイスを開発した。興味深いことにその超伝導状態は外部磁場にロバストであり、超伝導臨界電流の温度依存性がカイラル p 波超伝導の特性を示している。さらに磁気測定の結果から強磁性と超伝導が共存していることを明らかにした。これらの結果は Ca_2RuO_4 ナノ結晶においてスピン三重項高温超伝導が実現していることを示唆する。本研究においてルテニウム酸化物超伝導体のバルクとナノ結晶では電子状態が異なることを明らかにした。ナノ結晶でスピン三重項超伝導が実現している可能性を見い出せたことは高温超伝導研究のブレイクスルーとなり得る。ルテニウム酸化物はスピン自由度による多彩な量子状態が期待されるため、銅酸化物高温超伝導にはない新しい物理が広がっている。今後は T_c のさらなる高温化の可能性を探索するとともに、以下のような強磁性高温超伝導の特徴を活かした革新的機能性の創出を目指している。

5. 謝辞

本研究は令和3年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

6. 参考文献

- [1] E. Snider *et al.*, Nature **586**, 373 (2020).
- [2] J. F. Ge *et al.*, Nature Mater. **14**, 285 (2015).
- [3] S. Nakatsuji, S. Ikeda and Y. Maeno, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1868 (1997).
- [4] P. L. Alireza *et al.*, J. Phys.: Cond. Matter **22**, 052202 (2010).
- [5] Y. Matsuda, S. Komiyama, T. Terashima, K. Shimura and Y. Bando, Phys. Rev. Lett. **69**, 3228 (1992).