

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
北海道大学 大学院工学研究院	助教	迫田 将仁

研究テーマ

高温超伝導を示す酸化物薄膜の開拓とデバイス化

研究報告

1. 研究の背景と目的

研究背景 — ヘリウムの枯渇懸念とエネルギー危機に直面して

超伝導デバイスは速度、応答周波数、感度、消費電力といった基本性能において、卓越した特性を有する。その応用例として、超伝導量子干渉 (SQUID) 磁束計や SIS ミキサなどが挙げられる。前者の SQUID 磁束計は、地磁気の10億分の1もの極めて小さな磁場を測定することが可能であり、脳・心磁計などの生体磁場検出や物性測定、地中深くの資源探索に用いられている。後者の SIS ミキサは、電波天文学において、宇宙から飛来する微弱電磁波の検出に用いられる。また、超伝導線材はエネルギーのロスがゼロである特性を持つ。そのため、超伝導マグネットや一部の送電線に用いられている。このような分野においては、超伝導素子・線材は代替の効かないとなっている。

これらの超伝導材料として、現在はニオブ系の化合物が広く普及している。しかし、ニオブの超伝導転移温度は9 Kと低温であるため、その冷却と低温環境維持のためには、大容量の電力を要する。また、その稼働のために冷媒であるヘリウムを用いることが必須となる。このヘリウムは、従来型天然ガスの副産物として採取される資源であるが、軽い元素であるため、いったん大気中に放出されると大気圏外に霧消しリサイクルができない。また、近年のシェールガスの台頭や、発展途上国におけるヘリウムの需要増加も起因して、その供給はますます不安定となっている。このような状況の中、未来の人類の産業技術を支えるためには、液体窒素などを用いてヘリウムフリーで省電力に超伝導を利用する状況を想定しなくてはならない。そこで20年後の実用化を想定して、ポストニオブ・高温超伝導エレクトロニクスへ向けた研究開発を、今からスタートさせる。

研究目的 — 液体窒素で動作するルテニウム酸化物薄膜の開拓

本研究では、高温超伝導材料の候補としてルテニウム酸化物の探索と、それらを用いた超伝導素子への発展を目的とする。ルテニウム系の酸化物超伝導体は、これまでの研究から外部磁場に対して壊れにくい“p波”とよばれる超伝導を形成することが分かっている。その中でも、 Ca_2RuO_4 を薄膜化することで高温超伝導が発現する可能性が、最近の論文で指摘されていた (H. Nobukane et al., *Sci. Rep.* **10**, 1239 (2020).)。これまでの報告や実験結果などから、高温超伝導の信ぴょう性が高まりつつあるこの黎明期に、本プロジェクトを開始する。 Ca_2RuO_4 に関しては、これまでにバルク試料で様々な物性が測定されてきたが、薄膜化の報告は非常に少ない。本研究では、ホームメイドの分子線エピタキシー (MBE) 装置がもつ最先端の成膜技術を駆使して、純良で高い結晶性をもつルテニウム酸化物を作製する。将来的に膜厚を10nm以下に超薄膜化することで、液体窒素温度において超伝導転移を示すルテニウム酸化物薄膜の作製を目指す。

物質探索において、薄膜試料はバルク試料と比較して有利な点が多い。MBE 薄膜は短時間の作製が可能で、合成試行の回転率が良いため、作製条件の最適化に有利である。また、MBE 法は半導体技術と互換性があるため、種々の電子デバイスへの直接の応用が可能である。

2. 研究成果および考察

酸化物用のホームメイドMBE装置（約8,000万円）を2019年3月に申請者の前所属の東京農工大学から北海道大学へ移管し、研究開始の2019年4月に立ち上げた（図1）。引っ越し後は配線配管・真空フランジ締めを自ら行い、早々にMBEシステムの稼働に成功した。移管費用を業者に見積もったところ400万円の費用がかかることを、自ら立ち上げることで100万円程度に抑えて、約300万円の節約を進めた。



図1. ホームメイド型分子線エピタキシーシステム。北海道大学へ移管後、約1か月での立ち上げに成功した。分光を用いた分子線制御システムを擁するなど、純良な薄膜試料の作製に適している。

分子線エピタキシー（MBE）法を用いて、Ca, Ruを電子ビームで加熱して分子線として基板上へ飛ばし、同時に酸素（ O_2 , O^* , O_3 ）を供給してCa-Ru-O化合物の薄膜を作製した。蒸着基板としてLaAlO₃, NdGaO₃, SrTiO₃, イットリア安定化ジルコニア（YSZ）などを用いた。In-situにおける反射高速電子線回折、X線回折 θ - 2θ スキャン、エネルギー分散X線スペクトル、電気抵抗率の温度依存性の測定により試料の結晶性・組成・物性を評価した。

図2はYSZ基板上に作製したCa-Ru-O系のX線回折の 2θ - θ スキャンの結果である。モル比Ca:Ru=2:1で元素を供給し、酸化源としてオゾン O_3 を用いた。 $2\theta = 32.6^\circ, 68.2^\circ$ においてそれぞれCa₂RuO₄ (020), (040)のb面に由来する回折ピークが観測された。分子線エピタキシー法を用いたCa₂RuO₄薄膜の作製に、世界で初めて成功した。

図3はYSZ基板上に作製したCa₂RuO₄の電気抵抗率の温度依存性である。60K以下では温度の減少と共に電気抵抗が上昇する半導体的振る舞いをする“S相”である。一方、60K以上では金属的な振る舞いとなっており、当初の目標であった“L相”に入っていることが分かる。従来、半導体的なふるまいであるCa₂RuO₄を、YSZ基板上に沿ってエピタキシャル成膜することで、実効的な圧力を印加し、金属に変貌したと考えられる。

今後はCa₂RuO₄の作製条件（Ca:Ru比、成膜温度、基板、酸素圧）を系統的に降って成膜を進めて、デバイスに適したレベルに純良化と結晶性の向上を進める。また、基板や膜厚などの条件を変えて、結晶の格子定数を縮める、または伸ばすことで超伝導化を進めて、ジョセフソン素子などへのデバイスへと展開する。

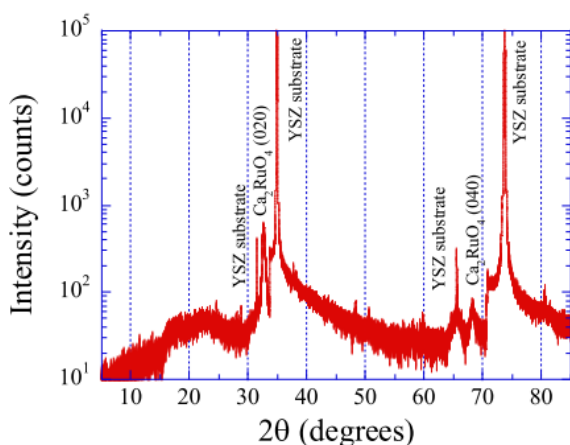


図2. イットリア安定化ジルコニア（YSZ）基板上で作製したCa-Ru-O系のX線回折 θ - 2θ スキャンの結果。Ca₂RuO₄のb面からの回折ピークが見られる。

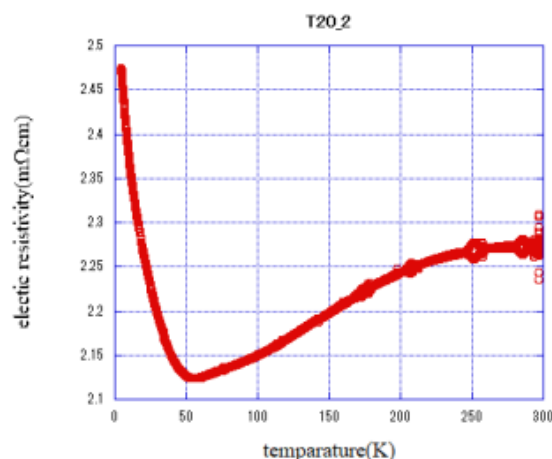


図3. イットリア安定化ジルコニア（YSZ）基板上で作製したCa-Ru-O系の電気抵抗率（縦軸）の温度（横軸）依存性。60K以下では温度の現象と共に電気抵抗が上昇する半導体的振る舞いである。一方60K以上では金属的振る舞いとなっており、当初の目標であった“L相”に入っていることが分かる。

3. 将来展望

今後の展望 ～ 超伝導デバイスの未来 ～

現在、超伝導の応用例は、SQUID磁束計・電磁波検出器・超伝導マグネット等に限定されている。身近な応用例としては、病院で用いられているMRIが挙げられる。MRIは患者に苦痛も被爆も伴わない検査方法でありながら、身体の内部状態を詳細に診ることができる優良な検査方法である。しかしながら、1回の検査で患者の負担が1万円程度になるなど、かかる費用はおおきく、その普及は一部の大病院に限定される。本研究により、超伝導材料の動作のために必要な低温環境設営を軽減し、実装技術・維持面におけるハードルを下げることで、超伝導装置の価格とランニングコストを削減する。これにより、MRI以外にも放射線検出器等の計測分野や、スイッチングが1ps以下の超高速電子デバイスの実用化も現実的となる。電子デバイスのみならず、リニアモーターカーなどに用いられる超伝導マグネットや、送電線などの線材への応用も可能となる。本研究は人類が直面しているエネルギー・資源危機の回避に貢献し、多様な分野への超伝導普及の起爆剤となることが期待される。

4. 研究発表

1. 東泉瑞希、丹田聡、迫田将仁、「分子線エピタキシー法を用いた様々な基板上でのCa-Ru-O化合物の作製」、『第81回応用物理学会春季学術講演会』、同志社大学、2020年9月（発表受理）
2. 棚橋 慧太、延兼 啓純、迫田 将仁、丹田 聡、能村 貴宏、「Ca₂RuO₄のナノ結晶化による格子と磁性の変調」、『第81回応用物理学会春季学術講演会』、同志社大学、2020年9月（発表受理）
3. 東泉瑞希、丹田聡、迫田将仁、「分子線エピタキシー法を用いた様々な基板上でのCa-Ru-O化合物の作製」、『第67回応用物理学会春季学術講演会』、13a-B406-10、上智大学、2020年3月
4. 棚橋 慧太、能村 貴宏、延兼 啓純、迫田 将仁、丹田 聡、「Ca₂RuO₄ナノ結晶への酸素含有量制御により現れた強磁性相」、『第67回応用物理学会春季学術講演会』、13a-B406-9、上智大学、2020年3月
5. 東泉瑞希、迫田将仁、丹田聡、「Ru酸化物超伝導薄膜の開拓」、『第80回応用物理学会春季学術講演会』、19p-C213-8、北海道大学、2019年9月