

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
北海道大学 大学院理学研究院	助教	延兼 啓純

研究テーマ

強磁性と共存する高温超伝導における革新的機能性の創出

研究報告

1. 研究の背景と目的

超伝導状態では電気抵抗がゼロとなるために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新規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 $T_c = 287\text{ K}(14^\circ\text{C})$ の室温超伝導になることが報告された。今後“常圧における室温超伝導物質”の探索が加速していくことで、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、超高圧極限下とは異なる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 のバルク結晶は $T_c = 9\text{ K}$ であるのに対して、単層シートにすることで T_c が約 100 K まで劇的に上昇している。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は多彩な物質選択、かつナノ加工技術を取り入れることが T_c を制御する鍵となる。

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における革新的機能性を実現するために、ルテニウム酸化物 Ca_2RuO_4 のナノスケール単結晶の電子状態に注目した。

2. 研究成果および考察

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により行った(図 1)。微細加工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。特に、本研究では SF_6 ガスを用いた。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を詰めていく必要がある。

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 2 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 0.5GPa 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で、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。

ナノスケール Ca_2RuO_4 を冷却するとおよそ 100 K から抵抗が減少し、ゼロ抵抗が観測された(図 2)。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初めて得られた成

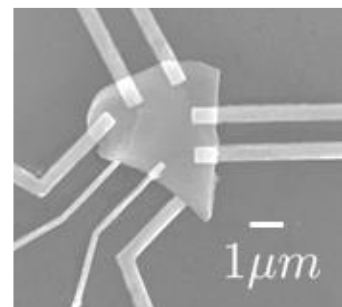


図 1: Ca_2RuO_4 単結晶
デバイス

果である。 T_c は2つのタイプがあり、約100Kと50-60Kであった。この T_c の試料依存性については現在も調査中である。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 $V \sim I^\alpha$ の冪指数 α 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、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における自発渦が発生した状態と推察できる。

図3(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している。図3(b)は超伝導臨界電流 I_c の温度依存性である。より低温にするにつれて 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強化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た系におけるジョセフソン電流モデルで解析を行った。このモデルで我々の結果をよくフィットできる(図3(b)青実線)。従って、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。

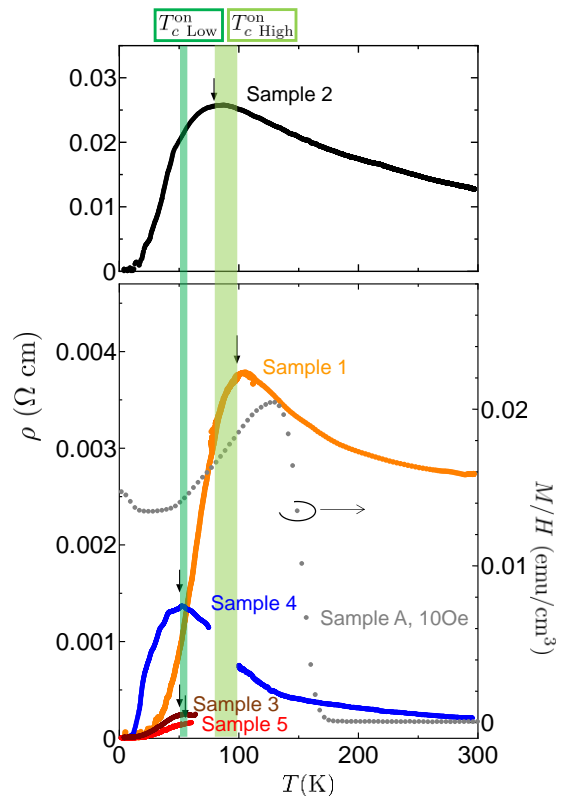


図3: ナノスケール Ca_2RuO_4 の抵抗の温度依存性

ジョセフソンカップリングした系におけるジョセフソン電流モデルで解析を行った。このモデルで我々の結果をよくフィットできる(図3(b)青実線)。従って、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。

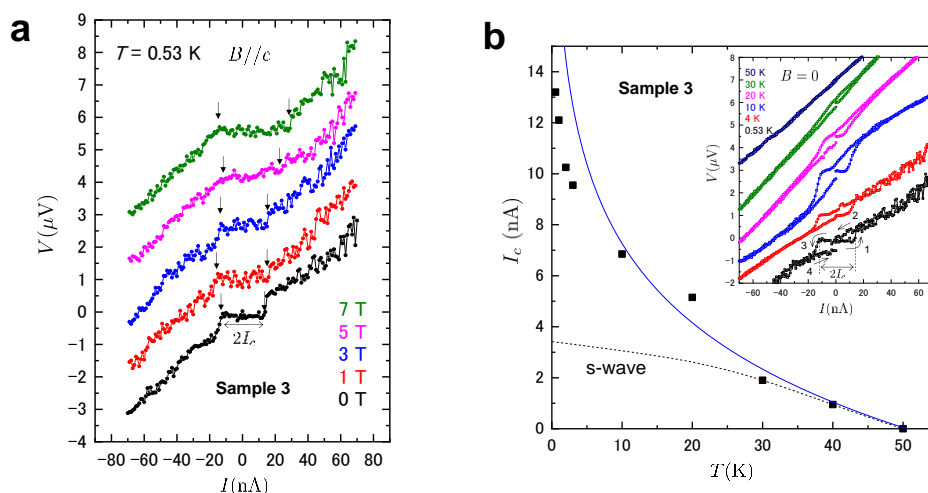


図3: (a) $I-V$ 特性の磁場依存性. (b) 超伝導臨界電流 I_c の温度依存性. 青実線と黒点線は p 波と s 波モデルによるフィッティングの結果.

3. 将来展望

本研究で得られた成果によりルテニウム酸化物高温超伝導は、スピン-重項である銅酸化物高温超伝導にはない新しい物理が広がっており、 T_c のさらなる高温化の可能性や強磁性高温超伝導の特徴を生かした量子デバイスの実現が期待できる。

4. 研究発表

学術論文

1. "Extraordinary alternating metal-insulator transitions in CaRuO_3 ultrathin films at integer multiples of 25 Å of thickness", M. Sakoda, H. Nobukane, S. Shimoda and S. Tanda, Physical Review B, **104**, 195420 (2021).

学会発表

1. "High- T_c superconductivity in 2D ruthenates: Relation to charge and spin density wave"
H. Nobukane, K. Yanagihara, Y. Kunisada, Y. Ogasawara, K. Isono, K. Nomura, K. Tanahashi, T. Nomura and S. Tanda, International School and workshop on Electronic Crystals ECRYS-2022, August 8-20, 2022, Corse, France, Invited talk (予定)
2. "Superconductor-insulator transition in a two-dimensional ruthenate"
H. Nobukane, K. Yanagihara, Y. Kunisada, Y. Ogasawara, K. Isono, K. Nomura, K. Tanahashi, T. Nomura and S. Tanda, Localisation 2022, August 25-30, 2022, Sapporo, Japan, Oral (予定)
3. "High-temperature superconductivity in two dimensional Ca_2RuO_4 : Signature of triplet pairing"
H. Nobukane, K. Yanagihara, Y. Kunisada, Y. Ogasawara, K. Isono, K. Nomura, K. Tanahashi, T. Nomura and S. Tanda, 29th International Conference on Low-Temperature Physics, August 18-24, 2022, Sapporo, Japan, Poster (予定)
4. "Co-appearance of high- T_c superconductivity and ferromagnetism in Ca_2RuO_4 nanocrystals",
H. Nobukane, K. Yanagihara, Y. Kunisada, Y. Ogasawara, K. Isono, K. Nomura, K. Tanahashi, T. Nomura, T. Akiyama, and S. Tanda,
The APS March Meeting 2021, March 15-19, 2021, ONLINE, Oral
5. "25Å周期の膜厚で引き起こる金属絶縁体転移の発見" 迫田将仁, 延兼啓純, 下田周平, 丹田聡
応用物理学会 春季学術講演会, 青山学院大学相模原キャンパス+オンライン, 2022年3月22~26日, 口頭発表
6. "鉄をドーピングした NbS_2 の超伝導" 延兼啓純, 宇野瑛莉香, 田畑裕一, 尾形涼介, 酒部大樹, 丹田聡
日本物理学会 第77回年次大会, オンライン開催, 2022年3月15~19日, 口頭発表
7. "ナノスケール NbS_3 の輸送現象(II)" 福田雄太, 江花昭哉, 小野寺鴻敏, 延兼啓純, 稲垣克彦, 丹田聡
日本物理学会 第77回年次大会, オンライン開催, 2022年3月15~19日, 口頭発表
8. "膜厚に依存する周期的な金属絶縁体転移の発見" 迫田将仁, 延兼啓純, 下田周平, 丹田聡
日本物理学会 2021年秋季大会, オンライン開催, 2021年9月20~23日, 口頭発表