

ルテニウム酸化物の超伝導と磁性

前野悦輝*

Superconductivity and Magnetism of Ruthenium Oxides

Yoshiteru MAENO*



*前野悦輝 フェロー

Recent activities and research achievements at the Toyota Riken-Kyoto University Research Center (TRiKUC) are reported. Thirty years have passed since the discovery of superconductivity in the layered ruthenium oxide Sr_2RuO_4 , but regardless of international research efforts over the years, its unconventional superconducting state remains unresolved. We investigated the spin state of its superconducting electron pairs by muon spin rotation (μSR) and confirmed the spin-singlet-like behavior. We also summarize the discrepancies between the results obtained with different experimental techniques and introduce experiments using piezoelectric devices that examine these differences more directly. Next, we introduce our recent results on the ruthenium oxide RuO_2 as a candidate material for “altermagnets”, which have recently attracted much attention as the third-kind of magnetic material, in contrast to ferromagnetic and antiferromagnetic materials.

豊田理研-京都大学連携拠点 (TRiKUC) での最近の活動と研究成果について報告する。層状ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 の超伝導発見から30年が経過したが、継続的で国際的な研究活動にかかわらず、その非従来型超伝導状態は未解明のままである。本稿では、超伝導電子対のスピン状態を新たにミュオンスピン回転 (μSR) で調べた結果、スピナー重項的な振る舞いを検証した研究について述べる。また、異なる実験手法での結果の間での矛盾点をまとめ、それらの相違点をより直接的に吟味するピエゾ素子を用いた実験について紹介する。次に、強磁性体・反強磁性体に対する第3の磁性体として最近注目が集まっている「アルター磁性体」の候補物質としてのルテニウム酸化物 RuO_2 についての我々の研究成果を紹介する。

1. はじめに

京都大学高等研究院との連携研究拠点 (豊田理研・京大連携拠点, Toyota Riken – Kyoto Univ. Research Center: TRiKUC)¹⁾ で現在進めている研究の狙いと、国際共同研究を含む活動成果について報告する。まず、第2節で本研究の中心課題である、層状ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 の超伝導研究の進捗を解説する。これに関して、日本物理学会刊行の *J. Phys. Soc. Jpn.* から依頼された招待レビュー論文²⁾ と、*Nature Physics* 誌からの Perspective 招待論文³⁾ を発表した。また、第3節では触媒としての利用も盛んなルチル型ルテニウム酸化物 RuO_2 についての単結晶育成と物性研究について述べる。 RuO_2 は、最近第3の磁性体「Altermagnet: アルター磁性体 (交替磁性体, 交代磁性体)」の典型物質になりうると注目が集まっている。しかし我々の研究結果から、高純度の RuO_2 単結晶は常磁性体であることが決定的になった。

2. Sr_2RuO_4 の超伝導

2.1. 矛盾点の鮮明化とその解明に向けて

「量子物質」とは、量子力学特有の効果が顕在化した物質群をさし、超伝導体、強相関電子系、スピン・軌道相互作用の顕著な系、トポロジカル物質など広範にわたる。層状ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 は典型的な現代的量子物質である：電子同士のクーロン斥力の効果が顕著な強相関電子系特有の「非従来型」の超伝導を示し、スピン・軌道相互作用の効果も大きい複数のバンドからなる電子構造を持つ。 Sr_2RuO_4 の超伝導発見⁴⁾ から30年が経過したが、研究成果の集積にもかかわらず、その非従来型超伝導状態は未解明のままである。先端量子物質の超伝導体として典型的ともいえる Sr_2RuO_4 (超伝導転移温度 $T_c = 1.5 \text{ K}$) についてのこれまでの研究成果とその完全理解をはばむ問題点をまとめると^{2,3)}：

- ①電子対はスピナー重項的な振る舞いをする、
- ②時間反転対称性を破る (TRSB)、
- ③2次元 (2D) または2成分の秩序変数を持つ、
- ④一軸圧力下での比熱と弾性熱量効果の実験結果は②や③と矛盾する。

2025年2月17日 受理

*豊田理化学研究所フェロー

京都大学名誉教授, Ph.D.

豊田理研-京大連携拠点連携拠点教授

専門分野: 低温物理学, 量子物質

これらを踏まえて、超伝導秩序変数として有力な候補をまとめたのが図1であり³⁾、以下ではこれらについてさらに詳しく述べる。4つの候補は全て①のスピン一重項電子対の秩序変数で、右下は以前のスピン三重項 p 波状態が候補から外れたことを表している。

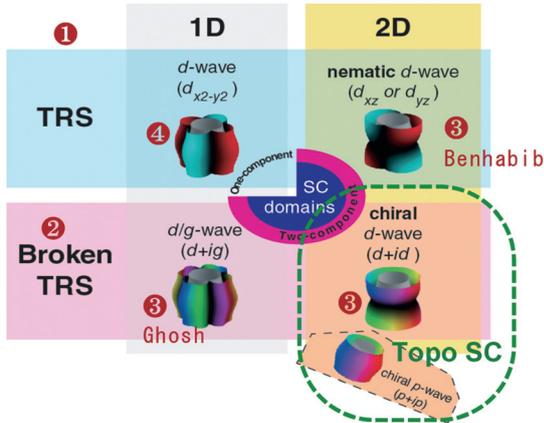


図1 Sr_2RuO_4 の超伝導秩序変数として有力な候補と超伝導ギャップ³⁾。波数空間でのギャップの色は位相を表す。二つの行は、超伝導状態になると自発的に時間反転対称性 (TRS) が破れるか否かの違いで、二つの列は秩序変数が1次元 (1D) か2次元 (2D) かを表す。また、緑の破線内はトポロジカル超伝導状態。丸囲み数字は本文での箇条書き項目に対応する。

図1の超伝導対称性モデルのうち②と③を満たす秩序変数は2成分の3種で、特に緑の破線のトポロジカル超伝導状態は、TRSの破れや横波超音波のとびなど多くの実験結果を説明できる。しかしながら、右列の2次元秩序変数での超伝導エネルギーギャップには対称性から要請される水平ラインノード (波数 $k_x=0$ で超伝導エネルギーギャップがゼロ) がある。これは、 RuO_2 面内より面間の電子同士の方が超伝導電子対形成に有利ということを意味し、円筒状のフェルミ面を持つ擬2次元性の強い物質であることと一見矛盾する。このパラドックスを説明できる理論モデルとして、ルテニウムの異なる4d軌道 (d_{xy} と $\{d_{xz}, d_{yz}\}$) の電子の間でスピン三重項の対形成が起こる可能性が実際の多バンドの電子構造に基づく計算から提案されている⁵⁾。図2はそのような電子対の実空間描像の模式図である。軌道状態を基底とするとスピン三重項電子対であるが、バンド基底ではスピン一重項の振る舞いをするため、実験と矛盾しない。

これまでの多くの実験から、超伝導ギャップに線状のノードもしくはギャップがきわめて小さくなる構造があることはほぼ確実である^{6,7)}。しかし、これらの実験からは垂直方向のラインノードだけなのか、あるいはそれに加えて水平ラインノードもあるのかの判定には至っていない。水平ラインノードの存在は、 RuO_2 に平行な面で磁場方向を精密制御した比熱の結果を説明するために必要である²⁾。水平ラインノードの存在が確立した場合、

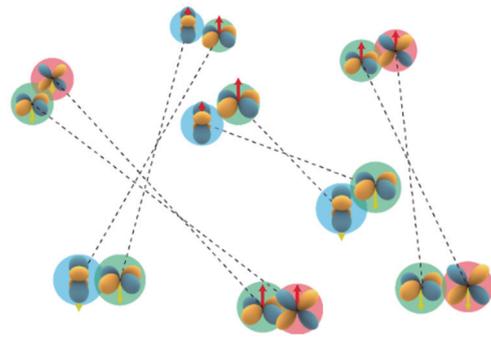


図2 異なる軌道の間での電子対 (スピン三重項、軌道間反対称、偶パリティ) の実空間での描像。色の異なる円はルテニウムの4d電子の3つの γ 軌道を表す。矢印は電子スピンの状態で、 $|\uparrow\rangle + |\uparrow\rangle$ のスピン三重項状態 ($S=1, S_z=0$) を表す。

軌道間電子対形成 (スピン三重項、軌道間反対称、偶パリティ) というこれまでに実証された例のない新奇な超伝導状態が実現しているのかどうかを実験的に直接検証する必要がある。どのような現象にこのような新奇な超伝導状態ならではの決定的な特徴が現れるのかの理論的提案が待たれる。

2.2. ミュオンスピン回転 (μSR) によるスピン磁化率の研究

超伝導をなう電子対のスピンと軌道角運動を決定することは、超伝導状態の理解にとって基本情報となる。しかしながらマイスナー効果による遮蔽電流の生む反磁性磁化のために、通常の磁化測定からマイクロなスピン磁化率の情報を得るのは容易ではない。そこで超伝導電子対のスピン状態の観測に最も有効な手法として核磁気共鳴 (NMR) が広く使われている。しかしながら、導電性が非常に高い物質の場合、高周波パルスの印加によって過熱が起こりうる。実際、 Sr_2RuO_4 では10 ms程度の短時間で常伝導状態のナイトシフトが、超伝導状態のものとして扱われてきたことが超伝導発見から25年後に明らかになった^{8,9)}。そして、以前に考えられてきたスピン三重項の電子対ではなく、スピン一重項的な電子対による超伝導の振る舞いが明らかになった。一方、緩和時間 T_1 の測定には長時間を要するので、初期の過熱の影響は小さく、超伝導状態の特性が正しく報告されてきた。NMR以外のマイクロな手法としてスピン偏極中性子散乱がある。しかしながらブラッグピーク強度の中性子スピン方向依存性から原子核位置での磁化を抽出する測定には長時間を要するため、このマイクロ磁化の磁場・温度依存性を明らかにしたうえで結論を得るのは容易でない。実際、以前の結論は最近の低磁場での測定によって覆された¹⁰⁾。

そこで我々は相補的な第3の手法としてミュオンスピン回転 (μSR) によるスピン磁化率の決定に取り組んでいる。2022年になってスイスのパウル・シェラー研究所

表1 超伝導状態のスピンの状態を観測するための様々な手法. 数値はSr₂RuO₄の実験での例.

実験手法	交流磁化率 χ_{AC}	直流磁化 M	スピン偏極中性子散乱 $M @ \text{nuclei}$	NMRナイトシフト $K = K_{orb} + K_{spin}$ $K_{spin} = A_{hf} \chi_{spin}$	μ SRナイトシフト $K = K_{dipole} + K_{contact}$
測定量	軌道マイスナー電流による遮蔽効果	マイスナー効果による磁束排斥	原子核位置での磁化 (すべての原子核)	原子核位置での磁場と交換磁場 (RuやOに応じて様々な各スピン I_{nuc})	ミュオン位置での磁場と接触磁場 $S_{\mu} = 1/2$
スピン信号強度 (Sr ₂ RuO ₄)	軌道反磁性より小さい	軌道反磁性より小さい	0.1%	0.2~0.5% (2000~5000 ppm)	0.02% (150 ppm) 軌道反磁性と同程度の大きさ
分解能	—	—	±6% (データ点あたり 52 h)	±5% (データ点あたり 5 h)	±1% (データ点あたり 2 h)

(PSI) に精密ナイトシフトの測定に適した装置FLAMEが稼働を開始したので、2023年12月と2024年10月に、TRiKUCで育成したSr₂RuO₄の高純度単結晶試料を持ち込んで現地での実験に参加した。

表1はSr₂RuO₄のスピン磁化率測定の場合について、これら3つのマイクロ測定手法の特徴を交流磁化率・直流磁化によるバルク測定と合わせて比較している。相互インダクタンスコイルを用いた低周波数での交流磁化率測定は、実部がマイスナー効果による遮蔽効果、虚部が超伝導転移温度 T_c 近傍での遮蔽電流によるエネルギー散逸に敏感であるため T_c の精密決定に適している。直流磁化は表面遮蔽電流ではなく、バルクの磁束変化を検出できる。スピン偏極中性子では十分な統計精度を得るためにデータ1点あたりに数十時間を要する。NMRではマイスナー反磁性に比べて大きなスピン寄与がナイトシフトにあるのが最大の利点といえる。 μ SRでは観測信号の単純さから、外部磁場の値に対して僅か3 ppmの高精度でナイトシフトが決定できる。ただしSr₂RuO₄の場合、シフトの値はNMRより一桁小さく、マイスナー効果による反磁性効果を差し引いてスピン成分を抽出するのが容易ではないことが分かった。

Sr₂RuO₄に打ち込まれた正ミュオンが停止する位置やそれに伴う格子変形と電子状態の変化は、バンド計算(LDA + μ)によって詳しく研究されている^{11, 12}。図3に

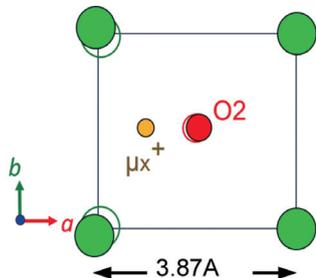


図3 バンド計算 (LDA + μ) によるSr₂RuO₄に打ち込まれた正ミュオン μ^+ の停止位置. RuO₆八面体の頂点酸素O²⁻から1.0 Åの距離でSr²⁺イオンとの間に止まり、平均寿命2.2 μ sで陽電子とニュートリノ・反ニュートリノに崩壊する。実験では崩壊時のミュオンスピン方向に強く放射される陽電子の分布を測定する。

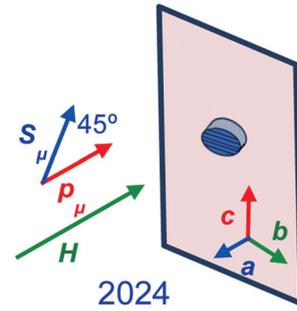


図4 μ SR実験の配置. 結晶 a 軸に平行な磁場 H とミュオンの入射運動量 p_{μ} に対してミュオンのスピン S_{μ} は45度傾斜した方向 (Transverse Field, TF) で、歳差運動の周波数からミュオンの感じる磁場を測定する。FLAMEでは冷凍機の試料位置を移動できるため、単結晶試料は薄い銅板に固定し、印加磁場の精確測定用の銀板と交互に測定する。

示すようにミュオンはRuO₆八面体の頂点酸素近くに停止する。実験は図4の配置で行った。式1に示すように、 μ SRの歳差運動の周波数シフト (ナイトシフト K_{μ}) は外部印加磁場 $\mu_0 H_{ext} \equiv B_{ext}$ とミュオンのスピンの感じる磁場 B_{μ} との差を反映し、線幅はミュオン磁場の不均一性を反映する。

$$K_{\mu} = \frac{B_{ext} \cdot (B_{\mu} - B_{ext})}{B_{ext}^2} \quad (式1)$$

$$B_{\mu} = B_{ext} + B_{dipole} + B_{contact} + \mu_0 H_{Lorentz} + \mu_0 H_{demag} \quad (式2)$$

$$K_{dipole} + K_{contact} = K_{dip, Meissner} + \{K_{dip, Pauli} + K_{contact, Pauli}\} = K_{dip, Meissner} + K_{spin} \quad (式3)$$

式2は B_{μ} に対する様々な寄与を表すが、 $H_{Lorentz}$ はミュオンが試料の内部であることを反映し¹³、今回の実験では試料の形状に依存する反磁場 H_{demag} とほぼ打ち消し合っている。この補正以外の部分は(式3)のように双極子磁場とミュオン・電子のスピン間相互作用の項からなる。双極子磁場 K_{dipole} は磁束格子内の反磁性 $K_{dip, Pauli}$ と伝導電子のパウリ磁性 $K_{dip, Meissner}$ によるもので、バルクの直流磁化の測定値に対応する。磁束格子内の反磁性に対しては、Sr₂RuO₄の物質パラメータを踏まえた理論結果

を用いる¹⁴⁾。特に磁場が a 軸から1度傾いた場合の理論結果が、今回の実験とよく対応している。またNMRと同様、パウリ偏極した電子の寄与として、スピン間相互作用の項 $K_{\text{contact,Pauli}}$ は双極子相互作用の項 $K_{\text{dip,Pauli}}$ に比例すると仮定する。このようにして μSR 実験結果から求めたスピン磁化率 K_{spin} の温度依存性を示したのが図5である。まず今回の実験で Sr_2RuO_4 の常伝導状態のミュオンナイトシフトの値が $H//a$ の場合に約 -150 ppmであることを初めて決定できた。磁場測定の標準として用いる銀では $+100$ ppmとなるため¹⁵⁾、スピン間相互作用 $K_{\text{contact,Pauli}}$ は符号も異なる。 Sr_2RuO_4 でナイトシフトが負となることは幸運といえる；反磁性による寄与が負になるのに対して超伝導電子対のスピン磁化率減少は正の方向に現れることになるのでその減少の有無が明確に判定できる。実際、外部磁場 0.5 T近傍でナイトシフトが正方向に変化するため、超伝導状態でスピン磁化率が減少することが定性的にも結論できた。しかしながら理論による磁束格子の反磁性効果は実験より明らかに大きくなっており、今後は直流磁化の直接測定に基づく、より正確な反磁性の補正が必要になる。

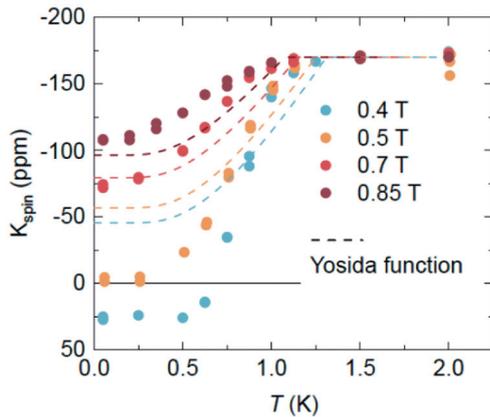


図5 Sr_2RuO_4 に対する様々な磁場でのミュオンナイトシフトの温度依存性。丸印は実験データから理論で予想される磁束格子内でのマイスナー反磁性効果を差し引いたもの。破線は等方的な超伝導ギャップの場合の芳田関数で、磁場で誘起される準粒子の効果も考慮している。(松木久和)

2.3. 異なる手法の実験結果の相互矛盾点の鮮明化

最近の研究進展を踏まえても Sr_2RuO_4 の非従来型超伝導の全容が解明できていないのが現状であるが、異なる手法の実験結果の間の矛盾点は鮮明になった³⁾。第2節の冒頭に箇条書きにした通り、 Sr_2RuO_4 の超伝導では主に二つの顕著な性質が報告されている。その一つは【②時間反転対称性を破る (TRSB)】ことで、 T_c 以下で自発的に内部磁場が発生することが μSR のいくつもの研究グループから再現性良く報告されている¹⁶⁻²⁰⁾。特に一軸圧力印加でフェルミ面の再構築 (リフシツ転移) に伴い T_c が 1.5 Kから 3.5 Kにまで上昇する際に、超伝導転移温度とTRSBを破る超伝導への転移温度とが分裂すること¹⁹⁾が、今年度に行った再現実験でも検証された。これは同時に図1の下の方の②で示した候補のように超伝導秩序変数が2成分からなることも示す。もう一つは【③2次元 (2D) または2成分の秩序変数を持つ】ことで、横波超音波の音速が T_c で飛びを示す特異な性質から秩序変数の対称性点群の既約表現が絞り込まれ^{2,21,22)}、図1の③で示す右の列の候補のような2次元秩序変数、もしくは左下の1次元2成分秩序変数であることを示す。

ところが【④一軸圧力下での比熱²³⁾と弾性熱量効果²⁴⁾の実験結果は②や③と矛盾する】ことが報告されている。すなわちミュオンで観測された超伝導転移温度の分裂を示す信号は全く観測されなかった。これは明らかなパラドックスで、正しい実験結果の解釈の違いの問題なのか、矛盾する実験結果なのかを解明する必要がある。この矛盾点を一軸圧力印加での歪 ε に対する T_c の変化に関する定性的・定量的特徴の視点でまとめたのが表2である。異なる方向の歪 ε_i に対する T_c の変化がゼロ歪のところではV字型のキックを示すかどうかは、結晶の対称性と秩序変数から定性的に決まる。また、2次相転移に対するエーレンフェストの関係式

$$\left(\frac{\partial T_c}{\partial \varepsilon_i}\right)^2 = \frac{-T_c \Delta c_i}{\Delta C_P} \quad (\text{式4})$$

表2 異なる実験手法間での超伝導転移温度 T_c の変化に関する値の比較

比較量	特性	μSR / 超音波	一軸圧印加
T_c の圧縮・伸長歪依存性	①キック (定性的)	μSR での[100]方向の一軸歪印加での2段転移は、 T_c の変化にキックを生む	T_c の一軸性歪 ε_{100} 依存性 (Watson ²⁵⁾)にはキックがない
	②初期勾配 (定量的)	横波超音波 c_{11} と縦波超音波 $(c_{11}-c_{12})/2$ の飛びから、 T_c の[100]一軸歪依存性は 1.08 K/% ³⁾	T_c の一軸性歪 ε_{100} 依存性 (Watson ²⁵⁾)は 0.125 K/% 静水圧効果と[001]一軸圧から、面内2軸性歪依存性は 0.32 K/% ³⁾
T_c のせん断歪依存性	③キック (定性的)	横波超音波 c_{66} の飛びから、[110]一軸歪印加で T_c の変化にはキック	T_c の一軸性歪 ε_{110} 依存性 (Jerzembek ²⁶⁾)にはキックがない
	④初期勾配 (定量的)	横波超音波 c_{66} の飛びから、 T_c の[110]一軸歪依存性は 33 mK/% (Benhabib ²¹⁾), 380 mK/% (Ghosh ²²⁾)	[110]一軸圧, [001]一軸圧, 静水圧での T_c 変化を組み合わせて、 T_c の[110]一軸歪依存性は 5.2 mK/% (Jerzembek ²⁶⁾)

によって、異なる方向の歪 ε_i に対する T_c の変化率が、超音波のそれぞれのモードに対する弾性常数 c_i と比熱 C_p の T_c における飛びの比と定量的に関係付けられる。この分析から、 T_c 対 ε_i のキックの有無についての実験事実相互矛盾があり、 T_c 対 ε_i の勾配について定量的に誤差の範囲を大きく超えた不一致があることがわかる。

2.4. 矛盾点解明のための研究

我々は表2にまとめた異なる実験手法の間での矛盾点をより直接的な方法で解明して解決に導くための研究を進めている。その方法と経過を以下に紹介する。図6(a)のように様々なピエゾ素子に Sr_2RuO_4 の単結晶を貼り付け、ピエゾ素子に加える電圧で試料歪を制御しつつ交流磁化率から T_c の変化を検出する。図6(b, c)に示すように光学クライオスタットで30 K程度まで冷却した顕微画像を相関イメージング分析することで、結晶の熱収縮およびピエゾ素子による伸長の局所的歪を定量化できる。

図6(a)の単結晶・ピエゾ素子ユニットを交流磁化率測定コイルに装着し、ヘリウム3冷凍機で T_c の歪み依存

性を測った結果の例を図7に示す。これらの測定から表2の各項目について、一軸圧力・静水圧力を組み合わせた結果と超音波・ μSR 結果との間での直接比較を進めている。

3. アルター磁性体と RuO_2

強磁性体・反強磁性体に次ぐ、第3種の磁性体として最近注目されているのが「Altermagnets: アルター磁性体 (交替磁性体, 交代磁性体, 交変磁性体)」²⁷⁾である (図8)。これは従来、反強磁性体として扱われてきたが、結晶格子の変形に伴う対称性のためにパリティと時間反転対称性 (TRS) が破れ、波数空間の方向によって強磁性体のような大きな交換エネルギーギャップが生じる磁性体である²⁸⁾。超伝導ギャップとのアナロジーでは、強磁性体は s 波超伝導体のような等方的ギャップ、反強磁性体は常伝導金属のようなゼロギャップを持つものに対して、アルター磁性体は d 波超伝導体のような異方的ギャップを持つ。スピン流や巨大な異常ホール効果が期待されることから、スピントロニクス分野でも関心が

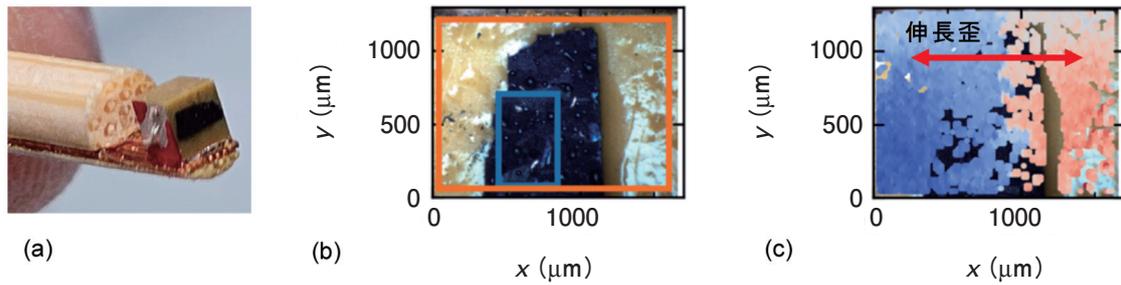


図6 (a) ピエゾ素子 ($2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$) にエポキシで接着させた Sr_2RuO_4 の単結晶薄片 (厚み $30 \mu\text{m}$)。 (b) 光学クライオスタット中の Sr_2RuO_4 単結晶の光学顕微鏡像。四角枠は相関イメージングを行う領域を示す。 (c) 相関イメージング画像。室温でピエゾ素子への100 Vの電圧印加で、青は左・赤は右への変位を表し、結晶の伸長歪が定量化できる。(G. Mattoni)

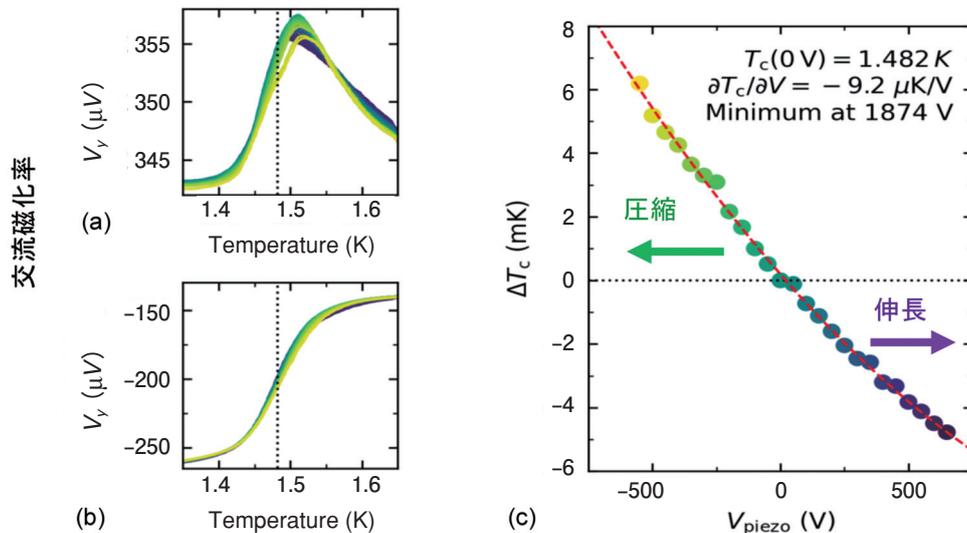


図7 Sr_2RuO_4 の超伝導転移温度 T_c の精密決定を行う交流磁化率 (17.7 kHz) の (a) 虚部と (b) 実部の変化。 (c) ピエゾ電圧印加による圧縮・伸長に伴う T_c の変化。ピエゾ素子への電圧1000 Vは0.30%の歪 ε に対応。(G. Mattoni)



図8 アブストラクトに“altomagnet”を含むプレプリントサーバーへの掲載論文数の経年変化 (2025年2月9日現在)

高い。その中で理論からは最大の交換ギャップを持つと期待されるのがルチル型のルテニウム酸化物 RuO_2 である。 RuO_2 は従来常磁性金属と考えられてきたが、2017年になって反強磁性体の性質が報告されている²⁹⁾。ところが磁気転移を示さないという最近の報告もあり、アルター磁性体としての観点からも早急に決着をつける必要がある。

そこで我々は RuO_2 の純良単結晶育成に取り組み、図9に示すような比較的大型で残留抵抗比 (RRR) が400に達する高純度の結晶を得た。磁化測定に加えて、東北大・大阪大との共同研究での角度分解型光電子分光 (ARPES) とバンド計算結果との比較から、これらの結晶は非磁性であることを明らかにした³⁰⁾。ARPESからは、バルク電子状態にはない、バルクのディラック点に由来するトポロジカル表面状態がフェルミレベル近傍に強く表れた。 RuO_2 は水の電気分解での酸素発生反応 (OER) に有効な触媒としてよく知られているが、その高い表面導電性にトポロジカル表面状態が寄与している可能性があり、我々の研究結果は、「トポロジカル触媒」としての新たな視点が重要になる可能性も示唆している。

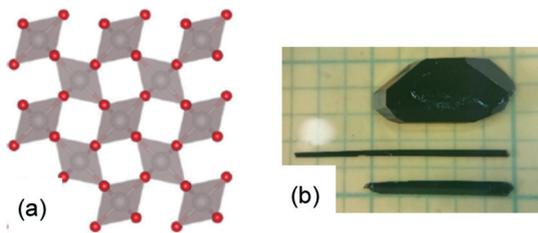


図9 (a) ルチル型 RuO_2 の結晶構造(001)面。ルテニウム (灰色)・酸素 (赤丸) の八面体の変形のために回転・並進・スピン反転の対称性を持つ。(b) RuO_2 単結晶。(101)面に広がった結晶および[001]方向に長いファイバー状の結晶が主に得られる。目盛りは1 mm。

4. その他の活動成果

本年度のそのほかの主な出版論文の内容は以下のとおりである。まず Sr_2RuO_4 の常伝導状態の量子物質としての性質に関して、La置換での電子ドーピングによってリフシット転移点近傍で異常な負の熱起電力が生じることを東京理科大学との共同研究で観測し、電子構造の変化で説明できることを示した³¹⁾。また、東京大学物性研究所との共同研究で、ARPESによって特異な表面状態を観測した³²⁾。類縁のモット絶縁体 Ca_2RuO_4 の電流による電子状態の変化については、試料の磁化の温度依存性を内部温度計とみなした解析から、電気抵抗の変化は試料内部の顕著なジュール発熱と試料内温度分布の不均一性で説明可能であることを示した³³⁾。

我々が発見したトポロジカル電子状態を持つ超伝導体 CaSb_2 について、様々な元素置換による T_c の変化を調べた³⁴⁾。また、カゴメ格子物質 CsV_3Sb_5 の超伝導状態での磁場中比熱が、本来示さないはずの非自明な6回対称性を持つことを明らかにした³⁵⁾。水素化合物の高温超伝導については、一部の問題になった報告にとどまらず、残念なことに分野全般に対する批判もある。そこで、これまでの発表論文を吟味して、これらの高温超伝導現象そのものの信頼性はゆるがないことをアピールする論文を国際的なメンバーとの共著で発表した³⁵⁾。

尚、豊田理研スカラーとの共同研究も進めた。2024年度共同研究Step 1の大多哲史准教授 (静岡大学) のグループと、がん細胞などの異常を磁性ナノ粒子の磁気緩和から検出する技術開発に必要な、各種交流磁化率コイルの作製とそれらを用いたナノ磁性体の周波数特性の測定をTRiKUCでも行った。

TRiKUCでは、昨年度に転出した池田特定助教の後任として松木久和特定助教が着任した。また、Thomas Johnson博士がJSPS-PDフェローとして着任、インドのIIT Kanpur校の大学院生Shubhankar Paul氏がJSTのSakuraプログラムの招へい者 (受入の主責任者は京都大工学研究科の米澤進吾教授) に選ばれて、研究メンバーが5名となった。

5. まとめと展望

量子物質としての現代的要素を兼ね備えた典型物質である Sr_2RuO_4 の非従来型超伝導状態の徹底解明に向けて、避けて通れないパラドックスを鮮明にした。それらの解決に向けて互いに矛盾する実験結果の仲立ちをするような独自のアプローチで研究を進めている。「第三の磁性体」Altomagnet (アルター磁性) で交換分裂エネルギーが最大になりうる物質として注目されている RuO_2 について、高純度単結晶は磁気転移を示さないことを明らかにした。しかしトポロジカル表面状態の存在やフェルミ液体金属としての性質は、さらなる研究の価

値が十分ある。また、非磁性元素置換でRuO₂の磁気転移を誘起することを目指した物質開発も行っている。

謝 辞

本稿の内容は主に、Giordano Mattoni, 松木久和, Thomas Johnson, Shubhankar Paul, 池田敦俊, Jake Bobowski, Rustem Khasanov, Jonas Krieger, Thomas Hicken, Hubertus Luetkens との共同研究の成果である。また、米澤進吾, 石田憲二, 北川俊作, 髭本 亘, 市岡優典の各氏には有用な議論をしていただいた。さらに、TRiKUCの運営を強力にご支援いただいている天野浩所長・菊池常務理事をはじめとする豊田理化学研究所の関係各位, 北川進特別教授をはじめとする京都大学高等研究院の関係各位, TRiKUCの児玉知子, 土橋明美の各氏に御礼申し上げたい。

参 考 文 献

- 1) <http://trikuc.jp/>
- 2) Y. Maeno, S. Yonezawa and Aline Ramires, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **93** (2024) 062001-1-45. DOI: 10.7566/JPSJ.93.062001
- 3) Y. Maeno, A. Ikeda and G. Mattoni, *Nature Physics*, **20** (2024) 1712-1718. DOI: 10.1038/s41567-024-02656-0
- 4) Y. Maeno, H. Hashimoto, K. Yoshida, S. Nishizaki, T. Fujita, J. G. Bednorz and F. Lichtenberg, *Nature*, **372** (1994) 532.
- 5) H. G. Suh, H. Menke, P. M. R. Brydon, C. Timm, A. Ramires and D. F. Agterberg, *Phys. Rev. Res.*, **2** (2020) 032023.
- 6) E. Mueller, Y. Iguchi, F. Jerzembeck, J. O. Rodriguez, M. Romanelli, E. Abarca-Morales, A. Markou, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, G. Oh, C. W. Hicks, A. P. Mackenzie, Y. Maeno, V. Madhavan and K. A. Moler, *Phys. Rev. B*, **110** (2024) L100502.
- 7) J. F. Landaeta, K. Semeniuk, J. Aretz, K. Shirer, D. A. Sokolov, N. Kikugawa, Y. Maeno, I. Bonalde, J. Schmalian, A. P. Mackenzie and E. Hassinger, *Phys. Rev. B*, **110** (2024) L100503.
- 8) A. Pustogow, Y. Luo, A. Chronister, Y.-S. Su, D. A. Sokolov, F. Jerzembeck, A. P. Mackenzie, C. W. Hicks, N. Kikugawa, S. Raghu, E. D. Bauer and S. E. Brown, *Nature*, **574** (2019) 72.
- 9) K. Ishida, M. Manago, K. Kinjo and Y. Maeno, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **89** (2020) 034712.
- 10) A. N. Petsch, M. Zhu, M. Enderle, Z. Q. Mao, Y. Maeno, I. I. Mazin and S. M. Hayden, *Phys. Rev. Lett.*, **125** (2020) 217004.
- 11) B. M. Huddart, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **127** (2021) 237002.
- 12) S. J. Blundell and T. Lancaster, *Appl. Phys. Rev.*, **10** (2023) 021316.
- 13) A. Amato and E. Morenzoni, "Introduction to Muon Spin Spectroscopy" (Springer, 2024).
- 14) Y. Amano, M. Ishihara, M. Ichioka, N. Nakai and K. Machida, *Phys. Rev. B*, **91** (2015) 144513.
- 15) F. Hotz, T. Arh, Z. Guguchia, D. Das, C. Wang, M. Gornilsek, A. Zorko and H. Luetkens, *J. Phys. Conf. Ser.*, **2462** (2023) 012041.
- 16) G. Luke, Y. Fudamoto, K. Kojima, M. Larkin, B. Nachumi, Y. Uemura, J. Sonier, Y. Maeno, Z. Mao, Y. Mori and D. Agterberg, *Physica B*, **289-290** (2000) 373.
- 17) W. Higemoto, A. Koda, R. Kadono, Y. Yoshida and Y. Onuki, *JPS Conf. Proc.*, **2** (2014) 010202.
- 18) T. Shiroka, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 134527.
- 19) V. Grinenko, S. Ghosh, R. Sarkar, J.-C. Orain, A. Nikitin, M. Elender, D. Das, Z. Guguchia, F. Bruckner, M. E. Barber, J. Park, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, J. S. Bobowski, T. Miyoshi, Y. Maeno, A. P. Mackenzie, H. Luetkens, C. W. Hicks and H.-H. Klauss, *Nat. Phys.*, **17** (2021) 748.
- 20) V. Grinenko, D. Das, R. Gupta, B. Zinkl, N. Kikugawa, Y. Maeno, C. W. Hicks, H.-H. Klauss, M. Sigrist and R. Khasanov, *Nat. Commun.*, **12** (2021) 3920.
- 21) S. Benhabib, C. Lupien, I. Paul, L. Berges, M. Dion, M. Nardone, A. Zitouni, Z. Q. Mao, Y. Maeno, A. Georges, L. Taillefer and C. Proust, *Nat. Phys.*, **17** (2021) 194.
- 22) S. Ghosh, A. Shekhter, F. Jerzembeck, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, M. Brando, A. P. Mackenzie, C. W. Hicks and B. J. Ramshaw, *Nat. Phys.*, **17** (2021) 199.
- 23) Y.-S. Li, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, F. Jerzembeck, A. S. Gibbs, Y. Maeno, C. W. Hicks, J. Schmalian, M. Nicklas and A. P. Mackenzie, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **118** (2021) 226504.
- 24) Y.-S. Li, M. Garst, J. Schmalian, S. Ghosh, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, C. W. Hicks, F. Jerzembeck, M. S. Ikeda, Z. Hu, B. J. Ramshaw, A. W. Rost, M. Nicklas and A. P. Mackenzie, *Nature*, **607** (2022) 276.
- 25) C. A. Watson, A. S. Gibbs, A. P. Mackenzie, C. W. Hicks and K. A. Moler, *Phys. Rev. B*, **98** (2018) 094521.
- 26) F. Jerzembeck, Y.-S. Li, G. Palle, Z. Hu, M. Biderang, N. Kikugawa, D. A. Sokolov, S. Ghosh, B. J. Ramshaw, T. Scaffidi, M. Nicklas, J. Schmalian, A. P. Mackenzie and C. W. Hicks, *Phys. Rev. B*, **110** (2024) 064514.
- 27) L. Šmejkal, J. Sinova and T. Jungwirth, *Phys. Rev. X*, **12** (2022) 040501.
- 28) M. Naka, S. Hayami, H. Kusunose, Y. Yanagi, Y. Motome and H. Seo, *Nat. Commun.*, **10** (2019) 4305.
- 29) T. Berlijn, P. Snijders, O. Delaire, H.-D. Zhou, T. Maier, H.-B. Cao, S.-X. Chi, M. Matsuda, Y. Wang, M. Koehler, P. Kent and H. Weitering, *Phys. Rev. Lett.*, **118** (2017) 077201.
- 30) T. Osumi, K. Yamauchi, S. Souma, P. Shubhankar, A. Honma, K. Nakayama, K. Ozawa, M. Kitamura, K. Horiba, H. Kumigashira, C. Bigi, F. Bertran, T. Oguchi, T. Takahashi, Y. Maeno and T. Sato, 2025. arXiv:2501.10649

-
- 31) R. Nishinakayama, Y. J. Sato, T. Yamanaka, Y. Maeno, H. Yaguchi, N. Kikugawa and R. Okazaki, *Phys. Rev. Res.*, **6** (2024) 023222.
- 32) T. Kondo, M. Ochi, S. Akebi, Y. Dong, H. Taniguchi, Y. Maeno and S. Shin, *Phys. Rev. B*, **109** (2024) L241107.
- 33) G. Mattoni, K. Fukushima, S. Yonezawa, F. Nakamura and Y. Maeno, *Phys. Rev. Mater.*, **8** (2024) 074411.
- 34) A. Ikeda, S. Yonezawa, Y. Maeno, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **93** (2024) 075002.
- 35) K. Fukushima, K. Obata, S. Yamane, Y. Hu, Y. Li, Y. Yao, Z. Wang, Y. Maeno and S. Yonezawa, *Nat. Commun.*, **15**, (2024) 2888.
- 36) G. S. Boebinger, A. V. Chubukov, I. R. Fisher, F. M. Grosche, P. J. Hirschfeld, S. R. Julian, B. Keimer, S. A. Kivelson, A. P. Mackenzie, Y. Maeno, J. Orenstein, B. J. Ramshaw, S. Sachdev, J. Schmalian and M. Vojta, *Nat. Rev. Phys.*, **7** (2025) 2-3.