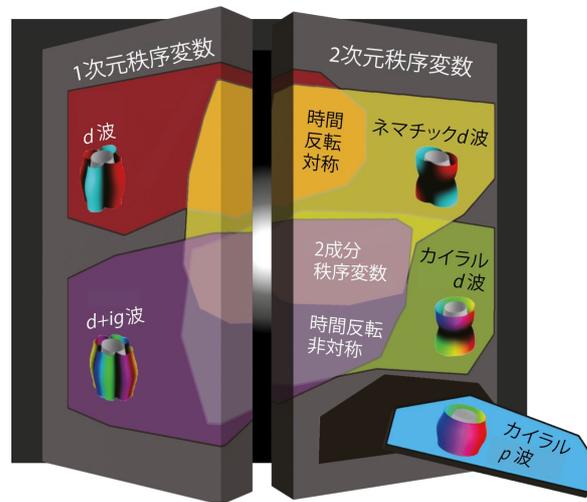


超伝導の真理の扉は開くのか

—ルテニウム酸化物の超伝導発見から 30 年—

概要

銅酸化物や鉄系化合物の高温超伝導体や重い電子系超伝導体と並び、ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 は非従来型の超伝導体の典型例として世界的に盛んに研究されてきました。この超伝導が日本で発見されてから今年でちょうど 30 年になります。この超伝導体の研究を通して、専門家による測定技術の定説がこれまで何度かつがえり、現代の物理学の先端実験技術の成熟とともにその理解が深まってきました。しかしながら、現時点でこのルテニウム酸化物の超伝導状態はまだ謎のままです。同じ測定技術を使った研究者の間では結論は一致するものの、異なる測定手法の実験の間に深刻な矛盾が浮き彫りになって超伝導状態の完全解明を阻んでいます。具体的にはトポロジカル超伝導状態を支持するミュオンや超音波の実験結果と、比熱や弾性熱量効果の実験結果とが相いれないのです。これらの矛盾を解くべく、これまでに検証例のないスピン三重項・軌道間電子ペアリングの理論モデルも議論されています。前野悦輝 京都大学高等研究院連携拠点教授らは、これらの研究の現状をより広い分野の研究者向けに解説し、本論文にまとめました。本論文は、2024 年 11 月 11 日（日本時間 12 日）に英国の国際学術誌「ネイチャー・フィジックス」のパースペクティブ招待論文としてオンライン掲載および出版されました。



超伝導状態の完全解明にいたる真理の扉 ストロンチウム・ルテニウム酸化物の超伝導状態として有力な候補。右下は最近の実験成果によって棄却された状態。(G. Mattoni 作成)

1. 背景

超伝導体の電気抵抗は温度を下げるとある温度以下で完全にゼロになります。超伝導体は病院での磁気共鳴画像 (MRI) やリニア新幹線などに使われて応用も広がっています。様々な超伝導体の中で、約 40 年前に発見された銅の酸化物は、それまでの常識をくつがえす高温超伝導体として、発見の翌年にノーベル賞の対象になるなど大きな話題になりました。この銅酸化物と同じ結晶構造のルテニウム酸化物の超伝導は、前野らによって 1994 年に発見されました。銅酸化物と同様、電子同士に働く力が重要な非従来型の超伝導体として、世界的に活発な研究が行われてきました。当初の研究では、電子の持つ磁石の性質を保ったままで対になった電子が抵抗なく流れる画期的な超伝導体であると考えられていましたが、最近その結果は訂正されました。また、近年ではトポロジカルな性質を持つ超伝導体としても注目され、発見以来継続的に研究されてきました。しかも、きわめて純度が高く劣化しない単結晶試料が作れることから、非従来型超伝導の状態を完全に理解できるまれな例として期待されています。しかしながら、長年の研究にもかかわらずその超伝導状態の本質は現代の物理学でまだ理解できていません。このルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 の超伝導発見からちょうど 30 年にあたり、ネイチャー・フィジックス誌の招待論文として、その研究の現状となぜ完全な解明に至っていないのかを解説しました。

2. 研究手法・成果

層状ルテニウム酸化物 Sr_2RuO_4 は、ひずみの無い単純な結晶構造をもち、化学的に安定で高純度の単結晶試料が作れ、超伝導転移温度 1.5 ケルビン以上の温度では典型的な金属として扱えることから、世界的に数多くの実験・理論研究が行われてきました。また、その常伝導状態の電子構造が詳細にわたり定量的に理解できている点は、銅酸化物、鉄系、重い電子系などの非従来型超伝導体が示すエキゾチックな金属状態とは一線を画しています。それにもかかわらず、いくつかの基本的な実験手法による定説の解釈の間で矛盾点があることも浮き彫りになっています。

これまでの多くのミュオンスピン回転の実験から、ルテニウム酸化物の超伝導状態では自発的に磁場が生じており、トポロジカル超伝導状態を示唆する結果が得られていました。この超伝導体の研究から開発された、結晶の一方向に圧力を正確にかける装置を使うと、超伝導転移温度が倍増します。最近のミュオン実験から、一軸圧力のもとでの倍増に伴って、超伝導状態がトポロジカルではない超伝導状態から低温でトポロジカルな状態へと 2 段階の転移をすることが明らかになりました。圧縮歪を伝える超音波の音速は、超伝導転移温度で不連続に変化することが知られています。ところが、ルテニウム酸化物の場合、ずれ歪の超音波の場合でも音速が不連続的に変化するという、通常の超伝導体にはない特異な振る舞いが観測され、これはミュオンの実験結果の解釈と符合します。これとは対照的に、一軸圧力のもとでの比熱測定では超伝導の 2 段階転移は観測されず、ミュオンの結果と矛盾します。さらに、様々な方向の一軸圧力のもとでの超伝導転移温度の変化の精密測定の結果は、超音波から導かれる超伝導状態と矛盾することがわかりました。

これらは強相関電子系の非従来型超伝導を完全に理解することの難しさを示しており、本論文では真理の解明に向けたこれらの研究努力の現状を分かりやすく解説しています。

3. 波及効果、今後の予定

このルテニウム酸化物は元素置換でモット絶縁体となる、いわゆる強相関電子系であり、スピン・軌道相互作用や多軌道・多バンドの電子状態という、現代の物性物理学において量子物質の電子構造の理解

に本質的に重要となる典型要素を兼ね備えています。したがって超伝導状態の完全解明は、超伝導に関する現代物理学にとって重要な課題といえますが、それを阻む現在のいくつかの矛盾点を定量的に明らかにしたことで、それらを解きほぐす道筋が見えてきたといえます。この超伝導体の真理の扉を開くことは、現代の超伝導研究にとって重要なチャレンジとなっています。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、豊田理化学研究所シニアフェロー制度と京都大学高等研究院からの支援、および日本学術振興会 (JSPS) 科学研究費補助金 JP22H01168、JP24H01659、京都大学研究財団からの補助を受けて行いました。

<用語解説>

- 1. 非従来型超伝導** 超伝導のメカニズムを説明するバーディーン・クーパー・シュリーファー理論 (BCS 理論) の基本的枠組みでは説明できない超伝導。電子の対 (クーパー対) が合成スピンゼロ (スピン一重項)・角運動量ゼロ (s 波) 以外の超伝導状態を指す。銅酸化物や鉄系、セリウムやウランを含む重い電子系の超伝導体の多くは、非従来型に分類されます。
- 2. ミュオンスピン回転** 電子の約 200 倍の質量をもつ素粒子ミュオンを試料に打ち込み、ミュオンが崩壊した後の陽電子の放出方向の分布から、試料内部の磁気状態を明らかにする実験手法。
- 3. トポロジカル超伝導** 超伝導体の中ではすべての電子の波がそろったコヒーレントな状態になりますが、その状態が位相幾何学的に特殊な状態の超伝導を指します。通常の超伝導体とは異なり、電子からマヨラナ準粒子という特異な状態が出現して、量子計算に応用できると考えられています。ルテニウム酸化物の場合は、クーパー対の軌道運動がトポロジカルな性質を持つ可能性があります。
- 4. スピン軌道相互作用** 電子の持つスピンと電子の運動の間に生じる関係性。一般に原子番号の大きな元素の電子で大きくなり、物質の性質を決める重要な役割を果たします。
- 5. 電子軌道** 電子雲の広がり (波動関数) を表す。金属や超伝導体では、伝導電子を供給する原子によって、いくつかの軌道 (多軌道) を取る電子状態が重要となります。ルテニウム酸化物の超伝導体では、ルテニウムの 4d 電子の軌道のうち d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} の 3 つの軌道が伝導電子をにないます。

<研究者のコメント>

「ルテニウム酸化物の超伝導体は、これまで 30 年間にわたって、超伝導研究の先端測定手法の常識を何度かくつがえしてきました。この解説論文でこの超伝導の完全解明を阻む問題点を定量的に整理することができたので、それらの矛盾を解きほぐす道筋が見えてきました。現在、これをもとに新に発案した実験を進めているところです。」 (前野)

<論文タイトルと著者>

タイトル: Thirty years of puzzling superconductivity in Sr_2RuO_4 30 年間におよぶ Sr_2RuO_4 の超伝導の謎

著者: Yoshiteru Maeno, Atsutoshi Ikeda, Giordano Mattoni

掲載誌: *Nature Physics* **20**, 1712 – 1718 (2024), DOI: 10.1038/s41567-024-02656-0

著者所属・職位:

前野 悦輝: 京都大学高等研究院 豊田理研-京大連携拠点 (TRiKUC)・連携拠点教授

(兼：京都大学名誉教授、豊田理化学研究所フェロー)

池田 敦俊：京都大学高等研究院 豊田理研-京大連携拠点 (TRiKUC)・特定助教

(現：京都大学工学研究科 電子工学専攻・助教)

ジョルダノー マットーニ：京都大学高等研究院 豊田理研-京大連携拠点 (TRiKUC)・特定助教

<参考図表>

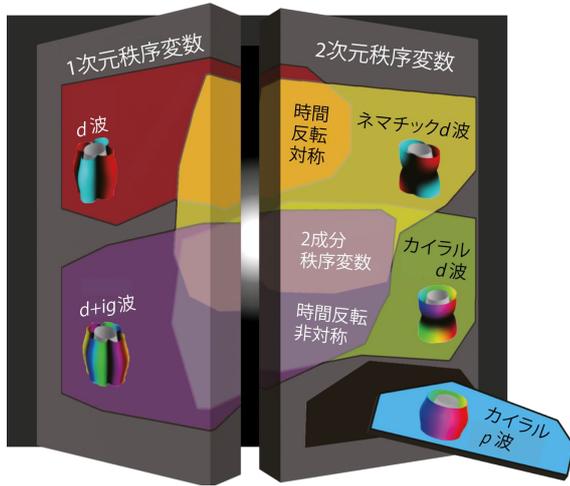


図 1. 超伝導状態の完全解明にいたる真理の扉 ストロンチウム・ルテニウム酸化物の超伝導状態として有力な候補の性質と超伝導秩序変数を示します。超伝導状態を表す秩序変数は、1次元か2次元か、また時間反転対称性 (TRS) を破るかどうかによって分類されます。右下は最近の実験成果によって棄却された状態です。(G. Mattoni 作成)

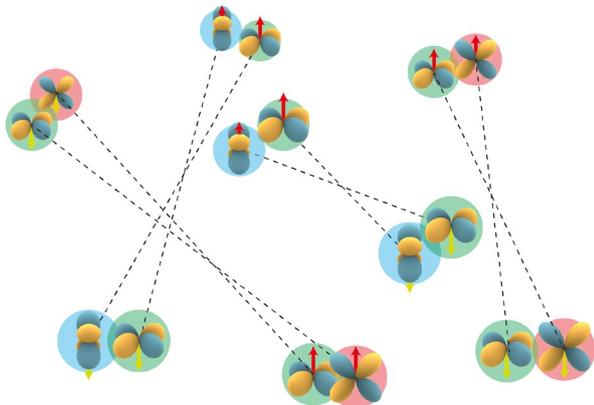


図 2. これまで検証例のない軌道間クーパー対 超伝導状態では電子は対 (クーパー対) を作りますが、この軌道間クーパー対はルテニウムの3つの電子軌道のうち、異なる軌道同士で電子対ができた状態の重ね合わせ状態となっています。この図の例では、スピン三重項・軌道間一重項・*d*波超伝導状態となります。(G. Mattoni 作成)