

## 世界初、超伝導になる準結晶の発見！

名古屋大学大学院理学研究科の佐藤 憲昭教授らのグループは、豊田工業大学の竹内 恒博教授、東北大学の落合 明教授、豊田理化学研究所の石政 勉フェローらとの共同研究により、超伝導になる準結晶<sup>注1</sup>を世界に先駆けて発見しました。

私たちの周囲に存在する固体は 3 種類(結晶、アモルファス、準結晶)に分類されます。これらのうち、準結晶だけが超伝導を示すものが見つかっていませんでした。超伝導になるためには、電気の運び手である電子の間に引力が働き(その結果として)ペアが形成される必要があることから、準結晶中の電子はペアを作れないのではないかと考えられていました。今回の発見は、準結晶中の電子にも引力が働くことを明らかにしたという点で、重要な意味を持っています。一方、超伝導になるとはいつでも、絶対温度目盛りで 0.05 ケルビンという(絶対零度に近い)低温に試料を冷却しないと電気抵抗がゼロにはなりません。このような超低温でしか超伝導が発現しないことが、その発見を難しくしてきた理由と考えられます。詳細な研究を行ったところ、この転移温度の低さが準結晶の特徴であることが分かりました。また、理化学研究所グループの理論研究によれば、準結晶の超伝導は従来の超伝導とは異なるタイプのペアを形成している可能性があります。本発見は、今後、新型の超伝導の解明に繋がるものと期待されます。

本研究成果は、2018 年 1 月 11 日付の英国科学雑誌 *Nature Communications* (ネイチャー・コミュニケーションズ)電子版で公開されました。

## 【研究の背景】

固体のうち最も馴染みのある物は「結晶」であろうか。その例として、私たちの体に不可欠な塩、携帯電話や太陽電池に使われているシリコン、電気自動車などのモーターに使われている磁石、ダイヤモンドなどの宝石、金・銀・銅などの金属などが思い浮かぶ。結晶中の原子やイオンは規則正しく整列し(図 1(a)参照)、その規則は周期性<sup>注2</sup>(構成ユニットである「単位胞」の繰り返しによる配列)と呼ばれる。一方、窓に使われるガラスも身近な存在であるが、その中の原子・分子は、でたらめに配列し(図 1(c)参照)、「アモルファス」<sup>注1</sup>に分類される。結晶とアモルファスの存在は古くから知られていたが、「準結晶」(図 1(b)参照)が発見されたのは 1980 年代に入ってからのものである。この「第 3 の固体」<sup>注3</sup>を発見したダニエル・シェヒマン博士は、2011 年のノーベル化学賞を受賞した。

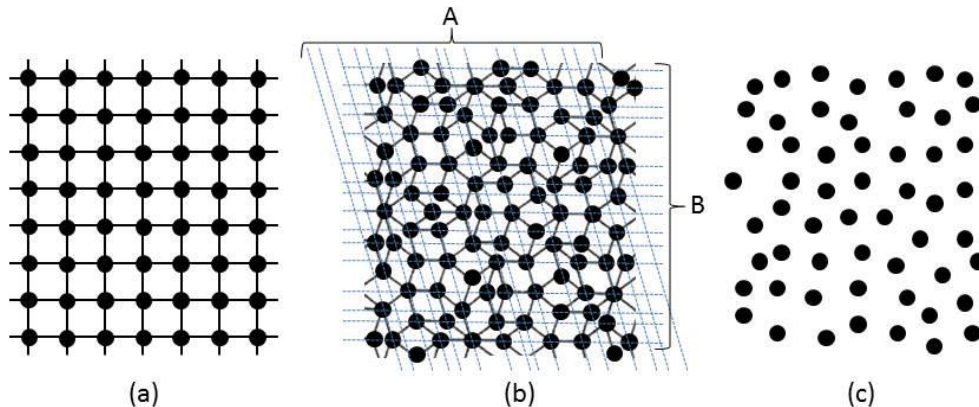


図 1: (a) 結晶 (b) 準結晶 (c) アモルファスの原子配列<sup>注1</sup>

黒丸が原子を表している。準結晶の原子配列は、一見アモルファスと同じように乱雑であるが、実際にはある規則に従っている。例えば、A や B と記された一連の平行直線群を引くとき、それらの上に原子が乗っていることに気付くであろう。これに対し、アモルファスには、このような規則性はない。

熱力学的に準安定な準結晶だけでなく安定な準結晶も数多く発見・合成され、その幾何学的構造については理解が大きく進んだ。<sup>注1</sup>しかし、その中を動き回っている電子がどのように振る舞っているかは謎に包まれたままである。例えば、「磁石になる準結晶」や「超伝導になる準結晶」は、かつて発見されたことがない。もっと正確に表現すれば、「超伝導になる準結晶の発見」を報じた論文は過去に数例ある。しかし、「その試料が真に準結晶であるか」や「試料全体が超伝導になっているか(専門的には『超伝導はバルクの性質であるか』と表現される)」などは不明であり、「準結晶試料におけるバルクの超伝導発現」は未だ確立していない。このような「(電子状態としての)長距離秩序<sup>注4</sup>の不在」は準結晶の本質なのであるか?この間に答えようとするのが本研究の目的である。

## 【研究内容と成果】

本研究では、アルミニウム(Al)、亜鉛(Zn)、マグネシウム(Mg)の3元素を(適当な組成比で)組み合わせ、高速急冷法により準結晶を合成した。それが真に準結晶であるかを調べるため、X線および電子線回折実験を行った。電子線回折パターンを図2に示す。(周期性を持つ通常の)結晶では許されない5回(10回)回転対称性<sup>注5</sup>が観測されていることから、本試料が準結晶であることが分かる。

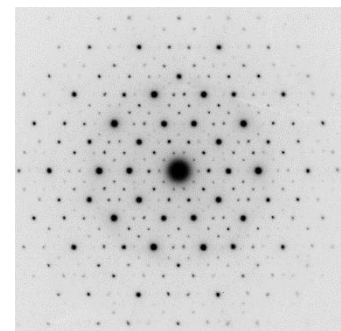


図 2: 電子線回折パターン

合成された試料を、希釈冷凍機<sup>注6</sup>を用いて0.04ケルビン以下の超低温にまで冷却し、種々の物理量を計測した。その結果を図3に示す。電気抵抗は0.05ケルビン(50ミリケルビン)付近で急激にゼロとなり(上パネル)、同じ温度で磁化<sup>注7</sup>が減少する(中パネル)。これは、マイスナー効果<sup>注8</sup>と呼ばれるもので、超伝導状態を特徴づけるものである。さらに(同じ温度で)比熱<sup>注9</sup>が急激に大きくなる(下パネル)。これは、超伝導がバルクの性質であることを示す。以上より、準結晶試料が0.05ケルビンという超低温で超伝導になることが明らかとなった。即ち、準結晶も「長距離秩序を持った電子状態」を取りうるということが判明した。

さらに、準結晶と同じ局所構造を持ちながら周期性を持つ「近似結晶」<sup>注10</sup>と呼ばれる試料を合成し、同様の物性計測を行った。(Al, Zn, Mgの組成比を調整することにより、準結晶や(組成の異なるいくつかの)近似結晶を作り分けることができる。)その結果、(組成比の異なる)近似結晶の全てが超伝導を示し、その転移温度が組成比に依存して大きく変わることを見出した。これらを準結晶の結果と比較することにより、準結晶と近似結晶とで、超伝導引力<sup>注11</sup>の大きさが同じであることを明らかにした。

超伝導転移温度を決めるのは、「引力の大きさ」と「電子対(クーパー対)<sup>注11</sup>の形成に関わる電子数」(正確には、「フェルミ準位における状態密度」<sup>注12</sup>)である。「引力の大きさ」は測定された試料すべてについて同じであるので(上記参照)、超伝導転移温度の大小を決めているのは「フェルミ準位における状態密度」である。準結晶では「フェルミ準位における状態密度」が小さくなると期待されることから、準結晶試料の超伝導転移温度が低い原因は「『フェルミ準位における状態密度』が低い」という準結晶の特性のためであると結論される。

#### 【今後の展開】

本研究は、準結晶の超伝導研究の始まりを意味する。理化学研究所のグループによる理論計算によれば、準結晶で発現するクーパー対は、通常のものとは異なっている可能性が高い。これを実験的に確かめることが次のターゲットである。新しい超伝導研究への扉がいま開けられた。

#### 【用語説明】

- 1) 準結晶: 結晶、準結晶、アモルファスを区別するのは、それらを構成する原子の配列の仕方である。結晶中の原子は規則正しく周期的に配列し、ガラスなどのアモルファス中の原子はランダムな配置をとる。準結晶中の原子は、アモルファスと異なり、ある種の規則性(黄金比で特徴づけられる準周期性)を持つが周期性は持たない。
- 2) 周期性: 結晶では、ある原子配列のパターンが繰り返し現れる。このような性質は「周期性」と呼ばれる。
- 3) 第3の固体=準結晶: 新しい結晶の定義によれば、「周期性を持つ結晶(狭義の結晶)」と「準周期性を持つ準結晶」は同じ分類(「広義の結晶」)に属する。本解説においては従来の定義に従い、「狭義の結晶」を単に「結晶」と呼んでいる。
- 4) 長距離秩序: 原子(あるいは電子)が遠く離れた場所において互いに何らかの関係性を有するときに、

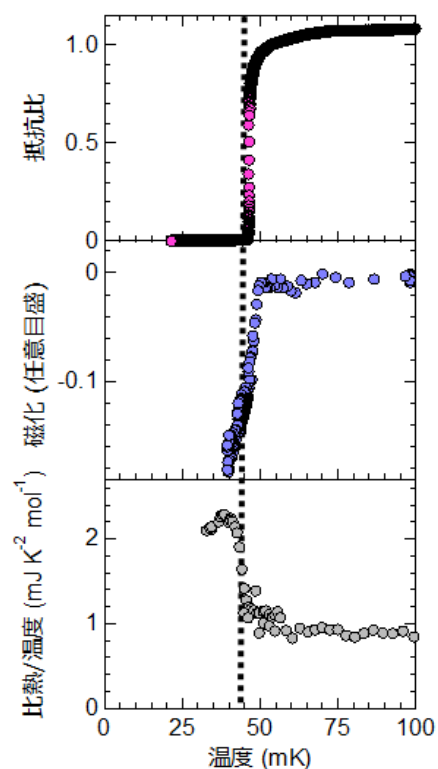


図3: 超伝導転移温度付近(縦の破線)の電気抵抗、磁化、比熱の温度依存性

「長距離秩序が存在する」と言われる。例えば図 1(a)の結晶では、ある原子の位置が分かれば、遠く離れた原子の位置も自動的に分かるのに対し、図 1(c)のアモルファスでは、遠く離れた原子の位置に関係性を見出すことはできない。量子力学によれば、磁石や超伝導は、電子の長距離秩序の現れである。これまでの研究では、準結晶が磁石や超伝導になることを示す確証は得られていなかった(長距離秩序の不在)。

- 5) 5 回回転対称性: ある点の周りに図形を  $360 \text{ 度}/5=72 \text{ 度}$  回転させたとき元の図形と重なれば(例えば正五角形)、その図形は「5 回回転対称性を持つ」という。同様に、 $360 \text{ 度}/10=36 \text{ 度}$  回転させたときに元の図形と重なる場合は「10 回回転対称性を持つ」と言われる。準結晶は 5 回あるいは 10 回の回転対称性を持つことができるが、通常の(周期性を持つ)結晶はこのような回転対称性を持つことはできない。
- 6) 希釈冷凍機: 試料を超低温に冷やすことのできる装置の一種。ヘリウムの2つの同位体である  $^3\text{He}$  と  $^4\text{He}$  を其々液化し、希釈冷凍機の中に封じ込める。前者を後者に移動する(希釈する)際に熱が吸収される原理を利用し(肌についた水分が蒸発するとき冷たさを感じることに対応)、試料を冷却する。
- 7) 磁化: 直感的には、磁石の強さを表す量と考えればよい。磁石以外の物質も、磁石に比べれば桁違いに小さいものの、磁化を持つ。
- 8) マイスナー効果: 超伝導になると、磁化は絶対値が大きく負の符号を持つようになる。この現象は、「磁力線を超伝導体内から外に排除する」ことに対応し、発見者の名前を冠して、マイスナー効果と呼ばれる。マイスナー効果の観測は、試料が超伝導であるか否かを判断するテスターとなる。
- 9) 比熱: 物質に熱を加えると温度が上がる。この上がり易さを示す量が比熱である。超伝導になるときは、比熱に大きな異常が出る。この異常の大きさを測定することで、試料全体が超伝導になっているか、試料の一部だけが超伝導になっているかを判定できる。
- 10) 近似結晶: ある原子の周囲を見たときには準結晶と区別ができないが、遠くの原子まで見ると準結晶と区別がつく物質。「結晶」という語が付されているように、周期性を持っている。
- 11) 超伝導引力: 超伝導になるためには、電子の間に引力が働く必要がある。これを超伝導引力と呼び、引力で結びついた電子の対は(理論的発見者の名前に因んで)クーパー対と呼ばれる。
- 12) フェルミ準位における状態密度: 比熱や電気抵抗などの「物質の性質」を決めている重要な因子。超伝導体においては、「フェルミ準位における状態密度」が大きいほど超伝導転移温度は高くなる。

#### 【論文情報】

雑誌名: *Nature Communications*

タイトル: Discovery of superconductivity in quasicrystal. (邦訳: 準結晶における超伝導の発見)

著者: K. Kamiya, T. Takeuchi, N. Kabeya, N. Wada, T. Ishimasa, A. Ochiai, K. Deguchi, K. Imura, and N. K. Sato

公開日: 2018年1月11日(英国時間)10:00 公開

DOI: [10.1038/s41467-017-02667-x](https://doi.org/10.1038/s41467-017-02667-x)