



物質の「時間結晶」は不可能

物理学で最近「時間結晶」の可能性が注目されていたが、マサチューセッツ工科大学の渡辺悠樹研究員と東京大学物性研究所 押川正毅教授は、これが実際には存在しないことを数学的に証明した。

食塩やダイヤモンド、シリコンの単結晶など、私たちの身の回りには多種多様な結晶が存在する。これら結晶に共通する性質は、構成原子が周期的に配列されていることである。これを抽象化すれば「空間並進対称性を自発的に破っている」といえる。つまり、空間それ自体は一樣でありどの点も同じ性質を持っているが、結晶の形成によって空間各点の等価性が破れ、原子がある点とない点が生じる。

さて、相対性理論によれば、時間と空間にはある種の類似性がある。すると通常の結晶からの類推で、空間ではなく時間並進対称性を破る結晶、すなわち「時間結晶」を実現することはできないだろうか。つまり、時間が一樣に流れているという各時刻の等価性が、物理量の時間的振動によって自発的に破れることがあり得るかという問題である。フランク・ウィルチェック教授（マサチューセッツ工科大学教授、2004年ノーベル物理学賞受賞）は2012年に世界で初めてこの可能性を指摘し、具体例として密度が時間的に振動する超伝導体の理論モデルを提案した。実際に「時間結晶」が実現可能だとすれば物理学史上でも画期的な発見と考えられ、多くの科学雑誌・ニュース記事でも取り上げられた。

ここで注意しなければならないのは、超伝導体に直流電圧をかけると交流電流が流れる「交流ジョセフソン効果」のように、静止した物理系が振動を始める例は実は珍しくないということである。より単純には「振り子」のおもりを最下点から持ち上げて離すだけで良い。これに対して、通常の結晶は物質を冷却するだけで自発的に生じる。このようにして自発的に生じる状態は物理学では平衡状態と呼ばれる。通常の結晶と同様に、「時間結晶」と呼ばれるためには系が振動するだけでは不十分であり、平衡状態において時間的な振動が現れる必要があるだろう。

今回の研究では、平衡状態において巨視的な物理量が時間的に変化することはないことが数学的に証明された。このことは、ウィルチェック教授の提案した「時間結晶」は実際には存在しないことを意味する。熱機関の最大効率を与えるカルノーの定理のように、物理学の歴史では不可能性の証明はしばしば重要な役割を果たしてきた。今回の研究も物理学の基礎を前進させたものと考えられる。

（マサチューセッツ工科大学 研究員 渡辺悠樹
E-mail: haruki@mit.edu
東京大学 物性研究所 教授 押川正毅
E-mail: oshikawa@issp.u-tokyo.ac.jp）

本研究に関する東京大学プレスリリース：
http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp_wms/ DATA/OPTION/release20150622.pdf
[2015年9月8日]

原子層超薄膜で 高温超伝導を実現・制御

東北大学原子分子材料科学高等研究機構の高橋 隆教授、および同大学院理学研究科の中山耕輔助教らの研究グループは、厚さが1ナノメートル程度の原子層超薄膜において、臨界温度 (T_c) が50 K を越える高温超伝導を発現させ、その T_c を精度良く制御する方法を確立した。

研究グループが注目した物質は、鉄系超伝導体の一種で、鉄 (Fe) とセレン (Se) からなる物質 (化学式 FeSe)。バルクの FeSe は超伝導を示すものの、その T_c は8 K と比較的低いことが知られていた。しかし、FeSe を原子レベルまで薄くすると T_c が高くなる可能性が最近になって報告されており、その実験の検証と、 T_c の制御方法の確立が急務とされていた。

研究グループは、分子線エピタキシー法を用いて、厚さを1層 (原子3個分の厚さ) から20層 (60個分) まで原子レベルで制御した高品質の FeSe 単結晶薄膜を SrTiO₃ 基板上に作成した。角度分解光電子分光法を用いてこの原子層超薄膜の電子状態を精密に測定した結果、1層の FeSe 薄膜において超伝導の証拠となる超伝導ギャップが開いていることを見いだした。また、超伝導ギャップの温度依存性から、 T_c が60 K 付近にあり、バルク FeSe の8 K を遙かに超えて、「高温超伝導」と呼べるほどに高いことを観測した。さらに、2層以上の多層膜では、作成後そのままの状態では超伝導が発現しないものの、薄膜表面にカリウム原子を吸着させて薄膜中の電子量を増加・調節することで、50 K 付近の高温超伝導を発現させることも成功した。

原子層超薄膜で高温超伝導の発現に成功したことは、2次元超伝導の理想的な研究舞台を提供するだけでなく、超伝導ナノデバイスなどへの応用研究に道を拓くものである。今後、原子層数、電子ドーピング量、薄膜成長基板を調整・制御することで、さらに高い T_c の実現が期待される。

（東北大学 教授 高橋 隆 連絡先：〒980-8578
仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3
E-mail: t.takahashi@arpes.phys.tohoku.ac.jp
URL: <http://arpes.phys.tohoku.ac.jp/>

[2015年9月9日]

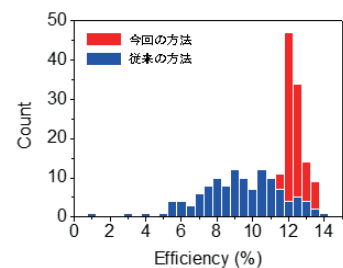
次世代太陽電池ペロブスカイト 1センチ角で変換効率 15%

NIMS 太陽光発電材料ユニット 韓礼元ユニット長をはじめとする研究グループでペロブスカイト太陽電池の国際的な標準試験機関公式データとして世界最高変換効率 15% を達成した (セル面積 1.017cm²)。

ペロブスカイト太陽電池は、現在実用化されているシリコン系太陽電池に比べ、廉価な材料と塗布法での大量生産が可能となる。実現すればこれまでの発電コストを大幅に下げられる可能性がある。これまで、報道されたペロブスカイト太陽電池の変換効率は、ほとんどが小さな面積のセル (約 0.1cm²) で得られたものである。例えば、韓国の研究グループは効率 20.1% (セル面積 0.0955cm²) を報告しているが、セル面積が小さいために測定の誤差が大きく、また、測定方法も公開されていないため、データの信頼性に問題がある。したがって、ペロブスカイト太陽電池の発展には、国際標準試験機関での公認エネルギー変換効率を得ることが急務となっている。しかし、セル面積を拡大するには、ペロブスカイト太陽電池セルの均一性、再現性の向上が必要となる。さらに、国際的な標準試験機関にて公認するには、変換効率の低下しにくい安定性の高さが求められている。

NIMS の研究グループでは、セル効率の再現性を向上させるため、ペロブスカイト発電層の塗布条件を改良して、ペロブスカイト発電層のモフォロジーを厳密に制御した結果、変換効率 10% 以上のペロブスカイト太陽電池を再現性良く作製できた (下図)。また、より安定性とキャリア移動度の高い新規輸送材料 (従来はリチウム塩を使用) を開発し、またセルの封止方法の改良による 200 時間が経過しても変換効率に変化しない寿命の長い太陽電池の製作に成功したことが今回の結果に繋がった。

面積 1cm² のセルの変換効率は、将来の大量積集積化モジュールの変換効率を推定できるため、実用化に向けての大きな1歩となる。今後、更なる高性能材料を開発し、ペロブスカイト太陽電池の実用化を目指す。



変換効率の分布図

（物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門
太陽光発電材料ユニット 韓礼元
連絡先：〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
E-mail: HAN.Liyuan@nims.go.jp）

[2015年9月10日]

トピックス

シリカナノ粒子と希土類による インターフェイシャル錯体の 低温合成と青色発光発現

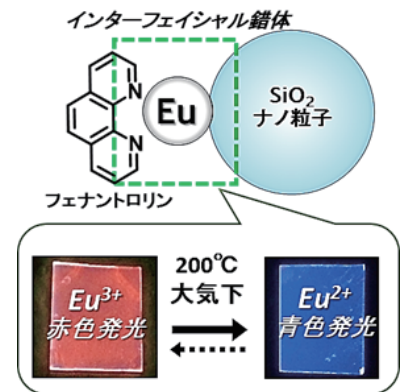
希土類は、可視から近赤外領域に色純度の高い発光を示し、一部の元素を除いては資源的にも豊富であることなどから、光機能性材料として非常に魅力的である。本研究では、シリカ(SiO₂)ナノ粒子の界面を利用し、希土類と有機化合物の金属錯体を融合した発光性ナノ粒子の開発に成功した。これまで希土類の青色発光体を得るためには、水素ガスなどを用いた強い還元雰囲気中で高温焼成する製造プロセスが必要であったが、最近、大気下低温焼成という環境負荷の低い条件で、発光色を赤色から青色に変化させるしくみを世界で初めて実現させた。この系は、特有の発光を示す希土類をSiO₂ナノ粒子の表面に薄く固着し、さらに有機化合物で覆ったインターフェイシャル錯体であり、希土類イオンにユウロピウム(Eu)を、有機化合物にフェナントロリンを用いている。

希土類は、常温常圧下で3価の陽イオンが最も安定である。これに対し、2価の希土類イオンは、3価とは異なる発光挙動を示す。例えば、最も安定な2価の希土類イオンであるEu²⁺は、青色や緑色などの強い発光を示し、蛍光灯の蛍光体や夜光塗料などの身近な発光性材料として実用化されている。しかしながら、Eu²⁺化合物の合成条件は、水素ガスなどを用いた強い還元雰囲気での1000℃を超える高温焼成による製造プロセスが必要となる。

今回、SiO₂のナノ粒子の界面に、Euイオンとフェナントロリンの金属錯体を形成させることで、大気下低温焼成でEuからの発光を赤色から青色に変化させることに成功した。作製時は、SiO₂ナノ粒子上のEuイオンは安定な3価であり、フェナントロリンが紫外線で励起されると、エネルギー移動を介してEu³⁺から強い赤色発光が観測される。このSiO₂ナノ粒子は、大気下低温焼成(200℃)により、界面に存在するEuイオンを2価に還元でき、強い青色発光を示すことが明らかとなった。

発光性SiO₂ナノ粒子の作製は、大気湿式条件下で温度も比較的低いことから、真空や高温を必要とせず、製造過程でのコストも大幅に削減される。また金属イオンにTbイオンを用いる

と緑色発光性SiO₂ナノ粒子の合成も可能であることがわかっており、Euの系とあわせると光の三原色を導出できる。このように界面希土類錯体を融合したナノ粒子の開発は、将来的にはマルチカラーの発光デバイスや生体内のセンシング材料への展開が期待される。



(青山学院大学理工学部 石井あゆみ、長谷川美貴
連絡先：〒252-5258 神奈川県相模原市中央区淵野辺5-10-1 E-mail: ayumi@chem.aoyama.ac.jp,
hasemiki@chem.aoyama.ac.jp)

URL: <http://www.chem.aoyama.ac.jp/Chem/ChemHP/inorg2/> [2015年9月15日]