

令和 3 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22133

研究課題名（和文）表面修飾ダイヤモンドにおける電界誘起超伝導の実現

研究課題名（英文）Realization of field-induced superconductivity in surface-functionalized diamonds

研究代表者

須田 理行（Suda, Masayuki）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80585159

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000 円

研究成果の概要（和文）：ダイヤモンドは高いデバイ温度を持ち、高温超伝導実現の候補物質であると考えられる。にもかかわらず、現在までに報告された最高転移温度はわずか11.4 Kに留まっている。これは、ホウ素の添加に伴う"乱れ"の影響によるものであると考えられる。本研究では、乱れを排除した表面修飾ダイヤモンドをチャンネル層とした電気二重層トランジスタを作製し、静電キャリア注入による電界誘起超伝導の実現を試みた。ホール注入による絶縁体-金属転移を観測し、表面修飾の有効性を実証した。今後は、表面修飾手法の最適化により、電界誘起超伝導の実現を目指す。

研究成果の学術的意義や社会的意義

BCS型(従来型)と呼ばれる超伝導体は長らく30 K付近が「BCSの壁」であるとされ、超伝導研究分野での主役を非従来型に明け渡していた。しかしながら、2014年末に高圧下の硫化水素が銅酸化物の最高転移温度を大きく超える190 Kで超伝導転移すると報告され、現在では、室温超伝導も確認された。こうして、BCS型超伝導体の可能性が再考されることになったが、水素化物の超伝導転移には超高压力が必要であり、その応用は極めて難しい。一方で、本研究計画が実現されれば、常圧固体物質における室温超伝導実現への第一歩となるであろうと考えられ、学術的・社会的意義を持つ研究であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Diamond has the highest Debye temperature which was reported to be 2200 K and therefore, high  $T_c$  superconductivity can be expected in carrier-doped diamond. However, the highest  $T_c$  for boron-doped diamond reported so far in diamond is 11.4 K. It is considered that the effect of disorder strongly suppresses the value of  $T_c$ . In this work, we fabricated the electric-double-layer transistor with surface-modified diamond as a channel to realize field-induced carrier-doping without disorder. In this novel device, we observed field-induced insulator-to-metal transition in surface-modified diamond. Furthermore, field-induced superconductivity in diamond will be realized by optimizing the method for surface functionalization.

研究分野：機能物性化学

キーワード：ダイヤモンド 超伝導 表面修飾 電気二重層トランジスタ 電界効果

### 1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンドは高濃度ホウ素の添加に伴い超伝導転移を起こし、この転移メカニズムは BCS 機構に由来する。BCS 型超伝導転移温度は McMillan の式により、物質のデバイ温度に比例する。ダイヤモンドは約 2200 K というあらゆる物質中で最高クラスのデバイ温度を持ち、高温超伝導実現の候補物質であると考えられる。にもかかわらず、現在までに報告された最高転移温度はわずか 11.4 K に留まっている。これは、ホウ素の添加に伴う"乱れ"の影響によるものであると考えられており、乱れを排除したホウ素添加ダイヤモンドにおいては 100 K クラスの転移温度が実現するとの理論的指摘も存在する(T. Shirakawa et al., JPSJ 2007, 76, 014711.)。

こうした観点から、電気二重層トランジスタ(EDLT)を用いた乱れの無い高密度キャリア注入が実現されれば、高温超伝導の実現が期待される。この試みは既に行われており(例えば T. Yamaguchi et al., JPSJ 2013, 82, 074718.)、十分なキャリア注入量が実現されているにも関わらず、電界誘起超伝導の観測には至っていない。これは元来 3 次元構造を有するダイヤモンド表面では、表面ラフネスと不均一な表面終端の影響により、吸着電解質が作り出す不均一なクーロンポテンシャルが、バルクへの不純物添加と類似のポテンシャル乱れを生み出すことによるものと考えられる。実際に、EDLT の低キャリア濃度域ではむしろ移動度が低下する現象が観測されており、これは表面ポテンシャル乱れの存在を強く示唆するものである。

### 2. 研究の目的

本研究では、原子レベルで平滑な表面を有するダイヤモンドを作製し、この表面に末端オレフィン分子の化学修飾を施すことでポテンシャルの乱れを最小化したダイヤモンドを作製する。ダイヤモンド表面に 1 分子層の極薄膜を修飾することで、イオン液体の吸着を抑えることが可能となり、表面ポテンシャル乱れを抑制することが可能になるものと考えられる。このダイヤモンドを用いて EDLT を作製(図 1)することで、最終的に静電キャリアドーピングによる電界誘起高温超伝導の実現を目指す。

### 3. 研究の方法

#### ・ダイヤモンドの作製

原子レベルで平滑な表面を持つ単結晶ダイヤモンドは、市販の表面研磨(111)配向単結晶基板の上にマイクロ波化学気相成長法によりエピタキシャル成長させた。気相成長時の製膜条件を極端に遅くした条件を用いることで、表面ラフネスを最小化した(111)配向単結晶ダイヤモンドを作製した。表面ラフネスの評価は原子間力顕微鏡により行った。

#### ・ダイヤモンド表面の化学修飾

製膜後の水素プラズマ処理により表面を水素により終端した。続いて、表面終端水素と末端オレフィン(1dodecene)の光化学反応により表面修飾を行った。表面に末端オレフィンを塗布し、不活性ガス雰囲気下で波長:254 nm の deep UV 光により光化学反応を行った。

#### ・EDLT の作製と電界誘起超伝導の観測

フォトリソグラフィーにより EDLT 用のアルミナ絶縁膜(ホールバー構造)およびソース、ドレイン、ゲート電極を製膜した。続いて、ゲート電極及びチャンネル層部分をイオン液体(1-ethyl-3-methyl-imidazolium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate)によりコートすることで EDLT を作製した。

電界効果の測定には物理特性測定装置を用いた。

### 4. 研究成果

#### 原子レベルで平滑なダイヤモンドの作製

単結晶ダイヤモンドは、市販の表面研磨(111)配向単結晶基板の上にマイクロ波化学気相成長法(MPCVD 法)によりエピタキシャル成長させることにより得た。製膜条件は、マイクロ波出力 5.5 kW、H<sub>2</sub> 流量 530 sccm、[CH<sub>4</sub>]/[H<sub>2</sub>]比 0.05~0.5 %、圧力 75~80 Torr、成膜時間 ~8 h の条件を用いた。この際、非常に小さな[CH<sub>4</sub>]/[H<sub>2</sub>]比を用いることで、ダイヤモンドの成長速度を抑制し、表面の平滑なダイヤモンドの作製を試みた。原子間力顕微鏡による表面ラフネス評価より、

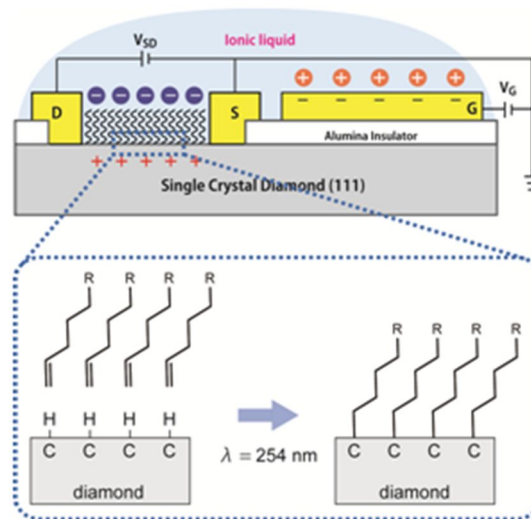


図 1. 水素終端ダイヤモンド表面へのオレフィンの化学修飾の模式図と、表面修飾ダイヤモンドによる電気二重層トランジスタの模式図

[CH<sub>4</sub>]/[H<sub>2</sub>]比 0.5 %条件下においては 10 nm オーダーのラフネスの存在するダイヤモンド結晶が得られたのに対し、[CH<sub>4</sub>]/[H<sub>2</sub>]比 0.05 %条件下においては オーダーのラフネスを有するダイヤモンド結晶が得られた(図2)。ダイヤモンドのシングルバイレイヤーステップは 0.206 nm であり、この結果は低速成長条件を用いることで、原子レベルで平滑な単結晶ダイヤモンドの作製に成功したことを示している。

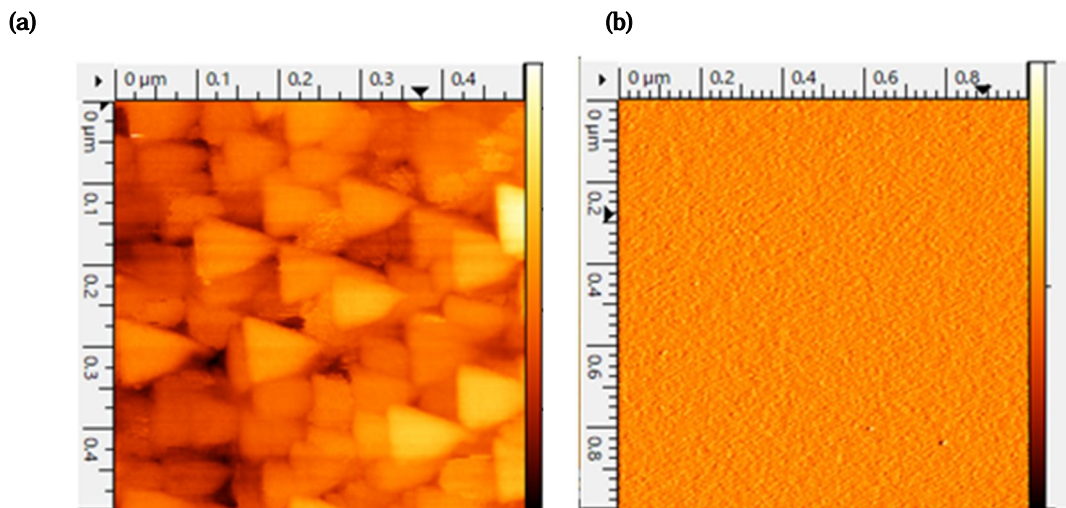


図 2. [CH<sub>4</sub>]/[H<sub>2</sub>]比を 0.5 % (a)および 0.05 % (b)として MPCVD 法により成長したダイヤモンド単結晶の原子間力顕微鏡像

#### 表面修飾ダイヤモンドにおける電界効果

表面修飾ダイヤモンド表面にフォトリソグラフィを用いて電界効果測定用のアルミナ絶縁膜(ホールバー構造)およびソース、ドレイン、ゲート電極を製膜し、得られたデバイス基板を測定用チップに端子付けした後に、ゲート電極及びチャネル層部分をイオン液体：1-ethyl-3-methyl-imidazolium tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate によりコートすることで電気二重層トランジスタ構造を作製した。

図3に様々なゲート電圧印可下における表面修飾ダイヤモンドの電気抵抗の温度依存性を示す。初期状態では非常に高い電気抵抗を示したのに対し、負のゲート電圧(ホール注入)の印可と共に次第に電気抵抗は減少し、最終的に -1.5 V の印可によって金属相への相転移が観測された。

これはダイヤモンドを用いた EDLT において絶縁体-金属相転移が観測された初めての例であり、表面修飾により乱れの低減という本研究における提案の有効性を実証した結果と言える。

今後は、表面修飾末端オレフィンやイオン液体の選択によってデバイス構造を最適化し、電界誘起超伝導転移の実現を目指す。また、また、強電界によって誘起される金属相や超伝導相は高い二次元性を有することが想像される。強磁場を利用したドハース・ファンアルフェン効果や臨界磁場の角度依存性測定を用いることで、金属・超伝導相の次元性を評価し、バルクの超伝導との類似性・相違性も明らかにしていく。

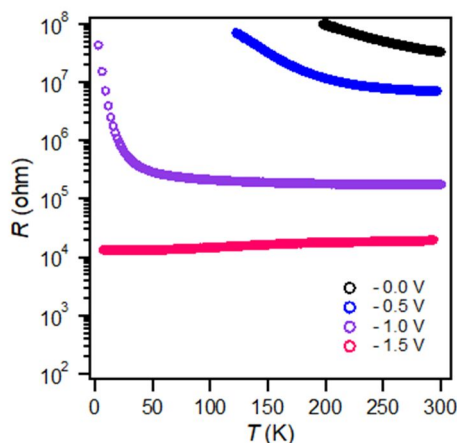


図 3. 表面修飾ダイヤモンドをチャネル層として用いた表面修飾ダイヤモンドにおけるさまざまなゲート電圧下の電気抵抗の温度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Akito Inui, Ryuya Aoki, Yuki Nishiue, Kohei Shiota, Yusuke Kousaka, Hiroaki Shishido, Daichi Hirobe, Masayuki Suda, Jun-ichiro Ohe, Jun-ichiro Kishine, Hiroshi M. Yamamoto, Yoshihiko Togawa	4. 巻 124
2. 論文標題 Chirality-Induced Spin-Polarized State of a Chiral Crystal CrNb3S6	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 166602
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.124.166602	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ito Hiroshi, Edagawa Yusuke, Pu Jiang, Akutsu Hiroki, Suda Masayuki, Yamamoto Hiroshi M., Kawasugi Yoshitaka, Haruki Rie, Kumai Reiji, Takenobu Taishi	4. 巻 13
2. 論文標題 Electrolyte Gating Induced Metal Like Conduction in Nonstoichiometric Organic Crystalline Semiconductors under Simultaneous Bandwidth Control	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physica Status Solidi Rapid Research Letters	6. 最初と最後の頁 1900162 ~ 1900162
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssr.201900162	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suda Masayuki, Thathong Yuranan, Promarak Vinich, Kojima Hirota, Nakamura Masakazu, Shiraogawa Takafumi, Ehara Masahiro, Yamamoto Hiroshi M.	4. 巻 10
2. 論文標題 Light-driven molecular switch for reconfigurable spin filters	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 2455
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-10423-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 須田理行
2. 発表標題 キラリティ制御によるスピン偏極電流の生成と制御
3. 学会等名 「物質階層原理研究」 & 「ヘテロ界面研究」 合同春合宿
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須田理行
2. 発表標題 分子キラリティ制御に基づくスピン偏極電流の生成と外場制御
3. 学会等名 早稲田高等研究所 Top Runners' Lecture Collection 「物質の構造と対称性がもたらす電磁交差応答の最前線マルチフェロイクスとスピントロニクス」(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masayuki Suda
2. 発表標題 Photo-control of Solid-state Electronic Properties by Interface Molecular Engineering
3. 学会等名 RIKEN Symposium on Advanced Molecular Materials and their Applications (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masayuki Suda, Hiroshi M. Yamamoto
2. 発表標題 Light-driven Molecular Switch for Reconfigurable Spin Filters
3. 学会等名 Chiral-induced Spin Selectivity and Its Related Phenomena (The 80th Okazaki Conference) (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須田理行
2. 発表標題 分子キラリティ制御によるスピン偏極電流の生成と制御
3. 学会等名 有機固体若手の会2019冬の学校
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Suda Masayuki, Thathong Yuranan, Promarak Vinich, Kojima Hirotaka, Nakamura Masakazu, Shiraogawa Takafumi, Ehara Masahiro, Yamamoto Hiroshi M.
2. 発表標題 Light-driven Molecular Switch for Reconfigurable Spin Filters
3. 学会等名 13th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 須田理行
2. 発表標題 機能性有機単分子膜を利用した固体物性の外場制御
3. 学会等名 第10回 分子アキテクトニクス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masayuki Suda
2. 発表標題 Generation and Manipulation of Spin-polarized Current by Chiral Molecules
3. 学会等名 CSJ Asian International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------