

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 27 日現在

機関番号：32612

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810142

研究課題名(和文)異種界面形成に基づいた協奏的な電子物性の開拓

研究課題名(英文) Synergetic Electronic Property Based on the Formation of Hetero-Interface

研究代表者

山本 崇史 (Yamamoto, Takashi)

慶應義塾大学・理工学部・講師

研究者番号：40532908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、光化学反応を利用することによって超伝導特性を可逆に制御できるような材料を創出することを目的とした。

ホウ素ドーパダイヤモンド(BDD)表面の終端原子を変換することによって、臨界電流密度の可逆な制御を達成し、これは超伝導体積分率の変化に対応していることが磁化測定から明らかとなった。つまり、BDDの超伝導特性が表面に極めて敏感であることがわかった。

BDD表面にアゾベンゼン化合物を導入したAZ-BDDを作製したところ、光化学反応に伴った臨界電流密度の増幅率は55%であり、この値は先行研究の4倍に達した。これは、BDDが表面に敏感な超伝導特性を示すことに起因していると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In the current research project, I have developed the photofunctional material, where superconducting properties could be modulated upon photochemical reaction.

First, I have examined the superconducting properties of a boron-doped diamond (BDD). As surface termination of BDD can be easily modified by chemical reactions, I have especially examined the superconducting properties of hydrogen- and oxygen-terminated BDD (denoted as H- and O-BDD). Critical current density was reversibly modulated between H- and O-BDD, derived from changes in the superconducting volume fraction.

Next, I have fabricated a hybrid superconductor composed of BDD and a photochromic azobenzene compound (denoted as AZ-BDD). In AZ-BDD, critical current density was reversibly modulated upon photoisomerization of AZ. The photochromism-induced amplification of critical current density was about 55 % that was 4 times larger than the previous report.

研究分野：光機能性材料

キーワード：超伝導 光化学反応 電気化学

## 1. 研究開始当初の背景

臨界温度以下で電気抵抗がゼロを示す超伝導物質は省エネルギーデバイスへの応用が期待されており、特に、超伝導状態に転移する臨界温度や超伝導状態で流しうる臨界電流の向上に関して精力的に研究が行われている。一方、超伝導物質に二次機能を付与した報告例や異種物質を複合させることによる多重機能発現の報告例はほとんどない。これは、超伝導という電子物性がわずかな外場変化によって損なわれてしまうことに起因している。

このような背景のもと、本研究課題では、光化学反応を利用することによって超伝導特性が制御できるような材料創出を試みた。

## 2. 研究の目的

本研究課題では、光化学反応を利用することによって超伝導特性を可逆に制御できるような材料を創出することを目的とした。目的達成のために、以下の項目に注力して研究を遂行した。

- (1) 超伝導特性の制御に資する物質の探索
- (2) 光応答性アゾベンゼン化合物との複合化

## 3. 研究の方法

### (1) 超伝導特性の制御に資する物質の探索

マイクロ波プラズマ化学気相成長法を用いてホウ素を高濃度にドーピングしたダイヤモンド(BDD)を合成する。基礎評価として、Raman や XPS などの分光測定を行い、超伝導特性は磁化測定および電気輸送測定によって評価する。

### (2) 光応答性アゾベンゼン化合物との複合化

電気化学的手法とそれに続く有機カップリング反応を利用することによって、BDD 表面に光応答性アゾベンゼン化合物を複合化する。複合化の過程は、XPS 分光法および電気化学測定によって確認を行い、超伝導特性は磁化測定および電気輸送測定によって評価する。

## 4. 研究成果

### (1) 超伝導特性の制御に資する物質の探索

マイクロ波プラズマ化学気相成長法で合成した BDD を  $2.00 \times 10^4$  Pa の水素雰囲気下で 40 分間 800 °C アニール処理し、BDD の表面を水素終端化させた (H-BDD)。この H-BDD は 4.80 K で超伝導転移を示し、2 K, 0 Oe における臨界電流密度は  $5.55 \times 10^4$  A cm<sup>-2</sup> であった。

次に、この H-BDD を作用極とし、0.1 M

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中で 10 分間 3.0 V の電位を印加して陽極酸化させると、BDD の表面は酸素終端化させた (O-BDD)。この O-BDD は 4.80 K で超伝導転移を示し、2 K, 0 Oe における臨界電流密度は  $2.38 \times 10^4$  A cm<sup>-2</sup> であった。

さらに、この O-BDD を上述と同様の条件で水素アニールし、BDD の表面を水素終端化させた (Re:H-BDD)。この Re:H-BDD は 4.80 K で超伝導転移を示し、2 K, 0 Oe における臨界電流密度は  $4.61 \times 10^4$  A cm<sup>-2</sup> であった。

以上のように、BDD 表面の終端原子を変換することによって、臨界電流密度の可逆な制御を達成し、これは超伝導体積分率の変化に対応していることが磁化測定から明らかとなった。

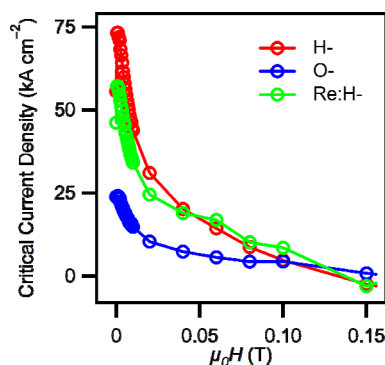


図 1. 表面終端に依存した BDD の臨界電流密度 (2 K)

研究計画(1)では、BDD の超伝導特性が表面に極めて敏感であることがわかり、BDD 表面に光応答性物質を複合化することによって、超伝導特性の光制御が可能となる足がかりを得た。

### (2) 光応答性アゾベンゼン化合物との複合化

BDD は優れた電極材料であることから、電気化学的手法を利用してアゾベンゼン化合物を複合化した。はじめに、BDD を作用極とした電解還元によって、分子末端にアルキン部位を有する化合物を固定化した。次に、分子末端にアジド部位を有するアゾベンゼン化合物との間で Cu(I)を触媒とした有機カップリング反応によって、BDD 表面にアゾベンゼン化合物を導入した (AZ-BDD)。

作製した AZ-BDD は XPS 分光法および電気化学測定によって評価した。XPS 分光法では、AZ-BDD においてのみ、有機カップリング反応によって形成されるトリアゾール環と導入されたアゾベンゼン化合物からの N(1s)光電子ピークが明瞭に観測された。また、酸化還元活性な分子をプローブとした電気化学測定においては、アゾベンゼン化合物がロッド状の *trans* 体からバナナ状の *cis* 体へと光異性化することにより、プローブ分子と BDD との電子移動が抑制されたボルタモグラムが得られた。以上より、BDD 表面

にアゾベンゼン化合物が導入され、かつアゾベンゼン化合物は固体状態においてさえも可逆に光異性化することを確認した。

AZ-BDD (*trans* 体) は 4.00 K で超伝導転移を示し、2 K, 0 Oe における臨界電流密度は 168 A cm<sup>-2</sup> であった。この AZ-BDD に UV 照射を行い、アゾベンゼン化合物を *cis* 体へと光異性化させると、超伝導転移温度は 4.00 K と変化しなかった一方で、2 K, 0 Oe における臨界電流密度は 261 A cm<sup>-2</sup> へと大幅に増加した。この臨界電流密度の光増幅は、アゾベンゼン化合物が光異性化することによって BDD 表面の電子状態が不均化し、新たなピンニングサイトが生成したためであると考えられる。

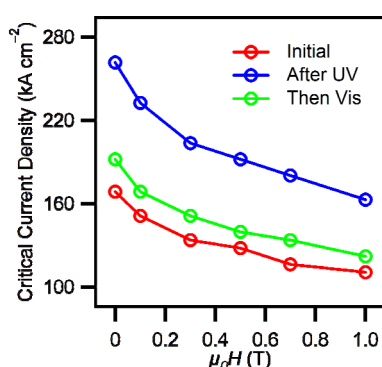


図 2. アゾベンゼン化合物の光異性化に伴った臨界電流密度の増幅

実際、AZ-BDD における臨界電流密度の光増幅率は 55% であり、この値は、金属 Nb 表面にアゾベンゼン化合物を固定化した先行研究の 4 倍に達した。これは、BDD が表面に敏感な超伝導特性を示すことに起因していると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

### (1) [雑誌論文] (計 9 件)

① Kazuyuki Takahashi, Kiko Kawamukai, Mitsunobu Okai, Tomoyuki Mochida, Takahiro Sakurai, Hitoshi Ohta, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, “New Family of Anionic Fe<sup>III</sup> Spin Crossover Complexes Featuring a Weak-Field N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Coordination Octahedron” *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 1253-1257. (査読あり)  
DOI: 10.1002/chem.201504883

② Mitsunobu Okai, Kazuyuki Takahashi, Takahiro Sakurai, Hitoshi Ohta, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, “Novel Fe(II) Spin Crossover Complexes Involving Chalcogen-Bond and π-Stacking Interactions with a Paramagnetic and Nonmagnetic M(dmit)<sub>2</sub> Anion (M = Ni, Au; dmit =

4,5-dithiolato-1,3-dithiole-2-thione)”, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 7858-7864. (査読あり)  
DOI: 10.1039/C5TC00859J

③ Kazuyuki Takahashi, Kiko Kawamukai, Tomoyuki Mochida, Takahiro Sakurai, Hitoshi Ohta, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, Hatsumi Mori, Yasuyuki Shimura, Toshiro Sakakibara, Takumi Fujisawa, Akira Yamaguchi, Akihiko Sumiyama, “Antiferromagnetic Transition in a Novel Star-Shaped High-Spin Fe(III) Tetranuclear Cluster from a Mononuclear Coordination Anion Featuring π-Extended Schiff Base Ligands”, *Chem. Lett.* **2015**, 44, 840-842. (査読あり)  
DOI: 10.1246/cl.150196

④ Keisuke Natsui, Takashi Yamamoto, Miku Akahori, Yasuaki Einaga, “Photochromism-Induced Amplification of Critical Current Density in Superconducting Boron-Doped Diamond with an Azobenzene Molecular Layer”, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 887-894. (査読あり)  
DOI: 10.1021/am5074613

⑤ Kappei Fukuroi, Kazuyuki Takahashi, Tomoyuki Mochida, Takahiro Sakurai, Hitoshi Ohta, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, Hatsumi Mori, “Synergistic Spin Transition between Spin-Crossover and Spin-Peierls-Like Singlet Formation in the Halogen-bonded Molecular Hybrid System: [Fe(Iqsal)<sub>2</sub>][Ni(dmit)<sub>2</sub>]·CH<sub>3</sub>CN·H<sub>2</sub>O”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1983-1986. (査読あり)  
DOI: 10.1002/anie.201309865

⑥ Takashi Yamamoto, Yasushi Umemura, Yasuaki Einaga, “Structure-Distortion-Induced Photomagnetic Effect in Azobenzene/Polyoxometalate Langmuir-Blodgett Films”, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 16014-16020. (査読あり)  
DOI: 10.1039/C3DT51402A

⑦ Zhao-Yang Li, Jing-Wei Dai, Kevin J. Gagnon, Hong-Ling Cai, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, Han-Hua Zhao, Shinji Kanegawa, Osamu Sato, Kim R. Dunbar, Ren-Gen Xiong, “A Neutral Fe(III) Compound Exhibiting A Two-Step Spin Transition and Dielectric Anomalies”, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 14685-14688. (査読あり)  
DOI: 10.1039/C3DT51554K

⑧ Keisuke Natsui, Takashi Yamamoto, Takeshi Watanabe, Yoichi Kamihara, Yasuaki Einaga, “Modulation of Critical Current Density in Polycrystalline Boron-Doped Diamond by Surface Modification”, *Phys. Status Solidi B*

2013, 250, 1943-1949. (査読あり)  
DOI: 10.1002/pssb.201349058

⑨ Matthieu F. Dumont, Olivia N. Risset, Elisabeth S. Knowles, Takashi Yamamoto, Daniel M. Pajerowski, Mark W. Meisel, Daniel R. Talham, “Synthesis and Size Control of Iron(II) Hexacyanochromate(III) Nanoparticles and the Effect of Particle Size on Linkage Isomerism”, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 4494-4501. (査読あり)  
DOI: 10.1021/ic302764k

(2) [学会発表] (計 40 件)

① Michiko Ujie, Miku Akahori, Teruhiko Matsubara, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, Toshinori Sato, “Electrochemical Detection of Influenza Virus Using Hemagglutinin-Binding Peptide-Modified Diamond Electrode”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PACIFICHEM 2015), Honolulu (USA), December 15, 2015. (口頭)

② 夏井 敬介、山本 崇史、赤堀 未来、栄長 泰明、「超伝導ダイヤモンドにおける臨界電流密度の光制御」、第 29 回・ダイヤモンドシンポジウム、東京理科大学 (東京都・葛飾区)、2015 年 11 月 17 日。(口頭)

③ 松原 輝彦、氏江 美智子、赤堀 未来、山本 崇史、栄長 泰明、佐藤 智典、「糖鎖模倣ペプチド固定化ダイヤモンド電極によるインフルエンザウイルスの電気化学的検出」、第 64 回・高分子討論会、東北大学 (宮城県・仙台市)、2015 年 9 月 16 日。(口頭)

④ Takashi Yamamoto, Miku Akahori, Keisuke Natsui, Yasuaki Einaga, “Click Functionalization of Boron-Doped Diamond Electrode”, The 21st China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME’21), Xiamen (CHINA), September 12, 2015. (招待講演)

⑤ 山本 崇史、「光化学反応を利用した電子物性の光変調」、新学術領域研究「高次複合光応答」・第 1 回若手セミナー、千里ライフセンター (大阪府・豊中市)、2015 年 1 月 24 日。(依頼講演)

⑥ 山本 崇史、赤堀 未来、夏井 敬介、栄長 泰明、「ホウ素ドーパダイヤモンドにおける超伝導特性の光変調」、2014 年・光化学討論会、北海道大学 (北海道・札幌市)、2014 年 10 月 13 日。(口頭)

⑦ Takashi Yamamoto, Miku Akahori, Keisuke Natsui, Yasuaki Einaga, “Reversible Photomodulation of Superconducting Property in

Boron-Doped Diamond”, The 20th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME’20), Chengdu (CHINA), September 22, 2014. (招待講演)

⑧ 夏井 敬介、赤堀 未来、山本 崇史、栄長 泰明、「ホウ素ドーパダイヤモンドにおける超伝導特性の光制御」、日本化学会・第 94 春季年会、名古屋、2014 年 3 月 29 日。(口頭)

⑨ Takashi Yamamoto, Keisuke Natsui, Miku Akahori, Yasuaki Einaga, “Boron-Doped Diamond as Superconductor”, International Symposium on Diamond Electrochemistry, Yokohama (JAPAN), March 19, 2014. (招待講演)

⑩ Miku Akahori, Keisuke Natsui, Takashi Yamamoto, Yasuaki Einaga, “Functionalization of Boron-Doped Diamond by Surface Click Modification”, The 19th China-Japan Bilateral Symposium on Intelligent Electrophotonic Materials and Molecular Electronics (SIEMME’19), Beijing (CHINA), September 14, 2013. (口頭)

(他 30 件)

(3) [図書] (計 1 件)

① Takashi Yamamoto, Keisuke Natsui, Yasuaki Einaga, “Photo-Modulation of Superconducting and Magnetic Property”, in *Photon-Working Switches*, Springer (Edited by Keitaro Nakatani and Yasushi Yokoyama), *in press*.

(4) [産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

①  
名称: タンパク質又は病原体の新規検出方法  
発明者: 栄長 泰明、佐藤 智典、松原 輝彦、山本 崇史  
権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: 特願 2015-093132  
出願年月日: 2015 年 4 月 30 日  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

該当なし。

(5) [その他]

① ホームページ

<http://www.chem.keio.ac.jp/~einaga-lab/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山本 崇史 (Yamamoto, Takashi)  
慶應義塾大学・理工学部・専任講師  
研究者番号: 40532908

### (2) 研究分担者

該当なし。

### (3) 連携研究者

該当なし。