



表面改質ダイヤモンドにおける常圧室温超伝導への挑戦

研究代表者：須田 理行 名古屋大学大学院理学研究科 教授

1. 研究の背景と達成目標

ダイヤモンドは高濃度ホウ素の添加に伴う正孔ドーピングにより超伝導体へと転移する。この超伝導転移メカニズムは格子振動を媒介とした BCS 機構であることが明らかとされている。BCS 型超伝導体の転移温度を表す表式として広く受け入れられている McMillan の式によれば、超伝導転移温度は物質のデバイ温度に比例するとされている。ダイヤモンドは約 2200 ケルビンというあらゆる物質中でも最高のデバイ温度を有しており、高温超伝導体の候補物質として期待が高まっている。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 ケルビンに留まっている。

これは、ホウ素の添加に伴う "ポテンシャルの乱れ" の影響によるものであると考えられており、実際に乱れを排除したホウ素添加ダイヤモンドにおいては 100 ケルビン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。すなわち、乱れを排除したキャリアドープダイヤモンドは従来「BCS の壁」とされていた 30 ケルビンを大幅に上回る新たな高温超伝導体になる可能性を有していると考えられる。一方で、電気二重層トランジスタ(EDLT)を用いた不純物ドープによらない高密度キャリア注入が試みられているが、電界誘起超伝導の観測には至っていない。これは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、バルクへの不純物ドープと同様にポテンシャル乱れを生み出てしまっているものと考えられる。

そこで本研究では、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、この表面に有機单分子膜の化学修飾を施することで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。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

①原子レベルで平滑なダイヤモンド薄膜の作製

結果：ラフネス 0.2 nm 程度の超平滑表面ダイヤモンドの作製に成功

②ダイヤモンド表面への化学修飾

結果：オレフィンの光化学反応を利用した表面修飾法を確立

③電気二重層トランジスタの作製

目標：～1 kΩの低シート抵抗を実現

④電界誘起超伝導の観測と超伝導相の評価

目標：常圧における超伝導転移の観測（転移温度：12 K）

社会や学術に及ぼす影響

超伝導転移温度の向上は、物性物理学的興味のみならず、エネルギー分野や、量子コンピュータへの応用など、様々な分野において重要な課題であることは言うまでもない。とりわけ、室温超伝導の実現は散逸の無いエネルギー輸送を可能とし、現代のエネルギー問題を根本的な解決へと導く技術として期待されている。近年報告された室温付近の高温超伝導は 100 GPa 以上の超高压力が必要であるため、そ

の材料・デバイス応用は極めて困難であり、新産業への応用の道筋は示されていない。超伝導材料の新産業への応用には、”常圧”条件下における室温超伝導の実現が不可欠である。本研究成果は、BCS 機構に基づく室温超伝導実現への第一歩となるであろうと考えられ、学術的のみならず産業応用という観点からも大きな意義を有する研究であると考える。

3. 研究成果

① 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_2 流量 530 sccm、 $[CH_4]/[H_2]$ 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 $[CH_4]/[H_2]$ 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、 $[CH_4]/[H_2]$ 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、 $[CH_4]/[H_2]$ 比 0.05 % 条件下においては Å 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 1)。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が可能となったことを示している。

② ダイヤモンド表面の末端オレフィンによる化学修飾

ダイヤモンド単結晶の製膜後に水素プラズマ処理を行うことにより表面を水素により終端した。この表面終端水素と末端オレフィン(1-decene, 1-perfluorodecene)の光化学反応により表面修飾を行った。ダイヤモンド表面に末端オレフィンを塗布し、石英セルに封じた後に不活性ガス雰囲気下で波長:254nm の deep UV 光を照射し表面化学反応を行った。X 線光電子分光、X 線反射率、原子間力顕微鏡など種々の測定によって表面化学修飾が進行していることを確認した。

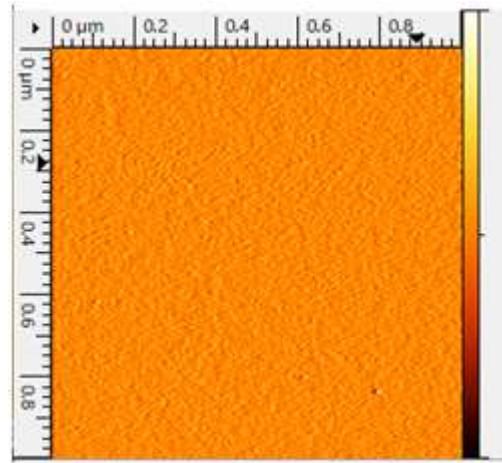


図 1. $[CH_4]/[H_2]$ 比を 0.05 として MPCVD 法により成長したダイヤモンド単結晶の原子間力顕微鏡像

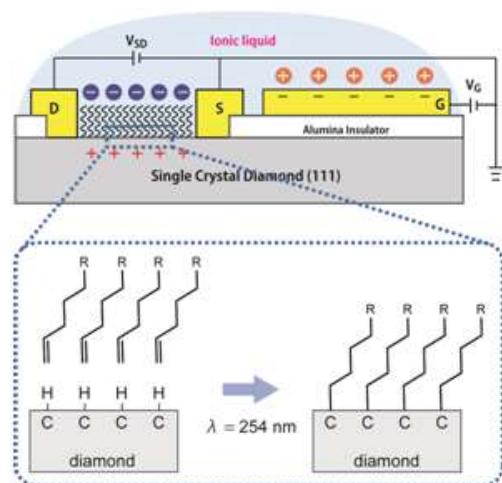


図 2. 水素終端ダイヤモンド表面へのオレフィンの化学修飾の模式図と、表面修飾ダイヤモンドによる電気二重層トランジスタの模式図

③ ダイヤモンド表面の末端オレフィンによる化学修飾

表面修飾ダイヤモンド表面にフォトリソグラフィー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た(図2)。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。

④ 電界誘起超伝導転移の観測

作製した電気二重層トランジスタに室温でゲート電圧を印加した後、クライオスタット中で冷却し、シート抵抗の温度依存性を測定した。ゲート電圧が 0 V のときは室温で $10^6 \Omega/\text{sq}$ を超える絶縁体であったのに対し、ゲート電圧の印加とともに室温シート抵抗は徐々に減少し、-2.0 V の印加によって、目標値である $3 \text{k}\Omega/\text{sq}$ を下回るシート抵抗が得られた。このゲート電圧値にて、シート抵抗の温度依存性を測定したところ、温度の減少とともにシート抵抗が減少する金属的挙動を示し、最終的に約 12 K においてゼロ抵抗へと急激なシート抵抗の減少が観測された。シート抵抗の急激な現象は磁場の印加によって抑制されたことから、これが超伝導転移であることが示された。本結果は、ダイヤモンドにおいて初の電界誘起超伝導転移を観測した結果であり、これまでにダイヤモンドで観測された中で最高の転移温度である。

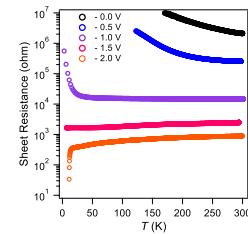


図 3. 1-perfluorodecene を表面修飾したダイヤモンド電気二重層トランジスタにおける電界誘起超伝導転移

4. 今後の展開

今後は作製した表面修飾分子やイオン液体の最適化によって、観測した電界誘起超伝導転移温度の向上を目指す。また、電気伝導測定に加え、ホールバー素子を利用したホール効果測定、磁気抵抗効果測定などを組み合わせ、注入キャリア密度、キャリア移動度、磁気抵抗を評価することで、表面ポテンシャルの乱れと電気伝導度及び(超伝導転移が実現されれば)転移温度との相関を詳細に評価する。最終的には、表面ポテンシャルの乱れを極限まで最小化した系を構築し、室温に迫る電界誘起超伝導転移温度の観測を目指す。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。

5. 発表実績

【論文】

K. Miyata, Y. Einaga, S. Seki, M. Suda, "Realization of Electric-Field-Induced Superconductivity in Surface-Modified Diamond", *in preparation.*

【学会発表】

宮田 桂佑, 栄長 泰明, 関 修平, 須田理行, 「表面修飾ダイヤモンドにおける電界誘起超伝導の実現」, 第 19 回分子科学討論会, 2025 年 9 月 (広島).(発表予定)

宮田 桂佑, 栄長 泰明, 関 修平, 須田理行, 「表面修飾ダイヤモンドにおける電界誘起超伝導の実現」, 日本物理学会第 80 回年次大会, 2025 年 9 月 (広島).(発表予定)

【特許】

なし

【その他】

なし