

超伝導ダイヤモンドを使った新高圧発生装置を開発

～ヒメダイヤと組み合わせることで、超高圧下での電気抵抗測定が容易に～

配布日時：平成28年2月22日14時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

国立大学法人 愛媛大学

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 ナノフロンティア材料グループ 高野義彦グループリーダーの研究グループと愛媛大学 地球深部ダイナミクス研究センター (GRC) 入船徹男センター長の研究グループは、金属のように電気を通す超伝導ダイヤモンド^{1,2}を、世界で一番硬く割れにくいナノ多結晶ダイヤモンド (ヒメダイヤ)³上に電極として微細加工することにより、新しいダイヤモンドアンビルセル (DAC)⁴を開発しました。この開発によって、数十ミクロンの小さなサンプルに4本の電極をつけるという熟練を要する技術が必要なくなり超高圧下での電気抵抗測定がとて容易になりました。さらに、電極もダイヤモンドにすることで繰り返し利用が可能となり、高圧下物性測定の作業効率や経済性が格段に向上しました。

2. 一般的な DAC は図1の右に示すように、対向する二つのダイヤモンドのキュレット面を押しつけることにより高圧力を発生させる装置です。より高い圧力を発生させるためには、より小さなキュレットをもつダイヤモンドを用いる必要があります。数十万気圧の超高圧を発生させるためには、直径400ミクロン程度の小さなキュレットを用います。このため、サンプルの大きさは100ミクロン程度となり、作業はとて難しくなります。百万気圧以上の高い圧力発生ともなれば、サンプルサイズもさらに小さくなり、もはや電極を手で取り付けるのは困難を極めます。

3. そこで、超伝導ダイヤモンド電極を電子線リソグラフィ法⁵を用いてアンビル上に微細加工しました。リソグラフィを用いて電極を作製するためには、平板状のダイヤモンドが好都合であるため、平板状のダイヤモンドとキュレットを備えたダイヤモンドとを組み合わせ、図1の左図のような新しい形状のダイヤモンドアンビルセルを考案しました。

4. 以上のようにして、世界で一番硬い電極ダイヤモンドと世界で一番硬いダイヤモンドアンビルを組み合わせた超高圧下での電気抵抗測定を容易にする、新しいダイヤモンドアンビルセルの開発に成功しました。超高圧下の材料開発研究は、実験に高度な技術を要するためまだまだ未開拓です。そのため、驚くべき性能を有する新材料や新超伝導体が潜んでいる可能性が高い分野です。本開発は、日本が得意とする材料開発分野の発展に貢献する新技術であると考えています。

5. 本研究の一部は、文部科学省により認定されました共同利用・共同研究拠点「先進超高圧科学研究拠点 Premier Research Institute for Ultrahigh-pressure Sciences (PRIUS)」の支援を受けて行われました。

6. 本研究成果は、2月23日の愛媛大学 GRC 地球深部ダイナミクス研究センターにおける PRIUS シンポジウムにて発表されます。

研究の背景

ある金属を低温に冷却すると電気抵抗がゼロになる現象があり、これを超伝導と呼びます。ゼロ抵抗状態では電流を流しても発熱しないため、電気のエネギーを全くロスなく輸送することが可能です。このため超伝導体は環境エネルギー問題解決の切り札の一つと期待され、超伝導を広く応用していくために、超伝導転移温度をより高くするための研究が世界中で進められています。

最近、高圧下の硫化水素 H_2S が絶対温度⁶ 200K を超える高い超伝導転移温度を示すことが発見されました。このことは、超伝導状態にするために、液体窒素すら不要であり、ドライアイス程度の温度でもゼロ抵抗が達成できることを示しており大変注目を集めています。この超伝導は、 H_2S を 150 万気圧という超高压で圧縮した際に発現し、もっと圧力を加えれば、さらに超伝導転移温度が高くなることが期待されています。このような超高压下では、常圧では現れないような特異な物性が表れる可能性があり、材料開発分野において多くの期待が寄せられています。

数十万気圧を超える超高压を発生させるためには、通常ダイヤモンドアンビルセル (DAC) と呼ばれる装置を用います。しかし、このような超高压下で電気抵抗を測定するためには、数十マイクロンという小さな試料に4本の電極を取り付けなければならない、さらには加圧時に電極の金属が変形してショートしたり断線したりすることもあるため困難を極めます。そのため、熟練した特別な技術を備えた研究者でなければ出来ない分野でした。

研究内容と成果

高野らの研究グループは、これまで、ホウ素を含有するダイヤモンドを化学気相成長法 (CVD 法) で合成し、その性質を詳しく研究してきました。純粋なダイヤモンドは、電気の流れない透明な絶縁体ですが、ホウ素を少量ドーピングすると、ブルーになりわずかに電気を流す半導体となります。この半導体ダイヤモンドは次世代パワーデバイスとしても期待されています。さらにホウ素濃度を高くしていくと、ブラックダイヤモンドとなり、金属のように電気を流すようになります。しかも、この金属ダイヤモンドは、低温で超伝導を示し、ゼロ抵抗状態にもなることが研究グループで発見されました。このようにダイヤモンドは、絶縁体から、半導体、金属、超伝導体とその物性をホウ素濃度のみでコントロールすることができる大変興味深い物質であります。しかも、大変硬く丈夫で、様々な薬品に対して化学的に安定であるなど、ダイヤモンドの優れた性質を兼ね備えています。

今回、この金属のように電気を流すことができる超伝導ダイヤモンドを電極として用いることにより、新しいダイヤモンドアンビルセル高圧発生装置を考案しました。これは、ダイヤモンドアンビルの圧力発生面に、超伝導ダイヤモンド薄膜の電極を微細加工したもので、サンプルを電極上に置き加圧するだけの簡単な操作で高圧下電気抵抗測定が可能となる、新しいダイヤモンドアンビルセルです。

一般的なダイヤモンドアンビルセルは、図1の右に示すように、対向する二つのダイヤモンドのキュレット面を押しつけて高圧力を発生させる装置です。キュレットとは、指輪につけられたダイヤモンドでいうと、裏面のとがった方の面のことです。より高い圧力を発生させるためには、より小さなキュレットをもつダイヤモンドを用いる必要があります。このことは、普通の靴のかかとで踏まれるより、細いハイヒールで踏まれた方が痛いことから容易に想像がつくと思います。実際、数十万気圧の超高压を発生させるためには、直径 400 ミクロン程度の小さなキュレットを用います。このため、サンプルの大きさは 100 ミクロン以下となり、作業はとて難しくなります。さらに高い圧力を発生させるためには、サンプルサイズももっと小さくなり、もはや電極を手で取り付けるのは至難の技です。

そこで、超伝導ダイヤモンド電極を電子線リソグラフィ法によりアンビル上に微細加工することに着目しました。リソグラフィを用いて電極を作製するためには、平板状のダイヤモンドが好都合であるため、平板状のダイヤモンドとキュレットを備えたダイヤモンドを組み合わせ、図1の左図のような新しい形状のダイヤモンドアンビルセルを考案しました。

世界で一番堅い物質であるダイヤモンドにも劈開面¹は存在し、従来ダイヤモンド基板に力を加えたときある特別な方向に沿って割れやすく、超高压を発生させる上で問題となっていました。愛媛大学の入船教授らの開発したナノ多結晶ダイヤモンド（通称ヒメダイヤ）は、非常に微細な結晶粒を持つ多結晶ダイヤモンドであるため、劈開性がなく割れにくいという特徴があります。まさにこれは、世界で一番硬いダイヤモンドで、これまでに、工具などを始め硬度が求められる様々な分野に応用されてきました。DACの基板となるダイヤモンドにこのヒメダイヤを使うことにより、より高い圧力をより大きな試料面積で実現できるように設計しました。

今回開発したダイヤモンドアンビルセルは、いわば世界で一番硬い電極である超伝導ダイヤモンドと世界で一番硬い人工ダイヤであるヒメダイヤの組み合わせで実現したものです。このダイヤモンドアンビルセルは、これまでの試験で数十万気圧の加圧を数回繰り返しても電極はいっさい劣化せず、サンプルを入れ替えるだけで繰り返し超高压電気抵抗測定が可能であることを確認しています。このように、本開発により、超高压下電気抵抗測定が容易になることによって、新材料の研究開発がより幅広く迅速に行えるようになります。

今後の展開

超高压下の材料開発研究は、高度な技術を要するためまだまだ未開拓であり、驚くべき性能を有する新材料や新超伝導体が潜んでいる可能性が高い分野です。今後は、本開発のDACを用いて超高压下の物性測定を進め、新超伝導体を始め新機能材料の探索を進めていく予定です。例えば、超高压で水素を加圧した場合、室温超伝導が現れると理論的に予想されています。また、超高压での物性測定データは、マテリアルズ・インフォマティクスなどを用いた新機能物質の設計にも応用することが出来ると考えられます。さらに、金属ダイヤモンド薄膜を微細加工し回路を作製する技術は、将来のダイヤモンドパワーデバイスの基盤技術でもあり、本開発は、日本が得意とする材料開発分野の発展に大きく貢献する新技術であると考えています。

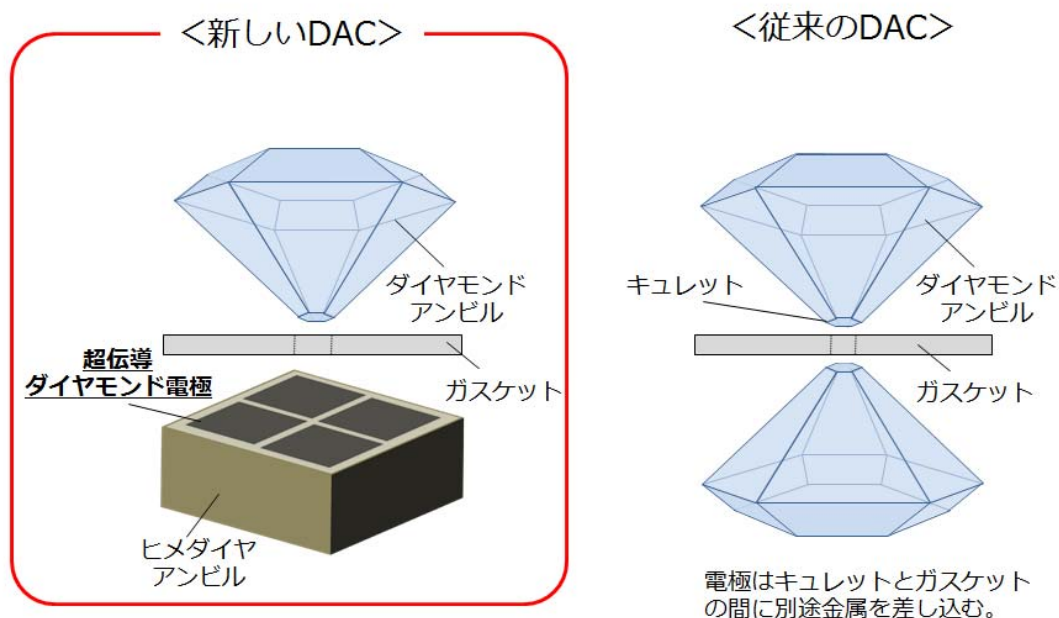


図1. ダイヤモンドアンビルの構造。

新しいDACは下側アンビルにヒメダイヤを用い、その上に超伝導ダイヤモンドで電極を加工した。従来型は2つのとがったキュレット部分を押し当て圧力を発生させるが、電極は別途キュレットとガスケットの間に差し込む必要がある。

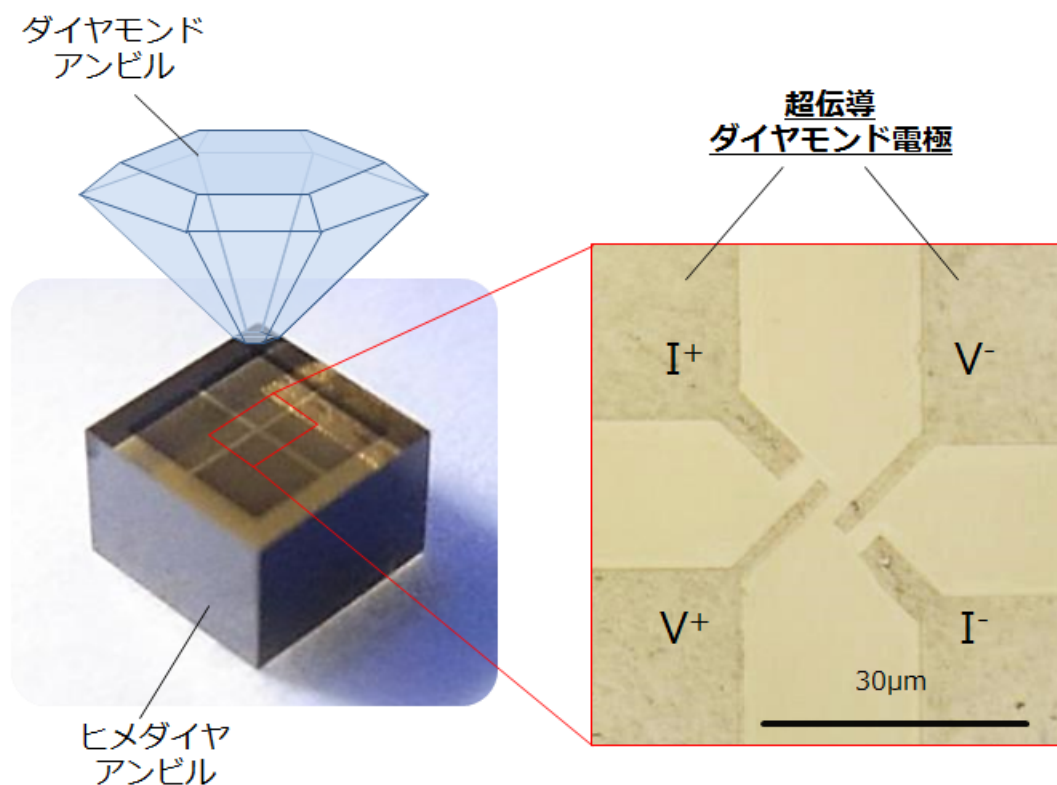


図2. 新しい DAC の下側アンビルの光学顕微鏡写真とアンビル中央に微細加工した超伝導ダイヤモンド電極の拡大写真。

シンポジウム講演

題目：超伝導ダイヤモンド電極を用いた新 DAC の開発

著者：高野義彦

日時： 2016年2月23日

用語解説

(1) 超伝導

超伝導は、ある物質を低温に冷却すると起こる現象で、超伝導になる温度を超伝導転移温度 T_c と呼ぶ。超伝導状態では、電気抵抗が完全に消失するゼロ抵抗状態が出現する。ゼロ抵抗状態では、電気エネルギーを全くロスなく輸送・貯蔵することが可能で、将来の環境エネルギー材料として注目されている。その他、将来の超伝導コンピューターに応用可能なジョセフソン効果やマイスナー効果なども、超伝導にのみ現れる特別な現象である。

(2) 超伝導ダイヤモンド

超伝導ダイヤモンドとは、2004年にロシアの研究グループが高圧合成により発見したホウ素ドープダイヤモンドである。同年、NIMSの高野グループと早稲田の川原田研究室が共同で、メタンを主成分とするガスからダイヤモンドを合成する手法である化学気相成長法(CVD法)により合成したホウ素ドープダイヤモンド薄膜が良好な超伝導特性を示すことを発見。その後、ダイヤモンドの絶縁体-金属転移や超伝導特性について、CVDダイヤモンドを中心に精力的な研究が進められた。(過去のプレスリリース 2004.08.04 を参照：<http://www.nims.go.jp/news/press/2004/08/p200408040.html>)

(3) ヒメダイヤモンド

グラファイトを出発物質とし直接変換法により合成した、純粋な多結晶ダイヤモンドで、10~20 ナノメートル程度の微小なダイヤモンドの焼結体。高い透光性を有するとともに非常に硬く割れにくい。この多結晶ダイヤモンド (Nano-polycrystalline diamond, NPD) は、愛媛大学で生まれたことから「ヒメダイヤモンド」と称されている。単結晶ダイヤモンドに比べて耐摩耗性が高く、劈開性がみられないなど優れた特徴を持つ。

(4) ダイヤモンドアンビルセル

ダイヤモンドアンビルセル(DAC)は、2つのダイヤモンドのキュレット同士を押し当てながら超高压を発生させる装置。主に地球物理学の分野で地球内部の岩石研究を行うために発展してきた。その後、高压下の物性測定や高压合成などに活用され、最近では、超伝導の世界でもさかんに用いられている。特に高い超伝導転移温度は高压下で発見されることが多く、最近発見された鉄系超伝導体も圧力で超伝導転移温度が上昇する傾向が見られた。これまでの水銀系高温超伝導体や硫化水素の超伝導転移温度の記録も、すべて超高压下で達成されたものである。

(5) 電子線リソグラフィ法

走査電子顕微鏡を応用した装置で、電子銃から放射された電子線は電子レンズで収束し、走査レンズとブランカーにより任意図形をレジストに直接描画する手法。マスクが不要でありフォトリソグラフィより微細な描画が可能。

(6) 絶対温度

約マイナス 273°Cをゼロとした温度の測り方で、単位はK (ケルビン) である。

(7) 劈開 (へきかい)

結晶がある特定の方向に割れやすい性質を劈開といい、劈開性のある結晶面を劈開面とよぶ。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 ナノフロンティア材料グループ
グループリーダー 高野義彦 (たかの よしひこ)

E-mail: takano.yoshihiko@nims.go.jp

TEL: 029-859-2842

国立大学法人 愛媛大学 地球深部ダイナミクス研究センター 超高压合成部門
教授・センター長 入船徹男 (いりふね てつお)

E-mail: irifune@dpc.ehime-u.ac.jp

TEL: 089-927-9645

URL: <http://www.grc.ehime-u.ac.jp/>

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 企画部門 広報室
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

国立大学法人 愛媛大学 総務部広報課広報チーム

〒790-8577 愛媛県松山市道後樋又 10-13

E-mail: koho@stu.ehime-u.ac.jp

TEL: 089-927-9022, FAX: 089-927-9052