

非接触法による単層カーボンナノチューブの AB 効果の観測

Observation of the AB effect in Single-Walled Carbon Nanotube by Contactless Method

理研・東北大金研 大島勇吾

東北大金研 竹延 大志, 岩佐 義宏, 野尻 浩之
産総研 柳 和宏, 宮田 耕充, 片浦 弘道, 畠 賢治

Y. Oshima^{1,2}, T. Takenobu², Y. Iwasa², H. Nojiri², K. Yanagi³, Y. Miyata³, H. Kataura³, K. Hata³
RIKEN¹, IMR Tohoku University² and AIST³

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は、グラフェンのシートを筒状に丸めた構造を持つ物質であり、シートの巻き方に応じて様々な直径・螺旋構造を持つ事ができる。その上、チューブの円周方向の波動関数が量子化されるために、SWNT の電子状態は螺旋構造に依存して金属にも半導体にもなりうる特徴を持つ。一般的に SWNT の螺旋構造はカイラルベクトル(n,m)で表されるが、n-m が3の倍数であるときバンドギャップのない金属 SWNT、3の倍数でない場合はバンドギャップが存在する半導体 SWNT となる[1,2]。

一方で、チューブ方向に磁場を加えた場合、ベクトルポテンシャルの影響を受けて波動関数の位相に磁場の効果が加わり、結果としてエネルギーギャップが磁場で変化すると理論より示唆されている。この効果は SWNT におけるアハロノフ・ボーム(AB)効果として知られており、この時、金属的なチューブはギャップが開いて半導体的になり、その逆の効果が半導体 SWNT に期待されている[1,2]。

このような SWNT 特有の磁気伝導特性を実証するために、国内外で数多くの電気伝導実験が行われているが、電極またはチューブ間の巨大な接触抵抗の問題、また微小な静電気でチューブが破壊される事から、1本のSWNTの磁気抵抗を評価するには多くの困難が伴う。一方で、SWNT 薄膜を用いて磁気抵抗測定がいくつか行われているが、これら薄膜では、低磁場側で弱局在効果による負の磁気抵抗、高磁場側でスピン依存型の Variable Range Hopping(VRH)伝導が起因の正の磁気抵抗／飽和しか観測されていない[4-6]。これらはスパゲッティ状に絡み合った SWNT を薄膜にした事による効果で、AB 効果のような本来の SWNT 特有の磁気伝導特性ではない。このように様々な実験的な困難が伴うことから、現在 SWNT の伝導特性やその磁場効果は明らかになってない。

2. 研究の目的

そこで我々は、SWNT の研究で従来からネックになっている接触抵抗の問題を解決するために、電極を付けずに非接触で試料の伝導特性を評価する非接触法(空洞共振器摂動法)に着目した[3]。この手法

を用いれば、上述の接触抵抗の問題は存在せず、ナノチューブ本来の伝導特性及びその磁場効果を明らかにする事ができると考えられる。

3. 研究の方法

空洞共振器摂動法は、試料を共振器内に置いたときの Q 値と共振周波数 f の変化から試料の高周波伝導度の実部及び虚部の情報を得るものである。まず試料を入れない空の状態に磁場挿入しながら測定した後に、試料を投入し同じ測定を行う。その変化から高周波伝導度を導出し、その磁場依存性を評価する。

また、我々は測定する SWNT 試料にも着目した。本質的な SWNT の磁場効果を観測するために SWNT の含有率が低い 0.5wt% の高配向 SWNT 薄膜を用いた。これにより SWNT 同士の接触は殆どなく、本質的でない磁場効果が最小限に抑えられると考えられる。

一方、合成したナノチューブには必ず金属 SWNT と半導体 SWNT が混在している。そこで、測定を半導体チューブのバンドギャップより十分低い温度(4.2 K)で行った。これにより半導体 SWNT のキャリアは十分に抑制され、観測される磁気抵抗の振る舞いは殆ど金属ナノチューブによるものであると考えられる。

4. 研究成果

図1は作成した高配向 SWNT 薄膜の 4.2 K における $\Delta f (=f_s - f_0)$ と $1/2 \Delta Q (=1/2Q_s - 1/2Q_0)$ の磁場依存性である。下付きの S,0 は各々試料入りと空の時のパラメーターである。図で明らかなように、磁場に対して Δf と $1/2 \Delta Q$ は伴いにリニアに増加している。両方のパラメーターが伴って増加している事から、試料は反分極極限の metallic side にある事を示しており、この時 $1/2 \Delta Q$ の値は試料の抵抗に比例する。

配向方向に垂直に磁場をかけた場合(×印・ $B \perp$ tube)、磁気抵抗 ($1/2 \Delta Q$) の変化は殆どないが、配向方向に磁場をかけた場合(○印・ $B //$ tube)、磁気抵抗が大きく増加していく様が観測された。これは、これまで無配向 SWNT 薄膜で見られた負の磁気抵抗や高磁場領域で磁気抵抗が飽和する報告と異なる。

正の磁気抵抗の原因としては、スピン依存型の VRH 伝導、金属ナノチューブの AB 効果が考えられ

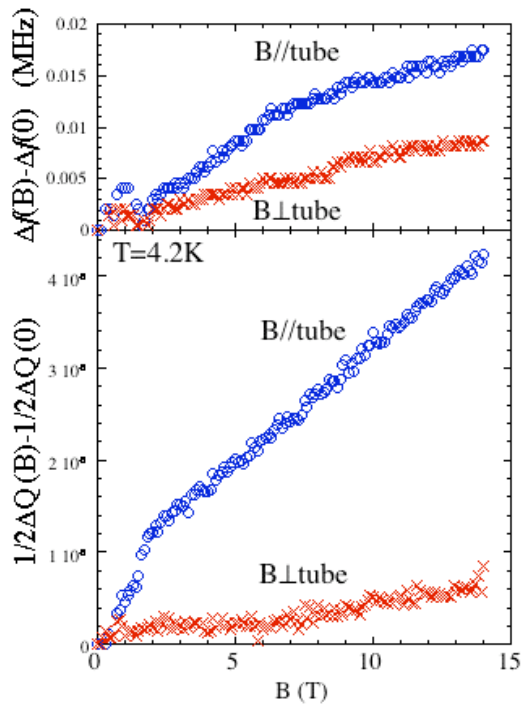


Fig. 1 Magnetic field dependence of Δf and $1/2\Delta Q$ for aligned SWNT thin film at 4.2 K.

る。今回得られた結果は正の磁気抵抗が 14 T まで飽和しない事から、これまで無配向薄膜で見られたような約 5T で磁気抵抗が飽和する、スピン依存型の VRH 伝導によるものと明らかに異なる。また B//tube の時に顕著な磁気抵抗を示す事から、今回観測された磁気抵抗は金属ナノチューブの AB 効果によるものだと考えられる。B⊥tube のわずかな磁気抵抗は配向しきれてない SWNT による寄与だと思われる。

SWNT における AB 効果は磁束に依存した量子効果であるため、同じ磁場（磁束密度）でも SWNT のチューブ直径が変わると、ギャップの変化量は異なる。このため、チューブ直径の異なる高配向薄膜を用いて同様の測定を行った[7]。図 2 は直径約 1 nm と 3nm の SWNT を用いた高配向薄膜試料の $1/2\Delta Q$ 磁場依存性である。図 1 の結果と同様に、非接触法で測定する場合は直径の大きさによらず磁気抵抗は飽和しない。これは、低含有率の薄膜試料を用い、電極をつけずに測定をしたため、接触抵抗による非本質的な効果を極力排除したためだと考えられる。また、直径の大きさに応じて、磁気抵抗の大きさが変化する事も確認した。金属ナノチューブの AB 効果の場合、チューブ直径と磁場によるエネルギーギャップの開き方は相対関係にあるため、1 nm と 3 nm のチューブで磁気抵抗の傾きが約 3 倍になっているのは妥当な結果である。

上記の結果は、観測された正の磁気抵抗が金属チューブ起因の AB 効果である事を大きく示唆している。しかしながら上述の通り、通常 SWNT は金属

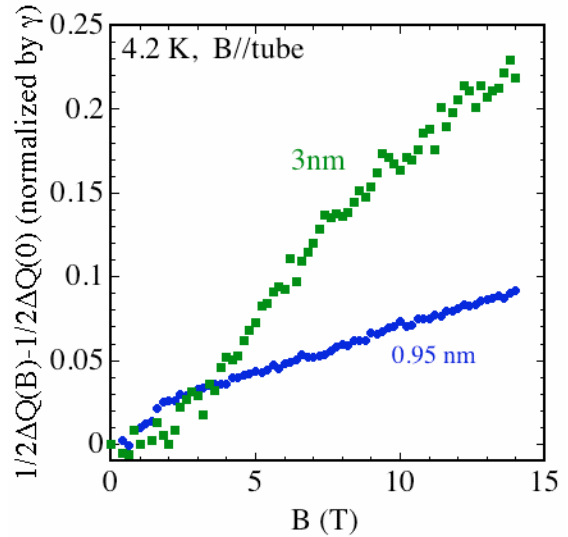


Fig. 2 Tube diameter dependence of $1/2\Delta Q$.

チューブと半導体チューブが混在している。混在している半導体チューブのキャリアを抑制するためにバンドギャップより十分低い温度で測定しているが、観測されている正の磁気抵抗が実際に金属チューブ起因である事を確認する必要がある。金属と半導体チューブを作り分ける事は現在実質不可能であるが、近年、混在したチューブを密度勾配遠心分離法で分離する技術が確立している[8,9]。そこで我々は半導体チューブのみで構成される SWNT の高配向薄膜を作成し、同様の測定を行った。図 3 は混在したチューブと半導体チューブの結果である。

半導体チューブは僅かな負の磁気抵抗を示すものの、混在したチューブで観測されたような顕著な正の磁

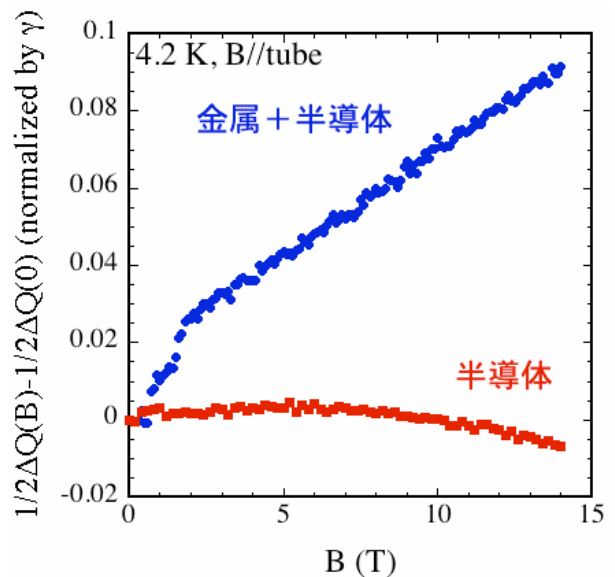


Fig. 3 Comparison of $1/2\Delta Q$ for HiPco thin-film (mixed SWNTs) and sorted semiconducting SWNT film.

気抵抗は示さない。これは正の磁気抵抗が金属チューブの AB 効果によるものである事の証拠である。また半導体チューブで観測された僅かな負の磁気抵抗も AB 効果によって半導体ギャップが閉じていく過程を観測しているものと思われる。

このように、我々は非接触法を用いる事によって、SWNT の本質的な磁気伝導特性である、金属ナノチューブの AB 効果を世界で初めて観測する事に成功した。本研究の成果は、2010年1月8日、米国物理学会の専門学術誌 Physical Review Letters に掲載された。この手法は、これまで接触抵抗などの問題で確立されなかった SWNT の伝導特性やその磁場効果の研究に大きなブレークスルーをもたらし、SWNT のバリスティック伝導などといった伝導特性の研究に今後大きな進歩をもたらす事が期待される。

参考文献

- [1] T. Ando, J. Phys. Soc. Jpn. 74 (2005) 777.
- [2] T. Ando and T. Nakanishi, J. Phys. Soc. Jpn. 67 (1998) 1704.
- [3] O. Klein *et al.*, Int. J. Infrared and Millimeter Waves 14 (1993) 2423.
- [4] G. T. Kim *et al.*, Synth. Met. 103 (1999) 2551.
- [5] G. T. Kim *et al.*, Phys. Rev. B 58 (1998) 16064.
- [6] T. Takano *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 77 (2008) 124709.
- [7] K. Hata *et al.*, Science 306, 1362 (2004).
- [8] M. S. Arnold *et al.*, Nature nanotech. 1 (2006) 60.
- [9] K. Yanagi *et al.*, Appl. Phys. Express 1 (2008) 034003-1.