

単層カーボンナノチューブの非接触磁気抵抗 Magnetotransport properties of carbon nanotubes by contactless method

東北大・金研
産総研

大島 勇吾, 竹延 大志, 岩佐 義宏, 野尻 浩之
柳 和宏, 宮田 耕充, 片浦 弘道, 畠 賢治

Y. Oshima¹, T. Takenobu¹, Y. Iwasa¹, H. Nojiri¹, K. Yanagi², Y. Miyata², H. Kataura², K. Hata²
IMR Tohoku University¹ and AIST²

1. はじめに

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[1]。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。半導体 SWNT は、電界効果トランジスタ構造において、従来のシリコンをはるかに凌駕する性能を示す事が報告されており、一方、金属 SWNT は後方散乱が存在せずバリスティック伝導が実現されていると理論的に予想されている[2]。

また、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]。

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や微小な静電気でチューブが破壊する事から、1本の SWNT の磁気抵抗を評価するには多くの困難が伴う。

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。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が得られるものである[3]。

また、我々は測定する SWNT 試料にも着目した。これまで1本の SWNT を計測する事に多くの困難が伴う事から、SWNT 薄膜を用いて磁気抵抗測定

がいくつか行われている[4-6]。しかしながら、これらの薄膜では、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。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。そこで今回、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 薄膜を用いる。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。

我々は、上述の高配向 SWNT 薄膜を空洞共振器摂動法で測定することによって、AB効果による磁気伝導特性を観測したのでこれを報告する。

2. 結果

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 $1/2 \Delta Q (=1/2 Q_s - 1/2 Q_0)$ 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。図で明らかのように、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[3]、この時 $1/2 \Delta Q$ 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・ $B \parallel$ tube)、磁気抵抗が大きく増加していく様子が観測された。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[4-6]。

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 $B \parallel$ 配向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。 $B \perp \text{tube}$ 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。

次に、チューブの直径依存性を調べる。AB 効果は量子磁束に依存して、ギャップが変化する。磁束は $\Phi = BS$ と表されるため、量子磁束 ϕ_0 に相当する磁場は SWNT の直径によって変わってくる。例えば直径が 3 倍になると、ギャップの開き方は同じ磁場に対して約 3 倍となる。もし、ナイーブに AB 効果によるギャップの開きが、観測された磁気抵抗に対応していると考えたと、3 倍大きい直径の SWNT を測定すると、磁気抵抗の傾きは約 3 倍になるはずである。図 1 の高配向薄膜試料の SWNT は HiPco 法で作成したもので、チューブの直径は 0.95 nm である。近年、産総研の島らによってスーパーグロース法という新しい SWNT の合成法が編み出された [7]。スーパーグロース法によって SWNT を合成すると、1-3 nm の比較的直径の大きい SWNT が得られる [7]。これを用いて、同様の測定を行った。

図 2 は HiPco 法で作られた SWNT 高配向薄膜とスーパーグロース法で作られた SWNT 高配向薄膜を比較したものである。 $1/2 \Delta Q$ は試料の大きさに比例するため、filling factor γ で規格化している。 γ は $\gamma = \gamma_0 V_s / V_c$ と表され、 V_s と V_c は各々試料と空洞共振器の体積である。 γ_0 は空洞共振器によって依存するパラメータで、円筒共振器の場合は、 $\gamma_0 = 2$ である。図 2 を見ても明らかのように、スーパーグロース法の SWNT は HiPco 法のものより大きな磁気抵抗を示す。磁気抵抗の傾きの違いは約 2.4 倍で、予想されている傾き（直径が 3 倍なら傾きは約 3 倍）よりやや小さい。原因としてはスーパーグロース法で合成された SWNT の 1-3 nm と直径分布が広い理由が考えられる。

また、スーパーグロース法で合成した SWNT 薄膜は大きな試料依存性を示す。図 2 のように、正の磁気抵抗を示すものもあれば、図 3 のように負の磁気抵抗を示しながら、等間隔の磁場で抵抗が振動していく薄膜試料もあった。この現象は 4 端子法で観測された MWNT の磁気抵抗の結果と非常に良く似ている [8]。MWNT で観測された抵抗振動は、いわゆる AAS 振動で MWNT の円筒チューブ上の弱局在効果によって起こるものである。振動の磁場間隔はチューブの直径に依存し、 $\Delta B = (\hbar/2e)r^2\pi$ と表される。もしスーパーグロースで観測された振動が AAS 振動なら、周期間隔 $\Delta B = 4.7$ T から予想される半径 r は 12 nm である。これはスーパーグロースの SWNT 直径より遥かに大きい。この振動の起因は現在

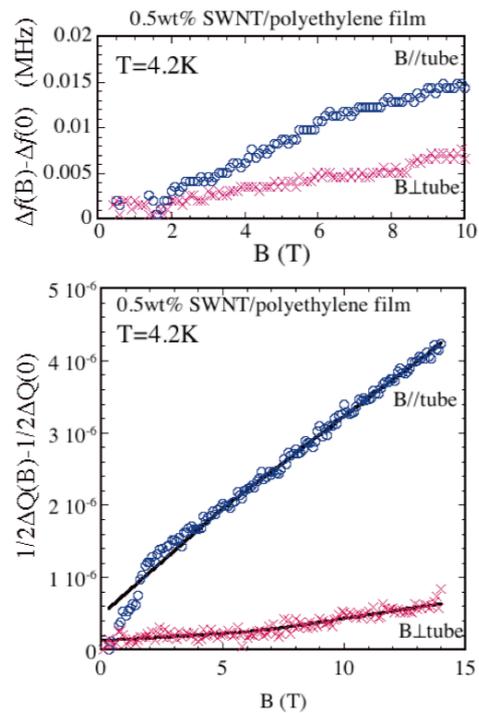


Fig. 1 Magnetic field dependence of Δf and $1/2 \Delta Q$ for aligned SWNT thin film at 4.2 K.

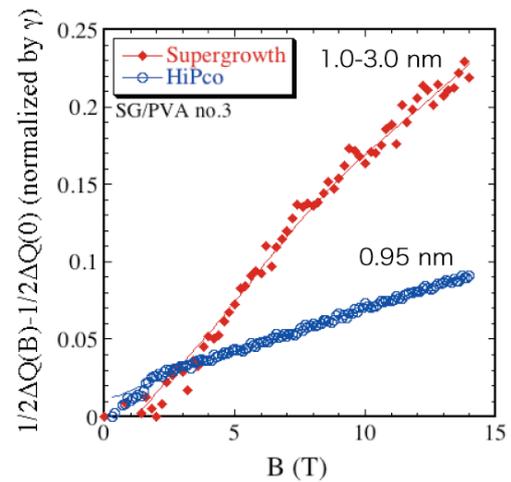


Fig. 2 Tube diameter dependence of $1/2 \Delta Q$.

不明だが、試料に MWNT が混在していたか、いくつかのも SWNT が束になってバンドルを組んだ事による効果だと考える。

図 1 及び図 2 の結果は、SWNT の半導体ギャップ (~1 eV) より充分低温で測定されており、観測された正の磁気抵抗は金属 SWNT 起因であると考える。しかし、実際合成された SWNT では金属と半導体 SWNT が混在しており、半導体

SWNT が低温で顕著な磁気抵抗を示さない事を調べる必要がある。

これまで合成法によって金属と半導体 SWNT の作り分けは困難とされているが、近年、混在した SWNT を直径に応じて分離する方法が編み出された。これは SWNT を界面活性剤で混合し、遠心分離機で SWNT の直径に応じて分離する密度勾配遠心分離法というものである [9]。産総研の柳らは、この手法をさらに発展させ、金属と半導体 SWNT を分ける事に成功した [10]。我々は、半導体 SWNT を提供してもらって、高配向薄膜と同様の測定を行った。その結果を図 4 に示す。

図 4 は金属と半導体 SWNT が混在した高配向薄膜と半導体 SWNT 試料の $1/2 \Delta Q$ (γ で規格化) の磁場依存性で、inset は半導体 SWNT の $1/2 \Delta Q$ の磁場依存性である。図 4 の inset に示す通り、低磁場側で正の磁気抵抗を少し示した後に、14 T まで負の磁気抵抗を示す。これは AB 効果によって、半導体 SWNT のギャップが閉じていく事に因るものと思われる。しかしながら、金属と半導体 SWNT が混在した高配向薄膜と比べると、この半導体 SWNT の磁場変化は小さく、顕著な磁気抵抗は殆ど示さない (図 4)。つまり、この温度領域では半導体 SWNT のキャリアは殆ど抑制されており、顕著な磁場依存性を示さない事が理解できる。

以上の事より、図 1 で観測された、正の磁気抵抗は金属 SWNT の AB 効果によるものだと結論づけられる。この結果は、これまで無配向薄膜で観測された非本質的な磁気抵抗と明らかに異なる。

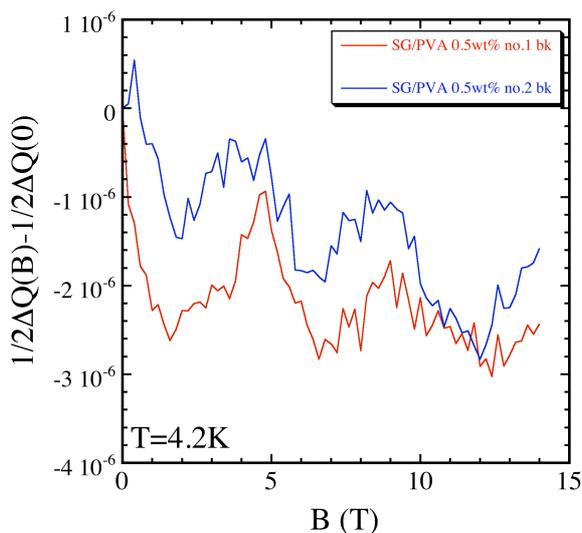


Fig. 3 Supergrowth thin films which show AAS-like oscillation.

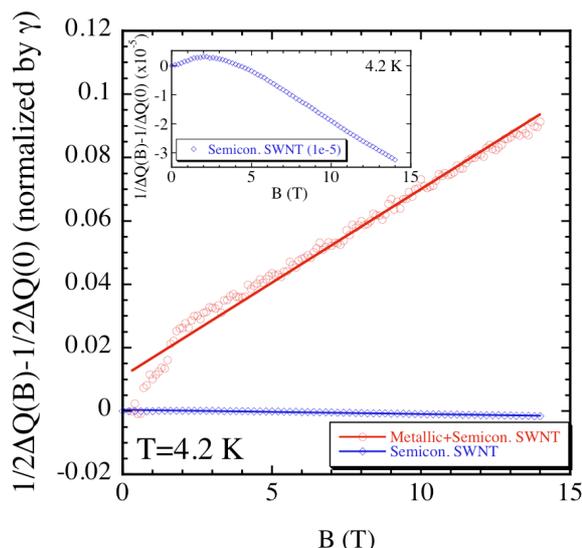


Fig. 4 Comparison of $1/2 \Delta Q$ for HiPco thin-film (mixed SWNTs) and sorted semiconducting SWNT film.

3. まとめ

今回、我々は空洞共振器 (非接触法) を用いて高配向の SWNT 薄膜を 4.2K で測定し、リニアな正の磁気抵抗を観測した。磁気抵抗が 14 T まで飽和しない事と、 $B//\text{tube}$ 時に顕著な磁気抵抗が現れる事から、我々は SWNT の本質的な磁気伝導特性、つまり金属 SWNT による AB 効果を初めて観測したと考えている。また今回、直径依存性また分離チューブを用いて測定を行ったことによって、さらなる確証が得られた。

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] A. Bachtold *et al.*, Nature **397** (1999) 673.
- [9] M. S. Arnold *et al.*, Nature nanotech. **1** (2006) 60.
- [10] K. Yanagi *et al.*, Appl. Phys. Express **1** (2008) 034003-1.