

平成22年 2月22日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20740183  
 研究課題名（和文）  
 非接触法によるナノチューブの伝導特性評価と磁場効果  
 研究課題名（英文）  
 Magnetotransport Studies of the carbon nanotubes by contactless method  
 研究代表者  
 大島 勇吾 (Oshima Yugo)  
 独立行政法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・研究員  
 研究者番号：10375107

## 研究成果の概要（和文）：

我々は非接触法（空洞共振器摂動法）を用いて単層カーボンナノチューブ(SWNT)の本質的な磁気伝導特性の観測に成功した。高配向 SWNT 薄膜を非接触法で測定したところ、試料の抵抗に相当する空洞共振器の  $1/Q$  値が磁場に対してリニアな増加（正の磁気抵抗）を示した。磁場の角度依存性、またチューブ直径依存性と分離チューブを用いた結果は、我々は SWNT の本質的な磁気伝導特性、つまり金属 SWNT によるアハロノフ・ボーム(AB)効果を初めて観測した事を示している。

## 研究成果の概要（英文）：

The intrinsic magnetotransport effect of the single-walled carbon nanotube (SWNT) has been observed by the cavity perturbation technique, which is a noncontact method for evaluating transport properties. The inverse  $Q$  factor of the cavity resonator, which corresponds to the resistance of the sample, shows a linear increase as a function of the magnetic field. The angular and tube diameter dependence of oriented SWNT thin films, and measurements using sorted SWNTs reveal that the observed positive magnetoresistance is due to the Aharonov-Bohm effect of metallic nanotubes.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 ・物性Ⅱ

キーワード：

カーボンナノチューブ, 磁気抵抗, AB 効果, バリステック伝導, 非接触伝導, 強磁場

## 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。

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。

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。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。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。図で明らかのように、磁場に対して $\Delta f$ と $1/2\Delta Q$ は伴にリニアに増加している。両方のパラメーターが伴に増加している

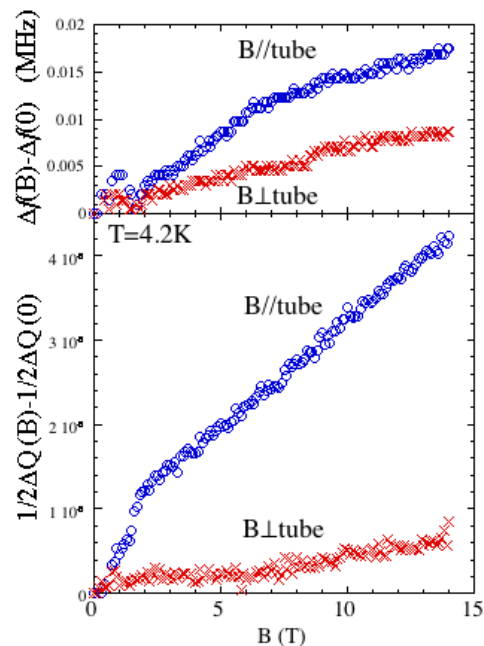


図1 4.2KにおけるSWNT高配向薄膜の $\Delta f$ と $1/2\Delta Q$ の磁場依存性

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 5 T 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。 $B\perp$ 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。図 2 は直径約 1 nm と 3 nm 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。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。

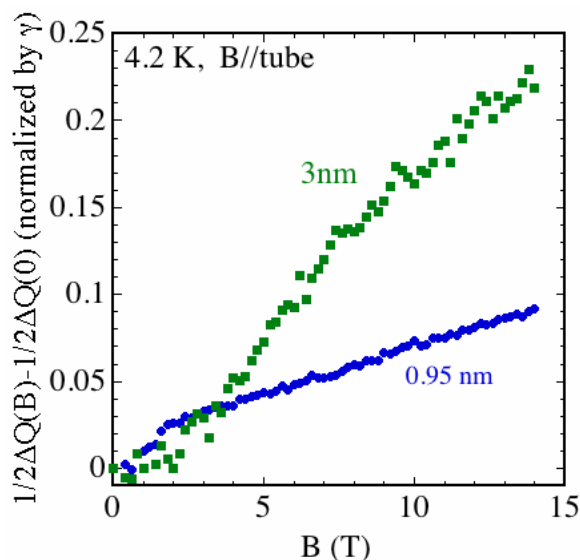


図 2 4.2Kにおける $1/2\Delta Q$ のチューブ直径依存性

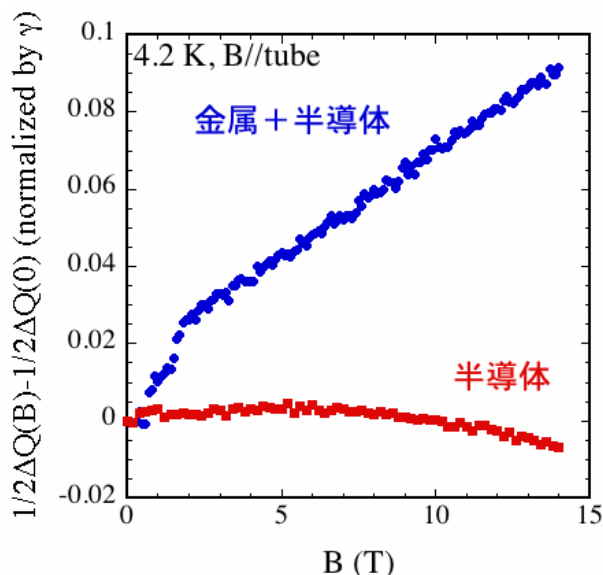


図 3 混在チューブと半導体チューブで作成した高配向薄膜の $1/2\Delta Q$ 磁場依存性

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。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

1) Y. Oshima, T. Takenobu, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, K. Hata, Y. Iwasa and H. Nojiri

"Intrinsic magnetoresistance of single-walled carbon nanotubes probed by a noncontact method"

Phys. Rev. Lett. **104**(1) 016803/1-016803/4 (2010).

査読有り

[学会発表] (計7件)

1) Y. Oshima, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Nojiri, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura "Magnetotransport properties of metallic/semiconducting single-walled nanotubes"

The Tenth International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT09), Beijing, China, June 21-26, 2009

<ポスター発表>

2) 大島勇吾、竹延大志、柳和宏、宮田耕充、片浦弘道、岩佐義宏、野尻浩之

「金属・半導体ナノチューブの磁気伝導特性」

日本物理学会 2009年 第64回年会 立教大学 2009年3月

<口頭発表>

3) 大島勇吾、竹延大志、柳和宏、宮田耕充、片浦弘道、岩佐義宏、野尻浩之

「非接触法を用いた単層カーボンナノチューブの磁気伝導特性」

第5回強磁場スピン科学シンポジウム 岡山大学 2008年12月

<口頭発表>

4) Y. Oshima, T. Takenobu, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, K. Hata, Y. Iwasa and H. Nojiri

"Intrinsic Magnetoresistance of Single-walled Nanotubes Probed by Non-contacting Method"

The 5th Japan-Korea Symposium on Carbon Nanotube (JK5), Busan, Korea, Nov. 2008

<ポスター発表>

5) Y. Oshima and H. Nojiri

"Intrinsic Magnetoresistance of Carbon Nanotubes Probed by Non-Contacting Method"

Russian-Japanese Young Scientist Seminar on nano-material and nano-science, Moscow, Russia, Oct. 2008

<口頭発表>

6) 大島勇吾、竹延大志、柳和宏、宮田耕充、片浦弘道、岩佐義宏、野尻浩之

「非接触法による金属・半導体ナノチューブの磁気伝導特性」

日本物理学会 2008年 秋季大会 盛岡大学 2008年9月

<口頭発表>

7) Y. Oshima, T. Takenobu, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Kataura, K. Hata, Y. Iwasa and H. Nojiri

"Magnetoresistance of the Single-Walled Nanotubes observed by Contactless Method"

Science and Application of Nanotubes: NT08, Montpellier, France, Jun-Jul. 2008

<ポスター発表>

[その他]

ホームページ等

【研究代表者のホームページ】

<http://www.hugolab.com/study/index.html>

【所属研究室のホームページ】

<http://www.riken.jp/lab-www/molecule/member/oshima/oshima.html>

受賞

2008年11月 第116回東北大学金属材料研究所講演会 最優秀ポスター賞

「非接触法を用いたカーボンナノチューブの本質的磁気伝導特性の観測」

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

大島 勇吾 (Oshima Yugo)

独立行政法人理化学研究所・加藤分子物性研究室・研究員

研究者番号: 10375107