

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：82401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24654115

研究課題名(和文)非接触伝導評価法を用いたナノカーボン物質の伝導メカニズムの解明

研究課題名(英文)Transport studies of nano-carbon materials by use of non-contact 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・専任研究員

研究者番号：10375107

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、これまで接触抵抗の問題で明らかにできなかった単層カーボンナノチューブ(SWCNT)をはじめとするナノカーボン物質の伝導機構を、マイクロ波を用いた非接触の伝導評価法を用いて明らかにする事である。SWCNTの含有率を変化させた配向薄膜の実験においては、磁気伝導機構がチューブ間接触によって変化する事がわかった。チューブ間接触がない場合、チューブ本来の磁気伝導特性であるAB効果が顕著だが、接触が増えていくにつれ、弱局在効果やVRH伝導などの非本質的な寄与が増えていく事が明らかになった。一方、Few-Walledカーボンナノチューブにおいては、予期していなかった負の磁気抵抗が確認された。

研究成果の概要(英文)：We have studied the transport mechanisms of carbon-based nano materials by use of non-contact method (Cavity Perturbation Technique). This non-contact method is promising for future studies of the carbon nanotubes since there is no problem of the contact resistance. By applying this technique to a oriented thin films of single-walled carbon nanotubes (SWCNT), we have found that intrinsic transport properties is dominant for SWCNT thin film with low content ratio (0.5 wt%), and magneto transport effect such as Aharonov-Bohm effect was observed. On the other hand, for high-content ratio (above 5 wt%) where large amount of tube contacts exist inside the film, extrinsic transport effects such as the weak-localization or variable range hopping effect are relevant.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学、物性

キーワード：ナノチューブ・フラーレン ナノ材料 物性実験

1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブは、グラフェンシートを筒状に丸めた構造を有する直径が数 nm 程度の擬 1 次元物質である。この物質は円周方向の波動関数が量子化されるために、チューブ自身の直径やチューブの巻き方(カイラリティ)に応じて、金属的もしくは半導体的なバンド構造を示す。

半導体的な性質を示すナノチューブは、FET 構造において従来のシリコンを凌駕する性質が報告されている一方で、金属的なナノチューブでは後方散乱が存在せずバリスティックな伝導が実現されていると理論的に予想されている。

しかしながら、このようなカーボンナノチューブ特有の伝導特性を調べるために国内外で数多くの電気伝導実験が現在行われているが、電極またはチューブ間の巨大な接触抵抗が問題となっており、単層カーボンナノチューブをはじめ様々なナノカーボン物質における「本質的」な伝導特性は未だ確立されていない。

2. 研究の目的

そこで、この現状にブレークスルーをもたらすために、我々はマイクロ波を用いた非接触の伝導評価法(空洞共振器摂動法)を、単層カーボンナノチューブをはじめとするナノカーボン物質に用いる事に着目した。空洞共振器摂動法を用いれば、試料への電極付けが必要ないため上述の接触抵抗の問題は存在しない。実際我々は、「チューブ間接触」が殆ど無い孤立配向した単層カーボンナノチューブ薄膜において非接触法を用い、これまで観測されなかった単層カーボンナノチューブ特有の磁気抵抗である「金属および半導体カーボンナノチューブの Aharonov-Bohm(AB)効果」を観測している(Y. Oshima *et al.*, Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 016803.)。

そこで本研究では、この手法をさらに発展させ、ナノカーボン物質の伝導機構の研究に適用し、理論から示唆されているバリスティック伝導などのナノチューブ特有の伝導機構や、チューブ間接触の制御による伝導機構の解明を試みる。

3. 研究の方法

空洞共振器摂動法は、試料を空洞共振器内に置く事による共振スペクトルの Q 値と共振周波数の変化から、試料の複素伝導率の実部と虚部の情報を得るものである。また、本研究で用いる高配向薄膜試料は、カーボンナノチューブ等のナノカーボン物質とポリエチレン等のポリマーを混合し、高温で延伸することで配向させた(延伸法)薄膜試料を用いる。

配向膜内におけるチューブ含有率(つまりチューブ間接触)を制御する事によってどのように伝導機構が変化するか、孤立配向したナノカーボン物質薄膜にどのような伝導機構が存在するかを検証した。

4. 研究成果

まず我々は、配向膜内におけるチューブ含有率に応じて伝導機構の変化を調べた。単層カーボンナノチューブの集合体であるバッキーペーパー(含有率 100%)を通常の 4 端子法で磁気抵抗を測定すると、低磁場側で弱局在効果による負の磁気抵抗、高磁場側で Variable Range Hopping (VRH) 伝導の寄与が観測される。非接触法でバッキーペーパーを測定しても、同様の振舞いが見られた。

一方で、0.5 wt%の単層カーボンナノチューブを含んだ配向薄膜では、リニアな正の磁気抵抗のみが観測される(図 1)。

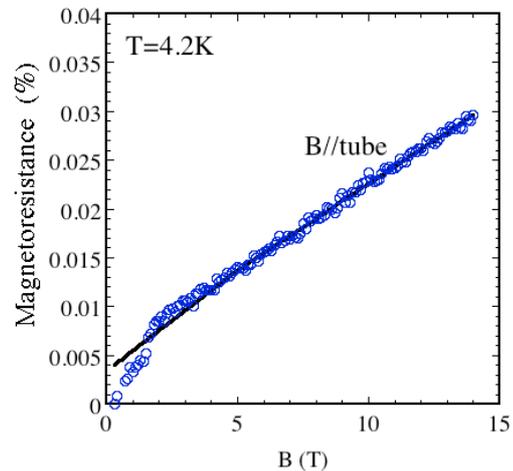


図 1 単層カーボンナノチューブ配向試料 (0.5 wt%) における非接触法の測定結果。縦軸は $1/2Q(B)-1/2Q(0)$ で磁気抵抗に相当する。

図 1 は $T=4.2$ K における結果であり、磁場および振動電場はチューブ方向に印加している。上述の通り、非接触法では空洞共振器の共振スペクトルから得られる Q 値の逆数 ($1/(2\Delta Q)=1/(2Q_{sample})-1/(2Q_{empty})$) と共振周波数 ($\Delta f=f_{sample}-f_{empty}$) から試料の伝導度を見積もる。カーボンナノチューブの場合、この結果も共振周波数 Δf は磁場に対して増加するので、得られた Q 値の逆数は抵抗に比例する。しかしながら、通常非接触法では実験的な共振周波数の誤差により、伝導度の絶対値を得ることは困難であるが、磁場中の $1/2Q(B)$ とゼロ磁場の $1/2Q(0)$ の相対差をとることによって、共振周波数からくる誤差を排除できる。このため、 $1/2Q(B)-1/2Q(0)$ を求める事により、磁気抵抗に相当する値が正確に得られる。

よって図1では、14 Tで約3%のリニアな正の磁気抵抗が観測されている。我々は、チューブの直径依存性や分離チューブを用いた実験より、このリニアな正の磁気抵抗は金属ナノチューブのAB効果が起因と結論している (Y. Oshima *et al.*, PRL104 (2010) 016803.)。

一方、含有率を5, 30 wt%と増加させていくと、バッキーペーパーと同様に、低磁場側で弱局在効果が観測され、高磁場側でVRH伝導に依る正の磁気抵抗による立ち上がりが見られる (図2)。

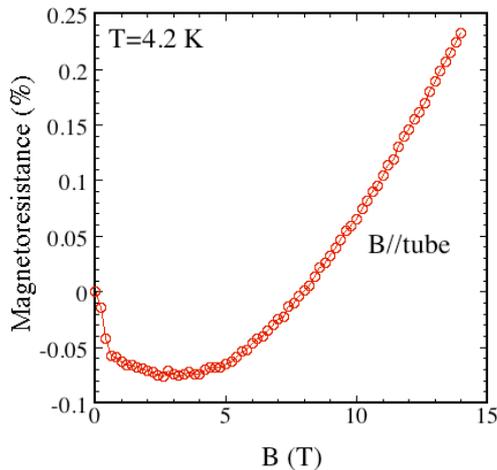


図2 単層カーボンナノチューブ配向試料 (5 wt%) における非接触法の測定結果。縦軸は $1/2Q(B)-1/2Q(0)$ で磁気抵抗に相当する。

観測された正の磁気抵抗は、図1のようなリニアなものではなく、14 Tで約20%と巨大な変化を示しており、AB効果が起因の磁気抵抗と大きく異なる。バッキーペーパーの磁気抵抗との振舞いが殆ど同じであることから、含有率5, 30 wt%で観測された磁気伝導特性は、チューブ間接触による非本質的な伝導機構が起因だと結論した。なお、単層カーボンナノチューブの本質的な磁気伝導機構であるAB効果は、チューブ間接触抵抗より磁気抵抗が小さいため、接触が殆ど無いと考えられる低含有率の配向薄膜でしか観測されなかった。今後、単層カーボンナノチューブの本質的な伝導機構を議論するには、チューブ間接触を排除した配向薄膜試料が必須であることが明らかになった。

一方、我々は Few-Walled のカーボンナノチューブについても非接触法で測定を行った。図3は Few-Walled のバッキーペーパーの結果を示すが、単層カーボンナノチューブとは全く異なる結果となった。いったん低磁場側で正の磁気抵抗を示すものの、0.2 Tでなだらかな負の磁気抵抗を示す。現在、この負の磁気抵抗の原因についてはよくわかっておらず、今後、含有率依存性や周波数依存性を行っていき、その起源を明らかにしていきたい。

また我々は、ヘリウム3ガスを用いた非接

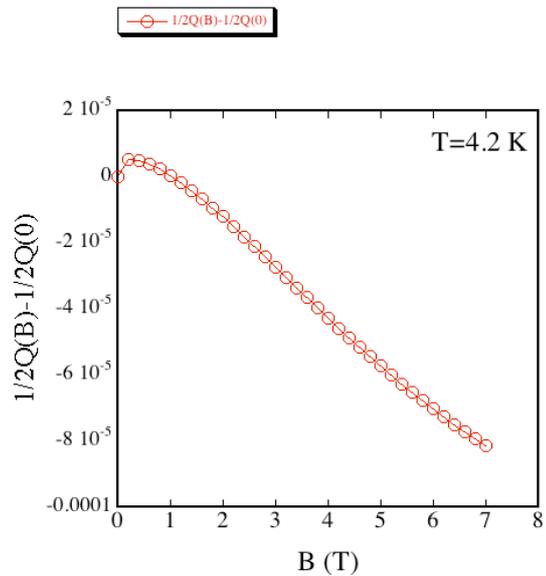


図3 Few-Walled カーボンナノチューブにおける非接触法の結果。縦軸は磁気抵抗に相当する。

触法の測定にも着手しており、単層カーボンナノチューブ配向薄膜で実験を行い、極低温において特徴的な伝導特性の振舞いおよび磁場効果を示した。現在、再現性を確認中である。

我々は、マイクロ波を用いた非接触の伝導評価法 (空洞共振器摂動法) を、ナノカーボン物質の高配向薄膜試料に適用し、その伝導機構を明らかにした。単層カーボンナノチューブの含有率を変化させた配向薄膜の実験においては、磁気伝導機構がチューブ間接触によって大きく変わる事がわかった。チューブ間接触が殆ど無い場合は、チューブ本来の磁気伝導特性であるAB効果が顕著だが、チューブ間接触が増えていくにつれ、弱局在効果やVRH伝導などの非本質的な寄与が増えていく事が明らかになった。一方で、Few-Walled においては、予期していなかった負の磁気抵抗が確認された。弱局在効果が有力なメカニズムの候補だが、今後含有率などを変化させていく事によって明らかにしていきたい。

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)

[学会発表] (計 3件)

① Y. Oshima, Y. Takagi, K. Yanagi, H. Kataura and T. Takenobu
「Magnetotransport studies of carbon-based nanotubes by use of non-contact method」 The 12th Asia Pacific Conference (APPC12)

2013年7月14日～2013年7月19日 幕張、千葉県

②高木勇樹、大島勇吾、柳和宏、竹延大志、
「液相法によるカーボンナノチューブワイ
ヤー」第44回フラーレン・ナノチューブ・
グラフェン総合シンポジウム

2013年3月11日～2013年3月
13日 本郷、東京都

③（招待講演）大島勇吾、「強磁場を用いた
分子性物質の研究—分子性導体・単層カーボ
ンナノチューブへの応用」東北大学金属材料
研究所強磁場超伝導材料研究センター研究
会 強磁場コラボラトリーが拓く次世代強
磁場サイエンスの展望

2012年11月26日～2012年1
1月27日 仙台、宮城県

〔その他〕

ホームページ等

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

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大島 勇吾 (OSHIMA, Yugo)

理化学研究所・加藤分子物性研究室・専任
研究員

研究者番号：10375107

(2) 研究分担者

該当者なし

(3) 連携研究者

該当者なし