

カーボンナノチューブ

東京大学 物性研究所 安藤恒也

天然の新しい量子細線として興味をもたれているカーボンナノチューブの電子状態と輸送現象について、最近の研究を紹介する。

1. はじめに

カーボンナノチューブは、フラーレン分子の製造過程で NEC の飯島により発見された半径ナノメートル程度の黒鉛の極微細管である。^{1,2)} 透過電子顕微鏡による詳細な観察の結果、カーボンナノチューブは、中心部分が空洞で 2 次元グラファイト面を丸めて得られる円筒状をしていることが明らかになった。また、長さは $1\mu\text{m}$ と非常に長いものもあり、円筒は数枚のグラファイト面からなる。さらに、それぞれの円筒上では炭素の 6 員環が管の軸方向に螺旋状に配置しており、その螺旋のピッチも様々である。最近では 1 枚のグラファイト面からなるナノチューブも作られるようになった。^{3,4)}

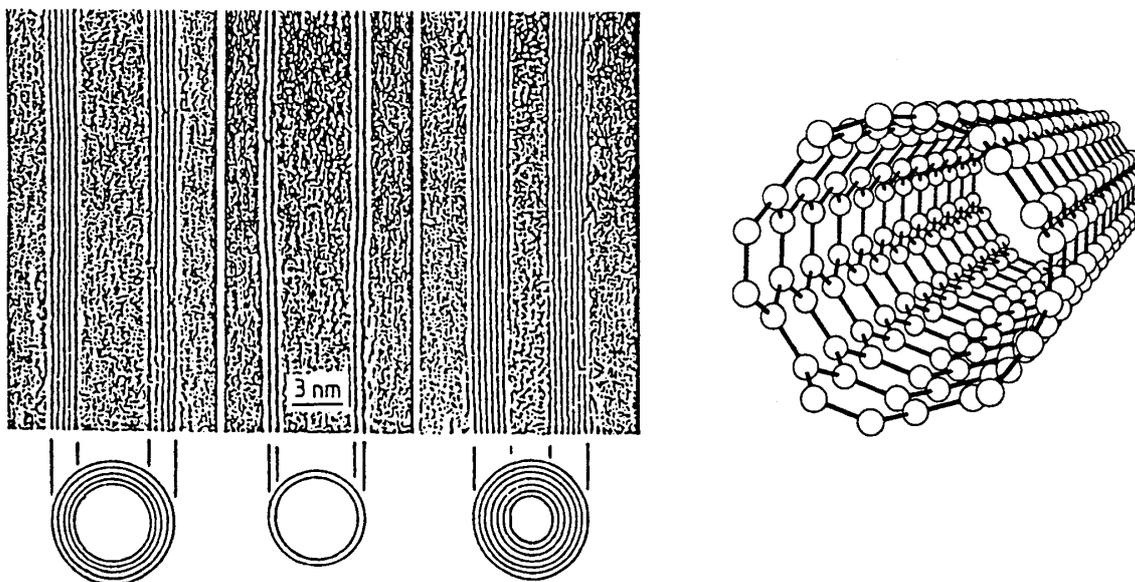


図 1 (左) 発見されたナノチューブの透過電子顕微鏡写真とその断面。直径は左から 67 \AA , 55 \AA , 65 \AA である。文献 1 より。

図 2 (右) 単層ナノチューブの模式図。蜂の巣格子状の格子の 2 次元グラファイトを丸めることにより作られる。

ナノチューブは天然に作られた擬 1 次元物質であるが、半導体ヘテロ構造で人工的に作られた量子細線とは非常に異なっている。それは、ナノチューブが通常の量子細線とはトポロジカルに異なっていることと、2 次元グラファイト上で電子が自由電子とは非常に異なった運動をすることに起因する。このような特徴は、2 次元グラファイトを連続体とみなし有

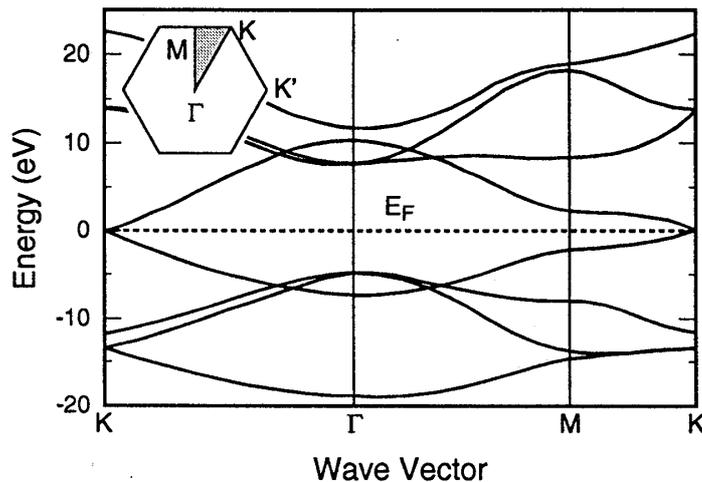


図3 単層グラファイトのバンド構造. 第一ブリルアン域のK点とK'点でフェルミ・エネルギーを横切るのが π バンドであり, フェルミ準位以下三つのバンドが sp^2 混成軌道間の結合軌道である.

効質量近似で扱うことにより明らかになる. 実際, ナノチューブ上の電子の運動はニュートリノに対する2行2列のWeyl方程式で記述される.

2. 有効質量近似

2次元グラファイトのフェルミエネルギー付近のバンドは, 図3に示すように, 結合への寄与が弱い π 軌道(面垂直方向の p_z 軌道)からなり, 第一ブリルアン域の端にあるK点とK'点付近で, 波数の1次に比例する分散をもつ. グラファイト, したがってナノチューブの性質はこのK点とK'点付近の状態で決まる. 有効質量近似では, 電子の運動はニュートリノに対する2行2列のWeyl方程式

$$\begin{aligned}\gamma(\sigma_x \hat{k}_x + \sigma_y \hat{k}_y) \mathbf{F}^K(\mathbf{r}) &= \varepsilon \mathbf{F}^K(\mathbf{r}), \\ \gamma(\sigma_x \hat{k}_x - \sigma_y \hat{k}_y) \mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}) &= \varepsilon \mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}),\end{aligned}\quad (2.1)$$

で記述される.⁵⁾ ここで, $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ はパウリのスピン行列, $\hat{\mathbf{k}}$ は波数演算子, γ はバンドパラメータ, $\mathbf{F}^K(\mathbf{r})$ と $\mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r})$ は2成分の波動関数

$$\mathbf{F}^K(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} F_A^K(\mathbf{r}) \\ F_B^K(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} F_A^{K'}(\mathbf{r}) \\ F_B^{K'}(\mathbf{r}) \end{pmatrix}. \quad (2.2)$$

である.

ナノチューブの構造は, 図4に示すように, グラファイトを丸めたときに重なる格子点を結ぶカイラル・ベクトル

$$\mathbf{L} = n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b}, \quad (2.3)$$

により決まる. ここで, \mathbf{a} と \mathbf{b} は2次元グラファイトの格子ベクトル, n_a と n_b は整数である. また, 格子定数を a ($a = 2.46 \text{ \AA}$) とすると, $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = a$ である. 円筒状に丸めたためによる σ 軌道との相互作用や π 軌道間の結合の変化を無視できるような直径の大きなナノチューブ

研究会報告

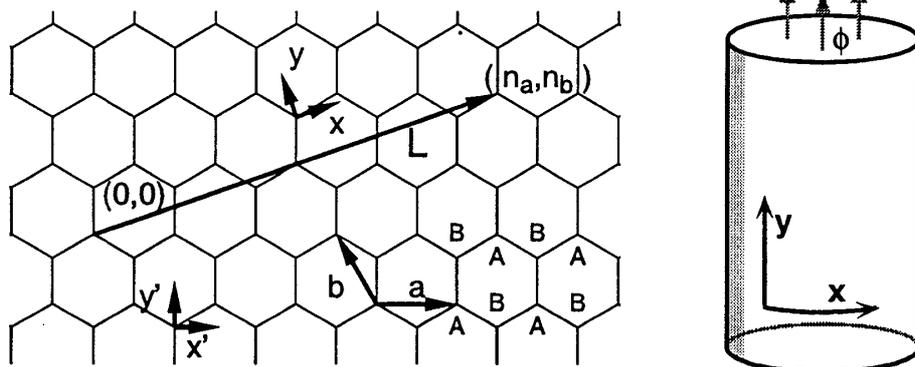


図4 (左) 2次元グラファイトの蜂の巣格子. 単位格子の2個の炭素原子をAとBとする. 円周を与えるベクトルLの始点と終点が重なることによりナノチューブが作られる.

図5 (右) ナノチューブの円周方向にx軸, 軸方向にy軸をとる. 円筒の断面に垂直に磁束 ϕ が貫いている.

の場合には, その電子状態は円筒の周方向に周期境界条件を課すことにより得られる. すなわち,

$$\Psi(\mathbf{r}+\mathbf{L}) = \Psi(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \varphi), \quad \varphi = \frac{\phi}{\phi_0}. \quad (2.4)$$

ここで, $\Psi(\mathbf{r})$ は電子の波動関数, ϕ はナノチューブの断面を貫くアハラノフ-ボーム (AB) 磁束, $\phi_0 = ch/e$ は磁束量子である. 電子の波動関数はブロッホ関数と Weyl 方程式に従う包絡関数の積で与えられる. ブロッホ関数は, K 点と K' 点がブリルアン域の中心ではないために, 円筒を一周したときに位相 $\exp(\pm 2\pi i \nu/3)$ がつく (+が K 点, -が K' 点). ただし,

$$n_a + n_b = 3N + \nu, \quad (\nu = 0, \pm 1). \quad (2.5)$$

包絡関数に対する境界条件はその位相を打ち消すだけの余分の位相がつく. すなわち,

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^K(\mathbf{r}+\mathbf{L}) &= \mathbf{F}^K(\mathbf{r}) \exp\left(2\pi i \varphi - \frac{2\pi i}{3} \nu\right), \\ \mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}+\mathbf{L}) &= \mathbf{F}^{K'}(\mathbf{r}) \exp\left(2\pi i \varphi + \frac{2\pi i}{3} \nu\right). \end{aligned} \quad (2.6)$$

図4から明らかなように, ナノチューブは一般に螺旋構造を持っているが, $(n_a, n_b) = (m, 0)$ と $(n_a, n_b) = (2m, m)$ の場合には螺旋構造を持たない. ここで m は整数である. 前者はジグザグ型 (zigzag) 構造, 後者は肘掛け椅子型 (armchair) 構造と呼ばれており, それぞれ周長 (カイラル・ベクトルの大きさ) は $L = ma$ と $L = m\sqrt{3}a$ で与えられる.

ナノチューブの電子の K 点付近のエネルギーは

$$\varepsilon_{\nu\phi}^{(\pm)}(n) = \pm \sqrt{\kappa_{\nu\phi}(n)^2 + k^2}, \quad \kappa_{\nu\phi}(n) = \frac{2\pi}{L} \left(n + \varphi - \frac{\nu}{3}\right), \quad (2.7)$$

で与えられる. ここで, +が伝導帯, -が価電子帯を表す. なお, K' 点のエネルギーは上式で ν を $-\nu$ と置き換えることにより得られる. したがって, 磁場が存在せず ($\varphi=0$), $\nu=0$ の場

合には、直線状のエネルギー分散をもつ価電子帯と伝導帯が得られる。このとき $\varepsilon=0$ の状態密度はゼロではなく、ナノチューブは金属となる。一方、 $\nu=\pm 1$ の場合には、 $E_g=4\pi\gamma/L$ のバンドギャップをもつ半導体となる。図6はジグザグ構造ナノチューブに対して強束縛模型で得られたバンドギャップ⁶⁾との比較である。なお、肘掛け椅子型ナノチューブは常に金属となる。

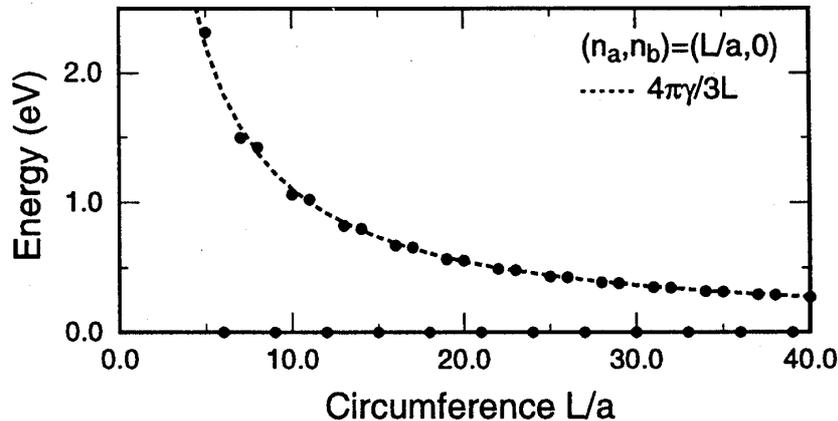


図6 円周ベクトルが整数の組 $(n_a, n_b) = (m, 0)$ で指定されるナノチューブのバンドギャップ。点線が $4\pi\gamma/3L$ で与えられる有効質量近似で得られる半導体ナノチューブのバンドギャップ、黒丸は強束縛模型の結果である。

さて、図5に示すように、ナノチューブの軸に垂直な断面を磁束 ϕ が貫いている場合には、上式から明らかなように、アハラノフ-ボーム効果により、バンドギャップが大きな影響を受け、金属から半導体へ、半導体から金属へと変化する。すなわち、ナノチューブの電子状態は断面を貫く磁束によるAB効果により大きく変化する。この大きなAB効果がナノチューブの特徴である。^{7,8)} 図7にバンドギャップに対するAB効果を示す。

磁場がナノチューブの軸に垂直な場合も興味深い。実際、電子に働く有効磁場は円筒面に垂直な成分となるため

$$H(x) = H \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \quad (2.8)$$

で与えられる。これは空間的に大きく周期的に変化する磁場である。このような磁場はナノチューブ上の電子に大きな影響を与えるが、この磁場の強さを表すパラメータは $(L/2\pi l)^2$ である。ここで、 $l = \sqrt{c\hbar/eH}$ は磁気長、あるいは最小サイクロトロン軌道半径であり、 $L/2\pi$ はナノチューブの半径である。実際、 $(L/2\pi l)^2 < 1$ では、サイクロトロン軌道が円筒表面で閉じることはできず、磁場はゼロ磁場の電子状態に対する摂動と見なすことができる。一方、 $(L/2\pi l)^2 > 1$ では、円筒表面の上部 ($x=0$ の近傍) と下部 ($x=\pm L/2$ の近傍) で、電子が閉じたサイクロトロン運動をすることができる。

磁場中ではWeyl方程式の特徴が顕著に現れる。実際、Weyl方程式で記述される系に磁場を加えると、必ず $\varepsilon=0$ にランダウ準位が生じる。これは磁場の強さに依らない性質であり、グラフィイトが大きな反磁性を示す原因にもなっている。図8は金属ナノチューブのバンド構造の磁場変化の計算結果の例である。^{9,10)} フェルミ準位の位置 $\varepsilon=0$ での速度 $\partial\varepsilon/\hbar\partial k$

研究会報告

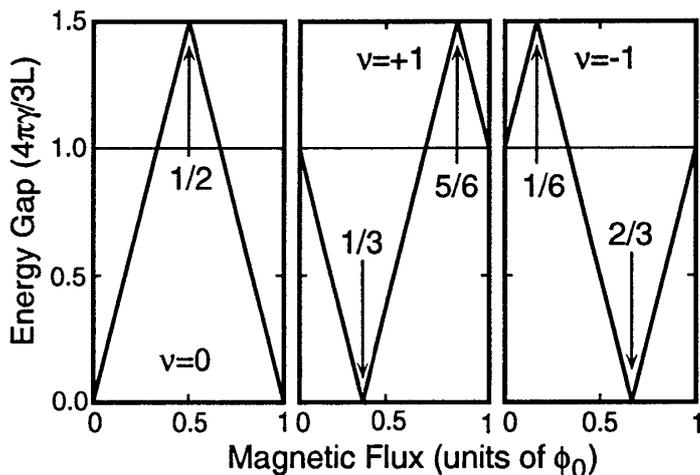


図7 ナノチューブのバンドギャップに対するAB効果. 半導体ナノチューブ ($\nu = \pm 1$) の場合には, K 点が $\nu = 1$, K' 点は $\nu = -1$ に対応する. そのため, 磁束があると K 点と K' 点の縮退が解け, それぞれ異なった変化を示す. すなわち, K 点でのギャップが消える磁束では, K' 点は磁束がない場合と同じギャップをもち, K' 点のギャップが消える場合には, K 点のギャップも磁束がないときと同じになる. したがって, 金属と半導体が周期 ϕ_0 の間で2度繰り返し現れる.

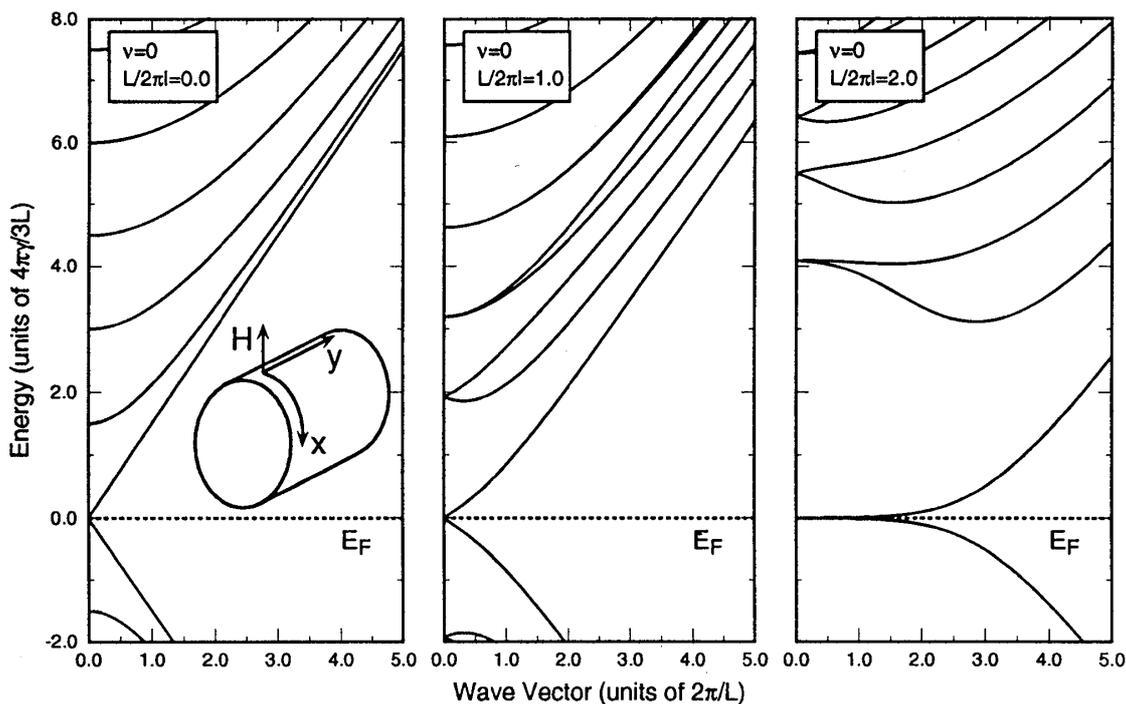


図8 金属的ナノチューブに軸垂直方向に磁場を加えた場合のエネルギー帯. $L/2\pi l \gg 1$ では半導体と金属の区別がなくなる. 挿入図に磁場と座標軸の選び方を示す.

が磁場により急激に減少する. これはフェルミ準位付近の状態密度が磁場中で大きくなることを意味する. なお, 強磁場 $(L/2\pi l)^2 \gg 1$ の場合には, 電子の波動関数がサイクロトロン運動のために円周上の一部に局在するため, 境界条件が無意味となり, 半導体と金属の区別がほとんどなくなる.

3. 電気伝導

ナノチューブ束の磁気抵抗が観測された。¹¹⁾ 結果は、弱磁場領域で負の磁気抵抗効果、強磁場で大きな正の磁気抵抗を示す。一本のナノチューブの電気伝導も測定されている。^{12,13)} この場合、磁場の広い範囲にわたって弱い負の磁気抵抗と不規則な磁気振動が観測された。最近になり一本の単層ナノチューブの電気伝導が測定されはじめた。^{15,16)} ナノチューブと電極の接触に問題があるため、実験結果は帯電効果にともなうクーロン振動を示す。単層ナノチューブ自身の電気伝導を観測することが実験的の大きな課題である。

理論的には、短距離型ポテンシャルをもつ散乱体の模型でボルツマン輸送方程式から伝導率が計算された。¹⁷⁾ 結果は、エネルギー帯が磁場中で大きく変化することを反映して、大きな正の磁気抵抗効果を示す。同じ模型でコンダクタンスゆらぎも計算され、その結果は通常の細線とほぼ同じような普遍的な振る舞いを示すことが示された。¹⁸⁾

4. 後方散乱の消失

最近、不純物散乱についての詳細な理論的研究の結果、通常の荷電不純物のようにポテンシャルの到達距離が格子定数よりも大きい場合には、金属的ナノチューブでは後方散乱が完全に抑制され、コンダクタンスが $2e^2/\pi\hbar$ に量子化されることが示されている。¹⁹⁾ この後方散乱の消滅は強束縛模型による計算でも確かめられた。²⁰⁾

これは Weyl 方程式に従うニュートリノがその進行方向にスピンの向きが完全に向いていること（ヘリシティ）と密接に関係している。実際、不純物による散乱はスピンの回転に、特に、後方散乱はスピン反転に対応している。スピンの回転では、時間反転で関係した右回りと左回りとで波動関数が位相 π だけ異なる。そのため、後方散乱はその干渉効果により相殺され、消滅するのである。²¹⁾ なお、ナノチューブでは Weyl 方程式に現れるスピン行列は電子の本当のスピンのではなく、単位格子に含まれる縮退した二つの炭素原子での波動関数の振幅を表している。したがって、波動関数の位相の変化はベリーの位相と考えた方がよい。磁場中では、時間反転対称性が破れるために、この効果が弱められ後方散乱が生じ、不純物散乱がコンダクタンスを決めるようになる。

多層ナノチューブのコンダクタンスが長さによらず $e^2/\pi\hbar$ の整数倍に量子化されることを示唆する実験結果も報告されている。²²⁾ これは不純物などによる後方散乱が抑制されるといふ理論的予言と密接に関係していると考えられるが、量子化値が $2e^2/\pi\hbar$ ではなく $e^2/\pi\hbar$ であることなど、簡単に対応させられるわけではない。また、実験は室温で行われたおり、フォノン散乱がこれからの課題のひとつとして浮上している。

なお、格子欠陥など、電子系に短距離で大きなポテンシャルの摂動がある場合には状況が大きく変わる可能性もある。実際、最近の計算によれば、格子欠陥の場合、抜けた炭素の数や配置により、その影響が大きく変化することが明らかになってきた。たとえば、たった1個の欠陥でコンダクタンスが半分になる場合、ゼロになる場合、まるで変化しない場合と、ほぼ3種類に分類できることが示されている。²³⁾

5. ナノチューブ接合

ナノチューブに5員環や7員環などのトポロジカル欠陥を導入することによってさまざまな形状のものが作られる。²⁴⁾ 例えば5員環と7員環の対を組み合わせることにより、異な

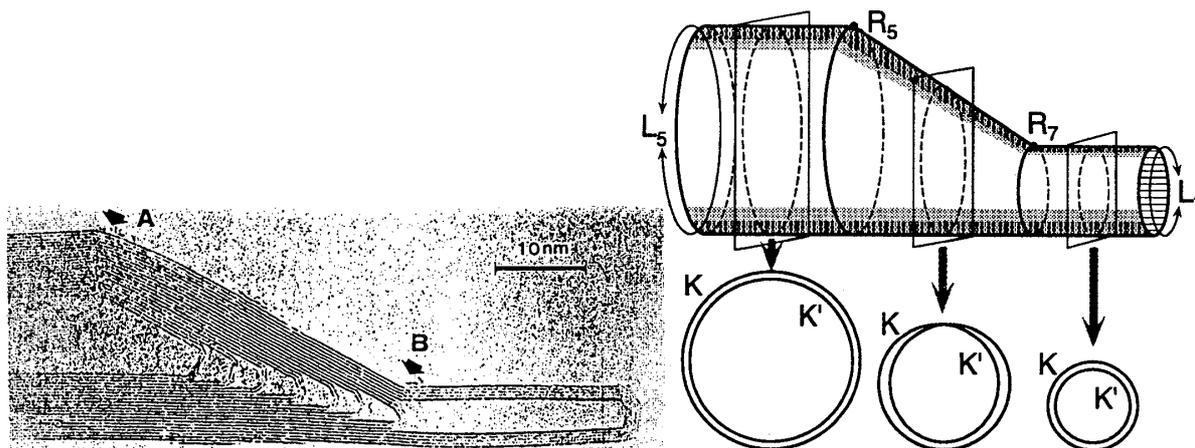


図9 (左) ナノチューブの先端付近の透過電子顕微鏡写真の例。矢印で示されたAの部分には5員環が、Bの部分には7員環があり、その間でナノチューブの周長が変化する。

図10 (右) ナノチューブ接合系の構造。チューブ領域ではK点とK'点は独立に一般化周期境界条件を満足する。5員環と7員環に挟まれた領域では一周すると、K点からK'点へ、あるいはK'点からK点へと変化する。

る直径のナノチューブの接合ができる。このような接合は実際に実験的に観測されている。図9に透過電子顕微鏡写真を示す。この接合系はトポロジカルに非常に興味深い。この接合での電気伝導について理論的な研究が行われ始めた。²⁵⁻²⁶⁾ 特に、文献26により、金属ナノチューブの接合のコンダクタンスは接合の詳細にほとんど依らず、接合部が長い場合、長さの3乗に反比例して減少することが示された。

この接合系の特徴は、5員環と7員環の間での波動関数に対する境界条件で特徴づけられることが明らかになっている。²⁷⁾ すなわち、一周すると包絡関数がK点からK'点へ、あるいはK'点からK点へと変化する。図10は接合の構造の模式図である。その結果、電子の波動関数の振幅は5員環から7員環方向に線形に減少し、その結果コンダクタンスが接合部の長さの3乗に反比例して減少するのである。具体的な計算の結果、コンダクタンスは非常に良い近似で $G = (2e^2/\pi\hbar)(4L_5^3L_7^3/(L_5^3+L_7^3)^2)$ で与えられる。ここで、 L_5 は5員環側の太いナノチューブの周長、 L_7 は7員環側の細いチューブの周長である。これは、十分長い接合 ($L_7/L_5 \ll 1$) で、 $G \propto (L_7/L_5)^3 \sim [L_7/(L_5-L_7)]^3$ 、すなわち、周長 (L_5-L_7) の3乗に反比例して減少する。接合系のコンダクタンスの磁場効果も調べられており、太さの異なるナノチューブの軸が同じまっすぐな接合の場合には、中心と5員環を結ぶ線に沿った磁場成分だけでコンダクタンスが決まるという興味深い結果が得られている。²⁸⁾

6. おわりに

以上、カーボンナノチューブの電子状態についての理論的研究について概観した。2次元グラファイトを連続体とみなした有効質量近似では、ナノチューブの電子の運動は質量ゼロのニュートリノと同じWeyl方程式で記述される。このことは磁場中でナノチューブに特有の現象を引き起こす。その典型が、バンド構造に対するアハラノフ-ボーム効果、フェルミ準位付近にできるランダウ準位、さらには不純物散乱における後方散乱の消失である。なお、格子歪みがあると、質量すなわちバンドギャップが生じ、Weyl方程式はDirac方程式へと変

化する。ただし、強磁場の場合を除けば、格子歪みによるバンドギャップは非常に小さく、ほとんど考える必要がなさそうである。ナノチューブの研究の最近の発展は非常に著しい。筆者が興味を持っている電気伝導現象に限っても、急速な進歩のためにその詳細を議論することは難しいのが現状である。

謝辞

ナノチューブの磁場効果についての研究の大部分を行った安食博志氏、さらに、世利拓司氏、中西毅氏、松村啓氏、鈴浦秀勝氏、斉藤理一郎氏などの共同研究者に深く感謝したい。

参考文献

- 1 S. Iijima: *Nature (London)* **354** (1991) 56.
- 2 S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, *Nature (London)* **356** (1992) 776.
- 3 S. Iijima and T. Ichihashi: *Nature (London)* **363** (1993) 603.
- 4 D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers: *Nature (London)* **363** (1993) 605.
- 5 J. C. Slonczewski and P. R. Weiss: *Phys. Rev.* **109** (1958) 272
- 6 R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B* **46** (1992) 1804.
- 7 H. Ajiki and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 1255.
- 8 H. Ajiki and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 4382.
- 9 H. Ajiki and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 2470; **63** (1994) 4267.
- 10 H. Ajiki and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 505.
- 11 S.N. Song, X.K. Wang, R.P.H. Chang, and J.B. Ketterson: *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 697.
- 12 L. Langer, V. Bayot, E. Grive, J.-P. Issi, J.P. Heremans, C.H. Olk, L. Stockman, C. Van Haesendonck, and Y. Brunseraede: *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 479.
- 13 F. Katayama, Master thesis (Univ. Tokyo, 1996).
- 14 T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, J.W. Bennett, H.F. Ghaemi, and T. Thio, *Nature (London)* **382**, 54 (1996).
- 15 M. Bockrath, D.H. Cobden, P.L. McEuen, N.G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, and R.E. Smalley, *Science* **275k** 1922 (1997).
- 16 S.J. Tans, M.H. Devoret, H.-J. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, and C. Dekker: *Nature* **386** (1997) 474.
- 17 T. Seri and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 169.
- 18 T. Ando and T. Seri: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 3558.
- 19 T. Ando and T. Nakanishi: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 1704.
- 20 T. Nakanishi and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) No. ?.
- 21 T. Ando, T. Nakanishi, and R. Saito: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) No. 8.
- 22 S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang and W.A. de Heer: *Science* **280** (1998) 1744.
- 23 M. Igami, T. Nakanishi, and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* (in press).
- 24 B.I. Dunlap, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 5643.
- 25 R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 2044.
- 26 R. Tamura, and M. Tsukada: *Solid State Commun.* **101** (1997) 601; *Phys. Rev. B* **55** (1997) 4991; *Solid State Commun.* **101** (1997) 601.
- 27 H. Matsumura and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 3542.
- 28 T. Nakanishi and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 2973.