

カーボンナノチューブにおける超伝導

春山純志 <青山学院大学大学院理工学専攻機能物質創成コース 神奈川県相模原市
淵野辺 5-10-1 e-mail: J-haru@ee.aoyama.ac.jp >

カーボンナノチューブは炭素原子の六員環が自然形成する一次元バリスティック電気伝導体であり様々な量子・メゾスコピック物理現象が報告されてきた。しかし超伝導の存在については実験結果が確立しているとは未だ言い難い。本稿では、高品質多層カーボンナノチューブの先端を金電極で完全終端し全層を通電することで、 $T_c=12\text{K}$ での超伝導発現に成功したこと、またこの超伝導発現が通電された層数に敏感な朝永・ラッティンジャー液体と超伝導相の競合に依存すること、などを報告する。

Superconductivity in carbon nanotubes

Abstract: Carbon nanotube (CNT) is a one-dimensional conductor within a ballistic charge transport regime, which is formed by hexagonal cells of carbon atoms in self-organization. Intriguing quantum and mesoscopic phenomena have been reported in CNTs. Mostly none, however, reported superconductivity to date. In this letter, we report that 1. Superconductivity with $T_c = 12\text{K}$, which is 30-times larger than previous report, was successfully realized by entirely-end bonding multi-walled CNTs with high quality by Au electrode, and 2. This superconductivity depends on interplay between Tomonaga-Luttinger liquid states and superconductive phase, which is sensitive to the number of electrically active shells.

1. はじめに

「カーボンナノチューブ (CNTs)」は炭素原子の六員環が自然形成するナノメートル (nm)サイズの直径を持つチューブで、その特有の構造・電子状態とこれまで報告された豊富な量子・メゾスコピック物理現象から熱い注目を浴びてきた。¹⁾しかし残念ながら超伝導の報告だけはほとんど無い。CNTs における超伝導探索の背景・動機として以下の3つがあげられる。

第一は、「超伝導」現象が「一次元バリスティック伝導体」において発生し得るか? という素朴な疑問の解明のためである。なぜなら、一次元で、かつ電子に対する散乱の存在しないバリスティック伝導系では絶対零度以外での超伝導の発現 (クーパー対の存在) を疎外する可能性を持つ特有の要因が次のように多く存在するからである; 例えば、「朝永・ラッティンジャー液体 (TLL)」状態の持つ電子間クーロン斥力、²⁾ van Hove 特異点(VHS) にフェルミ準位が整

合しない場合の状態密度の大幅な減少、パイエルス転移 (電荷密度波) によるエネルギーギャップ、など。しかしこれを実験的に調査する場合、Top Down 方式で例えば微細加工技術を駆使して二次元電子ガスを加工しても幅数 10nm の細線を再現良く作ることは困難である。

これに対して、前述したように CNTs は Bottom Up の典型的なナノ素材でいくつかの方法で容易に自然合成される。特に、電子に対して数 100nm もの巨大な平均自由行程 (散乱無しで電子が走行可能な距離) を持つことが理論・実験の両面から報告されており、円周長と厚さが共にこの平均自由行程より小さくチューブ長手方向の軸に沿ってしか次元を持ちえないという観点からは理想的な一次元バリスティック伝導体であり、第一の動機を解明するために最適な素材である。

第二の背景は、これにもかかわらず CNTs での超伝導発現を実験的に報告した例は、

Bouchiat(パリ南大学)、⁵⁾Tang(香港科学技術大学)⁶⁾のグループの 2001 年の二件しかないことである。Bouchiat らは「複数の単層 CNTs (SWNTs)が束になったロープ (或いはバンドル) 状集合体」において転移温度 (T_c) = 0.4K という極低温で電気抵抗の落ちを、また Tang らは直径 0.4nm という最小の SWNTs のアレイにおいて $T_c = 15K$ 以下の温度で反磁性を発見し、各々超伝導の発見を主張した。しかし他グループによる追試結果はその後報告されておらず、各々の報告自身にもいくつかの疑問点があり、その真偽が議論になっているのが現状である。しかも上述した一次元系の超伝導阻害要因との相関は何ら明らかにされていない。

第三の背景は、過去 2 年間に炭素系新超伝導物質が発見されて話題を呼んでいることである。一つは高濃度でホウ素をドーパしたダイヤモンド(最高 $T_c=11.4K$)、¹⁹⁾他方は Ca を層間に挿入したグラファイト($T_c=11.5K$)²⁰⁾である。本多層 CNTs の T_c が 12K であり、電子構造が異なるにもかかわらずこれらの T_c が非常に近いことは極めて興味深く何らかの共通の物理的背景が推測されるため、同じ炭素系材料として CNTs における研究は極めて重要である。

2. 試料構造

これらの背景・動機の下で、我々は直径の異なる複数の SWNTs が同心軸状に結合して形成される多層 CNTs (MWNTs) アレイを製作し超伝導の可能性を探索した。⁷⁾独自の方法として、アルミニウム基板の陽極酸化により自己組織形成され、蜂の巣状に配置されたナノ細孔を高密度で含む「ナノポーラスアルミナ膜」と呼ばれる特殊なテンプレート (図 1 (a)(d)) を用い、⁸⁾⁻¹⁰⁾その細孔底部に触媒として鉄・コバルトを電気化学的に成長しアルコールガスを反応させることで直径約 10 ~ 17nm の高品質 MWNTs (共鳴ラマン散乱で確認⁷⁾)のアレイを気相形成することに成功した (図 1 (d))。¹¹⁾

我々の実験が過去他グループの実験と全く違う点は、この MWNTs アレイの先端とその上部に蒸着する金属電極との接合部に着目したことである。成長直後、MWNTs は細孔内部から溢れ膜表面に析出する。我々は、この膜表面の MWNTs 析出部分が超音波洗浄により切断できることを発見し、完全切断、部分切断、切断無し、の三つの異なる先端構造を作製、この上部に金電極を蒸着することで「完全終端接合」「部分終端接合」「バルク接合」の電極・MWNT

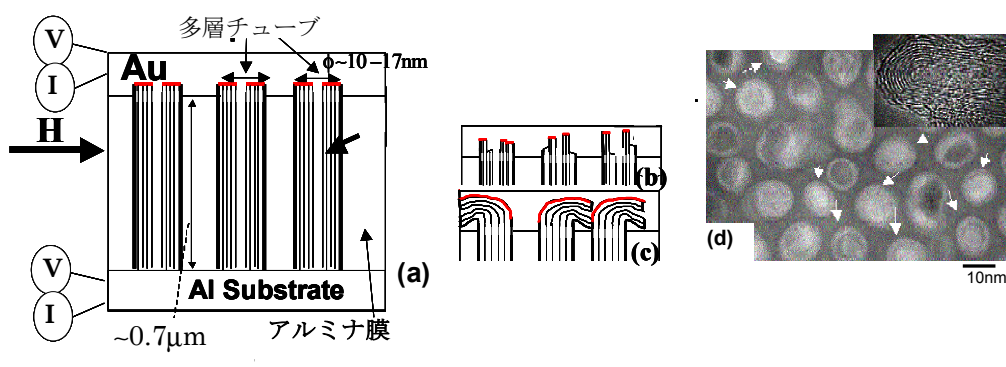


図 1 : (a) - (c)電極・多層 CNTs 接合の三種類の断面模式図。赤線箇所は金電極と接する層 (a)完全終端試料断面模式図。(b)部分終端(c)バルク接合。(d)アルミナ膜ナノ細孔内部に形成された多層 CNTs の平面 TEM 像。矢印は多層 CNTs。挿入図：一本の多層 CNT の高分解能断面 TEM 像。外直径約 7nm、内径 2nm、層数 9。

s 界面を創製することに成功した(図 1 (a) - (c)).⁷⁾ これらの接合間で明らかに異なるのは電極とコンタクトの採れている MWNT の層数 N であり、「完全終端接合」試料では全層 $N=9$ 、「バルク接合」では最外層 $N=1$ 、「部分終端接合」では $1 < N < 9$ となる。

3. 完全終端接合試料での超伝導発現⁷⁾

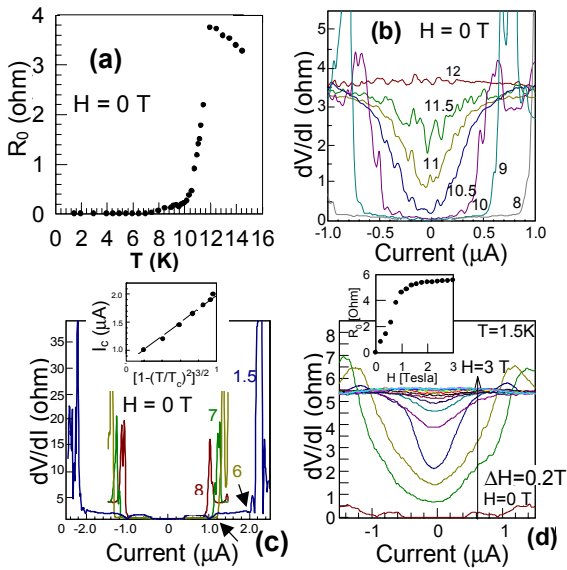


図 2 : 完全終端接合を持つ多層 CNTs の超伝導特性 (a)温度降下に伴う 12K でのゼロ電圧抵抗 R_0 の急激な減少 (b)(c) 微分抵抗ディップの温度依存性 ((b): $T > 8K$, (c): $T < 8K$)。図中の数字はケルビンでの温度表示。(c)挿入図: G-L 理論で規格化した臨界電流の温度依存性 (d)チューブに垂直に印加した磁場による微分抵抗ディップの破壊。磁場単位はテスラ。挿入図: ゼロ電圧抵抗の磁場依存性

図 2 (a)に「完全終端接合」を持つ試料のゼロ電圧近辺での抵抗 R_0 と温度の相関を示す。図 1(a)に示したように上部金電極と下部アルミニウム基板に各々電流・電圧用の配線を施した二端子測定の結果である。温度の減少と共に R_0 は増加するが $T = 12K$ から急激に減少し、 $T = 7.8K$ で減少は飽和し $R_0 = 0\Omega$ になる。この 12K は⁵⁾で報告された T_c に比べて 30 倍も高い。

図 2 (b)にこの R_0 の減少に対応する完全終端試料での微分抵抗の温度依存性を示す。 $T=12K$ では小さく緩やかな抵抗ピークが存在するが、 $T=11.5K$ では抵抗ディップに転移し、温度減少

と共にこのディップは広く、深くなり、 $T=8K$ でディップのセンター付近ではほぼ $dV/dI=0\Omega$ になることがわかる。図 2 (c)は T_c 以下の温度でのこの微分抵抗ディップの振る舞いであるが、過電流によりディップは突然破壊され抵抗が発生する。この臨界電流と温度の相関が最もフィットする関数を調査した結果、挿入図に示すように Ginzburg-Landau 理論の連続オーダーパラメータ $I_c \propto [1-(T/T_c)^2]^{3/2}$ の臨界電流の振る舞い¹²⁾に定性的に最も良くあうことがわかった。図 2 (d)はチューブ軸に垂直に印加した磁場に対する $T=1.5K$ での微分抵抗ディップの振る舞いである。印加磁場の増大と共にディップは速やかに減少し、 $H = 1 T$ でほぼ消滅する。

これらは共に図 2 (a)(b)の R_0 減少と微分抵抗ディップが超伝導転移の発生に起因している可能性を強く支持する。また図 2 (d)での磁気浸入長は多層 CNTs の直径の約 10nm を越えていることから第二種の超伝導体である可能性が高い。ただし、CNTs がアルミナ膜に埋まっているため現状四端子測定は難しく、図 2 では約 1Ω 程度の残留抵抗を引いてある。金電極とアルミニウム基板を合わせた抵抗は 0.5Ω 程度であり、残りの残留抵抗約 0.5Ω が電極・CNTs 界面抵抗分か多層 CNTs 量子抵抗 R_Q 分になる。この完全終端接合で前者の界面抵抗が理想的にほぼ 0Ω であるとし、超伝導になる多層 CNT では全 9 層が金属的伝導を持つと仮定した場合、一本の電気抵抗 $[R_Q = h/2(2e)^2]/2$ チャンネル/9 層 = 180Ω より超伝導多層 CNTs の本数 $N_{sc} = 180/0.5 = 360$ という見積もりが可能になる。またこれより平均自由行程 $l_e \approx (L/R_{room})(R_Q/N_{sc})$ と超伝導コヒーレンス長 $\xi \approx [(h/2\pi)v_{F1e}/\Delta]$ は各々 460nm、170nm 程度と見積もれる。

超伝導の真偽についてはさらに慎重な同定が必須であり、マイクロ波共鳴吸収や STS による一本の超伝導多層 CNT のギャップ測定など追試実験を実施中である。ただし試料表面や空の細孔に付着した不純物などの寄生要因が超伝導に関与している可能性が極めて低いことは様々な種類の空のアルミナ膜の電気測定で注意深く確認しており、 $T_c=12K$ もの超伝導不純物が多

層 CNTs 自身に混入する可能性もプロセス上は全くない。従って観察された現象は確かに細孔内部に存在する多層 CNTs に起因するものである。また、触媒として Co のみを用いアセチレンガスで気相形成した試料ではこれらの特性が出現しないこともこれを裏付ける。

4. 電極・ナノチューブ接合型に依存した朝永・ラッティンジャー液体と超伝導相の競合

さて、他方バルク接合試料では温度の減少と共に電気抵抗は単調に増加し超伝導転移は全温度範囲で観察されない。このバルク接合は過去多くの研究者が作製してきた多層 CNT をチャンネルとした FET での電極・CNT 接合に一致する。その意味でそれらの FET において超伝導が観察されてこなかったことと整合がとれる。一般的な電極形成プロセスでは多層 CNTs の完全終端は難しく、本アルミナ膜構造の特徴を生かした場合のみ容易に実現できる。

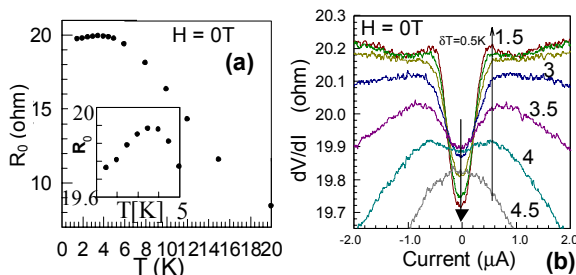


図3：部分終端接合試料の電気特性 (a)温度降下に伴う R_0 の増加と低温でのその緩やかな減少。挿入図：5K 以下の特性。(b)(a)に対応した微分抵抗ピークとディップの競合。数字はケルビン。

また、図3(a)のように部分終端接合試料では $T_c \sim 3.5K$ の低温から飽和しない緩やかで微少な電気抵抗の減少(超伝導の兆候)が出現することがわかった。図3(b)はこの特性に対応した微分抵抗の温度依存性であるが、高温部からの R_0 増大は微分抵抗ピーク存在のためであり、低温部の R_0 減少は $T=4K$ 付近からこのピークの中央に出現する抵抗ディップのためであることがわかる。つまり、温度下降に伴うディップの深さ増大が背景にあるピーク高さ増大に打ち勝つ温度で R_0 の減少が出現する。

この微分抵抗ピークとディップの競合現象は

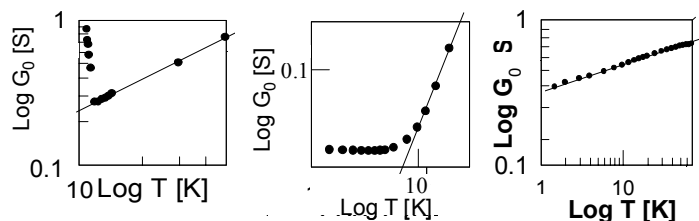


図4：各接合試料のゼロ電圧伝導度と温度相関特性の両対数表示。(a)完全終端 (b)部分終端 (c)バルク接合

以下に述べる「TLLs と超伝導の競合」により理解され、この現象が接合型、つまり通電された層数 N に敏感であることは極めて興味深い。

この解釈は R_0 と温度の相関を G_0 と温度の相関に変換し両対数表示をすることで可能になる。図4にその結果を示す。どの接合型試料においても T_c より高温側で線形領域が見られ(バルク接合試料では全温度領域)、これは G_0 と温度の間に $V=0V$ 付近でべき乗則 ($G_0 \propto T^\alpha$) が存在することを意味する。 G とエネルギーの相関におけるべき乗則の存在は、本稿の序論でも触れた TLL 存在の証拠として CNTs のコミュニティにおいて活発に議論されてきた。²⁻⁴⁾ 図4の線形部で観察されるべき指数 $\alpha \approx 0.7, 0.8, 0.3$ が各々過去の CNTs での TLL の報告(終端接合で $\alpha_{end} \approx 0.7$ 、バルク接合で $\alpha_{bulk} \approx 0.3$)²⁾ に極めて良く一致することから TLL が実際に存在していると解釈すると、図4は温度の降下に従って、接合型(N)に依存して TLL 領域から超伝導相への異なった転移が発生することを意味する。

バルク接合試料(c)($N=1$)では $T=1.5K$ まで TLL が支配し超伝導相は出現しないのに対して、完全終端接合試料(a)($N=9$)では TLL は T_c で突然超伝導相に転移する。部分終端接合資料(b)($1 < N < 9$)では TLL 領域は緩やかに消滅し遷移温度領域を経て低温部で超伝導の兆候が出現する。電子間相互作用の型とその強さを意味するラッティンジャーパラメータ g は高温の線形領域で $g \sim -0.2$ と見積もれ斥力的相互作用の存在を示唆するので、この部分終端試料では温度の下降に伴って斥力から引力へ向けての電子間相互作用の遷移が緩やかに起こり最低温度で超伝導の発生に帰着するという解釈が成り立つ。これは図3(b)の微分抵抗のピーク(TLL相)とディップ(超伝導相)の競合に対応する。¹³⁾

残念ながら完全終端を試みた試料においても現在はほとんどが超伝導の兆候を示すだけで、完全な転移を起こす試料は数個程度である。また最近ではアルコールガス CVD 法による CNTs 成長の開発者である東京大学・丸山グループの持つより性能の良い CVD 炉で我々のアルミナテンプレートを用いて作製した試料ではさらに高い確率で「超伝導の兆候」が再現することも分かってきている。これらは、1. 高品質 MWNT、2. 完全終端接合、の再現性向上が本超伝導の再現性向上に必須であることを示唆する。多層 CNTs 先端切断後の化学処理などにもさらに配慮する必要があるだろう。

5. 超伝導の発現機構

接合型に強く依存したこれら TLL と超伝導相の競合機構、つまり超伝導の発現機構として特にエキゾチックな物ではないが現在少なくとも次の二つの起源が想定できる。一つは CNTs の持つ曲率の寄与、つまり我々の MWNT の最内層に直径 0.5nm 前後の「極めて細い SWNT」が存在することであり、¹⁴⁾¹⁵⁾他方は多層 CNTs の持つグラファイト構造の寄与、つまり N が大きいことである。¹⁶⁾²⁰⁾前者では完全終端接合であることがこの最内層に電極からコンタクトを再現良くとることを可能にし、後者では完全終端接合のみで一本の MWNT の N を最大にできる。また前者は文献 6) の、後者は文献 5) の超伝導発現機構を説明するものでもある。

前者の観点から Demler らは直径約 0.5nm の細い SWNT では sp^3 混成軌道の形成により $\sigma \cdot \pi$ バンド結合が発生し、グラフェンの面外フォノンと電子との強い相互作用が生じた結果超伝導が発現するモデルを提唱している。¹⁴⁾ また VHS がこの結合バンド内に来るため状態密度の減少も抑制でき、電子間相互作用が無視できれば $T_c = \sim 64K$ も可能であるという見積もりも報告している。この場合、多層のうち上部電極でコンタクトがとれる層の直径（つまり電子・格子相互作用の強度）に応じて上述した TLL と超伝導相の競合が決まることになる。

しかしながら最近の我々の実験で図 3 の超伝

導の兆候が MWNT の軸に垂直・平行に印加した外部磁場に対して 3 割程度の磁気異方性しかもたないことがわかってきており、これは細い SWNT の持つ直径 0.5nm、長さ 700nm という強い構造異方性に存在する超伝導電流の経路からは定量的に理解し難い。従ってこのモデルのみでは本超伝導を説明できない可能性が今のところ高い。マイスナー効果のシールド電流の経路やその内部に含まれる磁束格子・磁束数、電荷密度波の出現、という観点からもこのモデルには難点がある。

他方後者の観点から Gonzalez ら¹⁶⁾¹⁷⁾は、MWNT や SWNT ロープなど異なるカイラリティと直径を持つ SWNT の集合体では層 (SWNT) 間の単一電子のトンネリングが低減された結果 TLL が層間で静電結合し抑制され、¹⁸⁾これに伴い各層内に内在していた短距離のクーロン引力が層間に渡って成長し（つまりクーパー対が層間をトンネリングし）全層にわたって超伝導転移が発生する、というモデルを提唱している。¹⁶⁾この場合 T_c は N と短距離クーロン引力の増大に比例し、我々の実験結果と定性的には一致する。ただし、このモデルは全層を通電することによる MWNT のグラファイト構造活性化の重要性、電子間相互作用のスクリーニング (TLL の抑制)、という観点からは妥当であるが、 N と高 T_c との定量的な相関がまだ説明できない。

これを理解する鍵となるのがやはりキャリア注入である。「はじめに」の節で述べたように、ホウ素ドープ・ダイヤモンド¹⁹⁾、 C_6Ca ²⁰⁾の T_c が電子構造は異なるが我々の MWNT の $T_c = 12K$ と極めて近いことは単なる偶然とは思えなく、 N が重要な要因であるというグラファイト的超伝導発現機構が存在している可能性は高い。その意味で特に C_6Ca 超伝導の発現機構との類似性が注目される。まだいろいろと説はあるが、 Ca の面内フォノンと C_6 の面外フォノン、 Ca フェルミ面電子との結合による機構が有力視され、²¹⁾圧力を印加する事で 15K まで T_c が上昇することも報告されている。ただし我々の実験では意図的にはキャリアを注入していないという問

題があるため、現在可能性の一つとして、触媒の活性化のために使用したホウ素が MWNT のネットワークに偶発的に取り込まれていないかを調査中である。これが本当であるならホウ素を制御して効率良く注入できた場合はさらなる高 T_c が十分期待できる。

6. おわりに

多層 CNT s 先端を電極で完全終端し全層に通電することで $T_c = 12K$ という CNT s としては高温で超伝導転移が発生すること、その転移が通電された層数に敏感な TLL と超伝導相の競合に依存すること、などを報告してきた。結局、一次元バリスティック伝導系でも三次元系に向かって空間的な余裕を持たせることで一次元現象の強度が抑制され超伝導が有限温度で発現できる余地が生まれるということになる。

また、多層 CNT s はグラファイト構造と最内層付近の細いチューブ構造から来る曲率の寄与を併せ持てるため、ホウ素などを制御して注入することでより高い T_c の実現が今後期待できる。さらに、今後高品質多層 CNT s 合成とその完全終端の再現性を高めながらマイスナー効果の検証を含む様々な角度から超伝導を再確認すると共に、アレキ構造での多層 CNT s 間結合による電子間相互作用のスクリーニング効果をも考慮しながら一次元伝導系物性現象と超伝導との相関、超伝導発現機構を究明したい。ダイヤモンド、グラファイトの新超伝導体発見とあいまって炭素系超伝導材料の研究は今新たな局面を迎えていると言えよう。

応用の観点から、CNT s は強いスピン位相コヒーレンスを持つと共にスピンエンタングルメントをも強く保持する可能性が最近報告されている。²²⁾完全終端接合を Si 基板上の FET 構造において実現できれば、リング状の超伝導多層 CNT s を用いてコヒーレンス時間の長いスピン量子エンタングラー²³⁾や磁束制御型量子ビットの創製が可能になるであろう。

本研究は篠原久典、菅井俊樹、丸山茂夫、千足昇平、武末出美、小林直樹、杉山直之各氏との共同研究の結果であり各位に深謝します。ま

た常にご議論・ご指導を頂く齋藤理一郎、斉藤晋、秋光純、福山秀敏、各先生に深謝致します。本研究は科学技術振興機構・CREST「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と応用」(総括 福山秀敏教授)の支援の下で実施されました。

参考文献

- 1) Carbon Nanotubes, edited by M. and G. Dresselhaus. P. Avouris (Springer 2001), 「カーボンナノチューブの基礎と応用」培風館、「カーボンナノチューブの材料科学入門」コロナ社
- 2) A. Bachtold, et al., Phys. Rev. Lett. 87, 166801 (2001)
- 3) M. Bockrath, et al., Nature 397, 598 (1999); Z. Yao, et al., Nature 402, 273 (1999); H. Ishii, et al., Nature 426, 540 (2003)
- 4) R. Egger, Phys. Rev. Lett. 83, 5547 (1999)
- 5) M. Kociak, et al., Phys. Rev. Lett. 86, 2416 (2001)
- 6) Z. K. Tang, et al., Science 292, 2462 (2001)
- 7) I. Takesue, J. Haruyama et al., Phys. Rev. Lett. 96, 057001 (2006)
- 8) J. Haruyama, et al., Phys. Rev. B 68, 165420 (2003); Appl. Phys. Lett. 84, 4714 (2004); Microelectronics Journal 34, 537 (2003); Physica C 408, 85 (2004)
- 9) J. Haruyama, et al., Phys. Rev. Lett. In submission; Physica Stat. Sol. (b) 242(2), 265 (2005)
- 10) J. Haruyama, et al., Phys. Rev. B 65, 33402 (2002); Phys. Rev. B, 073406 (2001)
- 11) S. Maruyama, et al., Chem. Phys. Lett. 360, 229 (2002).
- 12) M. Tinkam, *Introduction to Superconductivity* (McGraw-Hill, New York 1996)
- 13) A. F. Morpurgo et al., Science 286, 263 (1999)
- 14) E. Demler, et al., Phys. Rev. B 71, 035429 (2005)
- 15) D. Connetable et al., Phys. Rev. Lett. 94, 015503 (2005)
- 16) J. Gonzalez, Phys. Rev. Lett. 88, 076403 (2002); A. Sedeki, et al., Phys. Rev. B 65, 140515(R) (2002); J. Gonzalez, Phys. Rev. Lett. 87, 136401 (2001)
- 17) J. Gonzalez et al., cond-mat/0603292
- 18) A. Vishwanath et al., Phys. Rev. Lett. 86, 676 (2001)
- 19) E. A. Ekimov et al., Nature 428, 542 (2004)
- 20) T. E. Weller et al., Nature Phys. 1, 39 (2005)
- 21) M. Calandra et al., Phys. Rev. Lett. 95, 237002 (2005)
- 22) M. R. Buitelaar, et al., Phys. Rev. Lett. 89, 256801 (2002)
- 23) J. Haruyama, et al., Physica E 24, 32 (2004); P. Recher

and D. Loss, Phys. Rev. B 65, 165327 (2002); C.Bena
et al., Phys.Rev.Lett.89, 037901 (2002)