

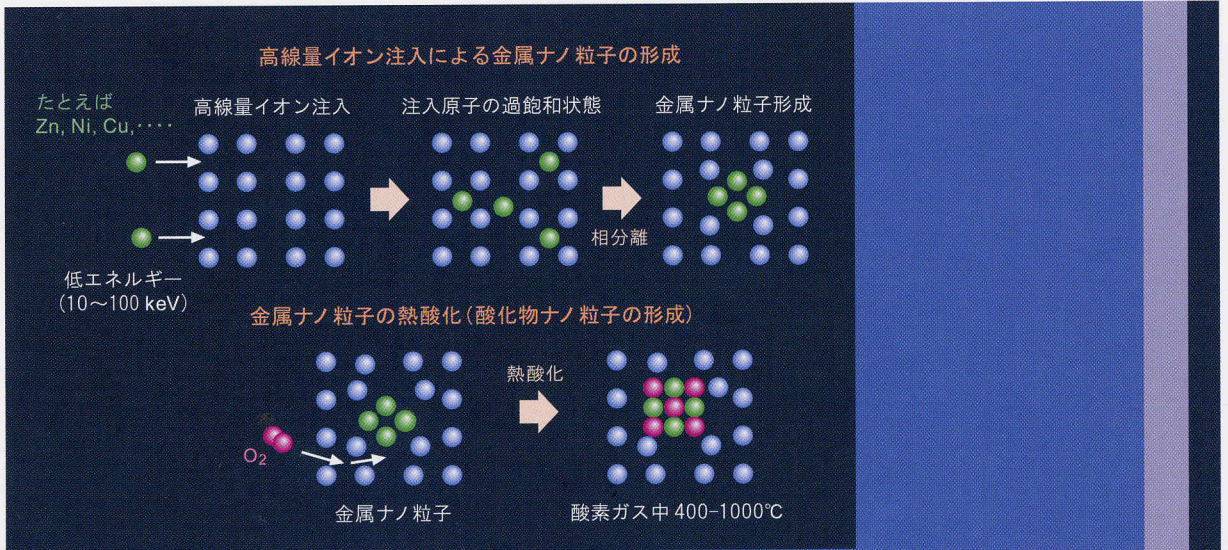
固体物理 3

SOLID STATE PHYSICS
Vol.44 2009

KOTBA 2 44 (3)149-210 (2009)

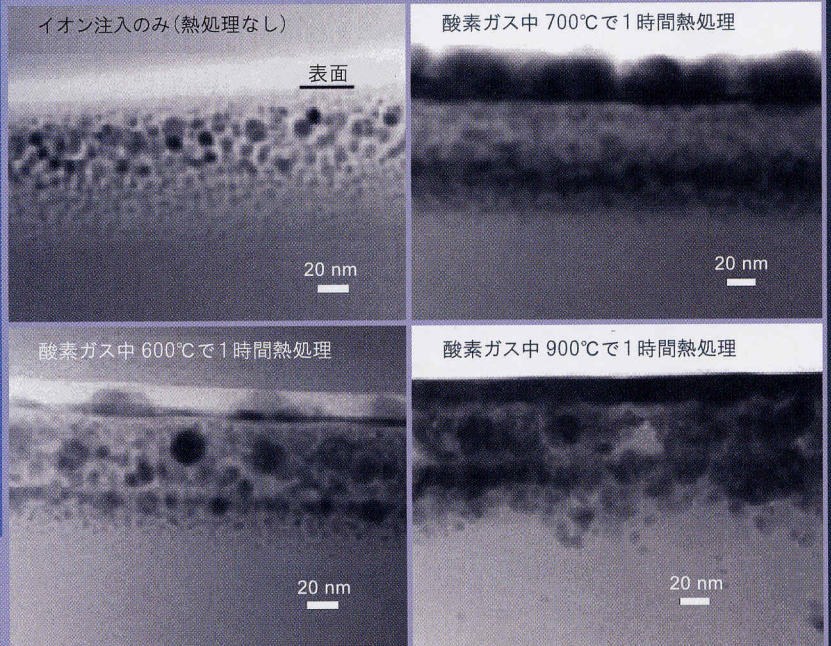
No. 517

- 半導体酸化物ナノ粒子—イオン注入熱酸化法による創製—
- 高温超伝導の物理—一つの統一描像— ● キャリアドーピングされた SiC の超伝導
- Aサイト秩序型ペロフスカイト酸化物の特異な強磁性-反強磁性-強磁性転移
- ボロンドープカーボンナノチューブ薄膜におけるマイスナー効果
- X線非弾性散乱から見た充填スクッテルダイトのゲスト・モード
—充填スクッテルダイトの核共鳴非弾性散乱および高分解能X線非弾性散乱—



イオン注入熱酸化法による酸化物ナノ粒子形成の概念図、および Zn イオン注入された SiO₂ 試料の断面透過電子顕微鏡(TEM)像。

雨倉 宏・岸本直樹
(物質・材料研究機構)



[本号に掲載の解説記事「半導体酸化物ナノ粒子—イオン注入熱酸化法による創製—」をご覧ください。]

ボロンドープカーボンナノチューブ薄膜 におけるマイスナー効果

青山学院大学大学院理工学専攻 機能物質創製コース
東京大学物性研究所ナノスケール物性研究部門 春山純志

カーボンナノチューブへのキャリア注入の研究は様々な観点から行われてきたが、超伝導との相関を報告した例はなかった。最近われわれは単層カーボンナノチューブにボロンを微量ドープし、そのナノチューブを高均一な薄膜状に集積することで転移温度 12 K のマイスナー効果の発現に初めて成功した。この現象をナノチューブの一次元電子状態密度と関連付けながら解説する。

§1 はじめに

近年、炭素系新超伝導体の発見が相次ぎ注目を集めている。2004年にはボロンを注入したダイヤモンドにおいて転移温度 $T_c = 4$ K の超伝導転移が¹⁾、2005年にはカルシウムを層間に挿入したグラファイト (CaC_6) において $T_c = 11.5$ K の超伝導転移が²⁾、そして2006年には先端を金属電極で完全終端した多層カーボンナノチューブ (CNT: 複数の異なる層が同心軸状に集合して形成される CNT) において $T_c = 12$ K での超伝導転移がわれわれにより発見され³⁾ 話題を呼んだ。ダイヤモンドの基本電子状態は絶縁体であり、グラファイト超伝導体は $T_c < 1$ K で1990年代初めにその進展は止まっている。また、CNT 超伝導に至っては、たった一件2001年にパリ南大学から報告された T_c が 0.4 K という極低温のものであった⁴⁾。したがってここ数年のこれら炭素系超伝導研究の進歩がいかにも目覚ましいものであったかということは容易にご理解いただけよう。

その後ダイヤモンド超伝導では $T_c = \sim 10$ K までの改善や超伝導・絶縁体転移などの報告がなされ、 CaC_6 ではバルクへの Ca の挿入により $T_c = 15$ K までの改善が行われ、多層 CNT ではマイ

スナー効果の可能性¹⁰⁾ や詳しい朝永・ラッティンジャー液体との相関⁹⁾ などが報告されてきた。ただしどの系でも結局 T_c の上限は 10 K 程度止まりであり、軽元素の持つ高フォノン振動数から予測される高 T_c にはまだ達していない。また、CNT は他の炭素元素には無い高温超伝導実現にとっての優位点をいくつか持っているが、それもまだ十分に生かしていない。

さて上述した多層 CNT 超伝導においてわれわれは、アルミナ膜ナノ細孔中に成長した CNT 先端を完全に切断しその切断面を金属電極で完全終端する、つまり全層を通電することが(電気抵抗のゼロオームへの減少という観点からの)超伝導転移観察に必須であることを報告した³⁾。これは単層 CNT の持つ一次元電子間相互作用の典型例である朝永・ラッティンジャー液体(電子間のクーロン斥力に起因)によるクーバー対の破壊を抑制するためであった⁵⁾。

しかしながら、この実験ではわれわれは意図的にキャリア注入を行っていないという最大の謎が残されていた。完全終端が超伝導転移観察の必要条件であることは間違いないが、その意味ではこの超伝導転移は偶然発見されたものでいくつかの追試例はあるものの再現確率は必ずしも高くはなかった。偶発的なキャリア注入機構として、アルミナ膜ナノ細孔底部に CNT 生成の触媒として電気化学的に成長した鉄・コバルトの活性化のみの目的で使用したホウ素の過剰分が、多層 CNT 生成の際に炭素ネットワークに微量に取り込まれるモデルを提示してきた。しかし炭素中に存在する微量なホウ素の検出は困難を極め、その実験的証

拠は示せなかった。また、電気化学的にホウ酸から触媒にホウ素を取り込むこの方法では微量な注入量の制御は困難で、超伝導出現との相関も同定できなかった。

その一方でCNTへの不純物(キャリア)注入の実験は、ホウ素^{6,7)}、窒素⁸⁾、酸素⁹⁾などで過去多く行われている。ホウ素注入に着目すると、触媒にあらかじめホウ素を仕込む方法⁶⁾、CNTのCVD成長時に同時にホウ素ガスを流す方法⁷⁾、ホウ素をイオン注入する方法などが実施されてきた。その結果電気伝導や電子状態の変化が報告されているものの、CNT中の炭素原子をホウ素原子で置換できたという明確な実験的証拠は示されていない。もちろん超伝導との相関を報告した例はなかった。

これらを踏まえて、今回われわれはあらかじめホウ素粉末を制御して入れた触媒から単層CNTを生成し、超伝導出現との相関の解明を試みたので報告する⁹⁾。前述した新炭素系超伝導体の T_c の上限もキャリア注入の効率によって決まっている可能性があり、ホウ素注入濃度の最適化による高 T_c を期待した。

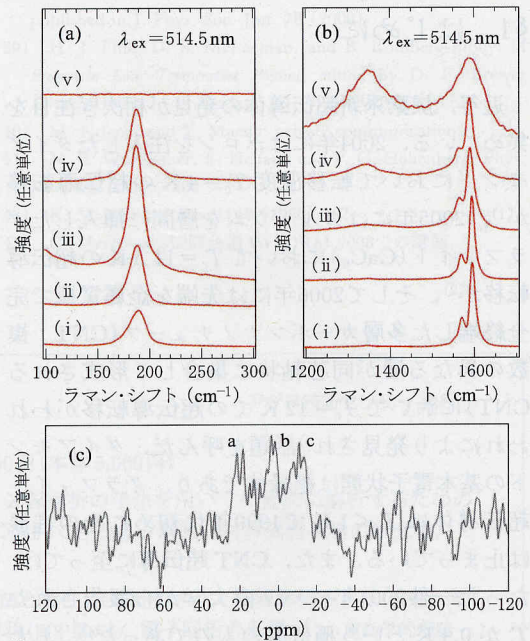
§2 試料作成と構造同定

試料作成はMIT、クレスン大学と共同で行われた。CNT生成の触媒としては炭素をペーストしたコバルト・ニッケルを用い、これらの粉末にホウ素粉末を質量制御して混ぜて固形触媒試料を形成した⁶⁾。これにより少なくとも触媒中のホウ素仕込み量(N_B)は制御可能になる。その後アルゴンガス雰囲気中でこの触媒にレーザー光を照射することで高温に熱し単層CNTを生成した。

第1図(a),(b)に生成したCNTの共鳴ラマン散乱測定結果を示す。(a)はRadial Breathing Mode (RBM), (b)はD, Gバンドというフォノンモードに着目している。(a)は $N_B=4$ at.%以上ではRBMが消滅すること、2 at.%付近にピークの最大値が存在すること、などを示唆する。RBMは単層CNTのチューブ動径方向のフォノンに起因しチューブ結晶性の良さを意味するものであるため、これは単層CNT中に少なくとも4

at.%のホウ素が存在すると炭素原子の六員環ネットワークを破壊してしまいCNTが消滅するというを示唆しており、キャリアドープの基礎データとして非常に大きな発見である。(b)のDバンドピークもこの N_B で増大しており、これはCNTがアモルファス状になったことを意味している。ただし、RBMの結果と良く一致する。ただし、触媒からCNTに実際に取り込まれるホウ素量は N_B に比べて少ないことは推察可能であるので、これらの相関を解明することがキャリアドープ実験において重要であろう。

次に第1図(c)に B^{11} を用いた核磁気共鳴(NMR)による $N_B=1.5$ at.%の単層CNTの元素分析結果を示す。前述したとおりCNT中の微量なホウ素の検出は極めて困難でありこの測定も困



第1図

ボロン含有量(N_B)~(i) 0, (ii) 1.5, (iii) 2.0, (iv) 3.0, (v) 4.5 at.%の触媒からレーザー蒸発法で生成された単層CNTバンドルの室温ラマン散乱スペクトル(励起波長 $\lambda_{ex}=514.5$ nm).

(a) Radial Breathing Mode(190 cm^{-1} 近辺).

(b) Dバンド(1300-1350 cm^{-1})とGバンド(1600 cm^{-1} 近辺).

(c) $N_B \approx 1.5$ at.%から生成された単層CNTの核磁気共鳴測定結果.

難極めたが、日本電子の協力で測定条件を改善しながら大量のホウ素ドーピング単層CNT (B-単層CNT)を測ることでようやく信号を検出できた。3つのピークのうち、b, cは明らかにホウ素と炭素の化学結合に起因したシフトであり、実際にホウ素原子が炭素原子を置換する形でその六員環ネットワークに取り込まれていることを強く裏付けるものである。

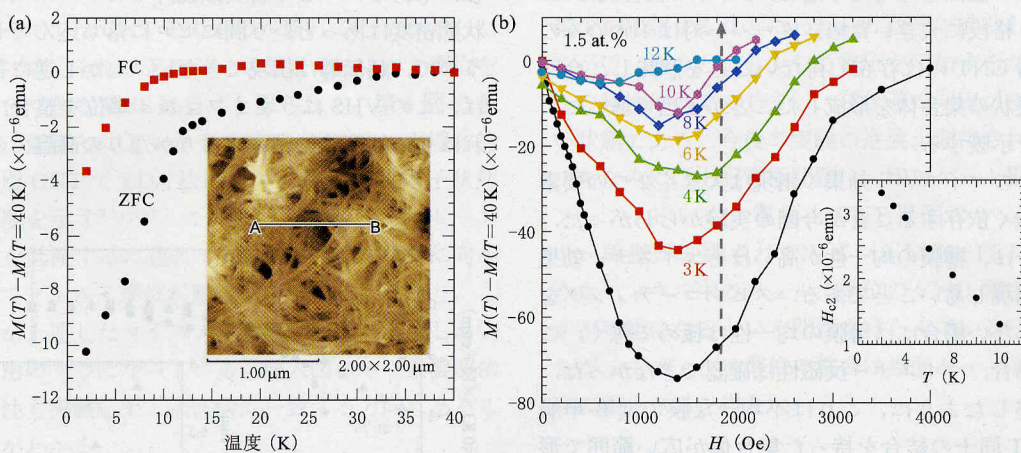
さてこのB-単層CNTは生成時に集合体(バンドル)として存在する。これをジクロロエタン溶媒に溶かして長時間の遠心分離、超音波洗浄を行うことでいったんバンドルを解いて精製し、それらをシリコン基板上に滴下しスピコーティングすることで純度が高く均一な薄膜構造を形成した(第2図(a)挿入図)。

この薄膜形成プロセス条件の最適化は本マイスナー効果の観測において極めて重要であった。この主な目的は、マイスナー反磁性をもたらすシールド電流のループ経路を確保するためである。一本の単層CNTの直径は約1 nm前後と非常に小

さくしかもチューブ状であり、このCNT長手軸方向に垂直に磁場を印加した場合マイスナー・ループ電流が発生できる可能性はほとんどない。したがって何らかの集合体を形成することで、超伝導電子状態にある複数の単層CNTをまたがる形でマイスナー電流経路が存在できると考えた。これはわれわれがアルミナ膜ナノ細孔アレイ中に生成した蜂の巣上に配置された多層CNTアレイにおいてマイスナー効果の可能性を持つ磁化の落ちを低温で確認した際に、アルミナ膜を溶解してアレイ構造を崩し多層CNTをバラバラに基板上に分散させた場合この磁化の落ちが消滅しまったという事実にも基づいている¹⁰⁾。

§3 磁化測定とマイスナー効果

$N_B = 1.5 \text{ at. \%}$ で生成したこの高均一B-単層CNT薄膜に垂直に磁場を印加した場合の、ゼロ磁場冷却(ZFC)、磁場冷却(FC)での磁化の温度依存性を第2図(a)に示す。両者共に低温で反磁



第2図 (a) ボロンドープ単層CNT薄膜の磁場冷却(FC)、零磁場冷却(ZFC)における規格化磁化の温度依存性。

印加磁場は膜に垂直に100 Oeで、触媒ホウ素濃度は $N_B \sim 1.5 \text{ at. \%}$ 。

薄膜はシリコン基板上に500回転で高均一にスピコーティングされた。

挿入図: ボロンドープ単層CNT薄膜のAFM像。

[東大物性研・長谷川グループ提供]

(b) (a)の各温度での磁場依存性。挿入図: 本図から見積もられた上部臨界磁場(H_{c2})の温度依存性。

約1500 Gauss以上での磁化増大の線形部の延長線がx軸(磁化ゼロ)を横切る点で上部臨界磁場を定義した。

性を示し、ZFC ではその T_c は明確に 12 K であることがわかる。興味深いことにこの T_c はわれわれが多層 CNT で電気抵抗の急激な減少の観点から報告した T_c と全く同一の値である³⁾。この磁化の磁場依存性を第 2 図(b)に示す。磁場の増加と共に反磁性の強度は増すが、約 1600 Gauss 以上では逆に反磁性は弱まって消滅してゆく。各温度でのこの 1600 Gauss 以上での反磁性減少の線形領域を外挿して x 軸を横切る点を上部臨界磁場と定義しプロットしたのが第 2 図(b)の挿入図である。温度の下降と共に上部臨界磁場は減少し、両者の間にほぼ線形の相関が存在することがわかる。

この図から見積もられる超伝導コヒーレンス長 ξ は約 17 nm であり、CaC₆ の ab 面の $\xi_{ab} = \sim 13$ nm, ボロンドープダイヤモンドの $\xi = \sim 10$ nm に比べてもそれほど特異な値ではない。また、磁束進入長は約 100 nm 弱と見積もれ上記 ξ よりも大きい。したがって、これらの結果は第 2 図の反磁性が第二種超伝導体のマイスナー効果であることを強く裏付けるものである。この $\xi = \sim 17$ nm という値はもちろん単層 CNT 1 本の直径約 1 nm より格段に大きいため、クーペ対は 1 本のみの単層 CNT には存在し得ないことを意味し、今回薄膜状の集合体を形成したことが妥当であったことを示唆する。

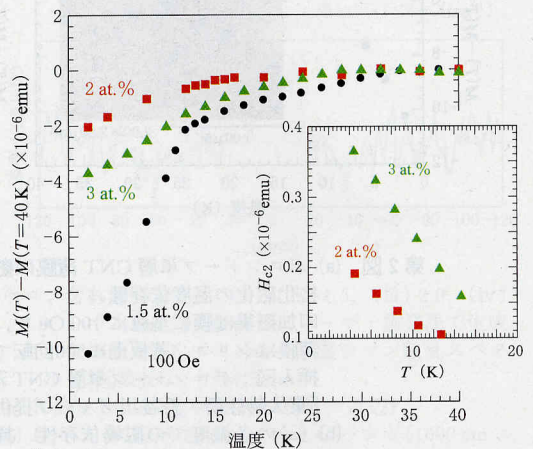
このマイスナー効果の出現は大きく 2 つの要素に強く依存することが今回の実験からわかった。第一は、薄膜の均一性が高いほどマイスナー効果が出現し易いことである。スピニコティングを行わない場合には薄膜の均一性は極めて悪く、この場合、マイスナー反磁性は確認できなかった。前述したように、これは不均一な膜では B-単層 CNT 同士の結合を持った集合体が広い範囲で形成されておらず、そのため複数の CNT をまたがったマイスナー反磁性を引き起こすループ電流が存在し難いためであると解釈できる。その意味では上述した超伝導コヒーレンス長の話ともつじまが合う。

第二は、 N_B 値が小さい試料の方が反磁性の強度が強くなり、明確なマイスナー効果が出現し易いことである。第 3 図に 3 種類の異なる N_B で生成

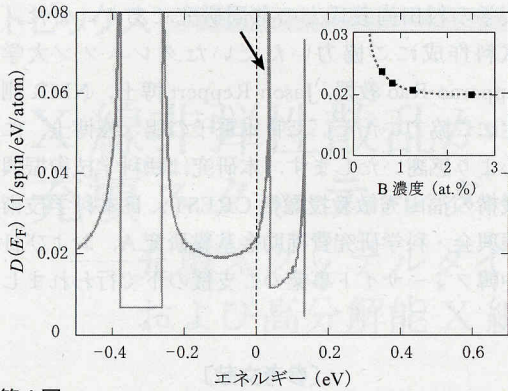
した試料の ZFC における磁化の振る舞いを示す。 $N_B = 1.5$ at.% で生成した試料に比べて $N_B = 2$ at.%, 3 at.% で生成した試料では明確な反磁性は確認できず、反磁性の強度もほぼ同等で小さいことがわかる。第 2 図(b)と第 3 図の挿入図で示すように、この傾向は上部臨界磁場の値においても同様であった。一般にキャリアを高濃度でドーピングするほど超伝導は高温で明確に出現するのでこの結果は奇異に思えるが、これはまさに単層 CNT ならではの一次元性をもたらす現象として、以下のように理解できる。

§4 一次元電子状態密度と超伝導

CNT の一次元性をもたらす電子状態として状態密度における van Hove 特異点(VHS)の存在は有名である⁸⁾。初期の頃、Dekker らは STM により CNT のカイラリティと電子状態を調査した際に、この VHS の存在を実証している。CNT において超伝導が確出現し難い原因は「はじめに」で前述した TLL の存在の他に、この VHS の存在にもある。つまり特異点以外のエネルギーでは状態密度はあつという間にゼロに落ち込んでしまうので、超伝導は出現できない。しかし逆に言えば、この VHS にうまくフェルミ準位を整合できればその超高状態密度によりかなりの高温での超



第 3 図
マイスナー効果の N_B 依存性。
挿入図：上部臨界磁場・温度相関の N_B 依存性。



第4図

LDA法で計算された半導体的性質を持つ1本のボロンドープ単層CNTの電子状態密度。カイラリティ(10, 0)でボロン濃度は0.625 at. %。エネルギーはフェルミ準位から測られている^{9,11,12}。

挿入図：フェルミ準位における電子状態密度とボロン濃度の相関。

伝導出現が期待できる¹⁴。

さて、ホウ素ドーピングによりCNT中のフェルミ準位はソフトしていくつかのVHSへの整合が可能ではあるが、前述したように4 at. %以上のドーピングではCNTそのものが壊れてしまう。したがって、それ以下のドーピング領域でフェルミ準位を整合できるVHSは自ずと限られる。第4図に通常、斎藤らによりカイラリティ(10,0)の半導体的単層CNTでLDA法により計算された電子状態密度を示す^{9,11-13}。この低ドーピング領域ではドーピング量を低減するに連れて矢印で示したVHSに向かってフェルミ準位が整合していくことになり、これが上述したマイスナー効果が明確に出現し易い理由の一つになっている。挿入図のホウ素濃度依存性も実験結果と定性的に一致する方向にあることがわかる。

もちろん低減しすぎると半導体のバンドギャップにフェルミ準位が入ってしまい超伝導は消滅するので、金属的伝導のCNTの使用が実験上は望ましい。また、この計算は一本の単層CNTに対するもので、実験では異なる様々な単層CNTが集積して薄膜を形成しているため、このVHSの効果も平均化されているはずである。しかし定性的にはこの効果が残ることは十分可能であろう。

§5 電気抵抗の観察

超伝導の同定には電気抵抗のゼロオームへの減少を観察することがもちろん必須である。現在薄膜上にFETパターンを形成し確認中であるが、第2図でわかるように超伝導領域の体積率は極めて小さい。したがってソース・ドレイン電極間にこの超伝導領域が連らく存在しなければ電気抵抗の落ちは観察不可能である。また、CNT-FETの研究では有名なように⁸、金属電極とCNT間の電子親和力の差が大きくショットキー接合が形成されてしまうこともCNT中の電気抵抗の変化の精密な検出を困難にする¹⁵。これを解決するためにPdやTiなどが電極材料として提案されているが決定的ではない。われわれが過去指摘してきたようにCNTを完全終端することが最善の解決策であるが⁴、本薄膜構造でこれを実現するにはさらに工夫が必要である。薄膜集合体におけるCNT間の接合も気になるところである。こうした観点から、電気特性の観測には注意深い実験が必須であると言える。

実際に、ゼロ電圧付近の抵抗の低温での急激な減少を確認することにわれわれは既に成功しているが¹⁷、今のところ少しの電圧を印加するだけでこの特性は消えてしまい、超伝導の同定ができない状態である。今後の実験の進展が期待される。

ちなみに、上記電極問題は、印加ゲート電圧でソース・ドレイン電極とCNT界面のショットキー障壁が変調されてしまい、MOS-FETのようなチャンネル中のフェルミ準位のゲート電圧制御が不可能になるという問題もはらんでいる¹⁵。したがってフェルミ準位の整合は当面キャリアドーピングに頼らざるを得ない。

§6 まとめ

ボロンを微量ドーピングした単層CNTで形成した高均一薄膜において観察に成功したマイスナー効果について解説した。参考文献3)の超伝導多層CNTにおいても本件同様のNMR信号が検出され、§1で述べたようにホウ素が偶然ドーピングされていたことがつい最近明らかになった¹⁷。その意

味で、結局ホウ素の制御注入がCNT超伝導の一つの鍵であると結論できる。今後以下の二つの方向で今後この超伝導を展開できるであろう。

第一は T_c の改善である。その観点からは、1本の単層CNTそのものは硬いが、集合体である薄膜への高圧印加によってCNT間の結合が増す領域が増加しマイスナー効果の振る舞いに変化が起きることが期待される。実際に微小圧力の印加で T_c が二倍程度向上することが現在わかりつつある。

さらに、1) 第4図に従って触媒ホウ素濃度を1 at. %以下にしたB-単層CNTにおけるVHSへのフェルミ準位の完全整合や、2) 文献14)に従って直径が0.5 nm程も細いB-単層CNTにおける直径対角方向炭素原子の相互作用による sp^3 混成軌道の形成とそれにより生成される σ - π バンド電子とRBMとの強い電子格子結合、およびこの単層CNTへのホウ素ドーピングによるVHSへのフェルミ準位の完全整合、によっても T_c の向上が期待できる。発現機構が特にエキゾチックなものでないにせよ、何とか30 Kくらいまでの T_c 向上が達成できれば面白い。

第二はCNT中のクーパー対の持つ強いスピンコヒーレンス・エンタングルメントを利用した電子素子への応用である。超伝導体積率を増加させた後、薄膜上にパターン形成し量子ドットとすることで大規模・長時間動作のスピン量子ビットなどの創製が可能であるかもしれない^{15,16)}。

もちろん、発現機構の究明、STM観察・マイクロ波共鳴吸収などによる超伝導ギャップの同定、などは今後必須である。これらを含めて、今後の追試結果の広がり期待が持たれる。なお、試料作製などの詳細は参考文献6,18)をご参照ください。

謝辞

最後に、本研究にあたって常に鋭いご指摘と多大なるご支援をいただいた福山秀敏、秋光 純、安藤恒也、家 泰弘、篠原久典、齋藤理一郎、丸山茂夫、長谷川幸雄、Mildred Dresselhaus、Helene Bouchiat、Eugene Demler、Christain Schoenberger 各教授に深謝致します。本研究は青山学院

大学の村田尚義氏との共同研究であり、また、試料作成にご協力いただいたクレムソン大学 Apparao Rao 教授、Jason Reppert 博士、NMR測定にご協力いただいた日本電子の嶋 修博士、に心より感謝いたします。本研究は独科学技術振興機構の福山秀敏教授総括CREST、日本科学技術振興会・科学研究費補助金基盤研究A、および日中韓フォーサイト事業のご支援の下で行われました。

【参考文献】

- 1) E. A. Ekimov, *et al.*: Nature **428** (2004) 542.
- 2) T. E. Weller, *et al.*: Nature Physics **1** (2005) 39.
- 3) I. Takesue, J. Haruyama, S. Maruyama, H. Shinohara, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 057001; 日本物理学会誌 **61**, No. 11 (2006) 826.
- 4) M. Kociak, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 2416.
- 5) J. Haruyama, S. Maruyama, H. Shinohara, *et al.*: Physica E **40/7** (2008) 2299; J. Gonzalez: Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 076403.
- 6) K. McGuire, *et al.*: Carbon **43** (2005) 219.
- 7) S. Bandow, S. Numao, and S. Iijima: J. Phys. Chem. C **111** (2007) 11763.
- 8) 「カーボンナノチューブの材料科学入門」(コロナ社, 2005).
- 9) N. Murata, J. Haruyama, T. Koretsune, S. Saito, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 027002.
- 10) N. Murata, J. Haruyama, S. Maruyama, H. Shinohara, *et al.*: Phys. Rev. B **71** (2007) 081744.
- 11) T. Koretsune and S. Saito: Phys. Rev. B **77** (2008) 165417.
- 12) <http://www.pwscf.org/>
- 13) E. Perfetto and J. Gonzalez: Phys. Rev. B **74** (2006) 201403 (R).
- 14) R. Barnett, *et al.*: Phys. Rev. B **71** (2005) 035429.
- 15) T. Akazaki, I. Takesue, *et al.*: Physica E **24** (2004) 32; P. Recher and D. Loss: Phys. Rev. B **65** (2002) 165327; C. Bena, *et al.*: Phys. Rev. Lett. **89** (2002) 037901.
- 16) 春山純志: 「カーボンナノチューブの基礎と応用」第三章(培風館, 2004); 「カーボンナノチューブの材料科学入門」第五章(コロナ社, 2005); 「ナノマテリアルのための物性入門: 量子物性とカーボンナノチューブ」(森北出版, 2009)
- 17) M. Matsudaira, J. Haruyama, T. Nishio, T. Eguchi, Y. Hasegawa, H. Sano, Y. Iye, *et al.*: Superlattice and Microstructures, in press.
- 18) <http://www.ec.aoyama.ac.jp/Labs/j-haru-www/>

小誌「固体物理」では、各欄への投稿を歓迎しております。投稿いただきますと、編集委員会にて審査のうえ採否を決定させていただきます。