「カーボンナノチューブにおける高温超伝導の発見」

実験の経緯と背景

電気抵抗が有限温度でゼロに落ちる「超伝導」現象が「一次元伝導体」において発生し 得るか?というのは固体物理学上の大きなテーマの一つであった。基本的に一次元系は有 限温度での超伝導の発現を好まない。例えば電子間のクーロン斥力からなる「朝永・ラッ ティンジャー液体(TLL)」の存在、フェルミ準位近傍での状態密度を減少させる van Hove 特異点、電荷密度波の発生、などの一次元系特有の物理現象はすべて超伝導の発現を妨げ る方向に働く。

「カーボンナノチューブ(以下 CNT s)」は炭素原子の六員環が自然形成するナノサイズ 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物 理現象からナノマテリアルの代表として熱い注目を浴びてきた。CNT s が持つ強い一次元 性は上述した命題を調査するために最適である。しかしながら超伝導現象だけはほとんど 報告されておらず、フランス・パリ南大学のグループが電極間に宙吊りされた「単層 CNT sのロープ²」において「転移温度(T_c)=0.4K」という極低温で超伝導転移を発見したも のが唯一の報告であった。これらは一次元伝導体では有限温度で超伝導は発生し得ないと いう可能性を示唆する。

実験及び成果の概要

これに対して我々は「ナノポーラスアルミナ膜³」と呼ばれる特殊なテンプレート(図1) を用い、触媒として鉄・コバルトを用いながらメタノールガスを反応させることでのその 直径 10nm 前後のナノ細孔内に高品質の多層 CNTs⁴を気相形成することに成功し(図2 (d)(e))、細孔内部から成長し膜表面に析出する CNTsが超音波洗浄により切断されること を発見した。切断された多層 CNTs先端に金電極を蒸着することで、多層 CNTsを「完全 終端」(図1(b)、図2(a))することに成功した。この完全終端多層 CNTsにおいて「世界 最高 T_c=12K」を持つ超伝導転移の発現に成功したものである(図3(a)(b)(d))、臨界電流の 温度依存性(図3(c))超伝導ギャップと転移温度の相関、はこの超伝導が Bardeen- Cooper-Shriffer (BCS)型⁵に従うものである可能性を示唆している。

他方、切断を行わなかった CNTs(バルク接合:図2(c))では超伝導は観察されず、不 充分な切断を行った多層 CNTs(部分終端:図2(b))では $T_c = 4K$ 程度の低温でのみ微小 な電気抵抗の減少(超伝導の兆候)が起きることがわかった。さらに TLL 存在の証拠をど の接合型の試料においても T_c より高温側で発見し、完全終端 CNTsでは T_c でこの TLL が 突然消滅し超伝導転移が発現すること、バルク接合試料では全温度領域で TLL のみが存在 すること、部分終端試料では TLL と超伝導が競合する中間領域が存在すること、を確認し た。つまり、CNTs自身(一次元伝導体)は超伝導を発現し得る可能性を潜在的に持って おり、TLL(一次元物性)強度との競合で決まるその発現が電極・CNTs間の接合の仕方 に強く依存することを発見した。

この超伝導の発現機構、TLL と超伝導の競合現象を説明するために二つの理論モデルが 提案されている。スペインの Jose Gonzalez は多層 CNT の「層間相互作用」の寄与を主張し、 ハーバード大の Eugene Demler は多層 CNT の芯に含まれる可能性のある「直径 1nm 以下 の細い単層 CNT」の寄与を主張している。前者では「層間の結合により TLL が抑制される ⁶」ことがポイントになり、これにより一層に閉じ込められていた超伝導が全層にわたって 成長する。従って Tcは「電気的に活性な層数 N」に強く依存する。完全終端はこの N を最 大にするために超伝導が TLL に打ち勝つ高温超伝導が発現するが、バルク接合試料では最 外層のみが電極に接触するため N=1 になり逆に TLL が超伝導に打ち勝つ超伝導は発現しな い。その意味で厳しい一次元系から三次元系に向けて少し空間的な余裕が出現し始める「擬 一次元領域」で超伝導が顔を出すというモデルである。

後者では極小直径の単層 CNT が持つ「強い電子・格子相互作用 7」がポイントになる。 この強い電子・格子相互作用が TLL の持つ「電子間相互作用」に打ち勝った結果高温で超 伝導が発現する。この場合、完全終端はこの芯の単層 CNT への電極コンタクトを可能にす る一方バルク接合は不可能であることが、超伝導発現の有無を決める。電子間相互作用が 完全に無視できる場合 T_c =64K という高温で超伝導が発現することもこのモデルでは予測 されている。この場合「究極の一次元系」だからこそ超伝導が発生するというわけである。

我々の高温超伝導がどちらの発現機構を持つのか、現在確認作業が行われているとこ ろである。

今後の展開

ナノポーラスアルミナ膜テンプレートを用いながら高品質の多層 CNT s を完全終端する ことで12K という世界最高温度で超伝導転移を実現することに成功した。しかしまだ不 明な点が多く課題は山積している。少なくとも、マイスナ - 反磁性有無の同定⁸、高温 超伝導の再現性・制御性の向上、キャリアードープによる T_cの向上、発現機構の解明、 は急務である。特にマイスナ - 反磁性を起こすシールド電流の一次元層状チュープ構造に おける存在経路の有無は極めて興味深い問題であり、一次元超伝導の物理の理解を深める 上で重要な命題である。またホウ素やカルシウムをドープする事で T_c はさらに上昇する可 能性を持つ。フラーレン⁹の持つ約30Kの T_c がまず一つの目安になるであろう。

昨年から炭素系材料で新たな超伝導の発見が相次いでおり、ホウ素を注入したダイアモンドで4K、カルシウムを層間に挿入したグラファイトで11.5KのT。を持つ超伝導が発見されている。本多層CNTsにおける超伝導の発見とあいまって炭素系超伝導材料の研究は新たな局面を迎えていると言える。



図1: (a)ナノポーラスアルミナ膜の上部SEM像 (b) 完全終端試料断面模式図。 図2:三種類の電極との接合の断面模式図。赤線箇所は電極と接する多層 CNTsの層 (a)完全 終端 (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 上部TEM像。矢印は明らかな多層 CNTs。挿入図:一本の多層 CNT の高分解能断面TEM 像。外直約 7nm、内径 2nm、層数 9。 (e)多層 CNTsの共鳴ラマン散乱測定結果。Gバンド ピークのみが顕著であることは高品質を証明する。



図3:完全終端多層 CNTs の超伝導特性 (a)温度減少に伴う12Kでのゼロ電圧抵抗の急激な ドロップ (b)(a)に対応した微分抵抗ディップの成長。図中の数字はケルビンでの温度表示。 (c)臨界電流の温度依存性。矢印は臨界電流の例。 挿入図:BSC型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

用語の説明

1 朝永・ラッティンジャー液体

ー次元空間に閉じ込められた電子は逃げ場が無いためお互いのクーロン斥力を強く感 じざるを得ない。これは特殊な電子状態に帰着し、例えば電子の電荷伝播は停止してもス ピン(電子の自転)は伝播されるというスピン・電荷分離などの異常現象が起きる。この 状態を二・三次元系のフェルミ液体に対して朝永・ラッティンジャー液体と呼ぶ。伝導度(G) とエネルギーE(温度・電圧)の相関におけるべき乗則(G∞E^α)の存在がこの一つの証拠で あるとされている。カーボンナノチューブは純粋な一次元系であるためこの報告が多い。

2 単層カーボンナノチューブのロープ

カーボンナノチューブは炭素原子の六員冠からなる一枚のグラフェンシートを筒状に巻いてできる単層ナノチューブと複数枚を同心軸状に巻いてできる多層ナノチューブに分類 される。ロープとはこの単層チューブが複数寄り集まって形成する集合体のこと。

3 ナノポーラスアルミナ膜

高純度のアルミニウム基板を陽極酸化することで基板表面に自然形成される皮膜。基板 に向けて真っ直ぐ伸びる蜂の巣状に規則正しく配置された細孔(ポア)アレイを持つ。細 孔物質の中でも際立って高い構造パラメータの均一性・制御性を持つことで知られている。

4 多層カーボンナノチューブ

2 で述べた複数のグラフェンシートからなるナノチューブ。様々な単層チューブから成るため、その電気伝導・物性現象は単層チューブに比べて複雑である。

5 BCS型超伝導

金属系超伝導において典型的型である最もオーソドックスで古典的なモデル。本来クー ロン斥力で反発しあう二つの電子がフォノン(格子振動)を介して引き合うことで対(ク ーパー対)を形成し、格子による散乱を回避した結果、電気抵抗がゼロに落ちる。

6 層間結合によるTLLの抑制

多層チューブの各層に存在する電子が他の層に伝導しにくい場合、層間で静電結合が発 生する。この結果TLLが層間で結合しその一次元性が弱るため、強度が抑制される。

7 電子・格子相互作用

5 で述べた B C S 型超伝導における電子とフォノンの結合がその典型例。これが強いと クーパー対が破壊され難く、高温でも超伝導が存在する可能性が出現する。

8 マイスナー反磁性

一般的に電気抵抗のゼロオームへの落ちと共に超伝導の存在を証明するための強い磁気
的証拠。超伝導体に外部から磁場を印加した場合、その磁場が貫通して超伝導状態が破壊
されることがないように超伝導体は振舞う。その結果渦状のシールド電流が内部に発生し、
印加された磁場を打ち消すように反対向きの磁場が超伝導体の内部から外部に発現される。
この磁性をマイスナー反磁性と呼ぶ。

9 フラーレン

炭素原子が複数集合して形成するサッカーボール状の分子。60個集ってできるC₆₀、82個集ったC₈₂など様々なバリエーションがある。アルカリ金属を注入することで超伝導を 起こすことが知られている。