

論文の内容の要旨

Studies of Electronic Properties of Nanocarbon Materials by Transport Measurement

(ナノカーボン物質系の電子状態の輸送測定による研究)

氏名 中山 和 貴

はじめに

ナノカーบอนは低次元の炭素同素体の総称であり、基礎物理から応用まで幅広い観点から興味深い物質群である。中でも、炭素原子の擬1次元物質であるカーボンナノチューブ(CNT)と2次元物質であるグラフェンは、線型分散をもつ π 電子バンドが Dirac 点で交差する特異な電子構造をもつため多くの興味深い性質を示す。本研究では、電気輸送現象の測定を通じて、単層と2層の違いに注目しつつ CNT とグラフェンの物性を研究した。具体的には、CNT の3次元ランダムネットワーク試料(buckypaper)を用いて1次元的な伝導特性を、グラファイトを剥離して作成した劈開グラフェン試料を使って酸素分子吸着によるキャリアドープ効果をそれぞれ調べた。

金属型カーボンナノチューブネットワークの伝導物性

CNT には、グラフェンを円筒形に巻くときのカイラリティの違いによって金属型と半導体型の2種類ある。通常、合成した CNT には金属型のものが1/3、半導体型のものが2/3程度含まれる。金属型または半導体型のみの CNT 試料を大量に作成することは従来難しかったが、近年の分離技術の進歩により、これが可能となってきた。本研究では、99%以上が金属型の CNT が3次元ランダムネットワークをなす buckypaper 試料(図1)について、その電気輸送特性を $T = 0.5$ K に至る低温、 $B = 9$ T に至る高磁場まで実験的に調べた。まず、単層(SW) CNT ネットワークの電気抵抗率の温度依存性と磁気抵抗は、3次元可変長ホッピング(3D-VRH)モデルで良く表される結果を得た。

(図 2, 3)。これは金属・半導体非分離 CNT 試料でも報告されていた結果と一致する [1]。一方、2 層(DW) CNT のネットワークでは、 $2 \leq T \leq 100$ K の広い温度範囲で冪型の電気抵抗率の温度依存性($\rho \propto T^{-\alpha}$, $\alpha = 0.233 \pm 0.009$)を観測した(図 2)。この依存性と冪は、朝永-Luttinger 液体(TLL)理論から CNT に対して理論予測 ($\alpha = 0.24$) [2] とよく一致する。従来、単一の CNT または CNT バンドルで類似の冪乗の振る舞いが報告されているが [3]、それらの試料では、電極端子が系に及ぼす影響(エンドコンタクトかバルクコンタクト)や、クーロンブロックードのようなメソスコピック効果の影響を受け、試料依存性が大きかった。これに対して、buckypaper のようなマクロなネットワーク試料では、DWCNT-DWCNT 接合部の伝導度が比較的良好かつバルクコンタクト的であるために、TLL 理論とよく一致する結果が安定して得られたものと解釈できる。数 K 以下で TLL 予想より抵抗が増加する傾向が観測され (図 2)、同じ温度域で負の磁気抵抗が支配的になることから(図 3)、DW 試料では 3 次元弱局在(3D-WL)効果が現れている。これも 1 次元金属伝導が観測されていることを支持している。3D-WL 理論に基づき磁気抵抗データから求めた Thouless 長(位相緩和長、 L_{Th})を図 3 に示す。 $T > 2$ K の温度域では、 L_{Th} が隣接接合間の平均距離 $W = 100-200$ nm よりずっと短いため、系の全体の伝導特性は CNT の振る舞いで支配される。これが、広い温度範囲で TLL 特性が観測された理由と考えられる。逆に、 $T < 2$ K では L_{Th} は W と同程度となるため、弱局在による量子補正が伝導特性を支配するようになる。SW 試料の伝導特性が VRH 理論で記述でき、DW 試料が TLL+WL 理論で理解できるという両者の違いは、CNT-CNT 接合の伝導度の違いが生んでいる。このことは、buckypaper 試料の形成時に用いる表面活性剤の多寡を変えることも確認された。以上、本研究では、 μm 以下の長さの個々の CNT ではなく、無数の CNT が 3 次元的にランダムネットワーク接合したバルク試料でも朝永-Luttinger 液体の性質が

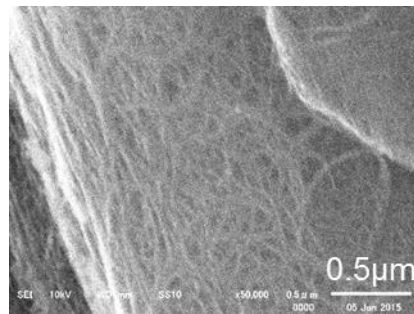


図 1. Buckypaper 表面の SEM 像。

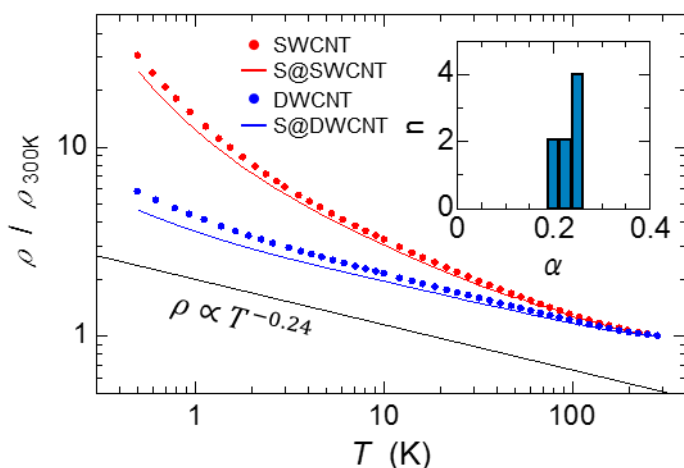


図 2. CNT ネットワークの抵抗率の温度依存性。DWCNT 試料では、バルクコンタクトの CNT に対する理論値 $\alpha = 0.24$ に近い冪が再現性良く得られた。挿図は α の分布。

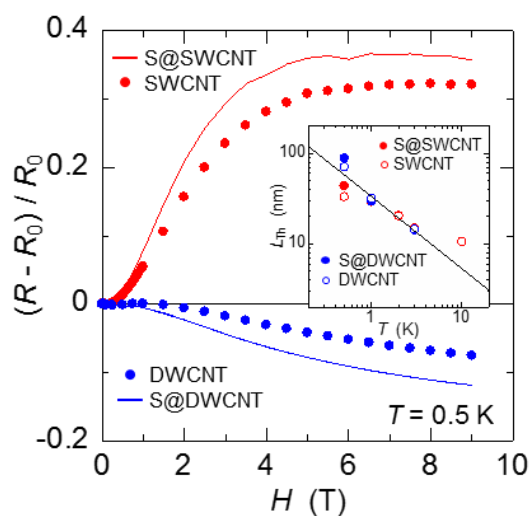


図 3. CNT ネットワークの磁気抵抗効果。挿図は弱局在成分から計算された Thouless 長 (L_{Th})の温度依存性。

再現性よく観測できることを初めて示し、その伝導メカニズムを明らかにすることができた。

最近、CNT 内のナノ空間に導入した硫黄原子が安定した 1 次元鎖を形成し、実効的な超高压環境のために金属化する可能性が報告されている [4]。本研究では、硫黄鎖を内包する金属型 SW および DWCNT (S@SWCNT, S@DWCNT) の buckypaper 試料の輸送測定も行った。DW に比べて伝導率の低い SWCNT では、硫黄鎖導入による伝導度の顕著な向上が観測され、金属化を支持する結果が得られた。ただし、3D-VRH 的なホッピング伝導特性自身は変化しなかった。すなわち、硫黄鎖は接合伝導度の向上には寄与しない。一方、DWCNT では伝導度に有意な差は見られなかった。これは、内包 C₆₀ の熱分解で作成する内側 CNT の存在が、硫黄鎖による伝導への寄与を制限してしまったことによる可能性がある。バルクの硫黄は、約 90 GPa 以上の超高压下で金属化すると同時に $T = 10\text{--}17\text{ K}$ 以下で超伝導転移することが知られている [5]。CNT 中の制限空間下で金属化した硫黄鎖が極低温で超伝導転移する可能性もあるが、本研究では $T = 0.27\text{ K}$ まで超伝導の兆候は確認されなかった。

酸素吸着によるグラフェンの伝導特性の変調

グラフェンの電気伝導特性は気体分子の吸着によって変化することが知られており、鋭敏なガスセンサーへの応用研究も盛んに行われている [6]。エピタキシャル成長させたグラフェンに比べ、結晶性のより高い劈開グラフェン試料は、通常空気中で作成されるため、酸素や窒素吸着が伝導特性に及ぼす影響を知ることは重要である。2 層グラフェンについては、酸素雰囲気暴露することで大きくキャリア(ホール)ドーピングされ [7, 8]、その時間依存性が通常の Langmuir 型ではなく、冪乗則に従うことが報告されている [7]。単層グラフェンにおいても、より短い時間スケールではあるが、同様のホールドーピングが観測されている [9]。

本研究では、劈開した単層および 2 層グラフェン試料を主に室温で酸素暴露 ($P = 400\text{--}600\text{ Pa}$) し、電気抵抗のゲート電圧 (V_g) 依存性の時間変化を測定した。電極付けは、レジスト等の表面残留物を避けるため、通常の写真リソグラフィーではなく、熔融インジウムを microsoldering する装置を自作し、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度の微少試料上に 4 端子作成した。2 層グラフェンにおいては、先行研究 [7] と同様、ホールドーピングが確認されたが、その時間依存性は冪乗則ではなく、2 つの指数関数の和に従うことが分かった (図 4)。単層グラフェンでも同様の時間変化が得られたが、2 層に比べてドーピング量が 1 桁近く小さいことが判明した。2 層グラフェンでは表面欠陥やエッジにおける化学吸着の反応性がより高いことを示している。こうした 2 段階変化は、化学吸着に複数の素過程が存在することを

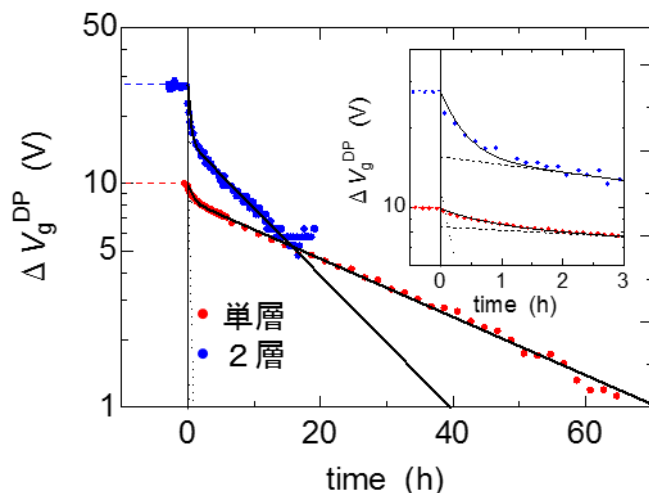


図 4. 単層グラフェンの Dirac 点のゲート電圧 (V_g^{DP}) の酸素暴露中の時間変化。収束値との差分をプロットしている。2 つの指数関数の和 (実線) でよく表される。

示唆する。酸素吸着による変化は、100°Cに加熱して試料容器内を真空引き後、再度、酸素暴露しても、部分的にしか回復せず、このサイクルを繰り返すにつれて減少することから、脱離エネルギーのより大きい(100°Cでは脱離しない)サイトへの化学吸着を含むと考えられる。一方、真空引きと酸素暴露のサイクルを繰り返しても再現する変化も部分的にあり、これは脱離エネルギーのかなり小さいサイトへの化学吸着によると思われる。なお、室温ではなく $T = 80 \text{ K}$ の低温で酸素吸着させた場合(気体圧力は 0.18 bar まで)、ホールドープ反応は一切観測されず、その試料を 150 K 以上に昇温すると反応が始まった。反応の律速過程は明らかに酸素分子の表面拡散ではなく、欠陥サイト位置での熱活性だと分かる。

クリプトン吸着によるグラフェンのバンドギャップ形成の探索

グラフェンはバンドギャップをもたないため、ギャップの形成と制御が電界効果トランジスタ(FET)などデバイス応用の鍵を握っており、様々な方法が提案、実証されている [10]。その一つとして、グラフェン上に原子分子を $(n\sqrt{3} \times n\sqrt{3})R30^\circ$ の周期性で吸着させ、ハニカム格子の対称性を破る方法が理論的に提案されている [11]。本研究では、これを、クリプトン(Kr)吸着で実証することを試みた。Kr はグラファイト上で広い面密度範囲にわたり $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 構造の整合固相をつくることが知られている。微少表面積しかもたないグラフェン上の Kr 吸着面密度を精密に制御するため、大表面積をもつ劈開グラファイトを参照表面積として試料容器内に設置した。 $T = 50 \text{ K}$ で Kr 吸着実験を行い、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 超格子を形成したが、グラフェンの伝導特性に有意な変化は見いだせなかった。Kr の物理吸着では、グラフェン内の電子のホッピング積分への影響が小さすぎるためかも知れない。

- [1] Ravi *et al.*, Chem. Phys. Lett. **496**, 80 (2010); Fujisawa *et al.*, ACS Nano **5**, 7547 (2011); Luo *et al.*, Langmuir **29**, 8694 (2013); Ravi *et al.*, Phys. Status Solidi B **250**, 1463 (2013).
- [2] Kane *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 5086 (1997); Egger *et al.*, Phys. Rev. Lett. **79**, 5082 (1997); Bockrath *et al.*, Science **275**, 1922 (1997); Tans *et al.*, Nature **386**, 474 (1997).
- [3] Bockrath *et al.*, Nature **397**, 598 (1999); Graugnard *et al.*, Phys. Rev. B **64**, 125407 (2001); Park *et al.*, Thin Solid Films **393**, 161 (2001).
- [4] Fujimori *et al.*, Nat. Comm. **4**, 2162 (2013).
- [5] Struzhkin *et al.*, Nature **390**, 382 (1997).
- [6] Yavari *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. **3**, 1746 (2012).
- [7] Sato *et al.*, Nano Lett. **11**, 3468 (2011).
- [8] Silvestre *et al.*, ACS Nano **7**, 6597 (2013).
- [9] Jaaniso *et al.*, Sensors and Actuators B **190**, 1006 (2014).
- [10] Trauzettel *et al.*, Nat. Phys. **3**, 192 (2007); Nakada *et al.*, Phys. Rev. B **54**, 17954 (1996); Brey *et al.*, Phys. Rev. B **73**, 235411 (2006); Zhou *et al.*, Nature Mater. **6**, 770 (2007); Novoselov, Nature Mater. **6**, 720 (2007).
- [11] Farjam *et al.*, PRB **79**, 045417 (2009).