

カーボンナノチューブの電気伝導

Electronic Transport in Carbon Nanotubes

中西 毅, 安藤 恒也¹

理化学研究所

〒 351-0198 埼玉県 和光市 広沢 2-1

¹ 東京大学 物性研究所

〒 106-8666 東京都 港区 六本木 7-22-1

カーボンナノチューブ(以下, 「ナノチューブ」)は1991年にNECの飯島によって発見された天然の量子細線である. 最近高品質な単一壁ナノチューブが大量に生産されるようになり, 実験的に電気伝導も調べられるようになった. この系は, 独特な構造と電子状態を持つため, 多様な物性の出現が期待される. 実際, 有効質量近似を用いると, グラファイトの電子の運動はニュートリノのWeyl方程式で記述される. その結果, 長距離ポテンシャルによる電子の後方散乱がおこらないためコンダクタンスが量子化されるなど, さまざまな興味深い現象が起きる. 本解説では, ナノチューブの電気伝導について, 最近理論的に解明された基本的な物性を中心に解説する.

1 カーボンナノチューブ

ナノチューブは, 最近フラーレン分子の製造過程で発見された半径ナノメートル程度の黒鉛の微細細管である.[1, 2] 透過電子顕微鏡による詳細な観察の結果, ナノチューブは, 中心部分が空洞で二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. 図1はナノチューブの電子顕微鏡写真である. 円筒の直径は20から300 Åであり, 長さは1 μmと非常に長いものもあり, 数枚のグラファイト面からなる. ただし, グラファイト面の間隔は約3.4 Åであり, 原子間距離1.42 Åに比べて十分離れているので, 層間の相互作用は無視できる場合が多い. さらに, それぞれの円筒上では sp^2 結合により構成される炭素の6員環が管の軸方向に螺旋状に配置しており, その螺旋度も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その直径は7から16 Åである.[3, 4]

本稿では, ナノチューブの電気伝導を中心に最近の研究成果を概説する. なおナノチューブの作製と精製方法から基本的な物性さらにラマン散乱など最近の研究成果をまとめた専門書が最近出版された.[5]

ナノチューブは天然に作られた擬一次元物質である. 二次元グラファイト面を円筒状に丸めてナノチューブを作ると, 円周方向の波数が量子化され, 量子化された一次元バンドの間隔は円周に反比例し, 直径7~300 Åのナノチューブに対して1.85~0.044 eVである. これは, 室温よりも大きなエネルギー間隔であり, 電子の運動がナノチューブの軸方向だけに制限され, 一次元量子細線と見なすことができる.

しかしナノチューブは, 半導体ヘテロ構造で人工的に作られ, 従来提案され研究が進められてき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フェルミエネルギーで交差する線形の分散を持ち, 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, 次章で概説するように2次元グラファイトを連続体と見なし有効質量近似で扱うことにより明らかになる.

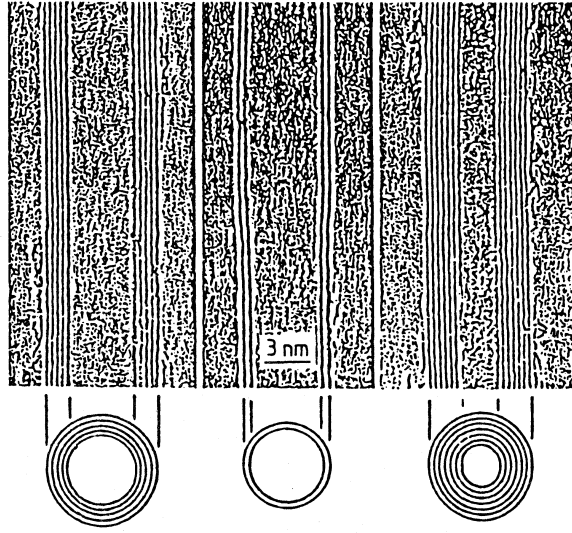


図 1: 多層ナノチューブの電子顕微鏡写真とその断面図. 平行線がグラファイト層の像である. 直径は左から 67 Å, 55 Å, 65 Å である.

2 ナノチューブの電子状態

2.1 金属的ナノチューブと半導体的ナノチューブ

ナノチューブは直径と螺旋構造により金属にも半導体にもなる. このことは蜂の巣格子の強束縛模型で等方的な最近接格子の遷移積分 γ_0 のみを考えたバンド計算で初めて示された.[6]-[8] 同じことは有効質量近似あるいは $\mathbf{k}\cdot\mathbf{p}$ 近似でも簡単に示することができる.[9] 以下では有効質量近似に基づいてナノチューブの電子状態を議論する.

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結合への寄与が弱い π 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, 波数の一次に比例する分散を持つ. グラファイトの電気的性質は, この K 点と K' 点付近の状態で決まる. 有効質量近似では, 電子の波動関数はブロッホ関数と有効質量方程式

$$\begin{array}{cccc}
 & KA & KB & K'A & K'B \\
 \begin{pmatrix} 0 & \gamma(\hat{k}_x - i\hat{k}_y) & 0 & 0 \\ \gamma(\hat{k}_x + i\hat{k}_y) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma(\hat{k}_x + i\hat{k}_y) \\ 0 & 0 & \gamma(\hat{k}_x - i\hat{k}_y) & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} F_A^K(\mathbf{r}) \\ F_B^K(\mathbf{r}) \\ F_A^{K'}(\mathbf{r}) \\ F_B^{K'}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} & = \varepsilon & \begin{pmatrix} F_A^K(\mathbf{r}) \\ F_B^K(\mathbf{r}) \\ F_A^{K'}(\mathbf{r}) \\ F_B^{K'}(\mathbf{r}) \end{pmatrix} & (1)
 \end{array}$$

に従う包絡関数の積で与えられる. ここで, $\hat{\mathbf{k}} = (\hat{k}_x, \hat{k}_y) = -i\vec{\nabla}$ は波数演算子, $\gamma = (\sqrt{3}/2)a\gamma_0$ はバンドパラメーターであり, $F_A^K(\mathbf{r})$, $F_A^{K'}(\mathbf{r})$ と $F_B^K(\mathbf{r})$, $F_B^{K'}(\mathbf{r})$ はそれぞれ A と B 副格子の包絡関数であり, 格子定数 $a = |\mathbf{a}|$ のスケールでゆっくり変化する. ここで, 2次元グラファイトの単位格子は2個の炭素原子からなり, それらを図 2 に示すように A と B とする. さて, 2成分の波動関数

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

を導入する. (1) 式は, 質量 0 の電子に対するディラック方程式と, K または K' について 2行 2列の部分はニュートリノに対する 2行 2列の Weyl 方程式とそれぞれ形式的に同じである.[10]

ナノチューブの構造は図 2 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むすぶカイラルベクトル $\mathbf{L} = n_a\mathbf{a} + n_b\mathbf{b}$ 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

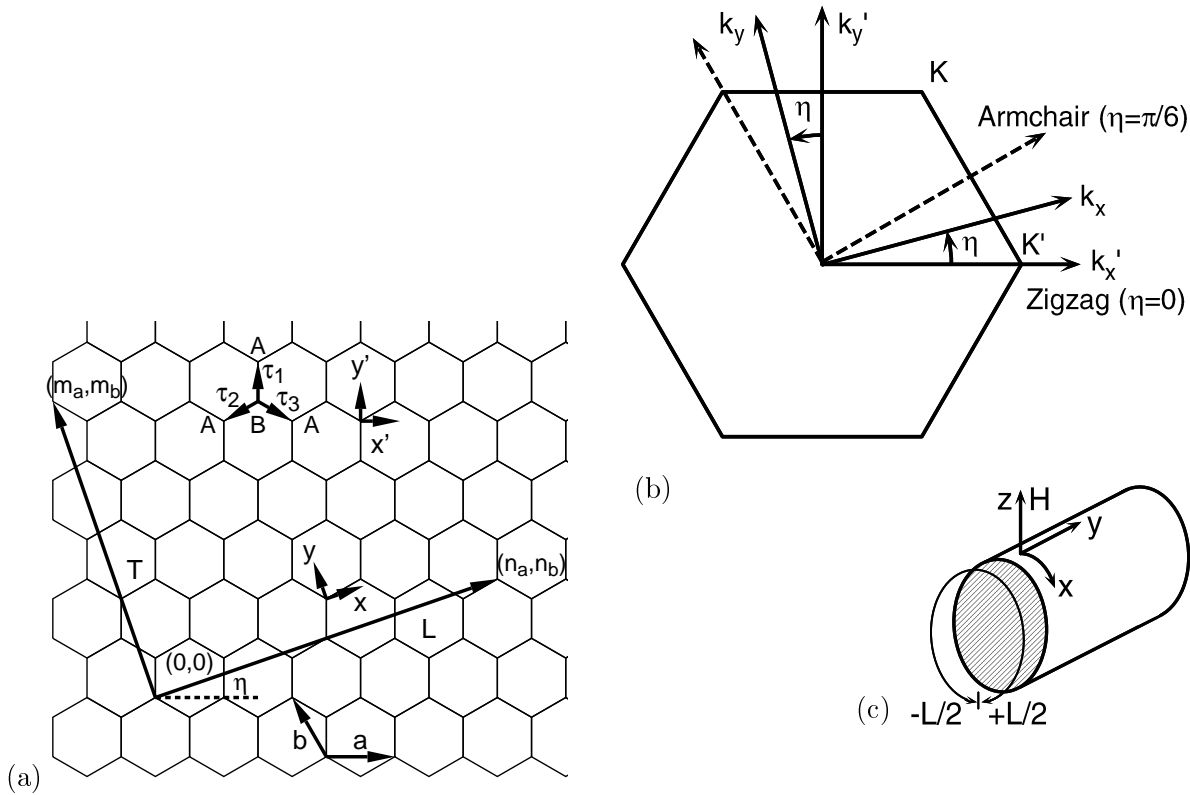


図 2: (a) 2次元グラファイトの蜂の巣格子. 円周を与えるベクトル L の始点と終点が重なるように丸めることによりナノチューブが作られる. (x', y') はグラファイト面に固定した座標系であり, (x, y) は x 軸が L に平行になるようにとる. x 軸と x' 軸のなす角をカイラル角とよび η であらわす. 特に, $\eta=0$ をジグザグ構造ナノチューブ, $\eta=\pi/6$ を肘掛椅子構造ナノチューブとよぶ. (b) グラファイト面の第一ブリルアン域. π バンドは K 点と K' 点でフェルミエネルギーを横切る. (c) ナノチューブの円周方向に x 軸, 軸方向に y 軸をとる. 磁場 H は軸に垂直にかける.

n_b は整数である. カイラルベクトルの向き η をカイラル角と呼ぶ. 実際, $\eta=0$ と $\eta=\pi/6$ の場合を除けば, 一般にナノチューブは螺旋構造をもつ. 例外的な $\eta=0$ をジグザグ構造ナノチューブ, また $\eta=\pi/6$ を肘掛椅子構造ナノチューブとよぶ.

直径の大きなナノチューブの場合, 円筒状に丸めることによる π と σ 軌道の混ざりあいを見捨て, [7] ナノチューブ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. 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, 円周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 ν は, N を整数として

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

で定義される. 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,

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

一般化周期境界条件 (2) 式のもとで有効質量方程式 (1) を解くと, ナノチューブの電子の K 点付近のエネルギーは

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\nu n}(k) &= s\gamma \sqrt{\kappa_\nu(n)^2 + k^2}, \\ \kappa_\nu(n) &= \frac{2\pi}{L} \left(n - \frac{\nu}{3}\right), \end{aligned} \quad (3)$$

で与えられる。ここで、 $s = +1$ が伝導帯、 $s = -1$ 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。 k はナノチューブの軸方向の波数であり、 $\kappa_\nu(n)$ は円周方向の量子化された波数である。したがって、 $\nu = 0$ の場合には、直線状のエネルギー分散を持つ価電子帯と伝導帯が得られる。一次元系なので、 $\epsilon = 0$ で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。さらに、ナノチューブの軸に垂直な断面を貫く磁束がある場合にはアハラノフ-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電子状態が大きく変化することも同様にして示された。[11]-[13]

2.2 磁場中の波動関数

ナノチューブの軸と垂直に磁場 H をかけたときは、有効質量方程式 (1) で、 $\hat{\mathbf{k}} = -i\vec{\nabla} + (e/c\hbar)\mathbf{A}$ と置けばよい。ここで、ランダウゲージ

$$\mathbf{A} = \left(0, \frac{LH}{2\pi} \sin \frac{2\pi x}{L}\right) \quad (4)$$

を用いると、特に $\epsilon = 0$ では解析的な取り扱いが可能であり、波動関数は

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{sk}^K &= \frac{1}{\sqrt{2A}} \begin{pmatrix} -is(k/|k|)F_-(x) \\ F_+(x) \end{pmatrix} \exp(iky), \\ \mathbf{F}_{sk}^{K'} &= \frac{1}{\sqrt{2A}} \begin{pmatrix} +is(k/|k|)F_+(x) \\ F_-(x) \end{pmatrix} \exp(iky), \end{aligned} \quad (5)$$

である。[14] ここで、

$$F_\pm(x) = \frac{1}{\sqrt{LI_0[2(L/2\pi l)^2]}} \exp\left[\pm \left(\frac{L}{2\pi l}\right)^2 \cos \frac{2\pi x}{L}\right],$$

であり、 A はナノチューブの長さ、磁気長 $l = \sqrt{c\hbar/eH}$ 、 $I_0(z)$ は第 1 種の変形ベッセル関数である。 $I_0(z)$ は z が小さいとき 1 の程度であり、 z が大きくなると指数関数的に増大することに注意する。 $(L/2\pi l)^2$ は磁場に比例したパラメーターであり、ナノチューブの半径と磁気長の比の 2 乗である。強磁場 ($(L/2\pi l)^2 \gg 1$) では F_- は円筒の下部 $x = \pm L/2$ のまわりに局在し、 F_+ は上部 $x = 0$ に局在する。その局在長は l の程度である。一方、弱磁場 ($(L/2\pi l)^2 \ll 1$) では、波動関数が円周方向に広がっている。

また波動関数 (5) に対応する群速度は

$$v = \frac{\gamma}{\hbar I_0[2(L/2\pi l)^2]} \frac{sk}{|k|}$$

である。 $\epsilon = 0$ は 4 重に縮退しているのが、輸送現象を考えるために、ナノチューブに入射する状態と出ていく状態を分離したことになる。磁場がないとき、 $\epsilon = 0$ 付近で正負の群速度 $v = \pm\gamma/\hbar$ をもつ状態が K 点と K' 点に一組ずつあり、強磁場では群速度の大きさは指数関数的に減少し、それに対応し状態密度が指数関数的に増加する。

3 不純物散乱

3.1 有効ポテンシャルとボルン近似

2次元グラフィットに任意のポテンシャルがある場合を考えよう．強束縛模型から出発し有効質量方程式 (1) を導くのと同様にして有効ポテンシャル

$$\mathcal{H}' = \begin{pmatrix} u_A(\mathbf{r}) & 0 & e^{i\eta}u'_A(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & u_B(\mathbf{r}) & 0 & -\omega^{-1}e^{-i\eta}u'_B(\mathbf{r}) \\ e^{-i\eta}u'_A(\mathbf{r})^* & 0 & u_A(\mathbf{r}) & 0 \\ 0 & -\omega e^{i\eta}u'_B(\mathbf{r})^* & 0 & u_B(\mathbf{r}) \end{pmatrix} \quad (6)$$

を導くことができる.[15] ここで η は L と y' 軸 (図 2) のなすカイラル角であり, $\omega = \exp(2\pi i/3)$ である. 各行列要素は任意のポテンシャルについて一般的に定義される量であり, 定義は文献 [15] にあるが, 大雑把に言って, 対角要素は強束縛模型の格子点のポテンシャルを格子定数の数倍程度の範囲で疎視化したものであり, 非対角要素は $e^{i(\mathbf{K}'-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}$ とポテンシャルの積を同様に疎視化したものである. 対角項は K 点付近の状態の間の散乱あるいは K' 点付近の状態の間の散乱である谷内散乱を表す. 一方, 非対角項は K 点から K' 点あるいは K' 点から K 点への散乱である谷間散乱を表す.

しばらく, 簡単のためポテンシャルの到達距離 d が十分小さいときに限定し, 各行列要素の表式を示して議論する. ナノチューブを特徴付ける長さスケールとして, 格子定数 a やポテンシャルの到達距離 d の他にも軸方向の波長 $2\pi/k$, 円周 L , 磁気長 l 等があげられる. ポテンシャル到達距離が十分小さいとは, $d \ll 2\pi/k$, $d \ll L$, $d \ll l$ の場合である. この場合, \mathbf{r}_0 を不純物ポテンシャルの位置として

$$\begin{aligned} u_A(\mathbf{r}) &= u_A\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0), & u'_A(\mathbf{r}) &= u'_A\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0), \\ u_B(\mathbf{r}) &= u_B\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0), & u'_B(\mathbf{r}) &= u'_B\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_0), \end{aligned} \quad (7)$$

とデルタ関数で置き換えることができる. ここで, 強束縛模型を採用すれば

$$\begin{aligned} u_A &= \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \sum_{\mathbf{R}_A} u_A(\mathbf{R}_A), & u'_A &= \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \sum_{\mathbf{R}_A} e^{i(\mathbf{K}'-\mathbf{K})\cdot\mathbf{R}_A} u_A(\mathbf{R}_A), \\ u_B &= \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \sum_{\mathbf{R}_B} u_B(\mathbf{R}_B), & u'_B &= \frac{\sqrt{3}a^2}{2} \sum_{\mathbf{R}_B} e^{i(\mathbf{K}'-\mathbf{K})\cdot\mathbf{R}_B} u_B(\mathbf{R}_B), \end{aligned} \quad (8)$$

であり, $\sqrt{3}a^2/2$ は単位格子の面積, $u_A(\mathbf{R}_A)$ と $u_B(\mathbf{R}_B)$ は各々格子点 \mathbf{R}_A と \mathbf{R}_B のポテンシャルを表す. また, \mathbf{K} と \mathbf{K}' は K と K' 点での波数である.

ポテンシャル到達距離が格子定数に比べて大きいとき $u_A = u_B$ となり, $e^{i(\mathbf{K}'-\mathbf{K})\cdot\mathbf{R}_A}$ と $e^{i(\mathbf{K}'-\mathbf{K})\cdot\mathbf{R}_B}$ が激しく振動する為, 有効ポテンシャルの非対角要素 u'_A と u'_B は無視できる. これは, K と K' の間の谷間散乱が無視できることを意味している.

$\epsilon \sim 0$ で, 波動関数 (5) 式を使うとポテンシャル (6) 式の行列要素は

$$\begin{aligned} V_{K\pm K+} &= \frac{1}{2A} [\pm u_A F_-(x_0)^2 + u_B F_+(x_0)^2], \\ V_{K'\pm K'+} &= \frac{1}{2A} [\pm u_A F_+(x_0)^2 + u_B F_-(x_0)^2], \\ V_{K'\pm K+} &= \frac{1}{2A} [\mp u'_A - \omega e^{i\eta} u'_B] F_+(x_0) F_-(x_0), \\ V_{K\pm K'+} &= \frac{1}{2A} [\mp u'_A - \omega^{-1} e^{-i\eta} u'_B] F_+(x_0) F_-(x_0). \end{aligned} \quad (9)$$

となる. ここで, 添字 $K+$ と $K'+$ は正の群速度, $K-$ と $K'-$ は負の群速度を持つ状態を表す. 磁場がないとき谷内の後方散乱 V_{K-K+} と $V_{K'-K'+}$ は $u_B - u_A$ に比例し, 到達距離が格子定数程度と極端に短

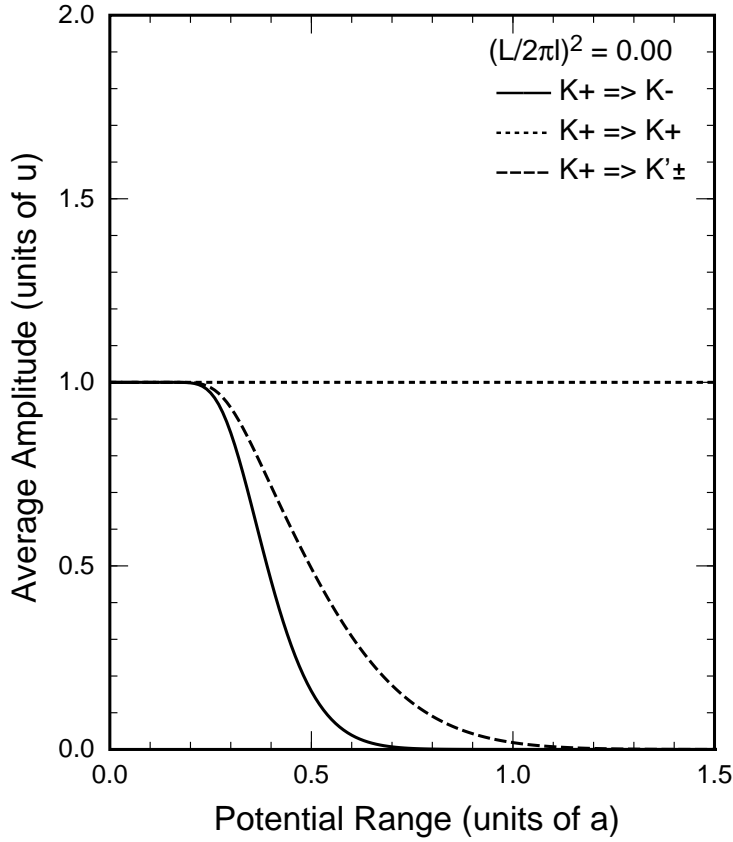


図 3: 磁場がないときの散乱行列要素. 実線は谷内の後方散乱, 点線は谷内の前方散乱, 破線は谷間の散乱を示し, $u_A + u_B = 2u$ である. 後方散乱はポテンシャル到達距離が格子定数より大きいとき指数関数的に減少する.

いポテンシャルの場合を除けば, 最低次のボルン近似の範囲で, 散乱体があっても後方散乱が消滅することを示している.

一例として B サイトに中心を持つ, 半値幅 d のガウス型ポテンシャルを考える. 図 3 にポテンシャル到達距離 d の関数として散乱強度を示した. 後方散乱確率は d の増加と共に急速に減少し, d が格子定数を越える場合には指数関数的に小さくなる. 一方ナノチューブの軸に垂直に磁場をかけた場合は, (5) 式から明らかなように谷内散乱が長距離ポテンシャルについても残る. 図 4 に電気伝導率を磁場の関数として示す. 常に正の磁気抵抗効果がみられ, 特に零磁場において散乱が消失する場合にはそれが顕著になる.

3.2 後方散乱の消失とベリーの位相

実は磁場が無い場合, 任意のポテンシャルがあっても非対角成分がゼロで対角成分が等しい場合には後方散乱が完全に消失することが示せる.[15] 例えば K 点に対する有効質量方程式 (1) はパウリ行列 $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ を用いて

$$\gamma(\vec{\sigma} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{F}^K(\mathbf{r}) = \varepsilon \mathbf{F}^K(\mathbf{r}),$$

と書ける. 磁場がない場合, 波動関数は

$$\mathbf{F}_{sk}^K(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{LA}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \exp[i\phi_s(\mathbf{k})] R^{-1}[\theta(\mathbf{k})] |s\rangle, \quad (10)$$

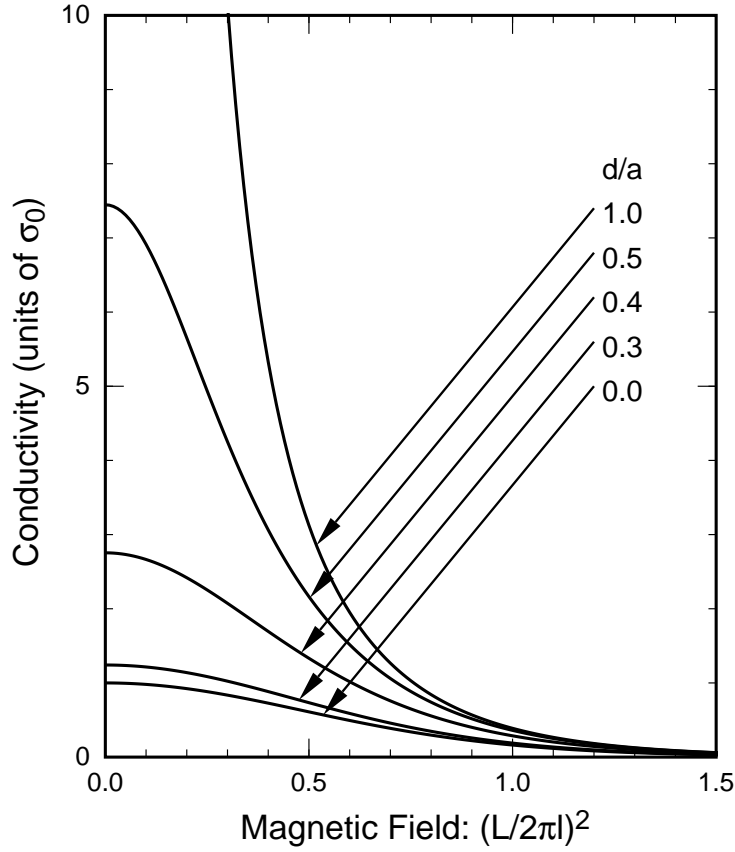


図 4: 磁場をかけたときの電気伝導率. $\varepsilon=0$ のとき, さまざまなポテンシャル到達距離について有効質量近似の計算結果を示す.

で与えられる. ここで $\phi_s(\mathbf{k})$ はあとで適当に選ぶ位相, $\theta(\mathbf{k})$ は波数ベクトル \mathbf{k} と k_y 軸のなす角, $R(\theta)$ はスピン回転の演算子である. $|s\rangle$ は \mathbf{k} が k_y 軸方向と一致するときの固有ベクトルであり, 具体的には

$$|s\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -is \\ 1 \end{pmatrix},$$

で与えられる.

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, $u'_A(\mathbf{r})$ と $u'_B(\mathbf{r})$ は無視できるので, 谷内の後方散乱を考える. また $u_A(\mathbf{r}) = u_B(\mathbf{r})$ であり, そのフーリエ変換を $V(\mathbf{k})$ とする. 後方散乱 $\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$ の T 行列の $(p+1)$ 次の項は,

$$\begin{aligned} (s, -\mathbf{k} | T^{(p+1)} | s, +\mathbf{k}) &= \frac{1}{LA} \sum_{s_1 \mathbf{k}_1} \frac{1}{LA} \sum_{s_2 \mathbf{k}_2} \cdots \frac{1}{LA} \sum_{s_p \mathbf{k}_p} \\ &\times \frac{V(-\mathbf{k} - \mathbf{k}_p) \cdots V(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) V(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k})}{[\varepsilon - \varepsilon_{s_p}(\mathbf{k}_p)] \cdots [\varepsilon - \varepsilon_{s_2}(\mathbf{k}_2)] [\varepsilon - \varepsilon_{s_1}(\mathbf{k}_1)]} \\ &\times e^{-i\phi_s(-\mathbf{k})} (s | R[\theta(-\mathbf{k})] R^{-1}[\theta(\mathbf{k}_p)] | s_p) \\ &\times \cdots \times (s_2 | R[\theta(\mathbf{k}_2)] R^{-1}[\theta(\mathbf{k}_1)] | s_1) \\ &\times (s_1 | R[\theta(\mathbf{k}_1)] R^{-1}[\theta(\mathbf{k})] | s) e^{i\phi_s(\mathbf{k})}, \end{aligned} \quad (11)$$

となる. 図 5 は $p=2$ の場合の後方散乱過程を示す. 上式のポテンシャルとエネルギー分母以外の部分をスピン部分と呼ぶ. スピン部分は波数空間におけるスピン回転の行列要素を表している. 式の各項に

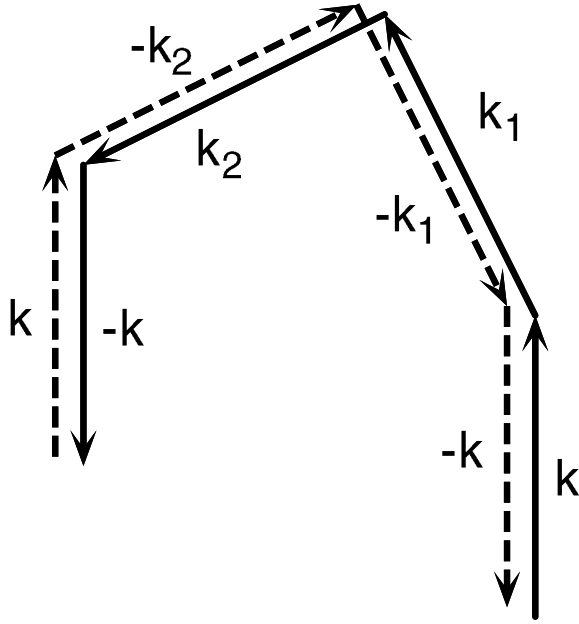


図 5: $p=2$ の場合の後方散乱の過程. 実線と破線は時間反転の関係にある.

ついてそれぞれ以下の置き換え

$$(s_1, \mathbf{k}_1) \rightarrow (s_p, -\mathbf{k}_p), \quad (s_2, \mathbf{k}_2) \rightarrow (s_{p-1}, -\mathbf{k}_{p-1}), \quad \text{etc.},$$

により得られる項が存在し, それは図 5 に点線で示したように時間反転した電子の運動に対応する. 両方の行列要素についてポテンシャルのフーリエ変換とエネルギー分母は不変であるが, スピン部分は同じ大きさの逆符号となることを示せる.[16] それは, スピン回転の演算子が $R(\theta \pm 2\pi) = -R(\theta)$ すなわち $R(-\pi) = -R(+\pi)$ の性質をもつことに由来する. この様に T 行列の全ての次数の各項は時間反転した項と打ち消しあい, 後方散乱は厳密に消失する.

以上の議論から明らかなように, それぞれの散乱過程がスピンの回転と対応づけて記述される. これは, Weyl 方程式で記述されるニュートリノがヘリシティー, すなわちスピンの向きが波数ベクトルの方向を向いているという性質を持っている為である. しかしながら, 2次元グラファイトのフェルミ準位近傍の電子状態は形式的に Weyl 方程式で記述されるが, 波動関数の二つの要素は実際の電子スピンを表しているのではなく, ただ単位セル中の二つのカーボン原子の波動関数に対応しているだけであることを注意する.

スピン空間の 2π 回転が波動関数の符号の変化を与えることを見てきたが, 波数空間の原点回りの回転も同じ符号の変化を与え, それはベリー位相の一例として直接得られる.[17] 次のような波動関数を考えよう.

$$\psi_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -is \\ \exp[i\theta(\mathbf{k})] \end{pmatrix}. \quad (12)$$

これは, $\theta(\mathbf{k})$ の関数として波動関数が連続になるように, 位相因子 $\phi_s(\mathbf{k})$ を適当に選んだときの固有関数のスピン部分である.[18] 波数ベクトル \mathbf{k} を原点周りで反時計回りにゆっくりと $t=0$ から $t=T$ まで一回転したとき, 波動関数は $\psi_s(\mathbf{k}) \exp(-i\varphi)$ となる. ここで, φ がベリー位相であり次式で与えられる.

$$\varphi = -i \int_0^T dt \left\langle \psi_s[\mathbf{k}(t)] \left| \frac{d}{dt} \psi_s[\mathbf{k}(t)] \right. \right\rangle = \pi. \quad (13)$$

これは, \mathbf{k} 空間で 2π の回転により, 位相が $+\pi$ 変わり, 波動関数の符号が逆転することを示している.

これは、スピン軌道相互作用が強い系では、量子干渉効果により後方散乱過程が減少し、電気伝導率が増加する効果と類似している.[19] スピン軌道相互作用がないとき、各々の散乱過程は、それと時間反転した過程とおなじ散乱強度を与え、その干渉効果によって後方散乱確率が増加する。これが弱局在の理論における量子補正である.[20] 一方スピン軌道相互作用が存在する場合は、不純物散乱はスピンの回転を伴うので、波動関数の位相を反転し、同様の干渉効果は後方散乱確率を減少させる.[21] 2次元グラフィイトでは、波数空間の原点での縮退した特殊な分散関係のために、ベリーの位相をとおしてこの反局在効果が最も極端に現れた例と見なすことができる。

3.3 短距離ポテンシャルと格子欠陥

バンド幅を超えるようなポテンシャルを少数の原子サイトに置いた模型を議論する.[22] これは、短距離ポテンシャルの極端な場合である。この模型の計算には格子模型のリカージョン法を用いた.[23, 24] この手法を用いると、格子模型を仮定したあとは全く近似なしに透過係数 t_{mn} , 反射係数 r_{mn} が数値的に計算される。ここで、添字の n は入射する波を示し m は出ていく波を示す。 $\epsilon=0$ では $\{m, n\}$ として $\{K, K\}$, $\{K, K'\}$, $\{K', K\}$, $\{K', K'\}$ の4組がある。コンダクタンスはランダウアー公式 [25] を用い、電子スピンの自由度による2倍も含めて

$$G = \frac{e^2}{\pi\hbar} \sum_{m,n} |t_{mn}|^2,$$

で与えられる。

図3に例示したように、短距離ポテンシャルの場合、電子は後方散乱される。短距離ポテンシャルの極限は、一つまたは数個の格子点にのみポテンシャルを置いた場合である。図6に2つの格子点にポテンシャルを置いたときの透過反射係数をポテンシャルの高さの関数として示す。反射係数はポテンシャルの高さがバンド幅の半分 ($3\gamma_0$) になったとき共鳴的に大きくなる。さらに、ポテンシャルが増加すると、反射確率は減少し無限大のポテンシャルがあっても、ほとんど透過する。

実際、無限大のポテンシャルもしくは実際に格子点を取り除いたときの同様の計算によると $\epsilon=0$ のコンダクタンスは奇妙なルールに従って量子化される.[22] すなわち、取り除いた A, B 副格子の格子点数を N_A, N_B として、 $|N_A - N_B| = 0$ の場合図6に示したようにほとんど完全透過であり、僅かな反射確率はナノチューブの円周の2乗に反比例して減少する。 $|N_A - N_B| = 1$ のとき半分反射して半分透過となりコンダクタンスは量子化コンダクタンス $e^2/\pi\hbar$ になる。 $|N_A - N_B| \geq 2$ では完全反射となる。コンダクタンスはそれぞれ大きなエネルギー依存性を示すが、各一次元バンド端ではいずれの場合も完全透過に対応し、 $2e^2/\pi\hbar$ となる。

さて実際に散乱ポテンシャルとして何が考えられ、そのポテンシャル到達距離ほどの程度だろうか? ナノチューブは作製過程において金属微粒子やナノ粒子と呼ばれる炭素分子が付着している。また、層間物質など金属微粒子を意図的に導入することもできる。これらのクーロン力による散乱ポテンシャルは格子間隔に比べて十分長いと予想される。一方、格子欠陥等により原子サイトが欠落したような構造も考えられる。格子欠陥の周りで実際にはバンドや原子間隔がひずむ効果などを考えなければならないが、それらを無視して波動関数が0になることを取り入れ最も単純化した模型が今議論した数個の格子点を取り除いた模型である。

4 電気伝導の実験

最近、ナノチューブの電気伝導が観測されるようになった。先駆的な試みとして、多層ナノチューブ束の磁気抵抗が観測されている.[26] 十分低温では弱磁場領域で負の磁気抵抗効果が観測され、磁場が強くと

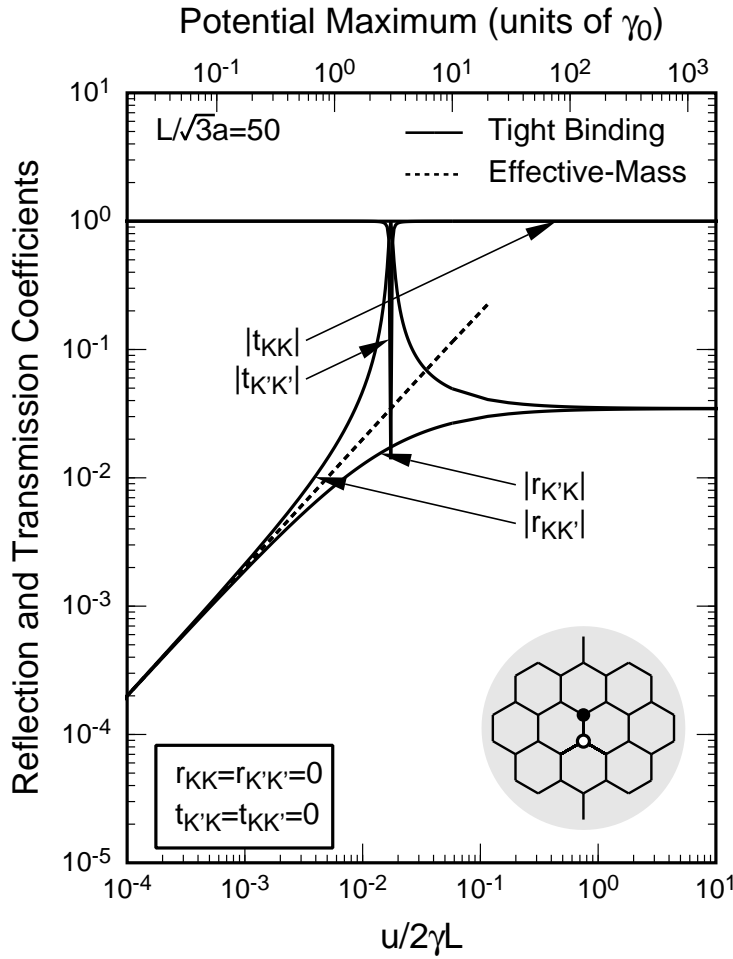


図 6: 透過係数 $t_{m,n}$ と反射係数 $r_{m,n}$ の大きさ. 挿入図の黒丸 (A サイト) と白丸 (B サイト) で示した格子点にのみ散乱ポテンシャルがあり, 横軸はその強さである. 添字の K と K' は K 点と K' 点を意味し, KK と K'K' は谷内の, KK' と K'K は谷間の散乱を表す. 点線は行列要素 (9) 式を示す.

なると抵抗は大きな正の磁気抵抗を示す. 観測された正の磁気抵抗はほぼ H^2 に比例し, その大きさは短距離型ポテンシャルを持つ不純物を仮定し谷間散乱を無視した計算と定量的によく一致している.[27]

一本の多層ナノチューブの電気伝導も測定されている.[28, 29] この実験では磁場の広い範囲にわたって弱い負の磁気抵抗と揺らぎと考えられる不規則な磁気振動が観測された. この様な強い磁場ではナノチューブの電子状態が大きく変化するために理論的には大きな正の磁気抵抗が期待されるが, 実験結果には正の磁気抵抗は観測されていない. この不一致の原因は現在のところ不明である.

最近になって一本の単層ナノチューブの電気伝導が測定され始めた.[30, 31] ナノチューブと電極の接触抵抗が巨大なため, または測定の都合でナノチューブが折れ曲がるため, 実験結果は帯電効果にともなうクーロン振動を示す. クーロン振動については, 文献 [32] 等に明解な解説があるので説明を省略するが, 本質的には物質によらない現象であり, それにはナノチューブの特徴がほとんど現れない.

電極の問題を克服しナノチューブ自身の電気伝導を観測する試みとして, ナノチューブのアーク放電による生成時の電極をそのまま片方の電極として, また液体金属を他方の電極に用いた実験が報告された.[33] そこでは, 室温でコンダクタンスの量子化が観測された. 後方散乱の消失という理論的予測と密接に関係した結果であるが, 理論的予測のちょうど半分の値に量子化されることや予期せぬステップなど未解明の現象も報告されている. 後方散乱の消失を実験的に証明するためには, 正の磁気抵抗についての検証が望まれる.

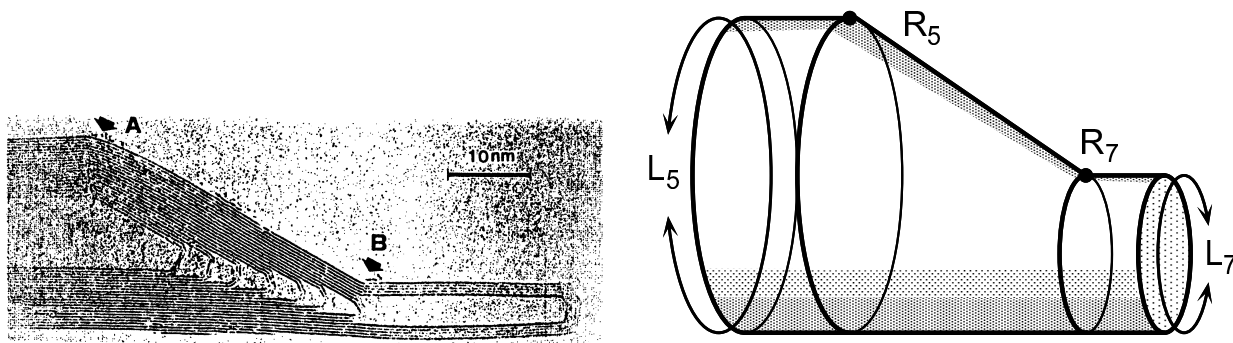


図 7: 上図はナノチューブ接合系の電子顕微鏡写真. A で示した位置に一つの 5 員環, B で示した位置に一つの 7 員環を持つ. 下図はその模式図であり, R_5 で示した位置に 5 員環, R_7 で示した位置に 7 員環を持ち, 太い方のナノチューブの周長が L_5 , 細い方が L_7 である.

5 カーボンナノチューブ接合系

ナノチューブ接合系とは異なる円周のナノチューブが連続的につながった系である. このような構造を持つ系は, アーク放電等によるナノチューブの生成時に混在する. 透過型電子顕微鏡により観察されたナノチューブ接合系を図 7 に示す. 矢印で示した位置に, 一つの 5 員環 (A) と 7 員環 (B) が配置したと考えると, ダングリングボンドや大きな格子定数のひずみを導入せずに円周の違うナノチューブを連続的につなぐ構造を取れる.

そのことを理解するために, グラファイト面の蜂の巣格子を考える. それは, 6 員環の中心について 6 回対称になっているので, 6 つの同等な部分に分ける. そのうち一つの部分を取り除いて, 残りの部分を sp^2 結合を保ってつなぎ合わせると中央に 5 員環があり, グラファイト面は正の曲率を持つ. 同様に蜂の巣格子に 7 員環を導入すると負の曲率を持つ. 一組の 5 員環と 7 員環の組は蜂の巣格子中の -60 度の回位となる. したがって, この種の欠陥は, 多角形欠陥, トポロジカルな欠陥と呼ばれる.[34] 5 員環と 7 員環を様々に配置すると, 他にも多様な構造をとりうる. 例えば, 図 7 の右端に見られるようなナノチューブの先端が閉じたキャップ構造は 5 員環を 6 個含む. C_{60} 等のフラーレン族も 5 員環を含み同様に閉じた構造をもつ.[34, 35]

ここでは, そのうち最も単純なナノチューブ接合系を考える. トポロジカルな欠陥は不純物欠陥と違ってその効果がスカラーポテンシャルとして表せないが, 電子散乱の原因になり得る. この系の輸送現象についての最初の理論的取り組みとして, 接合部のトンネルコンダクタンスの計算がある.[36] また, 金属-半導体-金属接合を考えるとトンネル電流が流れるのでナノスケールのデバイスとしての可能性が提案されている.[37]

磁場がないとき, 格子模型にランダウアー公式を用いた数値計算により, コンダクタンスは接合の詳細にほとんどよらないことが明らかになった.[38, 39] 肘掛け椅子型とジグザグ型のナノチューブについて円周を変えながら $\epsilon=0$ でのコンダクタンスを計算した結果を図 8 に点で示す. コンダクタンスは両端のナノチューブの円周の比 L_5/L_7 だけにより決まりナノチューブのカイラル角や円周の長さ自身には依らない. ここで, L_5 は太いナノチューブの円周, L_7 は細いナノチューブの円周であり, 接合部の長さは $(L_5 - L_7)\sqrt{3}/2$ である. また十分長い, つまり円周の比が小さい接合系ではコンダクタンスは接合の長さの 3 乗に反比例して減少する.

図 8 中に, 有効質量方程式を用いフェルミ準位を横切らないバンドを無視した 2 モード近似の結果も示した.[40] それは格子模型の計算と非常によく一致している. また十分長い接合系では波動関数の振幅は長さ (y 座標) の一乗で減衰しており, 波動関数の 2 乗を円周方向に積分すると, コンダクタンスが円周の比の 3 乗に比例して減少することが理解された. 有効質量近似で長さのスケールを考えると, $\epsilon=0$ でフェルミ波長が無限大であるため, この接合系の場合は L_5, L_7 の 2 つしか存在しないので, $\epsilon=0$ で

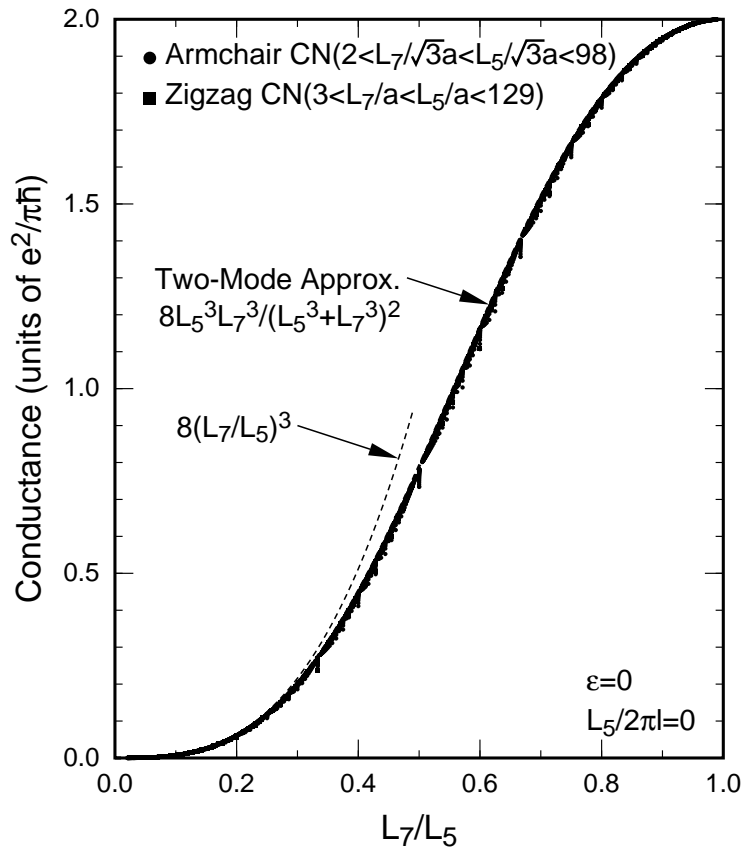


図 8: ナノチューブ接合系のコンダクタンス. L_5 は太い, L_7 は細いナノチューブの円周の長さである.

のコンダクタンスが円周の比でスケールされるのは当然である.

しかしながら, ナノチューブの軸に垂直に磁場をかけるともう一つの長さの単位として磁気長が加わるので, 少し複雑になる. ナノチューブの軸に垂直な磁場をかけた場合について, ランダウアー公式を用いた数値計算により調べた.[41] それによると短い接合の場合は正の磁気抵抗が, 長い接合の場合は負の磁気抵抗が現れる. しかしいずれの場合も, 伝導度の大きさは磁場の 5 員環 7 員環方向の成分だけの関数で決まる. 残念ながらこの特異な振舞の説明はまだ無い. さらに, 前述の少数の原子を抜いた模型の場合も同様に磁場の欠陥方向の成分だけの関数としてコンダクタンスが決まり共通する特有の振舞が示された.[22]

6 おわりに

新しく発見された天然の量子細線であるナノチューブの輸送現象に関して理論的側面を中心に解説した. 金属的ナノチューブは独特な線形の分散を持ち, 不純物ポテンシャルによって電子は散乱されないという特別な性質を持つ. これは, 物理的にはベリー位相の一例として理解された. ナノチューブは非常に大きな伝導率または平均自由行程を持つことを意味しており, 量子化コンダクタンスおよび巨大な正の磁気抵抗の観測による実験的検証が待たれる.

ナノチューブはトポロジ的にも独特な量子細線である. 5 員環, 7 員環などのトポロジカルな欠陥を含むナノチューブ接合系の輸送現象について, 独特なスケール則があることを解説した. このようなトポロジカルな欠陥を組み合わせれば様々な構造が考えられ, トポロジーが磁場中での電子状態, 特に輸送現象に及ぼす効果の研究はこれからますます発展することが期待される.

本解説では, 電子間相互作用は無視できる場合を取り扱った. 電子間相互作用が重要となる場合は,

フェルミ準位で線形の分散が交差するので朝永ラッティンジャー流体としてボゾン化の手法で取り扱うことができるが、この話題については紙数の制約のため取り上げるこのできなかったことをお断りしたい.[42]-[44]

最後に、共同研究者である安食博志氏、世利拓司氏、松村啓氏、齋藤理一郎氏、伊神正貫氏、鈴浦秀勝氏に深く感謝致します。本稿で解説した著者らの研究は、文部省科学研究費補助金の援助を受けて行われているものである。また、中西は理研基礎科学特別研究員制度の援助を感謝致します。

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] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus: *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, (Imperial College Press 1998).
- [6] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama: *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 1579.
- [7] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B* **46** (1992) 1804.
- [8] K. Tanaka, K. Okahara, M. Okada, and T. Yamabe: *Chem. Phys. Lett.* **191** (1992) 469.
- [9] H. Ajiki and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 1255.
- [10] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss: *Phys. Rev.* **109** (1958) 272.
- [11] H. Ajiki and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **62** (1993) 2470; **64** (1995) 260.
- [12] H. Ajiki and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **64** (1995) 4382.
- [13] H. Ajiki and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** (1996) 505.
- [14] T. Ando and T. Seri: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 3558.
- [15] T. Ando and T. Nakanishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 1704.
- [16] T. Ando, T. Nakanishi, and R. Saito: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 2857.
- [17] ベリーの位相の例については、J. J. Sakurai 著、桜井明夫訳「現代の量子力学」(吉岡書店)の訳者増補に詳しい解説がある。
- [18] N. H. Shon and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 2421.
- [19] S. Hikami, A. I. Larkin, and Y. Nagaoka, *Prog. Theor. Phys.* **63** (1980) 707.

- [20] *Anderson Localization*, edited by Y. Nagaoka and H. Fukuyama (Springer, Berlin, 1982); *Localization, Interaction, and Transport Phenomena*, edited by B. Kramer, G. Bergmann, and Y. Bruynseraede (Springer, Berlin, 1984); P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan: *Rev. Mod. Phys.* **57** (1985) 287; *Anderson Localization*, edited by T. Ando and H. Fukuyama (Springer, Berlin, 1988); D. J. Thouless: *Phys. Reports C* **13** (1974) 93.
- [21] G. Bergmann: *Phys. Rept.* **107** (1984) 1.
- [22] M. Igami, T. Nakanishi, and T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 716.
- [23] T. Ando: *Phys. Rev. B* **44** (1991) 8017.
- [24] T. Nakanishi and T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** (1999) 561.
- [25] R. Landauer: *IBM J. Res. Dev.* **1** (1957) 223; *Philos. Mag.* **21** (1970) 863.
- [26] S. N. Song, X. K. Wang, R. P. H. Chang, and J. B. Ketterson: *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 697.
- [27] T. Seri and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 169.
- [28] 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.
- [29] F. Katayama: Master thesis (Univ. Tokyo, 1996).
- [30] M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, and R. E. Smalley: *Science* **275** (1997) 1922.
- [31] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. -J. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker: *Nature* **386** (1997) 474.
- [32] 明楽 浩史, 江藤 幹雄: *日本物理学会誌* **53** (1998) 13.
- [33] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. de Heer: *Science* **280** (1998) 1744.
- [34] 塚田 捷, 田村 了, 赤木 和人, 伊藤 智, 井原 茂男: *固体物理* **31** (1996) 87.
- [35] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund: *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, (Academic Press 1996).
- [36] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. B* **53** (1996) 2044.
- [37] 末永 和知: *日本物理学会誌* **53** (1998) 850.
- [38] R. Tamura and M. Tsukada: *Solid State Commun.* **101** (1997) 601.
- [39] R. Tamura and M. Tsukada: *Phys. Rev. B* **55** (1997) 4991.
- [40] H. Matsumura and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 3542.
- [41] T. Nakanishi and T. Ando: *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 2973.
- [42] R. Egger and A. O. Gogolin: *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 5082.
- [43] C. Kane, L. Balents, and M. P. A. Fisher: *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 5086.
- [44] H. Yoshioka and A. A. Odintsov: *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 374.