

カーボンナノチューブにおけるエッジ超伝導

東北大学、JST/CREST 佐々木健一

多層系カーボンナノチューブにおける超伝導が報告され注目を集めている。金属的ナノチューブの伝導特性に関する理論的・実験的研究で電子格子相互作用は弱いと考えられているので超伝導状態の発現は驚きであり、超伝導発現機構の解明は重要な問題である。我々はチューブやグラフェンの端近傍に存在するエッジ状態により超伝導状態が発現するモデルを提案する。

カーボンナノチューブはグラフェンを筒状に丸めたものであり、単層と多層がある。単層チューブの直径は1ナノメートル程度、多層チューブは2～10層、直径は10ナノメートル程度である。チューブ軸方向の長さは100ナノメートルのオーダーである。グラフェンのエネルギーバンド構造は二つのフェルミ点を頂点とする円錐形をしている。チューブに丸めると軸回りの波数が離散化し、波数がフェルミ点を通る場合、系はギャップレスで金属的、そうでないときは半導体型のギャップが開く。

単層および多層カーボンナノチューブにおいて10Kを超える超伝導転移温度を示す系が報告されている。Tangら(Science **292**, 2462 (2001))は直径が4 Åという極細の単層ナノチューブにおいて15Kの転移温度を観測している。また、武末ら(Phys. Rev. Lett. **96**, 57001 (2006))は直径が10ナノメートル程度の多層ナノチューブにおいて12Kで抵抗の落ちを報告している。

低次元系での超伝導は、低い状態密度、強い量子揺らぎなどにより抑制されることが良く知られている。特に金属的ナノチューブは低温でバリスティック伝導を示し、電子格子相互作用が小さいと考えられている。実験で観測されている比較的高い超伝導転移温度は驚くべきことであり、そのメカニズムの解明は重要な問題である。

金属的なチューブの場合、フェルミレベル近傍の状態密度は10K以上もの転移温度を出せるほど大きくないため、状態密度を上昇させるメカニズムが働いているはずである。直径が4

Åと非常に細い(5,0)チューブでは曲率効果により軌道が混成しフェルミレベルにフラットなバンドが出現する。これにより状態密度を稼ぐことができて超伝導転移温度が上昇する。Barnettら(Phys. Rev. B **71**, 35429 (2005))は曲率効果を詳細に議論しクーロン相互作用を無視すると超伝導転移温度がおよそ60Kになるとしている。しかし、高い状態密度は同時に電荷密度波を誘発する。Connetableら(Phys. Rev. Lett. **94**, 15503 (2005))は(5,0)チューブに関する第一原理計算を行い室温程度以下では格子が歪み、系はCDWギャップをもち、この系での超伝導発現は難しいと結論している。

一方、多層チューブの超伝導を説明できるモデルはまだないが、実験事実としては観測された抵抗の落ちがチューブと電極との接合の仕方に強く依存する。これは電流抵抗というバルクな物理量がチューブの端近傍の物性と関係していることを示唆しており電極問題の観点から大変興味深い。

ところでグラフェンの端にはエッジ状態と呼ばれる電子状態が存在する。エッジ状態は藤田ら(J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1920 (1996))により理論的に予言された表面状態の一種で、その主な特徴は、(1)エッジ状態は端の格子構造に敏感であり、ジグザグ端に存在しアームチェア端には存在しない、(2)エッジ状態のエネルギー固有値はフェルミレベル近傍にあり、ジグザグ端近傍での局所状態密度を増大する(図1)。これらの特徴は近年、新見ら(Appl. Surf. Sci. **241**, 43 (2005))、小林ら(Phys. Rev. B **71**, 193406 (2005))

による走査トンネル分光法（STS）を用いた実験で検証された（図2）。ナノチューブにおけるエッジ状態の報告はまだないが、存在すると考えられる。エッジ状態は（2）の性質により電極とチューブの関係にとって重要であるが、大きな局所的状態密度は超伝導状態に有利である。しかもエッジ状態は格子の歪みに対して安定であることが数値的（Fujita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **66**, 1864 (1997))、解析的に分かっている（Sasaki *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **75**, 074713 (2006)）。

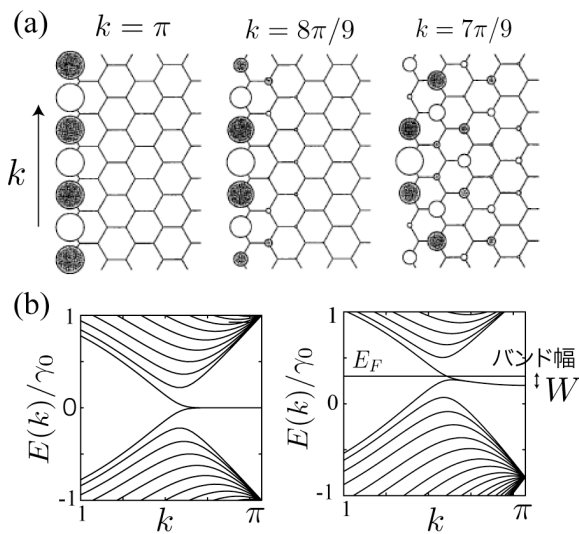


図1：(a) ジグザグ端に沿った方向の波数 k で指定される幾つかのエッジ状態に対して波動関数の実部（黒・白は振幅の正負）をプロットしたもの。エッジ状態は k 依存した局在長をもつ。（Fujita *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **65**, 1920 (1996) より転載）(b) 左図は最近接強束縛モデル（ $\gamma_0 \approx 3\text{eV}$ ）によるバンド構造であり真ん中のフラットなバンドがエッジ状態のバンドである。右は第二近接のホッピング（ $\gamma_n \approx 0.3\text{eV}$ ）を取り入れた場合のバンド構造。エッジ状態が γ_n 程度のバンド幅（ W ）をもつ。（Sasaki *et al.*, Appl. Phys. Lett. **88**, 113110 (2006)）

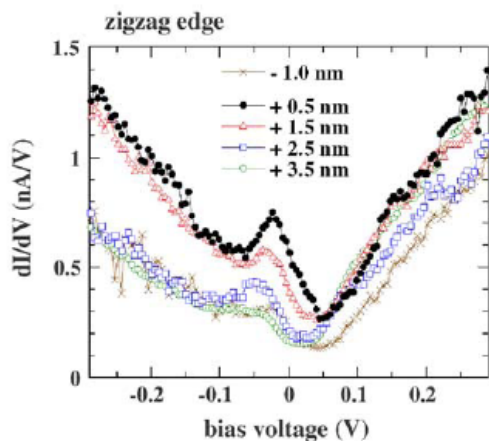


図2：新見らによるジグザグ端近傍の局所状態密度の実験データ。各色線横の数値は STS 探針のジグザグ端からの距離である。フェルミレベルより少し下側にエッジ状態によるピークが見られる。このようなピーク構造はアームチュア端では観測されない。（Appl. Surf. Sci. **241**, 43 (2005) より転載）

超伝導転移温度を決める要因はいろいろあるので、全てを同時に考察するのは困難である。我々は超伝導状態形成にとってもっとも重要な要因である電子格子相互作用を定量的に計算し、それを用いてエリアシュベルグ方程式からエッジ状態の超伝導転移温度を評価した（cond-mat/0611452, J. Phys. Soc. Jpn. **76**, (2007)に掲載予定）。その結果エッジ状態のバンド幅（ W ）が 0.4eV 程度より小さいならば 10K 以上の高い転移温度を示すことがわかった（図3）。これはエッジ状態の高い状態密度もさることながら、以下に説明するように、エッジ状態特有の強い電子格子相互作用の効果である。

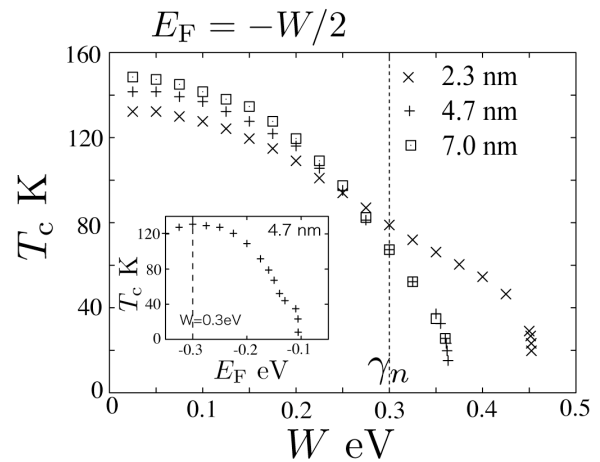


図3：エッジ状態のバンド幅と超伝導転移温度の関係を直径 2.3、4.7、7.0 ナノメートルのジグザグチューブに対してプロットしたもの。フェルミエネルギーはバンドの中心にとっている。挿絵では $W = 0.3\text{eV}$ における転移温度のフェルミエネルギー依存性を示した。クーロン相互作用は計算に含まれていない。

カーボンナノチューブにおける広がった状態とフォノンとの結合は弱いことが鈴浦ら（Phys. Rev. B **65**, 235412 (2002)）によって指摘されている。これは広がった状態の波動関数の特殊性に

より後方散乱が強く抑制されるためである。しかし、エッジ状態の波動関数はグラフィットの六角格子に存在する A, B 副格子のうち、一つの副格子に局在しているために、後方散乱抑制のメカニズムが働かず、電子格子相互作用は広がった状態に比べて強いことが予測される。つまりエッジ状態はグラフィテンが本来持っている強い電子格子相互作用の側面を浮き彫りにする。我々は Porezag ら (Phys. Rev. B **51**, 12947 (1995)) が密度汎関数法に基づいて計算した擬ポテンシャルを用いて電子格子相互作用を計算した。このポテンシャルはナノチューブの共鳴ラマン強度の計算に用いられており、観測されている螺旋度・直径依存性を定量的に再現するものである (J. Jiang *et al.*, Phys. Rev. B **72**, 235408 (2005))。

チューブのバルクな部分はバリスティック伝導をする理想的な金属状態であるので、端のエッジ状態が超伝導になったと仮定すれば系を天然の超伝導/金属/超伝導接合系 (SNS 接合系) と見なすことができる。両端の超伝導体に位相差が存在すればバルクを散逸のないジョセフソン電流が流れるので実験で観測されている抵抗の落ちを定性的に説明できる。また、エッジ状態は端近傍に局在しているので端での摂動の影響を受けやすい。例えば電極によりバンド幅やフィリングは制御可能と思われる。エッジ状態のバンド幅は超伝導発現にとって重要なパラメタであるが、このことは多層系チューブで観測される超伝導が電極との接合に強く依存する事実に整合するものである。

エッジ状態による超伝導は魅力的に見えるが、多くの理論的問題も含んでいる。ここでは重要と思われる二つの問題をあげる。まず、我々の解析には超伝導転移温度を下げるクーロン斥力の効果が入り込まれていない。また、電子間斥力によりエッジ状態のスピンが揃うという藤田らによる予測があり、一般に強磁性と超伝導は相容れない。第二に、この系ではバンド幅とデバイエエネルギーが同程度になるためミグダル定理が必ずしも適用できずバーテックス補正が無視できない可能性がある。これにより転移温度が変わりうる。これらの効果に関しては今後

の課題であると考えている。

本稿で紹介した研究は Jie Jiang 氏 (North Carolina 州立大)、大成誠一郎助手 (名大工)、齋藤理一郎先生 (東北大理)、田仲由喜夫先生 (名大工) との共同研究に基づくものです。フォノン計算に関して Georgii Samsonidze 氏 (MIT)、プログラム制作・支援に関して佐藤健太郎君 (東北大理) に感謝致します。またエッジ状態に関する研究は村上修一助手 (東大工) との共同研究に基づくものです。ここに深く感謝致します。



佐々木 健一 (ささき けんいち)
東北大理 JST/CREST 博士研究員