

Title	磁場中のカーボンナノチューブ : 光吸収スペクトル
Author(s)	安食, 博志
Citation	大阪大学低温センターだより. 2002, 117, p. 11-16
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/3547
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

磁場中のカーボンナノチューブ：光吸収スペクトル

基礎工学研究科 安食博志 (内線6402)

E-mail: ajiki @mp.es.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

カーボンナノチューブは、1991年に NEC の飯島によって発見された炭素原子からなる量子細線である。ナノチューブは、図1のように二次元グラファイトシートを丸めた構造をしていて、一般にグラファイトの六員環がらせん状に配置されている。発見された当初のナノチューブは、このような円筒が同軸に幾層にも重なっていたが、その後、触媒を用いることで単層のナノチューブも作製できるようになった。その直径は数Åから約30Åに分布しているが、多層ナノチューブにはより太いナノチューブも含まれている。

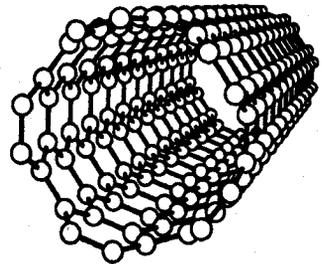


図1 単層カーボンナノチューブの構造。

最近では、軸がそろった単層ナノチューブの束もできるようになり、光吸収[1,2]やラマン散乱[1,3]で大きな光学的異方性が観測されるようになった。つまり、ナノチューブの軸に平行な偏光に対しては

光学スペクトルのピークが観測されるが、垂直な偏光ではピークがあらわれないのである。以前、我々はナノチューブの光吸収スペクトルを計算した[4]。その結果、垂直な偏光に対して光吸収のピークが消失していたが、これは反電場が生じるためであった(後述)。ナノチューブの光学的異方性は、「アンテナ効果」とも呼ばれている。

では、磁場をかけたときも垂直な偏光に対してピークは消失するのだろうか(反電場の効果はどのようになるか)。また、平行な偏光に対して軸に垂直方向に磁場がかけられていると、円周方向にホール電流が流れることが予測される(図2(a))。このホール電場により平行な偏光に対しても反電場が生じる。この場合、反電場はどのような影響を及ぼすのであろうか。本稿では、図2(b)(c)に示す典型的な磁場と偏光電場の配置で、磁場

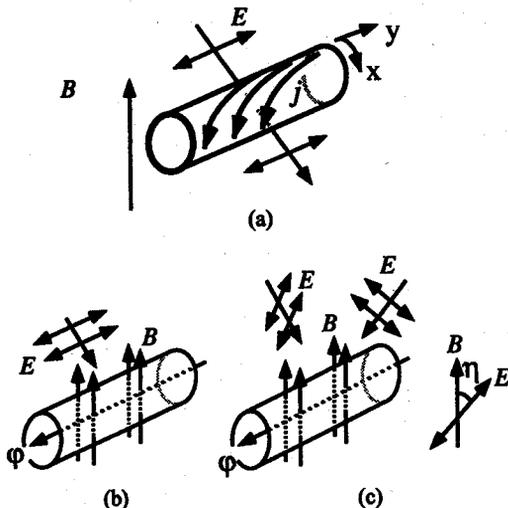


図2 (a)垂直な磁場がかけられている場合に、平行な偏光電場によって誘起されるホール電流の模式図。磁場中のナノチューブに平行な偏光(b)と垂直な偏光(c)をあてた様子。

中の光吸収スペクトルを計算した結果を紹介する。第2章でナノチューブの特異な電子状態、これを变化させるアハラノフーボーム(AB)効果、軸に垂直な磁場における電子状態について述べた後、第3章で磁場中の光吸収スペクトルについて議論する。これらの結果を第4章にまとめる。

2. 電子状態

カーボンナノチューブの電子状態は2次元グラフィットから理解できる。図3は2次元グラフィットのバンド構造を示している。2次元グラフィットは(左上の第一ブリルアンゾーンに示されている) K点とK'点で価電子帯と伝導帯(ともに π 軌道)が接していて、分散が線形になっている。K点付近の有効質量方程式は、ニュートリノに対するワイル方程式(2行2列)と同じ形

$$\gamma(\vec{\sigma} \cdot \hat{\mathbf{k}}) F^K(\mathbf{r}) = \epsilon F^K(\mathbf{r}) \quad (1)$$

で記述できる。ここで、 $\vec{\sigma}$ はパウリスピ行列、 $\hat{\mathbf{k}} = -i \vec{\nabla} + e\mathbf{A}/\hbar c$ は波数演算子(Aはベクトルポテンシャルで、磁場を与えるときに必要)、 γ はバンドパラメータ、 $F^K(\mathbf{r})$ は2成分の波動関数である。

ナノチューブが十分太くて、2次元グラフィットを丸めたときに生じる π 軌道と σ 軌道の混成が無視できれば、その電子状態は2次元グラフィットに円周方向の境界条件を付加することによって得られる。ナノチューブの構造は、円周一周するカイラルベクトル $\mathbf{L} = n_a \mathbf{a} + n_b \mathbf{b}$ で特徴づけられる(図4)。このカイラルベクトルを用いてK点付近の波動関数 $F^K(\mathbf{r})$ の境界条件は

$$F^K(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = F^K(\mathbf{r}) \exp \left[2\pi i \left(\psi - \frac{\nu}{3} \right) \right], \quad \psi = \frac{\phi}{\phi_0} \quad (2)$$

と表すことができる。ここで ν は

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

で決まる整数(N も整数)で、ナノチューブの直径やカイラリティに依存する。また、 ϕ はナノチューブの断面を貫く磁束、 $\phi_0 = \hbar c/e$ は磁束量子である。このような磁束は円周方向の波動関数の位相を変化させるので、境界条件に磁束が関与することになる(AB効果)[5]。K'点の境界条件は $\nu \rightarrow -\nu$ として得られる。

ナノチューブの円周方向を x 軸、軸方向を y 軸に選ぶと、K点付近の電子の波動関数は

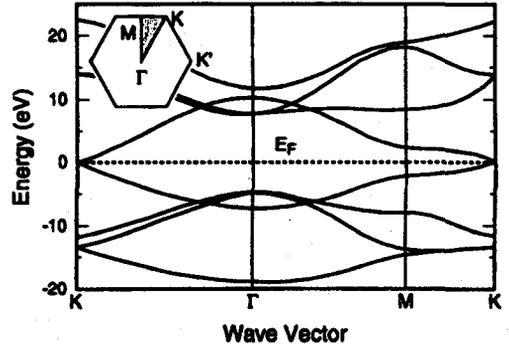


図3 2次元グラフィットのバンド構造と第一ブリルアンゾーン(左上)

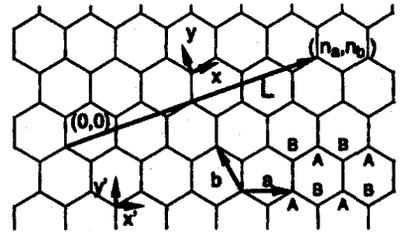


図4 2次元グラフィットの蜂の巣格子と、ナノチューブの構造を決定するカイラルベクトル。

$$F^k(\mathbf{r}) = F^k \exp [i \kappa_{\nu\varphi}(n)x + iky] \quad (4)$$

$$\kappa_{\nu\varphi}(n) = \frac{2\pi}{L} \left(n + \varphi - \frac{\nu}{3} \right) \quad (5)$$

となる。 $\kappa_{\nu\varphi}(n)$ は円周方向の波数であるが、境界条件(2)のために離散的な値をとる。エネルギーは有効質量方程式(1)から

$$e_{\varphi}^{(\pm)}(n) = \pm \sqrt{\kappa_{\nu\varphi}(n)^2 + k^2} \quad (6)$$

と計算できる。磁場が存在しないとき、の構造をもつナノチューブはバンドギャップがゼロであり、金属的である。一方、 $\nu = \pm 1$ のときは $4\pi\gamma/3L$ のギャップ（直径に反比例）をもつ半導体となる。このように、直径やカイラリティに依存して金属や半導体になることがナノチューブの特徴の一つである。

ナノチューブの断面を貫く磁束があるとき、式(5)と(6)から分かるように、AB効果のためバンドギャップが大きく変化する。つまり、金属から半導体、半導体から金属に変化させることができる。電子状態がAB効果で変化することもまた、ナノチューブの大きな特徴である[5]。

次に、ナノチューブの軸に垂直な磁場がかけられているときの電子状態について考える。このとき、円筒面に束縛された電子にはたらく有効磁場は円筒面に垂直な成分となるため、

$$B(x) = B \cos \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \quad (7)$$

のような空間変化を示す。磁場の強さを特徴づけるパラメータは $L/2\pi l$ ($l = \sqrt{c\hbar/eB}$ はサイクロトロン半径)である。磁場が十分強く、 $L/2\pi l \geq 1$ の条件が満たされていれば、電子は円筒面上でサイクロトロン運動ができる。このとき電子は、有効磁場が最も強いところ（式(7)より $x=0, L/2$ ）で局在している[5]。金属のナノチューブについて磁場中のエネルギーバンドを図5に示す。磁場が強くなるにしたがって、フェルミエネルギーのところに平らなランダウ準位が形成されている様子がわかる。

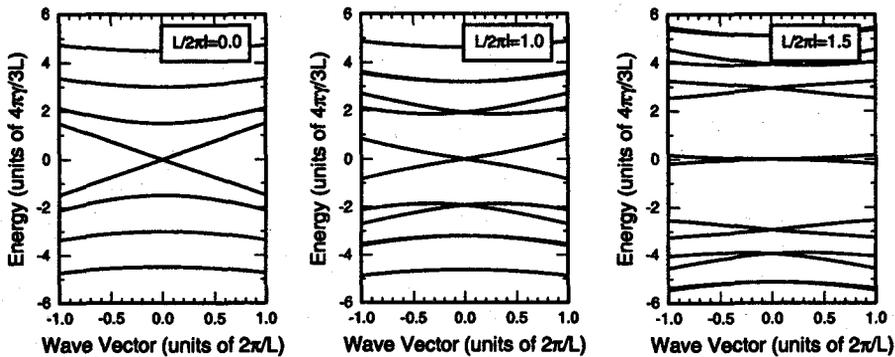


図5 金属的ナノチューブに垂直方向の磁場をかけたときのバンド構造。

3. 光吸収スペクトル

3.1 磁場がない場合

最初、我々はナノチューブのバンドギャップにあらわれる AB 効果を直接観測する手段として光学応答が最も有力だと考え、光吸収スペクトルの計算を行った[4]。ナノチューブは1次元的な物質なので、その光学応答は光の偏光に強く依存すると考えられる。実際、ナノチューブの軸に平行な偏光 (y 偏光) に対する許容遷移は、円周方向の波数が保存するような遷移であるが、垂直な偏光 (x 偏光) に対しては波数が ± 1 だけ異なるバンド間で許容な遷移となる (図6)。また、垂直な偏光の場合、ナノチューブの円周方向に分極電荷が生じる (図7)。この分極電荷は反電場を与え、外からあてた光の電場成分とともに分極電荷を誘起するので、電子にはたらく電場は自己無撞着に決定されなければならない。その結果、垂直な偏光に対してスペクトルのピークは消失する。

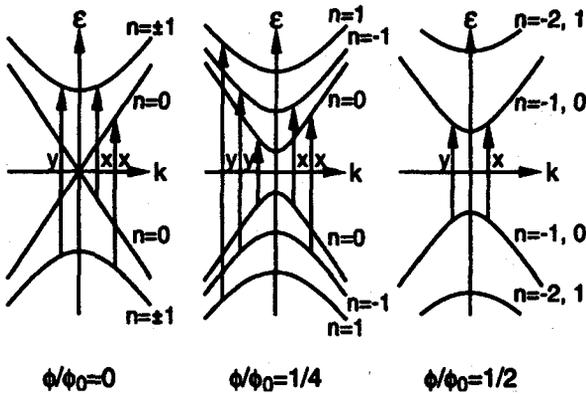


図6 金属的ナノチューブに AB 磁束をかけたときのバンド構造と、水平な偏光 (y)、垂直な偏光 (x) に対する許容遷移。

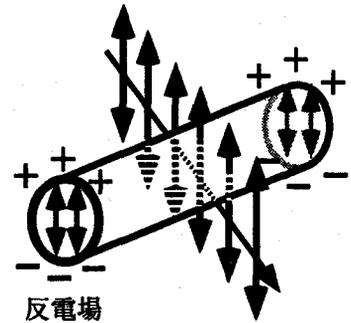


図7 垂直な偏光によって誘起される反電場の模式図。

図8(a)は平行な偏光に対する吸収スペクトルを、いろいろな AB 磁束について計算した結果である。AB 効果によりバンドがシフトするため、スペクトルのピークもこれにしがってシフトする。一方、図8(b)は垂直な偏光に対する吸収スペクトルであるが、許容な遷移があるにもかかわらず、反電場の効果のためスペクトルのピークがみられない。実際、このような振る舞いはラマンスペクトルや吸収スペクトルの実験で確認されている。

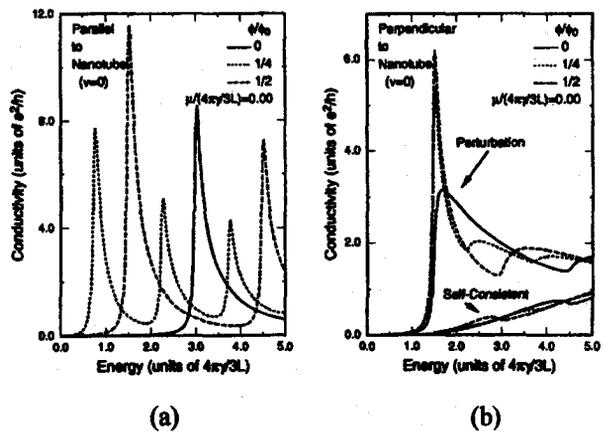


図8 垂直方向の磁場がないときの水平な偏光(a)と垂直な偏光(b)に対する吸収スペクトル。

3.2 磁場がある場合

ナノチューブの軸に垂直な磁場がかけられている場合、様々な状況が考えられる。まず、垂直な偏光 (図2(c)) に対する吸収スペクトルを考えよう。軸に垂直な方向に磁場がかけられていると、電子はサイクロトロン運動をするために局在しはじめる。このため、スペクトルは軸に垂直な偏光と磁場の間の角度 η (図2(c)) に依存する。図9は、(ランダウ準位が形成されるほどの) 強磁場中の吸収スペクトルを、垂直偏光の場合に計算した結果である。偏光電場と磁場の角度は $\eta = 0$ (a) と $\eta = \pi/2$ (b) とした。また、磁場中のナノチューブのバンド構造とスペクトルピーク α 、 β を与える共鳴遷移を(c)に示している。実線は反電場の効果を自己無撞着に取り入れた計算で、比較のため点線で反電場の効果を見捨てた計算結果を示す。磁場をかけない場合、垂直な偏光に対して吸収スペクトルのピークはあらわれなかったが、強磁場中では明瞭なピークがみえる。反電場の効果はピークのシフトとしてあらわれている。また、スペクトル強度は強い η 依存性を示している (最も強度が強くなるのは $\eta = \pi/2$ の場合)。これは、ナノチューブが円筒形という特徴的な構造をもつためである。すなわち、電子にはたらく偏光電場は円周方向の位置に依存し、これが最も強くなる位置で電子がサイクロトロン運動しているという配置 $\eta = \pi/2$ でスペクトル強度が最大になる。

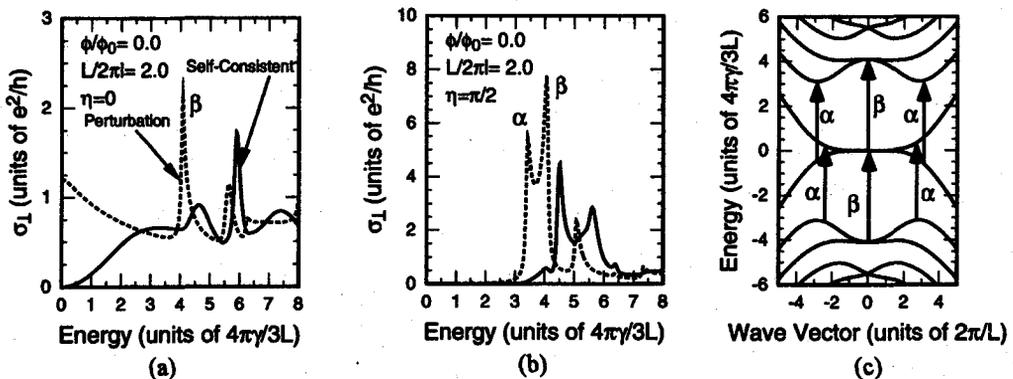


図9 垂直方向の磁場があるときの垂直な偏光に対する吸収スペクトル ((a): $\eta = 0$, (b): $\eta = \pi/2$) と対応するバンド構造(c)。

次に、平行な偏光 (図2(b)) に対する磁場中の吸収スペクトルを考える。この場合、偏光電場によって誘起される電流は、磁場のため円周方向にも流れる (動的ホール電流) ことが予想される。したがって、反電場が生じるためにやはり自己無撞着的に円周方向の全電場を決定しなければならない。ところが、このような円周方向のホール電流は流れないのである。図10(a)は、磁場が $L/2\pi l = 1.0$ のときの水平偏光に対する吸収スペクトルの計算結果、(b)はそのときのバンド構造と共鳴遷移を表している。磁場がかけられていると、円周方向の離散的な波数が混ざるため、(b)の α や(d)の γ のような新しいバンド間遷移が許容となる。点線は、反電場の効果を見捨てたときの結果であるが、実線と重なっていて反電場が生じていないことを示している。ホール電流が流れないことは、ホール伝導度から解析的に証明することができる。

では、ナノチューブではホール電流は流れないのであろうか。先の証明から、ナノチューブに AB 磁束をかけるとホール電流が流れることも導かれる。ホール伝導度がゼロとなるためには、軸方向の波数

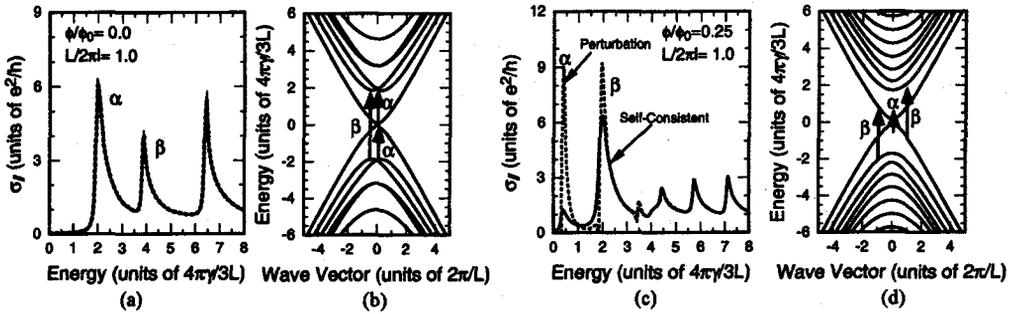


図10 垂直方向の磁場があるときの水平な偏光に対する吸収スペクトル ((a): $\phi/\phi_0=0$, (c): $\phi/\phi_0=0.25$) と対応するバンド構造 ((b)と(d))。

k と $-k$ の状態が時間反転演算子によって関係付けられていなければならない。しかし、この関係は AB 磁束によって破られ、そのためにホール電流が流れるのである。図10(c)は AB 磁束 $\phi/\phi_0=0.25$ をかけたときの平行偏光に対する吸収スペクトルである。ホール電流による反電場のために、エネルギーが一番低いピークが著しく減少している。ホール電流はキャリアをドープすることによっても誘起される。

以上のような効果が観測できるためには、非常に強い磁場が必要である。直径が大きいほど、必要な磁場の強さは弱くなるが、最も太い単層ナノチューブの場合 (直径30 Å、バンドギャップ0.29eV) でも $L/2\pi l = 1$ となる磁場は約290T、 $\phi/\phi_0=0.25$ となる磁場は約150T である。ただし、多層ナノチューブではもっと太い直径のものが、これを利用することができるかもしれない。内側の細い直径のナノチューブは、磁場の影響をあまり受けないからである。ちなみに直径が60 Å (バンドギャップ0.14eV) の場合、 $L/2\pi l = 1$ となる磁場は約73T、 $\phi/\phi_0=0.25$ となる磁場は約38T である。

4. まとめ

以上、カーボンナノチューブの磁場中の電子状態、および光吸収スペクトルの理論的研究を紹介した。磁場がないときには、垂直な偏光に対して反電場の効果によりスペクトルのピークが消失していた。しかし、垂直な磁場がかけられている場合にはピークがあらわれる。ただし反電場のために、ピークのエネルギーはバンド間の共鳴遷移よりも高エネルギー側にシフトする。また、ナノチューブが円筒形の構造をしているために、垂直な偏光電場と磁場がなす角度に依存してスペクトルの強度が大きく変わる。一方、平行な偏光に対しては AB 磁束をかけると動的なホール電流が流れ、これによって生じる反電場のために低エネルギー側のピークが減少することも示した。

参考文献

- [1] J. Hwang *et al.*: Phys. Rev. B **62**(2000) R13310.
- [2] N. Wang *et al.*: Nature (London) **408**(2000) 50.
- [3] H.H. Gommans *et al.*: J. Appl. Phys. **88**(2000) 2509.
- [4] H. Ajiki and T. Ando: Physica B **201**(1994) 349.
- [5] H. Ajiki and T. Ando: J. Phys. Soc. Jpn. **62**(1993) 1255.