

平成 21 年 6 月 9 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19510124

研究課題名（和文）カーボン13ナノチューブ量子ドットにおける核スピン制御

研究課題名（英文）Nuclear spin control in carbon 13 nanotube quantum dots

研究代表者

山口 智弘（YAMAGUCHI TOMOHIRO）

独立行政法人理化学研究所・石橋極微デバイス工学研究室・専任研究員

研究者番号：80300903

研究成果の概要：核スピンをもつ炭素13原子を多数導入したカーボンナノチューブを作製し、ラマン分光、NMR、輸送現象の測定を行った。ラマン分光の系統的な測定によりカーボンナノチューブ中の炭素13原子の濃度は完全に制御可能であることを示し、スペクトルの半値全幅の振る舞いを詳細に決定した。NMRの測定は縦緩和に2つの機構が関与していること、横緩和時間は長いことを示した。量子ドットとしての振る舞いを低温で示し、核スピン制御の可能性を示した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研ひの分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：カーボンナノチューブ・核スピン・量子ドット・輸送現象・ラマン分光・NMR

1. 研究開始当初の背景

近年、量子力学的重ね合わせの状態を使って超並列計算ができる量子コンピュータの実現に向けて、量子コンピュータを構成する量子ビットを作る研究が盛んに行われるようになってきている。量子ビットの候補として、核スピン、空洞共振器中のイオンや中性原子、半導体や超伝導体などの固体素子などが提案され、研究されているが、これらの候補の中でも、核スピンはコヒーレント性が保たれる時間が他の量子ビットの候補に比べて長

いと期待され、量子ビット実現の最有力候補の一つと考えられている。

IBMのグループでは、溶媒中の有機分子の核スピンを量子ビットとし、NMRを用いて量子ゲート操作を行う量子コンピュータの研究を行っており、7量子ビットでShorの因数分解アルゴリズムの実験的な実現に成功している[1]。しかしながら、この方法では量子ビットの数を10以上に拡張することは原理的に困難であると考えられている。核スピンは上述のように量子ビット実現の有力候補であるが、やはり、近年著しく発達してい

る微細加工技術が応用でき、スケーラビリティがあり、多様な相互作用を使って量子ゲート動作のデザインが出来る固体素子で、核スピン量子ビットを実現する方法が、将来的には有利であると考えられる。

本研究代表者は、量子コンピュータを構成する量子ビットを実現する系として、カーボンナノチューブ(CNT)量子ドットにおける ^{13}C 原子の核スピン系を提案する。

CNTはよく知られているように炭素原子だけからなる直径1nm程度の円筒状の物質である。この10年ほどの研究でこのCNTが量子効果を用いたナノスケールデバイスの構成要素として非常に優れた特性をもつことが明らかになってきた。その本質である非常に小さな直径の直接の帰結として、CNTを純粋な1次元量子細線と考えることが可能であり、理論的に散乱が抑制されるとの予想から、コヒーレンスが極めて大きくなることが期待され、バリストック伝導や量子コンピューティングデバイスにとって有利な材料であると考えられている。また、狭い空間に電子を閉じ込めた量子ドットが比較的容易に作製され、電子の電荷が1個単位で観測される単電子トンネル効果(クーロンブロック効果)などの物理効果が観測されている。本研究代表者らの研究室でもCNTのプロセス技術の開発を通して、人工原子の実現をはじめとする世界に先駆けた研究を行っている実績がある。

GaAsを主材料とした半導体の材料において、最近になってこのような量子ビット実現への興味を中心として、電子スピン・核スピンが絡む現象、特に電流による核スピンの制御にむけた研究が進んでいる[2,3]。しかしながら、CNTを用いた量子ドットをスピン関連現象の舞台としてみた場合、半導体と比較して有利と思われる点が多くある。以下それらの点を挙げる。その直径の小ささから、クーロンブロック効果に重要な1電子帯電エネルギーが大きくなり、室温動作も期待されること、また、離散化準位間隔も大きくなることから量子効果がより高温で観測できることが期待されること。CNTではスピン軌道相互作用の効果が小さいためにスピンのコヒーレンス長が長いと考えられ、スピン量子ビットやスピントランジスタなどへの応用上も有利と考えられていること。核スピンに関して、CNTでは電子スピン・核スピンをはじめとする核スピン緩和機構の相関が小さいと考えられることから、核スピンの緩和時間が長いと期待されること。 ^{13}C 原子の持つ核スピンは1/2であり、より大きなスピンを持つGaAs系半導体と比較して理想的な2準位系を構成できること。CNTではGaAs系半導体では不可能な核スピンの濃度制御による核スピンの相関制御が実現でき

る可能性があること。金属CNTは2重に縮退した軌道をフェルミ面上に持っているため、核スピン・電子スピンのエネルギー移動に必要な2電子スピンのSinglet-Triplet縮重状態を単一の量子ドットで実現できると考えられること。電極材料の選択に自由度があり、例えば強磁性電極を用いることにより電子スピン注入・検出が実現できると考えられること。このようなことはGaAs系ではいまのところ不可能である。

このように核スピン関連現象の研究の有力な舞台となると期待されるCNTであるが、通常CNTは核スピンを持たない ^{12}C 原子よりほぼ構成されており、核スピンを持つ ^{13}C 原子はほんのわずか(天然存在比1.1%)含まれているに過ぎず、核スピンの顕著な効果はこれまで観測されていない。そこでCNTに核スピンをもつ ^{13}C 原子を導入することが必要になる。

これまでの ^{13}C CNTの作製の報告はいくつかある。オーストリアのウィーン大学のグループは通常CNTの内側に ^{13}C CNTをさらに配置した2層CNTを作製しラマン分光とESRの測定を行っている[4]。しかしながらここでの結果には外側にある通常CNTが影響を与えていることが考えられる。産総研のグループはCVD法で成長した単層 ^{13}C CNTのNMRを行なっているが、このCNTには多数の欠陥があることが同時に報告されている[5]。やはり単層であり、かつ高品質の ^{13}C CNTが核スピン関連現象の研究には必要であると考えられる。また、東大のグループは、CVD法で成長した単層 ^{13}C CNTを用いてフォトルミネセンスとラマン散乱を測定し、サイドピークがエキシトンとフォノンとの相互作用に起因することを明らかにしている[6]。いずれにせよ、核スピン制御という観点から、電気的に、しかも高感度・高精度で核スピンを制御できる可能性のある輸送現象の測定にまで結びつけた研究はこれまで皆無であり本研究が初めての試みとなる。加えて本研究では、通常CNTで実績のあるアルコールCVDで、原料として通常のエタノールの代わりに ^{13}C 原子を99%含むエタノール(^{13}C エタノール)を用い、蓄積されたプロセス技術と組み合わせることにより、高品質の単層 ^{13}C CNTを成長し、さらにその輸送現象測定を行えるという点で優位にある。

参考文献 [1] L. M. K. Vandersypen et al., Nature 414 (2001) 883. [2] K. Ono and S. Tarucha, Physical Review Letters 92 (2004) 256803. [3] T. Machida, T. Yamazaki, K. Ikushima and S. Komiyama, Applied Physics Letters 82 (2003) 409. [4] F. Simon, Ch. Kramberger et al., Physical Review Letters 95 (2005) 017401. [5] S. Hayashi, F. Hoshi

et al., Carbon 41 (2003) 3047. [6] Y. Miyauchi and S. Maruyama, Physical Review B 74 (2006) 035415.

2. 研究の目的

本研究代表者は、量子コンピュータを構成する量子ビットを実現する系として、カーボンナノチューブ(CNT)量子ドットにおける ^{13}C 原子の核スピン系を提案する。

一般になんらかの系を量子ビットとして用いるためには識別可能な量子ビットを多数集積化し、これらの量子ビットを初期化し、量子ビット間で基本量子ゲート(1量子ビットのユニタリー変換と2量子ビットの制御NOTゲート)を実行し、最後には量子ビットの観測することが可能である必要がある。CNT量子ドットにおける ^{13}C 原子の核スピン系を量子ビットとして利用することに対する現時点でのアイデアは、以下のようなものである。1本のCNTを多くのトンネル障壁で同等な多数の部分(量子ドット)に分割し、分割した1つの部分に含まれる多数の核スピンの集団平均を1つの量子ビットとして用いる。初期化は電子スピンのSinglet-Triplet遷移の際の核スピンフリップを用いて行う。1量子ビットのユニタリー変換は分割した部分のそれぞれにリソグラフィによって配置した微小コイルにラジオ波を印加することによって行い、2量子ビット間の相関は電子スピンを介して実現する。最後の観測は電子スピンを介して核スピンの情報を量子ドット中の電荷に移し替え、それを検出することにより行う。

本研究が将来的に目指すところは、上述の提案を現実のデバイスとして実現することにあるが、本研究課題では、この系で量子ビットを実現するための基礎的な研究として、 ^{13}C 原子を多く含む高品質なCNT(^{13}C CNT)を作製するとともに、核スピン濃度を制御し、ラマン散乱、NMRの詳細な測定を行い、 ^{13}C CNT中の ^{13}C 原子の影響および核スピンの振る舞いを明らかにすると共に、単一の ^{13}C CNTに対して電極を取り付け、 ^{13}C CNT量子ドットの輸送現象の測定を行うこと通して、この系が量子ビットの候補として適していることを実証し、 ^{13}C 原子、特にその核スピンの影響がCNT量子ドットの輸送特性に与える影響を明らかにし、電流による核スピンの制御を目指す。このような研究は後述のようにこれまで全く行われておらず、研究代表者の独創によるものである。

期待される成果としては、本研究課題を進めることにより、これまで実現していない固体素子中の核スピンを利用した量子ビットが将来的に実現することが期待される。量子コンピューティングの分野において、コヒー

レント時間が長く、集積化可能で、多様な相互作用を用いた量子ゲート操作のデザインが可能で、固体素子中の核スピンを利用した量子ビットの実現は、最もインパクトのある結果である。さらに本研究ではCNTを用いることから、室温で動作する量子ビットの実現も期待され、実用の量子コンピュータの開発が進むものと考えられる。これにより量子アルゴリズムの開発を刺激し、量子コンピュータを用いた高速計算の利用が一般的になれば、社会への波及効果は非常に大きい。

3. 研究の方法

(1) ^{13}C CNTの成長

^{13}C CNTの成長は原料をエタノールとし、800の温度下で成長する、CVD法を用いて行った。この方法で成長したCNTは、アモルファスカーボンなどの生成が少なく、結晶性が良いとされており、しかも単層CNTの生成効率が低いことがわかっている。また、基盤の悪影響を受けないように、CNTが両端で吊り下げられているいわゆるサスペンデッド構造を作製することも可能であり、さらに電極を形成して輸送現象の測定を行うことも可能である。この点、研究目的の達成に極めて有利である。ここで原料のエタノールとして市販の ^{13}C で構成されているもの(^{13}C エタノール)を使用すれば ^{13}C CNTが成長する。また、通常のエタノールと ^{13}C エタノールとの混合により、CNT中の ^{13}C の割合を自由にコントロールすることができる。

表面を酸化したシリコン基板に触媒としてコバルトを0.1 nm蒸着し、CNT成長装置において加熱し、 ^{13}C エタノールガスもしくは通常のエタノールとのいくつかの割合の混合ガスを試料室に導入することによって基板の表面全体に多数の ^{13}C CNTを成長させた。

成長とラマン分光による評価を繰り返し行い、良質な試料を得る成長条件を決定した。

(2) ラマン分光

ラマン分光の測定にはJOBIN YVON LabRAM HR-800を使用した。励起光はHe-Neレーザーを使った波長633 nmの光であり、試料上にフォーカスされたスポットの直径は1 μm 程度である。

成長した ^{13}C CNTに対してラマン分光を行い、ラディアルブリージングモードおよびG-band, D-bandの測定を通して、成長したCNTの純度および結晶性の評価を行い、かつCNTの直径分布を求めた。

ラマン分光を用いて、 ^{13}C 置換がCNTのフォノンモードに与える影響を ^{13}C の割合に対する依存性を中心に詳細に調べた。

(3) NMR

^{13}C NTの ^{13}C NMRスペクトルの測定には Chemagnetics CMX-400 spectrometerを用いた。共鳴周波数は100 MHzであり Magic angle spinning (MAS) の回転周波数は3.5 kHzである。縦緩和時間の測定には通常のリターン回復法 (- - /2)を、横緩和時間の測定にはスピンエコー法を用いた。

(4) 輸送現象測定

輸送現象測定試料の作製は以下の方法で行った。

表面を酸化したシリコン基板上に触媒としてコバルトを0.1 nmの厚さで全面蒸着し、エタノールを原料としたCVD法で全面に ^{13}C NTを成長させた。成長させた ^{13}C NTを界面活性剤を含んだ溶媒に分散させ、表面酸化シリコン基板上にばらまき、1本の ^{13}C NTを識別して電子線描画装置を用いて金属電極を作製した。

このようにして作製した試料を4.2Kの低温で測定して、量子ドットとしての特性(クーロン振動やクーロンダイヤモンド)を評価した。電極作製プロセスに関しては電極形成時の表面処理方法や電極金属の種類や面積などがパラメタになる。これらのパラメタを変化させながらCVD成長および電極作製と伝導度測定を繰り返し、低温できれいな量子ドットとしての特性が見られるよう、CNT成長条件とプロセス条件の最適化を行った。

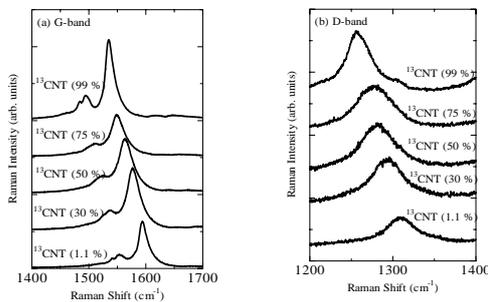
最適化後の測定は希釈冷凍機を用いた数十mKの極低温で行った。

4. 研究成果

(1) ラマン分光

図1は五種類の ^{13}C NTに対するGバンドおよびDバンドの室温でのラマンスペクトルを示している。自然存在比の ^{13}C NT (1.1%)

図1 5種類の試料における室温でのラマ



ンスペクトル。(a)はGバンド、(b)はDバンドの波数領域におけるものである。グラフの縦軸は見易さのためにずらしてプロットしてある。

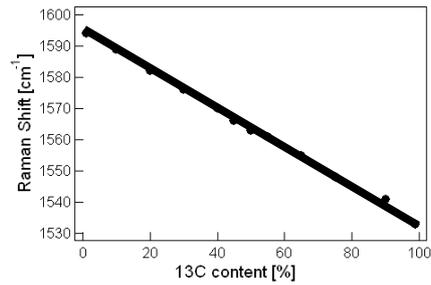


図2 G-バンドのピーク波数(黒丸)の ^{13}C 濃度依存性。実線は文中にあげた式を使って計算したピーク波数を示している。

に対するG-バンドとD-バンドのピーク位置はそれぞれ $\nu_0 = 1594 \text{ cm}^{-1}$ と $\nu_0 = 1309 \text{ cm}^{-1}$ であった。図から明らかなように、G-バンドとD-バンドのピーク位置は原料エタノール中の ^{13}C の濃度が増加するにつれて低波数側にシフトしている。

G-バンドのピーク位置を原料エタノール中の ^{13}C 原子の濃度の関数として示したのが図2の黒丸である。図中の実線は式(F. Simon et al. Phys. Rev. Lett. 95, 017401 (2005))

$$\nu = \nu_0 \sqrt{\frac{12 + c_0}{12 + c}}$$

によって計算したG-バンドのピーク位置を示している。ここで ν と ν_0 はそれぞれ ^{13}C NTと自然存在比のCNTのピーク波数を、 c は ^{13}C NT中の ^{13}C 原子の割合を表し、 $c_0 = 0.011$ である。図のように実験でのピーク位置は上式を使って計算で求めた値とよく一致することがわかった。この結果は、 ^{13}C 原子はCNT中に均一に分布していること、また、 ^{13}C NT中の ^{13}C 原子の割合は、炭素源(エタノール)の ^{13}C 原子の割合により、完全にコントロールできることが明らかになった。

図1に示したラマンスペクトルは、 ^{13}C の割合50%付近で線幅が最大になることが明瞭に見て取れる。G-バンドピークの半値全幅(FWHM)と、G-バンドピークとD-バンドピークの積分強度の比(G/D比)の ^{13}C 濃度依存性を図3に示した。G/D比がほとんど ^{13}C 濃度依存性を示さないのに対して、FWHMは50%付近で幅の広いピークをもつことが明らかになった。FWHMの振る舞いは、 ^{13}C 原子のランダムな分布に起因すると考えられ、定性的には以前に報告されていた理論計算の結果と一致する。しかしながら、このFWHMの振る舞いは定量的には計算と一致しないものであった。このため、統計的手法をつかった半現象論的な計算を行い、ほぼ定量的にFWHMの振る舞いを再現することに成功した。

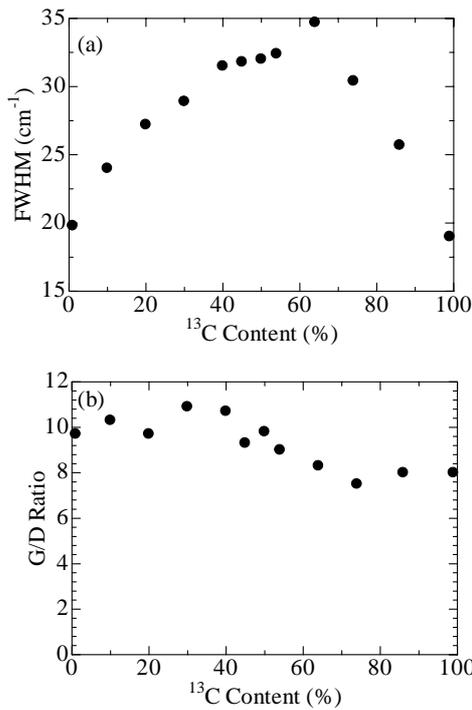


図3 G-バンドピークの(a)半値全幅と(b)G-バンドピークとD-バンドピークの積分強度比(G/D比)の¹³C濃度依存性。

(2) NMR

¹³CNTにおける¹³C NMRスペクトルの共鳴は、111 ppmに観測された。これは以前に報告のあった¹³Cのケミカルシフトと同程度の値である。

¹³C NMR MAS スペクトルは24, 48と74%の¹³C濃度をもつ3種類の¹³CNTについて測定した。縦緩和時間 T_1 の測定での緩和曲線を図4(a)に示す。我々は、この曲線から緩和が2つの成分からなることを発見した。24%の¹³C濃度の試料では $T_{1fast} = 3.8$ ms と

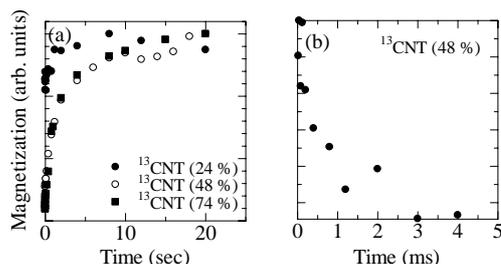


図4 (a)縦緩和時間、および(b)横緩和時間測定のためのNMR緩和曲線

$T_{1slow} = 12.6$ s , 48 %では $T_{1fast} = 626$ μ s と
 $T_{1slow} = 3.8$ s , 74 %では $T_{1fast} = 1.7$ ms と
 $T_{1slow} = 4.3$ s である。現在までのところ、縦緩和時間の¹³C濃度依存性はあまり明瞭ではない。

図4(b)に示した緩和曲線から見積もった48%¹³C濃度の¹³CNTの横緩和時間は、616 μ sであった。この緩和時間は他の量子ビットの候補となっている系に比べて長いものであり、¹³CNT中の核スピン系が量子ビットの良い候補であることを示していると言える。

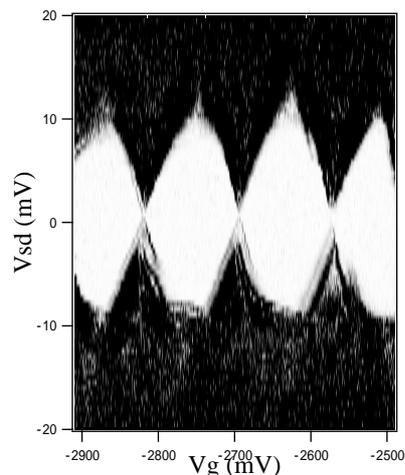
(3) 輸送現象

輸送現象測定のための¹³CNT試料の作製は、成長した¹³CNTを溶媒中に分散させて図5には99%濃度の金属的な¹³CNTの32 mKでの微分コンダクタンスをバックゲート電圧(V_g)とソース-ドレイン電圧(V_{sd})の関数としてプロットした。この試料の室温での抵抗値は約50 k Ω であった。図にあるような明瞭なクーロンダイヤモンドが観測されている。このことは¹³CNTが単電子トランジスタとして動作することを示している。

¹³C原子の核スピンの影響を調べるために、磁場中でラジオ波をあてながら測定を行ったところ、一定の周波数で、コンダクタンスに核スピンの共鳴による可能性があるピーク構造を発見した。詳細な測定とメカニズムの解明は今後の課題である。

今回の輸送現象の測定によって、核スピンを制御する足がかりが得られたと言える。

図5 金属的な¹³CNT (99%)の32 mKでの微



分コンダクタンスをバックゲート電圧(V_g)およびソース-ドレイン電圧の関数としてグレースケールプロットしたもの。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表](計 4件)

山口智弘、飛田聡、黄少雲、田畑博史、石橋幸治、 Nanostructures and electrical transport in carbon nanotubes and Si nanowires (invited)、The 6th Quantum-Transport Nano-Hana International Workshop on Research on Nano-scale Transports in Low-dimensional onductors、2008年10月25日、千葉

山口智弘、大家学、山崎信之、小堺達也、森貴洋、石橋幸治、 Raman, NMR and transport characteristics of ^{13}C enriched carbon nanotubes、International School and Workshop on Nanoscience and Nanotechnology (n&n2008)、2008年10月21日、Frascati, Italy

大家学、山崎信之、森貴洋、山口智弘、本間芳和、石橋幸治、単層 ^{13}C CNTのラマンスペクトルの ^{13}C 濃度依存性、2008年秋季第69回応用物理学会学術講演会、2008年9月3日、愛知

山崎信之、橋場亮、大家学、落合勇一、山口智弘、石橋幸治、 Growth and characteristics of ^{13}C enriched carbon nanotubes、The 34th Fullerene-Nanotubes General Symposium、2008年3月5日、愛知

6. 研究組織

(1)研究代表者

山口 智弘 (YAMAGUCHI TOMOHIRO)

独立行政法人理化学研究所・石橋極微デバイス工学研究室・専任研究員

研究者番号：80300903