

論文の内容の要旨

論文題目 電子エネルギー損失分光を用いた
フラーレン単層膜の電子状態に関する研究

氏名 飯 泉 謙 一

【序】 C_{60} に代表されるフラーレンは、例えばアルカリ、アルカリ土類金属ドーピングによる超伝導の発現など様々な興味深い物性を展開する物質系であり、 C_{60} の大量合成が可能となった1990年以降、急激な勢いで研究が進められている。一方、分子性結晶の超薄膜作製は、その分子固有の性質を生かした新しいデバイスの創成という観点から近年注目をあびている。様々な性質を持ったフラーレンは機能性超薄膜の作製に対して非常に有望な物質系である。機能性分子超薄膜の物性の解明、制御には表面第1層の電子状態、及び界面における相互作用に関する正確な情報といった基礎科学的な知見が不可欠である。

本研究では様々な基板表面上に C_{60} 単層膜を作製し、その電子状態を表面敏感度が著しく高い手法である電子エネルギー損失分光(EELS)を用いて解明した。また逆に C_{60} 単層膜の電子状態から C_{60} 分子-基板表面の相互作用の大きさを見積もる手法を確立した。一方、金属内包フラーレンである $La@C_{82}$ の単層エピタキシャル膜を MoS_2 基板上に作製することに成功し、EELSによりその電子状態を明らかにした。

【種々の表面に作製した C_{60} 単層膜の電子状態】

表面にダングリングボンドが存在する $Si(111)-7\times 7$ 表面、表面ダングリングボンドを異種原子で終端した $Si(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$, $Si(111)-\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ga$, $Si(111)-1\times 1-As$ 表面、及び表面にダングリングボンドが存在しない層状物質である MoS_2 劈開面にそれぞれ基板温度 $100^\circ C$ にて C_{60} 単層膜を作製し、EELSを用いて C_{60} 分子の電子状態を調べた。測定の結果、これらのスペクトルを“Type I”, “Type II”, “Type III” という3つに分類することができた。(図1) C_{60} 分子と基

板表面との相互作用が強ければC₆₀分子の電子構造は変調を受ける。すなわち、これらのスペクトルの差異は表面の活性度を反映していると考えられる。“Type II”(C₆₀/MoS₂, C₆₀/Si(111)-1×1-As)ではスペクトルがバルクC₆₀のものとはほぼ一致し、C₆₀分子と基板表面との相互作用はファンデアワールス力であり、これら2つの表面は不活性であることが分かった。これに対して“Type I”(C₆₀/Si(111)-7×7, C₆₀/Si(111)-√3×√3-Ga)ではスペクトルがバルクC₆₀のものとは大きく異なっており、電子構造が強い変調を受けていることが見いだされた。従ってこれら2つの表面は活性な表面であることが確認された。“Type III”(Si(111)-√3×√3-Ag)ではスペクトル形状がバルクC₆₀と似ているが、C₆₀分子のLUMO (t_{1u}軌道)への遷移に対応する2.2, 3.4 eVのピークが弱化していることが分かる。従ってSi(111)-√3×√3-Ag表面とC₆₀分子間の相互作用はファンデアワールス力より強く、基板からC₆₀分子へごくわずかな電荷移動があると考えられる。

表面の活性度は表面の安定化、結晶成長など多くの点で重要な問題であるにも関わらず、適切な測定手段がなく定量的議論はされていないのが現状である。これに対して上記のように、ある表面上にC₆₀単層膜を作製し、その電子状態から表面の活性度を見積もる「C₆₀分子をプローブとした表面の活性度評価」という手法を確立したと言える。本研究に用いた基板表面の活性度はSi(111)-7×7, Si(111)-√3×√3-Ga >> Si(111)-√3×√3-Ag > Si(111)-1×1-As, MoS₂の順に高いことが分かった。

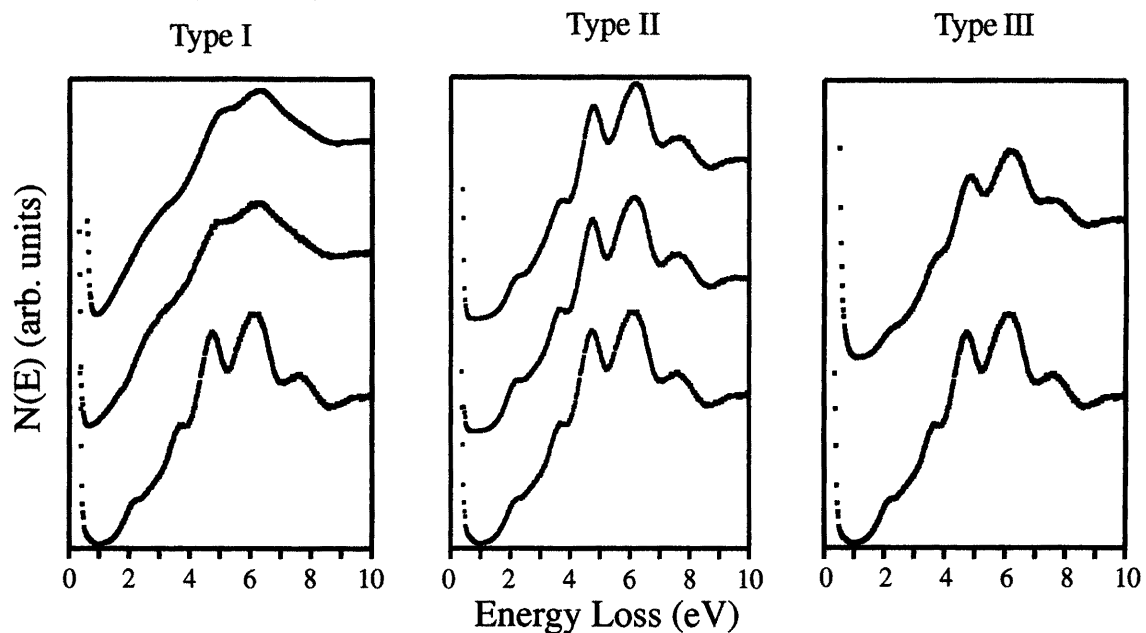


図1 各表面上におけるC₆₀単層膜のEELS測定結果。入射電子エネルギーは40 eV。

【C(1s)内殻励起スペクトルによるC₆₀分子・基板表面相互作用の解明】

前項にてC₆₀/Si(111)-7×7, C₆₀/Si(111)-√3×√3-GaにおいてはC₆₀分子・基板表面相互作用が強いことが分かったが、これがどのような相互作用かはπ-π*遷移を観測していただだけでは議論することは困難である。そこで変調を受けたπ*軌道を直接観測することによって相互作用の本質を探求することができるのではないかと考え、EELSによるC(1s)内殻励起スペクトルを測定した。(図2) その結果、C₆₀/Si(111)-7×7, C₆₀/Si(111)-√3×√3-GaにおいてはC₆₀のLUMO

由来のピークがバルク C_{60} に比べて高エネルギー側にシフトしていること、LUMO+1(t_{1g} 軌道)由来のピークが消失していることが分かった。従って C_{60} 分子・基板表面相互作用はどちらの系においても共有結合的であり、主として C_{60} 分子の LUMO+1 が関与していることが分かった。エネルギー準位の低い LUMOではなく、より高い LUMO+1 が基板の表面準位と結合を作るのは LUMO+1の方が LUMOより空間的な広がりが大きく、摂動を受けやすいためと考えられる。

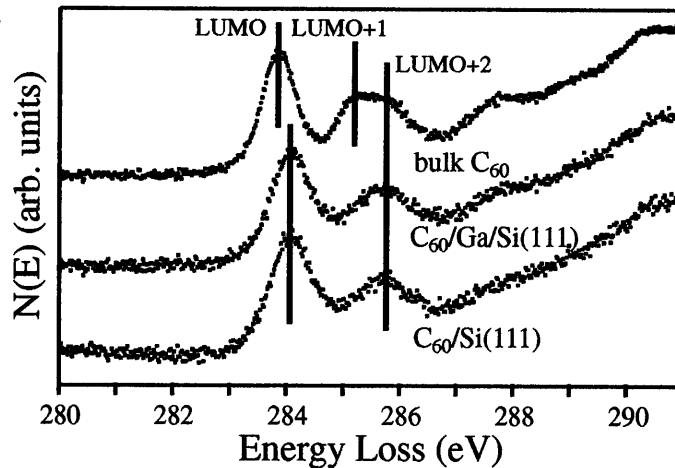


図2 C(1s)内殻励起スペクトル。入射電子エネルギーは450 eV。

【La@ C_{82} のエピタキシャル成長と電子状態】

金属内包フラーレンの中でもその存在が最初に明らかになったLa@ C_{82} は合成量が比較的多く、その電子構造、磁気的性質に関する実験が行われているが、これらは極めて小さなバルク単結晶や蒸着アモルファス膜に対して行われたものである。La@ C_{82} の良質なエピタキシャル膜の作製が実現すれば電気伝導、光起電力効果や様々なガスとの反応性などといった物理的・化学的性質を詳しく研究することが可能となり、応用への道も開拓されることが期待できる。また、La@ C_{82} は内包La原子から C_{82} ケージへ3個の電子が移動し、電子が1つだけ詰まったSOMO (Singly-Occupied-Molecular-Orbital)が存在するという特異な性質を持っており、その電子構造は興味深い。

La@ C_{82} をMBE法を用いて MoS_2 劈開面上にエピタキシャル成長させることに成功した。反射高速電子線回折観察よりLa@ C_{82} 分子は MoS_2 基板上で六方最密格子を組み、その分子間距離は 1.13 ± 0.03 nmとなり、この値は溶媒である CS_2 を含まない六方最密構造La@ C_{82} バルク単結晶の分子間隔とよく一致することが分かった。またLa@ C_{82} エピタキシャル膜の主軸は MoS_2 基板の主軸と平行であった。

La@ C_{82} エピタキシャル膜の電子状態の解明を目的として単層膜に対してEELS測定を行った。図3(a)は入射電子エネルギー20 eVにおけるLa@ C_{82} エピタキシャル膜のEELS測定の結果である。入射電子エネルギーが20 eVの場合、プロービング深さは0.5 nm程度となり、この値はLa@ C_{82} 分子の直径より小さい。従ってLa@ C_{82} エピタキシャル膜の電子構造に関する情報のみが得られることになる。図3(a)では5つのピークが0.9, 1.3, 3.1, 5.4, 6.7 eVに見られ、さらにいくつかの肩が見られる。後方散乱電子強度が小さくなるバンドギャップ領域は見られない。このことはLa@ C_{82} エピタキシャル膜が金属、あるいは半金属の性質を持って

いることを示している。二階微分スペクトルを図3(b)に示す。8つのピークが0.9, 1.3, 1.9, 2.5, 3.1, 4.3, 5.4, 6.7 eVに見られ、これらのピークをロスエネルギーの順にA-G, Pと名付ける。C₆₀, C₇₀及びグラファイトのようなπ電子系では6-7 eVにπプラズモン励起が観測される。従ってピークPはπプラズモン励起によるものと結論でき、その値はC₆₀及びC₇₀のπプラズモン励起エネルギー(それぞれ6.4, 6.3 eV)よりも少し大きい。残りのピークA-Gはπ-π*遷移に対応すると考えられる。

このEELS測定の結果からNagaseらによるLa@C₈₂分子軌道の理論計算を考慮に入れたLa@C₈₂エピタキシャル膜のエネルギーダイアグラムを考案した(図4)。理論計算によるとHOMOとSOMOとの間隔が3.8 eVであるため、まず3.8 eVの間隔を持った2つの準位:L, Sを考えた。ロスエネルギーが3.8 eVより小さい5つのピークは準位Sに関係したものであり、ピークF, Gは準位Lに関係したものと考えられる。その結果5つの準位:H(-0.9 eV), I(-1.3 eV), J(-1.9 eV), K(-2.5 eV), M(-3.1 eV)の存在が明らかになった。ピークA, B, C, D, EはそれぞれH→S, I→S, J→S, K→S, M→S遷移に帰属される。またこれらの準位のエネルギー間隔を考慮すればピークF, GはそれぞれH→L, I→L遷移に対応すると考えられる。

上記のようにMBE法とEELSの組み合わせは大量合成が難しい物質の電子構造の解明に対して非常に有用であることを実証した。またこの組み合わせは理論計算が中心であった他の金属内包フラーレンの電子構造解明のブレークスルーとなる。

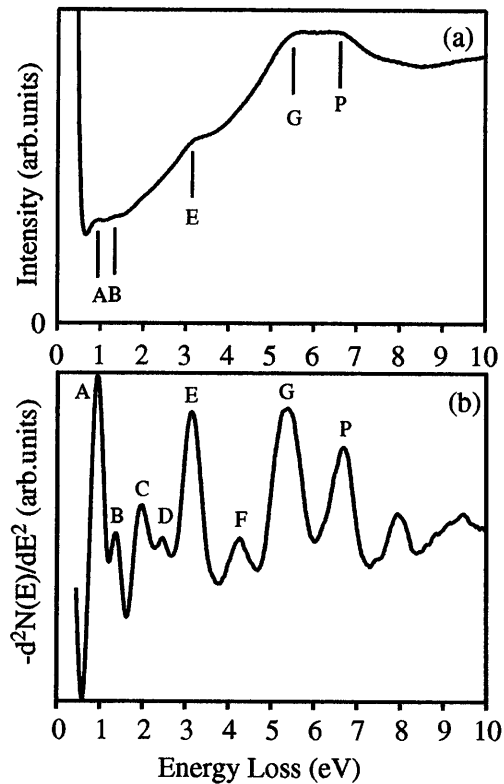


図3 La@C₈₂エピタキシャル単層膜のEELSスペクトル。
入射電子エネルギーは20 eV。

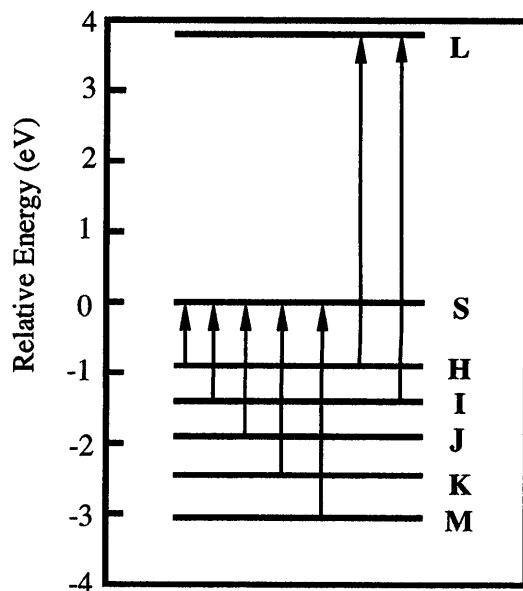


図4 La@C₈₂エピタキシャル膜のエネルギーダイアグラム。