

学位論文題名

走査型トンネル顕微鏡によるカリウムを
ドーピングしたフラーレン薄膜に関する研究

学位論文内容の要旨

フラーレン C_{60} はサッカーボール型という特異な立体構造を持つ「炭素の新しい同素体」であり、1985年にKrotoとSmallyによって発見された。5年後には、Krätschmerらが黒鉛電極間のアーチ放電を用いることで C_{60} の大量合成法を確立した。また、1991年にはカリウムをドーピングした C_{60} が臨界温度18Kで超伝導性を示すことが報告され、 C_{60} の研究は一気に加速した。 C_{60} は π 電子が分子全体に広がった電子状態を持つクラスターであり、その対称性から電子準位が縮退している。この縮退した電子準位により、カリウムをはじめとするアルカリおよびアルカリ土類金属をドーピングした C_{60} 結晶は、他の導電性有機分子結晶と比較して大きな導電率を有する。また、従来の導電性有機分子固体は導電率に異方性のある場合が多いが、高い対称性をもつ C_{60} 分子により構成された結晶は等方的な導電性を示すため、新しい有機導電性材料として注目されている。なかでも、カリウムをドーピングした K_xC_{60} 結晶は、ドーピング量に応じて結晶構造が面心立方(fcc)―体心立方(bct)―体心立方(bcc)構造と変化するとともに、半導体―金属(超伝導体)―半導体―絶縁体と相転移することから、クリスタルエンジニアリング、バンドエンジニアリングの観点からも非常に興味深い。なかでも、比較的臨界温度の高い超伝導体である K_3C_{60} は、明確な超伝導の発現機構が提唱されておらず、数多くの研究が行われている。しかしながら、 K_3C_{60} も含む有機導電体としての K_xC_{60} の基礎データは多くはない。また、 K_xC_{60} の持つ機能を積極的に応用してデバイスを構築する際には、薄膜化した C_{60} 、 K_xC_{60} 表面・界面の構造および電子状態の評価が必要不可欠である。

走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope:STM)は1982年にBinnig, Rohrerらにより開発された表面観察装置である。STMは探針・試料間に流れるトンネル電流をプローブとしているため試料表面の構造および電子状態を原子分解能で観察することが可能である。このSTMを用いて、Au, Si基板上に数原子層成長した C_{60} の分子像がいくつかの研究グループにより観察されており、 C_{60} と基板間の格子不整合や C_{60} 分子から基板への電荷移動に関する報告がなされている。しかしながら、基板の影響がほとんどないと考えられるほど十分な厚さを持つ C_{60} 薄膜および C_{60} その薄膜にカリウムをドーピングした K_xC_{60} 薄膜に関する観察例はほとんどない。また、光電子分光で得られるフェルミ準位近傍における状態密度が理論計算による結果と一致していないことが知られているが、STMを用いたトンネル分光(Scanning Tunneling Spectroscopy:STS)測定により、 K_xC_{60} 薄膜の電子状態に関する知見を得ることが可能であろう。

本研究では、超高真空中で作製した C_{60} および K_xC_{60} 薄膜表面のSTM観察を行うことにより表面構造の評価を行った。STMで観察された分子像から、Au基板上成膜した C_{60} 薄膜はfcc構造の

(311)面を有することがわかった。この結果は、X線回折を用いた測定結果とも一致する。また、この薄膜にカリウムをドーピングすると、 $x=3$ ではfcc構造の(311)面、 $x=4$ はbct構造の(112)面となることがSTMおよびX線回折(X-Ray Diffraction: XRD)により測定された。また、STMを用いて K_xC_{60} 薄膜のトンネル分光を行った結果、カリウムドーピング量の変化に応じて、半導体($x=0$)—金属($x=3$)—半導体($x=4$)的に振る舞うことを示した。

本論文は以下の構成でその詳細を論述している。

第1章では本論文の背景と目的、概要を述べている。

第2章では C_{60} 分子および結晶の構造と電子状態について述べている。また、 C_{60} 結晶にカリウムをドーピングした K_xC_{60} では、 x が連続的に変化するのではなく、 $x=3, 4, 6$ の相しか存在しないことおよびその構造と電子状態について述べている。

第3章では、STMの動作原理について述べ、STMを用いたトンネル分光であるSTSについても簡単に述べている。

第4章では本研究で使用した実験系について述べている。 K_xC_{60} 薄膜は酸素の影響により導電率が著しく低下することが知られている。本研究では、 C_{60} 薄膜へのカリウムドーピング量を K_xC_{60} 薄膜の抵抗率変化から決定しているため、薄膜作製、ドーピングおよび抵抗率測定、STM観察を大気に曝すことなく超高真空中にて行う必要がある。これらを実現可能とするために作製した真空系についても詳細を述べている。

第5章では第4章で述べた実験系を用いた抵抗率測定の結果について述べている。 C_{60} 薄膜をカリウム蒸気に曝すと、薄膜の抵抗率はドーピング直後から急激に減少し、最小値をとり、その後、飽和することが知られている。抵抗率の変化はこの時、 K_xC_{60} の組成は最小値で $x=3$ 、飽和する点で $x=6$ なる。本研究では、この抵抗率変化と組成の関係をj用いてカリウムのドーピング量を決定している。また、 $x=3$ から6の間点で抵抗率変化が小さくなる領域は、XPSの測定結果で報告されているように K_xC_{60} の組成が $x=4$ である。抵抗率のカリウム暴露時間依存性の測定において K_4C_{60} の組成を示唆するような抵抗率変化が測定されている例はない。

第6章では、第5章で述べた抵抗率測定により組成を決定した K_xC_{60} ($x=0, 3, 4$)薄膜表面のSTM観察の結果について述べている。カリウムをドーピングした K_xC_{60} 薄膜のSTM観察の報告例はいくつか存在するが、ドーピング量を制御した試料を用いてSTM観察を行った例はない。STMで観察された分子配列をもとに結晶学的な構造を検討した結果、Au基板上に成膜した C_{60} はfcc(311)面を有することが明らかになった。また、 K_3C_{60} の場合にはfcc(311)面、 K_4C_{60} ではbct(112)であることがわかった。STMを用いたI-V特性の測定結果において、 $x=0$ では約1.5 eV、 $x=4$ では約0.7 eVのバンドギャップが存在しており、構造の変化に伴って、電子状態も半導体的($x=0$)—金属的($x=3$)—半導体的($x=4$)に変化していることを示唆している。

第7章では、 K_xC_{60} 薄膜のSTM観察から得られた結晶構造および配向の方位を確認するために行ったXRD測定の結果について述べている。XRD測定からはSTM観察の結果を支持するX線回折パターンを得た。

第8章では本論文の成果を総括する。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 武 笠 幸 一
副 査 教 授 池 田 正 幸
副 査 教 授 岡 田 亜 紀 良
副 査 助 教 授 末 岡 和 久

学 位 論 文 題 名

走査型トンネル顕微鏡によるカリウムを ドーピングしたフラーレン薄膜に関する研究

フラーレン C_{60} はサッカーボール型という特異な立体構造を持つ「炭素の新しい同素体」であり、1985年にKrotoとSmallyによって発見された。 C_{60} は π 電子が分子全体に広がった電子状態を持つクラスターであり、その対称性から電子準位が縮退している。この縮退した電子準位により、カリウムをはじめとするアルカリおよびアルカリ土類金属をドーピングした C_{60} 結晶は、他の導電性有機分子結晶と比較して大きな導電率を有する。カリウムをドーピングした K_xC_{60} 結晶は、ドーピング量に応じて結晶構造が面心立方(fcc)―体心立方(bct)―体心立方(bcc)構造と変化するとともに、半導体―金属(超伝導体)―半導体―絶縁体と相転移することから、クリスタルエンジニアリング、バンドエンジニアリングの観点からも非常に興味深い。しかしながら、 K_3C_{60} を含む有機導電体としての K_xC_{60} の基礎データは多くはない。また、 K_xC_{60} の持つ機能を積極的に応用してデバイスを構築する際には、薄膜化した C_{60} 、 K_xC_{60} の表面・界面の構造および電子状態の評価が必要不可欠である。

物質表面の構造および電子状態を原子分解能で観察することが可能である走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope:STM)を用いて、Au、Si基板上に数原子層成長した C_{60} の分子像がいくつかの研究グループにより観察されており、 C_{60} と基板間の格子不整合や C_{60} 分子から基板への電荷移動に関する報告がなされている。しかしながら、基板の影響がほとんどないと考えられるほどの十分な厚さを持つ C_{60} 薄膜および薄膜にカリウムをドーピングした K_xC_{60} 薄膜に関する観察例はほとんどない。また、光電子分光で得られるフェルミ準位近傍における状態密度が理論計算による結果と一致していないことが知られているが、STMを用いたトンネル分光(Scanning Tunneling Spectroscopy:STS)測定により、 K_xC_{60} 薄膜の電子状態に関する知見を得ることが可能である。

本論文では超高真空中で作製した C_{60} および K_xC_{60} 薄膜表面のSTM観察ならびに抵抗率測定による表面構造の評価ならびに電子状態の評価を行った結果について述べている。論文の要旨は以下の通りである。

1. STMで観察された分子像から、Au基板上に成膜した C_{60} 薄膜はfcc構造の(311)面を有することがわかった。この結果は、X線回折を用いた測定結果とも一致する。
2. C_{60} 薄膜にカリウムをドーブすると、 $x=3$ ではfcc構造の(311)面、 $x=4$ はbct構造の(112)面となることがSTMおよびX線回折により測定された。カリウムをドーブした K_xC_{60} 薄膜のSTM観察の報告例はいくつか存在するが、ドーブ量を制御した試料を用いてSTM観察を行った例はない。
3. K_xC_{60} 薄膜は酸素の影響により導電率が著しく低下することが知られているため、本研究では、薄膜作製、ドーブおよび抵抗率測定、STM観察を大気に曝すことなく超高真空中にて行った。抵抗率の変化は、 K_xC_{60} ($x=3$)の組成において最小値をとり、飽和する点で $x=6$ となる。また、 $x=3$ から6の間で抵抗率変化が小さくなる領域は、XPSの測定結果で報告されているように K_xC_{60} の組成が $x=4$ である。抵抗率のカリウム暴露時間依存性の測定において K_4C_{60} の組成を示唆するような抵抗率変化が測定されている例は他にない。STMを用いて K_xC_{60} 薄膜のトンネル分光を行った結果、カリウムドーブ量の変化に応じて、 $x=0$ では約1.5 eV、 $x=4$ では約0.7 eVのバンドギャップが存在しており、構造が変化し、半導体($x=0$)—金属 ($x=3$)—半導体($x=4$)的に振る舞っていることが分かった。

本論文はカリウムをドーブしたフラーレン薄膜について、表面・界面の構造および電子状態を評価したもので、有益な多くの知見を得ており、電子材料物性工学ならびに表面科学分野に貢献するところ大きなものがある。よって著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。