

氏 名 藤木 聡

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 798 号

学位授与の日付 平成 16 年 9 月 30 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻  
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy  
Studies of Endohedral Metallofullerenes on Well-defined  
Si Surface

論文審査委員	主査	教授	小川 琢治
		助教授	冨田 博一
		教授	岡本 裕巳
		教授	岩佐 義宏（東北大学）
		助教授	久保園 芳博（岡山大学）

金属内包フラーレン( $M@C_n$ ;  $M$  = 金属原子)は、金属原子をフラーレン分子に内包した分子構造をとり、金属原子からフラーレンケージに電子の移動が生じているため、金属原子の種類を変えることで、 $M@C_n$  の電子状態を制御することができる。さらに、内包された金属原子は、フラーレンケージの中心からずれた位置に存在するので、 $M@C_n$  分子は電気双極子モーメントを有している。また、 $M@C_n$  は直径が $\sim 1$  nm の巨大な球状分子であるため、ナノメートルサイズでの観察や制御が比較的容易である。このような特性から、 $M@C_n$  は、電界効果デバイスや、双極子の配向を利用したメモリを、ナノスケールで作製するための材料としての期待が持たれている。しかしながら、 $M@C_n$  の分子デバイスを作製するために重要な、半導体基板への吸着状態や薄膜成長に関するナノスケールの研究は、ほとんど行われていない。

走査トンネル顕微鏡(STM)は、非常に鋭く尖らせた探針を試料表面から 1 nm 程度に保持して、試料表面を原子レベルの空間分解能で観察できる顕微鏡である。また、観察している表面の局所的な電子状態を調べることも可能であり、これは走査トンネル分光法(STS)と呼ばれる。これまでに、STM/STS を用いた金属や半導体表面に対する研究から、試料表面の構造、電子状態、気体や有機分子の試料表面への吸着、薄膜成長過程などが明らかにされている。

このように、STM を用いることで、試料表面上での  $M@C_n$  分子の構造や電子状態を、ナノスケールで明らかにすることができる。本研究では、 $M@C_n$  の中で最も効率良く精製・分離できる  $M@C_{82}$  を Si(111)-(7 × 7)清浄表面上に蒸着して、STM イメージから、 $M@C_{82}$  の吸着状態と膜成長過程を明らかにした。また、STS によって  $M@C_{82}$  の局所電子状態を調べ、半導体的特性を明らかにした。とくに、これまで精製・分離が困難であるため、ほとんど研究が行われていないマイナー異性体の電子状態を初めて明らかにした。

$M@C_{82}$  は Si(111)-(7 × 7)清浄表面のレストアトム上に高確率 ( $\sim 70\%$ ) で吸着したが、分子の配列は規則性がなくランダムであった。一方、一分子層以下の吸着においては、基板を 200 °C まで過熱しても STM 像に変化は見られず、 $M@C_{82}$  は表面上に固定されたままであった。また、 $M@C_{82}$  分子は第一層が完全に形成されるまでは、第二層の形成は観察されないことから、分子と基板の相互作用が強いことがわかる。さらに、第一層の  $M@C_{82}$  分子では内部構造が観察されたことから、分子の運動が室温においても凍結していることがわかった。STM により第一層と第二層に蒸着された  $M@C_{82}$  分子の高さを評価し、 $M@C_{82}$  の吸着様式が、第一層では Si の dangling bond と共有結合を形成する化学吸着であり、第二層以上では Si 表面からの影響はほとんどなくなり、分子間の van der Waals 力が支配的となることを明らかにした。さらに吸着量を増やしていくと、二次元的に層形成された第一層の上に三次元的な島が形成される Stranski-Krastanov 様式の結晶成長が見いだされた。

この三次元的な島は、基板を 200 °C で加熱すると最密充填構造を形成することが明らかになった。最密充填構造をとる領域は、加熱時間の増加と共に広がり、最終的には 100 nm<sup>2</sup> 以上の大きさとなる。また、最密充填構造を形成する  $M@C_{82}$  は、STM 観察時の電子注入によってポリマー化することがわかった。一方、500 °C で加熱すると、Si と共有結合している第一層の分子を残して  $M@C_{82}$  は昇華することを見いだされた。これらは、第二層以上では、分子の吸着過程を基板温度により制御することによって、 $M@C_{82}$  の積層状態をコントロールできる可能性を示唆している。

STS 測定を  $M@C_{82}$  のメジャー異性体だけでなく、マイナー異性体に対しても行なった。メジャー異性体およびマイナー異性体の最高被占有軌道(HOMO)-最低空軌道(LUMO)ギャップは、それぞれ $\sim 0.7$

および~1.0 eV であり、両者とも微小ギャップ半導体であることを明らかにした。メジャー異性体の HOMO-LUMO gap が、マイナー異性体の値よりも小さい値を示しており、これは、薄膜の電気抵抗率測定から評価したエネルギーギャップ  $E_g$  でも同様の傾向 [1]が見られている。さらに、STS から評価した HOMO-LUMO gap の大きさは、紫外線光電子分光(UPS)から求めた  $E_g$  [2]の2倍程度の値である。この原因として、光電子分光法では、HOMO からフェルミ準位までのエネルギー差を  $E_g$  として評価している可能性がある

- [1] Y. Rikiishi, Y. Kubozono, T. Hosokawa, K. Shibata, Y. Haruyama, Y. Takabayashi, A. Fujiwara, S. Kobayashi, S. Mori, and Y. Iwasa, *J. Phys. Chem.* **108**, 7580 (2004).
- [2] S. Hino, H. Takahashi, K. Iwasaki, K. Matsumoto, T. Miyazaki, S. Hasegawa, K. Kikuchi, and Y. Achiba, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 4261 (1993).

## 論文審査結果の要旨

藤木聡君は、Si(111)-(7 x 7) 表表面上に蒸着された金属内包フラーレン Dy@C<sub>82</sub>, Ce@C<sub>82</sub> および Pr@C<sub>82</sub> の積層過程、分子の構造と電子状態をナノスケールで明らかにするために、走査トンネル顕微鏡 (STM) と走査トンネル分光 (STS) を用いて研究を行った。全六章から構成されている。研究対象とした試料のうち、Dy@C<sub>82</sub> については異性体を未分離であるが、残りの二つについては C<sub>2v</sub> 対称の異性体 I と、C<sub>s</sub> 対称の異性体 II のそれぞれに対して研究を行った。また、金属内包 C<sub>60</sub> 研究に用いた Dy@C<sub>60</sub> は異性体が存在しない。

Si(111)-(7 x 7) 清浄表面上に吸着した M@C<sub>82</sub> の吸着サイトを詳細に調べることにより、Si の三つのアトムに囲まれたレストアトム上で、70% 以上が吸着されることを明らかにした。このサイトは、他の Si 表面サイト上より、M@C<sub>82</sub> と Si 表面との相互作用が強く、ダングリングボンドとケージ炭素との共有結合的な力によって吸着が生じている。また、常温でも運動が束縛されているために、STM 像で M@C<sub>82</sub> のケージの構造 (内部構造) がはっきりと観測される。内部構造は、電子状態密度を反映して、バイアス電圧を変化させると大きく変化する。これまで、常温において金属内包フラーレンの内部構造を見た例はなく、本学位論文が最初のものである。蒸着量を増加させた場合には、Si 表面上に M@C<sub>82</sub> の第一層が形成され、表面上のダングリングボンドを埋めた後に、M@C<sub>82</sub> が島を形成しながら成長していく。この成長は Stranski-Krastanov 成長と呼ばれる薄膜成長様式である。第二層以上では、Si との相互作用が弱まり、ファン・デル・ワールス力が凝集の基本的な力となる。さらに、基板温度を制御することによって、100 nm 四方の Ce@C<sub>82</sub> 異性体 I の最密充填構造を作製することに成功した。また、最密充填構造を構成する分子に電子を注入することによって、分子がダイマー化することを発見した。M@C<sub>82</sub> の STS を研究し、占有軌道と非占有軌道を精度良く求めて、M@C<sub>82</sub> の電子構造を調べた。その結果、M@C<sub>82</sub> は単純なバンド描像から予測される金属ではなく、微小なギャップを有する半導体であることを明らかにした。ギャップエネルギーは異性体 I と異性体 II では、それぞれ、およそ 0.7 eV と 1.0 eV となり、異性体 II において若干大きくなる。この結果は、電気抵抗率から最近求められたモビリティギャップや光電子分光から得られた結果と一致している。占有—非占有軌道間のギャップを精度良く求めた例はないので、本研究は非常に重要である。最後に、分子がフラーレンケージをとるか否かが問題となってきた特異な金属内包フラーレンである金属内包 C<sub>60</sub> について、STM によりケージ構造を確認し、最終的に論争に決着をつけた。これらの研究成果は、フラーレンの物理、表面科学ならびにナノスケールでのデバイス創製に大きな貢献をなすものと考えられ、国際水準から見て高い水準にある。また、公開発表もしており、審査委員会は出願論文が博士 (理学) の授与に値すると全員一致で判断した。

審査委員会において本論文の発表を行わせ、その内容および、関連する基礎知識などについて試問を行った。研究内容は、Si(111)-(7 x 7) 表面上に蒸着された金属内包フラ

ーレン Dy@C<sub>82</sub>, Ce@C<sub>82</sub> および Pr@C<sub>82</sub> の積層過程, 分子の構造と電子状態をナノスケールで明らかにするために, 走査トンネル顕微鏡 (STM) と走査トンネル分光 (STS) を用いて調べたものである。非常に高度な実験研究であるが, 装置の製作からスタートし, STS の正確なデータの採取にまで至っており, 藤木君の高い実験能力と集中力のたまものであると評価できる。データの解析もしっかりしており, 総じて非常にレベルの高い研究内容である。公開発表も優れており, また, これらの結果を査読のある英文の雑誌に発表しており, 語学力も十分と判定される。博士 (理学) の学位授与に十分な学力があるものと, 審査員全員一致で判定した。