STM 探針からのキャリア注入による C₆₀ のポリマー/モノマー化に関する研究

久保 園 芳 博

岡山大学大学院自然科学研究科, 岡山大学理学部附属界面科学研究施設 ☎ 700-8530 岡山県岡山市津島中 3-1-1

(2007 年 5 月 14 日受理)

Study on Polymer/Monomer Reactions Caused by Carrier Injections with Scanning Tunneling Microscope

Yoshihiro KUBOZONO

Department of Chemistry and Biochemistry and Research Laboratory for Surface (RLSS) Science, Okayama University
Okayama 700-8530

(Received May 14, 2007)

Nanoscale manipulation of C₆₀ molecules in a close-packed layer has been achieved by use of scanning tunneling microscope (STM). The evaporation of C₆₀ molecules is performed at a single molecule precision by carrier injection through an application of electric field from STM tip into the close-packed layer, and the voids ascribed to the missing molecules can be freely moved by the carrier injection into the molecules adjacent to the voids. Furthermore, the polymer ring has been formed by the carrier injection from the STM tip into the close-packed layer, and the outer and inner diameters are expanded with an increase in the applied bias voltage. The mechanism for formation of polymer ring is fully discussed by a model based on carrier propagation through the bands of C₆₀ molecules. The carrier propagation has been found to be disturbed by grain boundaries in the close-packed layer.

KEYWORDS : scanning tunneling microscope, C₆₀, nanoscale manipulation, carrier injection, carrier propagation

1. は じ め に

フラーレン最密構造上で, 走査トンネル顕微鏡 (STM) 探針からの電界印加によって生じるナノスケールの現象を解明するための研究を行った。その結果, C₆₀ の最密充填表面に STM 探針から電界印加し, 最密表面にキャリアを注入することによって, フラーレン分子を単一分子スケールで蒸発させたり, 蒸発させたフラーレンの空隙を自在に移動させたりすることができることがわかった¹⁾。さらには, フラーレン分子のポリマー化 (あるいはその逆にモノマー化) を引き起こすこともできる²⁾。これは, ナノスケールで生じるキャリア誘起化学反応である。なお, フラーレンの最密表面の形成の方法に関しては, 文献 1) ならびに 3) をご覧頂きたい。

2. C₆₀ 最密表面への電界印加による単一分子蒸発と分子移動

数百ナノメートルスケールで形成した C₆₀ 最密表面上に, 単一分子スケールで, STM 探針を使って試料電圧 V_s を印加して分子を蒸発させたときの STM 像を Fig. 1 に示す。また, この実験を説明するための模式図を Fig. 1 に示している。このときの探針と試料表面間の距離は, $V_s = 2.0$ V でトンネル電流 $I_t = 1.5$ nA を観測する位置であり, STM を観測する距離 ($V_s = 2.0$ V でトンネル電流 $I_t = 0.2$ nA) よりかなり接近している (通常の STM 観測では $V_s = 2.0$ V, $I_t = 0.2$ nA)。このとき, 試料絶対電圧を 0~2 V まで階段状に印加し, そのときの印加時間 τ を変化させて, STM 探針から分子に与えるキャリア数を制御して, 分子の蒸発数を制御することに成功した。電圧印加の方法を模式的に Fig. 2 に示す。分子の蒸

Fig. 1. (color online). (Top) STM image of close-packed layer of C_{60} with three missing molecules (voids). (Bottom) Schematic representation for formation of voids.

Fig. 2. Schematic representation for application of V_s .

発後に形成される空隙の大きさは τ に依存して大きくなった。現段階ではキャリア数の定量はしていないが、印加キャリア数の増大が、蒸発する分子数の増加を促す傾向がある。形成された空隙は、常温では不安定であり、数十分程度で空隙を埋めるように分子の移動が生じて、空隙で形成されたパターンは破壊されてしまう。空隙で形成したパターン（たとえば **Fig. 3**）に隣り合う空隙があると、数分後には空隙は初期の形状とは大きく変化する。したがって、最密充填表面への空隙の形成は不安定な状態を作りだしている。分子の蒸発による空隙形成は V_s の極性に寄らず可能であるが、 V_s を正に印加して電子を注入すると、表面上にSTM探針から原子ないし原

Fig. 3. (color online). STM image of close-packed layer of C_{60} with many voids.

Fig. 4. (color online). (Top) STM image of close-packed layer of C_{60} exhibiting dark and dim spots. Height profiles of (middle) A-B and (bottom) C-D lines in the STM image (see top).

子クラスターが落ちる傾向があり、正孔注入の方が、観測される表面がきれいである。STM探針にはWを用いており、正の V_s 印加がW表面からの電子の放出

を促し、これと関連して W の表面がクラスターとして剥がれ落ちるようである。

Fig. 4 は、空隙を有する C_{60} 最密表面の高さプロファイルで、A から B のラインでは明るいスポットと少し暗いスポット（中央部分の 3 個-dim spot と記載）が観測される。このときの高さプロファイルでは、中央部分の 3 個のところで、0.2 nm 程度落ち込んでいる。これは、 C_{60} のポリマーに帰属される。一方、C から D においては、明るい部分と非常に暗いスポットが存在している。この暗い部分（dark spot と記載）が、電界印加で分子を蒸発させたのと同じ条件で得られたスポットである。このとき得られた高さプロファイルでは、0.9 nm 以上のくぼみが形成されているのがわかる。したがって、暗い部分では、分子は一分子以上蒸発していることが示唆される。

空隙を開けた位置の隣の分子上で、STM 探針を $V_s = 2.0$ V, $I_t = 1.2$ nA の高さに固定し、電界を印加すると分子が空隙を埋めるように移動して空隙が移動する現象が見いだされる (**Fig. 5**)。このとき、分子の蒸発を促したときの STM 探針位置より探針を離している（ただし、STM 像を観測する位置よりは近づけている）。一方、 $V_s = 2.0$ V, $I_t = 1.2$ nA の高さに固定して最密表面に電界を印加すると、分子の蒸発が観測される確率は $V_s = 2.0$ V, $I_t = 1.5$ nA の位置より低くなることが見いだされた。

Fig. 5. (color online). (Top) STM image before application of V_s . (Bottom) STM image after application of V_s into the target molecule adjacent to voids: the STM tip was placed on the target molecule shown in the top image.

すなわち、探針-表面距離が離れて、電流値が低下し注入キャリア数が減少すると、蒸発確率が小さくなるようである。このように、蒸発の時よりマイルドな条件で電界印加すると、隣に空隙がある分子は蒸発より移動する傾向がある。空隙の移動は自在に行うことが可能であり、最初に作成した空隙パターンから、新たな空隙の形成と移動を組み合わせ文字や絵を描くこともできる。したがって、ナノスケールでの空隙をもとにしたパターンの作成、その変更などが容易である。なお、分子の蒸発と移動はすべて室温で可能である。これまでに、Si 表面や MoS_2 表面での原子の蒸発が報告されてきた^{4,5)}。また、自己組織化単分子膜 (SAMs) 上に欠陥を形成するなどの研究がある⁶⁾。今回の C_{60} を使った分子蒸発の成功は、 C_{60} の空隙サイズが 1 nm と STM で観測しやすく、1 nm サイズの量子ドット形成のための鋳型として利用できることが期待されること、自在に空隙が移動可能であることなどから、これまでのものに比べて幅広い応用が期待できる。

3. C_{60} 最密表面への電界印加による協奏的ポリマーリングの形成

STM 探針から C_{60} 最密表面の一点への電界印加によって、協奏的にポリマーリングを形成することが可能である²⁾。 C_{60} のポリマーリングは STM 探針と試料との間に印加する電圧の極性に依存せず、正の試料電圧 V_s でも、負の V_s でも生じるが、リングの外径ならびに内径は、電圧の大きさが同じ場合には、正の V_s をかけた場合に大きくなる。これは、後述するように、電子と C_{60} の分子間あるいは分子内振動とのカップリングが小さいことによるものと考えられる。

Fig. 6 に C_{60} の最密表面に STM 探針から、 $V_s = +3.3$ V を印加したときに得られたポリマーリングの STM 像を示す。ここで、電界を印加した位置は×印で表しており、印加する位置は最密表面の一点だけである（単一分子スケールで電界は印加されている可能性がある）。電界印加は **Fig. 6** に示すようにパルス状のものであって τ は 30 s に固定している。印加位置から離れた場所に暗くなった部分がリング状に見られるが、これが 1 節で述べた dim spot であって、 C_{60} ポリマーから構成されるリングである。高分解 STM でみると、少し暗くなった部分は明るいスポットとは異なり、内部に模様を観測されており、いわゆる分子の状態密度（波動関数の絶対値の二乗）に起因する模様である。内部に模様が観測されない明るいスポットは、分子が STM の観測時間に比べて高速で回転運動しているからである。暗くなった部分では、二ないし三種類の異なる模様が見いだされるが、内

Fig. 6. (color online). (Top) STM image of the C₆₀ close-packed layer formed by an application of V_s into the center (X). (Middle) High resolution STM image of the part shown in the top image. (Bottom) Schematic representation for application of V_s .

部に模様が観測されるのは、分子運動の凍結に起因するものである。また、同じ V_s において異なる模様が見いだされるのは、分子の凍結方向の違い、形成されるポリマー構造の違いなどが考えられる。STM 探針からのキャリア注入による C₆₀ のポリマー形成は、すでに報告されており⁷⁾、ポリマーの構造としては、Fig. 7 に示すような [2+2] シクロアディクション型の構造が提案されている。したがって、ポリマーの配向方向の違いが、観測される模様の違いとして現れている可能性が高い。さらに、Fig. 8 に示すように、高さ方向のプロファイルをとると、暗くなって模様が見えている部分では、明るいものに比べて、STM 像の薄膜堆積方向（面外方向）での有意なへこみが観測された。また、面内方向においても、暗いスポットの配列しているところでは、明るいスポットが配列している部分より一分子あたり 0.1 nm だけ縮んでいる。これらの結果は、C₆₀ 分子の面外と面内方向でのポリマー化（Fig. 7 に予想されるポリマーの結

Fig. 7. Molecular structure predicted for C₆₀ polymer.

Fig. 8. (color online). (Top) High resolution STM image of polymers, which is the same as the middle image of Fig. 6. (Bottom) Height profile of the line A-E shown in the top image.

合形態を示す)が生じているものと考えられる。ただし、面内でもポリマーリングの方向（Fig. 6, 8 に示した A-E ラインに垂直な方向）でのポリマー化は観測されない。したがって、ポリマー化は二次元的に生じている。ポリマーの構造の決定については、いくつかの考えられるポリマー構造に対して電子密度分布を理論的に求めて、STM 像と詳細に比較検討することなどが必要である。

Fig. 9 に示すように、STM 探針から印可する電界パルスを打ち続けながら調べていくと、印加する V_s の絶対値を大きくすると、リングの外径と内径はともに大きくなることが見いだされた。これは、正の V_s を印加したときでも負の V_s を印加したときにでも見られる現象である。また、リングが形成された場合に、次に電界パルスを印加すると、リング内部にポリマー化した部分が多数現れることがある。しかしながら、長時間電界パルスを印加し続けると、ある一定のポリマーリング構造にな

Fig. 9. (color online). Sequential carrier injection into the C_{60} close-packed layer.

って、変化が見られなくなる。このときには、内部にポリマーの存在はほとんど見られない。このことは、短い時間の電界パルス印加の場合、完全な定常状態のポリマーリングを形成しているわけではなく、長時間の電界印加を経て定常状態として、最終的なポリマーリングが形成されたと解釈することができる。したがって、短い時間のパルス印加でポリマーリングの形成された状態はエネルギー的には局所安定状態にあるといえる。また、形成されたポリマーリングは、 100°C 以上に表面を加熱した後は消滅してしまう（モノマー化する）ことも観測された。

ポリマーリングの形成の機構として、我々は以下のモデルを提案する。STM 探針に電圧を印加することによって注入される正孔や電子（キャリア）が最密充填表面の C_{60} 分子の形成するバンドを伝搬していくと仮定する。ここで、STM 探針に印加する電圧に応じて、伝搬する伝導バンドは異なる可能性があるが、印加する V_s の絶対値が 3.3 V の場合、注入される電子は三重縮退した LUMO もしくは LUMO+1 軌道が形成するバンドを伝導するものと考えられる。一方、正孔の場合は五重縮退した HOMO ないし九重縮退した HOMO-1 の作るバンドを伝導するはずである。しかし、キャリアは伝導する過程で、 C_{60} 分子の分子間ないし分子内振動とカップリングしてエネルギーを消費するので、伝導の過程で Fig. 10 に示すように急速にエネルギーを失うものと期待される。 C_{60} 分子のモノマーとポリマー（ダイマー）のエネルギーレベルは、Fig. 10 に示すように、モノマー分子のポリマー化に必要なエネルギー E_p は、ポリマーがモノマー化するのに必要なエネルギー E_d より小さい。したがって、 E_p より大きなエネルギーを有するキャリアは、ポリマー化を引き起こすことができる。一方、 E_d より大きなエネルギーを有するキャリアはモノマー化を引き起こすことができる。ただし、 $E_d > E_p$ なので同時にポリマー化も引き起こすことができる。Fig. 10 に示すように、リングの内径に対応するところが、キャリアのエネルギーが E_d をもつ位置に対応し、リング外径が

Fig. 10. (color online). (Left) Energy diagram of carriers, and (Right) potential curve for monomer-polymer reaction.

E_p のエネルギーの位置に対応すると考えれば、リングが形成されている部分ではポリマー化だけが生じており、内径より内側ではモノマー化とポリマー化の両方が生じていると解釈可能である。さらに考慮すべきことは、内径内部では最終的にポリマーがほとんど観測されず、モノマーだけが観測されている事実である。これは、ポリマー化とモノマー化の生じる確率が異なることに起因している。すなわち、モノマー分子は常温で自由回転しているので、キャリアは $[2+2]$ シクロアディクションを引き起こすのに最適な配置を取る必要がある。また、その際、有効にその分子上にキャリアがトラップされている必要がある。このことは、Fig. 10 に示した反応が Woodward-Hoffman ルールに従って、生じる反応であるので、一個の分子は必ずキャリアをトラップしてイオン化する必要があることに基づいている。最適配置とは、Fig. 7 からわかるように、 C_{60} 分子の六員環の共有ボンドが隣り合う配置である。一方、モノマー化の場合には、そのような最適配置を考慮する必要はない。これより、六員環の共有ボンドが隣り合う配置を取る確率が、ポリマー化とモノマー化の生じる確率の差として直接に STM 像に反映することになる。結果として、ポリマー化の生じる確率が、脱ポリマー化を生じさせる確率より極めて小さいことが、 E_d より高いエネルギーを有するキャリアの領域でポリマー化がほとんど見いだされない原因である。定常状態においては、その確率の差を直接反映して、内径より小さい領域にはほとんどポリマーの痕跡は観測されなくなる。

Fig. 11 は、二つの成長方向の異なる C_{60} 最密構造が接触している境界付近に、STM 探針から電界を印加したときのポリマーリングの STM 像である。成長方向の異なる最密表面の接触したグレインバウンダリーをはっきりと観測可能である。正の V_s を印加して電子を注入したときも、負の V_s を印加して正孔を注入したときも、境界付近を越えてリングがほとんど広がっていない。これは最密表面のグレインバウンダリーがキャリアの伝搬

Fig. 11. (color online). STM images of the polymer rings formed by carrier injections near grain boundaries.

を妨げており、キャリアはトラップされ、それより先ではポリマー化が進行していないためではないかと考えられる。したがって、最密表面のグレインバウンダリーが、散乱体となってキャリア伝搬に影響を与えているのである。一方、最密表面最上層に、前述した分子の除去のテクニックを使って、粗く分子を除去した部分を形成した場合には、リングの形に影響は見いだされなかった。この結果は、中村らによって報告された“ポリマー化が通常のステップエッジは越えるが積層欠陥のあるステップエッジを越えては広がらない”という結果⁷⁾と一致している。これらの結果から、伝搬が表面だけで起こるのではなく、積層している数層のC₆₀層を伝搬していることが示唆される。また、先述した面外方向でのポリマー形成からも、そのような伝搬機構が支持される。すなわち、キャリアは注入点から動径的に広がって伝播過程で徐々にエネルギーを失い、あるエネルギー領域まではモノマー化を支配的に生じさせ、さらにエネルギーを失うともはやモノマー化は生じずポリマー化のみを引き起こしている。また、モノマー化ならびにポリマー化の反応が生ずる際には、キャリアはトラップされて反応が進行する (Fig. 10)。

電子と正孔によるリング外径ならびに内径の違いは、縮退度の大きなHOMOやHOMO-1を伝導する正孔においては、正孔-格子相互作用が大きいためにエネルギーが急速に低下してしまうこと、すなわち有効質量が大きいので動ける距離が小さくなることに関連しているものと考えられる。このことは、有効質量の比と関係するゾンマーフェルトパラメータの比が、

$$\gamma_{\text{exp}}/\gamma_{\text{b}} = 1 + \lambda \div 1 + N(\epsilon_{\text{F}})V$$

によって、フェルミ面の状態密度 $N(\epsilon_{\text{F}})$ と密接に関係していることから理解される。ここで λ は質量増大因子で、 γ_{exp} 、 γ_{b} および V はゾンマーフェルトパラメータの実験値と自由電子での値、およびキャリア-キャリアの引力相互作用である。

ここで示した簡単なモデルについては、今後検討すべき課題が多いが、これらの結果は、ナノメータスケールの構造体（たとえば量子ドットなどの）の作製やナノスケールでの電子デバイスの動作過程で現れる様々な付随現象（たとえば電界がかかるときに化学反応が付随して生じるなど）などに関係して興味深い。現在、我々は他のフラーレンを使った空隙形成ならびにポリマー化反応について研究を進めている。また、本研究は、シリコン半導体清浄表面上で形成したC₆₀最密表面を使っているため、基板の上に数層したC₆₀層での反応である。今後、基板上の第一層から最密表面が形成できる金属表面を用いて同様の研究を行う準備を行っている。

本研究は、JST-CREST 博士研究員の野内両博士（現大阪大大学院基礎工学研究科）、岡山大学博士研究員の藤木聡博士（現(株)メイテック）との共同研究である。また、東北大学金属材料研究所 岩佐義宏教授、北陸先端科学技術大学院大学マテリアル研究科 藤原明比古准教授、理化学研究所 塚越一仁博士、筑波大学物理系 岡田晋博士に有意義な議論を頂きました。紙面を借りて感謝致します。なお、本研究は、JST-CREST および学術振興会科学研究費補助金などの研究助成によって達成された。

文 献

- 1) S. Fujiki, K. Masunari, R. Nouchi, H. Sugiyama, Y. Kubozono and A. Fujiwara : Chem. Phys. Lett. **420**, 82 (2006).
- 2) R. Nouchi, K. Masunari, T. Ohta, Y. Kubozono and Y. Iwasa : Phys. Rev. Lett. **97**, 196101 (2006).
- 3) S. Fujiki, Y. Kubozono, Y. Rikiishi and T. Urisu : Phys. Rev. B : **70**, 235421 (2004).
- 4) S. Hosoki, S. Hosaka and T. Hasegawa : Appl. Surf. Sci. **60/61**, 643 (1992).
- 5) I.W. Lyo and P. Avouris : Science **253**, 173 (1991).
- 6) Y. Okawa and M. Aono : Nature **409**, 683 (2001).
- 7) Y. Nakamura, F. Kagawa, K. Kasai, Y. Mera and K. Maeda : Surf. Sci. **528**, 151 (2003).