Si 表面におけるフラーレン吸着

橋詰 富博*・王 向東*・桜井 利夫*

(受付1993年1月28日, 掲載決定1993年4月3日)

Fullerenes Adsorption on the Si Surfaces

Tomihiko HASHIZUME, Xiang-Dong WANG and Toshio SAKURAI

(Institute for Materials Research (IMR), Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980)

(Received January 28, 1993, Accepted April 3, 1993)

Adsorption of C_{60} and C_{84} on the Si(111) 7×7 and the Si(100) 2×1 surfaces has been studied in detail using field ion-scanning tunneling microscopy/spectroscopy (FI-STM/STS). C_{60} is stable on the Si(111) and Si(100) surfaces without rotation at room temperature because of the strong bonding with Si dangling bonds. As a result, the intramolecular structures of C_{60} , reflected by the local charge density of states, were observed by STM. On the Si(100) surface, C_{60} shows Stranski-Krastanov-mode island growth. The first and the second layers from partial $c(4 \times 4)$ and $c(4 \times 3)$ configurations, but fcc(111) single-crystal growth appears from the third layer. By depositing C_{84} on the Si(100) surface at about 100°C , we succeeded in growing C_{84} single crystal for the first time, and determined its crystal structure to be the fcc type by STM observation. By comparing the C_{60} intramolecular structures with the calculated band structure (Kawazoe's group, Tohoku Univ.), the adsorption orientations of the C_{60} were determined.

1. はじめに

C_{60} は, 1985年のKroto 達による発見^{1,2)}以来, ダイヤモンド構造・グラファイト構造に次ぐ新しい第三のカーボン構造として注目をあびていた。その後, 1990年のKrätschmer 達によるベンジン溶媒を用いた分離・精製の成功^{3,4)}により急速に研究に進展がみられ, 1991年の初めの K_xC_{60} の超伝導発現の発見⁵⁾がこれら輪をかける勢いとなっている極めて興味深い研究対象である⁶⁾。 K_xC_{60} はアルカリのドーパ量を変化させて不導体, 半導体, 金属, 超伝導体と電気的性質を変化でき^{7,8)}, 金属原子を含まない C_{60} -(テトラキス(ジメチルアミノ)エチレン)_xが強磁性を示すことも報告され⁹⁾, 新素材としての観点からも非常に注目されている。安定なフラーレンとして C_{60} , C_{70} を初め更に炭素数の大きなものまで精製されつつあり, これらの特性が種々の研究法で調べら

れている¹⁰⁾。STMも有力な手法の一つであり, Au(111),^{11,12)} Au(100),¹³⁾ Cu(111),¹⁴⁾ Ag(111),^{11,12)} Au(100),¹³⁾ Cu(111),¹⁴⁾ Ag(111),¹⁵⁾ HOPG (highly-oriented pyrolytic graphite) (0001),¹⁶⁾ GaAs(110),¹⁷⁾ Si(111),^{18,19)} 及び Si(100)²⁰⁾ における C_{60} の吸着・薄膜生成の研究に用いられ, fcc(111)面方位を持つ単結晶が成長すること^{11,12,14-17)}, 金属表面では原子ステップ端に偏析すること^{11,12,14,15)}, 一方向に収縮された電子状態をもつこと¹³⁾, 表面との強い結合により C_{60} が固定されること¹⁸⁻²⁰⁾などが明らかにされてきた。Si表面における C_{60} の吸着の研究は将来 C_{60} や金属内胞フラーレンを電子デバイスとして応用するときに, 特に重要である。本稿ではFI-STM/STS(電界イオン-走査トンネル顕微鏡/分光法)^{21,22)}によるSi(111) 7×7 及びSi(100) 2×1 表面における C_{60} と C_{84} の吸着の研究^{18,20,23)}を紹介し, 高分解能STM像において観察されるフラーレンの分子内部構造と個々の分子の電子状態について議論する。

* 東北大学金属材料研究所 (〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)

2. 実験方法

本 STM 研究には汎用型 FI-STM 装置²⁴⁾を用いた。FI-STM 装置は、室温で稼動する電界イオン顕微鏡 (FIM)^{25,26)}を用いて、STM 探針先端を観察・調整することにより、ほぼ100%の信頼性で原子レベルの分解能を実現できる高性能 STM である^{27,28)}。主ポンプは1200 l/s のイオンポンプで到達真空度は 4×10^{-9} Pa また、Si 試料を1200°Cで通電加熱中にも真空度は 2×10^{-8} Pa を越えない。

Si (111) 及び Si (100) 試料は市販のウェハー (それぞれ、ドーパント P, n 型, $3 \Omega\text{cm}$; ドーパント As, n 型, $0.1 \Omega\text{cm}$) から $4 \times 19 \text{ mm}^2$ に切りだし、メタノールで拭いて超高真空中に導入した。試料は700°Cにおいて5時間の脱ガスの後、1200°Cにおいて数回アニールを繰り返して清浄表面を得て、STM により Si (111) 7×7 DAS²⁹⁾ 及び Si (100) 2×1 ダイマー^{30,31)} 構造を確認した。この方法は、真空度が十分良い場合に特に有効で、表面欠陥濃度が極めて小さい ($\leq 1\%$) 表面を得ることができる。高純度フラレン (C_{60} は99.95%³²⁻³⁴⁾, C_{84} は98%³⁵⁾) は、Fig. 1 の蒸着源を用い、タンタルを330°C (C_{60}) 及び400°C (C_{84}) に加熱し昇華させた。これらのフラレン純度は実験前後の蒸着源における純度であるが、このような高純度のフラレン試料を用いた研究は、未だ少なく、データの詳細な解析には不可欠な実験条件である。フラレンの吸着量は STM 像における分子の個数を数えて決定した。 C_{60} の蒸着にかんしては Si 試料温度は室

Fig. 1 The fullerene dispenser, made of tantalum except for insulator parts. Fullerene sublimates by resistively heating the dispenser.

温で行い、 C_{84} の単結晶生成においては、 C_{84} の蒸着中に Si 試料を100°Cに保持した。STM 像の観察では、トンネル電流 (I_t) は20 pA に固定した。STS 測定は試料のバイアス電圧 $V_s = -1.6 \text{ V}$, $I_t = 100 \text{ pA}$ の条件で探針—試料間隔を一定に保ち、電流電圧特性は $V_s = -2.5 \text{ V} \sim +2.5 \text{ V}$ の範囲で測定した。

3. 実験結果及び考察

3.1 Si (111) 7×7 表面における C_{60} 吸着

Fig. 2 は、0.02 ML (1 ML は C_{60} がバルク fcc 結晶の (111) 面を構成する吸着量により定義) の C_{60} が吸着した Si (111) 7×7 表面の STM 像で、図の右上から左下に向い Si 基板の単原子ステップが存在し、菱形の模様が 7×7 単位胞である。Fig. 2 で大きく明るく (白く) 見えるのが C_{60} で、個々の C_{60} にはいくつかの吸着位置が存在し、幾何学的高さと電子状態が異なるため、STM 像で観察される見かけの高さにも分布がみられる。 C_{60} 分子は、ランダムに安定に吸着し、ステップ、欠陥との特別な相互作用はみられない。Fig. 3 は、多くの STM 像を解析した結果で、吸着位置 (4 種) とそれぞれの吸着位置にたいする相対的な吸着確率を示している。特徴として、(1)3 個のアドアトムに吸着する 3-fold Hollow 位置が支配的である (詳しくは、3-fold Hollow 位置の内でレストサイト原子の真上の位置 (6 箇所) と較べて、レストサイト原子 3 個と近接する 7×7 単位胞の半分の中心位置 (2 箇所) への吸着確率が大きい)、(2)DAS 模型の積層欠陥側に選択的に吸着する (2:1) ことが挙げられる。(1)は、それぞれの吸着位置に対する Si のダングリングボンド (アドアトム、レストサイト

Fig. 2 STM image of C_{60} on the Si(111) 7×7 surface with coverage 0.02 ML ($V_s = -2.0 \text{ V}$).

原子、コーナーホール原子)の数と吸着確率が強い相関をしめすことから、 C_{60} 分子がSiのダングリングバンドと強い相互作用を持つとすれば良く理解できる。また、 7×7 DAS 模型においては、積層欠陥側のほうが積層欠陥のない側よりも占有電子状態密度が大きいことがわかっている³¹⁾、(2)は、Siの占有電子状態が多い吸着位置への C_{60} の吸着確率が高いことを意味して、Siのダングリングバンドから C_{60} への電荷の移動(charge transfer)が示唆される。 C_{60} は12個の5環鎖と20個の6環鎖からなるかご型構造でダングリングバンドは全くなく、電子論的に非常に安定で化学的活性も低いとされている。しかし、電気陰性度の異なる原子(Si、アルカリ金属など)の間では電荷の移動が可能であるという興味深い性質を持っている³⁶⁾。実際に、コーナーホール位置に吸着した C_{60} の周囲(半径20 Å程度の領域)のアダトムのSTM像の見かけの高さが、対応するアダトムと比べて0.4 Å程度低く観察されていて、電荷の移動により説明されている¹⁸⁾。

数十層以上に吸着量を増すと基板のSiに配向したFcc (111)多層膜を形成することがXuらにより報告されている³⁷⁾。上述の吸着量の少ない場合との関連等の詳細はまだ明らかではない。

3.2 Si (100) 2×1 表面における C_{60} の吸着と単結晶薄膜形成

Fig. 4は、 C_{60} が0.01 ML吸着したSi (100) 2×1 表

Fig. 3 The initial adsorption site model of C_{60} on the Si(111) 7×7 surface.

面のSTM像である(ドリフトを補正してないために右上から左下の対角線の方が1割ほど長くなっている)。Si (111)の場合と同様に、 C_{60} とステップ、欠陥との特別な相互作用は観察されずに、 C_{60} 安定にランダムに吸着している。この表面においてはSTM走査のバイアス V_s の絶対値を小さく(< 2 V)選ぶと、時折、 C_{60} 分子が走査探針により引きずられ、より安定な位置へ移動すること(Fig. 4の矢印)が観察された。個々の C_{60} 分子は2本のダイマー列の間の溝に吸着していて、安定な吸着位置の存在を示唆している。Fig. 5は、吸着量を増して約1 MLの C_{60} を吸着した表面のSTM像である。個々の明るい点が C_{60} 分子で、くらい領域は C_{60} が存在せず基板のSiが表面に出ている部分である。この表面では、4回対称(Fig. 5の左上)と6回対称(Fig. 5の右下)の局所規則構造がランダムに混在しているのが観察できる。これらのSTM像を詳細に調べ、1 MLまでの吸着構造をまとめたのがFig. 6である。吸着量が小さい(~ 0.05 ML)ときは、個々の C_{60} 分子は孤立していて、4個の隣接したダイマーの間(Fig. 6A位置)に吸着し、アルカリ金属と同様に^{22,38-40)}室温において周囲のダイマーのバックリングを安定化する。Si (100)面のダイマーの再構成については、最近、理論的にも実験的にも低温におけるバックリングダイマーの安定性が明らかにされている⁴¹⁾が、吸着により室温においてもバックリングが安定化されているところが興味深い。 C_{60} とSiとの結合が強いためにSi表面での C_{60} の移動はほとんどなく、吸着量が増すと、次の C_{60} 分子はそれまでに吸着していた C_{60} 分子と近接して吸着する確率が増加して、表面構造としては、Fig. 6(a)のB(Aとの最近接分子間

Fig. 4 STM image of C_{60} on the Si(100) 2×1 surface with coverage 0.01 ML ($V_s = -2.0$ V).

Fig. 5 STM image of C_{60} on the Si(100) 2×1 surface with coverage approximately 1 ML ($V_s = -4.0$ V).

Fig. 6 The adsorption site model of C_{60} on the Si(100) 2×1 surface.

距離 (=nnd) は $10.9 \text{ \AA}$ 位置に吸着する可能性が生ずる。実際には吸着量が $\sim 0.1 \text{ ML}$ では $nnd = 12 \text{ \AA}$ が STM により観察された値である。後述のように Fig. 6 の A, B, B' が吸着量が約 1 ML での安定位置であること、また、バルクの fcc 結晶においては $nnd = 10.0 \text{ \AA}$ であることを考慮すると、Si(100) 表面の C_{60} 分子間には斥力が働いていることが推論できる。このことから、Si(100) 表面においても Si(111) 表面と同様に Si から C_{60}

Fig. 7 STM image of C_{60} on the Si(100) 2×1 surface with coverage 2 ML ($V_s = -3.5$ V), showing multilayered island structure.

への電荷の移動があり斥力の原因になっていると推察できる。吸着量が $\sim 1 \text{ ML}$ での局所規則性は 4 回対称のものは $p(4 \times 4)$ 構造 (Fig. 6(a)) で、6 回対称と思われたものは実は疑似 6 回対称で $c(4 \times 3)$ 構造 (Fig. 6(b)) である。この局所規則構造における C_{60} の数密度をバルク fcc (111) 面と比較すると、 $p(4 \times 4)$ 構造では 27%, $c(4 \times 3)$ 構造では 2% 小さいことがわかる。Si (100) 2×1 上の C_{60} 表面第 1 層は平均的にはバルクよりも歪んだ表面 (strained surface) であるといえる。

更に吸着量を増して、約 2 ML 吸着すると、Fig. 7 にみられるように、Stranski-Krastanov 型の島状成長を示す。この STM 像でコントラストを変えてみると、1 層目と 2 層目には局所的な規則性しか観られないことがわかる。Fig. 8 は 5 層の島状薄膜の拡大図で、3 層目以降ではきれいな 6 回対称性をしめす fcc (111) 単結晶を構成している (Fig. 8(b))。Si との強い結合と電荷の移動により完全な規則性が得られなかった 1 層目、2 層目に対して 3 層目以降ではそれらの影響がなくなり C_{60} 本来の性質である van der Waals 力による単結晶を構成していると考えられる。ただし、この単結晶においても、 $nnd = 10.4 \text{ \AA}$ でありバルクにたいして依然として 8% 数密度が小さくなっている。

この様にエビタキシャル成長した C_{60} に K をドーブすると、電子状態の変化は STS で観測されるが STM 像には全く相違は観察されなかった。

3.3 Si (100) 2×1 表面における C_{84} の吸着と単結晶生成

炭素数の大きなフラレーンの形状・物性を調べるこ

Fig. 8 STM image of C_{60} single crystal on the Si(100) 2×1 surface ($V_s = -3.5$ V). (b) Magnification of the top layer ($V_s = -3.0$ V).

Fig. 9 STM image of C_{60} on the Si(100) 2×1 surface with coverage approximately 1 ML ($V_s = -4.0$ V).

は、応用上も、また、フラーレン形成素過程を調べる上でも重要であるが、 C_{84} についてはその形状についても正確には決定されていない。Fig. 9は C_{84} の形状評価のために、別々の蒸着源を用いて C_{84} と C_{60} を共吸着したSi(100) 2×1 表面のSTM像である。 C_{60} が完全な球状であることはわかっているの、これらのSTM像を解析して、(1)Si(100) 2×1 表面において C_{84} は C_{60} と同様に安定なダイマー列間に吸着し、(2) C_{84} は C_{60} と較べ約10%径が大きく、(3) C_{84} 分子は完全に球状とはかぎら

Table 1. Isomers and sizes of the C_{84} molecules.⁴²⁾

	d_x	d_y (Å)	d_z
D_2 (Gap)	9.66	8.56	5.97
D_2 (RISM)	9.38	8.53	6.53
D_2 (Energy)	8.45	8.16	7.79
D_2 (Other)	8.16	8.14	7.31
D_{2d}	8.50	8.44	8.44

ず、長軸と短軸との差が約1 Å以下である。(4)短軸の長さは小さく見積もっても約7.5 Åよりは大きいとの予備的な結果を得ている。現時点で、計算により得られている種々の C_{84} のアイソマーの形状 (Table 1)⁴²⁾と較べると、存在が明らかになっている D_{2d} (長軸8.55 Å, 短軸8.44 Å) 及び D_2 (Energy) Iowaのグループによる⁴³⁾(長軸8.45 Å, 短軸7.79 Å)の2種類が良くあっている。統計誤差を減らすべく、詳細な実験が進められている。

さらに、Si(100) 2×1 表面を約100°Cに保ちながら C_{84} を吸着して、単結晶薄膜の生成に成功した (Fig. 10)^{23,44,45)}。最表面で6回対称性を示すことは拡大図 (Fig. 10(b))で明らかであるが、Fig. 10(a)でA-Aよりも左下の部分は6回対称であるのになし、A-A右上の部分は4回対称を示しており、A-Aよりも左下の部分と約25°の画角度をなしている。したがって、 C_{84} 単結晶が van der Waals 結晶で立方晶であると考え

Fig. 10 STM image of C_{84} single crystal on the Si(100) 2×1 surface ($V_s = -4.0$ V). (b) Magnification of the top layer ($V_s = -4.0$ V).

ると、得られた C_{84} の単結晶は C_{60} と同様に fcc である。Fig. 10(b) において、 C_{60} の場合にくらべ、個々の C_{84} の高さのばらつきが大きいことがわかる。このことは、 C_{84} の形状が完全に球状でないこと及び C_{84} のアイソマーに 2 種類以上が存在することが原因になっていると考えられる。

3.4 C_{60} の内部構造の STM 観察と電子状態

Si (111) 7×7 及び Si (100) 2×1 表面における C_{60} の STM 像において、個々の C_{60} 分子内部のコントラストが観察された。このことは、まず、バルク内部では $10^{10}/s$ という高速で回転していた¹⁰⁾ C_{60} 分子が、表面においては Si との強い結合により回転をしていないことを示唆しているだけでなく、 C_{60} の吸着構造・電子状態について興味ある情報を与えている^{14,18,20,45,46)}。一般に分子の吸着構造は、表面原子に対する吸着位置 (adsorption position)、吸着位置の対称性 (adsorption symmetry) 及び基板にたいする分子の配向 (adsorption orientation) に分けて考えられるが、表面における吸着位置の対称性が分子の配向を支配し、これが STM 像の内部構造に反映していると考えられる。

Fig. 11 は Si (100) 2×1 表面に約 1 ML 吸着した C_{60} 分子内部で観察された内部構造で、おのおのの C_{60} 分子に 3 本または 4 本のすじ状の模様がみえている。 C_{60} の吸着位置の周期性を詳しく解析して、この筋の方向は Fig. 6 の $[110]$ 方向、即ちダイマー列方向に直交する方向であることがわかった。また、なかにはすじ状でない

Fig. 11 The intramolecular structures of C_{60} observed on the Si(100) 2×1 surface ($V_s = -1.6$ V).

模様の C_{60} も観察できる。この内部構造は、STM の走査バイアスに対応したエネルギー (Fig. 11 の例では、フェルミ準位から -1.6 eV) における C_{60} 分子の局所電子状態密度分布を反映していると考えられる。Fig. 12 は、東北大金研の川添グループにより、Si (100) 2×1 表面上に $c(4 \times 3)$ 構造に配列した C_{60} (Fig. 6 参照) について計算された電子状態バンド構造⁴⁷⁾、 C_{60} 一個あたり $2Q_c$ (Q_c は電子 1 個の電荷) の電荷の移動を仮定している。(実際には、下地の Si 表面は計算に入れてい

Fig. 12 Band structure of C_{60} in the $c(4 \times 3)$ array on the $Si(100) 2 \times 1$ surface, calculated by Kawazoe et al⁴⁷⁾.

Fig. 13 Comparison of the STS and calculated results⁴⁷⁾ for (a) the C_{60} first layer and (b) the C_{60} first layer with K coadsorption on the $Si(100) 2 \times 1$ surface.

ないため、単に一層の C_{60} が $c(4 \times 3)$ に配列したものとはほぼ等しくなっている。) 電荷の移動量を $4Q_c$ としてもほぼ同様のバンド構造及び局所電子状態密度分布が得

Fig. 14 Local charge density of states of C_{60} in the $Si(100) 2 \times 1$ surface, calculated by Kawazoe et al⁴⁷⁾.

られる⁴⁷⁾. Fig. 12において180バンド目までが電荷の移動が無い場合の filled states (energy = -1.5 eV) で energy = 0 は電荷の移動が $2Q_c$ の場合のフェルミレベルを示している。

Fig. 13は、Fig. 12から得られる電子状態密度とSTSの結果 ((a) C_{60} だけを約1 ML 吸着した表面、及び、(b) Kを共吸着した ($C_{60} : K$ は約1:1) 表面)を比較したもので、計算された電子状態密度のエネルギーレベルは、STSの結果にフィットするようにフェルミ準位をシフトしてある。Fig. 13において電子状態密度に対応する電荷の量はわかっているので、フェルミ準位のシフトから、 C_{60} への電荷の移動が計算できる。Si (100) 2×1 表面における第1層目の C_{60} への電荷の移動は C_{60} 一個あたり $0.1Q_c$ 程度であると推定される。このとき、フェルミレベルは181番目のバンド (電荷移動が無い場

Fig. 15 Adsorption orientation model of C_{60} on the $Si(100) 2 \times 1$ surface.

合の LUMO) Fig. 12 (energy = -0.9 eV) を横切ると考えられる. Fig. 13(b) は, 共吸着した K から C_{60} 一個あたり $1Q_e$ 程度の電荷の移動を仮定し, 181 番目及び 182 番目のバンドが部分的に満たされると考えることにより良く理解出来る. Si から C_{60} への電荷の移動については, 山口による $C_{60}Si_{39}H_{32}$ のクラスター計算では⁴⁶⁾, Si 基板から C_{60} への電荷の移動が合計で $2.18Q_e$ であるとしているが, そのほとんどが, Si と相互作用をおよぼし結合に関与する炭素原子にたいする電荷の移動であり, Si 基板から離れた炭素には電荷の移動が僅か (1 炭素あたり $0.05Q_e$ 以下) という結果が得られており, 前述の結果 ($0.1Q_e$ 程度) と矛盾しない.

Fig. 14 は, 計算により得られたそれぞれのバンドに対応する局所電子状態密度分布である. 各図の中心には C_{60} の 2 個の 6 環鎖 (上下) と 2 個の 5 環鎖 (左右) が位置している. 比較として, 合計の電子状態密度分布も示している⁴⁷⁾. Fig. 14 で 180 番目の分布は 2 個の 6 環鎖の間の二重ボンドの直交方向に 4 本のすじ模様が見られ, 181 番目の分布は二重ボンド方向に 3 本のすじ模様が見られる. STS の結果 (Fig. 13) からフェルミ準位がわかるので, トンネル電流には 181 番目のバンド, 180 番目のバンドの順で寄与が大きいと考えられる. STM 像では, 4 本, 又は 3 本のすじ模様がダイマー列方向に直交していたが, 対称性だけの議論では C_{60} の adsorption orientation については, Fig. 15 の (a) と (b) の両方が考えられるが, C_{60} の二重ボンドの方向を一義的に決定す

Fig. 16 (a) Intramolecular structure ($V_s = -0.7$ V) and (b) adsorption orientation model of C_{60} on the $Si(111) 7 \times 7$ surface.

Fig. 17 Bias dependence of the intramolecular structure of C_{60} adsorbed on the $Cu(111)$ surface.

るには, さらに詳細な STM 像のシミュレーションをする必要がある. また, Si 基板もとりにれた計算をすることも重要である. ただ, ここで注目すべき重要な点は,

Si(100)表面において、表面の対称性を反映して、 C_{60} の 2 個の 6 環鎖の間の二重ボンドが Si 基板に平行に吸着して、2 回対称性を示していることである。同様の STM 像は C_{60} が Si(111) 7×7 構造の 3 個のアドアトム上に吸着した場合も観察される (Fig. 16(a))。この場合は、Fig. 16(b) のような adsorption orientation が考えられ、アドアトムとの相互作用により C_{60} の 1 個の炭素原子が Si 基板に接する様に吸着して C_{60} としては 2 回対称性を示している。Au (111) 面上に吸着した C_{60} においても 2 回対称性を示すじ状模様が最近報告されている¹²⁾。Au の最近接原子間距離は 2.89 Å で C_{60} の 6 環鎖間の対角線とほぼ同じ長さであり、したがって Si (111) 面と同様に C_{60} の 1 個の炭素原子が Au 基板と接する様に吸着して安定化していると考えられる。このとき C_{60} の adsorption orientation は 2 回対称になりすじ状模様が説明できる。この様な C_{60} の内部構造の解釈は、吸着現象の理解に極めて重要なものであるが、これに関連して、最近、我々は Cu (111) 面上での C_{60} の吸着で、極めてユニークな STM 像を得た^{14,46)}。

Fig. 17 に Cu (111) 面上に吸着した C_{60} の内部構造のバイアス依存性を示す。 $V_s = -1 \text{ V} \sim +2 \text{ V}$ の範囲で 3 回対称を示す内部構造が観察されている^{14,46)}。吸着の規則性はほぼ Cu (111) $-4 \times 4 - C_{60}$ で、lattice mismatch も 2% と非常に小さく、misfit の大きい Cu (100), Cu (110) 面では見られない single domain の成長が得られる。Cu (111) 面では、Si 表面と同様に、 C_{60} と基板が強く結合して、この様な内部構造が観察されることが考えられる。この表面では、バイアスが小さい場合 ($|V_s| < 0.2 \text{ V}$) にも安定に STM 像が得られることから、Si 表面よりもさらに電荷の移動が大きいと考えられるが、最近の Rowe 達の電子分光の結果も我々のデータを支持している⁴⁹⁾。Fig. 17 の STM 像において 3 回対称性を示しているトンネル電流は主として 181, 182, 183 番目のバンドが寄与していると考えられ、Fig. 14 の C_{60} の方向を 1 個の 6 環鎖が中心になるように方向をずらすと良く説明できる。 C_{60} の吸着構造で 2 回対称性を仮定した Fig. 14 で 180, 181 番目のバンドは 3 回対称性を持っていないが 182 番目のバンドが 3 回対称性を示していることから、180, 181 番目の電子状態が C_{60} の吸着構造の対称性に依存した電子状態を示しているのにならして、182 番目は C_{60} の炭素原子により局在した電子状態であることがわかる。山口の理論計算によると⁴⁸⁾、二重ボンドには filled state が局在し、一重ボンドには empty state が局在する。したがって、Fig. 17 の STM 像において 3 回対称性を示している 3 個の明点は C_{60} の 3 つの 5 環鎖に対応することが推論できる。さらに、いくつかのドメインを示

している STM 像を詳細に解析して、Cu (111) 面上においては C_{60} の 1 個の 6 環鎖が基板面に平行に 3 個の Cu 原子の中心に吸着していることが明らかになった。このとき、 C_{60} の 6 環鎖の 6 個の炭素原子を 1 つおきに結んでできる 3 角形の 1 辺の大きさが、Cu (111) 面の Cu-Cu 距離 (2.56 Å) と 4% 程度しか違っていないことが、この adsorption orientation を可能にしていると考えられる。

以上により、 C_{60} の吸着位置の対称性により adsorption orientation がきまり、その対称性、吸着基板との相互作用、及び、固有の電子状態を反映して C_{60} 分子の電子状態が決定され、STM 走査バイアスに対応するエネルギー位置でのバンドの分布による STM 像が得られることが明らかになった。

更に詳細な STS データを得ることで C_{60} の半導体・金属表面での相互作用・アルカリ金属の寄与などが明らかにになると期待される。

4. おわりに

STM を用いて Si (111) 7×7 および Si (100) 2×1 表面に於ける C_{60} と C_{84} の吸着を調べ、表面構造と電子状態に関する原子レベルでの知見を得た。Si 表面において C_{60} は、Si のタングリングボンドと強く結合し、室温において分子回転をせずに安定に吸着し、Si (100) 表面における C_{60} の薄膜成長様式が Stranski-Krastanov 型であること、Si (100) 表面における C_{84} の単結晶生成条件などを明かにした。 C_{60} の局所電子状態密度分布を反映した C_{60} の内部構造が STM により観察された。 C_{60} の内部構造と金研川添グループによるバンド計算を比較することにより、分子の吸着構造を詳細に議論できることがわかった。

謝 辞

半導体・金属表面におけるフラレーン研究は名古屋大学の篠原久典教授・三重大学の斉藤弥八郎助教授との共同研究で、高純度のフラレーン試料はすべて両氏の研究室で得られたものです。フラレーンの電子状態に関しては東北大金研の川添良幸教授・大野かおる助教授との共同研究で未発表の計算結果の提供を受けました。また、論文の前刷りを頂きフラレーンの電子状態について討論して頂いた静岡大学の山口 豪教授に感謝致します。

【文 献】

- 1) H. R. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: Nature 318 (1985) 165.
- 2) R. F. Curl and R. E. Smalley: Sci. American 265

- (1991) 32.
- 3) W. Krättschmer, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman: Chem. Phys. Lett. 170 (1990) 167.
 - 4) W. Krättschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman: Nature 347 (1990) 354.
 - 5) A. F. Hebard, M. J. Rossinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. T. M. Palstra, A. P. Ramirez and A. R. Kortan: Nature 350 (1991) 600.
 - 6) Bulletin of American Physical society 37, #1 (1992). フラレン関連だけで13セッションが取り上げられた.
 - 7) P. J. Benning, J. L. Martins, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante and R. E. Smalley: Science 257 (1991) 1417.
 - 8) A. F. Hebard: Bull. Am. Phys. Soc. 37 (1992) 46.
 - 9) P.-M. Allemand, K. C. Khemani, A. Koch, F. Wudl, K. Holzer, S. Donovan, G. Grüner and J. D. Thompson, Science, 253, 301 (1991).
 - 10) Z. Zhou, J. E. Fischer, N. Coustel, S. Kycia, Q. Zhu, A. R. McGhie, W. J. Romanow, J. P. McCauley, A. B. Smith and D. E. Cox: Nature 351 (1991) 462.
 - 11) R. J. Wilson, G. Meijer, D. S. Bethune, R. D. Johnson, D. D. Chambliss, M. S. de Vries, H. E. Hunziker and H. R. Wendt: Nature 348 (1990) 621.
 - 12) E. I. Altman and R. J. Colton: Surf. Sci. 279 (1992) 49.
 - 13) Y. Kuk, D. K. Kim, Y. D. Suh, K. H. Park, H. P. Noh, S. J. Oh and S. K. Kim: preprin.
 - 14) K. Motai, T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, H. W. Pickering, Y. Nishina and T. Sakurai: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L450.
 - 15) E. I. Altman and R. J. Colton: J. Vac. Sci. Technol. (1993) in press.
 - 16) J. L. Wragg, J. E. Chamberlain, H. W. White, W. Krättschmer, D. R. Huffman: Nature 348 (1990) 623.
 - 17) Y. Z. Li, J. C. Patrin, M. Chander, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante and R. E. Smalley: and R. E. Smalley: Science 252 (1991) 547.
 - 18) X. D. Wang, T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Nishina and T. Sakurai: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L983.
 - 19) Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Patrin, J. H. Weaver, L. P. F. Chibante and R. E. Smalley: Phys. Rev. B45 (1992) 13837.
 - 20) T. Hashizume, X. D. Wang, Y. Nishina, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Kuk and T. Sakurai: Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992) L880.
 - 21) T. Sakurai, T. Hashizume, I. Kamiya, Y. Hasegawa, N. Sano, H. W. Pickering and A. Sakai: Prog. Surf. Sci. 33 (1990) 3.
 - 22) T. Hashizume, I. Sumita, Y. Murata, S. Hyodo and T. Sakurai: J. Vac. Sci. Technol. A9 (1991) 742.
 - 23) T. Hashizume, X. D. Wang, Y. Nishina, H. Shinohara, Y. Saito and T. Sakurai: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L132.
 - 24) T. Sakurai, T. Hashizume, Y. Hasegawa, I. Kamiya, N. Sano, K. Yokoyama, H. Tanaka, I. Sumita, and S. Hyodo: J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 324.
 - 25) E. W. Müller: Advances in Electronics and Electron Physics (Academic, New York, 1960) vol. 13, p. 1.
 - 26) T. Sakurai, A. Sakai, and H. W. Pickering: Advances in Electronics and Electron Physics (Academic, Boston, 1989) Suppl. 20, p. 1.
 - 27) 桜井利夫・橋詰富博: 日本物理学会誌, 47 (1992) 34.
 - 28) 橋詰富博・桜井利夫: 固体物理, 25 (1990) 467.
 - 29) K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi and S. Takahashi: J. Vac. Sci. Technol. B4 (1986) 1074.
 - 30) J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, Surf. Sci. 74 (1978) 21.
 - 31) R. J. Hamers, R. M. Tromp and J. E. Demuth: Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 1972.
 - 32) H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, M. Takayama, A. Izuoka, T. Sugawara: J. Phys. Chem. 95 (1991) 8449.
 - 33) Y. Sato, K. Kurosawa, H. Shinohara, S. Saito, A. Oshiyama, Y. Ando and T. Noda: J. Phys. Soc. Jpn. 60 (1991) 2518.
 - 34) Y. Saito, N. Suzuki, H. Shinohara and Y. Ando: Jpn. J. Appl. Phys. 30A (1991) 2857.
 - 35) H. Shinohara: J. Mass Spectrom. 40 (1992) 203.
 - 36) 齊藤 晋: 固体物理, 27 (1992) 51.
 - 37) H. Xu, D. M. Chen and W. N. Creager: Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 1850.
 - 38) T. Hashizume, Y. Hasegawa, I. Kamiya, T. Ide, I. Sumita, S. Hyodo, T. Sakurai, H. Tochihara, M. Kubota, and Y. Murata: J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 233.
 - 39) Y. Hasegawa, I. Kamiya, T. Hashizume, T. Sakurai, H. Toshihara, M. Kubota, and Y. Murata: Phys. Rev. B41 (1990) 9688.
 - 40) T. Hashizume, Y. Hasegawa, I. Sumita and T. Sakurai: Surf. Sci. 246 (1991) 189.
 - 41) R. A. Wolkow: Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 2636.
 - 42) S. Saito, S. Sawada, N. Hamada and A. Oshiyama: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 1438.
 - 43) B. L. Zhang, C. Z. Wang and K. M. Ho: J. Chem. Phys. 96 (1992) 7183.
 - 44) X. D. Wang, T. Hashizume, Y. Nishina, H. Shinohara, Y. Saito and T. Sakurai: Jpn. J. Appl. Phys. Lett. (1993) in press.
 - 45) X. D. Wang, T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Nishina and T. Sakurai: Phys. Rev. B48 (1993 June 15 issue) in Press.
 - 46) T. Hashizume, K. Motai, X. D. Wang, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Maruyama, K. Ohno, Y. Kawazoe, Y. Nishina, H. W. Pickering, Y. Kuk and T. Sakurai: Submitted to Phys. Rev. Lett.
 - 47) Y. Kawazoe, H. Kamiyama, Y. Maruyama and K. Ohno: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 1433.
 - 48) T. Yamaguti: preprint.
 - 49) J. E. Rowe, P. Rudolf, L. H. Tjeng, R. A. Malic, C. T. Chen, J. Chen and E. W. Plummer: preprint.