

第1章 序論

この章では、まず現在までに行われた C_{60} の研究について紹介する。次に、 C_{60} 分子と C_{60} 固体の構造と電子状態の基礎を説明する。これに続いて、 C_{60} に対する化学的ドーピングと電場ドーピングについて述べる。また、最後に本研究の目的を述べる。

1.1 C_{60} の研究の発展

Kroto と Smalley らの共同研究により、 C_{60} クラスターの存在を示唆する実験結果が得られたのは 1985 年のことである [1]。彼らは、実験室内で作成した炭素クラスターの質量スペクトルから C_{60} クラスターが選択的に生成されることを発見し、そのクラスターの構造がサッカーボール型構造であることを提案した。このサッカーボール型構造を有する分子は、1970 年に corannulene 分子 (1 つの 5 員環の周りを 5 つの 6 員環が取り囲んだ炭化水素分子) にヒントを得た大澤によって理論的にその存在が予言されていた [2]。1990 年になると Krätschmer と Huffman らにより、グラファイトのアーキ放電によってできる煤の中に C_{60} が大量に含まれていることが発見され [3]、非常な勢いで C_{60} に対する様々な研究が行われた。そして、同年に ^{13}C -NMR の実験によって C_{60} の構造は、大澤の提案した I_h 対称性を持つサッカーボール型であることが確定した [4, 5]。さらに、Krätschmer らは C_{60} 分子が周期的に配列した固体ができることも発見し、グラファイト・ダイヤモンドに次ぐ第 3 の炭素固体の発見として大きな話題となった。

1991 年に C_{60} 固体の格子間にカリウム原子をドーブした K_3C_{60} が転移温度 18K の超伝導を示すことが Hebard らによって報告されると [6]、アルカリ金属ドーブ C_{60} ($A_x\text{C}_{60}$: A はアルカリ金属) の研究が盛んになった。その結果、より大きな原子を格子間にドーブし、fcc 構造を維持しながら格子定数を大きくすると K_3C_{60} より高い超伝導転移温度 T_c が得られることが明らかとなり、現在では T_c は谷垣らによって合成された $\text{RbCs}_2\text{C}_{60}$ の 33K まで上昇している [7]。アルカリ金属ドーブ C_{60} では超伝導相以外にも、 $A_1\text{C}_{60}$ (A : アルカリ原子) におけるポリマー相 [8]、 $\text{NH}_3\text{A}_3\text{C}_{60}$ における反強磁性絶縁相 [9]、さらに $A_4\text{C}_{60}$ の非磁性絶縁相などの多彩な相が見つかっている [10]。また、上記の物質以外にも興味深い性質を持つ化合物が得られている。例えば、 T_c は低いものの超伝導を示すアルカリ土類化合物や強磁性を示す TDAE-C_{60} などである [11, 12]。また、Eu 原子が C_{60} のケージ内に内包された Eu@C_{60} などの内包フラーレンも合成されている [13]。これらは精製・分離が困難なためにこれまで研究が進んでいなかったが、現在その構造と物性が調べられている。

近年、新たな C_{60} 化合物を合成する試み以外に、電場効果ドーピングによって C_{60} の物性を制御する試みがなされている。これは C_{60} 薄膜を基板とした電界効果トランジスタ (FET) を作成し、それに電圧を印加することで C_{60} 薄膜の表面に電子やホールを誘起する方法である。この手法を用いて K_3C_{60} と同程度のキャリア濃度が得られれば、超伝導相が

得られる可能性もあり、いくつかのグループで C_{60} -FET が作成されている [14-18]. しかしながら、これまでに得られているキャリア濃度は低く、金属的伝導や超伝導相はまだ確認されていない (2000年, Bell研究所のグループは、この手法によって C_{60} で超伝導を実現したと論文に発表したが、その後の調査でこのデータはすべて否定された [19,20]). 高いキャリア濃度が得れないのは、FET に用いられるゲート絶縁膜の耐電圧が十分でないためと考えられている. 現在、高い誘電率を持つゲート絶縁膜の使用やフォトリソグラフィと呼ばれる微細加工による FET の作成によって耐電圧をあげる試みがなされている. このように電場効果ドーピングは現在は未発展の手法であるが、 C_{60} をはじめ様々な物質の性質を制御する方法として期待され、研究が盛んに行われている.

1.2 C_{60} 分子と C_{60} 固体

C_{60} 分子は、図 1.1 に示すように 12 個の五員環と 20 個の六員環からなる直径約 7\AA のサッカーボール構造を取る. この構造は、点群の中で最も対称性の高い I_h 対称性を持ち、すべての炭素原子は等価である. C-C 結合は、12 個の五員環を形成している 60 本と、六員環に共有されている残りの 30 本の合計 90 本である. 前者は一重結合の性格を持ち結合長は 1.45\AA (以後、一重結合と呼ぶ)、これに対して後者は二重結合の性格を持ち結合長は 1.39\AA となっている (以後、二重結合と呼ぶ). 六員環の内角 120° は sp^2 混成軌道間の角度であり、五員環の内角 108° は sp^3 混成軌道間の角度に近い. 六員環の数の方が多いので各 C 原子は sp^2 混成軌道に近い電子配置となっている. したがって、各 C 原子上には、 C_{60} の球殻上に節をもつ π 軌道に近い軌道 (以後、 π 軌道と呼ぶ) が 1 つ、C-C 結合方向に振幅を持った σ 軌道に近い軌道 (以後、 σ 軌道と呼ぶ) が 3 つ存在すると考えることができる. これらからなる分子軌道のうち、 σ 軌道からなる状態では、結合状態と反結合状態との間に大きくギャップが開く. そして、 π 軌道からなる状態は主にこのギャップの中に存在する.

C_{60} 分子の電子状態は、高い対称性を反映して、分子軌道の縮重度が高いという特徴を持っている. 図 1.2 に密度汎関数理論によって計算したフェルミ準位近傍のエネルギー準位とその縮重度を示す. 最高被占有軌道 (HOMO) である五重縮重の h_u 軌道は 10 個の電子によって完全に満たされ、最低空軌道 (LUMO) である三重縮重の t_{1u} 軌道との間には約 1.7 eV のエネルギーギャップがある. すなわち、 C_{60} 分子の電子状態は閉殻構造を持つ. ここに示したエネルギー準位に対応する分子軌道はすべて π 軌道に由来するものである. 図 1.3 に HOMO と LUMO の電子密度を示す. これを見ると両方とも各 C 原子の π 軌道を重ねた電子密度分布となっているが、HOMO は二重結合に対して結合性、LUMO は反結合性の電子密度分布になっている.

C_{60} 固体は、 C_{60} 分子が格子定数 14.2\AA の fcc 格子に配置したものである. 室温では、分子はほとんど自由回転に近い回転運動をしている. したがって、空間群は C_{60} 分子を球と見なした $Fm\bar{3}m$ である. 温度を下げていくと、約 260K で相転移を起こし、空間群が $Pa\bar{3}$ となる. この構造では C_{60} 分子の配向が凍結しており、単位胞には異なる向きを持つ 4 個の分子が存在することになる. また、実際の C_{60} 固体の構造ではないが”基準方位”と呼ばれる分子配向が電子状態計算で用いられるので、その配向を図 1.4 に示しておく [21]. この配向では、 C_{60} 分子の 3 つの互いに直交する 2 回軸が fcc 格子の $\langle 100 \rangle$ 方向を、3 回軸が $\langle 111 \rangle$ 方向を向いている.

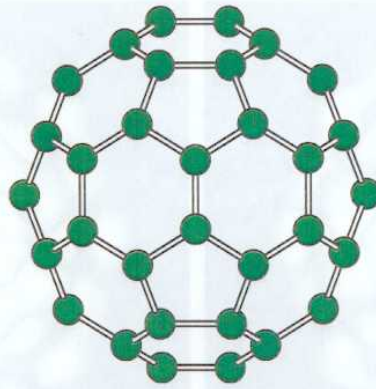


図 1.1: C₆₀ 分子の構造.

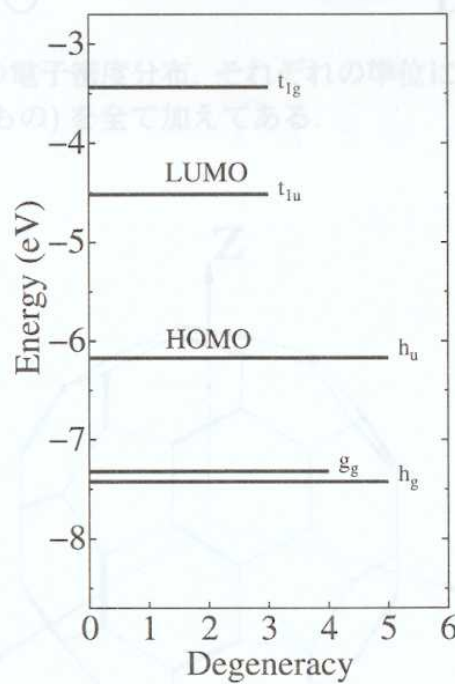


図 1.2: C₆₀ 分子軌道のエネルギー準位と縮重度.

C₆₀ 固体の電子状態は、分子の性質を強く反映することが電子状態計算から明らかにされている [22]. 図 1.5 に密度汎関数理論を用いて計算した C₆₀ 固体のバンド構造を示す. この計算では、全ての分子が図 1.4 に示した配向のまま fcc 格子に配置すると仮定している. 分子間での最短原子間距離が約 3Å と離れているために分子間の相互作用は弱く、固体となってもエネルギーバンドが分子でのエネルギー準位の様子を保持している. このため、価電子帯と伝導帯の間には 1.2 eV のエネルギーギャップが残り、C₆₀ 固体は半導体となっている.

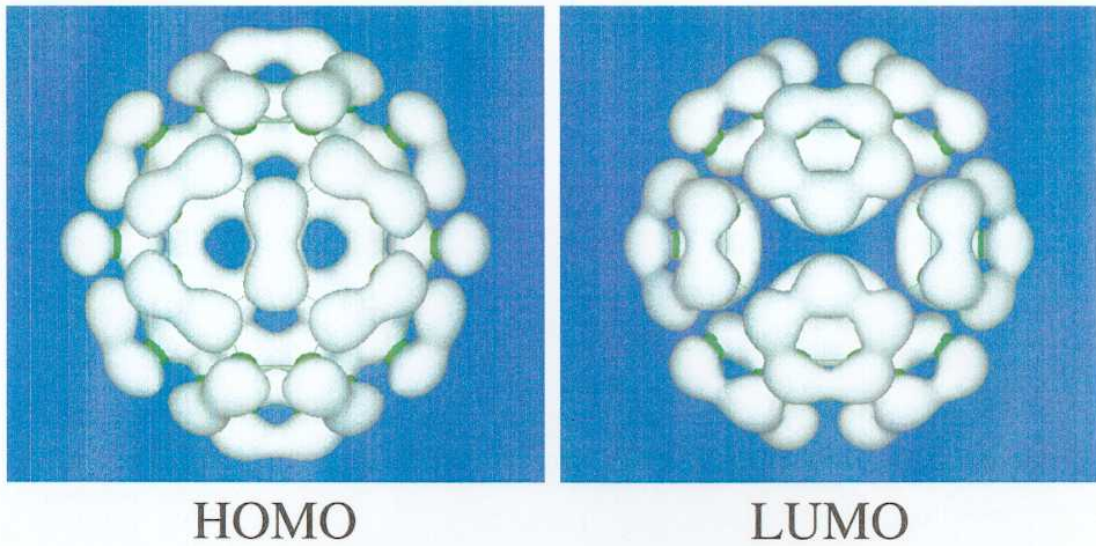


図 1.3: HOMO と LUMO の電子密度分布. それぞれの準位において, 縮重した軌道の電子密度 (波動関数を二乗したもの) を全て加えてある.

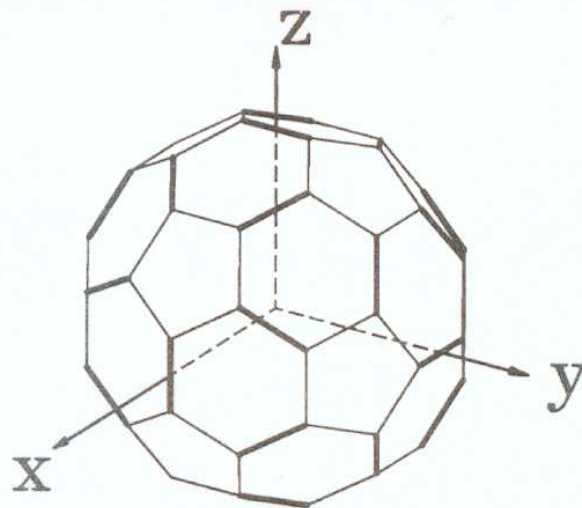


図 1.4: fcc 格子における C_{60} 分子の基準方位. ここに示した配向を, $[100]$ 軸を回転軸として 90° 回転させて得られたものも基準方位と呼ばれる.

1.3 化学的ドーピング

ここでは, 化学的ドーピングによって得られる電子ドーピング C_{60} とホールドーピング C_{60} について述べる. C_{60} 固体では分子間距離が離れているために, 比較的広い隙間が存在する. したがって, この隙間に他の原子や分子が導入された化合物を作ることができる. ドープされた原子や分子(ドーパント)の種類によっては, これらから C_{60} への電荷移動, すなわち C_{60} へキャリアが供給される. 例えば K_3C_{60} の様に, ドーパントのイオン化エネルギーが小さい場合は, 電子が C_{60} の LUMO 由来の伝導帯 (t_{1u} バンド) に供給された電子ドーピング C_{60} と

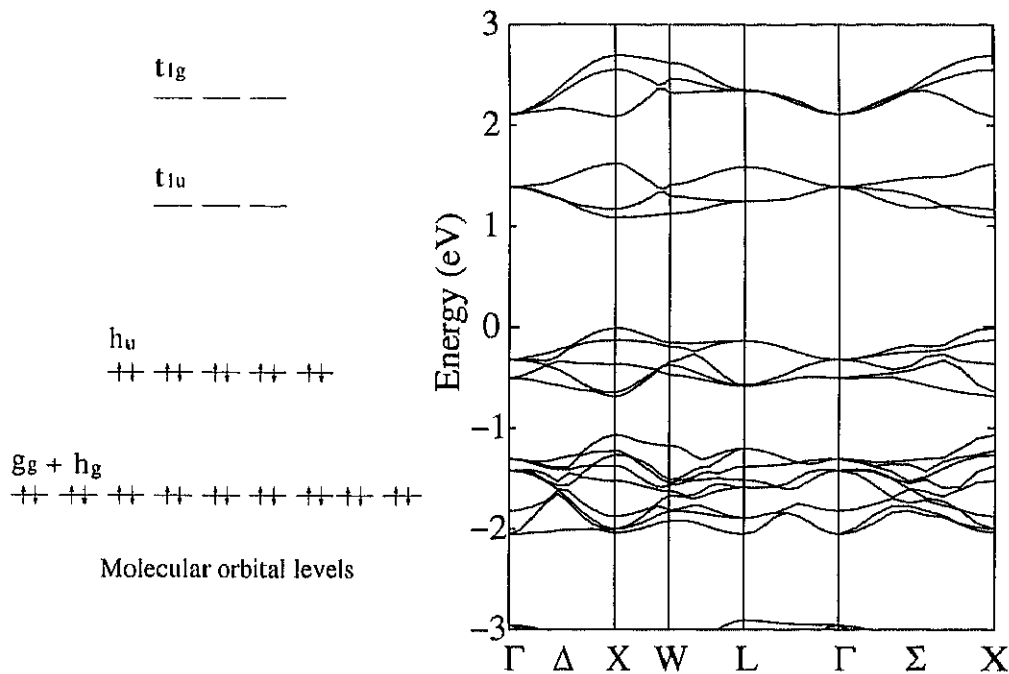


図 1.5: C_{60} 固体のバンド構造. エネルギーの原点は価電子帯の上端に取ってある. 左側には, それぞれのバンドに対応する分子軌道の模式図を示した.

なる. またドーパントの電子親和力が大きい場合は, ホールが C_{60} の HOMO 由来の価電子帯 (h_u バンド) に供給されたホールドーパ C_{60} となる. 図 1.6 に, 単純に予想される電子およびホールドーパ C_{60} の電子状態を模式的に示した.

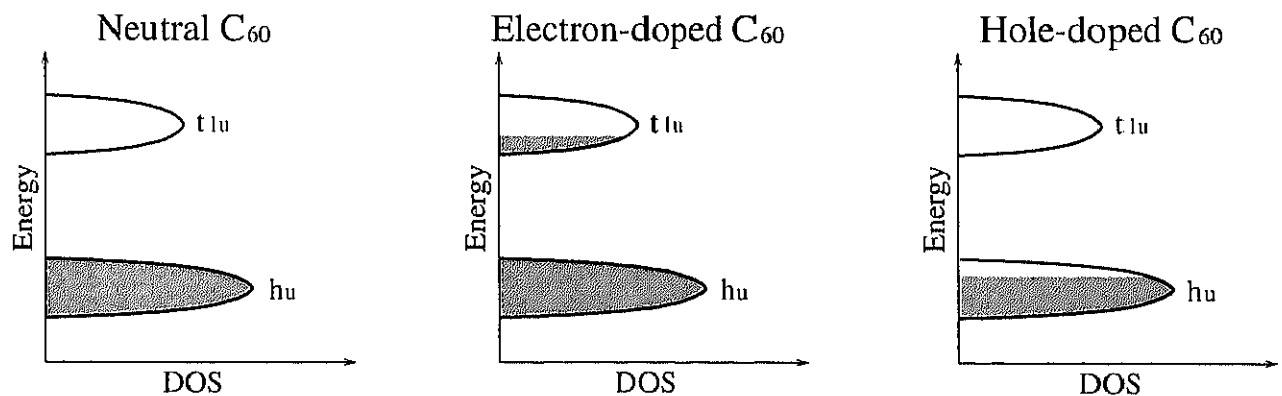


図 1.6: 電子およびホールドーパ C_{60} の予想される電子状態. 黒く塗りつぶされている部分は電子によって占有されていることを表す.

これまで, 電子ドーパ C_{60} に対応する化合物は非常に多く合成されている. 図 1.7 に, その代表ともいべきアルカリ金属ドーパ $C_{60}(A_xC_{60})$ の結晶構造を示す [23]. A_xC_{60} では, 各アルカリ原子の s 電子が C_{60} の t_{1u} バンドに供給されるので, x がそのまま C_{60} 分子当

たちの電子数になる。 A_xC_{60} は x に依存した様々な物性を示すことが知られているが、最も興味深いのは A_3C_{60} における超伝導である。図 1.8 に密度汎関数法によって計算した K_3C_{60} のバンド構造を、また図 1.9 にはその状態密度を C_{60} のものと一緒を示す。これらの計算結果から分かるように、 K_3C_{60} のバンド分散や状態密度の構造は C_{60} のそれらとほとんど変わらない。しかし、先に述べたように C_{60} は半導体であるが、 K_3C_{60} はフェルミ準位が t_{1u} バンドに掛かり金属となっている。また各種の実験でも、 K_3C_{60} が金属であることが確認されている [10, 24]。この K_3C_{60} の超伝導転移温度は 18K であるが [6]、 A_3C_{60} では図 1.10 に示すようにアルカリ原子の種類や組成を変えることにより格子定数を増加させると、超伝導転移温度が高くなる [25]。これは次のように説明される。まず格子が広がると、分子間のトランスファー積分が小さくなりバンド幅が狭くなる。その結果、フェルミ準位での状態密度 N_F が高くなる。一方、BCS 理論によると T_c は

$$k_B T_c = 1.14 \hbar \omega_c \exp \left(-\frac{1}{g N_F} \right), \quad (1.1)$$

で与えられる。ここで k_B はボルツマン定数、 $\hbar \omega_c$ はカットオフエネルギー、 g は電子間に働く引力相互作用の大きさを表す。この式によれば、図 1.10 に示した T_c の上昇は N_F の増加として理解できる。このような結果に基づいて、超伝導相に中性分子 NH_3 を挿入することでさらに格子定数を大きくし、 T_c を上げる試みがなされた。しかしながら合成された $NH_3K_3C_{60}$ は fcc 構造からわずかに歪んだ斜方晶となり [26]、超伝導を示さず反強磁性絶縁体になってしまう [9]。

電子ドープ C_{60} に対して、ホールドープ C_{60} に対応する化合物の研究はあまり進展していない。図 1.9 に示すように、ホールが導入される h_u バンドには t_{1u} バンドより状態密度が高くなっているところがある。したがって、ホールドープ C_{60} では、 A_3C_{60} より高い T_c を持つ超伝導相が得られる可能性がある。しかしながら、 C_{60} のイオン化エネルギーは 7.58 eV と非常に大きく、電子親和力の大きいハロゲンを用いても C_{60} にホールをドープすることは難しいと考えられている。実際に、ヨウ素は I_2 分子として C_{60} 固体の隙間に入り込むが、電荷移動は確認されていない [27]。また、電子親和力の大きい分子 MF_6 ($M = As, Sb$) をドープした化合物 $(MF_6)_2C_{60}$ も合成されている [28]。この化合物では、各 MF_6 分子から C_{60} 分子へホールが 1 個移動していると報告されている。しかしながら、超伝導や金属的な振舞は見られない。これは、 MF_6 分子はランダムに C_{60} 固体の隙間を占有していること、結晶構造が fcc から歪んでいることなどが原因と考えられる。

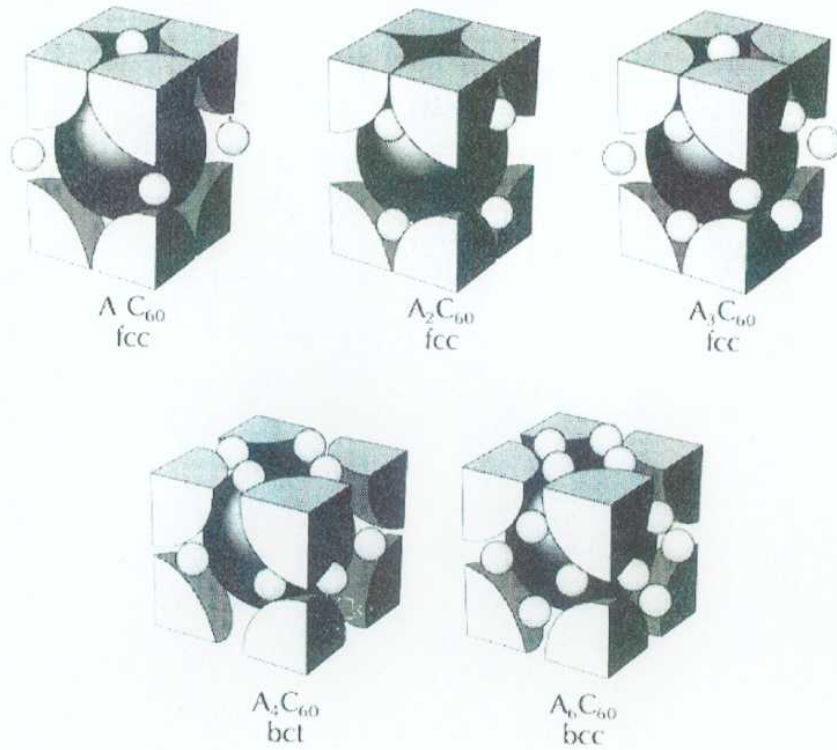


図 1.7: アルカリ金属ドーブ C_{60} の結晶構造 [23]. 大きい球が C_{60} 分子であり, 小さい球がアルカリ原子である.

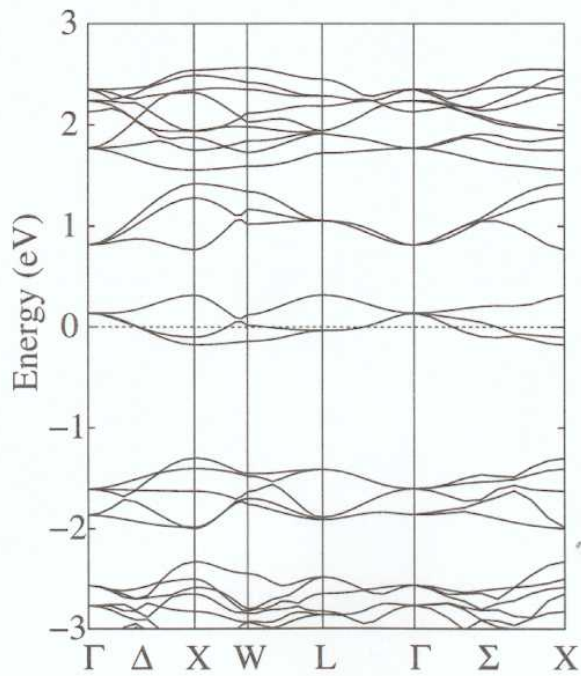


図 1.8: K_3C_{60} のバンド構造. エネルギーの原点は Fermi 準位である.

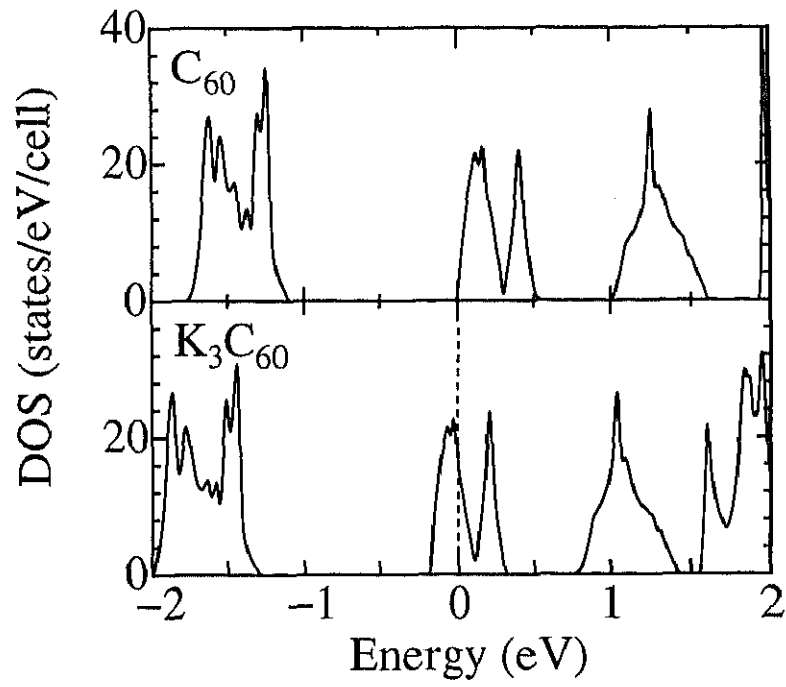


図 1.9: C_{60} と K_3C_{60} の状態密度.

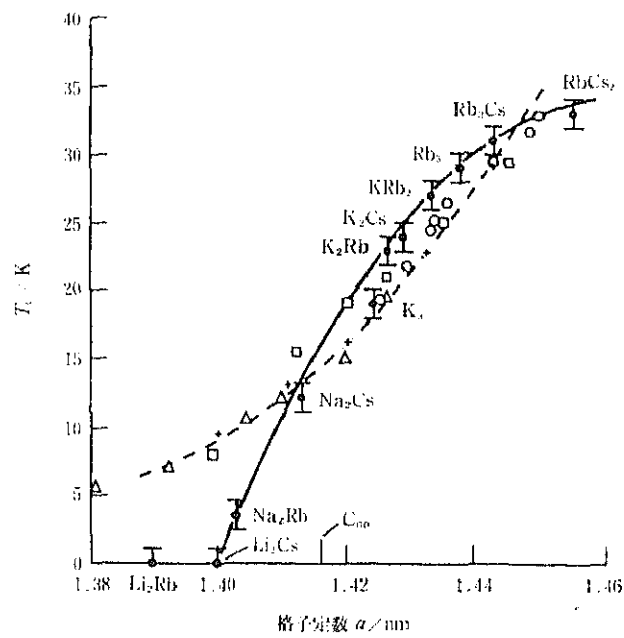


図 1.10: T_c と格子定数の関係 [25]. □と△は高圧下, ○と●は常圧での結果である.

1.4 電場効果ドーピング

近年、他の原子や分子を導入せずに C_{60} 固体にキャリアを供給する方法として、電場効果ドーピング (電界効果ドーピング) が注目されている。この方法は C_{60} に限らず、ペンタセンなどの他の分子性固体やペロブスカイト型遷移金属酸化物などへ適用されている [29]。また、“化学的ドーピング” に対応させ“物理的ドーピング” とも呼ばれている。

電場効果ドーピングは、電子回路を構成する素子であるコンデンサーを考えると分かりやすい。コンデンサーは図 1.11 に示すように絶縁体膜の両面に金属電極をつけたものである。これに電圧 V を掛けると、二つの電極にはそれぞれ $+q$, $-q$ の電荷がたまる ($q = CV$, C はコンデンサーの容量)。電極の一方、例えば負極が C_{60} などの半導体であれば、絶縁体との界面に電子がドーピングされていることになる。ドーピングされた電子は界面に沿っては動けるが、界面から離れる方向には動けない。コンデンサーの面積を S とすると電子の面密度は CV/S で表され、かける電圧 V と共に電子の面密度が増え、単純には界面に沿った方向の電気伝導は高まると考えられる。このような方法で、半導体にキャリアを供給する方法を電場効果ドーピングと呼ぶ。この方法では、原理的には電圧 V によってキャリア濃度を自由に変えられ、さらにはその極性を変えることでホールと電子を同様に導入することが可能である。また、この方法では他の原子や分子を導入する必要がないので、それによる結晶構造の歪みがない。

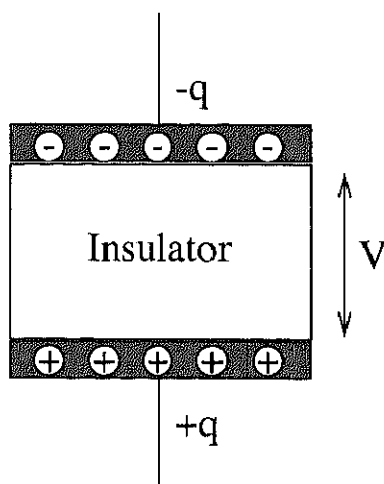


図 1.11: コンデンサーの両極にたまる電荷。

電場効果ドーピングは、実際には図 1.12 に示す電界効果トランジスタ (field-effect-transistor: FET) 構造を用いて行われる [14-18]。ゲート電極としては不純物が高濃度にドーピングされた Si が、その上のゲート絶縁膜としては SiO_2 が用いられる。通常、用いられる SiO_2 膜の厚さは 300nm から 500nm 程度である。この上にソース、ドレイン電極として Au が蒸着される (ソース-ドレイン間は 20-50 μ m)。これに次いで厚さ 10-200nm の C_{60} 膜が SiO_2 膜上に蒸着され、FET となる。図 1.13 に、この FET 構造における電場効果ドーピングの様子を模式的に示した。キャリアの符号と濃度は、ゲート電圧 V_G によって制御される。例えば V_G が正の場合には、 SiO_2 膜に接した C_{60} 表面に電子が供給される。この時、外から加えた電場 (ゲート電極が作る電場) と供給された電子によって、 C_{60} の表面付近に

はポテンシャルの谷ができています。

電場効果ドーピングを用いて K_3C_{60} と同等のキャリア数を C_{60} へドーピングした時にどのような電子状態が実現されるのか、あるいは超伝導が得られるのかという問題は非常に興味深い。しかしながら、このようなキャリア数をドーピングした場合には非常に大きな外部電場が C_{60} に加わるので、ポテンシャルの変調が避けられず、表面付近の電子状態はバルクの電子状態とは大きく異なっていると考えられる。このため、電場効果によってキャリアがドーピングされた物質の電子状態を議論するには、キャリアのみではなく外部電場の影響を考慮した定量的な計算を行う必要がある。

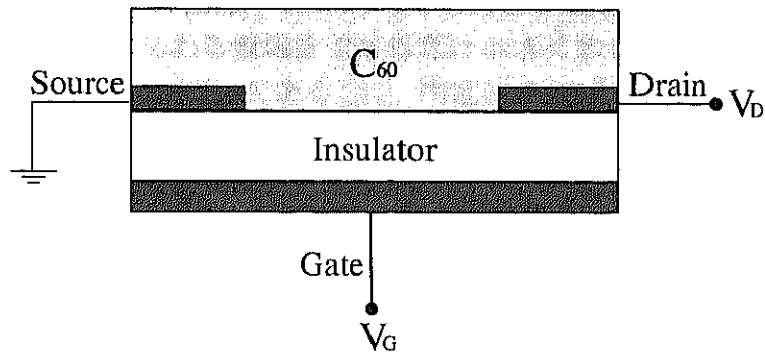


図 1.12: C_{60} -FET

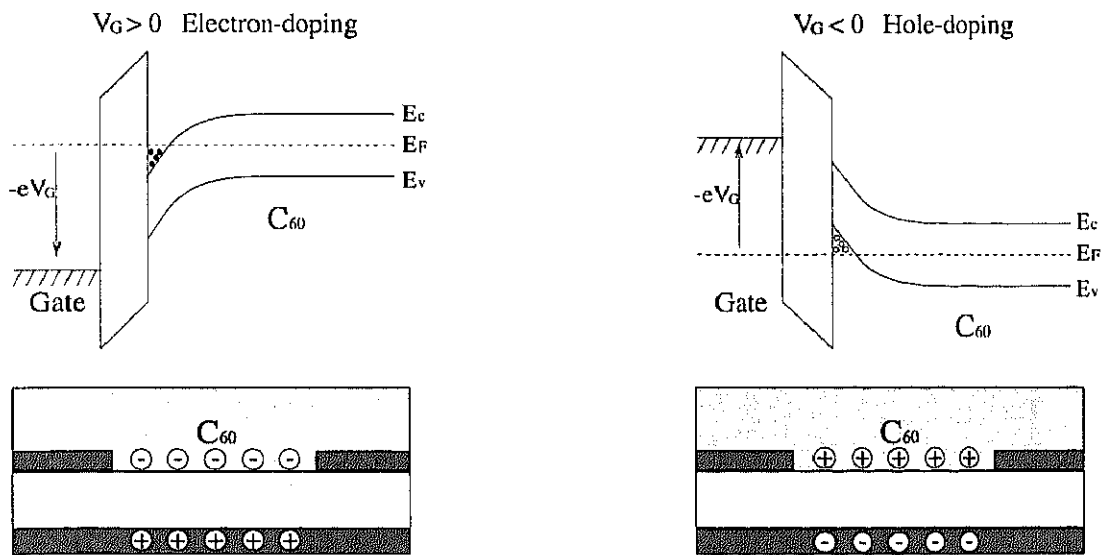


図 1.13: 電場効果ドーピング

最後に、 C_{60} -FET の現状について述べておく。図 1.14 に Haddon らによって作成された C_{60} -FET の I - V 特性を示す [30]。 V_G の増加にともないドレイン電流が増加しており、FET として動作しているのが分かる。しかし、電気伝導の温度依存性は半導体的であり、超伝導

などの興味ある現象は観測されていない。現在までのところキャリアが電子である n 型の C_{60} -FET は作られているが、キャリアがホールである p 型のもは作られていない。また、 C_{60} における電場効果ドーピングで達成できるキャリア数は化学的ドーピングに比べると非常に少ない。実現されている電子数は、 C_{60} 単層のみに電子が閉じ込められていることを仮定すると、分子当たり 0.01-0.04 個程度である。これより高いキャリア濃度が得られないのは、ゲート絶縁膜の耐電圧が低いためである。現在、これを克服するための試みがいくつかなされている。その 1 つは、高誘電率の物質をゲート絶縁膜として使用する試みである。通常、ゲート絶縁膜として使用されている SiO_2 の誘電率は 3 から 4 程度であるが、これより高い誘電率の膜を用いれば、より小さい電圧で SiO_2 と同じキャリア密度を実現できる。現在、誘電率が 9-10 の Al_2O_3 を使用した C_{60} -FET が作られつつある [31]。また、耐電圧を上げるもう 1 つの方法は、フォトリソグラフィによって電極を微細加工することである。これは、電場の加わる領域をできるだけ小さくすることにより、絶縁破壊が起こる確率を小さくすることが狙いである [32]。耐電圧を上げる以外にも、例えば結晶性を上げ、界面の平坦性を良くすることなどが重要とされている。これらの試みはまだ開始されたばかりで、今後の進展が期待されている。

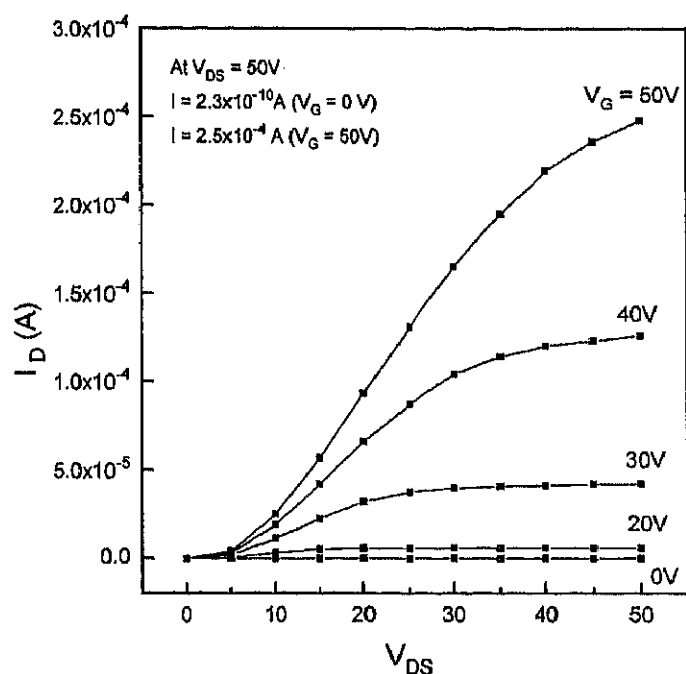


図 1.14: C_{60} -FET の電流-電圧特性 [30].

1.5 研究目的

本研究の目的は、電場効果ドーピングによってキャリアが導入された C_{60} の構造と電子状態を明らかにすることである。実験的にはまだ実現されていないが、超伝導体である

K_3C_{60} と同等のキャリア数を C_{60} へドーピングした時に、どのような電子状態が実現されるのかは非常に興味深い。そこで特に、分子当たりホールまたは電子が1個から3個ドーピングされた場合の構造と電子状態を調べる。本研究では、電場効果を取り入れるため、 C_{60} 単層と電極層からなるモデルを用い、これを密度汎関数理論に基づく第一原理計算で扱う。

本論文の構成は以下のようになっている。まず、次の第2章で本研究で用いた計算手法について説明する。続いて、第3章では電子状態計算によって得られた結果を示し、さらに考察を行う。最後に、第4章で結論を述べる。