

C_{60} , C_{70} 及び K_xC_{60} の光電子, 逆光電子分光

米田忠弘

日本テキサス・インスツルメンツ(株)

Photoemission and Inverse photoemission study of C_{60} , C_{70} , and K_xC_{60}

Tadahiro Komeda

Texas Instruments, Tsukuba Research and Development Center

Synchrotron - radiation and X - ray photoemission studies of the valence band and inverse photoemission study of the unoccupied states of condensed phase - pure C_{60} , C_{70} , and K - doped C_{60} film will be discussed.

C_{60} , Buckminsterfullerene は炭素原子 60 個から成る非常に美しい対称性をもったクラスターである。その構造は 6 員環が 20 個, 5 員環が 12 個から成る 32 面体で, まさにサッカーボールの形をしている。ちょうど 12 個の 5 員環と, 様々な数の 6 員環によって作られる炭素の立体的なかご状のクラスターの一族, fullerene の中の一つである。

C_{60} の存在は数年前より知られており, 例えば 1985 年 Kroto らはグラファイトをレーザーで蒸発させて得られた物質のなかにこの特徴的なクラスター C_{60} を発見している¹⁾。彼らの研究動機の一つが炭素 rich な星の周辺での宇宙環境の研究であったことは興味深い²⁾。この物質の物性的研究, あるいは化学工業的応用の研究が爆発的に開始されたのは Krätschmer らによって macroscopic な量の C_{60} の合成が発表された後のことである³⁾。その後, 合成方法に関する様々な発表がなされている⁴⁾。

化学工業への応用という面ではすでに Ref.1 で議論されている。生産コストは最終的に電気代だけで, 値段もアルミのようなところまで低下するとみられている。具体的な応用例としてはクラスター間の相互作用が極めて弱いと予想されることから潤滑剤として期待されている。また, このかごの中に金属原子を入れる試みもなされて, その理論的計算も進んでおり⁵⁾, また触媒への応用も見逃せない⁶⁾。

しかしながら, この物質が炭素原子が取る基本構造としてはダイヤモンド, グラファイトに続く 3 番目の構造であり, また非常に特殊な対称性を持ったクラスターであることから, その基礎的な物性は大変興味のある対象である。しかもこの C_{60} が形成する格子の中へアルカリ金属をドーブした系が伝導性さらに超伝導を示すことが観測された⁷⁾。分子状物質としては非常に高い T_c が測定され, グラファイトに層間物質としてアルカリ金属

をドーブした系で得られる T_c とは桁違いに高いものである。いったいこのサッカーボールがこのような超伝導を示すメカニズムは何であり、 T_c はどこまで上昇するのかといったエキサイティングな興味を含めて、今後多くの基礎的な研究が進められると予想される。

シンクロトロン放射光を用いた光電子分光 (PES) はこの物質の電子構造に対する総合的な情報を与えてくれる。後述するように PES で得られたスペクトルは鋭く明瞭なピークを多数示し、ダイヤモンド グラファイトとはまったく異なった、分子状の物質に見られるスペクトルを示した。他方スペクトル全体の構造はダイヤモンド グラファイトと共通性を示すことから、この物質を原子と固体の間に位置づけることが可能であり、鋭いピークは固体電子状態の理論計算の妥当性を議論する試金石となり得る。そしてアルカリ金属をドーブしたときのフェルミレベル付近の電子状態の変化から超伝導のメカニズム解明へ一歩踏み出すことができる。

本稿は筆者がミネソタ大ウィーバー教授らと行なった、シンクロトロン放射光を用いた C_{60} の光電子分光実験の結果を示すと共に、同グループで行なわれている C_{60} 、 C_{70} についての逆光電子分光 (IPES)、走査型トンネル顕微鏡 (STM) の測定結果を紹介したい。また C_{60} 膜にアルカリ金属をドーブした場合の PES 実験も紹介する。

実験

C_{60} 試料は Univ. of Houston, Smalley 教授らのグループで合成されたものである⁴⁾。He ガスを約 100 torr に保ったチェンバー内で、水冷された 2 本の炭素棒を 1 mm 程度に接近させ溶接用電源を用いてアーク放電させ、放電開始後は任意のスピード接近させる。その上部には煙突のような格好で水冷された銅のシリンダーが突き出しており、このシリンダーの内壁に“すす”がくっつく形となる。チェンバー内部にガスの流れを作り、このシ

リンダーの器壁に“すす”を形成する効率を高めようとしている。その“すす”は溶剤にトルエン等を用いて溶かされ、クロマトグラフによって C_{60} の精製が行なわれている。Smalley によるとこの希ガスの存在がキーポイントで、蒸発された炭素原子が希ガス雰囲気中で凝集する時 fullerene を形成する確立が非常に高くなっている。また生成の初期過程で存在したと思われる 5 員環、6 員環の 2 次元的なシートから立体的にカールしてこのような立体的なかご状の構造を取るには、かなり大きなアクティベーションエネルギーが必要で、そのためにはこのようなシートを高温でアニールする必要があるとしている。そのため局所的に加熱するようなレーザー加熱のタイプではアーク放電によるものよりかなり C_{60} の生成効率は低いとしている。

精製後の試料についてもその色彩や質感も“すす”である。PES および IPES, STM の実験には C_{60} の蒸着薄膜を用いた。基盤に GaAs(110), InP(110) 真空へき開面を用いている。これは PES 等を実験データの蓄積があることと基盤が原子レベルでの表面再配列が少ないため STM の観測が容易であるという理由による。試料はタングステンあるいはタンタルボートにのせこれを通電加熱して蒸着させた。ボートの温度はオプティカルパイロメータによってモニターされており、約 500 °C で容易に昇華させることができる³⁾。また基盤近傍に quartz crystal の膜厚計をおいたがこれも動作し相対的な膜厚をモニターすることもできた。実際の蒸着に先立って 300-400 °C で脱ガスを十分に行なったが、脱ガスの主成分は水であり溶剤のトルエンからとおもわれるピークはごくわずしか観測されなかった。事実 PES のピークからも何ら影響のないことが確認できる。

シンクロトロン放射光, XPS による PES 光電子分光実験は Univ. of Wisconsin SRC Aladin で行なった。CMA を用いた角度積分型の

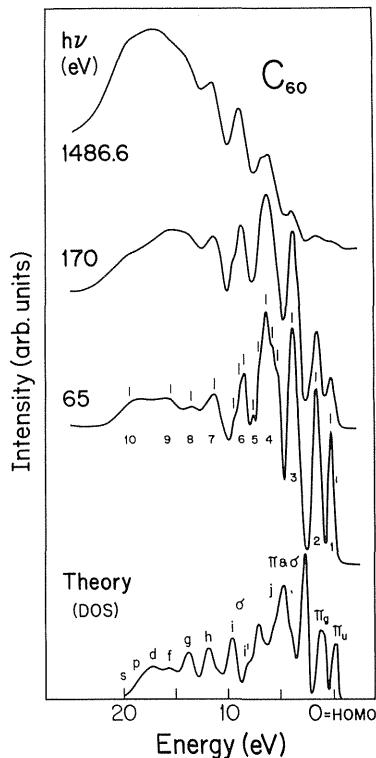


Fig.1. Valence band photoemission spectra for C_{60} film with three representative $h\nu$. Energies are referred to the highest occupied molecular orbital (HOMO). The bottom curve corresponds to the density of states calculated with pseudopotential local-density approximation and shown with intentional Gaussian broadening. The features between E_F and ~ 5 eV correspond to p_x level, those between ~ 5 and ~ 12 to $s-p_x$ character and those below ~ 12 eV are mainly s character.

測定によってトータル分解能 150–300meVを得ている。また XPS にはモノクロ化した X 線源を使用している。

図 1 は代表的な 3 つの入射光エネルギー $h\nu = 65, 170, 1486.6$ eV に対する価電子帯のスペクトルを示したものである。非常に明瞭な鋭いピークが約 23eV の価電子帯に 17 個観測される。約 5 個のブロードなピークが観測されるダイヤモンド、グラファイトとは大きく違ったスペクトルである。スモールクラスターに関する多くの実験においてもこのような鋭いピークは見られていない。このことから C_{60} クラスターの構造が安定で各クラスターの構造にばらつきがなく電子構造的に

も均一であることがわかる。結合エネルギーは Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) を基準にとってあるがフェルミレベルは 2.6eV だけ HOMO よりも低エネルギー側に存在する。図のピークにつけられた番号は説明の便宜のためである。

各ピークを構成する C の原子軌道を同定するため $h\nu$ の関数として各ピークの強度変化を見てみる。ピーク 1, 2 は $h\nu$ が低エネルギーのとき明瞭であるが $h\nu$ の増加と共に相対強度が減少することがわかる。対照的にピーク 9, 10 は $h\nu = 1486.6$ eV で dominant なピークとなっている。この強度変化は C の 2p および 2s の cross section の $h\nu$ 依存性から理解できる。 $h\nu = 125$ eV で $I(2p)$ は $I(2s)$ とほぼ同じ、他方 $h\nu = 1486.6$ eV では $I(2s)$ は $I(2p)$ の 13 倍の強度を持つ⁸⁾。ピーク 9, 10 は s の寄与が大きいことがすぐに分かる。興味深いことに McFeely⁹⁾, Bianconi¹⁰⁾ のグラファイトおよびダイヤモンドにたいする PES 測定結果でも同様の入射光エネルギー依存性がみられている。両者の共通したピークの同定として $E_F - 5$ eV の構造は $2p_x$ 、5–10eV の領域では $2p$ 。それより高い結合エネルギー側のピークは s からの寄与が多いとしている。 C_{60} とダイヤモンド、グラファイトは結合角が大きく異なっているにもかかわらず 3 つの結合エネルギー領域への炭素の原子軌道の寄与はほぼ同じ傾向を持っていると考えられる。さらに詳しいピークの同定には理論計算と比較する必要がある。

それでは理論計算結果と実験結果の一致はどうか。図 2 の低部には、偽ポテンシャル局所状態密度近似をもちいて計算された結果を示してある¹¹⁾。図での各線の高さは状態の縮重度に対応している。計算には実験から得られたデータは一切もちいられず炭素原子間距離もトータルエネルギー計算より得られた値をもちいている。図 2 の上部には分解能を 100meV 程度にまで高めたスペクトルを示した。計算結果と実験結果は良く一致

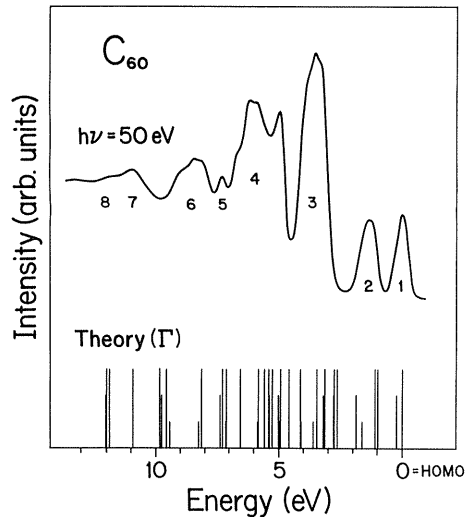


Fig.2 High resolution valence band spectra of C_{60} film with $h\nu = 50\text{eV}$. The results of theoretical calculation for electron levels at point Γ of Brillouin zone are shown at the bottom. The heights of each line correspond to the degeneracy of each state. The peak 1 contains 3 and 2 degenerated states, for example.

して、例えばピーク2はピーク1に比べて明らかに広いピーク幅をもっているが計算でこのピークが大きく分けて2つの状態からなることが分かる。さらに実験との比較を容易にするために Gaussian broadening を考慮に入れて計算結果からスペクトルを再現したものが図1の底に示してある。約0.5eVのシフトが見られる以外は広い範囲ですばらしく一致していることが分かる。これは計算が第一原理から求められた事を考えれば驚くべきことである。これで各ピークの同定を計算結果に基づいて行なうことができる。その結果は先程の各ピークの強度変化から推定されたものと矛盾することなく説明でき、ピーク1, 2は大部分 $2p_x$ からの寄与でそれぞれ π_u , π_g の対称性を持っていると確認された。ピーク3は π と σ の性格を合わせ持っており、ピーク4-7は主として σ である。ピーク8以下はおもに s 的である。以上のように計算結果は実験結果を非常によく再現し分子軌道的性格を持つ各ピークの同定を行なうことができた。HOMO準位は π_u の性格を持つ。

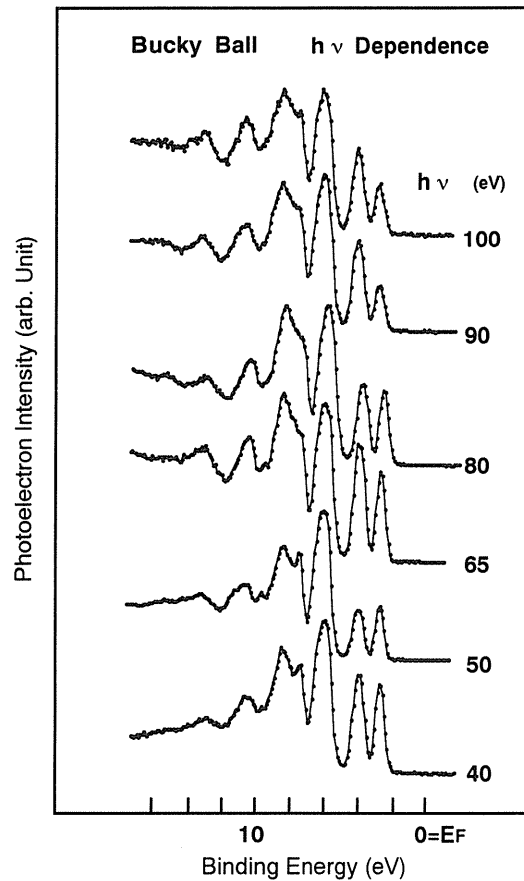


Fig.3 The variation of valence band spectra with $40 \leq h\nu \leq 100\text{eV}$. Notice the oscillation of peak intensity ratio between peak 1 and 2, and peak 2 and 4 with the variation of $h\nu$.

さて各ピークの強度変化の $h\nu$ 依存性を詳細にしらべる事によってもこのクラスターの電子構造が強く分子軌道的性格を残していることが分かる。図3は $40 < h\nu < 100\text{eV}$ でのスペクトルを示したものである。各ピークの強度が入射エネルギーによって敏感に変化することが分かる。例えば共に $2p_x$ の性格を持つピーク1, 2を比較してみると入射光が40eVでは両者の強度はほぼ同じであるが、90eVではピーク2はピーク1の2倍の強度を持っている。これは光電子の強度に終状態の影響が強く及んでいることを示している。これを系統的に調べるためにピーク2とピーク4の強度比 $I(2)/I(4)$ を入射光のエネルギーの関数として示したのが図4である。それぞれのピークが p_x , p_y に由

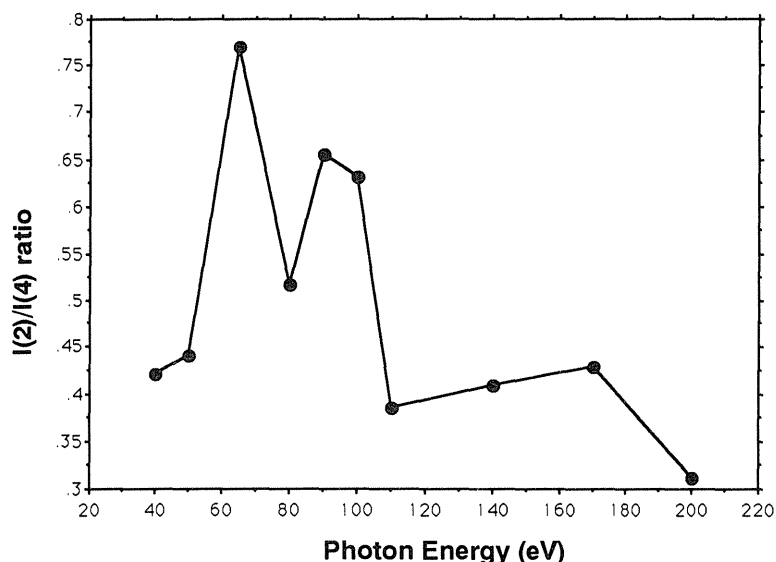


Fig.4 The plot of the ratio of $I(2)/I(4)$ as the function of the photon energies $40 \leq h\nu \leq 200\text{eV}$.

来するから、この比は (π -final)/(σ -final)に相当し、グラファイトで McFeely が議論しているように⁹⁾、終状態が π か σ によって極小極大をとる。グラファイトではこの比が $h\nu = 90\text{eV}$ までに小さな構造を持つが 90eV 以上では全く一定で、終状態がこの領域で自由電子的であると解釈されている。図4からも明らかなように C_{60} では大きな構造を持ちしかもこの強度の振動は 200eV まで継続している。これはこの領域においても終状態は自由電子では近似できず discrete な分子軌道のレベルを保っていると考えられる。このような高いエネルギーの continuum において電子状態が自由電子的でないというのは興味深い点である。

シンクロトロン放射光をもちいた PES によって C_{60} の価電子帯に分子軌道的な多数の明瞭なピークが観測され、計算結果と非常によく一致した。非占有状態の連続状態においてもグラファイトにくらべて非常に高いエネルギーに至るまで、自由電子近似のできない discrete な状態が保たれている事がピークの強度解析により分かった。HOMO 準位は π_u の対称性を持ち E_F より 2.6eV 高エネルギー側に位置する。

IPES STM による測定

Jost らは高分解能 IPES を用いて C_{60} の非占有準位の測定を行なっている¹²⁾。PES 同様鋭いピークが多数観測され Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) から 15eV 上の領域までに、鋭い 10 個のピークを見いだしている。PES の部分で紹介した方法で非占有状態におけるエネルギー準位が計算されており、IPES で得られた結果との一致は素晴らしく LUMO より 10eV 上のエネルギー領域においてはほぼ完全に両者は一致する。そのため図5に示したように実験データの 2nd LUMO が Brillouin zone の Γ 点での理論計算値と著しく違いを見せ、他方 X 点付近での計算値は実験値との一致を見ることから、Jost らはこの準位がエネルギーの k -分散を示すとしている。 k -分散の有無は C_{60} クラスタ間の相互作用と関係して非常に興味深い、このデータだけで判断するのは困難とも言える。非局所的な規則構造を持った C_{60} 膜を形成し角度分解光電子分光を実施することが望まれる。なお、LUMO は p_x の性格をもつことが結論付けられている。

もう一つ、注目しなければならないのは入射電

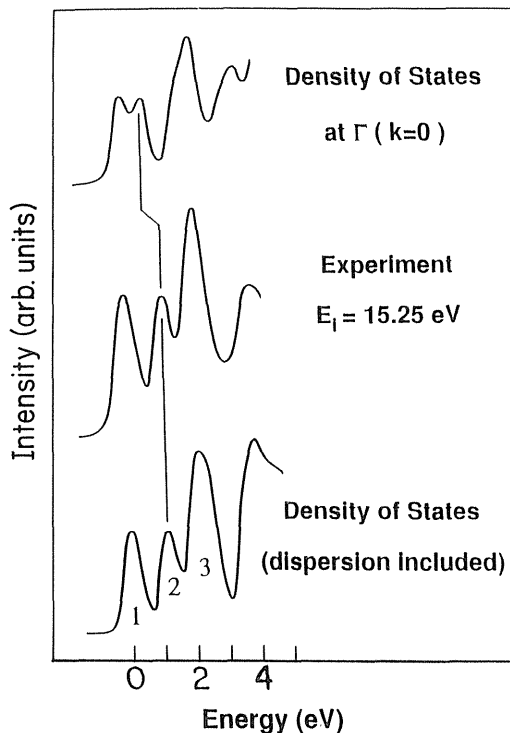


Fig.5 Middle curve corresponds to the inverse photoemission spectrum of C_{60} with the incident electron energy of 15.25eV. The top and bottom spectra correspond to the calculated results of unoccupied states at the Γ point (top) and at an special point (bottom) of the Brillouin zone.

子によって作り出されたプラズモンの消滅によって発光されたと思われるピークが光のエネルギーが27.6eVに観測されることである。このエネルギーのプラズモン励起は、XPSにおいても炭素の1sのメインピークの高結合エネルギー側にロスピークとして観測されている¹¹⁾。このプラズモンの由来としては C_{60} が形成する格子における集団励起か、あるいは C_{60} のかごを回るような電子の集団励起が考えられる。XPSにおいて、他のスマールクラスターについての実験例ではプラズモンロスが観測されていないので後者の可能性も捨てきれない。そのような励起モードが可能かどうかさらに検討を要すると思われる。

Liらは同様の方法で得られたGaAs(110)基盤上の C_{60} 膜の成長をUHV-STMで観測している¹³⁾。アイランド状に基盤とコメンシュレートに規則構

造を持って膜が成長することが明らかにされた。しかし筆者が観測したかぎり低速電子回折像では超格子構造は観測されなかったことから、局所的な規則構造と思われる。

C_{70} の PES, IPES

Jostらは C_{60} と C_{70} にたいするPES及びIPESの測定を行なっている¹⁴⁾。そのスペクトルを図6に示す。 C_{70} は細長いラグビーボールの様な形をしている。 C_{60} との相違は主として炭素間の結合角だけであるが図に示すように特にHOMO近傍の構造が大きく変化している。電子状態が構造のわずかな違いにとっても敏感でありPES及びIPESともにその変化を十分捕えることができることを示している。

K_xC_{60} の PES

Haddonらは C_{60} の格子間にアルカリ金属をドーピングすることによって、 C_{60} の固体は超伝導を示す事を初めて観測した⁷⁾。 K_xC_{60} は18K、 Rb_xC_{60} は28Kに T_c を持つ。これらの値はグラファイトの層間化合物である C_8K において0.128-0.55K、 C_8Rb においては0.03Kであることを考えると異常に高い値と言える。

Benningらは前述のようにして蒸着した C_{60} 膜にKをSAESゲッターソースより蒸着させて価電子バンドの変化をKのドーパ量の関数として示している¹⁵⁾。その様子を図7に示す。これは300Kでの蒸着でその後のアニールは行っていない。大変興味深いことにはKのドーピングと共に大変ブロードなピークがフェルミ面近傍に現われる。フェルミ面付近を拡大するとフェルミエッジが確認され、この状態が金属的であるとしている。このブロードなピークはKをドーピングしない状態でのLUMO準位が断続的に占有されてゆくことに対応しているとしている。このピークはKのドーピングとともに断続的にシフトしてゆき最終的に一番上のスペクトルに到達する。この準位がLUMO由来のもので

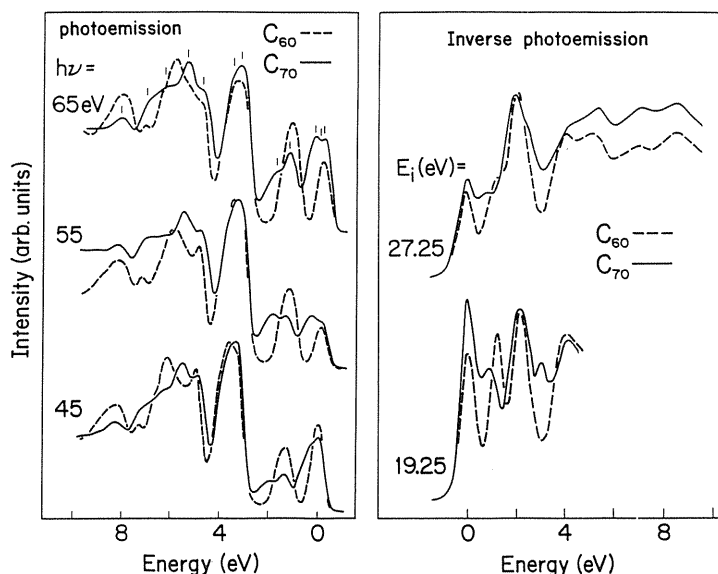


Fig.6 Comparison of C_{60} and C_{70} with photoemission spectroscopy (left) and inverse photoemission spectroscopy (right). Dashed lines correspond to C_{60} and solid lines correspond to C_{70} . Energies are referred to HOMO for photoemission and referred to LUMO for inverse photoemission.

ある理由として最終のスペクトルでHOMO準位とこの準位は1.6eV離れているがこれはガス相の C_{60}^- について得られたPESでの値と一致している¹⁶⁾。また両者の強度比は縮重度の比と一致する(5対3)。このように断続的にLUMOが占有されていく様子はrigid-band modelでは説明できず、Kの位置がdisorderであることを反映していると考えられる。最終のスペクトルはフェルミレベル付近の状態から絶縁状態にあると判断されK₂ C_{60} の絶縁相に対応すると思われる。

以上の結果より金属的な状態で起こる超伝導は、 p_x 的な分子軌道の性質をもつLUMOがアルカリ金属をドーピングすることによって断続的に占有され出現した準位が関与しているであろうと考えられる。それではなぜグラファイトの層間にK, Cs, Rb等をドーピングした場合に比較してこのような高い T_c を実現するのであろうか。Martinsらはグラファイトの場合 p_x の相対的な軌道の形状が互いに平行でありc軸に沿っているが、 C_{60} ではそれらは球の中心より放射状に伸びている事が重

要であるとしている¹⁷⁾。グラファイトにおけるフェルミ面付近の電子状態は、やはり π 的な性格を持ち炭素の原子軌道の p_z に由来している。これらの軌道は対称性によってフォノンのsingle scattering centerとしては寄与しない。 C_{60} ではこの電子軌道の対称性が異なっているため、それが放射状の原子の変位に相当するようなフォノンのsingle scattering centerとなることができ、分子内フォノンと強いelectron-phonon couplingが実現し高い T_c に結びついたとしている。この場合アルカリ金属原子の位置は重要でなくそれらがかごの中に入った状態でも超伝導を起こすであろうとしている。他方Rosseinskyらは p_x が占有されることによって C_{60} クラスター間の結合は強くなり、その結果分子間フォノンと電子の結合が強まった可能性もあるとしている⁷⁾。両者ともこの高い T_c をもつ超伝導のメカニズムは強いelectron-phonon couplingにあるとしている点では一致している。

今後の課題としてRosseinskyが指摘しているように、 C_{60} 膜にアルカリ金属をドーピングした系は固体

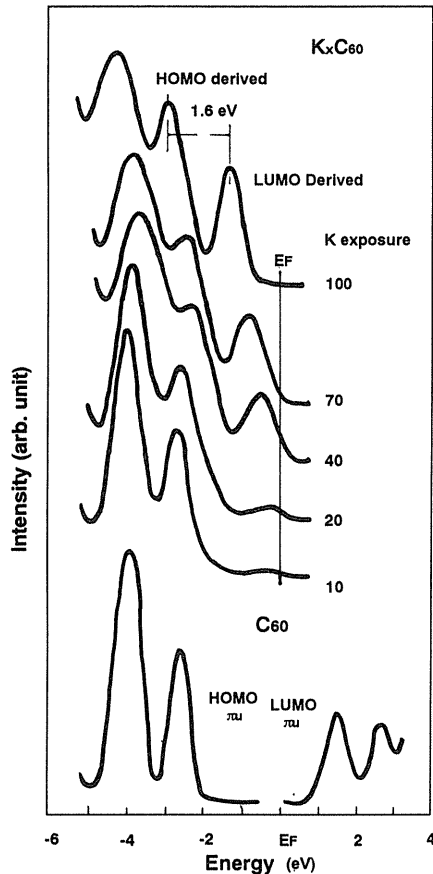


Fig.7 Valence band spectra for C_{60} as the function of K exposure which is normalized by timed increment. The bottom corresponds to the occupied states of the pure fullerene, together with results for the empty states from inverse photoemission. All spectra are aligned to the Fermi level. K incorporation results in the non-rigid band occupancy of the LUMO derived states. The metallic state is characterized by the location of E_F within the LUMO derived band. Top spectrum corresponds to the insulating state.

で得られたような超伝導特性は得られていない。超伝導を示す膜を形成した上での正確な測定が望まれる。

結言

ミネソタ大ウイバー教授のグループを中心に C_{60} , C_{70} 蒸着膜およびアルカリ金属をドーブした系についての PES, IPES, STM 測定結果を紹介した。 C_{60} , C_{70} に対する PES, IPES の測定ではこのクラスターがスモールクラスターの測定では

かつて見られたことのないような鋭いピークを示すことが明らかにされた。これはこのクラスターが原子と固体の中間に位置しその電子状態に分子軌道的性格を残すと共に、クラスターが安定して均一な構造を持つことを証明している。超伝導を示す K_xC_{60} についての測定ではアルカリ金属のドーブで p_x 的な性格を持つ LUMO が断続的に占有されこの状態がフェルミ面での電子準位そして超伝導に参与している事実が明らかにされている。この p_x 的な準位が分子内あるいは分子間フォノンと強く結びつくことが超伝導機構のひとつと考えられる。

謝辞

本稿を書くにあたって P. J. Benning, M. Jost, Y. Chen, T. R. Ohno, G. H. Kroll, N. Troullier, J. L. Martin, Y. Z. Li, そして J. H. Weaver に感謝します。

文献

- 1) H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley, *Nature (London)* **318**, 162 (1985).
- 2) H. Kroto, *Science* **242**, 1139 (1988).
- 3) W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, and D.R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- 4) R.E. Haufler, Y. Chai, L.P.F. Chibante, J. Conceicao, C. - M. Jin, L. - S. Wang, S. Maruyama, and R.E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **94**, 8634 (1990).
- 5) S. Saito, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **206** (to be published).
- 6) P.J. Fagan, J.C. Calabrese, B. Malone, *Science* **252**, 1160 (1991).
- 7) R.C. Haddon, A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, D.W. Murphy, S.J. Duclos, K.B. Lyons, B. Miller,

- J.M. Rosamilia, R.M. Fleming, A.R. Kortan, S.H. Glarum, A.V. Makhija, A.J. Muller, R.H. Eick, S.M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh, and F.A. Thiel, *Nature (London)* **350**, 320 (1991); A.F. Hebard, *et al.* *Nature* **350**, 600 (1991); M.J. Rosseinsky, *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2830 (1991).
- 8) U. Gelius, in *Electron Spectroscopy*, edited by D.A. Shirley (North-Holland, Amsterdam, 1972), p.311.
- 9) F.R. McFeeley, S.P. Kowalczyk, L. Ley, R.G. Cavell, R.A. Pollak, and D.A. Shirley, *Phys. Rev.* **B9**, 5268 (1974).
- 10) A. Bianconi, S.B.M. Hagstrom, and R.Z. Bachrach, *Phys. Rev.* **B16**, 5543 (1977)
- 11) J.H. Weaver, J.L. Martins, T. Komeda, Y. Chen, T.R. Ohno, G.H. Kroll, N. Troullier, R.E. Haufler, and R.E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1741 (1991).
- 12) M.B. Jost, N. Troullier, D.M. Poirier, J.L. Martins, J.H. Weaver, J.P.F. Chibante, and R.E. Smalley, *Phys. Rev. B. Rapid Commun* (to appear July 15, 1991).
- 13) Y.Z. Li, J.C. Patrin, M. Chander, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, and R.E. Smalley, *Science* **252**, 547 (1991).
- 14) M.B. Jost, P.J. Benning, D.M. Poirier, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, and R.E. Smalley, *Phys. Rev. B.* (to be published).
- 15) P.J. Benning, J.L. Martins, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, and R.E. Smalley, *Science* **252**, 1417 (1991).
- 16) S.H. Yang, C.L. Pettiette, J. Conceicao, O. Cheshnovsky, and R.E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **139**, 233 (1987); R.F. Curl and R.E. Smalley, *Science* **242**, 1017 (1988).
- 17) J.L. Martins, N. Troullier, and M.C. Schabel, *Phys. Rev. Lett.* (submitted).

