

可視～真空紫外領域におけるC<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>薄膜の光吸収断面積測定

(分子研<sup>1</sup>、法政大自然科学セ<sup>2</sup>、神戸大院人間発達環境学<sup>3</sup>、総研大<sup>4</sup>) 八木創<sup>1</sup>、中島弘一<sup>2</sup>、Koswattage Kaveenga Rasika<sup>3</sup>、中川和道<sup>3</sup>、Huang Chaoqun<sup>1</sup>、Prodhan Md. Serajul Islam<sup>4</sup>、Kafle Bhim Prasad<sup>4</sup>、片柳英樹<sup>1,4</sup>、見附孝一郎<sup>1,4</sup>

【序】光吸収スペクトルからは物質の電子状態に関する有用な情報が得られ、また誘電関数など他の基本的な光学定数も求められる。固相のC<sub>60</sub>やC<sub>70</sub>の光学的性質は多くの研究例があるものの、殆どは $h\nu$ が7eV以下であり11eV以上ではEELSのデータがあるのみである。EELSの損失関数からは誘電関数 $\epsilon=\epsilon_1+i\epsilon_2$ が求められこれから屈折率や吸収断面積、反射率等の光学定数が計算できるが、EELSスペクトルは非弾性散乱ピークや多重散乱を含んでおり、それらの影響を除去する必要がある。また光学的な励起と異なり有限の運動量移行を伴っている事にも注意が必要である。

固相のC<sub>60</sub>やC<sub>70</sub>は弱いvan der Waals力で結びついた分子性結晶であるので、その電子状態や光吸収断面積は孤立分子のそれと似通っているはずである。気相のC<sub>60</sub>については可視～軟X線領域の範囲までいくつかのグループにより光吸収断面積 $\sigma_{\text{gas}}$ が測定されており[1-4]、強い光吸収ピークが $h\nu\sim 20\text{eV}$ にある事が分かっている。本研究ではC<sub>60</sub>およびC<sub>70</sub>薄膜の光吸収断面積 $\sigma_{\text{film}}$ を初めて $h\nu\sim 40\text{eV}$ まで測定し、EELSから求められている薄膜の誘電関数との比較を行った。また、 $\sigma_{\text{gas}}$ と $\sigma_{\text{film}}$ の比較を行い、両者がよく一致する事を明らかにした。

【実験】C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>薄膜は真空蒸着法でコロジオン薄膜基板上に蒸着した。蒸着速度と蒸着量は水晶振動子膜圧計で測定し、それぞれについて膜厚の異なるいくつかの試料を作成した。どの試料も蒸着速度は0.16-0.29 Å/s、基板温度は室温であった。光吸収断面積の測定は分子科学研究所 UVSOR BL7Bにおいて透過法を用いて行った。

【結果と考察】得られた $\sigma_{\text{film}}$ を図1(a)、(b)に示す。ただしC<sub>60</sub>の3.3eV以下ではSkumanichによる光熱偏光分光の結果[5]を用いており、C<sub>70</sub>の6eV以下ではKatauraらによって反射率と吸収係数測定の方から求められた誘電関数の値[6]から $\sigma_{\text{film}}$ を計算した。これは多結晶薄膜では結晶粒の境界による散乱や試料表面での反射の影響等で、吸収の弱い領域では透過法で正確に光吸収断面積を見積もる事が難しいためである。7eV以下に見られる複数のピークは $\pi\rightarrow\pi^*$ 遷移によるものである。C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>共に $\sim 22\text{eV}$ を頂点とする幅の広い大きな吸収ピークとそれに付随する細かい肩構造やピーク構造が観測された。C<sub>60</sub>では観測されたこれらの構造のエネルギー位置はColavitaらによる $\sigma_{\text{gas}}$ の理論計算[7]とおおむねよく一致しており、この大きな吸収ピークが形状共鳴ピークの重ね合わせと解釈できる事を示唆している。C<sub>70</sub>では細かい肩構造やピーク構造がC<sub>60</sub>と比べてなだらかであるが、これはC<sub>70</sub>の方が対称性が低く電子状態の縮重度が低い様々なエネルギーの電子遷移が存在することによる。

光吸収断面積 $\sigma$ は複素屈折率 $n=n'+in''$ の虚部 $n''$ と

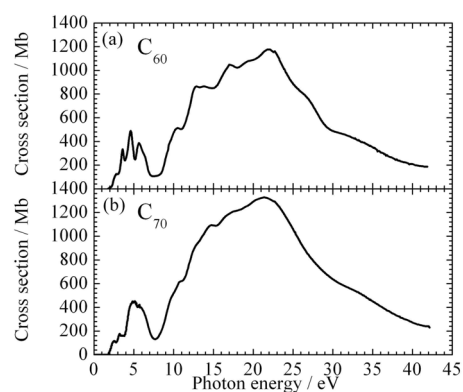


図1 C<sub>60</sub>およびC<sub>70</sub>薄膜の光吸収断面積

$\sigma = 4\pi v n'' / (cN)$ で結びついており、 $n''$ からは Kramers-Kronig 変換により実部  $n'$  が求められる。ここで、 $N$  は分子の数密度である。 $n'$  が分かると  $\epsilon = n'^2$  により誘電関数  $\epsilon$  が計算できる。測定した  $\sigma_{\text{film}}$  からこのようにして求めた  $\epsilon$  の実部  $\epsilon_1$  と虚部  $\epsilon_2$  を図2に示す。図2にはEELSの損失関数から求められた  $\epsilon_1$  と  $\epsilon_2$  [8] もあわせて示してある。両者はほとんどのエネルギー領域で良好な一致を示すが、 $C_{60}$  の  $\epsilon_2$  では9–23eVの範囲でEELSから求めた値の方が小さくなっており、 $C_{70}$  でも12–25eVで同様の傾向が見られた。

$C_{60}$  や  $C_{70}$  の  $\sigma_{\text{film}}$  は  $\sigma_{\text{gas}}$  と似通っていると考えられるが、固相では周囲の分子が分極するため分子の感じる局所電場は印加された外部電場とは異なっており、これを補正する必要がある。Andersen らによると、 $C_{60}$  のように結晶が立方晶で分子自体も等方的であれば局所電場は Lorentz-Lorenz の式でよく表され、その場合孤立分子の光吸収断面積  $\sigma_m$  は  $\sigma_{\text{film}}$  および  $n'$ 、 $n''$  を用いた式で表される[9]。図3(a)にこの式を用いて求めた  $C_{60}$  の  $\sigma_m$  と文献[4]の  $\sigma_{\text{gas}}$  をあわせて示す。両者は非常によく一致する事が分かる。一方、 $C_{70}$  分子はラグビーボール型をしているが、室温では高速で回転しており等方的とみなす事ができる。また、室温では  $C_{70}$  は結晶構造として fcc の他に準安定な hcp 構造もとるが、蒸着法で薄膜を作成した場合は大部分が fcc 構造となる[10]。 $C_{70}$  に Andersen らの式を適用して計算した  $\sigma_m$  を図3(b)に示す。図3(b)には Ju らによる気相  $C_{70}$  の EELS の結果から計算される  $\sigma_{\text{gas}}$  も合わせて示してある[11]。~6 eV と ~22 eV におけるピークの強度比など両者はよい一致を示した。

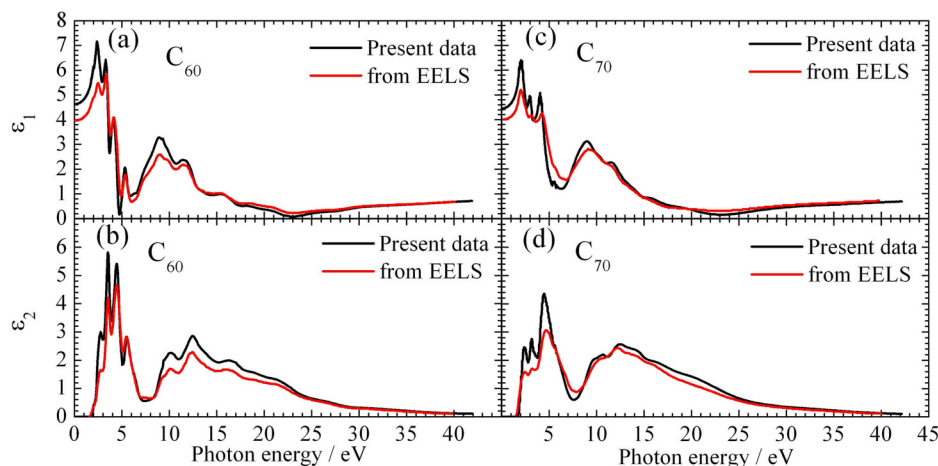


図2  $C_{60}$  および  $C_{70}$  薄膜の誘電関数

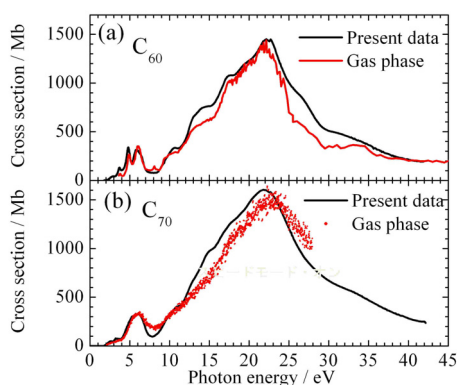


図3 図1の  $\sigma_{\text{film}}$  から求めた  $\sigma_m$  と文献[4]、[11]の  $\sigma_{\text{gas}}$  との比較

- [1] R. K. Yoo *et al.*, J. Chem. Phys. **96**, 911 (1992).
- [2] H. Yasumatsu *et al.*, J. Chem. Phys. **104**, 899 (1996).
- [3] R. Jaensch and W. Kamke, Mol. Matter. **13**, 143 (2003).
- [4] B. P. Kafle *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 014302 (2008).
- [5] A. Skumanich, Chem. Phys. Lett. **182**, 486 (1991).
- [6] H. Kataura *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **58**, 1913 (1997).
- [7] P. Colavita *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **3**, 4481 (2001).
- [8] E. Sohmen *et al.*, Z. Phys. B Condens. Matter **86**, 87 (1992).
- [9] J. U. Andersen and E. Bonderup, Eur. Phys. J. D **11**, 435 (2000).
- [10] R. Fabiański *et al.*, Solid State Sciences **4**, 1009 (2002).
- [11] N. Ju *et al.*, Phys. Rev. B **48**, 9071 (1993).