

Li@C₆₀の光電子スペクトル

(愛媛大院・理工¹、(株)イデアルスター 開発部²) 八木 創¹、小笠原 直子¹、善木 将嗣¹、
宮崎 隆文¹、才田 守彦²、山下 冬子²、日野 照純¹

【序】金属内包フラーレンは、内包する金属(クラスター)種によってその電子状態が様々に変化するので、電子デバイス材料等への応用が期待されている。C₆₀は最も大量に合成できるフラーレンであり、有機薄膜太陽電池や電解効果トランジスタ等への応用研究が活発に行われているが、C₆₀ベースの金属内包フラーレンは一般に溶媒抽出が難しいので報告例は少ない。Li@C₆₀は1996年にイオン注入法により初めて生成された[1]。しかし得られた量が微量な事ため物性測定の手法が限られていた。しかし、近年、プラズマシャワー法により十分な量のLi@C₆₀が生成できるようになり[2]、電子材料として注目を集めている。今回我々はLi@C₆₀の光電子スペクトルの測定を行ったので、その結果について報告する。

【実験】紫外光電子スペクトル(UPS)測定はHeI、X線光電子スペクトル(XPS)測定はMgK α を励起光とし、電子エネルギー分析器はSCIENIA社のSES100を用いた。Li@C₆₀はそのままではC₆₀から単離する事が困難なため、PF₆塩として単離されているものを使用した。測定用試料は擦り付け法および真空蒸着法によって作成した。擦り付け法では、銅基板に試料を塗布した後、清浄表面を得るため測定前に真空チャンバー内にて190℃で2時間加熱した。真空蒸着法では金コートした銅基板上に金の薄膜を真空蒸着し、その後Li@C₆₀・PF₆塩を真空蒸着してin situで測定した。試料の蒸着時にはPF₆が基板上に蒸着される事を防ぐため基板を200℃に加熱して行った。

【結果と考察】擦り付け法で作成したLi@C₆₀(PF₆)₆試料のUPSを図1に示す。比較のためC₆₀の真空蒸着膜のUPSも共に示してある。Li@C₆₀(PF₆)₆の各ピーク位置はC₆₀のものとは比べて幾分高結合エネルギー側にシフトしているが、エネルギーの間隔等はほぼ同じであった。Li@C₆₀(PF₆)₆のスペクトルではC₆₀のUPSと比べて-7~-11 eVの構造がはっきりと見えていないのは、このエネルギー領域に見られるPF₆由来の構造と混ざってしまっているためと考えられる[3]。一方、-1.5 eV付近にC₆₀には見られない新たな構造が見られた。この構造は内包Li原子からC₆₀ケージへと移動した電子によるものと考えられる。この構造のピーク強度は電子1個分弱に相当している。UPSの立ち上がりは約0.7 eVであり、他の金属内包フラーレンと同様に金属種を内包する事でバンドギャップが小さくなる。図2は200℃に加熱した基板上に、Li@C₆₀(PF₆)₆を蒸着源の温度を変えながら徐々に真空蒸着してスペクトルの変化を見たものであり、各スペクトルの右に蒸着源の温度を記してある。図3は図2のE_F付近の拡大図である。基板温度200℃で蒸着膜を作成すると、PF₆は昇華温度が低いいため再昇華して蒸着膜中には取り込まれな

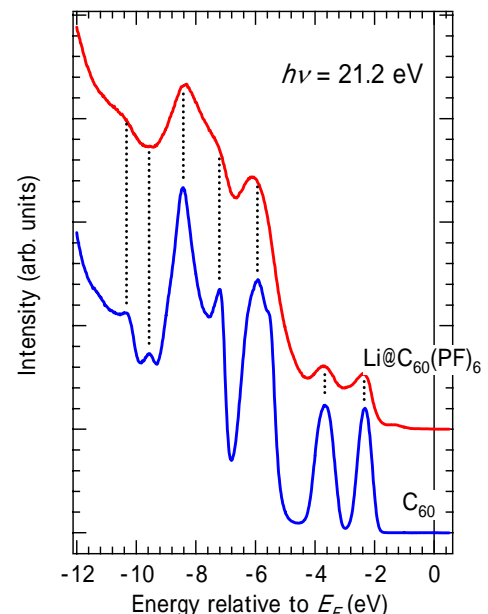


図1：擦り付け法で作成したLi@C₆₀(PF₆)₆膜のUPS

い事が分かっている。得られた UPS は C_{60} の UPS と似通っていたが、擦り付け法の試料と同様に -1.5 eV 付近に C_{60} には見られない構造が見られ、UPS の立ち上がりも同じく約 0.7 eV であった。また、2 次電子のカットオフから見積もった仕事関数は C_{60} より 0.1 eV だけ小さくなっていた。蒸着源の温度を 800 まで上げた時の UPS は他と比べて高結合エネルギー側に 0.1 eV シフトしており、また -8.5 eV 付近のスペクトル強度が増大していた。これは、 $Li@C_{60}$ の蒸着速度が速すぎて PF_6 が完全には基板から再昇華しておらず蒸着膜中に取り込まれてしまっているためと考えられる。図 4 は擦り付け法で作成した膜および 800 で蒸着した後の真空蒸着膜の XPS であり、比較のためいずれのスペクトルも C 1s のピーク強度で規格化してある。 800 で蒸着した後の真空蒸着膜では F 1s の強度が擦り付け法の膜と比べても強い。講演では、DFT 計算より得られた理論スペクトルと UPS との比較を行い、内包 Li の位置や Li からフラージェンテージへの電荷の移動量等についても考察する予定である。

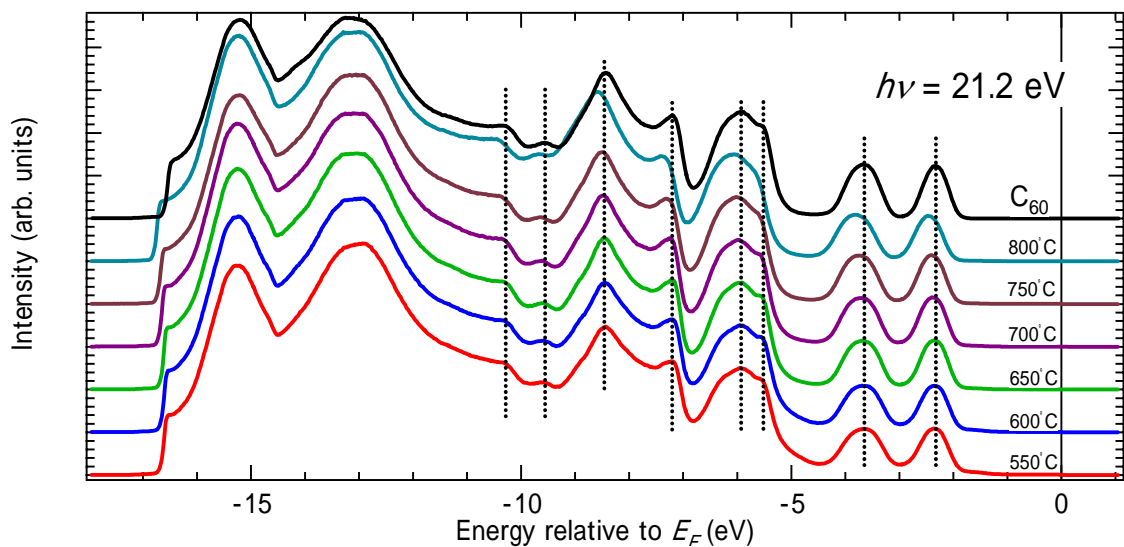


図 2: 真空蒸着法で作成した $Li@C_{60}(PF_6)_6$ 膜の UPS。一番上は C_{60} の真空蒸着膜の UPS

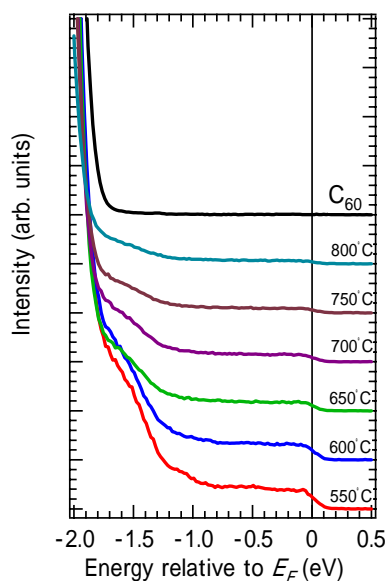


図 3: 図 2 の E_F 近傍の拡大図

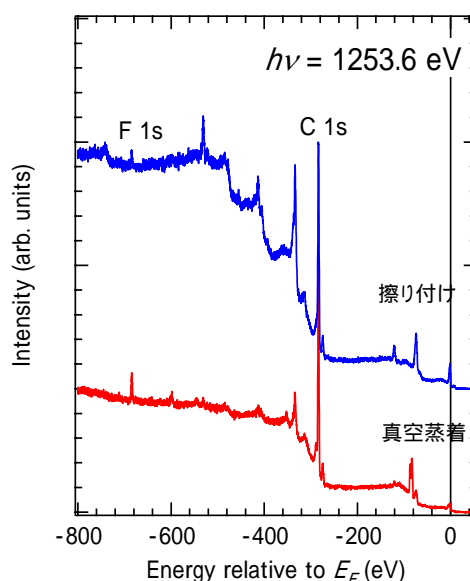


図 4: 擦り付け法および真空蒸着法で作成した $Li@C_{60}(PF_6)_6$ 膜の XPS

- [1] R. Tellmann *et al.*, Nature **382**, 407 (1996).
- [2] H. Okada *et al.*, The 38th Fullerene-Nanotubes General Symposium, **2-4** (2010).
- [3] K. Kanai *et al.*, J. Electro. Spectrosc. Relat. Phenom. **174**, 110 (2009).