

リチウム内包C₇₀薄膜の電子状態計測

Electronic State Measurement of Lithium Endohedral C₇₀ Fullerene Thin Films

○ 河野 優輝¹, 宗澤 祐紀¹, 鶴田 諒平¹, 上野 裕², 山田 洋一¹ (1. 筑波大数理, 2. 東北大)

研究背景

リチウム内包フラーレン

Li@C₆₀

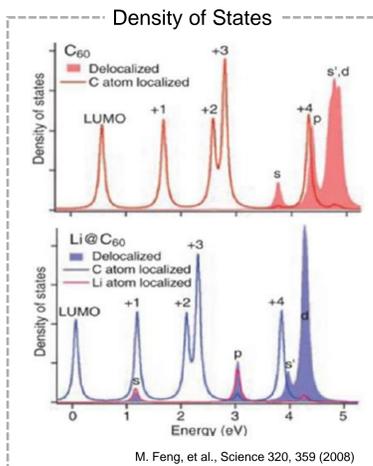


- 2010年合成
- C₆₀の非占有軌道のエネルギー準位低下
- 太陽電池などへの応用可能性

Li@C₇₀

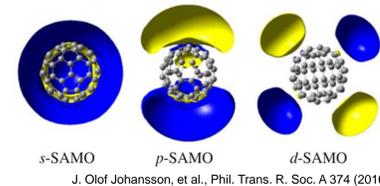


- 新規イオン内包フラーレン (2023年合成)
- アニオンとの塩状態において、LUMO_{Li@C₇₀} < LUMO_{Li@C₆₀}
- 理論計算では、SAMO_{C₇₀} < SAMO_{C₆₀}



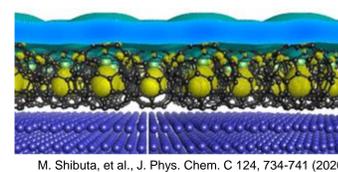
SAMO (超原子分子軌道) Superatom Molecular Orbitals

C₆₀のSAMOの空間分布



- 分子周囲に広がった軌道
- 水素原子軌道に類似

薄膜のSAMO



- 隣接分子とのSAMOが重なる
- バンド伝導のような電子輸送!

目的

Li@C₆₀, Li@C₇₀の薄膜における電子状態の計測 (LUMOやSAMOのエネルギー準位の制御)

実験方法

試料作製

真空蒸着

- Li@C₆₀ [NTf₂]⁻ salt
- Li@C₇₀ [NTf₂]⁻ salt

→ アニオンNTf₂⁻を除去するために、昇華温度の違いを利用した2段階昇華

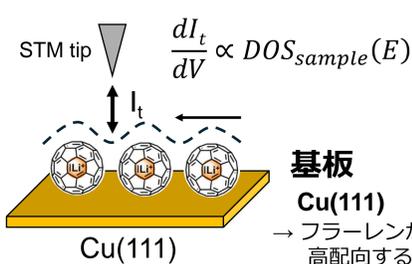


昇華温度: 380°C 410°C 260°C

計測

@ RT, UHV

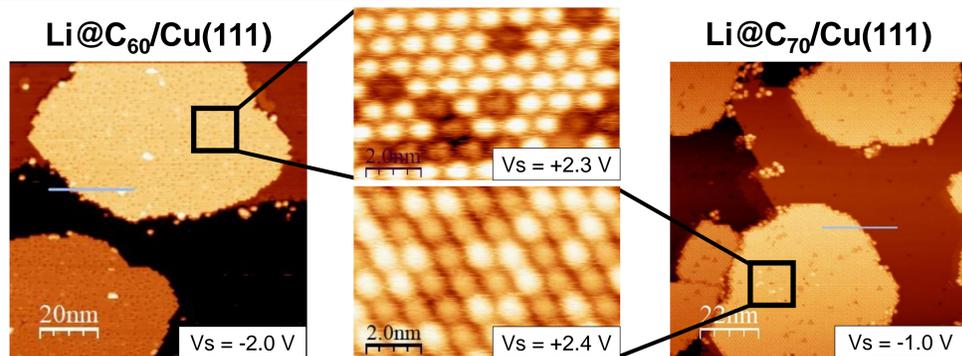
- STM (走査トンネル顕微鏡)
- STS (dI/dV計測)



基板

Cu(111)
→ フラーレンが高配向する

Li@C₆₀薄膜, Li@C₇₀薄膜

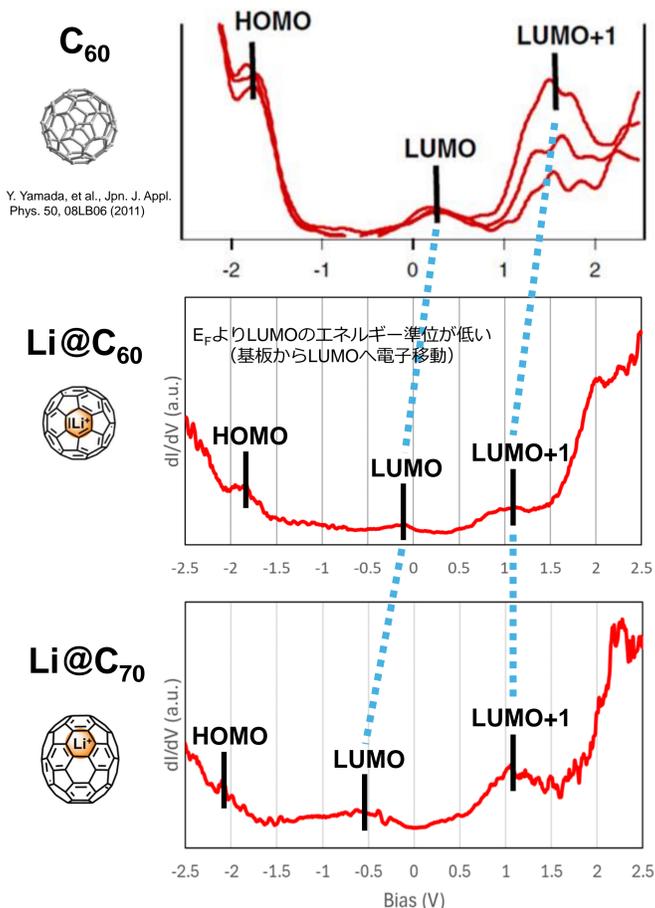


明: リチウム内包フラーレン
暗: フラーレン

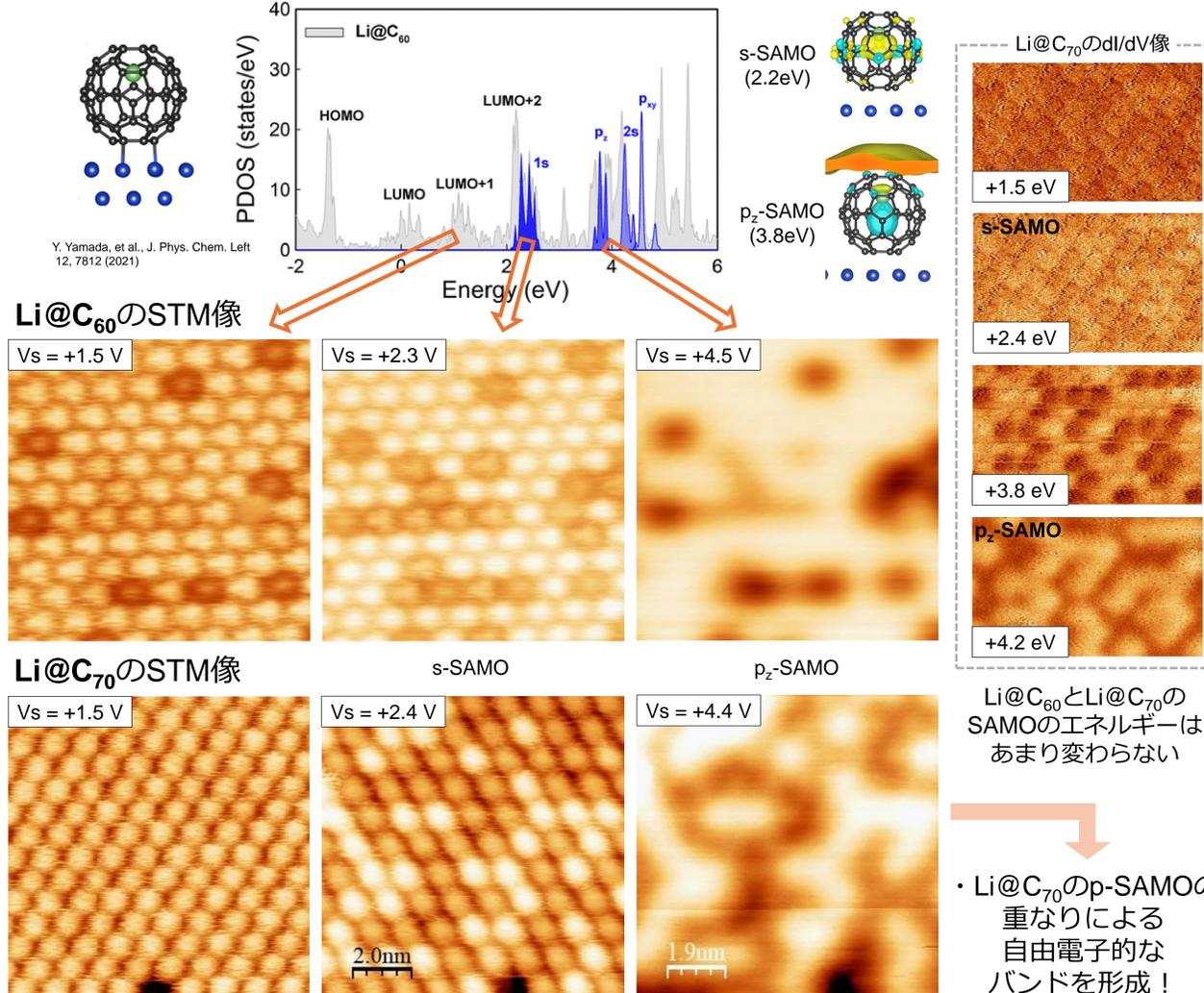
蒸着時の加熱によって、一部のフラーレン内部からLi+が脱離

Li@C₆₀, Li@C₇₀のdI/dVスペクトル

Li@C₆₀, Li@C₇₀のSTMバイアス依存性



- Li⁺の存在によって、Li@C₆₀, Li@C₇₀のLUMO, LUMO+1のエネルギーがC₆₀より低下!
- Li@C₇₀のLUMOのエネルギーがLi@C₆₀より低下!



Li@C₆₀とLi@C₇₀のSAMOのエネルギーはあまり変わらない

- Li@C₇₀のp-SAMOの重なりによる自由電子的なバンドを形成!

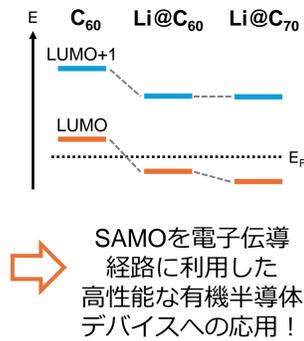
結論

dI/dVスペクトル

- Li@C₆₀, Li@C₇₀のLUMO, LUMO+1のエネルギーがC₆₀より低下!
- Li@C₇₀のLUMOのエネルギーがLi@C₆₀より低下!

STMバイアス依存性

- Li@C₇₀のp_z-SAMOの重なりによる自由電子的なバンドを計測! (Li@C₆₀のSAMOのエネルギーとあまり変わらない)



SAMOを電子伝導経路に利用した高性能な有機半導体デバイスへの応用!

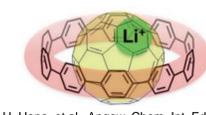
今後の予定

リチウム内包フラーレン - CPP 超分子によるSAMOのエネルギー制御

SAMOを電子輸送に応用するには、更なるエネルギーの低下が必要

SAMOのエネルギーはLi⁺の位置によって変化する

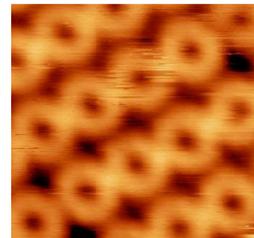
超分子によるLi⁺の位置の制御!



H. Ueno, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 54, 3707-3711 (2015)

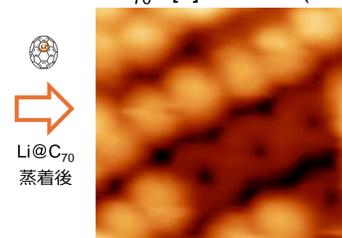
Li⁺の位置がCPP付近に局在する

[8]CPP / Cu(111)



一次元的な列構造

Li@C₇₀ / [8]CPP / Cu(111)



超分子薄膜?

→ 今後、電子状態計測予定