

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

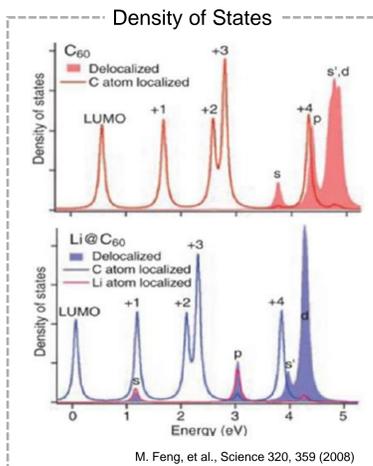


- 2010年合成
- C₆₀の非占有軌道のエネルギー準位低下
- 太陽電池などへの応用可能性

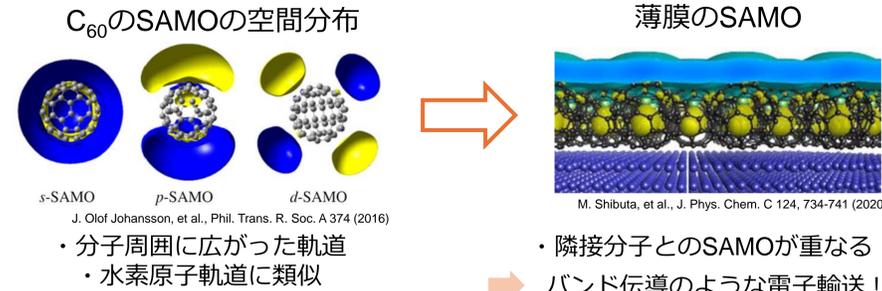
Li@C₇₀



- 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、 $LUMO_{Li@C_{70}} < LUMO_{Li@C_{60}}$
- 理論計算では、 $SAMO_{C_{70}} < SAMO_{C_{60}}$



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



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



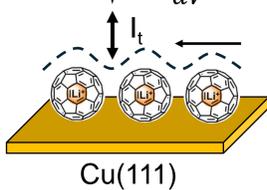
昇華温度: 380°C, 410°C, 260°C

計測

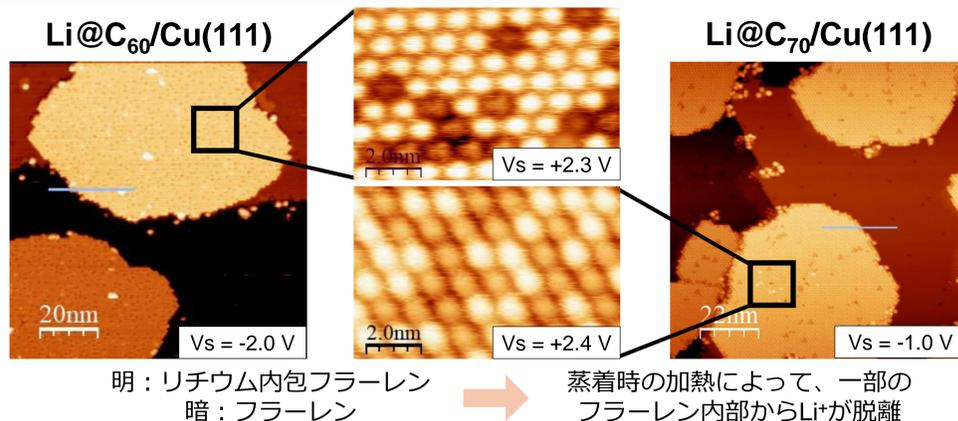
@ RT, UHV

- STM (走査トンネル顕微鏡)
- STS (dI/dV計測)

$$\frac{dI_t}{dV} \propto DOS_{sample}(E)$$

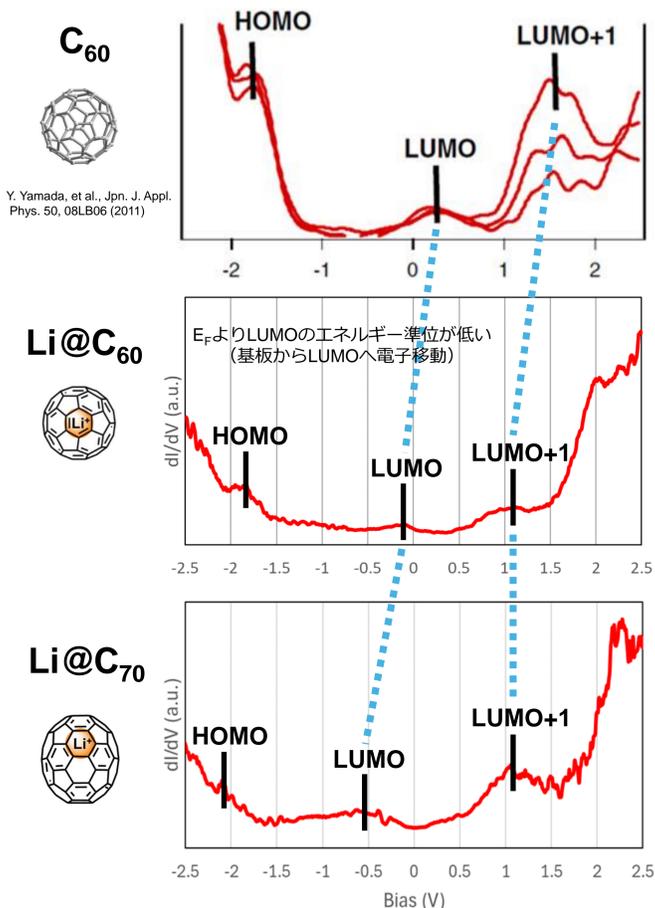


Li@C₆₀薄膜, Li@C₇₀薄膜

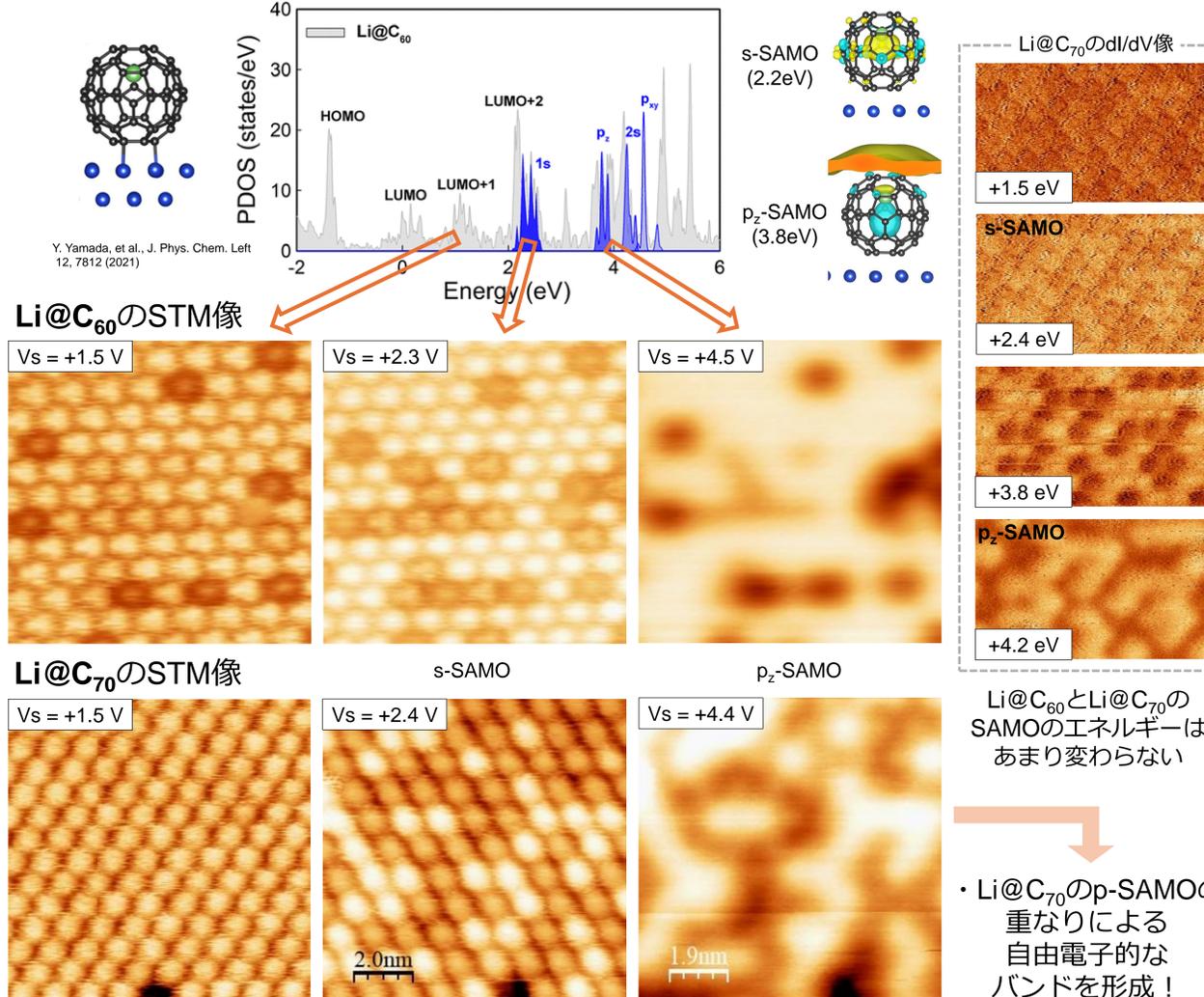


Li@C₆₀, Li@C₇₀のdI/dVスペクトル

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!

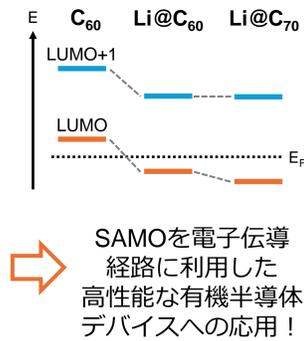
結論

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)



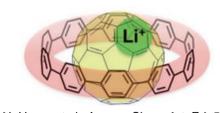
今後の予定

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

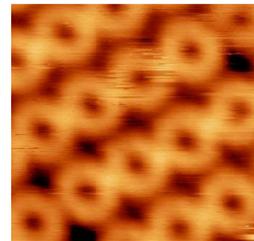
SAMOのエネルギーはLi⁺の位置によって変化する

超分子によるLi⁺の位置の制御!



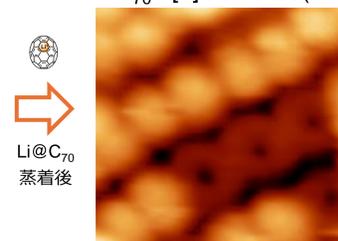
Li⁺の位置がCPP付近に局在する

[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