

フラーレンの単分子電気伝導度の制御

¹東工大院理, ²京大化研

○長はる菜¹, 藤井慎太郎¹, 木口学¹, 橋川祥史², 村田靖次郎²

Control of the single-molecule conductance of C₆₀

○Haruna Cho¹, Shintaro Fujii¹, Manabu Kiguchi¹, Yoshifumi Hashikawa², Yasujiro Murata²

¹Department of Chemistry, School of Science, Tokyo Institute of Technology, Japan

²Institute for Chemical Research, Kyoto University, Japan

【Abstract】 Fullerenes and endofullerenes have attracted wide attention due to their unique structures, electronic properties, and potential applications in nanoelectronics and nanotechnology. Endohedral fullerenes containing metal atoms are generally more reactive, either thermally or photochemically, than the corresponding empty fullerenes, because of the small HOMO–LUMO gaps. Electronic properties of individual endohedral fullerenes, thus, remains largely unsolved. Here, we investigate single-molecule transport properties of the individual endohedral fullerenes of H₂O@C₆₀ and Li⁺@C₆₀ by performing single-molecule measurement based on the break junction technique. The single-molecule conductance of H₂O@C₆₀ sandwiched by Au electrodes was found to be comparable to that of empty C₆₀. On the other hand, the inclusion of the Li⁺ atom into the C₆₀ cage leads to 2-4 fold increase in the single-molecule conductance. Analysis in *I-V* characteristics based on the Landauer–Büttiker formalism revealed that the conductive character of Li⁺@C₆₀ is due to the closer-lying transport channel to the electrode potential.

【序】 フラーレンは炭素のみで構成される中空の球状構造をもつ物質である。なかでも代表的なフラーレン C₆₀ は非常に高い構造対称性を有する安定な炭素物質であることから、薄膜太陽電池や有機電子デバイスへ応用されている。この C₆₀ の中空内部に原子または分子を内包させた物質を内包フラーレンという。内包種による C₆₀ の物性や機能の制御によって C₆₀ の応用分野の拡大が期待され、現在では様々な内包フラーレンの合成が報告されている。しかし合成した分子の反応性が高くなることから不可避免的に大きな分子間相互作用が働き、個々の電子物性の解明が困難である。そこで、本研究では単分子での計測を可能とするブレイクジャンクション(BJ)法[1]により、個々のフラーレンの電子物性を解明し、内包によりフラーレンの電気伝導度を制御することを目的とした。

【実験】 本実験では C₆₀、H₂O@C₆₀、Li⁺@C₆₀ を測定分子とし、溶媒は C₆₀ と H₂O@C₆₀ にはトルエンを Li⁺@C₆₀ にはオルトジクロロベンゼンを用いた。真空蒸着により作製した金(111)基板を 1mM の試料溶液に 1 時間以上浸漬させることで分子膜を作製した。室温・大気中条件下で、走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて微小な電極間に基板上の単分子を捕捉することで単分子接合を作製し、電気伝導度と電流電圧特性の測定を行った。

【結果・考察】 Figure 1 にバイアス電圧 0.1 V における単分子接合の電気伝導度のヒストグラムを示す。それぞれの分子で共通して 2 種類の伝導度(値の大きい順に H 状態、L 状態)が観測された。これは金電極と C₆₀ 分子の間の界面構造の違いによるものと考えられる[2]。また、H₂O の内包では C₆₀ の電気伝導度はあまり変化せず、Li⁺ の内包では C₆₀ の電気伝導度が 2~4 倍高くなることが分かった。次に、C₆₀ の内包種に応

じた電気伝導度変化の起源を明らかにするために、単分子接合の電流電圧特性の測定を行った (Fig. 2)。ランダウアー理論に基づいて電流電圧特性の解析を行うことで単分子接合における分子軌道と電極ポテンシャルのエネルギー差を決定できる[2]。電流電圧特性の統計的解析から、H状態の C_{60} と $H_2O@C_{60}$ ではエネルギー差が0.4 eVであるのに対し、H状態の $Li^+@C_{60}$ ではエネルギー差が0.2 eVであることが分かった。単分子接合を流れる電子は、分子軌道と電極ポテンシャルのエネルギー差に相当する障壁を感じて伝導する。このことから、 $Li^+@C_{60}$ の方が効率的に電子を伝導することが分かる。 H_2O と比較して Li^+ は C_{60} ゲージとの相互作用が強く、 C_{60} から Li^+ への電荷移動によりLUMOが低エネルギー側にシフトし、電極ポテンシャルとLUMO軌道のエネルギー差が小さくなると考えられる。L状態では分子軌道と電極ポテンシャルのエネルギー差は C_{60} 、 $H_2O@C_{60}$ 、 $Li^+@C_{60}$ ともに0.6 eVであった。この結果は、L状態では分子-金属界面のカップリング[2]が電気伝導度を支配していることを示唆している。以上、内包種を替えることでフラーレン単分子の電気伝導度の制御に成功した。

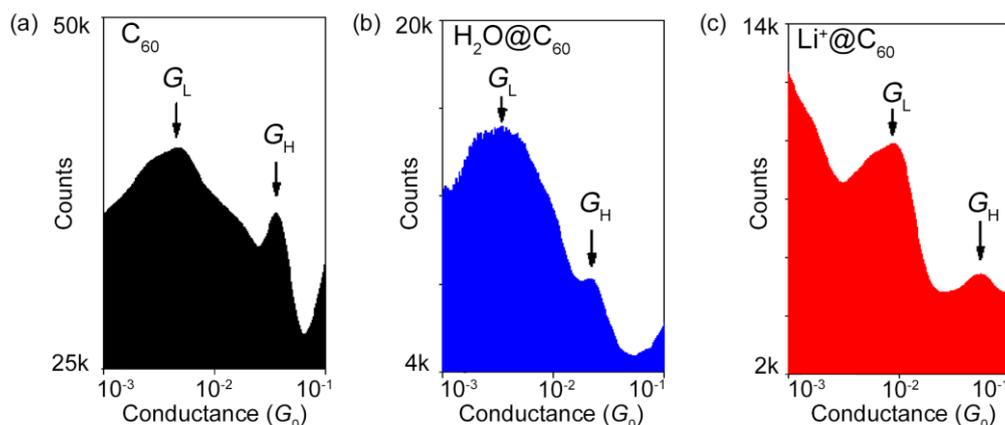


Fig. 1. Conductance histograms for the single-molecule junctions of (a) C_{60} , (b) $H_2O@C_{60}$, (c) $Li^+@C_{60}$. Peak positions are indicated by arrows. The single-molecule conductance was determined to be $G_H=34mG_0$, $G_L=3mG_0$ for C_{60} , $G_H=27mG_0$, $G_L=3mG_0$ for $H_2O@C_{60}$, and $G_H=74mG_0$, $G_L=10mG_0$ for $Li^+@C_{60}$.

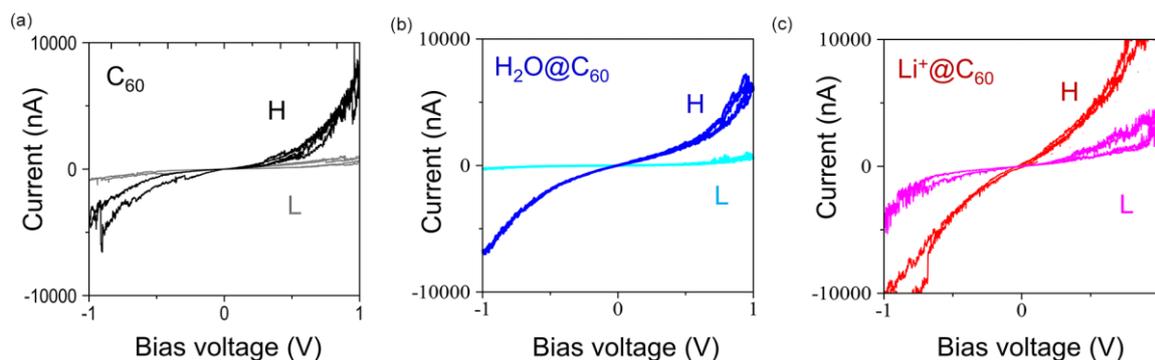


Fig. 2. Examples of current versus bias voltage characteristics for (a) C_{60} , (b) $H_2O@C_{60}$, (c) $Li^+@C_{60}$.

【参考文献】

- [1] M. Koike, S. Fujii, H. Cho, Y. Shoji, T. Nishino, T. Fukushima, M. Kiguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 03EG05 (2018).
 [2] Y. Isshiki, S. Fujii, T. Nishino, M. Kiguchi *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 3760 (2018).