

STM 発光分光法を用いた選択的な三重項励起子形成の単一分子計測

Investigation of selective triplet exciton formation in a single molecule by luminescence measurements using an STM

理研 SISL¹, 東大院新領域², カリフォルニア大学サンディエゴ校³, 分子研⁴°(DC)木村 謙介^{1,2}, 三輪 邦之^{1,3}, 今田 裕¹, 今井 みやび^{1,2}, 河原 祥太^{1,2}, 竹谷 純一²,
川合 真紀^{2,4}, マイケル ガルペリン³, 金 有洙¹RIKEN SISL¹, Univ. Tokyo², UCSD³, IMS⁴,°(DC) Kensuke Kimura^{1,2}, Kuniyuki Miwa^{1,3}, Hiroshi Imada¹, Miyabi Imai-Imada^{1,2}, Shota Kawahara^{1,2}, Jun Takeya², Maki Kawai^{2,4}, Michael Galperin³, Yousoo Kim¹

E-mail: kensuke.kimura@riken.jp

分子への電荷注入により形成される励起子は一重項励起子(S_1)と三重項励起子(T_1)の2種類があり、それぞれからの発光は「蛍光」と「燐光」と区別される。交換相互作用により T_1 のエネルギーは S_1 より小さいことが知られており^[1]、このエネルギー差を利用した T_1 の選択的形成は、有機発光ダイオードの駆動電圧を下げ、エネルギー効率の上昇をもたらすと期待されるが、それを実現する方法は確立されていない。本研究では、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた単一分子発光測定手法^[2-4]を用いて、良く規定された実験系において詳細な発光測定および電子伝導測定を行うことで、 T_1 の選択的形成を実証することを目的に研究を行った。

3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物(PTCDA)を、NaCl 超薄膜を成長させた Ag(111)基板に吸着させ、極低温・超高真空 STM を用いて実験を行った。

Fig. 1 の STM 発光スペクトル中に見られるブロードなピークは、STM 探針と金属基板間に形成される局在プラズモン由来の発光ピークである。そのピーク上に PTCDA からの蛍光と燐光由来の鋭いピークが 2.45 eV、1.33 eV 付近に現れている。Fig. 2 は蛍光と燐光の発光強度のサンプル電圧依存性を測定した結果であり、燐光が -2.1 V、蛍光が -3.3 V から生じている。つまり、低印加電圧領域では燐光のみが生じており、 T_1 が選択的に形成されたことが示唆されている。

本講演では、走査トンネル分光法を用いた電子伝導測定の結果と合わせることで、 T_1 の選択形成機構を議論する^[4]。

[1] A. Köhler *et al.*, *Mater. Sci. Eng. R* 66, 71(2009).

[2] H. Imada *et al.*, *Nature* 538, 364(2016).

[3] K. Miwa *et al.*, *Nano Lett.* 19, 2803(2019).

[4] K. Kimura *et al.*, *Nature* 570, 210(2019).

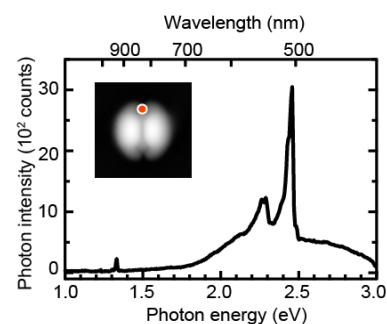


Fig. 1
STM luminescence spectrum from a PTCDA on NaCl/Ag(111). (-3.5 V, 50 pA, 60 sec). The tip position is shown as a red dot in the inset STM image (4 nm × 4 nm, 1.0 V, 5 pA).

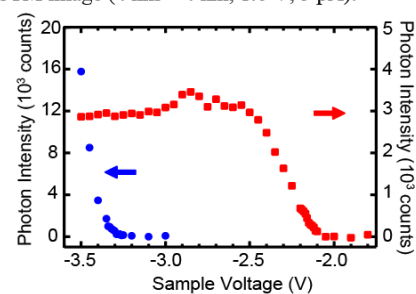


Fig. 2
Sample voltage dependence of fluorescence (blue) and phosphorescence (red). (50 pA, 180 sec).