

## 3D16 トンネル電子による Ag(111)表面における PTCDA 分子の

### 電子励起と蛍光緩和過程

理研<sup>1</sup>、東大新領域<sup>2</sup>

○猪野 大輔<sup>1\*</sup>、山田 太郎<sup>1</sup>、川合 真紀<sup>1,2</sup>

**【序論】**走査トンネル顕微鏡 (STM) の探針と表面サブナノエリアの間で起こる電子のトンネル過程により、表面に吸着している単一分子の電子励起を選択的に起こすことが可能である。この電子励起プロセスについて、STM の探針のフェルミ準位から分子の非占有軌道への電子移動など幾つかのメカニズムが提唱されている。しかし実験的証拠が不十分で不明な点が多いのが現状である。

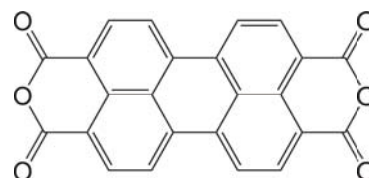


図 1. PTCDA の分子構造

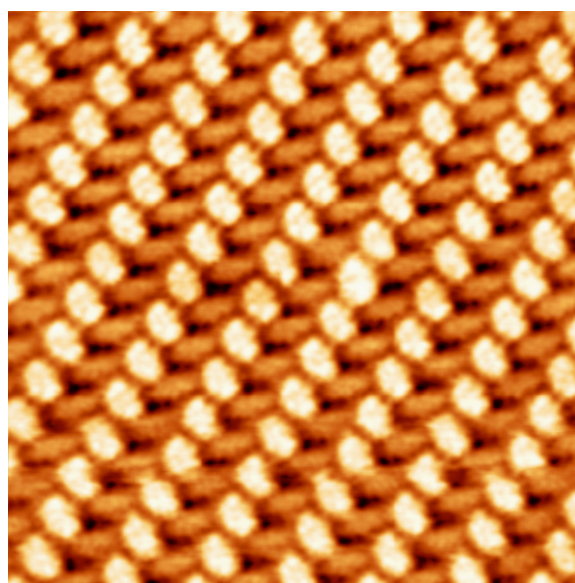
本研究では 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA、図 1) を Ag(111) に吸着させ、PTCDA を STM の電子のトンネル過程により励起し、蛍光スペクトルを計測した[1]。蛍光ピークの帰属を行い、さらに蛍光ピークの STM バイアス電圧依存性及びバイアス極性依存性を測定することにより、トンネル電子による表面に吸着した PTCDA の電子励起メカニズムを解明することを試みた。

**【実験】**表面の励起源は STM のトンネル電子 (トンネル電流  $I_t = \text{const. } 0.5 \text{ nA}$ , バイアス電圧  $V_s = \text{任意}$ ) である。この空間分解能は STM 測定の時と同等である。STM を用いた *in-situ* 蛍光分光の光学系の模式図を図 3 (A) に示す。光学レンズを超高真空(UHV)チェンバー内の STM の探針近傍に設置し、表面サブナノエリアからの蛍光を CCD 分光器 (*Princeton Ins. Spec- 10:256E*) によりスペクトル計測した。PTCDA 分子は真空蒸着法で Ag(111) に吸着させた。PTCDA の吸着構造と表面被覆率は STM 観測により決定した。全ての実験は UHV 環境 ( $P < 1 \times 10^{-10} \text{ Torr}$ ) の下で行った。

#### 【結果と考察】

**1. PTCDA/Ag(111)の表面構造** 1 ML-PTCDA/Ag(111)表面における  $12 \times 12 \text{ nm}$  STM 形状像を図 2 に示す。ここでの 1ML の定義は、PTCDA 表面第一層が完成した状態とした。PTCDA は Ag(111) 表面で図 2 に示すヘリングボーン状吸着構造を形成した。また PTCDA 第二層目以降は、 $\pi-\pi$  スタッキング状の層間相互作用を保ちながら成長していく。これらの構造はいくつかの論文で既に報告されている。

図 2. Ag(111)に形成した PTCDA 単一層の表面の  $12 \times 12 \text{ nm}$  STM 形状像 [ $V_s = 0.5 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.2 \text{ nA}$ ]。



\*現所属 松下電器産業株式会社 先端技術研究所 E-mail: ino.daisuke@jp.panasonic.com

## 2. STMのトンネル電子によるPTCDAの蛍光スペクトル

Ag(111)清浄表面のテラス中央(図3(B)、a点)で探針にバイアス電圧  $V_s = 2.5$  V を印加すると、スペクトル上  $h\nu = 1.91$  eV に表面プラズモンの発光が観測された(図3(C))。PTCDAがこの表面に吸着し図2に示した島状の単一層を形成すると、その島上ではAg(111)表面プラズモンの発光は完全に消失した。さらにPTCDAの被覆率を増やしていきPTCDA第二層目の上でスペクトルを測定すると、 $h\nu = 1.71$  eV に新たなピークが観測された。ピークエネルギーのバイアス電圧依存性の結果より、このピークはPTCDAの  $S_1$  集合体の蛍光に由来するものであると結論した。

電子のトンネル過程による  $S_1$  状態の励起機構を明らかにするために、蛍光スペクトルがSTMバイアス電圧の極性にどのように依存するかを測定した。第二層目のPTCDAにおける蛍光スペクトルの  $V_s$  極性依存性を図4に示す。 $V_s = 2.0$  V ~ 2.5 V の範囲において、蛍光ピークの形状、エネルギー及び強度はバイアス極性に依存しなかった。さらにこの蛍光の励起スペクトルを測定したところ、その特徴が光励起による励起スペクトルとほぼ一致した。以上の実験結果より、トンネル電子によるPTCDAの電子励起は、トンネル電子のインパクト非弾性散乱が支配的であると結論した。

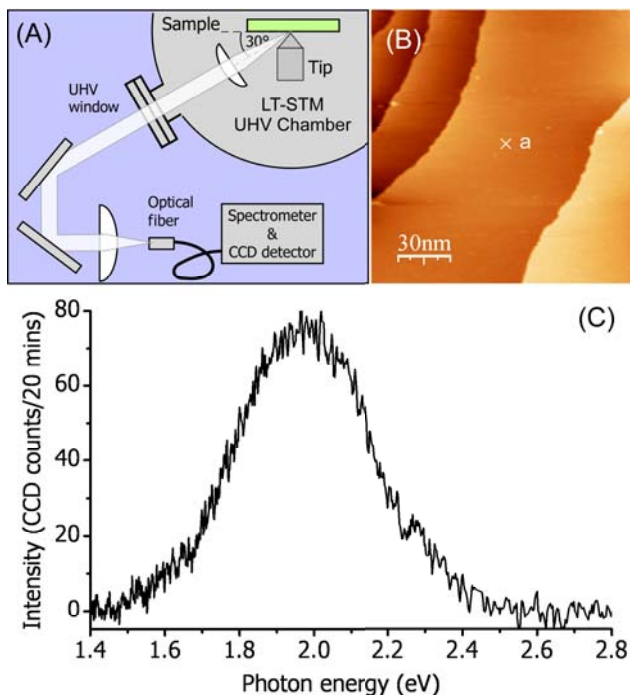


図3. (A) STM及び *in-situ* 蛍光分光の実験装置図。(B) Ag(111)清浄表面の150×150 nm STM形状像 [ $V_s = 0.2$  V,  $I_t = 0.2$  nA]。(C) Ag(111)清浄表面のテラス中央 a 点における表面プラズモンの発光スペクトル [ $V_s = 2.5$  V,  $I_t = 0.5$  nA]。横軸は光子のエネルギー、縦軸は収量を表す。

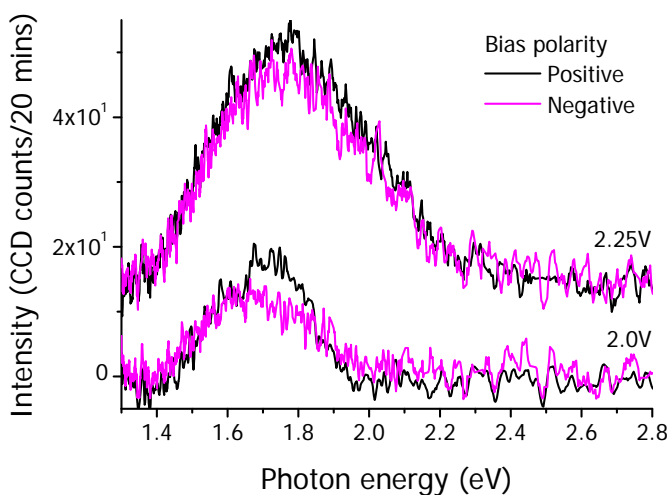


図4. 2 ML PTCDAの蛍光スペクトルのSTMバイアス極性依存性 [ $I_t = 0.5$  nA]。

## 参考文献

[1] D. Ino, Taro Yamada, and Maki Kawai. *J. Chem. Phys.* 129, 014701 (2008).