

低温での鉄原子吸着によるポルフィリン分子 precursor adcomplex 状態の直接観察：超高真空 STM 研究

UHV-STM direct observation of precursor adcomplex state on 2HTPP-Fe

千葉大院工¹, 高知工科大シスエ², ○山田豊和¹, 山口昌孝¹, 根本諒平¹, 稲見栄一², P. Krüger¹
Chiba Univ.¹, Kochi Univ. Tech.², ○T. K. Yamada¹, M. Yamaguchi¹, R. Nemoto¹, E. Inami², P. Krüger¹

E-mail: toyoyamada@faculty.chiba-u.jp

超高真空・室温にて、金属基板上にメタルフリーフタロシアンニン (2H-Pc) やポルフィリン (2H-TPP) 分子を吸着すると、自己組織化による規則配列 2 次元有機分子膜が形成される。この表面に磁性金属を僅かに (<0.01 monolayers : ML) 蒸着し、加熱すると (350-700 K) 金属化する [例、 $2\text{H-TPP} + \text{Fe} \rightarrow \text{Fe-TPP} + \text{H}_2$ (gas)]。

本研究で我々は、低温 78.5 K で、磁性金属を 2H-TPP 規則配列膜に吸着した。実験は全て超高真空・低温走査トンネル顕微鏡 (STM) 装置を用いて行った。清浄化・平坦化 (Ar^+ sputter 0.75 kV, anneal 873 K) した Au(111)表面を基板として用いた。50-100 nm 幅の原子テラスと表面再構成を確認した。2H-TPP 分子を昇華温度 423 K (吸着時間 198 s) で約 0.3 ML 蒸着し (300 K)、続けてアニール (373 K, 5 min) を行い規則配列膜を作製した。その後、真空を破らずに STM 内に移動した。78 K に冷却後、Fe を約 0.1 ML 蒸着した。STM 測定は 78 K で行った (W 探針を使用)。

Fe 原子が吸着した 2H-TPP 島上で、STM 観察と走査トンネル分光 (STS) 計測を行った。島は規則的に配列した 40 個の 2H-TPP 分子からなる。STM 形状像は分子島中の 7 個の分子上で高さ 100 pm の輝点を示した。2H-TPP 上に物理吸着した Fe 原子であると考えられる。一方、STS dI/dV 像は、別の TPP 分子 12 個で輝点を示した。電子状態密度曲線計測と第一原理計算による電子状態密度の比較の結果、 dI/dV 像で他と異なる電子状態を示した 12 個の分子は、Fe-TPP ではなく、Fe-2HTPP 錯体であることが確認された。

低温蒸着により、TPP 中心の 2H が残った状態で Fe 原子が吸着し Fe-2HTPP 錯体が生成され、2H-TPP や Fe-TPP と異なる電子状態を有する事を確認した [1]。

Reference:

[1] E. Inami, M. Yamaguchi, R. Nemoto, H. Yorimitsu, P. Krüger, and T. K. Yamada, **The Journal of Physical Chemistry C** 124, 3621-3631 (2020).