

2010年3月

## 金属表面に吸着した鉄フタロシアニンの磁気異方性

物質系専攻 086048 能登 健一

指導教員：川合真紀（教授）、高木紀明（准教授）

キーワード：表面、STM 非弾性トンネル分光、磁気異方性、スピン状態、零磁場分裂

### [研究背景・目的]

近年、電子デバイスの高集積化は著しく進み、個々の素子サイズはキャリアの波動性が顕在化する領域に迫ろうとしている。そのような状況を打開する試みとして、有機分子を機能素子とする分子デバイスの実現を目指した研究が盛んに行われている。その中で、鉄フタロシアニン(FePc)のような磁性分子は、金属中心の特徴的な電子状態に由来する電気的・光学的特性や磁氣的性質を示すため、電荷の自由度とスピンの自由度を利用したスピントロニクス分子素子として注目されている。

FePc 分子は、図 1 に示すような平面 4 配位分子である。中心にある Fe(II) の d 軌道は配位子場分裂し、スピン三重項(S = 1)をとる。さらに、このスピン三重項状態は、スピン軌道相互作用により縮退が解け、 $m_s = 0$  の基底状態と  $m_s = \pm 1$  の縮退した励起状態に分裂する。この分裂は外部磁場がなくても生じることから、零磁場分裂(ZFS)と呼ばれる。FePc の ZFS は、主軸を分子面直方向(z 軸)にとると、スピンハミルトニアン、 $H_{\text{eff}} = D S_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$ 、によって記述される。ここで、 $D$  は磁化容易化軸方向を決める定数、 $E$  は分子面内の異方性を決める定数である。バルク試料の磁化率測定によると、 $D = 8.7$  meV、 $E = 0$  meV である[1]。 $D > 0$  は分子面内に磁化容易化軸があること、 $E = 0$  は分子の対称性が  $D_{4h}$  であることを示している。従って、磁気異方性をもつ FePc 分子は分子磁石とみなすことができる。

FePc 分子が金属表面に吸着したときに分子-基板界面の相互作用や分子-分子界面の相互作用により、スピン状態や磁気異方性がどのように変調されるかは全くわかっていない。本研究の目的は、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いた非弾性トンネル分光(IETS)を用いて、Cu(110)、Cu(110)(2x1)-O と Ag(110)表面に吸着した 1 つ 1 つの FePc 分子について、分裂したスピン状態間の電子励起を観測することで、スピン状態や磁気異方性を明らかにすることである。



図 1 FePc の構造式

### [実験]

実験は超高真空下( $10^{-10}$  Torr 以下)で行った。Cu(110)と Ag(110)表面は Ar<sup>+</sup>イオンスパッタリングとアニーリングを繰り返し清浄化した。Cu(110)(2x1)-O 表面は、Cu(110)表面を酸素ガスに露出することで作製した。FePc 分子は、FePc 粉末の入ったセルを 550 K まで加熱し蒸着した。STM-IETS の測定は、測定温度 400 mK、分子面直磁場 0~11 T にて行った。IETS スペクトルは、STM 探針を Fe 原子の直上に固定し、得られた I-V 曲線をロックイン変調法により 1 階微分(dI/dV)することで得た。変調周波数 312.6Hz、変調電圧は実効値で

Cu 表面では  $60 \mu\text{V}$ 、Ag 表面では  $500 \mu\text{V}$  を用いた。X 線光電子分光(XPS)および X 線磁気円二色性 (XMCD) の実験は、それぞれ SPring-8 の BL-17 および BL-25 にて行った。

[結果・考察]

### 1. Cu(110)、Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した FePc [2]

図 2 は、Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した FePc 分子の STM 像である。分子は、4 つ葉のクローバーのように観察され、中心の明るい部分が Fe 原子、クローバーの葉がベンゼン環に各々対応している。分子は基板に対し分子面を平行にして吸着していることがわかる。また、中心の Fe は基板の -Cu-O-Cu-列の Cu 原子上にあることがわかった。Cu(110)でも同様の STM 像が得られ、吸着構造は大きく変わらないと考えられる。

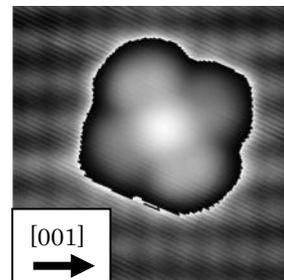


図 2 Cu(110)(2x1)-O に吸着した FePc の STM 像 ( $3.5 \times 3.5 \text{ nm}^2$ )

図 3 は、図 2 の分子で測定された IETS スペクトルである。スピン状態間の電子励起に由来する 2 段のステップ構造が観測された。スピン三重項状態の縮退が完全に解けていることを示している。磁場を印可すると、2 つのステップはゼーマン効果により高エネルギー側へシフトした。S = 1 の 3 つのスピン関数を基底とし、固有値・固有関数を求めステップエネルギーの磁場依存性と比較した結果、ZFS 定数および g 因子はそれぞれ、 $D = -3.8 \text{ meV}$ 、 $E = 1.0 \text{ meV}$ 、

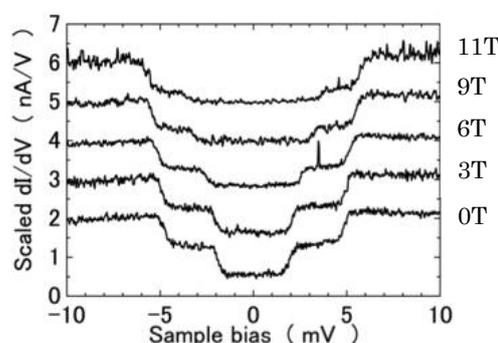


図 3 Cu(110)(2x1)-O に吸着した FePc の IETS スペクトルの磁場依存

$g_{zz} = 2.3$  と決定された。 $D < 0$  は磁化容易化軸が分子面直であることを意味しており、吸着により磁気異方性が面内から面直へスイッチングしたことが明らかとなった。

一方、Cu(110)表面に吸着した FePc 分子の IETS スペクトルでは、ZFS に由来する特徴的な構造は観測されなかった。XPS による Fe2p のスペクトル形状の考察と合わせて、吸着によりスピン分極が無くなり S = 0 にスピン状態が変わったことがわかった。

### 2. Ag(110)表面に吸着した FePc

図 4 は Ag(110)表面に吸着した 1 層目と 2 層目の FePc 分子の STM 像である。分子は分子面を表面に平行にして吸着している。弱い輝点は 1 層目 FePc 分子で、超構造を形成していることがわかる。また、2 層目の FePc 分子は、1 層目 FePc 分子の直上に吸着している。

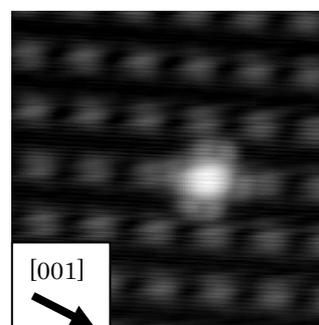


図 4 Ag(110)に吸着した FePc の STM 像( $8 \times 8 \text{ nm}^2$ )

第 1 層および第 2 層の FePc 分子について、Fe の 2p-3d 軟 X 線吸収スペクトルから XMCD スペクトルを求め、磁気異方性を調べた。1 層目については、XMCD 強度はノイズレベルであ

りスピン分極が消失していることを意味している。2層目は、面内方向で XMCD 強度が強いことから、磁化容易化軸は面内を向いていることがわかった。

第1層の FePc 分子について IETS スペクトルを測定した。1層目では、Cu(110)表面の場合と同様、特徴的な構造は観測されなかった。吸着により三重項から一重項に変化したと考えられる。この結果は XMCD 実験とも一致する。

図5は、2層目 FePc 分子の IETS スペクトルである。

Cu(110)(2x1)-O の場合と同様、ZFS による三重項状態間の電子励起による2段のステップ構造が観測された。磁場を面直に印可しても、スペクトルのステップ位置やステップ形状に変化は観測されなかった。これは、面直磁場に対して、エネルギーの利得が無く  $g_{zz} \sim 0$  であることを意味している。このことは面直磁場で XMCD 強度がノイズレベルであったことと矛盾しない。面内磁気異方性を示す XMCD の結果を考慮して、ステップのエネルギー値から、主軸を分子面直方向にとって2層目の FePc の ZFS 定数を求めると、 $D = 7.0 \text{ meV}$ 、 $E = -4.3 \text{ meV}$  となる。しかし、この結果は ZFS 定数が  $|D/3| > |E|$  を満足しなければならないことと矛盾する。そのため、主軸を面内にとり直し  $D^* = -10.0 \text{ meV}$ 、 $E^* = 1.4 \text{ meV}$  と決定した。2層目 FePc はバルクと同様の面内磁気異方性を示すが、 $g_{zz} \sim 0$  であることがバルクとは大きく異なる点である。これは、 $g$  テンソルが大きな異方性を示すことを示唆しており、分子面内磁場依存性から分子面内の  $g$  テンソルを決めることは非常に興味深いと考えられる。

[まとめ]

STM-IETS、XPS、XMCD を相補的に使い、金属表面に吸着した FePc 分子のスピン状態と磁気異方性を調べた。スピン状態と磁気異方性は、分子-基板界面や分子-分子界面の相互作用に非常に敏感で、界面の相互作用を変調することで、これらを制御できることを実験的に明らかにした。

[参考文献]

[1] B. W. Dale, *et al.*, *J. Chem. Phys.* **49**, 3441 (1968).

[発表論文]

[2] N. Tsukahara, K. Noto, S. Shiraki, N. Takagi, M. Kawai, S. Shin *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167203 (2009).

[学会発表]

2009年 日本物理学会秋季大会「STM 非弾性トンネル分光によるスピン計測」。

他 国内学会 2件

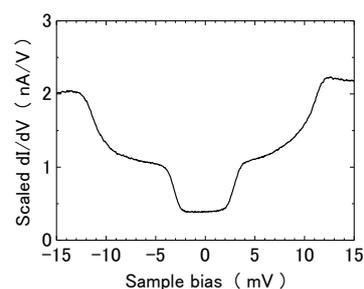


図5 Ag(110)に吸着した2層目 FePc の IETS スペクトル