

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 21 年度

修士論文

金属表面に吸着した
鉄フタロシアニンの磁気異方性

2010年1月26日提出

指導教員：川合 真紀 教授 印 高木 紀明 准教授 印

086048：能登 健一

第1章 序論	4
1.1 はじめに	4
1.2 鉄フタロシアニン	5
1.2.1 鉄フタロシアニンの磁氣的性質	5
1.2.2 金属表面に吸着したフタロシアニン	8
1.3 本研究の目的	11
1.4 本論文の構成	11
第2章 実験手法と原理	13
2.1 STM (走査トンネル顕微鏡)	13
2.1.1 STM (走査トンネル顕微鏡) の動作原理	13
2.1.2 STS (走査トンネル分光)	14
2.1.3 STM-IETS (非弾性トンネル分光) および STM スピン励起分光	17
2.2 放射光	20
2.2.1 軟 X 線光電子分光と共鳴光電子分光	20
2.2.2 XMCD (X 線磁気円二色性)	23
第3章 実験方法	27
3.1 試料の準備	27
3.1.1 試料表面の清浄化と酸化表面の作製および評価	27
3.1.2 鉄フタロシアニン分子の蒸着	29
3.2 測定	30
3.2.1 超高真空極低温強磁場 STM	30
3.2.2 軟 X 線光電子分光と共鳴光電子分光	34
3.2.3 XMCD (X 線磁気円二色性)	35
第4章 結果と考察	39
4.1 Cu(110)および Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニン	39
4.1.1 STM による吸着構造の観察	39
4.1.2 STM-IETS によるスピン励起の測定	42
4.1.3 軟 X 線光電子分光によるスピン状態の測定	55
4.1.4 軟 X 線吸収分光と共鳴光電子分光による吸着状態の解明	59
4.2 Ag(110)表面に吸着した鉄フタロシアニン	62
4.2.1 STM による吸着構造の観察	62
4.2.2 STM-IETS によるスピン励起の測定	65
4.2.3 XMCD (X 線磁気円二色性) による磁気異方性の測定	70
4.3 スピン励起状態の寿命に関する考察	76
第5章 まとめ	81
5.1 各基板における結果の比較	81

5.2	本研究のまとめ	83
5.3	今後の展望	83
	謝辞	84

第1章 序論

1.1 はじめに

近年、半導体の集積密度は、18~24ヶ月で倍増するというムーアの法則に近い発展を遂げてきた。特に、集積回路(IC)の高性能化はすさまじく、シリコンを中心とする無機半導体素子では素子を微細化することで応答速度の向上、消費電力の低減、集積度の向上を同時に実現してきた。しかし、生産プロセスの微細化につれて、従来のバルクの材料を削り落とす微細化技術、トップダウン方式では限界が近い。例えば、トランジスタのゲート長が5nmほどになるとゲート電圧をかけなくとも、ソース-ドレイン間をトンネル効果によって電流が流れ、トランジスタが制御不能となる。そのような状況を打開する試みとして、分子エレクトロニクスという分野が注目を集めている。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。有機化学合成の分野では、特定の部位を任意の官能基で修飾したり、分子同士を結合させたりするなど、精密な構造制御技術が確立されており、原子スケールでばらつきのない分子サイズの素子が作成可能である。個々の原子または分子を操作することによって、ナノスケールの構造体を作ることが可能なのである。例えば、電極に架橋した1個の分子にスイッチング機構を持たせたという研究報告がある[1]。

一方で、分子磁性体の研究は、20世紀後半から、ここ20年間で大きく発展し、近年は分子1つ1つが磁石のようにふるまう単分子磁石やそのナノ集合体の研究に興味ももたれてきた。1993年に12個のマンガンイオンからなる多核金属錯体がバルク磁石と同様な磁気ヒステリシスを示すことが報告された[2]。それ以来、数多くの単分子磁石が報告された。分子磁性体特有の、従来のバルク磁性体には見られない現象である、量子トンネル効果によって生じる磁気モーメントの反転が発見され、関心を集めている。分子磁性体は、有機ラジカル、遷移金属錯体、クラスター錯体など様々な分子に及んでいる。分子磁性体の中でも有機金属分子は、材料由来の軽量性、柔軟性、耐衝撃性と、金属中心の特徴的な電子状態に由来する電氣的・光学的特性や磁氣的性質を併せ持つため、スピントロニクス分子素子として注目されている。スピントロニクスとは、スピンとエレクトロニクスから生まれた造語で、従来のデバイスは電荷の自由度のみを利用してきたが、この分野においてはそれだけでなくスピンの自由度も利用することで、デバイスに従来実現できなかった機能や性能を持たせることができる。しかし、有機金属分子が基板表面に展開された場合、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、スピン状態がどのように変調されるかは全くわかっておらず、これら物性の基礎的な理解が必要となる。

1.2 鉄フタロシアニン

1.2.1 鉄フタロシアニンの磁氣的性質

金属フタロシアニンは様々な産業に利用されている興味深い分子である。銅フタロシアニンはフタロシアニンブルー、高塩素化銅フタロシアニンはフタロシアニングリーンと呼ばれ、それぞれ青、緑の有機顔料として知られている。また CD-R 用の色素としても実用化されている。フタロシアニンの分子構造は、ヘモグロビンやクロロフィルと構造が似ているのでこれらの物質のモデル化合物としても注目されている。フタロシアニンは 4 つのフタル酸イミドが窒素原子で架橋された構造をもつ環状の平面分子である。中心部分は遷移金属や水素等、様々な元素と錯形成する。図 1.2.1-1 はフタロシアニンの構造である [3]。

一般に、d 軌道のエネルギー準位は正八面体配位の場合、 e_g 軌道、 t_{2g} 軌道に分裂する。しかし、鉄(II)フタロシアニンは、配位子場分裂によりさらに軌道が分裂する。d 電子を 6 つもつ Fe^{2+} についてその電子配置を図 1.2.1-2 に示した。 d_{yz} 、 d_{zx} 軌道においてスピンの向きがそろった三重項状態 ($S=1$) となっている。図 1.2.1-3 は密度汎関数理論により得られた鉄フタロシアニンを含む金属フタロシアニンの詳細な電子配置図である [3]。先述のとおり、鉄フタロシアニンは平面 4 配位であるので、分子面を xy 面とすると、 Fe^{2+} にとっては x 方向と y 方向については等価であるが、 z 方向については非等価である。このように場の対称性が低いと軌道角運動量が残るため、スピン軌道相互作用によって、スピンが特定の方向を向きやすいという性質、磁気異方性が現れる。磁気異方性によって、鉄フタロシアニン中の Fe スピンは外部磁場がなくとも 3 重項状態の縮退が解け、エネルギー準位が分裂する。これは零磁場分裂と呼ばれる。鉄フタロシアニンのように、 z 軸が非等価なスピン三重項状態 ($S=1$) の系では、零磁場分裂定数 D および E を用いて、スピンハミルトニアンは以下の式で表わされる [4]。

$$H_{eff} = \mu_B g_{zz} H_z + DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2)$$

μ_B はボーア磁子 $9.27 \times 10^{-24} (\text{JT}^{-1})$ 、 g_{zz} は g 因子、 H_z は z 方向への印加磁場 (T) である。また、 S_x 、 S_y 、 S_z はスピン演算子である。

D は磁化容易化軸の向きに対応した定数で、 $D > 0$ ならば磁化容易化軸は xy 面方向、 $D < 0$ ならば磁化容易化軸は z 軸方向である。また E は分子内の異方性を決める定数である。すなわち、 x 方向と y 方向が等価であれば $E = 0$ であり、対称性が崩れると有限の値をとる。

鉄フタロシアニンの零磁場分裂定数 D および E は、バルクの磁化率測定から、 $D = +8.7 \text{ meV}$ 、 $E = 0 \text{ meV}$ であることが見積もられている [5]。このことは鉄フタロシアニンはバルク中では磁化容易化軸は分子面内にあり、分子面を xy 面として、 x 方向と y 方向が等価であることを意味している。 $E = 0 \text{ meV}$ であるので、零磁場 ($H_z = 0$) では準位 $|+\rangle$ と $|-\rangle$ は、

縮退しており、

$$\varepsilon_0 = -\frac{2}{3}D \quad \varepsilon_{\pm} = \frac{1}{3}D$$

の2準位に分裂している。準位間のエネルギー差は D である
また磁場をかけると、

$$\varepsilon_0 = -\frac{2}{3}D \quad \varepsilon_{\pm} = \frac{1}{3}D \pm g_{zz}\mu_B H_z$$

の3準位に分裂する。

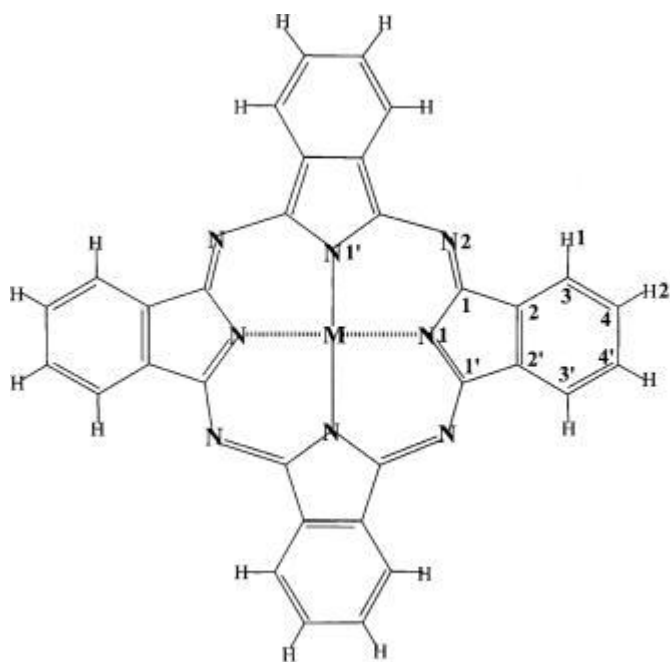
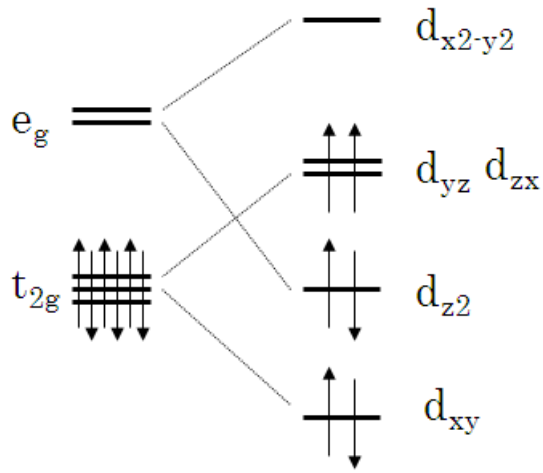


図 1.2.1-1 フタロシアニンの構造[3]



正八面体 鉄フタロシアニン
 $S = 0$ $S = 1$

図1.2.1-2 d⁶電子の電子配置

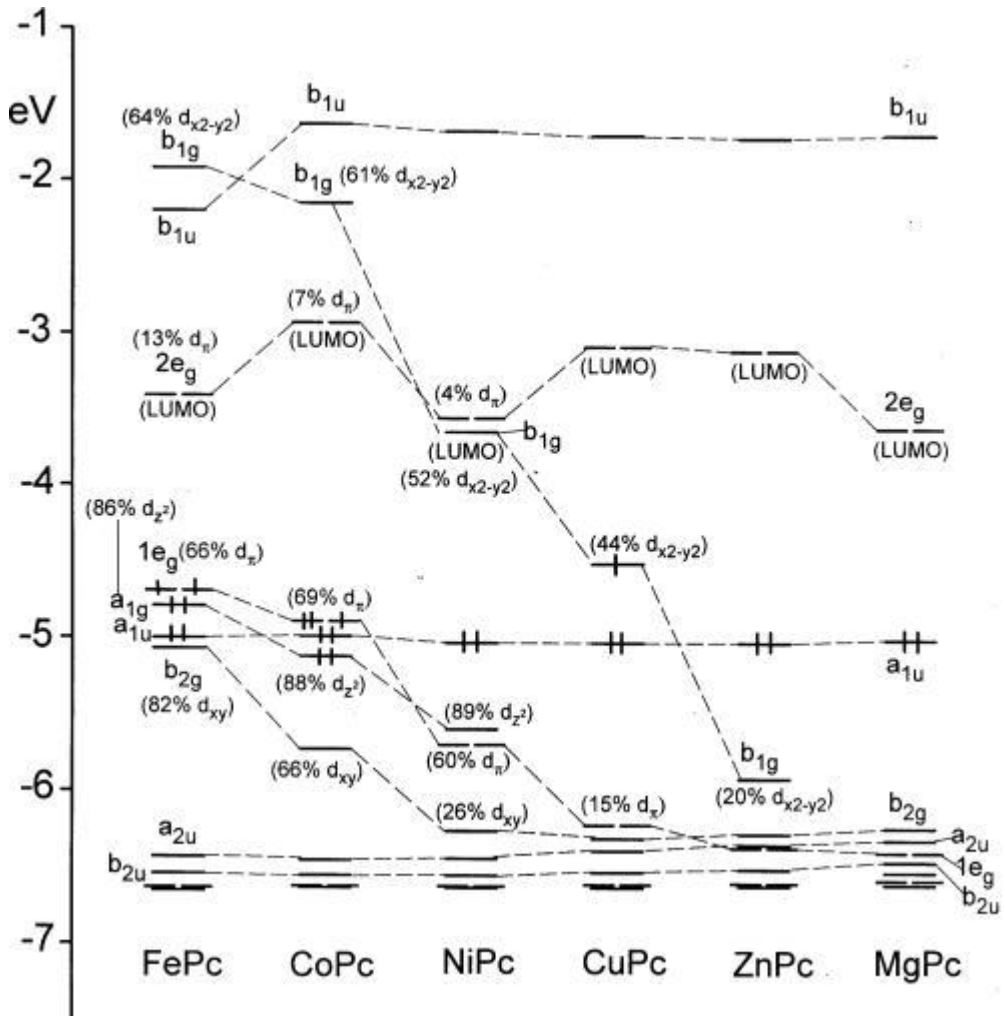


図 1.2.1-3 金属フタロシアニンの電子配置[3]

1.2.2 金属表面に吸着したフタロシアニン

金属表面に吸着したフタロシアニンは、基板とフタロシアニン中心金属の組み合わせが多数あり、組み合わせにより、フタロシアニンの電子状態がどのように変わるかなど、興味深い系として、盛んに研究されている[6-12]。Cu(001)表面に吸着したコバルトフタロシアニン、Au(788)表面に吸着したコバルトフタロシアニンでは、フェルミエネルギーより数百 meV 占有準位側にバルクでは存在しなかった新たな準位が現れる。これはフタロシアニンの中心金属と基板が強く相互作用したために現れると考えられている[7,8]。Au(111)表面に吸着した鉄フタロシアニンや Pb(111)表面に吸着したマンガンフタロシアニンでは、中心金属由来の局在スピンと基板の電子により近藤共鳴状態を形成することが報告されている[9,10]。HOPG(Highly Oriented Pyrolytic Graphite)に吸着した鉄フタロシアニンは、吸着量に応じて分子鎖を形成したり、正方格子状の超構造を形成したりする[11]。Ag(110)表面に吸着したスズフタロシアニンでは、ベンゼン環の向きのそろった分子が正方格子を形成し、その中心にベンゼン環の向きの異なる分子が形成される[12]。以上のように、金属フタロシアニンは、電子状態、磁氣的性質、構造と多岐にわたり調べられている。

この中から本研究でも用いた系である、Ag(110)表面に吸着した鉄フタロシアニンの研究[6]について詳しく紹介する。LEED(低速電子線回折)により、吸着量、吸着条件に応じて様々な周期的な超構造をとることがわかっている。その構造を図 1.2.2-1 に示した。それぞれ、図 a は 1ML 吸着のモデル、図 b は 1ML 吸着後加熱処理をしたモデル、図 c は 2ML 吸着後加熱処理をしたモデルである。2ML 吸着後加熱しなかった場合、特徴的な構造は見られない。図 1.2.2-2 は、各吸着量での光電子スペクトルである。FePc を吸着させると、フェルミエネルギーより 0.3 eV 下にピークが現れる。これは基板—分子の強い相互作用に由来する界面状態である。吸着量が 1ML を超えるとこのピークは増加をやめ、かわりにフェルミエネルギーより 1.3 eV 下にピークが現れる。これは最高占有分子軌道(HOMO)である。1層目では、基板と分子の相互作用によりこの HOMO 準位は観測されない。鉄フタロシアニンの HOMO は鉄の d 電子と強く関係があり、1層目の鉄フタロシアニンは、鉄原子が基板と強く結合していることがわかる。

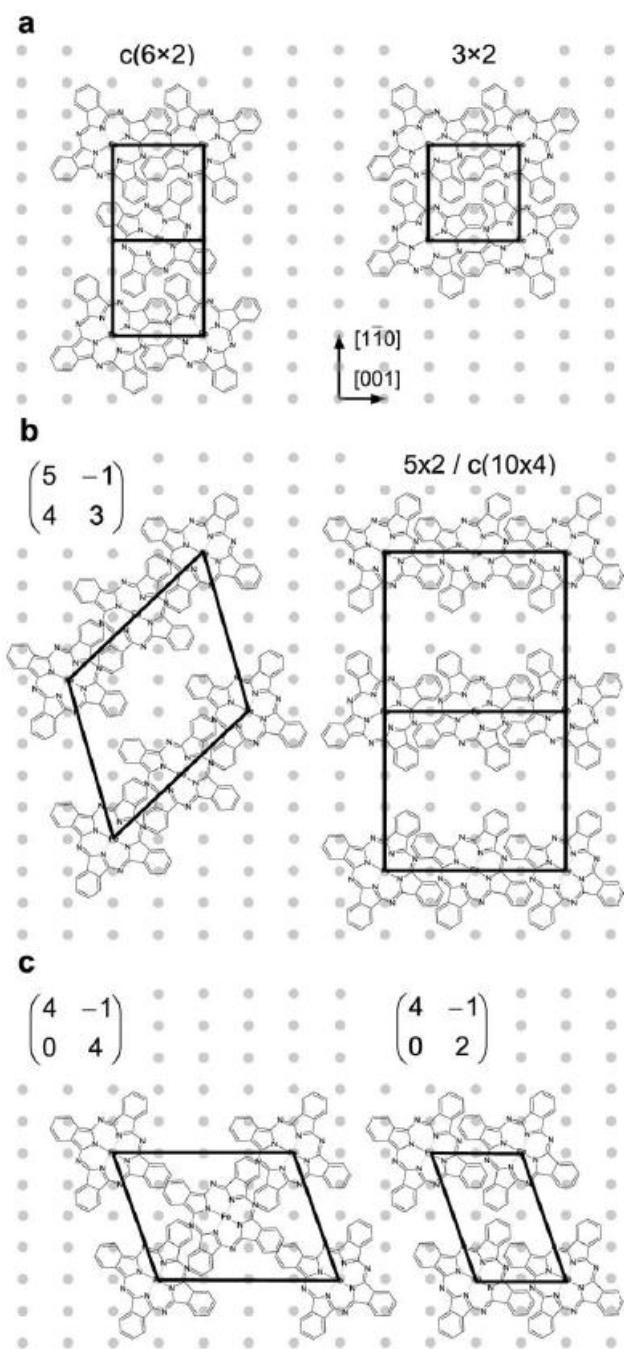


図 1.2.2-1 Ag(110)表面に吸着した鉄フタロシアニンの吸着構造モデル[6]

a : 1ML 吸着のモデル

b : 1ML 吸着後加熱処理をしたモデル

c : 2ML 吸着後加熱処理をしたモデル

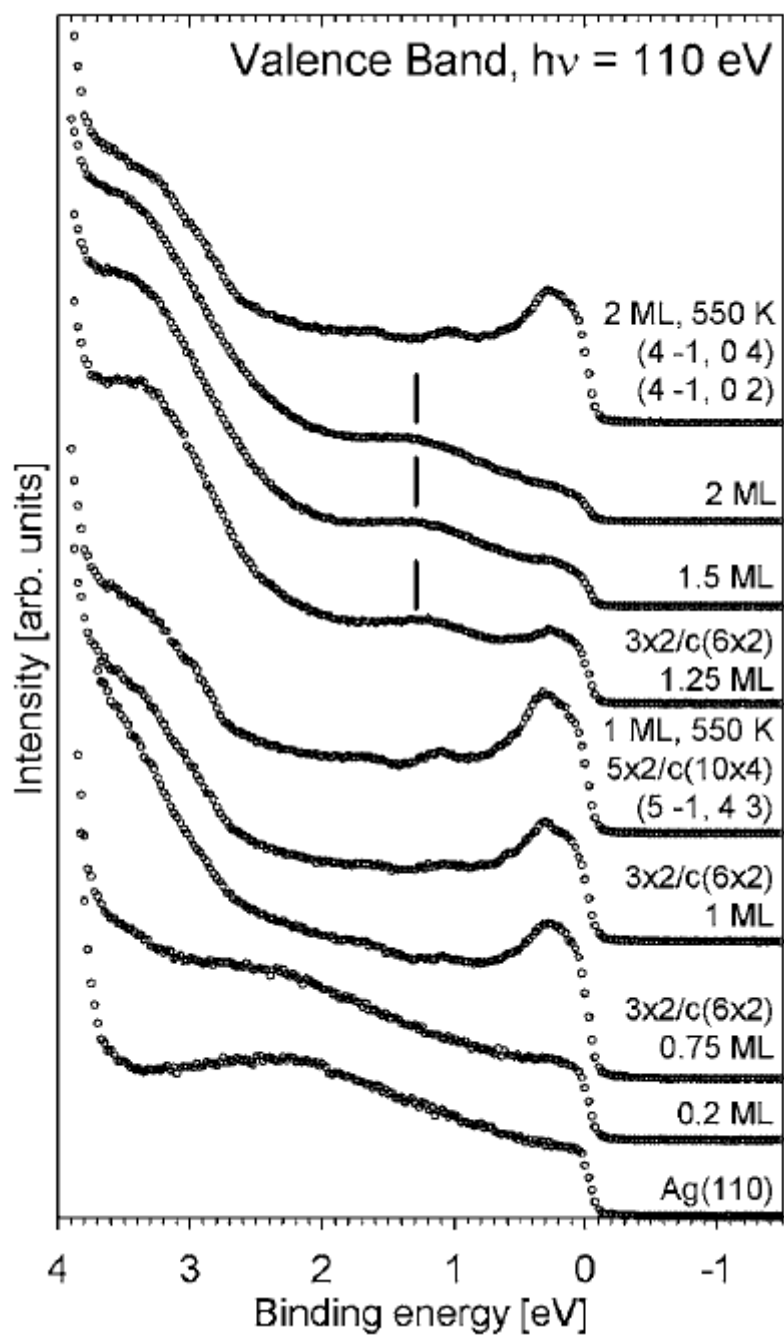


図 1.2.2-2 Ag(110)表面に吸着した鉄フタロシアニンの光電子スペクトル[6]

1.3 本研究の目的

有機金属分子は、金属中心の特徴的な電子状態に由来する電氣的・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。中でも、鉄フタロシアニンは Fe サイトでのスピン軌道相互作用に由来する磁気異方性のために比較的大きな零磁場分裂 ($D \sim +8.7 \text{ meV}$) を示すことが知られている[5,13]。よって鉄フタロシアニンは、単分子磁石の分子モデルとして適しているのではないかと考えた。表面吸着系での金属フタロシアニンの電子状態の研究は報告例がたくさんあるが、吸着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。そこで、本研究では、基板-分子界面の相互作用が分子のスピン状態や磁気異方性に与える影響を調べることを目的とした。分子-基板の相互作用が強い場合(ケース 1)と弱い場合(ケース 2, 3)として、1. 金属清浄表面に吸着した分子、2. 絶縁された表面に吸着した分子、3. 分子上に吸着した分子、が考えられる。ケース 2 では絶縁層、ケース 3 では分子自身が、各々基板金属と分子の相互作用を弱める“クッション”のような役割を果たす。本研究ではケース 1 として、 $Cu(110)$ 表面および $Ag(110)$ 表面に吸着した分子、ケース 2 として、 $Cu(110)(2 \times 1)-O$ 表面に吸着した分子、ケース 3 として、 $Ag(110)$ 表面に 2 層吸着した分子、のスピン状態と磁気異方性の解明を目的とした。

1.4 本論文の構成

第 1 章では、本研究の意義について述べた。

第 2 章では、走査トンネル顕微鏡、X 線光電子分光、磁気円二色性の原理について述べる。

第 3 章では、実験装置、実験手順について説明する。

第 4 章では、 $Cu(110)$ 表面、 $Cu(110)(2 \times 1)-O$ 表面および $Ag(110)$ 表面に吸着した鉄フタロシアニン分子の吸着構造およびスピン状態について調べた結果を示し、考察を行う。

最後に、第 5 章において本研究のまとめと、今後の展望について述べる。

第 1 章参考文献

- [1] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abrun, P. L. McEuen, D. C. Ralph, *Nature* **417**, 722 (2002).
- [2] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Bivak, *Nature* **365**, 141 (1993).
- [3] M. Liao, S. Scheiner, *J. Chem. Phys.* **114**, 9780 (2001).
- [4] 山内淳 磁気共鳴-ESR サイエンス社
- [5] B. W. Dale, R. J. Williams, C. E. Johnson, T. L. Thorp, *J. Chem. Phys.* **49**, 3441 (1968).
- [6] P. Palmgren, T. Angot, C. I. Nlebedim, J.-M. Layet, G. Le Lay, and M. Göthelid, *J. Chem. Phys.* **128**, 064702 (2008).
- [7] M. Takada, H. Tada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 5332 (2005).
- [8] J. Kroeger, H. Jensen, N. Neel, R. Berndt, *Surface Science* **601**, 4180 (2006).
- [9] L. Gao, W. Ji, Y. B. Hu, Z. H. Cheng, Z. T. Deng, Q. Liu, N. Jiang, X. Lin, W. Guo, S. X. Du, W. A. Hofer, X. C. Xie, H. -J. Gao, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 106402 (2007).
- [10] Y. Fu, S. Ji, X. Chen, X. Ma, R. Wu, C. Wang, W. Duan, X. Qiu, B. Sun, P. Zhang, J. Jia, Q. Xue, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 256601 (2007).
- [11] J. Åhlund, J. Schnadt, K. Nilson, E. Göthelid, J. Schiessling, F. Besenbacher, N. Mårtensson, C. Puglia, *surface science* **601**, 3661(2007).
- [12] M. Lakinger, M. Heitschold, *surface science* **520**, L619(2002).
- [13] R. Boca, *Coordination Chemistry Reviews* **248**, 757(2004).

第2章 実験手法と原理

2.1 STM (走査トンネル顕微鏡)

2.1.1 STM (走査トンネル顕微鏡) の動作原理

一般的に、バイアス電圧を加えた二つの導電性物質の間隔が十分に大きいとき、高いポテンシャル障壁のため電流は流れない。しかし、両者の間隔を 1 nm 程度にすると、電子の波動関数の裾部分が重なり合い、ポテンシャル障壁をすり抜けてトンネル電流が流れるようになる。これは、系の状態が量子力学的効果によって、ある有限の確率で、古典力学ではエネルギー的に許されない経路を経て別の状態に移るといふ、トンネル効果によるものである。

単純化された金属のモデルでは、金属中の電子は井戸型のポテンシャルに束縛されている。図 2.1.1 のように、試料 (s) と探針 (t) 二つの金属が十分に広い平行平板と仮定し、その間隔を S 、印加電圧を V_s 、試料と探針それぞれの仕事関数を ϕ_s 、 ϕ_t とする。試料と探針それぞれのフェルミ準位 E_{Fs} 、 E_{Ft} を基準として測った、エネルギー E の準位にある電子の表面電子状態密度を $\rho_s(E)$ 、 $\rho_t(E)$ とする。両者の間に流れるトンネル電流 I は、弾性的な遷移過程だけを考慮すれば、試料側のエネルギー準位 E にある電子が探針側の準位 $-eV_s + E$ に移る過程だけが対象になるので、

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(-eV_s + E) T(E, eV_s) dE \quad (2.1)$$

と表せる。ここで考えている電子の統計的フェルミ分布は、系が十分低温であるとして 0 K 近似を用いている。また、 $T(E, eV_s)$ は、トンネル障壁に V_s なる電位差が印加されているときにエネルギー準位 E にある電子が他方へトンネルする確率である。 T は、次元ウエンツェル・クラマー・ブリルアン(WKB: Wentzel Kramers Brillouin)近似を用いると、

$$T(E, eV_s) \cong \exp\left(-2S \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\phi_s + \phi_t}{2} - E + \frac{eV_s}{2}\right)}\right) \quad (2.2)$$

で与えられる。

この式(2.2)を式(2.1)に代入すると

$$I \propto \int_0^{eV} \rho_s(E) \rho_t(-eV_s + E) \exp\left(-2S \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} \left(\frac{\phi_s + \phi_t}{2} - E + \frac{eV_s}{2}\right)}\right) dE \quad (2.3)$$

が得られる。

この式(2.3)は、トンネル電流 I が距離 S に対して非常に敏感で、指数関数的に変化することを示している。典型的な場合、距離が 0.1 nm 増えるとトンネル電流は1桁減る。STMでは、探針と試料間を流れるトンネル電流が距離に対して指数関数的に変化することを利用して、特に、探針先端が原子1個からなる理想的な状況では、電子のトンネル過程がその原子に局在する原子軌道を通して起こると考えられるため、空間分解能が高くなり、表面の原子一つ一つを観測することができる。

STM測定では探針試料間にバイアス電圧を印加してトンネル電流を計測し、局所的な構造情報を引き出す。測定方式として、電流一定モード (**constant current mode**) と高さ一定モード (**constant height mode**) の二通りがある。**constant current mode** では、トンネル電流が一定になるようにフィードバック回路により垂直方向の圧電体の伸び縮みを制御し、面内方向の圧電体に走査電圧を加えて探針を表面に沿って2次元的に走査する。垂直方向の圧電体に印加するフィードバック電圧変化から探針-試料間の距離を求め、それを2次元の場所の関数として画像化する。**constant height mode** では、探針-試料間の距離を一定にしたまま探針を走査する。表面の形状により変化するトンネル電流を計測し2次元に画像化することで表面形状を得る。**constant height mode** では、**constant current mode** に比べて早い速度で探針を走査できるので、表面で起こる動的過程、吸着分子の表面拡散、表面反応による構造変化、等を時間の関数として追跡する際には便利である。**constant height mode** では、トンネル電流を定量的な距離情報に変換するのが困難なため、構造を詳細に測定するには不向きである。**constant current mode** は、探針-試料間の距離から表面構造の高さ情報を定量的に引き出すことが可能である。このため、**constant current mode** がよく用いられる。

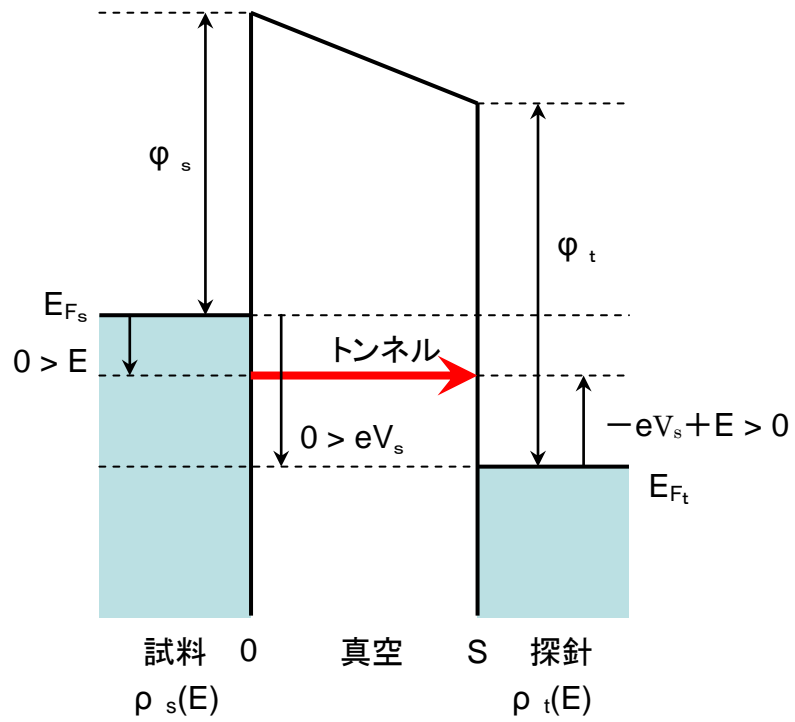


図 2.1.1 トンネル効果の説明図

ϕ_s 、 ϕ_t はそれぞれ試料、探針の仕事関数。 V はサンプルに印加した電圧

2.1.2 STS（走査トンネル分光）

トンネル分光法は、STM を用いて試料と探針の間に印加するバイアス電圧を変化させ、対応するトンネル電流の変化を測定することにより表面電子状態のエネルギー分布を求める手法である。本項では、局所構造に対する電子状態計測法の基礎となる走査トンネル分光法について述べる。STM 探針－試料間にバイアス電圧を加えるとフェルミ準位に差が生じ、差の部分からの寄与を加えた形でトンネル電流が流れる。したがって、トンネル電流を印加電圧 V_s で微分して得られる曲線は、表面電子状態密度を反映した構造を表すものと考えられる。以下の議論では、探針の表面電子状態密度 ρ_t は一定であると仮定する。つトンネル電流の表式(2.1)を印加電圧 V_s で微分すると、

$$\frac{dI}{dV_s} \propto e\rho_s(eV_s)\rho_t(0)T(eV_s, eV_s) + \int_0^{eV_s} \rho_s(E)\rho_t(-eV_s + E) \frac{dT(E, eV_s)}{dV_s} dE \quad (2.4)$$

を得る。いま、 V_s がトンネル障壁に比べて十分に小さい範囲だけを考えて、 $T(eV_s, eV_s)$ は一定であり、また、第 2 項はほぼ 0 とみなせるので

$$\frac{dI}{dV_s} \propto e\rho_s(eV_s) \quad (2.5)$$

となる。 V_s がトンネル障壁に比べて小さくないときは、トンネル確率 T が印加電圧によって変化する。したがって、表面電子状態密度 ρ_s のエネルギー分布を単純に求められるためには、測定された電流－電圧特性からトンネル確率 T の影響を取り除く必要がある。そこで式(2.4)を規格化して

$$\begin{aligned} \frac{dI/dV_s}{I/V_s} &\propto \frac{e\rho_s(eV_s)\rho_t(0) + \int_0^{eV_s} \frac{\rho_s(E)\rho_t(-eV + E)}{eT(eV_s, eV_s)} \frac{dT(E, eV_s)}{dV_s} dE}{\frac{1}{eV_s} \int_0^{eV_s} \rho_s(E)\rho_t(-eV + E) \frac{T(E, eV_s)}{T(eV_s, eV_s)} dE} \\ &= \frac{\rho_s(eV_s)\rho_t(0) + A(V_s)}{B(V_s)} \end{aligned} \quad (2.6)$$

を得る。分子の第 1 項は試料の表面電子状態 ρ_s に比例する。 $A(V_s)$ と $B(V_s)$ では、 T に起因した指数関数としてのふるまいが打ち消され、 $A(V_s)$ と $B(V_s)$ は V_s に対して穏やかに変化する関数となると考えられる。同様に、トンネル確率 T に起因した探針と試料の間隔 S の依存性も除去できると考えられる。この式(1-6)では、 $A(V_s)$ は求めるべき量 ρ_s に対して穏やかに変化するバックグラウンドとして残り、一方、 $B(V_s)$ は、区間 $(0, eV_s)$ でトンネル確率の比 $T(E, eV_s)/T(eV_s, eV_s)$ で“重み”をつけた ρ_s の平均であり、式(2.6)の分子 ρ_s を規格化しているとみなされる。結局、 $(dI/dV_s)/(I/V_s)$ を V_s に対してプロットすれば、この曲線は全体とし

て、求めるべき $\rho_s(eV_s)$ の特徴をよく反映したものとなる。この近似は、フェルミ準位近傍の ρ_s がバンドギャップをもつ材料のようにきわめて 0 に近い場合を除き、よく成立することが確かめられている。したがって、数 V にわたって表面電子状態密度のエネルギー分布を表すスペクトルとして、

$$\frac{dI/dV_s}{I/V_s} \quad (2.7)$$

を用いることができる。

2.1.3 STM-IETS (非弾性トンネル分光) および STM スピン励起分光

IETS は、 $I-V$ 曲線の 2 次微分にあらわれるピークから、固体表面に吸着した原子・分子に対してトンネル電流を流したときに生じる振動励起を測定する手法である。ここでは、非弾性トンネル過程と IETS の原理および、IETS を応用した STM スピン励起分光について述べる。

IETS の原理を図 2.1.3 に示す。図は金属 - 絶縁層 - 金属構造を持つトンネル接合系のエネルギーダイアグラムを示している。絶縁層中に $\hbar\omega$ の振動エネルギーをもつ分子が含まれているとする。これはちょうど吸着分子系を観察する際の STM におけるトンネル接合に対応する。接合に印加する電圧 V_s を増加させると、両極のフェルミ準位は $e\Delta V$ のエネルギー差をもち、トンネル電流が流れる。 $0 < eV_s < \hbar\omega$ の間は、トンネリングは左極の占有状態から右極の同じエネルギーに対応する非占有状態間で生じ、トンネル電流はバイアス電圧の増加とともに滑らかに増加していく。これは弾性トンネルのみを仮定した場合に対応する。しかし、 $eV_s = \hbar\omega$ となったとき、この弾性トンネルに加えて、トンネルの最中にエネルギー $\hbar\omega$ を分子に与えてトンネルする経路が新たに加わる。この現象は、トンネルの終状態と始状態でトンネル電子のエネルギーが異なるため非弾性トンネル過程と呼ばれる。非弾性トンネル過程による電流が流れ始めると、弾性トンネル過程に加えて新たな電流伝導経路が加わることとなるので、全体のトンネル電流の増加は、 $V_s = \hbar\omega/e$ で屈曲点をもつ。さらに印加電圧を上げていくと、両トンネル過程を介してトンネル電流は滑らかに増大していく。したがって、図のように $V_s = \hbar\omega/e$ でトンネル電流の 1 次微分はステップ状、2 次微分ではピークとして観察される。

トンネル分光法では、電極間に印加する電圧を精密に制御することができるが、トンネル電子のエネルギーの不確定さは電極のフェルミ準位近傍の電子のエネルギー分布で決まり、これがスペクトルの分解能を支配する。そこで、極低温 (< 4.2 K) の測定環境が必要不可欠である。振動スペクトルは測定温度と変調電圧の影響を受ける。IETS では、分子の振動モードが存在するエネルギー領域 ($0 \sim \pm 500$ meV) でトンネル接合を確保する必要があるため、金属基板上に吸着した分子の測定に適する。

スピン励起分光法は、STM-IETS を応用したものである。STM-IETS が振動励起を観測するのに対し、スピン励起分光法はスピン状態間の電子励起を観測するものである。一般に、空間的に等方的な系において、磁性体のスピン準位は縮退している。磁性体に対して磁場をかけると、ゼーマン効果により、スピン準位の縮退が解け、その間での電子遷移が生じる。そのため探針 - 試料間の印加電圧がスピン状態間のエネルギー差に相当する値になると、トンネル電流の伝導経路が増えるため、トンネル電流の 1 次微分はステップ状、2 次微分ではピークとして観察される。これにより電子遷移のエネルギーを測定することが可能となる。ここで注意点がある。一般にトンネル電流の 1 次微分を STS スペクトル、2 次微分を STM-IETS スペクトルと呼ぶ。しかし、本論文では非弾性トンネル過程を観測した、トンネル電流の 1 次微分、2 次微分のスペクトルを共に IETS スペクトルと呼ぶこととする。IETS が分子の振動モードが存在するエネルギー領域 ($0 \sim \pm 500$ meV) を測定するのに対して、スピン励起分光法では、 $0 \sim \pm 20$ meV の狭いエネルギー領域を測定し、エネルギーシフトは、磁場 10 T に対して 1 meV 程度の変化しかなく、とても小さい。したがってスピン励起分光法では、熱の影響を極力抑える必要がある(400 mK 程度以下が望ましい)。このようにスピン励起分光法は、単一原子、分子の磁気情報を得る手段のひとつとして非常に有効な手法ではあるが、様々な実験技術が必要であり測定が困難なことから報告例は少なく [1-3]、今後の発展が期待される技術である。

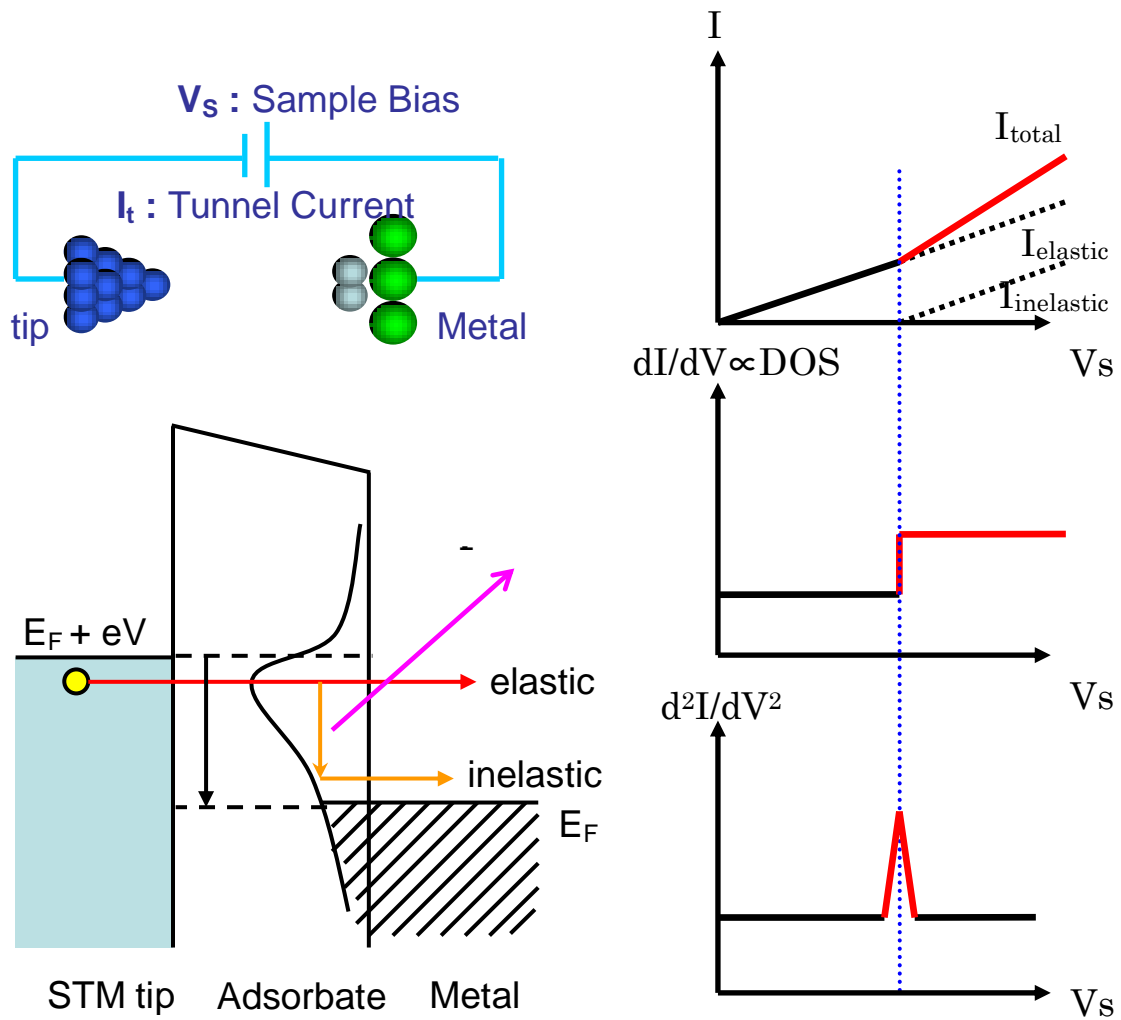


図2.1.3 STM-IETSの原理。

左図は分子吸着系でのSTMトンネル接合部の電子エネルギー状態図。
 右は弾性（実線）と非弾性（破線）過程におけるI - V特性の模式図。

2.2 放射光

2.2.1 軟 X 線光電子分光と共鳴光電子分光

光電子分光とは試料に光（ここでは放射光）を当て、光電効果によって飛び出す電子から原子・分子の内部の電子状態を知るための手法である。光電効果によって放出される光電子の運動エネルギー E_k は光子のエネルギー $h\nu$ 、電子の結合エネルギー E_b 、試料の仕事関数 ϕ を用いて以下のように表わされる[4]。

$$E_k = h\nu - E_b - \phi$$

光電子分光法で直接測定する値は E_k である。 $h\nu$ は既知であるので、 ϕ が分かっているならば E_b を求めることが可能である。実際には、電子の結合エネルギー E_b は、ある幅を持っているため、光電子スペクトルとして観測される E_k も幅を持つ。この関係を図で表したのが図 2.2.1-1 である。

光電子分光により、スピン状態の情報を得ることが可能である。図 2.2.1-2 は、3d 金属（ハイ-spin、ロー-spin状態）の 3s 内殻光電子放出過程の終状態を簡略化して示した図である。ハイ-spin($S=1$)では始状態と終状態エネルギー差が 2 つに分裂するので、光電子スペクトルにおいてピークが 2 つ観測される。一方、ロー-spin($S=0$)ではシングルピークとなる。

共鳴光電子分光は、内殻の電子が非占有準位に励起された状態（共鳴励起状態）からのオージェ遷移を観測する手法であり、非占有準位に共鳴励起した電子のダイナミクスの研究で注目されている。

図 2.2.1-3 は共鳴オージェ過程を模式的に示したものである[5]。(a)は通常の光電子放出過程を表している。光電子放出によって生じたホールは(b)に示すようなオージェ遷移過程によって消滅する。ホールのエネルギー状態は、励起光のエネルギーに依存しないため、オージェ電子の運動エネルギーは励起光のエネルギーに依存しない。これらは通常の非共鳴過程である。

一方、共鳴光電子分光では励起光のエネルギーを調整し、(c)に示すように内殻電子を非占有準位へと共鳴的に励起する。これは一般的な吸収過程である。ここで非占有準位が非局在的であれば、励起された電子は散逸するため通常のオージェ遷移(b)が起こる。しかし局在的であれば励起電子は非占有準位にとどまり、オージェ遷移に影響を及ぼすため励起光のエネルギーによってオージェ電子の運動エネルギーが変化する。これが共鳴オージェ遷移である。

共鳴オージェ遷移には傍観型(spectator)と参与型(participant)がある。傍観型では(d)に示すように励起電子は非占有準位にとどまることで通常のオージェ遷移と終状態が異なるためオージェ電子の運動エネルギーが変化する。局在化の強さに応じて、励起エネルギー

の増加 $\Delta h\nu$ と観測される電子のエネルギーの増加 $\Delta K.E$ (Kinetic Energy)の間には、 $-1 < \Delta K.E/\Delta h\nu < 0$ の関係がある[6]。極端なケースとして、単原子気体の場合すなわち完全に局在化している場合、 $\Delta K.E/\Delta h\nu = -1$ をとる。一方、金属のように局在性が弱い場合、 $\Delta K.E/\Delta h\nu = 0$ をとる。また DNA は、半導体的挙動を示し、 $\Delta K.E/\Delta h\nu = -0.55$ であるという報告例がある[7]。したがって、共鳴励起を伴う光電子スペクトルの励起エネルギー依存性を測定すれば励起先の電子軌道の局在性を見積もることができる。

一方参与型では(e)(f)に示すように励起電子が直接オーজে遷移に加わる。このときの終状態は浅い占有準位の電子を1光子で励起した終状態と一致するので、通常の光電子スペクトルが増加したように観測される。

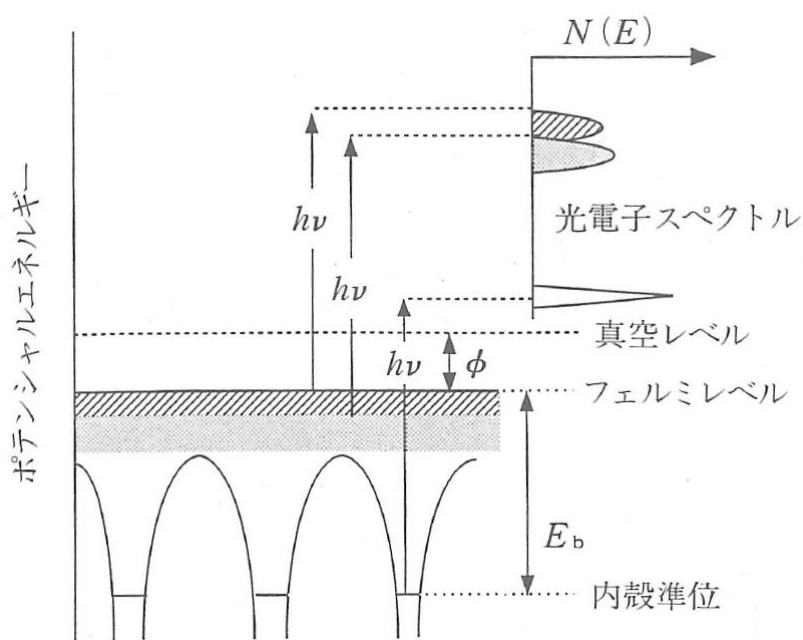


図 2.2.1-1 光電子放出過程の模式図[4]

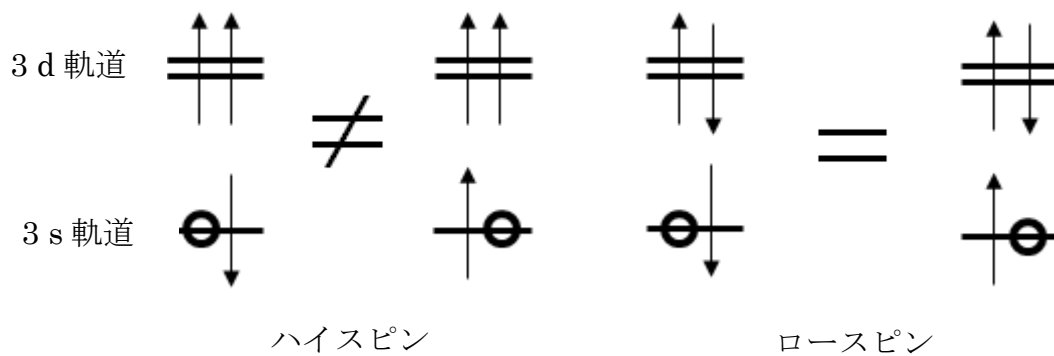


図 2.2.1-2 3d 金属の 3s 内殻光電子放出過程の終状態

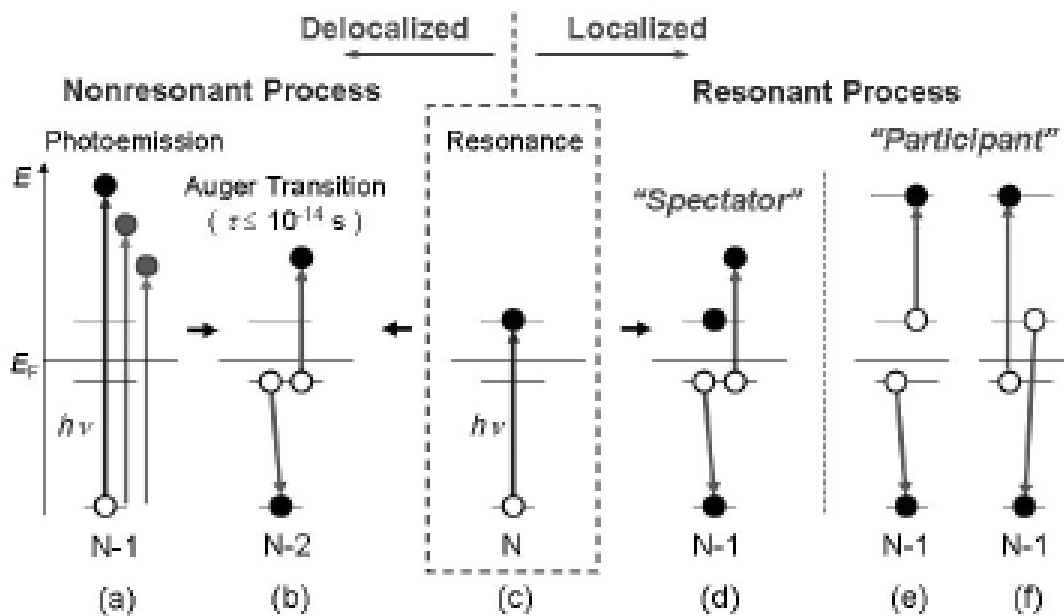


図 2.2.1-3 共鳴光電子過程の模式図[5]

2.2.2 XMCD (X線磁気円二色性)

X線磁気円二色性 (XMCD: X-Ray Magnetic Circular Dichroism) は、磁性体による円偏光 X 線の吸収係数が右回りと左回りで異なる現象である。XMCD は 1987 年に Schutz らによって Fe の $1s \rightarrow 4p$ 遷移に相当する K 吸収端 (硬 X 線領域) において初めて観測され [8]、1990 年には Chen らによって Ni の $2p \rightarrow 3d$ 遷移に相当する $L_{2,3}$ 吸収端 (軟 X 線領域) においても観測された [9]。XMCD の磁気材料評価における最大の特徴は元素選択性にある。可視光ほか X 線以外の領域に置いても MCD が観測されているが、X 線を用いると内核電子を励起する事で明確な元素選択性の特徴が得られる。また、主要な磁性元素は、放射光施設で利用可能な X 線エネルギー領域内に XMCD の測定対象となる吸収端を有するため、磁気測定手段としての XMCD の有用性をより高めている。

XMCD は、磁性体を構成する各元素を特定し、かつ電子の軌道を選択したフェルミ準位 (E_F) 近傍のスピンの依存電子状態・磁気状態の直接的情報を与える。これは、光遷移の一電子内殻始状態がほぼ完全な原子的準位でよくわかっていること、内殻準位が元素に固有でかつ軌道に固有のエネルギーを有すること、内殻正孔のスピンの軌道相互作用がきわめて大きいこと、及び、電気双極子遷移の選択則により特定の軌道を狙い撃ちして光励起できること、による。特に、軌道総和則とスピン総和則は各元素のスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの分離決定を可能にする。さらに、最近提唱された角度分解モード測定を利用すれば、異方性のきわめて強い系における 5 つの異方的磁気モーメントの分離決定が可能である [10]。

3d 遷移金属の L 吸収端 ($2p_{1/2,3/2} \rightarrow 3d$ 遷移) を例にして XMCD の説明をする。まず、円偏光の回転の向きを磁気光学定義する。磁気光学では、光路上に静止した観測者から見て、光の進行方向にネジが進むように右ネジ回転する方向に光の電場が回転する場合を右巻き円偏光、反対回りを左巻き円偏光と定義する。そして、光子の波数ベクトル方向への角運動量の射影、つまりヘリシティ (h) は右巻き円偏光で $h=+1$ 、左巻き円偏光で $h=-1$ である。

$h=+1$ 、または $h=-1$ の軟 X 線円偏光が試料の磁化方向に入射する場合を考える。円偏光吸収によって 2p 内殻正孔が生じるとスピン軌道相互作用が働き、2p 内殻準位は $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ 準位に分裂する。 $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ 内殻準位の波動関数の角度部分は Clebsch-Gordan 係数、球面調和関数 Y_l^m 、及びスピン関数 α と β を用いて容易に書き下ろせる。圧倒的に強い電気双極子遷移ではスピンは保存され、光子ヘリシティが $h=+1$ の円偏光吸収 (σ_+) では電子の軌道角運動量の z 成分が +1 だけ増え ($\Delta m_l = +1$)、 $h=-1$ の円偏光吸収 (σ_-) では電子の軌道角運動量の z 成分が -1 だけ減る ($\Delta m_l = -1$) ことを考慮すれば、 $2p \rightarrow 3d$ 円偏光相対遷移確率は図 2.2.3-1 の数字で示した。光子ヘリシティと 3d マジオリティスピンが平行 (σ_+) と反平行 (σ_-) の配置における吸収係数をそれぞれ μ_+ 、 μ_- とし、XMCD を $\Delta\mu = \mu_+ - \mu_-$ で定義すると、フェルミの第 2 黄金則により、相対遷移強度が遷移確率と空準位状態

数の積に比例することから、各 3d 準位のホール数が異なることを考慮して、一般に $L_{2,3}$ 内殻 XMCD ($\Delta\mu = \mu_+ - \mu_-$) スペクトルは図 2.2.3-2 のようになる。スピン磁気モーメントのみを考慮すると、図 2.2.3-2(a) のように、XMCD スペクトルは、 L_2 ピークと L_3 ピークが逆方向に面積比 1 : 1 のスペクトルとなる。一方、軌道磁気モーメント由来の成分は L_2 ピークと L_3 ピークが同方向にあらわれる。実際の XMCD スペクトルは、スピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの足し合わせとして観測されるため、図 2.2.3-2(b) のように L_2 ピークと L_3 ピークでピーク面積の異なるスペクトルとなる。 L_2 ピークと L_3 ピークの強度比からスピン磁気モーメントと軌道磁気モーメントの寄与の大きさを調べる事ができる [11]。

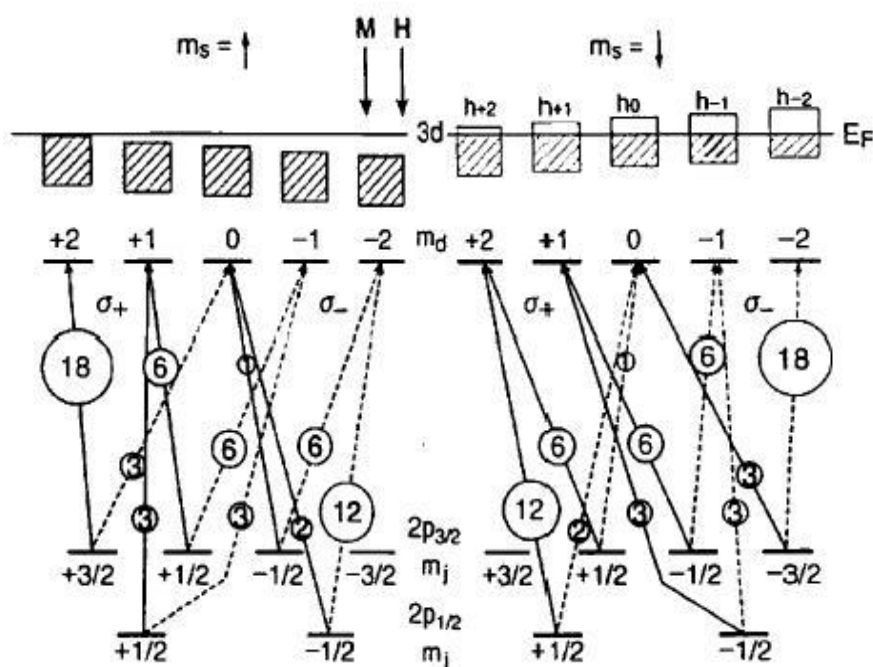


図 2.2.2-1 円偏光相対遷移確率とエネルギー準位図[10]

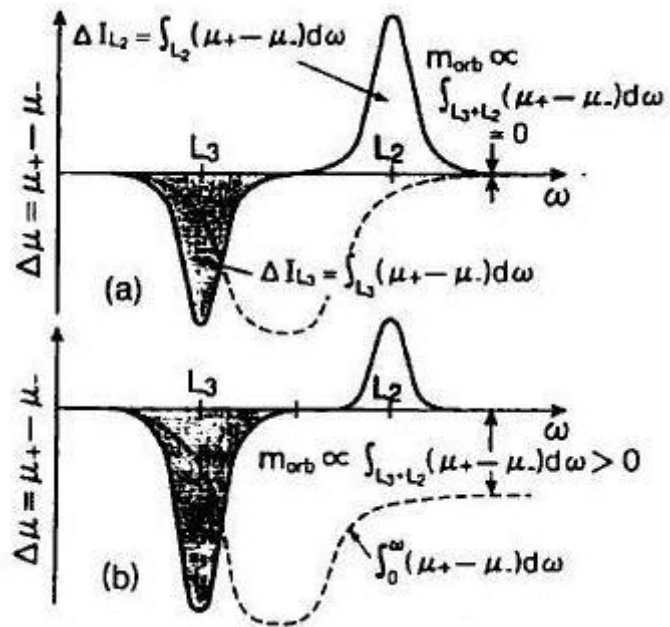


図 2.2.2-2 予測される $L_{2,3}$ 内殻 XMCD とそのエネルギー積分の概念図[10]

(a) スピン軌道相互作用がない場合 (スピン磁気モーメントのみ)

(b) スピン軌道相互作用を考慮した場合

(スピン磁気モーメント + 軌道磁気モーメント)

第 2 章参考文献

- [1] A. J. Heinrich, J. A. Gupta, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Science* **306**, 466 (2004).
- [2] C. F. Hirjibehedin, C. P. Lutz, and A. J. Heinrich, *Science* **312**, 1021(2006).
- [3] A. F. Otte, M. Ternes, K. V. Bergmann, S. Loth, H. Brune, C. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin, and A. J. Heinrich, *Nature Physics* **4**, 847(2008).
- [4] 日本表面科学会 X線光電子分光法 丸善
- [5] H. S. Kato, M. Furukawa, T. Hatsui, M. Taniguchi, T. Kawai, N. Kosugi and M. Kawai, 表面科学 **27**, 469(2006).
- [6] 高田恭孝 小杉信博 放射光 **12**,117(1999)
- [7] H. S. Kato, M. Furukawa, M. Kawai, M. Taniguchi, T. Kawai, T. Hatsui, and N. Kosugi, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 086403 (2007).
- [8] G. Schutz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 737(1987).
- [9] C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti, *Phys. Rev. B* **42**, 7262(1990).
- [10] 太田俊明 X線吸収分光法－XAFS とその応用－ アイピーシー出版部
- [11] W. Kuch, *Physica Scripta* **T109**, 89(2004)

第3章 実験方法

3.1 試料の準備

3.1.1 試料表面の清浄化と酸化表面の作製および評価

ここではイオンスパッタリング・アニーリングサイクルによる試料表面の清浄化および酸化表面作製および評価について述べる。

イオンスパッタリングとは、固体表面に高エネルギーの粒子が照射されたときに、その粒子の運動量が固体を構成する原子に次々と伝達され、表面近傍の原子に伝達されたときにその原子が表面から真空中に放出される現象をいう。本実験では、入射粒子にアルゴンイオンを用いた。イオン銃を用いて作られた希ガスイオンを固体表面に照射することによって固体表面に吸着した不純物を除去し、清浄化を行う。スパッタリングの後にアニーリングを行う。試料を加熱することで、試料表面の原子が励起し再構成がおきて、欠陥の少ないきれいな清浄表面が出来上がる。金属基板を加速電圧 600 eV、試料電流 2 μ A 程度でイオンスパッタリングを 30 分間行い、その後、サンプルの裏側にあるフィラメントを加熱し熱電子を発生させて、それを加速電圧 500 V にて加速し、裏側から加熱した(アニーリング)。加熱温度は放射温度計(もしくは熱電対)によってモニターした。このスパッタリングとアニーリングのサイクルを数回繰り返して、試料の清浄化を行った。

Cu(110)(2x1)-O 表面、Ag(110)(2x1)-O 表面は、Cu(110)、Ag(110)清浄表面を、酸素に暴露することで作製した。

Cu、Ag(110)表面は、図 3.1.1-1 のように $[\bar{1}10]$ 方向に列構造を持つ。原子間距離は Cu(110)表面の場合、 $[\bar{1}10]$ 、 $[001]$ それぞれ $a = 2.55 \text{ \AA}$ 、 $b = 3.41 \text{ \AA}$ 、また Ag(110)表面の場合、 $a = 2.89 \text{ \AA}$ 、 $b = 4.09 \text{ \AA}$ である。STM 実験においては、STM 像を観察することで清浄面ができていることを確認した。また、放射光の実験では、LEED(低速電子線回折)により、 $1:\sqrt{2}$ の長方形のスポットができていることを確認した。

Cu(110)表面に酸素を吸着させると、Cu(110)(2x1)-O 構造を作ることが知られている[1,2]。図 3.1.1-2 のように $[001]$ 方向に Cu-O の列を作る。Cu-O 列間の距離は 5.10 \AA である。図 3.1.1-3 は、STM 像で、 $[001]$ 方向に Cu-O の列ができていることを確認した。STM による原子の観測[3]および STM 発光の測定[4]から Cu-O 列の STM 像の輝点が酸素原子であることがわかっている。また、Cu(110)(2x1)-O 面の STS スペクトルは、図 3.1.1-4 のように +562 mV でステップ状となることが知られている[1]。この状態は、固体内部の原子配列周期性によって発生するブロッホ状態が、表面・界面において、破綻し、新たに生じた状態であり、現象の提案者の W. Shockley の名前をとり、ショックレー準位(Shockley state)と

いう。表面電子状態は半導体的である。放射光実験においては、LEED により、 2×1 構造を確認した。

また、Ag(110)表面に酸素を吸着させると、Cu の場合と同様に、Ag(110)(2×1)-O 構造を作ることが知られている。Cu の場合と同様に、 $[001]$ 方向に Ag-O の列を作る。しかし、Cu の場合と異なり、表面は非常に活性であり、 H_2O や CO などと反応し、Ag-O の列が容易に分解することがわかっている[5,6]。表面電子状態は金属的である。

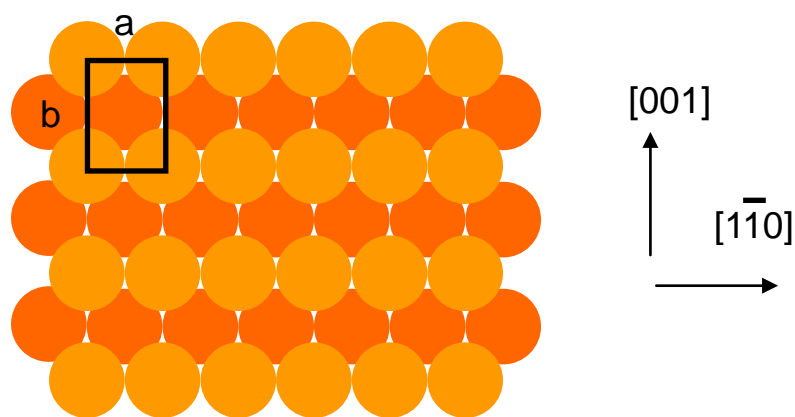


図 3.1.1-1 (110)表面の模式図

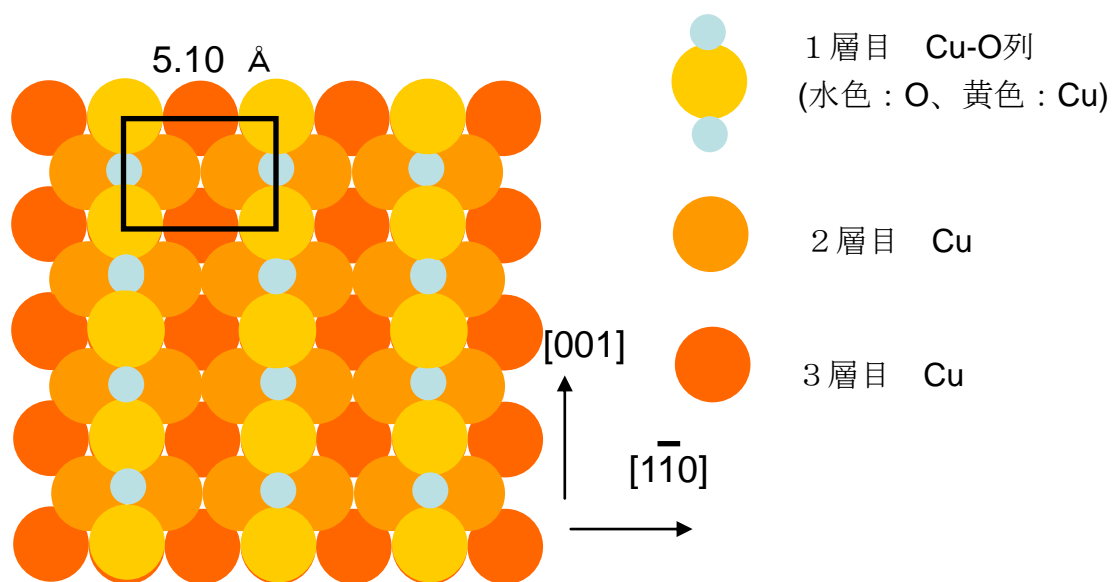


図 3.1.1-2 Cu(110)(2×1)-O 表面の模式図

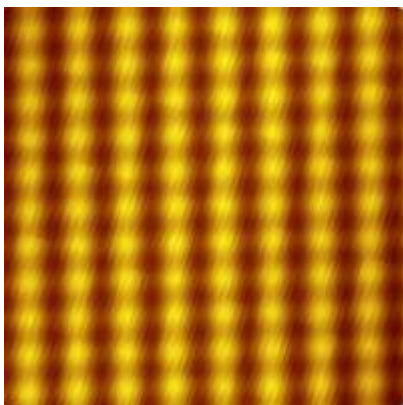


図 3.1.1-3 Cu(110)(2x1)-O 表面の STM 像
4 nm×4 nm $V_s = -500$ mV $I_t = 20$ pA

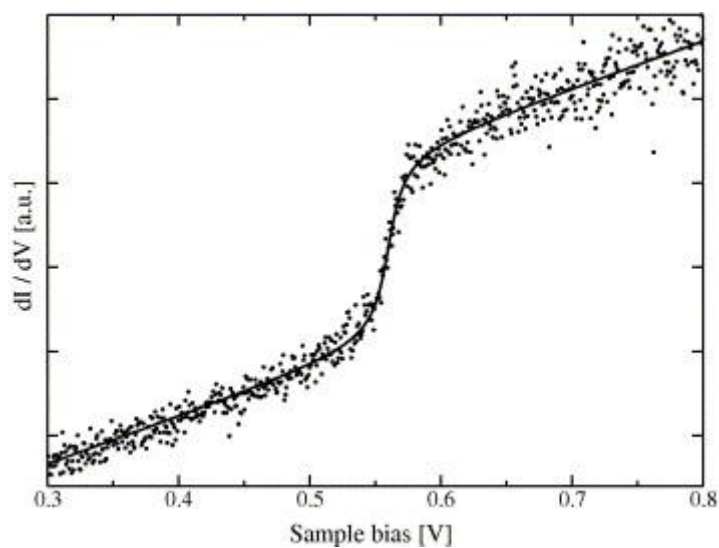


図 3.1.1-4 Cu(110)(2x1)-O 表面の STS スペクトル[1]

3.1.2 鉄フタロシアニン分子の蒸着

鉄フタロシアニン分子の蒸着は、フタロシアニン粉末の入ったセルをフィラメントで加熱し、行った。蒸着量に応じて、蒸着温度は 310 °C~350 °C、蒸着速度は約 0.03 ML~0.1 ML / min(1 ML = 6×10^7 分子/1 cm²とした)、蒸着時間 5~30 分とした。蒸着量を安定化させるために、蒸着を行う前に 15 分間蒸着源を加熱し、温度がほぼ一定になったところで、サンプル面を蒸着源の方に向け蒸着を行った。

3.2 測定

3.2.1 超高真空極低温強磁場 STM

本研究では、超高真空・極低温・強磁場下で測定可能な STM 装置を用いた。この節では STM 装置の詳細について述べる。

図 3.2.1-1 は STM システムである。金属試料や STM 探針を真空を破ることなく導入するためのロードロックチャンバー、試料の清浄化や FIM による探針の評価を行うプレパレーションチャンバー、試料や探針を保管しておくストックチャンバー、STM 測定を行う STM チャンバーの4つで構成されている。ターボ分子ポンプとイオンポンプ、チタンサブリメーションポンプが2つずつ取り付けられており、 1×10^{-10} Torr 以下の超高真空を保っている。

STM チャンバーの入ったクライオスタットは、図 3.2.1-2 のように ^3He を用いた希釈冷凍機構および、超伝導磁石(0~11 T)が備わっている。まず室温から 4 K まで冷やす手順について述べる。まず室温状態から液体窒素で予冷を行う。このとき真空断熱槽には熱交換ガスとして少量の He ガスを封入する。1 K pot および ^3He pot は、水などの不純物があると後で冷やしたときに凍って詰まる可能性があるため、あらかじめロータリーポンプで真空引きを行った後に、1 気圧程度の He ガスを入れておく。ソープションポンプ付近まで液体窒素を入れて半日ほどおくと、クライオスタット内は液体窒素温度 77K まで冷やされる。十分冷えた後に、窒素ガスで加圧することで、たまった液体窒素をタンク外に速やかに追い出す。タンク底の温度から液体窒素が残っていないことを確認後、液体ヘリウムを入れて、クライオスタット内を 4 K 付近まで冷やす。

次に ^3He を用いて 0.4 K 付近まで冷却する手順を述べる。はじめに真空断熱槽の熱交換ガスを排気して真空状態にしておく。ソープションポンプはチャコールと呼ばれる多孔質物質で構成されおり、20 K 付近から急激に ^3He ガスを吸着し、逆に 45 K 以上で、ほぼ完全に ^3He ガスを放出する。まずソープションポンプを冷やすことで外部の容器からソープションポンプに ^3He ガスを吸着させる。次にニードルバルブを開け、ロータリーポンプを使って液体ヘリウムを吸い上げる。ニードルバルブを微調整して 1 K pot 内の圧力を下げていき STM チャンバーを 2 K 以下まで冷やす。この状態でソープションポンプを徐々に暖めていくと、吸着していた ^3He ガスが脱離し、1 K ポットによって冷され液化する。液化した ^3He は ^3He pot に溜まりはじめる。数時間かけて十分に液化されたあとにソープションを冷やして ^3He pot の圧力を下げると STM チャンバーは 0.4 K 付近まで冷やされる。STM 測定時は窒素ガスで加圧して、除振台を浮かしてノイズを取り除く。また装置システムは防音された部屋の中にあり、測定に必要な PC などの計器は部屋の外にある。測定に不必要なものは電源を落とすので、STM 測定中、測定室の中は静寂にまつまれ、ノイズは極力お

さえられている。また、冷却のため、ニードルバルブを通じて He を常時ロータリーポンプで排気している。ロータリーポンプからの振動を抑えるため、排気管を一部砂の入った箱に埋め込んである。

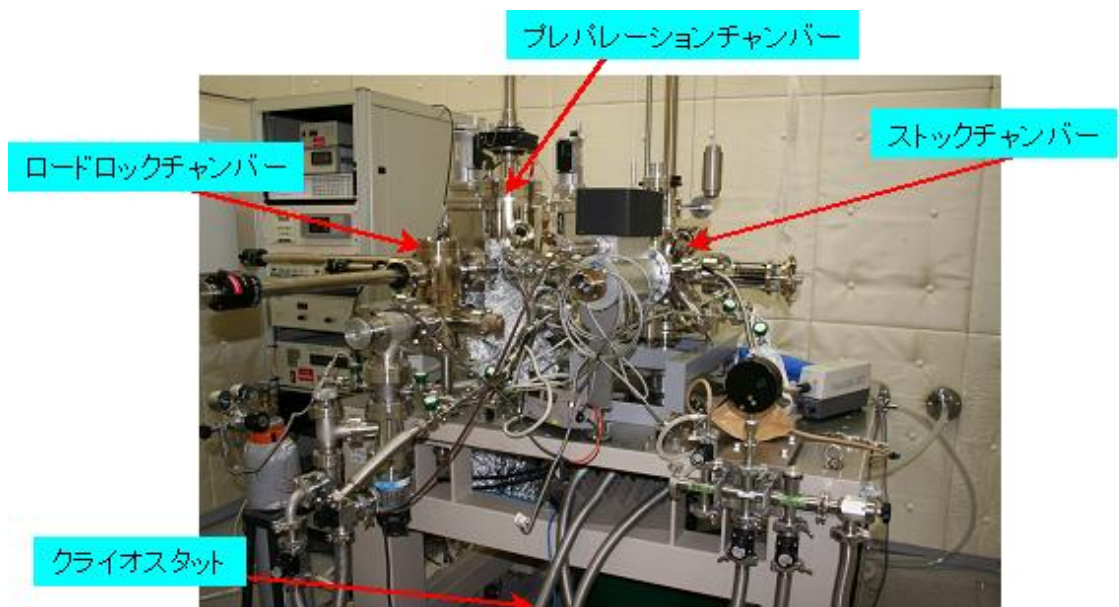


図 3.2.1-1 STM 装置の概観

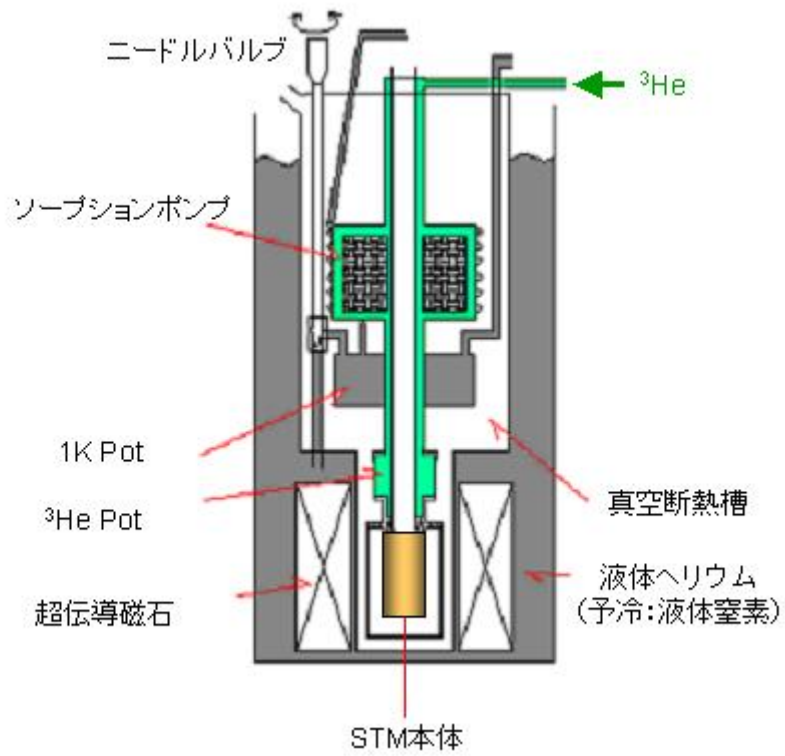


図 3.2.1-2 超高真空極低温強磁場 STM システムの模式図

STS、STM-IETS 測定においては、I-V 曲線を数値的に微分して dI/dV 、 d^2I/dV^2 を得たのでは、期待される信号はノイズに埋もれてしまう。そこで、直流掃引電圧に微小な交流電圧を加えて接合に印加し、ロックインアンプでトンネル電流の 1 回、2 回微分に対応する信号を検出する変調法による測定が必要になる。

測定は、探針を分子の位置に移動し、ギャップ距離を決定した上でフィードバック回路を所定の時間切断し、バイアス電圧を掃引してトンネル電流を計測する。掃引電圧を微小電圧で重畳変調し、検出信号の参照信号とする。このとき試料バイアス電圧として印加されるのは

$$V = V_0 + \Delta V \sin \omega t$$

となるので、検出されるトンネル電流 $I(V)$ は

$$I(V) = I(V_0 + \Delta V \sin \omega t)$$

と表せ、これを Taylor 展開すれば

$$\begin{aligned} I(V) &= I(V_0) + \left(\frac{dI}{dV} \right) \Delta V \sin \omega t + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2I}{dV^2} \right) (\Delta V \sin \omega t)^2 + \Lambda \\ &= I(V_0) + \left(\frac{dI}{dV} \right) \Delta V \sin \omega t + \frac{(\Delta V)^2}{4} \left(\frac{d^2I}{dV^2} \right) (1 - \cos 2\omega t) + \Lambda \end{aligned}$$

となる。振動成分 ω の振幅を取り出すことにより、トンネル電流の微分コンダクタンス dI/dV に対応する信号を得ることができ、振動成分 2ω の振幅を取り出すことにより、トンネル電流の微分コンダクタンス d^2I/dV^2 に対応する信号を得ることができる[7]。本実験においては、Cu 表面の測定では、変調電圧 60 μV 、変調周波数 312.6 Hz、Ag 表面の測定では変調電圧 500 μV 、変調周波数 312.6 Hz を用いた。変調電圧は実効値で表記している。なお、変調電圧 V_{rms} と ΔV の間には、 $\sqrt{2}V_{\text{rms}} = \Delta V$ の関係がある。ロックインアンプに関する詳細な議論は 4.3 で行う。

3.2.2 軟 X 線光電子分光と共鳴光電子分光

軟 X 線光電子分光と共鳴光電子分光測定は SPring-8 BL17SU にて行った。エネルギー分解能 $E/\Delta E > 10^4$ 、光子束 $> 10^{11}$ photon/s、ビームサイズ < 0.4 mm ϕ である。図 3.2.2 は BL17SU に配置されている測定装置の模式図である[8]。測定は室温で行った。試料は測定チャンバー上方の 4 軸マニピュレーターによって位置調整及び並進軸周りの回転ができる。測定チャンバーの隣には試料準備チャンバーが備わっている。準備チャンバー内で試料表面のクリーニングや鉄フタロシアニン分子の蒸着を行い、超高真空中で試料を測定チャンバーに搬送して測定を行った。

光電子測定において、試料から放出された電子は、電子レンズを通して半球内に導かれる。半球部分でエネルギー分解された電子は、半球の出口にある micro-channel plate(MCP) に入り、増幅されて裏面から出てくる。その増幅された電子を加速して蛍光板に当て、この蛍光板の光を CCD カメラでカウントすることで、光電子強度報を得た。

共鳴光電子分光測定のための、共鳴エネルギーを決定するための軟 X 線吸収の実験では、集光ミラー上に照射される軟 X 線強度を全電子収量法 (TEY: Total Electron Yield) を用いて測定した。全電子収量法とは、試料への軟 X 線照射によって試料表面から光電子が放出されることで正に帯電した試料に GND 電位から流れ込む電子量を電流として計測することにより、試料が吸収した軟 X 線強度を見積もる方法である。

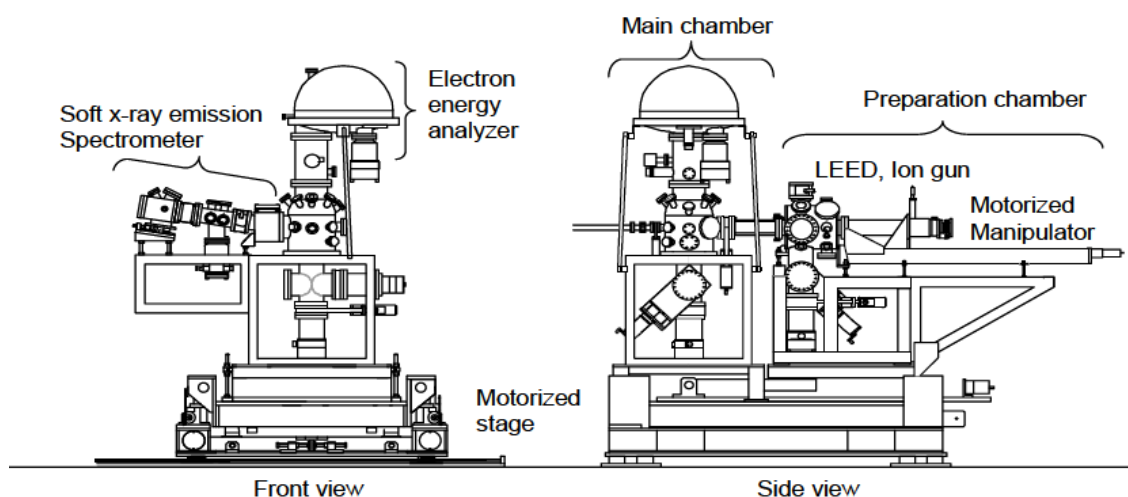


図 3.2.2 軟 X 線光電子分光測定装置の模式図[8]

3.2.3 XMCD (X線磁気円二色性)

XMCD (X線磁気円二色性) 測定は SPring-8 BL25SU にて行った。エネルギー分解能 $E/\Delta E > 10^4$ 、光子束 $> 10^{11}$ photon/s、ビームサイズ $< 0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$ である。図 3.2.3-1 は BL25SU に配置されている軟 X 線 MCD 測定装置の模式図[9]である。本装置は、最大で 1.9 T の磁場を印加できる。試料冷却は液体ヘリウム連続フロー式で行い測定可能温度は 6 K ~ 300 K の範囲である。試料は測定チャンバー上方の 4 軸マニピュレーターによって位置調整及び鉛直軸周りの回転ができる。BL17SU 同様、測定チャンバーの隣には試料準備チャンバーが備わっている。準備チャンバー内で試料表面のクリーニングや鉄フタロシアニン分子の蒸着を行い、超高真空中で試料を測定チャンバーに搬送して測定を行った。軟 X 線 MCD 測定は、BL17SU 同様全電子収量法 (TEY: Total Electron Yield) を用いた。

図 3.2.3-2 に測定試料配置を示す。図の矢印はいずれも水平面内にある。磁場方向と軟 X 線入射方向の間のなす角は 10 度に固定され、試料面直方向と磁場の間の角度(θ)を 0~90 度以上の範囲でパルスモーター駆動により無段階に変化させることができる。試料は X (磁場軸)、Y、Z 軸に沿ってパルスモーター駆動で位置決めすることができる。

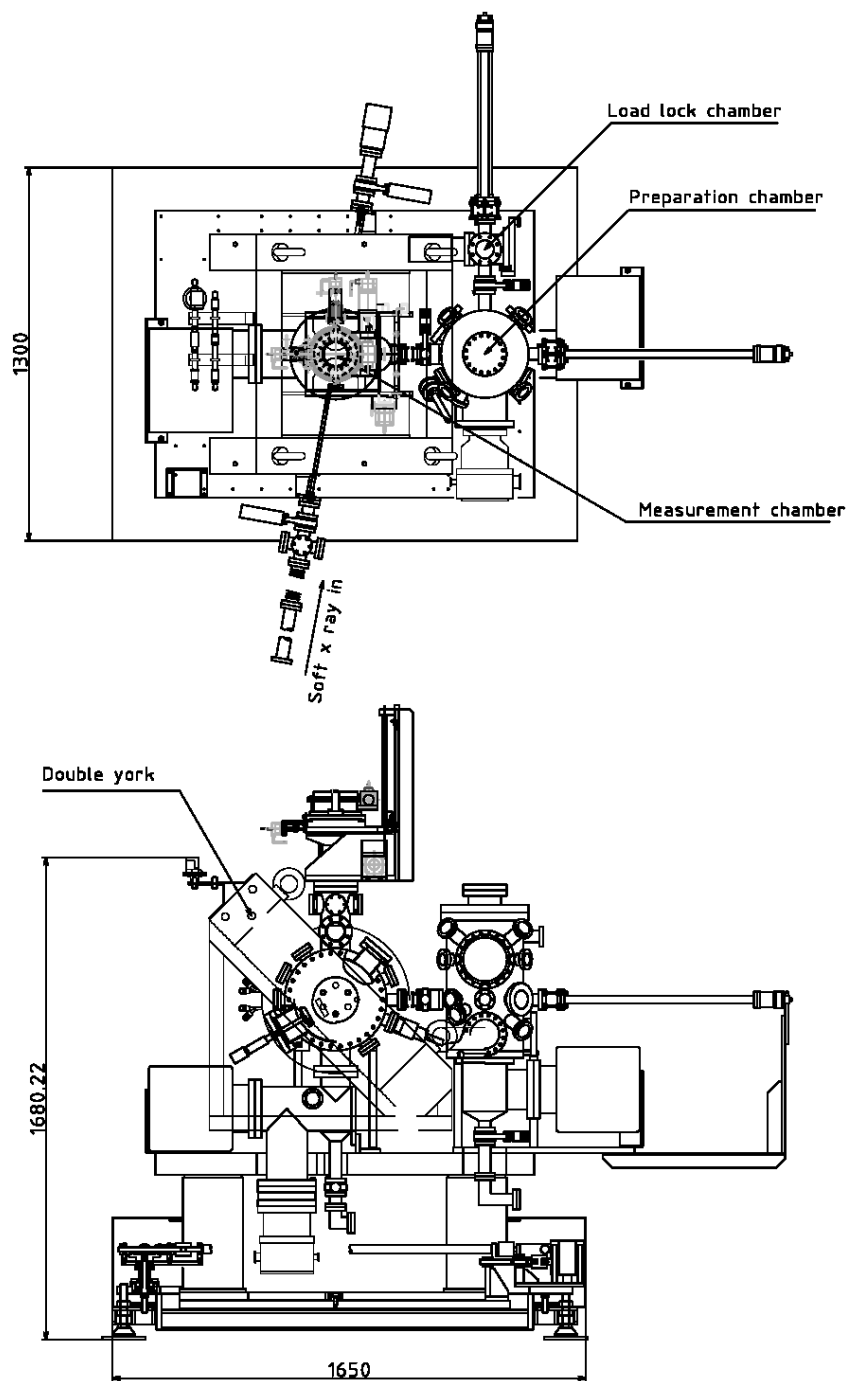


図 3.2.3-1 軟 X 線 MCD 測定装置の模式図[9]

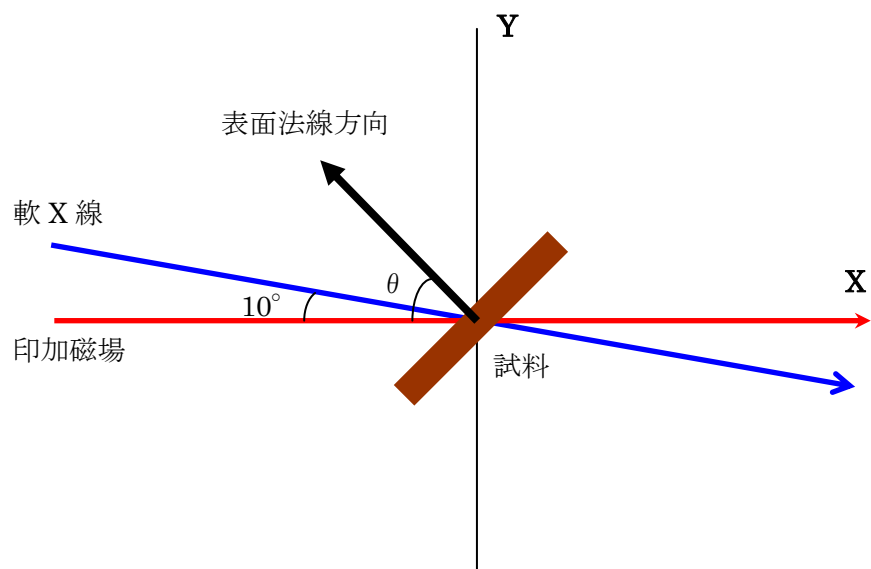


図 3.2.3-2 軟 X 線ビーム、測定試料、磁場の関係

第 3 章参考文献

- [1] J. Hagera, R. Matzdorf, *Surface Science* **600**, 2581 (2006).
- [2] K. Kern, H. Niehus, A. Schatz, P. Zeppenfeld, J. George, G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 855 (1991).
- [3] D. J. Coulman, J. Wintterlin, R. J. Behm, and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1761 (1990).
- [4] Y. Uehara, T. Matsumoto, and S. Ushioda, *Phys. Rev. B* **66**, 075413 (2002).
- [5] L. Savio, M. Smerieri, L. Vattuone, A. Gussoni, C. Tassistro, and M. Rocca, *Phys. Rev. B* **74**, 235412 (2006).
- [6] O. Nakagoe, K. Watanabe, N. Takagi, and Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. B* **109**, 14536(2005).
- [7] 重川秀実 走査プローブ顕微鏡と局所分光 裳華房
- [8] Y. Takata, T. Tokushima, Y. Harada, N. Kamakura, Y. Kitajima, M. Nagasono, Y. Tamenori, H. Ohashi, A. Hiraya, E. Ishiguro, and S. Shin, *American Institute of Physics* **705**, 1186(2004).
- [9] 中村哲也 まぐね **1**, 108(2006).

第4章 結果と考察

4.1 Cu(110)および (2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニン[1]

4.1.1 STMによる吸着構造の観察

4.1.1.1 Cu(110)表面に吸着した鉄フタロシアニン分子の吸着構造

図 4.1.1-1 は Cu(110)表面に吸着した鉄フタロシアニン分子の 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。鉄フタロシアニンにはクローバーの葉の向きの違う、2 種類の吸着状態(x および y)があることがわかった。しかし、これらは基板の Cu 列($[1\bar{1}0]$ 方向)に対して鏡面对称であり、数も同等であったので、同一の吸着状態であると考えられる。CO 原子は、Cu(110)表面のオントップサイト (Cu 原子上) に吸着することが知られているので[2-4]、CO と鉄フタロシアニンを共吸着させることで、鉄フタロシアニン吸着サイトを特定した。結果、ショートブリッジサイト (Cu 列上の Cu 原子と Cu 原子の間) に吸着することが分かった。なお、Cu(110)面の方向は、分子を吸着させる前に清浄表面で STM 観測をしたときに得られた $[1\bar{1}0]$ 方向の列構造から特定している。

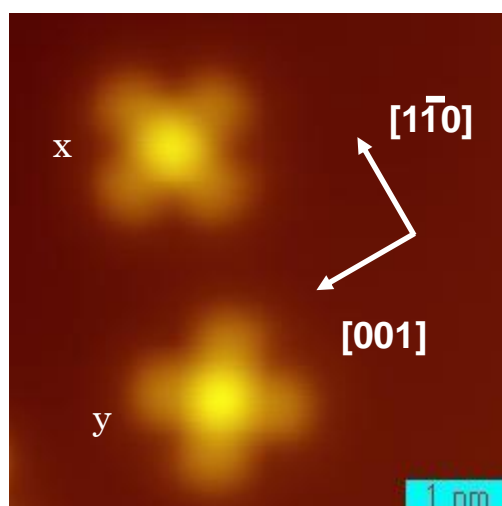


図 4.1.1-1 Cu(110)面に吸着した鉄フタロシアニンの STM 像
5 nm×5 nm $V_s = -500$ mV $I_t = 100$ pA

4.1.1.2 Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニン分子の吸着構造

図 4.1.1-2 は、Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した単一の鉄フタロシアニン分子の STM 像である。Cu(110)表面に吸着した鉄フタロシアニンと同様平面吸着していることが分かった。鉄フタロシアニンには基板の Cu-O 列と鉄フタロシアニンのクローバーの葉との角度が異なる 2 種類の吸着状態があることがわかった。これらを本論文では数が多い方を α 種、少ない方を β 種と呼ぶことにする。 α 種と β 種の個数比は、20:1 程度で圧倒的に α 種が多く存在することが分かった。 α 種の方がエネルギー的に安定であることが分かる。Cu-O 列に対する鉄フタロシアニンのローブとの角度は、 α 種においては 30 度、 β 種は約 45 度であった。2 種とも鉄フタロシアニンの中心金属 Fe が Cu-O 列上の Cu 原子上にあるということがわかった。

分子を sub monolayer 吸着させると図 4.1.1-3 の STM 像に示すように、Cu-O の列に沿って成長することがわかった。これらの吸着構造は α 種と一致する。1ML 吸着させると、図 4.1.1-4 に示すようにジグザグ構造をとることがわかった。この構造は、(2x1)-O 表面のユニットセルを基準に取ると、行列表記で $\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ とあらわされることがわかった。ここで

(2x1)-O 表面のユニットセルは清浄面のユニットセルを基準に取ると、 $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ と表される。

結論として、このジグザグ構造は清浄面のユニットセルを基準に取ると、 $\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 0 & 4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 6 & 1 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ と表される。

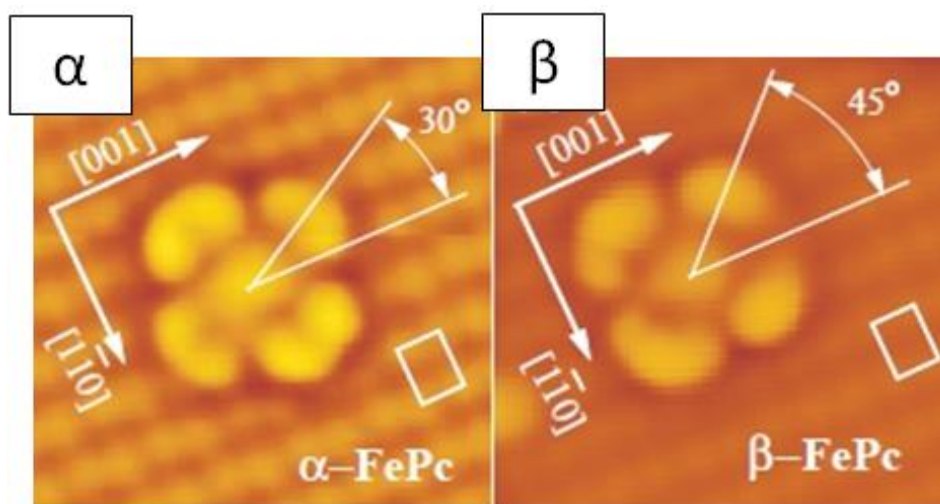


図 4.1.1-2 Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニンの STM 像
 4 nm×4 nm $V_s = -500$ mV $I_t = 100$ pA
 左： α 種 右： β 種

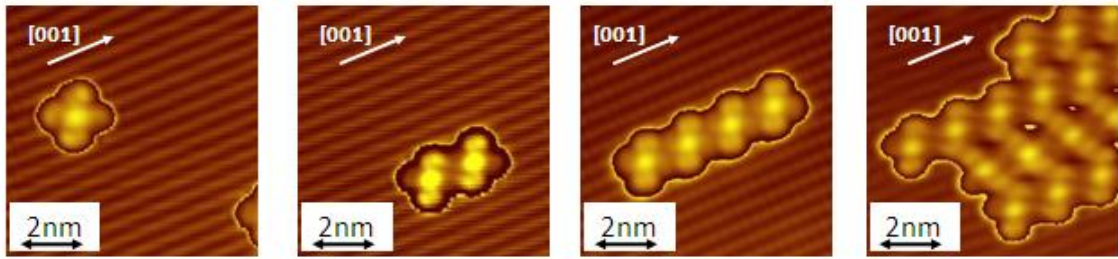


図 4.1.1-3 Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニンの成長の様子
 すべて 8 nm×8 nm $V_s = -500$ mV $I_t = 100$ pA

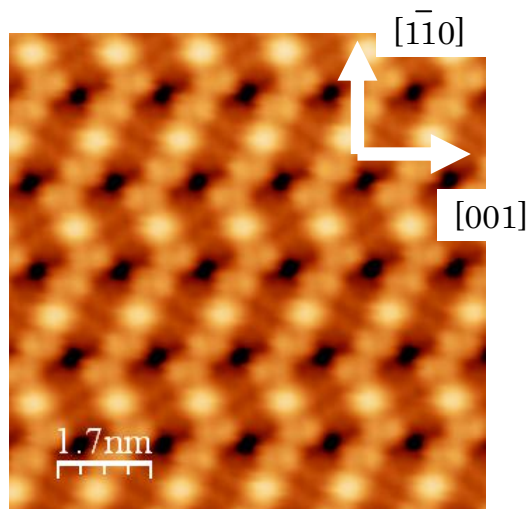


図 4.1.1-4 Cu(110)(2x1)-O 表面に 1 層吸着した鉄フタロシアニンの STM 像
 8.5 nm×8.5 nm $V_s = -500$ mV $I_t = 100$ pA

4.1.2 STM-IETS によるスピン励起の測定

4.1.2.1 Cu(110)、Cu(110)(2x1)-O に吸着した鉄フタロシアニンの IETS スペクトル

まず、Cu(110)と Cu(110)(2x1)-O に吸着した鉄フタロシアニンの IETS スペクトルを比較する。両スペクトルとも鉄原子の直上で測定した I-V 曲線をロックイン変調法で 1 階微分(dI/dV)することで得た。

図 4.1.2-1 は Cu(110)と Cu(110)(2x1)-O に吸着した鉄フタロシアニンの IETS スペクトルである。Cu(110)(2x1)-O では、フェルミエネルギー近傍に特徴的なステップ構造が観測された。2.1.3 で述べたように、非弾性トンネル過程において、スピン励起エネルギーに対応する電圧をしきい値としてトンネル電流が変化し、その電圧値において、微分コンダクタンスが大きく変化する。本実験の測定結果は、スピン状態間の電子励起を観測しており、鉄フタロシアニン分子の鉄原子のスピン三重項が保持されていることを示唆している。零磁場で励起エネルギーが 2 成分存在することから、零磁場でエネルギー準位が 3 成分存在することを意味する。すなわち、零磁場で $m_s = \pm 1$ の縮退が解けていることがわかる。これは零磁場分裂定数 E が 0 でない値をもつことを意味する。図 4.1.2-2 は α 種の IETS スペクトルの空間分布を示したものである。挿入図中の実線が分子高さ情報で、盛り上がっている部分が鉄原子に相当する。点線は IETS スペクトルのシグナル強度である。このことから、鉄原子上で IETS 強度が強く出ていることがわかる。すなわち、IETS スペクトルは鉄に局在した電子状態を観測していることがわかる。

一方、Cu(110)では特徴的な構造は現れなかった。これは、吸着により鉄フタロシアニン分子の鉄原子のスピン三重項が消失し、一重項になったことを示唆している。これを軟 X 線光電子分光により確かめた。これについては 4.1.3 で述べる。

Cu(110)と Cu(110)(2x1)-O に吸着した鉄フタロシアニンの電子状態の違いについて考察するため、それぞれの表面に吸着した鉄フタロシアニンのワイドレンジの STS スペクトルを測定した。STS において、負電圧の構造は占有準位の電子状態、正電圧の構造は非占有準位の電子状態を反映する。STS スペクトル探針の電子状態の影響を強く受けるため、基板表面上で取得したスペクトルと分子上で取得したスペクトルとを比較することで議論する。図 4.1.2-3 は、Cu(110)表面に吸着した鉄フタロシアニンの STS スペクトル、図 4.1.2-4 は、Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニンの STS スペクトルである。図 4.1.2-3 を見ると、分子上でフェルミエネルギーより下 0.3 eV にピークがあることがわかる。一方、図 4.1.2-4 を見ると、分子上でフェルミエネルギーより下 1.4 eV にピークがあることがわかる。これは、それぞれ 1.2.2 で述べた文献[5]による、Ag(110)に 1 層吸着した鉄フタロシアニン、Ag(110)に 2 層吸着した鉄フタロシアニンと類似していることが分かる。Cu(110)表面に吸着した鉄フタロシアニンは基板と強く相互作用するため、フェルミエネルギーより下 0.3 eV に基板-分子界面状態が現れ、一方で、Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタ

ロシアニンは基板との相互作用が弱いため、分子固有の HOMO 準位がフェルミエネルギーより下 1.4 eV に存在する、と考えられる。基板と分子の相互作用が強いと、軌道のエネルギー準位が大きく変化するため、鉄原子のスピンの状態に変化を与え、三重項を消失させ、一重項に変化すると結論付けた。Cu(110)表面に吸着した鉄フタロシアニンは化学吸着的、Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニンは物理吸着的であるといえる。

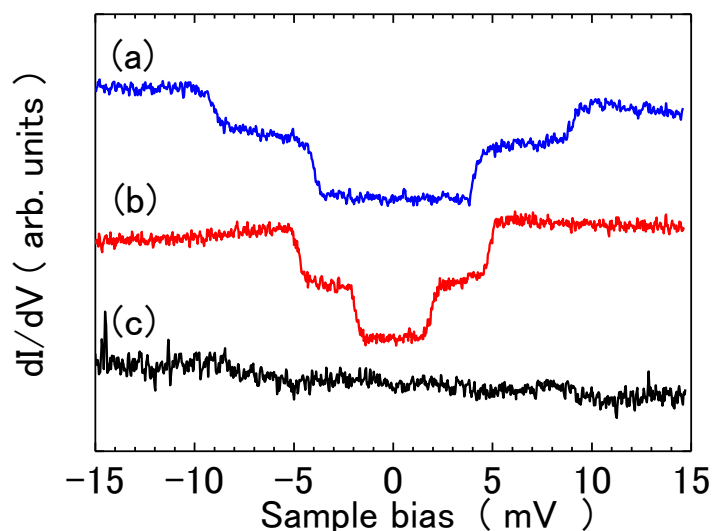


図 4.1.2-1 Cu 表面に吸着した単一鉄フタロシアニンの IETS スペクトル
 (a) : Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニンの IETS スペクトル(β)
 (b) : Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニンの IETS スペクトル(α)
 (c) : Cu(110) 表面に吸着した鉄フタロシアニンの IETS スペクトル

$T = 400 \text{ mK}$ 、 $V_s = -100 \text{ mV}$ 、 $I_t = 200 \text{ pA}$

$V_{\text{mod}} = 0.06 \text{ mV(rms)}$ 、 $f_{\text{mod}} = 312.6 \text{ Hz}$

Cu(110)および Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニンの IETS はすべてこの条件で測定した。

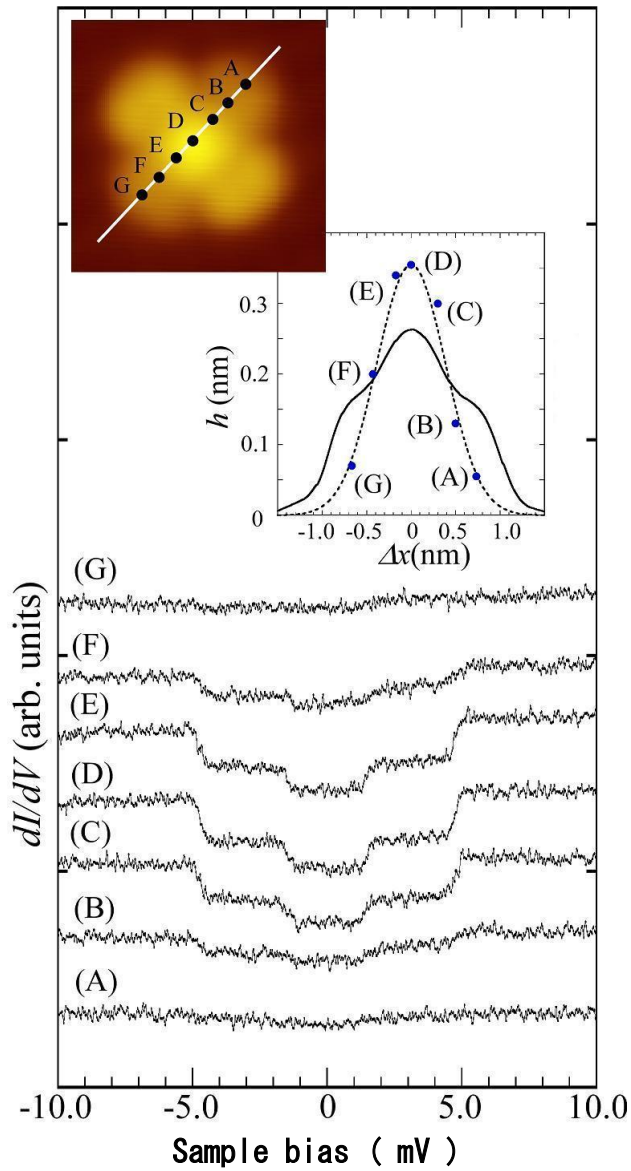


図 4.1.2-2 STM-IETS スペクトルの場所依存

挿入図において STM 像の高さ情報を実線、STM-IETS シグナル強度を点線で示した

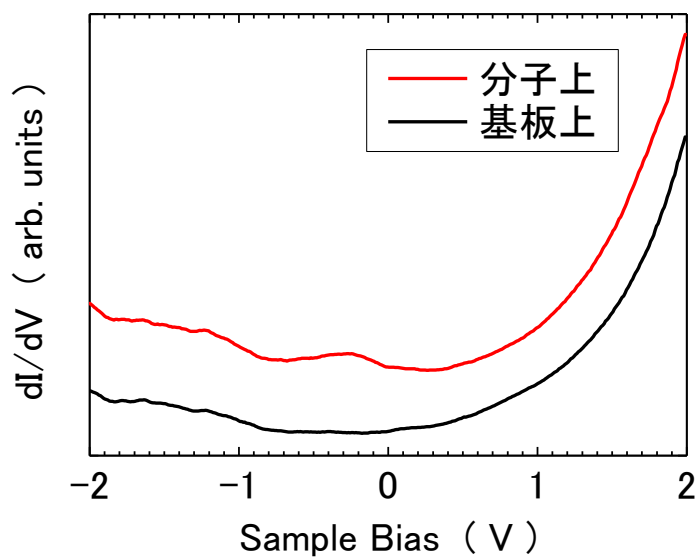


図 4.1.2-3 Cu(110)に吸着した鉄フタロシアニンの STS スペクトル
 $T = 2 \text{ K}$ 、 $V_s = -500 \text{ mV}$ 、 $I_t = 100 \text{ pA}$
 $V_{\text{mod}} = 22 \text{ mV(rms)}$ 、 $f_{\text{mod}} = 312.6 \text{ Hz}$

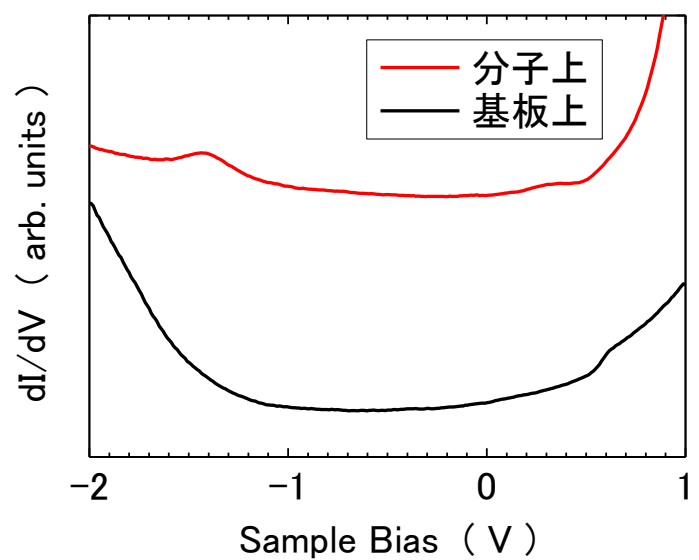


図 4.1.2-4 Cu(110)(2x1)-O に吸着した鉄フタロシアニンの STS スペクトル
 測定条件は図 4.1.2-3 と同じ

4.1.2.2 鉄フタロシアニン単一分子の IETS スペクトルの磁場依存

α 種、 β 種についてそれぞれ、0~11 T まで磁場を変化させて、Fe 原子上での IETS スペクトルの変化を測定した。磁場は基板に対して垂直にかけた。これは、STM 像による吸着の観察からわかるように、鉄フタロシアニン分子面に垂直にかけていることに対応する。図 4.1.2-5、図 4.1.2-6 に示すように、0 T と比べ、ステップ位置が高試料電圧側にシフトすることが分かった。このシフトは、Fe サイトに局在したスピンと磁場との相互作用によるゼーマン効果である。

2 成分の励起エネルギーを求めるため、 α 種(0 T~11 T)、 β 種(0 T~11 T)それぞれでフィッティングを行った。フィッティング関数は以下の関数を用いた[6]。

$$\frac{dI}{dV} = \sigma_e + \sigma_i \left[F \left(\frac{-eV + E_i}{k_B T_{eff}} \right) + F \left(\frac{eV + E_i}{k_B T_{eff}} \right) \right]$$

$$\text{ただし } F(x) = \frac{1 + (x-1)\exp(x)}{[\exp(x)-1]^2}$$

この関数は縦軸 dI/dV 、横軸 V の熱エネルギーの影響を考慮したステップ関数である。 σ_e は弾性成分(elastic)の強度、 σ_i は非弾性成分(inelastic)の強度、 E_i は励起エネルギー、 T_{eff} は実効的温度に対応している。

実験で得られたスペクトルは 2 成分の励起エネルギーが見られることから、上記の関数を 2 つ足し合わせた関数により、フィッティングを行った。フィッティング関数は以下のようである。

$$\frac{dI}{dV} = \sigma_e + \sigma_1 \left[F \left(\frac{-eV + E_1}{k_B T_{eff}} \right) + F \left(\frac{eV + E_1}{k_B T_{eff}} \right) \right] + \sigma_2 \left[F \left(\frac{-eV + E_2}{k_B T_{eff}} \right) + F \left(\frac{eV + E_2}{k_B T_{eff}} \right) \right]$$

フィッティングパラメータは 6 つ(σ_e 、 E_1 、 E_2 、 σ_1 、 σ_2 、 T_{eff})からなり、 σ_e は弾性成分の強度、 E_1 、 E_2 は励起エネルギー($E_1 < E_2$)、 σ_1 、 σ_2 は順に E_1 、 E_2 に対応する非弾性成分の強度、 T_{eff} は、測定温度、変調電圧、スピン励起の寿命の 3 つによるぼけをあわせた実効的溫度である。これに関しては、Ag(110)の結果と合わせて 4.3 で考察する。

フィッティングから求めたスピン励起のエネルギーを図 4.1.2-7 および図 4.1.2-8 にまとめた (各点の実験結果である)。バルクと同様に面内異方性だとすると $D > 0$ であるので、各量子状態およびエネルギー準位は、1.2.1 で述べたスピンハミルトニアンの特角化から、

$$\begin{aligned}
|0\rangle & & \varepsilon_0 &= -\frac{2}{3}D \\
|+\rangle &= \cos\gamma|+1\rangle + \sin\gamma|-1\rangle & \varepsilon_+ &= \frac{1}{3}D + \sqrt{g_{zz}^2 \mu_B^2 H_z^2 + E^2} \\
|-\rangle &= \sin\gamma|+1\rangle - \cos\gamma|-1\rangle & \varepsilon_- &= \frac{1}{3}D - \sqrt{g_{zz}^2 \mu_B^2 H_z^2 + E^2}
\end{aligned}$$

$$\text{ここで } |0\rangle = |m_s = 0\rangle \quad |+\rangle = |m_s = +1\rangle \quad |-\rangle = |m_s = -1\rangle \quad \tan 2\gamma = E/(g_{zz}\mu_B H_z)$$

となるので、励起エネルギー E_1 および E_2 はそれぞれ以下のようにあらわされる。

$$E_1 = D - \sqrt{g_{zz}^2 \mu_B^2 H_z^2 + E^2} \quad E_2 = D + \sqrt{g_{zz}^2 \mu_B^2 H_z^2 + E^2}$$

また、この様子を図 4.1.2-9 に示した。

このモデルでは、 E_1 に対応する低エネルギー側のスピン励起エネルギーは図 4.1.2-9 を見てわかるように磁場の増加とともに減少する。しかし実験結果は磁場の増加とともに増加している。すなわちこのモデルでは実験結果を説明できないことがわかる。

そこで、 $D < 0$ 、すなわち面直異方性であるモデルを考えた。励起エネルギー E_1 および E_2 はそれぞれ以下のようにあらわされる。

$$E_1 = 2\sqrt{g_{zz}^2 \mu_B^2 H_z^2 + E^2} \quad E_2 = -D + \sqrt{g_{zz}^2 \mu_B^2 H_z^2 + E^2}$$

この様子を図 4.1.2-10 に示した。このモデルの場合、磁場をかけると、 E_1 に対応する低エネルギー側のスピン励起エネルギー、 E_2 に対応する高エネルギー側のスピン励起エネルギー共に増加しており実験結果と矛盾しない。

このモデルを用いて、 α 種、 β 種それぞれで、零磁場分裂定数 D 、 E および g 因子を求めた。図 4.1.2-7 および図 4.1.2-8 の曲線は、IETS スペクトルのステップ位置を $E_1 = 2\sqrt{g_{zz}^2 \mu_B^2 H_z^2 + E^2}$ 、 $E_2 = -D + \sqrt{g_{zz}^2 \mu_B^2 H_z^2 + E^2}$ の関数でフィッティングしたものである。その結果、 α 種は、 $D = -3.8 \text{ meV}$ 、 $E = 1.0 \text{ meV}$ 、 $g_{zz} = 2.3$ と求まり、 β 種は、 $D = -6.9 \text{ meV}$ 、 $E = 2.1 \text{ meV}$ 、 $g_{zz} = 2.4$ と求まった。これら結果をふまえて、次のことが言える。バルク中では零磁場分裂定数 D は、 $D = +8.7 \text{ meV} (> 0)$ であったが、吸着状態では、 α 種では、 $D = -3.8 \text{ meV} (< 0)$ 、 β 種では、 $D = -6.9 \text{ meV} (< 0)$ と、どちらも負の値をとった。これはすなわち、バルク中では磁化容易化軸方向が分子面内であったのに対し、吸着状態では磁化容易化軸方向が分子面直にスイッチングしたことを意味している。磁気異方性の起源は、軌道磁気モーメントの方向にスピン磁気モーメントが向きやすくなるというスピン軌道相互作用である。バルクでは分子面内方向に軌道磁気モーメントが向いていたため、面内磁気異方性であったが、吸着することで、分子面直方向に軌道磁気モーメントが向いたため、面直磁気異方性に変化したと考えられる。また、バルク中では零磁場分

裂定数 E は、 $E=0$ であったが、吸着状態では、 α 種では、 $E=1.0$ meV、 β 種では、 $E=2.1$ meV と、どちらも有限の値をとった。これは、分子面内の対称性が崩れたことを意味する。STM 像をよく観測すると、4つのクローバーの葉の見え方が同じでないことからわかる。これは基板の Cu(110)(2x1)-O 表面が 2 回対称で、 x 方向と y 方向が等価ではないことと関係している。

磁場依存の IETS スペクトルをよくみると、ステップ位置がシフトするだけでなく、ステップ高さも変化していることが分かる。これをスピン各運動量保存の観点から考察する。STM-IETS においてスピンを励起しているのは、トンネル電子である。トンネル電子は $s = \pm 1/2$ が許容された量子状態であるので、 $\Delta s = 0, 1$ が許容された遷移である。このため、 $\Delta m_s = 0, 1$ が許容され、 $\Delta m_s = 2$ は禁制遷移となる。低磁場下では、量子状態 $|-\rangle$ および $|+\rangle$ は、 $m_s = \pm 1$ が混ざり合った状態であるので、 $|-\rangle \rightarrow |+\rangle$ の遷移 (低エネルギー成分) は、許容遷移であるが、高磁場では純粋な状態の遷移 ($m_s = -1 \rightarrow m_s = +1$) に近づき、 $\Delta m_s = 2$ の遷移に近づくため、遷移強度が弱くなる [7]。以上から、ステップ高さの変化が説明できる。

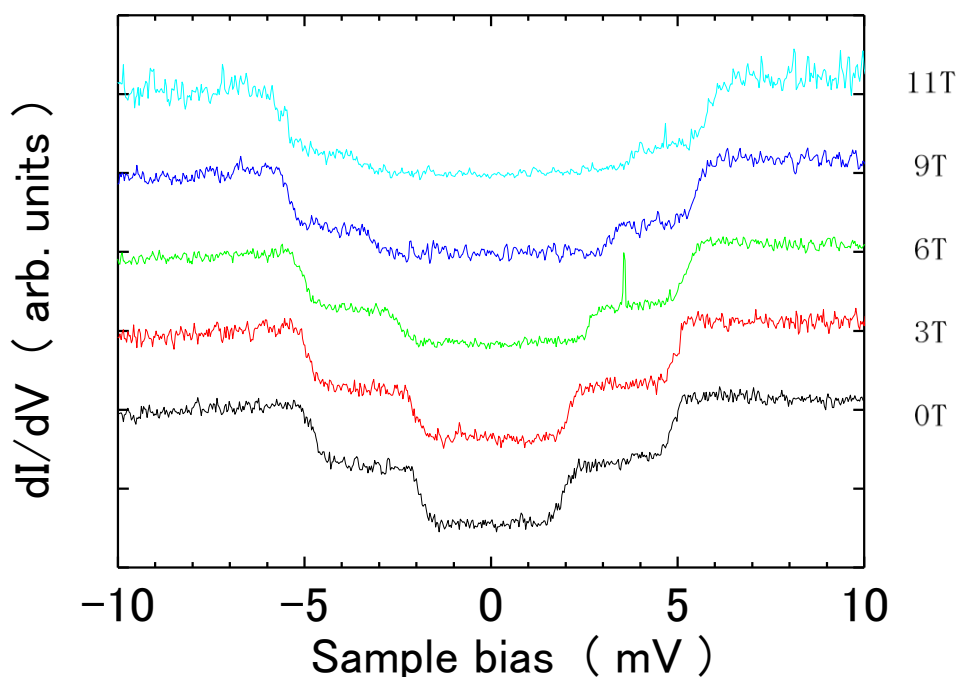


図 4.1.2-5 α 種の IETS スペクトルの磁場依存

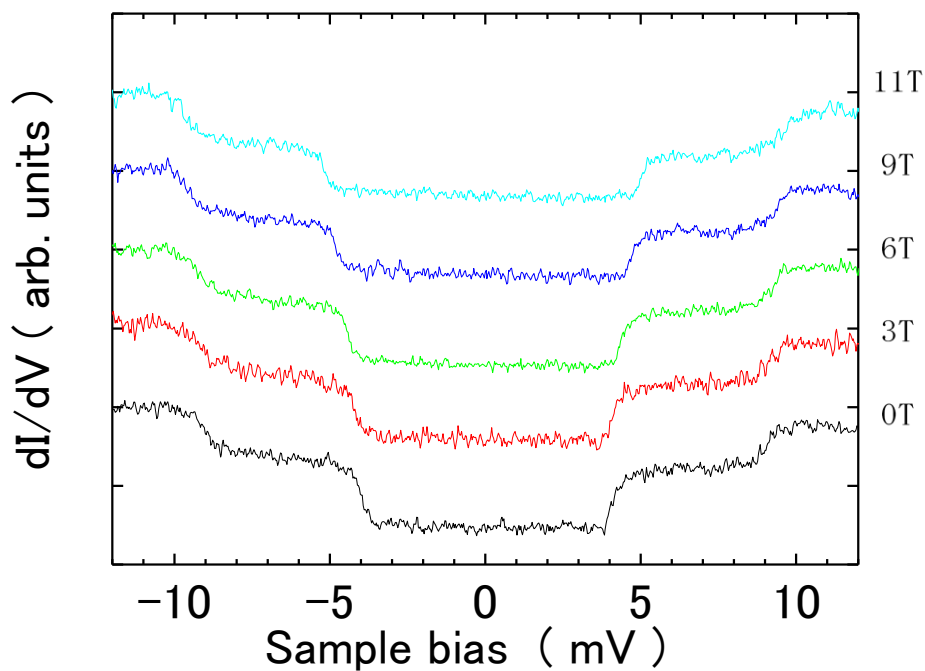


図 4.1.2-6 β 種の IETS スペクトルの磁場依存

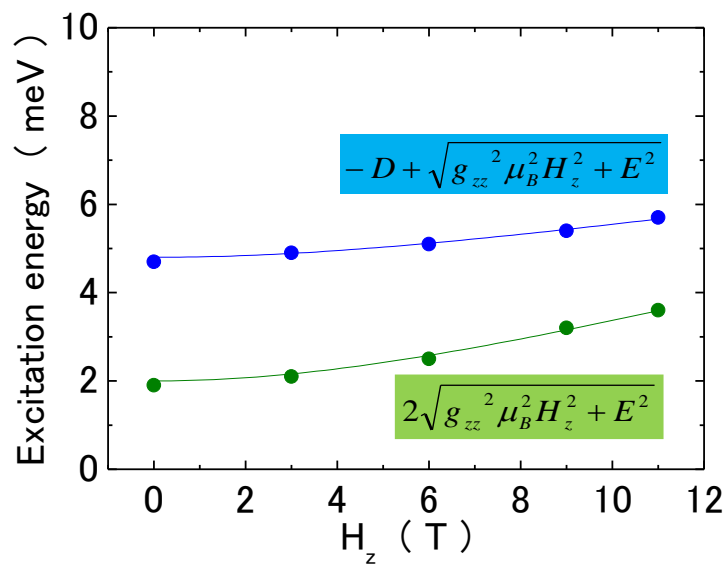


図 4.1.2-7 α 種のスピン励起エネルギーの磁場依存
($D = -3.8$ meV、 $E = 1.0$ meV、 $g_{zz} = 2.3$)

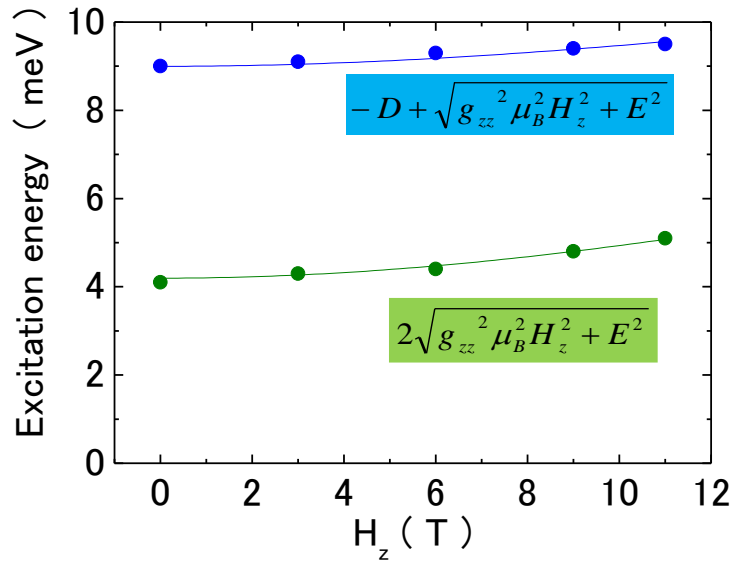


図 4.1.2-8 8 種のスピン励起エネルギーの磁場依存 ($D = -6.9$ meV、 $E = 2.1$ meV、 $g_{zz} = 2.4$)

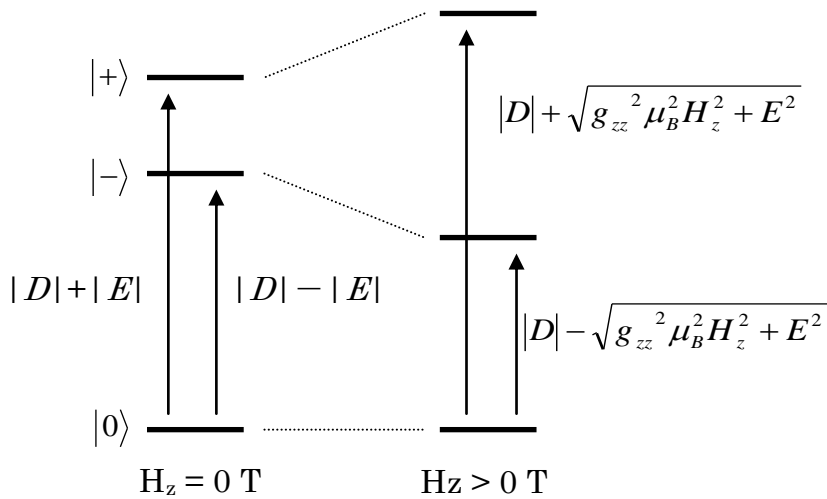


図 4.1.2-9 面内異方性($D > 0$)の場合の磁場によるスピン三重項の分裂の様子

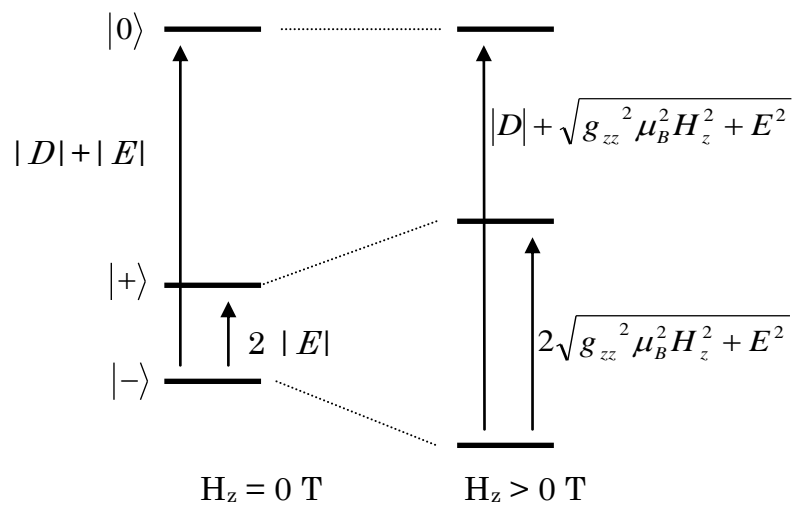


図 4.1.2-10 面直異方性($D < 0$)の場合の磁場によるスピン三重項の分裂の様子

4.1.2.3 sub monolayer 吸着した鉄フタロシアニンの IETS スペクトル

ここまで、単一鉄フタロシアニン分子の結果について述べてきたがここでは、横の分子-分子相互作用の影響を調べるため、分子の蒸着量を増加させて、零磁場において IETS を測定した。単一分子を 0 とし、図 4.1.2-11 に示すように、隣接分子の数 (1~4) によって鉄フタロシアニン分子を分類した。各隣接分子数での IETS スペクトルを図 4.1.2-12 に示した。結果隣接分子の数が増加すると、低エネルギーの励起成分、高エネルギーの励起成分が共に増加することがわかった。このエネルギーシフトを単一分子 (α 種) を基準 (0) にとり、図 4.1.2-13 (低エネルギー成分)、図 4.1.2-14 (高エネルギー成分) にまとめた。これらの結果から、隣接分子数に応じた零磁場分裂定数 D および E を求めた。その結果を図 4.1.2-15 にまとめた。単一分子では $D = -3.8 \text{ meV}$ 、 $E = 1.0 \text{ meV}$ であったのが、4 方を分子に覆われると、 $D = -4.1 \text{ meV}$ 、 $E = 1.2 \text{ meV}$ とわずかにシフトすることがわかった。磁気双極子相互作用のみを考慮すると、エネルギーシフトは $5 \times 10^{-5} (\text{meV})$ 程度となり、実験結果と比べて非常に小さい。磁気双極子相互作用ではこの結果を説明できない。また、基板表面は半導体的であるので、基板電子を介した相互作用とも考えにくい。よって、分子-分子相互作用により、結晶場のひずみが生じることによって、エネルギーシフトが生じたと考えられる。

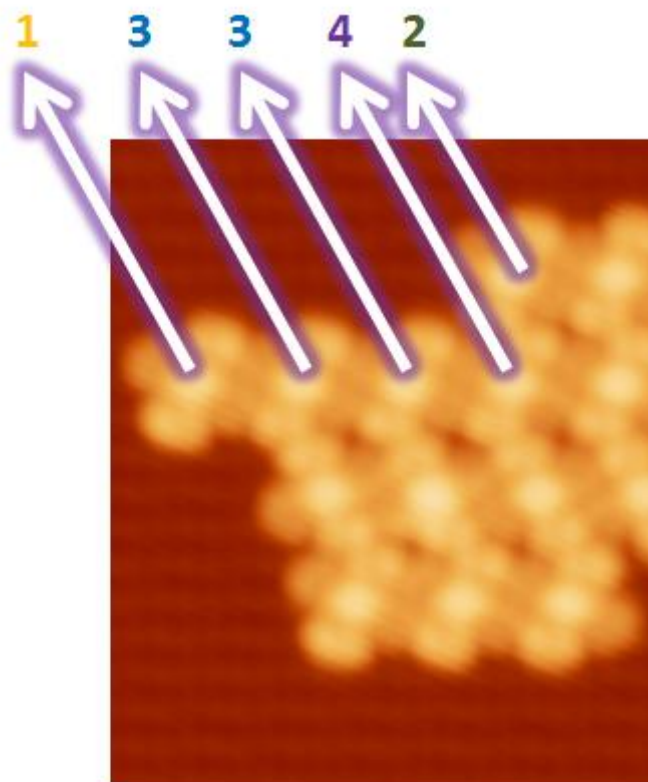


図 4.1.2-11 sub monolayer 吸着した鉄フタロシアニンの分類

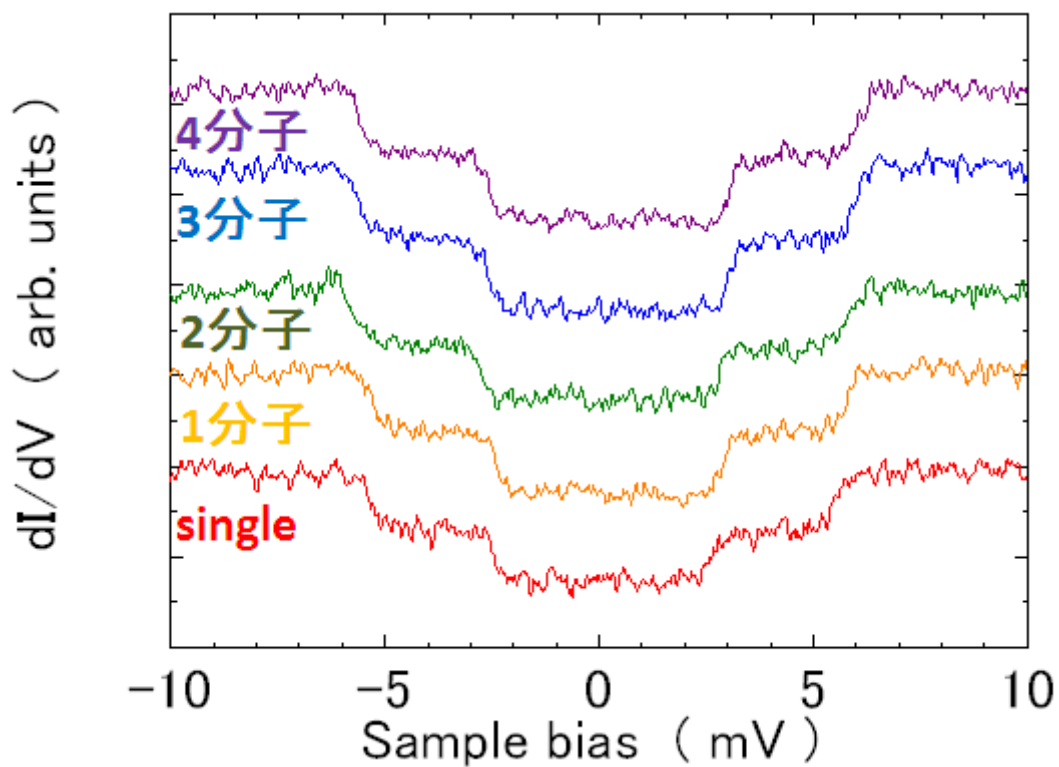


図 4.1.2-12 各隣接分子数の鉄フタロシアニン分子の IETS スペクトル

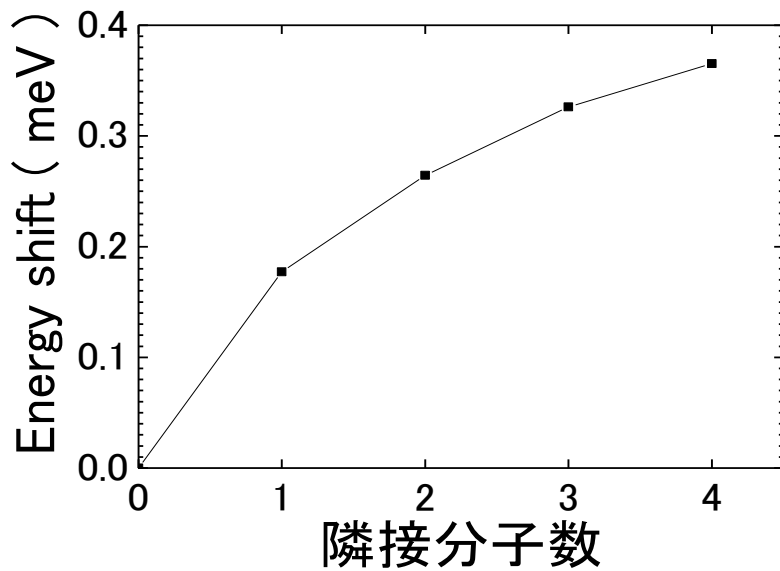


図 4.1.2-13 低エネルギー成分の隣接分子数によるエネルギーシフト

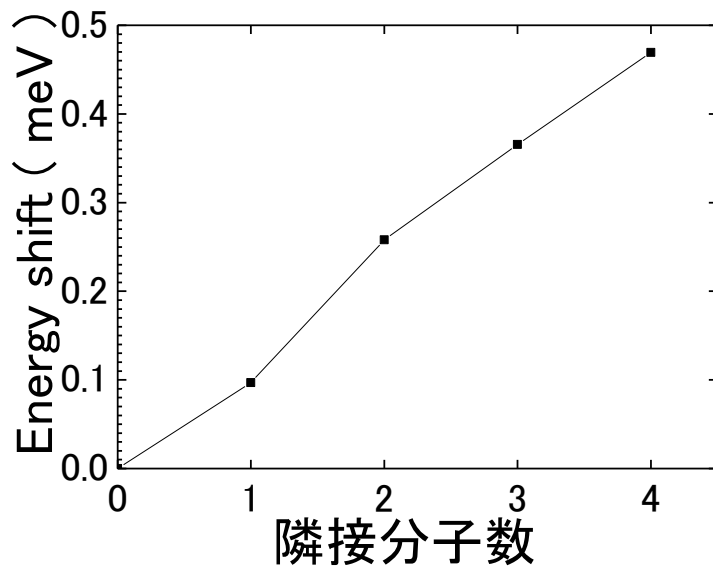


図 4.1.2-14 高エネルギー成分の隣接分子数によるエネルギーシフト

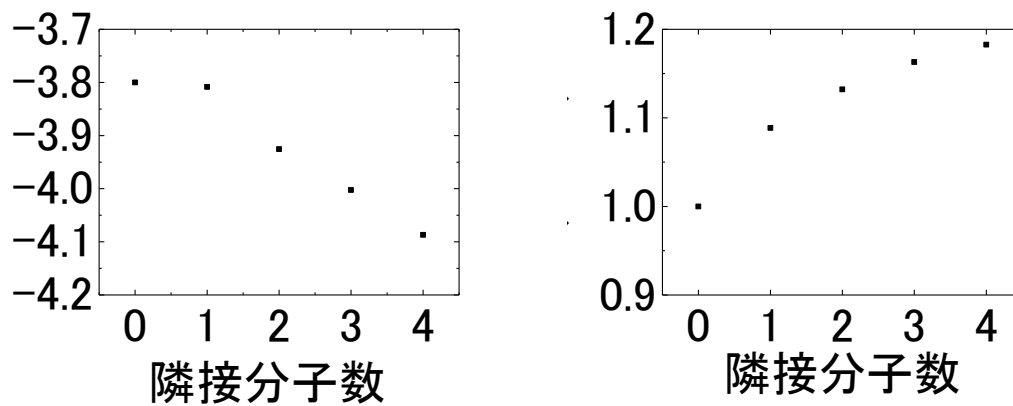


図 4.1.2-15 各隣接分子数での零磁場分裂定数 D および E

4.1.3 軟 X 線光電子分光によるスピン状態の測定

2.2.1 で述べたように Fe の 3s 内殻光電子スペクトルを測定することでスピン状態の情報を得ることができる。しかし本研究では表面吸着分子を対象としているので、吸着量が少なく 3s 内殻光電子スペクトルのシグナルを得ることができなかつた。そこで Fe の 2p 内殻光電子スペクトルからスピン状態の情報を得ることとした。SPring-8 BL17SU にて測定を行った。励起光は 900 eV の円偏光を用い、室温で測定した。

図 4.1.3-1 は、Cu(110)および Cu(110)(2x1)-O 表面に 1 層吸着した (すなわち基板に直接吸着した) 鉄フタロシアニンの Fe2p 軟 X 線内殻光電子スペクトルである。Cu(110)表面のスペクトルにおいて、2p_{3/2} 領域において、706.8eV にシャープなピークが観測され、709.1eV にサテライトピークが観測された。2p_{1/2} 領域において、2 つのピーク (719.7 eV、721.7 eV) が観測された。Cu(110)(2x1)-O 表面のスペクトルにおいて、707.8eV にブロードな 2p_{3/2} ピークが観測され、708.8eV にサテライトピークが観測された。また、2p_{1/2} 領域において、1 つのピーク (721.9 eV) が観測された。過去の文献と比較することでスピン状態を決定することとした。

図 4.1.3-2 下段は鉄フタロシアニンのバルクの光電子スペクトルである [8]。2p_{3/2}、2p_{1/2} ともに 2 本のピークが観測された。1.2.1 で述べたようにバルク鉄フタロシアニンは S = 1 である。一方、図 4.1.3-2 上段は鉄フタロシアニンイミダゾール (FePcIm₂) のバルクの光電子スペクトルである [8]。2p_{3/2}、2p_{1/2} ともに 1 本のピークが観測された。鉄フタロシアニンイミダゾールは、鉄フタロシアニンの上下にイミダゾール基が配位した分子で S = 0 となることが知られている。図 4.1.3-1、図 4.1.3-2 を比較すると、Cu(110)(2x1)-O 表面のスペクトルは、鉄フタロシアニンのバルクの光電子スペクトルに近く、Cu(110)表面のスペクトルは、鉄フタロシアニンイミダゾールの光電子スペクトルに近い。

以上より、Cu(110)表面に吸着した鉄フタロシアニンは S = 0、Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニンは S = 1 と決定した。

スペクトル形状を定性的に解釈する。S = 0 の場合、内殻の上向きスピンを励起しても下向きスピンを励起しても終状態エネルギー準位は等しいためシャープなピークとなる。図 4.1.3-1 の Cu(110)表面の 2p_{3/2} 領域の 706.8eV のシャープなピークはメインピーク、709.1eV にサテライトピークは、鉄が配位子から電子を受け取り、新たなエネルギー状態を形成したことによるチャージトランスファーサテライトピークと帰属できる。一方、S = 1 の場合、内殻の上向きスピンを励起するか下向きスピンを励起するかで終状態が異なるので、終状態のエネルギー準位が複数存在するため、ブロードなピークとなる。実験的に観測されたピークは実際には複数のピークを含んでいるものと考えられる。

次に、表面 2 層吸着した鉄フタロシアニンのスピン状態について議論する。図 4.1.3-3 は Cu(110)表面に 1 層および 2 層吸着した鉄フタロシアニンの Fe2p 軟 X 線内殻光電子スペクトルである。1 層と 2 層でスペクトル形状に変化が生じた。2p_{3/2} 領域において、706.8eV の

シャープなピークの相対強度が減少し、新たに 707.8eV にピークが生じた。2 層吸着したスペクトルは、Cu(110) 表面に 1 層吸着したスペクトルと Cu(110)(2x1)-O 表面に 1 層吸着したスペクトルを足し合わせたスペクトル形状に近いことがわかった。以上より、Cu(110) 表面に 2 層吸着した鉄フタロシアニンは、1 層目は 1 層のみ吸着させた場合と同様 $S=0$ に変化し、2 層目は $S=1$ のままで吸着することが分かった。

図 4.1.3-4 は Cu(110) (2x1)-O 表面に 1 層および 2 層吸着した鉄フタロシアニンの Fe2p 軟 X 線内殻光電子スペクトルである。1 層と 2 層でスペクトル形状に変化はなかった。よって、Cu(110) (2x1)-O 表面に 2 層吸着した鉄フタロシアニンは 1 層目と同様 $S=1$ であると結論付けた。

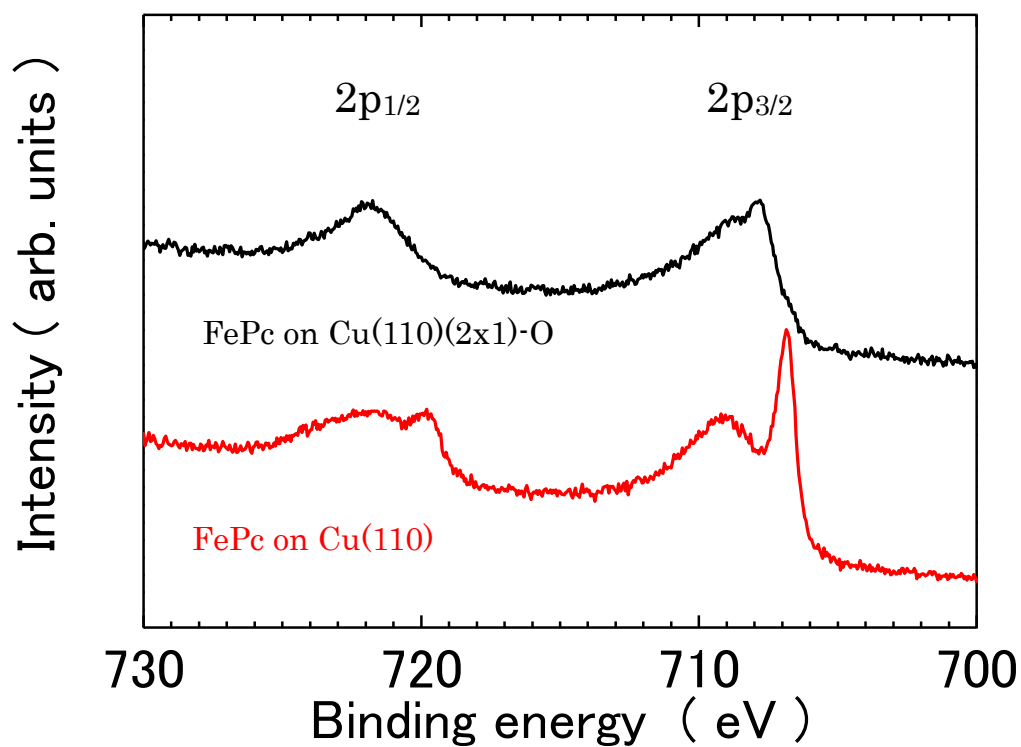


図 4.1.3-1 Fe2p 軟 X 線内殻光電子スペクトル
上 : Cu(110)(2x1)-O 表面に 1 層吸着した鉄フタロシアニン
下 : Cu(110)表面に 1 層吸着した鉄フタロシアニン

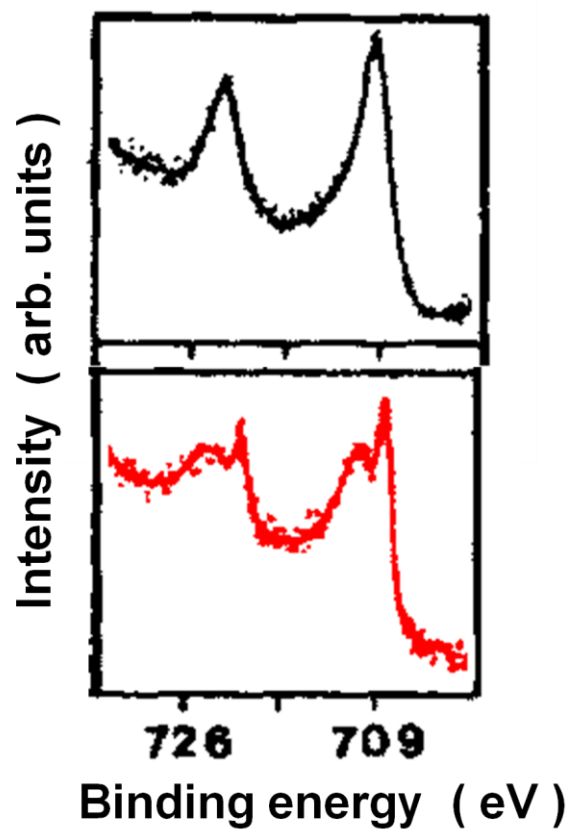


図 4.1.3-2 バルクサンプルの Fe2p 内殻光電子スペクトル[8]

上：鉄フタロシアニン(S = 1)

下：鉄フタロシアニンイミダゾール(S = 0)

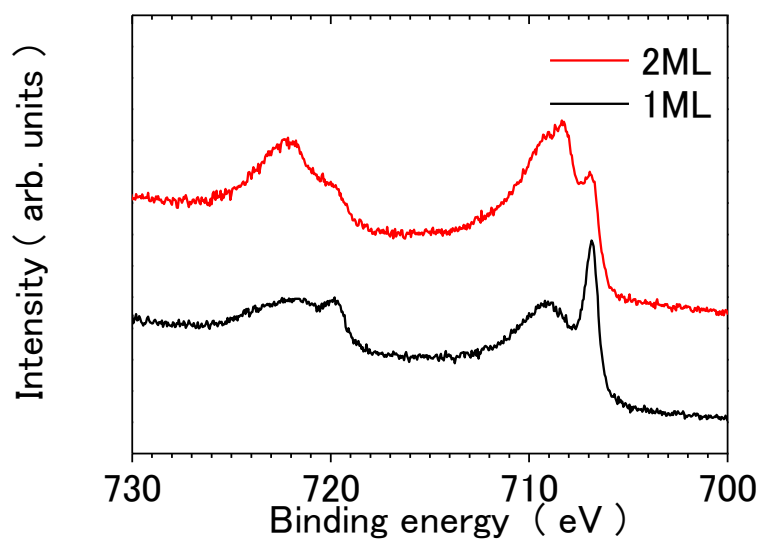


図 4.1.3-3 Cu(110)表面に吸着した鉄フタロシアニンの Fe2p 軟 X 線内殻光電子スペクトル
 上：2層吸着した鉄フタロシアニン
 下：1層吸着した鉄フタロシアニン

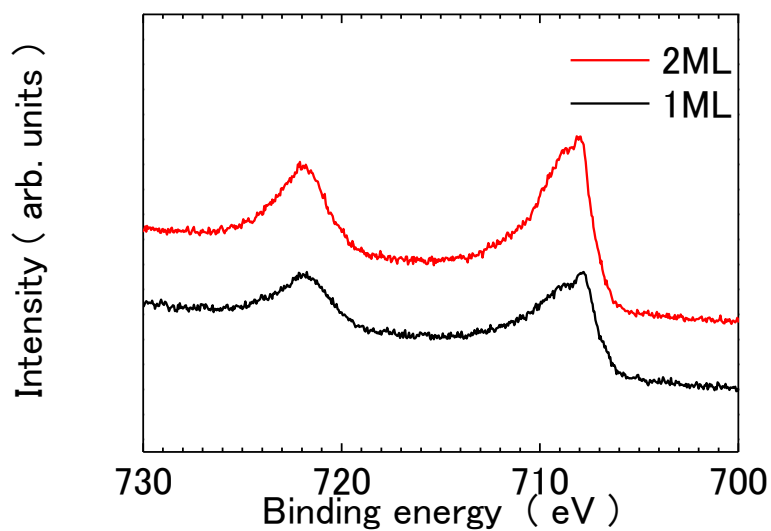


図 4.1.3-4 Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニンの Fe2p 軟 X 線内殻光電子スペクトル
 上：2層吸着した鉄フタロシアニン
 下：1層吸着した鉄フタロシアニン

4.1.4 軟 X 線吸収分光と共鳴光電子分光による吸着状態の解明

共鳴光電子分光測定は、2.2.1 でのべたように、共鳴オージェスペクトルの励起光依存性から、電子軌道の局在性を調べることができる。鉄フタロシアニンに似た物質である鉄ポルフィリンは窒素原子を介して基板と相互作用しているという報告がある[9]。そこで今回は窒素原子に着目し、Cu(110)表面および Cu(110)(2x1)-O 表面に 1 層吸着した鉄フタロシアニンの窒素 KLL オージェを観測した。

共鳴励起エネルギーを調べるため、窒素 1s-2p X 線吸収スペクトル(XAS)を、Cu(110)表面および Cu(110)(2x1)表面それぞれで、表面垂直方向直線偏光および面内方向直線偏光にて測定した。その結果を図 4.1.4-1 および 4.1.4-2 に示した。両表面で、表面垂直方向直線偏光において、399 eV にシャープなピーク、面内方向直線偏光において、405~420 eV にブロードなピークが現れた。これらはそれぞれ π^* 軌道、 σ^* 軌道を表しており、分子が表面に対して横たわって吸着していることを示している[10]。これは STM による結果と一致している。

励起光のエネルギーをこの領域に合わせて、Cu(110)表面、Cu(110)(2x1)-O 表面で測定した窒素 KLL オージェスペクトルをそれぞれ図 4.1.4-3 および 4.1.4-4 に示した。スペクトルは運動エネルギー表示である。XAS において吸収強度の強い励起エネルギーにおいて、オージェスペクトルが強く出ており、傍観型オージェが観測された。Cu(110)表面、Cu(110)(2x1)-O 表面ともに励起光を変化させてもピーク位置に変化はなかった。これは、 $\Delta K.E/\Delta h\nu = 0$ であり、これは、X 線によって非占有準位に励起された電子が、オージェ過程が起こるよりも早く、基板を介して散逸したことを意味し、言い換えれば、局在性が弱いことを意味している。Cu(110)表面および Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニンは、どちらも窒素原子を通しては同程度非局在化していることを示唆している。

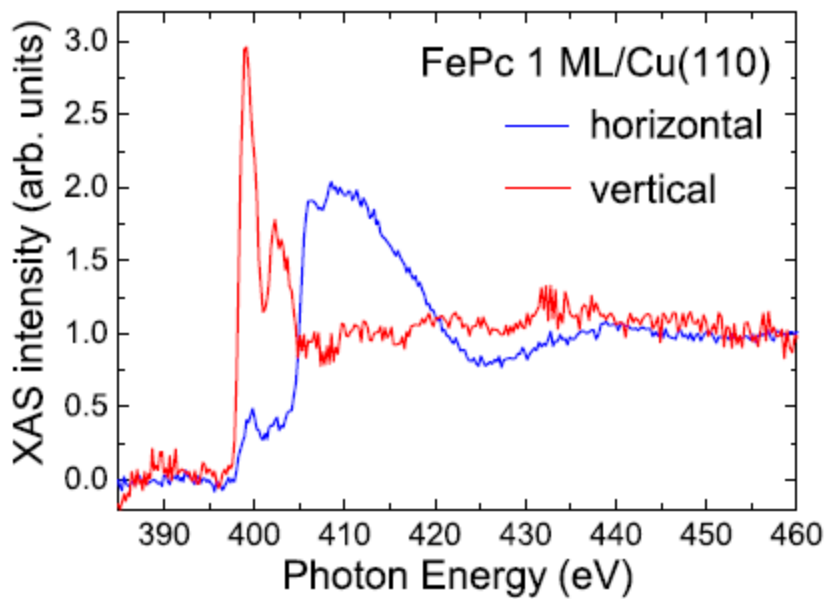


図 4.1.4-1 Cu(110)表面に1層吸着した鉄フタロシアニンの窒素 1s-2p X線吸収スペクトル（青：表面水平直線偏光、赤：表面垂直直線偏光）

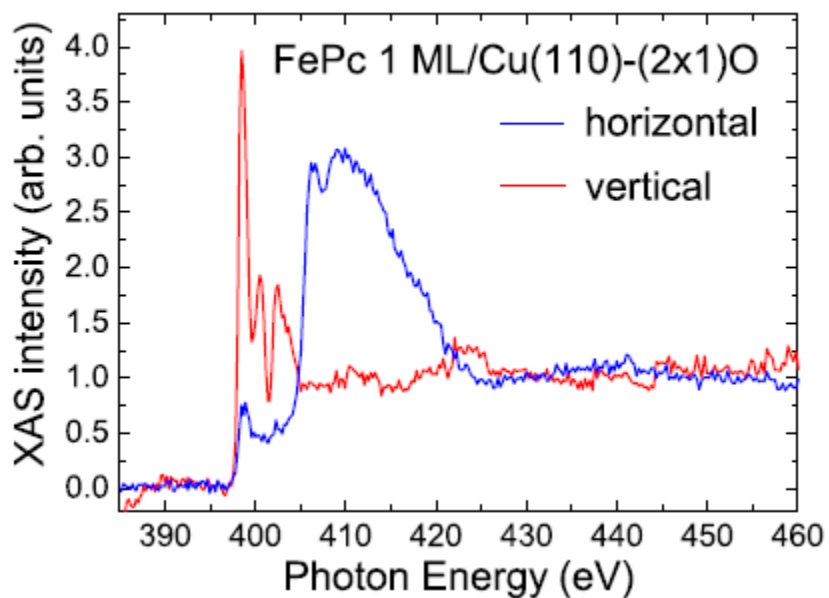


図 4.1.4-2 Cu(110)(2x1)-O表面に1層吸着した鉄フタロシアニンの窒素 1s-2p X線吸収スペクトル（青：表面水平直線偏光、赤：表面垂直直線偏光）

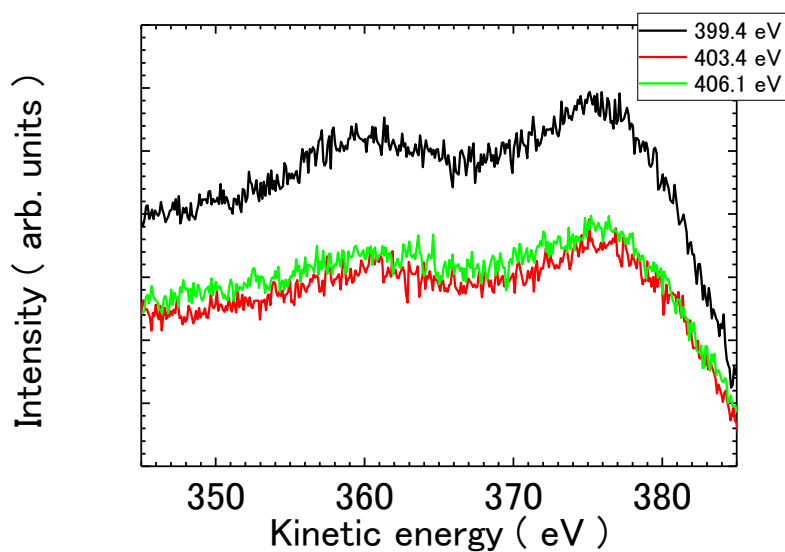


図 4.1.4-3 Cu(110)表面に1層吸着した鉄フタロシアニンの窒素 KLL オージェスペクトルの励起光依存

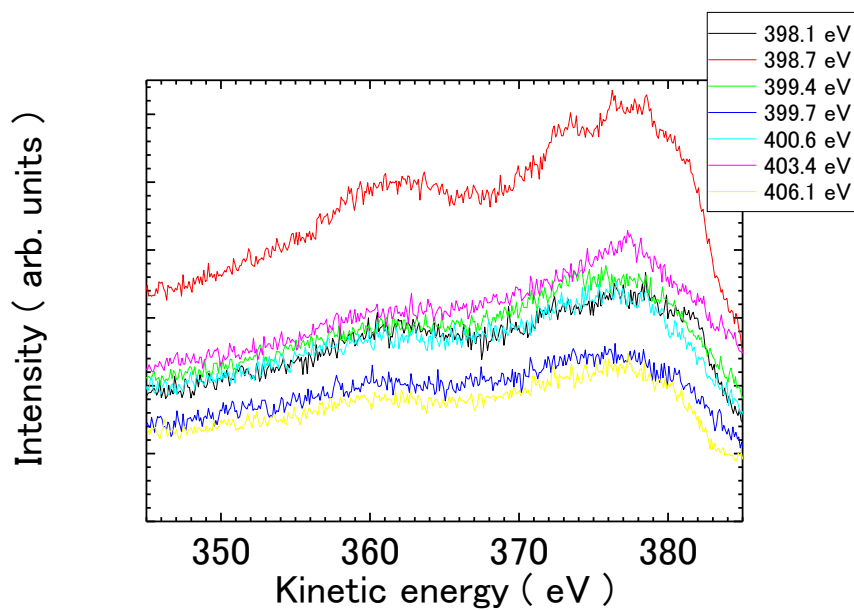


図 4.1.4-4 Cu(110)(2x1)-O 表面に1層吸着した鉄フタロシアニンの窒素 KLL オージェスペクトルの励起光依存

4.2 Ag(110)表面に吸着した鉄フタロシアニン

4.2.1 STMによる吸着構造の観察

4.2.1.1 Ag(110)表面およびAg(110)(2x1)-O表面に吸着した1層目鉄フタロシアニン分子の吸着構造

図 4.2.1-1 は Ag(110)表面に吸着した単一の鉄フタロシアニン分子の STM 像である。Cu(110)、Cu(110)(2x1)-O の場合と同様、分子面が基板に対して平行に吸着することがわかった。白線は Ag 列([1 $\bar{1}$ 0]方向)であり、分子の中心が銀の原子列上に吸着することがわかった。図 4.2.1-2、図 4.2.1-3 は Ag(110)表面に吸着した一層の鉄フタロシアニン分子の STM 像および吸着モデルである。行列表記で、 $\begin{pmatrix} 4 & -2 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$ とあらわされることがわかった。これは過去の文献のどのモデル[5]とも一致しない。蒸着条件の違いに由来すると考えられる。

一方、図 4.2.1-1 は Ag(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニン分子の STM 像である。[001]方向に-Ag-O-の列ができていることが確認できる。しかし、最密の 2x1 構造とはなっていない。これは Ag(110)(2x1)-O 表面が活性であるため鉄フタロシアニン分子蒸着中に発生したガスと反応して分解したためであると考えられる。また、鉄フタロシアニンに注目すると中心の鉄に相当する部分が暗く見える。これは、鉄フタロシアニンの鉄原子が基板と強く相互作用していることを意味している。また、Ag-O の列上に吸着しているのかどうかも不明である。Ag-O の列の端は、特に反応性の高い酸素原子があるため、これと鉄フタロシアニンが強く結合したことが考えられる。

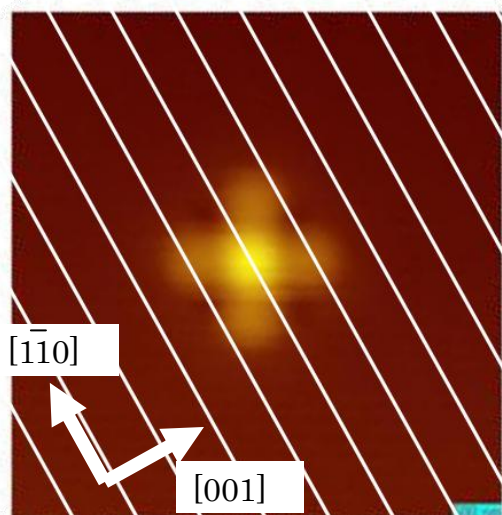


図 4.2.1-1 Ag(110)表面に吸着した鉄フタロシアニンの STM 像

5 nm×5 nm Vs = -500 mV It = 100 pA

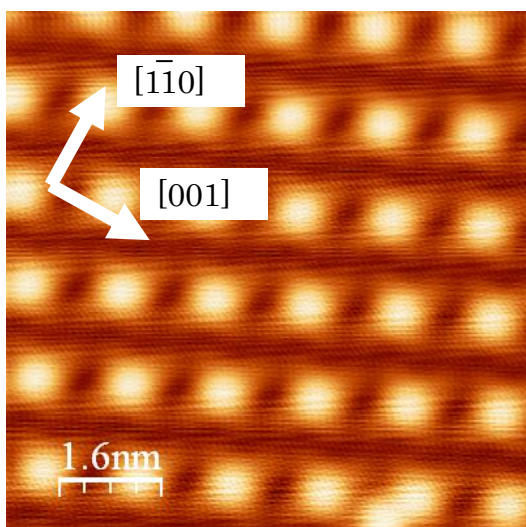


図 4.2.1-2 Ag(110)表面に1層吸着した鉄フタロシアニンのSTM像
8 nm×8 nm $V_s = -500$ mV $I_t = 10$ pA

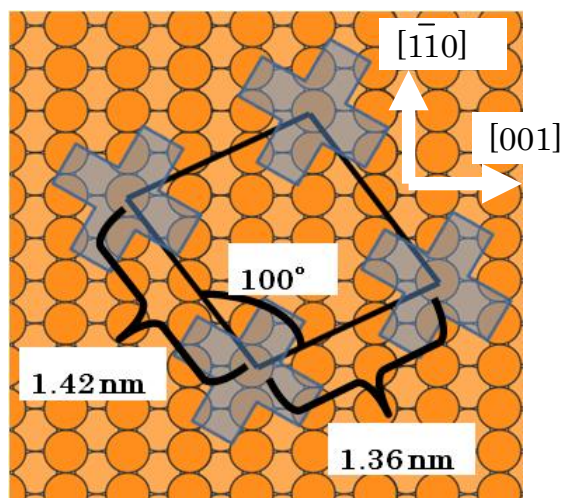


図 4.2.1-3 Ag(110)表面に1層吸着した鉄フタロシアニンの吸着構造モデル

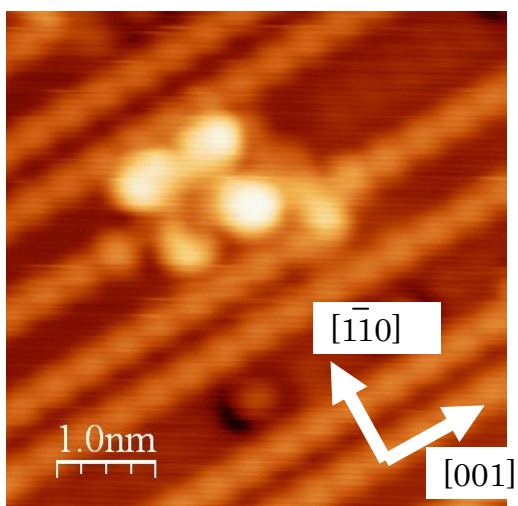


図 4.2.1-4 Ag(110)(2x1)-O表面に吸着した鉄フタロシアニンのSTM像
5 nm×5 nm $V_s = -500$ mV $I_t = 50$ pA

4.2.1.2 Ag(110)表面に吸着した2層目鉄フタロシアニン分子の吸着構造

図 4.2.1-5 は Ag(110)表面に吸着した2層目の単一の鉄フタロシアニン分子の STM 像である。メッシュは1層目鉄フタロシアニン分子の中心を表しており、2層目の単一の鉄フタロシアニン分子は、1層目鉄フタロシアニン分子の直上に吸着していることがわかった。蒸着量を増やすと2層目の鉄フタロシアニン分子は図 4.2.1-6 のように2分子が対となって成長することがわかった。成長する方向は決まっており、成長過程において安定方向と不安定方向があることがわかる。これは基板が2回対称であることと関係している。図 4.2.1-6 を詳しく観察すると、2層目分子の右側と左側で1層目分子の格子にずれが生じていることが分かる(ユニットセルは同じであるが)。これは2層目分子の成長にともなって、安定化のため1層目分子がシフトしたことを示唆している。

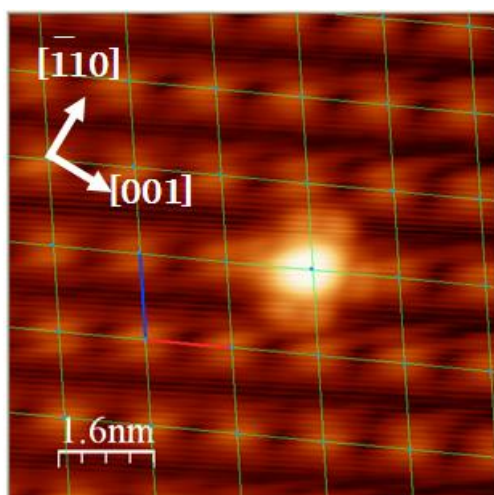


図 4.2.1-5 Ag(110)表面に吸着した2層目単一の鉄フタロシアニンの STM 像
8 nm×8 nm $V_s = -500$ mV $I_t = 10$ pA

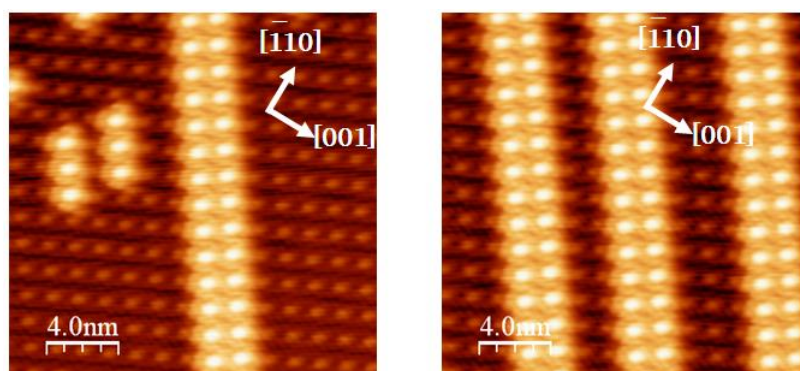


図 4.2.1-6 Ag(110)表面に2層吸着した鉄フタロシアニンの成長の様子
すべて 20 nm×20 nm $V_s = -500$ mV $I_t = 10$ pA

4.2.2 STM-IETS によるスピン励起の測定

Ag(110)表面に吸着した1層目鉄フタロシアニン分子のIETSスペクトルからは特徴的な構造は観測されなかった。これはCu(110)表面に吸着した鉄フタロシアニンの場合と同様で、分子が金属表面に吸着することで、表面と強く相互作用し（化学吸着的）、スピンの消失したものと考えられる。

図4.2.2-1、図4.2.2-2は2層目鉄フタロシアニンのIETSスペクトルである。図4.2.2-1は2層目単一分子、図4.2.2-2は2層目の列の端で測定したスペクトルである。2.1.3で述べたように、スピン励起過程において、励起エネルギーに対応する電圧をしきい値としてトンネル電流が変化し、その電圧値において、1次微分は階段状となり、2次微分はピークを示す。1次微分スペクトル(dI/dV)が理想的な階段スペクトルとはなっていないため、Cu(110)(2x1)-Oの場合に用いたステップ関数でのフィッティングからスピン励起のエネルギーを求めるのが困難なため、2次微分スペクトル(d^2I/dV^2)のピーク位置からスピン励起のエネルギーを求めた。2層目単一分子において、2.7 mV および 11.3 mV にピークが見られた。Cu(110)(2x1)-Oの場合と同様にスピン三重項の縮退が解けたと考えられる。また、2層目の列の端において、3.8 mV および 10.1 mV にピークが見られ、8.1 meV に弱いピークがみられた。弱いピークは、他のピーク強度に比べてとても弱いため、分子の骨格振動励起によるものと考えた。計算により、8.2 meV に骨格のウェービング振動モードが存在することが調べられている[11]。

図4.2.2-3、図4.2.2-4は磁場をかけた場合の2層目鉄フタロシアニンのIETSである。図4.2.2-3は2層目列内の分子、図4.2.2-2は2層目の列の端の分子で測定したスペクトルである。共に磁場による変化はほとんど観測されなかった。XMCD実験より(4.2.3で述べる)2層目鉄フタロシアニンは面内異方性を示すことが分かったので、 $D > 0$ として、Cu(110)(2x1)-Oの場合と同様に、スピンハミルトニアンに対角化によって得られたエネルギー準位から、2層目単一鉄フタロシアニンの零磁場分裂定数 D 、 E と g 因子を求めた。その様子を図4.2.2-5に示した。結果、 $D = 7.0$ meV、 $E = -4.3$ meV、 $g_{zz} \sim 0$ と求まった。 g 因子が0であるということは分子面直方向の磁場に対してエネルギーの利得がないということの意味しており、強い面内異方性を示唆するものである。圧縮された正方晶の場合、 d_{z^2} 軌道の不安定化が起こり、それに伴いスピン軌道相互作用により、面内方向と面直方向で g 因子が大きく異なる場合がある [12]。

ここで、 $D = 7.0$ meV、 $E = -4.3$ meV と求めたがこれらは D 、 E の条件、 $|D/3| > |E|$ を満たしていない。そのため零磁場分裂定数 D 、 E は正しい表記ではなく、主軸を変換して改めて D 、 E を求める必要がある。主軸を面内にとると、新たな零磁場分裂定数 D^* 、 E^* はそれぞれ $D^* = -10.0$ meV、 $E^* = 1.4$ meV となり、条件に合致する。スピン励起エネルギー (2.7 meV および 11.7 meV) と D 、 E と D^* 、 E^* の関係を図4.2.2-6に示した。

2層目 FePc はバルクと同様の面内磁気異方性を示すが、 $g_{zz} \sim 0$ であることが大きく異なっている。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、今後の課題として、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が挙げられる。

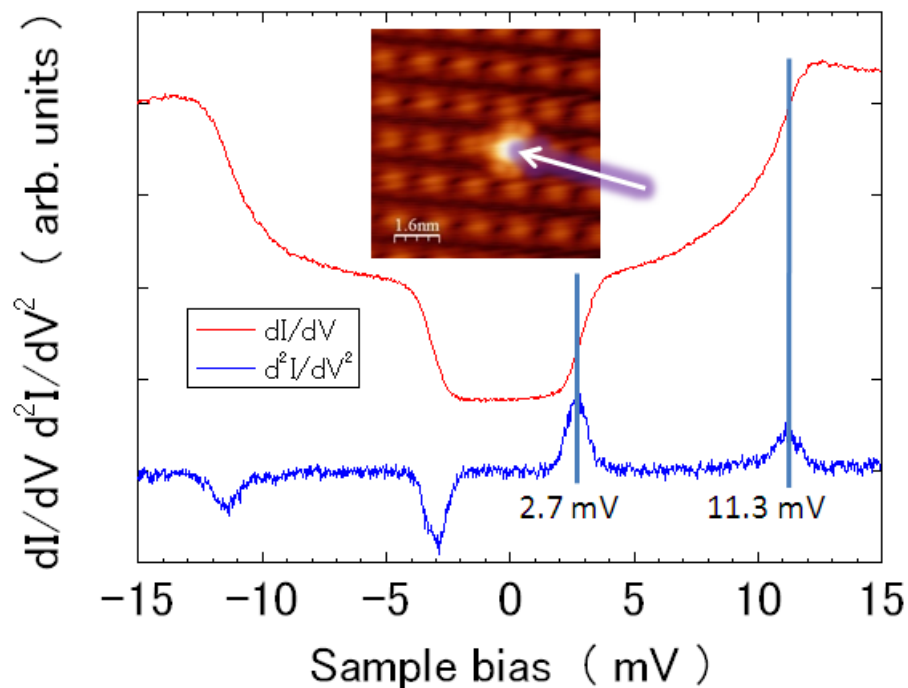


図 4.2.2-1 2層目単一鉄フタロシアニンの IETS スペクトル

$T = 400 \text{ mK}$ 、 $V_s = -100 \text{ mV}$ 、 $I_t = 200 \text{ pA}$

$V_{\text{mod}} = 0.5 \text{ mV(rms)}$ 、 $f_{\text{mod}} = 312.6 \text{ Hz}$

Ag(110)表面に吸着した鉄フタロシアニンの IETS はすべてこの条件で測定した。

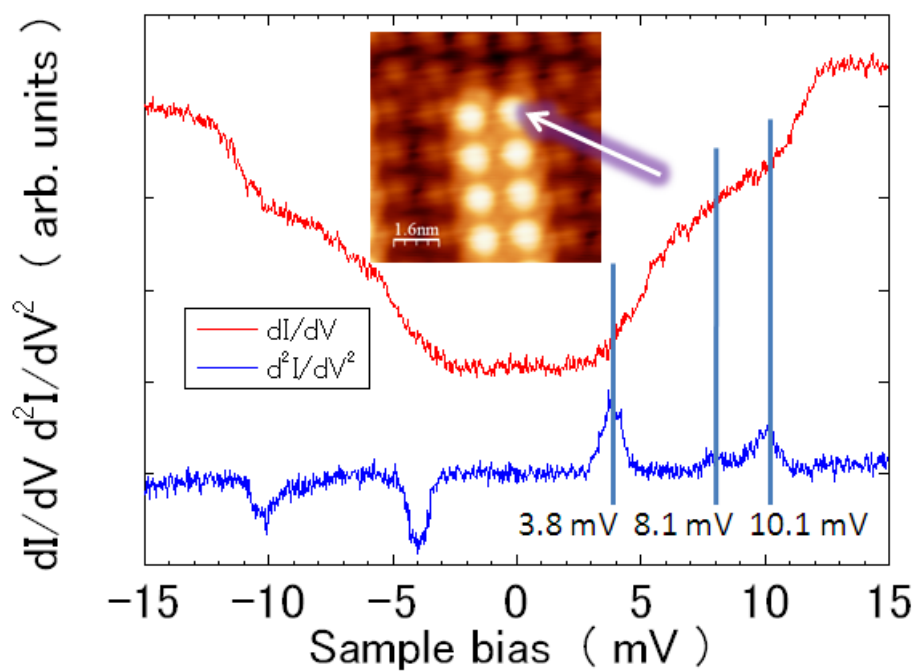


図 4.2.2-2 2層目の列の端の鉄フタロシアニンの IETS スペクトル

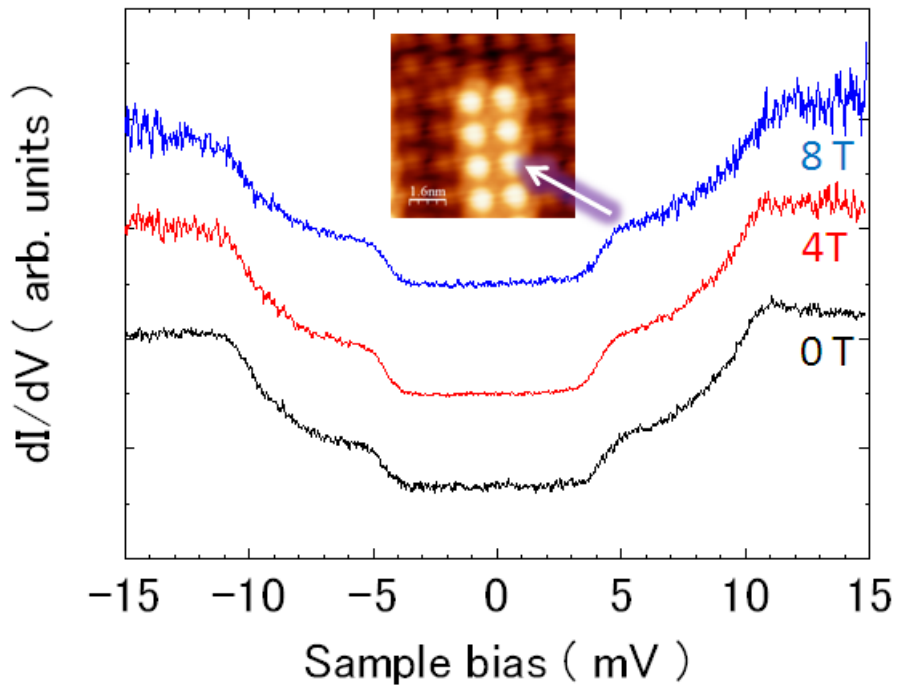


図 4.2.2-3 2層目の列内の鉄フタロシアニンの IETS スペクトルの磁場依存

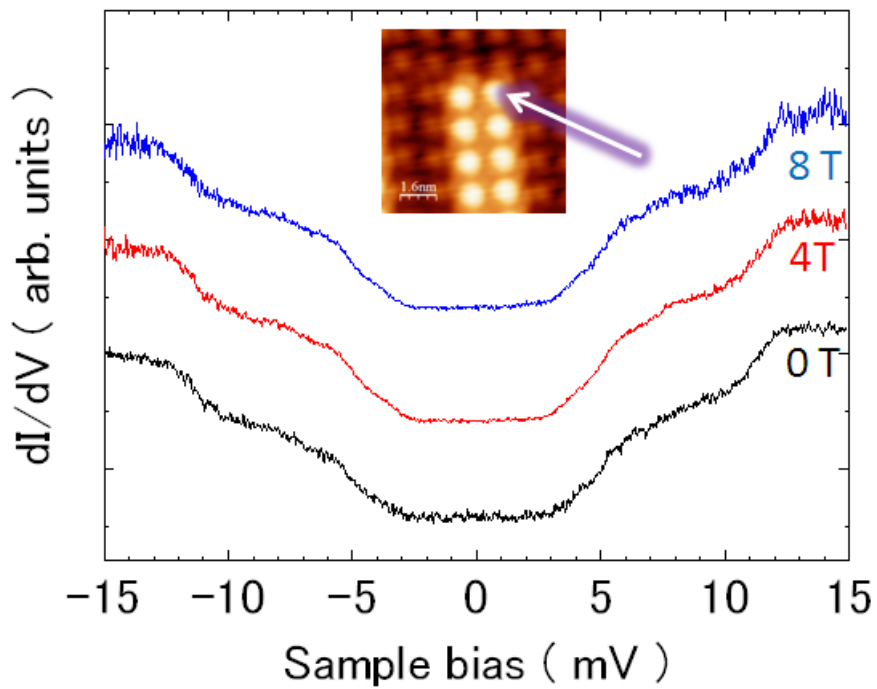


図 4.2.2-4 2層目の列の端の鉄フタロシアニンの IETS スペクトルの磁場依存

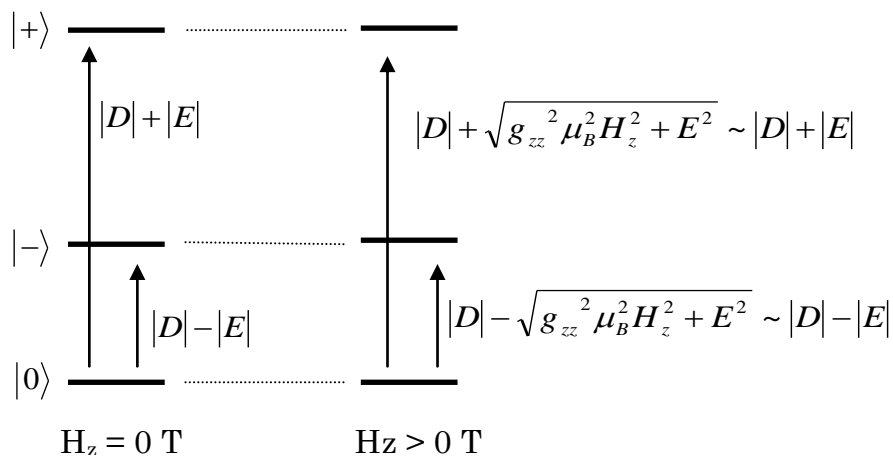


図 4.2.2-5 面内異方性($D > 0$)かつ $g_{zz} \sim 0$ の場合の磁場によるスピン三重項の分裂の様子

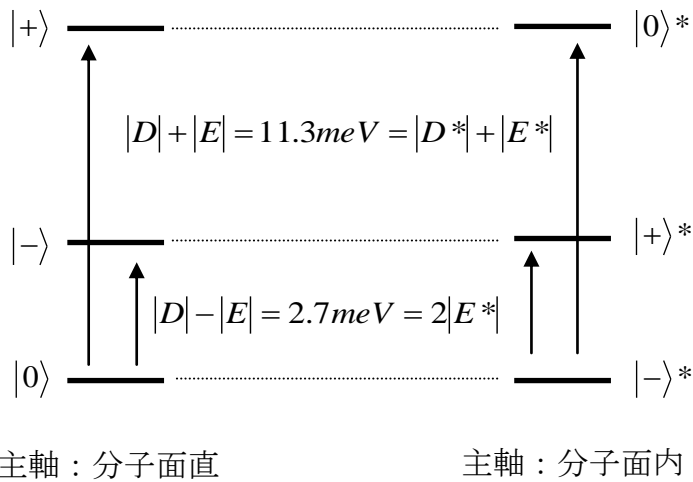


図 4.2.2-6 スピン励起エネルギー (2.7 meV および 11.7 meV) と $D (=7.0 \text{ meV})$ 、 $E (= -4.3 \text{ meV})$ と $D^* (= -10.0 \text{ meV})$ 、 $E^* (=1.4 \text{ meV})$ の関係

4.2.3 XMCD (X線磁気円二色性) 測定

ここでは、Ag(110)表面に1層吸着した鉄フタロシアニンおよび2層吸着した鉄フタロシアニンのXMCDスペクトルの磁場角度依存性について述べる。測定はSPring-8 BL25SUにて行った。測定温度6K、印加磁場1.9Tにてスペクトルを測定した。測定はFe2p-3d吸収端(L₂、L₃吸収端)で行った。左回り円偏光のXAS μ_+ と右回り円偏光のXAS μ_- の差 $\mu_+ - \mu_-$ がXMCDスペクトルである。磁場方向は $\theta = 0^\circ$ のとき、分子面直磁場([110]方向)、 $\theta = 90^\circ$ のとき、分子面内磁場([001]方向)である。なお、[110]方向は常に磁場方向と垂直である。それらの関係を図4.2.3-1に示した。

図4.2.3-2は面直磁場($\theta = 0^\circ$)におけるAg(110)表面に1層吸着した鉄フタロシアニンのXASスペクトルである。左回り円偏光から得られたXAS μ_+ と右回り円偏光から得られたXAS μ_- を平均化した $(\mu_+ + \mu_-)/2$ 。711 eV付近にL₃ピーク、723 eV付近にL₂ピークが観測された。L₃吸収端において複数の構造が観測された。

図4.2.3-3はAg(110)表面に1層吸着した鉄フタロシアニンのXMCDスペクトルの磁場角度依存性を示している。目立ったシグナルもなく、磁場依存もなかったことから、Ag(110)表面に1層吸着した鉄フタロシアニンはスピンの消失し $S = 0$ となっていると考えられる。これは、1層目鉄フタロシアニン分子のIETSスペクトルにおいて特徴的な構造は観測されなかったこととも矛盾していない。

図4.2.3-4は面直磁場($\theta = 0^\circ$)におけるAg(110)表面に2層吸着した鉄フタロシアニンのXASスペクトルである。1MLの場合とほぼ同様のスペクトルが観測された。

図4.2.3-5はAg(110)表面に2層吸着した鉄フタロシアニンのXMCDスペクトルの磁場角度依存性を示している。面直磁場($\theta = 0^\circ$)において、シグナルはほぼ得られず、磁場を面内方向に傾けるにつれシグナル強度が増していることがわかる。面内磁場においてXMCDシグナル強度が増しているということは、面内磁気異方性を示している。また、面直磁場においてシグナルがほぼ得られなかったということは、面直磁場に対するエネルギーの利得が無いということの意味しており、STMによる $g_{zz} \sim 0$ という結果とも矛盾していない。

得られたXASスペクトルおよびXMCDスペクトルを過去の文献と比較する。図4.2.3-6は、Au(788)表面に吸着した2列の鉄1次元ナノワイアのFe 2p-3d吸収端におけるXASスペクトルおよびXMCDスペクトルである[13]。鉄1次元ナノワイアは原子同士で強磁性的に相互作用し、分子面直方向に磁気異方性を持つことがわかっている。XASスペクトルにおいてL₂、L₃吸収端ともになめらかなシングルピークが観測される。また、XMCDスペクトルにおいてL₂、L₃吸収端でシグナルの出る方向が正負逆方向である。一方、図4.2.3-7はアルカリ金属(カリウム)薄膜状に吸着した鉄原子の2p-3d吸収端におけるXASスペクトルおよびXMCDスペクトルである[14]。XASスペクトルL₃吸収端において複数の構造が観測される。またXMCDスペクトルにおいて、L₂、L₃吸収端でシグナルの出る方向が正

負同方向である。これは各原子に局在した軌道磁気モーメントが強く生き残っていることを意味し、原子が1つ1つ孤立した状態となっている。実験結果のXASスペクトルは、 L_3 吸収端において複数の構造が観測されたため、後者のスペクトルと類似している。また、実験結果のXMCDスペクトルにおいて、 L_2 吸収端でシグナルはほぼ観測されなかった。これはちょうど前者と後者の中間的な挙動である。すなわち、Ag(110)表面に吸着した鉄フタロシアニンでは、鉄のd電子と配位子および表面との相互作用は強くなく、局在化していることを示唆している。

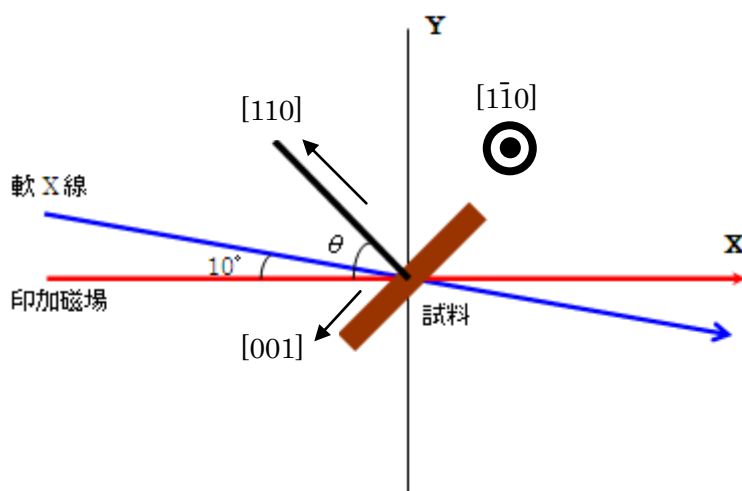


図 4.2.3-1 磁場と試料の位置関係

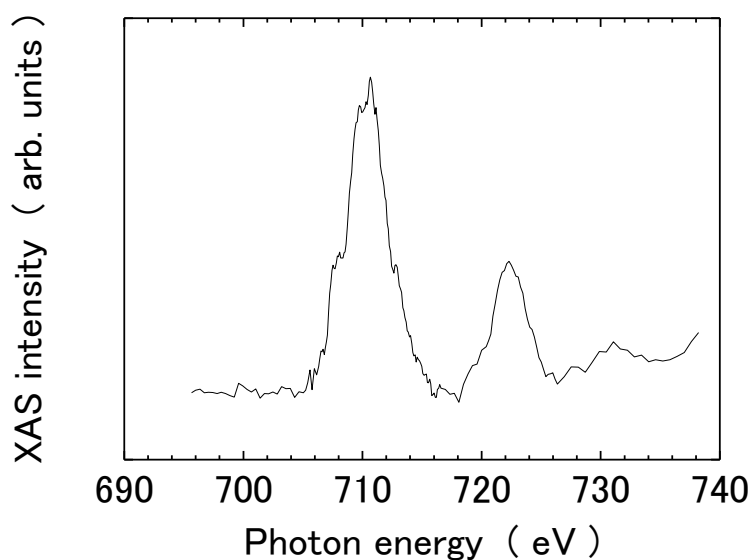


図 4.2.3-2 Ag(110)表面に1層吸着した鉄フタロシアニンの面直磁場におけるFe 2p-3d XASスペクトル

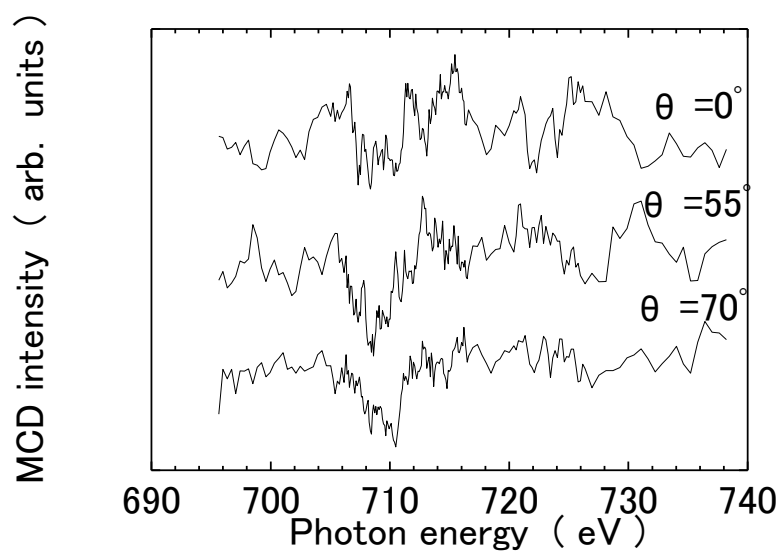


図 4.2.3-3 Ag(110)表面に1層吸着した鉄フタロシアニンの Fe 2p-3d 吸収端における XMCD スペクトルの磁場角度依存

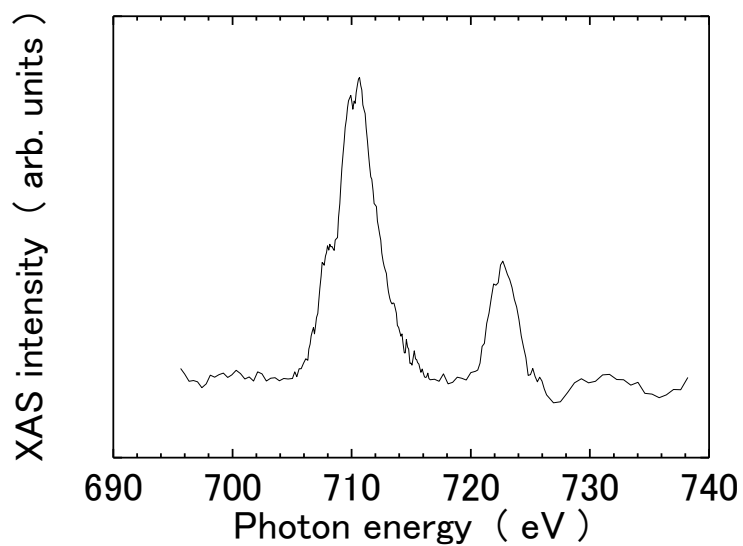


図 4.2.3-4 Ag(110)表面に2層吸着した鉄フタロシアニンの面直磁場における Fe 2p-3d 吸収 XAS スペクトル

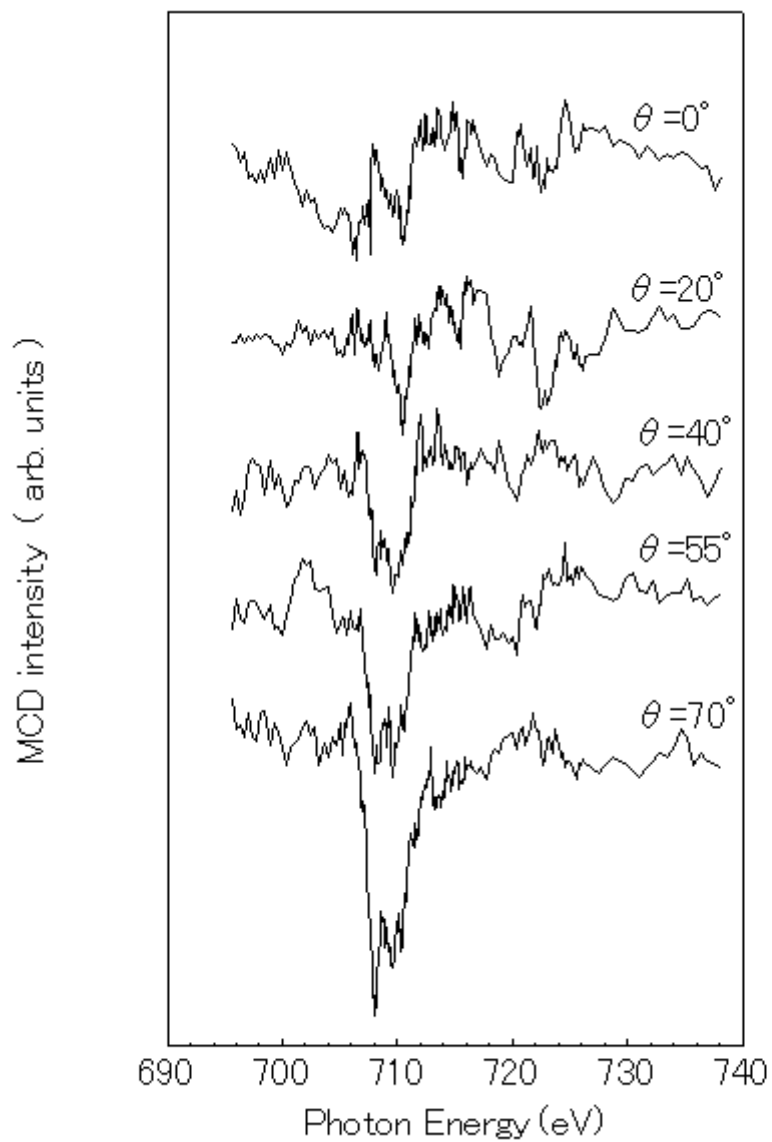


図 4.2.3-5 Ag(110)表面に 2 層吸着した鉄フタロシアニンの Fe 2p-3d 吸収端における XMCD スペクトルの磁場角度依存

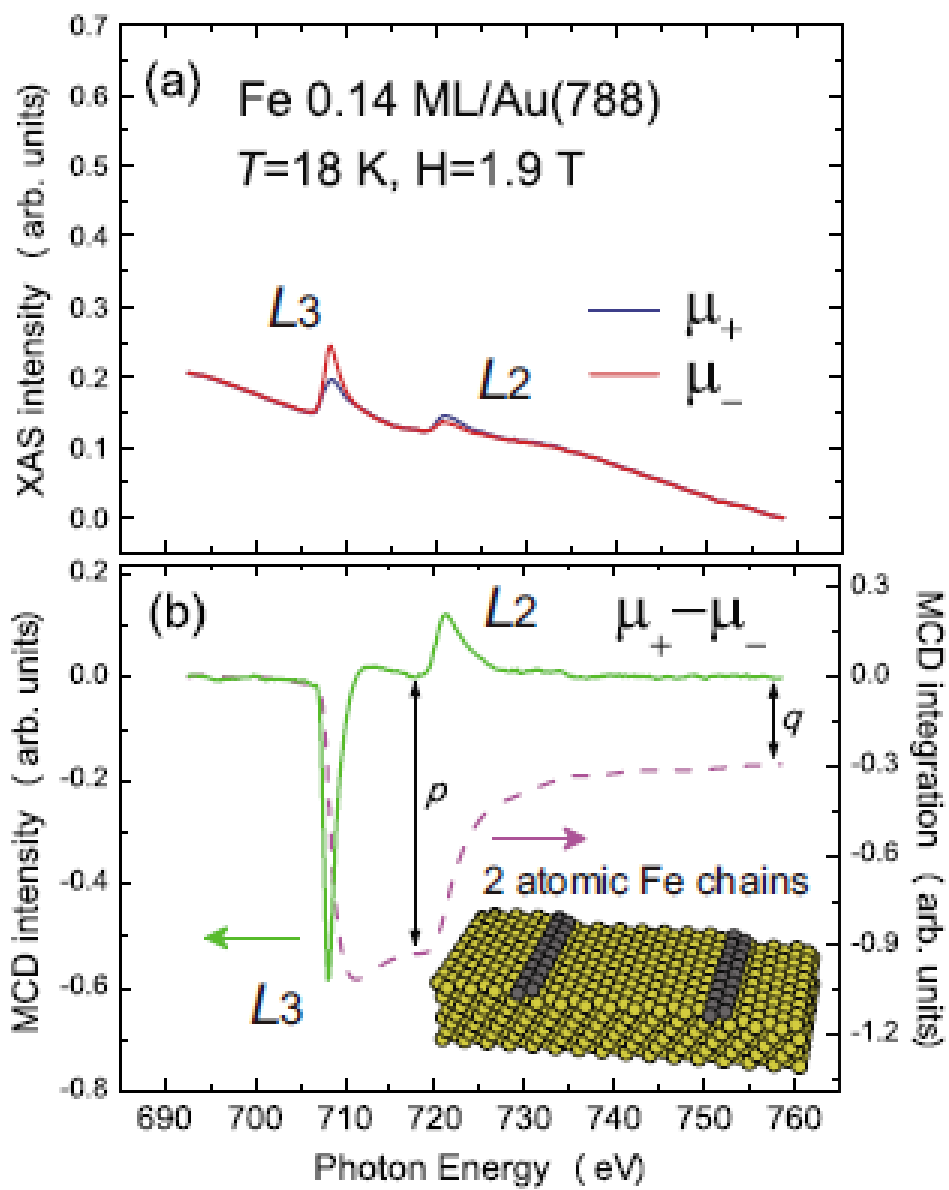


図 4.2.3-6 Au(788)表面に吸着した鉄 1 次元ナノワイアの Fe 2p-3d 吸収端における XAS スペクトルおよび XMCD スペクトル[13]

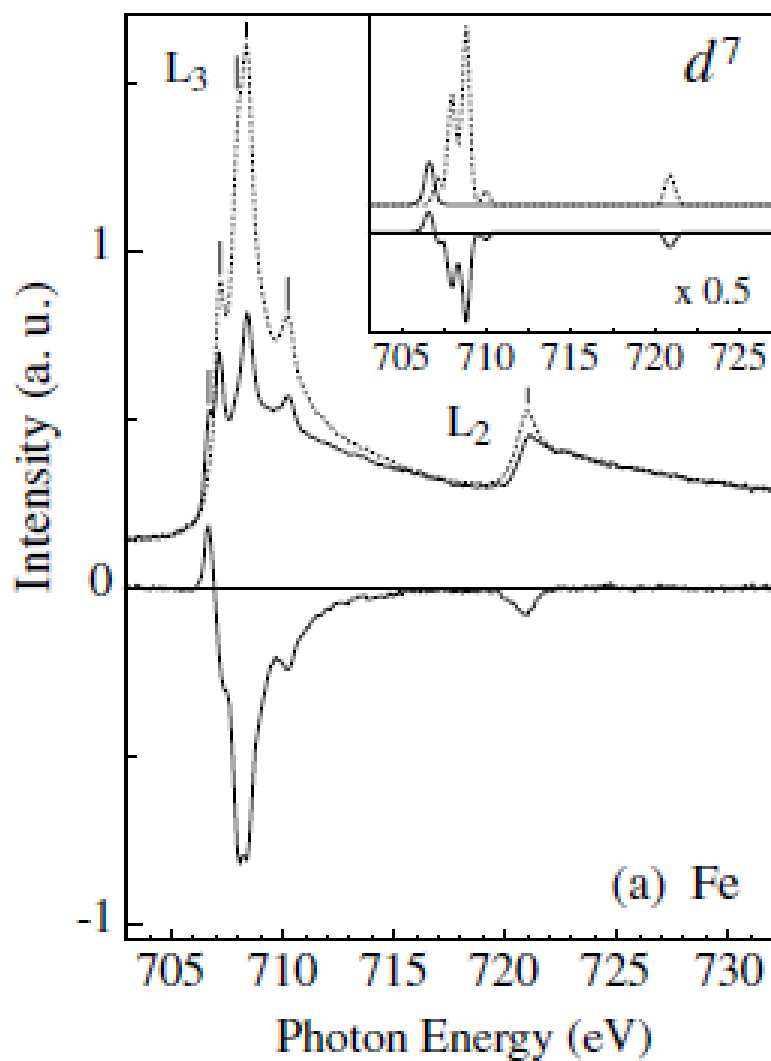


図 4.2.3-7 アルカリ金属（カリウム）薄膜状に吸着した鉄原子の 2p-3d 吸収端における XAS スペクトルおよび XMCD スペクトル[14]
 挿入図は計算によって得られた XAS スペクトルおよび XMCD スペクトル

4.3 スピン励起状態の寿命に関する考察

4.1 および 4.2 で STM-IETS に関して詳細に述べてきた。スピン励起の階段状スペクトルのフィッティング関数で表わされる実効温度 (T_{eff}) に関して、この節では考察する。フィッティング関数は以下のような式で表わされる。

$$\frac{dI}{dV} = \sigma_e + \sigma_i \left[F \left(\frac{-eV + E_i}{k_B T_{\text{eff}}} \right) + F \left(\frac{eV + E_i}{k_B T_{\text{eff}}} \right) \right]$$

$$\text{ただし } F(x) = \frac{1 + (x-1)\exp(x)}{[\exp(x)-1]^2}$$

この関数は縦軸 dI/dV 、横軸 V の熱エネルギーの影響を考慮したステップ関数である。 σ_e は弾性成分(elastic)の強度、 σ_i は非弾性成分(inelastic)の強度、 E_i は励起エネルギー、 T_{eff} は実効温度に対応している。実効温度はスペクトルのぼけの指標となるパラメーターである。ロックインモジュレーションは実効値(rms)で考える。

スペクトルのブロードニングは、本質的には、測定温度のブロードニング関数、ロックイン装置関数、スピン励起状態の寿命由来のブロードニング関数の畳みこみで記述される。測定温度のブロードニング関数は、 $5.4k_B T_{\text{measure}}$ の半値全幅をもつガウス関数である。また、スピン励起状態の寿命由来のブロードニング関数はガウス関数で記述される。スペクトルのぼけの由来が測定温度のみであるとするならば、 $T_{\text{eff}} = T_{\text{measure}}$ のフィッティング関数によって、実験で得られたスペクトルを表すことができる。しかし実際は他にも要因があるので、 $T_{\text{eff}} (> T_{\text{measure}})$ を用いて、実験で得られたスペクトルをフィッティングすることになる。ガウス関数において、ブロードニングの目安となる半値全幅は、各畳みこみ関数の半値全幅の二乗和の平方根で表わされる。そのため、実効温度 T_{eff} と、測定温度 T_{measure} 、ロックインモジュレーション V_{mod} 、スピン励起状態の寿命 τ には以下の関係がある。

$$(5.4k_B T_{\text{eff}})^2 = (5.4k_B T_{\text{measure}})^2 + (\alpha eV_{\text{mod}})^2 + \left(\frac{\hbar}{\tau}\right)^2$$

ここでは、ロックイン装置関数は、ガウス関数でよく近似できない可能性を考え、係数 α を用いた。 α および τ を求めるためにスペクトルのロックイン変調電圧依存を測定した。図 4.3-1 は、Cu(110)(2x1)-O に吸着した鉄フタロシアニンの IETS スペクトル、図 4.3-2 は、Ag(110)に吸着した鉄フタロシアニン 2 層目の IETS スペクトルのロックイン変調電圧依存である。これらをフィッティングし、得られた実行温度の 2 乗を、変調電圧の 2 乗に対してプロットしたのが図 4.3-3 である。y 切片が寿命 τ に対応する値である。Cu(110)(2x1)-O に吸着した鉄フタロシアニンから $\alpha = 1.6$ 、 $\tau = 1.2 \times 10^{-12}$ s、Ag(110)に吸着した 2 層目鉄フタロシアニンから $\alpha = 1.5$ 、 $\tau = 8.9 \times 10^{-13}$ s が得られた。

変調電圧の係数 α の意味合いについて考察する。同一半値全幅 ($2.45 \text{ eV}_{\text{mod}}$) で比較すると、ロックイン装置関数は、図 4.3-4 に示すようなガウス関数に比べ横に広がった形をしている[15]。装置関数とガウス関数は形状が異なるため、係数 α は、単純に装置関数の半値全幅を決める値である 2.45 とはならない。結論として、 α は、ロックイン装置関数をガウス関数で近似した時の半値全幅に対応する定数である。

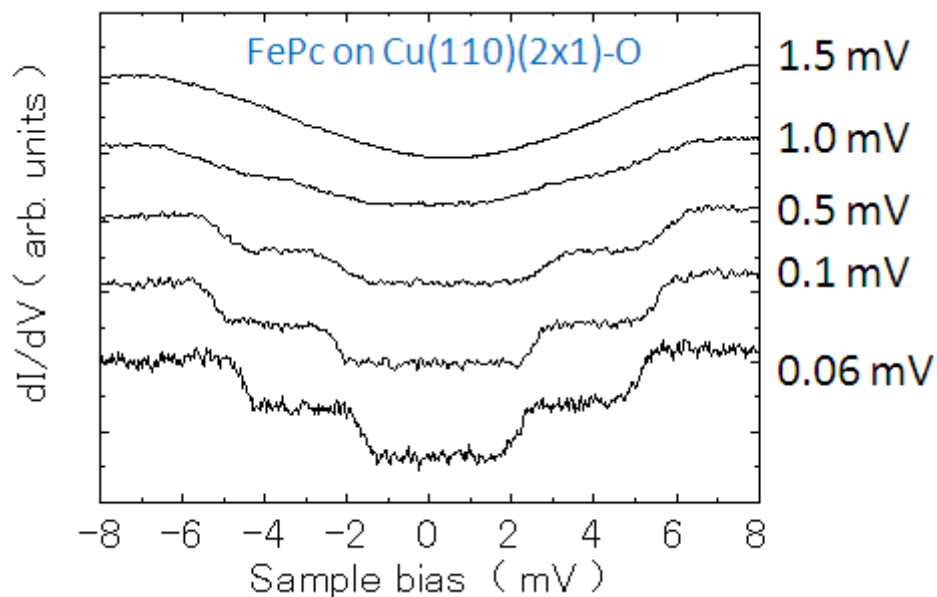


図 4.3-1 Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニンの IETS スペクトルのロックイン変調電圧依存

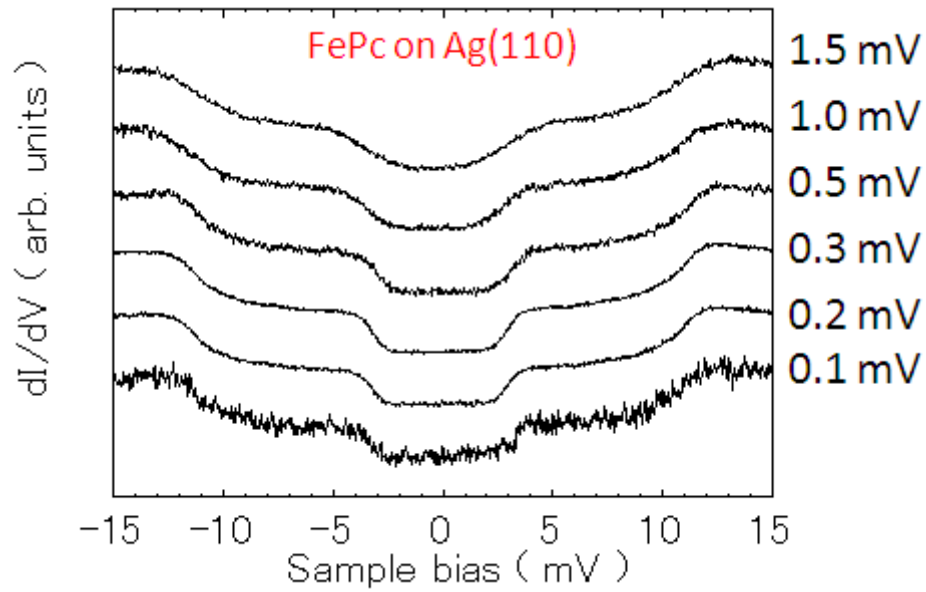


図 4.3-2 Ag(110)表面に吸着した鉄フタロシアニン 2 層目の IETS スペクトルのロックイン変調電圧依存

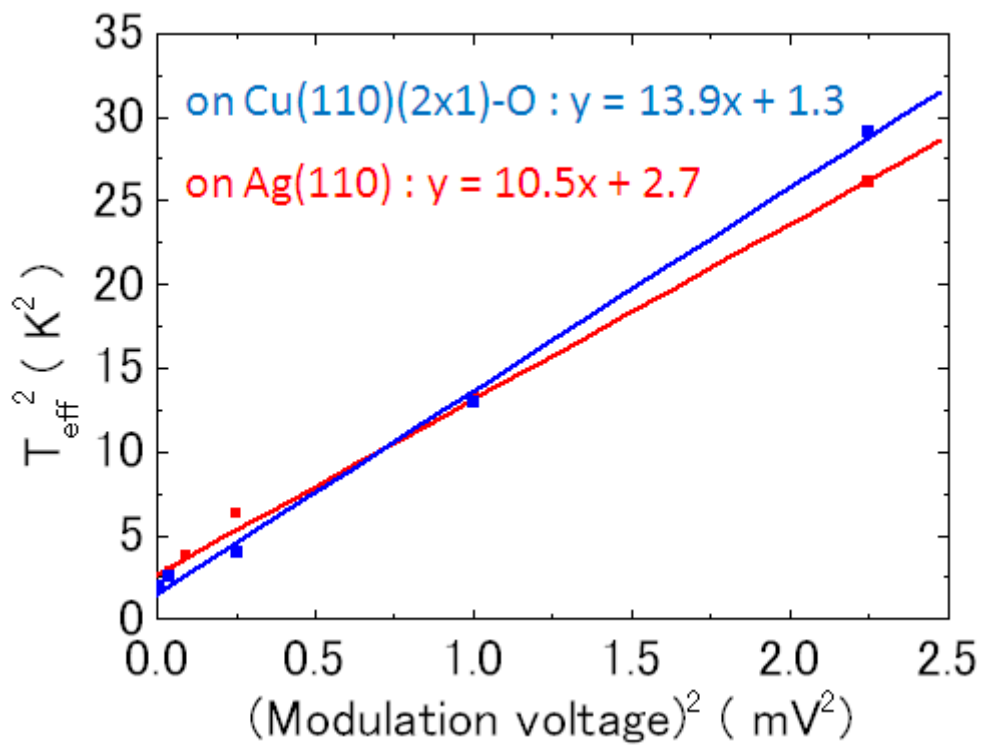


図 4.3-3 ロックイン変調電圧とスペクトルの実効温度の関係

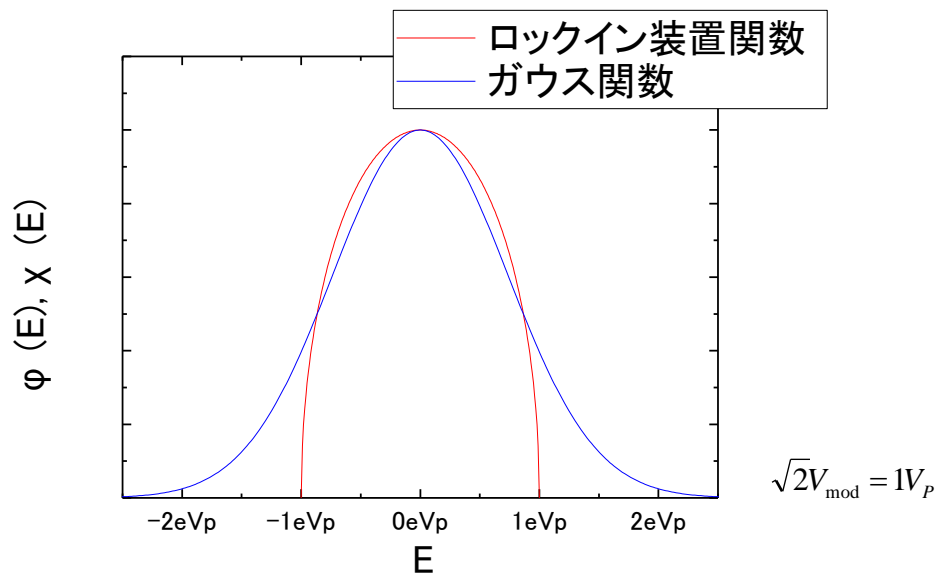


図 4.3-4 半値全幅 $2.45 eV_{\text{mod}}$ ロックイン装置関数およびガウス関数

ロックイン装置関数： $\phi(E) = \left\{ e^2 (\sqrt{2}V_{\text{mod}})^2 - E^2 \right\}^{1/2}$

ガウス関数： $\chi(E) = \exp\left(-4 \ln 2 \cdot \frac{E^2}{(2.45eV_{\text{mod}})^2} \right)$

第 4 章参考文献

- [1] N. Tsukahara, K. Noto, M. Ohara, S. Shiraki, N. Takagi, Y. Takata, J. Miyawaki, M. Taguchi, A. Chainani, S. Shin, and M. Kawai, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 167203 (2009).
- [2] M. Kunat, C. Boas, T. Becker, U. Burghaus, C. Woll, *Surface Science* **474**, 114 (2001).
- [3] M. Gajdos, A. Eichler, J. Hafner, G. Meyer, K. H. Rieder, *Phys. Rev. B* **71**, 7 (2005).
- [4] S. Zophel, J. Repp, G. Meyer, K. H. Rieder, *Chemical Physics Letters* **310**, 145 (1999).
- [5] P. Palmgren, T. Angot, C. I. Nlebedim, J.-M. Layet, G. Le Lay, and M. Göthelid, *J. Chem. Phys.* **128**, 064702 (2008).
- [6] J. Lambe, R. C. Jaklevic, *Phys. Rev.* **165**, 821 (1968).
- [7] 山内淳 磁気共鳴-ESR サイエンス社
- [8] G. V. Ouedraogo, and D. Benlian, *J. Chem. Phys.* **73**, 642 (1980).
- [9] H. Wende, M. Bernien, J. Luo, C. Sorg, N. Ponpandian, J. Kurde, J. Miguel, M. Piantek, X. Xu, P. Eckhold, W. Kuch, K. Baberschke, P. M. Panchmatia, B. Sanyal, P. M. Oppeneer, and O. Eriksson, *Nature Materials* **6**, 516(2007).
- [10] A. Nilsson, and L. G. M. Pettersson, *Surface Science Reports* **55**, 49(2004).
- [11] Z. Liu, X. Zhang, Y. Zhang, and J. Jiang, *Spectrochimica Acta Part A* **67**, 1232(2007).
- [12] D. Gatteschi, R. Sessoli, and J. Villain, *Molecular Nanomagnets OXFORD*
- [13] S. Shiraki, H. Fujisawa, T. Nakamura, T. Muro, M. Nantoh, and M. Kawai, *Phys. Rev. B* **78**, 115428 (2008).
- [14] P. Gambardella, S. S. Dhesi, S. Gardonio, C. Grazioli, P. Ohresser, and C. Carbone, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 047202 (2002).
- [15] J. Klein, A. Leger, M. Belin, and D. Defourneau, *Phys. Rev. B* **7**, 2336 (1973).

第5章 まとめ

5.1 各基板における結果の比較

1. Cu(110)表面に吸着した鉄フタロシアニン

Cu(110)表面に吸着した鉄フタロシアニンは、STMによる吸着構造の観察から、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鉄原子、クローバーの葉がベンゼン環に各々対応することがわかった。基板に対し、分子面は平行に吸着し、中心の鉄はショートブリッジサイトに吸着することがわかった。STM-IETS測定においてスピン励起が観測されなかったこと、軟 X 線光電子分光測定において得られたスペクトルを過去の文献と比較しスペクトル形状がスピナー重項と類似していることから、吸着によって、スピン三重項がスピナー重項に変化することが分かった。

Cu(110)表面に2層吸着した鉄フタロシアニンの軟 X 線光電子スペクトルは、スピナー重項のスペクトルとスピン三重項のスペクトルを足し合わせたスペクトルとなっていたため、2層吸着すると、1層目はスピナー重項を保持し、2層目はスピン三重項となることがわかった。

2. Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニン

STMによる吸着構造の観察から、Cu(110)(2x1)表面に吸着した鉄フタロシアニンは、2種類(α 、 β)の吸着種が存在することがわかった。Cu(110)の場合と同様、 α 種、 β 種ともに基板に対し、分子面は平行に吸着し、中心の鉄は、Cu-O列のCu原子上に吸着していることが分かった。 α 種と β 種では基板のCu-O列に対するクローバーの葉の角度が異なり、 α 種では 30° 、 β 種では 45° であることがわかった。 α 種、 β 種の存在比は20:1程度で、 α 種がエネルギー的に安定であることがわかった。 α 種、 β 種ともに、零磁場でのSTM-IETS測定において、スピン励起が2成分観測されたことから、スピン三重項が保持され、スピン三重項の縮退が完全に解けていることが分かった。また、 α 種、 β 種ともに、分子面直方向の磁場を増加させると、両方のスピン励起エネルギーが増加したため、分子面直磁気異方性をもつことがわかった。スピン励起エネルギーの値の解析から、零磁場分裂定数および分子面直方向のg因子 g_{zz} はそれぞれ、 α 種において、 $D = -3.8$ meV、 $E = 1.0$ meV、 $g_{zz} = 2.3$ 、 β 種において、 $D = -6.9$ meV、 $E = 2.1$ meV、 $g_{zz} = 2.4$ と決定された。

軟 X 線光電子分光測定において、Cu(110)(2x1)-O表面に1層吸着した鉄フタロシアニンと、Cu(110)(2x1)-O表面に2層吸着した鉄フタロシアニンのスペクトル形状に変化が観測

されなかったため、2層目においてもスピン三重項が保持されていることがわかった。

3.Ag(110)表面に吸着した鉄フタロシアニン

Ag(110)表面に吸着した鉄フタロシアニンは、STMによる吸着構造の観察から、Cu(110)、Cu(110)(2x1)の場合と同様、基板に対し、分子面は平行に吸着し、中心の鉄は、Ag列上に吸着することが分かった。STM-IETS測定においてスピン励起が観測されなかったこと、XMCDスペクトルにおいてシグナルが観測されなかったことから、吸着によって、スピン三重項がスピン一重項に変化することが分かった。

Ag(110)表面に吸着した2層目鉄フタロシアニンは、STMによる吸着構造の観察から、1層目鉄フタロシアニンの直上に吸着することがわかった。XMCDスペクトルにおいて分子面内磁場でシグナルが強く出たため、分子面内磁気異方性をもつことがわかった。零磁場でのSTM-IETS測定において、スピン励起が2成分観測されたことから、スピン三重項が保持され、スピン三重項の縮退が完全に解けていることが分かった。スピン励起のエネルギー値の解析から、主軸を面内方向にとると、零磁場分裂定数はそれぞれ、 $D^* = -10.0 \text{ meV}$ 、 $E^* = 1.4 \text{ meV}$ と決定された。STM-IETS測定において、分子面直方向の磁場依存は観測されなかったことから、分子面直方向のg因子 g_{zz} は、 $g_{zz} \sim 0$ と決定された。

5.2 本研究のまとめ

本研究では、STM-IETS、XPS、XMCD を相補的に用い、Cu(110)、Cu(110)(2x1)-O 表面および Ag(110)表面における鉄フタロシアニン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。以下に、各基板における鉄フタロシアニンのスピン状態および磁気異方性を示す。

1. Cu(110)および Ag(110)清浄表面に吸着した鉄フタロシアニンは、強い分子-基板相互作用により、スピン分極が無くなり、バルクのスピン三重項 ($S = 1$) から、スピン一重項 ($S=0$) へとスピン状態が変化する。

2. Cu(110)(2x1)-O 表面に吸着した鉄フタロシアニンは、弱い分子-基板相互作用により磁気異方性がバルクの面内から面直へと変化する。

3. Ag(110)表面に吸着した 2 層目の鉄フタロシアニンは、分子-分子相互作用により、バルクと環境が近づくので、バルクと同様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。

5.3 今後の展望

本研究において、STM-IETS は個々の分子の情報を得ているのに対し、XPS、XMCD はマクロな情報を得ている。このため、STM-IETS と XPS、XMCD 両方から同様の結果が得られた方が実験的信頼度は高まる。例えば、Cu(110)(2x1)-O 表面では STM の結果から面直磁気異方性が導かれたが、XMCD 実験でも同様の結果が示されるはずである。また、STM 実験において、磁場は分子面直方向のみであり、 g 因子に関しては分子面直方向しか決定することができなかった。特に Ag(110)表面に吸着した 2 層目の鉄フタロシアニン分子は、 $g_{zz} \sim 0$ であり、STM 実験からだけでは磁化容易軸方向は決められない。分子面内磁場依存性を測定することで、磁化容易軸方向を決められ、かつ分子面内の g テンソルを決めることが可能となるであろう。

また、本実験ではスピン状態に注目してきたが、分子軌道の解析を進めることで、スピンと軌道の関係を明らかになり、分子-基板界面、分子-分子界面の相互作用が分子のスピンに及ぼす影響を定性的に解釈することが可能となるであろう。

謝辞

この度、修士論文をまとめるにあたって、多くの方に助けていただき、ここに感謝の意を表します。川合眞紀教授には、すばらしい研究環境を与えていただき感謝いたします。高木紀明准教授には、非常に興味深い研究テーマを与えていただき、また修士論文を書くにあたって直接のアドバイスをいただき感謝いたします。白木将助教には、研究の基本を教えていただき感謝いたします。荒船竜一博士には、STM測定における心構えを教えていただき、感謝いたします。塚原規志博士には、STM装置の扱い方を一から教えていただき感謝いたします。SPring-8 BL17SUでの実験機会を与えていただきました辛埴教授には深く感謝いたします。SPring-8 BL17SUで、実験装置の扱い方について一から教えていただきました高田恭孝准教授、宮脇淳博士には深く感謝いたします。SPring-8 BL25SUにおいて実験をサポートしていただきました中村哲也博士には深く感謝いたします。片山覚嗣先輩と広瀬正明先輩には、研究室生活について教えていただき感謝いたします。井上博貴先輩には、先輩としての経験を話していただき励みになりました。同期の八百篤史君、山本真祐子さんが実験を頑張っているのを見て、また、理研で、土肥真路君、高田有理子さんが実験を頑張っているということを知り、自分も頑張らなければと励みになりました。秘書の皆様には研究室での生活をサポートしていただき感謝いたします。いつも期限ぎりぎりですいませんでした。理研のスタッフの皆様には、全体ミーティングの際に、助言をいただき感謝いたします。後輩の皆さん、研究室を盛り上げてくださり、ありがとうございました。

その他、大学生活において支えて下さった家族・友人に感謝いたします。本当にありがとうございました。