

## 金属表面に吸着した鉄フタロシアニン分子の磁性 Magnetism of phthalocyanine iron(II) adsorbed on metal surfaces

白木 将<sup>a</sup>, 能登 健一<sup>a</sup>, 酒井 真利<sup>a</sup>, 塚原 規志<sup>a</sup>, 高木 紀明<sup>a</sup>, 川合 真紀<sup>a,b</sup>  
Susumu Shiraki<sup>a</sup>, Ken-ichi Noto<sup>a</sup>, Masatoshi Sakai<sup>a</sup>, Noriyuki Tsukahara<sup>a</sup>, Noriaki Takagi<sup>a</sup>, Maki Kawai<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> 東京大学 大学院新領域創世科学研究科 物質系専攻, <sup>b</sup> 理化学研究所

<sup>a</sup>Department of Advanced Materials Science, School of Frontier Sciences, The University of Tokyo,

<sup>b</sup>RIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research)

Cu(110)-(2x1)O 表面に鉄フタロシアニン分子を吸着させ、フタロシアニン分子中の鉄原子が示す磁性について、X線吸収分光(XAS)及びX線磁気円二色性(XMCD)を用いて調べた。XAS及びXMCDスペクトルは、細かい構造を含んだスペクトル形状を示し、鉄の3d電子が局在した状態にあることを示している。また、L2吸収端エネルギーにおけるXMCDがマイナス値を示すことは、フタロシアニン分子が比較的大きな軌道磁気モーメントを持つことを示唆している。一方、Cu(110)清浄表面に鉄フタロシアニン分子を吸着させると、XMCD強度が減少し、基板との強い相互作用の結果、S=0のスピ状態へと変化したことが明らかとなった。

We fabricated thin films of FePc on Cu(110) and its oxidized surfaces, and examined the magnetism by magnetic circular dichroism (MCD) in the core-level x-ray absorption spectroscopy (XAS). The multiplet fine structures in XAS spectra indicate ion states of the central Fe atoms in tetrahedral symmetry. The negative XMCD signal at L2 edges indicate large magnetic orbital moments due to atomic-like electronic ground states of the Fe<sup>2+</sup> ions. Compared to FePc on the oxidized Cu(110) surface, FePc on the clean Cu(110) surface shows smaller XMCD signals, indicating that the magnetic moments are reduced by adsorption on the metal surface, which is in good agreement with our previous STM/STS results.

キーワード：表面磁性、遷移金属錯体、X線磁気円二色性

はじめに： 将来の分子・スピンエレクトロニクスを念頭に、単一分子の電気伝導、電子状態(スピン状態)を計測・観測し、さらに制御する試みが盛んに行われている。その中で、フタロシアニン(Fig. 1)は、磁性金属を内包した遷移金属錯体で、スピンを利用した将来のデバイス、記録媒体への応用が期待される物質のひとつである。本研究では、非磁性金属Cu表面にフタロシアニン単分子膜を形成しその磁性を明らかにすることを目的とする。

フタロシアニン(MPc)は、遷移金属(M)を中心に4つのフタル酸イミドがNで架橋された環状の遷移金属錯体である。表面に分子を吸着させると、ほとんどの場合、分子環状面(M-N-C面)が基板表面と平行となるように吸着し、蒸着量をコントロールすることで単分子膜や多層膜が作製される。

我々は、これまで中心金属に鉄を内包した鉄フタロシアニンをCu(110)表面に吸着し、走査トンネル顕微鏡(STM)を用いて、その孤立吸着分子の電子状態ならびにスピン状態について調べてきた<sup>1)</sup>。その結果、Cu(110)面上に(2x1)酸素面を形成し、フタロシアニンを吸

着させると、分子のスピン励起(ゼロ磁場分裂の存在)に伴って分子のコンダクタンスが大幅に増大することを観測した。また、スピンのゼーマン分裂の観測から、分子単体として面内磁気異方性を示す鉄フタロシアニンが、表面に吸着することで面直磁気異方性を示すことも分かっている。同様の実験をCu(110)清浄表面で行うと、基板との強い相互作用によってゼロ磁場分裂は観測されず、分子の持つスピンに関する情報は得られなかった。本研究では、表面への吸着により分子中の鉄原子の持つ磁気モーメントがどのように変化するのかを軟X線磁気円二色性(XMCD)測定を行い明らかにする。

実験： 実験はBL25SUの電磁石MCD装置を用いて行った。基板Cu(110)表面に鉄フタロシアニン分子を室温で蒸着し、低温(6 K)、強磁場(1.9 T)下にて軟X線吸収分光測定ならびに磁気円二色性実験を行った。鉄フタロシアニン分子の蒸着レートは水晶振動子を用いた膜厚モニターにより決定し、Cu(110)-(2x1)O表面は清浄Cu(110)表面に微量の酸素を室温

吸着させることで作成した。

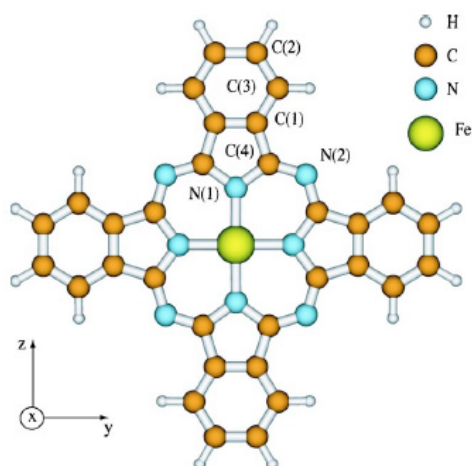


Fig. 1. Schematic model of FePc molecule.

**結果および考察：** Fig.2 に FePc 単分子膜ならびに Fe ナノワイヤの XAS および XMCD スペクトルを示す。Cu(110)-(2x1)O 表面に吸着した FePc では、低温(5.4 K)、強磁場(1.9 T)下で明確な MCD シグナルが観測された(青)。一般に、Fe バルクの XAS/XMCD スペクトルでは、Au(788)表面上に構築した Fe ナノワイヤの場合ように、L2 及び L3 吸収端エネルギーにおいて、それぞれ単純なシングルピークが観測される(緑)<sup>2)</sup>。一方、FePc のスペクトルでは、細かい構造が観測された。これは、鉄原子同士が互いに相互作用することなく、3d 電子が分子中心の鉄原子のみに強く局在した状態にあることを示している。また、XMCD スペクトルの L2 吸収ピークに着目すると、Fe ナノワイヤでは、XMCD シグナルが「正」であるのに対し、FePc では XMCD シグナルが「負」となった。このような振る舞いは、3d 電子が鉄原子に強く局在するとともに、大きな軌道磁気モーメントを持つことを示唆している。

次に、清浄 Cu(110)表面に FePc を蒸着しスピン状態の変化を調べた。清浄 Cu(110)表面に吸着すると、FePc の XMCD 強度は減少し、磁気モーメントが小さくなることが分かった。この結果は、我々の STM/STS の結果と一致する。即ち、Cu(110)に吸着した FePc は、下地 Cu(110)の電子と強く相互作用し、高スピン状態(S=1)から低スピン状態(S=0)へと変化したと考えることができる。ただし、FePc のスピンが S=0 の場合、XMCD 強度はゼロとなるべきである。以上のことを考えると、本研

究で測定した Cu(110)表面に形成した FePc 単分子層は、STM/STS で測定した孤立吸着 FePc 分子とは、異なる吸着構造ならびにスピン状態にある可能性も示唆される。

**まとめ：** Cu(110)表面及びその酸素表面上に形成した FePc 単分子膜の磁性について、XAS 及び XMCD を用いて調べた。FePc では、Fe バルクと大きく異なり、非常に局在した電子状態を取り、大きな軌道磁気モーメントを持つことが明らかとなった。また、下地基板との相互作用の違いによって、異なるスピン状態を示すことも明らかとなった。今後は、これら FePc の磁気異方性や、それら磁気特性の制御に着目した研究も盛んになるとと思われる。

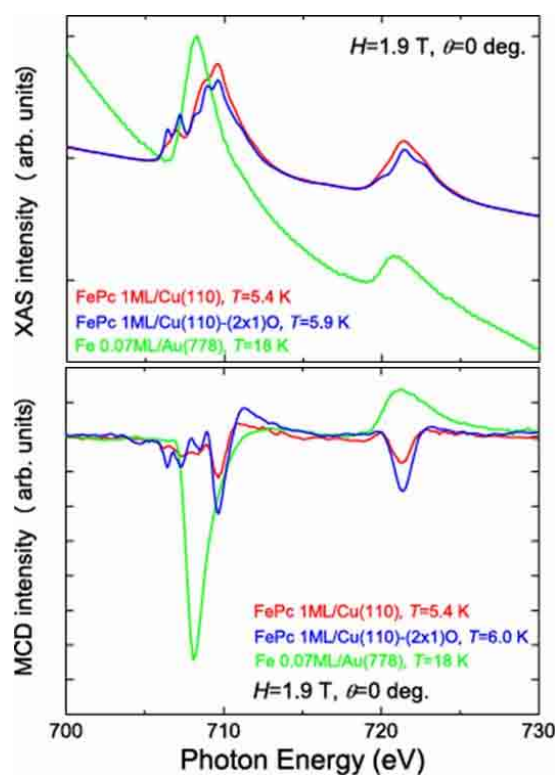


Fig. 2. XAS and XMCD spectra at Fe L edges. (red) FePc monolayer on Cu(110). (blue) FePc monolayer on Cu(110)-(2x1)O. (green) Fe monatomic chains on Au(788).

#### 参考文献

- 1) N. Tsukahara *et al.*, Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 167203.
- 2) H. Fujisawa *et al.*, Phys. Rev. B **75** (2007) 245423.