

Cu(110)および Au(111)表面に吸着した鉄フタロシアニン薄膜の磁性 Magnetism of thin films of iron phthalocyanine formed on Cu(110) and Au(111) surfaces

白木 将^a, 酒井 真利^a, 伊藤 彩夏^a, 高木 紀明^a, 川合 真紀^{a,b}
Susumu Shiraki^a, Masatoshi Sakai^a, Saika Itoh^a, Noriaki Takagi^a, Maki Kawai^{a,b}

^a東京大学 大学院新領域創世科学研究科 物質系専攻, ^b理化学研究所

^aDepartment of Advanced Materials Science, School of Frontier Sciences, The University of Tokyo,

^bRIKEN (The Institute of Physical and Chemical Research)

Au(111)表面に鉄フタロシアニン分子を1分子層吸着させ、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。XMCD強度の温度依存性を調べたところ、MCD強度は温度の低下に伴って増大しておよそ7Kで最大値を示した。7K以下では、温度低下とともにXMCD強度が減少し、フタロシアニン分子間にRKKY相互作用による反強磁性相互作用が働いていることが明らかとなった。一方、厚さ200nmの薄膜では磁化曲線の振る舞いからフタロシアニン分子間に強磁性相互作用が働いていることも明らかとなった。

We fabricated FePc monolayers on Au(111), and examined the magnetism by magnetic circular dichroism (MCD) in the core-level x-ray absorption spectroscopy (XAS). The temperature dependence of XMCD intensity revealed antiferromagnetic coupling between FePc molecules due to RKKY interaction. On the other hand, for thin FePc films of 200 nm thick, the magnetization curves revealed ferromagnetic interaction between FePc molecules.

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Au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Au(111)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。その結果、Au(111)面上にフタロシアニンを1分子層吸着させると、分子は2次元正方格子を組んで吸着し(Fig.2)、

トンネルスペクトルから分子間には反強磁性相互作用が働いていることが示唆された。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、さらには分子間に働く磁気相互作用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。

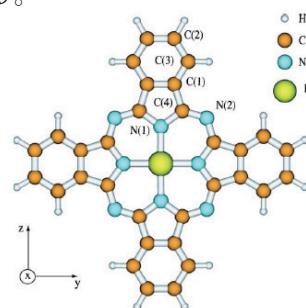


Fig. 1. Schematic model of FePc molecule.

実験： 実験はBL25SUの電磁石MCD装置を用いて行った。基板Au(111)表面に鉄フタロシアニン分子を室温で蒸着し、温度6-80 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た。

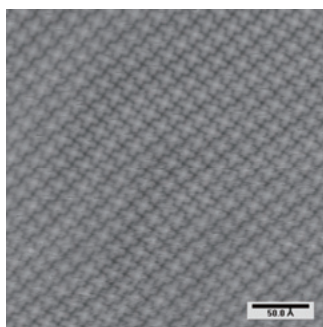


Fig. 2. STM image of FePc monolayer on Au(111).

結果および考察： Fig.3 に FePc 単分子膜の XAS および XMCD スペクトルを示す。Au(111)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。一般に、Fe バルクの XAS/XMCD スペクトルでは、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。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。

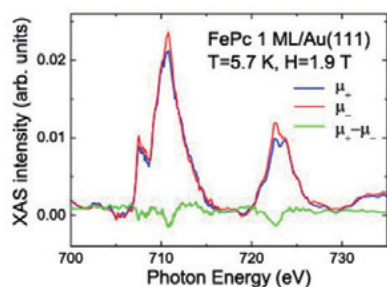


Fig. 3. XAS and XMCD spectra at Fe L edges for FePc monolayer on Au(111).

次に、XMCD 強度の温度依存性を調べた (Fig. 4)。XMCD 強度は 7 K で最大値を示し、7 K 以下の低温領域では、温度上昇に伴って XMCD 強度の増大が見られ、7 K 以上の高温領域では温度上昇に伴って XMCD 強度が減少した。この結果は、我々の STM/STS の結果と一致し、Au(111)表面に吸着した分子間には RKKY 相互作用による反強磁性相互作用が働き、そのネール温度はおよそ 7 K であることを示している。

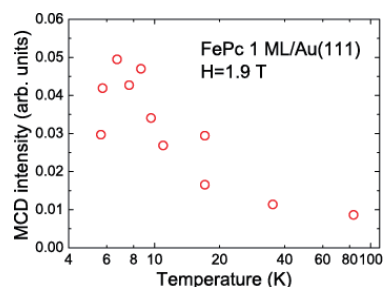


Fig. 4. Temperature dependence of XMCD intensity for FePc monolayer on Au(111).

一方、銅板に FePc を多量蒸着し、およそ 200 nm 厚さのフタロシアニン薄膜を作製して XMCD 測定を行った。XAS および XMCD スペクトルとも Au(111)表面上に形成した FePc 単分子層と同様のスペクトルが得られたが、XMCD 強度は単分子層のものより著しく大きなものであった。XMCD 強度の磁場依存性を測定したところ (Fig. 5)、超常磁性を示す磁化曲線が得られ、フタロシアニン分子間に強磁性相互作用が働き、分子のもつ磁気モーメントが磁場方向に揃って強く磁化されることが示唆された。

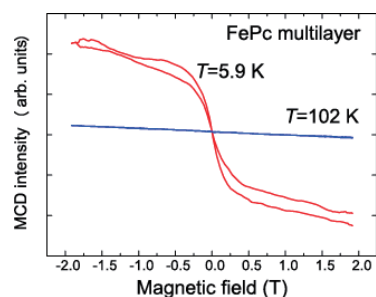


Fig. 5. XMCD-Magnetization curves for FePc thin films of 200 nm thick.

まとめ： Au(111)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、下地基板の伝導電子を介した RKKY 相互作用によって、隣り合うフタロシアニン分子間に反強磁性相互作用が働いていることも明らかとなった。その反強磁性-常磁性転移温度はおよそ 7 K であった。一方、厚さおよそ 200 nm のフタロシアニン薄膜では分子間に強磁性相互作用が働き、磁場下において強く試料が磁化された。以上の結果は、表面に吸着した磁性分子では、下地基板とのカップリング、分子配列、スタッキングの違いによって全く異なる磁気相互作用が生じることを示している。