

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：63903

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24510159

研究課題名(和文) レーザー誘起磁気円二色性STMによるフタロシアニン分子のスピ分布マッピング

研究課題名(英文) Spin mapping of magnetic phthalocyanine molecule by laser excited magnetic circular dichroism scanning tunneling microscopy

研究代表者

高木 康多 (Takagi, Yasumasa)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号：30442982

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：レーザーの円偏光を走査トンネル顕微鏡探針直下の試料に照射し、左右円偏光入射時の差分を取ることで試料の磁区構造を測定するレーザー誘起磁気円二色性走査トンネル顕微鏡の開発を進めた。またそれに合わせて、X線磁気円二色性による磁性金属フタロシアニン薄膜の磁気特性の測定を行い、強磁性薄膜とフタロシアニン分子との関係を調べた。その結果、鉄フタロシアニン分子の磁性は基板に大きく影響を受けており、フタロシアニン分子内の鉄原子は基板のコバルト原子と強磁性相互作用をしていることが分かった。

研究成果の概要(英文)：We developed a new laser excited magnetic circular dichroism scanning tunneling microscopy, which detected the signal difference by applying circular polarized lights, for observing the magnetic domains of the sample surface. Additionally, we observed the magnetic property of iron phthalocyanine thin films on metal surface by means of in-situ X-ray magnetic circular dichroism at Beamline 4B of UVSOR-III. The XMCD result suggests that the electronic state of iron phthalocyanine on the Co layer is modified by strong interaction between the molecule and the Co layer and the presence of a ferromagnetic exchange coupling between the Fe atom in the molecular and the Co atom in the underlying layer.

研究分野：表面科学

キーワード：走査トンネル顕微鏡 磁気円二色性

1. 研究開始当初の背景

ナノ磁性体の磁気構造の可視化はハードディスクのような高密度記憶媒体の研究開発など産業方面からの要請もあって産学問問わず数多くの研究がなされている。例えば磁気力顕微鏡や放射光 X 線磁気円二色性 (MCD) を用いた光電子顕微鏡など様々な装置がより高い空間分解能を目指して開発が進められている。特に偏極走査型トンネル顕微鏡 (SP-STM) は STM の高い空間分解能を利用し、ナノメートル以下の分解能での磁区構造の可視化に成功している。しかしながら SP-STM は高い安定性を備えた STM 装置が必要であり、測定も極低温で行われることが多く、また磁性探針の作成にもノウハウが必要なため、ナノオーダーの磁気構造を測定できる装置としては普及しているとは言い難い。

一方、レーザー誘起磁気円二色性 STM は外部から円偏光させたレーザーを STM の探針直下に照射し、左右それぞれの円偏光照射時に流れるトンネル電流の差分を検出することによって試料表面のナノ磁気構造を測定するものである。既存の STM に外部からレーザー光を照射するだけの簡便な方法であり、探針も従来のものがそのまま使え、かつ試料が強磁性を保つならば温度によらず測定できる可能性がある。一方、我々が開発途中だった装置は光路途中の $\lambda/4$ 板を 90° 回転させることで左右の円偏光を切り替え、それぞれの場合での STM 像を取得し、ドリフトなどのゆがみを補正した後、数値的な差分を取ることで MCD 像を取得していた。しかしながらこの方法を用いると $\lambda/4$ 板を回転させて二枚の像をとる必要があるため、各像取得時の光強度のずれなどの系統誤差が発生し、微小な MCD シグナルが埋もれて検出できず、有意な MCD を示す像の取得が困難であった。

2. 研究の目的

我々が用いていた偏光が異なる光を入射した 2 枚の STM 像の差分をとる方法では微小な MCD シグナルを検出することは難しいため、左右の円偏光状態をポッケルスセルにより高速に切り替え、そのシグナルの差分をロックイン検出する円偏光変調法を導入し、有意な MCD を示す STM 像を安定して取得できるようにすることを目的とした。

また、このレーザー誘起磁気円二色性 STM を用いて強磁性薄膜表面上に成長させたフタロシアン (Pc) 分子を測定し分子内部のスピン分布を明らかにすることを目標とした。近年、無機材料に代わる新たな材料として有機分子が注目を集めており、有機磁性分子のスピン状態や強磁性金属 / 有機分子界面状態が注目されている。このような下地の強磁性薄膜が金属 Pc 分子内のスピン分布に与える影響を本装置で測定し、強磁性薄膜 / 有機分子界面における吸着分子のスピン状

態を分子の構造レベルで解明することを目的とする。

3. 研究の方法

STM はユニソク製の USM-1200SW を用いており、測定は超高真空下で主に室温で行った。探針にはタンゲステンを電解研磨したものをしている。レーザーは小型の固体半導体レーザーを用い、振動による照射位置のぶれを防ぐため STM 装置が設置された除振台の上に光路を設置した。レーザーは偏光子で垂直に偏光された後、ポッケルスセルで偏光を切り替えられレンズにて STM 探針直下のサンプル位置に集光されるようになっている。なお測定槽内は真空のため石英ガラスのビューポートを経由しての照射になる。

MCD 画像の取得時においては、STM 探針直下に照射されるレーザーの偏光をポッケルスセルによって 2000 Hz 程度で切り替え、その時の左右の偏光に対する STM のシグナルをロックインアンプを経由して検出する。レーザーは CrystaLaser 社の半導体励起固体レーザー ($\lambda = 375$ nm、出力 16 mW (可変)、CW) と Teem Photonics 社のパッシブ Q スイッチピコ秒レーザー ($\lambda = 266$ nm、出力 10 mW、QCW) のものを使用し、それぞれの波長に合わせたポッケルスセルを導入した。

測定対象としては磁区ドメイン測定のテスト試料として Pd(111) 表面上の Co ドットを用いた。これは 10 nm 程度の島状にコバルトが成長し、ドットが面直に磁化するため性能評価としては最適である。試料の作成方法は Pd(111) 単結晶試料を Ar^+ スパッタと超高真空下でのアニーリングにより清浄化したのち、コバルトを 5 ML 程度蒸着して作製する。

また Pc 分子の測定については、基板に Cu(001) 表面上にコバルト薄膜を成長させたものを用い、その上に鉄 Pc 分子を 1 分子層以下で蒸着し測定した。この試料も Cu(001) 単結晶試料を Ar^+ スパッタと超高真空下でのアニーリングにより清浄化したのち、コバルトを 3 ML 程度蒸着して作製する。その後鉄 Pc 分子を自作のクヌーセンセルにより室温で蒸着した。

4. 研究成果

(1) Cu(001) 基板上に蒸着されたフタロシアン分子の STM 測定

Cu(001) 基板上に Pc 分子を蒸着した際、どのように蒸着されるか通常の STM で測定した。図 1 (a) が Cu(001) 表面に鉄 Pc 分子を室温で 1 ML 蒸着した際の STM 像である。Pc 分子が試料表面に平行になって蒸着されているがわかる。一方で分子の向きは定まっておらず 10 nm 程度の小さなドメインが出来ているだけである。一方 Cu(001) 表面上に Ag を 1 ML 蒸着した上に鉄 Pc 分子を室温で 1 ML 蒸着した際の STM 像が図 1 (b) である。Cu(001) 表面上に Ag を蒸着すると Ag(111)

面が成長することが知られており、Pc 分子は Ag(111)表面上に成長していることになる。STM 像を見ると表面と並行に蒸着されているのは Cu(001)に直接蒸着した時と同様である。加えて Ag/Cu(001)の上の Pc 分子は向きがそろっており非常に大きなドメインが出来ていることがわかる。

これは Cu(001)表面上では Pc 分子はあまり拡散せず小さいドメインしかできないが、Ag/Cu(001)表面の場合は広いドメインを作るための表面拡散が十分に起こることを示している。またこのことは Cu(001)表面は Pc 分子との相互作用が強いことを間接的に示し、Ag を蒸着することでその相互作用を減らせることがわかる。

また、Cu(001)面に窒素を 0.5 ML 蒸着した Cu(001)-c(2x2)N 表面でも同様の実験を行った。その際には Ag/Cu(001)ほど大きくはないが分子の向きがそろったドメインが形成された。このことから Cu(001)-c(2x2)N 表面にも分子との相互作用を低減する効果があることが分かった。

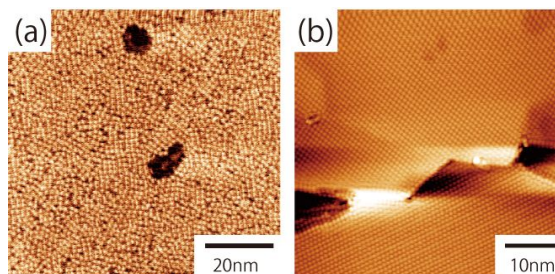


図 1 (a) Cu(001)表面上の鉄フタロシアニン 1 ML の STM 像。(b)Ag/Cu(001)表面上の鉄フタロシアニン 1 ML の STM 像。

(2) 磁性金属フタロシアニン分子の磁気円二色性測定

鉄フタロシアニン分子の磁気特性を調べるため、分子科学研究所の極端紫外光研究施設(UVSOR-III)の BL4B にある極低温超伝導マグネット XMCD 装置を用いて鉄 Pc 薄膜の XMCD 測定を行った。測定温度は 5 K で行っている。

鉄 Pc 薄膜を Cu(001)表面に 1 ML 蒸着し、鉄の L 吸収端の XMCD を取得したものが図 2(a)である。磁場を 0 T から 5 T まで印加し XMCD 強度の変化を測定した。これからわかるように非常に磁性が弱く、また常磁性的な振る舞いをする事が分かった。鉄 Pc 分子 25 ML を測定した場合、薄膜は 5 K で強磁性な振る舞いをしたのに対し、1 ML では Cu 基板との相互作用により磁性が弱くなっていると考えられる。これは STM 測定で Cu(001)上の鉄 Pc 分子と基板との相互作用が強いと推定されたことと一致する。

一方、強磁性薄膜と鉄 Pc 分子の相互作用を調べるため、コバルト 3 ML の薄膜を Cu(001)表面上に蒸着して面内磁化の強磁性膜を作製し、その上に鉄 Pc 分子を 1 ML 蒸着

し XMCD 測定した結果が図 2(b)である。この結果を見ると Cu 基板に直接蒸着した場合に比べて磁性が強く表れていることがわかる。この変化は基板のコバルト薄膜と同様に变化しており、基板のコバルト薄膜と強磁性的な相互作用があることが分かった。

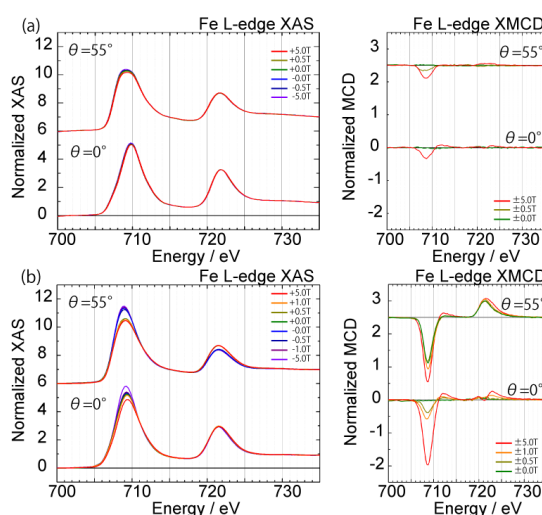


図 2 (a) Cu(001)表面上の鉄フタロシアニン 1 ML の XAS と XMCD。(b)Co(3ML)/Cu(001)表面上の鉄フタロシアニン 1 ML の XAS と XMCD。

この他にも Cu(001)面に窒素を 0.5 ML 蒸着した Cu(001)-c(2x2)N 表面に鉄 Pc 分子を 1 ML を蒸着したものに対しても XMCD 測定を行った。その結果、Cu 基板に蒸着された窒素によって鉄 Pc 分子と基板との相互作用が抑制され、鉄 Pc 分子の電子状態が厚膜のものに近い状態になっていることが分かった。このように基板と Pc 分子との相互作用は多様であり、基板の種類を変えたり他の原子で表面を修飾することで相互作用をコントロールすることが出来る事が分かった。

(3) レーザー誘起磁気円二色性 STM の開発

波長が 375 nm と 266 nm の半導体励起固体レーザーを入射光として、ポッケルスセルを用いて光の偏光を高速で操作し、その差分をロックインアンプで検出する「円偏光変調法」によるレーザー誘起磁気円二色性 STM の開発を進めた。図 3 が装置のために組んだ光学系である。STM の除振台の上に固定された半導体励起固体レーザーから照射された光はミラーで反射された後、偏光子を通過して垂直偏光になったのち、ポッケルスセルで左右の円偏光に 2000 Hz で切り替えられる。それを測定槽前のレンズで集光し、石英ビューポートを経由して STM 探針直下に照射される。STM 装置から左右円偏光照射に起因する成分が円偏光の変化の周波数で出てくるはずであり、その成分をロックインアンプで検出するしくみになっている。

ポッケルスセルは印加電圧によって偏光

が変化するため、印加電圧の調整から始め、最終的な左右の円偏光が周期的に正確に生成できるようにパラメータを調整した。その後、STM 探針直下に集光した光が入射するように光路を調整し光学系のセットアップを終えた。

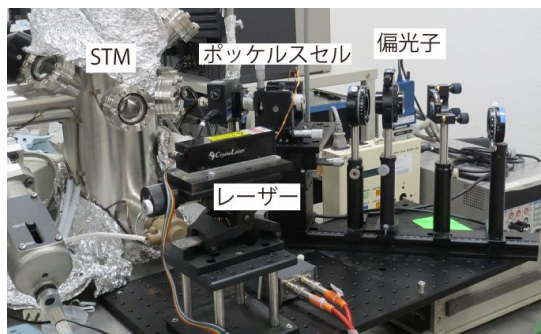


図3 レーザー誘起磁気円二色性 STM の光学

光学系の調整の後、磁気円二色性 STM 像をとるために Pt(111)表面上にコバルトを蒸着した表面を用意し、室温での STM 測定を行った。STM の測定電圧や電流値、レーザー強度や円偏光の周波数等のパラメータを変更し安定的に像が得られる条件を探したが、最終的に最適な条件を求めるまでには至らなかった。

図4はポッケルスセルを使わず、左右の円偏光を偏光子で生成し、右円偏光像(図4a)と左円偏光(図4b)を測定して、数値的に差分を取った像(図4c)である。この場合にはコバルトの島の内で明るく見えている領域と暗く見えている領域があり、左右の円偏光の差分により磁区構造を検出できた可能性がある。このような像を「円偏光変調法」で安定して取得できるように今後も研究を進めていく予定である。

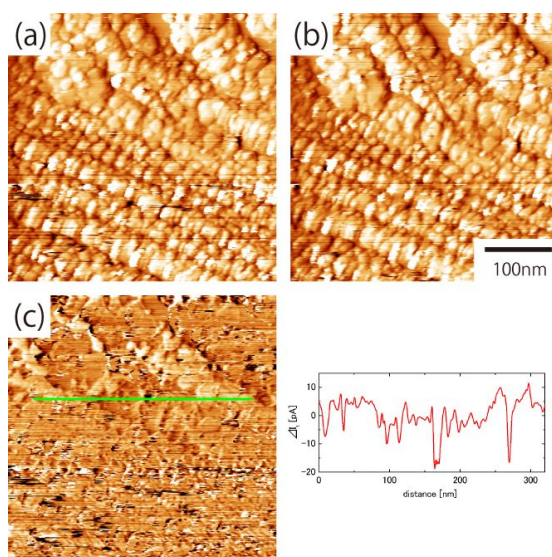


図4 偏光子による磁気円二色性 STM 像。(a) 右円偏光像。(b)左円偏光像。(c)差分像

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Keitaro Eguchi, Takeshi Nakagawa, Yasumasa Takagi, and Toshihiko Yokoyama, "Direct Synthesis of Vanadium Phthalocyanine and Its Electronic and Magnetic States in Monolayers and Multilayers on Ag(111)", J. Phys. Chem. C, 119, pp 9805-9815 (2015). 査読有
DOI: 10.1021/jp512935v

Keitaro Eguchi, Yasumasa Takagi, Takeshi Nakagawa, and Toshihiko Yokoyama, "Magnetic Interactions of Vanadyl Phthalocyanine with Ferromagnetic Iron, Cobalt, and Nickel Surfaces ", J. Phys. Chem. C, 118, pp 17633-17637 (2014). 査読有
DOI: 10.1021/jp503851k

Keitaro Eguchi, Yasumasa Takagi, Takeshi Nakagawa, and Toshihiko Yokoyama, "Molecular Orientation and Electronic States of Vanadyl Phthalocyanine on Si(111) and Ag(111) Surfaces", J. Phys. Chem. C, 117, pp 22843-22851 (2013). 査読有
DOI: 10.1021/jp406906k

〔学会発表〕(計 4 件)

Yasumasa Takagi, "Magnetic Property of Iron Phthalocyanine Films on Metal Surfaces studied by XMCD", The 21th International Colloquium on Magnetic Films and Surfaces (ICMFS21), 2012年09月24日, Shanghai (China).

高木康多, "金属表面上の鉄フタロシアニン薄膜の XMCD 測定", 日本物理学会 2012 年秋季大会, 2012 年 09 月 18 日, 横浜国立大学 (神奈川).

高木康多, 江口敬太郎, 中川剛志, 横山利彦, "金属表面上の鉄フタロシアニン薄膜の XMCD 測定", 第 15 回 XAFS 討論会, 2012 年 09 月 10 日, 白兔会館(鳥取).

Yasumasa Takagi, "Magnetic Property of Iron Phthalocyanine Films on Metal Surfaces studied by XMCD", The 15th International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (XAFS-XV), 2012 年 07 月 22 日, Beijing (China).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

高木 康多 (Takagi, Yasumasa)

分子科学研究所・物質分子科学研究領域・助教

研究者番号 : 3 0 4 4 2 9 8 2