

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2009～2011

課題番号：21241027

研究課題名（和文）分子・基板界面における磁性分子のスピン物性の開拓と制御に関する研究

研究課題名（英文）Exploring of magnetic properties of magnetic molecules at interface

研究代表者

高木紀明（TAKAGI NORIAKI）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：50251426

研究成果の概要（和文）：

磁性有機分子のスピン状態や磁気異方性等のスピン物性と分子-基板界面の相互作用との関係を明らかにするために、金属表面に展開した鉄フタロシアニン分子をモデルケースとして研究を行った。走査トンネル顕微鏡による単一分子分光により、単一スピンレベルでのスピン検出を実現し基盤技術として確立した。基板との相互作用によりスピン状態が変わること、吸着による磁気異方性のスイッチング、近藤効果における吸着サイト対称性の重要性和 SU(4)効果の実現、近藤効果とスピン間の相互作用が競合する 2 次元近藤格子の創成に成功した。

研究成果の概要（英文）：

The relationship of magnetic properties (spin state, magnetic anisotropy, ordering) of iron phthalocyanine with metal surfaces was investigated by single molecule spectroscopy with a scanning tunneling microscope. The spin excitation spectrum and Zeeman splitting caused by external magnetic fields were successfully measured for individual molecules. Depending on the coupling strength at the molecule-substrate interface, the spin state is changed from  $S=1$  to  $S=0$ . On oxidized Cu surface, the adsorption-induced switching of magnetic anisotropy takes place. The novel SU(4) Kondo effect is observed on Au(111), which provides an intriguing example that the symmetry of local site plays a vital role in the strongly-correlated many-body phenomena such as Kondo effect. Two-dimensional molecular Kondo lattice was realized for the first time where the Kondo effect at individual molecules competes with the antiferromagnetic spin-spin couplings mediated by the substrate electrons.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費       | 合計         |
|--------|------------|------------|------------|
| 2009年度 | 7,800,000  | 2,340,000  | 10,140,000 |
| 2010年度 | 20,000,000 | 6,000,000  | 26,000,000 |
| 2011年度 | 7,800,000  | 2,340,000  | 10,140,000 |
| 年度     |            |            |            |
| 年度     |            |            |            |
| 総計     | 35,600,000 | 10,680,000 | 46,280,000 |

研究分野：表面科学

科研費の分科・細目：ナノ材料・ナノバイオサイエンス、ナノ構造科学

キーワード：走査トンネル顕微鏡、非弾性トンネル分光、スピン、吸着、磁気異方性、表面・界面、鉄フタロシアニン

## 1. 研究開始当初の背景

電子・磁気デバイスの微細化が著しく進み、物質の波動性が顕在化する限界に近づきつつある。そのような限界を打破する方法論として分子を利用することが提案されている。多様な有機分子の中で、有機金属分子は金属中心が多彩な電子状態やスピン状態を示すことから、電荷とスピンという二つの自由度を利用したメモリーや演算素子などのスピントロニクスデバイスにおける重要な構成要素として利用できる可能性を秘めている。このような分子からなるデバイスの実現には、単一分子や少数分子系のスピン物性（スピン状態、磁気異方性、磁気秩序、スピンドYNAMICSなど）を明らかにし、制御する方法論を確立することが必要不可欠である。

分子エレクトロニクス分野では、分子を介した電荷輸送について精力的に研究が行われている。単一分子の電気伝導測定と第一原理計算から、電極に挟まれた分子の電子状態と輸送特性が詳細に検討されている。一方、スピニング絡む伝導過程や少数分子系のスピン物性は、いまだに未開拓である。スピンの情報を単一分子レベルで引き出す実験手法が未熟であることがその要因である。スピントロニクス分野では、無機材料に関する研究が主であり、有機分子に着目する研究は進展していない。少数分子を基本要素とする次世代デバイスにおいても、基板上に固定された分子に電極を接続する基本構造を有するものと予想される。このような構造には、分子・電極、分子・分子、分子・絶縁体などのさまざまな種類の界面が存在する。界面における摂動により、バルクとは異なる新奇な物性が出現することが期待される。界面における個々の分子のスピン物性を明らかにすることは非常に重要であるが、未踏領域である。

## 2. 研究の目的

分子骨格に遷移金属イオンを組み込んだ有機金属分子は、スピンと電荷の自由度を利用したスピントロニクスデバイスの重要な構成部品として有望である。有機金属磁性分子がデバイスに組み込まれたとき、金属電極-分子、分子-分子、分子-絶縁層、など様々な界面が存在する。本研究では、このような磁性を示す分子が固体基板上に吸着するとき、そのスピン状態、磁気異方性、磁気秩序、スピンドYNAMICSなどのスピン物性がどのような変調を受けるかに着目する。界面の構造や電子状態を仕立てることで分子のスピン物性を制御する方法論の開拓を行う。具体的には、(1) 界面の相互作用に依存したスピン物性の開拓、(2) 分子・分子界面の相互作用に依存したスピン物性の開拓、(3) 分子操作によるスピン物性の制御、である。

## 3. 研究の方法

超高真空極低温走査トンネル顕微鏡 (STM) および、STM による顕微トンネル分光 (STS) と非弾性トンネル分光 (STM-IETS) を用いた単一分子 (スピン) レベルの顕微測定と放射光による軟 X 線光電子分光 (SXPS)、X 線円磁気二色性 (XMCD) を相補的に用いて、単結晶表面に吸着した鉄フタロシアニン (以下 FePc と略す) のスピン状態、磁気異方性を調べた。また、電子状態の精密な理解のため、第一原理計算による解析も行った。

## 4. 研究成果

### (1) 界面の相互作用に依存したスピン物性の開拓

① STM-IETS によるスピンの検出と吸着による磁気異方性のスイッチングの発見

Cu(110)表面に直接吸着した FePc と表面第一層を酸化した修飾面に吸着した分子のスピン状態、磁気異方性を単一分子レベルで調べた。金属と直接相互作用している場合は、スピンは消失し  $S=0$  になっている。超極薄酸化層で修飾した場合は、 $S=1$  三重項状態は保持されていることがわかった。また、磁気異方性が、面内磁気異方性からめん直磁気異方性へと吸着により変化することが明らかとなった。また、この研究を通じて、STM-IETS により単一分子レベルでスピン励起スペクトルの観測、外部磁場によるゼーマン分裂の観測を世界に先駆けて実現した。(論文 5、6)

② Au(111)表面における SU(4)近藤効果とサイト対称性の相関

Au(111)に吸着した FePc について、Fe の局在スピンと基板の伝導電子により近藤効果が生じることを見いだした。オントップに吸着した分子では、Fe イオン周りの 4 回対称性が保持されているため、軌道角運動量が凍結されず生き残り、スピン自由度と軌道自由度が基板電子系との相互作用することで生じる高い対称性の SU(4)近藤効果であることを明らかにした。分子系では、初めての発見である。一方、ブリッジサイトでは、対称性の低下のため軌道自由度は凍結し、通常の SU(2)近藤効果が、起きている。サイトの対称性と近藤効果のような多体相関効果が密接な関係にあることを示している。(論文 1、3、4)

③ 次元近藤格子の創成と電子相の解明

Au(111)表面において FePc 分子は、自己組織的に正方格子を形成する。個々のサイトにおける近藤効果と分子スピン間に働く反強磁性的な RKKY 相互作用が競合するスペクトル発展の様子を明らかにした。スピン吸着系において、世界で初めて近藤格子を創成した例であり。また、近藤効果と RKKY 相互作用の競合を STM で捉えた初めての例でも

ある。(論文 3、4)

#### ④ 2層吸着系における分子磁性

Ag(110)に2層吸着させたFePc分子の磁性を調べた。第一層は、金属との直接相互作用によりスピンは消失している。第2層分子は、スピン3重項が生き残る。分子による界面修飾によりスピン時油度を制御することができることを示す例である。また、磁気異方性は、固体粉末試料と同じ面内であるが、ゼロ磁場分裂定数は大きく異なることが明らかとなった。

(2) 分子・分子界面の相互作用に依存したスピン物性の開拓

#### ① 分子間のスピнкаップリング

Au(111)上に2層吸着したFePc分子では、第一層スピンと第二層スピンのカップリングによる複雑なスピン励起スペクトルが観測された。分子スピン間において分子骨格を介した超交換相互作用が生じていると考えられる。

(3) 分子操作によるスピン物性の制御

#### ① 2原子分子の配位結合によるスピン制御

Au(111)におけるFePcについて、FeサイトにCO、NO分子を配位させることでスピン状態を制御できることを見いだした。CO配位によって、 $S=1$ から $S=0$ 、トンネル電子によるCO分子の脱離により、 $S=0$ から $S=1$ に戻る。分子吸着と分子操作を組み合わせたプロセスにより、スピン状態を可逆的に制御できる。NOでは、配位により $S=1$ から $S=1/2$ 、分子操作により $S=1/2$ から $S=1$ に、可逆的にスピン状態を変えることができる。2つの分子による差は、NO分子は、スピンを有することが原因であると考えられる。

#### ② 分子操作による近藤スペクトルの制御

FePc分子の近藤格子について、一部のFePc分子を剥ぎ取ることで、スペクトルを大きく変えることができることを見いだした。この結果は、分子スピン間にRKKY相互作用が働いていることを示す証拠でもある。

### 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 6 件)

1. “Density functional theory calculation for magnetism of Fe-phthalocyanine molecules on Au(111)”, E. Minamitani, D. Matsunaka, N. Tsukahara, N. Takagi, M. Kawai, Y. Kim, e-Journal Surf. Sci. Nanotech. **10** pp. 38-44 (2012). 査読有
2. “Structure of Silicene grown on Ag(111)”, C-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani,

Y. Kim, N. Takagi, M. Kawai, Appl. Phys. Express, **5** 045802 (3 pages) (2012). 査読有

3. “Evolution of Kondo resonance from a single impurity molecule to the two-dimensional lattice”, N. Tsukahara, S. Shiraki, S. Itou, N. Ohta, N. Takagi, M. Kawai, Phys. Rev. Lett. **106**, 187401(4 pages) (2011). 査読有
4. “表面に吸着した鉄(II)フタロシアニンの磁性—スピン、磁気異方性、近藤効果—”, 高木紀明、塚原規志、川合眞紀、表面科学 **32**, 629-634 (2011). 査読有
5. “Cu(110)表面上の単一鉄(II)フタロシアニン分子のスピン励起”、塚原 規志、能登健一、小原通明、白木將、高木紀明、川合眞紀、表面科学 **30**, 433-438 (2009). 査読有
6. “Adsorption-induced switching of magnetic anisotropy in a single iron(II) phthalocyanine molecule on oxidized Cu(110) surface”, N. Tsukahara, K. Noto, M. Ohara, S. Shiraki, Y. Takata, J. Miyawakai, M. Taguchi, A. Chainani, S. Shin, N. Takagi, M. Kawai, Phys. Rev. Lett. **102**, 167203(4 pages) (2009). 査読有

[学会発表] (計 54 件)

1. N. Takagi, “Evolution of Kondo Resonance from a Single Impurity Molecule to the Two-Dimensional Kondo Lattice”, American Physics Society March Meeting (Invited Session: “Spin Coupling and Kondo Screening Individual Magnetic Spins”), Boston, USA, Feb. 27 - Mar. 2 (2012) (招待講演)
2. N. Takagi, “Kondo lattice of magnetic molecule at surface”, The 6th International Symposium on Surface Science (ISSS-6), Tokyo, Japan, Dec. 11-15 (2011). (招待講演)
3. N. Takagi, “Molecular magnetism at surfaces explored by single molecule spectroscopy”, 28th European Conference on Surface Science (ECOSS 28), Wroclaw, Poland, Aug. 28 - Sep. 2 (2011). (招待講演)
4. 福嶋徹、酒井真利、能登健一、塚原規志、白木將、中村哲也、木下豊彦、高木紀明、川合眞紀、“Ag(110)基板上に形成した鉄フタロシアニン二分子膜のスピン状態”、日本物理学会 2011年秋季大会、富山、9月21日~24日(2011).
5. 寺内悠、伊藤彩夏、塚原規志、高木紀明、川合眞紀、“Au(111)表面における鉄フタ

- ロシアニンの近藤共鳴状態:NO 分子によるスイッチング”、日本物理学会 2011 年秋季大会、富山、9 月 21 日~24 日 (2011).
6. N. Ohta, N. Tsukahara, R. Arafune, N. Takagi, M. Kawai, “Large conductance change by inelastic electron tunneling through iron(II) phthalocyanine molecules adsorbed on Ag(111)”, 28th European Conference on Surface Science (ECOSS 28), Wroclaw, Poland, Aug. 28 - Sep. 2 (2011).
  7. E. Minamitani, D. Matsunaka, N. Tsukahara, N. Takagi, Maki Kawai, Y. Kim, “Ab-initio calculation for magnetism of Fe-Phthalocyanine molecules on Au(111) surface”, 28th European Conference on Surface Science (ECOSS 28), Wroclaw, Poland, Aug. 28 - Sep. 2 (2011).
  8. 伊藤彩夏、太田奈緒香、塚原規志、白木将、高木紀明、川合眞紀、“分子吸着による配位子場操作を用いた鉄フタロシアニンの近藤状態の制御”、日本物理学会 2010 年秋季大会、大阪府立大、9 月 23~26 日 (2010).
  9. T. Fukushima, K. Noto, M. Sakai, N. Tsukahara, S. Shiraki, T. Nakamura, N. Takagi, M. Kawai, “Magnetic anisotropy of iron(II) phthalocyanine adsorbed on Ag(110) surfaces”, European Conference on Surface Science ECOSS 27, Netherland, Aug. 30 - Sep 3 (2010).
  10. N. Tsukahara, S. Shiraki, S. Itou, N. Ohta, N. Takagi, T. Nakamura, K. Kodama, T. Kinoshita, M. Kawai, “Building-up of magnetic order from a single-impurity Kondo regime to two-dimensional Kondo lattice”, European Conference on Surface Science ECOSS 27, Netherland, Aug. 30 - Sep 3 (2010).
  11. S. Itou, N. Tsukahara, N. Ohta, S. Shiraki, N. Takagi, M. Kawai, “Switching of Kondo resonance state by tuning the molecular ligand field of iron(II) phthalocyanine on Au(111)”, European Conference on Surface Science ECOSS 27, Netherland, Aug. 30 - Sep 3 (2010).
  12. N. Takagi, “Molecular magnetism at surfaces from a single molecule to the two-dimensional lattice”, SSSJ-A3 Foresight Joint Symposium on Nanomaterials and Nanostructures, University of Tokyo, Japan, July 5-7 (2010). (招待講演)
  13. N. Takagi, “Molecular magnetism at surfaces from a single molecule to the two-dimensional lattice”, International Conference on Core Research and Engineering Science of Advanced materials, Osaka Univ., Japan, May 30-June 4 (2010). (招待講演)
  14. N. Takagi, “Molecular magnetism at surfaces from a single molecule to two-dimensional superlattice”, Korea Physical Society, Pioneering symposium, Korea-Japan, progresses in spintronics devices, Daejon, Korea, April 22 (2010). (招待講演)
  15. 酒井 真利、白木 将、高木 紀明、川合眞紀、“貴金属表面上に形成した Co ナノドットの構造と電子状態の研究”、日本物理学会第 65 回年次大会、岡山市、3 月 23 日 (2010).
  16. N. Takagi, “Molecular Spins at Surfaces”, 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09, Maui, USA, Dec. 6-11 (2009). (招待講演)
  17. 高木紀明、塚原規志、伊藤彩夏、太田奈緒香、白木将、川合眞紀、“表面磁性分子からなる近藤格子”、表面・界面スペクトロスコープ2009、札幌、12 月 5 日 (2009).
  18. 塚原規志、伊藤彩夏、能登健一、白木将、高木紀明、川合眞紀、“吸着分子の超構造形成に伴う表面近藤格子;Au(111)表面上の鉄(II)フタロシアニン分子”、日本物理学会 2009 年秋季大会、熊本、9 月 26 日 (2009).
  19. N. Tsukahara, K. Noto, S. Itou, S. Shiraki, N. Takagi, M. Kawai, “Adsorption control of spin Hamiltonian of a single iron(II) phthalocyanine molecule on metal substrates”, 26th European Conference on Surface Science (ECOSS 26), Parma, Italy, Sep.2 (2009).
  20. N. Takagi, “Spin state, magnetic anisotropy and Kondo effect, iron(II) phthalocyanine on metal surfaces”, ISSP workshop on physics and new phenomena of p-d-electronic interfaces, Kashiwa, Japan, Aug.12 (2009). (招待講演)

[その他]

ホームページ等

<http://www.surfchem.k.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高木紀明 (TAKAGI NORIAKI)  
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・  
准教授  
研究者番号：50251426

(2) 研究分担者

白木 将 (SHIRAKI SUSUMU)  
東北大学・原子分子材料科学高等研究機  
構・講師  
研究者番号：80342799