

吸附位置对分子近藤效应的影响*

高利¹ 季威¹ 胡亦斌¹ 程志海¹ 邓智滔¹ 刘奇¹ 江楠¹
林晓¹ 郭伟¹ 杜世萱¹ 谢心澄^{2,1} 高鸿钧^{1,†}

(1 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100190)

(2 Department of Physics, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma 74078, USA)

摘要 文章报道了利用低温扫描隧道显微镜观察到磁性分子酞菁铁(iron phthalocyanine, FePc)在金属表面 Au(111)上的近藤效应(Kondo effect)。从实验上观察到两种由近藤效应引起的不同的 Fano 共振现象。通过理论模拟和分析,文章作者发现这两种 Fano 共振分别对应于不同的分子吸附位置。吸附位置不仅影响 Fano 共振的线型,而且还影响自旋电子的耦合强度,是调控金属表面磁性杂质自旋态的重要途径。

关键词 吸附位置,近藤效应,酞菁铁

The role of adsorption sites in the molecular kondo effect

GAO Li¹ JI Wei¹ HU Yi-Bin¹ CHENG Zhi-Hai¹ DENG Zhi-Tao¹ LIU Qi¹ JIANG Nan¹
LIN Xiao¹ GUO Wei¹ DU Shi-Xuan¹ XIE Xin-Cheng^{2,1} GAO Hong-Jun^{1,†}

(1 Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(2 Department of Physics, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma 74078, USA)

Abstract We report on the observation of the Kondo effect for single iron phthalocyanine (FePc) magnetic molecules on an Au(111) surface using low temperature scanning tunneling microscopy. Two different Fano resonances induced by the Kondo effect have been observed experimentally. Through theoretical simulation and analysis we find that these two resonances correspond to different molecular adsorption sites. Adsorption sites play an important role both in the line shape of Fano resonances and in the strength of the spin-electron coupling. This provides an effective and practical method for tuning the spin-related properties of magnetic impurities on metal surfaces.

Keywords adsorption site, Kondo effect, iron phthalocyanine

近藤效应(Kondo effect)是指磁性杂质中的局域自旋和自由电子强关联相互作用形成近藤单态所引起的一系列低温反常现象^[1]。1998年,科学家们利用低温扫描隧道显微镜(STM)分别在金表面吸附的单个钴原子^[2]和银表面吸附的单个铈原子^[3]上,观察到了由近藤效应引起的 Fano 共振,从而将近藤效应引入了表面科学领域。随后,各种磁性杂质(钛、铬、锰、铁、钴、镍)在不同金属表面(金、银、铜)上的近藤效应也在低温下用扫描隧道谱观测到。这些在原子尺度上探测到的自旋相关输运特性对于制备单分子器件具有很重要的意义。为了利用这些自

旋相关特性来设计实用的功能器件,必须首先找到一些实际可操作的方法来调控这些在金属表面上吸附的磁性杂质的自旋态。目前,人们已经找到一些调控手段,比如在磁性原子上修饰不同的侧链^[4],操纵磁性分子的化学键^[5],操纵磁性分子吸附的空间构型^[6]等,这些方法都可以用来对自旋电子相互作用

* 国家自然科学基金(批准号 60621061, 90406022)、国家重点基础研究发展计划(批准号 2006CB806202, 2006CB921305)资助项目

2008-05-06 收到

† 通讯联系人。Email: hjgao@aphy.iphy.ac.cn

用进行调制.

本文主要介绍我们在单分子自旋的量子调控领域的最新研究成果^[7]. 我们的研究表明,磁性分子酞菁铁(iron phthalocyanine, FePc)在金属单晶 Au(111)表面上的吸附位置不仅可以调制自旋电子相互作用,而且还能控制电子隧穿的通道. 另外,根据 Fano 理论,拟合出来的近藤温度高于室温,远远高于吸附在 Au(111)表面上的单个 Fe 原子的近藤温度(小于 6 K)^[8]和体相 Au(Fe)稀磁合金的近藤温度(小于 1 K)^[9]. 利用高于室温的近藤温度,表面近藤体系有可能转化成实际的功能器件.

我们实验所用的仪器主要是超高真空低温扫描隧道显微镜及有机分子束外延系统,真空度高于 3×10^{-8} Pa. 样品的制备和测量都是在此系统中完成的. 利用氩离子轰击 (Ar^+ , 1 keV, $5.9 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 20 分钟)和在超高真空中退火(500°C, 20 分钟),得到洁净的 Au(111)表面. 酞菁铁分子经过真空蒸发提纯后放入石英坩埚. 将坩埚加热至 100°C,让酞菁铁分子吸附在 Au(111)表面上. 金基底在分子吸附过程中保持在室温. 控制吸附时间以得到合适的表面分子覆盖度,使分子分散地吸附在金表面上. 然后,将样品传入低温扫描隧道显微镜真空腔,降温至 4.6 K. 扫描隧道谱(scanning tunneling spectroscopy, STS) dI/dV 通过锁相技术进行测量(调制信号幅度 $U_{\text{rms}} = 4\text{mV}$, 频率 $f = 1\text{kHz}$).

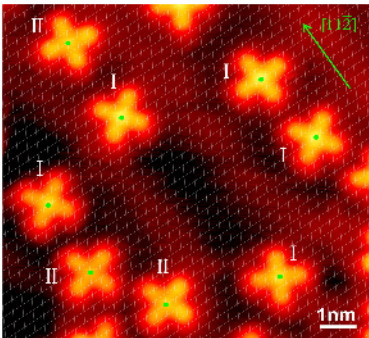


图1 酞菁铁分子在 Au(111)表面的 STM 图像

图1是酞菁铁分子在 Au(111)表面的 STM 图像,覆盖度为每平方厘米约 2×10^{13} 个分子. 单个分子的图像呈“+”字形,中间亮度最强. STM 图像中分子中心亮度最强,它是由分子中心 Fe 原子费米面附近的 d 轨道特征所引起的^[10]. 我们在实验中发现,酞菁铁分子在 Au(111)表面上有两种吸附构型(I 和 II). 对于构型 I,“+”字形指向金基底的 $[\bar{1}10]$ 和 $[11\bar{2}]$ 方向. 构型 II 相对于构型 I 围绕分子中心

转动约 15 度. 在分子中心测量的费米面附近的微分谱 dI/dV 对于构型 I,它是一个峰形(见图 2(a)),而对于构型 II,它是一个谷形(见图 2(b)). 峰和谷都叠加在一个很宽的共振峰上(见图 2(c)). 对于构型 I,除了费米面附近的窄峰,还有两个比较宽的共振峰,分别在费米面以下约 760 meV 和约 230 meV 处. 对于构型 II,除了费米面附近的谷,还有两个共振峰,分别在费米面以下约 860 meV 和 230 meV 处. 图 2(c)中 Fe-I 和 Fe-II 是 Fe 的 d 态. 费米面以下 230 meV 处的共振峰可能来源于基底的表面态. 费米面附近微分谱的线型可以用 Fano 理论来拟合^[11]:

$$\frac{dK(V)}{dV} = A \frac{(\varepsilon + q)^2}{1 + \varepsilon^2} + B \varepsilon = (eV - \varepsilon_0)/\Gamma,$$

式中 A 是幅度系数, B 是微分谱 dI/dV 背景信号, q 是 Fano 线型系数, ε_0 是 Fano 共振离费米面的距离, Γ 是 Fano 共振的半高宽.

我们认为,费米面附近的峰形和谷形的微分谱特征来源于近藤效应的 Fano 共振. 这是因为(1)费米面附近的微分谱线型(特别是谷形)不可能是一般的 d 共振峰;(2)峰和谷的半高宽比通常的 d 共振峰小很多(见图 2(c));(3)峰和谷的位置非常靠近费米面;(4)只有在分子中心测量的微分谱才有峰和谷,表明与分子中心的铁原子有关. 检验近藤效应的另外一个证据是 Fano 共振宽度随温度的变化. 然而,由于热效应,在 20 K 以上的温度,实验中很难得到稳定的酞菁铁分子的 STM 图像. 由 Fano 理论拟合得到半高宽 Γ . 根据 $k_B T_K = \Gamma$ 可以推出近藤温度 T_K . 构型 I 的 $T_K = 357 \pm 21$ K, 构型 II 的 $T_K = 598 \pm 19$ K.

第一性原理计算表明,酞菁铁分子最稳定的吸附构型如图 3(a)和 3(b)所示,它们分别对应实验中观测到的构型 I 和构型 II. 构型 I 中的 Fe 原子在桥位置,构型 II 中的 Fe 原子在顶位置. 实验得到的 STM 图像也显示两种构型的分子的吸附位置彼此之间有 $1/2$ 晶格周期的位移,这和理论计算结果吻合. 我们进一步计算了两种构型中 Fe 原子的自旋极化部分电子态密度(spin polarized partial density of states, SP-PDOS),发现其自旋向上(\uparrow)和自旋向下(\downarrow)的电子态分布不对称,从而具有磁性,磁矩为 $1.9 \mu_B$.

近藤温度取决于局域自旋与自由电子的耦合强度,它是研究近藤效应的一个重要参数. 以往报道的吸附在 Au(111)表面上的单个 Fe 原子以及 Au(Fe)

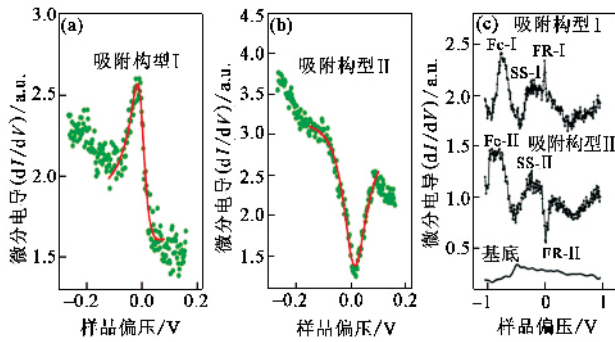


图2 (a)在构型 I 分子中心测量的费米面附近的扫描隧道谱(点)及根据参数 $q=2.20 \pm 0.19$, $\epsilon_0 = 1.58 \pm 0.82\text{meV}$, $\Gamma = 30.73 \pm 1.77\text{meV}$ 拟合的 Fano 线形(实线) (b)在构型 II 分子中心测量的费米面附近的扫描隧道谱(点)及根据参数 $q=0.12 \pm 0.03$, $\epsilon_0 = -8.39 \pm 0.63\text{meV}$, $\Gamma = 51.52 \pm 1.60\text{meV}$ 拟合的 Fano 线形(实线) (c)在两种构型的分子中心测量的扫描隧道谱,从 -1V 到 $+1\text{V}$

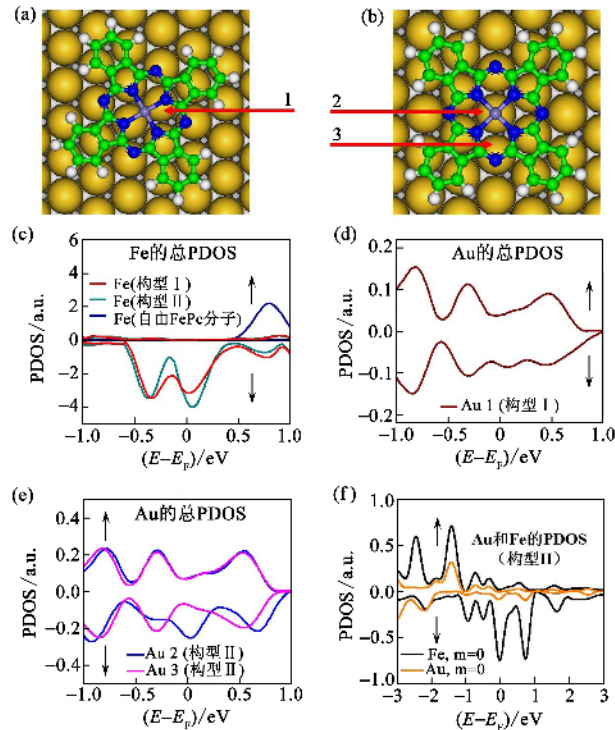


图3 Fe 和 Au 原子在 FePc/Au(111)体系中的自旋极化部分电子态密度 (SP-PDOS) (a) 构型 I (b) 构型 II (c) 构型 I,II 以及自由 FePc 分子中 Fe 的 SP-PDOS (d) 构型 I 中 Au 原子(图(a)中的 1)的 SP-PDOS (e) 构型 II 中两个 Au 原子(图(b)中的 2 和 3)的 SP-PDOS (f) 构型 II 中 Fe 和 Au 原子(图(b)中 2)的 SP-PDOS ($m=0$)

稀磁合金的近藤温度都非常低^[8,9],而我们根据 Fano 理论估计的酞菁铁吸附在 Au(111)表面的近藤温度高于室温.目前,在利用低温扫描隧道显微镜研究表面近藤效应的报道中,具有比较高的近藤温度

的体系有:在 Au(111)表面吸附的脱氢酞菁钴 d-CoPc,近藤温度为 208K ^[5];在 Cu(111)表面吸附的 4 个羰基修饰后的钴原子 $\text{Co}(\text{CO})_4$,近藤温度为 283K ^[4];Co 以 0.1% 的浓度掺杂在 5 nm 厚的 Cu/Cu(111)薄膜中,近藤温度为 405K ^[12];在 Ag(111)表面吸附的钬原子,近藤温度约 290K ^[3].所以,修饰磁性原子可以在很大程度上调节近藤温度.然而,修饰磁性原子并不能保证近藤温度会提高,比如酞菁钴在 Au(111)表面上的近藤温度(小于 5K)就比单个钴原子吸附在 Au(111)表面上的近藤温度(70K)低很多,而酞菁钴脱氢后近藤温度提高到 208K ^[2,5].我们的实验表明,通过修饰 Fe 原子,可以有效地提高 Au-Fe 表面吸附体系的近藤温度.

分子吸附在顶位置对应的近藤温度比吸附在桥位置的要高,表明前者的自旋电子相互作用比后者强.自旋极化部分电子态密度的计算结果显示,当分子吸附在顶位置时,Fe 和 Au 有很明显的轨道杂化,与 Fe 距离最近的 Au 原子磁矩不为零;而当分子吸附在桥位置时,Fe 和 Au 没有明显的轨道杂化,与 Fe 距离最近的 Au 原子磁矩为零.所以,分子吸附在顶位置时,自旋电子耦合强度更大.

Fano 共振线型反映了两种电子隧穿通道之间的竞争.根据 Fano 理论, dI/dV 谱线的线型是由线型参数 q 决定的.具体到 FePc/Au(111)体系,一部分电子通过中心铁原子的 d 轨道而隧穿到传导电子连续态,另外一部分电子则直接隧穿到传导电子连续态. q 值的大小反映这两种隧穿通道的几率比.分子吸附在桥位置的 q 值($q=2.20$)比吸附在顶位置的 q 值($q=0.12$)要大.这说明在桥位置时有相对更多的电子通过磁性杂质轨道发生隧穿.在此前利用低温扫描隧道显微镜探测表面近藤效应的报道中,同一表面吸附体系中 Fano 共振要么是峰形,要么是谷形.我们首次在同一体系中同时观察到峰形和谷形的 Fano 共振.这对深入理解表面近藤效应中的电子隧穿过程具有非常重要的参考价值.

最近我们在实验和理论上对分子吸附结构及其电子态进行了研究,结果表明,除了通过控制实验条件调节吸附过程中动力学与热力学的竞争,还可以通过改变基底结构、用烷基链修饰分子等可控性更强的方法来实现对分子吸附的调控^[13,14].我们对酞菁铁分子在 Au(111)表面上近藤效应的研究表明,表面近藤效应与磁性杂质的吸附状态有密切的关系.因此,发展有效的、操作性强的表面吸附调控方法是研究和利用表面吸附体系自旋相关特性的重要途径.

参 考 文 献

- [1] Hewson A C. The Kondo Problem to Heavy Fermions. Cambridge : Cambridge University Press , 1993
- [2] Madhavan V *et al.* Science , 1998 , 280 : 567
- [3] Li J *et al.* Phys. Rev. Lett. , 1998 , 80 : 2893 ; Schneider W , Berndt R. J. Elec. Spec. Relat. Phenom. , 2000 , 109 : 19
- [4] Wahl P *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2005 , 95 : 166601
- [5] Zhao A D *et al.* Science , 2005 , 309 : 1542
- [6] Iancu V *et al.* Nano Lett. , 2006 , 6 : 820
- [7] Gao L *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2007 , 99 : 106402
- [8] Jamneala T *et al.* Phys. Rev. B , 2000 , 61 : 9990
- [9] Gruner G *et al.* Rep. Prog. Phys. , 1974 , 37 : 1497
- [10] Lu X , Hipps K W. J. Phys. Chem. B , 1997 , 101 : 5391
- [11] Fano U. Phys. Rev. , 1961 , 124 : 1866
- [12] Quaaas N *et al.* Phys. Rev. B , 2004 , 69 : R201103
- [13] Shi D X *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2006 , 96 : 226101
- [14] Du S X *et al.* Phys. Rev. Lett. , 2006 , 97 : 156105

· 招生招聘 ·

中国科学院物理研究所 2008 年度人才招聘启事

中国科学院物理研究所是以凝聚态物理研究为主,包括凝聚态物理、光物理、原子分子物理、等离子体物理、理论物理等多学科的综合性科研机构。现将 2008 年度人才招聘计划公布如下,邀请有物理、化学、材料科学及相关领域技能的人才申请科研、技术职位。

一、招聘岗位

(一) 科研人才

从事超导、表面物理、磁学、光学物理、先进材料与结构分析(电子显微镜)、纳米物理与器件(真空物理)、极端条件物理、凝聚态理论与材料计算、软物质物理、固态量子信息与计算等学科的科学研究的科学研究。

(二) 技术人才

为本所科研人员的物理实验工作提供技术支持。

二、应聘材料

1. 个人简历;
2. 发表的代表性论文(复印件);
3. 推荐信。

三、联系方式

通讯地址 北京海淀区中关村南三街 8 号中国科学院物理研究所人事处(邮编:100080)

联系人:周明波;传真:(010)82649218;电话:(010)82648166;Email:zhoubm@iphy.ac.cn

· 物理新闻和动态 ·

超高能宇宙射线的谜团

宇宙射线是指来自于太空的质子和其他原子核。少量宇宙射线具有极高的能量,可以超过 10^{20} eV, 这比世界范围内最强大的粒子加速器所能达到的最高能量还大一亿倍。这些极高能量的宇宙射线的来源一直是一个谜团。最近,工作在阿根廷 Pierre Auger 天文台的科学家得出结论,这种高能射线极有可能来自于活跃的星系核(active galactic nuclei, AGN), 星系中心超大质量的黑洞为之提供了巨大的能量。相关的结果已正式发表在 Science 2007, 318: 938—943 上。

宇宙射线以近光速穿越星际空间来到地球,在与大气层撞击过程中产生大量次级粒子,次级粒子散布开来,到达地球表面时可遍布 40km^2 的面积,这种现象被称为大气雨(air shower)。由于宇宙射线在传播过程中,会与无处不在的宇宙背景辐射发生相互作用,同时也受到其他星体所产生的磁场干扰,而使其运动径迹发生偏转。但对于超高能宇宙射线,这些因素对其干扰甚小,因此能够准确地追踪其来源。换句话说,超高能宇宙射线为准确研究最剧烈活动的天体事件提供了一种手段。

位于阿根廷的 Pierre Auger 天文台是有 17 个国家共同出资兴建,总建设费用为 5 千 4 百万美元。共装配了 1600 个粒子探测器,平均间距为 1.5 km,共占地 3000km^2 。另外天文台还配备了 24 台特制的天文望远镜,用于记录大气雨所发出的荧光。自 2004 年 1 月投入使用以来,共记录到 77 例能量超过 4×10^{19} eV 的高能宇宙射线。把其中 27 例能量超过 5.7×10^{19} eV 的宇宙射线的来源标度出来后发现,它们的分布与距离较近的活跃星系核的关联度更高,例如人马座 A (Centaurus A)。对此, Pierre Auger 天文台的发言人 Watson 说:“这个结果开创了宇宙射线天文学的新时代,随着记录数据的增加,我们可以细致地研究单一的星系,可以说我们用宇宙射线代替光构建了一幅新的宇宙图像。”

(友宝 编译自 Physics News Update, 12 November 2007)