

# 通过单分子化学调控单个离子磁性\*

## ——单分子“手术”开启分子磁性“开关”

潘 栓 赵爱迪 杨金龙<sup>†</sup> 侯建国<sup>††</sup>

(中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家实验室 合肥 230026)

**摘要** 报道了如何通过改变单个磁性离子的化学环境来调控其自旋性质. 利用扫描隧道显微镜, 对吸附于 Au (111) 表面的单个钴酞菁分子进行化学修饰, 通过在针尖上施加一定的电压脉冲, 将分子配合体外层的 8 个氢原子“剪裁”掉, 使其与金衬底形成稳定的化学键合. 在这个新的人造分子结构中, 其中心钴离子的电子态在费米面上出现强烈的共振峰, 通过理论的模拟和分析, 发现出现这一共振峰的原因是, 脱氢和与衬底的化学结合使中心钴离子自旋性质发生改变, 从而导致了输运特性中近藤效应(Kondo effect)的出现.

**关键词** 物理化学, 近藤效应, 扫描隧道显微学, 钴酞菁

## Manipulating the magnetism of an adsorbed magnetic ion through its chemical bonding

PAN Shuan ZHAO Ai-Di YANG Jin-Long<sup>†</sup> HOU Jian-Guo<sup>††</sup>

(Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract** We have demonstrated that the Kondo effect exerted by a magnetic ion depends on its chemical environment. A cobalt phthalocyanine molecule adsorbed on an Au(111) surface exhibited no Kondo effect. Cutting away eight hydrogen atoms from the molecule with voltage pulses from a scanning tunneling microscope tip allowed the four lobes of this molecule to chemically bond to the gold substrate. We found that the localized spin was recovered in this artificial molecular structure, and a clear Kondo resonance was observed near the Fermi surface.

**Keywords** physical chemistry, Kondo effect, scanning tunneling microscopy, CoPc

近藤(Kondo)效应<sup>[1]</sup>源于局域的磁性杂质原子的自旋和传导电子的耦合作用, 在低于 Kondo 温度 ( $T_K$ ) 下会通过散射和共振的作用改变输运性质. 宏观物体中的 Kondo 效应指的是贵金属稀磁合金的低温电导反常现象, 其物理机制是低于 Kondo 温度 ( $T_K$ ) 下的局域磁性杂质的散射对输运性质的影响. 在微观体系中, Kondo 效应表现为低温下在磁性杂质的局域态密度的费米面附近出现尖锐的共振态. 过去关于 Kondo 效应的研究主要集中于样品中通过磁性杂质离子永久性地引入自旋, 近期的工作中也有通过改变量子点中的电荷因而改变其自旋状态的方法来控制 Kondo 效应<sup>[2,3]</sup>.

扫描隧道显微学(scanning tunneling microscop-

py, STM)及其谱学(scanning tunneling spectroscopy, STS)是利用扫描隧道显微镜研究表面纳米结构及其电子学属性的重要研究方法. 因为其空间分辨率高, 给出的为实空间信息, 研究手段多样, 近年来被应用于单原子或分子的操纵, 通过隧穿电子对分子的激发, 实现“切割”和“焊接”化学键或选择性地控制不同化学反应. 尽管这些单分子化学反应显示了扫描隧道显微镜的强大能力和单分子化学反应的广阔前景, 但要通过单个分子内部的局域化学反应改

\* 国家自然科学基金(批准号 50121202)资助项目  
2005-10-31 收到

<sup>†</sup> 通讯联系人. Email: jlyang@ustc.edu.cn

<sup>††</sup> 通讯联系人. Email: jghou@ustc.edu.cn

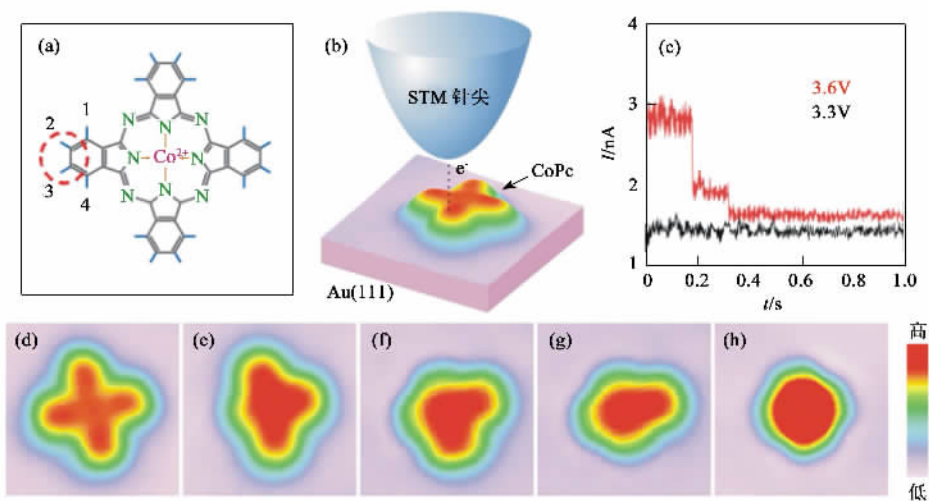


图1 利用 STM 针尖诱导的 CoPc 分子的脱氢过程 (a) CoPc 分子结构示意图, 其中每个瓣上 2 和 3 位置的 H 原子是在实验中被切掉的 H 原子 (b) STM 电流引起的脱氢过程示意图 (c) 两个不同电压脉冲相对的时间谱 (d) — (h) 脱氢过程中 CoPc 分子的 STM 图像

变和控制分子的物理性质, 从而实现重要的物理效应, 仍是非常必要而又十分具有挑战意义的难题。

钴酞菁 (cobalt phthalocyanine, CoPc) 分子是一种仅 1.3 nm 大小的共轭大环平面分子, 二价 Co 离子通过配位杂化相互作用被大环包围在分子中心 [图 1(a)]. 具有高度的对称性和稳定性, 它与人体内的血红素、植物体内的叶绿素具有非常相似的结构和性质, 在光电器件、生物技术等方面具有广泛和重要的应用与研究价值. 本文介绍了我们近期的研究工作进展, 通过精确而巧妙地将吸附于 Au(111) 表面的 CoPc 分子脱去最外围 8 个氢原子, 并且使其与 Au 衬底形成稳定的化学键合, 在这一新的人造分子结构中, 其中心 Co 离子的电子态在费米面上出现强烈的共振峰. 通过理论的模拟和分析, 我们发现这一共振峰为 Kondo 效应的出现的标志, 并且阐明了导致新的体系中 Kondo 效应出现的原因, 脱氢和与衬底的化学结合使分子的整体几何结构和电子结构发生改变, 从而改变了中心 Co 离子自旋性质, 恢复了原来由于吸附相互作用所导致消失的磁性<sup>[4]</sup>.

样品制备和实验均在低温超高真空扫描隧道显微镜的真空腔中进行, 本底压强低于  $1 \times 10^{-10}$  Torr ( $1 \text{ Torr} = 1.333 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). STM 和 STS 测量使用的是化学腐蚀的 W 针尖, 在扫描前经过真空氩离子束轰击以使其洁净. 实验所用的 Au 衬底是在云母表面的大约 180 nm 厚的 Au 膜. 先在真空中用氩离子束轰击, 再在 300°C 退火, 以得到洁净和原子级平整的

Au(111) 表面. 我们将 CoPc 固体粉末置于 Mo 坩埚内作为蒸发源, 利用电子束加热蒸发, 使少量的 CoPc 分子分散吸附于 Au(111) 表面, 覆盖度约为 0.02 层. 然后就可传入 STM 的扫描位置, 针尖和样品温度均可从 5 K 调节到 150 K. 实验中, 我们先用 STM 的恒流模式在较低的偏压和隧穿电流 ( $|V| < 2 \text{ V}$ ,  $I < 0.5 \text{ nA}$ ) 下, 对吸附于 Au(111) 表面平台上的单个 CoPc 分子成像. STM 拓扑像呈现与分子本身的对称性结构相符的四瓣形状 [图 1(a) 和 (d)]. 然后将 STM 针尖移到分子一个瓣的边缘, 暂时关闭反馈, 保持针尖高度不变, 并在针尖上施加一个正电压脉冲 [如图 1(b) 所示]. 在施加电压脉冲的同时我们测了隧道结的电流-时间谱. 图 1(c) 所示的为一典型的谱形, 电流值的两次突然下降分别指示了一个瓣端部苯环上的两个 H 原子的脱离过程 [图 1(a) 中 2, 3 两个位置的氢原子]. 实验中我们测得能使 H 原子脱离的电压阈值受到针尖形状的一定影响, 基本位于 3.3 V 到 3.5 V 之间.

通过 STM 的拓扑像可以看到在脱氢的过程中, CoPc 分子的 4 个瓣逐个消失的过程 [图 1(e) — (h) 所示]. 在完整的 CoPc 分子到 3 个瓣的氢原子脱去的分子的过程中, 分子中心的高度变化缓慢 (一共变化了约  $0.15 \text{ \AA}$ ). 当 4 个瓣的氢原子均被切掉, 形成最终的完全脱氢 CoPc (d-CoPc) 分子时 [图 1(h)], 分子中心的高度有明显的增加, 比最初高了大约  $0.8 \text{ \AA}$ . 这些变化表明, 分子的几何结构或分子的局域态密度的分布可能发生了强烈的变化. 而且,

在 Au(111)表面的 d-CoPc 分子难以用 STM 针尖操纵,显示出分子和衬底间比较强的相互作用。

我们用同一根针尖测得完整的 CoPc 分子和 d-CoPc 分子中间在费米能级附近的微分电导  $dI/dV$  谱[图 2(a)].在 5K 的温度下,对于完整的 CoPc 分子,在费米面以下约 150meV 的位置存在一个宽度约 260meV 的共振峰,这个峰即为 Co 离子的  $d_z^2$  轨道与衬底的杂化展宽所形成的共振隧穿峰.在 d-CoPc 分子的  $dI/dV$  谱中,这个峰则完全消失了.取而代之的是一个强烈的尖锐不对称的共振峰出现在费米面以下 ( $-6 \pm 3$ )meV 的位置,其宽度仅为约 50meV.随着测量位置远离 Co 离子,这个共振峰的幅度逐渐降低.在我们用同样方法脱氢过的不同 d-CoPc 分子中都得到了高度和宽度都差不多的共振峰.当整个系统温度从 5K 逐步提高到 150K, d-CoPc 的共振峰的峰值幅度降低了大约 4 倍[图 2(a)],但对完整的 CoPc 分子,  $d_z^2$  轨道共振隧穿峰幅度只变化了约 15%.

我们发现这一强烈共振峰的峰位,谱形,以及幅

度随温度的变化关系[图 2(b)和(c)],很有可能是 Kondo 效应出现的标志. Kondo 效应的一个显著特征就是在态密度的费米面上出现零偏压异常,并且随温度升高效应减弱.显示了 d-CoPc 分子在费米面附近的共振是 Kondo 效应.不同温度下的共振峰形都可以很好地符合 Fano 模型<sup>[5]</sup>,而 Fano 模型已被成功地用于表面 Kondo 系统,来解释局域磁性杂质和连续体之间的量子干涉效应<sup>[6,7]</sup>,这更进一步支持我们把这种共振归于 Kondo 效应的想法.在 5K 的温度下,用 Fano 模型拟合所有用不同针尖对不同分子所做的  $dI/dV$  谱,可以得到共振峰宽的平均值  $\Gamma = (49 \pm 5)$ meV[如图 2(b)].温度与峰宽的关系可以很好的用一近似公式拟合<sup>[8]</sup>:

$$\Gamma = 2\sqrt{(\pi k_B T)^2 + \chi(k_B T_K)^2},$$

其中  $T$  为测量温度.由这一公式可计算出 Kondo 温度  $T_K$  约为 208K.这个  $T_K$  值远高于以前报道的磁性原子或团簇在表面上的 Kondo 温度.

作为对比,我们同时还研究了另一种具有相同结构的分子 CuPc.与 CoPc 分子唯一不同的是,其中心为一无磁性的 Cu 离子.我们发现,吸附于 Au(111)表面的 CuPc 分子也可以用相同的方法脱氢并与衬底结合.但是在脱氢后的 CuPc 分子中,Cu 原子上测得的  $dI/dV$  谱费米面附近没有发现任何明显的共振峰.

为了定性地分析上面的实验结果,我们用第一性原理研究了吸附于 Au(111)表面的 CoPc 和 d-CoPc 分子结构和电子学性质.我们用一模型来研究这种吸附体系,考虑了 3 层每层 56 个 Au 原子的衬底以及 7 个原子层的真空[图 3(a)].分子和 Au 衬底间的距离大约为 3.0Å.衬底和分子间的相互作用明显地改变了 CoPc 分子的电子结构和磁性.在未吸附的 CoPc 分子中,Co 离子自旋向上和自旋向下的电子的态密度分布不同,占据态的填充电子数也不一样,因而具有磁矩,大小约为 1.09 玻尔磁矩( $\mu_B$ ).而如图 3(b)吸附体系中 Co 离子的自旋极化局域态密度(partial density of states, PDOS)所示,吸附后的 CoPc 分子,因分子和衬底的相互作用,自旋向上和自旋向下的电子态密度分布几乎一样,从而相抵消,使磁性消失,因而不会反映出 Kondo 效应.利用 Tersoff-Hamann 公式<sup>[9]</sup>对吸附于 Au(111)衬底上的 CoPc 分子理论模拟了它的 STM 图像[图 3(c)],与实验所得到的扫描图像[图 1(d)]中的主要特征符合得很好.

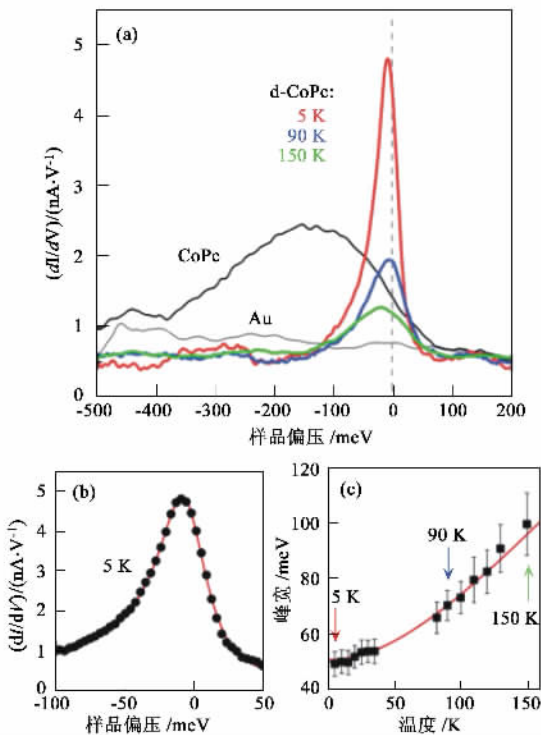


图 2 不同温度下 d-CoPc 分子的 Kondo 共振 (a)5K 温度下在 CoPc 分子中心测得的典型的  $dI/dV$  谱(黑线),5K,90K,150K 所测得的 d-CoPc 分子中心的  $dI/dV$  谱(彩线)(b)用 Fano 模型对 5K 温度下 Kondo 共振峰的拟合(红线),圆点为实验数据 (c)Kondo 共振峰宽与温度的拟合曲线

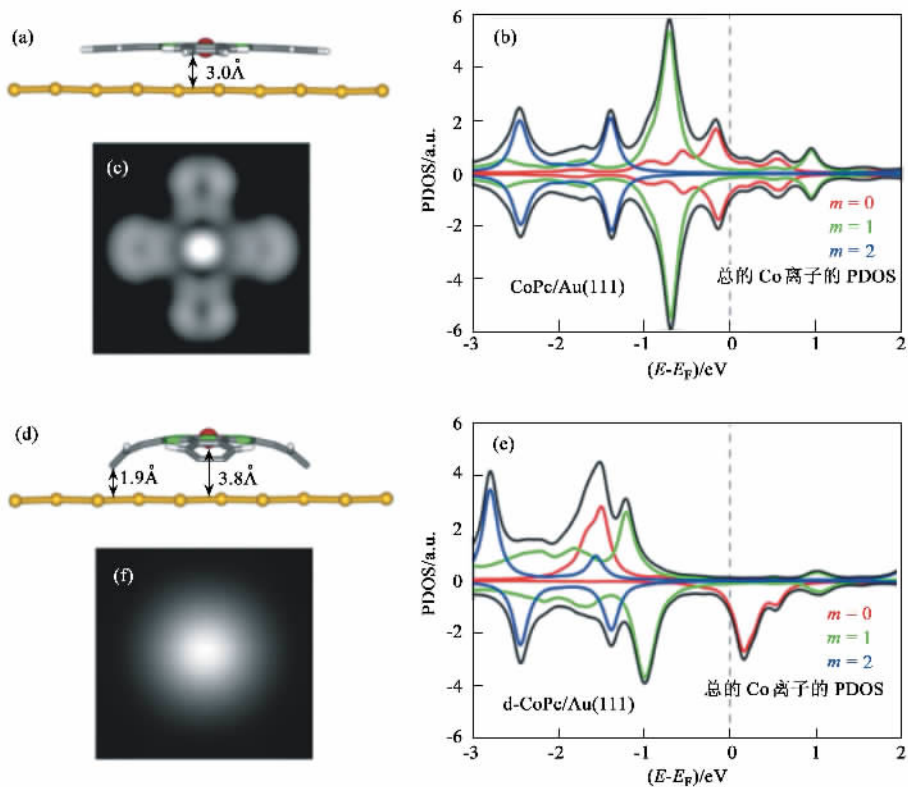


图3 吸附于 Au(111) 表面的 CoPc 分子及 d-CoPc 的几何及电子结构示意图 (a) CoPc/Au(111) 吸附模型的示意图 (b) 吸附于 Au(111) 表面的 CoPc 分子中 Co 离子的 PDOS (c) 模拟的吸附于 Au(111) 表面的 CoPc 分子的 STM 图像 (d) d-CoPc/Au(111) 吸附模型的示意图 (e) 吸附于 Au(111) 表面的 d-CoPc 分子中 Co 离子的 PDOS (f) 模拟的吸附于 Au(111) 表面的 d-CoPc 分子的 STM 图像

脱氢导致分子的结构有了显著的变化, Au(111) 表面的 d-CoPc 分子不再是平坦的结构[图 3 (d)]. 苯环外侧的 C 原子与 Au 衬底的距离约为 1.9 Å, 是较强的化学键的作用, 而中间 Co 离子和衬底间的距离有明显的增加, 约 3.8 Å (对于完整 CoPc 约为 3.0 Å). 更重要的是, 在 d-CoPc 分子吸附的体系中, 其中心 Co 离子自旋向上和自旋向下的电子态密度又像未吸附的 CoPc 那样不再相同[图 3 (e)], 因而重新具有磁矩, 使得在这种新的人造分子结构中, 其中心 Co 离子的电子态在费米面上出现强烈的共振峰, 显现出 Kondo 效应. 对 d-CoPc 的自旋极化态密度计算结果表明, 其中心 Co 离子的磁矩为 1.03 μB, 与自由 CoPc 分子中 Co 离子的磁矩非常接近. 理论模拟的 STM 图像为一大亮点[图 3 (f)] 和实验所测的图像一致[图 1 (h)].

以前的文献中报道过 Co/Au(111) 体系中  $T_K$  约为 75 K<sup>[7]</sup>. 为研究 d-CoPc/Au(111) 体系中较高的

Kondo 温度, 我们对比研究了其 PDOS 和 Au(111) 表面吸附的单个 Co 原子的 PDOS. 根据 Kondo 温度  $T_K$  的理论模型<sup>[10, 11]</sup>, 我们发现实验所观测到的高的 Kondo 温度与理论是定性符合的.

## 参 考 文 献

- [1] Hewson A C. The Kondo Problem to Heavy Fermions. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1997
- [2] Goldhaber-Gordon D *et al.* Nature, 1998, 391: 156
- [3] Cronenwett S M *et al.* Science, 1998, 281: 540
- [4] Zhao A D, Li Q X *et al.* Science, 2005, 309: 1542
- [5] Fano U. Phys. Rev., 1961, 124: 1866
- [6] Li J *et al.* Phys. Rev. Lett., 1998, 80: 2893
- [7] Madhavan V *et al.* Science, 1998, 280: 567
- [8] Nagaoka K *et al.* Phys. Rev. Lett., 2002, 88: 77205
- [9] Tersoff J, Hamann D R. Phys. Rev. B, 1985, 31: 805
- [10] újsághy O *et al.* Phys. Rev. Lett., 2000, 85: 2557
- [11] Lin H Q *et al.* Phys. Rev. B, 1988, 37: 1864