

氢原子吸附对金表面金属酞菁分子的吸附位置、自旋和手征性的调控

肖文德 刘立巍 杨锴 张礼智 宋博群 杜世萱 高鸿钧

Tuning the spin, chirality, and adsorption site of metal-phthalocyanine on Au(111) surface with hydrogen atoms

Xiao Wen-De Liu Li-Wei Yang Kai Zhang Li-Zhi Song Bo-Qun Du Shi-Xuan Gao Hong-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 076802 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.076802

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.076802>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

α -碳锗炔稳定性及性质模拟

Molecular dynamics study on the stability and properties of α -Cgeyne

物理学报.2014, 63(20): 207303 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.207303>

La, Ce, Nd 掺杂对单层 MoS₂ 电子结构的影响

Effects of La, Ce and Nd doping on the electronic structure of monolayer MoS₂

物理学报.2014, 63(6): 067301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.067301>

InGaAs 薄膜表面的粗糙化过程

Roughening and pre-roughening processes on InGaAs surface

物理学报.2013, 62(3): 036802 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.036802>

锰的硅化物薄膜在 Si(100)-2 \times 1 表面生长的 STM 研究

STM study of growth of manganese silicide thin films on a Si(100)-2 \times 1 surface

物理学报.2012, 61(6): 066801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.066801>

有机发光二极管的光致磁电导效应

Light-induced magnetoconductance effect in organic light-emitting diodes

物理学报.2012, 61(18): 187305 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.187305>

专题: 表面低维结构的电子态调控

编者按 材料的表面与界面是各种物理化学过程发生的载体. 表面科学正是以表面界面为研究平台, 借助原子分子尺度上的精密观测, 建立对这些物理化学过程微观机理的理解, 从而给出有效的人工调控方法. 同时, 材料表面与界面上形成的低维电子体系显现出丰富的量子现象, 直接构成功能电子器件的结构单元. 基于传统半导体界面能带结构的设计, 人们实现了对电荷自由度的控制, 导致电子工业的繁荣发展. 就基础研究而言, 今天的表面科学仍然充满了挑战与机会. 首先是表面低维结构制备的精确控制问题, 这是微电子器件进一步小型化和集成化的基本支撑. 其次是在表面界面上, 对称性破缺、维度降低和空间限域效应诱导新奇物理现象的机理问题, 这是新概念电子器件研发的理论基础. 而从技术层面而言, 发展低维结构的可靠制备及其高分辨率观测方法, 也仍然是表面科学的重要任务.

本刊特组织“表面低维结构的电子态调控”专题, 从单个功能分子、有机半导体薄膜、二维原子晶体、拓扑绝缘体和复杂过渡金属氧化物薄膜的制备及其电子态与集体激发行为的调控等方面, 介绍该领域的发展现状和最新的研究成果. 我们相信, 通过对表面低维结构电子态调控的深入研究, 有望导致凝聚态物理基础研究的重要突破, 也将推动电子信息产业的跨越式发展.

(客座编辑: 中国科学院物理研究所 郭建东)

氢原子吸附对金表面金属酞菁分子的吸附位置、自旋和手征性的调控*

肖文德[†] 刘立巍 杨锴 张礼智 宋博群 杜世萱 高鸿钧[‡]

(中国科学院物理研究所, 纳米物理与器件实验室, 北京 100190)

(2015年1月12日收到; 2015年2月6日收到修改稿)

实现单个功能有机分子构型、电子结构和自旋态的可逆调控, 是未来分子电子学和分子自旋电子学应用的关键. 近年来, 我们利用极低温强磁场超高真空扫描隧道显微镜系统, 结合第一性原理计算, 系统研究了氢原子吸附对金表面吸附的金属酞菁分子的自旋、手性和吸附位置的调控. 通过将金表面吸附的酞菁锰分子暴露于氢气或氢原子环境, 使得分子中心的磁性离子吸附单个氢原子, 从而实现了体系近藤效应由“开”到“关”的转变. 基于密度泛函理论的第一性原理计算表明, 氢原子吸附使得锰离子3d轨道内的电荷重排导致了分子的自旋由3/2降为1; 同时分子与金基底的间距增大, 使得近藤效应消失. 通过施加局域电压脉冲或者给样品加热, 可以实现单个或所有分子脱氢, 从而恢复体系的自旋态和近藤效应. 氢原子吸附还导致分子的优先吸附位置从金表面的面心立方堆垛区域变成了六角密排堆垛区域. 三个氢原子吸附于同一酞菁锰分子上, 可导致分子对称性的降低及分子镜面对称轴与金基底镜面对称轴的偏离, 从而导致手征性的出现. 这种分子吸附结构的手征性, 导致分子轨道也呈现出手征性. 这项工作为金属酞菁未来在分子电子学、自旋电子学、气体传感器等方面的应用提供了新思路.

关键词: 扫描隧道显微镜, 金属酞菁, 自旋态, 手征性

PACS: 68.37.Ef, 73.61.Ph, 73.22.-f, 71.27.+a

DOI: 10.7498/aps.64.076802

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: 2009CB929103, 2011CB921702)和国家自然科学基金(批准号: 20973196, 10834011, 60921092)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wdxiao@iphy.ac.cn

[‡] 通信作者. E-mail: hjgao@iphy.ac.cn

1 引言

经过几十年的飞速发展, 基于传统半导体晶体管的集成电路技术遵循莫尔定律, 日益接近其物理极限, 器件的尺寸、功耗、性能等都面临新的挑战. 分子电子学, 即利用单个功能分子为核心构建电子元件, 使其具备存储、逻辑和运算功能, 用以取代传统半导体器件中的晶体管构筑电路, 有望超越莫尔定律, 成为下一代微电子学的发展方向^[1-3]. 而且, 不同于传统半导体器件中的晶体管主要由电场调控实现逻辑和运算功能, 在分子电子学器件中, 可充分利用功能分子独特的物理、化学特性, 通过力、热、电、光、磁、化学等外界参量实现器件的输运、光电、自旋、机械运动等特性的多自由度调控, 从而发展出具有新思想、新概念、复合功能的分子电子学、自旋电子学、传感器等器件^[1-3]. 因此, 在单分子水平实现对分子的结构、手征性、电子态、自旋态、输运等物性的可逆操控成为近年来纳米科学的研究热点.

扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscopy, STM)因其具有原子级的实空间分辨率^[4], 可通过扫描隧道谱(scanning tunneling spectroscopy, STS)测量样品局域电子态密度, 原子/分子操纵能力等强大功能, 被广泛用于单分子物性调控的研究. 在众多有机功能分子中, 金属酞菁(metal phthalocyanine, MPc, M=Co, Fe, Mn, Sn等)类分子及其衍生物吸引了研究者的广泛关注. MPc类分子的核心部分由碳、氮原子交替连接组成的平面环状配体与中心金属离子通过配位键结合而成(见图1(a)), 分子结构稳定且易于进行化学修饰. 含有不同中心金属离子的分子, 其电子结构和自旋态也不同^[5], 展现出丰富的可调节性. 正是由于MPc类分子具有这些优异的物理、化学特性, 在分子电子学、自旋电子学和传感器等领域有着诱人的应用前景, 因而近年来国际上许多研究小组利用STM在单分子水平开展了对MPc类分子的自组装结构、电子态和自旋态的调控研究, 取得了一些重大进展. 例如, 中国科学技术大学侯建国研究组发现, 通过分子骨架的脱氢可将吸附于金表面的CoPc分子与基底脱耦, 从而恢复分子的自旋, 并观察到近藤共振峰(Kondo resonance)的出现^[6]; 清华大学薛其坤研究组发现, 由于量子尺寸效应, 铅薄膜的电子态密度随薄膜厚度发生振荡, 从而

调制吸附其上的MnPc分子的近藤效应(Kondo effect)^[7]; 中国科学院物理研究所高鸿钧研究组发现, 金表面不同吸附构型的FePc分子, 其近藤共振峰形状和对应的近藤温度(Kondo temperature)不同^[8]; 德国基尔大学Berndt研究组发现, 可利用STM针尖施加局域电压脉冲, 使得SnPc分子中心的Sn离子位于分子骨架平面之上或之下, 从而调控SnPc分子的电子态^[9]. 但是, 当前对MPc类分子电子态和自旋态的操控大多不可逆, 或者不能同时实现对分子电子态或自旋态的集体操控, 调控效率低下.

近几年来, 我们针对这些重要问题开展了系统的研究, 取得了一些重要进展. 我们发现可以通过氢原子吸附/脱附的方法, 实现单个或集体MnPc分子电子态、自旋态和近藤效应的可逆转变^[10]. 此外, 氢原子吸附/脱附还可调控MnPc分子在金表面的吸附位置及手征性(chirality)^[11,12], 进而调控分子电子结构的手征性^[12]. 这些工作为未来基于MPc类分子的分子电子学、自旋电子学和气体传感器等方面的应用提供了新思路. 本文将对相关工作进行介绍和评述.

2 实验系统及方法

所有实验均利用一台超高真空极低温强磁场STM系统完成(Unisoku). 系统本底气压为 1×10^{-10} mbar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$). 原子级清洁、平整的Au(111)表面由反复氩离子溅射和高温退火(至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$)处理得到. MnPc分子(Sigma-Aldrich, 97% purity)经过温度梯度法提纯后装入分子束蒸发源坩埚中, 在超高真空腔中在蒸发温度($\sim 330 \text{ }^\circ\text{C}$)下充分除气. 沉积MnPc分子时Au(111)基底保持室温. 一个单层(monolayer, ML)的分子沉积量, 指MnPc分子密排覆盖满整个Au(111)表面, 并由STM实验校正. 除变温实验外, 所有STM/STS测量均在低温(4.2 K或0.4 K)下进行. STM图像均为用电化学腐蚀法制备的钨针尖在恒流模式获得, 扫描偏压施加在样品上. 所有 dI/dV 谱均利用锁相放大技术采集所得.

基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的第一性原理计算采用了Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)代码、Perdew-Wang 91交换关联能和超软赝势^[13,14]. 波函数在平面波基组上展开, 动能截断为400 eV; 金基底选用三层

7×8 的原胞, 真空层选为 20 \AA . 在结构优化的过程中, 除最底层金原子坐标固定外, 吸附分子和其他两层基底在结构优化中完全放开, 原子受到的作用力的收敛阈值为 0.01 eV/\AA . 考虑到计算的效率, 只使用单个 Γ 点对布里渊区进行积分.

3 MnPc 在 Au(111) 表面吸附结构和位置的调控

清洁平整的 Au(111) 表面呈现特殊的 $22 \times \sqrt{3}$ 鱼骨形重构条纹^[15]. 沉积 0.05 单层 MnPc 分子到 Au(111) 表面后, STM 图像显示 MnPc 分子首先占满 Au(111) 表面转角 (elbow) 位置, 并分散占据面心立方 (faced-center cubic, fcc) 堆垛区域 (见图 1(b)), 与以往的报道一致^[16]. 每个 MnPc 分子呈现十字形结构, 与分子的 D_{4h} 对称性一致, 说明

分子是平躺于基底吸附. 十字形结构中心为明亮的突起, 说明 Mn 离子的表观高度高于分子骨架. 这是由于 Mn 离子的 3d 轨道位于费米能级附近, 对 STM 隧穿电流贡献较大造成的, 与 FePc, CoPc 等分子在固体表面的吸附行为相似^[6,8,17-19]. DFT 计算表明孤立的 MnPc 分子具有三个未配对电子, 其自旋为 $S = 3/2$. 吸附在 Au(111) 表面后, 分子与基底的作用较弱, 分子的电子结构未发生明显改变, 分子的自旋仍为 $S = 3/2$. 将此样品在室温下通入氢气 30 Langmuir 后, STM 实验发现所有 MnPc 分子仍然保持十字形结构, 但是一些分子中心变成了暗的凹陷, 表明分子中心的表观高度低于分子骨架. 通入氢气 100 Langmuir 后, 所有分子中心都变成了暗的凹陷, 如图 1(c) 所示.

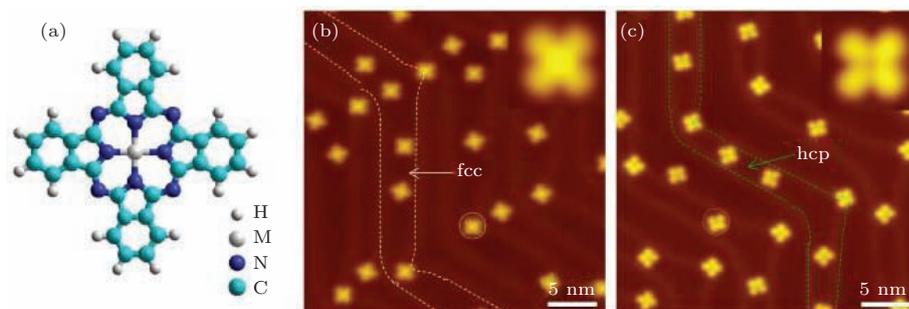


图 1 (a) 金属酞菁分子结构模型; (b) 氢原子吸附前 MnPc 分子的 STM 形貌图 (插图为单分子高分辨率图像, 显示分子中心为明亮的突起. 红色虚线内为 Au(111) 表面 fcc 区域); (c) 氢原子吸附后 MnPc 分子的 STM 形貌图 (插图为单分子高分辨率图像, 显示分子中心为暗的凹陷. 绿色虚线内为 Au(111) 表面 hcp 区域)

为了找出导致 MnPc 分子中心由亮的突起转变为暗的凹陷的物理起源, 我们做了一系列实验, 最终发现这一明暗转变是由于分子中心 Mn 离子上吸附了一个氢原子引起的. 首先, 我们发现 MnPc 分子中心的明暗转变是可逆的. 通过 STM 针尖在暗的 MnPc 分子中心上施加正电压脉冲 (例如, 约 2 V、持续 1 s), 可将单个分子中心由暗点变成亮点. 或者, 也可以通过将样品加热的方式, 将所有分子的中心由暗变亮. 这些实验现象表明分子中心吸附了某种外来原子或分子, 即氢原子或氢分子. 其次, 将样品保持在 4.2 K 下通入氢气 1000 Langmuir 后, STM 实验表明 MnPc 分子中心仍然呈现明亮的突起. 在 MnPc 分子周围, 可以观察到周期为 0.38 nm 的有序点阵, 这与固态氢 (111) 面晶体结构一致^[20-22]. 这些现象说明氢气分子与 MnPc 分子间作用很弱, MnPc 分子中心变暗不可能是由

于吸附氢气分子导致的. 再次, 实验发现, 为了将外来吸附物脱附, 需要施加的正电压脉冲最少为 1.28 V. 这说明吸附物与 MnPc 分子的相互作用较强, 应为化学吸附而非物理吸附. 因此吸附物不可能是氢气分子而应是氢原子. 最后, 我们在不同温度下 (80—300 K) 对样品通入氢气或者氢原子. 结果发现, 当通入氢气时, 只有在样品温度高于 120 K 时 MnPc 分子中心才会变暗; 而当通入氢原子时, 即使样品温度为 80 K, MnPc 分子中心也会变暗. 这些实验结果充分证明, MnPc 分子中心由亮点变成暗点, 是由于分子中心 Mn 离子吸附了一个氢原子引起的. 因此我们将吸附氢原子后中心变暗的分子标记为 H-MnPc 分子.

实验还发现 MnPc 分子首先占据 Au(111) 表面 $22 \times \sqrt{3}$ 鱼骨形重构条纹转角位置. 转角位置被完全占满后, MnPc 分子将优先吸附在 fcc 区

域, 而六角密堆 (hexagonal close-packing, hcp) 区域则完全没有分子吸附, 如图 1(b) 所示. 吸附氢原子后, 所有 MnPc 分子转变成了 H-MnPc 分子. 此时, 转角位置仍然被分子占据, 但是其他 H-MnPc 分子优先吸附在 hcp 区域, 而 fcc 区域则完全没有分子吸附, 如图 1(c) 所示. 在以往的研究中发现, 多种分子 (如, C₆₀, nitronaphtalene, FePc, TTF 等) 都优先吸附在 fcc 区域^[23-26], 并将这一现象归结为 Au(111) 表面 fcc 区域比 hcp 区域的电子势更高, 因而分子的吸附能更大, 从而吸附更稳定. 但是, 这种说法显然解释不了 MnPc 与 H-MnPc 分子不同的优先吸附位置. 我们的理论计算表明, MnPc 与 H-MnPc 分子在费米能级附近的态密度不同: MnPc 分子 d_z² 轨道有电子填充, 而 H-MnPc 分子则几乎没有. 分子轨道的这些差异使其与基底的相互作用不同, 并可能导致不同的选择性吸附行为. 目前, 这一奇特吸附行为的物理根源仍不清楚, 还需要更深入细致的理论和计算研究.

4 MnPc/Au(111) 体系自旋态和近藤效应的调控

氢原子吸附不仅导致 MnPc 分子形貌发生变化, 而且直接改变了 MnPc/Au(111) 体系的电子态. 我们在 4.2 K 下测量了 MnPc 和 H-MnPc 分子中心的 dI/dV 谱, 如图 2(a) 所示. 对于 MnPc 分子, 其 dI/dV 谱在费米能级附近呈现明显的台阶状异常. 根据其形状和位置, 我们推断这是由于 Mn 离子的自旋和基底传导电子的耦合作用导致的近藤效应. 对于 H-MnPc, 其 dI/dV 谱在费米能级附近表现为没有特征的平缓曲线, 说明在此温度下近藤效应消失了. 通过 STM 针尖施加电压脉冲使氢原子脱附, 可得到与原始 MnPc 分子一致的 dI/dV 谱, 表明脱氢后分子恢复了原始的电子态. 因此, 我们通过氢原子吸附/脱附, 实现了 MnPc/Au(111) 体系电子态和近藤效应的可逆调控.

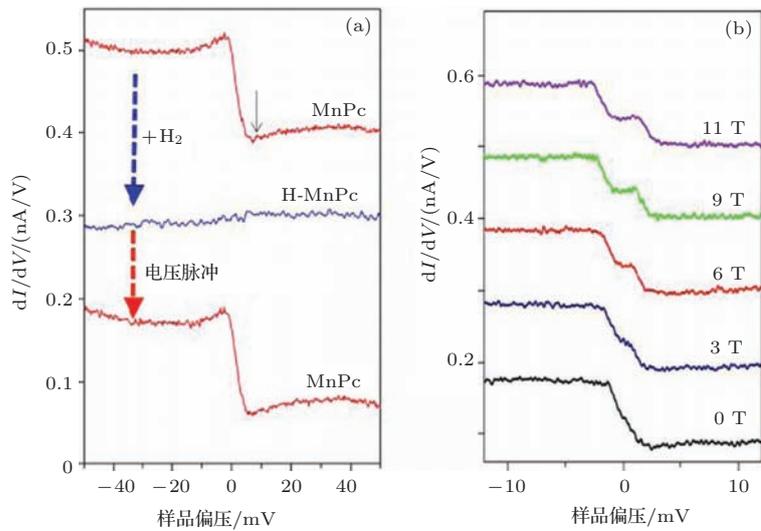


图 2 (a) 吸氢和脱氢对 MnPc 分子中心 dI/dV 谱的影响; (b) MnPc 分子中心 dI/dV 谱随外加磁场的变化

近藤效应的典型特征就是近藤共振峰随温度的变化及其在磁场下的塞曼劈裂 (Zeeman splitting). 为了证实 MnPc/Au(111) 体系局域电子态在费米能级附近的台阶状特征为近藤共振峰, 我们测量了 MnPc 分子 dI/dV 谱随温度和外加磁场的变化. 为了减小热展宽, 提高 dI/dV 谱能量分辨率, 我们将样品温度降到 0.4 K, 并施加垂直于样品表面的强磁场, 测量了不同磁场下 MnPc 分子 dI/dV 谱, 如图 2(b) 所示. 正如我们预料, dI/dV

谱中费米能级附近台阶状特征在费米能级处发生了劈裂, 与近藤共振峰磁场下发生塞曼劈裂的物理图像一致. 另一方面, 我们也在不同温度下测量了 MnPc 分子的 dI/dV 谱. 实验发现, 单个 MnPc 分子在 20 K 左右就会在 Au(111) 表面因热扩散而无法稳定地进行 STM 成像和 dI/dV 谱测量. 但是, 整层 MnPc 分子由于形成密排结构, 即使在室温下也可以稳定地进行成像和 dI/dV 谱测量. 并且, 由于 MnPc 分子间主要是较弱的范德华作用, 对

dI/dV 谱的影响可以忽略不计, 因而相同实验条件下在整层 MnPc 分子中心测量的 dI/dV 谱与单个分子的 dI/dV 谱没有显著的差别. 因此, 我们在 77 K 下在整层 MnPc 分子中心测量了 dI/dV 谱, 发现其费米能级附近呈现没有特征的平缓曲线, 说明近藤效应在此温度下消失了, 体系的近藤温度低于 77 K. 实际上, 利用法诺 (Fano) 函数拟合在 MnPc 单分子上测量的台阶状近藤共振峰 [27], 给出 MnPc/Au(111) 体系的近藤温度 $T_k = 60$ K, 与在 77 K 下的测量结果显示近藤效应消失是一致的.

为了深入理解吸附氢原子导致的 MnPc 形貌和近藤效应的变化, 我们理论计算了氢原子吸附前后 MnPc/Au(111) 体系的结构和电子态. 理论计算优化后得到 H-MnPc 在 Au(111) 表面的稳定构型为氢原子吸附于 Mn 离子正上方. 图 3 (a) 给出了

基于 Tersoff-Hamann 近似计算模拟的 MnPc 和 H-MnPc 分子的 STM 图像 [28]. 从中可以看出, MnPc 分子中心的 Mn 离子相对于分子骨架更亮一些, 与实验所得的 STM 图像一致, 证实了 STM 图像分子中心的明亮突起确实来自 Mn 离子在费米能级附近的 3d 轨道. 在分子中心 Mn 离子的正上方吸附了一个氢原子后, 计算模拟的 STM 图像显示, 分子中心变成了相对于分子骨架更暗的凹陷, 与实验结果一致. 计算得到的氢原子与 MnPc 分子的吸附能为 1.75 eV, 与实验中为了脱附氢原子所需施加的电压脉冲数值大致相当, 表明氢原子是化学吸附在分子上. 另外, 吸附氢原子后 MnPc 分子平面与金基底的垂直距离相对于氢原子吸附前增加了 ~ 1 Å, 导致 Mn 离子的局域磁矩与基底自由电子之间的耦合明显减弱.

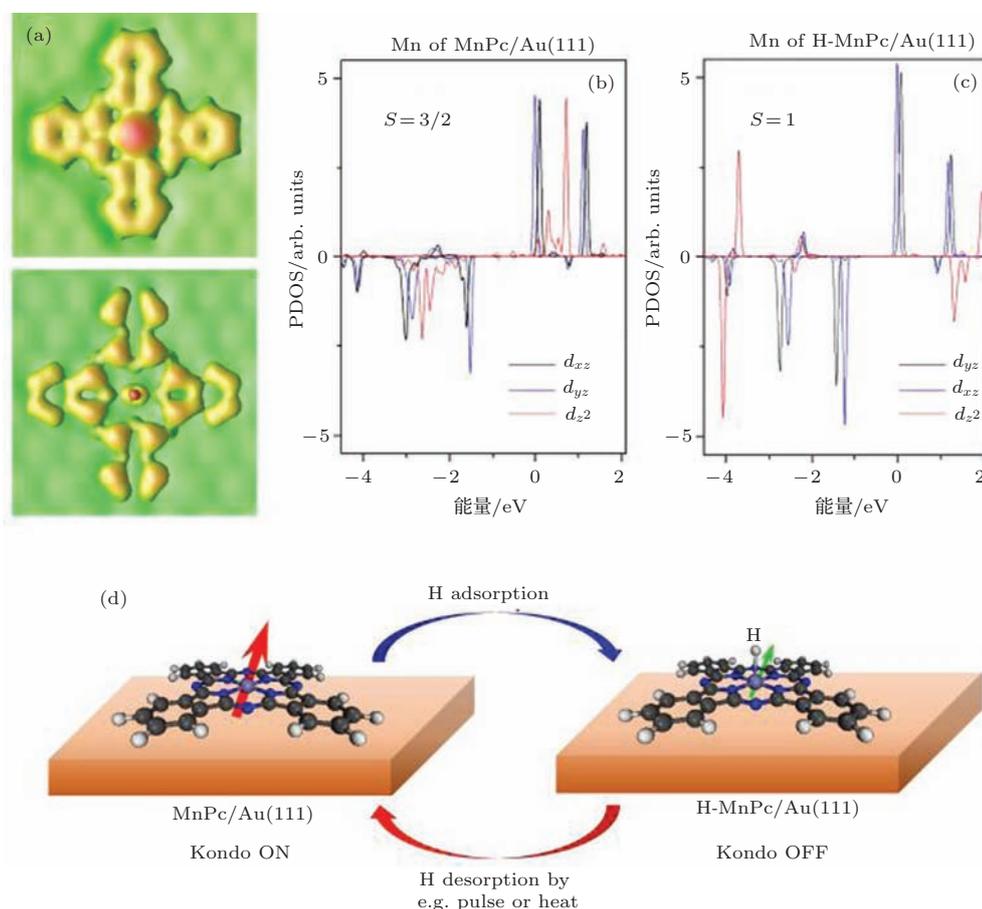


图 3 (a) 计算模拟的氢原子吸附前后 MnPc 分子 STM 图像; (b), (c) 计算得到的氢原子吸附前后 MnPc 分子中心 Mn 离子 d_{xz} , d_{yz} 和 d_z^2 轨道的投影态密度; (d) 通过氢原子吸附/脱附实现 MnPc/Au(111) 体系自旋态和近藤效应调控的示意图

我们还计算了氢原子吸附前后 MnPc 分子电子结构的变化. 图 3 (b), (c) 分别展示了 MnPc 和 H-MnPc 分子 d_{xz} , d_{yz} 和 d_z^2 三个轨道的投影电子态密度. 我们发现, 尽管氢原子吸附在 Mn 离子上

贡献了一个电子, 但 Mn 离子的总电子数几乎没有改变. 然而, d_{xz} , d_{yz} 和 d_z^2 三个轨道的态密度发生了很大改变, 且总自旋由 $3/2$ 降为 1 . 因此, Mn 离子自旋的减小来源于 d 轨道电子的重新排布.

我们知道近藤温度 $T_K \propto \exp(-1/\rho J)$ [29], 其中 ρ 和 J 分别表示传导电子的态密度和传导电子与局域磁矩交换耦合作用的强弱. 耦合作用 J 的减小会导致近藤温度 T_K 的降低. 如果实验中样品温度高于 T_K , 就观察不到近藤效应. 在我们的实验中, 氢原子吸附导致 MnPc/Au(111) 体系的近藤效应消失, 其物理根源是由于氢原子吸附导致 Mn 离子局域磁矩的减小, 以及分子平面与金基底间的距离增大进而分子磁矩与基底传导电子作用减弱共同造成的. 图 3 (d) 展示了利用氢原子吸附/脱附, 实现 MnPc/Au(111) 体系自旋态和近藤效应可逆调控的示意图.

前面指出利用氢原子吸附/脱附可以实现 MnPc/Au(111) 体系的近藤效应和自旋态的可逆调控. 如果将氢原子吸附前后 MnPc/Au(111) 体系的状态分别看成“1”和“0”态, 那么我们就可以利用 STM 的单分子操纵能力, 在单分子水平实现信息存储. 我们根据 MnPc 分子优先吸附在 Au(111) 表面 $22 \times \sqrt{3}$ 鱼骨形重构条纹转角位置的特点, 精确控制分子沉积量, 使 MnPc 刚好占满转角位置. 由于转角呈周期结构, MnPc 分子以重构条纹为模板也自组装成规则的阵列. 将样品在室温下暴露

于氢气气氛后, 所有 MnPc 分子都因吸附氢原子而转变为 H-MnPc, 即所有分子都初始化为“0”状态. 此时, 所有分子中心在 STM 图像中均呈现暗的凹陷, 费米能级处 dI/dV 图像无任何特征, 显示近藤共振峰的消失, 如图 4 (a) 所示. 利用 STM 针尖给特定分子施加电压脉冲, 使其从 H-MnPc 转变为 MnPc, 对应分子状态从“0”转变为“1”, 即实现了一比特 (bit) 信息的“写入”操作. 这时, 仅已进行信息写入的分子中心呈现明亮的突起, 其费米能级处 dI/dV 图像也呈现亮点, 对应近藤共振峰的出现. 图 4 (b) 展示了我们用 STM 针尖写入的 V 形图案. 通过再次将样品暴露于氢气气氛后, 我们可以使所有的分子恢复到“0”状态, 从而擦除所有信息. 对于整层 MnPc 分子在 Au(111) 表面密排而成的阵列, 同样可以通过氢原子吸附/脱附实现 MnPc/Au(111) 体系的近藤效应和自旋态的可逆调控, 因而也可以在单分子水平实现信息存储. 图 4 (c) 以一个 4×4 分子阵列为例进行了若干个 H-MnPc 分子的选择性脱氢. 由于分子间距为 1.4 nm, 利用该分子阵列进行信息存储, 每比特的尺度仅为 1.96 nm^2 , 信息存储密度高达 280 TB/in^2 ($1 \text{ in} = 2.54 \text{ cm}$).

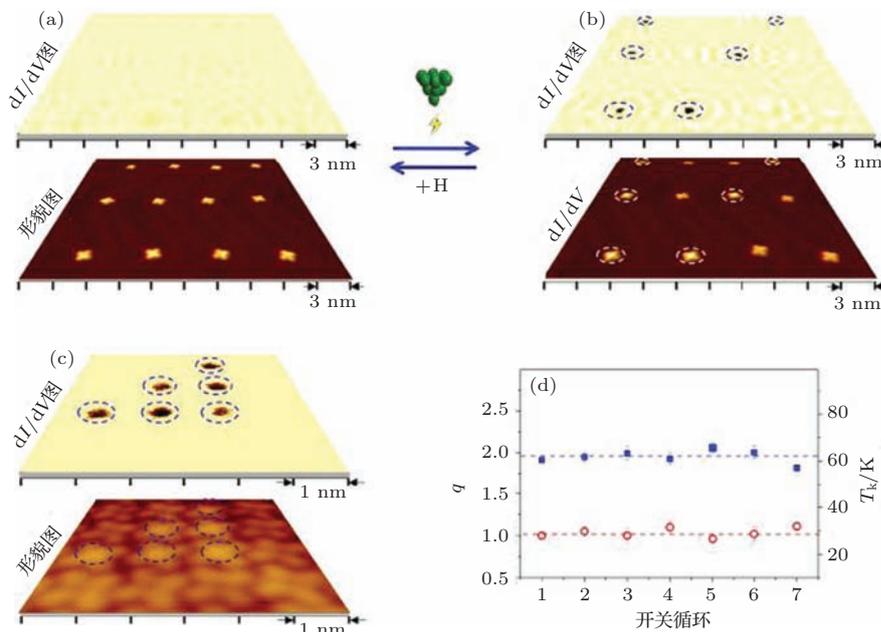


图 4 利用氢原子吸附/脱附调控 MnPc/Au(111) 的近藤效应开关, 从而实现信息储存 (a) H-MnPc 分子阵列的 dI/dV 图像和 STM 形貌图像; (b) 通过施加电压脉冲将部分 H-MnPc 选择性地转变为 MnPc 后, 分子阵列的 dI/dV 图像和 STM 形貌图像; (c) 通过施加电压脉冲将整层 H-MnPc 分子的部分分子选择性地转变为 MnPc 后, 分子阵列的 dI/dV 图像和 STM 形貌图像; (d) 经过多次信息写入和擦除 MnPc/Au(111) 体系近藤效应的 q 和 T_K 保持稳定

反复开关性能是信息存储单元的另一个重要参数. 我们对 MnPc 分子反复进行氢原子吸附、脱附实验, 并对测量的 MnPc 分子的近藤共振峰按照法诺函数拟合^[27], 得到每一次循环的代表性 T_K 和形状因子 q , 典型的值为 $T_K \sim 61.9 \pm 2.7$ K, q 为 -1.03 ± 0.05 . 图 4(d) 给出了多次循环的 T_K 和 q , 其值随开关循环保持稳定, 证明信息比特可以反复使用.

5 MnPc 在 Au(111) 表面吸附构型和电子结构的手征性调控

MnPc 分子不仅可以吸附一个氢原子, 也可能吸附多个氢原子. 我们将大约 0.01 单层 MnPc 分子沉积到 Au(111) 表面, 并在室温下通入 600 Langmuir 氢气. STM 图像显示有三种不同的分子结构, 如图 5(a) 所示. 如前文所述, 呈十字形结构且中心为明亮的突起的分子为 MnPc; 呈十字形结构且中心为暗的凹陷的为吸附了一个氢原子的分子, 即 H-MnPc. 除此之外, 还有一种分子呈蝴蝶状, 且仅有二重对称性. 并且, 这种分子的 STM 图像与扫描参数有关: 在相同偏压下, 隧穿电流较小时其 STM 图像与 H-MnPc 相似, 但在隧穿电流较大时其 STM 图像与 H-MnPc 明显不同, 如图 5(a) 所示. 我们通过实验和理论计算发现(见下文), 这种分子实际上是吸附了三个氢原子的 MnPc 分子, 即除了分子中心 Mn 离子正上方吸附了一个氢原子外, 在其 C-N 环外侧的两个相对的 N 原子上各吸附了一个氢原子. 因此, 我们将这种蝴蝶状分子记为 H₃-MnPc.

为了澄清这种蝴蝶状分子的具体结构, 我们进行了一系列实验. 我们首先确认了此分子结构的出现仅与氢气有关, 而与其他气体(如, O₂ 或 CO)或杂质无关. 然后, 我们利用 STM 针尖对这种蝴蝶状分子进行原子/分子操纵, 发现施加 1.15 V 正电压脉冲, 可将这种分子首先脱氢变成 H-MnPc 分子, 此时可观察到隧穿电流的跳变(见图 5(c) 插图); 再次施加 1.75 V 正电压脉冲可进一步脱氢变成 MnPc 分子, 如图 5(b) 所示. 这说明每个蝴蝶状分子至少吸附了两个或更多氢原子. 我们在固定电压 (1.15 V) 不同隧穿电流下先后将 178 个蝴蝶状分子成功地脱氢转变为 H-MnPc 分子. 根据隧穿电流的保持时间, 可计算出特定隧穿电流下的转变

率. 我们发现转变率 R 与隧穿电流 I 呈指数关系, 即 $R \propto I^N$, 其中 $N = 1.03 \pm 0.01$, 如图 5(c) 所示. N 值近似为 1, 说明这一脱氢过程是单电子过程. 考虑到蝴蝶状分子呈二重对称性, 那么其只可能吸附了两个或三个氢原子. 理论计算表明, MnPc 分子吸附两个氢原子的结构是不稳定的, 系统优化后两个氢原子将形成 H₂ 分子并脱附. 因此, 蝴蝶状分子可确定为 H₃-MnPc, 其中分子中心 Mn 离子正上方吸附了一个氢原子, 在其 C-N 环外侧的两个相对的 N 原子上各吸附了一个氢原子. 理论计算表明, 这种分子结构的确是稳定的, 其最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 位于费米能级以上 0.12 eV.

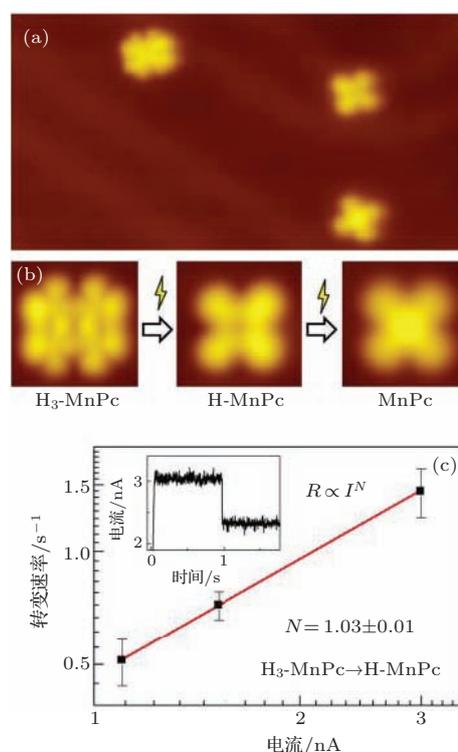


图 5 (a) 将 MnPc/Au(111) 暴露在氢气气氛后, STM 图像 (17 nm×9 nm) 显示有三种不同的分子; (b) 通过施加电压脉冲, 将一个 H₃-MnPc 分子两步脱氢得到 H-MnPc 和 MnPc 分子的 STM 图像 (2.1 nm×2.1 nm); (c) 施加固定电压 1.15 V, 将 H₃-MnPc 脱氢转变为 H-MnPc 的转变率随隧穿电流的变化曲线 (插图为隧穿电流随时间的变化曲线, 其中电流跳变表明分子发生了脱氢)

孤立的 MnPc 分子具有 D_{4h} 对称性, 因而无手征性. 吸附在 Au(111) 表面后, 分子的镜面对称轴与 Au(111) 表面的镜面对称轴 ($\langle 11\bar{2} \rangle$ 和 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向) 重合, MnPc/Au(111) 体系的对称性降低为 C_{2v} , 因而仍然无手征性, 如图 6(a) 所示. 吸附一个氢原子后, 因为氢原子吸附在分子中心 Mn 离子的正

上方, 所以H-MnPc/Au(111) 体系的对称性仍为 C_{2V} , 因而仍然无手征性, 如图 6 (b) 所示. 对于 H_3 -MnPc 分子, 在其 C-N 环外侧的两个相对的 N 原子上各吸附了一个氢原子, 因此分子本身的对称性仍为 C_{2V} , 因而没有手征性. 但是, 计算表明其 Mn 离子位于 Au(111) 表面的桥位(两个相邻金原子之间), 并且其沿 Mn-N 方向的镜面对称轴与 Au(111) 表面的镜面对称轴 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 有 15° 夹角, 如图 6 (c) 所示. 因此, H_3 -MnPc/Au(111) 体系不再有镜面对称性, 即体系呈现手征性, 如图 6 (d) 所示. 我们通过氢原子吸附, 实现了 MnPc/Au(111) 体系的手征性的调控.

H_3 -MnPc 分子与 H-MnPc 分子显示迥异的 STM 形貌, 反映了两者的电子结构也差别巨大. 为了比较 MnPc, H-MnPc 和 H_3 -MnPc 三种分子的电子结构, 我们测量了三种分子的 dI/dV 谱, 如图 7 (a)–(c) 所示. 类似于 H-MnPc 分子, H_3 -MnPc 分子中心也没有出现近藤共振峰. 不同于 MnPc 和 H-MnPc 分子, 其分子骨架在费米能级以上 0.08 eV 呈现很强的电子态, 即分子的 LUMO. 图 7 (f), (g) 展示了样品偏压为 0.08 V 时在不同手征性分子上采集的 dI/dV 图像. 可见分子的 LUMO 也呈现手征性. 我们计算了 H_3 -MnPc 分子的 LUMO(见

图 7 (h), (i)), 发现其也呈现手征性, 与实验结果一致. H_3 -MnPc 分子轨道的手征性, 可能导致其呈现一系列奇特的光电特性.

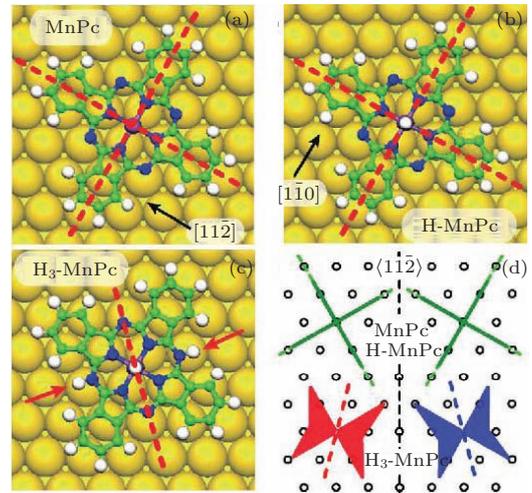


图 6 氢原子吸附引起的分子对称性破缺 (a), (b)MnPc 和 H-MnPc 分子在 Au(111) 表面的吸附构型(两种分子的镜面对称轴(虚线)与金基底的镜面对称轴重合, 因而没有手征性); (c) H_3 -MnPc 分子在 Au(111) 表面的吸附构型(其中红色箭头指出吸附在两个相对的氮原子上的氢原子. 分子的镜面对称轴与金基底的镜面对称轴有夹角, 因而分子体系呈现手征性); (d) 十字形 MnPc 和 H-MnPc 分子与蝴蝶状 H_3 -MnPc 分子在 Au(111) 表面吸附的镜面对称轴的变化示意图

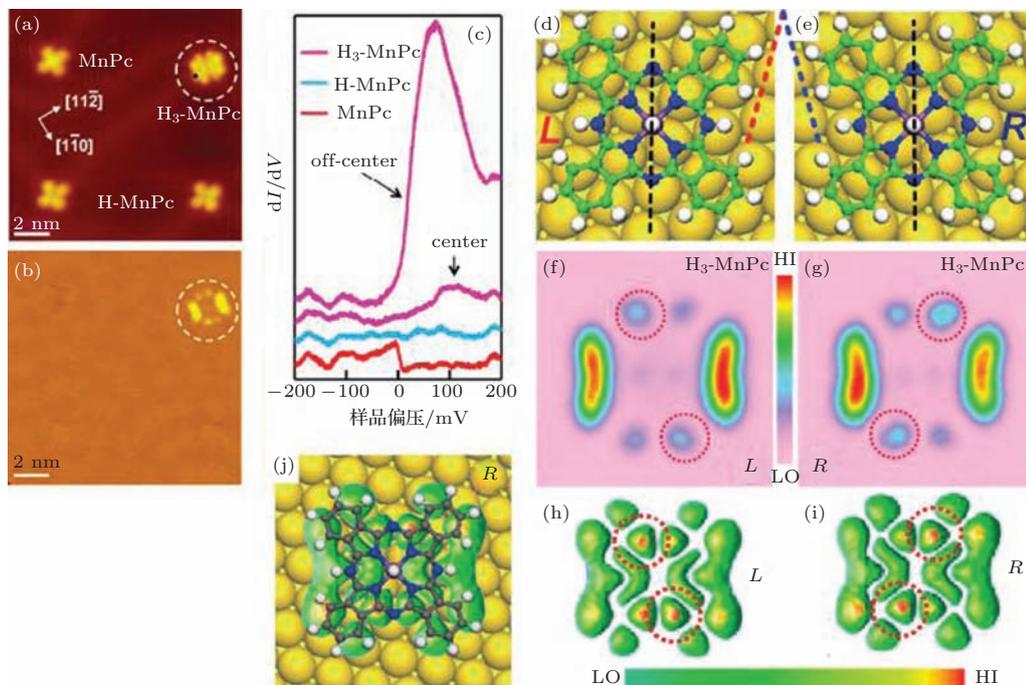


图 7 H_3 -MnPc 分子电子结构呈现手征性 (a) MnPc, H-MnPc 和 H_3 -MnPc(圆圈) 分子的 STM 形貌图像; (b) 同一区域测量的 dI/dV 图像 ($U = 100$ mV); (c) 在 MnPc, H-MnPc, H_3 -MnPc 分子中心及 H_3 -MnPc 分子骨架上测量的 dI/dV 谱; (d), (e) 理论计算优化后不同手征性的 H_3 -MnPc 分子吸附构型(黑色虚线表示 H_3 -MnPc 分子的镜面对称轴); (f), (g) 不同手征性 H_3 -MnPc 分子的 dI/dV 图像呈现手征性; (h), (i) 理论计算的 H_3 -MnPc 分子 LUMO 呈现手征性; (j) 理论计算的 H_3 -MnPc 分子 LUMO 与分子模型

6 结 论

本文利用极低温强磁场超高真空扫描隧道显微镜系统, 结合第一性原理计算, 系统研究了氢原子吸附对金表面吸附的MnPc分子的自旋、手征性和吸附位置的可逆调控. 通过将金表面吸附的MnPc分子暴露于氢气或氢原子环境, 使得分子中心的磁性离子吸附单个氢原子, 从而实现体系自旋由3/2到1及近藤效应由开到关的转变. 通过施加局域电压脉冲或者给样品加热, 可以实现单个或所有分子脱氢, 从而恢复体系的自旋态和近藤效应. 氢原子吸附还导致分子的优先吸附位置从金表面的面心立方堆垛区域变成了六角密排堆垛区域. 三个氢原子吸附于同一MnPc分子上, 可导致分子对称性的降低及手征性的出现, 进而使得分子轨道也呈现手征性. 这项工作为金属酞菁分子未来在分子电子学、自旋电子学、气体传感器等方面的应用提供了新思路.

参考文献

- [1] Aradhya S V, Venkataraman L 2013 *Nature Nanotech.* **8** 399
- [2] Bogani L, Wernsdorfer W 2008 *Nature Mater.* **7** 179
- [3] Song H, Reed M A, Lee T 2011 *Adv. Mater.* **23** 1583
- [4] Binning G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E 1982 *Phys. Rev. Lett.* **49** 57
- [5] Liao M S, Scheiner S 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 9780
- [6] Zhao A D, Li Q X, Chen L, Xiang H J, Wang W H, Pan S, Wang B, Xiao X D, Yang J L, Hou J G, Zhu Q S 2005 *Science* **309** 1542
- [7] Fu Y S, Ji S H, Chen X, Ma X C, Wu R, Wang C C, Duan W H, Qiu X H, Sun B, Zhang P, Jia J F, Xue Q K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 256601
- [8] Gao L, Ji W, Hu Y B, Cheng Z H, Deng Z T, Liu Q, Jiang N, Lin X, Guo W, Du S X, Hofer W A, Xie X C, Gao H J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 106402
- [9] Wang Y F, Kröger J, Berndt R, Hofer W A 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3639
- [10] Liu L W, Yang K, Jiang Y H, Song B Q, Xiao W D, Li L F, Zhou H T, Wang Y L, Du S X, Ouyang M, Hofer W A, Castro Neto A H, Gao H J 2013 *Scientific Reports* **3** 1210
- [11] Liu L W, Yang K, Xiao W D, Jiang Y H, Song B Q, Du S X, Gao H J 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 023110
- [12] Yang K, Liu L W, Zhang L Z, Xiao W D, Fei X M, Chen H, Du S X, Ernst K H, Gao H J 2014 *ACS Nano* **8** 2246
- [13] Kresse G 1995 *Phys. Rev. B* **47** 558(R)
- [14] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [15] Barth J V, Brune H, Ertl G, Behm R J 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9307
- [16] Jiang Y H, Liu L W, Yang K, Xiao W D, Gao H J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 096401
- [17] Jiang Y H, Xiao W D, Liu L W, Zhang L Z, Lian J C, Yang K, Du S X, Gao H J 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 21750
- [18] Mao J H, Zhang H G, Jiang Y H, Pan Y, Gao M, Xiao W D, Gao H J 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 14136
- [19] Yang K, Xiao W D, Jiang Y H, Zhang H G, Liu L W, Mao J H, Zhou H T, Du S X, Gao H J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 14052
- [20] Mao H K, Hemley R J 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 671
- [21] Gupta J A, Lutz C P, Heinrich A J, Eigler D M 2005 *Phys. Rev. B* **71** 115416
- [22] Yang K, Xiao W D, Liu L W, Fei X M, Chen H, Du S X, Gao H J 2014 *Nano Research* **7** 79
- [23] Xiao W D, Ruffieux P, Ait-Mansour K, Gröning O, Palotas K, Hofer W A, Gröning P, Fasel R 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 21394
- [24] Böhringer M, Morgenstern K, Schneider W D, Wühn M, Wöll C, Berndt R 2000 *Surf. Sci.* **444** 199
- [25] Cheng Z H, Gao L, Deng Z T, Jiang N, Liu Q, Shi D X, Du S X, Guo H M, Gao H J 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 9240
- [26] Fernandez-Torrente I, Monturet S, Franke K J, Fraxedas J, Lorente N, Pascual J I 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 176103
- [27] Fano U 1961 *Phys. Rev.* **124** 1866
- [28] Tersoff J, Hamann D R 1983 *Phys. Rev. Lett.* **50** 1998
- [29] Hewson A C 1993 *The Kondo problem to heavy fermions* (Cambridge University Press)

SPECIAL ISSUE — Control of electronic states in surface low-dimensional structures

Tuning the spin, chirality, and adsorption site of metal-phthalocyanine on Au(111) surface with hydrogen atoms*

Xiao Wen-De[†] Liu Li-Wei Yang Kai Zhang Li-Zhi Song Bo-Qun
Du Shi-Xuan Gao Hong-Jun[‡]

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(Received 12 January 2015; revised manuscript received 6 February 2015)

Abstract

Metal-phthalocyanines (MPcs) and their derivatives have attracted increasing interest in recent years, due to their potential applications in molecular electronics, spintronics, sensors, and so on. To this end, it is essential to tune the structural, electronic and spin properties of MPcs. Using the low-temperature scanning tunneling microscopy (LT-STM), we demonstrate that the spin, chirality and adsorption site of MnPc on Au(111) surface can be tuned by hydrogen atoms. STM experiments and density functional theory (DFT) calculations reveal that the preferential adsorption sites for the MnPc molecules may switch from the fcc regions to the hcp regions on the Au(111) surface after a hydrogen atom is adsorbed on top of the central Mn ion of each MnPc molecule. Moreover, the molecular spin decreases from $S = 3/2$ to $S = 1$ and the molecule-substrate coupling is weakened after the adsorption of a hydrogen atom on a MnPc molecule, leading to the quenching of Kondo effect at 4.2 K. However, the molecular spin and Kondo effect can be recovered by local voltage pulse or sample heating. Adsorption of three hydrogen atoms on a MnPc molecule not merely lowers the molecular symmetry from 4-to 2-fold, but also breaks down the mirror symmetry of the entire adsorbate complex (molecule and surface), thus rendering it to become chiral without any realignment at the surface. Dehydrogenation of the adsorbate by means of inelastic electron tunneling can also restore the mirror symmetry of the adsorbate complex. STM experiments as well as DFT calculations show that the chirality is actually imprinted into the molecular electronic system by the surface, i.e., the lowest unoccupied orbital is devoid of mirror symmetry. Our novel reversible spin and hand control scheme can be easily realized at single-molecule level, thus opening up a new avenue to broader applications based on the molecular electronic and spin states.

Keywords: scanning tunneling microscopy, metal-phthalocyanine, spin state, chirality

PACS: 68.37.Ef, 73.61.Ph, 73.22.-f, 71.27.+a

DOI: [10.7498/aps.64.076802](https://doi.org/10.7498/aps.64.076802)

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2009CB929103, 2011CB921702), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20973196, 10834011, 60921092).

[†] Corresponding author. E-mail: wdxiao@iphy.ac.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: hjgao@iphy.ac.cn