



磁性分子自旋态检测与调控的 STM 研究

张雪^①, 王永锋^{①*}, 吴凯^{②*}

① 纳米器件物理与化学教育部重点实验室; 北京大学信息科学技术学院电子系物理电子研究所, 北京 100871

② 北京分子科学国家实验室; 分子动态与稳态结构国家重点实验室; 北京大学化学与分子工程学院物理化学研究所, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: yongfengwang@pku.edu.cn; kaiwu@pku.edu.cn

收稿日期: 2013-09-24; 接受日期: 2013-10-12; 网络版发表日期: 2013-11-18

doi: 10.1360/032013-298

摘要 单分子自旋态检测与可逆调控是目前物理、化学及信息技术等领域的研究热点. 本文综述了扫描隧道显微镜在该领域的研究进展, 着重论述了酞菁类磁性分子在金属单晶表面或绝缘层薄膜上磁性的检测; 自旋交叉配合物分子自旋双稳态的检测与可逆调控; 单分子磁体的表面制备及输运性质的检测.

关键词

磁性分子
自旋交叉配合物
单分子磁体
扫描隧道显微镜

1 引言

20 世纪 50 年代以来, 基于硅的电子学与信息技术已成为现代社会最重要的科技领域和产业支柱, 但当前硅基电子器件加工工艺已接近发展的极限, 线宽的不断缩小使固体电子器件不再遵循传统的运行规律, 这使得量子行为和统计规律更显重要. 据 *Nature* 2005 年的预测, 2020 年, 硅基电子器件的性能将达到物理极限. 后硅基时代可行的新型电子器件原理和构架形式的研发对世界经济、社会的未来发展具有重要意义. 分子电子学由于被认为有望进一步缩小器件尺寸, 成为近年来研究的热点. 分子电子学主要研究用单分子或分子簇代替硅基半导体晶体管等固体电子学元件组装逻辑电路^[1-3], 从而最终组装完整的分子计算机. 单个磁性分子在表面自旋态的检测与调控一直是分子电子学的主要研究内容之一.

对固体表面单自旋态进行探测和操纵一直是一项极具挑战性的工作, 目前, 已有 4 种显微学手段可实现这个功能: (1) 电子自旋共振扫描隧道显微镜^[4]; (2) 磁共振力显微镜^[5]; (3) 基于扫描隧道显微镜的自旋翻转非弹性隧道谱^[6]; (4) 自旋极化扫描隧

道显微镜^[7].

这些研究技术的核心之一, 即扫描隧道显微镜 (STM) 是分子电子学领域研究的重要工具, 在对单分子体系的观察和表征中起着至关重要的作用. 其具有极高的空间分辨率和对单个原子、分子的操控能力, 可通过扫描隧道谱测量表面电子的局域态密度 (LDOS). 在进行扫描隧道谱测量时, 有恒流和恒高两种模式. 恒流模式保持电流恒定, 改变针尖与样品的距离和电压, 然后扫描偏压并利用锁相放大器记录微分电导 (dI/dV) 信号, 局域电子态密度由 dI/dV 给出. 若在进行实空间扫描的同时记录下表面每一点的 dI/dV , 即可得到反映样品表面局域电子态密度在实空间上分布的 dI/dV 图像. 恒高模式需关掉 STM 的反馈系统以保持针尖与样品间的距离恒定, 该方法测量结果更准确, 但存在破坏分子或检测信号太弱等问题. 在实际测量过程中, 一般这两种谱学测量方法同时使用.

2 酞菁类磁性分子自旋态检测

单个磁性分子在表面自旋态的检测通过使用 STM 测量其高分辨微分电导谱来实现^[8]. 在金属表面,

通常可以检测到近藤共振峰; 在绝缘层薄膜表面, 可以测量到分子自旋激发谱^[6]. 再辅以第一性原理计算, 可对磁性分子在表面的自旋态进行初步了解.

酞菁类磁性分子是研究最广泛的磁性分子之一^[9]. 酞菁化合物具有很好的稳定性, 耐光、耐热、耐酸碱浸蚀, 在大多数条件下不易受破坏. 酞菁内环 8 个 N 原子和 8 个 C 原子交替排列组成一个封闭的十六元环, 形成一个二维共轭 π 电子体系(图 1(a))^[10].

侯建国课题组^[10]最近采用超高真空低温扫描隧道显微镜研究了酞菁钴(CoPc)的单分子化学及分子磁性调控. 化学反应的过程即电子转移的过程, 所以, 隧穿电子也能激发化学反应. 他们巧妙地吸附于金属表面的 CoPc 分子进行单分子化学反应, 成功实现了单分子自旋态的控制. 吸附于 Au(111)表面平台上的单个 CoPc 分子图像呈现出与分子本身的对称性结构相符的四瓣形状(图 1(d)). 将 STM 针尖定位于分子的一个异吡咯环的边缘(图 1(b)), 关闭反馈电路, 在针尖上施加一个正电压脉冲, 同时测量隧道结的电流-时间谱. 图 1(c)所示分别为 3.3 与 3.6 V 电压下的电流-时间谱. 在 3.3 V 时, 电流没有变化, 意味着分子结构没有发生改变; 在 3.6 V 时, 电流值的两次突然下降分别指示了图 1(a)红圈内两个 H 原子的脱离过程. 通过系统研究发现, 使 H 原子脱离的临界电压与针尖形状相关, 基本位于 3.3~3.5 V 之间. 通过 STM 图像可以看到在脱氢过程中, CoPc 分子的 4 个异吡咯环在 STM 图

像中由亮到暗渐变过程(图 1(e~h)). 从完整的 CoPc 分子到 3 个异吡咯环外侧的氢原子全部脱去的过程中, 分子中心的高度变化缓慢. 当分子最外围的 8 个氢原子全被切掉, 形成最终的 d-CoPc 分子时(图 1(h)), 分子中心的高度约增加了 0.08 nm.

相对于完整的 CoPc 分子, 在去掉 8 个氢原子后的 d-CoPc 微分电导谱中观察到了很强的近藤共振峰, 近藤温度约为 208 K. 第一性原理计算表明, 脱氢导致分子的结构发生显著变化, Au(111)表面的 d-CoPc 分子不再是平铺在表面的二维结构. 对于完整的 CoPc 分子, 中心 Co 原子到金属表面的距离为 0.30 nm, 但对于脱掉 8 个氢原子后的 d-CoPc, 苯环外侧的 C 原子与 Au 衬底的距离约为 0.19 nm, 是较强的化学键作用, 而中间 Co 离子和金属表面的距离约为 0.38 nm, 相对于完整 CoPc (0.30 nm), 增加了 0.08 nm. 更重要的是, 在三维 d-CoPc 分子吸附体系中, 中心 Co 离子自旋向上和自旋向下的电子态密度不再相同, 因而重新具有磁矩, 使得这种新的人造分子结构中, 中心 Co 离子的电子态在费米面上出现强烈的共振峰, 显现出近藤效应(Kondo 效应). 对 d-CoPc 的自旋极化态密度计算结果表明, 中心 Co 离子的磁矩为 1.03 μ_B , 与自由 CoPc 分子中 Co 离子的磁矩非常接近.

清华大学付英双等^[11]通过量子尺寸效应成功实现了单个酞菁锰(MnPc)分子近藤效应的操控. 在 Si(111)单晶表面, 他们制备了表面原子级平整的铅岛,

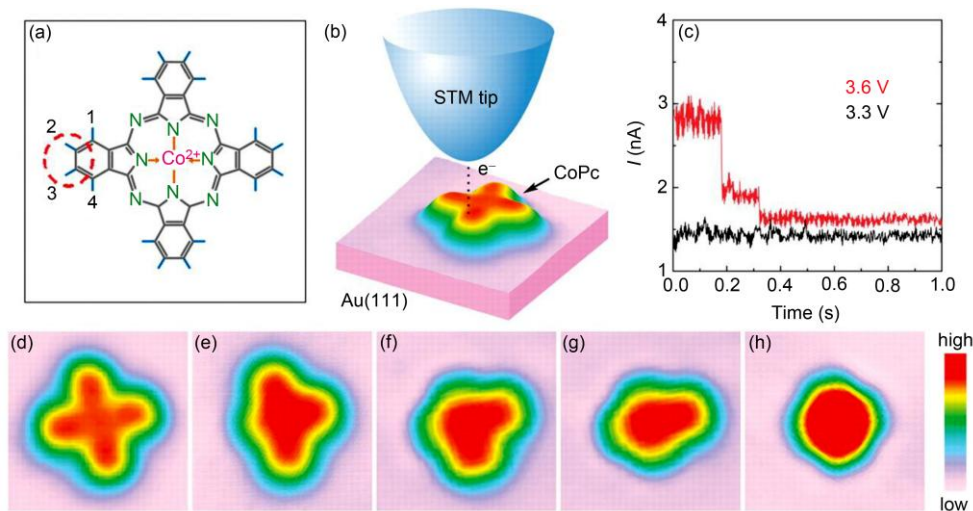


图 1 (a) 酞菁钴(CoPc)分子结构示意图, 其中异吡咯环上标注 2 和 3 位置的 H 原子是实验中被切掉的氢原子; (b) 隧穿电子切氢过程示意图; (c) 3.3 和 3.6 V 的电流时间谱; (d~h) 从最开始的 CoPc 依次切掉异吡咯环最外面 2H、4H、6H、8H 原子的 STM 图像^[10]

随着铅岛厚度的改变, 其表面态及超导温度均出现振荡行为. 进一步将 MnPc 分子蒸镀到铅岛表面, 通过单分子操纵技术, 将分子定位在不同厚度的铅膜表面. 在对吸附于铅表面的单个 MnPc 分子进行扫描隧道谱测量时, 发现了近藤温度随铅膜厚度变化的振荡现象. 近藤温度在 15 层厚的铅膜上具有最低值 23 K, 在 17 层厚的铅膜上有最大值 419 K. 这种振荡行为来源于铅薄膜的量子尺寸效应. 并且, 当铅的薄膜厚度小到纳米尺度时, 量子尺寸效应变得明显, 其中一个重要表现是铅岛的费米面电子态密度随薄膜厚度呈现振荡行为. 这种量子尺寸效应导致薄膜厚度对近藤效应的调制. 作为对比, 他们同时测量了在氧化铅薄膜表面 MnPc 的微分电导谱, 由于弱的磁性杂质与导电电子的耦合作用, 近藤效应相应消失.

高鸿钧课题组^[12]最近实现了对 MnPc 在 Au(111) 表面自旋态的调控. 他们在超高真空扫描隧道显微镜系统中, 通过对 Au(111) 表面的 MnPc 分子通氢气或氢原子, 实现了分子中心磁性原子的单个氢原子吸附或解离, 从而实现对体系近藤效应的可逆调控. 图 2(a) 的 MnPc 图像中, 中间的亮点为 Mn 原子, 四周为异吡啶环. 当中间的 Mn 原子吸附 1 个氢原子后, MnPc 变为 H-MnPc, 图像由亮点变为暗洞(图 2(b)). 相应的微分电导谱(图 2(c))表明, MnPc 在 Au(111) 有近藤效应, 近藤温度约为 62 K. 进一步的密度泛函理论计算表明, 虽然氢原子的吸附几乎没有改变锰原子的总电子数, 但电子在 3d 轨道内的重排导致分子自旋由 $S = 3/2$ 降为 $S = 1$; 同时, 氢原子吸附导致分

子与基底的间距增大, 使得近藤效应消失. 更重要的是, 这一自旋态的转变过程可逆, 通过在局域范围内施加 STM 针尖脉冲, 或给样品加热, 可以实现中心 Mn 原子上的 H 原子解离, 从而恢复体系的自旋态和近藤效应. 磁场中的电子自旋向上和向下两个状态的能量间距为塞曼能, 若在 STM 隧道结中存在磁性原子或分子, 隧道电子会通过交换关联作用使磁场下的微分电导谱出现裂分. 由图 2(d) 可知, 微分电导谱的裂分随磁场的增加而增强, 进一步证明了其起源于近藤效应.

高鸿钧课题组^[13]采用低温扫描隧道显微镜及扫描隧道谱, 在对吸附在金表面的磁性分子酞菁铁(FePc)的测量中, 发现了近藤温度高于室温的近藤效应, 并发现, 分子中心 Fe 原子在 Au 表面的吸附位置对近藤效应影响很大. 他们发现, FePc 分子在 Au 表面存在两种吸附取向, 虽然在分子中心测量的扫描隧道谱中显示两种分子取向均存在近藤效应, 但二者差别很大. 这种差别主要表现在两方面: 根据 Fano 理论拟合的 Kondo 温度以及扫描隧道谱在费米面附近的线型. 第一性原理计算及实验测量表明, 两种取向的分子中心 Fe 原子分别吸附在 Au 表面的不同位置. 第一种分子取向, Fe 原子吸附在 Au 表面两金原子之间桥的位置; 第二种分子取向, Fe 原子吸附在 Au 表面金原子的正上方. 理论分析表明, 分子中心 Fe 原子在 Au 表面的吸附位置影响局域自旋与自由电子耦合相互作用. 日本 Kawai 课题组^[14, 15]使用极低温矢量磁场扫描隧道显微镜进一步研究了 FePc

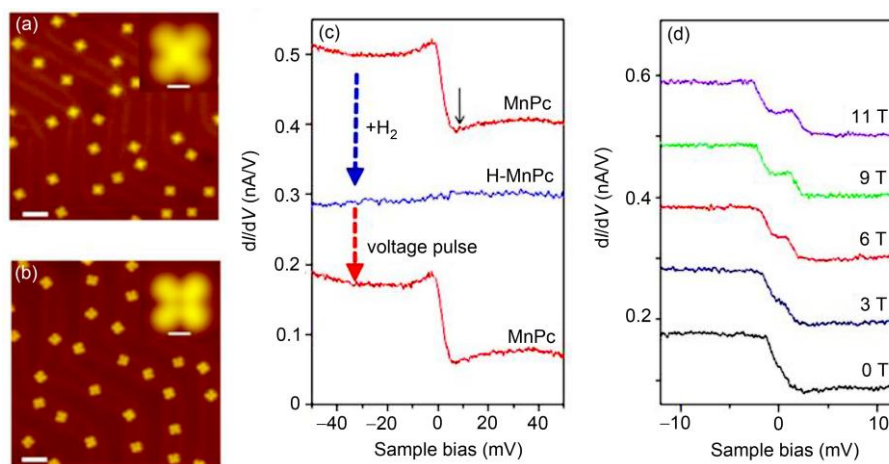


图 2 (a) 酞菁锰(MnPc)分子在 Au(111) 表面的图像; (b) 吸附一个 H 原子后 MnPc 的 STM 图像; (c) MnPc 与 H-MnPc 的微分电导谱及它们之间的可逆转变; (d) MnPc 的微分电导谱随磁场的变化^[12]

在 Au(111) 表面分子之间的 RKKY 磁相互作用以及自旋和轨道四重度的近藤效应. 在 Cu(110) 表面, 由于分子与基底间存在很强的相互作用, 自旋态淬灭, 从而未观察到近藤效应; 而在氧化铜薄膜上, 由于较弱的分子与氧化物相互作用, Kawai 等^[16]观测到了分子自旋激发谱及分子在表面的磁各向异性.

3 自旋交叉配合物双稳态的可逆调控

自旋交叉配合物是一类具有电子自旋双稳态的分子磁性材料. 所谓自旋交叉现象是指具有 d^n ($n = 4 \sim 7$) 电子组态的第一过渡金属离子配合物在外界条件下(如温度、压力、光、强磁场等)发生的低自旋态(low spin, LS)和高自旋态(high spin, HS)之间相互转变的现象. 分子处于高、低自旋态取决于晶体场分裂能与电子成对能的相对大小. 对于二价铁配合物, 当 Fe 与 N 原子的键长较短时, e_g 与 t_{2g} 轨道之间的八面体配位场分裂能大于电子成对能, 电子倾向占据 t_{2g} 轨道而形成低自旋态(图 3, $S = 0$). 相反地, 当 Fe 与 N 原子的键长较长时, 配位场分裂能较弱, 电子遵循洪特规则, 两个未成对电子占据能量较高的 e_g 轨道, 另外两个未成对电子占据 t_{2g} 轨道, 形成高自旋态(图 3, $S = 2$). 这两种电子自旋态转变的同时, 自旋交叉分子材料的颜色、磁性、介电常数、结构等均发生相应改变, 从而在光、热和压力存储器与开关方面具有潜在的应用价值.

自旋交叉现象可发生在单个分子上. 2011 年, 德国基尔大学 Herges 课题组^[17]在 *Science* 上发表文章, 演示了液相中单个自旋交叉配合物分子在光照下自旋双稳态的可逆转换. 文中报道的分子为镍卟啉与偶氮吡啶通过化学键结合(图 4), 在光照条件下, 偶

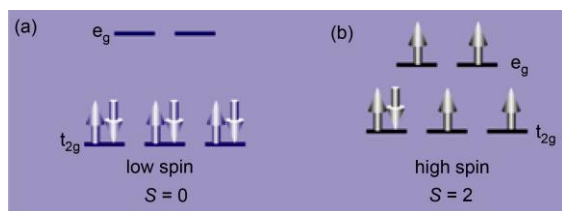


图 3 二价铁配合物自旋交叉示意图. 在一定外界条件下, 中心 Fe 原子与配位 N 原子的键长长度发生变化, e_g 与 t_{2g} 轨道上的电子相应地重新排布, 导致金属配合物在低自旋态($S = 0$)和高自旋态($S = 2$)之间相互转变. (a) 键长较短时对应低自旋态($S = 0$)电子排布; (b) 键长较长时为高自旋态($S = 2$)电子排布

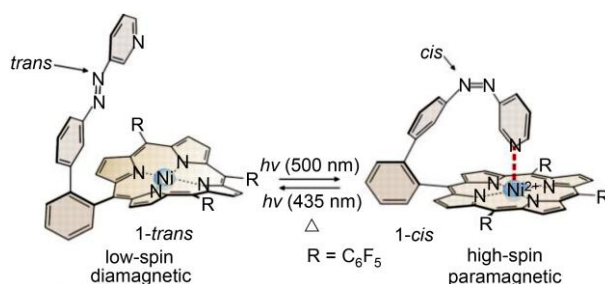


图 4 偶氮吡啶功能化的镍卟啉示意图以及光照实现磁双稳态可逆调控示意图^[17]

氮苯顺式与反式可以发生可逆转换. 当其处于反式时, 分子中的 Ni 原子四配位, 分子处于低自旋态($S = 0$); 当其处于顺式时, Ni 原子五配位, 分子处于高自旋态($S = 1$). 这预示着, 有望在室温单分子尺度实现基于自旋态的信息存储与开关.

近几年来, 基于单分子双稳态的超高密度存储尤其引人关注, 主要原因是此项技术可将探针存储技术的存储密度达到约 1 nm^2 的极限值, 并且环保无污染. 一项代表性的工作是, IBM 苏黎世课题组^[18]发表的基于酞菁与萘酞菁的双稳态开关. 在整个开关过程中, 两个 H 原子位于分子中央的一个空洞内. 当电压脉冲注入时, 两个 H 原子变换位置, 开关不会改变任何中心空洞外部的分子结构. 结果发现, 在 Cu 表面无法对分子双稳态结构进行调控, 但在氯化钠绝缘层薄膜表面, 由于去除了金属的强耦合作用, 分子处于激发态的寿命大幅度延长, 进而能够实现分子开关.

若实现潜在的产业化, 需将分子组装成致密有序薄膜, 然后再在有序阵列中对分子的双稳态进行逐一可逆调控. 然而, 此过程极具挑战性, 例如, 空间位阻效应, 分子排列成致密有序阵列后, 改变分子双稳态可导致量子产率由于位阻效应大幅下降或甚至无法改变双稳态; 非局域效应, 由于表面态电子的存在, 在部分常用的金属表面无法实现单分子信息点的定点读写; 有序阵列中分子双稳态图像叠加而造成无法对双稳态结构进行识别. 2009 年, 王永锋与 Berndt 教授合作^[19, 20], 实现了有序阵列中单分子双稳态的逐一可逆调控. 他们将酞菁锡(SnPc)分子组装成两层有序阵列. 由于 SnPc 具有三维结构, 中间的 Sn 原子不在大环 Pc 面内. 所以, 当分子吸附在表面上时出现两种结构: Sn 原子在分子平面上方(Sn up: “1”); Sn 原子在分子平面下方(Sn down: “0”). 这样无

需改变分子的整体结构, 只改变 Sn 原子的位置即可实现对分子双稳态的调控. 第二层分子消除了表面态的干扰, 克服了非局域效应, 同时, 分子在两种状态下的电导相差 10 倍, 从而消除了难识别的问题. 通过逐一可逆调控 Sn 原子的位置, 在单分子尺度实现了信息点的读写. 王永锋和 Berndt 等的合作研究成果发表后, 国际上其他课题组也相继实现了有序阵列中单分子信息点的读写^[21, 22], 例如, 新加坡国立大学的 Chen 等^[21]将氯铝酞菁分子蒸镀到高定向裂解石墨(HOPG)表面, 氯铝酞菁分子形成了有序单层薄膜, 然后使用 STM 针尖来调控 Cl 原子的位置, 实现了有序阵列中单分子双稳态的逐一可逆转换.

德国 Berndt 课题组^[23]最近实现了分子自旋交叉配合物自旋双稳态的可逆调控. $\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})$ 的分子结构如图 5(a) 所示. 研究人员将该分子沉积到 Au(111) 表面, 当分子覆盖度为 1~2 ML 时, 单晶表面不同区域分别被单层或双层分子覆盖(图 5(b)). 研究发现, 第一层分子无法实现自旋双稳态的调控. 对于第二层分子, 经过合适的电压脉冲, 电子可以达到分子的最低非占据态分子轨道, 然后激发分子振动, 实现自旋交叉配合物自旋高低双稳态的可逆调控. 在相应的 STM 图像中(图 5(c~e)), 分子经历了先变亮再变暗的过程. 在微分电导谱中, 低自旋态分子的最高占据态为 -1.2 V (图 5(f)), 高自旋态分子在费米能级附近观察到显著的峰形. 并且, 与预期相同, 低自旋态分子没有近藤效应, 而高自旋态分子则观察到很强的近藤共振态(图 5(g)).

4 单分子磁体表面制备与自旋态检测

单分子磁体指在阻塞温度下纳米尺度分子表现出的非常缓慢的磁弛豫效应, 这种行为来源于单分子, 而非长程磁有序的结果. 其将经典的磁体性质和量子现象共同集中在纳米尺度的分子上, 具有独特的性质和研究优势, 为构筑纳米自旋电子学器件、实现自旋比特的调控和操纵提供了巨大机遇.

首先, 相对于金属、金属合金和金属氧化物纳米颗粒, 单分子磁体自下而上的合成方法使其具有传统磁体无法比拟的高分散性、尺度均一性、易于调控和组装等优点. 其次, 在磁、电运输的多功能特性方面, 单分子磁体在研究材料结构与性能关系上具有独特的优势: 它既具有分子材料组成、结构的可裁剪

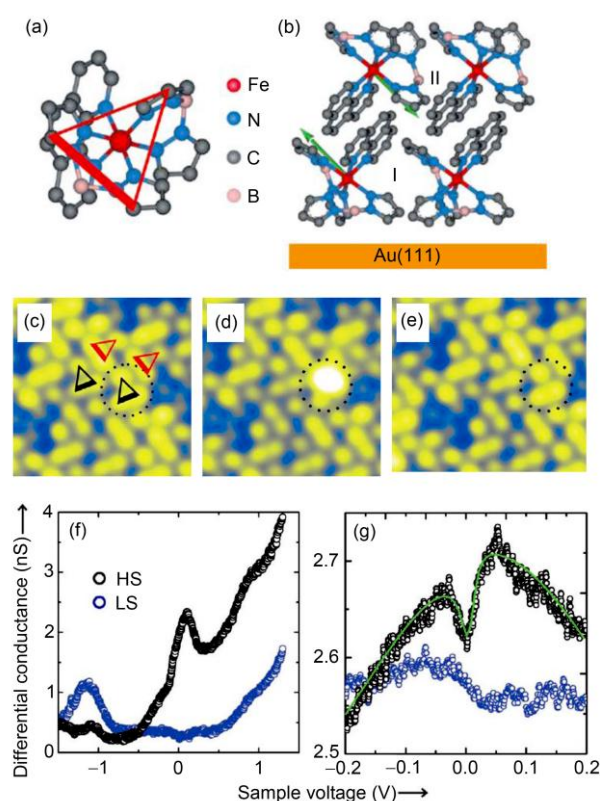


图 5 (a) $\text{Fe}(\text{bpz})_2(\text{phen})$ 的分子结构示意图; (b) 分子在 Au(111) 双层薄膜的侧视图; (c~e) 分子从低自旋到高自旋再回到低自旋态过程的 STM 图像; (f, g) 不同偏压范围的两种自旋态分子的微分电导谱^[23]

性和可调制性, 又能通过选择具有特定结构和性能的“分子预制件”进行组装, 实现特定功能的增强和多功能的复合与集成, 获得传统材料不突出或根本不具备的功能, 这为面向分子自旋电子学器件的理性设计提供了可行性. (1) 分子纳米磁体具有确定的组成和结构, 可调控出确定的大自旋基态, 因此无需自旋注入, 同时, 可以在晶态或单分子条件下研究输运性质与纳米尺度分子几何结构参数、电子结构参数的关系, 为深入理解和设计分子自旋电子学器件创造条件; (2) 单分子磁体可包含多个磁性中心和复杂的交换耦合关系, 使其具有自旋双稳态甚至多稳态结构, 并且相对于无机自旋电子学材料具有足够长的弛豫时间, 利于自旋电子学器件的构筑和对自旋态的调控, 同时, 多磁中心和交换耦合作用的存在, 也利于使用物理、化学方法对分子纳米磁体的自旋态和弛豫时间进行调控, 例如, 可通过桥连分子连接分子纳米磁体, 利用有机分子的长量子退相干时间的

优势, 实现量子信息的传输和调制; (3) 借助精确多样的化学合成和修饰手段, 可以调节分子纳米磁体的电子结构和电学性质, 设计合成出半导体或导体性质的分子纳米磁体; (4) 丰富的化学手段对自旋态的调节, 也使分子纳米磁体特别适用于单分子纳米器件的构筑, 并有可能与碳基材料组装与结合, 构筑复合器件, 发挥已有的碳基材料优势.

针对研究手段, X 射线磁圆二色谱和低温扫描隧道显微镜是研究分子纳米磁体在表面磁学性质的强有力工具. 通过这两种方法发现, Fe_4 和 TbPc_2 等分子在表面上依然可以保持分子纳米磁体的本征性质. 这些成果的取得, 验证了利用单分子磁体的自旋双稳态进行信息存储的可能性. 但不少单分子磁体在表面上并不能保持其超顺磁体的本征行为. 日本 Komeda 课题组^[24]通过酞菁环的可控转动实现了 TbPc_2 近藤共振态的可逆调控, 但由于强各向异性,

并未观测到与 Tb 有关的自旋信号. 因此, 研究分子纳米磁体与表界面的相关作用机制显得至关重要. 除了这类双甲板单分子磁体, 绝大多数单分子磁体的热稳定性较差, 无法在超高真空腔内通过热蒸镀将分子蒸镀到单晶表面. 最近, 德国 Kern 课题组^[25]通过电喷雾离子化源与超高真空腔结合, 成功将研究最广泛的 Mn_{12} 分子蒸镀到各种单晶表面. 在金属表面, 分子自旋态淬灭, 在微分电导谱中未观察到分子自旋态的信号, 而在绝缘层薄膜上观测到了分子的自旋激发.

Kern 课题组^[25]通过化学气相沉积的方法, 在 $\text{Ru}(111)$ 表面制备了一层氮化硼薄膜, 然后通过质谱选择, 将单个 Mn_{12} 分子转移到氮化硼上. 分子的 STM 图像如图 6(a) 所示, 与 DFT 计算得到的图像相似, 进一步证明了 Mn_{12} 在蒸镀过程中没有分解. Mn_{12} 分子在 $\text{Au}(111)$ 表面以及氮化硼薄膜表面的微分电导

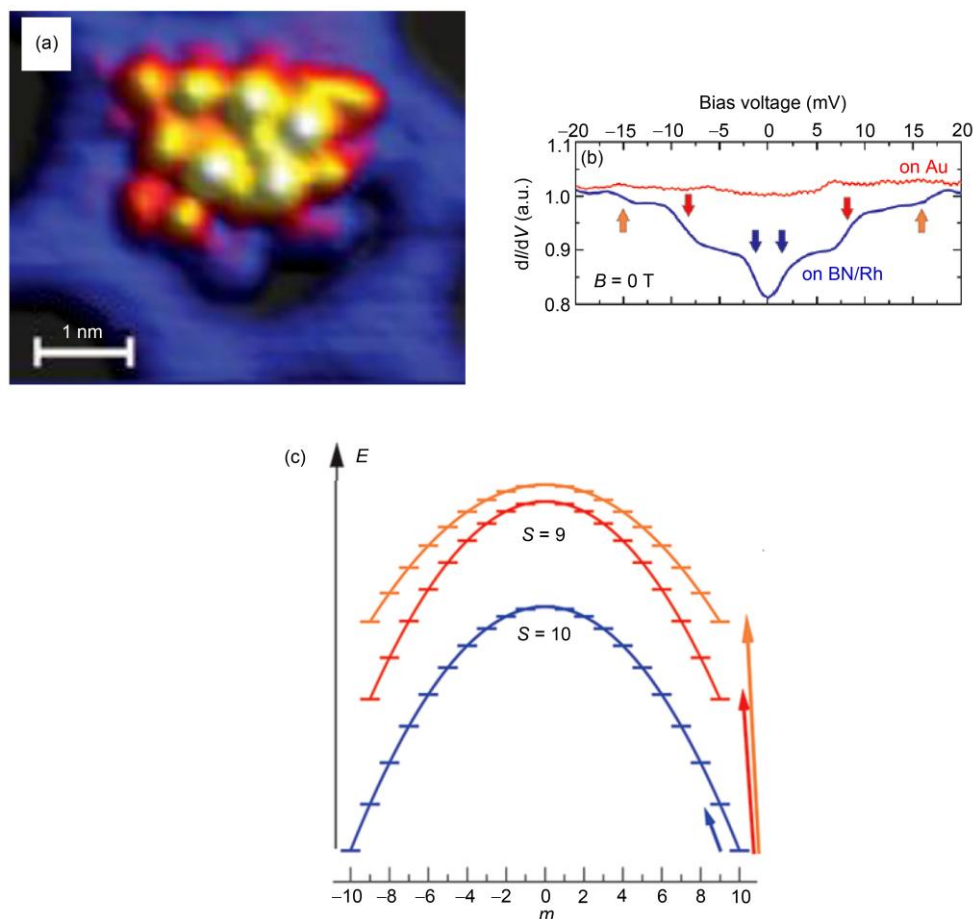


图 6 (a) 单分子磁体 Mn_{12} 在单层氮化硼覆盖的 $\text{Ru}(111)$ 表面的 STM 图像; (b) 分子的高分辨微分电导谱; (c) 分子自旋激发示意图^[25]

谱如图 6(b)所示. 蓝色箭头对应电压为 1.4 mV 时自旋态 $S = 10$ 的自旋翻转; 红色箭头对应 8.5 mV 时 $S = 10$ 到 $S = 9$ 的自旋激发; 橙色箭头对应 15.8 mV 时 $S = 10$ 到 $S = 8$ 的自旋激发(图 6(c)).

5 结论

目前, 人们已经对单个磁性分子在表面的磁性检测和调控积累了一定经验, 通过低温强磁场扫描隧道

显微镜, 结合单分子化学与单原子操纵等技术手段, 研究了部分磁性分子在表面的磁学行为, 实现了自旋交叉配合物高低自旋态的可逆调控. 通过电喷雾离子化源, 可以将热稳定性差的分子沉积到超高真空单晶表面, 并研究其输运性质. 随着未来扫描隧道显微镜的工作温度低至 10 mK 甚至更低, 低温扫描隧道镜将配备更多的矢量磁场装置, 同时融合其他不断发展的相关技术, 加深对分子磁性的认识. 这无论对科学理论的发展还是技术的进步均将起到积极的作用.

致谢 感谢国家自然科学基金(51121091, 21133001, 21261130090, 21333001)和科技部重大基础研究计划(2011CB808702)支持, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Kroeger J, Neel N, Limot L. Contact to single atoms and molecules with the tip of a scanning tunnelling microscope. *J Phys Condens Matter*, 2008, 20: 223001–223017
- 2 Lafferentz L, Ample F, Yu H, Hecht S, Joachim C, Grill L. Conductance of a single conjugated polymer as a continuous function of its length. *Science*, 2009, 323: 1193–1197
- 3 Neel N, Kroeger J, Limot L, Frederiksen T, Brandbyge M, Berndt R. Controlled contact to a C-60 molecule. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 065502
- 4 Manassen Y, Hamers RJ, Demuth JE, Castellano Jr AJ. Direct observation of the precession of individual paramagnetic spins on oxidized silicon surfaces. *Phys Rev Lett*, 1989, 62: 2531–2534
- 5 Rugar D, Budakian R, Mamin HJ, Chui BW. Single spin detection by magnetic resonance force microscopy. *Nature*, 2004, 430: 329–332
- 6 Heinrich AJ, Gupta JA, Lutz CP, Eigler DM. Single-atom spin-flip spectroscopy. *Science*, 2004, 306: 466–469
- 7 Meier F, Zhou LH, Wiebe J, Wiesendanger R. Revealing magnetic interactions from single-atom magnetization curves. *Science*, 2008, 320: 82–86
- 8 Chen X, Fu YS, Ji SH, Zhang T, Cheng P, Ma XL, Duan WH, Jia JF, Xue QK. Probing superexchange interaction in molecular magnets by spin-flip spectroscopy and microscopy. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 197208
- 9 Wang YF, Ye YC, Wu K. Adsorption and assembly of copper phthalocyanine on cross-linked $\text{TiO}_2(110)-(1 \times 2)$ and $\text{TiO}_2(210)$. *Surf Sci*, 2006, 110: 17960–17965
- 10 Zhao AD, Li QX, Chen L, Xiang HJ, Wang WH, Pan S, Wang B, Xiao XD, Yang JL, Hou JG, Zhu QS. Controlling the Kondo effect of an adsorbed magnetic ion through its chemical bonding. *Science*, 2005, 309: 1542–1544
- 11 Fu YS, Ji SH, Chen X, Ma XC, Wu R, Wang CC, Duan WH, Qiu XH, Sun B, Zhang P, Jia JF, Xue QK. Manipulating the Kondo resonance through quantum size effects. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 256601
- 12 Liu LW, Yang K, Jiang YH, Song BQ, Xiao WD, Li LF, Zhou HT, Wang YL, Du SX, Ouyang M, Hofer WA, Castro Neto AH, Gao HJ. Reversible single spin control of individual magnetic molecule by hydrogen atom adsorption. *Sci Rep*, 2013, 3: 1210
- 13 Gao L, Ji W, Hu YB, Cheng ZH, Deng ZT, Liu Q, Jiang N, Lin X, Guo W, Du SX, Hofer WA, Xie XC, Gao HJ. Site-specific Kondo effect at ambient temperatures in iron-based molecules. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 106402
- 14 Tsukahara N, Shiraki S, Itou S, Ohta N, Takagi N, Kawai M. Evolution of Kondo resonance from a single impurity molecule to the two-dimensional lattice. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 187201
- 15 Minamitani E, Tsukahara N, Matsunaka D, Kim Y, Takagi N, Kawai M. Symmetry-driven novel Kondo effect in a molecule. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 086602
- 16 Tsukahara N, Noto K, Ohara M, Shiraki S, Takagi N, Takata Y, Miyawaki J, Taguchi M, Chaiani A, Shin S, Kawai M. Adsorption-induced switching of magnetic anisotropy in a single iron(II) phthalocyanine molecule on an oxidized Cu(110) surface. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 167203
- 17 Venkataramani S, Jana U, Dommaschk M, Sonnichsen FD, Tuczek F, Herges R. Magnetic bistability of molecules in homogeneous solution

- at room temperature. *Science*, 2011, 311: 445–448
- 18 Liljeroth P, Repp J, Meyer G. Current-induced hydrogen tautomerization and conductance switching of naphthalocyanine molecules. *Science*, 2007, 317: 1203–1207
 - 19 Wang YF, Kroeger J, Berndt R, Vazquez H, Brandbyge M, Paulsson M. Atomic-scale control of electron transport through single molecules. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 176802
 - 20 Wang YF, Kroeger J, Berndt R, Hofer WA. Pushing and pulling a Sn ion through an adsorbed phthalocyanine molecule. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 3639–3645
 - 21 Huang YL, Lu YH, Niu TC, Huang H, Kera S, Ueno N, Wee ATS, Chen W. Reversible single-molecule switching in an ordered monolayer molecular dipole array. *Small*, 2012, 8: 1423–1428
 - 22 Loth S, Baumann S, Lutz CP, Eigler DM, Heinrich AJ. Bistability in atom-scale antiferromagnets. *Science*, 2012, 335: 196–199
 - 23 Gopakumar TG, Matino F, Naggert H, Bannwarth A, Tuzek F, Berndt R. Electron-induced spin crossover of single molecules in a bilayer on gold. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 6262–6266
 - 24 Komeda T, Isshiki H, Liu J, Zhang YF, Lorente N, Katoh K, Breedlove BK, Yamashita M. Observation and electric current control of a local spin in a single-molecule magnet. *Nat Commun*, 2011, 2: 217
 - 25 Kahle S, Deng ZT, Malinowski N, Tonnair C, Forment-Aliaga A, Thontasen N, Rinke G, Le D, Turkowski V, Rahman TS, Rauschenbach S, Ternes M, Kern K. The quantum magnetism of individual manganese-12-acetate molecular magnets anchored at surfaces. *Nano Lett*, 2012, 12: 518–521

Manipulation and detection of molecular spin states studied by STM

ZHANG Xue¹, WANG YongFeng^{1*}, WU Kai^{2*}

1 Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices, Ministry of Education; Department of Physical Electronics, School of Electronics Engineering and Computer Science, Peking University, Beijing 100871, China

2 Beijing National Laboratory for Molecular Sciences; State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species; College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China

*Corresponding authors (email: yongfengwang@pku.edu.cn; kaiwu@pku.edu.cn)

Abstract: Detection and manipulation of single molecular spin states are one of the hottest fields in physics, chemistry and information technology. This review mainly focuses on progress recently achieved in this field investigated by STM. Study of magnetic molecules on single-crystal metal surfaces and insulator thin films is summarized. Especially, reversible switching of spin-crossover molecules, magnetic phthalocyanine molecules, surface preparation of single molecule magnets and their transport properties are addressed.

Keywords: magnetic molecule, spin-crossover molecule, single-molecule magnet, STM