磁性 Langmuir-Blodgett 膜の X 線構造解析

高村 巧・松下 賢*・下山 雄平*・武笠 幸一**

北海道立工業技術センター ☎041 函館市桔梗町 379

* 北海道教育大学函館校物理教室 ☎040 函館市八幡町 1-2

** 北海道大学電子工学科 ☎060 札幌市北区北 13 西 8

(1994 年 5 月 18 日受付, 1994 年 8 月 25 日掲載決定)

A Structure Analysis of Langmuir-Blodgett Magnetic Films by X-ray Diffraction

Takumi TAKAMURA, Ken MATSUSHITA*, Yuhei SHIMOYAMA*
and Koichi MUKASA**

Hokkaido Industrial Technology Center,
379, Kikyouchi, Hakodate 041

* Department of Physics, Hokkaido University of Education,
1-2, Hachimancho, Hakodate 040

** Department of Electronics, Hokkaido University, N 13 W 8,
Kitaku, Sapporo 060

(Received May 18, 1994 : Accepted August 25, 1994)

In order to develop organic magnetic thin films, we carried out a structure study of the Langmuir-Blodgett (LB) multilayers of transition metal ion-fatty acid salts using X-ray diffraction. We found that the LB films of manganese n-eicosanate exhibit a most feasible system for the magnetic thin film due to their stability and reproducibility. The LB film with the multiplicity less than three layers shows that fatty acid molecules align perpendicular to the substrate surface. On the other hand, layers more than four exhibit the tilt orientation of ca. 30 degrees along the layer normal to the substrate. Uniformity of the crystalline size in the LB film plane was found to be high so that the well-defined precision of molecular arrangement holds along the film normal to the substrate. We concluded that the structure presented here coincides well with the findings obtained from electron paramagnetic resonance and other spectroscopies.

1. 序 論

LB 膜は Langmuir と Blodgett によって 1930 年代に開発され^{1,2)}, 常圧常温中で構造制御の優れた薄膜作成技術として広く知られている。近年, 分子素子などの新概念が提唱されるに至り, 非常に注目されている。その中で分子磁性素子の形成を目指し, LB 法による 2 次元磁性体の作製技術および評価技術の開発を行っている。2 次元磁性の研究としては Pomerantz のステアリン酸マンガンの電子常磁性共鳴法 (EPR) による磁性評価と X 線回折による構造評価^{3,4)}があり, さらにその高

次の相転移現象に関連して長谷田ら⁵⁾により磁化率の測定がある。また, Chollet⁶⁾の銅錯体の EPR による 2 次元磁性の報告もあるが構造と物性の関連性が明確ではない。本研究では飽和脂肪酸重金属塩 LB 膜による 2 次元磁性体の形成を検討し, 有望な n-エイコサン酸 (アラキジン酸) マンガン塩 LB 膜を見出した。その物性との関連性を明確にするため, X 線回折を用いてその構造を検討した。また, X 線による LB 膜の構造解析は, 軟 X 線の分光素子の検討の際, 脂肪酸バリウム, 鉛, カドミウム塩において調べられており⁷⁻⁹⁾, 赤外スペクトルによるアルキル鎖の配列の報告もあり¹⁰⁾, これらとの比

較も行った。

2. 実験方法

LB 膜はコンピュータ制御でバリヤ移動および基板の上昇と下降が可能な Kuhn タイプの装置を用い作製した。膜物質は数種の直鎖脂肪酸の中からアラキジン酸を選び、クロロホルムおよび *n*-ヘキサンで溶かした溶液をマイクロシリンジで展開した。重金属は数種の金属からマンガンを選び、下層液は超純水に塩化マンガンを加えて作った水溶液に炭酸水素ナトリウムを加え、水面上の単分子膜がすべてマンガン塩になるように pH=7.00 に調整した。LB 膜作製プロセスは不純物による汚染に敏感なので、試薬はすべて特級で溶剤はスペクトルグレードを使用した。基板は石英ガラスであり、前処理としてエチルアルコールで数度超音波洗浄したものを使用した。LB 膜は低温のほうが崩壊圧が高く安定であるが低温過ぎると膜が硬くなるので温度は 17.0°C にした。累積圧力はピンホールのない膜の成膜を目指し通常より 10 mN/m 以上高い 40 nN/m とした。累積はこの圧力下で垂直方向に基板を通常速の半分以下の 2.5 mm/min で上下し、基板上に単分子膜を移植した。示差熱分析 (DSC) はセイコー電子 KK 製を使用し、標準試料はサファイヤを使用した。温度範囲は -50~+200°C で昇温速度 5.0°C/min で掃引した。構造評価は JEOL 製 JDX-8020 X線回折装置を用いた。Cu (K α) の管球で電圧 40 kV、電流 25 mA の条件でモノクロメータを介して θ -2 θ 法で計測した。比較のためバルク状のアラキジン酸マンガン塩粉末の X線回折を行った。

3. 結 果

3.1 π -A 曲線

アラキジン酸マンガンの単分子膜の表面圧面積曲線 (π -A 曲線) を Fig. 1 に示す。液体的状態を経ずに気体膜から直接固体膜へと変化しており、最も単純な π -A 曲線を示す。これは LB 膜作製条件として清浄度が高く不純物による中間膜を形成しないことを示唆する。さらに、膜の崩壊が 60 mN/m 以上で起こっており、膜の安定度が非常に高く累積性が容易であることがわかる。0.2 nm²/Molecule のアルキル鎖の断面積で限界面積となっており、他の直鎖脂肪酸と同様の挙動を示す。頻用されるステアリン酸カドミウム LB 膜に比べ、アラキジン酸が同程度の崩壊圧力を有することから、この膜の累積性は比較的容易であることが知られた。Fig. 2 にアラキジン酸 LB 膜の累積構造のモデルを示す。アラキジン酸はステアリン酸に比べ炭素が 2 個多いことにより分子間水素結合が増加し、結果として膜の面内方向の凝

Fig. 1 A surface pressure-area isotherm of Langmuir films of arachidic acid spread over the aqueous solution of MnCl₂ (50 μ M) as adjusted pH=7.0, and at 290 K.

Fig. 2 The schematic diagram of Langmuir-Blodgett films of Mn-arachidate salt on a substrate plane. Two arachidic acid molecules coupled with one Mn²⁺ ion, and form multibilayer. Thereby, Mn²⁺ locates at the polar head group and interacts with each other magnetically in two different manners, A) lateral and B) inter-bilayer interactions.

集力が高まることが期待される¹¹⁾。

3.2 累積過程

累積膜はこの単分子膜が親水性のガラス基板上昇時、Mn 側を内側にして移しとられ、つぎに下降時に疎水性側より積層する。以下同様にして、基板の上下につれ、1 層ごとに逆方向に累積される Y 型の LB 膜 (二分子膜) を形成する。単分子を基板上に移し取る場合、膜

Table 1 Thermal data of arachidic acid and its salt with Mn^{2+} ion.

Sample	Main transition			Pre-transition		
	T_c (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/K·mol)	T_c (°C)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/K·mol)
Mn-Arachidate	74.3	33.1	95.1	50.2	2.24	6.92
Arachidic-Acid	74.9	30.6	87.9	—	—	—

の累積状態を示す指標として累積比を用いる。累積比 ρ は、次式で定義される。

$$\rho = A_r/A_t \quad (1)$$

ここで A_r は累積基板上に移し取られた単分子膜の面積減少分、 A_t は累積基板の実行移動面積である。累積比は第1層が1.1程度で2層目以降は0.9~0.8程度であった。第1層は、ほぼ完全に単分子が基板に移し取られている。しかし、疎水基同志の相互作用が弱いのか、2層目以降では、膜に格子欠陥が入ったかまたは、部分的に膜が欠落していることが示唆される。

3.3 示差熱分析 (DSC)

粉末状のアラキジン酸とアラキジン酸マンガンの示差熱分析 (DSC) を行った。**Table 1** に転移温度 T 、転移エンタルピー ΔH 、および転移エントロピー ΔS を示す。マンガンの塩では1分子が2本のアルキル鎖を有しているため、1本分に換算している。脂肪酸と塩の主転移はほぼ同程度の温度 T 、エンタルピー ΔH を示す。また、脂質などと同様にアルキル鎖の長さが炭素数20個と十分長いので、エンタルピー ΔH は大きい。DSC によるアラキジン酸は主転移の吸熱ピークのみが観察され

た。しかしアラキジン酸マンガンの塩では主転移以下の温度で前駆転移 (Pre-Transition) の吸熱ピークが観測される。 -50°C から $+200^\circ\text{C}$ まで走査した結果、三つの相が確認された。第1相は室温相でアルキル鎖の運動はほとんど抑えられていると思われる。第2相は小さな前駆転移を起こし、アルキル鎖の運動が開放される。第3相は大きな主転移で通常の融点に近くアルキル鎖は液体のようになり激しく運動している。しかし、同時にマンガニオン間にある程度の凝集力があることから異方性を有した液晶に近い状態であると思われる。粘土鉱物内のアルキル鎖の挙動と同様に、前駆転移はアルキル鎖の傾斜角が変化して層状構造の面間隔が変化することが考えられる。

3.4 X 線回折

2次元磁性のアラキジン酸マンガンのLB膜の単層および多層膜の構造評価をX線回折により行った。ガラス基板上に作成されたアラキジン酸マンガンのLB膜は1層から19層よりなる。**Fig. 3** に1~19層のX線回折のスタックプロットを示す。 1.08° 付近のピークは全層に共通で、最大反射を与えることから、ガラス基板

Fig. 3 Stack plots of X-ray diffraction patterns from Langmuir-Blodgett films of Mn-arachidate salts as a function of the number of layers.

Table 2 Variations of the plane distance, the diffraction intensity and the tilt angle of Langmuir-Blodgett films of Mn-arachidate salt as evaluated from the X-ray diffraction method.

Layer Multiplicity (Number)	Plane Distance (nm)	Diffraction Intensity (001) ($\times 10^4$)	Tilt Angle (degrees)
19	4.90	35.7	26.9
9	5.13	9.00	21.1
5	5.13	6.18	21.1
3	5.38	0.392	11.8
2	5.38	0.332	11.8
1	5.38	0.213	11.8

上の全反射と帰属した。1° から 2° の範囲では、入射 X 線の入り込みにより背景反射が無視できない。反射指数は Z 方向の (00 *l*) は決定できたが、面内方向の指数は決定できなかった。さらに広角側の 20° から 40° まで角度掃引を行ったが回折ピークは観測されなかった。回折強度は (001) 反射が最大で、高次反射では順次指数関数的に低下している。

アラキジン酸マンガンを物性定数を用いて分子モデルを形成すると Y 膜型の 2 分子膜の厚さは 5.5 nm になる。また 9 および 19 層の (001) 反射から求められた面間隔および 1~5 層の (001) 反射が不鮮明なので (002) のデータから求められた面間隔を **Table 2** に示す。1~5 層の (001) 反射の強度は積層数に比例して指数関数的

的に増加する。ただし、背景反射に邪魔されて測定精度が悪い。1~5 層の (002) 反射と 9~19 層の (001) 反射の結果から 1~3 層ではアラキジン酸がほぼ垂直に配向しており、5~19 層では約 30° の傾きで配向していることが示唆された。

アラキジン酸マンガン塩粉末の X 線回折を行い、その回折像を **Fig. 4** に示す。図から明らかなように LB 膜とはほぼ同様の回折プロファイルを示し、2 次元の層状構造であると示唆された。半値幅も LB 膜 19 層に比較して (001) 面反射において 10% 余り大きいだけで、結晶の乱れによる散漫散乱は小さい。(00 *l*) 反射の奇数と偶数の回折強度に大きな差があり、奇数の回折強度は指数の増加に伴い指数関数的に減少しているが、偶数は指数の増加に伴い 1 次関数的に減少している。この差は層状構造の面内反射からの寄与があることが想定される。

(001) 反射の回折強度は LB 膜 19 層に比べて 5 倍ほど高く、長周期方向に 100 層程度の非常に高い秩序の結晶を形成していることが知られた。面間隔は 49.0 nm と LB 膜 19 層のそれと一致し、アルキル鎖が約 30° 傾いた構造を示す。また強度比で約半分だが面間隔の異なる 2 次元の層状構造が隣接し、アルキル鎖の傾斜は 42° と非常に大きい。すなわち、結晶型の異なる系が混在しており、主成分は LB 膜の層構造とよく一致している。この系の LB 膜は自己の凝集力で形成された結晶と同じ構造を示す。このことは、基板との相互作用の少ない多層膜は、水面上の単分子膜が基板に移し取られたときに、分子自身のもつ凝集力によって累積構造を自己形成することを示唆している。

Fig. 4 An X-ray diffraction pattern from the powder sample of Mn-arachidate salt. Each diffraction peak was identified as A) total reflection, B~K) the reflections from the planes of (00 *l*) (*l*=1~10) of the main component of arachidic acid polymorphism, and b~i) the reflections from the planes of (00 *l*) (*l*=1~8) of sub-components of arachidic acid.

4. 考 察

4.1 積層方向の秩序性

X 線によるアラキジン酸マンガン塩 LB 膜の散漫散乱を評価するために、層状化合物のモデルを用いた構造因子を使用する。まず原子散乱因子 $f_{Mn, O, C}$ を次式に与える。

Fig. 5 Variation of the X-ray diffraction intensity as a function of the number of layers of Langmuir-Blodgett films of Mn-arachidate salt.

$$f_{Mn, O, C} = A \exp(-aX^2) + B \exp(-bX^2) + C \quad (2)$$

ここで A , B および C は振幅, a と b は位相に関するパラメータである。

つぎに Bragg の面間隔の逆数 X は次の式で与えられる。

$$X = \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (3)$$

ここで λ は X 線の波長, θ は反射角 (回折角) である。

(2) と (3) 式を用いて Z 方向の構造因子は (4) 式で与えられる。

$$F(00L) = \sum_{l=1}^N f_{Mn, O, C} \exp[2\pi i(lZ)] \quad (4)$$

ここで N は単位格子中の原子の数を, Z は積層方向 (膜の法線方向) をそれぞれ表わす。(00 L) 反射の構造因子 F と回折強度 I の間には次式の関係が成り立つ。

$$I \propto |F|^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad (5)$$

(5) 式より相対強度 I は θ に対して指数関数的に減少することが示唆される^{12,13)}。

Fig. 5 に層数と (00 L) の回折強度の相関を示す。図に示すように 19 層の回折強度で I と θ の相関は指数関数からずれている。(001) 反射において層数の増加に伴い回折強度は増加し, その増加の程度は 1~5 層, 5~19 層の 2 種の領域で異なる傾きを示す。また (002) や (003) の高次反射ではしだいに線型関係になってゆく。これは低角側の入射 X 線の入り込みによるずれや層間内

部の多重反射などの影響が考えられる。

LB 膜の不整構造が与える散漫散乱の強度は, Debye-Waller 因子 (Factor)¹⁴⁾ に比例し (6) 式で近似される¹⁵⁾。

$$I \propto \exp\left(\frac{-16\pi}{\lambda^2 \cdot \Delta Z^2 \cdot \sin^2 \theta}\right) \quad (6)$$

ΔZ^2 は法線方向 $\langle 00L \rangle$ の散乱の最小 2 乗揺らぎを表わす。揺らぎを評価すると $\Delta Z^2 = 10^{-3} \text{ nm}^2$ と小さいので, z 方向の構造制御が非常に良いことが知られた。

4.2 アルキル鎖の傾斜配向について

5~19 層の多層膜のアルキル鎖の配向は約 30° で, 配向は竹中らの FT-IR¹⁰⁾ による配向評価とよい一致をみている。しかしながら, Challet の Cu 錯体における EPR データ ($50 \pm 13^\circ$) とかなり異なっている⁶⁾。一方, Pomerantz¹⁶⁾ のステアリン酸マンガン塩の多層膜の LB 膜でも EPR の線幅が 60° に極小があることから, 何がしかの傾斜配向の存在を示唆する。少なくともこれら二つの EPR によるマンガン脂肪酸塩の構造評価からは, Mn イオンがある傾きをもって配列していることを示している。本 X 線構造解析は特に Mn イオンの場所的揺らぎ, またはうねりは小さいことから判断して, アルキル鎖の配向が傾いている構造が想定できる¹⁷⁾。

4.3 面内の秩序性

アルキル鎖の電子線回折の結果から, LB 膜面内の六方晶系 (hexagonal) および単斜晶系 (orthorhombic) の配列が示唆されている¹⁴⁾。本研究の X 線回折による構造解析では, 面内のアルキル鎖の配列は単斜晶系となっ

た。このアルキル鎖の配列に 2:1 で Mn イオンを配置してゆくと構造的には秩序性が低くなる。このとき面内の Mn イオンは 0.89 nm, 0.50 nm の 2 種の距離が想定される。従来, 2 分子膜の金属イオンが同一面内にあるという報告がステアリン酸カドミウムなどで報告されているが⁹⁾, 同一構造を取るとすると Mn イオンがアルキル鎖と同一個数および同一配列になるので, 六方晶系もしくは単斜晶系となる。さらに, Pomerantz の ERP の結果¹⁶⁾では積層面に垂直な方向で強い交換相互作用が観測され, Mn-Mn 相互作用は法線方向が面内方向より大きい。したがってこのことから, Mn イオンは同一面内にあるより距離的に近いことがわかる。以上のことからこの 2 分子膜の Mn イオンは同一面内にあることはない結論される。

5. 結 論

飽和脂肪酸重金属塩 LB 膜による 2 次元磁性体の開発を行い, その中でアラキジン酸マンガン塩 LB 膜が有望であることを見出し, X 線回折を用いてその構造を検討した。ガラス基板に累積させた多層膜は 1~3 層が基板の相互作用からほぼ垂直に配列し, それ以上の厚みのある層は自己の凝集力により, 基板の法線方向から約 30° 近く傾いた構造が示唆された。多層膜の微結晶の大きさに対する乱れは小さく, 法線方向の分子配列の制御性が高いことが確認された。さらに EPR などの物性評価との相関性も明確になった。

文 献

- 1) I. Langmuir and V. J. Schaefer: J. Am. Chem. Soc. **60**, 1351 (1938).
- 2) K. B. Blodgett: J. Am. Chem. Soc. **57**, 1007 (1935).
- 3) F. Ferrieu and M. Pomerantz: Solid State Commun. **39**, 707 (1981).
- 4) M. Pomerantz and A. Segmuller: Thin Solid Films **68**, 33 (1980).
- 5) T. Haseda, H. Yamakawa, M. Ishizuka, Y. Okuda, T. Kubota, M. Hata and K. Amaya: Solid State Commun. **24**, 599 (1977).
- 6) P. A. Chollet: Thin Solid Films **68**, 13 (1980).
- 7) V. K. Srivastava and A. R. Verma: Solid State Commun. **4**, 367 (1966).
- 8) B. Mann and H. Kuhn: J. Appl. Phys. **42**, 4398 (1971).
- 9) M. W. Charles: J. Appl. Phys. **42**, 3329 (1971).
- 10) T. Takenaka and K. Nogami: Bull. Chem. Soc. Jpn. **45**, 2367 (1972).
- 11) T. Kajiyama and Y. Oishi: Membrane **17**, 333 (1992).
- 12) W. Lesslauer: Acta Cryst. **B 30**, 1927 (1974).
- 13) A. Matsuda, M. Sugi, T. Fukui, S. Iijima, M. Miyahara and Y. Otsubo: J. Appl. Phys. **48**, 771 (1977).
- 14) A. Guinier: "X-ray Diffraction" (W. H. Freeman Company, San Francisco and London, 1963) chap. 4~7.
- 15) K. Mizushima: J. Jpn. Appl. Phys. **26**, 772 (1987).
- 16) M. Pomerantz, F. H. Dacol and A. Segmuller: Phys. Rev. Lett. **40**, 246 (1978).
- 17) K. Matsushita, T. Takamura and Y. Shimoyama: "Membrane" (日本膜学会, 1994).