LB法によるステアリン酸マンガ 2次元磁性薄膜の作製と評価[†]

松阪博実・八田英嗣・石井淑夫*・武笠幸一

北海道大学工学部 ☎060 札幌市北区北13条西8丁目
*鶴見大学歯学部 ☎230 横浜市鶴見区鶴見2-1-3

(1996年3月28日受付, 1996年4月16日掲載決定)

SQUID Measurements of the Manganese Stearate Two-Dimensional Magnetic Films Prepared by LB Method

Hiromi MATSUSAKA, Eiji HATTA, Toshio ISHII* and Kōichi MUKASA

Faculty of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060

*School of Dental Medicine, Tsurumi University, Yokohama 230

(Received March 28, 1996: Accepted April 16, 1996)

We have investigated the structure and magnetic property of manganese stearate films prepared by Langmuir-Blodgett (LB) method. From the (00 l) Bragg peak of the X-ray diffraction pattern, it is found that the films deposited on quartz substrates are Y-type LB film and Mn²⁺ ions in the film are arranged two-dimensionally with a lattice spacing of about 48.8 Å. The angular dependence of the (00 l) Bragg peak intensity obtained from the structure factor of manganese stearate LB films calculated is consistent with the experimental data. Using SQUID magnetometry, the magnetic moment of the films was measured down to 1.7 K with applied magnetic field of 100 Oe perpendicular to the film surfaces. The susceptibility behaves according to the Curie-Weiss law in high temperature ranges and gradually deviates from the law below about 20 K. Comparing the magnetic moments measured at 1.7 K with two different applied magnetic fields perpendicular and parallel to the film surface, we observed magnetic anisotropy.

1. は じ め に

LB(Langmuir-Blodgett)法は、有機分子の特徴的形状とその自己組織化を利用した製膜法であり、その凝集体であるLB膜は異方性や低次元性をもつ興味深い材料として注目されている。

LB法を用いて脂肪酸中の親水基の水素イオンと下層水中の金属イオンとを置換し有機超薄膜を作製すると金属イオンを2次元面内に単層で配列させることが可能であり¹⁾、この手法によって作製されたステアリン酸マンガ [(CH₃(CH₂)₁₆COO)₂Mn] LB膜は2次元磁性体の理想的なモデルとしてその磁気的秩序状態に関する研究がなされている²⁾。2次元格子系における磁気相互作用については1次元および3次元格子系と比較して理論的にも

不明な点が多く、物質の次元が磁性に及ぼす効果について理解するにはまず2次元格子系において実験的に磁気的オーダーリングを観測することが必要である。LB法によって2次元磁性体を作製する利点は膜物質を選択することにより面内における磁性イオンの格子定数や、累積膜の面間隔の制御が可能であるということである。前者は面内の磁気相互作用に影響を及ぼし、後者は3次元に磁気相互作用が働かないように磁性イオン層を十分に隔てるという意味で重要である。また、そのような薄膜を任意の層数で累積を比較的容易に行うことが可能である。しかし、LB膜中に含まれるスピン数は1層当たり10¹⁴個/cm²のオーダーとごく少量であるため、その磁性評価装置にかなりの感度が要求される。このような系における磁気特性の代表的な測定手段としてはこれまでESRが使用されてきたが³⁾、磁気的オーダーリングの観測には、磁気モーメントの測定から直接的な磁性評価が可

[†] 第15回表面科学講演大会 (1995年11月28日~11月30日)にて発表

能である SQUID 磁束計が有効である。そこで本研究では、ステアリン酸マンガン LB 膜を作製し、SQUID 磁束計を用いてその磁性についての評価を行うことを目的とする。

2. 実験

展開溶液には、ステアリン酸 (99%, SIGMA 社製) を *n*-ヘキサンに濃度 5.0 mM で溶解させたものを用いた。下層水はミリポア純水装置によって得られた比抵抗 18 MΩ・cm の超純水に MnCl₂ (99.99%, レアメタル社製) を溶解し、1.0 mM の水溶液とした。また、ステアリン酸の解離度を決定する pH は NaHCO₃ により約 7.0 に調整した。試料の作製には、協和界面科学製の LB 膜作製装置 HBM 型を使用した。上述の下層水で満たしたトラフ (70 × 300 × 5 mm³) の水面上にマイクロシリンジで膜物質を展開し、約 10 分後に圧縮を開始して単分子膜に 20 mN/m の表面圧が加わった時点で一定に保ち、垂直浸漬法によって累積した。累積時のバリエーションの圧縮速度は 4 cm²/min とし、下層水の温度は 18°C であった。上記の条件で観測した π -A 曲線を Fig. 1 に示す。

基板には常磁性イオンの含有率が少なく、表面の平滑性が保証される合成石英を使用した。基板の洗浄はまずアルカリアルコールに一昼夜程度浸し、その後流水洗浄を行いアセトン・エタノールで約 1 時間ずつ超音波洗浄し、超純水中で保存する。これらの過程において基板を乾燥させないようにすることで、空気中のグリーシマテリアルに汚染されないように注意した⁴⁾。

このようにして作製した試料の構造についての評価は X 線回折によって行った。また、SQUID 磁束計は QUANTUM DESIGN 社製の MPMSR2 を用いた。動作範囲は磁場が最大 50 kOe、温度が 1.7 ~ 400 K、最大感度は約 10⁻⁸ emu である。

Fig. 1 The π -A curve of manganese stearate monolayer floating on the subphase. The subphase contains 1.0 mM Mn²⁺ ions and adjusted pH 7.0.

3. 結果・考察

3.1 X線回折の結果

作製したステアリン酸マンガン LB 膜の X 線回折パターンを Fig. 2 に示す。測定には合成石英基板に 69 層累積を行った試料を用いた。測定の結果、Fig. 2 に示すように $2\theta = 1.5 \sim 10^\circ$ (θ : 回折角) の角度領域においてほぼ等間隔に 5 本のピークが観測された。それぞれのピークは (00 l) 面によるブラッグ反射によるものであり、このことは基板の法線方向に強い周期性が存在することを示している。それぞれのピークに対応する回折角 θ とそれから計算される格子定数 d_{00l} を Table 1 に示す。一般に、LB 膜の面間隔 d と (00 l) 面反射すなわち第 l 次のピークからそれぞれ求まる格子定数 d_{00l} との関係は、

$$d = l \cdot d_{00l}, \quad (1)$$

と表わされ⁵⁾、本論文では第 2 ~ 5 次のピークから得られる面間隔 d の平均値をその試料の平均面間隔 $\bar{d}$ とした。この平均面間隔 $\bar{d}$ の計算過程において第 1 次のピークを除外した理由は、LB 膜のような試料においては第 1 次のピークが $2\theta \approx 2$ deg とかなり小さいので、試料のわずかな位置のずれなどによって回折角 θ の値に非常に大きな誤差となって反映されるからである。実際に、それぞれ

Fig. 2 The X-ray diffraction pattern of manganese stearate LB film (69 layers) on a quartz substrate.

Table 1 Values of l , θ and d_{00l} obtained from the X-ray diffraction pattern in Fig. 2 and d calculated by equation (1).

l	θ (deg)	d_{00l} (Å)	d (Å)
1	0.945	46.71	46.71
2	1.83	24.12	48.24
3	2.72	16.23	48.69
4	3.62	12.22	48.88
5	4.50	9.817	49.09

のピークから求めた面間隔を比較すると、第1次のピークの面間隔だけほかのものより5%ほど小さいことがわかる。このようにして求めた平均面間隔 $\bar{d}$ は48.8 Åとなり、これはステアリン酸の2分子長に相当することから各分子は基板に対してほぼ垂直に配列し、Y型構造の膜を形成しているものと考えられる。

さらに、(00 l)面での回折強度の角度依存性を運動学的回折理論によって解析を行うことによって試料の構造を検討した。LB膜のような薄膜試料の場合、積分強度 I は構造因子 $F(00l)$ と回折角 θ を用いて以下のように表わすことができる^{6, 7)}。

$$I \propto |F(00l)|^2 \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}, \quad (2)$$

$$F(00l) = \sum_{n=1}^N f_{\text{Mn}, \text{O}, \text{C}} \exp(2\pi i l z), \quad (3)$$

$$(z = 1/n, 2/n, \dots, n/n)$$

$$f_{\text{Mn}, \text{O}, \text{C}} = A \exp(-\alpha X^2) + B \exp(-bX^2) + C, \quad (4)$$

$$X = \sin \theta / \lambda. \quad (5)$$

ここで、式(3)中の N は単位格子中に含まれる原子の総個数、 z は各原子の単位格子中における位置を表わす変数である。また、 f_{Mn} 、 f_{O} 、 f_{C} はそれぞれマンガン、酸素、炭素の原子散乱因子、 A 、 B 、 C 、 a 、 b は各原子に固有の定数⁷⁾、 λ はX線の波長である。式(3)～(5)を用いてFig. 2のそれぞれの回折角 θ に対応する構造因子 $F(00l)$ を計算する。Fig. 3に構造因子の計算に使用した

n=0	1	2	3	4	...	17	18	19	20	21	22	...	35	36	37	38	39
		O														O	
	O	C	C	C	...	C	C	C		C	C	C	...	C	C	C	O
Mn																	Mn
	O	C	C	C	...	C	C	C		C	C	C	...	C	C	C	O
		O														O	

Fig. 3 The model of unit cell for manganese stearate LB films. δ indicates the thickness of the electron-deficient layer.

Fig. 4 Comparison between the calculated and the experimental angular dependence of the integrated intensity of the X-ray diffraction pattern in Fig. 2.

単位格子のモデル⁸⁾を示す。このモデルでは隣接する原子間距離をすべて一定であると仮定し、原子散乱因子が相対的に小さい水素原子は考えていない。また、両端のカルボキシル基によって単位格子の中央付近に形成される電子空乏層(厚さ: δ)の存在による影響を考慮している。以上の仮定から式(3)は次のように表わすことができる⁹⁾。

$$F(00l) = 2 \left\{ f_{\text{Mn}} + 2f_{\text{O}} \sum_{n=1}^{\frac{N}{2}} \cos \left(2\pi l \cdot \frac{n}{39 + \delta} \right) + 2f_{\text{C}} \sum_{n=2}^{\frac{N}{2}} \cos \left(2\pi l \cdot \frac{n}{39 + \delta} \right) \right\}. \quad (6)$$

ここで、電子空乏層の厚さを表わす δ は現実の単位格子を近似するためのフィッティングパラメータとなっている。Fig. 4に積分強度の角度依存性の実験値と $\delta = 1.2$ (各原子間距離を1としたときの相対値)の場合の理論値を示す。これからわかるように回折理論から計算した積分強度の角度依存性が実験値とほぼ一致することから、作製した試料は規則正しく累積されたY型構造の膜であり、それ故 Mn^{2+} イオンが2次元面内に配列されていることが明確になった。ただし、我々が初期に作製した成膜状態の悪いと考えられる試料においては、 δ にどのような値を選んでも理論値と実験値のこのような一致は得られなかった。また、この解析の結果からステアリン酸2分子間に存在する電子空乏層の厚さは炭素原子層の約1.2層分になっていることがわかる。

3.2 SQUID測定の結果

SQUID磁束計による試料の磁気モーメントの温度変化の測定は膜の法線方向に100 Oeの磁場を印加し、1.7～100 Kの温度範囲で行った。Fig. 5は、その結果を単位面

Fig. 5 Inverse susceptibility per unit area against temperature (between 1.7 K and 100 K) of manganese stearate LB film (161 layers) on a quartz substrate. The measured direction is perpendicular to the film surfaces with magnetic field of 100 Oe.

積当たりの磁化率の逆数としてプロットしたものである。測定点はホルダーと基板の信号を差し引いてある。高温領域ではキュリー-ワイスの法則に従い、 $1/\chi \rightarrow 0$ に外挿した漸近キュリー一点が負の温度となり、反強磁性的である。この結果から面内の Mn^{2+} イオンに二つの部分格子が存在し、それぞれの磁気モーメント間に負の交換相互作用が働いていることが期待される。一般に交換相互作用は短距離相互作用であるから面間の Mn^{2+} イオンに働いているものとは考えにくい。約20 K以下の低温領域では磁化率がその直線からはずれて穏やかに大きくなっているのが特徴的である。しかし、Pomerantzが低温ESRの測定によって弱強磁性体への転移を観測⁹⁾したという2.0 Kの温度近傍では磁気相転移点は観測されなかった。Fig. 5にみられるような低温領域における磁化率の増大の原因が2次元格子系特有の短距離秩序の形成によるものか、またはフェリ磁性的な挙動を示していることによるものかは我々の測定結果からは不明であるが同様の結果が同種のバルクの物質において磁気的オーダーリング（長距離秩序）の形成過程での前駆現象として観測されている^{10, 11)}。バルクのステアリン酸マンガンの場合¹⁰⁾、Hartshornブリッジ法による磁化率の測定によって約0.5 Kに反強磁性への相転移が観測されている。ステアリン酸よりも炭素数の少ない脂肪酸のマンガン塩 $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO})_2\text{Mn}]$, $n = 1, 2, 10, 14$ のバルク試料についてはGouy法によって磁化率の測定がなされており¹¹⁾、その結果によるとプロピオン酸 ($n = 1$)、酪酸 ($n = 2$)では、転移点がそれぞれ45 K, 25 Kとかなり高温領域で観測されている。しかし、ラウリン酸 ($n = 10$)、パルミチン酸 ($n = 14$)の場合、相転移は2.0 K以上の温度領域において観測されていない。以上の報告例から脂肪酸の炭素数が多くなるにつれて、転移点が低くなるということが推測される。これらの結果から考えると、本実験で作製した試料においても1.7 K以下の温度領域に転移点の存在が期待される。

LB膜のように構造に異方性があるような系ではバルクとは異なる磁気状態が期待できる。そこで、Fig. 5と同じ試料について膜の法線方向と面内方向にそれぞれ温度1.7 Kで最大50 kOeの磁場を印加して測定した磁化曲線をFig. 6に示す。その結果、磁気異方性が観測され、曲線の上下関係から膜の面内方向に対して法線方向に磁気モーメントの容易軸があることがわかった。なお、それぞれの磁化曲線において磁場に対するヒステリシスは観測されなかった。

ここで、 Mn^{2+} イオンがこの系において常磁性的、言い換えれば、互いに何らの相互作用も持たない自由原子として存在しているならば、その全磁気モーメント M は、

Fig. 6 The magnetic moment vs. applied magnetic field of the same sample as in Fig. 5 (measured at 1.7 K). The measured directions are perpendicular ($\perp$) and parallel ($\parallel$) to the film surfaces. The solid line shows the Brillouin function which is assumed to be paramagnetic behavior of Mn^{2+} ions ($g = 2.0$, $j = 5/2$).

$$M = M_0 B_j(\alpha), \quad \alpha = \frac{g\mu_B JH}{kT}, \quad (7)$$

で与えられる。ここで M_0 は飽和磁気モーメント、 g は g 因子、 μ_B はボーア磁子、 J は全角運動量量子数、 H は印加磁場、 k はボルツマン定数、 T は温度、 $B_j(a)$ は、ブリルアン (Brillouin) 関数であり、

$$B_j(a) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}a\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{a}{2J}\right), \quad (8)$$

と表される。式(7)中の飽和磁気モーメント M_0 は、 $M-1/H$ のプロットにおいて、 $1/H \rightarrow 0$ に外挿することによって求めることができる。Fig. 6に式(7)によって計算した自由原子としての Mn^{2+} イオン ($g = 2.0$, $J = 5/2$)の磁気モーメントの振舞いを実線で示す。これと実験結果とを比較すると磁化曲線の振舞いは常磁性的であるが磁気モーメントはそれよりも若干小さい。この原因としてはこの系に働いている反強磁性的相互作用により磁気モーメントが互いに相殺されているためであることが考えられる。

4. お わ り に

2次元磁性体のモデルとしてステアリン酸マンガンLB膜を作製し、その構造と磁性について検討を行った。X線回折の結果から作製した試料は規則正しく累積されたY型構造をとり、 Mn^{2+} イオンは(001)方向に48.8 Åの周期で2次元格子系を形成しているものと考えられる。SQUID磁束計による磁気モーメントの測定から Mn^{2+} イオン間には反強磁性的相互作用が働いているものと期待される。Pomerantzが低温ESRの測定によって弱強磁性

体への転移を観測したという2.0 Kの温度付近では磁気相転移点は観測されなかったが、約20 K以下の温度領域において磁氣的オーダーリングの形成過程での前駆現象のような磁化率の振舞いが観測された。また温度1.7 Kにおいては磁気異方性が存在し、膜の面内方向より法線方向に磁化の容易軸があることがわかった。

謝 辞

SQUID測定に関し、小田 研助教授、伊土政幸教授ならびに田畑昌祥助教授に、X線回折測定に関し、長尾二郎氏にお世話になった。田附雄一教授には磁性についての討論を願った。各位に心よりの謝意をここに表す。

文 献

- 1) J.F. Stephens and C. Tuck-Lee: Appl. Crystallogr. **2**, 1 (1969).
- 2) M. Pomerantz, F. H. Dacol and A. Segmüller: Phys. Rev. Lett. **40**, 246 (1978).
- 3) M. Pomerantz: Solid State Commun. **27**, 1413 (1978).
- 4) 石井淑夫: “よいLB膜をつくる実践的技術” (共立出版, 1989) p. 37.
- 5) J.P.K. Peltonen, P. He and J. B. Resenholm: Langmuir **9**, 2365 (1993).
- 6) B.D. Cullity: “Elements of X-ray Diffraction” (Addison-Wesley, Reading, Mass., 1956) Chap.4.
- 7) D. Lee and H. W. Pakes: Acta Crystallogr. **25A**, 712 (1969).
- 8) A. Matsuda, M. Sugi, T. Fukui, S. Iizima, M. Miyahara and Y. Otsubo: J. Appl. Phys. **48**, 771 (1977).
- 9) K. Mizushima, T. Nakayama and M. Azuma: Jpn. J. Appl. Phys. **26**, 772 (1987).
- 10) T. Haseda, H. Yamakawa, M. Ishizuka, Y. Okuda, T. Kubota, M. Hata and K. Amaya: Solid State Commun. **24**, 599 (1977).
- 11) D.M. Aranaz and T.R. Lomer: J. Phys. **C2**, 2431 (1969).

1) J.F. Stephens and C. Tuck-Lee: Appl. Crystallogr. **2**, 1