

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**

A Structure Analysis of Langmuir-Blodgett

Magnetic Films by X-ray Diffraction

Takumi Takamura, Ken Matsushita*,
Yuhei Shimoyama* and Koichi Mukasa**

要 旨

飽和脂肪酸重金属塩LB膜による二次元磁性体の開発を行った。その中でn-エイコサン酸(アラキジン酸)マンガン塩LB膜が有望であることを見だし、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層が基板にほぼ垂直に配列し、それ以上の厚みのある層は基板の法線方向から約30°近く傾いた構造が判明した。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。

キーワード : LB膜, 磁性膜, X線回折, 傾斜配向

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製技術として広く知られている。近年、分子素子等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法による二次元磁性体の作製技術及び評価技術の開発を行っている。二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⁾による磁化率の測定がある。また、Cholletの銅錯体のEPRによる二次元磁性の報告⁶⁾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膜による二次元磁性体の形成を検討し、磁性膜

として有望なn-エイコサン酸(アラキジン酸)マンガン塩LB膜を見いだした。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及び基板の上昇と下降が可能なKuhnタイプの装置を用いて作製した。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、クロロホルム及び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んだ。下層液

* 北海道教育大学函館校物理教室

** 北海道大学工学部電子工学科

は超純水に塩化マンガンを溶解し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であり、試薬は全て特級とし、溶剤はスペクトルグレードを使用した。基板には石英ガラスを用い、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膜は低温の方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ため、温度は17°C とした。累積圧力はピンホールのない成膜をめざし、通常より10 mN/m以上高い40 mN/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°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) を図1に示す。この単分子膜は液体状態を経ずに気体膜から直接固体膜へと変化しており、最も典型的な π -A 曲線を示す。

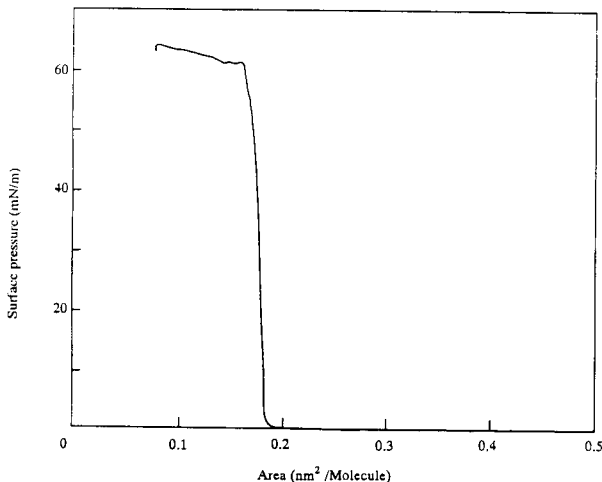


図1. 塩化マンガン水溶液 (50mM)上に展開したアラキジン酸の表面圧-面積曲線(pH=7.0、290K)

これはLB膜作製条件として清浄度が高く、不純物の存在による中間膜を形成しないことを示す。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、累積が容易であることがわかる。 π -A 曲線において0.2 nm²/Moleculeのアルキル鎖の1分子あたり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、この膜の累積は比較的容易であることが知られた。図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集力が高まる¹¹⁾。

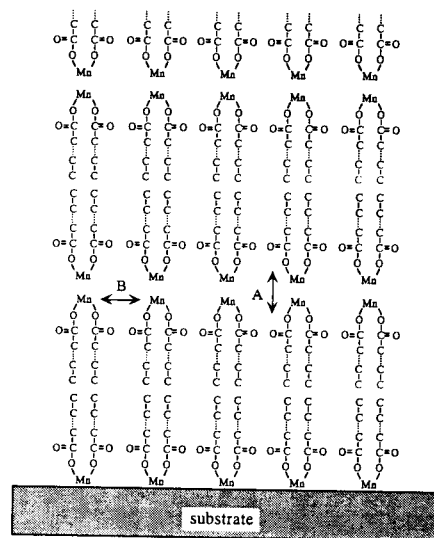


図2. ガラス基板上的アラキジン酸マンガン塩LB膜の模式図。Mnイオンに2本のアラキジン酸が結合し、Y膜(2分子膜)を形成する。Mnイオンは極性層を形成し、磁気的に異なる2種類の相互作用をする、A) 面内相互作用、B) 2分子膜間相互作用。

3.2 累積過程

累積は上昇時に親水性のガラス基板に、この単分子膜が親水性のMnイオンを内側にして移しとられ、下降時に疎水性のアルキル鎖から積層する。以下同様にして、基板の上下に伴い、一層毎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、2層目以降では、膜に格子欠陥が生じたかまたは、部分的に膜が欠落していることが確認された。その原因として、疎水基同士の相互作用が弱いのかも考えられる。

表1. アラキジン酸およびアラキジン酸マンガンの示差熱分析結果

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	—	—	—

3.3 示差熱分析

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を、示差走査熱量計(DSC)を用いて行った。表1に転移温度 T_c 、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_c 、エンタルピー ΔH を有する。また、脂質等と同様にアルキル鎖の長さが炭素数20個と十分長いため、エンタルピー ΔH は大きい。DSCによるとアラキジン酸は主転移の吸熱ピークのみが観測された。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、3相が確認された。第一相は室温相で、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。第二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。第三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か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、前駆転移で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。

表2. X線回折法から算出されたアラキジン酸マンガンのLB膜の各累積数における面間隔、回折強度およびアルキル鎖の傾斜角

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

3.4 X線回折

二次元磁性LB膜である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。ガラス基板上に作製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。図3に1~19層のX線回折パターン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、ガラス基板上的全反射と帰属した。 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(001)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。

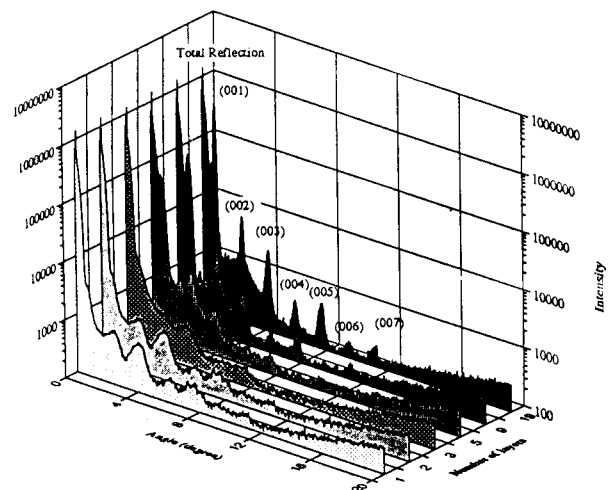


図3. アラキジン酸マンガンのLB膜の各層数におけるX線回折パターンのスタックプロット

一般的に行われるように、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膜の2分子膜の厚さは5.5nmになる。また9層および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表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に増加するが、背景反射の影響をうけ測定精度を損なっている。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知られた。

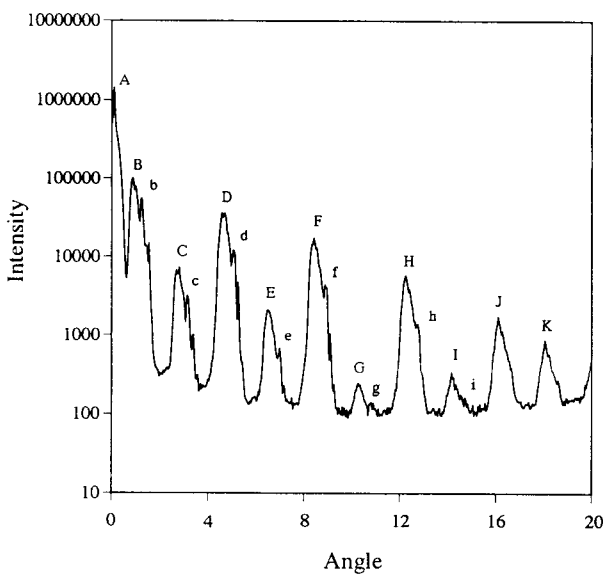


図4. アラキジン酸マンガンスルファートのX線回折パターン。各回折ピークは次のように帰属された。Aは全反射、B~Kは多形中の主成分の層状化合物の(00*l*)反射面の各ピーク (*l*=1~10)、b~iは多形中の副成分の層状化合物の(00*l*)反射面の各ピーク (*l*=1~8)である。

アラキジン酸マンガンスルファートのX線回折の回折パターンを図4に示す。図から明らかなようにLB膜とほぼ同様の回折パターンを示し、2次元の層状構造であることが判明した。半値幅もLB膜19層と比較して(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。

(001)反射の奇数と偶数の回折強度に大きな差が見られる。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一次関数的に減少している。この差は層状構造の面内反射が寄与しているからと考えられる。

(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。

また強度比が約半分で面間隔の異なる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、分子自身の持つ凝集力によって累積構造を自己形成することを示している。

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スルファート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 $f_{Mn, O, C}$ は次式で表わされる。

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

ここでA、B及びCは振幅、aとbは位相に関するパラメータである。次にBraggの反射式は面間隔の逆数 X に対し次の式で表わされる。

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

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。

$$F(00Z) = \sum_1^N f_{Mn, O, C} \exp[2\pi i(ZZ)] \quad (4)$$

ここでNは単位格子中の原子の数を、Zは積層方向を(膜の法線方向)をそれぞれ表わす。(001)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わかる^{12), 13)}。

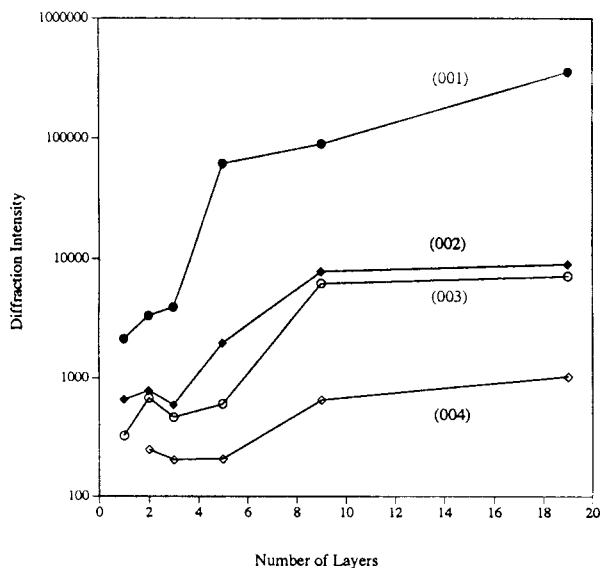


図5. アラキジン酸マンガン塩LB膜の各層数におけるX線回折強度の変化

図5に層数と(001)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)あるいは(003)の高次反射では次第に線型関係になる傾向が見られた。これらの挙動は低角側の入射X線の入り込みによるずれや層間内部の多重反射等の影響によると考えられる。

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⁾。

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

$\overline{\Delta Z^2}$ は法線方向<001>の散乱の最小2乗揺らぎを表わす。揺らぎを評価すると $\overline{\Delta Z^2} = 10^{-3}\text{nm}^2$ 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く一致している。しかし、ChalletのCu錯体におけるEPRデータ(50±13°)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°に極小が存在し、何らかの傾斜配向の存在を示している。少なくともこれら2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。以上の結果、X線構造解析から特にMnイオンの場所的揺らぎ、あるいはうねりが小さいことから、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(orthorhombic)の配列が提唱されている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下する。このとき面内のMnイオンは0.89 nm, 0.50 nmの2種類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等で報告されているが⁹⁾、同一構造を取ると仮定すると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EPR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判る。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づけられる。

5. 結 論

飽和脂肪酸重金属塩LB膜による二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だし、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°近く傾いた構造になることが知られた。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X線回折による構造評価とEPR等の物性評価との相関性も明確になった。

参考文献

- 1) I. Langmuir, V. J. Schaefer; J. Am. Chem. Soc., Vol. 60 (1938), P1351.

- 2) K. B. Blodgett ; J. Am. Chem. Soc., Vol. 57 (1935), P1007.
- 3) F. Ferrieu, M. Pomerantz ; Solid State Commun., Vol. 39 (1981), P707.
- 4) M. Pomerantz, A. Segmuller; Thin Solid Films, Vol. 68 (1980), P33.
- 5) T. Haseda, H. Yamakawa, M. Ishizuka, Y. Okuda, T. Kubota, M. Hata and K. Amaya ; Solid State Commun., Vol. 24(1977), P599.
- 6) P. A. Chollet ; Thin Solid Films, Vol. 68, 13 (1980), .
- 7) V. K. Srivastava, A. R. Verma ; Solid State Commun., Vol. 4 (1966), P367.
- 8) B. Mann, H. Kuhn ; J. Appl. Phys., Vol. 42 (1971), P4398.
- 9) M. W. Charles ; J. Appl. Phys., Vol. 42 (1971), P3329.
- 10) T. Takenaka , K. Nogami ; Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 45 (1972), P2367.
- 11) T. Kajiyama, Y. Oishi ; Membrane, Vol. 17 (1992), P333.
- 12) W. Lesslauer ; Acta Cryst., Vol. B30 (1974), P1927.
- 13) A. Matsuda, M. Sugi, T. Fukui, S. Iijima, M. Miyahara and Y. Otsubo ; J. Appl. Phys., Vol. 48 (1977), P771.
- 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., Vol. 26 (1987), P772.
- 16) M. Pomerantz, F. H. Dacol and A. Segmuller ; Phys. Rev. Lett., Vol. 40 (1978), P246.
- 17) K. Matsushita, T. Takamura and Y. Shimoyama; Membrane (1994)