

論文内容の要旨

論文題目 : Materials design and characterization of room-temperature carbon based ferromagnets (炭素系室温強磁性体の物質設計および評価)

氏名 圓谷志郎

背景

近年, C,H,N の元素等のみからなる有機磁性体が注目されている. 有機磁性体はいわゆる磁性元素を含まない磁性体という基礎科学的な興味のみならず, 生体親和性の高さ, 低コストであることなどの特長から複写機のトナーや MRI 用造影剤などへの応用が期待されている. 一般に有機磁性体はスピン密度が低く, そのためキュリー温度 (T_C) が金属などの無機磁性材料に比べ低くなり, 実用化への大きな障害となってきたが, 最近になり, カーボン系物質において T_C が室温以上の可能性を示す実験成果が報告された. しかし, これらのカーボン系の磁性体は磁性発現の再現性が低いことや, 磁性の起源が理論的に明らかにされていないことなどの問題が残されている.

カーボン系物質において磁性を発現させるには, 一般に高温・高圧等の条件が必要であり, このような極端条件下の実験が構造や組成の制御を困難にしていると考えられる. そこで, 高度に制御されたカーボン系磁性薄膜を作製し, その構造・電子状態を詳細に調べることによって, これらの磁性の起源に関する重要な知見を得ることができるのではないかと考えた. さらに, エピタキシャル薄膜においては格子圧力の利用や欠陥密度の広範囲にわたる制御を行うことができるので, 高圧・高温に相当する極限環境の実現も期待される. そこで, 制御されたカーボン系磁性薄膜を作製し, 表面科学的な手法を用いて, 構造・電子状態・磁性の探索を行った. 主としてグラファイト系, C_{60} 系物質の二系統の実験的研究を行った. さらに, 薄膜・表面磁性の評価のため, 表面磁気光学カー効果(SMOKE)測定装置の製作を行った.

• ナノグラファイトの電子状態と磁性

グラファイト構造のエッジには, zigzag 端と armchair 端の 2 つの端があり(図 1), この zigzag 端においてのみフェルミ準位 (E_F) 上にエッジ状態と呼ばれるバルクとは異なる電子状態が発現することが報告されている. また, エッジ状態は空間的に zigzag 端に局在していることや磁性の起源となりうる局在スピン

を伴うことなどが知られている。そこで、ナノメートルスケールのグラファイト(ナノグラファイト)薄膜を作製し、その電子状態・磁性の探索を行った。グラファイトグレインの大きさを数 nm 程度まで小さくすることによってエッジの寄与が増大し、物性に何らかの影響を与えることが期待できる。

ナノグラファイトグレインは Pt(111)基板上にベンゼンを吸着させ、その後アニールすることにより作製した。ベンゼン吸着量、吸着時の基板温度やアニール温度を変化させることによってグレインの直径を制御する方法を確立した。図 2 にグラファイトグレインの STM 像を示す。室温においてベンゼンガスを 200L (1L = 10^{-6} Torr·sec) 曝し、その後、850K、30 分間のアニールによって、直径が約 5nm の比較的粒径のそろったグラファイトグレインを成長した(図 2-a)。一方、800K に保った Pt 基板に 15L のベンゼンを曝すことによってサブミクロン程度の単層グラファイト(グラフェン)薄膜を作製した(図 2-b)。

作製したナノグラファイトの電子状態を UPS, 偏光依存性 C K-edge NEXAFS (near edge X-ray absorption fine structure) を用いて調べた。NEXAFS 測定は高エネルギー加速器研究機構の PF BL-7A にて行った。図 3 にナノグラファイト、グラフェン薄膜の E_F 付近の UPS スペクトル, 差スペクトルを示す。ナノグラファイトグレインにおいて、 E_F 近傍に新たな状態の発現が観察された。NEXAFS の測定結果を図 4 に示す。バルクグラファイトにおいて報告されている π^* 由来の p2, p3 ピークの低エネルギー側に新たな状態(p1)が観察された。この p1 状態のエネルギーと E_F とはほぼ一致している。以上の UPS, NEXAFS の結果から、 E_F 近傍にバルク

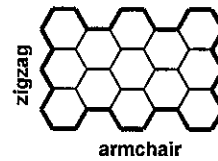


Fig.1: Two types of graphite edges represented by the red and blue bold lines.

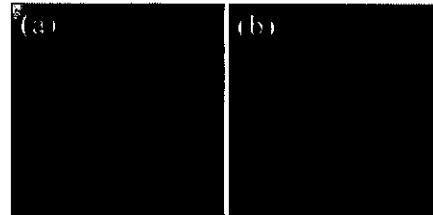


Fig.2: (a) An STM image of the nano-graphite grains ($1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$, $T = 300 \text{ K}$, in air). The inset shows $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$ STM image. (b) An STM image of a graphene film ($1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$, $T = 300 \text{ K}$, in air).

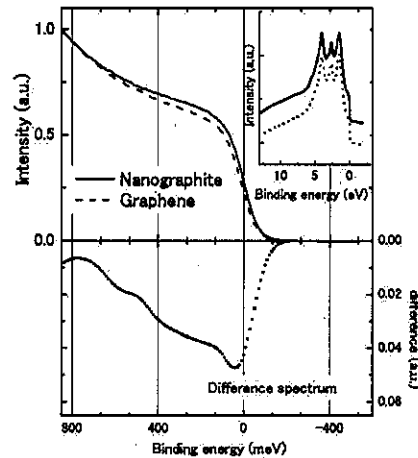


Fig.3: Near Fermi level UPS spectra of the nano-graphite and graphene film (upper panel). Difference spectrum between nano-graphite and graphene films (lower panel).

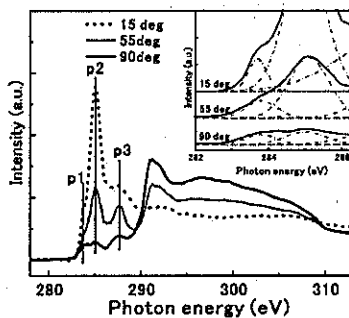


Fig.4: Polarization dependence of the C K-edge NEXAFS spectra of the nano-graphite grains.

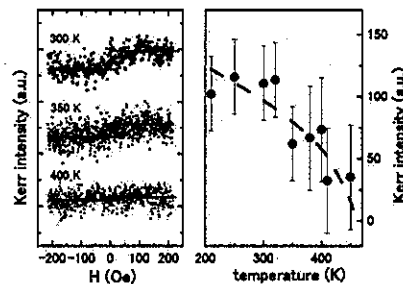


Fig.5: Temperature-dependent change of SMOKE measurements for the sample with nano-graphite grains (left). Saturation Kerr intensity plotted against temperature (right).

では報告されていない新たな状態が発現していることが明らかになった。さらに、その状態は占有～非占有状態にかけて存在していることが分かった。これらのことにより、ナノグラファイトグレインを成長させることによってエッジ状態由来と考えられる電子状態を発現させることに成功したことといえる。

次に、成長したナノグラファイトの磁性をSMOKE, MFMによって評価した。図5にSMOKE測定結果を示す。室温以上においてもカー強度(I_K)の変化が観察された。このような I_K の変化の再現性は4割程度である。一方、グレインの直径が数100nm以上のグラファイトにおいては I_K の変化やエッジ状態由来と考えられる電子状態は観察されなかった。以上の事から、グラファイトのエッジ状態と磁氣的挙動との間の強い相関を明らかにすることが出来た。

• 酸素雰囲気中での光照射による
C₆₀エピタキシャル薄膜の構造・電子状態・磁性の変化

C₆₀系物質における室温磁性体としては、C₆₀の高圧重合や酸素雰囲気下での光照射などが知られているが、これらの磁氣的挙動における磁性の起源は定まっていない。しかし、最近になり高圧重合において、C₆₀ケージの破壊寸前や破壊中において磁性発現の可能性が示されており、C₆₀系物質の磁性とC₆₀ケージの破壊との関係が注目されている。一方、C₆₀薄膜に酸素雰囲気中で光照射を行うことによって、C₆₀が分解されアモルファスカーボンへと変化することが知られている。そこで、C₆₀エピタキシャル薄膜に酸素雰囲気中で光照射し、結晶構造・電子状態・磁性を調べることによって、C₆₀の破壊と磁性との関係を調べた。

C₆₀薄膜はCu(111)基板上にエピタキシャル成長した。その後、10⁻⁴Paの酸素雰囲気中でレーザーを照射した。レーザーは532nmの可視光を用い、照射強度・時間を変化させた。

SMOKEを用いてレーザー照射後のC₆₀薄膜の磁性を探索したところ、レーザー強度が100mW/mm²

以上で5～10分程度照射した直後にのみヒステリシス曲線が観察された(図6)。さらに、次のような特異な磁氣的挙動が観察された。

- (A) ヒステリシスの挙動の減衰(数～10分経過で $I_K \approx 0$)。
- (B) $I_K \approx 0$ の後、再度レーザー照射により I_K 変化が回復。
- (C) 特徴(B)は2, 3回程度のみ発現。

次にこれらの特異な磁氣的挙動についての知見を得るため、光照射後の薄膜の電子状態および構造を調べた。

Fig.7に酸素雰囲気下でレーザー照射した後のC₆₀薄膜のUPSスペクトルを示す。強磁性的挙動が観察されたレーザー強度、即ち100mW/mm²以上では、C₆₀の蒸発が観察された。15分以上の照射で約1MLを残してC₆₀が蒸発することが明らかになった。このことか

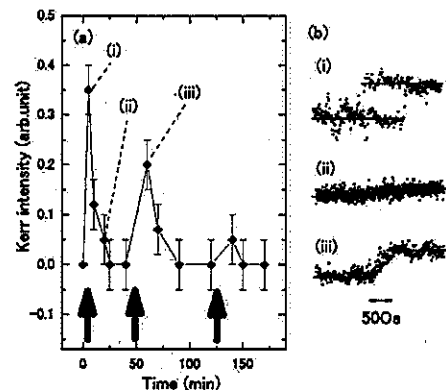


Fig.6: (a) Time course of saturation Kerr intensity. Red arrows show the time irradiated the laser. (b) Evolution of magnetization curves of laser-irradiated C₆₀/Cu(111) film.

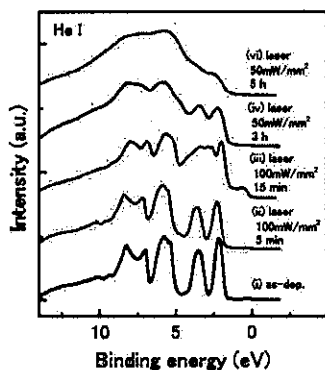


Fig.7: Evolution of UPS spectra during the laser irradiation of 30 ML-C₆₀/Cu(111).

ら、特徴(C)は、 C_{60} の蒸発に起因することが示唆される。また、ヒステリシスが観察された直後の UPS スペクトル(図 7-ii)からは、HOMO, HOMO-1 のピーク強度のわずかな減少および 4.8eV 付近において新たな状態の発現などが観察された。これらは C_{60} からアモルファスカーボンへ変化する途上で見られる特徴である。以上のことから、高強度・短時間レーザー照射によって C_{60} ケージが部分的に破壊されること、このような部分的な破壊と磁氣的挙動との間の相関が示唆される。

次に、レーザーを短時間照射した後の C_{60} 薄膜の結晶構造・表面形状を RHEED, AFM を用いて評価した。図 8 にレーザー照射前後の RHEED 像を示す。レーザー照射によって回折像のバックグラウンドの増大が観察された。一方、回折ストリークは照射前と変わらず観察され続けた。従って、短時間レーザー照射により結晶性は低下するものの、基本的な結晶構造を保ち続けることが分かった。また、レーザー照射前後の AFM 像の変化を図 9 に示す。レーザー照射によって、グレインの凝集およびファセット的形狀への変化が観察された。先行研究によって、 C_{60} 薄膜に 532nm のレーザーを照射することによって C_{60} 分子が 2 次元菱面体構造に光重合することが明らかにされている。AFM 像のファセット型への変化は光重合による 2 次元的な構造への変化を反映していることが示唆される。

以上の構造・電子状態の実験から、酸素雰囲気下でのレーザー照射によって、基本的な C_{60} ケージを残しながら、2 次元菱面体構造の光重合および C_{60} の部分的な破壊が生じたことが考えられる。また、立体保護による長寿命カーボンラジカルの生成を考慮し、特徴(A),(B)発現の可能性についての考察も行った。

以上、

まとめ

本研究の特色は、薄膜成長、電子分光による電子状態の評価、SMOKE 法による表面磁気状態の評価が超高真空中で一貫しておこなえるシステムを作製し、単～数原子層における磁性の観測と構造・電子状態の観察を合わせることで、カーボン系室温磁性体の磁性発現の起源を解明しようとする点である。現在までに得られている成果で独創性が高いものは以下が挙げられる。

1. ナノグラファイトグレインの粒径制御と単原子層ナノグラフェンの磁性観測、これによりエッジ状態と磁性の強い相関を初めて実験的に明らかにした。
2. C_{60} 系の室温磁性体における C_{60} ケージの破壊と磁性との関係を実験的に明らかにした。
3. C_{60} 薄膜への酸素雰囲気下でのレーザー照射において、レーザー照射後数～10 分程度で減衰する新奇な磁氣的挙動を観察した。

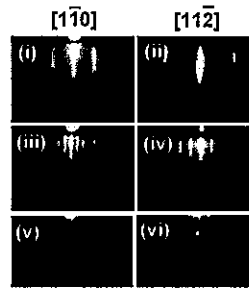


Fig.8: Evolution of RHEED pattern during growth of laser-irradiated C_{60} film. (i,ii) Cu(111) substrate, (iii,iv) C_{60} film with a thickness of 30 ML, (v,vi) the C_{60} film which irradiated 100 mW/mm^2 laser for 5 min.

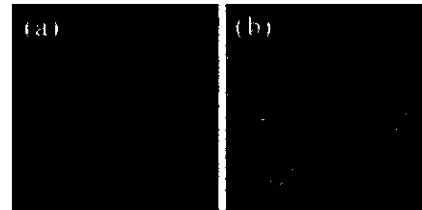


Fig.9: AFM images of the C_{60} films before and after laser irradiation. The area of the images was $5 \mu m \times 5 \mu m$. (a) C_{60} film with a thickness of 30 ML on Cu (111), (b) the C_{60} film which irradiated 100 mW/mm^2 laser for 5 min. The insets show $1 \mu m \times 1 \mu m$ images.