

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月21日現在

機関番号：17201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22740204

研究課題名（和文） 有機磁性薄膜の磁気特性とスピンドYNAMICS研究

研究課題名（英文） Magnetic properties and spin dynamics of organic magnetic thin films

研究代表者

山本 勇 (YAMAMOTO ISAMU)

佐賀大学・シンクロトン光応用研究センター・助教

研究者番号：80528993

研究成果の概要（和文）：種々の表面上に有機磁性薄膜を作製し、超短パルスレーザー及びシンクロトン光を用いた磁気特性・電子状態評価を行った。磁気特性評価では、下地基板の有機磁性体（マンガフタロシアニン）薄膜に与える影響を明らかにし、特に強磁性金属の場合、界面第1層の有機磁性体のみが、下地と同じ磁化挙動を示すことがわかった。電子状態評価では、まず2光子光電子分光および2光子光電子磁気円二色性測定システムを構築した。このシステムを用いてマンガフタロシアニン薄膜の占有・非占有電子状態を明らかにした。さらに約200fsの時間分解能でポンプ-プローブ法による時間分解測定に成功した。

研究成果の概要（英文）：We have investigated magnetic properties and electronic structures of organic magnetic thin films on various surfaces by using ultrafast pulsed laser and synchrotron radiation. In case of manganese phthalocyanine known as organic magnets on ferromagnetic metal substrates, the magnetization behavior of the only first layer at the interface is same as the ferromagnetic substrate. We have constructed a system for two-photon photoemission spectroscopy and magnetic circular dichroism. By using this system, we have revealed the occupied and unoccupied electronic structure of manganese phthalocyanine thin films. Furthermore the system enable us to observe the ultrafast electron dynamics in the organic magnetic thin films with 200 fs time resolution.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 2,000,000 | 600,000 | 2,600,000 |
| 2011年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：有機薄膜物性

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：有機磁性体、表面・界面、光電子分光、磁気円二色性、時間分解測定

1. 研究開始当初の背景

近年、有機材料を用いたエレクトロニクス技術は、ここ数十年で飛躍的な進歩を遂げて

きた。既に有機EL素子は既に実用化され、さらにその先の分子スピントロニクスへの展開へ向けた研究開発が加速している。光磁

石や有機強磁性体など目覚ましい研究発展を遂げているが、一方で、固体表面における分子磁性体薄膜の研究例は少なく、未開拓な分野である。有機磁性体を利用した分子スピントロニクスへの応用を考えた場合、固体表面での薄膜化も重要な技術であると考えられる。ナノスケールの薄膜は、表面・界面の存在比が極めて高く、空間的一様性の破れた系であることから、バルクの結晶状態とは異なる磁気特性を持つ可能性が考えられる。また、磁気特性等の諸物性を理解するには、電子状態の情報が不可欠である。分子性固体の電子状態研究分野では、紫外光電子分光法等の飛躍的な発展とともに占有電子状態の知見が多く得られている。しかしながら、非占有電子状態については逆光電子分光等の測定手法はあるものの、エネルギー分解能や試料損傷等の問題から得られている情報が少ないのが現状である。

2. 研究の目的

本研究は種々の表面上における有機磁性薄膜の磁気特性を明らかにする。また、時間分解 2 光子光電子磁気円二色性 (TR-2PPE-MCD)測定システムを導入することで、有機磁性体薄膜の電子状態、特に非占有電子状態の情報を取得し、有機磁性体薄膜の機能性の制御と新規機能性発現への糸口を探索することを目的とする。具体的には以下 3 項目について研究を遂行する。

- (1)有機磁性体薄膜界面における磁気カップリング等の磁気特性研究
- (2)時間分解 2 光子光電子磁気円二色性 (TR-2PPE-MCD)測定システムの導入と有機磁性体薄膜の電子状態研究
- (3)有機磁性体薄膜表面界面におけるスピンドYNAMICS研究

3. 研究の方法

種々の表面上に有機磁性体薄膜を作製し、超短パルスレーザー及びシンクロトロン光を用いた磁気円二色性測定により、その磁気特性を明らかにする。具体的には、(1) 無機基板-有機磁性体間との磁気カップリング、有機磁性体薄膜自身の磁気特性を明らかにする。また、2PPE 測定からは(2)有機磁性体薄膜の電子状態の知見を取得し、磁気特性に関与する電子準位について検討を行う。以上の研究を遂行し、有機磁性体薄膜の磁気特性の理解を深め、得られた電子状態の情報をもとに、(3) 有機薄膜表面界面におけるスピンドYNAMICSへと展開する。

4. 研究成果

(1) 有機磁性体薄膜の磁気カップリングと磁気特性

試料として用いたマンガンフタロシアニン(MnPc)は典型的な有機磁性体であり、 β 型 MnPc バルク結晶は、強磁性を示すことが知られている。基板には、強磁性基板として Ni 薄膜 (面直磁化) と Co 薄膜(面内磁化)を用い、非磁性基板として Cu(100)を用いた。

面直磁化をもつ Ni 薄膜上の MnPc 単分子層は、面直に磁化していることがわかった。一方、面内磁化を持つ Co 薄膜上では、MnPc 単分子膜は、面内に磁化することがわかった。また、第 2 層以上の MnPc は、どちらの基板上でもほとんど磁化せず、常磁性的な振る舞いを示した。非磁性である Cu(100)基板上では、MnPc 薄膜は単分子層の場合も磁化せず、常磁性であった。以上の結果より、強磁性体表面上では、界面の MnPc 層のみが強磁性的にカップリングし、下地と同じ磁化挙動を示すことを明らかにした。これは MnPc の磁化の向きを制御できることを示している。また、2 層以上および非磁性基板上の MnPc 薄膜は常磁性を示し、 β 型 MnPc バルク結晶とは異なる結果が得られた。

(2) TR-2PPE-MCD 測定システムの導入と有機磁性体薄膜の電子状態

超短パルスレーザー光学系の高調波発生器・遅延光学系の製作・導入を行ない、時間分解 2 光子光電子磁気円二色性 (TR-2PPE-MCD)測定システムを導入した。図 1 に、導入したシステムの光学系を示す。

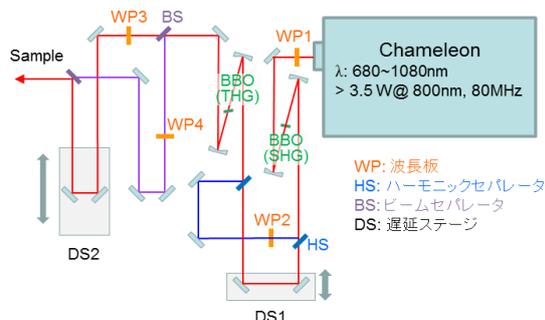


図 1. TR-2PPE-MCD 測定システムの光学系

このシステムでは、非線形光学結晶の BBO を用いることで、高調波(227~540 nm)を発生でき、基本波、第 2, 3 高調波の組み合わせで時間分解測定が行える。また、図 1 中の WP3,4 に 1/2-, 1/4-波長板を用いることで、ポンプ光とプローブ光の偏光をそれぞれ直線、円偏光に切り替えることが可能である。多結晶金のフェルミ端近傍における光電子強度の時間依存をテスト実験として行い、約 200 fs の時間分解能が得られている。

このシステムを用い、まずは 2PPE 測定に

よって種々の表面上における MnPc 薄膜の電子状態を調べた。金属基板(Ni, Co:強磁性, Cu:非磁性)上では、MnPc 薄膜上の非占有鏡像準位(IPS)が観測できたが、MnPc 分子由来の電子状態ははっきりと確認できなかった。これは基板-分子間相互作用によって分子由来の電子状態がブロードニングを受けていると考えられる。また、IPS ピークの形状とバンド分散から、MnPc 薄膜の秩序性が低いことも考えられ、より秩序性の高い MnPc 薄膜を作製する方法を検討中である。

一方で、半金属であるグラファイト(HOPG)基板上では、占有準位の HOMO と、IPS を含む複数の非占有準位(LUMO[L₀]-LUMO+5[L₅])を観測することに成功した。得られた結果をまとめたエネルギーダイアグラムを図 2 に示す。また、HOMO と LUMO+5 のエネルギー差に相当する光子エネルギーを用いることで、分子内直接励起を引き起こし、共鳴増大を捉えることにも成功した。また、磁気特性と密接な関連がある Mn の 3d 軌道については、占有準位側では UPS 測定から HOMO に含まれることがわかっていたが、非占有準位についてはよくわかっていなかった。今回の結果を過去に行なった PbPc の結果と比較することで、LUMO+2~LUMO+4 は、Mn の 3d 軌道を含んでいる可能性が示唆された。このことについては中心金属の無い H₂Pc や 3d 軌道が全て電子で詰まっている ZnPc と比較することで明らかになると考えている。また、観測例が少ない非占有準位のバンド分散(LUMO+5)を観測することにも成功し、理論計算等と比較検討することで、面内に反結合的な相互作用をしていることを見出した。さらに IPS のバンド分散測定からは、MnPc 薄膜のユニットセルに対応するバンド折り返しが観測でき、HOPG 基板上の MnPc 薄膜は秩序性が高いことも確認できた。以上のように、MnPc 薄膜の電子構造を明らかにするとともに、非占有電子状態に関する多くの知見を得ることができた。

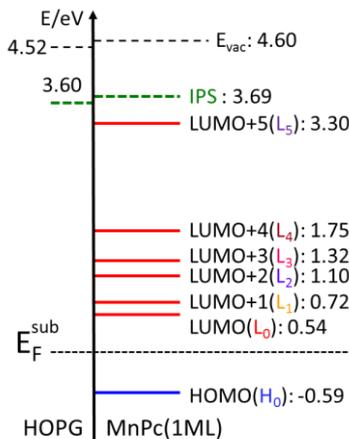


図 2. MnPc(1 ML)/HOPG のエネルギーダイアグラム

(3) 有機磁性体薄膜表面界面におけるスピンドイナミクス

2PPE-MCD 測定では、強磁性基板(Ni, Co)由来の MCD シグナルを観測できたが、MnPc 蒸着によって、新たな MCD の構造が現れる等の大きな変化は観測されなかった。そこで、TR-2PPE-MCD 測定によって有機磁性体薄膜におけるスピンドイナミクスを明らかにすることが主目的であるが、まずは電子状態が明瞭に観測された MnPc(1 ML)/HOPG 薄膜について TR-2PPE 測定を行った。その結果、MnPc 分子由来の非占有電子状態における励起電子ダイナミクスを捉えることができた(図 3)。しかしながら、各準位間の励起電子の寿命に大きな差異は見られなかった。今後も励起電子ダイナミクスの偏光依存性や膜厚依存性について検討を行うとともに、より秩序性の高い MnPc 薄膜を作製することで、MnPc 分子由来の MCD シグナルの検出し、スピンドイナミクス研究を進めていく。

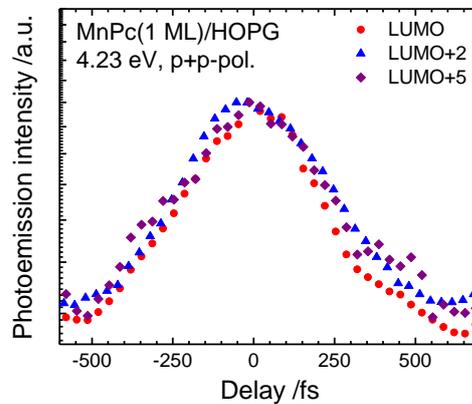


図 3. MnPc(1 ML)/HOPG における非占有電子状態の光電子強度の遅延時間依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① S. Fujimasa, M. Imamura, K. Takahashi, I. Yamamoto, J. Azuma, M. Kamada, "The Observation of unoccupied quantum-well states in Bi thin film grown on Si(111) by two-photon photoemission spectroscopy", *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. **99**, (2011), 243101_1-5.
- ② R. Yamamoto, I. Yamamoto, M. Mikamori, T. Yamada, K. Miyakubo, T. Munakata, "Lateral inhomogeneity of unoccupied states for PbPc films", *Surface Science*, 査読有, Vol. **605**, (2011), 982-986.
- ③ Isamu Yamamoto, Takeshi Nakagawa, Yasumasa Takagi, and Toshihiko Yokoyama, "Spin reorientation transitions of Ni/Pd(111) films induced by Fe deposition", *Physical Review B*, 査読有, Vol. **88**, (2010), 21442_1-7.

④ Takeshi Nakagawa, Isamu Yamamoto, Yasumasa Takagi, Toshihiko Yokoyama, "Magnetic circular dichroism study of ultrathin Ni films by threshold photoemission and angle resolved photoemission spectroscopy", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 査読有, Vol. **181**, (2010), 164-167.

〔学会発表〕(計16件)

① 山本勇、溝上公祐、春田克己、東純平、今村真幸、小川浩二、高橋和敏、鎌田雅夫、「角度分解光電子分光による MnPc/Cu(100)の電子状態研究」、日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月 26 日、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス

② 高橋和敏、穴見峻平、今村真幸、東純平、山本勇、鎌田雅夫、「SiC 上エピタキシャルグラフェンの 2 光子光電子分光」、日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月 26 日、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス

③ 東純平、山本勇、小川浩二、今村真幸、高橋和敏、鎌田雅夫、「佐賀大学ビームライン BL13 における時間分解光電子分光システムの開発と性能評価」、日本物理学会第 67 回年次大会、2012 年 3 月 24 日、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス

④ 今村真幸、藤正修司、高橋和敏、山本勇、東純平、鎌田雅夫、「Si(111)7x7 上に成長させた Bi(111)の非占有電子状態」、2012 年 3 月 24 日、関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス

⑤ 西弘貴、畝岡慶、山本勇、高橋和敏、東純平、鎌田雅夫、「SrAl₂O₄:Eu,Dy の発光特性の励起波長依存性」、第 25 回日本放射光学会年会、2012 年 1 月 9 日、鳥栖市民文化会館

⑥ 石橋一典、高橋和敏、遠藤修平、今村真幸、山本勇、東純平、鎌田雅夫、「Si(111)-7x7 上 Ag ナノ薄膜の低エネルギー光電子分光による量子化電子状態の研究」、第 25 回日本放射光学会年会、2012 年 1 月 9 日、鳥栖市民文化会館

⑦ Masaki Imamura, Shuji Fujimasa, Kazutoshi Takahashi, Isamu Yamamoto, Junpei Azuma, and Masao Kamada, 「Electronic structures in unoccupied states of thin Bi film studied with two-photon photoemission spectroscopy」、11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, 2011 年 10 月 4 日、Petersburg (ロシア)

⑧ 山本勇、東純平、今村真幸、小川浩二、高橋和敏、鎌田雅夫、「MnPc/HOPG 表面における鏡像準位と薄膜電子状態」、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011 年 9 月 23 日、富山大学五福キャンパス

⑨ 藤正修司、今村真幸、高橋和敏、山本勇、東純平、鎌田雅夫、「Si(111)上 Bi 薄膜の非占有量子化電子状態」、日本物理学会 2011 年秋季

大会、2011 年 9 月 22 日、富山大学五福キャンパス

⑩ I. Yamamoto, J. Azuma, M. Imamura, K. Ogawa, K. Takahashi and M. Kamada, 「Occupied and Unoccupied Electronic States of Manganese Phthalocyanine Thin Films」、The 28th European Conference on Surface Science, 2011 年 8 月 31 日、Wroclaw(ポーランド)

⑪ 山本勇、東純平、今村真幸、小川浩二、高橋和敏、鎌田雅夫、「2 光子光電子分光による MnPc 薄膜の非占有電子状態研究」、九州表面・真空研究会 2011 (第 16 回九州薄膜表面研究会)、2011 年 6 月 11 日、長崎大学文教キャンパス

⑫ 藤正修司、今村真幸、高橋和敏、山本勇、東純平、鎌田雅夫、「2 光子光電子分光法による Si(111)上 Bi 薄膜の非占有電子準位」、ナノ学会 第 9 回大会、2011 年 6 月 2 日、北海道大学札幌キャンパス

⑬ 山本勇、東純平、鎌田雅夫、「マンガンフタロシアニン薄膜の占有・非占有電子状態」、日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 3 月 27 日、新潟大学五十嵐キャンパス

⑭ 藤正修司、今村真幸、高橋和敏、山本勇、東純平、鎌田雅夫、「Si(111)上に成長した Bi(111)表面の角度分解 2 光子光電子分光 II」、日本物理学会第 66 回年次大会、2011 年 3 月 27 日、新潟大学五十嵐キャンパス

⑮ 藤正修司、今村真幸、高橋和敏、山本勇、東純平、鎌田雅夫、Si(111)7x7 上に成長した Bi 薄膜の角度分解 2 光子光電子分光、第 24 回日本放射光学会年会、2011 年 1 月 10 日、つくば国際会議場

⑯ 山本勇、高木康多、Weenawan, Somphon、江口敬太郎、中川剛志、横山利彦、Mn フタロシアニン/強磁性薄膜の相互作用と Mn-L 吸収端 XMCD、第 13 回 XAFS 討論会、2010 年 9 月 6 日、立命館大学びわこ・くさつキャンパス

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.slc.saga-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 勇 (YAMAMOTO ISAMU)

佐賀大学・シクロトロン光応用研究センター・助教
研究者番号：80528993