
有機磁性体の研究

- カリウムドープ鉄フタロシアニンの磁気特性 -

Magnetic Studies on Organic Ferromagnetic

Materials : Iron Phthalocyanine Doped with Potassium

飯島 喜彦* 和多田 篤行* 氏家 孝二*

Yoshihiko IJIMA Atsuyuki WATADA Koji UJIE

要 旨

カリウムをドープした鉄フタロシアニン(K-FePc)の磁気特性を検討した。550 において5時間反応することにより合成したK-FePcは、SQUIDを用いた磁気測定の結果、強磁性を示し、298Kにおける飽和磁化は15.3emuG/gであった。X線解析及びTEM観察において、K-FePc中にFeの析出は確認できず、また、ESR測定の結果、K-FePcのg値はFePc分子から遊離したFeのそれとは異なっていた。さらに、K-FePcのメスバウアスペクトル及びキュリー温度もFeのそれと大きく異なっていることがわかった。これらの結果は、K-FePcの強磁性の起源が、分子から遊離したFeによるものでなく、他の強磁性的な相互作用によるものであることを示している。また、K-FePcの磁気特性は、反応後の冷却速度及び熱処理といった熱履歴によって大きく影響を受けることがわかった。

ABSTRACT

The magnetic properties of iron phthalocyanine doped with potassium(K-FePc) were examined. K-FePc obtained at 550 for 5hr. was regarded as ferromagnetic based on the SQUID measurements. The saturation magnetization of this sample was 15.3emuG/g at 298K. The existence of isolated iron was not able to be confirmed in the sample by means of X-ray diffraction analysis and TEM observation. In the ESR spectra, the g-value of K-FePc was different from that of isolated iron. The Mössbauer spectrum and the Curie temperature of K-FePc were also in contrast to those of an iron. These results suggest that the origin of the ferromagnetism of K-FePc is not due to isolated iron but other ferromagnetic interactions. The thermal history (cooling rate, post heat treatment) after the doping reaction significantly influences the magnetic property.

* 研究開発本部 中央研究所
Research and Development Center, Research and
Development Group

1. 背景と目的

近年、有機磁性体が、有機材料であるが故の無機材料に対するメリット(例えば軽量軟質、色彩等を考慮され、非常に注目を集めている。しかしながら、実用材料という観点からすると、キュリー温度(T_c)が極低温であったり、キュリー温度が室温以上であっても磁気特性の再現性に問題が生じたり、多くの課題を抱えている。この有機磁性体の中で、金属フタロシアニン(MPc)に関しても、その磁気特性がいくつかのグループによって報告^{1)~4)}されてきた。その中で、Grigoryan等は、MPcにアルカリ金属をドーブすることにより、室温以上の高い T_c を有する磁性体が合成できることを発表⁵⁾した。我々は、Grigoryanと共同で、カリウム(K)を鉄フタロシアニン(FePc; Fig.1参照)にドーブした場合(K-FePc)の磁気特性について詳細に検討を行った⁶⁾⁷⁾。本報では、その中で特に、K-FePcの強磁性の起源及び熱処理効果について報告する。

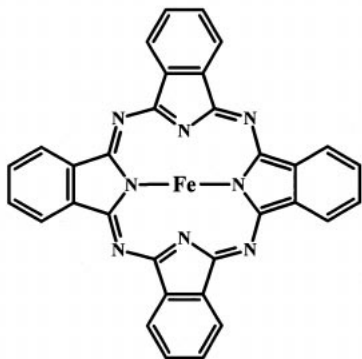


Fig.1 Iron phthalocyanine (FePc).

2. 技術

2-1 実験装置及び方法

FePcは、東京化成工業製のフタロシアニン鉄(純度95%以上)を減圧下(10^{-1} Torr)の純アルゴンガス雰囲気中で500℃にて昇華精製したものを、またKは、高純度化学研究所製の純カリウム(純度99%)を真空中(10^{-2} Torr)で昇華精製したものをそれぞれ用いた。このFePcとKをパイレックス製のガラスセルに真空封入(10^{-2} Torr)し、これを電気炉中に挿入し、450~600℃にてドーブ反応させた。原料の仕込量及び反応時間については種々検討し、これらによって磁気特性も様々に変化した⁶⁾が、本報では、磁気特性の良好だった次の条件のものについて報告する。原料の仕込量については、FePcは0.1mmol、KはFePcに対して6当量である。反応時間については5時間とした。反応終了後は室温まで冷却(冷却速度については、磁気特性と密接に関係するため、実験結果の中で詳述する)し、ガラスセルを開封し、それぞれの測定を行った。

磁気測定(磁化の磁場依存性及び温度依存性)は、Quantum Design社のSQUID Magnetometer(MPMS5S)を用いて純ヘリウムガス雰囲気中で行った。ESR(電子スピン共鳴)測定は、日本電子製の電子スピン共鳴装置(JES-TE300)を用いて純アルゴンガス雰囲気中で行った。メスバウアスペクトル測定(透過法)は、⁵⁷Feの基底状態-最低励起状態間の遷移(14.4keV)を用い、室温、大気中にて等加速度モードで行った。線源は、⁵⁷Co/Rh, 1.85(GBq)を用いた。試料の微細組織は、日本電子製の透過電子顕微鏡(JEM-2010)を用いて観察した。

2-2 実験結果及び考察

2-2-1 K-FePcの強磁性の起源

K-FePcの298Kにおける磁化の磁場依存性をFig.2に示す。これは、KとFePcを450~600℃にて反応させた場合であるが、いずれの場合も強磁性体特有の磁気ヒステリシスを示している。このように、K-FePcは室温で再現性良く強磁性を示す。飽和磁化の最大値は、反応温度が550℃の時に得られ、その値は、15.3emuG/gと金属Niの1/4強で、有機磁性体としては非常に大きいものである。

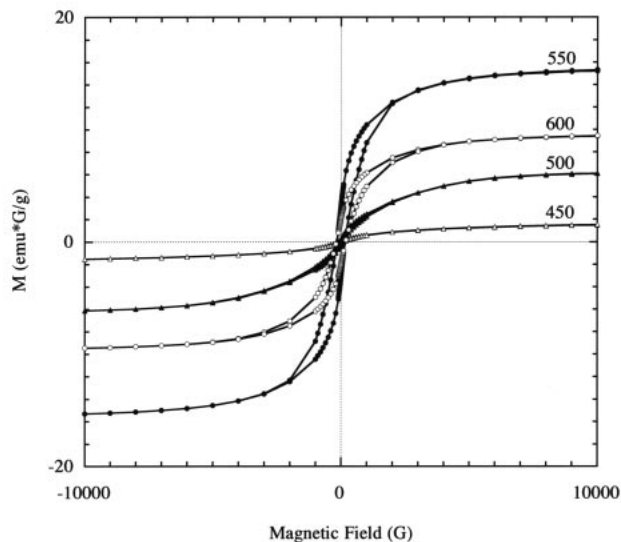


Fig.2 The magnetization curves of K-FePc at 298K. The reaction temperatures are 450, 500, 550 and 600 deg.C.

ここで用いた磁化の単位 emuG/g は、 emu/g と表記される場合もある。しかし、本来質量磁化率が emu/g と表記されており⁸⁾(次元は cm^3/g)この場合の磁化は、磁界で割った値でないため emuG/g と表記することにする。さらに、磁場の単位としては、 Oe が広く用いられているが、ここでは、次元も同じである G を用いる。

Grigoryan等は、MPcにアルカリ金属をドーブした場合に発現する強磁性を、次のように解釈している。アルカリ金属により還元されたフタロシアニン骨格は三重項

状態となり(これは二電子還元の場合にはLUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)の軌道対称性; e_g から可能である)この電子を介して中心金属イオンのスピンモーメントが強磁性的に相互作用する⁵⁾, というものである。しかし, 磁性の起源は明確にはなっていない。特に, 中心金属として強磁性体含有していることから, その中心金属がドーピング時に遊離して強磁性を発現することが危惧される。その意味からも, 我々は, K-FePcの強磁性が, 分子から遊離したFeによるものでないことを証明することを試みた。K-FePc中にFeがまったく存在しないことを証明することは非常に困難なため, まずはじめに, 実際にFeが存在するものとK-FePcを比較し, 違いを明確にすることを試みた。

FePcは, 常圧において770 Kで分子が崩壊し, 800 KではFeが分子より遊離して析出することが報告⁹⁾されている。そこで, FePcを熱分解したもの(FePc-Py)を, 上記の実際にFeが存在するものとして選択した。本研究の場合は, K-FePcの反応を真空のガラスセル中で行ったため, FePcの熱分解も同様に行った。すなわち, 減圧下でFePcの熱分解を行うことになり, 常圧の場合よりも低温においてFeが析出することが予想される。

FePc-Pyの飽和磁化(298Kにおける)の熱処理温度依存性をFig.3に示す。600 K以上で飽和磁化は急に大きくなり, その後熱処理温度と共に大きくなる。ここで, 800 Kで熱処理した場合の飽和磁化の値は, 26.3emuG/gであり, K-FePcの場合の1.7倍程度である。また, 600 K以上の熱処理温度で得られたFePc-Pyの試料では, X線回折により, Feの明確な回折ピークが観察された。これに対し, K-FePcの試料ではFeの回折ピークは確認できなかった。

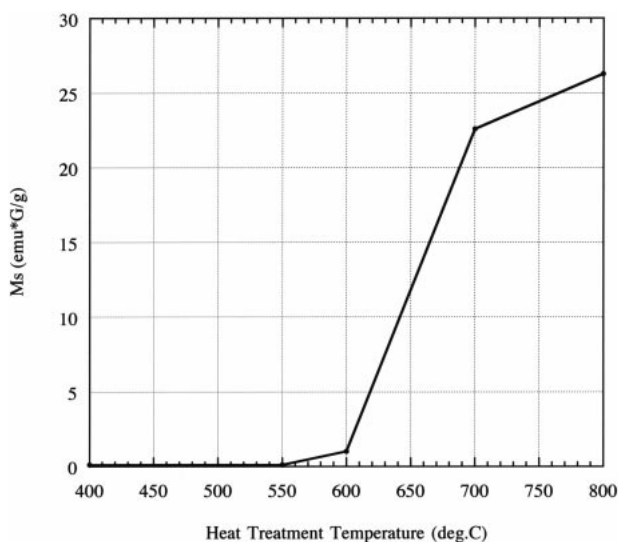


Fig.3 The dependence of the saturation magnetization upon heat treatment temperature for FePc-Py.

FePc-PyとK-FePcのTEMの明視野像を, Fig.4及びFig.5にそれぞれ示す。FePc-Pyの場合は, マトリックス中に数10nmの微結晶が全体に渡って析出していることがわかる。この微結晶部分の, EDXスペクトル及び電子線回折の結果から, この微結晶はFeであることが確認された。これに対し, K-FePcの場合は, 析出物が確認されず, 針状結晶の集合体となっている。EDXスペクトルの結果から, これらの針状結晶は, CとFeとKの組成物であることが確認された。また, この針状結晶の電子線回折測定を試みたが, 試料を冷却したにもかかわらず, 結晶が蒸発してしまい, 測定は行えなかった。この結果から, FePc-Pyには試料全体にFeが析出し, それが強磁性の起源になっていることは明確である。また, K-FePc中にはFeの析出は確認できないこともわかった。

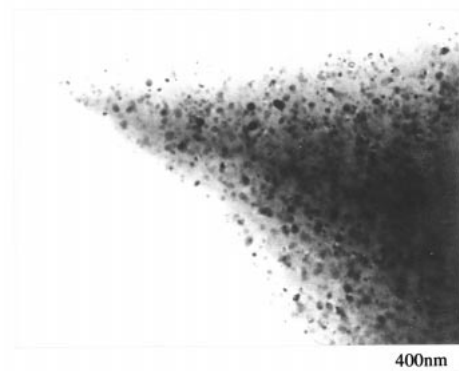


Fig.4 The TEM bright field image of FePc-Py. (Vacc.=200kV)

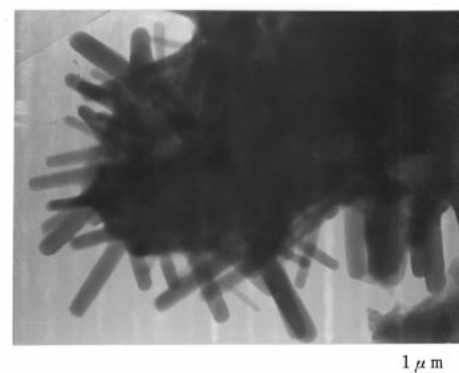


Fig.5 The TEM bright field image of K-FePc. (Vacc.=200kV)

次に両試料の ESR スペクトルの比較を行った。Fig.6に、FePc-Py.の、また、Fig.7にK-FePcの室温における ESR スペクトルをそれぞれ示した。両試料共に、強磁性に由来するブロードなシグナルが観察された。シグナルを厳密に分解して比較することはできないが、FePc-Py.のシグナルのg値 ($g=3.2567$) が、K-FePcのそれ ($g=2.0833$) とは大きく異なり、両試料のスピンの種に違いがあることがわかった。FePc-Py.の強磁性の起源は析出したFeであると考えられるので、この結果は、K-FePcの強磁性の起源が分子から遊離したFeによるものでないことを示唆している。

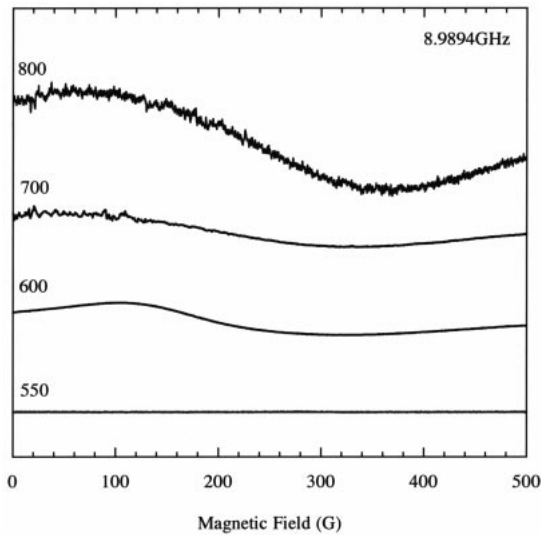


Fig.6 The ESR spectra of FePc-Py. The post heat treatment temperatures are 550, 600, 700 and 800 deg.C.

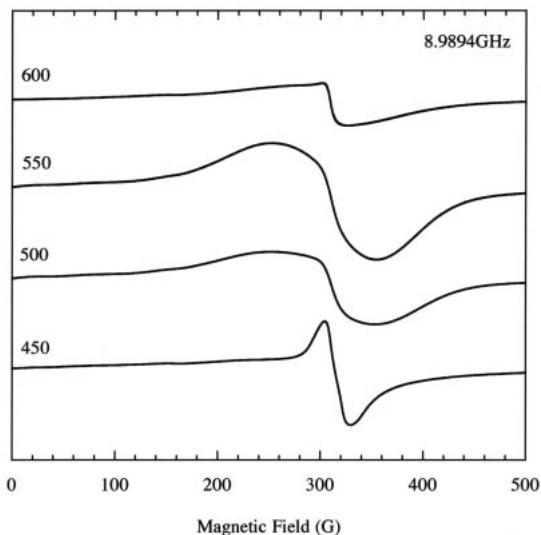


Fig.7 The ESR spectra of K-FePc. The reaction temperatures are 450, 500, 550 and 600 deg.C.

続いて、FePc-Py.との比較ではなく、K-FePcの物性を測定することにより、K-FePcの強磁性の起源がFeでないことを確認する。

Fig.8に、K-FePcのメスバウアスペクトルを示す。試料のスペクトルはS/Nがやや不良であったため、平滑化処理を行った。半値幅を広げないために多項式最小二乗フィルタによる7点平滑化処理を行っている。このスペクトルは、Feのそれ¹⁰⁾と大きく異なり、磁気緩和型の線形を示している。この結果から、Feに関しては、100ns程度以上の寿命を持つ磁性化合物は存在しないことになる。

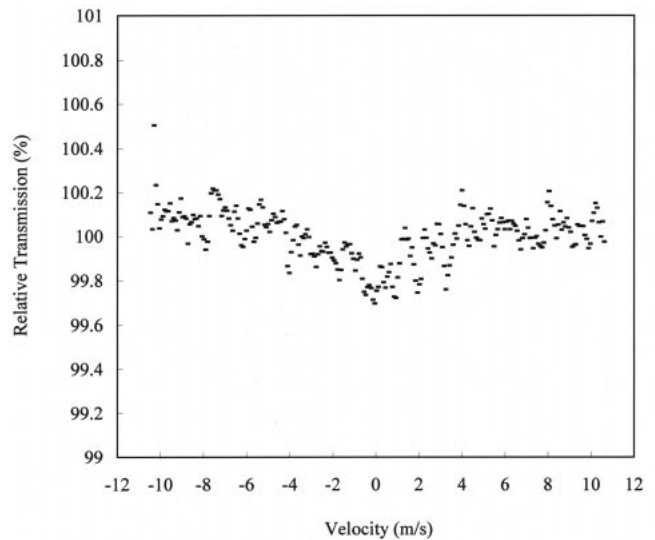


Fig.8 The Mössbauer spectrum of K-FePc.

スペクトルが磁気緩和型の線形を示すのは、存在する化合物の対電子スピンの揺動を示すケースであり、その原因として、(1)超微粒子による超常磁性、(2)超交換作用による強磁性を他のイオンの交換相互作用が妨害している、(3)常磁性イオンであるのに、反磁性マトリクス中に希釈されて交換相互作用が妨げられ、電子スピンの揺動が減少する等が考えられる。しかしながら、K-FePcは室温で磁気ヒステリシスを示していることから、上記の結果はK-FePcの強磁性の起源がFeによるものでないことを示している。

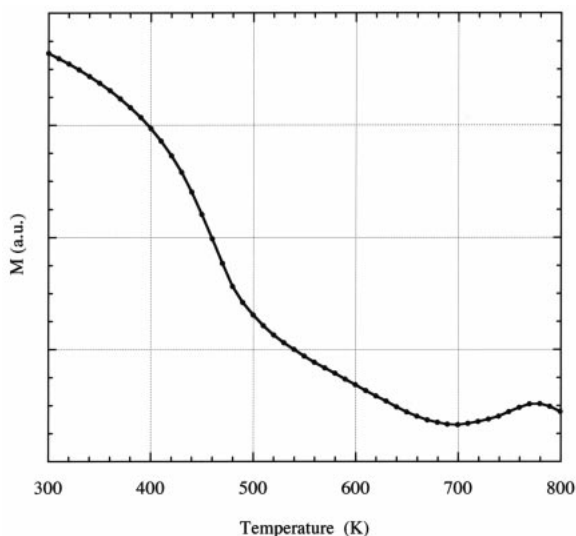


Fig.9 The temperature dependence of the magnetization for K-FePc.

次にK-FePcのキュリー温度 (T_c) を測定した。Fig.9にK-FePcの磁化の温度依存性を示す。磁化は複雑な温度依存性を示しており、いくつかの温度領域において磁化の減少が確認できる。キュリー温度付近では、飽和磁化は $(T_c - T)^2$ に比例して消失することが知られて¹¹⁾いる。ここで、 T は絶対温度である。そこで、磁化の二乗の温度変化を求めた。その結果を、Fig.10に示す。ここで、キュリー温度を決定するには、 $M^2 - T$ 曲線が T 軸を切る点から求めればよいことになる。図から、K-FePcは、500K付近、700K付近及び800K以上(但し800K以上の存在比はわずかである)の複数のキュリー温度が存在することがわかる。(もちろん、600K以上での挙動はフェリ磁性によるものとも考えることもできる)これより、K-FePc中には複数の強磁性相が存在すること

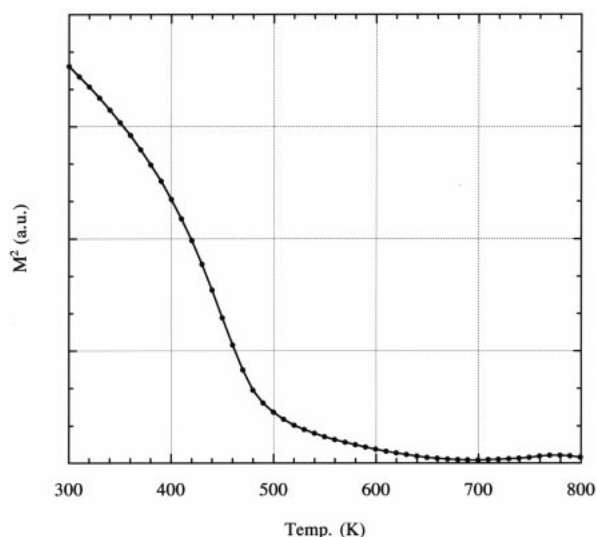


Fig.10 The temperature dependence of the M^2 for K-FePc.

が推察される。ここで、Feのキュリー温度は、1040.2K¹²⁾であるので、この結果からもK-FePcの強磁性の起源が分子から遊離したFeによるものではないことが裏付けられた。

2-2-2 熱処理効果

K-FePcを合成するには、任意の温度(450~600)においてKのドーブ反応を行い、その後室温まで炉冷(平均-4 /min)していた。そこで、この冷却速度を変化させ、反応後の冷却速度及びその後の熱処理といった熱履歴がK-FePcの磁気特性に及ぼす影響を検討した。

試料の反応温度は、最も大きい飽和磁化の得られた550とし、反応時間も同様に5時間とした。

冷却速度を変化させた場合のK-FePcの298Kにおける磁化の磁場依存性をFig.11に示す。徐冷(-0.5 /min)した場合は、飽和磁化が7.8emuG/gで炉冷した場合のそれ(15.3emuG/g)と比較し、半分程度に減少している。また、急冷(-180 /min)した場合には、飽和磁化は3.8emuG/gで、さらに半分程度になっていることがわかる。このように、K-FePcの磁気特性は、冷却速度に非常に敏感であり、磁化の向上という観点からすれば、冷却速度が小さすぎても、大きすぎても磁気特性には悪影響を及ぼすことがわかった。

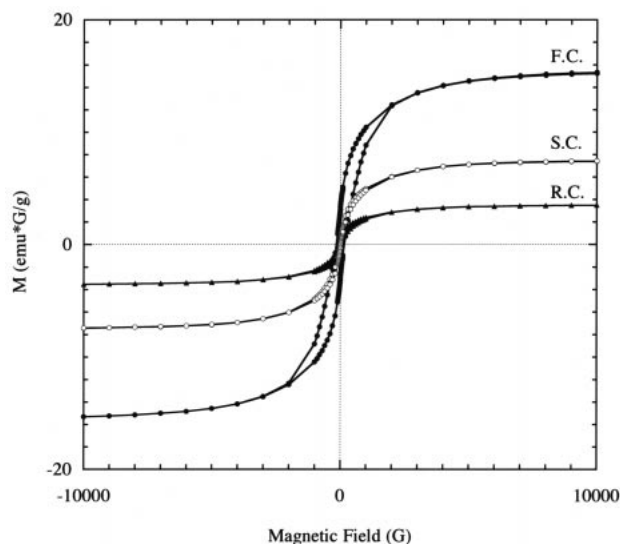


Fig.11 The magnetization curves of K-FePc at 298K. The cooling rates are R.C.(-180deg.C/min), F.C.(-4deg.C/min), and S.C.(-0.5deg.C/min).

冷却速度を変化させただけでは、どの温度範囲が磁気特性に影響を及ぼしているかが明確に把握できないため、Kのドーブ反応後一度室温まで急冷し、その後熱処理を施すことにより、特定の温度による熱処理と磁気特性の関係を検討した。熱処理は、50~400にて1時間行い、熱処理後も室温まで急冷した。

K-FePcの飽和磁化(298Kにおける)の熱処理温度依存性をFig.12に示す。図中、R.C.はKのドープ反応後急冷したのみで熱処理を行っていない場合を示している。これより、50~150及び300~400の温度範囲で熱処理を行った場合はR.C.より飽和磁化が増加し、200~250の場合には、逆に減少することがわかる。飽和磁化を向上させる面から考えると、200~250における熱処理は好ましくないことになる。また、250で熱処理した試料をさらに350で熱処理すると、飽和磁化の値も大きくなった。あたかも、熱処理温度範囲に固有の磁気特性が存在しているような挙動を示している。

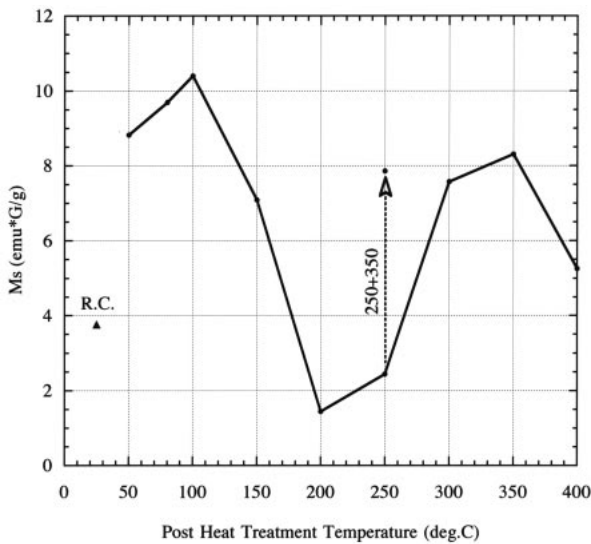


Fig.12 The dependence of the saturation magnetization upon the post heat treatment temperature for K-FePc.

Fig.13に、熱処理後のK-FePcの室温における典型的なESRスペクトルを示す。250で熱処理を行った試料(熱処理によって飽和磁化が減少)のみが他の場合(熱処理によって飽和磁化が増加)とスペクトルが違っており、半値幅が小さくなっていることがわかる。これは、250で熱処理した試料は、他の場合とスピン環境が異なることを示している。尚、250で熱処理後に350で熱処理を行った試料は、350で熱処理した場合と同様のスペクトルであった。

次に、熱処理後に飽和磁化が増加する場合と減少する場合とで、スピン間に働く相互作用にどのような違いが生じるかを検討した。熱処理後に飽和磁化が増加した場合に特徴的な磁化の温度依存性をFig.14に、また、飽和磁化が減少した場合に特徴的なものをFig.15にそれぞれ示した。特徴的なのは、20K以下の磁化の挙動で、熱処理後に磁化が増加した試料の場合は、温度の減少と共に磁化は増加し、熱処理後に磁化が減少した試料の場合は磁化が減少している。Fig.15に示したように、この温度範囲で温度の減少と共に磁化が減少しているのは、反強

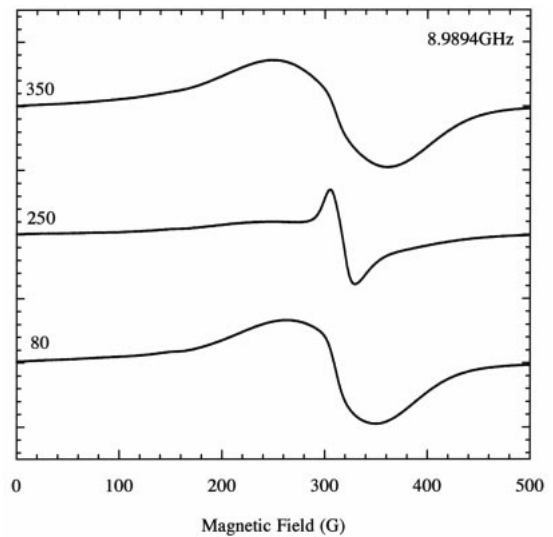


Fig.13 The ESR spectra of K-FePc. The post heat treatment temperatures are 80, 250, and 350 deg.C.

磁性的相互作用が存在しているためである。すなわち、200~250における熱処理によって、反強磁性的相互作用がスピン間に働くようになり、それが原因で飽和磁化が減少することが推察される。この場合も、250で熱処理後350で熱処理を行った試料では、20K以下の磁化の減少はみられなくなり、温度の減少とともに磁化が増加するようになった。

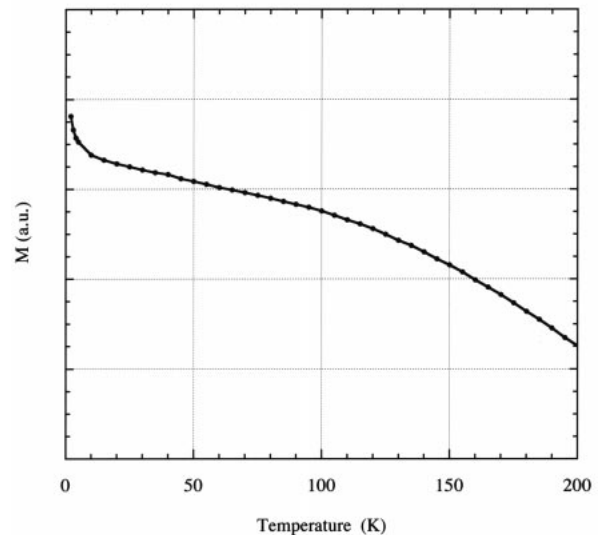


Fig.14 The temperature dependence of the magnetization for K-FePc. (T_{pht} : 50 ~ 150, 300 ~ 400deg.C)

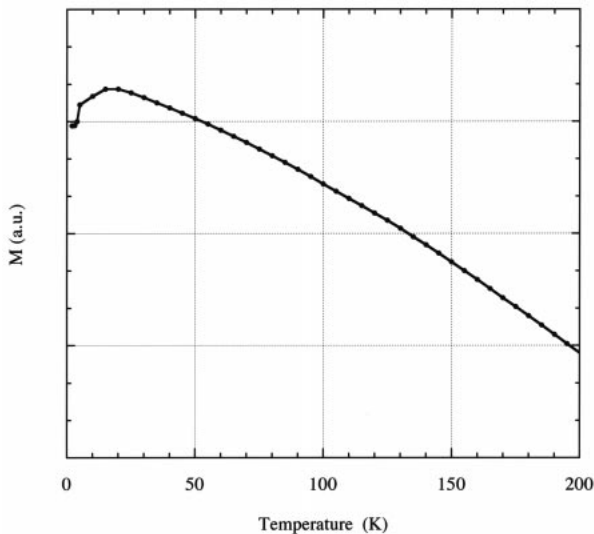


Fig.15 The temperature dependence of the magnetization for K-FePc. (T_{pht} : 200 ~ 250deg.C)

以上、K-FePcはKのドーブ反応後の熱履歴によって磁気特性が大きく変化し、これは、特定の温度範囲における熱処理によってスピン間に働く相互作用に違いが生ずることに起因することがわかった。

3. 成果

KをドーブしたFePc (K-FePc)の磁気特性を検討した結果、室温にて15.3emuG/gの、有機磁性体としては非常に大きい飽和磁化を示した。

E S Rスペクトル測定、T E M観察、メスバウアスペクトル測定及びキュリー温度の測定より、K-FePcの強磁性の起源は、FePc分子から析出したFeではない(もちろん、K-FePc試料中においてFeは観察されなかった)ことが判明した。

K-FePcはKのドーブ反応後の熱履歴によって磁気特性が大きく変化し、磁化を向上させる、という観点からは、200~250の温度範囲に保持することは好ましくない。これは、この温度範囲における熱処理によってスピン間に反強磁性的相互作用が生ずることに起因することが明らかになった。

4. 今後の展開

K-FePc中には、強磁性相が複数存在していると考えられるが、それぞれの強磁性相の構造の同定とその磁気特性を詳細に検討することにより、強磁性の起源を正確に把握することが必要になる。ただし、K-FePcは溶媒に溶解しにくく、さらに昇華できないため、相の分離及び構造の同定は非常に困難である。

また、有機磁性体の利点を利用した応用の展開も視野

に入れなければならない。そのためには、K-FePcの薄膜化も重要な技術となる。現在、我々は、あらかじめ製膜したFePc薄膜へ、イオン注入装置を用いてKイオンを注入することにより、K-FePc強磁性薄膜の作製に成功している。こうした技術を足がかりにし、応用の展開を図っていきたい。

謝辞

本研究は、通商産業省工業技術院の産業科学技術研究開発制度に基づき実施されている先進機能創出加工技術の研究開発の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構から先進機能創出加工技術研究組合への委託事業により行われたものである。また、本研究の一部は、明治薬科大学の中島伸一郎博士及びケンタッキー大学のL.S.Grigroryan博士との共同で行われたものであり、両博士に深謝致します。

参考文献

- 1) A.B.P.Lever : The Magnetic Behaviour of Transition-metal Phthalocyanines, J.Chem.Soc., (1965) pp.1821-1829.
- 2) C.G.Barraclough, R.L.Martin, and S.Mitra : Paramagnetic Anisotropy, Electronic Structure, and Ferromagnetism in Spin S=3/2 Manganese(II) Phthalocyanine, J.Chem.Phys., 53, (1970) pp.1638-1642.
- 3) H.Miyoshi, H.Ohya-Nishiguchi, and Y.Deguchi : The Magnetic Properties of Manganese(II) Phthalocyanine, Bull.Chem. Soc.Jpn., 46, (1973) pp.2724-2728.
- 4) K.Awaga and Y.Maruyama : High-pressure Effects on the Canted Ferromagnetism in Manganese(II) Phthalocyanine, Phys.Rev.B, 44, (1991) pp.2589-2594.
- 5) A.R.Harutyunyan, L.S.Grigroryan, and E.G.Sharoyan : Organic Ferromagnets on Base of Metalphthalocyanines Doped by Alkali Metals, Materials Science, 14, (1988) pp.121-126.
- 6) 中島他, : アルカリ金属をドーブした金属フタロシアニンの磁気特性, 信学技報, OME95-39, (1995-09) pp.61-65.
- 7) Y.Iijima et al. : Magnetic Properties and Structures of Iron Phthalocyanine Doped with Potassium, Synth.Met., 85, (1997) pp. 1731-1732.
- 8) 近角 : 実験物理学講座17 磁気, 共立出版 (1986) pp.261-263.
- 9) 相馬, 小塚 : 鉄フタロシアニンの熱分解, 日本化学会誌, 9, (1974) pp.1811-1813.
- 10) 近角 : 強磁性体の物理(上), 第7版, 裳華房 (1987) pp.95-98.
- 11) 近角 : 強磁性体の物理(上), 第7版, 裳華房 (1987) pp.124-132.
- 12) 近角 : 強磁性他の物理(上), 第7版, 裳華房 (1987) p274.