

## カリウムを添加したコバルトフタロシアニンの高温分子磁性

**High Temperature Molecular Magnetism in Potassium Doped Cobalt Phthalocyanines**

岩崎惇\*, 本多善太郎\*, 福田武司\*, 鎌田憲彦\*

Makoto IWASAKI, Zentaro HONDA, Takeshi FUKUDA and Norihiko KAMATA

The magnetic properties of potassium doped cobalt phthalocyanines were investigated. The temperature dependence of the magnetization indicates ferromagnetic and superparamagnetic behavior and the magnetization curves indicate the coexistence of a ferromagnetic and a paramagnetic component. Some particles of polycrystalline samples were attracted to a strong magnet at room temperature. The saturation of the magnetization is almost reached with a value of 11.1 emu/g at 300K. The origin of the high temperature ferromagnetism in potassium doped cobalt phthalocyanines is discussed.

**Keywords: Molecular magnet, Cobalt Phthalocyanine, High temperature ferromagnetism****1. 序論**

金属フタロシアニンは熱的、光学的に非常に安定な平面状の有機金属錯体であり、有機顔料や有機半導体として様々な分野での応用が期待されている<sup>1)2)</sup>。我々は特に、金属フタロシアニンが磁性元素を含むことに注目し、有機磁性体としての可能性を模索してきた。金属フタロシアニンのように、有機分子が構成単位となり磁性が発現する有機磁性体は、従来の無機磁性体と比べ、元素戦略性に優れ、軽量軟質、色彩等の機能性を併せ持つ<sup>3)4)</sup>。しかし、有機磁性体は磁性が保持される温度限界（キュリー温度）が低い等の問題点があ

り、実用が困難とされている<sup>5)6)7)</sup>。ところが近年、アルカリ金属をドーブした一部のフタロシアニンで、室温強磁性の発現が報告された<sup>8)9)10)</sup>。有機磁性体におけるキュリー温度の向上は、実用磁石の観点から非常に興味深く、注目される。本研究では、有機磁性体の一種であり、室温では強磁性を示さないコバルトフタロシアニン（CoPc）に対してカリウム金属（K）のドーブを試み、ドーブ前後における試料の磁気特性の変化について検討を行った為、その結果を報告する。

**2. 実験方法**

市販の CoPc 粉末を、450°Cで真空下（10<sup>-1</sup>Torr）、電気炉を用いて昇華精製した。昇華した CoPc 粉末と金属カリウムをシリカガラス管に入れ、真空下（10<sup>-5</sup>Torr）で封入した。封入したカリウムの量は、モル比で CoPc : K = 1 : 10 とした。全ての操作は、窒素ガス雰囲気グローブボックス内で行った。原料を真空封入したシリカガラス管を、24 時間、350°C–450°Cの温度で電気炉を用いて加熱した。得られた粉末試料の

\* 埼玉大学大学院 理工学研究科 物理機能系専攻  
機能材料工学コース

Course in Functional Materials Science, Program in  
Physics and Functional Materials Science, Graduate  
School of Science and Engineering, Saitama University,  
255 Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama-shi, Saitama,  
338-8570, Japan

(原稿受付日：平成 23 年 6 月 29 日)

磁気測定には SQUID 磁束計 (Quantum Design 社製 MPMS-XL) を用いた。試料の結晶構造の同定には粉末 X 線回折計 (Rigaku 社製 RINT-UltimaIII) を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 K-CoPc の磁化曲線

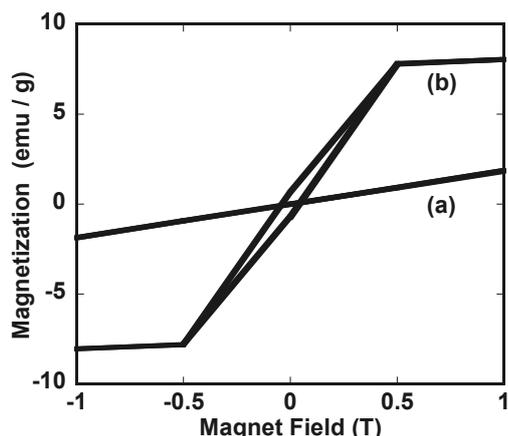


Fig.1 The magnetization curves of CoPc at  $T=2\text{K}$  (a) and K-CoPc at  $T=300\text{K}$  (b).

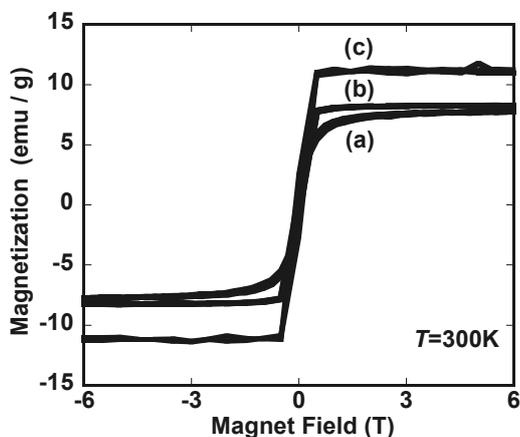


Fig.2 The magnetization curves of K-CoPc at  $T=300\text{K}$ . The reaction temperatures are  $350^\circ\text{C}$  (a),  $400^\circ\text{C}$  (b) and  $450^\circ\text{C}$  (c), respectively.

Figure 1 に、カリウムドーブ前の CoPc (a) と、 $400^\circ\text{C}$  で CoPc にカリウムドーブ処理を行った K-CoPc (b) の磁化曲線を示す。カリウムドーブ前の CoPc の磁化は、磁場の印加に伴い直線的に増加した。一方、 $400^\circ\text{C}$  でカリウムをドーブした K-CoPc の磁化曲線は、小さな

磁場の印加によって磁化が飽和し、さらに、磁気履歴の存在が認められた。したがって、CoPc が常磁性体であるのに対し、K-CoPc は室温で強磁性が発現していると考えられる。また、K-CoPc の飽和磁化は  $8\text{ emu/g}$ 、保持力は  $30\text{ Oe}$  程度と、通常は無機強磁性体に比べて比較的小さい値を示した。

さらに、CoPc とカリウムの反応温度を  $350^\circ\text{C}$  (a)、 $400^\circ\text{C}$  (b)、 $450^\circ\text{C}$  (c) と変化した時の磁化曲線を Fig. 2 に示す。CoPc とカリウムを  $400^\circ\text{C}$  で加熱処理した試料と同様に  $350^\circ\text{C}$ 、 $450^\circ\text{C}$  で加熱処理した K-CoPc においても室温で強磁性が発現した。しかし、K-CoPc の飽和磁化  $M_s$  は、CoPc とカリウムの反応温度により異なり、反応温度が高くなるにつれ、増加することが確認された。 $450^\circ\text{C}$  で合成した K-CoPc は最も飽和磁化が大きく、 $M_s=11.1\text{ emu/g}$  となった。

#### 3.2 K-CoPc の磁化の温度依存性

Figure 3 は、昇華精製した CoPc (a) と、CoPc とカリウムの反応温度をそれぞれ  $350^\circ\text{C}$  (b)、 $400^\circ\text{C}$  (c)、 $450^\circ\text{C}$  (d) と変化した試料の磁化の温度依存性を示している。これらの磁化の温度依存性は、無磁場冷却 (ZFC) の条件下で測定した値である。CoPc の曲線 (a) と比べると、CoPc とカリウムを加熱処理した試料 (b)、(c)、(d) の曲線では温度  $2\text{K}$  から  $300\text{K}$  で大幅な磁化の増加が確認されたが、その温度依存性は加熱処理温度により定性的に異なることが認められた。 $350^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$  で合成した K-CoPc の曲線 (b)、(c) は、温度の増加に伴い、磁化が減少した。特に、 $400^\circ\text{C}$  で合成した K-CoPc は Fig. 4 に示すように、ZFC の条件下において、磁化が極大を持ち、温度  $50\text{K}$  以下の低温で磁気履歴が見られた。その振る舞いは超常磁性体の磁化の温度依存性に類似している<sup>11)12)</sup>。したがって、加熱温度  $350^\circ\text{C}$  及び  $400^\circ\text{C}$  の K-CoPc 結晶内にナノサイズの強磁性クラスターが形成されている可能性が考えられる。さらに、反応温度  $450^\circ\text{C}$  で合成した K-CoPc の曲線 (d) では、温度の上昇に伴う一様な磁化の増加が確認され

ており、室温以上のキュリー温度を有する強磁性の発現が観測された。以上の結果から、CoPc とカリウムの反応温度が高くなるにつれ、K-CoPc 結晶内の強磁性クラスターのサイズが徐々に大きくなり、450°Cで合成した K-CoPc では、バルク強磁性体による室温強磁性が発現したと考えられる。我々が 350°C–450°Cで合成した K-CoPc 試料の X 線回折の結果からは、室温以上にキュリー温度を有する金属コバルトの析出は認められなかった。したがって、K-CoPc 試料の室温強磁性の原因は金属コバルトによるものではないと考えられる。さらに、X 線回折パターンに CoPc 及びそれ以外の同定されないピークも観測されていることから、CoPc 及びその熱分解生成物等の有機物が室温強磁性の原因になっている可能性が高い。

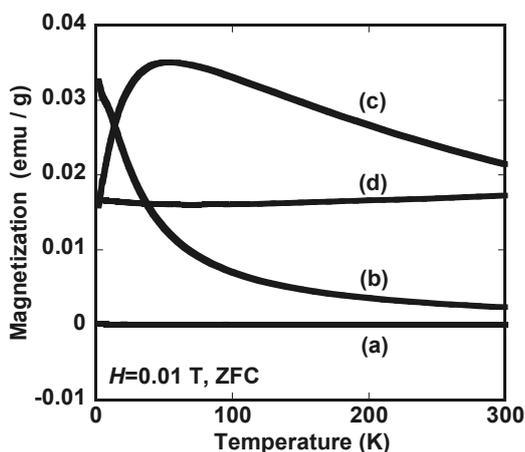


Fig.3 The temperature dependence of the magnetization of CoPc (a) and K-CoPc. The reaction temperatures are 350°C (b), 400°C (c) and 450°C (d), respectively.

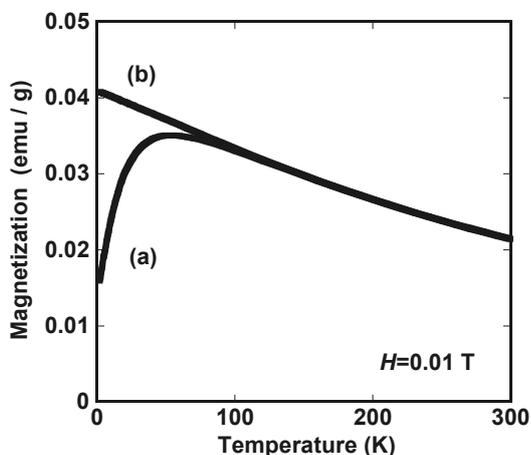


Fig.4 The temperature dependence of the magnetization of K-CoPc at ZFC (a) and at FC (b). The reaction temperature is 400°C.

#### 4. 結論

CoPc とカリウムの加熱処理により作製した K-CoPc において、室温で強磁性を観測した。さらに、CoPc とカリウムの反応温度が高くなるにつれ、その飽和磁化が大きくなることを明らかにした。一方、K-CoPc の磁化の温度依存性は、カリウムドーブ時の反応温度により定性的に異なった。特に 400°Cで合成した K-CoPc は、超常磁性による磁気履歴現象が 50K 以下の温度域で確認されており、K-CoPc 結晶内にナノサイズの強磁性クラスターが形成された可能性が考えられる。X 線回折の結果から、これらの強磁性の原因は金属コバルトの析出ではなく、CoPc 等の分子磁性の可能性が高いと考えられる。本研究結果より、金属フタロシアニンを基にした有機磁性材料としての応用展開の足がかりが得られたと考えられる。

#### 参考文献

- 1) Ph.Turek, M. Moussavi, P. Petit and J.-J. Andre, *Synthetic Metals*, Vol.29, pp65-70, 1989.
- 2) J.-J. Andre, M. Brinkmann, *Synthetic Metals*, Vol.90, pp211-216, 1997.
- 3) Y. Taguchi, T. Miyake, S. Margadonna, K. Kato, K. Prassides, Y. Iwasa, *J.Am.Chem.Soc.*, Vol.128 (10), pp3313-3323, 2006.
- 4) Y. Taguchi, T. Miyake, S. Margadonna, K. Kato, K. Prassides, Y. Iwasa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.310, pp1229-1230, 2007.
- 5) Hirokazu Miyoshi, Hiroaki Ohya-Nishiguchi, and Yasuo Deguchi, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, Vol.46, pp2724-2728, 1973.
- 6) A.R.Harutyunyan, *Chemical Physics Letters*, Vol.246, pp615-618, 1995.
- 7) Samaresh Mitra, Anthony K. Gregson, William E. Hatfield, Robert R. Weller, *Inorganic Chemistry*, Vol.22 (12), pp1729-1732, 1983.

- 8) Y. Iijima, A. Watada, K. Ujiie, S. Nakajima, and L. S. Grigoryan, *Synthetic Metals*, Vol.85, pp1731-1732, 1997.
- 9) Eduard G. Sharoyan and Aram S. Manukyan, *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, Vol.9, pp846-851, 2005.
- 10) A.R. Harutyunyan, L. S. Grigoryan and E.G. Sharoyan, *Materials Science*, Vol.14 (4), pp121-126, 1988.
- 11) Manfred Schwickardi, Stefan Olejnik, Elena-Lorena Salabas, Wolfgang Schmidt and Ferdi Schuth, *Chem. Commun.*, pp3987-3989, 2006.
- 12) Jun Jiao, Supapan Seraphin, Xikun Wang, James C. Withers, *J. Appl. Phys.*, Vol.80(1), pp103-108, 1996.