

# 室温強磁性有機材料に関する研究

## Study on Room Temperature Ferromagnetically Organic Materials

平塚 信之<sup>1\*</sup>, 柿崎 浩一<sup>1\*</sup>, 松山 直哉<sup>1\*</sup>, 野田 朋樹<sup>1\*</sup>,  
北原 清志<sup>2</sup>, 福島 洋一<sup>2</sup>, 中川 順平<sup>2</sup>, 露木 祐理子\*,  
Nobuyuki Hirasuka<sup>1\*</sup>, Koichi Kakizaki<sup>1\*</sup>, Naoya Matsuyama<sup>1\*</sup>, Tomoki Noda<sup>1\*</sup>,  
Kiyoshi Kitahara<sup>2\*</sup>, Youichi Fukushima<sup>2\*</sup>, Jumpei Nakagawa<sup>2\*</sup>, Yuriko Tsuyuki<sup>2\*</sup>,

<sup>1</sup> 埼玉大学工学部

<sup>1</sup> Faculty of Engineering, Saitama University

<sup>2</sup> 共同印刷株式会社

<sup>2</sup> Kyodo Printing Co., Ltd.

埼玉大学大学院理工学研究科, さいたま市桜区下大久保 255 (〒338-8570)

### Abstract

Organic magnetic materials were fabricated by the arc discharge method with starting materials of nitrogen gas and triethylamine. After nitrogen gas or gaseous triethylamine was introduced into the chamber, an arc was discharged between carbon electrodes with a purity of 99.99%. The as-made samples were annealed in decreased air from 400°C to 1000°C for 3 hours. The carbonaceous sample prepared in nitrogen gas was a diamagnetic material, while the sample made from triethylamine was a ferromagnetic-like material whose magnetization was around 0.02 emu/g at room temperature. After annealing between 500°C and 600°C, the magnetization of the ferromagnetic-like material increased by around 3 times as much as that of as-made one. However, the spin density, measured by electron spin resonance, decreased with increasing annealing temperature; in particular, it fell rapidly between 500°C and 600°C. Therefore, the linewidth of the ferromagnetic-like carbonaceous material after annealing at 500°C and 600°C was narrower than that of the as-made material, and the intensified spin interaction suggested an increase in the magnetization.

**Key words:** arc discharge, triethylamine, carbonaceous material, spin density, spin interaction

### 1. はじめに

本報告は 2002 年より共同印刷(株)と埼玉大学とが共同で行ってきた室温でも強磁性を示し、なおかつ軽量で、塗料化が可能な炭素系有機強磁性材料に関する基礎的な研究成果をまとめたものである。

有機化合物を主に構成する炭素、水素、酸素、窒素等の軽元素は、共有結合に関与する s 軌道および p 軌道の電子軌道しかもたず、金属磁性材料および酸化物磁性材料の強磁性の起源である d 軌道、および希土類金属がもつ f 軌道は存在しない。共有結合によって同一電子軌道に 2 つの電子が存在すると、Pauli の排他律、Hund の法則から電子スピンの方向が逆向きとなり、反強磁性となるためにほとんどの有機化合物は反強磁性である。そのため、有機物は磁性体の研究対象にはならなかった。しかし、1980 年代後半に 1 つの電子軌道に 1 つの電子しか存在しないフリーラジカルを磁性の起源とする有機強磁体が発見されて

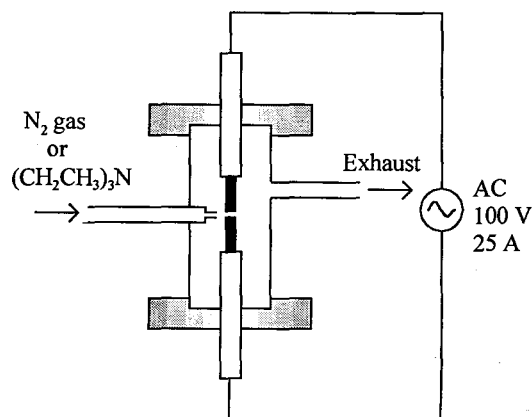


Fig. 1 Scheme of the plasma reactor.

\* 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255  
電話 : 048-858-3527 Fax : 048-858-3724  
Email : hiratuka@fms.saitama-u.ac.jp

以来、有機物および高分子の強磁性体を合成する試みが国内外で活発になりつつある<sup>1)</sup>。

これまでの研究により、様々なアプローチによって有機強磁性体の合成が検討されて来た。純有機物を熱分解して合成される炭素系有機磁性体<sup>†</sup>は、1987年にオブチニコフらによってポリアクリロニトリルの熱分解により初めて示されたが、再現性が低いものであった<sup>2)</sup>。この磁性体は、不活性雰囲気下において800~1000℃で有機物を分解することによって不完全にグラファイト化した構造中に大量に含まれるラジカルをスピン源としており、これらがトリプレットな配列をとる場合に強磁性を示す。しかしながら、これらのラジカルは有機物が不完全に分解する過程においてランダムな配置で生成するため、得られる生成物は、低収率、再現性が低い、分子構造の精密な制御ができない等の欠点がある。しかしながら、グラファイトライクな $\pi$ 共役結合中にラジカルを含んだ構造を持つため、熱揺らぎによる結合の回転が抑制され、ラジカルをスピン源としながら室温で強磁性を発現することができる。村田らの報告によれば、アルキルボロンの熱分解により常温飽和磁化値が約32 emu/gの試料を得ており、他の有機磁性体に比べ格段に高い値を示す可能性が示されている<sup>3)</sup>。当研究室においても、トリエチルアミンの熱分解により常温飽和磁化が約2.5 emu/gを実現した<sup>4)</sup>。また最近では熱分解法と異なるアプローチとして、移川らによりアーク放電を用いて炭素系有機磁性体を作製した報告例も存在する<sup>5)</sup>。しかし、アーク放電を用いた実験例において、熱分解法のように窒素、ホウ素などのヘテロ元素を構造中に取り入れる事によって電子の局在化および磁気的交換相互作用を強め、強磁性を向上させる試みは未だ行われていない<sup>6)</sup>。そこで本研究では、この熱分解法の欠点である低収率および再現性の低さを改善し、生産性の向上および高い磁化値を得る可能性を探るため、アーク放電を用いた反応装置 (Fig. 1) により、窒素ガスもしくはトリエチルアミンのような窒素化合物を炭素電極間で反応させることによって炭素系有機磁性体を作製し、その物性を検討した。

## 2. 実験方法

炭素系有機磁性体は Fig. 1 に示すアーク放電装置を用いて作製した。チャンバはステンレス製であるが、強磁性金属元素の混入を避けるためチャンバ内に石英管を導入し、その内壁に付着した生成物を回収した。生成物は、アーク放電によって蒸発する炭素電極と分解される導入ガスの反応物から得られる。導入ガスは、窒素等のヘテロ元素によって磁化が向上する炭素系有機磁性体の特徴を考慮し、窒素およびトリエチルアミンを選定した。はじめに、ロータリーポンプを用いてチャンバ内を10Pa以下まで排気し、その後、窒素ガスもしくはトリエチルアミンを大

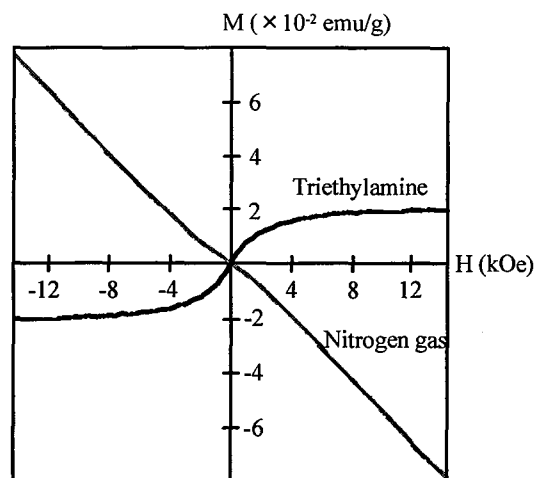


Fig. 2 Field dependence of the magnetization of the carbonaceous material at room temperature (302K).

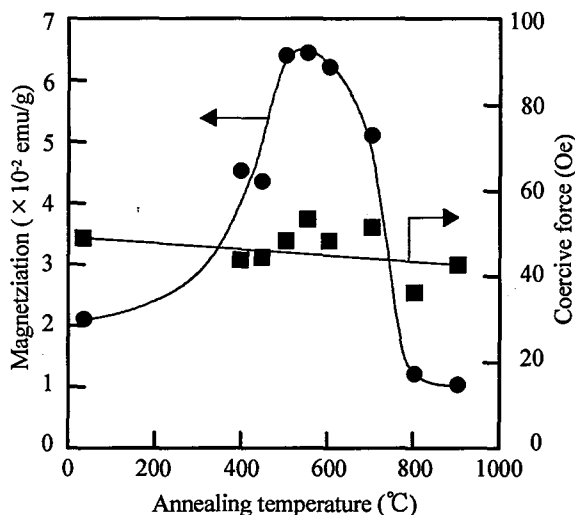


Fig. 3 Magnetization and coercive force of the carbonaceous material after heat treatment.

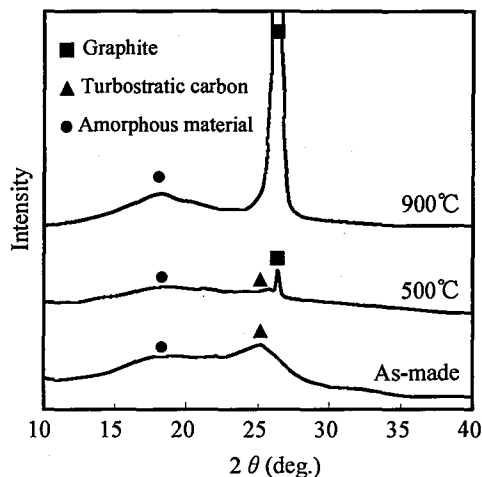


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of carbonaceous materials after heat treatment.

気圧 (0.1MPa) まで導入し、アーク放電によって導入ガスと電極を反応させた。実験には放電電圧、放電電流がそれぞれ AC100V、25A の電源を用い、また電極には直径 5mm<sup>φ</sup>、純度 99.99%の黒鉛電極を用いた。なお、トリエチルアミン導入の際には、チャンバ内でトリエチルアミンをガス状に保つ目的で、あらかじめチャンバ全体をヒーターによって 150℃に加熱してから行った。反応終了後、室温まで放冷し、装置の内壁についた反応物の中から 5kG の永久磁石に反応するものを試料とした。

得られた試料の熱処理は、電気炉を用いて石英管中において減圧下(10Pa 以下)で、昇温速度 10℃/min で所定の温度まで加熱し、その温度で 3 時間保持することによって行った。

飽和磁化および保磁力の測定には振動試料型磁力計 (VSM)、スピン状態の測定には電子スピン共鳴装置 (ESR)、結晶性の測定には X 線回折法 (XRD) をそれぞれ用いた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 有機強磁性体の作製

Fig. 2 は、窒素ガスもしくはガス状トリエチルアミンを用いて得られた試料の、磁化曲線を示す。試料は、あらかじめ WDX による組成分析で Fe、Co、Ni の強磁性不純物が磁性に影響を及ぼすレベルで検出されないことを確認した。窒素ガスと電極をアーク放電によって反応させ、得られた反応物は磁石に反応せず、ほぼ反磁性を示す。また、ESR の測定結果から、この試料にはラジカル形成によるスピン濃度の増加がほとんど認められなかった。そこで、熱分解法において原料中の水素原子が、炭素のエッチング作用によってラジカル形成に好影響を及ぼすこと<sup>(6)</sup>を考慮し、窒素ガスをガス状トリエチルアミンに替えて同様の実験を行った。その結果、図に示すように約 0.02emu/g の磁化を示す試料が得られた。なお、このヒステリシスは最大印加磁場 15kOe においても完全には飽和せず、常磁性成分を含んでいることを示唆している。

#### 3.2 熱処理による磁化および保磁力の変化

炭素系有機磁性体の磁気特性は、スピン濃度およびスピン間の結合状態によって大きく変化する。そこで、トリエチルアミンと電極の反応によって得られた強磁性を示す試料に関して、熱処理によって構造を変化させ、それに伴う磁気特性向上の可能性を検討した。Fig. 3 は、磁化値および保磁力の熱処理温度依存性を示す。磁化値は、試料が分解し始める約 400℃から上昇し、500~600℃の熱処理において as-made の約 3 倍まで上昇し、それ以上の温度ではかえって減少する傾向を示す。一方、保磁力はあまり変化せず約 40Oe で軟磁性的である。

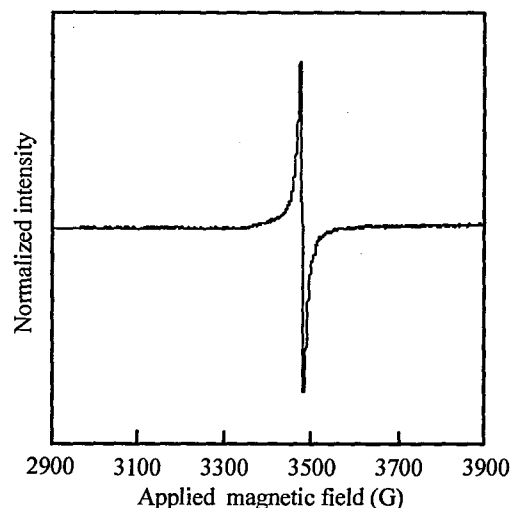


Fig. 5 ESR spectrum of carbonaceous material at room temperature (302K).

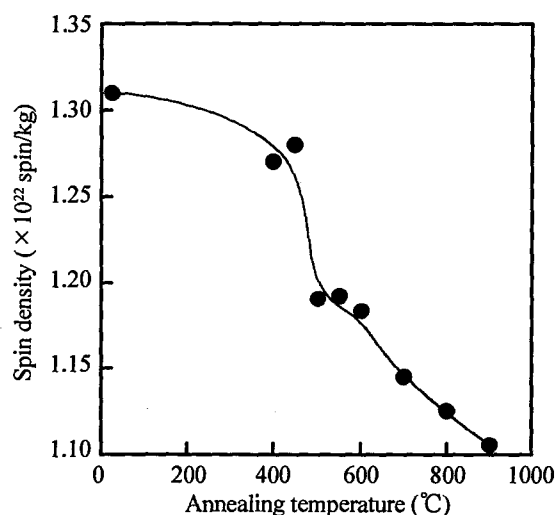


Fig. 6 Spin density of carbonaceous materials after heat treatment.

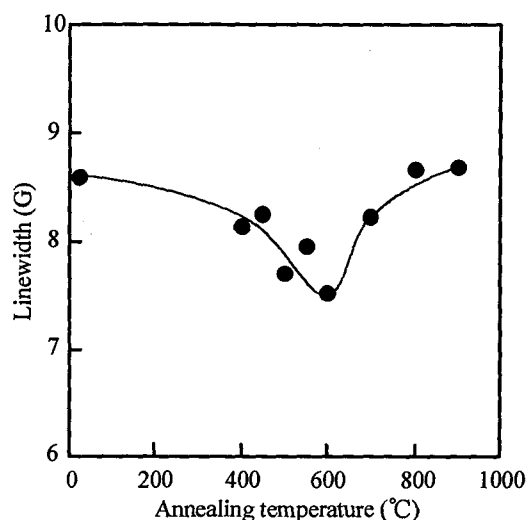


Fig. 7 Linewidth of carbonaceous materials after heat treatment.

このように飽和磁化が変化し理由を、熱処理に伴う結晶性およびスピン状態を測定することにより検討する。

### 3.3 熱処理による結晶性の変化

Fig. 4 は、as-made および 500°C と 900°C で熱処理した試料の X 線回折図を示す。as-made の試料においては、アモルファス構造および乱層炭素構造による幅広い回折線が観察される。ここで、乱層炭素構造とは六角網平面方向に平行な積層構造は有するが c 軸方向には規則性のない構造のことをいう。as-made 試料では、乱層炭素構造の回折線がブロードで低角度側にシフトしており、積層構造が激しく乱れ面間隔が広がっている様子が示唆される。すなわち as-made 試料では、アモルファス構造および微細な乱層炭素構造が混在していると考えられる。このため、Fig. 2 に示した常磁性成分を含んだヒステリシスが得られた。一方、500°C で熱処理した試料では、乱層炭素構造の回折線強度が減少するとともに、グラファイト構造の (002) 回折線が現れ、グラファイト相の生成が観察される。これは、500°C の熱処理において、特に乱層炭素構造の六角網構造の端部を中心に、結合の分解・再結合が起こり、六角網構造のネットワークが成長し、より安定なグラファイトライク構造を形成していることを示唆する。さらに、熱処理温度を 900°C まで上昇させると、結合の分解・再結合はより促進され、同時に試料内の窒素も脱離するため、グラファイト相の回折線強度は増加した。

### 3.4 熱処理によるスピン状態の変化

Fig. 5 は、as-made 試料の室温における ESR スペクトルを示す。スペクトルには、3480G 付近に  $\pi$  性スピンに起因する共鳴のみが見られる。この共鳴の g 値は、2.0049 であった。移川らによれば、炭素系磁性体の磁気の起源はこのようなスピンの自転によって発現するとされている<sup>5)</sup>。そこで、以下では各熱処理温度における試料について、 $\pi$  性スピンによる共鳴を検討していく。

Fig. 6 は、スピン濃度の熱処理温度依存性を示す。スピン濃度は、as-made の試料が最も高いが、熱処理温度の増加とともに減少する傾向を示す。ここで、得られた試料のスピン濃度は as-made の状態において、以前に検討していたトリエチルアミンの熱分解法による試料 (常温磁化約 2.5 emu/g) の数%レベルであった。すなわち、今回の実験試料の磁化が全般的に低いのは、熱分解法に比べてラジカル濃度が著しく低いためと考えられる。原因としては、実験開始段階における到達真空度が 10Pa 程度と十分でなかったため、反応系に水分等が混入しラジカル

の形成を妨げている等の理由が考えられるが、現時点では明らかになっていない。スピン濃度は熱処理温度とともに減少し、特に磁化が向上した 500~600°C 付近で急激に減少することは、熱処理に伴う結合の分解・再結合によって理解することができるが、磁化が一度向上することとは相反している様に思われる。そこで、さらに ESR スペクトルの線幅について検討した。Fig. 7 は、ESR スペクトルの線幅の熱処理温度依存性を示す。一般に、試料内のスピン間の相互作用が強まり広い範囲に及んでくると、試料内の磁場が均一化されるために ESR スペクトルの線幅は狭まる。すなわち、線幅の変化は、スピン間相互作用の大きさの目安となる。線幅は磁化が最も大きくなる 500~600°C において最も狭まっており、スピン間相互作用の増大によって磁化が増加したことが示唆される。

### 3.5 熱処理効果の考察

得られた結果を総合的に考察すると、As-made 試料においては、アモルファス炭素および乱層炭素が存在しているが、スピン濃度が比較的高いにもかかわらず、スピンの配列を安定させる六角網構造が発達していないため、マクロにはスピンのほとんどが常磁性的な振る舞いを示していると推測される。一方、500°C で熱処理した試料では、アモルファス炭素は減少し、乱層炭素が主相となっており、スピン濃度は減少するが、六角網構造のネットワークが成長してスピン間相互作用が広い範囲に働き、結果としてマクロな磁化が増大した。しかし、熱処理温度を 900°C まで上昇させると、グラファイト化が進行しすぎるとともに、窒素の脱離も起こり磁化は減少する。

## 4. まとめ

有機強磁性体の磁化および生産性向上を目的に、アーク放電を用いて炭素系有機磁性体を作製し、その物性を中心に検討を行った。以下に得られた結果をまとめる。

- (1) 得られた生成物は、導入ガスが窒素ガスの場合には反磁性およびトリエチルアミンの場合には強磁性的挙動を示した。
- (2) トリエチルアミンを出発物質とした炭素系有機磁性体に関して、減圧中 500~600°C の熱処理を行うことによって磁化が増大した。
- (3) スピン濃度は熱処理温度の上昇にともない減少し、特に磁化が向上した 500~600°C 付近で急激に減少する結果を得た。しかし ESR スペクトルの線幅を測定したところ、500~600°C

において最も狭くなったことから、スピン間相互作用が強くなることにより磁化が増大したと考えられる。

- (4) 今回の実験では、アーク放電による有機物の分解から強磁性体を得るという初期段階の成果を得ることができた。しかし、もう一つの目的であった収量の向上に関しては大きな成果が得られず、飽和磁化も熱分解法に比べて 1/100 程度であった。これを改善することが今後の課題である。

#### 文 献

- 1) 伊藤浩一編、分子磁性、学会出版センター (1996)
- 2) Yu. V. Korshak, T. V. Medvedeva, A. A. Ovchinnikov and V. N. Sperctor: *Nature*, 326, 370 (1987)
- 3) K. Murata and H. Ushijima: *J. Appl. Phys.* 79(2), 978 January (1996)
- 4) 渡辺潔、柿崎浩一、平塚信之、「炭素系室温強磁性体の作製および物性」、第 25 回日本応用磁気学会学術講演概要集 p.289 (2001)
- 5) S. Akutsu, and Y. Utsurikawa: *J. Magn. Soc. Jpn.* 23,602 (1999)
- 6) 村田和久、牛島洋史、「有機磁性体の現状と展望」、物質工学技術研究所報告 第 4 巻 第 1 号 p.1 (1996)