



## 钾掺杂三(二苯甲酰甲基)铁的超顺磁性

朱宏钢 付明安 任闯 高云 黄忠兵

## Superparamagnetism of potassium-doped tris(diphenacyl) iron

Zhu Hong-Gang Fu Ming-An Ren Chuang Gao Yun Huang Zhong-Bing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 087501 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212128

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212128>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 利用正电子湮没技术研究钾掺杂钨合金中的缺陷

Study of defects in potassium-doped tungsten alloy by positron annihilation technique

物理学报. 2020, 69(9): 096103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191792>

#### 用正电子湮没技术研究H/He中性束辐照钨钾合金中缺陷的演化

Defects in H/He neutral beam irradiated potassium doped tungsten alloy by positron annihilation technique

物理学报. 2021, 70(16): 167803 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210438>

#### 空心Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米微球的制备及超顺磁性

Synthesis and superparamagnetism of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hollow nano-microspheres

物理学报. 2018, 67(17): 177501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180579>

#### 第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾(K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)的电子结构和光学性质

First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate (K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)

物理学报. 2018, 67(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172356>

#### 新型交生结构自掺杂铁基超导体

Self-doped iron-based superconductors with intergrowth structures

物理学报. 2018, 67(20): 207406 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181355>

#### 太赫兹波对钾离子通道蛋白二级结构影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of effect of terahertz waves on the secondary structure of potassium channel proteins

物理学报. 2021, 70(24): 248701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211725>

## 钾掺杂三(二苯甲酰甲基)铁的超顺磁性\*

朱宏钢<sup>1)</sup> 付明安<sup>1)</sup> 任闯<sup>1)</sup> 高云<sup>2)†</sup> 黄忠兵<sup>1)‡</sup><sup>1)</sup> (湖北大学物理与电子科学学院, 武汉 430062)<sup>2)</sup> (湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062)

(2021 年 11 月 18 日收到; 2021 年 12 月 20 日收到修改稿)

本研究通过高真空退火法制备了钾掺杂三(二苯甲酰甲基)铁分子晶体的粉末样品. X-射线衍射测试结果表明, 合成样品与纯三(二苯甲酰甲基)铁的晶体结构明显不同, 平均晶粒尺寸约为 20.5 nm. 直流磁化率和交流磁化率的测试结果表明, 合成的样品具有阻塞温度 ( $T_B$ ) 约为 8.0 K 的超顺磁性, 这与纯有机物在 1.8—300 K 整个测试温区的顺磁性存在本质的差异. 根据拉曼光谱测试结果可以确认, 掺杂材料中钾的 4 s 电子转移到了三(二苯甲酰甲基)铁的苯环上, 引起了拉曼模式的红移, 同时电荷转移也导致苯环上局域磁矩的形成. 本研究工作对碱金属掺杂芳香烃分子晶体的合成和物性研究具有重要的意义, 并为寻找新型的有机铁磁体提供了一条新的途径.

**关键词:** 三(二苯甲酰甲基)铁, 钾掺杂, 高真空退火法, 超顺磁**PACS:** 75.20.-g, 73.61.Ph, 72.80.Le**DOI:** 10.7498/aps.71.20212128

## 1 引言

碱金属掺杂有机芳香烃材料的物性研究一直是物理学、化学以及材料学领域的一个重要研究课题<sup>[1–3]</sup>. 在具有扶手椅形边缘的稠环芳香烃研究中, Kubozono 研究组<sup>[4]</sup>2010 年率先发现钾掺杂萘具有  $T_c = 18$  K 的超导性, 之后其他研究组又陆续合成出其他的类似稠环芳香烃有机超导体, 其中包括钾掺杂菲<sup>[5]</sup>、钾掺杂 1, 2:8, 9-二苯并五苯<sup>[6]</sup>等, 以及碱土金属掺杂菲<sup>[7]</sup>等. 除了超导性质以外, 量子自旋液体特征也在这类材料中被发现, 例如 Takabayashi 等<sup>[8]</sup>在铯掺杂菲中, Štefančík 等<sup>[9]</sup>在钾掺杂三亚苯样品中均发现了新颖的量子自旋液体行为, 从而实现了完全来自于碳的  $\pi$  电子的  $S = 1/2$  的量子自旋液体系统. 对于具有锯齿形边缘的稠环芳香烃, Phan 等<sup>[10]</sup>在钾掺杂蒽中发现了反铁磁莫特

绝缘态, 而钾掺杂萘、并四苯和并五苯材料主要表现为居里顺磁性. 此外, 本研究组<sup>[11]</sup>在钾掺杂蒽的一种衍生物——9-苯基蒽中发现了自旋倾斜的弱铁磁性, 其反铁磁和铁磁转变温度分别为 35 和 5.2 K.

最近几年, 多个研究组在碱金属掺杂非稠环有机芳香烃分子的研究中也取得了重要的进展. 2017 年, 王仁树等<sup>[12]</sup>发现钾掺杂对三联苯<sup>[1]</sup>具有多个超导相, 其中最高超导转变温度高达 123 K. 随后, 南京大学的闻海虎研究组<sup>[13]</sup>采用高压技术制备了钾掺杂对三联苯样品, 并在 125 K 以下测得零场冷却磁化率曲线存在一个阶梯状的跃迁. 此外, 钾掺杂对四联苯也表现出 120 K 以上的超导转变温度. 这类分子和传统稠环芳香烃分子的不同之处在于, 相邻苯环通过碳-碳单键连接. 除了以上只含有 C, H 元素的纯有机化合物以外, 钾掺杂几种有机金属化合物也呈现出超导电性, 例如钾掺杂三

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11674087, 11574076) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gaoyun@hubu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: huangzb@hubu.edu.cn

苯基铋<sup>[14]</sup>、三对甲苯基铋<sup>[15]</sup>和三邻甲苯基铋<sup>[16]</sup>分别在 3.5, 3.6, 3.6 K 呈现超导转变. 这说明有机金属化合物在探索有机超导或有机磁性方面具有重要的研究价值.

多年来的研究表明, 碱金属掺杂芳香烃分子制备得到的分子晶体所具有的物理特性与它的电子结构密切相关: 对于金属特征电子结构, 合成晶体倾向于呈现出超导电性; 而对于半导体特征电子结构, 合成晶体则有可能呈现出铁磁、反铁磁以及顺磁等磁性特征. 受到上述研究的启发, 本课题组选择了一种金属有机化合物——三(二苯甲酰甲基)铁(iron(III)diphenylpropanedionate, DPF)进行了钾掺杂实验. 与三苯基铋化物的分子结构类似, 在每个 DPF 分子中, 由三个有机小分子与铁原子相连. 经过钾掺杂制备后, 掺杂样品具有  $T_B$  约为 8.0 K 的超顺磁性.

## 2 样品制备

本实验采用高真空热烧结方法制备钾掺杂 DPF 粉末材料. DPF 的分子结构如图 1 所示, 其中的黑色、红色和紫色圆球分别代表的是碳、氧和铁原子. 具体制备工艺如下.

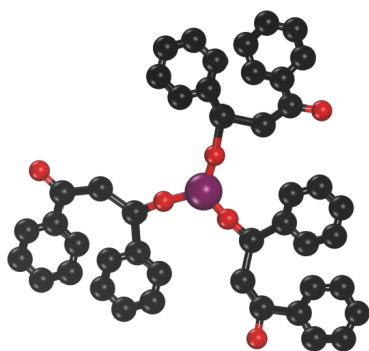


图 1 DPF 的分子结构

Fig. 1. The molecular structure of DPF.

1) 混合: 在水和氧含量均低于  $0.1 \times 10^{-6}$  的手套箱中将 DPF(TCI, > 99.5%) 和钾 (sinopharm chemical reagent, 99%) 按照 K:DPF=3:1 的化学计量比例混合, 其中纯有机物约为 0.1 g, 钾被切成了直径约 1.5 mm 的小块. 将混合后的样品装入直径为 10 mm 的洗净烘干的石英玻璃管中, 并做好临时密封处理.

2) 样品的高真空密封: 将样品从手套箱移出, 迅速连接到高真空设备中抽气, 当管内气压稳定

在  $10^{-4}$  Pa 时, 利用氢氧焰进行高温熔断密封, 使样品封存在高真空的环境中.

3) 退火: 将密封好的石英管放置高真空退火炉中退火. 退火温度为 275 °C, 退火时间为 1 d. 然后自然降温, 得到深黑色样品.

图 2 显示了纯 DPF 和钾按照 1:3 混合以及经过真空热烧结后的照片. 可以看到, 钾与 DPF 经过高真空烧结后得到黑色产物, 仅有少许紫色有机物残留, 这说明钾与 DPF 已经发生了充分反应.

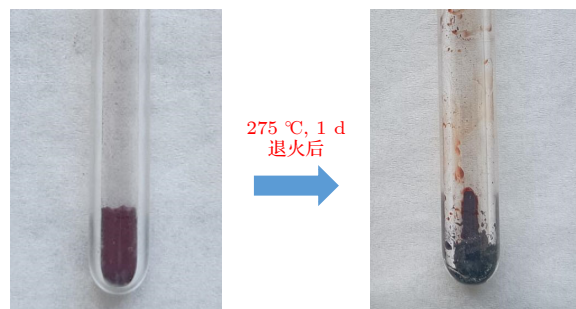


图 2 各阶段实验样品外观图

Fig. 2. Appearance of experimental samples at each stage.

磁性测试采用的是美国 Quantum Design 公司生产的 PPMS DynaCool 系统. 样品的磁性在零磁场冷却 (zero field cooling, ZFC) 和加场冷却 (field cooling, FC) 后磁化率随温度的变化来确定. 在不加外场的情况下, 先降温到 1.8 K, 然后加 20 Oe 外场, 在升温过程中测量 ZFC 曲线; 接着保持外场不变, 再次降温至 1.8 K, 在升温过程中测试 FC 曲线. X-射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 晶体结构测试采用的是德国 Bruker 公司生产的 D8-X 射线衍射仪, 它以 Cu-K $\alpha$  为辐射光源, 波长为 1.5406 Å, 设定扫描速率为 5°/min. 由于样品对水氧环境特别敏感, 在 XRD 测试中使用特定的 XRD 密封样品台进行密封测试. Raman 光谱测试采用的是法国 HORIBA 公司生产的 LabRAM HR Evolution 激光显微拉曼光谱仪, 测试采用的激光光源波长为 633 nm, 激光强度为 0.5%. 在 Raman 测试中, 为了避免样品暴露在空气中与水和氧发生反应, 将样品密封于毛细管中进行测试.

## 3 实验结果及讨论

### 3.1 钾掺杂 DPF 的磁性测试

图 3 为纯三(二苯甲酰甲基)铁的磁性测试结果.

果. 可以观察到, 纯 DPF 在 1.8—300 K 温度范围内表现出典型的居里-外斯行为, 这表明材料在整个测量温区处于顺磁状态.

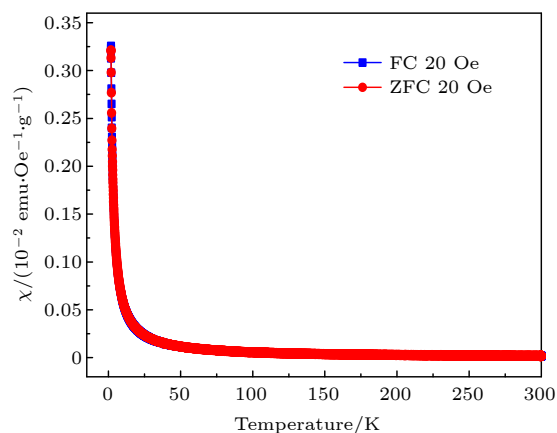


图 3 纯 DPF 在外磁场 20 Oe 下的 ZFC 和 FC 直流磁化率测试曲线

Fig. 3. ZFC and FC DC susceptibility curves of pure DPF under an external magnetic field of 20 Oe.

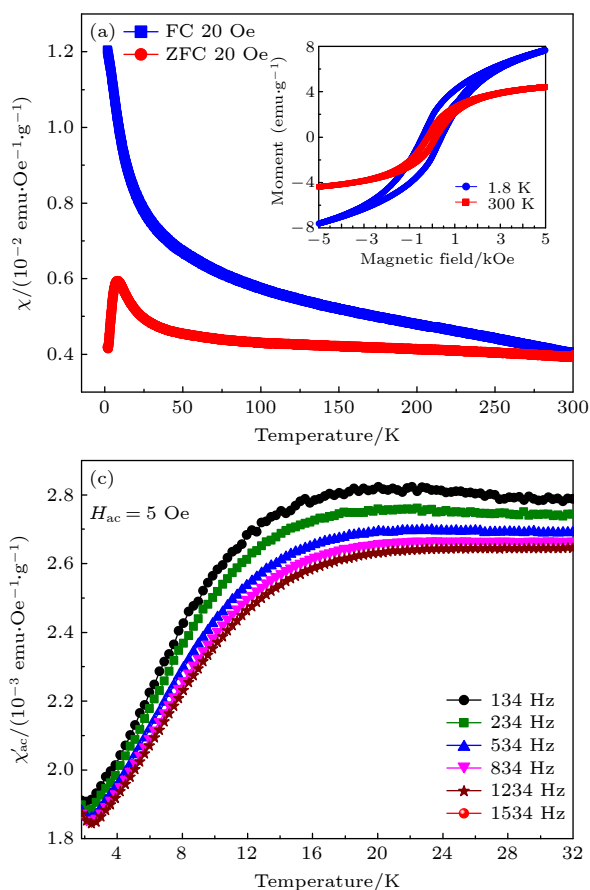


图 4 显示钾掺杂 DPF 的一个代表性样品 K<sub>3</sub>DPF-A 的磁性测试结果. 图 4(a) 给出样品在 20 Oe 外场下测试的 FC 和 ZFC 曲线. 可以看到, 与纯有机物的居里-外斯行为不同, K<sub>3</sub>DPF-A 样品的 FC 与 ZFC 磁化率曲线在室温下就开始分离, 随着温度的降低, FC 曲线的磁化率数值先缓慢地增加, 当温度下降到 50 K 以下时, FC 曲线的磁化率数值开始逐渐快速增加; 而 ZFC 曲线的磁化率数值在 50—300 K 基本不变, 在 50 K 以下开始逐渐增大, 并在 8.0 K 附近达到极大值, 随后开始减小, 到 2.1 K 时达到最小值, 接着磁化率的数值随着温度的降低又微弱上翘. ZFC 与 FC 曲线在室温下就分离说明样品中存在室温铁磁成分. 图 4(a) 插图中的  $M-H$  曲线在 1.8 和 300 K 下都观测到了明显的磁滞回线, 这也进一步确定了样品具有室温铁磁信号. ZFC 曲线在 8.0 K 附近出现一个驼峰, 这可能与掺杂样品具有反铁磁性、超顺磁性、自旋玻璃或团簇玻璃等磁学性质有关.

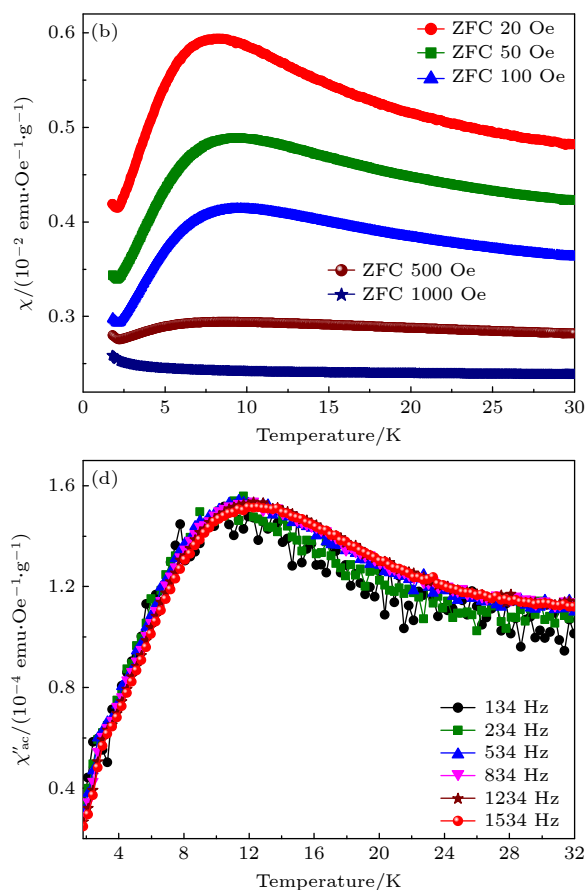


图 4 掺杂样品 K<sub>3</sub>DPF-A 的 PPMS 磁性测试结果 (a) K<sub>3</sub>DPF-A 在外磁场 20 Oe 下的 ZFC 和 FC 直流磁化率测试曲线, 插图

为  $M-H$  曲线; (b) K<sub>3</sub>DPF-A 在不同磁场下的 ZFC 曲线; (c) K<sub>3</sub>DPF-A 交流磁化率曲线的实部; (d) K<sub>3</sub>DPF-A 交流磁化率曲线的虚部



图 4(b) 给出 20—1000 Oe 不同外加磁场下的 ZFC 结果. 可以明显地观察到在外场从 20 增加到 500 Oe 的过程中, ZFC 曲线的峰值温度先后由 8.0 K 移动到了 8.7, 8.8, 6.4 K, 且其驼峰结构逐渐被抑制. 当外场增加到 1000 Oe 时驼峰结构被完全抑制. 这说明 8.0 K 附近的磁学特性与室温铁磁性部分存在本质的差异, 很可能来源于钾掺杂形成的分子晶体.

图 4(c), (d) 显示了样品 K<sub>3</sub>DPF-A 在频率 134—1534 Hz 时交流磁化率的实部和虚部随温度变化的曲线, 可以明显观察到不同频率下实部  $\chi'$ - $T$  和虚部  $\chi''$ - $T$  曲线都呈现出明显的驼峰结构. 对于  $\chi'$ - $T$  曲线来说, 随着频率的增加, 其峰值温度从 134 Hz 的 14.4 K, 先后移动到 14.9, 15.3, 15.7, 15.9, 16.3 K. 类似地,  $\chi''$ - $T$  曲线的峰值温度也随着交流频率的增加向更高的温度方向发生了轻微的移动. 根据文献 [17] 中的报道, 这种交流磁化率的变化符合超顺磁、自旋玻璃或者团簇玻璃特征, 因此可以确认 ZFC 曲线在 8.0 K 附近出现驼峰与反铁磁性转变无关.

随后, 本研究组又采用相同的条件, 制备了其他钾掺杂 DPF 样品. 与 K<sub>3</sub>DPF-A 样品类似, 所有掺杂样品都表现出类似的磁学特征, 样品重复性好. 图 5 为另外一个代表性样品 K<sub>3</sub>DPF-B 的磁性测试结果. 可以看到, ZFC 与 FC 曲线在室温下也开始分离, 同时 ZFC 曲线在 8.0 K 附近出现了明显的“驼峰”结构. 从图 5(a) 中的插图中还可以进一步看到, ZFC 曲线在 2.1 K 附近也达到了极小值, 此后随着温度的降低, 磁化率数值略微增加. 在图 5(b) 中, 1.8 和 300 K 的  $M$ - $H$  曲线都存在明显的磁滞现象.

为了确认 8.0 K 附近的磁性源于钾掺杂形成的分子晶体, 对样品的环境稳定性进行了测试. 将 K<sub>3</sub>DPF-B 样品的一部分首先暴露在惰性气体手套箱中 20 h 后再在空气中暴露 2 h, 然后进行 PPMS 磁性测试. 图 6 为暴露部分样品在 20 Oe 外场下测试的 ZFC 和 FC 曲线. 观察到在 1.8—30.0 K 温度区间, ZFC 与 FC 曲线依然保持分离, 但最为明显的变化是 ZFC 曲线中 8.0 K 附近的驼峰消失了, 而 2.1 K 附近的上翘转变依然存在. 环境暴露实验说明, 2.1 K 以下的磁学特性和室温铁磁都具有很好的环境稳定性, 它们应该源于环境稳定性较高的磁性杂质. 由于钾的还原性很强, 室温铁磁信号可

能是由于掺杂过程中有机物的分解生成了少量的铁单质或铁的氧化物造成的, 而 2.1 K 左右的磁相

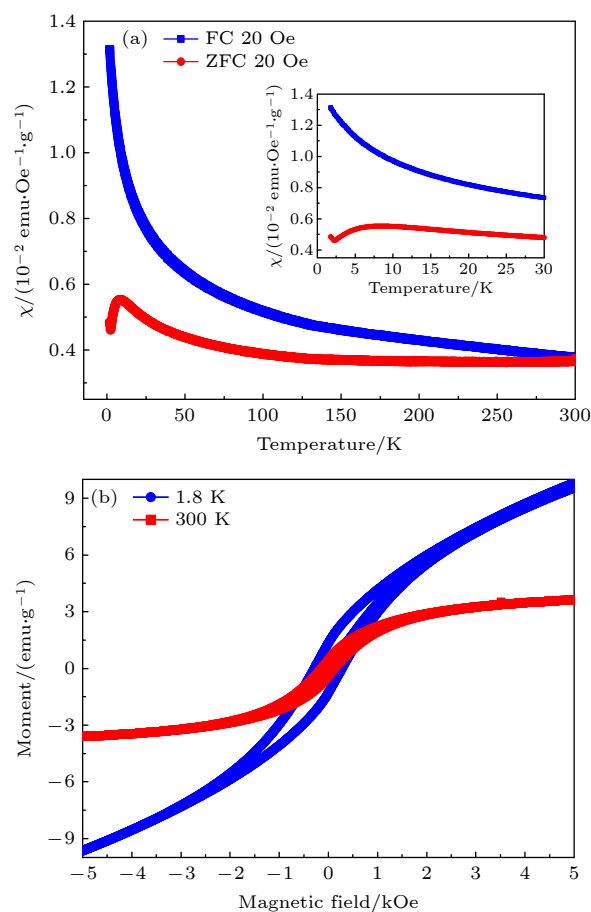


图 5 掺杂样品 K<sub>3</sub>DPF-B 的 PPMS 磁性测试结果 (a) K<sub>3</sub>DPF-B 在外磁场 20 Oe 下的 ZFC 和 FC 直流磁化率测试曲线; (b) K<sub>3</sub>DPF-B 在 1.8 K 与 300 K 下的  $M$ - $H$  曲线

Fig. 5. The PPMS magnetic results of the doped sample K<sub>3</sub>DPF-B: (a) The ZFC and FC DC susceptibility curves of K<sub>3</sub>DPF-B under an external magnetic field of 20 Oe; (b)  $M$ - $H$  curves of K<sub>3</sub>DPF-B at 1.8 and 300 K.

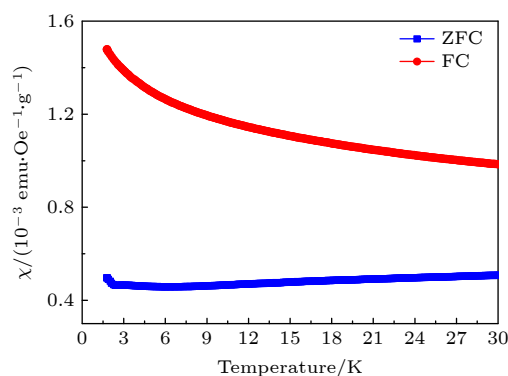


图 6 暴露 20 h 后的掺杂样品 K<sub>3</sub>DPF-B 在外磁场 20 Oe 下的 ZFC 和 FC 直流磁化率测试曲线

Fig. 6. ZFC and FC DC susceptibility curves of the doped sample K<sub>3</sub>DPF-B after exposure for 20 h under an external magnetic field of 20 Oe.

变应该来源于商业购买原材料中的微量杂质. 根据早期的研究报道<sup>[5]</sup>, 碱金属掺杂芳香烃类有机分子晶体的结构对环境十分敏感, 暴露在气氛中一段时间之后其超导电性就会消失. 因此, 8.0 K 附近的磁学特性应该源于合成的钾掺杂 DPF 分子晶体.

为了进一步确定掺杂样品的磁学性质, 采用 Vogel-Fulcher law(公式 (1))<sup>[17-19]</sup> 对 K<sub>3</sub>DPF-A 样品的交流磁测量结果进行了拟合:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k(T - T_0)}\right), \quad (1)$$

其中,  $T_0$  是特征温度,  $T$  是阻塞过程开始的温度 (即交流磁化率峰值位置的温度),  $\tau$  是弛豫时间 (等于  $1/f$ ), 而  $E_a$  是活化能,  $\tau_0$  是弛豫常数. 图 7 中红色曲线代表 Vogel-Fulcher law 的拟合结果, 拟合得到弛豫常数  $\tau_0 = 6.2 \times 10^{-12}$  s, 特征温度  $T_0 = 0.1$  K. 根据文献报道,  $10^{-9}$ — $10^{-13}$  s 的  $\tau_0$  通常符合超顺磁特征, 而较低的  $T_0$  值表明团簇之间的相互作用很弱, 这说明 8.0 K 附近的磁学特性接近于团簇间无相互作用的超顺磁体系. 另外, 还采用无相互作用的 Néel-Brown law<sup>[17]</sup> (公式 (2)) 进行了拟合:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (2)$$

拟合结果如图 7 中绿色曲线所示, 拟合得到  $\tau_0 = 5.2 \times 10^{-12}$  s, 与公式 (1) 拟合所得的结果非常接近.

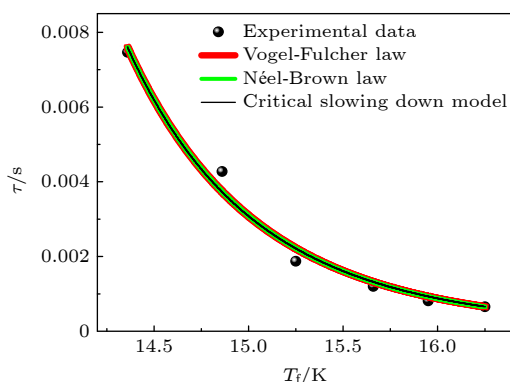


图 7 弛豫时间  $\tau$  与温度  $T_f$  的依赖关系

Fig. 7. The dependence of relaxation time  $\tau$  on temperature  $T_f$ .

交流磁化率的频率依赖性超顺磁和自旋玻璃系统的一个特征. 为了对观察到的阻塞过程进行分类, 还可以采用下面两个常数  $C_1$  和  $C_2$  来加以确认<sup>[17,20-22]</sup>, 其表达式为

$$C_1 = \frac{\Delta T_f}{T_f \Delta(\log_{10} f)}, \quad (3)$$

$$C_2 = \frac{T_f - T_0}{T_f}, \quad (4)$$

其中,  $\Delta T_f$  是在  $\Delta(\log_{10} f)$  频率间隔处测量的  $T_f$  之间的差值, 而  $T_f$  是在实验频率范围内的阻塞温度的平均值,  $T_0$  是 Vogel-Fulcher law 的特征温度. 根据公式 (3) 和 (4) 计算可得  $C_1 = 0.11$ ,  $C_2 = 0.99$ . 弱相互作用的超顺磁系统中  $C_1$  的值在 0.1 左右,  $C_2$  在 1.0 左右, 可以看出计算结果符合弱相互作用的超顺磁体系. 此外, 本研究组进一步通过 critical slowing down model<sup>[17,23,24]</sup> 检验了自旋玻璃行为的可能性, 如图 7 中的黑色实线所示. 在该模型中, 特征弛豫时间  $\tau$  在自旋玻璃的冻结温度附近可根据公式 (5) 进行拟合:

$$\tau = \tau_0 (T/T_g - 1)^{-z\nu}, \quad (5)$$

其中,  $T_g$  是冻结温度,  $\tau_0$  与单个粒子磁矩的自旋反转时间有关,  $z\nu$  是临界指数. 在图 7 中, 对实验所得数据用该模型进行了拟合, 结果显示,  $T_g = 8.1$  K,  $\tau_0 = 6.3 \times 10^{-4}$  s. 文献中<sup>[17, 22, 23]</sup> 报道的自旋玻璃的  $\tau_0$  范围在  $10^{-9}$ — $10^{-12}$  s, 拟合结果与自旋玻璃的特征明显不符合, 这很好地排除了样品与玻璃相关的磁性行为.

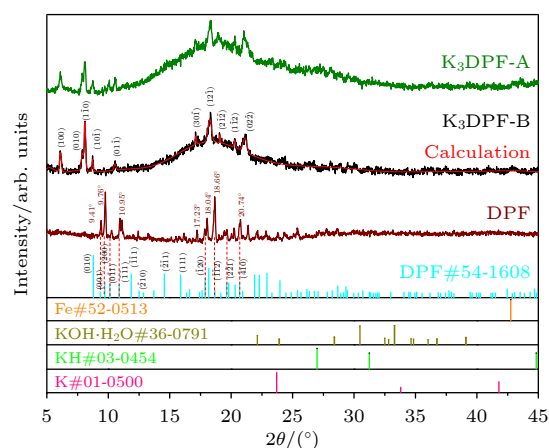


图 8 纯 DPF 和 275 °C 退火下钾掺杂 DPF 的 XRD 图谱  
Fig. 8. The XRD patterns of pristine and potassium-doped tris(diphenacyl)iron annealed at 275 °C.

对于弱相互作用的磁性体系<sup>[25,26]</sup>, 磁晶各向异性性能和热能满足

$$K_E V = 25k \cdot T_B, \quad (6)$$

其中,  $K_E$  代表磁晶各向异性性能能量密度常数,  $V$  是纳米磁性颗粒的体积,  $k$  是玻尔兹曼常数,  $T_B$  是阻

塞温度. 通过公式 (6), 根据直流磁化率的测试结果,  $T_B$  约为 8.0 K. 按照文献 [25–27] 的估算方法, 可以估算得到样品的单畴颗粒的尺寸约为 7.1 nm. 根据文献 [27] 的报道, 7.0 nm 量级的铁颗粒的阻塞温度在 110.0 K 左右, 与实验结果不符. 因此, 8.0 K 附近的磁转变不可能来源于掺杂样品分解后形成的纳米颗粒磁性杂质.

### 3.2 钾掺杂 DPF 的 XRD 图谱

图 8 为  $K_3$ DPF-A 与  $K_3$ DPF-B 样品的 XRD 图谱, DPF 为纯 DPF 的 XRD 图谱. 与 K, KH 及  $KOH \cdot H_2O$  的 XRD 标准卡对比可以看出, 样品中没有未反应完全的钾残留, 也并未生成 KH 和  $KOH \cdot H_2O$  等物质, 且 XRD 图谱中也并未观察到铁及其氧化物的衍射峰, 这有可能是因为分解产生的杂质含量较少, 或被包裹于掺杂样品中造成的. 从图 8 中可以明显看到, 经过掺杂后, 样品中仅保留了少量纯有机物的峰于  $10.1^\circ$ ,  $17.1^\circ$  和  $20.3^\circ$  处, 在  $9.4^\circ$ ,  $9.8^\circ$ ,  $11.0^\circ$ ,  $18.1^\circ$ ,  $18.7^\circ$  和  $20.8^\circ$  等多个位置出现了新的衍射峰, 说明钾掺杂 DPF 形成了新的晶体结构. 而掺杂之后  $12^\circ$  到  $25^\circ$  鼓包的形成, 可能是由于样品在重结晶过程中形成了非晶态的物质.

通过结构检索发现, 纯 DPF 属于  $P-1$  空间群, 其晶格参数为:  $a = 18.30 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.53 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.90 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 106.28^\circ$ ,  $\beta = 93.93^\circ$ ,  $\gamma = 93.94^\circ$ ;  $V = 1818.4 \text{ \AA}^3$ . 实验测出, 纯有机物的两个最强峰出现在  $9.8^\circ$  和  $18.7^\circ$  处, 同时在  $9.4^\circ$ ,  $10.9^\circ$  和  $17.2^\circ$  等多个位置也有较强的衍射峰; 与粉末衍射标准卡 (DPF#54-1608) 相比, 除 (010) 峰外, 购买的纯有机物的衍射峰位几乎都能够与粉末衍射标准卡相匹配, 但其衍射强度存在一定的差异, 这可能与晶体的取向生长有关. 另外, 在  $P-1$  空间群下对掺杂的  $K_3$ DPF-B 样品进行了晶体结构匹配, 匹配结果在图 8 中用红色的“calculation”表示, 相应的晶格参数为:  $a = 16.39 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.02 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.71 \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 95.98^\circ$ ,  $\beta = 109.20^\circ$ ,  $\gamma = 107.34^\circ$ ;  $V = 1854.46 \text{ \AA}^3$ . 从匹配结果看, 掺杂后最显著特征是  $a$  轴明显收缩, 而  $b$ ,  $c$  轴都明显地伸长, 晶胞体积从  $1818.40 \text{ \AA}^3$  增加到了  $1854.46 \text{ \AA}^3$ , 这说明钾原子很有可能掺入到了  $bc$  平面中.

另外, 根据谢乐公式 (7) 计算合成样品的平均晶粒尺寸:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}, \quad (7)$$

其中,  $D$  为平均晶粒尺寸,  $K$  为谢乐常数,  $\lambda$  为 X 射线衍射波长,  $B$  为 X 射线衍射峰的半高宽度. 选择  $2\theta = 6.1^\circ$  的衍射峰代入公式 (7), 计算得到平均晶粒尺寸  $D$  约为 20.5 nm, 这不同于前文中根据公式 (6) 计算得到的单畴颗粒的尺寸 7.1 nm. 两个公式计算得到的晶粒尺寸不同的原因如下: 在非均匀的纳米颗粒系统中 [22], 总是存在颗粒体积的分布, 相应地, 每个颗粒在不同的温度处都被阻塞, 由磁晶各向异性能和热能的关系计算得到的平均粒径主要反映的是在  $T_B$  处所有受阻纳米颗粒的粒径平均值, 它对应的是较小的颗粒; 最大颗粒的阻塞温度也被称为不可逆温度  $T_{irr}$  (高于  $T_B$ ), 由于室温铁磁信号的干扰, 难以确定  $T_{irr}$  的数值, 因而无法得到平均阻塞温度  $T_{mean}$  来精确估算纳米颗粒的平均粒径. 另一方面, 由谢乐公式计算的粒径反映的是粒径平均值, 这是导致两种计算方法得出的平均粒径尺寸出现差异的原因.

### 3.3 钾掺杂 DPF 的拉曼光谱

图 9 为纯 DPF 以及钾掺杂 DPF ( $K_3$ DPF-A,  $K_3$ DPF-B) 样品的拉曼光谱. 表 1 第三至五列分别给出了纯 DPF, 钾掺杂 DPF 及二 (二酞二苯甲烷) 铜 (Cu-DBM) [28] 相应的拉曼模式的峰位. 参照二 (二酞二苯甲烷) 铜、纯 DPF 在  $100\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$  频率的拉曼振动模式依次可分为:  $Fe(-O)_2$  拉伸、 $C-C-C$  弯曲和  $C=O$  弯曲三个区域. 可以明显看出钾掺杂 DPF 的拉曼光谱相对纯 DPF 表现出了

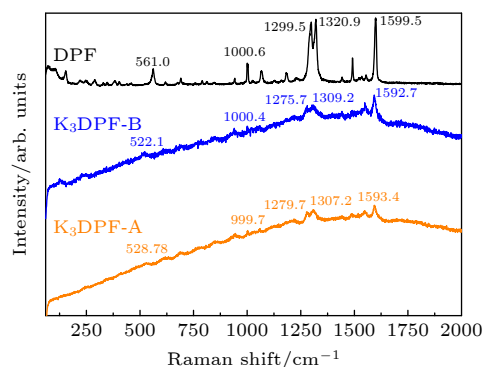


图 9 纯 DPF (顶部) 和钾掺杂 DPF (底部) 的室温拉曼散射光谱

Fig. 9. Raman spectra of the pristine DPF (upper) and potassium-doped samples (bottom) collected at room temperature.



表 1 纯 DPF 和钾掺杂 DPF 相应的拉曼模式频率的峰位及对比

Table 1. Comparison of Raman modes of pure DPF and potassium-doped tris(diphenacyl)iron.

number	Assignment	$\omega/\text{cm}^{-1}$ (DPF)	$\omega/\text{cm}^{-1}$ ( $\text{K}_3\text{DPF}$ )	$\omega/\text{cm}^{-1}$ (Cu-DBM)	$\omega/\text{cm}^{-1}$ (CAC)	$\omega/\text{cm}^{-1}$ (KCAC)
1	$\nu_{\text{s}}\text{Fe}(\text{—O})_2$	561.0	522.1	567.0		
2	$\nu_{\text{s}}\text{C—C—C}$	1000.6	1000.4	1002.0	996.4	987.2
3	$\nu_{\text{s}}\text{C—C—C}$	1299.5	1275.7	1290.0	1295.1	1289.6
4	$\nu_{\text{s}}\text{C—C—C}$	1320.9	1309.2	1317.0	1328.9	1322.0
5	$\nu_{\text{s}}\text{C—C—C}$	1491.6	1488.1	1492.0	1491.7	1483.1
6	$\nu_{\text{s}}\text{C=O}$	1599.5	1592.8	1596.0	1606.1	1588.1

很大的不同. 在纯 DPF 的拉曼光谱中, 相应的六个拉曼模式  $561.0\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{s}}\text{Fe}(\text{—O})_2)$ ,  $1000.6\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{s}}\text{C—C—C})$ ,  $1299.5\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{s}}\text{C—C—C})$ ,  $1320.9\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{s}}\text{C—C—C})$ ,  $1491.6\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{s}}\text{C—C—C})$  和  $1599.5\text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{s}}\text{C=O})$  经掺杂后向左移动到了  $522.1$ ,  $1000.4$ ,  $1275.7$ ,  $1309.2$ ,  $1488.1$ , 和  $1592.8\text{ cm}^{-1}$ , 分别红移了  $38.5$ ,  $0.2$ ,  $23.8$ ,  $11.7$ ,  $3.5$ , 和  $6.7\text{ cm}^{-1}$ . 这源于钾成功掺杂到 DPF 中并将  $4\text{ s}$  电子转移到有机分子上, 导致了拉曼模式的软化效应. 在钾掺杂其他几种芳香烃材料中也同样观察到了这种软化效应, 例如, 在钾掺杂 9-苯基蒽<sup>[10]</sup> 中, 钾原子插入到了 9-苯基蒽的晶体结构中, 并向 9-苯基蒽分子上转移了 2 个电子, 电荷转移后对 9-苯基蒽分子上不同振动模式的影响不同, 导致了掺杂后在 9-苯基蒽分子上不同的振动模式中呈现出不同程度的红移现象. 另一方面, 这种电荷的转移导致在 9-苯基蒽分子的苯基和蒽分子上同时诱导出非共线排列的局域磁矩, 使得钾掺杂 9-苯基蒽材料呈现出自旋倾斜的弱铁磁性. 因此, 在钾掺杂 DPF 分子中, 类似的拉曼模式的软化效应说明钾的  $4\text{ s}$  电子成功转移到了 DPF 分子上, 并形成了局域磁矩.

为了进一步证实钾原子和分子间的电荷转移, 选择与 DPF 中相连小分子非常接近的查尔酮分子 (CAC) 进行了钾掺杂实验. 表 1 第四、第五列给出了纯查尔酮和钾掺杂查尔酮 (KCAC) 的几个特征峰位置, 可以看到, 纯查尔酮在  $1606.1$ ,  $1491.7$ ,  $1328.9$ ,  $1295.1$ , 和  $996.4\text{ cm}^{-1}$  的峰位经过掺杂后分别红移了  $18.0$ ,  $8.6$ ,  $6.9$ ,  $5.5$ , 和  $9.2\text{ cm}^{-1}$ , 其拉曼红移的特征总体上与钾掺杂 DPF 分子的情况相类似. 基于该对比实验, 可以确认钾将  $4\text{ s}$  电子转移到了与铁原子相连的三个小分子上. 此外, 掺杂 DPF 的超顺磁性可能来源于两个方面, 即铁原子之间或者是分子局域磁矩之间的磁相互作用. 考虑到在

纯 DPF 的晶体结构中两个最近的铁原子之间的距离约为  $9.89\text{ \AA}$ , 因而远距离铁原子之间很难形成磁相互作用, 这正是纯 DPF 表现为纯净的居里外斯行为的原因. 根据上述匹配钾掺杂晶体的体积略微增大的特征, 可以推测铁原子之间的距离变化较小, 因而它们之间依然难以形成磁相互作用. 进一步考虑到苯环之间的较短距离, 可以合理地推断出磁性应该源于分子局域磁矩之间的磁相互作用.

## 4 结 论

本文采用高真空热烧结法成功合成了钾掺杂 DPF 材料. 直流磁化率测试发现, 掺杂材料具有不同于纯有机物的磁学特性. 根据交流磁化率的测试结果排除了反铁磁性, 并结合 Vogel-Fulcher law, Néel-Brown law 和 critical slowing down model 对样品的磁学特征进行了分类, 研究发现, 样品的磁学特性符合团簇间无相互作用的超顺磁性, 而与自旋玻璃或团簇玻璃的磁性存在显著的差异. XRD 图谱表明, 我们获得了结晶性良好的钾掺杂 DPF 分子晶体, 拉曼光谱中观察到的红移现象证实钾成功掺入到了 DPF 的晶体结构中, 并将  $4\text{ s}$  电子转移到 DPF 分子上, 形成了局域磁矩.

## 参考文献

- [1] Gao Y, Wang R S, Wu X L, Cheng J, Deng T G, Yan X W, Huang Z B 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 077402 (in Chinese) [高云, 王仁树, 邬小林, 程佳, 邓天郭, 闫循旺, 黄忠兵 2016 *物理学报* **65** 077402]
- [2] Xuan S K 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 237401 (in Chinese) [轩书科 2017 *物理学报* **66** 237401]
- [3] Zhang J L, Whitehead G F S, Manning T D, Stewart D, Hiley C I, Pitcher M J, Jansat S, Prassides K, Rosseinsky M J 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 18162
- [4] Mitsuhashi R, Suzuki Y, Yamanari Y, Mitamura H, Kambe T, Ikeda N, Okamoto H, Fujiwara A, Yamaji M, Kawasaki N, Maniwa Y, Kubozono Y 2010 *Nature* **464** 76



- [5] Wang X F, Liu R H, Gui Z, Xie Y L, Yan Y J, Ying J J, Luo X G, Chen X H 2012 *Nature Commun.* **2** 507
- [6] Xue M Q, Cao T B, Wang D M, Wu Y, Yang H X, Dong X L, He J B, Li F W, Chen G F 2012 *Sci. Rep.* **2** 389
- [7] Wang X F, Yan Y J, Gui Z, Liu R H, Ying J J, Luo X G, Chen X H 2011 *Phys. Rev. B* **84** 214523
- [8] Takabayashi Y, Menelaou M, Tamura H, Takemori N, Koretsune T, Štefančič A, Klupp G, Buurma C A J, Nomura Y, Arita R, Arčon D, Rosseinsky M J, Prassides K 2017 *Nature Chem.* **9** 635
- [9] Štefančič A, Klupp G, Knaflič T, Yufit D S, Tavčar G, Potočnik A, Beeby A, Arčon D 2017 *J. Phys. Chem. C* **127** 14864
- [10] Phan Q T N, Heguri S, Tamura H, Nakano T, Nozue Y, Tanigaki K 2016 *Phys. Rev. B* **93** 075130
- [11] Fu M A, Wang R S, Yang H, Zhang P Y, Zhang C F, Chen X J, Gao Y, Huang Z B 2021 *Carbon* **173** 587
- [12] Wang R S, Gao Y, Huang Z B, Chen X J 2017 arXiv: 1703.06641v1
- [13] Liu W H, Lin H, Kang R Z, Zhang Y, Zhu X Y, Wen H H 2017 *Phys. Rev. B* **96** 224501
- [14] Wang R S, Cheng J, Wu X L, Yang H, Chen X J, Gao Y, Huang Z B 2018 *J. Chem. Phys.* **149** 144502
- [15] Wang R S, Yang H, Cheng J, Wu X L, Fu M A, Chen X J, Gao Y, Huang Z B. 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 19105
- [16] Wang R S, Chen L C, Yang H, Fu M A, Cheng J, Wu X L, Gao Y, Huang Z B, Chen X J 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 25976
- [17] Rostamnejadi A, Salamati H, Kameli P, Ahmadvand H 2009 *J. Magn. Magn. Mater.* **321** 3126
- [18] Venkateswarlu B, Krishnan R H, Chelvane J A, Babu P D, Kumar N H 2019 *J. Alloy. Compd.* **777** 373
- [19] Shtrikman S, Wohlfarth E P 1918 *Phys. Lett.* **85A** 467
- [20] Goya G F, Berquó T S, Fonseca F C 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 3520
- [21] Dormann J L, Fiorani D, Cherkaoui R, Tronc E, Lucari F, D'Orazio F, Spinu L, Noguès M, Kachkchi H, Jolivet J P 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **203** 23
- [22] Sharma S K, Kumar R, Kumar S, Kumar V V S, Knobel M, Reddy V R, Banerjee A, Singh M 2007 *Solid State Commun.* **141** 203
- [23] Jonason K, Mattsson J, Nordblad P 1996 *Phys. Rev. B* **53** 6507
- [24] Nam D N H, Jonason K, Nordblad P, Khiem N V, Phuc N X 1999 *Phys. Rev. B* **59** 4189
- [25] Typek J, Guskos N, Zolnierkiewicz G, Lendzion-Bielun Z, Pachla A, Narkiewicz U 2018 *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **83** 10402
- [26] Pan F, Ding B F, Fa T, Cheng F F, Zhou S Q, Yao S D 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 108501 (in Chinese) [潘峰, 丁斌峰, 法涛, 成枫峰, 周生强, 姚淑德 2011 物理学报 **60** 108501]
- [27] Carvell J, Ayieta E, Gavrin A, Cheng R H, Shah V R, Sokol P 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 103913
- [28] Nekoei A R, Vakili M, Hakimi-Tabar M, Tayyari S F, Afzali R, Kjaergaard H G 2014 *Spectrochim. Acta A* **128** 272

# Superparamagnetism of potassium-doped tris(diphenacyl) iron<sup>\*</sup>

Zhu Hong-Gang<sup>1)</sup> Fu Ming-An<sup>1)</sup> Ren Chuang<sup>1)</sup>

Gao Yun<sup>2)†</sup> Huang Zhong-Bing<sup>1)‡</sup>

<sup>1)</sup> (*Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

<sup>2)</sup> (*Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

( Received 18 November 2021; revised manuscript received 20 December 2021 )

## Abstract

Synthesis and exploration of intriguing physical properties of alkali-metal-doped aromatic hydrocarbons have been the important research topics in the fields of physics, chemistry and materials science. In this work, a powder sample of potassium-doped tris(diphenacyl) iron molecular crystal is prepared by the high-vacuum annealing method. The X-ray diffraction results show that the crystal structure of the synthesized sample is different from that of pristine tris(diphenacyl)iron. The direct current (DC) magnetic susceptibility shows a pronounced hump structure near 8.0 K, which is distinct from the paramagnetism of pristine material in the whole temperature range of 1.8–300 K. The alternating current (AC) magnetic susceptibility shows that the hump has a significant frequency dependence, which can safely rule out the possibility of antiferromagnetism. The combination of the Vogel-Fulcher law, the Néel-Brown model and the critical slowing down model reveals that the hump originates from superparamagnetism with a blocking temperature ( $T_B$ ) of about 8.0 K. According to the results of Raman spectroscopy, it can be confirmed that the 4s electrons of potassium in the doped material are transferred to the benzene ring of tris(diphenacyl)iron, causing the characteristic Raman modes to be red-shifted and the local magnetic moment to form. Our work is of great significance in exploring alkali-metal-doped aromatic hydrocarbons, and provides a new route for searching organic magnetic materials.

**Keywords:** tris(diphenacyl) iron, potassium doped, high vacuum annealing method, superparamagnetism

**PACS:** 75.20.-g, 73.61.Ph, 72.80.Le

**DOI:** 10.7498/aps.71.20212128

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11674087, 11574076).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [gaoyun@hubu.edu.cn](mailto:gaoyun@hubu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [huangzb@hubu.edu.cn](mailto:huangzb@hubu.edu.cn)