

磁場印加中加熱による強磁性熱分解炭素の作製

プロジェクト代表者：神島 謙二 (理工学研究科・助教)

1 研究目的

通常、炭素を主成分とした有機物質では結合性軌道に反対向きのスピンを持つ電子が2個入り、磁気モーメントが消失する。したがって、ほとんどの有機物質は磁性を示さない。しかし、近年、開殻不対電子を持つ有機物質で強磁性磁気秩序を示すものが見出され[1]、物質探索・研究が盛んに行われている。

その中には、室温でも強磁性を示す事例も報告されている。それらは、高圧下でポリマー化したフラレーン[2]、隕石に含まれる炭素[3]、陽子線を照射した高配向グラファイト[4]、そして熱分解有機物[5],[6]などである。これらに共通しているのは、有機物というよりはむしろ、無機炭素を基盤としていることである。本研究の目的は、室温で強磁性を示す炭素質試料を作製する手法を開発することである。

2 アプローチ

研究目的にあげた事例のうち、我々は、室温で強磁性を示す熱分解有機物に着目し、研究を行ってきた。有機物を 800°C~1000°Cで熱分解する事により微量 (~mg) の強磁性炭素質試料が得られることを確認した。この物質の X 線回折実験を大型放射光施設 SPring-8 にて行い、強磁性不純物 (鉄・鉄酸化物) の混入がないこと、および、非磁性試料と強磁性試料の結晶構造に違いがあることを確認した [7]。

強磁性のものが生成するかどうかは、熱分解温度と原料有機物に依存する。熱分解温度が低過ぎるはそもそも熱分解せず、温度が高過ぎるは過度のグラファイト化によりスピン源となる不対電子が再結合して磁性が消失していると考えられる。炭素原子の一部が窒素原子に置換されて不対電子が生成することを期待して、窒素を含む有機物 (トリエチルアミンなど) を採用している。また、炭素に対する水素含有比率が高い原料ほど強磁性物質が生成しやすいと報告されており、我々のグループでもその傾向を確認している。

この物質のキュリー温度を知るため、SQUID 磁束計を用いて 800 K まで磁化測定を行ったところ、550 K まで磁化が減少したが、それ以上の温度では 700 K まで温度上昇するとともに磁化が上昇した。印加磁場は 1 T で、磁化が十分に飽和する磁場である。測定終了後、室温で再度磁化を測定したところ、自発磁化が増大していることを見いだした。この測定は、試料を透明石英管中に真空封入した上で行ったものであり、試料が本質的に変化したものと考えられる。他の試料についても、石英管中に真空封入を行い、熱磁気曲線の磁化の極大に対応する温度付近 (400°C) で磁場中熱処理を行うことにより、室温での磁化が上昇することを確認した [8]。

熱分解で得られた試料を磁場中熱処理することにより自発磁化が増大することから、最初の熱分解の段階で磁場を印加しておくことにより、強磁性試料の収率および磁化値が向上することが期待される。

3 実験結果

磁場中熱分解の実験を行うのに当たり、まずは、磁場印加のために合成系の外部に磁気回路を設置した場合と、設置しない場合とで比較を行った。合成の際、図 1 のような合成系を採用した。磁気回路を設置している部位では 2.5 kOe の磁場が印加されている。反応管内に分割した石英管を設置し、それに堆積した炭素を回収することにより、どの部位で強磁性試料が生成しやすいかを調査した。強磁性試料につい

て電子天秤により収量を測定し、磁気回路を設置した場合と設置しない場合とで比較を行った。

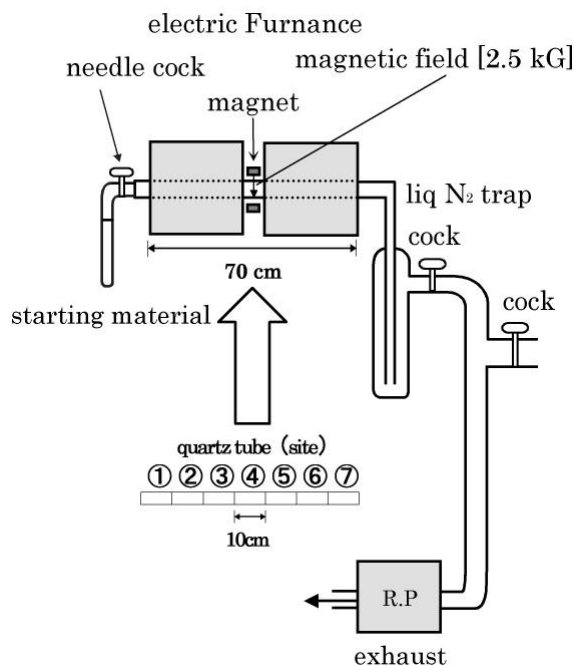


図1 合成系の概略図

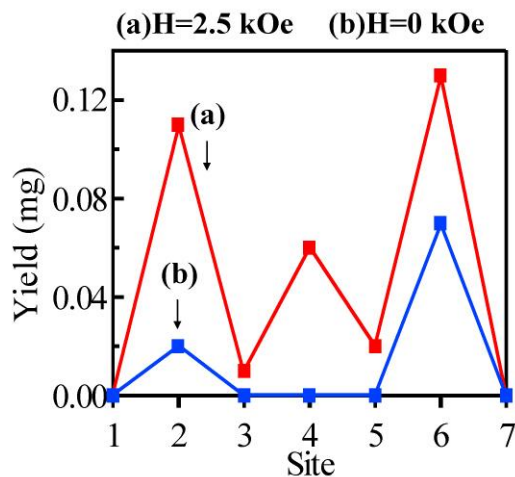


図2 強磁性試料収量の位置依存性

図2に収量の位置依存性を示す。磁気回路を設置しない場合は、電気炉の加熱中心部分でのみ強磁性試料が得られたことがわかる。一方、磁気回路を設置した場合は、電気炉の加熱中心部分のみならず、磁場印加部分でも強磁性試料が得られ、全体の収量も増加した。

したがって、熱分解の段階において磁場を印加することにより、強磁性試料の収量が増える効果が認められた。

この装置の場合、磁場を印加している部位の温度が低いのが欠点であるため、磁場を印加しつつ加熱できる磁場印加熱分解装置の作製および、試料作製を継続して行ってゆく予定である。

- [1] M. Tamura et al., Chem. Phys. Lett. 186 (1991) 401.
- [2] T. L. Makarova et al., Nature 413 (2001) 716.
- [3] J. M. D. Coey et al., Nature 420 (2002) 156.
- [4] P. Esquinazi et al., Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 227201.
- [5] A. A. Ovchinnikov et al., Synth. Met., 27 (1988) B615.
- [6] K. Murata et al., Synth. Met. 44 (1991) 357; K. Murata et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1991) 1265; (1992) 567.
- [7] K. Kamishima, T. Noda, F. Kadonome, K. Kakizaki, N. Hiratsuka, Synchrotron X-ray Diffraction for Pyrolytic Magnetic Carbon, J. Magn. Magn. Mater. 310, pp. e346-e348, (2007).
- [8] 野田 朋樹, 神島 謙二, 柿崎 浩一, 平塚 信之, 強磁性熱分解炭素に対する磁場中熱処理の効果, 日本応用磁気学会誌, Vol.28, No.3, pp.335-338 (2004).