

**電子スピンと吸着酸素スピンの相互作用による  
ナノグラファイト集合体の特異な磁気抵抗**  
(東工大院理工) 高原 克典、高井 和之、榎 敏明

【序】活性炭素繊維(ACF)は、2~3 nm 程度のグラフェンシートが 3~4 層積層したナノグラファイトが 3 次元的にネットワークを組み、ランダムに配向してできたナノグラファイト集合体である。ナノグラファイト同士の間には 1 nm 程度のナノポアが存在し、ACF の特徴でもある大きな比表面積(1000 ~ 3000 m<sup>2</sup>/g) の起源となっている。また、構造の乱雑さを反映して半導体的な挙動を示し、低温部で抵抗が大きく立ち上がる。ナノグラファイトには、バルクサイズのグラファイトには存在しないエッジの形状に由来した局在スピンが存在する。このような ACF にガスが吸着すると、ナノグラファイトを構成するナノグラフェンシート間の距離が縮まり、その結果、各ナノグラフェン上の局在スピン間に反強磁性相互作用が働きスピンの数が減るなど、構造だけでなく磁性にも影響を及ぼすことが知られている。特に、吸着気体として常磁性スピン( $S = 1$ )を持つ酸素分子を ACF に対して吸着させると、ナノグラファイト上の局在スピンと磁氣的相互作用することが、電子スピン共鳴の線幅の増大から確認される。そのナノポア中の吸着酸素の磁化率は 20 K 以下でランダム磁性体特有の挙動を示し、バルク状酸素の磁化率のように融点以下で温度低下に従い明確な相転移を伴いながら反強磁性的に減少していく挙動は見られない。今回、ナノグラファイト集合体の電子輸送物性における気体吸着依存性に焦点を当て研究を行った。

【実験】活性炭素繊維は、クラレケミカル社製 比表面積が約 2000 m<sup>2</sup>/g の フェノール系 ACF FR-20 を用いた。大気中に置かれた ACF は、水や酸素などの分子が既に吸着しているので、ACF の物性の気体吸着依存性を見るには、それらを脱気後に雰囲気制御する必要がある。従って、伝導度測定装置に ACF を取り付けてから真空中( $< 1 \times 10^{-6}$  Torr) 200 °C 加熱で脱気を行い、雰囲気制御を行った後、零磁場での電気伝導度測定、磁気抵抗測定を行った。測定雰囲気は真空中(無吸着状態)、酸素、窒素、アルゴン、ヘリウムの雰囲気下で測定した。

【結果と考察】零磁場における電気伝導機構は、クーロンギャップ可変長ホッピング機構で説明され、抵抗の絶対値、挙動共に、無吸着状態、非磁性気体吸着状態、酸素吸着状態において大きな差異はなかった。窒素、ヘリウム、アルゴンを吸着させた(室温で 1 atm)状態の磁気抵抗( $MR = \{R(B) - R(0)\} / R(0)$ ) は、無吸着状態の磁気抵抗  $MR(\text{vac})$  と同じ巨大な正の磁気抵抗(3 K、15 T で 400 % 図.1)を示した。酸素吸着状態の磁気抵抗  $MR(\text{O}_2)$  は、無吸着状態、非磁性気体吸着状態と同じく正の磁気抵抗が観測されるものの、その大きさは、無吸着状態に比べて半分から 4 分の 1 程度に抑制された(図.1)。これらの結果には再現性があり、酸素の吸着後、脱気すればもとの磁気抵抗の大きさにもどることも確認できた。酸素分子吸着による磁気抵抗の抑制率  $r$  を次式のように定義した。 $r$  は温度上昇に伴い減少した(図.2)。

$$r = \frac{|MR(\text{O}_2) - MR(\text{vac})|}{MR(\text{vac})}$$

酸素吸着による磁気抵抗の減少のメカニズムを考察する。無吸着状態、非磁性気体吸着状態でのナノグラファイト上のスピンは、ナノグラファイト間では相互作用は弱く、それぞれ孤立スピンとして振舞うことが磁化率の結果から分かっている。磁場の印加に伴い、スピンは磁場に対して平行に揃うため、パウリの排他律によってホッピング禁制となっていく。酸素吸着状態では、ACF中の吸着酸素スピン同士に反強磁性相互作用が働いている。さらに、吸着酸素スピンとエッジ状態スピン間にも反強磁性相互作用が働いているとすると、外部から磁場  $B_{ex}$  を印加した際、次式のように吸着酸素スピンの作る分子場  $c_0 M_{O_2}$  ( $c_0$ : 分子場係数、 $M_{O_2}$ : 吸着酸素の磁化)により、ナノグラファイト上のスピンの感じる実効磁場  $B_{eff}$  が小さくなることが考えられる。

$$B_{eff} = B_{ex} + c_0 M_{O_2} \quad (c_0 J_{CO} < 0)$$

このため、酸素吸着状態では、無吸着状態、非磁性気体吸着状態に比べてエッジ状態スピンが外部磁場  $B_{ex}$  に平行に揃いにくく、磁気抵抗が減少する。

以上のメカニズムによると、吸着酸素の磁化  $M_{O_2}$  は温度上昇に伴い減少するので、エッジ状態スピンの感じる実効磁場が減少し、吸着酸素による磁気抵抗抑制率  $r$  も減少することになり、得られた結果(図.2)と一致する。

ACF中の吸着酸素分子間の反強磁性相互作用の大きさは、最近接スピン数を  $z$  とすると、磁化率の測定から、 $\langle z_{O_2} J_{O_2} \rangle = -10 \sim -30$  K と酸素圧によってその絶対値が大きくなる[1]。酸素吸着状態の  $B_{ex}$  を分子場近似により  $B_{eff}$  に変換して無吸着状態の曲線と一致するように  $\langle z_{CO} J_{CO} \rangle$  を定めてフィッティングを行った(図.3)。その結果、吸着酸素スピンとエッジ状態スピン間の反強磁性相互作用の大きさは以下のように算出された。

$$\begin{aligned} \langle z_{O_2} J_{O_2} \rangle = -10 \text{ K の時 } \langle z_{CO} J_{CO} \rangle &= -6 \text{ K,} \\ \langle z_{O_2} J_{O_2} \rangle = -30 \text{ K の時 } \langle z_{CO} J_{CO} \rangle &= -16 \text{ K} \end{aligned}$$

[1] N. Kobayashi, *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 306 (1997), 103

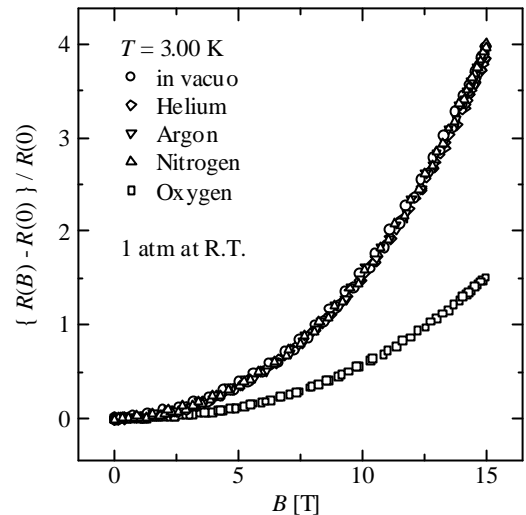


図.1  $T = 3.00$  K における磁気抵抗。

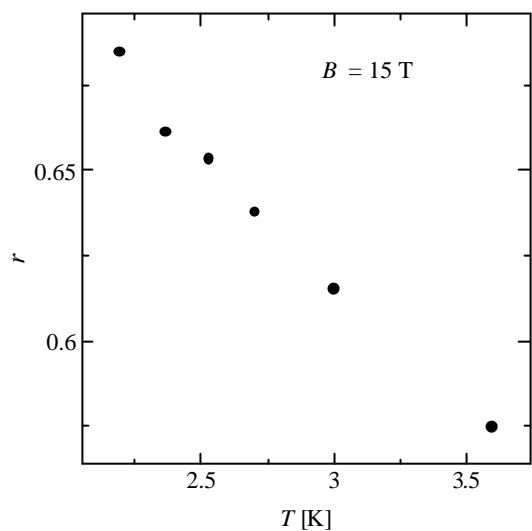


図.2 酸素吸着による磁気抵抗抑制率の温度依存性。

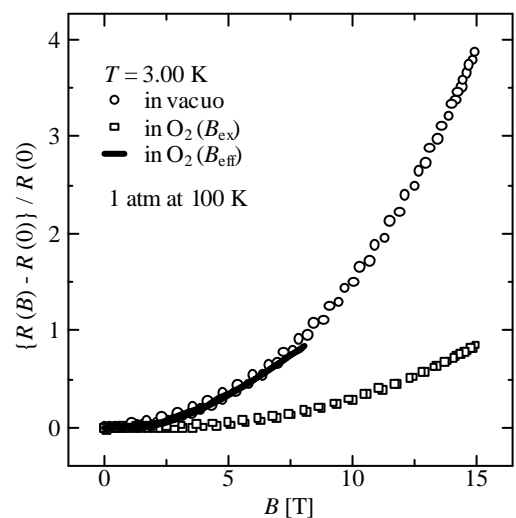


図.3 酸素吸着状態の  $B_{ex}$  を分子場近似により  $B_{eff}$  に変換したフィッティング曲線(実線)