鉄とともに高温処理したグラファイトの 電流磁気効果

鎌木 裕, 小野寺朋和, 菱山幸寿

(平成11年8月4日受理, 平成11年11月24日採択)

Galvanomagnetic Effect of Graphite Mixed with Iron and Heat-treated at High Temperatures

Yutaka Kaburagi, Tomokazu Onodera and Yoshihiro Hishiyama

Abstract - Graphite films prepared from aromatic polyimides and a 3000°C-treated grafoil were mixed with iron and heat-treated up to 2700°C and/or above. Effects of iron on the transverse magnetoresistance $\Delta\rho/\rho_0$, Hall coefficient R_H and residual resistivity ratio RRR of these iron-doped graphite materials have been investigated. R_H data imply that only a small amount of iron can substitute into the graphite lattice irrespective of the crystal perfection, and act as acceptors and impure. The heat treatment of graphite materials mixed with iron induces a decrease of $\Delta\rho/\rho_0$ and RRR for the original specimens with $RRR > 4$, but an increase for those with $RRR < 4$. These results indicate that the improvement of crystallinity of graphite materials through a catalytic action of iron becomes predominant for the specimens with $RRR < 4$.

KEY WORDS : Graphite, Iron, Magnetoresistance, Hall coefficient, Impurity

1. はじめに

グラファイトは半金属であり, どの試料でも電子と正孔のキャリア密度はほぼ等しいが, キャリア移動度には分布がある¹⁾。結晶完全性の高いキッシュグラファイト (KG) や高配向性熱分解グラファイト (HOPG) のホール係数 R_H は, 低温において低磁場側で正, 磁場の増加とともに減少して負に変わる磁場依存を示す¹⁾。KGやHOPGなどの高配向性グラファイトの結晶完全性の指標としては一般に残留抵抗率比 ($RRR = \rho_{300K}/\rho_{4.2K}$) が用いられ, RRR 値が下がると R_H は負方向にシフトすることが知られている²⁾。結晶完全性の低下とともに R_H が負方向へシフトする要因としては, 炭素六方網面の積層欠陥に起因するとの説³⁾, あるいは有効質量の小さい正孔が平均として格子欠陥により強く散乱されるために, 欠陥密度が増加すると電子の R_H への寄与が大きくなるためとの説がある⁴⁾。

一方, 著者らは $RRR < 10$ のKG試料においては R_H は逆に正側にシフトし, 磁場に依らず正となることを見出している^{5), 6)}。 R_H を正側にシフトさせる原因として2通りの可能性がある。第1は, RRR の小さなグラファイトには炭素六方網面内にも欠陥があるとすると, この面内欠陥により不対電子が生じ, これに π 電子がトラップされて正孔が生じる場合である⁷⁾。し

かし, 他の RRR の小さな高配向性グラファイトにおいては R_H が常に負となることを考えると, KG独自の生成過程が原因となる可能性が高い。すなわちKGは熔融鉄中から過飽和炭素が結晶として析出したものであるため, 結晶完全性の比較的低い $RRR < 10$ のKG試料においては純化処理後もグラファイト結晶格子内部に鉄不純物が残留している可能性がある。これが第2の可能性である。この場合, 結合状態は明らかではないが, 鉄原子はアクセプターとなり $R_H > 0$ を与える要因となっている^{5), 6)}。このような試料においては絶対熱電能の温度依存も正方向にシフトしたが, 蛍光X線分析からはこれらKG試料中の鉄不純物は10~20ppm程度以下と判断され, 存在するとしても非常に微量であると推測された^{5), 6)}。しかし, 黒鉛はキャリア密度が非常に小さいため, 鉄原子の置換固溶量がわずかであっても, 伝導キャリアの構成や散乱機構に大きく影響を及ぼす。

ところで, 炭素材料における鉄の触媒黒鉛化の効果については多くの研究が行われており, またKGや鉄の微粒子を核として生長する気層成長炭素繊維など, 鉄がグラファイト層面の生長に非常に有効であることが知られている。そこで鉄をグラファイト材料とともに高温で熱処理した場合, 鉄によるグラファイトの結晶完全性の改善効果が期待される。その一方で, 鉄が置換固溶などでグラファイト格子中に残留すると,

鉄原子がキャリアの散乱中心となり、キャリアの平均移動度を減少させるとともに、キャリアの構成（電子と正孔の密度）を変える。

著者らは $RRR=47.6$ および 24.2 の高品位KGをフェロセン粉末とともに 2800°C で熱処理し、得られた試料の電流磁気効果を液体窒素温度において測定した⁸⁾。どちらの試料も正の R_H を示し、 RRR および最大横磁気抵抗は熱処理前の値から大きく減少した。すなわち鉄原子がグラファイト格子中に入り、アクセプターとして作用し、また鉄不純物がキャリアの散乱中心となると推定される。しかし、熔融鉄によるグラファイトの結晶完全性の改善効果はこれらの試料においては見られなかった。結晶完全性がすでに高いグラファイト結晶では鉄の不純物としての効果の方が顕著に現れる。したがって、鉄の不純物としての作用と結晶完全性を改善する効果が、用いるグラファイト試料の結晶完全性、すなわち RRR 値の違いによって、どのように現れるか非常に興味深い。そこで本報では、 RRR 値の異なるいくつかのグラファイト材料を鉄とともに高温熱処理し、熱処理前後の電流磁気効果を測定し、鉄の影響を検討した。

2. 実験

2.1 試料

用いた試料は測定のためにブリッジ型に成形した RRR (< 10) の異なる3種のグラファイト（8試料）である。

- ①ポリイミドフィルムKapton（ $25\mu\text{m}$ ）を 900°C で炭素化し、 3300°C で8分間熱処理して得た高配向性グラファイトフィルム2試料（ $RRR=6.31, 4.05$ ）〔試料名：Kapton6.31, Kapton4.05〕
- ②ポリイミドフィルムNovax（ $25\mu\text{m}$ ）を 900°C で炭素化し、 3100°C で17分間熱処理して得た高配向性グラファイトフィルム（ $RRR=2.67$ ）〔試料名：Novax2.67〕
- ③ 3000°C で30分間熱処理したグラフォイル5試料。グラフォイルは鱗片状天然黒鉛粉末を処理して得られる、シート状の欠陥の多い多結晶グラファイトである。酸素などの不純物を含むため、液体窒素温度以下にまで冷却した後、常温に戻すと、表面に凹凸が生じ変形し、低温における電気的な測定に再現性がない。そのために 3000°C で熱処理したものをを用いた。熱処理したグラフォイル試料の RRR 値はほぼ等しい（ $0.48\sim 0.52$ ）ので、試料を区別していない。〔試料名：Grafoil〕

2.2 鉄共存下での試料の熱処理

鉄の常圧における融点は 1540°C 、沸点は 2750°C であることから次のような熱処理を試みた。

試料③の内の2試料および試料①を高純度鉄フォイルとともに人造黒鉛板間に挟み、アルゴン気流中において 2600°C で1時間、 2700°C で30分の熱処理をした後、希塩酸中で3時間煮沸した。〔試料名：Kapton6.31-Fe, Kapton4.05-Fe, Grafoil-1-Fe,

Grafoil-2-Fe〕

試料②はフェロセン（ $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ）粉末とカーボン粒の混合物（重量比1：40）を人造グラファイトるつぽに充填し、その中に試料を埋め込み、アルゴン気流中において 2760°C で30分間熱処理した。その後24時間、希塩酸中に放置した。〔試料名：Novax2.67-Fe〕

試料③の内の残りの3試料はアルゴン気流中において 2600°C で1時間、 2800°C で30分の熱処理をした後、希塩酸中で30分間煮沸した。〔試料名：Grafoil-a-Fe, Grafoil-b-Fe, Grafoil-c-Fe〕

鉄とともに熱処理する方法はこのように試料ごとに異なるが、希塩酸による処理後、蛍光X線分析を行った結果、鉄は検出されなかった。表面に付着した鉄は取り除かれ、グラファイト内部に導入された鉄はもし残っていたとしても非常に微量と考えられる。

2.3 電流磁気効果の測定

鉄共存下での高温熱処理前後の試料について、液体窒素温度において直流増幅法により R_H と最大横磁気抵抗 $\Delta\rho/\rho_0$ の磁場依存を1Tまで測定した。また RRR 値も熱処理前後の試料について測定した。

3. 結果と考察

各試料の77Kにおける R_H および $\Delta\rho/\rho_0$ の磁場依存をFigs.1～4に、 RRR 値をTable 1に示す。比較のために、前述した $RRR=47.6$ および 24.2 の高品位KG（KG47.6, KG24.2）および熱処理試料（KG47.6-Fe, KG24.2-Fe）の結果をFig.5およびTable 1に示す⁸⁾。

3.1 ホール係数

KG47.6, KG24.2の R_H は、低磁場側で正、高磁場側で負となり、高品位高配向性グラファイトに特徴的な磁場依存を示している²⁾。これに対して、今回用いた3種の試料（鉄とともに熱処理する前）はすべて、 R_H が磁場によらず負となっている。 RRR 値の小さなグラファイトの特徴であり^{2), 9)}、欠陥濃度がKG試料より大きいことを示している。一方、鉄とともに熱処理した後の試料においては、いずれの場合も R_H が正側にシフトし、Grafoil-a, b, c-FeではKG47.6-Fe, KG24.2-Feと同様に R_H は磁場に依らず正となっている。 R_H の正側へのシフトは、これらの試料にアクセプターが導入されたことを示しており、グラファイト格子中に残留した鉄原子に起因することが示唆される。

どの熱処理試料においても R_H の正の磁場依存は一定ではなく変化していることから、鉄原子の導入により生じた正孔密度は非常に微量と推定される。このようにグラファイトの多数キャリアー系に、さらに新たな正孔キャリアーが少量重畳した場合の正確な解析は複雑で容易ではない。しかしGrafoil-a, b, c-Feの R_H の磁場依存はKG47.6-Fe, KG24.2-Feの場合と同様な振る舞いを示すので、大まかには、Grafoil-a, b,

Fig.1 Field dependence of R_H (a) and $\Delta\rho/\rho_0$ (b) at 77K for specimens of Kapton4.05, Kapton6.31, Kapton4.05-Fe and Kapton6.31-Fe in fields up to 1 T.

Fig.2 Field dependence of R_H (a) and $\Delta\rho/\rho_0$ (b) at 77K for specimens of Novax2.67 and Novax2.67-Fe in fields up to 1 T.

Fig. 3 Field dependence of R_H (a) and $\Delta\rho/\rho_0$ (b) at 77K for specimens of Grafoil, Grafoil-1-Fe and Grafoil-2-Fe in fields up to 1 T.

Fig.4 Field dependence of R_H (a) and $\Delta\rho/\rho_0$ (b) at 77K for specimens of Grafoil, Grafoil-a-Fe, Grafoil-b-Fe and Grafoil-c-Fe in fields up to 1 T.

Fig.5 Field dependence of R_H (a) and $\Delta\rho/\rho_0$ (b) at 77K for specimens of KG47.6, KG24.2, KG47.6-Fe and KG24.2-Fe in fields up to 6.5 T⁸⁾.

c-Feにおける正孔密度はKG47.6-Fe, KG24.2-Feの正孔密度約 10^{24}m^{-3} と同じオーダーと推定され⁸⁾, 他の熱処理試料ではそれ以下と推定される。鉄原子1つが1つの正孔を生じると仮定すると、グラファイト中の鉄原子密度はどの試料においても $\text{Fe/C}=10\text{ppm}$ 程度またはそれ以下となり、蛍光X線分析の結果と一致する。

3.2 最大横磁気抵抗とRRR

鉄とともに熱処理した試料の正孔密度は約 10^{24}m^{-3} またはそれ以下と推定されたが、この値はグラファイトの全キャリア密度約 $5 \times 10^{24}\text{m}^{-3}$ (電子密度と正孔密度はほぼ等しい)に比較して小さい¹⁰⁾。したがって、鉄とともに熱処理した試料においても電子密度と正孔密度の差はそれほど大きくない。そこで、前述のように正確な解析は容易ではないが、単純2キャリアモデルの低磁場近似において電子密度と正孔密

度が等しいとして、0.2Tにおける低磁場 $\Delta\rho/\rho_0$ から各試料の平均キャリア移動度 μ_{av} を概算した。 μ_{av} は直接結晶完全性に対応する量である。正孔密度が電子密度より50%大きいとしても μ_{av} の値は約2%増加するだけであるので、概算値としてはほぼ妥当と考えられる。結果をTable 1に示す。鉄とともに熱処理することによる各試料の μ_{av} の変化はRRR値の変化によく対応している。

ところで、KG47.6-Fe, KG24.2-Feの場合、 μ_{av} (あるいは $\Delta\rho/\rho_0$) およびRRRの値はKG47.6, KG24.2のそれらの値より明らかに減少したが⁸⁾, Kapton6.31-Fe, Kapton4.05-Feでは、Kapton6.31, Kapton4.05のそれらの値よりも多少減少する程度であった。Novax2.67-Feでは、それらの値は逆に増加し、Grafoil-Fe試料の場合はGrafoil試料のそれらの値より大きく増加することが分かった。

Table 1 Values of residual resistivity ratio RRR and mean mobility μ_{av} at 77K for Spesimens.

Original Specimen	RRR	μ_{av} (m^2/Vs)	Fe-doped Specimen	RRR	μ_{av} (m^2/Vs)
KG47.6 ⁸⁾	47.6	7.11	KG47.6-Fe	13.57	5.68
KG24.2 ⁸⁾	24.2	6.74	KG24.2-Fe	11.46	5.66
Kapton 6.31	6.31	5.17	Kapton 6.31-Fe	5.40	5.01
Kapton 4.05	4.05	4.55	Kapton 4.05-Fe	3.62	4.43
Novax 2.67	2.67	4.04	Novax 2.67-Fe	3.32	4.52
Grafoil	0.48 ~ 0.52	0.70 ~ 0.80	Grafoil-1-Fe	0.71	1.77
Grafoil			Grafoil-2-Fe	1.22	2.77
Grafoil			Grafoil-a-Fe	1.54	2.87
Grafoil			Grafoil-b-Fe	1.09	2.16
Grafoil			Grafoil-c-Fe	1.47	2.70

KG47.6, KG24.2のように元々結晶完全性の高いグラファイト試料では、鉄とともに高温処理しても熔融鉄による結晶完全性の改善効果はほとんど現れず、むしろ置換固溶などでグラファイト格子中に残留した鉄原子が不純物として作用する（鉄原子はキャリアの散乱中心となり、また異種原子として結合状態を変化させる）効果が顕著に現れるために、 μ_{av} は減少し $\Delta\rho/\rho_0$ が小さくなった。またキャリアの構成（正孔の密度）も変わりホール係数が正に転じた。Kapton6.31-Fe, Kapton4.05-Feの場合も不純物散乱による効果が顕著であるために結晶完全性改善の効果は見いだされなかった。しかし、Novax2.67-Feでは結晶完全性改善の効果が現れ、Grafoil-1, 2-Fe, Grafoil-a, b, c-Feにおいては多少のばらつきはあるが顕著に現れた。これらの試料の場合は、平均移動度は不純物散乱による減少よりも、鉄の結晶完全性改善の効果（結晶子境界などにおける格子欠陥が除去される効果）による増加が大きく、結果として $\Delta\rho/\rho_0$ やRRRが増大したと考えられる。一方、このように結晶完全性が比較的低い試料の場合も、導入された鉄原子の不純物としての効果はKG試料と同様に存在し、キャリア構成（正孔密度）が変わりホール係数は正側に移行した。したがって、不純物として結晶完全性を阻害し、キャリア構成を変える作用はグラファイト試料のRRR値によらずに生じると考えられるが、鉄のグラファイトの構造を改善する作用はRRR<4のグラファイトに対して有効であることが分かった。

4. まとめ

市販のポリイミドフィルムKaptonおよびNovaxから調製した高配向性グラファイトフィルムおよび高温熱処理グラフォイルを、鉄の共存下2700~2800℃で熱処理し、鉄をドープす

ることを試みた。鉄の導入量は非常に微量であると考えられた。鉄とともに熱処理する場合、熔融鉄による結晶完全性の改善効果とグラファイト中に導入された鉄原子の不純物としての効果（キャリアの平均移動度を減少させ、キャリアの構成（正孔の密度）を変える）という2つの影響が重畳して作用することが分かった。不純物としての効果はグラファイト試料のRRR値によらず生じるが、グラファイトの結晶構造改善の効果はRRR<4のグラファイトにおいて顕著に現れることが分かった。

謝 辞

本研究は日本学術振興会「未来開拓学術研究推進事業」によるプロジェクト（JSPS-RFTF96R11701）の援助を受けて行われた。

文 献

- 1) Y. Kaburagi, *J. Phys. C* **15** (1982) 5425-5440.
- 2) Y. Hishiyama, A. Ono, T. Tsuzuku and T. Takezawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **11** (1972) 958-963.
- 3) T. Tsuzuku, *Carbon* **21** (1983) 415-427.
- 4) I. L. Spain, in "Chemistry and Physics of Carbon" (P.L. Walker, Jr. and P.A. Thrower, Eds.), 16, Marcel Dekker, New York (1980) 119-322.
- 5) Y. Kaburagi and Y. Hishiyama, *Carbon* **33** (1995) 1349-1350.
- 6) Y. Kaburagi and Y. Hishiyama, *Carbon* **36** (1998) 1671-1676.
- 7) S. Mrozowski, *Carbon* **9** (1971) 97-105.
- 8) Y. Kaburagi and Y. Hishiyama, *Carbon* **37** (1999) 155-158.
- 9) Y. Kaburagi and Y. Hishiyama, *Carbon* **33** (1995) 773-777.
- 10) R. O. Dillon, I. L. Spain, J. A. Woollam and W. H. Lowrey, *J. Phys. Chem. Solids* **39** (1978) 907-922.