

氏名	タリク ハサン ギラニ TARIQ HASAN GILANI
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第1792号
学位授与の日付	平成9年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科物理学第一専攻
学位論文題目	Low-temperature Metallic Conduction in PF ₆ -doped Polypyrrole (PF ₆ -ドーブ・ポリピロールにおける低温下の金属伝導)
論文調査委員	(主査) 教授 石黒武彦 教授 山田耕作 助教授 宮地英紀

論文内容の要旨

共役一次元高分子であるポリピロール ((C₄H₃N)_x) はドーピングにより電気伝導性を示すが、ドーパント量がポリピロールモノマー当たり0.33に達するものは室温大気中でも安定した高導電性を示す。このような高濃度にドーブしたポリピロールは電気化学的手法により得られるが、低温下(-30℃)で育成したPF₆-ドーブ・ポリピロールは室温で高い電気伝導率を示すのみならず、20 K以下の低温域で伝導性高分子としては例外的に金属に特徴的な正の温度係数を持つ電気抵抗を有することが見出されている。本論文はこの金属伝導性の由来とその特徴を明らかにすることを目的としてなされた研究をとりまとめたものである。

本研究ではポリピロールモノマー当たり0.33に相当する量のPF₆がドーブされ20 K以下で金属的な温度依存性を示すポリピロール(以下において金属的ポリピロールと言う)について、電気抵抗の温度依存性とそれに及ぼす圧力と磁場の効果、また熱電能、ホール係数、比熱、スピン磁化率の温度依存性を明らかにしている。更に、それらの結果を広い温度域にわたって非金属的な伝導を示すPF₆及びTsO(パラ・トルエン・スルフォネート)を高濃度にドーブしたポリピロール(非金属的ポリピロール)に関する同様の結果と対比することにより、金属的ポリピロールの特徴を明らかにしている。また、延伸により金属性が助長された金属的ポリピロールの結果についても提示し、考察の対象としている。

まず、熱起電能、比熱、スピン磁化率の測定結果を基に、金属的ポリピロールはフェルミ準位に有限の状態密度がある通常の金属と同様の電子構造を有し、非金属的なものに比べて2~3倍の高い状態密度を持っていることが示されている。また、電子の局所的な動特性を反映するとみられる磁気抵抗効果には、高磁場下では磁場に比例して変化する部分が見出され、電子スピン共鳴信号が非対称的な線形を示すことと共に、ドーブしたポリピロールの電子状態は不均質であることが示されている。非金属的なTsOドーブ・ポリピロールにおいても金属的な成分が見出されることと合わせ、これらから高濃度にドーブしたポリピロールが金属的な部分と非金属的な部分から形成されているものと考えられる。また、ドーパントの

価電子状態および熱電能が正孔の存在を示唆するのに対し、ホール係数が負の値を与えることは、金属性を示す領域が非金属的な領域により部分的に隔てられていると考えることにより説明される。非金属的な部分ではポーラロンのホッピングにより電気伝導が担われるとすると負値のホール効果を与えることが説明される。ホール効果の大きさが、金属的ポリピロールでは小さく非金属的ポリピロールは大きくなり、試料特性と共に大幅に変化することもこのような見方を支持する。本論文では金属領域と非金属領域が不均質に混在する系を念頭においた浸透モデルにより 20 K の上下で非金属的な伝導が支配的な機構から金属的な伝導が支配的な機構に変化すると考えることにより特異な温度依存性を半定量的に説明することに成功している。

以上により金属的ポリピロールにみられる 20 K での電気抵抗の温度係数反転が説明された。更に、本論文では、10 mK まで温度を下げることににより実現される、金属性が支配的な温度領域では、電気抵抗が温度低下と共に緩やかに対数的に増大していることを示している。これは、同じ温度域において縦磁気効果が横磁気効果より大きくなることを見出されることと共に金属状態が通常の金属とは異なる性質を有していることを示している。

論文審査の結果の要旨

一次元共役高分子にドーピングを施すことにより高い電気伝導度を示すものが数多く得られてきたが、そのいずれも温度低下と共に電気伝導が低下するものであった。高分子は乱れの多い系であるため、これは自然なことと考えられて来た。しかし、近年に至って合成法が改善されたことにより電気伝導度が向上させられるようになると共に電気伝導度の温度依存性は緩やかなものとなり、極低温下まで有限の電気伝導度を維持する金属的特性を示すものが得られるようになった。こうした中で PF_6^- を高濃度にドーピングしたポリピロールでは 20 K 以下で電気伝導度が温度低下と共に増大する通常金属と同様の特性を示すことが明らかにされ、その解明に関心が持たれていた。

本論文はこのような共役高分子系導体としては特異な PF_6^- ドープ・ポリピロールの電子的性質を解明することを目的として、電気抵抗とその圧力依存性ならびに磁場依存性、熱起電能、ホール効果、比熱、スピン磁化率を広い温度範囲にわたって測定し、その結果を統一的に考察し電気抵抗の温度依存性にみられる異常の機構を明らかにしている。即ち、金属性を示すドープ・ポリピロールには金属的領域と非金属的領域が不均質的に共存し、20 K の上下で非金属的な領域が伝導性を支配する機構から金属性領域が支配的になる機構に変化していることが異常な温度依存性をもたらしていることを明らかにした。申請者は電気抵抗が非金属的な温度依存性を示すドープ・ポリピロールについても同様の実験を進め、金属的領域は存在するがその部分が少ないために、金属領域を浸透することにより実現されるとみられる低温下での金属的伝導が得られないと結論している。申請者はホール係数の符号がドーパントの価電状態あるいは熱起電能の符号とは逆転している現象を見出し、これがポーラロンがホッピングにより伝導する非金属的部分からもたらされることを明らかにし、非金属的な電気伝導とホール係数の大きさの関連からも不均質モデルの妥当性を示している。このような観点に立つと、金属的な特性を示すドープ・ポリピロールの極低温下での特性は、金属性を直接的に反映したものと考えられる。申請者はこのような温度領域の極低温下

で、温度の対数に対して直線的に電気抵抗が増大すること、縦磁気抵抗が横磁気抵抗より大きくなるなどの実験事実を見出し、共役高分子系にみられる金属性の特異性に基づくものであることを示唆している。

以上、本論文は一次元共役高分子ポリピロールにみられる金属伝導を精緻で総合的な測定に基づき、解明の待たれていた 20 K 以下での特異な電気伝導の温度依存性の出現機構を明らかにすると共に、ポリピロールの金属的伝導にみられる特異性について重要な実験的知見を与えたものとして高く評価できる。

以上により本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。尚、主論文及び参考論文に報告された研究業績を中心に、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。