

ポリアセチレンの極低温下高導電性に 関するドーパントの効果

京都大学大学院理学研究科修士課程
物理学・宇宙物理学専攻物理学第一分野

増 井 孝 彦

目 次

1 序論	449
2 実験方法	450
2.1 試料作成	450
2.2 電気抵抗測定	451
3 測定結果	452
3.1 温度依存性	452
3.2 磁場の効果	453
4 考察	454
4.1 磁性イオンと磁気抵抗	454
4.2 弱局在、電子間相互作用の理論による温度、磁場依存性の考察	455
4.3 Aged 試料における抵抗率の対数依存性	458
5 まとめと今後の課題	458
6 謝辞	459

参考文献

1 序論

ポリアセチレン $((\text{CH})_x)$ は炭素と水素からなる 1 次元共役高分子である。ポリアセチレンはフィルムとして合成され、合成直後は異方性を示さないが、延伸することで分子鎖が一方向に揃えられる。白川らによりフィルム状のものが作成されたのがきっかけとなって研究が進展したが、その空間充填率は約 3 分の 1 であり、ドーピングによって得られる電気伝導度も 10^4 S/cm 未満で温度低下と共に非金属化するものでしかなかった。また、その充填率の低さのため電気伝導度から電子物性を調べるのに適したものとは言えなかった。しかし、塚本、高橋らによって新しい合成法により開発されたフィルムは、空間充填率はほぼ 1 となり、ドーピングによって得られる電気伝導度は 10^5 S/cm に達し、超低温下まで金属的伝導性を示すものとなった。

ポリアセチレンの構造にはシス型とトランス型がある (図 1-1) が、シス型ポリアセチレンは加熱あるいはドーピングすることでトランス型に変化する。高い電気伝導度が実現されるのはトランス型である。その構造は炭素原子が σ 結合によって結ばれ、各炭素原子につき 1 個の割合で存在する非局在的な π 電子が電気伝導を担う。この系の伝導バンドは half-filled であることから金属的な伝導が期待されるが、実際には Peierls 不安定性によって炭素鎖に結合交替が生じ、フェルミ面にギャップを持つ半導体になっている。この状態に高濃度にドーピングを施すと、金属的な電気伝導が得られるようになる。

トランス型ポリアセチレンには 2 重に縮退した基底状態が存在する。この 2 つの状態の境界はソリトンの励起状態となり、電荷 0、スピン $1/2$ の不対電子から成る中性ソリトン (S^0) が存在すると見なされる [2, 3]。ドーピングするとこの中性ソリトンは電荷 ± 1 、スピン 0 の荷電ソリトン ($S^\pm$) と見なされるようになる (図 1-2)。 S^0 は未ドーピング、低濃度ドーピング域で存在するがドーピング濃度が上がるにつれて荷電ソリトンに転化され消えてしまう。低濃度ドーピング域では $S^\pm$ が独立に動いてキャリアとなり電気伝導がもたらされると考えられている。ソリトンの大きさは Su-Schrieffer-Heeger モデルによる計算から鎖上で炭素 14 個を含む程度にまで広がっていると考えられており、ドーピング濃度が上がるにつれてソリトン同士の相関が問題となり、ソリトンモデルにより電気伝導を考えることは妥当でなくなる。一方、金属的な高濃度ドーピング域の電子状態は通常の縮退電子系のそれに類似する特性を有するが、ドーピング濃度と共にソリトンの状態からどのように変化するかについてはまだよくわかっていない。また、現実の 1 次元共役分子の鎖長は試料長に比べて十分短いため、超低温下まで金属的な導電性を示すためには鎖間に電子移動が高い頻度で生じていると考えなくてはならない。ドーピングされたポリアセチレンではドーパントが鎖間に介在することにな

るが、キャリアはドーパントを介して鎖間を移動していくことが、特にアルカリ金属を高濃度にドーブしたポリアセチレンを対象として山城、井川、福留により明らかにされている [4]。

本研究ではこうした高濃度にドーブされ金属的な特性を示すポリアセチレンにおけるドーパントを介した電子移動について、実験的に調べることを目的として FeCl_4^- と ClO_4^- をドーブした金属導電性を示すポリアセチレンについて、室温より 30 mK の極低温下までの電気伝導特性を測定した。一般的にはドーパント種により、形成されたポリアセチレン導体の構造は変化するが、 FeCl_4^- と ClO_4^- は共に正四面体構造をもつ同程度の大きさ (図 1-3) のドーパントであるため、構造的には同様のものが形成され则认为られる [5, 6]。しかし、 FeCl_4^- と ClO_4^- では前者の Fe が局在磁気スピンを持つ [7, 8] という点において異なるため、ドーパントを介した電子移動の寄与が大きいと磁気スピンの有無による電気伝導の差が現れる可能性がある。金子らは図 1-4 に示すように高濃度に FeCl_4^- をドーブしたポリアセチレンでは 10 K から 0.6 K の温度域で抵抗率が温度の対数に依存していることを報告し、局在磁気スピンの寄与の可能性を示唆している [1]。本研究では局在磁気スピンの伝導性への寄与の程度を明らかにすることを主たる目的とし、 FeCl_4^- と ClO_4^- を飽和するまでドーブし、高い電気伝導性を示す試料を中心に、より極低温域での電気伝導を明らかにする研究を進めた。

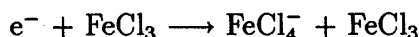
2 実験方法

2.1 試料作成

本研究で使用したポリアセチレンフィルムは塚本、高橋両氏によって作成、延伸後ガラス管に封入され、 -10°C 以下で保存されていたものである。合成後にフィルムは洗浄され、乾く前に幅 1 cm 程度に切り分けられた後 5~10 倍に延伸することで分子鎖の高配向性がもたらされている。合成後のフィルムは光沢を帯びた銀灰色で、その厚さは電子顕微鏡、あるいはダイヤルゲージによって延伸前は約 10 μm 、延伸後は約 1 μm と見積もられている。

ドーブのための試料は長さ 10 mm、幅 0.3 mm 程度に剃刀によって切り分けられ、端子 (Pt 箔) との接触をカーボンペーストでとり、カプトンフィルム上に端子とともに保護ペーストで固定した。ペーストの乾燥後、試料を溶液に浸す方法で FeCl_4^- 又は ClO_4^- をドーブしたが以下の作業は全て不活性ガス雰囲気で行ない、水分、酸素等の混入による試料の劣化を避けた。 FeCl_4^- ドープでは約 0.04 mol/l の FeCl_3 -ニトロメタン溶液 [9]、 ClO_4^- ドープでは約 0.07 mol/l の $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ -アセトニトリル溶液 [10] を用いた。なお、 FeCl_4^- ドープ中には

次の反応が起こっていることがわかっている [7]。



ドーピング中は FeCl_4^- の場合は伝導度をモニターして、その上昇が飽和したところでドーピングを終了した (図 2-1)。ドーピングに要した時間は 10 分から 20 分、 ClO_4^- の場合は電解質を用いているため伝導度のモニターはできず、試料の表面の色の変化と何度か試した結果から 40 分程度が最適と判断してドーピングを終了した。ドーピングによって試料の色は銀灰色から薄い金色に変わった。ドーピング終了後は試料を溶媒で洗浄し、真空中で 2 時間以上乾燥させた。乾燥後はサンプル室に不活性ガスをリークし、試料をすばやく取り出し、アピエゾン N グリースでコートしたあと、希釈冷凍器に取付けすぐに測定に入った。どちらのドーパ試料もドーパ直後は $2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の伝導度が得られた。空気中では時間と共に (Aging) 次第に抵抗が高くなり、特に ClO_4^- をドーパした試料は速く進んだ。尚 Aging による変化は室温付近で生じるが、200 K 以下では長期にわたって保持しても見られない。測定に用いた試料を表 1 に列記する。

2.2 電気抵抗測定

極低温下での測定は Oxford 社製の希釈冷凍機 Kelvinox30 を用いて行われた。この装置では試料、温度計はエポキシ樹脂 (スタイキャスト 1266) で出来た混合器内部に取り付けられたため、磁場変化に伴う混合器自身の発熱は考慮する必要がなかったし、1 K 以下の温度域では完全に ^4He - ^3He 混合液に浸かることで熱接触を良くする事ができた。温度計は極低温-室温の全温度域で校正済みの RtO_2 抵抗温度計を用いたが、室温付近 (250 K 以上) では感度が低く、温度を精密に読むことは出来ない。

試料の抵抗率測定には測定電流によるジュール加熱を低減できる AC4 端子法を採用した。このため、12.5 Hz、または 23 Hz の交流電流を流し AC 抵抗ブリッジ (AVS-46)、ロックインアンプを用いた。電流は極力低く抑え、また電流を変えて線形性が成り立っていることを確認しつつ測定を進めた。測定は主に AVS-46 をコンピューターで制御し、温度計と試料の測定は AVS-46 のチャンネルを切り替えることで行った。ロックインアンプは主に AVS-46 の動作確認と線形性の確認のために用いた。

磁場下の測定では渦電流による発熱の影響を防ぐために、主に定磁場下で温度を変化させた。比熱が大きくなり、渦電流の影響が低減されると考えられる 1 K 付近の測定では定温下で磁場を変化させることも行った。本論文で取り上げる 4 K 以上の温度域の測定結果としては、主として温度がゆっくり変化する昇温時に得られたものを採用した。

試料		厚さ (μm)	ドーピング直後の抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)	測定時の室温での抵抗率 ($\Omega\cdot\text{cm}$)
FeCl_4^-	A1	0.7	2.3×10^{-5}	2.7×10^{-5}
	A2	0.7	2.3×10^{-5}	3.6×10^{-5}
	A3	0.7	2.3×10^{-5}	4.7×10^{-5}
	B1	1.5	5.4×10^{-5}	6.9×10^{-5}
	B2	1.5	5.4×10^{-5}	1.6×10^{-4}
	B3	1.5	5.4×10^{-5}	2.4×10^{-4}
ClO_4^-	C1	0.7	2.1×10^{-5}	3.4×10^{-5}
	C2	0.7	2.1×10^{-5}	1.2×10^{-4}
	D	1.4	4.5×10^{-5}	8.8×10^{-5}

表 1：測定に用いた試料

3 測定結果

3.1 温度依存性

FeCl_4^- 、 ClO_4^- をドーピングした Fresh 試料の電気抵抗率の温度依存性を図 3-1 に示す。横軸には温度の対数をとっている。図 3-1 の A2、A3 は試料 A1 が室温での Aging により変化した状態での測定結果である。図 3-2 には特に A1 についての抵抗変化を拡大したものを示す。

いずれの結果も 200 K 付近で抵抗率は極小値をとっている。金子らはこの現象が通常の金属で見られるようなフォノン散乱の正の寄与 (高温側) と、フォノン散乱が低次元系特有の局在を破る負の寄与 (低温側) の重ね合わせで説明できることを示している [1]。また、これらの極小が乱れの少ない良質な試料においてみられ、乱れの影響が低減されている程極小値が、より低温でまたより顕著に現れることが、 FeCl_4^- ドーピングの試料について明らかにされている [1]。 ClO_4^- ドーピングの試料については系統的な研究はなされていないが同様と解釈される。極小より低温側で 10 K 付近まで、ほぼ温度の対数に比例するように抵抗率は増大するが、10 K 以下の温度域ではその変化は徐々に緩やかなものとなりやがて一定値に近付いている。 FeCl_4^- をドーピングした試料に期待されたスピン散乱を反映すると思われる温度の対数に依存する変化は、極低温域に至る広い範囲では見られない。1 K 以下に限れば対数温度依存性があてはまる部分を見出せないではない。しかし、図 3-1 において試料 A1、A2、A3 とほぼ連続的に変化し、 ClO_4^- ドーピングの試料 C1 においても温度域は狭いが、同様

の温度変化が見られるので、これらの結果からはドーパント種による抵抗率の温度変化に質的な差を認めることは困難である。

温度依存性の特徴を把握するためにいろいろなプロットを試みたが、それらの中で比較的良い結果を得られたものが図 3-3 に掲げる横軸に温度の $1/2$ 乗、縦軸に電気伝導度を選んだものである。この図からは図 3-1 に示した結果のいずれについても温度の $1/2$ 乗を選ぶ方がより広い温度域を説明できるように思われる。

Aging が進展すると共に極低温下では抵抗が著しく増大し、活性型の温度依存性を示す非金属状態となることが金子等により明らかにされている [9] が、Aging が十分進まない試料では図 3-4 に示すように広い温度範囲にわたって対数温度依存性が観測されるようになる。

3.2 磁場の効果

FeCl_4^- ドープした試料 A1、A2、A3、 ClO_4^- をドープした試料 C1 の各温度での電気抵抗率の磁場依存性をそれぞれ図 3-5a、3-5b、3-5c、及び 3-5d として示す。なお、本研究では特に断らぬ限り全て横磁気抵抗の結果を示す。金子らによりすでに縦磁気と横磁気では顕著な差が認められぬことが明らかにされているからである [1]。

図 3-1 に示した全ての試料について、負の磁気抵抗が観測された。その変化は試料 A1 では強磁場側で飽和するように見えるが試料 A2、A3 と Aging が進むにつれてその飽和は薄れていく傾向にある。また、温度が上昇するにつれ負の磁気抵抗は減少する。試料 A3 に関しては (図 3-5c)、磁場に比例して変化している領域が広がっている。これらにより FeCl_4^- ドープ試料ではその抵抗率の磁場依存性が Aging の進行と共に変化していることが指摘できる。 ClO_4^- ドープの試料 C1 の場合、その磁場による変化の様子は FeCl_4^- ドープ試料 A2 のそれと酷似している。これら 2 つの試料は抵抗率、又は伝導度の変化も全温度域でほぼ同じであることから、試料の内部の乱れも同程度と考えられ、比較の対象としてはふさわしいと思われる。試料 A2、C1 の抵抗率のゼロ磁場下の温度依存性、磁場依存性が大体において一致することは、これらの性質が本研究でとりあげたドーパントの違いによらないことを示している。しかし、試料 A2、C1 の間でその磁気抵抗に温度依存性の違いがみられることは注目に値する。図 3-5b、図 3-5d からわかるように試料 A2 では低温域になるにつれて磁気抵抗の変化量は大きくなっているのに対し、試料 C1 の抵抗率の磁場依存性は測定した 1 K 以下でほとんど変わらない。この A2 に見られる磁気抵抗の温度依存性は A1、A3 にも見られることから、 FeCl_4^- ドープ試料に共通して見られる特徴と言え、

これこそが本研究で見い出されたドーパント種の違いに起因する電気伝導の相違である。

4 考察

3章で示したように Fresh 試料ではゼロ磁場での抵抗率の温度変化を対数で説明することは難しく、また FeCl_4^- ドープ、 ClO_4^- ドープ両試料の温度依存性に質的な差を見い出すことはできなかった。これらの温度依存性はむしろ温度の $1/2$ 乗でよく説明され、両者の違いは磁気抵抗に見出せることがわかった。このことを踏まえ、以下では、磁気抵抗の差の起源と、この温度依存性の意味するところについて議論する。一方、Aged 試料では広い温度範囲にわたって対数温度依存性が観測される。この原因についても考察する。

4.1 磁性イオンと磁気抵抗

磁気抵抗効果に見られる FeCl_4^- ドープ試料と ClO_4^- ドープ試料における差を説明する手がかりは、 Fe^{3+} の局在スピンの有無に求めることができるのではなかろうか。序論に述べたように、金属的伝導をもたらすには鎖間電子移動が重要な役割を担っていると考えられ、その過程で伝導電子がドーパントを通過すると考えると、 π 電子と d 電子の間に s-d 電子間に見られるのと同様の交換相互作用が効く可能性がある。即ち、 π 電子が s 電子の役割を担い、Fe の d 電子と相互作用する場合、s-d 交換相互作用によって、Ruderman-Kittel-Yoshida-Kasuya (RKKY) 相互作用あるいは近藤散乱がもたらされる。本研究で対象とした 10% 近くまで Fe を高濃度にドーブした系の場合には、 π 電子によりスピン偏極された Fe^{3+} 間の RKKY 相互作用により、低温ではスピングラス状態が形成されている可能性がある。しかし、一定温度以上で凍結状態が解けたときには、スピンは独立に振る舞うようになり、スピンとの相互作用に基づく散乱が生じ得る。このとき、s 電子の場合にはスピン間の交換相互作用 J が負となり、 $\log T$ に比例する成分が抵抗に見られるようになる可能性がある。磁場がかけられると、このスピンとの相互作用による散乱は、スピンが一方向に揃えられるために抑制される。その磁場の目安がゼーマンエネルギーから見積もられるとすると 1 K では 0.7 T 程度になる。このスピン散乱の抑制により負の磁気抵抗が生じると考えられるが、スピン間の RKKY 相互作用が効きはじめる温度以下では、磁場によるスピン散乱の抑制は無意味となり、負の磁気抵抗は見られなくなると考えられる。

図 4-1、4-2 に、 FeCl_4^- ドープ試料 A1 と ClO_4^- ドープ試料 C1 の異なる磁場下での電気伝導度の変化を示す。両者の間には、ゼロ磁場から 0.5 T 程度の磁場下までの温度係数の変化に相違が見られる。局在スピンを持つ FeCl_4^- ドープ試料 A1 の伝導度の温度係数は、ゼ

0磁場から 0.5 T まで磁場印加によって小さくなっていく。これは低磁場下での負の磁気抵抗の現れ方が温度低下と共に顕著になっていることに対応する。 ClO_4^- ドープの試料ではこのような変化は見られない。一方、Fresh 試料及び Aging の程度が著しくない試料では数テスラの高磁場域まで負の磁気抵抗がみられ、これは I_3 をドープした場合にも見られる [1]。このことから抵抗の温度依存性は乱れなどに基く局在効果が効いていることが考えられるが、ドーパントにおけるスピン散乱の効果がこれらに重畳する可能性があり、 FeCl_4^- ドープ試料と ClO_4^- ドープ試料の磁気抵抗の差はこれを反映している可能性が高い。尚、ポリアセチレンの場合、系の低次元性、 π 電子の異方性などに基つき、交換相互作用も s 電子の場合と異なる可能性が高い。また、これによりスピンの効果が効きやすくなっているのか否かにも興味を持たれる。

4.2 弱局在、電子間相互作用の理論による温度、磁場依存性の考察

図 3-3 に示されるように試料 A1、A2、A3、C1 の伝導度は比較的広い温度域にわたり $T^{1/2}$ に比例することがわかる。磁場依存性についてもその変化は $H^{1/2}$ で特徴づけることができる。最も良く $H^{1/2}$ 依存性を示した例を図 4-3 に示す。これらの特徴は弱局在、電子間相互作用が効いている 3 次元系に見られる特徴であるが、本研究でとりあげた Fresh 試料の電気伝導をこれらの機構に基づいて説明できる可能性を検討する。

野上らはヨウ素をドープしたポリアセチレンについて、弱局在、電子間相互作用により説明する可能性を検討し、実験結果は等方性を前提とした理論が与える量子補正值を 2 桁大きく上回るが、著しい異方性を考慮することでこの巨大化を説明できる可能性があることを示している [11]。本研究の結果でも等方的な 3 次元の弱局在、電子間相互作用の理論 [12] では変化量を説明できないことを示し、異方性を考慮した理論の適用を試みる。なお、ここではサイクロトロン運動は無視でき、 $k_F l \gg 1$ (l は平均自由行程、 k_F はフェルミ波数) とし、電気伝導度 σ が量子補正項 $\Delta\sigma$ を用いて次のように表されたとする。

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma(H, T) \quad (1)$$

[A] 等方的な 3 次元系の弱局在効果

等方性を仮定すると弱局在理論から導かれる量子補正項は次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_L = & \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[\frac{3}{2} F \left[\frac{1}{4\tau_c} + \frac{1}{\tau_{SO}} \right] \frac{c\hbar}{DeH} \right] - \frac{1}{2} F \left[\frac{c\hbar}{4\tau_c DeH} \right] \left[\frac{eH}{c\hbar} \right]^{\frac{1}{2}} \\ & + \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \left[3 \left[\frac{1}{D\tau_{SO}} + \frac{1}{4D\tau_c} \right]^{\frac{1}{2}} - \left[\frac{1}{4D\tau_c} \right]^{\frac{1}{2}} \right] \end{aligned} \quad (2)$$

ここで τ_e は非弾性散乱時間、 τ_{SO} はスピン軌道散乱時間、 D は拡散係数、 $F(x)$ は散乱の程度を表すパラメーターで

$$F(x) = \sum_{N=0}^{\infty} \left[2 \left[\sqrt{N+1+x} - \sqrt{N+x} \right] - \frac{1}{\sqrt{N+0.5+x}} \right] \quad (3)$$

で与えられ、 $x \gg 1$ で $x^{-3/2}/48$ 、 $x \ll 1$ で0.605と近似できる関数である。ここで τ_e は電子のフォノン散乱の程度を表し、温度のべき乗になる。 $\tau_e = \tau_{e0} T^{-1}$ が成り立っているとする。この理論では特にゼロ磁場では伝導度は $T^{1/2}$ に比例し、 $F(x)$ の近似を用いることで低磁場で H^2 、強磁場で $H^{1/2}$ に比例することがわかる。また、 $F(x)$ の形から次の制限がつく。

$$|\Delta\sigma_L(H)| \leq 4.35 H^{1/2} \quad (4)$$

一方、試料 A1 では磁場変化の結果から

$$|\Delta\sigma_L(H)| \sim 2.5 \times 10^2 H^{1/2} \quad (5)$$

となり、等方性を仮定したままの弱局在の理論は適用できないことがわかる。

温度依存性についても同様に、 $\tau_e = \tau_{e0} T^{-1}$ 、 $D \sim 10^{-3} \text{ m}^2/\text{sec}$ を(2)に適用すると

$$\Delta\sigma_L \sim \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \sqrt{\frac{T}{D\tau_{e0}}} \quad (6)$$

となっているのに対して実験結果は A1 の場合

$$\Delta\sigma_L(T) \sim 8.2 \times 10^2 T^{1/2} \quad (7)$$

であるから 10^3 程度大きく、 $\tau_{e0} \sim 10^{-17} \text{ sec}$ という非現実的な条件を仮定しないと説明できない。

[B] 等方的な3次元系における電子間相互作用の効果

等方性を仮定した電子間相互作用の理論から導かれる量子補正項は次のようになる。

$$\Delta\sigma_I = -\frac{e^2}{4\pi^2\hbar} \left[\frac{k_B T}{2\hbar D} \right]^{\frac{1}{2}} \tilde{F} G \left[\frac{g\mu_B H}{k_B T} \right] \quad (8)$$

ここで g は g 値で μ_B はボーア磁子、 $\tilde{F}$ は有効遮蔽を表す係数、 $G(x)$ は $x \gg 1$ で $\sqrt{x} - 1.3$ 、 $x \ll 1$ で $0.053x^2$ と近似できる単調に増加する関数である。[A]と同様に $G(x)$ の近似を用いることで、ゼロ磁場では伝導度は $T^{1/2}$ に比例し、低磁場で H^2 、強磁場で $H^{1/2}$ に比例することがわかる。

ここで $G(x)$ の近似形から次のことが要請される。

$$|\Delta\sigma_I| = \left| \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} \tilde{F} \left[\frac{g\mu_B H}{8\hbar D} \right]^{\frac{1}{2}} \right| \quad (9)$$

$\Delta\sigma_I$ は $\tilde{F}$ が正の時は常に負になるが、試料の拡散係数が $10^{-3}\text{m}^2/\text{sec}$ と大きい値を持つ事から

$$\tilde{F} \left[\frac{g\mu_B H}{8\hbar D} \right]^{1/2} \leq \left[\frac{eH}{c\hbar} \right]^{1/2} \quad (10)$$

となり、 $\Delta\sigma_L + \Delta\sigma_I$ を考えても (5) の場合と同様に実験事実を説明できない。

温度依存性については

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_I(T) &= A \left[\frac{e^2}{k_B T} \hbar D \right]^{1/2} \\ &\sim 1.41 A T^{1/2} \end{aligned} \quad (11)$$

が要求される。ここで係数 A はスクリーニングの程度を表す係数で 1 のオーダーである。これを (7) と比較すると、やはり等方性を仮定したままの電子間相互作用の理論は適用できないことがわかる。

[C] 異方性のある場合

本研究で取り上げた、合成後延伸され、鎖状高分子であるポリアセチレンが揃えられた試料では、鎖状分子の特徴を反映し、電子の拡散率が異方的になっている可能性がある。異方性を考慮した量子補正の式は、弱局在の理論では

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{Lik} &= \frac{D_{ik}}{D_a} \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \left[\frac{3}{2} F \left[\left[\frac{1}{4\tau_c} + \frac{1}{\tau_{SO}} \right] \frac{c\hbar}{D_c e H} \right] - \frac{1}{2} F \left[\frac{c\hbar}{4\tau_c D_c e H} \right] \right] \left[\frac{eH}{c\hbar} \frac{D_c}{D_a} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &+ \frac{D_{ik}}{D_a} \frac{e^2}{2\pi^2 \hbar} \left[3 \left[\frac{1}{D_{\parallel} \tau_{SO}} + \frac{1}{4D_{\parallel} \tau_c} \right]^{\frac{1}{2}} - \left[\frac{1}{4D_{\parallel} \tau_c} \right]^{\frac{1}{2}} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

また、電子間相互作用の理論では

$$\Delta\sigma_{Lik} = - \frac{D_{ik}}{D_a} \frac{e^2}{4\pi^2 \hbar} \left[\frac{k_B T}{2\hbar D_{\parallel}} \right]^{\frac{1}{2}} \tilde{F} G \left[\frac{g\mu_B H}{k_B T} \right] \quad (13)$$

となる。ここで $D_{\parallel}$ は試料の伝導軸方向に平行な場合、 $D_{\perp}$ は垂直な場合のキャリアの拡散係数、 D_c は伝導軸方向と磁場のなす角 θ を用いて $D_c^2 = D_{\perp}^2 \cos^2 \theta + D_{\parallel}^2 \sin^2 \theta$ と表せるサイクロトロン拡散係数、 D_{ik} は拡散係数テンソルで、今は $D_{\parallel}$ としてよく、 D_a は等方的有効拡散係数で $D_a = (\det D_{ij})^{1/3} = (D_{\parallel} D_{\perp}^2)^{1/3}$ である。等方的な場合とは $(D_{ik}/D_a)(D_c/D_a)^{1/2}$ が係数としてかかる点が異なり、これは $H \parallel j$ のとき $(D_{\parallel}/D_{\perp})^{1/2}$ 、 $H \perp j$ のとき $(D_{\parallel}/D_{\perp})^{3/4}$ となる。この係数が 10^2 のオーダーを持てば説明が可能となる。また、 $\Delta\sigma_{Lik}$ の中にはスピン軌道散乱時間も考慮に入れることも可能である。図 3-5 から読み取れる勾配の変化は 10% ほどであるからこの式で説明できるように思われる。しかし、この結果からは $\Delta\sigma_L(H \perp j)/\Delta\sigma_L(H \parallel j)$ が 10 以上になる。一方で、引用の論文中的ヨウ素ドーパの試料ではこの比が 5 以下であ

るが、これを試料の分子鎖の配向性が完全ではないためとしている。本研究で取り上げた FeCl_4^- ドープ試料についても磁気抵抗が磁場の方向にはあまり依存しないことがわかっている。配向の不完全さを認めれば、上に述べてきた議論に沿って説明が可能になるが、不自然さが残る。また、議論の前提となる構造あるいは電子状態が通常の金属とポリアセチレンとでは大きく異なっていること、即ち、低濃度ドープ域で見られたソリトンの存在を示す赤外振動モードが金属的性質を示す系でも見られ、通常のフェルミ液体とは異なる性質を合わせ持っていること [2, 14] を指摘しておくべきであろう。また、通常金属での弱局在あるいは電子間相互作用に基く負の磁気抵抗は低磁場下で見られるのに対し、ポリアセチレンでは 8 T においても依然負の磁気抵抗の傾向が維持されていることは注目に値する。

4.3 Aged 試料における抵抗率の対数依存性

金子らのデータに基づく予想に反し、 FeCl_4^- ドープ試料の超低温におよぶ広い温度域では単純な対数温度依存性は、本研究で測定した試料では見られなかった。一方、Aging により抵抗率の依存性が、活性化型に変わるが中間的な Aging の試料では広い温度域にわたり対数温度依存性を示すことがヨウ素ドープポリアセチレンについて報告されている [13]。 FeCl_4^- 、 ClO_4^- ドープポリアセチレンについても図 3-4 に示すように同様の依存性が現れる。こうした対数依存性が生じる原因について Cruz ら [15] は空気中の酸素が反応してポリアセチレン鎖上に形成されるカルボニル基が、Anderson により指摘された電子相関の強い不純物 (U-impurity) として働き、この上に生じた不対電子のスピン配位に自由度が残るために、これが関与する散乱は近藤効果によるのと同様の対数依存性をもたらすことを指摘している。この見方に基づけば、試料中の磁性イオンの有無に依らず Aging によって対数依存性が現れることになり、これは実験結果をよく説明できる可能性がある。金属的な状態から活性型の伝導を示す状態への過渡的な領域で対数依存性が現れるため、試料内での不均質分布に基づく見かけ上の対数依存性の発現など他の様々な要因によるものとも考えられなくもないが、試料 B1(図 3-4a) に見られるように約 10 K 以下で 3 桁に及ぶ領域で $\log T$ 依存性が見られることは単なる異なった温度依存性の重ね合わせで説明するのは困難で、これが何らかの物理的意味をもつと見ることも可能であると思われる。

5 まとめと今後の課題

本研究では極低温下においても高導電性を維持する高濃度ドープポリアセチレンの鎖間電子移動におけるドーパントの寄与についての知見を得ることを目的とした。即ち、 FeCl_4^-

と ClO_4^- という磁気スピンの有無という点を除いては類似した構造をもつアニオンをドーピングした2種類の試料について、極低温下での電気抵抗、磁気抵抗を測定し、比較した。その結果、ゼロ磁場下での結果からは電気伝導へのドーパントの寄与という点では両者の間に顕著な差を見出すことはできなかったが、これには試料が Aging によって変化する効果を抑えきれないことがかかわっている可能性が高い。即ち、ドーパント種による本質的な差は Aging により導入される酸化の進展を含む化学変化により覆い隠されている可能性を否定することはできない。Aging の進展と共に広い温度域にわたって電気抵抗が対数依存性を示すようになるが、これには試料内の不均質な非金属化の進展がかかわっている可能性が高い。磁場下の測定結果ではドーパントの局在スピンによる電子散乱に起因すると思われる違いが見い出され、ドーパントがポリアセチレンの電子移動に関与している可能性を示すことができた。また、伝導度の温度、磁場依存性を異方性を考慮した3次元の局在、電子間相互作用によって説明する可能性について考察した。

今後の課題としては、本文中でも触れたが磁化率の測定、ならびにさらに乱れの少ない試料による測定が挙げられる。測定の準備段階で、ある程度の試料の Aging は避けられない。これによる変化は、主に試料をドーピング装置から取り出す瞬間と、希釈冷凍機の予冷準備の間に起こる。希釈冷凍機の準備は、実験を重ねるにつれて、その所要時間も短くなった。しかし、試料をドーピング装置から取り出す間の Aging は改善が難しい。特に ClO_4^- ドープ試料ではこの際の変化が著しい。 FeCl_4^- ドープ、 ClO_4^- ドープともに最大で約 $5 \times 10^4 \text{ S/cm}$ の伝導度(室温)が得られることがわかったが、ドープ後の質を完全に保ったまま、極低温域まで冷やして測定するには実験方法のかなりの改善が必要であろうと思われる。

6 謝辞

本研究は金子 浩氏の研究を受け継ぐ形でスタートし、その際にはポリアセチレンの扱い方や FeCl_4^- ドーピングの方法についてご指導、助言を頂きました。希釈冷凍機の運転に関しては、佐々木 豊先生から多くの助言を頂き、また他の水崎研究室の方にはリークディテクターの使用を都合して頂きました。サンプル提供者の塚本 遵氏にはポリアセチレンの扱い方や ClO_4^- ドープの方法について助言を頂きました。モレキュラーシーブスの使用法や ClO_4^- ドープの方法については斉藤研究室の矢持 秀起先生に助言を頂きました。石黒 武彦先生、伊東 裕先生には全般にわたり多くのご指導、助言を頂きました。最後に石黒研究室のみなさんにはいろいろとご協力を頂きました。ありがとうございました。

参考文献

- [1] H. Kaneko, and T. Ishiguro: *Synth. Met.* **65** (1994) 141.
- [2] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W. P. Su: *Rev. Mod. Phys.* **60** (1988) 781.
- [3] 高橋 聡: *固体物理* **26** (1991) 61.
- [4] A. Yamashiro, A. Ikawa, and H. Fukutome: *Synth. Met.* **69** (1995) 645 ; **74** (1995) 29.
- [5] S. Flandrois, A. Boukhari, A. Pron, and M. Zagorska: *Solid State Commun.* **67** (1988) 471.
- [6] J. P. Pouget, A. Pron, A. Murasik, D. Billaud, J. C. Pouxviel, P. Robin, I. Kulszewicz, D. Begin, J. J. Demai, and S. Lefrant: *Solid State Commun.* **57** (1986) 297
- [7] H. Kuroda, I. Ikemoto, K. Asakura, H. Ishii, H. Shirakawa, T. Kobayashi, H. Oyanagi, and T. Matsushita: *Solid State Commun.* **46** (1983) 235
- [8] E. K. Sichel, M. F. Rubner, J. Georger, Jr., G. C. Papaefthymiou, S. Ofer, and R. B. Frakel: *Phys. Rev. B* **28** (1983) 6589.
- [9] H. Kaneko, T. Ishiguro, J. Tukamoto, and A. Takahashi: *Solid State Commun.* **90** (1994) 83.
- [10] T. Miyamae, M. Shimizu, and J. Tanaka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67** (1994) 2407.
- [11] Y. Nogami, H. Kaneko, H. Ito, T. Ishiguro, T. Sasaki, N. Toyota, A. Takahashi, and J. Tukamoto: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 11829.
- [12] S. Kobayashi, F. Komori: *Prog. Thor. Phys. Suppl.* **84** (1985) 224.
- [13] T. Ishiguro, H. Kaneko, Y. Nogami, H. Ishimoto, H. Nishiyama, J. Tsukamoto, A. Takahashi, M. Yamaura, T. Hagiwara, and K. sato: *Phys. Rev. Lett.* **69** (1992) 660
- [14] X. Q. Yang, D. B. Tanner, M. J. Rice, H. W. Gibson, A. Feldblum, and A. J. Epstein: *Solid State Commun.* **61** (1987) 335
- [15] L. Cruz, P. Phillips, and A. H. Castro Neto: *Europhysics Lett.* **29** (1995) 389.
- [16] 井川 淳志、 石黒 武彦: *日本物理学会誌* **50** (1995) 374.

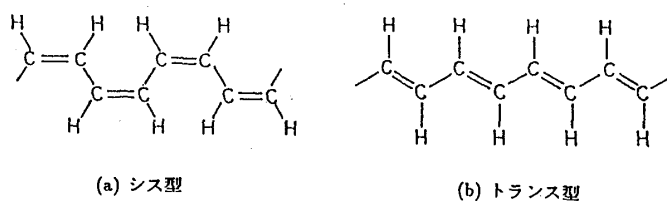


図1-1: ポリアセチレンの構造

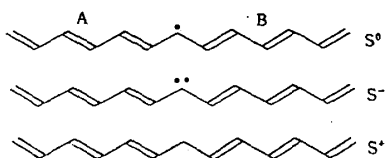


図1-2: ソリトンの化学構造式

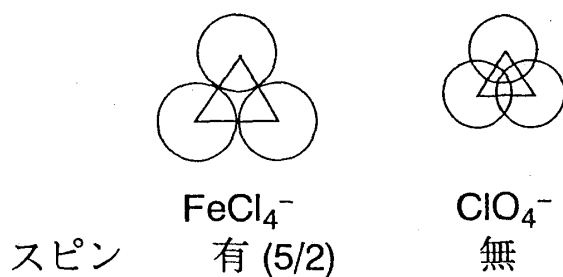


図1-3: ドーパントの構造

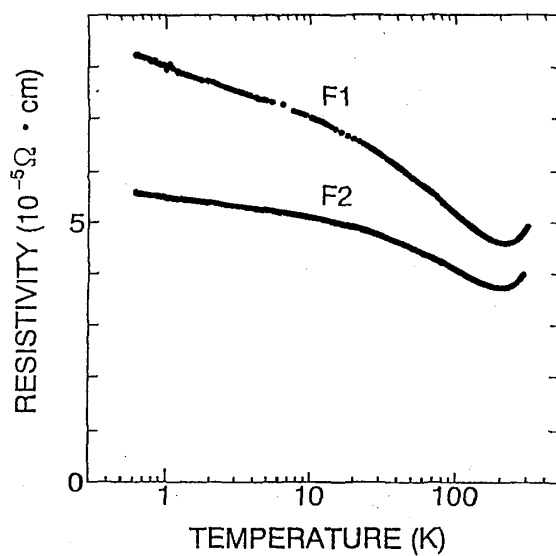


図1-4: $FeCl_4^{-}$ ドープポリアセチレンの抵抗率の温度依存性 [1]

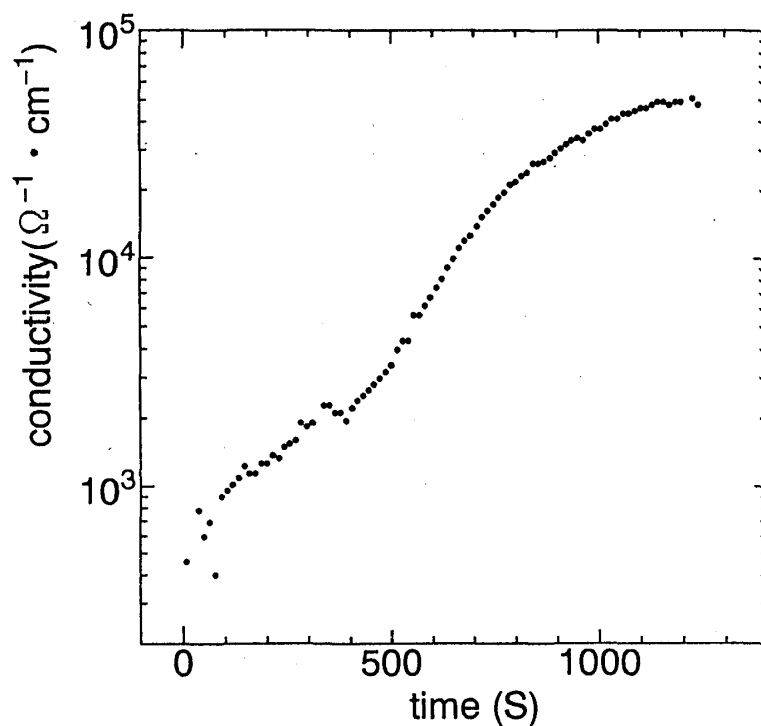


図2-1 : FeCl_4^- ドーピングの様子

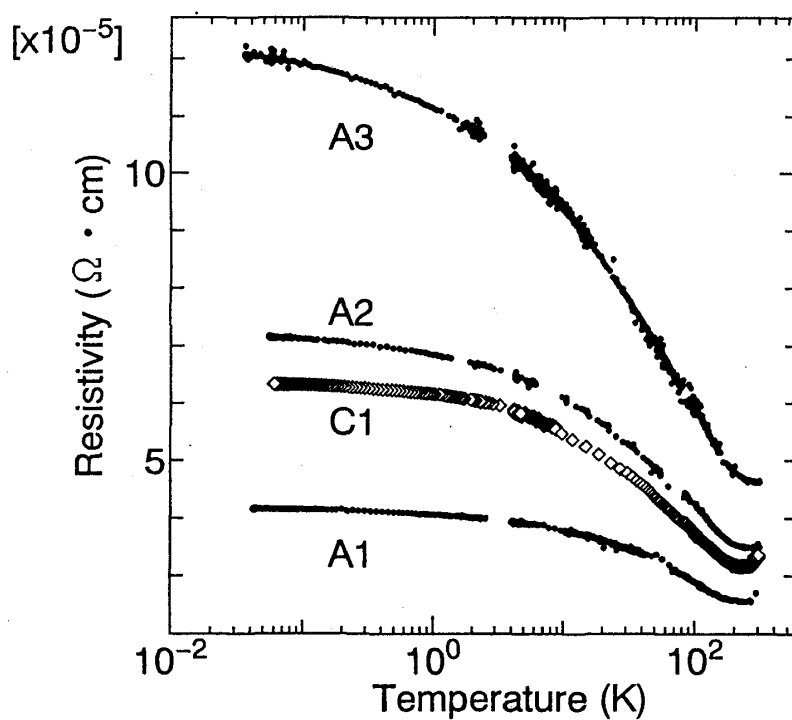


図3-1 : Fresh試料の電気抵抗率の温度依存性

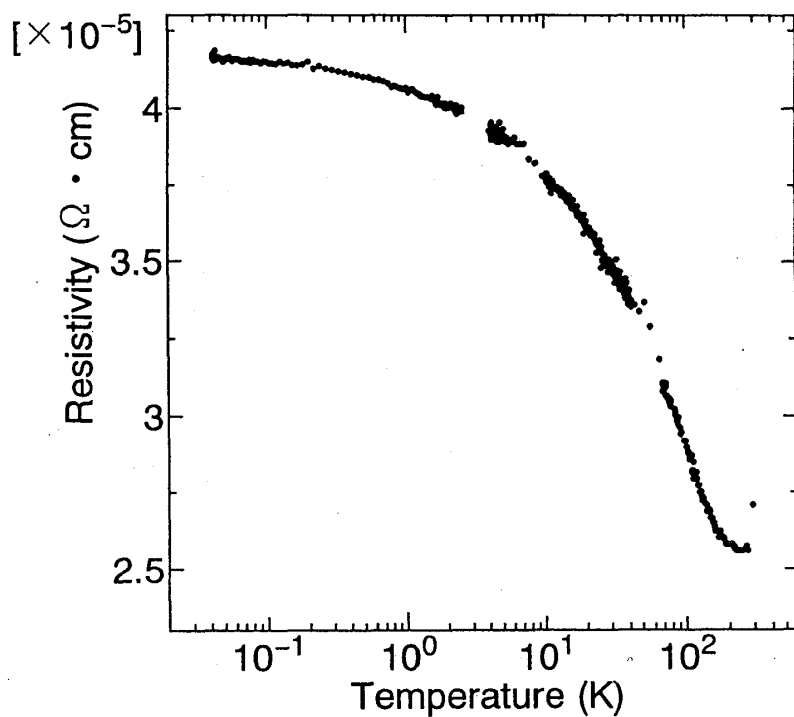


図3-2 : 試料A1の電気抵抗率の温度依存性

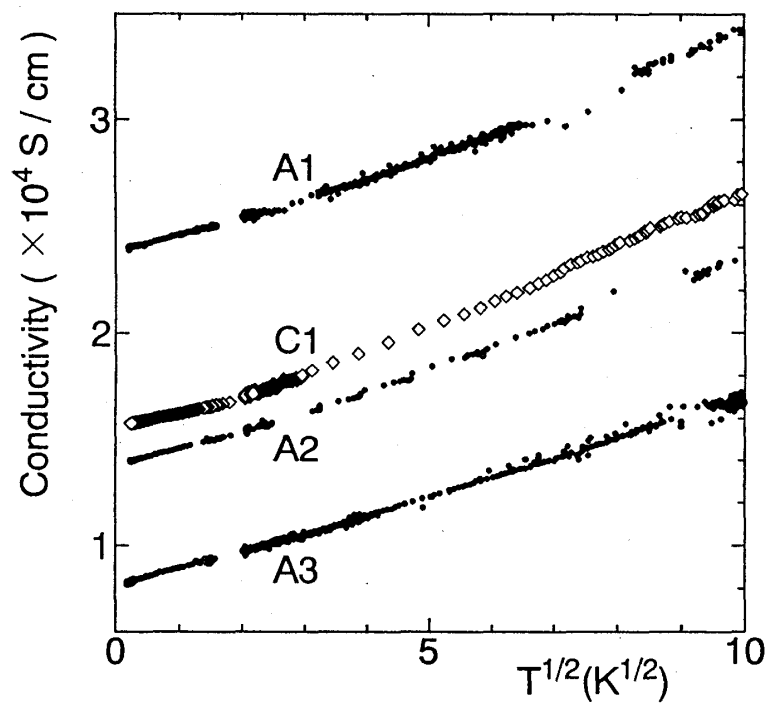


図3-3 : Fresh試料の電気伝導度の温度依存性

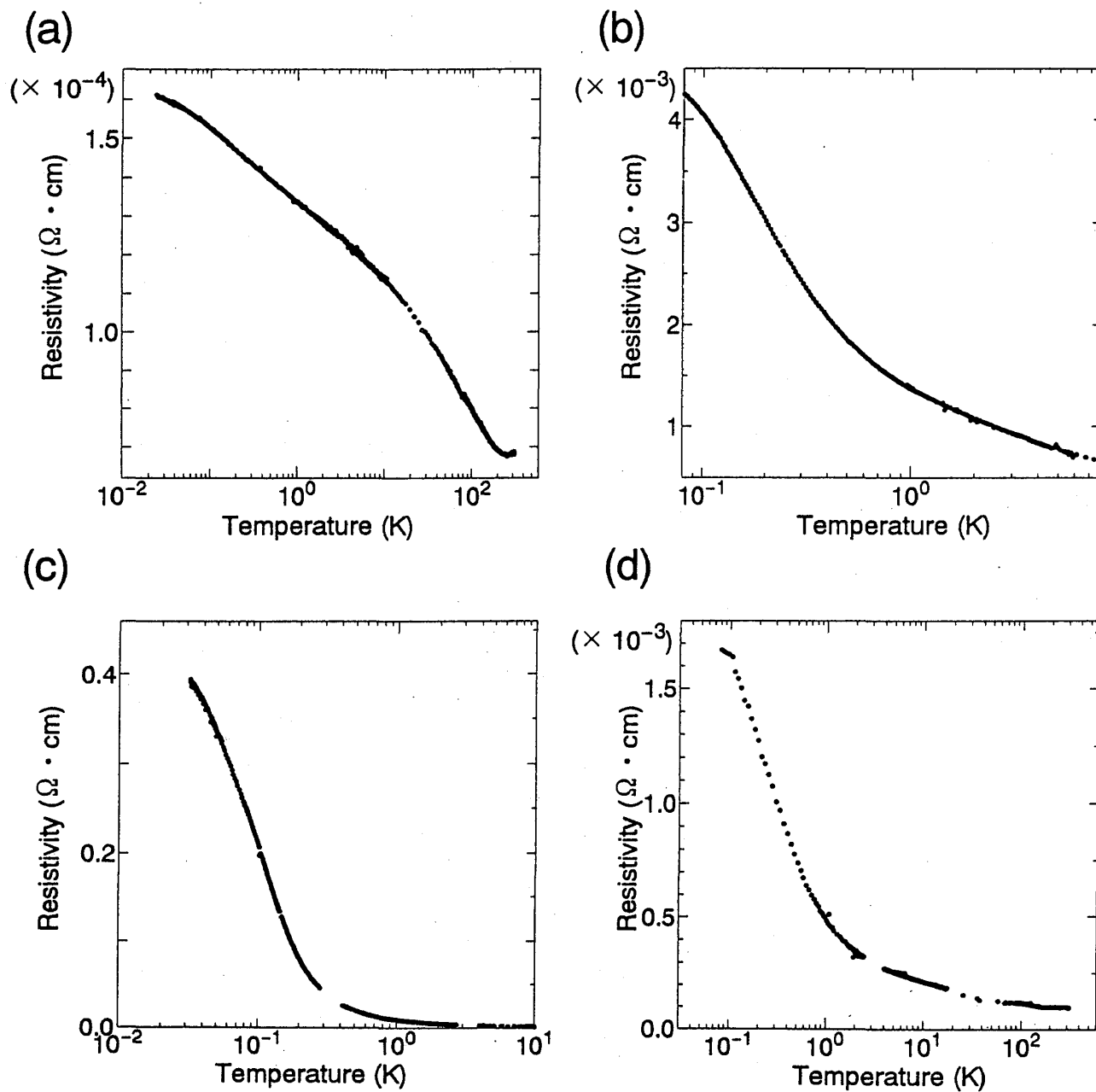


図3-4 : Aged試料の電気抵抗率の温度依存性 .

(a) B1 (b) B2 (c) B3 (d) D

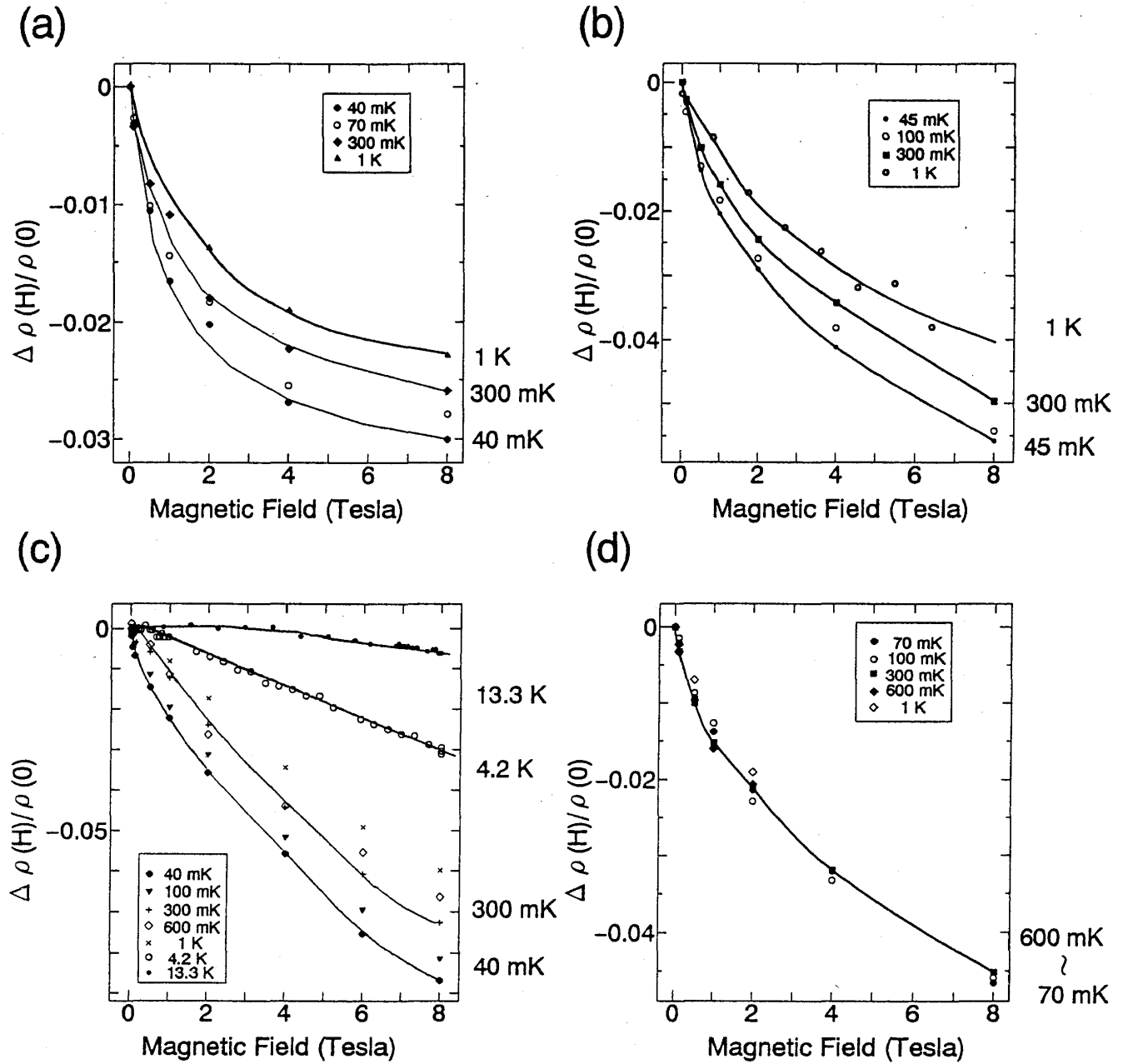


図3-5 : Fresh試料の抵抗率の磁場依存性.

(a) A1 (b) A2 (c) A3 (d) C1

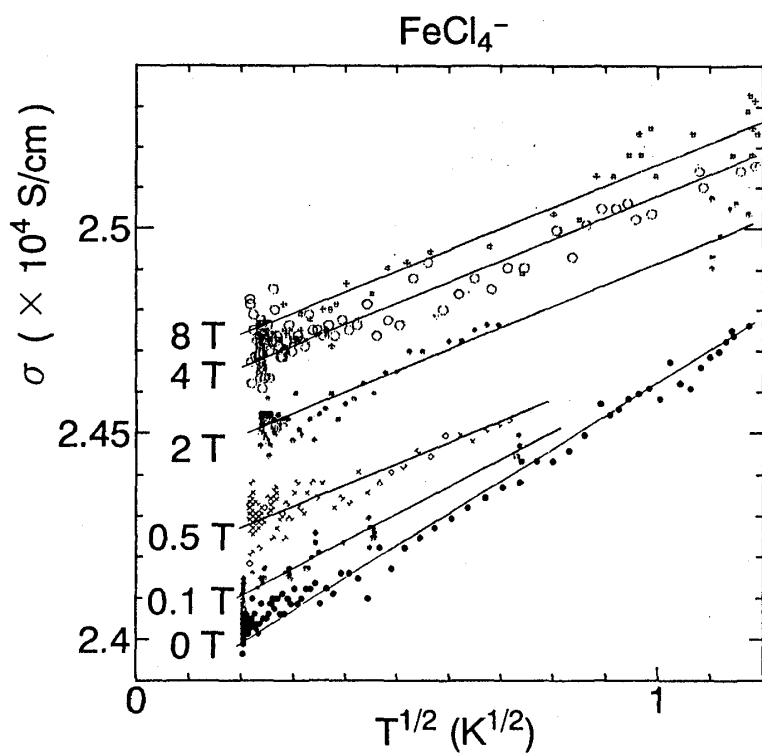


図4-1：試料A1の各磁場での電気伝導度

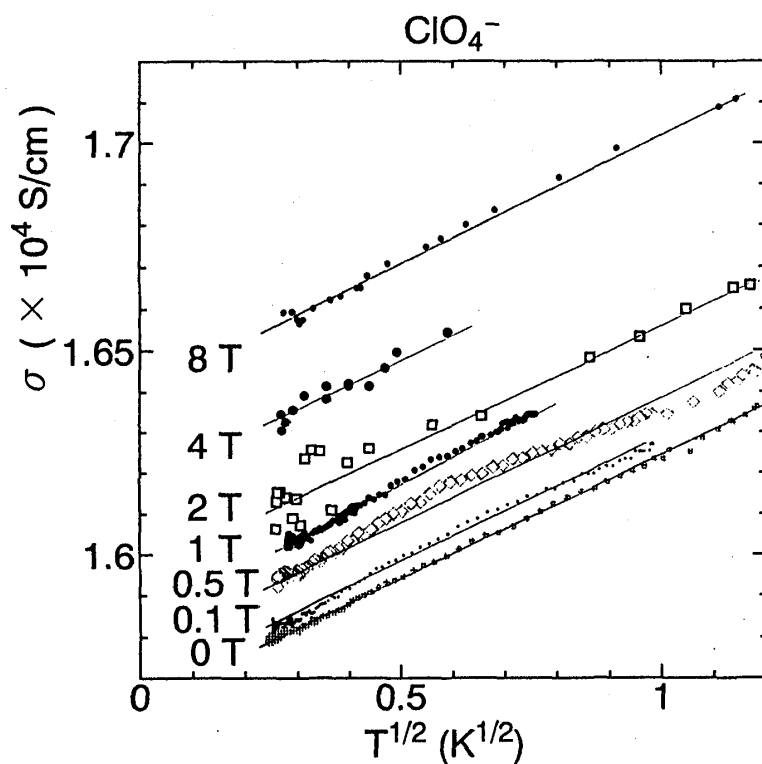


図4-2：試料C1の各磁場での電気伝導度

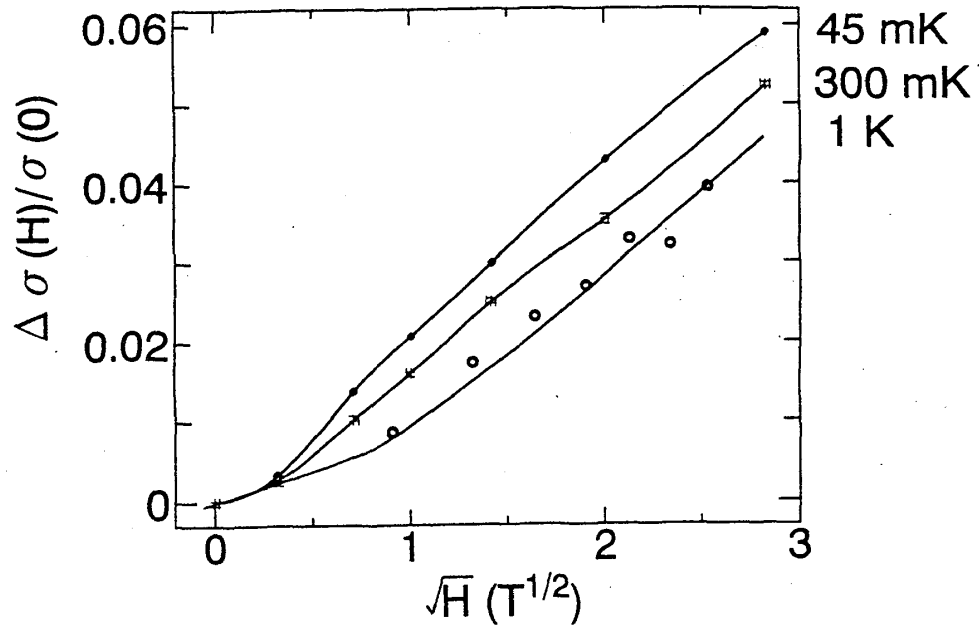


図4-3a : 試料A2

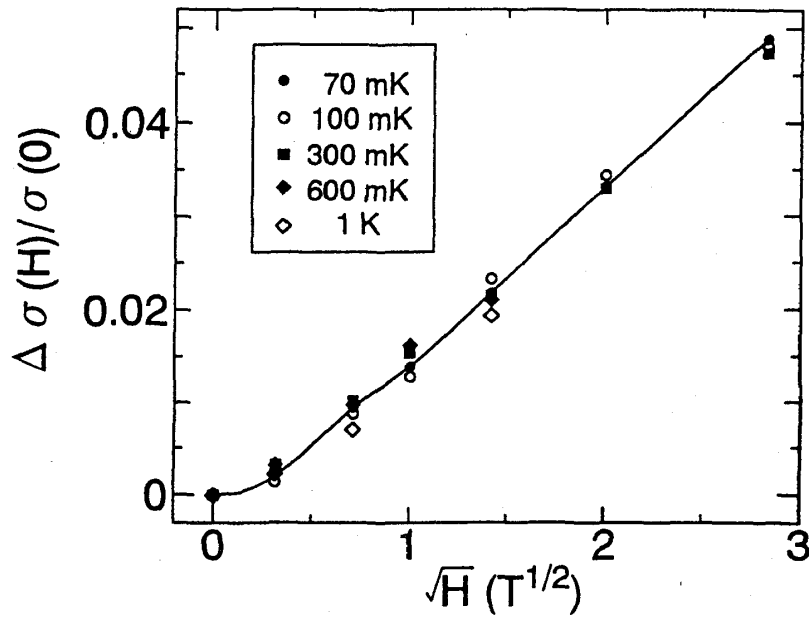


図4-3b : 試料C1

図4-3 : 試料A2,C1の磁場依存性($\sqrt{H}$)