

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 4 月 25 日現在

機関番号：24402  
 研究種目：基盤研究 (C)  
 研究期間：2009～2011  
 課題番号：21540369  
 研究課題名（和文） ポリマー超伝導の可能性の探索  
 研究課題名（英文） Survey of possible superconductivity in polymers  
 研究代表者  
 村田 恵三 (MURATA KEIZO)  
 大阪市立大学・大学院理学研究科・教授  
 研究者番号：90291591

研究成果の概要（和文）：ポリマー超伝導の可能性の探索

有機ポリマーで、加圧による超伝導の可能性を探索した。下記に挙げる導電性ポリマーについて、調査した。i) Polypyrrole (+PF<sub>6</sub>)、ii) P3HexTh(+In<sup>-</sup>)、iii) PDA (polydiacetylene)、iv) PEDOT (+PF<sub>6</sub>)。これらの物質は低温に向かって大きな抵抗発散を示さなかった加圧による抵抗減少を期待したが、高圧効果を調べた試料で抵抗減少を示すものは見つかるに至っていない。

研究成果の概要（英文）：Survey of possible superconductivity in polymers

Possibility of superconductivity in the polymers was surveyed by use of high pressure. i) Polypyrrole (+PF<sub>6</sub>), ii) P3HexTh(+In<sup>-</sup>), iii) PDA (polydiacetylene), iv) PEDOT (PF<sub>6</sub> doped). Since these materials did not show divergent resistivity down to low temperature, we expected pressure to suppress resistivity, but the examined samples did not show lowering the resistivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,300,000 円	390,000 円	1,690,000 円
2010年度	1,200,000 円	360,000 円	1,560,000 円
2011年度	900,000 円	270,000 円	1,170,000 円
年度			
年度			
総計	3,400,000 円	1,020,000 円	4,420,000 円

研究分野：物性 II

科研費の分科・細目：

キーワード：

#### 1. 研究開始当初の背景

BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer) が超伝導の起源として、電子対の生成が必要で、その生成には電子格子相互作用が効いていることを示して以来、超伝導研究は電子対をつくる新たな引力機構を模索してきた。高温超伝導が現れる以前の研究のひとつの方向は電子間のクーロン反発を抑えながら、誘電特性を利用して引力のみを引き出そうとする試みであった。その考え方で、高温超伝導の

存在の有力候補として、側鎖分子が周期的についた直鎖長分子の系が有力であろうと 1964 年に Little が提案した [1]。然るにそのような超伝導は未だ発見されていない。

一方、重い電子系や高温超伝導では、むしろ電子の反発力、即ち電子相関が重要で、それが磁気的な相互作用を引き起こし、その磁気的相互作用が電子対生成に効くという複雑な機構のステップを踏んで液体窒素の沸点 (77 K) をはるかに凌ぐ高温で高温超伝導

を実現している。

有機伝導体はポリマーと結晶の大きな分野が存在し、超伝導は結晶でのみ実現している。この結晶での超伝導は超伝導転移温度は14.2 Kに留まっており、超伝導の最高の転移温度 ( $T_c$ ) は14.2 K [2]であり、高くはないが、電子相関係の超伝導である。ちなみに同じ強相関係の超伝導でも重い電子系で見られるように、概ね1 K 以下の場合もあり、必ずしも強相関係が高い  $T_c$  を約束するものではない。

[1] W. A. Little, Phys. Rev. 134 (1964) A1416.

[2] H. Taniguchi et al., J. Phys. Soc. Jpn., 72 (2003) 468.

## 2. 研究の目的

本研究ではポリマーの超伝導の可能性を探索する。今まで、ポリマーの超伝導が実現していない理由は、ポリマーが結晶に比べて周期性が悪いことに起因している可能性もある。周期性の悪さは“柔らかい”ポリマーであること自身と、ポリマーに伝導性を持たせるために何がしかのドーピングを施すために起こる不規則性が挙げられる。しかし、ドーピングが不規則性を引き起こし超伝導が抑制されるという予想は一般的でないことは Mott 絶縁体にドーピングして実現した高温超伝導が証明した。また、ホー素 (B) をドーブしたダイヤモンド超伝導も言葉の通りドーブ系であり本研究とはその点同じである。一方、電子散乱の目安である残留抵抗、即ち、 $T_c$  直上での電気抵抗率が臨界値 (たとえば  $1.5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ) として超伝導の目安になる系もあるが、はるかに散乱が大きそうなマクロな電気抵抗率を示すものも超伝導を示す系も多くあり、超伝導の存否の予見はなかなか難しいことから各種の「目安」を常識とせず、再検討しながら挑戦する価値があると思われる。

物質の性質は高压印加で Mott 絶縁体が金属化、超伝導化などと大きく変化する可能性を秘めている。

## 3. 研究の方法

次章に述べる4つの物質について、すでにドーブされたもの、およびドーブできないものはそのまま、ドーブできるものはドーブをして電気伝導度の温度依存性を調べる方法で探索を行った。物質によっては高压下での温度依存性を測定する手法を採用した。

## 4. 研究成果

(1) Polypyrrole に  $\text{PF}_6$  をドーブした系が 0

~1 GPa で低温で抵抗が下がり始めており、加圧で若干の抵抗減少も見られるという実験事実を試料提供者者(石黒武彦氏)から得ていた。本研究ではこの物質での8 GPa 程度までの超高压力下の物性を調べ、特性を評価する。その後、ポリアセチレンを始めとする各種母体ポリマーや、ドーパントを選択しそれらの組み合わせた各種の試料を準備し、高压下の物性を評価した。ポリマー超伝導の探索として、抵抗が低温で落ちる傾向のある物質に超高压をかけて物性をみるという戦略で研究を進めた。

以前、石黒らが報告した  $\text{PPyPF}_6$  における低温での抵抗の減少が、さらなる圧力印加によってどのように変化するか、キュービクアンビル加圧装置を用いて8 GPa までの加圧下で電気抵抗率測定を行った。(PPy: polypyrrole、 $\text{PF}_6$  は dopant。)測定は直流4端子法を用い、 $0.7 \times 0.2 \times 0.01 \text{ mm}^3$  程度の大きさの試料へ直径  $20 \mu\text{m}$  の金線をカーボンペーストにより端子付けし、Daphne7373 と共にテフロンカプセルへ封入後、パイロフィライト製ガスケットにセット後、加圧を行った。室温における抵抗率は圧力の印加により抵抗率は減少していくが、6.5 GPa 程度からは増大し始めることが明らかになった。キュービクアンビル装置各圧力下での抵抗率の温度依存性測定によると測定全温度領域で絶縁体的温度依存性を示し、室温から温度の低下とともに抵抗は増大を続ける。石黒らの報告にあったような低温での抵抗率の減少は見られなかった。原因として試料の劣化等が考えられるが、現時点では詳細は不明である。キュービクアンビル装置による静水圧力の加圧では温度依存性における本質的な変化は起きず、 $\text{PPyPF}_6$  の電子状態を金属的にすら変化させることはできなかった。しかし、室温での抵抗率は加圧によって減少しており、何らの影響も及ぼさなかった訳ではなく、導電性ポリマーにおいても結晶性有機導体と同様に、電子状態を圧力によって制御できる可能性は存在すると考えられる。

(2)引き続き、次に山本より提供された試料  $\text{P3HexTh+In}$  について測定を行った(図1)。この物質は最も研究されている  $\pi$  共役ポリマーの一つであり、高配向性の薄膜が容易に得られる。易動度  $4.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  の値が報告されている [Z. Bao, A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, Appl. Phys. Lett. 69, 4108 (1996).].

この試料は、室温での抵抗が  $10^6 \Omega$  程度と非常に大きく、温度依存性測定が困難であったため、ドーピング前の試料へよう素ドーピングを当研究室で試みた。

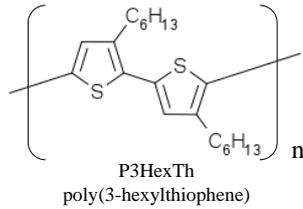


図 1. P3HexTh の構造。

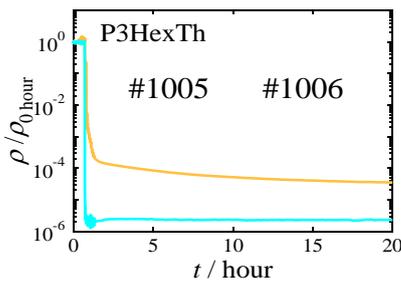


図 2. ヨウ素ドーピング中の抵抗率の経時変化。

図 2 のように、ヨウ素ドーピングによる電気伝導性の増大は著しく、容易に  $10^2 \sim 10^3$  倍となる。

しかし空気中や真空中ではヨウ素は抜ける。ヨウ素の維持に工夫が必要であった。そのために、安定したヨウ素のドーピングを行うため、始めから検討しなおした。ドーピング用の容器としてシュレンクを用いて、ドーピング雰囲気から水蒸気の脱気に注意を払った。

また、ヨウ素のドーピングが安定すること、ドーピング後の試料を圧力容器に移動すること、また圧力容器中での圧力媒体と反応しないことを狙い、ドーピング直後に試料の被覆を試みた。

アクリル塗料 X22 と溶剤 X20 を等量混ぜた溶液被覆に用いた。被覆なしの試料とアクリル被覆を何度か施した試料を空気中に放置し、電気抵抗率の経時変化を比較し、ヨウ素が抜けるのをどのくらい抑えられるかを調べた。種々の条件を試みた結果、ヨウ素が抜ける速さは、最も遅い試料では被覆しない場合と比べて  $1/60$  となることがわかった。これによって、ドーピング終了後に時間の余裕ができ、電気抵抗の温度依存性を測定することが可能になった。

また、被覆なしの試料とアクリル被覆を何度か施した試料を空気中に放置し、電気抵抗率の経時変化を比較し、ヨウ素が抜ける度合

いの抑制度を調べた。試料の条件を色々変えて測定の結果、ヨウ素が抜ける速さは、最も遅い場合では被覆しない場合と比べて  $1/60$  となることがわかった。これによって、ドーピング終了後に時間の余裕ができ、電気抵抗の温度依存性を測定することが可能になった。20 時間のドーピング後、ヨウ素の維持のために、アクリル塗料 X22 と溶剤 X20 を等量混ぜた溶液を溶液が表面張力で膨らんだ所に試料を潜らせて塗布し、乾燥させて被覆した。また、塗布とドーピングを繰り返すなど条件の最適化を行った。その結果、金属的な温度依存性は

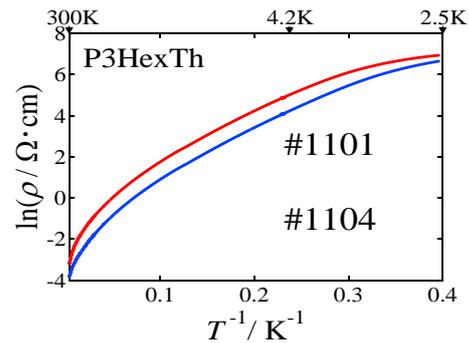


図 3. ヨウ素ドーピングの P3HexTh の電気抵抗率の温度依存性。

得られなかった (図 3)。

(3) ポリマーでの電気伝導特性の探索を試みたなかで、低温での抵抗の低下がなかなか現れてこなかった。次に試みたのは、ひとまず、より結晶性の高い共役性ポリマーの輸送特性を調べ、室温以下の低温電気伝導特性、特に低温での伝導度の向上しそうな新しい物質についての電気伝導特性を研究することとした。元来、ポリマーは結晶に対比される概念であり、結晶的なポリマーというのは、モノマーが周期性よく重合した物質を指す。今回、ポリジアセチレン (PDA) は大阪市立大学の松本章一教授から試料の提供を受け、電気伝導度を測定した。PDA にはいくつかの重合の方法があるなかで、とくに松本教授の試料はトポケミカル重合を採用し、結晶性が抜群によい。これは紫外線や、ガンマ線などの外部刺激により結晶中でモノマー分子の最小限の動きにより重合を進行させ、モノマー結晶と同じ空間群を有するポリマー結晶を得ることができるため、ポリマーの一次構造および高次構造まで制御が可能な重合方法である。ジアセチレンから得られる主鎖骨格に沿って長く伸びた共役鎖を持つ。ポリジアセチレンは側鎖置換基が化学的に選べることから、Little の超伝導モデルに近いともいえる。また、これらの側鎖は、可視部に側鎖特

有の強い吸収を持つことからキャラクターゼーションも容易である。難点は結晶性が良すぎて、ドーピングすら受け付けないことである。この点、有機結晶の TTF-TCNQ, (TMTSF)<sub>2</sub>X, (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X などへのドーピングが難しいことと相通じている。電気伝導度は 0.01 ~ 0.26 S/cm の値を得ている。しかし測定のための接触抵抗がなかなか下がらず 500 ohm ~ 1 kohm 程度で理想的な測定にはならなかった。但し、電気抵抗は室温よりヘリウム温度まで抵抗値が増大するが、半導体的な発散はせず、高々10倍以内であった。これは金属伝導でも半導体伝導でも説明がつかず、ポーラロン効果が効いているのであろうか？これはまだ研究が継続中である。

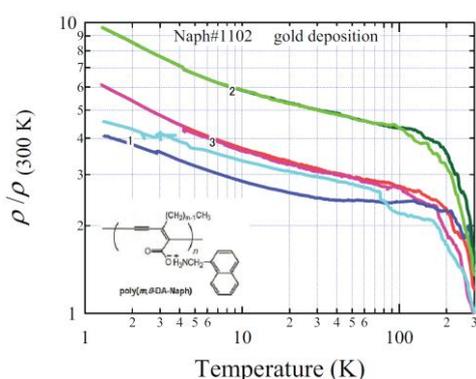


図 4. PDA の電気抵抗の温度依存性の一例。温度下降で半導体的な極端な抵抗発散は見られなかった。

(4) ふたたび、結晶性がよく経時変化によいまた安定な、thiophene 系の物質が入手できたので、これについて調査研究を行った。PEDOT (Poly(3, 4-ethylenedioxythiophene))-PSS (polystyrenesulfonate) である。輸送現象の研究を行った。

この類縁物質 PEDOT (PF<sub>6</sub> doped) は室温以下液体ヘリウム温度まで測定されており、抵抗比 ( $\rho_{1K}/\rho_{300K}$ ) < 3 であり、かつ 10 K 以下金属的伝導を示すものが得られており (A. Aleshin, R. Keibooms, R. Menon, F. Wudl, A. J. Heeger, Phys. Rev. B 56 (1997) 3569)、PEDOT-PSS 自身は常圧でも、低温金属状態は見られていなかったが、試料の安定性があったため、高压効果などは測定することに意味があると考えた。その結果は図 5 に示すように、抵抗比 ( $\rho_{1K}/\rho_{300K}$ ) < 10 であり、抵抗の低温発散は認められなかったが、圧力に対しては全く変化が見られなかった。

最後に。未だ発見されていないポリマー超

伝導であるが、恐らく多くに研究者が高压効果の測定を試みているものと考えられる。今回様々な試料で試行研究を行ったが期間内に良い結果を得るに至らなかった。しかし、後半で試みた PDA および PEDOT は、抵抗比も小さく、もう少し、探求できたらと考えている。ようやく試料の取り扱い方が分かってきたので、困難な研究の緒についたところと考える。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 4 件)

- ① K. Murata Recent Works on Organic Conductors and the Real Physics Assisted by High Quality Pressure, I. F. Schegolev Memorial Conference “Low-Dimensional Metallic and Superconducting Systems” (October 11-16, 2009, Chernogolovka, Russia).
- ② 村田恵三、ほか、HMTSF-TCNQ の压力下、強磁場磁気抵抗、日本物理学会、岡山大学、2010. 3. 20.
- ③ 横川敬一ほか3名と村田恵三、輸送現象測定に向けた圧力媒体 Daphne 混合オイル、グリセリンの静水圧性、大阪府立大学、2010. 9. 26.
- ④ K. Murata, Crucial Role of High Pressure in the Past and Crucial Role of Refined Pressure Nowadays, AIRAPT (Int. Conf on high pressure Science and Technology, Mumbai, 2011. 9. 25-30).

[図書] (計 1 件)

- ① 物性物理学ハンドブック、朝倉書店、ISBN 978-4-254-13103-1 C3042. 村田恵三分筆。2012. 5. 15 発刊、総ページ 692 頁。

[その他]

ホームページ等

<http://matr01.sci.osaka-cu.ac.jp/CHODEN/D0/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

村田 恵三 (MURATA Keizo)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：90291591

##### (2) 研究分担者

該当なし

##### (3) 連携研究者

該当なし