



研究ノート

金属，超電導性高分子 (SN)_x

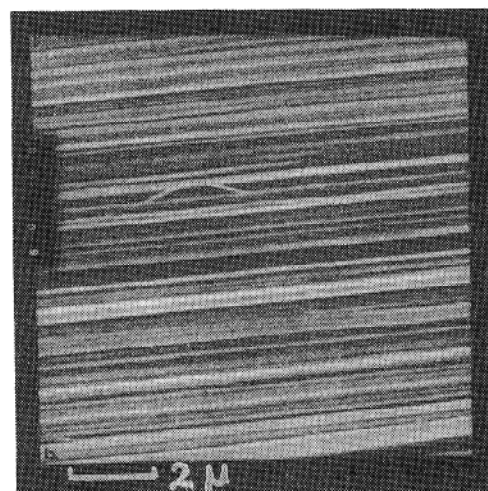
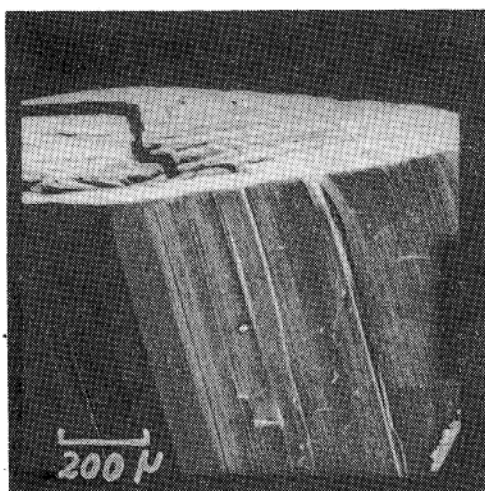
吉野 勝美*・金藤 敬一**・犬石 嘉雄***

室温で超電導を示す物質が出現すれば工学技術上に画期的な変化をもたらすのは必至である。即ち現在超電導現象は超電導送電，各種超電導機器，超電導エレクトロニクス素子として電気工学の分野に於て実用化されつつあるが最大の難点は常に極低温冷媒として液体ヘリウムを必要とすることである。資源の乏しい我国ではヘリウムも又産しない。従来フオノンを媒介とする機構にもとづく超電導の転移温度を上げるのは極めて困難であり，現在の所 Nb₃Ge の約 23°K が最高である。しかるに Little が分極(エキシトンに対応)を媒介とする全く新しいタイプの常温有機超電導物質の可能性を指摘したのをきっかけに，金属性を示す有機物が積極的に追求され詳しく研究され始めた。電荷移動錯体 TTF-TCNQ，白金錯体 K₂Pt(CN)₄Br_{0.30}・3H₂O (KCP と略) 等はその代表であり，室温に於て一次元金属性を示すが温度が下ると低次元物質に特徴のないいわゆるパイエルス転移(例えば TTF-TCNQ では約 54°K で)

を起し低温では絶縁体となり超電導は示さない。(尚 Fröhlich instability, charge density wave と関連して興味は大いにある。)

最近非金属元素，硫黄Sと窒素Nから成る高分子 (SN)_x が常温で金属性を示しかつ 0.3°K 近傍で超電導を示すことが見いだされ非常に注目を集めている。しかしながら (SN)_x の合成過程で爆発の危険性があるという事で，実際に試料を作製したグループは世界的に極めてわずかである。我々は全く安全に高純度 (SN)_x の合成及び単結晶化に成功しその電気的・光学的性質を研究してきた。ここでは，我々の得た結果を中心にこの物質が示す高分子としては特異な性質についてのべる。

試料合成の手順としては，まず一塩化硫黄とアンモニアから S₄N₄ を合成する。次いで S₄N₄ を真空中で昇華させ，加熱した銀触媒を通し S₂N₂ の単結晶を成長させる。しかる後，固相で約1週間の時間をかけて重合せしめ (SN)_x 高分子の単結晶を作成する。得られるものは数

図1. (SN)_x 単結晶の走査電子顕微鏡写真

* 吉野勝美 (Katsumi YOSHINO), 大阪大学, 工学部, 電気工学科, 助教授, 工学博士, 電気工学

** 金藤敬一 (Keiichi KANETO), 大阪大学, 工学部, 電気工学科, 助手, 工学博士, 電気工学

*** 犬石嘉雄 (Yoshio INUIISHI), 大阪大学, 工学部, 電気工学科, 教授, 工学博士, 電気工学

mm角の黄金色の単結晶で極めて細い fiber から成っており容易に劈開する。図1は走査電子顕微鏡写真の例である。

電気伝導度には大きな異方性があり b 軸方向では室温で $2 \times 10^3 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ 以上にもなり垂直方向 (ac面内) ではそれより 1 桁以上小さい。抵抗は図2に示すように温度低下と共に急激に減少し低温域ではほぼ一定になる。これは金属の示す典型的な特性である。但し $\rho = \rho_0 + aT^n$ とした場合、多くの金属では $n \sim 1$ となるが、この (SN)_x では b 軸方向で n は約 2.5 ともなり、この場合は電子-電子散乱 (Umklapp process) を考慮する必要がある。更に低温、約 0.3°K に於て (SN)_x は超電導状態となる。尚純度の良くない試料或いは良い試料でも γ 線照射又は高温で熱処理を行ったものでは図2の曲線(b)のようにある温度で抵抗の極小が観測される。極小より低温測で ρ と $\log T$ は直線関係になる。又帯磁率の温度依存性は図3に示すように高純度のものは金属特有のパウリ磁性を示すが、抵抗極小の現れる試料では Curie-Weiss 則に従うことがわかる。一般にこのような現象は磁性不純物 (Mn 等) を含む金属 (Au, Cu 等) に見られ、この (SN)_x に見られる抵抗の極小は

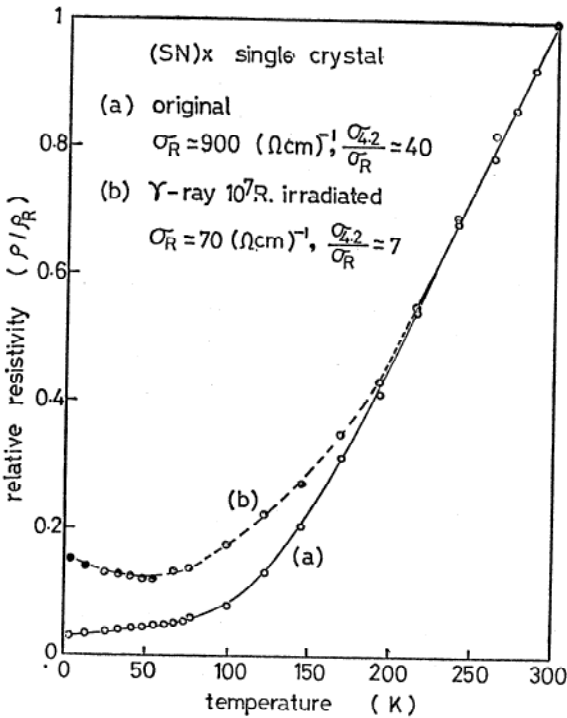


図2 (SN)_x 単結晶の抵抗の温度依存性
ρ_R は 300°K での比抵抗

(SN)_x 内に存在する localized magnetic moment, おそらく切断された SN chain の端に存在するスピンをもった dangling bond の電子等とキャリアの相互作用に起因していると考えられる。

電流 J // b 軸 ⊥ 磁界 H の構成で横磁気抵抗の測定を行った。図4から明らかなように低温 (<4.2°K) では負の磁気抵抗が観測され、高温 (>77°K), 及び低温でも高磁界 (>30 K G)

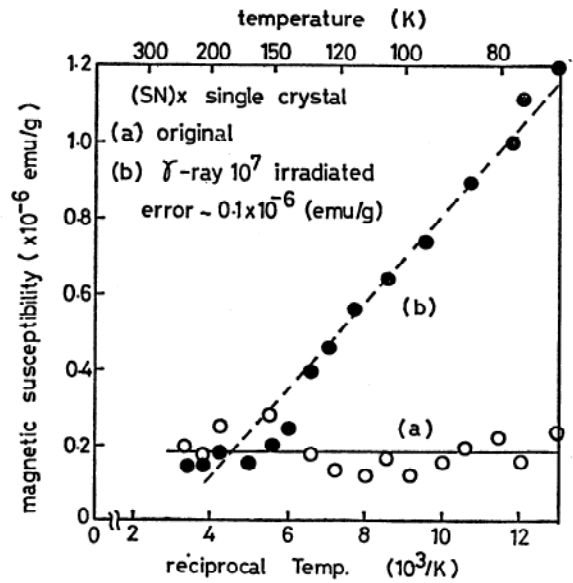


図3. (SN)_x 単結晶の帯磁率の温度依存性

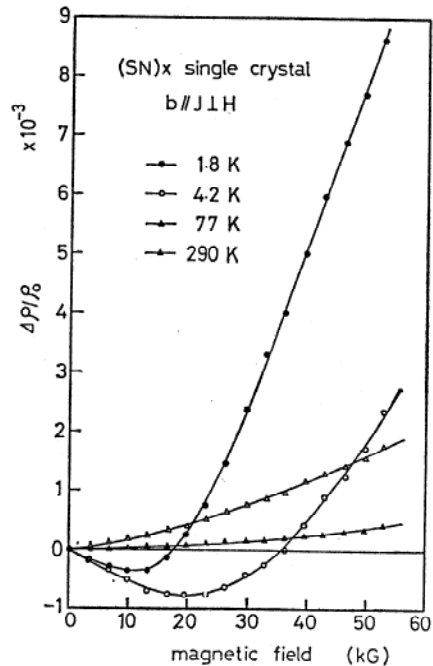


図4. (SN)_x 単結晶の横磁気抵抗の磁場依存性

では正の磁気抵抗が観測される。抵抗極小の顕著な試料は負の磁気抵抗が大きく現れる。負の磁気抵抗の存在も又キャリアと localized magnetic center との相互作用に由来している。正の磁気抵抗は B^2 に比例しその傾数から移動度が評価でき b 軸に平行方向の移動度は 290°K, 77°K, 4.2°K でそれぞれ 130, 1,200, 4,400 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ともなる。磁界を ac 面内で回転すると磁気抵抗は周期的に変化し ac 面内で移動度に約40%の異方性があることがわかった。これは Beyer 等の理論的予測とほぼ一致する。

Hall 効果の測定は非常に微妙で試料により大きなバラツキがあるが、移動度、キャリア

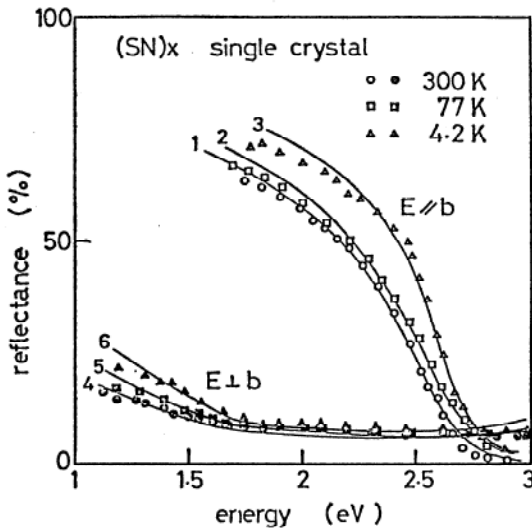


図5. (SN)_x 単結晶の反射スペクトル

密度はほぼ妥当なオーダーにおさまる。尚測定の結果は (SN)_x 中では2種のキャリアの存在の可能性を示唆している。

金属としての特徴は又光反射にも見られる。即ち図5から明らかなように特に b 軸方向に偏光した光に対しては典型的なプラズマ反射スペクトルが得られる。このプラズマ端近傍を簡単な Drude 近似で解析して得たプラズマパラメータを表1にまとめた。尚 σ_{opt} は $\sigma_{\text{opt}} = \omega_p^2 \tau / 4\pi$ なる関係式から求めた光周波数での電導度である。 σ_{opt} と σ_{dc} の特に低温での不一致の原因は色々考えられるが現在の所結論はでない。

更にこの (SN)_x は種々な面白い性質を示す。例えば (SN)_x を Br₂ 等のハライドと接触せしめると反射スペクトルのプラズマ端は大きく red shift し電導度は1桁程度上昇する。しかも比抵抗の温度依存性の指数 n は約1.7と、2以下になり、電子-電子散乱の寄与が減少していることがわかる。

又 (SN)_x を低温基板に蒸着すると電導度の温度依存性は半導体のような活性化型となる(図6)。これはランダムに配向した短い (SN)_x chain 間のポテンシャルバリアーの存在によると考えられる。このことは単結晶で b 軸に垂直方向の電導度が複雑な温度依存性を示すのも同様に fiber 間のポテンシャルにもとづくものであることを示唆する。

表1. 反射スペクトルから決定したバンドパラメータ

	No.	Temp. (K)	ϵ_∞	ω_p ($\times 10^{15} \text{sec}^{-1}$)	τ ($\times 10^{-15} \text{sec}$)	$\frac{n}{m^*/m_e}$ ($\times 10^{22} \text{cm}^{-3}$)	σ_{opt}	σ_{dc}
							($\times 10^9 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	
E // b	1	300	4.4	8.3	1.3	2.2	7.9	1.5
	2	77	4.4	8.5	1.4	2.3	8.9	65
	3	4.2	4.4	8.6	1.9	2.3	16	120
E ⊥ b	4	300	4.2	4.5	0.48	0.63	0.85	0.14
	5	77	4.2	4.9	0.50	0.75	1.1	0.16
	6	4.2	4.2	5.2	0.52	0.85	1.2	0.09

ϵ_∞ : residual dielectric constant at high frequency
 ω_p : plasma frequency, τ : scattering time
 n : electron density,
 m_e : free electron mass, m^* : effective mass.

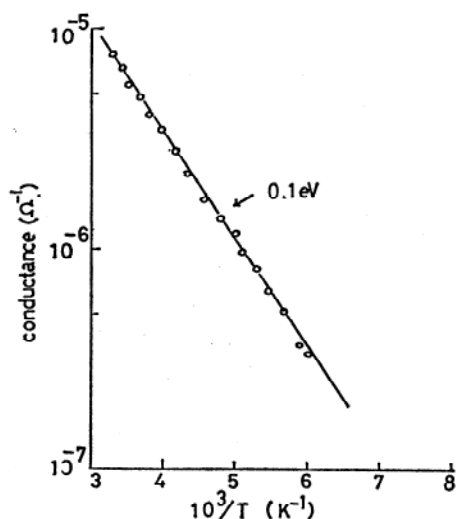


図6. 低温基板 (100°K) に蒸着した (SN)_x 薄膜の電導度の温度依存性

このような高分子としては特異な電気的性質を示す (SN)_x のエネルギーバンド構造の理論計算は10件以上と非常に多いが大別すると東大理, 上村氏等を中心とするグループの準一次元型の overlapping band とIBM のグループの言う3次元半金属型の2つのタイプに分類される。現在の所いずれのモデルが妥当なのか結論は出ていないが, いずれにしても TTF-TCNQ, KCP 等と違って (SN)_x では chain 間の相互作用がかなり強く, 一次元金属に特徴的なパイエルズ転移がおさえられ, 極低温迄金属性が維持され超電導も実現したものと考えられる。

(SN)_x chain 間に何かを挿入して chain 間距離を広げ chain 間相互作用を弱めたときどのような現象が起きるのか興味深い。我々も現在バンド構造を実験的に明らかにすべく, トンネル分光, thermoreflectance, X線蛍光スペクトル等の測定を行っている。

以上最近我々が行って来た (SN)_x に関する研究の一端を述べ (SN)_x が確かに金属性を, また極低温では超電導性を示すことを説明して来たが, 勿論 (SN)_x 自体は初めに述べた常温超電導体とはならない。しかしこれらの基礎的研究を通し, 有機物質或いは高分子が金属性, 超電導性を示すメカニズムを明らかにし, これを足がかりに新しい更に転移温度の高い高分子, 有機超電導体を実現する指針を得ていくという意味に於て極めて重要なステップを踏み出したことになると考えている。更に今後は我々のような電気, 更に物理, 化学等の分野の専門家が互に専門の壁をとり払って協力して研究を押し進めていく姿勢が必要であろう。とりわけ最も重要な新物質の合成という段階では化学者に主導的な立場でやってもらわなければならない。

尚本稿では全く触れなかったが, 生体の中では各種の核酸, 酵素等で実際, 室温に於て超電導が実現していると考えている人達もいることを付記しておく。