

基礎編 -導電性高分子の基礎的な理論-

(首都大学東京 大学院理工学研究科) 溝口 憲治

電話 0426-77-2508 FAX 0426-77-2483

本講演の題目を「伝導機構」としていたが、「導電性高分子の基礎的な理論」とする方が御依頼内容に近いことから、変更をさせて頂いた。内容は、導電性高分子の電子状態を考える上で最も基礎となる「結晶中における電子状態」の解説を主テーマとしたい。導電性高分子のひとつの特徴は、電子状態が強い1次元的な異方性を持っていることにある。この特徴は、白川英樹先生がポリアセチレン膜を合成した際に期待した「初めての π 電子金属」が実現しなかった一因と考えられる。本講演では、以下の項目に従って1次元的な電子系に特徴的に現れる種々の電子状態の解説を進めて行く。

- 1) 固体中の電子の最も大切な性質である「**電子の波としての性質**」
- 2) その結果として生ずる「**エネルギーギャップ E_g** 」の存在と
- 3) 1次元系ゆえの「**電荷密度波 (CDW)**」と呼ばれる絶縁相
- 4) そのCDW状態に「**電荷担体のドーピング**」をすると現れるソリトン、ポーラロン、そして金属的な電気伝導度
- 5) 最後に、実験結果の定量的理解に必要な「**電子相関の効果**」

なお、数式の利用は最小限とし、直感的な描像を伝える内容にしたい。

1) 「電子の波としての性質」

電子が粒子であると同時に「物質波」と呼ばれる波の性質を示す実験事実は、物理学者が量子力学を考え出す重要な切っ掛けを与えた。波であれば、空間の1点に質量が集中した粒子とは異なり、一様な媒質中全体に様に広がって存在し、物質中の電子の性質を理解する上で不可欠な「**干渉性**」を示す。光や水面の波などを図1に示す2重スリットに照射する場合を考えよう。2つのスリットを同時に通過した波面は、それぞれのスリットからスクリーンに向かって球面波として広がる際に互いに干渉する。スクリーン上の一点とスリット間の距離の差が波の波長 λ の整数倍の時には強め合い、 $\lambda/2$ の奇数倍だと打消し合う。

日立中研の外村氏は、ほぼ同じ条件の実験を電子顕微鏡の電子線を使って行った。図2に示すように、スクリーン上で観測された電子はそれぞれ白い点として異なる位置に記録されるが、十分時間が経過（上から下へ）すると、光の波の干渉パターンとまさに同じ分布を示す。この

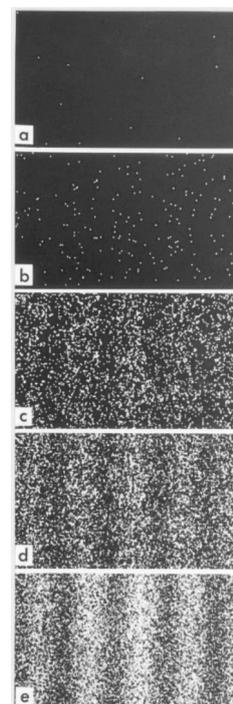
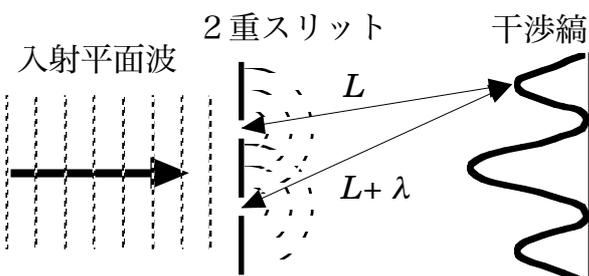


図2:日立中央研究所の外村彰氏による電子(波)の干渉縞実験。上から下に時間の経過を表す。

図1: 2重スリットによる波の干渉実験 (ヤングの実験) の模式図。2つのスリットからの距離の差が波長 λ の時、波は強め合う。



結果は、各点で粒子として観測される確率が、2つのスリットを通過後、検出されるまでの間に起こる「電子波」の干渉によって決定される、としてしか理解できない（何故そうなのかは神のみぞ知る）。量子力学で有名な不確定性原理 $\Delta p \cdot \Delta x = h/2\pi$ (h : プランク定数) も、この様な物質の波としての性質から必然的に要請される。図2の結果を理解するには、電子顕微鏡内の電子は常に一定の波長 $\lambda = h/p$ を持ち ($\Delta p \approx 0$)、空間的に広がった ($\Delta x \approx \infty$) 干渉性を持つ平面波でなければならない。 $\Delta p \approx 0$ の条件は、一定の電圧で加速する電子顕微鏡では常に成り立つと考えて良い。 Δp が大きい場合は電子毎に波長が揺らぐため、各電子波を重畳させると平面波にはならず、また、干渉縞は互いに打ち消し合ってしまう。一方、スクリーン上で電子が粒子として観測される事実は、その位置にだけ局在した電子波の塊 ($\Delta x \approx 0$) を見ていると考えられる。その様な小さな波の塊は、波長 (或いは $\lambda = h/p$ から運動量 p) が広範囲に分布した、数多くの平面波の重ね合わせによって実現できる。それは、 δ 関数 (幅0、高さ ∞ 、面積1のパルス) のフーリエ分解成分を思い起こせば容易に理解されよう。これは、まさに位置と運動量の不確定性の要請、 $\Delta x \approx 0$ と $\Delta p \approx \infty$ に対応している。即ち、図2に代表される様に、電子をはじめとした粒子の存在確率が波の性質を持っている、という認めざるを得ない実験事実が不確定性原理を生み出している。

最後に、物質の中の電子はこの様な (存在確率の) 波だという理解が、現在のシリコンやガリウムヒ素を用いた固体エレクトロニクスの繁栄を支えている点を強調したい。

2) 「エネルギーギャップ E_g 」

物質中には、絶縁体或いは金属という電気の流れやすさとは無関係に、少なくとも 10^{21} 乃至 10^{22} 個の電子が存在する。しかし、超伝導を別にしても、物質に依存して電気伝導度は 10^{30} 倍も変化する事が知られている。この様な広範にわたる電氣的性質を理解するには、電子の波動性からくる「エネルギーバンド」や「エネルギーギャップ」の概念無しには不可能と言って良い。そこで、エネルギーギャップが現れる原因を、波としての電子の考え方で理解して見よう。

自由電子モデル：最初に物質中の電子波を平面波としよう。色々な波長を持つ電子のエネルギーは、運動エネルギー $E = mv^2/2 = p^2/2m$ と物質波の関係式 $\lambda = h/p$ から、波長が短くなるにつれて $E = h^2/2m\lambda^2$ に従ってエネルギー準位が上昇していく。図3に、波長の代わりに、その逆数に比例する「波数」 k に対して電子波のエネルギーを表した。電子はスピン $1/2$ を持つフェルミ粒子なので、2つの電子が同時に同じ状態にはなれない、と言うパウリの排他律に従うため、下から順番に電子が詰まっていく。物質に含まれる価電子 N 個を詰めた時の最大の波数をフェルミ波数 k_F 、エネルギーをフェルミエネルギー E_F と呼ぶ。一つのエネルギー準位には、スピンが \uparrow と \downarrow の2つの電子が入る。このモデルでは E_F 以上の準位が占有されていないため、電流に比例する全電子の平均運動量 $\langle p \rangle = \hbar \langle k \rangle$ ($\hbar = h/2\pi$) の方向や大きさが、外部から加えた電場に応じて変化する。即ち、オームの法則が成り立つ金属のみを表しており、絶縁体や半導体を理解する事は出来ない。

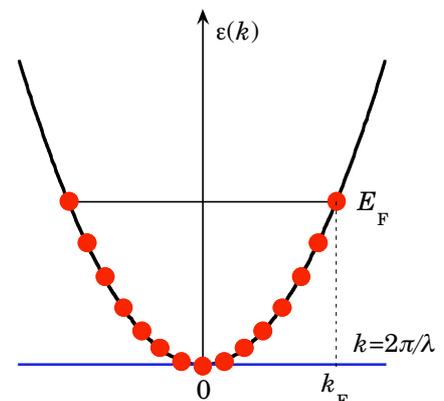


図3：自由電子のエネルギーと波数 k との関係。

バンドモデル：より現実的なモデルとしてエネルギーバンドモデルを考えよう。自由電子モデルでは無視していた、間隔 a で並ぶ格子イオンの周期的なポテンシャルを取り入れる。電子波の波長 λ が格子間隔 a より十分に長い時には格子ポテンシャルの影響は現れず、 $\lambda=2a$ に近づくと急激に影響が現れる。その理由は、間隔 a で並ぶ無数の格子イオンによる電子波の僅かな散乱が、 $\lambda=2a$ では互いに強め合うように干渉するためである。その結果、 $k=2\pi/\lambda=\pi/a$ (この波数をブリルアン・ゾーン境界と呼ぶ) の電子波は、格子イオンに向かう波とそこで反射する波が図4のような2種類の定在波を形成する。格子ポテンシャルが無い自由電子モデルでは、電子の存在確率は場所によらず一定で、2つの定在波のエネルギーの平均値になる。しかし、格子ポテンシャルは、図4の様に2つの定在波のエネルギー間にエネルギーギャップ E_g を出現させる。その結果、電気伝導を担う荷電子バンドが完全に満ちた場合、電子が上の伝導バンドにエネルギーギャップを超えて励起されない限り、外部電場を加えてもバンド内の電子の平均運動量は常にゼロであり、正味の電流が全く流れないバンド絶縁体になる。

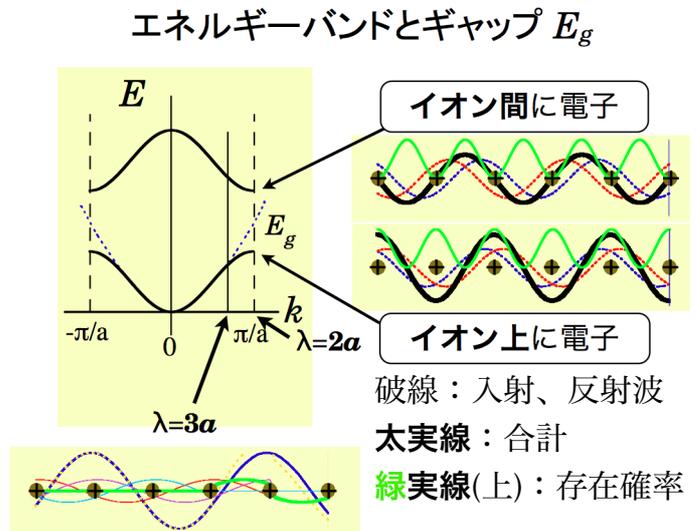


図4： $\lambda=2a$ の2種類の定在波とエネルギーギャップ。上：位相反転散乱、イオン間に存在確率のピーク、下：同相散乱、イオン上に存在確率のピーク。クーロン引力は電子-イオン間距離に近い下の場合が大きく、系のエネルギーが低い。 $\lambda=3a$ の場合、隣り合う3つのイオンからの3つの反射波の和(緑)は完全に打消し合う。バンドはN個の状態から成る。

3) 「電荷密度波 (CDW)」

炭素あたり1つの π 電子を持つポリアセチレンのエネルギーバンドは、N個の電子をスピンの向きを含めて2個ずつ入れていくと、丁度半分の $k_F=\pi/2a$ まで占有された金属的な half-filled バンドになる。しかし、実際にはエネルギーギャップを持ち、2重結合と1重結合を交互に繰り返す結合交代構造を持つ(図6左)。その原因の1つは、1次元的な電子系に特徴的に現れるパイエルス不安定性にある。図4において、格子間隔 a の代わりに何らかの原因で、図5の様に格子間隔が**2倍**の $2a$ になった場合を考える。前章と同様に考えると、 $\lambda=4a$ の電子波は**2倍**周期の格子ポテンシャルによる散乱で定在波になり、フェルミ波数 $k_F=\pi/2a$ に新たなエネルギーギャップが開く。 π 電子が占有している $k \leq k_F$ の領域は図4の下側のバンドなのでエネルギーが下がる。この下がりが、2倍周期化に伴う格子エネルギーの増加より大きければ、図5(右)の様に自発的に炭素原子の2重結合化が起こり、電子と格子を加えた全系のエネルギーが下がると期待される。これをパイエルス転移と呼び、金属相から、電荷密度が $2a$ 毎に集まった電荷密度波 (CDW) 絶縁相に転移する原因になる。スピンの配列が反強磁性的に揃っても E_g が開き、スピン密度波 (SDW) 相になる。

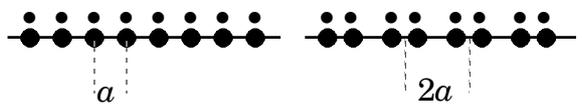


図5：格子の2倍周期化。点は π 電子。

4) 「電荷担体のドーピング」

高い1次元性を持つ導電性高分子は、パイエルス不安定性により電荷密度波ギャップをもつ半導体である事が多い。そこで、導電性を付与する目的で電荷担体のドーピングが行われる。方法としては、光励起、化学ドーピング、FETによる電界ドーピング等の種々の方法が用いられる。これらのドーピングによって、エネルギーギャップの下側に位置する価電子バンドから電子を引き抜いてホールを注入したり、或いは、空の伝導バンドに電子を注入する。化学ドーピングの場合は、ヨウ素等の電子受容体やアルカリ金属等の電子供与体を用いる。導電性高分子に一般的な絶縁相を元に、ドーピングによって出現する物理を考えよう。1次元鎖を持つ高分子は、一般的に電子系と格子系との相互作用が強く、3次元のシリコン結晶とは異なり、単純に正孔や伝導電子とはならず、広範な格子歪みを伴ったソリトンやポーラロン状態が実現する。

縮退系：ポリアセチレンに代表される様な対称な構造を持ち、結合交代の入れ替えに対して同じエネルギーを持つ系を縮退系という。この場合、結合交代を入れ替えたA、B両相を結び付けるソリトンと呼ばれる結合欠陥が安定に存在できる。図6(左)にトランス型ポリアセチレンの中性ソリトンの構造を示す。炭素が4つの電子を持つので電氣的に中性である。また、A、B両相のエネルギーが等しいため、系のエネルギーはソリトンの位置には依存せず、自由に拡散運動ができる。中性ソリトンに電子受容体を加えると、電子が引き抜かれて正荷電ソリトンが、また、電子供与体により負荷電ソリトンが生成される。図6に示す様に、それらは特徴的な電荷とスピンの関係を持つ。外部電場で力を加えて荷電ソリトンを動かす事が可能であるが、ドーパントのクーロン引力を遮蔽するには、ある程度のドーパント濃度が必要になる。

非縮退系：ポリパラフェニレンの例を図6に示す。この系では結合交代を入れ替えると、ベンゾノイド構造(A相)からキノイド構造(B相)に変わるため、両相のエネルギーは等しくない(非縮退系)。従って、

2重結合から電子を引き抜くと、結合交代の組み替えによるB相への変換にその差分のエネルギーが必要になるため、図6(右)の様に限られた領域にのみB相を持つポーラロンとなる。

高濃度ドーピングはソリトンやバイポーラロンのバンド形成を促すが、実験的には金属的なパウリ磁化率が観測され、電子相関効果が重要と考えられる。

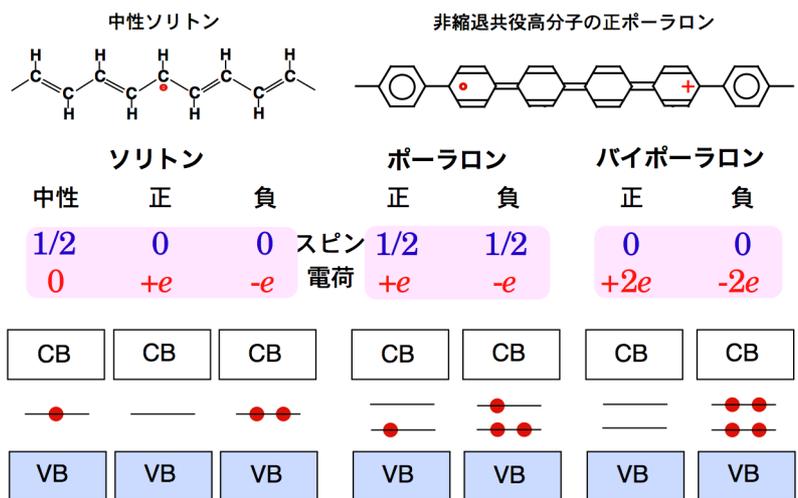


図6：ソリトン、ポーラロン、バイポーラロンのスピンと電荷、及び模式的なエネルギー準位。

5) 「電子相関の効果」

炭素上のπ電子が1つのみでも、π電子の隣接炭素間の移動により、1つの炭素上の2つのπ電子間クーロン反撥を無視できない。その電気伝導などへの影響を電子相関効果と呼び、高濃度の金属的振る舞いを理解するために最近の理論で取り入れられている。