高分子の導電率の 周波数スペクトル

田辺 義一／伊藤 耕三

Yoshikazu Tanabe／Kohzo Ito, 通商産業省工業技術院 繊維高分子材料研究所

1. はじめに

導電性高分子の研究はこの10年あまりの間に爆発的に進展し、特に金属をめざした導電率の向上のため種々の高分子が合成されてきた¹⁾。またその導電機構の解明に関しては分子鎖内の導電機構についてトランスポリアセチレン(PA)鎖中のソリトン、ポリピロール(PPy)・ポリチオフェン(PT)等の鎖中のポーラロン・バイポーラロンの存在が指摘され、各種の実験事実が説明されてきた。しかしこれらの荷電キャリアの分子鎖内および鎖間の動きについての描像はそれほどはっきりとはしていない。これらの機構を解明するには可視光・赤外・遠赤外吸収とともにマイクロ波から直流の領域における導電率を測定する必要がある。ここでは複素導電率の説明、高周波から低周波にわたる広い領域での測定結果、そして導電性高分子の導電機構解明の状況を概観する。

2. 複素導電率 $\sigma^*(\omega)$ とは

導電率を電子・イオン等の荷電粒子(あるいはこれらを保持した運動単位)の運動によるエネルギー散逸を表わす量と考える。荷電粒子の種類によりその運動

カット写真=(上)ドープされた高延伸性PAに電圧、(下)を入力したときの電流出力

AC Conductivity of Conductive Polymers

速度が広く分布しているため、周波数に依存した種々のエネルギー散逸メカニズムが存在する。

観測方法や周波数域によりエネルギー散逸を表わすさまざまな物理量が用いられる。低周波域では複素誘電率 $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$ (ω は角周波数) が通常使用され、複素導電率は $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = i\omega\epsilon_0\epsilon^*(\omega)$ (ϵ_0 は真空の誘電率) で与えられる。光吸収の場合、電場を $E = E_0 \exp[-i(kr - \omega t)]$ と表わしたとき(t は時間)、波数ベクトルの絶対値 $|k| = 2\pi n^*/\lambda = \epsilon n^*/c$ (λ は波長, c は光速) に対して複素屈折率 $n^*(\omega) = n(\omega) - i\kappa(\omega)$ が定義される。 $n(\omega)$ は屈折率, $\kappa(\omega)$ は消光係数である。 $n^*(\omega)^2 = \epsilon^*(\omega)$ であり, $\epsilon'(\omega) = n^2(\omega) - \kappa^2(\omega)$, $\epsilon''(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega)$ である。電場 E ではなく光の強度 $I = |E|^2$ の減衰を表わす光吸収係数 $\alpha(\omega) = -dI/dx$ (x は光の進行方向の距離) は $\alpha(\omega) = 4\pi\kappa(\omega)/\lambda = \omega\epsilon''(\omega)/cn(\omega)$ で与えられる。したがって光吸収係数も導電率と関係し, $\alpha(\omega) = \sigma''(\omega)/c\epsilon_0 n(\omega)$ である。 $n(\omega)$ があまり変化しない領域では $\alpha(\omega) \sim \sigma''(\omega)$ となる。直流から光吸収の領域まで同一の試料で全領域を測定した例はないが、PA を例に各領域で測定された交流導電率 $\sigma'(\omega)$ の結果をつなぎ合わせてみると図1のようになる。可視光・赤外・遠赤外吸収および1 MHz から直流までの領域では報告例も多いが $10^7 \sim 10^{12}$ Hz の領域では測定例が極めて少ない。

田辺義一 通商産業省工業技術院 繊維高分子材料研究所 (305 つくば市東1-1-4) 室長, 工博 (写真左)

1967年東大工学部物理工学科卒, 1972年東大大学院工学系研究科博士課程修了。1973年繊維高研入所, 1977~79年西独マインツ大物理化学研究所各員研究員。専門は高分子の構造と電気・電子物性。〈趣味〉日本古代史の推理

伊藤耕三 同上・研究員, 工博 (写真右)

1981年東大工学部物理工学科卒, 1986年東大大学院工学系研究科博士課程修了。1986年繊維高研入所, 現在に至る。専門分野は導電性高分子あるいは高分子電解質水溶液の電気物性。〈趣味〉目下のところ育児

図 1 わずかにドーピングした状態の PA の交流導電率の模式図

3. 導電性高分子の交流導電率

3-1. 可視・赤外吸収領域 (10^{12} — 10^{15} Hz)

この領域には導電性高分子鎖に特有の電子構造（ポーラロン・バイポーラロンおよびソリトン）に対応した吸収が現われる。PA の場合基底状態が縮退しているためバンドギャップの半分に相当する位置に一つの吸収が観測される。一方 PPy, PT 類等ではキノイド構造とベンゼノイド構造の基底状態は縮退せずバンドギャップ中に 2 つのエネルギー準位が出現し、スピンの状態によりポーラロンあるいはバイポーラロン構造となる。ここで光吸収の測定だけからポーラロン・バイポーラロンの存在を確かめるには注意を要する²⁾。ポリパラフェニレンサルファイド (PPS) の場合、光吸収には吸収端より低エネルギー側に 2 つの吸収バンドが観測されバイポーラロン状態のように見えるが、スピン濃度はドーパント量とともに単調に増大する。すなわち光吸収の結果だけからバイポーラロンと結論づけることはできない。PPS の光吸収スペクトルはモノマー構造に近いジパラトリルサルファイドと同じであり、イオウ原子上のカチオンの存在によると説明されている³⁾。

3-2. マイクロ波領域 (10^9 — 10^{12} Hz)

Roth らは旧白川法による PA についてこの領域の実験を試み、50—100 GHz の領域に $\sigma(\omega)$ の極小が存在すると報告している⁴⁾。これは 50 GHz 以下の領域に金属と同じ自由な荷電キャリアが存在するための寄与があり (Drude モデル, 図 1 参照), 50 GHz 以上にフォノンの媒介によるホッピングの寄与があるためと

考えられている。

3-3. 低周波域 (DC— 10^9 Hz)

この領域のうち DC— 10^6 Hz はドーピングの低い状態の場合、通常の誘電測定の方法が使える。 10^6 — 10^9 Hz では UHF・VHF 帯域の反射あるいは透過測定により行う。Epstein らは PA について 10^6 Hz 以下の領域の実験を精力的に行ったが⁵⁾、彼らの結果は $\sigma'(\omega)$ のみであり $\sigma''(\omega)$ または $\epsilon'(\omega)$ が報告されていない。

伊藤らは旧白川法による PA (S-PA) と高温熱処理触媒を用いて無溶媒法で合成された PA (hs-PA)⁶⁾ との導電機構を比較するため、未ドーブ・低ドーブの試料について多周波同時測定により

$\sigma'(\omega)$ と $\epsilon'(\omega)$ を測定した⁷⁾。ここで最も留意すべきは電極と試料の接触である。hs-PA の場合には次第で述べるように低周波・低電場で大きな非線形性が観測されるため特に細心の注意が必要である。試料に金電極を真空蒸着した後金箔を圧着し、その金箔とリード線を導電ペーストでつなぐ方法が用いられた。導電ペーストが電極から試料に侵入するのを防ぐためである。

図 1 に示すように低周波域では分子間のホッピング機構が中心となり、 $\sigma'(\omega)$ は周波数とともに単調に増加する。通常の誘電緩和では $\omega \rightarrow 0$ のとき $\epsilon''(\omega) \rightarrow 0$ となり直流導電率を示す機構は含まれない。そのため $\epsilon''(\omega) \rightarrow \epsilon''(\omega) + \sigma_{DC}/\omega\epsilon_0$ なるおきかえをして直流導電率 σ_{DC} を導入することが行われる⁸⁾。しかしこの方法は、直流導電率に寄与する機構が交流導電率に寄与しない場合には妥当であるが、両者が同じ機構から生じる場合は不都合である。ランダムな系では周波数に応じて運動の距離の異なる荷電の種々の動きが存在するため、有限の $\omega (\neq 0)$ における $\sigma'(\omega)$ は $\sigma_{DC} = \sigma'(0)$ より大きくなる。 σ_{DC} に寄与するのは電極間距離よりも長い相関をもつ荷電キャリアの運動である。そこで複素誘電率に寄与する機構として通常の誘電緩和 $\epsilon^*_{DR}(\omega)$ と比較的長距離にわたる伝導機構に関係した導電緩和 $\epsilon^*_{CR}(\omega)$ の 2 つを区別して考え $\epsilon^*(\omega) = \epsilon^*_{DR}(\omega) + \epsilon^*_{CR}(\omega)$ とする⁹⁾。 $\epsilon^*_{DR}(\omega)$ については $\omega \rightarrow 0$ で $\epsilon''_{DR}(\omega) \rightarrow 0$ であり、 $\epsilon^*_{CR}(\omega)$ については $\omega \rightarrow 0$ で $\epsilon''_{CR}(\omega) \rightarrow \sigma_{DC}/\omega\epsilon_0$ と特徴づけられる。 $\epsilon^*_{DR}(\omega)$ に寄与するのは原子のオーダーの狭い範囲に束縛された電子などの荷電キャリアの分布の変化 (電子分極あるいは

図2 誘電緩和 (a) および導電緩和 (b) の等価回路

イオン分極)と固有の双極子の配向分布の変化(配向分極)によるものである。荷電キャリアの長距離にわたる(電極間距離程度の)運動に関する導電機構を議論するには $\epsilon^*_{cr}(\omega)$ を考えればよい。乱れた系においては荷電キャリアはホッピングの障壁の高さおよびホッピングの距離について分布をもつ。障壁が低い場合ホッピングの確率は高く荷電キャリアは順調に跳躍していくが、障壁の高い所へくるとホッピングの確率は低くなり障壁直前でのキャリアの集積が生じる。すなわちホッピングの待ち時間およびその分布が重要な因子になる。待ち時間が長い試料ほど導電率は小さい。

図2に誘電緩和および導電緩和の等価回路を示す。図中(a)の σ_{DC} の部分をもより詳細なモデルで表わしたものが導電緩和(b)である。導電緩和の場合電気弾性率 $M^*(\omega)=1/\epsilon^*(\omega)$ を用いると便利である¹⁰⁾。緩和時間 τ の分布関数 $g(\tau)$ を用いると $M^*(\omega)=M_s \int_0^\infty i\omega\tau g(\tau)/(1+i\omega\tau)d\tau$ であり、緩和関数(または減衰関数)は $\phi(t)=\int_0^\infty \exp(-t/\tau)g(\tau)d\tau$ で与えられる。Drudeのモデルの場合 $\sigma_{DC}=ne^2\tau/m$ (n, e, m はそれぞれキャリアの数、電荷、質量)であり、 σ_{DC} はキャリアが散乱されずに走っている平均時間 τ に比例するが、導電緩和では $\sigma_{DC}=\epsilon_0/M_s\langle\tau\rangle$ 、 $\langle\tau\rangle=\int_0^\infty \tau g(\tau)d\tau$ となり $\langle\tau\rangle$ が大きいほど σ_{DC} は小さくなる。ここで $\langle\tau\rangle$ はホッピングを生ずるまでの平均待ち時間を表わしている。導電機構を考える上で $g(\tau)$ がどのような分布をもち、 τ がどのような温度依存性をもつかが重要である。 $g(\tau)$ または $\phi(t)$ の形については誘電緩和で用いられた関数形(Cole-Cole, Cole-Davidson, Havriliak-Negami, Williams-Watts)について議論が行われ、PAについては $d\phi/dt$ が $t^{-1+\alpha}$ に比例するCole-DavidsonもしくはWilliams-

Watts型のものが実験とよく合う⁷⁾。もちろん誘電緩和の場合は遅延スペクトル $L(\tau)$ であり、導電緩和の場合上述のように緩和スペクトル $H(\tau)=\tau g(\tau)$ で記述されていて物理的には別のものであるが、その分布関数の形についてはあまり差がないということであろう。減衰関数 $\phi(t)$ が $t^{-\alpha}$ あるいは $\exp[-(t/\tau)^\alpha]$ の依存性をもつことはCTRW(Continuous Time Random Walk)モデル等で説明されている^{9),11),12)}。ただし待ち時間の分布を表わす関数 $\phi(t)$ が $t^{-1-\alpha}$ の依存性をもつことが重要で、その導出についてもいくつかの報告がある^{12),13)}。

上述の導電緩和モデルでは直流導電率と交流導電率が強い相関をもつことを重視している。Mottのvariable range hopping¹⁴⁾やKivelsonのphonon-assisted intersoliton electron hopping¹⁵⁾等は直流導電率と交流導電率を別々に計算したものである。一方、直流と交流導電率を統一的に議論したものにOdagakiら¹⁶⁾やSummerfieldら¹⁷⁾の理論がある。実験的にはhs-PAの場合直流導電率による換算則が成り立つことから⁷⁾(図3参照)、直流と交流導電率との間に強い相関があることがわかる。また図3は測定温度・周波数領域において τ の分布関数が一定の形をもっていることを示している。一方、S-PAについては直流と交流導電率の間に相関は見られるものの図3のような換算則は成り立たない。すなわち分布関数の形は温度依存性を持つ。

直流導電率あるいは $\langle\tau\rangle$ の温度変化は導電機構の詳細な検討に不可欠である。Mott型 $\sigma_{DC}\propto \exp[-(T_0/T)^\gamma]$ 、Kivelson型 $\sigma_{DC}\propto T^n$ 、Sheng¹⁸⁾型 $\sigma_{DC}\propto \exp[-T_1/(T+T_0)]$ 等が提唱されているが、測定範囲が狭いと区別をつけることが難しい。つまり σ_{DC} の温度依存性から機構を特定することは困難である。今後の実験的な研究の進展がまたれる。

4. 非線形性

通常の高分子の場合 $10^5 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度の電場から非線形性が観測されるが、PT類、PPy、およびhs-PAの未延伸および延伸試料の垂直方向(分子間伝導に対応)の低ドーブ試料については $10^2 \text{ V}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度の非常に低い電場から非線形性が観測される¹⁹⁾。これらは分子内に比べて分子間導電機構が大きな非線形性を示すためであり、トンネル効果等の影響と考えられる。パワースペクトルをみると通常3次の高調波が大きく現われる。また低温ほど非線形性が大きい。詳細な機構は今後の課題であるが、これは導電機構そのものと深く関係していると考えられる。

図 3 わずかにドーブした hs-PA の交流導電率

5. おわりに

導電性高分子の周波数スペクトルについて概観したが、分子鎖間の導電機構についてマイクロ波領域をはじめとして全体に実験が不足している感否めない。赤外・遠赤外の吸収もドーピングとともにその吸収のベースラインが大きく増大するため、この領域にも何らかの導電機構が隠されていることは明らかである。このように可視光域から直流に至る広い領域の複素導電率が精度よく測定されてはじめてその導電機構が明らかになるものと考えられる。いっそうの実験的そしてその結果に裏打ちされた理論の進展が望まれる。

文 献

- 1) 高分子, **37**(7) (1988), 導電性高分子特集号
- 2) J.L. Brédas, J.C. Scott, K. Yakushi, G.B. Street: *Phys. Rev.*, **B30**, 1023 (1984); J.C. Scott, P. Pfluger, M.T. Krounbi, G.B. Street: *Phys. Rev.*, **B28**, 2140 (1983); K. Kaneto, S. Hayashi, S. Ura, K. Yoshino: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, 1146 (1985)
- 3) H. Shimizu, H. Kanetsuna, Y. Tanabe: *Polymer J.*, **19**, 915 (1987); Y. Tanabe, H. Shimizu: Preprint of ANTEC '90 (SPE) (1990)
- 4) S. Roth, H. Bleier: *Adv. Phys.*, **36**, 385 (1987); L. Genzel, F. Kremer, A. Poglitsch, G. Bechtold, K. Menke, S. Roth: *Phys. Rev.*, **B29**, 4595 (1984)
- 5) A.J. Epstein: *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, (1986) vol. 2, p.1041
- 6) K. Akagi, M. Suezaki, H. Shirakawa, H. Kyotani, M. Shimomura, Y. Tanabe: *Synth. Met.*, **28**, D1 (1989)
- 7) K. Ito, Y. Tanabe, K. Akagi, T. Kasai, H. Shirakawa: *Rep. Prog. Polymer Phys. Japan*, **33** (1990) 印刷中; K. Ito, Y. Tanabe: to be published
- 8) 岡 小天, 中田 修: 固体誘電体論, 岩波書店 (1960) p. 88
- 9) K.L. Ngai, R.W. Rendell: 文献5) p. 967
- 10) F.S. Howell, R.A. Bose, P.B. Macedo, C.T. Moynihan: *J. Phys. Chem.*, **78**, 639 (1974)
- 11) M.F. Shlesinger, E.W. Montroll: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **81**, 1280 (1984)
- 12) H. Scher, E.W. Montroll: *Phys. Rev.*, **B12**, 2455 (1975)
- 13) K.L. Ngai: *Com. Solid State Phys.*, **9**, 127 (1979); M. Tachiya: *Radiat. Phys. Chem.*, **17**, 447 (1981)
- 14) N.F. Mott, E.A. Davis: *Electronic Processes in Noncrystalline Materials*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford (1979) p. 32
- 15) S. Kivelson: *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 1344 (1981); *Phys. Rev.*, **B25**, 3798 (1982)
- 16) T. Odagaki, M. Lax: *Phys. Rev.*, **B24**, 5284 (1981)
- 17) S. Summerfield, P.N. Butcher: *J. Phys.*, **C15**, 7003 (1982)
- 18) P. Sheng: *Phys. Rev.*, **B21**, 2180 (1980)
- 19) K. Ito, Y. Tanabe, M. Sato, K. Kaeriyama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, L989 (1988); K. Ito, Y. Tanabe, K. Akagi, M. Suezaki, T. Kasai, H. Shirakawa: *Rep. Prog. Polymer Phys. Jpn.*, **32**, 337 (1989); H. Tanaka, Y. Hirai, T. Hayashi, T. Nishi: *Polymer Preprints, Jpn.*, **37**, 3402 (1988)