OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	超伝導高分子(SN)x
Author(s)	金藤, 敬一
Citation	大阪大学低温センターだより. 1979, 27, p. 14-16
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/4858
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

超伝導高分子$(SN)_x$

工学部　金藤敬一（吹田4569）

人類が抱く夢は遅かれ早かれいつかは実現する。常温までとはいかなくても，液体窒素温度以上での超伝導の実現は科学者の夢である。1964年，Littleが有機化合物による高温超伝導の可能性を指摘して，一大旋風をひき起したが，今だその実現性に程遠い。ここで紹介する$(SN)_x$は超伝導転移温度(T_c)が約0.3Kと極低温ではあるが，高分子として最初に発見された超伝導体である。

$(SN)_x$は非金属元素の硫黄と窒素が交互に並んだ直鎖状高分子であるが性質は金属そのものである。構造的には一次元的だが，他の一次元有機物質KCP(Br)やTTF-TCNQなどと性質は大きく異なり，金属ー絶縁体転移を起さず超伝導に至る。物理学者にとっては$(SN)_x$が金属ー絶縁体転移を起こした方が都合がよいようであるが，工学研究者には応用面も開け興味ある物質である。その性質を説明しようと多くの理論計算がなされているが，$(SN)_x$の場合鎖間相互作用が比較的強く，現在では擬一次元的と言うよりむしろ異方性の大きい三次元半金属であるとする見方が大勢である。しかし未だバンド構造及びフェルミ面に関する実験面での決定的な研究はなされていない。

$(SN)_x$の合成は一塩化イオウとアンモニアガスを接触してまずS_4N_4を合成する。それを真空中で昇華し銀綿の触媒を通してS_2N_2に分解し，S_2N_2の単結晶を気相成長させる。S_2N_2単結晶を真空中，室温で十数日間放置しておくと固相重合して$(SN)_x$単結晶ができる。$(SN)_x$単結晶の大きさはS_2N_2単結晶の大きさで決まり，数mm角のものができる。[1] 形状は図1のSEM写真に示すように繊維状になり，繊維の方向がb軸であり直鎖の方向と一致している。単結晶の反射光は金色をしており，薄膜の透過光は濃い青色である。また強い偏光性をもっており，光の電界がb軸と平行方向ではfree carrierによるプラズマ端は光波長がほぼ460nmにあり，それより長波長の光は反射され，短波長のものは透過する，また電界がb軸と垂直方向では約800nmに弱いプラズマ端が見られる。

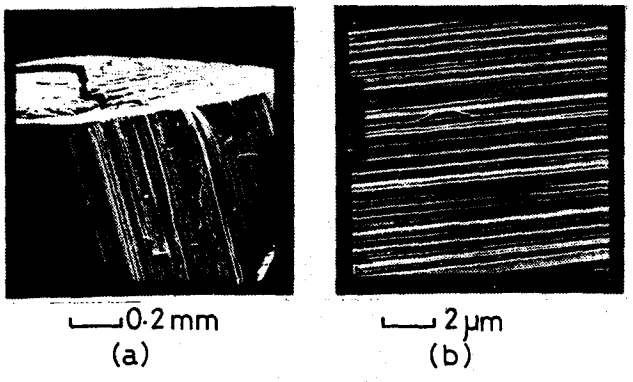

図1.　$(SN)_x$単結晶のSEM写真(a)結晶端 (b)表面の拡大写真，繊維状になっている。

電気伝導度はb軸方向が最も大きく室温で約$2000\Omega^{-1}cm^{-1}$あり，b軸と垂直方向ではそれより1桁ないし2桁小さく大きい異方性をもつ。b軸方向の電気抵抗の温度依存性は図2に示すように温度の2.2～2.3乗に比例して，室温から約20Kまで対数目盛で直線的に減少す

る，それより低温では不純物あるいは格子欠陥による散乱で飽和する。更に電気抵抗，帯磁率の測定から0.3K以下で超伝導になることが実証されている。[2] $(SN)_x$ 単結晶の質の目安として室温と液体ヘリウム温度での抵抗の比が一般的に用いられており，諸外国で報じられているものの最高で約250であるが我々の得たものでよいものは900を越え，一応比類がないものと自負している。質のよくない試料あるいはγ線を照射した試料では約30Kに抵抗極小を示し，それより低温では抵抗は大きく増大する。また特により優った良質の試料でも4.2K以下で僅かにこの傾向が見られ，いわゆるKondo効果と類似の現象を示す。更に，よい試料では金属特有の温度に依存しない帯磁率を示すが，γ線を照射した試料では帯磁率は温度低下と共に増加するキュリー・ワイス則に従う。[3] 以上のことからfree carrier は低温で局在スピンに依存する散乱を受けていることが予想され，次に述べる磁気抵抗効果の結果とも矛盾しない。

$(SN)_x$ 単結晶における磁気抵抗効果の温度依存性を図3に示す。77K以上の温度では正の磁気抵抗のみであるが，4.2K以下では低磁場の負の磁気抵抗が現われ約30kG 以上の高磁場で正に変わる。磁気抵抗の正の部分は磁場の2乗に比例して増加しており，この比例定数と電気伝導度から大ざっぱにcarrierの移動度を評価すると，室温でb軸方向では約250 $cm^2/V\cdot s$，垂直方向は約6.3 $cm^2/V\cdot s$ の値が得られる。b軸方向の移動度は通常の金属のそれとあまり変わらない。

さて磁気抵抗の負の部分は図4に示すように低温ほどその立ち下がりが急峻になり，飽和値はほぼ一定となる。豊沢氏の理論によると，負の磁気抵抗係数 $S=\lim_{B\to 0}(\Delta\rho/\rho_0 B^2)$ 即ち図4で $B\to 0$ での負の磁気抵抗の傾き，を導入し $S^{-1/2}\propto(T+\theta)/C=1/\chi$ (θ, Cは局在スピン密度に関係した定数，χは帯磁率）として，$S^{-1/2}$と温度Tの関係はキュリーワイス則で表わされることを半導体の不純物伝導の中で述べており，局在

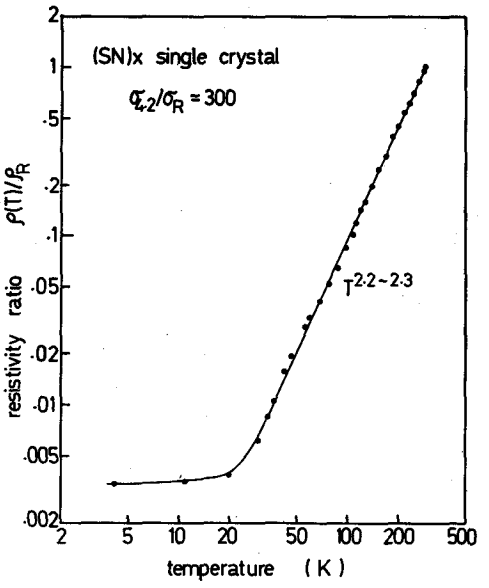

図2. b軸方向の電気抵抗の温度依存性，$T^{2.2\sim2.3}$はcarrierのumklapp散乱によるとされている。

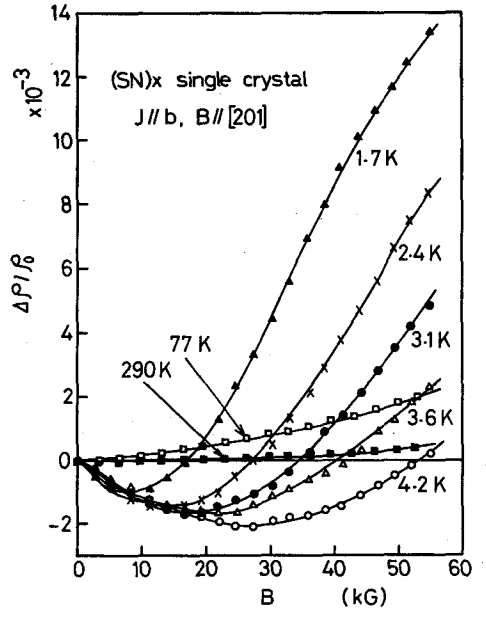

図3. 磁気抵抗効果の温度依存性，4.2K以下で負の磁気抵抗が現われる。

スピンの存在と負性磁気抵抗を関連づけている。[4] $(SN)_x$ の場合も同様の操作を行なうことができる。[5] つまり先に述べた抵抗極小及び負の磁気抵抗は密接に関連した現象であり，少なくとも低温ではfree carrier が局在スピンにより散乱されていることは否定できない。局在スピンがどのような形で存在しているのか今のところ明らかではない。しかしその原因として不純物，格子欠陥（あるいは $(SN)_x$ 鎖の切断端）などが考えられるが，例えば $(SN)_x$ 単結晶にγ線を照射することによって，また部分的に変歪させると抵抗極小及び負の磁気抵抗が顕著になることなどから主に後者に因るものと考えている。もし低温域でのcarrier 散乱が局在スピンに依存するものであれば，T_c は局在スピンに敏感であるから，$(SN)_x$ そのものの T_c は意外と高いかも知れない。

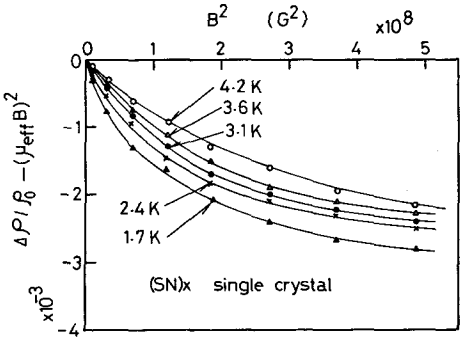

図4. 負の部分のみの磁気抵抗効果の温度依存性

磁気抵抗効果の実験は $(SN)_x$ のフェルミ面に関する情報を得るのが主目的である。しかし残念ながら今のところ図2に示すように低温での残留抵抗が大きく，強磁場下の条件（$\omega_c\tau \gg 1$）が満されていない（現在得られている最大の $\omega_c\tau$ は $\Delta\rho/\rho_0 \sim (\omega_c\tau)^2$ として0.16程度である）。より高磁場で実験を行うことは勿論であるが，緩和時間τを長くするのも一つの方法である。残留抵抗のない高純度の試料が得られたとすれば，簡単な試算で20→1.6Kの温度範囲で抵抗は更に2桁以上減少する筈である，即ち，τは2桁以上大きくなり $\omega_c\tau \gg 1$ の条件は実現され量子磁気効果（例えばde Haas-van Alphenあるいはde Haas Shubnikov効果）の測定も可能と考えている。また $(SN)_x$ の高純度試料を用いての研究は前述の T_c との関連もあり残された課題の一つと言えよう。現在，高純度 $(SN)_x$ の合成を試みており，磁気量子効果，defectの問題，更に ^3He-^4He 希釈冷凍機による極低温域での物性研究を行なっている。

この研究を遂行するにあたり御指導を賜わった山本純也助手，吉野勝美助教授，犬石嘉雄教授に心から感謝します。

参考文献

1) 金藤，谷村，吉野，犬石：応用物理 **46** (1977) 299.
2) R.L.Greene, G.B.Street and L.J.Suter: Phys.Rev.Lett. **34** (1975) 577.
3) K.Kaneto, K, Tanimura, K.Yoshino and Y.Inuishi: Solid State Commun. **22** (1977) 383.
4) Y.Toyozawa: J.Phys.Soc.Japan **17** (1962) 986.
5) K.Kaneto, M.Yamamoto, K.Yoshino and Y.Inuishi: J.Phys.Soc. Japan **47** (1979) 167.
Solid State Commun. **29** (1979) 541.