

PPy/MMT ハイブリッドのホッピング伝導解析

Hopping Conduction Analysis on PPy/MMT Hybrids

榎本 博行^{*,**,***}, 神田 力哉^{**}, 田中 雄太^{*}

Hiroyuki ENOMOTO^{*,**,***}, Rikiya KANDA^{**}, Yuta TANAKA^{*}

Abstract

Conductive polypyrrole/montmorillonite (PPy/MMT) hybrids were synthesized by the *in situ* polymerization of PPy in the gallery of MMT layers. Fe³⁺ ions were intercalated into MMT gallery prior to the *in situ* polymerization of PPy. Sodium dodecyl sulfate (DS:Na), dodecylbenzenesulfonic acid (DBS:H) and p-toluenesulfonic acid sodium (pTS:Na) were adopted as a dopant of the conductive PPy polymer. X-ray diffraction patterns showed that all samples of PPy/Fe-MMT layered hybrids contain an organic polymer between all individual MMT sheets. The dc conductivities of PPy/Fe-MMT hybrids showed semiconductor-like temperature dependence. Through the Mott's variable range hopping (VRH) conduction analysis, the two dimensional conduction appears at the lower temperature, which is caused by the two-dimensional alignment of PPy in MMT sheets. This result suggests that the interlayer gallery of MMT serves as a template of PPy alignment.

1. はじめに

層状粘土鉱物の1つであるスメクタイト族は、異方性の大きな二次元空間を有し、強い親水性と膨潤性を示す。代表的なスメクタイト族としてはモンモリロナイト (montmorillonite; MMT) などがあげられる。このスメクタイト族と有機ポリマをナノメートルサイズで複合化した有機/無機ハイブリッドの研究は、近年盛んに行われている。しかし、これらの研究は有機/無機ハイブリッドの力学特性が優れているという点のみに注目されており、それ以外の性質はまったく研究されていない。特に、ハイブリッドの伝導メカニズムについてはまったく明らかになっていない。そこで、導電性高分子にポリピロール (polypyrrole; PPy) を使用し、MMT の層間という 2 次元空間を利用して PPy を作製した。絶縁体-半導体-絶縁体と 1 nm サイズで交互に重なったハイブリッドでは、どのような伝導性が発現するかわかっていない。ここに、導電性ポリマの高導電性化のヒントがあるのではないかと考え、PPy/MMT ハイブリッドの伝導メカニズムについて調べた。

* 工学部環境科学科

** 工学研究科先端理工学専攻

*** エレクトロニクス基礎研究所

2022年7月19日受理

2. 概論

2.1 PPy

ポリピロール (PPy) はピロール (pyrrole; Py) を重合することによって得られる導電性高分子である^[1-9]. Fig. 1 に示すように Py は基本的に 2,5 位置で結合するが, 2,3 位置での結合も見られる. 2,3 位置で結合すると共役長が減少してしまい, 導電率が低下する. 2,5 位置で結合することを α - α 結合といい, 2,3 位置で結合することを α - β 結合という. α - α 結合のみで結合された PPy は 1 次元鎖状の高分子となるが, α - β 結合が含まれる PPy は 2 次元鎖状の高分子となる. 2 次元鎖状の PPy がさらに成長することで, 結合格子が 3 次元的に成長していく.

PPy の重合法には, 電解重合法と化学重合法の 2 つに大別される. さらに, 化学重合法は酸化カチオン重合法と重縮合法に分けられる. 本研究では, モンモリロナイト (MMT) の層間で PPy を重合させるために酸化カチオン重合法を用いる. 酸化カチオン重合法は, カチオン酸化剤 (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ag^+ など) を重合開始剤として PPy を重合する. カチオン酸化剤の種類によって酸化力が変わるため, 重合時間は大きく変化するが, 導電率はほとんど同じになることが報告されている^[8].

PPy 単体では σ 結合しか存在しないため, 絶縁体である. PPy 単体でのバンド・ギャップは 3.6~4.0 eV 程度^[10-11]であることがわかっており, ほとんど導電性を示さない. しかし, ドーパントを加えることによって PPy から電子が引き抜かれて π 結合が作られ, 高い導電性を示すようになり, さらに高ドーピング状態になると金属的な性質を示すようになる. PPy のドーパントとしてはルイス酸を使用することができる. ルイス酸には HCl や陰イオン界面活性剤などがある. 本研究では, Py を水溶液中に分散させるために, ドーパントとして陰イオン界面活性剤を使用する.

本研究では, 炭素鎖が 12 個と酸素 1 個が付いたドデシル硫酸ナトリウム (sodium dodecyl sulfate; DS:Na), DS:Na の酸素がベンゼン環に置換されたドデシルベンゼンスルホン酸

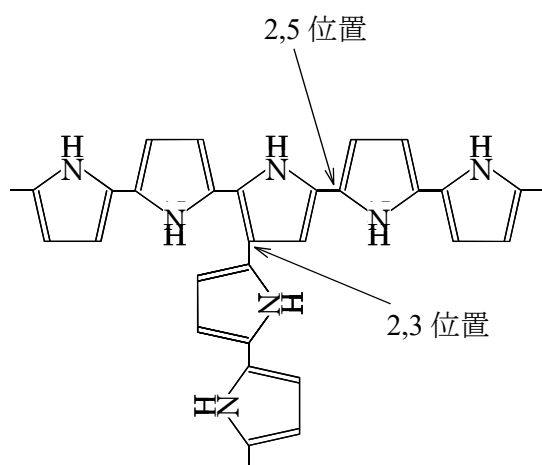


Fig. 1. Molecular structure of PPy polymer.

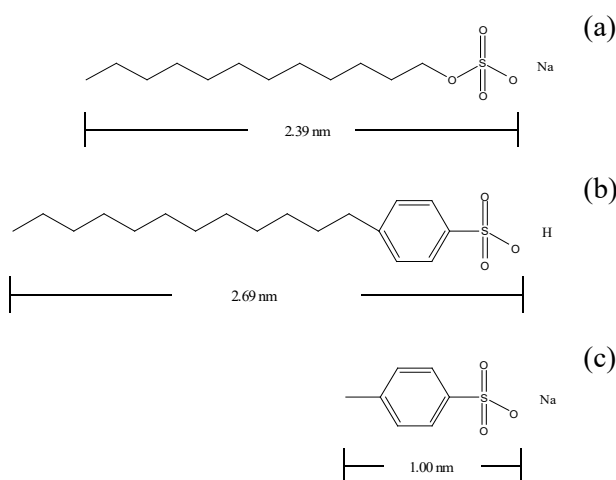


Fig. 2. Dopants for PPy polymer. (a) DS:Na, (b) DBS:H, and (c) pTS:Na.

(dodecyl benzene sulfonate acid; DBS:H), DBS:H の炭素鎖が 1 個になった *p*-トルエン sulfonate ナトリウム (sodium *p*-toluene sulfonate; *p*TS:Na) を使用した. これらのドーパントを Fig. 2 に示す. 図中に示した界面活性剤の大きさは, Chem3D を用いて構造最適化を行い, 各ボンドの長さや結合角度から求めた. これらの陰イオン界面活性剤は PPy のドーパントとして広く用いられているものである. しかし, ベンゼン環の有無や炭素鎖の長さによってドーパントの構造が PPy の導電率に影響を及ぼすものと考えた.

2.2 MMT

モンモリロナイト (montmorillonite; MMT) はスメクタイト族の粘土鉱物の一種で, 膨潤性, イオン交換性に優れており, 2:1 型の層状構造をしている^[12-19]. MMT の構造を Fig. 3 に示す. 2:1 型とは, 2 枚の四面体シート (Fig. 3 のオレンジの層) の間に 1 枚の八面体シート (Fig. 3 の緑色の層) が挟まれた構造のことを表している. 八面体の Al^{3+} の一部が Mg^{2+} で置換されることによって, 正電荷が不足して MMT の層は負電荷を帯びている. この負電荷を補うために層間には常に Na^+ や Ca^{2+} などの陽イオンが存在し, 安定な状態を保っている. この MMT の層と層の間は 2 次元的な空間となっており, これを利用したさまざまな研究が行われている.

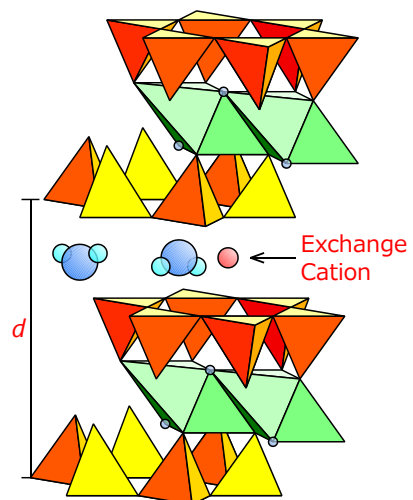


Fig. 3. Crystal structure of MMT.

本研究では, 層間内の陽イオンを別のイオンに交換するイオン交換法を用い, 層間内で PPy を *in situ* 重合する. 天然の MMT の層間内には Na^+ イオンが含まれているため, これを PPy の重合開始剤である Fe^{3+} イオンとあらかじめイオン交換することによって, 層間内で PPy を *in situ* 重合することができる. MMT 層間内で *in situ* 重合された PPy は MMT 層間に束縛された 2 次元的な空間で重合されるため, 自由な空間で合成された 3 次元的な PPy とは異なる特性を示すものと考えられる.

3. 実験方法

本研究では, PPy を MMT の層間へ直接挿入するのではなく, MMT 層間内で PPy の *in situ* 重合を行った. まず, MMT (SWy-2) はアメリカ粘土鉱物学会から購入し, 標準的な方法で精製した^[20-22]. MMT の層間内に PPy の重合開始剤である Fe^{3+} イオンをイオン交換によってあらかじめ挿入しておいた. そして, 水溶液中で MMT の層間にピロール (pyrrole; Py) を挿入し, MMT の層間内で PPy を *in situ* 重合して PPy/MMT ハイブリッドを作製した. 水溶液中では Py だけでは分散しない. そこで, 分散剤およびドーパントとしても機能する陰イオン界面活性剤を使用した. 陰イオン界面活性剤としては, PPy の代表的なドーパントとして知られている DS:Na, DBS:H, *p*TS:Na の 3 種類を用いた.

作製したハイブリッド試料の評価方法としては, X 線回折 (X-Ray Diffraction; XRD),

抵抗率の温度依存性 (ρ - T) 測定を行った。試料の粉末 XRD 測定は、CuK α 線 (40 kV, 20 mA) を使い、Rigaku RINT Ultima⁺回折計 (リガク社製) で 3~40° の範囲を 0.02° 2 θ step/0.6 sec で測定した。試料の直流電気抵抗率は、従来の van der Pauw 法で測定した^[23,24]。粉末状の試料を直径 13 mm のペレットに加圧成型した。試料表面にグラファイト・ペースト (Electron Microscopy Sciences 社製) で電極を描き、試料中にインターカレーションしないように迅速に乾燥した^[25]。300 K と 10 K の間の抵抗率の温度依存性は、密閉循環式ヘリウム冷凍機 (岩谷瓦斯 MINI STAT CRT-105-RE) で測定した^[26,27]。

4. 伝導解析

不純物半導体では、熱エネルギーによってキャリアが励起して伝導する熱活性型によるものと、フォノンによる局在した電子がホッピングして伝導するホッピング伝導 (variable range hopping; VRH) によるものがある^[25,27-31]。

4.1 Arrhenius プロット

半導体の伝導が熱活性型であった場合^[32-35]、半導体の導電率 σ は式(1)のように表されることが知られている。

$$\sigma = \sigma_{\min} \exp\left[-\frac{E_C - E_F}{k_B T}\right] \quad (1)$$

ただし、 σ_{\min} は最小導電率、 k_B はボルツマン定数 ($8.161 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$)、 E_C は移動度端、 E_F はフェルミ準位、 T は温度である。また、最小導電率 σ_{\min} は式(2)で表される。

$$\sigma_{\min} = e N_{3D}(E_F) k_B T \mu \quad (2)$$

ここで、 $N_{3D}(E_F)$ は 3 次元 (3D) のフェルミ準位の電子密度、 μ は電子またはホール移動度、 e は電子の素電荷 ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$) である。

4.2 モット型 VRH

半導体の伝導がホッピング伝導であった場合は^[28,32,36-42]、N.F. Mott によって式(3)が導かれている^[43]。

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}\right] \quad (3)$$

ここで、 σ_0 は残留導電率、 T_0 は特性温度、 d は伝導している次元である。式(3)にはパラメータとして次元 d が入ってくるため、2 次元 (2D) と 3 次元 (3D) の伝導ではその性質は大きく異なる。式(3)の残留導電率 σ_0 は、3D では次式のように表される。

$$\sigma_0 = e^2 R_{3D}^2 v_{\text{ph}} N_{3D}(E_F) \quad (4)$$

ここで、 R_{3D} は 3D のホッピング距離、 v_{ph} はフォノンの周波数である。

最初に 3D-VRH について紹介する. 3D のホッピングの活性化エネルギー E_{3D} は

$$E_{3D} = \frac{3}{4\pi R_{3D}^3 N_{3D}(E_F)} \quad (5)$$

で表され, 3D のホッピング距離 R_{3D} は

$$R_{3D} = \left(\frac{9}{8\pi\alpha N_{3D}(E_F) k_B T} \right)^{1/4} \quad (6)$$

と表される. これより, 3D の特性温度 T_0 は

$$T_0 = \frac{\beta}{k_B N_{3D}(E_F) \alpha^3} \quad (7)$$

で表され, β は定数である. Mott が算出した β の値は 1.66 である^[36].

次に, 2D-VRH について紹介する. 2D のホッピングの活性化エネルギー E_{2D} は

$$E_{2D} = T \left(\frac{T_0^*}{T} \right)^3 \times k_B \quad (8)$$

で表される. 3D の E_{3D} に比べると, 性質が大きく異なっていることがわかる. ここで, T_0^* は 2D の特性温度である. そして, 2D のホッピング距離 R_{2D} は

$$R_{2D} = \frac{\alpha}{2} \left(\frac{T_0^*}{T} \right)^3 \quad (9)$$

と表される. 2D の特性温度 T_0^* は

$$T_0^* = \frac{\beta^*}{k_B N_{2D}(E_F) \alpha^2} \quad (10)$$

と表され, Mott が算出した β^* の値は 3 である^[36].

VRH 解析ではフィッティングによってのみ伝導している次元を判断するため, はっきりと何次元の伝導であるかはわからない. そこで, Hill プロットによる解析が伝導している次元を判断するために有効であることが知られている^[40,42]. Hill プロットは ρ と T を微分して得られる還元活性エネルギー W と T の関係式より得られる. W は

$$W(T) = -T \left[\frac{d \ln \rho(T)}{dT} \right] = -\frac{d \ln \rho(T)}{d \ln T} \quad (11)$$

$$\ln W(T) = A - \frac{1}{d+1} \ln T \quad (12)$$

となり, 式(12)のように $W(T)$ と T の傾きから伝導している次元を求めることができる.

半導体の局在化半径 α を VRH 解析だけで求めるのは非常に困難である. しかし, α は式 (9), (10) のパラメータに含まれており, α を求めなければ $N(E_F)$ などの Mott's パラメータを計算することができない. 3D-VRH であれば数値解析結果^[44]より α が計算されている. しかし, 本研究では 2D-VRH の α を求めなければならないが, 2D-VRH の α を求めた研究例

を見つけることができなかった。そこで、2次元半導体として知られている PMA^[45], GaAs^[46], TaS₂B₂H₄^[47], Si TFT^[48]の研究例より T_0^* と α の関係を調べれば、 α を求められるのではないかと考えた。その結果、 T_0^* と α には式(13)のような近似的関係があることがわかった。

$$\alpha = \exp[-12.4 - 0.325 \times \ln T_0^*] \quad (13)$$

T_0^* が減少すると α は増加する。これは、金属的な性質に近づいているためであると考えられる。完全に金属的な性質となるとバンドギャップは消失し、フェルミ準位 E_F は伝導帯内にあるため局在することはない。しかし、金属に限りなく近いがまだバンドギャップが存在し、バンド構造的には半導体である場合は、 E_F は伝導帯のすぐ下のエネルギー準位に存在する。そのため、バンドギャップ中に存在する E_F の電子状態密度が大きくなる。したがって、金属的な性質に近づくほど E_F 内の電子が多くなり、 α も大きくなるものと考えられる。 α が大きければ、局在している電子間を飛び移るホッピングによる伝導は、小さいエネルギーでホッピングすることができるようになる。したがって、 α が大きいほど $N_{2D}(E_F)$ が大きくなり、高導電性になると考えられる。また、 E_F の電子密度が大きいということは、伝導帯のすぐ近くに E_F があることになるため、 $E_C - E_F$ も小さくなると考えられる。

5. 結果と考察

試料作製条件および XRD 測定結果、室温での導電率測定結果を Table 1 に示す。また、XRD 測定結果を Fig. 4 に示す。これらの結果より、すべての PPy/MMT ハイブリッドで層間隔 Δd は 0.74 nm 以上となった。PPy の大きさが 0.64~0.73 nm^[49]であるため、MMT の層間内で PPy が重合されたことを示している。しかし、PPy/MMT ハイブリッドの導電率は最大で 3.66 S cm⁻¹であり、PPy ポリマ (12~44 S·cm⁻¹) と比べると 1 桁ほど小さな値となった。Fig. 4 をよく見ると PPy-*p*TS/Fe-MMT のみ回折線が左右対称できれいな形をしているが、他の回折線はブロードで高角度側に肩があるように見える。回折線の高角度側に肩があるということは、MMT の層間隔が一定ではなく、層間隔が小さいところがあることを示唆している。Table 1 より PPy/MMT ハイブリッドの導電率は PPy-DS/Fe-MMT > PPy-DBS/Fe-MMT > PPy-*p*TS/Fe-MMT の順になっており、回折線の高角度側に肩がある順番と一致している。したがって、MMT の層間隔の乱れが PPy/MMT ハイブリッドの導電率

Table 1. Basal plane expansion and conductivity of PPy/Fe-MMT hybrids.

Type	ドーパント 濃度 / mM	回折角 2 θ / deg	半値幅 β / deg	結晶 サイズ L / nm	面間隔 d / nm	層間隔 Δd / nm	導電率 σ / S·cm ⁻¹
Fe-MMT	—	5.51	0.82	10.1	1.60	0.62	—
PPy-DS	16	—	—	—	—	—	1.24 × 10 ¹
PPy-DS/MMT	16	4.68	1.23	6.76	1.89	0.91	3.66 × 10 ⁰
PPy-DBS	1	—	—	—	—	—	1.43 × 10 ¹
PPy-DBS/MMT	1	4.49	1.13	7.35	1.97	0.99	5.56 × 10 ⁻¹
PPy- <i>p</i> TS	100	—	—	—	—	—	4.40 × 10 ¹
PPy- <i>p</i> TS/MMT	25	4.57	1.05	7.91	1.93	0.95	1.38 × 10 ⁻¹

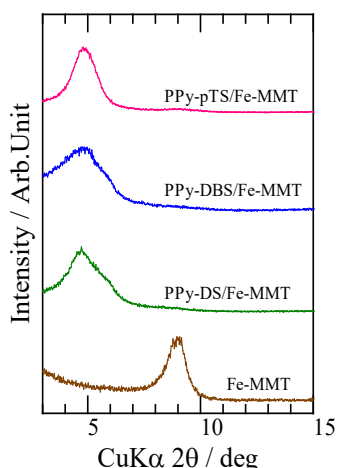


Fig. 4. XRD patterns of PPy/Fe-MMT hybrids and Fe-MMT host.

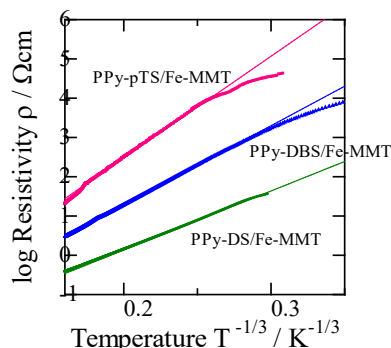


Fig. 5. 2D-VRH analysis of PPy/Fe-MMT hybrids.

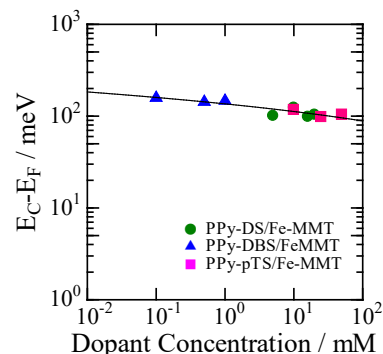


Fig. 6. Dopant concentration dependence of E_C-E_F energy.

に影響を及ぼしていることが考えられる。

次に、 $\rho-T$ 測定結果より PPy/MMT ハイブリッドの VRH 解析を試みた。Hill 解析結果を Table 2 に示す。その結果、今回作製したすべての PPy/MMT ハイブリッドは 2 次元的な伝導を示すことがわかった (Fig. 5)。PPy ポリマでは 3 次元的な伝導になることから、本研究で作製した PPy/MMT ハイブリッドでは PPy が MMT 層間に挟まれて、PPy ポリマとは異なる特性を示したと考えられる。

PPy/MMT ハイブリッドが 2D-VRH の特性を見せたことから、2D の Mott's パラメータを求めた。式(8), (9), (10), (13)より、2D の Mott's パラメータを求めた。計算した Mott's パラメータを Table 3 に示す。

Fig. 6 にドーパント濃度と E_C-E_F の関係を示す。ドーパント濃度が増えるにしたがって E_C-E_F が減少している。これは、ドーパント濃度が増えるとキャリアである正孔が多くできるため、アクセプタ準位 E_A は価電子帯側に近づく。これによって、 E_F が価電子帯側に近づくため、このような結果になったと考えられる。

次に、層間隔と $N_{2D}(E_F)$ の関係を Fig. 7 上段に示す。Fig. 7 より、DBS:H と pTS:Na を

Table 2. Hill plot analyses.

Type	濃度 / mM	W_x	T_x / K	W_y	T_y / K	次元
PPy-DS	16	1.63	10.0	1.09	50.0	3.00
PPy-DS/MMT	16	5.42	10.0	3.09	50.0	1.86
PPy-DBS	1	1.80	10.0	1.20	50.0	2.97
PPy-DBS/MMT	1	6.90	10.0	4.11	50.0	2.07
PPy-pTS	100	1.24	10.0	0.82	50.0	2.89
PPy-pTS/MMT	25	9.25	10.0	5.46	50.0	2.05

ドーパントとして使用した PPy/MMT ハイブリッドは、層間隔に $N_{2D}(E_F)$ はほとんど依存しなかった。しかし、DS:Na をドーパントとして用いた PPy-DS/MMT ハイブリッドでは、層間隔が大きくなるにつれて $N_{2D}(E_F)$ が大きくなっている。しかし、 $N_{2D}(E_F)$ が大きくなると伝導に寄与するキャリアが多くなり導電率が高くなってもよいが、層間隔が小さいハイブリッドの導電率が高かった Fig. 4 と Table 1 の結果とは矛盾している。そのため、MMT の層間隔が大きい・小さいということだけでなく、MMT 層間での PPy の構造が導電率に影響を与えていることが考えられる。また、PPy-DBS/MMT ハイブリッドや PPy-*p*TS/MMT ハイブリッドは、ドーパントにベンゼン環があるため、PPy 分子の五員環は MMT の層間に垂直な状態となっていると考えられ、PPy の構造があまり変化しないので、層間隔によって $N_{2D}(E_F)$ はほとんど変化しなかったと思われる。

Table 3. Mott's parameters of PPy/Fe-MMT hybrids.

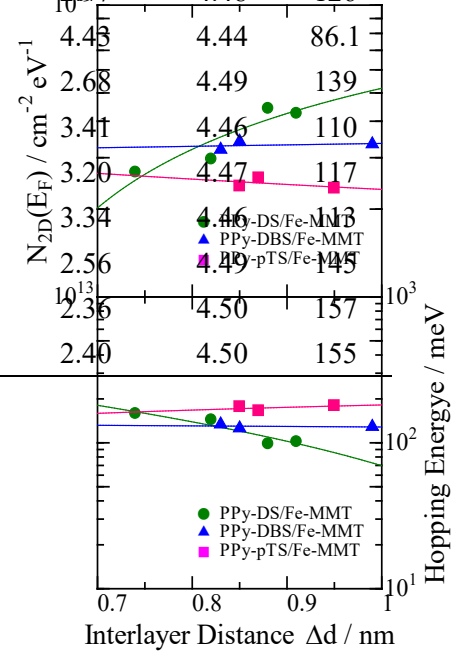
Type	Δd / nm	濃度 / mM	$E_C - E_F$ / meV	T_0^* $\times 10^4$ / K	α / nm	$N_{2D}(E_F)$ $\times 10^{13}$ / $\text{cm}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$	R_{2D} / nm	E_{2D} / meV
PPy-DS/MMT	0.91	16	98.6	4.97	1.28	4.26	4.44	89.4
PPy-DS/MMT	0.82	10	124	13.9	0.918	2.97	4.48	126
PPy-DS/MMT	0.88	5	101	4.44	1.33	4.43	4.44	86.1
PPy-DS/MMT	0.74	20	104	18.7	0.834	2.68	4.49	139
PPy-DBS/MMT	0.85	0.1	158	9.34	1.04	3.41	4.46	110
PPy-DBS/MMT	0.83	0.5	143	11.2	0.985	3.20	4.47	117
PPy-DBS/MMT	0.99	1	147	9.91	1.03	3.34	4.46	113
PPy- <i>p</i> TS/MMT	0.87	50	104	21.2	0.800	2.56	4.49	145
PPy- <i>p</i> TS/MMT	0.95	25	98.0	26.9	0.741	2.36	4.50	157
PPy- <i>p</i> TS/MMT	0.85	10	117	25.7	0.752	2.40	4.50	155

次に、層間隔とホッピングの活性化エネルギー E_{2D} の関係を Fig. 7 下段に示す。こちらも $N_{2D}(E_F)$ と同様に、PPy-DBS/MMT ハイブリッドや PPy-*p*TS/MMT ハイブリッドには大きな変化は見られなかったが、PPy-DS/MMT ハイブリッドでは層間隔が大きくなるにつれて E_{2D} は減少した。 E_{2D} が減少するという事は、 $N_{2D}(E_F)$ が大きく、フェルミ準位に多くの電子が詰った状態であることを示しており、Fig. 7 上段の結果と矛盾していない。

Mott's VRH の σ を決めるパラメータに含まれている σ_0 には、式(4)のように R と $N(E_F)$ が含まれている。式(4)は 3D の場合であるが、2D の σ_0 のパラメータを見つけることはできなかった。しかし、元々 σ_0 には次元が含まれていないため、これが 3D でしか適応されないかは疑問であり、VRH の数値解析^[44]ではそのことについては言及されていない。もし、2D でもこのパラメータによって σ_0 を決定するのであれば、 R と $N(E_F)$ によってその導電率は決定されることになる。したがって、2D では $N_{2D}(E_F)$ が高密度になっても R_{2D} が伸びることから、高導電性が期待できる。よって、PPy と MMT の層間で 2D に配向させることによって、高導電性に繋がると考えられる。

6. まとめ

本研究では、層状粘土鉱物であるモンモリロナイト (MMT) の層間内で導電性高分子であるポリピロール (PPy) を *in situ* 重合して PPy/MMT ハイブリッドを作製した。作製した PPy/MMT ハイブリッドを粉末 X 線回折により評価した。PPy/MMT ハイブリッドでは、ドーパントの種類や濃度によって層間隔が大きく変化し、最大で 0.99 nm まで広がった。ベンゼン環が付いていない DS:Na をドーパントとして使用した場合、PPy へのドーピング量


 Fig. 7. Interlayer distance dependences of $N_{2D}(E_F)$ and hopping energy.

の変化によって層間は大きく変化することがわかった。ベンゼン環が付いている DBS:H をドーパントとして使用した場合、PPy へのドーピング量に関らず、層間はほとんど変化しないことがわかった。アルキル鎖が短い *p*TS:Na をドーパントとして使用した場合、PPy へのドーピング量に関らず、層間はほとんど変化しないことがわかった。しかし、PPy/MMT ハイブリッドの最大導電率は $3.66 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ となり、PPy ポリマの導電率よりも 1 桁ほど小さな値となったが、今回作製したすべてのハイブリッドは 2 次元的な伝導を示すことがわかった。PPy 単体では 3 次元的な伝導になることが知られていることから、本研究で作製した PPy/MMT ハイブリッドでは PPy が MMT 層間に挟まれており、PPy 単体とは異なる特性を示したと考えられる。

謝辞

試料作製に助言をいただいたアメリカ・オレゴン州立大学の M.M. Lerner 教授に深く感謝いたします。なお、本研究は大学院共同研究 B (2009-2011 年度) およびエレクトロニクス基礎研究所共同研究推進費 (2019 年度) の助成を受けて実施いたしました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- [1] 赤木和夫「白川英樹博士と導電性高分子」(化学同人, 2002)
- [2] 緒方直哉「導電性高分子」(講談社, 2001)
- [3] 吉野勝美「高分子エレクトロニクス」(コロナ社, 2004)
- [4] F. Cataldo, M. Omastova, "On the ozone degradation of polypyrrole", *Polym. Deg. Stab.*, **82** (2003) 487-495.
- [5] S. Lamprakopoulos, D. Yfantis, A. Yfantis, D. Schmeisser, J. Anastassopoulou, T. Theophanides, "An FTIR study of the role of H₂O and D₂O in the aging mechanism of conductive polypyrroles", *Synt. Met.*, **144** (2004) 229-234.
- [6] T. H. Gilani and T. Ishiguro, "Low-temperature metallic conductance in PF₆-doped polypyrrole", *J. Phys. Soc. Jap.*, **66** (1997) 727-737.
- [7] H.C. Kang, K.E. Geckeler, "Enhanced electrical conductivity of polypyrrole prepared by chemical oxidative polymerization: effect of the preparation technique and polymer additive", *Polymer*, **41** (2000) 6931-6934.
- [8] T. H. Chao and J. March, "A study of polypyrrole synthesized with oxidative transition metal ions", *J. Poly. Sci. A***26** (1988) 743-753.
- [9] S. Rapi, V. Bocchi and G.P. Gardini, "Conducting polypyrrole by chemical synthesis in water", *Synt. Met.*, **24** (1988) 217-221.
- [10] R. Gupta, S.C.K. Misra, B.D. Malhotra, N.N. Beladakere and S. Chandra, "Metal/semiconductive polymer Schottky device", *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 51-52.
- [11] J.L. Brédas, B. Thémans, J.G. Fripiat and J.M. André, and R. R. Chance, "Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An *ab initio* study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping", *Phys. Rev. B***29** (1984) 6761-6773.
- [12] 吉田眞次「有機無機ナノ複合物質」(学会出版センター, 1999)
- [13] S.A. Solin, "Clays and clay intercalation compounds: Properties and physical phenomena", *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **27** (1997) 89-115.
- [14] A.B. Searle and R.W. Grimshaw, "The Chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials", (Interscience Publishers, New York, 1960)
- [15] 白木晴雄「粘土のはなし」(技報堂出版, 1999)

- [16] T. Watanabe and T. Sato, "Expansion characteristics of montmorillonite and saponite under various relative humidity conditions", *Clay Sci.*, **7** (1988) 129-138.
- [17] K.E. Geckeler and H. Nishide, "Advanced Nanomaterials", (WIKEY-VCH, 2009)
- [18] 古賀慎, "層状粘土鉱物から見たインターカレーションの基礎", *ニューセラミックス*, **11** (1998) 7-14.
- [19] 福嶋善章, "インターカレーションを利用した材料開発", *表面*, **32** (1994) 233-240.
- [20] K. Ramachandran and M.M. Lerner, "Electrochemical characterization of a polypyrrole/montmorillonite nanocomposite", *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 3739-3742.
- [21] J. Wu and M.M. Lerner, "Structural, thermal, and electrical characterization of layered nanocomposites derived from sodium-montmorillonite and polyethers", *Chem. Mater.*, **5** (1993) 835-838.
- [22] C.O. Oriakhi and M.M. Lerner, "Poly(pyrrole) and poly(thiophene)/clay nanocomposites via latex-colloid interacyion", *Mat. Res. Bull.*, **30** (1995) 723-729.
- [23] L.J. van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape", *Philips Res. Repts.*, **13** (1958) 1-9.
- [24] A.A. Ramadan, R.D. Gould, and A. Ashour, "On the Van der Pauw method of resistivity measurements", *Thin Solids Films*, **239** (1994) 272-275.
- [25] H. Enomoto, R. Kanda, and M.M. Lerner, "Conductive Ppy-DS/Fe-MMT Layered Nanocomposites", Technical Proceedings of the 2015 TechConnect World Innovation Conference & Expo, Vol.1 (Washington DC, USA, June, 2015), pp.428-431.
- [26] H. Enomoto and M.M. Lerner, "Synthesis of PEO/4Hb-TaS₂ layered nanocomposite", *Solid State Commun.*, **129** (2004) 157-161.
- [27] H. Enomoto, H. Takai, H. Ozaki, and M.M. Lerner, "A tunnelling study on polymer/1T-Li_xTaS₂ layered nanocomposites", *J. Phys.: Condens. Matter*, **16** (2004) 6375-6384.
- [28] H. Enomoto, M. Kawaguchi, N. Sukpirom, and M.M. Lerner, "Electrical properties of polymer/MX₂ nanocomposites", *Proc. SPIE's Int. Symp. Optical Science and Technology*, (Seattle, USA, July., 2002), Vol. **4810**, 99-109.
- [29] H. Enomoto, M. Kawaguchi, and M.M. Lerner, "Syntheses and Characterizations of Polymer/TaS₂ Layered Nanocomposites", *Proc. SPIE's Int. Symp. Optical Science and Technology*, (San Diego, USA, Aug., 2003), Vol. **5223**, 241-248.
- [30] H. Enomoto, "Synthesis of layered transition-metal dichalcogenides by controlling atomic arrangements and its application to high-gain sensors", *大阪電気通信大学学術フロンティア推進センター Activity Report*, **2002**, (2003) 127-138.
- [31] 榎本博行, 吉田直樹, 神田力哉, 出口達樹, 伊藤真央, 川口雅之, "省エネ志向型伝導性層状無機/有機ナノハイブリッドの合成と特性評価", *大阪電気通信大学エレクトロニクス基礎研究所 Activity Report*, **23** (2012) 53-57.
- [32] N.F. Mott and E.A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, 2nd Ed.", (Clarendon Press, Oxford, 1979).
- [33] N.F. Mott, "Metal-insulator transition in metal-ammonia solutions", *J. Phys. Chem.*, **79** (1975) 2915-2919.
- [34] R.A. Abram, "Localized states in inverted silicon-silicon dioxide interfaces", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6** (1973) L379-381.
- [35] M. Pepper, S. Pollitt and C.J. Adkins, "The spatial extent of localized state wavefunctions in silicon inversion layers", *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **7** (1974) L273-L277.
- [36] N.F. Mott, "Conduction in Non-Crystalline Materials", (Clarendon Press, Oxford, 1987).
- [37] D.S. Maddison and T.L. Tansley, "Variable range hopping in polypyrrole films of a range of conductivities and preparation methods", *J. Appl. Phys.*, **72** (1992) 4677-4682.
- [38] A. Bhattacharya, A. De, S.N. Bhattacharya and S. Das, "Transport properties of FeCl₃-doped polypyrroles at different dopant concentrations", *J. Phys.: Condens. Matter*, **6** (1994) 10499-10507.
- [39] V.K.S. Shante, "Variable-range hopping conduction in thin films", *Phys. Lett.*, **43** (1973) 249-250.
- [40] R.M. Hill, "On the observation of variable range hopping", *Phys. Stat. Sol.*, (a)**35** (1976) K29-K34.
- [41] S. Mofakham, M. Mazaheri and M. Akhavan, "Two-dimensional mechanism of electrical

- conductivity in $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ”, J. Phys. :Condens. Matter, **20** (2008) 345221-5.
- [42] S.K. Mandal, A. Gangopadhyay, S. Chaudhri, A.K. Pal, “Electron transport process in discontinuous silver film”, Vacuum, **52** (1999) 485-490
- [43] 小野勝之, 大槻東巳共訳, N.F. Mott 「金属と非金属の物理」 (丸善, 1996)
- [44] R. Singh, R.P. Tandon, G.S. Singh and S. Chandra, “Evaluation of Mott's parameters in BF^- doped polypyrrole films”, Phil. Mag., **66** (1992) 285-291.
- [45] R. Colson and P. Nagels, “The electrical properties of amorphous polymers described by a modified variable-range hopping model”, J. Non-Cryst. Sol., **35-36** (1980) 129-134.
- [46] M.E. Raikh, J. Czingon, Qiu-yi Ye and F. Koch, “Mechanisms of magnetoresistance in variable-range-hopping transport for two-dimensional electron systems”, Phys. Rev. **B45** (1992) 6015-6022.
- [47] M. Sarma, A.R. Beal, S. Nulsen and R.H. Friend, “Transport and optical properties of the hydrazine intercalation complexes of 1T-TaS_2 ”, J. Phys. C: Solid State Phys., **15** (1982) 477-493.
- [48] 石田修一, 芹川正, “高移動度ポリシリコン TFT のゲート電圧による半導体-金属転移と負の磁気抵抗”, 電子情報通信学会技術研究報告, ED99 (1994) 29-36
- [49] R.H. Geiss, G.B. Street, W. Volksen, J. Economy, “Polymer structure determination using electron diffraction techniques”, IBM J. Res. Develop., **27** (1983) 321-329.