

導電性高分子の導電機構

導電性高分子の電気伝導は分子鎖内の伝導、分子鎖間の伝導およびフィブリル間の伝導が合算したものであり、構造の不規則性に大きく依存することが知られている。この不規則性は重合条件、ドーピング条件、エージングなど多くの因子によって左右される。導電性高分子は構造規則性（結晶性）の点からは、結晶領域を有するポリアニリン(PAN)、ポリピロール(PPy)など結晶性ポリマーとアモルファスな PEDOT/PSS に分類される。ただ、結晶性ポリマーといっても、その結晶化度は低く、ドーパ状態の PAN および PPy でも高々 50%である。PEDOT/PSS はX線回折では結晶パターンは観測されないものの、分子鎖が部分的に配向した領域は存在しているものと考えられている。電気伝導機構に関しては結晶性のものと非晶性のものとは分けて考える必要がある。

導電性高分子はドーピングによりその電気伝導度が絶縁体から金属並みに上昇し、キャリアはポーラロン、バイポーラロンを用いて説明され、これらのキャリアは格子との相互が強く、ナノスケールオーダーで局在化している。絶縁体-金属転移の機構に関しては電気伝導度の温度依存性、電流-電圧の非線形性、熱起電力の温度依存性、磁気抵抗効果など多面的な検討をなされているが、これらの手法のうちでも、電気伝導度の温度依存性は伝導機構を実験的に知る最も直接的な方法である。また、ナノサイズの導電性高分子の合成が容易になり、フィルムおよび粒状の形態のものに比較して、より電気伝導の本質に迫ることが可能となってきた。

本稿では導電性高分子の構造モデル、電気伝導モデル、PEDOT/PSS フィルム、PPy ナノチューブおよび PEDOT/PSS ナノワイヤーの順に、主に電気伝導度の温度依存性より得られる伝導機構について紹介する。

1. 導電性高分子の構造モデル¹⁾とホッピング伝導機構

PAN や PPy などの結晶性導電性高分子は、電気伝導特性、反射率の周波数依存性、磁気特性などから結晶領域と非晶領域が共存し、結晶領域で分子鎖は配向していると考えられている（図 1-a）。結晶領域はロッド状あるいはコイル状の分子鎖で連結されている（図 1-b）。分子鎖が伸び共役鎖長が長くなっているロッド状分子鎖では、コイル状の分子鎖に比較してキャリアはより動きやすい。

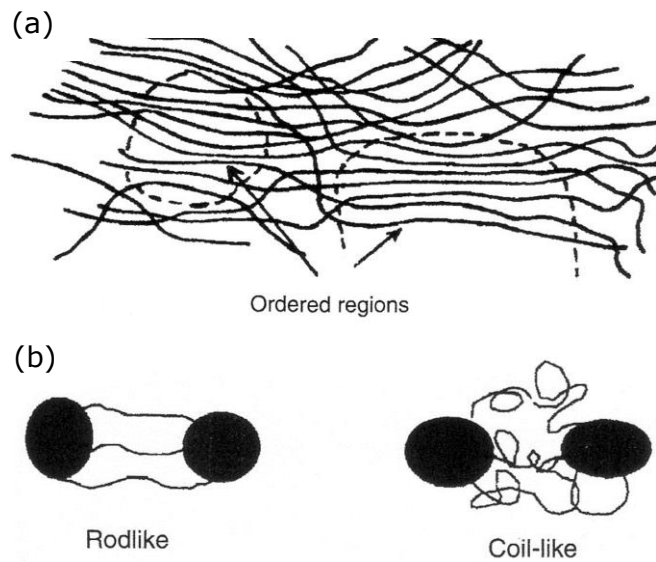


図1 (a) 導電性高分子の構造モデル：規則性領域では分子鎖は配向している。(b) 規則性領域間を結んでいる分子鎖：ロッド状は分子鎖が伸びて共役鎖が長く、コイル状では共役鎖が短い。

不純物濃度の高い低次元物質のキャリア移動は一般的にホッピング伝導機構によって説明される²⁾。非晶領域の局在準位に存在する電子は、局在状態間の距離が近い場合トンネル効果で隣接する局在準位に飛び移ることが可能となるが、局在状態間のエネルギーが異なる場合には、そのエネルギー差(ΔE)に応じた熱励起過程が必要となる。このような熱励起過程を伴うトンネル現象による伝導がホッピング伝導である。高温時やフェルミレベル近傍の状態密度が低い場合には、キャリアは最近接準位間をホッピングし、電気伝導度は熱活性化型の温度特性 $\sigma(T) \propto \exp(-\Delta E/kT)$ で表される (図 2-A)。一方、低温時やフェルミレベル近傍の状態密度が高い場合には、エネルギー差の大きい近傍の準位へのホッピングよりエネルギー差の小さい遠方の準位へのホッピングが優位になり、次項で述べる広範囲ホッピング伝導モデルが適用される (図 2-B)。

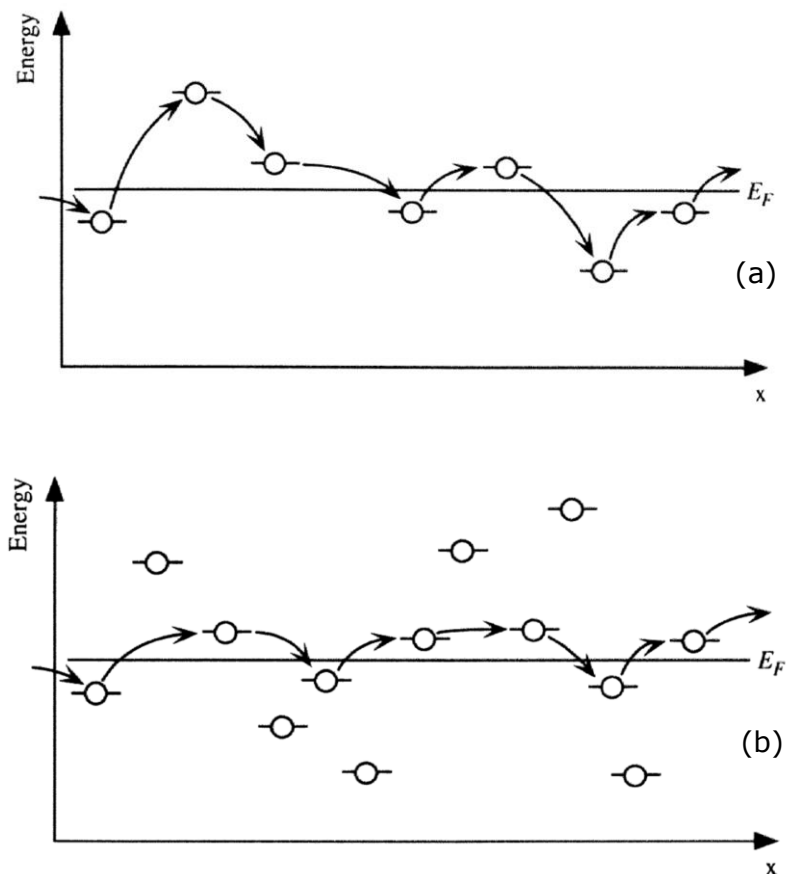


図 2 (a) 最近接ホッピング伝導：キャリア移動は最近接準位間でのホッピングによっ行われる。(b) 広範囲ホッピング伝導：キャリア移動はエネルギー準位の近い準位間で起こる。

2. 導電性高分子の電気伝導モデル¹⁾

ここでは結晶性の導電性高分子に一般的に適用されている電気伝導度の温度依存性のモデルの概要を紹介するが、詳細については文献を参照されたい。

導電性高分子が絶縁体－金属転移を起こす領域での伝導機構に関しては、電気伝導度の温度依存性より、絶縁相(Insulator Regime)、臨界相(Critical Regime)および金属相(Metallic Regime)の 3 つに区分する方法が提案されている。

絶縁相では、電気伝導度(σ)は温度(T)の低下とともに指数関数的に減少し、温度がゼロに近づくと σ もゼロになる不規則性無機半導体に典型的な挙動を示す。伝導機構として Mott の広範囲ホッピング(Variable-Range-Hopping ; VRH)(Mott-VRH)モデルが適用でき、電気伝導度の温度依存性は式(1)で表される。

$$\sigma(T) \propto \exp(T_M/T)^{-1/(d+1)} \quad \dots\dots (1)$$

上式において、 T_M は $T_M=18/L_c^3 N(E_F)k_B$ で、 L_c は局在長（局在準位のキャリアの波動関数の広がりの程度を表す）、 $N(E_F)$ はフェルミエネルギーの状態密度、 k_B はボルツマン定数である。 d はホッピングの次元数で、三次元ホッピングでは $\sigma(T) \propto \exp(T_M/T)^{-1/4}$ 、一次元ホッピングでは $\sigma(T) \propto \exp(T_M/T)^{-1/2}$ となる。

極低温においてはキャリア-格子間相互作用が凍結され、キャリア間のクローン相互作用が大きくなり、Mott-VRH から Efros - Shklovskii (ES)転移が起こる。この ES の三次元 VRH モデル(ES-VRH)では電気伝導度の温度依存性は式(2)で表される。

$$\sigma(T) \propto \exp(T_{ES}/T)^{-1/2} \quad \dots\dots (2)$$

上式において T_{ES} は $T_{ES}=2.8e^2/\epsilon L_c k_B$ で表され、 ϵ は誘電率である。(2)式は一次元 Mott-VRH モデルと同じ温度依存性を示すので、結果の解釈に当たっては両者を混同しないよう注意が必要である。

臨界相では、比較的高い温度では温度低下とともに $\sigma(T)/\sigma(300K)$ は低下する非金属的挙動を示すが、 $T \rightarrow 0$ で σ はゼロにならず、ある有限の値を持ち金属的挙動を示す。この場合、電気伝導度の温度依存性には式(3)のパワー則が適用される。

$$\sigma(T) \propto T^\beta \quad \dots\dots (3)$$

ここで、 $0.33 < \beta < 1.0$ である。

金属相では、 $\sigma(T \rightarrow 0)/\sigma(300K)$ は増加し典型的な金属的挙動を示す。この場合、電気伝導度は高ドープ率の金属領域の抵抗と金属領域間のトンネル伝導の和として表される。

3. PEDOT/PSS 系の電気伝導³⁾

PEDOT/PSS の電気伝導度の温度依存性に関しては式(1)の Mott -VRH モデルを適用して整理している報告が多いが、次元を示す d の値は1（一次元）あるいは3（三次元）と一定していないが、前項の定義では絶縁相であることを示している。また、DMSO などの高沸点極性溶媒で処理することにより電気伝導度は1,000 S/cm に達するが、電気伝導度の温度依存性は Mott-VRH で整理でき、金属的挙動を示さない。

高沸点溶媒処理系に関しては、ソルビトールで処理して得られる高導電性 PEDOT/PSS は一次元ホッピングモデルが、未処理の低導電グレードには三次元ホッピングが適用可能とする例もある⁴⁾。また、スピンコートして得た PEDOT/PSS フィルムは、基板に平行方向の電気伝導度は垂直方向のそれより 2 桁高く、平行方向の電気伝導度の温度依存性は三

次元ホッピングモデルが、垂直方向の電気伝導度はアレニウス活性型の熱励起ホッピングモデルが適用されるとの報告もある (図 3) ⁵⁾。

以上のように、PEDOT/PSS の電気伝導に関しては未解明の点が多く、さらなる検討が必要である。

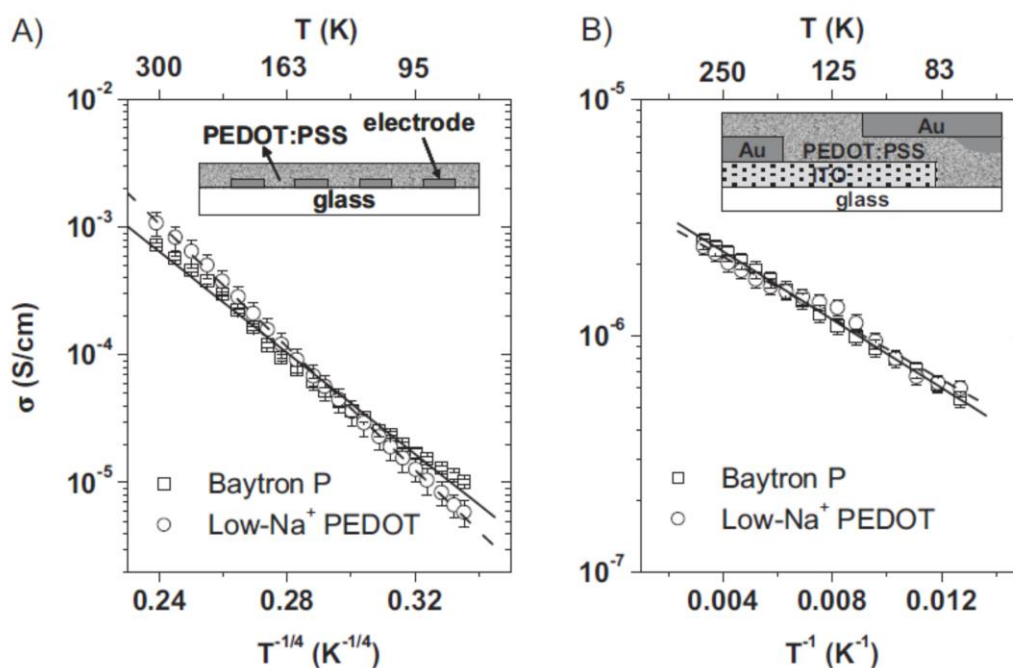


図 3 スピンコート法で作製した PEDOT/PSS(Baytron P)フィルムの電気伝導度の温度依存性: A) 基板に平行方向の電気伝導度、B) 基板に垂直方向の電気伝導度 (Low- Na^+ PEDOT : Baytron P の低濃度 Na グレード)

4. ナノオーダーの導電性高分子の電気伝導

最近、重合手法の開発によりナノサイズのワイヤー、ファイバーおよびチューブが比較的容易に合成できるようになってきた。多くのナノサイズの導電性高分子は結晶領域を持つ者の、その大きさは数十 nm より小さい。この数十 nm という値はキャリアの局在長とほぼ同じで、高温でのキャリア間のクーロン相互作用が強くなり、バルクの導電性高分子とは異なった温度依存性を示す。

4.1 PPy ナノチューブ⁶⁾

鋳型を用いないテンプレートフリー重合で得た外径 130~560 nm のドーブ PPy チューブの電気特性が報告されている。図 4 は外径と電気伝導度の関係を示している。外径が 560-400 nm のものは低導電性で 0.13-0.29 S/cm であるが、外径が 130 nm と細くな

ると **73 S/cm** と高い電気伝導度を示す。外径の低下とともに、構造の規則性が向上し、局在準位のキャリアの波動関数の裾が広がり、電気伝導度が増加していると考えられる。

図5はPPy($\sigma = 0.8$ S/cm)の電気伝導度と $T^{-1/4}$ および $T^{-1/2}$ の相関をみたものである。 $T=96$ K以上の温度では $T^{-1/4}$ に、96K以下の温度では $T^{-1/2}$ の直線に良くフィッティングしていることから、この温度で Mott-VRH から ES-VRH へ転移が起きていることが分かる。この転移温度はバルク PPy の T_{ES} 29-56K より大幅に高く、キャリア間のクーロン相互作用が強まっているためと考えられる。一方、電気伝導度が **73 S/cm** の高導電性 PPy ナノチューブは $\ln(\sigma)$ と $\ln(T)$ は直線相関を示し式(3)のパワー則が適用でき、指数 β は **0.488** となる。

外径が 560-400 nm のものは低導電性で、Mott-VRH から ES-VRH への転移が起こる絶縁相で、外径が 130nm のものは高導電性でパワー則が適用できる臨界相である。

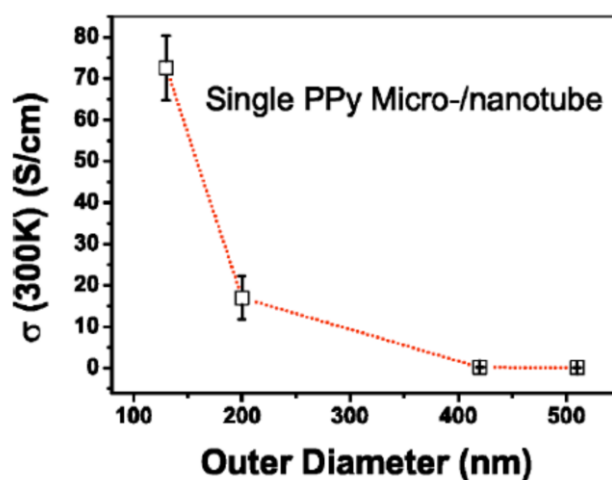


図4 PPy チューブの外径と電気伝導度（室温）の関係

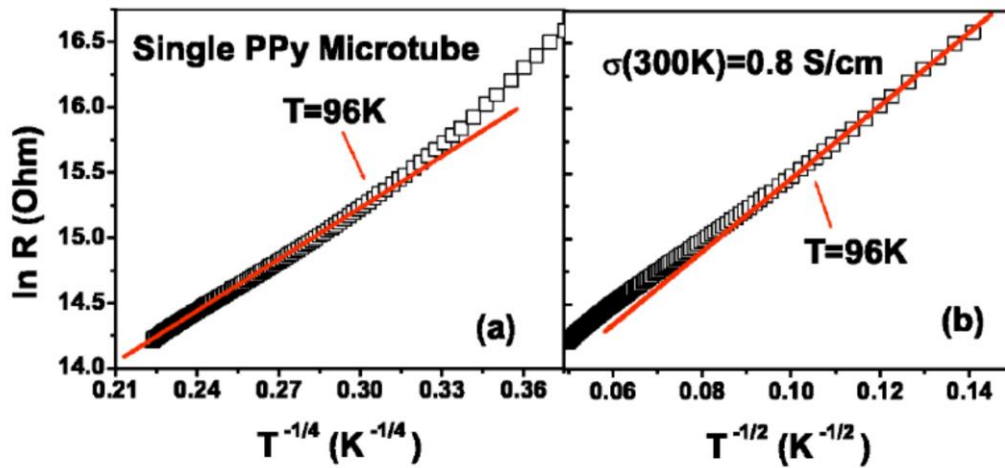


図 5 PPy チューブの電気抵抗の温度依存性 ($\sigma_{RT}=0.8$ S/cm) : (a) $T = 96$ K 以上の温度では実測値 ($\square$) は $\ln R(T) \propto T^{-1/4}$ の直線にフィットしている。(b) $T=96$ K 以下の温度では $\ln R(T) \propto T^{-1/2}$ の直線にフィットしている。

4.2 PEDOT ナノワイヤー⁷⁾

鋳型重合法により作製した径が 25-190 nm のドーパ PEDOT ナノワイヤーの電気特性が報告されている。図 6-a は径と電気伝導度の関係を示したものであるが、前項の PPy チューブと同様、径が減少するに従い電気伝導度は上昇し特に、100 nm からは電気伝導度の上昇が急峻で、最も細い 25 nm のナノワイヤーでは、電気伝導度が 550 S/cm と 190 nm のものと比較して約 50 倍も高くなっている。PPy ナノチューブと場合と同様、径寸法が減少するに従い構造の規則性が向上することによると考えられる。図 6-b には抵抗比 $\rho(10\text{K})/\rho(300\text{K})$ とナノワイヤー径との関係を示した。30 nm 以上の径のナノワイヤーに限れば、この抵抗比は電気伝導度と良い相関を示し、構造の不規則性の程度をはかる尺度となることが分かる。

ここで、Heeger ら¹⁾が電気伝導度の温度依存性の特性をより明確に表現する目的で導入した換算活性化エネルギー(reduced activation energy) $W(T)$ について触れる。 $W(T)$ は $W(T)=-T(d\ln \rho(T)/dT)=-d(\ln \rho(T))/d(\ln T)$ で定義され、経験的に $W(T)$ の温度依存係数が絶縁相ではマイナス、臨界相では温度に依存せずまた、金属相ではプラスとなる。図 7 に PEDOT ナノワイヤーの $W(T)$ の温度依存性を log-log プロットで示してあるが、 $W(T)$ の温度依存係数から、絶縁相(190 nm) → 臨界相 (100 nm) → 金属相 (35 nm) → 絶縁相 (25-30 nm) と径が小さくなるに従い伝導機構が変化し、最も電気伝導度の高い径 25-30nm では絶縁相に転移していることになるが、以下で詳細にその内容を検証する。

190 nm のナノワイヤーは 120 K 以下では三次元 Mott-VRH のホッピング伝導であるこ

とが分かる（図 7 の破線は Mott-VRH に基づくもの）。外径 100 nm の試料は W は殆ど温度に依存せず、式(3)のパワー則が適用でき、 $W = \beta \approx 0.78$ となる。35 nm の試料では $T_c = 32$ K で臨界相から金属相への転移が見られる。30 nm および 25 nm（25 nm は図 7 に表示されていないが 30 nm と同じ温度依存性を示す）のいずれの径のサンプルも、図 7 においては絶縁相である Mott-VRH の温度依存性を示し、低温においては ES-VRH への転移が観測される。径にさほど差がない 35 nm と 30 nm（および 25 nm）の試料では構造規則性およびドーピング率にも大きな違いがないが、温度依存性は全く異なっている。この結果と、多くの導電性高分子において金属－絶縁体転移の近傍でキャリアの局在長は 20 nm 程度と見積もられていることを考え合せると、局在長に近い径を持つナノサイズの試料の電気伝導にはキャリア間のクーロン相互作用が重要な役割を果たしていると推定される。

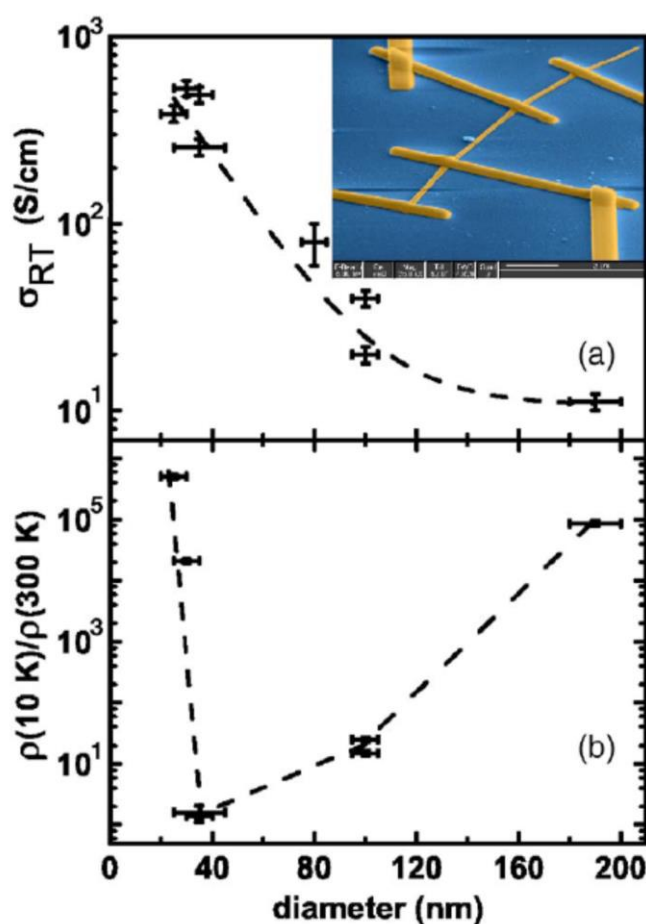


図 6 (a) PEDOT ナノワイヤーの電気伝導度（室温）とワイヤー径の関係、(b) 抵抗比 $\rho(10\text{ K})/\rho(300\text{ K})$ とワイヤー径の関係、[(a)の挿入図：白金線を用いた 4 端子法での電気伝導度測定(SEM)]

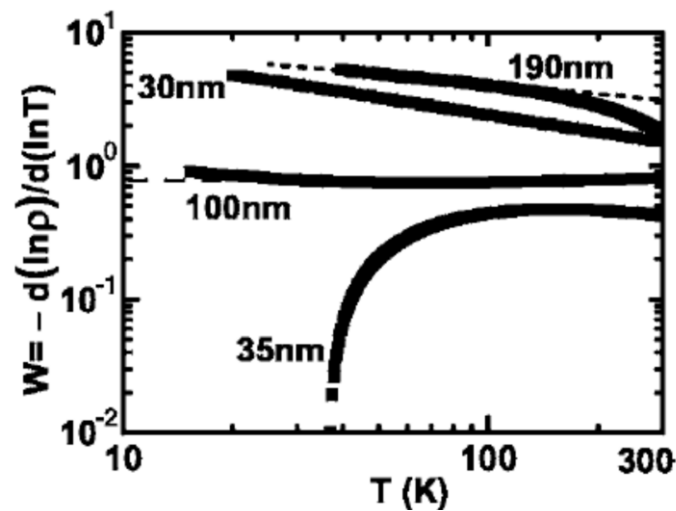


図7 径の異なる4種類のPEDOTナノワイヤーの換算活性化エネルギー $W(T) = -d(\ln \rho(T))/d(\ln T)$ の log-log プロット: 190 nm の破線は 3D-Mott VRH モデル、100 nm の破線はパワー則、35 nm の曲線は Efros-Shklovskii モデルに対応

文献

- 1) A. J. Heeger et al., "Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed." P.27, Dekker New York (1998)
- 2) 近藤博基、名古屋大学博士論文 (1999)
- 3) A. Elschner et al., "PEDOT: Principles and Applications of an intrinsically Conductive Polymer" P.144, CRC Press (2011)
- 4) A. M. Nardes et al., *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 865 (2008)
- 5) A. M. Nardes et al., *Adv. Mater.*, **19**, 1196 (2007)
- 6) Y. Long et al., *Phys. Rev B* **71**, 165412 (2005)
- 7) J. L. Duvail et al., *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102114 (2007)

以上

HP のトップへ: <http://www5d.biglobe.ne.jp/~hightech/>