

筆者は導電性高分子の主要なキャリアはゼーベック係数が正ならホール、負なら電子と単純に思い込んでいたが間違いであった。Liang ら¹⁾はゼーベック係数およびホール効果測定などにより、高ドーブの p-型共役系高分子では主要なキャリアが電子であることを見出している。さらに、実験結果の詳細な検討と DFT 計算などによりドーピング率による電子状態図の変化をモデルとして提案している。なお、Liang らの研究に先立ち 1998 年には Joo ら²⁾がドーブ後のポリアニリンのゼーベック係数の温度依存性の検討からある種のポリアニリンが負のゼーベック係数を示すことを報告している(Fig. 1)。

本 Column では Liang らの研究の概略を紹介するが、固体物理学の知識が不足しているため十分にその内容を紹介することが出来ないことを予めお断りしておく。

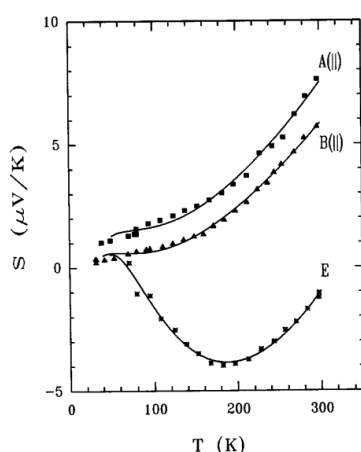


Fig. 1 Thermoelectric power of selected XPAN-ES samples as a function of temperature.

Liang らが用いた導電性高分子の構造式とそれぞれの電子親和力(EA)及びイオン化エネルギー(IE)を Fig. 2 に示した。

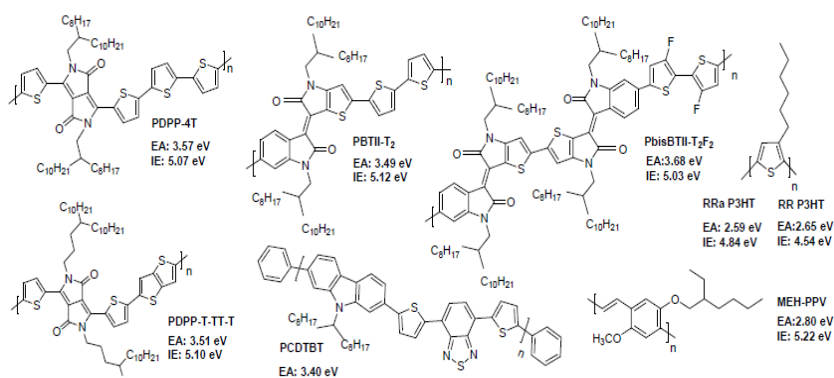


Fig. 2: Polymers and their EA and IE values, as measured for the undoped polymers with IPES and UPS, respectively.

用いたドーパントは高ドーピング率が期待される FeCl_3 を選択している。Fig.3 に FeCl_3 のドーピング率 (ポリマー中の芳香環に対するモル比) とゼーベック係数 (α), 電気伝導度 (σ) の関係を示した。結果の概略は下記の通り。

- (1) ドナー・アクセプター型(D-A) ポリマーはドーピング率が 0.67 以上で α がプラスからマイナスに変化するが、ホモポリマーの P3HT や MEH-PPV ではそのような変化は起らない (Fig. 3a と 3c)。
- (2) p-型及び n-型のいずれでも最大の Power Factor (PF)を示す PDPP-4T に着目する (Fig. 3a と 3b)。 α はドーピング率と共に減少し、ドーピング率が 0.4 でプラスからマイナスに変化する。一方、 σ はドーピング率と共に上昇しドーピング率が 0.25 と 0.67 の間では一ほぼ一定の値 (16-17 S/cm)を示す。なお、UV-vis-NIR スペクトル結果は高ドーピング率であってもドーピングが進行していることを示している。

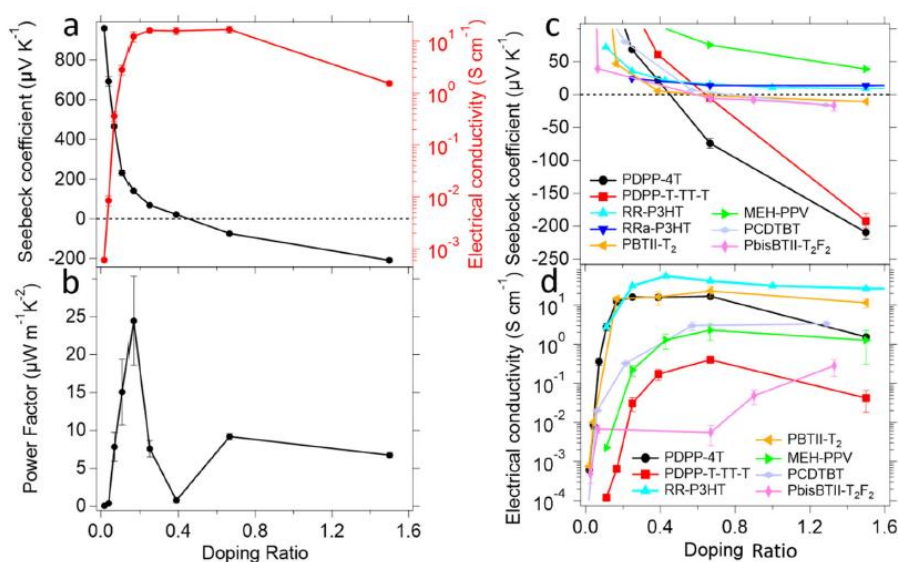


Fig. 3. Seebeck coefficient and electrical conductivity data for the CPs shown in Fig. 1 with varying FeCl_3 doping ratios. Seebeck coefficient (a), electrical conductivity (a), and power factor (b) for PDPP-4T, and Seebeck coefficients (c) and electrical conductivities (d) for all CPs investigated.

Fig. 4 にホール効果測定装置(a)及び FeCl_3 ドープした PDPP-4T (b)と RR-P3HT(c)の測定結果を示した。ホール電圧の in-phase component での正・負はそれぞれホール及び電子に相当する

PDPP-4T 及び RR-P3HT では FeCl_3 の p-型ドーピングにおいて中間から高ドーピング率ではマイナスのホール電圧を示し、主要な荷電キャリアの種類が電子であることを示している。PDPP-4T の FeCl_3 の高ドーピング率 0.67 で n-型のホール効果を示すことは同じドーピング率でのマイナスの α と一致している。しかし、PDPP-4T の低ドーピング率(0.10)及びドーピング率 1.10 及び 0.67 の RR-P3HT は α がプラスであってもいずれも n-型のホール効果を示す。

詳細な議論は割愛するが、PDPP-4T の FeCl_3 の高ドーピング率でのゼーベック係数のプラスからマイナスへの変化について以下のモデルを提案している。

- (1) α が負であることは必ずしも電子が主要な荷電キャリアであることを意味しない。
- (2) 中間～高ドーピング率では非局在化した電子が結晶領域に生成し、非晶領域でホッピング

ピング型伝導するホールとの競争の結果により α の正・負が決定する。

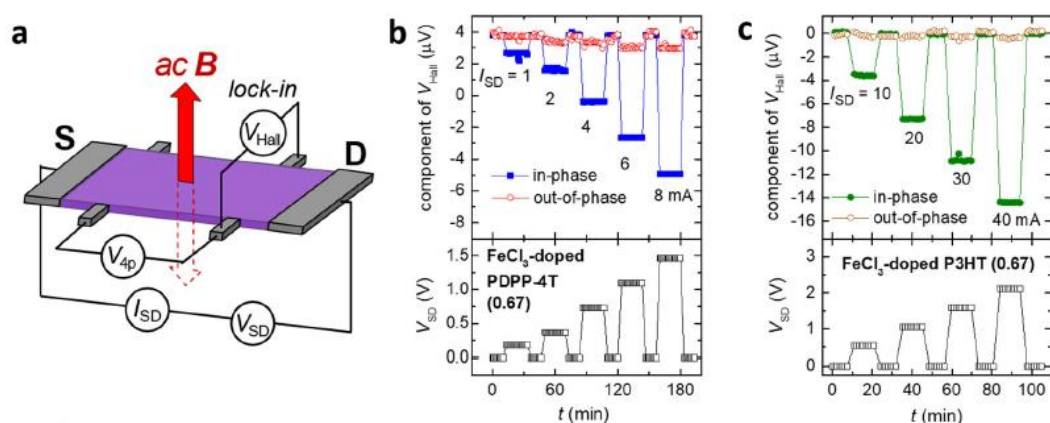


Fig. 4. ac-Hall effect measurements of CP films heavily doped with FeCl_3 . (a) Schematics of ac-Hall effect measurements using an ac magnetic field, B , oscillating at a frequency $f = 0.7 - 0.8$ Hz, and an ac Hall voltage, V_{Hall} , detected by a lock-in amplifier, while a longitudinal dc current, I_{SD} , flows between the source (S) and drain (D) contacts. The Hall data for FeCl_3 -doped PDPP-4T (b) and FeCl_3 -doped RR-P3HT (c) with doping ratios of 0.67.

文献

- 1) Z. Liang et al., n-Type Charge Transport in Heavily p-Doped Polymers, *Nature Mater.*, 2021, **20**, 518
- 2) J. Joo et al., Charge transport of the mesoscopic metallic state in partially crystalline polyanilines, *Phys. Rev.* 1998, **57**, 9567

以上

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