

n 型熱電高分子 Poly[Ni-ethylenetetra-thiolate]の電子構造

Study of electronic structure for organic polymer Poly [Ni-ethylenetetra-thiolate]

山口大¹, 山口東理大², [○]清家 剛¹, 赤井 光治¹, 阿武 宏明², 戸嶋 直樹²,
栗巢 普揮¹, 山本 節夫¹

Yamaguchi Univ.¹, Tokyo Univ. of Sci. Yamaguchi,[○]T. Seike¹, K. Akai¹, H. Anno², N. Toshima²,
H. Kurisu¹, S. Yamamoto¹

E-mail: t013vj@yamaguchi-u.ac.jp

1. はじめに

導電性高分子は資源の豊富さや安全性、形状の変性などにより熱電材料として興味を持たれている。一方、そのほとんどが p 型材料であり、n 型の報告はほとんどされていない。最近、金属錯体をベースとする導電性高分子 poly [A_x(M - ethylenetetra-thiolate (ett))] (A = Na, K, Cu, Ni ; M=Cu, Ni)において n 型および p 型で ZT が 0.1 を越える性能が報告された。[1] 本研究では、n 型特性を示す、Ni-ett 高分子に注目する。

導電性高分子 poly[Ni-ett]は Fig. 1 に示されるような 1 次元高分子で、Ni を中心とする正方形の頂点に 4 つの硫黄 S を配位子とし 2 つの炭素 C を介して重合した構造をしている。[2]価数については Ni²⁺(d=8)で(NiC₂S₄)⁻²となる傾向を持ち、(A_x)⁺²(NiC₂S₄)⁻²で価数バランスすると考えられている。カチオン A は高分子の間に存在し、A=Na の場合 x=2 となる。しかし、実際に合成されている poly [Na_x(Ni-ett)]は x~0.1 程度であり、電子が不足した状態にある。価電子数とキャリア特性の関係を明らかにするため、x=0 の場合である poly [Ni-ett]の電子状態を計算した。

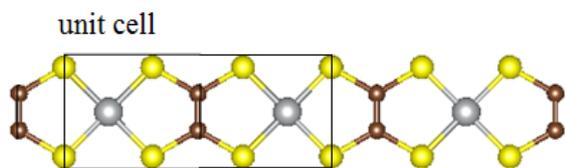


Fig1. Molecular structure of poly[Ni-ett].

2. 計算方法

電子構造の計算には密度汎関数法に基づく第一原理計算ソフト VASP を使い、電子ポテンシャルについてはウルトラソフト擬ポテンシャル、電子間の交換相関エネルギーは Generalized Gradient Approximation を選んだ。更に、Ni の d 電子に対し軌道依存の交換相関効果を考慮するため、LSDA+U 法を用い、

U=8eV とした。また、Ni 原子間に反強磁性的なスピン相関が働くとの報告もあることから、反強磁性秩序を考慮できるように Fig. 1 に示すような Ni-ett 2 分子を単位とするスーパーセル構造を用いた。

3. 計算結果

Fig2 に LDA+U 法を用いて計算した poly[Ni-ett]の状態密度(DOS)をFig. 2に示す。エネルギー原点を占有準位のトップにした。また、上段はスピンアップ、下段はスピンドアウンを表す。Fig. 2に示されるようにフェルミ準位がギャップ中に存在し半導体になっている。ギャップの大きさは0.46eVである。計算ではスピン分極は現れず、反強磁性も示さなかった。

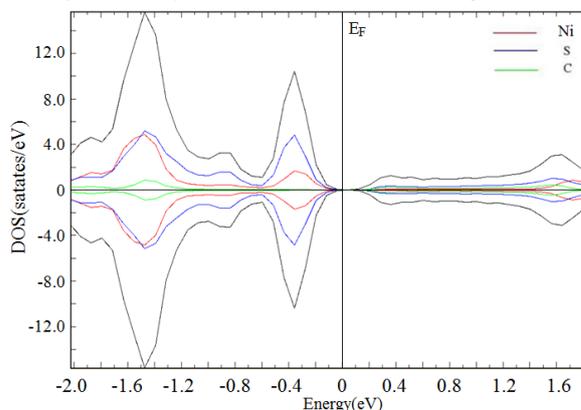


Fig2. DOS of poly[Ni-ett].

4. まとめ

LSDA+U法を用い poly[Ni-ett]の電子状態を計算した。計算結果はバンドギャップを持ち Ni-ett 1 分子当たり電子 2 個不足している poly [Ni-ett]が半導体となることが分かった。

謝辞

本研究は文科省、地域イノベーションクラスタープログラム (グローバル型) : 山口グリーン部材クラスターの支援を受けた。

参考文献

- 1) G. E. Holdcroft *et al.*, *Synthetic Metals* **10**, 427(1985).
- 2) C. Faulmann *et al.*, *Synthetic Metals* **29**, E577 (1989).