

電解質ゲートによる導電性高分子の電子状態及び熱電特性変調

Electronic and thermoelectric properties of conducting polymers under electrolyte gating

名大院工¹, 早大院先進², 北大電子研³ °田中久暁¹, 竹腰直哉¹, 金橋魁利², 伊東裕¹, 太田裕道³,
竹延大志^{1,2}

Nagoya Univ.¹, Waseda Univ.², Hokkaido Univ.³, °Hisaki Tanaka¹, Naoya Takekoshi¹, Kaito
Kanahashi², Hiromichi Ohta³, Hiroshi Ito¹, Taishi Takenobu^{1,2}

E-mail: htanaka@nuap.nagoya-u.ac.jp

近年、導電性高分子を用いた熱電変換素子が注目され、特性向上を企図した研究が進んでいる。熱電素子の発電能(PF)はゼーベック係数(S)と電気伝導率(σ)の積で表されるため($PF = S^2\sigma$)、両物理量の関係解明がその向上のため重要である。従来、導電性高分子では $S \propto \sigma^{-1/4}$ なる関係が経験的に指摘されてきたが[1]、その物理背景は未解明であった。最近、ドーパントイオンとの相互作用を考慮した可変領域ホッピング(VRH)モデルにより、 $S \propto \sigma^{-1/4}$ の関係が導かれることが指摘された[2]。しかし、解析に用いられた実験データは化学ドーピングによる大きな試料依存性が見られ、本質的な議論を困難にしている。前回、我々は同一試料への広範囲なキャリア濃度変調が可能な電解質ゲートトランジスタ(TFT)構造を用い、導電性高分子 PBTTT (図 1)における S と σ を高ドープ領域まで測定した[3]。その結果、 $\sigma < 100$ S/cm の領域では、 $S \propto \sigma^{-1/4}$ の関係を極めて再現性良く観測することに成功した(図1)。一方、 $\sigma > 100$ S/cm の領域ではこの関係から大きく逸脱し、金属に適用される Mott の式の関係($S \propto \sigma^{-1}$)に漸近する。本研究では、 σ と S の関係の詳細な理解を目標に、ドーパ膜におけるキャリア電子状態を ESR 法によりマイクロに調べた。

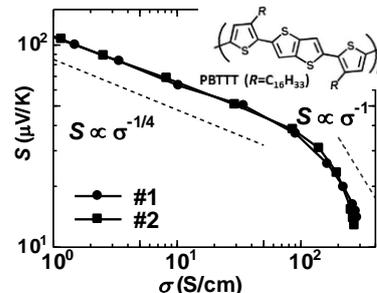


Fig. 1 S - σ relation in PBTTT.

本研究では、イオン液体 DEME-TFSI を PBTTT 膜上に滴下し、トップゲート型 TFT を作製した。ゲート電圧印加状態で素子の出力電流、及び ESR 信号を同時に測定し、 σ の関数として ESR パラメータを評価した。図 2 は、ESR 線幅と σ の関係である。 $\sigma < 0.1$ S/cm の領域では線幅は σ に依存しないが、 $\sigma > 1$ S/cm の領域では、線幅は顕著に増大する。高伝導度領域では、ESR 信号の g 値と線幅は磁場印加方向に対し互いに同位相で変化する(図 3)。これらの挙動は、伝導電子のスピン緩和(エリオット機構)から説明でき、キャリア電子状態が本質的に金属的であることが示唆される[4]。ただし、 $S \propto \sigma^{-1/4}$ の関係が観測される $\sigma < 100$ S/cm の領域では、 σ の温度依存性は半導体的であり[5]、マクロな電荷輸送はトラップやドメイン境界等に律速される。このことは、 $S \propto \sigma^{-1/4}$ の関係を記述する VRH モデルとも符合する[2]。他方、 $\sigma > 100$ S/cm の領域では、金属的な σ の温度依存性が観測されている[5]。この結果は、Mott の式に近い $S \propto \sigma^{-1}$ の関係と符合しており、ドメイン境界等の影響の有無により、 S - σ の関係が変化することが示された。

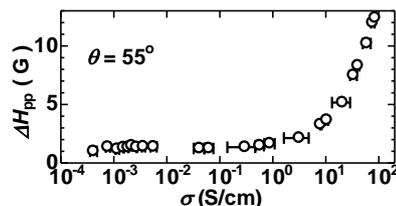


Fig. 2. σ dependence of ESR linewidth.

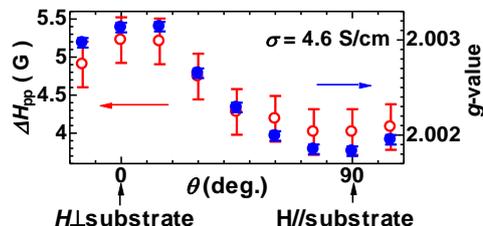


Fig. 3. Angular dependence of g -value and linewidth.

[1] A. M. Glaudell et al., *Adv. Energy Mater.* **5**, 1401072 (2014). [2] H. Abdalla, *Phys. Rev. B* **96**, 241202 (2017). [3] 竹腰他、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会、6p-C11-10, (2017). [4] H. Tanaka et al., *Appl. Phys. Lett.* **107**, 243302 (2015). [5] T. Harada et al., *Appl. Phys. Express.* **8**, 021601 (2015).