導電性高分子 PEDOT:PSS におけるメゾスコピック構造と電子状態 Mesoscopic structure and electronic states of highly conductive PEDOT:PSS films

東北大金研¹, JASRI/SPring-8² [○]伊藤 桂介¹, 本間 優太¹, 加藤 悦久¹,

增永 啓康²,井口 敏¹,佐々木 孝彦¹

IMR, Tohoku Univ.¹, JASRI/Spring-8² [°]Keisuke Itoh¹, Yuta Honma¹, Yasuhisa Kato¹,

Hiroyasu Masunaga², Satoshi Iguchi¹, Takahiko Sasaki¹

E-mail: k.itoh@imr.tohoku.ac.jp

導電性高分子 PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(4-styrenesulfonate))は、大気中安定 性、可視光透過性等の優れた材料特性を有することから、近年の有機電気・光学デバイスに広く用い られている高分子材料である。市販の水分散液にエチレングリコール(EG)などの溶媒を添加、製膜 するという非常に簡便な手法にて数百 S/cmの電気伝導度を持つ高分子膜が得られるが、その構造や伝 導メカニズムの理解は未だ不十分な状態にある。我々は、放射光施設における微小角入射 X 線散乱実 験(GIWAXS)および低温・磁場下での輸送測定を行い、PEDOT:PSS 膜の構造と電子状態を調べた。

試料は、水分散液(Clevios[™] PH1000)に EG を任意の濃度添加し、Si 基板上にドロップキャスト法 で製膜した。典型的な厚みは~5 µm である。Figure (a)に、室温電気伝導度の添加濃度依存性を示す。先 行研究と同様に、添加濃度の増加とともに閾値的な電気伝導度上昇が観測された[1]。これらの試料の うち、添加濃度 0 および 3 wt.%試料の GIWAXS プロファイルを Figure (b)に示す。EG 添加に伴う明瞭 な構造変化が観測され、ピーク強度・半値幅の濃度依存性を解析したところ、高伝導度膜において PEDOT の結晶化[2]に加え、膜面直方向ラメラ構造(~3 nm)の成長が起きていることが見出された。 この高伝導膜における電気伝導メカニズムを調べるために、極低温・高磁場磁気抵抗測定を行った。

Figure (c)は、磁場を膜面に垂直に印加した際に観測 された伝導度変化(Magnetoconductivity、MC)であ る。磁場印加による正のMC(負の磁気抵抗)が明 瞭に観測され、本系が乱れによる金属一絶縁体転移 近傍の、弱局在領域にあることが強く示唆される。 観測されたMC は二次元弱局在の理論式

(Hikami-Larkin-Nagaoka の式)でよく再現され、 電気伝導のコヒーレンスを表す位相緩和長は100 K で~20 nm であった。この値はラメラ周期より十分 に長く、ラメラ層内でメゾスコピックな二次元電子 状態が存在することが強く示唆される[3]。さらに、 MC における弱反局在効果の寄与からスピン軌道 長が見積もられ、100 K で~25 nm であり、位相緩和 長と同様に温度低下とともに増大することが見出 された。この結果からは、高伝導 PEDOT:PSS 膜に おけるスピン緩和メカニズムが、電子散乱と相関し た Elliott-Yafet 機構によることが示唆される。当日 は、これらの実験の詳細について議論したい。



Figure (a)EG concentration dependence of the room temperature electrical conductivity, (b)GIWAXS profiles, and (c)magnetoconductances due to the weak localization effect.

[1] T. Murakami, Y. Mori, and H. Okuzaki, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 36, 165 (2011).

[2] T. Takano, H. Masunaga, A. Fujiwara, H. Okuzaki, and T. Sasaki, Macromol. 45, 3859 (2012).

[3] H. Honma, KI et al., Adv. Electron. Mater. 4, 1700490 (2018).