電解質ゲート法による導電性高分子の 熱電変換機能発現とその最適化

Electrolyte Gating on Conducting Polymers Towards High-Performance Thermoelectric Performance

M20助自61

代表研究者 田中久暁 名古屋大学 工学研究科 応用物理学専攻 助教
Hisajak Tanaka Assistant Professor, Department of Applied Physics, Nagoya University

Conducting polymers are promising materials for applications to flexible and wearable thermoelectric devices towards the future IoT society. For this application, however, both charge transport and thermoelectric performances should be significantly improved, which requires detailed understandings of the transport mechanism in the disordered polymer films. In particular, polymer films consist of both crystalline and amorphous-like boundary regions, which makes the transport processes highly complicated. In the present study, we adopt two types of conducting polymers with high expected transport performance; PBTTT, which forms highly-crystalline thin film with minimal boundary contributions and DPPT-TT, which has highly-planer donor-acceptor (D-A) type molecular backbone which helps inter-domain charge transport by suppressing the charge trapping at domain boundaries. In addition, we adopt the electrolyte gating technique, which enables continuous electrochemical carrier doping on polymer films. In the former polymer, we have demonstrated that a macroscopic metallic transition takes place in highly doped state, which involves the maximization of thermoelectric power factor. From the magnetoconductance measurements, the charge delocalization takes place within the crystalline domains, whereas even in the boundary region, we observe a coherent transport possibly due to the planarization of the doped polymer chain. At low temperatures, however, the boundary region undergoes the strongly-localized regime with the hopping process. In the case of latter polymer, we observe a localized electronic state with hopping transport up to high temperatures even though the backbone planarity is high. Since we have only limited structural information of the doped DPPT-TT at the boundary region, further detailed experimental study are necessary in order to design high performance thermoelectric devices using D-A polymers.

研究目的

本研究の目的は、フレキシブルな熱電変換素子の実現に向け、導電性高分子の電荷輸送・熱電変換特性を向上することである。導電性高分子は、軽量・柔軟かつ低毒性で

ある特徴を活かし、人体と外気の温度差を利用して発電するウェアラブルな熱電変換材料として、(Internet of Things; IoT) 機器への電源供給の面から期待されている。一方で、高分子薄膜では、複雑な構造の乱れにより電荷輸送が妨げられ、ほとんどの材料では発電性能は

実用レベルに達していない。そのため、乱れを抑制する材料・素子設計が、素子性能の向上に向けた課題となる。特に、薄膜の結晶領域では高い輸送性能が期待できるが、結晶間の境界領域は大きな乱れを伴い電荷輸送を律速するため、境界領域における電荷輸送の解明・制御が重要である。

本課題では、境界領域の寄与を低減するため高結晶性、或いは高平面性を持つ高分子材料を用い、輸送特性の向上を目指した。それとともに、電解質ゲート法を用いた精密なキャリアドーピング法により、高分子膜における電子状態や電荷輸送の制御を可能とした。高結晶性材料PBTTTにおいては、薄膜の結晶領域とアモルファス領域における輸送機構を磁気伝導度測定を用いて明らかにした。また、分子平面性が高く結晶領域間の高効率な接続が期待できるドナー・アクセプタ型高分子DPPT-TTについても、ドーブ膜の電荷輸送・熱電特性を明らかにした。

概 要

導電性高分子は軽量・柔軟かつ大面積薄膜が容易に得られる利点を持つとともに、潜在的に高い電荷輸送性能を持つことからフレキシブル・ウェアラブルな熱電変換材料として近年期待されている。一方で、現状ではほとんどの高分子材料の熱電変換性能は低く、特性向上に向けた材料・素子開発、並びに、その物理背景となる高分子薄膜の電荷輸送機構の解明が重要な課題となっている。その理由の一つに、高分子薄膜の不均一な構造が挙げられる。一般に、高分子薄膜中には分子が高い配列秩序を示す結晶ドメインとアモルファス的なドメイン境界が混在し、電荷輸送や熱輸送を複雑化する。特に、ドメイン境界では強い輸送律速が存在するため、結晶領域の寄与を拡大しつ

つドメイン境界の寄与を低減することが、電荷輸送や熱電特性の改善に有効だと考えられる。そこで本研究では、高い結晶性を持つPBTTT、及び、ドナー・アクセプタ(D-A)型の骨格により高い分子平面性を持つDPPT-TTを対象とし、ドーブ膜の電荷輸送・熱電特性を調べた。前者は結晶領域の拡大によりドメイン境界の寄与低減が期待され、実際に我々の先行研究では、ドーピングに伴い絶縁体-金属転移が巨視的に観測されている。後者は高平面性の高分子主鎖が結晶間を連結することでドメイン境界におけるトラップ効果を低減し、低結晶性薄膜においても高い移動度が実現する。

本研究では、本研究では我々が開発に取り組んできた電解質ゲート法を用いて高分子膜に連続的かつ高濃度までキャリアを注入した。この手法は、高分子膜を半導体層、イオン液体などの電解質膜をゲート絶縁層とする薄膜トランジスタ(TFT)構造を用い、ゲート電圧(V_G)印加により半導体層のキャリア濃度を広範囲にわたって制御できる。特に、空隙の多い高分子薄膜ではイオンがドーパントとして薄膜内部まで浸透し、バルク薄膜が均一にドーブされる電気化学ドーピングが実現し、系の電子状態を大幅に制御することが可能となる。

電解質ゲート法によりキャリア注入された高結晶性高分子PBTTTは、室温近傍で金属的な電気伝導率の温度依存性を示す。一方、低温では電気伝導率はピークを示し、絶縁体的挙動に変化する。低温の絶縁相における伝導率の温度依存性は、温度領域やゲート電圧に応じて複雑な挙動を示し、可変領域ホッピング(VRH)や弱局在などの単一モデルでは説明することができなかった。そこで、これらの電荷輸送プロセスが異なる磁場応答を示すことに着目し、ドーブ膜における磁気伝導度測定を行った。その結果、高ドーブ状態では高温で金属

の伝導電子に起因する正の磁気伝導度効果が見られたが、絶縁化が起こる低温領域では2次元弱局在を示す負の磁気伝導度成分、さらに、極低温領域ではVRH伝導に起因する正の磁気伝導効果が明瞭に観測された。興味深いことに、非局在的なキャリアの不純物散乱により絶縁化が起こる弱局在的な挙動が極低温まで観測され、ホッピング伝導を示すVRH的挙動との共存が見られた。この結果は、同一薄膜において局在描像と非局在描像が両立していることを示す。この異なる輸送プロセスの両立は、結晶領域と境界領域が混在する不均一な膜構造を反映すると考えられる。実際に、電子スピン共鳴測定の結果、結晶領域においては、絶縁体的な電気伝導率を示すドーピング濃度においても非局在的なキャリアが生じていることを我々は指摘しており、結晶領域における非局在的な電荷輸送(弱局在)が境界領域における局在的な効果(VRH)に律速されているとわかる。実際に、このようなモデルは高分子膜の熱電変換特性(S- σ 関係)の理解に有用であることを我々は示した。従って、電荷輸送・熱電変換性能の向上に向け、境界領域における構造や輸送の制御は重要な鍵となる。

上記の結果を受け、我々は中性状態においても分子平面性が高く、境界領域で高い電荷輸送性能が期待できるDPPT-TTに着目し、電解質ゲート法により連続的なキャリア注入を行いつつ、ゼーベック係数、及び電気伝導率の測定を行った。DPPT-TTにおいては、PBTTTと同様ドーピングに伴い P が最大化する挙動が観測された。一方、PBTTTにおいては P のピークは絶縁体-金属転移に伴い観測されたのに対し、DPPT-TTでは電気伝導率は全温度域・ドーピング域で絶縁体的な挙動を示し、VRHモデルでよく再現された。また、本材料ではS- σ 関係もVRHモデルで再現された。この結果は非局在

的な金属状態が実現するPBTTTとは対照的であり、より高い電荷輸送性能の実現に向けた更なる分子設計の改善が必要であることを示唆している。

－以下割愛－