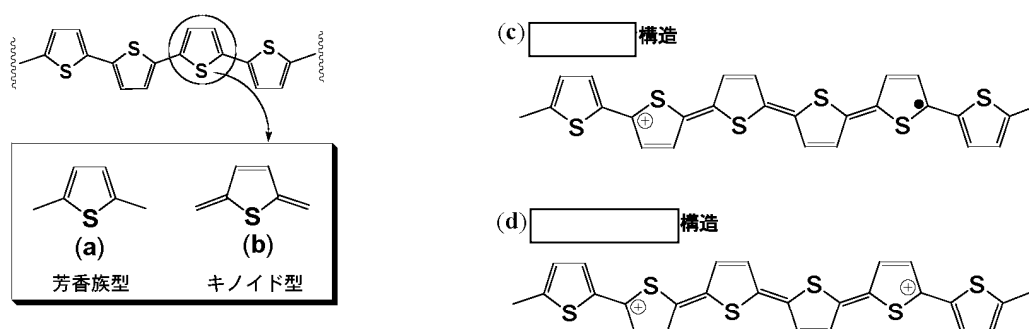


電子物性工学試験（石田）

解答はこの用紙に記入して、これを提出すること。

【1】以下の空欄を埋めよ。同じ用語が何度も登場することがある。解は何通りか可能な場合もあるが、論理が正しく書かれていれば評価する。

ポリチオフェンのようなポリマーは、ポリマー自体が π 共役系を成し、全共役ポリマーと呼ばれている。一般に低分子の中性有機物質では、原理に従って、エネルギーの低い分子軌道から順番に2個ずつ電子が占有される。電子占有された一番エネルギーの高い軌道はと呼ばれ、電子占有されていない一番エネルギーの低い分子軌道はと呼ばれる。このような低分子同士が無限に連なった中性の全共役ポリマーでは、低分子におけるがポリマーにおけるを成し、低分子におけるがポリマーにおけるを形成する。通常、全共役有機ポリマーはのトップとの底の間のエネルギー差（）が広く、は電子によって満たされ、一方、は空である。従って、になる。このポリマーを酸化すればから電子が奪われるため、にが生じ、また還元すればにが入り、共にポリマーの電導度が大幅に向上することが期待される。初期の導電性高分子の研究（1970年代後半）はこのような発想で行われたが、研究が進むにつれて無機半導体で見られる上記の考えは必ずしも有機ポリマーには当てはまらないことが明らかになった。



ポリチオフェンを例にとり、ポリマーの酸化によって電導性が発現するメカニズムを説明すると次のようになる。ポリチオフェンの構造は芳香族型(a)とキノイド型(b)が考えられ、前者の方がエネルギー的にである。ポリマーを酸化すると、芳香族型ポリチオフェン鎖の一部に結合状態の歪みが生じてキノイド構造ができる。そしてその部分から電子が一個奪われて(d)と呼ばれる状態ができる。

酸化によるバンド構造の変化をエネルギー準位の変化で見てみよう。キノイド構造部分ののエネルギー準位はトップ付近に有り、酸化によって準位として、バンドギャップ内に準位が生じる（図1(b)）。またこのキノイド構造の LUMO として、の底付近のレベルがギャップ内に降いたもう一つの準位が生じる。この段階でポリマーは正の電荷をもつので、対アニオンがポリマー中に入る。これをドーピングという。ドーピングが進むと、ポリマー鎖の別の部分に構造ができるよりも、の電子がもう1つ奪われる方がエネルギー的に有利なため、酸化によって構造が多数でき、それらが重なり合うようになる。最終的にこれらがになり（図1(d)）、このバンドの中が半充填であるために金属的になるか、連続的に繋がって金属伝導性を示すバンド構造になる（図1(e)）。

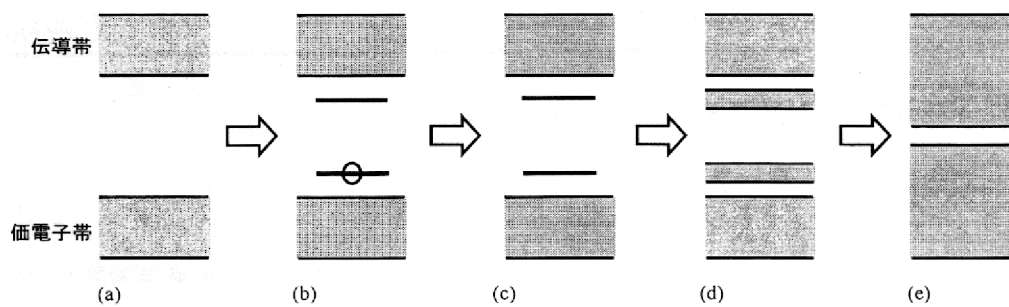
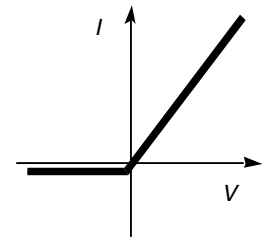


図1 アクセプタードーピングによるポリチオフェンのバンド構造の変化

【2】次の、A、B のどちらかを解答せよ。

A. 右図は典型的なダイオードの整流特性を示している。
ダイオードはどのような素材からなっているか。次のキーワードを使って
図を用いて説明せよ：電荷の拡散、順／逆バイアス



B. 右図（12.7）は、金属電導性を示す物質に見られる
 $\rho \propto T$ 関係である。いわゆる「自由電子モデル」を用いて説明せよ。

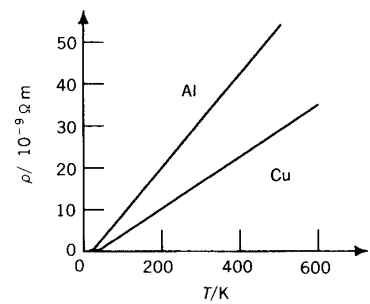


図12・7 代表的な金属、アルミニウムと銅における抵抗率の温度依存性。

[解答欄、選択した方を○：A B]