

令和元年5月29日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13974

研究課題名(和文)有機伝導体に基づいた熱電材料の開発

研究課題名(英文)Thermoelectric materials based on organic conductors

研究代表者

森 健彦 (Mori, Takehiko)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：60174372

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：低分子系有機伝導体による熱電デバイス開発のための指導原理の探索を行った。フィリング可変の β' 系有機伝導体の熱電特性について調べ、アニオンの化学圧力効果により伝導度が変化しパワーファクターも変化することを明らかにした。電荷移動錯体の熱電性能のドーピングレベル依存性は伝導性高分子と異なりキャリア数だけを考えたモデルとは異なったものになる。(BTBT)2PF6や(TMTSF)2PF6をp型材料とし、Cu(DMDCNQI)2や(TTMTTP)(I3)5/3をn型材料とした単結晶による熱電素子を作製してその性能を評価した。出力特性は二端子素子としてコンタクト抵抗まで含めた熱電素子全体の抵抗に依存した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

最近廃熱の利用という観点から熱電材料に注目が集まっている。伝導体に温度差 T をかけると電位差 V が発生するが、その比例係数である熱起電力(ゼーベック係数) $S = V/T$ が大きければ、温度差を利用して発電を行なうことができる。近年にわかに注目を集めている有機熱電材料では、腕時計型デバイスで体温と周辺温度との差によって発電を行なうといった、フレキシブル・常温・微小エネルギーを念頭においた応用が考えらる。本研究では有機伝導体のキャリア数コントロールが熱電性能に与える影響を検討し、有機伝導体を用いた熱電素子を実際に製作してその性能を評価した。

研究成果の概要(英文)：We have explored guiding principle of thermoelectric devices using small-molecule organic conductors. Filling of β' -phase organic conductors is controlled, and the chemical pressure effect of the anion to the conductivity and the power factor is investigated. The doping level dependence of the thermoelectric performance of the charge-transfer complex is different from polymers. Single-crystal thermoelectric devices are fabricated using (BTBT)2PF6 and (TMTSF)2PF6 as the p-type materials and Cu(DMDCNQI)2 and (TTMTTP)(I3)5/3 as the n-type materials, and the performance is estimated. The output characteristics depend on the contact resistance as a two-terminal device.

研究分野：物性物理化学

キーワード：熱電材料 有機伝導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

最近廃熱の利用という観点から有機熱電材料に注目が集まっている。ポリチオフェン PEDOT:PSS を脱ドープすることによってパワーファクターが $PF = S^2\sigma = 300 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ 、性能指数が $ZT = S^2\sigma T/\kappa = 0.42$ が達成できることが報告されている。また n 型熱電材料として(TTF) (TCNQ) ($PF = 35 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$)や金属ジチオラート錯体($PF = 39 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$)を用いて、熱電デバイスが製作されている。我々はバンド幅を見積もったり、バンド構造に関する情報を得る目的で低分子系有機伝導体の熱起電力の研究を行ない、バンド構造から熱起電力を理論計算して 塩の熱起電力の符号が方向によって異なる原因の解明などを行なってきた。また有機トランジスタ材料として有名なベンゾチエノベンゾチオフェン(BTBT)が(BTBT)₂AsF₆ といった高伝導の電荷移動塩を作り、大きな $PF = 59 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ を示すことを明らかにしてきた。

2. 研究の目的

本研究ではこれまで熱電材料としてあまり検討されてこなかった低分子系有機伝導体に着目し、熱電性能を上げるための指導原理を探索する。具体的には整数組成からフィリングをわずかにずらして少数キャリア状態をつくることによって熱電性能の最大化をはかる。また有機トランジスタの熱起電力から有機半導体の有効質量を求め、結晶性や薄膜モルフォロジーの強い影響を受ける移動度に代わって、有機半導体のより intrinsic な物性を評価する。

3. 研究の方法

電荷移動量が異常な有機伝導体に着目し、フィリング制御によって熱電性能を上げるための指導原理を探る。特に整数比から組成をわずかにずらして少数フィリングの状態をつくることにより熱電性能の極大化をはかり、合わせて少数キャリアの有機伝導体の化学と物理を発展させる。オール有機トランジスタを用いて有機トランジスタの熱起電力を測定することにより、有機半導体の有効質量を見積もってその intrinsic な電子物性を探索する。こうした目的のための物質開発として、広い範囲のエネルギレベルをもった nonTTF 系分子を用いた有機伝導体の開発を行う。

4. 研究成果

これまでに有機伝導体でフィリング制御に成功した報告例は以下の3つであると思われる。

- 1) (BEDT-TTF)Fe_{1-x}Mn_xCl₄ R. Kumai, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8263 (1998).
- 2) (BEDT-TTF)₃Ga_{1-x}Co_xCl₄ H. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1251 (2002).
- 3) (TTM-TTP)Fe_{1-x}Co_xCl₄ T. Mori, *Chem. Mater.* **14**, 458 (2002).

このなかで 1)は構造未知であり、3)では熱起電力も報告されており、単純なフィリング制御が成立している。2)についてはいくつかの相が報告されているが、その熱起電力については何も報告されていない。

- | | | | |
|---------|--------------------------|---------|-------------------------|
| 2a) δ'相 | $N/N_0 = 0.5 \sim 0.57$ | 2b) λ相 | $N/N_0 = 0.5 \sim 0.53$ |
| 2c) α相 | $N/N_0 = 0.46 \sim 0.67$ | 2d) β'相 | $N/N_0 = 0.67 \sim 1.0$ |

これらの系について検討を行ったが、2a)と2b)は半導体であり、組成変化の範囲も狭い。2c)と2d)は伝導性がよいが、特に2d)β'-(BEDT-TTF)₃(CoCl₄)_{2-x}(GaCl₄)_xについて熱電性能のフィリング制御による系統性を調べることができた[8]。通常はフィリングが増大すると熱起電力 S は減少し伝導度 σ は増大するため、パワーファクター $S^2\sigma$ は比較的低ドープ域のどこかで極大を示すと考えられ、伝導性高分子ではこのモデルがよく当てはまる。この電荷移動錯体では x を 0 付近から 1.16 まで変えることができ、これに伴って伝導層の BEDE-TTF の電荷は 1+ から 0.42+ まで減少する。このとき一番上のバンドにゼロからハーフフィルドを少し超えるレベルまで電子ドープが起こる。これに伴って熱起電力は単調に減少するが、伝導度も減少を示したため、パワーファクターは $x = 0$ の母物質付近で最大となった(図 1)。これはアニオン GaCl₄⁻ が CoCl₄²⁻ よりも大きいため、負の化学圧力効果が働きトランスファーが小さくなって伝導度が減少したためと考えられる。熱起電力は低温で極大を示すが、バンド計算から熱起電力の温度依存性を理論的に計算することによって、逆に実測の熱起電力からバンド構造を決めているトランスファーを決めることができ、化学圧力の影響を定量的に見積もることができる。電荷移動錯体の熱電性能のドーピングレベル依存性の研究は数が少ないが、このように伝導性高分子と異なる

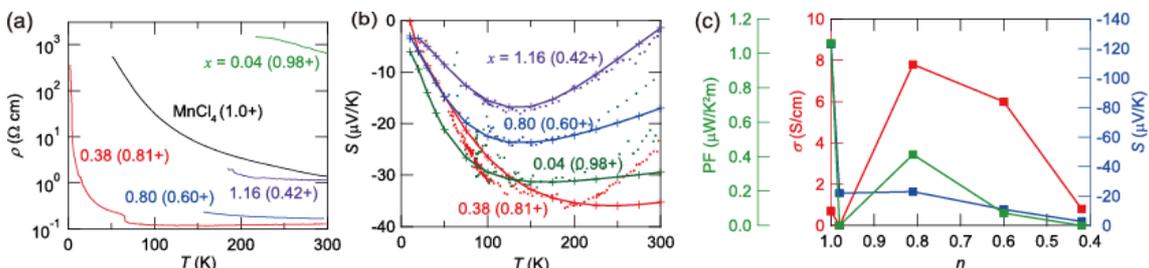


図 1. β'-(BEDT-TTF)₃(CoCl₄)_{2-x}(GaCl₄)_x の(a)抵抗率、(b)熱起電力、(c)パワーファクター[8]。

りドーピングレベル依存性は単純なモデルだけでは説明できないことが明らかとなった。

単結晶による熱電素子を作製してその性能を評価した。p 型材料として(BTBT)₂PF₆、(BTBT)₂AsF₆、(TMTSF)₂PF₆の3種を用い、n 型材料としてはCu(DMDCNQI)₂と(TTM-TTP)(I₃)_{5/3}を用いた。最も性能のよかったのが(TMTSF)₂PF₆とCu(DMDCNQI)₂の組み合わせで、10 Kの温度差で58 μV、1.4 μAの発電を行うことができ、負荷を変えることによって最大0.4 nW、36 μW/cm²の出力が得られた(図2)。出力特性は素子抵抗190 Ωを示唆しており、二端子素子としてのコンタクト抵抗まで含めた熱電素子全体の抵抗が性能を決める重要なファクターであることが明らかとなった。高伝導の電荷移動錯体ではコンタクト抵抗の方が材料自体の抵抗よりも大きいため、材料の高伝導性やパワーファクターよりも熱起電力自体が大きいたことが熱電素子としての性能を向上させるためには重要である。ドーピング量を変えた場合には、材料自身の伝導度を考慮した場合よりもはるかに低ドーピング域で電素子としての性能が最大となる。また BTBT 錯体は一般にコンタクト抵抗が大きくなる傾向があった。これはおそらく BTBT のエネルギーレベルが比較的低いため、やはり二端子素子である有機トランジスタと同様、電極のエネルギーレベルと材料のエネルギーレベルがあまり離れていないことが熱電素子の場合も重要であると考えられる。

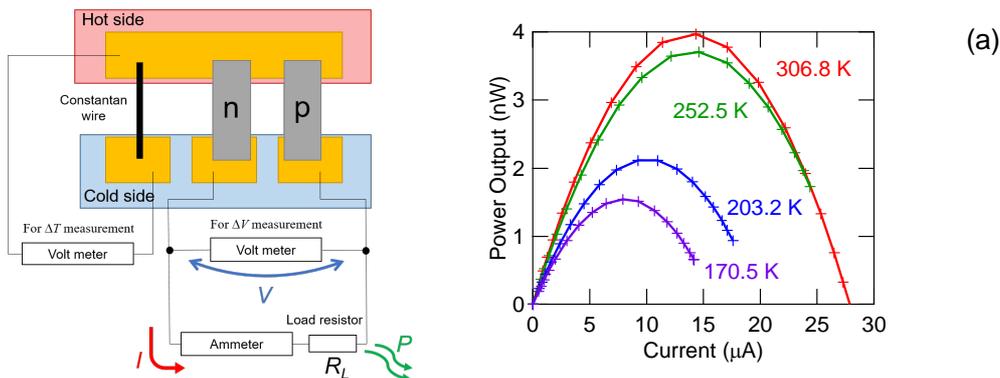


図2. (a) 熱電素子の測定系と、(b) (TMTSF)₂PF₆/Cu(DMDCNQI)₂熱電素子の出力特性。

高伝導のドナー・アクセプターポリマーが注目を集めているが、n 型材料として開発したナフトレンジイミドとベンゾビスチアゾールを含むアクセプター・アクセプターポリマーの熱電性能を明らかにした[13]。このポリマーはn 型トランジスタとしても0.31 cm²/Vs程度の移動度を示すが、ジメチルベンゾイミダゾールで電子ドーピングすると最大5 S/cm程度の伝導度と500 μV/K程度の熱起電力を示し、30%ドーピング付近でパワーファクターは最大値14 μW/mK²を示した。

BTBTに代わってセレン体BSBS錯体での熱起電力を測定し、バンド幅を決定した[1]。実験的に求めたトランスファー積分の値は0.3 eVとなり、DFT計算を合わせて、このような分子のスタック構造がかなり広いエネルギーバンドを形成することを確認した。

レーザー照射により温度差を発生させて有機トランジスタの熱起電力を測定する測定装置を開発した[未発表]。パリレンをゲート絶縁層に用い、ルブレ単結晶の熱起電力の電界効果ドーピング依存性を測定した。伝導度に相当するドレイン電流はゲート電圧にほぼ比例して増加し、熱起電力は反比例して減少するが、ゲート電圧100 V程度ではパワーファクターはまだ上昇中である。温度依存性を測定したところ、伝導度と熱起電力は著しく異なった活性化エネルギーを示した。我々が先に開発したピロダニン系n 型材料でも同様の測定に成功している。

これと関連して、交互積層型電荷移動錯体のトランジスタについて一連の研究を実施し、特にそのキャリアの符号について一定の知見を得ることができた[6]。TCNQをアクセプターとして含む交互積層型電荷移動錯体の多く、例えば(BTBT)(TCNQ)や(DTBDT)(TCNQ)のような錯体は、ドナー・アクセプター両者を含むにもかかわらずn 型のトランジスタ特性のみを示す(図3a) [9,15]。これらの錯体ではドナーHOMOに水平の節があるため、交互積層中でも縦型ストライプ状のTCNQ LUMOと直交する(図3b)。一方ドナーHOMO - 1はTCNQ LUMOと似たような形状をもつため、ドナーHOMO - 1とTCNQ LUMOとのトランスファー積分は非常に大きい。ドナーHOMO - 1の混成のためTCNQ LUMOは0.2 eV程度のバンド幅をもち、電子伝導が実現する。TCNQ LUMO+1以上は多くの節をもつためドナーHOMOとのトランスファーは小さく、またTCNQ HOMO以下はエネルギー的に深いため、ドナーHOMOのバンド幅は小さくなり、ホール伝導は起こらない。ドナーHOMOの対称性はアセン、チエノアセンなどに共通なので、これらのTCNQ錯体では広くn 型トランジスタ特性のみが観測される。

この例外は DB-TTF やオリゴチオフェン(nT)などのように HOMO が水平の節をもたない場合で、アンパイポラ特性、あるいはバランスによっては主にホール伝導が実現される[6]。あるいは、ペリレンのような幅広ドナーの場合には、ドナー・アクセプターが幅方向にずれるため水平の節による直交性が崩れ、DCNQI のような対称性の崩れたアクセプターの場合にも直交性が失われ、アンパイポラ特性が現れる[1]。キンヒドロンはヒドロキノンがドナー、キノンがアクセプターの電荷移動錯体と見なすことができ、ドナー-HOMO とアクセプター-LUMO が同じ分子軌道であるが、HOMO - 1 とのトランスファーも大きいいため、そのバランスで電子伝導のみが実現される[7]。このように HOMO、LUMO が直交しない場合にはフロンティア軌道周辺の複数の分子軌道とのトランスファーを考慮して、そのバランスでキャリアの符号が決まることが明らかとなった。

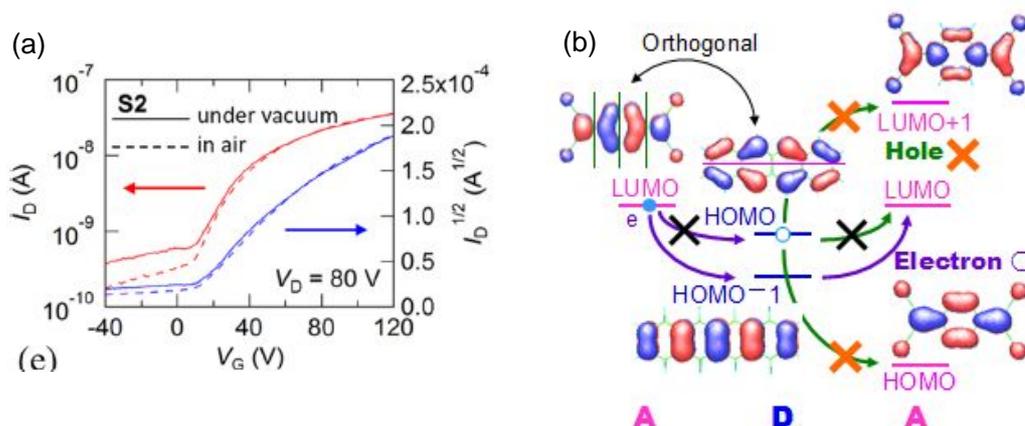


図 3. (a) (BTBT)(F₄TCNQ)の n 型トランジスタ特性と[15]、(b) (tetracene)(TCNQ)のエネルギーレベル。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 35 件)

[1] "Ambipolar Transistor Properties of Charge-Transfer Complexes Containing Perylene and Dicyanoquinonediimines," R. Sanada, D. Yoo, R. Sato, K. Iijima, T. Kawamoto, and T. Mori, *J. Phys. Chem. C* **123**, (2019). 査読有

[2] "N-type Organic Field-Effect Transistors Based on Bisthienoisatin Derivatives," D. Yoo, X. Luo, T. Hasegawa, M. Ashizawa, T. Kawamoto, H. Masunaga, N. Ohta, H. Matsumoto, J. Mei, and T. Mori, *ACS Electron. Mater.* **1**, (2019). 査読有

[3] "Transport Properties of Molecular Conductors (BSBS)₂XF₆ (X = As, Sb, and Ta): Investigation of Intermolecular Transfer Integrals in the Radical-Cationic State of Benzothienobenzothiophene-Type Semiconductors," T. Kadoya, R. Oki, Y. Kiyota, Y. Koyama, T. Higashino, K. Kubo, T. Mori, and J. Yamada, *J. Phys. Chem. C* **123**, 5216-5221 (2019). 査読有

[4] "Ambipolar transistors based on chloro-substituted tetraphenylpentacene," R. Sato, S. Eda, H. Sugiyama, H. Uekusa, T. Hamura, and T. Mori, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 3294-3299 (2019). 査読有

[5] "Suppressed Triplet Exciton Diffusion due to Small Orbital Overlap as a Possible Determining Factor for Ultralong-Lived Room Temperature Phosphorescence in Face-to-Face Molecular Crystals," K. Narushima, Y. Kiyota, T. Mori, S. Hirata, and M. Vacha, *Adv. Mater.* **31**, 1807268 (2019). 査読有

[6] "Asymmetrical Hole/Electron Transport in Donor-Acceptor Mixed-Stack Cocrystals," R. Sato, T. Kawamoto, and T. Mori, *J. Mater. Chem. C*, **7**, 567-577 (2019). 査読有

[7] "n-Channel Transistor of 1,5-Dibromo-2,6-Naphthoquinhydrone," R. Sato, D. Yoo, T. Higashino, and T. Mori, *Chem. Lett.* **48**, 264-266 (2019). 査読有

[8] "Thermoelectric Power of Band-Filling Controlled Organic Conductors, β' -(BEDT-TTF)₃(CoCl₄)_{2-x}(GaCl₄)_x," Y. Kiyota, T. Kawamoto, H. Mori, and T. Mori, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 2004-2010 (2018). 査読有

[9] "Carrier Charge Polarity in Mixed-Stack Charge-Transfer Crystals Containing Dithienobenzodithiophene (DTBDT)," K. Iijima, R. Sanada, D. Yoo, R. Sato, T. Kawamoto, and T. Mori, *ACS Applied Mater. Interfaces*, **30**, 10262–10269 (2018). 査読有

[10] "Low-Symmetry Gap Functions of Organic Superconductors," T. Mori, *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 044705 (9 pages) (2018). 査読有

[11] "High-Performance n-Channel Organic Transistors Using High-Molecular-Weight Electron-Deficient Copolymers and Amine-Tailed Self-Assembled Monolayers," Y. Wang, T. Hasegawa, H. Matsumoto, T. Mori, and T. Michinobu, *Adv. Mater.* **30**, 1707164 (9 pages) (2018). 査読有

[12] "Birhodanines and their Sulfur Analogues for Air-Stable n-Channel Organic Transistors," K. Iijima, Y. Le Gal, T. Higashino, D. Lorcy, and T. Mori, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 9121 - 9127 (2017). 査読有

[13] "Naphthodithiophenediimide-Benzobisthiadiazole-Based Polymers: Versatile n-Type Materials for Field-Effect Transistors and Thermoelectric Devices," Y. Wang, M. Nakano, T. Michinobu, Y. Kiyota, T. Mori, and K. Takimiya, *Macromolecules* **50**, 857-864 (2017). 査読有

[14] "D-A₁-D-A₂ Backbone Strategy for Benzobisthiadiazole Based n-Channel Organic Transistors: Clarifying the Selenium Substitution Effect on the Molecular Packing and Charge Transport Properties in Electron-Deficient Polymers," Y. Wang, T. Hasegawa, H. Matsumoto, T. Mori, and T. Michinobu, *Adv. Func. Mater.* **27**, 1701486 (2017). 査読有

[15] "Charge-Transfer Complexes of Benzothienobenzothiophene with Tetracyanoquinodimethane and the n-Channel Organic Field-Effect Transistors," R. Sato, M. Dogishi, T. Higashino, T. Kadoya, T. Kawamoto, T. Mori, *J. Phys. Chem. C* **121**(12), 6561-6568 (2017). 査読有

[16] "N-Unsubstituted Thienoisindigos: Preparation, Molecular Packing and Ambipolar Organic Field-Effect Transistors," D. Yoo, T. Hasegawa, M. Ashizawa, T. Kawamoto, H. Masunaga, T. Hikima, H. Matsumoto, and T. Mori, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 2509-2512 (2017). 査読有

[17] "Rational Design of High-Mobility Semicrystalline Conjugated Polymers with Tunable Charge Polarity: Beyond Benzobisthiadiazole-Based Polymers," Y. Wang, T. Hasegawa, H. Matsumoto, T. Mori, T. Michinobu, *Adv. Funct. Mater.* **27**(2), 1604608 (2017). 査読有

他 18 件

{ 学会発表 }(計 38 件)

T. Mori, K. Iijima, Y. Le Gal, T. Higashino, R. Sanada, D. Yoo, R. Sato, T. Kawamoto, D. Lorcy, "Air-stable n-channel organic transistors based on birhodanines" Invited, Euro-MRS Spring Meeting Strasbourg, June 19, 2018.

T. Mori, R. Sato, T. Kitamori, K. Koyama, Y. Kato, K. Iijima, and T. Kawamoto, "Organic Transistors Based on Metal and Donor/Acceptor Complexes" Plenary, International Conference on Coordination Chemistry, Sendai, August 3, 2018.

他 36 件

{ 図書 }(計 1 件)

"Electronic Properties of Organic Conductors" T. Mori, 356 pages, Springer (2016).

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等 <http://www.op.titech.ac.jp/lab/mori/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究分担者 なし

(2)研究協力者 なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。