

## 有機分子の機能を利用した 新奇フレキシブル熱電材料の探索

奈良先端科学技術大学院大学  
 物質創成科学研究科  
 中村雅一

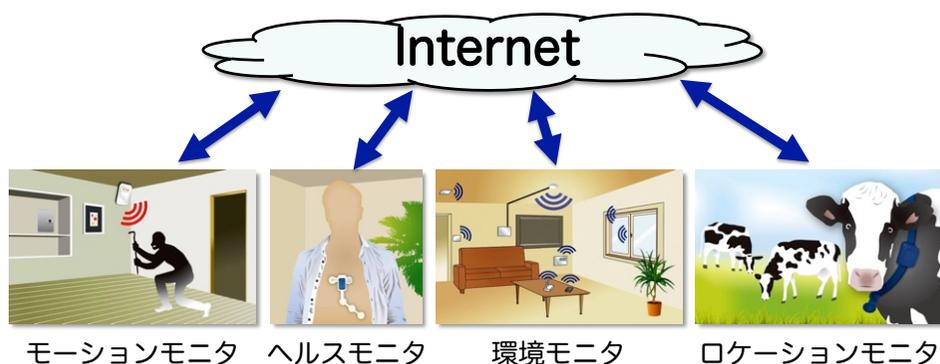


国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学  
 NARA INSTITUTE of SCIENCE and TECHNOLOGY  
 グリーンフォトンクス研究プロジェクト  
 THE GREEN PHOTONICS PROJECT



科研費  
 KAKENHI  
 No. 20655040  
 No. 25888016  
 No. 15K21163  
 No. 15H01000  
 No. 15J10711

## モノのインターネット (IoT) とエネルギーハーベスティング



膨大に増える孤立電子機器の電源をどうするかが課題!

➡ エネルギーハーベスティングデバイスの  
 必要性が増している

## アウトライン

- ➡ 1. はじめに: エネルギーハーベスティングと熱電変換
2. 熱電変換素子の構造とフレキシブル熱電変換素子のために要求される特性
3. 有機系熱電材料の探索結果の概要と新たな熱電材料群
4. 巨大ゼーベック効果の発見と意義
5. 巨大ゼーベック効果の一般性と分子配向の影響
6. 巨大ゼーベック効果の発現機構の解明に向けて



国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学  
 NARA INSTITUTE of SCIENCE and TECHNOLOGY  
 グリーンフォトンクス研究プロジェクト  
 THE GREEN PHOTONICS PROJECT



## エネルギー・ハーベスティング (Energy Harvesting)

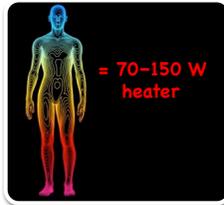


[http://hi-globe.com/?attachment\\_id=381](http://hi-globe.com/?attachment_id=381)

放送電波、橋の振動、自動車の熱、水道の水流、室内の光など、身の回りに存在する未利用エネルギーから小さな電力を得て電子回路を動かそうという技術。

# 有機「大面積フレキシブル」熱電変換デバイスの必要性

- 人間が生活するところ必ず排熱がある
- 人体も100 W程度の熱源
  - ⇒ IoTデバイスの電源として有望
- 排熱の42%は150°C以下の低い温度
- そのような場合、熱流密度は小さい
  - 大面積で安価な熱電変換デバイスが必要



人体でどの程度発電できるかの試算：

- 体表の1.5%程度(18×15cm<sup>2</sup>)に貼り付け
- 体表温と外気温の差が10°C
- エネルギー変換効率0.074% (ZT=0.2)
  - ※これは現時点で有機熱電材料によって得られている値
- 素子の厚み3 mm、熱伝導率0.2 W/Km
  - 安静時にも約1.2 mWの安定した電力



貼る心電計 Corventis, Inc.

これだけあれば、省電力センサー回路は十分動作可能  
c.f. 0.3 mW/ch in an electrocardiogram LSI (TI ADS1293)

# センサネットワークのための電源に必要な電力

センサネットワークのための電源は自給自足が望ましい！

## ビッグデータ



<http://www-imase.ist.osaka-u.ac.jp/research.html>



農業

<http://robonable.typepad.jp/news/2010/06/10actlas.html>



住宅

[http://jp.rs-online.com/web/generalDisplay.html?id=centre/eem\\_mrtech0908](http://jp.rs-online.com/web/generalDisplay.html?id=centre/eem_mrtech0908)

多くのセンサ回路は平均100 μW以下の電力で動作している。

# アウトライン



1. はじめに: エネルギーハーベスティングと熱電変換
- ➡ 2. 熱電変換素子の構造とフレキシブル熱電変換素子のために要求される特性
3. 有機系熱電材料の探索結果の概要と新たな熱電材料群
4. 巨大ゼーベック効果の発見と意義
5. 巨大ゼーベック効果の一般性と分子配向の影響
6. 巨大ゼーベック効果の発現機構の解明に向けて

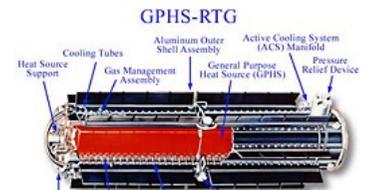


国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学  
NARA INSTITUTE OF SCIENCE and TECHNOLOGY  
グリーンフォトンクス研究プロジェクト  
THE GREEN PHOTONICS PROJECT



# 宇宙用原子力電池としては70年代から使われている

核分裂によって生じたα線  
粒子の吸収による発熱を熱  
電素子によって電力に変換

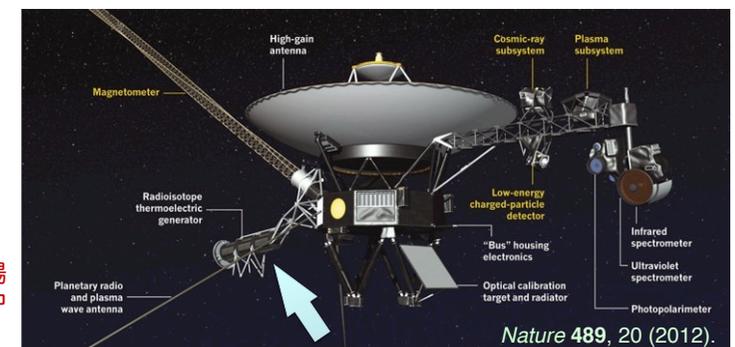


<http://en.wikipedia.org/wiki/GPHS-RTG>



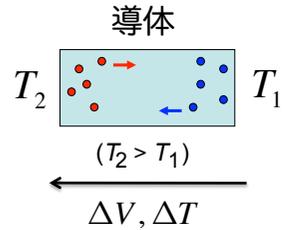
パイオニア計画 (NASA)  
11号は1973年打ち上げ  
2003年まで動作が確認された

ボイジャー計画 (NASA)  
1号、2号ともに  
1977年打ち上げ  
現在も動作し、太陽系外へ向けて飛行中



Nature 489, 20 (2012).

# ゼーベック効果とは？



1821年 Thomas Johann Seebeck

高温金属の場合

散乱のエネルギー依存性によってキャリアの熱速度による拡散係数の違いが生じ、電荷分布が不均一になる → 電位差が生じる

ゼーベック係数:  $\alpha = -\frac{\Delta V}{\Delta T}$

※符号に注意！

※記号としては、 $\alpha$  だけでなく  $S$  もよく使われる。

金属では数  $\mu\text{V}/\text{K}$  程度、超伝導体ではゼロ

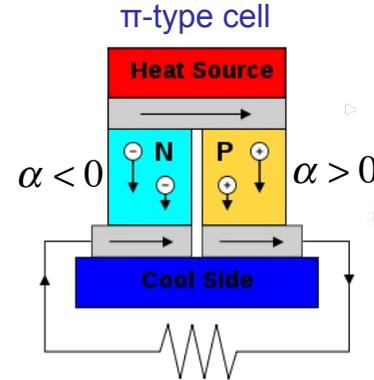
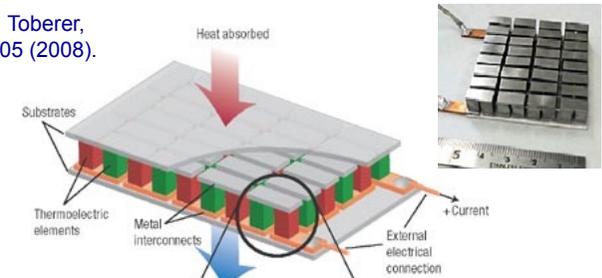
半導体では一般的に  $0.1 \sim 1 \text{ mV}/\text{K}$  程度

→ 熱電変換では一般的に半導体を用いる。

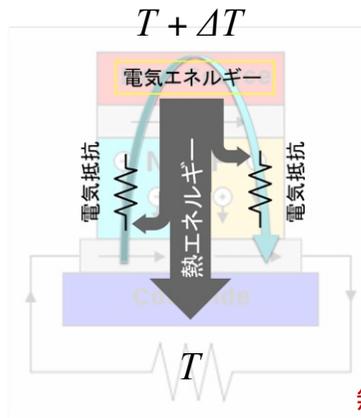
# 熱電変換デバイスの基本構造と動作原理

G.J. Snyder and E.S. Toberer, *Nature Materials* 7, 105 (2008).

電流経路が高温部と低温部を交互に横断し、行きと帰りをそれぞれゼーベック係数が負の材料と正の材料を通るように配置する



# 熱電材料の性能指標とエネルギー変換効率



1. 熱を効率良く電気エネルギーに変換

ゼーベック係数  $\alpha$  が大きいほど良い

2. 無効な熱流による低温側へのエネルギーの漏れを抑制

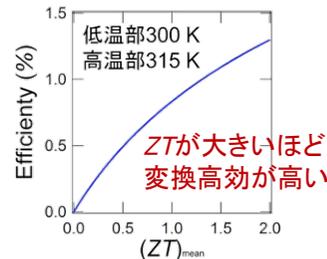
熱伝導率  $\kappa$  が小さいほど良い

3. 電力取り出し時にジュール熱での損失を抑制

導電率  $\sigma$  が大きいほど良い

無次元性能指数

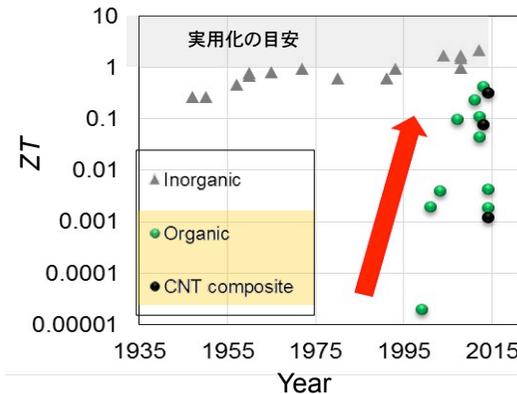
$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa_{ph} + \kappa_{el}}$$



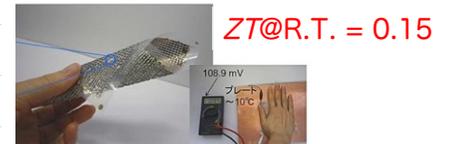
パワーファクター

$$P = \alpha^2 \sigma \text{ (W/K}^2\text{cm)}$$

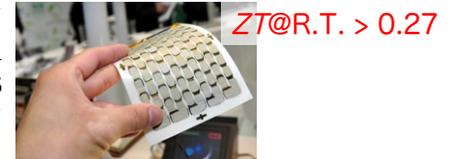
# 有機系熱電材料のZT報告値の推移



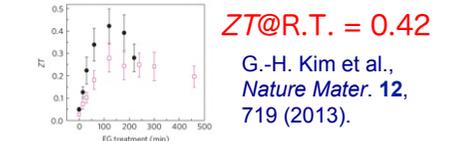
産総研 ポリスチレン+CNT



産総研+富士フイルム  
 ポリマー半導体/導体



ミシガン大  
 溶媒処理PEDOT:PSS



有機系熱電材料の研究が盛んになっており、ZT 報告値も急激に上昇してきている。

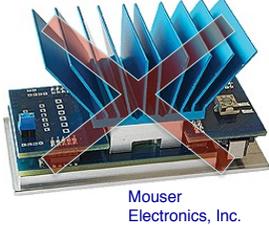
$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa}$$

ZTだけで良いのか？

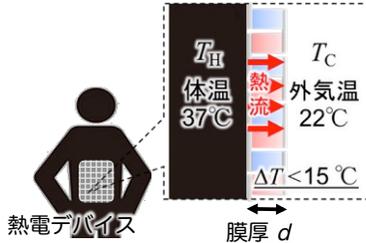
# エネルギーハーベスティング用途特有の要求 ( $\kappa$ について)

課題: 大気を冷却源とする場合、放熱効率が低いために温度差が得られない。

体温発電の場合...



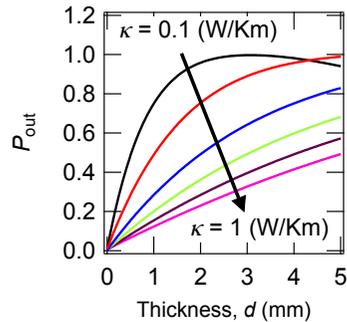
Mouser Electronics, Inc.



熱電デバイス

エネルギーデバイス  
2, 70 (2015).

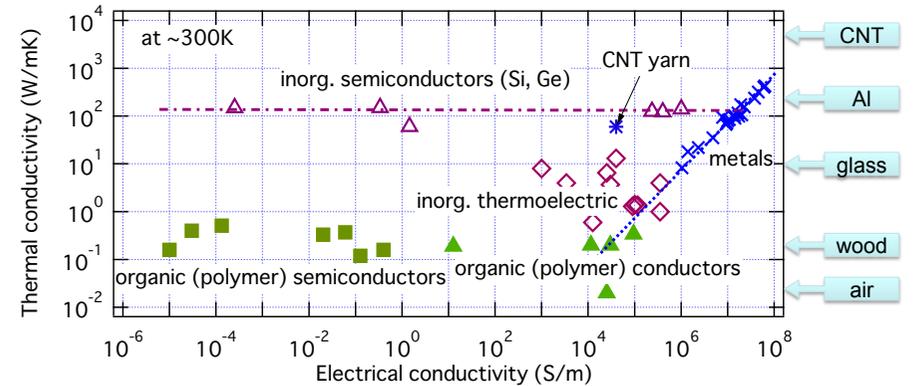
※ZT一定とするために  $\kappa \propto \sigma$  とした。膜厚増で落ちる理由は内部抵抗増加のため。



厚み 2 mm では  
0.1 W/Km · · 1 とすると  
1.0 W/Km · · 1/4

mmオーダーの活性層厚と  
極めて低い  $\kappa$  が必要

# $K$ が小さいほど良い: 様々な材料の $\sigma$ と $K$



- $\kappa$  と  $\sigma$  が比例関係となる「ヴィーデマン=フランツ則」は格子熱伝導率が小さくキャリア密度が極端に多い材料でしか現れない。
- 有機材料の  $\kappa$  は、格子熱伝導率が大きいSiの約1/1000、広く研究されている無機熱電材料の1/10~1/100程度の範囲に分布している。  
→ 典型的な無機熱電材料に対して、同じZT値を得るために必要なパワーファクターは1/10程度以下で良い。  
→ 従来の熱電デバイスよりも熱流方向に薄い素子が作製容易

# アウトライン

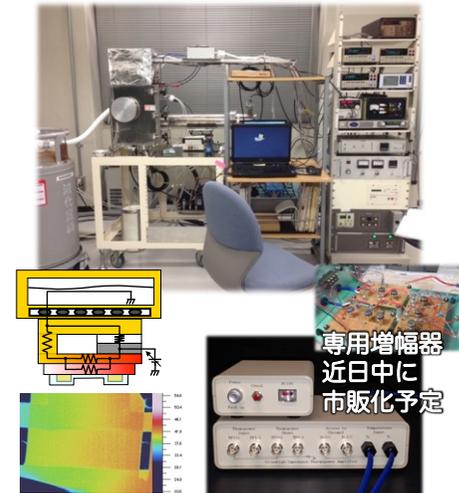
1. はじめに: エネルギーハーベスティングと熱電変換
2. 熱電変換素子の構造とフレキシブル熱電変換素子のために要求される特性
- ➔ 3. 有機系熱電材料の探索結果の概要と新たな熱電材料群
4. 巨大ゼーベック効果の発見と意義
5. 巨大ゼーベック効果の一般性と分子配向の影響
6. 巨大ゼーベック効果の発現機構の解明に向けて

# 我々の研究の特徴: 有機薄膜のための独自開発熱電特性評価装置

- パワーファクター  $P = \alpha^2 \sigma$  (W/K<sup>2</sup>cm)

Nakamura et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1197-D09-07 (2010), Nakamura, *Oyobuturi* **82**, 954 (2013), etc. Since 2007

極めて広範囲な有機系材料のパワーファクターを、独自開発した評価装置によって調べてきた。



この装置の利点:

- 極めて高抵抗な試料 (< 数TΩ) の熱電特性を正確に評価可能
- $\alpha$  および  $\sigma$  について、超高真空中で蒸着後その場測定可能
- シート状あるいは針状の試料でも温度勾配の制御が容易

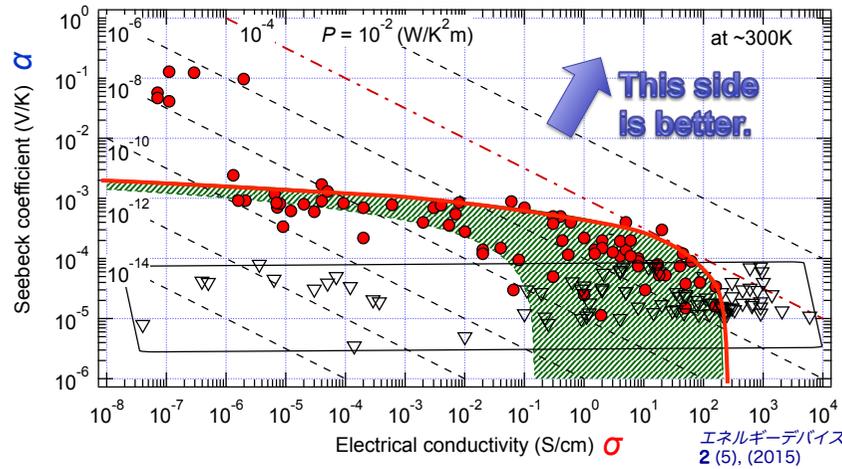
- 純度を制御した状態で、原料が極微量でも微小な単結晶でも正確な熱電物性評価が可能



国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学  
NARA INSTITUTE OF SCIENCE and TECHNOLOGY  
グリーンフォトンクス研究プロジェクト  
THE GREEN PHOTONICS PROJECT



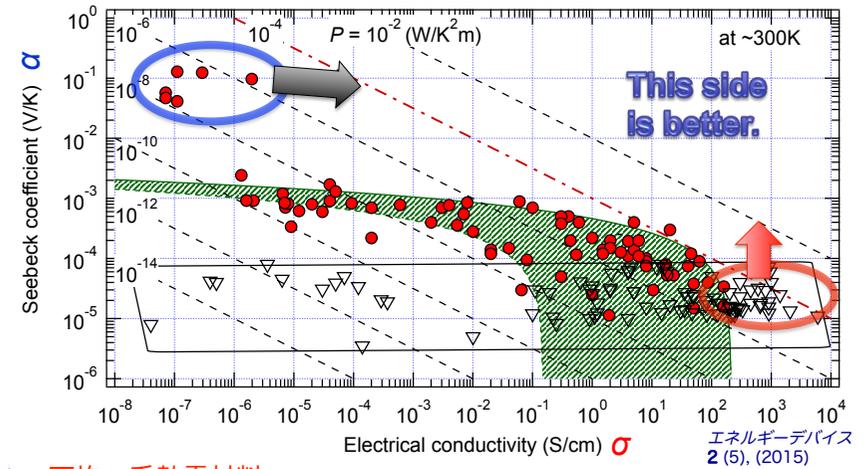
## 広範囲有機系熱電材料探索結果の概要: $\alpha$ vs. $\sigma$



- 有機半導体材料も、従来理論が予測する $\alpha$ と $\sigma$ の相反関係から逃れられない。
- そのような半導体材料によって $ZT=1$ を得るには、キャリア移動度として $500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 前後の値が必要!

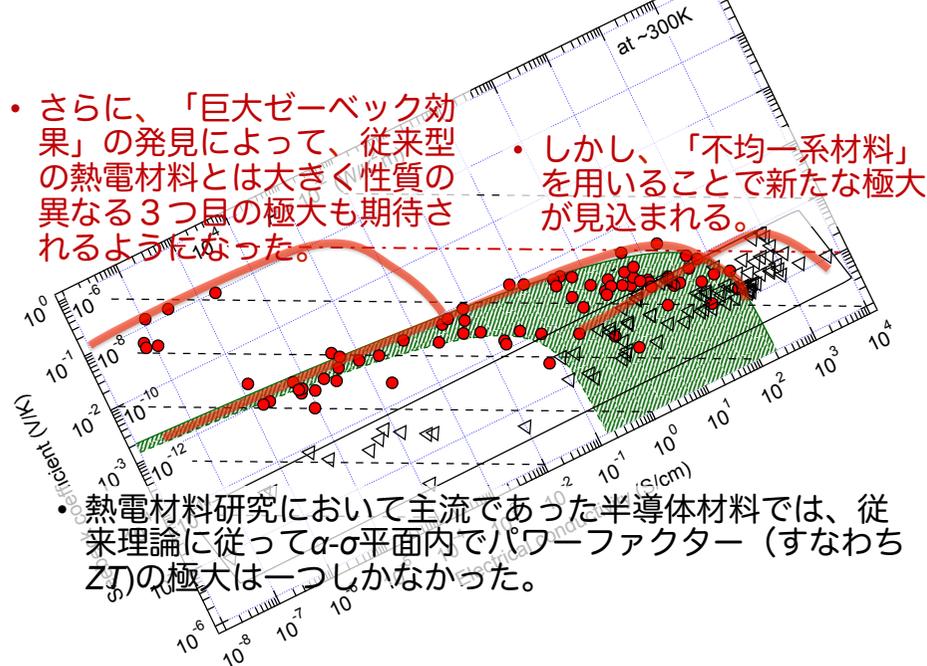
$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \left( \frac{5}{2} + \gamma - \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)$$

## では、どのような材料系が有望か?



- 不均一系熱電材料**  
大 $\alpha$ を持つ半導体相と大 $\sigma$ を持つ金属相の直列的接続によって、均一系における $\alpha$ と $\sigma$ の相反関係から逃れる・・・ex) PEDOT:PSS、CNT複材、ハイブリッド等
- 巨大なゼーベック係数を示す高純度低分子半導体**  
キャリア輸送と分子振動の強い相互作用による、従来理論に縛られない極めて大きな $\alpha$ を持つ新奇熱電材料・・・ex)  $C_{60}$ 、DNIT、BP等

## では、どのような材料系が有望か?



- さらに、「巨大ゼーベック効果」の発見によって、従来型の熱電材料とは大きく性質の異なる3つ目の極大も期待されるようになった。
- しかし、「不均一系材料」を用いることで新たな極大が見込まれる。
- 熱電材料研究において主流であった半導体材料では、従来理論に従って $\alpha$ - $\sigma$ 平面内でパワーファクター（すなわち $ZT$ )の極大は一つしかなかった。

## アウトライン

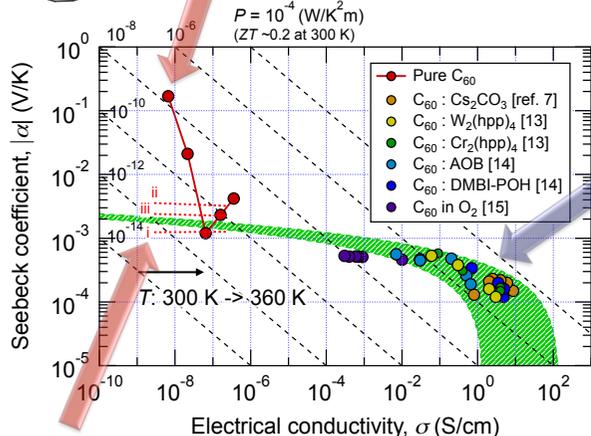
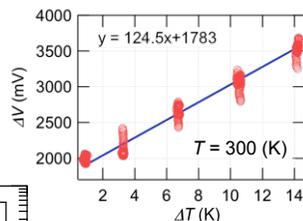
- はじめに: エネルギーハーベスティングと熱電変換
- 熱電変換素子の構造とフレキシブル熱電変換素子のために要求される特性
- 有機系熱電材料の探索結果の概要と新たな熱電材料群
- 巨大ゼーベック効果の発見と意義
- 巨大ゼーベック効果の一般性と分子配向の影響
- 巨大ゼーベック効果の発現機構の解明に向けて

# 高純度C<sub>60</sub>における巨大ゼーベック効果の発見

## 高純度フラレン (C<sub>60</sub>)



100 mV/Kを超える巨大ゼーベック効果を観測



ドナー添加されたものは既知の熱電理論から予測される範囲のαを示す。

- [7] M. Sumino, et al., *Appl. Phys. Lett.* **99**, 093308 (2011).
- [13] T. Menke et al. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 093304 (2012).
- [14] T. Menke et al., *Org. Electron.* **13**, 3319 (2012).
- [15] N. Hayashi et al., *MRS Proc.* **965**, 0965-S13-03 (2006).

既知の理論ではαの温度依存性は弱い

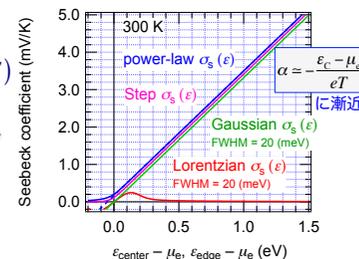
H. Kojima et al, *Appl. Phys. Exp.* **8**, 121301 (2015).

# 従来理論におけるゼーベック係数の上限と温度依存性

理論式(1)：線形応答理論による、金属/半導体を問わず使える一般式

$$\alpha(T) = -\frac{1}{eT} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon - \mu_e) \sigma_s(\epsilon, T) \left[ -\frac{\partial f_{FD}(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} \sigma_s(\epsilon, T) \left[ -\frac{\partial f_{FD}(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon}$$

e : 素電荷      σ<sub>s</sub>(ε, T) : スペクトル伝導度  
μ<sub>e</sub> : 電子の化学ポテンシャル      f<sub>FD</sub>(ε, T) : Fermi-Dirac 関数



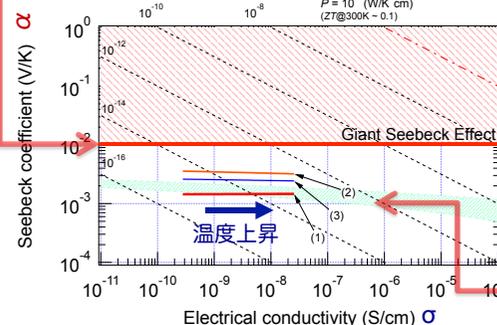
半導体として常識的な範囲に限ると、300 Kでのαの上限はたかだか10 mV/K程度である。

理論式(2)：非縮退半導体の場合の近似式

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \left( \gamma' - \ln \frac{nh^3}{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}} \right)$$

- 以下の3つの場合を考える：
- (1) 移動度のみ熱活性型
  - (2) キャリア密度のみ熱活性型
  - (3) 両方が熱活性型

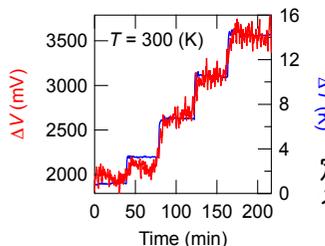
何れの場合も、温度増加とともにαは単調に漸減するだけ。



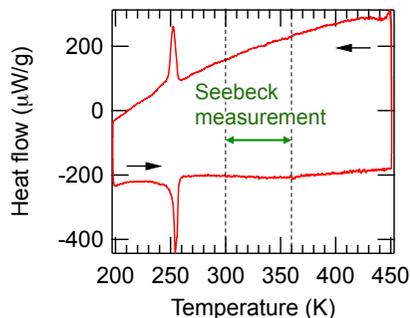
# 高純度C<sub>60</sub>における巨大ゼーベック効果の特徴



100 mV/Kを超える巨大ゼーベック効果を観測

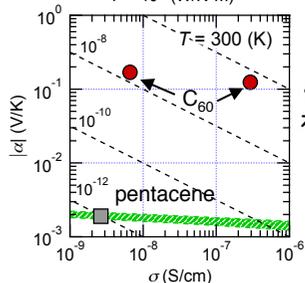


定常現象であることを確認



この温度域に相転移はない

αの激しい温度依存性が説明できない。では、結晶構造に変化はないのか？



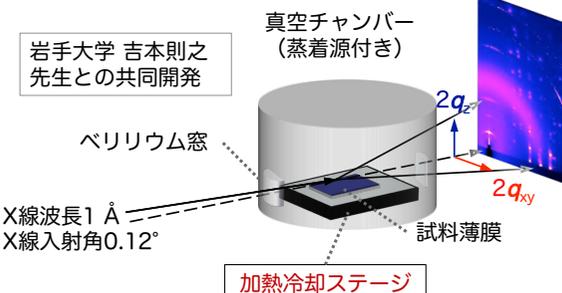
くりかえし再現性を確認 (σは変動するがαは再現する)

H. Kojima et al, *Appl. Phys. Exp.* **8**, 121301 (2015).

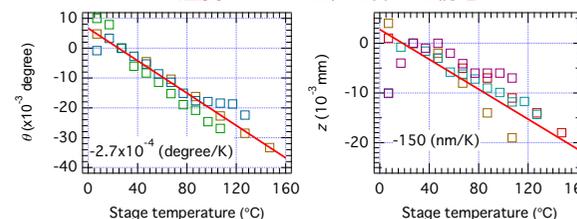
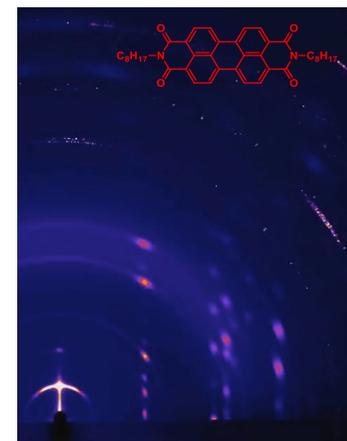
# 温度可変 in-situ 2D-GIXD 観察用チャンバー

SPring-8 BL19B2 HUBER社製多軸ゴニオメータ上に設置

二次元検出器 PILATUS 300K

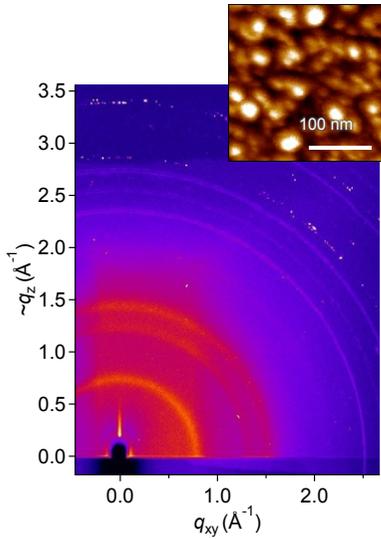


C<sub>8</sub>PDIの温度可変観察例 280 K → 420 K

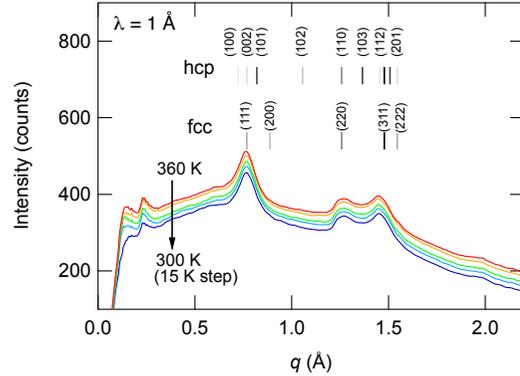


# 放射光を用いたin-situ 2D-GIXDによるC<sub>60</sub>薄膜の構造解析

100 mV/Kを超える巨大ゼーベック効果を観測



- fcc構造によるリング状回折パターンのみ観測
- Scherrerの式から求めた結晶子サイズは約10 nm
- AFM像による結晶粒サイズとほぼ一致
- ⇒ 約10 nmサイズの無配向微結晶

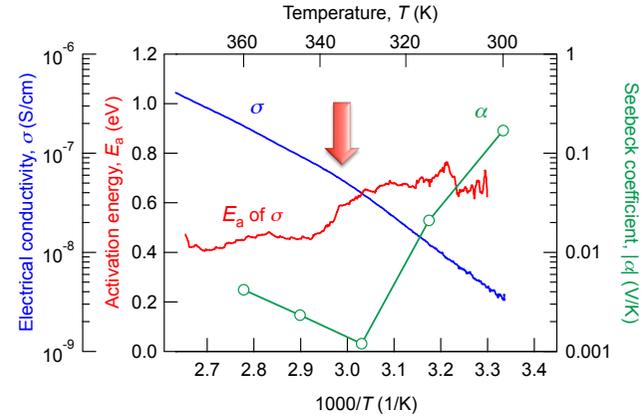


結晶型や格子定数に変化は見られない。

H. Kojima et al, *Appl. Phys. Exp.* **8**, 121301 (2015).

# 高純度C<sub>60</sub>における巨大αとσ活性化エネルギーの関係

100 mV/Kを超える巨大ゼーベック効果を観測



αが急激に変化する温度域においてσの活性化エネルギーが変化している。



⇒ C<sub>60</sub>は現象が複雑すぎるので保留し、他の分子を探索する。

H. Kojima et al, *Appl. Phys. Exp.* **8**, 121301 (2015).

## 巨大αの意義

科学的な意義：従来知られている熱電理論では説明が付かない現象である。

$$\alpha(T) = -\frac{1}{eT} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu_e) \sigma_s(\varepsilon, T) \left[ -\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} \sigma_s(\varepsilon, T) \left[ -\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon}$$

4種の極端な  $\sigma_s(\varepsilon, T)$

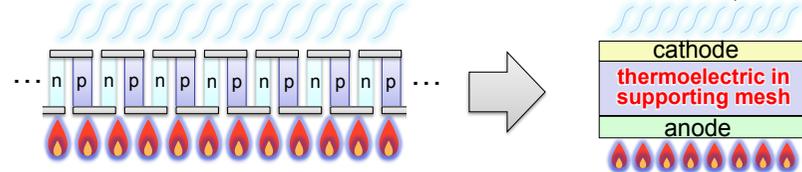
- power-law  $\sigma_s(\varepsilon)$
- Step  $\sigma_s(\varepsilon)$
- Gaussian  $\sigma_s(\varepsilon)$  (FWHM = 20 (meV))
- Lorentzian  $\sigma_s(\varepsilon)$  (FWHM = 20 (meV))

$e$  : 素電荷       $\sigma_s(\varepsilon, T)$  : スペクトル伝導度  
 $\mu_e$  : 電子の化学ポテンシャル       $f_{FD}(\varepsilon, T)$  : Fermi-Dirac 関数

分子固体特有の奇妙な現象として固体物理学的に興味深い。

応用的な意義：熱電変換素子の構造を革命的に単純化できる可能性がある。

- 従来の熱電材料の場合 ( $\alpha = 100 \mu\text{V/K}$ 前後)
- 超高α熱電材料なら ( $\alpha > 0.1 \text{ V/K}$ )



π型1セルで  $0.15 \text{ mV/K} \times 10 \text{ K} = 1.5 \text{ mV}$   
 ∴ 1000ペア程度を直列接続しなければならない

ユニレグ1セルで  $0.15 \text{ V/K} \times 10 \text{ K} = 1.5 \text{ V} !!$

## アウトライン

1. はじめに: エネルギーハーベスティングと熱電変換
2. 熱電変換素子の構造とフレキシブル熱電変換素子のために要求される特性
3. 有機系熱電材料の探索結果の概要と新たな熱電材料群
4. 巨大ゼーベック効果の発見と意義
5. 巨大ゼーベック効果の一般性と分子配向の影響
6. 巨大ゼーベック効果の発現機構の解明に向けて

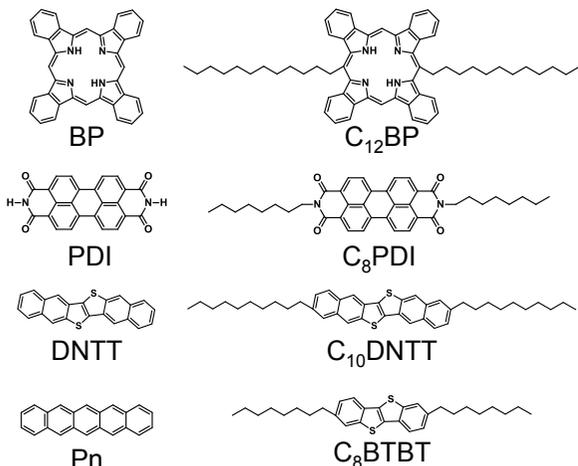


国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学  
 NARA INSTITUTE OF SCIENCE and TECHNOLOGY  
 グリーンフォトニクス研究プロジェクト  
 THE GREEN PHOTONICS PROJECT

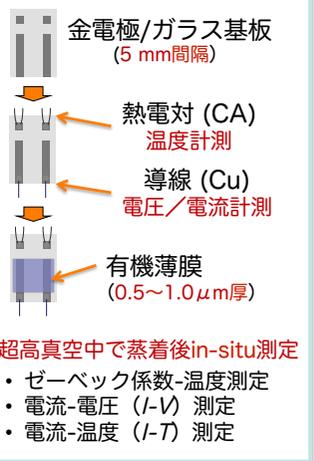


# 巨大ゼーベック効果発現の条件探索

■  $\pi$  軌道の大きさや形状、側鎖の有無などが異なる有機分子の熱電特性を評価した。



■ C<sub>8</sub>BTBT以外の材料は昇華精製を実施



Nakamura et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1197-D09-07 (2010).

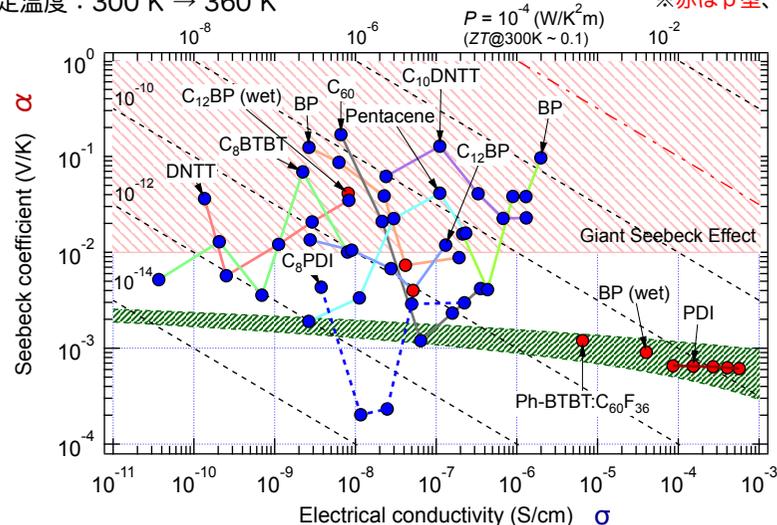
構造評価のためのex-situ測定

- 示差走査熱量測定 (DSC)
- 2D-GIXD @ SPring-8

# 様々な高純度有機半導体薄膜の $\alpha$ と $\sigma$ の温度依存性

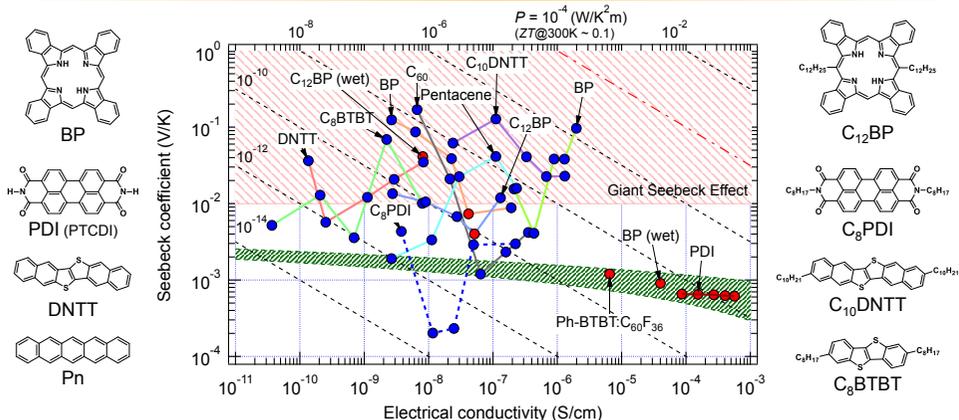
測定温度：300 K  $\rightarrow$  360 K

※赤はp型、青はn型



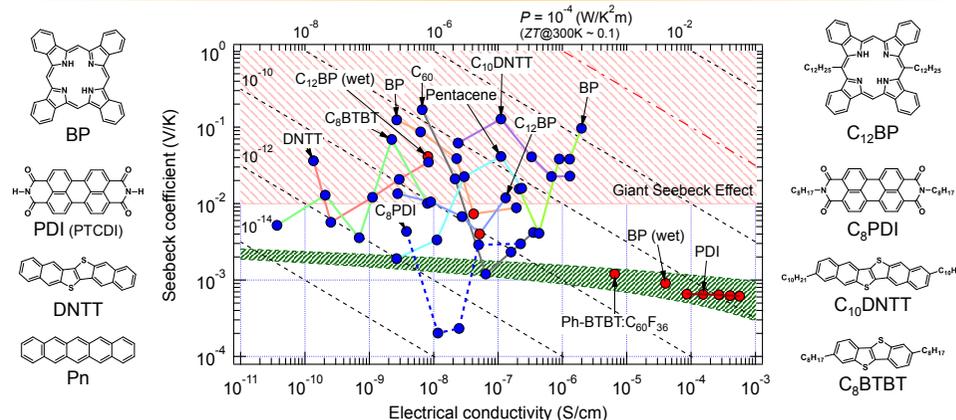
- 出現温度こそ異なるものの、7種の材料において巨大な $\alpha$ が出現した。
- 高純度材料での例外は、現時点でPDIとそのアルキル置換体のみ
- $\sigma$ はすべてアレニウス型の温度依存性だが、 $\alpha$ は複雑に変化する。

## 実験的に解決したい謎



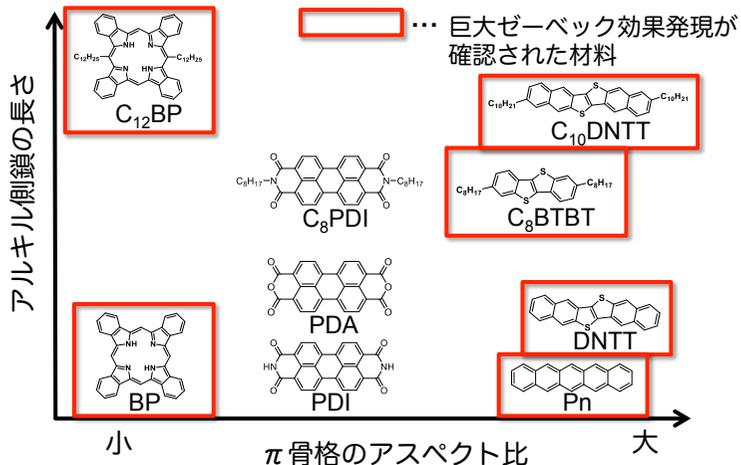
- なぜ、PDI系のみ巨大ゼーベック効果が見られないのか？
- ゼーベック係数と相関のある構造パラメータは？
- ゼーベック係数と導電率はまったく無関係か？

## 実験的に解決したい謎



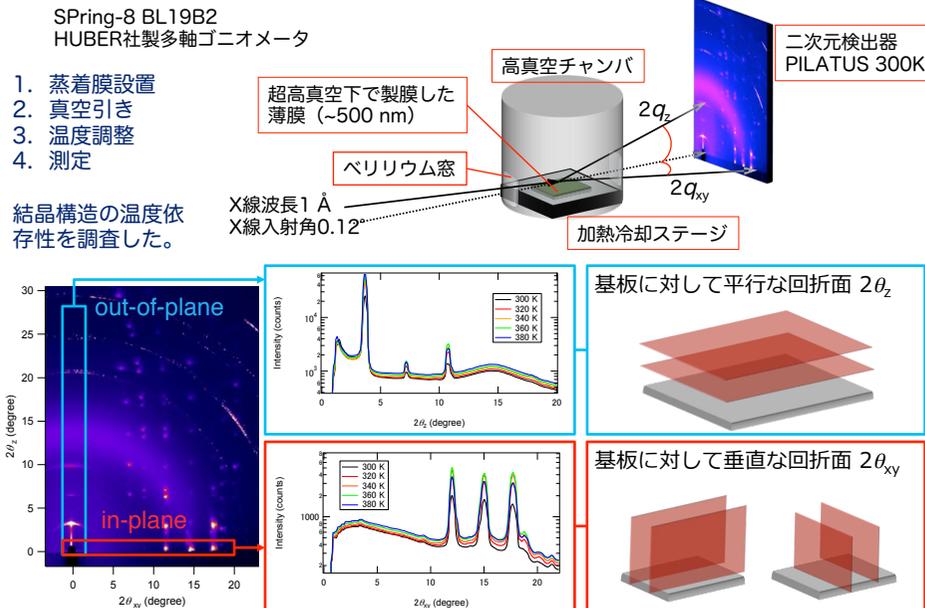
- なぜ、PDI系のみ巨大ゼーベック効果が見られないのか？
- ゼーベック係数と相関のある構造パラメータは？
- ゼーベック係数と導電率はまったく無関係か？

## 巨大ゼーベック効果と分子形状



- ✓ アルキル側鎖の有り無しに関係なく巨大ゼーベック効果が発現した。
  - ✓  $\pi$  骨格のアスペクト比が「大」と「小」の分子で巨大ゼーベック効果が発現。
- $\pi$  骨格のアスペクト比  $\rightarrow$  パッキング構造  $\rightarrow$  トランスファー積分  $\rightarrow$  分子配向
- アスペクト比の違いでパッキング構造が異なる可能性  $\Rightarrow$  分子配向を評価

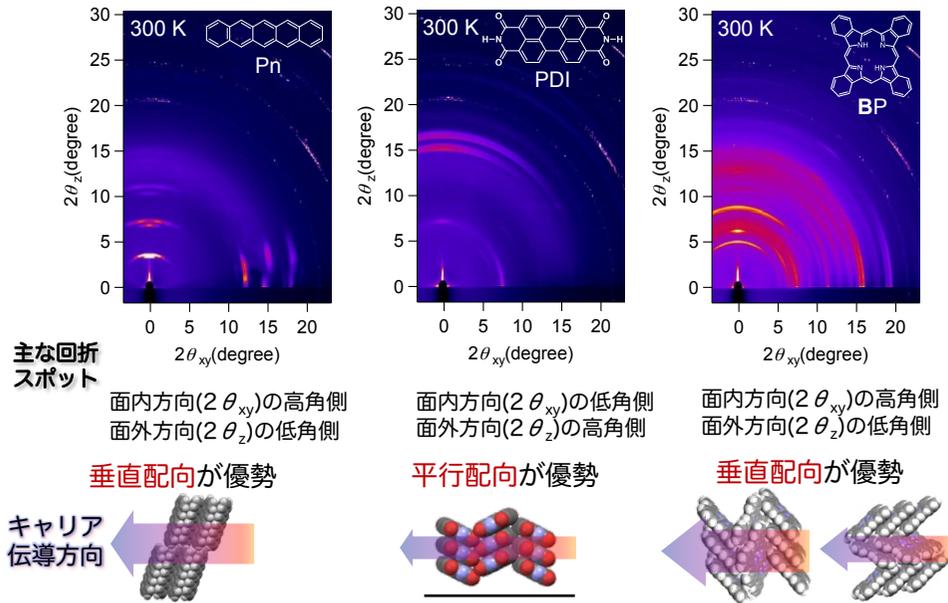
## 二次元微小角入射X線回折 (2D-GIXD)



この場合、out-of-planeの回折周期のほうが長い  $\Rightarrow$  分子は垂直配向が優勢

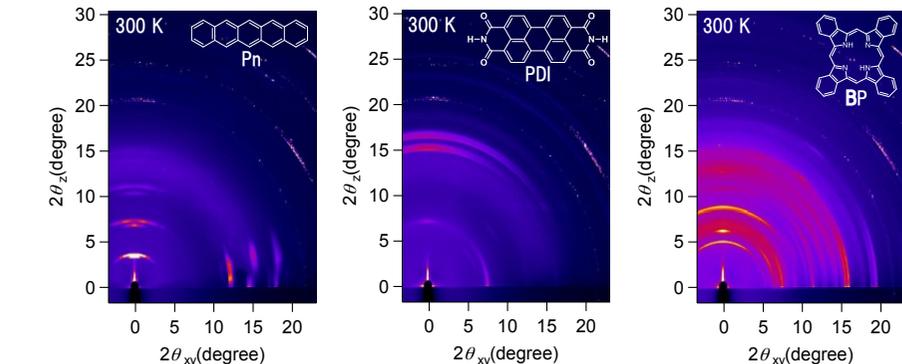
## 2D-GIXDによる分子配向評価：分子形状の影響

SPring-8 BL19B2, 温度可変in-situ GIXDチャンバー使用



## 2D-GIXDによる分子配向評価：分子形状の影響

SPring-8 BL19B2, 温度可変in-situ GIXDチャンバー使用



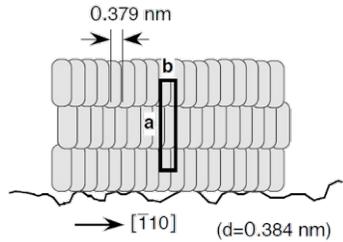
	Pn	PDI	BP
分子配向	垂直配向優勢	平行配向優勢	垂直配向優勢
巨大ゼーベック効果の発現	○	×	○

$\Rightarrow$  巨大ゼーベック効果の発現に分子配向が影響している可能性が示唆された。  
同一分子で分子配向の異なるものを熱電特性評価することで検証する。

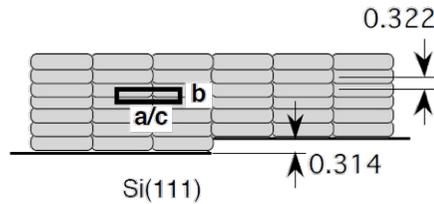
## 基板の表面粗さによる分子配向制御

### ◆銅フタロシアニン(CuPc)における基板の表面粗さによる配向制御の例

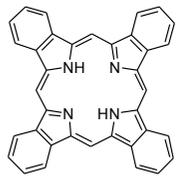
M. Nakamura *et al.*, Surf. Sci. **398**, 143 (1998).



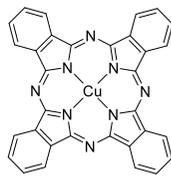
粗い基板上的CuPc分子配向/配列モデル



平坦な基板上的CuPc分子配向/配列モデル



BP



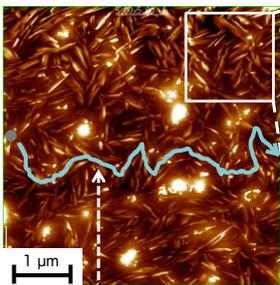
CuPc

BPとCuPcは極めて似た分子形状を有していることから、  
基板表面の原子スケール平坦性によって分子配向を制御可能と推測される。

## ガラスおよび平坦化サファイア基板上的BP薄膜の形態比較

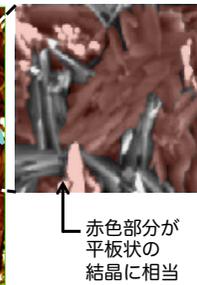
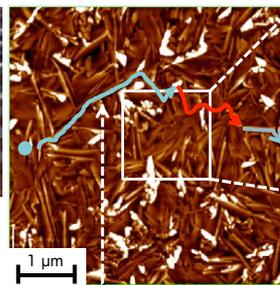
AFM表面凹凸像 (5×5 μm<sup>2</sup>)

ガラス基板上



赤色部分が  
平板状の  
結晶に相当

平坦化サファイア基板上



赤色部分が  
平板状の  
結晶に相当

	ガラス基板	サファイア基板
針状/平板状/その他の結晶の面積比	51%/46%/3%	29%/69%/2%

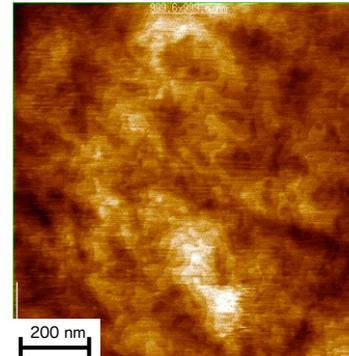
サファイア基板に成膜したBPは平板状結晶の割合が高い  
平板状結晶は基板に対して平行配向

➡ サファイア基板上では平行配向での電気伝導が優勢と推測される。

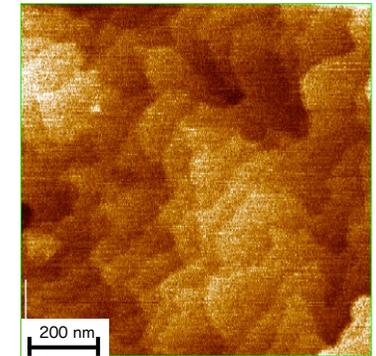
## サファイア基板の平坦化処理

### ◆AFM表面凹凸像 (描画範囲 1×1 μm<sup>2</sup>)

平坦化処理前



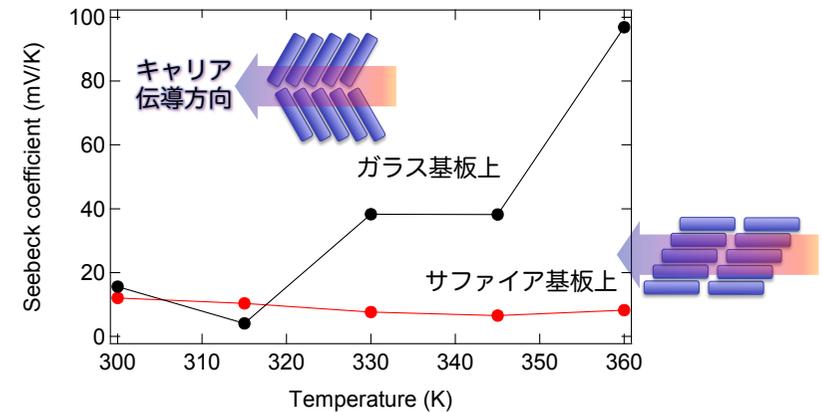
平坦化処理後



- ✓ 1000 °C のO<sub>2</sub>ガス中で10時間アニールすることで、平坦化処理を行った。
  - ✓ 平坦化処理後のサファイア基板では、数十nmにわたる原子テラスが明瞭に見られる。
- ➡ 平坦化したサファイア基板に成膜することで分子配向の制御に期待。

## ガラスおよび平坦化サファイア基板上的BP薄膜の熱電特性比較

ゼーベック係数の温度依存性を比較した。



この温度範囲において、ガラス基板上的BP膜では100 mV/K前後の巨大αが得られたが、サファイア基板上では得られなかった。

➡ キャリア伝導方向に対する分子配向が巨大ゼーベック効果の発現に大きく影響している可能性が高い。

# アウトライン



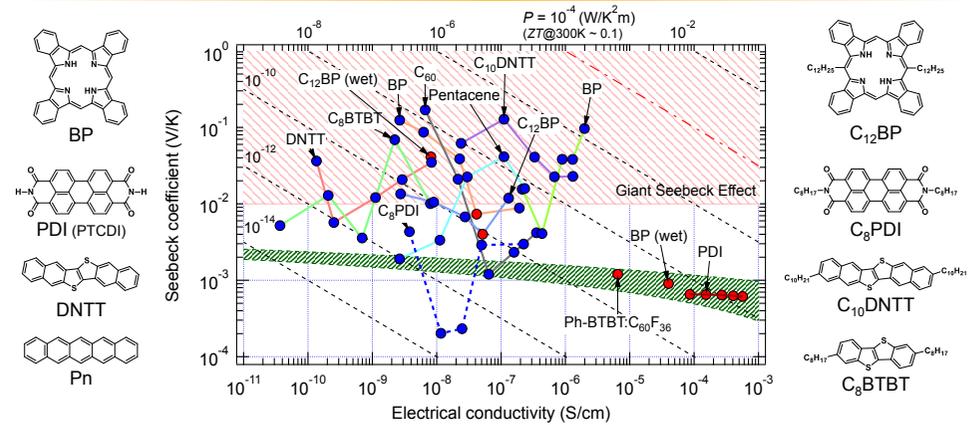
1. はじめに: エネルギーハーベスティングと熱電変換
2. 熱電変換素子の構造とフレキシブル熱電変換素子のために要求される特性
3. 有機系熱電材料の探索結果の概要と新たな熱電材料群
4. 巨大ゼーベック効果の発見と意義
5. 巨大ゼーベック効果の一般性と分子配向の影響
- ➡ 6. 巨大ゼーベック効果の発現機構の解明に向けて



国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学  
NARA INSTITUTE OF SCIENCE and TECHNOLOGY  
グリーンフォトンクス研究プロジェクト  
THE GREEN PHOTONICS PROJECT



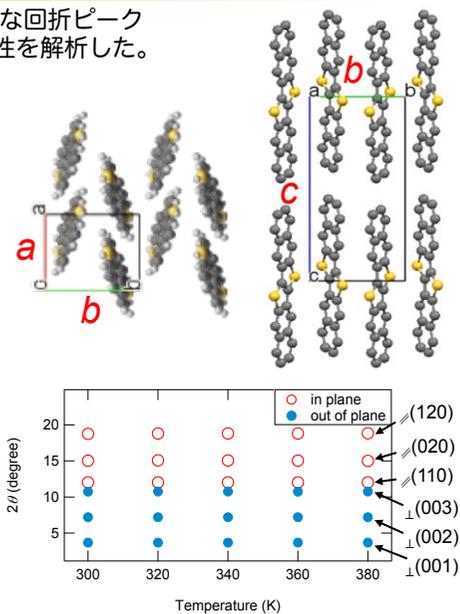
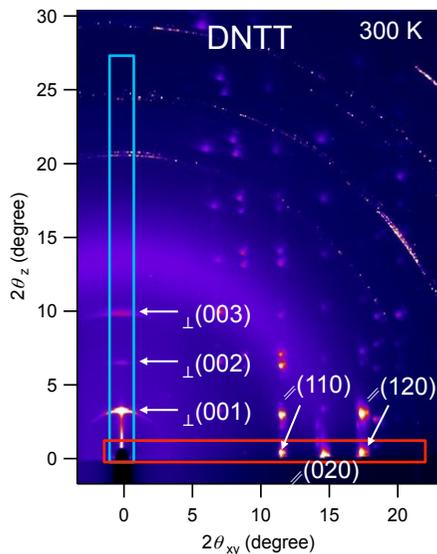
## 実験的に解決したい謎



- なぜ、PDI系のみ巨大ゼーベック効果が見られないのか？
- ゼーベック係数と相関のある構造パラメータは？
- ゼーベック係数と導電率はまったく無関係か？

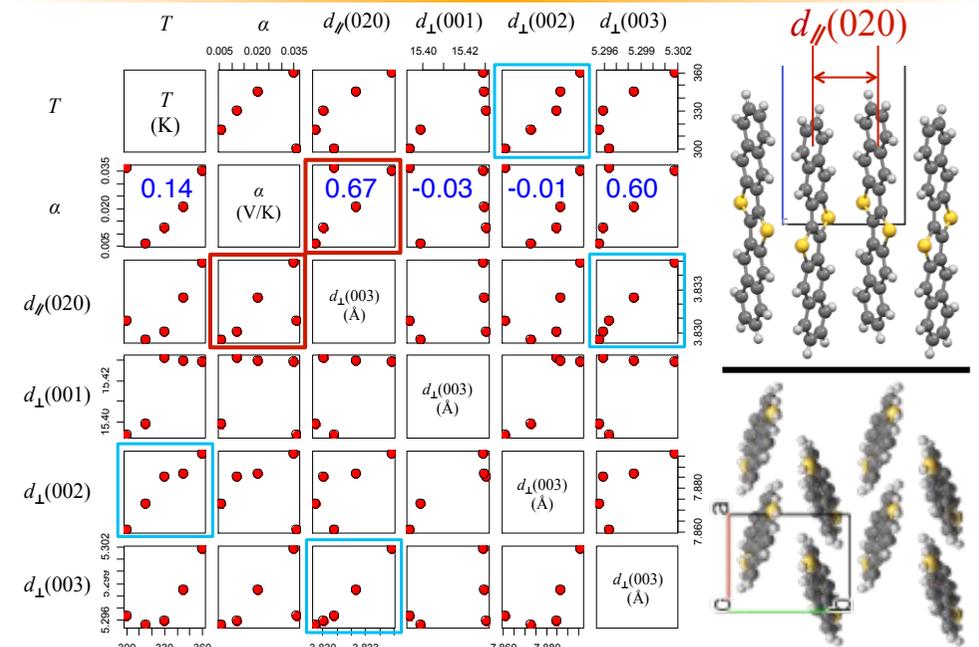
## 2D-GIXDによる結晶構造評価：格子の熱膨張

out-of-plane, in-plane 両方向の明瞭な回折ピークについて、回折面間隔の測定温度依存性を解析した。

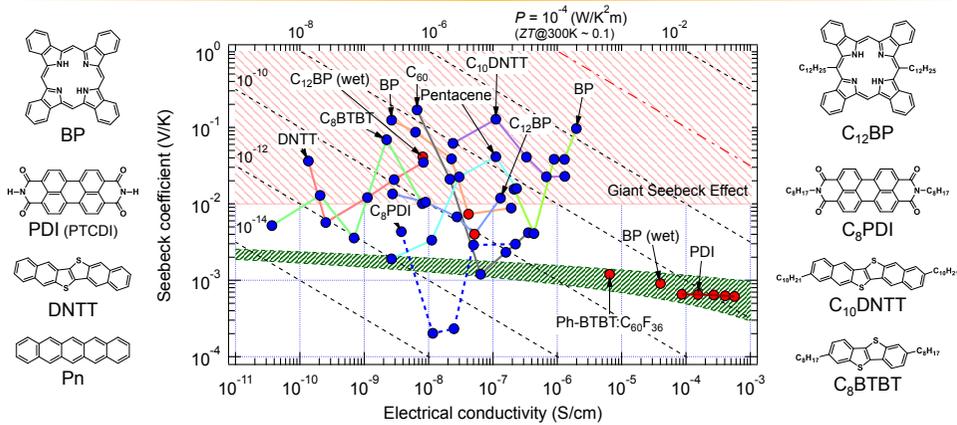


SPRING-8 BL19B2, 温度可変in-situ GIXDチャンパー使用

## 温度をパラメータとした相関解析：DNTT

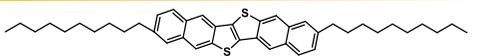
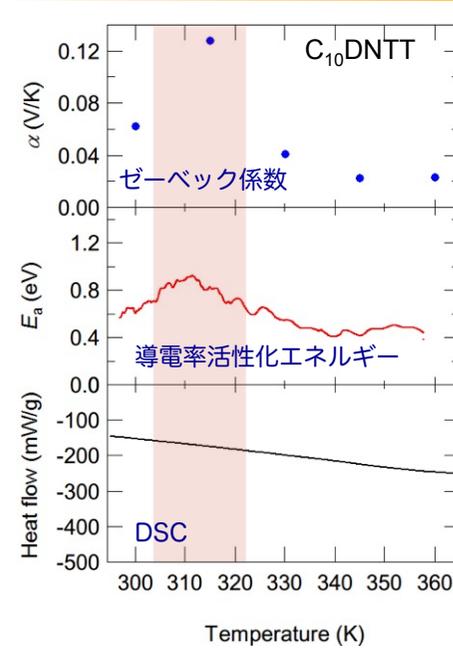


## 実験的に解決したい謎



- なぜ、PDI系のみ巨大ゼーベック効果が見られないのか？
- ゼーベック係数と相関のある構造パラメータは？
- ゼーベック係数と導電率はまったく無関係か？

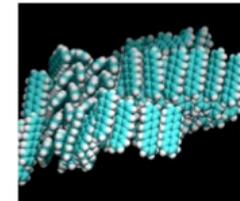
## キャリア輸送機構の変化と巨大ゼーベック効果



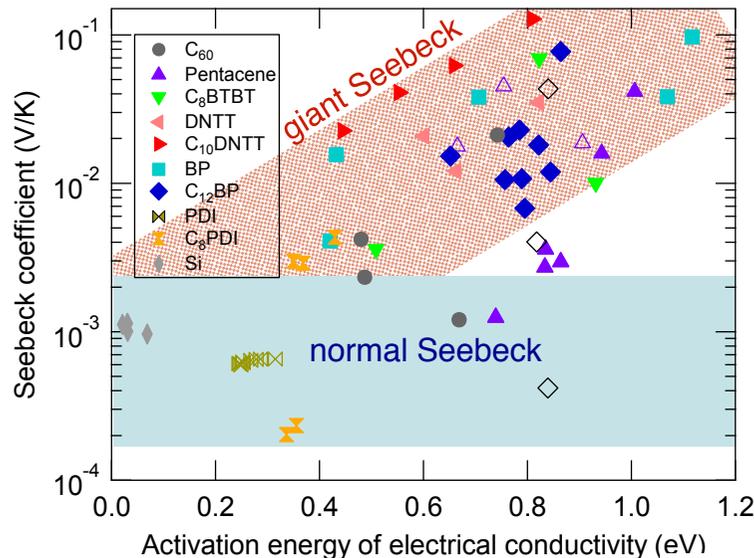
- DNNT, C<sub>10</sub>DNNT、および、ペンタセンでは、 $\alpha$ が極大を持つ温度において $\sigma$ の活性化エネルギーにもピークが見られる。
- ただし、そのようなピークが明瞭に現れないものもある。

↓

パッキング構造の変化に伴う分子間トランスファー積分の変化やパイロニックカップリングが直接的に巨大ゼーベック効果と関係している可能性はあるが、現時点では詳細不明。



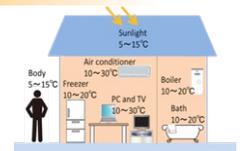
## 導電率の活性化エネルギーと相関？



導電率がおよそアレニウス型になるのは、有機半導体では普通に見られる現象  $\Rightarrow \alpha$  と相関を持つ活性化エネルギーとは？  $\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$

## まとめ

- IoTのためのエネルギーハーベスティングデバイスとしてフレキシブル熱電変換素子は有望。
- 原理的にも素子構造の作り方的にも従来とは概念が異なる新奇熱電材料が、有機系材料の中で見出されつつある。



### 巨大ゼーベック効果の普遍性

- ほとんどの高純度有機半導体において巨大ゼーベック効果が見られる。

### 巨大ゼーベック効果の特殊性

- 従来の熱電理論では、 $\alpha$ の激しい温度依存性や大きさの説明がつかない。

非縮退半導体用  $\alpha(T) = -\frac{k_B}{e} \left( \frac{5}{2} + \gamma + \frac{\epsilon_c - \mu_c}{k_B T} \right)$

近似式  $\alpha(T) = -\frac{1}{eT} \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon - \mu_c) \sigma_s(\epsilon, T) \left[ -\frac{\partial f_{FD}(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} \sigma_s(\epsilon, T) \left[ -\frac{\partial f_{FD}(\epsilon, T)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon}$

金属・半導体用一般式

非平衡グリーン関数法  $H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V^{\text{eff}}(n)$   
 $\hat{\rho}(\epsilon) = -\frac{1}{\pi} \hat{G} \text{Im} \left[ \hat{\Sigma}^L(\epsilon) + \hat{\Sigma}^R(\epsilon) \right] \hat{G}^+$  etc.

現在、分子振動とキャリア輸送の相互作用に注目し、発現機構の解明を目指して研究中。

### 巨大ゼーベック効果発現の条件

- キャリア輸送方向の $\pi$ 骨格間距離や温度に最適値があるのかもしれない。
- 巨大ゼーベック効果が発現する分子では、 $\sigma$ の活性化エネルギーに対して $\alpha$ が指数関数的に増大する傾向が見えてきた。

### 巨大ゼーベック効果の実用性？

- 現状でも $ZT=0.01$ 付近  $\Rightarrow$  超高 $\alpha$ -低 $\kappa$ 熱電材料の創出へ
- $\pi$ 型セルを数百個直列接続しなくて良いし、p n両極性も不要。  $\Rightarrow$  低コスト、高信頼性

