20p-E6-7

構造相転移に基づく伝導機構変化を利用した新奇有機熱電材料の探索（Ⅰ）：ベンゾポルフィリン類縁体

Novel Organic Thermoelectric Materials Utilizing Alternation of the Conduction Mechanism Induced by Structural Phase Transition (I) : Benzoporphyrin

奈良先端大物質 ○阿部 竜，伊藤 光洋，高橋 功太郎，
小島 広孝，松原 亮介，葛原 大軌, 山田 容子，中村 雅一
NAIST, °R. Abe, M. Ito, K. Takahashi, H. Kojima,
R. Matsubara, D. Kuzuhara, H. Yamada, M. Nakamura
E-mail: abe.ryo.ae0@ms.naist.jp

エナジーハーベスティングの目的は，周りの環境から未利用のエネルギーを回収し，電力に変換することである．中でも熱はエネルギーの最終形態であり，我々の日常生活に薄く広く遍在している．熱流の熱エネルギーと電流の電気エネルギーが可逆変換する熱電効果を利用することで，エネルギー密度の低いこれらの廃熱を回収することができる．

一般に，熱電変換材料の性能は無次元性能指数 $ZT = \alpha^2\sigma/\kappa$ で表され，ゼーベック係数 α と電気伝導率 σ，熱伝導率 κ によって決定される．すなわち，大きな ZT を得るためには，ゼーベック係数と電気伝導率は大きく，熱伝導率が小さい材料を用いればよい．中でもゼーベック係数 α は固体における電子状態と密接に関係しており，固体中の分子構造に応じて変化する．例えば，ペンタセン単結晶において，温度変化に付随して生じる点欠陥により，伝導機構がバンド伝導からホッピング伝導へ変化し，これに伴い大きなゼーベック係数が得られることが理論計算により示唆されている[1]．ここから，構造相転移に伴う伝導機構の変化を利用することで，従来の常識を大きく越える巨大なゼーベック効果が得られることが期待される．

実用化を考えると，室温付近で構造相転移を起こす有機分子が望ましい．そこで，本研究では 100°C 以下に相転移点のあるベンゾポルフィリン類縁体を用いた．ベンゾポルフィリンは分子内に広い π 共役系を持ち，分子間で π-π スタッキング構造をとるため，優れた電気的特性を有することが知られている．ポルフィリン骨格のメソ位にアルキル側鎖を導入することにより，構造変化と相転移点の制御が期待できる．複数のベンゾポルフィリン類縁体について示差走査熱量測定(DSC)を行った結果，ドデシル基置換体（**1**）において，100°C 以下に相転移と考えられる吸発熱特性が見られた（Fig. 1）．

真空蒸着法によりガラス基板上に **1** の薄膜を形成し，電気伝導率の温度依存性およびゼーベック係数を測定した．この試料の電気伝導率は，温度上昇により増加することが確認された．熱電測定の結果，転移点付近の 340 K において −158.0 mV/K という非常に大きなゼーベック係数が観測された（Fig. 2）．これは，構造変化が巨大なゼーベック効果をもたらし得ることを示唆する結果である．

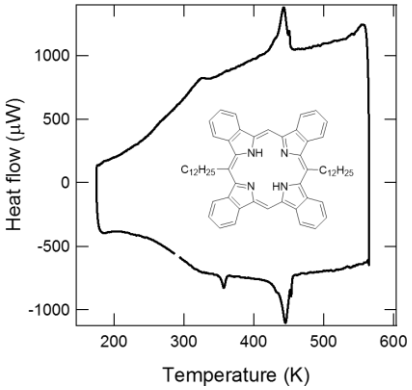

Fig. 1　DSC and the molecular structure of **1**.

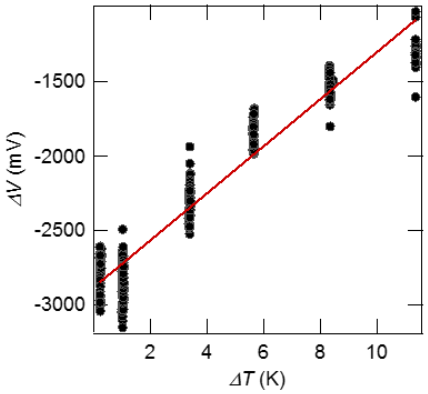

Fig. 2　Seebeck measurement at 340 K.

[1] T. Shimada *et al.*, Appl. Phys. Express **4** (2011) 061601.

© 2014 年　応用物理学会