

有機固体における巨大ゼーベック効果 ～量子解放のもう一方の極限～

Giant Seebeck Effect in Organic Solids – Another Limit of “Quantum Liberated Electrons” –

¹奈良先端大物質, ²大阪物療大 ○中村 雅一¹, 小島 広孝¹, 稲垣 剛²

¹NAIST, ²Butsuryo College of Osaka ○M. Nakamura¹, H. Kojima¹, T. J. Inagaki²

E-mail: mnakamura@ms.naist.jp

近年、分散した小規模電子回路を動作させるためのエネルギー源として環境発電デバイスの研究が盛んになっており、その一つとしてフレキシブル熱電変換デバイスやそのための有機あるいは有機・無機ハイブリッド熱電材料[1]の研究も急速に増えている。そのような研究の多くは、熱電材料の伝統的研究方針に従い、高密度キャリアドーピングによって[ゼーベック係数]²×[導電率]で表されるパワーファクターを最大化することに注力しているが、有機材料特有の現象も見つかりつつある。その中から、有機半導体の持つまだ活用されていない電子機能の一つである「巨大ゼーベック効果」について紹介する。

この現象は、高純度なC₆₀フラーレン薄膜のゼーベック係数を測定することで発見された[2]。最大の特徴は、ゼーベック係数が0.1 V/K前後に達することにある。これは、従来理論から予測される値の100倍程度と極めて大きい値である。その後、フラーレンに限らず、多くの有機半導体材料（特に、いわゆる“transistor molecules”）において、普遍的に現れる現象であることが明らかになってきた[3]。

これまでの研究から解ってきた巨大ゼーベック効果発現のために最低限必用と考えられる条件は、(1)極めて低キャリア密度である高純度有機半導体、(2)高キャリア移動度が期待されるカラム配向、および、(3)その方向への低い熱伝導率[4]、である。(1)を満たす微小な結晶や薄膜は極めて高抵抗であることから、ゼーベック係数を測定するには超高抵抗試料に対応した測定装置[1]が必要である。このことが、有機半導体に普遍的とも言えるこの現象がこれまで未発見であった理由である。

巨大ゼーベック効果は、無機材料で一般的に使われている緩和時間近似を前提とするキャリア輸送モデルでは説明不能であるという点で、物性物理学的に興味深い。その発現機構は未だきちんとした理解に達していないが、現時点ではスモールポーラロン系における強い震電相互作用が主要因であると考えている (Fig.1)。有機半導体では電荷だけでなく格子振動も分子に局在する傾向がある。両者ともにホッピング伝導とバンド伝導の中間領域にあることが重要であり、特定の条件において両者の相互作用が特異な熱電効果を発現させると考えている。

一方、応用的な価値としては、従来型熱電材料がp型およびn型のブロックを数百個直列接続しなければならなかったのに対し、巨大なゼーベック係数を活かすことで、単極性の材料を電極で挟んだだけの革新的に単純な構造のデバイスが生まれることが期待される[5]。これはフレキシブルなシート状熱電変換デバイスを作製するために極めて有利な条件である。

[1] M. Nakamura, A. Hoshi, M. Sakai, and K. Kudo, *MRS Proc.* **1197** (2010) 1197-D09-07. [2] H. Kojima, R. Abe, M. Ito, Y. Tomatsu, F. Fujiwara, R. Matsubara, N. Yoshimoto, M. Nakamura, *Appl. Phys. Express* **8** (2015) 121301. [3] H. Kojima, R. Abe, F. Fujiwara, M. Nakagawa, K. Takahashi, D. Kuzuhara, H. Yamada, Y. Yakiyama, H. Sakurai, T. Yamamoto, H. Yakushiji, M. Ikeda, and M. Nakamura, *Mater. Chem. Front.* (published online, 2018.2). DOI: 10.1039/C7QM00596B. [4] H. Kojima, M. Nakagawa, R. Abe, F. Fujiwara, Y. Yakiyama, H. Sakurai, and M. Nakamura, *Chem. Lett.* **47**, 524 (2018). [5] M. Nakamura and H. Kojima, *Chemistry* **71** (2016) 31 (Kagakudojin, in Japanese).

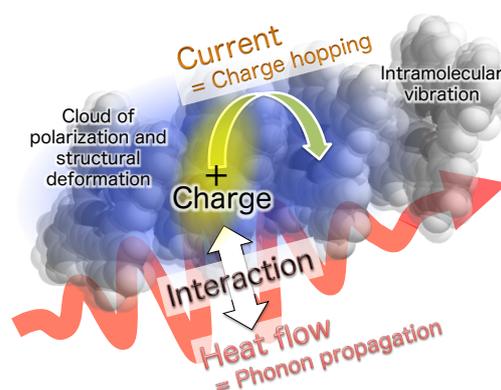


Fig.1. Schematic drawing of the key mechanism of giant Seebeck effect.