

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	有機低分子結晶の熱電特性
Title(English)	Thermoelectric Properties of Molecular Solids
著者(和文)	清田泰裕
Author(English)	Yasuhiro Kiyota
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11503号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:森 健彦,VACHA MARTIN,腰原 伸也,石川 謙,早水 裕平
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11503号, Conferred date:2020/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 エネルギー	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名： Student's Name	清田 泰裕		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	森 健彦	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Thermoelectric Properties of Molecular Solids (有機低分子結晶の熱電特性)」と題し、英文で書かれており、全 6 章で構成されている。

第 1 章「General Introduction」では、熱電材料の歴史と現状について概観し、熱電材料を特徴付ける物理量の導出を通じて良い熱電材料に求められる条件について議論している。様々な電荷移動錯体の熱電特性について議論し、有機低分子を用いた伝導体が良い熱電材料となり得ることを示している。

第 2 章「General Method」では、本論文に用いられている化学物質の紹介と、一般的な実験方法に関して詳しく解説されている。

第 3 章「Seebeck coefficient of the Multi-Orbital Dimer Mott System, β -(CH₃)₄N[Pd(dmit)₂]₂」では、アクセプター分子が 0.5-の電荷をもつ表題物質のゼーベック係数を測定し、計算との比較を行っている。通常このような電荷移動錯体ではアクセプター分子の最低非占有軌道(LUMO)が作るエネルギーバンドにフェルミレベルが現れるが、本物質では最高占有軌道(HOMO)からなる反結合性軌道が伝導を担うと考えられている。このような複数の軌道が関係する電子相関の強い系においてゼーベック係数の測定を行い、通常 HOMO からなる伝導バンドは正のゼーベック係数を示すのに対して負のゼーベック係数を観測している。ボルツマン方程式に基づくゼーベック係数の計算では実験と同様に負のゼーベック係数が得られ、HOMO からなる伝導バンドが負のゼーベック係数を示すことを再現している。計算から得られたゼーベック係数の絶対値は実験値よりも大きな値であったため、オンサイトクーロン反発を考慮に入れたエネルギーバンドを元に計算を行い、実験と同程度の値を得ている。

第 4 章「Low-Temperature Properties of Thermoelectric Generators using Charge-Transfer Complexes」では、p 型材料として (BTBT)₂XF₆ (X = P and As) (BTBT: [1]benzothieno[2,3-b][1]benzothiophene) と (TMTSF)₂PF₆ (TMTSF: tetramethyltetraselenafulvalene) を、n 型材料として Cu(DMDCNQI)₂ (DMDCNQI: 2,5-dimethyl N,N'-dicyanoquinonediimine) と (TTM-TTP)(I₃)_{5/3} (TTM-TTP: 2,5-bis[4,5-bis(methylthio)-1,3-dithio-2-ylidene]-1,3,4,6-tetrathiapentalene) を用いた熱電発電素子を作製し、その出力特性を低温まで測定している。これらの電荷移動錯体を用いた熱電発電素子はいずれも電流値に対して出力が 2 乗で変化するような理想的な振る舞いを示し、特に (TMTSF)₂PF₆ と Cu(DMDCNQI)₂ を用いた素子では室温で 10 K の温度差を与えたときに 36 μ W cm⁻² という有機物としてはかなり大きな出力を得ている。低温において接触抵抗の影響により出力が低下する振る舞いが得られ、熱電発電素子においてエネルギーレベルの近い熱電材料と電極材料の組み合わせが重要であることを明らかにしている。

第 5 章「Systematic Study of Thermoelectric Properties in Rubrene Single Crystals using a Field-Effect Transistor Structure」では、電界効果トランジスタ構造を用いたルブレン単結晶の熱電特性を測定している。電界効果トランジスタ構造を用いたキャリアドーピングはトランジスタ材料として用いられる高い移動度を示す半導体材料に対して、任意のキャリア濃度でドーピングすることを可能にするため、効率的な熱電材料の開発手法であると考えられる。さらにレーザー照射を用いて温度差を発生させる実験手法を新規に開発し、高速で正確なゼーベック係数の測定を可能にしている。特に、電気伝導度と熱起電力の関係を低温まで測定し、低温における半導体的なゼーベック係数の温度依存性がトランジスタ構造特有のトラップ状態によることを明らかにしている。

第 6 章「General Conclusion」では、本論文において得られた結果を総括している。

これを要するに、本論文は有機低分子結晶が熱電材料として有望な物質群であることを明らかにし、その材料開発、応用の両面から研究を行っており、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) として十分な価値があると認められる。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： 材料 系
Department of Graduate major in エネルギー コース
学生氏名： 清田 泰裕
Student's Name

申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学)
Academic Degree Requested Doctor of
指導教員 (主)： 森 健彦
Academic Supervisor(main)
指導教員 (副)：
Academic Supervisor(sub)

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis is entitled “Thermoelectric Properties of Molecular Solids”, written in English and constructed by six chapters. Chapter 1 starts from history and recent progress of thermoelectric materials. To reveal strategy to obtain good thermoelectric materials, general expression of physical parameters associated with thermoelectric efficiency is discussed. Introduction to common chemicals and general experimental methods are given in Chapter 2. In Chapter 3, Seebeck coefficient of β - $(\text{CH}_3)_4\text{N}[\text{Pd}(\text{dmit})_2]_2$ (dmit: 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) has been measured and calculated using the Boltzmann equation. Although the highest occupied molecular orbital (HOMO) of the title compound makes the conduction band, the obtained Seebeck coefficient is negative, which agrees with the theoretical prediction. Since the compound has 1- charge on the dimer, theoretical calculation including the Coulomb repulsion has been conducted. The calculation reproduces the experimental result, which supports validity of the calculation even in such an anomalous metal state. In Chapter 4, thermoelectric generators (TEGs) using high-conducting charge-transfer complexes have been demonstrated. These TEGs show ordinary operation where the power output behaves as a square of the current. In particular, a TEG using $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ (TMTSF: tetramethyltetraselenafulvalene) and $\text{Cu}(\text{DMDCNQI})_2$ (DMDCNQI: 2,5-dimethyl *N,N'*-dicyanoquinonediimine) achieves a maximum power output of $36 \mu\text{W cm}^{-2}$ with a temperature difference of 10 K. This value is quite high among organic TEGs. The power output decreases with lowering the temperature due to influence of the contact resistance. This reveals that energy-level matching between the thermoelectric material and electrode is important. In Chapter 5, field-effect modulated Seebeck coefficient has been measured in rubrene single crystals. A novel measurement system using laser heating which enables fast and accurate Seebeck coefficient measurement in a field-effect transistor structure has been developed. To obtain a comprehensive relation between electrical conductivity and Seebeck coefficient, thermoelectric properties at various carrier concentration have been measured down to low temperature. The hopping-type transport at low temperatures is discussed in view of the quantity of the trap states. These results provide meaningful information of thermoelectric properties of molecular solids, which contributes to the development of thermoelectrics.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).