

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	清田 泰裕	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	森 健彦	教授	早水 裕平	准教授
	審査員	バッハ マーチン	教授		
		腰原 伸也	教授		
		石川 謙	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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 (緒言)」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 (方法)」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 (多軌道二量モット系 β -(CH₃)₄N[Pd(dmit)₂]₂ のゼーベック係数)」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 (電荷移動錯体を用いた熱電素子の低温物性)」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'-dicyanoquinone diimine) 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 (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的性質の系統的研究)」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 (結言)」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。