

結晶性有機半導体における熱電特性の研究

物質系専攻 47-176010 大野 雅央

指導教員：竹谷 純一（教授） 岡本 敏宏（准教授）

キーワード：有機半導体、Seebeck 効果、Hall 効果、電界効果トランジスタ、バンド伝導

【序論】

有機半導体のうち特に高い結晶性を有するものは、電荷輸送だけではなく熱電変換においても高い性能を示すことが知られており、有望なエネルギーハーベスタとして盛んに研究されてきている。しかし、その高い性能の起源には未解明の部分が多く残されている。熱電変換性能は分子の種類だけではなくキャリア密度や温度などの条件にも大きく依存するため、詳細な議論を行うためには多くの自由度をコントロールした包括的な測定結果が必要となるが、このような測定は現在まで満足に実施されて来なかったためである。

そこで本研究では、電気伝導度・Seebeck 係数・Hall 係数を同一サンプルにおいて測定することを可能とするデバイス(図 1)を開発し、高分子半導体 Poly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-*b*]thiophene] (PBTTC- C_{14} 、図 2(a))及び低分子半導体 3,11-didecyldinaphtho[2,3-*d*:2',3'-*d'*]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene (C_{10} -DNBDT-NW, 図 2(b))¹⁾に適用することで、熱電特性とキャリア密度及び温度の相関について測定を行い、高結晶性有機半導体の示す高い熱電変換性能の起源と、材料設計の指針について検討した。

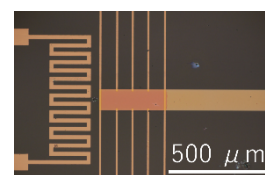


図 1 本研究で開発したデバイスの顕微鏡写真。

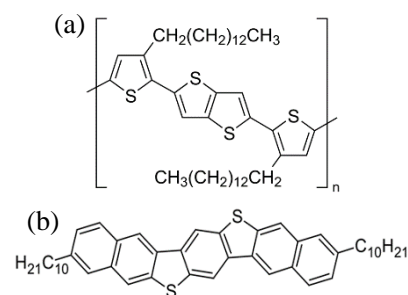


図 2 用いた有機半導体の構造式。

(a) PBTTC- C_{14} (b) C_{10} -DNBDT-NW

【実験 1：高分子半導体の化学ドーピングによるキャリア密度変調と熱電特性の測定】

有機半導体の中でも溶解度が高く、一般にプロセスが簡単になる高分子半導体を第一の測定対象とした。中でも高い移動度を示すことが知られており、先行研究の多い PBTTC を選定した。

フォトリソグラフィにより電極を作製したガラス基板上に、PBTTC の溶液をスピコートし成膜した。次いで、3 種類の異なる化学ドーピング手法を適用し、ホルダーに配線することでクライオスタット中にロード可能なサンプルを 3 つ作製した。測定の原理確認を行ったあと、それぞれのサンプルにおいて室温から 10 K 程度に至るまでの幅広い温度領域で初めて電気伝導度・Seebeck 係数・Hall 係数を決定した。

ドーピング手法に応じて電気伝導度は特に大きく異なっており、室温において 5 桁にわたって変調できていた(図 3(a))。また、電気伝導度の温度依存性の測定結果からは伝導機構を議論することができ、今回作製した 3 つのサンプルは全てホッピング伝導をベースに記述されるモデルに従うことが明らかとなった。一方、Seebeck 係数の温度依存性はどのサンプルにおいても線形な温度依存性が観測された。これは縮退した電子系における熱起電力のモデルである Mott の式と一致している。電気伝導度から示唆されたホッピング伝導と異なっているが、Hall 効果が観測できたこ

とからバンド伝導性のキャリアの存在自体は支持されており、これらのキャリアが Seebeck 効果においてより主要な働きをしていると考えることで理解できる。バンド伝導性のキャリアは結晶内のみ存在しうるため、熱電変換を考える上で高分子半導体の結晶性領域が重要となることがこの実験から明らかとなった。

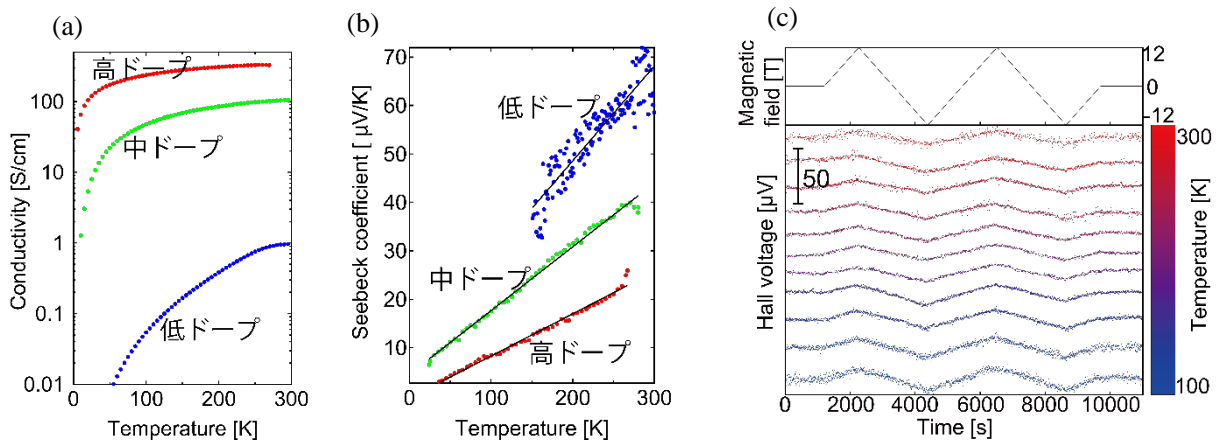


図 3 高分子半導体 PBTBT における各測定結果の温度依存性。(a) 電気伝導度 (b) Seebeck 効果 (c) Hall 効果。(c) は高ドーピングのサンプルにおける測定結果である。

【実験 2：低分子半導体単結晶のゲーティングによるキャリア密度変調と熱電特性の測定】

先の実験から、有機半導体における熱起電力の起源はバンド伝導性が実現する高結晶領域であることがわかった。そのため、有機半導体単結晶において同様の測定を実施した。しかし、有機半導体単結晶に対して高分子半導体ほど多くのキャリアを化学ドーピングにより導入することは一般に難しく、また、ドーパントの導入に伴う結晶の乱れも懸念された。そのため、今回はボトムゲート・トップコンタクトの電界効果トランジスタ(FET)構造を採用し、ゲーティングによりキャリアを導入することとした。

まずフォトリソグラフィにより下部ゲート電極を作製し、ゲート絶縁膜 EPRIMA® AL を成膜した後、当研究室で開発された連続エッジキャスト法によって C₁₀-DNBDT-NW の単結晶薄膜を成膜した。その後さらにフォトリソグラフィを行って上部電極を作製した。

実験 1 と同様に配線してクライオスタットに導入可能なサンプルとし、ゲート電圧 V_g を 0 V から -30 V の範囲で変化させながら FET 特性測定(線形領域)・Seebeck 効果測定・Hall 効果測定を 300 K から 100 K の温度域で行った。FET 特性から見積もられた移動度は室温において 9 cm²/Vs 程度で、有機半導体としては比較的高い値を示していた。そのため、熱電変換効率を示す出力因子の大きさは高移動度の導電性高分子と比べても数倍から一桁程度高く、今までに報告された中で最も高い例に匹敵している^[2]。

また、ゲート電圧印加時には明瞭な Hall 効果が観測された。また、Hall 効果から見積もられるキャリア密度と FET 特性から見積もられるキャリア密度はどちらも同じ 1×10^{12} cm⁻² から 3×10^{12} cm⁻² の範囲で変調できていた。これらのキャリア密度の比として定義されるコヒーレントファクターがおよそ 1 であること、室温から 200 K 程度までの冷却に従って移動度の上昇が見られたことなどから、バンド伝導が支持された。Seebeck 係数の温度依存性においても、100 K に近づくにつれて原点を通る直線的な振る舞いに近づいており、これと矛盾しない。キャリア密度

として $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ を採用してトラップフリーな仮定のもとで縮退温度を計算すると 74 K となることもこれを支持している。高温で Seebeck 係数の温度依存性が小さくなる振る舞いは、同様の系でフェルミ温度を大きく超えた領域において見られることが知られていることから^[1]、本実験ではキャリアの化学ポテンシャルを変調することにより非縮退系に特有の振る舞いから縮退系に特有の振る舞いへのクロスオーバーを観測したものと推測される。

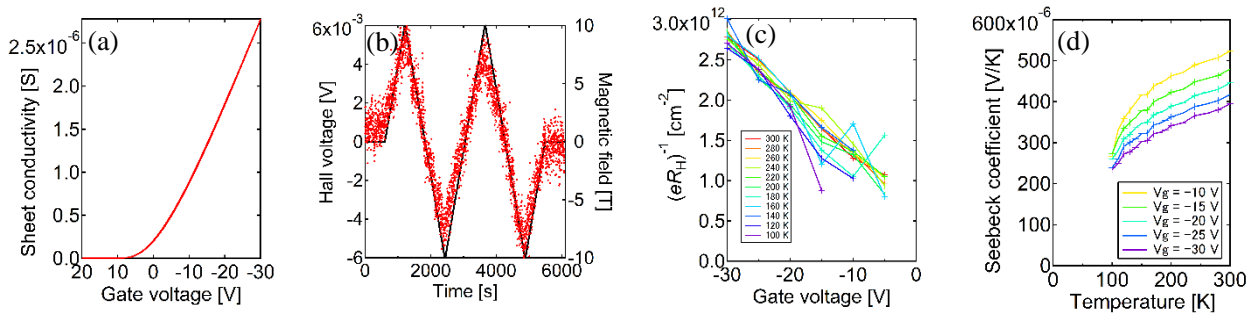


図 4 低分子半導体 C₁₀-DNBDT-NW における測定結果。(a) 300 K における FET 特性 (b) 300 K, $V_g = -30 \text{ V}$ で観測された Hall 効果 (c) Hall 効果から見積もられたキャリア密度のゲート電圧依存性 (d) ゼーベック係数の温度依存性

【総括】

本研究ではまず高分子半導体を用いて、熱電変換において結晶性領域が主要な働きをしていることを明らかにした。このような高結晶性高分子半導体がバンド伝導性のキャリアを有することは Hall 効果の観測等により既に報告されていたが、今回改めて熱電変換という新しい物性のプロープからもこれをサポートし、本手法の有用性を示した。また、より有望な熱電変換材料として、低分子の有機半導体単結晶を用いることを提案した。

続く単結晶における測定では FET 構造を採用することで詳細なキャリア密度依存性を含めた議論を試み、既報の最高値に匹敵するほど高い熱電変換効率を予想通り観測し、発電デバイスへの応用の観点から有用性を明らかにした。さらに、今回の低分子半導体が室温においても縮退に近い状態にあることを測定結果の組み合わせによって検証し、今後の物性研究の基礎となる知見をもたらした。

【参考文献】

[1] C. Mitsui *et al.*, *Adv. Mater.* **6**, 4546 (2014). [2] Q. Wei *et al.*, *Materials* **8**, 732 (2015). [3] K. P. Pernstich *et al.*, *Nat. Mater.* **7**, 321 (2008).

【発表等】

- 1) 大野 雅央, 藤本 亮, 渡邊 峻一郎, 竹谷 純一
導電性高分子におけるゼーベック係数とホール係数の同時計測
日本物理学会第 72 回年次大会、2017 年 3 月 (口頭発表)
- 2) 大野 雅央, 山村 祥史, 岡本 敏宏, 渡邊 峻一郎, 竹谷 純一
有機半導体単結晶の熱電特性の精密評価と電界変調効果
日本物理学会 2018 年秋季大会、2018 年 9 月 (口頭発表)