

分子性導体 β' -(ET)₃(CoCl₄)_{2-x}(GaCl₄)_xにおけるゼーベック係数のバンドフィリング依存性

(東工大院理工^A, 東大物性研^B) °清田 泰裕^A, 川本 正^A, 森 初果^B, 森 健彦^A

Band filling dependence of Thermopower in alloyed molecular conductors β' -(ET)₃(CoCl₄)_{2-x}(GaCl₄)_x

(Tokyo Institute of Technology^A, The Univ. of Tokyo^B)

°Yasuhrio Kiyota^A, Tadashi Kawamoto^A, Hatsumi Mori^B and Takehiko Mori^A

【序】 近年有機物を用いた熱電材料が盛んに研究されているが、我々は最近有機トランジスタ材料として高い移動度を示す[1]benzothieno[2,3-*b*]benzothiophene(BTBT)を用いた分子性導体(BTBT)₂XF₆(X=P, As, Sb, Ta)がその高い伝導度のために熱電材料として高い性能を示すことを見出し[1]、分子性導体の熱電応用の可能性を示唆した。熱電材料の性能を示す指標であるパワーファクターPFは電気伝導度 σ とゼーベック係数 S の2乗の積 $PF = \sigma S^2$ で表され、ある一定のキャリア数で極大の値を取ることが分かっている(図1(a))。一部の有機半導体においてドーピングやトランジスタ構造を用いたキャリア注入によってこのことが確かめられている[2]。

表題物質 β' -(ET)₃(CoCl₄)_{2-x}(GaCl₄)_xは2価のアニオンであるCoCl₄²⁻と1価のアニオンであるGaCl₄⁻を持つ分子性導体である[3]。1/3のドナー分子は2+の電荷を持ってアニオン層に含まれ、残りのドナー分子で*a*軸方向に β' 構造の伝導カラムを形成している(図1(b, c))。図1(c)の*a*₁のトランスファーが*a*₂に比べて2倍程度大きいため、伝導層のドナー分子が1+の電荷を持つ同型の母物質 β' -(ET)₃(MnCl₄)₂では二量化によりバンド絶縁体となる(図1(d))。1価のGaCl₄の割合を増やして行くことによって伝導層のドナー分子の電荷は1+から徐々に減少し、フェルミレベルは上部バンドを上昇してゆく。今回我々は、本物質において抵抗率とゼーベック係数のバンドフィリング依存性の測定を行った。また強結合近似を用いて求められたバンド構造からゼーベック係数の温度依存性を計算し、実験結果との比較検討を行った。

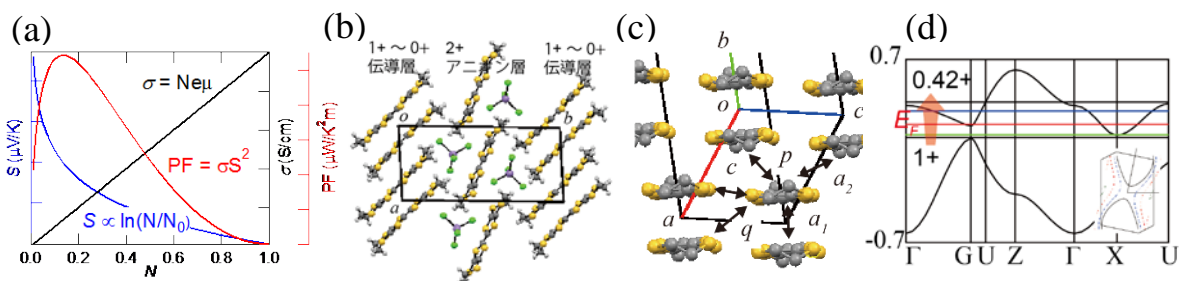


図1(a) 従来理論における各熱電材料特性のキャリア数依存性. (b) *ab*面から見た結晶構造. (c) 分子長軸方向から見た結晶構造. (d)伝導層のバンド構造とフェルミ面.

【結果と考察】 今回我々は母物質として β' -(ET)₃(MnCl₄)₂の他、*x*が1.18(0.42+)、0.80(0.60+)、0.38(0.81+)、0.04(0.98+)の混晶サンプルについて測定を行った。括弧内はドナー電荷である。これらの値はEPMAにてCoとGaの比率から求めた。母物質は、室温で0.7 S/cmとバンド絶縁体でありながら比較的大きな伝導性を持ち、ゼーベック係数の温度依存性は温度に反比例する半導体的な振る舞いを示した(図2a))。混晶サンプルの抵抗率は、0.81+では70 K付近まで金属的な

振る舞いを示し、ほかのサンプルは温度が下がるにつれて抵抗は上昇するものの、比較的平坦な温度依存性を示した(図 2(b))。ゼーベック係数の温度依存性はいずれも 150 K 付近で極小となり、室温から 150 K 付近までは正の傾きで減少し、それ以降は負の傾きで 0 に向かう振る舞いを示した(図 3(a)マーカー)。これは低温領域では GaCl_4 を混合していったことによる電子ドーピング、高温領域ではバンド全体を大局的に見たホールドーピングと考えると説明される。

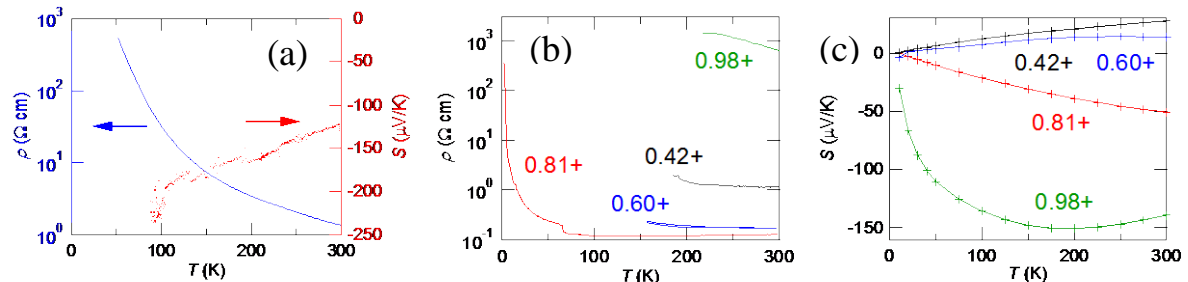


図 2(a) 母物質の抵抗率とゼーベック係数の温度依存性. (b) 混晶サンプルの抵抗率の温度依存性. (c) 図 1(d) のバンド構造から計算したゼーベック係数の温度依存性

結晶構造に基づくバンド計算から求めたトランスファーの値を用いて計算したゼーベック係数の温度依存性を図 2(c)に示す。ドナー電荷の減少とともに全体にプラス方向にシフトすることが再現されている。さらにトランスファーの値を変化させて、ゼーベック係数の温度依存性が実験結果と一致するように計算した結果が図 3(a)の実線である。このときのフェルミ面は図 3(b)のように結晶構造に基づくバンド構造(図 1(d))よりも半金属性が強くなる。フィッティングしたトランスファー a_1 、 a_2 の値はドナー電荷量が多くなるにつれて上昇するが(図 3(c))、これは大きなアニオンの GaCl_4 がより小さな CoCl_4^{2-} に置き換わることによって、体積が小さくなり重なりが大きくなった化学圧力効果によるものと考えられる。ゼーベック係数のバンドフィリング依存性は従来理論に従いドナー電荷が大きいほど大きな値を示すが、伝導度においても化学圧力効果が支配的となり、ドナー電荷が大きいほど高い値を示す(図 4)。このためパワーファクターは母物質で最も高く、 $1.1 \mu\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ 程度の値を示した。

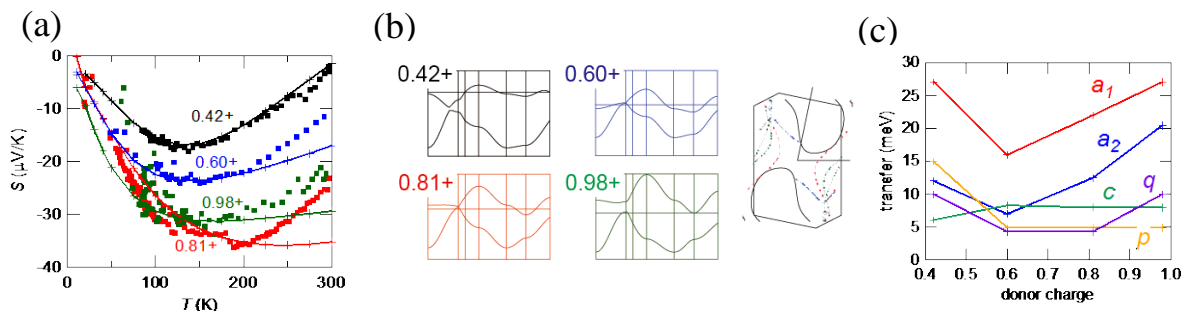


図 3(a) ゼーベック係数の実験値(マーカー)と計算値(実線). (b) フィッティングしたバンド構造とフェルミ面. (c) フィッティングしたトランスファーのバンドフィリング依存性

- [1] Y. Kiyota *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **138**(11), 3920(2016).
- [2] O. Bubnova *et al.*, *Nat. Mater.* **10**, 429(2011).
- [3] H. Mori *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1251(2002).
- [4] T. Mori and H. Inokuchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 3674(1988).

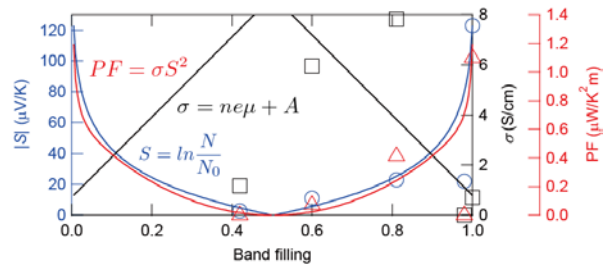


図 4 各熱電材料特性のバンドフィリング依存性。室温の伝導度(□)、ゼーベック係数(○)、パワーファクター(△)。実線は式に従った理論値。