

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390048

研究課題名(和文) キャリア移動度を制御した低分子有機薄膜の熱電変換デバイス化に関する研究

研究課題名(英文) Thermoelectric properties and performance of molecular organic compounds

研究代表者

林 慶 (Hayashi, Kei)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70360625

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：エネルギー資源の枯渇と発電に伴う地球温暖化問題を解決するために、熱電変換デバイスを用いたクリーンな発電技術の実現が期待されている。本研究では、熱電変換材料として無毒で安価な低分子有機物に着目し、有機物薄膜の熱電変換材料としての可能性とその発電性能を調査した。加えて、有機物薄膜の熱伝導率を測定するための測定装置を構築した。ペンタセン、テトラチアフルバレン-テトラシアキノジメタン(TTF-TCNQ)、TTF-lx について、熱電変換性能を測定し、それらの発電性能を明らかにすることに成功した。

研究成果の概要(英文)：To reduce the consumption of energy resources and prevent the emission of global warming gasses, thermoelectric conversion technique has been attracted much attention as a clean power generation system. In this study, we focused on molecular organic compounds as a thermoelectric material. Pentacene, tetrathiafulvalene-tetrachianoquinodimethane (TTF-TCNQ), and TTF-lx thin films were fabricated and their thermoelectric properties were measured. In addition, we evaluated electric power generated from these organic thin films by measuring current-voltage characteristics.

研究分野：物性物理

キーワード：低分子有機物 熱電変換 薄膜

1. 研究開始当初の背景

エネルギー資源の枯渇化や地球温暖化現象が大きな問題となる中、福島第1原発事故が起き、再生可能エネルギー導入の重要性が高まっている。中でも、熱電変換デバイスを用いたクリーンな発電技術が期待されている。熱電変換とは、固体内の電子やホールキャリア伝導により熱エネルギーと電気エネルギーを変換する機能のことをいう。ゼーベック係数(熱起電力; 温度差1 Kあたりで生じる電圧)と電気伝導率が大きく、熱伝導率が低いほど、熱電変換性能は高くなる。温度差さえあれば発電可能であるが、従来の熱電変換デバイスには毒性のある高価な重元素を含む無機半導体が使われているため、広範な普及に至っていない。

本研究者は熱電変換材料として無毒で安価な低分子有機物に着目し、薄膜の熱電変換性能を調査してきた。低分子有機物は高いゼーベック係数をもつが、電気伝導率が低いことから、成膜時基板温度の制御と液晶の配向制御に用いられるラビング法の適用を試みた。その結果、ヨウ素ドープしたペンタセン薄膜とテトラシアフルバレン-テトラシアノキノジメタン(TTF-TCNQ)薄膜において、電気伝導率を向上して、高い出力因子を得ることに成功した。熱電変換性能の指標となる出力因子(=ゼーベック係数の2乗×電気伝導率)は、ペンタセン薄膜において $2 \times 10^{-5} \text{ W/mK}^2$ であり、さらに熱電変換性能の高い有機物薄膜の探索とそれを用いた発電試験が求められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、(1)熱電変換材料として可能性のある有機物薄膜の探索、(2)高性能の有機物薄膜の発電性能の調査、(3)有機物薄膜用の熱伝導率測定装置の構築である。

(1)については、TTF- I_x 薄膜を作製して熱電変換性能を測定した。また、TTF-TCNQ 薄膜とヨウ素を反応させたときの熱電変換性能の変化を調査した。(2)については、ペンタセン薄膜、TTF- I_x 薄膜、TTF-TCNQ 薄膜の内、熱電変換性能の高いものについて発電性能を調べた。(3)については、薄膜の熱伝導率測定法として 3ω 法を取り上げ、測定装置の立ち上げと評価を行った。

3. 研究の方法

(1)有機物薄膜の探索

薄膜の作製には真空蒸着装置を用いた。高真空を得るため、真空蒸着装置にはターボ分子ポンプが備え付けられている。最高到達真空度は $3 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ である。真空度が悪いと残留粒子に蒸着分子が衝突したり、残留分子そのものが基板に付着したりして清浄な膜が作製できない。各有機物薄膜は K-cell を用いて成膜した。ヒーター温度を変えることで蒸着速度を制御した。蒸着源には TTF 粉末と粒状 I_2 を反応させて合成した TTF- I_x 粉末

を用いた。ペンタセン薄膜と TTF-TCNQ 薄膜の作製には、それぞれペンタセン粉末と TTF-TCNQ 粉末を使用した。蒸着時の真空度は $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下である。作製した薄膜の結晶構造については、X線回折を用いて解析した。室温における電気伝導率とゼーベック係数については、それぞれ4端子法と温度差起電力法を用いて測定した。

(2)発電性能の調査

低分子有機物薄膜の単層膜の発電性能(開放電圧と出力)を測定する装置を作製した。単層膜の両端に 10、20、30 K の温度差をつけられるようにし、直列に接続する負荷抵抗の大きさをえることで、電流-電圧(I-V)特性と電流-出力(I-P)特性を測定した。

(3)薄膜熱伝導率測定装置の構築

Si シェドウマスクを使って、真空蒸着法で熱伝導率測定試料の表面に金細線を成膜した。金細線を成膜した試料を真空チャンバー内に設置し、金細線に振動数 ω の交流電流を流した。振動数を変えながら、ロックインアンプで金線両端の電圧に現れる周波数 3ω の成分を検出し、熱伝導率を算出した。測定試料としてガラス基板を用い、レーザーフラッシュ法で別に測定した熱伝導率と、 3ω 法で測定した熱伝導率を比較検討した。

4. 研究成果

(1)有機物薄膜の探索

本研究者はガラス基板上に TTF- $I_{0.71}$ 薄膜の成膜を試みた。基板温度と成膜速度を制御することにより TTF- $I_{0.71}$ 薄膜の作製に成功した。最適化した成膜条件を用いることにより、TTF- I_x 薄膜を成膜することができた。そして、有機物 TTF- I_x の結晶構造解析の結果をもとに、TTF- I_x 粉末と薄膜の組成を算出したところ(図1参照)、粉末のヨウ素組成は $x_{粉末,a} = 0.68216(1) - 0.748118(7)$ 、薄膜のヨウ素組成は $x_{薄膜,a} = 0.7011(8) - 0.7470(3)$ の範囲で変えることができることがわかった。

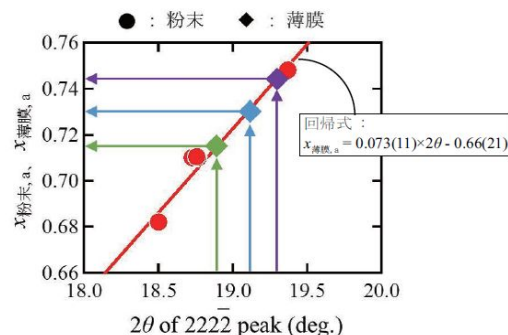


図1 TTF- I_x の粉末と薄膜のヨウ素組成 x

TTF- $I_{0.71}$ 薄膜の成膜直後のゼーベック係数は $22 \mu\text{V/K}$ 、電気伝導率は 120 S/m 、出力因子 $6 \times 10^{-8} \text{ W/mK}^2$ であるのに対し、時間経過とともにゼーベック係数は減少、電気

伝導率は増加、結果として出力因子は減少することがわかった(図 2 参照)。その原因が薄膜内でのヨウ素の拡散によるホールキャリア密度の増加とキャリア移動度の低下であると考察した。

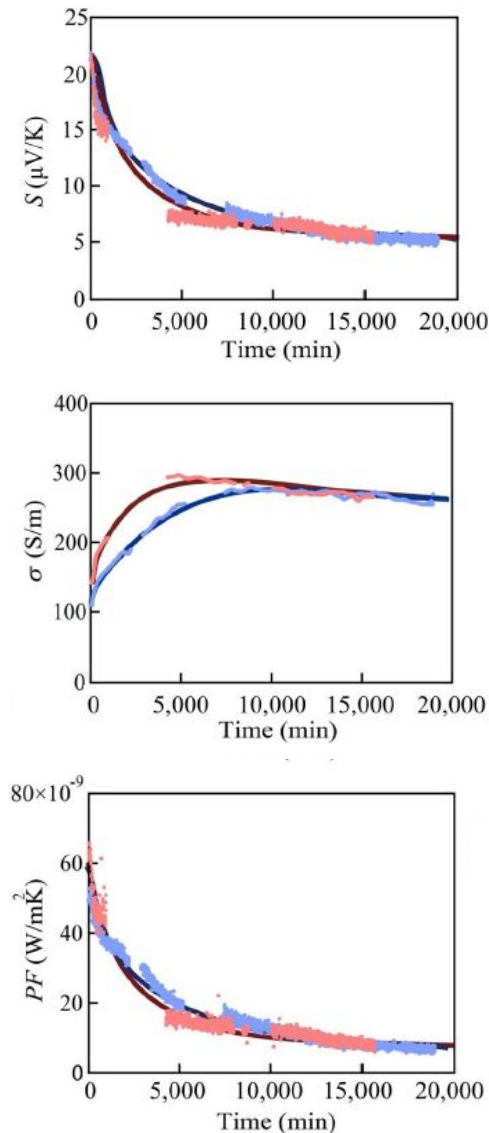


図 2 TTF-I_{0.71} 薄膜の熱電特性の経時変化

熱電特性が一定値に収束した薄膜において、ヨウ素の組成が小さい薄膜ほどゼーベック係数が大きくなる傾向が現れた。経時変化が収束した薄膜における最大のゼーベック係数は $6.0 \mu\text{V/K}$ 、最大の出力因子は $9.8(10) \times 10^{-9} \text{ W/mK}^2$ であった(図 3)。これはヨウ素ドーピングしたペンタセン薄膜の 1000 分の 1 の値である。主にゼーベック係数が低いためであり、TTF-I_x 薄膜を熱電材料として活用するためには、さらにヨウ素組成を減少させてキャリア密度を低減し、ゼーベック係数を向上することが不可欠であることが判明した。また、マイカ基板上に成長させた TTF-I_{0.71} 薄膜は数 100 S/cm と高い電気伝導率を示すことが報告されていることから、基板を変更するなどして、キャリア移動度を増加して電気伝導率を向上することも必要で

ある。

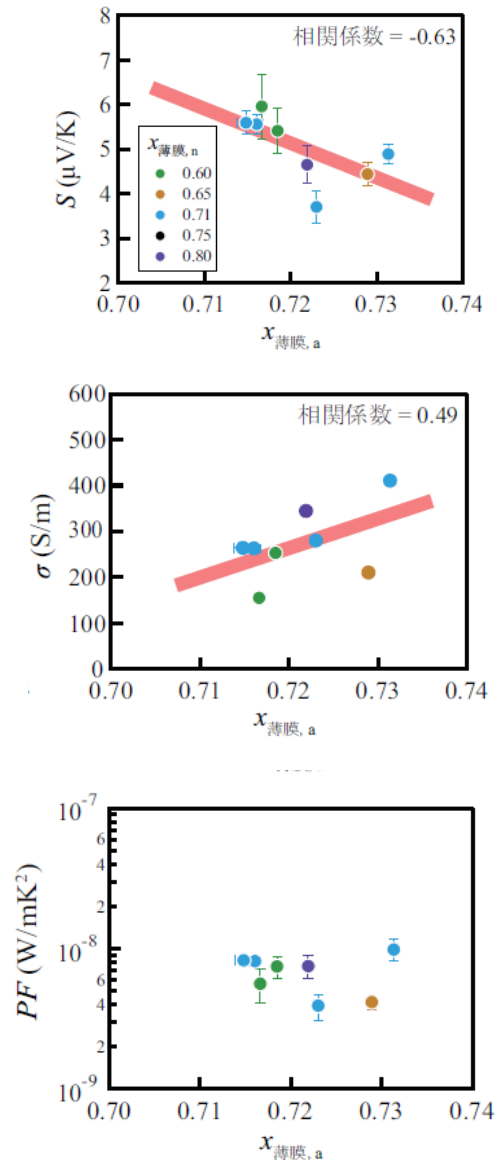


図 3 TTF-I_x 薄膜の熱電特性とヨウ素組成の関係

TTF-TCNQ 薄膜は n 型の熱電変換材料である。電気伝導率が高いものの、ゼーベック係数が低いことから、ヨウ素をドーピングすることで TTF-TCNQ 薄膜中の電気キャリアを減少させることを試みた。ヨウ素雰囲気曝露回数を増やすと、電気伝導率、ゼーベック係数ともに減少していくことがわかった。これはヨウ素に曝露することにより、TTF-TCNQ が TTF-I 塩と TCNQ に分解するためであると結論した。

(2) 発電性能の調査

有機薄膜の発電性能を評価するために、高抵抗試料用の発電性能評価回路と薄膜試料用の発電性能評価装置を作製した。作製した回路のテストを行ったところ、高い内部抵抗を持つ試料の発電性能も評価できることがわかった。

(1)の実験結果から、p 型ではヨウ素ドーピング

したペンタセン薄膜が、n型ではTTF-TCNQ薄膜の熱電変換性能が高いことが判明したため、それらの発電性能を測定した。結果を図4、5に示す。ヨウ素をドーブしたペンタセン薄膜の最大出力密度は 1.3×10^{-9} W/cm²、TTF-TCNQ薄膜の最大出力密度は 3.7×10^{-10} W/cm²であった。どちらの材料とも過去に発電性能の報告はなく、本研究により発電性能を初めて明らかにすることができた。

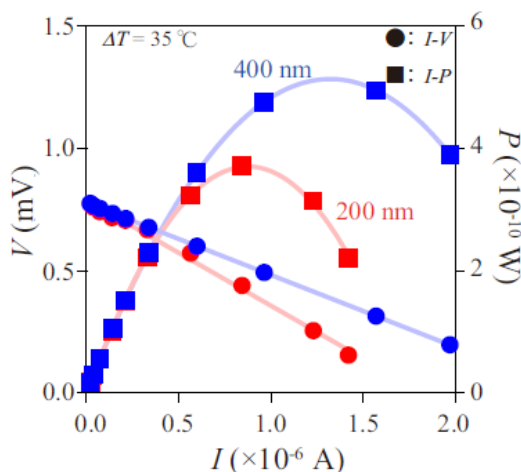


図4 ペンタセン薄膜の発電性能

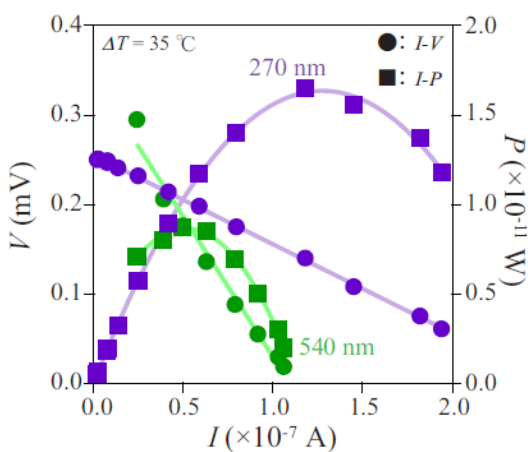


図5 TTF-TCNQ薄膜の発電性能

(3) 薄膜熱伝導率測定装置の構築

薄膜の熱伝導率測定法として、 3ω 法を取り上げた。交流電流電源を購入し、LabVIEWで測定プログラムを作成した。測定プログラムの内容は、薄膜表面に作製した金線に振動数 ω の交流電流を流し、振動数を変えながら、ロックインアンプで金線両端の電圧に現れる 3ω 成分を測定して、薄膜の熱伝導率を算出するものである。

3ω 法薄膜熱伝導率測定装置で使用しているロックインアンプの時定数設定と自動感度設定を調整することで、測定誤差を大幅に低減することに成功した。改良後に測定したガラスの熱伝導率は $1.20(2)$ W/mKとなり、測定誤差を $\pm 2\%$ に抑えることができた(図6

参照)。この値はレーザーフラッシュ法で事前に測定した値 $1.26(2)$ W/mKと5%以内で一致した。さらにSiとAl₂O₃の熱伝導率測定を試みたところ、熱伝導率の高いこれらの試料では、測定誤差が大きくなることが分かった。一般に、低分子有機物薄膜はガラス並みの熱伝導率であることから、本研究で構築した 3ω 法薄膜熱伝導率測定装置で熱伝導率を計測することは十分可能であると考えられる。

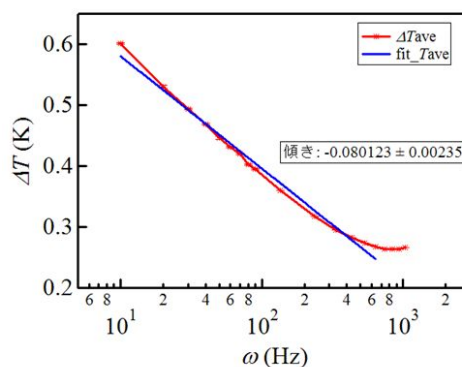


図6 金線直下の温度変化と周波数の関係

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

R. S. Datta, S. M. Said, S. R. Shahrir, Norbani Abdullah, M. F. M. Sabri, S. Balamurugan, Y. Miyazaki, K. Hayashi, N. A. Hashim, Umma Habibab, and Amalina M. Afifi, Ionic liquid entrapment by an electrospun polymer nanofiber matrix as a high conductivity polymer electrolyte, RSC Advances, 査読有, 5巻, 2015, 48217-48223, DOI:10.1039/C5RA03935E.

R. S. Datta, S. M. Sad, S. R. Sahamir, M. R. Karim, M. F. M. Sabri, T. Nakajo, M. Kubouchi, K. Hayashi, Y. Miyazaki, Thermoelectric Potential of Polymer-Scaffolded Ionic Liquid Membranes, Journal of Electronic Materials, 査読有, 43巻, 2013, 1585-1589, DOI:10.1007/s11664-013-2799-1.

[学会発表](計4件)

K. Kuba, K. Hayashi, Y. Miyazaki, Fabrication of TTF-I_x thin films for thermoelectric applications, 34th Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT2015)(国際学会), 2015年6月28日~2015年7月2日, Dresden (Germany).

石井健太郎, 林慶, 宮崎讓, パルスレーザー堆積法で作製した(Mn,Fe)Si_{y-1.7}薄膜のバンドギャップ, 第62回応用物理学会春季学術講演会, 2015年3月11日~2015

年 3 月 14 日, 東海大学 湘南キャンパス
(平塚, 神奈川).

久芳健人, 林 慶, 高松智寿, 宮崎 讓, 有
機化合物 TTF-I_x の薄膜作製と熱電特性,
第 69 回応用物理学会東北支部学術講演会,
2014 年 12 月 4 日 ~ 2014 年 12 月 5 日, 東
北大学大学院工学研究科 青葉記念会館
(仙台, 宮城)

Kei Hayashi, Kento Kuba and Yuzuru
Miyazaki, Preparation of TTF-I_x Thin
Films by Evaporation Method for
Organic Thermoelectric Devices, The
15th IUMRS-International Conference in
Asia (IUMRS-ICA2014), 2014 年 8 月 24
日 ~ 2014 年 8 月 30 日, Fukuoka
University (Fukuoka, Japan).

〔その他〕

ホームページ等

TTF-TCNQ 薄膜の熱電性能

<http://www.apph.tohoku.ac.jp/ymiyazaki-lab/naiyou/syousai/TTF-TCNQ.htm>

ペンタセン薄膜の熱電性能

<http://www.apph.tohoku.ac.jp/ymiyazaki-lab/naiyou/syousai/Pentacene.htm>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

林 慶 (HAYASHI, Kei)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 7 0 3 6 0 6 2 5