

## フラーレンの巨大な熱電効果と分子シミュレーション解析

(奈良先端大・物質創成) ○小島 広孝, 戸松 康行, 阿部 竜, 伊藤 光洋, 松原 亮介,  
中村 雅一

### Giant thermoelectric effect and molecular simulation study of fullerene

(NAIST) ○Hiroataka Kojima, Yasuyuki Tomatsu, Ryo Abe, Mitsuhiro Ito, Ryosuke Matsubara,  
Masakazu Nakamura

【序】廃棄されるエネルギーを回収利用するエナジーハーベスティング技術が、近年盛んに研究されている。中でも熱はエネルギーの最終形態とも言え、様々な経済活動に伴う排熱が環境に薄く広く存在している。それを効率よく回収するために、大面積フレキシブルな熱電素子が有望視されている。有機熱電材料は、そのような要求に文字通り柔軟に対応することができるが、無機熱電材料と比較して熱電変換効率が低く、実用化への課題は多い。これまで PEDOT:PSS やカーボンナノチューブなどの複合材料を筆頭に、幾つかの材料について報告されているが、その多くは従来の熱電理論から想定される物性値に留まっている。

本研究ではフラーレン  $C_{60}$  の熱電特性に着目した。 $C_{60}$  は、金属錯体や炭酸セシウム塩により電荷ドーパされた共蒸着膜の熱電特性について報告例があり、いずれも約 1 mV/K という高い値が報告されている[1,2]。一方で、不純物を添加していない  $C_{60}$  については、極めて高抵抗のせい、未だ報告がない。そこで高真空・高入力インピーダンスのゼーベック係数評価装置を独自作成し[3]、極めて高純度な  $C_{60}$  薄膜試料の熱電測定を行った。一方、 $C_{60}$  はほぼ完全な球体の分子であり、結晶状態でさえ各分子は回転運動をしている。この特徴的な分子運動と熱電特性との関連に着目し、分子動力学計算 (MD) による考察を併せて行った。

【実験】図1のように、ガラス基板上に金電極を二対蒸着し、一方を温度計測用、もう一方を熱起電力測定用とした。基板にヘキサメチルジシラザン (HMDS) トルエン溶液による疎水化処理を行った後、ゼーベック係数評価装置 (真空度約  $10^{-7}$  Pa) 内に移し、高純度フラーレンをクヌーンセンサーからの真空蒸着法によって成膜した。得られた薄膜は、ほぼ無配向な多結晶膜であることが X 線回折法によって確認された。成膜後、in-situ にて電流電圧特性および熱起電力測定を行い、導電率  $\sigma$  とゼーベック係数  $\alpha$  をそれぞれ算出した。測定終了後、段差計による膜厚測定を行った。

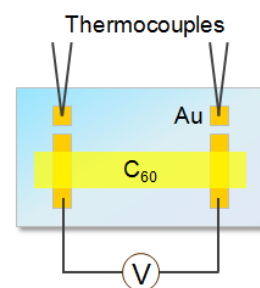


図1 試料薄膜への接続。

【計算】実際の結晶構造を基に  $C_{60}$  500 分子を一辺約 70 Å の立方体セル内に並べ、分子動力学ソフトウェア Gromacs を用い、分子シミュレーションを行った。力場には GROMOS 53A6 を用い、周期境界条件、NVT アンサンブルにて 100 ps MD 計算を行った。得られたトラジェクトリから回転相関関数を算出し解析した。

【結果と考察】 300 K 前後における熱電測定結果を図 2 に示す. 図 2 の傾きから, ゼーベック係数 124 mV/K という極めて大きな値が得られた. これは既報の共蒸着膜における値が, 非縮退半導体における理論曲線上に分布し, ゼーベック係数が 1 mV/K 程度であることと対照的な結果である (図 3). パワーファクターは  $P = \alpha^2 \sigma$  で算出されることから, 巨大なゼーベック係数は熱電効率を上げるための効果的な戦略の一つになりうる. また, 複数回の測定によって, 正と負の巨大なゼーベック係数が別々に得られた. これは膜中平衡状態での多数キャリアが正孔の場合と, 電子の場合の両方がありうることを示している. フラーレンは一般に n 型半導体特性を示すが, 高純度  $C_{60}$  薄膜はそのフェルミ準位がバンドギャップのほぼ中央に位置しており, わずかな不純物や基板界面の影響により, 極性が変化しやすいと考えられる.

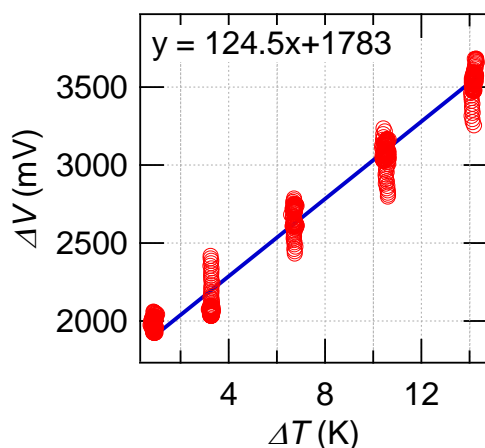


図 2 熱電測定結果. 直線でフィッティングし, ゼーベック係数を求めた.

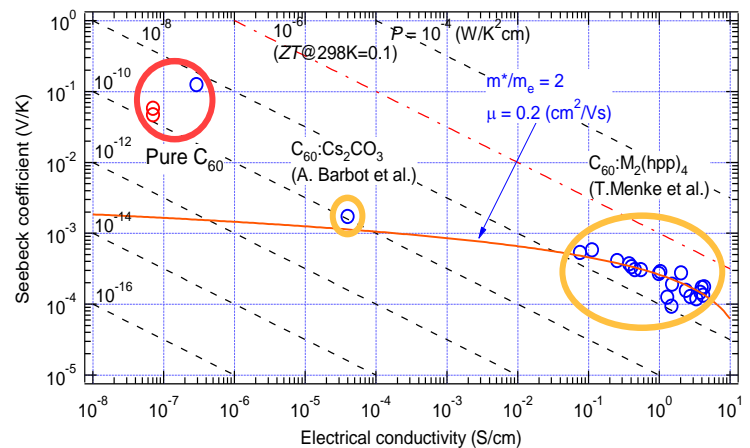


図 3 本研究で得た  $C_{60}$  と, 既報の  $C_{60}$  共蒸着膜の導電率とゼーベック係数. 赤線は理論曲線を表す.

実験で得られた巨大ゼーベック効果の起源を探るため, 分子シミュレーションによる考察を行った. 得られた MD トラジェクトリから求めたいくつかの温度における回転相関関数を図 4 に示す. 図 4 は分子の回転運動の緩和時間を表し, 温度 100 K では分子の回転運動が遅く, 回転が緩和されるまでに比較的長時間を要することがわかる. 温度を上げていくと, 回転運動が促進され, 短時間で緩和される. この結果から, 温度によって電子のフェルミ分布が変化することによる従来概念のゼーベック効果とは異なり, 分子の回転運動が変化することによるキャリア輸送特性の変化が示唆された.

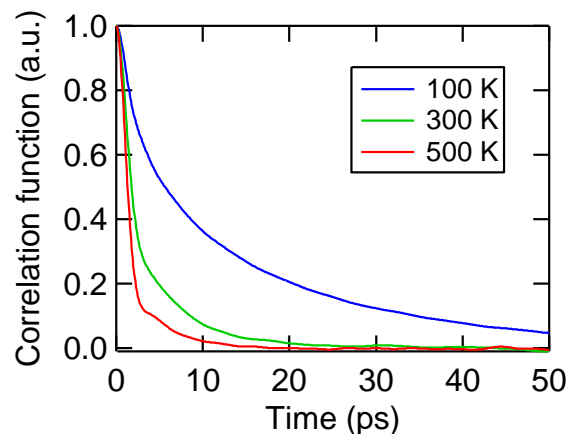


図 4 規格化した回転相関関数.

#### 【参考文献】

- [1] T. Menke *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *100*, 093304.
- [2] A. Barbot *et al.*, *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 2785.
- [3] M. Nakamura *et al.*, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2010**, *1197*, 1197-D09-07.