

光誘起重合反応を利用した C₆₀ 薄膜の熱電特性向上Improvement of thermoelectric properties of C₆₀ thin films by photo-induced polymerization

名大院工 ○中谷 真人, 八代 健太郎, 渡邊 真太, 尾上 順

Nagoya Univ., ○Masato Nakaya, Kentaro Yashiro, Shinta Watanabe, Jun Onoe

E-mail: m-nakaya@energy.nagoya-u.ac.jp

はじめに: C₆₀ 薄膜は室温付近で既存材料に比べ数 100 倍のゼーベック係数 S を示すため、高効率熱電変換素子への応用に関心が寄せられている。実用化の鍵となるのは、電気伝導率 σ の向上である。既存の材料では、 σ と S にトレードオフ関係があるため、 σ および S が共に優れた値を示す材料の開発は困難を極めている。我々は、C₆₀ 同士を共有結合で連結させて低次元ネットワーク化することで高性能熱電材料を創製する研究を進めている。今回、C₆₀ 薄膜へ紫外可視光照射して重合反応を誘起することで、大きな S 値を保持しつつ σ 値が向上することを見出したので報告する。

実験方法: 試料の作製および評価を 10^{-6} Pa 以下の超高真空下で一貫して行った。真空蒸着法により、雲母基板上に作製した厚さ 300 nm の C₆₀ 薄膜の上に 150 μm 四方のチタン (Ti) 電極の配列を 100 μm 間隔で形成した後、Ti 電極/C₆₀ 薄膜へ紫外可視光照射 (フルエンス: 0.2 W/cm²) およびカリウム (K) ドープしたときの S および熱誘起電流 ΔI を本研究室で開発したマイクロプローブ型熱電特性計測システム [1] を用いて評価した。

実験結果: 最初に、C₆₀ 薄膜の室温付近での熱電特性を調べたところ、80 mV/K 以上の大きな S 値が得られた。一方、 ΔI 値は 1 nA 以下であり、これは、C₆₀ 薄膜の極めて小さい σ ($>10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) に起因する。つぎに、K 原子をドーピングした C₆₀ 薄膜の熱電特性を調べたところ (図 1a)、ドーピング量の増加とともに ΔI は向上するものの、僅かな K ドープ量によって S 値は 1000 分の 1 以下まで減少した。C₆₀ 薄膜へ K ドープすると、K 原子から C₆₀ 分子への電子移動によって、キャリア密度の増大およびエネルギーギャップの著しい減少が起き、この結果、 S 値が減少すると考えられる。さらに、紫外可視光照射が C₆₀ 薄膜の熱電特性に与える影響を調べたところ (図 1b)、 ΔI は照射前に比べ最大 10 倍程度まで増加し、このとき、大きな S 値が保持された。光照射 C₆₀ 薄膜を赤外吸収分光で評価したところ、C₆₀ 間の [2+2] 環化付加反応による重合体形成が確認された。この重合反応では、分子間距離が約 10% 減少するので、C₆₀ 膜のキャリア移動度が向上したと考えられることから、分子間結合や重合度の制御によって、 σ と S にあるトレードオフ関係を打破し、 σ と S がともに優れた新材料の開発に繋がることが示唆される。

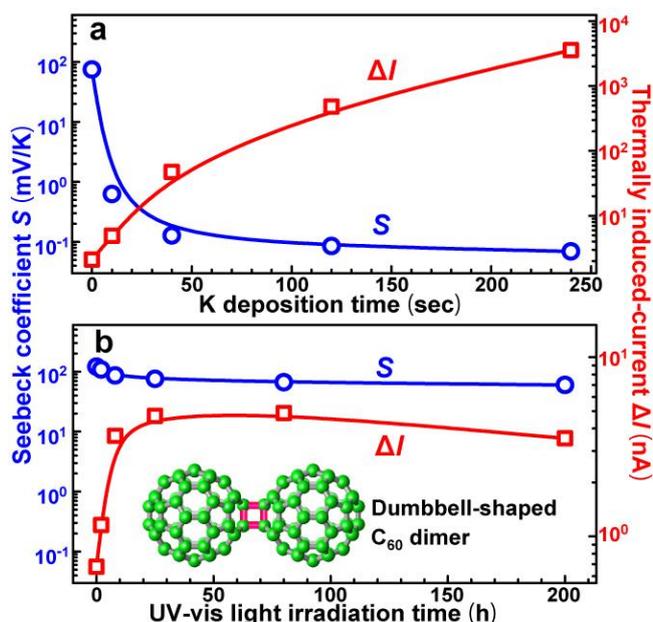


Fig. 1. Change in the S and ΔI of C₆₀ thin films by (a) K doping and (b) irradiation of UV-vis light.

[1] 中谷, 梅田, 渡邊, 尾上: 第 64 回応用物理学会春季学術講演会 16a-416-1 (2017 年 3 月).