

# 有機導体薄膜熱電材料の作製と熱電特性評価

平成 20 年度入学 21208040 藤代研究室 寺本惇一

## 1. 序論

有機導体や有機半導体材料は低コストかつ大面積な電子機器を作製可能であり、また大きなゼーベック係数(S)を有するために熱電変換材料としての応用の可能性がある。しかし有機材料の熱電性能に関する研究が少ないため、様々な種類の有機半導体薄膜に対する S や電気抵抗率( $\rho$ )の評価を行い材料探索することが必要である。有機半導体材料の多くは  $\rho$  の大きいものが多く、現状では熱電変換材料として必要なパラメーター(大きな S、小さな  $\rho$ 、小さな熱伝導率)を有する実用的な材料は見つかっていない。TTF-TCNQ (テトラチアフルバレン-テトラシアノキノジメタン) は電荷移動錯体と呼ばれる種類の有機導体であり、 $\rho$  が有機材料の中では小さく熱電変換材料として期待されている。本研究では TTF-TCNQ は b 軸に対して  $\rho$  が小さいため PTFE (テフロン) を用いての配向制御した成膜を行った。薄膜熱電変換材料の評価を行うための熱電性能評価装置を立ち上げ、既存材料測定による低温装置との比較と TTF-TCNQ の熱電特性の評価を行った。

## 2. 実験方法

図 1 に本研究で立ち上げた熱電性能評価装置の試料周辺の概略図を示す。無酸素銅の上にセットされた試料には片側からペルチェ素子を用いた温度可変のステージから基礎温度が与えられ、もう一方の側に設置されているヒーターから温度差を試料に作る事ができる。高温部のヒーターと温度可変のステージの間には断熱材を挿入している。温度は熱電対(E 型)を用いて測定した。ステージの温度は-260~400K の間で設定できる。この測定装置の信頼性の評価には  $YBa_2Cu_3O_7$  の S と  $\rho$  の温度依存性の測定を行った。有機半導体薄膜は、TTF-TCNQ の粉末結晶を使用して真空蒸着で作製した。薄膜の配向制御には摩擦転写法を用いてガラス基板に PTFE(テフロン)を薄く配向させたものに TTF-TNCQ を真空中で膜厚を水晶振動子でモニターしながら 0.2 ( $\text{\AA}/\text{sec}$ )で

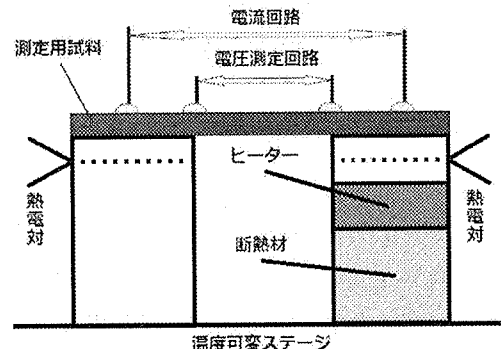


図 1. サンプルホルダー

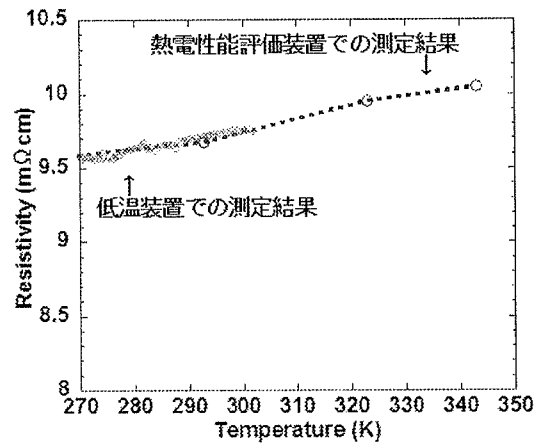


図 2. YBCO の電気抵抗の温度依存性

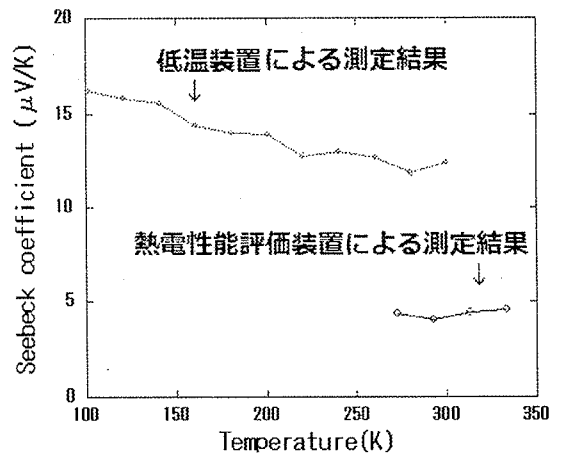


図 3. YBCO のゼーベック係数の温度依存性

1000 Å 蒸着した。この時基板温度は室温(293K)であった。成膜した TTF-TCNQ 薄膜に対して X 線回折測定と AFM 測定を行うことで結晶配向性や表面形態を調べた。

### 3. 結果と考察

図 2 に  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  の  $\rho$  の温度依存性を示す。  $\rho$  の測定は使用した熱電性能評価装置と低温装置との測定誤差はほぼみられず、正確な測定であると確認した。しかし図 3 に  $S$  の温度依存性を示すが、二つの装置での  $S$  の測定結果には約 3 倍の誤差が見られた。図 4 に TTF-TCNQ 薄膜の XRD(アウトオブプレーン)の測定結果を示す。この結果から基板上に  $c$  軸配向していることがわかった。また XRD(インプレーン)による測定を行った結果、基板と平行な方向に対し無配向であり、今回 PTFE を用いて配向制御をした TTF-TCNQ はガラス基板に対して垂直方向にのみ配向していることがわかった。図 5 に TTF-TCNQ の電気伝導率( $\sigma$ )の測定結果、図 6 に  $S$  についての測定結果を示す。  $S$  は熱起電力の測定値のプロットより最小二乗法を用いて引いた回帰曲線の傾きをオフセット値から引くことで求めた。図 7 に出力因子 ( $P$ ) の計算結果を示す。温度 293°C について電気伝導率 ( $\sigma$ ) が 1.93 (S/cm)、  $S$  が  $-3.83$  ( $\mu\text{V}/\text{K}$ ) であり、出力因子 ( $P$ ) が  $2.83 \times 10^{-11}$  ( $\text{W}/\text{cmK}^2$ ) であった。他の報告例と比べると  $S$  の測定値に三倍ほど大きな差が見られ、そのため  $P$  は報告例よりも 1 桁小さい値となった。

### 4. 結論

本研究では、薄膜用温度可変の熱電性能評価装置を立ち上げ TTF-TCNQ 薄膜の熱電特性の評価を行った。今回実験に使用した熱電性能評価装置については  $\sigma$  について正確に測定を行うことができたが  $S$  は低温装置との誤差が発生した。また、TTF-TCNQ の配向制御については PTFE による摩擦転写法で  $c$  軸配向した試料を得ることができた。  $P$  を大きくするためには大気の影響や基板表面と平行な方向についての配向制御についての考察が必要であり、また熱電性能評価装置についての  $S$  の誤差についての考察が不可欠である。

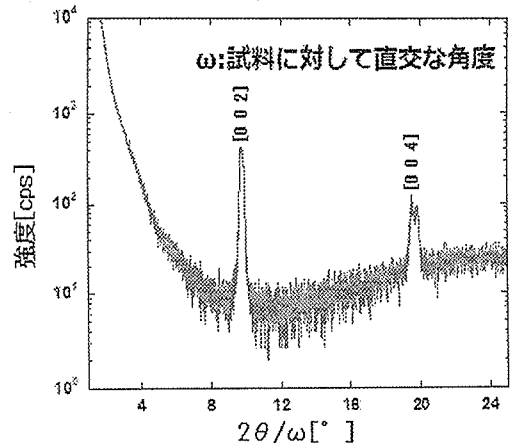


図4. TTF-TCNQのアウトオブプレーン測定結果

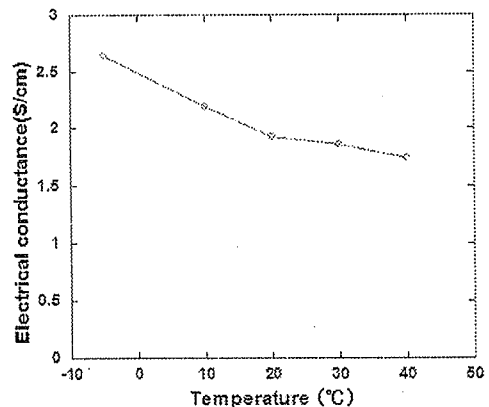


図5. TTF-TCNQの電気伝導率の温度依存性

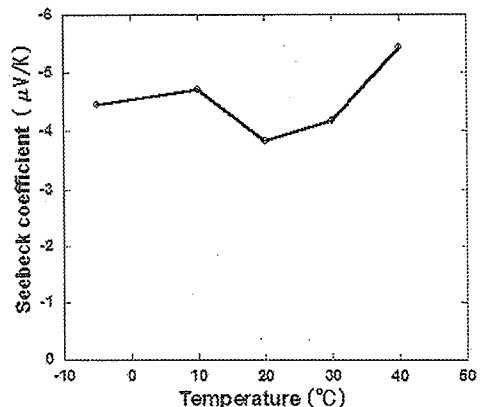


図6. TTF-TCNQのゼーベック係数の温度依存性

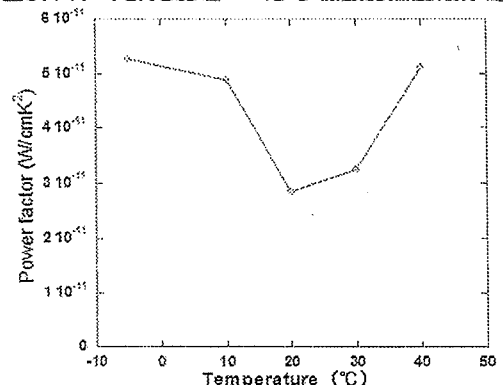


図7. TTF-TCNQの出力因子(P)のグラフ