

フレキシブル環境発電デバイスを 目指した有機熱電材料探索

中村 雅一

エネルギー密度が低い条件下で熱電発電を行うにあたり、有機材料には大面積でフレキシブルな素子を作製しやすいという利点がある。多くの無機熱電材料より1~2桁小さい熱伝導率を生かすことで、薄型素子の設計が容易であるという利点もある。本稿では、微量試料や高抵抗試料の評価が可能な独自の装置によ

て、広範な有機あるいは有機/無機複合材料の熱電特性を評価してきた結果を他グループの結果も交えて概観するとともに、これまでになじみのないメカニズムによるゼーベック効果が現れた例を紹介する。

Keywords: Seebeck effect, organic semiconductor, organic conductor, Mott insulator, carbon nanotube, cage-shaped protein

1. まえがき

我々の身の周りを改めて探してみると、ボタン電池などで動作している独立した小型電子機器が数多く存在していることに気付く。住宅やオフィスなどの各種警報設備、家庭用から医療用までのヘルスケア機器、ビックデータ時代のさまざまなセンサネットワークなど、エレクトロニクスの機能が各所に散在しつつ増加する流れが今後ますます強まってゆくであろう。また、最近話題になっているグーグルグラスのようなウェアラブルエレクトロニクス機器も、今後普及してくると思われる。その際に、各ユースポイントでのパーソナル分散エネルギー源として、環境発電あるいはエネルギーハーベスティング[†]の必要性が高まってゆくと考えられる。そのために、振動、光、熱などを利用するさまざまなエネルギーハーベスティング技術が盛んに研究されているが、いずれを利用するにせよ、エネルギーハーベスティングの本質として、必要とされていないエネルギーをさりげなく取り込むことが要求される。この点、エネルギーの最終形態ともいえる熱は比較的利用しやすいのではないだろうか。

この目的においては、大容量の集中型発電や中容量の分散型発電とは異なり、利用できる熱流の密度が小さいことを想定しなければならない。例えば、筆者の体表面積を医学分野で古くから使われているデュ・ボアの式¹⁾を用いて求めると約1.82 m²である。人体の発熱量の典型値を100 Wとすると約55 W/m²のエネルギー流束である。太陽光エネルギーの地上でのピーク値や、風力、潮力などが1 kW/m²のオーダーのエネ

ルギー流束であることと比較すると、圧倒的に密度の小さいエネルギーを回収することになるため、必要量を集めるためにおのずと大きな面積が必要になる。したがって、面積コストが安く、しかもフレキシブルな熱電デバイスがあれば、かなり使い勝手がよいはずである。このような理由から、熱電変換に有機材料を用いるメリットがあるのではないかと考えるに至ったのである。このように考えるのは当然我々に限らず、2010年ごろを境に有機熱電材料に関する研究論文が急激に増加している。

本稿では、まずフレキシブル熱電変換デバイスに要求される条件について述べた後に、我々のグループで材料探索のために用いている独自評価装置と、それを用いた有機熱電材料探索の現状について紹介する。

2. フレキシブル熱電変換材料に要求される特性

熱電材料の性能指標としては、パワーファクタ：

$$P = \alpha^2 \sigma \quad (1)$$

あるいは、無次元性能指数：

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa} \quad (2)$$

が一般的に用いられている。ここで、 α はゼーベック係数、 σ

[†] 筆者は、通常「エナジーハーベスティング」と称しているが、ここではほかの記事と合わせるために、より広く通用しているこの表現を採用する。

は導電率, κ は熱伝導率, T は絶対温度である. T_H および T_L をそれぞれ素子の高温側および低温側の温度とし, T をその平均値とすると, 素子構造を最適化した場合に期待される最大エネルギー変換効率は,

$$\eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_L}{T_H}} \quad (3)$$

で表される. この式から, ZT が大きいほど高い変換効率が得られることがわかる. (3) 式の第 1 因子は理想的熱機関のカルノー効率に相当し, これが変換効率の上限 (カルノーリミット) を決めている. 本研究で対象とする人体や身の周りにある熱源の温度を 310 K, 実現可能な温度差を仮に 10 K とすると, カルノー因子だけで約 0.032 になる. そのため, 無機熱電材料における実用性の目安といわれている $ZT=1$ が得られたとしても, エネルギー変換効率は 0.56% 程度にしかならない. もし $ZT=0.1$ であれば, 変換効率は 0.078% にとどまる. 残念ながら, この効率はさまざまなエネルギー変換デバイスの中でも極めて低い数字である.

それでは実用性が全くないのかについて考えてみる. 前述のように人体は 100 W 程度の熱源である. ここに, エネルギー変換効率 0.078% の素子を体表面積の 1.5% 程度 (成人男性では 18 cm × 15 cm 程の大きさになる) に貼り付け, 素子の内外温度差が 10 K 得られたとすると, 安静時にも約 1.2 mW の安定した電力が得られる. この程度の電力があれば, 低消費電力化が著しい近年の LSI (Large Scale Integration) 技術によって, 例えば人体に貼り付ける心電計の最小限の回路を動作させることができる²⁾. 一方で, ここまでの議論から, ウェアラブルエレクトロニクスのための熱発電するには, 従来の常識を覆すような大きな ZT 値を示す材料が見つかるか, あるいは, 面積で収穫エネルギーを稼ぐために, 面積当たりのコストが劇的に安く, フレキシブルなデバイスの開発が要求されることがわかる.

いずれにせよ, 材料の ZT 値はデバイスの変換効率に直結することから, 熱電材料探索では, α および σ が大きく, κ が小さいものを探すことになる. しかし, これらの物性値が独立でないところに, 熱電材料開発の難しさがある.

まず, ゼーベック係数 α と導電率 σ の関係を考える. α は一般的に次式で表される.

$$\alpha(T) = -\frac{1}{eT} \cdot \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu_C) \sigma_S(\varepsilon, T) \left[-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} \sigma_S(\varepsilon, T) \left[-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon} \quad (4)$$

ここで, e は素電荷, μ_C は電子の化学ポテンシャル, σ_S はスペクトル伝導度と呼ばれる特定のエネルギー範囲をもつキャリアの導電率に対する寄与分を表す関数, f_{FD} はフェルミ・ディラック関数である. この式はスペクトル伝導度が実験の範囲内で温度にそれほど敏感でない場合にはユニバーサルに使えるが, このままでは使い勝手が悪いので, 通常は, ケースバイ

ケースで妥当であると考えられる近似を用い, より簡単な式に変形したものが用いられる. それら近似式を無条件に用いることの危険性が指摘されている³⁾ が, 本稿では後の議論に必要な非縮退半導体の場合について, α と σ の関係を説明する.

3 次元の n 型非縮退半導体の場合のスペクトル伝導度は, 教科書的に,

$$\sigma_S(\varepsilon, T) = (\varepsilon - \varepsilon_C)^{\gamma} \quad (5)$$

と近似されることから, f_{FD} に対するボルツマン近似も加えて変形すると,

$$\alpha(T) = -\frac{k_B}{e} \left(1 + \gamma - \frac{\varepsilon_C - \mu_C}{k_B T} \right) \quad (6)$$

となり, さらに半導体における移動度を定数とした導電率の式を使い,

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \left(1 + \gamma - \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} \right) \quad (7)$$

という関係式が得られる. ここで, ε_C は伝導帯端エネルギー, γ は散乱機構によって決まる定数 (本稿の定義では 1 前後の値), k_B はボルツマン定数, σ_0 は材料と温度によって決まる定数であり, これも教科書的な実効状態密度を考えると,

$$\sigma_0 = \frac{e\mu}{2} \left(\frac{2m^*k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (8)$$

と書ける. ここで, μ および m^* はそれぞれキャリアの移動度および有効質量である. (7) 式より, 非縮退半導体では $|\alpha|$ が $\ln \sigma$ に対して直線的に減少することがわかる. このような相互関係から, 同一の半導体材料ではドーピングなどによって σ を増加させると α は減少し, (2) 式で表される ZT は中間的な σ のときにピークをもつ.

一方, κ も独立ではない場合がある. 熱はフォノンとキャリアの両方によって運ばれるが, 後者による電子熱伝導率が σ とともに増加するからである. 例えば, 金属材料ではヴィーデマン・フランツ則と呼ばれる比例関係がよく知られている. ただし, それが厳密に成り立つのは特定の材料群のみであり, 非縮退半導体の場合には σ にほとんど依存しない. さまざまな材料の κ と σ の関係をプロットしたものを, 図 1 に示す. 右端にプロットされている金属材料 (×印) はヴィーデマン・フランツ則に従っているが, Si や Ge などの典型的な無機半導体材料 (△印) や有機半導体材料 (■印) および導体材料 (▲印) では, κ が σ とともに増加する傾向はみられないことがわかる. 特筆すべきは, 有機材料の κ 値分布である. 格子熱伝導率が大きい Si との比較では約 1/1000, 広く研究されている無機熱電材料と比較しても 1/10~1/100 程度の κ 範囲に分布している. このことは, 典型的な無機熱電材料に対して, 同じ ZT 値を得るために必要なパワーファクタは 1/10 程度以下でよいことを表している. さらに, κ が小さいということは, 熱流に対して温度差を与えやすく, 従来の熱電デバイスよりも熱流方向に薄い素子が作製容易であることを意味する. これ

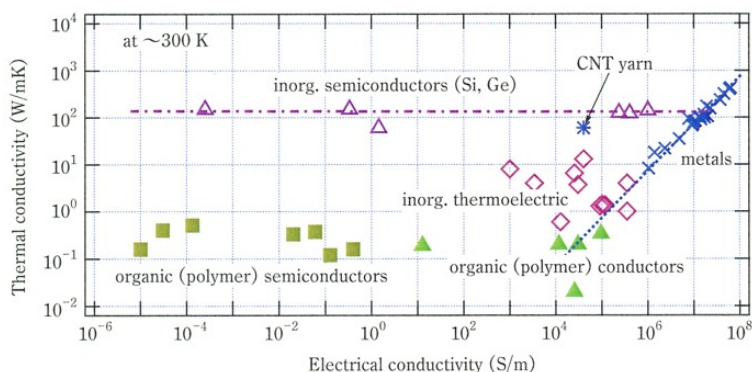


図1 さまざまな材料の熱伝導率と導電率。一点鎖線は、無機半導体のうち特にSiの熱伝導率の平均値を示したもので、点線は、種々の金属の値（×印）にヴィーデマン＝フランツ則を表す傾き1の線をフィッティングしたものである。

も、フレキシブル熱電素子実現のためには有利な条件である。なお、この特徴を生かすためには、パワーファクタを σ より α で稼ぐ材料が素子設計的に有利であることを、心に留めておいていただきたい。

3. 熱電材料探索のための独自開発装置

我々が有機熱電材料の探索を始めた2007年の時点では、有機材料の熱電特性に主眼を置いた論文は限られていた^{4~7)}。そのため、あらゆる先入観を排除し、できる限り幅広い材料の熱電特性を評価することで、フレキシブル熱電素子のために有望な材料群や従来のゼーベック効果の概念を拡張するような材料群を探索することから研究をスタートした。その際、前章で述べたように、さまざまな有機材料の κ が0.1~0.5 W/mKの狭い範囲に入っていることから、微量量での測定が困難な κ の評価を省略し、まずはパワーファクタによって評価することとした。

ここで、本研究の目的から、測定は以下の要求を満たす必要がある：

- ①微量量しか入手できない特殊な材料の評価を可能とするために、絶縁基板上に薄膜を形成した試料や薄いフィルム状の試料を測定したい。
- ②そのような状況において、温度差と電位差を精密に求めたい。
- ③ α と σ の関係を明らかにしてその材料群の限界を見極めるために、あるいは、従来知られていない熱電機構を見つけ出すために、極めて高抵抗な試料も測定したい。
- ④有機半導体材料では水や酸素などの雰囲気ガスがドーパントやトラップ準位を形成することが多いため、超高真空中での成膜後、その場で α と σ を測定したい。

これらの要求を全て満たす装置は残念ながら市販されていないため、独自の評価装置を製作した⁸⁾。

図2に、その装置の構成概略図を示す。まず、①の要求を満たすために、試料ホルダの薄い銅板に「 ΔT 用ヒータ」から熱流を流すことによって温度勾配を形成する構造とした。これによって、さまざまな基板やフィルム状の試料に適切な温

度勾配を付与することができる。次に、②および③の要求を満たすために、試料上の2電極にそれぞれ取り付け熱電対を、図2のように3組の高入力インピーダンス差動増幅器に接続し、温度差と電位差を同じ位置で計測する構成とした。 σ を算出するための電流-電圧特性の測定は、差動増幅器への接続をソース・メータへの接続に外部から切り替えることで対応する。このように同一試料の同一状態で α と σ を測定することは、正確な評価のために重要である。ただし、特に低抵抗あるいは特に高抵抗な試料では熱電対回路の直列抵抗や絶縁性能が問題になることから、電位や電流-電圧特性を温度測定とは別回路にすることも選択できるようになっている。

さらに、④の要求を満たすために、 10^{-7} Pa オーダまで排気可能な測定チャンバを用い、評価用材料および必要に応じてドーパント材料を蒸着するためのクヌーセンセルが2つ設置されている。

4. これまでの有機熱電材料探索結果概要

上記装置を用い、これまでにさまざまな有機材料（有機/無機複合材料を含む）の α および σ を評価した結果を抜粋して、図3に示す。この図の左半分にプロットされている材料は、試料抵抗が高すぎて市販の装置では測定が困難な材料である。考察のために、ほかの研究グループから報告されている有機材料^{9~13)} および無機材料^{14~21)} についての値もプロットしてある。図中に記入された斜めの点線は、等パワーファクタ線であり、赤で示された 10^{-6} W/K² cm が典型的な有機材料の熱伝導率を仮定した場合の $ZT=0.1$ に相当する。

縮退半導体を含む有機導体（△印）では、2章で説明した半導体のゼーベック効果とは(5)式以降が異なることから、 α に明確な σ 依存性はみられず、およそ10~20 μ V/Kの範囲に分布している。最近、PEDOT:PSSに、この材料を高導電率化することで知られているジメチルスルホキシド（DMSO）処理を施すことによって、大きなパワーファクタが得られることが見いだされた¹³⁾。そこで報告されている室温における ZT の

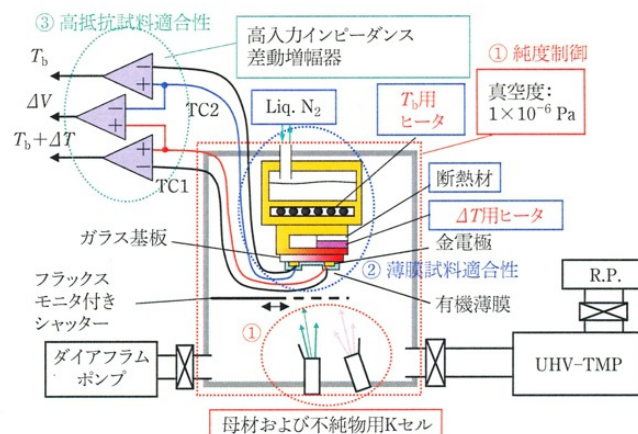


図2 独自開発した熱電特性評価装置の構成概略図。

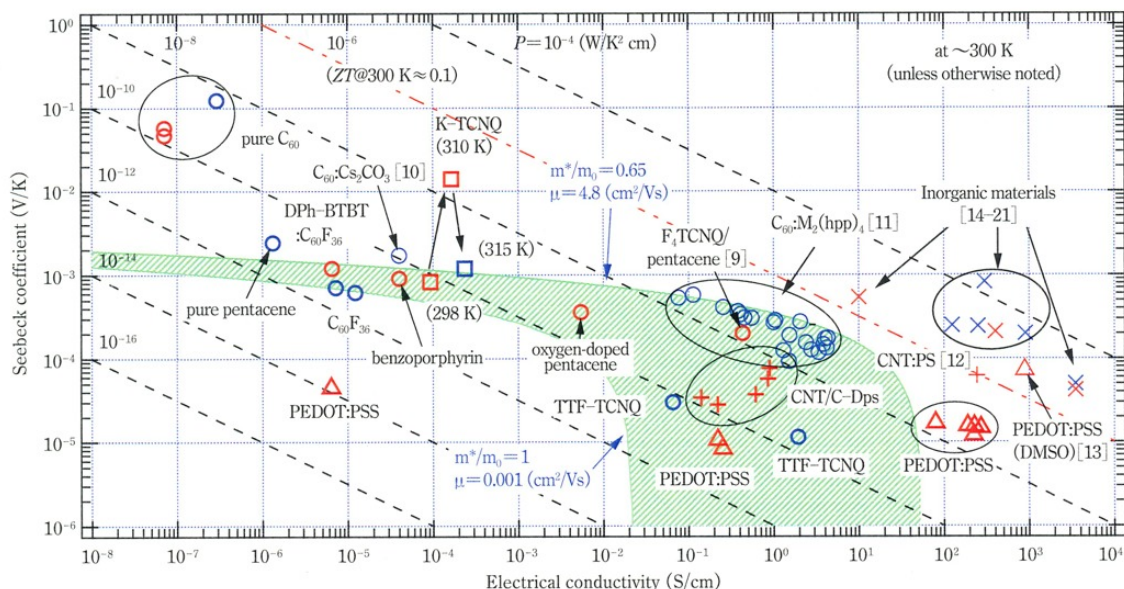


図3 さまざまな有機材料のゼーベック係数と導電率の評価結果。マークの色はゼーベック係数の極性（赤が正、青が負）を表す。[] を付したものは、それぞれの番号の文献に記された値であり、×で記されたものは無機熱電材料の値を表す。

最大値は 0.42 である。有機材料において報告されている ZT 値のうち、これが現時点で筆者の知る限り最も大きな値である。PEDOT:PSS では以前から大きな ZT 値が報告²²⁾ されており、無機熱電材料と同等の α - σ 領域に食い込んでいることから、従来の熱電デバイスの延長線上で用いることができる、最も実用化に近い有機熱電材料であると思われる。

有機モット絶縁体 (□印) では、金属-絶縁体転移が生じる温度付近で特異なゼーベック効果が起こりうる。我々が K-TCNQ 単結晶について行った測定でも、 σ が敏感に変化する温度域で特異的に大きな α が観測されている。これは、温度によって電子帯構造や電子の秩序状態が大きく変化するために生じていると考えられ、(4) 式では表されないゼーベック効果の一例である。

図中の緑色に塗られた領域は、上限が(7)式および(8)式に有機半導体として報告例のある μ および m^* のうち最も α が大きくなる組み合わせを代入したもの、下限が電界効果トランジスタなどで使われる有機半導体材料のうち α が小さくなる典型値を代入したものである。半導体材料 (○印) については、大部分がこの領域内に収まっていることがわかる。図3に表示された半導体カテゴリに入る材料のうち、非縮退半導体の理論式を超える α が得られているものは、高抵抗な pure C_{60} 、pure pentacene、および $C_{60}:Cs_2CO_3$ の3種のみである。このうち pure pentacene および $C_{60}:Cs_2CO_3$ は、(5) 式や(8) 式を有機半導体に合わせて修正すれば説明可能な範囲である。それに対して pure C_{60} はかなり特異な位置にプロットされている。

図4は、図3から C_{60} についての結果のみを

抜き出したもので、オレンジ色の曲線は(7)式および(8)式 ($\gamma=1/2$ とした) に C_{60} 単結晶において報告されている μ および m^* の平均値を代入したものである。文献10および11に報告されている強いドナーによって化学ドーピングされた C_{60} についての報告値は、この非縮退半導体における理論式とよく一致している。それに対して、我々が測定した極めて高純度な C_{60} 薄膜^{††} では、100 mV/K 前後の巨大な α が得られている²³⁾。同一原料から成長させた薄膜でも、試料によって α の極性が変わっていることから、これらは極めて真性に近い状態の半導体であると考えられる。しかし、真性に近いことを前提としても、2章で説明した非縮退半導体のモデルから導き出される α を100倍近く大きくする条件は考えにくいこと、お

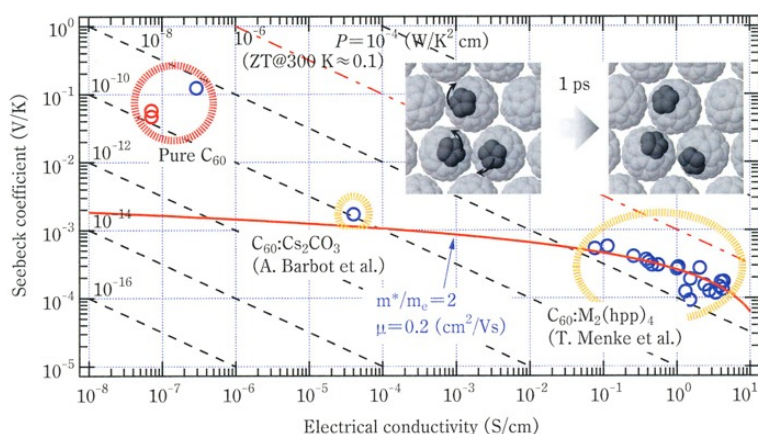


図4 高純度およびドナー添加された C_{60} 薄膜の熱電特性。挿入図は、 C_{60} クラスターの分子動力学シミュレーションから得られたスナップショットである。結晶中で隣接する分子がばらばらな向きに回転していることがわかる。

†† フロンティアカーボン社製、高純度グレード昇華精製品 (> 99.9%) を原料とし、基板界面におけるドーパントやトラップ準位生成を避けるために、HMDS 処理を施したガラス基板上に超高真空中で蒸着した。

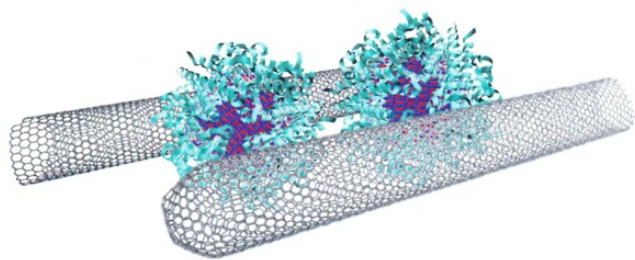


図5 無機粒子を内包したかご状タンパク質分子でCNTが橋渡しされた接合部の模式図。ここでは、かご状タンパク質分子（水色のリボンモデル）が2個挿入されており、それぞれの主鎖の間から見えているものが内包された無機粒子（赤色と青色の球棒モデル）である。

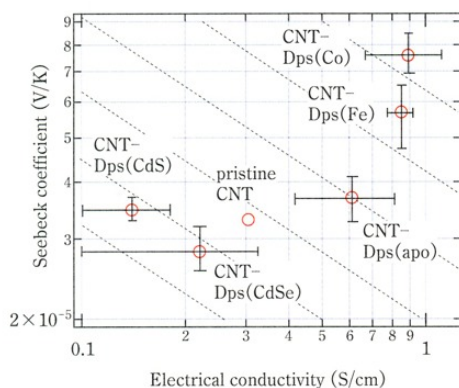


図6 CNT-かご状タンパク質ナノコンポジット(CNT-Dps)の熱電特性におけるコア材料の影響。ゼーベック係数は全て正。エラーバーは95%信頼区間である。

よび、同じく真性状態に近い pure pentacene では従来理論で説明可能な α が得られていることから、この巨大な α も従来理論とは(4)式段階から異なるメカニズムによると考えられる。今のところ、図4の挿入図にあるような固体中での C_{60} 分子の自由回転運動と、温度による回転状態の遷移に関連する現象ではないかと考えている。

カーボンナノチューブ(CNT)複合材料(+印)では、有機導体と同等の σ ながら、比較的大きな α が測定されている。ただし、CNT そのものは極めて熱伝導率が高いことが知られており、そのままでは大きな ZT を得るためには不利である。そこで我々は、さまざまな無機コア粒子を内包する能力をもつかご状タンパク質である *Listeria Dps* にCNTに選択的に吸着する能力を付与したもの²⁴⁻²⁶⁾（以下では、これを単にDpsと称する）をモデル材料として利用し、熱伝導を抑えつつ α お

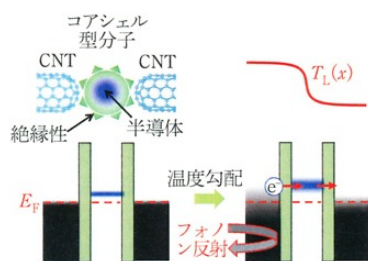


図7 コアシェル型分子接合部におけるゼーベック効果の概念図。

よび σ を増加させることを試みた²⁷⁾。

図5に、無機粒子を内包したDps分子で2本のCNTが橋渡しされた接合部の模式図を示す。ナノカーボン、タンパク質および無機ナノ粒子という、3つの異なる材料分野がナノスケールで融合したユニークな系である。リボンモデルで表示されたDps分子の実際の大きさは、外径約9 nm、コア部分の直径約4.5 nmである。この分子を金属半導体混合状態のCNTに水中で吸着させ、Dps吸着CNTを遠心分離した後に、その水分散液からキャスト法によって不織布状のCNT-Dpsナノコンポジット薄膜を形成した。

図6に、CNT-Dps薄膜の熱電特性と、そのコア粒子依存性を示す。各点のラベル()内に書かれている元素記号、Co, Fe, CdSe, CdSは、それぞれ内包粒子が Co_3O_4 , $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, CdSe, CdSの微結晶であることを示す。apo-Dps(コア粒子が入っていないもの)を基準に、Co酸化物およびFe酸化物では α , σ ともに増加し、CdSおよびCdSeでは α はやや減少、 σ は明確に減少している。電流経路中に占める長さ割合が小さいと考えられる内包粒子の種類のみを変えることで大きく熱電特性が変わることから、タンパク質分子接合部がナノコンポジットのゼーベック効果に大きく寄与していることがわかる。その考えられるメカニズムを、図7に示す。Dps(Co)のような薄い絶縁性のシェルと半導体コアを有するコアシェル型分子がCNT間に挿入されると、CNTと分子の境界におけるフォノン散乱のために熱伝導が妨げられ、粒子の前後で大きな温度差が生じる。これによって、コアを介したトンネル拡散流に不均衡が生じ、熱起電力が発生する。電極間の電流経路において、CNT/Dps/CNT/Dps/...CNT/Dps/CNTという直列接続がDpsのCNT吸着能を利用することによって自己組織的に形成されるため、接合部の局所的に大きな熱起電力が直列的に加算され、ナノコンポジット全体の α に明確な差を生じたと考えられる。このとき、半導体コアがp型的であれば正の、n型的であれば負の α が加算されるのに対して、本研究で用いたCNT膜そのものが正の α をもっているため、p型半導体的であると考えられる Co_3O_4 あるいは $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ を入れたときに α が増加すると考えられる。一方、 σ の変化は、接合部だけでなく全体に吸着した分子とCNTとの間の電荷移動によって半導体性CNTの σ が変化したためと考えることができる。そのため、n型半導体的であると考えられるCdSeあるいはCdSを入れたときには、 σ 減少によるCNTの正の α 増加と、接合部による負の α の加算が拮抗^{きっこう}するため、 α の変化が小さくなったと考えられる。

5. むすび

本稿では、我々が行っている有機熱電材料の探索研究について、その動機と現状を駆け足で紹介した。ゼーベック効果の観点から有機材料を幅広く眺めることによって、即時的な実用性が期待される材料から、従来の無機熱電材料ではなじみのないメカニズムによるゼーベック効果の発現まで、さまざま

な要素がみえてくる。このような幅広い材料探索とメカニズム追求から、機械的にやわらかいだけでなく、メカニズム的にも「やわらかい」、新たな熱電材料が数多く見いだされてくることを期待している。

謝 辞

本研究の実験を主に担当した星敦史、戸松康行、伊藤光洋の諸氏、ならびに、共同研究者である酒井正俊准教授（千葉大）、松原亮介博士、小島広孝博士、岡本尚文氏、山下一郎教授、葛原大軌博士、山田容子教授（以上、NAIST）、池田征明博士（日本化薬）に感謝いたします。

本研究は、JSPS 科研費 20655040 の助成、ならびに、文部科学省特別経費による NAIST 「グリーンフォトンクス研究プロジェクト」の支援を受けて行われたものである。

文 献

- 1) D. Du Bois and E.F. Du Bois: Arch. Intern. Med. **17**, 863 (1916).
- 2) Texas Instruments 社製、心電計向けアナログ・フロント・エンド LSI ADS1293 のデータシート (<http://www.ti.com/lit/ds/symlink/ads1293.pdf>) ほか、関連情報より。
- 3) 例えば、竹内恒博：日本熱電学会誌 **8**, 17 (2011).
- 4) D. Moses, A. Denestein, J. Chen, and A.J. Heeger: Phys. Rev. B **25**, 7652 (1982).
- 5) T. Mori, H. Inokuchi, A. Kobayashi, R. Kato, and H. Kobayashi: Phys. Rev. B **38**, 5913 (1988).
- 6) H. Yan and N. Toshima: Chem. Lett. **28**, 1217 (1999).
- 7) Y. Shinohara, K. Ohara, Y. Imai, Y. Isoda, and H. Nakanishi: Trans. MRS-J **29**, 1921 (2004).
- 8) M. Nakamura, A. Hoshi, M. Sakai, and K. Kudo: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **1197**, 1197-D09-07 (2010).
- 9) K. Harada, M. Sumino, C. Adachi, S. Tanaka, and K. Miyazaki: Appl. Phys. Lett. **96**, 253304 (2010).
- 10) A. Barbot, C. DiBin, B. Lucas, B. Ratier, and M. Aldissi: J. Mater. Sci. **48**, 2785 (2013).
- 11) T. Menke, D. Ray, J. Meiss, K. Leo, and M. Riede: Appl. Phys. Lett. **100**, 093304 (2012).
- 12) 末森浩司, 山本龍登, 星野聰, 鎌田俊英：第 59 回応用物理学関係連合

講演会予稿集, 16p-E7-7 (2012).

- 13) G-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K.P. Pipe: Nature Mater. **12**, 719 (2013).
- 14) 日本熱物性学会編：新編熱物性ハンドブック, p.130 (養賢堂, 2008).
- 15) S.N. Girard, J. He, X. Zhou, D. Shoemaker, C.M. Jaworski, C. Uher, V.P. Dravid, J.P. Heremans, and M.G. Kanatzidis: J. Am. Chem. Soc. **133**, 16588 (2011).
- 16) V. Jovicic and J.P. Heremans: J. Electron. Mater. **38**, 1504 (2009).
- 17) 日本セラミックス協会・日本熱電学会編：熱電変換材料, p.106 (日刊工業新聞社, 2005).
- 18) 日本セラミックス協会・日本熱電学会編：熱電変換材料, p.118 (日刊工業新聞社, 2005).
- 19) J. Tani and H. Kido: J. Appl. Phys. **88**, 5810 (2000).
- 20) K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, and S. Yamanaka: J. Alloys Compd. **315**, 234 (2001).
- 21) N.P. Blake, S. Lattner, J.D. Bryan, G.D. Stucky, and H. Metiu: J. Chem. Phys. **115**, 8060 (2001).
- 22) 例えば、産業技術総合研究所プレスリリース (http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2012/pr20120831/pr20120831.html) など。
- 23) M. Nakamura, Y. Tomatsu, M. Ito, and R. Matsubara: Abs. 7th Int. Conf. on Molecular Electronics and Bioelectronics Fukuoka, 2013, p.82.
- 24) K. Iwahori, K. Yoshizawa, M. Muraoka, and I. Yamashita: Inorg. Chem. **44**, 6393 (2005).
- 25) K. Iwahori, T. Enomoto, H. Furusho, A. Miura, K. Nishio, Y. Mishima, and I. Yamashita: Chem. Mater. **19**, 3105 (2007).
- 26) M. Kobayashi, S. Kumagai, B. Zheng, Y. Uraoka, T. Douglas, and I. Yamashita: Chem. Commun. **47**, 3475 (2011).
- 27) M. Ito, Y. Tomatsu, R. Matsubara, N. Okamoto, I. Yamashita, and M. Nakamura: Abs. 7th Int. Conf. on Molecular Electronics and Bioelectronics, Fukuoka, 2013, p.160.

(2013 年 7 月 6 日 受理)

Profile



中村 雅一 (なかむら まさかず)

1990 年大阪大学基礎工学研究科博士前期課程修了。97 年博士（工学）。東レリサーチセンター、アトムテクノロジー研究体、千葉大学を経て、11 年より奈良先端大特任教授。有機エレクトロニクス、走査型プローブ顕微鏡による電気物性評価などの研究に従事。