

フレキシブル環境発電デバイスをめざした 「やわらかい」熱電材料の探索

中村 雅一 (奈良先端科学技術大学院大学)



1. はじめに

我々の身の回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づく。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様々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や、メディカルモニタリングのために人体に貼り付けて使用する小型電子機器も、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、熱電変換による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。

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、利用できるエネルギー流束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 m^2 である。人体の発熱量の典型値を 100 W とすると約 55 W/m^2 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/m^2 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自ずと大きな面積が必要になる。従って、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、かなり使い勝手が良いはずである。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実現のために我々が目指している材料探索の方針を概説し、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. フレキシブル熱電材料に要求される特性

この分野でよく知られているように、熱電材料の性能は無次元性能指数

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1)$$

で表され、これに対して、素子構造を最適化した場合に期待されるエネルギー変換効率は、

$$\eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_L}{T_H}} \quad (2)$$

で表される。ここで、 α はゼーベック係数、 σ は導電率、 κ は熱伝導率、 T は絶対温度、 T_H および T_L はそれぞれ素子の高温側および低温側の温度である。(2) 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を決めている。本研究で対象とする人体や身の回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、カルノー因子が約 0.032 という小さい値となる。そのため、従来から熱電材料における実用性の目安と言われていた $ZT=1$ 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。残念ながら、この効率は様々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。

それでは実用性がまった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。素子の内外温度差として 5°C が得られるとする。この温度差は、人体を 37°C の熱浴、室温を 22°C と仮定して、後述する有機材料の典型的な熱伝導率と、やや期待を込めた空気への対流熱伝導率から、 3 mm 厚の素子で実現可能な値とした。この温度条件で、やや控えめな $ZT=0.2$ の材料を最適設計した素子のエネルギー変換効率は 0.074% である。この素子を体表面積の 1.5% 程度（成人男性では $18 \times 15 \text{ cm}^2$ 程の大きさになる）に貼り付けたとすると、安静時にも $1 \sim 6 \text{ mW}$ 程度の安定した電力が得られる。なお、この曖昧さは、素子外表面からの放熱の効率を上げることによって、人体からの熱の流入がどれだけ促進され得るかななどによる。この 1 mW 程度の電力があれば、低消費電力化が著しい近年の LSI 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⁾。

ところで、この計算で用いた湿布薬としても大きいと感じる素子寸法は、どこにでも貼り付けられる大きさとは言いがたい。従って、ウェアラブルエレクトロニクスのための熱電発電を実用的なものにするためには、 300 K 前後の温度で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、さもなくば、そこそこの ZT 値を有した上で、熱伝導率が極めて小さい材料を用い、面積あたりコストが劇的に安く、フレキシブルかつ伸縮性のあるデバイスが開発されることが要求されることが判る。

3. 「やわらかい」熱電材料

ここで、いったん半導体におけるゼーベック効果について整理する。平衡状態において温度勾配によるキャリアの拡散流と電場によるドリフト流が等しくなるという現象の本質より、キャリアが電子である場合のゼーベック係数は次式で表される：

$$\alpha(T) = -\frac{1}{eT} \cdot \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu_e) \sigma_s(\varepsilon, T) \left[-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{\infty} \sigma_s(\varepsilon, T) \left[-\frac{\partial f_{FD}(\varepsilon, T)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon} \quad (3)$$

ここで、 e は素電荷、 μ_e 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持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。この式はほとんどの材料でユニバーサルに使えると考えられているが、このままでは使い勝手が悪く、 α と σ の関係も見通しが悪い。そこで、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頻繁に用いられる。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が³⁾、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、よく知られた α と σ の関係をおさらいする。

三次元 n 型非縮退半導体のスペクトル伝導度は、教科書的に

$$\sigma_s(\varepsilon, T) \propto (\varepsilon - \varepsilon_c)^{3/2 + \gamma} \quad (4)$$

と近似されることから、(3) 式中の $\varepsilon - \mu_c$ を $(\varepsilon - \varepsilon_c) + (\varepsilon_c - \mu_c)$ として $\varepsilon_c - \mu_c$ を積分の外に出し、 f_{FD} に対するボルツマン近似を加えて変形すると、

$$\alpha(T) = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{5}{2} + \gamma + \frac{\varepsilon_c - \mu_c}{k_B T} \right) \quad (5)$$

となる。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、

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \left(\frac{5}{2} + \gamma - \ln \frac{\sigma}{\sigma_0} \right) \quad (6)$$

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、 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、

$$\sigma_0 = 2e\mu \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (7)$$

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。(6) 式より、同一の半導体材料では不純物ドーピングによって σ を増加させると α は減少する。従って、 ZT を最大化するために、非縮退半導体としてはかなり高キャリア密度となる領域で不純物量を制御することが一般的である。

さて、ここで我々が有機材料の熱電特性に何を期待しているかについて、少し触れておく。まず不安な点として、(6) 式を導出するにあたって、スペクトル伝導度と実効状態密度の近似式を無機半導体の教科書から借用していることが挙げられる。有機半導体では、バンド分散が得られる場合でもバンド幅は極めて狭く（数百 meV 程度）、バンド伝導ではなくホッピング伝導となる場合も多いことから、(6) 式の近似はあまり良くないと予想される。しかし、これだけでは桁違いに (6) 式から外れるとは考えがたい。一方、そもそも (3) 式の前提として、 σ_s はキャリアのエネルギーと平衡状態としての温度で一意に決まる堅牢な関数であってほしいのに対し、いくつかの有機材料ではこれが温度（主に分子の振動によって決まる）に対して劇的かつ履歴を持って柔軟に変化することが予想される。ここから、(3) 式ですら記述困難なゼーベック効果が発見されるのではないかという期待を筆者は持っている。浅学非才の身としては、これ以上の詳しい説明は遠慮させて頂くが、これも数限りない有機材料の熱電特性を探索している動機の一つである。

キャリア輸送だけでなく、熱輸送についても少し考えてみる。図 1 に、様々な材料の κ と σ の関係をプロットしたものを示す。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

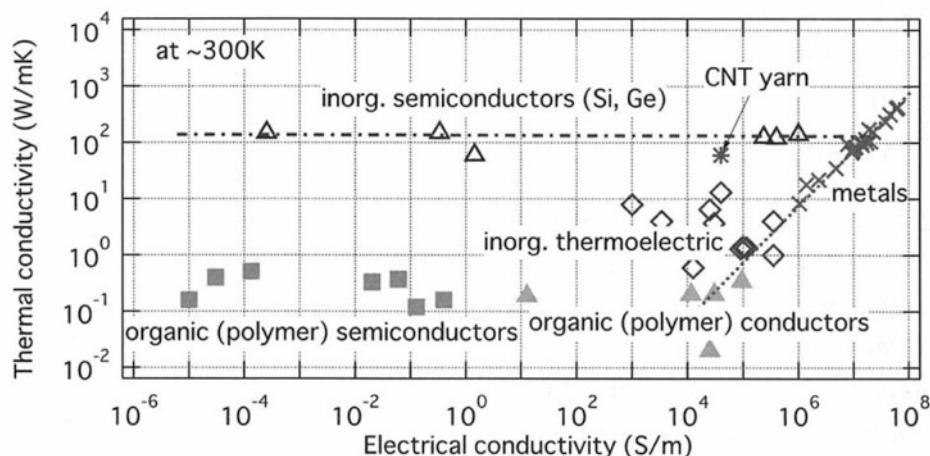


図 1 様々な材料の熱伝導率と導電率。一点鎖線は、無機半導体のうち特に Si の熱伝導率の平均値を示したものの、点線は、種々の金属の値（×印）にヴィーデマン＝フランツ則を表す傾き 1 の線をフィッティングしたものである。

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見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。この小さい κ も、構造がやわらかい上に局在する振動モードが多数存在する有機系材料の特徴である。

この特徴から、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ーは1/10程度以下で良いことになる。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、この特徴を活かすためには、パワーファクターを σ より α で稼ぐ材料が素子設計的に有利である。

4. 有機熱電材料探索のための独自開発装置

筆者ら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、できるかぎ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、様々な有機材料の κ が0.1～0.5 W/(m・K)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ーによってスクリーニングを行うこととした。

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：

- 微量しか入手できない特殊な材料を評価するために、絶縁基板上に薄膜を形成した試料、フィルム状の試料、微細な針状結晶などを測定したい。
- 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。
- 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。
- 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、A)の要求を満たすために、試料ホルダの薄い銅板に「 ΔT 用ヒーター」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、様々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、B)およびC)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付けた熱電対を、図3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・メーターへの接続に外部から切り替えることで対応する。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、D)の要求を満たすために、 10^{-7} Paオーダーまで排気可能な測定チャンバーを用い、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。

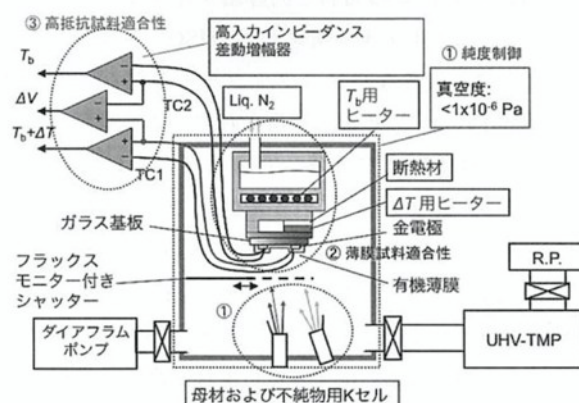


図2 独自開発した熱電特性評価装置の構成概略。

5. これまでの有機熱電材料探索結果概要

上記装置を用い、これまでに様々な有機材料(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、他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、等パワーファクター線であり、一点鎖線で示された 10^{-4} W/(m・K²)が典型的な有機材料の熱伝導率を

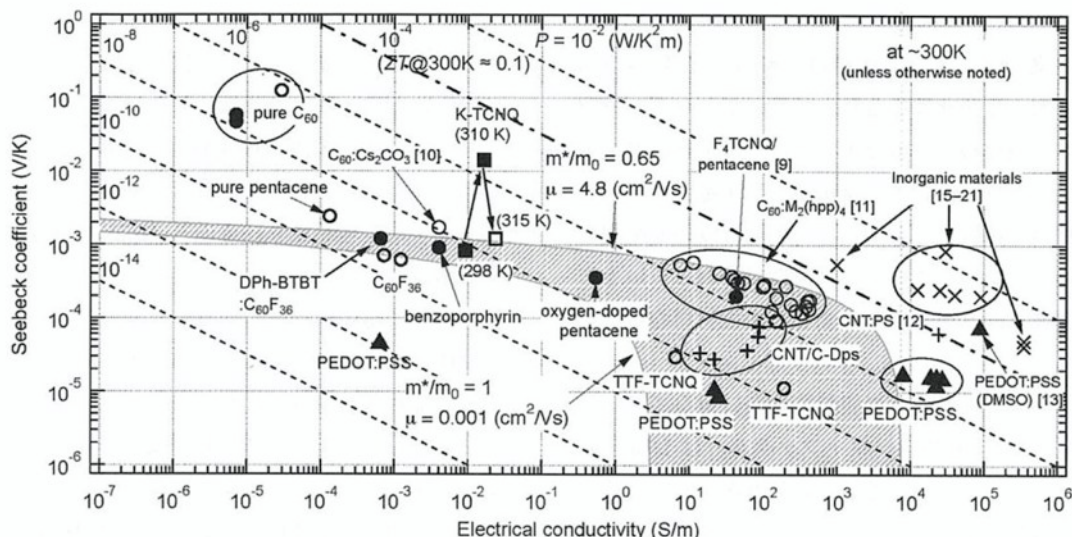


図3 様々な有機材料のゼーベック係数と導電率の評価結果. マークが塗りつぶされたものは正の、白抜きは負のゼーベック係数を表す. [] を付したものは、それぞれの番号の文献に記された値であり、×で記されたものは無機熱電材料の値を表す.

仮定した場合に室温での ZT がおよそ 0.1 になるラインである.

縮退半導体を含む有機導体 (△印) では、3 節で説明した非縮退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 依存性は見られず、およそ $10 \sim 20 \mu\text{V/K}$ 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ー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可能性が高い有機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得る⁵⁾. 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、(3) 式では表されないゼーベック効果の一例である.

図中の斜線で示された領域は、上限が (6) 式および (7) 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 が大きくなる組合せを代入したもの、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、(6) 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 $C_{60}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$ の 3 種のみである. このうち、pure pentacene および $C_{60}:\text{Cs}_2\text{CO}_3$ は、(4) 式や (7) 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と考えられる. 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、図中の曲線は (6) 式および (7) 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、この理論式と良く一致している. それに対して、我々が測定した極めて高純度な C_{60} 薄膜²³⁾ では、 100 mV/K 前後の巨大な α が得られている²⁴⁾. 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、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難いこと、および、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 (3) 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

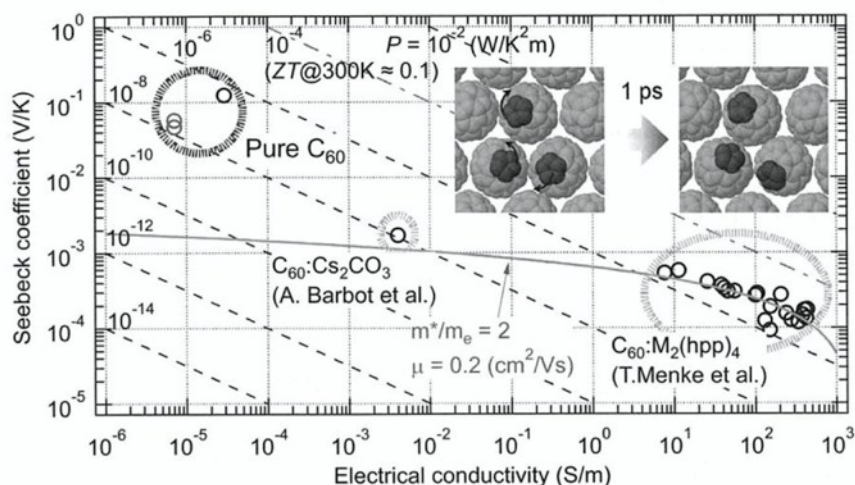


図4 高純度およびドナー添加された C_{60} 薄膜の熱電特性. 挿入図は, C_{60} クラスタの分子動力学シミュレーションから得られたスナップショットである. 結晶中で隣接する分子がばらばらな向きに回転していることが判る.

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, 様々な無機コア粒子を内包する能力を持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²⁵⁻²⁷⁾ (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, κ を抑えつつ α および σ を増加させることを試みた²⁸⁾.

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. このようなナノコンポジットの熱伝導率を測定したところ, CNT のみを凝集させたものに対して約 1/130 にまで熱伝導が抑制されることが確認された.

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



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. かご状タンパク質分子の主鎖の隙間から見えているものが内包された無機粒子である.

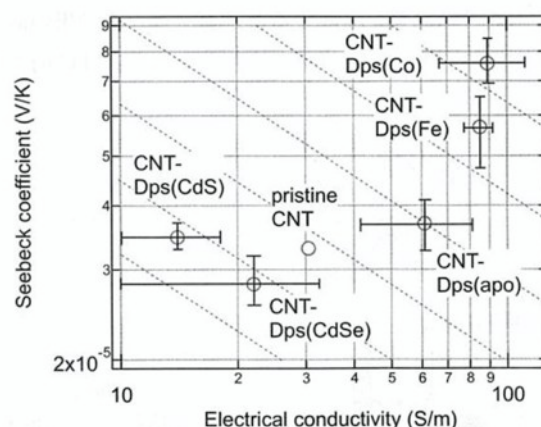


図6 CNT-かご状タンパク質ナノコンポジット (CNT-Dps) の熱電特性におけるコア材料の影響. ゼーベック係数は全て正, エラーバーは 95% 信頼区間である.

元素記号, Co, Fe, CdSe, CdS は, それぞれ内包粒子が Co_3O_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, CdSe, CdS の微結晶であることを示す. apoDps (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/...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 を持っているため, p 型半導体的であると考えられる Co_3O_4 あるいは $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を入れたときに α が増加すると考えられる.

5. おわりに

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. これまでに得られた結果を概観すると, 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

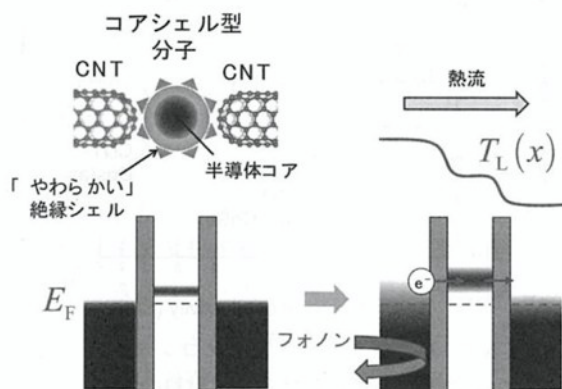


図7 コアシェル型分子接合部におけるゼーベック効果の概念図.

用性が期待される材料から, 従来の無機熱電材料では馴染みの無いメカニズムによるゼーベック効果の発現まで, 様々な要素が見えてくる. 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) に感謝致します.

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「グリーンフォニ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.

参考文献

- 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 ADS1298 のデータシート (<http://www.ti.com/lit/ds/symlink/ads1293.pdf>) 他, 関連情報より.
- 3) 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. Mat. Res. Soc. Jpn. **29**, 1921 (2004).
- 8) M. Nakamura, A. Hoshi, M. Sakai, and K. Kudo: Mater. 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, 星野聡, 鎌田俊英: 第 59 回応用物理学関係連合講演会 (東京), 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. Jovovic 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.106-118 (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. Lattturner, 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) 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.
- 24) M. Nakamura, Y. Tomatsu, M. Ito, and R. Matsubara: 7th Int. Conf. on Molecular Electronics and Bioelectronics (Fukuoka, Japan), abs. p.82 (2013).
- 25) K. Iwahori, K. Yoshizawa, M. Muraoka, and I. Yamashita: *Inorg. Chem.* **44**, 6393 (2005).
- 26) K. Iwahori, T. Enomoto, H. Furusho, A. Miura, K. Nishio, Y. Mishima, and I. Yamashita: *Chem. Mater.* **19**, 3105 (2007).
- 27) M. Kobayashi, S. Kumagai, B. Zheng, Y. Uraoka, T. Douglas, and I. Yamashita: *Chem. Commun.* **47**, 3475 (2011).
- 28) M. Ito, Y. Tomatsu, R. Matsubara, N. Okamoto, I. Yamashita, and M. Nakamura: 7th Int. Conf. on Molecular Electronics and Bioelectronics (Fukuoka, Japan), abs. p.160 (2013).

著者連絡先

中村雅一: E-mail mnakamura@ms.naist.jp