

# 磁場中におけるマイクロワイヤーアレイ素子の パワーファクター評価

## Power factor estimation of Bi microwire array in a magnetic field

エコ・エレクトロニクス 研究室

06ME221

中野 博文 (Hirofumi Nakano)

指導教員: 長谷川 靖洋 准教授

### Abstract

Microwire array samples having a diameter of 2, 6, 10, and 25 $\mu\text{m}$  were fabricated and a Bi polycrystalline bulk sample was also prepared. Seebeck coefficient ( $\alpha$ ) and resistivity ( $\rho$ ) of all the samples were measured under magnetic fields of 0-2 T at temperatures of 50-300 K. The magnitude of absolute value of the Seebeck coefficient and the resistivity were increased under magnetic fields, and power factor (PF) expressed by  $\alpha^2/\rho$  was estimated. It was shown that the PF has a maximum value ( $\text{PF}(B_{\text{peak}})$ ) at an optimum magnetic field ( $B_{\text{peak}}$ ). Then, the magnitude of  $B_{\text{peak}}$  was increased with increasing aspect ratio, which defined a wire length divided by a diameter. Improvement ratio of PF ( $\text{PF}(B_{\text{peak}})/\text{PF}(0)$ ) in the magnetic field didn't improve in below 200K using the bulk sample. On the other hand, the ratio improved in measured temperature region on all prepared microwire array samples.  $\text{PF}(B_{\text{peak}})/\text{PF}(0)$  achieved more than 1.5 times using a diameter of 6 $\mu\text{m}$  microwire array which had a highest mobility in the prepared samples. It was found that not only high aspect ratio like the microwire array sample but also high mobility make it possible to improve the power factor in a magnetic field.

**Keywords:** microwire array, power factor, Seebeck coefficient, crystal orientation

### 1. はじめに

地球温暖化などの環境問題における対策としてエネルギー有効利用技術の開発は重要であり、排熱の有効利用はその一つである。そこで小型化が可能でかつ可動部が無い熱電素子を用いて、この熱を回収することが検討されている。熱電素子とは Fig.1 のような熱から電気へ直接エネルギー変換が可能な素子であり、導体 (半導体) の両端に温度差  $\Delta T$  をつけるとキャリア密度の差が生じるため起電力  $V$  が発生し発電する素子のことである。

熱電素子の性能は性能指数 ( $Z = \alpha^2 / \rho \kappa [\text{K}^{-1}]$ ) によって表される ( $\alpha$ :ゼーベック係数 [ $\text{V/K}$ ],  $\rho$ :抵抗率 [ $\Omega\text{m}$ ],  $\kappa$ :熱伝導率 [ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ])。ゼーベック係数が大きく、抵抗率、熱伝導率が小さいと性能指数が大きくなり発電性能がよい。

1950年代から熱電素子の性能を改善するため高いゼーベック係数を持つ半導体や半金属の材料開発が行われているが、実用化に至る

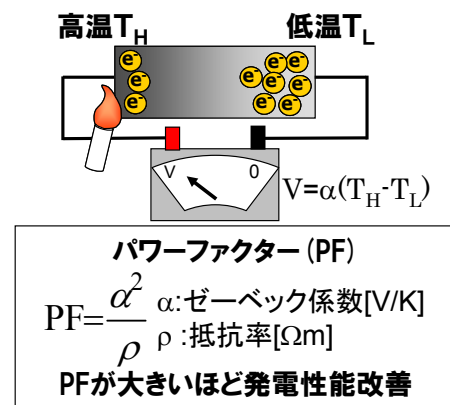


Fig. 1 Schematic diagram of Seebeck effect and power factor

性能の良い材料の模索は現在も続けられている。しかしながら、外部から磁場を印加することでゼーベック係数が増加し、性能指数が2倍程度向上したという報告があることから、熱電素子の基本材料である Bi に注目した[1]。

磁場を印加することでネルンスト効果と呼ばれる温度勾配方向と磁場方向に垂直な方向に電位差が発生することでゼーベック係数が増加し、かつホール効果により素子の等電位面が歪められ電流路が長くなることで抵抗率が増加し、磁場により熱を運ぶ伝導電子、ホールの移動が曲げられ散乱することにより熱伝導率が減少するため、性能指数を向上するには唯一磁場中での抵抗率の増加が問題となる。しかし、ホール効果による抵抗率増加のプロセスは素子の形状に依存することから、素子のアスペクト比(素子長さ/ワイヤー直径)が大きければ、その増加を抑制でき、かつゼーベック係数が増加するという報告がある[2,3]。よって磁場中では熱伝導率が減少するため、ゼーベック係数と抵抗率から表されるパワーファクター( $PF=\alpha^2/\rho[W/mK^2]$ )を増加することが重要となり、バルクよりもワイヤー直径が非常に短かつ熱電素子に適した数 mm 程度の長さを持つマイクロワイヤーアレイ素子を用いた。

ワイヤーがそれぞれ電氣的に絶縁しており、それぞれのワイヤーが熱電素子として機能する。以上のような方法で、一本のワイヤー直径が2-25 $\mu\text{m}$ のワイヤー素子を作製した(Table.1)。

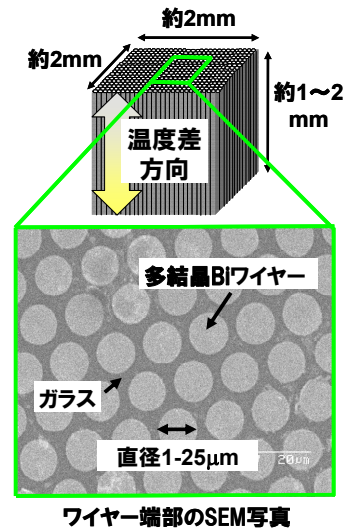


Fig. 2 Schematic diagram and SEM photograph of microwire array

## 2. 素子について及び作製方法

### 2-1. マイクロワイヤーアレイ素子の作製方法

マイクロワイヤーアレイ素子とは一本のワイヤー直径が $\mu\text{m}$ サイズのを束ねた構造を持つものを指す(Fig.2)。その作製方法はワイヤー直径の穴が予め所望された大きさで開いている鉛ガラス製キャピラリープレート(GCP)と熱電素子の基本材料である Bi 材料を試験管の中に入れ、真空中で 370 $^{\circ}\text{C}$ に加熱することで Bi を液化させる。そして Ar ガスを用いて 25MPa の圧力をかけることで、液化した Bi を両端から GCP の穴に押し込む。冷却後、再結晶化した Bi が圧入された GCP を取り出し研磨を行い素子の形状を整形する。その形状は縦、横約 1-2mm の直方体である(Fig.3)。各ワイヤーはそれぞれガラスにより物理的に分けられているため、一本ずつのワ

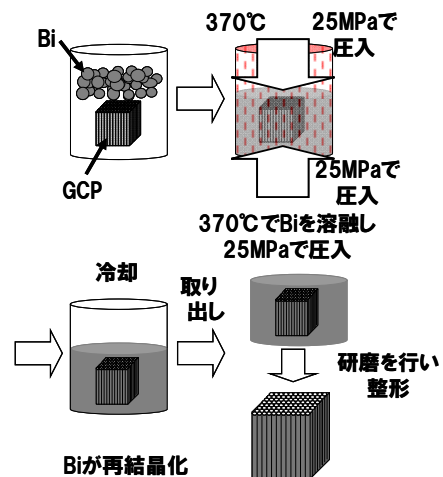


Fig. 3 A series of fabrication method of microwire array

Table.1 Specifications of prepared samples

| Sample name   | Bulk | $\phi 25\mu\text{m}$                    | $\phi 10\mu\text{m}$                    | $\phi 6\mu\text{m-A}$                  | $\phi 6\mu\text{m-B}$                  | $\phi 2\mu\text{m}$                    |
|---------------|------|---|---|--|--|--|
| Configuration | Bulk | Microwire array<br>$\phi 25\mu\text{m}$ | Microwire array<br>$\phi 10\mu\text{m}$ | Microwire array<br>$\phi 6\mu\text{m}$ | Microwire array<br>$\phi 6\mu\text{m}$ | Microwire array<br>$\phi 2\mu\text{m}$ |
| Length[mm]    | 6.09 | 0.94                                    | 0.99                                    | 0.99                                   | 1.0                                    | 0.98                                   |
| Width[mm]     | 2.03 | 2.66                                    | 2.04                                    | 2.03                                   | 1.65                                   | 1.46                                   |
| Depth[mm]     | 2.01 | 1.41                                    | 1.34                                    | 1.43                                   | 1.57                                   | 1.45                                   |
| Aspect ratio  | 3.0  | 37.6                                    | 99                                      | 165                                    | 167                                    | 491                                    |

## 2-2. X線回折による素子の評価

Fig.4 に微小な一点の X 線回折測定が出来る微小部 XRD 装置を用いて、10 $\mu\text{m}$  ワイヤ素子の 2 本のワイヤに対する X 線回折結果 (a),(b)を示す。測定結果から(a),(b)それぞれの配向している面が違うため、10 $\mu\text{m}$  ワイヤ素子の各ワイヤの結晶は一定の方向でなくそれぞれ違う方向を向いているということが示された。

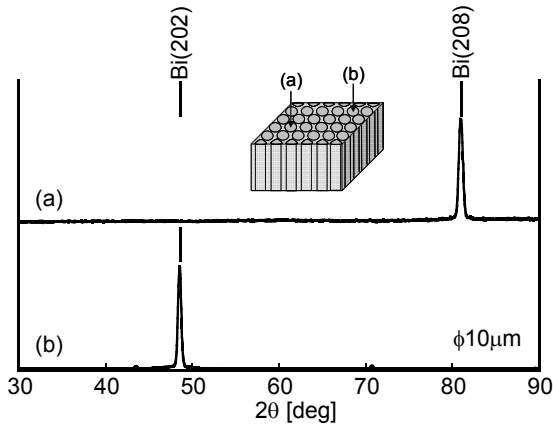


Fig. 4 XRD pattern of  $\phi 10\mu\text{m}$  microwire array ((a) and (b) of different wires in  $\phi 10\mu\text{m}$  microwire array)

## 3. 測定結果

磁場による性能への影響を評価するために外部から磁場を温度差方向に垂直に印加し、温度範囲(50-300K)、磁場範囲(0-2T)においてゼーベック係数、抵抗率の測定を行った。

### 3-1. ゼーベック係数,抵抗率の測定結果

Fig.5 に 150K でのゼーベック係数の磁場依存性の測定結果を示す。散乱プロセスを制御したことで、音響フォノン散乱の影響により磁場中でゼーベック係数が常に増加した。

磁場を印加しないとき(0T)においてゼーベック係数はそれぞれの素子で異なる値を示した。これは各素子の Bi の結晶方位(多結晶体の結晶の多くが向いている方向)に関係している。0T のゼーベック係数は移動度,散乱過程などに依存するため、そのゼーベック係数の絶対値が大きい値を持つ素子の移動度は高い[4]。

バルク素子に比べ 25 $\mu\text{m}$  ワイヤ素子の磁場によるゼーベック係数の増加は大きかった。0T で同じ値のゼーベック係数を持つ 10 $\mu\text{m}$ ,25 $\mu\text{m}$  ワイヤ素子のゼーベック係数の増加はほぼ一緒だった。また、アスペクト比が同じ 6 $\mu\text{m}$ -A,6 $\mu\text{m}$ -B ワイヤ素子において、6 $\mu\text{m}$ -A ワイヤ素子は磁場中で大きくゼーベ

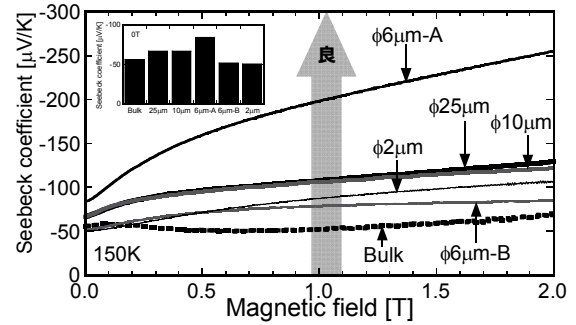


Fig. 5 Magnetic field dependence of the Seebeck coefficient

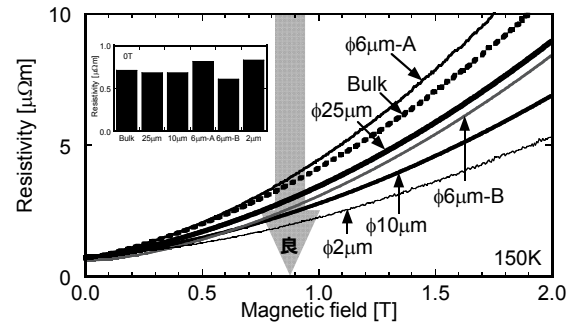


Fig. 6 Magnetic field dependence of the resistivity

ック係数が増加したにもかかわらず、6 $\mu\text{m}$ -B ワイヤ素子の増加はあまり見られなかった。これらの結果から、移動度が高い素子を用いることにより磁場中で大きくゼーベック係数を増加出来ることが示された。

Fig.6 に 150K での抵抗率の磁場依存性の結果を示す。測定した全ての素子の抵抗率は磁場中で常に増加した。これはホール効果の影響を受けることが要因の一つであり、素子の移動度が高いと抵抗率の増加が大きくなる。この増加はゼーベック係数増加による性能改善の妨げになる。

0T のゼーベック係数の結果から、バルク素子の移動度は 10 $\mu\text{m}$ ,25 $\mu\text{m}$  ワイヤ素子より低い。しかしながら、この 3 素子の中で最も抵抗率が増加した。移動度が同じ 10 $\mu\text{m}$ ,25 $\mu\text{m}$  ワイヤ素子においては 25 $\mu\text{m}$  ワイヤ素子の方が抵抗率の増加が大きかった。また 2 $\mu\text{m}$  ワイヤ素子の抵抗率の増加は最も小さかった。これらの結果から、大きいアスペクト比を持つ素子では抵抗率の増加が抑制出来ることが示された。

### 3-2. パワーファクター(PF)の改善率

Figs.5,6 に示した抵抗率とゼーベック係数から表されるパワーファクター(PF)を求めた (Fig.7)。ゼーベック係数,抵抗率ともに磁場中で常に増加する傾向を示し、抵抗率の増加分

がゼーベック係数の増加分を超えるため PF は最適磁場で極値をとり、さらに強い磁場を印加すると PF が減少をはじめめる。この最適磁場はアスペクト比が大きい素子ほど大きくなる。150K で最もアスペクト比の小さいバルク素子では磁場を印加しても性能改善が見られなかったが、測定した全てのワイヤー素子では性能改善が見られた。このように最適磁場が大きいことで広い磁場範囲で性能改善が期待出来る。

Fig.8 に最適磁場  $B_{peak}$  における 0T からの PF の改善率( $PF(B_{peak})/PF(0)$ )の温度依存性を示す。バルク素子では 200K 以下で性能改善が見られなかったがワイヤー素子では全ての測定温度領域で性能改善した。

バルク素子よりも 25 $\mu\text{m}$  ワイヤー素子の PF の改善率は大きかった。また、移動度が同じ 10 $\mu\text{m}$ ,25 $\mu\text{m}$  ワイヤー素子において、ゼーベック係数の増加が等しかったにも関わらず 10 $\mu\text{m}$  ワイヤー素子の改善率は大きかった。これはアスペクト比により抵抗率の増加が抑制されたことによる。

さらにこの 2 素子よりも 2 $\mu\text{m}$ , 6 $\mu\text{m}$ -A ワイヤー素子の改善率が大きかった。しかし、2 $\mu\text{m}$  ワイヤー素子の 0T の PF は 10 $\mu\text{m}$  ワイヤー素子よりも小さく、結果として性能は小さい(Fig.7)。一方、6 $\mu\text{m}$ -A ワイヤー素子では 0T の抵抗率が高いにも関わらず PF は測定したワイヤー素子の中で最も高く、改善率も高い

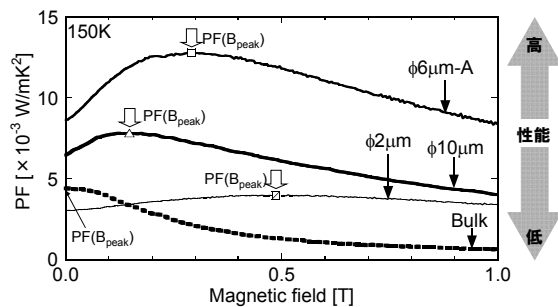


Fig. 7 Magnetic field dependence of the power factor

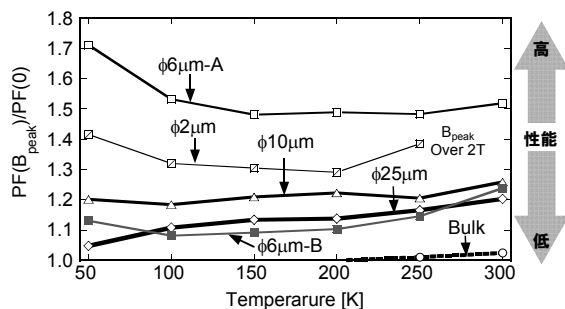


Fig. 8 Temperature dependence of improvement of the power factor

ことから、結果として磁場中で性能は最も大きかった。この要因としては 0T のゼーベック係数が大きく、かつ磁場中でゼーベック係数の増加が大きいことがあげられる。以上のことから、移動度が大きい素子を作るために結晶方位を制御しかつアスペクト比が大きい素子を作ることで PF の改善、かつ過去の報告のように磁場中で熱伝導率が減少することから、性能指数の向上が望める。

#### 4. まとめ

バルク素子,  $\phi 2\text{-}25\mu\text{m}$  ワイヤー素子を作製し、磁場中で抵抗率,ゼーベック係数の測定を行った。ゼーベック係数,抵抗率は磁場中で常に増加し、高い移動度を持つ素子ではゼーベック係数の増加が大きくなり、アスペクト比が大きい素子では抵抗率の増加が抑制された。

抵抗率,ゼーベック係数の測定結果から PF を求めた。PF は抵抗率,ゼーベック係数が磁場中で常に増加することから最適磁場で極値をとり、最適磁場はワイヤー直径が小さくなるほど大きくなった。バルク素子では 200K 以下でゼーベック係数が増加するが、磁気抵抗の増加が大きいため、磁場を印加しても PF が減少したが、よりアスペクト比が高いワイヤー素子では広い磁場範囲において性能向上が可能となった。最も移動度の高い 6 $\mu\text{m}$  ワイヤー素子の PF の改善率は約 1.5-1.7 倍であり、以上のことからより大きいアスペクト比だけでなく結晶方位を制御することにより、素子の性能が高まるということが示された。

#### 【参考文献】

- [1]R.Wolf,G.E.Smith: Applied Phys Lett **1**, 5 (1962)
- [2]H.Welker, H.Weiss: Z.Phys.**138**, 322 (1954)
- [3]M.E.Ertl, G.R.Pfister, H.J.Goldsmid: Br.j.Appl. Phys. **14**, 161(1963)
- [4]B.S.Chandrasekhar: J.Phys.C, Chem, Solids. **11**, 268 (1959)

#### 【講演】

- 1)中野,石川,長谷川,森田,小峰,Bi マイクロワイヤーアレイ素子の熱電特性の形状依存性, 2006年3月応用物理学会
- 2)H. Nakano, Y. Ishikawa, Y. Hasegawa, H. Morita, T. Komine, 'Size dependence of magnetoresistivity in bismuth microwire arrays', International Conference on Thermoelectrics
- 3)中野,長谷川,神戸,森田,小峰,磁場中における Bi マイクロワイヤーアレイ素子のパワーファクター評価, 2007年3月応用物理学会