

B i マイクロワイヤーアレイ素子の抵抗率及びゼーベック係数の計測

Resistivity and Seebeck coefficient measurements of a bismuth microwire array

石川 最朗, 長谷川 靖洋

Yoshiaki ISHIKAWA, and Yasuhiro HASEGAWA

The resistivity and Seebeck coefficient of a bismuth microwire array (wire diameter: 25 μ m) were successfully measured from 25 to 300 K. To eliminate the influence of the contact resistance between the wire edges of the microwire array and copper electrodes, the titanium (100 nm) / copper (500 nm) film layers were deposited as interlayer on the wire edge by ion plating method. Copper electrodes were glued by using Pb-Sn solder. The resistivity and the Seebeck coefficient at 300K were approximately 1.8 $\mu\Omega$ m and -54 μ V/K, respectively. The value of the resistivity and the Seebeck coefficient were in good agreement with those of bulk polycrystalline bismuth reported previously. Thus, the effects of the contact resistance for the microwire array were almost resolved, and the chemical reaction of the Pb-Sn solder and bismuth was prevented by using the thin film layer. The technique is expected to be applicable to nanowire arrays as well.

Keywords: Microwire array, Contact resistance, Interlayer, Ion plating method

1. はじめに

現在エネルギー有効利用の観点から、熱を直接電気に変換する熱電変換素子の研究が進められている。そこで本研究ではその熱電変換素子を利用した廃熱発電に注目した。熱電変換素子では、素子の両端に温度差 T をつけるとゼーベック係数 α [V/K] に比例する起電力 V が発生するゼーベック効果で発電が行われる。熱電変換素子の利点としては、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換するためエネルギー変換の際に二酸化炭素等のガスが発生しないことや、可動部が無く長寿命であることが挙げられる。

埼玉大学 大学院理工学研究科 環境制御工学専攻
Department of Environmental Science and Human Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 255, Shimo-Okubo, Sakura-ku, Saitama 338-8570, Japan

熱電変換素子による廃熱発電としては、我々はLNG (液化天然ガス)火力発電所における冷熱(LNGの気化熱)回収を考えている。これは室温以上では火力発電所の廃熱が半分程度回収されている反面、室温以下の温度領域においては冷熱がほとんど大気中に放出されているためである。LNGは約120Kに冷却された状態で海外から輸入され、その後気化器において海水(室温)を用いて気化させている。室温を300Kとすると冷熱はカルノー効率60%という非常に良好な熱源である。この冷熱に対しては気化させる際の膨張力によるタービンを使用したエネルギー回収が行われているが、LNGが可燃性のガスであるため大規模には行われていない。

本研究では、その代わりに熱電変換素子でLNGと海水の温度差から発電することで、二酸化炭素の排出削減が行えると考えた。しかし現在まで種々の熱電変換素子の開発が進められてきたが、その発電効率は10%程度であり、太陽電池(15から20%)と比較して小さい。熱電変換素子の発電効率と密接に関係

する性能指数 $Z[1/K]$ というパラメーターは、ゼーベック係数 $\alpha[V/K]$, 抵抗率 $\rho[\Omega m]$, 熱伝導率 $\kappa[W/mK]$ の3つの物理定数を用いて

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa} \quad (1)$$

と表される¹⁾。この性能指数 Z が大きいほど発電効率が低い。ゼーベック係数 α を大きくすることが熱電変換素子の性能改善につながるため、一般的な材料としては半導体や半金属が用いられてきた。近年、さらに性能指数 Z を上昇させるため、超格子構造やナノワイヤー構造を取り入れた、低次元構造を持つ熱電変換素子が研究されている¹⁻³⁾。また熱電変換素子の材料として広く用いられているBi系化合物に対して、実用可能な値である0.5Tesla以下の領域で最適の磁場を印加することにより、ゼーベック係数 α の絶対値が1.5倍程度上昇することにより性能指数 Z が2倍程度上昇したことが過去に報告されている⁴⁾。磁場中においてはゼーベック係数 α の変化は熱電変換素子の形状に依存する(形状効果)。通常バルク形状の素子ではアスペクト比(素子の温度差方向への長さとの断面積の比)が小さいため、形状効果はゼーベック係数 α に対して不利に働く⁵⁾。我々のグループでは形状効果の影響を消去して性能指数 Z を上昇させるため、高いアスペクト比を持つマイクロワイヤーアレイ素子を採用し、そのゼーベック係数 α の磁場依存性を調査した。その結果ゼーベック係数 α の磁場依存性や上昇比は理論計算とほぼ一致した⁶⁾。

一方ワイヤーアレイ構造を採用した熱電変換素子の抵抗率 ρ はほとんど報告されておらず、多くの場合には抵抗率 ρ の代わりに抵抗値 R のみが示されている⁷⁻⁹⁾。またナノワイヤーアレイ素子において抵抗率が見積もられた場合でも、バルクの単結晶や多結晶の素子と比較すると抵抗率 ρ が遥かに大きい¹⁰⁻¹²⁾。ナノワイヤーアレイ素子ではワイヤーの直径がnmの桁であり、且つワイヤーの数が多いため、複雑な構造となる。そのため抵抗計測において、ワイヤー端と電極との間に接触抵抗が生じやすい。実際、典型的なナノワイヤーアレイ素子においては計測された抵抗値 R が 1Ω を超えており、これは接触抵抗の

影響と考えられる^{7, 9, 13)}。ただしナノワイヤーアレイ素子では、量子効果と接触抵抗のどちらの影響で抵抗が上昇したかを区別することが難しい。

最近我々のグループでは接触抵抗の影響を消去するため、数種の銀ペーストやPb-Snハンダの特性を調査した¹⁴⁾。また接触抵抗の影響を消去するための別の方法として、イオンプレーティングにより作製した薄膜層を用いて、マイクロワイヤーアレイ素子(ワイヤーの直径が μm の桁)と電極を接合させる方法の実験を初めて行った。マイクロワイヤーアレイ素子を採用した理由は、ワイヤーの直径が大きいことにより量子効果の影響が無視出来るため、接触抵抗の影響の調査に適していると考えたためである。

本論文ではBi マイクロワイヤーアレイ素子のサンプルと電極との接合における接触抵抗の低減について述べる。接触抵抗のみを見積もるのは難しいため、その抵抗率 ρ_{wire} を多結晶Biのバルク素子の抵抗率 ρ_{bulk} とを比較する。

2. 実験方法

浮遊帯溶融法により高純度(純度99.9999%)の多結晶Biのインゴットを実験のために準備した。バルク素子のサンプルはその多結晶Biのインゴットから切り出し、表面を研磨した。そして銀のペーストを用いてそのバルク素子の両端に銅電極を取り付けた。

一方、Bi マイクロワイヤーアレイ素子はガラスキャピラリープレート(長さ1mm, 孔の直径25 μm , プレートにおける孔の密度55%)をテンプレートとして用い、高圧注入法で作製した¹⁵⁾。Bi マイクロワイヤーアレイ素子はワイヤーの直径がフォノンの平均自由行程より長くなるため、量子効果が無視できる¹⁶⁾。イオンプレーティング法においては、Bi マイクロワイヤーアレイ素子に薄膜層を堆積させるため、室温中において坩堝から500mm離れた所に、Bi マイクロワイヤーアレイ素子を固定した基板を取り付けた。薄膜層の材料としてはチタンと銅を採用した。坩堝の中には複数のチタンタブレット(公称純度99.9%, 長さ5mm, 幅5mm)と複数の銅タブレット(公称純度99.9999%, 長さ5mm, 幅10mm)をそれぞれ配置した。こ

のイオンプレーティングの過程では、まず真空度を 10^{-4} Pa の桁とした。その後その真空度が 10^{-2} Pa の桁になるまでアルゴンガスを注入した。そして基盤から 300mm 離れたところにセットした螺旋状コイルを用いて RF(高周波)電力(電力 100W, 周波数 13.56MHz)を用いてアルゴンプラズマを発生させた。この際電源より印加したバイアス電圧は 100V である。以上の条件下において、電子ビームを坩堝内のチタンに直接当て、Bi マイクロワイヤーアレイ素子にチタン薄膜を蒸着させた。水晶振動子を用いてモニターしたチタン薄膜の成長レートは 1nm/s であり、最終的なチタン薄膜の厚さは 100nm である。チタンを採用した主な理由は、Bi とガラスで構成される Bi マイクロワイヤーアレイ素子の断面への付着力である。チタン薄膜の蒸着が終了した後は、酸化を防ぐためチタン薄膜の上から銅薄膜(成長レート 5nm/s, 厚さ 500nm)を蒸着させた。厚い銅薄膜を蒸着させた理由は (1) 酸化を防ぐため, (2) ワイヤー端表面の平滑化のため, (3) Pb-Sn ハンダとの濡れ性がよいためである。Fig. 1 に Bi マイ

Table 1 Information of bulk and microwire-array samples

	bulk sample	wire array sample
wire diameter [μ m]	-	25
sample length [mm]	6.09	0.97
aspect ratio	3.0	38.8
sample area [mm^2]	2.03×2.01	1.95×1.45
proportion of bismuth [%]	100	55
interlayer treatment	-	Titanium(100nm)/copper(500nm)
binder between sample edge and electrodes	nano-paste ¹⁴	Pb-Sn solder

クロワイヤーアレイ素子の概要図と、FIB(収束イオンビーム)により切断した素子断面の図を示す。Fig. 1(b) は Bi とガラステンプレートにチタン薄膜が密接に蒸着されていることを示している。チタンの粒径は Fig. 1(b) では確認することが出来ない。それ故、チタンの粒径は典型的な Bi ナノワイヤーアレイ素子の直径である 200nm より小さい^{7, 13)}。そのためイオンプレーティング法を用いたこの電極接合法はナノワイヤーアレイ素子においても適用できると考えられる。チタン, 銅の両薄膜層の蒸着後、220°C において Pb-Sn ハンダを用いて Bi マイクロワイヤーアレイ素子と銅電極を接合させた。抵抗率やゼーベック係数の計測方法は参考文献 14, 17 に示した。またバルク素子と Bi マイクロワイヤーアレイ素子の両サンプルの詳細を Table 1 に示した。

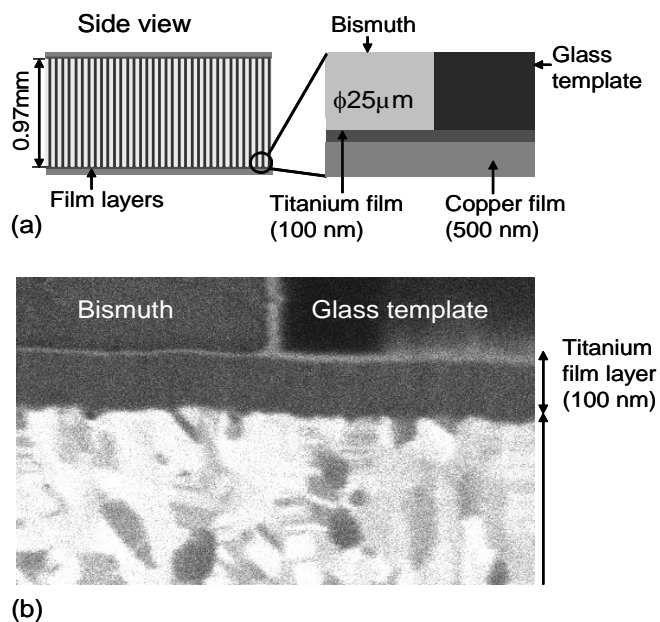


Fig. 1 (a) Schematic diagram and close-up of cross section of the microwire array sample. (b) Secondary ion spectroscopy image of cross-sectional view of the microwire-array sample, cut by the focused ion beam processed.

3. 実験結果及び考察

Fig. 2 に Bi マイクロワイヤーアレイ素子のゼーベック係数 α_{wire} とバルク素子のゼーベック係数 α_{bulk} との比較を示す。加えて Fig. 3 に Bi マイクロワイヤーアレイ素子の抵抗率 ρ_{wire} とバルク素子の抵抗率 ρ_{bulk} との比較を示す。まずバルク素子では、300K においてゼーベック係数 α_{bulk} が $-59 \mu\text{V/K}$ となり、抵抗率 ρ_{bulk} は $1.35 \mu\Omega\text{m}$ になった。このゼーベック係数 α_{bulk} と抵抗率 ρ_{bulk} の値は過去に報告されたバルク多結晶 Bi におけるゼーベック係数 α や抵抗率 ρ の値と同等である¹²⁾。さらに抵抗率 ρ_{bulk} は単結晶 Bi の抵抗率 ρ と同様に温度の下降に伴って減少した¹¹⁾。バルク素子

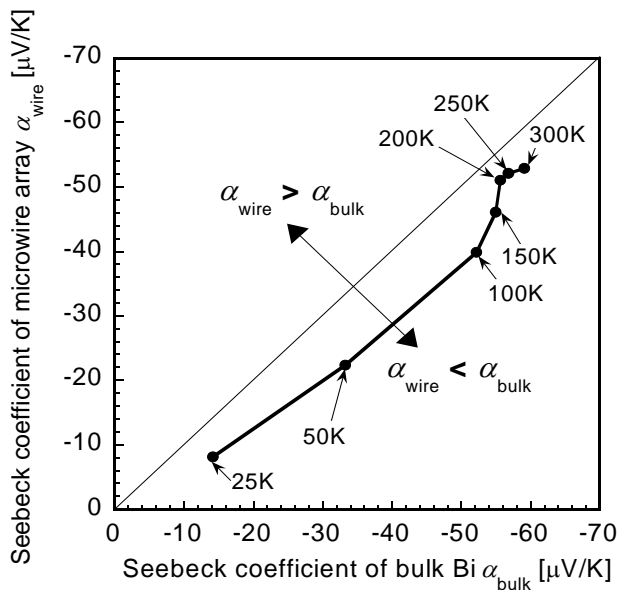


Fig. 2 Comparison of the Seebeck coefficient between the bulk sample and microwire-array sample.

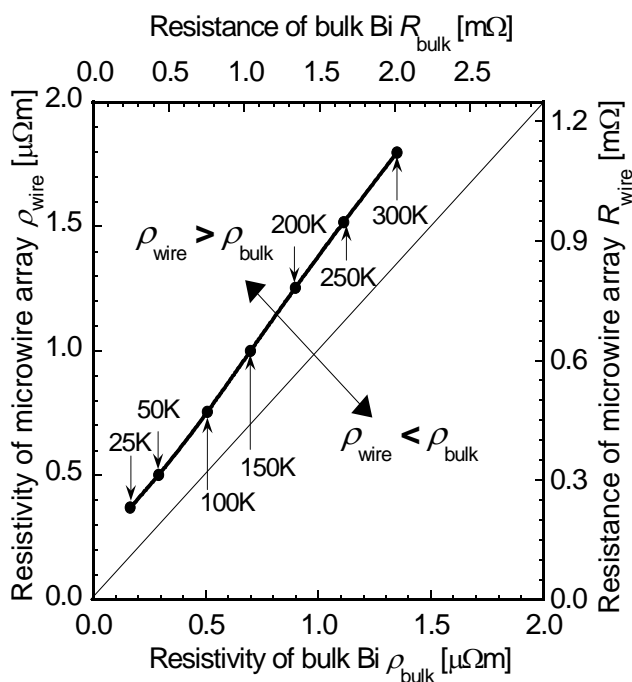


Fig. 3 Comparison of the resistivity between the bulk sample and microwire-array sample.

の電極接合に用いた銀ペーストはBiと反応しないため、このゼーベック係数 α_{bulk} は化学反応の影響を受けておらず、また抵抗率 ρ_{bulk} は接触抵抗の影響を受けていないと判断した。

一方Biマイクロワイヤーアレイ素子のゼーベック係数 α_{wire} は300Kにおいてバルク素子のゼーベック係

数 α_{bulk} と同等である。また低温においてはゼーベック係数 α_{wire} はゼーベック係数 α_{bulk} より下回るものの、全ての温度領域において負の値を示した。それ故ゼーベック係数 α_{wire} の温度依存性は過去に報告されたバルクBiやナノワイヤーアレイ素子のゼーベック係数 α と同様である^{1, 3)}。

300Kにおいて、Biマイクロワイヤーアレイ素子の抵抗値 R_{wire} と抵抗率 ρ_{wire} はそれぞれ $1.13\text{m}\Omega$, $1.8\mu\Omega\text{m}$ となった。この抵抗率 ρ_{wire} の値は過去に報告されたバルクの多結晶Biにおける抵抗率 ρ の値と同等となった¹²⁾。抵抗率 ρ_{wire} の値は全ての温度領域において抵抗率 ρ_{bulk} より大きいものの、その差は $0.2\text{--}0.4\mu\Omega\text{m}$ であり、ナノワイヤーアレイ素子の場合より遥かに小さい¹⁰⁾。このBiマイクロワイヤーアレイ素子において使用した、チタン、銅、Pb-Snハンダはそれぞれ熱膨張係数が異なるものの、以上のように抵抗率 ρ_{wire} の計測に成功した。また過去に報告されたバルクの多結晶Biにおける抵抗率 ρ の値やバルク素子の抵抗率 ρ_{bulk} ともよく一致した。それ故、我々はイオンプレーティング法により蒸着した薄膜層を用いることによりBiマイクロワイヤーアレイ素子の電極接合における接触抵抗の問題を解決したと結論づけた。

4. 結論

本論文ではBiマイクロワイヤーアレイ素子の電極接合における接触抵抗の低減を行った。バルク素子との比較の結果、イオンプレーティング法により蒸着した薄膜層(チタン(100 nm)/銅(500 nm))を用いることにより接触抵抗の低減に成功したと、及びPb-SnハンダとBiとの間の化学反応を防ぐことに成功したことが確認された。この電極接合法はナノワイヤーアレイ素子においても適用されることが期待される。

謝辞

本研究は財団法人東電記念科学技術研究所における平成17年度奨学金、埼玉大学工学部研究費補助、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)における産業技術研究助成事業、日本学術振興会科学研究費補

助金(若手研究), 財団法人村田学術振興財団による援助を受けた。そして本研究を進めるにあたりご協力いただきました埼玉大学大学院理工学研究科の豊岡了教授に深く感謝します。

参考文献

- 1) G, S, Nolas., J, Sharp. and H, J, Goldsmid., Thermoelectrics: Basic principles and New materials Developments (Springer, Berlin, 2001)
- 2) Koga, T., O, Rabismuthn. and M, S, Dresselhaus., Physical Review B, Vol. 62, pp.16703-16706, 2000
- 3) J, Heremans., and C, M, Thrush, Physical Review B, Vol. 59, pp.12579-12583, 1999
- 4) R, Wolfe., and G, E, Smith., Applied Physics Letter, Vol. 1, pp. 5-7, 1962
- 5) D, R, Baker. and J, P, Heremans., Physical Review B, Vol. 59, pp. 13927-13942, 1999
- 6) Hasegawa, Y., Ishikawa, Y., Komine, T., T, E, Huber., Suzuki, A., Morita, H. and Shirai, H., Applied Physics Letter, Vol. 85, pp. 917-919, 2004
- 7) J, Heremans., C, M, Thrush., Yu-Ming Lin., S, Cronin., Z, Zhang., M, S, Dresselhaus. and J, F, Mansfield., Physical Review B, Vol. 61, pp. 2921-2930, 2000
- 8) T, E, Huber., K, Celestine. and M, J, Graf., Physical Review B, Vol. 67, pp. 245317 1-11, 2003
- 9) Zhibo, Zhang., Xiangzhing, Sun., M, S, Dresselhaus., Jackie Y, Ying. and J, Heremans., Physical Review B, Vol. 61, pp. 4850-4861, 2000
- 10) T, E, Huber. and M, J, Graf., Physical Review B, Vol. 60, pp. 4850-4861, 1999
- 11) C, G, Gallo., B, S, Chandrasekher. and P, H, Sutter., Journal of applied Physics, Vol. 34, pp. 144-152, 1963
- 12) Yamashita, O., Tomiyoshi, S., Journal of applied Physics, Vol. 92, pp. 3794-3802, 2002
- 13) Kai, Liu., C, L, Chien. and P, C, Searson., Physical Review B, Vol. 58, pp. 14681-14684, 1998
- 14) Suzuki, A., Hasegawa, Y., Ishikawa, Y., Komine, T., Morita, H. and Shirai, H., Review of Scientific Instruments, Vol. 76, pp. 023907 1-5, 2005
- 15) T, E, Huber., M, J, Graf., C, A, Foss Jr. and P, Constant., Journal of Material Research, Vol. 15, pp. 1816-1821, 2000
- 16) J, Heremans., C, M, Thrush., Z, Zhang., Z, Sun., M, S, Dresselhaus., J, Y, Ying. and D, T, Morelli, Physical Review B, Vol. 58, pp. 10091-10095, 1998
- 17) Hasegawa, Y., Ishikawa, Y., Morita, H., Komine, T., Shirai, H. and Nakamura H., Journal of Applied Physics, Vol. 97, pp. 083907 1-6, 2005