

第 4 回
応用物理学実験

題目	電気伝導度の温度依存性
----	-------------

氏 名 : 西原 翔

学 籍 番 号 : 1522068

学部学科学年 : 理学部第一部応用物理学科 3 年

共同実験者:1522064 中井空弥

1522091 宮田崇杜

1522095 村山涼矢

1522B02 中村洸太

提出年月日:2024 年 06 月 27 日

実験実施日:2024 年 06 月 14 日

2024 年 06 月 21 日

東京理科大学理学部第1部
応用物理学教室

1 目的

2 原理

2.1 ドルードモデル

量子論以前の 1900 年頃、ドルードは電気伝導について古典的なモデルを立てて議論した。電子を外部電場 \mathcal{E} のなかの理想気体と考え、古典的な運動方程式で記述する。電子気体はイオンや欠陥によって散乱されるものとして、運動方程式を立てると。

$$m\dot{v} + \frac{m}{\tau}v = -e\mathcal{E} \quad (1)$$

このときの v_D はドリフト速度というもので電子の速度から電場のない熱平衡状態における電子の速度 v_{therm} を用いて

$$v_D = v - v_{\text{therm}} \quad (2)$$

と表されるものである。電場がないときこの古典的な運動方程式の解としては

$$v = v_{\text{therm}}(1 - e^{-t/\tau}) \quad (3)$$

である。電場があるときには解は

$$v = -\frac{e\mathcal{E}\tau}{m}\left(1 - \exp\frac{-t}{\tau}\right) \quad (4)$$

となっているので τ は平衡状態に達するまでの緩和時間。ドリフト速度は

$$v_D = -\frac{e\tau}{m}\mathcal{E} \quad (5)$$

となる。これより電場方向の電流密度は熱平衡状態では電流が流れてないのでドリフト速度を用いて

$$j = -env_D = ne\mu\mathcal{E} = \frac{e^2\tau n}{m}\mathcal{E} \quad (6)$$

このとき n は自由電子の体積密度、移動度 μ は電場をかけたときのドリフト速度の比例定数。これより伝導度は

$$\sigma = \frac{j}{\mathcal{E}} = \frac{e^2n\tau}{m} \quad (7)$$

と表される。この式より、電気伝導度は電流のキャリア濃度に比例することがわかる。

2.2 半導体への不純物ドーピング

半導体に電子をドーブしたときのバンドの様子を考える。バンドモデルでは一電子近似の元で考える。周期ポテンシャルのもとのシュレーディンガー方程式は周期ポテンシャルを $V(r)$ 、ドーブした原子によるポテンシャルを $\hat{H}'(r)$ として

$$\left(-\frac{\hat{p}^2}{2m} + V + \hat{H}'\right)\psi = E\psi \quad (8)$$

となる。 $\hat{H}'(r)$ によるポテンシャル変化は周期ポテンシャルに比べ変化はゆっくりしている。こうしたときには周期ポテンシャルによる波動関数への寄与は質量の部分に取り込むことができる。今回使う半導体は n-Ge であり伝導体の最下部は Γ 点にある。

なので

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} + \hat{H}'(r)\right)F(r) = (E - E_c)F(r) \quad (9)$$

とできる。ドーブした原子は陽イオンとみなせるため

$$\hat{H}'(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (10)$$

とできる。するとこれは水素原子と同じ問題になるため、この固有値方程式の固有値は

$$E - E_c = -\frac{m^*}{2} \left(\frac{e^2}{4\pi\hbar\epsilon} \right)^2 \frac{1}{n^2} \quad (11)$$

$$E = E_c - \left(\frac{m^*}{m(\epsilon/\epsilon_0)^2} \right) \frac{1}{n^2} \times \frac{m}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\hbar\epsilon_0} \right) \quad (12)$$

というように不純物により新しい準位ができていることがわかる。これをドナー準位という。この式に AsGa の各物理量の値を入れていくと

$$E - E_c = 6 \text{ meV} \quad (13)$$

というようになる。100 K の温度によるゆらぎ $k_B T$ はおよそ 8 meV であるため、ドナー準位は温度による影響を考えなければならないことがわかる。

4 端子法

オームの法則の式を変形して測定しやすい形にすると

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{I}{S} \times \frac{l}{V} = \frac{l}{SR} \quad (14)$$

となる。つまり試料の断面積・長さを計測したのち、ある電流値を流したときの電圧差を測定すればよいというのがわかる。この実験系を素直に組むと次の図 2 のようになる。この測定の仕方を 2 端子法という。

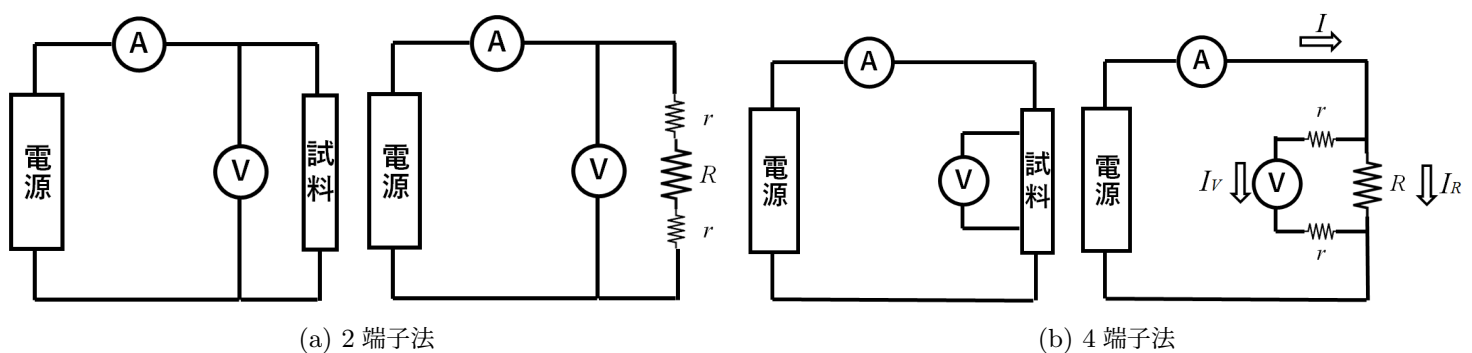


図 1: 回路図。接触抵抗・導線の抵抗をまとめて r 電流を I_R 、試料の抵抗を R 電流を I_V 、総電流を I 、とおいている

普段の測定の場合接触抵抗 r は十分小さいと考えられるため、接触抵抗の存在を無視して試料の抵抗値を電流・電圧計から読み取った値からそのまま計算することで試料の抵抗値を計測できる。これは回路方程式で表すと

$$V = I(R + 2r) = IR \left(1 + \frac{2r}{R} \right) \quad r \leq R \quad (15)$$

しかし試料の抵抗値がこの接触抵抗と同じほどの大きさの場合にはこのように考えることはできず計測の意味がなくなる。これを解消するのに次の図 3 で示されるような 4 端子法という方法で行う。試料にかかる電圧と接続抵抗・電圧計にかかる電圧に関しての等式は電圧計の内部抵抗を R_m とおくと

$$I_R R = I_V (R_m + 2r) \quad (16)$$

$$I_V = \frac{I_R R}{R_m + 2r + R} \quad (17)$$

これより電圧計に表示される値は

$$V = \frac{R_m}{R_m + 2r + R} I_R R \quad R_m \geq r, R \quad (18)$$

よって 4 端子法をつかうことで接続抵抗と試料の抵抗が同じほどの抵抗値を持っていたとしても、電流計・電圧計から読み取った値を素直に使っても正確な試料の抵抗値が求まることがわかる。

3 実験

金属、p 型半導体、超伝導体の電気伝導度の温度依存性を調べるため、金属として Pt, p 型半導体として n-Ge, 超伝導体として Nb を試料とし、断熱して温度を下げやすくするため、真空中に端子づけした試料をいれ、四端子法と二端子法にて 185 K から Nb が超伝導相へと相転移する 8 K 程度まで電気伝導度を測定した。その際に使った真空ポンプの様子は図 2, この系の電気回路は図 3 の通りになっている。

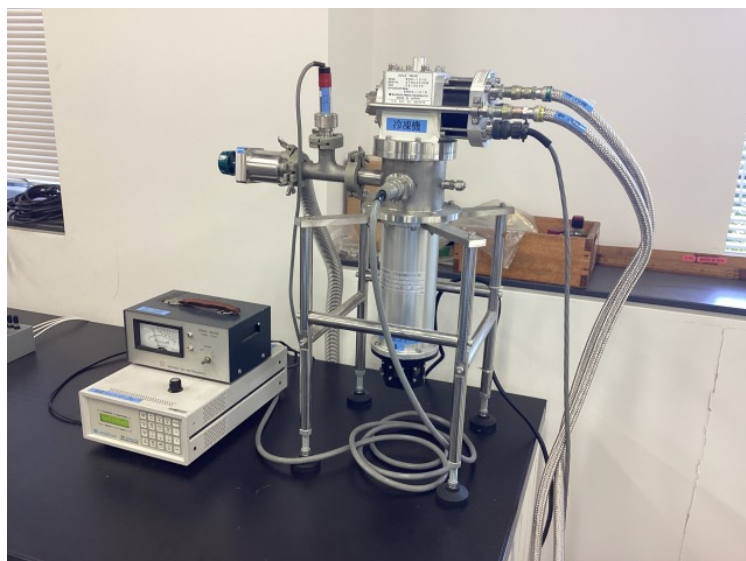


図 2: 電気伝導度を真空中で測定する装置。上部から出ている管は試料室の温度を下げるための冷媒が流れている。下部には今回測定する 3 つの試料、Pt, n-Ge, Nb が端子づけされた状態が入っている。これの温度や電流電圧値はデジタルマルチメータで測定する。左には真空へと排気するポンプへつながる管がつながっている。

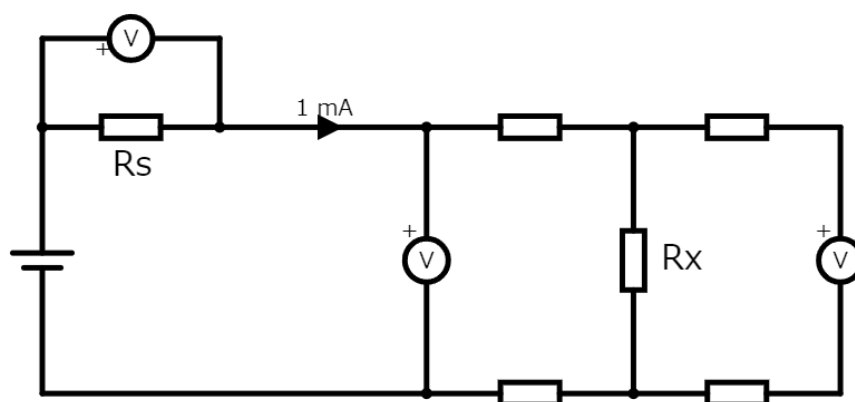


図 3: 測定する系の電気回路図。直流電源によって抵抗値 R_x の抵抗に電圧をかける。 R_s は標準抵抗で電流値を測定するためのもの。残りの抵抗は配線と接触抵抗をまとめたもの。左の電圧計は 2 端子法、右の電圧計は 4 端子法での測定用のもの。黒い三角は電流計。

表 1: n-Ge, Pt, Nb の各パラメータ。ただし、残留抵抗抵抗比はデバイ温度との比になっている。

	n-Ge	Pt	Nb
デバイ温度 T_D (K)	374	240	275
$R(T_D)$ (Ω)	-	863	6.63
残留抵抗 (Ω)	42.3	8.65	-
残留抵抗比	-	99.8	-
超伝導転移温度 (K)	-	-	8.1

4 結果

n-Ge の電気伝導度を二端子法と四端子法で測定した結果をアレニウスプロットすると図 4 のようになった。4 端子法の結果をみると、始め高温では電気伝導度が増えていく出払い領域が見られる。30 K 以下の不純物領域では電気伝導度は減少していき、直線近似できる部分が 2 箇所あるのがわかる。

また、今回測定した試料の特徴的な値をまとめると表 1 のようになった。

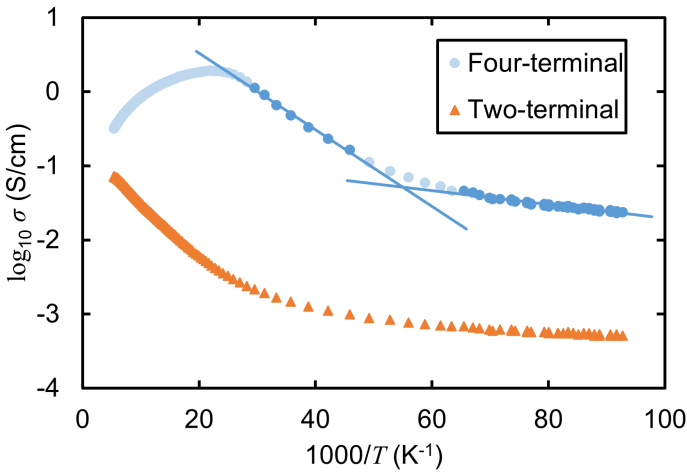


図 4: n-Ge の電気伝導度の温度依存性を 2 端子法と 4 端子法で測定したものをアレニウスプロットしたもの。4 端子法では左から出払い領域、と直線状になっている不純物領域が二つあるのがわかる。2 端子法の結果を見ると電気抵抗が 4 端子法に比べ高く、意図しない抵抗の温度特性を測定していることになっているのがわかる。

5 課題

課題 1

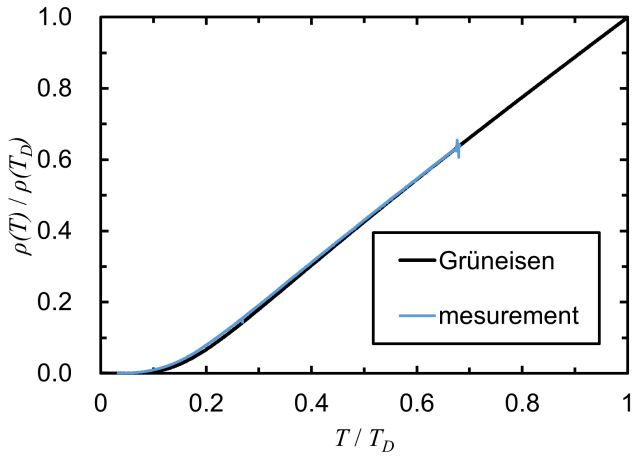
金属のフェルミ準位はバンドの中を通るのに対し、半導体はバンドの中を通らない。金属と半導体を接合する際にはフェルミ準位が同じになるようにバンドは接合される。すると金属と半導体の伝導電子のバンドに差が大きくなってしまふ。これによる障壁は半導体のバンドギャップ E_g 程度のオーダーであるため、電圧に直すと 0.5 V 程度の電圧が接合面にかかっているといえる。これより、接触抵抗が想定されるものよりも大きくなる。

課題 2

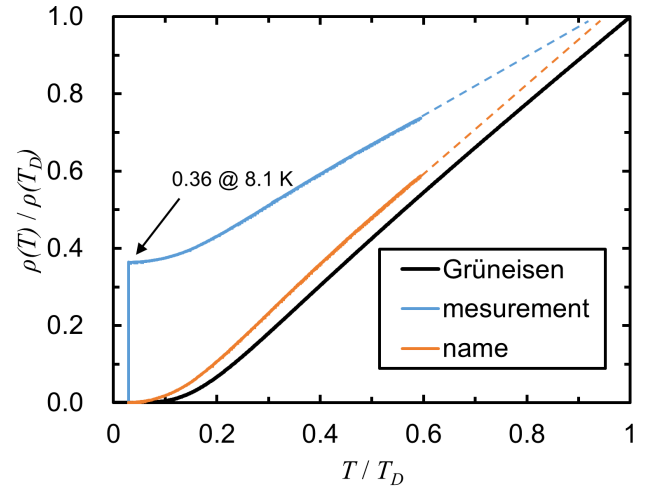
図 4 を見ると 30 K より高温では、ドナー準位からキャリアが出ていく、出払い領域になっているとわかる。30 K で電気伝導度の上昇が終わることから、ドナー準位と伝導バンドのエネルギーギャップは

$$E_c - E \sim k_B T = meV \tag{19}$$

オーダーであると推定できる。



(a) Pt の抵抗率の測定結果。残留抵抗を取り除いてある。



(b) Nb の抵抗率の測定結果

図 5: 金属と超伝導体の電気抵抗率の測定結果。デバイ温度とそこにおける抵抗率で規格化してある。測定結果とグリュナイゼンの式の結果。超伝導転移する Nb は抵抗率をプロットする際に、測定値を規格化したものと、超伝導転移温度における抵抗率の寄与を取り除いたものをプロットした。また、Nb には測定していない温度における抵抗率を外挿した。

課題 3

電気伝導度はキャリア密度に比例し、またキャリア密度はグランドカノニカル分布から計算すると低温では

$$n \propto \exp\left(-\frac{E_d}{2k_b T}\right) \quad (20)$$

になる。つまり電気伝導度の対数を取ったものは

$$\ln \sigma = -\frac{E_d}{2000k_b} \frac{1000}{T} + \text{const.} \quad (21)$$

これよりアレニウスプロットで電気伝導度が下がる不純物領域の傾きを見ることでドナー準位と伝導体とのエネルギー差を求めることができる。今回の測定結果では直線とみなせる部分が 2 箇所あるのでその傾きでエネルギー差を求めると

$$E_d = 20 \text{ meV}, \quad 1.57 \text{ meV} \quad (22)$$

となった。

課題 4

この測定結果では不純物領域のアレニウスプロットの傾きが 2 通りあるのがわかる。これはつまり電気伝導度を単にキャリア密度に比例するものだと考えてはならないことを意味する。ドゥルーデモデルでは

$$\sigma = \frac{ne^{*2}\tau}{m^*} \quad (23)$$

であった。今回使った Ge 半導体は Γ 点からの直接遷移型の半導体であり、有効質量となる Γ 点でのバンドの曲率は温度に依存しない。電子の散乱を表す τ の項がどのように効くか考える。バンド電子が散乱するのは不純物、格子欠陥、フォノンといったようにさまざまな要因が考えられる。不純物や格子欠陥は温度によって増えたりするようなものではなく、一定である。フォノンによる散乱も低温では少ない。

これより残る要因としてはキャリアの有効電荷の変化によるものである。実際ホール効果を用いて有効電荷を測定した結果 [1][2] によるとこれによる寄与だとしている。

課題 5

Pt の抵抗率はグリュナイゼンの式とよく合った一方、Nb の抵抗率はそのままではまったく合わなかった。超伝導臨界温度 T_c における抵抗の値を引いたもの、つまり

$$\frac{\rho(T) - \rho(T_c)}{\rho(T_d) - \rho(T_c)} \quad (24)$$

としてプロットするとグリュナイゼンの式とおおよそおなじような振る舞いをするようになった。ただそれでも式とのずれというのは確認できた。具体的には、全体的に抵抗率が高い点や、抵抗率の値を外挿した際、(1, 1) の点を通るはずなのに通っていないというのがあげられる。

6 考察

6.1 超伝導体として Nb をつかう理由

Nb の超伝導臨界温度は文献値 [3] だと 9.23 K であるが、実際の測定値では 8.1 K 程度であった。このずれは、Nb の隣にある Pt や n-Ge を流れる電流による磁場なのではないことを示す。臨界磁場の温度依存性についてのパラボリック則

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right) \quad (25)$$

を用いて考えると

$$H_c(8.1) = 0.23 H_c(0) \quad (26)$$

となり、文献値 [3] の値を使うと

$$B_c(8.1) = 45.5 \text{ mT} \quad (27)$$

となる。一方直線電流が作る磁場の大きさは

$$H(r) = \frac{I}{2\pi r} \quad (28)$$

である。これに実際流れていた電流値 4.3 mA を入れると、二本の導線の距離は

$$r \simeq 10^{-8} \text{ m} \quad (29)$$

でなければならない。つまり臨界磁場が高いため、隣接する試料の影響を考えなくてもよいというのも選ばれた理由の 1 つなのであろう。

7 結論

参考文献

- [1] C. S. Hung and J. R. Gliessman. The resistivity and hall effect of germanium at low temperatures. *Phys. Rev.*, Vol. 79, pp. 726–727, Aug 1950.
- [2] H. Fritzsche. Resistivity and hall coefficient of antimony-doped germanium at low temperatures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 6, No. 1, pp. 69–80, 1958.
- [3] 国立天文台（編）. 理科年表. 丸善出版, 2023.
- [4] Harld Ibach and Hans Lüth. *Solid-State Physics*. Springer, fourth edition, 2009.
- [5] E. Grüneisen. Die abhängigkeit des elektrischen widerstandes reiner metalle von der temperatur. *Annalen der Physik*, Vol. 408, , 1933.

付録

今回の実験に関係する理論を教科書 [4] を使って学んだノートを付録に追記する。

8 金属の電気伝導度

8.1 ボルツマン方程式による電気伝導度の導出

量子・古典対応を使いながら考えてみる。粒子流密度は第一ブリュアンゾーンでの積分を用いて

$$j_n = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{1\text{stBZ}} v(k) f(k) d^3k \quad (30)$$

電場がそこまで強くないとき分布関数は

$$f(k) = f_0(k) + \frac{e}{\hbar} \tau(k) \mathcal{E} \cdot \nabla_k f_0(k) \quad (31)$$

となるので電場の向きを x 軸とすると、電流密度 j は

$$j = -ej_n = -\frac{e}{4\pi^3} \int d^3k v(k) \left(f_0(k) + \frac{e\tau(k)}{\hbar} \mathcal{E}_x \frac{\partial f_0}{\partial k_x} \right) \quad (32)$$

平衡状態では $v(k)f_0(k)$ の積分は対称性から消え、残りの部分は

$$\frac{\partial}{\partial k_x} = \frac{\partial E}{\partial k_x} \frac{\partial}{\partial E} = \hbar v_x \frac{\partial}{\partial E} \quad (33)$$

なので

$$j = -\frac{e^2}{4\pi^3} \mathcal{E}_x \int dk^3 v_x^2(k) \tau(k) \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (34)$$

$$\sigma = \frac{j}{\mathcal{E}_x} = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int dk^3 v_x^2(k) \tau(k) \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (35)$$

平衡状態におけるフェルミ分布関数を考えると傾きがあるのはエネルギーがフェルミ準位付近しかなく、その傾きは $-1/4k_B T$ 程度である。

$$\frac{\partial}{\partial E} f_0(E_F, T) = \frac{\partial}{\partial E} \left[\frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \right]_{E=E_F} \quad (36)$$

$$= \left[-\frac{e^{(E-E_F)/k_B T}/k_B T}{(e^{(E-E_F)/k_B T} + 1)^2} \right]_{E=E_F} \quad (37)$$

$$= \frac{1}{4k_B T} \quad (38)$$

なので

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \sim -\frac{1}{4k_B T} \delta(E - E_F) \quad (39)$$

という風に近似しそうだがもっと近似して

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \sim -\delta(E - E_F) \quad (40)$$

というようにする。また角波数空間の積分を同じエネルギーを持つ面の面素 df_E とそれに垂直な方向 dk_\perp に分けると

$$d^3k = df_E dk_\perp = df_E \frac{dE}{|\nabla_k E|} = df_E \frac{dE}{\hbar v(k)} \quad (41)$$

なので

$$\sigma = -\frac{e^2}{4\pi^3} \int dk^3 v_x^2(k) \tau(k) \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad (42)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int df_E dE \frac{v_x^2(k)}{v(k)} \tau(k) \delta(E - E_F) \quad (43)$$

$$= \frac{e^2}{4\pi^3 \hbar} \int_{E=E_F} \frac{v_x^2(k)}{v(k)} \tau(k) df_E \quad (44)$$

$$(45)$$

となる。この積分がどのようなものか少し考える。積分の中身の期待値を考え積分の外側に出してみる。速度については

$$v^2(k) = v_x^2(k) + v_y^2(k) + v_z^2(k) = 3v_x^2 \quad (46)$$

$$\frac{v_x^2}{v} = \frac{v^2(k)}{3v(k)} \quad (47)$$

と考えられるので

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \times \frac{v(k_F) \langle \tau \rangle}{3} \int_{E=E_F} df_E \quad (48)$$

残ったフェルミ面の面積を考える。フェルミ波数は古典・量子対応関係より運動量を考えて

$$m^*v(E_F) = \hbar k_F \quad (49)$$

の関係がある。ほとんど自由な電子ではフェルミ面は球になっていて、また $k_B T \ll E_F$ になっているのでまた体積当たりの電子の数はフェルミ球の体積を $(2\pi)^3$ で割ったものとなる。つまり

$$n = \frac{2 \times 4\pi k_F^3 / 3}{(2\pi)^3} \quad \leftrightarrow \quad k_F^3 = 3\pi^2 n \quad (50)$$

となっている。では表面積は

$$\int_{E=E_F} df_E = 4\pi k_F^2 \quad (51)$$

$$= \frac{12\pi^3 n}{m^*v(E_F)/\hbar} \quad (52)$$

となる。よって

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar} \times \frac{\langle v \rangle \langle \tau \rangle}{3} \int_{E=E_F} df_E \quad (53)$$

$$= \frac{e^2 \langle \tau \rangle}{12\pi^3\hbar} v(k_F) \times \frac{24\pi^3 n}{m^*v(E_F)/\hbar} \quad (54)$$

$$= \frac{e^2 n \langle \tau \rangle}{m^*} \quad (55)$$

という風にドルーデモデルで得られた伝導度と同じようになる。

ドルーデモデルがなぜうまくいくのかの説明として伝導度と移動度が一致しているからとある。これだけだと説明になってない気がするが、おそらくうまく非平衡なフェルミ分布関数の積分を取り入れられてるからなのだろう。もっと考察できそうだが...

8.2 電気伝導度と温度の関係

電気伝導度の温度変化を考えるには $\tau(E_F)$ の温度変化を考えればよい。というのもキャリアの密度 n は

$$n = \frac{2 \times 4\pi k_F^3 / 3}{(2\pi)^3} \quad (56)$$

の式を見ると、変数はフェルミ波数つまりフェルミエネルギーだけによるので温度によらないと考えられる。

τ を厳密に量子力学による計算に代わりにフォノン、不純物などの欠陥による散乱の効果を定性的に議論する。フォノン散乱、欠陥による散乱は別々のメカニズムであるから全散乱確率は両者の散乱確率の和となる。緩和時間というのは一回散乱するまでの時間と考えられるので散乱する確率はその逆数となる。

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{ph}} + \frac{1}{\tau_{def}} \quad (57)$$

ph は phonon, def は defect の略。

この取り扱いの右辺の各項の性質を考えると電気伝導度が出る。まず、単位時間当たりの衝突回数は散乱断面積 Σ と粒子測度の積に比例する。

$$\frac{1}{\tau} \propto \Sigma v \quad (58)$$

金属の伝導電子に関しては v はフェルミ面付近の電子なのでフェルミ速度 $v(E_F)$ に他ならず、温度によらない。

散乱中心が欠陥の場合には散乱断面積 Σ も温度によらない。つまり欠陥による電気伝導度は温度によらない。

フォノン散乱による場合は波数ベクトル q 各振動数 ω_q のフォノンの振幅の 2 乗平均 $\langle s^2(q) \rangle$ に比例し、十分高温のとき、エネルギー等分配則から

$$M\omega_q^2 \langle s^2(q) \rangle = k_B T \quad (59)$$

ここで M はイオン核の質量で電子質量よりも重いいため？

$$\frac{1}{\tau_{ph}} \propto \langle s^2(q) \rangle \propto \frac{k_B T}{M\omega_q^2} \quad (60)$$

フォノン振動数だとイメージしにくいので見積もりのため、 ω_q デバイ振動数としてこれをデバイ温度に読み替えたものを考える。

$$\hbar\omega_D = k_B \Theta \quad (61)$$

より

$$\tau_{ph} \propto \frac{M\Theta^2}{T} \quad (62)$$

よってデバイ温度以上の高温では電気抵抗率 $\varrho = 1/\sigma$ は

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m^*}{e^2 n} \frac{1}{\tau} = \frac{m^*}{e^2 n} \left(\frac{1}{\tau_{def}} + A \frac{T}{M\Theta^2} \right) \quad (63)$$

となり電気抵抗率は温度は比例する。(マティーンセンの規則)

低温でグリュナイゼン [5] は

$$\varrho_{ph} = A \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^5 dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (64)$$

この式を用いていろんな金属の電気抵抗率の測定値と比較してうまくいったことを言ってる。しかし原論文を読んてみたが、導出はされていないように見えた。