

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

身の回りのデバイスは基本的に電流を流すことで役割を果たしている。半導体デバイスであればドーピング等により電流の流れやすさである電気伝導度を変えることができたりする。また送電線に使われる材料はなるべく電流が減衰しないようにするため、電気抵抗率が低いものを使いたい。このように材料の持つ電気伝導度の特性を調べるといのはより良いものを作っていくうえで大切なことであるといえるだろう。今回の実験では半導体の n-Ge, 金属の Pt, Nb の 3 つの試料の電気伝導度（電気抵抗率）の温度特性を 8 K から 160 K を測定した。

2 原理

2.1 ドループモデル

量子論以前の 1900 年頃、ドループ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ピングしたときのバンドの様子を考える。ここの記述は『初歩から学ぶ固体物理学 [1]』を参考にした。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 $V(r)$ 、ドーピングした原子によるポテンシャルを $\hat{H}'(r)$ として

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

となる。 $H'(r)$ 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。ドーピング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。

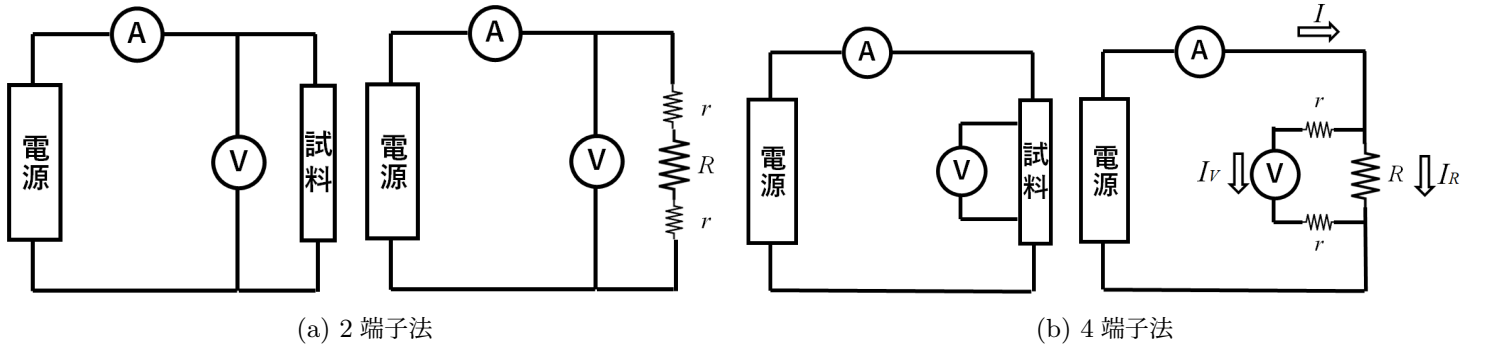


図 1: 回路図。接触抵抗・導線の抵抗をまとめて r 電流を I_R 、試料の抵抗を R 電流を I_V 、総電流を I 、とおいている

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

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

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

これより電圧計に表示される値は

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

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。

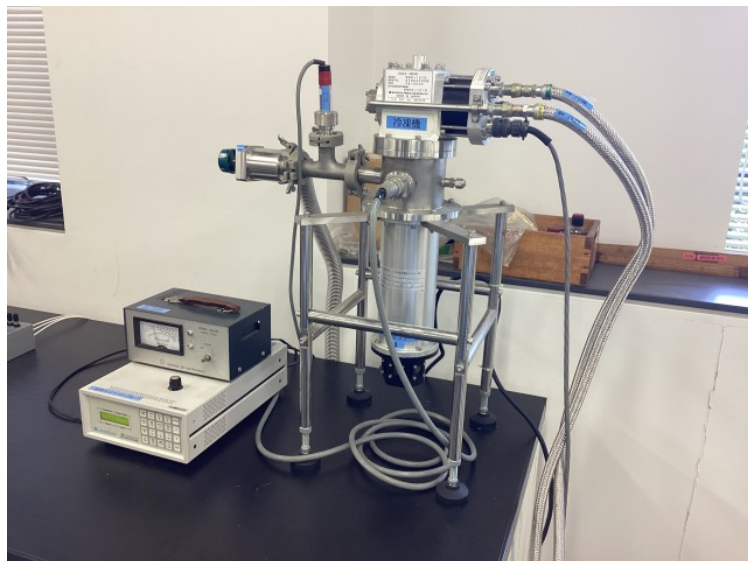


図 2: 電気伝導度を真空中で測定する装置。上部から出ている管は試料室の温度を下げるための冷媒が流れている。下部には今回測定する 3 つの試料、Pt, n-Ge, Nb が端子づけされた状態が入っている。これの温度や電流電圧値はデジタルマルチメータで測定する。左には真空へと排気するポンプへつながる管がつながっている。

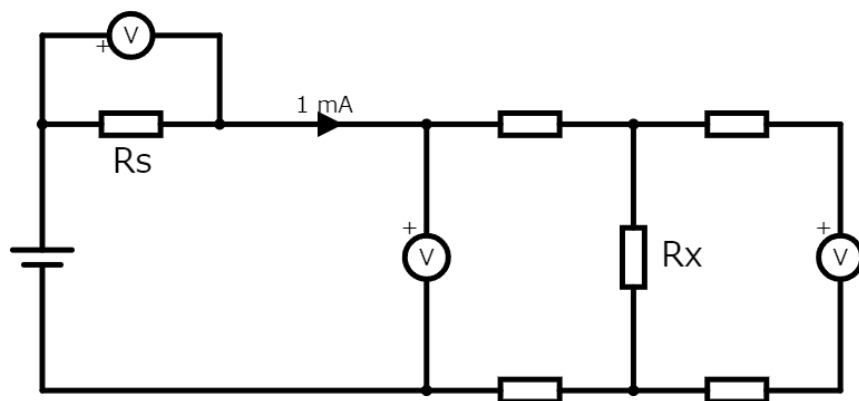


図 3: 測定する系の電気回路図。直流電源によって抵抗値 R_x の抵抗に電圧をかける。 R_s は標準抵抗で電流値を測定するためのもの。残りの抵抗は配線抵抗と接触抵抗をまとめたもの。左の電圧計は 2 端子法、右の電圧計は 4 端子法での測定用のもの。黒い三角は電流計。

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。

各温度における Pt と Nb の抵抗率の測定結果を残留抵抗による寄与を取り除いて、デバイ温度における抵抗率で規格化すると、図 5 のようになった。Pt の結果はグリュナイゼン [2] による抵抗率の温度依存性の式にとってもよく一致している。一方 Nb は 8.1 K において抵抗率の値が 3 桁減少する振る舞いが見られた。これは超伝導相への転移によるものと思われる。超伝導による転移の寄与を取り除いた結果を見るとおおよそグリュナイゼンによる式と同じような振る舞いをするようになった。

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。

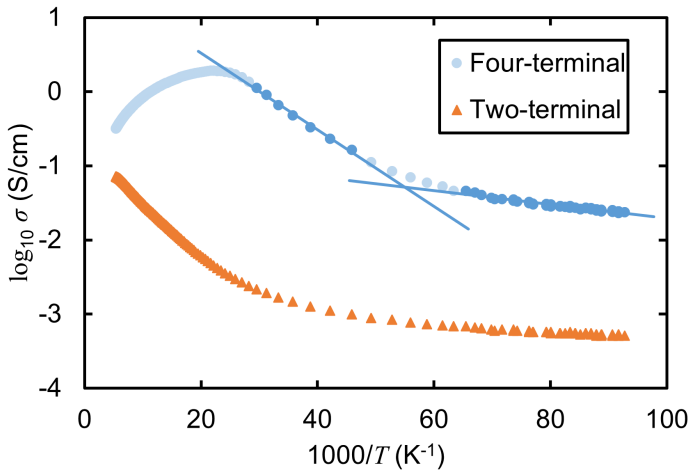
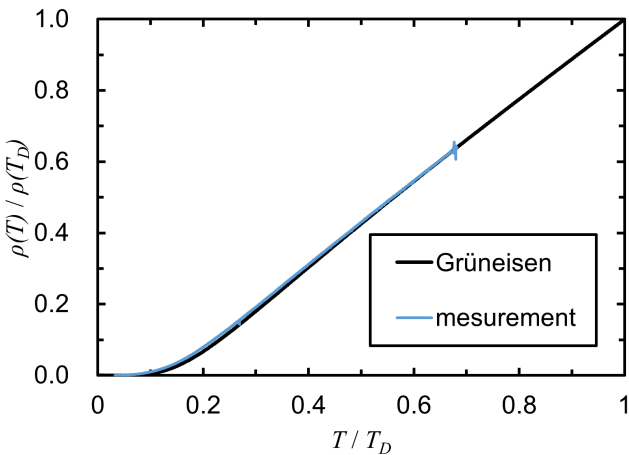
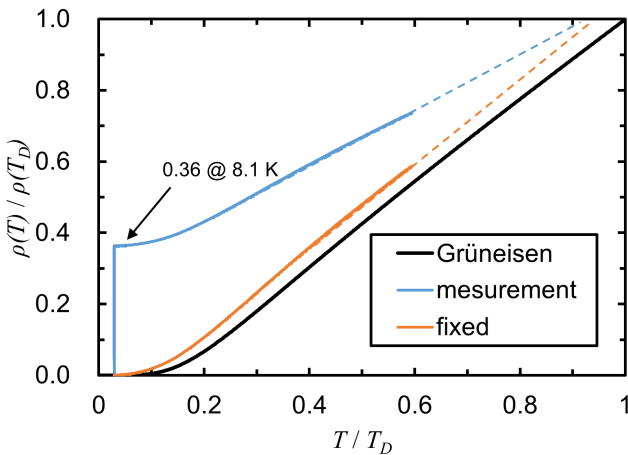


図 4: n-Ge の電気伝導度の温度依存性を 2 端子法と 4 端子法で測定したものをアレニウスプロットしたもの。4 端子法では左から出払い領域、と直線状になっている不純物領域が二つあるのがわかる。2 端子法の結果を見ると電気抵抗が 4 端子法に比べ高く、意図しない抵抗の温度特性を測定していることになっているのがわかる。



(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。

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

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。低温から高温へとグラフを見ていったとき 30 K で電気伝導度の上昇が終わる。これはつまり、30 K 程度であればドナー準位から伝導帯の間のエネルギーギャップは熱ゆらぎで十分飛び越せることを意味する。熱ゆらぎのオーダーは $\sim k_B T$ であるので、ドナー準位と伝導バンドのエネルギーギャップは

$$E_c - E \sim k_B T = \text{meV} \quad (19)$$

オーダーであると推定できる。

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

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

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。また、有効電荷も変わらない。では電子の散乱を表す 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フォノン、不純物、格子欠陥、といったようにさまざまな要因が考えられる。フォノンによる散乱というのは要するに、原子核の振動が電子と相互作用することである。低温になると格子振動の振幅が小さくなるため、電子と相互作用しなくなっていく。そのため、フォノンとの散乱が原因ではない。

この原因は不純物や欠陥などにより結晶性が悪くなり、伝導電子がバンド電子と局在電子の 2 種類あることに由来する。結晶性が悪くなると、エネルギー準位は禁制帯をもったキレイなバンドにはならず、禁制帯のなかに離散的な準位をとるようになる。温度を下げたときに 30 K 付近の伝導を担っているのはアクセプタ準位からのバンド電子であるが、さらに下がっていくとこれらの電子も励起できなくなる。そういったときに伝導を担うのが局在電子になる。この局在電子はホッピングして伝導していき、そのホッピングする距離は 10^{-6} m 程度になる [3]。

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。これはつまり、意図していない抵抗の成分があることを示唆する。

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 [4] 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 [4] 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、隣接する試料の発する磁場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。

6.2 デバイ温度における値で規格化した抵抗 (率) のグラフ

試料の電気抵抗の結果をプロットする際に、形状による効果というのがあるため、電気抵抗 R ではなく抵抗率 ρ でプロットするのは自然である。さらに、デバイ温度で規格化すると、次のような利点がある。

1 つは、試料の寸法がわからなくても特性を見ることができる点である。なぜなら次の式を見ると分かりやすい。試料の長さを L 、断面積を S として

$$\frac{R(T)}{R(T_d)} = \frac{\rho(T)S/L}{\rho(T_d)S/L} = \frac{\rho(T)}{\rho(T_d)} \quad (30)$$

つまり、デバイ温度における値で規格化したグラフは抵抗、抵抗率どちらで読んでもよいことがわかる。

2 つめは複数の試料の温度特性を比較しやすいという点である。デバイ温度により規格化することで、フォノンによるキャリアの散乱の度合いを材料によらず一様にするができる。また、グリュナイゼンの式の比例定数は温度特性の形をみる上ではあまり重要ではない。これも取り除くことがわかる。比例定数を取り除いたため、図 5 というのはグラフを分ける必要がなく、一枚のグラフで表すことも可能であった。そうすると、超伝導相への転移の影響が転移温度 T_c より低い温度だけではなく、 T_c よりも高い温度においても大きな残留抵抗として残るといった振る舞いを見ることができる。

7 結論

半導体である n-Ge の電気伝導には単に電子が電流を担うというだけではなく、バンド電子や局在電子、ドナー電子といったさまざまな特性を持った電子が関わることが分かった。また、金属である Pt と Nb は温度を下げると格子振動によるキャリアの移動の妨害が小さくなっていくため、抵抗率が単調に下がることがわかった。Nb は金属の抵抗率の温度依存性についてのグリュナイゼンの式と比較すると残留抵抗が大きい金属であると思われたが、8 K にすると急激に電気抵抗率が減った。これは超伝導体への相転移が起こったというのが関わっている。

参考文献

- [1] 矢口裕之. 初歩から学ぶ固体物理学. 講談社サイエンティフィク, 2017.
- [2] E. Grüneisen. Die abhängigkeit des elektrischen widerstandes reiner metalle von der temperatur. *Annalen der Physik*, Vol. 408, , 1933.
- [3] Harld Ibach and Hans Lüth. *Solid-State Physics*. Springer, fourth edition, 2009.
- [4] 国立天文台（編）. 理科年表. 丸善出版, 2023.