

1. 電気伝導度の温度依存性

[目的]

本実験では、金属と半導体の電気伝導のメカニズムについて学ぶ。金属や半導体の電気伝導度は試料の温度によって変化するが、その振る舞いがキャリア密度とその散乱の温度変化により理解できることを検証する。また、冷凍機を使った極低温での測定に関する基礎的知識を学ぶ。

[原理]

1. 電気伝導の古典的描像（ドルーデモデル）

金属や半導体における電気伝導は電子の輸送現象であり、電気伝導を理解するためには、固体中の電子の運動を考える必要がある。真空中の電子($-e$)は印加された電界 E によって、加速度されるが、固体中の電子の運動は真空の場合とは異なる。固体中の電子の運動を説明するためには、古典論に基づいたドルーデによるモデルが理解しやすい。

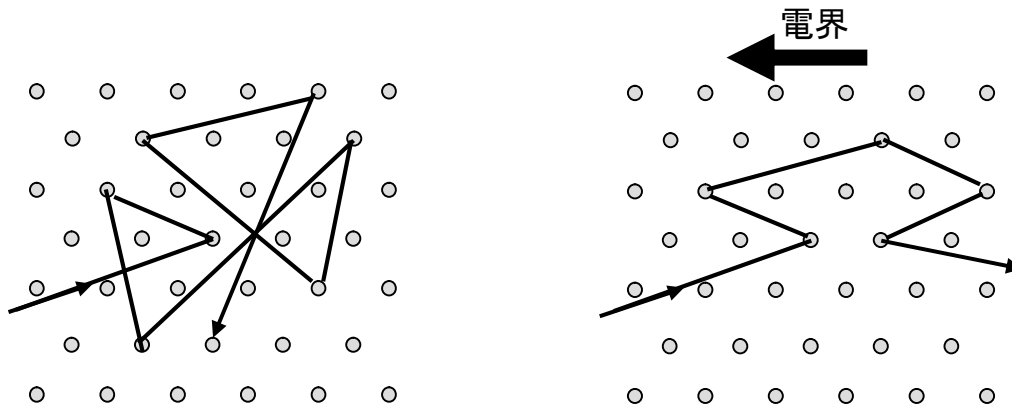


図1 (a)電子は散乱を繰り返しながら平衡状態にある。(b)電界による加速運動と散乱が重畳した運動。

結晶中の電子は、固体中で格子振動(フォノン)、不純物、格子欠陥などと衝突しながら運動(散乱)している。いま、図 1(a)に示すように外場による外力がない場合、電子は系の温度($k_B T$)において熱平衡状態にある。熱平衡状態では電子は完全にランダムな運動を行っており、この電子のランダムな運動の速度分布はフェルミ・ディラック分布に従っているが、一方向に向かった電子の流れであるドリフト運動はゼロである。ところが、図 1(b)に示すように電界 E を結晶に印加すると、電子は以下の運動方程式に従って電場方向にドリフト運動を起こし、ドリフト速度 v_D が現れる。

$$m \frac{dv}{dt} = -eE - \alpha v_D \quad (1)$$

ここで m は固体中での電子の有効質量、 α は電子の散乱頻度因子で、 αv_D は散乱による制動効果を示している。初期条件として、 $t = 0$ で $v = 0$ を与えると、(1)式を満たす解は、

$$v = -\frac{eE\tau}{m} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (2)$$

となる。ここで $m/\alpha = \tau$ とおいた。 τ は時間の次元を持っており、散乱緩和時間と呼ばれ、定常状態へ移行するための時定数である。一般に、 τ は 1 ピコ秒未満の高速緩和過程である。定常状態に達した電子の平均速度 v は、式(3)に $t = \infty$ とすることで

$$v = -\frac{eE\tau}{m} \quad (3)$$

となる。つまり、固体に電界を加えられた定常状態では電子のドリフト速度 v_D は電界 E に比例する。さて、電流密度 J は単位面積当たり・単位時間当たりに運ばれる電荷量と定義されている。電子に対しては

$$J = env_D \quad (4)$$

で表される。ここで n は電荷担体(キャリアという。この場合は電子)の密度である。式(4)を用いれば

$$J = \frac{ne^2\tau}{m} E \quad (5)$$

となり、オームの法則 $J = \sigma E$ より電気伝導度 σ は

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (6)$$

と表される。つまり、電気伝導度の温度変化は、電子(キャリア)密度 n と散乱緩和時間 τ によって理解できる事が分かる。ここで固体の電気伝導を考える上で便利な移動度 μ はと散乱緩和時間の関係を与えておく。移動度は単位電界あたりの速度で定義されるため $v_D = -\mu E$ であり、

$$\mu = \frac{e\tau}{m} \quad (7)$$

となる。移動度は散乱緩和時間が長く、有効質量 m が小さい(身軽である)と移動度 μ は大きくなる。

2. キャリア密度の温度変化

金属の場合、フェルミ準位が伝導帯に存在し、電子は室温においてもフェルミ縮退しておりその密度は温度変化しない。また伝導を担う電子のランダム運動の平均速度はフェルミ速度 v_F であり、温度変化しない。

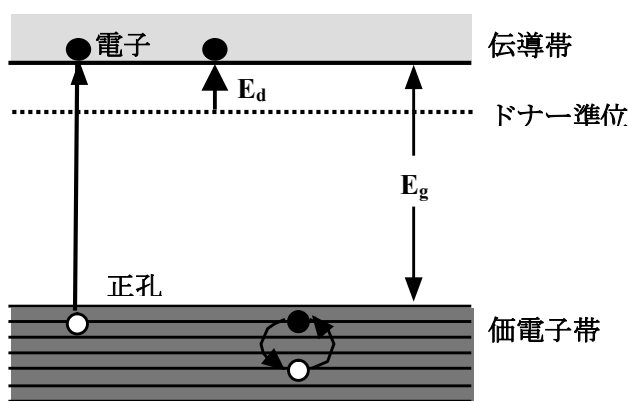


図 2 半導体のエネルギーバンド図。上向きに電子のエネルギーが高くなる。電子は価電子帯やドナー準位からエネルギーの高い伝導帯に活性化して、動くことができるようになる。価電子帯の電子の抜けた穴が正孔。低エネルギー準位にできた正孔は、この準位より高い電子が移動して空の準位を占める。

一方、半導体はフェルミ準位が禁制帯にあるために、絶対零度ではキャリア密度は 0 となる。真性半導体では温度が上がるにつれ、熱により価電子帯から電子が伝導帯に励起され、励起された電子と価電子帯の正孔がキャリアとなる。伝導帯における電子密度(価電子帯の正孔)は可能な状態数に比べ十分に少ないため、キャリア分布はボルツマン分布で近似できるためキャリア密度は

$$n \propto \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (8)$$

という温度依存性を持つ(指数の分母の因子2は正孔と電子が同時に励起されることによる)。半導体の電気伝導度の温度変化はこのキャリア密度の指数関数的な温度依存性によるところが大きい。また、

キャリアの速度もマクスウェル・ボルツマン分布に従い、平均速度は $v_{th} = \sqrt{3kT/m}$ となり、温度依存

する。なお絶縁体は半導体と同様にフェルミ準位が禁制帯にあるが、そのギャップエネルギーが室温に対して大きいためにキャリアがほとんど励起されない。絶縁体はフェルミ準位が禁制帯にあるという点において半導体と変わらない、半導体と絶縁体との違いはエネルギーギャップの室温に対する大小である。(金属の場合はフェルミ面が伝導帯にある点で全く異なる。)

不純物半導体では禁制帯中に不純物準位があるため、キャリア密度の温度変化は真性半導体より複雑になる。 n 型半導体では、図 2 に示すように電子は価電子帯に加えて、ドナー準位からも熱エネルギーによって伝導帯に励起されキャリアとなる。 $(p$ 型半導体では、正孔はアクセプター準位から活性化し価電子帯に発生)。

図3に n 型半導体を例にとって電子密度 n と温度の逆数の関係(アレニウス・プロット)を示す。このグラフに表されている温度領域の不純物半導体のキャリアの温度変化は 3 つの領域に分けられる。3 領域に対応する温度範囲は半導体の種類、不純物元素によって異なる。 E_d は半導体材料とドナー元素によって決まる。

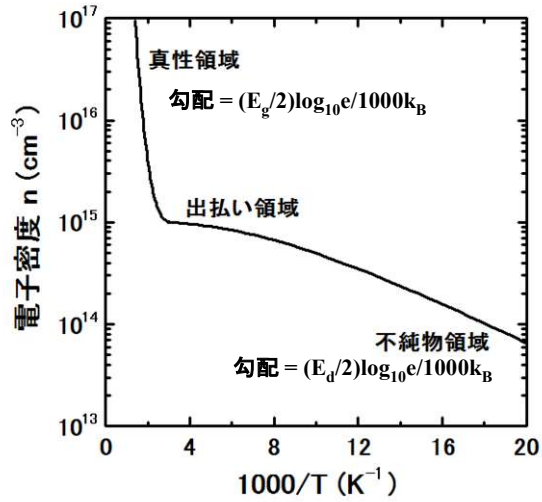


図3 n 型半導体における電子密度の温度依存性 (アレニウスプロット)。対数の底の変換に注意すること。

グラフの左の温度領域は真性領域と呼ばれ、価電子帯から伝導帯へのキャリア励起が優勢で、キャリア密度の温度変化は真性半導体の場合と同様に $n \propto \exp(-E_g / 2kT)$ となる。

グラフの中間の領域は出払い領域と呼ばれる。価電子帯からのキャリア励起が指数関数的に小さくなり、不純物準位からのキャリア励起が優勢になる。出払い領域では不純物準位に起因するキャリアが全て供給しつくされており、キャリア密度はほとんど変化しない。

低温領域 (グラフ右側) は不純物領域と呼ばれる。この領域では不純物準位から伝導帯へ励起されたキャリアがキャリア密度を決めており、温度変化は $n \propto \exp(-E_d / 2kT)$ となる。

3. 散乱の温度変化

キャリアは格子振動 (フォノン)、不純物、結晶欠陥等の散乱中心によって散乱される。この散乱の温度変化を理解するために平均自由行程 l を

$$l = v \cdot \tau \quad (9)$$

と定義する。ここで v はキャリアの平均速度、 τ はキャリアが1度散乱されてから次に散乱されるまでの平均衝突時間である。散乱によって散乱前の履歴が消えると仮定すれば、散乱緩和時間とこの平均衝突時間は同程度である。平均自由行程 l は散乱中心間の平均距離と解釈でき、散乱断面積 S は l と反比例の関係にある。

主な散乱の原因の一つに格子振動 (フォノン) による散乱がある。熱によって励起されるフォノンによる散乱の程度は温度変化する。温度がデ바이温度 ($\sim \theta_D$) より高ければ、アインシュタインの格子振動モデルからフォノン振幅の二乗が温度に比例すると考えられる。フォノン振幅の二乗が散乱断面積 S とすれば、平均自由行程は温度に対して $1/T$ の依存性を持つ。よってフォノン散乱による散乱緩和時間 (移動度) の温度変化は

$$\tau_{ph} \propto \frac{1}{\rho} \propto \mu \propto \begin{cases} \frac{l}{v_f} \propto T^{-1} & \text{金属} \\ \frac{l}{v_T} \propto T^{-3/2} & \text{半導体} \end{cases} \quad (10)$$

となる。フォノン散乱における半導体と金属の温度依存性の違いはキャリアの平均速度の温度依存性の違いである。デバイ温度よりも低い温度では散乱緩和時間の温度変化は(10)から異なってくる。

不純物に起因する散乱の影響は不純物の性質に強く依存する。電氣的に中性の不純物が散乱中心の場合、平均自由行程は温度にもキャリア速度にも依存せず、一定の値となる。これは金属の低温における残留抵抗の原因となる。電氣的に中性でないイオン化不純物の場合、散乱はラザフォード型となり、その散乱断面積 S はキャリアの運動エネルギー $E_{\text{kin}} (=mv^2/2)$ に依存し、近似的に $S \propto 1/E_{\text{kin}}^2$ である。つまり平均自由行程 l は E_{kin}^2 に比例する。ドナーやアクセプターなどイオン化不純物が多数ドーピングされている不純物半導体では運動エネルギーが小さくなる低温でこの散乱の効果が支配的になり、その温度依存性はキャリアの平均速度を v_{Th} として計算すれば $T^{3/2}$ である。また磁性不純物による散乱の電気伝導に対する影響は近藤効果として知られている。

散乱中心(フォノン、不純物、欠陥等)がそれぞれ独立に作用すると仮定すれば、散乱緩和時間(τ_{tol})の逆数に

$$\frac{1}{\tau_{\text{tol}}} = \frac{1}{\tau_{\text{ph}}} + \frac{1}{\tau_{\text{i}}} \cdots \quad (11)$$

の関係がある。ここで τ_{ph} 、 τ_{i} はそれぞれフォノンによる緩和時間、不純物による緩和時間を示す。このためキャリア密度の変化のない金属の場合、抵抗率が散乱の原因ごとの和になり、

$$\rho_{\text{tol}} = \rho_{\text{ph}} + \rho_{\text{i}} \cdots \quad (12)$$

と表される。ここで ρ_{ph} 、 ρ_{i} はそれぞれフォノンおよび不純物による抵抗率成分を示す。これをマティセンの法則(Matthiessen's rule)と呼ぶ。

3. 電気伝導の温度変化

これまで述べてきたキャリア密度と散乱の温度依存性から、金属と不純物半導体の電気伝導度の温度変化について考える。

まず、金属では、電気伝導に寄与する電子密度 n は温度によって変化しない。金属の電気伝導度(抵抗)の温度依存性は散乱の温度変化によって決まる。純金属では室温では格子振動(フォノン)による散乱が主要である。格子振動による散乱によって決まる金属の抵抗率 $\rho (= 1/\sigma)$ はグリュナイゼンの式

$$\rho(T) = 4.225 \rho_{\theta_D} \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx \quad (13)$$

でよく表される。ここで ρ_{θ_D} はデバイ温度における抵抗率である。この式から高温領域($T \geq \theta_D$)では T に比例し、にデバイ温度 θ_D よりも十分に低い温度($T \ll \theta_D$)では T^5 に比例することが分かる。

しかし、ほとんどの金属では低温で抵抗が一定の値になりゼロには成らない。低温でも残る抵抗は残留抵抗と呼ばれ、不純物や格子欠陥などによる散乱が原因である。室温の抵抗を低温での残留抵抗で割った値は残留抵抗比 (Residual Resistivity Ratio : RRR) と呼ばれており、不純物や格子欠陥の少ない金属ほど大きな値になり、金属の品質の目安となる。

金属の一部は超伝導臨界温度 T_c で常伝導状態から超伝導状態へ相転移する。超伝導状態では伝導電子が対(クーパー対)を組む事によって(BCS 状態)、すべての電子が一体の波動関数で記述できる。超伝導状態の金属は常伝導状態の金属とは全く性質が異なる。超伝導状態における超伝導電流は、これまで述べたキャリアのドリフトによる電気伝導メカニズムとは本質的に異なっており、これまでの理論では説明できない。

次に、不純物半導体の n 型半導体の電気伝導度 σ の温度依存性だが、不純物領域と真性領域ではキャリア密度の温度変化が電気伝導率の温度変化に対して支配的である。この二つの領域では、

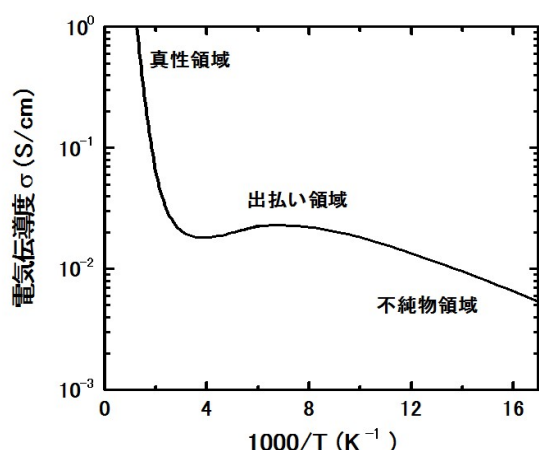


図5 n 型半導体における伝導率の温度依存性(アレニウスプロット)。

温度の上昇に伴い伝導度 σ は増大し、金属の電気伝導率の温度変化の逆である。

出払い領域ではキャリア密度が変化しないため散乱の温度依存性が伝導度 σ の温度依存性を支配し、出払い領域では伝導度 σ が金属のように温度の上昇とともに減少する。

また、不純物領域においてさらに低温にすると不純物準位からのキャリア励起もほとんど無くなってくるため、さらに小さなエネルギーに関連した励起や伝導メカニズムが現れる可能性がある。ゲルマニウムの低い温度の振る舞いについては文献を参考にせよ。

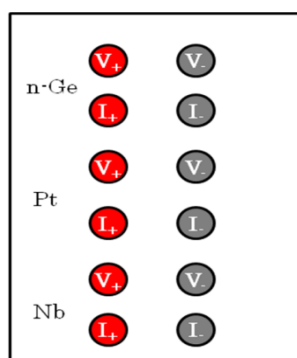
これまで述べたように金属や半導体の電気伝導率は温度変化するため、回路等の抵抗素子として使用する場合には注意が必要である。しかし、逆に抵抗値の温度変化を利用して温度計として使われることもある。

[装置／器具]

- ・ 二段式 GM(Gifford MacMahone)冷凍機 (住友重工製 RDK-101D)
- ・ 圧力計 (ピラニゲージ、WAKAIDA SCI. INSTRUMENTS 製)
- ・ 温度コントローラー (Lake Shore 製)
- ・ DC 電源、デジタルマルチメーター
- ・ 各試料に対して電圧計 (デジタルマルチメーター)
- ・ 標準抵抗ボックス
- ・ Labview インストール済みコンピュータ
- ・ U S B ケーブル

[測定試料]

測定試料は3種類用意されている。既に試料は冷凍機の試料室内に固定され、それぞれ試料に直接4本のマンガン線による配線が施されている。配線抵抗はそれぞれ約 $100\ \Omega$ である。配線は室温部でターミナル端子を介して測定機器を接続する。



1. n 型ゲルマニウム (n -Ge) : 市販品 ホール測定と同スペック
2. Pt : 市販品(Pt1000)
3. Nb : 蒸着薄膜

図4 ターミナル端子

[実験方法]

実験上の注意(必ず読むこと)

- ◆ 冷凍機容器の真空は決して破らないこと。アングルバルブとリークバルブを同時に開けてはならない。ポンプや冷凍機の破損につながる恐れがある。
- ◆ 冷凍機上部およびコンプレッサーに接続されている金属製ホースを引っばったり、踏んだりしないこと。接続部に力がかかると、冷媒ガスが漏れる。
- ◆ 冷却過程で冷凍機の容器内が結露する場合は真空度が悪い、ポンプ不足やリークが疑われる。すぐに指導者に指示を仰ぐこと。最低温度に到達するのに約 3 時間かかる。

図5に冷凍機の概要を示す。外界との断熱のため試料室は真空に保つ必要がある。そのために、試料室は、アングルバルブ、フレキシブルチューブを介して回転ポンプに接続されている。試料室内部は金コートされた低温ステージがあり、各試料が固定されている。低温ステージには温度計とヒータが取り付けられており、低温ステージの温度のモニターと制御を行うために温度調節器に繋がっている。各試料にはそれぞれ4本のマンガン線が配線されている。マンガン線は室温から低温をつなぐ電気配線によく用いられる。マンガンは合金である為、抵抗率も比較的高く温度変化も少ない。これはウィーデマン・フランツ則により熱伝導も小さいことを意味している。室温と低温をつなぐ配線に熱伝導が高い材料を使うと直接試料に熱が流入し正確な測定が出来なくなるだけでなく、冷凍機の冷凍能力にも影響を与える。

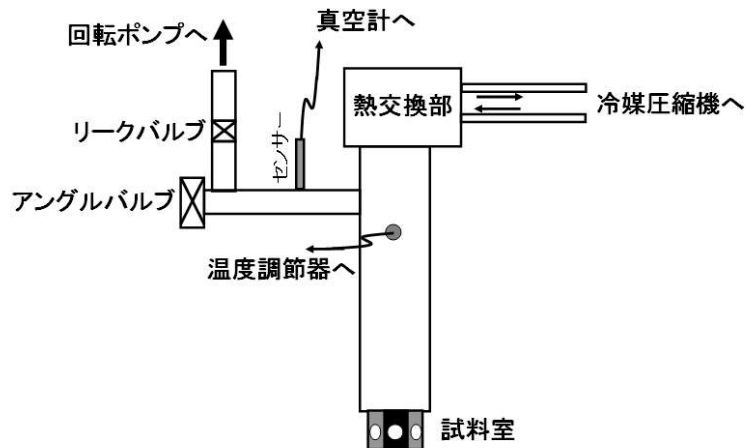


図5 冷凍機の構成の様子

以下に実験手順を記す。

{1 週目}

n-Ge 試料について電気抵抗の温度変化を 4 端子測定と 2 端子測定を同時に行う。4 端子測定では試料の抵抗による電圧降下のみが計測できるのに対して、2 端子計測では試料抵抗のほか配線抵抗と配線と試料の間の接触抵抗による電圧降下も同時に計測される。4 端子計測の結果より n-Ge の電気伝導率の温度変化を求める。

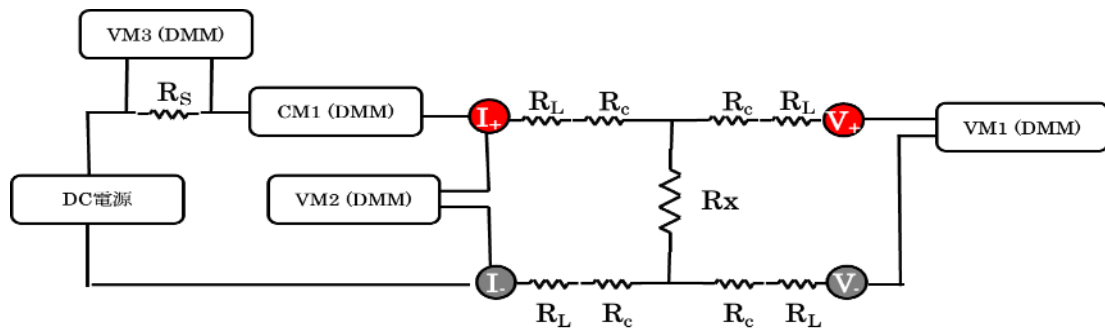


図6 n-Ge 計測のための配線図。ここで R_c は試料と配線の接触抵抗。 R_L は配線抵抗で $100\ \Omega$ 程度。 R_x は試料抵抗。 R_s は標準抵抗 ($1k\ \Omega$)。 VM1 は 4 端子計測のための電圧計用のデジタルマルチメーター。 VM2 は 2 端子計測のための電圧計用のデジタルマルチメーター。 VM3 は標準抵抗から電流値を求めるための電圧計。 CM1 は電流計。

- 1) 温度、電圧、電流値は、コンピュータ上の Labview プログラムを使い、データを自動的に取り込む。温度は温度コントローラーの背面パネルの Analog Output 端子の電圧を DMM で読み取るとコンピュータに取り込むことが可能である (例えば $2.730V$ の出力のときには温度は $273.0K$)。

Labview プログラム(DMM.vi)ではフロントパネルから DMM の USB のアドレスと、読み取り種別 (電圧 or 電流)、保存ファイル名を指定することで計測値のコンピュータ取り込みが出来る。また、ブロックダイアグラムを改造し、抵抗や伝導度を表示させるとよい。

図 6 の回路図を参照し、複数台用意したデジタルマルチメーターを USB ケーブルで接続せよ。

2) 断熱のために試料室の真空引きを行う。(この作業は実施済)

まずアングルバルブとリークバルブがしっかりと閉まっていることを確認する。真空計の電源を入れ、レンジ 1 に設定する。回転ポンプを始動し、アングルバルブをゆっくり開く。排気時間と到達真空度の関係を記録する。適宜、真空計のレンジを変更する。

3) 温度コントローラーにて、現在の温度に固定 (ホールド状態) する。DC 電源、電流計、電圧計を接続し、電流-電圧特性の測定を行い、測定電圧を決定する。

オームの法則が成り立っていれば電流と電圧の関係は直線になり、抵抗は一定でどの電圧で抵抗を計測してもよいように思える。しかし、計測によって試料でジュール発熱が起こり、試料自身が発熱する。このように測定電力が大きいと試料の実際の温度と温度計に表示される温度に差が出てしまう。このため計測電力は出来るだけ小さくしたい。しかし計測電力が小さいと、ノイズによって正確な測定が出来なくなる。本実験において測定電圧は抵抗の値を 3 桁の精度で決定できるぎりぎりの値にすること。

4) 3) にて流す電流値を決定したら、温度計コントローラーを稼働させ、Labview プログラムとデジタルマルチメーターとの連携が取れていることを確認し、測定終了まで待つ。

5) 測定が終了したら、コンプレッサーの電源を切る。すべてのバルブが閉まっていることを確認し、回転ポンプの電源を切る。ポンプを止めた後にリークバルブを開け、ポンプへ大気導入し、再度リークバルブを閉じる計器の電源を切る。冷凍機の温度が低い状態で放置しておいて構わない。

6) 5)の作業が終了したら、Labview の測定パソコンから、温度、電流値、電圧の数値データを USB にて取り出し、Excel 等のソフトにて、試料形状から伝導率 σ (S/cm)を算出する。

2 週目の測定と並行して、n-Ge の電気伝導度のアレニウスプロットを作成する。横軸を温度 T の逆数、縦軸を伝導率 σ (S/cm)の対数軸とする。

{2 週目}

Pt と Nb の電気抵抗の温度変化をそれぞれ 4 端子測定により測定する。

以下、図 7 の回路に基づき、複数台用意したデジタルマルチメータを USB ケーブルで接続せよ。

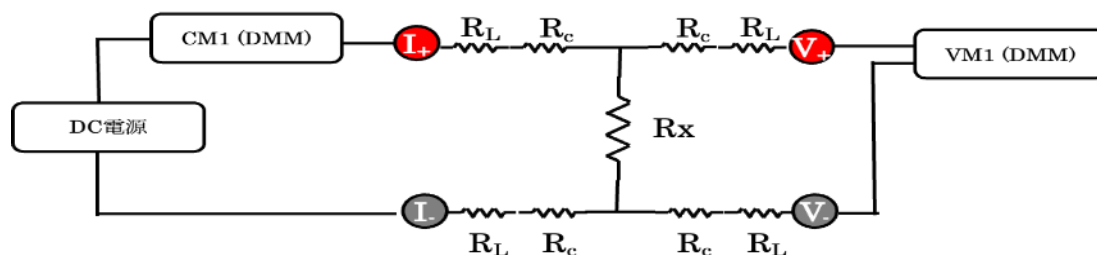


図 7 Pt,Nb 計測のための配線図。ここで R_c は試料と配線の接触抵抗。 R_L はマンガン線による配線抵抗は 80Ω 程度でほとんど温度変化しない。 R_x は試料抵抗。VM1 は 4 端子計測のための電圧計用のデジタルマルチメーター。CM1 は電流計。

- 1) 温度コントローラーにて、現在の温度に固定（ホールド状態）する。DC 電源、電流計、電圧計を接続し、電流-電圧特性の測定を行い、測定電圧を決定する。
- 2) 1) にて流す電流値を決定したら、温度計コントローラーを稼働させ、Labview プログラムとデジタルマルチメーターとの連携が取れていることを確認し、測定終了まで待つ。
- 3) 測定の待ち時間で、1 週目で測定した n-Ge のアレニウスプロットのグラフを作成し、不純物準位の深さを算出せよ（課題 3）。
- 4) 測定が終了したら、コンプレッサーの電源を切る。
- 5) 4)の作業が終了したら、Labview の測定パソコンから、温度、電流値、電圧の数値データを USB にて取り出し、抵抗の温度依存性のグラフを作成する。

[結果のまとめ方]

- 1) n-Ge の 2 端子測定と 4 端子測定について、電気抵抗値 R の温度依存性のグラフを作成せよ。
- 2) n-Ge の 4 端子測定データを基に、試料の断面積や長さを考慮して、電気伝導度のアレニウスプロット ($\log \sigma$ vs $1000/T$) のグラフを作成せよ。
- 3) Pt、Nb の抵抗値の温度依存性のグラフを作成せよ。この際、残留抵抗（極低温域で温度に依存しない抵抗値）の値を差し引き、デバイ温度での抵抗値で割り算した値を縦軸、温度を

デバイ温度で割った値を横軸にする。また、グリュナイゼンの式で得た数値データのグラフを重ね合わせよ。

[課題]

- 1) n-Ge の 2 端子測定と 4 端子測定で、導線の配線抵抗や導線と Rx の接触抵抗以上の大きな差が生じる。その要因を、半導体と金属の間に生じるショットキー障壁による接触抵抗を踏まえ、考察せよ。
- 2) n-Ge の電気伝導度のアレニウスプロットから、出払い領域、不純物領域（複数観測される）を示し、各領域の温度範囲をまとめよ。（ホール効果の実験のデータがあれば、合わせてグラフを作成するとよい。）
- 3) n-Ge の不純物領域の傾きから、熱活性のためのエネルギー（伝導帯下端とドナー準位のエネルギー差： E_d ）を算出せよ。{不純物領域で伝導度の傾きが変わる領域が 2 つ存在するため、 E_d を別々に求めること}
- 4) n-Ge の不純物領域において、温度により伝導度の傾きの異なる領域が存在する。その理由を、不純物散乱・結晶欠陥等を踏まえ、考察せよ。
- 5) Pt、Nb の抵抗値の温度依存性について、グリュナイゼンの曲線との一致・不一致から、格子振動によるフォノン散乱等を考慮して考察せよ。

[参考文献]

- ◎ 一般的な著書（主に半導体）
 - ・松波弘之著、半導体工学（昭晃堂）
 - ・入江泰三、遠藤三郎著、半導体基礎工学(I)（工学図書株式会社）
 - ・Peter Grosse 著 金原粲 監訳/水橋衛 訳 電子物性の基礎（オーム社）
- ◎ 一般的な著書（超伝導）
 - ・M.ティンカム著、青木 亮三 門脇 和男共訳 超伝導入門（上・下）吉岡書店
- ◎ ゲルマニウムの伝導度の低温での温度依存性について（学術英語論文）
 - 1 C.S. Hung & J.R. Gliessman, *Physical Review* **79**, 726-727 (1950).
 - 2 H. Fritzsche, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **6**, 69 (1958)