

低い温度での銀蒸着膜の熱電能

山 口 稔

岡山理科大学応用物理学科

(昭和54年9月21日受理)

1. はじめに

金属の熱電能は、伝導電子の輸送現象によって説明されており、一価金属の熱電能は負であり、その温度変化は温度に比例すると推定されていた^{1,2)}。しかし、多くの研究者の測定結果によると、その値はかならずしも負ではなく、その温度変化も複雑であった。とくに、貴金属の熱電能は正で、その温度変化は、高温では比較的良好に温度に比例するが、低温(30~50 K)で極値をもつことが示されている^{3,4)}。

一方、金属薄膜の熱電能とバルクの金属のそれとの差は、伝導電子の構造と関係しており⁵⁾、熱電能の測定値から、その関係を表わす指数が求められている。Angus等⁶⁾は銀蒸着膜を使って、伝導電子の平均自由行程のエネルギー依存性を表わす指数 U 及びフェルミ面の面積のエネルギー依存性を表わす指数 V として、室温で、それぞれ、2.7 及び -3.1 を得ている。Yu等⁷⁾は、銀蒸着膜を使って、 $U=1.29$ 及び $V=-2.45$ を得ており、Moreland等⁸⁾は、銀箔を使って、 $U=0.86$ 及び $V=-1.91$ を得ている(それぞれ室温で)。ところで、自由電子模型では、 $U=2$ 、 $V=1$ である。Angus等、Yu等及びMoreland等の得た U 及び V の値は、自由電子模型のものと異なり、また、相互に一致していない。

低い温度での金属薄膜の熱電能については、Sugawara等⁹⁾の銅蒸着膜を使っての研究、及び、Moreland等⁸⁾の金箔、銀箔、銅箔を使っての研究があるが、銀蒸着膜の熱電能はまだ検討されていない。また、低い温度での U 及び V の値も検討されていない。

この報告では、室温から10Kの範囲で、銀蒸着膜の熱電能と銀線の熱電能の差及び銀蒸着膜の抵抗の温度係数を測定し、検討した。

2. 実験方法

(1) 蒸着膜の作製

真空蒸着法(抵抗加熱)により、ガラス基板の上に蒸着膜を作った。蒸着のときの条件を表-1に示す。

基板は、希硫酸、苛性ソーダ水、水を順次使って洗滌した。その後、基板を乾燥したガーゼで水分を十分に拭きとって蒸着装置にセットした。蒸着装置の真空槽の中で、ニクロム線ヒーターを使って、基板を100℃に熱した後、冷却し、40~50℃になってから蒸着した。蒸着後、蒸着膜を真空焼鈍炉(10⁻⁶Torr)に入れ、200℃に上げてから徐冷(5時間)した(150~300℃で調べた結果、200℃で処理した場合が、安定で再現性よく測定できた)。

表-1

基板	slide glass (40×15×0.9 mm ³), (Clay Adams社製)
蒸発材料	銀粉 (99.95%, 350 mesh), (石津製)
蒸発中の真空度	2×10 ⁻⁶ Torr
蒸発中の基板温度	40~50 °C
蒸着時間	60~120 sec
蒸着速度	5~10 Å/sec

蒸着膜の温度が室温に下ってから、蒸着膜を真空焼鈍炉から取り出し、熱電能測定装置にセットして、熱電能及び抵抗を測定した。

(2) 熱電能の測定

銀蒸着膜の2点間の温度差を ΔT とし、この2点に接続した2本の銀線に温度が等しい所で現われる電位差を ΔV として

$$\Delta S = -\frac{\Delta V}{\Delta T}$$

を求めた。この ΔS は銀蒸着膜の熱電能と銀線の熱電能の差を表わしている^{4, 10)}。次の関係により⁴⁾、銀蒸着膜の熱電能 S を求めた。

$$S = \Delta S + S_m$$

S_m は銀線の熱電能である。図-1 に蒸着膜の熱電能測定装置の概略を示す。図-1 の 1~4 は熱電能及び抵抗を測定するための銀線で、低融点半田 (成分比が S_n 21, P_b 18, B_i 51,

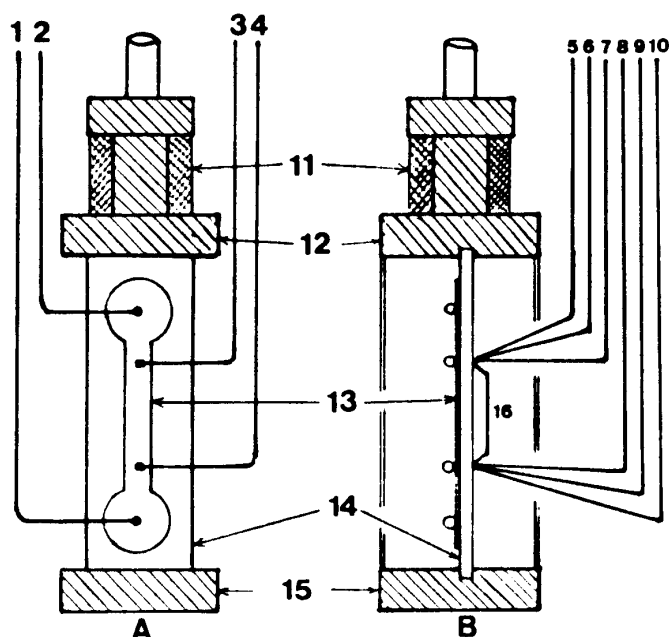


図-1 銀蒸着膜の熱電能測定装置

A……正面図; B……側面図; 1, 2, 3, 4……銀線; 5, 7, 8, 9……クロメル線; 6, 10, 16……金・コバルト線; 11……ヒーター; 12, 15……銅ブロック; 13……銀蒸着膜; 14……ガラス基板

I_n 20) を使って、銀蒸着膜に半田付けした。それぞれの温度で熱電能と抵抗を交互に測定した。3 と 4 の間に現われる電位差を $4V$ とした。温度測定には、氷点、液体窒素の沸点、液体ヘリウムの沸点で校正したクロメル-金・コバルト熱電対（徳力製）を使用し、基板の裏に接着剤（アラルダイト）で取りつけた。ヒーターは蒸着膜に温度差を与えるためのもので、マンガン線を使った。図-1に示す装置をガラス製クライオスタットの中につるし、室温及び低温での熱電能と抵抗を測定した。

この実験で、銀線は直径 0.20ϕ 、純度 99.95% のものを焼鈍（ 200°C 、徐冷 5 時間）して使った。

(3) 抵抗の温度係数

銀蒸着膜に電流を流して、途中の端子（図-1の 3 と 4）に現われる電圧を測定する。その電圧の値を電流の値で除したものを、その区間の抵抗値とした。そして、抵抗値の温度変化から、次の関係により、抵抗の温度係数 α を求めた。

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT}$$

R抵抗値

T絶対温度

3. 測定結果

銀蒸着膜の熱電能と銀線の熱電能の差 $4S$ の温度変化を図-2に示す。 $4S$ は高温では正であるが、低温では負になった。銀箔を使った、Moreland 等⁸⁾の報告によると $4S$ は、4.2 K から 300 K の範囲で正であり、20~30 K に最大値をもっている。また、銅蒸着膜を使った、Sugawara 等⁹⁾によると、銅についての $4S$ は、80 K より高い温度では正であるが、80 K より低い温度では負になり、30~40 K に最小値をもっている。この実験で得た $4S$ の温度変化の様子は、Sugawara 等の銅のものとよく類似している。Sugawara 等によるものを比較のため、図-1に破線で記入した。

図-2の 3 ケの試料については、 $4S$ の符号が反転する温度の試料相互間の違いははっきりとしない。試料の温度変化のサイクルをくり返した（2~4 回）ための $4S$ の変化はほとんど認められなかった。25 K 以下の $4S$ は大きなばらつきを示した。

前述の関係式によって求めた銀蒸着膜の熱電能と銀線の熱電能を図-3に示す（測定値から得られる平均的な曲線を示した）。低温での S の極値は膜厚が厚くなるほど大きくなり、しかも極大を示す温度が低くなっている。

膜厚の逆数と $4S$ の関係を図-4に示す。図-2に示した試料と他の 1 ケの試料について示した。理論⁵⁾によると $4S$ は膜厚の逆数に比例して変化することが推定されている。図-4で最小二乗法によって直線を求めると、 $0.09 \mu\text{V}/\text{K}$ の残留値を得た。

膜厚の逆数と銀線の抵抗の温度係数に対する銀蒸着膜のその比の関係を図-5に示す。それぞれ、前述の関係式によって計算した。図-5には、図-4の試料と他の 2 ケの試料につ

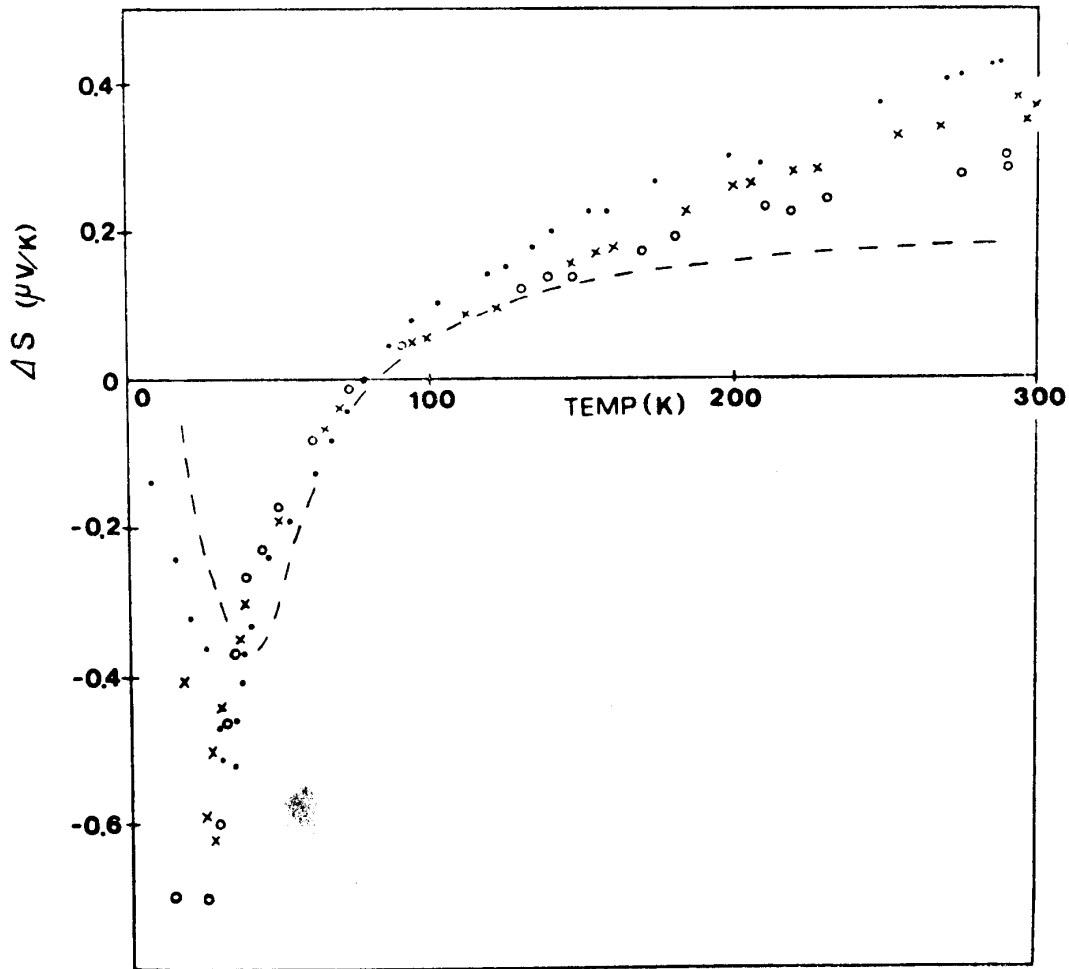


図-2 銀蒸着膜の熱電能と銀線の熱電能の差 ΔS の温度変化

● : 700 Å (#81)

× : 900 Å (#77)

○ : 1200 Å (#75)

破線 : Sngawara 等⁹⁾ の銅蒸着膜の熱電能と銅線の熱電能の差 (1065 Å, 焼鈍 [300°C, 4 h])

いて示した。

金属 (バルク) の熱電能 S_0 及び, 金属薄膜の熱電能とバルクのそれとの差 ΔS_f は次のように表される。

$$S_0 = -\frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_F} \cdot (U+V) \quad (2, 12) \quad (1)$$

$$\Delta S_f = \frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_F} \cdot \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_0}\right) \cdot U \quad (9, 11) \quad (2)$$

但し,

$$U = \left(\frac{d \ln \lambda}{d \ln E} \right)_{E=E_F}$$

$$V = \left(\frac{d \ln A}{d \ln E} \right)_{E=E_F}$$

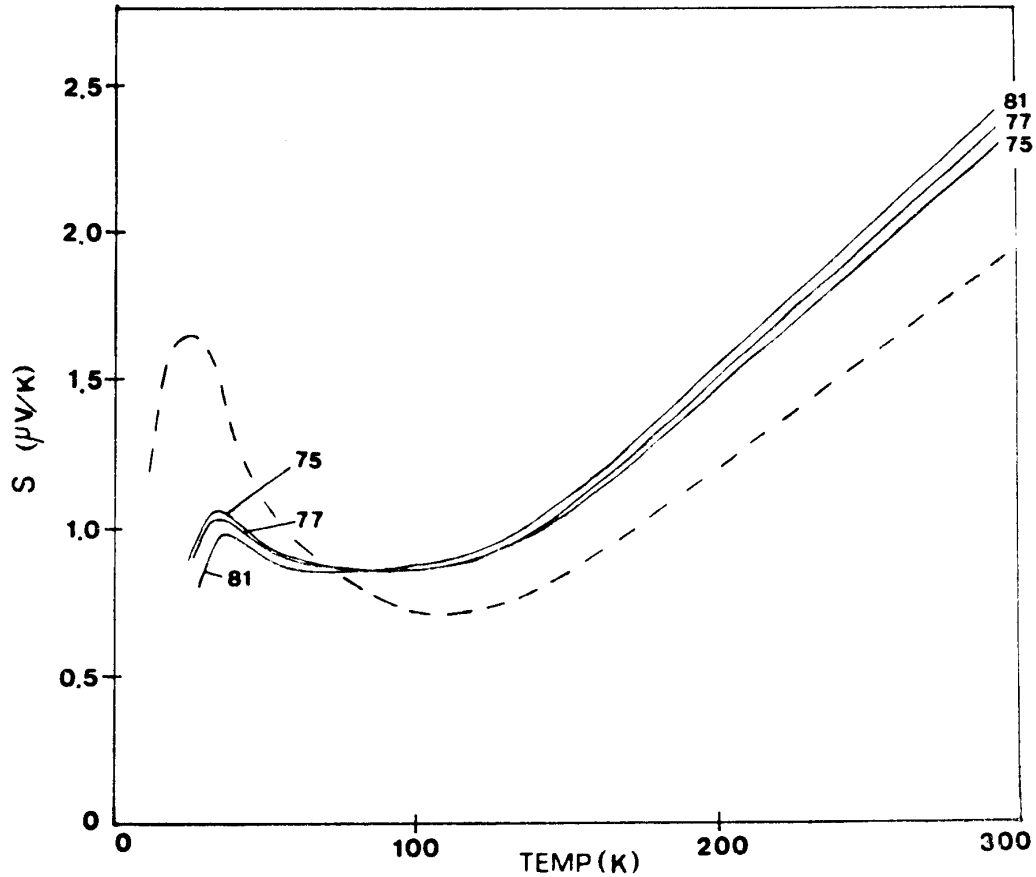


図-3 銀蒸着膜及び銀線の熱電能の温度変化

81……700 Å (#81)

77……900 Å (#77)

75……1200 Å (#75)

破線……銀線と鉛線とで接合を作って測定した銀線の熱電能

ここに、

E ……伝導電子のエネルギー

E_F ……フェルミ・エネルギー

α ……薄膜の抵抗の温度係数

α_0 ……バルクの金属の抵抗の温度係数

λ ……バルクの金属の中の伝導電子の平均自由行程

A ……定エネルギー面の面積

であり、

$$\frac{\pi^2 k^2}{3e} = 2.45 \times 10^{-8} \text{ eV} \cdot \text{V/K} \quad (10)$$

$$E_F = 5.51 \text{ eV (273 K の時の値)} \quad (13)$$

を使い、銀線をバルクとして、測定値を(2)に入れて計算すると、237 K のとき、 U の値が表-2の左列のようになった。そして(1)を使って V の値を求めると、表-2の右列のようになった。また、銀線の熱電能が比較的良好に温度に比例する温度範囲で、 U 及び V の値 (E_F

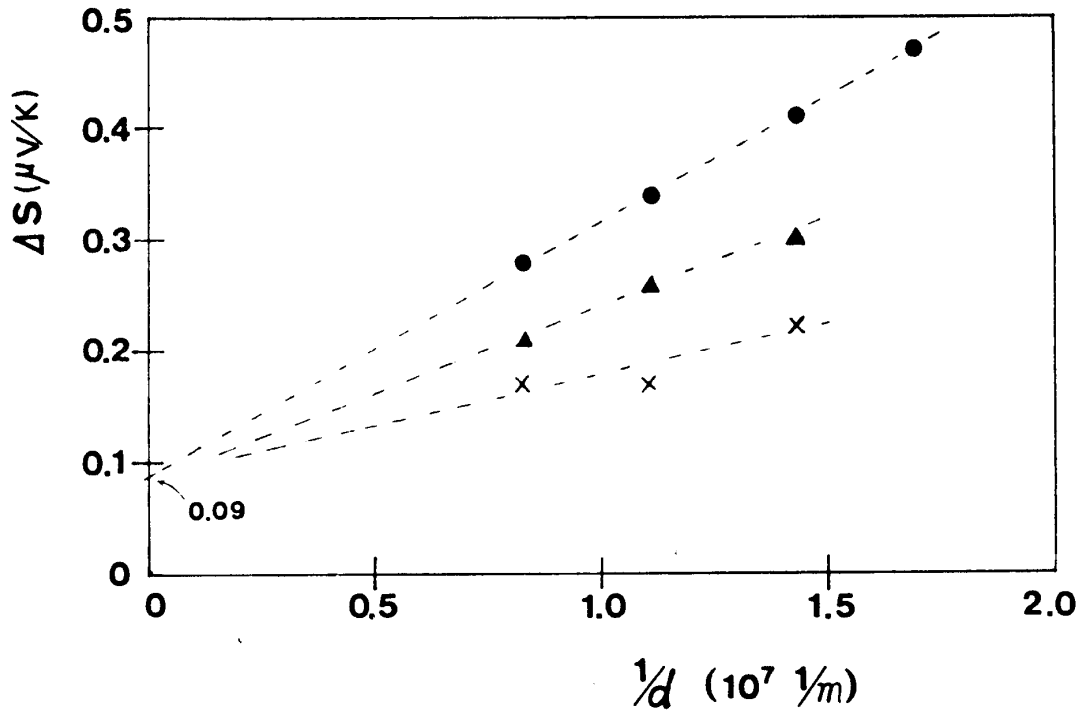


図-4 膜厚の逆数と ΔS の関係

● : 273K のとき ▲ : 200K のとき × : 150K のとき
破線は最小二乗法によって求めた直線

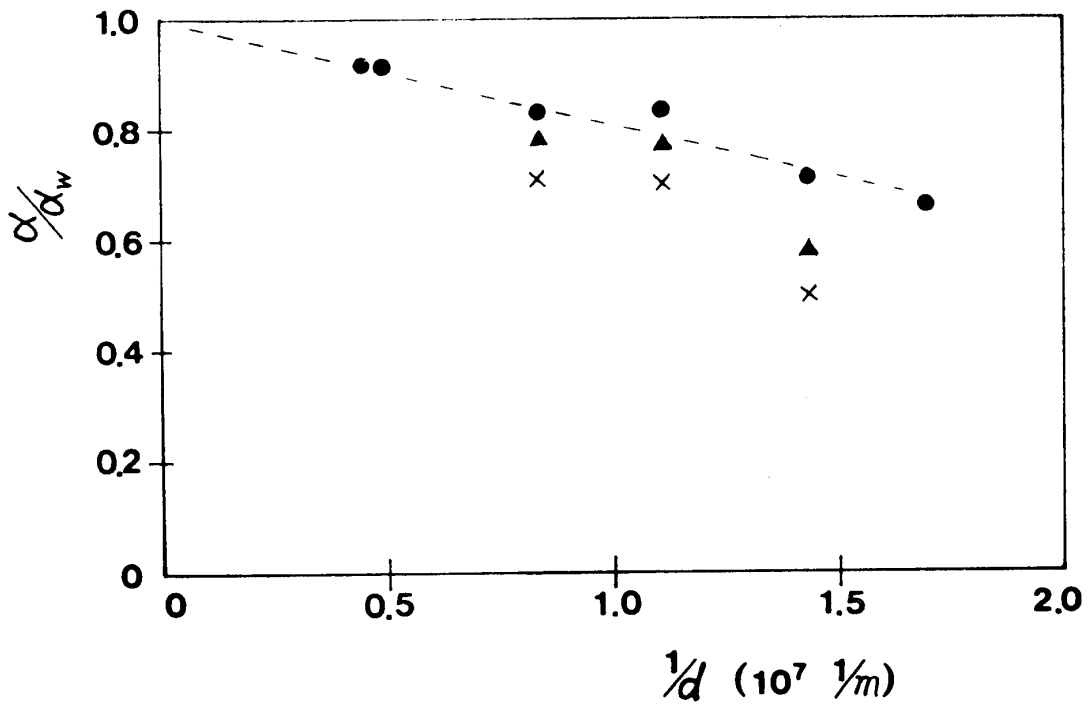


図-5 膜厚の逆数と抵抗の温度係数の関係

α銀蒸着膜の抵抗の温度係数

α_w銀線の抵抗の温度係数

● : 273K のとき ▲ : 200K のとき × : 150K のとき

破線は、273K のときのものについて、最小二乗法によって求めた直線

表-2

試料番号 (膜厚)	U	V
63 (590 Å)	1.2	-2.7
81 (700 Å)	1.1	-2.6
77 (900 Å)	2.1	-3.6
75 (1200 Å)	1.5	-3.0

(273 K のとき)

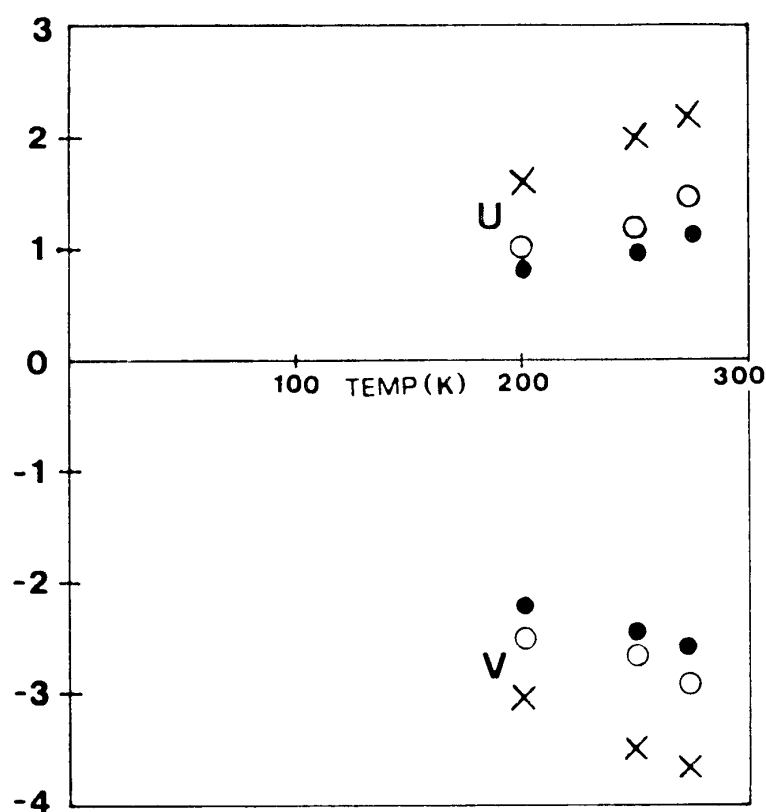


図-6 薄膜の熱電能とバルクの熱電能の差から求めた U (平均自由行程のエネルギー依存性) 及び V (フェルミ面の面積のエネルギー依存性) の温度変化

- : 700 Å (#81)
- × : 900 Å (#77)
- : 1200 Å (#75)

は 273 K のときの値を使った) は温度が低くなるに従い、小さくなっている。図-6 に U 及び V の温度変化を示す。

4. まとめ

銀蒸着膜の熱電能と銀線の熱電能の差 ΔS は、80 K より高い温度では正であるが、80 K より低い温度では負になり、30 K で最小 ($-0.5 \sim -0.7 \mu V/K$) になった。この実験では、

80 K より低い温度での、 $4S$ の膜厚依存を十分に追究することはできなかったが、今後、それを調べていきたい。25 K より低い温度では、不純物や格子欠陥の影響が大きく¹⁴⁾、薄膜の熱電能とバルクのそれとの差を蒸着膜で調べるのは難しい。また、室温近くでの、銀蒸着膜の熱電能と銀線の熱電能の差は、膜厚の逆数に対して一次関数で近似され、残留値 $0.09 \mu V/K$ を得た。

伝導電子の平均自由行程のエネルギー依存性を表わす指数 U の値は、273 K のとき、1.1~2.1 になった。この値は、Angus 等及び Yu 等の得ている結果とはほぼ一致している。また、フェルミ面の面積のエネルギー依存性を表わす指数 V の値は、273 K のとき、-2.6~-3.6 になり、この値についても、Angus 等及び Yu 等の結果と一致した。

U 及び V の値は、温度が低くなるに従い小さくなっている。この温度変化は、自由電子模型では説明されないので、今後、その原因について追究していきたい。

参考文献

- 1) N. F. Mott and H. Jones, *The Theory of The Properties of Metals and Alloys*, Dover (1936) 305.
- 2) J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Oxford (1960) 396.
- 3) A. V. Gold, D. K. C. MacDonald, W. B. Pearson and I. M. Templeton, *Phil. Mag.*, **5** (1960) 765.
- 4) R. D. Barnard, *Thermoelectricity in Metals and Alloys*, Taylor and Francis (1972).
- 5) E. H. Sondheimer, *Adv. Phys.*, **1** (1952) 1.
- 6) P. K. Angus and I. D. Dalglish, *Phys. Letters*, **31 A** (1970) 280.
- 7) H. Y. Yu and W. F. Leonard, *J. Appl. Phys.*, **44** (1973) 5324.
- 8) R. F. Moreland and R. R. Bourassa, *Phys. Rev.*, **B 12** (1975) 3991.
- 9) H. Sugawara, T. Nagano, K. Uozumi and A. Kinbara, *Thin Solid Films*, **14** (1972) 349.
- 10) 佐藤隆夫, 他著, “電氣的測定”, 朝倉書店 (1966) 24.
- 11) W. F. Leonard and S. F. Lin, *J. Appl. Phys.*, **41** (1970) 1868.
- 12) K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw Hill (1969) 420.
- 13) C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Willey (1956) 234.
- 14) F. J. Blatt and P. Schroeder, *Thermoelectricity in Metallic Conductor*, Plenum (1978).

Thermoelectric Power of Silver Films at Low Temperatures

Minoru YAMAGUCHI

*Department of Applied Physics, Okayama University of Science,
Ridai-cho, Okayama 700, Japan*

(Received September 21, 1979)

The differences of the thermoelectric power and the temperature coefficients of resistance of the vacuum evaporated silver films and the silver wire were measured as a function of temperature from 10 K to 300 K. It was found that the differences of the thermoelectric power were positive above 80 K but negative below it, and show minimum around 30 K. It was estimated that the energy dependence of the mean free path of the conduction electrons and the area of the Fermi-surface were $1.1 \sim 2.1$ and $-2.6 \sim -3.6$ at 273 K respectively.