金 蒸 着 膜 の 熱 電 能

山口 稔*・中村 改樹*

(昭和55年11月4日 受理)

Thermoelectric Power of the Vacuum-Evaporated Gold Films

Minoru YAMAGUCHI and Masaki NAKAMURA

(Department of Applied Physics, Okayama University of Science,

Ridai-cho, Okayama Japan 700,)

(Received November 4, 1980)

金蒸着膜の熱電能の実験結果を報告する。今まで、多くの研究者によって報告されているが¹⁻³⁾、まだ、よい一致を見ていない。

導体の二点間に温度差があるとき、起電力が現われるが(ゼーベック効果)、温度差を ΔT 、そのときの起電力を ΔV とすると、熱電能 S は次の関係で表わされる。

$$S = - \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_{\Delta T \rightarrow 0} \quad (1)$$

Mayadas-Shatzkes⁴⁾ 及び Thompson 等⁵⁾ は、電子熱電能として、電子が粒界と膜面の散乱を受ける薄膜の熱電能と、粒界散乱のみを受ける十分厚い膜の熱電能の差 ΔS^g が、次式で表わされることを示した。

$$\Delta S^g = \frac{\pi^2 k^2 T}{3eE_F} \cdot l_0(1-P) \frac{1}{d} U \quad (2)$$

$$\text{但し, } U = \left(\frac{d \ln l}{d \ln E} \right)_{E=E_F}$$

ここで、 k : ボルツマン定数、 T : 絶対温度、 e : 電子の電荷の絶対値、 E_F : フェルミ・エネルギー、 l_0, l : 金属バルク及び薄膜それぞれの電子の平均自由行程、 P : 膜面の電子散乱係数、 d : 膜厚である。

また、低い温度では、熱電能はフォノン・ドラッグによる効果と磁性不純物による効果とを受ける。

Huebener⁶⁾ は、フォノン・ドラッグによる熱電能について、次式を示した。

$$-\frac{\Delta S^p}{S_0^p} = \frac{3}{4} \left(\frac{1}{2d} - \frac{1}{a} \right) A \exp(T^*/T) \quad (3)$$

$$\text{但し, } \Delta S^p = S^p - S_0^p$$

ここで、 S^p, S_0^p : それぞれ薄膜及びバルクの金属の熱電

能のフォノン・ドラッグ成分、 a : ワイヤの直径、 A : 定数、 T^* : 定数(デバイ温度の約1/2)である。

Moreland 等²⁾ は、貴金属中の磁性不純物の効果を考慮して、熱電能について次式を導いた。

$$\Delta S^M = \rho_M S_0 \cdot \frac{T}{T+T_0} \left(\frac{1}{\rho_f} - \frac{1}{\rho_w} \right) \quad (4)$$

ここで、 ΔS^M : 薄膜の熱電能の磁性不純物による成分とバルクの金属のそれとの差、 ρ_M : 抵抗率の磁性不純物による成分、 S_0, T_0 : 低い温度での貴金属の熱電能の極大

図1 熱電能測定装置の略図。A、正面図；B、側面図；1、金蒸着膜；2、参照用金線（蒸着材料と同一のもの）；3、ガラス基板；4及び5、銅ブロック；6、温度差を与えるためのヒーター；7及び8、抵抗測定のための電流用リード線（銀線）；9及び10、起電力測定用リード線（銀線）；11～15、温度測定用熱電対（11、銀線；12、アルミニウム線；13及び14、銀線；15、アルミニウム線）；熱電対はガラス基板の裏にセラミック半田で取付けた。

* 岡山理科大学応用物理学科（岡山市理大町1-1）

図2 金蒸着膜と金線の熱電能の差 ΔS の温度依存

図3 金蒸着膜と金線の熱電能の差 ΔS の $1/d$ 依存 ($T = 295 \text{ K}$)

値の2倍及び極大になる温度, ρ_f : 薄膜の抵抗率, ρ_w : ワイヤの抵抗率である。

真空度 10^{-6} Torr 程度で, 抵抗加熱法によって, 金の蒸着膜を得た。それを熱処理した後, 図1に示すように, 参照用金線, リード線, 温度測定用熱電対を取付けて, クライオスタットの中に挿入した。参照用金線は蒸着材料と同一のものである。熱起電力のばらつきの少ない銀線をリード線に使った。温度測定には, 銀-アルミニウム対を使った。

金蒸着膜と金線の熱電能の差 ΔS の温度依存を図2に示す。 ΔS の $1/d$ 依存を図3に示す。粒界及び不純物(格子欠陥を含む)の散乱による熱電能は, 膜の厚さに関係しないから, (式(2)より) ΔS は $1/d$ に関して一次であるとして, 図3に直線を引くと, 切片 $0.216 \mu\text{V/K}$ を得た。この値は, 金蒸着膜と金線の結晶の差に依存する熱電能である。 $\Delta S - 0.216 \mu\text{V/K} = \Delta S^0$ として, 式(2)を適用すると, $U = -0.2 (T = 295 \text{ K})$ が得られる。但し, 電気抵抗率の実験から得られた値 $l_0 = 390 \text{ \AA}$, $P =$

図4 金蒸着膜の熱電能のフォノン・ドラッグ成分 S^D の $1/d$ 依存 ($T = 40 \text{ K}$)

表1

	金蒸着膜 (2500 Å)	金線 (0.2 mmφ)
10Kのときの抵抗率	$0.335 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$	$0.023 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$
10Kのときの ΔS	$4 \mu\text{V/K}$	

0 と $E_F = 5.51 \text{ eV}$ を用いた。

図4は, S^D の $1/d$ 依存を示す。図4のグラフと式(3)とから, $A = -4.1 \times 10^{-8} \text{ m}$ を得る。しかし, これは, A が負になり, 理論と合わない (Klemens⁹⁾ の式によって計算すると $A \sim 0.5 \times 10^{-8} \text{ m}$)。

低い温度では, 表面散乱の寄与, 及び, フォノン・ドラッグの寄与を無視すると, $\Delta S = \Delta S^M$ とおくことができる。そして, 金蒸着膜及び金線について表1の値を得るから, $T_0 = 10 \text{ K}$ として⁷⁾, 式(4)を適用すると, $\rho_M S_0$ は $-10^9 \Omega\text{m}\mu\text{V/K}$ の大きさになる。 S_0 は $-20 \mu\text{V/K}$ の大きさであるから⁷⁾, ρ_M は $10^{-10} \Omega\text{m}$ の大きさになる。不純物は主として鉄と見てよいから, 抵抗率と濃度の比例関係から⁸⁾, 不純物の濃度は 50 ppm と見積ることができる。

まとめ: 金の U の値は -0.2 になった。これは, 銀の U とは符号が反対であり¹⁰⁾, 貴金属の熱電能が正であることは, U の値からは説明できない。

また, 低い温度で, ΔS は大きな値を示した。これはフォノン・ドラッグの寄与としては大きすぎるが, 磁性不純物の寄与として説明することができる。磁性不純物の理論から, 不純物の濃度 (50 ppm) を見積ることができた。

[文 献]

- 1) S. F. Lin and W. F. Leonard: J. Appl. Phys. **42** (1971) 3634.

- 2) R. F. Moreland and R. R. Bourassa: Phys. Rev. **B12** (1975) 3991.
- 3) H. Sugawara, T. Nagano and A. Kinbara: Thin Solid Films, **21** (1974) 33.
- 4) A. F. Mayadas and M. Shatzkes: Phys. Rev. **B1** (1970) 1382.
- 5) J. B. Thompson: Thin Solid Films, **48** (1978) L25.
- 6) R. P. Heuberner: Phys. Rev. **140** (1965) A1834.
- 7) D. K. C. MacDonald, W. B. Pearson and I. D. Templeton: Proc. Roy. Soc. **A266** (1962) 161.
- 8) M. D. Daybell and W. A. Steyert: Rev. Mod. Phys. **40** (1968) 380.
- 9) P. G. Klemens: *Solid State Physics*, vol. 7, p. 50 (1958) Academic Press.
- 10) 山口 稔: 真空 **23** (1980) 307.