点接触における電子トンネル効果の熱起電力*

土 方 邦 夫^{*1}, 伊 藤 衡 平^{*2}, 中別府 修^{*1}
Patric E. PHELAN^{*3}, 鳥 越 邦 和^{*4}

Thermoelectric Voltage at Point Contacts by Electron Tunneling Effect

Kunio HIJIKATA, Kohei ITO, Osamu NAKABEPPU,
Patric E. PHELAN and Kunikazu TORIKOSHI

When a temperature drop exists across a point contact which is formed by pressing a metal whisker against a metal plate, the thermoelectric voltage can be measured, even though the entire electric circuit is made from the same metal. This phenomenon is a result of the characteristic thermoelectric power (TEP), which depends on the electron tunneling effect through a several-angstroms-thick oxide layer at the point contact. In this study, the experimental values and theoretical values of the TEP are compared. There is a possibility of producing a new type of thermal probe using this point contact apparatus.

Key Words: Thermophysical Property, Thermoelectric Power, Tunneling Effect, Point Contact, Thermoelectric Voltage

1. 緒言

金属平板(プレート)と鋭く先端の尖った金属針(ウィスカ)を図1のように点接触させ、熱起電力を測定する方法は、電子-フォノン非平衡状態の研究を行なうための一つの手段として用いられてきた。接触径が金属内自由電子の平均自由行程(MFP)と同程度になるため、非平衡状態が生じ、これにより熱起電力が発生する。一般にMFPが大きい極低温で、実験が行なわれてきた。

例えば図1に示す様な回路を、全て同じ金属で製作した場合、回路内の温度が一樣でない時には、熱起電力はお互いに打ち消し合い、結果的に起電力を発生しない。しかし、点接触部分の断面積を減少させるにしたがい、その部分が非平衡となるため、その熱電能 S_{pc} が、準平衡状態における材料の熱電能 S_{bulk} とは異なった値を持つようになる。このため接触断面積があ

る程度小さくなると起電力が生じるようになる。この時測定される起電圧 V は、熱電能を測定系の全体にわたり積分して次式となる(Shklyarevskii⁽¹⁾)。

$$V = \int_{T_0}^T S_{bulk} dT + \int_T^{T+\Delta T} S_{pc} dT + \int_{T+\Delta T}^{T_0} S_{bulk} dT \quad (1)$$

$$= \int_T^{T+\Delta T} (S_{pc} - S_{bulk}) dT$$

この熱起電力より電子-フォノンの非平衡が研究されていると冒頭で述べたが、本研究ではこの点接触法を高解像温度場測定法へ応用することを提案する。測

図1 点接触法の概略図

* 平成5年5月27日 第30回日本伝熱シンポジウムにおいて講演, 原稿受付 平成5年9月9日。

^{*1} 正員, 東京工業大学 (〒152 東京都目黒区大岡山 2-12-1)。

^{*2} 准員, 東京工業大学大学院。

^{*3} ハワイ大学 (Honolulu, HI 96822 U. S. A.)。

^{*4} 正員, ダイキン工業 (〒591 堺市金岡町 1304)。

定原理は、図1に示した様である。温度測定点に金属針を接触させ熱起電力(V)を測り、さらに針上部の温度($T+\Delta T$)、熱電能(S_{pc} , S_{bulk})が既知であれば式(1)より測定点温度(T)が求まる。なお解像度は接触径に依存するが、本実験で推定される径は 10^{-6} m程度であり、またこれと同程度の精度で針を面方向にスキャンさせることは技術的に可能であるので、点接触法による温度場測定は高解像が期待できる。

電子デバイス等の製造技術の進展によりその基本となるスケールが微細化している近年、マイクロスケール伝熱問題の解明やこのような高解像温度場測定法の確立は重要と考えられる。

従来、点接触によって発生する熱起電力は、非平衡効果に基づく熱電能を用いて導出されている。一方、本研究における実験では、電子のMFPが接触径より短い温度領域においても、熱起電力が測定された。これより、 S_{pc} が非平衡効果以外の原因で生じた起電力と考えらる。そこで本研究では現実の点接触部をさらに考察して、プレートと針表面付近に存在する酸化膜が起電力の発生の原因と考えて、理論的検討を行なった(図2)。酸化膜厚さ a が電子波波長 λ 程度まで薄くなると、自由電子はトンネル効果により透過する。この場合、同一金属からなる回路ではなく、2種類の物質からなる閉回路となるため、点接触部を通過する熱流束があれば起電力を生じ、これにより見かけ上点接触部の熱電能が変化したように見える。無論この場合、極低温でなくても熱起電力を生じ得る。

電子トンネル効果による熱電能 S_{pc} と金属バルクの

図2 点接触部における酸化膜と電子トンネル効果

熱電能 S_{bulk} を理論的に求めるとともに、実験を行ない比較検討する。

2. 主な記号

a	: 酸化膜厚さ
f	: 分布関数
f_0	: フェルミディラック分布
g	: 状態密度
j	: 電流密度
k	: 波数
k_B	: ボルツマン定数
l	: 電子の平均自由行程
m	: 電子の質量
p	: 透過率
q	: 電子の電荷
S_{bulk}	: 金属バルクの熱電能
S_{pc}	: 点接触部の熱電能
T	: 温度
u	: 波動関数
V	: 電位
V_0	: 仕事関数
x, y, z	: 座標
ε	: 電子のエネルギー
ε_f	: フェルミエネルギー
σ	: 電気伝導率
$\hbar$	: プランク定数
添字	
wh	: 針部
pl	: プレート部
D	: 電位を下る方向
$1, 2, 3$	: 領域

3. 実験

実験装置を図3に示す。金属点接触部の熱起電力を測定するには、金属針を上下に移動して接触状態を調整できること、また接触部に温度差をつけることが必

図3 実験装置

要である。金属針をピエゾアクチュエータとXYZポジショナにより上下させ、一点接触状態を作る。金属プレートは常温から4Kまで温度調節可能なステージ上に設置し、針上部とステージ(Stage at 4K)の下に設置したヒータにより、点接触部に任意の熱流束を与える。

3つの熱電対(T_{wh} , ΔT_{wh} , T_{pl})を温度場計測のために用いる。4つの電極(I_{wh} , V_{wh} , I_{pl} , V_{pl})を用意し、熱起電力と点接触部の電気抵抗を測定する。電気抵抗は酸化膜厚さの見積もりに用いる。金属針は直径0.3mm、純度99.9%のCuワイヤの片端をエッチングしてつくり、また金属プレートには純度99.9%、厚さ0.3mmの銅板を用いた。なお図3に示す部分全体は極低温装置内にセットアップされ、 10^{-6} Torr程度の圧力下で計測が行なわれた。

図4 ポテンシャル形状

4. 理論解析

熱起電力を理論的に導出するには、バルクの熱電能 S_{bulk} と点接触部の電子トンネル効果による熱電能 S_{pc} を求める必要がある。熱電能は、電流密度-電圧特性(j - V 特性)を求め、電流密度 j を零とすることにより求める。

4・1 S_{bulk} の導出 従来、金属バルクの j - V 特性は、ボルツマン方程式で平衡からのズレが小さいとして電子分布を与え、例えばMakelvey⁽²⁾の著書を参考にして次のように計算される。

$$j = \frac{2q^3 l m}{3\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \left(\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \frac{\Delta V}{\Delta z} + \frac{\partial f_0}{\partial T} \frac{\Delta T}{\Delta z} \right) \epsilon d\epsilon \quad (2)$$

ここで f_0 は、

$$f_0 = \frac{1}{1 + \exp[q(\epsilon - \epsilon_f)/(k_B T)]} \quad (2a)$$

であり、温度 T におけるフェルミ-ディラック分布である。 q は電子の電荷、 l は電子の平均自由行程、 ϵ はエネルギー、 z は座標軸である。式(2)の右辺第一項は電界によるドリフト電流を表し、第二項は電子の温度勾配による拡散を示している。全てのエネルギーに対し積分すれば電流密度が得られる。

熱電能は、これらの2つの項がつり合ったときの温度差あたりの電位差であるから式(2)で $j=0$ としてえられる。Cuのフェルミレベル ϵ_f ⁽³⁾を代入して、数値積分し、パラメータを温度 T に取ると、以下の様に整理される。

$$S_{bulk} = \frac{\Delta V}{\Delta T} = 1.37 \times 10^{-9} + 3.49 \times 10^{-9} \times T \left[\frac{V}{K} \right] \quad (3)$$

この式で、絶対0度の極限で熱電能が0とならないのは、熱物性の温度依存性を正確に考慮していないためであるが、本研究の対象としている温度領域(30~150K)では十分な精度をもつ。

4・2 S_{pc} の導出 酸化膜を透過する電子のトンネル効果による j - V 特性を求めるためには、透過率が必要である。図4のように金属-酸化膜-金属の両端に ΔV の電圧が印加されていると仮定する。この電圧印加によりポテンシャル場は破線の様に変化するが、

ここでは計算の簡単のために酸化膜内の電位分布を実線の様に平均値で一定とする。

領域 1 から 3 への透過率 P_{13} を、各領域での波動関数の振幅を求めることにより計算する。各領域でのシュレディンガー方程式とその一般解は、

$$\begin{aligned} \text{Region 1} \quad & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_1}{dz^2} = \epsilon u_1 \\ & u_1 = A \exp(i\alpha_{13}z) + B \exp(-i\alpha_{13}z) \quad (4a) \\ & \text{where } \alpha_{13} = \sqrt{\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Region 2} \quad & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_2}{dz^2} + (\epsilon_f + V_o - \Delta V/2) u_2 = \epsilon u_2 \\ & u_2 = F \exp(\beta_{13}z) + G \exp(-\beta_{13}z) \\ & \text{where } \beta_{13} = \sqrt{\frac{2m(\epsilon_f + V_o - \Delta V/2 - \epsilon)}{\hbar^2}} \quad (4b) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Region 3} \quad & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 u_3}{dz^2} = (\Delta V + \epsilon) u_3 \\ & u_3 = H \exp(i\gamma_{13}z) \quad (4c) \\ & \text{where } \gamma_{13} = \sqrt{\frac{2m(\Delta V + \epsilon)}{\hbar^2}} \end{aligned}$$

ここで V_o は仕事関数、 ϵ_f はフェルミレベルである。

境界条件は、波動関数とその微分が各境界面で等しいことから、次の様である。

$$\begin{aligned} \text{at } z=0 \quad & u_1 = u_2, \quad \frac{du_1}{dz} = \frac{du_2}{dz} \\ \text{at } z=a \quad & u_2 = u_3, \quad \frac{du_2}{dz} = \frac{du_3}{dz} \end{aligned} \quad (5)$$

透過率(Schiff⁽⁴⁾)は次式で定義される。

$$P_{13} = \frac{\gamma_{13}}{\alpha_{13}} \left| \frac{H}{A} \right|^2 \quad (6)$$

H/A を式(4), (5)より求めると、結局透過率は次式で与えられる。

$$P_{13} = \frac{4\alpha_{13}\beta_{13}^2\gamma_{13}}{[\sinh(\beta_{13}a)(\alpha_{13}\gamma_{13} - \beta_{13}^2)]^2 + [\cosh(\beta_{13}a)(\alpha_{13} + \gamma_{13})\beta_{13}]^2} \quad (7)$$

領域1から3へは電子を加速する方向にポテンシャルが印加されているが、領域3から1への電子の流れはこのポテンシャルにより減速される方向になる。この点を考慮して、つまり β_{13} 中の $-\Delta V/2$ を $\Delta V/2$ に置き換え、 γ_{13} 中の ΔV を $-\Delta V$ に置き換えると逆方向の透過率 P_{31} を同様に求めることができる。

領域 1 から 3 への電流密度 j_{13} は、透過率を用いて次式で与えられる(Majumdar⁽⁵⁾)。

$$j_{13} = \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty (-q) v_z g P_{13} f_1^D (1 - f_3^D) dk_x dk_y dk_z \quad (8)$$

ここで $g (=2/(2\pi)^3)$ は状態密度、 k_x, k_y, k_z は波数空間を表し、 f_1^D, f_3^D はそれぞれ領域1, 3におけるフェルミ-ディラック分布で次式で与えられる。

$$f_1^D = \frac{1}{1 + \exp[q(\epsilon - \epsilon_f)/(k_B T_o)]} \quad (9a)$$

$$f_3^D = \frac{1}{1 + \exp[q(\epsilon + \Delta V - \epsilon_f)/(k_B(T_o + \Delta T))]} \quad (9b)$$

式(8)中における $(1 - f_3^D)$ は、電子が異なる平衡状態の領域に入り込むために、透過後の領域に空席が必要であることを示している。

一方、領域3から1への電流密度も全く同様にして得られる。全電流密度 j は j_{13} と j_{31} の和で与えられるから、

$$j = j_{13} + j_{31} \quad (10)$$

今、図4における初期の温度差 ΔT 、電位差 ΔV が小さいとして展開すれば、

$$j = \frac{\partial j}{\partial V} \bigg|_{V=0, T=T_o} \Delta V + \frac{\partial j}{\partial T} \bigg|_{V=0, T=T_o} \Delta T \quad (11)$$

となる。

電子トンネル効果による熱電能 S_{pc} は、 S_{bulk} を求めたときと同様にして式(11)で $j=0$ において求まる。Cuの物性値(ϵ_f, V_o)を代入して、数値積分して整理すると温度 T_o 、酸化膜厚さ a の関数として次式が与えられる。

$$\begin{aligned} S_{pc} &= \frac{\Delta V}{\Delta T} = - \frac{\partial j}{\partial T} \bigg|_{V=0, T=T_o} / \frac{\partial j}{\partial V} \bigg|_{V=0, T=T_o} \quad (12) \\ &= (3.56 \times 10^{-9} + 2.27 \times 10^{-9} \times T_o) \\ &\quad + (-35.5 + 60.1 \times T_o) \times a \quad \left[\frac{V}{K} \right] \end{aligned}$$

5. 結果と考察

実験から得られる熱電能と理論計算により得られる

熱電能を比較するために、針とプレートの接触断面積と、酸化膜厚さを推定しなければならない。

接触断面積は、円錐部の温度勾配が急激で酸化膜の厚さが十分薄いと仮定すると、熱量のバランスからおよそ 10^{-12} m^2 と求められる。この接触断面積を用い、電流密度－電圧を図5にプロットする。図中の線は式(10)による理論計算の結果である。等価的な酸化膜厚さを $5 \text{ \AA}$ とした計算値が実験値をよく説明していることがわかる。一方、この時のCuの電気伝導率 σ から計算される電流密度は、

$$j = \sigma \frac{V}{a} = 5.88 \times 10^7 \times \frac{30 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-10}} = 3.5 \times 10^{15} \left[\frac{\text{A}}{\text{m}^2} \right] \quad (13)$$

となっており、本研究での実験値より6桁ほど大きいことから、実験値で得られた電流はトンネル電流と考えるとよいことが分かる。

これらの酸化膜厚さをを用い計算される電子トンネル

図5 点接触部における j - V 特性

図6 電子トンネル効果による熱電能

効果による熱電能 S_{pc} が、図6に示してある。理論計算値は温度に対してリニアに増加するが、実験値もこの傾向を示している。この結果からも電流密度－電圧特性から得られた $5 \text{ \AA}$ の酸化膜厚さが実験値をよく説明していることが分かる。

本研究では実験上プレート温度と針温度の変化する範囲が限られており、プレート温度 150 K 以下では熱流束が針からプレートに向っており、それ以上の温度ではプレートから針へと流れる。このため 150 K 近傍では熱流束が小さくなり、十分な実験精度が得られなかったため、本研究ではプレート温度 150 K 以下の場合のみ示してある。

6. 結言

金属点接触部の熱電能を電子トンネル効果として理論解析すると、実験を行なった温度範囲で理論値と実験値の一致がみられた。

熱電能を理論的に予測することができるので点接触法を温度測定に利用できる可能性があり、さらにその分解能が接触断面積程度 (10^{-12} m^2) である点を考慮すると高解像度の温度測定法として応用できる可能性がある。

7. 参考文献

- (1) Shklyarevskii, O.I., Jansen, A.G.M., Hermesen, J.G.H., and Wyder, P., *Physical Review Letters*, 57-11 (1986), 1374.
- (2) McKelvey, J.P., *Solid State and Semiconductor Physics*, (1986), 180, Robert E. Krieger Publishing Company.
- (3) Burms, G., (長尾辰哉ほか4名訳), 固体の電子論, (1991), 2, 東海大学出版会.
- (4) Schiff, L.I., *Quantum Mechanics*, International Student Edition, (1968), 100, McGraw-Hill.
- (5) Majumdar, A., "Quantum Heat Transport by Electron Tunneling", *28th National Heat Transfer Conference and Exhibition*, HTD-Vol.200 (1992), 71.