

極低温におけるトンネル効果と
超電導を利用したヘリウム液面計
に関する研究

1970年2月

仁 田 昌 二

極低温におけるトンネル効果と
超電導を利用したヘリウム液面計
に関する研究

1970年2月

仁 田 昌 二

DOC

1970

2

電気系

目 次

内 容 梗 概

ま え が き

第1章 金属-絶縁薄膜-金属系のトンネル効果	1
1.1 序	1
1.2 トンネル効果の理論	3
1.2.1 MIM系のトンネル効果の理論	4
1.2.2 中間電圧領域における電流-電圧特性	11
1.3 Alの表面酸化膜を用いたMIM系トンネル接合の作成	14
1.3.1 序	14
1.3.2 基板	14
1.3.3 Alの蒸着	15
1.3.4 Alの表面酸化	16
1.3.5 Al-Al ₂ O ₃ -Al系トンネル接合の作成	17
1.4 測定方法	18
1.5 Al-Al ₂ O ₃ -Al系トンネル接合の実験結果と検討	21
1.6 まとめ	28
第2章 半導体テルル真空蒸着膜の作成とその物理的性質	31
2.1 序	31
2.2 テルル真空蒸着膜の作成	38
2.3 テルル真空蒸着膜の観察	44
2.4 テルル真空蒸着膜の電氣的性質	55
2.4.1 試料	55
2.4.2 測定方法	59
2.4.3 Te単結晶の試料	62
2.4.4 測定結果と検討	62

2.5	まとめ	75
第3章	半導体テルルを用いたMIS系トンネル接合の電氣的性質	78
3.1	序	78
3.2	Al-Al ₂ O ₃ -Te系トンネル接合の作成	82
3.3	半導体を用いたMIS系のトンネル効果の理論	85
3.3.1	半導体Te蒸着膜のフェルミ縮退	85
3.3.2	半導体Te蒸着膜を用いたAl-Al ₂ O ₃ -Te系トンネル接合のエネルギー準位図	87
3.3.3	縮退半導体を用いたMIS系のトンネル効果の理論	88
3.4	測定方法	95
3.5	測定結果と検討	98
3.6	まとめ	105
第4章	熱による超電導転移を用いたヘリウム液面計	109
4.1	序	109
4.2	熱的超電導転移を使ったヘリウム液面計の簡単なモデルについての検討	112
4.3	試料の作成	116
4.4	測定方法	118
4.4.1	測定回路	118
4.4.2	クライオスタット	119
4.5	測定結果とその検討	122
4.6	まとめ	129
第5章	薄膜化MIS型ヘリウム液面計	131
5.1	序	131
5.2	薄膜化MIS型ヘリウム液面計の試作	133
5.3	実験結果	136
5.4	考察	143
あ	と	
が	き	146
謝	辞	147

内 容 梗 概

本論文は極低温におけるトンネル効果に注目し、トンネル効果の基礎、半導体テルル蒸着膜および極低温技術として要求されているヘリウム液面計に関して行なった研究をまとめたものである。

第1章では中間電圧領域におけるトンネル効果に関して行なった研究結果について述べる。トンネル効果によって流れる電流は印加電圧 V が小さいところでは V に比例しオーム性の特性を示し、印加電圧が高いところではFowler-Nordheim特性を示すことがよく知られている。中間電圧領域に関する研究はきわめて少ない。本研究では中間電圧領域におけるトンネル電流が一般に印加電圧 V の奇数乗項のみに依存することを示し、この関係を表わす一般式を求めた。またAl-Al₂O₃-Al系トンネル接合を使った実験からトンネル電流の V , V^3 , V^5 依存性を実験的に示した。

第2章では半導体Te蒸着膜の物理的性質について取扱う。まず金属顕微鏡によるピンセット引っかききずの観察およびX線粉末法によってガラス基板に蒸着したTeは基板温度が低い場合にはC軸方向が基板に垂直方向に近いものが成長しやすく、基板温度が高い場合にはC軸方向が基板面に平行に近いものが成長しやすいことを示す。

Te単結晶は低温ではp型の不純物半導体で、約200°KでHall反転してn型になるがTe蒸着膜では低温から室温に至るまでp型のままでHall反転がみられないことが知られている。

Te蒸着膜の電気伝導率、Hall係数の温度特性を調べることによって蒸着膜においてHall反転がみられないのはTe蒸着膜では格子欠陥によって作られたキャリア(正孔)が非常に多く室温以下でHall反転しないことを指摘した。また格子欠陥がアクセプタとして働き正孔を作る様子を定性的に示した。Hall移動度の温度特性およびキャリア濃度依存性から、室温以下でTe蒸着

膜中の正孔の伝導には格子欠陥による散乱が主にきいていることを示した。また、Te 蒸着膜の電気的特性の基板温度および膜厚依存性について調べ、格子欠陥の数をわち焼鈍効果によってその依存性が説明できることを示した。

極低温におけるトンネル効果が物性研究の手段として使えることが分ってきたが第3章では半導体Teを用いてトンネル分光に関して行なった結果について述べる。

2章で作った半導体Te蒸着膜を1章で作ったAl-Al₂O₃上に蒸着しAl-Al₂O₃-Te系トンネル接合を作りその特性をヘリウム温度において測定した。

まずTe蒸着膜が少なくともヘリウム温度で縮退していることを示しそれを使ってAl-Al₂O₃-Te系トンネル接合のエネルギー準位図を推定した。

Al-Al₂O₃-Te系トンネル接合の特性はトンネル抵抗が大きな場合と小さな場合に大別できる。トンネル抵抗が大きな場合には半導体Teのバンド構造の影響がみられ、推定したエネルギー準位図を参考にしながら特性にあらわれる微細構造にTeの価電子帯および伝導帯を対応させた。価電子帯より上約0.1eVに不純物帯またはトラップ準位にもとずくと考えられる構造がみられ、下に約0.14eVにもう1つの価電子帯にもとずくと考えられる構造がみられる。価電子帯より上約0.19eV附近にある構造はTeとAl₂O₃間に出来た表面準位にもとずくものらしく、また下方に約0.26eVおよび0.45eVの位置に他の実験ではみつけれられていないバンド端にもとずくのではないかと考えられる構造がみられることを指摘しておいた。

トンネル抵抗が小さな場合には零バイアス異常および35meV間隔の小さな周期的構造がみられることを見出した。零バイアス異常は半導体Teの横方向音響モードのフォノン、35meV間隔でみられる周期的構造はTeの縦方向光学モードのフォノンとの相互作用のもとに正孔が非弾性トンネル遷移することによって生ずるものと考えられる。

極低温実験を行なう際、ヘリウム液面計が必要である場合が多くあり、ま

た超電導磁場，超電導ケーブルの開発にもなってその重要性はますます高まっているが現在あるものは種々欠点をもっている。最近考案され開発された超電導転移を利用したヘリウム液面計はかなりよい特徴をもっているが，その特性に関して十分な研究がなされていない。

第4章では抵抗体で発生するジュール熱にもとづく熱的超電導転移を利用したヘリウム液面計を取り扱い液面下でのジュール熱 W に対して液面上での出力電圧 V を出来得るかぎり大きくすることが必要であることを指摘し，この観点から実験と検討を行なった。

まず理想化させた液面計の特性について検討した。抵抗体としてマンガニン線を，超電導体としてPb-60%Snハンダを用いた液面計を試作し，その特性を測定し理想化した液面計の特性と比較することによって V/W は超電導転移に必要な最小電流値のところで最大となることがわかった。また特性を検討することによって V/W を大きくするには

- (A) 超電導体が液面上で正常状態に転移するのに必要な熱量を出来るだけ小さくすること。このために
 - (a) 転移温度を出来るだけヘリウム温度に近い超電導体を使用すること。
 - (b) 不必要な熱のリークを少なくおさえること。
 - (c) 液面計の寸法を小さくして熱容量を小さくすること。
 - (B) 抵抗体と超電導体の熱的接触を良くし，また熱伝達を出来るだけ均一にすること。
 - (C) 超電導体部分の割合を大きくすること
- が必要であることを指摘した。

第5章では金属-絶縁薄膜-超電導体系すなわちMIS系トンネル接合と同じ構造をもった薄膜化MIS型の液面計を作ることによって以上の点を改良できることを指摘し，抵抗体として，金属Al薄膜，絶縁薄膜としてSiO₂蒸着膜，超電導体薄膜としてPb蒸着膜を使ってヘリウム液面計を試作しその特性を調べた。薄膜化MIS構造にすることによって熱伝達をかなり均一化することができた。また材料，構造の面から改良することによってさらに特性の良いヘリウム液面計が出来ることを指摘した。

まえがき

トンネル効果は量子的効果で種々の現象を説明するのに用いられてきたが1957年にL. Esakiによってエサキ・ダイオードが発明されその特性がトンネル効果にもとづいて説明されて以来さらにその重要性は大きくなっている。またトンネル効果は超電導を研究する有力な手段となりさらに最近には半導体、半金属の物性研究に使えることが分ってきた。またエサキ・ダイオード以外にトンネルトロン、冷陰極などトンネル効果を使った電子素子がいくつか考えられており、トンネル効果の基礎的性質およびその応用に関してさらに研究することが必要になってきている。また現在、工学における極低温技術の必要性は急増しているようであるが、超電導磁石、超電導ケーブルの開発が進むにつれてヘリウムの液面を感知し、制御することの必要性が大きくなっている。本論文では1章において種々のトンネル現象を考える上で基本となる非対称ポテンシャル障壁のトンネル効果を中間電圧領域に注目して取扱う。2章では半導体テルル真空蒸着膜の物理的性質について調べた結果について述べる。3章ではこの半導体テルルと1章で使ったAl表面酸化膜を使ってAl-Al₂O₃-Te系トンネル接合を試作してヘリウム温度においてその特性を調べた結果について述べる。4章と5章においては超電導転移を利用したヘリウム液面計について取扱う。

第 1 章 金属 - 絶縁薄膜 - 金属系のトンネル効果

1.1 序

トンネル効果は 1925 年に量子力学が確立されて始めて分った現象で、古典的には理解できない現象である。図 1.1 に示すようにポテンシャル障壁の高さが、粒子のエネルギーよりも高い場合には、古典論から言えば、ポテンシャル障壁の左側 (L 領域) の粒子が右側 (R 領域) に移ることは出来ないが、量子論によれば、粒子の波動性のために L 領域の粒子は R 領域に遷移する確率をもつ。

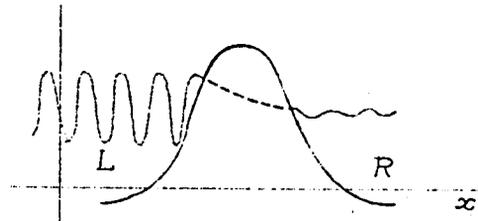


図 1.1 トンネル効果

古典的な粒子の運動方程式は、次のように量子化すると波動的性質をもっていることが分る。¹⁾²⁾ すなわち、粒子のハミルトニアン H を一組の正準変数 q_i, p_i を用いて表わすと、力学変数 $X \equiv X(\dots q_i \dots, \dots p_i \dots, t)$ の古典的運動方程式は、ポアソン括弧 $\{A, B\} \equiv \sum_{i=1}^f \left(\frac{\partial A}{\partial q_i} \frac{\partial B}{\partial p_i} - \frac{\partial B}{\partial q_i} \frac{\partial A}{\partial p_i} \right)$ を用いて、

$$\frac{dX}{dt} = \frac{\partial X}{\partial t} + \{X, H\} \quad (1.1)$$

で表わされる。交換括弧 $[X, H] \equiv XH - HX$ を用いれば、(1.1) 式で $\{X, H\}$ を、 $\frac{1}{i\hbar}[X, H]$ でおきかえるか

$$\{X, H\} \longrightarrow \frac{1}{i\hbar}[X, H] \quad (1.2)$$

又は、正準変数に次の量子条件を与えることによって量子化することができる。

$$\begin{aligned} [q_i, p_j] &= i\hbar\delta_{ij} \\ [q_i, q_j] &= [p_i, p_j] = 0 \end{aligned} \quad (1.3)$$

ただし $\hbar = h/2\pi$ はディラックの定数

(1.3) 式の交換括弧から q_i と p_i の不確定性関係を導くことができるが²⁾ これは粒子の波動的性質にもとづくと考えると理解しやすい。

トンネル効果は種々の現象を説明するのに用いられてきた。1928年に E. Gamov, U. Condon, R. W. Gurney が放射性元素の α 崩壊を説明するのにトンネル効果を用いたのが、トンネル効果によって現象を説明した最初である³⁾。その他アンモニア分子中の窒素原子が水素原子の作る平面を突抜けて裏返しになる現象、 KH_2PO_4 の強誘電性⁴⁾、塑性変形が起こるときの転位の移動⁵⁾⁶⁾ 等の説明にトンネル効果が用いられている。電気工学関係では1932年に A. H. Wilson 等⁷⁾⁸⁾ は半導体の整流性をトンネル効果によって説明しようとしたが、実際の整流方向と逆になることが分った。その後、接触抵抗⁹⁾、絶縁破壊等の説明に用いられ、電界放出顕微鏡に応用されている。1957年に L. Esaki¹¹⁾ が縮退半導体の $p-n$ 接合すなわちエサキダイオードを発明し、その特性をトンネル効果によって説明してから、トンネル効果の性質およびその応用に関する研究が急激にさかんになった。1960年には J. C. Fisher と I. Giaever¹²⁾ が絶縁薄膜を用いた MIM 系 (M: 金属, I: 絶縁薄膜) でトンネル効果を観測することに成功した。この方法はただちに MIS 系および SIS 系 (S: 超電導体) を使った超電導体のエネルギーギャップや状態密度等の物性研究に応用され¹³⁾¹⁴⁾ 現在超電導物性研究の有力な手段の一つになっている。また、超電導体のトンネル効果では、ある条件で量子液体に独特な電流が流れることが予言¹⁵⁾、確認¹⁶⁾ され Josephson 効果と名づけられた。超電導体を使った MIS 系との類推から、トンネル効果に

よって半導体、半金属の物性を調べることが出来るかということが考えられ W.A.Harrison¹⁷⁾ によって検討されたが答は否定的であった。しかし 1965年に L.Esaki 等¹⁸⁾ によって MIS系 (S: Bi, Sb 等半金属または半導体) トンネル接合の特性がバンド構造を反映していることが示され、トンネル効果が半導体や半金属の物性研究に使えることが分った。その他フォノン¹⁹⁾、マグノン²⁰⁾、プラズモン²¹⁾、ポーラロン²²⁾等の素励起、ポテンシャル障壁に含まれる分子の振動²³⁾、不純物帯²⁴⁾等もトンネル電流に影響を与えることが分ってきた。以上のように、トンネル効果を物性研究に使う方法は Tunnel Spectroscopy と命名され、物性研究の有力な手段になりつつある。²⁵⁾²⁶⁾ トンネル効果の素子への応用として、エサキダイオード以外に超電導の SIS系トンネル接合で負性抵抗をもつトンネルトロン²⁷⁾、MIMIM構造をもつホット・エレクトロン・トランジスタ²⁸⁾、真空中へのトンネル放出を用いたカソード²⁹⁾等が考案され研究されつつある。

トンネル効果には縮退半導体の $p-n$ 接合 (エサキ・ダイオード)、金属-半導体接触のショットキー型の障壁、絶縁薄膜を使った障壁 (MIM系等) が使われる。本章ではトンネル効果の基本的性質を調べるのに都合のよい MIM系トンネル接合について一知見を得、それを Al-Al₂O₃-Al系トンネル接合を使って実験的に調べた結果を報告する。

1.2 トンネル効果の理論

この節ではトンネル効果によって MIM系を流れる電流の理論について述べる。まず 1.2.1 では現在までになされた理論をまとめる。MIM系では印加電圧が非常に小さい所 (低電圧領域) では、電流と電圧が比例し、オームの法則を満足する (Sommerfeld and Bethe)³⁰⁾。印加電圧が高い所では \log [電流密度/(電界)²] と (電界)⁻¹ が直線関係を示し、いわゆる Fowler-Nordheim の特性を示すことがよく知られている³¹⁾。中間電圧領域での特性については Holm³²⁾ や Simmons³³⁾ によって調べられ、電流-電圧特性を示

す式が求められているが、電流がどのように電圧に依存するかについてはあまり明らかにされていない。オームの法則を満足する低電圧領域より少し電圧の高いところでは、電流が電圧および（電圧）³に依存することが Knass と Breslow³⁴⁾ によって実験的に示され、理論的には Simmons³⁵⁾ によって説明されている。1.2.2 では中間電圧領域における電流の電圧依存性を理論的に明らかにする。

1.2.1 MIM系のトンネル効果の理論

摂動法を用いると図 1.2 に示す一般化した MIM 構造において L - 領域の状態 l にある電子が R 領域の状態 r へ単位時間当りにトンネル遷移する確率 P_{lr} は次式で与えられる。³⁶⁾³⁷⁾

$$P_{lr} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{lr}|^2 \rho_r f_l (1 - f_r) \quad (1.4)$$

ここで、 M_{lr} : 遷移の行列要素
 ρ_r : r の状態密度 (k_t 一定)
 f_l, f_r : 状態 l および r の占有確率

$$J_0 \bar{\varphi} \exp(-A \bar{\varphi}^{1/2}) \longrightarrow \longleftarrow J_0 (\bar{\varphi} + eV) \exp[-A(\bar{\varphi} + eV)^{1/2}]$$

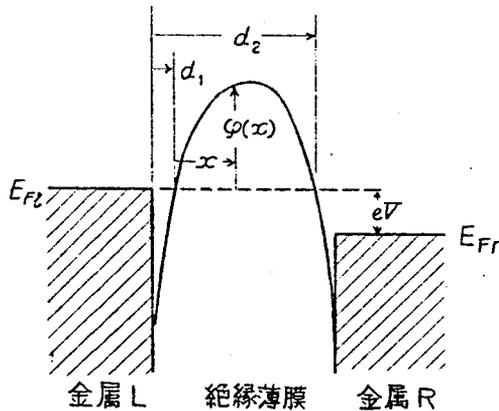


図 1.2 印加電圧 V における一般化された MIM 構造

電子の横方向の波数 k_t はトンネル遷移の前後で一定に保たれなければならない。電子のスピンを考えて2および電子の電荷 e を (2.4) 式に掛け、 k_t 一定のもとに状態 l にわたって和をとると l から r へトンネル遷移によって流れる電流密度が求まる。全電流密度 j は、 r から l へ流れる電流密度を差し引いて、次式で表わされる。

$$j = \frac{4\pi e}{h} \sum_{k_t} \int_{-\infty}^{\infty} |M_{lr}|^2 \rho_l \rho_r (f_l - f_r) dE \quad (1.5)$$

WKB 近似を使って行列要素 $|M_{lr}|^2$ を計算すると¹¹⁾

$$j = \frac{2e}{h} \sum_{k_t} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-2 \int_{x_l}^{x_r} |k_x| dx\right) \cdot (f_l - f_r) dE \quad (1.6)$$

k_t に対する和を、エネルギー一定の面の障壁面への投影 S についての積分でおきかえると、

$$j = \frac{e}{2\pi^2 h} \int_{-\infty}^{\infty} dE (f_l - f_r) \int dS \exp(-\eta) \quad (1.7)$$

$$\text{ここで} \quad \eta = 2 \int_{x_l}^{x_r} |k_x| dx$$

$$dS = d^2 k_t$$

横方向の波数 k_t によるエネルギーへの寄与 E_t は、電子の有効質量を m とすると $E_t = \frac{\hbar^2 k_t^2}{2m}$ で与えられるので、 dS を $\frac{2\pi m}{\hbar^2} dE_t$ でおきかえると

$$j = \frac{4\pi m e}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dE (f_l - f_r) \int dE_t \exp(-\eta) \quad (1.8)$$

となる。

以上の基本式を使って図 1.2 に示すような MIM 系に電圧 V を印加したとき、トンネル効果によって流れる電流密度を求める³³⁾。占有確率として 0°K のフェルミ・ディラック関数を使うと、

$$j = J_0 \cdot \{ \bar{\varphi} \exp(-A\bar{\varphi}^{1/2}) - (\bar{\varphi} + eV) \exp[-A(\bar{\varphi} + eV)^{1/2}] \} \quad (1.9)$$

ここで

$$J_0 = \frac{e}{2\pi h (\beta \Delta d)^2}$$

$$\Delta d = d_2 - d_1$$

$\varphi(x)$: 負にバイアスした電極側のフェルミ準位から測った障壁の平均的高さ

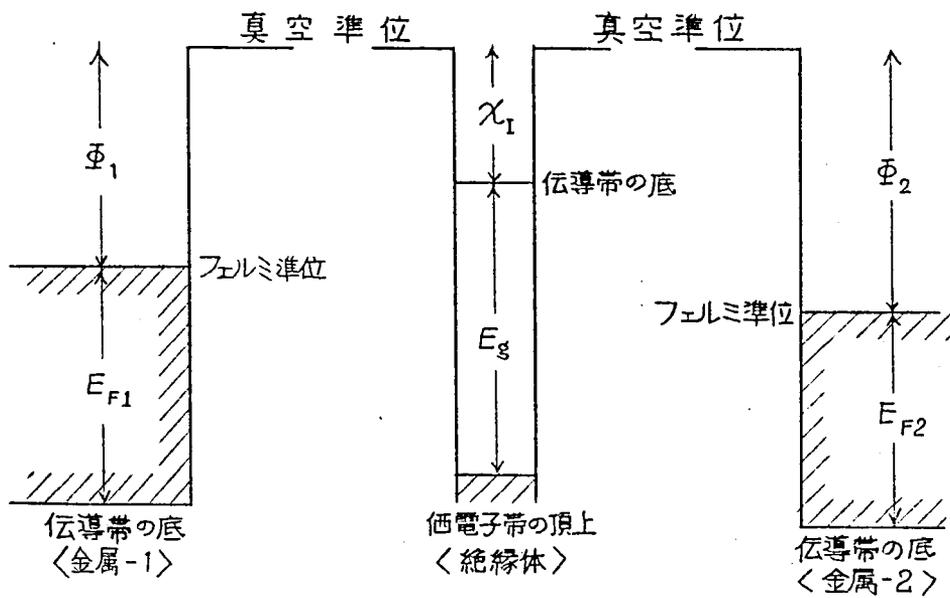
$$\bar{\varphi} = \frac{1}{\Delta d} \int_{d_1}^{d_2} \varphi(x) dx$$

$$A = \frac{4\pi\beta\Delta d}{h} (2m)^{1/2}$$

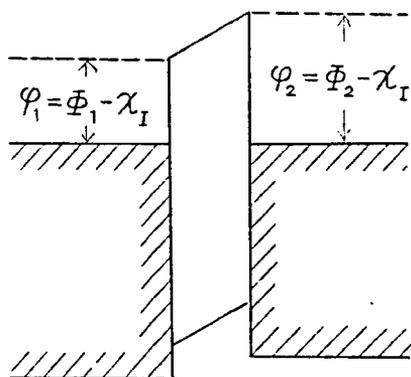
$$\beta = 1 - \frac{1}{8\bar{\varphi}^2\Delta d} \int_{d_1}^{d_2} [\varphi(x) - \bar{\varphi}]^2 dx$$

(1.9) 式の第 1 項は電極 L から R への電流密度、第 2 項は電極 R から L への電流密度を表わしている。

(1.9) 式をもとに MIM 系を流れるトンネル電流密度を求める³²⁾。図 1.3 に MIM 系を作る前後のエネルギー準位図を示す。絶縁体に対する仕事関数 φ は真空に対する仕事関数 Φ よりも、絶縁体の電子親和力 χ_I だけ小さくなる。絶縁薄膜の作るポテンシャル障壁は鏡像力の影響で丸みをおびるが、そ



(a) 接触前



Φ_1 金属-1の仕事関数
 Φ_2 金属-2の仕事関数
 χ_I 絶縁体の電子親和力

(b) 接触後

図 1.3 金属 - 絶縁体 - 金属系のポテンシャル障壁

の効果を無視しておく。仕事関数が異なる金属で作った MIM 系トンネル接合のポテンシャル障壁は一般に図 1.3 (b) のように非対称になる。このような場合に絶縁体に対する金属 1 および 2 の仕事関数 φ_1, φ_2 が $\varphi_1 < \varphi_2$ とするとき、金属 1 を正にバイアスした場合を順方向、負にバイアスした場合を逆方向と呼ぶことにする。

(A) 低電圧領域: $eV \simeq 0$ [図 1.4 (a)]

$$\text{この領域では } \bar{\varphi} = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} \gg eV \simeq 0, \beta \simeq 1, \Delta d = d$$

である。(1.9) 式の第 2 項を V について展開し V^2 以上の項を省略すると

$$j = \left(\frac{e}{h}\right)^2 [m(\varphi_1 + \varphi_2)]^{\frac{1}{2}} \frac{V}{d} \exp\left[-\frac{4\pi d}{h} m^{\frac{1}{2}} (\varphi_1 + \varphi_2)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (1.10)$$

となり j は V に比例しており、低電圧領域ではオーミックであることが分る。

(B) 中間電圧領域: $\varphi_1 > eV > 0$ (順方向), $\varphi_2 > eV > 0$ (逆方向)

[図 1.4 (b), (c)]

いずれのバイアスの場合も $\bar{\varphi} = (\varphi_1 + \varphi_2 - eV)/2$, $\Delta d = d$, $\beta \simeq 1$ であるから (1.9) 式に代入して

$$j = \frac{e}{4\pi h d^2} \left\{ (\varphi_1 + \varphi_2 - eV) \exp\left[-\frac{4\pi d m^{\frac{1}{2}}}{h} (\varphi_1 + \varphi_2 - eV)^{\frac{1}{2}}\right] - (\varphi_1 + \varphi_2 + eV) \exp\left[-\frac{4\pi d m^{\frac{1}{2}}}{h} (\varphi_1 + \varphi_2 + eV)^{\frac{1}{2}}\right] \right\} \quad (1.11)$$

したがって $\varphi_1 < \varphi_2$ とすると、 $\varphi_1 > eV > 0$ の範囲では $I-V$ 特性はバイアスの方向に依存せず (1.11) 式で表わされることが分る。

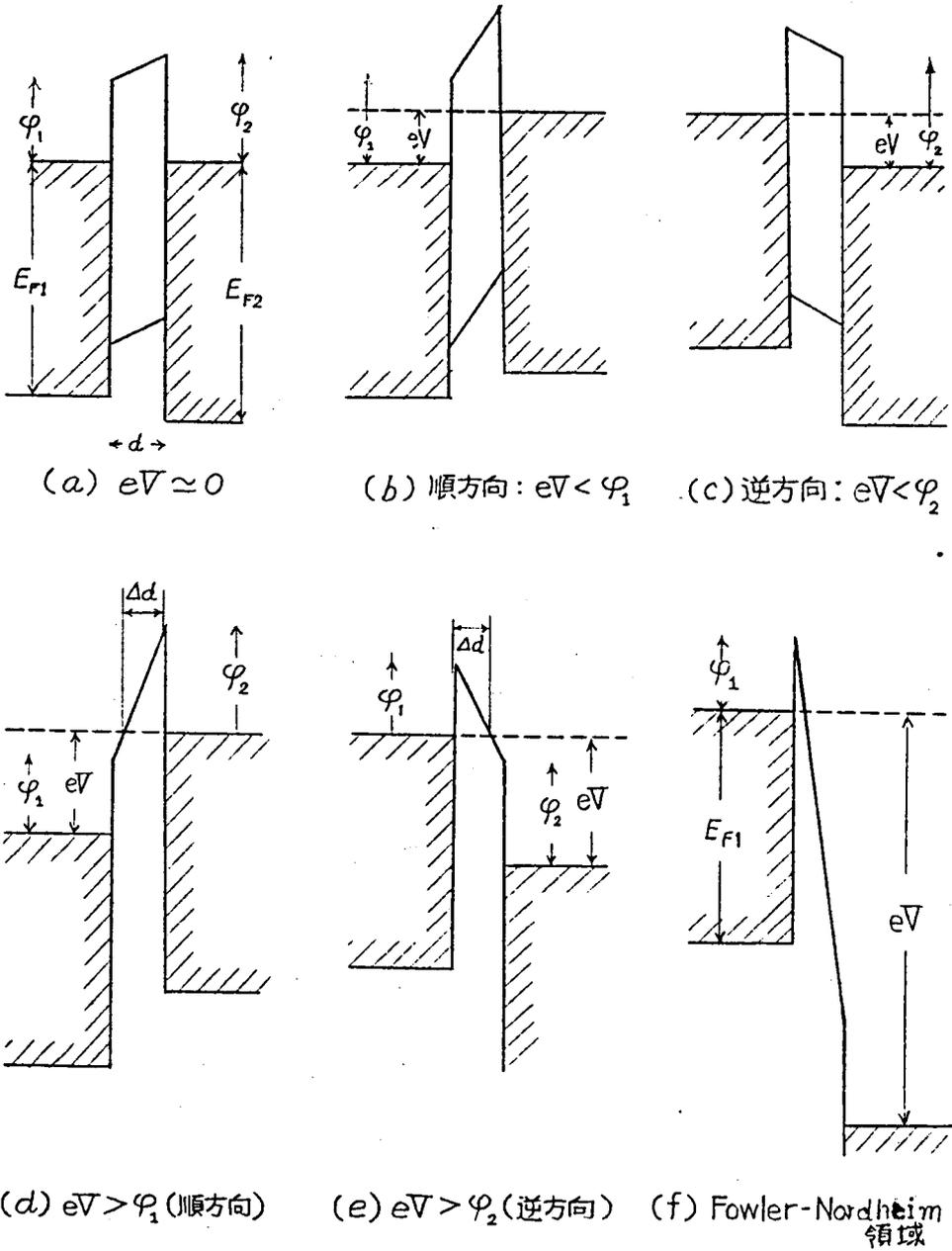


図 1.4 非対称ポテンシャル障壁をもつMIM系のトンネル効果

(C) 高電圧領域： ① $eV > \varphi_1$ (順方向) [図 1.4 (d)]

$$\bar{\varphi} = \varphi_2/2, \quad \Delta d = d\varphi_2/(eV + \Delta\varphi), \quad \beta = \frac{2}{21} \simeq (1.1)^{-\frac{1}{2}}$$

を (1.9) 式に代入して

$$j_{2 \rightarrow 1} = \frac{1.1e}{4\pi h d^2} \frac{(eV + \Delta\varphi)^2}{\varphi_2} \left\{ \exp \left[- \left(\frac{23\pi m^{\frac{1}{2}}}{6h} \right) \frac{d\varphi_2^{\frac{3}{2}}}{eV + \Delta\varphi} \right] \right. \\ \left. - \left(1 + \frac{2eV}{\varphi_2} \right) \exp \left[- \left(\frac{23\pi m^{\frac{1}{2}}}{6h} \right) \frac{d\varphi_2^{\frac{3}{2}} [1 + 2eV/\varphi_2]^{\frac{1}{2}}}{eV + \Delta\varphi} \right] \right\} \quad (1.12)$$

ここで $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$

② $eV > \varphi_2$ (逆方向) [図 1.4 (e)]

$$\bar{\varphi} = \varphi_1/2, \quad \Delta d = d\varphi_1/(eV - \Delta\varphi), \quad \beta \simeq (1.1)^{-\frac{1}{2}} \text{ を (1.9) 式}$$

に代入して

$$j_{1 \rightarrow 2} = \frac{1.1e}{4\pi h d^2} \frac{(eV - \Delta\varphi)^2}{\varphi_1} \left\{ \exp \left[- \left(\frac{23\pi m^{\frac{1}{2}}}{6h} \right) \frac{d\varphi_1^{\frac{3}{2}}}{eV - \Delta\varphi} \right] \right. \\ \left. - \left(1 + \frac{2eV}{\varphi_1} \right) \exp \left[- \left(\frac{23\pi m^{\frac{1}{2}}}{6h} \right) \frac{d\varphi_1^{\frac{3}{2}} (1 + 2eV/\varphi_1)^{\frac{1}{2}}}{eV - \Delta\varphi} \right] \right\} \quad (1.13)$$

非常に電圧が高く $eV \gg \Delta\varphi$ のところでは (1.12), (1.13) 式の第 2 項は省略することができ, また eV にくらべて $\Delta\varphi$ を省略できるので, いずれも次式で表わされる。

$$j_{i \rightarrow j} = \frac{1.1e}{4\pi h \varphi_i} \left(\frac{eV}{d}\right)^2 \exp\left[-\frac{23\pi m^{1/2} \varphi_i^{3/2}}{\delta h} / \frac{eV}{d}\right] \quad (1.14)$$

ここで i は 1 または 2, j は 2 または 1 である。

この式は Fowler - Nordheim 領域の特性を示し $\log [j / (\frac{V}{d})^2]$ と $(V/d)^{-1}$ が比例する。

1.2.2 中間電圧領域における電流 - 電圧特性

中間電圧領域における電流の電圧依存性を調べるために (1.11) 式を V について展開する。この領域では $\frac{eV}{\varphi_1 + \varphi_2} < 1$ であるから $(1 \pm \frac{eV}{\varphi_1 + \varphi_2})^{1/2}$ を $\frac{eV}{\varphi_1 + \varphi_2}$ について展開し, さらに $\frac{eV}{\varphi_1 + \varphi_2}$ の奇数乗の項と偶数乗の項にわけて展開すると

$$\begin{aligned} & \exp\left[-B \left(1 \pm \frac{eV}{\varphi_1 + \varphi_2}\right)^{1/2}\right] \\ &= [\exp(-B)] \cdot \left\{ \sum_{K=0}^{\infty} \frac{1}{(2K)!} \left[B \sum_{N=1}^{\infty} g(2N-1) \left(\frac{eV}{\varphi_1 + \varphi_2}\right)^{2N-1} \right]^{2K} \right. \\ & \quad \left. + \sum_{K=0}^{\infty} \frac{1}{(2K+1)!} \left[B \sum_{N=1}^{\infty} g(2N-1) \left(\frac{eV}{\varphi_1 + \varphi_2}\right)^{2N-1} \right]^{2K+1} \right\} \\ & \quad \times \left\{ \sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{L!} \left[B \sum_{M=1}^{\infty} g(2M) \left(\frac{eV}{\varphi_1 + \varphi_2}\right)^{2M} \right]^L \right\} \end{aligned}$$

ただし $g(x) = -\prod_{n=1}^x \frac{2n-3}{2n} > 0$

$$B = \frac{4\pi d m^{1/2}}{h} (\varphi_1 + \varphi_2)^{1/2}$$

(1.11) 式に代入して整理すると次式を得る。

$$\begin{aligned}
 j &= \frac{e \exp(-B)}{2\pi h d^2} \sum_{L=0}^{\infty} \frac{1}{L!} \left[B \sum_{M=1}^{\infty} g(2M) \left(\frac{eV}{\varphi_1 + \varphi_2} \right)^{2M} \right]^L \\
 &\times \left\{ \sum_{K=0}^{\infty} \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{(2K+1)!} \left[B \sum_{N=1}^{\infty} g(2N-1) \left(\frac{eV}{\varphi_1 + \varphi_2} \right)^{2N-1} \right]^{2K+1} \right. \\
 &\quad \left. - \sum_{K=0}^{\infty} \frac{eV}{(2K)!} \left[B \sum_{N=1}^{\infty} g(2N-1) \left(\frac{eV}{\varphi_1 + \varphi_2} \right)^{2N-1} \right]^{2K} \right\} \quad (1.15)
 \end{aligned}$$

第1項は $eV/(\varphi_1 + \varphi_2)$ の零または偶数乗の項と奇数乗の項の積であり、第2項は $eV/(\varphi_1 + \varphi_2)$ の零または偶数乗の項と偶数乗の項の積に eV を乗じたものであるから、いずれも電圧 V の奇数乗の項のみを含んでいることが分る。したがって (1.15) 式は次のように書くことができる。

$$j = \sum_{n=0}^{\infty} A_{2n+1} V^{2n+1} \quad (1.16)$$

ここで A_{2n+1} は電圧に依存せず、次式で表わされる。

$$A_{2n+1} = \frac{\exp(-B)}{2\pi h d^2} \cdot \frac{e^{2n+2}}{(\varphi_1 + \varphi_2)^{2n}} \cdot a_{2n+1}(B) \quad (1.17)$$

$a_{2n+1}(B)$ は B に依存した項であって

$$\begin{aligned}
 a_1(B) &= \frac{B-2}{2} \\
 a_3(B) &= \frac{B^3 - 3B^2 - 3B}{48} \\
 a_5(B) &= \frac{B^5 - 15(B^3 + 3B^2 + 3B)}{3840} \\
 &\vdots \\
 &\vdots
 \end{aligned}$$

中間電圧領域では (1.16) 式で表わされるように電流密度は電圧の奇数乗の項のみに依存する。これは次のように考えると明らかである。すなわち仕事関数が異なる2つの金属で作ったトンネル接合においても中間電圧領域ではいずれの方向のバイアスの場合も電流密度は (1.11) 式で表わされる。したがって印加電圧を逆向きに加えると、逆向きに同じだけの電流が流れるから、この領域では印加電圧 V における電流密度 $j(V)$ は次の関係を満足する。

$$j(-V) = -j(V) \quad (1.18)$$

(1.18) 式は $j(V)$ に V の奇数乗の項だけが含まれている時に成立する。したがって中間電圧領域では電流密度が (1.16) 式のように電圧の奇数乗の項だけで表わされるのは物理的にもっともなことである。

電圧 V が小さいときには (1.16) 式で V^3 以下の項を省略することができ、

$$j = A_1 V \quad (1.19)$$

で表わされる。 B の値は 10 の程度であるから、 B にくらべて 2 を省略すると $a_1(B) \simeq B/2$ となり (1.19) 式は (1.10) 式と一致する。電圧がもう少し大きくなると (1.16) 式で V^3 の項までを考慮に入れなければならなくなり

$$j = A_1 V + A_3 V^3 \quad (1.20)$$

となる。これは Knass と Breslow³⁴⁾ が実験的に求め、Simmons³⁵⁾ が理論的に求めた式と一致する。

1.3 Al の表面酸化膜を用いたMIM系トンネル接合の作成

1.3.1 序

MIM系トンネル接合は次のような方法によって作ることができる。

(a) 金属表面にサファイヤ (Al_2O_3) 等の絶縁物を蒸着によって薄くつける。さらにその上に金属を蒸着する。

(b) 金属表面に酸化しやすい別の金属を薄く蒸着し、それらをすべて酸化した後に対電極用の金属を蒸着によってつける。

(c) 金属表面に、表面を酸化させた針 (Nb 等の金属) を立てる。

(d) 金属表面を酸化し、その上に対電極用の金属を蒸着によってつける。

(a)(b)(c)の方法を用いれば任意の単結晶を使ってMIM系トンネル接合を作ることができる。しかし(a)(b)は絶縁薄膜をうまく作るのがむづかしく、また(a)ではかなりの実験装置が必要である。(c)では針に加える力を御制することによってトンネル障壁を変えることができる。

本研究では(d)の方法を用いる。(d)は表面に薄くてピンホールの無い絶縁薄膜ができる物質にしか使うことが出来ないが、簡単にトンネル接合を作ることができるので、最もよく用いられる方法である。表面を酸化させる金属として、ガラス基板に蒸着したAl薄膜を用いることにする。図1.5に表面酸化法によるAl- Al_2O_3 -Al系トンネル接合の作成順序を示す。図には、1つの基板に同時に3つのトンネル接合を作った場合を示す。各接合は4つの端子をもっており、電流-電圧特性は4端子法によって測定することができる。

1.3.2 基板

基板として顕微鏡用 $24 \times 32 \text{ mm}^2$ No.2のカバーガラスまたは $26 \times 76 \text{ mm}^2$ のスライドガラスを使用した。ガラス基板は中性洗剤を使って油をおとし、水洗後、重クロム酸混液中に1~10時間つける。純水を使って水洗後、エチルアルコールまたはアセトン中にひたした後、乾燥させる。このように

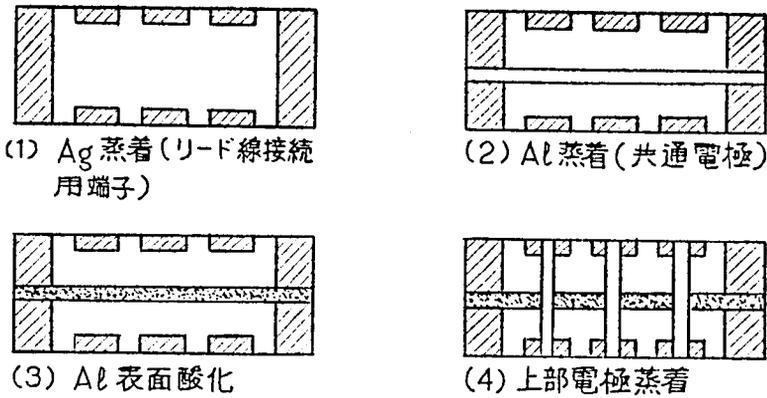


図 1.5 Al の表面酸化膜を用いたMIM系トンネル接合の作成順序

洗浄を行なった基板は、水分を充分に取りのぞくために蒸着前に空気中で約 100℃ に加熱するか、油回転ポンプで荒引き中にイオン・ボンバードを行なった。

1.3.3 Al の蒸着

Al は真空蒸着法によって基板に蒸着した。真空蒸着装置として油拡散ポンプと油回転ポンプを使った東京真空機械 K.K. 製および徳田製作所製のものを使用した。蒸着にはドイツの E.Merck AG. 製純度 99.99% のリボン状 Al を使用し、これを約 $4 \times 10 \text{ mm}^2$ の大きさに切りヒーターにのせやすいように U 字状に成形した後、アセトンまたはエチルアルコール中で超音波洗浄し、充分乾燥させてから蒸着に用いた。

表 1.1 Al の分析表 (E.Merck AG. 製リボン状 Al)

物質	含有率
Al	99.99%
Cu	0.005%
Fe	0.006%
Tj	0.005%
As	0.0002%

Al の蒸着は 0.5 mm ϕ の W 線を使って抵抗加熱法で行なった。W 線は適当な長さに切ってからヘヤピン型にし真空中で空焼してから用いる。ヘヤピン型ヒーターには Al を 2 ~ 3 個つるし約 $1 \sim 2 \times 10^{-5}$ mmHg の真空度で蒸着した。ヒーターの温度が上がると Al が融けはじめるが、この時は Al の表面は白ないし灰色のザラザラした感じのもので一面がおおわれている。通常 2 ~ 3 個の Al 片を用いるが、融けた Al は W 線ヒーター上を左右に動きながら 1 つにかたまって球状になる。やがて表面の白ないし灰色のものは Al 球上をぐるぐるまわりながら少しずつ無くなってゆく。多分蒸発して無くなるものと思われる。やがて完全になくなると Al 球は真珠のような光沢をもった赤橙色の球になる。表面のきれいな Al 蒸着膜を得るには、基板をシャッターでかくしておいて蒸発源の Al がこの状態になってから初めてシャッターを開いて蒸着しなければならない。シャッターを使用しないかまたはシャッターを早く開くと Al 蒸着膜には茶色ないし黒色のものが一緒について良いトンネル障壁を作ることができない。また、ヒーターとしてコニカル・バスケットを使用すると Al の温度を均一にすることが出来ないために融けた Al 表面には白ないし灰色のものが残って、美しい Al 蒸着膜を作ることができない。蒸着がすんだらまずシャッターを閉じてからヒーターの加熱電流を切る。そのまま 30 分以上真空中に保ち Al 蒸着膜が冷却してから Al 蒸着膜をきずつけないようにして取り出す。このようにして作った Al 蒸着膜は、ほぼ $500 \sim 1500 \text{ \AA}$ の膜厚をもっている。

1.3.4 Al 表面の酸化

Al 蒸着膜の表面は大気中で酸化させた。Al の酸化物には α - Al_2O_3 , β - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , ζ - Al_2O_3 の 5 種の態種があることが知られているが、大気中で自然に生成した酸化膜は無定形であって、 $650 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度まで安定であることが知られている。^{38) 39)} $15 \sim 30 \text{ \AA}$ 程度の薄い Al_2O_3 膜を作りたいときには室温で 30 ~ 60 分間程度酸化させ、それより

少し厚めの Al_2O_3 膜を得たいときには恒温槽または電気炉中で $100 \sim 300$ $^{\circ}\text{C}$ に加熱して酸化させた。N.F.Mott の量子力学的な計算によれば室温大気中で生成する極限の厚みは 40 \AA である。⁹⁾ また $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ においては 8 時間のあいだに酸化が極限に近づいて約 200 \AA の厚みになることが知られている。¹⁰⁾

1.3.5 $\text{Al} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Al}$ 系トンネル接合の作成

上記の方法で共通電極用 Al の蒸着、表面酸化、上部電極用 Al の蒸着という順序で MIM 構造を作るが、Al 蒸着膜から測定用のリード線を取り出すのに次の 3 つの方法を用いた：

(a) 銀ペーストで Al にリード線をはりつける方法

(b) MIM 系作成後、リード線接続部分に Ag を蒸着し、Ag 蒸着膜にリード線をハンダ付けする方法

(c) MIM 系作成前にリード線接続用端子として Ag を蒸着する方法

(a) では、銀ペーストをつける部分の Al 表面酸化膜をピンセット等ではいでおく必要があり、またリード線の接続部分は強度的にも弱い。(b) も同様に Ag を蒸着する前に Al の表面酸化膜をはいでおく必要がある。(c) は図 1.5 に示した方法である。Al 表面には Al_2O_3 の単層膜は非常に早く出来るので (c) の方法を用いればよい実験ができる。したがって本研究では (c) の方法でリード線用電極を作った試料の実験結果について述べることにする。図 1.5 に示す順序で作った試料はアクリル樹脂またはベークライトで作った試料支持台にシリコン・グリースを使ってはりつける。試料の Ag 端子には $30 \mu\phi$ の Au 線を低温ハンダであるウッド合金を使ってハンダ付けする。Au 線の他方は試料支持台に $2\text{mm}\phi$ の真ちゅう製ビス・ナットで作った端子にやはり低温ハンダで取りつける。真ちゅう製ビス・ナットで作った端子は低温ハンダが付きやすいようにあらかじめラジオ用ハンダでメッキしておく。外部回路のリード線は試料支持台の裏側に出ているビス・ナットで作った端子に

接続して測定を行なう。

1.4 測定方法

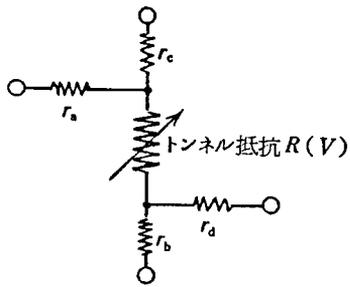
以上のようにして出来た試料の各トンネル接合は、電極当り2つの端子をもち、合計4端子をもっている。各トンネル接合は図1.6(a)に示すように印加電圧に依存する接合部分のトンネル抵抗以外にA1電極の抵抗 r_a 、 r_b 、 r_c 、 r_d を含んでいる。 r_a 、 r_b 、 r_c 、 r_d の影響をうけずに接合部分の電流-電圧特性を求めるには、まず r_a 、 r_b 部分の電圧降下が測定に入らぬように電流端子と電圧端子とを別々に分け、電圧端子にはほとんど電流を流さないようにすることが必要である。これには内部抵抗の高い電圧計を用いて図1.6(b)に示すような4端子法で測定すればよいことが分る。X-Yレコーダを使ってI-V特性を直接描かせるときには図1.6(c)に示すようにX-Yレコーダの内部抵抗 r_1 、 r_v を考慮する必要がある。トンネル接合部分の印加電圧を V_T 、トンネル電流を I_T とすると、測定電圧 V_x および測定電流 I_y はおおの

$$V_x = \frac{r_v}{r_v + r_c + r_d} V_T$$

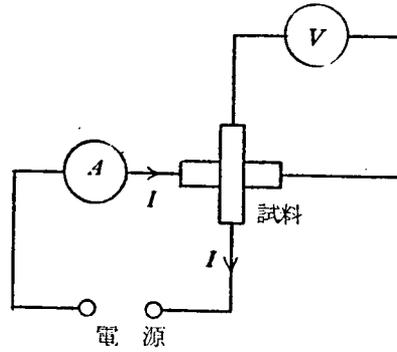
$$I_y = \left[1 + \frac{R(V)}{r_v + r_c + r_d} \right] \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r_1} \right) I_T$$

で与えられる。ここで r は電流測定に用いる抵抗、 $R(V)$ は印加電圧 V におけるトンネル接合の抵抗である。 $r_v \gg r_c + r_d$ 、 $r_v \gg R(V)$ 、 $r_1 \gg r$ の場合に $V_x = V_T$ 、 $I_y = I_T$ となることが分る。

図1.7に測定に用いた回路を示す。X-Yレコーダを使ってI-V特性を測定するときは、図の端子IおよびVをX-YレコーダのX軸およびY軸の入力端子につなぎ r として1Ωから1kΩの適当な値の抵抗を使えばよ



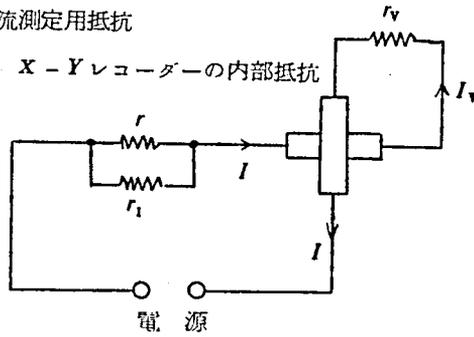
(a) 等価回路(直流)



(b) 測定原理

r : 電流測定用抵抗

r_1, r_2 : X-Yレコーダーの内部抵抗



(c) X-Yレコーダーを用いた時の測定状態

図 1.6 MIM系試料の等価回路と $I-V$ 特性の測定原理

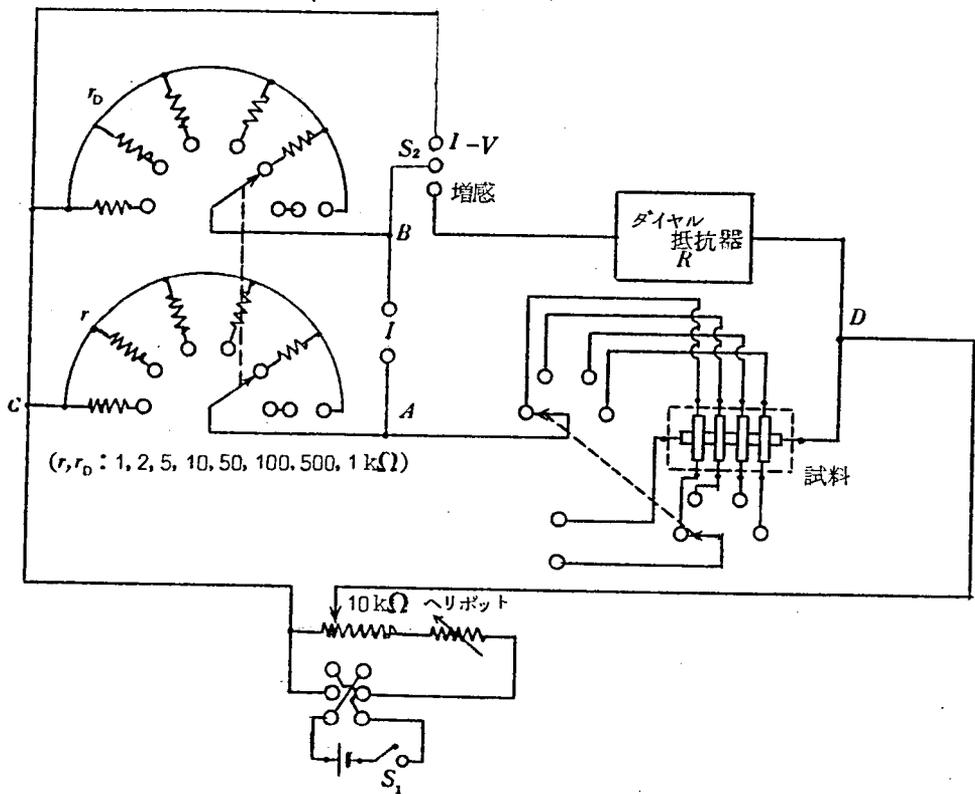


図 1.7 4 端子法による $I - V$ 特性測定回路

い。X-YレコーダーとしてYEW製のTYPE PRO-12を使用した。電流計と電圧計を使って測定する場合には、端子 I および V のところへ電流計および電圧計を入れ r は開放端子にしておく。電流計および電圧計としてYEWの0.5級の μA 計およびmA計、東亜電波工業K.K.製の $\mu V - \mu A$ 計MODEL PM-18、大倉電気K.K.製の μV 計MODEL AM-1001を使用した。スイッチ S_2 の増感については3.4で述べる。

1.5 Al-Al₂O₃-Al系トンネル接合の実験結果と検討

図 1.8 および図 1.9 には大気中、室温で 3.0 分間酸化させて作った絶縁膜が薄い場合 ($d \sim 30 \text{ \AA}$) と、大気中 100 °C で 6.0 分間酸化させて作った少し厚めの場合 ($d \sim 50 \text{ \AA}$) の Al-Al₂O₃-Al 系トンネル接合の $I-V$ 特性を示す。特性は X-Y レコーダーを使って描かせたもので図 1.9 の方は 1.4 で述べた補正をほどこしてある。一般に特性は 0.4 ~ 0.5 V 以上の印加電圧ではヒステリシスをもち電圧を上昇することによって電流の流れていく状態になり、逆向きに -0.4 ~ 0.5 V 程度のバイアスを加えるまで安定である。これ

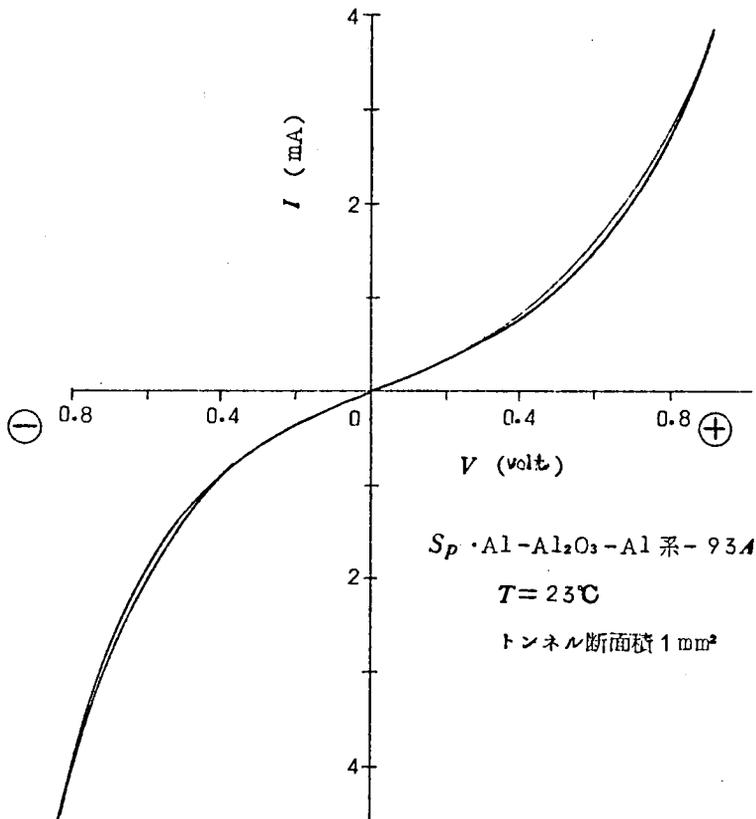


図 1.8 絶縁薄膜が比較的薄い場合の Al-Al₂O₃-Al 系トンネル接合の $I-V$ 特性 (⊕⊖は上部電極のバイアス方向)

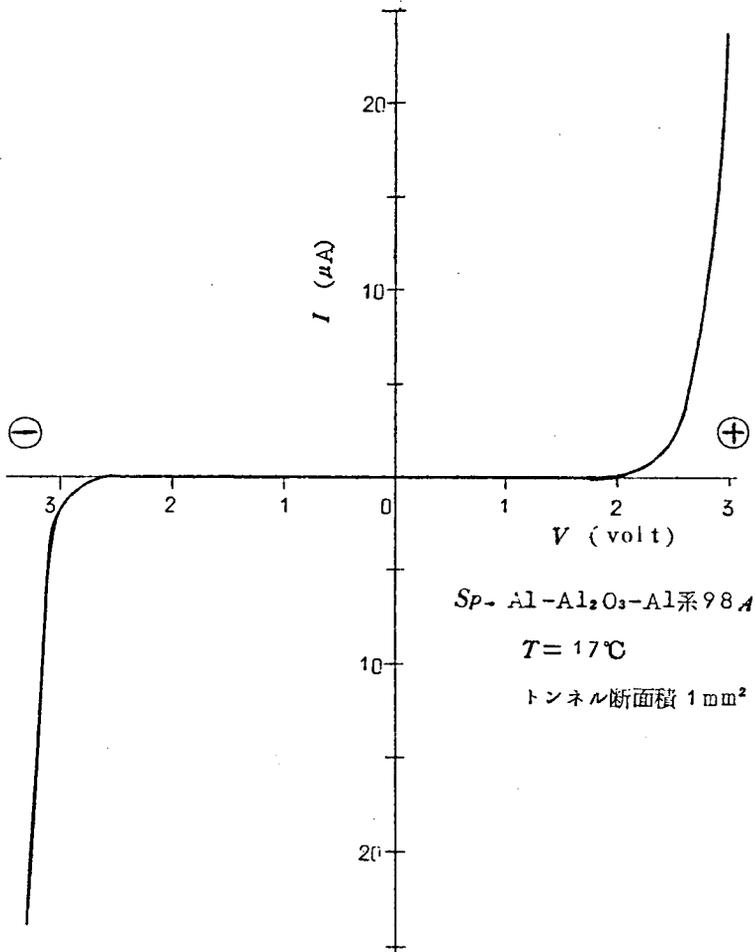


図 1.9 絶縁薄膜が比較的厚い場合の Al-Al₂O₃-Al 系トンネル接合の I - V 特性 (⊕⊖は上部電極のバイアス方向)

は分極によって起きるものと考えられている⁴²⁾。図 1.8 と図 1.9 を比較すると特性は膜厚に大きく依存していることが分る。これは (1.10) ~ (1.13) 式から明らかなようにトンネル電流の膜厚依存性が $\exp(-Kd)$ によるためである [K: 定数]。絶縁膜が薄い試料では電流が大きく流れるので実験するのに都合がよいが、印加電圧を大きく (たとえば 1 V 以上に) すると破壊してしまうので、低電圧における特性を調べるのに都合がよい。絶縁膜を少し

厚めにすると電流は流れにくいですが、印加電圧を大きくしても破壊しにくいので高電圧における特性を調べるのに都合がよい。図 1.9 の 3 V 付近の特性は Fowler-Nordheim の特性を示しており、また図 1.8 の 0.1 V 以下の特性はオーム性を示すものである。ここでは (1.15) および (1.16) 式で示される中間電圧における特性を調べるために、図 1.8 に示した特性を電流計と電圧計でくわしく測定し検討することにする。

図 1.10 にその特性を示す。この図から 100 mV 程度のバイアス以下で、電流と電圧が比例しオームの法則が成り立っていることが分る。オームの法

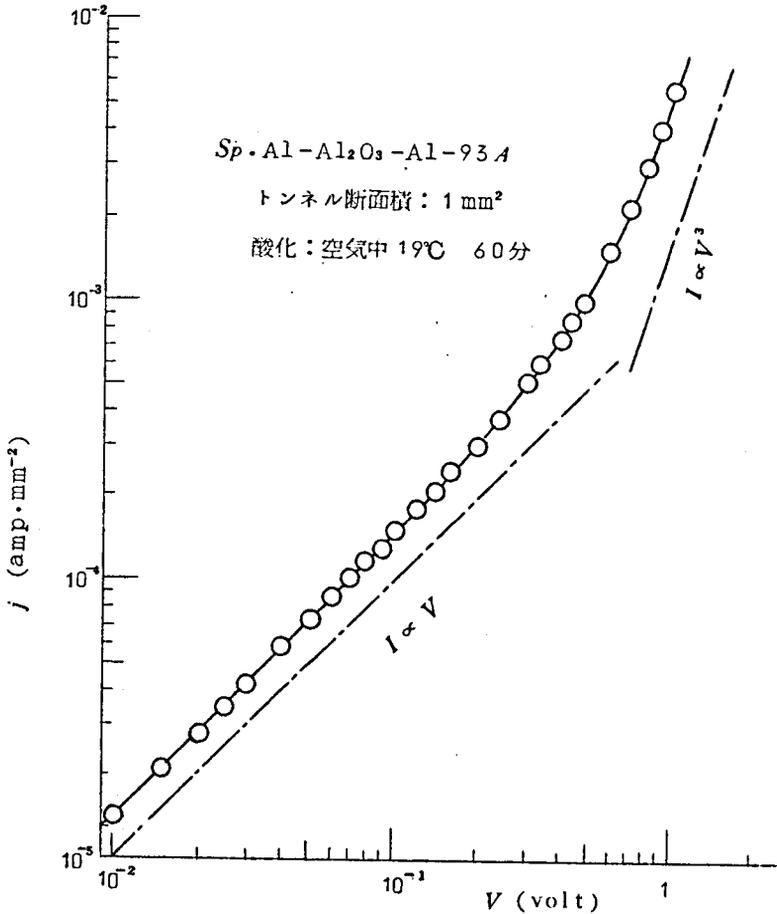


図 1.10 Al-Al₂O₃-Al 系の電流 - 電圧特性

則が成り立つ範囲で (1.16) 式は $j = A_1 V$ で近似されるので 図からその勾配を求めると $A_1 = 1.4 \times 10^{-3} (\Omega^{-1} - \text{mm}^{-2})$ である。(1.16) 式で V^5 以上の項を無視すると全電流密度は $j = A_1 V + A_3 V^3$ で表わされるので、 j からオームの法則を成分 $A_1 V$ を差し引いた $j - A_1 V$ は電圧の低いところでは V^3 と比例する。図 1.10 の全電流密度から $A_1 V$ を引いて求めた $j - A_1 V$ の値と V^3 の関係を図 1.11 に示す。図から印加電圧が 0.5 V 近くまで $j - A_1 V$ と V^3 が直線関係にあることが分る。この直線の勾配 A_3 は図から $A_3 = 2.85 \times 10^{-3} (\text{A} - \text{V}^{-3} - \text{mm}^{-2})$ で与えられる。以上の結果は Knass と Breslow³⁹⁾ および J.G.Simmons⁴⁰⁾ の結果と一致している。(1.15), (1.16) 式を検討する上から V^5 の項までを考えると全電流密度 j は次式で与えられる。

$$j = A_1 V + A_3 V^3 + A_5 V^5 \quad (1.21)$$

$A_1 = 1.4 \times 10^{-3} (\Omega^{-1} - \text{mm}^{-2})$ および $A_3 = 2.85 \times 10^{-3} (\text{A} - \text{V}^{-3} - \text{mm}^{-2})$ を用いて図 1.10 から $j - A_1 V - A_3 V^3$ と V^5 の関係をプロットしたのが図 1.12 である。図 1.12 は $j - A_1 V - A_3 V^3$ と V^5 が直線関係にあることを示し、したがって (1.21) 式が成り立つことを示している。 A_1, A_3 の選び方にある程度の任意性があるにもかかわらず実験と理論が著しく一致するのは $j - A_1 V - A_3 V^3$ が電圧の 5 乗に依存するため、電圧の 1 乗および 3 乗で生じた誤差があまりきいてこないためであると考えられる。この時の A_5 は図 1.12 から $A_5 = 1.34 \times 10^{-3} (\text{A} - \text{V}^{-5} - \text{mm}^{-2})$ で与えられる。

以上で求めた A_1, A_3, A_5 の値を使って電流密度の各成分 $A_1 V, A_3 V^3, A_5 V^5$ およびその和 $j_2 = \sum_{n=0}^2 A_{2n+1} V^{2n+1}$ を求め測定値と比較したのが図 1.13 である。これから 1 V 以下の特性は (1.16) 式において $n = 2$, すなわち V^5 までの項でよく近似されることが分る。 V^7 以下の項は 1 V から ϕ_i/e (V) [$i = 1$ または 2] までの電圧における特性には重要な役割をなすものと考えられる。

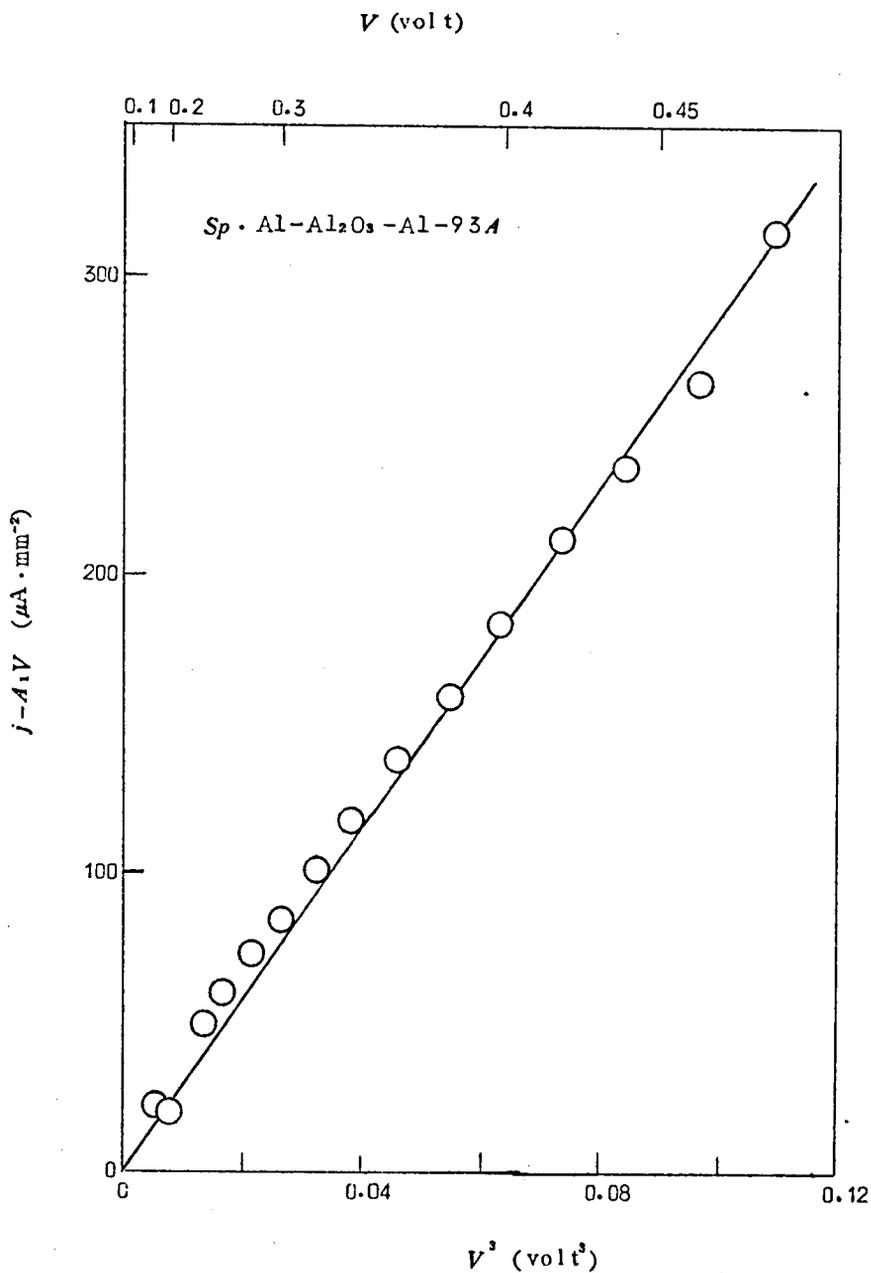


図 1.11 Al-Al₂O₃-Al 系の中間電圧領域における $j - A_1V$ 対 V^3

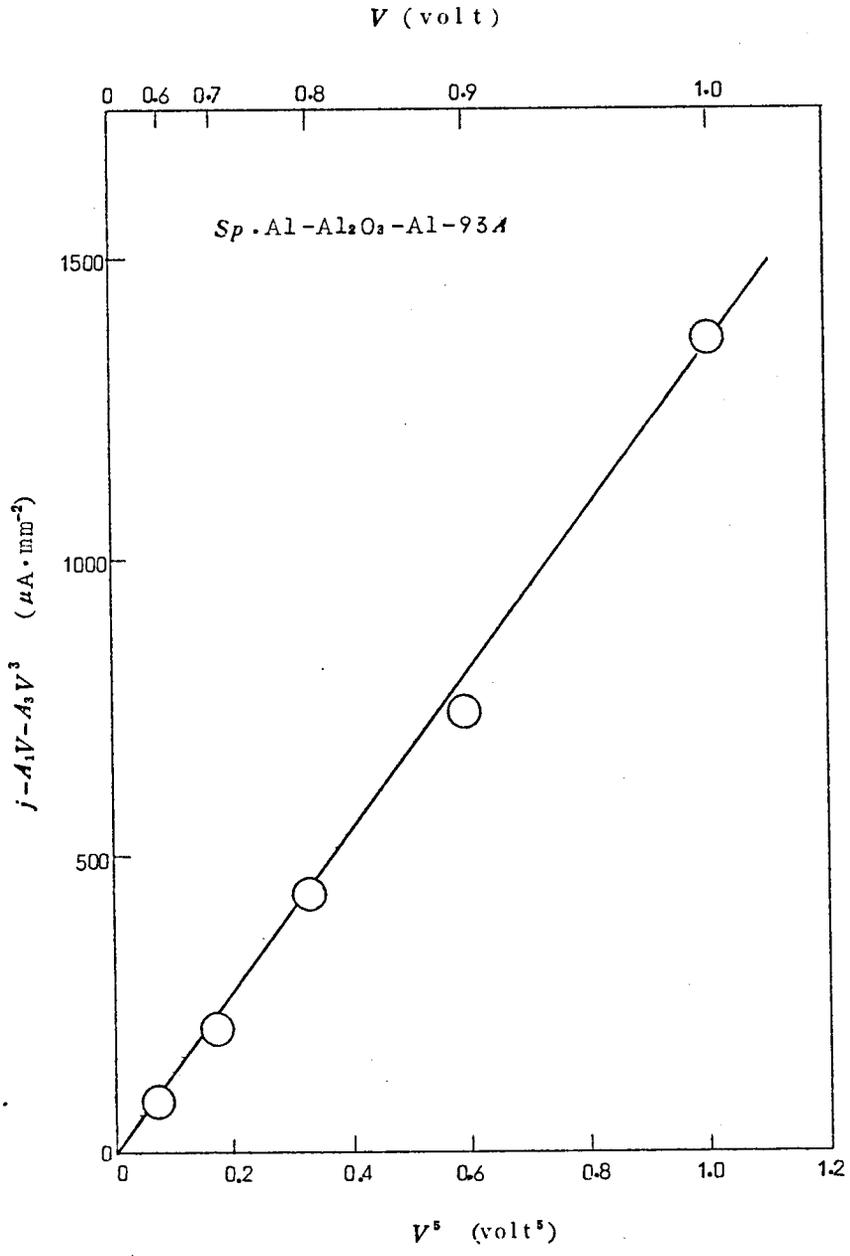


図 1.12 Al-Al₂O₃-Al 系の中間電圧領域における $j - A_1V - A_3V^3$ 対 V^2

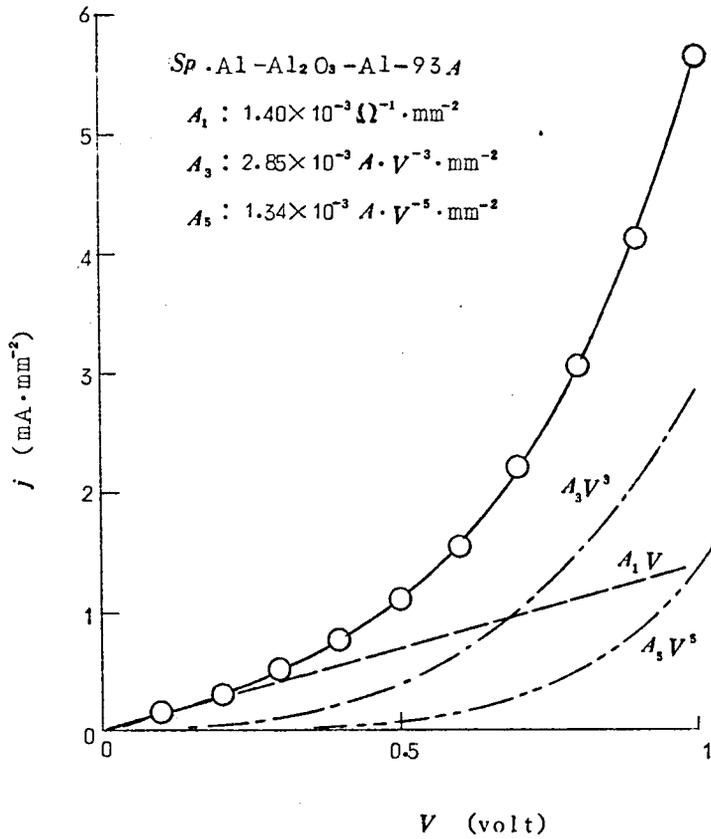


図 1.13 全電流密度と各成分 $A_{2n+1} V^{2n+1}$
 [○ : 測定値, 実線 : $A_1 V + A_3 V^3 + A_5 V^5$]

1.6 ま と め

トンネル効果によって流れる電流 I は印加電圧 V が小さいところでは V に比例し、 V が非常に大きなところでは Fowler-Nordheim 特性を示すことがよく知られている。またトンネル効果を考える上で基本となる MIM 系トンネル接合について印加電圧が小さいところではトンネル電流 I が V と V^3 のみに依存することが実験的および理論的に知られている。

こゝでは MIM 系トンネル接合の中間電圧領域におけるトンネル電流が印加電圧 V の奇数乗の項のみに依存することを理論的に示しその一般式を求めた。

また、Al-Al₂O₃-Al 系トンネル接合を作成して、その中間電圧領域における特性を調べることによってトンネル電流の V 、 V^3 および V^5 依存性を実験的に示すことができた。 V^7 以下の項はさらに高い印加電圧のもとできいてくるものと考えられる。

第 1 章 引 用 文 献

- 1) L.I.Schiff: Quantum Mechanics (McGraw, 1955).
- 2) L.D.Landau and E.M.Lifschitz: Quantum Mechanics (Pergamon, 1965).
- 3) たとえば, E. シュポルスキー: 原子物理学Ⅰ (東京図書, 1958) p.229.
- 4) Th.Plessner and H.Stiller: Solid State Commun.7(1969)323.
- 5) J.J.Gilman: J.appl.Phys. 39 (1968) 6086.
- 6) T.Oku and J.M.Galligan: Phys.Rev.Letters 22 (1969) 596.
- 7) A.H.Wilson: Proc.Roy.Soc. A136 (1932) 487.
- 8) L.Nordheim: Z.Phys, 75 (1932) 434.
- 9) J.Frenkel and A.Joffe: Phys.Zeits.d. Sowjetunion 1 (1932) 60.
- 10) R.Holm: Electric Contact (Springer Verlag, 1967) .
- 11) L.Esaki: Phys.Rev. 109 (1958) 603
- 12) J.C.Fisher and I.Giaever: J.appl.Phys 32 (1961) 172.
- 13) I.Giaever: Phys.Rev.Letters 5 (1960) 147. 464.
- 14) J.Nicol, S.Shapiro and P.H.Smith: Phys.Rev.Letters 5. (1960) 461.
- 15) B.D.Josephson: Phys.Letters 1 (1962) 251.
- 16) P.W.Anderson and J.M.Rowell: Phys.Rev.Letters 10 (1963) 230.
- 17) W.A.Harrison: Phys.Rev. 123 (1961) 85.
- 18) L.Esaki and P.J.Stiles: Phys.Rev.Letters 14 (1965) 902.
- 19) H.Fritzsche and J.J.Tiemann: Phys.Rev.130 (1963) 617.
- 20) J.Appelbaum: Phys.Rev.Letters 17 (1966) 91.
- 21) D.C.Tsui: Phys.Rev.Letters 22 (1969) 293.

- 22) J.W.Conley and G.D.Mahan: Phys.Rev. 161 (1967) 681.
- 23) J.Lambe and R.C.Jaklevic: Phys.Rev. 165 (1968) 821.
- 24) G.D.Mahan and J.W.Conley: Appl.Phys.Letters 11(1967)29.
- 25) E.Burstein and S.Lundqvist ed: Tunneling Phenomena
in Solids (Plenum Press, 1969) .
- 26) C.B.Duke: Tunneling in Solids (Academic Press, 1969).
- 27) I.Giaever: Electronics 34 No.11 (1961) 68.
- 28) C.A.Mead: Proc.IRE 48 (1960) 359.
- 29) C.A.Mead: J.appl. Phys.32 (1961) 4, 646.
- 30) A.Sommerfeld and H.Bethe: Handbüch der Physik, von
Geiger und Scheel (Springer-Verlag, 1933) Vol.24, p.450.
- 31) R.H.Fowler and L.Nordheim: Proc.Roy.Soc.A119 (1928)173.
- 32) R.Holm: J.appl. Phys.22 (1951) 569.
- 33) J.G.Simmons: J.appl.Phys 34 (1963) 1793.
- 34) H.P.Knass and R.A.Breslow: Proc.IRE 50 (1962) 1843.
- 35) J.G.Simmons: J.appl.Phys.34 (1963) 238.
- 36) J.Bardeen: Phys.Rev.Letters 6 (1961) 57.
- 37) J.G.Simmons: J.appl.Phys.34 (1963) 2581.
- 38) 小久保定次郎: アルミニウムの表面処理 (内田老鶴圃, 昭和28年)
- 39) G.D.Preston and L.L.Bircumshaw: Phil.Mag. 22 (1936) 654.
- 40) N.F.Mott: Trans.Faraday Soc.35 (1939) 1175. 36 (1940) 472.
- 41) N.B.Pilling and R.E.Bedworth: J.Inst.Met.29 (1923) 573.
- 42) L.Esaki and P.J.Stiles: Phys.Rev. Letters 16 (1966) 574.

第2章 半導体テルル真空蒸着膜の作成と

その物理的性質

2.1 序

テルル (Te) およびセレン (Se) は表 2.1 に示すようにおのおの 8 個および 6 個の安定な同位元素¹⁾ をもつ VI B 属の元素である。したがって Te と Se の原子の電子構造は閉殻構造に対して 2 個の電子が不足しているので、1 原子当り 2 つの共有結合の手をもっていて図 2.1 (a) に示すように酸素分子 O₂ の二重結合²⁾ と同じように 2 つの原子が 2 つの共有結合で結ばれた分子的構造になるか、または (b) に示すように高分子的に鎖状構造を作りやすいと考えられる。(a) の構造は固体や液体のように多くの原子間に結合力を与えるには不利であると考えられる。実際、主に (b) の構造をとり、鎖はらせん状鎖となっている。

表 2.1 テルルおよびセレンの安定同位元素

	質量	原子相対頻度
$_{52}\text{Te}^{120}$	119.9425	0.089
$_{52}\text{Te}^{122}$	121.9416	2.46
$_{52}\text{Te}^{123}$	122.9433	0.87
$_{52}\text{Te}^{124}$	123.9421	4.61
$_{52}\text{Te}^{125}$	124.9441	6.99
$_{52}\text{Te}^{126}$	125.9436	18.71
$_{52}\text{Te}^{128}$	127.9461	31.79
$_{52}\text{Te}^{130}$	129.9478	34.49
$_{34}\text{Se}^{74}$	73.94589	0.87
$_{34}\text{Se}^{76}$	75.94334	9.02
$_{34}\text{Se}^{77}$	76.94436	7.58
$_{34}\text{Se}^{78}$	77.94209	23.52
$_{34}\text{Se}^{80}$	79.9420	49.82
$_{34}\text{Se}^{82}$	81.94261	9.19

Te :: Te

Se :: Se

(a) 二重結合

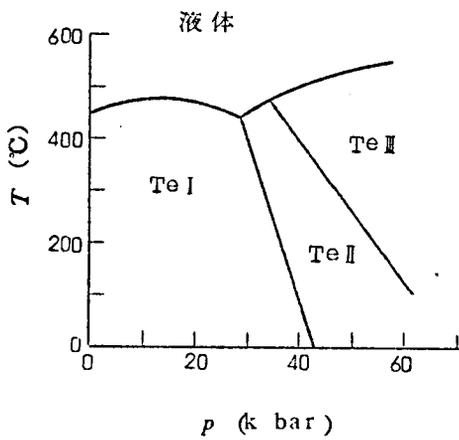
.....: Te : Te : Te : Te : Te :

.....: Se : Se : Se : Se : Se :

(b) 鎖状構造

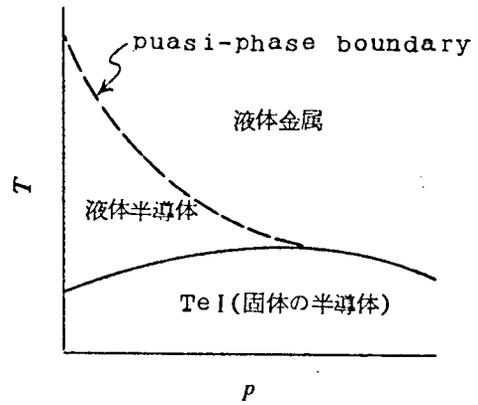
図 2.1 テルルおよびセレンにおける共有結合

Teの相図を図 2.2 に示す³⁾ TeI では図 2.3 に示すようにらせん鎖が六角状に結晶している。図の中の a と c は格子定数で通常 Te の場合には $a = 4.44 \text{ \AA}$, $c = 5.91 \text{ \AA}$ である。らせん鎖間にはイオン結合, 共有結合等は考えられないので, 主にゆらぎによって出来た双極子間の相互作用すなわち van der Waals 力によって結合していると考えられている⁴⁾。結晶構造は三方晶系で, 空間群はらせん鎖が右まわりか左まわりに従って $D_3^4(P3_121)$ および $D_3^6(P3_221)$ で表わされる。^{5)~6)} このような六方格子では通常用いられる 3 軸を使って面を表わすよりも 4 軸すなわち C 軸とそれに垂直な 3 つの等しい軸を用いて表わす方が都合がよい⁹⁾。 C 軸に垂直な互いに 120° 傾いた 3 つの等しい軸の内 2 つを a/h , a/k で切る面は第 3 の軸とは $-a/(h+k)$ で交わる。さらに第 4 の軸すなわち C 軸を c/l で切るこの面は $(h, k, \overline{h+k}, l)$ で命名される。この面は 3 軸だけで表わ



p (k bar)

(a)



p

(b)

図 2.2 テルルの相図

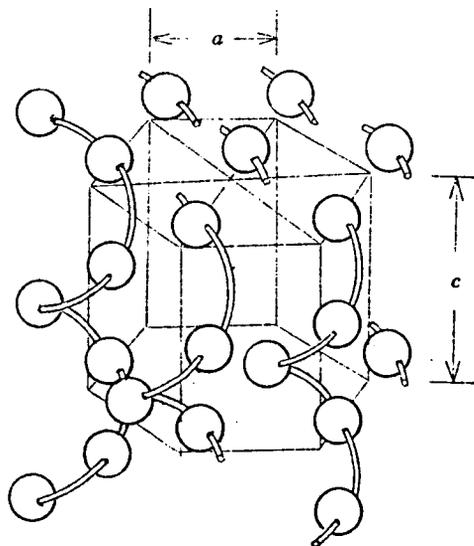


図 2.3 Te の結晶格子

せば (h, k, l) 面である。図 2.4 には Te のミラー指数を定義するのに用いられる 3 つの等しい軸 $X^{(1)}$, $X^{(2)}$, $X^{(3)}$ と C 軸を含むいくつかの面を示す。X 面は $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$, Y 面は $\{1\bar{1}00\}$, Z 面は $\{0001\}$ で表わされる。図 2.5(a) にテルルの基本単位格子を示す。図中の数字は基本単位格子中にある原子の数で、全部で $(\frac{1}{4}) \times 4 + (\frac{1}{2}) \times 2 + 1 = 3$ 個あることが分る。したがって Te の格子振動には $3 \times 3 = 9$ つのモードがあり、3 つの音響モードと 6 つの光学モードの格子振動があることが分る。X, Y, Z 軸方向の単位ベクトルを x, y, z とすると Te の格子定数 $a = 4.44 \text{ \AA}$, $c = 5.91 \text{ \AA}$ を用いて単位格子ベクトル a, b, c およびこれらの逆格子の基本ベクトル A, B, C は各々 (2.1) および (2.2) 式で表わされる。

$$\left. \begin{aligned} a &= ax \\ b &= -\frac{a}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}ay \\ c &= cz \end{aligned} \right\} (2.1)$$

$$\left. \begin{aligned} A &= \frac{2\pi}{a} \left(x + \frac{y}{\sqrt{3}} \right) \\ B &= \frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} y \\ C &= \frac{2\pi}{c} z \end{aligned} \right\} (2.2)$$

従って逆格子ベクトル $G = G(h, k, \bar{h+k}, l)$ は

$$\begin{aligned} G(h, k, \bar{h+k}, l) &= hA + kB + lC \\ &= \frac{2\pi}{a} \left[hx + \frac{1}{\sqrt{3}}(h+2k)y \right] + \frac{2\pi}{c} lz \end{aligned} \quad (2.3)$$

で与えられる。8 個の最も短い逆格子ベクトル $\pm \frac{2\pi}{a} \left(x \pm \frac{y}{\sqrt{3}} \right)$,

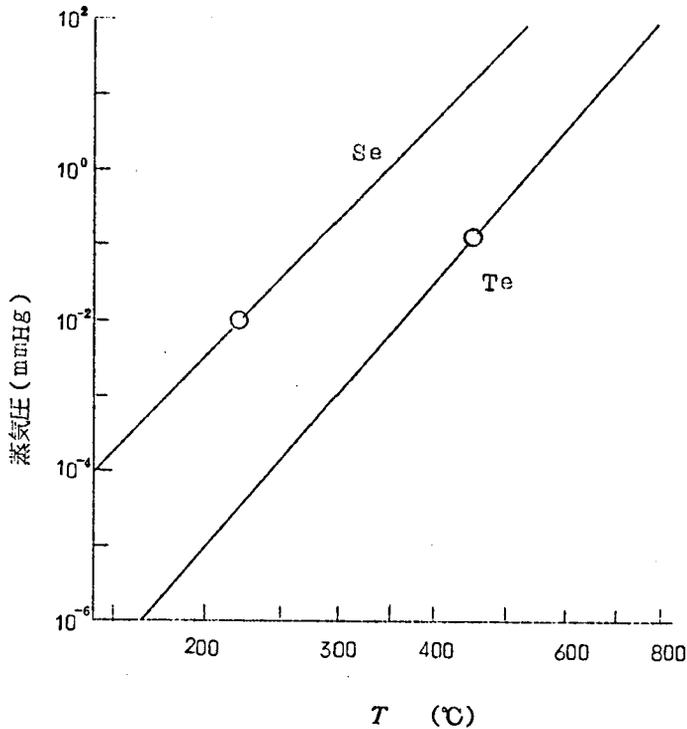
$\pm \frac{2\pi}{a} \frac{2}{\sqrt{3}} y$, $\pm \frac{2\pi}{c} z$ (符号の選択は独立) の中点で垂直に 2 等分する面に

よって1辺の長さが $\frac{4\pi}{3a}$ の六角形で高さが $\frac{2\pi}{c}$ の六角柱の形をした第1ブリルアン帯が作られる。逆格子の逆格子は元の格子になるのでこの第1ブリルアン帯の逆格子をとることによって図2.5(b) に示すウィグナー・ザイツ型の基本単位格子を得ることができる。このウィグナー・ザイツ型基本単位格子中には原子が3個含まれていることが容易に分る。

Teは室温において常圧では0.34 eVのエネルギー間げき E_g をもつ半導体であるが圧力とともに単調に E_g が小さくなって43 kbarで金属となりTeIIとなる。TeIIは金属ポロニウム構造をもち超電導体となりその転移温度は3.3°Kである¹⁰⁾

常圧におけるTeの融点は452°Cであるが融けた後も共有結合による鎖状構造は保たれる。すなわちvan der Waals力では結ばれた鎖は、ばらばらになるが鎖はそのまま保たれ約625°Cまで半導体的性質を保っている。温度を上げるとともに共有結合が切れてTeイオンと自由電子が増加する³⁾。図2.6にTeの蒸気圧図を示す。Teの蒸気は1400~1800°Cでは2原子分子Te₂であり¹¹⁾ 図2.1(a) すなわち酸素分子O₂と同じく二重結合をしているが、低い温度ではTeがもっと重合した形をとると考えられる。蒸気を低温基板上に蒸着したものは非晶質となるが、無秩序な鎖状構造をもっていると考えられ、約10°Cで転移して結晶状Teとなる¹²⁾ 図2.3(b)にTeが半導体である領域を示してある。半導体Teは不純物領域ではp型しか出来ていなくて200°K付近でHall係数がn型に反転する¹³⁾ これは移動度 μ_e の大きな電子が励起されてキャリア濃度 n と μ_e^2 の積 $n\mu_e^2$ が正孔の $p\mu_h^2$ より大きくなるためで、試料のキャリア濃度が多いほど反転温度が高い。さらに500°Kで再びp型に反転するがこれは伝導帯が0.36 eVのエネルギー差をもつsub-bandに分れており、上の帯域での移動度が小さいためである¹⁴⁾¹⁵⁾ また価電子帯も0.11 eVエネルギー差をもつsub-bandに分れている¹⁶⁾

Teは電界効果トランジスタ¹⁷⁾ や赤外光の検出器¹⁸⁾ として試作された応用例があり、また圧電性をもっているため超音波増巾¹⁹⁾ やその光学的性質に関して



第2.6 TeとSeの蒸気圧図

注目され多くの研究がなされており、基礎的な性質についても地道に研究が進められている。^{20) 21)}

Teの真空蒸着膜の電気的性質は最初1949年に Fukuroi, Tanuma, Tobisawa²²⁾によって膜厚が0~1.4 μ の膜について調べられた。Teの単結晶においては不純物領域ではp型で、200°K付近でn型に変わるがTe蒸着膜はHall効果および熱起電力の測定によって77°Kから室温までp型に保たれたままである。この機構についてはふれられていない。その後の研究は主に低温基板上に作ったTe蒸着膜が非晶質になること、およびその結晶化に関するものである。^{23) 24)~25)} 低温基板上に蒸着したTeは抵抗率が10³~10⁴ Ω -cmで、熱起電力の実験から77°K~室温でp型でキャリア濃度

が 10^{17} cm^{-3} , 移動度が $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ である。約 10°C で結晶化した Te へ変わる。Se, O_2 , I_2 を混入した Te 蒸着膜では結晶化がより容易になる²⁶⁾。

本章では真空蒸着法によって Te 薄膜を作り、金属顕微鏡および X 線を使って結晶状態について調べた結果について述べ、さらに蒸着条件、膜厚が Te 蒸着膜の電気的性質に及ぼす影響、Te 蒸着膜と単結晶の電気的性質の違い、および Te 蒸着膜中の正孔の散乱機構について調べた結果を報告する。

2.2 テルル真空蒸着膜の作成

真空蒸着膜の作成には油回転ポンプと拡散ポンプを組み合わせた東京真空機械 K.K. および徳田製作所製の真空蒸着装置を用いた。到達真空度はいずれもほぼ $0.5 \times 10^{-5} \text{ mmHg}$ である。ベルジャー内に各種器具を装置したところを図 2.7 に示す。基板として顕微鏡用カバーガラス No. 2 を $9 \times 24 \text{ mm}^2$ の大きさに切って使用した。基板の洗浄には 1, 3, 2 と同じく液体中性洗剤、クロム酸混液、純水、アセトン、エチルアルコールと超音波洗浄器を使用した。一般に化学的に洗浄しただけよりもベークして吸着ガスを表面から追い出すと、凝縮相が作りよいことが知られているので、蒸着前に化学的に洗浄してエチルアルコールにつけてある基板を取り出し恒温槽中約 100°C で加熱して乾燥させるか、または室温で乾燥させた後イオン・ボンバードを行ってから蒸着に使用した。

一般に蒸着膜の基板温度は膜の性質に大きく作用する。すなわち蒸発して基板に飛んできた分子は、運動エネルギーを基板に与えて基板上を動きまわる。この基板上での運動は核の生成および成長に大切であるから基板温度が低いと十分な運動が出来ないため結晶性が悪くなる。この点から良い膜を得るには基板温度がある程度以上に高いことが必要である。基板上を運動する分子が別の分子または核に衝突して結合する時には蒸発熱に対応するエネルギー

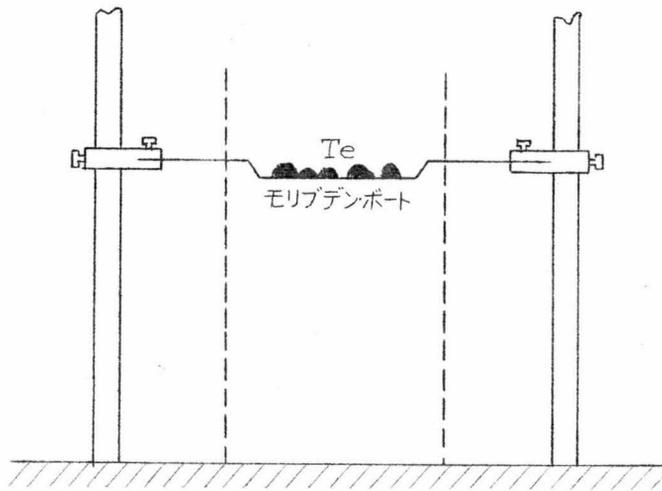
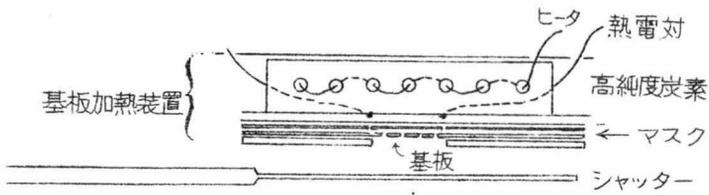
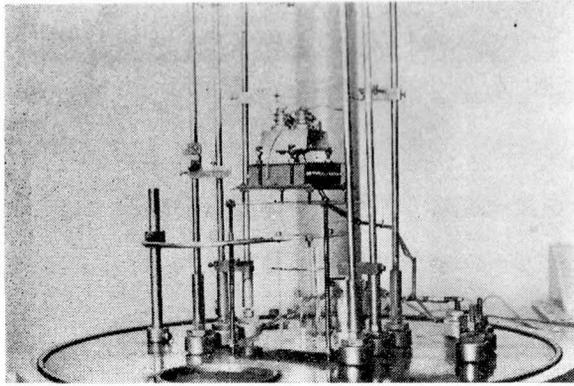


図2.7 テルルの蒸着装置

ギーを放出する。このエネルギーは運動エネルギーよりもはるかに大きいので有効に基板に散逸されなければ再び分解するか、再蒸発して核の生成および成長ができない。したがって基板温度が高すぎると蒸着膜は出来ないことになる。

したがって基板温度の測定は重要であるが、通常は基板に熱電対の接点を当てて測定することが多い。しかし基板と熱電対との接触の仕方は図 2.8 に示すように再現性がむつかしく接触の仕方によって基板から熱電対への熱伝達の仕方が異なるため再現性のある測温がむつかしい。この観点から伊藤²⁾

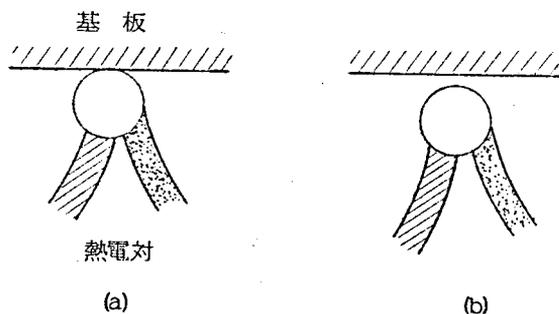


図 2.8 基板と熱電対との接触

は図 2.9 に示すような包囲形基板加熱装置をすすめている。本研究では図 2.7 に示すような基板加熱装置を作って用いた。まず昭和電工製の原子炉用高純度炭素中に陶管で絶縁したカンタル線をうめこんで加熱用ヒーターとして用いる。下地の温度が均一となるように 2mm 厚の銅板を炭素と基板の間にはさむ。基板にひずみがかからぬように基板の形にステンレス板をくりぬいて固定し、その下にマスクをおく。さらにマスクを固定し、基板の温度均一性をよくするためにその下から 2mm 厚の銅板でおさえる。炭素板上には上方への輻射熱を少なくする目的と炭素にきずがつかないようにするためにステンレス板を当ててある。銅板の炭素との接触面にアルメル・クロメル線を 2 cm の間隔をあけて銀ろう付けして基板の測温に用いる。これは銅板上に温度分布がある場合にその平均的な温度をよむためにも良くまた再現性

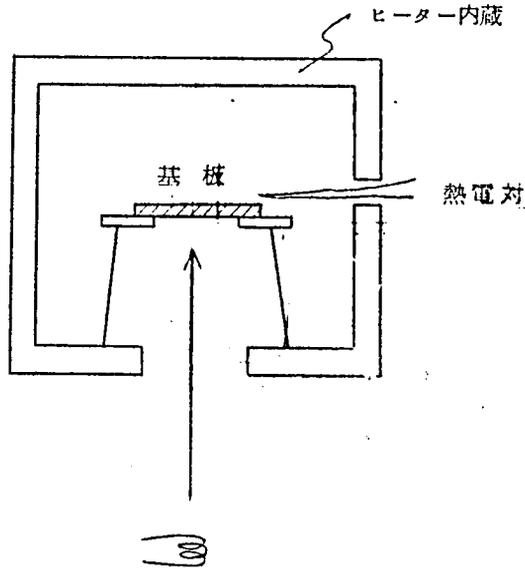


図 2.9 包囲形基板加熱装置

のある測温ができるという利点をもっている。測温は零接点を用いて行なう。マスクとして0.2mm厚のステンレス板をKPRを用いフォト・エッチングによって図2.10図のようにくりぬいたものを用いた。図でAは電気的性質の測定に使用し、Bは金属顕微鏡やX線による観察および膜厚測定に用いた。

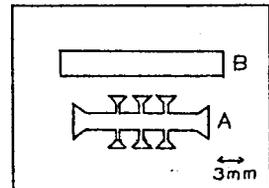


図 2.10 マスク

蒸発源として抵抗加熱法を用い、東京カソード研究所製の0.2×8×110のモリブデンボードまたは0.5φのW線で作ったコニカルバスケットを空焼をして用いた。

蒸発用のTeとしてアサヒメタル株式会社製純度99.9999%のTeを用いた。その分析表を表2.2に示す。買入したTeのインゴットは3mm立方程度の大きさにくだいて用いる。小さくくだいたTeは日数がたつと表面に酸化層が出来るのでホットプレート上で熱濃H₂SO₄を用いて表面を腐食した。腐

表 2.2 蒸発用 Te の分析表

回折格子型分光析器による分析結果	
Ag, As, Au, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, C	拡大しても
Ga, Ge, Hg, In, K, Li, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb	見当たらない
Sn, Ta, Ti, Tl, Zn	
Al, Si, Cu, Fe	拡大してやっと識別出来るも疑わしい
Mg	極めて弱い

食がすすんで液が濃い桃色からブドウ酒色程度になったとき、50 c.c. の熱濃 H_2SO_4 に対して 0.5 ~ 1 l 程の純水を 1 時に加えて腐食を停止した。純水の加え方が少なかったり遅かったりするとよい腐食が出来ない。Te は脆い結晶であり小さくくたく際に裂目が出来やすいので、表面張力を考えに入れても腐食液がその中に入りこむおそれが充分にあるので超音波洗浄器を用いて脱イオン水で 20 ~ 30 分間水洗する。乾燥を容易にするために超音波洗浄器を用いて水をエチルアルコールまたはアセトンと入れかえる。このようにして腐食した Te はエチルアルコール中につけておいて 1 日以内に使用した。蒸着に使用する時には口紙上に取り出して室温中で乾燥させ、1 度の蒸着には 0.5 ~ 0.8 g の Te を蒸発源にのせる。腐食した Te はくだいてから日数のたった Te にくらべて蒸発が容易である。すなわち表面が酸化したままの Te はモリブデンボートに 15 V の電圧を加えて加熱してもほとんど蒸発せず、30 V の電圧で約 0.8 g の Te を全部蒸発するのに約 150 sec かかる。一方、上記の表面処理をした Te は 15 V でも少し蒸発し、25 V の電圧で 0.8 g の Te は 30 sec 以内に全部蒸発してしまう。このことは空气中で日数のたった Te 表面に酸化層等が出来て蒸発をさまたげていることを示している。Te の酸化物には TeO_2 と TeO_3 がある^{29) 29)} TeO_2 の比重は 5.7 ~ 5.9.

TeO_2 の比重は 5.075 であるからいずれも Te の比重 6.25 より軽く、蒸着中の液体 Te の表面を TeO_2 、 TeO がおおって蒸発をさまたげていることが理解できる。また TeO_2 は常温では無色の固体で抵抗率が約 $10^9 \Omega\text{-cm}$ の光伝導物質で³⁰⁾ 熱すると黄色を帯び融点は Te と同じ 452°C で融けると暗黄色の液となって幾分気化する。³⁰⁾ したがって表面が酸化したままの Te をそのまま蒸着すると TeO_2 も蒸着され良質の Te 蒸着膜を得ることは期待できない。

以上のように試料と装置を整えた後ベルジャを排気する。油回転ポンプで真空に引いている間に基板をイオンポンパードで 5~10 分間たたいてやり、基板加熱温度より 100°C 程高い温度まで加熱して基板加熱装置のガス出しを行なう。基板加熱装置は一度空焼しておいてすぐ用いた場合には拡散ポンプを引き始めてからガス出しを開始して充分である。拡散ポンプで引きながら基板温度を設定温度へ近づける。真空度が $5 \times 10^{-5} \text{mmHg}$ より良くなったら蒸発源に電流を流して Te のガス出しをしておく。この間シャッターで Te の蒸気が基板に着かないように遮蔽しておく。さらに真空度が約 $2 \times 10^{-5} \text{mmHg}$ になると蒸着を開始する。まず設定した電流値を蒸発源に流し真空度をみながらシャッターを開いて蒸着する。真空度は $1.5 \sim 2.8 \times 10^{-5} \text{mmHg}$ の間におさえておいた。蒸着時間 15~120 sec の間で蒸着速度は $200 \sim 900 \text{\AA}/\text{sec}$ である。設定時間だけ蒸着すればシャッターを閉じ蒸着を終了する。蒸発源の Te は図 2.6 を参考にしてみると少なくとも 1000°C 以下の温度であると考えられるので、この程度の蒸着速度では Te はかなり重合した形のまま蒸発して基板に到達するものと考えられる。蒸着膜の性質は基板の種類、表面状態および温度ばかりでなく基板の温度の保持時間および温度下降の速度によっても左右される。本研究では蒸発後、基板温度をそのまま 20 分間保ち、その後基板加熱装置への電流を零にして自然に冷却する。温度が e^{-1} になるのは約 20 分である。この様子を図 2.11 に示す。室温の基板に蒸着した膜厚 1000\AA 以上の Te 膜や基板加熱をして得られる膜は空気中での特性は無視できるので、基板温度と室温との差が約 5°C 以内になれば真空解除をして

ベルジャーから蒸着膜を取り出す。このようにして作った試料を長期間保存する際は油回転ポンプで引いたベルジャー内に保存しておいた。

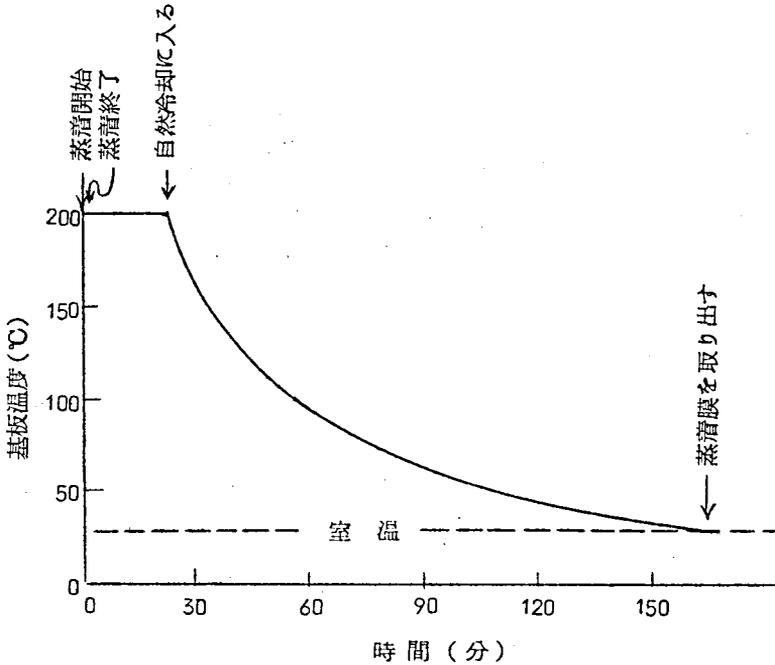
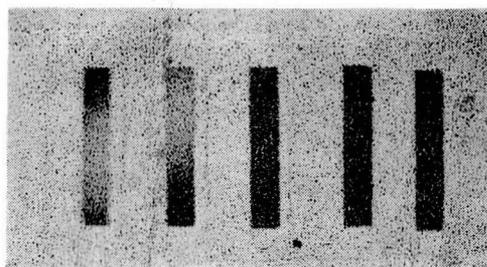


図 2.11 基板と蒸着膜の温度変化

2.3 テルル真空蒸着膜の観察

200~900Å/secの蒸着速度においては210°C以上のガラス基板にはTeの蒸着膜を作ることには出来ない。Te分子が基板上で再蒸発されるためと考えられる。Al表面を空气中で酸化した無定形Al₂O₃とカバーガラスを比較するとAl₂O₃基板上の方がTe蒸着膜は出来にくい。すなわち、カバーガラスの一部に蒸着したAl表面を50Å程酸化しその基板を200°Cから210°Cの間に保っておいてTeを蒸着するとカバーガラスにはTeが蒸着されるがAl₂O₃上にはTeが着いていない場合がよくおこる。したがってカバーガラスにくらべて無定形Al₂O₃上ではTe蒸着膜の核の生成、成長が起こりにくいことが分る。

ガラス基板上に蒸着した Te は基板を通して裏側からみると基板温度，膜厚にかかわらず Te 単結晶と同じような金属光沢をして鏡面状にみえる。表側から見ると膜厚に応じて様子が異なる。図 2.12 に基板温度が 200°C の場合の



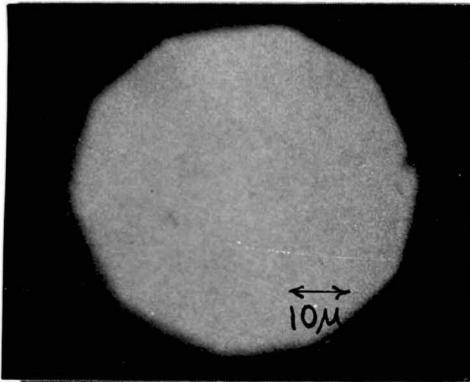
A B C D E

	A	B	C	D	E
試料番号	23	24	26	25	27
基板温度 (°C)	200	196	200	193	200
膜厚 (μ)	0.01	0.03	0.79	1.41	5.08
蒸着速度 (Å/sec)	—	—	176	243	418

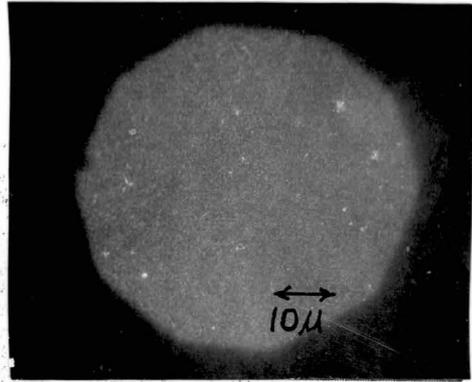
図 2.12 基板温度 200°C での Te 蒸着膜表面の写真

各種膜厚の表面写真を示す。膜厚が薄い場合には基板側からみた Te 膜と同じく写真 A と B のように金属光沢をして鏡面状である。それより少し膜厚が厚くなると金属面をいぶしたように見え，さらに厚くなると黒みがかってくる。しかし一定の方向からの光はよく反射するので，ある結晶面が多く成長し光を反射しているように思われる。

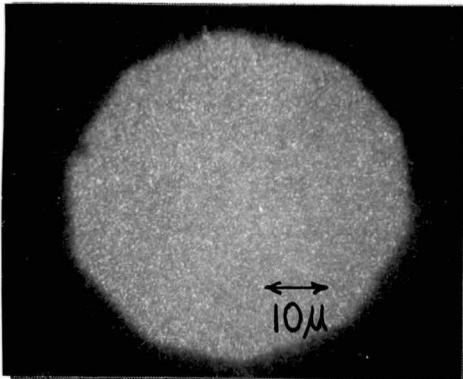
図 2.13 に基板温度が 200°C の場合の Te 蒸着膜表面の金属顕微鏡写真を示す。膜厚が厚い程，表面が荒いことが分りより大きな微結晶の集りになっているらしいことが分る。図 2.14 には膜厚が約 8 μ，蒸着速度が約 700 Å/sec の場合の Te 蒸着膜表面の金属顕微鏡写真を示す。基板温度が高い程表



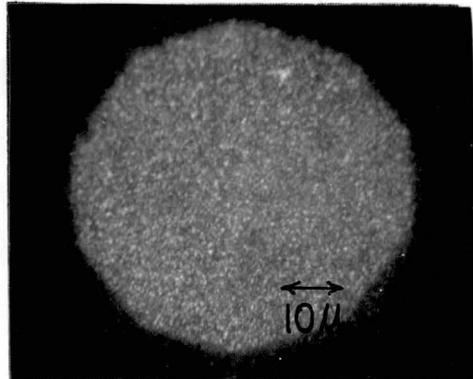
(A)



(B)



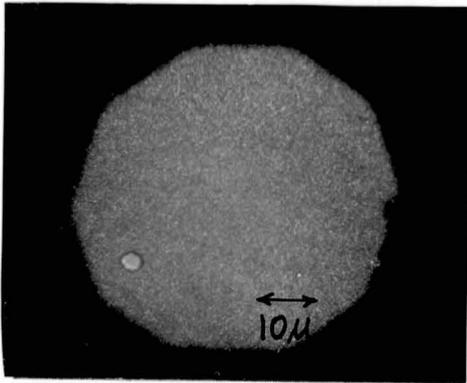
(C)



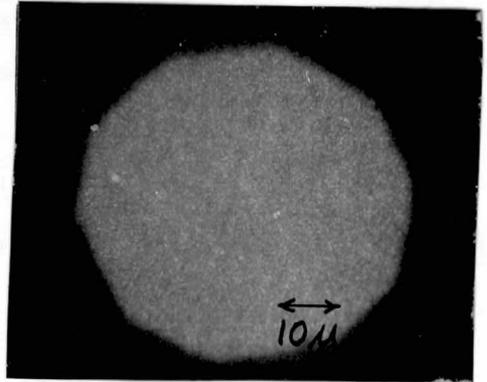
(D)

	A	B	C	D
試料番号	45	44	43	42
基板温度 (°C)	200	201	200	201
膜厚 (μ)	0.48	1.20	4.13	8.16
蒸着速度 (Å·sec ⁻¹)	320	400	690	680

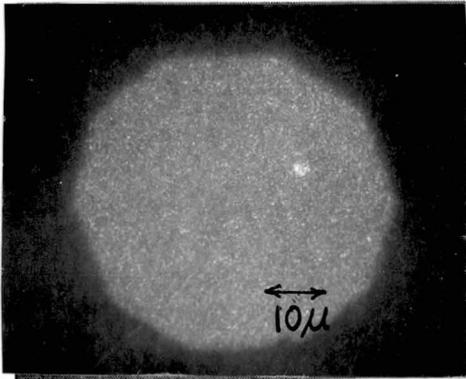
図2.13 テルル蒸着膜への膜厚の影響



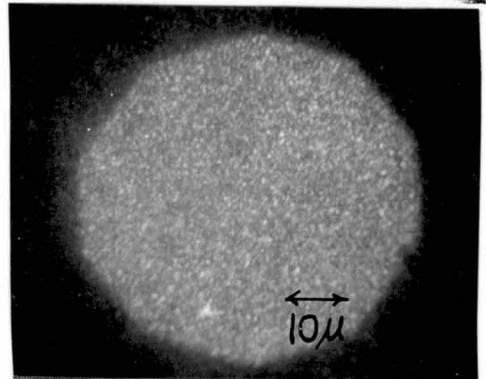
(A)



(B)



(C)



(D)

	A	B	C	D
試料番号	38	34	30	42
基板温度 (°C)	60	99.5	148	201
膜厚 (μ)	7.29	9.49	7.65	8.16
蒸着速度 (Å·sec ⁻¹)	610	790	640	680

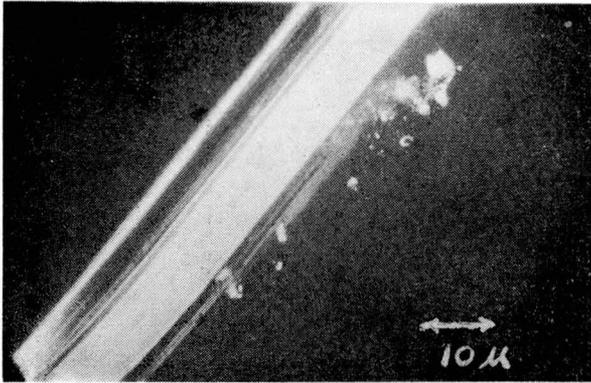
図 2.14 テルル蒸着膜への基板加熱の影響

面が荒いことが分りより大きな微結晶の集りになっているらしいことが分る。

ガラス基板と Te 蒸着膜との密着性はそれ程よくない。すなわち電子顕微鏡のレプリカを作るためのアセチル・セルローズの膜 (Bioden RFA) を酢酸メチルをつけて Te 蒸着膜にはりつけて乾燥させた後はがすと Te の膜は全部アセチル・セルローズの方にくっついてガラス基板からはがれてしまう。基板温度が高い方がガラス基板と Te 蒸着膜の密着性がよい。たとえば一枚のガラス基板に室温から約 200°C までの温度差をつけその上に Te を蒸着すると室温部分の膜は脱脂綿で軽くこすっただけで粉々になってはがれてしまうが、高温基板上の膜は強くこすっても膜の表面の Te が少しとれるだけで全部をこすって取るには骨が折れる。また同様に作った Te 蒸着膜を HCl : HNO₃ = 1 : 1 の腐食液につけてみると室温部分の膜は腐食液につかるやいなや溶けて無くなるが高温部分の膜は 10 分程では一部が溶け一部が基板からはがれるだけである。

図 2.15 には Te 蒸着膜のピンセット引っかききずの金属顕微鏡写真を示す。写真 (A) と (C) では引っかいて基板がみえている所は白く (B) では黒くみえている。基板温度が低いときには Te 蒸着膜はガラス基板から容易にはがれ、しかもピンセットの当たらなかつた所の膜ははがれない。写真 (A) は基板温度が 100°C の場合であるがピンセットで引っかいたあとがそのまま出ており、膜はピンセットの力がかかった所だけがはがれていることが分る。基板温度が高いときにはピンセットで引っかいた所だけでなく、そのまわりの Te 蒸着膜がきずついてガラス基板からはがれる。写真 (B) と (C) ではピンセットの通った所の周囲も歪みをうけて膜がところどころはがれている様子がみえる。このように基板温度が高い方が基板と Te 蒸着膜の密着性がよく、また膜を作っている粒子間の結合が強いことが分る。

次に Te 蒸着膜の結晶化および結晶配向性を知るために X 線粉末法によって調べた結果について述べる。X 線装置として東芝の ADG-101, AR-1 および Diffpet AG-301 型、X 線として CuK α_1 (波長 $\lambda = 1.54050 \text{ \AA}$) フィルター

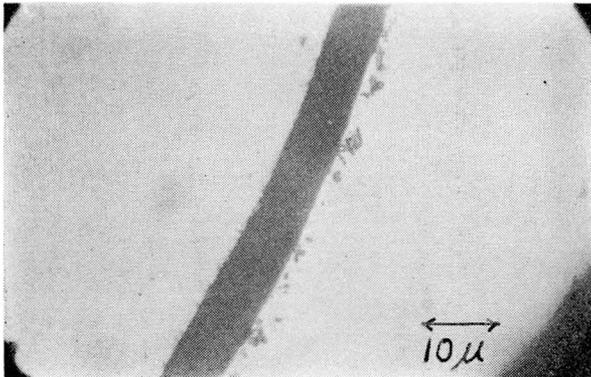


(A) No. 11

基板温度 $T_s = 100^\circ\text{C}$

膜厚 $d = 3.95 \mu$

蒸着速度 $v_E = 440 \text{ \AA} \cdot \text{sec}^{-1}$

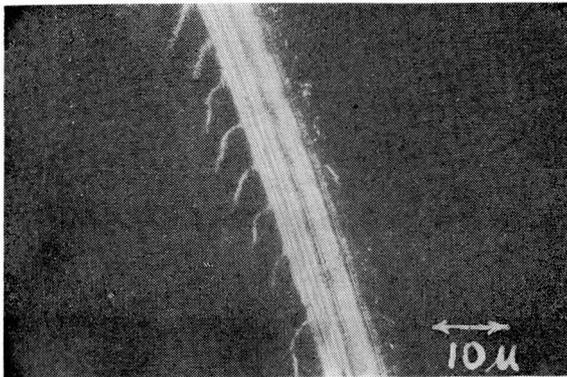


(B) No. 10

$T_s = 178^\circ\text{C}$

$d = 0.04 \mu$

$v_E = 25 \text{ \AA} \cdot \text{sec}^{-1}$



(C) No. 26

$T_s = 200^\circ\text{C}$

$d = 0.79 \mu$

$v_E = 180 \text{ \AA} \cdot \text{sec}^{-1}$

図 2.15 テルル蒸着膜のピンセット引っかききず

としてNiを用い、Braggの法則

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.4)$$

ここで

$d \equiv d(h \ k \ \overline{h+k} \ l)$: 結晶面 $(h \ k \ \overline{h+k} \ l)$ の面間隔

θ : Bragg角

n : 反射の次数 (整数)

を満足するときの反射強度を計数管によって毎秒当りのカウント数で記録する。面間隔 d とミラー指数 $(h \ k \ \overline{h+k} \ l)$ との関係は逆格子ベクトル $G(h \ k \ \overline{h+k} \ l)$ によって

$$d = \frac{2\pi}{|G(h \ k \ \overline{h+k} \ l)|} \quad (2.5)$$

で与えられる³⁾。Teの場合にはGとして(2.3)式を用いることによって次式が求まる。

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2.6)$$

$(h \ k \ \overline{h+k} \ l)$ と θ は(2.4)と(2.6)式によって

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2} \sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}} \quad (2.7)$$

の関係をもっていることが分る。これらの式を用いると実験的に求めた θ に d , $(h \ k \ \overline{h+k} \ l)$, a , c を対応させることができる。表2.3にTeの原料の粉末回折の結果と格子定数 $a = 4.44 \text{ \AA}$, $c = 5.91 \text{ \AA}$ を(2.7)式に代入して求めたBragg角の比較を示す。カバーガラス基板に蒸着したTeを基板ごとアクリル製試料支持板にセロテープを使ってはりつけ、測定に用いた。

表 2.3 テルル原料の X 線回折で求めた面間隔と Bragg 角と
格子定数から計算した面間隔と Bragg 角の比較

実 験 値		ASTMカード	計 算 値		面 指 数
$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	$2\theta(^{\circ})$	$d(\text{Å})$	$(h\ k\ \overline{h+k}\ l)$
23.0	3.86	3.86	23.13	3.845	$(1\ 0\ \overline{1}\ 0)$
27.7	3.22	3.230	27.63	3.223	$(1\ 0\ \overline{1}\ 1)$
38.4	2.34	2.351	38.40	2.343	$(1\ 0\ \overline{1}\ 2)$
40.5	2.23	2.228	40.60	2.220	$(1\ 1\ \overline{2}\ 0)$
43.4	2.08	2.087	43.5	2.078	$(1\ 1\ \overline{2}\ 1)$
46.0	1.97	1.980	46.03	1.970	$(0\ 0\ 0\ 3)$
		1.930	47.23	1.923	$(2\ 0\ \overline{2}\ 0)$
49.8	1.83	1.835	49.83	1.828	$(2\ 0\ \overline{2}\ 1)$

ガラス基板は非晶質であるから測定の際にはならない。この方法では基板の面に水平に出来ている面で反射される X 軸だけを読みとるので結晶配向性すなわちどの面がより多く基板に水平に成長しているかを知ることが出来る。各種膜厚による回折結果を基板温度別に図 2.16 ~ 19 に示す。各図には比較のために ASTM カードに示されている Te の標準的な相対反射強度とその反射面をのせておいた。これらの図から分ることは膜厚が薄いものは ASTM カードとかなりよく似ており、任意の方向を向いた微結晶の集りになっているらしい。膜厚が厚くなると特定の面の回折反射が大きくなるが、これは微結晶の内、成長しやすい面がより成長したためと考えることができる。基板温度が低い場合には $(1\ 0\ \overline{1}\ 3)$ 面がもっとも成長しやすく、次いで $(0\ 0\ 0\ 3)$ 面、

$(1\ 0\ \overline{1}\ 2)$ 面が成長しやすい。基板温度が高くなると $(0\ 0\ 0\ 3)$ 面があらわれなくなり $(1\ 0\ \overline{1}\ 1)$ 面の成長が大きくなり、ついで $(1\ 0\ \overline{1}\ 2)$ 面が成長しやすい。したがって基板温度が低いときには C 軸が基板面に垂直または垂直に近い

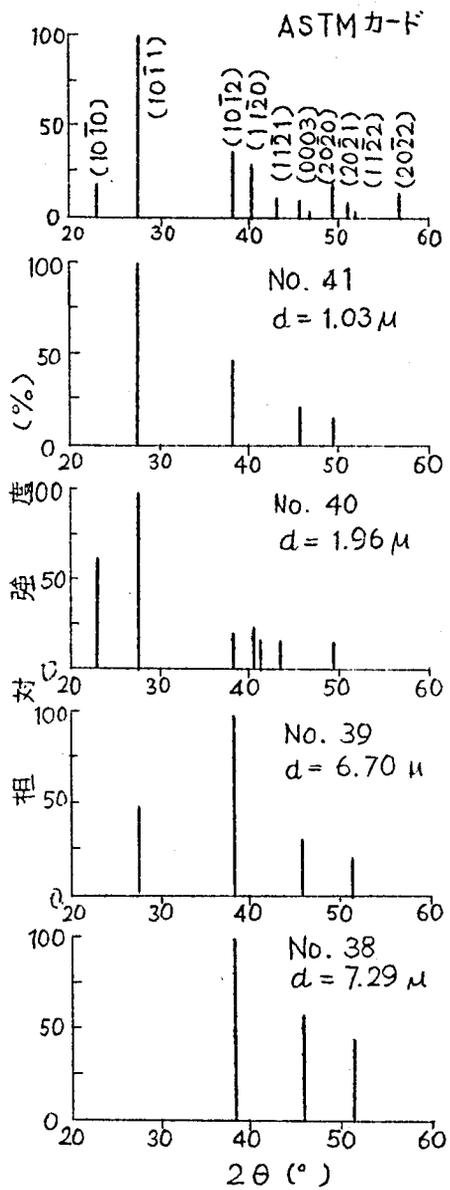


図2.16 テルル蒸着膜のX線回折
(基板温度 60°C)

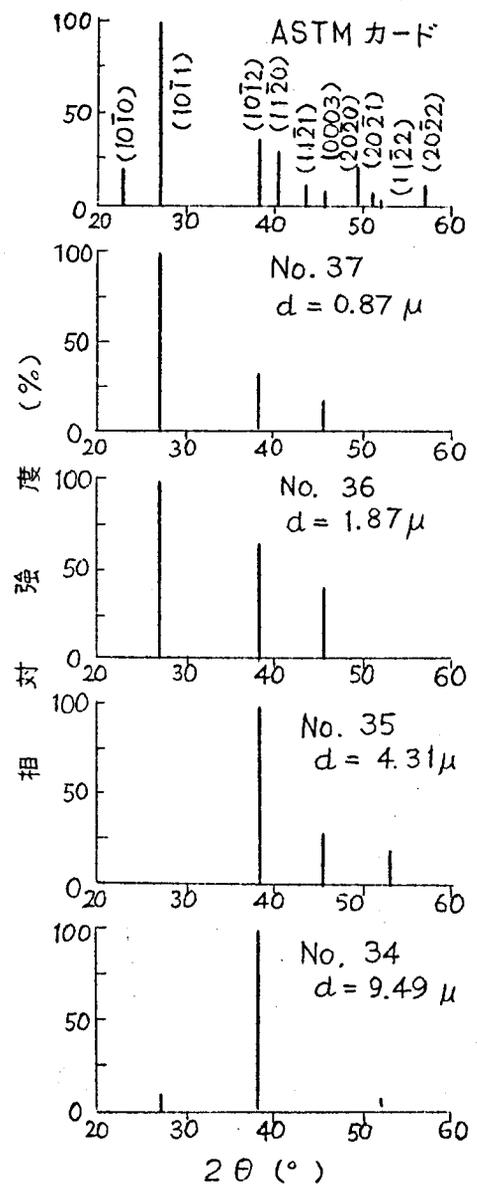


図2.17 テルル蒸着膜のX線回折
(基板温度 100°C)

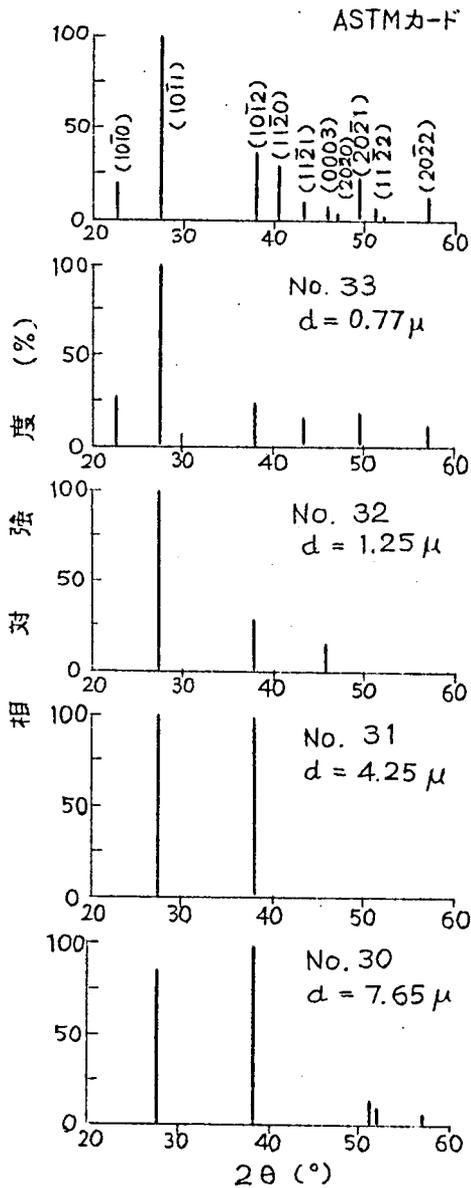


図2.18 テルル蒸着膜のX線回折
(基板温度 150°C)

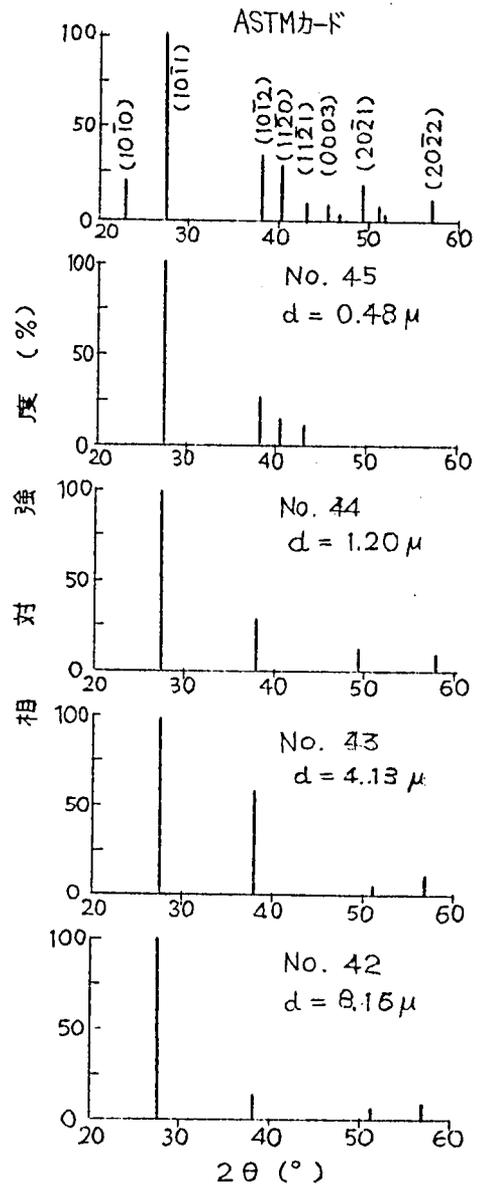
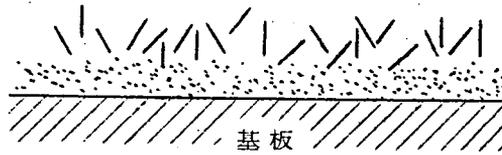


図2.19 テルル蒸着膜のX線回折
(基板温度 200°C)

い面の成長がしやすく基板温度が高くなるにつれC軸が基板面に水平に近い角度をもった面の成長がしやすくなるということができる。図2.20にこの結晶配向性の様子を模型的に示す。図で点は微結晶をあらわし線はC軸方向を示している。前述のごとくTeの結晶はらせん鎖内の結合は共有結合で強く、らせん鎖間の結合は弱い。特にY面すなわち $\{10\bar{1}0\}$ 面は劈開しやすい。したがってC軸が基板面に水平に近い角度をもっている図2.20(B)すなわち基板温度が高く膜厚が厚いTe蒸着膜では(A)すなわち基板温度の低い膜よりも膜を作っている粒子間の結合がより大きいであろうと考えることができる。このことから図2.14のピンセット引っかけきずの様子の傾向を理解することができる。



(A) 基板温度が低い場合



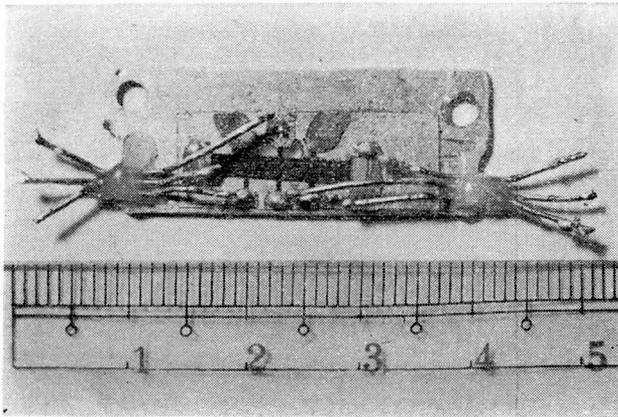
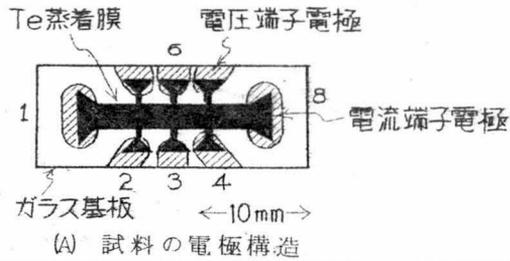
(B) 基板温度が高い場合

図2.20 基板温度とテルル蒸着膜の結晶配向

2.4 テルル真空蒸着膜の電気的性質

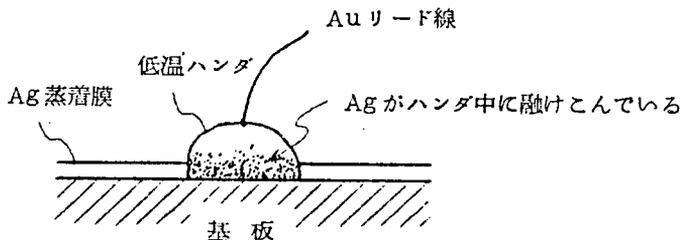
2.4.1 試料

2.2で作った Te 真空蒸着膜の電気的測定用の試料は図 2.21 (A) に示すように 2つの電流端子 1, 8と6つの電圧端子をもっている。通常導電率の測定には電圧端子 2 と 4を Hall 係数の測定には 3と 6を使用する。ウッド合金 (融点 $\sim 72^{\circ}\text{C}$) を直接 Te 蒸着膜にハンダ付けして電極に使用することも可能であるが、低温にすると容易にはがれるので図 2.21A に示すように Te 蒸着膜上に蒸着した Ag 膜または Al と Ag の複合膜を電極として用いた。Al または Ag 蒸着中に Te 蒸着膜が熱処理効果をうける恐れがあるので、蒸発源のヒーターによって Te 蒸着膜の温度が上がらぬように注意した。この

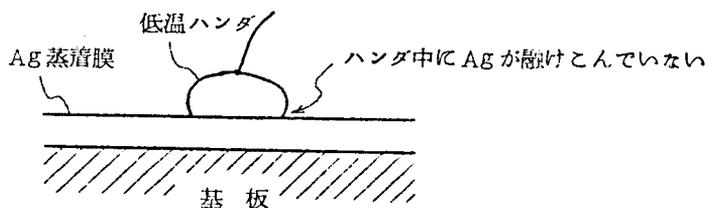


(B) 支持板に固定した試料
図 2.21 テルル蒸着膜の電気的測定用試料

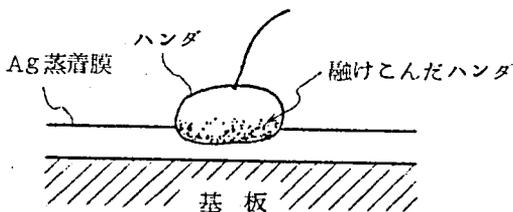
ようにして出来た試料は支持板に接着剤ではりつける。支持板は約1mm厚のアルミニウム板を $13 \times 33 \text{ mm}^2$ の大きさに切り端子用につかう6本の錫メッキ線(0.6mm ϕ)をアラルダイトで固定させたもので、測定装置へのネジ止め用の穴と試料の温度測定用に用いる熱電対用の穴をもっている。試料の接着をよくするためにアルミニウム板の面をサンドペーパーで荒らしておく。アルミニウムを支持板に使うのは1つは試料中の温度勾配を小さくおさえるためである。同じ目的から接着剤にはシリコン・グリースを使用した。シリコン・グリースは熱伝導性が大きいのでトランジスター、ダイオード、熱電素子を放熱板へ接触する際によく使われ、また低温における接着性が良いので超音波物性の研究において超音波振動子を試料にはりつける際にもよく使用される。接着性をよくするにはシリコン・グリースは出来るだけ薄くかつ全面につける必要がある。基板のTe蒸着膜がついている部分のちょうど裏面が支持板の測温用の穴のところへくるようにする。このように試料を支持板に固定しておいてから電極のAg蒸着膜の部分へ30 $\mu\phi$ のAu線をウッド合金でハンダ付けする。金線の他端は支持板の錫メッキ線で作った端子にウッド合金でハンダ付けする。錫メッキ線は出来るだけAg蒸着膜に近づけてAu線を短くする方が電極の強度の点から望ましい。このような薄膜電極は一般に強度が弱く、本研究でもこの点が非常に障害になり、低温に冷却するとしばしば低温ハンダ(ウッド合金)が、ハンダのついた部分のAg蒸着膜とともに基板からはがれてしまった。ハンダ付けの際Agがハンダに融け込み図2.22(A)のようにハンダの下にAg膜が残らないか残っても少なければ、ハンダと基板の熱膨張差のために密着性の悪い基板とAgの接触面で剝離が起こるらしいことが分った。基板と膜の密着性をよくするためにガラス基板をHFで荒らすのは本実験では好ましくない。またAgの入ったハンダが市販されているが²⁹⁾融点が高いので本実験にはむかない。本研究ではAg蒸着膜を厚めにつけ、低温ハンダ付けを行なう時にハンダゴテの温度が高すぎないように注意し、ハンダ付けをすばやく行ない、図2.22(C)に示す



(A) 剥離しやすい電極・・・ Ag膜が薄い場合



(B) 剥離しやすい電極・・・ 低温ハンダとAgがなじんでいない場合



(C) 低温実験に使用できる電極

図 2.22 薄膜電極構造と電極の剥離

ようにハンダと基板の間に Ag 膜層をはさんだ構造にすることによって、
 2°K まで冷却しても使用できる電極を得ることができた。低温ハンダの温度
 が低すぎて図 2.22 (B) のように Ag 膜とハンダが充分なじんでない場合には、

実験中にハンダが Ag 膜からはがれるので注意した。

以上の過程によって支持台に固定した試料の写真を図 2.21 B に示す。また Te 蒸着膜の電気的性質を検討するのに使用した試料の作成条件を表 2.4 に示しておく。

表 2.4 Te 蒸着膜の作成条件

試料番号 No.	基板温度(°C)	電 極	膜厚(μ)	蒸着速度($\text{\AA}\cdot\text{sec}^{-1}$)
4	150	Ag	1.23	210
6	200	"	0.66	220
14	150	"	10.16	850
15	100	"	7.87	660
21	197	"	4.67	390
30	148	Al+Ag	7.65	640
31	152	"	4.25	710
32	150	"	1.25	420
33	150	"	0.77	510
34	99.5	"	9.49	790
35	100	"	4.31	690
36	99	"	1.87	620
37	100	"	0.87	580
38	60	"	7.29	610
39	61	"	6.70	1120
40	60	"	1.96	650
41	60	"	1.03	690
42	201	"	8.16	680
44	201	"	1.20	400
45	200	"	0.48	320

2.4.2 測定方法

導電率の測定は4端子法を用いて行ない図2.21(A)で端子1-8間に電流 I を流し、端子2-4間の電位差 V_G を測定した。またHall係数の測定には端子1-8間に電流を流し、端子3-6間の電位差 V_H を測定した。測定回路を図2.23に示す。試料に流す電流の電源として乾電池または安定化電源(MODEL TPM-050-1または北斗電工製SD-2505)を使用した。電流はYEW製0.5級の電流計で測定し電位差の測定には充分入力抵抗が高い大倉電気K.K.製のマイクロボルト計AM-1001を使用した。

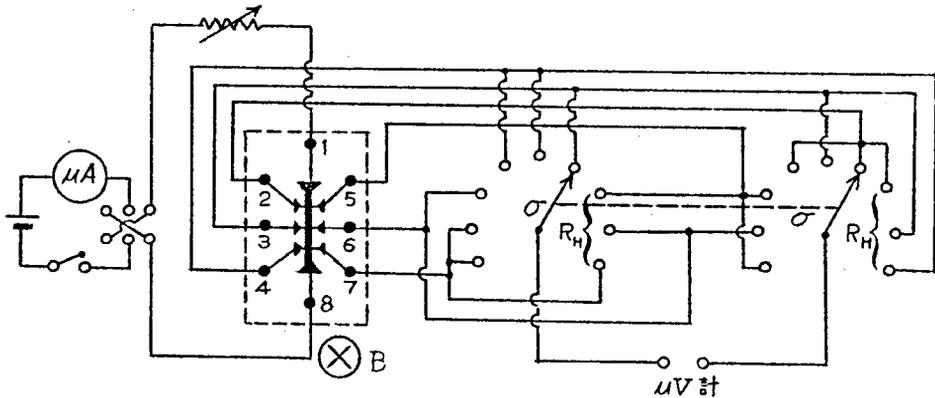


図 2.23 導電率, Hall 効果測定回路

液体窒素温度以上における電気的性質の測定には図2.24に示すクライオスタットを使用した。試料の温度は0.3mmφのクロメル・アルメル熱電対を使用し、接点を試料支持台にあけた穴の部分、すなわち試料の基板の裏面に接触させて測定した。熱電対の較正は液体窒素を用いて77°Kで行なった。リード線としてホルマール銅線を使用し、試料台の錫メッキ銅線にラジオ用ハンダでハンダ付けする。温度制御はパイレックスの外に巻いたマンガン線に流れる直流電流を加減して行なった。ヘリウム温度における測定には4.4.2に示すクライオスタットを使用した。

磁界は主に磁極の直径15cm、磁極間の間隔5cmの電磁石、室温におけ

る 20 kG までの測定には磁極の直径 5 cm 磁極間の間隔 15 mm の電磁石によって得た。

図 2.25 に 4 端子法により種々の温度で測定した $I-V_G$ 特性を示す。図から分かるように 2°K から室温までの間で 1 mA の電流においてもオーム性を保っていることが分り、この範囲で導電率 σ を決めることができる。Hall 電圧 V_H の磁界 H 依存性を図 2.26 に示す。この磁界の範囲では V_H が H に比例しており Hall 係数 R を定義することができる。本研究では試料電流 I として 50 μ A, 磁界 H として 4160 G を加えて導電率 $\sigma = J/E_G = \frac{l}{dw} \cdot \frac{I}{V_G}$ および

Hall 係数 $R = \frac{E_H}{J \cdot H} = \frac{dV_H}{IH}$ を求める (図

2.27)。膜厚 d は秤量法によって求めたものを使用する。電気的測定用試料と同時に図 2.10 B のマスクで作った Te 蒸着膜と基板および Te 蒸着膜を取りのぞいた基板の重量を感度 0.1 mg の化学天秤

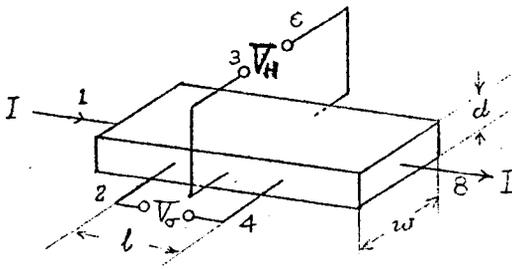


図 2.27 試料の寸法

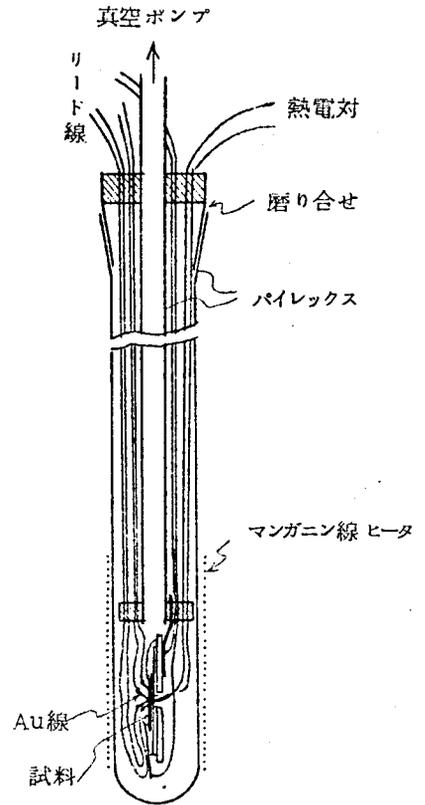


図 2.24 電気的特性測定用クライオスタット

でおのおの 3~5 回測定し、その差の平均値によって求めた。Te 蒸着膜の面積はほぼマスクの大きさ $3 \times 20 \text{ mm}^2$ によってきまるが各試料について少しばらつきが出来るので微小操作台を使って測定した。Te の比重として $6.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 用いた。

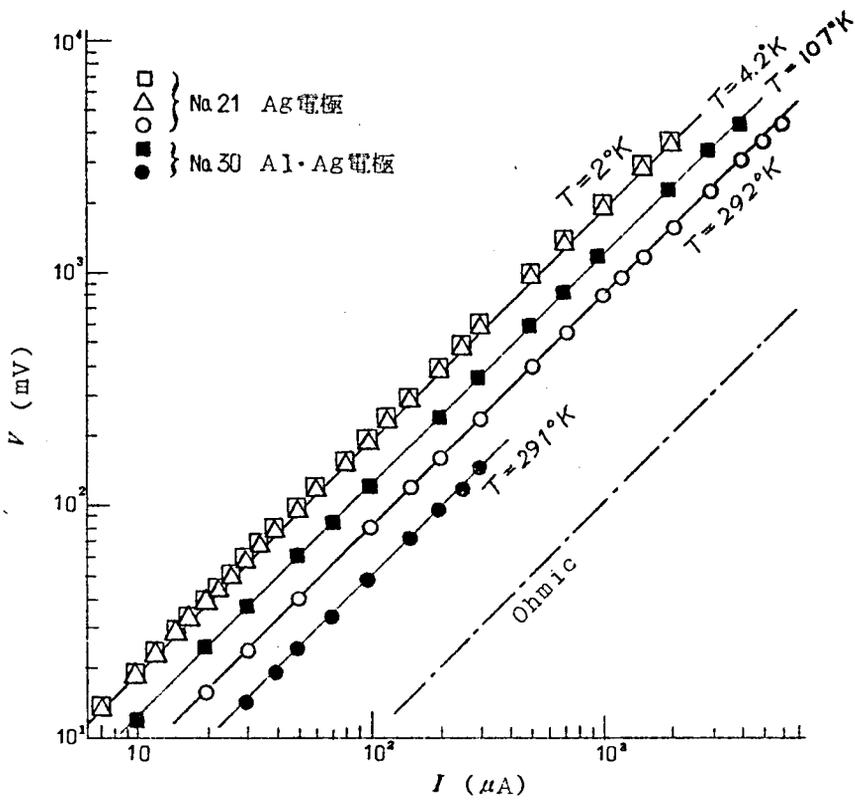


図 2.25 4 端子法によるテルル蒸着膜の $I-V$ 特性

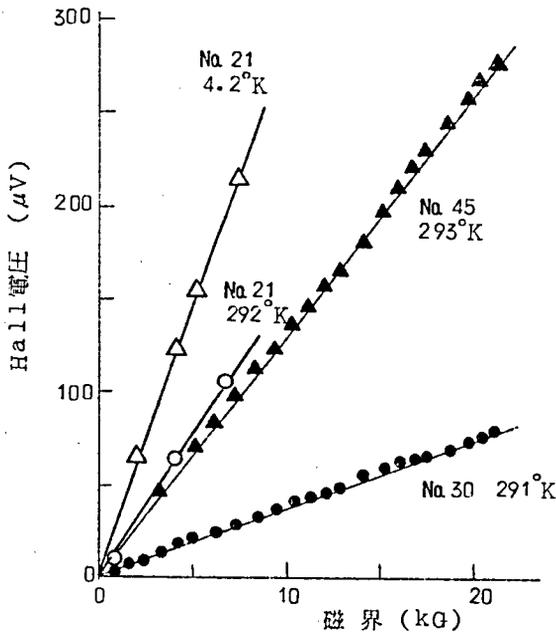


図 2.26 Hall 電圧の磁界依存性 (電流 $50 \mu A$)

2.4.3 Te単結晶の試料

Te 蒸着膜の電気的性質を理解するには、Te 単結晶の性質と比較することが大切である。

Te 単結晶は蒸着膜作成に使用したものと同一純度 99.9999% の Te を原料として X 軸または Y 軸方向の種を使って 1cm/hour 程度の速度で引き上げたものである。Te 単結晶は Y 面すなわち $\{1\bar{1}00\}$ 面で劈開しやすく、2つの劈開面によって容易に Z 軸方向が決まり、結晶面がすべて決まる。Te はもろくて歪みが入りやすく、その歪みによって電気的特性が著しく変わるため、試料の切り出しには劈開を用いた。試料の整形はまず研磨によって行ない、研磨材として 1000, 1500, 4000 メッシュおよびスキンを、研磨治具としては高橋精機工業 K.K. 製の治具の中をくりぬいて 100 g 程度の軽さにしたものを使用した。1500, 4000 メッシュおよびスキンの場合には研磨用パフとして Buehler Ltd. 製 AB テクスメット, AB マイクロクロスおよび AB レイベルを使用した。スキンで仕上げた Te は鏡面になっている。これを $\text{CrO}_3 : \text{HCl} : 2\text{H}_2\text{O}$ で化学腐食し、十分に水洗の後、アンブル中、 350°C で 100 分間焼鈍した。電流端子には Ni メッキを行ない、 $30\ \mu$ の Au 線をローズ合金でハンダ付けした。電圧端子電極は微小操作台上で $30\ \mu\phi$ の Au 線をボンディング (約 1.4V の交流電圧で 1~2 sec 間) によってつけた。測定方法および測定機具は蒸着膜の場合と同様である。

2.4.4 測定結果と検討

導電率 σ と Hall 係数 R は一般に電流ベクトル J_i , 電界ベクトル E_j , 磁界ベクトル H_k を使ってテンソルで表わされる。

$$\sigma_{ii} = J_i / E_i \quad (2.8)$$

$$R_{ijk} = \frac{E_j}{J_i H_k} \quad (i \neq j \neq k) \quad (2.9)$$

Te 単結晶ではその対称性からこのテンソルの独立な成分は σ_{xx} , σ_{zz} および R_{xyz} , R_{zxy} である³⁾。Te 蒸着膜は多結晶の集まりであり、ここでは異方性を考慮せず等方的な半導体と同じようにつかう。

図 2.28 に Te 蒸着膜および単結晶の導電率の温度依存性を示す。まず蒸着

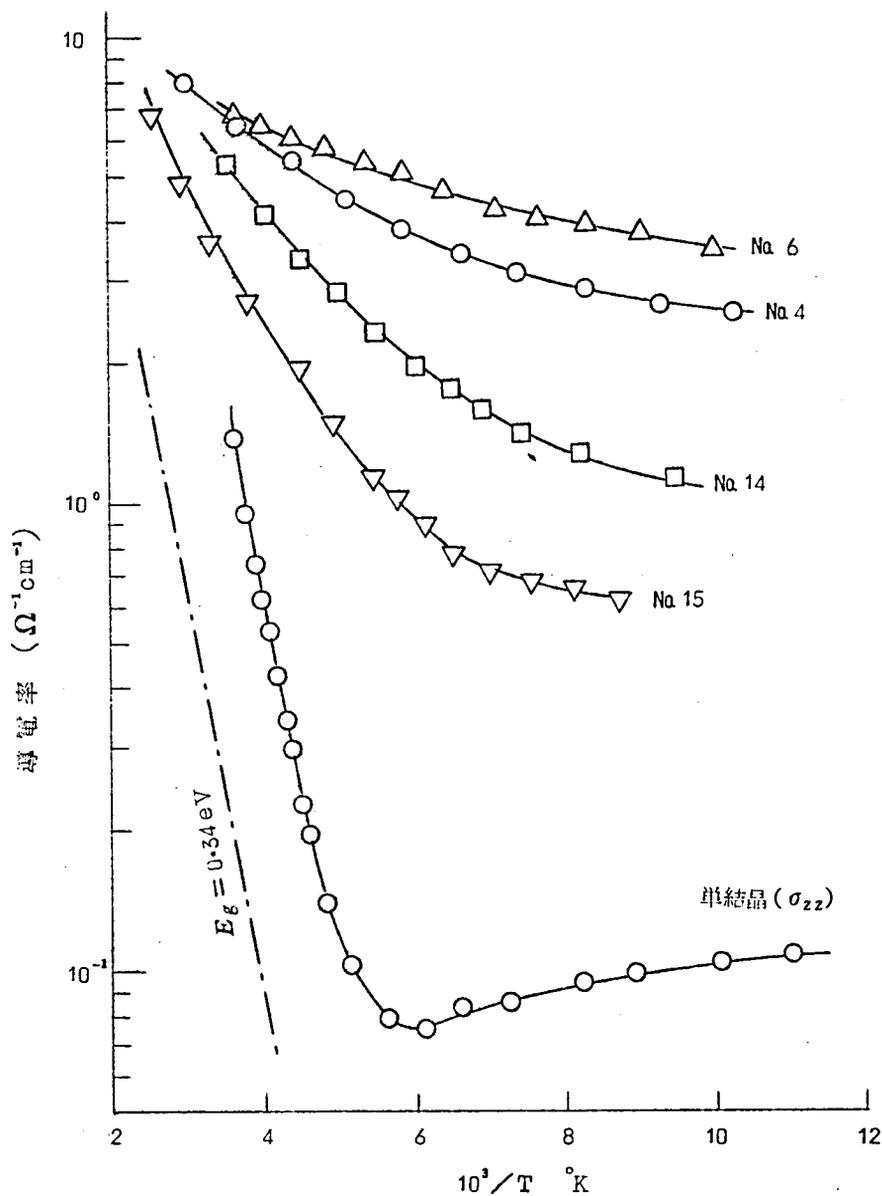


図 2.28 導電率の温度依存性

膜の方が単結晶よりも導電率が大きいことが分る。単結晶では 170°K 以下では導電率が温度の上昇とともに減少しており不純物領域となっている。高温では導電率が温度 T とともに増加し $\log \sigma$ と $1/T$ の関係が直線であらわされ、典型的な半導体の真性領域での特性を示している。真性領域では導電率 σ は禁制帯のエネルギー巾 E_g を使って

$$\sigma \propto \exp(-E_g / 2kT) \quad (2.10)$$

で表わされる。ここで k はボルツマン定数である。この式から求めた単結晶の E_g は 0.34 eV である。蒸着膜では温度とともに導電率が増加しているが、この図からは高温では真性領域に入っているか不純物領域に属するかは明白にはならない。

図 2.29 に Hall 係数の温度依存性を示す。この図では単結晶と蒸着膜の特性が著しく異なっていることが分る。単結晶ではほぼ 200°K を境にして p 型から n 型に反転しているのがみられるが、蒸着膜では室温付近まで p 型であり、正孔が多数キャリアであることが分る。この間で Hall 係数がほぼ一定であり、したがって不純物領域であることが分る。不純物領域では一種類のキャリア（この場合は正孔）を考えればよく Hall 係数とキャリア濃度 p の関係は次式で与えられる。

$$R = \frac{A}{pe} \simeq \frac{1}{pe} \quad (2.11)$$

ただし e : 陽子の電荷 1.602×10^{-19} coulomb

A は Hall 移動度 μ_H とドリフト移動度 μ によって

$$A = \frac{\mu_H}{\mu} \quad (2.12)$$

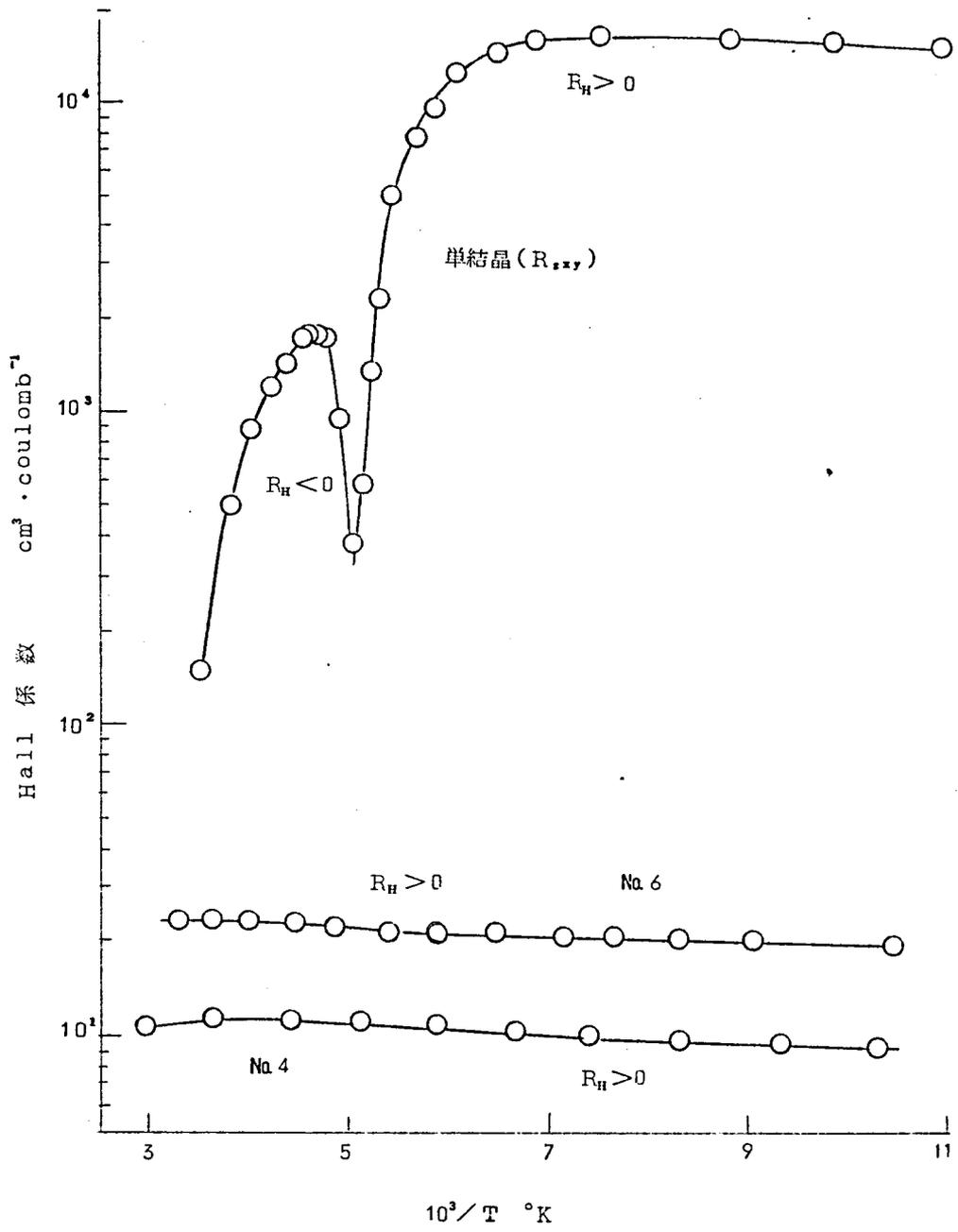


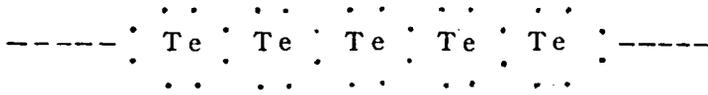
図 2.29 Hall 係数の温度依存性

で与えられ、散乱機構によってきまる定数でいずれの場合もほぼ1に等しいので実験データの処理には考えに入れないことにする。(2.11)式によって不純物領域におけるキャリア濃度を計算すると、Te単結晶では $10^{14} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 、蒸着膜ではほぼ $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であることが分る。Te単結晶では研磨その他の処理で歪みが入ると正孔濃度が増加する。Te蒸着膜は多結晶で格子欠陥を沢山含んでおりこれがアクセプターとして働いて正孔が沢山出来たものと考えられる。Geの蒸着膜では結晶の不完全さがアクセプターとして働き、約 10^{17} cm^{-3} のキャリアが作られるが^{3,4)} Teの場合に出来た格子欠陥も同じ程度の濃度であることが分る。以上のことによりTe蒸着膜では室温以下の温度でHall反転がみられないのは膜の状態では格子欠陥が多く、それがアクセプターとして働くためにキャリア濃度が非常に多いためであるということが分る。表2.5に液体ヘリウム温度で調べたTe蒸着膜の電気的性質を示すが、そこでもp型でキャリア濃度 p が約 10^{18} cm^{-3} であることが分る。

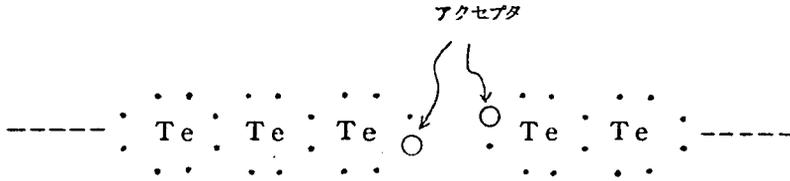
表 2.5 Te 蒸着膜のヘリウム温度における電気的性質の 1 例

温度	$\sigma (\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$	$R_H (\text{ cm}^3 \text{ coulomb}^{-1})$	$p (\text{ cm}^{-3})$	$\mu_H (\text{ cm}^2 \cdot \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$
292°K	8.20	12.91	4.8×10^{17}	106
4.2°K	3.47	7.03	8.9×10^{17}	24
2.2°K	3.38	7.25	8.6×10^{17}	25

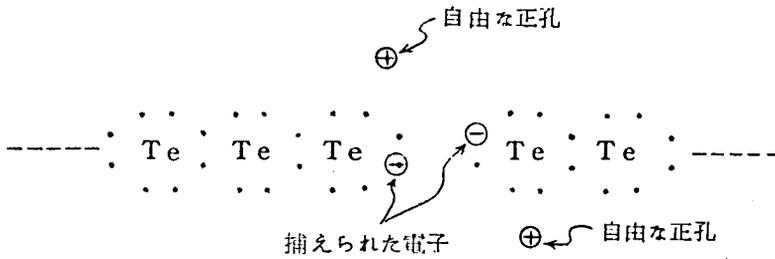
Teにおける格子欠陥がアクセプターとして働く様子は、次のようにして定性的に理解することができる。結晶中のTeはらせん鎖を作り図2.30(a)のように1つのTeの電子構造は2つの共有結合によって閉殻構造を作り安定になっている。歪みが入ってらせん鎖が切れるか、または結晶や膜が出来るときにらせん鎖が切れていると(b)図のように切れている部分のTe原子の電子構造が閉殻構造から1つ電子を不足した状態になっており、非常に電



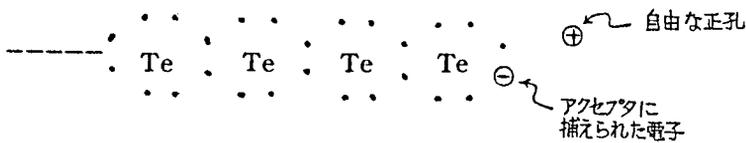
(a) 完全らせん鎖中の Te の電子構造



(b) らせん鎖が切れて出来た格子欠陥とアクセプタ



(c) アクセプタが価電子帯から電子を捕え、格子欠陥が負にイオン化し、価電子帯に出来た正孔が結晶中を自由に動きまわる。($Z = 2, p = 2N_i$)



(d) らせん鎖の端に出来た格子欠陥 ($Z = 1, p = N_i$)

図 2.30 Te の格子欠陥がアクセプタを作る様子

子を受け取りやすい状態になっている。この状態がアクセプターとして働き、価電子帯から電子を受け取ると格子欠陥が負にイオン化すると同時に価電子帯に正孔が生じ、結晶中を自由に動きまわることができる [図 2.30 (c)]。Te のらせん鎖間は van der waals 力で弱く結合しており、歪みが入りやすいが、らせん鎖間にこのようなずれが生じるとらせん鎖にも影響を与え、らせん鎖が切れ図 2.30 のように正孔が出来て p 型になるのではないかと考えられる。

不純物領域では p 型半導体の導電率 σ は

$$\sigma = pe\mu_h \quad (2.13)$$

によって与えられる。ここで μ_h は正孔のドリフト速度である。したがって

(2.11) 式と (2.12) 式を使って、Hall 移動度は

$$\mu_H = \sigma R \quad (2.14)$$

で与えられる。不純物領域についてこの式を使って求めた正孔の Hall 移動度の温度特性を図 2.31 に示す。単結晶ではこの範囲で温度が高くなるとともに移動度が減少するが、蒸着膜では逆に温度の上昇とともに移動度が大きくなっていることが分る。移動度の温度依存性はキャリアの散乱機構によってきまり一般に

$$\mu = B \cdot T^\alpha \quad (2.15)$$

で表わされることが多い。ここで B はあまり温度に依存しない項を表わし α は散乱機構によってきまる定数である。Te の単結晶では主に音響モードの格子振動による散乱 ($\alpha = -\frac{3}{2}$) がきいていると考えられている。Te の蒸着膜ではキャリア濃度が大きいことおよび温度が高くなると移動度が大きくなることから、アクセプターとして働く格子欠陥にもとづく散乱が主にきい

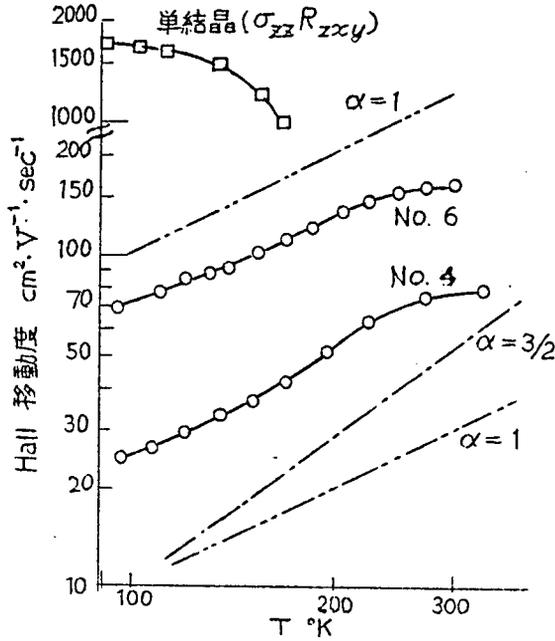


図 2.31 Hall 移動度の温度特性

ているものと考えられる。すなわち、イオン化した格子欠陥の遮蔽されたクーロン・ポテンシャルによってキャリアが散乱される場合には、温度が高い程キャリアのエネルギーが大きく、ポテンシャルの影響をうけなくなって移動度が大きくなる。この場合、移動度は理論的に次式で表わされる。³⁵⁾

$$\mu_i = \frac{2^{3/2}}{\pi^3} \cdot \frac{\epsilon^2}{Z^2 e^3 m^{*1/2}} \cdot \frac{(kT)^{3/2}}{N_i} \cdot F(T) \quad (2.16)$$

ここで

- Ze : イオン化した格子欠陥の有効電荷
- ϵ : 誘電率
- m^* : キャリアの有効質量 (異方性のある Te では平均的な有効質量)
- N_i : イオン化した格子欠陥の数
- F : ほとんど温度に依存しない項

この式によりイオン化した格子欠陥による散乱の場合には (2.15) 式で $\alpha = \frac{3}{2}$ となることが分る。図 2.31 をみると Te 蒸着膜は室温以下で α が $1 \sim \frac{3}{2}$ で表わされることが分る。イオン化した不純物による散乱も、格子欠陥の場合とまったく同様で移動度は (2.16) 式で表わされ、Ge 単結晶についての実験では $\alpha = \frac{3}{2}$ よりもむしろ $\alpha = 1$ で表わされることが分っている。^{36) 37)} Te 蒸着膜では $\alpha = 1 \sim \frac{3}{2}$ であるからキャリアが主にイオン化した格子欠陥によって散乱されていることが分る。

(2.16) 式によればこの散乱の場合には移動度がイオン化した格子欠陥の数 N_i に依存し、 N_i に逆比例することが分る。図 2.30 (c) のようにらせん鎖が切れたような場合には 1 つの格子欠陥によって生じるキャリアの数は 2 個で、格子欠陥は $-2e$ の電荷をもつ ($Z = 2, 2N_i = p$)。図 2.30 (d) のようにらせん鎖の端に出来た格子欠陥は 1 個の正孔を作るので格子欠陥は $-e$ に荷電する ($Z = 1, p = N_i$)。いずれの場合も μ と N_i の関係は (2.16) 式から

$$\mu \propto \frac{1}{N_i} \propto \frac{1}{p} \quad (2.17)$$

で与えられる。 μ_H と N_i の関係を調べるために種々の蒸着条件 (基板温度が $60 \sim 200^\circ\text{C}$, 蒸着速度が $320 \sim 1120 \text{ \AA} \cdot \text{sec}^{-1}$, 膜厚が $0.48 \sim 9.49 \mu$) で作った Te 蒸着膜の Hall 移動度 μ_H とキャリア濃度 p の関係を図 2.32 に示す。キャリア濃度 p は 100°K から室温の範囲でほとんど変化がないので、室温 ($16.5 \sim 21^\circ\text{C}$) における測定結果を用いた。図をみると幅広い蒸着条件の膜について Hall 移動度がキャリア濃度すなわちイオン化した格子欠陥の数に著しく依存している様子が分る。すなわちイオン化した格子欠陥の数 N_i の増加によってキャリアの散乱はより多くなり、移動度は著しく減少している。 μ_H と N_i の関係はほぼ

$$\mu_H \propto N_i^{-1.7} \quad (2.18)$$

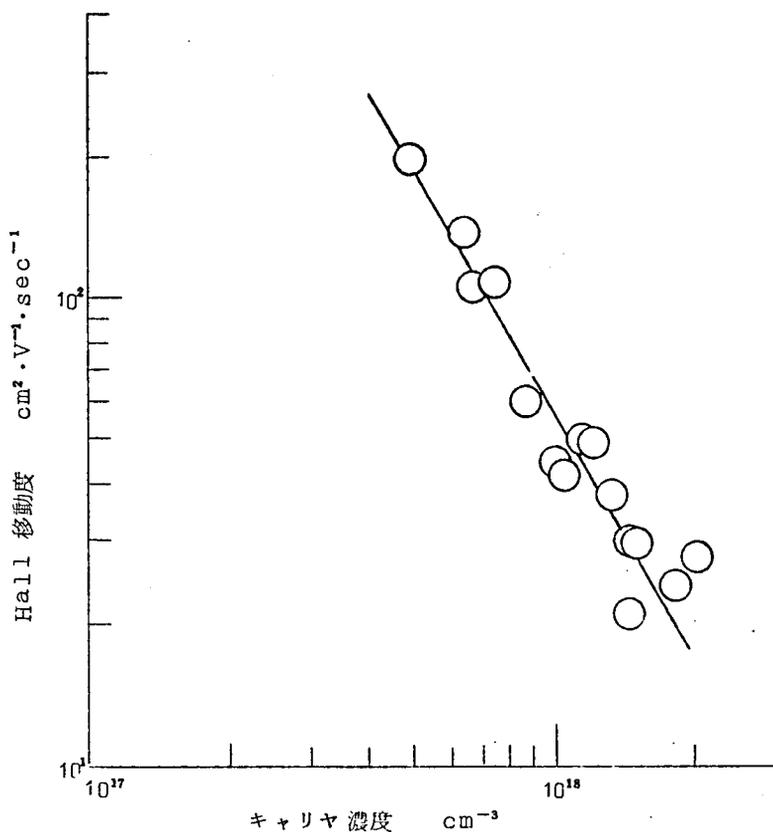


図 2.32 Hall 移動度のキャリア濃度依存性

によって与えられることが分る。

以上により Te 蒸着膜において Hall 移動度は温度 T とイオン化した格子欠陥の数 N_i に依存し、キャリアがイオン化した格子欠陥によって散乱されていることが分る。また格子欠陥によって $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のキャリアが作られ室温以下で不純物領域であり、Hall 反転がみられないことが理解できる。

次に蒸着条件が Te 蒸着膜の電気的性質にどのように影響するかについて述べる。不純物領域では導電率に (2.13) 式, Hall 係数に (2.11) 式を適用できる利点をもっているが, Te 蒸着膜では室温においても不純物領域に

あるので、室温 ($T = 16.5 \sim 21^\circ\text{C}$) で測定したデータにより考察することにする。Te 蒸着膜の導電率およびHall係数の膜厚依存性を図 2.33 および図 2.34 に示す。両図をみて分るように図の傾向は基板温度が高く 150°C お

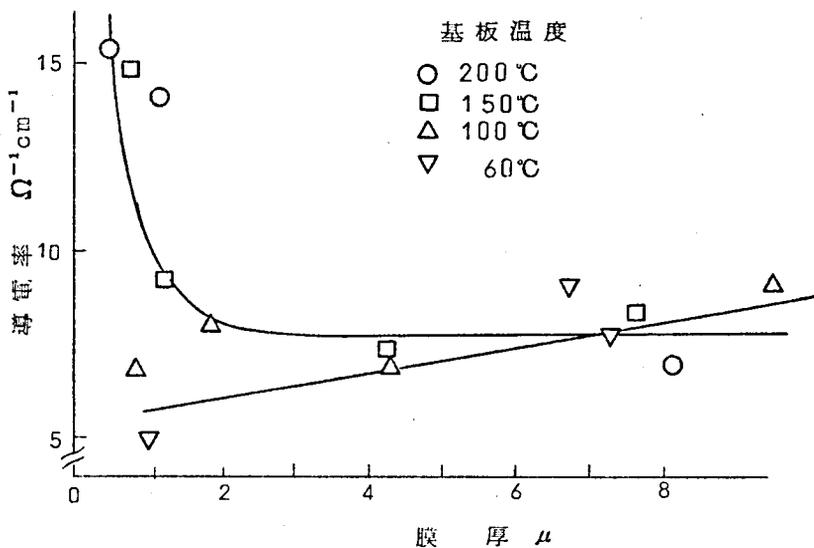


図 2.33 Te 蒸着膜の導電率の膜厚依存性

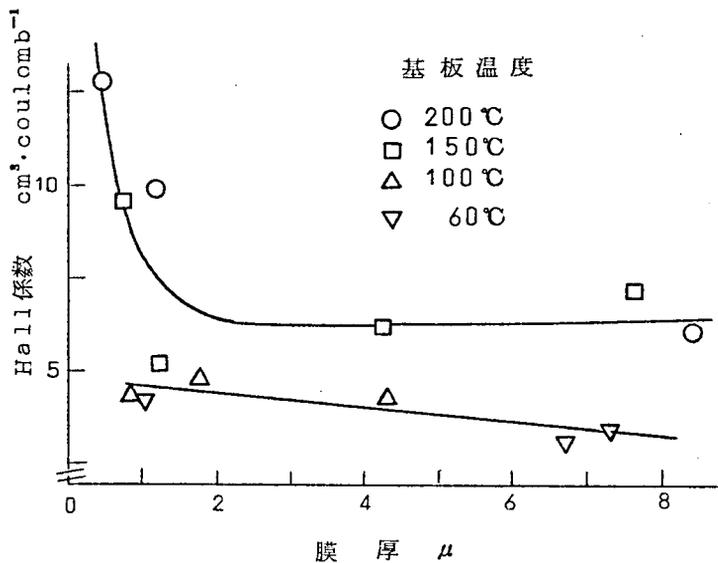


図 2.34 Te 蒸着膜のHall係数の膜厚依存性

よび 200℃ の場合と、基板温度が低く 60℃ および 100℃ の場合に大別することができる。導電率は膜が 2μ より厚いところでは基板温度にほとんど依存しないが、膜厚が 2μ 以下では基板温度が高い場合には膜厚の減少とともに導電率が大きくなる。不純物領域では導電率が (2.13) 式で表わされるので、これは基板温度が高い場合にキャリア濃度 p が増加するかまたは移動度 μ_h が増加するかのどちらかにもとづく。Hall 係数は基板温度が高い場合の方が大きくまた膜厚が 2μ 以下で膜厚の減少とともに大きくなっており、基板温度が低い場合には膜が厚くなるとともに減少している。この関係を (2.11) 式を用いてキャリア濃度で表わすと図 2.35 が得られる。この図から基板温度が低い場合には高い場合よりもキャリア濃度が大きくなることが分る。また基板温度が低い場合には膜が厚くなる程キャリア濃度が増加していることが分る。基板温度が高い場合は 2μ 以上の膜厚ではキャリア濃度はほぼ一定で 2μ 以下では膜厚の減少とともにキャリア濃度は小さくなっている。キャリアが格子欠陥によって作られることが分っているので、上記の傾

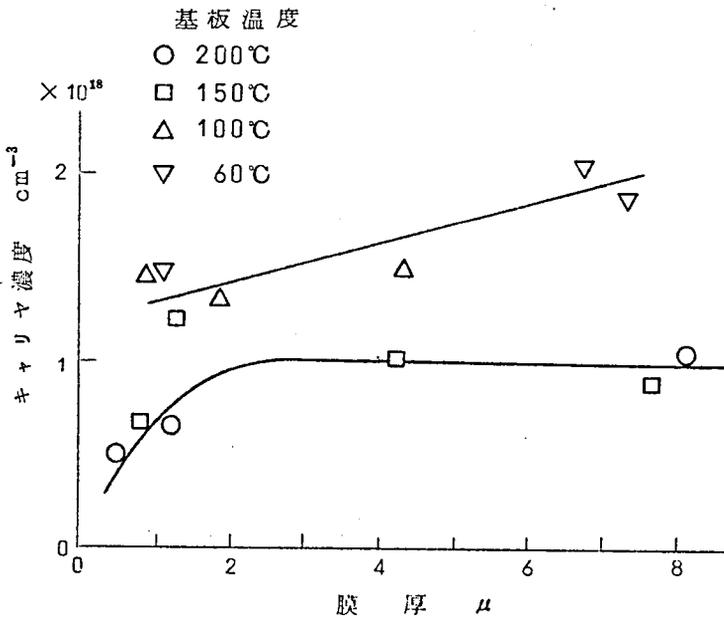


図 2.35 Te 蒸着膜のキャリア濃度の膜厚依存性

向は Te 蒸着膜は基板温度が高くかつ薄い膜程，焼鈍がよくできて格子欠陥の少ない膜が出来ることを示している。次に (2.14) 式を使って求めた Hall 移動度の膜厚依存性を図 2.36 に示す。この図は基板温度が低い方が Hall

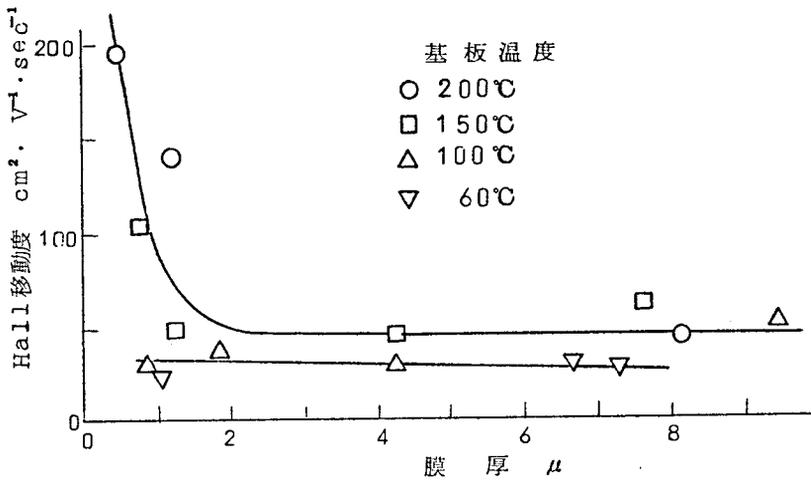


図 2.36 Te 蒸着膜の Hall 移動度の膜厚依存性

移動度が小さく，基板温度が高い場合には膜厚が 2μ 以上ではほぼ一定で， 2μ 以下で膜厚の減少とともに Hall 移動度が著しく増加している様子を示している。 p と μ_H の関係を明らかにするために，同じデータから求めたのが前述の図 2.32 である。この関係は Hall 移動度 μ_H がキャリア濃度 p によって支配され， p の増加は μ_H の減少につながることを示している。基板温度が低い場合には熱処理が充分でないため格子欠陥がより多く出来たまま残り，このためキャリア濃度が大きくなり，その結果 Hall 移動度は小さくなる。基板温度が高い場合には熱処理の効果がきいて格子欠陥が少なくなり，キャリア濃度が減少し，このため Hall 移動度が大きくなる。したがって， 2μ 以上の膜では導電率は基板温度にかかわらず，ほぼ一定になっているが，基板温度が高い膜は p が小さく μ の大きい膜で，基板温度が低い膜は p が大きく μ の小さい膜で，たまたま p と μ の積が同じ程度の大きさになっているということが分る。膜厚が 2μ より薄い場合で基板温度が高い場合には，熱

処理の影響が特に著しく、格子欠陥の濃度 N_i が小さくなってキャリア濃度が減少し、(2.17)式により移動度が N_i に著しく依存して大きくなるために ρ の減少よりも μ の増加が大きく導電率が増加することが分る。

2.5 ま と め

ガラス基板上に Te 真空蒸着膜を作り、その結晶性について金属顕微鏡、X線を使って調べた。ピンセット引っかけきずの金属顕微鏡による観察およびX線粉末法によってガラス基板上の Te 蒸着膜は基板温度が低い場合(100℃以下)には c 軸が基板に垂直方向に近い多結晶膜が成長しやすく基板温度が高い場合(150~200℃)には c 軸が基板に平行に近い多結晶膜が成長しやすいことが分った。

Te 単結晶は低温では p 型の不純物半導体で、約 200°K で Hall 反転して n 型になるが Te 蒸着膜では低温から室温に至るまで p 型のままで Hall 反転がみられないことが知られている。

Te 蒸着膜の電気伝導率、Hall 係数の温度特性を調べることによって蒸着膜において Hall 反転がみられないのは Te 蒸着膜では格子欠陥によって作られたキャリア(正孔)が非常に多く室温以下で Hall 反転しないことを指摘した。また格子欠陥がアクセプタとして働き正孔を作る様子を定性的に示した。Hall 移動度の温度特性およびキャリア濃度依存性から室温以下で Te 蒸着膜中の正孔の伝導には格子欠陥による散乱が主にきいていることを示した。また、Te 蒸着膜の電気的特性の基板温度および膜厚依存性について調べ、格子欠陥の数すなわち焼鈍効果によってその依存性が説明できることを示した。

第 2 章 引 用 文 献

- 1) 理科年表 (丸善, 1965) 物 106.
- 2) J.C.Slater: Introduction to Chemical Physics (McGraw, 1939).
- 3) F.A.Blum and B.C.Deaton: Phys.Rev. 137 (1965) A1131, 1410.
- 4) A.von Hippel: J.Chem.Phys. 16 (1948) 372.
- 5) Bradley: Phil.Mag. 48 (1924) 477.
- 6) A.Nussbaum: Semiconductor Device Physics (Prentice-Hall, 1962).
- 7) J.S.Blackmore, D.Long, K.C.Nomura and A.Nussbaum: Progress in Semiconductors (Heywood, 1962) Vol.6 p.39.
- 8) K.C.Nomura: Phys.Rev.Letters 5 (1960) 500.
- 9) 例えばW.L.ブラッグ: 結晶学概論 (岩波, 1963) p.58.
- 10) B.T.Matthias and J.L.Olsen: Phys.Letters 13 (1964) 202.
- 11) 理化学辞典 (岩波, 1961) 902.
- 12) H.Keller and J.Stuke: Phys.stat.Soli.8 (1965) 831.
- 13) T.Fukuroi, S.Tanuma and S.Tobisawa: Sci.Rep.Tohoku Univ. A-1 (1949) 373, A-2 (1950) 233, 239.
- 14) T.Fukuroi and S.Tanuma: ibid A-4 (1952) 353.
- 15) C.Rigaux: J.Phys.Chem.Solids 23 (1962) 805.
- 16) R.S.Caldwell and H.Y.Fan: Phys.Rev.114 (1959) 664.
- 17) P.K.Weimer: Proc.IEEE 52 (1964) 608.
- 18) J.Cohen: Appl.Phys.Letters 10 (1967) 118.
- 19) T.Ishiguro and T.Tanaka: J.Phys. Soc.Japan 21 (1966) supp.489.

- 20) Physics of Selenium and Tellurium (Pergamon, 1969) .
- 21) P.Grosse : Die Festkorperigenschaften von Tellur (Springer, 1969) .
- 22) T.Fukuroi, S.Tanuma and S.Tobisawa : Sci.Rep.Tohoku Univ. A-1 (1949) 365 .
- 23) T.Sakurai and S.Munesue : ibid A-4 (1952) 96 .
- 24) T.Sakurai and S.Munesue : Phys.Rev.85 (1952) 921 .
- 25) T.Sakurai : J.Phys.Radium 17 (1956) 274 .
- 26) Yin - Shih - tuan and A.R.Regel' : Soviet Physics - Solid State 3 (1962) 2627 .
- 27) 伊藤貞夫 : 信学会・電子回路部品材料研究会資料 (1966.6) .
- 28) 千谷利三 : 無機化学 (産業図書, 昭和40年) p.1021 .
- 29) 理化学辞典 (岩波, 1961) 554, 994 .
- 30) R.Ia.Berlaga and S.N.Chechurin : Soviet Physics - Technical Physics 3 (1958) 1091 .
- 31) 例えば C.Kittel : Introduction to Solid State Physics 3rd. ed. (John Wiley, 1967) p.56 .
- 32) たとえば千住金属工業K.K.製の銀入りハンダS-205からS-35965 (融点180 ~ 221°C) .
- 33) T.Okada : Mem.Fac.Sci.Kyushu Univ., B1 (1955) 157 .
- 34) 例えば, 薄膜工学ハンドブック (オーム社, 昭和39年) p. II 173 .
- 35) J.M.Ziman : Electrons and Phonons (Oxford, 1962) . Chap. 10 .
- 36) P.P.Debye and E.M.Conwell : Phys.Rev.93 (1954) 693 .
- 37) F.J.Morin and J.P.Maita : Phys.Rev.96 (1954) 28 .

第3章 半導体テルルを用いたMIS系 トンネル接合の電気的性質

3.1 序

MIM系トンネル接合では、絶縁薄膜が作るポテンシャル障壁でその特性がきまる。MIM系の一方の金属を超電導体でおきかえたMIS系トンネル接合の特性には超電導体の性質が大きく反映されることがI. Giaever等による実験から分った。¹⁾²⁾ 図3.1に図1.5に示した方法で作ったAl-Al₂O₃-Pb系トンネル接合のI-V特性を示す。Pbは半井化学薬品K.K.の99.999%の純度のものを使用し、Moボートを使って2~3×10⁻⁵mmHgの真空度で蒸着した。測定に使用した回路図を図3.2に示す。図1.7と異なるのは印加電圧が10mV以下での特性がきれいに描けるように、乾電池の起電力を分割して電源として使用し、また出力をX-Yレコーダーに入れる前に直流増幅器を用いて約1000倍に増幅している点である。クライオスタットとしては4.4.2の図4.12および図4.13に示すものを用いた。

Pbの超電導への転移温度T_cは7.2°Kである³⁾。図3.1では印加電圧が3mV以下の特性がオーミックから大きくずれているのが分る。T_c以下では図3.1に点線で示したオーミックな特性になる。オーミックからのずれは特性を電圧で微分して微分コンダクタンス $\frac{dI}{dV}$ と電圧Vの関係を書くとよく分る。オーミックの場合には $\frac{dI}{dV}$ -V特性はV軸に平行である。図3.1のI-V特性を微分して得た $\frac{dI}{dV}$ -V特性を図3.3に示す。この図から印加電圧がほゞ±1mVまでは電流が非常に流れにくい状態になっていることが分る。これは図3.4(a)に示すように超電導体のエネルギーギャップ2Δの影響によるものである。すなわち図3.4(a)のようにT=0°Kの超電導MIS系トンネル接合に電圧を印加した場合には(b)図に示したI-V特性のようにいずれの方向のバイアスでも、エネルギーギャップの半分Δに相当する電圧Δ/eまで電流が流れず、印加電圧がΔ/eのところまで電流が流れはじめ電圧を増すに従ってオーミックな特性に近づく。このI-V特性を微分したものが同図(c)である。T≠0°K

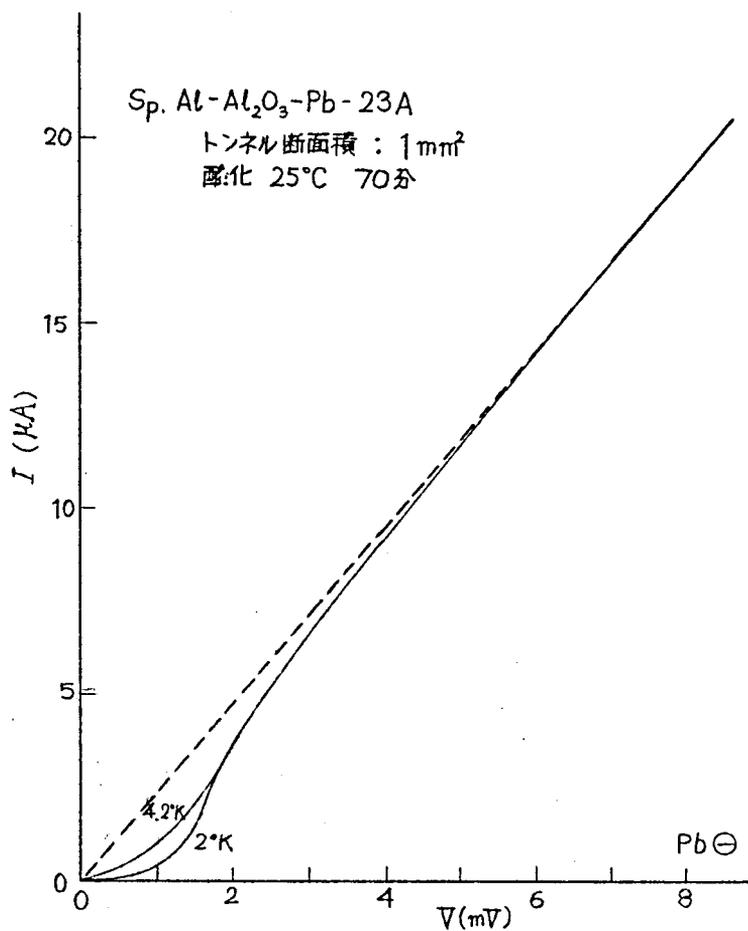


図 3.1 Al-Al₂O₃-Pb系トンネル接合の I - V 特性

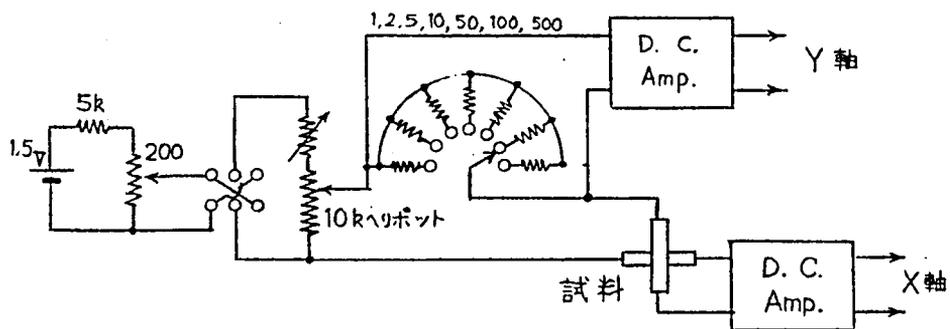
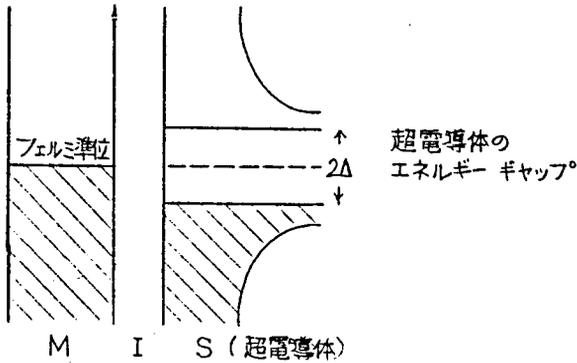
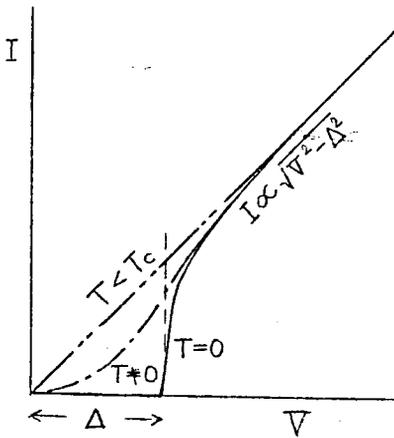


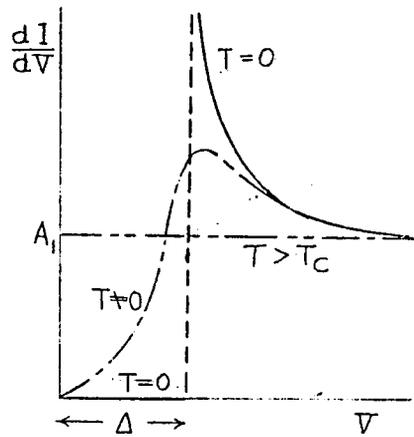
図 3.2 Al-Al₂O₃-Pb系トンネル接合の測定回路



(a) $T=0^{\circ}\text{K}$ における超電導MIS系のエネルギー準位図



(b) $I-V$ 特性



(c) $\frac{dI}{dV} - V$ 特性

図 3.4 超電導体を用いたMIS系トンネル接合のエネルギー準位図, $I-V$ 特性および $\frac{dI}{dV} - V$ 特性

$$\begin{aligned} \frac{dj}{dV} &= \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) A_{2n+1} V^{2n} \\ &= A_1 + 3A_3 V^2 + 5A_5 V^4 + \dots \dots \end{aligned} \quad (3.1)$$

で与えられる。Al-Al₂O₃-Al 系トンネル接合の I - V 特性は $1V$ 以下では $n = 2$ すなわち A_1, A_3, A_5 の値によってほとんどきまることを 1 章で示した。Sp. Al-Al₂O₃-Al-93A について求めた A_1, A_3, A_5 の値を使って $\frac{dj}{dV} - V$ 特性を描いたのが図 3.5 である。

もし超電導体の場合と同様に、半導体 (S) で作った MIS 系トンネル接合を流れるトンネル電流に半導体の性質が影響を与えるとすれば Tunnel Spectroscopy が半導体物性を調べる手段となる。この観点は最初 W. A. Harrison によって検討されたが結果は否定的であった。⁴⁾ しかし 1965 年になって L. Esaki と P. J. Stiles は半金属 Bi および Sb を用いた MIS 系トンネル接合を調べ $\frac{dI}{dV} - V$ 特性からバンド端の位置を調べることに成功し、半導体、半金属を使った MIS 系トンネル接合が物性研究の手段として使えることを示した。

本章では半導体 Te 真空蒸着膜を使って MIS 系トンネル接合を作りその特性を調べた結果について報告する。

3.2 Al-Al₂O₃-Te 系トンネル接合の作成

1 章で用いた Al の表面酸化膜上に 2 章で用いた半導体 Te を蒸着することによって MIS 系トンネル接合を作る。作成の順序を図 3.6 に示す。基板として寸法が $32 \times 12, 24 \times 18, 24 \times 9 \text{ mm}^2$ の顕微鏡用カバーガラス (No. 2) を用いた。基板の処理は 1.3.2 と同様である。図 3.6 の Ag 端子を一番最後に着けた試料もあるが、この際には Al 表面酸化膜にきずをつけて端

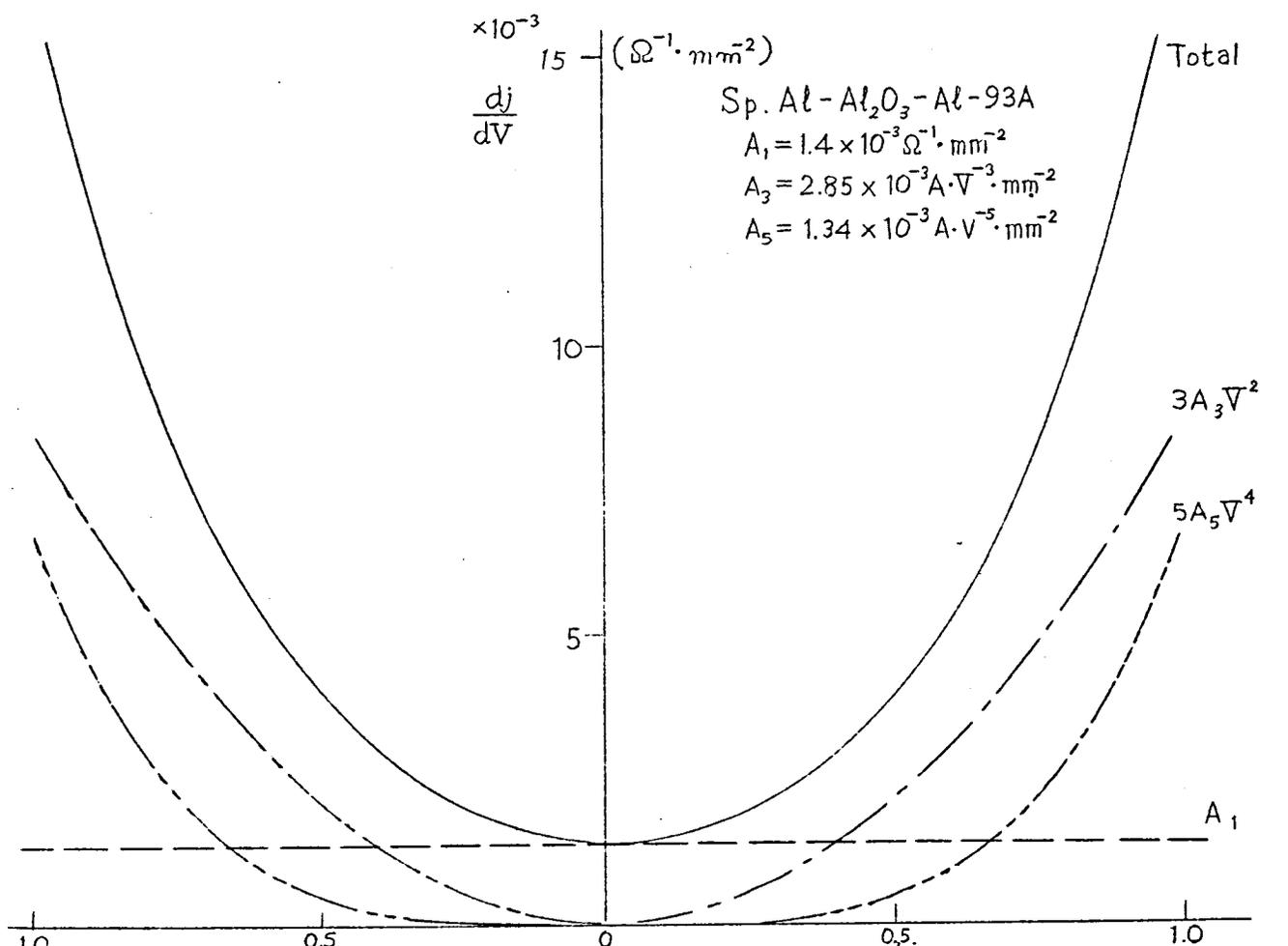
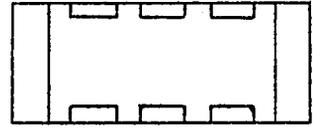
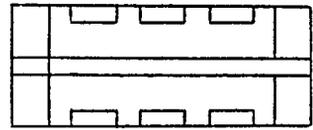


図 3.5 Al-Al₂O₃-Al 系トンネル接合の $\frac{dj}{dV}$ - V 特性

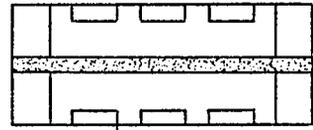
子部分に障壁が出来ないように注意した。Te の真空蒸着膜は、空气中で酸化した Al の表面酸化膜の上には、2章で Te 蒸着膜の性質をしらべる際に用いたガラス基板よりも少しつきにくい。しかし、このような Al の表面酸化膜の構造はガラスと同様に無定形であるから、その上に成長させる Te 蒸着膜の性質はガラス基板上に作ったものとかかなり似ていると考えられる。Te は $1 \sim 5 \mu$ 程度の膜厚に蒸着する。このような試料の Te 部分の抵抗は Te の導電率が $0.5 \sim 10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ として 1mm^2 のトンネル接合面積では $3 \times 10^{-1} \sim 2 \times 10^{-1} \Omega$ 程度となりトンネル障壁の示す抵抗 $5 \times 10^2 \sim 10^4 \Omega$ よりもずっと小さい。Te 蒸着膜にはオーミック接触を得るため Ni を薄く蒸着し、その上に Al または Ag を蒸着して Ag 膜端子に接続する。Ni は $0.8 \text{mm}\phi$ の W 線で作ったヘリカル・コイル型ヒーターを使って蒸着した。このようにして作った試料は 1.3.5 で述べたのと同様にアクリル樹脂またはベークライトで作った試料支持台に固定し、支持台の端子と Ag 端子間は 30μ の Au 線で接続しウッド合金でハンダ付けした。このようにして作った試料を図 3.7 に示す。



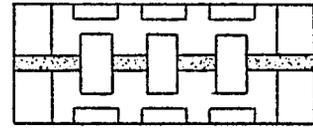
(1) 端子用 Ag 蒸着



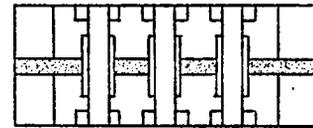
(2) Al 蒸着(共通電極)



(3) Al 表面の酸化



(4) Te 蒸着



(5) オーム接触用 Ni および Al (または Ag) 蒸着

図 3.6 Te 蒸着膜を用いた MIS 系トンネル接合の作成

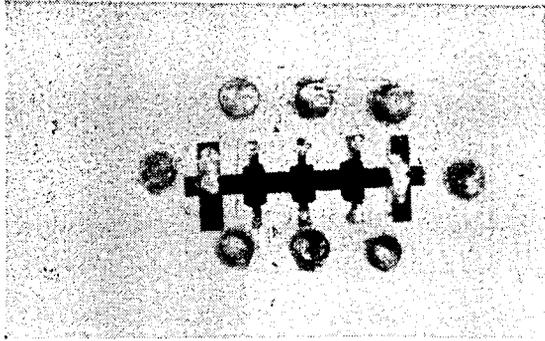


図 3.7 試料台に固定した Al-Al₂O₃-Te 系
トンネル接合の写真

3.3 半導体を用いた MIS 系のトンネル効果の理論

この節ではまず半導体 Te 蒸着膜のフェルミ縮退について検討しそれをもとに Al-Al₂O₃-Te 系トンネル接合のエネルギー準位の模型について検討する。次に縮退半導体を使った MIS 系トンネル接合の $I-V$ 特性について L. L.Chang 達によってなされた理論について述べる。

3.3.1 半導体 Te 蒸着膜のフェルミ縮退

Te の真空蒸着膜は 2 章で述べたようにキャリア密度が大きい p 型の半導体である。したがってフェルミ準位と価電子帯の縮退、すなわちフェルミ縮退が問題となる。Te の価電子帯のエネルギー $E(K)$ と波動ベクトル K との関係は

$$E(K) = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{K_x^2 + K_y^2}{m_1} + \frac{K_z^2}{m_3} \right) \quad (3.2)$$

で表わされる。ここで K_x, K_y, K_z は x, y, z 方向の正孔の波動ベクトルの成分である。サイクロトロン共鳴の実験によると C 軸に垂直方向および C 軸

方向の有効質量 m_1, m_3 は電子の静止質量 m を用いて

$$m_1 = 0.26 m \quad m_3 = 0.11 m \quad (3.3)$$

で与えられる。^{6)~8)}

このようなエネルギー帯の単位体積当りの状態密度を $\rho(E)$ 、結晶の体積を Ω とすると、エネルギーが 0 から E までの間に含まれる状態の数はスピンを考えに入れると次のようになる。

$$\begin{aligned} \Omega \int_0^E \rho(E) dE &= 2\Omega \int \frac{dK_x dK_y dK_z}{(2\pi)^3} \\ &= \frac{\Omega m_1}{4\pi^2} \int_{-K_{zm}}^{K_{zm}} \left(\frac{2E}{\hbar^2} - \frac{k_z^2}{m_3} \right) dk_z \\ &= \Omega \cdot \frac{16\sqrt{2}\pi}{3h^3} m_1 m_3^{1/2} E^{3/2} \end{aligned} \quad (3.4)$$

ここで $K_{zm} = (2m_3 E)^{1/2} / \hbar$

T → 0°K の時にフェルミ準位 E_F が縮退して価電子帯にあるとき、この価電子帯にある正孔密度 p (cm^{-3}) は

$$p = \int_0^{E_F} \rho(E) dE = \frac{16(2)^{1/2}\pi}{3} \frac{m_1 m_3^{1/2}}{h^3} E_F^{3/2} \quad (3.5)$$

であるから、フェルミ縮退 E_F は次式で与えられる。

$$E_F = \left(\frac{3\rho}{8\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2} (m_1^2 m_3)^{-\frac{1}{3}} \\ = 2.49 \times 10^{-14} \rho^{\frac{2}{3}} \quad (\text{eV}) \quad (3.6)$$

ただし、 m_1, m_3 として(3.3)式の値を使用した。また縮退温度 T_F は

$$T_F = E_F / k = 4.23 \times 10^{-11} \frac{m}{(m_1^2 m_3)^{\frac{1}{3}}} \rho^{\frac{2}{3}} \\ = 2.89 \times 10^{-10} \rho^{\frac{2}{3}} \quad (^\circ\text{K}) \quad (3.7)$$

で与えられる。ここで k はボルツマン定数をあらわしている。 $m_1 = m_3$ の場合には(3.6)および(3.7)式は球対称のエネルギー帯のフェルミ縮退および縮退温度を表わす式に一致する。⁹⁾ 図3.8に E_F および T_F とキャリア密度 ρ の関係を示す。

Teの真空蒸着膜は2章で調べたように正孔密度 ρ がほぼ $5 \times 10^{17} \sim 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ である。図3.8を参照して縮退温度は $150 \sim 400^\circ\text{K}$ であるから、液体ヘリウム温度では縮退していることが分る。またフェルミ縮退は $15 \sim 40 \text{ meV}$ であることがわかる。

3.3.2 半導体Te蒸着膜を用いたAl-Al₂O₃-Te系トンネル接合のエネルギー準位図

図3.9(a)に金属、絶縁体、 p 型縮退半導体のエネルギー準位図を示す。金属および半導体の仕事関数をおのおの Φ_M, Φ_S 、絶縁体の電子親和力を χ_I とするとMIS接触後平衡状態では絶縁体に対する金属および半導体の仕事関数 φ_M, φ_S は

$$\varphi_M = \Phi_M - \chi_I \quad \varphi_S = \Phi_S - \chi_I$$

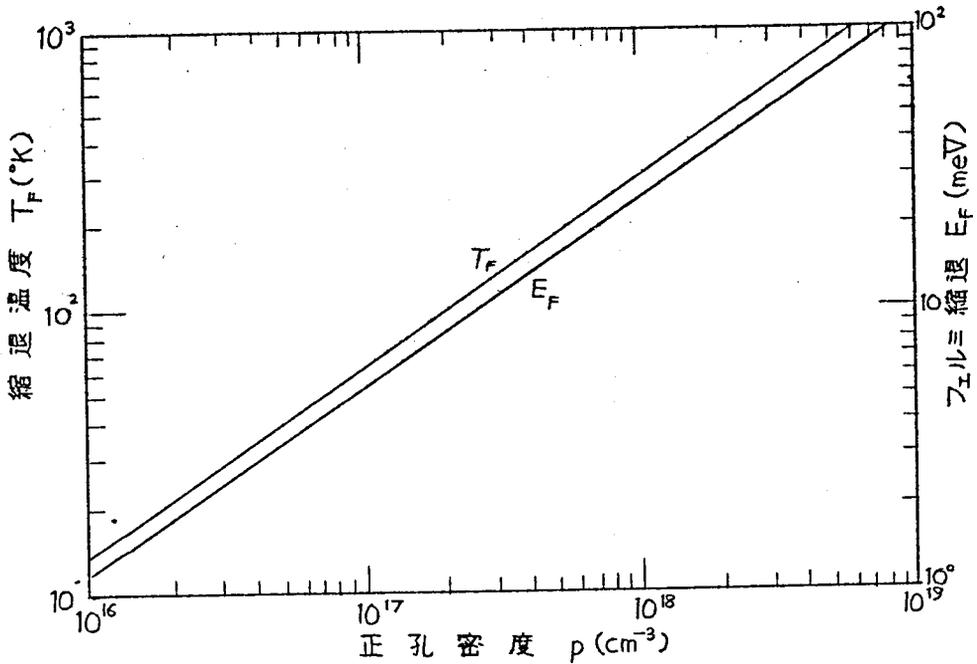


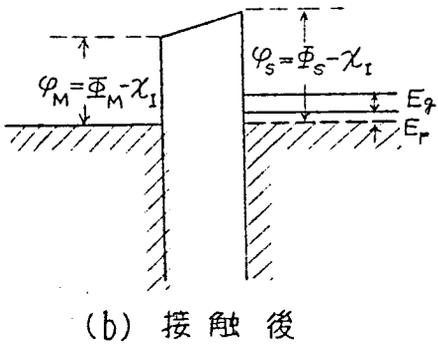
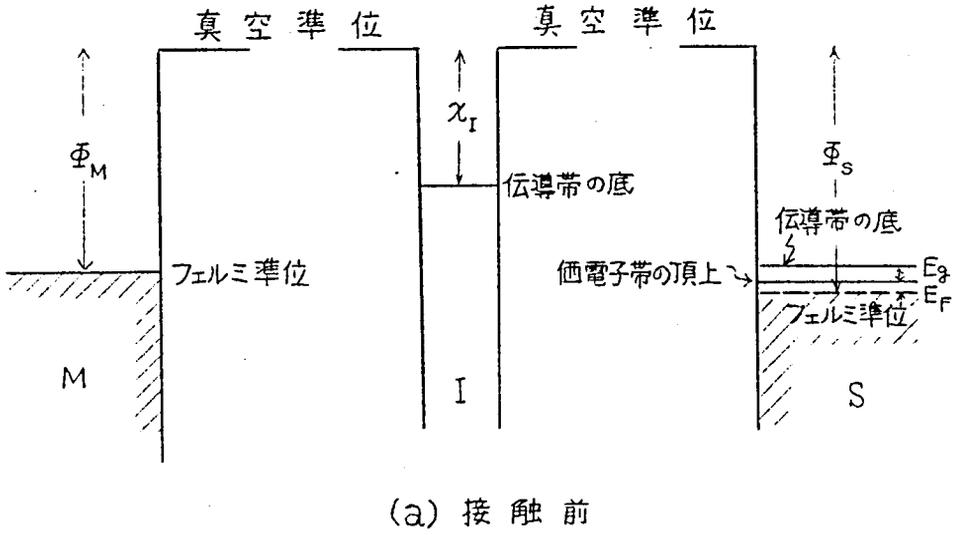
図3.8 半導体Teのフェルミ縮退 E_F および縮退温度 T_F と正孔密度 p の関係

となりエネルギー準位図は図3.9(b)のようになる。ここでバンドの曲りおよびバンドのぼやけは無視しておく。

Alの Φ_M 、Alの表面酸化膜の χ_1 およびTeの Φ_s の値として表3.1に示すものを使えば、Al-Al₂O₃-Te系トンネル接合のエネルギー準位図は図3.10のようになる。

3.3.3 縮退半導体を用いたMIS系のトンネル効果の理論

図3.10に示すようなエネルギー準位をもつMIS系トンネル接合に関するChang, Esaki, Stilesによる理論をまとめておく。^{12)~14)} トンネル電流として(1.8)式を使い、占有確率として0°Kでのフェルミ・ディラック関数を用いる。



- Φ_M : 金属の仕事係数
- Φ_S : 半導体の仕事係数
- χ_I : 絶縁体の電子親和力
- E_g : 半導体のエネルギーギャップ
- E_F : 半導体の価電子帯の頂上から測ったフェルミ・エネルギー

図 3.9 MIS系トンネル接合のエネルギー単位図
(p型の縮退半導体の場合)

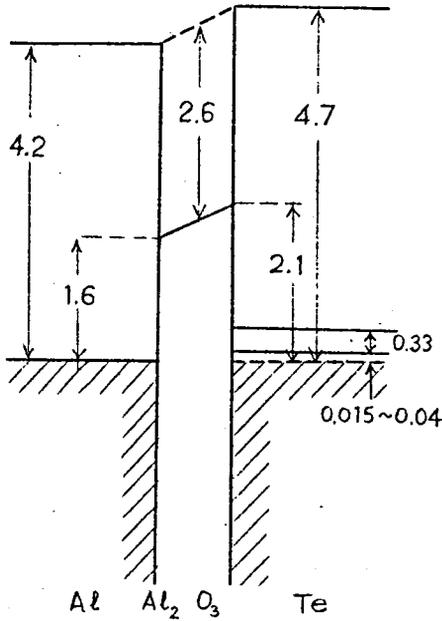


表 4.1

	(eV)	文献
Φ_{Al}	4.2	10
Φ_{Te}	4.7	11
$\chi_{Al_2O_3}$	2.6	10

図 3.10 Al-Al₂O₃-Te 系
のエネルギー準位図
(単位 eV)

$$j = \frac{4\pi m e}{h^3} \iint [\exp(-\eta)] dE_t dE \quad (3.8)$$

(a) 半導体 S を負にバイアスした場合 [図 3.11(a)]

半導体の価電子帯から金属へトンネル電子が流れる。有効ポテンシャル障壁 ϕ_e を

$$\phi_e = \frac{\varphi_M + \varphi_S - eV}{2} \quad (3.9)$$

とおくと図 3.11(a) の場合には η は次式で与えられる。

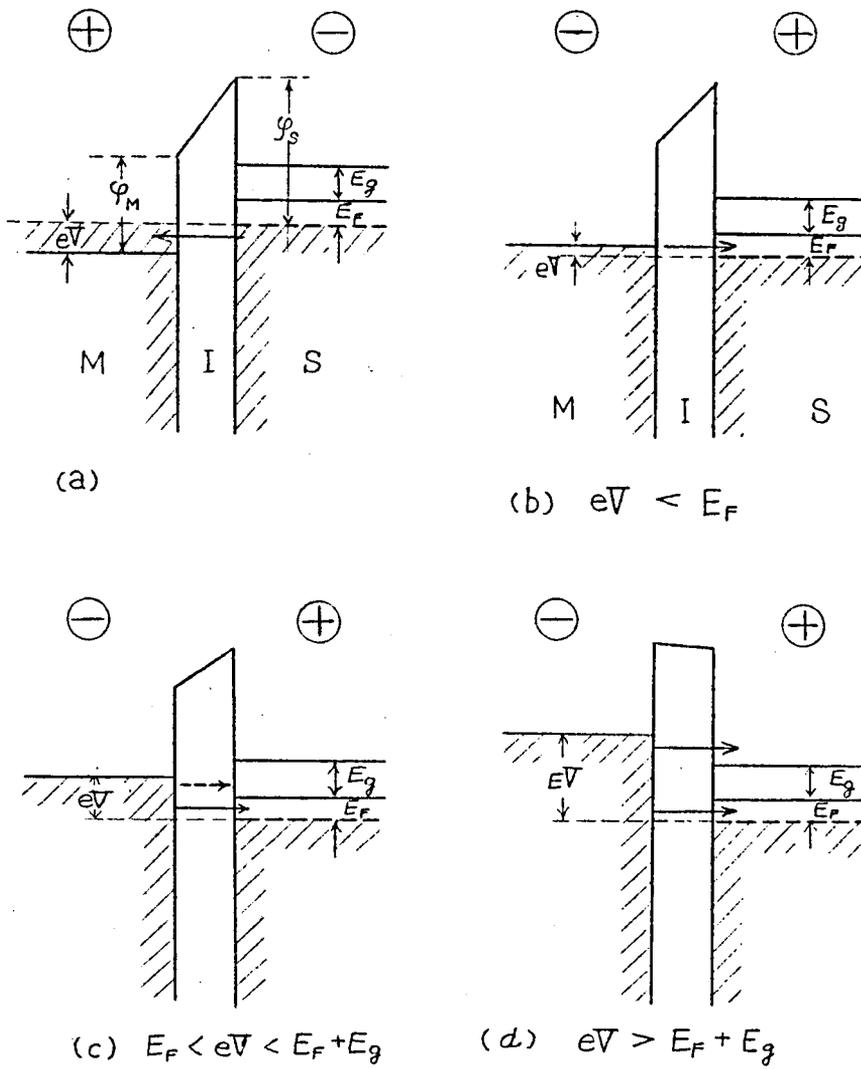


図 3.11 電圧を印加した場合の MIS 系トンネル接合のエネルギー準位図

$$\eta = \alpha (\phi_e - E_F + E + E_t)^{1/2} \quad (3.10)$$

ただし $\alpha = \frac{2(2m)^{1/2}d}{\hbar}$

これを (3.8) 式に代入して積分すると、電流密度 j_M は次のようになる。

$$\begin{aligned}
 j_M &= \frac{4\pi me}{h^3} \int_{E_F}^{E_F+eV} dE \int_0^E dE_t \exp(-\eta) \\
 &= J_0 \cdot \{ [f(\phi_e) - \frac{1}{2}f(\phi_e + E_F)] - [f(\phi_e + eV) - \frac{1}{2}f(\phi_e + E_F + 2eV)] \}
 \end{aligned}
 \tag{3.11}$$

$$\left. \begin{aligned}
 \text{ただし } J_0 &= \frac{e}{2\pi h d^2 a^2} \\
 f(x) &= (a^2 x + 3ax^{1/2} + 3) \exp(-ax^{1/2})
 \end{aligned} \right\} \tag{3.12}$$

(3.11) 式の $\{f(\phi_e) - \frac{1}{2}f(\phi_e + E_F)\}$ の項は S → M 方向にトンネル遷移する電子による電流を、また $\{f(\phi_e + eV) - \frac{1}{2}f(\phi_e + E_F + 2eV)\}$ は M → S 方向の電流をあらわしている。 E_F が大きいときには (3.12) 式から分るように E_F を含む項は小さくなり $f(\phi_e) - f(\phi_e + eV)$ の項が残るが、これは MIM 系のトンネル効果の場合と同じである。

(b-1) S を正にバイアスした場合 $1 \cdot eV < E_F$ [図 3.11 (b)]

この場合には

$$\eta = a(\phi_e + eV - E_F + E + E_t)^{1/2} \tag{3.13}$$

となるので金属から半導体の価電子帯にトンネル遷移する電子によって運ば

れる電流密度 j_n は、

$$j_n = \frac{4\pi me}{h^3} \int_{E_F - eV}^{E_F} dE \int_0^E dE_t \exp(-\eta)$$

$$= J_0 \cdot [f(\phi_e) - f(\phi_e + eV) - \frac{1}{2}f(\phi_e + E_F - eV) + \frac{1}{2}f(\phi_e + E_F + eV)]$$

(3.14)

(3.14) 式は E_F が充分大きく、かつ $eV \ll E_F$ の場合は MIM 系のトンネル効果の場合と同じである。

(b - 2) S を正にバイアスした場合 II $E_F < eV < E_F + E_g$ [図 3.11 (c)]

図 3.11 (c) に点線で示したように金属から半導体の禁止帯には電子がトンネル遷移することができない。金属から半導体の価電子帯へトンネルする電子は (b-1) の場合よりもポテンシャル障壁が高くなっているため、電流密度 j_n は印加電圧を大きくするに従って減少する。 η は (3.13) 式と同じであるから

$$j_n = \frac{4\pi me}{h^3} \int_0^{E_F} dE \int_0^E dE_t \exp(-\eta)$$

$$= J_0 \cdot [\frac{1}{2}f(\phi_e + E_F + eV) + \frac{1}{2}f(\phi_e - E_F + eV) - f(\phi_e + eV)]$$

(3.15)

(b-3) Sを正にバイアスした場合Ⅱ $eV > E_F + E_g$ [図3.11(d)]

図3.11(d)に示すように、この場合には、電子は金属から半導体の価電子帯および伝導帯へトンネル遷移することができる。価電子帯へトンネルする電子によって運ばれる電流密度は(3.15)式で表わされる。伝導帯へトンネルする電子によってはこばれる電流密度 j_c は η として

$$\eta = \alpha [\phi_e + eV - (E_F + E_g) - E + E_t]^{1/2} \quad (3.16)$$

を用いると次式で表わされる。

$$\begin{aligned} j_c &= \frac{4\pi me}{h^3} \int_0^{eV - (E_F + E_g)} dE \int_0^E dE_t \exp(-\eta) \\ &= J_0 \cdot [f(\phi_e) - f(\phi_e + eV - E_F - E_g) \\ &\quad + (eV - E_F - E_g) f'(\phi_e + eV - E_F - E_g)] \end{aligned} \quad (3.17)$$

全電流密度 j は

$$j = j_{v2} + j_c \quad (3.18)$$

で与えられる。 j_{v2} は V が大きくなる程小さくなり、 j_c は V とともに大きくなる。したがって eV が $E_F + E_g$ より少し大きいところでは、

$$j \simeq j_c \quad (3.19)$$

となる。

以上の j_M, j_{v1}, j_{v2} および j_v によってきまる $\frac{dI}{dV} - V$ 特性を図 3.12 に示しておく。

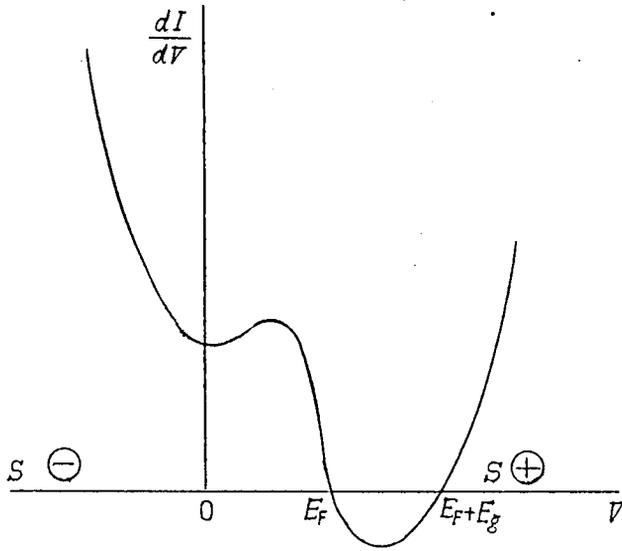


図 3.12 p 型縮退半導体を用いた MIS 系
トンネル接合の理想的 $\frac{dI}{dV} - V$ 特性

3.4 測定方法

$I - V$ 特性に表われる小さい構造 (fine structure) を測定するためには試料を低温に冷やして熱的なぼやけを出来るだけ小さくすることが必要である。本研究では寒剤として液体ヘリウムを使用し、 4.2°K において測定した。使用したクライオスタットについては 4.4.2 で述べる。

測定回路は図 1.7 に示したものをを用いた。 $I - V$ 特性に表われる小さい構造は通常 $I - V$ 特性を描いただけでは分らない。図 3.13 (a) に示すように試料の $I - V$ 特性が曲線 s で表わされるとする。曲線 s 上の点 (I_s, V) で表

わされる試料の抵抗を $R_s(V) = \frac{V}{I_s(V)}$ とする。直線 R は $R_s(V)$ に近い値をもつ抵抗 R の $I-V$ 特性を表わす。電圧 V を印加したときに R_s と R に流れる電流 $I_s(V)$, $I_r(V)$ の差 $I_s(V) - I_r(V)$ を拡大して V との関係を描いたのが図 3.13 (b) である。このようにして $I_s(V) - I_r(V)$ を V の関係として描くことができれば曲線 s に表われる小さい構造をくわしく調べることができる。図 3.14 に示すように $R_s \approx R$ をみたす抵抗 R を試料の抵抗 R_s と並列に接続し、 $R_s \gg r$, $R \gg r$ の条件をみたす抵抗 r を R_s と R に直列に入れた回路を考える。図の CD 間に加える電圧を V とすると \overrightarrow{CAD} および \overrightarrow{CBD} に流れる電流 I_s , I_r はほぼ $I_s \approx \frac{V}{R_s}$, $I_r \approx \frac{V}{R}$ であるから CA 間および CB 間の電位降下は $I_s r$, $I_r r$ である。

したがって図の AB 間の電位差 V_{AB} は $V_{AB} \approx (I_s - I_r)r$ で表わされることが分る。この AB 間の電圧を直流増幅器で増幅し $X-Y$ レコーダーの Y 軸に入れ、 X 軸には印加電圧 V を入れると図 3.13 (b) のように $I-V$ 特性に現われる小さな構造を拡大してみるができる。図 1.7 の回路でスイッチ S_2 を増感のほうに入れると図 3.14 の働きをする回路となる。出力端子 I には $(I_s - I_r)r$ が出るのでこれを直流増幅器を使用して増幅する。直流増幅器として大倉電気 K.K. 製の μV 計 MODEL AM-1001 を使用した。

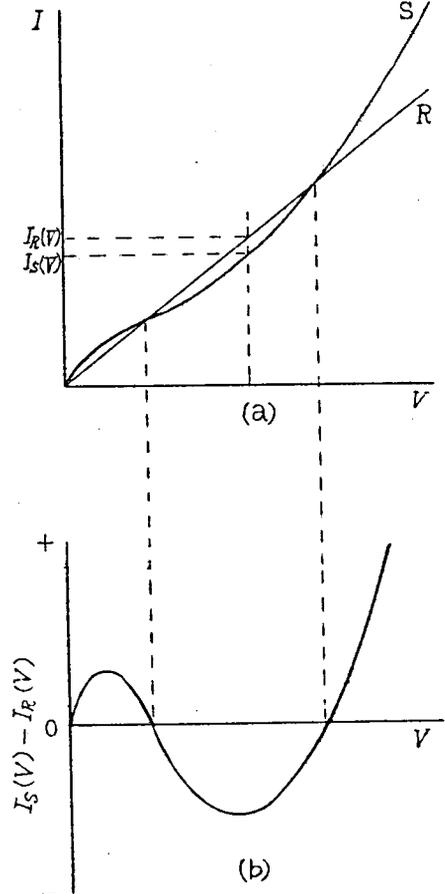


図 3.13 $I-V$ 特性の増感の原理

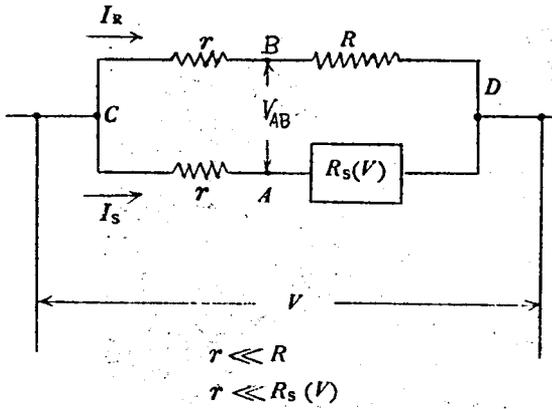


図 3.14 I-V特性の増感用回路

$I_s - I_B$ は r を入れたことによって少し変化する。また2つの r の値が少し異なる場合にも $I_s - I_B$ に誤差が生ずる。 I_R の流れるほうの小さい抵抗値を $r(1 + \delta)$ とし、 $R, R_s \gg r$ のとき、この2つの原因で生ずる電流の変化 $\Delta(I_s - I_B)$ は、

$$\frac{\Delta(I_s - I_B)}{I_s - I_B} \approx r \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_s} \right) + \frac{r^2 \delta}{R_s (R - R_s)} \quad (3.20)$$

となる。第1項は r を入れたことによって生ずる変化を表わす項で、第2項は2つの r の値が少し異なる場合に生ずる項である。したがって $R = R_s$ のところでは誤差が大きくなる。このため r としてはたくさんの抵抗から抵抗値のよく合ったものを選んで用いた。

このような測定には電源として乾電池をそのまま、または図3.2に示すように起電力を分割して使用した。通常よく用いられる安定化電源をこのような測定に用いると、リップルのみを大きく増幅することになって少なくとも良い実験は出来ず、場合によっては測定が不可能になる。

図 3.15 に液体ヘリウム温度におけるトンネル効果の実験系の様子を示しておく。

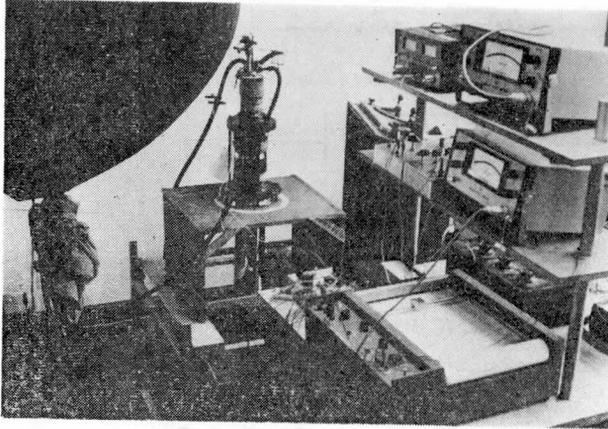


図 3.15 液体ヘリウム温度における測定

3.8 測定結果と検討

Te の真空蒸着膜を用いた Al - Al₂O₃ - Te 系トンネル接合の試料は 54 個作った。各試料には 2 または 3 個のトンネル接合を作っている。これらの試料の特性は大きく分けてトンネル抵抗が大きいものと小さいものとに分類することができる。このようにトンネル抵抗の大きさによって特性が分類できる例は Bi や Sb を使った MIS 系トンネル接合においてみられている。¹⁵⁾¹⁶⁾

トンネル抵抗の大きい試料は特性にバンド端の影響がみられる。図 3.16 にトンネル抵抗が大きく約 100 kΩ の、構造が比較的良好に現われている試料の $\frac{dI}{dV}$ - V 特性を示す。図に現われている構造に T から Z までの符号をつけてある。構造 T, U, V, W, X, Y, Z に相当するエネルギーを $E_T, E_U, E_V, E_W, E_X, E_Y, E_Z$ とする。図 3.12 に示した理想的な MIS 系と比較すると図 3.16 では構造 U の所で $\frac{dI}{dV}$ が負の勾配をもっているが、その間隔は Te のエネルギー間隔 0.34 eV にくらべて小さい。また構造 U をフェルミ縮退エネルギー E_F によるとすれば、3.3.1 で調べた E_F の値 $E_F \approx 0.015 \sim 0.04$ eV

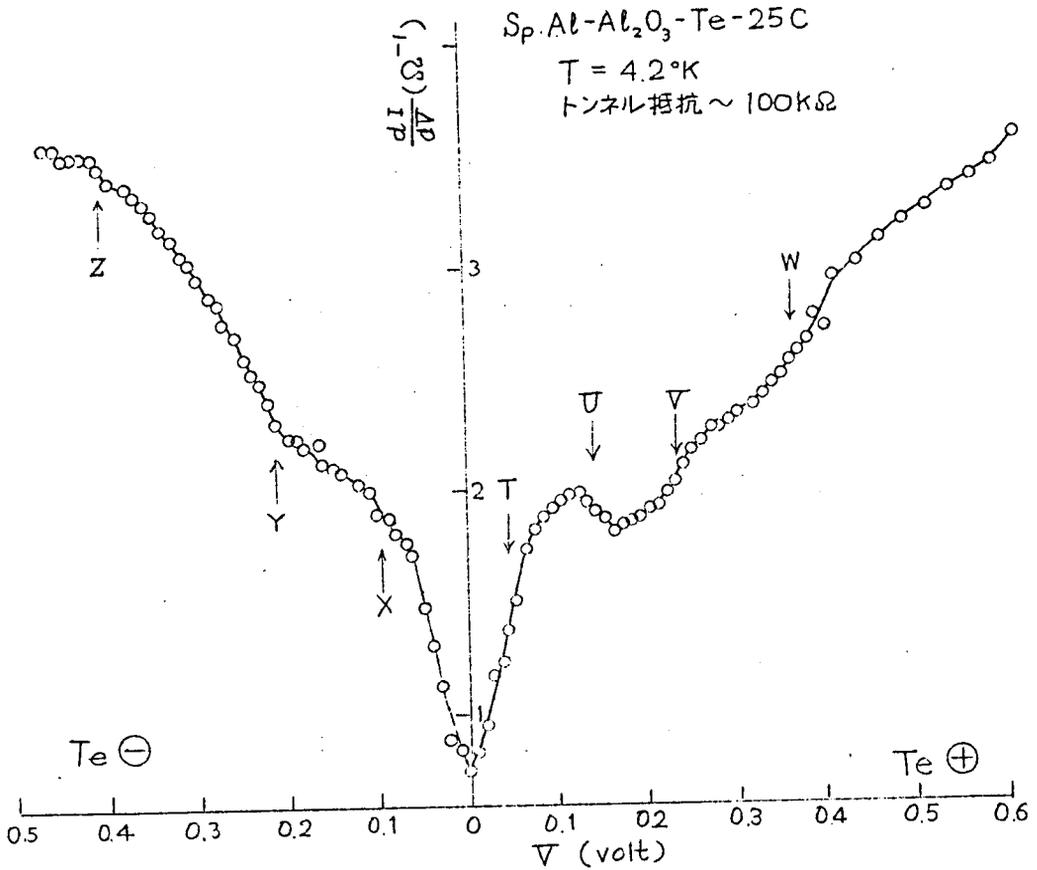


図 3.16 Al-Al₂O₃-Te 系トンネル接合の $\frac{dI}{dV} - V$ 特性

I. トンネル抵抗の大きな場合

にくらべて E_v は $E_v \approx 0.145$ eV で大きすぎる。構造 T を E_F によるものとする $E_T \approx 0.05$ eV であり E_T にかなり近い値をもっている。したがって構造 T を Te の価電子帯によって出来た構造と考える。構造 T の辺で $\frac{dI}{dV}$ の勾配が負になっていなくて構造 U の所ではじめて $\frac{dI}{dV}$ が負の勾配になっているのは Te の正孔密度が大きいので不純物帯の影響によるか、または価電子帯の上方にあるトラップ準位の影響によるものと考えられる。 T と U のエネルギー

ーの間隔は約 0.1 eV であるが、この値は正孔密度が $5.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ の p 型 GaAs の MS 系トンネル接合で観測された不純物帯の幅¹⁷⁾ および Te の価電子帯の上方約 0.07 eV の所にあるトラップ準位¹⁸⁾ とほぼ同じ程度である。このような不純物伝導による影響は InSb を使った MIS 系トンネル接合においてもみられている¹⁹⁾。構造 \mathcal{V} は $E_w \approx 0.37 \text{ eV}$ の所にあり $\frac{dI}{dV}$ への影響も大きいので Te の伝導帯の底によって出来た構造ではないかと考えられる。このように構造を指定すると E_w と E_r の差 $E_w - E_r \approx 0.32 \text{ eV}$ は Te の禁制帯のエネルギー幅に相当するが、この値は他の実験から求めたエネルギー幅と同じ程度である。構造 \mathcal{V} は禁制帯のエネルギーに相当する所にあつて図 3.12 に示すように理想的な MIS 系トンネル接合では $\frac{dI}{dV}$ の値が小さい所であるが、ここでは逆に $\frac{dI}{dV}$ が増加している。これは p 型の縮退半導体で Si で作った MIS 系トンネル接合の場合と同様に図 3.17 のように Te と Al_2O_3 の間に出来た表面準位をかいして流れる電流にもとずいていると考えることによって説明することができる。または $E_r < eV < E_r + E_g$ の印加電圧範囲で絶縁体の価電子帯が作るポテンシャル障壁が主にきいていると考えることも出来るが、 Al_2O_3 の禁制帯のエネルギー幅が約 8 eV であるから²⁾ 図 3.10 を

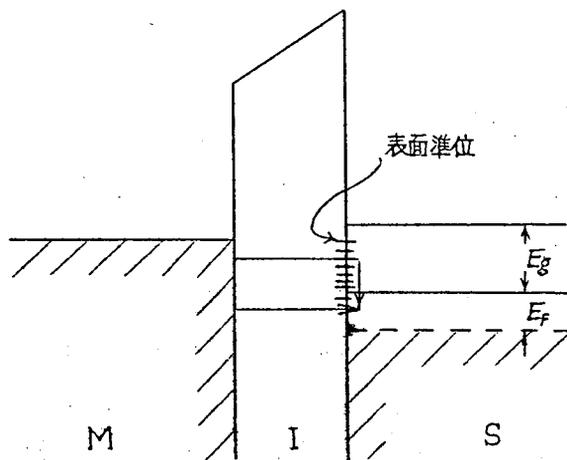


図 3.17 表面準位を考えに入れた MIS 系のトンネル効果

参照すると表面準位を考えるほうがより適切であるように思われる。構造 X と T との間隔は $E_T - E_X \approx 0.14 \text{ eV}$ である。これは Caldwell 等が光吸収の実験によって価電子帯の 0.11 eV 下に見つけたもう 1 つの価電子帯のエネルギー準位²⁹⁾²⁾ とかなり一致している。したがって構造 X は 2 つに分れた価電子帯の下のほうのエネルギー準位に相当するバンド端によるものではないかと考えられる。構造 Y および Z は構造 T から測って $E_T - E_Y \approx 0.26 \text{ eV}$, $E_T - E_Z \approx 0.45 \text{ eV}$ の位置にあるが他の実験ではまだみつけれられていないバンド端によってできた構造ではないかと考えられる。

トンネル抵抗が小さな試料では零バイアス異常 (Z . B . A) がみられ、またそれ以外に小さな構造が出来る。図 3.18 にその 1 例としてトンネル抵

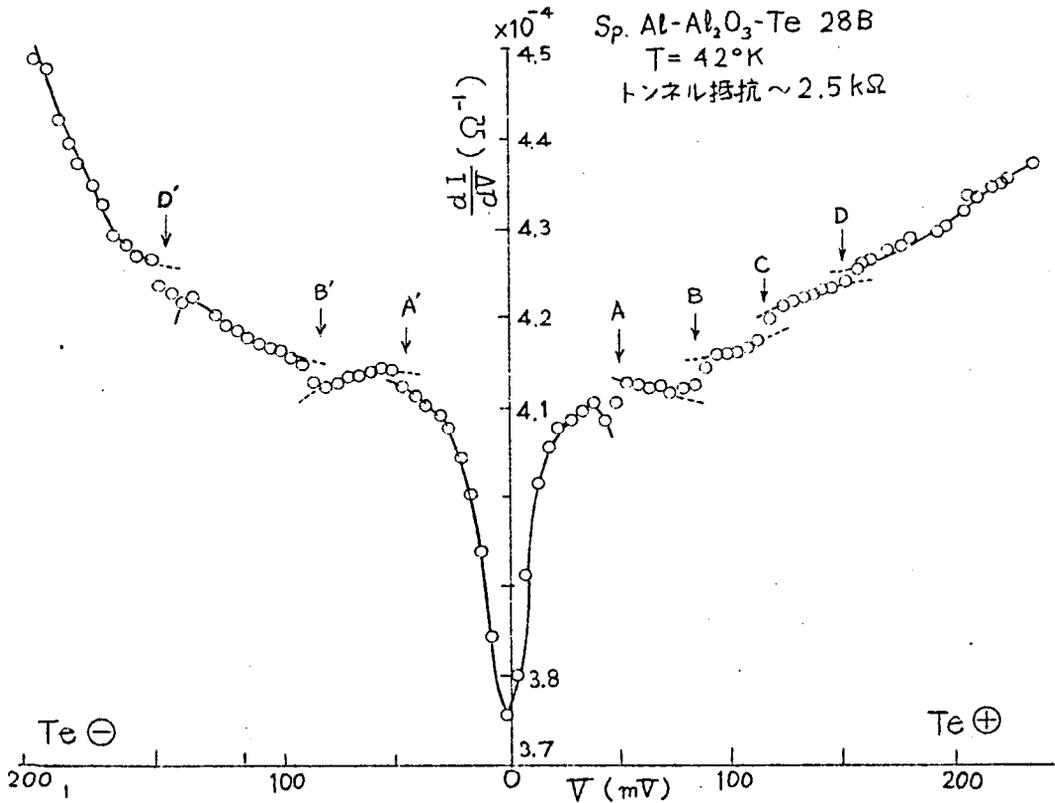


図 3.18 Al-Al₂O₃-Te 系トンネル接合の $\frac{dI}{dV} - V$ 特性
 I. トンネル抵抗の小さな場合

抗が約 $25 \text{ k}\Omega$ の試料の $\frac{dI}{dV} - V$ 特性を示す。この $Z.B.A.$ の大きさは試料によって少し変化するが、ほぼ $\pm 20 \text{ mV}$ の印加電圧内で約 10% の $\frac{dI}{dV}$ の変化として観測される。

Z, B, A は 1960 年に Hall 達によって II - V 化合物半導体を用いたエサキ・ダイオードについて発見されて以来^{24) 25)} MIM系トンネル接合^{26) ~ 28)} Si, Geを用いたエサキダイオード²⁹⁾ Sb¹⁶⁾ や InSb^{19) 30)} のMIS系トンネル接合等でみつけられている現象である。 $Z.B.A.$ が起こる機構については種々の考え方が出されたが最近 Duke によって統一的な考えが出された。³¹⁾ 図 3.19 に示すようにポテンシャル障壁内または電極金属 (半導体) との境界でトンネル電子が不純物等と相互作用すると非弾性的にトンネル遷移することが出

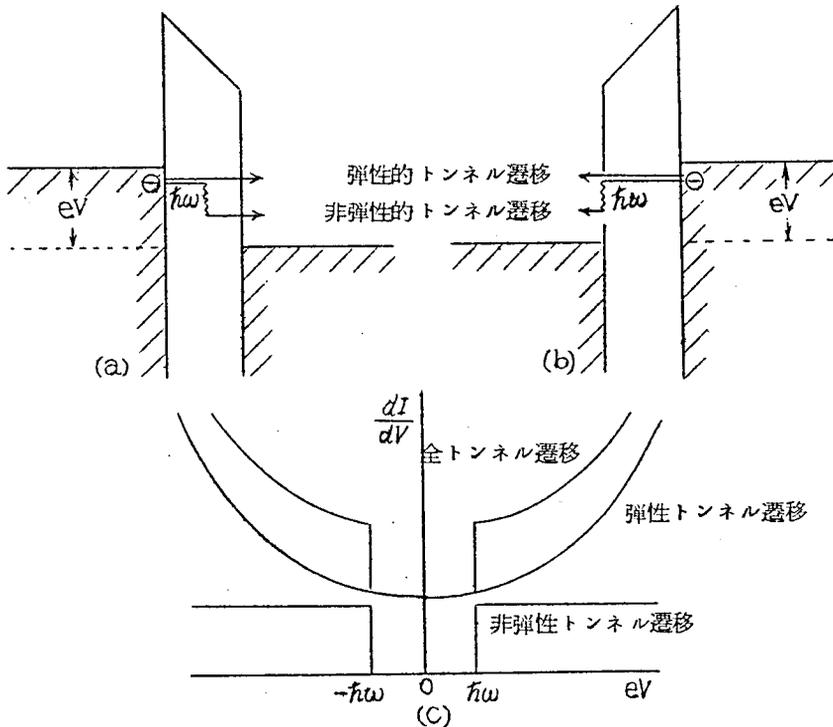


図 3.19 弾性的トンネル遷移と障壁内または電極との境界で不純物等と相互作用して起る非弾性トンネル遷移

来る。弾性的トンネル遷移以外のトンネルの通路が出来るため電流が多く流れるようになり、微分コンダクタンス $\frac{dI}{dV}$ が増加する。零バイアスの状態では弾性的トンネル遷移による電流のみが流れているが $eV \gtrsim \hbar\omega$ のバイアスを加えると非弾性トンネル遷移が可能になるために電流が増加し図 3.19(c) のように *Z.B.A.* が起こる。不純物が磁性体のときには電子のスピンが相互作用によって反転してマグノンをはき出す²⁹⁾。また障壁中に水の分子等が吸着されていると電子が吸着分子の振動状態を励起しながらトンネル遷移することも出来る²⁸⁾。また電子がフォノン等の素励起をはき出しながらトンネルすることも出来る。³⁰⁾

図 3.18 に示したように Al-Al₂O₃-Te 系トンネル接合の *Z.B.A.* は半導体 InSb³⁰⁾ や半金属 Sb¹⁹⁾ を用いた MIS 系トンネル接合の $\frac{dI}{dV} - V$ 特性とよく似ており、*Z.B.A.* の大きさも約 10% と非常に大きいので Duke 達³⁰⁾ によって指摘されたような正孔と横方向の音響モードのフォノンとの相互作用にもとづく非弾性トンネル遷移によって出来た *Z.B.A.* であると考えられる。この場合 Te と Al₂O₃ の間に出来た表面準位をかいして非弾性トンネル遷移が起こり Te の横方向の音響モードが主にきいているのではないかと考えられる。

また図 3.18 において *A, B, C, D* および *A', B', D'* で示した構造の位置はおのこの

$$\begin{array}{ll}
 A : 48 \pm 4 \text{ meV} & A' : 48 \pm 2 \text{ meV} \\
 B : 84 \pm 6 \text{ meV} & B' : 86 \pm 4 \text{ meV} \\
 C : 118 \pm 4 \text{ meV} & \\
 D : 154 \pm 4 \text{ meV} & D' : 152 \pm 6 \text{ meV}
 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} A \\ B \\ C \\ D \end{array}} \right\} (3.21)$$

である。これらは 35 meV の間隔の周期的な構造を作っている。この周期的構造は *Z.B.A.* がみられるトンネル抵抗の小さい試料のみでみられる。構造

の大きさは試料によって異なり, A, B, C, D がすべてみられるとはかぎらないが位置は (3.21) に示したところに現われる。図 3.18 はこの構造がはっきりとみられる例である。このような周期的構造は $\text{Sb}^{16)}$ や $\text{InSb}^{30)}$ を使った MIS 系トンネル接合においてもみられている。この構造の周期の間隔が約 35meV と大きく, また $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Te}$ 系独特の間隔をもっているので, Te の縦方向の光学的フォノンが関係しているものと考えられる。この場合は図 3.19 (b) のように, Te と Al_2O_3 の境界, とくに表面準位がこのような非弾性トンネル遷移に関係しているのではないかと考えられる。構造の周期 35meV は縦方向光学的フォノンのエネルギー $\hbar\omega_{\text{LO}}$ に相当し, 周期的に構造が出来るのは図 3.20 に示したような多フォノン過程を含む非弾性トンネル遷移が起こるためであると考えられる。ここで 35meV に相当するフォノンの周波数 ω_{LO} は $1.52 \times 10^{13}\text{Hz}$ である。

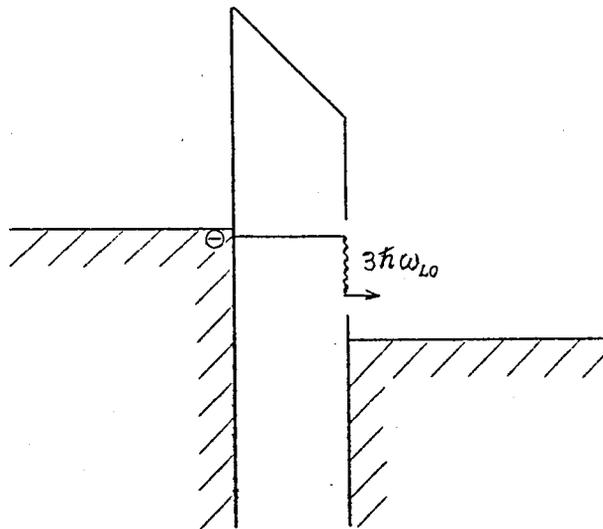


図 3.20 多フォノン過程を含む非弾性トンネル遷移

3.6 ま と め

2章で作った半導体 Te 蒸着膜を1章で作ったAl-Al₂O₃上に蒸着しAl-Al₂O₃-Te系トンネル接合を作りその特性をヘリウム温度において測定した。

まず Te 蒸着膜が少なくともヘリウム温度で縮退していることを示しそれを使ってAl-Al₂O₃-Te系トンネル接合のエネルギー準位図を推定した。

Al-Al₂O₃-Te系トンネル接合の特性はトンネル抵抗が大きな場合と小さな場合に大別できる。トンネル抵抗が大きな場合には半導体 Te のバンド構造の影響がみられ、推定したエネルギー準位図を参考にしながら特性にあらわれる微細構造に Te の価電子帯および伝導帯を対応させた。価電子帯より上約 0.1 eV に不純物帯またはトラップ準位にもとづくと考えられる構造がみられ、下に約 0.14 eV にもう1つの価電子帯にもとづくと考えられる構造がみられる。価電子帯より上約 0.19 eV 付近にある構造は Te と Al₂O₃ 間に出来た表面準位にもとづくものらしく、また下方に約 0.26 eV および 0.45 eV の位置に他の実験ではみつけられていないバンド端にもとづくのではないかと考えられる構造がみられることを指摘しておいた。

トンネル抵抗が小さな場合には零バイアス異常および 35 meV 間隔の小さな周期的構造がみられることを見出した。零バイアス異常は半導体 Te の横方向音響モードのフォノン、35 meV 間隔でみられる周期的構造は Te の縦方向光学モードのフォノンとの相互作用のもとに正孔が非弾性トンネル遷移することによって生ずるものと考えられる。

3 章 引 用 文 献

- 1) I.Giaever : Phys.Rev. Letters 5 (1960) 147, 464.
- 2) J.Nicol, S.Shapiro and P.H.Smith : Phys.Rev. Letters 5 (1960) 461.
- 3) B.W.Roberts : Progress in Cryogenics Vol.4 ed.K.Mendelssohn (Heywood, 1964) p.161.
- 4) W.A.Harrison : Phys.Rev. 123 (1961) 85.
- 5) L.Esaki and P.J.Stiles : Phys.Rev.Letters 14(1965) 902.
- 6) J.C.Picard and D.L.Carter : J.Phys.Soc.Japan 21 Suppl.(1966) 202.
- 7) Y.Couder : Phys.Rev.Letters 22 (1969) 890.
- 8) K.J.Button, G.Landwehr, C.C.Bradley, P.Grosse and B. Lax : Phys.Rev.Letters 23 (1969) 14.
- 9) 例えは植村泰忠, 菊地 誠 : 半導体の理論と応用(上) (裳華房, 昭和35年) p.172.
- 10) J.G.Simmons : Trans. Metal. Soc. AIME 233 (1965) 485.
- 11) H.B.Michaelson : J. appl. Phys. 21 (1950) 536.
- 12) L.Esaki and P.J.Stiles : Phys.Rev.Letters 16 (1966) 1108.
- 13) L.L.Chang, P.J.Stiles and L.Esaki : J. appl. Phys.

- 38 (1967) 4440.
- 14) L.L.Chang : J. appl. Phys. 39 (1968) 1455.
 - 15) Y.Sawatari and M.Arai : Japan J. appl. Phys. 7 (1968) 560.
 - 16) Y.Sawatari : J. Phys. Soc. Japan 25 (1968) 1511 .
 - 17) G.D.Mahan and J.W.Conley : Appl. Phys. Letters 11 (1967) 29.
 - 18) A.V.Vincent : J. appl. Phys. 35 (1965) 336.
 - 19) L.L.Chang, L.Esaki and F.Jona : Appl. Phys. Letters 9 (1966) 21.
 - 20) W.E.Dahlke and S.M.Sze : Solid-State Electronics 10 (1967) 865.
 - 21) American Institute of Physics Handbook (McGraw, 1963) p.6~66.
 - 22) R.S.Caldwell and H.Y.Fan : Phys. Rev. 114 (1959) 664.
 - 23) V.V.Soborev : Soviet Physics - Doklady 8 (1963) 815.
 - 24) R.N.Hall, J.H.Racette and H.Ehrenreich : Phys. Rev. Letters 4 (1960) 456.
 - 25) R.N.Hall : Proc. Int. Conf. Semicond. Phys. Prague. (1960) 193.
 - 26) A.F.G.Wyatt : Phys. Rev. Letters 13 (1964) 401.
 - 27) L.Y.L.Shen and J.M.Rowell : Solid State Communications 5 (1967) 189; Phys. Rev. Letters 17 (1966) 15.
 - 28) J.Lambe and R.C.Jaklevic : Phys. Rev. 165 (1968) 821.

- 29) E.L.Wolff : Phys.Rev.Letters 20 (1968) 204.
- 30) Y.Katayama and K.F.Komatsubara : Phys.Rev.Letters
19 (1967) 1421.
- 31) C.B.Duke : Tunneling Phenomena in Solids ed.E.
Burstein and S.Lundqvist (Prenum, 1969) p.405.
- 32) J.A.Appelbaum : Phys.Rev. 154 (1967) 633.
- 33) A.J.Bennett, C.B.Duke and S.D.Silverstein : Phys.
Rev. 176 (1968) 969.

第4章 熱による超電導転移を用いたヘリウム液面計

4.1 序

液体ヘリウムは寒剤として物理学，化学，工学ばかりでなく生物学，医学，農学方面にも用いられるようになってきた。液体ヘリウムは研究機関内で作られている以外に，国内では約1万円/l で市販もされている。液体ヘリウムの貯蔵やそれを使った実験には容器としてガラスまたは金属製のデュアー瓶が使用される。表4.1に示すように，液体ヘリウムが気化するときの潜熱が小さいので通常ヘリウム用デュアーは液体窒素を入れたデュアーの中に入れて用いる。ガラス

製デュアーは実験によく使用されるが，通常デュアーにメッキをしない部分をスリット状にのこし，その部分から液面を目で確かめる。液体ヘリウムは比

表4.1 液化ガスの沸点(1気圧)
における性質¹⁾²⁾

液体	沸点 (°K)	潜熱 (cal/c.c)	比誘電率
O ₂	90.18	58.2	1.4837
N ₂	77.349	38.5	1.4318
H ₂	20.39	7.48	1.23
He ⁴	4.215	0.62	1.0492
He ³	3.20	0.35	

誘電率が1に近く，したがって屈折率も1に近いので液面は見つけにくい。金属製デュアーは製作費が高く，ヘリウムの蒸発量も大きく，またデュアー内の液面を目で見ることが出来ないという欠点をもっているが，安全性が大きく複雑な構造をもつものとか大容量のものを作りやすいという特徴をもっている。すなわちヘリウム等の液化機，液化ガス貯蔵容器，超電導電磁石のように多量の液体ヘリウムを取り扱う場合や光学的測定用デュアーのように複雑な構造を要求される場合には主に金属製デュアーが用いられている。これら金属製デュアー内の液面を知るためには液面計が必要である。大型超電

導電磁石，超電導ケーブル等の開発にもなって液面を制御する必要が増加してきている。このような場合にも感知素子としてヘリウム液面計が必要である。

液体ヘリウムの液面の測定には従来次のような方法が用いられてきた：^{2)~4)}

A. 液体の比重に関するもの

- (1) 重量測定によって大容量のデュア-内のだいたいの液面を決める方法
- (2) 浮き（発泡ポリスチロール，薄い洋銀製の球）を用いる方法
- (3) 静水圧を測定する方法

B. 振動に関係したもの

- (4) 液化ガスのあわだちの音を聞く方法（約6 mm φの開管）
- (5) 熱-音響振動を用いる方法

C. 気体と液体の誘電率，屈折率の差を使うもの

- (6) 誘電率の差によってコンデンサーの容量を変える方法
- (7) 屈折率の差を使ってLuciteの先端での内部反射の変化（全反射と透過）をみる方法

D. 電気抵抗の温度変化を使うもの

- (8) 熱伝達が気体中と液体中で異なることを用いる方法（純金属元素の細線，炭素抵抗）
- (9) 超電導転移にもとづく抵抗変化を用いる方法

これらはおのおの次のような欠点をもっている。

1. 構造が複雑である。 (3), (6), (8), (9)
2. 感度が悪い (1), (8), (9)
3. 製作費が高い (6)
4. ヘリウムの蒸発量が多い (5)
5. 制御用の感知素子として使えない (1), (2), (4), (5), (7)

最近，(8)および(9)の方法を組み合わせるこれらの欠点をあいおぎなつたヘリウム液面計が考案され，試作された。^{5)~7)}これは従来の超電導転移を用

いた液面計の感度が悪いとい欠点をなくすために、超電導体と抵抗体を組み合わせたものである。図4.1図に示したように抵抗体の細線をヒーターとして

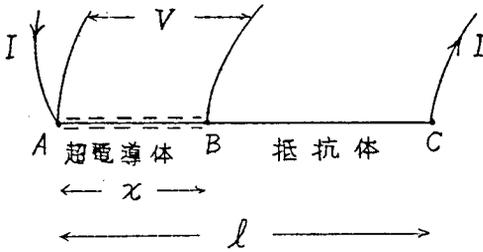


図4.1 熱的な超電導転移を
応用したヘリウム液面計

て使用し転移温度 T_c がヘリウム温度 (4.2°K) より大きな超電導体で、その一部分を被覆したものを感知素子として使用する。この感知素子の超電導体が液体ヘリウム中では超電導状態を保ち、気体ヘリウム中で正常状態を保つなら、電流 I による超電導体部分の電位降下は、液体ヘリウム中で零を保ち、気体中では V となり液面を感知することができる。超電導体のみを使った感知素子では気体および液体中での正常および超電導状態への転移が充分に行なわれず感度が悪い。沸騰している液本ヘリウム中では同じ温度の気体ヘリウム中よりも冷却能力が大きいので図4.1のような液面計では抵抗体で発生するジュール熱を加減

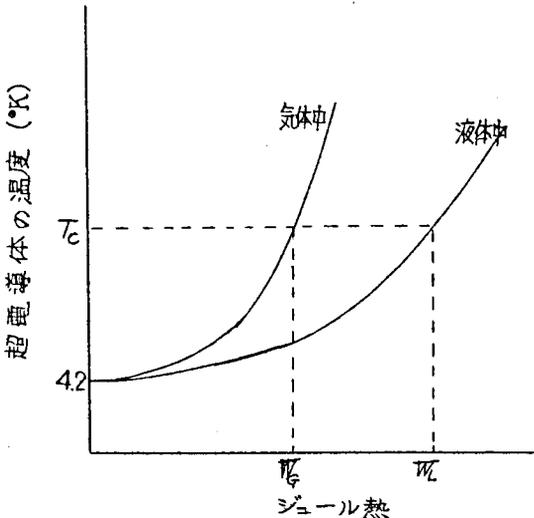


図4.2 気体および液体ヘリウム中における超電導体の温度と抵抗体で単位時間に発生するジュール熱の関係

することによって超電導体の温度を液面上では T_c 以上にし液面より下では T_c 以下にして感度を上げることができる。この様子を図4.2に示す。電流を流さないときは超電導体は液面上でも下でもほぼ液体ヘリウム温度になっている。電流を流すと抵抗体で発生するジュール熱によって超電導体は加熱される

が液体中でのほうが気体中よりも冷却能力が大きいので同じジュール熱のもとでは超電導体は

液体中ではより低い温度に保たれる。単位時間当りに発生するジュール熱 W は単位時間に消費する電力に等しい。気体および液体ヘリウム中で超電導体を T_c に保つのに要する電力を W_c , W_L とすると W が $W_c < W < W_L$ を満足する場合には超電導体は液体ヘリウム中では超電導状態となり気体ヘリウム中では正常状態となって液面計として使えることが分る。

Ries達⁶⁾および石塚達⁷⁾は抵抗体としてマンガニン線, 超電導体としてラジオ用ハンダを使って実際にこのような液面計を試作した。石塚達はこの液面計について応答速度の観点から検討し, 実験的に $W \simeq W_L$ の場合にもっとも応答特性がよく電圧変化も大きいことを示した。

液体ヘリウムの液面を感知する場合応答時間は数秒以内なら充分であり, また液面制御を行なう場合も早い応答速度はそれ程要しないものと考えられる。液体ヘリウムは潜熱が小さくまた高価であるからこのような液面計には気体ヘリウム中で超電導体が正常状態になった時の出力電圧 V に対して液体ヘリウム中の抵抗体で単位時間に発生するジュール熱 W が出来るだけ小さなことが望まれる。本章ではこの点に注目して行なった実験および検討について述べる。

4.2 熱的超電導転移を使ったヘリウム液面計の簡単なモデルについての検討

この節では図4.1において抵抗体が温度に関係なく単位長さ当たり r (Ω)の抵抗をもち, 超電導状態の正常状態でも抵抗も温度に関係なく単位長さ当たり r' (Ω)で, 電流 I によって抵抗体で生ずるジュール熱によって超電導体が均一に加熱される理想化したヘリウム液面計について検討する。図4.1に示したように液面計の全長を l , 超電導体を被覆した部分の長さを x とすると, 電流 I によって抵抗体部分で単位時間に発生するジュール熱 W は $I^2(l-x)r$ で, 超電導体が正常状態になったときにその両端にあらわれる電圧 V は Ixr' である。気体および液体ヘリウム中でおのおの I_c および I_L 以上の電流を流

すと熱的に超電導状態が破れるとした場合の $I-V$ 特性を図 4.3 に示す。

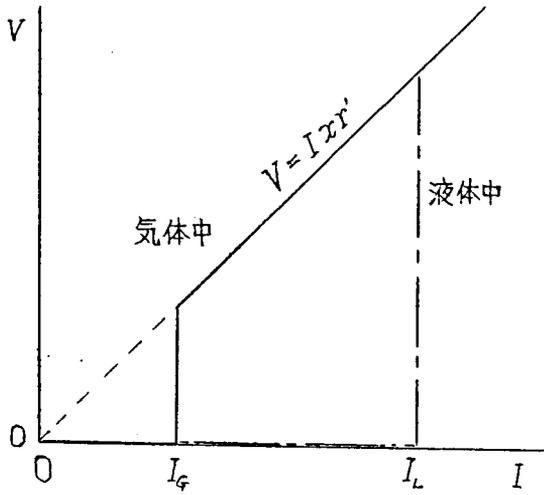


図 4.3 理想的な場合の $I-V$ 特性

気体中では電流 I が $0 \leq I \leq I_0$ の領域では超電導状態が保たれており出力電圧 V は零であり、また $I > I_0$ の領域では $V = I x r'$ の出力電圧が現われる。 $I > I_L$ の領域では液体中においても超電導状態が破れるので $I_L > I > I_0$ の電流領域で液面計として使えることが分る。超電導体に対する熱伝達が均一でない場合には電流 I_a において超電導体の一部分が正常状態になっており、

その割合を a ($0 \leq a \leq 1$) とすると超電導体の単位長さ当りの平均的抵抗が $r' a (\Omega)$ となる。したがってこの場合には図 4.4 で実線で示したような $I-V$ 特性になる。

熱的超電導転移を利用する液面計では出力電圧を観測して液面を決める。したがって気体ヘリウム中で超電導体が正常状態になったときの出力電圧 V に対して、液体ヘリウム中の抵抗体で単位時間当りに生ずるジュール熱 W が出来るだけ小さいことが必要である。すなわち V/W を出来るだけ大きくすることが必要である。液面計の全長 l に

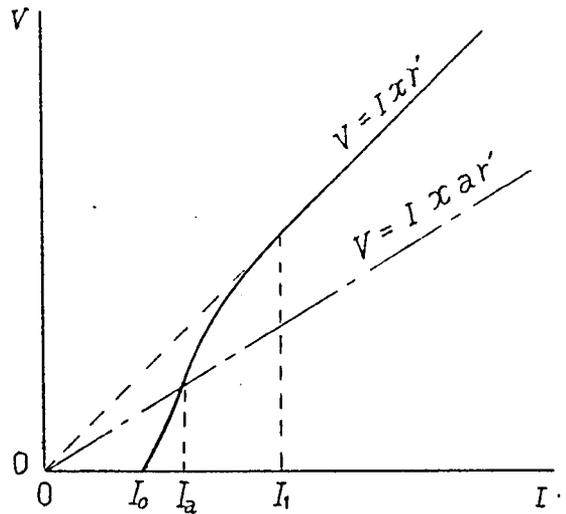


図 4.4 熱伝達が均一でない場合の $I-V$ 特性

対する超電導体部分の長さ x の割合を $y = x/l$ とすると

$$\frac{V}{W} = \frac{I r' x}{I^2 r (l-x)} = \frac{1}{I} \frac{r'}{r} \frac{y}{1-y} \quad (4.1)$$

となる。ここで $0 \leq y \leq 1$ 。 $z = \frac{y}{1-y}$ を $0 \leq y \leq 1$ の間で描いたのが図 4.

5 であるが、気体中で超電導状態が破れるのに十分な熱が加えられるならば一般に超電導体部分の割合 y が大きい程よいことが分る。すなわち気体ヘリウム中で、一定のジュール熱によって可能なかぎりの超電導体を正常状態に転移させるように y を大きくとることがよいことを示している。超電導状態が破れた後は (4.1) 式から V/W と I は

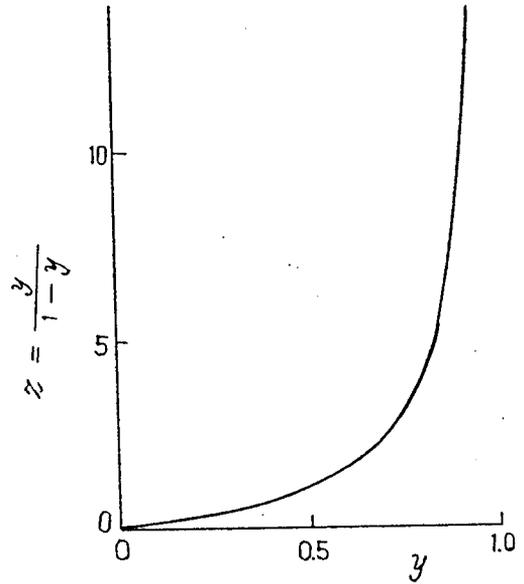


図 4.5

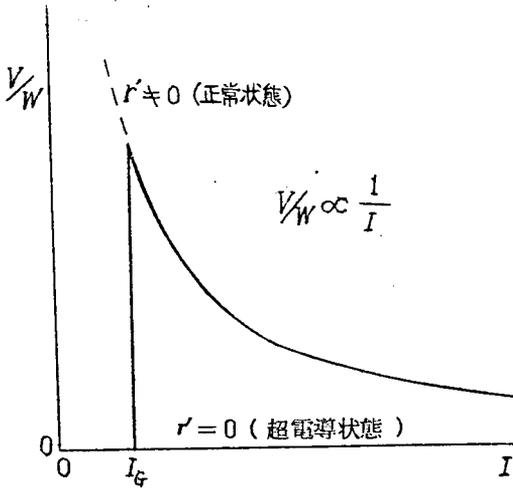


図 4.6 気体ヘリウム中での V/W と I の関係

反比例する。超電導状態が保たれているところでは $V/W = 0$ であるから、 V/W と I の関係は電流が $I = I_G$ のところで $r' = 0$ から $r' = \text{一定} \neq 0$ の曲線に移り図 4.6 のようになる。図から $I = I_G$ すなわち熱的に超電導体を正常状態に転移させるのに必要な最小電

流のところで V/W が最大になり、液面計として使うのにもっともよい状態であることが分る。超電導体への熱伝達が均一でない場合には部分的に超電導状態が破れているところでは(4.1)式の r' の代わりに ar' ($0 \leq a \leq 1$) を代入した式が成り立ち、電流とともに超電導状態の一部分が破れてから全部が正常状態になる間に a が0から1まで変化するので V/W と I の関係は図4.7のようになる。

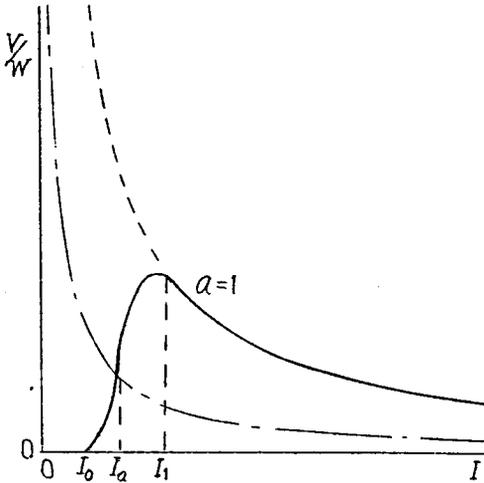


図4.7 熱伝達が均一でない場合の気体ヘリウム中での V/W と I の関係

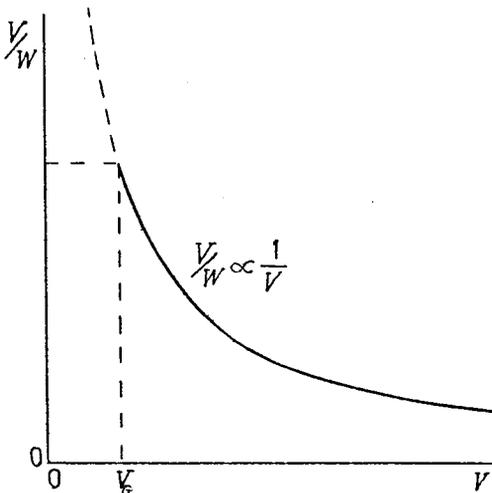


図4.8 気体ヘリウム中での V/W と V の関係

常状態になる間に a が0から1まで変化するので V/W と I の関係は図4.7のようになる。図4.6と図4.7から分ることは y 、 l 、 r 、 r' が一定の場合、 V/W をもっとも大きくするには超電導体が熱的に正常状態に転移するのに必要な最小電流を出来るだけ小さくすることが必要である。このためには抵抗体と超電導体の熱的接触をよくすること、超電導体の転移温度 T_c がヘリウム温度に近いこと、液面計の熱容量が小さいこと、リード線等からの熱のリークをふせぐことが必要である。 V/W と V の関係は

$$\frac{V}{W} = \frac{l}{V} \frac{r'^2}{r} \frac{y^2}{1-y} \quad (4.2)$$

で表わされ図4.8のように反比例することが分る。電流が小さいときは超電導状態が保

たれて V も V/W も零であるが超電導状態を破るのに必要な最小の電流 I_c が流れると急に $V_c = I_c r' x$ の出力電圧が出るので図4.8では $0 < V < V_c$ の範囲

には解が存在せず $V = V_c$ のところでは V/W が最大値をとっていることが分る。この最大値は図4.6の最大値と一致する。熱伝達が均一でない場合には、超電導状態は電流とともに徐々に破れるので図4.9のように V/W と V の関係は連続した曲線であらわされることが分る。

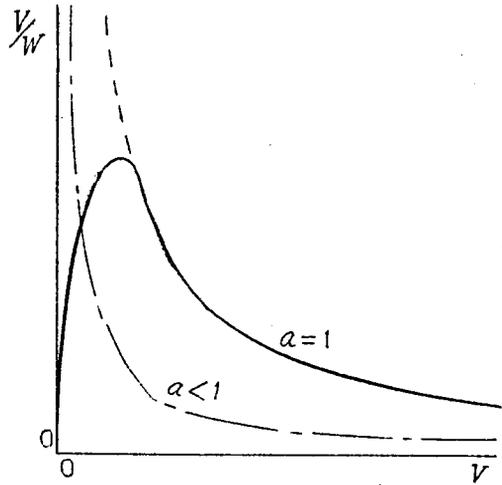


図4.9 熱伝達が均一でない場合の気体ヘリウム中での V/W と V の関係

4.3 試料の作成

図4.1のように抵抗体の一部に超電導体を被覆したものを、小さなボビンにまいて試料として用いた。抵抗体として $0.2\text{mm}\phi$ と $0.1\text{mm}\phi$ の絹巻きマンガン線および $0.06\text{mm}\phi$ のエナメル被覆マンガン線を使用した。これらマンガン線の抵抗値は液体ヘリウム温度付近でほとんど変化しない。その単位長さ当りの抵抗 r と抵抗率に換算した値を表4.2に示す。

超電導体として千住金属工業K.K.製のスパークル・ハン

ダT-117 Pb-60% Sn
($T_c \approx 4.8^\circ\text{K}$)を使用した。
長さ l cm (通常 $l=40$ cm)
のマンガン線の被覆をは

図4.2 ヘリウム温度におけるマンガンの抵抗値

直径 mm	単位長さ当りの抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
0.2	0.156	4.90×10^{-5}
0.1	0.515	4.04×10^{-5}
0.06	1.35	3.82×10^{-5}

いだ部分にフラックスとして $ZnCl_2$ の水溶液を用いてハンダを 30W のハンダゴテを使って長さ x cm だけコートする。電流および電圧端子用の各 2 本合計 4 本のリード線として $0.14\text{mm}\phi$ のホルマール銅線を使い、各端子にハンダ付けしておく。抵抗体超電導体およびリード線の被覆をはいだ部分には絶縁のために Kiss mepoli-color (無色透明) を薄くぬって充分乾燥させる。これを図 4.10 に示すように 2 mm 厚のベークライトで作った小さな

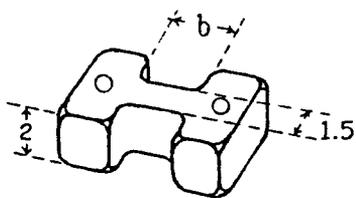


図 4.10 液面計用ポピン
(0.2ϕ マンガン線には $b=4$, 0.1ϕ および 0.06ϕ のマンガン線には $b=2.5$)

ポピンに抵抗体部分をまず巻き、その上に超電導体部分を巻きつける。抵抗体部分を内側に巻くのは熱のリークを小さくおさえるためである。試料の両端 A および C 部分のリード線をポピンの縁にあけた穴にさし込み poli-color を穴に流しこんで固定する。以上を被測定用の液面

表 4.3 液面計試料表

試料番号	マンガン線 直径 (mm)	l (cm)	x (cm)	$y = \frac{x}{l}$
Sp. 25	0.1	40	30	0.75
42	0.2	40	5	0.125
43	0.2	40	10	0.25
44	0.2	40	20	0.50
45	0.2	40	30	0.75
46	0.2	40	35	0.875
47	0.2	40	37.5	0.9375
48	0.1	40	5	0.125
49	0.1	40	10	0.25
50	0.1	40	20	0.50
51	0.1	40	30	0.75
52	0.1	40	35	0.875
53	0.1	40	37.7	0.9375
54	0.06	40	5	0.125
56	0.06	40	20	0.50
57	0.06	40	30	0.75
58	0.06	40	34.7	0.875
59	0.06	40	37.5	0.9375
60	0.06	40	10	0.25

計として用いた。全部で61個の試料を作ったが、そのうち本論に用いた試料の寸法を表にして表4.3に示しておく。

4.4 測定方法

4.4.1 測定回路

液面計の特性としては図4.1でAC間に流す電流 I とAB間の出力電圧 V の関係を直接X-Yレコーダーに描かせ、その関係から V/ω と V または I の関係を求めた。使用した回路を図4.11に示す。

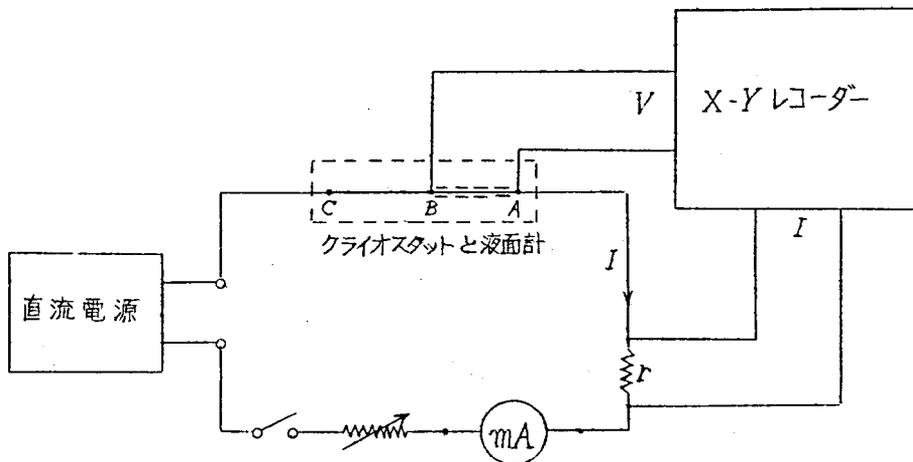


図4.11 液面計の測定回路

液面計は4.4.2で述べるクライオスタット中に入れ気体および液体ヘリウム中を上下させることができるようになっている。AB間の出力電圧をX-YレコーダーのY軸に直接入れ、小さな抵抗 r を使って電流に比例した入力をX軸に入れて $I-V$ 特性は直接X-Yレコーダ上に描かせた。X-YレコーダーとしてYEW PRO-12, 直流電源として乾電池または直流安定化電源MODEL TPM-050-1, 電流計としてYEWの0.5級のものを使用した。また図4.11の回路においてX-YレコーダーのX軸を時間 t によって移動させることによって一定電流時における液面計の出力電圧 V と t の関係

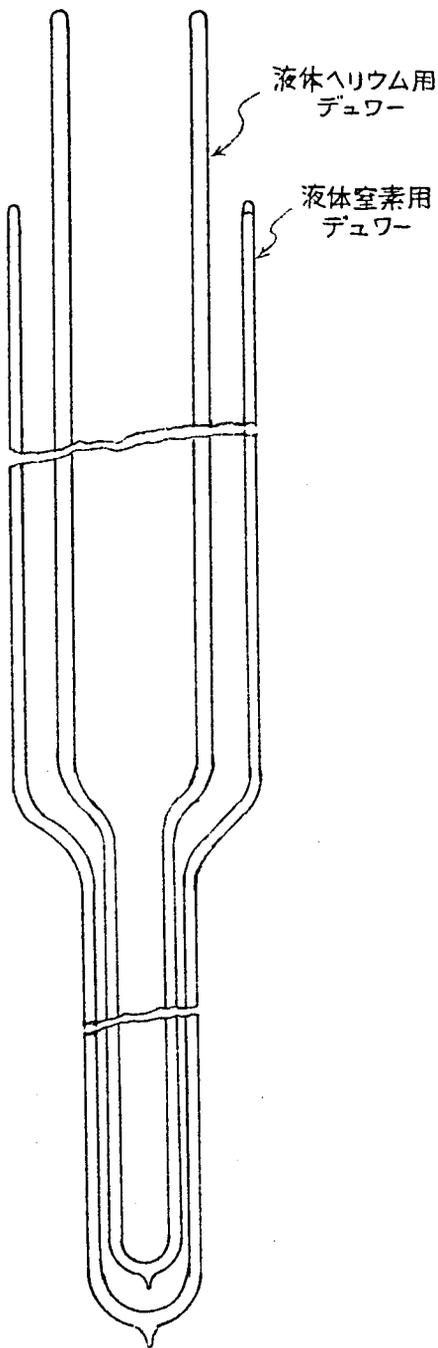


図 4. 12 液体ヘリウム用デュワー

を直接描かせることも出来る。

4. 4. 2 クライオスタット

ヘリウム液面計の実験には、一般に磁場型と呼ばれるガラス製のデュワーを用いた(図4.12)液面計を上下させながらその特性を調べたり、クライオスタット中に何個かの液面計を同時に入れて実験したりする際には少量の液体ヘリウムでも実験が可能のようにヘリウム用デュワーの下側は径を細めてある。この部分の内径は20mmφでその容量は約0.1lである。ヘリウム用デュワーの上側は容量を大きくするために径を大きくしてある。このデュワーには液体ヘリウムを最大0.9l入れることができる。ヘリウム用デュワーの外側は液体窒素で冷却する。窒素用デュワーを使って外側を冷却している場合に10時間以上もつ液体ヘリウムは、液体窒素なしには30分程で蒸発してしまう。窒素用デュワーの下側もヘリウム用デュワーにあわせ

て径を細めてあるので5 cmギャップの磁場に入れることも出来る。また、デュアーは輻射熱が入りにくいように銀メッキをしてあるが縦に幅約1 cmのスリットをあけて液面および液面計がみえるようになっている。

クライオスタットを図4.13に示す。ヘリウム用デュアーの上端に平ゴムをおいてキャップ部分をかぶせる。デュアーとキャップ部分を生ゴム管でつないで真空に引くことができるようになっている。キャップの中央で5mmφの内薄ステンレス管が上下できるようにO-リング・シールを使ってある。その上端は銀ろうを使って口を小さくし、測定用の0.14mmφホルマール銅線を通してある。耐真空になるようにその部分にビセインを流し込んで固め、さらにその上にグリブタールを塗ってある。機械的な力を加えなければ、このようなリード線導入方法で10回以上の実験に用いることができる。このステンレス管の下端にはベークライトで作った試料支持棒をネジ止めし、リード線は支持棒にあげた小さな穴に通してビセインを使って固定してある。液面計の試料はセロテープで支持棒にはりつけて実験に用いた。このようなクライオスタットでは、設計時に熱的には測定用リード線とステンレス管から伝導によって入りこむ熱のみに注目して計算すれば充分である。

このクライオスタットは2章のTe蒸着膜および3章のMIS系トンネル接合のヘリウム温度における特性を測定する際にも使用した。この場合には試料支持板はクライオスタットの支持棒にビス・ナットを使って固定した。ヘリウム用デュアーは液体ヘリウムを入れる前に液体窒素で予冷する必要がある。予冷にはヘリウム用デュアーの外側から液体窒素で冷やす方法と、中に液体窒素を入れてかい出す方法があるが、薄膜を使った試料には前者の方法のみを使った。

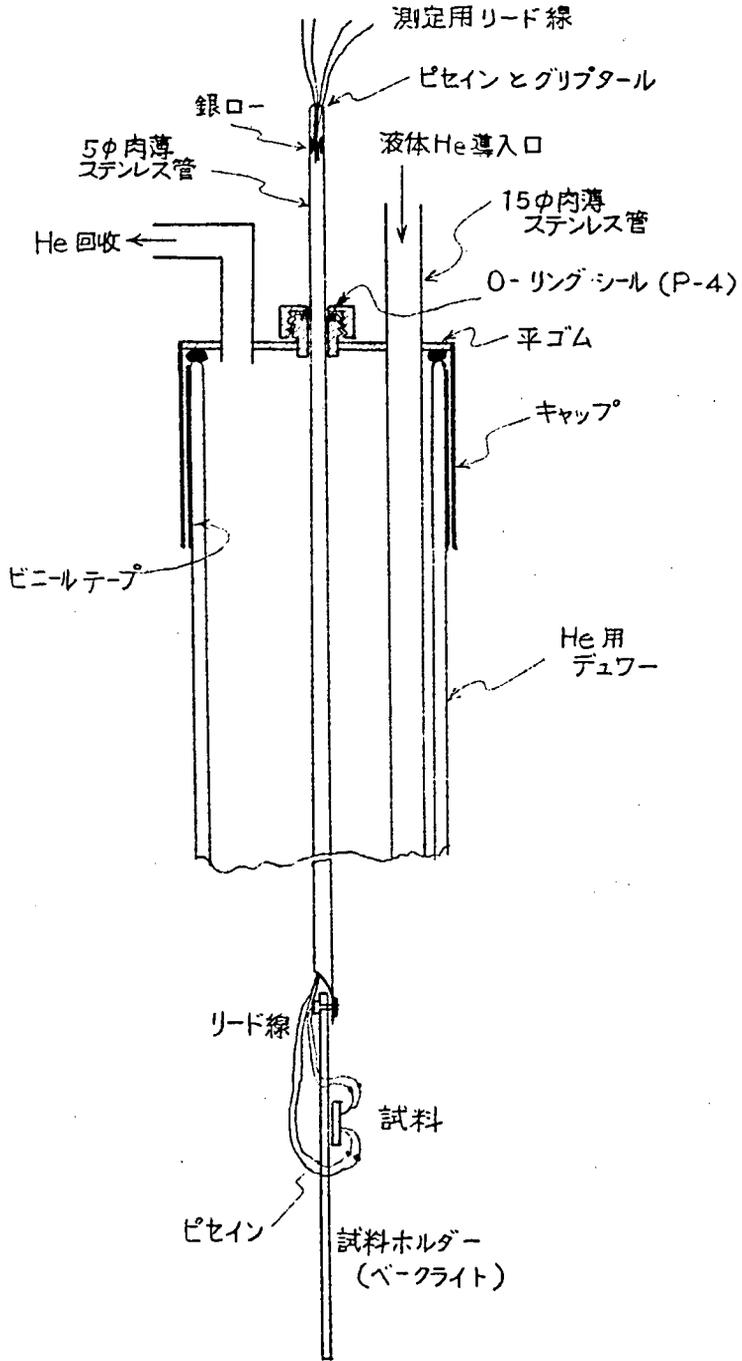


図4.13 ヘリウム液面計測定用クライオスタット

4.5 測定結果とその検討

4.3 節で作った試料が液面計として使えることを示すために液面計を約 $\frac{1}{2}$ cm/sec の速度で液面下から液面上へ上昇させていった場合の出力電圧 V の時間 t 依存性の一例を図 4.14 に示す。ほぼ $t = 0$ sec で試料が液面に来て超電導状態が破れて超電導体の両端に出力電圧 V が現われ始める。各種電流値において約 1 sec で定常状態に落ちつくことが分る。 $I = 225$ mA では液体ヘリウム中ですでに超電導状態が破れていることが分る。

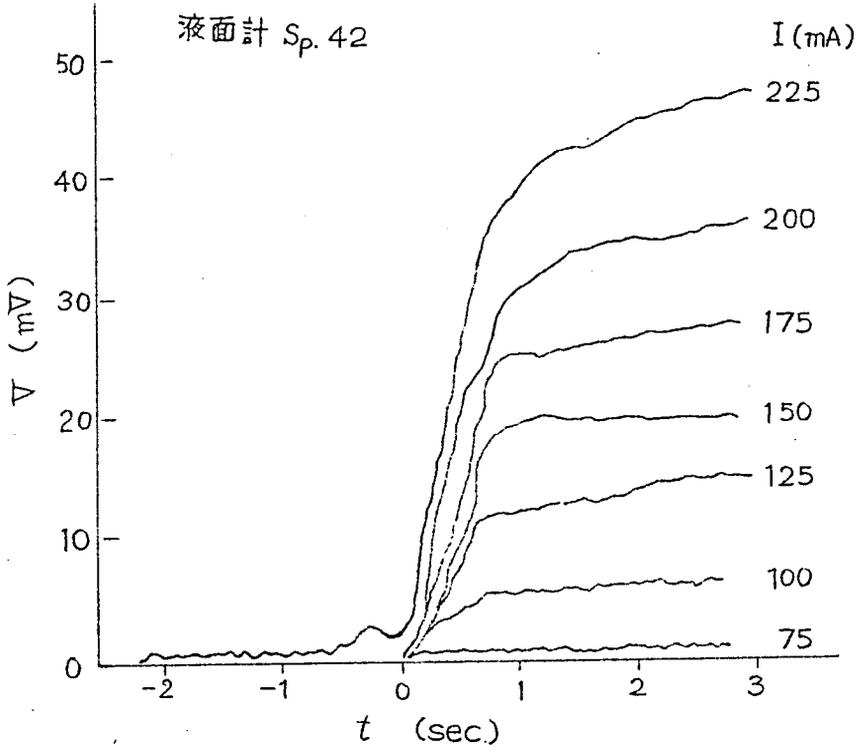


図 4.14 約 $\frac{1}{2}$ cm/sec の速度で液面計を上昇させた場合の出力電圧 V の時間依存性

液面上約 1 cm および液面下約 2 cm で測定した試料電流 I と出力電圧 V の関係の 1 例を図 4.15 に示す。この場合には電流 I が 23 ~ 39 mA の間では気体中で出力が出、液体中では零となるので液面計として使える。図 4.3 および図 4.4 と比較してみるとまず特性にヒステリシスが現われていることが分る。図 4.3 のような理想的な場合にも、一度正常状態になると超電導部分で $I^2 r' x$ のジュール熱が発生し、超電導状態にもどすには $I^2 (r' x + (l-x) r)$ が T_c における冷却とつり合うまで電流 I を下げねばならずその結果 $I-V$ 特性にヒステリシスが現われる。この様子を図 4.16 に示す。

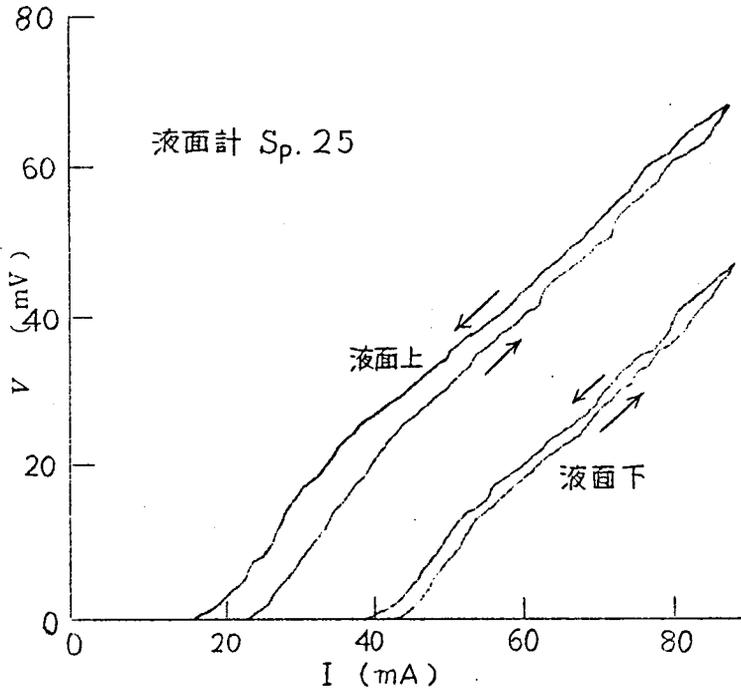


図 4.15 液面計の $I-V$ 特性

また図 4.15 にみられるように、一般に、正常状態へ転移後の特性は直線であらわされない。これは超電導体の正常状態における抵抗が一定でなく温度とともに抵抗が大きくなるためであると考えられる。すなわち図 4.17 で I_0 で正常状態となりこの時の抵抗を r_0' とすると電流を増加するに従って超電導

体の温度が増加しそのため抵抗が増加する。 I_1 で r'_1 , I_2 で r'_2 となるなら $I - V$ 特性は実線であらわしたようになる。したがって実際の液面計では図 4.3 に図 4.4, 図 4.16 および図 4.17 を考慮に入れた特性を示すことが分る。また図 4.15 において液中での $I - V$ 特性に相当する抵抗が小さいのは図 4.4 と図 4.17 の影響とともに液体ヘリウム中での冷却能力がより大きいために超電導体の温度が上りにくいからであると考えられる。

次に (4.1) 式を次のように書きなおして $I - V$ 特性を整理してみる。

$$\frac{V}{W} = \frac{V}{I^2 l r (1-y)} \quad (4.3)$$

ここで抵抗体の単位長さ当りの抵抗値 r として表 4.2 に与えた値を使用する。図 4.18 に V/W と試料電流 I の関係の一例を示す。液体ヘリウム中でも超電導状態が破れる最小電流値を矢印 ↓ で示しておいた。

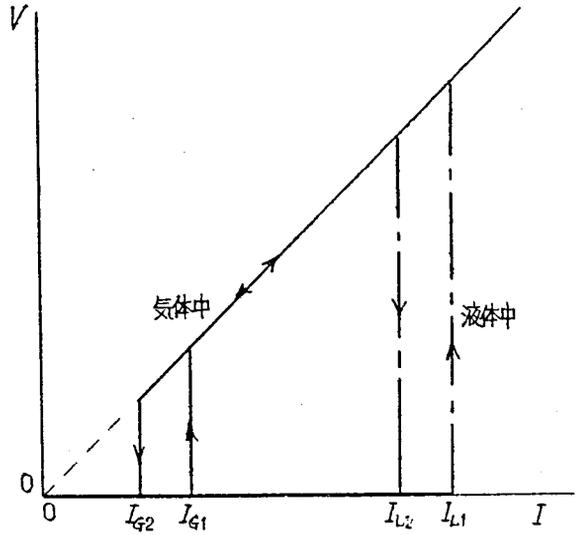


図 4.16 理想化した液面計の $I - V$ 特性にあらわれるヒステリシス

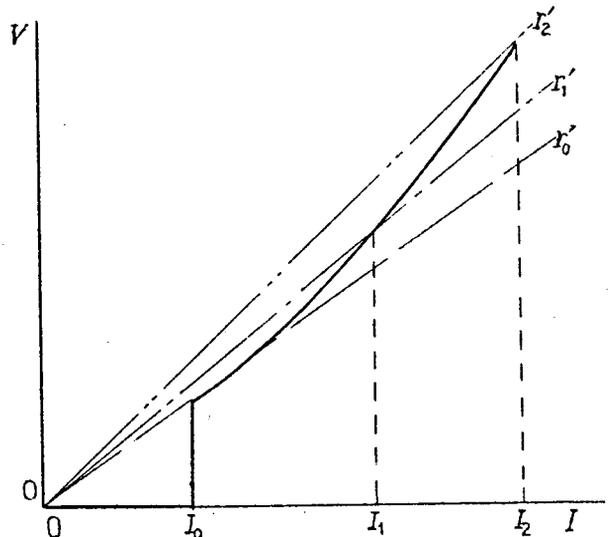


図 4.17 超電導体部分の抵抗の温度変化を考慮に入れた $I - V$ 特性

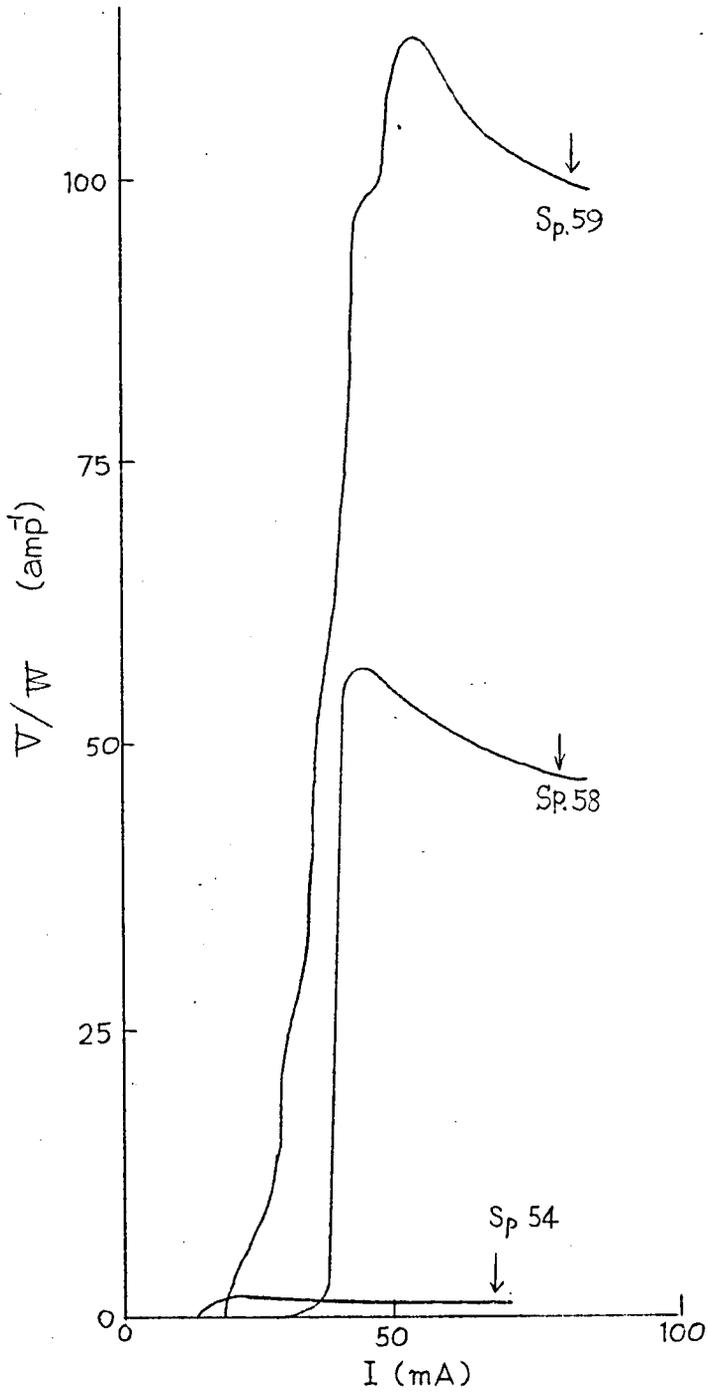


図 4.18 V/W と I の関係

各試料ともある電流値 I_m で V/W が最大となり電流値を I_m 以上に増加すると V/W が単調に減少しているのが分る。この様子は図 4.6 および図 4.7 と一致する。したがって V/W が最大になるところでちょうど超電導体が全部正常状態になるのであろう。超電導状態が電流 I_0 で破れてから V/W が電流 I_m で最大になるまでに $I_m - I_0$ だけの電流を増加しなければならないことが分る。これは図 4.6 および図 4.7 と比較して、試料の抵抗体から超電導体への熱伝達が不均一なためである。この熱伝達として、マンガニン線を通して伝導によって伝わるものとマンガニン線および超電導体の表面にぬった *poli-color* およびヘリウムをかいして伝達されるものが考えられるが、いずれも熱が均一に伝わらないためであると考えられる。 $y = x/l$ すなわち超電導体部分の割合が大きな試料では、この様子が著しく *Sp. 59* ($y=0.9375$) では超電導体が部分的にかたまって超電導状態が破れてゆく様子がみられる。この場合には *poli-color* を通しての熱伝達が主で、抵抗体側すなわちボビンに巻いた超電導体の内側から各層ごとに超電導状態が破れているのではないかと考えられる。図 4.19 に図 4.18 と同じ $I-V$ 特性から求めた V/W と V の関係を示す。図 4.8 および図 4.9 と比較することによって、 V が小さいところで部分的に超電導状態が破れながら V/W が増加していることが分る。この図においても *Sp. 59* では超電導状態が部分的にかたまって破れてゆく様子が分る。 V/W が最大になる電圧 V_m 以上では V/W は単調に減少している様子は図 4.8 および図 4.9 と同じである。

V/W の最大値 $(V/W)_{max}$ が $y = x/l$ および抵抗体の直径にどのように依存するかを調べるために *Sp. 42* ~ *Sp. 60* の $(V/W)_{max}$ の値を使って描いたのが図 4.20 である。超電導体と *poli-color* の厚みのばらつき、およびボビンへの巻き方のばらつきが含まれているにもかかわらず抵抗線の直径が一定の試料の各点は 1 つの曲線にのっていることが分る。この図から同じ直径の抵抗体を用いれば、 y すなわち超電導体部分の割合を大きくするほうが $(V/W)_{max}$ を大きくできることが分る。すなわち図 4.5 と同じ傾向を示しているのが分る。これは一定の熱量でできるだけ多くの超電導体の転移を左右

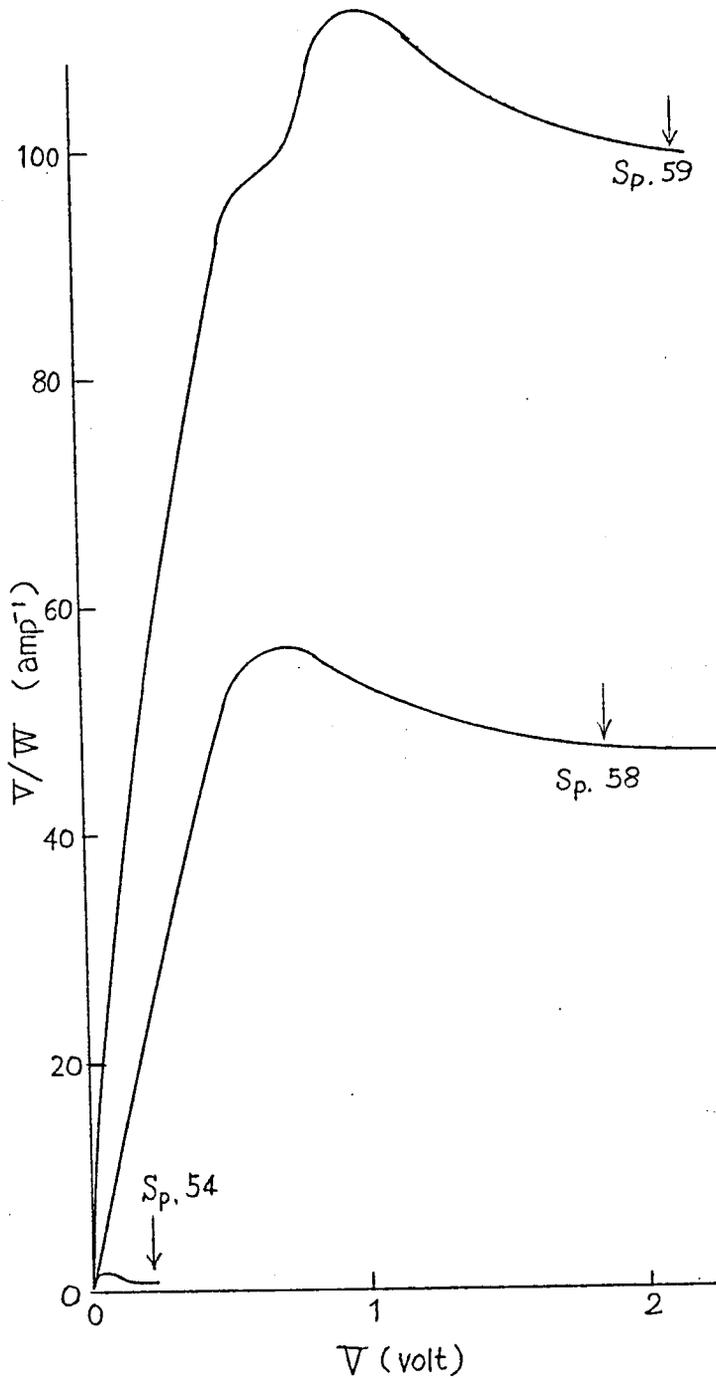


図 4.19 V/W と V の関係

するほうがよく、また、抵抗体から直接ヘリウムに熱をうばわれないほうがよいことを示している。 $y = 1$ は抵抗体を使わない液面計に相当するがこゝでは感度が非常に悪い。また図 4.20 は抵抗線の径が小さいほうが同じ y の値に対して $(V/W)_{max}$ を大きくとることができることを示している。これは液面計の大きさが小さくて熱容量が小さいほうが有利であることを示している。したがって他の条件が同じなら小型化

する程良い液面計が
得られることを示し
ている。

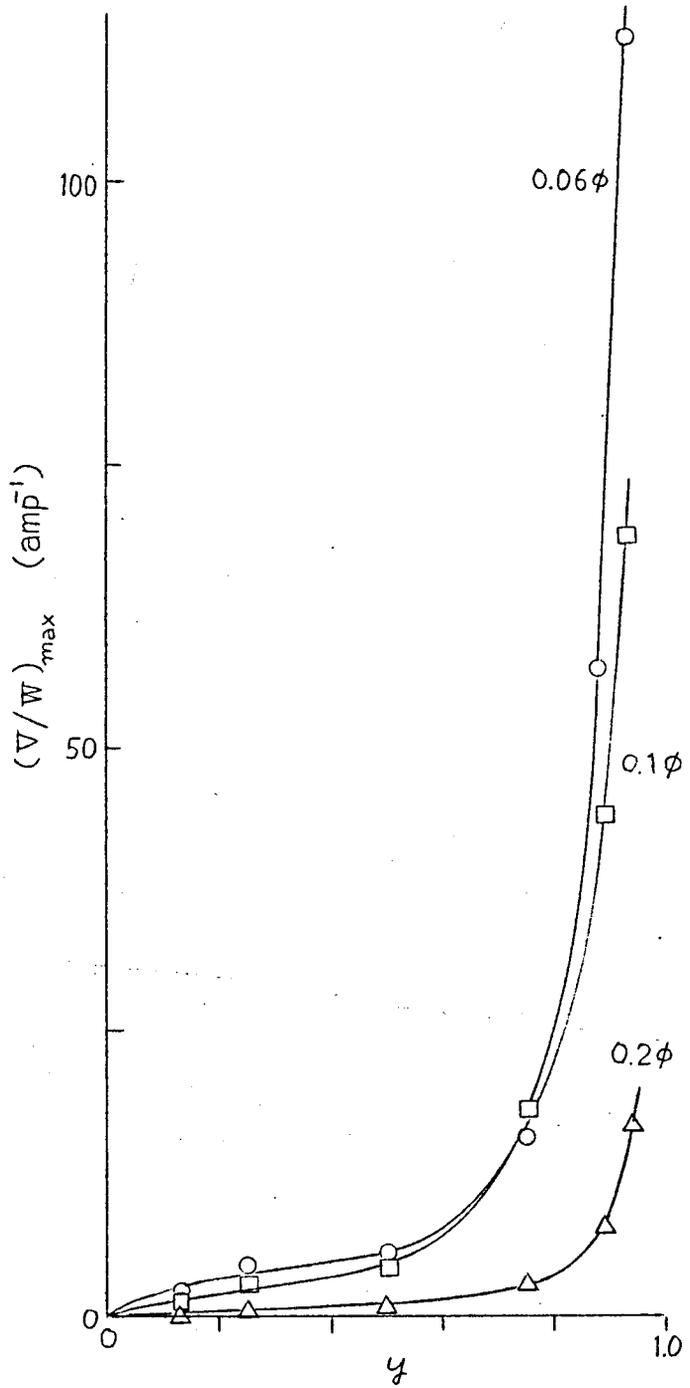


図 4.20 V/W と $y = x/l$ の関係 ($l = 40\text{cm}$)

4.6 ま と め

抵抗体で発生するジュール熱にもとづく熱的超電導転移を利用したヘリウム液面計においては液面下でのジュール熱 W に対して液面上での出力電圧 V を出来るかぎり大きくすることが必要であることを指摘しこの観点から実験と検討を行なった。

まず理想化させた液面計の特性について検討した。抵抗体としてマンガニン線を、超電導体としてPb-60%Snハンダを用いた液面計を試作しその特性を測定し理想化した液面計の特性と比較することによって V/W は超電導転移に必要な最小電流値のところでは最大となることが分った。また特性を検討することによって V/W を大きくするには

- (A) 超電導体が液面上で正常状態に転移するのに必要な熱量を出来るだけ少なくすること。このために
 - (a) 転移温度が出来るだけヘリウム温度に近い超電導体を使用すること。
 - (b) 不必要な熱のリークを少なくおさえること
 - (c) 液面計の寸法を小さくして熱容量を小さくすること
 - (B) 抵抗体と超電導体の熱的接触を良くし、また熱伝達を出来るだけ均一にすること。
 - (C) 超電導体部分の割合を大きくすること
- が必要であることを指摘した。

第 4 章 引 用 文 献

- 1) V. J. Johnson ed. : Properties of Materials at Low Temperature(Pergamon, 1961)
- 2) R. B. Scott: Cryogenic Engineering(D Van Nostrand, 1959)
- 3) G. K. White: Experimental Techniques in Low Temperature Physics(Oxford, 1959) p. 52 ~ 62
- 4) F. E. Hoare, L. C. Jackson and N. Kurti ed. : Experimental Cryophysics (Butterworths, 1961)p. 153 ~ 155
- 5) R. Ries and C. B. Satterthwaite: Rev. Sci. Instr. **35**(1964) 762
- 6) S. Safrata and M. Sott: Physics and Techniques of Low Temperature, Proc. of 3rd. Regional Conference held in Prague(1963)p 187
- 7) 石塚, 八十浜, 安藤 : 応用物理 **36** (1967)120

第5章 薄膜化MIS型ヘリウム液面計

5.1 序

前章で行なったマンガン線を抵抗体として使い、熱的超電導転移を応用したヘリウム液面計の実験から、液面上の出力電圧 V に対して液面下でのジュール熱 IV を小さくするには

- (a) 超電導体部分の割合 $y = x/l$ を大きくすること
- (b) 超電導体が液面上で正常状態に転移するのに必要な熱量を小さくするために、転移温度 T_c の低い超電導体を使用すること
- (c) 不必要な熱のリークを少なくおさえること
- (d) 寸法(半径)の小さなマンガン線を使って液面計の熱容量を小さくすること
- (e) 抵抗体と超電導体の熱的接触をよくすること、出来れば熱伝達が均一であること

等が必要であることが分った。液面計の寸法を小さくすることはヘリウム容器内でしめる空間を小さくするという点からも好ましい。(a)は y を大きくするように設計すれば満足され (b)は材料の選び方できるが (c)、(d)および(e)はマンガン線等の抵抗線を使った方式では限度がある。

図5.1にマンガン線を使ったヘリウム液面計の熱伝達の様子を示すために描いた模型図を示す。超電導体を被覆してある部分のマンガン線は熱容量を大きくするだけであるから取りのぞいたほうが好ましい。

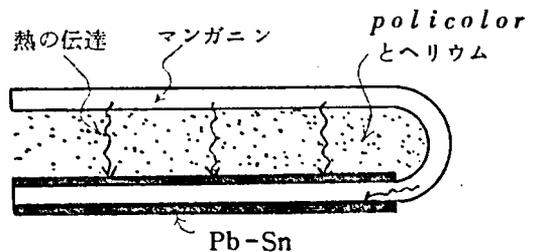


図5.1 マンガン線を用いた液面計の熱伝達の様子を示すための模型図

また巻いた線間の熱伝達は *poli-color* とヘリウムを
 かいして行なわれるが、かな
 りすき間があって好ましくな
 い。この部分を絶縁体のみ
 におきかえ超電導部分のマン
 ガニン線を取りのぞいた液面

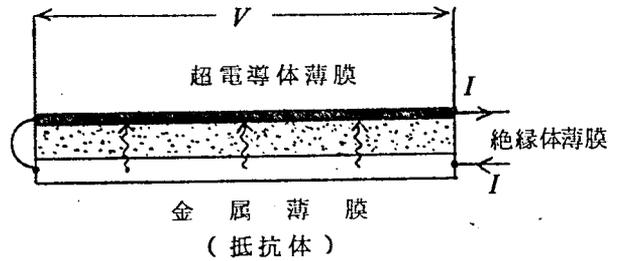
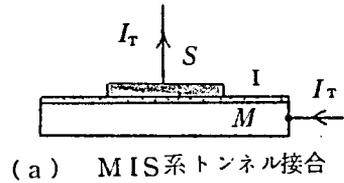


図5.2 MIS型ヘリウム液面計

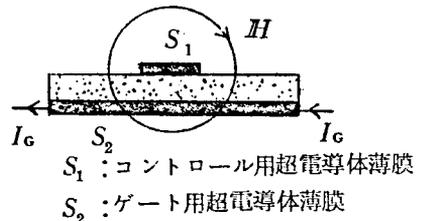
計をさらに薄膜化すれば熱容量および熱の不必要なリークが少なく、熱伝達
 の良いものを作ることができる。この様子を図5.2に示す。これは3章で
 述べた金属-絶縁薄膜-超電導体系すなわちMIS系トンネル接合と同じ構
 造をもっている。この様子を図5.3(a)に示す。トンネル接合では金属Mの

部分の抵抗を小さくするように厚めの
 膜を使い、絶縁体薄膜Iはトンネル電
 流 I_T が流れるように非常に薄いもの
 を使用する。薄膜化MIS型ヘリウム液面
 計では絶縁体は電気的には絶縁し熱伝
 導が大きいことが必要である。またこ
 の液面計は、図5.3(b)の薄膜クライ
 オトロンと同じ構造をもち、良く似た
 動作をする。薄膜クライオトロンでは
 コントロール電流が作る磁界 H によ
 って電流 I_G が流れるゲートの超電導状態
 を制御する。この意味で薄膜化MIS
 型ヘリウム液面計は熱的に動作するク
 ライオトロンとみることもできる。

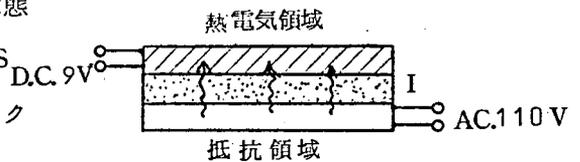
図5.3(c)にあげたAC-DCコンバー
 タでは絶縁体の役割が電気的には絶縁



(a) MIS系トンネル接合



(b) 薄膜クライオトロン¹⁾



(c) AC-DCコンバータ²⁾

図5.3

すること。熱的には伝導が大きいほうがよいという点で同じものである。

本研究では図5.2の構造を試作しそれがヘリウム液面計として動作することを示し、その特性について述べる。

5.2 薄膜化MIS型ヘリウム液面計の試作

抵抗体が直接ヘリウムと接触するとジュール熱が無駄に使われて V/I が小さくなるので試作した薄膜化MIS型ヘリウム液面計ではまず金属薄膜を基板に蒸着し、それを絶縁薄膜でおおい、さらにその上に超電導体薄膜をつけた。この様子を図5.4に示す。基板としては熱伝導率が小さいもの

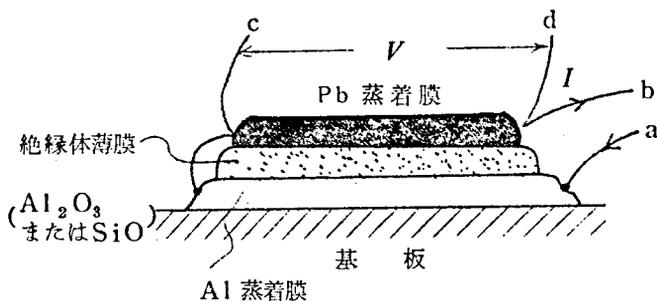


図5.4 試料断面図

と考えられるが、試作した液面計には顕微鏡用のカバーガラスNo.2を $9 \times 24 \text{ mm}^2$ の大きさに切って用いた。基板は1.3.2で述べたのと同じ方法で洗浄した。絶縁体薄膜としてAlの陽極酸化膜 Al_2O_3 または SiO_2 真空蒸着膜を試用した。液面計に用いる絶縁体としては電気的絶縁性が大きく熱伝導の大きなものが望まれる。このような特徴をもつ物質としてサファイヤ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単結晶)がある。 Al_2O_3 薄膜は(a)Al表面の熱酸化、(b)Al表面の陽極酸化、(c)反応性スパッタリング、(d)サファイヤの電子ビーム蒸着等の方法によって作る事ができる。 Al_2O_3 膜を作るのにこのうち膜厚が 1000\AA 程度のものを実験室で簡単に作る事の出来る陽極酸化法を使った。Alの陽極酸化膜は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の多結晶であるから⁴⁾サファイヤよりも熱伝導の点で落ちる。

Alの陽極酸化膜を使った薄膜化MIS型ヘリウム液面計の作成順序を図

5.5 に示す。まずAlを約 1000\AA の膜厚に蒸着する。蒸着方法は1.3.3と同様である。このうち約 800\AA を陽極酸化し残りの約 200\AA のAl薄膜を抵抗体として用いる。陽極化成液として3%酒石酸アンモンまたは3%クエン酸アンモンを使用した。まず定電流化成を行なって設定電圧まで電圧を上げる。 Al_2O_3 の膜厚はこれできまり化成電圧1V当りの酸化物絶縁層の厚みはほぼ 11\AA 程度である。⁵⁾その後、定電圧化成によって膜をより完全なものにする。次にリード線を取りけるための電極としてAgを蒸着する。この際Al蒸着膜とAgが直接接触するように陽極酸化膜をピンセットで荒らしておく。最後に超電導体薄膜としてPb($T_c \approx 7.2^\circ\text{K}$)を3.1と同じ方法で蒸着する。この液面計は3.1で述べたAl- Al_2O_3 -Pb系トンネル接合と同じ系になっている。このようにして作った液面計では図5.6に示すように陽極化成時に液面近くに電流が流れやすくその部分の酸化膜が厚くなる。

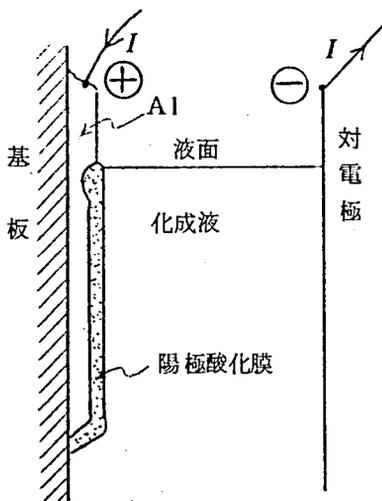
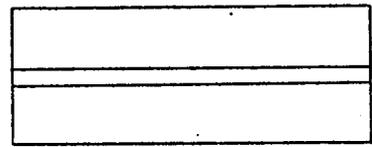
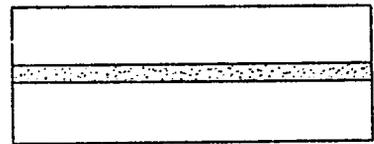


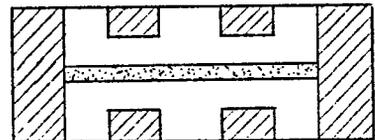
図5.6



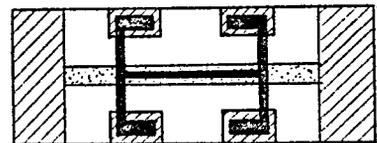
(1) Al 蒸着 ($d \sim 1000\text{\AA}$)



(2) Al 表面を陽極酸化



(3) 端子用Ag 蒸着

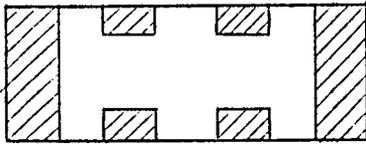


(4) Pb 蒸着

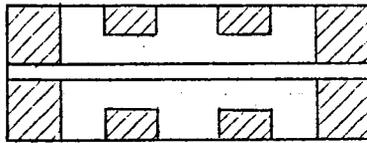
図5.5 陽極酸化法を用いた薄膜化MIS型ヘリウム液面計の作成順序

したがってAl 薄膜で作る抵抗が部分的に不均一で、液面計として使いがたいものになってしまう。金属薄膜上に蒸着等によって約 1000\AA 程度の絶縁体薄膜を作ればこのような欠点はなくなる。この観点から実験室で容易に蒸着できるSiOを使った液面計を試作してみた。

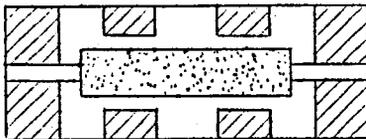
SiOは他の絶縁物にくらべて比較的容易に蒸着できるのでトランジスタの保護膜、絶縁ゲート型電界効果トランジスタ、集積回路への応用と関係して



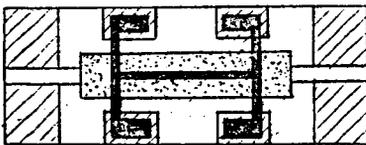
(1) 端子用Ag蒸着



(2) Al蒸着 ($d \sim 200\text{\AA}$)



(3) SiO蒸着



(4) Pb蒸着

図5.7 SiO蒸着膜を用いた薄膜化MIS型ヘリウム液面計の作成順序

研究されてきた。絶縁体薄膜の電気伝導は(a)ショットキー放出、(b)トンネル効果 (c)プール・フレンケル放出 (d)空間電荷制御電流 (e)イオン伝導等の機構によって起こる。⁶⁾ SiOの電気的特性は(a)~(e)の機構では十分に説明できなかつたが最近トラップとドナーを含む場合のプール・フレンケル効果を考えることによって説明ができることが分り、その機構は異常プール・フレンケル効果と名づけられた。^{7)~9)}

SiO蒸着膜を使った液面計の作成順序を図5.7に示す。まずリード線接続用のAg電極を蒸着によってとりつける。抵抗体として用いる金属薄膜として陽極酸化膜の場合と同様にAlを用い、約 200\AA の膜厚になるよう蒸着した。SiOとして大阪チタン製の粒度が10~20メッシュの高純度品を用い、モリブデンポートを使って 2×10^{-5} mmHg程度の真空度で蒸着した。SiO蒸着膜では蒸着速度が遅い

ほうが電氣的絶縁性がよいので $10\text{\AA}/\text{sec}$ 程度の蒸着速度をもちいた。Pb の真空蒸着膜は4章で用いた Pb-60% Snハンダ ($T_c \approx 4.8^\circ\text{K}$) とくらべて超電導への転移温度 $T_c (\approx 7.2^\circ\text{K})$ が高く寒剤の温度 (4.2°K) との差が大きい点好ましくないが元素であり、簡単に成分の均一な膜が作れるので超電導体として使用した。Pbとして持田試金薬品K.K.の99.99%Pbを使用し、モリブデンボートおよびステンレスで作ったマスクを使って図5.7(4)のように蒸着した。このようにして作った試料は1.3.5および3.2で述べたのと同様の試料支持台に固定し支持台の端子とAg端子間は 30μ のAu線を使ってウツド合金で接続した。1つの

試料には6端子があるが、図5.8のようにPb部分の端子の1つとAl部分の端子の1つを接続し、残りの4端子 a. b. c, d を図5.4の a, b, c, d 端子として測定に用いた。

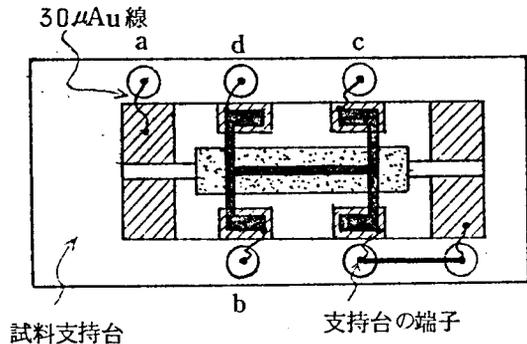


図5.8 試料支持台に固定した液面計とその端子 (a, b ; 電流端子, c, d ; 電圧端子)

5.3 測定結果

106個作った試料の内、絶縁体薄膜としてSiOを用いたものだけがヘリウム液面計として使いものになるものができた。この節ではSiO真空蒸着膜を用いた薄膜化MIS型ヘリウム液面計の実験結果について述べる。試料は4章で述べたマンガニン線を使った液面計と区別して薄膜という意味でTを試料番号の前に書き加えて示した。表5.1に本論文で用いた試料を示す。抵抗値は液面計として動作させる際に同時に測定したものである。またSiOの膜厚は溝尻光学工業所製の繰り返し反射干渉計2形を使って測定したもので測定精度は 10\AA である。液面計の特性の測定方法は4.4で述べ

たマンガン線を使った液面計の場合と同じである。試料は試料支持台をクライオスタットの試料支持棒にビス・ナットで固定し測定に供した。

表 5.1 薄膜化MIS型ヘリウム液面計試料表

試料 番号	Al 蒸 着 膜		絶縁体薄膜		Pb 蒸 着 膜		
	巾 (mm)	4.2°Kにおける 単位長さ当りの抵抗 $r (\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$	種類	膜 厚 (Å)	長さ (mm)	巾 (mm)	Td(〜7.2°K)における 単位長さ当りの抵抗 $r' (\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$
Sp. T101	1	257	SiO	1890	5	0.5	3.88
Sp. T102	1	150	SiO	1890	10	0.5	3.34
Sp. T103	1	114	SiO	1890	5	0.5	2.09

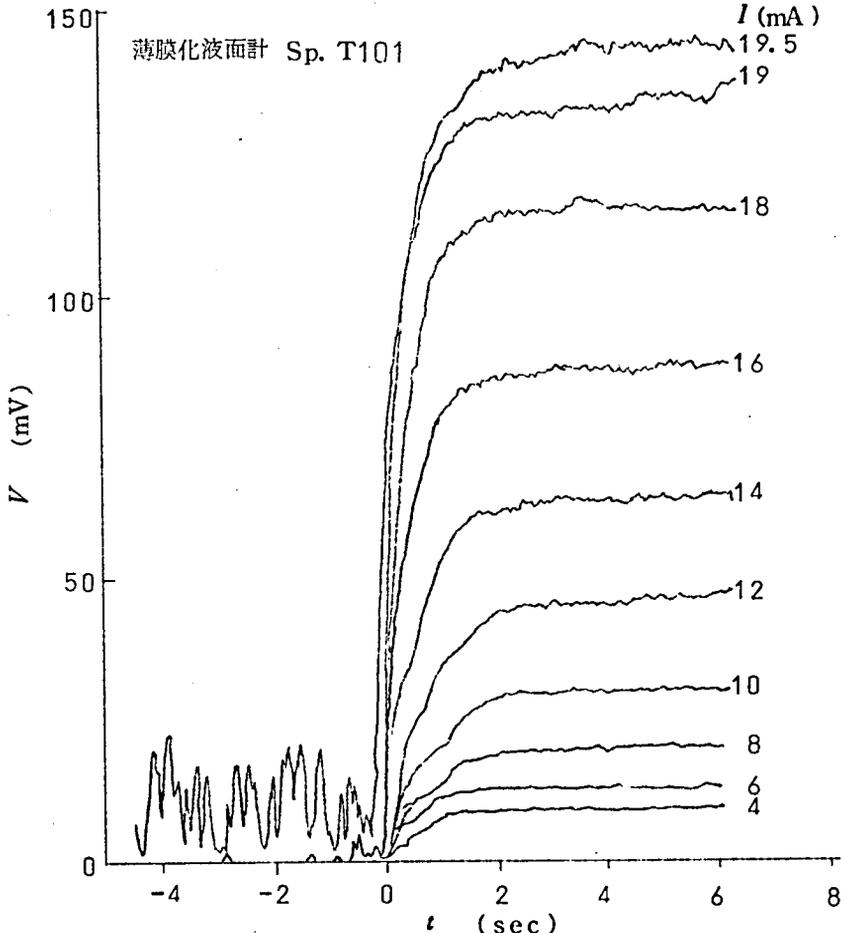


図 5.9 約 10 cm/sec の速度で液面計を上昇させた場合の出力電圧 V の時間依存性

図 5.9 に液面計を液体ヘリウム中から急に(約 10cm/sec 程度の速度)液面上に取り出した場合に出力電圧 V の時間 t 依存性を試料に流す電流 I をパラメーターに描いたものである。電流が $4\sim 18\text{mA}$ の範囲では液中で $V=0$ 、液面上で $V \neq 0$ となり液面計として使える。液面上に取り出したときに $1\sim 2\text{sec}$ で出力電圧 V が定常値に落ちつくことが分る。 19mA の電流を流すと液中においても時々超電導状態が破れて出力が出ている。このように液体ヘリウム中で超電導状態が時々破れることは超電導磁場を作る場合に問題となり、磁場用超電導線のまわりには銅をメッキ等で被覆して、正常状態になった部分でのジュール熱の発生を少なくしすぐ元の超電導状態になるように工夫されている。 $I = 19.5\text{mA}$ では液中ですでに超電導状態が破れている。こゝでは出力電圧 V が著しく振動しているが、これは液体ヘリウムの沸騰にもとづいているものと考えられる。

マンガニン線を用いたものでは超電導体の外側は絶縁体で被覆してあるが、この場合には超電導体が直接ヘリウムにふれるため沸騰等に敏感である。

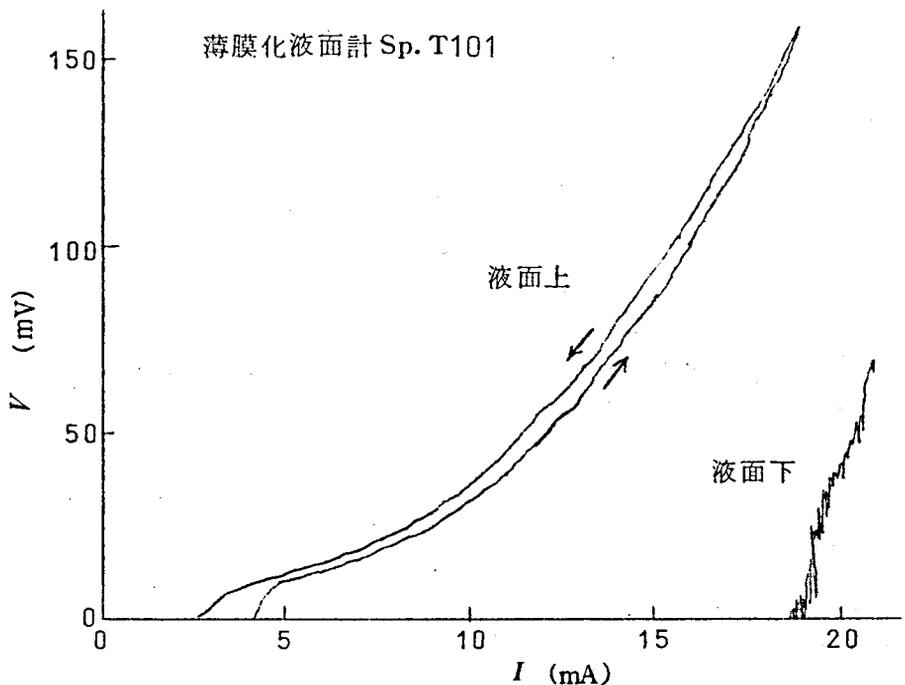


図 5.10 薄膜化MIS型液面計の $I-V$ 特性

図5.10は液面下約2 cmおよび液面上約1 cmにおいて試料電流 I と出力電圧 V の関係を直接 X-Y レコーダーに描かせたものである。液面上での特性をマンガニン線を使った液面計の図4.15と比較すると薄膜化したMIS型ヘリウム液面計は出力電圧の現われ方が急であることが分る。このことを示すために図5.11に出力電圧の現われ始める部分に注目して描いた $I-V$ 特性を示す。

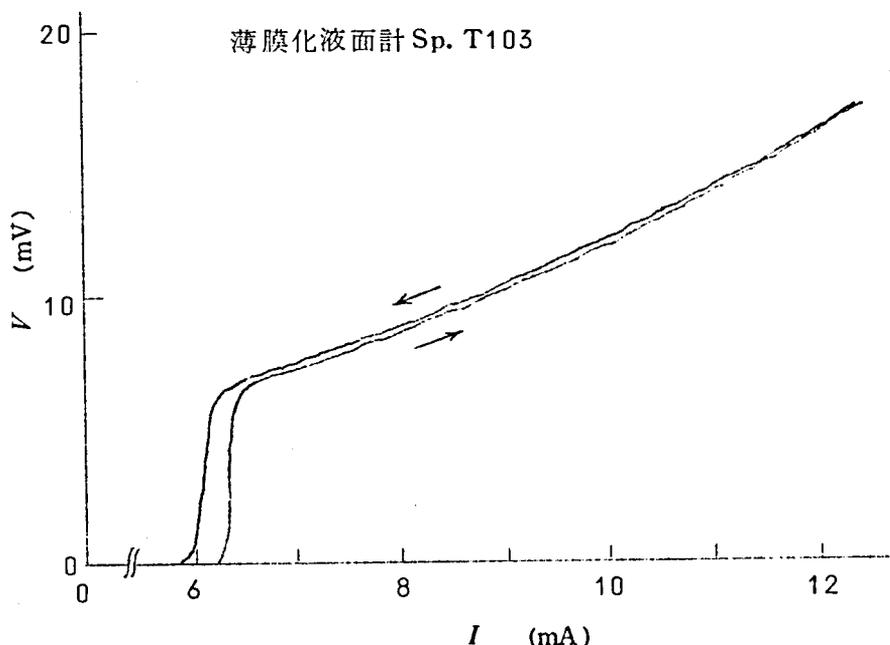


図5.11 薄膜化MIS型液面計の液面上での $I-V$ 特性

出力電圧の現われ方が急であることは図4.3および図4.4を参考に考えると抵抗体で発生したジュール熱が超電導体にかなり均一に伝わっていることを示している。特性にヒステリシスが現われるのは、マンガニン線を使った液面計と同じである。超電導状態がすべて破れる電流値以上では理想化した液面計では図4.3および図4.4に示したように試料電流 I と出力電圧 V が比例する。図4.15と図5.10および図5.11を比較すると薄膜化した液面計のほうは、かなりこれに近い傾向を示していることが分る。したがって、薄膜

化MIS型ヘリウム液面計はマンガン線を用いたものよりもより理想化した液面計に近いものであると言うことができる。また超電導状態が破れた所からさらに電流を増加してゆくと特性はより上を向いて増加してゆくが、これは図4.17での考察を参考にすると、Pb蒸着膜の抵抗が温度とともに増加するためであることが分る。Al薄膜の抵抗のほうは室温と4.2°Kで約25%程度変化するだけである。

(4.1)式と同様に、抵抗体で発生するジュール熱 W と、それによって液面上で生ずる出力電圧 V の比を考える。I-V特性と金属薄膜の抵抗 R を用いて

$$\frac{V}{W} = \frac{V}{I^2 R} \quad (5.1)$$

を試料電流 I の関数で描いたのが図5.12である。図において矢印↑は液体ヘリウム中で超電導状態の破れる電流値を示している。この図をマンガン線を使った液面計の特性図4.18と比較すると、超電導状態が破れたところでの V/W の立ち上りが非常に鋭いことがまず分る。これは図4.6および図4.7を参考にし、て考えると薄膜化したために抵抗体から超電導体への熱の伝達がかかり均一となり超電導体全体がほぼ同じ

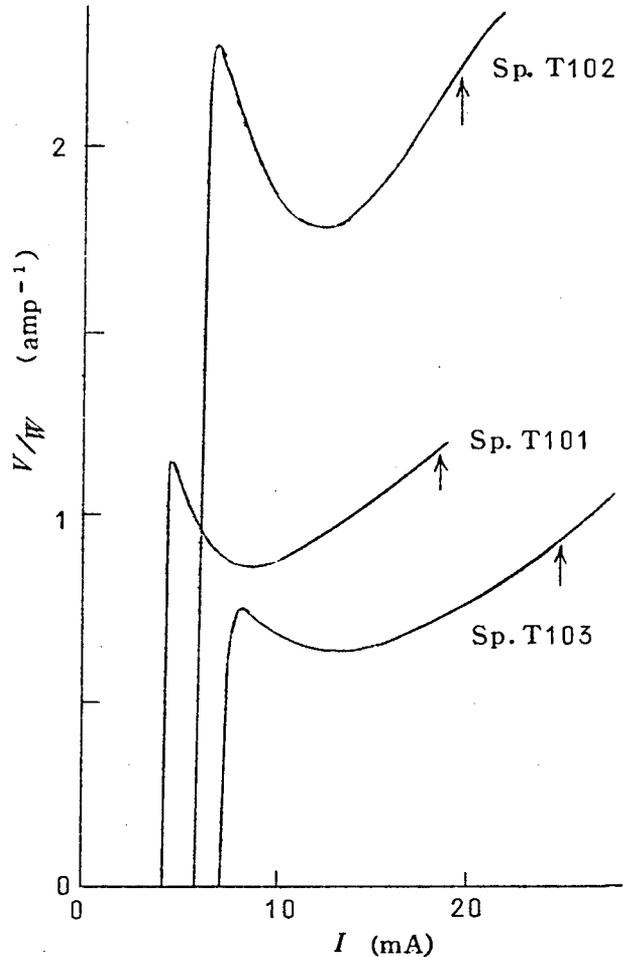


図5.12 薄膜化液面計の V/W と I の関係

電流値のところでは正常状態になるためである。 V/W の値はマンガン線を使った液面計よりも小さいが、これは1つは超電導体の転移温度と液体ヘリウム温度との差がPb-60%Snハンダ($T_c \approx 4.8^\circ\text{K}$)とくらべて約5倍大きなPb($T_c \approx 7.2^\circ\text{K}$)を使ったからである。この点から T_c が 4.2°K にさらに近い材料を使うことが大切である。また後述するように構造上さらに熱損失の少ないものを作ることが出来るので V/W はさらに大きくすることができる。図5.12の特性は超電導状態が破れたところで V/W の極大が出来たとさらに電流を増加してゆくと V/W が極小点を経てまた次第に増加している。試料によっては液中で超電導が破れる電流値の所での V/W の値が、気体中で超電導が破れたところでの極大値よりも大きくなっている。これは1つは、

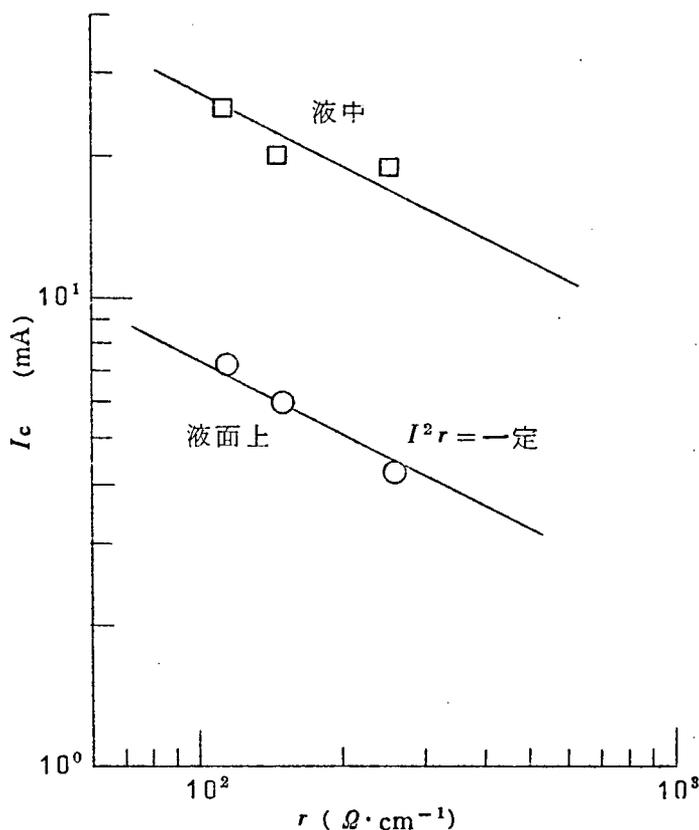


図5.13 超電導転移の起こる臨界電流値 I_c と金属薄膜の単位長さ当りの抵抗値 r の関係

Pb の抵抗が温度とともに増加するためであるが、試料のPb部分からの電極の取り方等も影響しているのではないと思われる。

液面計の超電導状態が破れ始める電流値 I_c と金属薄膜の単位長さ当りの抵抗 r の関係を図5.13に示す。液体ヘリウム中および液面上での $I^2 r = \text{一定}$ を示す直線にのっていることが分る。 $I^2 r$ は金属薄膜抵抗の単位長さ当りに発生するジ

ジュール熱であるから、このことから超電導状態の転移がジュール熱によって起きていること、および熱伝達がかかなり均一であることを確認することができる。またこのことから金属薄膜の単位長さ当りの抵抗 r で発生するジュール熱 $I^2 r$ によってその部分にある超電導体の転移が左右されていることが分る。したがって図5.14のように金属薄膜の上に超電導体がない部分では熱はほとんど超電導体に伝わらずにヘリウムに直接伝わってしまう。

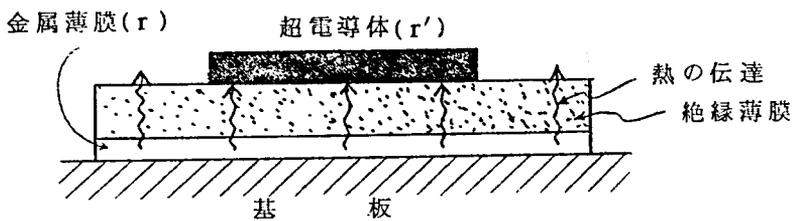


図5.14

すなわち金属薄膜の上に超電導体のない部分は熱のリークの原因となり、 V に関係なく W を増加してしまうので好ましくなく出来るだけこの部分を少なくすることが必要である。図5.12でSp.T102がその他より大きいのは、この損失が少ないからである。

次に単位長さ当りに発生するジュール熱 w によって単位長さ当りに液面

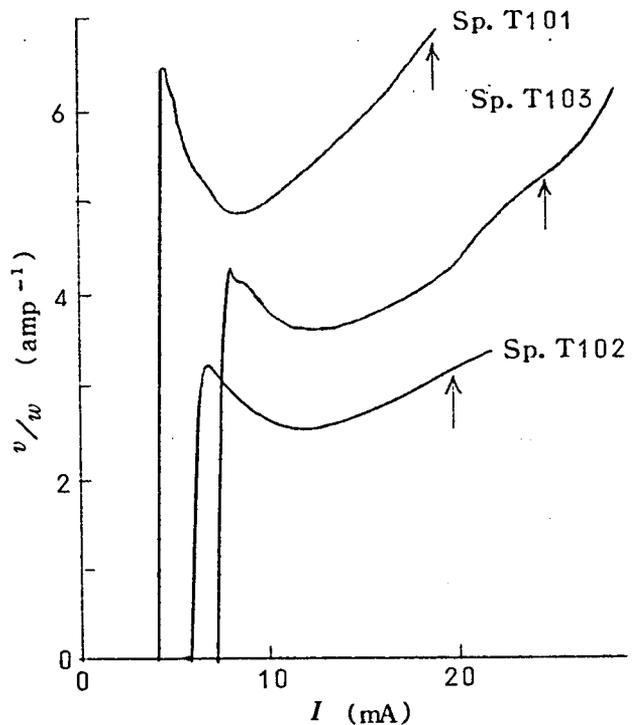


図5.15 v/w と I の関係

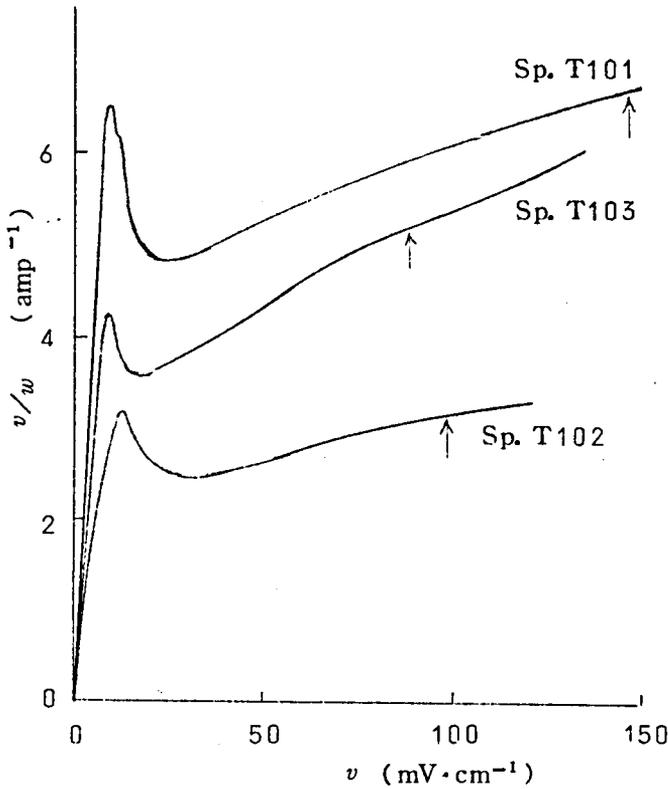


図 5.16 v/w と v の関係

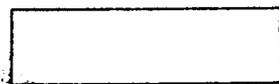
上で発生する出力電圧 v を考える。図 5.12 の V/w を v/w に変えたのが図 5.15 である。この場合にも超電導状態が破れたところで v/w が極大になっているのが分る。図 5.12 で V/w の極大が最も大きな試料は Sp. T102 であるが、この場合には v/w の極大が最も大きいのは Sp. T101 である。また図 5.16 に v/w と v の関係を示す。この図の場合も図 4.19 と比較して極大の現わ

れ方が急であるから図 4.8 および図 4.9 を参考にすると熱の伝わり方がかなり均一であることを示している。

5.4 考 察

ヘリウム液面計を薄膜化 LMI S 構造にすることによって熱伝達をかなり均一化することが出来た。またこの場合超電導転移はほとんど超電導体部分の金属薄膜で生ずるジュール熱のみによって行なわれていることが分った。薄膜化したことによりこの型の液面計はさらに小型化することが可能である。またこの液面計は次のようなことを考えることによって、さらに良いものにする事ができる。1つは試作した液面計では超電導体として T_c の高い Pb を

用いたが、Pb-60%Sn等のようにTcが液体ヘリウム温度4.2°Kに近い材料を用いること。また、その膜厚としてさらに薄いものを作り、その形状として試作した液面計においては図5.17(a)を用いたが、たとえば(b)のようにすることによって正常状態の抵抗を増加させることができる。さらに、このような形状にしたときや構造上から抵抗体上部に超電導体の無い部分を熱的絶縁性の大きな膜でおおふことによって熱の損失をある程度小さくおさえることができる。また金属薄膜抵抗の基板側からの熱損失を出来るだけ小さくするように基板の種類等を考えねばならない。



(a)



(b)

図5.17
超電導体薄膜の形状

図5.18のように両側から超電導体薄膜ではさむか、または1~10μ程度の金属細線を使ってその周囲に絶縁体薄膜および超電導体薄膜を均一につけるかすると、この熱損

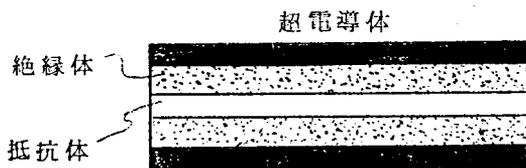


図5.18

失を有効に使うことができる。また熱はリード線を伝わってある程度逃げるが、これを小さくするには熱伝導が小さく電気伝導の大きい線を使えばよい。この性質をもっている材料として超電導体がある。Tcの高い細い超電導線をリード線として用いればよいであろう。また絶縁体薄膜として熱伝導度が大きく電気的絶縁性のよいサファイヤの薄膜等を使用し、その膜厚は電気的絶縁性から許される限り薄くしたほうが良い。

第 5 章 引 用 文 献

- 1) J.W.Bremer : Superconductive Devices (McGraw, 1962)p. 51
- 2) 沢登義文 : マイクロエレクトロニクス (オーム社, 昭和37年) p. 46
- 3) C.Kittel : Introduction to Solid State Physics (Wiley, 1966) Chap. 6
- 4) 小久保定次郎 : アルミニウムの表面処理 (内田老鶴圃, 昭和36年)
- 5) 稲垣米一 : 岐大工研究報告 第15号 (1965) 39
- 6) D.R.Lamb : Electrical Conduction Mechanisms in Thin Insulating Films (Methuen, 1967)
- 7) J.G.Simmons : Phys. Rev. 155 (1967) 657, 166 (1968) 912
- 8) M. Stuart : Phys, stat. sol. 23 (1967) 595
- 9) 稲垣, 足立, 仁田 : 電気学会誌 90 (1970) 640

あ　と　が　き

本研究で得られた結果は各章の終わりにまとめておいた。1章で述べた中間電圧領域におけるトンネル効果に関する研究結果はトンネル分光やトンネル効果の電子素子への応用を考えてゆく上で有用になることが期待できる。2章で扱った半導体テルルは光学的にも超音波工学にとってもきわめて興味深い物質であり、とくに日本、フランス、ドイツにおいて精力的に研究が進みつつある。3章で行なったトンネル分光は現在急速に発展しつつあり物性研究手段としてますます有力な手段となるものと思われる。トンネル効果は基礎的にも応用の面からもきわめて興味深い現象であり、ますます応用への道が開かれそうである。

4章、5章で行なったヘリウム液面計は極低温技術への超電導体の一応用に関するものである。超電導体は、大型磁場とかアメリカで10年後に実用化することをめざして進められている超電導ケーブルなどのほか、ますます応用への道が開かれてゆくものと考えられるが転移温度の高い物質探しの成果が期待される。また工学における極低温技術の重要性は急速に増加しているようである。本研究がこれらの発展に寄与することを期待する。

謝 辞

本研究は、京都大学教授田中哲郎博士の御指導のもとに京都大学大学院博士課程とそれに引き続く2年間に行なったもので、その間終始御懇切な御教示と御鞭撻を賜わりここに深甚な謝意を表します。

本研究をすゝめるにあたって、京都大学教授 川端 昭博士、京都大学助教授 佐々木昭夫博士、京都大学助手 松波弘之氏から御指導、御はげましを受け、種々御便宜をはかっていただいた。トンネル効果に関しては名古屋工業大学（現、静岡大学）助教授 林 敏也博士から基礎技術を御教えいただき、IBM Watson 研究所 江崎玲於奈博士から有益な御教示を受けた。岐阜大学教授 稲垣米一博士にはヘリウム液面計に使う絶縁薄膜に関し有用な御討論をいただき御指導、御鞭撻をいただいた。また半導体テレルに関しては電気試験所 石黒武彦博士から種々お教えいただいた。トンネル効果の実験には京都大学大学院生 安野信剛氏、学部学生 増原利明氏、Te蒸着膜の実験には学部学生 寺尾元康氏、西尾文男氏、岐阜大学学部学生 山田泰之氏、ヘリウム液面計の実験には京都大学学部学生 西岡弘之氏の御協力を得た。また大学院同級の岩見基弘氏、松本修文氏はじめ田中研究室の諸氏からは直接間接に御助力を頂いた。

実験に使用した液体ヘリウムはすべて京都大学極低温研究室の方々に作っていただいたものである。

本研究は以上の方々の御指導、御助力によってはじめてこの段階まで到達されたものである。ここに深い感謝の意を表します。