

知ってますか??



雑学講座

吸着効果トランジスタ

作・光藤 裕之 岡山理科大学 名誉教授

〒703-8217 岡山市土田1009-3

TEL/086-279-6011

12 界面エネルギー・界面張力

窓ガラスに付いた2つの雨滴が接触するや否や目にもとまらぬ速さで融合する。その結果、体積あたりの表面積が減少する。雨滴を引き寄せ融合させた駆動力は界面（表面）張力として知られている。このとき雨滴-空気間と雨滴-ガラス間に境界面がつくられている。ある物質とその蒸気あるいは空気との境界面を表面、粒子と粒子の境界面を粒界面、境界面一般を単に界面とよぶことが多い。ガラス毛管中で重力に逆らって水柱を上昇させる駆動力も界面張力である。界面張力を毛管力とよぶこともある。

界面で接する媒質のそれぞれについて、界面上のすべての原子（分子）のエネルギーと、これらの原子が物体内にあるときにもつはずのエネルギーとの差が界面エネルギーである。従って、界面エネルギー U は境界の面積 S に比例する。すなわち、

$$U = \gamma S.$$

係数 γ は、単位面積あたりの界面エネルギー (J/m^2) であるが、接触している2つの媒質の性質と、これらの媒質の状態に依存して決まる正の定数である。

いま、面積 $S = l \times x$ の長方形の平面の界面について、 U を減すべく x を減す向きに働く力 F を考えると、

$$F = -\frac{dU}{dx} = -\gamma \frac{dS}{dx} = -\gamma l.$$

γ は、界面の縁端または界面の任意の部分の単位長さの線分に垂直に働く力 (N/m) でもあって、界面の接線方向で界面の内側に向く。従って、 γ は界面張力係数ともよばれる。吸着は、表面で起こる発熱反応であるから、 U を減し γ を減す。

13 形に依存する界面圧力

界面が球面の場合を考える。空気中の液滴（表面の半径 r は正）は、その表面積を小さくすべく、自らを圧縮

する。液滴内の圧力は周囲の空気の圧力より大きい。これらの圧力の差が表面圧力である。(液体の圧力)-(空気の圧力) >0 (正圧)。

表面圧力は、液体とその中の空気の泡との間にも存在する。表面積を減すべく泡を収縮させる圧力は、泡を囲む液体（表面の半径 r は負）の圧力より大きい。(液体の圧力)-(空気の圧力) <0 (負圧)。 $r \rightarrow \infty$ つまり表面が平面である場合、表面圧力は0になる。

異方性物体である結晶の γ は結晶面によって幾分異なるが、ここでは均一な γ をもった等方性物体を扱う。ネックで接続された半径 a の球状の粒は腹を構成する。ネック近傍だけを輪切りすると図12-aのようであろう。ネックは凸面と凹面からなる鞍形の表面で囲まれている。

中心軸から表面までの最短距離（凸面の最小曲率半径）を x ，凹面の最小曲率半径を ρ とする。この鞍形曲面上に（凸円弧 δl ） $\times$ （凹円弧 δl ）の面積要素を考える。4本の円弧それぞれに表面張力 $\gamma \delta l$ が働く。

2本の半径線 x で角 $2\delta\alpha$ を挟んで向き合う縦方向の2凹円弧に働く張力の合力はネックの内側に向かう（図12-b）。2本の半径線 ρ で角 $2\delta\beta$ を挟んで向き合う横方向の2凸円弧に働く表面張力の合力はネックの外側に向かう（図12-c）。これら合力の和を表面要素の面積で割ると、界面圧力 P が得られる。

$$P = \frac{2(\gamma \delta l \sin \delta\alpha - \gamma \delta l \sin \delta\beta)}{(\delta l)^2} \approx \gamma \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right)$$

ネック電流路がピンチオフし得る初期焼結段階では、 $x \gg \rho$ であるから、 P は負であり

$$P \approx -\frac{\gamma}{\rho}.$$

で近似される。

$x \gg \rho$ のために、ネックは“泡で囲まれた”状態にあり、負の界面圧力 P はネックの膨張を促す。 $x < 1\mu\text{m}$ ， $\rho \sim 10\text{nm}$ オーダーであるから、界面圧力 P はかなり

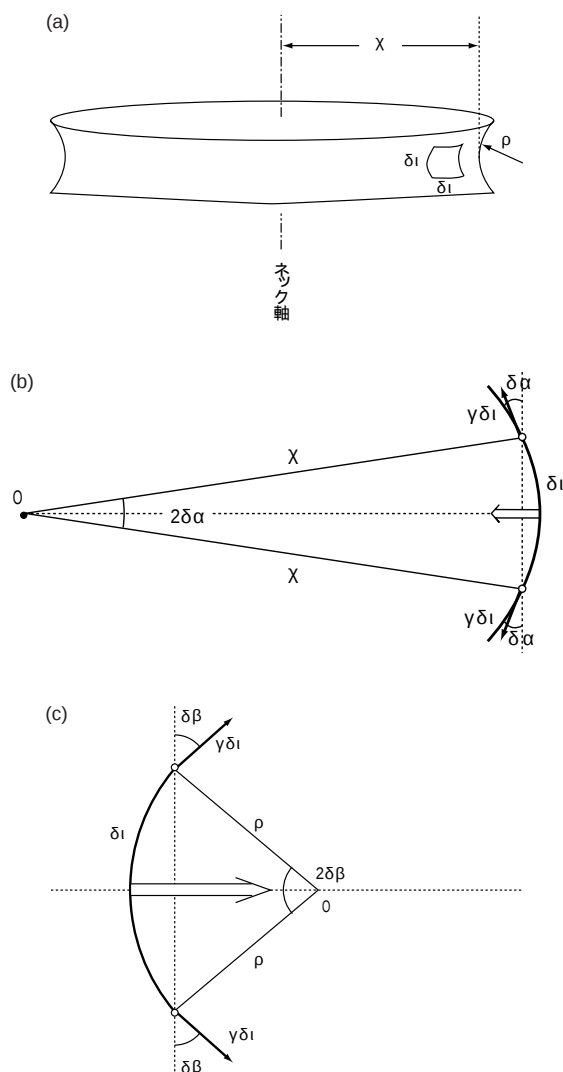


図 12 a) 円周にわたって鞍形曲面で囲まれたネック部の表面．凸円弧の曲率半径 $=x$ ，凹円弧の曲率半径 $=\rho$ ， $x \gg \rho$ ．曲面上に $(\delta l \times \delta l)$ の微面積要素を考える．
 b) 半径 x のネックの横断面の一部をなす凸円弧．ネック軸は O 点を通る垂線．凸円弧より左側が固体．凸円弧長 $=\delta l = x \cdot (2\delta\alpha)$ ．凸円弧の両端 $\bigcirc$ 印にほぼ直交して長さ δl の凹円弧が接続する．この凹円弧に働く表面張力 $=\gamma\delta l$ は凸円弧の接線方向の矢印で示す．2 本の矢印の向心圧力成分の和は $\Leftarrow$ で示す．
 c) ネック軸を含む縦断面の一部をなすネックのくびれの凹円弧．曲率半径 ρ の凹円弧の中心 O は空中にある．ネック軸は図の凹円弧の左方 x にある．凹円弧より左側が固体． $\rho \ll x$ のため遠心圧力成分の和 $\Rightarrow$ は大きい．

大きい負圧である．これが駆動してネックは成長する運命にある．

AET は，外気と吸着平衡に達する速度を上げるために高温に保たれる．ネックの成長速度は昇温により加速される．これらの条理に逆らってネック成長を止め，nm 領域の一定半径を保つことが，焼結体 AET にとって必須の要件である．

14 等温系におけるネック成長

ここでネック成長は，首が太く短くなる（肥厚する）ことであって長くなるのではない．首を太くするには，粒腹部からネックへ原子が移動せねばならない．首を短くするには，ネックを横断している粒界を通して原子がネック表面に出なければならない．6 通りの物質輸送を表 1 に示す¹⁶⁾．物質輸送の終着点はすべてネックである．

表 1 ネック成長をもたらす物質輸送¹⁶⁾

機構番号	通路	起点	終点
1	表面拡散	表面	ネック
2	格子拡散	表面	ネック
3	蒸気輸送	表面	ネック
4	粒界拡散	粒界	ネック
5	格子拡散	粒界	ネック
6	格子拡散	転位線	ネック

ここでの議論はネックと腹を問わず温度が一樣な等温系に限られる．

表 1 の 3 番目の輸送路のみが粒の凸表面から蒸発した原子（分子）が空中を移動してネックに凝着する．これは毛管凝縮に属する．気相中の圧力勾配に起因する濃度拡散が蒸気輸送を担っている．平面（曲率半径 $r \rightarrow \infty$ ）をなしている界面上の飽和蒸気圧を基準として，凸面上の蒸気圧は高く，凹面上の蒸気圧は低い（ケルヴィンの式）¹⁷⁾．前者は毛管降下，後者は毛管上昇に対応する．腹もネックも等温であって温度勾配はないから，高温部で蒸発した原子が低温部に凝着するのではない．

表 1 の他の 5 過程は格子中，表面上および粒界を通る濃度拡散である．固相にかかわる物質輸送を駆動する濃度勾配は界面圧力 P に起因する．拡散経路により細部は異なるが基本形式は共通である．ここでは代表例として，格子空孔を媒介する格子中拡散を取り扱う．

熱平衡状態では自由エネルギーが極小値付近にある。格子空孔 1 個あたり形成エネルギー E_f を要するが、共生する形成エントロピー S_f 等のエントロピーは自由エネルギー低下に貢献する。1 個の空孔形成による体積増加を Ω とする。いま界面圧力 P の作用下で体積 Ω を増すための仕事は $P\Omega$ である。ネックは

$$P\Omega = -\frac{\gamma\Omega}{\rho}$$

の仕事を受ける。

空孔密度 n は、格子点密度 N にボルツマン因子 $e^{-(E_f - TS_f + P\Omega)/kT}$ を作用させて与えられる。すなわち、

$$n = Ne^{\frac{S_f}{k}} e^{-\frac{E_f - \gamma\Omega/\rho}{kT}}.$$

ネックの凹面曲率半径 ρ が小さいほど空孔密度 n (あるいは空孔濃度 $C_v = n/N$) が増す。ネックから粒腹部に向けて減少する空孔の濃度勾配 ∇n は、空孔をネックから粒腹部に向けて拡散輸送する。これは空孔と逆向きに原子がネックに向かって輸送されることを意味する。ネックは次第に太くなり、 ρ が大きくなって熱平衡状態に近づく。

単位面積を単位時間に通過する拡散の流れ J は空孔密度 n の勾配に比例する。すなわち、

$$J = -D\nabla n.$$

∇n は ρ が小さいほど大きい。比例係数 (拡散係数) D は

$$D = D_0 e^{-\frac{E_f + E_m}{kT}}$$

で与えられる。ここで D_0 は定数、 E_m は空孔が隣の格子点に移動するに要するエネルギーである。

15 傍熱法熱源・直熱法熱源

以上は、被焼結体が周囲の熱源から加熱され一定で均一な温度 T で進行する準静的等温過程である。ここでは、温度 T が高くなると n も D も指数関数的に増し、ネックへの物質の流れ込み J が加速される。このことは、固体物理系あるいは窯業系の教科書に丁寧に説明されている。それをあらためて書いたのは、等温系 の特徴をあらわにしたかったためである。

このような理屈をこねなくても、粘土を焼く温度が高いほど固形化が促進・強化されることは古代人の経験則である。しかし、彼らの焼成法は等温系に属する。被焼成体は傍らの熱源から熱を受け取る (傍熱加熱)。ニクロム線などの金属類に通電して発するジュール熱も傍熱源 (電気炉) として利用される。被焼成体自身に通電・自己発熱させる直熱法の歴史は浅い。後者の場合、被焼成体が等温系に属するや否や要注意である。

一方、欠陥ガス警報器を発生させた背景はもっと原始的である。「ある特殊な物質の電気抵抗は高温でガスに触れると減少する」のであって、ネックの AET 作用、焼結、ネック成長等の概念とは無縁である。今日でも、概念の核心部分にメスは入っていないのではなからうか。窯業技術とセンサ技術および物理学は異なる知的母領域に属している。異なる知的母領域間の接触は、融合して創造を生むとは限らないで、「木に竹を接ぐ」ことも多い。

16 ネック狭細化 (neck narrowing)

吸着効果トランジスタ (AET) は、吸着と脱離が外気変動にリアルタイム応答するような高温に加熱されて待機させられている。待機する正常空气中で、ネック半径 x がデバイ長さを越しピンチオフ条件を失うとガスセンシング機能は喪失する。昼夜を問わず長期にわたって、ひたすら待機するのが警報機センサの宿命である。

しかし、前節までにみたようにネックを太らせる拡散は、系の自由エネルギーが極小の熱平衡状態に近づく不可逆な過程である。この過程を無にすることはできないが、系は閉じていない。ネック成長を相殺してネック太さを一定に保つために、ネックを痩せさせるプロセスを登用すべきである。

細くなる現象ですぐに思い当たるのは、電流ヒューズ線 (融断線) である。これは過電流によるジュール熱が導線を融断する方式のブレーカー (回路遮断器) に用いられる。遮断動作後のヒューズを見ると、断線は全体ではなく 1 ケ所だけで起こり、ブレーカー内部はスパッタ膜で汚されている。

単位長さあたりの抵抗 $R\Omega$ のヒューズ線で生じたジュール熱の大部分は導体回路を伝わって放熱されるから、中央部が最高温になる。最高温部から原子の蒸発が始まる。蒸発により細くなった箇所では R が増し、電流 I によるジュール発熱速度 $I^2 R$ が増し、温度上昇速

度が増し、蒸発と狭細化（ネック化）が加速される。この正のフィードバックループは急速に融解と気化をもたらす。

17 非等温系

第6節（図7）で、「ネック抵抗の合成抵抗が n 型低密度焼結体のほぼ全抵抗と電位降下を担う」ことを述べた。この焼結 AET におけるジュール発熱はネックに集中する。ネックは粒腹部よりもかなり高温である。これは、粒径以下の微視的温度分布をもつ 非等温系 である。

もしもネック表面の原子が蒸発し、粒腹部表面に凝着するならば、ネック狭細化（neck narrowing）過程を担い得る。これは形式的には、等温系蒸発・凝着によるネック肥厚化過程（表1の第3番目）に逆行する。しかし、ユニポーラトランジスタ作用を吸着効果によって制御する AET にあっては、結晶格子を構成する原子が蒸発し得る高温で使うことはない。焼結 AET のネック温度は通常 500℃ 程度以下である。ヒューズ模型はネック狭細化には不適切である。

社会問題化した欠陥警報器の特徴は、焼結半導体に埋設した2本の貴金属細線コイルヒータ（電極兼用）によって“傍熱”方式加熱すること、この等温系をなす焼結半導体の電気抵抗の計測電流を微弱とすることにあった。

ヒューズ模型は等温系からの脱却を教唆する。私は実験により次の2点を確かめた。① ドレイン電流を“直熱”方式加熱に使った非等温系の AET 特性は安定である。② 異なる大きさのドレイン電流でエージングした直後の室温（定温）ドレイン抵抗は、エージング電流の大きさとともに増す。

非等温系の科学を視野に入れるならば、技術畑は一挙に豊穡になる。ネック肥厚化をもたらす表1記載の格子拡散あるいは表面拡散に逆流する物質輸送が非等温系では“熱拡散”として実現される。熱平衡からわずかにずれる擾乱を受けた系が熱平衡に近づく過程に伴う現象を扱う線形応答理論はほぼ完成しており、日本人の成書も増えつつある^{18)~22)}。昨今ならば、その中から“熱拡散”を抜き出して、焼結体ネックの狭細化過程の説明に当てはめて、事柄をスマートに終結させられる。

しかし、私の頭脳はスマートに線形応答しなかった。実験と思案の交錯した試行錯誤を必要とした。ネック狭細化過程と熱拡散との概念結合を与えてくれたのは直感

だった。直感が働くには土地勘も必要であろう。あえて迂遠な説明コースを選ぶことにする。

「論語読みの論語知らず」。答えがすでに分かっている、これに符合する条文を論語中に見出すことは“論語読み”の仕事である。“論語を知る”つまり孔子の説を未解明問題の解決に用いることが難しいのは私だけでもないらしい。

18 輸送現象と駆動力：連結現象

拡散、熱流、電流、粘性流れ等は、濃度勾配、温度勾配、電位勾配、速度（運動量）勾配によって駆動される。これらの勾配は物体が熱平衡状態にないときに生じる。勾配に駆動される輸送現象は熱平衡状態に近づくための運動論的過程である。熱平衡からのずれがわずかであるとき、流れは駆動力に比例する（線型応答）ことが経験則として知られている。

様々の流れと力を関係付ける1次形式の現象方程式とその係数（現象論的係数とよばれることが多い）は多種あり行列に配置される。その行列の対角成分 (L_{ii} , L_{jj} , ...) は、例えば、拡散の流れ J を濃度勾配 ∇n (Fick の第1法則)、熱流 q を温度勾配 ∇T (Fourier の法則)、電流 I を電位勾配 ∇V (Ohm の法則) あるいは運動量の流れ Π を粘性流れの速度勾配 ∇U (Newton の法則) が駆動するときの係数である。

これらの流れは、それぞれの熱平衡状態 $\nabla n=0$, $\nabla T=0$, $\nabla V=0$ あるいは $\nabla U=0$ に近づく物質、エネルギー、電荷あるいは運動量の輸送過程であるが、それらは粒子の無秩序運動（ブラウン運動）を介することで共通する。そのため一般に幾つかの現象が同時に連結して起こる。

一つの力が2種類の流れを同時に駆動する。連結現象 (coupling effect) の係数は非対角成分 (L_{ij} , ...) を構成する。この行列の対称性 ($L_{ij}=L_{ji}$) は、可逆的な系においては一般性の高い性質であることが統計力学の立場から証明されている（オンサガーの相反定理、1931年）。連結現象の例を挙げよう。

電位勾配は荷電担体を移動させる。この移動は荷電担体の濃度勾配を生じ、拡散の流れを生む。定常状態では拡散の流れが電荷の流れに逆向きに生じ、両者がつり合う。拡散係数 D とドリフト移動度 μ は、

$$D = kT\mu$$

で結ばれる（アインシュタインの関係）¹⁷⁾。

半導体の棒の一端を加熱すると熱伝導が生じるとともに棒の両端に電位差があらわれる。定常状態で、低温側が負になるのは n 型，正になるのは p 型である。温度勾配が，自由電子または正孔の濃度勾配を生み，電位勾配が誘発される。定性的な p 型・n 型の判定に利用される。

熱電対は温度差により，熱流のほかに，起電力を生み電流を流して仕事をする熱機関である。ゼーベック係数 α は，温度勾配 ∇T と電流を結ぶ比例定数である。熱電対回路に電流を流すと，一方の接合点で熱を発生し他方で吸収（ペルティエ熱）する。発生端と吸収端は電流の向きによって交替できる。ペルティエ係数 β はペルティエ熱と電流を結ぶ比例定数である。

温度差を電流に変換する α と電流を温度差に変換する β は

$$\beta = \sigma T \alpha$$

で結ばれる¹⁹⁾。 D と μ を結ぶアインシュタインの関係と似た形式であり，ある係数を介して α と β は等号で結ばれる。昨今， α ， β の大きい物質システムが開発され，温・冷蔵庫や体温で発電・駆動される腕時計が実用化されている。

ゼーベックデバイスは熱エネルギーを電力に変換する変換器 (transducer) である。負荷抵抗を大きくして，電力ではなく，起電力を読み出すならば温度差を知ることができる。通常，熱電対を温度情報だけを知るために使うときは温度センサとよぶ。センサは“情報変換器”である。変換定数に注目したい。

19 熱拡散によるネック狭細化

よく知られた熱拡散利用は，ウラニウム化合物気体に温度勾配を与えて ^{235}U と ^{238}U を分離する過程である。等温系において ∇n に比例する拡散の流れの係数 D はつねに正であった。温度勾配下での流れは， $\nabla (nv)$ に比例する。気体分子運動において $T^{1/2}$ に比例する平均熱運動速度 v が軽い分子と重い分子で異なるので，非等温系での定常状態で軽い分子の濃度が高温側で高くなる¹⁷⁾。

熱拡散は液相，固相あるいは固液境界相でも生じる。熱拡散係数 D_{th} は成分により正負がある。融液が凝固するときに不純物が偏析する現象がある。融点をはさん

で融液は結晶より高温であり，融液・結晶界面には温度勾配がある。 D_{th} の正負に従って成分の偏析が生じる。このとき，等温系にはない「上り勾配の拡散 (uphill diffusion)」²³⁾ が生じ得る。再結晶純化の過程は帯域熔融法 (zone melting) に活用されている。

いま $D_{th} > 0$ の成分を考えよう。図 13 に示すように温度勾配が与えられると，熱拡散成分は低温側へ流れ偏析する。

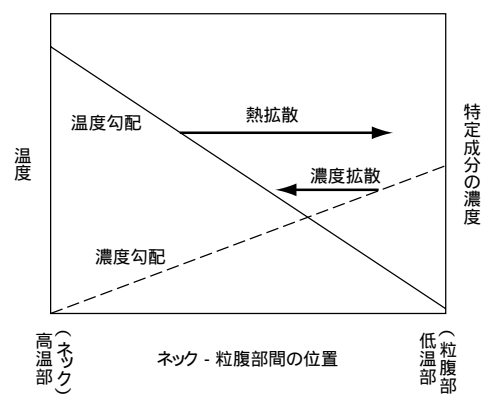


図 13 温度勾配が与えられると，熱拡散係数が正の成分は高温部から低温部へ偏析し，低温部で高い濃度をつくり濃度拡散の流れを生む。熱拡散するのが荷電粒子の場合，生じた電荷偏析が電位勾配をつくり熱拡散を相殺する電流を生む。上図に描いた温度勾配および濃度勾配は簡単のために直線とした。

低温部の濃度が高くなり高温部へ向かう濃度拡散流が生じる。この濃度拡散流にはネックの表面負圧に起因する流れが加わる。定常状態ではこれら反対方向の物質流れが釣り合う。

かくて焼結 AET を流れるドレイン電流自身によってジュール加熱されているネックには熱拡散による狭細化 (neck narrowing) 過程が存在する。これは濃度拡散によるネック肥厚化 (neck growth) 過程と釣り合うことによってネック形状を一定に保つ。

20 ネック整形

ドレイン電流を増すと温度勾配が増し熱拡散流が増しネック狭細化が進む。しかし熱拡散流が反対向きの濃度拡散流で打ち消されるとネック半径は一定値に収斂する。ネック電気抵抗 R_n (図 7) は昇温によって減り

狭細化によって増すから、ネックでのジュール発熱速度 $I^2 R_n$ は定常状態に達するまでは一定しない。つまり AET の機能をきめるネック半径とその分布は回路条件に依存して定常値に達する。これをドレイン電流エージングによるネック整形 (neck forming) とよぶことにする。

焼結 AET のドレイン抵抗は、3 次元接続されている極めて多数のネック抵抗の直並列合成抵抗である。ここで、ソースとドレインを結ぶ方向に平行なネック両端の電位差は大きく、垂直なネック両端の電位差は小さい。梯子形回路の長さ方向に電位差を与えたとき、電流は縦柱辺に多く、電位差の生じにくい横木辺に少なく流れることに似ている。一般のネックは縦方向と横方向の電位差成分をもつ。従って、ネック電流およびネック温度に分布がある。

高温ネックは細くなり、低温ネックは太くなる。かなりの時間を経て全ネックが定常状態に達する。ソースとドレインを結ぶ方向の縦ネック列は AET 作用を担うが、それに直交する横木ネックの半径は Debye 長さを常時越すという秩序立った分布が発生する。ドレイン電流を変えると、それに適応した定常状態ネックになるから、AET 動作特性が変化する。

ガス洩れ警報濃度レベルの正確度、繰り返し再現性およびそれらの長期安定性は、ドレイン電流エージングによって nm オーダーの精度でネック整形をなし得たセンサで実現される。もちろんドレイン電流条件は、製造者と利用者で一致しなければならない。

[参考文献]

- 16) M. F. Ashby : A First Report on Sintering Diagrams *Acta Metallurgica*, **22**, (1974) 275~289.
- 17) ランダウ, アヒエゼール, リフシッツ著, 小野周, 豊田博 慈訳 : “物理学—力学から物性論まで—” 岩波書店 (1969).
- 18) E. M. リフシッツ, L. P. ピタエフスキー著, 井上健男, 石橋善弘, 柳下崇訳 : “物理的運動学 1 ” 東京図書 (1982).
- 19) A. S. カンパニエーツ著, 高見頼郎, 福湯章夫訳 : “物理的運動論 ” 東京図書 (1982).
- 20) 妹尾学著 “不可逆過程の熱力学序論第 2 版 ” 東京化学同人 (1983).
- 21) 北原和夫著 “非平衡系の科学 II—緩和過程の統計力学 ” 講談社 (1994).
- 22) 藤坂博一著 “非平衡系の統計力学 ” 産業図書 (1998).
- 23) H. B. Huntington : “Electromigration in Metals” in *Diffusion in Solids* ed. by A. S. Nowick & J. J. Burton Academic Press (1975) 303~352.