半 導 体 に 関 す る 研 究 (第 1 報) CoS の 整 流 性 に つ い て^{*}佐 藤 知 雄^{**} 金 子 秀 夫^{**} 増 本 剛^{***}

Tomoo-Sato, Hideo Kaneko and Katashi Masumoto : Studies on Semiconductors (I) On the Rectifying Characteristics of Cobalt Sulphide. The semiconductors, such as Si, Ge, Se, Cu_2O and Cu_2S , have the excellent rectifying characteristics. Now the present authors have obtained some other new semiconductors having high rectifying ratio under proper conditions. Cobalt sulphide is one of them. The present paper deals with the effects of material of cathode and anode, surface treatment of cathodes and heat treatments of CoS on the rectifying characteristics of the cobalt sulphide rectifier. The results obtained are as follows :

- (1) The effect of cathode metal ; Al (30%)-Mg (70%) alloy has the best rectifying ratio.
- (2) The effect of anode metal ; Bi, Sn and C show good results.
- (3) The effect of surface treatment of cathode ; Oxidizing treatment of the surface of cathode gives good results.
- (4) The effect of heat treatment of CoS ; The electrical resistance of CoS increases by heat treatment in vacuum while decreases by heating in sulphur vapour.

(Received October 20, 1949)

I. 緒 言

一般に半導体は電気抵抗の負性及び光感受性、光起電力、発光現象（蛍光、燐光）及び整流作用等の特殊な性質を有しており、これ等は理論的に極めて興味ある問題を提供すると共に、工業的にも種々重要な用途がある。整流作用の顯著な半導体としては、現在主として Si, Ge, Se, Cu_2O 及び Cu_2S が挙げられるが、著者等は CoS についても同様に、適当な条件下においては大きな整流能力を示すことを見出した。よつて本報においては陰極の種類、陽極の種類、陰極の表面処理及び CoS 自体の熱処理等が CoS の整流特性に及ぼす影響を測定した結果を報告する。

II. 電 氣 化 成 に つ い て

実験には CoS の粉末を用い圧着型整流板として整流特性を測定した。この整流板は著しい電氣化成の現象を示すものであつて、その化成曲線の二、三の例は Fig. 1 に示す如くであり、何れの場合も通常数十分にして平衡値に達する。以下の測定値は総べて充分化成を完了した試料についてのものである。又この場合特性曲線は可逆性が比較的小さいことが認められるから、CoS の整流層は整流板の製造と共に生成されるものではなく、電氣化成によつて生成されるものと考えられる。なおこの層は比較的破壊され易いと推定される。しかしこの場合の電氣化成の本質並びに

Fig. 1 Curves of Electrical Formation with 70 Volt.

層の実体については未だ確認されるに至っていない。

III. 陰極金属による特性曲線の変化

半導体の整流性が陰極金属によつて左右されるや否やは理論的にも問題になる点であるが、実験的には半導体によつて何れの場合も起り得る。即ち最近の研究においては Schottky⁽¹⁾, Brattain⁽²⁾ 及び Shive⁽³⁾ は整流性が陰極金属

の仕事函数に関係があるとし、又他方 Meyerhof⁽⁴⁾⁽⁵⁾ はこれに関係がないとしている。

Fig. 2 Effects of Cathode Metal on Rectifying Characteristic.

CoS はその整流性が陰極金属によつて比較的鋭敏に変化する型に属する半導体であるが、特に Mg, Al 及び Al-Mg 合金と接触する場合のみ大きな整流比を示す。よつて陰極として純 Al, 純 Mg 及び Al 10~90% の Mg 合金を用い、基板としては Ni を選び静特性を測定した。その結果を示せば Fig. 2 の如くであり、又各特性曲線から計算される 2V における整流比と陰極合金の組成との関係を示すと Fig. 3 の如くなる。なお Fig. 2 によつて判る如く正抵抗には著しい変化はないが、逆抵抗は陰極が純 Al 又は純 Mg

Fig. 3 Relation between Cathode Composition and Rectifying Ratio.

に近い組成の場合は小（逆電流が大）であり、整流比としては Al 20~30% において最大値を示している。この組成範囲における Al-Mg 合金には特殊な金属間化合物が現れるわけではなく、略々 Mg と Al_3Mg_4 との共晶組成に相当している。なお Al 50~60% に対する測定値が欠けているのは、 Al_3Mg_4

** 東北大学工学部金属工学科

* 昭和23年10月本會福島大會に発表

(1) W. Schottky, Physik Zeits., 41 (1940), 570.

(2) W.H. Brattain, Unpublished work done at the Bell Telephone Laboratories in 1940.

(3) J. N. Shive, ditto.

(4) W.E. Meyerhof, Technical Report, No. 5, Univ. of Pennsylvania, BuShips Contact No. 34144, Aug. 10, (1946).

(5) W.E. Meyerhof, Phys. Rev., 71 (1947), 727.

或いは Al_3Mg_5 が極めて脆く陰極板を製造し得なかつたからである。

IV. 陽極金属による特性曲線の変化

従来¹⁾ 陽極金属即ち基板の材質は整流性に対して殆んど影響がないと考えられているが、CoS の場合はその影響が可成り著しい。故に陽極として種々の金属を選び、陰極としては前節において最も整流能力が高いと考えられる Al-Mg 合金 (Al 20~40%) を用いて整流特性を測定した。その結果一般に正抵抗の小なるものは逆抵抗も小であり、正抵抗の大なるものは逆抵抗も大であることが明かになった。又 2V の時の正電流と 20V の時の逆電流との比を整流比として比較すると Table 1 の如くなる。以上の如く陽極

Table 1 Rectifying Ratio of CoS Rectifier Made of Various Material as Anode and Cathode.

cathode anode	Al(20%)-Mg Alloy	Al(30%)-Mg Alloy	Al(40%)-Mg Alloy
Bi	56	60	79
Sn	72	30	29
C	13	28	32
Ag	22	24	21
Cu	4	46	21
Ni	18	24	15
Pb	7	10	17
Zn	4	6	3

Fig. 4 Effects of Surface Treatment of Cathode by I.G. Methode on Rectifying Characteristic.

の材質によつても整流能力に可成りの変化があることは、堰層が半導体の両側に生成されるためであると考えられる。

V. 陰極の表面処理の影響

陰極の表面又は半導体の表面に人工的絶縁被膜を作り半導体と金属を接触させた場合、整流能力の増大することが

屢々ある。故に本実験においては、Mg に富む陰極は I. G. 法により、Al に富む陰極は理研アルマイト法によつて酸化被膜を作り、Ni を基板として整流特性を測定した。その結果を Figs. 4 及び 5 に示す。これ等の結果を見るに正方向電流は表面処理を行わない場合と略々同一であるが、逆

Fig. 5 Effects of Surface Treatment of Cathode by Riken Almite Methode on Rectifying Characteristic.

方向電流は著しく少くなっている。このことは人工的に作った絶縁層が堰層補強の作用をなしていることを示している。従つて整流比は表面処理を行わない場合よりも著しく増大し、かつ測定値の非可逆性も少くなり、特性が安定するようになる。Fig. 6 は表面処理を行つたものと然らざる

ものとの整流比の比較を示す。

VI. CoS の熱処理の影響

一般に半導体の熱処理はその電気抵抗に変化を與えるから、当然整流性にも影響を及ぼすものと考えられる。然し CoS は過剰型、不足型何れの半導体であるか未だ決定されておらず、いらないので、真空中加熱及び硫黄蒸氣中加熱の両熱処理について実験した。

真空中加熱の場合、CoS を 100°, 200° 及び 400° において各々 1 時間保つた試料について整流特性を測定した。その結果は Figs. 7~8 に示す如くで正逆両方向の抵抗が共に増加している。今正方向の 2V における抵抗及び逆方向の 5V における抵抗と処理温度との関係を示すと Fig.

Fig. 6 Relation between Rectifying Ratio and Cathode Composition.

Curve 1: Surface treated cathode.

Curve 2: No treated cathode.

10の如くなり、処理温度の上昇に伴う逆方向抵抗の増加は比較的緩慢であるが、正方向抵抗は著しく増加している。従つて整流体としては性能が著しく減少する訳である。

次に硫黄蒸気中において $100^{\circ}\sim 900^{\circ}$ に各々 1 時間処理した CoS の整流特性を測定した結果は Figs. 11~13 の如くである。 400° 以上に加熱した場合に陰極の種類如何にかゝらず、正逆共に抵抗は極めて小で整流比は殆んど 1 に近くなり、又 200° 以下の加熱においては硫黄の蒸気圧

Fig. 7 Effects of Heat Treatment of CoS Heated in Vacuum for 1 hr at 100° on Its Rectifying Characteristic.

Fig. 8 Effect of Heat Treatment of CoS Heated in Vacuum for 1 hr at 200° on Its Rectifying Characteristic.

Fig. 9 Effects of Heat Treatment of CoS Heated in Vacuum for 1 hr at 400° on Its Rectifying Characteristic.

Fig. 10 Change of Resistance of CoS due to the Heat Treatment in Vacuum.

Fig. 11 Effects of Heat Treatment of CoS Heated in Sulphur Vapour for 1 hr at 100° .

が小さいため結果としては真空中加熱の場合と略々同様になる。従つて CoS を硫黄蒸氣中で加熱する場合重要な温度は 200~400° であり、これを熱処理しない場合と比較すると正方向特性は略々同一であるが、逆方向特性は著し

Fig. 12 Effects of Heat Treatment of CoS Heated in Sulphur Vapour for 1hr at 300°

く抵抗が大となっている。これ等の関係を示せば Fig. 14 の如くである。

VII. 総 括

種々の条件下に CoS の整流特性を測定し次の如き結果を得た。

(1) 陰極金属による特性の変化を測定した結果、Mg-Al 合金 (Al 30%) を用いた時に整流性が最も良好である。(2) 種々の陽極金属について特性の変化を測定した結果、Bi, Sn 及び C が良好な結果を與えた。(3) 陰極として用いる Al-Mg 合金を表面酸化した場合は、表面処理をしない場合と比較すると、正方向抵抗は減少することなく逆方向抵抗が著しく増大し、従つて整流比は増加し、かつ特性が極めて安定する。(4) CoS を真空中で加熱した結果は熱処理しない場合より正方向及び逆方向共に抵抗が増加し整流比は悪くなる。(5) CoS を硫黄蒸氣中で加熱した結果

は、一般に正方向及び逆方向共に抵抗が減少し、400° 以上に加熱した時は整流比が殆んど 1 になる。又 200° 以下に加熱した場合は、真空中加熱と略々同様の結果となり 200

Fig. 13 Effects of Heat Treatment of CoS Heated in Sulphur Vapour.

Fig. 14 Change of Resistance of CoS due to the Heat Treatment in Sulphur Vapour.

~400°の間では整流比が増大する。

終りに臨み、本研究は文部省試験研究費の補助に依つて行われたものであり記して感謝の意を表す。