日本金屬學會誌

第 16 卷

第 12 號

論 文

セレンおよびその合金の研究 (第7報)

セレンの経年変化について*

佐藤知雄** 金子秀夫** 増本 剛**

Tomo-o Satô, Hideo Kaneko and Katashi Masumoto: Studies on Selenium and Its Alloys (VII). On the Aging of the Electrical Resistance of Selenium.

The main causes of the aging of selenium rectifier are the change of electrical resistance of blocking layer and that of selenium layer. To make clear the phenomenon based on the later cause and to supply some fundamental data for the prevention of aging of the rectifier, the present authors have measured the change of the electrical resistance of selenium layer when it is heated under various conditions. The results obtained are as follows: the electrical resistance of selenium containing chlorine or bromine increases rapidly for the first few days of the aging period and thereafter shows constant resistance, while that of selenium containing iodine increases slowly during all period. Under the condition of high temperature and humidity, the increase of resistance is comparatively large. Considering the character of the rectifying plate from the stand point of electrical conductivity, therefore, selenium containing chlorine gives the best result, but from the stand point of aging, it is considered that selenium containing iodine is the most stable.

(Received August 21, 1952)

I. 緒 言

セレン整流板の経年変化は整流器性能に重要な影響をおよぼすものであるが、この経年変化の原因は単一のものではなく、種々の因子が影響するものと考えられる。その主要なものは堰層の変化とセレン層の抵抗の変化との二つであるが、純セレンの抵抗の経年変化は實際工業の點から見るとほとんど認められない。しかし添加剤を含むセレンの抵抗の経年変化は著しい。そこで本研究においては、この添加剤を含むセレン層自體の抵抗の時間的變化を種々なる條件の下において測定し、経年劣化防止の基礎資料となしたものである。

II. 試料および装置

試料は Se_2Cl_2 , Se_2Br_2 および Se_2I_2 を母合金として、Cl, Br および I をそれぞれ 1% および 0.05% 含ませた Se で、直徑約 0.5 cm, 長さ約 3 cm の圓柱狀に鑄造し 110~120° において 1 時間熱處理し結晶化させた後、さらに 190~200° において 1 時間熱處理して電導度を増加させ

た試料 6 種類について、電気抵抗の経年變化を約 60 日間にわたって測定した。温度および湿度の影響をしらべるた

Fig. 1 The Schematic Diagram of Measuring Circuit of Electrical Resistance.

め、試料の温度を常溫および 100° に、また湿度を 0%, 常濕および 100% に變化させた。測定装置は Fig. 1 に示す如くであつて、S は試料、R は標準抵抗箱、SW は多重切換えスイッチ、M はポテンシオメーター、G は鋭感電流計である。まづ 2 の測定電壓より試料に流れる電流値を求め、これと 1 の測定電壓とから試料の抵抗を求めた。

III. 實驗結果

60 日間電気抵抗を測定した結果を、縦軸に比抵抗、横軸に日數を取つて示せば Fig. 2~4 の如くなる。以下各

** 東北大學工學部金屬工學科

* 1950 年 4 月本會東京大會に發表

この試料について説明を加えよう。

1. Cl 1% を含む試料

Fig. 2 (A) に示す如く各試料とも保持時間と λ もに比

Fig. 2 The Aging of the Electrical Resistance of Selenium Containing Chlorine.

抵抗は増加するが、約 7 日で大體一定値に近づく。各曲線を比較して見ると、温度 100°、湿度 100% の条件下の試料は温度 100°、湿度 0% のものよりも抵抗増加の程度が大である。常温に保持した場合は 100° の場合よりも抵抗増加が小であるが、湿度を 0%、常湿および 100% に變えても大なる差異は認められない。

2. Cl 0.05% を含む試料

Fig. 2 (B) に示す如く約 3 日で比抵抗は一定となる。

Cl の含有量が少ないため各曲線ともほぼ同一の傾向を示している。

Cl を 1% 含む場合と 0.05% 含む場合とを比較して見ると、最初の抵抗値は 0.05% の方が大である。一定値に到達した後の抵抗値は何れの場合もほぼ同一であるから、1% の方が 0.05% のものより抵抗増加率が著しいことになる。

3. Br 1% を含む試料

Fig. 3 (A) に示す如く約 5 日で比抵抗は大體一定になり、その後は徐々に増加する。各曲線を比較して見ると Cl 1% を含む場合と同様、温度 100°、湿度 100% の場合が抵抗増加が最も大で、温度 100°、湿度 0% の場合がこれに次いでいる。常温の場合は湿度の如何にかかわらずほぼ同一の傾向を示している。

4. Br 0.05% を含む試料

Fig. 3 (B) に示す如く Br 1% の場合と同様、比抵抗は約 5 日で大體一定になり、その後は徐々に増加する。各曲線ともほぼ同一の抵抗増加過程を経ている。Br の場合は Cl の場合と多少異なり、約 5 日で比抵抗は大體一定になるが、その後も徐々に増加している。

5. I 1% を含む試料

Fig. 4 (A) に示す如くで、I を含む場合は Cl および Br の場合と異なり、急激な抵抗増加は全然認められず、最初から全期間にわたり徐々に比抵抗は増加する。各曲線

Fig. 3 The Aging of the Electrical Resistance of Selenium Containing Bromine.

Fig. 4 The Aging of the Electrical Resistance of Selenium Containing Iodine.

を比較して見ると、約 2, 3 日までは何れも同一の経過を示すが、その後は各曲線多少の差異を生じ Cl および Br の場合と同様、温度 100°、湿度 100% の試料が抵抗が最も大であり、温度 100°、湿度 0% および常温のものは何れもほとんど同一である。

6. I 0.05% を含む試料

Fig. 4 (B) に示す如く、I 1% の場合と同様急激な抵抗増加はなく、全期間にわたり比抵抗は徐々に増加する。この場合は各曲線とも差異がほとんどない。なお I 0.05% を含む方が I 1% を含むものより最初の抵抗値が大である。

IV. 測定結果に対する考察

Cl, Br および I を含む Se の電気抵抗の経年変化につ

いて次の如く考える。すなわち Cl, Br および I は Se 中に入り、Se より電子を 1 個取りそれぞれ Cl^- , Br^- および I^- のイオンとして存在するものと考えられる。従つて Se の外殻電子は 1 個不足となり、そこに正孔を生じ、この正孔が直接の電気傳導に寄與するものと考えられる。故に時間の経過に従つて、これら Cl, Br および I が Se から離脱する時は正孔の数も少くなり電気抵抗は増加する。また含有量が 1% より 0.05% の方が抵抗が大であるのもこの考えから當然推察される。

次に常温における試料が一般に 100° の場合よりも抵抗増加が小なのは高温程 Cl, Br および I がガスとして試料から離脱し易く、その結果正孔数の減少は 100° の方が大となり抵抗は大となる。

全般的に温度および湿度の影響は温度が高く、かつ湿度が大なるほど抵抗増加が甚しい。また温度および湿度を比較すると温度の方が抵抗増加に著しい影響を與える。湿度により抵抗が増加するのは水分が作用して SeO_2 あるいは H_2SeO_3 などを生ずるためと思われる。

なお Cl, Br および I のイオン化傾向からも知られる如く、初期の抵抗は Cl, Br および I の順で、約 $6 \times 10^2 \Omega\text{-cm}$, $8 \times 10^2 \Omega\text{-cm}$ および $1 \times 10^3 \Omega\text{-cm}$ の如く大になっている。

V. 總 括

以上を總括すると、Cl および Br を含む Se の電気抵抗は時間とともに急激に増加し、大體數日にて一定の電気抵抗を示すようになるが、I を含む Se は全期間にわたつて徐々に抵抗の増加を示す。温度および湿度の影響は全般的に高温かつ多湿ほど抵抗増加の程度が大きき。よつて整流板の性能を考えたとき、電導度の點からいうと Cl を含む場合が最も良く、I を含む場合が最も悪い。しかし經年劣化の點から見ると、逆に急激な抵抗増加現象がない I の場合が最も安定で、Cl および Br の場合は不安定である。

終りに臨み各種の援助を與えられたる新電元工業株式會社事務取締役深津五郎氏に對し深謝の意を表わすとともに、實驗に協力された松前工學士に對し感謝する。