

## 低温並に熔融状態に於けるセレンの電気抵抗について

### On the Conductivity of Selenium in the Low Temperature and Liquid State

千 早 正 (Tadashi CHIHAYA)  
 關 鋼 次 郎 (Kojiro SEKI)  
 鹽 田 信 雄 (Nobuo SHIOTA)

**Abstract:**—The conductivity of Selenium is measured in the temperature range  $200^{\circ}\sim 400^{\circ}\text{C}$  and  $-40^{\circ}\sim 0^{\circ}\text{C}$ , The resistivity is a function of temperature, but at  $300^{\circ}\text{C}$  anomalous behavior is observed. At  $-40^{\circ}\text{C}$  the resistivity suddenly changes, and decreases to  $-20^{\circ}\text{C}$ .

#### I 緒 言

熔融状態のセレンは導体であり、これを過冷したガラス状セレンは不導体であつて、この硝子状セレンの温度を上げると金属セレンとなり、電気伝導度は温度の上昇と共に融点迄増加し、そこで抵抗は突然増加する。金属セレンの電気抵抗は一般の半導体と同様特異な性質を有し、その固有抵抗値は各種の条件（温度、加熱の方法、冷却速度、材料の純度<sup>(1)</sup>）によつて異なり、その熱処理の条件は最も大きな因子であつて、これについては金子氏等の測定がある。

セレンの特性を論ずるに際し低温及び熔融状態の電気伝導度に関するデータも必要であるので、著者等は熔融状態及び低温に於けるセレンの電気抵抗を測定した。

#### II 実験装置

熔融状態のセレンの電気伝導度測定のためには試料の径 4mm、長さ 30mm で、Fig. 1 の様に石英管にタングステン線 (0.5mm $\phi$ ) を電極として挿入し、両端にマグネシアを詰め電気炉中に入れた。

低温度の測定には試料の径 5mm、長さ 18mm で液体酸素の蒸発に伴ふ温度上昇を利用して測定を行つた。

電気抵抗の測定回路は Fig. 2 の如くで、電位差計を用ひ、検流計には  $1.3 \times 10^{-10}$  amp. の感度のものを使用した。セレンの電気抵抗は電圧によつて変化すると考へられるから 6V の蓄電池を用いた。

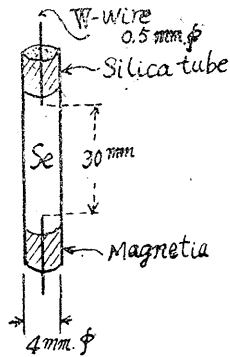


Fig. 1.

### III 実験結果

Fig. 3, 4 は測定結果で, Fig. 3a は熔融状態, Fig. 4a は低温度に於ける抵抗-温度曲線で, Fig. 3b, 4b には夫々絶対温度の逆数と抵抗値の対数との関係を示した。これにより  $\log \rho \propto 1/T$  なる関係があることを示している。

$$\log \rho = A + B/T$$

茲に A, B は常数で, T は絶対温度である。この試料については次の如くである。

熔融状態の場合  $A=2.81, \quad B=1720$

低温状態の場合  $A=-11.12, \quad B=4428$

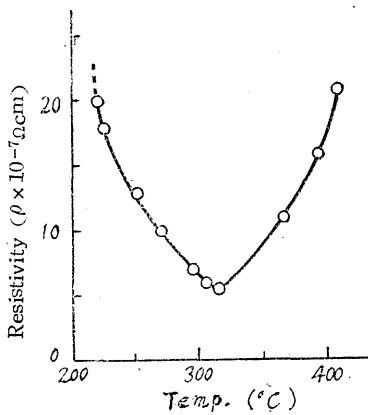


Fig. 3a. Resistivity of Se at high temperature

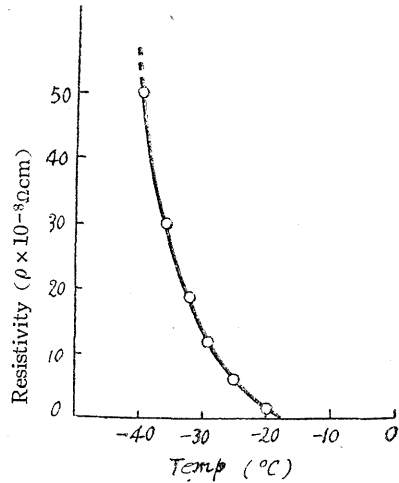


Fig. 3b. Resistivity of Se at low temperature

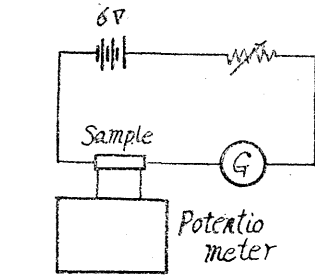


Fig. 2. Circuit used for measurement of electrical resistance.

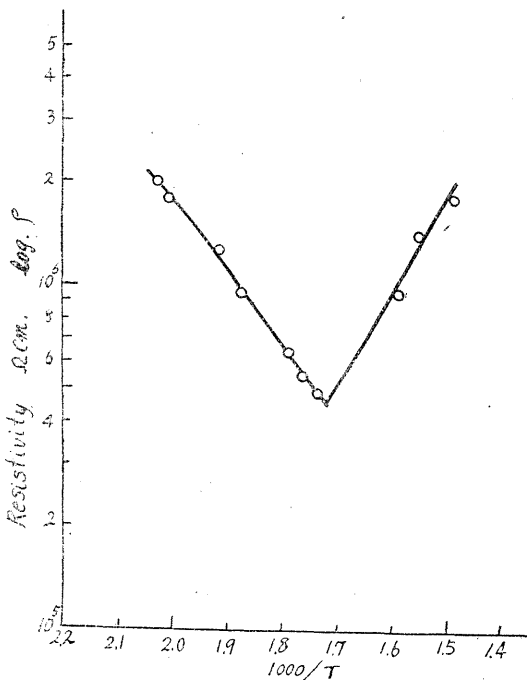


Fig. 4a. Relation between  $\log \rho$  and  $1/T$  at high temperature

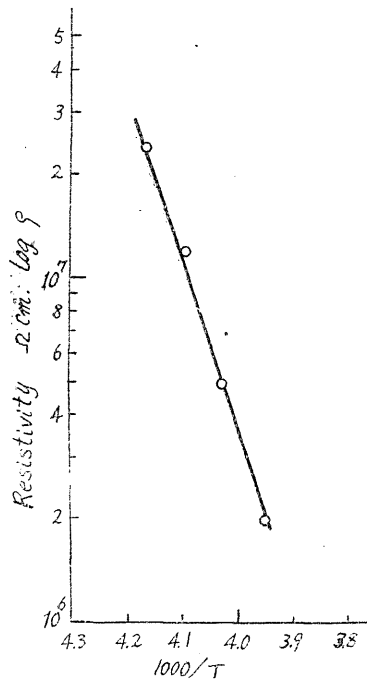


Fig. 4b. Relation between  $\log \rho$  and  $1/T$  at low temperature

低温度に於ける測定は  $-40^{\circ}\text{C}$  を境として電気抵抗の急激な変化が認められ、 $-40^{\circ}\text{C}$  より  $-25^{\circ}\text{C}$  迄は抵抗値を減少し、 $-20^{\circ}\text{C}$  より  $0^{\circ}\text{C}$  に至る迄に急速に電気伝導度を増大する。

熔融前後の  $200^{\circ}\text{C}$  近辺の抵抗は約  $7 \times 10^4 \Omega\text{cm}$  となり、熔融点 ( $217^{\circ}\text{C}$ ) を越えて急激に抵抗は上昇するが、温度上昇に伴ひ次第にその値を減少し、約  $311^{\circ}\text{C}$  迄継続する。この附近で異常現象が起り、抵抗が増加し始めて測定が困難となる。これはセレンの昇華によるのか、何等かの反応を起すのではないかと考へられるが、原因がよく分らない。

#### IV 考 察

Pelabon<sup>2)</sup> は  $390^{\circ}\text{C} \sim 690^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で測定を行ひ、 $300^{\circ}\text{C}$  で測定が不可能な速度で突然抵抗が減少することを報告している。

Borelius<sup>3)</sup> も測定を行つて、 $\log \rho = A + B/T$  に於ける A, B の値は試料、加熱時間、融液中の電極の深さに関係すると報告し、2つの液相を仮定している。

Henkel<sup>4)</sup> の最近の報告によると、ゆつくり測定すれば満足な曲線が得られ、或種の試料では  $300^{\circ}\text{C}$  に於て僅かの変化が認められるだけで、この折点は空気に曝した試料で認められるから  $\text{S}_2\text{O}_2$  の存在に歸している。純セレンでは何等の変化を認めていない。偶然にも折点が  $300^{\circ}\text{C}$  で見出されたものは結晶部分が存在していたと報じ、又 B の値は不純物によつて変化することを述べている。

著者等の測定では抵抗の安定する迄その温度に保つた値を採つたのであるが、 $300^{\circ}\text{C}$  に

何時も変化が現れた。而も傾きが反対になつてしまつた。これは Henkel の報告から考へると、酸化物又は何等かの不純物の影響であらう。又著者等の表面張力に関する測定によ<sup>(5)</sup>ると、 $300^{\circ}\text{C}$  附近迄 Eötvös の経験法則に従ふが、 $320^{\circ}\text{C}$  で急激にその値を減少する。何れにしても  $300^{\circ}\text{C}$  附近に何等かの異常現象が認められるから、セレン整流器の製作に於て塗布前の熔融温度についても考慮を払ふ必要があるのではなからうか。

低温に於ける測定値は Marc 等の測定があるが、著者等の測定も同様であり、 $-40^{\circ}\text{C}$  で急激な抵抗変化のあることは、セレンの光に対する感度が  $-40^{\circ}\text{C}$  に極大があることと符号する。又  $-20^{\circ}\text{C}$  附近で電気伝導度の変化のあることはこの附近にセレンの変態があるのではないかと考へられる。

この電気伝導度の測定と著者等の「セレンの基礎的研究(第5報)」<sup>(6)</sup>より考察すると、セレンの取扱上注意すべき温度は  $-40^{\circ}\text{C}$ ,  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $70^{\circ}\text{C}$ ,  $140^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$ , 融点,  $300^{\circ}\text{C}$  附近にある様に思はれる。

(昭和27年3月15日受付)

## 文 献

- \* 本報告の一部は 1949年4月, 日本金属学会講演会に発表.
- 1) 佐藤知雄: 金子秀夫, 日本金属学会誌, 12, No. 6 (1948), 12.
  - 2) H. Pelabon: Comptes Rendus, 173 (1921) 295.
  - 3) Borelius: Arkiv. Mat. Ast. Phys. 30 A No. 14 (1944).
  - 4) H. W. Henkels: J. Appl. Phys. 21 No. 8, (1950) 725.
  - 5) 著 者: 日本金属学会誌, 14 No. 7, (1950) 44.
  - 6) 著 者: 1950年9月, 日本金属学会講演会に発表,