

Cu-Cu₂O 整流器の堰層について

沢 路 雅 夫

Masao SAWAJI: The Structure of Blocking-layer of
the Cu-Cu₂O Metal Rectifiers

(1957年9月20日受理)

1 緒 言

半導体を利用した整流器としては、point contact や junction による crystal rectifier をはじめ Cu-Cu₂O 整流器や Se-整流器など、実用上からも極めて重要なものがいくつか知られている。このうち、前者の point contact と junction とについては近年各方面から研究されているが後者の場合になると、古くから知られていたためか最近の研究が比較的少く、例えばこれらの blocking layer (以下これを B.L. と略記する) の構造についても、これを電子顕微鏡的に調べたものは江口等の Se-整流器の B.L. をレプリカ法で研究したものが²⁾あるが、Cu-Cu₂O 整流器については、古く Grandahl の光学顕微鏡による 100 倍程度の断面の写真がある程度で顕微鏡的な B.L. の構造については未だ充分なことがわかっていない。

しかし一方、他の電気容量³⁾や化学的処理法⁴⁾による研究からは、Cu-Cu₂O 整流器の B.L. の厚さは大体 10⁻⁴~10⁻⁶cm 程度と推定されている。

また、Cu-Cu₂O 整流器の B.L. 附近は化学的にみれば Cu, Cu₂O, CuO の三成分であることも明らかであり、そのうち特に整流作用に関係の深い B.L. は base の Cu と P 型半導体であるところの Cu₂O との境界層にあることも既に知られている。しかし重要なのはその境界層の接触の状態がどうなっているかであつて、これについては殆んど明らかにされていない。

なお、また、Cu-Cu₂O 整流器の整流理論⁵⁾についてみれば Motto⁴⁾ 以来幾多の異論が提出されているが、この異論の生ずる主な原因の一つとして上述した Cu と Cu₂O との境界層の構造が明らかでないことを挙げるができる。

例えば、この B.L. 部分は、純粋に近い Cu₂O の絶縁性の薄層からなるとするもの⁶⁾、又 Cu と Cu₂O との間は亀裂によつて小さな空隙ができていて、完全な面接触で

はなく多数の point contact の集合であるとするもの⁷⁾、p-n junction であるとするもの⁸⁾、などで、この接触状態が整流理論の上に大きく影響している。

このようにみえてくると B.L. 部分の顕微鏡的構造を調べる意義も自ら明らかになつてくるが、B.L. の厚さが既に述べたように 10⁻⁴~10⁻⁶cm 程度であることを考えると、光学顕微鏡では充分でないことがわかる、そこで電子顕微鏡的に調べる段になるが、そうすると試料作製やその他の面でいろいろな制約をうけることになる。筆者はこのようにことを考慮に入れて結局、二次元的な薄膜状の Cu-Cu₂O 整流器を試作しその整流特性、B.L. の電子顕微鏡的構造等を調べ、またその結果が整流理論にどのように影響するかについて考察したので、これらについて報告する。

2 試 料

まず Al₂O₃ の薄膜を base とし、その上に一面に電解銅を真空蒸着し、その膜の半分の側に熱処理を施こして、Fig. 1(a)のように Cu₂O の薄層をつくり、これと熱処理の行われなかつた Cu の部分との境界に Cu-Cu₂O の接合部(即ち B.L.)を形成させ、二次元的な Cu-Cu₂O 整流器をつくり、これを試料とした。

電子顕微鏡による観察には上の試料をそのまま用いるが、整流作用を調べるには上のままの試料では機械的強度が弱く取扱いにくいので、Al₂O₃ の薄膜の代りに base として雲母板を用いて同様な方法によつて二次元的な整流器とした。

なお、Al₂O₃ 薄膜は次の様にして作った。即ち、市販のアルミニウム箔を酢酸の 3% 溶液中で他のアルミニウム板を陰極として 8 volt で約 40sec、陽極酸化し、次いでこれを 4N. の HCl 中に浮かせて酸化されずに残つたアルミニウムを溶かし去つて、残つた酸化被膜を充分水洗して用いた。

又、蒸着した Cu の厚さ τ は strong の式⁹⁾:

$$\tau = \frac{M\rho}{4\pi\sigma} \cdot \frac{1}{r^3}$$

ここに M : 蒸着金属の総質量

σ : 蒸着金属の密度

r : 蒸着点から蒸発源までの距離

ρ : 蒸発源から蒸着面への垂直距離

から算出すると約 120Å となる。

3 B.L. の観察

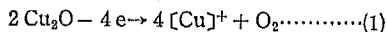
上述の方法で作った試料を普通の透過型の電子顕微鏡 (JEM-III 型) によつて観察した結果を photo.1 に示す。

電子線の加速電圧が 50K.V. であるのでこれによる試料の変化を極力少くするために beam は像のみえる範囲内で出来るだけ弱くして観察した。しかし photo.1 (a) で見られるように、像が現われるとすぐに Cu-Cu₂O の境界部に亀裂が生じてくる。更に数 10sec 後には、Cu₂O の側の組織に変化があらわれて photo.1 (b) のようになる。次いで Cu₂O 側に突然 photo.1 (c) の様に異物が現われ、これはやがて B.L. の部分をまたいで Cu 側に橋渡しをした恰好になる。この状態になる際、顕微鏡の像は物凄く動揺し、写真にみるようなブレた像が観察される。ここで beam を僅か強くすると photo.1 (d) のように変化して B.L. 部分は Al₂O₃ 膜上で完全に離れてしまう。なお、この間 Cu₂O の側は著しい組織の変化があるが、Cu の側では殆んど大きな変化はみられない。

以上の変化の過程は次のように解釈される。

1) photo.1 (a) 及び Fig.1 (b) でわかるように、B.L. の部分は極めて亀裂が入りやすい。又、その部分の厚さは 1 μ 以下である。

2) photo.1 (b) では試料は高速電子線の衝撃を受け、このため、Cu₂O の不純物原子準位並びに充満帯にある電子は、二次電子として Cu₂O の外に叩き出され、その結果 Cu₂O 自体は、



のように解離するものと考えられるが、このような解離の起り得ることについては、試料が、O₂ の分圧の低いところにおかれ、かつ電子線衝撃のために加熱されるところと、Cu, Cu₂O, CuO, O₂ に関する圧力と温度の平衡関係^{10) 11)}とを見較べることにより、一層その可能性を深めることができる。

3) 上の式(1)からわかるように、右辺の [Cu]⁺ の部分は、これが Al₂O₃ の絶縁性の膜の上にあるため+に帯電した状態になり、ここにたまたま試料の近くに附着していた Cu₂O の剝離した小片や、異物などがあれば、これが静電誘導によつて吸いつけられ、突然 photo.1 (c) にみるような状態となる。そしてこの吸いつけられた部分もやがて Cu₂O 側と同様に帯電して反撥され Cu の側に伸びてゆくものとみられる。このような帯電のため像は著しく動揺する。

4) 一層強い beam をあてると B.L. の部分は完全に離れて破壊されてしまい photo.1 (d) のようになる。

このような変化の中から、B.L. の特徴とも云えるものを一、二拾い出してみると次のようである。

先ず B.L. の Cu₂O の部分は他の部分に較べて著しく励起され易いことがわかる。しかし一般の整流器として用いる場合の動作状態では、勿論この場合のように解離が起るようなことは考えられない。それは一般に使用されるのは O₂ の分圧の大きい大気中であり、しかも電子流の Energy も電子顕微鏡の場合に較べて著しく小さいので Cu₂O は、その不純物準位や充満帯の電子が高々伝導帯に励起される程度に止まるためである。

又、B.L. の Cu と Cu₂O との境界は容易に亀裂が入りやすいので、この部分は恐らく多数の point contact から成っているものと考えられる。このことは一般の Cu-Cu₂O 整流器についても、その製造工程中に熱処理や急冷などの操作が含まれていることを考えれば、この二次元整流器の場合と同じように、その B.L. は多数の point contact の集合であるとみるのが妥当のように思われる。

4 整流特性

前述した試料を 1.5cm×3.0cm の矩形に截り、B.L. を中央に狭んでその両側を約 3mm ずつ残して両側に Cu を蒸着してこれを電極として、その整流特性について調べた結果は Table 1 のようである。

これから知られるように試作した二次元 Cu-Cu₂O 整流器に於いては整流比は極めて小さいながらも整流作用は行われることがみられる。

但し 5 volt 以下の印加電圧に於いては整流比が 1.0 以下となつている、この点についての解釈は未だ不明である。

印加電圧の大きいところで整流性の現われてくるのは恐らく B.L. 以外の部分が薄膜であるため、そこでの電

Table 1 Current vs. applied voltage of 2-dimensional Cu-Cu₂O metal rectifier.

Applied voltage (volts)	Current (μA)		Ratio of rectification
	Easy flow	Hard flow	
1.0	2.0	2.4	0.83
2.0	2.6	2.8	0.93
3.0	3.9	4.0	0.98
4.0	5.0	5.0	1.00
5.0	7.0	6.5	1.08
6.0	8.7	8.0	1.09
7.0	10.5	9.8	1.07
8.0	12.2	11.0	1.11
9.0	14.0	12.3	1.14
10.0	16.1	14.0	1.15
12.5	23.0	19.8	1.16
15.0	29.0	24.2	1.20
20.0	39.8	34.3	1.16

圧降下が大きく結局実際に B.L. にかかるべき電圧がその方に喰われてしまっているためと考えられる。(式(4)参照)

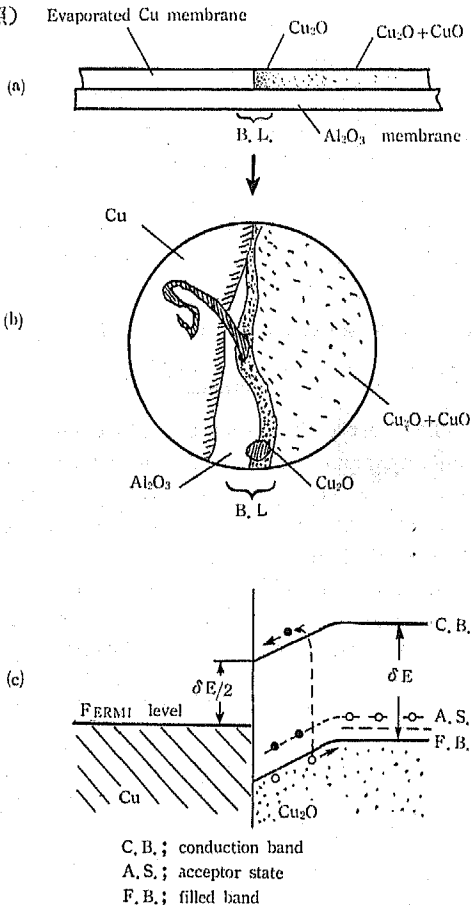


Fig. 1 The structure of blocking layer of two-dimensional Cu-Cu₂O metal rectifiers

5 整流理論への影響

さきにみたように B.L. の部分は容易に亀裂を生じて、point contact となる可能性があり、かつ電子線に対して極めて不安定で容易に励起されることなどを考えて Fig. 1 (c)を参照すれば、さきに¹³⁾筆者の提案した考え方により、励起によるこの部分の majority carrier に対する potential の増加が期待され、その際の potential の増加 ΔE は、

$$\Delta E \leq \frac{1}{2}(E_c - E_f) \equiv \frac{\delta E}{2} \dots \dots \dots (2)$$

ここに、E_c: 伝導帯下端の energy

E_f: 充満帯上端の energy

となるが、Cu₂O ではこの δE が^{13) 14)}0.72~0.80eV であるので

$$\Delta E_{max} = 0.36eV \sim 0.40eV$$

が得られ、この ΔE が厚さ dcm の B.L. にかかっているものとみると、B.L. にかかる電場の強さ v として、

$$v = \Delta E/d \text{ (volt/cm)} \dots \dots \dots (3)$$

となるが、d は Fig.1 (b) と Photo.1 (a) から知られるように 1μ 以下であるのでこれを上式に入れれば、v ≧ 3600~4000 volt/cm が得られ、Carrier を加速するのに十分な電界が得られることになる。このようにみえると B.L. が亀裂を生じ易いこと、及びこの部分が容易に励起されることは共に整流作用に対して大きな寄与をしていることが明らかになる。そこでこれがどのように整流理論の上に来ているかについて考察してみよう。

整流作用に対する従来の理論では二極管理論にしても、拡散理論にしても、一般に順方向電流 i について、

$$i = I_0 \{ \exp \frac{e}{kT} (V - iRS) - 1 \} \dots \dots \dots (4)$$

V: 印加電圧 S: 有効断面積

I₀: 一定 R: 比抵抗

の形で表わされる。ここで iRS は B.L. 以外のところでの電圧降下に相当する部分である。

一方において、一般の整流器に対する実験の結果は、式(4)と同型の、

$$i = AI_0 \{ \exp \alpha (V - iRS) - 1 \} \dots \dots \dots (5)$$

A: 比例定数

として表わされるが、この α は e/kT (≧40) にならないで遙かに小さい値 (5~35) となる。¹⁶⁾

このように point contact では理論と実験結果とが大きくくい違いを生じているが、これが junction になると Shockley の式だけで間に合ってしまう。

いま、前述した B.L. の部分の励起に伴う potential の変化 ΔE を考慮すれば、式(4)の I_0 は一定のものではなく、次のように書き換えられなければならない。即ち B を比例定数として、

$$i = BI \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \left\{ \exp\frac{e}{kT}(V - iRS) - 1 \right\} \dots (6)$$

となつて、式(4)で一定とみなされていた I_0 に代つて、

$$I_0 \rightarrow BI \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

が導入され、この項は励起の進むにつれて実際には減少すべきものであることがわかる。然るに従来の理論ではこれを一定とみているため、 $BI \cdot \exp(-\Delta E/kT)$ による減少の分が、他の部分、 $\exp e(V - iRS)/kT$ の減少としてみられることになる。この中の $V - iRS$ は測定されるので、結局実験の結果には上のしよよせが e/kT のところにきいてきて、これが式(5)の α となつて e/kT より小さな値として実験式にあらわれてきたものと考えられる。

こうみてくると junction が理論とよく合うのは、junction では完全な面接触のため point contact のように励起されることがなく従つて barrier の高さが殆んど変化しないためだとみることが出来る。

なおまた、式(6)は励起が盛んになつてくれば、

$$i = BI \cdot \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{2kT}\right) \left\{ \exp\frac{e}{kT}(V - iRS) - 1 \right\} \dots (7)$$

となるが、式(6)が適用できるのは、B.L. が高抵抗の層として働く範囲、即ち、 $e(\Delta E - V + iRS)/kT \gg 1$ の場合であつて、式(7)の場合もこれに準ずる範囲内でのみ適用できることになる。

6 ま と め

試作した二次元的 Cu-Cu₂O 整流器について電子顕微鏡的に観察し、またその整流特性をみた。その結果、

1. B.L. は容易に亀裂が生ずる。
2. B.L. の厚さは 1μ 以下である。
3. B.L. は比較的容易に励起される。
4. 試作した二次元整流器は僅かながら整流作用がある。

などのことがわかつた。

又、以上のことを考慮して整流理論への影響について考えてみた。その結果、式(6)、式(7)が導かれ、これによつて従来の理論と実験との喰違いを少くさせ得ることを明らかにした。

本研究にあたり幾多の写真処理を池内和子嬢にやつて

戴いたことを記し感謝の意を表したい。

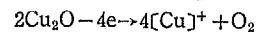
文 献

- 1 江口雅彦・谷安正・池谷光榮：電顕会誌 1. 124 (1950)
- 2 L. O. GRONDAHL: Rev. Mod. Phys. 5. 140 (1933)
- 3 W. SCHOTTOKY, W. DEUTSCHMANN: Phys. Zeit. 30. 839 (1929)
- 4 N. F. MOTT: Proc. Roy. Soc. A117. 27 (1939)
- 5 J. SLEPIAN: Trans. Am. Electro chem. Soc. 54. 201 (1928)
- 6 W. HARTMANN: Zs. f Phys. 102. 709 (1936)
- 7 山口次郎：電子工業 3. (8), 9 (1954)
- 8 P. AIGRAIN: J. de Phys. 7. 140 (1952)
- 9 J. STRONG: Proc. Exp. Phys. P. 178 New York
- 10 E. ENGELHARD: Amm. d. Phys. 17. 501 (1935)
- 11 本庄五郎：物理学会誌 2. 97 (1947)
- 12 沢路雅夫：応用物理 24. 518 (1955)
- 13 W. SCHOTTOKY・F. NAIBEL: Phys. Zeit. 34. 212 (1933)
- 14 W. FELDMANN: Phys. Rev. 64. 13 (1943)
- 15 菊池誠：電試彙報 16. 951 (1952)
- 16 菊池誠：電試彙報 17. 858 (1953)
- 17 W. SHOCKLEY: B. S. T. J. 28. 435 (1949)

Summary

To observe the structure of blocking layer of Cu-Cu₂O metal rectifier, the author has tried to prepare two-dimensional Cu-Cu₂O metal rectifier and observed it with an electron microscope. The result is as follows.

1. Blocking layer is 1μ thick at most.
2. Blocking layer is very easy to exfoliate.
3. It seems that Cu₂O of blocking layer is easily excited by an electron beam and makes a change which the following formula shows,



Considering the influence of the above mentioned results to the rectification theories, derived the following formula.

$$i = BI \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \left\{ \exp\frac{e}{kT}(V - iRS) - 1 \right\}$$

Where ΔE is the increase of potential accompanying the excitation of blocking layer.

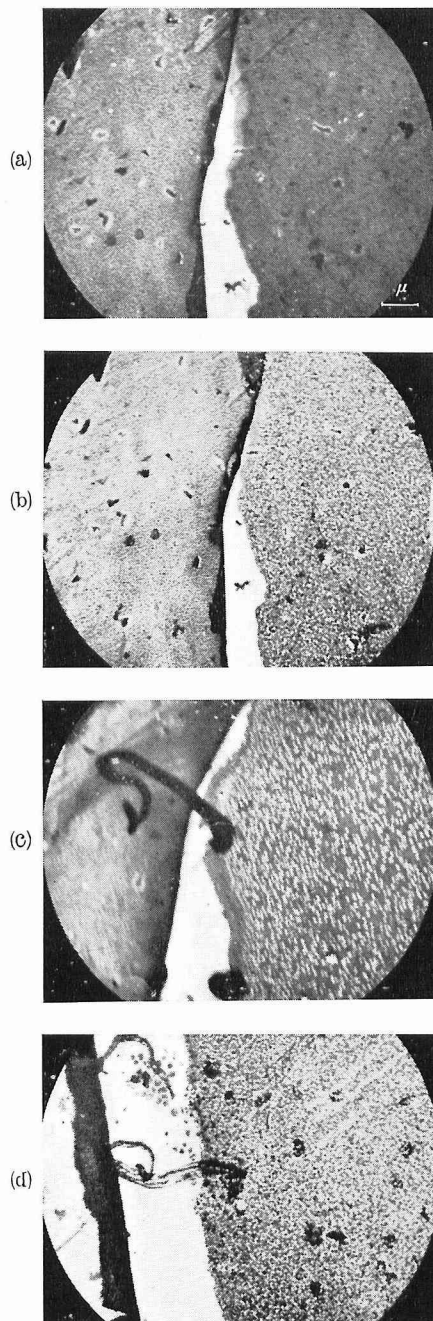


Photo 1. Electron micrographs of blocking layer of the 2-dimensional Cu-Cu₂O metal rectifiers
(a) Crack (b) Excitation and dissociation (c) Electrification (d) Breack down