

# PbS 光導電素子の基礎的研究

大 久 保 明 伸\*

## Fundamental Improvement of PbS Photo Conductive Element

Akinobu OHKUBO

### Abstract

Electrical Property of PbS photo conductive element prepared by chemical method are discussed with experimental result.

The PbS film is made in various sizes by this method.

Thermal characteristic of element gives 0.47eV (oxidation for 30minutes), 0.22eV (oxidation for 20minutes) and 0.19eV (oxidation for 5 minutes) as energy gap of PbS film.

The energy gap values are barrier heights of PbS films.

When these elements are excited with light puls, the decay time is between 30 $\mu$ sec and 70 $\mu$ sec.

This decay time is more shorter than CdS decay time.

But illumination sensitivity is lower than CdS.

As resistance of this element is very large, the time constant by light puls is less variable.

The characteristic as semiconductor is p type.

And structure of this film is the group of p-n junction.

### 1. ま え が き

最近オプトエレクトロニクスの発達により従来の真空管等に変って半導体を利用した固体の発光素子や受光素子が開発されてきた。

受光素子は **CdS**, **CdSe**, **PbS**, **ZnS** 等が用いられ焼結法や真空蒸着法等が一般に用いられるが本研究では山口氏<sup>1)</sup>によって発表された化学的方法を用いて **PbS** 素子を作成した。

この方法は他の方法に比較して非常に簡単に作成することができる。

スレイター<sup>2)</sup>は **PbS** の伝導機構を理論的に述べているが **PbS** の一般的な伝導機構はあまり知られていないのが現状である。

以下**PbS**薄膜の作成法、及びそれによる素子の測定により**PbS**の性質について論じる。

### 2. Pb S 薄膜の作成法

**Pb S** 薄膜の作成法には真空蒸着法、焼結法、気相反

応法そして化学的方法があるが本研究ではもっとも簡単な化学的方法を用いて作成した。

以下順次その作成法をのべる。

#### (1) 試薬の配合法

試薬用の薬品にはすべて市販の1級を用い水は純水を用いて溶液にした。

試薬の配合方法は **Table—1** に示す。

**Table—1** 試薬の配合表

溶 液	重 量	H <sub>2</sub> O
NH <sub>2</sub> CSNH <sub>2</sub>	40g	100cc
(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Pb	12g	100cc
NaOH	65g	100cc

#### (2) 薄膜用ガラス基板の準備

基板には顕微鏡用のスライドガラスを用いた。

まず石けん水で20分程煮沸しガラスの大きい汚れをとり、硫酸と重クロム酸カリの混合液に1日ひたしておき次に純水で十分洗浄し乾燥さし薄膜用基板とする。

(\*宇部工業高等専門学校電気工学教室)

基板の洗浄性が悪いと薄膜の附着性が悪くなり均一な膜厚が得られなくなるので十分注意して保存する。

### (3) 薄膜の作成

100cc のビーカに水を 40cc 入れ次にチオ尿素試薬を 10cc, 酢酸鉛試薬を 10cc 入れて良く攪拌する。

(2)の方法で洗浄したスライドガラスをビーカの中に Fig-1 のように入れる。

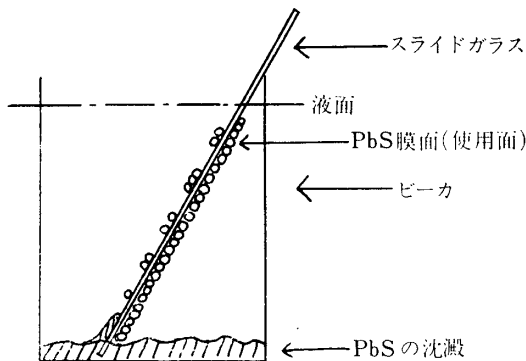


Fig. 1 PbS 薄膜の作成法

次にカ性ソーダ試薬を 7 cc 入れると白い濁りが発生するが攪拌を続けるとビーカの溶液は黒色変色する。この間 15 秒程度である。黒色に変化し始めると攪拌をやめ 15 分間ほど静置する。

15 分後ビーカとスライドガラスの上面には多量 PbS の粉末が沈殿しているが、スライドガラスの下面には PbS 薄膜が生成し、その上に少量の PbS 粉末が残っている。

この基板を水洗すると PbS 粉末は流れ基板には PbS 薄膜が残る。

### (4) PbS 素子の作成

前記の方法で作成し PbS 薄膜を  $1\text{ cm}^2$  の正方形に切り次の作業にうつる。

電熱器を約  $400^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$  にしておきペレットをこの表面におき必要な時間だけ酸化する。酸化後ペレットを Fig-2 のように両端を銀ペーストを用いて測定用のリード線を取りつける。測定によればリード線と PbS 膜は十分なオーム接触が保たれている。

### (5) PbS 素子作成の問題点

素子の作成に関しては膜の均一性を保つことがむづかしく基板の洗浄性に非常に敏感である。

また試薬の温度は  $15^\circ\text{C}\sim 20^\circ\text{C}$  が膜の生長に良い。基板の両面に PbS の均一な膜を作ることは非常に困難で基板の上面とビーカの底に近い基板の部分の膜はほとんど生長しない。

従って実験試料としては基板の膜の均一性のよい中央

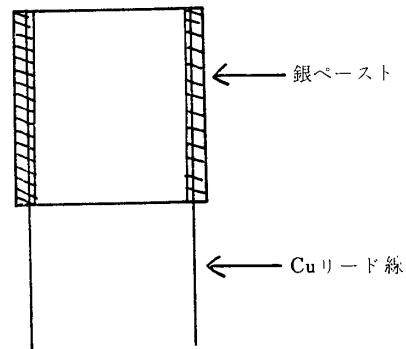
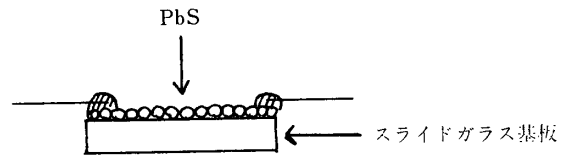


Fig. 2 PbS の測定用試料の形状

部分を切りだして試料とする。また温度特性を測定するための試料は PbS が油中に溶解するため表面にセメダインを塗って膜面を保護する。

## 3. PbS 薄膜と素子の特性

### (1) PbS 薄膜生成時における浸浴時間と暗抵抗の関係

PbS 膜の成長を調べるために浸浴時間と暗抵抗の関係を測定した。

ここで浸浴時間とは薄膜生成時にビーカにスライドガラスを入れておく時間をさす。薄膜の生成条件を同一にするため 10 枚のスライドガラスを同時にビーカに入れて 1 分毎に 1 枚ずつとりだし、ホイットストンブリッジで膜の暗抵抗を測定した。その測定結果を Fig-3 に示す。

Fig-3 の曲線間の斜線部分は数回の測定において膜の暗抵抗が 2 曲線の間にあることを示す。0 分～2 分までは膜はほとんど成長しないので図にはかきいれてない。また 7 分以上の浸浴時間になるとスライドガラス上に PbS 薄膜が十分生長し暗抵抗のバラッキは小さくなった。

### (2) 浸浴時間と酸化による薄抵抗変化率の測定

浸浴時間による PbS 粒子の性質をしらべるため光感度の最も高くなる酸化時間 10 分と 15 分の 2 種類について薄膜の暗抵抗の変化率について測定した。

測定結果は Fig-4 に示す。酸化温度は  $400^\circ\text{C}$  である。

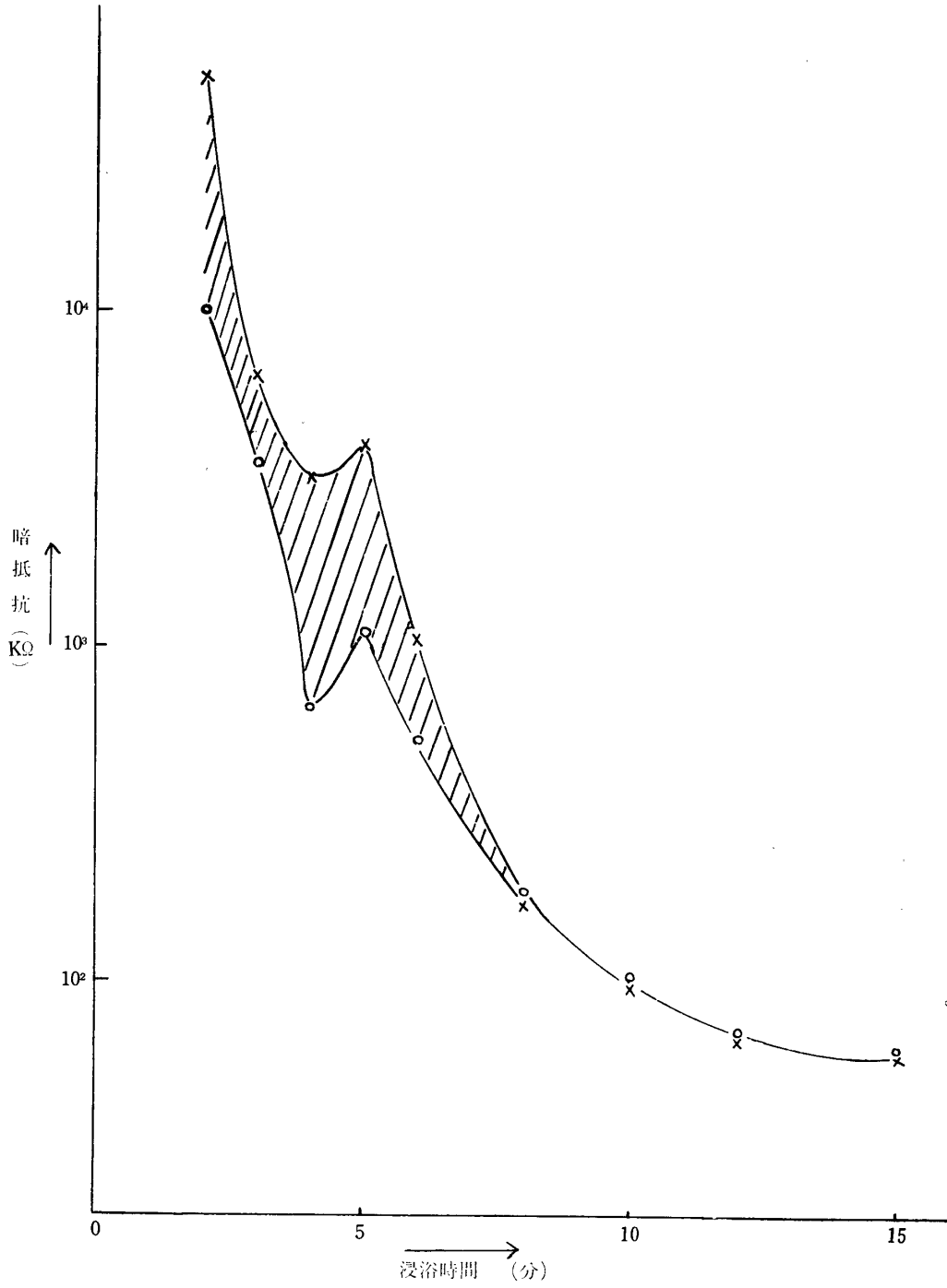


Fig.3 暗抵抗—浸浴時間特性

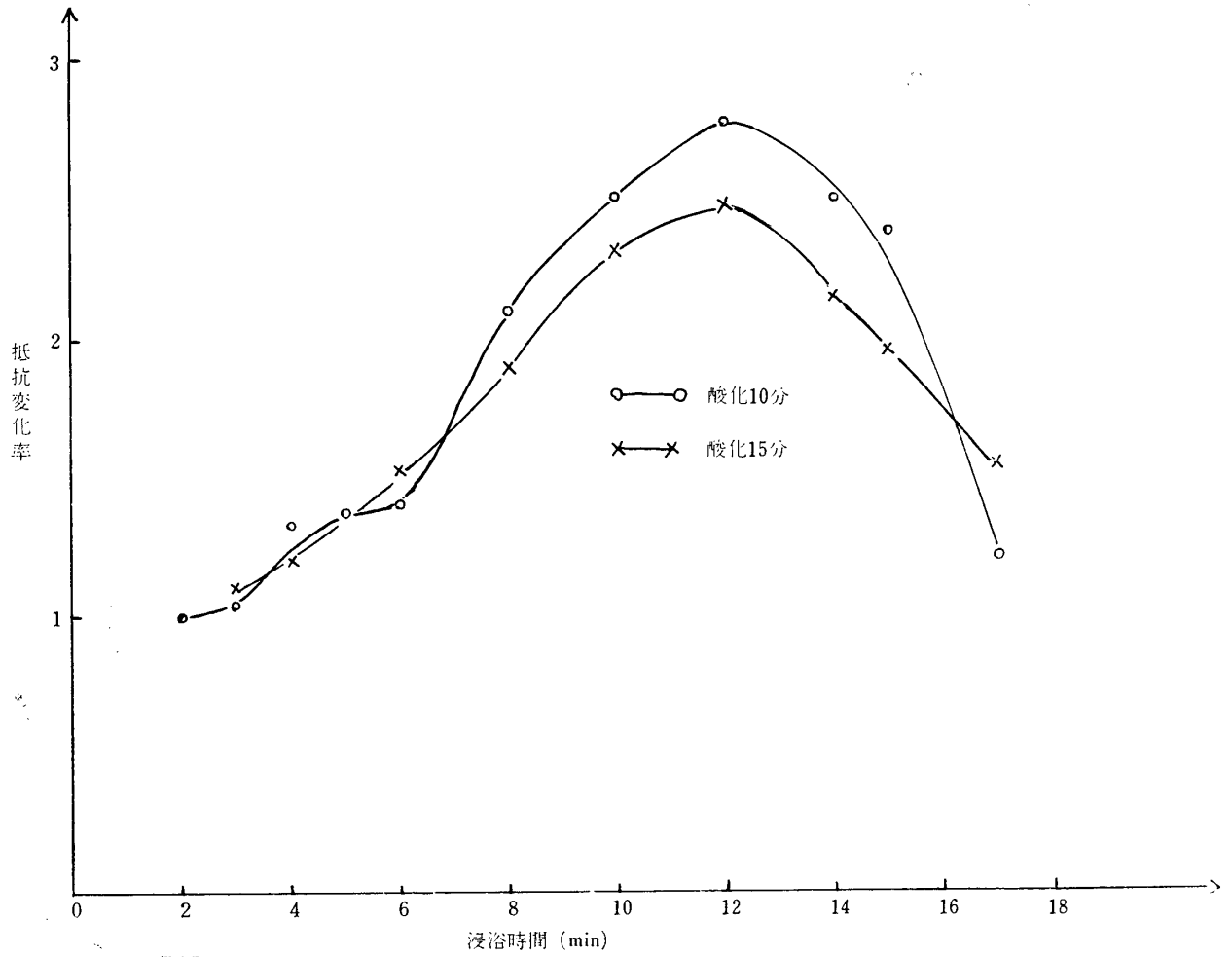


Fig.4 浸浴時間—酸化による抵抗変化

(3) 酸時間とそれによる抵抗変化率の測定

この測定には比較的膜面が均一で、膜の成長も終わった浸浴時間10分、15分の試料を用いて酸化時間に対する抵抗

抗の変化率を測定した。

この結果は Fig-5 に示す。

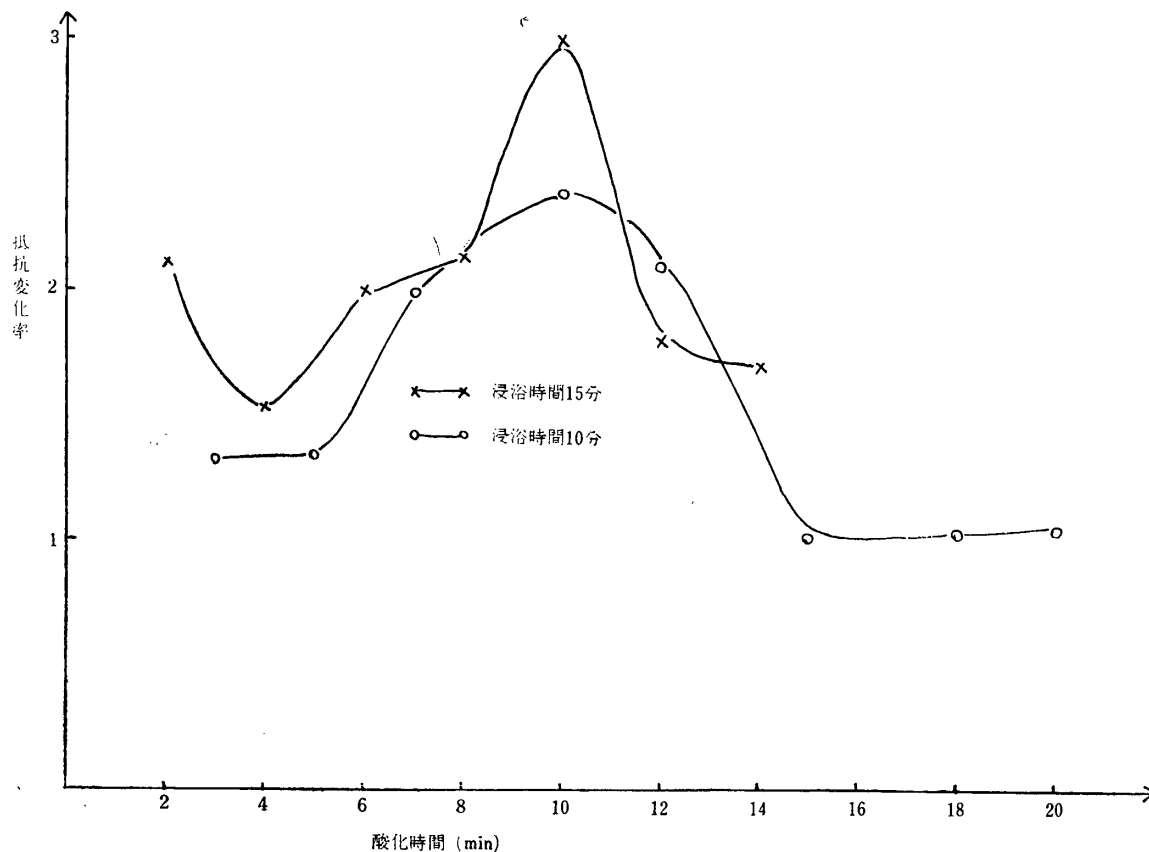


Fig.5 酸化時間一抵抗変化率特性

(4) 酸化試料の冷却条件による抵抗変化

冷却条件は酸化時間 15分の試料を 0°C の油に入れて急冷したもの、ヒータからおろし 15°C の空气中で自然放冷したものそして電熱器のスイッチを切り、そのままヒータ上で徐冷したものの3種類である。

この測定結果は Table-2 に示す。

Table-2 冷却条件に抵抗の変化率

冷却条件	抵抗の変化率
(a) 急冷	1.6
(b) 自然放冷	2.3
(c) 徐冷	2.8

(5) 薄膜の暗抵抗の測度特性

油中に試料を入れて油の温度を変化させてホイットストンプリッジで暗抵抗を測定した。結果を Fig-6 に示す。

(6) 暗抵抗の経日変化特性

試料の空气中の酸素に対する影響と PbS の経日変化を調べるために同じ条件で作製した2種類の試料を用いて一方の表面には空気との接触を防ぐため表面にはセメダインを塗って保護した。

セメダインの抵抗は膜の抵抗より十分高い。この測定結果を Fig-7, Fig-8 に示す。

(7) 素子の照度一電流特性

素子にバイアス 50V 及び 200V のバイアスをタンゲステンランプにより素子を照射し、電流の変化をしらべた。この結果を Fig-9 に示す。

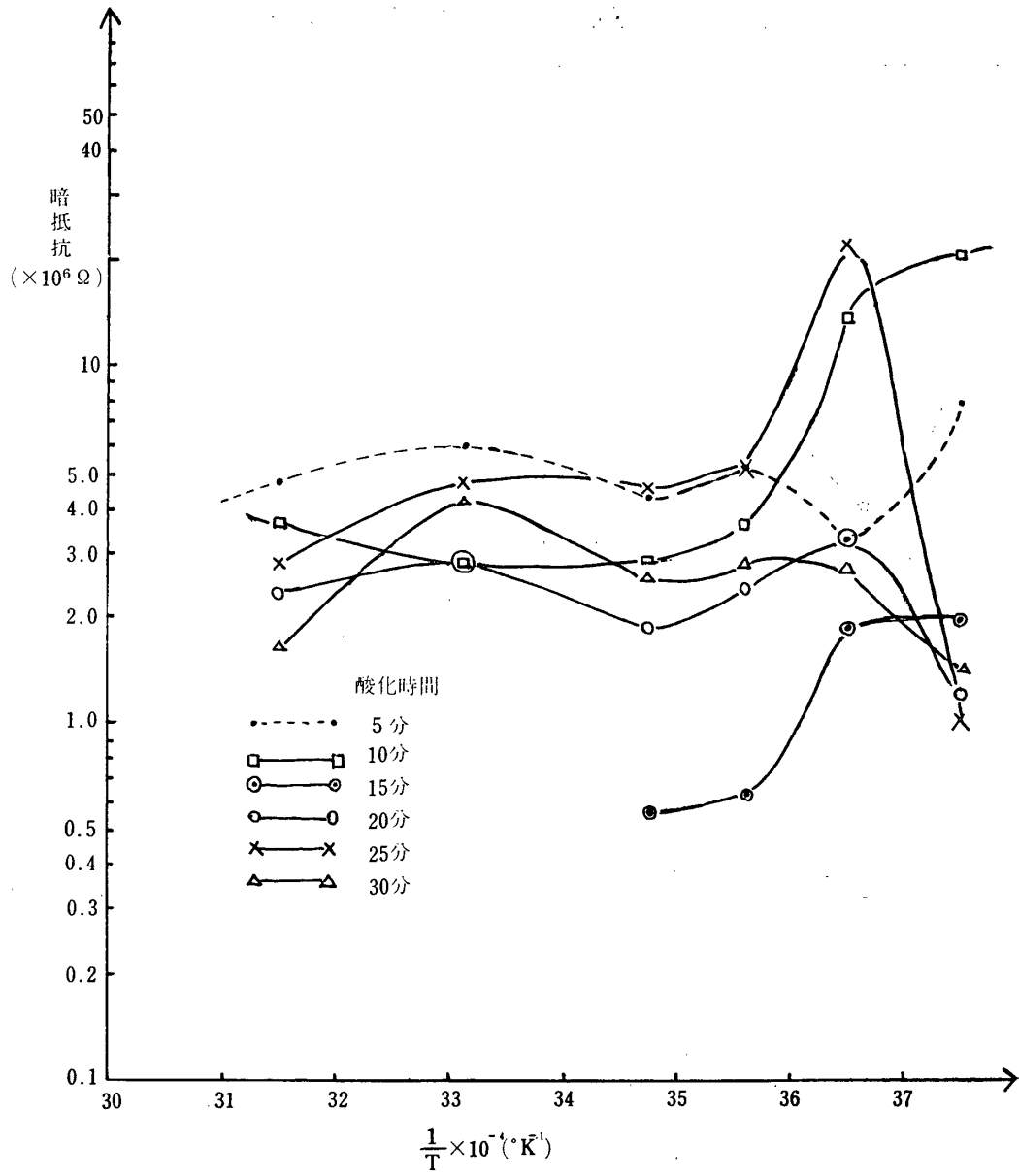


Fig.6 暗抵抗—温度特性

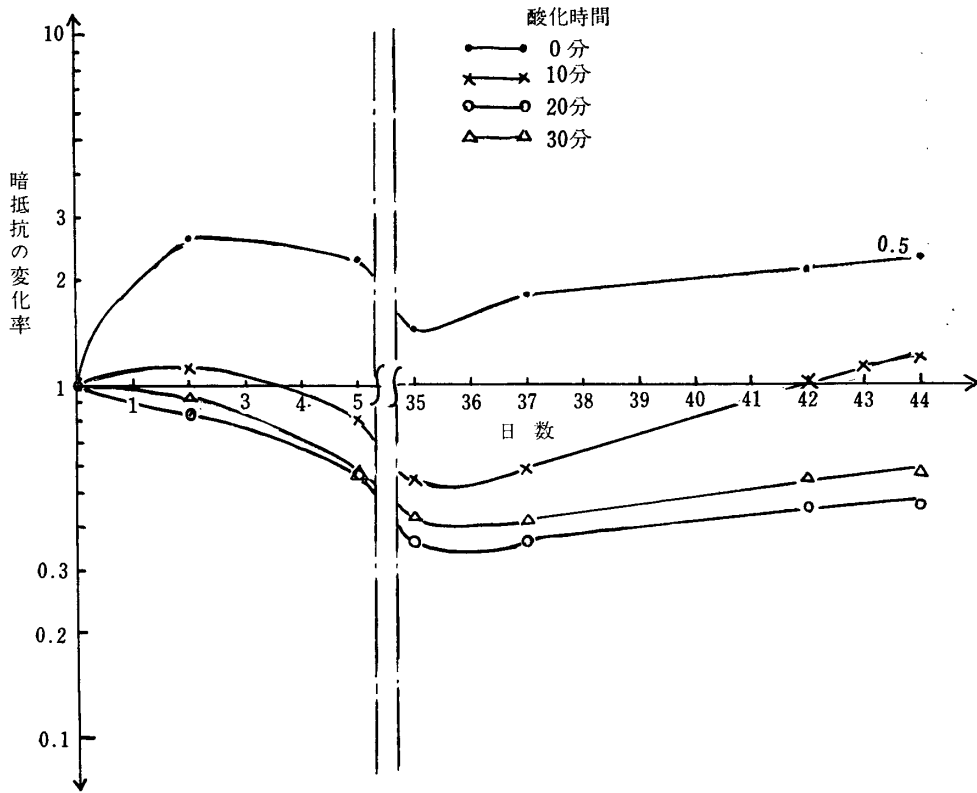


Fig. 7 薄膜の経日特性 (表面に保護膜のないもの)

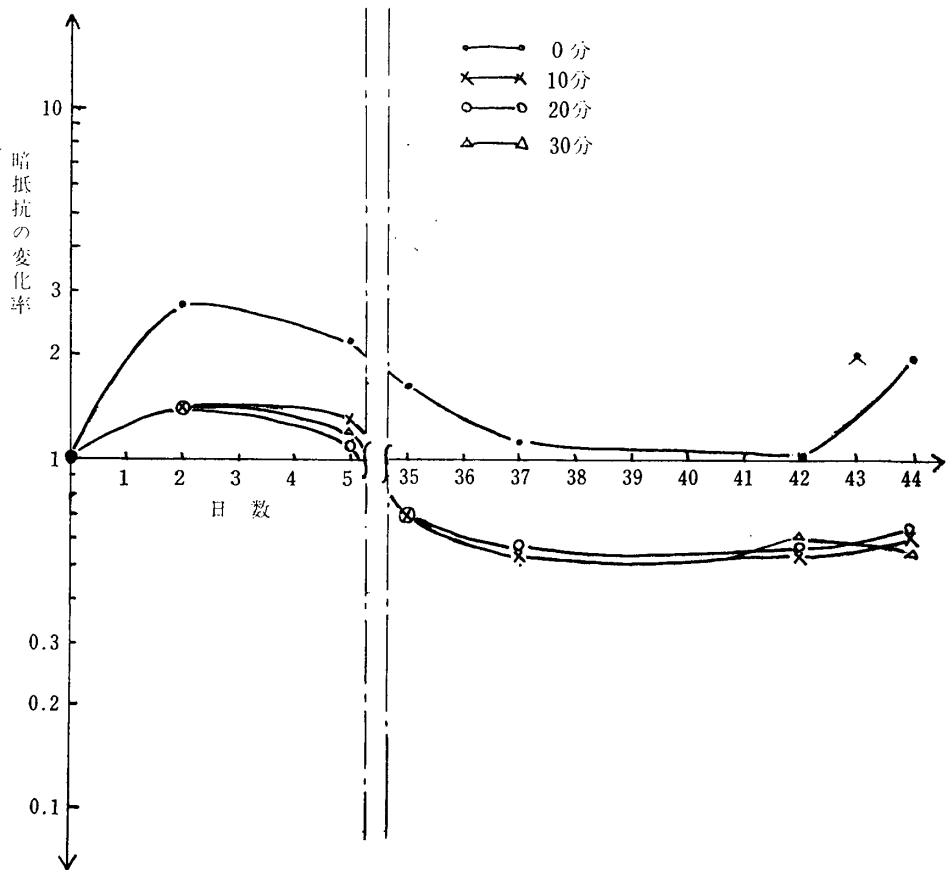


Fig. 8 薄膜の経日特性 (表面の保護膜のあるもの)

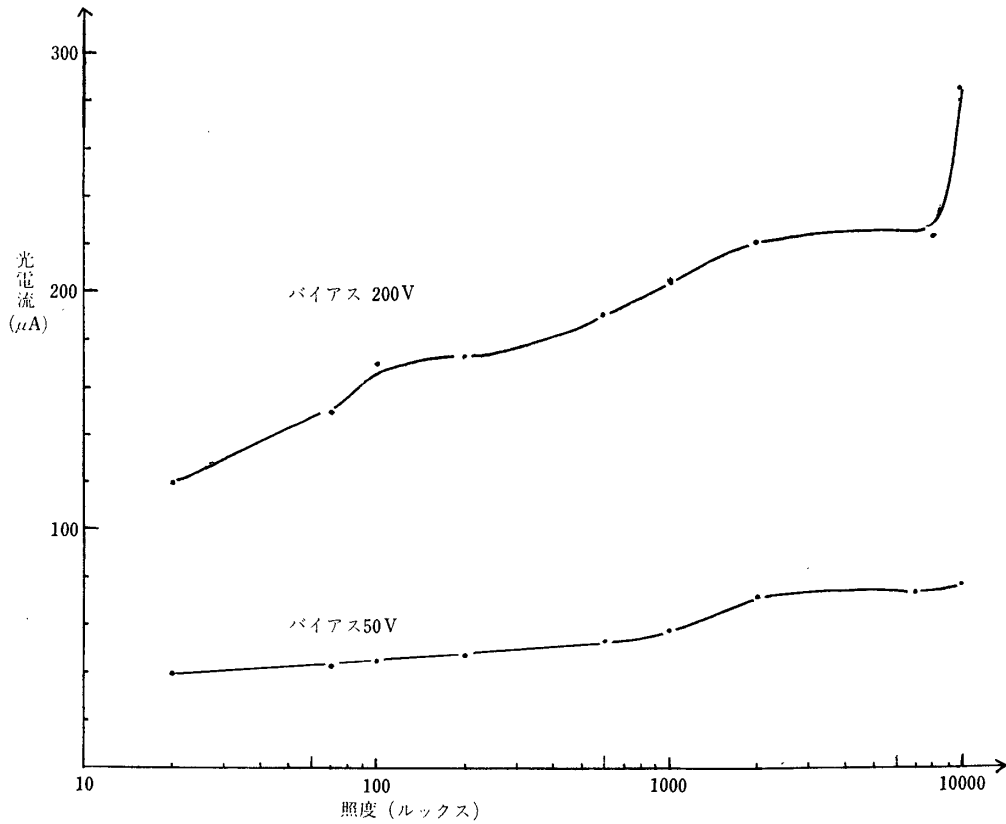


Fig.9 照度—電流特性(酸化10分)

### (8) 素子の光パルスに対する応答特性

光パルスはキセノン放電管を用いて Fig-10の測定回路により測定した。

キセノン放電管の出力パルスは素子の応答に対して十分はやく測定に対しては十分な特性を有している。

Fig-11は応答時間—負荷抵抗特性を示す。Fig-12には応答時間—酸化時間特性を示す。

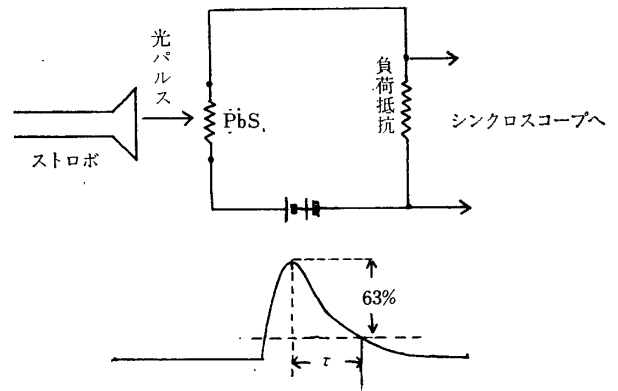


Fig.10 光パルス応答測定回路及び応答パルス波形



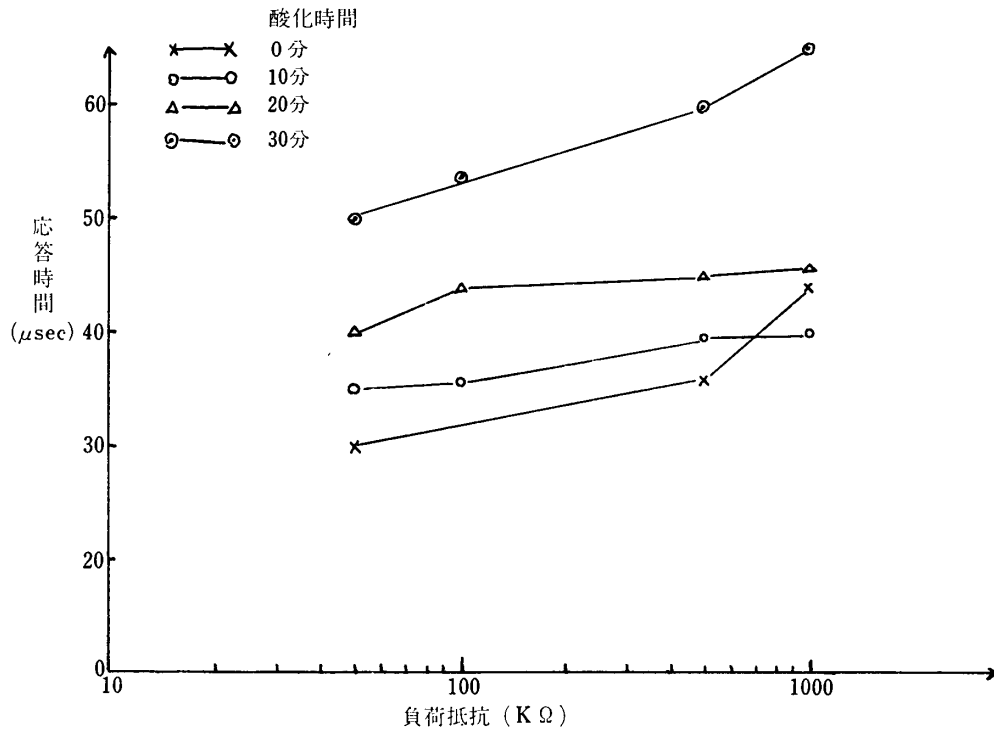


Fig. 11 (a) 応答時間—負荷抵抗特性 (T = 285°K)

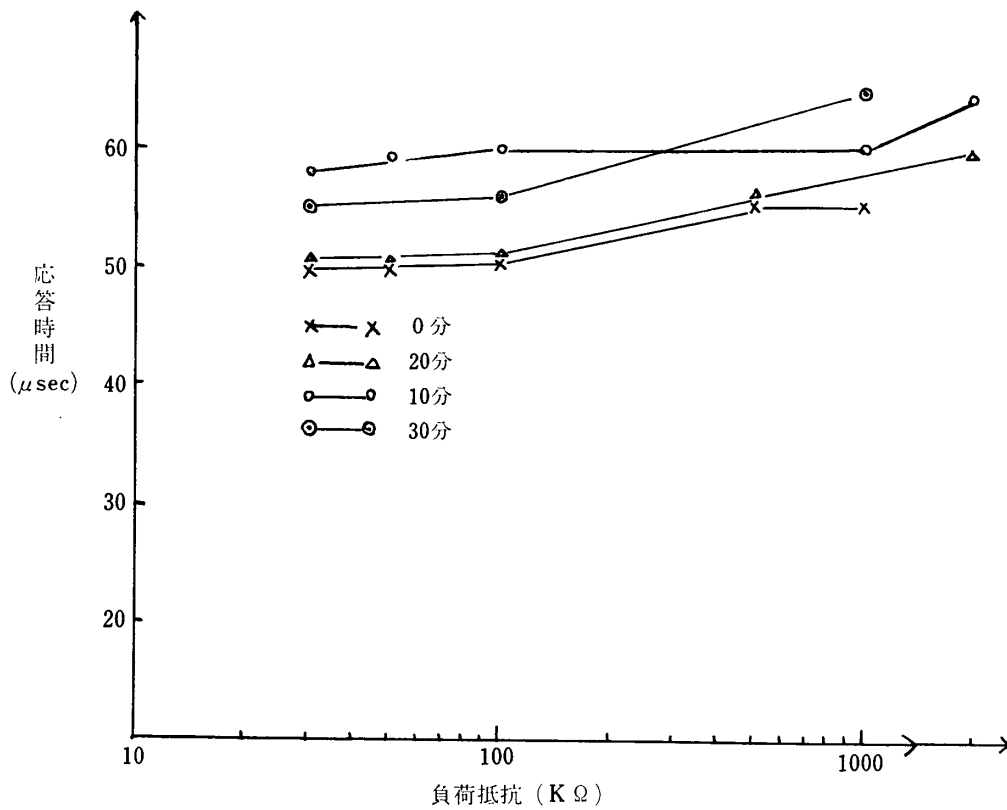


Fig. 11 (b) 応答時間—負荷抵抗特性 (T = 305°K)

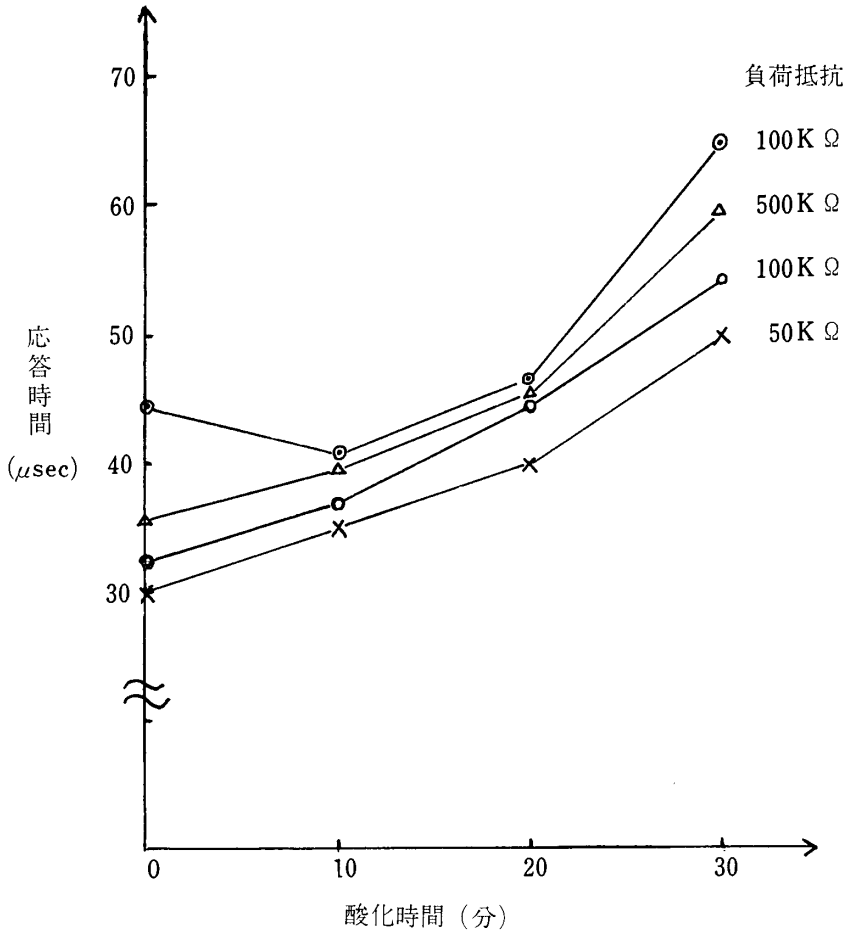


Fig. 12 (a) 応答時間—酸化時間  
特性 ( $T = 285^\circ\text{K}$ )

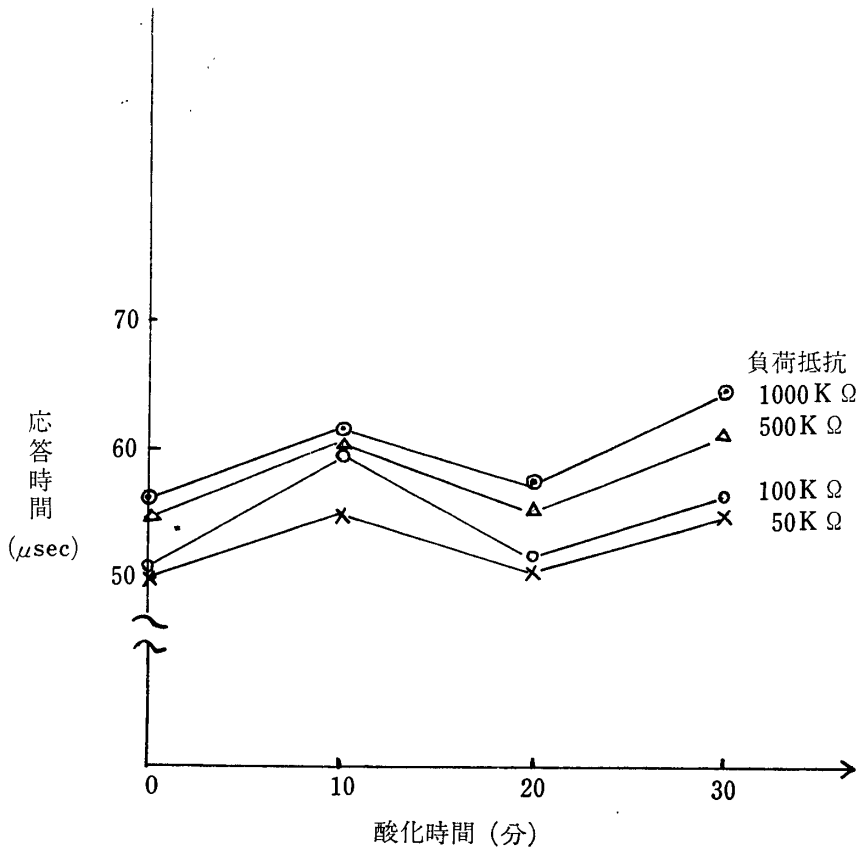


Fig. 12 (b) 応答時間—酸化時間  
特性 ( $T = 306^\circ\text{K}$ )

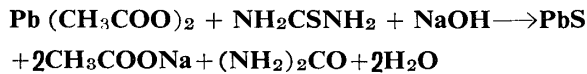
## 8. 実験結果の検討

### (1) PbS 薄膜の生成に関する検討

PbS 薄膜を化学的に作製する方法は非常に簡単で本研究では平板上のガラス基板を用いて作製したがスリガラスにもよく付着し、また円筒のように形状が特殊なものにも容易に付着させることができる。

さらに基板の洗浄が十分であれば広面積の基板に膜を形成させることができる。使用する試薬は飽和溶液であり膜を生成するときは純水をまぜて用いる。

ここで試薬の反応式を示せば次のようになる。



反応式右辺の PbS の一部は薄膜となり、一部は沈殿粒子となりビーカの底にたまる。

この沈殿粒子の集まった部分の基板表面には膜の生長はみられない。従ってチオ尿素の S<sup>-</sup> と酢酸鉛 Pb<sup>++</sup> が結合するときガラスの面に膜が生長するもの考へられる。このために沈殿のあるガラスの上面には膜は生長しにくく沈殿の集まらない基板の下面には膜がよく生長する。このようにしてできた膜は非常に基板との密着性が強く刃物でひっかいてもはくりしないほど強い。

Fig—3 を見ると膜の発生は NaOH 投入後 1～2 分後に始まり約 15 分後に反応は終了する。PbS 膜発生直後は膜の抵抗のバラッキがあるが、7 分後には一応安定した成長を始める。膜の最終的な厚さは 2 μ のものが多かった。

浸浴時間 5 分の点に山が存在しているが浸浴時間によって PbS の抵抗が変化しないとすれば一度生長した膜が再び Pb<sup>++</sup> と S<sup>-</sup> に分離して膜より離脱し、そのため膜厚が減少して抵抗が上昇するものと考へられる。

NaOH 投入後 5 分以内に試料を引上げ観察すると基板上に膜が不均一に発達しているが NaOH 投入後 10 分の試料は膜は十分均一で表面は鏡面状態をしている。種々の浸浴時間に対する酸化時間の影響は Fig—4, Fig—5 に示してあるが Fig—4 を見ると浸浴時間に対して抵抗の変化はかなり強く変化している。従って浸浴時間の相異によって PbS 膜自身の組成が違っているものであろう。

また Fig—4 より酸化の相異による抵抗の変化率はほぼ同じで浸浴時間による影響が強くあらわれている。

Fig—5 は抵抗の変化率の浸浴時間による相異を示しているが、酸化時間 10 分の付近に最大の変化を示している。この部分の試料の照度に対する感度は他の酸化時間

の感度に比較して非常に高い。

また Fig—12 (a) に示すように光パルスに対する応答時間は酸化時間を長くすれば長くなっている。これは酸化によって N 型の性質をもった膜が一部 P 型に変化し多量の P—N 接合ができるため実質的抵抗が高くなる。

この酸化時間の試料は 1 万ルクスに対し、約 3～4 倍の変化がある。

### (2) PaS の特性に関する計算と検討

PbS 半導体の固有抵抗を ρ とすると下の式で示される。

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\Delta W}{kT}\right) \dots \dots \dots (1)$$

但し ρ<sub>0</sub> は定数、ΔW は活性化エネルギー、k はボルツマン定数、T は絶対温度である。

両辺の対数をとると(2)式のようにになる。

$$\log \rho = \log \rho_0 + \frac{\Delta W}{kT} \dots \dots \dots (2)$$

従って(2)式の傾斜  $\frac{\Delta W}{k}$  より活性化エネルギーが求まる。

Fig—6 より 1/T が 31.5～33.5 の範囲で ΔW を計算してみると酸化時間が 30 分の場合 0.47eV, 20 分の場合 0.22eV, 5 分の場合 0.19eV となる。

酸化が少ない PbS は測定によると N 型の性質が強く、酸化の多い PbS は P 型を示した。

また上の計算より酸化時間が長くなるほど ΔW の値は大きくなっている。これは PbS 膜の粒子が酸化の少ない場合はごく表面だけしか P 型の層が存在せず酸化量を増してゆくと P 型の層が増し、中心部分の N 型層との間に P—N 接合を作るものと考えられる。

この様子は Fig—4 よりもわかる。

またこの P—N 接合の高さが ΔW で酸化による P—N 接合のでき具合がよく示されている。また文献(3)によると吸収端測定により 0.39eV を得ている。

PbO の ΔW は 0.53eV で 30 分酸化した試料にはかなり PbO の性質、つまり酸素の影響が強く現われている。また p—N 接合のため素子自身の変化的な容量は増して時定数が長くなる。

このデータは Fig—11, Fig—12 に示す。

Fig—6 のグラフで 1/T が 36～73 付近の曲線の傾きが 5 分～15 分、20 分～30 分とは逆になっている。

酸化処理より PbS 膜は F—N 接合ができ処理時間長くすると (30 分) 膜の組成は PbO に近づくことを示している。

Fig—9 の照度—電流特性の照度感度はバイアス 50V

で2倍, バイアス 200V で約3倍変化を示している。これは素子の温度特性からみてわかるとおり温度に対する自己抵抗の変化が著しく 200V の場合は自己発熱によるものである。

10000 ルックス以上の照度ではサーマルランナウェイを起した。零電流法による抵抗の測定では 10000 ルックスで約2.2倍程度であった。

次に Fig—11 (a) ~Fig—12 (b) に示す光パルス特性について論じる。

毎秒  $q$  個の光子によって **PbS** 膜内に  $q$  個の電子が励起されると (光子による電子の励起確率は1とする) 電子の時間的変化  $\frac{dn}{dt}$  は(2)式ようになる。

$$\frac{dn}{dt} = q - \frac{n - n_0}{\tau_n} \dots\dots\dots (2)$$

但し  $n_0$  は熱平衡における電子数で  $n_0$ ,  $\frac{1}{\tau_n}$  は再結合の比例定数である。

(2)を解く式(3)ようになる。

$$\left. \begin{aligned} \text{立上り曲線 } n &= n_0 + q\tau_n \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \right) \\ n &= n_0 + q\tau_n \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{半導体の理論より } \tau_n = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \dots\dots\dots (4)$$

となる。

(3)より立下り曲線の63%を  $\tau_n$  とすると  $\tau_n$  が求まる。光パルス特性は **CdS** セルの場合<sup>4)</sup> 10msec~100msec であるが, 本実験によると 30 $\mu$ sec~70 $\mu$ sec 程度できわめてはよい。

また Fig—(11)を見るわかるように負荷抵抗を変化しても応答時間はあまり変化せず信号の検出に便利である。

(4)式より  $\Delta E$  を求めると酸化時間 0分, 10分, 20分, 30分, の場合 1.8eV, 1.8eV, 0.03eV, 0.03eV となるが温度特性より求めた活性化エネルギーと一致しない。

この原因については今後の研究課題である。

前にものべたように **PbS** 薄膜は酸化されるに従って **P—N** 接合ができ Fig—12のように一般に応答時間は長くなる。

**PbS** 素子の経日変化は空気の影響を調べるために素子の表面にセメダインの保護膜を用いた。表面に保護膜のある素子は約1ヶ月ほどで暗抵抗は安定する。

## 5. む す び

以上の測定及び検討で得られた結果をのべる。

(イ) 化学的製作法は他の製作法に比較して簡単であり, 容易に広面積の素子を作り得る。

(ロ) **PbS** 膜を形成する **PbS** は **PbS** 洗脱粒子とは違った過程で出きる。

(ハ) 素子の照度感度を上げるためには 400°C で10分間程度がよいが光パルスに対する応答は酸化時間が短いほうがよい。

また **CdS** セルに比較して応答時間は  $\frac{1}{100}$  位早い。

(ニ) 酸化により **P—N** 接合が発生する。

(ホ) **CbS** 素子は約一ヶ月で暗抵抗は安定する。問題点としては温度特性より求めた  $\Delta W$  と  $\Delta E$  の値の違い, 酸化処理による素子の分光感度の変化, 応答速度と照度感度を同じ上げる作成法について今後研究してゆきたいと考えている。

最後に常々御指導賜っている滝川教授ならびに電気工学科の先生方に深く感謝する。

## 参 考 文 献

- (1) 山口勝也 昭和 39年度電気四学会 九州支部連合大会論文集。
- (2) 半導体光物性 高木克己他 産報
- (3)(4) 光電導素子 伊吹順章 日刊工業新聞社。

(昭和45年 4月10日受理)