PbS 負光導電セル

正会員 山口 勝也*

PbS Negative Photoconductive Cell

Katsuya Yamaguchi (Member)

Faculty of Engineering, Yamaguchi University

ABSTRACT

PbS photoconductive cell which shows remarkable negative photoconductivity has been developed.

PbS layer is deposited chemically on a sheet of frosted glass and after drying treatment, it is oxidized by heating at 430°C for about ten minutes in an air atmosphere.

After oxidation treatment, a slender copper wire as an electrode of the cell is fixed to the PbS layer with silver paste.

Negative photoconductivity of the PbS cell thus manufactured is seen when the incident light falls in the direction of the positively biased electrode of the cell and this photoconductivity depends on the bias voltage applied across the cell.

Some photoelectric characteristics of the negative photoconductive PbS cell obtained are presented.

The author speculates that a large number of recombination centers at which the positive hole excited by the incident light recombines with the electron excited thermally and the electron excited by the incident light recombines with the positive hole excited thermally are produced in the PbS layer by using the frosted glass as a substrate of PbS layer.

1. 緒 言

筆者は前報¹⁾において市販の窓用すりガラス（窓用のすりガラスは1種類）²⁾のすり面上に、化学的に沈着させた PbS 膜が適当な酸化処理を加えると負の光導電を示すことを報告したが、その後製作方法の改善を行ない、得られたセルについてその光学的、電気的特性の測定を行なったので、以下それらについて報告する。

2. 製作方法

PbS膜を沈着生成させる基板として、透明平滑ガラス板を用いる代わりに、窓用すりガラス（以下単にすりガラスと呼ぶことにする）を用いることのほかは、使用した試薬、原料液の調製、基板の形、その洗浄法、反応槽、PbS 膜生成反応時の処置（かくはん時間、放置時間）、PbS 膜沈着生成後の処理（水洗、乾燥）、および酸化処理後の膜面保護処理（ビニール・セメダイン塗布）、

電極取り付け、完成後の保存など、すべて筆者が先に発表した透明平滑ガラス板上に PbS 膜を沈着生成させた場合のそれら³⁾と同じであるが、ただ基板を反応槽中に並べるとき、すり面を槽の内側に向けて並べるようにする。問題は PbS 膜沈着生成後に行なわれる酸化処理で平滑ガラス板を用いた場合には、電熱器による酸化処理後「マッチ処理」³⁾を行なうことによって、セルの光電感度を向上させることができたが、すり面に沈着した場合、マッチ処理を行なうとセルの示す負光導電は減殺された。したがって負光導電セルを作る場合の酸化処理は、電熱器による酸化処理だけで、以下に述べるように行なう。

100 V、500 W の電熱器の上にアスベスト網を置き、スライダックで昇圧させて 120 V 印加してやると、約 10 分ぐらいでアスベスト面の温度が 430 °C 前後（室温 12 °C）になって一定するが、このとき酸化処理を行なうべき試料をすり面（PbS膜はすり面と平滑面の両面に沈着生成されるが、すり面のほうは全く光沢が無く、平滑面のほうは光沢があるのですぐわかる）を上にして

* 山口大学工学部

並べる。酸化処理を行なう前に試料の両面（すり面と平滑面）を連絡するような PbS 膜が試料の辺縁部に残っていたら紙やすりでよく落としておく。酸化処理は平滑ガラス面を用いたセル（普通セル）の場合と同様、PbS 膜の色が紺色、または濃紺色を呈するまで行なう。20 mm × 10 mm × 1.8 mm の大きさの試料で約 5~10 分ほどかかる。酸化処理を終わった試料は、既報の方法³⁾でセルに仕上げて保存する。この方法による歩どまりは約 70% 以上である。

3. PbS 膜の諸性質

次に筆者の方法で、すりガラスのすり面上に化学的に沈着生成させた PbS 膜の電気抵抗、および膜の X 線回折データについて述べることにする。

3.1 膜の電気抵抗

すり面上に沈着生成直後の PbS 膜の電気抵抗は 10~30 k Ω /cm² 程度で、統計的には 25 k Ω /cm² 前後の値を示すものが最も多く、この点平滑面に沈着生成させた場合の結果³⁾とはほぼ同様であるが、これは膜厚もまた平滑面を用いたときの結果³⁾とはほぼ同じであることを示すものである。生成直後この程度の値を示す PbS 膜の電気抵抗が、加熱酸化処理を受けることによって、どのように変化するかを膜の示す色、膜の示す負光電感度の電球テスト（100 V、100 W のタングステン電球を、両電極部と PbS 膜面に垂直で膜面の中心を含む平面内に描かれたところの膜面の中心をその中心とし、半径が両電極部間の半分よりも 2 cm 長い半円に沿って動かし、照射

した場合に示す明抵抗（Rb）と暗抵抗（Rd）の比 Rb/Rd の最大値、Rb, Rd の測定には菊水電波製 V.T.V.M. PV-107 型の 10 M Ω レンジを使用）の成績とともに第 1 図に示す。横軸の試料加熱時間は積算値を示す。電気抵抗の測定は、試料をアスベスト網上から降ろして自然放冷し、試料温度が室温と等しくなるのを待って行なった。

第 1 図から明らかなように加熱処理前には、試料は針幅程度の正の光導電を示すが、430°C で約 1 分間加熱処理するともう負の光導電を示すようになり、処理時間 5~10 分ほどで最高の負光電感度をもつに至り、さらに長く加熱処理を加えると PbS 膜の暗抵抗は増大するが、負光電感度は低下する。結局 PbS 負光導電セルを製作する場合、430°C で 5~10 分加熱酸化処理を行なうのが適当であることがわかる。

3.2 膜の X 線回折

理学電機製 X 線回折装置ガイガーフレックスを用いて得たすり面上に、沈着生成した PbS 膜の X 線回折データについて述べる。X 線回折の実験条件は Cu ターゲット使用、加速電圧 30 kVp、同電流 13 mA、スケール・ファクター 16、タイム・コンスタント 2 秒、マルチプライヤー 1、スキャン・スピード 毎分 2 度、スリット 0.4 mm でこの条件は終始不変である。

第 2 図 (a) にすり面上に沈着生成直後の PbS 膜の X 線回折データを示し、同図 (b) に 430°C で 10 分間加

第 1 図 電気抵抗値、負光電感度および膜の色の加熱処理時間による変化

第 2 図 (a) 生成直後の X 線回折データ

第 2 図 (b) 加熱処理後の X 線回折データ

熱酸化処理したのちのデータを示す。X線回折実験は同一試料について沈着生成直後→加熱酸化処理直後と一貫して行ない、PbS膜の結晶状態が膜に加えられる処理により、どう変化していくかを追求した。第2図(a)からすり面上に生成した PbS 膜の結晶性は平滑面上に生成されたもののそれ³⁾に比して悪くないことがわかる。また同図(b)から加熱酸化処理により膜の結晶状態は改善されることが知られた。

4. 光電諸特性

4.1 感 度

PbS 負光導電セルの直流光電感度を 3.1 節で述べた「電球テスト」の成績 Rb/Rd の値の常用対数をと⁴⁾

$$S_n = \log_{10}(R_b/R_d) \dots\dots\dots (1)$$

と表現することにする。S_n の数例を第1表に示す。

第1表 感 度 (室温15°C)

セル名	Rd (MΩ)	Rb (MΩ)	Rb/Rd	S _n
No. 301	10	1000	100	2
No. 305	6	500	83	1.92
No. 308	10	13	1.3	0.11
No. 100	2	6	3	0.48
No. 201	25	300	12	1.08

4.2 電圧電流特性

既報¹⁾のように、すり面に PbS 膜を沈着して作ったセル(すりガラス・セル)の光導電は、セルの膜面に入射する光の入射方向に依存するが、セルの両電極を結ぶ方向において特にそれが著しい。この特性を調べるために用いた実験装置を第3図に示し、得られた特性の一例を普通セルのそれと比較して第4図に示す。光源電球が弧状のレールに沿って動くようになっている。同図から、普通セルに比べてすりガラス・セルの光導電は、光の入射方向に強く依存することがわかる。第5図に光の入射方向をパラメータとしたすりガラス・セルの光照射時電

第3図 実験装置

(注) セルの正電圧印加電極側から照射のときは角度に (+) を付し、負電圧印加電極側から照射のときは角度に (-) を付すこととする。
ランプ: タングステン・ランプ 100 V 100 W
色温度 2865°K

第4図 光電流の入射角特性

第5図 光照射時電流および暗電流のバイアス電圧特性

流 (I_b') 対セル印加バイアス電圧 (V) 特性、および暗電流 (I_d) 対セル印加バイアス電圧特性を示す。光照射時電流および暗電流の測定には、タケダ理研製マイクロ・マイクロ・アンメータ TR6 型を使用した。第5図から知られるように I_b' 、 I_d 共にセルに印加されるバイアス電圧に対して直線的に変化し、 I_b' 直線は光の入射方向によりこう配の異なった種々な直線になる。

いま I_b' および I_d 直線を模式的に第6図に示すように考える。同図中の I_{b0} は I_b' 直線を延長したときの I 軸との交点の値で、これを「潜在的負光照射時電流」と呼ぶことにする。一般に光導体の光電流 (ΔI) は、光照射時電流と暗電流との差であるから、第6図の場合

$$\Delta I = I_b' - I_d \dots\dots\dots (2)$$

試料に光を照射しないとき、一定室温下の試料中に熱的励起により存在する自由正孔、および自由電子の数をそ

第6図 I_b' と I_d の関係

れぞれ n_h , n_e 両者の易動度をそれぞれ μ_h , μ_e , 試料中の電界を E , 試料に印加されたバイアス電圧を V , 試料の電極間距離を r とすれば

$$E = \frac{V}{r} \dots\dots\dots (3)$$

であるから, e を電子電荷とすると

$$I_d = (n_h\mu_h + n_e\mu_e)e \frac{V}{r} \dots\dots\dots (4)$$

と書ける. したがって I_d 直線のバイアス電圧 V に対するこう配から試料の暗導電度 σ_d は

$$\sigma_d = (n_h\mu_h + n_e\mu_e)e \dots\dots\dots (5)$$

と求められる.

負の光導電現象とは, 光照射時の試料中の電流担体(自由正孔および自由電子)の数が, 光を照射しないときのそれよりも少なくなること⁵⁾であるが, そのためには, 光照射により励起された正孔と熱的励起による電子, および光励起の電子と熱的励起の正孔とが急速に再結合(このような再結合を「相互再結合」と呼ぶことにする)して消滅し, 残りの自由正孔および自由電子の数(光励起によるものと熱的励起によるものの合計)が, 光照射しないときのそれらの数よりも少なくなるものと考えられる(光励起による正孔, 電子が全部相互再結合するとは考えられないし, 相互再結合の生起が少なければ相互再結合が行なわれていても光照射時の電流担体の数が非照射時のそれよりも多いことももちろん有りうる). いま, 全く相互再結合が行なわれないとすれば, 光照射による正孔の増加分を N_h , 電子のそれを N_e とすると試料の光照射時の導電度(明導電度) σ_b は

$$\sigma_b = (n_h\mu_h + n_e\mu_e)e + (N_h\mu_h + N_e\mu_e)e$$

であるが, 相互再結合が行なわれると考えると相互再結合によって電流担体の数は減少するため導電度も減少する. 光が照射され相互再結合が行なわれているときの導電度を σ_b' , 正孔数を n_h' , 電子数を n_e' とすれば

$$\sigma_b' = (n_h'\mu_h + n_e'\mu_e)e$$

であるが, n_h' および n_e' はそれぞれ

$$n_h' < n_h + N_h \quad n_e' < n_e + N_e$$

である. 相互再結合による正孔の減少分を A , 電子の減少分を B とすれば

$$n_h' = n_h + N_h - A \quad n_e' = n_e + N_e - B$$

と書けるから, n_h' , n_e' の式を σ_b' の式に代入して

$$\sigma_b' = \{(n_h + N_h - A)\mu_h + (n_e + N_e - B)\mu_e\}e \dots\dots (6)$$

を得る. σ_b' は直線 I_b' の電界 E に対するこう配であるから (3) 式を考慮して

$$\frac{dI_b'}{dE} = r \frac{dI_b'}{dV} = \sigma_b'$$

$$\therefore I_b' = \int \frac{\sigma_b'}{r} dV = \{(n_h + N_h - A)\mu_h + (n_e + N_e - B)\mu_e\}e \frac{V}{r} + C$$

となる.

積分定数 C は第 6 図に示した潜在的負光照射時電流に相当するから負の値をとることとなり, 結局 I_b' の式は

$$I_b' = \{(n_h + N_h - A)\mu_h + (n_e + N_e - B)\mu_e\}e \frac{V}{r} - I_{b0} \dots\dots\dots (7)$$

となる. これから $I_b' = 0$ とする V の値(第 6 図の V_1)は

$$V_1 = \frac{rI_{b0}}{\{(n_h + N_h - A)\mu_h + (n_e + N_e - B)\mu_e\}e} \dots\dots (8)$$

となり, また $I_b' = I_d$ とする V の値(第 6 図の V_2)は

$$V_2 = \frac{rI_{b0}}{\{(N_h - A)\mu_h + (N_e - B)\mu_e\}e} \dots\dots\dots (9)$$

と求められる. (8) および (9) 両式を比べると $V_2 > V_1$ となり, これは実験事実とよく一致する.

また第 6 図において斜線を施した部分が供試セルの光電流 (ΔI) を示すことになるわけであるが, 同図から $V > V_2$ で $\Delta I > 0$, $V < V_2$ で $\Delta I < 0$, つまり負の光導電が見られるのは $0 < V < V_2$ の範囲であることが知られるが, 理論的にどうなるかためしてみる. (2) 式より

$$\Delta I = \{(N_h - A)\mu_h + (N_e - B)\mu_e\}e \frac{V}{r} - I_{b0} \dots\dots (10)$$

を得るが, (10) 式の V 値として (9) 式の V_2 値を代入すると $\Delta I = 0$ ($I_b' = I_d$) を得, $V > V_2$ で $\Delta I > 0$, $V < V_2$ で $\Delta I < 0$ となることがわかる. 結局 ΔI の式から ΔI のバイアス電圧依存性が知られ, また ΔI の正負の範囲が予想どおりであることが示された.

第 7 図に光の入射方向をパラメータとしたすりガラス・セルの光電流対印加バイアス電圧特性を示す. 相互再結合において $N_h < A$, $N_e < B$ となることは相互再結合の最初の定義から考えて有り得ないことであるから,

第 7 図 光電流のバイアス電圧特性

(10) 式で示される ΔI 直線のバイアス電圧 V に対する方向係数は正の値を取るようになるが、これは第 7 図に示す実験結果により支持される。

もし光学的条件、および試料の電気物性的条件が $N_h = A$, $N_e = B$ であることを許したとすれば、(10) 式より $\Delta I = -I_{b0}$

を得る。

つまり潜在的負光照射時電流 I_{b0} とは、 $N_h = A$, $N_e = B$ のとき任意のバイアス電圧を印加して測定される光電流となる。しかしこの条件を厳密に人為的に実現することは困難であるから、実際には第 6 図に示すように、できるだけ V の値を小さくして $I_{b'}$ の値を測定し、 $I_{b'}$ 直線の延長により求めた I 軸上の点の値をとるわけである。要するに

$$I_{b0} = \lim_{V \rightarrow 0} I_{b'}$$

であって、 $V=0$ つまり $E=0$ では試料中の電流担体を動かす電界がなくなるため、相互再結合も光導電現象もなくなるわけである。

第 8 図にバイアス電圧および照射光の入射方向を一定

第 8 図 負光電流の入射光束特性

として、入射光の強度を変化させたときの負の ΔI の変化の様子を示す。光強度が大になると負の光電流が増大するのがわかる。

第 4 図に示すように、すりガラス・セルに一定バイアス電圧を与えたとき、照射光の条件いかににより光導電の正負が逆転するが、これを $I_{b'}$ の式で取り扱ってみる。光照射条件のいかににより変化するのは N_h , N_e および A , B であるから N_h , N_e と A , B との関係を求めればよい。いま一定バイアス電圧 V が印加されているとき、 $I_{b'} = I_d$ となるためには (4), (7) 両式から

$$\begin{aligned} & \{(n_h + N_h - A)\mu_h + (n_e + N_e - B)\mu_e\} e \frac{V}{r} - I_{b0} \\ & = (n_h \mu_h + n_e \mu_e) e \frac{V}{r} \end{aligned}$$

整理して

$$(A\mu_h + B\mu_e) = (N_h\mu_h + N_e\mu_e) - \frac{r}{eV} I_{b0} \quad \cdots (11)$$

のとき

$$\Delta I = 0$$

$$(A\mu_h + B\mu_e) > (N_h\mu_h + N_e\mu_e) - \frac{r}{eV} I_{b0} \quad \cdots (12)$$

のとき

$$\Delta I < 0$$

$$(A\mu_h + B\mu_e) < (N_h\mu_h + N_e\mu_e) - \frac{r}{eV} I_{b0} \quad \cdots (13)$$

のとき

$$\Delta I > 0$$

となる。光照射条件のいかににより、 ΔI が零になったり正負逆転したりするのは、 $(A\mu_h + B\mu_e)$ が (11), (12), (13) の各式に示した値を取ることによるのが示された。

4.3 分光感度特性

第 9 図にすりガラス・セルの負光導電の分光感度特性の測定例を示す。入射角を変えても分光感度特性の大きな変化は見られなかった。

第 9 図 分光感度特性

4.4 経 時 変 化

すりガラス・セルの場合、その負光導電特性が経時劣化するものは製作後 1 カ月ぐらゐの間に最も著しく劣化が進み、その後はほぼ安定する。第 3.1 節で述べた電球テストにより測定した結果では、製作後約 6 カ月を経過した現在、約半数が製作時の成績をほぼ保っていることが知られた。この成績は普通セルの場合に比べて良くないが、これはすりガラス・セルの PbS 膜が普通セルのそれよりも不安定なことを示すものと考えられる。第 10 図にすりガラス・セルの暗抵抗値、および第 3.1 節で述べた電球テストの成績の経時変化の例を示す。

第 10 図 経 時 変 化

5. 未酸化処理試料および普通セルの負光導電

これまで酸化処理を施したすりガラス・セルの負光導電について述べたが、酸化処理を行なわないすりガラス・セルおよび普通セル、酸化処理を行なった普通セルの負光導電について得られた結果を以下に述べる。

5.1 未酸化処理試料の負光導電

PbS膜を化学的に沈着させただけで酸化処理をまったく行なわないすりガラス・セル、および普通セルの負光導電特性の測定例を第11図に示す。同図から知られる

第11図 未酸化処理試料の負光導電

ように未酸化処理のすりガラス・セルの場合、酸化処理したものに比べて負光導電を示す限界のバイアス電圧が非常に小さいことがわかる。これは(9)式から考えるとAおよびBが非常に小さいことになる。また未酸化処理の普通セルがバイアス電圧を非常に低くしてやると、負の光導電を示すことも知られた。

筆者は先に酸化処理を行なったすりガラス・セルの負光導電はセルに印加するバイアス電圧一定の場合、その極性を逆にしただけで正の光導電に反転することを報告したが、未処理セルの負光導電は第11図中に記したように第5図の場合とは逆方向、つまりセルの負極側からの照射によって得られた。また正極側からの照射によって正の光導電に反転するのが見られた。酸化処理を受けないPbS膜はN型⁶⁾(多数担体は電子)であり、酸化処理済みの膜は熱起電力から判定してP型⁶⁾(多数担体は正孔)であるから、PbS膜の電気伝導の多数担体が正孔であるか電子であるかによって負の光導電を生起させる光照射方向が反対になることが明らかとなった。

つまり、相互再結合を生起させる再結合中心の分布が試料膜中においてほぼ一様であるとすれば、多数担体の流入する電極付近(多数担体の密度の最も高いところ)に到達する光量子数が最も多い場合に相互再結合による多数担体の消滅もまた最も多くなり、したがって負の光導電が最も強くなると考えられる。

5.2 酸化処理した普通セルの負光導電

セルに印加する電圧をきわめて低くして、バイアス電

圧0.0003V、バイアス電流(暗電流)を30 μ A(TR6型マイクロマイクロアンメータの限界レンジは、フル・スケール100 μ A)にして照射方向を+60°で実験し $I_g'=27\mu$ Aとなった測定例を得た。普通セルでも、印加バイアス電圧を非常に小さくしてやると、負の光導電が見られる場合のあることが知られた。結局酸化処理済みのセルについて考えてみると、すり面をPbS膜の沈着下地とすることによってA、およびBの値を平滑ガラスを沈着下地とした場合よりも非常に大きくすることができたわけである。

6. 討論とまとめ

薄膜が真空蒸着により作られる場合、得られた膜の物理的諸性質は蒸着下地の影響を受けるが、薄膜が化学的方法により沈着生成される場合でも、その沈着下地の影響を受けることの実験例が示された。

負の光導電を顕著に示すPbS光導電セルについてその製作方法、PbS膜の電気抵抗、X線回折データ、光電諸特性、および普通型PbSセルの負光導電などについて得られた結果を述べたが、それらを要約してみると以下のとおりである。

(1) すりガラスのすり面をPbS膜の沈着下地とすることにより、第3.1節で述べた電球テストで負の光導電を示すPbSセルを約70%以上の歩どまりで製作することができた。

(2) 負光導電はセルに印加されるバイアス電圧、その極性、照射光の入射方向およびその強度に依存する。

(3) 負光導電の原因は、すりガラスのすり面をPbS膜の沈着下地とすることによって、相互再結合を生起せしめる再結合センター(結晶不完全性)の密度が大きくなったことと思われる。

終わりにのぞみ、実験を熱心到手伝ってくれた電気工学科学生山田紘二郎君に厚く感謝します。

文 献

- (1) 山口勝也：照学誌 49 (1965) 85
- (2) 山口大学工学部工業化学教室の話による
- (3) 山口勝也：照学誌 49 (1965) 247
- (4) 山口勝也：応用物理 30 (1961) 172
- (5) Richard. H. Bube: Photoconductivity of Solids, John Wiley & Sons. Inc. (New York) (1960) 405
- (6) Richard. H. Bube: Photoconductivity of Solids, John Wiley & Sons. Inc. (New York) (1960) 357

(受付1965年2月27日)