

PbS 光導電体の電極による V-I 特性と雑音特性

大塚 正 男* 及 川 充**
吉田 尚 之*** 小 口 正 信**

Noise and V-I Characteristics by Electrode on PbS Photoconductor

Masao OHTSUKA, Mitsuru OIKAWA, Takayuki YOSHIDA
and Masanobu OGUCHI

Noise characteristics produced between electrodes and chemically deposited PbS Photoconductor surfaces were examined. After deposited, PbS films were oxidized under several annealing temperatures.

Electrodes were formed with pasted materials such as gold or silver paste, C.C (colloidal carbon) and MAg (metallo organic Ag).

Observed noises were mainly $1/f$ noises, and higher the oxidizing temperatures for PbS films, the value of noise becomes larger. More-over the magnitudes of noises were affected with the kind of electrode materials in the order relation of $Au < Ag < C.C < MAg$.

To know the influence of surface contactness irregularity on noise characteristics, several measurements were executed. —(a) with using different particle size C.C electrode, —(b) changing roughness of the PbS surface by controlling the condition of PbS deposition. But little affection was observed on $1/f$ noise.

From the measurement of V-I characteristics of PbS films there become evident that the $1/f$ noise become large with the order of non-ohmic contactness become large, that is the space charge limiting effect may be become predominant.

1. 緒 言

PbS 光導電体は高感度な赤外センサとしてホトセルや赤外撮像管などに用いられている。

此れら内部光電効果においては電極と半導体との界面、半導体素子を構成する粒界等に生ずる空間電荷層ならびに電位障壁やトラップがキャリアの移動や寿命等に影響し、感度、応答速度、雑音

等の応用面上の特性を決めている。

半導体素子と電極とのボンディングは LSI を始め重要な問題である。光導電素子も同様に電極との間の雑音がこれらのデバイスの実質的な高感度化を妨げる一因となる。著者等は PbS 光導電体の電極について検討を行っているが¹⁾、今回、PbS 光導電体の電極による雑音について、 $1/f$ 雑音を主体に、電極の粒状、PbS 膜の表面性、電極の熱処理等についての影響を調べ、また、V-I (電圧-電流) 特性から雑音の発生機構を探るための検討を行った。

* 画像工学科講師

** 画像工学科教授

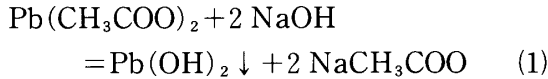
*** 現, NTT データ通信(株)

昭和 63 年 10 月 27 日受理

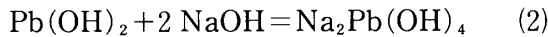
2. 実験方法

2.1 PbS 試料の作成と電極

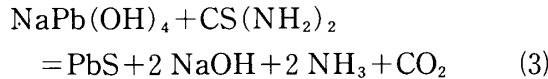
PbS 膜の製法は化学量論比を保ちやすく、且つ特性の再現性も良い化学析出法²⁾を用いた。反応の概要は



$\text{Pb}(\text{OH})_2$ は蒸留水を加え加熱すると過剰のアルカリにより、



となり、この液を濾過し、濾液の温度を一定にしてチオ尿素を加える。この液に PbS 付着用のガラス板を浸すと、



の反応に従って PbS が化学的に析出し付着する。付着時間は 1 時間とした。液温は通常 30°C で行うが後の PbS の表面状態による雑音測定の実験ではこの析出温度を変えた。ガラス板はコーニング 7053 耐熱ガラス (35×10×0.8 mm) を用い一度に 20 枚を同一反応条件で PbS を作成した。ガラス板上の PbS は純水で洗滌後自然乾燥した。この試料を未処理と呼び、更に電気炉で 100, 200, 300, 400, 450°C の各温度について 30 分間空气中でアニールした試料と合わせ全部で 6 種類となる。

この各温度の PbS 試料の X 線回析データを Fig. 1 に示した (500°C の試料も参考に加えた)。未処理からアニール温度が 200°C までは PbS の回析線だけであるが 300°C から温度が高くなるに従って $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ や更に $4 \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ などの酸化物が生成される。酸化による化学組成の変化と共に、最初 PbS は S 不足で n 型半導体的性質であったものが P 型になる²⁻³⁾。表面状態を SEM によって観察すると高温処理した試料は表面に割目が出来たり荒れてくる。適度な酸化処理は感度や分光スペクトルに良い結果を与える。

PbS 光導電体に付ける電極の種類及び付け方は、

Au ペースト電極：

田中マツセイ(株) TR 115 K

Ag ペースト電極：

藤倉化成(株)ドータイト D-550

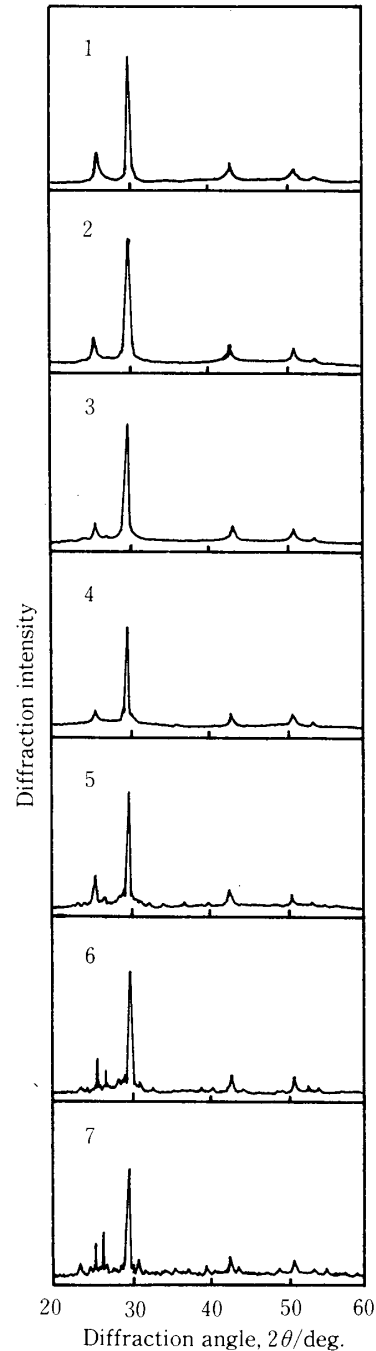


Fig. 1 X-ray diffraction of PbS photoconductors under various oxidizing temperatures.

- 1: Without oxidation
- 2: 100°C, 30 min. Oxidized
- 3: 200°C, 30 min. Oxidized
- 4: 300°C, 30 min. Oxidized
- 5: 400°C, 30 min. Oxidized
- 6: 450°C, 30 min. Oxidized
- 7: 500°C, 30 min. Oxidized

C.C (コロイダルカーボン) 電極:

日立粉末冶金(株)ヒダゾル GA-37 D

MAG (メタロオーガニックス) 電極:

ENGELHARD IND., A-2282

Pt ペースト電極:

ENGELHARD IND., A-3786

Ag, C.C 電極は PbS を 5 mm の間隔としその両端に直接筆塗りし自然乾燥させた。Au, MAG, Pt はガラス上に 5 mm の間隔をおいて両端に塗り 125~150°C, 10~15 min 乾燥器で溶媒等を蒸発させた後 550°C, 30 min (MAG は 10 min) 電気炉で導電性を持たせる処理を行い, その上に PbS を前述の方法で析出させ, 更に未処理試料の他は 100~450°C の各温度でアニーリングを行った。

2.2 雑音測定

Fig. 2 に雑音測定回路を示した。R_{PbS} は PbS の内部抵抗で負荷抵抗 R_L と R_{PbS} = R_L とした。R_{PbS} の未処理の抵抗は数 KΩ~数 10 KΩ で高温アニールすると数 MΩ にも達するが, 回路からバイアス電圧 33 V の 1/2 (V) の電圧が常に PbS の両端に加わる。雑音はスペクトラムアナライザ (アドバンテテスト TR 4171) で周波数分解能 3 Hz で測定した。

2.3 V-I 特性

電極と半導体のコンタクトの状態を調べるため V-I 特性の測定を行った。

PbS に印加する電圧をパソコン (PC-8801) 制

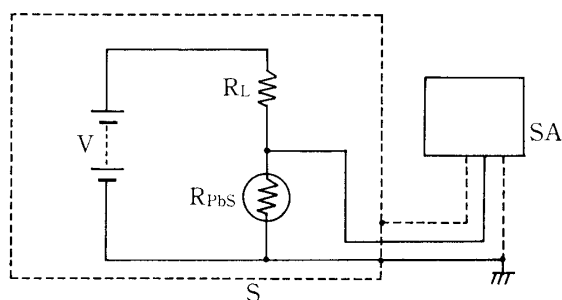


Fig. 2 Block diagram of the apparatus for noise measurements including a schematic diagram of the PbS biasing circuit.

R_{PbS}: Resistance of the PbS Photoconductor

R_L: Load Resistance

V: Bias voltage (33 V)

S: Shield case

SA: Spectrum Analyzer (Advantest TR4171)

御によって行い, その電流をデジタルマルチメータ (アドバンテテスト TR 6851) を介して再びパソコンでデータ処理し, プロッターで特性を作図した。グラフは log V-log I と log V-n (n は Vⁿ∝I によるべき) でこの自動測定システムはソフトを含めこの実験のため構成した。

3. 結果と検討

3.1 各種電極による雑音特性

Fig. 3(a₁~a₃)に Au, Ag, C.C(コロイダルカーボン)を PbS の電極として用いた雑音特性を示した。Au 電極の雑音は 100 Hz で -100~-110 dB にあり PbS のアニーリング温度が高くなると雑音も増加する, この傾向は Ag, C.C 電極などでは更に顕著になる。一番下の F.N ラインは測定装置自体のもつ floor noise である。Ag 電極は Au 電極の場合より 100 Hz において約 15 dB 雑音が高い。C.C 電極の場合は Au 電極より約 35 dB 雑音が大で, 未処理~200°C と 300°C~450°C の試料で雑音が 2 群に分かれる特徴がある。

この雑音特性は f: 周波数, I: 電流, K, α, β を定数とすると V(f) = kI^α/f^β のパワースペクトルとなり 1/f 雑音又は変調雑音と呼ばれる。この他の雑音として G-R (genelation-recombination) 雑音が高温アニーリング試料で, 1 kHz 近傍に現われる場合もあるが 1/f 雑音に比べれば遙かに小さい。CdS 光導電体に Cu 電極をコンタクトすると CuS が出来ることが知られており⁴⁾, PbS に Ag 電極を付けた時, 硫化銀のような反応があるかを X線マイクロアナライザで測定したが検出されなかった。

この他の電極では, 銀電極として先の Ag 電極の他にメタロオーガニックス Ag の MAG 電極を用い PbS との雑音特性を測定した。その結果を Fig. 4 に示した。MAG 電極は Fig. 3 a₂ のドータイト Ag 電極に比べ雑音が大き。従って同じ銀電極でも雑音特性は何らかの原因により異なることが分る。これについては後の V-I 特性で検討する。雑音特性を省略したが Pt ペースト電極 (ENGELHARD IND. A-3786) についての雑音の測定結果は Fig. 3 a₁ の Au 電極と同様に小さかった。

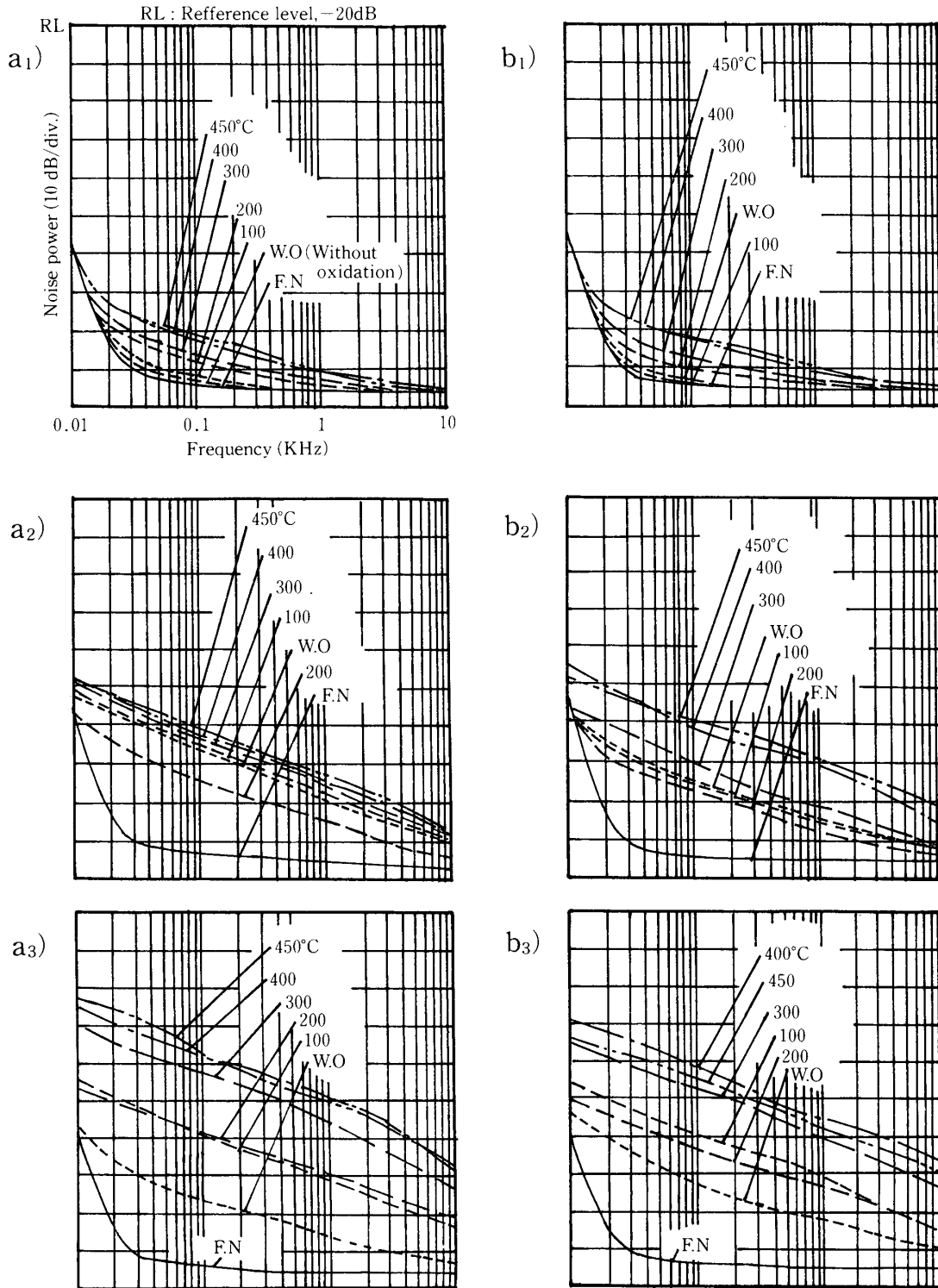


Fig. 3 Noise spectrum of PbS photoconductor with three electrode materials under various oxidizing temperatures (30 min. in air)

- a₁ : Au paste electrode b₁ : Additional heat treatment (140°C, 1h, in air) of a₁ sample
- a₂ : Ag paste electrode b₂ : Additional heat treatment (140°C, 1h, in air) of a₂ sample
- a₃ : C.C paste electrode b₃ : Additional heat treatment (140°C, 1h, in air) of a₃ sample

3.2 電極の後処理

3.1の各電極によるPbS試料を140°C, 1時間空气中, 電気炉で熱処理を行った。これを後処理

と呼ぶ。Fig. 3(b₁~b₃)にその結果を示す。Au, Ag, C.C電極共にFig. 3(a₁~a₃)の雑音特性と比べ, 未処理とアニーリング温度100°Cの試料が後

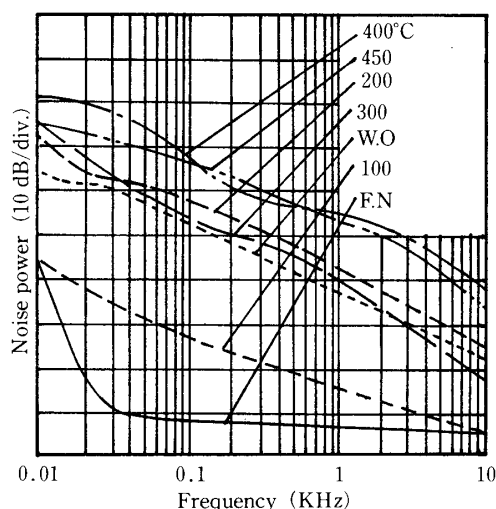


Fig. 4 Noise spectrum of PbS photoconductor with MAg (metallo organics silver) electrode.

処理によって当然雑音は大きくなる, その他の試料はほぼ同じである. Ag 電極については 200°C 以上の試料でも約 5 dB, 後処理で雑音が増加し, 何らかの化学変化が生じたと考えられる.

3.3 C.C 電極の粒径と PbS 膜の表面性による雑音特性

C.C 電極は 3.2 の後処理によって雑音に変化がみられなかったが, Ag 電極より雑音は大きい. $1/f$ 雑音は半導体と電極の表面, すなわち界面が主に起因すると言われ $\text{InSb}^{5)}$ や $\text{Hg}_{0.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Te}^{6)}$ の光伝導型検出器などでこの接触による雑音が明らかにされている.

そこで PbS について, 1) C.C 電極の炭素粉末の粒径を変えた場合と, 2) PbS を作成する時の析出温度変化による PbS 膜の表面性を変えた場合, について雑音との関係を検討した.

1) Fig. 5 は C.C の粒径を変えた SEM 写真で a) の粗粒子は平均粒子径が $6.94 \mu\text{m}$, b) の標準粒子は $2.26 \mu\text{m}$, c) の微粒子は $0.86 \mu\text{m}$ である. 微粒子に対し粗粒子は約 8 倍の平均粒子径の大きさである. 分散媒としては a)~c) 共に水ガラスである.

Fig. 6 に上記の粒径の C.C 電極を PbS に付けた雑音特性を示す. この結果から粒径による雑音に有意差は現われなかった.

2) 次に PbS の析出温度 (2.1 PbS の作成の(3)

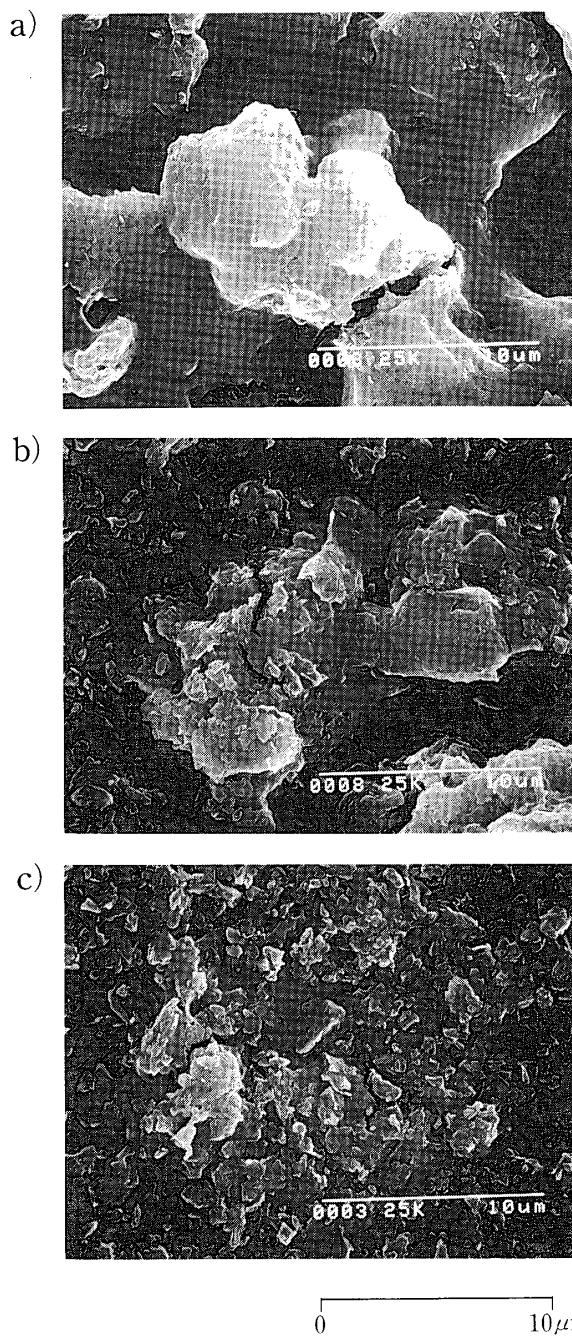


Fig. 5 SEM photograph of particle size of C.C electrode (4000 magnification)

a : Coarse carbon particle (average particle size : a.p.s $6.9 \mu\text{m}$)

b : Standard carbon particle (a.p.s $2.26 \mu\text{m}$)

c : Fine carbon particle (a.p.s $0.86 \mu\text{m}$)

の反応)を変えた場合について検討した. Fig. 7 の a), b), c) は 25°C, 30°C, 35°C の温度で反応させた PbS の SEM 写真である. いくつかの白い粒子も PbS であるがこれは水洗を強くすると流れる. ガラス基板上に均一に並んだ部分が PbS で

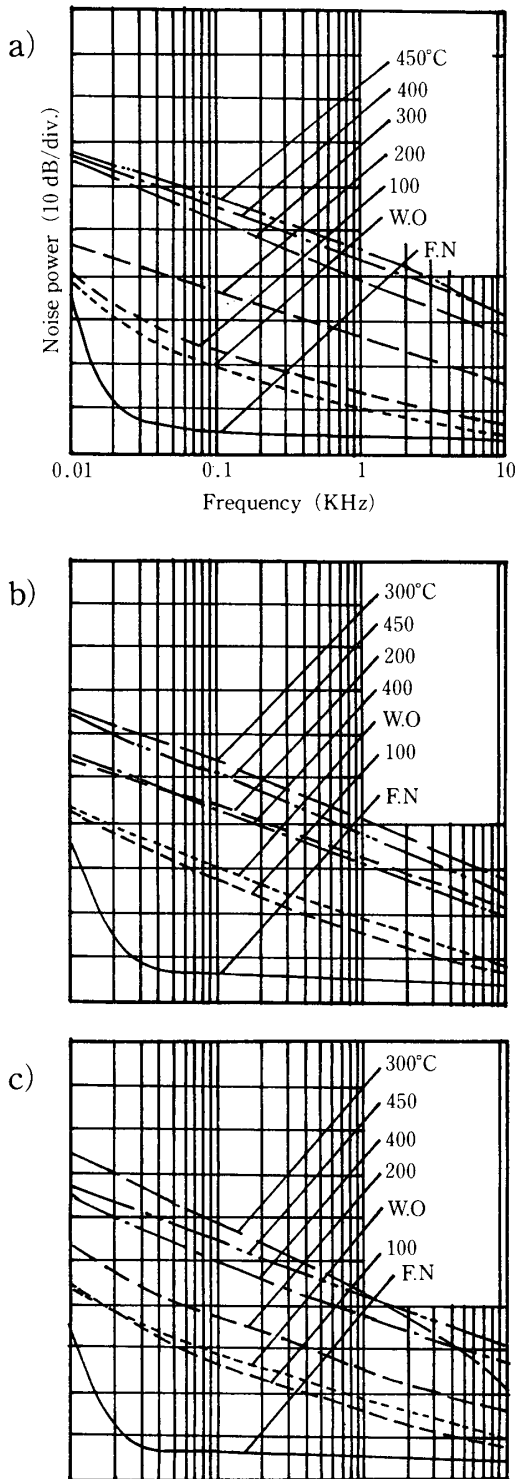


Fig. 6 Noise spectrum by various particle sizes of C.C electrode (in Fig. 5) with PbS photoconductor.

- a : Coarse carbon size electrode
- b : Standard carbon size electrode
- c : Fine carbon size electrode

ある。25°CのPbSは粒子が小さく、表面は比較的滑らかである。30°Cから35°Cになるに従って粒子は大きくなり、35°Cでは粒子と粒子の間に隙間

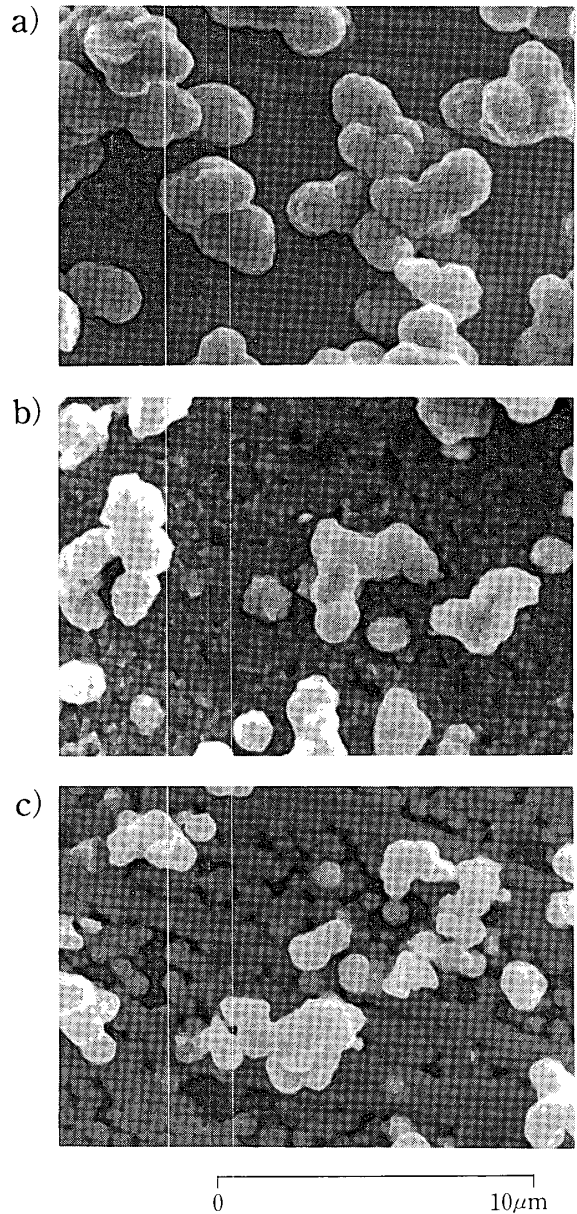


Fig. 7 SEM Photograph of PbS surface by various chemical deposition temperatures when making PbS photoconductor.

- a : Deposition reaction temperature at 25°C
- b : Deposition reaction temperature at 30°C
- c : Deposition reaction temperature at 35°C

ができ表面は粗くなっている。

この各試料について未処理から450°Cまでアニール処理したものにAg電極を付け雑音の測定を行った。その結果がFig. 8で析出温度によるPbSの表面性は1/f雑音に変わりがない。Ag電極の代りに、標準粒子を用いたC.C電極でも同様のPbS試料を作り測定を行ったがPbSの表面性によって雑音に差異は現われなかった。

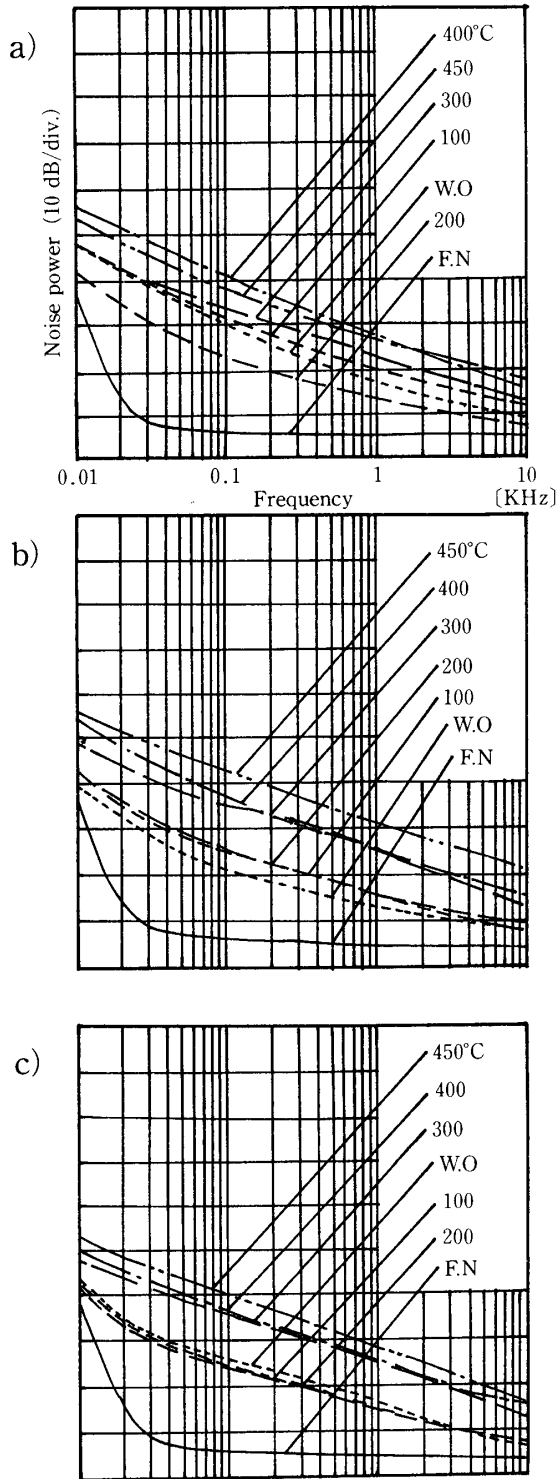


Fig. 8 Noise spectrum with Ag electrode by various chemical deposition temperatures (in Fig. 7) when making PbS Photoconductor.
 a: Deposition temperature 25°C
 b: Deposition temperature 30°C
 c: Deposition temperature 35°C

上の 1), 2) の結果から電極や PbS 半導体の接触表面性は $1/f$ 雑音にほとんど影響がないことが明らかとなった。

3.4 V-I 特性

半導体と電極との間で、一般的には半導体が n 型の場合、半導体と電極の仕事関数 ϕ_s, ϕ_m とすると $\phi_s < \phi_m$ で整流接触, $\phi_s > \phi_m$ でオーミック接触を示し, P 型半導体の場合はその逆となる。しかし, 実際にはこれに従わないことも多い。PbS と電極との接触性を調べる目的で 2.3 の測定方法で V-I 特性を測定した。

Fig. 9 に Au, Ag, C.C, MAg の V-I 特性を示す。Au 電極は未処理から 450°C の試料まで, すべて図中の $n=1$ の直線とほぼ同じ勾配である。この $n=1$ は PbS と電極との間でオーミック接触であれば $V^n \propto I$ の n が 1 となることから $\log V$ と $\log I$ を x, y 軸として $\tan \theta$ を 45° とした直線となる。従って $\tan \theta$ が大きくなれば n は増加し, ノンオーミック接触になる。

Au 電極はすべての PbS 試料で良いオーミック接触をしている。Ag 電極については $n=1$ よりわずかに大きく, C.C 電極になると n が増加し, ノンオーミック接触となるが整流接触のような特性は現われない。MAg 電極も n が大きくノンオーミック接触である。

この各電極について, n の値を各電圧に対して $\log I / \log V$ をパソコンで求め, まとめたのが Fig. 10 である。これから Au 電極のように n が 1 の電極は Fig. 3 a₁ のように雑音も低く, Ag 電極は n が 1 よりやや大きく, 雑音も Au より大きい。C.C 電極は未処理~200°C と 300~450°C で n が 2 群に分かれこれは雑音特性とも対応している。C.C 電極は Ag 電極より n も雑音も大きい。MAg も n の大きさと Fig. 4 の雑音の大きさが相関し, Fig. 3 a₂ の Ag 電極と同じ銀電極でも, n も雑音もこの MAg の方が大きい。

これらの結果からベキ n の値と $1/f$ 雑音とが相関していることはほぼ明らかとなり, この n が変わる原因として考えられる一つは, PbS 光導電体と電極との間に表面準位を作り, これがトラップの深さを決め空間電荷制限電流として n の値が変わる。他の一つは電極の表面に薄い絶縁被膜が生じ電極と半導体との間で MIS 構造のようになり電界が生じ空間電荷制限電流により n が変わるものと

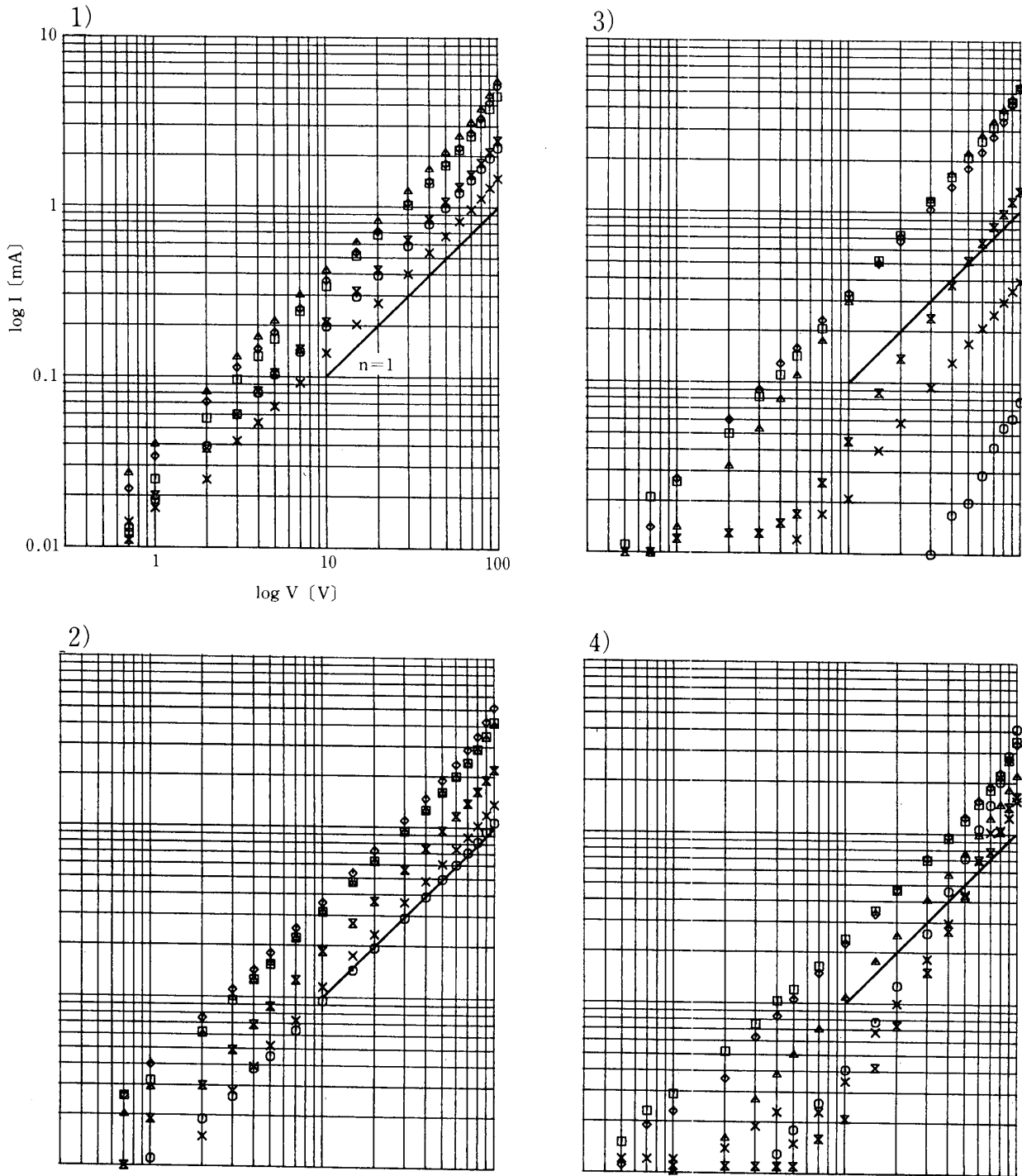


Fig. 9 V-I characteristics of PbS photoconductor by electrode materials

- 1) Au paste electrode
- 2) Ag paste electrode
- 3) C.C paste electrode
- 4) MAg paste electrode

- ◇, WO Without oxidation
- , 100°C oxidation
- ▲, 200°C oxidation
- ⊗, 300°C oxidation
- ⊙, 400°C oxidation
- ×, 450°C oxidation

考えられる。

4. ま と め

- 1) 化学析出法で作成した PbS 光導電体に

Au, Ag, C.C, MAg などの電極を付け雑音の測定を行った結果, 主に $1/f$ 雑音が現われた。Au 電極の場合 $1/f$ 雑音は小さく C.C や MAg などの電極は雑音が大きい。PbS のア

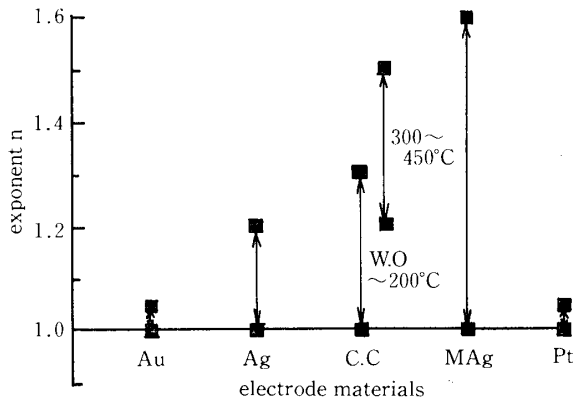


Fig. 10 Exponent n of V-I characteristics (V^n-I) by each electrode materials with PbS photoconductor.

ニール温度が高い試料程雑音は大きい。

- 2) C.C 電極の粒子径の大きさ, 析出温度変化による PbS の表面の粗さを変えた場合の $1/f$ 雑音特性への影響はほとんどない。
- 3) Ag 電極は電気炉で加熱後処理すると $1/f$ 雑音が増加するが他の Au, C.C 電極は変わらない。
- 4) 各電極についての V-I 特性から $V^n \propto I$ の n を求めると雑音の大きな電極程 n が大きく, 電極と PbS 光半導体との間でノンオーミック接触をしている電極ほど $1/f$ 雑音が大になる。

この報告はペースト電極を主体としているが, バインダーなどの因子が入り問題を複雑にすることもある。現在電極を蒸着しベルジャー内で雑音の測定やオージェによる表面分析等を行っているが⁷⁾, 今回の結果の空間電荷制限電流と雑音とが更に関係づけられるような結果もあり, 更に実験を進めている。

謝 辞

この実験を進めるに当り, コロイダルカーボン電極の試料を調製し御提供下さいました日立粉末冶金(株)香取分工場開発課長千代田博宜氏, X線回析について御援助戴いた本学, 小川誠講師に感謝します。

参考文献

- 1) 及川, 大塚, 小口, 小熊, 第 55 回電子写真学会研究討論会予稿集 (1985) 26.
- 2) 及川, 檜岡, 日本化学会誌 10 (1980) 1633.
- 3) J. C. Slater, Physical Review, 103, 6 (1956) 1631.
- 4) 前田, 光電変換デバイス, コロナ社 (1975) 42.
- 5) Y. Ueda, et al., Fujitsu Scie. and Tech. Jour., 7, 1 (1971) 53.
- 6) 植田, テレビジョン学会誌, 30, 4 (1976) 284.
- 7) 大塚他, 第 49 回応用物理学学会学術講演会予稿集 (1988) 秋, 3 分冊 7 aG 2.