

Tl₂S および PbS 高真空蒸着膜の光電気現象

汐崎 紘*・金子 義正**・佐々木次郎***

Photo Electrical Phenomena of Tl₂S and PbS High Vacuum Evaporated Thin Film

Hiroshi SHIOSAKI, Yoshimasa KANEKO and Jiro SASAKI

Abstract

Tl₂S and PbS low vacuum evaporated thin films have been used for detector of light in the visible and infrared region up to this time. Therefore by mixing up these substance and by evaporating in high vacuum chamber, we checked up the sensitive region and photoelectrical characteristics and by X-ray diffraction and electronic microscopic photograph, we could make clear variation of the construction of thin film's surface after activation process. In addition to these experiments, we measured the distribution of thickness with evaporated Tl₂S thin film.

1. ま え が き

光導電セル材料として真空蒸着法や焼結法による PbS, Tl₂S 物質の波長特性は古くから調べられている。そこで新たに両者の混合蒸着を行なうことにより新しい型の光導電素子を開発するため平滑ガラス面上に真空蒸着をすることを試みた。また蒸着膜の結晶性を調べると、酸化処理によつて結晶の成長化が大きく促進されていることがX線回折や電子顕微鏡観察によつてうらづけられた。ここに試作した素子の光電的諸特性を測定したので報告する。

2. 試料のエネルギーギャップと膜厚の理論的解析

2.1 透過率の波長特性より半導体のエネルギーギャップを求める方法¹⁾

蒸着物質に光をあてた場合の光の通過する割合は次式で与えられる。

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{(1-R)^2}{e^{Kl} + R^2 e^{-Kl}} \quad (1)$$

(1)式でRを無視すると

$$T = e^{-Kl} \quad (2)$$

となる。ここで、 T : 透過率, I_0 : 入射光量, I : 透過光量, K : 吸収係数, R : 反射率, l : 膜厚とする。また蒸着膜による光の吸収が1次量子遷移に依存するとすれば、吸収係数は

$$K = B(h\nu - E_G)^{1/2} \quad (3)$$

ここで、 B : 定数, h : プランクの定数, ν : フォトンの振動数, E_G : 半導体のエネルギーギャップとする。つぎに(2)式と(3)式より

$$(\ln T)^2 \propto (h\nu - E_G) \quad (4)$$

となる。また振動数は波長に逆比例するので

$(\log \frac{I}{I_0})^2$ を λ^{-1} に対してプロットすれば λ^{-1} との交点から半導体のエネルギーギャップ E_G が求まる。

2.2 蒸着膜厚の理論的計算法²⁾

長さ l の細長い平面蒸発源に平行に $h(OH)$ だけ離れて基板が置かれた場合の膜厚分布はつぎのようになる (Fig. 1)。蒸発源上で H より ξ だけ離れた点における微小面積 $d\xi$ と $x-y$ 面上の任意の一点 (x, y) における微小面積 $d\tau$ との間の距離を r とする。 $d\xi$ より蒸発した物質により $d\tau$ の厚さが dm になったとすると

$$\cos \theta = \frac{h}{r}, \quad dm = \frac{m}{l} d\xi, \quad r^2 = (x - \xi)^2 + a^2$$

であるから

* 大学院修士課程

** 電々公社

*** 電気工学教室

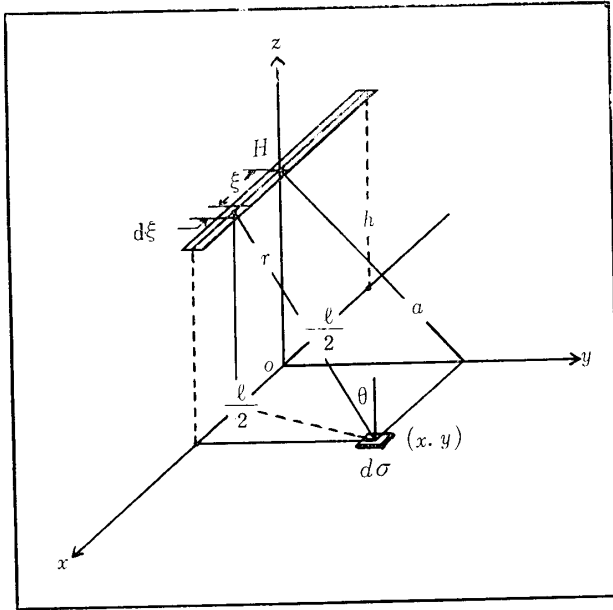


Fig.1 Plate type slender evaporation source

$$dt = \frac{m}{l} \cdot d\xi \cdot \frac{\cos^2 \theta}{\pi \rho r^2} = \frac{m}{l} \cdot \frac{d\xi}{\pi \rho} \cdot \frac{h^2}{\{(x-\xi)^2 + a^2\}^2} \quad (5)$$

となる。故に(5)式を積分して求める膜厚は次式となる。

$$t = \frac{m}{l} \cdot \frac{h^2}{2\pi a^2 \rho} \left\{ \frac{l(a^2 - x^2 + \frac{l^2}{4})}{(a^2 + x^2)^2 + (a^2 - x^2) \cdot \frac{l^2}{2} + \frac{l^4}{16}} + \frac{1}{a} \tan^{-1} \frac{la}{a^2 + x^2 - \frac{l^2}{4}} \right\} \quad (6)$$

また原点での厚さを t_0 とすると $x=0, a=h$ において

$$t_0 = \frac{m}{l} \cdot \frac{1}{2\pi \rho} \left\{ \frac{l}{h^2 + \frac{l^2}{4}} + \frac{1}{h} \cdot \tan^{-1} \frac{lh}{h^2 - \frac{l^2}{4}} \right\} \quad (7)$$

となる。ただし m : 蒸発物の全質量, ρ : 膜の比重とする。

3. 試料の製作法

3.1 基板洗浄

基板の洗浄にもさまざまな方法があるが本実験においては (1)洗剤処理, (2)化学的洗浄, (3)超音波洗浄の順に3つの処理を行なった。この過程はまずスライドガラス (76×26mm) を中性洗剤で十分水洗した後, 重クロム酸カリと稀硫酸の混合液にひたして十分脱脂した。その後エチルアルコールでみたされた超音波洗浄槽 (100W, 29KHz の振動子を使用) の中で10分間処理を行なった。その後再び水洗しドライヤーで乾

燥した後基板として使用した。

3.2 試料の蒸着

真空蒸着装置は NEC製 VI42型超高真空蒸着装置 (到達真空度 $3 \times 10^{-8} \sim 3 \times 10^{-9}$ torr, 排気系40l イオンポンプ, サプリメーションポンプおよび油回転ポンプ) を使用した。真空室内の構造は抵抗加熱用蒸発源, サブストレート支持台とよりなり基板は蒸発源より6cmの所に置いた。また基板の加熱は装置の関係上行なわなかつた。ボートはモリブデン板 (厚さ0.1mm) を使用した。薬品はPbS, Tl₂S 共最純試薬 (片山化学工業株式会社製) でこれを等重量乳ばちで混合微細粉末化したものを使用した。各物質の融点は1110°Cと448°Cで比重は7.59と8.39である。蒸着条件は 5×10^{-8} torr まで真空に引いた後約1時間ガス出しを行ない蒸着時真空度は 5×10^{-5} torr, 蒸着電流80Aで行なつた。また蒸着後の膜厚は光学的干渉法により求めると約1μであつた。

3.3 酸化処理

蒸着されたスライドガラスを26×10mmの大きさに切り, 空気中で50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°Cおよび350°Cでそれぞれ10分間ずつ行なつた。加熱源はスライダック (2KVA, 0~130V) と500Wの電熱器を併用した。この結果PbSは350°C, 10分間をしてTl₂Sと両者の混合物は50°C, 10分間酸化処理を行なつた場合が一番光導電性がよいことがわかつた。

3.4 電極の取り付けおよびパッケージング

酸化処理をほどした蒸着膜に直径0.17mmのリード線をデュボン社製非セラミック材料用常温乾燥型銀ペーストで電極を取りつけた。その後蒸着膜保護のためビニールセメダインをうすく膜の上にぬつた。ビニールセメダインの分光透過率特性は0.4μ~3.5μまで一様に光を通過させることが知られている³⁾。

4. 測定結果と分析

4.1 方針

生成膜に融点の異なる二物質がついているかどうかをX線回折法により確かめ, 膜の結晶性を酸化処理温度のちがいでより電子顕微鏡で観察する。つぎにPbS

と Tl₂S の混合物とおのおの場合の分光透過率を測定することにより、蒸着物質が光導電素子として適当な性質を示すかどうかを調べる。さらに波長特性を調べることにより可視、赤外領域での素子の感度を求める。つぎに素子の光電的特性について論じ、その後 Tl₂S について膜厚の理論値と実験値との比較を行ない基板上の膜厚の分布曲線を求める。

4.2 X線回折

PbS+Tl₂S (1 : 1 混合) の酸化処理をしない場合と 120°C, 5 分間と 150°C, 7 分間の場合の X 線回折データを Fig. 2, Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

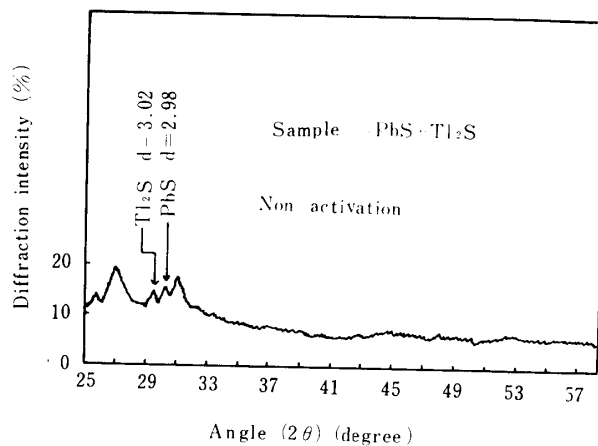


Fig.2 X-ray diffraction data (non activation)

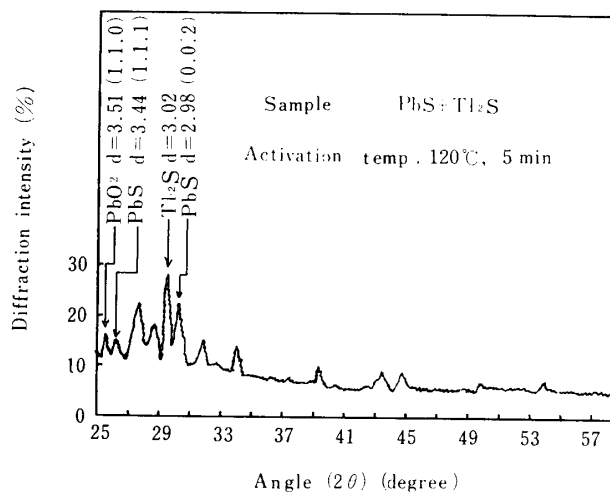


Fig.3 X-ray diffraction data (after heating treatment)

未処理の場合は回折線強度 I=10 の一番強いものが PbS, Tl₂S 共に出るが、酸化処理温度をあげていくと I=9, I=8 と順次弱い回折線強度のものが出てくる。同時に PbS と Tl₂S の酸化物と硫化物ができてい

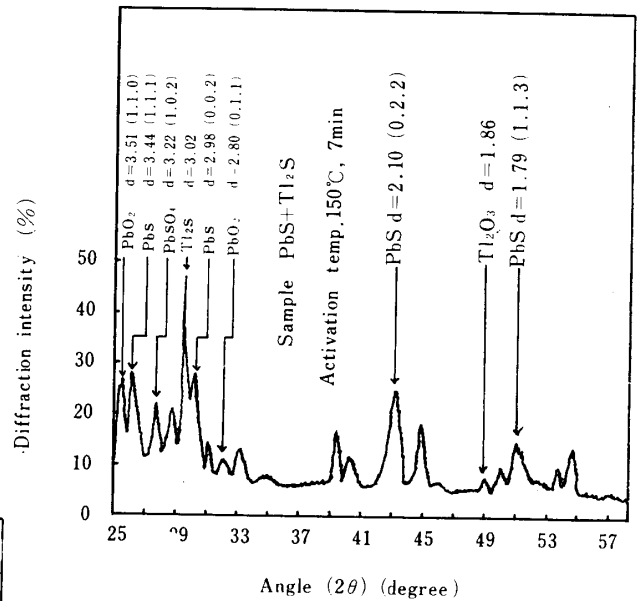


Fig.4 X-ray diffraction data (after heating treatment)

ることがわかる。故に酸化処理をしないと結晶性はよくないが、処理をほどこすことにより膜の結晶性が大きく促進されるのである。

4.3 電子顕微鏡観察

PbS+Tl₂S (1 : 1) の酸化処理をしない場合と 150°C, 7 分間の場合の電子顕微鏡写真を Fig. 5 と Fig. 6 に示す。

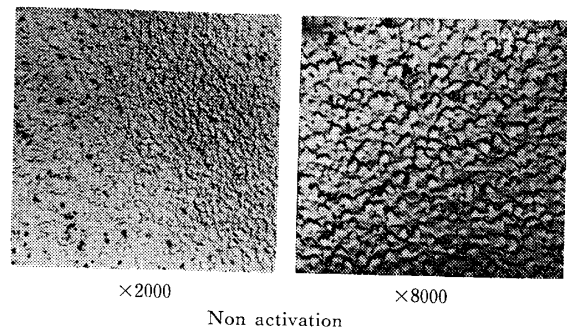


Fig.5 Microscopic photograph of mixed thin film

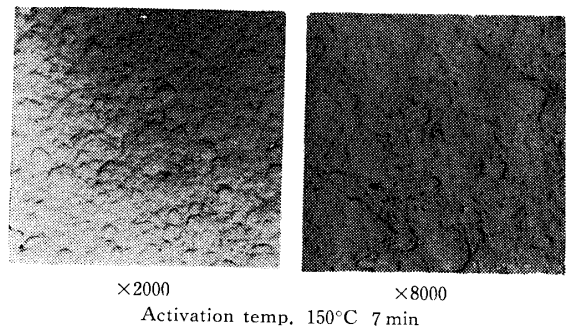


Fig.6 Microscopic photograph of mixed thin film

未処理の場合の結晶粒の直径は約 0.5μ であるが、酸化処理をすると約 $1.0\sim 1.5\mu$ の大きさに成長することがわかる。換言すれば酸化処理により蒸着粒子のかがとれ、結晶粒子間になじみが生じるのである。

4.4 透過率の測定

Tl_2S , PbS および Tl_2S+PbS (1:1混合) の場合の透過率の波長特性をFig. 7に示す。これらのデータからは膜内干渉効果による極値は生じていないと考えられる。これによると、 Tl_2S は可視域から PbS は近赤外域から光を50%以上通すことがわかる。そして混合したものも近赤外までは Tl_2S と PbS の両者の特性と同じ傾向を示すが、赤外領域では Tl_2S の傾向を示している。したがって透過率の面から考えればどの素子も50%以上 $0.7\sim 2.4\mu$ の波長の光を通し、光電素子としての特性は十分示されている。

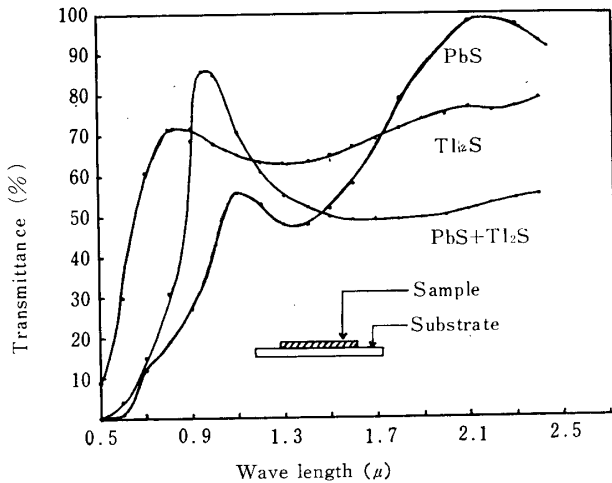


Fig.7 Measured value of transmittance

4.5 分光感度特性

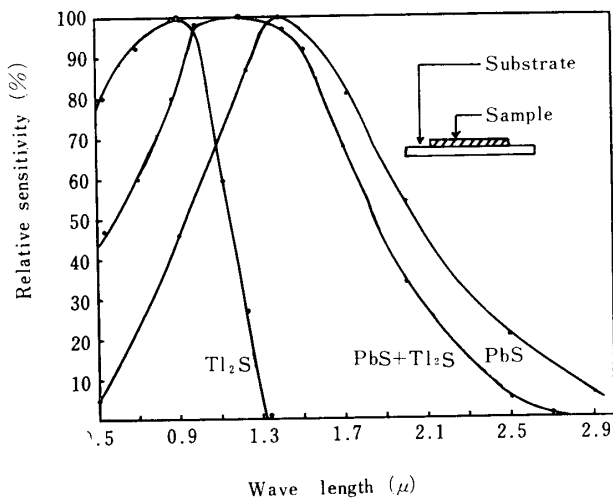


Fig.8 Spectral response of photo conductive cell

Vol.19 No.1 (1968)

Tl_2S , PbS および Tl_2S+PbS (1:1混合) の場合の分光感度特性⁴⁾を Fig. 8 に示す。

これは 10^{-1} torrの低真空中で蒸着した特性であるが、 PbS と Tl_2S については高真空中でも同様の特性を示し、それぞれ 1.4μ と 0.9μ 附近にピークを持つことがわかった。また高真空中での両者の混合素子については、現在Fig.17のように素子の光導電性を示す割合が小さく素子の分光感度特性がとれなかつた。しかし低真空蒸着のもとでは混合膜の特性は PbS と Tl_2S の中間にくることがわかる。

4.6 熱処理中の抵抗変化特性

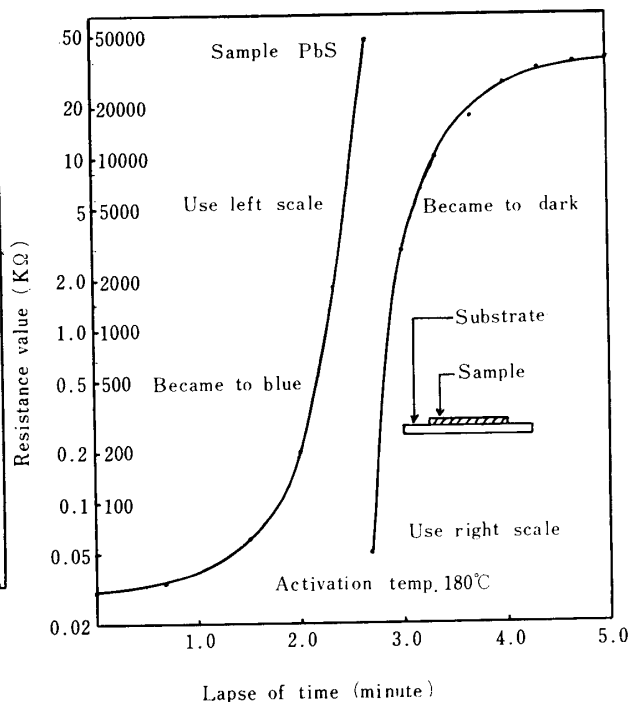


Fig.9 Resistance variation under baking

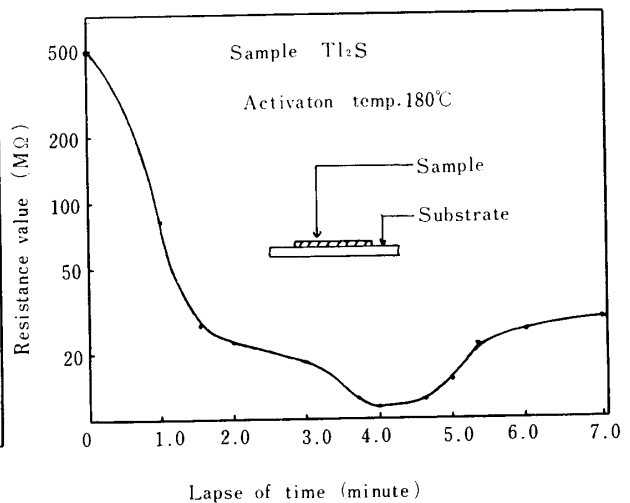


Fig.10 Resistance variation under baking

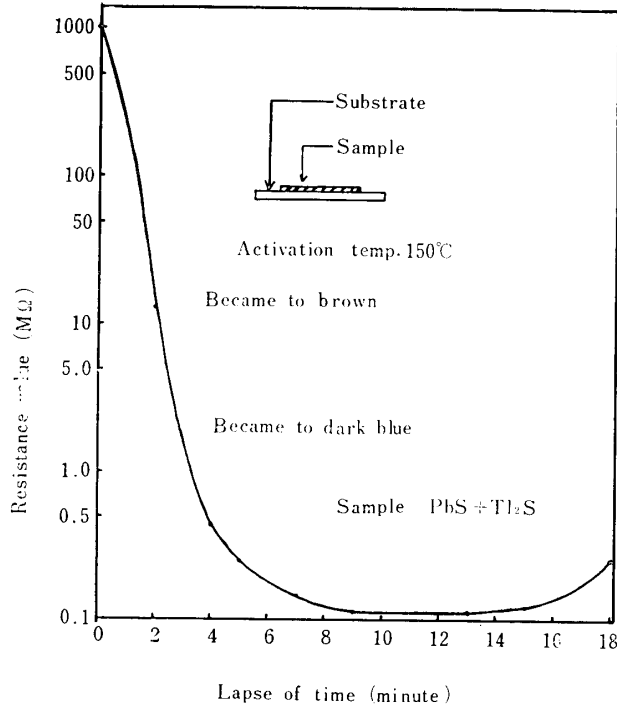


Fig. 11 Resistance variation under baking

PbS, Tl₂S および PbS+Tl₂S (1 : 1) 混合の場合の熱処理中の抵抗変化特性をそれぞれFig. 9, Fig. 10およびFig. 11に示す。各素子とも膜の表面強制酸化蒸着粒子の再蒸発, 自由電子の熱励起および結晶の成長化等の原因により初期抵抗変化が図のようになるが, 処理開始後約10分間で数十MΩの値におちつくことがわかる。

4.7 蒸着膜の温度特性

PbS, Tl₂S および PbS+Tl₂S (1 : 1混合) の場合の温度特性をそれぞれFig. 12, Fig. 13およびFig. 14に示す。いずれの素子もサーミスタ的な特性を示す

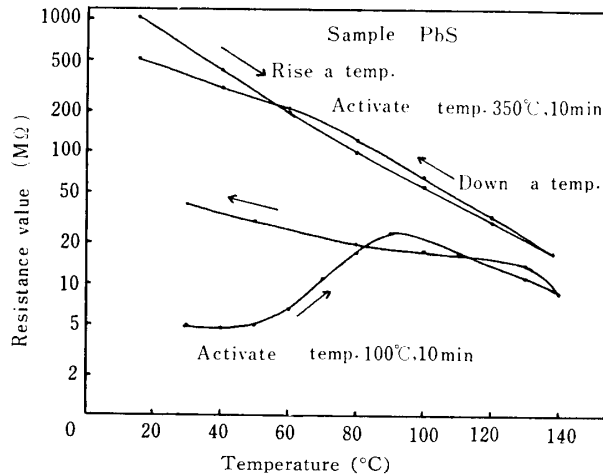


Fig. 12 Temperature characteristics of PbS thin film

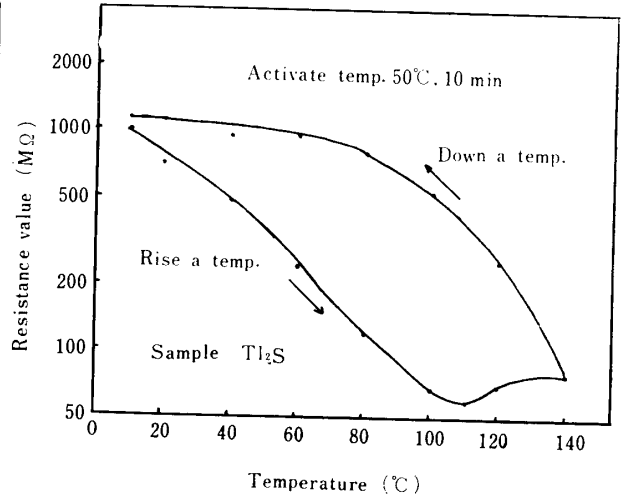


Fig. 13 Temperature characteristics of Tl₂S thin film

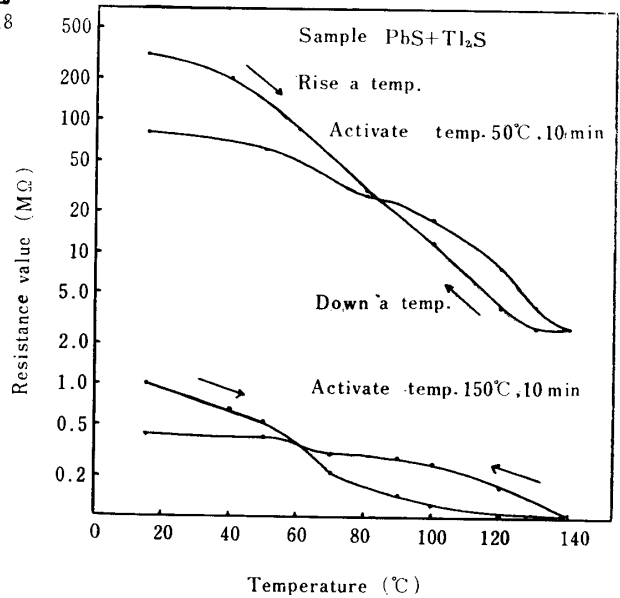


Fig. 14 Temperature characteristics of mixed thin film

が, 温度を上昇点よりもとの値にもどすと抵抗値が初めの値と変わっている。これは素子の表面が再酸化されたためと考えられる。

4.8 光導電素子の経時変化特性

PbS, Tl₂S および PbS+Tl₂S (1 : 1混合) の場合の光導電特性の経時変化をそれぞれFig. 15, Fig. 16および Fig. 17に示す。PbSの光導電性は350°Cで10分間酸化処理したものが最も特性がよく, 酸化処理温度を下げる程素子自身の抵抗が下つて光導電性が悪くなっている。Tl₂S は50°Cで酸化処理したものが最も特性がよく, それ以上の温度では Tl₂S が再蒸発して膜

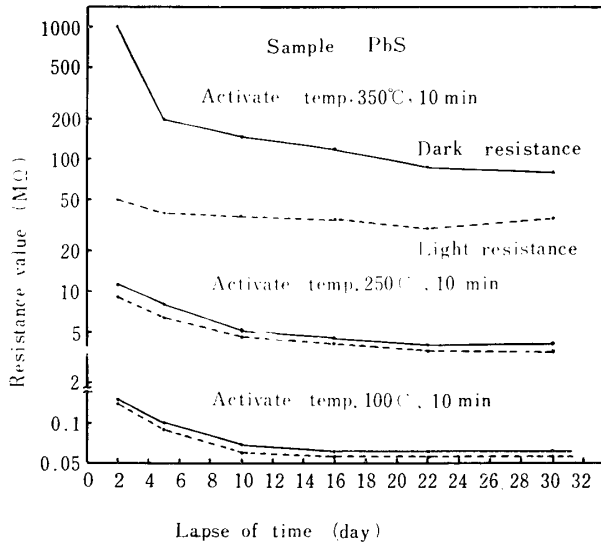


Fig. 15 Aging characteristics of PbS thin film

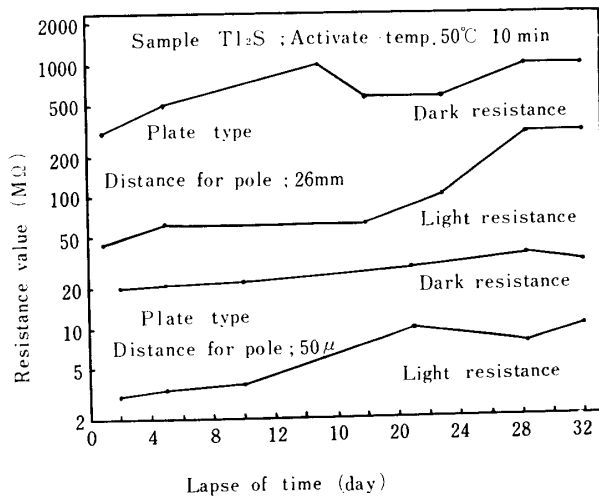


Fig. 16 Aging characteristics of Tl₂S thin film

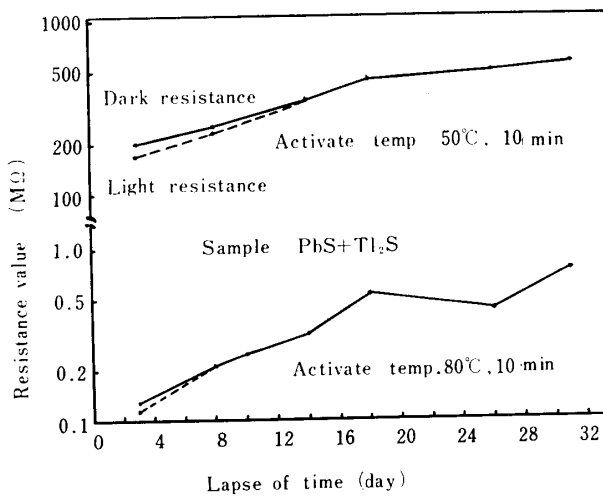


Fig. 17 Aging characteristics of mixed thin film

がうすくなり、光導電性は悪くなる。また電極間の幅を50μ位にせまくと約1桁素子自身の抵抗が下がるが、光導電性は同様の特性を示す。またFig. 17のように両者を混合すると素子の抵抗が高くなり光導電性は悪化する。これは両者の物質が混入することにより光導電機構が破壊されたためと考えられる。

4.9 Tl₂Sの膜厚特性

Tl₂Sの膜厚分布を光学的干渉法と平面蒸発源として仮想したときの理論式をもとに計算した場合の比較をFig. 18に示す。両者の差は約200Åで膜厚の分布の形はFig. 19に示すように、±5%位の誤差で一致している。つぎに光学的干渉法により膜厚を計算する方法をFig. 20に示す。いま干渉じまの幅をAmmとし、干渉じまのずれをBmmとする膜厚は

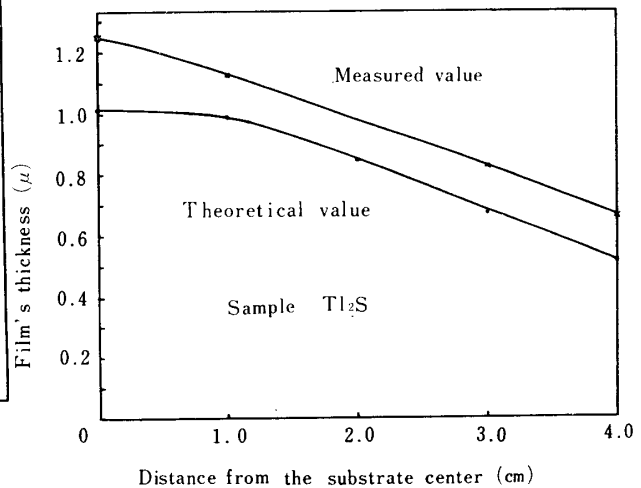


Fig. 18 Thickness characteristics of Tl₂S thin film

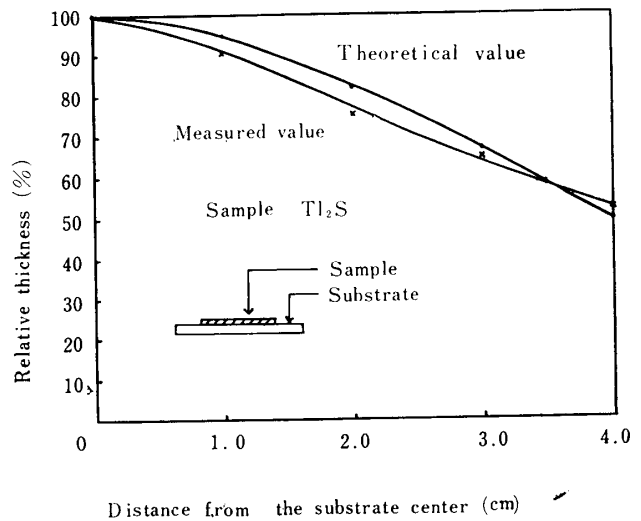


Fig. 19 Relative thickness of Tl₂S thin film

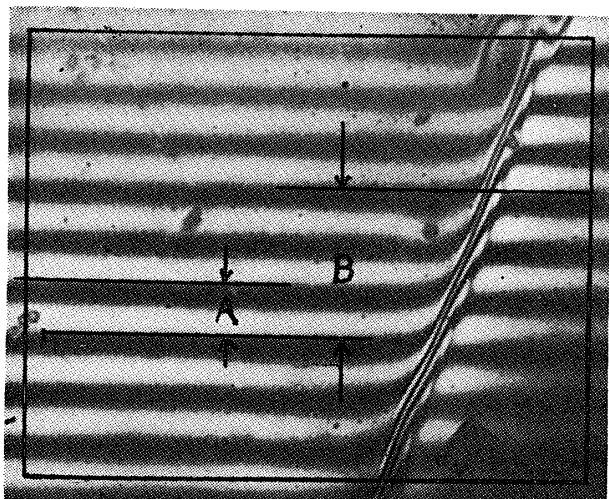


Fig.20 Thickness measurement by optical interference method

$$D = 0.33 \times \left(1 + \frac{B}{A} \right) (\mu) \quad (8)$$

で示される。

5. 結 論

Tl₂S 高真空蒸着薄膜は50°Cで10分間酸化処理をしたものが最もよい光導電性を示したが、PbS との混合蒸着薄膜にするといちじるしく光導電性が悪くなる。これは半導体の導電機構を考えた場合 NPN 障壁の間にタリウム等の物質が混入し、障壁が形成される割合が減少し暗抵抗の減少をきたすからである。同時に光照射されても素子自身のインピーダンスが低下しているため電導帯に励起される電子の数が非常に少く、光

導電性は悪化するのである。なお透過率の測定より PbS, Tl₂S および両者の混合の場合のエネルギーギャップを求めると 2.1の方法よりそれぞれ 0.94, 1.36 および 1.29 (ev) となる。したがって結論としてつぎのことがいえる。

融点の異なつた二種の物質を蒸着すると NPN フック機構⁵⁾が膜内に形成される割合が少くなり、PbS と Tl₂S を 1 : 1 に等重量混合した場合はいちじるしい光導電性が得られない。また光導電性と結晶の成長性という両者の結びつきはあまり強い関係が今の場合ないことがわかつた。

今後の問題点としては PbS の中に、Tl₂S を不純物として添加するという観点から実験をした方がよいのではないかと思う。

謝辞 終りにこの研究に適切な助言を賜つた山口工業短期大学 山口助教授、本学工学部資源工学科 島研究室、工業化学科 吉野研究室および生産機械工学科 蒲地研究室の大学院の方々に測定の面で御援助いただいたことに感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 寺崎, 村上, 豊田: 電々公社電気通信研究所, 実用化研究報告, 15, 1321 (1966)
- 2) 神山, 菅田編: 薄膜工学ハンドブック, オーム社 (1964) p. 総5
- 3) 山口勝也: 照学誌, 49, 249 (1965)
- 4) K. Yamaguchi; Japn. J. appl. Phys, 2, 252 (1963)
- 5) 和田正信訳: 固体電子工学, 近代科学社 (1963) p.375

(昭和43年4月9日受理)