

ÜBER DEN ZERSETZUNGSPROZESS BEI DER VERDAMPFUNG DES KADMIUMSULFIDPULVERS

Von L. GOMBAY und M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged
(Eingegangen am 24. Juli 1956)

Bei der Verdampfung zersetzt sich das Kadmiumpulver in seine Bestandteile; diese schlagen sich an Flächen geeigneter Temperatur nieder und die in dieser Weise entstandenen Schichten können durch Temperaturbehandlung in lichtempfindliche Halbleiter verwandelt werden. Unsere Versuche zeigten, dass auf wärmeren Stellen eine am flüchtigeren Schwefel reichere und auf kälteren Stellen eine am weniger flüchtigen Kadmiumpulver reichere Schicht entsteht. Durch die Untersuchung der lichtelektrischen Eigenschaften der auf Stellen verschiedener Temperatur gewonnenen Schichten wurde gefunden, dass es in dem Vakuumrohr eine Stelle gibt — die experimentell angegeben werden kann —, auf der eine Schicht entsteht, deren Lichtempfindlichkeit nach der Temperaturbehandlung einen Höchstwert aufweist, während die an den anderen Stellen erhaltenen Schichten durch Aufdampfen von Schwefel bzw. Kadmiumpulver oder durch geeignetes zweimaliges Kadmiumpulveraufdampfen in lichtempfindliche Kadmiumpulver-Halbleiter verwandelt werden können.

Bei der Herstellung grossflächiger Kadmiumpulverzellen hat W. VEITH [1] erfahren, dass sich das Kadmiumpulver bei Verdampfung stark zersetzt, und dass die zersetzten Bestandteile sich nur auf eine bei geeigneter Temperatur gehaltenen Wand in einer gleichmässig dicken Schicht niederschlagen; diese Schicht kann dann durch geeignete Temperaturbehandlung in einen lichtempfindlichen Halbleiter verwandelt werden.

Die erwähnte Arbeit weist darauf hin, dass bei der Verdampfung von Kadmiumpulver und bei der Ausbildung homogener Halbleiterschichten von gleichmässiger Dicke die Temperaturverhältnisse eine wichtige Rolle spielen. Deshalb haben wir uns die Aufgabe gestellt, die bei der Verdampfung durch die Temperaturwirkung auftretende Zersetzung etwas näher zu untersuchen.

Um alle verschiedenen Arten von Schichten, die bei der Verdampfung entstehen, untersuchen zu können, wurde das mit Kadmiumpulver gefüllte Wolframkörbchen mit 7 Stück 10 cm langen und 8 mm dicken Glasplatten umgeben, auf die vorher, in Abständen von 5 mm, 15 mm breite Platinstreifen eingebrannt wurden. Das Kadmiumpulver wurde auf die Platten aufgedampft, und nach geeigneter Zerschneidung dieser bedeckten Platten erhielten wir Kadmiumpulverschichten mit einer Oberfläche von 5 mm x 8 mm, die mit 7,5 mm breiten eingebrannten Platinelektroden versehen waren. Während der Verdampfung waren die mit *a* bezeichneten untersten Streifen der 7 Platten, die nach Zerschneidung die »Platten *a*« lieferten, mit dem unteren Teil

des Wolframkörnchens in gleicher Höhe; es folgten in steigender Reihenfolge die Streifen *b*, *c*, *d*, *e*, die nach der Zerschneidung die gleichnamigen Platten lieferten. Die Platten waren mit einer Wand eines zylinderförmigen Rohres vom Durchmesser 40 mm in Berührung; die Wand wurde mit Wasser von Zimmertemperatur gekühlt, deshalb befanden sich die Platten *a* während der Verdampfung in der Lage höchster Temperatur und dann folgten die Platten *b*, *c*, *d*, *e* in der Reihenfolge abnehmender Temperaturen.

Bei allen Schichten wurden die relative spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit, sowie der Widerstand bzw. Leitfähigkeit untersucht. Die spektrale Verteilung wurde mit Hilfe eines Zeiss'schen, mit zwei Prismen versehenen Monochromators aufgenommen, dessen Spaltbreite 0,2 mm betrug; als Lichtquelle diente eine Wolframlampe von 90 W. Die Widerstände der Platten wurden durch Messung der Stromstärke und der Spannung bestimmt.

Der Widerstand der Schichten *a* unmittelbar nach der Verdampfung ergab sich der Grössenordnung nach zu $10^6 \Omega$ während derselbe nach der zur Erreichung der Lichtempfindlichkeit nötigen Temperaturbehandlung bei etwa 500°C um 2—3 Grössenordnungen zunahm. Die durchschnittliche Verteilung der relativen spektralen Empfindlichkeit der temperaturbehandelten Platten *a*, *b* und *c* zeigen die Kurven *a*, *b* und *c* in Fig. 1¹⁾, das Maximum der Kurven liegt bei $510 \text{ m}\mu$. Die Platten *d* und *e* zeigten auch nach Temperaturbehandlung keine Lichtempfindlichkeit. Ein Vergleich der Kurven *a*, *b* und *c* zeigt, dass nach Temperaturbehandlung die Schicht *c* den höchsten Photostrom besitzt, der dreimal bzw. anderthalbmal grösser als der Photostrom der Schicht *a* bzw. *b* unter gleichen Verhältnissen ist. Wird der Dunkelstrom der einzelnen Schichten in Betracht genommen, d. h. das Verhältnis $\Delta i/i$ untersucht (wobei Δi den Photostrom und *i* den dazu gehören-

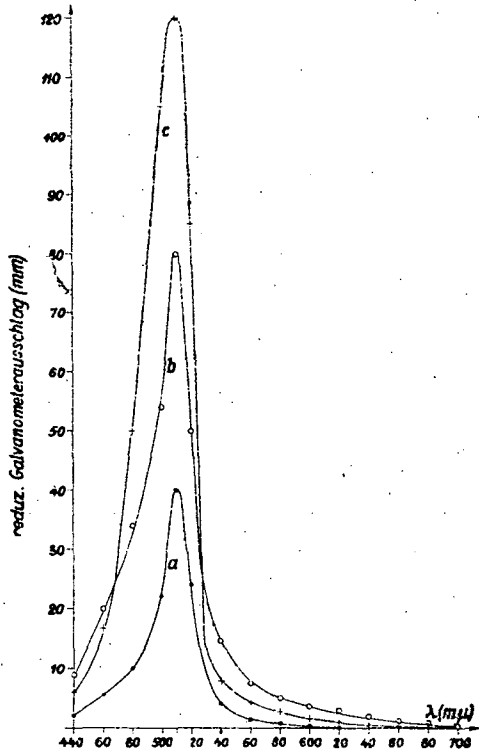


Fig. 1

1) Die Figuren stellen die Galvanometerausschläge als Funktion der Wellenlänge dar, die infolge der Wirkung des monochromatischen Lichtes von gleicher Intensität entstehen. Bei der Darstellung wurden die Galvanometerausschläge in willkürlichen, aber bei allen Schichten gleichen Einheiten angegeben. Zwecks Reduktion der Galvanometerausschläge auf die gleiche Lichtintensität wurde die Intensität des aus dem Monochromator austretenden Lichtbündels bei verschiedenen Wellenlängen durch ein Thermoelement gemessen.

den Dunkelstrom bedeutet), so hat das Verhältnis $\Delta i/i$ der Reihe nach für die Platten *a*, *b*, *c* die Werte 2, 5, 20, bezüglich $\Delta i/i$ ist also die Schicht *c* wesentlich besser als bezüglich des absoluten Wertes *i* des Photostromes, obgleich die Platten *c* zugleich auch die grössten Photoströme besaßen. Unter den Platten *c* ergaben sich auch solche, deren Photoströme mehrere hundertmal so gross als die Dunkelströme waren, d. h., es gab Platten, deren Dunkelstrom nicht einmal 0,5% des Photostromes erreichte.

Die Verschiedenheit der Photoströme der verschiedenen Schichten kann mit der Annahme begründet werden, dass bei den Platten *a* die niedergeschlagene Schicht sehr wenig Kadmiurn enthält, während bei den Platten *b* und *c* der Reihe nach mehr und mehr Kadmiurn vorkommt, so dass der Photostrom bei einer Erhöhung der relativen Kadmiurnmenge bis zu einer gewissen Grenze derselben zunimmt. Die Richtigkeit dieser Annahme wird durch die bekannte Tatsache bestätigt, dass, wenn eine Kadmiurnsulfidschicht in Gegenwart eines Kadmiurnüberschusses empfindlich gemacht wird, dieselbe einen grösseren Photostrom liefert [2]. Es scheint, dass diese Annahme auch durch unsere Versuchsergebnisse, nach denen die Widerstände der Platten *a* bis *e* der Reihe nach von der Grössenordnung $10^6 \Omega$ bis 1Ω abnimmt, bekräftigt wird. Diese Deutung erklärt auch den experimentellen Befund, dass die Schichten *d* und *e*, die eine grosse Leitfähigkeit besitzen, keinen Photostrom liefern.

Diese Schichten bestehen nämlich nach unserer Annahme hauptsächlich aus Kadmiurn und konnten daher auch nach der Temperaturbehandlung nicht in lichtempfindliche Halbleiter verwandelt werden.

Wird in Betracht gezogen, dass die Platten *d* und *e* während der Verdampfung in grösserer Entfernung von dem Wolframkörnchen sind und sich daher in einer kälteren Stelle als die Platten *a*, *b* und *c* befinden, so scheint unsere Annahme zu der allgemeinen Tatsache in Gegensatz zu stehen, nach der die flüchtigeren Stoffe (d. h. Stoffe von niederem Schmelz- und Siedepunkt) sich an kälteren Stellen als die weniger flüchtigen niederschlagen. Der Schmelzpunkt des Kadmiurns ist nämlich $320,9^\circ \text{C}$ und sein Siedepunkt 767°C ; dagegen ist der Schmelzpunkt des Schwefels seinem Kristallsystem entsprechend $112,8^\circ$ bzw. $118,2^\circ \text{C}$ und sein Siedepunkt $444,6^\circ \text{C}$. Da aber der Schwefel je nach seiner Temperatur Molekeln mit 2—8 Atomen bildet und die wegen des Temperaturfalls entstehenden

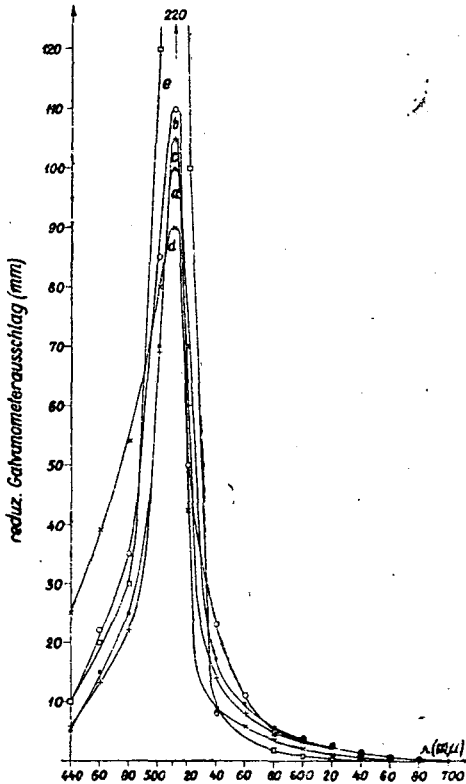


Fig. 2

den vielatomigen Molekeln eine relativ kleine Diffusionsgeschwindigkeit besitzen, schlagen sich diese grossen Molekeln trotz der grösseren Flüchtigkeit des Schwefels, der kleinen Diffusionsgeschwindigkeit halber, näher zu der Verdampfungsstelle, d. h. an den wärmeren Stellen, nieder. Demgegenüber schlägt sich das einatomige Kadmium infolge seiner relativ grösseren Diffusionsgeschwindigkeit in grösserer Entfernung, d. h. an kälteren Stellen, nieder.

Um die erwähnte Annahme weiter zu rechtfertigen, wurde auf die bereits einmal aufgedampften Platten (10 cm x 0,8 cm), vor der Zerschneidung, bei umgekehrter Anordnung der Platten und gleicher Temperatur dieselbe Menge von Kadmiumsulfidpulver aufgedampft, so dass sich die bei der ersten Aufdampfung gewonnenen — vermutlich schwefelreicheren — Platten *a* im Laufe der zweiten Aufdampfung auf der kadmiumreichen Stelle *e* befanden, und die Platten *e* an die Stelle der Platten *a* gelegt wurden. Ähnlicherweise tauschten die Platten *b* und *d* ihre Lage aus, während die optimal gelagerten Platten *c* an derselben Stelle blieben. Daher erhielt jede Schicht nach dem zweimaligen Aufdampfen eine etwa ihrem stöchiometrischen Gleichgewicht entsprechende Kadmium- bzw. Schwefelmenge. Diese Schichten wurden durch Temperaturbehandlung bei etwa 500° C in homogene, lichtempfindliche Platten verwandelt. Die Verteilung der relativen spektralen Empfindlichkeit dieser Schichten ist aus Fig. 2 ersichtlich. Die Schichten *a*, *b*, *c*, *d*, zeigen einen annähernd gleichen Photoeffekt, dagegen ist das Maximum des Photoeffektes der Schichten *e* doppelt so gross als dasjenige der Platten *a*, *b*, *c*, *d*. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, dass die auf der Grundplatte befindliche Kadmiumschicht bei der Temperaturbehandlung stärker als die auf der Oberfläche der Platten befindliche in die schwefelreichere Schicht diffundiert.

Um bei allen Schichten das geeignete Verhältnis von Kadmium und Schwefel zu erhalten, haben wir auf die nach einmaliger Aufdampfung gewonnenen — vermutlich schwefelreichen — Schichten *a* und *b* Kadmiummetall aufgedampft und dieselben durch Temperaturbehandlung lichtempfindlich gemacht. Fig. 3 stellt die relative spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit dieser Platten dar. Man sieht, dass der Photostrom durch die Aufdampfung von Kadmium bei den Platten *e* viermal und bei den Platten *b* zweimal grösser wurde als der ursprüngliche Photostrom. Das Verhältnis des Photo- und des Dunkelstromes, $\Delta i/i$, nahm nicht in solchem Masse zu, d. h., die Kadmiumdiffusion verstärkte auch den Dunkelstrom. In entsprechender Weise wurde auf die vermutlich kadmium-

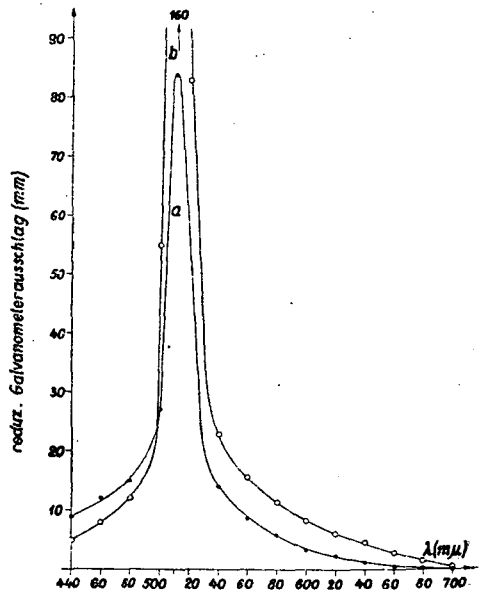


Fig. 3

umreichen Schichten *d* bzw. *e* Schwefel aufgedampft, um auch die ursprünglich ganz photowirkungslosen Schichten durch Temperaturbehandlung in lichtempfindliche Halbleiter zu verwandeln. Der Widerstand der so gewonnenen Schichten nahm nach der Eindiffundierung des Schwefels der Grössenordnung gemäss von 1Ω auf $10^6 \Omega$ zu. Die Kurven für die relative Photowirkung dieser Platten (Fig. 4) zeigen im wesentlichen die gleiche spektrale Verteilung wie die übrigen, aber ihre Maxima sind von $510 m\mu$ auf $480 m\mu$ verschoben.

Schliesslich wurde die Zusammensetzung der durch einmaliges Aufdampfen hergestellten Schichten auch durch eine chemische Mikroanalyse untersucht, deren Ergebnisse in Tabelle 1 dargestellt sind²⁾. Aus den Angaben der Tabelle ist es ersichtlich, dass sich die erwähnte Annahme betreffs der Zersetzung des Kadmiumsulfidpulvers bei der Verdampfung als richtig erwies.

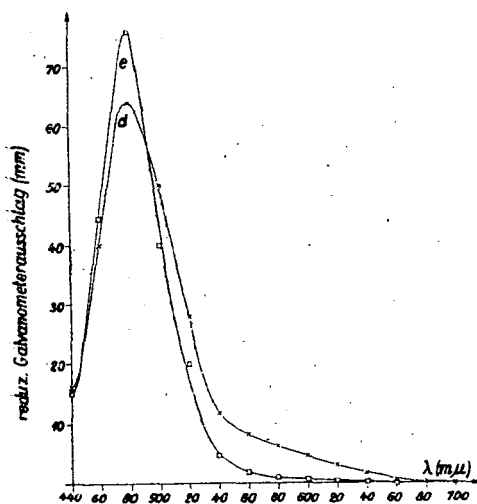


Fig. 4

Die Untersuchungen weisen darauf hin, dass sich das Kadmiumsulfid bei der Herstellung der betrachteten Photowiderstände während der Verdampfung unter dem Einfluss der Temperatur in seine Bestandteile zersetzt, und dass sich das Kadmium und Schwefel auf den im Vakuumrohr von dem Verdampfungskörbchen in verschiedenen Entfernungen angebrachten Platten im allgemeinen nicht in stöchiometrischem Verhältnis niederschlagen. Um eine den Anforderungen entsprechende Schicht zu erhalten, soll daher entweder die Grundplatte in die experimentell zu bestimmende optimale Lage gebracht werden, oder die in dieser Mitteilung beschriebene zweimalige Verdampfung angewen-

det werden. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen weisen darauf hin, dass die zweimalige Verdampfung eine vollständige Ausnützung des ganzen Raumes

Tabelle 1

Die Benennung der Probe	Gewichtsprozent der Bestandteile	
	Cd	S
Pro anal. CdS	77,8	22,2
Schichten <i>a</i>	64,8	34,4
Schichten <i>e</i>	85,8	9,2

²⁾ Die Verfasser sprechen N. MAREK ihren herzlichen Dank für die mikroanalytischen Untersuchungen aus.

des Vakuumrohres, d. h. die gleichzeitige Herstellung mehrerer Widerstandszellen — ohne eine besondere Temperaturregelung der Wände — ermöglicht.

* * *

Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle ihren aufrichtigen Dank Herrn Professor A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, für seine wertvollen Ratschläge aussprechen.

Literatur

- [1] Veith, W.: Z. angew. Phys., 7, 1 (1955).
- [2] Veith, W.: C. R. Acad. Sci. (Paris), 230, 947 (1951).