

ÜBER EINE CHEMISCHE SENSIBILISIERUNGSMETHODE DER MIT SINTERN HERGESTELLTEN CdS-SCHICHTEN

Von M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 10. September 1957)

Durch Sintern können aus einer CdS-Suspension — mittelst eines entsprechenden Bindestoffs — und einer CdS-Kolloidlösung beinahe homogene CdS-Halbleiterschichten mit großer mechanischer Festigkeit hergestellt werden. Es wurde eine neue Methode für die Sensibilisierung der CdS-Schichten mit Verwendung von Halogenen ausgearbeitet. Das wesentliche dieser Methode besteht darin, daß während des Sinterns die überflüssigen flüchtigen Bestandteile aus den in die Suspension und Kolloidlösung eingeführten Ammoniumsalzen entweichen und so in die Schichten reines Chlor, Brom oder Jod eingebaut wird, die die Schichten in verschiedenem Maße sensibilisieren. Durch Cl-Zusatz wird die Empfindlichkeit der CdS-Schichten um 2 bzw. 4 Größenordnungen höher als durch die Einführung von Brom und Jod, da das aus dem entsprechenden Ammoniumsalz freier werdende HBr oder HJ die CdS-Schichten angreift.

S. M. THOMSEN und R. H. BUBE [1] haben eine Methode für die Herstellung von sehr empfindlichen gesinterten CdS- und CdSe-Schichten ausgearbeitet, aber ihre kurze Mitteilung enthält keine ausführlichen Angaben. Mittelst dieser Methode bereiteten wir solche Schichten mit besonderer Rücksicht auf deren Sensibilisierung.

§ 1. Bei der Herstellung von den CdS-Schichten wurden 25 Gewichtsprozent CdS-Pulver in 75 Gewichtsprozent destillierten Wassers suspendiert und diese Suspension wurde auf eine mit zwei eingebrannten Pt-Elektroden versehene Glasplatte, deren Oberfläche $5 \times 8 \text{ mm}^2$ betrug, aufgetragen. Die Schichten wurden bei $70\text{--}80^\circ \text{C}$ entwässert, gesintert und — um die Lichtempfindlichkeit hervorzurufen — einer weiteren Temperaturbehandlung ausgesetzt. Um den entsprechenden Temperaturbereich für die Erreichung des maximalen Photoeffekts festzustellen, wurden die gesinterten Schichten gleich lange bei verschiedenen Temperaturen ausgeheizt. Der Widerstand der bei Temperaturen von $400, 450, 500, 550, 600^\circ \text{C}$ ausgeheizten Schichten nahm stufenweise mit der Temperaturerhöhung von $10^{10} \Omega$ auf $10^8 \Omega$ ab. Erhitzt man die Probe über 600°C , so fällt der Widerstand unter $10^6 \Omega$.

Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der einzelnen Schichten wurde bei 220 V Elektrodenspannung, mittels eines mit einer Wolframglühlampe beleuchteten Zeiß-Monochromators aufgenommen, dessen Bandbreite im Wellenlängenbereich $400 \text{ m}\mu\text{--}760 \text{ m}\mu$ $8,5\text{--}57 \text{ \AA}$ betrug. Der maximale Photoeffekt kann durch eine Temperaturbehandlung bei $550\text{--}600^\circ \text{C}$

erreicht werden. Werden die Schichten über 600°C ausgeheizt, so wird ihre Photoempfindlichkeit unmeßbar klein.

Figur 1a¹ zeigt die spektrale Verteilung der Photoempfindlichkeit von den in der oben erwähnten Weise hergestellten CdS-Schichten. Der Kurvenverlauf gleicht dem wohlbekannten Kurvenverlauf der mit den üblichen Methoden erhaltenen CdS-Schichten. Der auf den Dunkelstrom bezogene Photoeffekt betrug 500—600%.

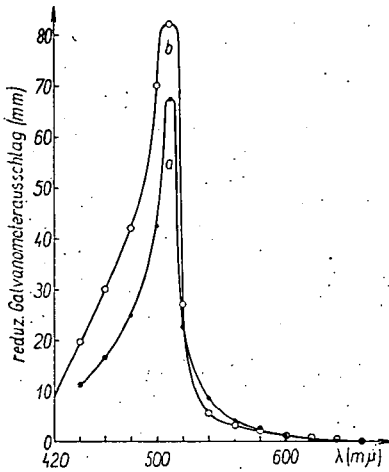


Fig. 1

Der Nachteil der so gewonnen Schichten ist, daß ihre mechanische Stabilität klein und der Übergangswiderstand infolge der lockeren Berührung der Granülen groß ist, so daß im Falle von schwacher Beleuchtung kein bedeutender Photostrom erhalten werden kann.

Um die mechanische Stabilität der Schichten zu steigern, wurde als Bindematerial das hinsichtlich des Photoeffektes als neutral betrachtbare CdCl_2 verwendet; die Menge des angewandten CdCl_2 betrug 1 Gewichtsprozent der Suspension. Der Widerstand der Schichten betrug 10^8 — 10^9 Ω, sie

wurden gegen mechanische Beanspruchungen in großem Maße widerstandsfähig und nahezu homogen. Die Neutralität des Kadmiumchlorids bezüglich der Photoleitung kann daraus gefolgert werden, daß der Einbau des CdCl_2 die spektrale Verteilung der Schichten praktisch nicht verändert.

§ 2. Bei einem anderen Herstellungsverfahren der CdS-Schichten wurde, um einen Kolloidzustand von CdS hervorzurufen², der mit H_2S gesättigten CdSO_4 -Lösung, ein wenig NH_4Cl beigemischt. Die so erhaltene CdS-Kolloidlösung, die in Überschuß eine kleine Menge von leicht vertreibbaren H_2S enthält, wurde auf die Grundplatten aufgetragen. Auch in diesem Fall wurde die Entwässerung bei 60 — 80°C durchgeführt, dann wurden die Schichten sintern gelassen.

Bei der Untersuchung der spektralen Verteilung der aus einer das H_2S in Überschuß enthaltenen CdS-Kolloidlösung hergestellten Schichten konnte auf Grund des Nebenmaximums der Kurve 2a festgestellt werden, daß die Schichten auch Verunreinigung enthalten. Es wird angenommen, daß nach der Temperaturbehandlung das H_2S den Schwefel und das NH_4Cl das Chlor zurückläßt. Das Verhältnismäßig kleine Nebenmaximum (bzw. die Ähnlich-

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.

² Für die Herstellung der CdS-Kolloidlösung sei meinem Kollegen N. MAREK und meiner Frau herzlich gedankt.

keit der Kurven 1a und 2a) läßt darauf schließen, daß der in kleinen Mengen eingebaute Schwefel und das Chlor im großen und ganzen ihre Wirkung kompensieren.

Die Kurve 2b zeigt die spektrale Photoempfindlichkeit der aus einer nach Austreibung des Schwefelwasserstoffüberschusses gewonnenen Kolloidlösung hergestellten Schichten. In dieser Kurve erscheint außer dem CdS-Maximum ein neues, gut hervortretendes Maximum bei etwa 580 $m\mu$, das der Wirkung des Chlors zugeschrieben werden kann. Der Photoeffekt dieser Schichten ist um 2—3 Größenordnungen größer als der der reinen CdS-Schichten. Die bedeutende Zunahme der Photoempfindlichkeit mag durch den von dem NH_4Cl nach der Temperaturbehandlung zurückbleibenden Cl-Zusatz hervorgerufen werden; dies wird durch die unten angeführten experimentellen Resultate gerechtfertigt.

Die obigen experimentellen Ergebnisse veranlassen uns, die mit Halogenen ausgeführte Sensibilisierung der mit Sintern hergestellten CdS-Schichten auf eine viel einfachere als die bisherige Weise, nämlich durch Einführung von Ammoniumhalogeniden, durchzuführen. Dies wird dadurch ermöglicht, daß viele Ammoniumsalze in Wasser gut löslich sind, in Lösung stark dissoziieren, und daß sich alle Ammoniumsalze, trocken erhitzt, verhältnismäßig leicht zersetzen.

Um die CdS-Schichten mittelst Chlor zu sensibilisieren, wurden verschiedene Mengen von NH_4Cl in den Kolloidlösungen aufgelöst. In dem Wasser zersetzt sich das NH_4Cl in Ammoniumkation und Chloranion. Durch die während der Entwässerung erfolgende Rückbildung werden Ammoniumchloridmolekeln in die Schichten eingebaut. Im Laufe der für die Ausbildung der Lichtempfindlichkeit benötigten Temperaturbehandlung zersetzt sich das NH_4Cl in NH_3 und HCl . Das bei der thermischen Zersetzung freiwerdende NH_3 verdampft, der entstandene HCl -Dampf verwandelt sich durch Oxidation in Wasserdampf und in Chlor, und somit kann sich Chlor in die Schichten einbauen. (Mittelst Temperaturbehandlung kann auch erreicht werden, daß in den Schichten ein wenig NH_4Cl zurückbleibt, das als Bindestoff den Schichten eine erhebliche mechanische Festigkeit verleiht.) Für die Entwicklung des optimalen Photoeffekts sind die NH_4Cl -Menge, die Ausheizungs-temperatur und die Zeitdauer der Temperaturbehandlung entscheidend. Bei

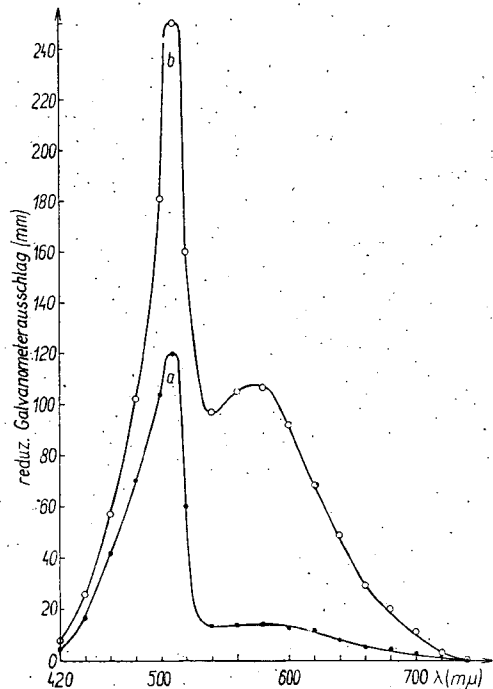


Fig. 2

bestimmter Temperatur und bei Einführung gleicher NH_4Cl -Mengen in die Lösung kann die Menge der Halogenzusätze durch Veränderung der Temperaturbehandlungsdauer geregelt werden.

Die Kurve 3a zeigt die spektrale Lichtempfindlichkeit der aus einer solchen CdS-Kolloidlösung hergestellten Schichten, deren überflüssiges H_2S vorher ausgetrieben und in die NH_4Cl eingeführt wurde. Neben dem CdS-Maximum ist ein neues ersichtlich, das der Wirkung des Chlors zugeschrieben werden kann. Um zu zeigen, daß durch die Einführung von NH_4Cl in die Schichten — nach der Temperaturbehandlung — in der Tat Chlor eingebaut wird und daß die Wirkung des eingebauten Chlors das erwähnte Maximum zustandebringt, wurden zwei Experimente durchgeführt. Bei einem dieser Versuche wurde die Kolloidlösung mit Chlor gesättigt. Die in dieser Weise hergestellten Schichten lieferten einen um 2—3 Größenordnungen höheren Photostrom als die reinen CdS-Schichten. Obwohl ihre Lichtempfindlichkeit um 1—2 Größenordnungen niedriger als die der mit NH_4Cl sensibilisierten Schichten ist, gleicht

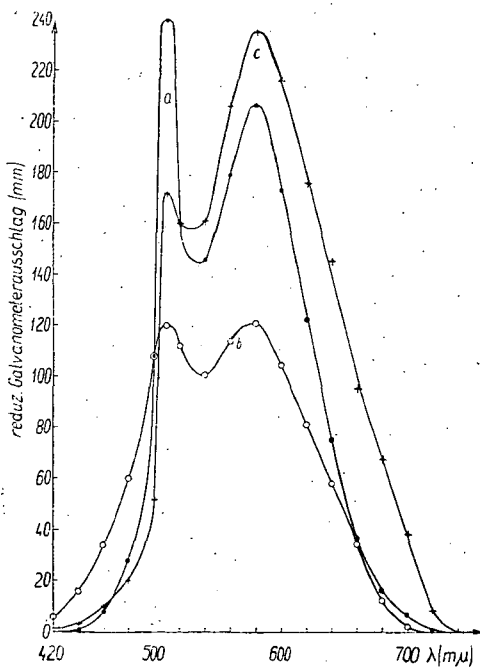


Fig. 3

die ihre spektrale Lichtempfindlichkeit zeigende Kurve der Kurve 3a. Bei dem zweiten Experiment wurde die CdS-Kolloidlösung mit NH_3 gesättigt. Während der Entwässerung und des Sinterns der aus dieser Lösung erhaltenen Schichten wurde die Erfahrung gemacht, daß das NH_3 verdampft. Bei den letzteren Schichten sind sowohl die spektrale Lichtempfindlichkeit als auch die Stärke des Photostroms beinahe die gleichen wie bei den reinen Schichten. Von den Obigen kann gefolgert werden, daß das neue Maximum und die Zunahme der Lichtempfindlichkeit der Chlorwirkung zugeschrieben werden können.

Zum Vergleich geben wir zwei Kurven wieder: die Kurve 3b bezieht sich auf die aus der das H_2S in Überschuß enthaltenden Kolloidlösung hergestellten, die Kurve 3c dagegen auf die aus der CdS-Suspension erhaltenen

Schichten (in beide Ausgangslösungen wurde NH_4Cl eingeführt). Wegen des Schwefeleffektes zeigt 3b einen kleineren Photostrom als Kurve 3a. Die Stellen der Maxima bleiben unverändert, aber die Maxima selbst (in 3b) werden beinahe gleich. Der Verlauf der Kurve 3c stimmt — von dem kleineren CdS-Maximum abgesehen — im wesentlichen mit dem Verlauf der Kurve 3a über-

ein. Wird eine geeignete Menge von Chlor in die Schichten eingebaut, so erhält man mit monochromatischer Beleuchtung einen Photostrom, der rund 10^3 mal größer als der Dunkelstrom ist.

Die Sensibilisierung der aus einer CdS-Kolloidlösung hergestellten Schichten ist durch Einführung von NH_4Br und Temperaturbehandlung mit Brom leicht zu verwirklichen, der so erreichbare Photoeffekt ist aber um etwa 2 Größenordnungen kleiner als im Falle der mit Chlor sensibilisierten Schichten. In der Kolloidlösung zersetzt sich das NH_4Br in NH_4^+ und Br^- , und auch in diesem Falle kann angenommen werden, daß die bei der Entwässerung zurückgebildeten NH_4Br Molekeln in die Schichten eingebaut werden. Bei Temperaturbehandlung zersetzt sich das NH_4Br in NH_3 und HBr , über 300°C zersetzt sich aber auch das HBr in sehr geringem Maße in seine Bestandteile, und das so befreite Brom wird in die Schichten eingebaut. Da die Zersetzung des HBr nur sehr gering ist, ist die Anzahl der Zusatzatome wesentlich kleiner als wenn dieselbe Menge von NH_4Cl eingeführt worden wäre. Wird die Menge des NH_4Br erhöht, so steigt auch die Zahl der Zusatzatome, aber gleichzeitig nimmt die Konzentration des nicht zersetzten HBr zu, wodurch die Schichten chemisch in größerem Maß angegriffen werden. So ist es verständlich, daß der Photoeffekt schwächer als im Falle des Cl-Zusatzes ist.

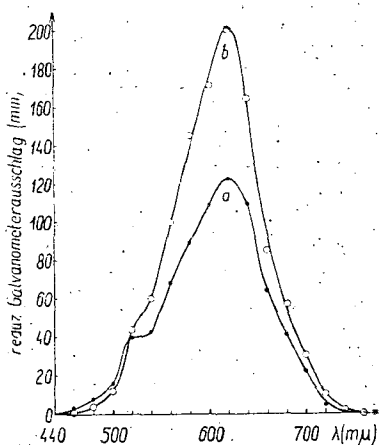


Fig. 4

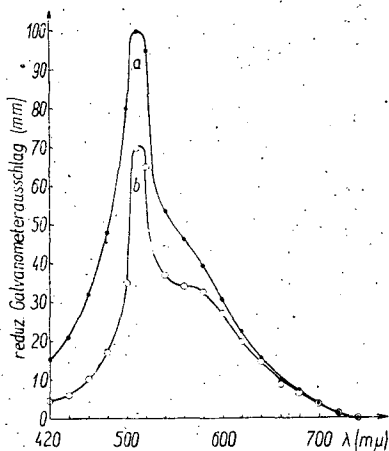


Fig. 5

Die auf die mit Brom sensibilisierten Schichten bezüglichen Kurven *4a* und *4b* zeigen eine bedeutende Abweichung von denjenigen der mit reinem CdS oder mit Chlor behandelten CdS-Schichten. Bei $620\text{ m}\mu$ erscheint ein hohes Maximum, während der CdS-Höchstwert fast ganz verschwindet.

Schließlich ist aus den Kurven *a* und *b* der Fig. 5 ersichtlich, daß die spektrale Photoempfindlichkeit der mit Jod verunreinigten Schichten nur sehr wenig von der der reinen CdS-Schichten abweicht.

Durch Einführung von NH_4J in die Schichten kann nur ein kleiner J-Zusatz erreicht werden, obwohl sich das freiwerdende HJ bei 518°C in

größerem Maße zersetzt als das HBr. Dies kann einerseits dem zugeschrieben werden; daß das HJ die Schichten stark angreift, und andererseits, daß das aus dem in der Lösung in sehr geringen Mengen enthaltene NH_4Cl freier werdende Chlor das HJ mit Ausscheidung von Jod zersetzt und das Jod aus der Schicht austreibt. Der Jodniederschlag ist am Rande der Schicht gut zu beobachten.

Der Vorteil des beschriebenen Verfahrens besteht darin, daß die Verunreinigungen auf einfache Weise in die Schichten eingebaut werden können. Weitere Untersuchungen zwecks Einführung anderer Verunreinigungen, mittelst dieses Verfahrens, sind im Gange.

* * *

Der Verfasser möchte auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, für die wertvollen Ratschläge, und Herrn Dozent Dr. L. GOMBAY für die Überlassung des Themas seinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Thomsen, S. M., R. H. Bube: Phys. Rev. 26, 644 (1955).