

DIE EIGENSCHAFTEN VON PbSe-SCHICHTEN MIT Ag-ZUSATZ IN DER LUFTATMOSPHERE

Von J. LÁNG

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 14. September 1957)

Es wird die Leitfähigkeit von undotierten PbSe-Schichten in der Luftatmosphäre und im Vakuum, ferner von denselben mit Fremdmittel-Zusatz in der Luftatmosphäre gemessen. Die Messungen zeigten, daß die aus Vakuum an die freie Luft gebrachten, undotierten PbSe-Schichten p -Typ-Halbleiter werden; mit zunehmendem Ag-Zusatz kehrt sich die Leitungsart wieder in n -Typ um. Es gibt eine optimale Silber-Konzentration, bei der die Photoempfindlichkeit der Schichten in freier Luft (und im unzerlegten Licht einer Glühlampe) die Empfindlichkeit der auf die übliche Weise hergestellten PbSe-Schichten erreicht.

§ 1. Einleitung

Es ist bekannt, daß die durch Vakuumverdampfung hergestellten PbS-, PbSe- und PbTe- Halbleiterschichten im Falle einer bei höheren Temperaturen (um 500°C) und bei 10^{-3} — 10^{-1} Torr erfolgten Wärmebehandlung photoempfindlich werden. Bei der Sensibilisierung spielt der Sauerstoff eine bedeutende Rolle, der in die (im Vakuum n -leitenden) Schichten eingebaut wird und Verunreinigungen von p -Typ hervorruft. Die so hergestellten Schichten, die im Bereich der quasi-Eigenleitung ($n \approx p$) am empfindlichsten sind, haben den Nachteil, daß sie ihre Photoleitfähigkeit in freier Luft — infolge der Überoxydation — verlieren [1] — [6].

Die Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die Dunkel- und Photoleitfähigkeit wurde bei PbS-Schichten ausführlicher untersucht [7], [8]. In dieser Arbeit wird einige Beiträge zu der Frage geliefert, wie die entsprechenden Eigenschaften von PbSe-Schichten durch diese Einwirkung beeinflusst werden. Außerdem wird der Einfluß einer Fremdmittel- (Ag-) Verunreinigung auf die PbSe-Schichten untersucht; hauptsächlich mit dem bei PbS [2] und PbTe [9] schon früher erreichten Ziel¹; „offene“ Schichten herzustellen, d. h. Schichten, die in freier Luft (statt im Vakuum) photoleitend sind.

§ 2. Die Herstellung der Präparate; Versuchsanordnung

Das Ausgangsmaterial war einerseits aus chemisch reinem Pb und Se nach LAWSON'S Verfahren [11] unter Hochvakuum hergestelltes, andererseits aus $\text{Pb}(\text{OH}, \text{COO})_2$ und H_2Se auf chemischen Wege gewonnenes PbSe. Die

¹ PRWOKSKI gelang 1956 [10], durch mehrmalige Verdampfung auch offene PbSe-Schichten zu erhalten.

Schichten wurden unter einem Druck von weniger als 10^{-5} Torr (in einigen Fällen zwischen 10^{-5} — 10^{-2} Torr) teils ohne Ag-Dotierung aber mit Pb- bzw. Se-Überschuß, teils mit 0,025—0,5 % Ag-Verunreinigung auf die mit eingebrannten Pt-Elektroden versehenen Glas- oder Quarzplatten aufgedampft. Die Elektrodenentfernung war 5—12 mm, die Breite der Schichten 8 mm. Die Schichtdicke, die durch Widerstandsmessung während der Verdampfung auf den gewünschten Wert gut reproduzierbar eingestellt werden konnte, variierte nach den auf optischem Wege [12] ausgeführten Messungen zwischen 0,5—5 μ .

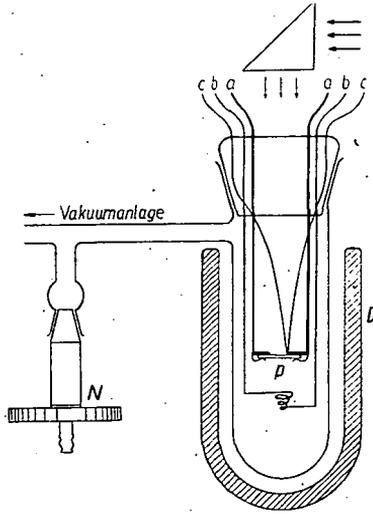


Fig. 1

Bei der Untersuchung der Photoleitung diene als Lichtquelle eine Glühlampe (6 V, 30 Watt) mit der Farbtemperatur von etwa 2850° K. Zur Messung der Dunkel- und Photoleitfähigkeit wurde bei 20° C und bei -180° C ebenfalls die in Fig. 1 skizzierte Anordnung verwendet. (Es waren: die Beleuchtungsstärke 500 Lux, die Feldstärke an den Schichten 100 V/cm.)

§ 3. Meßergebnisse und Diskussion

Fig. 2 zeigt die zeitliche Änderung der Dunkelleitfähigkeit der aus verschiedenen Vakua an die Luftatmosphäre gebrachten Schichten (die nur dann an die Luft gebracht wurden, als ihr Widerstand sich im betreffenden Vakuum schon stabilisiert hatte). Die Kurve *a* bezieht sich auf die aus einem Vakuum von 10^{-5} Torr herausgenommenen Schichten. Während diese Kurve in den ersten Minuten einen steilen Abfall aufweist, nimmt die Kurve *d* — welche sich auf die aus Sauerstoff unter 760 Torr an die freie Luft gebrachten Schichten bezieht — von einem sehr kleinen Ausgangswert bis zu einem großen Sättigungswert zu. Einen bemerkenswerten Verlauf zeigen die Kurven *b* und *c*, die zu den aus einem Vakuum von 10^{-3} bzw. 10^{-2} Torr herausgenom-

Das bei den Versuchen benutzte Vakuumgefäß ist in Fig. 1 skizziert (a, b, c sind der Reihe nach die Zuleitungen zu den Elektroden der untersuchten Platte P, zum Heizkörperchen und zum Thermoelement; N = Nadelventil, D = Dewar-Gefäß). Dieses Gefäß ermöglichte auch die Ausführung der Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen. Tiefe Temperaturen wurden mit flüssiger Luft, die höheren Temperaturen (bis etwa 500° C) dagegen mit einer an die Stelle des Dewar-Gefäßes tretenden Heizwicklung hergestellt. Bei den Leitfähigkeitsmessungen war die Geschwindigkeit der Aufheizung 5° C/min. Im Falle der in freier Luft bei tiefen Temperaturen ausgeführten Messungen mußte man für Trocknen der Luft Sorge tragen. Da die Größenordnung des Widerstandes zwischen 10^4 — 10^{10} Ω lag, erfolgte die Messung desselben mit einer elektronischen Meßbrücke mit den Meßgrenzen 0,1—100 000 M Ω .

Die Thermokraft wurde sowohl bei 20° C als auch bei -180° C mit dem von WINKLER [13] beschriebenen Apparat gemessen. Die Temperaturdifferenz zwischen den heißen und kalten Punkten mußte infolge des sehr großen Widerstandes der Schichten verhältnismäßig groß gewählt werden ($\Delta T = 20^\circ \text{C}$).

menen Schichten gehören. — Bringt man die Schichten in das Ausgangsvakuum zurück, so nehmen sie ihre ursprüngliche Leitfähigkeit (abgesehen von einigen Prozenten restlicher Veränderung) nach etwa 24 Stunden wieder auf.

Die nach etwa 60 Minuten erreichten Sättigungswerte weisen nach einigen Tagen noch Schwankungen von $\pm 5\%$ auf; nach einigen Wochen vermindern sich auch diese Schwankungen, und es stellt sich — abgesehen von den Temperatureffekten — ein stabiler Widerstandswert ein: Der Widerstand der seit Jahren in der freien Luft aufbewahrten Schichten weicht von diesem Wert wesentlich nicht ab.

In Fig. 3 ist die Leitfähigkeit σ als Funktion des Druckes in doppeltlogarithmischer Skala dargestellt. Für die undotierten *n*-Typ-Schichten gilt nach unseren Messungen (vgl. [14])

$$\sigma = \text{const} \cdot p^{-\frac{1}{4}} \quad \text{für} \quad p_{O_2} < 0,1 \text{ Torr} \quad (1a)$$

und

$$\sigma = \text{const} \cdot p^{\frac{1}{12}} \quad \text{für} \quad p_{O_2} > 0,1 \text{ Torr}. \quad (1b)$$

Bei den mit 0,075% Ag verunreinigten Schichten, für die die zeitliche Änderung σ durch die Kurve *e* in Fig. 2 bzw. die Kurve *b* in Fig. 3 dargestellt werden, gilt

$$\sigma = \text{const} \cdot p^{-\frac{1}{4}} \quad \text{für} \quad p_{O_2} < 10^{-3} \text{ Torr}; \quad (2)$$

für größere Drucke ist σ beinahe konstant.

Die (in freier Luft gemessene) Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der PbSe-Schichten mit verschiedener Ag-Konzentration ist in Fig. 4 wiedergegeben. Trägt man $\log \sigma$ gegen $1/T$ auf, so laufen die Kurven bei höheren Temperaturen in zwei gerade

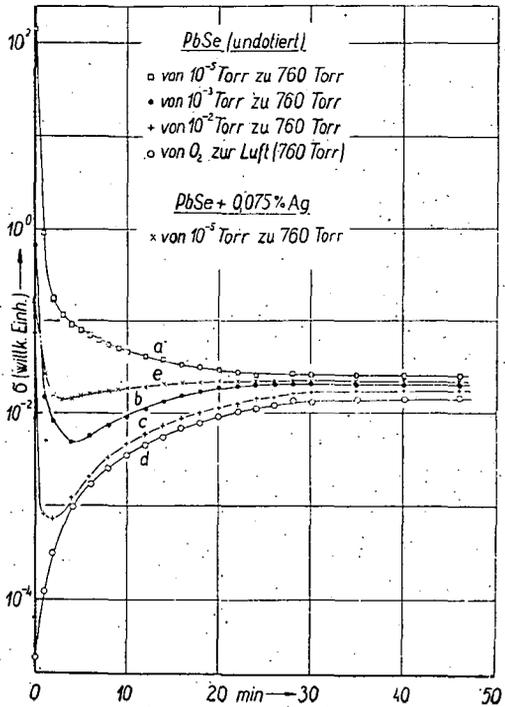


Fig. 2

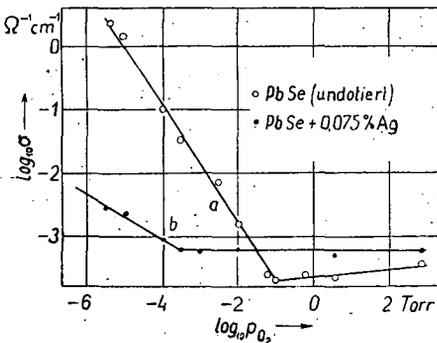


Fig. 3

Linien zusammen, deren Richtungstangenten oberhalb von 200° C schon fast gleich sind; bei tiefen Temperaturen lassen sie sich ebenso mit je einer geraden Linie annähern. In diesem Falle kann man die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit durch eine Gleichung der Form

$$\sigma = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right) + A' \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E'}{2kT}\right) \quad (3)$$

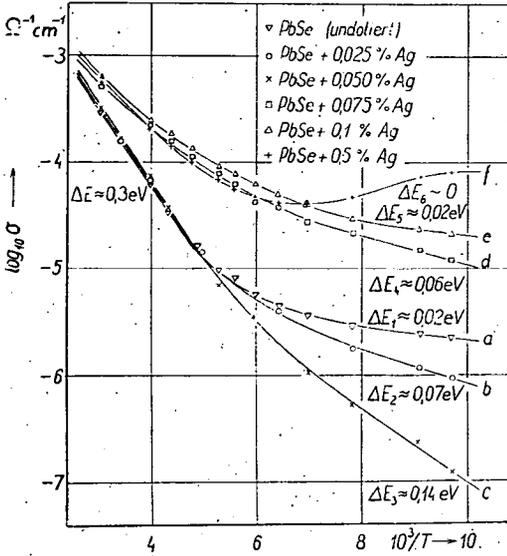


Fig. 4

angeben [15], wobei ΔE und $\Delta E'$ die aus der Steigung der Geraden ablesbaren Aktivationsenergien, A, A' Konstanten und k der BOLTZMANN-Faktor sind. Die Größen ΔE und $\Delta E'$ sind in Fig. 4 angegeben (die für die verschiedenen Konzentrationen erhaltenen $\Delta E'$ -Werte sind dort mit $\Delta E_1, \dots, \Delta E_6$ bezeichnet).

Die thermoelektrischen Kräfte, gemessen bei 20° C und -180° C (s. Tabelle 1), erwiesen sich für Präparate mit 0 bis 0,075 % Ag-Gehalt als positiv, für Präparate mit 0,075 bis 0,5 % Ag-Gehalt dagegen als negativ, d. h., das (Ag-dotierte) PbSe ist unter 0,075 % Ag-Gehalt ein Defektleiter, darüber ein Elektronenleiter. Bei noch größeren Ag-Konzentrationen als

0,5 % läßt der Verlauf der Kurve f in Fig. 4 darauf schließen, daß sich die Leitung schon ganz in metallischen Charakter verwandelt.

Tabelle 1

Thermokräfte und relative Photoempfindlichkeiten von PbSe-Schichten mit verschiedenen Ag-Dotierungen

Präparat	Thermokraft $\mu V/^\circ C$		Relative Photoempfindlichkeit (in %)	
	20° C	-180° C	20° C	-180° C
PbSe (undotiert)	+ 525	+ 400	0,8	90
PbSe + 0,025 % Ag	+ 525	+ 435	10	450
PbSe + 0,050 % Ag	+ 520	+ 286	75	960
PbSe + 0,075 % Ag	- 495	- 306	250	1100
PbSe + 0,1 % Ag	- 492	- 360	30	400
PbSe + 0,5 % Ag	- 500	- 350	5	220

Die relativen Photoempfindlichkeiten der untersuchten Schichten, d. h. die Quotienten $S = (\sigma - \sigma_0) / \sigma_0$ — wobei σ_0 und σ die Dunkel- bzw. Photoleitfähigkeit bedeuten — werden in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben. Aus den Tabellen sieht man folgendes. Wird eine undotierte PbSe-Schicht vom p -Typ — deren photoelektrische Eigenschaften im Vakuum mit denen der auf die übliche Weise hergestellten Schichten übereinstimmen — einem steigenden Druck unterworfen, so nimmt die Photoempfindlichkeit ab, und in freier Luft verschwindet sie praktisch vollständig. Die Empfindlichkeit der undotierten PbSe-Schichten vom n -Typ läuft mit zunehmendem Druck ein Empfindlichkeitsmaximum bei etwa 0,1 Torr durch, und sie ist in freier Luft um rund eine Größenordnung kleiner als im Vakuum (Tabelle 2).

Tabelle 2

Druckabhängigkeit der relativen Photoempfindlichkeit S von undotierten PbSe-Schichten bei 20° C

Druck in Torr	S (in %)	
	p -Typ-Schichten	n -Typ-Schichten
760	0,01	0,80
5	0,08	2,00
0,1	0,30	14,50
0,001	1,20	8,30
0,00005	6,50	5,50

Bei den Ag-dotierten PbSe-Schichten hängt die Photoempfindlichkeit stark von der Ag-Konzentration ab; sie ist bei derjenigen Ag-Konzentration die größte, für welche die Leitfähigkeit die kleinste ist.

Zusammenfassend kann auf Grund der Ergebnissen unserer Leitfähigkeits- und Photoleitungsmessungen festgestellt werden, daß jene undotierten PbSe-Schichten, die im Vakuum vom n -Typ sind, infolge der Einwirkung des adsorbierten Sauerstoffes bei einem Druck $p < 0,1$ Torr Überschufleitung, bei $p > 0,1$ Torr Defektleitung, und in einem engen Bereich von $p = 0,1$ Torr eine quasi-Eigenleitung zeigen. (Ähnlich verhalten sich die PbSe-Schichten vom p -Typ bei Anwesenheit von Quecksilberdampf [16]). In der Umgebung des letzteren Bereiches erhält man, in Übereinstimmung mit der Theorie, den maximalen Photoeffekt. Dementsprechend kann die Abnahme der Photoempfindlichkeit der in die freie Luft gebrachten Schichten dem zugeschrieben werden, daß die Konzentration der Ladungsträger infolge der Überoxydation der Schichten von dem optimalen Fall $n \approx p$ wesentlich abweicht. Bei den Schichten, die im Vakuum vom p -Typ sind, nehmen sowohl die Leitfähigkeit als auch der Photoeffekt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt monoton ab.

Die mit Ag-Zusatz versehenen PbSe-Schichten zeigen in freier Luft bei kleinen Ag-Konzentrationen eine Defektleitung; mit wachsendem Ag-Gehalt wandeln sie sich — indem sie ein Leitfähigkeitsminimum durchlaufen — in Überschufleiter um. Diese Tatsache weist darauf hin, daß durch einen Ag-Zusatz geeigneter Konzentration — der eine Verunreinigung vom n -Typ hervorruft — auch in freier Luft ein quasi-Eigenleitungsbereich erreicht wer-

den kann; dies scheint auch dadurch bestätigt zu sein, daß die Schichten bei der entsprechenden Konzentration den maximalen Photoeffekt aufweisen.

Nach den Gesagten kann eine geeignete Fremdmalldotierung die oben erwähnte, infolge der Überoxydation entstandene Abnahme der Photoempfindlichkeit der Schichten verhindern und dadurch eine Möglichkeit zu einem neuen Herstellungsverfahren von offenen PbSe-Zellen guter Empfindlichkeit liefern.

* * *

Der Verfasser ist Herrn Professor Dr. A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, und Herrn Dozenten Dr. L. GOMBAY für die wertvollen Ratschläge und Unterstützungen zu aufrichtigstem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Ehrenberg, W., J. Hirsch: Proc. Phys. Soc. **B 64**, 700 (1951).
- [2] Piwkowski, T.: Bull. Acad. Pol. Sci. **1**, 185 (1953).
- [3] Wood, C.: Proc. Phys. Soc. **B 69**, 613 (1956).
- [4] Harada, R. H., H. T. Minden: Phys. Rev. **102**, 1258 (1956).
- [5] Checińska, H.: Acta Phys. Pol. **12**, 194 (1953).
- [6] Bode, D., H. Levenstein: Phys. Rev. **96**, 259 (1954).
- [7] Stein, R., B. Reuter: Z. Naturforsch. **10a**, 655 (1955); Ibid. **10a**, 894 (1955).
- [8] Minden, H. T.: J. Chem. Phys. **23**, 1948 (1954).
- [9] Checińska, H., L. Sosnowski: Bull. Acad. Pol. Sci. **2**, 383 (1954).
- [10] Piwkowski, T.: Acta Phys. Pol. **15**, 271 (1956).
- [11] Lawson, W. D.: J. Appl. Phys. **23**, 495 (1952).
- [12] Mayer, H.: Physik dünner Schichten I (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M. B. H., Stuttgart, 1950), S. 75.
- [13] Winkler, U.: Helv. Phys. Acta **28**, 633 (1955).
- [14] Justi, E.: Leitfähigkeit und Leitungsmechanismus fester Stoffe (Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1948), S. 175.
- [15] Mott, N. F., R. W. Gurney: Electronic Processes in Ionic Crystals (Clarendon Press, Oxford, 1950), S. 158.
- [16] Gobrecht, H., F. Niemeck, K.—E. Boeters: Z. Phys. **148**, 281 (1957).