

HERSTELLUNG VON GEPRESSTEN PHOTOELEMENTEN AUS CdSe-PULVER

Von G. BÁNOS, L. GOMBAY und I. HEVESI

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 1. September 1958.)

Bei Herstellung der aus dem durch chemische Reaktion erhaltenen CdSe-Pulver gepreßten Photoelemente bildet sich eine Sperrschicht. Die photoelektromotorische Kraft entsteht an der vorderen Sperrschicht der untersuchten Zellen.

1. *Einleitung.* Unter den Photoelementen spielten bisher die sehr gute Photoleitung zeigenden Metallsulfide (Selenide und Telluride) eine relativ unwesentliche Rolle, obwohl man ihre große Lichtempfindlichkeit bei den Widerstandszellen auch technisch sehr gut anwenden kann. Diese Tatsache ist desto überraschender, weil es im allgemeinen behauptbar ist, daß diejenigen Halbleiter, aus denen empfindliche Photowiderstände hergestellt werden können, auch für die Herstellung von Photoelementen geeignet sind [1]. Von den Photoelementen scheinen die Sperrschichtelemente als solche zu sein, die die Lichtenergie mit großem Wirkungsgrad in elektrische Energie verwandeln, obwohl auch Photoelemente ohne Sperrschicht hergestellt wurden [2]. ECKART und GUDDEN veröffentlichten in ihrer kurzen Mitteilung nur das Bestehen und die Richtung des Photostromes von CdS Sperrschicht-Photoelementen [3]. SCHAFFERNICHT hat CdSe-Photoelemente hergestellt; von den Eigenschaften dieser Photoelemente ist es uns bekannt, daß das Maximum der relativen spektralen Verteilung der Lichtempfindlichkeit sich bei $0,7 \mu$ und die langwellige Grenze bei $1,1 \mu$ befand [4].

Da mit der Größe der Zellenfläche — unter gleichen Umständen — eine Vergrößerung der Zellenleistung zu erwarten ist, haben wir uns die Herstellung großflächiger Photoelemente zum Ziel gesetzt. Die Herstellung der aus CdS-Pulver durch Pressung gewonnenen Sperrschichtelemente haben wir schon veröffentlicht [5], die vorliegende Arbeit behandelt die Herstellung solcher Photoelemente, bei denen CdSe-Halbleiter angewandt wurden.

2. *Herstellung der Photoelemente und die Meßmethode.* Das zur Anfertigung der Photoelemente gebrauchte CdSe-Pulver wurde aus Kadmiumsulfat gewonnen. Zwecks der Herstellung von CdSe wurde H_2Se in wässrige $CdSO_4$ -Lösung eingeleitet. Das entstehende CdSe schied als rötlich-brauner Niederschlag aus. Das H_2Se wurde durch Überleiten eines H_2 -Stromes über Selen bei einer Temperatur von etwa $400^\circ C$ erhalten. Das entwässerte CdSe-Pulver wurde durch eine Druckkraft von 5000—15000 kp in scheibenförmige Tab-

letten mit dem Durchmesser 1,6 cm und der Dicke 0,06 cm gepreßt. Nachher wurden die Tabletten bei einer Temperatur von etwa 500°C behandelt.

Der Halbleiter-Typ der Tabletten wurde vor und nach der Temperaturbehandlung konstatiert. Zu diesem Zweck wurde der zwischen der Tablette und einem Metallpunktkontakt entstehende Gleichrichter-Effekt untersucht. Durch die auftretenden Durchlaß- und Sperrrichtungen wurde auf den n- bzw. p-Typ des CdSe-Halbleiters geschlossen.

Auf die temperaturbehandelten Tabletten wurden die Elektroden in Hochvakuum aufgedampft, die auf der Lichtseite kammartig, auf der entgegengesetzten Seite scheibenförmig waren. Als Elektrodenstoffe dienten Au, Cu und Al.

Es wurde der von der Richtung des Meßstroms mehr oder weniger abhängende Dunkelwiderstand der hergestellten Photoelemente gemessen. Je nach der Größe des Widerstandes wurde dabei ein Röhren-Megohmmeter bzw. ein auf dem Stromspannungsprinzip beruhender Widerstandsmessgerät angewandt. Bei dem unzerlegten Licht einer 90W Wolframspirallampe mit der Farbtemperatur von etwa 2800°K wurden die entstehenden photoelektromotorischen Kräfte — mit Kompensationsmethode —, ferner bei der gleichen Beleuchtung (mit 3000 Lux) der Kurzschlußstrom gemessen. Zeigte sich eine bedeutend asymmetrische Leitung, so haben wir sie als Funktion der Spannung sowohl bei den im Dunkel gehaltenen Elementen als auch bei einer Beleuchtung mit 3000 Lux untersucht. Aus der photoelektromotorischen Kraft und dem Kurzschlußphotostrom wurden die Widerstände der Photoelemente bei der erwähnten Beleuchtung berechnet. Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der Photoelemente wurde mit Hilfe eines Zeiss'schen, mit Quarzprisma versehenen Spiegelmonochromators aufgenommen, dessen Spaltbreite 0,5 mm betrug. Als Lichtquelle diente in diesem Fall eine Xenonhöchstdrucklampe (XBO 500).

3. *Die Meßergebnisse und ihre Deutung.* Die Asymmetrie, die zwischen der CdSe-Tablette und dem Metallpunktkontakt auftrat, war gar nicht groß (etwa 1:2), doch zeigte sie, daß das von uns hergestellte CdSe überwiegend aus einem Halbleiter von p-Typ bestand. Die Größenordnung der Leitungsasymmetrie änderte sich nach der Temperaturbehandlung nicht, Sperr- und Durchlaßrichtung vertauschten sich aber während der Temperaturbehandlung; das zeigt, daß sich der p-Typ-Halbleiter überwiegend in n-Typ-Halbleiter umgewandelt hat. Das Wesentliche des Umwandlungsvorganges scheint darin zu bestehen, daß sich ein Teil des flüchtigeren Selens aus dem CdSe während der Temperaturbehandlung entfernt und so ein Cd-Überschuß zurückbleibt, der als Donator wirkt; daher wandelt sich das CdSe vom p-Typ in Halbleiter vom n-Typ. Dieses Meßergebnis stimmt mit demjenigen von ECKART und GUDDEN überein, deren Sperrschicht-Photoelemente gleichfalls aus einem Halbleiter vom n-Typ verfertigt wurde [3].

Der vom Preßdruck abhängige Dunkelwiderstand der einzelnen Proben änderte sich größenordnungsmäßig zwischen 10^3 — 10^6 Ohm. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Tabletten bei einer größeren Anpressungskraft einen kleineren Dunkelwiderstand zeigten. Wegen der Asymmetrie der Leitung hing der Wert des Dunkelwiderstandes von der beim Messen angewandten Spannungspolarität ab. Der Dunkelwiderstand hing außerdem auch

davon ab, ob die Tabletten bei der Temperaturbehandlung schnell oder langsam von der größeren Temperatur auf die Zimmertemperatur zurückgebracht wurden. Bei der schnellen Abkühlung war der Dunkelwiderstand kleiner; das kann man so deuten, daß die schnelle Abkühlung die zur höheren Temperatur gehörigen Gitterstörungen in das Gitter einfrieren ließ [6].

Die elektromotorische Kraft der untersuchten Photoelemente änderte sich von 10^{-3} bis 10^{-1} V bei einer Beleuchtung von 3000 Lux. Ein mit Cu-Al Elektrode (die erste beleuchtet) versehenes Photoelement lieferte einen Kurzschlußstrom von $23 \mu\text{A}$, der mittels eines Galvanometers mit dem inneren Widerstand von 1860 Ohm, bei einer photoelektromotorischen Kraft von 62 mV, gemessen wurde. So betrug der innere Widerstand des Photoelementes rund 1000 Ohm. Im allgemeinen kann man sagen, daß die den größeren inneren Widerstand besitzenden Photoelemente größere elektromotorische Kräfte, aber kleinere Kurzschlußströme lieferten. Es ist zu bemerken, daß die einzelnen Photoelemente die maximale photoelektromotorische Kraft bzw. den maximalen Photostrom unmittelbar nach ihrer Herstellung nicht gaben, sondern nur 1—2 Monate später. Dieses Meßergebnis läßt sich so deuten, daß sich die Sperrschicht zwischen der Elektrode und dem Halbleiter nach der Elektroden-Aufdampfung langsam vergrößert wird. Das wird auch durch die folgende Untersuchung unterstützt: wenn man die Tablette nach der Temperaturbehandlung längere Zeit bei Zimmertemperatur stehen läßt, auch dann spielt sich langsam eine Änderung des Photoeffektes nach der Aufdampfung der Elektrode ab. Demnach kann man sagen, daß sich zwischen der Elektrode und dem CdSe eine langsame Reaktion abspielt, deren Ergebnis die Größe der Sperrschicht erhöht.

Bei Cu-Al-Elektroden erhielt man eine viel größere elektromotorische Kraft, wenn die belichtete Elektrode Cu war. Dies kann so gedeutet werden, daß bei der Cu-Elektrode eine größere Sperrschicht entsteht als bei der Al-Elektrode. Der Grund dafür kann darin liegen, daß die sich zwischen Cu und CdSe abspielende Reaktion in größerem Maße vorgeht, als die Reaktion zwischen Al und CdSe.

Wenn als belichtete Elektrode der CdSe-Photoelemente ein Edelmetall bzw. ein Unedelmetall diente, zeigte sich eine größere bzw. kleinere elektromotorische Kraft, die Differenz zwischen diesen war jedoch nicht so groß, wie bei den CdS-Photoelementen mit gleicher Elektrodenanordnung [5]. Ein weiterer Unterschied zwischen den CdSe- und CdS-Photoelementen war, daß sich die zeitliche Änderung der photoelektromotorischen Kraft und des Kurzschlußstromes im Falle eines CdSe-Elementes mit Edelmetallelektroden als vernachlässigbar erwies. Das kann man so deuten, daß im Falle der Edelmetalle die Reaktion zwischen der Elektrode und dem CdSe sehr schwach und somit die Sperrschichtzunahme vernachlässigbar ist.

Fig. 1 stellt die relative spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von drei verschiedenen Photoelementen dar. Bei allen Photoelementen liegt das Maximum der Lichtempfindlichkeitskurve bei $680 \text{ m}\mu$, d. h. bei kürzerer Wellenlänge als das Maximum der Photoleitungscurve [7], übereinstimmend mit der allgemeinen Theorie [8] [9]. Diese gemeinsame Maximumstelle stimmt mit der von SCHAFFERNICHT angegebenen Wellenlänge überein [4]. Die Kur-

ven der spektralen Verteilung zeigen kleine Nebenmaxima, und die langwellige Seite scheint nicht bei dem von SCHAFFERNICHT angegebenen $1100\text{ m}\mu$ beendet zu sein. Daraus kann man schließen, daß unsere CdSe-Halbleiter auch nicht beabsichtigte Verunreinigungen enthielt, was bei der nicht ganz

reinen Herstellung leicht möglich ist. Fig. 2 zeigt die asymmetrische Leitung eines CdSe-Photoelementes, das im Dunkel gehalten wurde. Aus dem auffallend kleinen Wert der Asymmetrie kann man folgern, daß die Größe der Sperrschicht klein, und demzufolge auch die entstehende Photospannung relativ klein ist.

In Fig. 3 ist die asymmetrische Leitung desselben Photoelementes bei Beleuchtung von 3000 Lux wiedergegeben. Wie es auch zu erwarten ist, wird hier die Größe der Asymmetrie noch kleiner, denn der Photostrom fließt in Sperrichtung parallel dem Leitungsstrom, und so vergrößert sich der Gesamtstrom stärker als der Strom in der Durchlaßrichtung. Natürlich ist der Mechanismus der asymmetrischen Leitung während Beleuchtung ziemlich kompliziert, denn der resultierende Strom entsteht aus dreierlei Strömen: dem Leitungsstrom der äußeren elektromotorischen Kraft, dem Photoleitungsstrom und dem Strom der photoelektromotorischen Kraft. Aus der Figur ist die bei 3000 Lux entstehende elektromotorische Kraft und der bei $U=0$ fließende Photostrom ablesbar. Diese Werte sind: $U_0=90\text{ mV}$ und $i_0=13\mu\text{A}$.

Zusammenfassend, die Meßergebnisse zeigten, daß bei den CdSe-Sperrschichtphotoelementen der innere Widerstand groß, die Sperrschicht klein und demzufolge



Fig. 1. Die relative spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von gepreßten CdSe-Photoelementen

der Kurzschlußstrom bzw. die entstehende elektromotorische Kraft gering ist. Bei der Herstellung von CdSe-Photoelementen mit größerem Wirkungsgrad wäre es vielleicht wichtig, daß neben einem kleineren inneren Widerstand auch eine größere Sperrschicht entstehe. Darum scheint es empfehlenswert

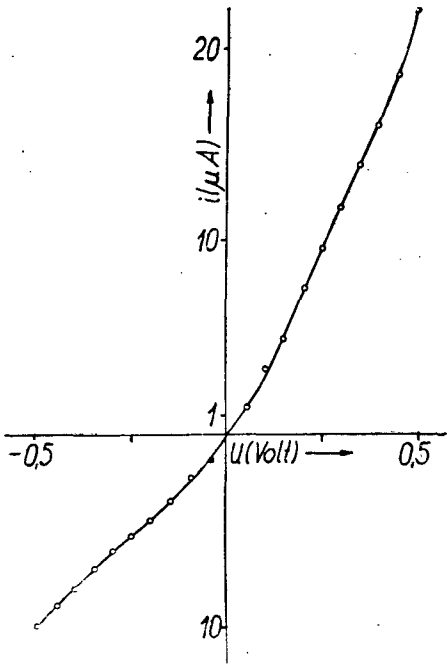


Fig. 2. Die asymmetrische Leitung des CdSe-Photoelements im Dunkel aufgenommen

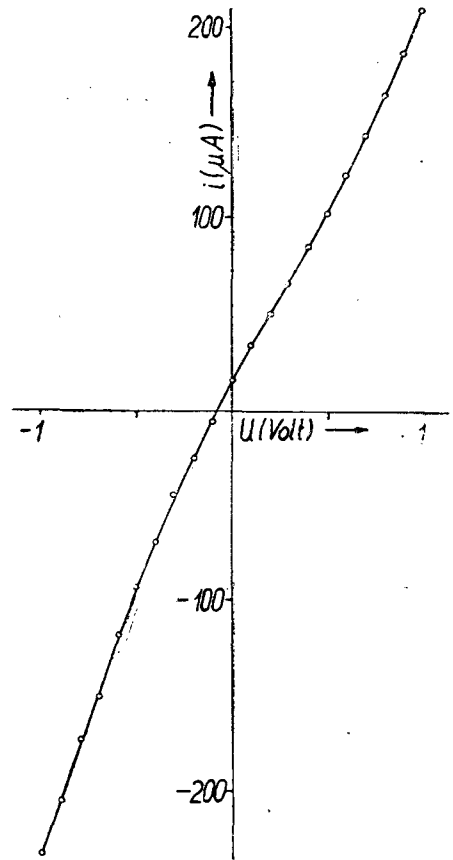


Fig. 3. Die asymmetrische Leitung des CdSe-Photoelements bei Beleuchtung mit 3000 Lux aufgenommen

die Bedingungen zu prüfen, bei denen die größere Sperrschicht verwirklicht sind. Unsere diesbezüglichen Untersuchungen sind im Gange.

* * *

Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle Herrn Professor A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, für sein förderndes Interesse ihren aufrichtigen Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Siehe z. B. Görlich, P., J. Heine: Optik 4, 206 (1948).
- [2] Nadjakov, G., R. Andreitchine, St. Balabanov, M. Borisszov: C. R. de l'Acad. Bulgare 9, No. 2, 1 (1956); Ibid. 10, No. 4, 277 (1957).
- [3] Eckart, F., B. Gudden: Naturwiss. 29, 575 (1941).

- [4] *Goubau, G., J. Zenneck*: Naturforschung und Medizin in Deutschland (Dietrichsche Verlagbuchhandlung, Wiesbaden, 1948) Bd. 15. Teil I. S. 54.
- [5] *Gombay, L., J. Gyulai, I. Hevesi*: Acta Phys. et Chem. Szeged **4**, 30 (1958).
- [6] *Flügge, S.*: Handbuch der Physik (Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1957) Bd. XX. S. 15.
- [7] Vgl. z. B. *Görlich, P., J. Heine*: Optik **4**, 209 (1948).
- [8] *Moss, T. S.*: Photoconductivity in the Elements (Butterworths LTD, London, 1952) S. 55.
- [9] *Reynolds, D. C., G. Leies, L. L. Antes, R. E. Marburger*: Phys. Rev. **96**, 533 (1954).
- Reynolds, D. C., S. J. Czyzak*: Phys. Rev. **96**, 1705 (1954).