

DIE ÄNDERUNG DES PHOTOSTROMES VON DOPPELT DOTIERTEN KADMIUMSULFID-PHOTOLEITERN IN LUFT UND VAKUUM

Von L. GOMBAY, J. LANG und J. KISPÉTER

Institut für Experimentalphysik der József Attila Universität, Szeged

(Eingegangen am 10. Januar 1964)

Es wurde das Verhalten von doppelt — mit Kupfer und Chlor — dotierten mikrokristallinen Photoleitern in Luft und Vakuum bei Raumtemperatur untersucht. Nach den Meßergebnissen nahm die Photoleitfähigkeit im untersuchten Wellenlängengebiet ($0,3-1\mu$) in trockener und feuchter Luft gegen den Photostrom in Vakuum u. zw. mit großer Trägheit ab, was durch die Gesetzmäßigkeiten der entsprechenden Photostromabnahme in Kadmiumsulfid-Einkristallen zu erklären ist. Die Änderung des Photostromes erwies sich in den untersuchten Fällen als reversibel.

Einleitung

Die Anwendung von einem oder mehreren Zusätzen in verschiedenen Konzentrationen zur Steigerung der Empfindlichkeit von Kadmiumsulfid-Photoleitern kann die Empfindlichkeit in einzelnen Spektralgebieten oder innerhalb des ganzen sichtbaren Gebietes erhöhen [1, 2]; die praktisch größte Wirkung kann im allgemeinen mit Kupfer und Chlor erreicht werden; ihre Wirkung ist bei gleichzeitiger Anwendung besonders stark [3, 4, 5, 6]. Die hohe Empfindlichkeit eines Photoleiters kann aber nur dann voll ausgenützt werden, wenn der Photostrom sich bei konstanter Belichtung nicht erheblich ändert. Unter den Ursachen der Änderung des Photostromes bei konstanter Belichtung kann die durch die umgebende Atmosphäre hervorgerufene Änderung eine Rolle spielen; diese kann — wenn es nötig erscheint — durch den Einbau des Photoleiters in eine Schutzatmosphäre vermieden werden.

Der Zweck gegenwärtiger Arbeit war, bezüglich der Änderung des spektralen Verlaufes des Photostromes bei hochempfindlichen, mit Kupfer und Chlor doppelt dotierten Kadmiumsulfid-Photoleitern Daten zu liefern. Nach früheren Untersuchungen [7, 8, 9] wird die Stärke und die spektrale Verteilung des Photostromes in Kadmiumsulfid-Einkristallen durch Wasserdampf und Sauerstoff stark beeinflusst. Deshalb war der Gegenstand unserer Untersuchungen die Änderung des Photostromes in mit Kupfer und Chlor von verschiedenen Konzentrationen doppelt dotierten mikrokristallinen Kadmiumsulfid-Photoleitern in trockener und mit Wasserdampf gesättigter Luft bei Raumtemperatur, gegenüber dem in Vakuum gemessenen Photostrom.

Experimentelles

Bei der Herstellung des mikrokristallinen Kadmiumsulfid-Photoleiters wurde das einen Kadmiumüberschuß aufweisende Kadmiumsulfid-Pulver zuerst mit Kupfer dotiert und bei etwa 600 °C ausgeglüht; nach Auswaschen wurde dann Chlor zugegeben und das Pulver nach Trocknen wieder einer Wärmebehandlung bei etwa 600 °C unterworfen. Die doppelte Dotierung bestand aus allen möglichen Kombinationen von 0,2, 0,4, 0,8 Gew.-%₀₀ Kupfer und 1,5, 3, 6 Gew.-%₀₀ Chlor. Aus den so erhaltenen Pulvern wurden mit einem Druck von 10 000 kp cm⁻² 0,7 mm dicke scheibenförmige Tabletten von 14 mm Durchmesser gepreßt und dann bei etwa 600 °C wieder kurz ausgeglüht. Auf die so hergestellten Tabletten wurden in Hochvakuum kammförmige Indiumelektroden aufgedampft, endlich wurden sie mit Kontaktelektroden aus einer Gallium-Zinn-Legierung versehen. Die wirksame Fläche des Photoleiters war etwa 0,4 cm².

Zur Belichtung des Photoleiters diente das spektral zerlegte Licht einer Osram Xenonlampe Typ. XBO 162 von 133 Watt, die mit einem Zeiss-schen Spiegelmonochromator mit Quarzoptik und einer Spaltbreite von 0,1 mm erzeugt wurde. Da die spektrale Verteilung des Photostromes davon abhängt, ob die Messung bei den kleineren oder den größeren Wellenlängen beginnt [10, 11], wurden die Messungen in Abständen von je 10 mμ in beiden Richtungen durchgeführt; in der Meßkurve sind die Mittelwerte beider Messungen aufgetragen. Die spektrale Verteilung des Photostromes wurde im Intervall von 0,3–1 μ untersucht. Die gemessenen Photoströme wurden auf gleiche Belichtungsenergien umgerechnet; als Bezugsgröße diente die Stromstärke bei 550 mμ. Während der Messungen war auf den Photoleiter eine Gleichspannung von 50 Volt geschaltet, was einer Feldstärke von etwa 200 V cm⁻¹ entspricht. Während sämtlicher Messungen befand sich der Photoleiter in demselben, mit einem Quarzfenster versehenen Glasgefäß. Das Vakuum von der Größenordnung 10⁻⁶ Torr wurde mit einer gläsernen Quecksilberdiffusionspumpe hergestellt und mit einem McLeod-Manometer, gemessen. Das Eindringen des Quecksilberdampfes zum Präparat wurde durch hintereinander geschaltete, mit flüssiger Luft gekühlte Fallen verhindert. Die Luft wurde mit Phosphorperoxid getrocknet, zur Sättigung der Luft mit Wasserdampf wurde destilliertes Wasser benützt.

Meßergebnisse und ihre Deutung

Die Figuren 1, 2 und 3 enthalten die bei der Belichtung der 0,2, 0,4 bzw. 0,8 Gew.-%₀₀ Kupfer enthaltenden Kadmiumsulfid-Photoleiter mit spektralzerlegtem Licht in Luft von Raumtemperatur erhaltenen Photoströme. Die Kurven *a*, *b* und *c* in jeder Figur zeigen den Photostrom eines Photoleiters, der neben der angegebenen Kupferkonzentration noch 1,5, 3 bzw. 6 Gew.-%₀₀ Chlor enthält. Die Stromstärke des Dunkelstromes war zwischen 10⁻⁶ bis 10⁻¹¹ A in Abhängigkeit von der Zeitdauer und der Temperatur der Wärmebehandlung sowie der Kupfer- und Chlorkonzentration. Auch aus unseren Messungen ergab sich, daß unter sonst gleichen Umständen die Kupferdotierung allein die Dunkel- und Photoleitfähigkeit des Kadmiumsulfids herabsetzte, während der Chlorzusatz dieselbe verstärkte, was mit dem bisherigen Angaben der Literatur übereinstimmt. Da Chlor als Donator, Kupfer dagegen als Akzeptor in das Gitter des Kadmiumsulfids eingebaut werden, können ihre Wirkungen einander — je nach dem Verhältnis ihrer Konzentrationen — sowohl hinsichtlich der Leitfähigkeit, als auch der Photoleitfähigkeit gegenseitig kompensieren, oder auch verstärken. Im Falle einer doppelten Dotierung ist es leichter, das optimale Verhältnis zwischen Photostrom und Dunkelstrom bei gegebener Chlordotierung mit Hilfe der durch die Kupfer- (eventuell auch anderer, z. B. Silber-) Akzeptoren verursachte Abnahme der Stromstärke einzustellen, als mit der Veränderung der Chlorkonzentration allein. Sämtliche Kurven zeigen, den benützten hohen Konzentrationen der doppelten Dotierung entsprechend, mehrere Störstellen-Niveaus in Abhängigkeit von der Höhe und dem gegenseitigen Verhältnis der Verunreinigungskonzentrationen der einzelnen Präparate; für alle ist es charak-

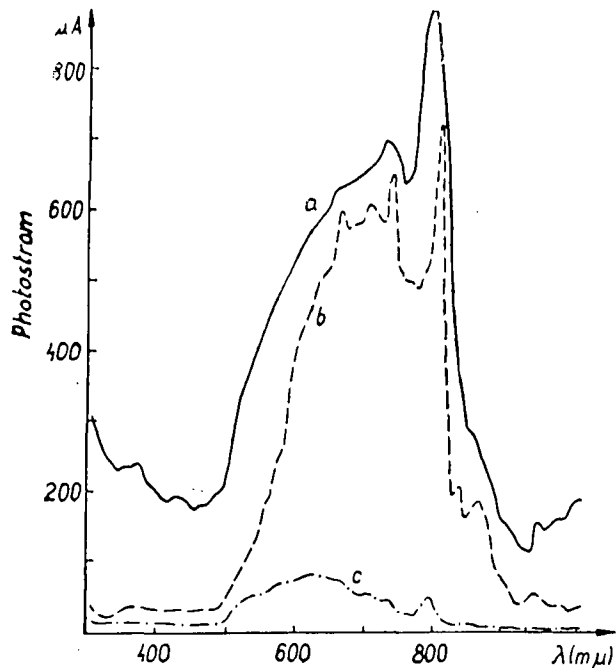


Fig. 1. Spektrale Verteilung des Photostromes von Kadmiumsulfid-Photoleitern, dotiert mit 0,2 Gew.-% Kupfer u. 1,5 Gew.-% Chlor (Kurve a), mit 0,2 Gew.-% Kupfer u. 3 Gew.-% Chlor (Kurve b) und mit 0,2 Gew.-% Kupfer u. 6 Gew.-% Chlor (Kurve c)

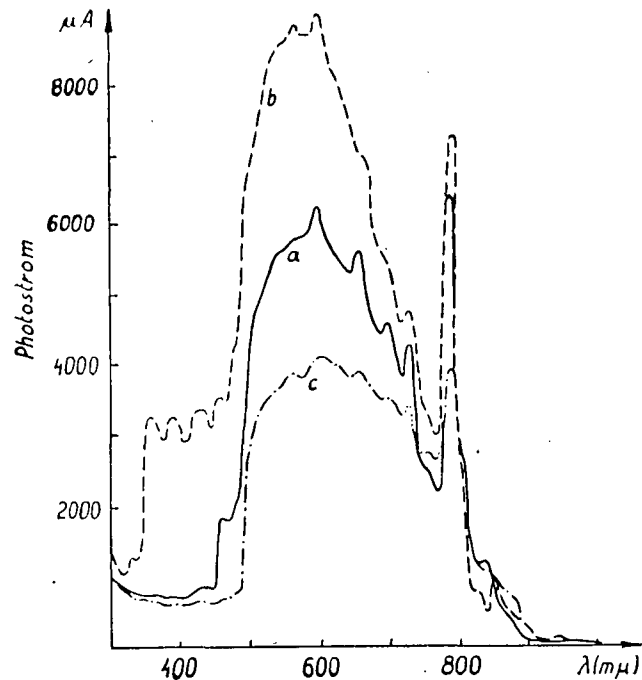


Fig. 2. Spektrale Verteilung des Photostromes von Kadmiumsulfid-Photoleitern, dotiert mit 0,4 Gew.-% Kupfer u. 1,5 Gew.-% Chlor (Kurve a), mit 0,4 Gew.-% Kupfer u. 3 Gew.-% Chlor (Kurve b) und mit 0,4 Gew.-% Kupfer u. 6 Gew.-% Chlor (Kurve c)

teristisch, daß die Maxima der Kurven — in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur — etwa bei 510 m μ , d. h. der Absorptionskante des Kadmiumsulfids beginnen. Aus dem Vergleich der Figuren 1, 2 und 3 geht hervor, daß die mit unserem Verfahren hergestellten Photoleiter bei einer Kupferdotierung von 0,4 Gew.-% mit allen benützten Chlorkonzentrationen den höchsten Photostromwert zeigen.

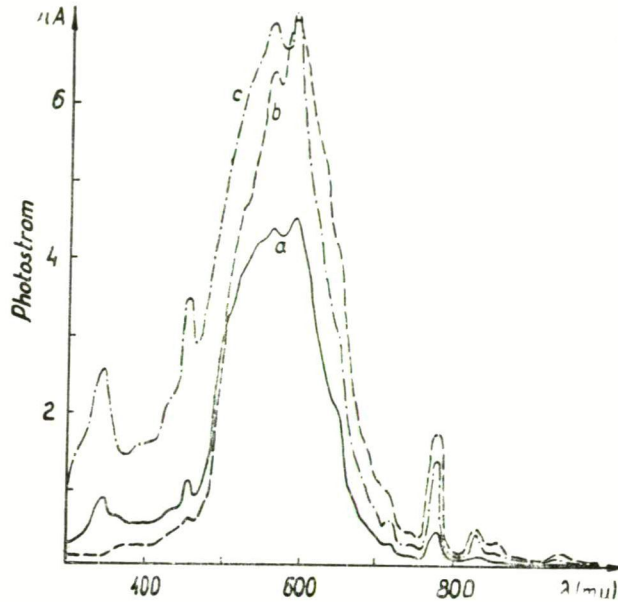


Fig. 3. Spektrale Verteilung des Photostromes von Kadmiumsulfid-Photoleitern, dotiert mit 0,8 Gew.-% Kupfer u. 1,5 Gew.-% Chlor (Kurve *a*), mit 0,8 Gew.-% Kupfer u. 3 Gew.-% Chlor (Kurve *b*) und mit 0,8 Gew.-% Kupfer u. 6 Gew.-% Chlor (Kurve *c*)

Nicht nur die bei einzelnen Wellenlängen gemessenen Werte des Photostromes waren höher als die entsprechenden Werte bei anderen Kupferkonzentrationen, sondern auch die maximalen Werte der Kurven erstreckten sich auf das verhältnismäßig breiteste Intervall. Aus dem Vergleich der Kurven *a*, *b* und *c* in Figur 2 ergibt sich, daß in unseren Versuchen das mit 0,4 Gew.-% Kupfer, 3 Gew.-% Chlor dotierte mikrokristalline Kadmiumsulfid den maximalen Photostrom lieferte [1, 2, 5, 7, 12, 13].

Figur 4 zeigt die spektrale Verteilung des Photostromes von Kadmiumsulfid-Photoleitern in Vakuum (Kurve *a*), trockener (Kurve *b*) und feuchter Luft (Kurve *c*). Vor Beginn jeder Messung befand sich der Photoleiter eine Stunde lang in der entsprechenden Atmosphäre. Aus der Figur ist ersichtlich, daß auf Einwirkung der Atmosphäre der Photostrom sich im ganzen untersuchten Wellenlängengebiet veränderte, u. zw. derart, daß der Wert des Photostromes in trockener Luft gegenüber dem im Vakuum erhaltenen Werte kleiner war; in feuchter Luft wurde die Verminderung des Photostromes noch stärker als in trockener Luft. Dieses Ergebnis ist mit R. H. BUBES [7] an Kadmiumsulfid-Einkristallen erhaltenen Resultaten nicht

in Einklang, der eine Abnahme des Photostromes auf Einwirkung von feuchter Luft nur bei einer Erregung mit Wellenlängen unter $510\text{m}\mu$ nachweisen konnte. Dagegen sind unsere Resultate mit K. W. BÖERS Ergebnissen vereinbar, nach denen nur eine reine Wasserdampf-Atmosphäre bei der Erregung mit Wellenlängen unter $510\text{m}\mu$ den Photostrom in Kadmiumsulfid-Einkristallen herabsetzt, während die ähnliche Wirkung des Sauerstoffs sich auch auf größere Wellenlängen erstreckt.

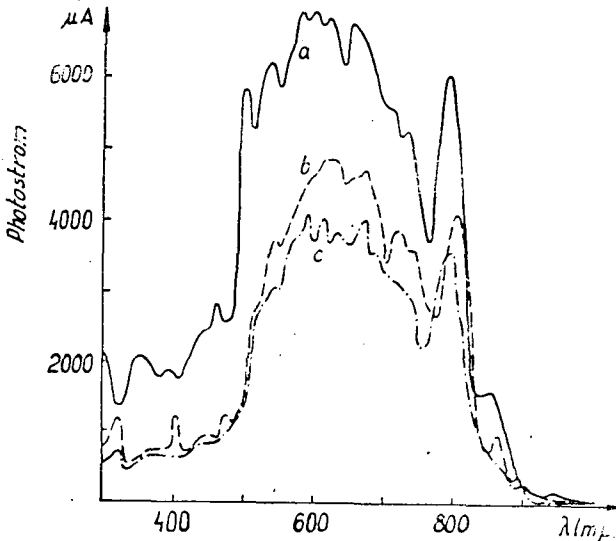


Fig. 4. Spektrale Verteilung des Photostromes von Kadmiumsulfid-Photoleitern in Vakuum (Kurve a), trockener Luft (Kurve b) und feuchter Luft (Kurve c)

In unseren Versuchen zeigt sich in den Wirkungen der trockenen und feuchten Luftatmosphäre auf mikrokristalline Kadmiumsulfid-Photoleiter dieselbe Erscheinung, wie die entsprechende Wirkung der Sauerstoff- und Sauerstoff + Wasserdampf-Atmosphären in K. W. BÖERS Versuchen; dadurch kann die Abnahme des Photostromes im ganzen Wellenlängengebiet in beiden Fällen erklärt werden. Aus der Figur ist ersichtlich, daß die feuchte Luft den in trockener Luft gemessenen Wert des Photostromes nicht so stark herabsetzt, wie die trockene Luft den in Vakuum erhaltenen Wert. Daraus erhellt, daß Sauerstoff eine stärkere Wirkung auf mikrokristallinen Kadmiumsulfid-Photoleiter ausübt, als Wasserdampf, wie es auch bei Kadmiumsulfid-Einkristallen festgestellt wurde [9].

Da es wichtig erschien, die Zeitdauer zu kennen, die zur Erreichung des Endzustandes in verschiedenen Atmosphären nötig ist, wurden auch diesbezügliche Messungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Figuren 5, 6 und 7 erhalten. Figuren 5 und 6 zeigen, daß — wenn die in Vakuum bzw. in trockener Luft nach einer Stunde gemessenen Photostromwerte als Ausgangspunkt genommen werden — die betreffende Atmosphäre den Photostrom bedeutend ändert, und zwar so, daß nach einer anfänglichen schnellen Änderung die Geschwindigkeit der Änderung ständig abnimmt, so daß der Endzustand erst in etwa zwei Tagen erreicht wird. Die Kurven

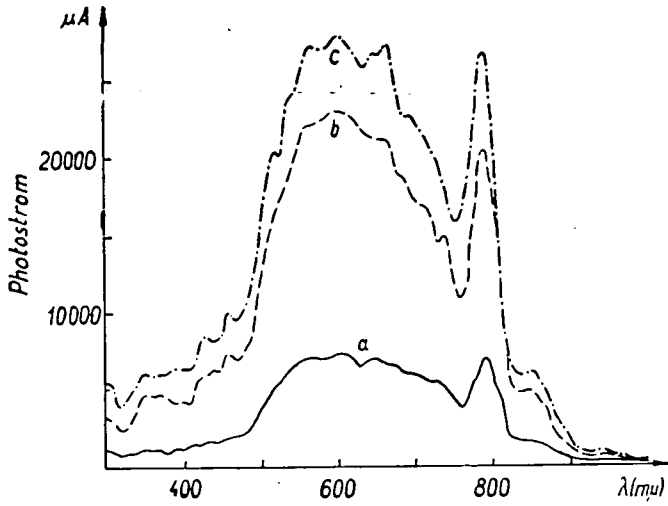


Fig. 5. Spektrale Verteilung des Photostromes von Kadmiumsulfid-Photoleitern in Vakuum nach 1 Stunde (Kurve a), nach 6 Stunden (Kurve b) und nach 47 Stunden (Kurve c)

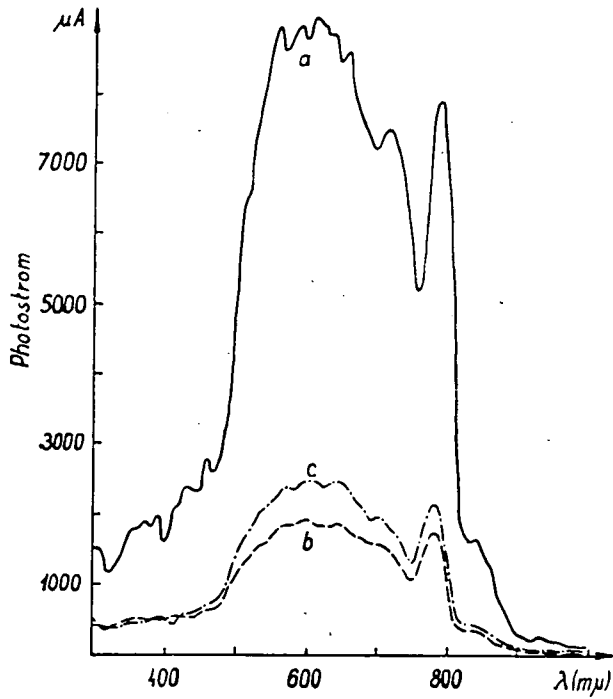


Fig. 6. Spektrale Verteilung des Photostromes von Kadmiumsulfid-Photoleitern in trockener Luft nach 1 Stunde (Kurve a), nach 6 Stunden (Kurve c) und nach 50 Stunden (Kurve b)

der Figur 7 zeigen, daß die Änderung auf Einwirkung der feuchten Luft gleichmäßiger verläuft, aber länger dauert, als in den früher erwähnten Fällen. Noch nach fünf Tagen ist die Abnahme der Stromstärke gut zu messen, was soviel bedeutet, daß der Endzustand in dieser Atmosphäre bei den mikrokristallinen Kadmiumsulfid-Photoleitern nur angenähert wird.

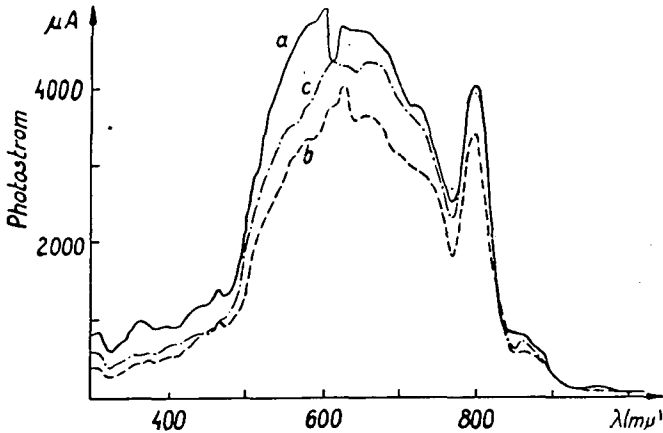


Fig. 7. Spektrale Verteilung des Photostromes von Kadmiumsulfid-Photoleitern in feuchter Luft nach 1 Stunde (Kurve a), nach 70 Stunden (Kurve c) und nach 120 Stunden (Kurve b)

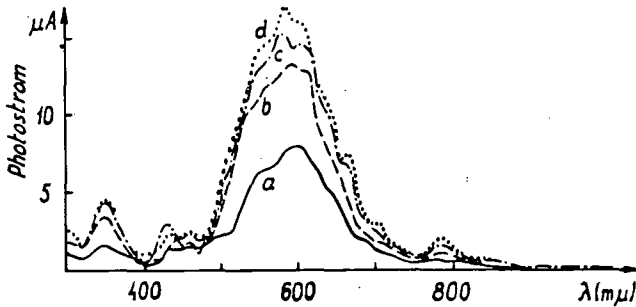


Fig. 8. Spektrale Verteilung des Photostromes von Kadmiumsulfid-Photoleitern mit schwächerer Empfindlichkeit in Vakuum nach 1 Stunde (Kurve a), nach 6 Stunden (Kurve b), nach 30 Stunden (Kurve c) und nach 54 Stunden (Kurve d)

Es wurde auch der Charakter der Änderungen untersucht und gefunden, daß sie reversibel sind, d. h. die Ausgangsstromstärke wurde nach entsprechender Zeit in allen Fällen wieder erhalten; die hierzu nötige Zeit ist ungefähr dieselbe, die zur Ausbildung des Endzustandes in den verschiedenen Atmosphären nötig war. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den an Kadmiumsulfid-Einkristallen erhaltenen Werten zeigt, daß mikrokristallines Kadmiumsulfid eine viel größere Trägheit aufweist, als der Einkristall. Dieses Verhalten des mikrokristallinen Kadmiumsulfids

ist mit der von R. H. BUBE an Kadmiumsulfid-Einkristallen nachgewiesenen Abnahme des Photostromes auf Einwirkung von Wasserdampf in Einklang zu bringen, welche von ihm auf die Zunahme der Oberflächenleitung bzw. der dadurch entstehenden Oberflächenrekombination zurückgeführt wurde [7]. Da die Oberfläche des mikrokristallinen Kadmiumsulfid-Photoleiters verhältnismäßig viel zu größer und verwickelter ist, als diejenige des Einkristalls, ist es zu erwarten, daß die Wirkung des Sauerstoffs und des Wasserdampfs in einer viel komplizierteren Weise zustande kommt, und infolge dessen mit einer größeren Trägheit abläuft. Es wurde das Verhalten der Schichten von höherer und schwächerer Empfindlichkeit mit Rücksicht auf die Verminderung des Stromes durch die Einwirkung der Atmosphäre in den erwähnten drei Fällen untersucht. Die Ergebnisse sind aus dem Vergleich der Fig. 5 und 8 ersichtlich. Fig. 5, die den Photostrom der Kadmiumsulfidschicht von höherer Empfindlichkeit enthält, zeigt, daß diese viel stärker auf die Änderung der Atmosphäre reagiert, als die Schicht von schwächerer Empfindlichkeit, für die die Änderung des Photostromes in Fig. 8 angegeben ist. Dieses Ergebnis stimmt mit den an Kadmiumsulfid-Einkristallen gefundenen diesbezüglichen Resultaten überein [9]. Aus dem Vergleich der beiden Figuren ergibt sich auch, daß die Änderung der weniger empfindlichen Schicht gleichmäßiger ist und länger dauert.

* * *

Die Verfasser sind Herrn Professor A. BUDÓ, Direktor des Instituts, für sein förderndes Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

ИЗМЕНЕНИЕ ФОТОТОКА ДВОЙНО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ФОТОПРОВОДОВ СУЛЬФИДА КАДМИЯ В ОБЫКНОВЕННОЙ АТМОСФЕРЕ

Л. Гомбай, Я. Ланг и Й. Киспетер

Было исследовано поведение doubly загрязненного микрокристаллического фотопровода сульфида кадмия — с Cu и Cl в воздухе при комнатной температуре и вакууме. По данным измерения фотопроводимость уменьшалась с большой инерционностью в сухом и мокром воздухе в исследованном интервале (0,3—1 μ) по сравнению с фототоком, появляющимся в вакууме. Это объясняется закономерностью падения соответствующего фототока, полученного у монокристаллов сульфида кадмия. Изменение фототока в рассмотренных случаях оказывалось обратимым.

Literatur

- [1] Goercke, P.: Ann. Telecommun. 6, 325 (1951).
- [2] Veith, W.: Z. angew. Phys. 7, 1 (1955).
- [3] Thomsen, S. M., R. H. Bube: Rev. Sci. Instr. 26, 664 (1955).
- [4] Nicol, F. H., B. Kazan: J. Opt. Soc. Amer. 45, 647 (1955).
- [5] Bube, R. H.: J. appl. Phys. 31, 22 (1960).
- [6] Wendland, P. H.: Rev. Sci. Instr. 33, 337 (1962).
- [7] Bube, R. H.: J. Chem. Phys. 21, 1409 (1953).
- [8] Liebson, S. H.: J. Electrochem. Soc. 101, 359 (1954).
- [9] Berger, H., K. W. Böer, E. H. Weber: Z. Phys. 158, 501 (1960).
- [10] Kroger, F. A.: Brit. J. appl. Phys. Suppl. 4, 58 (1955).
- [11] Kroger, F. A., H. J. Vink, J. Boomgard: Z. phys. Chem. 203, 1 (1954); Physica 20, 1095 (1954).
- [12] Wright, D. A.: Brit. J. appl. Phys. 9, 205 (1958).
- [13] Bube, R. H., S. M. Thomsen: J. chem. Phys. 23, 15 (1955).