

ZUM EINFLUSS EINER KUPFER-, BZW. KUPFER- UND CHLORDOTIERUNG AUF DIE PHOTOLEITUNG VON CdS-SINTERSCHICHTEN

Von M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der József Attila Universität, Szeged

(Eingegangen am 25 Mai, 1965)

Es wurde in einer früheren Arbeit über den Einfluß einer Halogendotierung auf die Photoleitung von CdS-Sinterschichten berichtet [1]. Das dabei angewandte chemische Sensibilisierungsverfahren wurde nun auf den Einbau von Kupfer, bzw. Kupfer und Chlor angewendet. Die Lichtempfindlichkeit der mit Cu und Cu+Cl dotierten Schichten ist um mehrere Größenordnung höher als die der undotierten. Die Stabilität der Schichten erwies sich als sehr gut; ihre Eigenschaften wurden auch durch langdauernde starke Belastung nicht geändert.

Herstellung von CdS-Photowiderständen

Als Ausgangsmaterial wurde die Kolloidlösung des CdS gewählt. Darin wurden verschiedene Kupferverbindungen (Kupfersulfid, Kupferkarbonat, Kupferammoniumchlorid) gelöst, bzw. kolloidales Reinkupfer zugemischt. Diese Mischung wurde auf mit eingebrannten Platinelektroden versehene Glasplatten aufgetragen und an der Luft bei 40° bis 50 °C getrocknet. Die Schichtdicke betrug einige μ , die lichtelektrisch wirksame Fläche 40 mm² bei einem Elektrodenabstand von 5 mm.

Zur Ausbildung der Photoempfindlichkeit mußten die Schichten einer weiteren Wärmebehandlung unterworfen werden. Zur Feststellung des für die maximale Sensibilisierung günstigsten Temperaturintervalls wurden die Schichten bei verschiedenen Temperaturen, jedoch mit derselben Zeitdauer an der Luft ausgeglüht.

Meßergebnisse

Es wurde gefunden, daß der Dunkelwiderstand der Schichten mit wachsender Temperungstemperatur bis 550 °C stetig ansteigt. Er erreicht dort den Wert von 10^{10} bis 10^{11} Ohm. Bei weiterer Steigerung der Temperungstemperatur nimmt der Dunkelwiderstand ab. Die Lichtempfindlichkeit tritt bereits nach einer Temperung bei 400 °C auf. Sie steigt mit zunehmender Temperungstemperatur bis 550 °C stark an und bleibt bei Temperaturen zwischen 550° und 600 °C nahezu konstant. Die bei einer Temperatur $T > 600$ °C getemperten Schichten verlieren ihre Lichtempfindlichkeit.

Die Strom-Spannungs-Charakteristik der untersuchten Schichten war im Bereich von 1 bis 100 Volt, auf den sich unsere Untersuchungen beschränkten, bei allen Lichtintensitäten linear. Des öfteren trat eine Photospannung in der Größenordnung von 10 mV auf, die dem nicht vollkommen ohmschen Kontakt zugeschrieben werden kann.

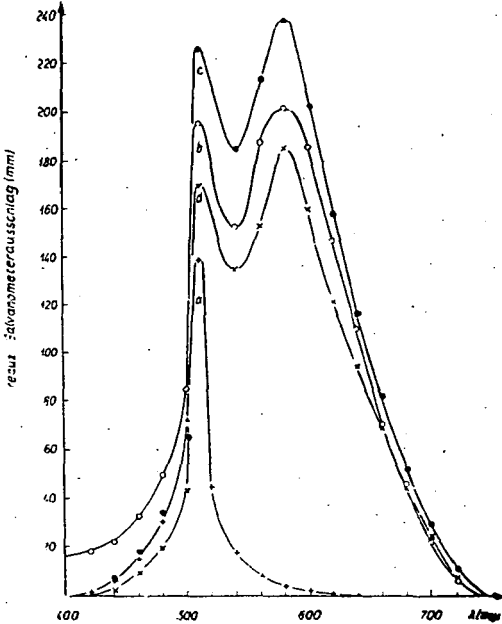


Fig. 1. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit a) undotierter, b) mit CuS, c) mit CuCO₃, d) mit kolloidalem Kupfer dotierter CdS-Schichten

Die Kurve *a* dieser Abbildungen¹ ist an einer undotierten CdS-Schicht gemessen worden. Sie zeigt nur das für das CdS charakteristische Photoleitungsmaximum an der Grundgitterabsorptionskante bei etwa 508 μ m. Alle anderen Kurven sind an Sinterschichten gemessen worden, die auf verschiedene Art mit Kupfer dotiert waren. Sie zeigen alle ein zweites Maximum bei etwa 580 μ m.

Die doppelte Dotierung der CdS-Schichten wurde durch Anwendung von Kupferammoniumchlorid durchgeführt. Auch das Kupferammoniumchlorid wurde in den CdS-Kolloidlösungen gelöst, woraus nach der Entwässerung und Temperaturbehandlung Cu und Cl in die Schichten eingebaut werden konnten. Durch An-

Der Zusammenhang zwischen Photostrom und Beleuchtungsstärke kann im Bereich von 10² Lux bis 10³ Lux durch die Beziehung $i_{ph} = cI^x$ dargestellt werden, wobei i_{ph} die Photostromstärke, c eine Konstante und I die Belichtungsintensität bedeuten. Der Wert des Exponenten x lag bei den untersuchten Schichten zwischen 0,5 und 0,8.

Bei der Untersuchung der An- und Abklingvorgänge des Photostromes zeigten die mit Kupfer dotierten Schichten dasselbe Verhalten, wie die mit Kupfer dotierten Einkristalle. Auch die Dauer des An- und Abklingprozesses stimmte annähernd mit den bei Einkristallen gemessenen Werten überein.

Die spektrale Verteilung der Photosensibilität der einzelnen Schichten wurde bei einer Elektrodenspannung von 10 V mit einem durch eine 90 W Wolfrämglühlampe beleuchteten Zeiss-schen Spiegelmonochromator aufgenommen.

¹ Die Figuren stellen die infolge der Wirkung des monochromatischen Lichtes von gleicher Intensität entstehenden Galvanometerauslässe als Funktion der Wellenlänge in willkürlichen Einheiten dar. Bei der Darstellung der Kurven von verschiedenen Schichten wurden zur Darstellung der Photoströme verschiedene Einheiten gewählt, deshalb können die Photoströme nicht unmittelbar verglichen werden. Zwecks Reduktion der Galvanometerauslässe auf die gleiche Lichtintensität wurde die Intensität des aus dem Monochromator austretenden Lichtbündels bei verschiedenen Wellenlängen durch ein Thermolement gemessen.

derung der Konzentration der Cu-Dotierung läßt sich das zweite Maximum in das langwellige Gebiet verschieben und die Lichtempfindlichkeit der Schichten kann bis auf etwa $0,9 \mu$ ausgedehnt werden.

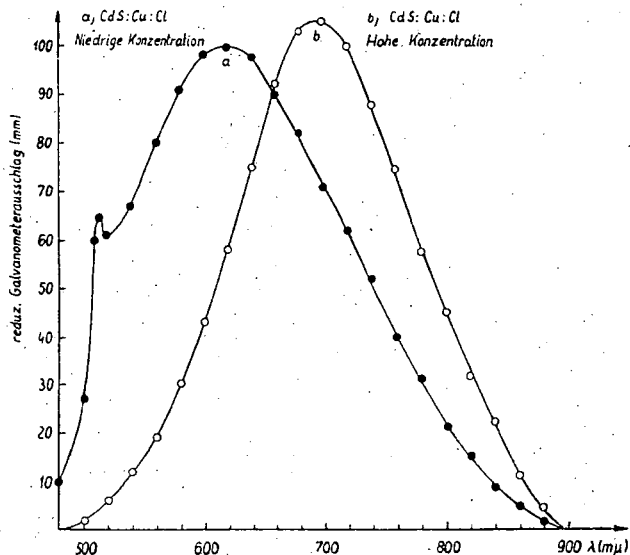


Fig. 2. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit mit Cu und Cl dotierter Schichten.

Deutung der Meßergebnisse

Die gleichzeitige Abnahme der Photoempfindlichkeit und des Dunkelwiderstandes der bei $T > 600^\circ\text{C}$ getemperten Schichten ist vermutlich auf die Ausbildung eines Kadmiumüberschusses und auf eine Umwandlung des CdS in CdO zurückzuführen.

Das zweite Maximum der Kurven b und c in Fig. 1 ist der Wirkung der Kupferdotierung zuzuschreiben. Es gibt auch andere Meßergebnisse an mit Kupfer dotierten CdS-Einkristallen und CdS Aufdampfschichten, die es nahelegen, dieses Maximum der Wirkung des Kupfers zuzuschreiben. So fand AVINOR [2] an mit Kupfer aktivierten CdS-Einkristallen ein Photoleitungsmaximum bei $580 \text{ m}\mu$, während VEIT an CdS-Schichten [3], die durch nachträgliche Eindiffusion von Kupfer aktiviert waren, ein Photoleitungsmaximum bei etwa $600 \text{ m}\mu$ erhielt. Wenn man der Vorstellung von AVINOR folgt, ist dieses Maximum dem energetischen Term eines auf einem Kadmiumgitterplatz befindlichen Kupferatoms zuzuschreiben.

Um nachzuweisen, daß das um $580 \text{ m}\mu$ erscheinende Maximum durch das Kupfer verursacht wird, wurde den CdS-Kolloidlösungen kolloidales Kupfer zugegemischt und es wurden mit dieser Mischung Schichten hergestellt. In der spektralen Verteilungskurve der Lichtempfindlichkeit der mit kolloidalem Kupfer dotier-

ten Schichten erschien ebenfalls ein zweites Maximum bei etwa $580 \text{ m}\mu$, das an der Kurve *d* in Fig. 1 zu sehen ist.

In die mit Kupferammoniumchlorid dotierten Schichten kann das nach dem infolge des Tempers verdampften NH_3 zurückbleibende Cu und Cl eingebaut werden.

Der Vorteil des beschriebenen Sensibilisierungsverfahrens besteht darin, daß äußerst empfindliche Photowiderstände auf eine sehr einfache Weise hergestellt werden können. Versuche über Dotierung der CdS-Photowiderstände mit anderen Stoffen (In, Ga) unter Anwendung des beschriebenen Verfahrens sind im Gange.

* * *

Der Verfasser ist Herrn Prof. dr. A. BUDÓ, Direktor des Instituts für Experimentalphysik der József Attila Universität Szeged, und Herrn dr. H. BERGER, Physikalisch-Technisches Institut der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 21 (1957).
- [2] Avinor, M.: Thesis, University of Amsterdam 1959.
- [3] Veith, W.: Z. angew. Physik 7, 1 (1955).

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ МЕДИ И МЕДИ + ХЛОРА НА ФОТОПРОВОДИМОСТЬ СПЕЧЕННЫХ СЛОЕВ CdS

М. Зёллэи

В предыдущей работе [1] были опубликованы результаты, полученные путём введения галогенов в спеченные слои CdS. Применили химический метод sensibilizации для введения примесей меди и меди + хлора. Таким образом чувствительность примесных слоев CdS на несколько порядков больше, чем у чистых слоев. При хранении плёнок стабильность очень хорошо и их свойств не изменяются даже в случае длинных и сильных нагрузок.