

ÜBER SILBERSENSIBILISIERUNG AUS KOLLOIDALER CdS-LÖSUNG HERGESTELLTER GESINTERTER PHOTOWIDERSTÄNDE

Von
M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 21. April 1970)

Die Sensibilisierung der gesinterten CdS-Schichten mit Silber wurde durch die Anwendung von Silbernitrat und Silbersulfid in der kolloidalen CdS-Lösung verwirklicht. Das Wesentliche des bereits früher beschriebenen Verfahrens [1] besteht darin, daß die gewünschte Dotierung durch Anwendung von wasserlöslichen und während der Wärmebehandlung in ihre Elemente zerfallenden Verbindungen in die CdS-Photowiderstände eingebaut wird. Die erwähnten beiden Verbindungen erwiesen sich zu diesem Zwecke gut verwendbar, obwohl das Silbersulfid in Wasser nur in sehr geringen Mengen löslich ist. Mit beiden Verbindungen ließen sich Dotierungen von homogener Verteilung erzielen. Die Lichtempfindlichkeit der so hergestellten Schichten ist um mehrere Größenordnungen höher, als die der undotierten. Das für das Silber charakteristische Empfindlichkeitsmaximum erscheint in der spektralen Verteilung der Lichtempfindlichkeit an derselben Stelle, wie bei mit Silber dotierten CdS-Einkristallen.

Herstellung der CdS-Photowiderstände

Das Silbernitrat, ebenso wie das Silbersulfid, wurde in einer kolloidalen CdS-Lösung gelöst. Die vollständige Lösung der in sehr geringer Konzentration zugegebenen, in Wasser schwer löslichen Silbersulfids nahm einige Tage in Anspruch. Die erwähnten Lösungen wurden auf mit Platinelektroden versehene Quarzglasplatten aufgetragen; der Abstand der Elektroden wechselte zwischen 1—5 mm. Das Eintrocknen des aufgetragenen Materials wurde bei Zimmertemperatur durchgeführt und ergab eine homogene Verteilung. Um die gewünschte Dotierung in die CdS-Schicht einzubauen, wurden die Platten einer Wärmebehandlung zwischen 450—500 °C unterworfen. Zur Ermittlung der optimalen Temperatur und Zeitdauer wurden in der Versuchsreihe beide systematisch geändert.

Meßergebnisse

Zur Aufnahme der Lichtempfindlichkeit der mit Silber dotierten CdS-Photowiderstände wurde ein Monochromator SPM1, ein Skalengalvanometer und ein μ A-Amperemeter benützt. Die Belichtung geschah mit einer 90 W Wolframglühlampe, die Spannung, die den Anforderungen entsprechend zwischen 1 und 100 V kontinuierlich geändert werden konnte, wurde von einer Anodenbatterie geliefert. Die Intensität des aus dem Monochromator bei verschiedenen Wellenlängen aus-

tretenden Lichtes wurde mit einem Thermoelement gemessen, um den gemessenen Photostrom bei der Darstellung der spektralen Empfindlichkeit auf die gleiche Belichtungsstärke beziehen zu können.

Der Widerstand der eingetrockneten Schichten betrug 10^8 – $10^9 \Omega$, und nahm nach dem Ausglühen im allgemeinen um 1–2 Größenordnungen ab. Bei der Veränderung des Elektrodenabstandes zeigte sich, daß bei 1 mm Abstand 100 V; bei einer Zunahme des Abstandes um je 1 mm um je 100 V höhere Spannungen ohne Durchschlag angewandt werden konnten.

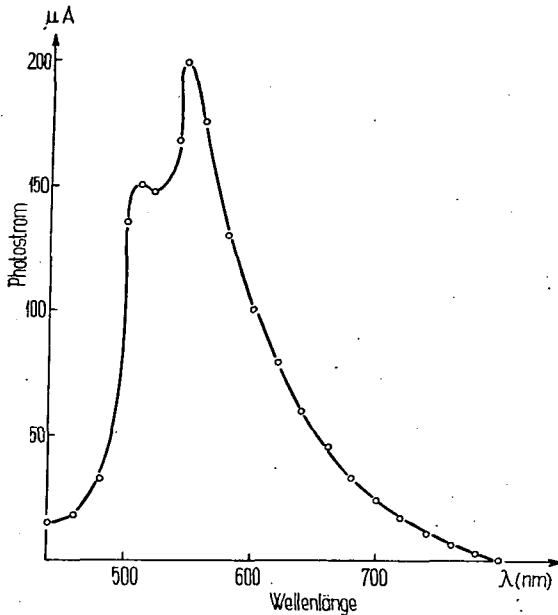


Fig. 1. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit aus silbernitratthaltigen Kolloidlösungen hergestellter CdS-Photowiderstände

Maximum bei 545 nm zu finden ist, was mit den an CdS-Einkristallen gefundenen Werten [2–3] gut übereinstimmt.

Empfindlichkeitskurven der aus Silbersulfat und Silberchlorid enthaltenden CdS-Kolloidlösungen hergestellten Photowiderstände sind in Fig. 2 zu sehen.

Die spektrale Empfindlichkeit der mit Silbersulfid dotierten Schichten (Kurve a) stimmt mit derjenigen der mit Silbernitrat dotierten überein. Die Dotierung mit Anwendung von Silberchlorid erzeugte zwei Maxima (Kurve b); eine von diesen entspricht der Silberdotierung, das andere kann dem Chlor zugeschrieben werden. Ähnliche Verteilungskurven wurden erhalten, wenn in der Silbernitrat enthaltenden Lösung auch NH_4Cl aufgelöst wurde.

Zur Ausbildung der maximalen Lichtempfindlichkeit waren nach unseren Versuchen bei 500°C 20 Minuten nötig. Es wurde auch der Zusammenhang zwischen Photostrom und Belichtungsstärke untersucht. Es ergab sich der exponentielle Zusammenhang $i \sim CI^x$, (wo i die Photostromstärke, I die Belichtungsstärke bedeutet); für x wurden Werte zwischen 0,75 und 0,80 erhalten.

Die spektrale Lichtempfindlichkeit von mit Anwendung von Silbernitrat dotierten CdS-Schichten ist Fig. 1 dargestellt.¹

Es ist ersichtlich, daß das neben dem charakteristischen Maximum erscheinende neue

¹ Die Werte des Photostromstärke sind in den spektralen Empfindlichkeitskurven auf gleiche Belichtungsintensität umgerechnet dargestellt. Bei den Messungen wurde eine Spannung von 10 V angewandt. Die Abmessungen der lichtempfindlichen Fläche waren $1\text{ mm} \times 6\text{--}8\text{ mm}$, bei einer Schichtdicke von $25\text{--}30\mu$.

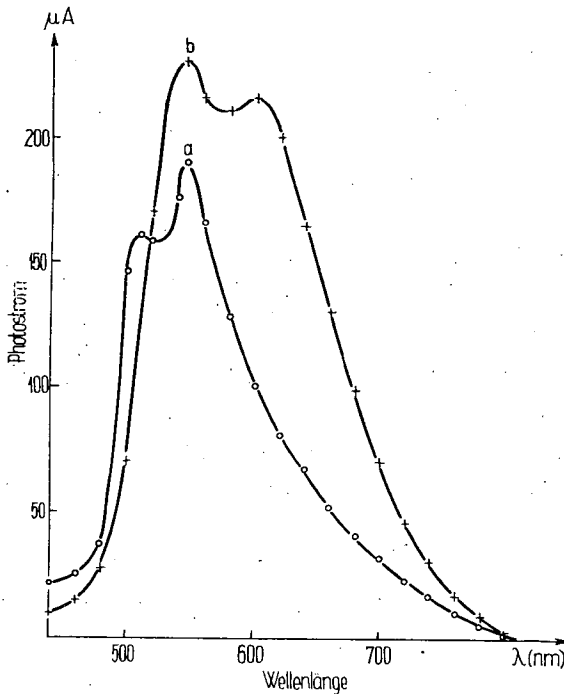


Fig. 2. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von CdS-Photowiderständen mit Silbersulfid (Kurve a) und mit Silberchlorid (Kurve b).

Deutung der Meßergebnisse

Wie bekannt, zersetzt sich das Silbernitrat bei 444°C . Bei der angewandten Wärmebehandlungstemperatur kann mit folgenden Reaktionen gerechnet werden: zuerst entsteht Ag_2O und NO_2 , aber bei Temperaturen über 200°C zersetzt sich das entstandene Ag_2O in seine Elemente. Das freie NO_2 und der Sauerstoff entweichen infolge der Erhitzung aus den Schichten; so wird allein das Silber in die CdS-Schichten eingebaut. Das an der Oberfläche das CdS eventuell noch vorhandene Silberoxid kann mit Erhitzung in Wasserstoffstrom reduziert werden, wobei das Silber in die Schicht diffundiert.

Das beschriebene Verfahren ergibt homogen verteilte Dotierung. Eine größere Verteilung läßt sich auch durch Belichtung der Silbernitrat enthaltenden CdS-Lösung herstellen. Bekanntlich wird aus der belichteten Silbernitratlösung infolge einer photochemischen Reaktion kolloidales Silber ausgeschieden.

Die aus Silbersulfid enthaltenden CdS-Kolloidlösungen hergestellten Schichten wurden in Wasserstoffstrom ausgeglüht. Hiedurch entweicht der bei der Zersetzung des Ag_2S freiwerdende Schwefel mit dem Wasserstoff, wobei das Silber in der Schicht zurückbleibt.

Das Silberchlorid zerfällt auf Lichteinwirkung in Silber und Chlor, demnach können beide Elemente in die CdS-Photowiderstände eingebaut werden. Die eine solche doppelte Dotierung enthaltenden CdS-Photowiderstände zeigen ebenfalls hohe Lichtempfindlichkeit. Die mit Silber sensibilisierten CdS-Photowiderstände sind gut reproduzierbar und ihre Lichtempfindlichkeit bleibt auch nach längerer Belastung unverändert.

Literatur

- [1] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 21 (1957).
- [2] Veith, W.: Z. angew. Phys. 7, 1 (1955).
- [3] Goercke, P.: Ann. Telecommunications 6, 325 (1951).

СЕНСИБИЛИЗИРОВАНИЕ CdS-ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ПЕКЕНИЕМ ИЗ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА СЕРЕБРОМ

М. Зёллеи

Сенсибилизирование CdS-слоев, полученных пеканием, осуществлялось нитритом и сульфидом серебра. Способ приготовления фотосопротивления описан в работе [1], и сущность его состоит в том, что желаемая примесь встроится в слой-CdS из водорастворимых и термолабильных соединений. Несмотря на то, что сульфид серебра в воде очень плохо растворяется, выше указанные соединения оказались эффективными. С обеими веществами получается однородное распределение примеси. Приготовленные таким образом слои на несколько порядков фоточувствительнее чем слои без примеси. Максимум распределение спектральной фоточувствительности расположен там же, чем у активированных серебром CdS-монокристаллов.