

HERSTELLUNG VON CdS-PHOTOWIDERSTÄNDEN AUS SAUREM MEDIUM DURCH SINTERN

Von

M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Attila—József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 12. April. 1975)

In früheren Arbeiten berichteten wir über die Herstellung von CdS-Photowiderständen aus kolloidaler CdS-Lösung und aus wässriger Suspension von CdS-Pulver sowie deren Sensibilisierung auf chemischem Wege. Um den Kreis der Aktivierungsstoffe zu erweitern, haben wir ein neues Sensibilisierungsverfahren ausgearbeitet, wodurch auch in Wasser schlecht, oder überhaupt nicht lösliche Aktivierungsstoffe in die CdS-Photowiderstände eingebaut werden können. Durch Suspendieren des CdS-Pulvers in einer sauren Lösung der Aktivierungsstoffe wurden Suspensionen erhalten, aus denen sich durch entsprechende Wahl der Dotierungskonzentration CdS-Photowiderstände von hoher Lichtempfindlichkeit herstellen ließen.

Herstellung von CdS-Photowiderständen

Die in Wasser schlecht, oder überhaupt nicht löslichen Aktivierungsstoffe wurden in 0,01—0,001 n HCl gelöst. Das CdS-Pulver (Schuchardt, 99,999% Reinheitsgrad) wurde in dieser Lösung suspendiert. Dadurch wurde, da das CdS-Pulver in verdünnten Säuren unlöslich ist, eine fein verteilte Suspension erhalten. Die gewünschte Dotierung wurde in die CdS-Schichten in zwei Schritten eingebaut: zuerst wurde die Suspension einige Tage stehen gelassen, damit die in der Lösung befindlichen Aktivierungsstoffe teilweise in die CdS-Teilchen eindiffundieren (dies läßt sich durch Erwärmen beschleunigen), dann wurde die Suspension auf mit Elektroden versehene Glasplatten aufgetragen und eingetrocknet. Um die gewünschte Dotierung endgültig einzubauen und die Lichtempfindlichkeit zu erreichen, wurden die eingetrockneten Schichten einer Wärmebehandlung unterworfen. Die Dauer der Wärmebehandlung und die angewandte optimale Temperatur sind von der Art der Dotierung abhängig.

Meßergebnisse und deren Diskussion

Die folgenden Daten beziehen sich auf mit Kupfer, bzw. mit Kupfer und Chlor sensibilisierte CdS-Photowiderstände.

Der „Dunkelwiderstand“ der mit dem erwähnten Verfahren hergestellten CdS-Photowiderstände läßt sich, in Abhängigkeit von der Konzentration, der Dotierung und der Dauer der Wärmebehandlung, zwischen den Werten 10^{10} und $10^5 \Omega$ ohne bedeutendere Änderung der Lichtempfindlichkeit der Präparate

ändern. Die Lichtempfindlichkeit der Präparate, deren Dunkelwiderstand niedriger als $10^5 \Omega$ ist, wird durch die Wärmebehandlung stark verringert, und kann sogar ganz verschwinden. Bei Anwendung der experimentell bestimmten optimalen Temperatur konnten Präparate hergestellt werden, die in Abhängigkeit vom Abstand der Elektroden und von der Schichtdicke, bei 1–500 V Spannung mit Stromstärken von einigen μA bis 10 mA belastet werden konnten.

Im folgenden teilen wir die spektrale Verteilung einiger mit in Wasser unlöslichen (oder nur in sehr geringem Masse löslichen) Kupferverbindungen hergestellten CdS-Photowiderstände mit.

Wie aus Abb. 1. (Kurve *a*) ersichtlich, verschwindet das für „reine“ CdS-Photowiderstände charakteristische Maximum um 510 nm [3–5] infolge der CuS-Dotierung fast ganz und es erscheint ein neues Maximum bei etwa 660 nm. Die

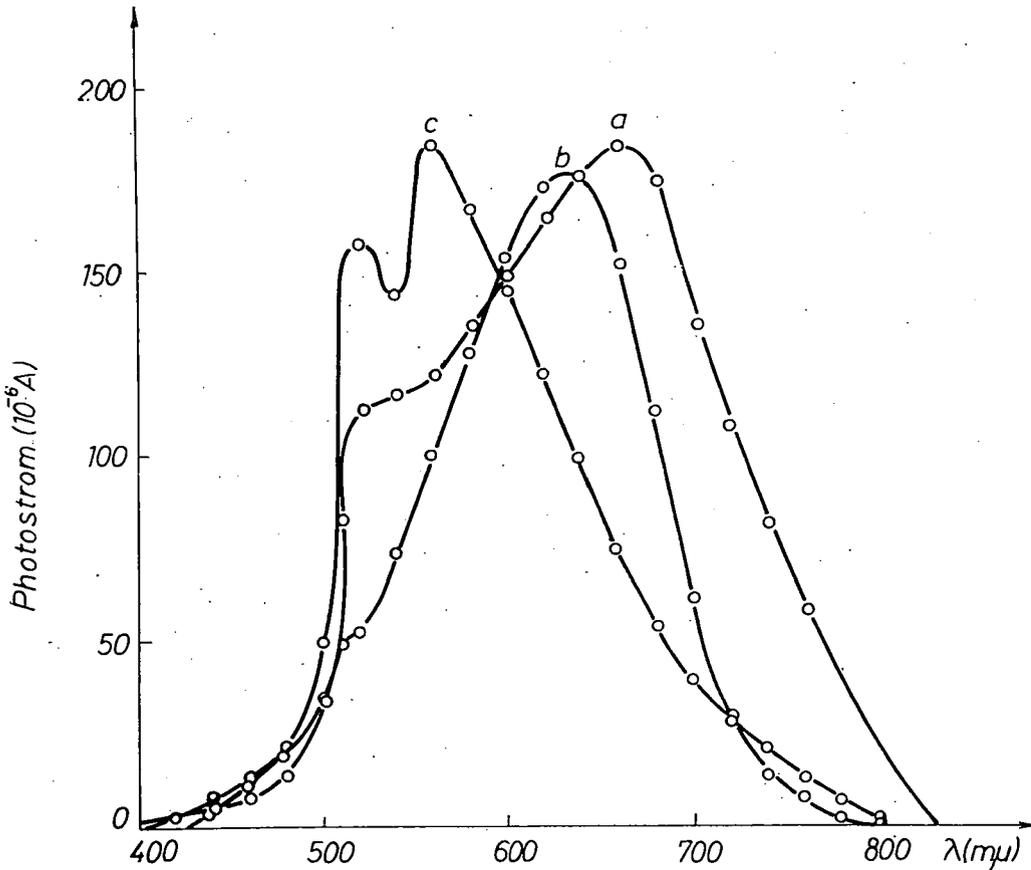


Abb. 1. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von *a*) mit Kupfersulfid, *b*) mit Kupferzyanid, *c*) mit Kupferazetat sensibilisierten CdS-Photowiderständen

maximale Lichtempfindlichkeit läßt sich auf zweierlei Wegen erreichen: durch längeres [Ausglühen (1—2 Stunden) bei einer mäßigeren Temperatur oder durch kürzeres Ausglühen (1—10 Minuten) bei höherer Temperatur.

Das für „reine“ CdS-Photowiderstände charakteristische Maximum verschwindet auch im Falle einer Kupferzyanid-Dotierung; es erscheint nur eine kleine Schulter zwischen 515—520 nm (Kurve *b*). Das neue Maximum liegt bei 640 nm. Ein Vergleich der beiden Kurven zeigt, daß die Kurve der spektralen Verteilung des mit Kupfercyanid dotierten Präparates steiler ansteigt als diejenige des mit CuS aktivierten Präparates.

Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der mit Kupferazetat aktivierten Präparate zeigt zwei Maxima bei 520 und 540 nm.

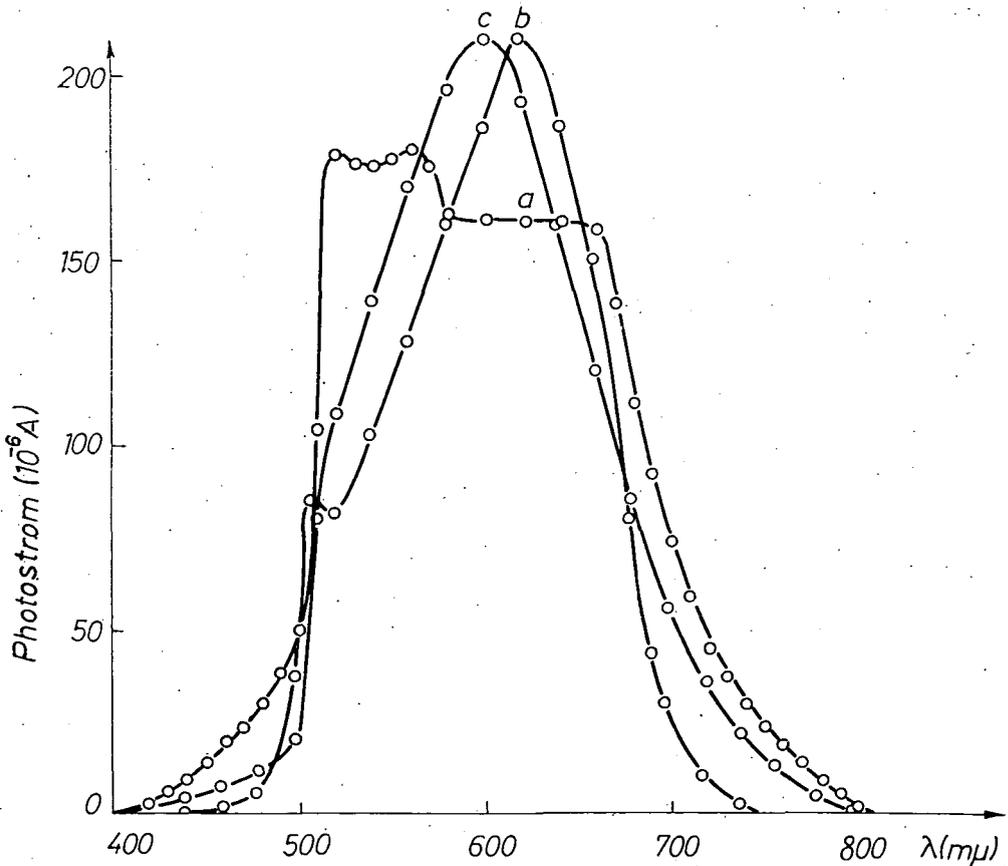


Abb. 2. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von *a*) mit Kupferkarbonat und Ammoniumchlorid, *b*) mit Kupferazetat und Kadmiumpchlorid, *c*) mit Kupferazetat und Ammoniumchlorid sensibilisierten CdS-Photowiderständen

Wir untersuchten die aktivierende Wirkung von zahlreichen Kupferverbindungen; die hier angeführten Beispiele zeigen, daß sich mit verschiedenen Kupferverbindungen CdS-Photowiderstände von verschiedener spektraler Lichtempfindlichkeit herstellen lassen. Durch Einbau einer doppelten Dotierung ist es möglich, die spektrale Empfindlichkeit der CdS-Photowiderstände weiter zu variieren. Es ist zu bemerken, daß durch doppelte Dotierung außer der Änderung der spektralen Empfindlichkeit auch eine bedeutende Steigerung der Lichtempfindlichkeit erreicht werden kann.

Um doppelte Dotierung mit Kupfer und Chlor zu erhalten, wurde in den erwähnten Kupfersuspensionen NH_4Cl und CdCl_2 in entsprechenden Mengen gelöst. Im folgenden zeigen wir die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit einiger aus solchen Suspensionen hergestellten CdS-Photowiderstände.

Aus Abb. 2. (Kurve *a*) ist die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit des mit Kupferkarbonat und Ammoniumchlorid aktivierten Präparates ersichtlich, die von den vorerwähnten bedeutend abweicht. Die Lichtempfindlichkeit ist zwischen 580—600 nm fast konstant, was für die praktische Anwendung interessant sein kann.

Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der mit Kupferazetat und Kadmiumchlorid, bzw. der mit Kupferazetat und Ammoniumchlorid sensibilisierten Präparate zeigen Kurven *b* und *c* der Abb. 2. An Kurve *b* ist das charakteristische Maximum noch gut sichtbar, aber das zweite Maximum ist bedeutend höher und der Anstieg der Kurve ist sehr steil. Kurve *c* zeigt nur ein Maximum. Infolge der kombinierten Wirkung von Kupfer und Chlor nimmt die Lichtempfindlichkeit so stark zu, daß das charakteristische Maximum auch ganz verschwinden kann. Die Stelle des zweiten Maximums ist in beiden Fällen von der Konzentration der Dotierung abhängig. Durch kombinierte Anwendung der Kupfer- und Chlor-Dotierung kann die Lichtempfindlichkeit der Schichten in Richtung der längeren Wellen verschoben werden.

Mit der mittels Kupfer durchgeführten Aktivierung von mit verschiedenen Verfahren (Aufdampfen, Einkristallzüchtung, Pressen, usw.) hergestellten CdS-Photowiderstände haben sich zahlreiche Forscher beschäftigt. Mit den früheren, nur teilweise beschriebenen technischen Verfahren erwies sich aber der Einbau der gewünschten Dotierung und die Einstellung der entsprechenden Konzentration in vielen Fällen als sehr schwierig. Der Vorteil des von uns beschriebenen Verfahrens besteht darin, daß alle Aktivierungsstoffe in beliebiger Konzentration in das Präparat eingebaut werden können, und daß die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der Präparate sich durch Änderung der Konzentration, der Temperatur und der Dauer der Wärmebehandlung in einem ziemlich breiten Intervall der Wellenlängen ändern läßt. Durch die Wirkung der eingebauten Aktivierungsstoffe kann die Stelle der sich ausbildenden Maxima von 520 nm bis zu 660—680 nm geändert werden; durch kombinierte Anwendung von Kupfer und Chlor läßt sich sogar erreichen, daß die Lichtempfindlichkeit in einem gewissen Gebiet des sichtbaren Spektrums konstant bleibt. Wie bereits erwähnt, kann es mit Hinsicht auf praktische Anwendungen nützlich sein, daß sich der „Dunkelwiderstand“ um mehrere Größenordnungen ändern läßt.

Ein weitere Vorteil der Verfahrens besteht darin, daß es nicht nur zur Herstellung und Sensibilisierung von CdS-Photowiderständen, sondern auch im Falle anderer Sulfide und Selenide anwendbar ist.

* * *

Der Verfasser ist Herrn Professor Dr. I. KETSKEMÉTY, Direktor des Institutes für Experimentalphysik und Herrn Professor Dr. L. SZALAY, Direktor des Institutes für Biophysik für die Unterstützung der Arbeit zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 21 (1957).
- [2] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 17, 29 (1971).
- [3] Weith, W.: Z. angew. Physik 7, 1 (1955).
- [4] Bube, R. H., S. M. Thomsen: J. Chem. Phys. 23, 1, (1955).
- [5] Avinor, M.: Thesis, University of Amsterdam (1959).

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕЧЁННЫХ CdS-ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЙ ПУТЁМ ОБРАБОТКИ ИХ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

М. Зёллеи

В предыдущих работах сообщалось об изготовлении и улучшении чувствительности путём химической обработки CdS-фотосопротивлений, полученных из коллоидного раствора CdS и из водной суспензии порошка сульфида кадмия. С целью повышения чувствительности разработан новый способ и предложено решение проблемы внедрения нерастворимых или частично растворимых материалов в объём CdS-фотосопротивления.

Размешиванием активирующего материала в порошке CdS, получена суспензия, из которой, подобрав соответствующую концентрацию активатора, изготовлены высоко фото-чувствительные CdS-фотосопротивления.