

ÜBER DIE LICHELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN DER DURCH SULFIDIERUNG VON AUFGEDAMPFTEN KADMIUMSCHICHTEN HERGESTELLTEN HALBLEITER

Von L. GOMBAY und N. MAREK

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 24. Juli 1956)

Die sich bei der meistverwendeten Herstellungsmethode der grossflächigen Kadmiumpulver-sulfidschichten sich ergebenden Schwierigkeiten, die hauptsächlich bei der Aufdampfung des Kadmiumpulver-sulfidpulvers auftreten, werden durch eine Sulfidierungsmethode der dünn aufgedampften Kadmiumpulver-schichten verringert. Durch diese neue Methode ermöglicht die zur geeigneten Zeit unterbrochene Sulfidierung, dass der für das Empfindlichmachen benötigte Kadmiumpulver-überschuss in der Schicht verbleibt. Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der mit dieser Methode hergestellten Kadmiumpulver-sulfidschichten gleicht derjenigen der mit der üblichen Methode hergestellten Schichten, ferner derjenigen der Kadmiumpulver-sulfid-Einkristalle. Die Aktivierungsenergie dieser Schichten ist kleiner, die Anzahl und die Tiefe der Haftstellen grösser als die des Kadmiumpulver-sulfid-Einkristalls.

Zur Herstellung grossflächiger Zellen wurde bisher meistens das Aufdampfen von Kadmiumpulver-sulfidpulver in Hochvakuum auf Glasplatten von geeigneter Grösse verwendet. Bei dem Aufdampfen zersetzt sich aber das Kadmiumpulver-sulfidpulver in seine Bestandteile, und es muss einer geeigneten Temperaturbehandlung unterworfen werden, damit sich die Bestandteile zu lichtempfindlichen Kadmiumpulver-sulfid-Halbleitern vereinigen. Die Temperaturbehandlung übt nur dann eine vorteilhafte Wirkung aus, wenn vorher, während des Verdampfens, darauf geachtet wurde, dass von jedem der zersetzten Bestandteile eine entsprechende Menge an jede Stelle sich niederschlägt. Ausserdem, damit die Lichtempfindlichkeit an jeder Stelle gleich gross ist, soll die erhaltene Schicht auch gleichmässig dick sein. Alle diese Bedingungen können nur befriedigt werden, wenn die Temperatur des Vakuumraumes und der Wände während des Verdampfens sorgfältig eingestellt wird.

Statt dieser »indirekten Verdampfungsmethode« [1] haben wir eine andere Methode ausgearbeitet, bei der eine gleichmässig dünne Kadmiumpulver-schicht auf eine sorgfältig gereinigte — mit eingebrannten Elektroden versehene — 6 mm x 6 mm grosse Fläche einer Quarzplatte in Hochvakuum aufgedampft und dann bei einer Temperatur von etwa 400° C in einer Schwefelwasserstoffatmosphäre sulfidiert wurde. (Die Dicke der Kadmiumpulver-sulfidschicht wurde auf Grund der Messergebnisse bezüglich der Grösse der Oberfläche und des Gewichtes der Kadmiumpulver-schicht, ferner auf Grund des stöchiometrischen Verhältnisses von Kadmiumpulver und Schwefel, sowie mittels des spezifischen Gewichtes des Kadmiumpulver-sulfids berechnet; die Dicke betrug im Durchschnitt 10 μ .)

Es wurde eine Quarzplatte verwendet um zu vermeiden, dass die Messungen durch eine Vergrößerung der Leitfähigkeit der Grundplatten bei höherer Temperatur gestört werden. Da der Schwefelwasserstoff bei höheren Temperaturen sehr reaktionsfähig ist, kann während der Sulfidierung in dem stark erhitzten Schwefelwasserstoffraum nur die zu sulfidierende Kadmiumfläche samt ihrer Grundplatte anwesend sein. Aus demselben Grunde musste sowohl die Wand des Raums als auch die Grundplatte aus solch einem Material (Quarz und Glimmer) hergestellt werden, das der Wirkung der Temperatur — etwa 400° C — des Schwefelwasserstoffes widerstehen kann. Die Skizze dieser Einrichtung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Der Ofen wurde aus dem Quarzrohr Q_r hergestellt, dessen Enden mit Glimmerplatten G bedeckt wurden. Die Enden der auf die Quarzplatten eingebrannten Platin- oder Aquadagelektroden E ragten aus dem Ofen hervor. (Im Falle von Aquadagelektroden war die Reproduzierbarkeit der Schichten besser, und bei Anwendung von Platinelektroden war die Lichtempfindlichkeit der Schichten im

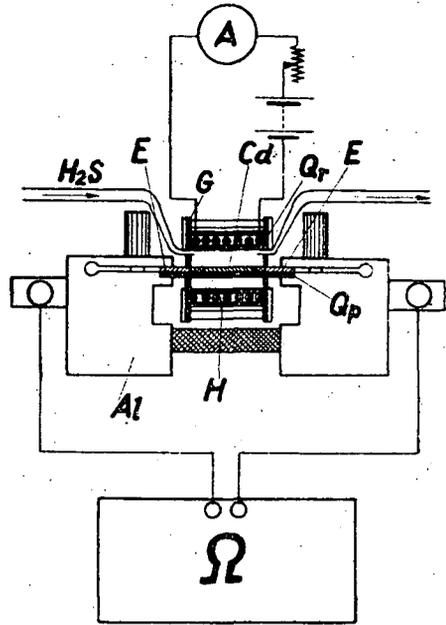


Fig. 1

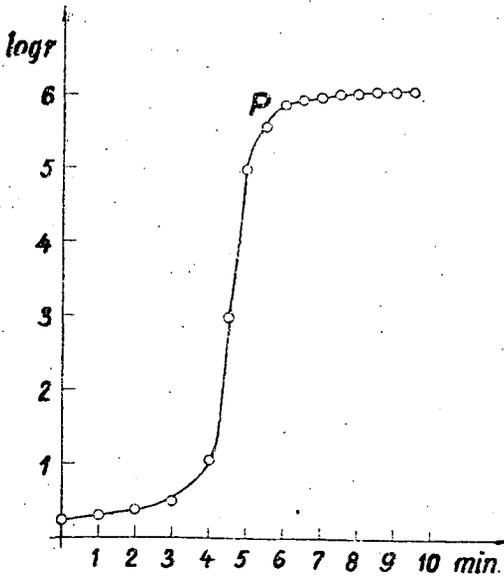


Fig. 2

allgemeinen grösser.) Der mit einer Heizspirale gewärmte Ofen wurde vor dem Sulfidieren mittels eines Strommessers A geeicht, damit die Temperatur des Ofens während der Sulfidierung den Erfordernissen entspricht. Aus den mit dem Ohmmesser Ω gemessenen Widerstandsänderungen folgerten wir auf den Sulfidierungsprozess. Fig. 2 stellt die Änderungen des Widerstandes der Kadmiumschicht während der Sulfidierung in einem gleichmässigen Schwefelwasserstoffstrom dar. Um eine lichtempfindliche Schicht zu erhalten, muss nahe dem Ende des steilen Abschnittes der Kurve — in der Umgebung des Punktes P — die Reaktion unterbrochen werden,

da je nach der Grösse des Widerstandes mehr oder weniger Kadmium an der die Quarzplatte berührenden Seite der Kadmiumschicht zurückbleibt.

Nach der Unterbrechung der Sulfidierung kühlten die Platten in der Luft, bis sie die Zimmertemperatur erreichten. Während der Kühlung nahm ihr Widerstand auf etwa $10^{12} \Omega$ zu. Die Lichtempfindlichkeit der so erhaltenen Schichten war noch nicht befriedigend, aber als bei einer Temperatur von etwa 400°C das mit dem Schwefel nicht vereinigte Kadmium in die Schichten eindiffundierte, nahm ihr Widerstand um rund $10^9 \Omega$ ab und gewannen sie eine normale Lichtempfindlichkeit.

Nach der Herstellung wurden einige lichtelektrischen Eigenschaften der Kadmiumsulfidschichten untersucht, um dieselben mit den Eigenschaften der auf der üblichen Weise hergestellten Schichten zu vergleichen.

Die relative spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit wurde mit einem Zeiss'schen, mit zwei Prismen versehenen Monochromator untersucht. Das Ergebnis stellt Fig. 3 dar, nach der wir eine übliche Kadmiumsulfid-Empfindlichkeitskurve mit dem Maximum bei $510 \text{ m}\mu$ erhalten haben.

Die Dunkel- bzw. Photoleitfähigkeit σ der Schicht wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen; $\ln \sigma$ wurde als Funktion des Kehrwertes der absoluten Temperatur ($1/T$) in Fig. 4 dargestellt. Auf Grund dieses Messergebnisses, mit Hilfe der Gleichung

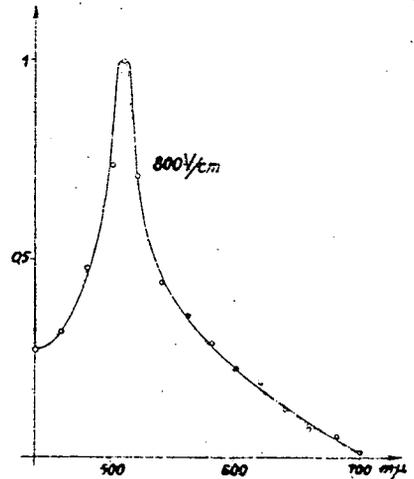


Fig. 3

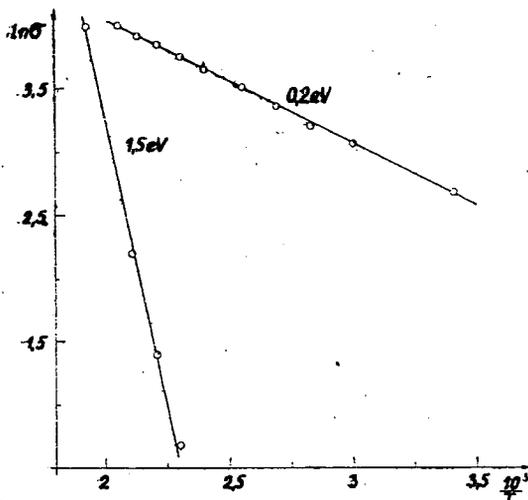


Fig. 4

$$\sigma = \text{konst} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$$

berechnet (k ist die Boltzmannsche Konstante), liefert die Neigung der erhaltenen Geraden den Energiewert ΔE . In unserem Falle ist der Wert ΔE bezüglich des Dunkelstromes wesentlich grösser als der Wert ΔE bezüglich des Photostromes. Diese Tatsache entspricht dem von W. VEITH [2] durch Verdampfung von Kadmiumsulfidschichten erhaltenen Ergebnis. Es ist auffallend, dass die Energie ΔE der Photoelektronen in unserem Fall wesentlich kleiner ist als diejenige der durch W. VEITH hergestellten Schichten.

Wird der Halbleiter bei tieferer Temperatur erregt, dann werden seine Haftstellen bekanntlich mit erregten Elektronen gefüllt, die nach dem Aufhören der Erregung in den Haftstellen einfrieren. Wenn nun die Temperatur des Halbleiters im Dunkel erhöht wurde, befördert die Wärmeenergie die eingefrorenen Elektronen in das Leitungsband, daher steigt die Leitfähigkeit rascher, als wenn die Schicht vor der Erhöhung der Temperatur nicht vorerregt gewesen wäre. (Diese Erhöhung hängt in kleinem Masse von der Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung ab, und zwar wird bei grösserer Geschwindigkeit der Maximalwert grösser sein, und ausserdem entsteht dieser grössere Maximalwert bei höherer Temperatur.) Dies kann so gedeutet werden, dass jede zu einer bestimmten Temperatur gehörende Wärmeenergie hauptsächlich die in der ihr entsprechenden Haftstellentiefe liegenden Elektronen ins Leitungsband aufhebt.

Auf Grund dieser Überlegung ist es möglich, die durchschnittliche Haftstellentiefe E (d. h. den durchschnittlichen energetischen Abstand E der Haftstellen vom Leitungsband ab) mit der *Glow*-Kurven-Methode zu messen. Nämlich, wenn das Maximum der *Glow*-Kurve bei T_m ° K liegt (und die Abhängigkeit von der Geschwindigkeit der gleichmässigen Temperaturerhöhung vernachlässigt wird), dann erhält man — laut der Berechnungen von RANDALL u. WILKINS [3] — die durchschnittliche Haftstellentiefe in eV aus der Beziehung

$$E \approx 25 kT_m.$$

Fig. 5 stellt die diesbezüglichen Messergebnisse bei einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit von 5°C/min dar.

Da in unserem Fall das Maximum der *Glow*-Kurve bei 320° C lag, ergibt sich eine Haftstellentiefe von 1,2 eV, die zweimal so gross ist als diejenige, die W. MUSCHEID [4] beim Messen des Kadmiumsulfid-Einkristalls erhielt. Wird die Temperatur nach der Erwärmung herabgesetzt, dann gehört zu jeder Temperatur, unabhängig von der Geschwindigkeit der Temperaturabnahme diejenige Leitfähigkeit, wie wenn die Temperatur des Halbleiters ohne Erregung erhöht worden wäre.

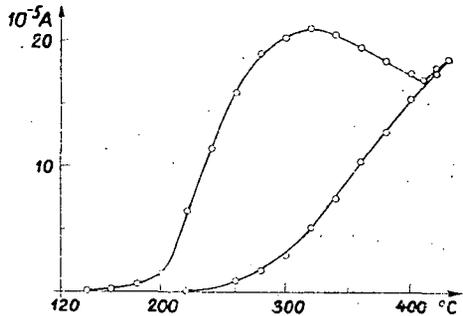


Fig. 5

Wenn die Dunkelleitfähigkeit des Halbleiters ohne Vorerregung während der gleichmässigen Temperaturerhöhung oder -abnahme gemessen wird, dann wird die Leitfähigkeit auf Grund der oben Gesagten bei jeder Temperatur — im Vergleich zum Falle mit Vorerregung — um so viel kleiner, wie viel die aus den Haftstellen befreiten Elektronen zur Leitfähigkeit beitragen. Werden die mit und ohne Vorerregung erhaltenen zwei Kurven als

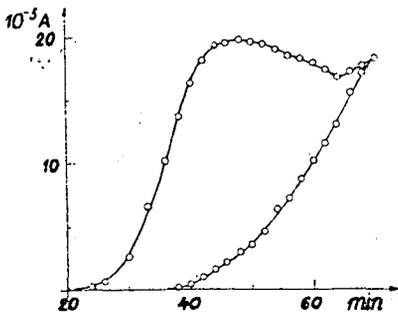


Fig. 6

Funktionen der Zeit so dargestellt, dass die zu derselben Temperatur gehörigen zwei verschiedenen Werte zu der gleichen Zeit gehören, dann liefert der durch die Kurven eingeschlossene Flächeninhalt die Ladungsmenge, die durch die Temperaturerhöhung aus den Haftstellen freigemacht wurde. Aus diesem Wert kann die Zahl der Haftstellen berechnet werden, wenn man annimmt, dass in jeder Haftstelle ein Elektron eingefroren war. Fig. 6 zeigt das Versuchsergebnis, nach dem die aus den Haftstellen befreite Ladungsmenge

$$Q = 2,1 \cdot 10^3 \text{ Asec}$$

und dementsprechend die Zahl der Haftstellen

$$N = 1,9 \cdot 10^{16}$$

beträgt. Dieser Wert liegt innerhalb der Grössenordnungen der durch MUSCHEID im Falle von Kadmiumsulfid-Einkristallen erhaltenen Werte.

Aus den oben beschriebenen Versuchsergebnissen lässt sich die Schlussfolgerung ziehen, dass die von uns ausgearbeitete, auf der Sulfidierung der Kadmiumschichten beruhende neue Methode die Herstellung von grossflächigen Zellen mit solchen physikalischen Eigenschaften ermöglicht, die sonst nur die durch eine wesentlich kompliziertere Methode hergestellten Zellen besitzen.

* * *

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

Literatur

- [1] Veith, W.: Z. angew. Phys., 7, 1 (1955).
- [2] Veith, W.: C. R. Acad. Sci. (Paris), 230, 947 (1951).
- [3] Randall, J. T., M. H. F. Wilkins: Proc. Roy. Soc. (London) A, 184, 365 (1945).
- [4] Muscheid, W.: Ann. d. Physik, 13, 322 (1953).