

ÜBER DEN EINFLUSS DER DOTIERUNG MIT In UND Ga SOWIE MIT In+Cl UND Ga+Cl AUF DIE PHOTOLEITFÄHIGKEIT VON CdS-SINTERSCHICHTEN

Von M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität, Szeged

(Eingegangen am 15. Dezember 1965)

Das in unseren früheren Arbeiten [1, 2] beschriebene chemische Sensibilisierungsverfahren wurde jetzt auf den Einbau von In, Ga bzw. In+Cl und Ga+Cl in CdS-Photowiderstände angewendet. Durch Einbau der genannten Dotierungen sind CdS-Schichten von großer wirksamer Fläche und hoher Lichtempfindlichkeit herzustellen. Widerstand und Sensibilität der CdS-Schichten können durch Änderung der Dotierungskonzentration sowie der Temperatur und Zeitdauer des Temperns um mehrere Größenordnungen geändert werden. Die Lichtempfindlichkeit der dotierten Schichten übertrifft die der undotierten um 3—4 Größenordnungen. Die Schichten sind sehr stabil und behalten ihre Eigenschaften auch nach langdauernder Belastung. Die lichtelektrisch wirksame Fläche kann mehrere cm^2 betragen.

Herstellung von CdS-Photowiderständen

Die wasserlöslichen und sich auf Hitze zersetzenden Verbindungen von In, Ga und Cl wurden in CdS-Kolloidlösungen gelöst.¹ Das gewonnene Material wurde auf mit Platin- oder Aluminium-Elektroden versehene Glasplatten aufgetragen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Die benützten Verbindungen zerfallen in der Lösung in ihre Komponenten und werden infolge des Eintrocknens wieder gebildet und wahrscheinlich in homogener Verteilung in die Schichten eingebaut. Nach dem Eintrocknen sind die Schichten zwecks Ausbildung der maximalen Lichtempfindlichkeit einer Wärmebehandlung zu unterwerfen. Die Dauer und die Temperatur des Eintrocknens übt einen entscheidenden Einfluß auf die Homogenität der Schichten aus.

Meßergebnisse

Die Dicke der eingetrockneten Schichten beträgt 30—50 μ , und ihr Widerstand, je nach der Entfernung der Elektroden und der Konzentration der Dotierung, 10^8 — 10^9 Ω . Diese Schichten besitzen noch keine Lichtempfindlichkeit. Durch die Wärmebehandlung wird der Widerstand — gleichzeitig mit der Ausbildung der Lichtempfindlichkeit — um 3—4 Größenordnungen verringert.

Die In- und Ga-Dotation ist nicht nur infolge der gesteigerten Lichtempfindlichkeit nützlich; sie sichert auch einen sehr guten Kontakt zwischen der lichtempfindlichen Schicht und dem verwendeten Metallelektroden. Hierüber wird in einer folgenden Arbeit eingehender berichtet.

¹ Für die Herstellung der Verbindungen von In und Ga möchte ich meiner Kollegin Frau E. RAUSCHER auch hier meinen besten Dank aussprechen.

Die spektrale Verteilung der Photosensibilität der einzelnen Schichten wurde bei einer Elektrodenspannung von 20 V mit einem durch eine 90 W Wolframglühlampe belichteten Zeisschen Spiegelmonochromator SPM1 aufgenommen. Die Spaltbreite betrug im Wellenlängenbereich 400 $m\mu$ —1000 $m\mu$ in jedem Fall 0,1 mm.

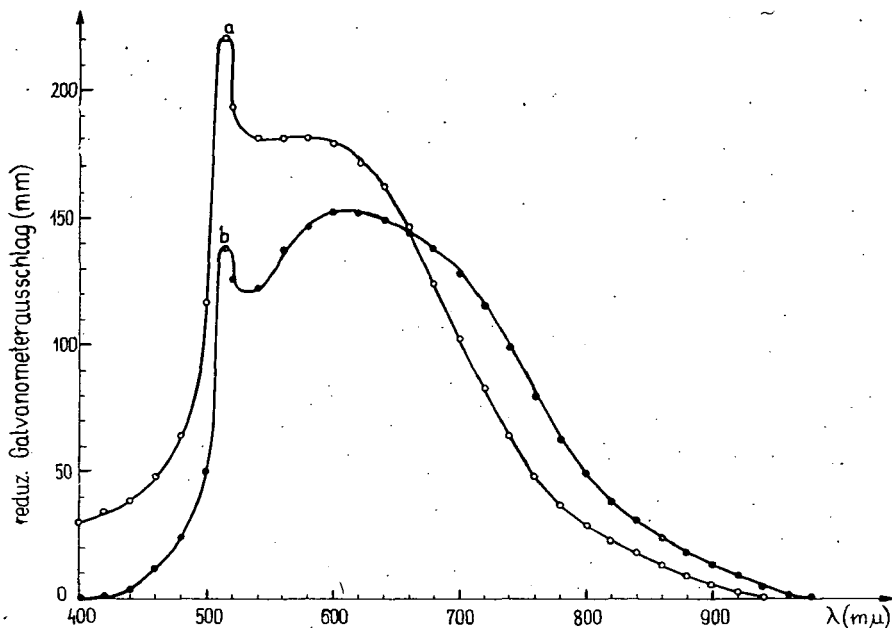


Fig. 1 Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit
a) mit In, b) mit In und Cl dotierten Schichten.

In Fig. 1 zeigt die Kurve *a* die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit einer mit In dotierten CdS-Schicht.² Wie ersichtlich, erscheint neben dem für das CdS charakteristischen Maximum ein neues Maximum bei etwa 570 $m\mu$, das der In-Dotierung zuzuschreiben ist. Kurve *b* derselben Figur stellt die spektrale Lichtempfindlichkeit einer mit In + Cl doppelt dotierten CdS-Schicht dar. Infolge der doppelten Dotierung erscheint ebenfalls ein zweites Maximum, doch an anderer Stelle bei etwa 600 $m\mu$.

In Fig. 2 zeigt Kurve *a* die spektrale Lichtempfindlichkeit einer mit Ga dotierten, Kurve *b* diejenige einer mit Ga + Cl dotierten CdS-Schicht. In beiden Fällen erscheint ein zweites Maximum bei etwa 560 $m\mu$, das ebenfalls auf die Gegenwart der Dotierung hinweist.

Die Strom-Spannungs-Charakteristik der untersuchten Schichten war im Bereich von 1 bis 100 V, auf den sich unsere Untersuchungen beschränkten, bei allen Proben linear.

Die Homogenität der Schichten ist umso vollkommener, je langsamer das Eintrocknen erfolgt. Die Zeitdauer der Trocknung beträgt im allgemeinen mehrere

² Bezüglich der Figuren siehe auch die Anmerkung in [2].

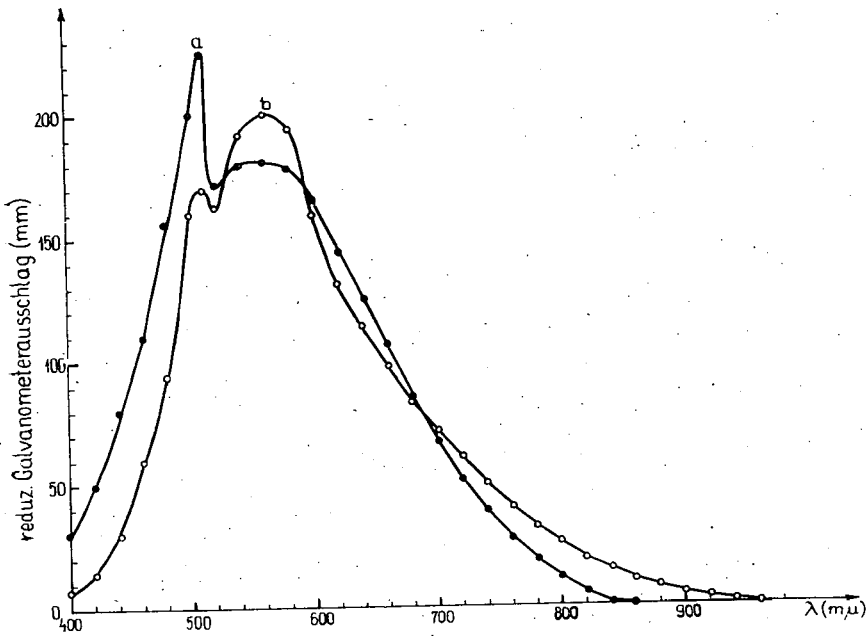


Fig. 2 Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit
 a) mit Ga, b) mit Ga und Cl dotierten Schichten.

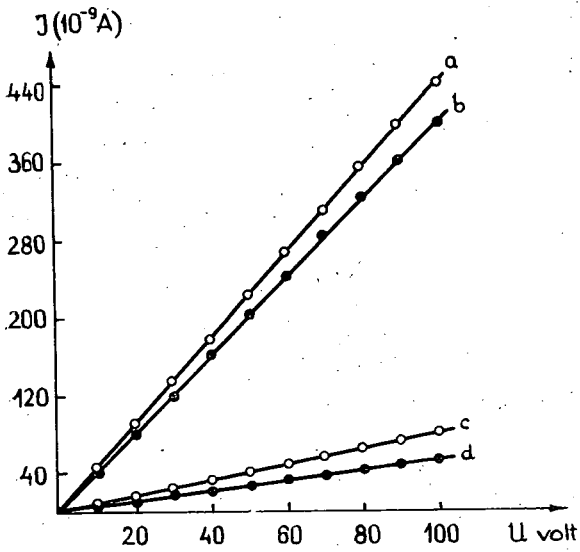


Fig. 3 Strom-Spannungs-Charakteristik von a) mit In,
 b) mit Ga, c) mit In und Cl, d) mit Ga und Cl dotierten
 CdS-Schichten.

Stunden, während für die Ausbildung der Lichtempfindlichkeit eine Wärmebehandlung von etwa einer Stunde nötig ist.

Die Lichtempfindlichkeit der Schichten hängt von der Konzentration der Dotierung und der Temperatur der Wärmebehandlung ab. Der Photostrom der mittels des erwähnten Monochromators belichteten Schichten ist das 10^3 — 10^4 -fache des Dunkelstromes.

Die Lichtempfindlichkeit der Schichten ändert sich auch nach mehrstündiger Belastung nicht.

Deutung der Meßergebnisse

Der Einbau von In und Ga in die CdS-Einkristalle bzw. die Wirkung der erwähnten Dotierungen auf die Photoleitung der CdS-Einkristalle wurde von mehreren Forschern untersucht [3, 4]. Auf Grund der an CdS-Einkristallen gewonnenen Ergebnisse kann angenommen werden, daß die In- und Ga-Atome die in den CdS-Sinterschichten infolge der Wärmebehandlung entstehenden Cd-Leerstellen ausfüllen. Da die äußeren Elektronenschalen von In und Ga um ein Elektron mehr haben, als Cd, wird bei der Dotierung mit diesen Elementen je Dotierungsatom ein leicht abtrennbares Elektron gewonnen. Die Atome der Chlordotierung nehmen den Platz der Schwefelleerstellen ein. Da Chlor in der äußeren Elektronenschale um ein Elektron mehr besitzt, als Schwefel, werden ebenfalls Donatorniveaus erzeugt.

Die Stelle des neben dem für reine CdS-Schichten charakteristischen Lichtempfindlichkeitsmaximum erscheinenden zweiten Maximums und das Empfindlichkeitsgebiet der Schichten wird durch die Konzentration der Dotierung bestimmt. Deshalb können aus der spektralen Verteilung der Lichtempfindlichkeit der Schichten keine eindeutigen Folgerungen auf die Art der Dotierung gezogen werden. Durch entsprechende Änderung der Konzentration kann erreicht werden, daß die Schichten in einem Gebiete von einigen 10 μ im sichtbaren Spektrum eine konstante Lichtempfindlichkeit aufweisen.

Ein Vorteil des für Herstellung von CdS-Photowiderständen ausgearbeiteten Verfahrens besteht darin, daß auf diese Weise sehr empfindliche Schichten von großer Oberfläche hergestellt werden können. Durch Änderung der Dotierungskonzentration kann der Dunkelwiderstand um mehrere Größenordnungen herabgesetzt werden, was auch bei Belichtung mit kleiner Lichtintensität eine bedeutende Stromlieferung ermöglicht.

* * *

Der Verfasser ist Herrn Prof. DR. A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts und Herrn Dozenten DR. L. GOMBAY für Ihre wertvollen Ratschläge zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 21 (1957).
- [2] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 11, 85 (1965).
- [3] Kröger, F. A., H. J. Vink, van den Boomgaard: Z. phys. Chem. 203, 1 (1954).
- [4] Avinor, M.: Photoconductivity of Activated Cadmium Sulphide Single Crystals, Thesis, University of Amsterdam, 1959.

ОБ АКТИВИЗАЦИИ ИНДИЕМ И ГАЛЛИЕМ, А ТАКЖЕ $In+Cl$,
И $Ga+Cl$ ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЙ CdS , ПРОИЗВЕДЁННЫХ
СПЕКАНИЕМ

М. Зёлен

Изложенный способ химической чувствительности в предыдущих работах [1], [2], теперь применён к застраиванию фотосопротивлений CdS , In и Ga , а также $In+Cl$ и $Ga+Cl$. С застраиванием отмечённых примесей изготавливаются резко чувствительные фотосопротивления CdS с большими поверхностями. Сопротивление и фоточувствительность слоев CdS изменяются в нескольких порядках величины с изменением концентрации примесей, а также с изменением температуры и времени нагревания. Чувствительность примесного слоя CdS на 3—4 порядка величины больше такого не примесного слоя. Слои являются очень стабильными и их свойства остаются и при долговременном применении. Фотоэлектрически эффективная поверхность может быть и несколько $см^2$.