

UNTERSUCHUNG OHMSCHER KONTAKTE BEI GESINTERTEN CdS-PHOTOWIDERSTÄNDEN

von M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 30. April, 1966)

Bei der Untersuchung von aus einer Kolloidlösung von CdS hergestellten Photowiderständen stellten wir fest, daß außer den bisher üblichen, einen ohmschen Kontakt erzeugenden Metallelektroden auch eine Legierung von Cd (80%) und Sn (20%) sperrschichtfreie Kontakte ergibt. Weiters können sperrschichtfreie Kontakte — unabhängig vom Material der verwendeten Metallelektroden — in allen Fällen erhalten werden, wenn die Photowiderstände eine In- oder Ga-Dotierung enthalten.

Eine wichtige Voraussetzung der Untersuchung aller Halbleiter ist die Beseitigung der Einwirkung der an den Kontakten entstehenden Randschichten. Das Eliminieren der Grenzschichtwirkung ist in vielen Fällen durch die Anwendung von Potentialsonden zu erreichen [1—3]. BUTLER, MUSCHEID und FASSBENDER [4—5] untersuchten die Wirkung in Hochvakuum aufgedampfter Metallelektroden. Sie stellten fest, daß die aufgedampften Metallelektroden einen sperrschichtfreien Kontakt liefern, wenn die Kristalloberflächen zuvor mittels Glimmentladung gereinigt werden. ROSE und SMITH [6] konnten nachweisen, daß In und Ga leicht in die CdS-Einkristalle diffundieren und so sperrschichtfreie Kontakte ergeben. Ein Nachteil der bisher besprochenen Kontakte besteht darin, daß sie nicht wesentlich über Zimmertemperatur erwärmt werden dürfen, da sie bei Temperaturen über 100°C ihre Sperrschichtfreiheit verlieren. Das In und Ga diffundieren bereits bei Temperaturen über 50°C merklich in das Kristallinnere und steigern die Volumenleuchtbarkeit. Es gelang BÖER u.a. [7] temperaturunabhängige sperrschichtfreie Kontakte durch Aufdampfen von Al in Hochvakuum auf vorher auf 200°C erwärmte Kristalloberflächen herzustellen. Da die Diffusion des Al bei niedrigeren Temperaturen sehr gering ist, erwiesen die so hergestellten Kontakte bis 300°C sperrschichtfrei.

Bei der Untersuchung von gesinterten CdS-Schichten erwiesen sich Au-, In- und Al-Elektroden ebenfalls als gut brauchbar. Wir konnten aber Elektroden auch von Materialien herstellen, die nicht nur sperrschichtfreie Kontakte ergaben, sondern auch zur Steigerung der Lichtempfindlichkeit der Schicht geeignet waren. Außer den erwähnten Forderungen wurde von den Elektroden noch verlangt, daß sie an den Schichten gut haften, mechanische Beanspruchungen gut vertragen und die Eigenschaften der Schichten bei der Betriebstemperatur nicht verändern. Dies konnte auf folgende Weise erreicht werden:

a) Die Kolloidlösung des CdS wurde auf Glasplatten aufgetragen, eingetrocknet und die so erhaltenen Schichten 15 Minuten bei der für die Ausbildung der Maximalen Lichtempfindlichkeit günstigsten Temperatur (500°C) getempert. Für die Elektroden wurde eine Legierung von Cd (80%) und Sn (20%) benützt. Die geschmolzene Legierung wurde auf beide Enden der Glasplatten derart auf-

gespritzt, daß die CdS-Schicht in 1—2 mm Breite bedeckt war. Auf diese Weise konnten gut haftende Elektroden verschiedener Dicke hergestellt werden. Dann wurden die mit den Elektroden versehenen CdS-Schichten einer nachträglichen Wärmebehandlung bei 180°C unterworfen, während das Cd teilweise in die Schichten eindiffundiert und dort Cd-Überschuß erzeugt. Die in den Eigenschaften der Schichten eintretenden Änderungen sind ausschließlich dem Cd-Überschuß zuzuschreiben, da eine nachträgliche Wärmebehandlung um 180°C — nach früheren Erfahrungen — die Eigenschaften der in der üblichen Weise hergestellten Schichten nicht beeinflußt.

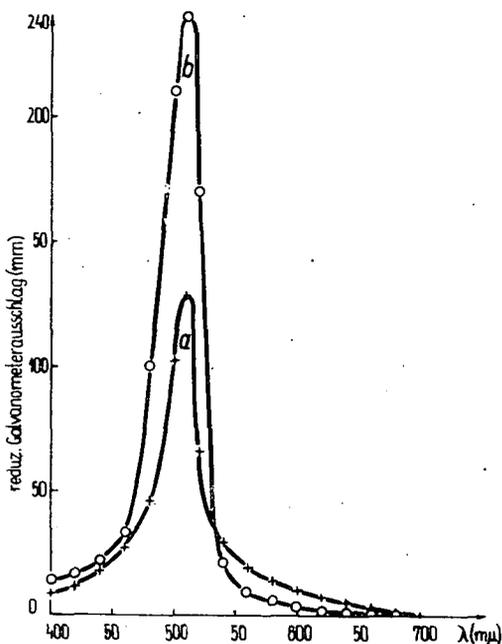


Fig. 1. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit a) undotierter, b) mit Cd dotierter CdS-Schichten

schusses herzustellen wurde eine Wärmebehandlung von 2, 4, 6, ... 20 Minuten bei der erwähnten Temperatur angewendet. Um die Einwirkung des Kadmiums festzustellen, wurde der Photostrom der Schicht vor und nach der nachträglichen Wärmebehandlung bei derselben Belichtungsintensität gemessen. Die Zeitabhängigkeit der prozentuellen Zunahme des Photostromes gegenüber dem Werte vor der Wärmebehandlung ist in Fig. 2 dargestellt. Zur Erreichung des optimalen Cd-Überschusses sind etwa 10—12 Minuten nötig. Eine längere Wärmebehandlung läßt zu viel Cd in die Schichten diffundieren, wodurch die maximal erreichbare Photowirkung verschlechtert wird.

Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit der relativen Photowirkung (i_{Ph}/i_D) von der Dauer der nachträglichen Wärmebehandlung. Wie ersichtlich, ist auch bezüglich der relativen Photowirkung eine Wärmebehandlung von etwa 12 Minuten am günstigsten. Durch den bei einer längeren Wärmebehandlung entstehenden größeren Cd-Überschuß wird der Dunkelwiderstand der Schicht stark herabgesetzt und dadurch auch die relative Photowirkung verlängert.

¹ Bezüglich der Figuren 1a und 1b s. die Anmerkung in Acta Phys. et Chem. Szeged 11, 86 (1965).

Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von auf diese Weise sensibilisierten Schichten zeigt Fig. 1b¹. Es ist ersichtlich, daß der Verlauf der Kurve mit demjenigen der Kurve für undotierte Schichten (Fig. 1a) übereinstimmt. Der Cd-Überschuß erzeugt kein neues Maximum, doch steigert es die Lichtempfindlichkeit der Schicht wesentlich.

Mit Änderung der Zeitdauer der Temperaturbehandlung ändert sich auch die Menge des eindiffundierten Cd. Um verschiedene Konzentrationen des Cd-Überschusses herzustellen wurde eine Wärmebehandlung von 2, 4, 6, ... 20 Minuten bei der erwähnten Temperatur angewendet.

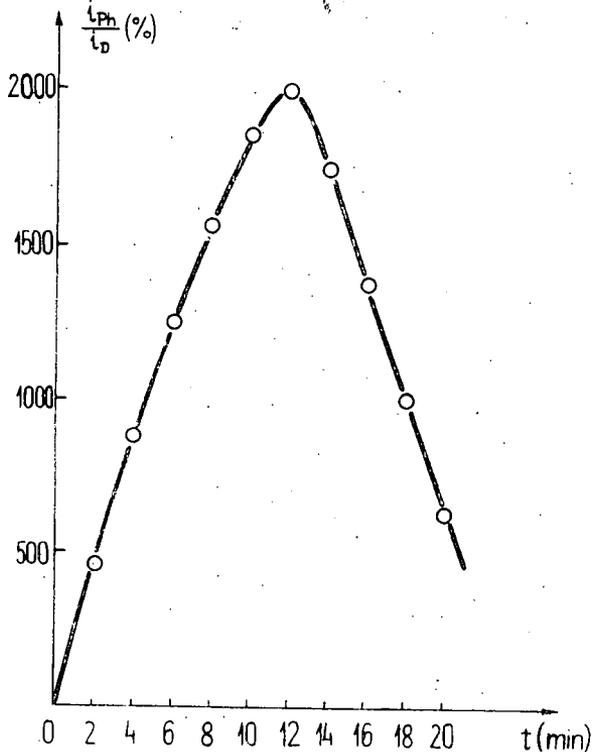


Fig. 2. Abhängigkeit der prozentuellen Zunahme des Photostromes von der Dauer der nachträglichen Wärmebehandlung

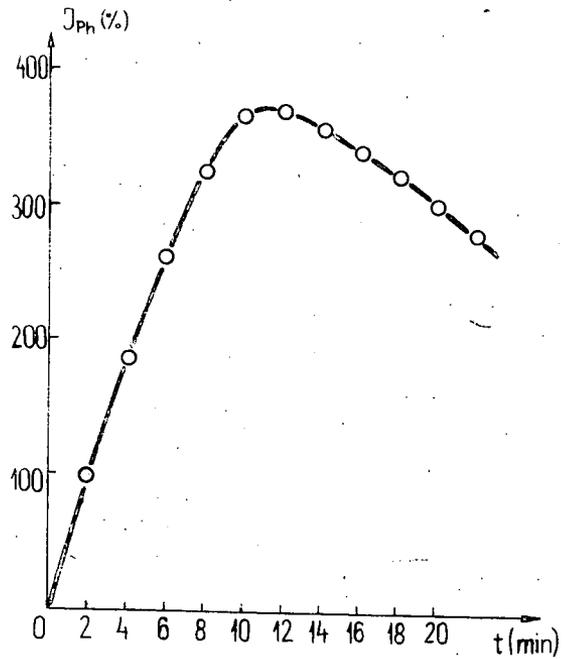


Fig. 3. Abhängigkeit der relativen Photowirkung von der Dauer der nachträglichen Wärmebehandlung

Eine Cd-Überschuß von entsprechender Konzentration steigert außerdem die Selektivität der Schicht und verringert ihre photoelektrische Trägheit.

b) Im Falle von gesinterten CdS-Photowiderständen konnten wir — unabhängig von Material der Kontakte — sperrschichtfreie Kontakte auch durch In- und Ga-Dotation herstellen. Die In- und Ga-Dotation ergab — wie bereits in einer früheren Arbeit erwähnt [8] — nicht nur eine gesteigerte Lichtempfindlichkeit, sondern sicherte auch den ohmschen Übergang zwischen den lichtempfindlichen Schichten der angewandten Metallelektroden. Wird die Kolloidlösung des CdS auf nicht mit den erwähnten ohmschen Kontakt erzeugenden Elektroden versehene Glasplatten aufgetragen, so ist nach der Wärmebehandlung stets die Ausbildung einer Sperrschicht zu beobachten. Dagegen wird keine Sperrschicht erzeugt, wenn die Kolloidlösung des CdS mit In und Ga dotiert ist. Diese Wirkung des In und Ga konnte auch in Gegenwart von anderen Dotierungen (z. B. Cu und Cl) beobachtet werden.

Die Ausbildung des sperrschichtfreien Kontaktes ist dadurch zu erklären, daß die entsprechend verteilten In- und Ga-Atome während der Wärmebehandlung nicht vollkommen in die CdS-Schichten eindiffundieren, sondern sich zu einem gewissen Anteil an die Grenzflächen der Mikrokristalle anlagern. Da die In- und Ga-Atome die Tendenz zeigen, sich miteinander in Ketten zu verbinden, sichern diese Ketten den ohmschen Übergang zwischen der CdS-Schicht und den Metallelektroden.

Bei mit In und Ga dotierten Schichten wurde das Ohmsche Gesetz in unbelichtetem Zustande stets gültig gefunden. Es wurde in keinem Falle Photo-EMK erhalten; die Leitfähigkeit zeigte keine Asymmetrie. Bei Verwendung der mit In und Ga dotierten Schichten ist darauf zu achten, daß sich die Präparate nicht über 50°C erwärmen, um die Änderung der Schichten durch nachträgliche Diffusion zu vermeiden.

* * *

Der Verfasser ist Herrn Prof. DR. A. BUDÓ, Direktor des Instituts sowie Herrn Dozenten DR. L. GOMBAY und Herrn DR. J. GYULAI für ihr förderndes Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Rywkin, S. M.: J. Exp. Theor. Phys. **20**, 2, 139, 152 (1950).
- [2] Böer, K. W.: Ann. Physik **10**, 20 (1952).
- [3] Böer, K. W., E. Borchardt, W. Borchardt: Z. Phys. Chem. **203**, 145 (1954).
- [4] Buttler, W., W. Muscheid: Ann. Physik **14**, 215 (1954).
- [5] Fassbender, J.: Z. Phys. **145**, 301 (1956).
- [6] Smith, R. W., A. Rose: Phys. Rev. **92**, 857 (1953).
- [7] Böer, K. W., K. Lubitz: Z. Naturforschg. **15a**, 91 (1960).
- [8] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 21 (1966).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ ПРИ СПЕЧЕННЫХ ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЯХ CdS

М. Зёллеи

При исследовании фотосопротивлений, изготовленных из коллоидного раствора CdS было наблюдеено, что кроме примененных до сих пор металлических электродов, сплав кадмия (80%) и олова (20%) дает также омический контакт. Далее, омический контакт получается также — независимо от материала примененных металлических электродов — когда фотосопротивления содержат в себе примеси In или Ga.