

UNTERSUCHUNG DER LICHTEMPFFINDLICHKEIT VON GESINTERTEN POLYKRISTALLINEN CdS:CdSe-SCHICHTEN

Von
M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Attila József Universität, Szeged

(Eingegangen am 26. April, 1969)

Mit Benützung des für die Herstellung von polykristallinen CdS-Photowiderständen ausgearbeiteten Verfahrens [1] gelang es uns Dreistoff (CdS: CdSe)-Schichten herzustellen, bei denen das Maximum der Lichtempfindlichkeit sich von 500 nm bis 720 nm beliebig ändern läßt. Ferner kann der Widerstand der Schichten durch Änderung des Verhältnisses CdS/CdSe von $10^{10} \Omega$ bis $10^5 \Omega$ kontinuierlich geregelt werden, was eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit zur Folge hat. Bei großen Widerständen ($10^9 \Omega$) beträgt die relative Photowirkung (i_H/i_D), wo i_H die in belichtetem Zustande, i_D die im Dunkeln gemessene Stromstärke bedeutet) bei 10 V Spannung und einer Belichtung mit 10 Lux 10^5 bis 10^6 , die Lichtempfindlichkeit ist bei Widerständen von $M\Omega$ Größenordnung etwa $100 \mu A/\text{lumen}$.

Herstellung der CdS:CdSe-Photowiderstände

Als Ausgangsmaterial wurde eine Kolloidlösung des CdS gewählt und darin CdSe-Pulver von 99,999% Reinheit in verschiedenen Gewichtskonzentrationen vermischt. Das so hergestellte Material wurde auf mit Elektroden versehene Quarzglasscheiben aufgeschmiert und bei Zimmertemperatur eingetrocknet. Die Schichtdicke betrug etwa 30μ , die Fläche der untersuchten Schichten $10\text{--}12 \text{ mm}^2$, die Elektrodenentfernung $1\text{--}1,5 \text{ mm}$.

Zur Ausbildung der Lichtempfindlichkeit waren die eingetrockneten Schichten einer Wärmebehandlung zu unterwerfen. Zur Bestimmung der für die Ausbildung der maximalen Lichtempfindlichkeit am besten geeigneten Temperatur und Dauer der Wärmebehandlung wurden die Schichten bei verschiedenen Temperaturen während derselben Zeitdauer ausgeglüht, dann bei der für die geeignetste gefundenen Temperatur die Zeitdauer des Ausglühens geändert. Die Wärmebehandlung der Schichten erfolgte in Luft.

Meßergebnisse

Wir fanden, daß der Widerstand der Schichten sich mit Steigerung sowohl der Temperatur als der Zeitdauer des Ausglühens erniedrigen läßt. Der Wert der im Dunkeln gemessenen Widerstände betrug nach Ausglühen bei 500°C $10^{10} \Omega$, nach 580°C etwa $10^5 \Omega$. Der Widerstand läßt sich durch Anwendung höherer Temperaturen noch weiter herabsetzen, doch geschieht dies auf Kosten der Lichtempfindlichkeit. Wie aus Figur 1. und 2 ersichtlich, ist die Lichtempfindlichkeit schon nach einer 10 Minuten dauernden Wärmebehandlung bei 500°C gut meßbar; die maximale Lichtempfindlichkeit bildet sich aber bei 580°C aus, wo eine Wärmebehandlung von 15 Minuten am günstigsten ist.

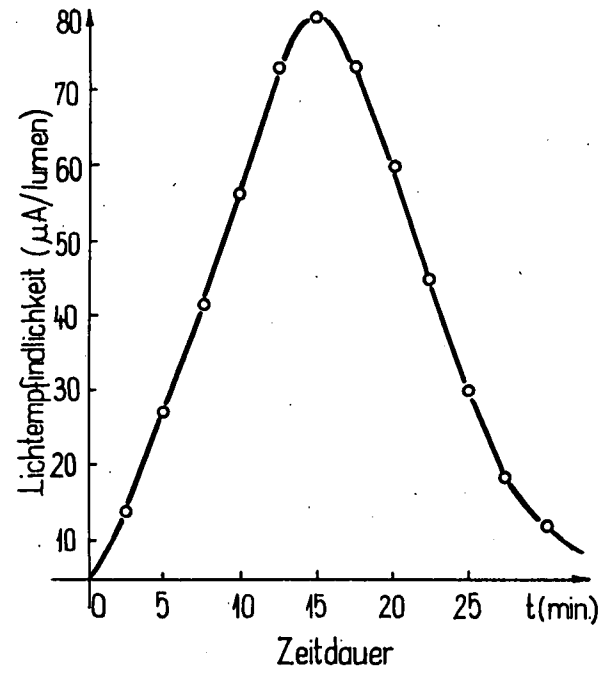
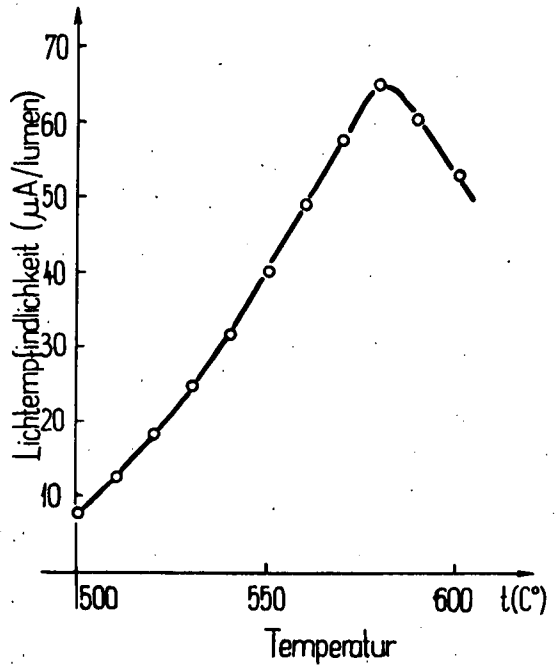


Fig. 1 und 2. Abhängigkeit der Lichtempfindlichkeit der CdS:CdSe Photowiderstände von der Ausglühtemperatur bzw. von der Dauer der Wärmebehandlung

Die Untersuchung der relativen Photowirkung ergab, daß der Quotient i_H/i_D bei hochohmigen Schichten größer ist, als bei Schichten von niedrigerem Widerstand. Sie beträgt bei dem erwähnten Dunkelwiderstand von $10^{10}\Omega$ 10^5 bis 10^6 und läßt sich mit Herabsetzung des Widerstandes bis zu 10 erniedrigen, während die Lichtempfindlichkeit kontinuierlich wächst und maximal $100\ \mu\text{A}/\text{lumen}$ beträgt.

Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der Schichten wurde bei einer Elektrodenspannung von 10 V mit einem durch eine 90 W Wolframlampe belichteten Zeißschen Monochromator SPM1 aufgenommen. Die Lichtempfindlichkeit ist von dem Verhältnis CdS/CdSe abhängig; die Lage des Maximums wandert von dem für „reines“ CdS charakteristischen Wellenlänge $\approx 510\ \text{nm}$ bis zu der für „reines“ CdSe charakteristischen $\approx 715\ \text{nm}$ (S. Fig. 3). Wie aus der Figur ersichtlich, kann das für das CdS charakteristische Maximum auch ganz verschwinden.

Außer den beschriebenen Untersuchungen war unser Ziel, Photowiderstände herzustellen, deren Lichtempfindlichkeit im sichtbaren Spektralbereich nahezu konstant ist. Zu diesem Zwecke lösten wir in CdS-Kolloidlösungen verschiedene Gewichtsanteile von CdCl_2 und vermischten das CdSe-Pulver in dieser Lösung.

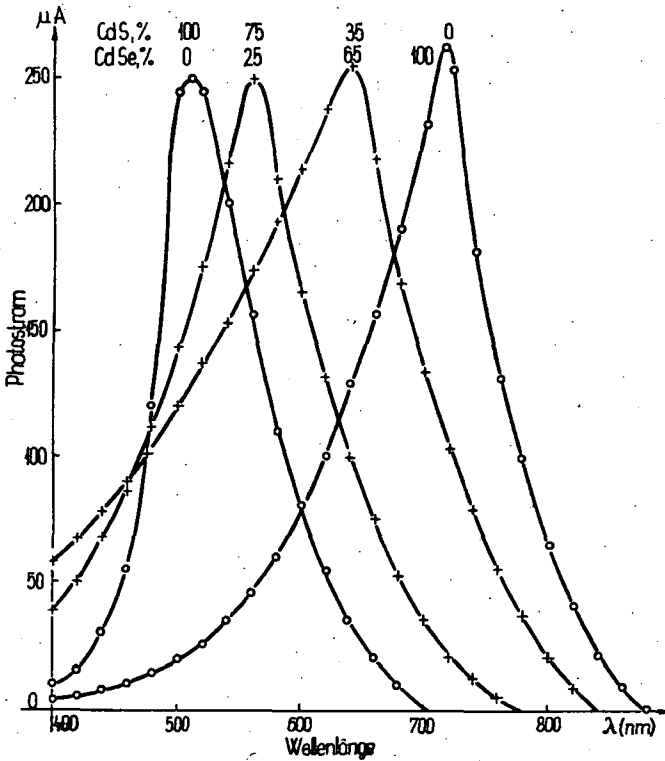


Fig. 3. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von CdS:CdSe-Photowiderständen

Auf Grund unserer früheren Untersuchungen war nämlich zu erwarten, daß aus dem CdCl_2 bei der Temperatur des Ausglühens Kadmium und Chlor frei wird, deren Einbau in die Schichten zum gewünschten Resultat führt. Die spektrale Verteilung der mit CdCl_2 dotierten $\text{CdS}:\text{CdSe}$ -Photowiderstände zeigt Fig. 4.

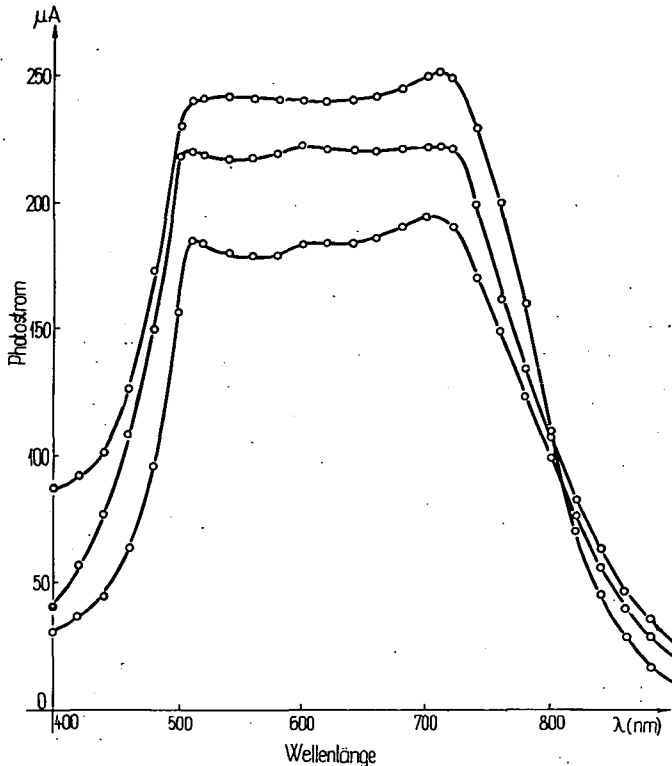


Fig. 4. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit mit CdCl_2 dotierter $\text{CdS}:\text{CdSe}$ -Photowiderstände

Wie aus der Figur ersichtlich, ist die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von der in Fig. 3 dargestellten verschieden. Die für CdS und CdSe charakteristischen Maxima erscheinen bei den früher erwähnten Wellenlängen; das dazwischen liegende Intervall wird durch eine von der Geraden nur wenig abweichende Kurve überbrückt.

Durch Anwendung der CdCl_2 -Dotierung läßt sich nicht nur die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit, sondern auch die Struktur der Schichten verändern. Unter dem Mikroskop, aber auch mit freiem Auge ist zu beobachten, daß das geschmolzene CdCl_2 einerseits einen dünnen Film auf der Glasscheibe bildet, andererseits die Räume zwischen den CdS - und CdSe -Teilchen ausfüllt.

Es wurde auch der Zusammenhang zwischen dem Photostrom und der Belichtungsstärke untersucht. Es ergab sich, daß zwischen diesen Größen bis zu

einer Belichtung mit 1000 Lux die Beziehung $i_H = CI^x$ besteht, worin i_H den Photostrom, I die Belichtungsstärke und C eine Konstante bedeutet. Der Wert des Exponenten x beträgt etwa 0,9.

Die Strom-Spannung-Charakteristik war (bei Anwendung von Indium- und Goldelektroden) in dem untersuchten Spannungsintervall von 1 bis 100 V in allen Fällen konstant.

Deutung der Meßergebnisse

Bei der Untersuchung von aus CdS und CdSe hergestellten Dreistoff-Einkristallen stellten CHANZEWAROW, RYWKIN und AGEJWA [2], PIWTORADNI und FEDORUS [3], sowie WITRICHOWSKI und MISETZKAJA [4] fest, daß durch Steigerung des CdSe-Anteils in den genannten Einkristallen das Maximum der Lichtempfindlichkeit in Richtung der größeren Wellenlängen verschoben wird. Für alle Einkristalle mit der Zusammensetzung $(CdS)_x:(CdSe)_{1-x}$ (x bedeutet den CdS-Anteil im Kristall, $0 \leq x \leq 1$) ist das Maximum der Lichtempfindlichkeit immer zwischen dem für reines CdS und reines CdSe charakteristischen Lichtempfindlichkeits-Maxima zu finden.

Wie aus Fig. 3 ersichtlich, ist diese Feststellung auch für polykristalline Schichten gültig. Ein wesentlicher Unterschied in der spektralen Verteilung der Lichtempfindlichkeit zeigt sich, wenn die CdS:CdSe-Schichten mit $CdCl_2$ dotiert sind. Wie bereits erwähnt, läßt sich die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit derart ändern, daß die für reines CdS und reines CdSe charakteristischen Maxima einzeln auftreten und in dem dazwischenliegenden Wellenlängenintervall die Lichtempfindlichkeit nach unseren Meßergebnissen nahezu konstant ist.

Nach unserer Annahme (die durch unsere früheren Untersuchungen bezüglich des mit Kadmiun und Chlor dotierten CdS unterstützt werden) sind die erhaltenen Versuchsergebnisse derart zu deuten, daß ein Teil des als Dotierung benützten $CdCl_2$ bei der (optimalen) Temperatur 580°C der Wärmebehandlung zerfällt, und des freiwerdende Kadmiun das für CdS charakteristische Maximum erhöht, während das Chlor eine größere Lichtempfindlichkeit zwischen 580—600 nm hervorruft. So läßt sich durch geeignete Wahl des Verhältnisses CdS/CdSe und der Menge der $CdCl_2$ -Dotierung erreichen, daß die Schichten von 500 nm bis 720 nm eine nahezu gleiche Lichtempfindlichkeit aufweisen.

Mit Rücksicht auf technische Erfordernisse bzw. Ansprüche der Praxis erscheint es als bedeutungsvoll, daß gleichzeitig mit der Beeinflussung der spektralen Empfindlichkeit sich auch der im Dunkeln gemessene Widerstand der Schichten ändern läßt. Der Widerstand der reinen CdS-Einkristalle, aber auch der durch Sintern hergestellten polykristallinen Schichten ist nämlich sehr hoch und für die Praxis bedeutungsvolle Photoströme sind nur mit sehr großen Feldstärken und starker Belichtung zu erreichen. Die beschriebenen Dreistoff-Schichten sind zur Übertragung verhältnismäßig großer Stromstärken geeignet, besitzen eine hohe Lichtempfindlichkeit und ihre Eigenschaften ändern sich auch mit der Zeit nicht.

* * *

Der Verfasser möchte Herrn Professor Á. BUDÓ, Direktor des Instituts, Herrn Dozenten L. GOMBAY und Herrn J. GYULAI für ihr förderndes Interesse seinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 21 (1957).
[2] Chanzewarow, R. J., S. M. Rywkin und I. N. Agejewa: J. techn. Phys. (russ.) 28, 480 (1958).
[3] Piwtoradni, N. I., und C. A. Fedorus: Photoelektr. u. opt. Erscheinungen in Halbleitern, Kiew S. 85 (1959).
[4] Witrichowski, N. I. und I. B. Missetzkaja: Festkörperphys. (russ.) 1, 397 (1959).

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СПЕЧЕННЫХ СЛОЕВ
ПОЛИКРИСТАЛЛОВ $CdS:CdSe$.

М. Зёллэи

Применили метод, разработанный для приготовления фотосопротивления из CdS (I) и удалось получить такие трёхкомпонентные поликристаллические пленки $CdS:CdSe$, максимум фоточувствительности которых можно менять по желанию в области от 500 до 700 нм. Если менять соотношение $CdS/CdSe$, тогда можно регулировать сопротивление слоев от 10^{10} до $10^2 \Omega$, что приводит к увеличению фоточувствительности. При высоких сопротивлениях ($10^8 \Omega$) относительное действие света ($i_H/i_D; i_H$ -фототок при освещении, i_D -темновой ток) при напряжении 10 V и освещении 10 люкс приблизительно 10^5-10^6 ; а фоточувствительность имеет значение $100 \mu A/lumen$, если величина сопротивления порядка $10^3 \Omega$.