

SENSIBILISIERUNG AUS ALKOHOLISCHER SUSPENSION HERGESTELLTER CdS-PHOTOWIDERSTÄNDE MITTELS KOBALT UND KUPFER

Von

M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 25. April 1970)

In früheren Mitteilungen wurde bereits über die Sensibilisierung von CdS-Photowiderständen mit verschiedenen wasserlöslichen Stoffen berichtet [1]. Das beschriebene Sensibilisierungsverfahren wurde nun auf alkohollösliche Kobalt- und Kupferverbindungen ausgedehnt. Es wurde nämlich aus einer alkoholischen Lösung von Kobaltsulfid und Kupferazetat Kobalt und Kupfer in die CdS-Photowiderstände eingebaut. Doppelte Dotierung (Co:Cl: Cu:Cl) wurde durch Verwendung von Kobaltchlorid bzw. Kupferchlorid erhalten. Durch die Erwähnten Aktivatoren wurde die Lichtempfindlichkeit der ursprünglichen „reinen“ CdS-Photowiderstände um 4—5 Größenordnungen gesteigert. Durch Variieren der Konzentration der doppelten Dotierung konnte ferner auch die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit geändert werden.

Bei der Herstellung von sensibilisierten CdS-Photowiderständen wurden als Ausgangsmaterial für die Sensibilisierung mit Kobalt und Kupfer alkoholische Lösungen von Kobaltsulfid und Kobaltchlorid, bzw. von Kupferazetat und Kupferchlorid gewählt. Das CdS-Pulver wurde in die betreffenden Lösungen gemischt und dadurch sehr fein verteilte Suspensionen erhalten. Diese Suspensionen wurden auf mit Elektroden versehene Quarzglasplatten aufgetragen und bei Zimmertemperatur eingetrocknet. Auf diese Weise ließen sich sehr schöne, homogene Präparate herstellen. Nach dem Eintrocknen wurden die Präparate zur Ausbildung der Lichtempfindlichkeit von verschiedener Dauer bei zwischen 500—600 °C variierenden Temperaturen einer Wärmebehandlung unterworfen. Um die Meßresultate vergleichen zu können, wurden auch Schichten aus CdS-Einkristallen mit Kobalt- und Kupferdotierung hergestellt, und zwar so, daß die dotierten CdS-Kristalle in einem Achatmörser pulverisiert und das erhaltene Pulver in Wasser suspendiert wurde. Das weitere Verfahren war mit dem oben beschriebenen identisch.

Meßergebnisse

Zur Aufnahme der spektralen Verteilung der Lichtempfindlichkeit wurde ein Monochromator Typ SPM I und ein Skalengalvanometer oder ein μ A-Amperemeter benützt. Zur Belichtung diente eine 90 W Wolframglühlampe; die Spannung wurde durch eine Anodenbatterie geliefert.

1. Vor der Pulverisierung der CdS-Einkristalle wurde die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit aufgenommen¹ (Fig. 1, Kurve *a*).

Diese Verteilung stimmt mit den Angaben anderer Verfasser [2] überein. Kurve *b* zeigt die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit für die wässrige Suspension des CdS-Einkristallpulvers. Der Verlauf beider Kurven stimmt im wesentlichen überein.

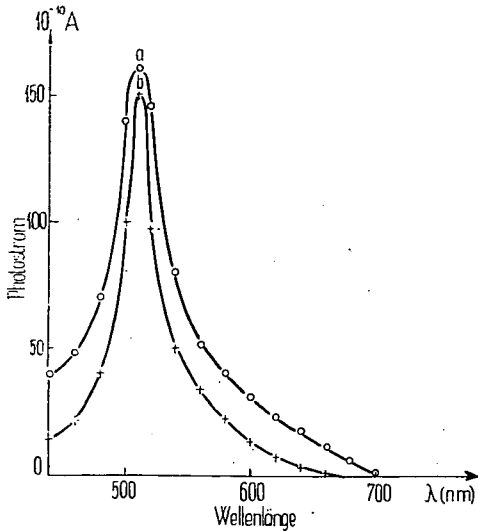


Fig. 1. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von CdS. Kurve *a*: CdS-Einkristalle. Kurve *b*: aus wässriger Suspension von pulverisierten CdS-Einkristallen hergestellte Schichten

2. Als Grundlage für weitere Untersuchungen wurden auch aus mit Kupfer und Kobalt dotierten CdS-Einkristallpulver hergestellte Schichten untersucht. Die Dotierung der CdS-Einkristalle mit Kobalt und Kupfer wurde während der Herstellung der Kristalle aus der Dampfphase durchgeführt.

Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der mit Kupfer, bzw. mit Kupfer und Chlor dotierten Präparate ist in Fig. 2 dargestellt. Wie aus der Figur ersichtlich, erscheint in beiden Kurven das für die Dotierung charakteristische zweite Maximum. Dieses Maximum ist bei der auf Kupfer als alleinige Dotierung enthaltendes CdS bezüglichen Kurve *a* ziemlich scharf, während es in Kurve *b* infolge der gleichzeitigen Wirkung der Kupfer- und Chlordotierung flacher erscheint.

Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der Präparate, die aus mit Kobalt allein dotiertem CdS-Einkristallpulver hergestellt wurden, zeigt Kurve *a* der Fig. 3.

Die Kobaltdotierung ruft ebenfalls ein neues Empfindlichkeitsmaximum im langwelligen Gebiet (bei etwa 600 nm) hervor. Kurve *b* der Fig. 3 bezieht sich auf mit Kobalt und Chlor sensibilisierte Schichten. Wie aus der Figur ersichtlich erscheint das zweite Maximum ungefähr bei derselben Wellenlänge, der Photostrom ist aber infolge der doppelten Dotierung erheblich stärker als bei den mit Kobalt allein sensibilisierten Schichten.

3. Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit der aus einer Kupferazetat enthaltenden alkoholischer Suspension hergestellten. Präparate ist in Fig. 4 zu sehen (Kurve *a*).

Ein Vergleich mit Kurve *a* der Fig. 2 zeigt, daß das Maximum auch in diesem Falle bei etwa 580 nm erscheint. Der Wert des Photostromes ist höher als bei den Einkristallen, da auch die Konzentration der Dotierung größer ist. Kurve *b* der

¹ Die gemessenen Photostromwerte sind auf gleiche Belichtungsintensitäten umgerechnet dargestellt. Zu diesem Zwecke wurde die Intensität des aus dem Monochromator bei verschiedenen Wellenlängen austretenden Lichtbündels durch ein Thermoelement gemessen. Die an das Präparat angelegte Spannung war in allen Fällen 10 V.

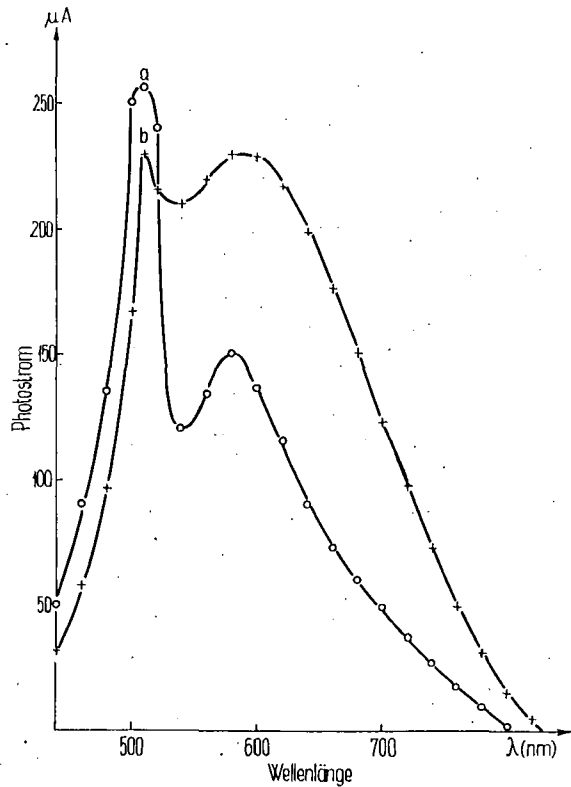


Fig. 2. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von CdS-Einkristallpulver. Schichten mit Kupferdotierung (Kurve a), bzw. mit Kupfer- und Chlordotierung (Kurve b).

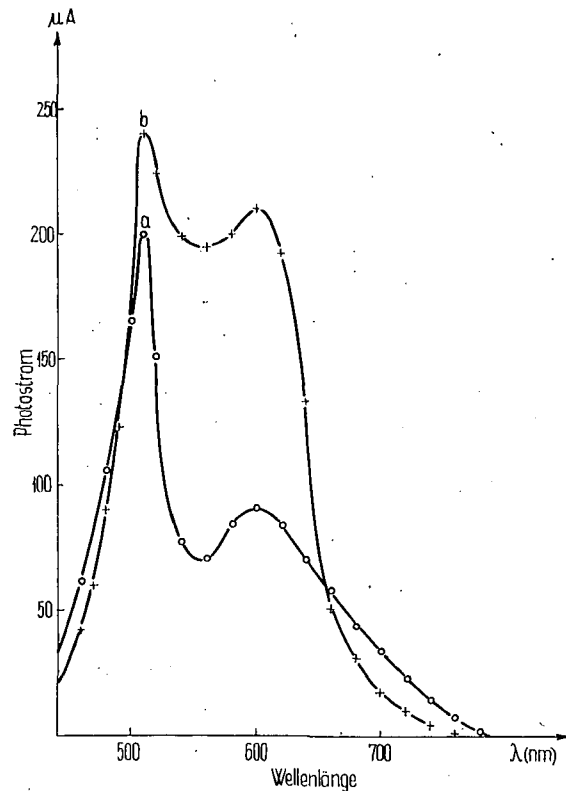


Fig. 3. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von CdS-Einkristallpulver. Schichten mit Kobaltdotierung (Kurve a), bzw. mit Kobalt- und Chlordotierung (Kurve b).

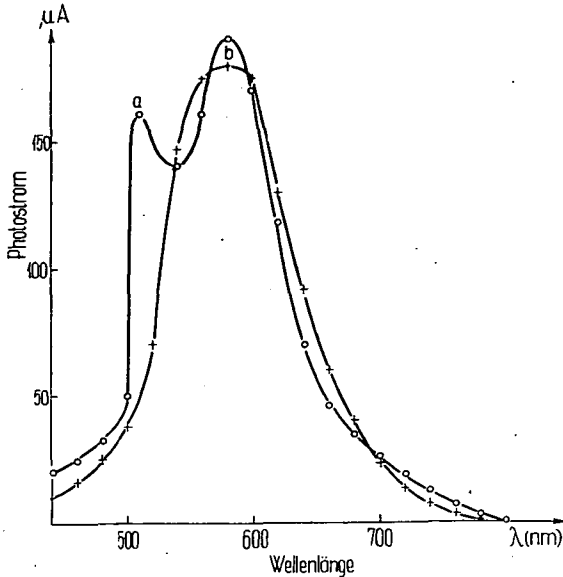


Fig. 4. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit aus CdS-Pulver in alkoholischer Suspension mit Kupferazetat (Kurve a), und mit Kupferchlorid (Kurve b) hergestellter Schichten

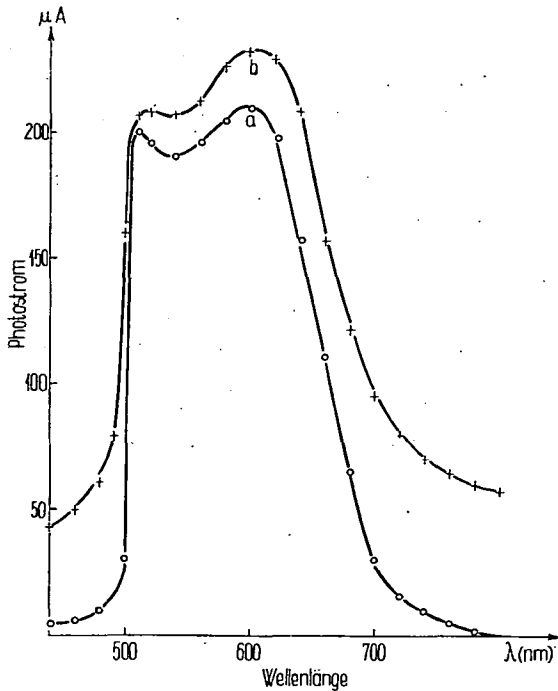


Fig. 4 zeigt die Verteilungskurve für mit Kupferchlorid dotierte Präparate. Der Verlauf der Kurve weicht von der auf Kupfer als alleinige Dotierung enthaltende Präparate bezüglichen Kurven ab. Das zeigt sich in einer bedeutenden Zunahme der Lichtempfindlichkeit, und ist dem Umstand zuzuschreiben, daß das Kupferchlorid eine doppelte Dotierung (mit Kupfer und Chlor) hervorbringt.

4. Kurve a und b der Fig. 5 zeigen die spektrale Lichtempfindlichkeit der aus alkoholischen Suspensionen von Kobaltsulfid, bzw. Kobaltchlorid hergestellten Schichten.

Der Ort des in der Kurve a auftretenden zweiten Maximums stimmt mit dem zweiten Maximum der spektralen Lichtempfindlichkeit der Präparate aus mit Kobalt dotiertem CdS-Einkristallpulver gut überein. Der Verlauf der Kurve b zeigt infolge der doppelten Dotierung (Kobalt und Chlor) Abweichungen von der Kurve a. Dies bezieht sich hauptsächlich auf die Lichtempfindlichkeit, die bei entsprechend abgestimmten Konzentrationen der Kobalt und Chlordotierung um 6 Größenordnungen höher sein kann, als bei reinem CdS. Bei Dotierung mit Kobalt allein erreicht die Zunahme der Lichtempfindlichkeit maximal 5 Größenordnungen.

Fig. 5. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit aus CdS-Pulver in alkoholischen Suspensionen mit Kobaltsulfid (Kurve a) und mit Kobaltchlorid (Kurve b) hergestellter Schichten

5. Es wurde auch der Zusammenhang zwischen dem Photostrom und der Belichtungsstärke von Photowiderständen untersucht, die aus CdS-Einkristallpulver, sowie aus den oben erwähnten alkoholischen Suspensionen von CdS:Co; bzw. CdS:Cu hergestellt waren. Der überwiegende Teil der publizierten Resultate über solche Untersuchungen bezieht sich auf CdS-Einkristalle [3—4]. Es ist bekannt, daß die Photostromstärke keine lineare Funktion der Belichtungsstärke ist. Nach unseren Messungen läßt sich der Zusammenhang zwischen der Stromstärke i des Photostromes und der Belichtungsintensität I in der Form $i \sim C I^\alpha$ ausdrücken, wo C und α Konstanten bedeuten. Für den Exponenten α ergaben sich aus unseren Messungen Werte zwischen 0,6 und 0,9.

Wie aus der Figur ersichtlich, wurden die kleinsten Werte von α mit nicht dotierten CdS-Schichten erhalten. Die Empfindlichkeit solcher Schichten war kleiner als die der dotierten. Bei Schichten mit höherer Lichtempfindlichkeit ist auch der Wert von α größer. Unsere Messungen zeigten, daß einer Zunahme der Lichtempfindlichkeit um eine Zehnerpotenz eine Zunahme des Wertes von α um etwa 0,1 entspricht.

6. Die untersuchten CdS-Photowiderstände wurden mit Kunstharzlack überzogen, um die Einwirkung der Luft und der darin eventuell enthaltenen verschiedenen Gase auf das Präparat auszuschließen.

Anschließend wurden die Ermüdungserscheinungen bei den erwähnten gesinterten CdS-Schichten untersucht. Die Stromstärke wurde von $100 \mu\text{A}$ bis 1 mA geändert, mit Verwendung von verschiedenen Vorspannungen und Belichtungsstärken. Die Spannung kann bei einen Elekt-

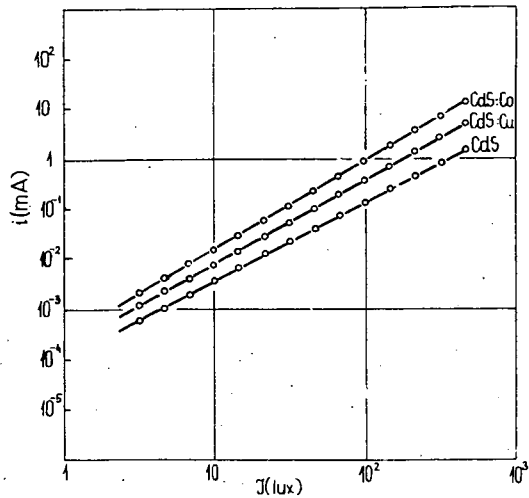


Fig. 6. Abhängigkeit des Photostromes von der Belichtungsstärke bei gesinterten Photowiderständen aus CdS; CdS:Cu; CdS:Co

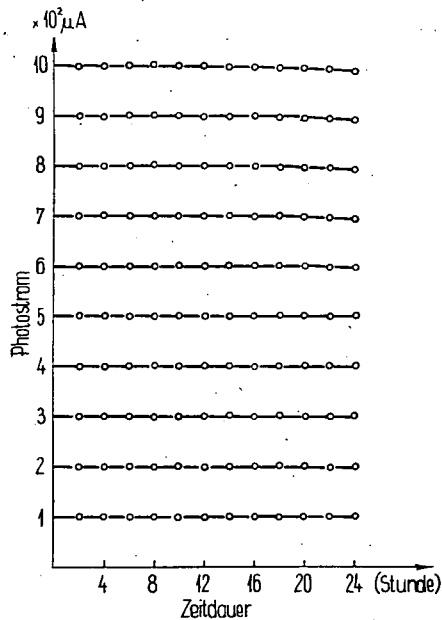


Fig. 7. Abhängigkeit des Photostromes von der Belastungsdauer bei kontinuierlichem Betrieb

rodenabstand von 1 mm von 100 bis 500 V geändert werden ohne einen Durchschlag hervorzurufen. Unsere Meßresultate, die sich auf Schichten von 1 mm \times 6 mm Fläche und etwa 30 μ Dicke beziehen, sind in Fig. 7 dargestellt.

Aus der Figur ist ersichtlich, daß die Präparate bis zu einer Belastung von 1 mA ihre konstante Leitfähigkeit auch bei 8—10 stündigem ununterbrochenem Betrieb behalten. Erst nach einer mehr als 10 Stunden dauernden Belastung nimmt die Leitfähigkeit um einige Prozente ab. Es ist zu bemerken, daß eine dauernde Änderung auch bei 6—8 stündiger täglicher Belastung erst nach einer Betriebsdauer von etwa 800 Stunden auftritt.

Deutung der Meßergebnisse. Zusammenfassung.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß CdS-Photowiderstände auch aus mit Kupfer und Kobalt dotierten CdS-Einkristallen hergestellt werden können. Es ist aber zu bemerken, daß der Widerstand der aus Einkristallpulver ohne weitere Dotierung hergestellten Schichten sehr hoch und ihre Lichtempfindlichkeit kleiner ist, als die der aus alkoholischen Suspensionen hergestellten, dieselbe Dotierung enthaltenden Präparate. Die Unterschiede im Widerstand, die 2—3 Größenordnungen betragen können, ergeben sich wahrscheinlich daraus, daß die Struktur der Präparate aus Einkristallpulvern lockerer ist, als die der aus alkoholischen Suspensionen hergestellten Schichten, was sich auch unter dem Mikroskop gut beobachten läßt; demzufolge ist der sogenannte Übergangswiderstand zwischen den einzelnen Partikeln der Schicht größer. Die beobachteten Unterschiede der Lichtempfindlichkeit ergeben sich daraus, daß bei den aus alkoholischer Suspension hergestellten Präparaten die Konzentration der Dotierung fast beliebig geändert werden kann, was sich bei der Herstellung von Einkristallen oder aus Einkristallpulver bestehenden Schichten nicht, oder nur mit äußerster Schwierigkeit verwirklichen läßt.

Der Einbau der Kupfer- und Kobaltdotierung in die CdS-Schichten bei Anwendung von Kupferazetat, bzw. Kobaltsulfid geht wahrscheinlich so vor sich, daß bei der Wärmebehandlung sowohl das Kupferazetat als das Kobaltchlorid zerfallen und nach dem Entweichen der flüchtigen Komponenten das Kupfer, bzw. Kobalt als Dotierung zurückbleiben. Diese Annahme erscheint auch dadurch unterstützt, daß die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit mit derjenigen der mit Kupfer, bzw. Kobalt dotierten Einkristalle sehr gut übereinstimmt. Im Falle der Kupferchlorid- und Kobaltchlorid-Dotierung kann der Einbau auf folgende Weise erklärt werden. Die das in kleinen Mengen vorhandene Kupferchlorid und Kobaltchlorid zerfällt bei der Temperatur des Ausglühens; das so freiwerdende Kupfer, bzw. Kobalt und ein Teil des Chlors wird in die Schicht eingebaut.

Das Gesagte zusammenfassend: es gelang uns durch die Anwendung von Alkohol als Lösungs- bzw. Suspensionsmittel, das in früheren Jahren ausgearbeitete chemische Sensibilisierungsverfahren auch auf alkohollösliche Verbindungen auszudehnen. Besonders erwähnenswert erscheinen die mit Kobaltdotierung erhaltenen Resultate. Die mit Kobalt dotierten CdS-Photowiderstände haben eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit, sie ertragen Dauerbelastungen sehr gut, wobei Alterungserscheinungen erst nach einem Betrieb von mehreren hundert Stunden zu beobachten sind.

* * *

Der Verfasser spricht Herrn Dr. Á. SÜLI für sein Interesse an der Arbeit und wertvolle Ratschläge seinen aufrichtigen Dank aus.

Literatur

- [1] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 21 (1957); 11, 85 (1965); 12, 21 (1966).
- [2] Veith, W.: Z. angew. Physik 7, 1 (1955).
- [3] Smith, R. W.: RCA-Rev. 12, 350 (1951).
- [4] Rose, A.: RCA-Rev. 12, 362 (1951).

СЕНСИБИЛИЗИРОВАНИЕ ИЗГОТОВЛЕННОГО ИЗ СПИРТОВОЙ СУСПЕНЗИИ
CdS-ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЯ КОБАЛЬТОМ И МЕДЬЮ

М. Зёллеи

Ранее было сообщено о сенсibiliзироваии CdS-фотосопротивления веществами растворяющимися в воде [1]. Опубликованный способ сенсibiliзирования распространяли на растворяющиеся в спирте производных меди и кобальта. Нам удалось в CdS-фотосопротивление встроить медь и кобальт из спиртового раствора сульфида кобальта и ацетата меди. С применением хлорида кобальта и меди получили двойных примесей (Co:Cl; Cu:Cl). Указанные активаторы на 4—5 порядок увеличивали светочувствительность CdS-фотосопротивления по сравнению с контролем. Меняя концентрации двойной примеси можно было менять и спектральную чувствительность фотосопротивления.