

PÁROLOGTATOTT PbSe-RÉTEGEK ELEKTROMOS ÉS FOTOELEKTROMOS
TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA

Doktori értekezés

Lang János
adjunktus

Szeged

1961



Diss. B 328



1. Bevezetés

A fotovezetést mutató félvezető anyagok egyik csoportját az ólom szulfidja, szelenidje és telluridja képezi. Ezen anyagok fényelektromos hatására jellemző, hogy érzékenységük az infravörös szinképtartományban nagyobb más félvezetőkéhez képest, hosszuhullámu határuk $4-6 \mu$ között van. A csoport tagjai közül a legnagyobb hosszuhullámu határa az ólomszelenidnek van, érzékenysége azonban kisebb, mint az ólomszulfidé.

Az ólomszelenid félvezetői tulajdonságainak vizsgálatával az 1950-es évek elejéig alig foglalkoztak. Ennek valószínű oka az, hogy az ólomszulfid csoporthoz tartozó anyagok a germánium és szilícium félvezetőkhez képest kevésbé jöhetnek számításba a gyakorlati szempontból elsősorban fontos dióda- és tranzisztorhatás tekintetében, bár egyenirányító hatást [17] és p-n kötés kialakulását [35] az ólomszulfidnál illetve ólomszelenidnél is kimutatták. Továbbá, a germánium és szilícium fotodetektorok érzékenységevel az ólomszulfid csoport érzékenysége nem mérhető össze, mivel az előbbieknél a hatásfokot már mintegy 10 %-ra sikerült növelni. Minthogy az ólomszelenid igen nagy hosszuhullámu határral rendelkezik, infravörös detektorként mégis jelentős, az ólomszelenid félvezető rétegek 6μ -ig mintegy százszor érzékenyebbek a legjobb termoelemeknél.

Az ólomszelenid ugynevezett amfoter-félvezető; fémes /Pb/ ill. nemfémes /Se/ komponensének feleslege jelenlétében vezetése n-típusú, ill. p-típusú. Ezért például szelén gőzben tör-

ténő kezeléssel a réteg n-típusból p-típusba fordítható, s ahol a vezetési jellege átfordul, a fotoérzékenység a legnagyobb mértékű. Az ólomszelenid rétegek fényelektromos hatását nagy mértékben növeli kisnyomású 10^{-3} - 10^{-1} torr/ levegőben ill. oxigénben 500°C körüli hőmérsékleten történő hőkezelés. Ennek hatása ismét az, hogy a rács hibahelyekre beépülő oxigén akceptor-nívókat hoz létre, kiegyenlítve ezzel a feleslegben lévő negatív töltéshordozókat; tuloxidáció a vezetési jellegét is megfordítja, a fotohatás csökken. Szabad levegőre hozott rétegek fotoérzékenységüket elvesztették. Más szempontból szokás az ólomszelenidet az intermetallikus ötvözetek közé sorolni [38], amelyeknél, mint ismeretes, egy idegen fémszennyezés /ill. egy harmadik komponens/ bevitele nagymértékben megváltoztathatja a félvezetői tulajdonságokat.

A PbSe réteg alkalmazásával kapcsolatban felmerült olyan PbSe fotodetektorok készítésének problémája, amelyek a szabadlevegőn is fotoérzékenyek. A PbSe rétegek érzékenyítéséről fentebb elmondottak alapján úgy látszott, hogy egy harmadik komponens bevitele a kérdés megoldásához vezethet. Ezért vizsgálatokat folytattunk arra vonatkozólag, hogyan változtatja meg egy idegenfémszennyezés az ólomszelenid félvezetői tulajdonságait, továbbá az oxigénben történő érzékenyítés helyettesíthető-e idegen fémszennyezés bevitelével [55]. Ezek a kísérletek arra vezettek, hogy alkalmas módon megválasztott idegen fémszennyezés kedvező irányban befolyásolja az ólomszelenid félvezetői tulajdonságait és lehetővé teszi a szabadlevegőn is

működő ólomszelenid fotodetektor előállítását. E kísérletek elvégzése előtt célszerűnek mutatkozott a levegő oxigénjének hatását is megvizsgálni a PbSe rétegek fényelektromos tulajdonságaira. Az ezüst-szennyezéssel ellátott ólomszelenid rétegek egy viszonylag ritka - más eljárással készített PbSe-n még nem észlelt - effektust is mutatnak, a negatív fényelektromos hatás jelenségét, amely hozzájárul a rétegben végbemenő rekombináció mechanizmusának pontosabb megismeréséhez, és a negatív fotoáram időbeli változása néhány, a rekombinációra jellemző mennyiség meghatározását is lehetővé teszi.

2. Az ólomszelenidre vonatkozó vizsgálatok irodalmának

Összefoglalása

Fényelektromos hatást mutató ólomszelenid rétegre 1947 után találunk utalást először az irodalomban. A PbSe félvezetői tulajdonságainak vizsgálatával azonban már 1940-ben részletesen foglalkozik K. BAUER [1]. BAUER az ólomszelenid vezetőképességét, termoelektromotoros erejét és Hall-effektusát mérte igen kis méretű egykristályokon és párologtatott, valamint kémiai lecsapással előállított rétegeken. Kimutatta, hogy az ólomszelenid is az ólomszulfidhoz hasonlóan amfoter félvezető. Vizsgálatai szerint az ólomszelenid n-típusú vezető, ha a sztöchiometriai egyensúlytól eltérő arányú anyagban ólom felesleg van, és p-típusú vezető szelén felesleg esetén. Ólomszelenidnél tehát, szemben a Ge és Si félvezető csoporttal, ahol alkalmasan választott szennyező anyagok bevitele eredményezi az n- vagy p-típusú vezetést, az anyag egyik komponensének feleslege szennyezésként hat. A vezetőképesség értéke függ a réteg kezelésétől. A BAUER által mért értékek $50-2300 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ közt változtak. A Hall-konstans, és a termoelektromotoros erő mind a szeléngőzben történő kezelés, mind a vákuumtemperálás során előjelet vált, ami a vezetés jellegének megváltozására utal. A Hall-konstans értéke $+6,7 \text{ cm}^3/\text{C}$ ill. $-26,2 \text{ cm}^3/\text{C}$ között, a termoerő értéke pedig $+241 \mu\text{V}$ -tól $-312 \mu\text{V}$ -ig változott.

Az ólomszelenid fotoeffektusával kapcsolatos első közlemények még csak olyan rétegekről tesznek említést, amelyek mély

hőmérsékleten -180°C / mutatnak fotohatást, kiemelik azonban, hogy e rétegek az ultravörös spektrumtartományban is érzékenyek [2-9]; STARKIEWICZ [10] 1948-ban már szobahőmérsékleten mért fényelektromos érzékenységi görbéket közöl, melyek maximuma $3,4\ \mu$ -nál van, utána az érzékenység rohamosan csökken, $4,5-5\ \mu$ -nál pedig csaknem zérus. Hasonló eredményekre jut több más kutató is [12-14]. Szobahőmérsékleten az érzékenységi görbén $3-4\ \mu$ közt találunk éles törést /a legtöbb esetben $1\ \mu$ körül is mutatkozott egy maximum, ami szennyezéseknek tulajdonítható/. A görbének ez a letörése mély hőmérsékleten $4-5\ \mu$ felé tolódik el. A legnagyobb érzékenységet azok a rétegek mutatták, amelyek hőkezelés után a legnagyobb ellenállásnak voltak.

Az infravörös spektrumtartományban végzett reflexió- és abszorpciómérések azt mutatták, hogy az ólomszelenidnek $5\ \mu$ körül van az abszorpció maximuma. Ez arra utal, hogy a fotoérzékenységnek $5\ \mu$ -on túl kell terjednie. GIBSON, LAWSON és MOSS [16]-nak sikerült 1951-ben oly PbSe rétegeket előállítani, amelyek érzékenységi görbéjén a letörés $5\ \mu$ után volt szobahőmérsékleten is. Az ólomszelenid fotovezető rétegek tehát $5\ \mu$ -ig igen jó detektorként szolgálnak az infravörös technika, ill. spektroszkópia számára.

Már SIMPSON [5] rámutat arra, hogy a PbSe fotovezető rétegek igen érzékenyek 10^{-4} - 10^{-5} torr nyomású oxigénre, amely a vezetőképesség több nagyságrenddel való változását okozza. SIMPSON a PbSe rétegek vezetőképességének hőmérséklet-függését is vizsgálja. Megállapítja, hogy a párologtatott rétegek vezetőképesség-

sége lényeges eltérést mutat az egykristályokon mért vezetőképesség értéktől: mély hőmérsékletek felé a vezetőképesség hőmérséklet-függése nem követi a félvezetőkénél általában érvényes

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (1)$$

összefüggést, hanem a /°K-ben mért/ hőmérséklettel közel lineárisan csökken az alábbi egyenlet szerint:

$$\sigma(T) = a e^{bT} \quad /b > 0/ \quad (2)$$

ahol a és b konstansok. SIMPSON abból a feltételezésből indult ki, hogy az egykristályon mért vezetőképesség-értéktől való eltérést az okozza, hogy a réteg nem összefüggő és az egyes mikrokristályok nincsenek „perfekt” érintkezésben, hanem egymástól rések /gap/ választják el őket, s a réteg ellenállásának tetemes részét ezeknek az ellenállása képviseli.

Az első infravörös-érzékeny fotovezetők általában párologtatott, polikristallin strukturájú félvezető rétegek voltak, mert ólomszelenid egykristályt csak gőzfázisból történő növesztéssel igen kis méreteken /néhány mm/ tudtak előállítani. Nagyméretű ólomszelenid egykristályok készítésére alkalmas módszert LAWSON [18,23] ír le 1951-ben. A módszer lényege az, hogy kvarccsőben közel sztöchiometriai arányban bemért ólmot és szelént /a STOCKBARGER által leírt/ két-kályhás módszerrel több órán keresztül tartó lassu átolvasztással kristályosítunk. A kályhák közt lévő hőmérséklet-gradiensén való lassu áthaladáskor a speciálisan kiképzett kvarccsőben először egy magkristály képződik,

melyből az áthaladási sebesség alkalmas megválasztása esetén, a csőbe bemért anyagmennyiségtől függően, kb 1 cm átmérőjű 10-15 cm hosszúságú egykristályok növeszthetők.

Az ólomszeleniddel kapcsolatos vizsgálatok 1952-től két fő irányban folynak: egyrészt az ólomszelenid vezetési és fotovezetési mechanizmusának tisztázására történnek vizsgálatok, amelyek főleg egykristályokon végzett vezetőképesség, Hall-effektus - és termoerő-mérésekre támaszkodnak; másrészt a fotovezető rétegek érzékenyítési problémáival, ezeken belül főleg az oxigén-szennyezés szerepével foglalkoznak.

PUTLEY [24, 25] 1952-ben egykristályokon mért vezetőképesség σ - és Hall-állandó R -adatokat közöl. A vezetőképesség és a Hall-effektus hőmérsékletfüggését $T^{-5/2}$ -el találja arányosnak. Ezekből a mérésekből számított mozgékonyságokra $\mu_n = \mu_p = 1400 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$, míg a valencia- és vezetési-sáv közötti tiltott zóna szélességére 0,5 eV R -ből számítva/ illetve 0,45 eV σ -ből számítva/ értéket kapott. SILVERMAN és LEVINSTEIN [36] néhány kutatónak eddig az irodalomban nem közölt eredményeire hivatkozik, amelyek szerint a mozgékonyságok: $\mu_n = 2100 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ ill. $\mu_p = 860 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$. Polikristallin anyagnál ezek az értékek az egykristályon mért értékeknek 1/5-e körül mozognak. SILVERMAN és LEVINSTEIN saját mérései megerősítik ezeket az eredményeket: $R = 2,5 \text{ cm}^3/\text{C}$ állandóju egykristályból párologtatott rétegeken mért Hall-állandó mindössze $0,57 \text{ cm}^3/\text{C}$. Tekintet nélkül arra, hogy a kiindulási anyag milyen típusu volt, mindig n-típusu réteget kaptak a párologtatás

során. PUTLEY 1955-ben közzétett cikkeiben [42] igen részletesen vizsgálja többek között a PbSe egykristályok vezetőképességét, Hall-effektusát és termoelektromotoros erejét 20°K és 300°K között, továbbá kiszámítja és ábrázolja a mozgékonyságokat a hőmérséklet függvényében. A mozgékonyságok az egyes példányoknál mérései szerint igen eltérőek, ezeket az eltéréseket a bennük lévő különböző szennyezésekre /idegen fémszennyezések, sztöchiometrikus egyensúlyi állapottól való eltérésekből adódó szennyezés/ lehet visszavezetni. A hőmérséklettől való függést T^{-n} -el találja arányosnak, ahol $n = 2,5$ n-típusu kristálynál, és $n = 2,5-3$ p-típusu kristálynál /az utóbbi esetben a némelykor előforduló vegyes vezetés miatt bizonytalan a meghatározás/. A termoelektromotoros erő abszolút értéke a hőmérséklet növelésével maximumon halad át, ami ugyancsak vegyes vezetés kezdetét jelenti a példányban. A p-típusu rétegek 800°K -nál magasabb hőmérsékleten n-típusu anyagként viselkednek. A termoerő $(d\theta/dT) \pm 0,4 \text{ mV grad}^{-1}$ érték körül mozog. ALGAIER és SCANLON [58] PbSe egykristályok töltéshordozóinak mozgékonyságát szobahőmérséklet és $4,2^{\circ}\text{K}$ között mérte. A Hall-effektus és vezetőképesség hőmérsékletfüggéséből a mozgékonytságot a hőmérséklet $T^{-5/2}$ hatványával találta arányosnak. Mérései szerint szobahőmérsékleten:

$$\mu_n = 1023 \text{ cm}^2/\text{Vsec}, \mu_p = 917 \text{ cm}^2/\text{Vsec},$$

amelyek a hőmérséklet csökkenésével 100°K -ig nőnek, alatta közel állandó értéket vesznek fel. $4,2^{\circ}\text{K}$ -nél $\mu_n = 139000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}, \mu_p = 382000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$.

Az egyes szerzők által közzétett adatok nincsenek mindenkor összhangban. Ezért SMITH [37] részletes vizsgálat alá veti

a félvezető-tulajdonságok mérésére szolgáló módszereket, illetőleg összehasonlítja az egyes eljárásokkal kapott értékeket. Főként a tiltott sáv szélességére, a mozgékonyságokra és az élettartam mérésekre szolgáló különböző módszereket diszkutálja. A tiltott sáv szélesség ΔE meghatározása történhet optikai abszorpció, a fotovezetés hosszuhullámu határának, a Hall-effektus és vezetőképesség hőmérsékletfüggésének méréséből, vagy a sáv-modell meghatározásából. A mozgékonyságok mérésére az előbbi módszereken kívül a termoelektromos és galvanomágneses jelenségek is lehetőséget adnak. Az elektromos és fotoelektromos módszerek kombinációja ugyancsak felhasználható a ΔE meghatározására. Élettartam-mérések főleg fotoelektromos módszerekkel - így például a mozgó fényfolt módszerével -, vagy fotoelektromágneses jelenség segítségével történhetnek. A fenti mérések középértékben SMITH szerint a következő értékeket szolgáltatják: 500°K -nél ΔE legvalószínűbb értéke $0,27 \text{ eV}$, a mozgékonyságok hányadosa $b = 1,3$. A mozgékonyságokat a hőmérséklet $T^{-5/2}$ hatványával találja arányosnak. Meghatározza az effektív tömegek és a nyugalmi tömeg hányadosát is, $\left(\frac{m_n m_p}{m}\right)^{1/2} = 0,19$. Az élettartam-mérésekből $\tau = 8 \cdot 10^{-6}$ sec adódik. Mindezek az adatok egykristályokra vonatkoznak. Fotovezető rétegekre egyedül az élettartamot adja meg, $\tau \approx 10^{-5}$ sec nagyságrendben.

A tiltott sáv szélességére több szerző közöl értékeket, amelyek általában $0,27 \text{ eV} - 0,35 \text{ eV}$ között vannak. Egyedül ROBERTS és BAINES [65] közöl két értéket: $\Delta E_1 = 0,34 \text{ eV}$ és $\Delta^* E_1 = 0,62 \text{ eV}$. A nagyobb, mintegy kétszeres érték fellépését

a MALHMAN, NOTTINGHAM és SLATER által leírt [96] határréteg modulációval magyarázzák. A nagyobb Δ^*E_1 értéket mutató rétegek-nél a fényelektromos érzékenységre $\Delta\sigma/\sigma = 18,1$ értéket kaptak. ROBERTS [64, 66] meghatározza a szennyezési nivók távolságát is a vezetési sávtól: $\Delta E_2 = 0,06$ eV .

Az ólomszelenid rétegek érzékenyítésében a beépülő oxigén-szennyezésnek van igen nagy szerepe. Erre már az első fotoérzékeny PbSe rétegek leírásában találunk utalást. SIMPSON [5] azokat a rétegeket találta fotoelektromos szempontból a legérzékenyebbeknek, amelyek a jelenlévő kismennyiségű oxigén-szennyezés miatt nagy ellenállásuk voltak. Az érzékenyítésnél STARKIEWICZ [10] az ólomszulfid fotovezetők készítésénél követett eljárást alkalmazza. Az ólomszulfidra vonatkozó érzékenyítési eljárást és ezen belül az oxigén hatását EHRENBERG és HIRSCH [91] vizsgálta részletesen. Mérték a rétegek ellenállás-változását az érzékenyítési eljárás alatt, s azt tapasztalták, hogy a kezdetben kis ellenállás a hőkezelés során a hőmérséklet növelésével nő. 450-500°C-nál magasabb hőmérsékleteken az ellenállás maximumot ér el, majd esökken. Az így kezelt ólomszulfid-rétegek fotoérzékenysége az ellenállás-maximum közelében volt a legnagyobb. Ha a temperálást itt megszakították, a rétegek ezt az érzékenységet megtartották. Az optimális hőmérsékleten való áthaladáskor a vezetés típusának megváltozását is észlelték.

Ólomszelenid rétegekkel kapcsolatban az előbbiekhöz hasonló részletes vizsgálatokat először CHECINSKA [28] végzett. A rétegeket vákuum alatti párologtatással, majd ezt követő többszöri

átkristályosítással készítette. Az így átkristályosított, de még aktiválatlan réteg ellenállása szobahőmérsékleten 500-30000 ohm között változott, a rétegek vastagsága kb. 1μ volt. Fotovezetést az így készített rétegek nem mutattak; 16 vizsgált lemez közül mindössze egynél találta a fotovezetés nyomait.

A rétegeket ezután az alábbi kezeléseknak vetette alá:

1. újra párologtatta oxigénben,
2. kitette a szabad levegő hatásának szobahőmérsékleten,
3. levegőben hevítette.

Ezek az eljárások az oxigén beépülését elősegítették, ha pedig

4. vákuumban hevítette a rétegeket,

a beépült oxigén-szennyezés mennyisége csökkent. Ezen eljárásokat egy rétegnél különböző sorrendben egymásután többször ismételte, miközben mérte a réteg ellenállás-változását és fotoáramát.

CHEŹINSKA vizsgálatai alapján az 1-4 kezelésekről a következők mondhatók: az oxigénben történő átkristályosítás növeli a rétegek ellenállását és jobb fotoelektromos tulajdonságokhoz vezet, mint a szokásos szabad levegőn történő izzítás. Ha az átpárologtatásnál alkalmazott 10^{-3} - 10^{-4} torr nyomású oxigént leszívjuk, akkor nagy vákuumban a réteg ellenállása eltér ugyan a kiindulási értéktől, de a nyert jó fotoelektromos tulajdonságai megmaradnak. Oxigén jelenlétében 200-450°C-on történő hevítés - eltérően a PbS-től, ahol ez az eljárás a fotoeffektus nagymértékű növekedését eredményezi -, PbSe-nél a fotovezetés érzékenységére jelentős befolyással nincs. 450°C

felett az ellenállás csökken, s a fotoeffektus teljesen eltűnik. Mindkét érzékenyítési eljárás azonban csak mintegy 10%-os javítást eredményez a fotoelektromos érzékenységben.

2-3-szoros érzékenység-javulást ad a vákuumban történő kiizzítás. Az ellenállás igen nagymértékű növekedést mutat, amelyet ismét nagy fotoelektromos érzékenység kísér. Különösen akkor nagymértékű a javulás, ha a hevítést akkor szüntetjük meg, amikor egy lassu emelkedés közben hirtelen csökken az ellenállás, majd ismét felugrik az előző értékre. Hirtelen lehűtéssel a réteg így nyert tulajdonságait "befagyaszthatjuk", a változások irreverzibilisek lesznek.

CHĘCINSKA eredményeit összefoglalva azt mondhatjuk, hogy a legeredményesebb érzékenyítési eljárásoknál a megfelelő koncentrációjú oxigén-szennyezés beépítés adja a legnagyobb fotohatást, s ez együttjár azzal, hogy a rétegek egy, a belső vezetéshez hasonló, kvázi-intrinsic állapoton mennek át, amit az ellenállás-maximum fellépése igazolni látszik. A kvázi-intrinsic állapoton való áthaladásnak pedig a vezetés jellegének változásával kell együttjárnia. A mérések igazolják e megállapítást, a termoelektromotoros erő oxigénben történő temperáláskor negatívból pozitívba megy át, vákuumkezeléskor pedig ismét negatív lesz. A legnagyobb mértékű fotoeffektust azoknál a rétegeknél tapasztalta CHĘCINSKA, amelyeknek termoereje közel zérus volt.

Az érzékenyítés mellett az oxigén-szennyezésnek szerepe van a vezetés mechanizmusának kialakításában is, ezért arra vonatkozólag is indultak vizsgálatok, hogy a különböző gázok ill.gőzök hatásának szerepét tisztázzák. JONES [54] $1,6 \cdot 10^{-2}$ torr nyomáson

20°C-tól 344°C-ig változó hőmérsékleteken oxidálta a rétegeket, majd minden egyes oxidáció után nagy vákuumban hevítette 350°C hőmérsékleten, amikor is a rétegek a kezdeti vezetőképesség értékeket igen jó közelítéssel felvették. A kezdetben n-típusú rétegek az oxidáció során p-típusba mentek át. Ez JONES véleménye szerint asszál kapcsolatos, hogy az oxigén betölti a Se-hibahelyeket a rácsban, ezzel először az n- és p-típusú töltéshordozók egyensúlyba kerülnek, ekkor a vezetőképesség a legkisebb. A további oxigén beépülés pozitív lyukak beépülését jelenti, s ezért nő ismét a vezetőképesség. A PbSe - O₂ reakció kinetikájával foglalkozva JONES megállapítja, hogy kétféle oxidációs folyamat megy végbe. Az egyik az oxigén diffúziója a szelén hibahelyekre, amelyhez 17 kcal mol⁻¹ aktivációs energia rendelhető. Magasabb hőmérsékletek felé egy parabolikus összefüggéssel megadható diffúziós folyamat megy végbe, azonban kisebb diffúziós sebességgel, a szelén hibahelyek majdnem teljes betöltődése miatt.

Mint ismeretes, vegyes vezetőségek esetén a réteg vezetőképessége:

$$\sigma = e(n \mu_n + p \mu_p), \quad (3)$$

ahol n ill. p a töltéshordozó-koncentráció, μ_n , μ_p a mozgékonyságok. JONES vizsgálatai alapján arra a megállapításra jut, hogy a megvilágításakor fellépő vezetőképesség-növekedést /amely akár a töltéshordozó-koncentráció, akár a mozgékonyság-növekedés miatt állhat elő/ a töltéshordozók számának megváltozása okozza.

ROBERTS és BAINES [65] ezzel ellentétben kémiai eljárással

készített PbSe rétegek vizsgálatából arra következtet, hogy az O_2 -beépülés a szelén hibahelyekre a mozgékonyság megváltozását okozza s ez eredményezi a rétegek vezetőképességének növekedését. Ugyanis a mérési eredményekből leolvashatóan a fotoérzékenység nem változik az oxigén-abszorpcióval, csak a sötét ellenállás.

GOBRECHT, NIEMECK és BORTERS [50] nemcsak az oxigén, hanem más permanens gáz, továbbá higany- és jódgőz hatását is vizsgálta PbSe rétegeknél. A rétegeket nem PbSe elgőzöltetésével, hanem az ólom és szelén egymásra párologtatásával és ezt követő hőkezeléssel készítették. A higanygőzben végzett mérések során a sötét- és fotovezetésnek a higanygőz parciális nyomásától való függését mérték. A p-típusú ólomszelenid rétegek a higanygőzben történt temperálás után n-típusba mentek át. Ezalatt a rétegek ellenállása egy ellenállásmaximumon haladt keresztül, míg a fotovezetés érzékenysége monoton csökkent. A permanens gázokkal végzett kísérletek szerint a rétegek sötét-ellenállása gyakorlatilag majdnem független a gáz /A, H_2 , N_2 / nyomásától, a fotovezetés érzékenysége azonban a gáznyomás növekedésével, hasonlóan a higanygőzben végzett mérésekhez, állandóan csökkent.

A fotovezetés mechanizmusának kérdése az érzékenyítés problémájának vizsgálatakor rendszerint előtérbe kerül, s így a legtöbb ilyen témájú dolgozatban találhatunk erre vonatkozólag utalást; egységes szemlélet azonban ebben a kérdésben még nem alakult ki.

Az első elméletek szerint a fotoeffektust a töltéshordozók számában beálló változás okozza. Ujabban a lehetséges mechaniz-

musokat három modell köré csoportosítják /HUMPHREY és PETRITZ [46, 53]/. E három modell a vezetési típusoknak megfelelően a belső vezetési /vagy intrinsic/ -, a kisebbségi töltéshordozó-, ill. a többségi töltéshordozó-modell.

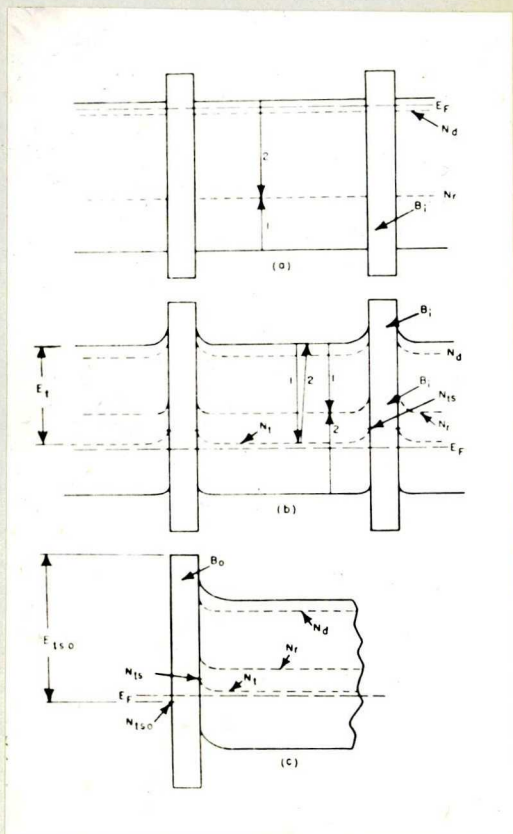
Az „intrinsic”modell azzal a megállapítással kapcsolatos, hogy a legnagyobb fotoérzékenység a belső félvezetés, ill. a kvázi-intrinsic tartományban lép fel, amikor az n- és p-típusú töltéshordozók jó közelítéssel kompenzálják egymást. E modellt WOOD [49] valamint HIPPEL és RITNER [94] dolgozták ki. Az $n \approx p$ állapotot a kezdetben n-típusú anyag oxidálásával lehet elérni, ugyanis az oxigén p-típusú töltéshordozóként épül be. A fotohatás akkor maximális, amikor a $p \approx n$ miatt a vezetőképesség a legkisebb és egyúttal a töltéshordozók élettartama a kis rekombinációs valószínűség miatt a legnagyobb.

A kisebbségi töltéshordozó modell alapján az egyes mikrokristályok közt kialakuló p-n átmenetek feltételezésével lehet magyarázatot találni a fotoérzékenységre. Ilyen p-n, ill. n-p-n átmenetek létezését a PbSe csoporthoz tartozó félvezető rétegeken GOLDBERG és MITCHEL [35] továbbá KOLOMIETS és LARICHEV [62] kísérletileg is kimutatták az egyenirányító karakterisztikák felvételével. KOLOMIETS és LARICHEV megállapításai szerint azonban saját méréseik, valamint más szerzők ilyen irányú mérései is csak a p-n kötések létrejöttét bizonyítják, arra nézve azonban nem adnak elég kísérleti alapot, hogy azonosíthassuk a felületi rétegben fellépő negatív töltéshordozókat a beépülő felületi oxigén-nivókkal. E modellt SOSNOWSKY [97], valamint NOTTINGHAM, MAHLMAN és SLATER [96] dolgozták ki. Az érzékenyítés szerepe en-

nél a modellnél az, hogy a párologtatás során /a rendszerint volatíl elektronegatív komponens csökkenése miatt/ n-típusúnak kialakult réteg felületén beépülő oxigén akceptor-terméket hoz létre, úgyhogy a réteg felülete p-típusúvá válik. A belső n-típusú és a felületi p-típusú réteg között alakul ki a p-n kötés. RITNER [15] kétféle p-n átmenetet különböztet meg: a direkt p-n átmenetet, ahol a p-ből az n-be való átmenet szakasza kicsiny, és a széles p-n átmenetet, ahol a p és az n réteg között viszonylag széles kvázi-intrinsic réteg található. Az első esetben a fotovezetés és a fényintenzitás közötti összefüggés lineáris, míg az utóbbi p-n átmenetnél a fotovezetés nem lineáris összefüggésben van a fényintenzitással, és bimolekuláris rekombinációs törvényt követ; a töltéshordozó-élettartam ebben az esetben igen nagy.

A többségi töltéshordozó modell feltételezi, hogy különböző szennyező anyagokkal kisebbségi töltéshordozó csapdák vihetők be az anyagba. A szokott értelemben vett rekombinációs centrumok esetén megvilágításakor elektronok mennek át a valenciasávból a vezetési sávba. Érzékenyített rétegeknél a rekombinációs centrumok időállandója nagyon kicsiny. Oxigén-kezelés hatására a kezdetben n-típusú réteg p-típusúba fordul át és akceptor-nívók épülnek be a mikrokristályok belsejében vagy a felületen. Ezek az akceptorok mint kisebbségi töltéshordozó-csapdák szerepelnek, s növelik a többségi töltéshordozó élettartamot, mint azt BODE és LEWINSTEIN [90] kimutatta, s ezzel nő a fotoelektromos érzékenység. Ezt a modellt HUMPHREY és PETRITZ [53]

dolgozta ki. Különböző szennyezések hatását vizsgálta, s megállapította, hogy a kén-, halogén- és oxigén-szennyezések közül csak az utóbbi hoz létre szoba-hőmérsékleten csapdákat. A kén csak olyan csapdákat hoz létre, amelyek mély hőmérsékleten hatásosak, a halogének pedig ebből a szempontból hatástalanok. E modell energia-viszonyait az 1. ábra szemlélteti. Az a ábra érzékenyítetlen rétegre vonatkozik. N_r a rekombinációs centrumok, N_d a donorok koncentrációja, E_F a Fermi-nívó, B_i inter-kristallin oxidréteg. A b ábra az érzékenyítés során kialakuló határréteg fellépését szemlélteti oxigén-szennyezés esetén. N_t az oxigén ionok koncentrációja a mikrokristályok bel-sejében, N_{ts} pedig a felületen. A c ábra a PbSe réteg külső felületét tünteti fel oxigén érzékenyítés után. B_o a felületen kialakuló réteg, az „o” indexek erre a rétegre vonatkoznak. A modell tehát a megvilágításkor fellépő fotoáramot lényegében a kisebbségi töltéshordozó-csapdák beépülésén keresztül, s csapdák következtében fellépő többségi töltéshordozó-szám megváltozásával magyarázza.



1. ábra

Energia-viszonyok többségi töltéshordozó modellnél.

A PbSe rétegek fotoelektromos érzékenységét a legtöbb szerző önkényes egységekben adja meg. Kvantitatív, százalékban kifeje-

zett értékekre CHECINSKA [28] és PIWKOWSKY [47] munkájában találunk utalást. A CHECINSKA által előállított rétegek érzékenysége vákuumban, szobahőmérsékleten 8-50%, -130°C hőmérsékleten pedig 8-220%, a réteg ellenállásától függően. PIWKOWSKY adatai többszöri átkristályosítással készített nyitott PbSe cellára vonatkoznak. Szobahőmérsékleten 10%, cseppfolyós levegő hőmérsékletén 200-700% közötti értékeket mért, izzólámpa bontatlan fényében.

3. Az ólomszelenid rétegek előállítása.

Kísérleti berendezések

PbSe rétegek készítésére több módszer ismeretes. Az egyik eljárás ólomszelenidnek nagy vákuum alatti felgőzöltetése elektródákkal ellátott alátét lemezre. Egy másik módszerrel kémiai úton állítható elő a réteg: az alátét lemezre ólmot párologtatunk, majd a lemezt szelén-gőznek tesszük ki 250°C körüli hőmérsékleten. Hasonló eredményt érhetünk el akkor is, ha vákuumban szelént és ólmot párologtatunk egymásra, és azután a réteget 250°C körüli hőmérsékletre hevítjük.

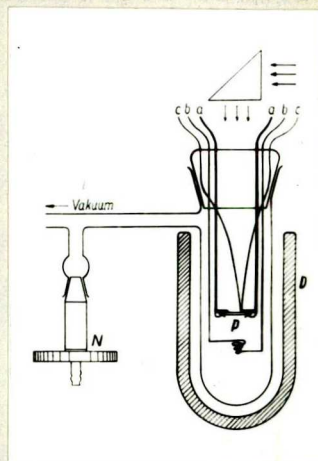
Mindhárom eljárást alkalmaztuk, ezek közül azonban a legjobban reprodukálható és legnagyobb fotohatást mutató rétegeket az első eljárás szolgáltatta.

A párologtatáshoz szükséges ólomszelenidet kezdetben a LAWSON [18] által leírt módszerrel készítettem, pro analysi tisztaságu anyagokból. A kapott anyag n-típusu vezető volt, ha sztöchiometrikus arányban kevertük az ólmot és a szelént. Ennek oka az, hogy az ólomszelenid képződésekor a szelén egy része gőzálapotban a kvarccső hidegebb helyein lecsapódik, s így ólomfelesleg áll elő az anyagban. Ha sztöchiometrikus arányt kívánunk elérni, a csőbe mintegy 5%-kal több szelént kell bemérni. Több szelén alkalmazása már p-típusba fordítja át az anyagot. A későbbiekben -- mivel kellő tisztaságban fém-ólmot és szelént nem állott rendelkezésünkre --, intézetünk kémiai laboratóriuma kémiai eljárással készített ólomszelenidet. Ennél az eljárásnál ólomacetát

oldaton szelénhidrogént vezetünk keresztül, amelynek következtében az oldatban ólomszelenid-csapadék keletkezik, melyet gondosan szűrve és mosva, majd vákuum-száritószekrényben alacsony hőmérsékleten szárítva használtunk fel a párologtatáshoz.

Az ólomszelenid szennyezésére olyan anyagot kellett választanunk, amely erősen elektronegatív, s megfelelő szemcseméretben, kolloidálisan előállítható. Irodalmi utalásokban találhatunk olyan magánközlésen alapuló, publikálatlan adatokat, melyek szerint a réz könnyen diffundál a PbS csoport egykristályáiba. Bár a szennyezés módja nem a diffúzió volt vizsgálatainkban, ez a megállapítás a szennyező anyag megválasztására támpontot nyújthat. Rézből a rendelkezésre álló módszerekkel csak rézoxid-kolloidot tudtunk előállítani. Így szennyezés céljára a periódusos rendszer első oszlopának egy másik tagját választottuk, az ezüstöt, amelyből kolloidálisan a kívánt szemcse-méret elérhető volt.

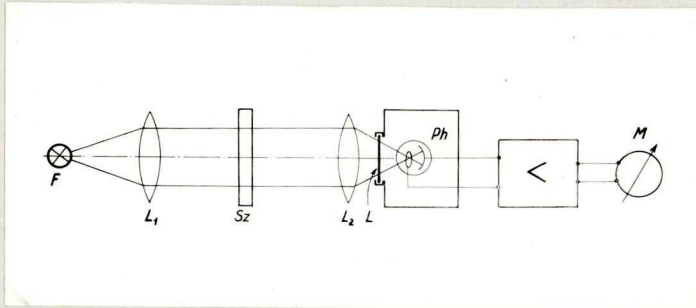
A vákuum-párologtatásnál használt üvegedény több bevezetést tartalmazott /2.ábra/. Ezen az üvegbe forrasztott elektródokon /a-c/ keresztül mérni lehetett a párologtatással egyidejűleg a lemezke /p/ hőmérsékletét a c-c kontaktusokon egy Fe-Co termoelem segítségével, és a lemezre párologtatott réteg ellenállását az a-a kontaktusokon egy elektronikus ellenállásmérővel. A réteg ellenállásának mérésével a vastagság jól reprodukálhatóan $0,1-1 \mu$ -ra volt beállítható.



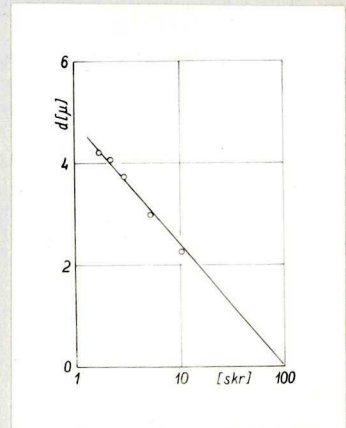
2. ábra

A párologtató berendezés rajza

Potosabb vastagság-mérésekre egy fotocellás vastagságmérő készüléket készítettem, amelyet mérlegelésből számított rétegvastagságokkal hitelesítettünk. A berendezés vázlatát és kalibrációs görbét a 3. ábra tünteti fel. A mérőkészülék abszorpciós



a



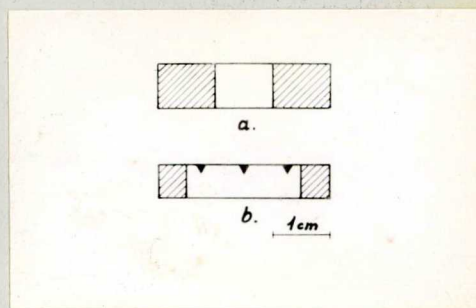
b

3. ábra

A rétegvastagság-mérő vázlatát és hitelesítési görbéje.

elven működik /3.a ábra/. Az F fényforrás fényét L_1 , L_2 lencsékkel képezzük az Sz interferenciás szűrőn keresztül az L rétegre, ill. a mögötte elhelyezett fotocellára /Ph/. A mérendő réteg nélkül 100 skr-re beállított műszer /M/ kitérésének csökkenése a réteg behelyezése után, a kalibrációs görbe segítségével megadja a keresett d rétegvastagságot. Minthogy az abszorpciós törvény exponenciális alakú, a hitelesítési görbét félig-logaritmikus koordináta rendszerben ábrázoltuk. Így a hitelesítési görbe egy egyenes lesz /3.b ábra/. A rétegvastagság-mérés hibája 5%-on belül volt. Az így kapott vastagságot használtuk fel, a lemezke geometriai méreteivel együtt, a vezetőképesség kiszámításánál. Az alátét-lemez a legtöbb esetben üveg, egyes esetekben pedig

kvarc-lemez volt /a lemezke méreteit a 4.a ábra tünteti fel/, ebbe platinklorid oldatból platina elektródokat égettünk bele. A 4.b ábrán látható, több elektródát tartalmazó lemezke kontaktussait a Hall-effektus és termoelektromotoros-erő méréseknél használtam fel Hall-elektrod, ill. feszültségpróbák gyanánt.

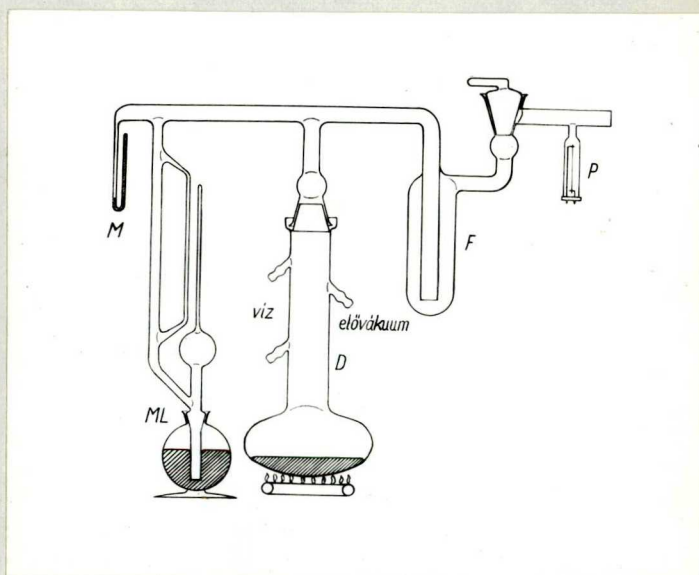


A kísérleti edény egy Leybold-típusu, három fokozatu üveg Hg-diffúziós légszivattyuhoz csatlakozott /5.ábra/.

A vezetékbe beépített F falle a higany- és vizgőzöknek cseppfolyós levegővel történő lecsapására, ill. kifagyasztására szolgált. A nyomást 10^{-1} - 10^{-5} torr között MacLeod manométerrel /ML/ - ill. amikor erre folyamatos mérés miatt szükség volt - egy saját készítésű, és a MacLeod manométerhez kalibrált Pirani típusu manométerrel /P/ mértük. A Pirani manométer kapcsolási rajzát és hitelesítési grafikonját a 6. ábra mutatja. 1-10 torr között rövidített manométerrel /M/ mértem a beeresztett levegő ill. más gáz nyomását.

4.ábra

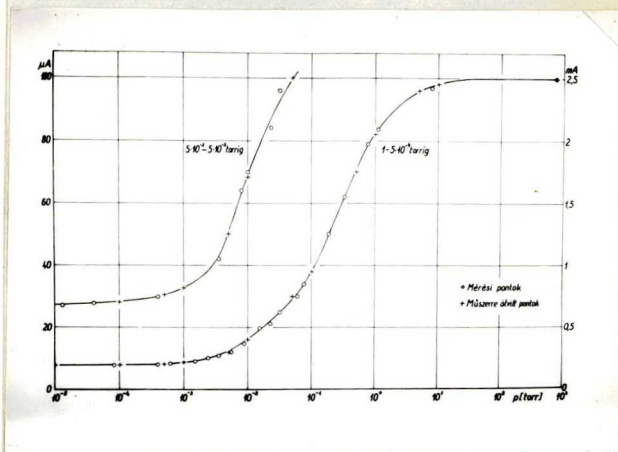
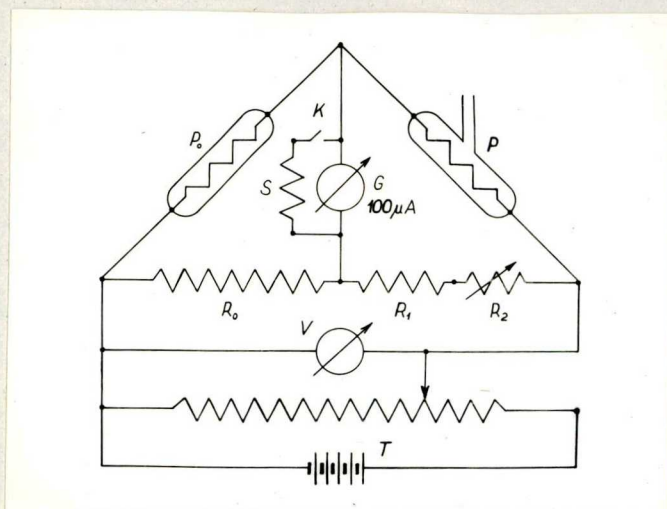
A PbSe réteget hordozó alátétlemezek méretei.



5.ábra

A vákuumberendezés rajza.

A vezetőképesség mérése. A réteg ellenállásának mérése a már említett EMG gyártmányu elektronikus megohm-mérővel történt,



a

b

6. ábra

A Pirani manométer vázolata és hitelesítési görbéje.

amellyel $0,1 \text{ M}\Omega$ -tól $10^4 \text{ M}\Omega$ -ig folyamatosan lehetett a réteg ellenállását, ill. ellenállásváltozását mérni. A műszer mérési pontossága a gyári adatok szerint minden méréshatáron 5%-on belül van. Nagyobb pontosságot igénylő vizsgálatoknál feszültség- ($0,5$ osztályu, 20000 ohm/V -os műszerrel) és áramerősség-mérésből (10^{-9} A/skr/m érzékenységgű 1000 ohm belső ellenállásu galvanométerrel) határoztuk meg a réteg ellenállását. A vezetőképesség értékét a rétegvastagság és a lemezke geometriai méreteinek felhasználásával számítottuk. /A lemezke-méreték pontos meghatározása mérőmikroszkóp alatt történt./

A vezetőképesség hőmérséklet-függésének mérése a 2. ábrán vázolt kísérleti edényben történt, melynek hőmérsékletét elektromos fűtéssel, ill. cseppfolyós levegő segítségével, 600°K -

100°K hőmérsékletek között lehetett változtatni. A hőmérséklet mérésére Fe-Co termoelem szolgált, melyet a kívánt hőmérsékleti tartományban külön hitelesítettünk.

A vezetőképességnek a nyomástól való függését a vákuum-be-
rendezésen mértük, a 10^{-5} torr és 760 torr közötti nyomások beál-
lítását az N tüszelep tette lehetővé.

Hall-effektus mérés. A Hall-feszültséget a szokásos kétszon-
dás eljárástól eltérően a 7.ábrán feltüntetett elrendezésben mér-
tük. Ennél a KOLAČEK és ENGELHARD

[93] által leírt módszernél csak
egy szondát alkalmazunk, melynek
feszültségét egy külső telepből
/B₁/ - mely egyuttal a rétegen át-

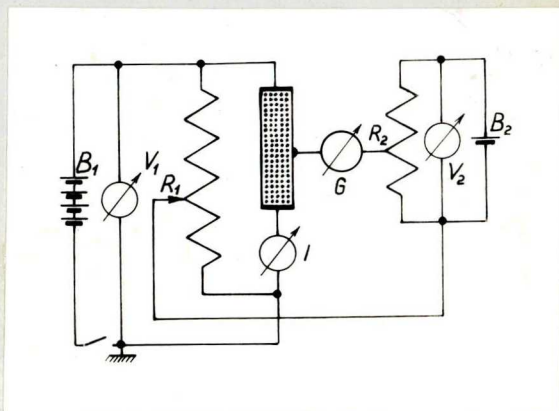
haladó I áramot is szolgáltatja -,
az R₁ potencióméterrel leosztott
V₁ feszültséggel kompenzáljuk ki.

A Hall-feszültség mérése a B₂, R₂,
V₂, G elemekből álló kompenzátor

körben történik. A Hall-állandó kiszámításánál azonban figyelembe
kell venni, hogy ilyen módon a Hall-feszültség kétszeresét mérjük.

A Du-Bois típusu mágnes által szolgáltatott maximális mágne-
ses térerősség 0,5 cm légrésben 8000 oersted volt. A mágneses tér-
erősséget u.n. csapótekercs és ballisztikus galvanométer segítsé-
gével mértük.

A Hall-feszültség mérésére, a 7.ábrán vázolt kompenzátor-kör
helyén, egy 5 fokozatu Feussner-féle kompenzátort alkalmaztunk,



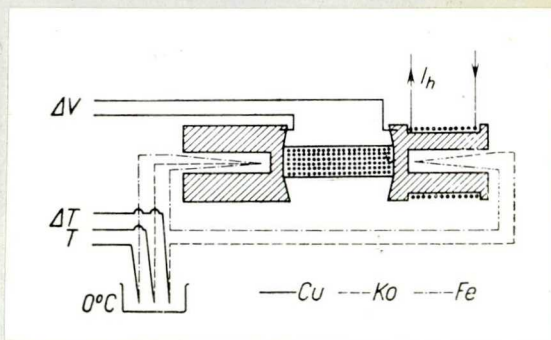
7. ábra

A Hall-effektus-mérő készülék
kapcsolási véza.

melynek null-műszere egy 17 ohm belső ellenállása, 0,1 V/skr/m érzékenységu feszített szálas galvanométer volt.

A Hall-állandó hőmérséklet-függését a vezetőképesség-mérésnél már leirt berendezésben végeztem. Mély hőmérsékleteken, szabad levegón végzett méréseknél gondoskodni kellett a levegő száritásáról a kísérleti edényben, mert ellenkező esetben a lecsapódó vizgőz a rétegek tulajdonságainak mérésében nagy hibát okoz. A Hall-állandó-mérések relativ max. hibája 10%-on belül van.

Termoelektromotoros erő mérése. Az ólomszelenid rétegek termoelektromotoros erejének mérése a WINKLER [99] által leirt eszközzel történt /8.ábra/. A hidegebb pont hőmérsékletét /T/ és a ΔT hőmérsékletkülönbséget - melyet a rétegek nagy ellenállása miatt viszonylag nagyra, $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$ -ra, kellett választanunk - egy-egy Lindeck-Rothe típusu kompenzátorhoz kapcsolt Fe-Ko



8.ábra

A termoelektromotoros méréseknél használt berendezés vázlatja.

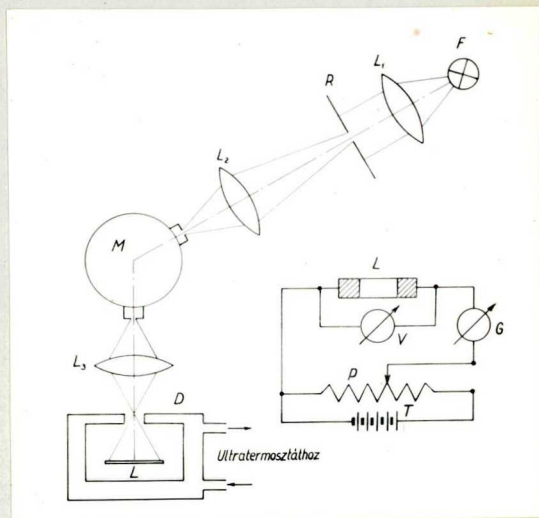
termoelem mérte, a PbSe réteg termoelektromotoros erejét pedig ismét egy 5 dekádós Feussner-kompenzátor. A viszonylag nagy ΔT miatt a termoelektromotoros erő mérések pontossága 10-20% között van.

Fényelektromos mérések. A fényelektromos hatás vizsgálatát egy 12 V, 100 W-os /2800°K színhőmérsékletű/ izzólámpa bontatlan fényében végeztem, kivéve a spektrális érzékenység vizsgálatát. Az utóbbi esetben a 9.ábrán feltüntetett berendezést és mérőkap-

csolást használtuk. A monokromatikus fényt egy Zeiss típusu monokromátorral /M/ állítottuk elő, melynek kvarc prizmáját 3μ -ig használhattuk. Fényforrásként /F/ a látható tartományban egy 160 W-os magasnyomású Xenon-lámpát, az infravörösben pedig Auer-éget használtunk. Negatív fotoeffektus-vizsgálatoknál - ahol nagyobb fényintenzitásra volt szükségünk - 750 W-os vezetőizzót és interferenciás szűrőt /Jenaer Interferenzfilter S.I.F./ alkalmaztunk.

A lemezekre 10-100 V nagyságrendű, a P potencióméterrel változtatható egyenfeszültséget kapcsoltunk, a sötét-és fotoáramot egy $1 \cdot 10^{-9}$ A/skr/m érzékenységgű galvanométerrel /G/ mértük, mint-hogy a legnagyobb fényelektromos hatást mutató rétegek ellenállása $10 \text{ M}\Omega$ -nagyságrendű volt.

A mérések egy részénél a vizsgálandó réteg a preparatív munkáknál is használt edényben volt /igy pl. a vákuumban ill. a mély hőmérsékleteken végzett méréseknél/, más esetekben pedig egy ultratermosztát segítségével $\pm 0,1^\circ\text{C}$ pontossággal állandó hőmérsékleten tartott kettős falu dobozban /D/.



9.ábra

A fényelektromos méréseknél használt berendezés vázlata.

4. A félvezetőkre jellemző mennyiségek áttekintése

A félvezetők jellemzésére az illető anyagban lévő szabad töltéshordozók koncentrációját (n , ill. p , töltéshordozó/cm³) azok mozgékonyágát (μ_n ill. μ_p , cm²/Vsec), élettartamát (τ , sec), esetleg szabad uthosszát (vagy diffúziós uthosszát) szokás megadni. Ezen mennyiségek mérése a félvezetőknél észlelt különböző jelenségek alapján lehetséges.

Ismeretes, hogy mágneses térbe helyezett, áram által átjárt vezető /vagy félvezető/ szalagban a H mágneses tér és az I áram irányára merőleges síkban a vezető két szélé között

$$V = R \frac{IH}{d} \cdot 10^{-8} \text{ volt} \quad (4)$$

feszültség-különbség lép fel $/d$ a szalag vastagsága, R a Hall-állandó/. Ez utóbbi állandó csak n vagy p típusu vezeték esetén az

$$R = \frac{1}{ne} \quad (5)$$

összefüggés szerint kapcsolatban van a töltéshordozó koncentrációval. Vegyes vezeték esetén hasonló összefüggés írható fel a szennyezéses vezeték tartományában a feleslegben lévő, szabad töltéshordozók $n^* = |n-p|$ számára:

$$R = \frac{1}{n^*e} \quad (6)$$

Mindkét egyenletben e az elemi töltés.

Felhasználva a vezetőképesség

$$\sigma = e\mu n \quad (7)$$

összefüggését, a mozgékonyág a Hall-állandó segítségével kiszámítható:

$$\mu_H = R \sigma \quad \text{cm}^2/\text{Vsec} \quad (8)$$

(az $R = 10^8 \text{Vd}/IH$ Hall-állandót cm^3/C -ban, a vezetőképességet $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ -ben helyettesítve).

A mozgékonyág ismeretében a közepes élettartam a

$$\tau = \frac{m}{e} \mu \quad (9)$$

összefüggés alapján, a szabad uthossz pedig – figyelembe véve, hogy az elektronok termikus sebessége szobahőmérsékleten $10^{-7} \text{cmsec}^{-1}$, – az

$$l = 10^7 \tau = 0,57 \cdot 10^{-8} R \sigma \quad (10)$$

képlet alapján számítható.

Meg kell jegyezni, hogy a fentiekben eltekintettünk a mennyiségek előjelétől. Figyelembe véve ugyanis a mágneses tér és az áram irányát, a Hall-konstansnak előjelet tulajdoníthatunk. Negatív a Hall-állandó előjele az elektronvezető, vagy másként n-típusú anyagnál, és pozitív az előjele lyukvezetés, ill. p-típusú anyag esetén.

Ugyancsak előjele van a termoelektromotoros erőnek is, amely a töltéshordozó koncentrációval az alábbi összefüggésben van:

$$\mathcal{E} = \frac{k}{e} \left(2 - \ln \frac{n}{n_0} \right), \quad (11)$$

ahol $n_0 = 2 \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2}$, m^* a töltéshordozók effektív tömege, k a Boltzmann-, h a Planck-féle állandó, T az abszolút hőmérséklet. A Θ előjele elektron-vezetésénél negatív, lyuk-vezetésénél pozitív.

A Hall-állandó és a termoelektromotoros erő előjelét megállapítva, eldönthető egy anyag vezetési típusa.

Ha egy félvezetőben egyidejűleg mindkét típusu töltéshordozó jelen van, vegyes vezetéstről beszélünk. Ez esetben a fenti egyenletek módosulnak és a töltéshordozók mozgékonyságának és koncentrációjának meghatározására egy négy egyenletből álló egyenletrendszer megoldása szükséges [95]. A vezetőképesség, Hall-feszültség és termoelektromotoros erő egyenletein kívül negyedik egyenletet a $\Delta\rho/\rho$ mágneses ellenállásváltozás jelensége szolgáltat. A megoldandó egyenletrendszer az alábbi:

$$\sigma = e(\mu_n n + \mu_p p), \quad (12)$$

$$R = - \frac{3\pi}{8} \frac{1}{e} \frac{\mu_n^2 n - \mu_p^2 p}{(\mu_n n + \mu_p p)^2}, \quad (13)$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \left(\frac{3\pi}{8} \right)^2 H^2 \left\{ \frac{4}{\pi} \frac{\mu_n^3 n + \mu_p^3 p}{\mu_n n + \mu_p p} - \left(\frac{\mu_n^2 n - \mu_p^2 p}{\mu_n n + \mu_p p} \right)^2 \right\}, \quad (14)$$

$$\Theta = \frac{k}{e} \frac{A(\mu_{pp} - \mu_{nn}) + \mu_n n \ln \frac{n}{n_0} - \mu_p p \ln \frac{p}{p_0}}{\mu_n n + \mu_p p}. \quad (15)$$

Az egyenletrendszer egyszerűsítő feltevésekkel egykristályokra megoldható [92], rétegek esetében azonban ezek az egyszerűsítő

feltevések nem alkalmazhatók.

A fotoelektromos érzékenységet a

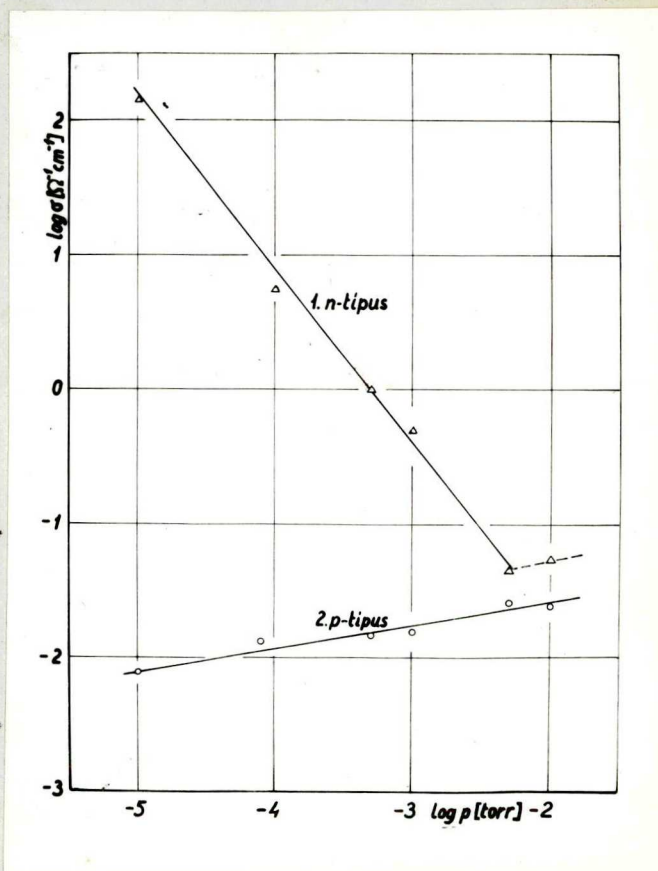
$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\sigma - \sigma_b}{\sigma_b} \quad (16)$$

hányadossal szokás megadni, ahol σ a vezetőképesség megvilágítás alatt, σ_b pedig sötétben.

5. A levegő oxigénjének hatása párologtatott PbSe rétegek elektromos és fotoelektromos tulajdonságaira

Tekintettel arra, hogy az alábbiakban leírt vizsgálataink 1951-ben indultak meg, amikor – mint az az irodalmi összefoglalásból is kitűnik – az oxigénnek és a levegőnek az ólomszelenid rétegek elektromos és fotoelektromos tulajdonságaira gyakorolt hatása még kevésbé volt tisztázott, szükségesnek látszott a nyitott PbSe cella készítésével kapcsolatban az ilyen irányú vizsgálatok elvégzése. Ezért mindenekelőtt a különböző vákuumban $/10^{-5}-10^{-2}$ torr/ készített rétegek tulajdonságait abban a vákuumban vizsgáltam, amelyben a párologtatás történt, majd szabad levegőre $/760$ torr nyomásra/ hozva a rétegeket, az időbeli változások megfigyelése mutatkozott célszerűnek.

A 10-12. ábrák azon mérések eredményeit tüntetik fel, melyeket a rétegeken közvetlenül



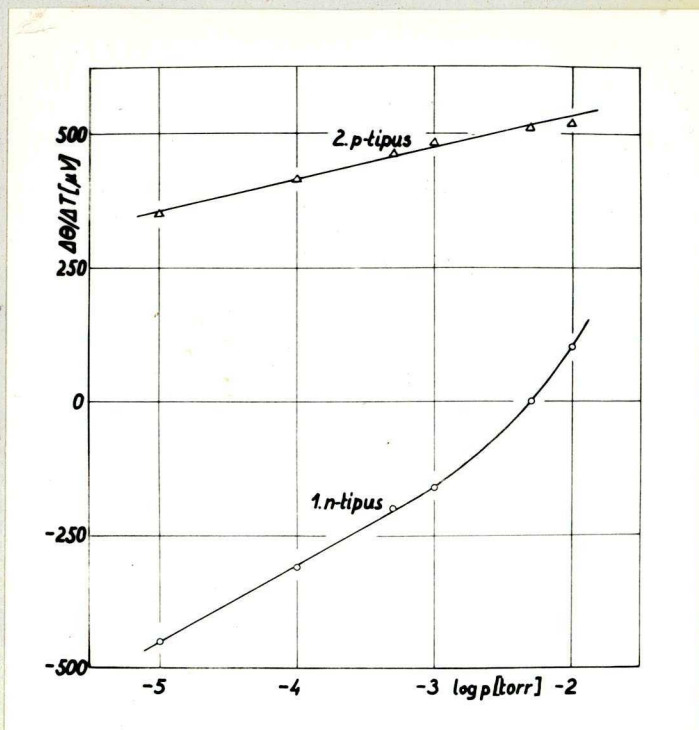
10. ábra

A vezetőképesség-változás a különböző nyomáson készített rétegeknél.

elkészítésük után a vákuumban végeztünk. A párologtatásnál egyrészt olyan n-típusú anyagot használtunk fel, amely ólomfelesleggel rendelkezett, erre vonatkoznak az "1"-el jelölt görbék, másrészt felhasználtunk olyan kiindulási anyagot is, melynél a nemfémes szelén-komponens volt feleslegben. Ezeken a p-típusú rétegeken végzett mérések eredményeit a "2"- görbék mutatják.

A nagyobb nyomásokon készült n-típusú rétegek vezetőképessége /10. ábra 1. görbe/ a párologtatáskor beépülő O_2 szennyezés miatt kisebb, mint a nagyobb vákuumban előállított rétegeké; a 10^{-2} torron készült preparátumnál pedig már némi növekedést mutat. A p-típusú anyagból készített rétegek vezetőképessége ebben a nyomástartományban monoton nő, a növekedés mértéke azonban kisebb, mint az előbbi anyagnál a csökkenés mértéke /2. görbe/.

A termoerő az n-típusú anyagból $5 \cdot 10^{-2}$ torr nyomás alatt készült rétegekénél negatív és növekvő nyomásértékek mellett abszolút értékben erősen csökken, sőt $5 \cdot 10^{-2}$ torrnál zárus, 10^{-2} torrnál pedig az előbbi negatív értékből pozitív értékbe megy át /11. ábra/.



11. ábra

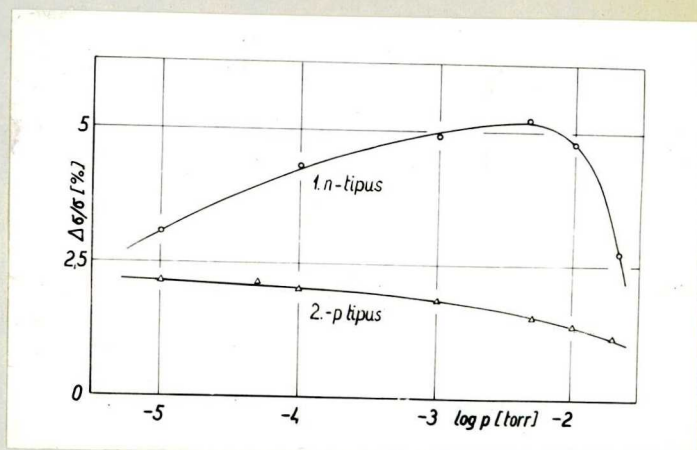
A termoerő -változás a különböző nyomáson készített rétegekénél.

A p-típusú kiindulási anyagból készített rétegeknél a termoerő állandóan pozitív, növekvő érték. Ez az eredmény azt mutatja, hogy 10^{-2} torrnál kisebb nyomású vákuumban készített rétegeknél olyan sok oxigén épül be – és ez p-típusú szennyezésnek felel meg –, hogy ennél nagyobb nyomásokon már csak p-típusú rétegek készíthetők, függetlenül attól, hogy a kiindulási anyag a fémes vagy a nemfémes komponenst tartalmazza feleslegben.

A 12. ábrán feltüntetett fotoelektromos mérési eredmények pedig azt mutatják, hogy a p-típusú rétegeknél a fotohatás kisebb, mint az n-típusú rétegeknél. Az utóbbi rétegeknél a maximális érzékenység a legkisebb vezetőképesség és termoerő tartományába, tehát a kvázi-intrinsic tartományba esik, de a réteg még n-típusú vezetést mutat^{1/}.

Már ezek a mérések is

arra utalnak, hogy az igen nagy mennyiségben beépülő oxigén-szennyezés az oka annak, hogy az ún. nyitott rétegek készítése PbSe



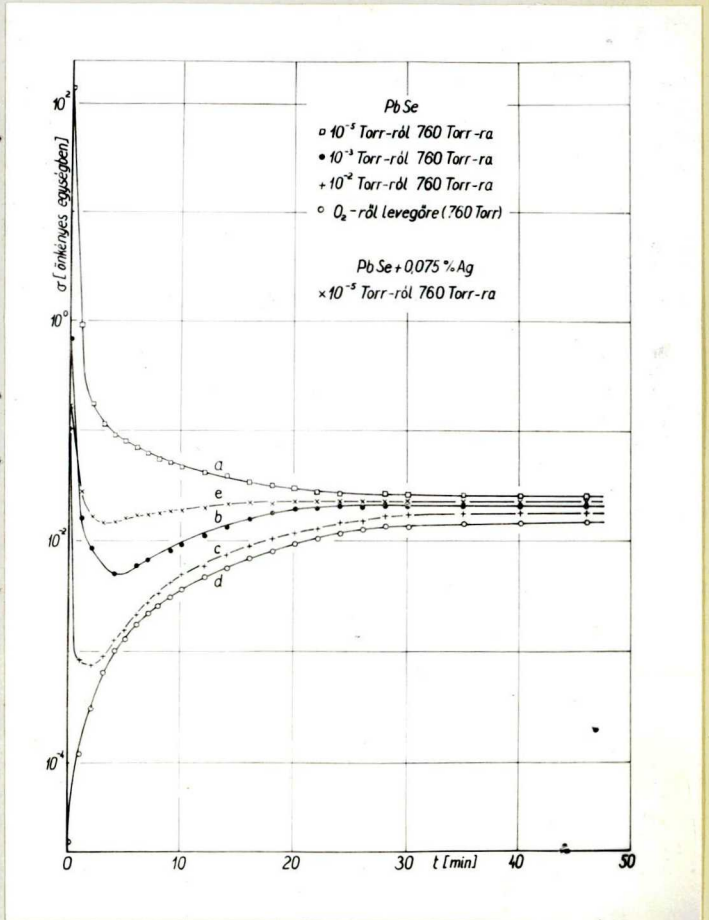
12. ábra

A fotoelektromos érzékenység változása a különböző nyomáson készített rétegeknél.

^{1/} Meg kell jegyezni, hogy ezek a fotoelektromos mérések közvetlenül az előállítás után vákuumban történtek, a szokásos érzékenyítési eljárás alkalmazása nélkül.

esetében nehézségekbe ütközik.

Ezt megerősítik azok a mérések is, melyeket a vákuumból a szabad levegőre hozott rétegeken végeztem, közvetlenül a levegő beeresztése után. A 13. ábrán a különböző vákuumokban párologtatott rétegek vezetőképességének változását tüntettük fel az idő függvényében. Az a görbe egy 10^{-5} torr nyomású vákuumból kihozott rétegre vonatkozik. Ennél a vezetőképesség az első néhány percben gyorsan csökken, majd egy konstans érték felé tart. A nagyobb nyomásokról kihozott rétegeknél a vezetőképesség változása egy minimumon áthaladva közelíti meg az előbbi konstans értéket /b és c görbe/. Egy réteget több órán át 760 torr nyomású oxigén atmoszférában tartva, vezetőképessége a levegőre hozás után a 13. ábra d görbéjének megfelelően változik.

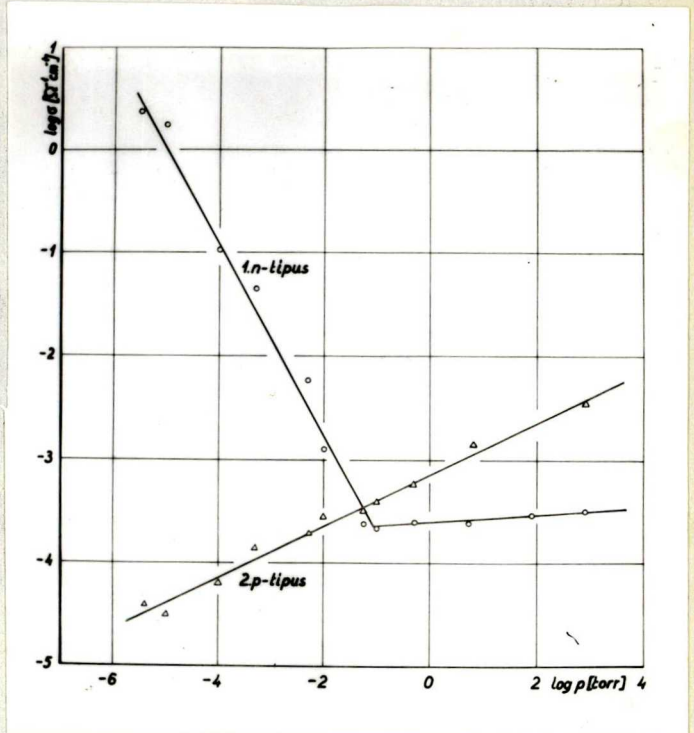


13. ábra

A különböző vákuumokban párologtatott rétegek vezetőképességének változása az idő függvényében.

Ha a vezetőképesség-változást a nyomás függvényében vizsgáljuk, a 14. ábra 1. görbéjét nyerjük, egy 10^{-5} torr nyomáson pá-

rologtatott n-típusú réteg esetén. A görbe lefutása hasonló a 10. ábra 1. görbéjének menetéhez, itt azonban határozottabban látszik a vezetőképesség növekedése 0,1 torr-nál nagyobb nyomásokon. A 15. ábra 1. görbéje a termoerő, a 16. ábra 1. görbéje pedig a fotoelektromos érzékenység nyomás-függését szemlélteti n-típusú rétegeknél. Ezekről is ugyanazt mondhatjuk el, mint a 10-12. ábrák megfelelő görbéiről, tehát a fotoelektromos hatás ott a legnagyobb, ahol a vezetőképesség a legkisebb, és a termoerő előjelet vált.

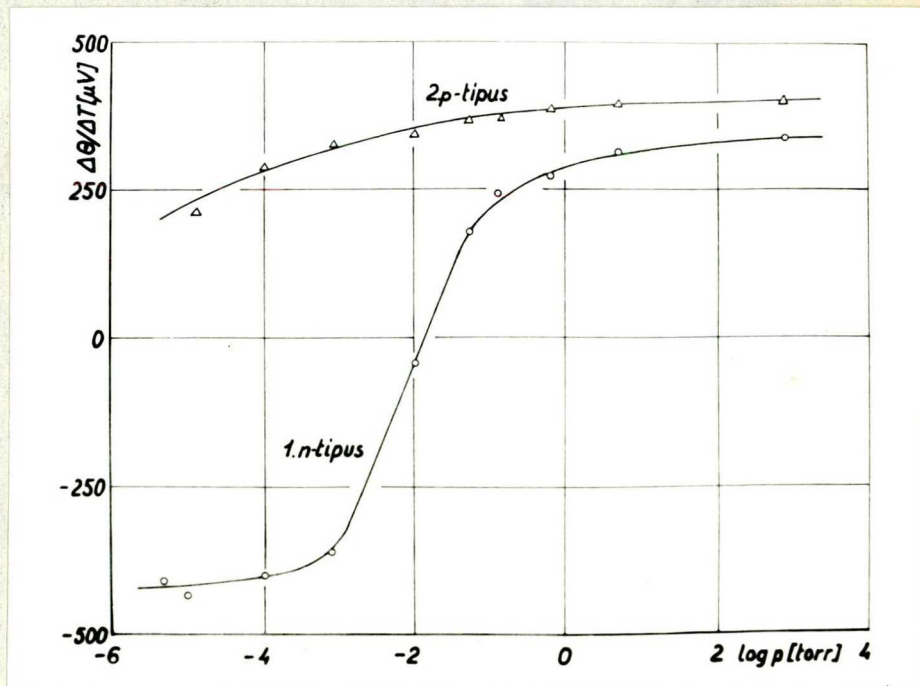


14. ábra

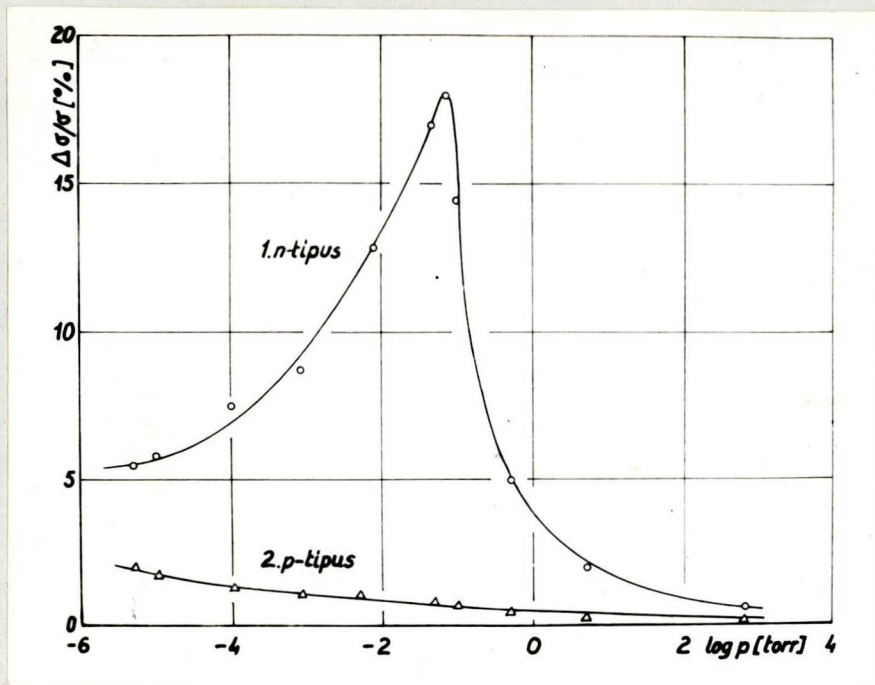
PbSe rétegek vezetőképességének változása a szabad levegőre hozás-kor a nyomás függvényében.

15. ábra

A termoerő változása szabad levegőre hozott rétegeknél a nyomás függvényében.



A 14-16. ábrák 2. görbéi egy 10^{-5} torr nyomású vákuumban párologtatott p-típusú réteghez tartoznak. Az ilyen rétegeknél a vezető-



16. ábra

A fotoelektromos érzékenység változása szabad levegőre hozás-kor PbSe rétegeknél a nyomás függvényében.

képesség a levegő beeresztésekor monoton nő, a termoerő mindig pozitív, a fotoelektromos hatás pedig igen csekély az n-típusú anyagból készült rétegekéhez képest.

A vezetőképesség és a nyomás közti összefüggést kétszer logaritmikus koordináta rendszerben ábrázolva /14. ábra/ a grafikon egyenes szakaszokból áll, melyek kielégítik az alábbi egyenleteket:

$$\begin{aligned} \sigma_n &= Kp^{-1/1,1} & /p < 0,1 \text{ torr}/ \\ \sigma_n &= Kp^{1/12} & /p > 0,1 \text{ torr}/ \end{aligned} \quad (17)$$

és

$$\sigma_p = Kp^{1/4} \quad (18)$$

A kitevőben levő hányadosok az egyenes szakaszok iránytangenséből meghatározhatók, s felvilágosításul szolgálnak az oxigén-adszorpció /ill. chemisorpció/ reakció rendjéről.

A szabad levegőn mintegy 1 óra múlva elért konstans vezetési értékek még néhány napig kis mértékben változnak. Állandó barométerállás, hőmérséklet és páratartalom mellett is mutatkozik változás, ill. ingadozás. Egy-két hét alatt ezek a mindössze néhány százalékos kitevő ingadozások megszűnnek, s a réteg ellenállása hosszú időn keresztül stabilis marad. A több évvel ezelőtt készített rétegek 80-90%-ánál most is az akkor beállt ellenállás mérhető /természetesen ugyanazon hőmérséklet, nyomás és páratartalom mellett/.

Ha a rétegeket a kiindulási vákuumba visszük vissza, eredeti vezetőképességüket 24 óra alatt visszaveszik, eltekintve néhány százalékos maradandó változástól. Tehát az oxigén-beépülés reverzibilis módon megy végbe.

A fentiek alapján a következő megállapításokat tehetjük. A párologtatott PbSe rétegek igen érzékenyek a környező atmoszférára, így a levegő nyomásának változására is. Ez elsősorban a levegő oxigéntartalmával hozható kapcsolatba. Mint más kutatók is megállapították, az oxigén-szennyezés akceptorok keletkezését eredményezi azzal, hogy oxigén épül be a szelén-hibahelyekre a kristályrácsban.

A szokásos érzékenyítési eljárás során szintén O_2 szennyezés épül be, s akkor adja a legjobb eredményt, ha a rétegek a kvázi-intrinsic tartományt elérik. A fenti vizsgálatokból látható, hogy

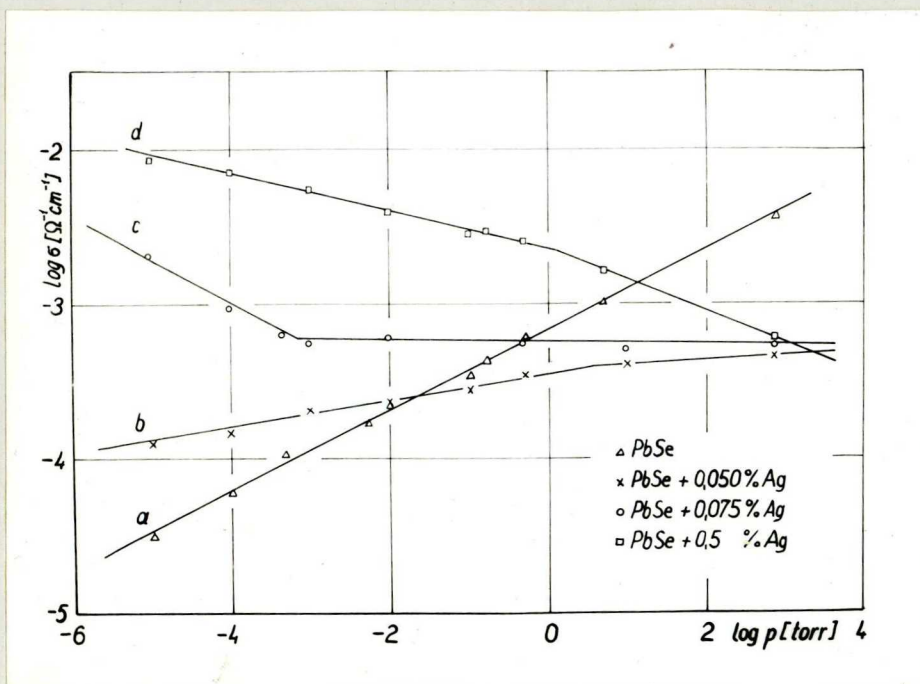
ez a tartomány 10^{-2} - 10^{-1} torr nyomás körül lép fel, ennél nagyobb nyomáson a vezetés, jellegének egyidejű megváltozásával, a kvázi-intrinsic tartománytól messze eltolódik. A mérések szerint a fotoelektromos érzékenység ebben a tartományban a legnagyobb. Emiatt érthető az is, hogy a vákuumban hőkezelt rétegek szabad levegőre hozva nem érhetik el a vákuumban mutatott érzékenységet.

Abhoz, hogy szabad levegőn működő PbSe fotodetektort készíthessünk, ezek alapján az látszik szükségesnek, hogy valami módon kompenzáljuk a réteghez adszorbeált oxigén-felesleget, s a töltéshordozók egyensúlyát a kívánt kvázi-intrinsic tartományba állítsuk be. Feltételezve, hogy az adszorbeált oxigén mennyisége részben a rácshibahelyek számától, részben a réteget alkotó mikrokristályok felületi állapotától függ, a kvázi-intrinsic tartomány elérése egy, az oxigénnel lehetőleg kis mértékben reakcióba lépő, amellet n-típusu szennyezést jelentő fém alkalmas koncentrációban való bevitelével látszott leginkább lehetségesnek. Erre legalkalmasabbnak - figyelembe véve az előállítással kapcsolatos problémákat is - az ezüst látszott. Ezért a párologtatáshoz használt ólomszelenidet különböző koncentrációban ezüst-szenyezéssel láttuk el, s így vizsgáltuk a rétegek félvezetői és fotoelektromos tulajdonságait.

6. Ezüsttel szennyezett PbSe rétegek elektromos és fotoelektromos tulajdonságainak vizsgálata

Az idegen fém-szennyezéssel ellátott ólomszelenid rétegek vizsgálatához a 3. részben leírt eljárásokkal készített anyagot 0,025%, 0,05%, 0,075%, 0,1% ill. 0,5% ezüst szennyezéssel ellátva vákuum párologtatással vittük fel az alátét-lemezekre. A rétegek ellenállását mértük a készítés alatt, utána vákuumban, majd a szabad levegőre való hozáskor is. Ez utóbbi alkalommal a rétegek ellenállása /amely vákuumban $0,1 \text{ M}\Omega - 1 \text{ M}\Omega$ között ingadozott/ 1-4 nagyságrenddel is megnövekedett. Egy 0,075% Ag szennyezésű rétegen végzett mérés eredményét a 13. ábra e görbéje tünteti fel. A 13. ábra a görbéjével összehasonlítva látható, hogy a szennyezett réteg ellenállása egy igen meredek lefutású szakasz után rövid idő alatt, - tehát feltehetően kisebb mennyiségű oxigén beépülés után -, konstans értéket vesz fel. A nyomás függvényében ez várhatóan kis nyomások melletti stabilizálódást jelent. Ábrázolva ugyanennél a rétegnél a vezetőképesség és a levegő nyomása közti összefüggést, a 17. ábra c görbáját nyerjük. A 14. ábra 1. görbéjével történő összehasonlítás azt mutatja, hogy ismét két egyenes szakasszal írható le a $\sigma(p)$ függvény, azonban a két egyenes metszéspontja most kisebb nyomáson - 10^3 torr körül - van, mint a 14. ábrán feltüntetett esetben. 0,075%-nál kisebb ezüst-tartalom mellett a vezetőképességi görbéken mutatkozó töréspont a nagyobb nyomások felé tolódik el /b görbe/ s átmegegy a p-típusú réteg vezetőképesség-változását leíró egyenesbe. 0,075% Ag tartalom felett pedig a görbe az

n-típusú anyag görbéjét közelíti, de 0,5% Ag mellett még két különböző hajlású egyenes szakaszból tevődik össze.



17. ábra

A vezetőképesség változása ezüsttel szennyezett PbSe rétegek-nél a nyomás függvényében.

A megfelelő egyenletek a nyomás és vezetőképesség közti összefüggésre az alábbiak:

$$\sigma_{0,025\%Ag} = \text{konst.} \cdot p^{1/4} \quad (19)$$

$$\sigma_{0,05\%Ag} = \text{konst.} \cdot p^{1/10} \quad /p < 5 \text{ torr/} \quad (20)$$

/p > 5 torr-tól kezdve σ közel állandó/

$$\sigma_{0,1\%Ag} = \text{konst.} \cdot p^{-1/4} \quad /p < 10^{-3} \text{ torr/} \quad (21)$$

/p > 10⁻³ torr-tól kezdve σ közel állandó/

$$\sigma_{0,5\%Ag} = \text{konst.} \cdot p^{-1/5} \quad /p < 0,5 \text{ torr/} \quad (22)$$

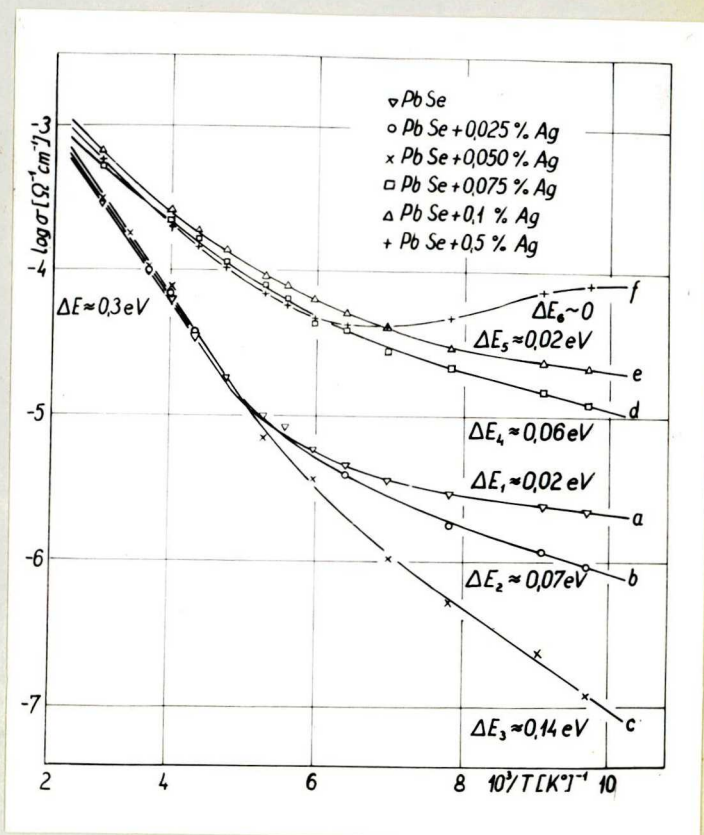
$$\sigma_{0,5\%Ag} = \text{konst.} \cdot p^{-1/8} \quad /p > 0,5 \text{ torr/}$$

A vezetőképesség hőmérséklet-függését szabad levegőn csepp-

folyós levegő hőmérséklete és 150°C között mértem. Magasabb hőmérsékleteken a rétegek vezetőképessége nem követi a saját vezetési tartománynak megfelelő sajátvezetési egyenest^{1/}, hanem a vezetőképesség a hőmérséklet növeléssel csökken, s 220-250°C hőmérsékleteken a rétegek ellenállása végtelen nagy lesz. A rétegeken ekkor egyuttal szemmel is jól észlelhető változások mennek végbe, az addig átlátszó, /vastagságtól függően/ vöröses-barnás színezetű réteg ólomszürke átlátszatlan réteggé válik.

A vezetőképesség hőmérséklet függését a 18. ábra tünteti fel. Félig logaritmikus

ábrázolásban a $\log \sigma$ értékek $1/T$ függvényében a különböző ezüst-



18. ábra

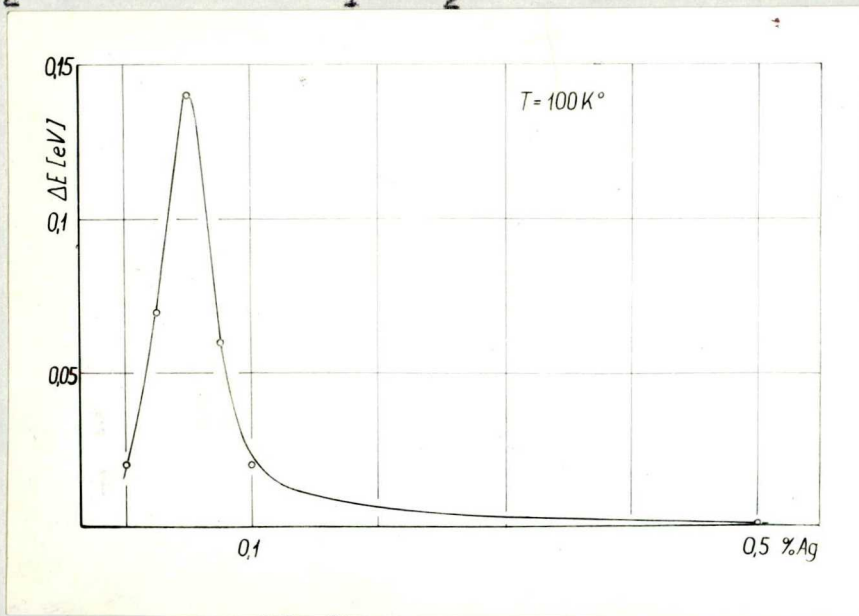
Ezüsttel szennyezett PbSe rétegek vezetőképességének függése a hőmérséklettől.

^{1/} Szennyezéses félvezetőknél a belső vezetés általában magasabb hőmérsékleti tartományba $1/T > 800^\circ \text{K}$ esik. Azonban, mint Wood [49] megállapítja a PbSe egy akceptor /0,06 eV/ és egy donor /0,03 eV/ nivóval már 170°C hőmérséklettől kezdve belső félvezetőnek tekinthető.

különböző hajlásu egyenesbe futnak össze, míg alacsonyabb hőmérsékletnél ugyancsak egyenes szakaszokkal írható le a hőmérséklet-függés, ezeknek a szakaszoknak iránytangense azonban az Ag-koncentrációval nagy mértékben változik. A görbék lefutása hasonló az egykristályokon mért vezetőképesség-hőmérséklet görbékhez. A magasabb hőmérsékleten mért nagyobb iránytangensű egyenes szakasz belső félvezetéshez rendelhető, míg a mély hőmérsékleten nyert egyenes szakaszok a szennyezésvezetés tartományának felelnek meg. Mindkét szakasz egy-egy exponenciális töltéshordozószám-növekedést jelent, a vezetőképesség hőmérséklet-függése így az alábbi egyenlettel írható le:

$$\sigma(T) = A_1 \cdot e^{-\frac{\Delta E_1}{2kT}} + A_2 \cdot e^{-\frac{\Delta E_2}{2kT}} \quad / \quad 23$$

ahol A_1, A_2 konstansok, $\Delta E_1, \Delta E_2$ az egyenes szakaszok iránytan-



19. ábra

A szennyezések ionizációs energiáinak változása az ezüsttartalommal $100^\circ K$ hőmérsékleten.

genséből meghatározható aktivációs energiák, k a Boltzmann-állandó, T az abszolút hőmérséklet. ΔE_1 megadja a tiltott sáv szélességét, ΔE_2 pedig a szennyezési szintek helyzetére jellemző. A 18. ábra feltünteti a ΔE értékeket is. A saját vezetési egyenesnek tekintett egyenesből számított aktivációs energia-érték $\Delta E_1 = 0,3$ eV, amely jó megegyezésben van más szerzők eredményeivel. A szennyezéses vezetés tartományára jellemző energia-értékek az ezüst-tartalom növelésével maximumon mennek át /0,05% Ag koncentrációnál/ majd közel nullára csökkennek /19. ábra/. A ΔE_2 maximális értéke megegyezik a magas hőmérsékleten mért kisebb $\Delta E_1 = 0,14$ eV értékkel.

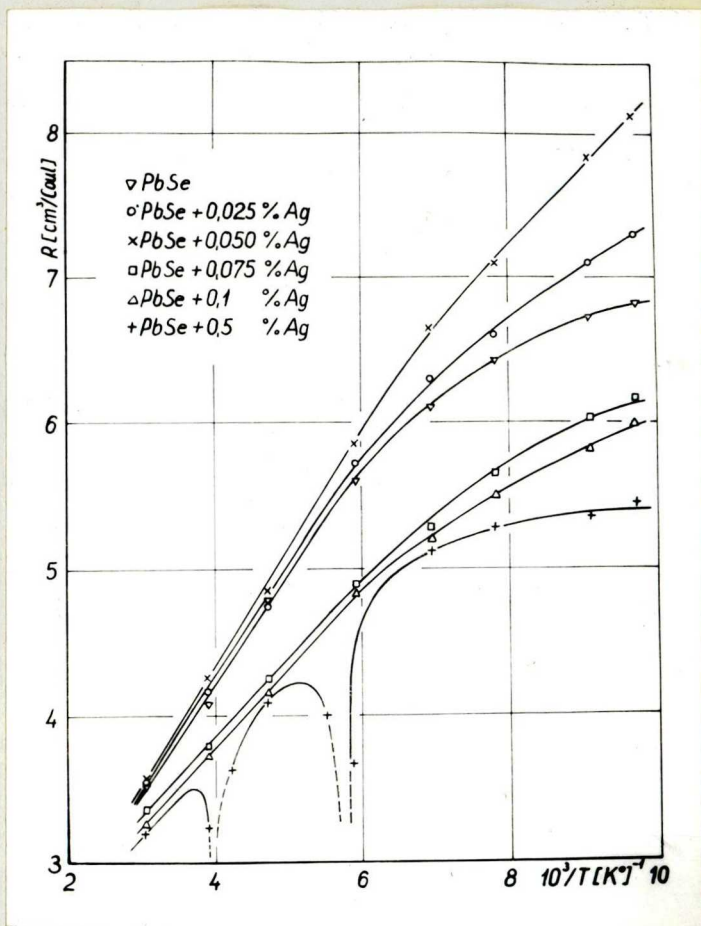
A Hall-állandó meghatározására az előbbiekével azonos módon készült és szennyezett, majd a 4/b. ábrán vázolt lemezekre párolgatott rétegeket használtuk. Minthogy a rétegek ellenállása igen nagy, csak igen kicsiny áram /0,1 - 1 μ A nagyságrendű/ küldhető át rajtuk. A rétegek μ -nagyságrendű vastagsága miatt mégis viszonylag nagy, mV nagyságrendű Hall-feszültség volt mérhető. Az ezekből számított Hall-állandó értéke az egykristályon mért értékektől több nagyságrenddel eltér. A Hall-állandó hőmérséklet-függését a 20. ábra szemlélteti. Jó közelítéssel az egyes görbék itt is két egyenes szakaszból tehetők össze. E szakaszon az R Hall-állandó hőmérséklet-függését

$$R(T) = B \cdot T^{-3/2} \cdot e^{\frac{\Delta E}{2kT}} \quad (24)$$

alakú összefüggéssel írhatjuk le. Félig logaritmikus ábrázolásban ez ismét egyenest jelent, melynek iránytangenséből a tiltott sáv

szélességére $\Delta E_1 = 0,33$ eV adódik.

A Hall-állandó előjele meghatározza a vezetés típusát. Ennek szemléltetésére a szobahőmérsékleten, valamint a cseppfolyós levegő hőmérsékletén mért Hall-állandó értékeket előjellel együtt az I. táblázatban is összefoglaltam. A 0-0,05% ezüst szennyezést tartalmazó rétegeken mért Hall-állandó előjele pozitív, míg 0,075%- 0,1% Ag tartalomnál negatív. A 0,5% Ag szennyezésű rétegeknél a hőmérséklet növelésével a Hall-állandó kétszer vált előjelet: $100^\circ\text{K} - 130^\circ\text{K}$ valamint 180°K és szobahőmér-



20. ábra
A Hall-állandó hőmérséklet-függése ezüsttel szennyezett rétegeknél.

I. táblázat

Ag tartalom	R cm ³ /C	
	293 ^o K	100 ^o K
PbSe	+1,64.10 ⁴	+1,25.10 ⁸
PbSe+0,025%Ag	+1,92.10 ⁴	+3,15.10 ⁷
PbSe+0,050%Ag	+2,10.10 ⁴	+8,80.10 ⁶
PbSe+0,075%Ag	-0,92.10 ⁴	-3,72.10 ⁶
PbSe+0,1 % Ag	-1,14.10 ⁴	-2,34.10 ⁶
PbSe+0,5 % Ag	- 1,20.10 ⁴	-0,67.10 ⁶

séklet között negatív, 130°K - 180°K között pedig pozitív./A Hall-feszültség előjelét normális Hall-effektust mutató fémek Hall-feszültségéhez viszonyítottuk./

A Hall-állandó előjele azt mutatja, hogy az ezüst-szennyezés bevitelével, ill. a koncentráció növelésével, a szabad levegőre hozott ólomszelenid rétegek vezetési típusa megváltozik, n-ből p-be megy át. A fémes vezetésbe történő átmeneti tartományban /1. 18. ábra, f görbe/ kétszeri előjelváltás közben elektronvezetésből lyukvezetésbe, majd ismét elektronvezetésbe fordul a vezetés jellege. A vezetőképesség és a Hall-állandó ismeretében $n = \frac{1}{R_e}$ alapján meghatározhatjuk a töltéshordozók koncentrációját is /n/. Ez az összefüggés azonban csak egynemű töltéshordozók jelenlétében alkalmazható. A vegyes vezetés esetére (13)-t kell alkalmazni. Az egykristályok esetén elvégzett számítások azonban itt nem használhatók, mert a megoldás közben tett egyszerűsítő feltevések rétegeknél nem érvényesek. Mégis, a jelenlévő töltéshordozók közül a feleslegben lévő, szabad elektronok vagy lyukak számára PbSe esetében jó becslést kaphatunk a $b = \frac{\mu_n}{\mu_p} \approx 1$ feltevésből /a kísérletek szerint b értéke a mért PbSe rétegeknél valóban 1 körüli érték/. Helyettesítve (12)-ből $(n\mu_n + p\mu_p) = \frac{\sigma}{e}$ értéket (13)-ba, az

$$R_0 \sigma_0^2 = (p\mu_p^2 + n\mu_n^2) \cdot e \quad (25)$$

összefüggésre jutunk, amelyből a feleslegben lévő szabad töltéshordozók $n^* = |n - p|$ számára a $\mu_p = \mu_n$ feltétel figyelembe vételével

$$n^* = \frac{1}{e} \frac{R_0 \sigma_0^2}{\mu_0^2} = \frac{1}{R_0 e} \quad (26)$$

egyenletet kapjuk. Az ezen egyenlet alapján számított töltéshordozó-koncentrációkat két hőmérsékletre a II. táblázat tartalmazza.

II. táblázat

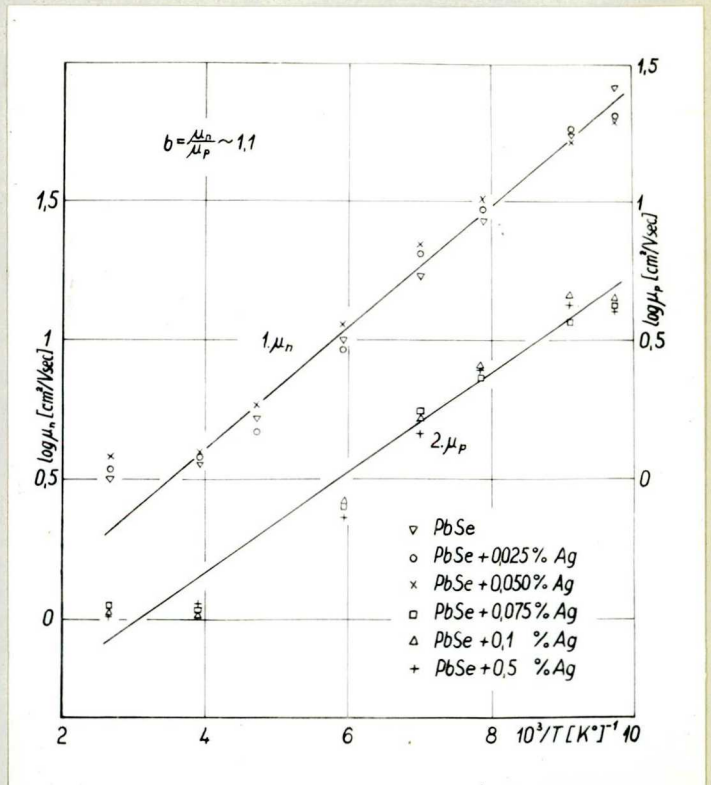
Ag-tartalom	töltéshordozó cm^{-3}	
	293 ^o K	100 ^o K
PbSe	$p = 3,75 \cdot 10^{14}$	$p = 5,00 \cdot 10^{10}$
PbSe+0,025% Ag	$p = 3,27 \cdot 10^{14}$	$p = 2,05 \cdot 10^{11}$
PbSe+0,050% Ag	$p = 2,75 \cdot 10^{14}$	$p = 7,12 \cdot 10^{11}$
PbSe+0,075% Ag	$n = 6,85 \cdot 10^{14}$	$n = 1,63 \cdot 10^{12}$
PbSe+0,1 % Ag	$n = 5,40 \cdot 10^{14}$	$n = 2,66 \cdot 10^{12}$
PbSe+0,5 % Ag	$n = 5,15 \cdot 10^{14}$	$n = 9,15 \cdot 10^{12}$

A töltéshordozók Hall-mozgékonyosságát a

$$\mu_{n,p} = R_0 \sigma_0 \quad (27)$$

összefüggésből határozhatjuk meg. Az így számított mozgékonyságok hőmérsékletfüggését a 21. ábra tünteti fel. A PbSe rétegekben a töltéshordozók mozgékonyága az egykristályon mért értékhez képest igen kicsiny, mintegy század része az utóbbinak.

A mozgékonyság a hőmérséklet



21. ábra
Hall-mozgékonyságok a hőmérséklet függvényében.

5/2 hatványával arányosan változik. A mozgékonyságok hányadosa a 21. ábra alapján $b = 1,1$ -nek adódik.

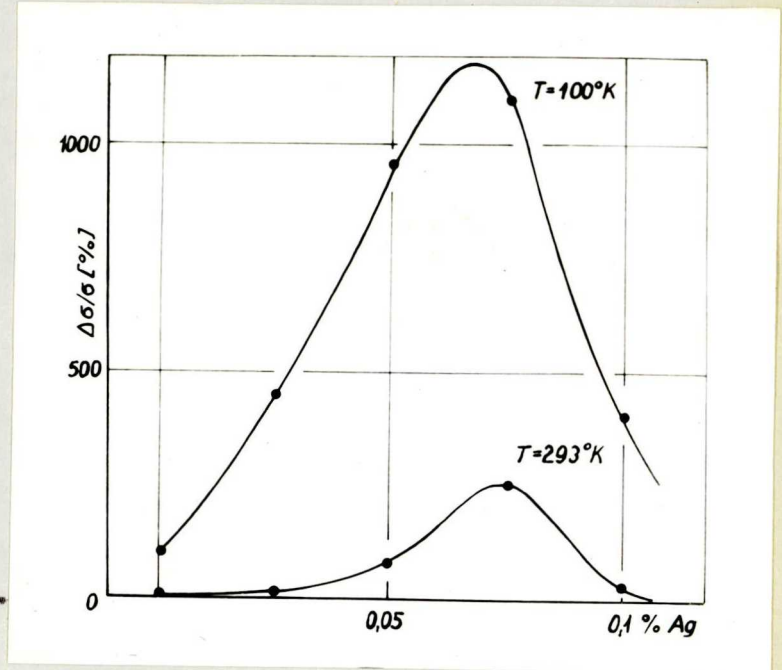
A termoelektromotoros erő mérések eredményét szobahőmérsékleten és cseppfolyós levegő hőmérsékleten a III. táblázat tünteti fel különböző koncentrációjú ezüstszenyezésekkel. A termoelektromos feszültségek nagyságrendben megegyeznek az egykristályon mért értékekkel. A termoerő előjele is 0,075% Ag tartalom alatt pozitív, felette negatív, azaz ezen koncentrációig p-típusú a vezetés, nagyobb koncentrációknál pedig n-típusú, megegyezésben a Hall-állandó mérések eredményeivel.

III. táblázat

Ag-tartalom	Termoerő ($\frac{\text{e}^-}{\text{dT}}$) μV	
	293°K	100°K
PbSe	+ 525	+ 400
PbSe+0,025% Ag	+ 525	+ 435
PbSe+0,050% Ag	+ 520	+ 286
PbSe+0,075% Ag	- 495	- 306
PbSe+0,1 % Ag	- 492	- 360
PbSe+0,5 % Ag	- 500	- 350

Az ezüst-szenyezést tartalmazó ólomszelenid rétegek fotovezetése készítésük után, vákuumban csekély, néhány %. Levegőre hozva a rétegeket, a fotohatás megnövekszik, a hőkezelés nélkül is – valószínűleg a felülethez adszorbeált oxigén hatására – az érzékenység eléri a szokásos eljárással készülő rétegek érzékenységét. Mély hőmérsékleten a fotoelektromos érzékenység sokkal na-

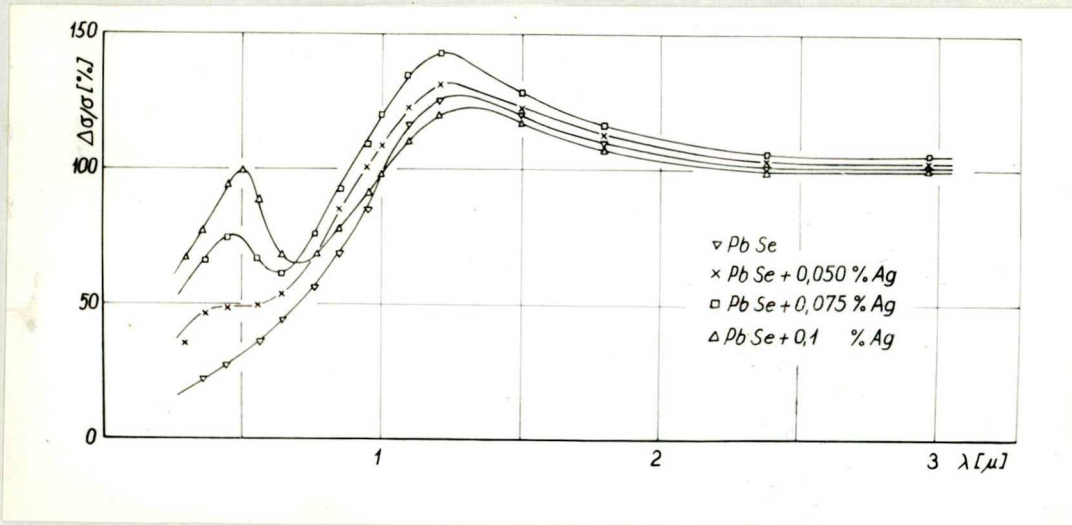
gyobb, mintegy 10-szerese a szobahőmérséklethez tartozó érzékenységnek. Ha az érzékenységet a szennyezéstartalom függvényében vizsgáljuk /22.ábra/, mind szobahőmérsékleten, mind cseppfolyós levegő hőmérsékletén 0,075 % Ag koncentráció környezetében mutat maximumot a görbe. Ez a maximum-hely egybeesik a vezetőképességi mérésekből adódó kvázi-intrinsic tartomány-nyal.



22.ábra

A PbSe rétegek fotoelektromos hatásának függése az ezüsttartalomtól.

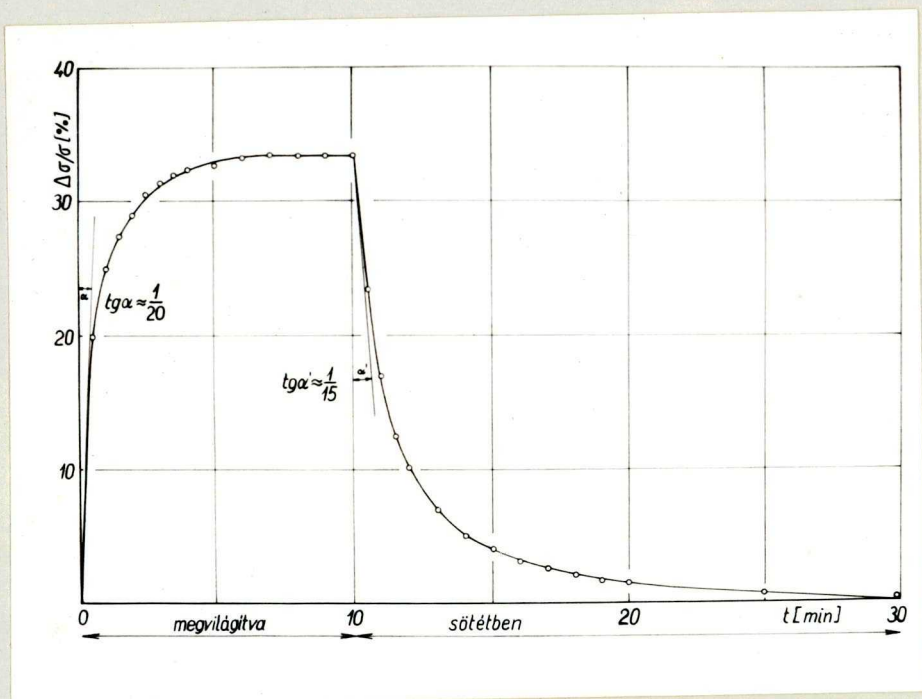
A 23.ábra az érzékenység spektrális eloszlását mutatja különböző



23.ábra

Ezüsttel szennyezett PbSe rétegek fotoelektromos érzékenységének spektrális eloszlása.

szennyezettségű rétegek esetén. A méréseket csak 3μ -ig volt módunkban elvégezni kvarc optika alkalmazásával. A jellegzetes 1μ körüli maximum az ezüst-szennyezésű rétegeknél is jelentkezik, emellett a láthatóan egy, az ezüsttartalom növekedésével parallel növekvő maximum jelenik meg $550-580 \text{ m}\mu$ környékén /a maximum hely a nagyobb koncentrációval a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el/. A fotohatás tehetetlensége azonban



24. ábra

PbSe rétegek fotoáramának időbeli változása.

meglehetősen nagy, mint azt a 24. ábra is mutatja. Az állandó megvilágításhoz tartozó telítési értéket csak percek múlva éri el, s a fény kikapcsolása után a fotoáram csak hosszabb idő eltelte után lesz zérus. A görbe növekedési és esökkenési szakaszának kezdetéhez tartozó iránytangensek, melyek a folyamat időállandójára jellemzőek, különbözőek. A megvilágított álla-



potból a sötét állapotba való visszatérés időállandója nagyobb, mint a megvilágítás kezdetéhez tartozó időállandó.

Ez a tény összhangban van RYWKIN-PARITSKY-KHANSEVAROV-JAROSHETSKY [86] megállapításaival. Szerintük ez a szennyezéses fotovezetés tulajdonsága, melynek okaként azt tekintik, hogy a szennyezési nivók kis betöltése esetén a töltéshordozó generációt nemcsak a fény intenzitása határozza meg, hanem ezeken a nivókon levő elektronok koncentrációja is, amely most nem állandó, hanem a fényintenzitástól és az időtől függően változik.

A fenti un. relaxációs görbék lehetőséget adnak a szennyezési centrumok egyes paramétereinek így e nivókon elhelyezkedő elektronok q fotonbefogási keresztmetszetének és γ rekombinációs állandójának meghatározására. Ugyanis

$$\tau_n = \frac{1}{\gamma(N_{cm} + N - m_0 + n_0) + qI} \quad (28)$$
$$\tau_0 = \frac{1}{\gamma(N_{cm} + N - m_0 + n_0)}$$

ahol q az M szennyezési szinteken lévő elektronok által történő fotonbefogási keresztmetszet, N_{cm} az effektív állapot-sűrűség a vezetési sávban az M szintekre vonatkoztatva, m_0 az elektronok sötétbeni koncentrációja az M szinteken, n_0 az elektronok koncentrációja a vezetési sávban sötétben, I a megvilágító fény intenzitása. Az előbbi két egyenletből

$$\frac{1}{\tau_n} - \frac{1}{\tau_0} = qI \quad (29)$$

amelyből q értéke meghatározható. Ugyanis a relaxációs görbe

növekvő és csökkenő szakaszának kezdeti meredeksége előállítja e mennyiségeket, így

$$q_v = \frac{1}{I \Delta n_s} \left(\frac{d\Delta n}{dt} \right)_n + \left(\frac{d\Delta n}{dt} \right)_c, \quad (30)$$

ahol Δn_s a stacionárius értékhez tartozó töltéshordozó-szám változás. Az M szennyezési szintek koncentrációja az

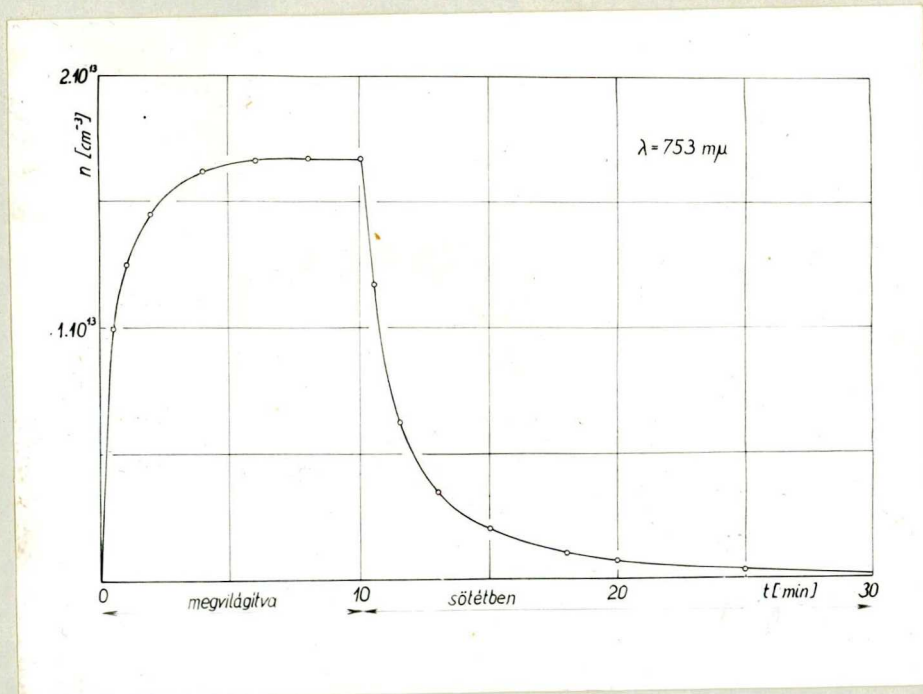
$$M = m_0 \left(\frac{N_{cm}}{n_0} + 1 \right) \quad (31)$$

összefüggésből adódik, ahol m_0

$$m_0 = \frac{\left(\frac{d\Delta n}{dt} \right)_n}{qI} \quad (32)$$

egyenletből számolható.

A 24. ábra mérési eredményei alapján számított töltéshordozó-szám változását a 25. ábra tünteti fel. A görbékkel meghatá-



25. ábra

A töltéshordozók számának változása a rétegek megvilágítása közben.

rozható relaxációs idők

$$\tau_n = 53 \text{ sec,}$$

$$\tau_c = 147 \text{ sec.}$$

$I = 7,8 \cdot 10^{16}$ foton/sec cm^2 megvilágítás esetén az elektronok fotonbefogási keresztmetszete

$$q \approx 1,5 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^2 .$$

Továbbá

$$n_0 \approx 8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

és

$$\gamma \approx 6 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} .$$

7. Negatív fotohatás ezüstszennyezést tartalmazó

PbSe rétegeknél.

A negatív fotohatás vizsgálatára vonatkozó irodalom áttekin-
tése. Az ólomszelenid rétegek fotohatásának vizsgálata közben találkozunk olyan rétegekkel, amelyeknél a megvilágított fény hatására a fotoáram a sötétárammal kisebb értékeket vesz fel. Ilyen esetben negatív fotohatásról beszélünk. A jelenséget több más anyagnál is tapasztalták. Az 1900-as évek elejéről származnak az első szelénvizsgálatokkal kapcsolatos olyan tapasztalatok, amelyek a szelénnél negatív fotohatás létezésére mutatnak. ELLIOT [77] 1915-ben stibnitén $/\text{Sb}_2\text{S}_3/$ észlelte a pozitív fotoáram negatívba történő átmenetét csökkenő hullámhossz mellett. COBLENTZ és KAHLER [76] természetes molybdenit kristályokon azt tapasztalták, hogy $647 \text{ m}\mu$ -nál hosszabb hullámhosszu fény nem hoz létre negatív fotohatást nagyobb feszültségek mellett sem, ezen hullámhossz alatt azonban a feszültség növelésével a pozitív fotohatás negatívba megy át. COBLENTZ 1922-ben Ag_2S -en végzett mérései után [75] az 1950-es évekig KIRILLOW és JENSCH [83], A.W.JOPPE és A.F.JOPPE [82] valamint BORSYK [71] munkáin kívül más utalást negatív fotoeffektusra nem találunk az irodalomban. Ezen idő után egyre nagyobb számban jelennek meg közlemények különböző szerves és szervetlen anyagokon észlelt negatív fotohatásról. BOER, E.BORCHARDT és W.BORCHARDT [74] kadmiumszulfidnál észlelt negatív fotohatást, szinterelt CdS rétegeken GOMBAY és ZÖLLEI [80] ugyancsak kimutatják a pozitív fotoáram negatívba

való átmenetét. ZnO-egykristálynál tapasztalt negatív fotoeffektusról BORISSOV és KANEV [73] számolnak be 1955-ben. Negatív fotohatást germániumon is sikerült kimutatni, olyan elektronnal bombázott egykristályokon, amelyek Au, Fe, Co, ill. Ni szennyezést tartalmaztak [84].

A fenti jelenséghez hasonló fotoáramcsökkenést FRERICHS [78] majd TAFT és HEBB [89] CdS egykristályokon a megvilágító fény mellett alkalmazott második, ún. kioltó fény alkalmazásakor észlelt. A hatás a lumineszcenciában is ismert kioltás jelenségéhez hasonló. Bizonyos hullámhosszu fénnel besugárzott /előgerjesztett/ anyag konstans értékre beállt fotoárama csökken, ha az előbbi fényen kívül egyidejűleg egy másik, az előbbinél hosszabb hullámu kioltó fénnel is megvilágítjuk.

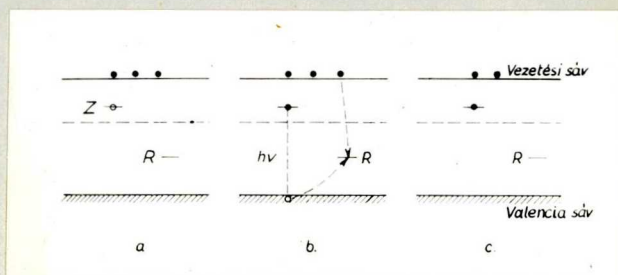
A fotonegativ hatás elméleti vonatkozásait STÖCKMANN [88] 1955-ben, MATOSSI [85] 1958-ban, valamint RYWKIN, PORITSKI, KHANSEVAROV, JAROSHETSKY [87] 1961-ben közzétett cikkeiben találjuk meg, míg a különböző anyagoknál észlelt negatív fotohatásnak az egyes paraméterektől való függéséről MEIER [86] cikke ad összefoglalást és igen bő irodalmat.

A negatív fotohatás fellépése általában ritka, s GUDDEN [81] szerint a következő feltételeknek kell teljesülniök, ha egyáltalán fellép:

1. A megvilágító fény hullámhosszának az illető anyag abszorpció sávjába kell esnie.
2. Egykristályok esetén az elektromos tér irányának a megvilágító sugárnyalábbal szöget kell bezárnia.
3. Fotonegativ hatás csak nagy feszültség /100 V nagyságrendű/ alkalmazásakor lép fel.

Meg kell jegyezni, hogy kezdetben a fotonegativ hatást fáradásnak, tehetetlenségnek tekintették, GUDDEN pedig szekunder jelenségnek tartotta s a megvilágítás hatására előállt primér fotoeffektus által kiváltott szekundér árammal próbálta magyarázni. A szekundér hatás feltételezése nem szolgáltatja a jelenségnek kielégítő magyarázatát. A félvezetők sávmélete és a töltéshordozó-rekombináció mechanizmusának ismeretében a fotonegativ hatás létrejöttét STÜCKMANN [88] szerint a következőképpen képzelhetjük el. A tiltott sávban kétféle diszkrét nivót tételezünk fel /26.ábra/. A Z-akceptor-nivók /melyek részben betöltöttek/ fény hatására a valenciasávból elektronokat fognak be.

/n-típusu vezetést tételezve fel, az elektronok jelentik a többségi töltéshordozókat./ A keletkezett lyukak az R rekombinációs nívón keresztül a vezetési sávból származó elektronokkal rekombinálnak, s ily-



26.ábra

Elektronátmenetek vázlatja negativ fotohatás kialakulásánál.

módon a vezetési sávban a szabad elektronok száma csökken, ami a vezetőképesség csökkenését eredményezi. Az eredeti vezetőképesség akkor áll vissza, ha az akceptornívó termikus ionizációjakor elektronok kerülnek a vezetési sávba. Ha a termikus ionizáció tulgyorsan következik be, vagy a lyukak közvetlenül a Z nívón fognak be elektronokat, negativ fotohatás nem lép fel. Negativ fotoeffektushoz tehát szükséges, hogy a Z és R nívók rekombiná-

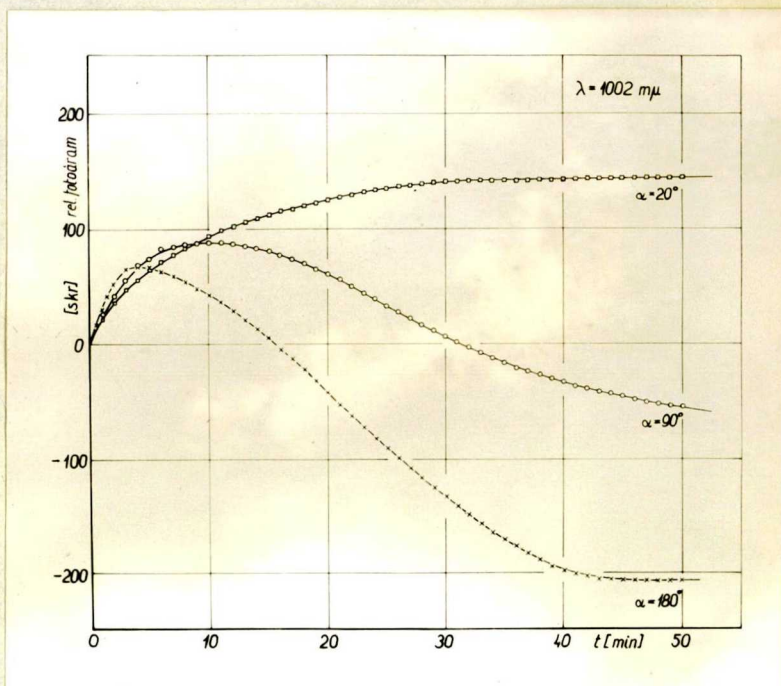
ciós együtthatói nagyságrendileg különbözzenek. Ez a Coulomb-erők miatt akkor teljesül /igen kissé rekombinációs együtthatókat tételezve fel/, ha a \underline{z} nivók n-vezető esetén két elektront raktározhatnak, vagy p-vezetőben két elektront leadhatnak. Ez a feltétel általában nem teljesül a \underline{z} nivókon, s ez magyarázza azt, hogy a fotonegativ effektus viszonylag ritka. A fenti feltételek azonban mindig teljesülnek abban az esetben, ha a tiltott sávban lévő zavarási nivó két energia-értéket foglalhat el. Ilyen esetekben a negativ fotohatás gyakoribb.

A kioltás-jelenség magyarázatára TAFT és HEBB [89] ugyancsak akceptornivók létezését tételezi fel a tiltott sávban. Fénnyel történő előgerjesztés alatt ezeket a nivókat betöltik a valenciasávból gerjesztett elektronok, visszahagyva a valenciasávban viszonylag nagyszámu lyukat, amelyek bizonyos fotoáramot közvetítenek. Ha most olyan fénnel is megvilágítjuk a kristályt, amelyre a betöltött sáv elektronjai alig, az akceptorok pedig viszonylag erősen reagálnak, a betöltött sáv és az akceptornivó távolabb kerülnek egymástól, ami a fennálló statisztikus egyensúlyt megbontva azt eredményezi, hogy az akceptornivók kevesebb elektront foghatnak be, így a keletkezett lyukak száma kevesebb mint előbb, s ez a kisebb elektronmennyiség kisebb áramot közvetít a valenciasávban.

PbSe rétegek negativ fotohatásának vizsgálata. Az ezüstszenyvezéssel ellátott ólomszelenid rétegek közül az 0,1% Ag tartalmu rétegeknél észleltünk fotonegativ hatást és kioltásjelenséget. A fotonegativ hatás már néhány volt feszültség alkalmazása mellett

fellépett, ellentétben a GUDDEN által megadott 3.feltétellel. Más koncentrációnál, így a maximális fotoérzékenységet mutató 0,075% Ag tartalomnál is, a negatív fotohatás elenyésző, legfeljebb a pozitív áram némi csökkenése észlelhető, negatív áramértékek azonban nem lépnek fel. A fotonegativ hatás több tényezőtől függ, így a fény intenzitásától, a megvilágító fény hullámhosszától és a hőmérséklettől.

A 27.ábra a negatív fotoeffektus és a fényintenzitás közötti összefüggést tünteti fel az idő függvényében. Kicsiny megvilágításerősség mellett /a forgószektor nyílásszöge $\alpha = 20^\circ$ / a fotoáram az idő növekedésével telítési értéket ér el. A megvilágítás növelésével a fotoáram egy pozitív maximumon áthaladva az idő növekedésével csökken, majd a



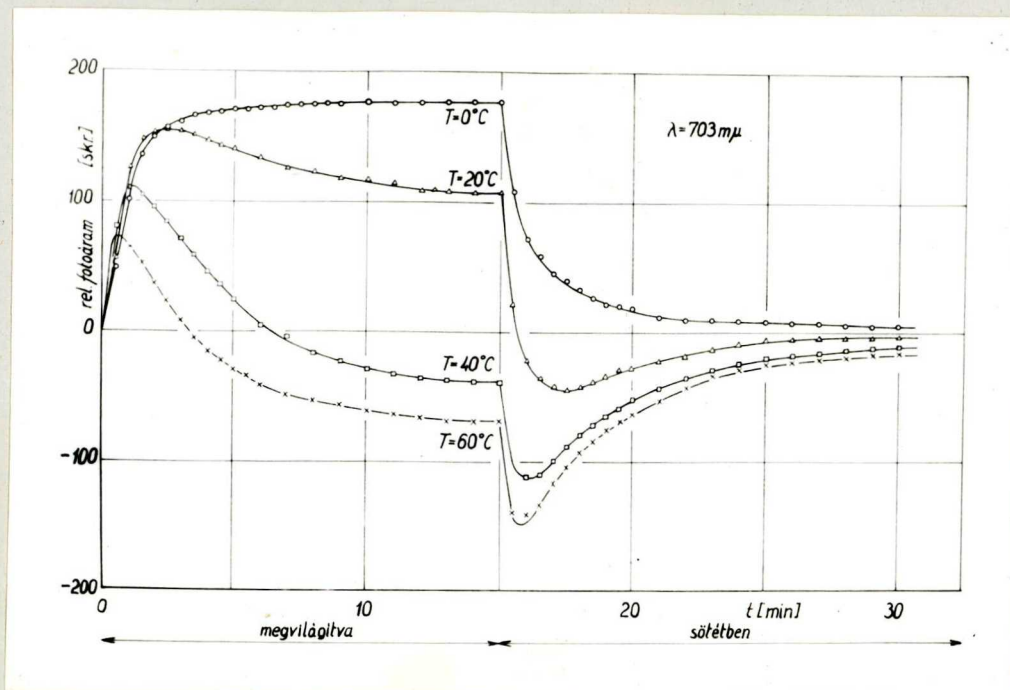
27.ábra

Negatív fotohatás függése a megvilágítás erősségtől.

sötétáram értékénél kisebb értékeket /negatív fotoáram/ vesz fel, és néhány perc eltelte után egy konstans negatív értékre áll be / $\alpha = 90^\circ$ /. A fényintenzitás növelésével a sötétáram értékén $I_{\text{foto}} = 0$ való áthaladás rövidebb idő eltelte után következik be / $\alpha = 180^\circ$ /. Ugyanilyen értelemben tolódik el a pozitív maximum helye is. A fényintenzitás növelésével a pozitív maximális

áramérték csökken.

A fotonegativ hatás hőmérséklet-függését a 28. ábra szemlél-



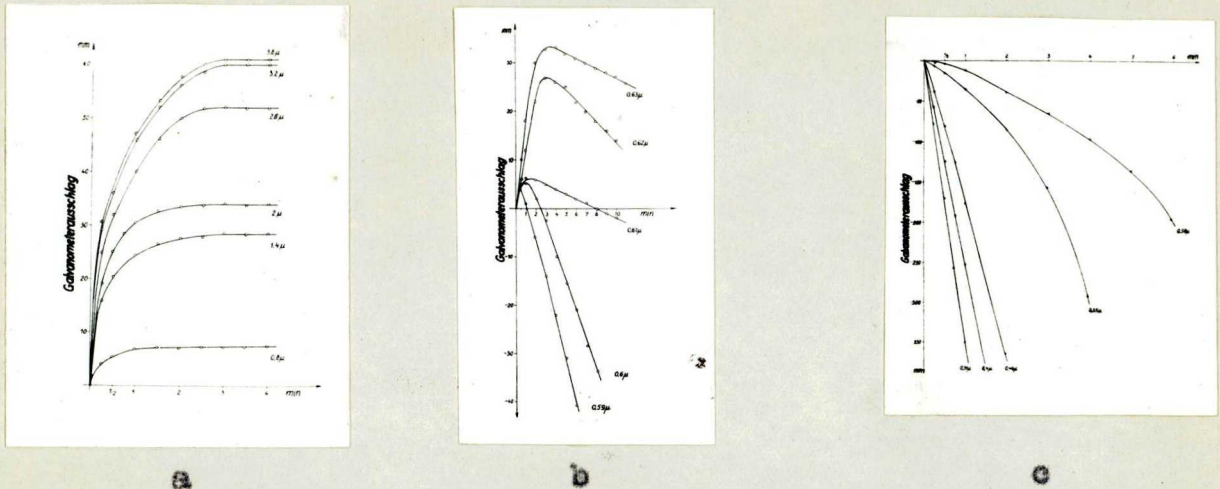
28. ábra

Negativ fotohatás függése a hőmérséklettől.

teti. A mérések szerint a hatás igen nagy mértékben hőmérséklet-függő. Az ábra négy különböző hőmérséklethez tartozó mérés eredményeit tünteti fel. Míg 0°C -on nem jelentkezik a fotoáram csökkenése, 20°C -nál egy maximumon való áthaladás után a 0°C -on mért áramerősségnél kisebb értékre áll be. 40°C -nál a fotoáram 6 perc eltelte után már negatív értéket vesz fel. 60°C -nál a fotoáram csökkenése még nagyobb értékű; a maximum értéke csökken és helye a kisebb idők felé tolódik el.

A fotonegativ hatásnak a megvilágító fény hullámhosszától való függését PbSe rétegeknél GOMBAY és STEINER [79] vizsgálták. Méréseik szerint a hullámhossztól való függésben három tartományt le-

het megkülönböztetni /eredményeiket a 29. ábra tünteti fel/:



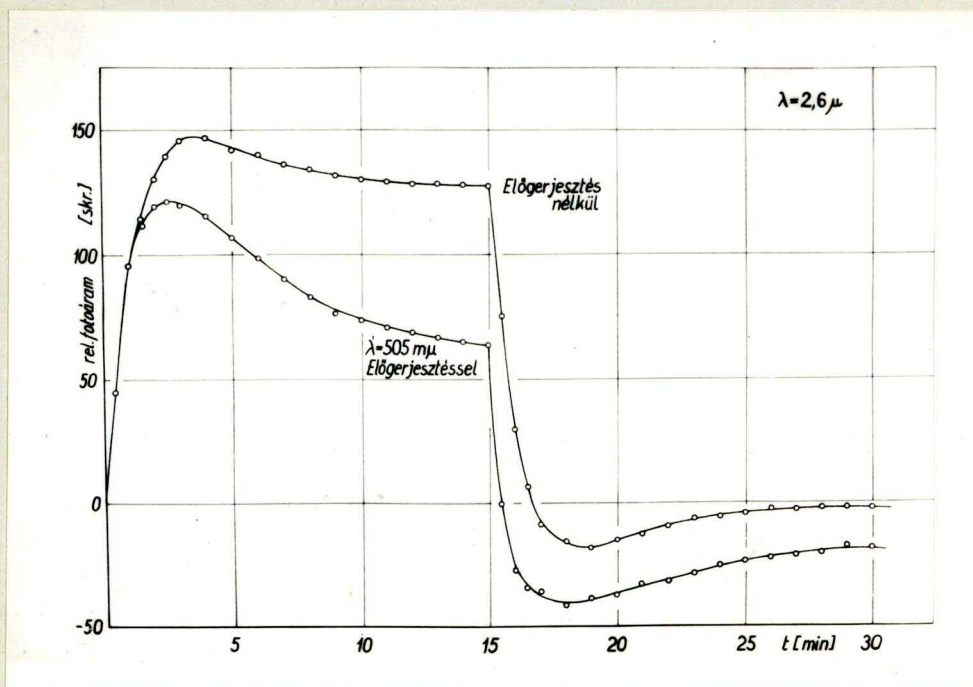
29. ábra

A negatív fotohatás függése a megvilágító fény hullámhosszától /Gombay és Steiner mérései szerint/.

a $0,8\mu$ -nál nagyobb hullámhosszu fényvel történő megvilágításnál negatív fotoáram nem lép fel az /egyébként a fentiekkel azonos módon előállított/ PbSe rétegeken /29.a ábra/. $0,8-0,58\mu$ között a megvilágítás kezdetén pozitív fotoáram negatív értékbe megy át /29.b ábra/ a $0,58\mu$ -nál rövidebb hullámhosszu fény pedig csak negatív fotoáramot hoz létre /29.c ábra/.

A mérések eredményei azt mutatják, hogy a fényintenzitás növelése, valamint a hőmérséklet emelése elősegíti a fotonegativ hatás kialakulását. A kioltás-jelenségről az irodalmi összefoglalásban elmondottak alapján várható, hogy gerjesztő fény alkalmazásával az előbbiekhöz hasonló hatás érhető el. A 30. ábra egy olyan mérés eredményét tünteti fel, amelynél a $2,6\mu$ hullámhosszu fényvel történő megvilágítás negatív fotohatást csak igen ^{kis} mértékben hoz létre, a fotoáram az idő folyamán csak kb. 10%-al csökken a maxi-

mális érték alá. Ha a $\lambda = 2,6 \mu$ hullámhosszu fényel /kioltó fény/ történő megvilágítás előtt egy rövidebb, jelen esetben



30. ábra

Kioltás jelensége ólomszelenid rétegeknél.

$\lambda' = 0,505 \mu$ hullámhosszu fényel előgerjesztünk, a kioltó fény bekapcsolása után a kezdetben növekvő fotoáram csökkenni fog, hasonlóan a 28. ábra $T = 20^\circ C$ -hoz tartozó görbéjéhez, a csökkenés mértéke most jóval nagyobb, a telítési érték az előbbinek csak 50%-a. /A 30. ábrán csak a kioltó fény bekapcsolása után fellépő fotoáram-változásokat tüntettük fel./ E kísérlet szerint, az előgerjesztés hatása hasonló a hőmérséklet emelés, ill. a fényintenzitás növelés hatásához.

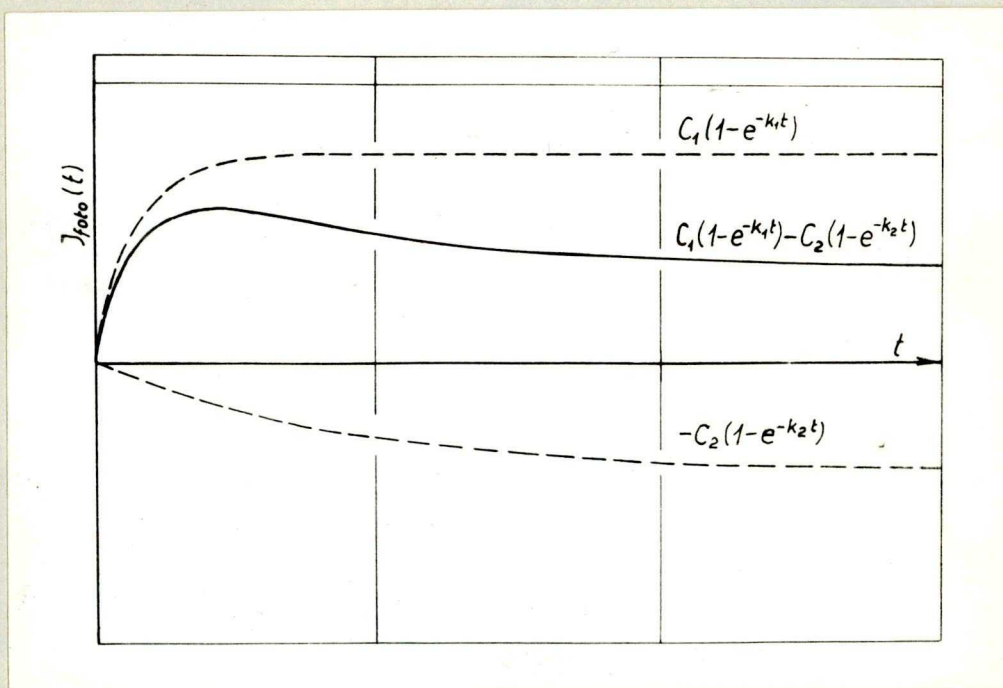
A megvilágító fény kikapcsolása után a fotoáram egy igen nagy mértékű csökkenés után lassan közelíti meg a sötétáram értékét. Igen sok esetben azonban a fény kikapcsolása után a fotoáram

pozitívból negatívba megy át, s egy minimumon áthaladva tart a sötétáramhoz /28. ábra/. A megvilágító fény kikapcsolása után a fotoáram változása tükörképe a fény bekapcsolásakor fellépő fotoáram változásnak.

A negatív fotohatás időtől való függését ábrázoló görbék matematikailag a következő egyenlettel írhatók le [79]:

$$I_{\text{foto}}(t) = C_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) - C_2 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right). \quad (33)$$

Az egyenlet szerint a fotonegativ hatás időbeli lefolyása két, egymástól független, exponenciális telítődésnek megfelelő folyamat szuperpozíciójaként tekinthető, ahol C_1 ill. C_2 a növekvő ill. csökkenő folyamat $t = \infty$ -hez tartozó értékei, $\tau_1 = 1/k_1$, $\tau_2 = 1/k_2$ a folyamatok időállandói /31. ábra/.



31. ábra

Az $I_{\text{foto}}(t)$ görbe analitikus előállítása.

A mért görbéből meghatározhatók a C_1 , C_2 , k_1 , k_2 állandók. Ugyanis $t = \infty$ -re, /jó közelítéssel azon időkre, ahol a görbe az időtengellyel párhuzamosan fut/ a fotoáram értéke

$$I_{\infty} = C_1 - C_2 \quad (34)$$

Másrészt a $k_1 \gg k_2$ esetben bizonyos - a k_1/k_2 hányados által meghatározott - időtől kezdve az $I(t)$ görbe megegyezik az $I'(t) = C_1 k_1 e^{-k_1 t}$ görbével, kivánt pontosságon belül. Így a mért esetekben, mint-hogy általában teljesül a $k_1/k_2 > 10$ feltétel, $t > 5$ perc időknél az eltérés az $I(t)$ görbétől $< 1\%$. Ezért írható, hogy

$$I(t) = C_1 - C_2 (1 - e^{-k_2 t}) \quad t > 5 \text{ min.} \quad (35)$$

Az egyenletet logaritmálva (34) figyelembevételével

$$\ln [I(t) - I_{\infty}] = \ln C_2 - k_2 t \quad (36)$$

Félig logaritmikus ábrázolásban k_2 az egyenes iránytangense, C_2 pedig az I-tengellyel való metszéspontból határozható meg. C_2 segítségével (34)-ből C_1 is kiszámítható. A k_1 meghatározásához differenciáljuk (35) egyenletet,

$$I' = \frac{dI(t)}{dt} = C_1 k_1 e^{-k_1 t} - C_2 k_2 e^{-k_2 t}, \quad (37)$$

$t = 0$ -nál véve a differenciálhányadost, (ez jelenti a görbéhez az origóban húzható érintőt)

$$\left. \frac{dI(t)}{dt} \right|_{t=0} = C_1 k_1 - C_2 k_2 \quad (38)$$

alapján k_1 meghatározható. A konstansok segítségével a maximum helye is kiszámítható. A maximum feltétele $I' = 0$, amiből

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1 - k_2} \cdot \ln \frac{C_1 k_1}{C_2 k_2} \quad (39)$$

Es utóbbi egyenlet a számítások ellenőrzésére és felhasználható, mivel t_{\max} értéke a görbéről leolvasható.

A fenti (33) egyenlet igen jól reprodukálja a mérési eredményeket; a számított és mért értékek eltérése 1%-on belül marad. A 32. ábra összehasonlítást ad egy mért és a (33) egyenlet alapján számított görbére vonatkozólag.

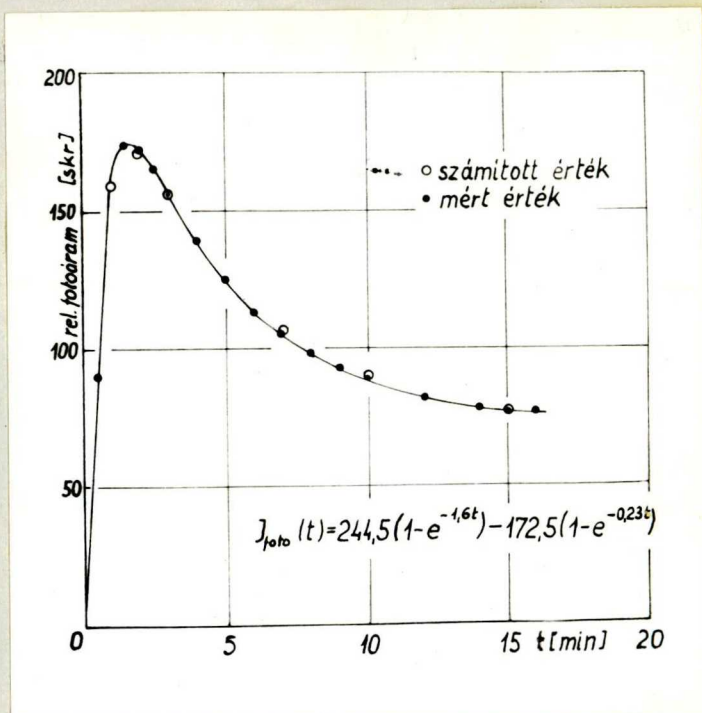
A mérési eredmények kie-

légítik az

$$J_{\text{foto}}(t) = 244,5(1 - e^{-1,6t}) - 172,5(1 - e^{-0,23t}) \quad (40)$$

egyenletet.

Lényegében hasonló egyenletre vezetnek MATOSSI-nak [65] a kioltásjelenség leírására vonatkozó bimolekuláris ill. további egyszerűsítő feltevések esetén monomolekuláris rekombinációs folyamat feltételezéséből kiinduló megfontolásai. A bimolekuláris folyamat a lumineszcencia kioltására is alkalmazható eredményt ad, a monomolekuláris csak a fotoeffektus-



32. ábra

A (33) egyenlet alapján számított $I(t)$ görbe összehasonlítása a mérési eredményekkel.

nál fellépő kioltást írja le. Monomolekuláris leírásnál, feltételezve, hogy a hosszuhullámu sugárzás által keltett vezetési elektronok száma az egyensulyi N koncentráción felül n ,

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} + \epsilon v - \beta \quad (41)$$

egyenlettel írható le a töltésszám-változás, ahol v az elfoglalt csapdák száma, $-n/\tau$ a vezetési elektronok csökkenése valamilyen energia átmenet miatt, β pedig a kioltó fény hatását leíró tag. Ezen egyenlet a RITTNER [98] által diszkutált általános egyenletek egyszerűsítésének tekinthető. Az egyenlet megoldását a fotoelektromos érzékenységre kifejezve MATOSSI

$$s = s_{\infty} (1 - e^{-\varrho t}) + s_m (e^{-\varrho t} - e^{-\varrho' t}) \quad (42)$$

alakú egyenletet nyer, ahol s_{∞} a $t = \infty$ -hez, s_m a $t = t_{\max}$ időhöz tartozó fotoelektromos érzékenységet jelenti: $\varrho = 1/\tau$, $\varrho' = 1/\tau'$. MATOSSI felteszi, hogy s_m a $t = 0$ -ra extrapolált értéknek felel meg /amelyet C_1 -el jelöltünk/. Ennek figyelembevételével az általa megadott egyenlet lényegében megegyezik a (33)-al. Az a tény, hogy a kioltásjelenségre levezetett (42) egyenlet megegyezik a (33)-al, amely a negatív fotohatást írja le, a kísérleti eredmények mellett ugyancsak arra utal, hogy a két jelenség mechanizmusa nem térhet el lényegesen egymástól.

8. A vizsgálatok eredményeinek összefoglalása és értelmezése

A párologtatott PbSe rétegek az előállításnál alkalmazott légritkítás mértékétől függően érzékenyítés nélkül is mutatnak néhány százalékos fotoérzékenységet. A fotohatás azoknál az n-típusú rétegeknél a legnagyobb, amelyek 0,05 torr-nál készültek. Ezen nyomásérték környezetében a termoerő előjelet vált és a vezetőképesség a legkisebb. Ez arra utal, hogy az ilyen vákuumban készült lemezeknél az oxigén-beépülés megfelel a szokásos érzékenyítési eljárás során beépülő optimális oxigénmennyiségnek. A fentínél nagyobb nyomásokon a rétegek tuloxidálódnak, a fotoérzékenység csökken. /A maximum helye függ az alátétlemez párologtatás alatti hőmérsékletétől is./

Hasonló eredményre vezettek azok a vezetőképességmérések is, amelyeket a nagyvákuumban párologtatott rétegek levegőre hozása után végeztünk. Azon rétegeknél, amelyek vákuumban n-típusúak voltak, a vezetőképesség a szabad levegőn – a vákuumban mért értékhez viszonyítva –, több nagyságrenddel csökkent. A nyomás függvényében vizsgálva a vezetőképességet, 0,1 torr-nál minimumot észlelünk. Ez arra mutat, hogy 0,1 torr nyomású oxigén /ill. levegő/ atmoszférában egy kvázi-intrinsic tartományon megy át a vezetés. Ezt a megállapítást a termoerő előjelváltása is megerősíti, s mint várható volt, ezen nyomásérték környezetében mutatkozott a legnagyobb fotohatás is. A vákuumban p-típusú rétegeknél a vezetőképesség, termoerő és fotoelektromos hatás a szabad levegőre való hozás után monoton nő,

de nem éri el az n-típusú rétegek érzékenységet.

A fenti kísérleti eredmények azt mutatják, hogy a rétegekbe beépülő oxigén akceptornívókat eredményez. Így arra következtethetünk, hogy a szabad levegőre hozott rétegeknél -- hasonlóan a szokásos érzékenyítési eljárásnál fellépő tuloxidációhoz -- az optimális szennyezésmennyiségnél nagyobb koncentrációban beépülő oxigén a szabad levegőn az $n \approx p$ kvázi-intrinsic tartományból a $p \gg n$ tartományba, tehát p-típusba tolja el a vezetés jellegét, és ezért csökken a szabad levegőn a fotohatás. A többségi töltéshordozó modell szerint a réteghez adszorbeált oxigén vagy felületi nivókon helyezkedik el, vagy pedig a szelénhibahelyekre épül be akceptorként. A mérési eredmények és a fenti megállapítások a többségi töltéshordozó modellel összhangban vannak, az akceptorok beépülését a leírt eredmények alátámasztják.

A szabad levegőre hozott rétegek fotohatásának idegen fém-szennyezés bevitelével történő növelésére irányuló kísérletek azt mutatják, hogy a vezetőképesség az adott kiindulási anyag esetében 0,075% Ag tartalomnál már 10^{-3} torr-tól kezdve közel állandó érték /szennyezetlen rétegeknél ez a határ 0,1 torr körül van/. Ezek alapján, mivel az oxigén részben a felületi állapotokba épül be, modellszerűen az ezüstszennyezés hatását a rétegek vezetőképességére úgy értelmezhetjük, hogy ez a szennyezés a PbSe mikrokristályokhoz kötött felületi állapotok számát csökkenti, csökkentve ezzel a réteghez adszorbeálódó oxigénatomok számát is. Az Ag-koncentráció kellő megválasztása /az a-

dott kiindulási anyagnál 0,1%/ azt is eredményezi, hogy a különböző típusu töltéshordozók száma ezen koncentráció mellett közel egyenlő lesz, tehát a legnagyobb fotohatás szempontjából kívánatos kvázi-intrinsic tartomány a szabadlevegőn is elérhető.

Ólomszelenidből tehát ezüstszennyezéssel a szabadlevegőn is fotohatást mutató nyitott PbSe cellák készíthetők. Ezen fotovezető rétegek érzékenysége megegyezik a szokásos eljárással érzékenyített vákuumban tartott rétegekével; szobahőmérsékleten PbSe fotovezető rétegek érzékenységére $\Delta\sigma/\sigma \approx 2,5$, cseppfolyós levegő hőmérsékletén pedig: $\Delta\sigma/\sigma > 10$ értéket kaptunk 0,075% Ag ezüstitartalom mellett.

Az ezüstszennyezés a rétegek spektrális érzékenységét az infravörös tartományban ^{nem} befolyásolja. 1μ körül fellép egy maximum, amelynek jelenlétét más szerzők is tapasztalták, és szennyezésekre vezették vissza. Az ezüsttel szennyezett ólomszelenid fotovezető rétegeknél azonban a láthatóban is jelentkezik egy maximum $500\text{ m}\mu$ körül, amely növekvő ezüstitartalommal a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el.

A fotohatás relaxációs görbéjéből számítható effektív élettartamok 2-3 nagyságrenddel nagyobbak a más félvezető rétegekben mért 10^{-3} sec nagyságrenddel szemben, ezért a rétegek tehetetlensége nagy, a konstans megvilágításerősséghez tartozó fotoáram értéket csak néhány perc eltelte után érik el. A nagy effektív élettartamot magyarázza az a körülmény, hogy a $p \approx n$

állapot miatt kicsiny a szabad töltéshordozó szám /Hall-effektus mérésekből 10^{14} cm^{-3} nagyságrend adódik/, és ennek következtében kicsiny a rekombinációs valószínűség is, ami a töltéshordozók nagy effektív élettartamát eredményezi. A nagy élettartamhoz hozzájárulhat továbbá a töltéshordozók kicsiny mozgékonyága is, amely ólomszelenid rétegekben az egykristályon mért értékek 1/100 részének adódott.

Az 0,1% ezüsttartalmu rétegeknél negatív fotoáram fellépése is tapasztalható. A jelenség fellépése nemcsak az alkalmazott fény hullámhosszától függ, hanem a vizsgálataink szerint a megvilágító fény intenzitásától és a hőmérséklettől is. Nagyobb intenzitású megvilágítás és magasabb hőmérséklet alkalmazása elősegíti a negatív fotohatás kialakulását. Olyan hullámhosszak mellett is jelentkezik negatív fotoáram, amelyeknél alacsonyabb hőmérsékleten legfeljebb a fotoáram csökkenése észlelhető, negatív értékeket azonban nem ér el. Elősegíti a negatív fotoáram kialakulását egy, a gerjesztő fénynél nagyobb hullámhosszú kioltófénynek a gerjesztéssel egyidejű alkalmazása is. Ez a kioltásjelenség /hasonlóan a lumineszcencia kioltáshoz/ monomolekuláris vagy bimolekuláris rekombinációval értelmezhető. A negatív fotoáram időbeli változását leíró egyenletek alakja arra enged következtetni, hogy a negatív fotoáram is monomolekuláris rekombinációs folyamattal jellemezhető. A fotovezetés mechanizmusának modellje az egyidejűleg jelenlévő többféle szennyezés miatt bonyolult s bár a vezetőképesség, és Hall-effektus-mérések

eredményeiből a szennyezési nivók távolsága a vezetési sávtól ismert, további vizsgálatok alapján dönthető csak el, hogy oxigén vagy ezüstatomok, esetleg a PbSe valamelyik komponense szerepel rekombinációs centrumként. A monomolekuláris rekombináció feltételezésével azonban a fotovezetés relaxációs görbéjéből néhány, a fotovezetés mechanizmusára jellemző adatot /fotonbefogási keresztmetszet, rekombinációs együttható/ kiszámíthattunk.

Végeredményben a PbSe rétegek érzékenyítésére irányuló vizsgálatok arra vezettek, hogy új eljárás alkalmazásával, a rétegbe bevitt Ag-szennyezés segítségével szabad levegőn is működő, nyitott PbSe cellákat nyerünk. E cellák tulajdonságai megegyeznek más eljárással készült PbSe fotovezető rétegek tulajdonságaival. Az 0,1% Ag tartalma rétegeknél negatív fotohatás is kimutatható, amelyet más eljárásokkal készített PbSe rétegeknél nem észleltek. A mérések ezenkívül több, a PbSe rétegek félvezetői tulajdonságaira jellemző állandó meghatározását is lehetővé teszik.

Ez az értekezés a Szegedi Tudományegyetem Kísérleti Fizikai Intézetében készült. E helyen is köszönetemet fejezem ki dr. Budó Ágoston akadémikusnak, az intézet igazgatójának, és dr. Gombay Lajos docensnek, a félvezető kutatócsoport vezetőjének, munkámhoz nyújtott értékes támogatásaikért.

9. Irodalom

Az Ólomszelenidre vonatkozó vizsgálatok irodalma
1940-től 1960-ig

1940.

1. Bauer, K.: Ann.d.Phys. 38, 84.

1946.

2. Von Hippel, A.-Rittner, E.S.: J.Chem.Phys. 14, 370.

1947.

3. Blackwell, D.E.- Simpson, O.-Shutterland, G.G.M.B.: Nature 160, 793.

4. Elliott, A.+ Electrons and their application in Science and Industry, 970 old.

5. Simpson, O.: Nature 160, 791.

1948.

6. Chasmar, R.P.: Nature 161, 281.

7. Jocs, G.: Physics of Solids II. Fiat Rev.German, Sci, Wiesbaden.

8. Moss, T.S.-Chasmar, R.P.: Nature 161, 244.

9. Shutterland, G.G.M.B.-Lee, E.: Rep.Prog.Phys. 11, 144.

10. Starkievicz, J.: J.Opt.Soc.Am. 38, 481.

11. Wilman, H.: Proc.Phys.Soc. B60, 117, 31.

1949.

12. Millner, C.J.-Watts, B.N.: Nature, 163, 322.

13. Moss, T.S.: Proc.Phys.Soc. B62, 741.

1950.

14. Gibson, A.F.: Proc.Phys.Soc.B63, 756.

15. Rittner, E.S.: Science 111, 685.

1951.

16. Gibson, A.F.-Lawson, W.D.-Mess, T.S.: Proc.Phys.Soc.B64, 1054.

17. Hogarth, C.A.: Proc.Phys.Soc.B64, 822.

18. Lawson, W.D.: J.Appl.Phys. 22, 1444.

19. Paul, W.-Jones, D.A.-Jones, R.V.: Proc.Phys.Soc.B64, 528.

20. Smith, R.A.: Semiconducting Materials. K.H.Hennisch. Butterworths Sci.Publication London. 198. old.

1952.

21. Deviatkova, E.D.-Maslekovets, V.P.-Silbans, L.S.-Stavitskaja, T.S. Dokl.Ak.Nauk SSSR 84, 861.

22. Gibson, A.F.: Proc.Phys.Soc.B65, 378.

23. Lawson, W.D.: J.Appl.Phys. 23, 495.

24. Putley, E.H.: Proc.Phys.Soc. B65, 991.

25. Putley, E.H.: Proc.Phys.Soc. B65, 993.

1953.

26. Avery, D.G.: Proc.Phys.Soc.B66, 134.

27. Chęcinska, H.: Bull.Acad.Pol.Sci. 1, 123.

28. Chęcinska, H.: Acta Phys.Pol. 12, 194.

29. Lee, P.A.: Canad.J.Phys. 31, 1023.

30. Moss, T.S.: Research 6, 258.

31. Roberts, V.-Jony, A.S.: J.Sci.Instr. 30, 199.

32. Smith, R.A.: Adv.in Phys. 2, 321.

33. Sosnowski, L.-Ghmielowski, M.: Bull.Acad.Pol.Sci. 1, 119.

1954.

34. Avery, D.G.: Proc.Phys.Soc.B67, 2.

35. Goldberg, A.E.-Mitchel, G.R.: J.Chem.Phys. 22, 220.
36. Silverman, S.J.-Levinstein, H.: Phys.Rev. 94, 871.
37. Smith, R.A.: Physica 20, 910.
38. Welker, H.: Physica 20, 893.

1955.

39. Gobrecht, H.-Niemeck, F.-Speer, F.: Naturwissenschaften 42, 152.
40. Hirahara, R.-Murakami, M.: J.Phys.Soc.Jap. 2, 671.
41. Moss, T.S.: Proc.I.R.E. 43, 1869.
42. Putley, E.H.: Proc.Phys.Soc. B68, 22-34; 35-42.

1956.

43. Chasmar, R.P.: Photoconductivity Conference, Atlantic City 1954, Breckenridge-Russel-Hahn; John Willey and Sons Inc, New York 463.old.
44. Mackintosh, I.M.: Proc.Phys.Soc. B69, 115.
45. Moss, T.S.: Photoconductivity Conference, Atlantic City 1954, Breckenridge-Russel-Hahn; John Willey and Sons Inc, New York 427.old.
46. Petritz, R.L.: Phys.Rev. 104, 1508.
47. Piwowsky, T.: Acta Phys.Pol. 15, 271.
48. Rebane, T.K.: J.Exp.Theor.Phys. 31, 353.
49. Wood, C.: Proc.Phys.Soc. B69, 613.

1957.

50. Gobrecht, H.-Niemeck, F.-Boeters, K.E.: Z.Phys. 148, 281.
51. Humphry, J.N.-Scanlon, W.W.: Phys.Rev. 105, 469.
52. Humphry, J.N.-Petritz, R.L.: Phys.Rev. 105, 1192.
53. Humphry, J.N.-Petritz, R.L.: Phys.Rev. 105, 1736.
54. Jones, R.H.: Proc.Phys.Soc. B70, 704-8; 1025-32.
55. Lang, J.: Acta Phys.et Chem.Szeged 3, 27.
56. Schwetsoff, V.: C.R.Acad.Sci. 245, 149.

1958.

57. Uchiyama, S.-Shögenji, K.: E.T.J.Jap. 4, 50.
58. Allgaier, R.S.-Scanlon, W.W.: Phys.Rev. 111, 1029.
59. Allgaier, R.S.: Phys.Rev. 112, 828.
60. Boltaks, B.I.-Mokkeov, Yu.N.: Zs.techn.Fiz. 28, 1046.
61. Kolomiets, B.T.-Larichev, V.N.: Zs.techn.Fiz. 28, 921.
62. Kolomiets, B.T.-Larichev, V.N.: Zs.techn.Fiz. 28, 1358.
63. Kostyshin, M.T.: Optika i Spektroszkopia 5, 71.
64. Roberts, D.H.: J.Electronics and Controll 5, 256.
65. Roberts, D.H.-Baines, J.E.: J.Phys.Chem.Solids 6, 184.
66. Roberts, D.H.-Wilson, B.L.H.: Brit.J.Appl.Phys. 9, 291.

1959.

67. Chasman, R.J.: Proc.I.R.E. 47, 1471.
68. Dexter, D.L.: J.Phys.Chem.Solids 8, 473.
69. Matyás, M.: Czech.J.Phys. 8, 309.
70. Scanlon, W.W.: J.Phys.Chem.Solids 8, 423-8; 442-3.

A negativ fotohatásra vonatkozó irodalom

71. Borsyk, P.: Az Ukrainsai Tudományos Akadémia Fizikai Közleményei, 6, (1937) 289.
72. Borissov, M.: G.R.Acad.Bulg. 3 (1952) 91.
73. Borissov, M.-Kanev, St.: Z.Phys.Chem. 205 (1955) 56.
74. Bßer, K.W.-Borchardt, E.-Borchardt, W.: Z.Phys.Chem. 203, (1954) 145.
75. Coblantz, W.W.: Phys.Rev. 19 (1922) 532.
76. Coblantz, W.-Kahler, H.: Phys.Rev. 14 (1920) 535.
77. Elliott, S.: Phys.Rev. 5 (1915) 53.

78. Frerichs, R.: Phys. Rev. 72 (1947) 594.
79. Gombay, L.-Steiner, F.: Acta Phys. et Chem. Szeged 1 (1955) 9.
80. Gombay, L.-Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 2 (1956) 28.
81. Gudden, B.: Lichtelektrische Erscheinungen, Springer, Berlin, (1928).
82. Joffe, A.W.-Joffe, A.F.: Sow. Phys. 11 (1937) 241.
83. Kirillov, E.: Z.f.wiss. Phot. 28 (1931) 75. Jensch, R.: Sow. Phys. 5 (1934) 75.
84. Lark-Horovitz, K.: Semiconducting Materials K.H.Hennisch Butterworths Sci. Publication, London. (1951) 47.old.
85. Matossi, F.: Z. Phys. 151 (1958) 5; Halbleiter und Phosphore, M. Schön-H. Welker, Vieweg, Braunschweig. (1958) 613.old.
86. Meier, H.: Z.f.wiss. Phot. 53 (1959) 117.
87. Rywkin, S.M.-Paritsky, L.G.-Khansevarov, R.Yu.-Jaroshetsky, I.D.: Fiz. Tverdого Tela 3 (1961) 252.
88. Stöckmann, F.: Z. Phys. 143 (1955) 348.
89. Taft, E.A.-Hebb, M.H.: J. Opt. Soc. Amer. 42 (1952) 249.

Egyéb felhasznált irodalom

90. Bode, D.E.-Levinstein, H.: Phys. Rev. 96 (1954) 259.
91. Ehrenberg, W.-Hirsch, J.: Proc. Phys. Soc. B64 (1951) 700.
92. Gombay, L.-Gyulai, J.-Lang, J.: Acta Phys. Hung. 8 (1957) 203.
93. Kolacek, Fr.: Ann. d. Phys. 4. Folge 39 (1912) 1491; Engelhard, E.: Ann. d. Phys. 5. Folge 17 (1933) 501.
94. Hippel, A.-Rittner, E.S.: J. Chem. Phys. 14 (1946) 370.
95. Madelung, O.-Welker, H.: Z.f. angew. Phys. 5 (1953) 12.
96. Mahlman, G.W.-Nottingham, G.W.-Slater, J.C.: Photoconductivity Conference Atlantic City (1954). Breckenridge-Russel-Hahn. John Wiley and Sons Inc. New York (1956). 489.old.; Slater, J.C. Phys. Rev. 103 (1956) 1631,

97. Sosnowsky, L.: Proc. Soc. Sci. Warsaw (1949).
98. Rittner, E.S.: Photoconductivity Conference Atlantic City (1954). Breckenridge-Russel-Hahn. John Willey and Sons Inc. New York (1956). 215. old.
99. Winkler, U.: Helv. Phys. Acta 28 (1955) 633.

Tartalomjegyzék

	Oldal
1. Bevezetés	1
2. Az ólomszelenidre vonatkozó vizsgálatok irodalmának összefoglalása	4
3. Az ólomszelenid rétegek előállítása. Kísérleti be- rendezések	19
4. A félvezetőkre jellemző mennyiségek áttekintése .	27
5. A levegő oxigénjének hatása párologtatott PbSe ré- tegek elektromos és fotoelektromos tulajdonságaira	31
6. Ezüsttel szennyezett PbSe rétegek elektromos és fo- toelektromos tulajdonságainak vizsgálata	39
7. Negatív fotohatás ezüstszenyezést tartalmazó PbSe rétegeknél	53
8. A vizsgálatok eredményeinek összefoglalása és értel- mezése	65
9. Irodalom	70

