



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 034

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 05 09 80
(21) PV 6048-80

(51) Int. Cl.³

H 01 L 31/18

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 01 84

(75)

Autor vynálezu VANČEK MILAN RNDr. CSc., ZVÁRA MILAN RNDr. CSc., HÖSCHL PAVEL RNDr. CSc.,
PRAHA

(54)

Způsob přípravy fotocitlivých tenkých vrstev $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$

1

Vynález se týká způsobu přípravy fotocitlivých tenkých vrstev $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, kde $0 \leq x \leq 1$, při němž se vrstvy na podložkách ponořují do nejméně jednoho roztoku, obsahujícího ionty kovů, na definovanou dobu při definované teplotě a zpracovávají v kvasiuzavřeném prostoru.

Vynález sleduje dosažení žádané závislosti průběhu odporu vrstvy na intenzitě osvětlení v širokém oboru intenzit, při současném splnění dalších požadavků na rychlou relaxaci fotoproudu, malou závislost na předchozím průběhu osvětlení, slabou závislost odporu na změně teploty a dlouhodobou stabilitu všech vlastností fotocitlivých vrstev, což jsou podmínky nutné například pro činnost lineárního fotoodporu ve fotografickém přístroji s expoziční automatikou.

Jsou známy různé způsoby přípravy fotocitlivých vrstev $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. Všechny tyto způsoby jsou založeny na zavedení aktivátoru, což je prvek z podskupiny Ib periodické tabulky prvků do vrstvy $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ za spoluúčasti koaktivátoru, což je prvek ze VII hlavní skupiny periodické tabulky prvků. Některá známá řešení doporučují přidání dalších přechodných kovů za účelem zlepšení parametrů fotocitlivých vrstev. Aktivátor a koaktivátor jsou zavedeny do vrstvy $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ buď přímo při tvorbě vrstvy napařováním, sintrací, vysrážením či nastříkáním, nebo přiložením již hotové vrstvy na aktivační směs například složenou z CdS , CdCl_2 a CuCl_2 a následující teplotou v peci.

Dotud používané způsoby mají řadu nevýhod, jako je nízká reprodukovatelnost v hromadné výrobě, zavádí-li se příměs současně s tvorbou vrstvy, případně při druhém způsobu je obtížně kontrolovatelný vliv podložky, na níž je rozprostřena aktivní směs, nebo je nutno použít silnou vrstvu aktivační směsi, což je neekonomické, neboť obvykle potřebná hmotnost směsi je více než stonásobně vyšší než hmotnost fotocitlivé vrstvy. Známý způsob neodstraňuje všechny nevýhody, používá ještě poměrně značné množství aktivační směsi a fotocitlivé vrstvy nesplňují ještě všechny nároky kladené na čidlo do expoziční automatiky fotografického přístroje, především ještě vykazují značnou závislost na předcházejícím osvětlení.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy fotocitlivých tenkých vrstev $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, kde $0 > x \geq 1$, při němž se vrstvy na podložkách ponořují do nejméně jednoho roztoku, obsahujícího ionty kovů, na definovanou dobu při definované teplotě a zpracovávají v kvasiuzavřeném prostoru, podle vynálezu.

Jeho podstata spočívá v tom, že se použije roztok, obsahující ionty mědi nebo stříbra a zpracování v kvasiuzavřeném prostoru se provádí za přítomnosti chloridu přechodného kovu skupiny železa a/nebo halogenidu II.b podskupiny periodické tabulky s následnou temperací ve vzniklých parách.

Podle dalšího význaku vynálezu se jako halogen použije chlorid manganu.

Podstata zařízení podle vynálezu spočívá v tom, že kvasiuzavřený prostor je tvořen dvojicemi podložek s nanesenými vrstvami, předem spojenými v roztoku chloridu přechodného kovu skupiny železa a/nebo halogenidu II.b podskupiny periodické tabulky, přiloženými aktivní vrstvou směrem k sobě.

Vynález umožňuje velmi přesné zavedení definovaného množství aktivátoru, neboť zde dochází k definované chemické reakci a vytvoření vrstvy sirníku nebo selenidu příslušného kovu na povrchu každého fotoodporu. Způsob dále umožňuje velmi jednoduché zavedení koaktivátoru do vrstvy a spouštně rozdifundování aktivátoru ve vrstvě a rekrytalizaci vrstvy. Způsob je technologicky velmi jednoduchý, zamezuje nežádoucí znečištění vrstvy difuzí nevhodných příměsí například z podložní destičky pro umístění aktivační směsi, neboť fotocitlivé vrstvy (fotoodpory) nepřicházejí aktivní vrstvou polovodiče $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ do styku s podložní keramikou či jiným materiálem, na němž jsou vsunovány do temperační pece. Způsob odstraňuje nutnost použít podsypové směsi, což představuje značnou úsporu drahého materiálu, přičemž parametry fotoodporů zůstávají velmi dobře reprodukovatelné.

Způsobem a zařízením podle vynálezu je zjednodušen technologický proces, dosažena úspora materiálu, zlepšeny fyzikální vlastnosti fotocitlivých vrstev, především je zvýšena rychlost relaxace fotoproudu, snížena závislost na předcházejícím osvětlení a zvýšena reprodukovatelnost fyzikálních parametrů vrstev. Praktické použití navrhovaného technologického postupu je zřejmé z následujícího příkladu

Příklad

Na zabroušených keramických podložkách z jedné strany napařené vrstvy $\text{CdS}_{0,95}\text{Se}_{0,05}$ síly $1,4 \mu\text{m}$ byly ponořeny na 30 sekund do 75°C teplého roztoku chloridu měďného CuCl a hydroxylaminhydrochloridu v destilované vodě, koncentrace roztoku $5,2 \text{ mg CuCl}$ a $0,25 \text{ g}$ hydroxylaminhydrochloridu na jeden litr roztoku. Po oplachu byly vrstvy ponořeny na 1 minutu do 75°C teplého roztoku dusičnanu stříbrného AgNO_3 v destilované vodě, koncentrace roztoku $0,15 \text{ mg AgNO}_3$ na jeden litr roztoku.

Po osušení vrstev následoval ponor napařených vrstev $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$ do roztoku chloridu manganatého v destilované vodě, koncentrace roztoku byla $400 \text{ g MnCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ na jeden litr roztoku. Po zhruba jedné minutě jsou vrstvy vyjmuty z roztoku, osušeny volným přiložením na filtrační papír a naskládány na křemennou podložku vždy dva a dva na sebe, napařenou vrstvou k sobě tak, že se vrstvy $\text{CdS}_{0,95}\text{Se}_{0,05}$ napařené na keramických podložkách dotýkají po celé ploše jedna druhé. Následuje temperace 30 minut při 530°C . Tímto je proces přípravy fotocitlivých tenkých vrstev ukončen a na vrstvu se napaří indiové elektrody. Při použití uvedeného postupu a uvedených koncentrací roztoků se dostanou fotoodpory s přibližně lineární závislostí odporu na osvětlení v rozsahu $0,1$ až 100 lux , s rychlou relaxací fotoproudu a malou závislostí odporu na předcházejícím osvětlení s nízkou závislostí odporu na teplotě.

Změnou úrovně koncentrace jednotlivých roztoků a výběrem vhodných koaktivátorů lze dosáhnout různé požadované závislosti odporu na osvětlení a optimalizovat ostatní fyzikální parametry fotocitlivých vrstev podle potřeb dané aplikace.

Výše uvedený technologický postup není omezen jen na přípravu fotoodporů pro fotografické účely, je možné jej s výhodou použít i na přípravu fotocitlivých vrstev na bázi $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, kde $0 \leq x \leq 1$ pro černobílou a barevnou xerografii, pro detektory a systémy detektorů ultrafialového, viditelného a infračerveného záření, pro optické snímací elektronky a sluneční fotovoltaické články.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy fotocitlivých tenkých vrstev $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, kde $0 \leq x \leq 1$, při němž se vrstvy nanesené na podložkách ponořují do nejméně jednoho roztoku, obsahujícího ionty kovů, na definovanou dobu při definované teplotě a zpracovávají v kvasiuzavřeném prostoru, vyznačující se tím, že se použije roztok, obsahující ionty mědi nebo stříbra a zpracování v kvasiuzavřeném prostoru se provádí za přítomnosti chloridu přechodného kovu skupiny železa a/nebo halogenidu II b podskupiny periodické tabulky s následnou temperací ve vzniklých perách.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačující se tím, že se jako chlorid použije chlorid manganu.
3. Zařízení k provádění způsobů podle bodů 1 a 2 vyznačené tím, že kvasiuzavřený prostor je tvořen dvojicemi podložek s nanesenými vrstvami, předem smočenými v roztoku chloridu přechodného kovu skupiny železa a/nebo halogenidu II b podskupiny periodické tabulky, přiloženými aktivní vrstvou směrem k sobě.