

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58742

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 21 g, 29/01

Zgłoszono: 14.VI.1967 (P 121 134)

Pierwszeństwo: _____

MKP ~~H-011~~

1101c 17/80

Opublikowano: 25.XI.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr Kazimierz Maliński, mgr Jan Poniatowski, mgr Szczepan Waczyński

Właściciel patentu: Przemysłowy Instytut Elektroniki (Zakład Doświadczalny Nr 2), Toruń (Polska)

Sposób wytwarzania warstw fotoprzewodzących ze związków kadmu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania warstw fotoprzewodzących o dużej mocy ze związków kadmu poprzez dwustopniową aktywację siarczku kadmu związkami miedzi i chloru w atmosferze powietrza.

Siarczek kadmowy znalazł szerokie zastosowanie w produkcji fotooporników dzięki dużej czułości, znacznej stabilności — małym efektom zmęczenia i niskiej cenie.

Stosowane są również inne sposoby otrzymywania warstw fotoprzewodzących charakteryzujących się tym, że ich obciążalność nie jest zbyt wielka, względnie jest stosunkowo duża ale kosztem pogorszenia takich parametrów jak oporność jasna R_E lub oporność ciemna R_o .

Jednak sposób otrzymywania tych warstw wymaga skomplikowanej aparatury, bowiem fotoprzewodzącą postać CdS otrzymuje się w procesie destylacji siarczku kadmowego zawierającego aktywatory w atmosferze gazu inercyjnego i pod ciśnieniem 75 atmosfer. Powszechnie stosowany sposób otrzymywania polikrystalicznych warstw fotoprzewodzących polega na prasowaniu i spiekaniu ziaren.

Sposób ten polega na prasowaniu cienkich płytek z drobnych kryształów aktywowanego CdS, a następnie ich spiekaniu mającym za zadanie poprawę właściwości fotoelektrycznych oraz mechanicznych.

2

Odminnym sposobem jest nakładanie warstwy fotoczułej na płytce nieprzewodzącej ze szkła, kwarcu lub ceramiki, bądź przez osadzenie wodnej zawiesiny CdS oraz związków zawierających aktywatory lub naparowanie CdS w próżni.

5 Dla poprawienia spójności warstwy stosowane są również środki wiążące dodawane do proszku CdS.

Celem wynalazku jest uzyskanie technologicznie nieskomplikowanego procesu otrzymywania warstw fotoprzewodzących o dużej obciążalności wykonanych z CdS oraz sposób aktywacji CdS, w wyniku której następuje polepszenie właściwości siarczku kadmowego jako materiału fotoprzewodzącego.

10 Proces dwustopniowy aktywacji siarczku kadmu związkami miedzi i chloru według wynalazku polega na wygrzewaniu CdS z roztworem wodnym $CUSO_4 \cdot 5 H_2O$ oraz $CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$ i NaCl w atmosferze powietrza i temperaturze 600—800°C w czasie 1 godziny przy czym stężenie jonów miedzi wynosi 4—6 · 10⁻⁴g/g CdS zaś stężenie jonów chloru wprowadza się w przeciwieństwie do innych sposobów aktywacji jednocześnie z dwu związków to jest z $CdCl_2 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$ oraz z NaCl w proporcji 1 : 4 lub zbliżonej i wynosi ono od 5 · 10⁻³g/g CdS do 2 · 10⁻²g/g CdS.

25 Po aktywacji następuje proszkowanie produktu wygrzewania a następnie kilkakrotnie płukanie w wodzie destylowanej, suszenie oraz formowanie w żądane kształtki pod prasą. Otrzymane kształtki uczula się następnie w atmosferze powietrza w tem-

peraturze 480—530°C przez okres 10—40 minut. W otrzymywaniu warstw fotoprzewodzących o dużej mocy istotne znaczenie ma równoczesne stosowanie przy aktywacji CdS związków z których wprowadza jony chloru: $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ i NaCl. Aktywowanie CdS chlorem z $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ prowadzi do otrzymywania warstw fotoprzewodzących o dużej czułości i dobrej stabilności.

Obecność jonów chloru wprowadzonych do CdS z NaCl powoduje że warstwy fotoprzewodzące posiadają dużą oporność ciemną. Jednocześnie stosowanie obu tych związków przy aktywacji CdS łączy wszystkie te cechy oraz znacznie zwiększa obciążalność warstw.

Ma to duże znaczenie przy projektowaniu urządzeń elektronicznych, bowiem stosowanie w nich fotooporników z warstwą wykonaną według wynalazku nie wymaga zastosowania urządzeń wzmacniających.

Przykład sposobu aktywacji przy otrzymywaniu warstw fotoprzewodzących polega na tym, że bardzo czysty siarczek kadmowy miesza się z wodnymi roztworami związków zawierających miedź i chlor, na przykład:

$\text{CUSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ i NaCl w takiej ilości aby stężenie jonów miedzi wynosiło około $5 \cdot 10^{-4} \text{ g/g}$ CdS a stężenie jonów chloru wprowadzanego jednocześnie z $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ i NaCl w proporcji 1:4 lub zbliżonej wynosiło około 10^{-2} g/g CdS. Mieszaninę tę poddaje się suszeniu w temperaturze około 80°C przez czas około 18 godzin w atmosferze powietrza.

Wysuszony produkt wygrzewa się w temperaturze około 650°C przez czas 1 godziny. Otrzymany spiek zostaje rozdrobniony do granulacji około 100—150 μ lub mniejszej, przemyty w wodzie destylowanej w celu usunięcia zbędnych niezwiązanych domieszek i ponownie suszony w temperaturze około 80°C przez czas około 18 godzin. Wy-

suszony proszek prasuje się w kształtki żadanego formatu. Otrzymane płaskie kształtki uczula się w temperaturze 520°C w czasie do 30 minut.

W ten sposób otrzymane warstwy charakteryzują się dużą obciążalnością, dużą czułością w zakresie wszystkich długości światła widzialnego i bliskiej podczerwieni.

W celu praktycznego wykorzystania warstw nakłada się na nie metodami ogólnie znanymi, np. przez naparowanie w próżni elektrody metalowe np. indowe. Potem dołącza się do nich wyprowadzenia i obudowuje by zabezpieczyć przed szkodliwym działaniem warunków atmosferycznych. Otrzymane warstwy fotoprzewodzące posiadają następujące niektóre parametry elektryczne.

Prąd jasny mierzony przy oświetleniu 1000 lx ($T_b = 2854^\circ\text{K}$) i napięciu 5V wynosi 70 mA, prąd ciemny mierzony przy napięciu 100 V nie przekracza 100 μA .

Moc nominalna wynosi 1,2 W. Przez moc nominalną rozumie się punkt w którym następuje zagięcie charakterystyki prądowo napięciowej wykonanej w skali logarytmicznej. Wyżej opisany sposób wytwarzania warstw fotoprzewodzących charakteryzujących się dużą mocą może być również wykorzystany przy produkcji innego rodzaju urządzeń elektronowych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania warstw fotoprzewodzących ze związków kadmu poprzez dwustopniową aktywację siarczku kadmu związkami miedzi i chloru w atmosferze powietrza, **znamienny tym**, że jako związki chloru stosuje się łącznie $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ i NaCl, przy czym stosunek ilościowy jonów chloru wprowadzonych z obu tych związków ma się jak 1:4.



Dokonano jednej poprawki