



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 16.XII.1964 (P 106655)

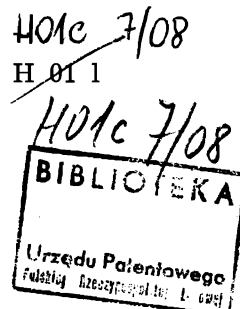
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 5.III.1966

Kl. 21g, 29/01

MKP H 01 1

UKD



Twórca wynalazku: mgr Andrzej Opanowicz

Właściciel patentu: Przemysłowy Instytut Elektroniki, Warszawa
(Polska)

Sposób wytwarzania materiału czułego na promieniowanie podczerwone

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiału czułego na promieniowanie widzialne i podczerwone, który pozwala na wykonanie opornika fotoelektrycznego, czułego na promieniowanie w tym samym zakresie fal świetlnych.

Znane i stosowane materiały do wytwarzania fotooporników, oparte na bazie siarczku kadmu, selenku kadmu, tellurku kadmu, względnie zawierające stały roztwór siarczku i selenku kadmu (CdS, CdSe), zaaktywowane znanymi aktywatorami na przykład miedzią i chlorem lub innymi, zależnie od technologii wytwarzania pozwalają na wykonanie oporników fotoelektrycznych wykazujących dużą wartość fotoczułości w zakresie promieniowania widzialnego i bliskiej podczerwieni, dla fal świetlnych o długości od około $0,4\mu$ do około $1,2\mu$ przy czym maksimum rozkładu widmowego w zależności od materiału i stosowanej technologii zawiera się w zakresie od około $0,5\mu$ (dla CdS) do około $0,85\mu$ (dla CdTe).

Fotooporniki tego rodzaju charakteryzują między innymi dwa podstawowe parametry: zakres rozkładu widmowego i długość fali świetlnej, przy której występuje maksimum czułości fotoopornika.

Sposób według wynalazku pozwala na uzyskanie materiału, z którego można wytwarzać oporniki fotoelektryczne wykazujące znacznie szersze, niż w znanych rozwiązaniach, granice czułości na promieniowanie widzialne i podczerwone w zakresie długości fal od około $0,4\mu$ do około 2μ . przy czym

2

krzywa rozkładu widmowego czułości w zależności od zastosowanej technologii wykazuje jedno maksimum dla fali o długości około 1μ lub dwa maksima: dla fal o długościach około $0,66\mu$ i około 1μ jak pokazano na fig. 1, na której krzywa 1 przedstawia charakterystykę materiału o dwóch maksimach a krzywa 2 charakterystykę materiału z jednym maksimum.

Sposób według wynalazku polega na dokładnym zmieszaniu sproszkowanych trzech składników CdS, CdSe i CdTe o czystości specjalnej w stosunku: od 1 do 3 części wagowych CdS, od 1 do 2 części wagowych CdSe i od 1 do 2 części wagowych CdTe z dodatkiem aktywatorów miedzi i chloru ze związków np. CuSO_4 , CuCl_2 , NaCl , CdCl_2 , dodanymi w ilości od 10^{-4} g do 10^{-3} g miedzi i od 10^{-4} do 10^{-2} g chloru na 1 g mieszaniny proszków CdS, CdSe, CdTe.

Tak przygotowaną mieszaninę wygrzewa się w atmosferze powietrza lub w atmosferze gazu obojętnego w stopniowo wzrastającej temperaturze od około 400°C do około 750°C w czasie od 1 godziny do około 3 godzin. Otrzymany produkt miele się w moździerzu i przesiewa się przez sito o średnicy oka mniejszej niż 60μ . Przesiany materiał płucze się wodą destylowaną celem usunięcia resztek aktywatorów nie wbudowanych w sieć krystaliczną jego ziaren oraz celem usunięcia szkodliwych produktów utleniania jak np. CdSO_4 ,

CdSeO_3 , po czym materiał ten suszy się w temperaturach od 80°C do 120°C .

Wytworzony tym sposobem materiał zawiera mikrokryształy stanowiące stały roztwór składników CdS , CdSe i CdTe zaaktywowany znanymi aktywatorami. Materiał ten może być wykorzystany do wytwarzania oporników fotoelektrycznych w postaci warstw polikrystalicznych, otrzymanych jednym ze znanych sposobów np. przez sedymentację, natryskiwanie, naparowywanie lub prasowanie i spiekanie kształtek lub w inny sposób.

Oporniki fotoelektryczne o najwyższej fotoczułości uzyskuje się z materiału wygrzewanego, w stopniowo wzrastającej temperaturze, w powietrzu. Jeżeli materiał zawierający stały roztwór CdS , CdSe , CdTe był otrzymywany przez wygrzewanie w atmosferze gazu obojętnego, wówczas przed wykonaniem kształtki należy albo poddać go wygrzewaniu w powietrzu w czasie od 10 min do 1 godz w temperaturze od około 500°C do 700°C , albo dodać do niego tlenek kadmu w ilości od 1% do 10% i dokładnie wymieszać, przy czym wielkość ziaren dodanego CdO nie powinna być większa niż 20μ .

Opisanym sposobem uzyskuje się materiał, z którego można wykonać jednym ze znanych sposobów fotoopornik odznaczający się jednym maksimum w rozkładzie widmowym, przypadającym dla fal o długości od około $0,9\mu$ do około $1,1\mu$ i zakresem czułości użytkowej od około $0,45\mu$ do około 2μ jak przedstawia krzywa 2.

Odmianę omawianego sposobu stanowi wygrzewanie zmieszanych materiałów wyjściowych CdS , CdSe i CdTe z wymienionymi aktywatorami w stałej temperaturze leżącej w przedziale od 700°C do 850°C w czasie od około 1,5 godziny do około 3 godzin w powietrzu lub w gazie obojętnym. Dalszy sposób postępowania z otrzymanym w ten sposób materiałem, zawierającym stały roztwór mikrokryształów CdS , CdSe i CdTe nie odbiega od opisanego poprzednio, a zatem otrzymany produkt miele się a następnie przesiewa się przez sito o średnicy oka mniejszej niż 60μ , przesiany materiał płucze się i suszy w temperaturze od 80°C do 120°C .

Tym sposobem otrzymany materiał pozwala na wykonanie fotoopornika odznaczającego się rozkładem czułości widma wykazującym dwie wartości maksymalne, jedną dla fal świetlnych o długości około $0,66\mu$ i drugą dla fal o długości około

1μ i zakresem czułości użytkowej od około $0,45\mu$ do około 2μ .

Przykład. W celu uzyskania około 100 gramów materiału według wynalazku miesza się odważone po 40 gramów: siarczek, selenek i tellurek kadmu.

Do kolby pomiarowej o pojemności 100 mililitrów wysypuje się 4 gramy siarczanu miedzi o wzorze chemicznym $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, po czym kolbę dopełnia się wodą destylowaną do objętości 100 mililitrów. Do drugiej kolby miarowej również o pojemności 100 mililitrów wysypuje się 1,65 g chlorku sodu i dopełnia się wodą do objętości 100 mililitrów.

Do uprzednio sporządzonej mieszaniny związków kadmu wlewa się 6 mililitrów otrzymanego roztworu wodnego siarczanu miedzi oraz 60 mililitrów roztworu wodnego chlorku sodu, miesza się, suszy się w temperaturze około 100°C , rozdrabnia się a następnie praży się w piecu przez 2 godziny w temperaturze stopniowo wzrastającej od 500°C do 700°C .

Otrzymany spiek miele się a następnie płucze się wodą destylowaną po czym suszy się w temperaturze około 100°C i przesiewa się przez sito o średnicy oczek mniejszej od 60μ .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania materiału czułego na promieniowanie podczerwone przeznaczonego do wytwarzania oporników fotoelektrycznych, **znamienny tym**, że miesza się sproszkowany siarczek kadmu CdS , selenek kadmu CdSe i tellurek kadmu CdTe w stosunku części wagowych od 1 do 3 CdS , od 1 do 2 CdSe i od 1 do 2 CdTe z dodatkiem aktywatorów a następnie wygrzewa się tak przygotowaną mieszaninę w temperaturze stopniowo wzrastającej w sposób ciągły od około 400°C do około 750°C w czasie od 1 godziny do około 3 godzin, w atmosferze powietrza, tlenu lub gazu obojętnego.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że jako aktywatory stosuje się miedź w ilości od 10^{-4} g do 10^{-3} g oraz chlor w ilości od 10^{-4} g do 10^{-2} g na 1 g mieszaniny proszków CdS , CdSe i CdTe .
3. Odmiana sposobu według zastrz. 1 i 2 **znamienna tym**, że mieszaninę proszków CdS , CdSe i CdTe z aktywatorami wygrzewa się w stałej temperaturze od 700°C do 850°C w czasie od 1 do 3 godzin.

