

多晶体 CdS 光敏电阻

廖崢嶸 徐 耕 鄭立人

一、前 言

近年来, 半导体光敏电阻在国防、科学、技术中特别是工业自动化方面获得日益广泛的应用。对半导体光电导现象的研究和各种不同性能的光敏电阻的制备已引起了科学技术界的重视。目前已有各种类型的产品投入生产, 它们有不同的光电特性和应用范围。其中CdS是很重要的一种材料, 它可制成单晶或多晶体的光敏电阻。这种光敏电阻不仅对可见光而且对X射线、γ射线以及α、β等粒子流都有极高的灵敏度。因此CdS材料可制成作为辐射测量及自动控制元件的光敏电阻〔1,2〕、X射线剂量测量计〔3,4〕、γ射线及其他高能辐射接收器〔5〕。

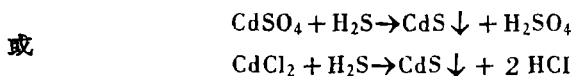
1946年以后人们有效地获得CdS单晶〔6,7,8〕这对研究CdS晶体的光电导机构和制备光敏器件起了很大作用。随后出现了单晶体和多晶体的CdS光敏电阻。多晶体CdS光敏电阻应用在工业上特别是光电自动控制方面已显示出它的巨大优越性, 故近来对它的研究也日益增多。它的制造方法有真空蒸发法〔9,10,11〕、粉末喷涂法〔12〕、烧结法〔13〕和粉末压缩法〔14,15〕等多种。其中粉末压缩法最早为苏联所采用。它的特点是制造工艺简单方便, 适合于大量工业生产, 且产品的工作特性优良。本文的目的就是综合而简短地介绍利用这一方法制造多晶体CdS光敏电阻的一般工艺和我校半导体工厂试制产品工作特性的初步测量结果。

二、多晶体CdS光敏电阻的一般制造工艺及结构

利用粉末压缩法制造多晶体CdS光敏电阻的工艺大体上可分为如下四个过程: 1) CdS原材料的制备, 2) 杂质敏化, 3) 压片及热处理, 4) 电极的安装及外壳的封口。

1) CdS 原材料的制备

制造光敏电阻的CdS原材料要求很高的纯度。它可由CdSO₄或CdCl₂以化学沉淀法制得。其化学反应如下:



一般市面出售的分析纯的CdSO₄或CdCl₂尚未满足所需的纯度要求, 必须再次提纯。提纯的方法通常采用化学提纯法, 使Cu、Fe等杂质元素从CdSO₄(或CdCl₂)水溶液中分离出去, 经检验合格后通H₂S使CdS大量沉淀, 最后烘干即得黄橙色CdS粉末。

2) 杂质敏化

杂质对光电导的巨大影响,在研究CdS晶体光电性质时已为大量的实验所证实[16, 17, 18, 19]。在CdS晶体中加入适当含量的卤素元素(或三价的正离子)和Cu、Ag等杂质能够很有效地控制晶体的光电性质,使适合于制造光敏电阻的要求。杂质敏化的方法有多种。引入卤素Cl的方法可在CdS粉末中混入氯化物的水溶液或者在高温热处理的过程中通入一定量的Cl气氛,但亦可用导电性单晶CdS:Cl研成粉末,单晶的电阻率 $1\sim 5$ 欧姆厘米。掺Cu的方式可在CdS粉末中直接掺入纯的细Cu粉或混入Cu盐的水溶液,但亦可在压片后用蒸发法在CdS薄片的表面上涂一薄的铜层,后者对掺入Cu的含量较难控制。掺有杂质的CdS粉末一般是沒有光敏性的,它只作为压片的材料。但也可以先制成具有光敏性的CdS:Cl:Cu多晶作为压片的材料。

3) 压片及热处理

把经过敏化的干燥的CdS粉末压成薄片,压力机压力为 $1\sim 5$ 吨。薄片的形状、大小视光敏电阻的结构和实际需要来选择。我们采用圆形的薄片,直径为12毫米,厚度为1.5毫米。

压片后的样品还需经过高温热处理。热处理的作用是使CdS薄片形成微晶,同时杂质原子扩散入晶体的点阵中。在许多情况下热处理还使CdS薄片表面形成一层极薄的导电良好的CdO层,从而可以降低样品的过渡电阻。热处理可在空气或 H_2S 、 N_2 等气氛中进行。在空气中热处理温度不能超过 $600^\circ C$,更高的温度会使CdS薄片表面形成过量的CdO而使光敏性受到破坏。关于 O_2 对CdS样品的影响在[20]中进行过详细的研究。在 $H_2S + O_2$ (小于0.5%)气氛中处理温度可提高到 $800^\circ C - 1,000^\circ C$ 。实验曾观察到在这种工作条件下获得光电性能较好的样品。

4) 电极的安装及外壳的封口

电极的安装方法可采用蒸发法涂上一层金属电极,亦可用铝薄等金属与样品成压力接触。我们采用的方法是用石墨胶或银胶在样品上划成栅状电极。电极安装需在干燥的空气中进行。划好电极后在样品的背面涂上胶液,使样品紧贴在管壳的底座上,然后用银胶将电极与底座的电极引线接通。在 $35\sim 40^\circ C$ 的温度下焙烘,使样品和电极充分干燥。然后在样品的受光面涂上一层透明胶液,再烘干即可装管封口。

多晶体CdS光敏电阻视实际的需要可采用不同的结构设计。在可见光区范围内使用可将具有光敏性的样品装入玻璃管,抽真空封口,并引出两条电极。但亦可装在塑胶压制成的外壳中在干燥的气氛下封口。外壳有一透明的小窗,光线从小窗可照射到CdS样品上。在其他辐射区应用必须考虑窗口材料对入射辐射的吸收情况。

图1 是我校半导体工厂试制产品多晶体CdS样品和光敏电阻的结构及外形

图2 是我校半导体工厂589-B型多晶体CdS光敏电阻的结构及外形。

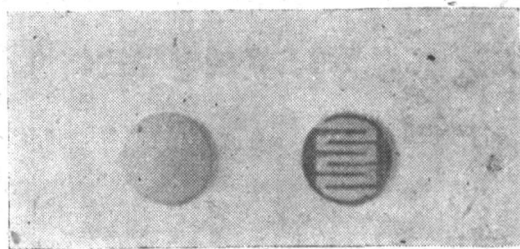
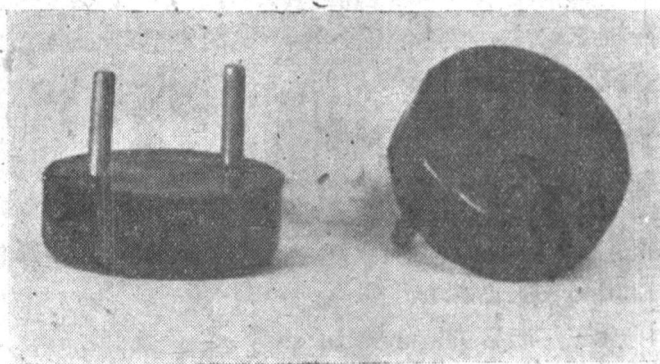


图 1 (一) 未装管的多晶体CdS样品。右为未涂电极的，左为已涂电极的。



(二) 多晶体CdS光敏阻外形 (试制产品)

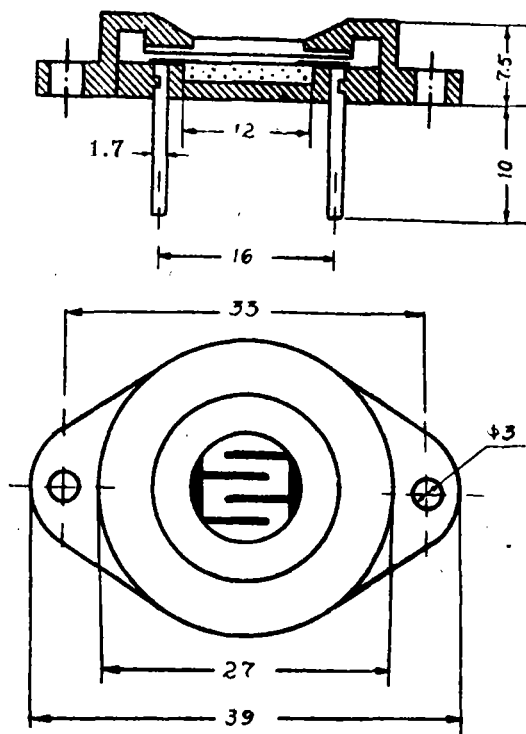


图 2 389—B型多晶体光敏电阻的结构及外型。

三、多晶体CdS光敏电阻的特性

光敏电阻的特性决定于所用的材料制成的晶体的光电导机构和光敏电阻的结构、工作条件等因素。光电导机构与光敏电阻的制造工艺有密切的关系，不同的制造工艺如杂质敏化的条件不同在很大程度上会使光电导的机构改变，从而光敏电阻的特性也随之变更。CdS光电导现象的研究表明，仅由于杂质Cu的含量不同就能改变光敏电阻的光谱灵敏度，照度灵敏度及隋性等特性。因此对不同的样品要获得相同的光电特性，必需严格地稳定制造工艺和保持相同的工作条件。我们这里只对我们半导体工厂试生产的部分产品进行测量，测量的结果虽然还不能完全代表今后产品的定型的光电特性，但它在很大的程度上反映了这一类型光敏电阻最主要的特征。

1) 光谱特性

杂质敏化对光谱特性有很大影响。〔13〕观察到在CdS晶体中杂质Cu含量的增加能将光谱特性曲线的峰值从绿色光区移向近红外光区。

图3所示为CdS光敏电阻的光谱特性曲线。曲线1表示589-B型多晶体CdS光敏电阻的，曲线2表示589-A型单晶体CdS光敏电阻（我校半导体工厂产品）的光谱特性曲线。

由图可见，对于多晶体光谱特性曲线的峰值位于0.52微米，在0.62微米处出现第二个较小的峰值。而对于单晶体曲线的峰值在0.67微米处，较一般文献的测量结果向长波位移了一段距离。这可能是由于杂质敏化条件的差异所致。

光谱特性曲线反映光电导对不同波长的灵敏度。不同波长的光强可用光子流或能量流来量度，图3是以相同的能量流为标准。

2) 积分灵敏度

光敏电阻的积分灵敏度是指在一定条件下单位光通量所引起的光电流或电阻的改变，通常采用所谓“比灵敏度”来表示：

$$\text{比灵敏度 } K = \frac{J}{FU}$$

F为光通量，J为光电流，U为光敏电阻的外加电压，在可见光区K的单位采用

$$\frac{\text{微安}}{\text{流明} \cdot \text{伏}}$$

曾对不同的样品进行测量，发现比灵敏度在一较大的范围内变化。图4表示某一

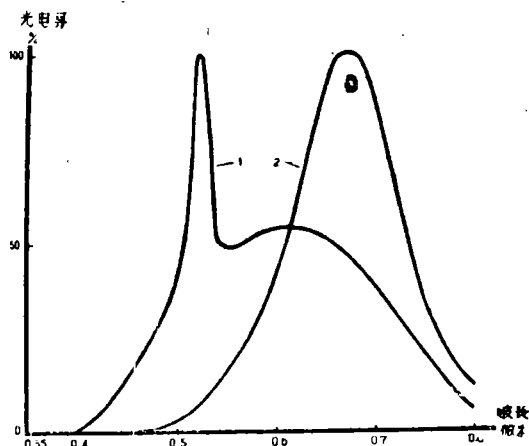


图3 光谱特性曲线

1 为589-B型光敏电阻的

2 为589-A型光敏电阻的

样品的照度特性。由图可见,光电流与照度之间的关系是非直线性的,对不同的照度有不同的灵敏度。在我们测量的样品中大多数是暗阻很高而光电阻也稍大,在100勒克司照度下一般的比灵敏度在1,500~3,000 微安/流明·伏范围。

在许多情况下光敏电阻的灵敏度是以某一光通量对光敏电阻所引起的电阻的相对改变来表示,即所谓“电阻灵敏度”。它可表示为:

$$\text{电阻灵敏度} = \frac{\Delta R}{R_0} \times 100\%.$$

$\Delta R = R_0 - R_L$ R_0 为暗电阻, R_L 为某照度下的光电阻,通常选用的照度为100勒克司。

在100勒克司照度下,我们测量的样品电阻灵敏度一般在99.9~99.97%范围。

3) 伏安特性曲线

图5为多晶体CdS光敏电阻的无照伏安特性曲线。

图6为不同照度下的伏安曲线。

图中所示在无照和光照下伏安曲线都是呈直线性的。良好的直线性伏安曲线表示光敏电阻的电阻值只随光通量的强弱而变化与外加的电压(或电流)的变化无关。

4) 弛豫时间

弛豫时间 τ 是一个重要的特性,它表征光敏电阻的惰性。弛豫时间 τ 的计算,对不同的复合规律是不同的。在研究弛豫现象时通常是以两种典型的复合规律即单分子和双分子复合作为比较的依据。在单分子复合规律中光电流的上升

图6 不同照度下的伏—安特性曲线
1为照度等于40勒克司 2为照度等于400勒克司 光源: 钨丝灯色温2700°K

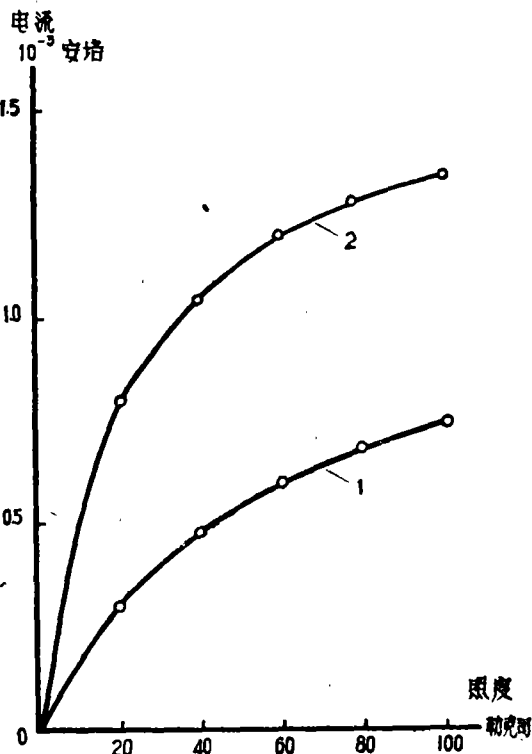


图4 照度特性曲线
1为外加电压80V 2为外加电压160V
光源: 钨丝灯色温2700°K

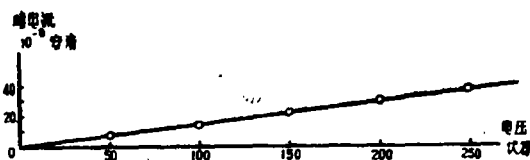
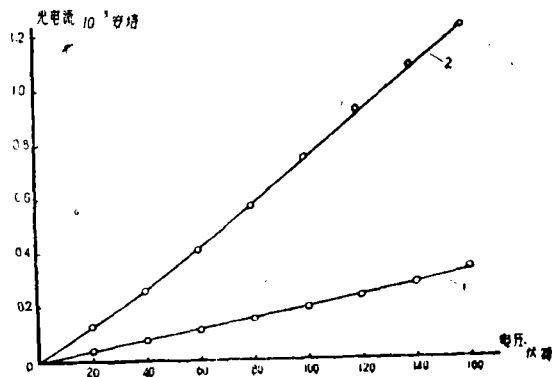


图5 无照伏—安特性曲线



和下降都是指数式的。光电流上升到定态值的 $\left(1 - \frac{1}{e}\right)$ ，或下降到定态值的 $\frac{1}{e}$ 所需的

时间称为弛豫时间 τ 。对于双分子复合规律，上升和下降的曲线是非对称的。通常选取选取光电流增加到定态值的 $\tanh=0.76$ ，或下降到定态值的一半所需的时间为弛豫时间，在这种情况下弛豫时间还与入射光强有关。对大多数半导体观察到的弛豫现象都比上述规律复杂，特别是CdS晶体更为突出

[21, 22]。图7为多晶体CdS光敏电阻的光电导上升和下降的照片。入射光通量为0.2流明。由照片很明显的看出，这种光敏电阻光电导的上升远比下降为快。在上升到定态值76%以前，光电导的上升比单分子和双分子上升规律都快些，而以后却比双分子规律上升得慢。在下降曲线方面，光电导下降到定态值的一半之前比双分子规律下降得更慢些，而下降到定态一半之后反而比双分子规律下降得快些，较接近于单分子下降规律。

为了便于与其他文献[14, 15]所引用的数据比较，我们仍按单分子规律来计算弛豫时间 τ 。对于上升曲线 τ 的值为 1.1×10^{-3} 秒，而在下降曲线的情况 τ 为 4.8×10^{-3} 秒，在较弱的入射光照下， τ 值稍有增大。

5) 频率特性

多晶体CdS光敏电阻灵敏度与调制光频率的关系如图8所示。由频率特性曲线可以看到这一类型的光敏电阻的惰性还是比较大，在实际应用中必须考虑。

6) 温度的影响

光敏电阻的灵敏度与周围温度的变化有关系。图9和图10表示在 -60° 到 0°C 和 30°C 到 100°C 的温度范围内光电流与温度变化的依赖关系。当温度升高光电流输出减少。

在 30°C 到 100°C 的温度区间，温度系数为 $0.0053 \frac{1}{^\circ\text{C}}$ 。在这样宽的温度范围内而温度系数并不大，从而使这种光敏

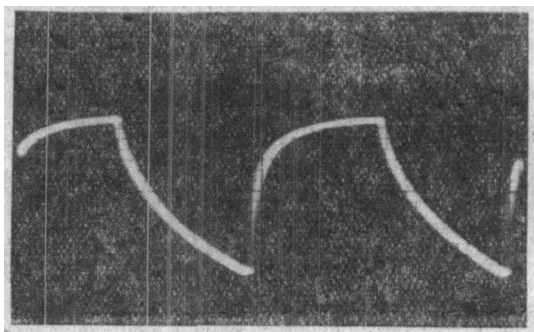


图7 光电导弛豫特性照片

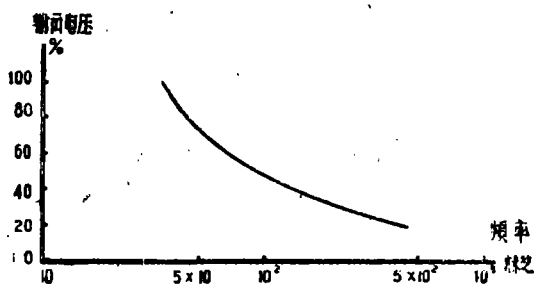


图8 频率特性曲线

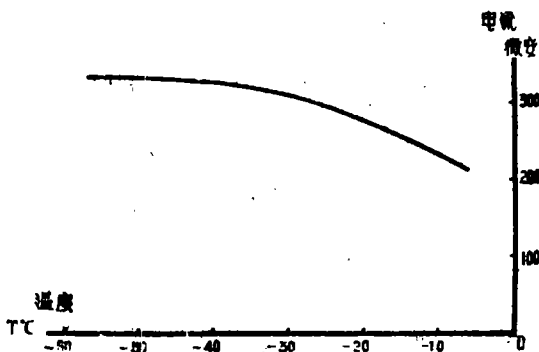


图9 光电流对温度的依赖关系曲线(低温部分)

电阻能够在周围温度较高的环境下很好地工作。

7) 最大耗散功率

光敏电阻的最大耗散功率系指在室温和连续负荷下光敏电阻的负荷功率在这耗散功率内不会使它发生非可逆性的变化或因发热而烧毁。多晶体光敏电阻的最大耗散功率与多晶片的大小、比热和管壳的散热设计等因素有关。光敏电阻的负荷功率增加, 则它的温度上升, 当功率增大到使光敏电阻温度上升到接近最大容许温度, 则这一负荷功率数值对应最大耗散功率。

在室温 (33°C) 下曾进行过功率试验。实验结果如图11所示。当晶片发热至使温度升高到 70°C 时负荷功率已超过 2.5 瓦, 而在这一温度范围内光敏电阻仍能正常工作。在我国各地的气温相差很大, 为使用上的安全, 我们选取更低的温度 55°C 所对应的负荷功率 2 瓦为 589-B 型多晶 CdS 光敏电阻的最大耗散功率。

8) X射线、γ射线的影响

多晶体 CdS 光敏电阻不仅对可见光而且对 X射线也很灵敏。由于缺乏量度 X射线剂量的装置, 我们只测量了光电流与 X射线相对强度的关系。图12表示光电流随 X射线强度线性增加。对单晶 CdS 的研究发现它们的关系较复杂〔4〕。因而利用它们来制造 X射线剂量计还需进一步的研究。

实验曾观察到多晶体 CdS 光敏电阻对 γ射线也灵敏。光敏电阻与 10 微居里的放射源靠近, 有 7 微安的光电流输出。

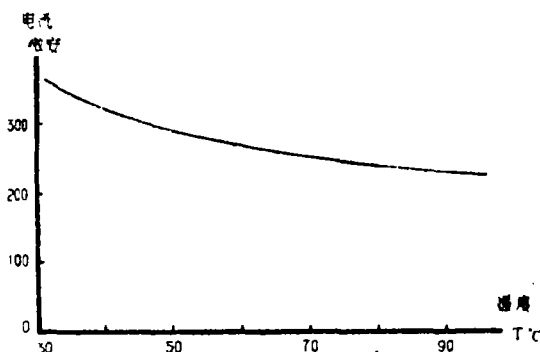


图10 光电流对温度的依赖关系曲线

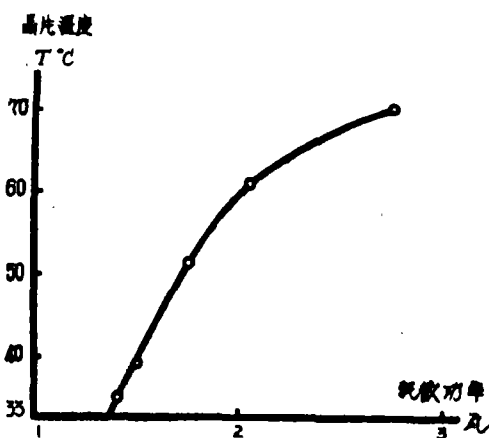


图11 晶片发热温度与散耗功率的关系曲线

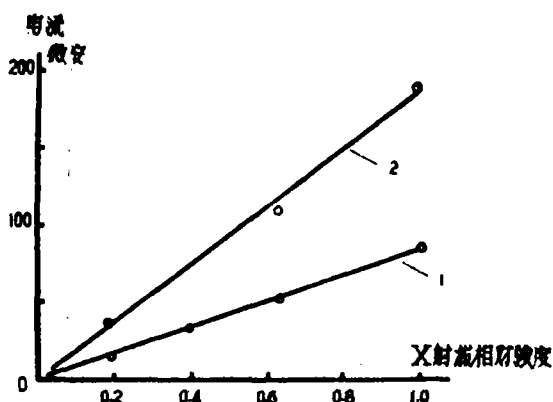


图12 光电流与X射线相对强度的关系

四 結 語

● 实验和测量的结果表明,多晶体CdS光敏电阻具有下列的优点:

- 1) 耗散功率很大,在室温和連續負荷下对 589-B 型最大耗散功率高达 2 瓦,因而它能应用在沒有放大器的光电自动控制电路中,从而大大簡化了安装設備;
- 2) 温度系数較小,在較高的周围工作温度下能正常的工作;
- 3) 制造工艺簡單,适合于大量工业生产;
- 4) 使用方便,可直接使用220/110伏的交流市电或直流电。

由于这种类型的光敏电阻具有优良的光电特性,故近年来已为生产部門广泛采用。对它的研究和生产亦获得广闊的发展前途。

参 考 文 献

1. М.С.Соминский: Полупроводники в науке и техн. Том I, М-Л., АН СССР, 1957, 338—367.
2. R.H.Bube. Proc. IRE, Vol. 43, 1836—1850, (1955).
3. H.Simon. Ann.d phys., 12, 45—46, (1953).
4. С.В.Свечников: ЖТФ. XXII, 8, 1305—1314, 1952г.
5. И.Д.Копозенко, В.И.Удьянов. физ. Твёрдого Тела, №1, 89—95, 1959г.
6. R.Frerichs. Natuwiss. Bd. 33, No. 9, 281, (1946).
7. R.Frerichs. Phys. Rev., Vol. 72, No. 7, 594—601, (1947).
8. Czyzak, Craig, Macain, Rerolds. J. Appl. Phys. 23, 932, (1952).
9. K.Welss. Zeitschrift für Naturforschung, Vol. 2A, 650 (1947).
10. R.E.Aitchison. Nature, Vol. 167, 812, (1951).
11. E.Schwarz. Nature, Vol. 162, 614, (1948).
12. F.H.Nicoll and B.Kazan. JOSA. Vol. 45, 647, (1955).
13. S.M.Thomsen, and R.H.Bube. The Rev. of Scientific Inst, V. 26, 664. (1955)
14. Б.Т.Коломнец, А.О.Олеськ. Электричество, №6, 35, 1956г.
15. Б.Т.Коломнец. Радио, №1, 47, 1957г.
16. R.H.Bube and S.M.Thomsen. J. Chem. Phys, Vol. 23, 15 (1955).
17. F.A.Kroeger, H.J.Vink and Van den Boomgaard. J. Zeitschrift für Physikalische Chemie. Vol. 205, 1 (1954).
18. Kroeger Vink, Volger. Philips Research Reports, Vol. 10, 39 (1955).
19. колѳмнец, Олеськ, Праусевич. Радиотехника и Электроника, том. I. Вып. 8, 1956г.
20. Чижилов, френц и Трацевичкая. Изв. АН СССР Отд. Техн. 1815, 1950г.
21. J.Fassbender, & B.Seraphin. Ann.d. Physik, 10, 374, (1952).
22. B.Seraphin, Ann.d. Physik, 13, 198 (1953).

ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЯ ИЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CdS

Ляо Чжэн-юн Сюй Гэн Куан Ли-жень

РЕЗЮМЕ

В данной статье сначала ознакомим вас с общими технологиями изготовления фотосопротивлений из поликристаллического CdS, затем мы дадим некоторые характеристики и свойства их, которые выпускаются на заводе при университете имени Сунь Ят-сена.

В результате опытов свидетельствуют о том, что они обладают следующими преимуществами:

(а) Большой величиной мощности рассеивания: при нормальной температуре и длительной нагрузке — свыше $1,5 \text{ Вт}$;

(б) Малым коэффициентом температурным, который составляет для $589\text{—}В \dots 0,0053 \frac{1}{^\circ\text{C}}$ при температурах $30^\circ\text{—}100^\circ\text{C}$;

(в) Простотой технологий изготовления. Это даёт возможность производить их по широкому масштабу на заводах.

Кроме этого, в процессе опытов обнаружена высокая чувствительность их не только в видимой области спектра, но и в области рентгеновской.