

LNF - 64/30
24 Giugno 1964.

**L. Bartolini: ALCUNI ASPETTI DELLA FOTOCONDUZIONE
NELLE POLVERI MICROCRISTALLINE DI CdS. -**

(Nota interna: n. 248)

LNF - 64/30

Nota interna: n° 248
24 Giugno 1964

L. Bartolini: ALCUNI ASPETTI DELLA FOTOCONDUZIONE NELLE POLVERI MICROCRISTALLINE DI CdS.

Riassunto.

Viene descritta la tecnica da noi usata per la preparazione di polveri microcristalline fotoconduttrici di solfuro di cadmio.

Sono riportate alcune misure sui tempi di risposta e sulla dipendenza della fotocorrente dalla tensione applicata alla fotocellula e dal flusso luminoso incidente.

INTRODUZIONE

La messa a punto di un sistema per realizzare polveri fotoconduttrici ad elevata sensibilità è di notevole importanza per l'impiego che esse trovano in alcuni dispositivi, in cui si richiedono grandi aree sensibili, atti a rivelare radiazioni luminose. E' nella nostra intenzione di arrivare in un prossimo futuro a costruire un tipo di intensificatore d'immagine interamente a stato solido⁽¹⁾, il cui schema base è riportato in Fig. 1.

Il principio di funzionamento è il seguente: la luce incidente fa fotocondurre lo strato B e un forte campo elettrico viene applicato in corrispondenza sullo stato elettroluminescente.

Il guadagno di un simile dispositivo è strettamente subordinato alla fotosensibilità dello strato B.

I buoni risultati da noi ottenuti nell'attivazione del CdS ci hanno spinto a studiare il fenomeno della fotoconduzione più in generale. E' nostra intenzione continuare nell'indagine intrapresa tendente ad accertare l'influenza del drogaggio sulla sensibilità di dette polveri, allo scopo di ottenere risultati ancora migliori.

2.

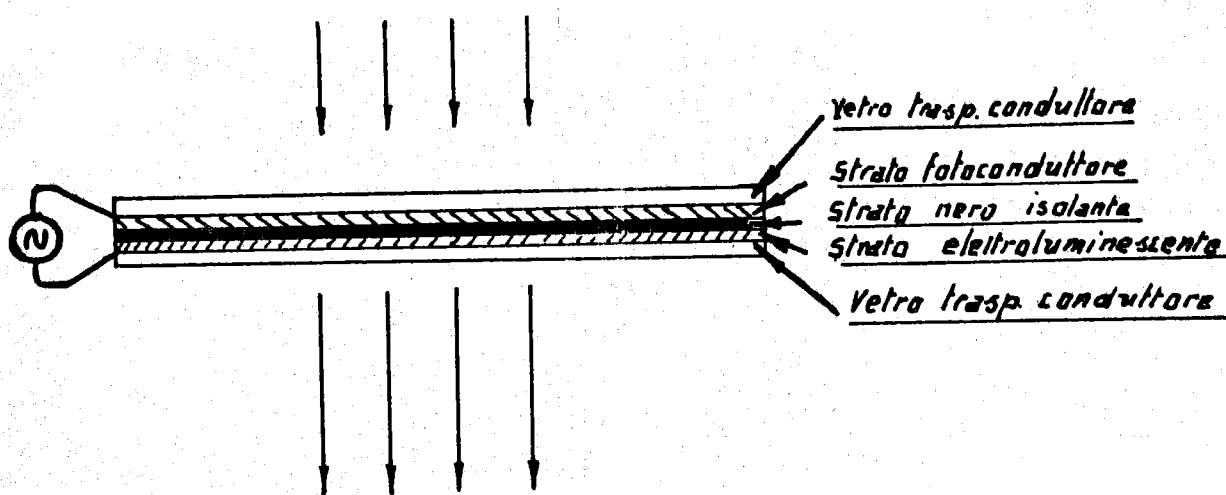


FIG. 1

Fino ad oggi sono stati impiegati sistemi più o meno simili tra di loro per l'attivazione del CdS: solitamente viene aggiunto alla polvere una certa quantità di attivatore e coattivatore, il tutto viene poi scaldato a 900° per un tempo che va dai 30 ai 120 minuti in atmosfera inerte. Una buona tecnica è stata impiegata da R. H. Bube⁽¹⁾ ed implica tre stadi di attivazione. Le impurità tradizionali sono rame, argento, gli alogeni e alluminio, indio e gallio.

Questi elementi sono quasi sempre adoperati sotto la forma di loro sali solubili in acqua. Viene controllato poi stechiometricamente il rapporto attivatore/coattivatore all'inizio del trattamento delle polveri; però non si sa in genere individuare quanta percentuale d'impurità venga effettivamente introdotta nel reticolo cristallino durante il riscaldamento. Infatti la diversa velocità di diffusione dei vari tipi d'impurità nel CdS e il tempo più o meno breve del trattamento a caldo fanno sì che il livello di impurità effettivamente presente nel reticolo è diverso da quello calcolato stechiometricamente prima del riscaldamento (Si confrontino ad esempio i risultati contraddittori ottenuti da W. Van Gool e R. H. Bube nelle rispettive bibliografie).

La spettrografia di massa può fornire il valore della concentrazione d'impurità solo a posteriori e comunque la comparsa di difetti reticolari può creare effetti tali da mascherare totalmente quelli dovuti alla diretta presenza dei centri d'impurità.

1. TECNICHE SPERIMENTALI USATE

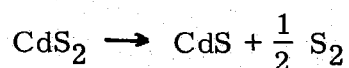
1.1. - Metodo di attivazione del CdS.

I metodi tradizionali di attivazione sono stati da noi riprodotti ripetutamente attenendoci con scrupolo alle condizioni descritte dagli autori: data però la poca bontà dei risultati da noi ottenuti, abbiamo cambiato tutte

le condizioni di attivazione, fino alla messa a punto definitiva di un sistema che differisce notevolmente da quelli tradizionali. Con questo sistema si ottengono risultati migliori e riproducibili in un tempo notevolmente inferiore a quello impiegato di solito in tutte le tecniche di attivazione del CdS. Questo metodo è particolarmente adatto alla produzione di polveri in scala di laboratorio.

Abbiamo ottenuto CdS nel modo seguente: in una soluzione acida (HNO_3 in acqua) contenente pezzi di cadmio puro è fatto gorgogliare idrogeno solforato. Si forma un precipitato giallo che è un misto di solfuro e bisolfuro di cadmio, che viene filtrato e sciacquato ripetutamente con acqua distillata ed asciugato a 50°C . La polvere viene introdotta in un tubo di quarzo riscaldato a 500° in cui si fa scorrere azoto purificato.

La reazione di desulfurazione



è completa dopo 1 ora di riscaldamento.

La polvere viene poi drogata nel modo seguente: 10 gr CdS vengono immessi in 5 cc di soluzione acquosa contenente 1 gr di CdCl_2 . Viene fatta vaporizzare l'acqua a 120° fino a completo essiccamento.

In seguito si introduce questa polvere in un tubo di quarzo in cui scorre aria e il tutto viene tenuto per 10 min a 800°C .

Dopo questo trattamento la polvere assume un aspetto microcristallino di color mattone e presenta una buona conducibilità dovuta alla presenza nel reticolo di cloro che ne fa un semiconduttore di tipo n. La polvere non è fotosensibile. La figura 2 mostra come varia la resistività del campione in funzione della durata del tempo di riscaldamento (E' stata tracciata per punti prelevando ad intervalli regolari un campione e montandolo in una cella -(v. avanti)-. I vari valori della resistenza di questa cella, di dimensioni 1 cm x 1 cm, sono espressi in ordinata).

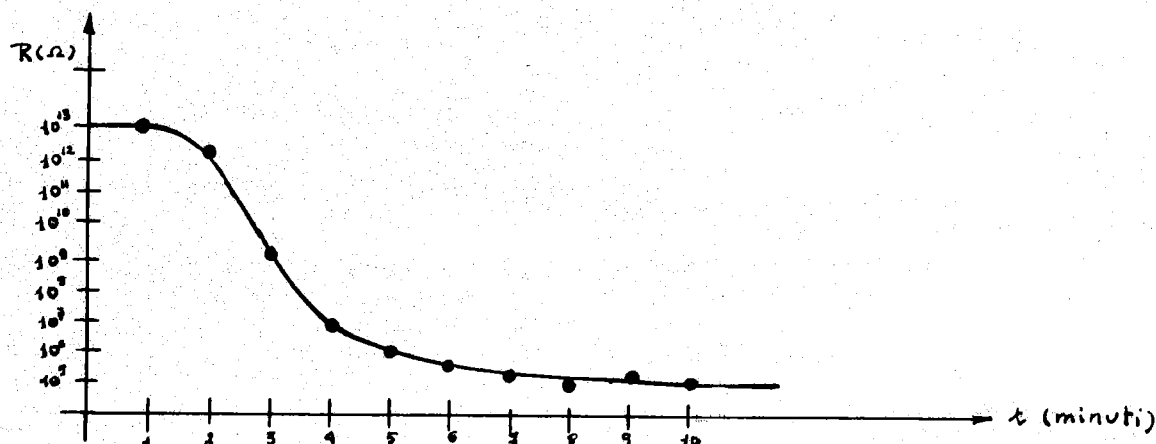


FIG. 2

4.

In seguito la polvere viene immessa in 5 cc di soluzione acquosa contenente 80 mg di acetato di rame. Si ripete l'essiccamento del campione. Il successivo riscaldamento viene condotto a 700° per 1 minuto. Il rame compensa in superficie la drogatura N rendendo la periferia di ciascun microcristallo assai fotosensibile e aumentandone grandemente (di 6-7 ordini di grandezza) la resistività oscura.

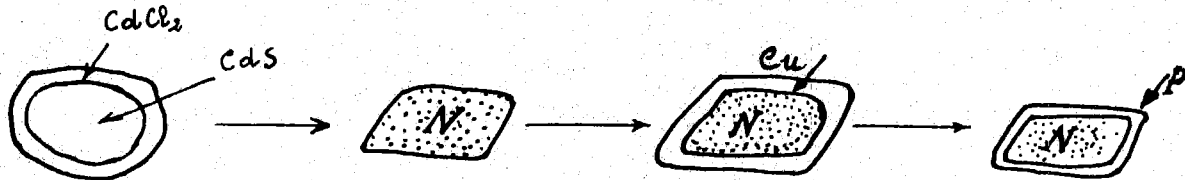


FIG. 3

La figura 3 sintetizza i vari stadi del trattamento a cui viene sottoposto ciascun microcristallo. Sotto illuminamento la corteccia fotosensibile è conduttrice e permette alla corrente di passare tra due granuli in contatto. Al buio, data l'alta resistività oscura della corteccia, i nuclei centrali N sono isolati uno dall'altro. Naturalmente è necessario non triturare la polvere così preparata per non rompere la corteccia. Polveri fotosensibili da noi triturate hanno mostrato una conducibilità paragonabile a quella dei nuclei conduttori n e nessuna fotoconducibilità.

Si è visto che la compensazione a rame avviene in un tempo molto breve. L'andamento della resistività oscura della corteccia in funzione del tempo di riscaldamento è riportato nella figura 4.

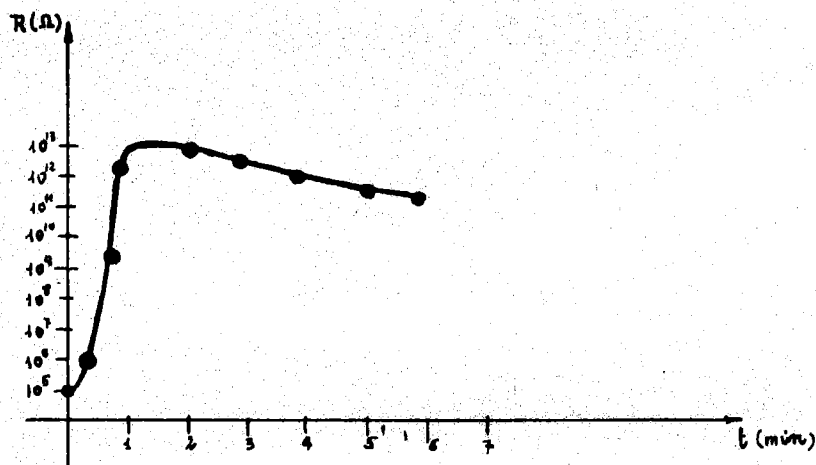


FIG. 4

Per trattamenti prolungati oltre il minuto è stata osservata una diminuzione non desiderata della resistenza della corteccia. Ciò sembra dovuto alla diffusione del rame nell'interno e del cloro verso l'esterno del cristallo. Con questo fatto la corteccia assumerebbe una certa conducibilità

per un eccesso di cloro.

In definitiva il tempo complessivo di riscaldamento è di 11 minuti.

Si viene a perdere così una informazione sulla quantità di cloro e rame nel reticolo ma in compenso, il controllo di un solo parametro, il tempo, ci permette di raggiungere sistematicamente e rapidamente le condizioni di ottimo. Non è apparso necessario alcun tipo di lavaggio delle polveri così ottenute.

1.2. - Montaggio di fotocellule.

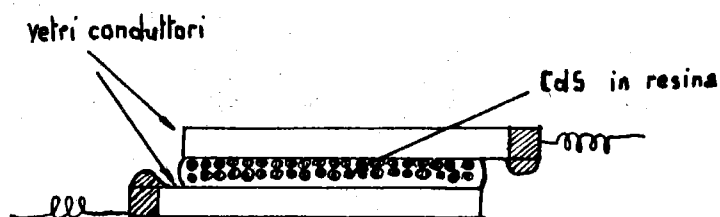
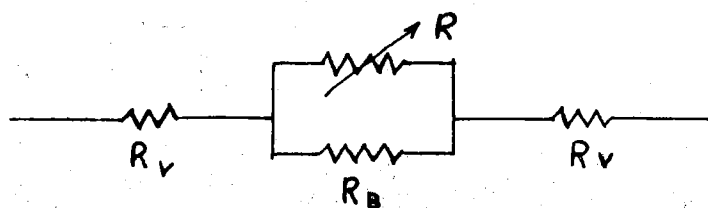


FIG. 5

Una cellula come in figura 5. Le superfici di vetro presentano una resistenza di circa $5 \text{ K} \Omega / \square$. Il circuito equivalente di questa fotocellula è (assumendo che l'impedenza sia interamente resistiva) dato in figura 6.



R = res. equiv. fotoconduttore
 R_B = " " resina
 R_v = " " vetri conduttori

FIG. 6

Evidentemente R_B deve essere più elevata possibile per non creare delle correnti di fondo estranee a quella del fotoconduttore. Vanno bene resine trasparenti la cui resistività è $> 10^{16} \text{ Ohm/cm}$. Ottimi risultati ha dato la resina Epikote 834. Svariate resine da noi provate hanno dato un esito veramente poco soddisfacente.

Per un motivo analogo la resistenza del vetro deve essere più piccola possibile. In un prossimo futuro ci proponiamo di ottenere conducibilità nel vetro più elevate, senza diminuire la trasparenza.

1.3. - Misure $i = i(v)$.

Le cellule così costituite sono caratterizzate da una dipendenza non lineare della corrente in funzione della caduta di tensione fra le arma-

6.

ture. Sono state eseguite due misure, la prima delle quali è riferita ad un flusso luminoso costante di 10^{-3} W/cm^2 , la seconda si riferisce invece al la corrente oscura. I risultati ottenuti sono riportati nella figura 9. Le de viazioni dalla linearità sono attribuiti ai contatti non ohmici fra i singoli cristalli. In generale si ha una dipendenza lineare di i da V solo per $V > 50$ volts.

Per i valori di $V < 50$ volt l'andamento della $i = i(V)$ è del tipo

$$i = v^n \quad \text{con } n > 1$$

analoga è l'espressione della corrente oscura.

Il rapporto fra la conducibilità luminosa e quella oscura appare sensibilmente indipendente dalla tensione di alimentazione.

1. 4. - Misure corrente - flusso luminoso incidente.

Il dispositivo usato è rappresentato nella figura 7. Il flusso luminoso è stato misurato con una termopila campione Kipp-Zonen, inserita in un circuito contenente un galvanometro Kipp-Zonen.

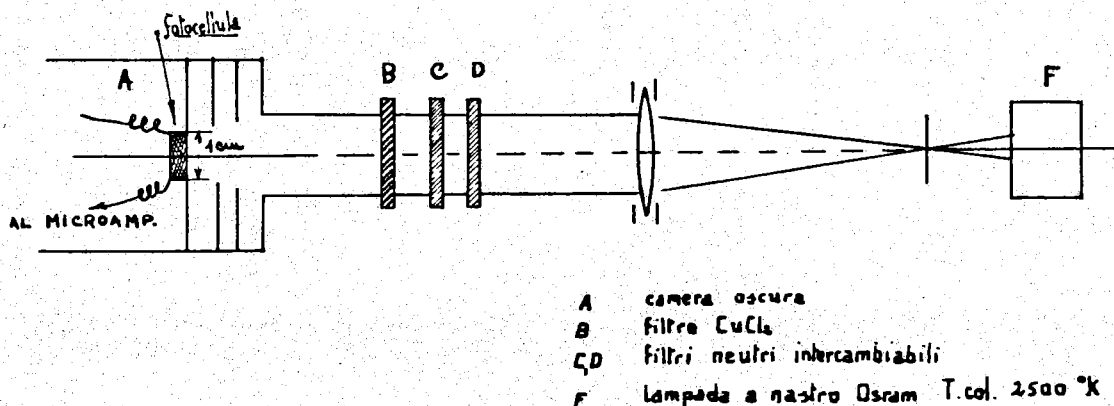


FIG. 7

I risultati sono espressi nel grafico di figura 10. La fotocorrente varia come $\phi^n + \text{cost.}$ dove ϕ è il flusso luminoso incidente, n è circa 1 a bassi livelli e $\approx 1/2$ ad alti livelli d'intensità del fascio.

2. DESCRIZIONE DI UN SEMPLICE MODELLO DI FOTOCONDUTTORE.

Si può interpretare il fenomeno considerando un semplice schema di fotoconduttore (v. Fig. 8) contenente livelli A di un solo tipo internamente al gap d'energia del solido.

Se è $n(t)$ il numero di elettroni liberi in banda di conduzione all'istante t , γ il numero di fotoni assorbiti dall'unità di volume nell'unità di

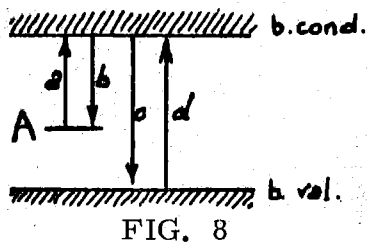


FIG. 8

tempo, n_t il numero di elettroni intrappolati all'istante t , N il numero di trappole per cm^3 si può scrivere nell'approssimazione $n = p$ (p = concentrazione delle lacune):

$$\frac{dn}{dt} = \gamma - A n (n + N) + k n_t \quad (1)$$

ove si è assunto che le sezioni d'urto elettrone-lacuna ed elettrone-trappola siano circa uguali^(2, 4).

Risolviamo la (1) trascurando $k n_t$, cioè il tasso d'evaporazione delle trappole. Ciò si può fare per temperature basse, cioè in condizioni di corrente di fondo trascurabile (ciò equivale a porre $kT \ll \Delta E$ dove ΔE è la profondità della trappola rispetto alla banda di conduzione; in questo modo tutte le transizioni termiche sono trascurabili).

Nel caso stazionario si ha:

$$n_0(n_0 + N) = \gamma/A. \quad (2)$$

Nei casi pratici è $N \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

Per piccoli valori di γ è usualmente:

$$n_0 \approx 10^8 \div 10^{10} \text{ cm}^{-3}.$$

Si ha quindi in queste condizioni

$$n_0 \ll N$$

per cui

$$n_0 \approx \frac{\gamma}{AN}$$

e la fotoconducibilità

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

(dove μ_n e μ_p = mobilità degli elettroni e delle lacune rispettivamente) cresce quindi linearmente col flusso luminoso incidente.

Per radiazioni intense si ha invece

$$n_0 \gg N$$

per cui

$$n_0 = (\gamma/A)^{1/2} \quad \text{e} \quad \sigma = P \gamma^{1/2} \quad (P = \text{costante})$$

per cui ad alti livelli di eccitazione la conducibilità varia come $\sqrt{\phi}$.

Nonostante la semplicità del modello i risultati sperimentali sono

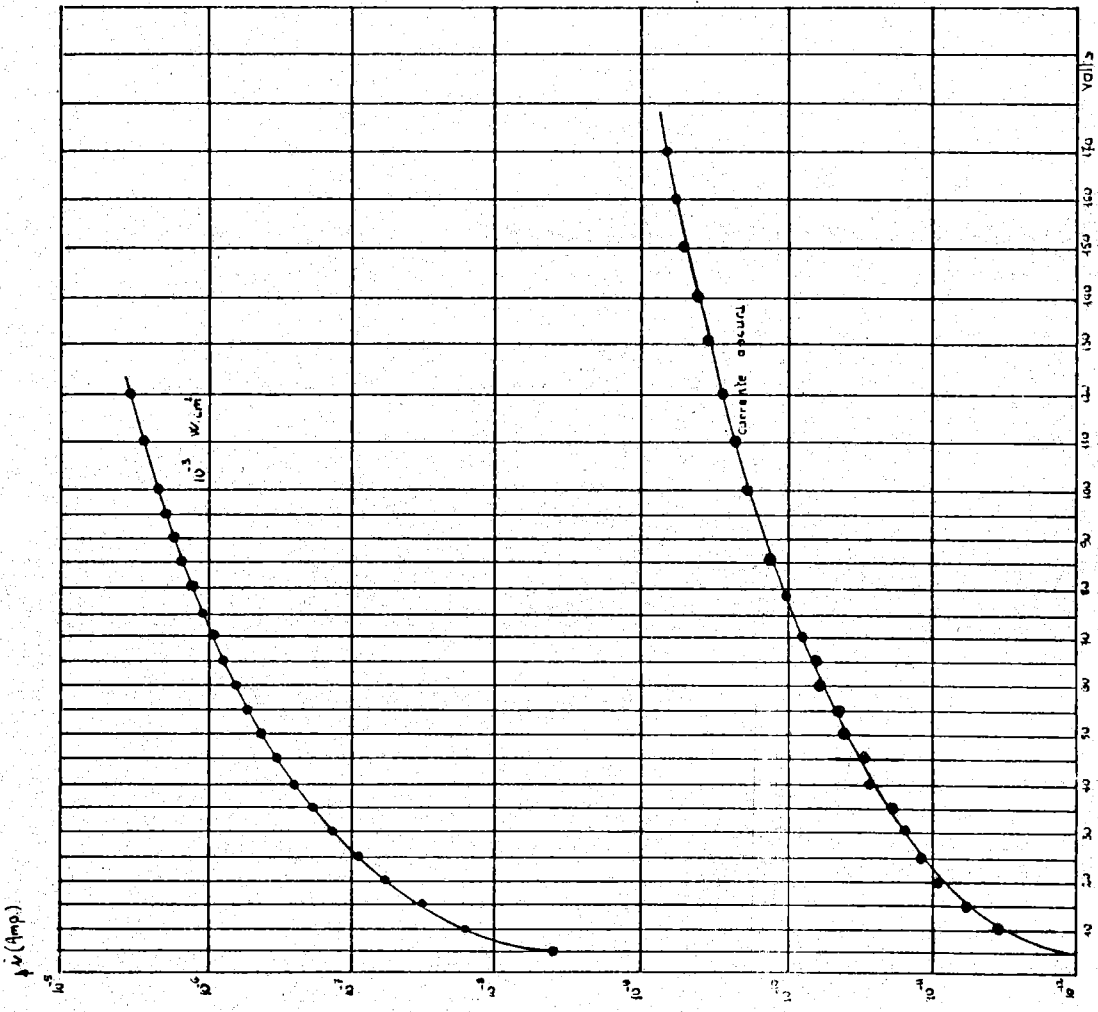


FIG. 9

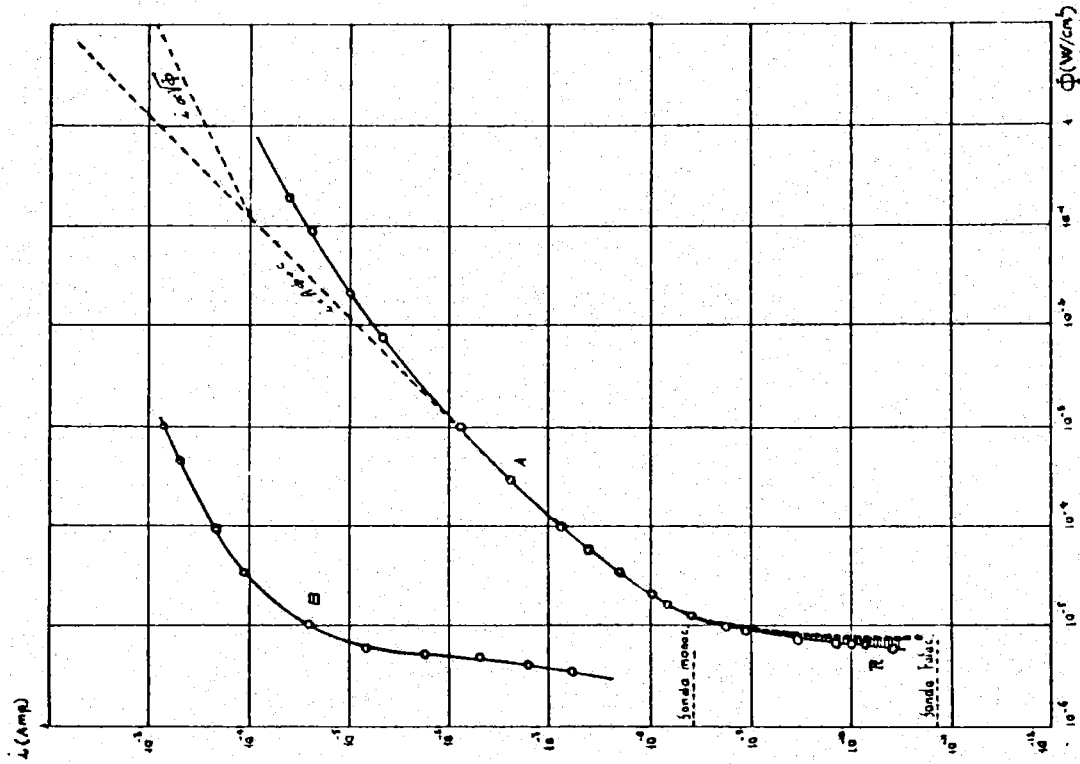


FIG. 10

visibilmente in buon accordo con la teoria.

Si deve tener conto che i calcoli sono stati svolti a prescindere dai rumori di fondo di cui il nostro modello non tiene conto. Un disaccordo fra risultati sperimentali e teorici è evidente nella figura 10A solo nella zona contrassegnata con la lettera R che è la regione dei rumori di fondo, generati in prevalenza dalla resina polimerica. La curva tratteggiata rappresenta una retta (i termini noti dell'equazione di questa sono stati determinati sperimentalmente). L'andamento lineare della fotocorrente si mantiene fino a livelli di luce dell'ordine di 10^{-3} W/cm², mentre per livelli più alti l'andamento si discosta da quello rettilineo per tendere a variare come $\phi^{0,5}$.

E' stata misurata anche la caratteristica $i=i(\phi)$ di un monocristallo CdS di un fotoresistore industriale.

L'andamento è analogo a quello della fotocellula a polvere ed è riportato in figura 10B. E' opportuno ricordare che la letteratura segnala con insistenza la poca sensibilità delle polveri in confronto a quella dei monocristalli.

3. VELOCITA' DI RISPOSTA.

La cellula è stata poi irradiata con impulsi rettangolari di luce ottenuti da una lampada al neon. I risultati ottenuti sono qui sommariamente riassunti:

- 1) Per bassi livelli d'irraggiamento (corrispondenti ad una conduzione stazionaria della cella 10^{-9} ampère) i tempi di salita T_S e di discesa T_D sono grandi, dell'ordine di diversi secondi (v. Fig. 11).
- 2) Per alti livelli d'irraggiamento i tempi T_S e T_D sono più piccoli, raggiungendo valori intorno a 10^{-2} sec.
- 3) I tempi di rilassamento sono più rapidi dei tempi di salita; il rapporto T_S/T_D è grande per alti livelli di illuminamento (≈ 10) e decresce col diminuire della intensità luminosa fino a valori di circa 1.

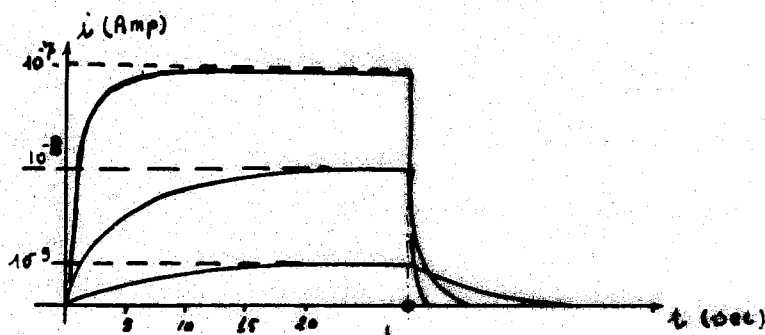


FIG. 11

In figura 11 si hanno tre tipiche risposte in corrente corrispondenti a tre livelli di eccitazione.

Secondo il nostro semplice schema la equazione che regola la cinetica delle transizioni in un fotoconduttore è la (1).

10.

Nell'approssimazione $kn_t \approx 0$ il decadimento è descritto dalla seguente equazione supponendo, come nel caso stazionario, che sia $n \ll N$ (bas_{si} livelli d'eccitazione)

$$\frac{dn}{dt} = -A n (n + N)$$

da cui

$$\lg \frac{n_0}{n} = N A t$$

cioè

$$n = n_0 e^{-N A t}$$

Quindi la costante di tempo è $T = 1/NA$. Tenendo conto che A è il prodotto della sezione d'urto efficace S elettrone-lacuna per la velocità termica degli elettroni liberi, si ha, per T , un valore di circa un microsecondo. Il che significa che il termine kn_t non può essere trascurato quando si vogliono valori più coerenti con i tempi di decadimento effettivamente osservati.

La (1) completa dà allora

$$\frac{dn}{dt} = -A n^2 - A n N + k n_t. \quad (3)$$

Supponiamo ora che sia (2, 4)

$$k n_t \approx A n N$$

ciò vale quanto supporre che dopo l'interruzione dell'eccitazione luminosa il sistema tende a uno stato caratterizzato da un equilibrio di regime fra le transizioni a e b di figura 8. Ciò è vero quando la costante di tempo legata al termine $A n^2$ è molto grande rispetto a quella corrispondente ai termini kn_t e $A N n$. L'esperienza giustifica a posteriori questo fatto. Infatti, con l'ipotesi che le transizioni a e b siano istante per istante in equilibrio, la (2) diviene:

$$\frac{dn}{dt} = -A n (n + N) + A N n$$

$$\frac{dn}{dt} = -A n^2$$

che integrata dà

$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 A t}$$

che esprime una tipica cinetica del secondo ordine. Il rilassamento è evidentemente di tipo iperbolico, abbastanza coerentemente coi decadimenti osservati.

LNF - 64/30

L. Bartolini: Alcuni aspetti della fotoconduzione nelle polveri microcristalline di CdS. -

ERRATA

BIBLIOGRAFIA

- (1) - R.H. Bube, Photoconductivity of solids (J. Wiley & Sons, New York, 1960).
- (2) - C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide (Dunod, Paris, 1958).
- (3) - S. Rotschild, J. Opt. Soc. Am. 52, 662 (1962).
- (4) - D. Curie, Luminescence cristalline (Dunod, Paris, 1960); pag. 139; W. Van Gool, Fluorescence and photoconduction of silver activated CdS, Ph. Res. Rep. 13, 157 (1958).
- (5) - R.H. Bube, Mechanism of photoconductivity in microcrystalline powders, J. Appl. Phys. 31, 2239 (1960).

Diamo ora qualche ordine di grandezza.

Per $S = 10^{-16} \text{ cm}^2$ e $V \approx 10^7 \text{ cm/sec}$

si ha $A = 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{sec}$.

Per $n_0 \approx 10^8 + 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ si ha, se indichiamo con t^* il tempo necessario affinché la popolazione $n(t)$ raggiunga il valore $n_0/2$,

$$t^* = \frac{1}{n_0 A} = 10 + 10^{-2} \text{ sec.}$$

La rapidità di risposta dipende quindi dal livello d'eccitazione, in accordo, con i risultati sperimentali.

Per approfondimenti e precisazioni sulla cinetica dei rilassamenti il lettore è consigliato di consultare la bibliografia 1 e 2.

Ringraziamenti .

Siamo grati ai Dott. R. Habel e T. Letardi e al Sig. C. Mancini per il prezioso aiuto ed incoraggiamento.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - R. H. Bube, Photoconductivity of solids (J. Wiley & Sons, New York, 1960).
- (2) - C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide (Dunod, Paris, 1958).
- (3) - S. Rothschild, J. Opt. Soc. Am. 52, 662 (1962).
- (4) - D. Curie, Luminescence and photoconduction of silver activated CdS Ph. Res. Rep. 13, 157 (1958).
- (5) - R. H. Bube, Mechanism of photoconductivity in microcrystalline powders, J. Appl. Phys. 31, 2239 (1960).
