

EGY EGYSZERŰ KÍSÉRLET A SZELÉNEGYENIRÁNYÍTÓ ZÁRÓRÉTEGÉNEK ISMERETÉHEZ

SELÉNYI PÁL lev. tag

Előadta az 1952. december 1-én tartott felolvasó ülésen

Mind a rézoxidul egyenirányító, mind pedig a szelénegyenirányító szerkezeti két fém között: az alaplemez és a fedőelektróda között helyet foglaló félvezetőrétegből áll. A rézoxidul egyenirányító esetén mind a két fém még kémiai is azonos lehet: az alaplemez itt vörösréz, de az ú. n. fedőelektróda is lehet vörösrézből, úgy hogy az egész szerkezet látszólag szimmetrikus s ennek ellenére az áramot egyik irányban sokszorososan jobban ereszti át, mint a másik irányban. Ebből érthető, hogy az egyenirányítók vizsgálatának kezdettől fogva egyik legérdekesebb kérdése az volt, hogy ebben a látszólagos szimmetrikus szerkezetben hol van az aszimmetria székhelye. A rézoxidul egyenirányítóról hosszadalmas vizsgálatok kiderítették, hogy ez az aszimmetrikusan vezető „záróréteg” az alaplemez és a rajta kb. 1040°C -on történt izzítással létrehozott Cu_2O bevonat között foglal helyet és kb. 0,0001 cm vastag, sztoichiometrikusan tiszta Cu_2O rétegből áll, amely egy rézfelesleggel, illetve oxigénfelesleggel bíró rézoxidul réteg közé van beágyazva. A rézoxidul réteg szabad felülete és a reá alkalmazott pl. rézből való fedőelektróda között ilyen réteg nincs és azért ott aszimmetrikus vezetés sem lép fel.

A szelénegyenirányítóról már 1940-ben, mikor ezeknek a gyártásával és vizsgálatával foglalkozni kezdtem, ismeretes volt, hogy itt a záróréteg a szelénbevonat külső, szabad felülete és a fedőelektróda között van, mely utóbbi rendszerint bizmut, kadmium és ón eutektikus ötvözetéből szokott készülni, hogy azonban az alapfém és a szelén között záróréteg miért nem jön létre, arra nézve abban az időben még semmi irodalmi adat nem volt található.

A higanygőznek a szelénegyenirányítóra és a szelénfénylemre gyakorolt hatásáról szóló legutóbbi közleményemben^{1,2} megemlítettem, hogy a szelénegyenirányító gyártása közben szerzett tapasztalatok már 1943–44-ben arra a meggyőződésre vezettek, hogy a „szelénnek belső, az alaplemezzel érintkező oldalán azért nincs záróréteg, mivel ott vasszelenidből vagy nikkelszelenidből álló átmeneti réteg képződik”. R. Brill és H. Krebs német kutatók³ egy ilyen, nikkelszelenidből álló átmeneti réteg jelenlétét röntgenvizsgálat segítségével valóban ki is mutatták olyan egyenirányítókon, amelyeknek alaplemeze nikkelezett vastárcsa. Kimutatták azt is, hogy az alumínium alaplemeze eredetileg a szelén tapadása céljából felvitt kb. 1 2000 mm vastag bizmutréteg a hőkezelés alatt bizmutszelenidde alakul át és megjegyzi, hogy a záróréteg kiküszöbölése ezen vegyület képződésének tulajdonítható. Mindez legjobb meg-

egyezésben áll említett közleményemben közölt megállapításaimmal, hogy a záróhatás ugyancsak megszűnik, ha a szelén legfelső rétegét higanyszeleniddé, illetve ólomszeleniddé alakítjuk át.

Az alábbiakban egy egyszerű kísérletet ismertetek, amely ugyancsak a fenti felfogás helyességét bizonyítja, hogy t. i. a záróképesség megszűnik, ha a szelén felületén elektromosan vezető fémszelenidből álló átmeneti réteg képződik, illetve van jelen. A kísérletet még 1943 májusában végeztem, a reá vonatkozó feljegyzésekre azonban régi kísérleti jegyzőkönyvemben csak nemrégiben bukkantam rá.

Ismeretes,⁴ hogy a szelénegyenirányító gyártásánál az olvadt állapotban felkent amorf szelénréteget nyomásos hőkezeléssel viszik át kristályos módosulatába, miközben két-két tárcsa egymásnak fordított szelénrétege közé egy-egy csillámlemezt helyeznek. A csillám beszerzésének akkori nehézségei arra indítottak, hogy a csillámot más valamivel pótoljam. Tudomásom volt arról, hogy külföldi cégek e célra fényesre csiszolt alumíniumtárcsát jó sikerrel alkalmaznak, nyilván azért, mivel az alumínium ilyen körülmények között a szelénnel nem vegyül, sőt nem is tapad hozzá. Abban az időben az alumínium sem lévén könnyen hozzáférhető, megkíséréltem a préseléshez fényesre csiszolt és nikkelezett, illetve krómozott acéltárcsákat használni. Az ílymódon készült tárcsák teljesen hasznavehetetlennek bizonyultak: áteresztő irányban ellenállásuk a szokott kicsiny volt, ellenben zárásnak nyomát is alig mutatták. Míg egy jó tárcsa záró- és áteresztőellenállásának viszonya 1 V-on mérve jó néhány ezer, addig ezeken a tárcsákon a záróellenállás csupán háromszor volt nagyobb az átmenő irányúnál. A tárcsák külső megjelenése sem volt kifogástalan: a préselés után foltosak voltak és ilyenek maradtak a második hőkezelés után is. Mindez arra mutatott, hogy a nikkel, ill. króm már a préselésnél alkalmazott, kerekén 110° C hőmérsékleten a szelénnel kémiaiilag egyesül. Ezt egyszerűen úgy próbáltam megakadályozni, hogy a krómozott acéltárcsát mindkét oldalán zapon-lakkal vastagon bekentem és a lakkot óvatosan beszárítottam. A két darab szeléntárcsából, amelyek préseléséhez ezeket a lakkozott tárcsákat használtam, kifogástalan egyenirányítók lettek, ugyanolyan jók, mint amelyeket csillámmal préseltünk. Hasonló jó eredményeket kaptam egy második kísérletben négy darab egyenirányítóval, amelyeket fényesre kadmiumozott és belakkozott acéltárcsákkal préseltem, míg a harmadik hasonló kísérlet olyan egyenirányítókat eredményezett, amelyek elég jól formálhatók voltak ugyan, de nem érték el a csillámmal préselt tárcsák minőségét. A kísérleteket természetesen folytatni kellett volna. A zapon-lakk, ami éppen kezem ügyébe esett, erre a célra természetesen nem volt éppen a legalkalmasabb: a préselés alatt foltokban levált s ráragadt a szelénre. Feljegyzéseim szerint tervbe vettem az acéltárcsára ráégetett, hőálló zománclakkal próbálkozni. Erre akkor nem került sor s ma már ez az egész nyomásos hőkezelés félig-meddig elavult eljárás. Ez a néhány egyszerű megfigyelés azonban — azt hiszem — való-

ságos „experimentum crucis” jellegével bír: ha a szelén felső rétegének módjában van a vele érintkező fémmel szeleniddé egyesülni, a zárás megszűnik; ha ilyen közbenső szelenid-réteg létrejöttét megakadályozzuk, a záróréteg kialakul. Ebben a tekintetben ezeknek a kísérleteknek majdnem akkora meggyőző erőt tulajdoníthatunk, mint a fent idézett német kutatók vizsgálatának, akik — mint említettük — a közbenső réteget igen körülményes eljárás után röntgen-elhajlással mutatták ki.

Meg kell említenünk, hogy nem minden fémszelenidnek van ilyen káros hatása, sőt az ellenkezőre is ismerünk példát. Így pl. ismeretes, hogy a szelénegyenirányító zárását megjavíthatjuk, ha a szelénrétegre kadmiumot viszünk fel és így vetjük alá kb. 210°C -on történő hőkezelésnek. Hogy ilyen körülmények között itt is kadmiumszelenid képződik, az kiderül pl. *Masao Tomura* vizsgálataiból,⁵ aki azt tapasztalta, hogy a szelénfényelem közönséges, kb. 5700 Å -nél fekvő színérzékenységi maximumán kívül a CdSe-re jellemző, kb. 7100 Å -nél fekvő maximum is jelentkezik, ha a szelénfelületet Cd-réteggel borítva, azt utólag vakuumban még kb. 4 órán keresztül 200°C -on tartja. Ugyanő az ekkor keletkező CdSe-réteget elektrondiffrakcióval ki is mutatta, azonban a CdSe-nek a zárást javító hatására vonatkozólag eddig az irodalomban közelebbi felvilágosítást nem találtam.

*Budapesti Eötvös Loránd Tudományegyetem
Fizikai Intézete.*

IRODALOM

- ¹ *Selényi Pál*, M. Tud. Akadémia III. oszt. Közleményei 2 (1952), 51.
- ² *Selényi, P.*, Proc. Phys. Soc. B, 65 (1952), 552.
- ³ *J. I. O. A.* Final Report No. 56. 15 és 20.
- ⁴ *Selényi Pál*, Elektrotechnika 36 (1943), 107 és 210.
- ⁵ *Masao Tomura*, Bull. Chem. Soc. Japan 22 (1949), 145. ld.: Chemical Abstracts 45 (1951), 32.