

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **209058**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **376165**

(22) Data zgłoszenia: **12.07.2005**

(51) Int.Cl.

H01L 29/02 (2006.01)

H01L 29/06 (2006.01)

B01J 19/10 (2006.01)

C30B 29/46 (2006.01)

C01G 30/00 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania związku półprzewodnikowego składającego się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego i związek półprzewodnikowy**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

22.01.2007 BUP 02/07

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

29.07.2011 WUP 07/11

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

MARIAN NOWAK, Katowice, PL

PIOTR SZPERLICH, Katowice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Urszula Ziółkowska

PL 209058 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania związku półprzewodnikowego składającego się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego i związek półprzewodnikowy.

Sposoby otrzymywania związków chemicznych $A^V B^VI C^{VII}$ (gdzie np. A=Bi, Sb, As, B=Se, S, Te, C=Br, I, Cl) składających się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego są znane od prawie dwustu lat. Najdokładniej zbadanym związkiem tego typu jest jodosiarczek antymonu SbSI. Materiał ten stał się obiektem intensywnych badań prowadzonych po dziś dzień po odkryciu w 1960 r. jego półprzewodnikowych, a w 1962 r. ferroelektrycznych własności. SbSI posiada najwyższą temperaturę fazowego przejścia ferroelektrycznego spośród wszystkich związków grupy $A^V B^VI C^{VII}$. Jest on również dobrym materiałem do zastosowań akustoelektrycznych ze względu na duży współczynnik sprzężenia elektromechanicznego $k=0,7-0,9$ w ferrofazie oraz do zastosowań optoelektrycznych z powodu występującego w nim silnego zjawiska elektrooptycznego, optycznej nieliniowości, efektu fotodomenowego z pamięcią, znacznego przesunięcia krawędzi absorpcji z temperaturą, piroelektryczności, fotoprzewodnictwa oraz ze względu na przezroczystość w podczerwieni. Podstawową wadą SbSI podobnie jak i innych materiałów $A^V B^VI C^{VII}$ jest to, że ze względu na silną anizotropię monokryształy mają postać igieł o bardzo małym przekroju i dużej łupliwości, co utrudnia ich praktyczne zastosowanie. Materiał ten został otrzymany także w postaci: polikryształów, ceramik, proszków, cienkich warstw oraz nanokryształów. Te ostatnie uzyskiwano poprzez zatopienie w żywicach epoksydowych zmielonych monokryształów lub poprzez bezpośrednie wytwarzanie technikami zol-żel w szklach $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ oraz TiO_2 .

Do syntezy związków typu $A^V B^VI C^{VII}$ stosuje się jedną z następujących metod: bezpośrednie połączenie pierwiastków $A^V B^VI$ i C^{VII} , rozpuszczenie materiału $A_2^V B_3^{VI}$ w odpowiednim związku $A^V C_3^{VII}$ przepuszczanie suchego siarkowodoru ponad nagrzanymi związkami typu $A^V C_3^{VII}$, stopienie związku

$A_2^V B_3^{VI}$ z halogenem, synteza hydrotermalna, działanie HI na SbS_2Cl_3 reakcja SbI_3 z H_2S w żelu $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$, reakcja SbI_3 z $SC(NH_2)_2$ w zolu organicznie modyfikowanego TiO_2 .

Typowa reakcja syntezy SbSI z elementarnych składników lub ich związków zgodnie z literaturą jest prowadzona w temperaturze około 673 K, a otrzymany materiał jest homogenizowany w tej lub wyższej temperaturze przez kilka do kilkudziesięciu godzin.

W zależności od sposobu chłodzenia fazy stopionej uzyskiwano SbSI w postaci pojedynczych długich igieł monokrystalicznych, zrostów igieł lub tekstur polikrystalicznych. W przypadku braku stechiometrii uzyskiwano szkła lub eutektyki SbSI-Sb₂S₃. Monokryształy SbSI hodowano również z fazy gazowej a także uzyskiwano w postaci cienkich warstw poprzez naparowanie błyskowe, naparowanie wiązka laserową lub rozpylanie wysokoczęstotliwościowe. Ceramiki SbSI uzyskiwano przez prasowanie na gorąco krystalitów SbSI.

Podobnie prowadzono syntezę i otrzymywanie pozostałych związków grupy $A^V B^VI C^{VII}$.

Sposób według wynalazku polega na tym, że substancje wyjściowe z pierwiastków: Sb, S, I, po uprzednim ich rozdrobnieniu poddaje się działaniu fal ultradźwiękowych korzystnie o częstotliwości 40 kHz w środowisku ciekłym cieczy polarnych o temperaturze niższej niż temperatura topnienia substancji wyjściowych korzystnie zbliżonej do temperatury wrzenia użytej cieczy i uzyskuje się żel, który jest jodosiarczkiem antymonu.

Związek półprzewodnikowy według wynalazku charakteryzuje się tym, że jest jodosiarczkiem antymonu i stanowi żel składający się z włókien i rurek monokrystalicznych o wymiarze poprzecznym od $5 \cdot 10^{-9}$ m do 10^{-6} m oraz o długości do $7 \cdot 10^{-5}$ m tworzących sieć przestrzenną, która nadaje mu sztywność postaci zajmując od 2% do 60% jego objętości.

Zaletą uzyskanego materiału są jego duże rozmiary, ograniczone jedynie wymiarami reaktora i ilością materiału wsadowego a także łatwość jego obróbki mechanicznej.

Związek półprzewodnikowy według wynalazku może być produktem wyjściowym do otrzymywania kryształów, polikryształów i cienkich warstw bądź materiałem na elektrody porowate po usunięciu z niego cieczy przez jego wygrzanie.

P r z y k ł a d. W próbkach termisilowych umieszczano stechiometryczną mieszaninę Sb (1,84280 g), S (0,48535 g) oraz I (1,92082 g). Probówki zalewano alkoholem etylowym o trzykrotnie większej masie w stosunku do sumy mas Sb, S i I. Probówkę umieszczano w płuczce ultradźwiękowej wypełnionej wodą o temperaturze 321 K i poddawano działaniu fali ultradźwiękowej o częstotliwości

40 kHz i mocy skutecznej 40 W. Proces prowadzono przez czas około 1 godziny, aż do utworzenia żelu. Otrzymany materiał poddano badaniom mikroskopem elektronowym, mikroanalizatorem rentgenowskim, proszkowym dyfraktometrem rentgenowskim, dyfuzyjnym reflektometrem optycznym, a także badaniom przewodnictwa elektrycznego i przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury. Stwierdzono, iż żel SbSI jest utworzony przez podłużne nanokryształy o wymiarze poprzecznym około 70-90 nm i długości w przedziale od setek nanometrów do mikrometrów. Skład chemiczny nanokryształów odpowiadał SbSI. Dyfraktogram rentgenowski ujawnił stałe sieciowe sproszkowanego żelu jako odpowiadające stałym sieciowym monokryształów SbSI. Optyczna przerwa energetyczna żelu w temperaturze pokojowej jest równa około 1,87 eV co odpowiada wartości pośredniej przerw energetycznych dla światła o różnej polaryzacji pochłanianego w monokrystalicznym SbSI. Zależność temperaturowa przenikalności dielektrycznej żelu wykazała charakterystyczne dla przejścia fazowego w SbSI ostre maksimum w temperaturze Curie 290,4 K. Wartość maksymalna przenikalności dielektrycznej dla częstotliwości pomiarowej 1 kHz wyniosła $\epsilon_{\max}(T_c = 290,4 \text{ K}) = 5600$. Przewodnictwo elektryczne żelu rosło ze wzrostem temperatury, przy czym w zakresie temperatur od 278 K do 290,2 K energia aktywacji przewodnictwa elektrycznego bez oświetlenia wyniosła 1,42 eV, zaś w zakresie od 290,2 K do 313 K energia aktywacji była równa 0,11 eV. Przewodnictwo elektryczne właściwe przy przepływie stałego prądu elektrycznego w temperaturze 292 K było w przybliżeniu równe $\sigma = 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$. Otrzymany żel zajmował objętość 17,0 cm³. Dzielać masę SbSI znajdującego się w tym żelu (4,24897 g) przez gęstość monokrystalicznego SbSI (5,275 g/cm³), otrzymano objętość 0,805 cm³. Zatem stosunek objętości zajmowanej przez nanokryształy SbSI do całkowitej objętości żelu wynosił 4,7%. Wynik ten był zgodny z obserwacjami dokonanyymi za pomocą mikroskopu elektronowego. Podgrzanie żelu SbSI do temperatury około 370 K powodowało wydzielenie alkoholu etylowego, etylenu oraz wody, co stwierdzono na podstawie badań chromatograficznych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania związku półprzewodnikowego, którego molekuła składa się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego, ze stechiometrycznej mieszaniny atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego lub ich związków, **znamienny tym**, że substancje wyjściowe z pierwiastków: Sb, S, I, po uprzednim ich rozdrobnieniu poddaje się działaniu fal ultradźwiękowych korzystnie o częstotliwości 40 kHz w środowisku ciekłym cieczy polarnych o temperaturze niższej niż temperatura topnienia substancji wyjściowych korzystnie zbliżonej do temperatury wrzenia użytej cieczy i uzyskuje się żel, który jest jodosiarczkiem antymonu.
2. Sposób otrzymywania według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako ciecz stosuje się etanol.
3. Sposób otrzymywania według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako ciecz stosuje się metanol.
4. Sposób otrzymywania według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako ciecz stosuje się wodę.
5. Związek półprzewodnikowy, którego molekuła składa się z atomów należących do grupy V, grupy VI oraz grupy VII układu okresowego, **znamienny tym**, że jest jodosiarczkiem antymonu i stanowi żel składający się z włókien i rurek monokrystalicznych o wymiarze poprzecznym od $5 \cdot 10^{-9}$ m do 10^{-6} m oraz o długości do $7 \cdot 10^{-5}$ m tworzących sieć przestrzenną, która nadaje mu sztywność postaci zajmując od 2% do 60% jego objętości.

