



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

247467

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 30 B 31/06
C 30 B 29/46

/22/ Přihlášeno 31 01 85
/21/ PV 649-85

(40) Zveřejněno 15 05 86

(45) Vydáno 15 12 87

(75)

Autor vynálezu

LOŠŤÁK PETR ing. CSc., HORÁK JAROMÍR prof. DrSc., PARDUBICE,
NOVOTNÝ RADOMÍR ing. ŽĎÁR nad Sázavou, KOUDELKA LADISLAV ing. CSc.,
PARDUBICE

(54) Způsob přípravy monokrystalických struktur tellurid bismutitý -
selenid-tellurid bismutitý $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ s P-N přechodem

Řešení se týká oboru chemie, speciálně chemie pevných látek. Řeší přípravu nových monokrystalických struktur s P-N přechodem a proměnnou šířkou zakázaného pásu.

Popisuje se způsob přípravy monokrystalických struktur o složení tellurid bismutitý - selenid-tellurid bismutitý $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ z monokrystalických destiček p-typu Bi_2Te_3 , čistého nebo doto-
vaného, temperováním v parách selenu o ten-
zi 4,7 až 600 Pa, teplotě 250 až 400 °C po
dobu 10 až 200 h. Rozštěpením vytemperova-
ných destiček podél plochy /0001/ je získá-
na P-N struktura, která po opatření kontakty
vykazuje výrazný usměrňovací efekt, charak-
terizující krystalovou diodu a citlivost
vůči IČ záření.

Vynález se týká způsobu přípravy monokrystalických struktur o složení tellurid bismutitý - selenid-tellurid bismutitý $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, kde $x = 0,01$ až $1,5$, citlivost k záření v infračervené oblasti spektra.

V současné době se pro detektory IČ záření, kterou jsou založeny na bázi polovodičů, používá následujících materiálů: křemík, germanium, sloučeniny $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ /zejména $\text{InSb}/$, sloučeniny $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ / PbS , PbSe , $\text{PbTe}/$ a nejvýznamnější se jeví směsné krystaly $\text{Cd}_{1-x}\text{Hg}_x\text{Te}$.

Dosud nebyl popsán způsob přípravy P-N přechodu na bázi směsných krystalů $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$; tento materiál tedy nemohl být doposud použit k detekci IČ záření.

Výzkumu systému $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ je věnována značná pozornost od roku 1956, kdy bylo ukááno, že tuhý roztok $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ je perspektivním termoelektrickým materiálem pro konstrukci n-větví termoelementů /S. S. Sinani, G. N. Gordyakova, Žur. tech. fiz. 26, 2398 /1956//.

Od té doby jsou studovány především termoelektrické vlastnosti tohoto systému /např. B. M. Goltsman et al., Fiz. Tverd. Tela 7, 1221 /1965/; H. J. Goldsmid, J. W. Cochrane, Proc. 4th Int. Conf. Thermoelec. Energy Conv., Arlington 7 /1982//.

V řadě dalších prací byly zkoumány stavový diagram /např. V. F. Bankina, N. Ch. Abrikosov, Žur. neorg. chim. 9, 931 /1964//, optické vlastnosti /např. D. L. Grenaway, G. Harbeke, J. Phys. Chem. Sol. 26, 1585 /1965// a transportní vlastnosti /např. V. Birkholz, G. Haake, Z. Naturforsch. 17a, 161 /1962//.

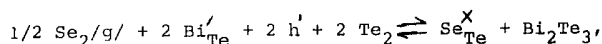
Intenzivní výzkum fyzikálních vlastností Bi_2Te_3 začal prakticky v roce 1954, ale teprve objev způsobu potlačení koncentrace antistrukturních poruch polarizací vazeb v krystalech $\text{AsB}_3^{\text{VVI}}$ /Horák a kol., Philos. Mag. B 50, 665 /1984// umožnil vytvořit strukturu s P-N přechodem. Na základě tohoto objevu je navržena metoda vedoucí k získání struktury na bázi sloučeniny $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ vykazující proměnnou koncentraci selenu na jednom krystalu a současně P-N přechod, jejíž příprava je předmětem tohoto vynálezu.

Předmětem vynálezu je postup přípravy monokrystalických struktur o složení tellurid bismutitý - selenid-tellurid bismutitý $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, kde $x = 0,01$ až $1,5$, s proměnnou šířkou zakázaného pásu způsobenou gradientem koncentrace selenu a současně s P-N přechodem, vyznačený tím, že monokrystaly p-typu Bi_2Te_3 čistého nebo dotovaného jsou exponovány v parách selenu, jejichž tenze se pohybuje v rozmezí $4,7$ až 600 Pa, při teplotě 250 až 400 °C po dobu 10 až 200 hodin.

Po této expozici jsou krystaly rozštěpeny podél plochy /0001/, čímž se získá struktura $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, která po opatření vhodnými kontakty může být použita ke konstrukci krystalových diod.

Při tomto postupu se vychází z monokrystalu p- Bi_2Te_3 , připraveného Bridgmanovou metodou, z něhož se připraví monokrystalické destičky naštipáním podle ploch /0001/ vyznačujících se dobrou štěpitelností. Tyto krystaly se podrobí interakci se selenem za výše uvedených podmínek. Na styku pevné a plynné fáze dochází jednak k narůstání krystalu charakterizovanému reakcí mezi sorbovanými molekulami selenu a antistrukturními poruchami a jednak k difúzi atomů selenu do krystalu.

Tato difúze je umožněna reakcí



podle které se koncentrace antistrukturních poruch Bi'_{Te} během reakce s parami selenu snižuje. V oblasti P-N přechodu dochází k výraznému snížení koncentrace volných nositelů /děr/, jak naznačuje výše uvedená rovnice; v povrchové oblasti pak vzniká sloučenina $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ a n-typem vodivosti. Oblast v blízkosti P-N přechodu má pravděpodobně povahu struktury s proměnnou šířkou zakázaného pásu.

Zařízení pro přípravu struktury $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ difúzí plynného selenu do p-typu Bi_2Te_3 je znázorněno na obr. 1. Zařízení sestává z křemenné ampule /1/, v níž na grafitovém loži /2/ je umístěn vzorek Bi_2Te_3 /3/ a v druhé části ampule selen /4/, přičemž teplota v peci je měřena termočlánky /5/. Ampule je umístěna v keramické peci /6/, jejíž vinutí /7/ se skládá ze dvou sekcí umožňujících nastavení požadovaného teplotního gradientu v peci.

Kromě toho je do keramické pece vsazena ocelová trubka /8/ eliminující lokální teplotní gradienty a zajišťující homogenní rozložení teploty v obou částech pece. Aby byla eliminována možnost sublimace selenu na vzorek Bi_2Te_3 , je vždy teplota krystalu o něco vyšší než teplota kapalného selenu.

Zařízení znázorněné na obr. 1 tedy umožňuje provádět interakci krystalů Bi_2Te_3 s parami selenu, umožňuje nastavit teplotu T_1 , při které dochází k reakci krystalu s parami selenu, teplotu roztaveného selenu T_2 , řídicí tenzi par selenu v ampuli a dobu potřebnou ke vzniku n-typu $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$.

Příprava monokrystalické struktury o složení $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ - Bi_2Te_3 s P-N přechodem, citlivým k infračervenému záření, je demonstrována následujícím příkladem:

Krystal p- Bi_2Te_3 /koncentrace děr $2,4 \times 10^{18}$ děr cm^{-3} / ve formě monokrystalické destičky rozměrů $60 \times 10 \times 4$ mm se umístí v jedné části ampule znázorněné na obr. 1, do druhé části ampule se vloží selen o čistotě 5N. Ampule se evakuuje a zataví.

Po umístění ampule v keramické peci se provádí temperování za následujících podmínek: teplota krystalu $T_1 = 260^\circ\text{C}$, teplota kapalného selenu $T_2 = 250^\circ\text{C}$, tenze par selenu 4,7 Pa, doba temperování $t = 24$ hodin.

Po expozici krystalu v parách selenu za uvedených podmínek se provede relativně prudké ochlazení krystalu tím, že ampule s krystalem se vyjme z pece a ponechá několik hodin při laboratorní teplotě.

Získaný krystal se rozstřípne uprostřed nejkratší strany vzorku podél ploch /0001/, čímž se získají dvě monokrystalické destičky, které mají na jedné straně vrstvu p- Bi_2Te_3 a na druhé straně vrstvu n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$.

Na obr. 2 je schematicky znázorněna krystalová dioda, zhotovená z monokrystalické destičky $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. Strana o složení Bi_2Te_3 /9/ je opatřena plošným zlatým kontaktem /10/, vytvořeným buď pomocí zlaté pasty nebo redukcí chloridu zlatitého. Na straně se složením $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ /11/ je nanese např. stříbrná pasta ve formě kulovité kapičky /12/ pokud možno malých rozměrů, která tvoří kontakt s přívodním stříbrným nebo zlatým vlasovým drátem /13/. Takto upravená struktura s P-N přechodem na bázi p- Bi_2Te_3 - n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ je citlivá k infračervenému záření.

Na obr. 3 je uvedena volt-ampérová charakteristika, tedy závislost procházejícího proudu na vloženém napětí, připravené krystalové diody.

Na obr. 4 je uvedeno spektrální rozdělení napětí, vyvolaného interakcí IČ záření se vzorkem. Tato závislost napětí na vlnové délce dopadajícího záření byla měřena při pokojové teplotě následujícím způsobem: ze zdroje záření, kterým byla Globarová lampa, byl vydělen pomocí monochromátoru Zeiss /s hranolem chloridu sodného/ svazek paprsků o vlnových délkách 1 až 10 μm ; monochromatické světlo, přerušované frekvencí 6,17 Hz dopadalo na vzorek a vzniklý střídavý signál byl měřen za použití vhodné transformátorové vazby předzesilovače a zesilovače typu UNIPAN. Při měření byly kontakty na vzorku zastíněny, aby byly eliminovány kontaktní jevy. Měření bylo opakováno po jednom týdnu v rozmezí 3 měsíců a byla shledána dokonalá reprodukovatelnost a dobrá stabilita signálu.

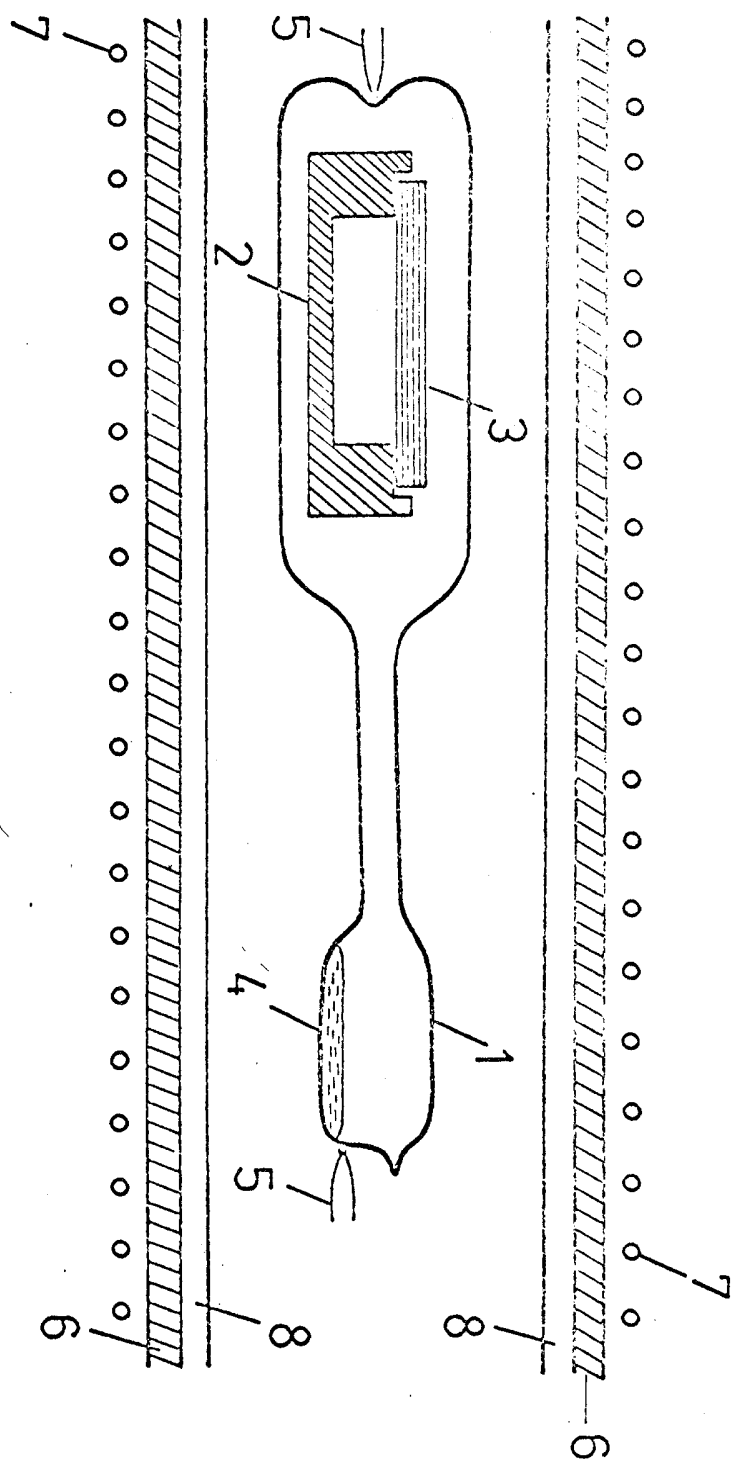
Je třeba zdůraznit, že výše popsany postup přípravy p-n přechodu na krystalech Bi_2Te_3 je původní, nebyl dosud v literatuře popsán a jeho bezesporým kladem je jednoduchost, dokonalá kontrola procesu a reprodukovatelnost připravených krystalů s P-N přechodem.

Nastavením podmínek, tj. tlaku par selenu, teploty a doby temperace krystalu lze připravit vzorky $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ s různým obsahem selenu v oblasti n-typu vodivosti a lze tak připravit krystaly citlivé vůči infračervenému záření v oblasti vlnových délek 2 až 8 μm .

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

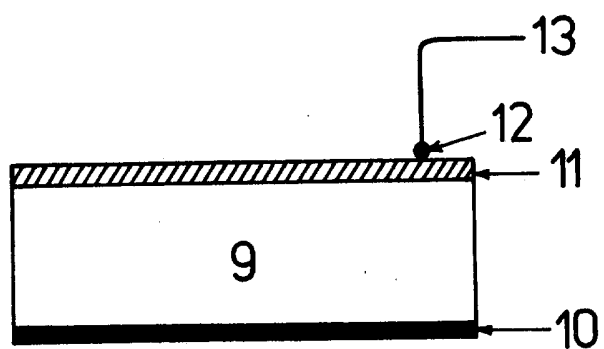
Způsob přípravy monokrystalických struktur o složení tellurid bismutitý - selenid-tellurid bismutitý $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, kde $x = 0,01$ až 1,5 s proměnnou šířkou zakázaného pásu způsobenou gradientem koncentrace selenu a současně s P-N přechodem, vyznačený tím, že monokrystaly p-typu Bi_2Te_3 , čistého nebo dotovaného, se exponují v parách selenu o tenzi 4,7 až 600 Pa při teplotě 250 až 400 °C po dobu 10 až 200 hodin a po expozici se rozštěpí podél plochy /0001/.

4 výkresy

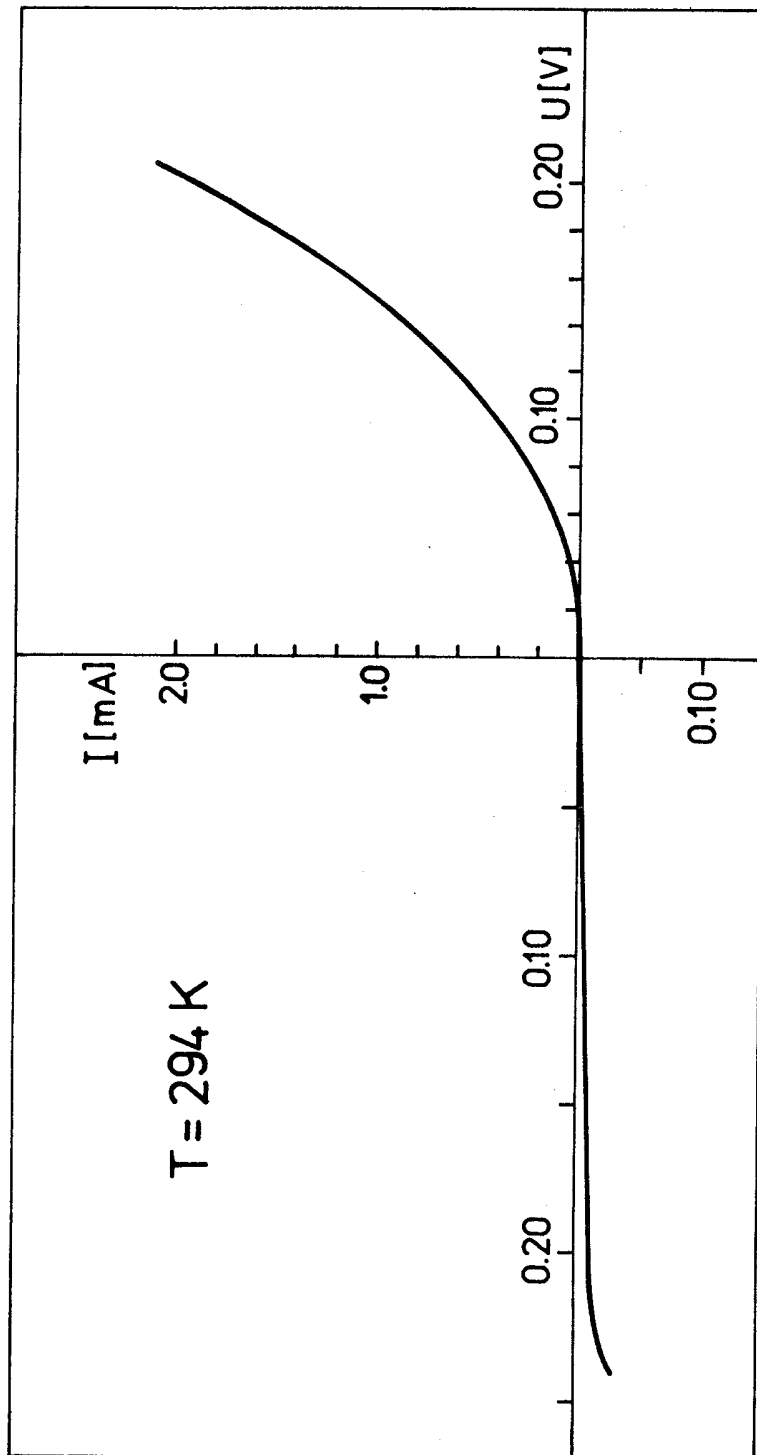


Obr. 1.

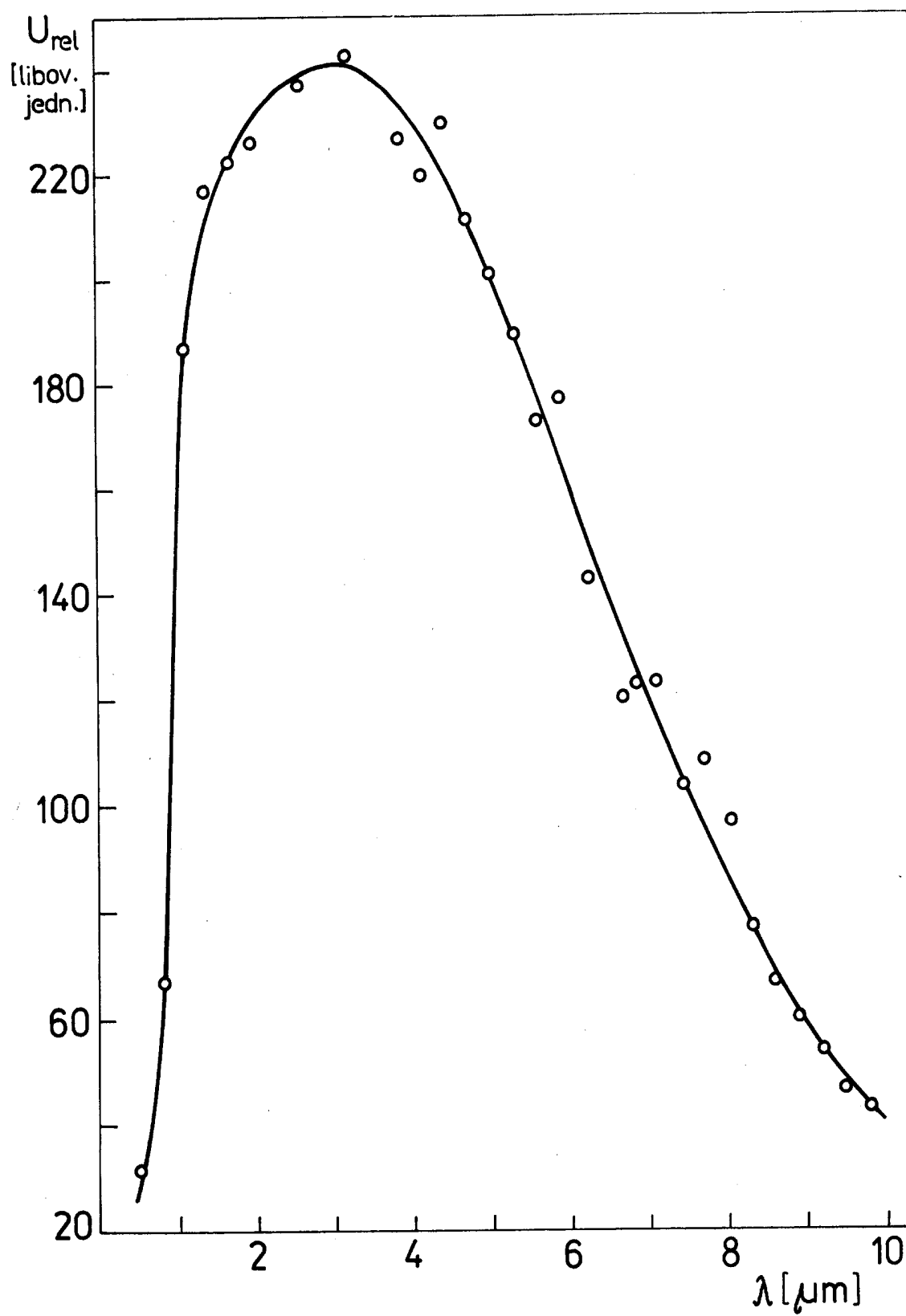
247467



0br. 2



Obr. 3



Obr. 4