

Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки
Хімічний факультет

І. Д. Алексеюк, О. В. Парасюк, І. А. Іващенко

ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Навчальний посібник до вивчення курсу для студентів хімічного факультету
(спеціальності 8.04010101 «Хімія», спеціальності 7.04010101 «Хімія»)

Луцьк
Вежа-Друк
2016

УДК 544.2(075.8)
ББК 24.521я73
О-53

*Рекомендовано до друку вченою радою
Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки
(протокол № 4 від 26.11.2015 р.)*

Рецензенти:

Барчій І. Є. – д.х.н., проф., завідувач кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету;

Федорчук А. О. – д.х.н., проф. кафедри неорганічної та органічної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини і біотехнологій;

Гулай Л. Д. – д.х.н., доцент, завідувач кафедрою екології та охорони навколишнього середовища Східноєвропейського національного університету.

Олексеюк І. Д.

О-53 Хімія твердого тіла : навч. посіб. до вивчення курсу для студ. хім. ф-ту (спеціальності 8.04010101 «Хімія», спеціальності 7.04010101 «Хімія») / І. Д. Олексеюк, О. В. Парасюк, І. А. Іващенко. – Луцьк : Вежа-Друк, 2016. – 316 с.

В навчальному посібнику через розгляд таких питань, як механізм виникнення електропровідності в твердих тілах, зонна структура, статистика електронів в твердих тілах та хімічний потенціал, будова реальних кристалів, поверхневі властивості напівпровідників, основні поняття про реакції в твердих тілах, подаються теоретичні основи будови твердого тіла. Розглядаються питання властивостей напівпровідників: елементарних, бінарних, тернарних та тетрарних, склоподібних, органічних, феритів, сегнетоелектриків та люмінофорів.

Навчальний посібник «Хімія твердого тіла» підготовлений для студентів хімічного факультету, спеціальності 8.04010101 «Хімія», який необхідний для вивчення курсу «Хімія твердого тіла» та для студентів спеціальності 7.04010101 «Хімія», що вивчають курс «Хімія напівпровідників». Він буде дуже корисним при виконанні дипломних та магістерських робіт, а також при роботі над кандидатськими дисертаціями не тільки студентам-хімікам, але і студентам фізичного факультету та усім, хто цікавиться сучасними проблемами хімії твердого тіла та напівпровідників.

**УДК 544.2(075.8)
ББК 24.521я73**

© Олексеюк І. Д., Парасюк О. В.,
Іващенко І. А., 2016
© Східноєвропейський національний
університет імені Лесі Українки, 2016

ЗМІСТ

Умовні позначення та скорочення.....	4
Вступ.....	5
Загальні відомості про напівпровідники.....	8
Природа хімічних зв'язків у твердих тілах.....	19
Механізм виникнення електропровідності в твердих тілах. Зонна структура... ..	26
Статистика електронів у твердих тілах та хімічний потенціал... ..	49
Елементарні напівпровідники: германій та силіцій. Їх отримання, властивості і застосування	53
Елементарні напівпровідники: сіре олово, алмаз, графіт, фосфор, арсен, стибій, сірка, селен, телур, бор, йод.....	67
Сполуки типу $A^{III}B^V$	77
Напівпровідникові оксиди та халькогеніди металів.....	98
Подвійні напівпровідникові сполуки систем A^I-B^V , $A^{II}-B^{IV}$, $A^{II}-B^V$ та інші	118
Складні напівпровідникові фази.....	132
Квазіпотрійні халькогенідні системи.....	157
Будова реальних кристалів.....	193
Основні поняття про реакції між твердими тілами	218
Поверхневі властивості напівпровідників... ..	231
Обробка поверхні напівпровідників.....	250
Електрохімія напівпровідників.....	260
Склоподібні напівпровідники	274
Органічні напівпровідники.....	286
Ферити, сегнетоелектрики та люмінофори.....	293
Короткі відомості про напівпровідникові прилади	301
Література	307
Предметний покажчик.....	310

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ ТА СКОРОЧЕННЯ

ат.% – атомні відсотки

мас.% – масові відсотки

мол.% – мольні відсотки

ВТМ – високотемпературна модифікація

НТМ – низькотемпературна модифікація

ДТА – диференційно-термічний аналіз

МСА – мікроструктурний аналіз

РСА – рентгеноструктурний аналіз

РФА – рентгенофазовий аналіз

пр. гр. – просторова група

к.ч. – координаційне число

$T_{пл.}$ – температура плавлення

$T_{п.п.}$ – температура поліморфного перетворення

H – мікротвердість

ФЛ – фотолюмінесценція

ФП – фотопровідність

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – параметри елементарної комірки

V – об'єм елементарної комірки

ΔE – ширина забороненої зони

$n(p)$ – концентрація носіїв струму, тип носіїв

(n – електрони, p – дірки)

ВСТУП

Дана книга є навчальним посібником для студентів-хіміків, які спеціалізуються по хімії твердого тіла та хімії напівпровідників. Вона може бути корисна для працівників науково-дослідних установ і вищих навчальних закладів, які працюють в області хімії твердого тіла, хімії та фізики напівпровідників.

В книзі представлені основи хімії твердого тіла, включаючи природу хімічного зв'язку та елементи квантової хімії, класифікацію твердих тіл за їх провідністю, уявлення про зонну модель енергетичного спектру електронів, класифікацію матриць і дефектів, фазові і термодинамічні властивості напівпровідників, фізико-хімічний аналіз напівпровідникових систем.

Хімія напівпровідників є частиною хімії твердого тіла. В ній сконцентровані досягнення сучасних неорганічної, аналітичної, фізичної хімії та кристалохімії. Фізика напівпровідників, фізика твердого тіла, кристалофізика, металофізика – ось далеко не повний перелік наук, з якими безпосередньо пов'язана хімія твердого тіла та хімія напівпровідників.

Враховуючи багаторічний досвід наукових досліджень автори більше зосередилися на описанні методів отримання напівпровідникових речовин, їх хімічних, фізико-хімічних та напівпровідникових властивостей. Поряд з класичними напівпровідниковими матеріалами – германієм і кремнієм – досить детально розглянуті інші елементарні напівпровідники: бор, алмаз, графіт, сіре олово, фосфор, миш'як, сурма, сірка, селен, телур, йод. Розглянуті, також, бінарні-чотирьохелектронні ($A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$), дефектні халькогеніди типу ($A^I_2B^{VI}$, $A^{III}_2B^{VI}_3$, $A^V_2B^{VI}_3$), тернарні фази типу $A^IB^{III}C^{VI}_2$, де A^I – Cu, Ag; A^{II} – Zn, Cd, Hg; $A(B)^{III}$ – Al, Ga, In, Tl; A^V – As, Sb; $B(C)^{VI}$ – S, Se, Te та фази типу $A^{II}B^{IV}C^V_2$, де A^{II} – Zn, Cd, Mg, Be; B^{IV} – Si, Ge, Sn; C^V – N, P, As, Sb) й інші. Також розглянуті ферити, сегнетоелектрики, люмінофори, склоподібні та органічні напівпровідники.

В книзі розглядається теоретичний пошук нових складних напівпровідникових сполук, поверхневі властивості напівпровідників, типи

адсорбції, реакційна здатність адсорбованих частинок, електронні переходи при хемосорбції, каталітичні властивості, зв'язок між поверхневими та об'ємними властивостями. Описані деякі питання електрохімії напівпровідників, будова границі напівпровідник-електроліт, анодні та катодні реакції на германієвому та кремнієвому електродах, розглянуті окремі напівпровідникові прилади.

Хімія напівпровідників – відносно молода наукова дисципліна. Однією з найважливіших її задач є створення нових напівпровідникових матеріалів. У радіоелектроніці напівпровідникові діоди і тріоди виготовляють з германію та кремнію. Але вони, як напівпровідникові матеріали, володіють суттєвим недоліком через малу ширину забороненої зони германію, крім того, робоча температура германієвих приладів не перевищує 330-350 К. Германій відноситься до рідких і розсіяних елементів, в той час як Силіцій за поширенням займає друге місце після Оксигену. Крім того, він має більшу ширину забороненої зони, тому кремнієві прилади можуть працювати при температурах 470-490 К. Але у кремнію менша рухливість носіїв струму ніж у германію. Тому, частотна межа кремнієвих приладів нижча германієвих. Крім того кремній порівняно з германієм важче отримати в чистому вигляді, що сильно впливає на його властивості. Зокрема, один атом Бору на 10^9 атомів Силіцію змінює його електропровідність.

Однією з найважливіших характеристик діодів є величина зворотної напруги, яка залежить від чистоти матеріалу. При чистоті селену у 20 спектрально виявлених домішок з концентрацією 0,1-0,01 %, зворотня напруга селенових випрямлячів складає 15-18 В. Зменшення домішок на один порядок підвищує зворотню напругу до 50-60 В. З наведених прикладів видно, яке важливе значення має чистота напівпровідникових матеріалів.

Іншим важливим питанням хімії напівпровідників є природа хімічного зв'язку в напівпровідникових речовинах. Дослідження показали, що напівпровідникові властивості визначаються не стільки типом кристалічної ґратки (дальній порядок), скільки хімічним зв'язком (ближній порядок) в

межах однієї комірки кристалу. Про це свідчать роботи по склоподібним та рідким напівпровідникам.

Існує певна кореляція між характером хімічного зв'язку і напівпровідниковими властивостями. Так, в напівпровідникових сполуках із збільшенням ступеня ковалентності збільшується рухливість носіїв струму. З іншого боку, збільшення долі іонного зв'язку веде до збільшення ширини забороненої зони і зменшенню рухливості носіїв струму. Таким чином, змінюючи характер хімічного зв'язку, можна синтезувати напівпровідники з потрібними властивостями. Ще більші можливості в цьому відношенні відкриває фізико-хімічний аналіз напівпровідникових систем. Результати представляють у вигляді геометричної діаграми склад-властивість. Така діаграма дає можливість вибрати оптимальний склад, який володіє такими значеннями електрофізичних властивостей, які вимагаються для створення відповідного приладу. Особливе значення має вивчення мікродіаграм стану, які характеризують кількісні зміни властивостей від вмісту мікродомішок і порушення стехіометрії. Мікродіаграми показують, що напівпровідники є фазами змінного складу. Таким чином, якщо є необхідність в напівпровідниках з заданими властивостями, необхідно строго стандартизувати умови їх отримання, очистки, термообробки, травлення і т.д.

Даний посібник є першою спробою систематизувати та узагальнити накопичений авторами викладацький та науковий досвід в області хімії твердого тіла та хімії напівпровідників, тому будемо раді отримати конструктивні зауваження і побажання на адресу: Ivashchenko.Inna@eenu.edu.ua. Всі розділи посібника написані у співпраці укладачів проф., д.х.н., завідувача кафедри неорганічної та фізичної хімії Східноєвропейського національного університету ім. Лесі Українки І.Д. Олексеюка, доц., к.х.н. О.В. Парасюка та доц., к.х.н. І.А. Іващенко.

Загальні відомості про напівпровідники

Інтерес до електрофізичних властивостей речовини почав проявлятися лише з XVIII століття і особливо посилювався наприкінці XIX століття, з відкриттям можливості передачі електричної енергії на великі відстані. Перед хіміками, в результаті цього, постала задача широкого дослідження властивостей металів (провідників), діелектриків (ізоляторів) та розробки технології їх виробництва для виготовлення електротехнічних пристроїв. В цей час було виявлено групу речовин, які, порівняно з металами, погано проводять електричний струм, але мають добру провідність порівняно з типовими діелектриками. Ці речовини виявилися непридатними в якості матеріалів ні для передачі електричного струму ні для ізоляції, тому не викликали великого інтересу в електротехніці. Зважаючи на їх проміжні властивості, вони були названі напівпровідниками. Деякі з цих речовин відомі в хімії давно. Зокрема, телур відкритий Ф.Й. Мюллером в 1782 році, селен відкритий у 1817 році Й.Я. Берцеліусом. У 1811 році Ж.Л. Гей-Люсаком та Л.Ж. Тенаром був виділений кремній, який у 1823 році був ідентифікований Й.Я. Берцеліусом. З 1893 року відомий силіцій карбід, який був синтезований Е.Г. Ачесоном.

Хоча ці речовини знаходили широке технічне застосування, проте їх напівпровідникові електрофізичні властивості не використовували, про важливість яких тоді і не підозрювали. Наприклад, селен застосовувався для знебарвлення і зафарбовування скла, силіцій карбід – як прекрасний абразив при виготовленні інструментів, як термостійкий матеріал для електродечей. І лише з 1920 року селен, а з 1926 року куприт (Cu_2O) стали застосовувати як напівпровідники для виробництва випрямлячів струму. В 1923 році В. Шотткі опублікував теорію сухих випрямлячів, в якій підкреслював їх подібність до діодів. Явище виникнення термо-електрорушійної сили (термо-е.р.с.) і ряд Зеебека відомі з 1822 року, до того ж в цьому ряду фігурували речовини, які виявилися напівпровідниками, та лише в 1929 році А. Ф. Йоффе вперше зазначив перспективність підвищення к.к.д.

напівпровідникового термоелектрогенератора. Таким чином, лише з 1930 року почало "вимальовуватися" значення напівпровідників для техніки, але про надзвичайно важливе значення їх для науки ще не було мови.

Етапи створення хімії напівпровідників. Для того, щоб ситуація корінним чином змінилася, необхідно було пройти чотири відповідальні етапи, як в науці, так і техніці. Зокрема:

1. Створення теорії реального кристалу;
2. Створення квантової статистики і на їх об'єднаній основі сучасної теорії твердого тіла;
3. Виникнення хімії та технології особливо чистих речовин;
4. Відкриття транзистора та інших напівпровідникових пристроїв (фотоопорів, фотоелементів, термісторів, випрямлячів струму, варисторів, термоелектрогенераторів та ін.), які започаткували розвиток радіоелектроніки, телемеханіки, обчислювальної техніки, атомної енергетики, ракетної техніки, космічного приладобудування, лазерної техніки та ін. Розглянемо їх детальніше.

Перший етап – створення теорії реального кристалу. Було виявлено, що електрофізичні властивості твердих тіл надзвичайно чутливі до порушення кристалічної ґратки. Пізніше було показано, що напівпровідники в тисячі та мільйони разів сильніше реагують на ці порушення, ніж, наприклад, метали. Тому неможливо зрозуміти і, тим більше, передбачити напівпровідникові властивості тіла, не враховуючи особливостей його реальної структури. Класична кристалографія розглядає кристал як ідеальну сукупність ідентичних кристалографічних точок, які утворюються дією трьохмірної трансляційної групи. Кожна точка знаходиться на строго визначеній відстані та під строго визначеними кутами від сусідніх, чим і формується дальній порядок в кристалі. Теорія ж реального кристалу виходить з того, що в ньому мають місце порушення ідеального дальнього порядку, такі як, незайняті вузли, атоми, зміщені від вузла в міжвузловини, атоми домішок у вузлах та міжвузловинах, тріщини, мозаїка та інші дефекти дислокаційного характеру.

Другий етап – створення квантової статистики і на об'єднаній основі першого і другого етапів створення сучасної теорії твердого тіла. Теоретичні підходи до напівпровідників з позицій квантової статистики дозволили зрозуміти, чому речовини, які, на перший погляд, мало придатні для використання (ні провідники, ні ізолятори), ховають в собі такі прекрасні властивості, як здатність безпосередньо перетворювати тепло та світло в електрику, направляти та керувати нею. З цих же позицій стало зрозуміло, чому властивості напівпровідників так сильно залежать від типу та концентрацій (ультрамікроконцентрацій) як домішок, так і інших порушень в ґратці. Щоб напівпровідник проявив себе як такий, він, залежно від застосування, повинен бути певною мірою чистим, по відношенню до основного складу. В той же час, він повинен містити домішку певних атомів (тобто бути спеціально забрудненим), розміщену досить специфічно, іноді в шарі товщиною декілька мікрон. Традиційно в класичній хімії, вивчаючи речовину, в якості компонентів реакцій розглядали лише молекули, атоми, іони чи радикали. У випадку напівпровідників доводиться приймати до уваги вакансії та атоми у міжвузловинах, враховуючи знак та концентрацію носіїв заряду (електрони e^- , дірки e^+), приймати до уваги виникнення та зникнення центрів рекомбінації носіїв заряду, величезну роль дислокацій, міжкристалічних поверхонь та ін.

Таким чином, хімія напівпровідників не може просто розглядатися як сукупність даних про порівняно "брудні" чи "чисті" матеріали, які формально мають склад напівпровідника, як описано в тривіальній хімічній літературі. Хімія напівпровідників має свої теоретичні основи. Одні з перших – теорія реального кристалу та квантової статистики, тобто сучасна теорія твердого тіла, яка творчо видозмінена в рамках завдань хімії напівпровідників.

Третій етап – виникнення хімії та технології особливо чистих речовин (1935-1950 роки). Він був пройдений, перш за все, у зв'язку із потребами атомної енергетики і необхідністю отримання чистих паливних (U_{92}^{235}) та

91 9 6
конструкційних (Zr_{40} , Be_4 , Li_3) матеріалів, що не містять шкідливих домішок, з великою здатністю до поглинання теплових нейтронів.

Четвертий етап – виникнення напівпровідникового приладобудування.

Початок йому був покладений у 1948 році, створенням транзистора (Дж. Бардін та У.Х. Бретейн). Це поставило напівпровідникову електроніку на передову лінію розвитку нової техніки, та пред'явило особливі вимоги до розвитку науки про напівпровідники, її теоретичним та експериментальним методам.

Деякі конкретні відомості про напівпровідники. В 1955 році на конференції у Ленінграді (сучасний Санкт-Петербург, Росія) вперше у світі почала працювати секція "Хімії напівпровідників". Формально цю дату можна вважати початком створення нової науки, об'єктом дослідження якої є напівпровідники. Це матеріали, які володіють певним комплексом властивостей, а саме:

1. Для напівпровідників характерний додатний температурний коефіцієнт електропровідності на відміну від металів, $\frac{d\sigma}{dT} > 0$ (рис. 1).

Крім того, ширина забороненої зони напівпровідників більше нуля;

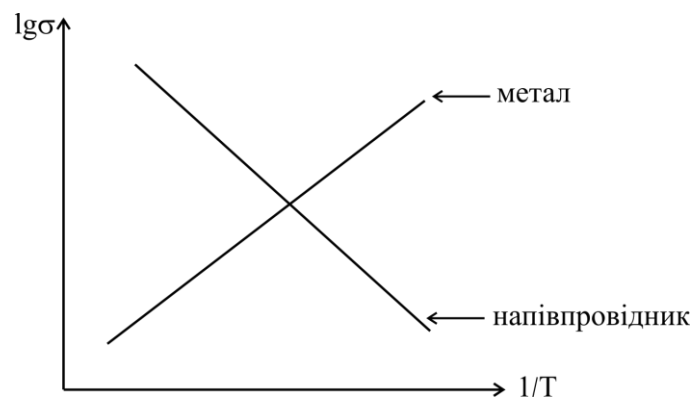


Рис. 1. Логарифмічна залежність питомої електропровідності σ від $1/T$

1. Питома електропровідність напівпровідників менша за питому електропровідність металів, але більша за питому електропровідність діелектриків ($10^{-9} \leq \sigma \leq 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$);

2. Мала концентрація носіїв заряду (n) порівняно з металами ($n = 10^{10} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$);

3. Велике значення термо-е.р.с. (α) порівняно з металами ($\alpha = \frac{\Delta U}{\Delta T}$,

де ΔU – зміна напруги, ΔT – зміна температури);

4. Висока чутливість до світла (фоточутливість) та іонізаційного випромінювання $\frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \frac{\sigma_{ос} - \sigma_{тем}}{\sigma_{тем}}$, де $\sigma_{ос}$ – електропровідність при освітленні, $\sigma_{тем}$ – електропровідність в темноті;

5. Здатність до різкої зміни властивостей під дією дуже малих концентрацій домішок;

6. Ефект випрямлення струму, чи, в загальному випадку, неомічна поведінка на контактах.

З простих речовин напівпровідниковими властивостями володіють: бор, вуглець, кремній, германій, сіре олово, фосфор, миш'як, стибій, сірка, селен, телур та йод – ця група речовин в Періодичній системі Д.І.

Менделєєва займає компактне положення в III-IV групах (рис. 2). Окрім перерахованих елементарних напівпровідників, багато відомо напівпровідникових сполук – оксиди, халькогеніди (сульфіди, селеніди, телуриди), фосфіди, арсеніди, інтерметалічні напівпровідники, склоподібні напівпровідники, органічні напівпровідники, складні напівпровідникові фази.

Згідно сучасної теорії твердого тіла, частина валентних електронів активно приймає участь в процесі електропереносу, який, при наявності одного сорту носіїв заряду, описується рівнянням: $\sigma = enu$, де σ – питома електропровідність, e – заряд електрона, n – концентрація носіїв заряду, u – рухливість носіїв заряду, під якою розуміють дрейфову швидкість носіїв

заряду (в см/с) при напруженості поля $E = 1 \text{ В/см}$, тобто, розмірність рухливості рівна $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;"> 1,1 eВ В ширина забороненої зони 2,0 електронегативність </div>				
1,1 eВ В 2,0	5,2 eВ С 2,5			
	1,1 eВ Si 1,8	1,5 eВ P 2,1	2,5 eВ S 2,8	
	0,75 eВ Ge 1,7	1,2 eВ As 2,5	1,7 eВ Se 2,4	
	0,08 eВ Sn 1,7	0,12 eВ Sb 1,8	0,36 eВ Te 2,1	1,25 eВ I 2,4

Рис. 2. Група простих речовин, які володіють напівпровідниковими властивостями

У металів практично кожний атом приймає участь в перенесенні заряду, надаючи, хоча б, один електрон, тобто концентрація носіїв заряду рівна $10^{22}-10^{23} \text{ см}^{-3}$. Збільшення температури, без суттєвої зміни концентрації електронів, зменшує рухливість, внаслідок розсіювання електронів провідності граткою металу. Внаслідок цього електропровідність з підвищенням температури падає.

У напівпровідників при кімнатній температурі концентрація носіїв заряду на декілька порядків нижча, ніж у металів, але вона швидко росте із підвищенням температури, перебиваючи ефект зменшення рухливості електронів за рахунок розсіювання на кристалічній гратці. Питома провідність напівпровідників стає досить значною вже в області температур близьких до кімнатної.

В діелектриків концентрація електронів провідності при кімнатній температурі на багато порядків нижча, ніж у металів та напівпровідників.

Хоча з підвищенням температури концентрація електронів, а з нею і питома електропровідність, швидко зростають, але абсолютні значення останньої, в межах допустимо високих температур, ще дуже малі. Діелектрики скоріше придатні, в цих інтервалах температур, до ролі пасивних елементів схем, на відміну від напівпровідників, з яких створюються активні елементи. Проте сучасна техніка стрімко рухається в бік високих температур, а тому, не викличе сумнів те, що діелектрики перспективні у цьому відношенні. Слід відмітити, що на даний час не роблять різкої відмінності між напівпровідниками та діелектриками. Вони зводяться до одного класу напівпровідників, які працюють в різних температурних умовах.

Якщо вважати, що електропровідність металів порядку 10^6 - 10^4 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а діелектриків менше 10^{-10} $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, то гранична провідність напівпровідників знаходиться в інтервалі 10^3 - 10^9 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Ці граничні значення питомої електропровідності є умовними та приблизними, але, в першому наближенні, вони правильно оцінюють положення даного матеріалу в ряду: метал, напівпровідник, діелектрик.

Таким чином, принципова різниця існує лише між металами та напівпровідниками, яка виражається в температурній залежності питомої електропровідності. Температурний коефіцієнт електропровідності у металів має від'ємний знак, а в чистих напівпровідників – додатній (рис. 1). При абсолютному нулі за шкалою температур Кельвіна напівпровідники перетворюються на діелектрики. При цих же умовах електропровідність металів стрімко зростає і деякі з них переходять у надпровідний стан. По інших властивостях принципова різниця існує тільки між напівпровідниками та металами.

Як було зазначено вище, напівпровідниковими властивостями володіє ряд речовин і це було встановлено завдяки величезній дослідницькій роботі, проведеній як в галузі отримання високочистих речовин, так і при вивченні їх властивостей. Наприклад, було показано, що кремній та телур, які раніше вважалися металами, у чистому вигляді являються типовими

напівпровідниками. Вони утворюють компакту групу елементів, що займає проміжне місце між металами та діелектриками (рис. 2). Зліва і знизу від напівпровідникової групи елементів знаходяться метали, які добре проводять електричний струм, для яких характерний слабкий зв'язок валентних електронів з атомами. Справа і зверху від цієї групи розміщені діелектрики, для яких характерна значна спорідненість до електрона (прагнення приєднати електрони під час хімічних реакцій з металами). Таке положення напівпровідників в Періодичній системі не випадкове, так як вони займають проміжне положення між металами та діелектриками, а властивості твердих тіл, в тому числі і напівпровідників, визначаються структурою зовнішніх електронних оболонок атомів. Отже, хімію напівпровідників можна розглядати, як окремий розділ сучасної неорганічної хімії. Це ствердження поширюється і на напівпровідникові сполуки, які розглядаються аналогами елементів IV-ої групи Періодичної системи. Наприклад: $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{VII}$, де A^{III} – елемент III – ої групи, B^V – елемент V-ої групи Періодичної системи і т.д.

На рис. 2 зліва від символу кожного напівпровідникового елемента поставлена одна з основних характеристик напівпровідника – ширина забороненої зони, ΔE . Закономірна зміна цих значень як по горизонталі, так і по вертикалі, засвідчує тісний зв'язок між електричними характеристиками напівпровідника та його положенням в Періодичній системі Д.І. Менделєєва. Той факт, що один і той самий елемент, утворюючи різні алотропні видозміни, може проявляти різні електричні властивості (алмаз та графіт; жовтий та чорний фосфор), вказує на те, що властивості визначаються не тільки положенням напівпровідника у Періодичній системі, але й характером хімічного зв'язку, який об'єднує атоми твердого тіла.

Завдання хімії напівпровідників. Важливим завданням хімії напівпровідників є створення нових напівпровідникових матеріалів. Це викликано потребами сучасної техніки, які неможливо задовольнити лише обмеженою кількістю напівпровідникових матеріалів.

До завдань хімії напівпровідників відноситься розробка ефективних та продуктивних методів тонкої очистки напівпровідникових матеріалів (зонна плавка). Для прикладу можна привести наступне: однією з найважливіших характеристик діодів є величина оберненої напруги, яка залежить від чистоти матеріалу. Напівпровідниковий селен містить до 20 домішок, що виявляються спектральним аналізом. При такій чистоті обернена напруга селенових випрямлячів становить 15-18 В. Зменшення домішок на один порядок підвищує зворотню напругу до 50-60 В.

Очистка речовин до високого ступеня чистоти тісно пов'язана із способами її контролю. Методи класичної аналітичної хімії (об'ємний та ваговий аналізи) не придатні для цих цілей через їх малу чутливість до мікродомішок. Сучасні фізико-хімічні та фізичні методи контролю є набагато чутливіші, тому їх вдосконалення відноситься до завдань окремого розділу хімії напівпровідників.

Наступним завданням хімії напівпровідників є систематичне вивчення хімічних, фізичних та електричних властивостей уже відомих напівпровідникових речовин. Це дозволяє узагальнювати експериментальні дані і виявляти нові закономірності необхідні для отримання напівпровідникових матеріалів, а також сформулювати кількісну теорію цих закономірностей.

Хімія напівпровідників з'ясовує природу хімічного зв'язку в напівпровідникових речовинах. Як відомо не тільки кристалічна решітка (дальній порядок) визначають напівпровідникові властивості. На це більше впливає хімічний зв'язок (ближній порядок) в межах однієї елементарної комірки. Це підтверджують роботи по вивченню склоподібних та рідких напівпровідників. Про значення природи хімічного зв'язку академік А. Ф. Йоффе писав: "Усі властивості напівпровідника: ΔE , форма енергетичних оболонки, ефективні маси, рухливість, теплопровідність, фотопровідність і т. п., визначаються хімічними зв'язками, які утворюють основну комірку твердого тіла – кристалічного чи аморфного. Хімічні зв'язки знаходять

відображення у розташуванні електронної густини всередині комірки. Тому первинною характеристикою напівпровідника можна вважати структуру електронної хмарини в межах комірки. Характером валентних зв'язків у комірці обумовлені фізичні та хімічні властивості напівпровідників".

Існує певна кореляція між характером хімічного зв'язку та напівпровідниковими властивостями. Так, із ростом ступеня ковалентності збільшується рухливість носіїв заряду. З іншого боку, збільшення долі іонності зв'язку веде до зростання ΔE та зменшення рухливості носіїв заряду. Таким чином, видозмінюючи характер хімічного зв'язку, можна синтезувати напівпровідникові сполуки із потрібними властивостями. Ще більші можливості в цьому відношенні відкриває фізико-хімічний аналіз напівпровідникових систем. З його допомогою вивчають зміну властивостей речовини залежно від складу. Результати представляють у вигляді геометричної діаграми склад – властивість. Така діаграма дає можливість вибрати оптимальний склад, який володіє певним набором електрофізичних властивостей, які необхідні для створення напівпровідникових приладів.

Великий інтерес представляє утворення твердих розчинів між напівпровідниковими фазами. В межах області гомогенності, як правило, спостерігається неперервна зміна досліджуваних властивостей в залежності від складу. Крім того, побудова мікродіаграм стану, які безпосередньо прилягають до області існування напівпровідникових фаз, наочно демонструє вплив вмісту мікродомішок та порушення стехіометрії на зміну властивостей. Мікродіаграми показують, що напівпровідники представляють собою фази змінного складу. Тобто їх властивості прямо залежать від способу отримання та обробки зразка. Нехай $A_A B_B$ – матриця твердої фази, другий компонент твердої фази – різноманітні дефекти, які розчинені в матриці. Керуючи дефектами, дослідник може керувати властивостями напівпровідника. Цей факт має виключно важливе значення в технології напівпровідників. Якщо необхідно отримати речовину з відтворюваними

властивостями, необхідно строго стандартизувати методику її отримання (Р, Т, склад), чистоту вихідних речовин, термообробку, методи травлення і т. п.

Таким чином, в хімії напівпровідників сконцентровані досягнення сучасної неорганічної, аналітичної, фізичної хімії та кристалохімії. В той же час, хімія напівпровідників є частиною хімії твердого тіла, межує з фізикою напівпровідників, фізикою твердого тіла, кристалофізикою, металофізикою.

Необхідно відмітити, що напівпровідникова електроніка вирішила проблему зменшення ваги та об'єму апаратури, за рахунок мініатюризації радіотехнічної, обчислювальної, телемеханічної та інших видів апаратури, перейшовши від об'ємної до плівкової та печатної схем. В цьому контексті особливе значення набуває вивчення властивостей поверхні напівпровідників, її будови, термодинаміки та кінетики взаємодії з газовим середовищем, а також електрохімічних властивостей, травлення поверхні, її взаємодії з парами і рідинами при утворенні р-п переходів. Тобто, особливого значення набуває термодинаміка та електрохімія поверхневих процесів. В напівпровіднику штучно створюється нерівномірний розподіл домішок (наприклад, в транзисторі – колектор, емітер, база), тому, за вихідними умовами він представляє нерівноважну систему, яка реагує з газовою фазою (середовищем). Отже, в кожній області напівпровідникової техніки інженери повинні володіти знаннями про взаємозв'язок між властивостями напівпровідника зі структурними, термодинамічними та кінетичними факторами, які згадувалися вище.

Питання для самоперевірки:

1. Охарактеризуйте основні етапи розвитку хімії напівпровідників.
2. Перерахуйте завдання хімії напівпровідників.
3. Поясніть зв'язок хімії напівпровідників з іншими областями науки.

Природа хімічних зв'язків у твердих тілах

Властивості твердих тіл – як фізичні, так і хімічні, суттєво залежать від їх електронної і атомної структури, а значить, і від особливостей хімічного зв'язку та розміщення атомів у твердих тілах. З цих позицій усі тверді тіла поділяються на метали, напівпровідники та діелектрики.

Міжатомні сили. Коли атоми віддалені один від одного на нескінченні відстані, сила, що діє між ними, рівна нулю і тому потенціальна енергія їх взаємодії також рівна нулю. При зближенні атомів виникають сили притягання і відштовхування, в результаті чого потенціальна енергія взаємодії, залежно від міжатомної відстані, приймає або додатне, або від'ємне значення. Повну потенціальну енергію наближено можна представити у вигляді суми двох членів: $E = -\alpha/r^n + \beta/r^m$, де r – відстань між атомами; α та β – константи, які характеризують сили притягання та відштовхування; m та n – сталі, які характерні для даного типу взаємодії.

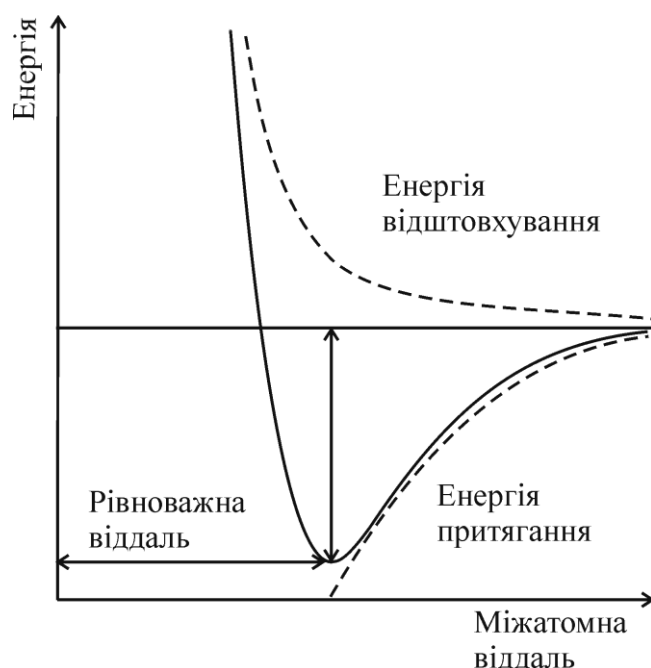


Рис. 3. Функціональна залежність енергії від відстані між двома атомами

Відстань r , що відповідає мінімуму потенціальної енергії (рис. 2), рівна рівноважній міжатомній відстані при 0 К, так як результуюча сила в цій точці

рівна нулю, а сили притягання та відштовхування повністю врівноважені. З цих міркувань міжатомні сили взаємодії в твердих тілах діляться на іонну, ковалентну, металічну та силу Ван-дер-Ваальса.

Іонний зв'язок – електростатична (кулонівська) взаємодія протилежно заряджених іонів. В кристалах з таким зв'язком відстань між різнойменними іонами менша, ніж між однойменними, тому сили притягання переважають сили відштовхування. Внаслідок сильної електростатичної взаємодії між іонами зв'язок у іонних кристалах міцний, і, як правило, такі речовини характеризуються міцністю, твердістю та високими температурами плавлення. Через напрямленість зв'язку в твердому тілі, вони крихкі та володіють низькою електропровідністю. Число іонних сполук невелике, хоча до них традиційно відносять більшість неорганічних сполук. Це пояснюється двома причинами. По-перше, переважна кількість хімічних реакцій проходить у водному середовищі в результаті іонної взаємодії. Але поведінка сполук у водних розчинах кардинально відрізняється від їх властивостей без наявності води. По-друге, в хімії панує традиційна думка про позитивну і негативну валентність, через електронний механізм окисно-відновних реакцій. Однак, експериментальні дослідження оксидів, сульфідів, селенідів, показали, що вони не являються іонними сполуками в чистому вигляді. Речовини, що мають іонний зв'язок відносяться до діелектриків.

Металічний зв'язок. Спроби описати простими методами металічний зв'язок виявились менш успішними, порівняно з попередніми. Зв'язок в металі слід розглядати із врахуванням усіх атомів твердого тіла як цілого, вважаючи, що валентні електрони усіх атомів належать всьому кристалу. Багато властивостей металів можна пояснити з допомогою теорії "вільного електрона" П. Друде, згідно якої позитивно заряджені іони металу утворюють кристалічну ґратку, яка занурена в електронний "газ", що заповнює весь об'єм кристалу. Стійкість такої системи обумовлена електростатичною взаємодією між іонами та електронами. Металічний зв'язок являє собою єдиний вид хімічного зв'язку із повною делокалізацією

електронів, так як електронна густина рівномірно розподілена за усіма напрямками в кристалі. Речовини, що мають такий зв'язок, відносять до металів.

Сили Ван-дер-Ваальса обумовлені слабким притяганням між миттєвими електричними диполями, що виникають внаслідок руху електронів в атомах та молекулах. Ці сили складаються із орієнтаційного, поляризаційного та дисперсійного ефектів. Залежно від електричних властивостей взаємодіючих молекул, вирішальну роль грає той чи інший ефект. Так, для молекул із постійним диполем, головну роль відіграють орієнтаційні сили, а при взаємодії неполярних молекул – дисперсійні сили. Сили Ван-дер-Ваальса характерні для молекулярних кристалів, у вузлах яких знаходяться самостійні молекули. Оскільки ці сили притягання незначні, зв'язок в молекулярних кристалах досить слабкий.

Ковалентний зв'язок. Якісну модель його утворення можна представити як об'єднання електронів, що належать обом атомам, в результаті перекривання зв'язуючих орбіталей, що веде до пониження енергії системи. Ковалентні зв'язки володіють напрямленим характером. Усі зв'язки, наприклад, в GeSi, рівноцінні внаслідок sp^3 -гібридизації. Ковалентний зв'язок дуже міцний і обумовлює високу твердість та високі температури плавлення сполук, які мають цей тип зв'язку.

Крім чисто іонних та чисто ковалентних зв'язків, існують також зв'язки, які за своїм характером займають проміжне положення. Шкала електронегативностей Полінга дозволяє напівемпірично оцінити ступінь іонності чи ковалентності зв'язку, залежно від електронегативностей двох взаємодіючих атомів.

Хімічний зв'язок у напівпровідниках. Властивості напівпровідників добре пояснюються зонною теорією твердого тіла. Проте, її можна застосувати тільки для кристалічних ґраток (при наявності дальнього порядку), так як вона є наслідком застосування квантової теорії до проблеми твердого тіла.

З усіх типів хімічного зв'язку, для напівпровідників найбільше значення має ковалентний чи гомеополарний зв'язок, який утворює електронна пара, що одночасно належить обом атомам. З точки зору квантової механіки, перебування двох електронів із антипаралельними спінами у полі двох ядер енергетично вигідно. Тому утворення такого зв'язку супроводжується значним виграшем енергії і сам зв'язок досить міцний. Різновидом утворення ковалентного зв'язку є донорно-акцепторний зв'язок. Він виникає за рахунок взаємодії неподіленої електронної пари одного атома-донора та вільної орбіталі іншого атома – акцептора. Донорно-акцепторний чи координаційний зв'язок відрізняється від ковалентного тільки походженням зв'язуючої електронної пари. Розглянемо модель зв'язку в кристалі кремнію. В нормальному стані у атома Силіцію є чотири валентних електрони: $3s^2$ та $3p^2$. Їх розподіл по квантових комірках показаний на рис. 4.

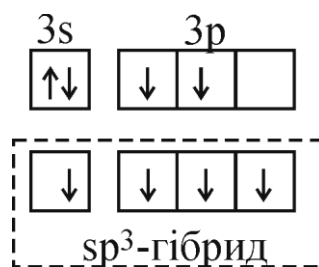


Рис. 4. Гібридизація валентних електронів атома Силіцію

В процесі взаємодії попередньо відбувається перехід одного з $3s^2$ -електронів на вакантну $3p$ -комірку. Потім відбувається sp^3 -гібридизація, в результаті чого утворюються однакові, за розподілом електронної густини, чотири електронні хмарини. В просторі вони розміщуються так, щоб потенціальна енергія утвореної системи набувала мінімального значення. Цій вимозі

відповідає утворення тетраедричних ковалентних зв'язків, тобто напрямлених до вершин тетраедра. У випадку відмінності природи взаємодіючих атомів у хімічних сполук, ідеальний ковалентний зв'язок не виникає. Один з атомів буде володіти більшою спорідненістю до електрону, в результаті чого електронна пара буде зміщена в його сторону. При цьому виникає полярний зв'язок, який характеризується ступенем відхилення від ковалентності. Для пояснення більшості фізичних та хімічних властивостей напівпровідників, необхідно знати цю ступінь відхилення, так як найважливіші напівпровідникові властивості знаходяться у прямій залежності від полярності або іонності. Величезною кількістю експериментального та теоретичного матеріалу показане поєднання ковалентного та іонного типів хімічного зв'язку між неоднаковими атомами. На даний час відсутня точна кількісна оцінка полярності зв'язку. Тому цілком прийнятним є використання поняття електронегативності. Під нею розуміють півсуму величини спорідненості до електрона та іонізаційного потенціалу $(\frac{E+I}{2})$. Другий доданок I – потенціал іонізації, добре визначається із спектроскопічних даних. Для спорідненості до електрона (E) нема точних методів кількісного визначення. Враховуючи це, Л. Полінг пішов іншим шляхом і виразив значення електронегативності в умовних одиницях. Застосовуючи їх, можна, з певним ступенем точності, оцінити характер зв'язку в сполуці. Проте, залучивши уявлення про електронегативність атомів для визначення характеру хімічного зв'язку, необхідно враховувати наступне:

- електронегативність є фізичною величиною, яку не можна визначити експериментально;
- чисельна величина електронегативності не постійна та залежить від природи іншого взаємодіючого атома;
- один і той самий атом в хімічному зв'язку, іноді, одночасно може функціонувати і як донор (+), і як акцептор (-).

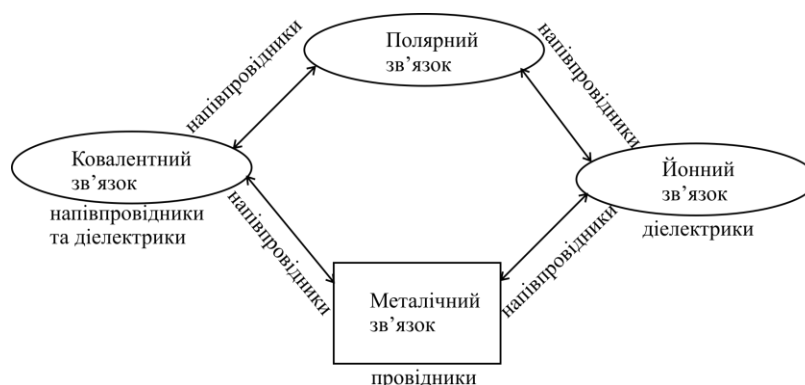


Рис. 5. Хімічний зв'язок у напівпровідниках та діелектриках

Як видно із рис. 5, будь-яке відхилення від металічного та іонного зв'язку надає речовинам напівпровідникових властивостей і т.п. Тому, зв'язки у напівпровідниках класифікують як ковалентно-іонні, ковалентно-металічні, іонно-ковалентно-металічні. Тобто все різномайття реально існуючих зв'язків, крім металічного, характерне для напівпровідників. Крім кристалічних твердих тіл, існують аморфні, рідкі та органічні напівпровідники. Тобто доводиться мати справу із неперіодичним розміщенням атомів, тобто із структурами, в яких спостерігається лише ближній порядок. Такі аморфні тверді тіла відрізняються від монокристалів розвпорядкованим розміщенням атомів. Це може бути наслідком недостатньої рухливості атомів при кристалізації. Одним з прикладів таких речовин є стекла. Нерегулярна структура в стеклах приводить до змін у міжатомних відстанях і, відповідно, до змін сили зв'язку всередині твердого тіла. Тому властивості стеклол суттєво відрізняються від властивостей кристалів.

Органічні полімери представляють собою некристалічні тверді тіла. Всередині зразка будь-якого полімера, як правило, міститься багато структурних різновидів із певним розподілом молекул за розмірами та конфігураціями.

Напівпровідникові властивості речовин, у першу чергу, визначаються природою хімічного зв'язку даного атома з його найближчими сусідами. Зважаючи на це, вчені намагаються розповсюдити уявлення зонної теорії на аморфні та рідкі напівпровідники, посилаючись на їх квазікристалічну структуру. Досі відсутня однозначна кількісна теорія хімічного зв'язку, яка могла б строго моделювати і прогнозувати вплив хімічного зв'язку на фізико-хімічні та електричні властивості напівпровідникових матеріалів.

Питання для самоперевірки:

1. Поясніть положення металів, напівпровідників, діелектриків в Періодичній системі Д. І. Менделєєва.
2. Зв'язок фізичних, хімічних властивостей напівпровідників з електронною і атомною структурою, з особливостями хімічного зв'язку, розміщенням атомів у твердих тілах.
3. Охарактеризуйте хімічний зв'язок у напівпровідниках.

Механізм виникнення електропровідності в твердих тілах. Зонна теорія

Теорія вільних електронів. Розглянемо спільні характеристики та принципові відмінності між металами та напівпровідниками, спираючись на електронну теорію та квантову статистику. Всі метали характеризуються великим значенням питомої електропровідності. Причина цього полягає в специфічному характері зв'язку валентних електронів атому металу з його ядром, який є досить слабким. Коли ізольовані атоми металу об'єднуються в кристалічну решітку, сили взаємодії між зближеними атомами зростають, валентні електрони під дією цих сил відриваються від своїх атомів та починають вільно рухатися по всьому об'єму металу. Зазвичай, число таких електронів, які втрачаються кожним атомом металу, дорівнює валентності даного металу. Розглядаючи поведінку вільних електронів в металі, необхідно підкреслити наступне. Рух вільних електронів в металі – процес складний. Сукупність усіх електронів, які знаходяться в даний момент часу у вільному стані, втримуються в ньому дуже нетривалий час. Протягом цього часу, електрони знаходяться поза межами атомів та інтенсивно беруть участь в тепловому русі, який супроводжується великим числом зіткнень. При зустрічі вільного електрона із позитивно зарядженим іоном, може відбутися їх взаємодія. Крім того, існує можливість того, що вільний електрон в момент зустрічі "прилипне" до нейтрального атома. Іншими словами, в об'ємі металу протікає декілька процесів – утворення нових вільних електронів та їх рекомбінація, тобто зворотне об'єднання з іонами. Існування цих протилежних процесів приводить до того, що в будь-якому металі концентрація вільних електронів n (їх число в одиниці об'єму) завжди стала і не залежить від зовнішніх факторів. Це обумовлене тим, що в будь-який момент часу в металі існує динамічна рівновага між знову виникаючими вільними електронами та електронами, які попали до складу того чи іншого іона. Концентрація вільних електронів представляє собою майже однакову величину для усіх металів: $n = z \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Відмінність полягає лише у

значенні множника z , який визначає валентність даного металу, та в його питомій масі.

Завдяки існуванню вільних електронів будь-який метал володіє високою електро- та теплопровідністю. Розглянемо це питання з позиції класичної електронної теорії, створеної Е. Ріке, П. Друде, Д. Томсоном та Х. Лоренцом. Ця теорія виходить із наступних припущень:

- рух електронів відбувається у повній відповідності із законами класичної механіки;
- не існує взаємодії електронів один з одним;
- взаємодія електронів із іонами металічної ґратки зводиться до звичайних зіткнень;
- поведінка електронного "газу" подібна до ідеального та підпорядковується класичній статистиці Максвелла-Больцмана.

Спираючись на вказані припущення, у своїх висновках електронна теорія оперує із вільними електронами, як частинками ідеального газу. Теорія вільних електронів добре пояснює закон Ома, зв'язок електропровідності та теплопровідності, але не пояснює головні відмінності металів від інших твердих тіл, а саме характер температурної залежності питомої електропровідності.

Вільні електрони, беручи участь в тепловому русі, рухаються по всіх можливих напрямках із колосальною швидкістю (10^8 см/с). Так як тепловий рух процес статистичний, кількість електронів, що переміщуються в одному напрямку, в середньому рівна кількості електронів, що переміщуються в зворотньому напрямку, тобто сумарний заряд, який переноситься електронами через будь-який переріз металевого провідника, при відсутності зовнішнього електричного поля, рівний нулю. Наявність зовнішнього електричного поля відразу ж змінює стан руху електронів. Під його впливом кожен вільний електрон набуває додаткової швидкості, яка направлена від нижчого потенціалу до вищого, в електрони починають переміщуватися проти напрямку електричного поля і в провіднику виникає електричний

струм. Тяжкі позитивно заряджені іони металу не беруть участі в утворенні електричного струму. Тому проходження електричного струму по металевому проводі не супроводжується ніякими хімічними змінами. Це було підтвержене дослідом Е. Ріке з трьома металічними циліндрами, мідним, алюмінієвим та мідним. Після пропускання струму протягом 1 год., маса трубок не змінилася. Це вказувало на перенесення заряду частинками спільними для різних металів. У досліді Б. Стюарта та Р. Толмена, ідея якого була подана ще Л. Мандельштамом, Н. Папалексі та Х. Лоренцом, проводилося швидке обертання металічної котушки, кінці якої сполучалися з гальванометром. Після різкої зупинки котушки, виникав струм, що свідчило про наявність вільних електронів, як носіїв електричного заряду.

Розглянемо механізм електропровідності в металах з точки зору класичної механіки. Механіка говорить, що під дією постійної сили F , яка прикладена до тіла масою m , воно набуває прискорення $a = F/m$. Так само і електрони, під дією прикладеного електричного поля, повинні були б набирати певної швидкості. Проте на практиці нічого подібного не спостерігається, і електрони, при заданій різниці потенціалів, переміщуються з деякою постійною швидкістю. Здавалося б, існує відхилення від законів механіки, хоча, це лише здається. Рух електронів не є вільним, вони здійснюють багаточисельні зіткнення із іонами ґратки. Протягом "довжини вільного пробігу", тобто на шляху від одного зіткнення до іншого, електрон рухається прискорено та збільшує свою кінетичну енергію. В момент зіткнення кінетична енергія електрона повністю чи частково передається іону, і швидкість електрона зменшується. Таким чином, рух вільних електронів, який виникає під дією прикладеного електричного поля, проходить в умовах своєрідного тертя, яке викликане гігантським числом зіткнень. Це тертя обумовлює існування в кожному провіднику так званого активного опору. Тому, при заданому значенні напруженості електричного поля і певній температурі, швидкість переміщення електронного газу набуває деякого постійного значення. Необхідно зауважити, що у створенні

електричного струму беруть участь вільні електрони, але не вся їх кількість, а лише деяка частина. Тому, та частина вільних електронів, яка утворює електричний струм, називається електронами провідності.

Визначимо залежність сили електричного струму в металі від деяких величин. Спочатку покажемо, що теплові швидкості вільних електронів значно більша швидкостей їх направлено руху, який виникає під дією електричного поля. Так як вільні електрони уподібнюються частинкам ідеального газу, то до них можна застосовувати закони молекулярної фізики. Відомо, що середня кінетична енергія молекули газу при деякій абсолютній температурі T рівна $\frac{1}{2} m v_0^2 = \frac{3}{2} kT$. З цієї рівності визначимо

$$v_0 = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3k}{m}} \sqrt{T}.$$

Підставивши у ці формули чисельні значення, отримаємо $v_0 = 6,7 \cdot 10^5 \sqrt{T}$. Тобто, при температурі 273 К середня швидкість теплового руху електрона $v_0 = 1,1 \cdot 10^7$ см/с. Згідно експериментальних даних, при напруженості $E = 1$ В/см, швидкість напрямленого руху електрону не перевищує декількох десятків сантиметрів за секунду. Таким чином, середня швидкість направлено руху електронів досить мала в порівнянні з їх тепловими швидкостями.

Розглянемо виведення основних закономірностей струму. Нехай електричний струм протікає в провіднику з площею поперечного перерізу S см². В кожному 1 см³ провідника міститься n електронів провідності. Позначимо середню швидкість їх напрямленого руху через v . При таких обставинах густина струму рівна $j = nev$. Від зіткнення до зіткнення електрон проходить деякий шлях, величина якого отримала назву довжини вільного пробігу λ , а середній час руху електрона на цьому шляху τ . Протягом довжини вільного пробігу електрон набуває прискорення eE/m , де eE – діюча на нього сила. До моменту наступного зіткнення електрон набуває своєї максимальної швидкості, рівної $v = \frac{eE}{m} \tau$. Середнє значення швидкості

буде вдвічі менше максимальної, так як беруться дві ділянки часу $0 - \tau$, тобто для будь-якого часу швидкість рівна $v = \frac{eE}{2m} \tau$. Протягом одиниці часу (однієї

секунди) свого руху, електрон зазнає багаточисельних зіткнень, число яких $\gamma = \frac{v_0}{\lambda}$, де v_0 – середня швидкість теплового руху електрону. Так як середня

тривалість життя електрону $\tau = \frac{\lambda}{v_0}$, то підставивши це значення τ в формулу

для середнього значення швидкості отримаємо $v = \frac{e\lambda}{2mv_0} E$. Враховуючи

вищенаведені рівняння, сила електричного струму I буде виражатись наступними співвідношеннями: $I = jS$, $j = nev$, значить $I = nevS$, $v = \frac{e\lambda}{2mv_0} E$,

підставивши значення v в попередню формулу отримаємо $I = \frac{ne^2 \lambda S}{2mv_0} E$, якщо

$E = \frac{V_2 - V_1}{l}$ (E – різниця потенціалів на кінцях провідника віднесена до

одиниці його довжини), то $I = \frac{ne^2 \lambda}{2mv_0} S \frac{V_2 - V_1}{l} = \frac{V_2 - V_1}{\underbrace{\frac{2mv_0}{ne^2 \lambda}}_R}$. Остання формула

виражає закон Ома: сила струму пропорційна різниці потенціалів і обернено пропорційна опору ($I = \frac{V_2 - V_1}{R}$). Звідси отримуємо, що питомий опір ($l = 1$ см,

$S = 1$ см²) $\rho = \frac{2mv_0}{ne^2 \lambda}$, а питома провідність $\sigma = \frac{ne^2 \lambda}{2mv_0}$. Із останнього

співвідношення видно, що електропровідність в металах рівна $\sigma = enu$, де

$u = \frac{e\lambda}{2mv_0}$, рухливість носіїв заряду. Крім того, із цієї формули видно, що σ

зростає із збільшенням концентрації електронів n та довжини вільного

пробігу λ . Зі збільшенням середньої теплової швидкості v_0 , σ зменшується.

Поряд із законом Ома, електронна теорія дозволяє вивести і інші закони, наприклад Джоуля-Ленца. В момент зіткнення, електрон віддає

гратці енергію ($1/2 mv_m^2$) Раніше було встановлено, що $v_m = \frac{e\lambda E}{mv_0}$, звідки отримуємо $\frac{mv_m^2}{2} = \frac{e^2 \lambda^2 E^2}{2mv_0^2}$.

Раніше вказувалося, що за одну секунду електрон зазнає v_0/λ зіткнень, тому загальна кількість енергії, яку віддає електрон гратці за одиницю часу, рівна: $\frac{e^2 \lambda^2 E^2}{2mv_0^2} \cdot \frac{v_0}{\lambda} = \frac{e^2 \lambda E^2}{2mv_0}$. В одиниці об'єму металу міститься n електронів,

значить кількість тепла $Q = \frac{ne^2 \lambda}{2mv_0} E^2$, але $\frac{ne^2 \lambda}{2mv_0} = \sigma$, отже $Q = \sigma E^2$,² кількість тепла, що виділяється в провіднику пропорційна його електропровідності та квадрату сили поля.

Таким чином, механізм виникнення електропровідності в металах, який складається із взаємодії електронів провідності з іонами кристалічної гратки, обумовлює температурну залежність питомого опору (ρ). Відомо, що для металу ρ збільшується зі збільшенням температури та зменшується при її зниженні. Для більшості чистих металів ρ лінійно залежить від абсолютної температури згідно закону $\rho = \beta T$, де β – коефіцієнт пропорційності. Температурна залежність ρ витікає із самої природи електропровідності металів, проте вона вже не може бути пояснена електронною теорією. Так як, згідно П. Друде та Х. Лоренцу, кінетична енергія електрону рівна: $\frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT$, це означає, що зі збільшенням температури, швидкість руху електронів повинна зростати. Поряд із нею повинна зростати і провідність, за рахунок збільшення рухливості носіїв заряду $u = v/E$, де v – швидкість електрона, E – напруженість електричного поля. Насправді ж, виходячи з експериментальних даних, з підвищенням температури питома провідність (σ) падає і в цьому полягає характерна особливість металів. Про це свідчить і той факт, що при $T=4,6$ К енергія електронів не рівна нулю, а навпаки, спостерігається явище надпровідності металів.

Квантова теорія. Вищенаведені протиріччя пояснюються квантовою теорією, котра є застосуванням квантової статистики до металів. Розглянемо її основні положення:

- не можна розрізнити окремі електрони системи;
- зміна стану електронів визначається зміною хоча б одного із чотирьох квантових чисел;
- в системі будь-якої складності в кожному квантовому стані не може знаходитись більше одного електрона з даною орієнтацією спіну;
- дозволеними є лише два діаметрально протилежні напрямки спіну.

Згідно теорії вільних електронів, при $T=4,6$ К електрони повинні знаходитись у стані з нульовою енергією. Але це суперечить приведеним вище положенням квантової теорії, згідно яких в одному квантовому стані не може бути більше двох електронів з антипаралельними спінами. Таким чином, з великої кількості електронів провідності в металах, лише два електрони при $T=4,6$ К можуть мати енергію $E=0$. Енергія ж більшості електронів провідності при $T=4,6$ К вимірюється декількома електрон-вольтами, тобто на два порядки вище енергії, розрахованої за формулою $\frac{3}{2}kT=0,03$ еВ для температури 293 К. Звідси зрозуміло, що підвищення температури практично не впливає на зміну швидкості електронів і такий стан системи називається виродженням. Отже, для речовини в металічному стані, електрони енергетично вироджені. Ось це виродження електронів і є головною причиною того, що з підвищенням температури метали зменшують свою провідність. Із ростом температури збільшується амплітуда коливання іонів у вузлах кристалічної ґратки, що веде до більш інтенсивного розсіювання електронів. Через це довжина вільного пробігу електронів падає, що, в свою чергу, веде до зменшення їх рухливості.

Отже, ми з'ясували, що носіями струму в металах є електрони, концентрація яких стала і не залежить від зовнішніх факторів. Очевидно, що і в напівпровідниках електропровідність може виникнути лише в тому

випадку, якщо будуть існувати заряди, здатні переміщуватися в речовині, тобто електрони провідності. Експериментальні дані показують, що подібні електрони в напівпровідниках існують і вони утворюють електричний струм. На відміну від металів, концентрація електронів провідності (n) в напівпровідниках сильно залежить від температури згідно закону $n = Ae^{-\frac{B}{T}}$ (1), де A , B – коефіцієнти, які визначаються видом напівпровідника; T – абсолютна температура. Величина A також залежить від температури, згідно закону $A \approx T^{\frac{3}{2}}$. Із формули (1) видно, що зі зниженням температури, концентрація електронів провідності зменшується, з підвищенням температури – збільшується. Для напівпровідників, так як і для металів, справедливе співвідношення $\sigma = eni$. Проте, щоб з'ясувати, як залежить σ від температури, крім залежності концентрації електронів провідності від температури, необхідно знати, як змінюється рухливість носіїв заряду від температури. Сучасна теорія напівпровідників дає відповіді на ці запитання; але тимчасово відійдемо від теорії та звернімося до досліду. Останній показує, що σ напівпровідників, так як і n , знаходиться у суттєвій залежності від температури і характер цієї залежності експоненціальний: $\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{B}{T}}$, σ_0 та B – сталі коефіцієнти для даного напівпровідника. Наслідком із цього важливого експериментального факту є те, що механізм виникнення електронів провідності в напівпровідниках різко відрізняється від механізму виникнення тих же електронів в металах, де, як при абсолютному температурному нулі, так і при температурі плавлення, концентрація електронів залишається незмінною, це означає, що на їх утворення тепловий рух ніяк не впливає.

Принципово інші процеси відбуваються в напівпровідникових речовинах. Головний фактор, відповідальний за виникнення в них електронів провідності, це тепловий рух. При абсолютному температурному нулі напівпровідники, фактично, є ізоляторами, а при високих температурах вони

наближаються до металів. На відміну від атомів металів, атоми напівпровідників побудовані так, що їх зовнішні електрони достатньо сильно зв'язані з ядрами. Тому, коли ізольовані атоми, при зближенні, конденсуються у тверде тіло, зовнішні електрони продовжують входити у склад своїх атомів. Для того, щоб відірвати найменш зв'язані електрони від атома напівпровідника та перетворити їх у електрони провідності, необхідно надати їм ззовні деяку енергію (A) рівну енергії іонізації. Цю енергію надає тепловий рух. Отримавши необхідну енергію, рівну чи більшу енергії іонізації, електрон відривається від атома і починає блукати по всьому об'єму напівпровідника, стаючи електроном провідності. Для різних напівпровідників енергія іонізації валентних електронів знаходиться в межах 0,1-2 еВ. Між тим, середня кінетична енергія атома, якій бере участь у тепловому русі при кімнатній температурі, не перевищує 0,04 еВ. Відповідно, для того, щоб іонізувати атом, у якого $A=2$ еВ, необхідна енергія в 50 разів більша, ніж енергія атома при кімнатній температурі. Виходить, що енергії теплового руху недостатньо для звільнення електрона. На перший погляд виникають протиріччя, які, проте, легко вирішуються. Річ у тім, що тепловий рух це хаотичний процес, який має статичний характер, в якому бере участь колосальне число частинок. В такому процесі завжди існують флуктуації, тобто відхилення від рівномірного розподілення середнього значення. Ці флуктуації, які існують при будь-якій температурі, обумовлюють наявність деякого числа атомів, які володіють енергіями порядку 1 еВ і більше. Подібні атоми передають свою енергію валентним електронам, відривають їх і перетворюють в електрони провідності.

Розглянемо цей процес на прикладі Силіцію. Це чотирьохвалентний елемент, який розміщений в IV групі Періодичної системи Д.І. Менделєєва, має атомну кристалічну ґратку типу алмазу з гомеополярним характером зв'язку. Кожний атом знаходиться в оточенні чотирьох найближчих сусідів. Зі своїми найближчими сусідами кожен атом сполучений парно-електронним зв'язком. При абсолютному температурному нулі усі валентні електрони

беруть участь в утворенні зв'язків. В результаті цього, в кристалічній ґратці силіцію немає жодного електрона провідності, який міг би вільно переміщуватися по можливих напрямках і при наявності зовнішнього електричного поля виявитися носієм заряду (рис. 6).

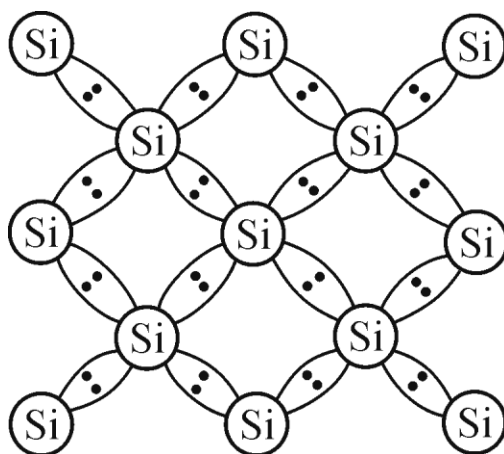


Рис. 6. Схема виникнення зв'язків в кремнії

З підвищенням температури кристалу, збільшується амплітуда коливань структурних елементів ґратки і зростають флуктуації, в результаті чого деяке число зв'язків розривається, а звільнені в результаті цього електрони стають електронами провідності. Через деякий короткий час (τ) вільний електрон знову ввійде до складу якого-небудь порушеного атомного каркасу, якому бракує одного чи двох електронів. Аналогічно можна сказати і про сукупність електронів. При деякій постійній температурі в даному напівпровіднику міститься певна кількість електронів (N). Якщо фізичні та хімічні властивості напівпровідника з часом не змінюються, то і число N не зазнає змін, якщо не враховувати звичайних та неминучих флуктуацій. Необхідно пам'ятати, що ця сукупність електронів провідності (N) піддається безперервному оновленню. Усі вони, безперечно не одночасно, а в якійсь послідовності, рекомбінують, тобто з'єднуються з іонами решітки. На місце об'єднаних електронів приходять інші, які відірвалися від своїх атомів.

Таким чином, в напівпровіднику відбуваються складні процеси, які не припиняються ні на секунду: виникнення електронів провідності та їх зникнення. В результаті цих процесів встановлюється динамічна рівновага між числом електронів провідності, які з'являються, та числом електронів, які рекомбінували за одиницю часу. Тому, при незмінній температурі, в напівпровіднику завжди буде існувати постійна концентрація електронів провідності. Із підвищенням температури зростає число частинок з енергіями більшими за енергію іонізації (A), відповідно збільшується число порушених зв'язків, тобто число відірваних від атомів електронів. Кожний із них знаходиться у вільному стані протягом деякого проміжку часу τ_N , який є усередненою статистичною величиною для N електронів. Довжина всієї траєкторії руху електрону (S), складається з суми довжин відрізків l , $S = \sum_{n=1}^n l_n$. Після завершення проміжку часу (τ), електрон об'єднується із будь-яким іоном. Проте, до моменту рекомбінації він встигне переміститися на відстань L , яка відповідає прямій КМ (рис. 7).

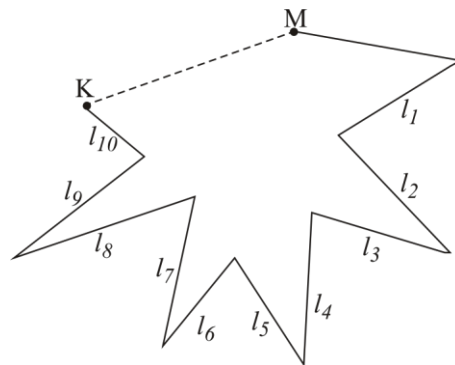


Рис. 7. Траєкторія руху електрона

L отримала назву дифузійної довжини. З теоретичних розрахунків виходить, що $L = \frac{1}{6} l$. З самого змісту дифузійної довжини виходить, що вона залежить від числа зіткнень (γ), які зазнає електрон за час свого життя (τ). Вони

знаходяться в оберненій залежності $\tau = \frac{1}{\gamma}$. Коли до напівпровідника

прикладене електричне поле, електрони провідності отримують певну рухливість (u). За час проходження довжини вільного перебігу, електрон під

дією електричного поля набуває прискорення $a = \frac{eE}{m}$, де eE – сила, що діє на

електрон з боку електричного поля, m – маса електрона. До кінця перебігу

швидкість дрейфу електрону досягає значення $\Delta v = at = \frac{eEt}{m}$. Середня

швидкість на цьому ж шляху $\Delta v_{cp} = \frac{\Delta v}{2} = \frac{eEt}{2m}$. Звідси, рухливість електрона

$u = \frac{\Delta v_{cp}}{E} = \frac{1}{2} \frac{e}{m} t = \frac{ct}{2m}$. Якщо число зіткнень за одиницю часу рівне $\gamma = \frac{1}{t}$, звідси

$t = \frac{1}{\gamma}$ то $u = \frac{e}{2m\gamma}$. Відповідно, рухливість електрону залежить від числа

зіткнень з атомами решітки та знаходиться в оберненій залежності від неї.

Число ж зіткнень залежить від температури. Якщо середня довжина вільного пробігу $\lambda = \gamma t$, то $t = \lambda/\gamma$. Тоді отримуємо інший вираз для рухливості носіїв

заряду $u = \frac{e\lambda}{2m\gamma}$. Розрахунок статистичних відхилень рухливості дає формулу

без $\frac{1}{2}$, тобто $u = \frac{e\lambda}{m\gamma}$, тоді $\sigma = neu$, або $\sigma = \frac{e^2 n \lambda}{m\gamma}$. Таким чином, зі зміною

температури основні величини n та u , що входять до виразу питомої електропровідності (σ), змінюються в протилежних напрямках. Якби ці величини змінювались з однаковою швидкістю, то σ абсолютно б не залежала від температури. В дійсності ж із зростанням температури швидкість, з якою збільшується n , перебиває швидкість, з якою зменшується u . В результаті σ напівпровідника зі збільшенням температури зростає, на відміну від металів.

Отже, механізм виникнення електропровідності напівпровідників відмінний від механізму виникнення електропровідності в металів. В металах, твердих чи рідких, завжди містяться вільні електрони, їх створювати

не потрібно. Електрони провідності у напівпровідниках повинні бути створені чи теплом, чи випромінюванням, чи іншими носіями енергії.

Зонна теорія твердого тіла. З позицій квантової механіки кожен електрон в атомі володіє певною енергією. Енергетичний спектр електронів не неперервний, а має дискретну структуру. Електрони атома не можуть змінювати свою енергію неперервно, а можуть володіти лише певними її значеннями, тобто знаходитись в дозволених енергетичних станах, або, як їх ще називають, рівнях. При певних умовах електрон може переходити із одного енергетичного рівня на інший, дозволений рівень, але, не може знаходитись в якомусь проміжному, забороненому стані. Необхідно відмітити, що в металах число вільних електронів велике і взаємодія між ними досить значна, причому, більшість електронів, які переносять струм в металі, володіють енергіями порядку 5-10 еВ.

В напівпровіднику число електронів провідності в тисячі і мільйони разів менше числа атомів, відстань між сусідніми вільними електронами складає десятки і сотні атомних відстаней. Тому переважний вплив на умови руху електронів має атомна ґратка, взаємодією ж вільних електронів один з одним можна знехтувати. Нехай ми маємо певну кількість однакових атомів, які знаходяться в розрідженій газовій фазі. Кожен нейтральний атом має в своєму складі певне число електронів, і кожен електрон може володіти якимось одним із дозволених значень енергії. При конденсації N цих атомів в ґратку твердого тіла, крім виникнення періодичного поля, в кристалі кожний рівень фактично ізольованого атома, "розщеплюється" на N близьких по величині, але все ж, різних рівнів кристалу. На кожному з них знаходиться по два електрони, сукупність цих рівнів N утворює смугу або енергетичну зону. Зони відділяються одна від одної областями, в яких електрони, в силу квантово-механічних законів, не можуть знаходитись. Ці області називаються забороненими зонами. Нагадаємо, термін "енергетична зона", "енергетичний рівень" означає лише деяку величину енергії, якою може володіти той чи інший електрон, і не варто розуміти під цим якихось

геометричних чи об'ємних просторів. Це лише умовна форма вираження, за якою ховається чіткий фізичний зміст. Тобто, під енергетичною зоною розуміють сукупність близько розміщених один до одного енергетичних рівнів електрону. Якщо можливі енергії електрону, виражені в деяких одиницях, відкласти на осі ординат, і кожне значення енергії відмітити рисою, то отримаємо набір рисок, які розміщені знизу вверху. Таким чином, енергетична зона не має ніяких просторових розмірів, це лише констатація того факту, що електрон в кристалі може володіти енергією, яка має певні межі. При абсолютному температурному нулі, всі електрони кристалу займають найнижчі рівні і розподіляються на них у відповідності із принципом Паулі. Окрім основних рівнів, в кристалі існують і рівні збудження, з більш високими значеннями енергії. Самі по собі електрони не можуть перейти із своїх рівнів на більш високі. Для подібного переходу потрібно надати електронам необхідну кількість енергії ззовні.

Звернемося до розгляду енергетичного спектру валентних електронів твердого тіла.

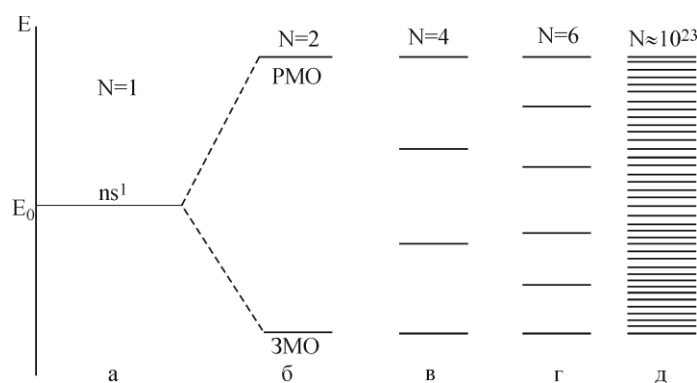


Рис. 8. Розщеплення валентного енергетичного рівня лужного металу при різному числі взаємодіючих атомів

Енергія валентного рівня в ізольованому атомі ($N=1$) рівна E_0 (рис. 8). При зближенні двох атомів проходить квантово-механічна взаємодія між валентними електронними орбіталями, в результаті чого з двох атомних

орбіталей з однаковою енергією утворюються дві молекулярні орбіталі (МО). Енергія однієї з них – розпушуючої молекулярної орбіталі (РМО) більша, а другої – зв’язуючої молекулярної орбіталі (ЗМО) менша, ніж у ізолюваного атома (рис. 8б). Взаємодія чотирьох, шести і т.д. атомів приводить до розщеплення АО на таке ж число МО (рис. 8в-г). При цьому крім ЗМО і атомної орбіталі (НМО). Це веде до того, що в металах можуть існувати неіонізовані атоми, які не віддали електрон в загальне користування. Утворення кристалу в результаті взаємодії числа атомів $N_A \approx 10^{23}$, приводить до появи спектру енергій (рис. 8д), кількість яких рівна числу взаємодіючих атомів. Якщо прийняти ширину забороненої зони 1eВ, то при наявності в ній 10^{23} дискретних атомів, енергетична щілина між середніми рівнями рівна 10^{-23} eВ, для порівняння із середньою тепловою енергією електронів при 300 К складає величину 10^{-2} eВ. Таким чином, поняття про енергетичну зону є основним в зонній теорії твердого тіла. На рис. 9 представлено схему виникнення енергетичних зон у кристалі натрію в залежності від міжатомної відстані r .

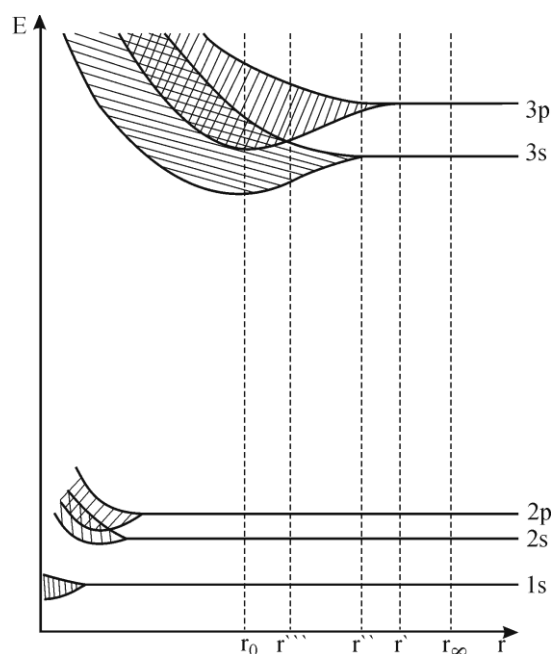


Рис. 9. Виникнення і перекривання енергетичних зон в кристалі натрію залежно від міжатомної відстані

В ізольованому атомі Na (r_∞) всі рівні дозволених енергій ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$) дискретні. Такий стан характерний для одноатомного пароподібного Na. При хімічній взаємодії атомів з утворенням кристалу при їх зближенні проходить розщеплення рівнів енергії в енергетичні зони. В першу чергу починають розщеплюватись зовнішні рівні. Всякий рівень $3p$ починає розщеплюватись на віддалі r'' . При подальшому зближенні атомів на віддалі r''' проходить перекриття $3s$ - і $3p$ -зон дозволених енергій. На віддалі r_0 (міжатомна віддаль в кристалі натрію) зближення атомів закінчується і в цьому стані валентна $3s$ - і вакантна $3p$ -зони перекриті. Таким чином, валентні $3s$ -електрони натрію можуть займати будь-який енергетичний стан в межах загальної зони, яка утворилася в результаті перекривання. Внутрішні енергетичні рівні $1s$, $2s$, $2p$ можуть розщеплюватися на зони тільки на міжатомних віддаль, менших r_0 і в реальному кристалі натрію ці стани в хімічному зв'язку участі не беруть.

Зв'язок здійснюється колективом валентних електронів, енергетичний стан яких характеризується загальною зоною, отриманою в результаті перекриття.

В електричному полі ці електрони легко пришвидшуються, займаючи вакантні стани в тій же зоні. Навіть, якби $3s$ -зона не була перекрита з $3p$ -зоною (при $r=r_0$, рис. 10), то при цьому натрій добре проводив би електричний струм, тобто володів би металічними властивостями. Наявність перекривання зон, тим більше сприяє проявленню металічних властивостей.

У сусіднього із Na елемента Mg $3s$ -зона заповнена повністю і за відсутності перекривання з сусідньою $3p$ -зоною магній не повинен проводити електричний струм. Оскільки він проводить електричний струм, значить в ньому здійснюється перекривання або примикання $3s$ -зони до $3p$ -зони. В кристалі алюмінію $3s$ -зона зайнята повністю, а $3p$ -зона – лише на $1/6$ (валентна конфігурація $3s^2 3p^1$, тобто із шести p -станів ізольованого атома зайнятий один). В цьому відношенні алюміній подібний до натрію, так як на N p -електронів приходиться $6N$ p -станів, із яких $5N$ -станів вакантні. В розглянутих прикладах проглядається загальна закономірність, яка полягає в

тому, що валентна зона, а це зона, в якій знаходяться валентні електрони, або заповнена частково (s-зона у Na, p-зона у Al), або перекривається із найближчою до неї вакантною енергетичною зоною (sp-перекривання у Mg), або співіснують обидва варіанти (Na). Ці три приклади характерні для структури зон в металічних кристалах. Ця важлива обставина обумовлює високу електропровідність металів. Електрони, знаходячись у зоні, можуть вільно переміщуватися із одного рівня на інший, так як відстань між ними не перевищує 10^{-22} – 10^{-23} eV, а середня теплова енергія атома при кімнатній температурі рівна 0,03–0,04 eV, тобто є величиною в декілька разів більшою ніж відстань між двома сусідніми рівнями зони.

В напівпровіднику енергетичний спектр складається з трьох зон: валентної зони, це зона дозволених енергетичних рівнів; забороненої зони, або зони провідності; вільної зони. Якщо до напівпровідника, який знаходиться при абсолютному температурному нулі, прикласти зовнішнє електричне поле, ніякого струму не виникне. Це відбувається тому, що електрони, які знаходяться у валентній, заповненій зоні, не можуть брати участь в перенесенні заряду, так як не можуть вийти за межі зони, змінюючи свій енергетичний стан. Вони не можуть покинути її без зовнішньої дії, тобто для переходу електрона в зону провідності він повинен подолати енергетичний бар'єр, тобто змінити свою енергію на величину, яка рівна ΔE (рис. 10). Теж можна сказати про ізолятори, тільки ширина забороненої зони ΔE для них більша

В кристалі кремнію особливості розщеплення енергетичних рівнів на зони та їх перекривання відрізняються від зонної структури металів (рис. 10). При утворенні кристалічної ґратки, починаючи із деякої міжатомної віддалі $r'(r' > r_0)$, спостерігається sp^3 -гібридація електронних станів атомів, що призводить, в процесі розщеплення рівнів, не просто до перекривання 3s та 3p зон, а до повного їх злиття із виникненням єдиної sp^3 -гібридної валентної зони, з максимально можливою кількістю електронів $8N$. В кристалі кремнію

кожний атом утворює тетраедричні, парно-електронні насичені ковалентні зв'язки, добудовуючи свою валентну оболонку до октету.

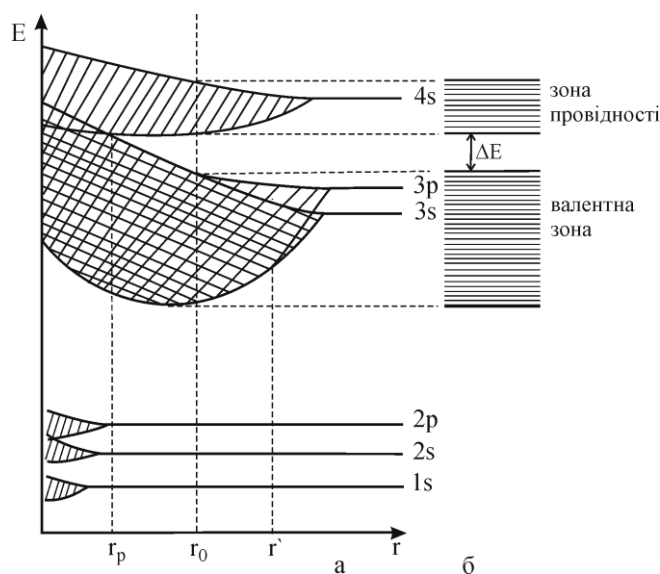


Рис. 10. Виникнення енергетичних зон (а) і зонна структура (б) у кристалічному кремнії

Таким чином, у валентній зоні кремнію усі $8N$ електронних стани зайняті. Іншою характерною особливістю зонної структури кремнію є те, що наступна вакантна $4s$ -зона не перекривається із валентною зоною на міжатомних віддальх $r = r_0$, а відокремлена від останньої зоною заборонених енергій ΔE (рис. 10). В дійсності структура валентної зони і зони провідності більш складніша. Електрони, які знаходяться у валентній зоні, брати участь у електропровідності не можуть, так як у цій зоні всі стани зайняті. Для збудження електропровідності необхідно електронам у будь-який спосіб (нагрів, опромінення) надати енергію рівну ΔE . Тоді збуджені електрони потрапляють у вільну зону, яка називається зоною провідності та беруть участь у перенесенні заряду. Цей енергетичний проміжок між верхнім краєм валентної зони (стелею) та нижнім краєм зони провідності (дном) називається шириною забороненої зони (ΔE). Ця величина є дуже важливою характеристикою кристалічної речовини. Залежно від величини ΔE всі кристалічні тіла поділяють на метали, напівпровідники та ізолятори (рис. 11).

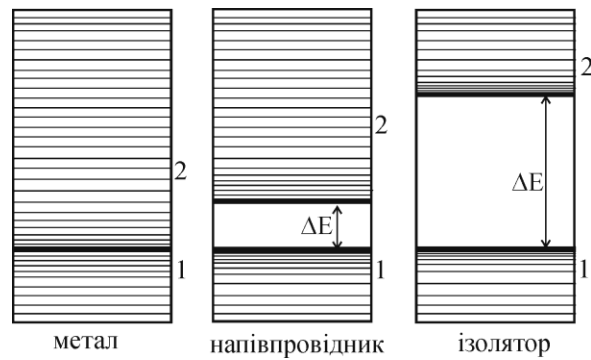


Рис. 11. Зонна структура твердих тіл

Для металів $\Delta E = 0$, так як заповнена валентна та вільна зона провідності перекриваються між собою отже, по суті, валентна зона буде і зоною провідності. Звідси впливає і концепція квазівільних електронів у металах. Електрони, які здійснюють металевий зв'язок у кристалах, легко рухливі і своєю поведінкою в ґратці, нагадують газ ("електронний газ" Друде-Лоренца). Саме здатність валентних електронів у металах до вільного переміщення по всьому об'ємі кристала і обумовлює їх високу електро- та теплопровідність.

Якщо ΔE дуже велика (більше 4 еВ), то збудити електропровідність у речовині нагрівом чи опроміненням практично неможливо. Це пояснюється тим, що енергія теплового збудження електронів, при нагріві навіть до температури плавлення ($E=3/2kT_{пл}$), недостатня для подолання зони заборонених енергій – кристал розплавиться раніше, ніж виникне електронна провідність. Такі речовини називаються ізоляторами.

Проміжні значення ΔE (в межах 0,1–4 еВ) характерні для напівпровідників. Електропровідність цих кристалів при кімнатній температурі, як правило, невелика, а при 4,6 К вони ведуть себе як ізолятори. При підвищенні температури або опроміненні частина електронів набуває енергії достатньої для подолання забороненої зони і електропровідність зростає. Саме на цій особливості напівпровідників і базується їх

використання в якості термодатчиків, терморезисторів, фотоелементів та інших приладів.

Виникнення електропровідності в напівпровіднику обумовлено тепловим рухом та флуктуаціями $\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$, де σ_0 – початкова питома провідність. Крім тепла, на величину електропровідності напівпровідників дуже сильно впливають домішки. В більшості випадків, домішки збільшують електропровідність, в той час, як температура та ширина забороненої зони залишаються сталими. Рухливість від введення невеликого числа часточок домішки, практично, не змінюється, в той час як концентрація носіїв змінюється дуже сильно. Виходячи із зонної моделі, можна припустити, що енергетичні рівні валентних електронів введеної домішки розміщуються поряд із дном зони провідності, потрапляючи, таким чином, в середину забороненої області (рис. 12).



Рис. 12. Розміщення домішкових енергетичних рівнів в напівпровіднику

В такому випадку на перехід електронів домішки в зону провідності потрібно витратити меншу кількість енергії (ΔE_1). Домішки при цьому називаються донорними, утворюють вони донорні енергетичні рівні.

Акцепторні домішки утворюють акцепторні рівні (ΔE_2), розміщені біля верхнього краю заповненої валентної зони $n_D = A_D e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$. Носіями заряду є "дірки". Відповідно до природи домішок формується електронний та дірковий механізми провідності. Можливий ще третій тип провідності – змішаний, при наявності двох типів домішок. Такі напівпровідники

називають компенсованими. В "чистого" напівпровідника, який характеризується власною провідністю, рухливість електронів більша за рухливість дірок. Тому в такому напівпровіднику без домішок, завжди переважає електрона провідність, хоча $n_- = n_+$. Так, $I_e = n_- e u_- S E$, $I_D = n_+ e u_+ S E$, де S – поперечний переріз напівпровідника, E – напруженість електричного поля. Тоді $I_{\text{сум.}} = n_- e u_- S E + n_+ e u_+ S E$, так як $u_- > u_+$, то $I_e > I_D$. Проте, це ідеалізовані випадки провідності, в дійсності ж в напівпровіднику завжди присутні всі види носіїв одночасно, із перевагою якогось одного.

Аналіз природи виникнення електропровідності в напівпровіднику дозволяє зробити ще один важливий висновок. Характер провідності кожного реального напівпровідника, окрім температури, визначається і його домішками. При порівняно низьких температурах, питома провідність обумовлена, головним чином, домішками. При високих температурах питома провідність стає власною, внаслідок виснаження (донорів) чи насичення (акцепторів) домішкових рівнів (рис. 13).

Дуже важливою характеристикою напівпровідника є рухливість носіїв заряду (u). Окрім температури, вона залежить від типу кристалічної ґратки, числа та характеру її дефектів, а також від хімічного складу напівпровідника. Якщо напівпровідник має атомну ґратку, то рухливість носіїв заряду більше, ніж якщо він має іонну кристалічну ґратку, так як носії заряду більше розсіюється на іонах. Залежність u від температури в атомних напівпровідниках задається формулою $u \approx aT^{\frac{3}{2}} + bT^{-\frac{3}{2}}$.

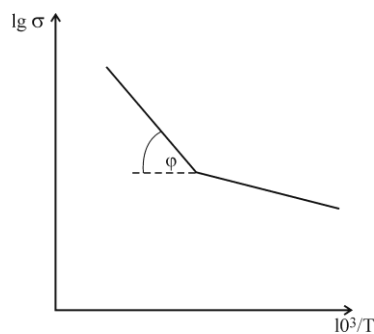


Рис. 13. Логарифмічна залежність питомої електропровідності напівпровідника від $10^3/T$

Перший доданок формули грає основну роль при низьких температурах, при високих температурах переважає другий доданок (рис. 14). На практиці рухливість вимірюється з допомогою вимірювання ефекту Холла: $V = \frac{1}{ne} \frac{IH}{d}$, де V – різниця потенціалів між двома точками, I – сила струму, H – напруженість магнітного поля. Якщо $R = A \frac{1}{ne}$, де R – коефіцієнт Холла, A – коефіцієнт, що визначає механізм розсіювання електронів ($A \approx 1-2$), то $V = R \frac{IH}{d}$. Визначивши коефіцієнт Холла, за формулою $u = \sigma R$, розраховується рухливість носіїв заряду.

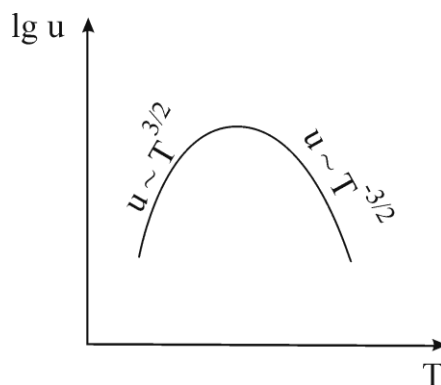


Рис. 14. Логарифмічна залежність рухливості від температури

Питання для самоперевірки:

1. Пояснити механізм виникнення електропровідності з точки зору теорії вільних електронів та квантової теорії.
2. Пояснити основні положення зонної теорії твердого тіла та напівпровідників.
3. Пояснити енергетичні діаграми спектрів електронів для металів, напівпровідників, діелектриків.
4. Пояснити природу хімічного зв'язку в елементарних напівпровідниках та напівпровідникових сполуках.
5. Що таке власна та домішкова провідність?

6. Пояснити власну провідність напівпровідників, як результат порушення ковалентних зв'язків.
7. Що таке донорні та акцепторні домішки?
8. Причини виникнення домішкових рівнів у простих та складних напівпровідниках.
9. Пояснити хід кривої температурної залежності електропровідності напівпровідників.
10. Що таке нерівноважні носії струму в напівпровідниках?
11. Що таке процеси рекомбінації та центри рекомбінації?
12. Які існують оптичні властивості напівпровідників?
13. Що таке прямі та непрямі переходи?
14. Що таке фотопровідність та причина її виникнення в напівпровідників.
15. Принцип роботи фоторезисторів.
16. Принцип роботи терморезисторів.
17. Пояснити явище фото-е.р.с.
18. Пояснити явище термо-е.р.с.
19. Яке Вам відоме застосування явища фото-е.р.с. та термо-е.р.с. в техніці?
20. Які Вам відомі матеріали для виготовлення фотоелементів та термоелементів?

Статистика електронів у твердих тілах та хімічний потенціал

Розглянемо розподілення електронів в напівпровіднику по квантовим станам. Згідно статистики Фермі-Дірака, ймовірність того, що стан з енергією E зайнятий електронами, виражається функцією розподілу:

$$f_n(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} \quad (1). \quad \text{Ця ймовірність залежить від енергії електрона } E,$$

абсолютної температури T та хімічного потенціалу μ , який являє собою вільну енергію F в перерахунку на один електрон, тобто $\mu = \frac{F}{N}$, де N –

число електронів. Для кращого розуміння цієї термодинамічної величини, розглянемо наступний приклад. При контакті двох напівпровідників, умовою термодинамічної рівноваги між ними є рівність їх хімічних потенціалів. Якщо напівпровідник А має хімічний потенціал μ_1 , а В – μ_2 , то вільна енергія системи $F = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2$, де N_1, N_2 – кількість електронів. При рівновазі вільна енергія F повинна приймати мінімальне значення, а це можливо лише при $\mu_1 = \mu_2$. Нехай $\mu_1 \neq \mu_2$ та $\mu_1 > \mu_2$ чи навпаки. В цьому випадку електрони із першого напівпровідника будуть переходити в другий, що відповідає нерівноважному стану даної системи. У випадку статистичної рівноваги ніякого переважаючого переходу електронів із одного тіла в інше спостерігатися не повинно.

Так як у напівпровіднику також містяться і дірки, то знайдемо ймовірність знаходження дірки на рівні E , тобто $f_p = 1 - f_n(E)$, звідки

$$1 - f_n(E) = 1 - \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{kT}} + 1} = 1 - \frac{1}{e^{\frac{-(\mu-E)}{kT}} + 1} = 1 - \frac{1}{\frac{1}{e^{\frac{\mu-E}{kT}}} + 1} = \frac{1}{e^{\frac{\mu-E}{kT}} + 1}, \quad \text{або } f_p(E) = \frac{1}{e^{\frac{\mu-E}{kT}} + 1} \quad (2).$$

З рівнянь (1), (2) зрозуміло, що ймовірність знаходження електронів на рівнях вище μ , тобто на $(E-\mu)$, рівна ймовірності знаходження дірок на рівнях $(\mu-E)$, тобто нижче μ .

Зобразимо графічно енергетичний спектр валентних електронів різних типів напівпровідників. У власного напівпровідника, тобто із власною

провідністю, за рахунок основних носіїв заряду μ розміщується посередині забороненої зони, так як $\mu_n = \mu_p$ (рис. 15а). У напівпровіднику n-типу рівень μ знаходиться по середині між донорним рівнем та нижнім краєм зони провідності $\mu_n > \mu_p$ (рис. 15б). У напівпровіднику p-типу рівень μ знаходиться по середині між акцепторним рівнем та верхнім краєм заповненої зони, $\mu_n < \mu_p$ (рис. 15в). Так відбувається при абсолютному нулі температури. При підвищенні температури, для n- та p-типу напівпровідників, μ наближається до середини забороненої зони, так як напівпровідник прагне до власної провідності.

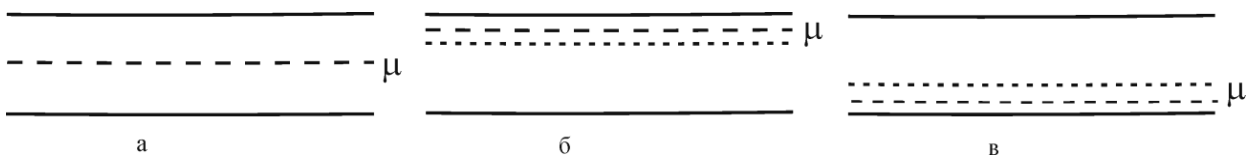


Рис. 15. Знаходження рівня хімічного потенціалу у власному напівпровіднику (а); у напівпровіднику n-типу (б); у напівпровіднику p-типу (в)

Розглянемо геометричний вигляд функції розподілу Фермі.

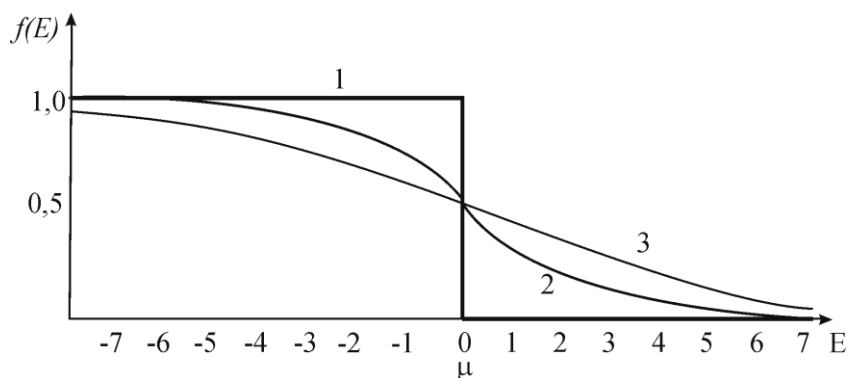


Рис. 16. Геометричний вигляд функції розподілу Фермі: 1 – $T=0$, 2,3 – $T>0$

На рис. 16 крива (1) відповідає випадку, коли $T = 0$ К. Як видно з рівняння (1), при $T = 0$ К, для усіх значень $E < \mu$, $f_n(E) = 1$, при $E > \mu$, $f_n(E) = 0$. Тобто,

при абсолютному нулі усі квантові стани нижче рівня хімічного потенціалу повністю зайняті, а вище - вільні. Якщо $T \neq 0$ K, то $f_n(E) \rightarrow 0$, при $E > \mu$ і $\frac{E - \mu}{kT} \gg 0$ та $f_n(E) \rightarrow 1$ при $E < \mu$, $\frac{E - \mu}{kT} \ll 0$. Але при $E = \mu$, $f_n(E) = 1/2$, так як $e^0 = 1$. Звідси при $E < \mu$, $1/2 < f_n(E) < 1$ і при $E > \mu$, $0 < f_n(E) < 1/2$. Отже, вище абсолютного нуля ймовірність знаходження електрона в станах нижче рівня хімічного потенціалу більше 1/2 але менше одиниці. При цих же умовах ймовірність знаходження електрона в квантових станах вище рівня хімічного потенціалу коливається між 0 та 1/2.

Таким чином, при температурах відмінних від абсолютного нуля крива $f_n(E)$ змінюється плавно між ймовірностями рівними нулю та одиниці. Чим вища температура, тим сильніше розмиття цієї функції, тобто відбувається все більший перехід електронів зі станів $E < \mu$ на рівні $E > \mu$.

Як уже зазначалося, всередині смуги дозволених енергій число дискретних квантових станів становить величину порядку 10^{22} . У напівпровідниках концентрація носіїв заряду коливається в межах 10^{10} - 10^{18} см⁻³. Це означає, що частка зайнятих станів мала та $f_n(E) \ll 1$. А з рівняння (1) випливає, що $f_n(E) \ll 1$ в тому випадку, якщо $\frac{E - \mu}{kT} \gg 0$, $e^{\frac{E - \mu}{kT}} \gg 1$.

Тоді в функції розподілення (1) можемо знехтувати одиницею в знаменникові та записати її у вигляді $f_n(E) = e^{\frac{\mu - E}{kT}}$ (3). На основі аналогічного міркування залишимо функцію $f_p(E) = e^{\frac{E - \mu}{kT}}$. Вираз (3) це є функція розподілу Максвела-Больцмана, і електронний газ в напівпровідниках не знаходиться в стані виродження та підкоряється законам класичної статистики.

Проведемо обрахунок концентрації електронів та дірок, спираючись на теорію описану вище. Позначимо енергію, яка відповідає дну зони провідності через E_2 , а верхньому краю валентної зони через E_1 . Тоді концентрація електронів в зоні провідності буде рівна $n_e = 2 \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{(E_2 - \mu)}{kT}}$,

де m^* - ефективна маса електрона, h^3 - об'єм квантового рівня. Концентрація

дірок $n_D = 2 \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{(E_1 - \mu)}{kT}}$. У власному напівпровіднику $n_e = n_D$, і

$e^{-\frac{(E_2 - \mu)}{kT}} = e^{-\frac{E_1 - \mu}{kT}}$. Звідки $-(E_2 - \mu) = E_1 - \mu$ (5), тоді $2\mu = E_1 + E_2$, $\mu = \frac{E_1 + E_2}{2} = \frac{\Delta E}{2}$.

Порівнявши вирази (4) та (5) можна записати загальну формулу для визначення числа електронів у зоні провідності та концентрацію дірок в

заповненій: $n = 2 \frac{(2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{\Delta E}{2kT}}$.

Закон діючих мас. При деякій температурі добуток концентрацій електронів та дірок є сталою величиною і рівна квадрату концентрацій носіїв струму у власному напівпровіднику $np = n^2 = const$. Це положення називається законом діючих мас аналогічно до визначення добутку розчинності речовини $[Ag^+][Cl^-] = DP_{AgCl}$. Дійсно, ця величина аналогічна вище наведеному виразу $np = const$.

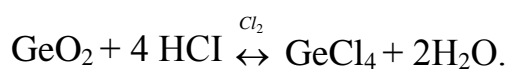
Згідно до закону діючих мас, збільшення концентрації одного із носіїв заряду зменшує число носіїв протилежного знаку так, що їх добуток залишається сталим. Нехай при деякій температурі число електронів дорівнює 2, число дірок також рівне 2, тоді $np = 4$. Введемо в цей напівпровідник три донори. Тоді, очевидно, один електрон від одного донора рекомбінує з діркою і загальне число електронів знову буде рівним 4. Тобто в результаті залишається одна дірка та чотири електрони, так виконується закон діючих мас.

Елементарні напівпровідники: германій та кремній. Їх отримання, властивості та застосування

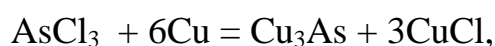
Германій. В 1871 році Д. І. Менделєєв передбачив властивості цього елемента, названого ним екасиліцієм, а в 1886 році К. Вінклер виявив цей елемент в мінералі аргіродиті і назвав його Германієм. Вміст Германію в земній корі складає близько $7 \cdot 10^{-4}$ мас.%, що в 1000 разів більше вмісту золота і платини. Проте Германій дуже розсіяний елемент, який не утворює певних помітних покладів. Відомо кілька власних мінералів Германію: аргіродит $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$, германіт Cu_3GeS_4 і канфільдит $\text{Ag}_8(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_6$. Останній представляє тверді розчини заміщення частини атомів Германію в аргіродиті на атоми Олова. Вказані мінерали Германію зустрічаються дуже рідко, а тому не є промисловими джерелами одержання германію. Проте наявність Германію виявлено в багатьох сульфідних рудах, здебільшого в сульфідах цинку і свинцю. Тому германій концентрується в ретортних залишках дистиляційного виробництва цинку, в пилові цинкових і мідних заводів, а також, в шламах сірчаноокислого виробництва. В 30-х роках германій і галій були виявлені в кам'яному вугіллі (до 1 %). При виробництві генераторного газу в процесі газифікації кам'яного вугілля і спалювання коксу з обмеженим доступом повітря, германій та галій у вигляді оксидів, осідають в пилевловлювачах і димарях разом із летючими компонентами золи (близько 60 %). Крім того, германій міститься в деяких мінеральних водах, надсмольній воді, смольних відходах і т. п. В наш час основними джерелами отримання германію є відходи цинкового виробництва і коксування кам'яного вугілля, вловлений пил газових заводів і генераторних установок, а також германієві концентрати, які отримують із мідно-свинцево-цинкових сульфідних руд.

Отримання германію. В промисловості германій виділяють із вищеперерахованих концентратів, переводячи його в германій тетрахлорид, GeCl_4 , який в подальшому глибоко очищають. Германію тетрахлорид найчастіше отримують дією на германієвий концентрат (GeO_2) 6 н. соляною

кислотою в присутності газоподібного хлору, щоб уникнути утворення нижчих германій хлоридів. Процес утворення GeCl_4 протікає за зворотною реакцією:

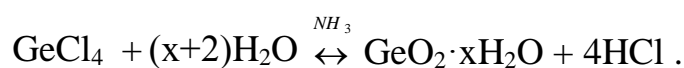


Для запобігання гідролізу GeCl_4 застосовують концентровану соляну кислоту та газоподібний хлор. Найбільш розповсюджений метод очистки GeCl_4 – фракційна перегонка у ректифікаційних колонках. Основною домішкою в GeCl_4 є AsCl_3 . Незважаючи на значну різницю в температурах кипіння вказаних хлоридів, яка складає для GeCl_4 356,1 К, для AsCl_3 – 403,4 К, їх складно повністю розділити. Після звичайної фракційної перегонки, проводять перегонку в присутності мідних стружок, якими наповнюють ректифікаційну колонку. При цьому AsCl_3 взаємодіє з міддю за реакцією:

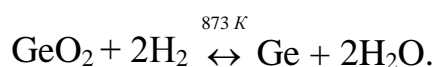


тоді як GeCl_4 з міддю не реагує. Чистий GeCl_4 – це прозора, легкорухлива рідина, має специфічний запах, на повітрі гідролізує в присутності парів води.

Наступний етап отримання германію базується на гідролізі GeCl_4 в присутності води:



Гідроліз проводять при інтенсивному перемішуванні реакційної суміші в присутності очищеного аміаку, щоб зв'язати утворений HCl , для зміщення рівноваги реакції вправо. Отриманий гідратний осад фільтрують, промивають і сушать при 473 К. Виходить білий порошок GeO_2 , який відновлюють воднем або вуглецем до Ge . Відновлення воднем проходить за реакцією:



Германію диоксид знаходиться в графітовій лодочці, розміщеній у високотемпературній трубчатій печі, через яку пропускають сильний

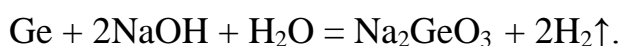
струмінь очищеного водню при 873 К. Слід строго дотримуватися вказаної температури, так як вже при 923 К утворюється леткий проміжний продукт (германій монооксид), який важко відновлюється до германію через його леткість. Отриманий порошок переплавляють при температурі 1273 К в атмосфері азоту. В атмосфері водню цього робити не можна, оскільки германій адсорбує водень, в результаті чого утворюється пористий матеріал. Чистий германій має гарний металічний блиск, доволі твердий, відзначається великою крихкістю – при легкому ударі розколюється на шматки.

Властивості германію. Кристалізується в структурі алмазу, в елементарній комірці налічується вісім атомів. Половина з них займає вершини гранецентрованого куба, друга половина – центри чотирьох малих октантів із восьми. Кожен атом оточений чотирма іншими атомами і утворює чотири sp^3 -гібридизовані ковалентні зв'язки. Таким чином координаційне число кожного атому рівне чотирьом.

В атмосфері сухого повітря германій ззовні майже не змінюється, товщина оксидної плівки складає близько 2 Å. В присутності вологи германій поступово тускніє, а при 973 К проходить його швидке окиснення.

В ряді напруг германій розташований після водню, між Cu та Ag. Він не взаємодіє з водою, не розчиняється в хлоридній кислоті. Гаряча концентрована H_2SO_4 повільно розчиняє його з виділенням SO_2 і утворенням $Ge(SO_4)_2$.

З азотною кислотою Ge утворює осад гідратованого германій (IV) оксиду невизначеного складу $xGeO_2 \cdot yH_2O$. Добре розчиняється Ge в "царській горілці", суміші HF і HNO_3 , H_2O_2 і NH_4OH , в концентрованих лугах:



При дії кислот на германіди металів (Mg_2Ge) виділяється GeH_4 . Моногерман, GeH_4 , являє собою газ без кольору із температурою кипіння – 361,9 К, а дигерман і тригерман при кімнатній температурі є рідинами.

Для Ge найбільш характерними є кисневі сполуки. В них германій проявляє два валентних стани, причому похідні двовалентного германію менш стійкі. GeO_2 існує в двох енантіотропних поліморфних модифікаціях: тетрагональній $\alpha\text{-GeO}_2$, яка існує до 1306 К і переходить у гексагональну $\beta\text{-GeO}_2$, яка плавиться при 1388 К з утворення прозорого розплаву. GeO_2 відчутно розчиняється у воді з утворенням германієвої кислоти H_2GeO_3 , яка не виділена у вільному стані. Германій діоксид практично не розчиняється у кислотах, але дуже легко переводиться в розчин лугами з утворенням солей германієвої кислоти – германатів.

До розвитку напівпровідникових технологій GeO_2 застосовувався у виробництві оптичного скла. Часткова заміна кремнезему на GeO_2 дозволяє отримувати прозорі стекла з великим коефіцієнтом заломлення світла.

Германій (II) оксид, GeO , утворюється при прожарюванні Ge з обмеженим доступом повітря, чи, як проміжний продукт, при відновленні GeO_2 . GeO – темний порошок, легко сублимується, добре розчиняється в кислотах, утворюючи солі двовалентного германію. Всі його похідні є сильними відновниками.

При нагріванні до 523 К германій взаємодіє з галогенами. Практичне значення мають GeCl_4 , який є вихідною речовиною для всіх методів отримання високочистого германію і GeI_4 ($T_{\text{пл.}} = 419$ К), який застосовується при отриманні монокристалів Ge методом хімічних транспортних реакцій.

GeS_2 – германій (IV) дисульфід отримують сухим методом, який полягає в пропусканні H_2S над розжареним до червоного стану GeO_2 . GeS_2 виявляє напівпровідникові властивості. Відомі також нітриди двовалентного германію Ge_3N_2 , який легко піддається гідролізу, і чотиривалентного Ge_3N_4 , який більш стійкий і отримується дією аміаку на Ge при 973 К.

Металічні сплави, які містять Ge, також, характеризуються цікавими властивостями. Так, сплави золота з германієм (8%) володіють хорошими ливарними властивостями і збільшуються в об'ємі при затвердінні, тому успішно застосовуються для виготовлення точних відливок. Евтектичний

сплав германію з золотом (12% Ge) вирізняється високою твердістю. Незначні добавки Ge підвищують антикорозійні властивості і межу текучості магнієвих відливок. Сплави Cu і Ge (германієві бронзи) стійкі до дії кислот і розчиняються тільки в "царській горілці". Сплав на основі Al (74% Al, 21% Ge, 3% Si, 2% Fe) рекомендується для виготовлення катодів електронних ламп. Тобто, все більше зростає зацікавленість до сплавів легованих германієм і, в зв'язку з цим, до вивчення діаграм стану германію з металами.

Напівпровідникова техніка, також вимагає вивчення властивостей сплавів германію з іншими елементами. Робота напівпровідникових діодів, триодів, фотоелементів, термоелементів базується на властивостях p-n переходів. Останні отримують легуванням напівпровідника тими чи іншими елементами, найчастіше металами. На відміну від звичайної металургії, тут сплави отримують на основі Ge, де він є основним компонентом. Для вирішення практичних завдань напівпровідникової металургії германію необхідні знання діаграм стану систем германію з металами.

Хоча вивчені ще не всі системи за участю германію, однак вже можна сформулювати загальну картину хімічної взаємодії Ge з металами. Германій погано утворює тверді розчини з металами, майже не розчиняючи їх. На макродіаграмах стану зі сторони чистого Ge не спостерігаються області розчинності. Метали ж, майже завжди, обмежено розчиняють германій (рис. 17).

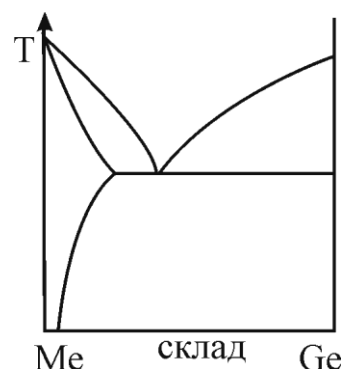


Рис. 17. Діаграми стану систем Me–Ge

Відсутність областей однорідності зі сторони Ge спостерігається і в системах з утворенням хімічних сполук (рис. 18).

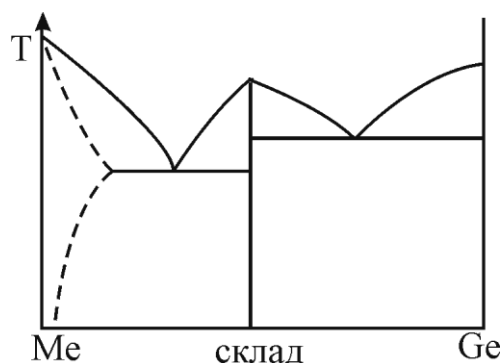


Рис. 18. Діаграми стану систем Me–Ge з утворенням сполуки, що плавиться конгруентно

Таким чином, експериментальний матеріал про взаємодію Ge з металами дає можливість стверджувати, що ні з одним із металів він не утворює неперервних твердих розчинів. З цього можна зробити висновок, про вплив природи хімічного зв'язку германію на характер діаграми стану за його участю. Германій, з його просторово напрямленими тетраедричними зв'язками, є поганим розчинником для металів. В той же час метали з їх ненапрямленими і ненасиченими металічними зв'язками вирізняються більш вираженою властивістю розчиняти германій. Не дивлячись, що у вченні про макродіаграми стану, в системах Me-Ge відсутня розчинність зі сторони Ge, значна кількість металів є електроактивними домішками в Ge, тому невелика розчинність Me в германію, все-таки, існує. Про це свідчить промисловий випуск монокристалів германію легованих галієм і стибієм марки ГДК та ЧЕС.

Ширина забороненої зони у Ge при абсолютному нулі рівна 0,785 eВ і зменшується зі збільшенням температури за рівністю $\Delta E = 0,785 - 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot T$ (eВ).

Для чистого Ge з власною провідністю при 300 К концентрація носіїв заряду $n_0 = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, питомий опір $\rho = 47 \text{ ом} \cdot \text{см}$, а його чистота відповідає 10^{-8} ваг.% вмісту домішок. При кімнатній температурі чисельні величини

холлівської рухливості електронів (u_n) і дірок (u_p) в германії, з вмістом домішок 10^{-8} %, складають $u_n = 3900 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ і $u_p = 1900 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Температурна залежність рухливості $u_n = 4,90 \cdot 10^7 T^{-1.66} (\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с})$, $u_p = 1,05 \cdot 10^9 T^{-2.33} (\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с})$. Таким чином в германії зміна рухливості електронів, на відміну від дірок, майже точно слідує закону $T^{3/2}$.

В германії можна ввести велику кількість різного роду домішок, енергетичні рівні яких розташовані в забороненій зоні. Ці домішкові рівні можуть бути донорними або акцепторними, в залежності від їх хімічної природи, тобто від їх положення в Періодичній системі. Локалізовані енергетичні стани в забороненій зоні можуть з'явитися не тільки від наявності домішок чужорідних атомів в германії, але і в результаті порушення ідеальності решітки. До них відносяться вакантні вузли і атоми германію в міжвузловинах, різного роду дислокації. Всі вони, як правило, створюють додаткові акцепторні рівні. При малих концентраціях домішок виключається взаємодія між ними і, відповідно, не відбувається розщеплення домішкових рівнів в зону. Однак, при концентрації домішок більше 10^{16} см^{-3} не можна нехтувати їх хімічною взаємодією і слід враховувати домішкові зони, які виникають в результаті розщеплення домішкових рівнів (може виникнути перекриття домішкової зони з зоною провідності при великих концентраціях домішок і такий напівпровідник вже володіє металічною провідністю).

Для хімії напівпровідників цікавою є дифузія домішок в германії. Домішки можна розділити на швидко дифундуючі і повільно дифундуючі. Перші (Cu, Ag, Li та інші) дифундують по міжвузловинам, а другі (P, Zn, Ga та інші) по вакантним вузлам решітки германію.

Цікавою є поведінка Ge при термообробці. Якщо n-Ge нагріти до певної температури, витримати деякий час, а потім швидко охолодити (загартувати), то він перетвориться в Ge р-типу. Температура гартування зростає зі збільшенням концентрації домішок і лежить в межах 820-970 К. Це

явище називається термічною конверсією типу провідності. У випадку аналогічної термообробки р-зразків Ge його питомий опір зменшується за рахунок появи додаткової кількості носіїв струму. В обох випадках виникає поява термоакцепторів. Концентрація термоакцепторів залежить від температури гартування експоненціально $P_T = Ae^{-W/KT}$, де A – стала величина, W – енергія активації термоакцепторів. Відпал загартованого зразка при температурі нижчій за конверсійну відновлює не тільки тип провідності, але і чисельну величину електропровідності. Тривалість відпалу знижується зі збільшенням температури відпалу і з ростом концентрацій домішок у вихідному зразку. Рівні термоакцепторів розміщені на 0,03-0,04 еВ вище межі валентної зони. Ймовірно, що термічними акцепторами є домішкові атоми міді. В той же час, навіть при ретельному видаленні міді з Ge, термоакцептори виникають, хоча їх концентрація менша на декілька порядків. Можливо, що в цих умовах термоакцепторами є структурні дефекти ґратки та дислокації.

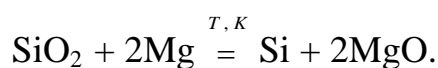
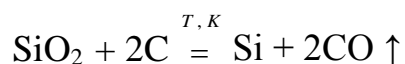
Як видно, германій володіє рядом чудових властивостей. Тому в напівпровідниковій техніці він є одним із основних матеріалів для виготовлення діодів, тріодів найрізноманітніших типів, термоопорів, лічильників α -частинок, фототранзисторів, фотоопорів, оптичних лінз, фільтрів, датчиків Холла, тощо.

Кремній. Як напівпровідник кремній був відкритий та знайшов своє застосування раніше ніж германій. Проте, з часів створення германієвого транзистора (1948 рік), застосування кремнію скоротилося, оскільки чистий германій отримати набагато легше. Кремній знайшов широке застосування завдяки розробці ефективних методів його очистки, зокрема безтигельної зонної перекристалізації.

Перевагою кремнію над германієм є більша ширина забороненої зони, що дозволяє застосовувати кремнієві прилади при вищих температурах (германієві при 333-353 К, кремнієві – до 473 К). Крім того, ККД кремнієвих фотоелементів перевищує 13 %, що обумовлює їх застосування в сонячній

енергетиці для перетворення енергії сонячного випромінювання в електричну енергію. На противагу Германію, Силіцій є одним із найпоширеніших елементів (у вигляді SiO₂) і займає друге місце після Оксигену.

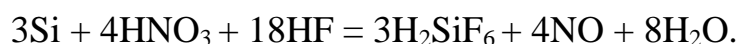
Отримання кремнію. Для цього використовують кремнезем SiO₂. В якості відновника використовують Mg, Al, C:



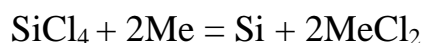
Проте, таким шляхом отримують кремній технічної чистоти (до 98% Si).

Розглянемо основні методи отримання високочистого кремнію.

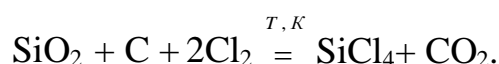
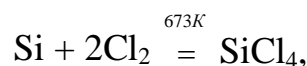
Спосіб кислотного відмивання, який базується на високій хімічній стійкості Si по відношенню до мінеральних кислот (HCl, HNO₃, HF, H₂SO₄) та їх сумішей, які розчиняють домішки: Fe, Al, Mg, Ca, Pb, Cu. Основними факторами, які визначають швидкість та повноту розчинення домішок є: тривалість дії кислот та їх концентрація; дисперсність кремнію, температура та перемішування пульпи. Послідовна обробка дрібнодисперсного технічного кремнію (до 98% Si) сумішшю HF та H₂SO₄, "царською горілкою" і HCl дозволяє отримати кремній чистотою 99,96 %. Проте потрібно уникати суміші HF з HNO₃, так як у ній кремній розчиняється:



Спосіб витіснення кремнію металами з силіцій (IV) хлориду. Цей метод запропонував М.М. Бекетов ще у 1865 році, що проходить за рівнянням реакції:



Вихідний SiCl₄ отримують хлоруванням технічного кремнію:



В процесі хлорування більша частина домішок переходить в силіцій (IV) хлорид, тому його піддають ректифікації. Далі проводять витіснення кремнію металом, який має активність вищу ніж у кремнію. До металу-замісчувача

пред'являють ряд вимог: простота його очистки та доступність, хімічна інертність по відношенню до кремнію, відсутність взаємодії з кварцевим склом, висока пружність парів хлориду цього металу. Усім цим вимогам відповідає металічний цинк. Він легко очищується вакуумною дистиляцією або зонною плавкою. У нього майже відсутня взаємна розчинність у твердому стані із кремнієм, він не взаємодіє з кварцем. Утворений в якості побічного продукту реакції, цинк хлорид плавиться при 591 К та кипить при 1005 К. Реакцію заміщення силіцію цинком проводять в пароподібній фазі (рис. 19). Подача парів цинку та силіцій (IV) хлориду із випаровувачів в реактор проводиться з допомогою транспортуючого газу – водню чи аргону.

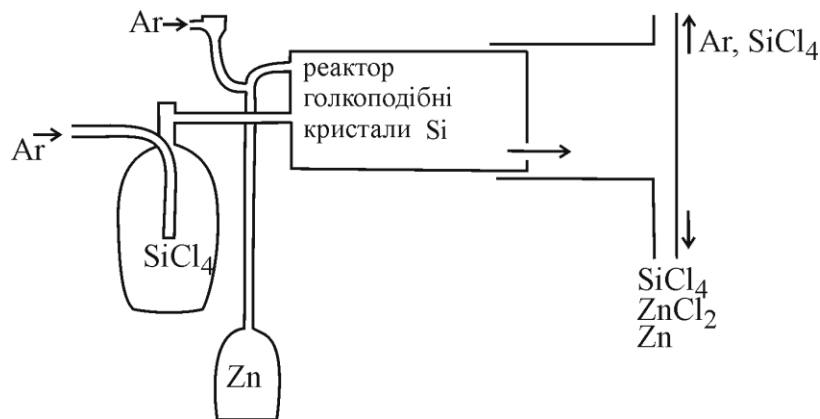
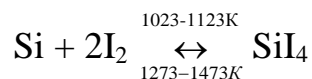


Рис. 19. Схема установки для отримання кремнію заміщенням його цинком

Йодний спосіб отримання кремнію широко поширений в техніці. Він базується на оборотній реакції:

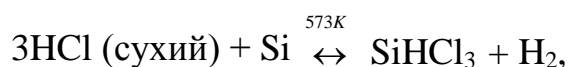


Рівновага цієї реакції при 1023-1123 К зміщена в сторону утворення SiI_4 , а при 1273-1473 К проходить термічна дисоціація SiI_4 . Весь процес складається із трьох операцій:

1. Синтез SiI_4 шляхом взаємодії пари I_2 у вакуумі над Si при 1120 К;
2. Глибока очистка SiI_4 ректифікацією або перекристалізацією в органічних розчинниках і зонною плавкою;

3. Термічний розклад SiI_4 при 1273-1473 К.

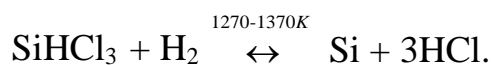
Трихлорсилановий метод, який базується на реакції відновлення трихлорсилану воднем. Трихлорсилан отримують за реакцією:



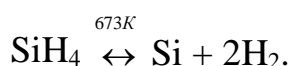
чи частковим відновленням силану



Далі SiHCl_3 очищують ректифікацією, після чого здійснюють його відновлення воднем, ініціюючи реакцію електричним розрядом:

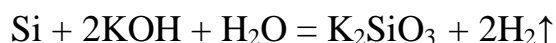


Силановий метод, який базується на термічному розкладі SiH_4 за реакцією

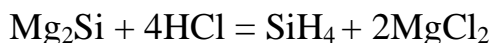


Властивості кремнію. Чистий кремній темніший за германій, хоча відполіровані зразки мають металічний блиск. Подібно до германію, кремній володіє значною крихкістю. Валентність рівна чотирьом, хоча, подібно до Ge, проявляє і двовалентний стан. Кристалізується в кубічній ґратці, структурний тип алмазу. Стала ґратки та мінімальна відстань між атомами менша ніж у германію. Так як при утворенні тетраедричних ковалентних зв'язків Силіцію, перекривання електронних орбіталей відбувається сильніше, тому ковалентний зв'язок між атомами Силіцію сильніший ніж у германію. Цим обумовлена і вища температура плавлення та більша ширина забороненої зони для кремнію. У хімічному відношенні кристалічний кремній проявляє певну інертність, хоча аморфний кремній реакційно здатний. Для кремнію характерний прояв спорідненості до фтору та кисню.

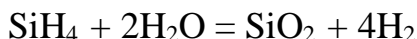
В кислотах Si нерозчинний. Розчиняється лише в суміші HNO_3 і HF , гірше в суміші HNO_3 , H_2O_2 , Br_2 . Луги легко розчиняють кремній, присутність H_2O_2 прискорює процес розчинення:



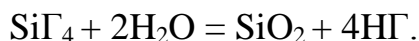
Водень не взаємодіє з Si, тому силани отримують дією HCl на Mg₂Si за реакцією:



Разом із моносиланом SiH₄, виділяється водень та полісилани аж до Si₆H₁₄ (аналоги вуглеводнів метанового ряду, але нестійкі). SiH₄ – прозорий газ, який утворює з повітрям вибухову суміш, твердіє при –450 К, кипить при –385 К, піддається гідролізу в присутності води:



Фтор реагує із кремнієм на холоді, решта галогенів взаємодіють при нагріванні з утворенням галогенідів загальної формули SiГ₄. Усі вони гідролізують під дією води за загальною реакцією:



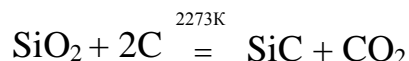
З Оксигеном Силіцій утворює SiO₂ та SiO, який в природі не зустрічається, але може бути отриманий відновленням SiO₂ при 1520 К:



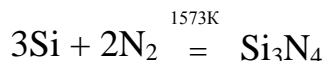
Під технічною назвою "монокс" SiO застосовується в якості ізоляційного матеріалу. Утворення SiO₂ супроводжується виділенням великої кількості тепла:



тому ця сполука дуже стійка ($T_{\text{пл}}=1986$ К). SiO₂ зустрічається в природі у вигляді кварцу, тридиміту, кристобаліту. З SiO₂ виготовляють кварцове скло – дуже важливий контейнерний матеріал, в тому числі для синтезу напівпровідників і росту монокристалів. При взаємодії SiO₂ з вуглецем утворюється силіцій карбід, що також є напівпровідником:



При взаємодії з азотом утворюється нітрид, який є білим, тугоплавким порошком:



Ще задовго до розвитку напівпровідникової металургії, кремній почали застосовувати в якості легуючого елементу багатьох металів та сплавів. Трансформаторне залізо містить 1-4% Si, за рахунок чого зменшуються втрати на гістерезис та збільшується магнітна проникність. Корозійностійкі та кислотостійкі сталі містять 15-20% кремнію. Його відношення до металів визначається тими ж закономірностями, що й германію, тобто в системах Me-Si не утворюються тверді розчини заміщення на основі кремнію.

Ширина забороненої зони кремнію 1,21 eV, зі збільшенням температури вона зменшується за рівнянням: $\Delta E = 1,21 - 3,6 \cdot 10^{-4} T$ (eV). Рухливість електронів визначається за рівнянням $u_n = 4,0 \cdot 10^9 T^{-2,6}$ см²/В·с, а рухливість дірок виражається рівнянням $u_p = 1,5 \cdot 10^8 T^{-2,3}$ см²/В·с, отже при 300 К $u_n = 1500$ см²/В·с, $u_p = 480$ см²/В·с. Як видно температурна залежність рухливості носіїв заряду в кремнію не підкоряється закону $T^{-3/2}$, що пов'язане зі складною структурою енергетичних зон в Si. Він володіє n-типом провідності. Вплив різноманітних домішок на його властивості вивчена тою ж мірою, що і для германію і дія їх аналогічна. Термічна обробка кремнію приводить до зміни його електричних властивостей. Застосовується кремній для виготовлення точкових та площинних транзисторів, сплавних діодів, потужних силових випрямлячів, сонячних батарей, тощо.

Отримання твердих розчинів Si-Ge дозволяє поєднувати переваги кожного із вихідних компонентів. Наприклад, тверді розчини будуть мати більш широку робочу температурну область ніж у германію та більшу рухливість носіїв заряду ніж у кремнію.

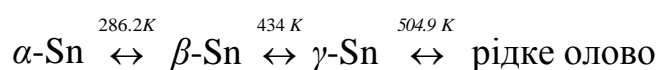
Питання для самоперевірки:

1. Охарактеризуйте хімічний елемент Германій.
2. Охарактеризуйте знаходження Германію в природі, його методи добування і очистки.
3. Охарактеризуйте кристалохімію германію та фізичні властивості германію.

4. Охарактеризуйте відношення германію до хімічних реагентів та сполуки германію з неметалами. Поясніть відношення германію до металів.
5. Охарактеризуйте зонну структура германію, ширину забороненої зони, концентрацію та рухливість носіїв струму.
6. Які речовини можуть виступати в якості донорних та акцепторних домішок в германії? Поясніть вплив термообробки на властивості германію.
7. Охарактеризуйте Силіцій щодо поширення в природі.
8. Охарактеризуйте способи отримання кремнію високої чистоти.
9. Охарактеризуйте будова атому Силіцію і його валентні стани.
10. Охарактеризуйте фізичні та хімічні властивості кремнію.
11. Охарактеризуйте гідриди та галогеніди силіцію, кисневі сполуки та відношення кремнію до металів.
12. Охарактеризуйте схему зонної структури кремнію та його електричні властивості. Поясніть значення енергії іонізації домішок.
13. Проведіть порівняння електрофізичних властивостей германію та кремнію.

Елементарні напівпровідники: сіре олово, алмаз, графіт, фосфор, арсен, стибій, сірка, селен, телур, бор, йод

Сіре олово. Олово існує в трьох енантіотропних поліморфних модифікаціях. Сіре олово кристалізується у гратці алмазу, стійке до 286,2 К (α -Sn). При цій температурі α -Sn перетворюється у звичайне металічне біле олово (β -Sn), яке кристалізується в тетрагональній сингонії. При нагріванні β -Sn вище 434 К воно переходить в ромбічну модифікацію γ -Sn, яка відрізняється високою крихкістю. Всі переходи від твердого олова до рідкого стану зображені нижче:



Перехід білого олова в сіре супроводжується різкою зміною густини, від 7,298 г/см³ до 5,846 г/см³. Швидкість переходу β -Sn в α -Sn росте із переохолодженням і досягає максимуму при 307 К. Це перетворення легше проходить при контакті білого олова із сірим. Тому олов'яні предмети, чи вироби із сплавів олова при відповідних температурних умовах "заражуються" один від одного, і, таким чином, розповсюджується "олов'яна чума". Швидкість перетворення β -Sn у α -Sn залежить від чистоти β -Sn та збільшується разом з нею. Проте малі добавки деяких металів, наприклад Al, приводять до різкого збільшення швидкості перетворення β -Sn \leftrightarrow α -Sn; в той же час домішка десятих долей відсотка бісмуту в металічному олові практично повністю затримує процес перетворення. α -Sn можна стабілізувати з допомогою легування германієм. Встановлено, що сіре олово, яке містить 0,75 % Ge, переходить в біле вище 330 К. Вимірювання електропровідності підтверджують відсутність фазового перетворення α -Sn \leftrightarrow β -Sn аж до 333 К. Домішки Si не здатні стабілізувати α -Sn, що, очевидно, можна пояснити відсутністю розчинності у зв'язку з розмірним фактором. Через різку зміну об'єму при перетворенні β -Sn в α -Sn зразки сірого олова важко отримати в компактному стані. Частіше всього α -Sn утворюється у вигляді дрібнокристалічного порошку. Кристали α -Sn отримують у формі

тонких ниток із дроту білого олова, який підвішують у скляні трубки і охолоджують. Також, α -Sn виділяють безперервною кристалізацією з амальгами, яка перенасичена білим оловом при 303 К. Кристалізація здійснюється протягом місяця при 328 К, при цьому отримуються монокристали α -Sn величиною до 2 см в довжину із добре розвиненими кристалографічними гранями. Змінюючи якість домішок в ртуті, можна отримувати α -Sn, як з електронною, так і дірковою провідністю. Зокрема Al, Ga, In, Zn, Cd, Au діють як акцептори, As, Sb, Bi – як донори.

Сіре олово розчиняється в розведених HCl, H₂SO₄, HNO₃, а також в гарячих лужних розчинах. Вперше електричні властивості сірого олова були вивчені Н.А. Горюною та А.И. Блумом за ініціативою А.Ф. Йоффе, який припустив, що сіре олово має властивості напівпровідника, оскільки за структурою та типом зв'язку між атомами має бути членом ряду алмаз – кремній – германій. Передбачення А.Ф. Йоффе підтвердилось, і сіре олово виявилось речовиною, яка за властивостями завершувала ряд алмазоподібних напівпровідників IV-A підгрупи Періодичної системи Д.І. Менделєєва.

Електричні властивості α -Sn характеризують його, як напівпровідник із малою шириною забороненої зони, $\Delta E = 0.08$ eV, високою рухливістю носіїв заряду, $u_n = 3000$ см²/В·с при 100 К, $u_p = 30000$ см²/В·с. Хоча сіре олово не знайшло широкого практичного застосування, через можливість застосування лише в області низьких температур, та його дослідження мало велике наукове значення. Вперше було продемонстровано зв'язок електричних властивостей напівпровідника з його хімічною природою, положенням в Періодичній системі, кристалічною структурою, типом зв'язку між атомами. Вперше стало можливим робити прогнози по відношенню до електричних властивостей ще невивчених речовин. Це мало велике значення для подальшого розвитку як хімії, так і фізики напівпровідників. Цікавим і практично важливим результатом, отриманим при дослідженні сірого олова, виявилось встановлення можливості "зараження" білого олова не тільки

сірим оловом, але і такими сполуками, як CdTe, InSb. На основі цих спостережень, які свідчили не тільки про структурну аналогію, але і про близькість типу зв'язку між α -Sn та згаданими бінарними сполуками, було висунуто передбачення про напівпровідникові властивості CdTe та InSb, яке згодом було доведене.

Алмаз та графіт. Алмаз та графіт – алотропні видозміни вуглецю. Алмаз прозора, тверда, тугоплавка кристалічна речовина, давно відома як дорогоцінний камінь. Його кристалічна будова дала назву структурному типу. Графіт – одна з найм'якших речовин. Алмаз погано проводить тепло та струм, а графіт – добре, тому алмаз стоїть ближче до кристалів-ізоляторів, а графіт наближається до металів. Відмінність властивостей алмазу та графіту пояснюється відміною у їх структурі. Неперервна трьохмірна сітка ковалентних зв'язків, яка в алмазі характеризується найбільшою міцністю, визначає його властивості: високу твердість, погану тепло- та електропровідність. Структура графіту суттєво відрізняється від структури алмазу. Атоми Карбону в графіті розміщені окремими шарами, які утворені плоскими шестикутниками, у яких відстані між атомами значно менші, ніж відстані між шарами, що веде до утворення шаруватої структури. Шари розміщені відносно один одного таким чином, що пусті центри шестикутників кожного шару розміщуються над заповненими кутами шестикутників сусіднього шару. Хімічний зв'язок між атомами Карбону всередині шару носить ковалентний характер із явно вираженою схильністю до металізації. Атоми Карбону різних шарів зв'язані силами Ван-дер-Ваальсу. Переважно ковалентний зв'язок між атомами всередині шару зближує графіт із алмазом, так як і одна і друга речовина надзвичайно тугоплавка та володіє малою пружністю парів при нагріванні.

У хімічному відношенні, алмаз та графіт за звичайних умов інертні, горять лише у чистому кисні при температурі 1073 К з утворенням CO₂, стійкі до дії кислот та лугів. Графіт поглинає деякі речовини (фтор, кисень, лужні метали) за рахунок вкорінення їх у простір між шарами.

Питомий опір алмазу порядку 10^8 ом·см, $\Delta E_{\text{опт}} = 5,6$ еВ, тому провідність алмазу зумовлена в першу чергу домішками, які містяться у природніх зразках, $u_n = 1800$ см²/В·с; $u_p = 1200$ см²/В·с. Практичне використання алмазу в електроніці пов'язане зі здатністю сильно збільшувати електропровідність при опроміненні ядерними частинками. Це дозволяє застосовувати алмаз у якості кристалічних лічильників γ -квантів та іонізуючих частинок.

Монокристали графіту до цього часу не отримані, хоча він є термодинамічно стабільною формою вуглецю за звичайних умов. Отримують його із сажі нагріванням до температури 2273-2773 К. Питома провідність графіту вздовж площини кристалу у 100 разів більша, ніж по нормалі до неї, тобто спостерігається явище анізотропії. В цьому напрямку графіт володіє напівпровідниковими властивостями, ширина забороненої зони менша 0,1 еВ. Графіт, в основному, застосовується як допоміжний матеріал.

Проведемо коротку порівняльну характеристику напівпровідників IV групи Періодичної системи. Зі збільшенням порядкового номера елемента закономірно змінюється їх фізико-хімічні та напівпровідникові властивості. Якщо перший елемент групи, у вигляді простої речовини, належить до ізоляторів, то останній, свинець, проявляє металічні властивості. В ряду алмаз – кремній – германій – сіре олово спостерігається падіння температури плавлення та ширини забороненої зони, збільшення питомої провідності та довжини хімічного зв'язку. Остання обставина відіграє вагомий роль, оскільки збільшення довжин ковалентного зв'язку, зменшує його міцність та енергію. Закономірна зміна властивостей у даному ряду обумовлена зміною енергії хімічного зв'язку.

Фосфор, арсен, стибій. З елементів V групи Періодичної системи при певних умовах, у вигляді простих речовин, напівпровідникові властивості проявляють фосфор, арсен, стибій. Зовнішній електронний шар цих елементів містить 5 електронів – ns^2np^3 . Фосфор має декілька алотропних модифікацій. Термодинамічно стійкою формою за звичайних умов є

червоний фосфор. Білий фосфор – термодинамічно нестійка модифікація, яка, проте, може існувати тривалий час через малу швидкість алотропного переходу. Вона відрізняється великою хімічною активністю. Відомий також чорний фосфор, який можна отримати нагріванням білого до 493 К під тиском 12000 атм. в гексані; чи нагріванням червоного фосфору до 623 К під тиском 200 атм. Перетворення в чорний фосфор супроводжується сильним зменшенням об'єму. Чорний фосфор за зовнішнім виглядом схожий на графіт, утворює шарувату ґратку, де відстані між атомами всередині шару менші, ніж між сусідніми шарами.

Білий та червоний фосфор є ізоляторами, їх питома провідність має значення порядку 10^{-13} - 10^{-14} $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, $\Delta E_{\text{ч.ф.}} = 1,6$ еВ, $\Delta E_{\text{б.ф.}} = 2,6$ еВ. Чорний фосфор є напівпровідником. Досліджені лише зразки полікристалічного чорного фосфору, оскільки виростити монокристал складно. Ширина забороненої зони $\Delta E_{\text{ч.ф.}} = 0,33$ еВ і на противагу іншим напівпровідникам, вона зростає із підвищенням температури за рівнянням $\Delta E_{\text{ч.ф.}} \approx 0,33 + 2,3 \cdot 10^{-4} T$ (еВ). Рухливість дірок в ньому більша за рухливість електронів, і, при кімнатній температурі, становить $u_p = 350$ $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$; $u_n = 220$ $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Питомий опір $\rho \cong 1,5$ $\text{ом}\cdot\text{см}$. Провідність та інші властивості чорного фосфору анізотропні.

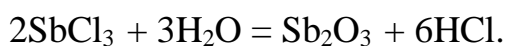
Арсен у вигляді простої речовини характеризується декількома алотропними модифікаціями. Звичайний сірий, металічний арсен – метал, кристалізується в шаруватій структурі, утворюючи гексагонально-ромбічну комірку. При швидкому охолодженні парів сірого арсену, отримують жовтий, який складається із прозорих пластинчастих кристалів кубічної сингонії. Він легко окиснюється на повітрі, за своїми властивостями схожий на білий фосфор, але менш стійкий. Часто при перетворенні жовтого арсену на сірий, в якості проміжної фази, отримується чорна модифікація арсену. Чорний арсен, також, отримується при термічному розкладі гідроген арсеніду (реакція Марша), даючи арсенове дзеркало. Найкращим способом отримання

чорного арсену є перегонка сірого арсену в потоці водню. За властивостями чорний арсен нагадує чорний фосфор. Він стійкий на повітрі, не окиснюється, володіє напівпровідниковими властивостями. Ширина забороненої зони 1,2 eV та знижується з пониженням температури. Питомий опір $\rho \cong 10^6$ ом·см, $u_n = 60$ см²/В·с. Чорний арсен зберігає напівпровідникові властивості до 560 К, перетворюючись при цій температурі, у звичайний металічний арсен.

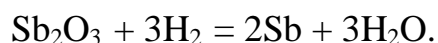
Звичайний сірий стибій – метал, який кристалізується в ромбічній гратці. Пропускання озонованого кисню крізь рідкий стибій (III) гідрид, стибін, при 308 К приводить до утворення жовтого стибію, ще більш нестійкого, порівняно з жовтим арсеном та білим фосфором. При нагріванні, а також при дії світла, він швидко переходить у чорний стибій. Останій можна отримати і шляхом різкого охолодження парів металічного стибію. Чорний стибій проявляє напівпровідникові властивості. Питомий опір $\rho \cong 10^6$ ом·см; $\Delta E = 0,12$ eV. При нагріванні до 273 К, чорний стибій переходить в металічний, отже його напівпровідникові властивості проявляються в області мінусових температур.

Як видно з наведеного матеріалу, напівпровідникові модифікації вищезгаданих елементів малодоступні, тому на даний час не знаходять свого практичного застосування. Але Р, As, Sb – це одні з найважливіших елементів що утворюють напівпровідники, на базі яких можна синтезувати сполуки з цікавими та потрібними для практики властивостями.

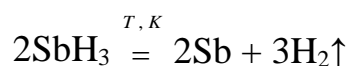
Загальним методом отримання чистих Р, As та Sb є перегонка у вакуумі. Вона також ефективна для відділення цих елементів один від одного внаслідок сильної різниці тиску їх парів. Зокрема при отриманні стибію спершу очищують фракційною перегонкою SbCl₃, далі відбувається його гідроліз за рівнянням:



Для зв'язування HCl додають NH₃ і відновлюють стибій (III) оксид воднем:



Також стибій отримують внаслідок термічного розкладу стибій (III) гібриду:



В ряду P – As – Sb наростають металічні властивості та зменшуються металоїдні, тому P із типовими металами утворює речовини близькі до солей, які підкоряються правилам валентності. Стибій утворює з металами, переважно, типові сплави, і на діаграмах стану часто спостерігається утворення сполук, які не підпорядковуються законам звичайної валентності. Арсен займає проміжне положення. As та Sb утворюють неперервні тверді розчини, електричні властивості яких ще не досліджені.

Сірка, селен, телур. З елементів VI групи Періодичної системи селен та телур є напівпровідниками. Більше 100 років перший у світі фотоопір був виготовлений із Se, а історія селенових випрямлячів починається з 1933 року. Телур, як напівпровідник, самостійного застосування в техніці ще не знайшов, але його багаточисельні сполуки, так як і селеніди, широко застосовуються в якості напівпровідникових матеріалів.

Будова валентних оболонок усіх халькогенідів ns^2, np^4 . Відповідно в двох p-комірках знаходиться по одному неспареному електрону, які беруть участь в утворенні зв'язків. Сірку, зазвичай, відносять до ізоляторів, хоча вона володіє сильно вираженою фотопровідністю і утворює сульфіди металів – одні з найцінніших напівпровідників. Сірка належить до числа найпоширеніших елементів, із вмістом 0,1% в земній корі, Se та Te – $8 \cdot 10^{-5}$ та $1 \cdot 10^{-6}\%$, відповідно.

Сірку очищують фракційною перегонкою у вакуумі. Селен та телур отримують із відходів кольорової металургії та сульфатної промисловості. Для очистки Se та Te застосовують фізичні та хімічні методи. Найпоширенішим методом є багаторазова перегонка у вакуумі.

Сірка існує у вигляді двох енантіотропних поліморфних модифікацій: ромбічної та моноклінної. При кімнатній температурі стійкою є ромбічна

сірка. В темноті вона є одним з найкращих ізоляторів із темною провідністю $\sigma \approx 10^{-18} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, яка зростає в мільйони разів при освітленні. Оптична ширина забороненої зони $\Delta E_{\text{опт}} = 2,4 \text{ еВ}$, термічна – $\Delta E_{\text{терм}} = 2,6 \text{ еВ}$.

Селен буває аморфним, склоподібним, розчинним та кристалічним (червоним та сірим). Склоподібний, аморфний та розчинний селен не мають температури плавлення. Найстійкішим є сірий, гексагональний селен. В гексагональних модифікаціях селену та телуру атоми розміщені у вузлах спіральних ланцюжків, у яких кожний атом зв'язаний із двома найближчими атомами по ланцюжку ковалентними зв'язками. Три атоми, які входять до складу елементарної комірки, складають один "оберт" нескінченної спіралі (рис. 20)

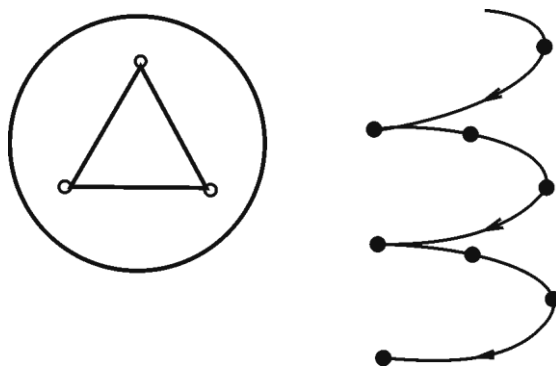
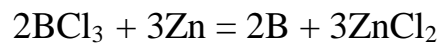
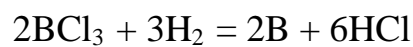


Рис. 20. Елементарна комірка Se чи Te

Між однотипними атомами сусідніх ланцюжків діють сили Ван-дер-Ваальса, що є причиною низьких температур плавлення селену і телуру. Для селену $\sigma=10^{-12} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при кімнатній температурі, коефіцієнт термо-е.р.с, $\alpha=600 \text{ мкВ/град}$, $\Delta E=1,2-1,6 \text{ еВ}$, залежно від чистоти. Наслідком кристалографічних особливостей Se та Te є сильно виражена анізотропія властивостей. Селен – напівпровідник *p*-типу. По відношенню до фотопровідності, селен відрізняється сильно вираженою інерційністю, так як після освітлення довгий час встановлюється рівноважний стан. Телур проявляє більш металічні властивості порівняно з селеном, має *p*-тип провідності. Ширина забороненої

зони змінюється зі зміною температури за рівнянням $\Delta E = 0,34 + 1,9 \cdot 10^{-4} T$ (eВ),
 $u_n = 1700 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, $u_p = 1200 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Бор. Це єдиний елементарний напівпровідник, розміщений лівіше IV групи Періодичної системи. Це перспективний напівпровідник із високою температурою плавлення, досить поширений в природі елемент, його в 10 разів більше ніж Ge. Проте, отримання його монокристалів є складним процесом, у зв'язку із чим він недостатньо вивчений. Сучасні методи його отримання базуються на відновленні галогенідів або на їх термічному розкладі:



Бор кристалізується у тетрагональній сингонії, $\sigma = 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\Delta E_{\text{терм}} = 1,58 \text{ eВ}$, $\Delta E_{\text{опт}} = 1,12\text{-}1,27 \text{ eВ}$, $\alpha = 300 \text{ мкВ/град}$, володіє р-типом провідності.

Бор за звичайних умов хімічно неактивний, при нагріванні утворює бориди металів та інші сполуки. Застосовується для виготовлення стабільних опорів із невеликим температурним коефіцієнтом.

Йод. Елемент VII групи Періодичної системи, який отримують з маточних розчинів чилійської силітри та морських водоростів, очищується багатостадійною перегонкою. Напівпровідникові властивості: $\sigma = 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\Delta E_{\text{терм}} = 1,24 \text{ eВ}$, $\Delta E_{\text{опт}} = 1,30 \text{ eВ}$, $\alpha = 300 \text{ мкВ/град}$. Як напівпровідник йод не застосовується, але сполуки на його основі знаходять широке застосування.

Усі розглянуті елементарні напівпровідники дуже часто застосовуються як легуючі домішки для германію та кремнію.

Питання для самоперевірки:

1. Охарактеризуйте способи одержання сірого олова.
2. Охарактеризуйте фізичні та хімічні властивості сірого олова.
3. Охарактеризуйте структуру алмазу та графіту.

4. Охарактеризуйте фізичні та хімічні властивості алмазу, графіту та області їх застосування.
5. Проведіть порівняльну характеристику елементарних напівпровідників IV групи таблиці Менделєєва.
6. Охарактеризуйте фосфор, арсен, стибій та їх напівпровідникові властивості.
7. Охарактеризуйте сірку, селен, телур, їх знаходження в природі, способи отримання та очистки, фізичні та хімічні властивості, області застосування.
8. Охарактеризуйте бор, як тугоплавкий напівпровідник, його одержання, властивості та застосування.
9. Охарактеризуйте йод, одержання та способи очистки йоду, його властивості, застосування.

Сполуки типу $A^{III}B^V$

Загальна кількість елементарних напівпровідників невелика, і їх електрофізичні властивості не на стільки різноманітні, щоб задовільнити потреби сучасної напівпровідникової техніки. В той же час, більшість сполук, відомих в неорганічній хімії, в тій чи іншій мірі проявляють напівпровідникові властивості, тому завжди знайдуться речовини з потрібними для практики властивостями. В основу класифікації напівпровідникових сполук можна покласти наступні принципи: кристалохімічний, враховуючи структуру речовини; згідно розміщення вихідних елементів в Періодичній системі ($A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^V$ та ін.); згідно назви аніоноутворювача (арсеніди, фосфіди, селеніди, тощо).

Багато подвійних сполук кристалізуються у структурному типі сфалериту з кубічною ґраткою, які називаються алмазоподібні напівпровідники. Проте, багато сполук кристалізуються в інших кристалічних ґратках: ромбічній, тетрагональній, гексагональній, моноклінній, тому класифікація по кристалохімічному принципу не завжди доцільна. Необхідно відмітити, що для напівпровідникових сполук, незалежно від їх приналежності до того чи іншого структурного типу, координаційні числа невеликі. В цьому полягає ще одна відмінність напівпровідникових сполук від металів, для яких характерні ґратки з високою координацією.

Класифікація напівпровідникових сполук за назвою аніоноутворювача частіше всього застосовується для оксидів, сульфідів, селенідів і т. п. Така класифікація відноситься лише до сполук, які утворені за правилами валентності. Такі напівпровідники, як $ZnSb$, $CdSb$ не можна називати антимонідами цинку та кадмію, оскільки, згідно раціональній номенклатурі неорганічної хімії, ними повинні бути сполуки Zn_3Sb_2 та Cd_3Sb_2 . Аналогічне зустрічається і в багатьох інших випадках.

Найбільш зручна класифікація напівпровідникових сполук – за розміщенням вихідних елементів в Періодичній системі, наприклад $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^I B^{VII}$.

Напівпровідникові сполуки $A^{III}B^V$ утворюються в результаті взаємодії елементів III та V груп Періодичної системи. Систематичні дослідження цих сполук мали початок ще 60 років тому. Перші роботи по вивченню електрофізичних властивостей показали перспективність цих сполук, як нових напівпровідникових матеріалів. Було встановлено, що у багатьох з них рухливість носіїв струму набагато перевищує значення рухливостей в германії та силіції, а ширина забороненої зони близька до Ge та Si. Усі сполуки $A^{III}B^V$ кристалізуються у гратці цинкової обманки (сфалериту). Одні атоми, без різниці A^{III} чи B^V , займають вершини та центри граней куба, а інші – центри чотирьох, із восьми малих октантів. Тому структура $A^{III}B^V$ аналогічна структурі алмазу з тією різницею, що центри малих октантів зайняті атомами інших сортів, в порівнянні з вершинами та центрами граней великого куба. В елементарних комірках знаходяться чотири атома одного виду та чотири – іншого, тобто всього 8 атомів. Таким чином, в кристалічній гратці $A^{III}B^V$ кожний атом A^{III} сполучений із чотирма атомами B^V і, навпаки, кожний атом B^V тетраедрично оточений чотирма атомами A^{III} .

Діаграми стану систем, в яких утворюються сполуки $A^{III}B^V$, відомі для більшості систем. Системи за участю фосфору вивчені неповністю через труднощі, які пов'язані з високою його пружністю парів. Температури плавлення сполук $A^{III}B^V$ знижуються із ростом атомної маси елементів III та V груп. Точки плавлення сполук лежать вище відповідних температур вихідних компонентів. Виключення становить лише індій антимонід (InSb), температура плавлення якого лежить між температурами плавлення In та Sb. Як видно з діаграм (рис. 21), в цих системах існують лише сполуки $A^{III}B^V$. Для них не спостерігається поліморфізм, евтектика часто вироджена зі сторони низькоплавкого компонента і відсутні елементи сингулярності. Це

доводить їх термічну дисоціацію в рідкому стані. На діаграмах стану біля ординат $A^{III}B^V$ не спостерігаються області твердих розчинів.

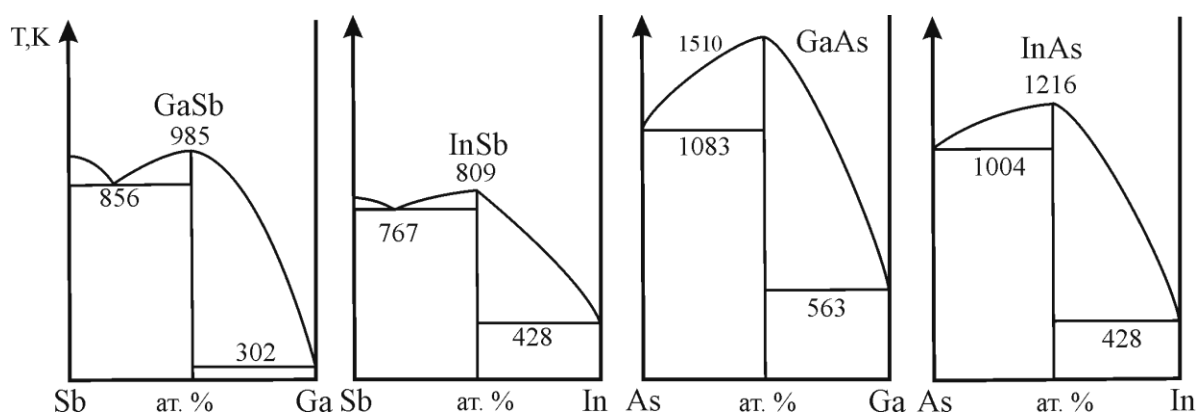


Рис. 21. Характерні діаграми бінарних систем $A^{III} - B^V$

Існуючі методи, включаючи електричні, не можуть встановити порушення стехіометрії для більшості сполук $A^{III}B^V$. По природі хімічного зв'язку ці сполуки сильно відрізняються від компонентів, які їх утворюють, в результаті чого вони, практично, не розчиняють в твердому стані вихідні компоненти, не утворюючи тверді розчини.

Правильне трактування природи хімічного зв'язку в $A^{III}B^V$ повинне базуватися на кристалохімічних особливостях цих сполук. Це означає, що A^{III} та B^V обов'язково повинні проявляти чотирьохвалентність, відповідно до їх координаційного числа. Причому ці чотири зв'язки будуть ковалентними, оскільки вони володіють просторовою напрямленістю, що спостерігається у ґратці цинкової обманки.

Згідно уявлень Музера та У. Пірсона, у сполуках $A^{III}B^V$ зв'язок такий же, як і в елементарних напівпровідниках IV групи Періодичної системи, за виключенням того, що один електрон від B^V переходить до A^{III} . Тоді в атома B^V на вакантну p-комірку переходить один електрон після розпарювання S^2 -електронів (рис. 22). В результаті у атомів A^{III*} та B^V є по чотири електрони та створюються умови для sp^3 -гібридизації. Далі sp^3 -гібридизовані електрони з

їх тетраедрично напрямленими електронними хмарами утворюють чотири ковалентних зв'язки, які характерні для структури цинкової обманки.

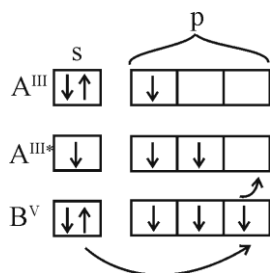


Рис. 22. Розподіл електронів в атомах A^{III} та B^V (A^{III*} знаходяться в збудженому стані)

Таким чином, згідно Музера та Пірсона, в сполуках $A^{III}B^V$ елементи чотирьохкратно ковалентні та однократно електровалентні. Проте, в цій схемі зв'язку сумнівним є перехід електрона від атома B^V до атома A^{III} . Електронегативність та іонізаційний потенціал елементів п'ятої групи більші, ніж у металів третьої групи, тому існує велика ймовірність переходу електрона від A^{III} до B^V , а не навпаки, як запропонували Музер та Пірсон. Через це була запропонована інша схема тетраедричних ковалентних зв'язків у сполуках $A^{III}B^V$ (рис. 23). Як видно зі схеми, кожний атом укомплектований восьмиелектронною оболонкою. Три пари електронів із чотирьох утворюються за рахунок вільних електронів A^{III} та B^V . Четверта електронна пара, яка утворює електронний зв'язок, постачається атомом B^V за рахунок неподілених s^2 -електронів. Ці електрони на рис. 23 показані великими точками.



Рис. 23. Схема утворення ковалентних зв'язків у сполуці $AlSb$

Отже, з чотирьох ковалентних зв'язків, які утворені кожним із атомів A^{III} та B^V , один зв'язок має донорно-акцепторне походження, тобто –

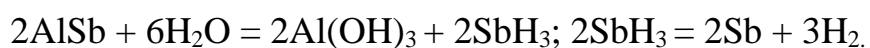
координаційний зв'язок. Як і в будь-якій сполуці так і в $A^{III}B^V$, хімічні зв'язки між неоднаковими атомами повинні характеризуватися певною часткою іонності. Електронегативність та іонізаційний потенціал елементів п'ятої групи більші, ніж у металів третьої групи. Відповідно, в даних сполуках електронні хмари будуть в деякій мірі стягнуті до вузлів ґратки, де знаходяться атоми B^V , в результаті чого виникають часткові заряди (рис. 23).

Основним методом отримання сполук $A^{III}B^V$ є прямий метод безпосередньої взаємодії компонентів при контрольованих умовах у вакуумі чи в середовищі інертного газу. Найпростіше вдається прямий синтез антимонідів, так як пружність парів стибію менша, ніж у арсену або фосфору. Арсеніди та фосфіди необхідно готувати з обережністю, через швидке підвищення тиску парів вільного арсену та фосфору із ростом температури. Проте, тиск парів над сполуками значно нижчий пружності парів легколеткого компонента окремо, при тій самій температурі. Бумгард на основі вивчення Р-Т-Х-діаграм ряду систем $A^{III}-B^V$ встановив, що при температурі плавлення пружність парів As та P над сполуками стехіометричного складу складає: InAs – 0,33 атм; GaAs – 0,9 атм; GaP – 20 атм; InP – 60 атм. З цього виходить, що прямий синтез арсенідів не становить великих труднощів, якщо нагрівання проводити повільно. Значно складніше синтезувати фосфіди, оскільки тиск парів фосфору над розплавом стехіометричного складу суттєвий – 20-60 атм. Зонна очистка арсенідів та, особливо, фосфідів, також ускладнюється через їх термічну дисоціацію. І тільки після створення методики зонної перекристалізації сполук, які розкладаються були очищені InAs та InP. В усіх випадках доцільно очищати вихідні речовини. Для цього P, As та Sb піддають багаторазовій перегонці у вакуумі, а Al, In, Sb, Ga – зонній очистці.

Антимоніди. Алюміній антимонід (AlSb) отримують прямим синтезом, з простих речовин у відкачаних кварцових ампулах чи в атмосфері інертного газу. Небажаним є безпосередній контакт реакційної суміші з кварцовим склом, так як Al при високій температурі відновлює кремнезем.

Непідходящими є і графітові тиглі, через утворення карбіду алюмінію (Al_4C_3). Краще всього застосовувати корундизові тиглі та човники із спеченого глинозему. Реакція утворення $AlSb$ протікає повільно. Максимальна її швидкість спостерігається при температурі 1473 К. Збільшенню швидкості процесу, а також отриманню хороших злитків сприяє вібраційне перемішування. Зонна очистка $AlSb$ досить ефективна. Домішки Fe, Cu, Si, Mg, Pb, Ca концентруються в одному кінці злитка.

Кристали $AlSb$ темно-сірого кольору з густиною 4,25 г/см³, температурою плавлення 1343 К, мікротвердістю 400 кГ/мм². Кристалізується $AlSb$ в кубічній сингонії з параметром елементарної комірки $a = 6,136 \text{ \AA}$. Неочищений $AlSb$ швидко руйнується на повітрі під дією водяних парів:



Така нестійкість, очевидно, пов'язана з домішками сторонніх атомів, які створюють мікрогальванічні пари, оскільки чисті кристали $AlSb$ дуже стійкі.

Стехіометричний $AlSb$ має діркову провідність, що пояснюється наявністю вакансій атомів стибію у його ґратці, а значить в надлишку проти стехіометрії містяться атоми Al, які створюють акцепторні рівні і відповідають за p-провідність. Сторонніми акцепторними домішками є Zn, Cd, Cu; донорними – S, Se, Te. З точки зору впливу домішок на тип провідності, більшість сполук $A^{III}B^V$ ведуть себе як елементарні напівпровідники IV групи Періодичної системи, в яких домішкові атоми з меншою валентністю створюють акцепторні, а з більшою – донорні рівні. При цьому середня валентність атомів в $A^{III}B^V$ приймається рівною чотирьом, $(3+5)/2 = 4$. Надлишок стибію не впливає на тип провідності $AlSb$, оскільки його розчинність, а значить і концентрація настільки малі, що не впливають на тип провідності.

Зразки $AlSb$ із концентрацією домішок 10^{14} см^{-3} мають $\rho = 200 \text{ ом}\cdot\text{см}$ при 298 К. Температурний хід питомого опору свідчить про напівпровідникові властивості $AlSb$. Рухливість дірок, u_p , залежно від

досконалості кристалів, коливається в межах 200-400 $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Температурний хід рухливості виражається законом $T^{-3/2}$. $\Delta E_{\text{опт.}} = 1,6$ еВ (при 273 К), $\Delta E_{\text{терм}} = 1,56$ еВ і зменшується зі швидкістю $3,5 \cdot 10^{-4}$ еВ/град. Дослідження вольт-амперних характеристик свіжих відколів на вольфрамовому вістрі показує хороші випрямлюючі властивості цієї речовини. Ширина забороненої зони AlSb знаходиться в області значень, оптимальних для матеріалів, які забезпечують найбільший коефіцієнт корисної дії сонячних батарей 1,5-1,6 еВ.

Отже, AlSb – перспективний матеріал, який знайде своє застосування і у виробництві випрямлячів та сонячних батарей. Сполука отримується з недорогих вихідних компонентів. Основний недолік – відносно невеликі рухливості носіїв струму.

Галію антимонід (GaSb) отримують прямим синтезом із компонентів у відкачаних кварцових ампулах чи у графітових човниках в атмосфері водню. Очищують його зонною плавкою. Це світло-сіра речовина з металічним блиском, температурою плавлення 985 К, тяжчий за AlSb, мікротвердість його становить 420 $\text{кГ}/\text{мм}^2$, $a = 6,09$ Å, теплота утворення при 273 К рівна 4,97 ккал/г-моль. На повітрі стійкий, помітно починає окиснюватись вище 673 К. Для протравки мікроструктури застосовують концентровану HNO_3 чи 5% розчин FeCl_3 в соляній кислоті (1:2). GaSb володіє дірковою провідністю. Донорні домішки – Se, Te, які задають n-тип провідності. Електричні властивості нагадують германій, питомий опір порядку 0,08 $\text{ом}\cdot\text{см}$, концентрація носіїв заряду не доведена нижче 10^{17} см^{-3} . Температурний хід електропровідності свідчить, що GaSb є домішковим напівпровідником. $\Delta E_{\text{терм}} = 0,71$ еВ при 293 К; $\Delta E_{\text{опт}} = 0,7$ еВ і зменшується за законом $3,5 \cdot 10^{-4}$ еВ/град, $u_n = 4000$ $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, $u_p = 800$ $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при 293 К. При підвищених температурах u_n змінюється за законом $T^{-3/2}$.

GaSb володіє хорошими випрямляючими властивостями, але ΔE у нього близька до Ge, тому робочий інтервал температур 333-353 К і він не

володіє перевагами перед Ge. Можливо, GaSb знайде застосування як матеріал для виготовлення тунельних діодів.

Індію антимонід (InSb) вивчений детальніше за інші, особливо його електрофізичні властивості. InSb легко синтезується з простих речовин та добре очищується зонною плавкою. Він володіє рекордною величиною u_n , яка при кімнатній температурі досягає $100000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Це речовина сірого кольору, темніший за GaSb, з металічним блиском. Його густина $5,78 \text{ г}/\text{см}^3$, температура плавлення 809 К , теплота утворення $3,47 \text{ ккал}/\text{моль}$, мікротвердість $220 \text{ кГ}/\text{мм}^2$. InSb стійкий на повітрі, ΔE при 273 К рівна $0,27 \text{ еВ}$. Ця величина майже не змінюється до температури рідкого азоту, потім лінійно падає, досягаючи при $300 \text{ }^\circ\text{К}$ $0,17 \text{ еВ}$. Висока рухливість електронів та мала ΔE свідчать про мізерну частку іонної складової хімічного зв'язку в InSb. Крім того, рентгеноспектральні дослідження по встановленню природи хімічного зв'язку підтвердили, що серед сполук $A^{III}B^V$ найбільш ковалентним є InSb. При 78 К максимальна рухливість дірок у зразку InSb із концентрацією акцепторів 10^{15} см^{-3} дорівнює $10000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Середня рухливість дірок при кімнатній температурі складає $750 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Рухливість електронів в InSb падає із ростом температури відповідно до $T^{-1,68}$, що свідчить про розсіяння електронів на акустичних коливаннях решітки. Природа ж розсіяння дірок не з'ясована. InSb відзначається великою величиною термо-е.р.с., особливо зразки із дірковою провідністю при низьких температурах.

Інтерес представляє теплопровідність InSb. Відомо, що теплопровідність речовини обумовлена двома механізмами: переносом теплової енергії електронами та переносом тепла атомними коливаннями ґратки (ґраткова теплопровідність). Тому не випадково корелюють між собою теплопровідність та природа хімічного зв'язку. ґраткова теплопровідність зменшується із збільшенням долі ковалентності зв'язку. Теплопровідність InSb при кімнатній температурі сягає мінімуму, нижче кімнатної температури переважає ґраткова теплопровідність, яка росте із

пониженням температури. Вище кімнатної температури теплопровідність здійснюється електронами, а тому із підвищенням температури вона збільшується.

Мале значення ΔE дозволяє застосовувати InSb в якості детектору в далекій ІЧ-області. Він, також, застосовується при виготовленні фотоелементів з високою чутливістю та світлофільтрів з регульованим краєм поглинання при освітленні ІЧ-променями з довжиною хвилі в інтервалі 2,0-7,5 мкм. Крім того, InSb застосовується як матеріал для термоелектричних генераторів, датчиків ефекту Холла та в пристроях, які базуються на зміні опору в магнітному полі. З допомогою InSb можна виявляти ефект Холла навіть у магнітному полі Землі.

Арсеніди. Алюмінію арсенід (AlAs) відноситься до сполук, які важко синтезувати. Для його отримання застосовується двохтемпературний метод синтезу. Тривалість синтезу 50-60 годин. Максимальна температура першого етапу синтезу 1473 К, другий етап – переплавка в індукційній печі. AlAs – сіра речовина з металічним блиском. Його порошок, в залежності від ступеня подрібнення, має відтінок від коричневого до червоно-бурого. Густина 3,80 г/см³, температура плавлення вище 1873 К, $a = 5,64 \text{ \AA}$, $H = 500-550 \text{ кГ/мм}^2$.

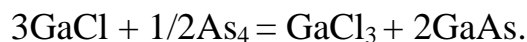
На повітрі AlAs нестійкий, розкладається з виділенням AsH₃, тому зразки AlAs зберігаються у вакуумі. Нестійкість AlAs на повітрі пояснюється наявністю домішок та порушенням стехіометрії.

AlAs володіє дірковою провідністю. Вплив домішок на тип провідності аналогічні A^{III}B^V. Його питома провідність наближається до металів, напевне, через наявність великої кількості домішок. $\Delta E_{\text{опт}} = 2,16 \text{ еВ}$, $\alpha = 70 \text{ мкВ/град}$. AlAs володіє випрямленням на точковому контакті, а транзисторний ефект не виявлений.

Галію арсенід (GaAs) поряд із GaP є одним із найперспективніших напівпровідникових матеріалів. Величина його ΔE , при збереженні високої рухливості, майже в два рази більша ніж у Ge. Через це GaAs знаходить застосування у виробництві напівпровідникових діодів та триодів, які

працюють при високих частотах та робочих температурах. Крім того, на основі GaAs можуть бути виготовлені фотоелементи. В цьому відношенні GaAs може конкурувати з Si.

Отримують GaAs з парової фази при взаємодії монохлориду чи моноіодиду галію з арсеном:



При цьому суміш парів GaCl та As (3:1) із сухим азотом (носієм) пропускають через кварцову трубку з двома температурними зонами 873 та 1073 К. Вихід GaAs становить 75 %. Невеликі монокристали GaAs вирощують хімічними транспортними реакціями $4\text{GaAs}_{\text{ТВ}} + 2\text{I}_{2\text{газ}} = 4\text{GaI}_{\text{газ}} + \text{As}_{4\text{газ}}$.

Але основним методом отримання GaAs є прямий синтез з простих речовин у відкачаних та запаяних кварцевих ампулах. Необхідно повільно піднімати температуру, аж до плавлення сполуки, так як при швидкому нагріванні пари As не встигають прореагувати з Ga, тому може відбутися вибух. Не слід забувати, що хімічні зв'язки в напівпровідниках переважно ковалентні, тому швидкості реакцій їх утворення невеликі.

GaAs можна отримувати і двохтемпературним методом синтезу. При цьому As знаходиться в зоні з нижчою температурою та нагрівається до досягнення потрібного тиску пари (883 К), Ga нагрівається вище температури плавлення арсеніду галію (1511 К). GaAs отриманий таким чином відрізняється нерівномірним розподіленням домішок вздовж злитку і потребує наступного зонного вирівнювання.

Зонну очистку GaAs проводять по методиці сполук, які розкладаються. Для очистки та отримання монокристалів GaAs застосовують безтигельну зонну плавку. Для вирощування монокристалів застосовується видозмінений метод Чохральського, який полягає в тому, що весь процес здійснюється в герметизованому об'ємі, який знаходиться при температурі вищій за температуру конденсації As.

GaAs – темно-сіра речовина з фіолетовим відтінком, густина $d_{20} = 5,40 \text{ г/см}^3$, $H_{50} = 700 \text{ кГ/мм}^2$, $a = 5,65 \text{ \AA}$. GaAs стійкий на повітрі по

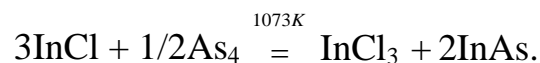
відношенню до водяної пари та кисню. При нагріванні вище 873 К він починає окиснюватися. У вакуумі при 1073 К починається термічна дисоціація галій арсеніду на компоненти.

Вплив домішок на властивості GaAs детально досліджено. Донорна та акцепторна дія домішок підкоряється загальній закономірності: Zn, Cd – діють як акцептори; S, Se, Te – як донори. Краще за інші речовини в GaAs розчиняються Zn та Se з утворенням твердих розчинів заміщення. Вони дають максимальну концентрацію носіїв заряду, відповідно 10^{20} та 10^{19} см^{-3} . Внесення більшої кількості цих елементів не збільшує концентрацію носіїв, що вказує на досягнення граничної розчинності. Акцепторні рівні Zn розміщені вище порогу валентної зони на 0,08 еВ. Cu та Fe, також, ведуть себе як акцептори. Елементи IV групи в малих концентраціях (до 10^{18} см^{-3}) діють як донори, заміщуючи атоми галію. При більш високих концентраціях ці елементи входять до ґратки парами, одночасно заміщуючи атоми Ga та As. В цьому випадку вони виступають як нейтральні домішки. Mg, при вмісті нижче 10^{18} см^{-3} , функціонує як донор (здавалось би протиріччя), а вище – як акцептор. Донорні дії Mg пояснюються утворенням твердого розчину вкорінення в GaAs. Тобто, при розчиненні Mg в GaAs, чітко розрізняють дві стадії: спочатку при малій концентрації розчиненого Mg відбувається виникнення твердого розчину вкорінення, потім, зі збільшенням вмісту Mg, він починає заміщувати атоми Ga в ґратці GaAs, в результаті чого GaAs перетворюється в напівпровідник р-типу. Питома провідність для GaAs n- та р-типу провідності різноманітного походження змінюється в діапазоні від 10^{-6} до 10^3 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, $\Delta E_{\text{терм.}} = 1,4$ еВ, а для високоомних зразків 1,58 еВ, $\Delta E_{\text{опт}} = 1,53 - 4,9 \cdot 10^{-4} T$ еВ, $u_n = 5000-8500$ $\text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Термообробка GaAs нагадує термообробку Ge (n-тип, р-тип). Із GaAs можна виготовити площинні випрямлячі та тунельні діоди. Фотоелементи із GaAs мають ККД $\cong 7$ %. Крім того, фотоэффект, який викликаний рентгенівським промінням на р-п переходах, дозволяє використовувати GaAs в якості дозиметра

рентгенівських квантів. Самим перспективним матеріалом для виготовлення тріодів є GaAs, який за частотною межею переважає Ge, а по максимальній робочій температурі – Si (до 720 К може працювати пристрій із GaAs).

Індію арсенід (InAs) подібно до InSb відноситься до числа цікавих напівпровідникових сполук, завдяки високій рухливості носіїв струму, малій ефективній масі та великому значенню носіїв струму.

Основний спосіб отримання InAs – синтез з простих речовин у відкачаних та запаяних кварцових ампулах. В точці плавлення спостерігається термічна дисоціація InAs, пружність парів становить 0,33 атм. Тому синтез, очистка зонною плавкою та вирощування монокристалів InAs по Чохральському, проводиться в таких же умовах, що і для GaAs. Можна проводити синтез по реакції:



В результаті отримують голчасті кристали InAs довжиною до 20 мм. Інший спосіб отримання - при взаємодії киплячого AsCl_3 з надлишком індію при температурі 873 К, вихід при цьому 95 % InAs.

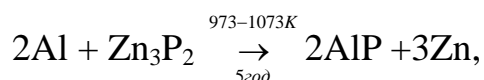
InAs – темно-сіра речовина з металічним блиском, температура плавлення 1216 К, $d = 5,68 \text{ г/см}^3$, $H_{50} = 330 \text{ кГ/мм}^2$. InAs стійкий на повітрі за нормальних умов, окиснення починається вище 723 К. Початок термічної дисоціації у вакуумі від 973 К. Монокристали InAs мають електронну провідність, що обумовлено домішками S та Se у вихідному арсеніді. Як і в інших сполуках $A^{III}B^V$, в InAs елементи II групи функціонують як акцептори, VI – як донори. Енергія іонізації всіх домішок незначна, 0,005 еВ, тому домішки сильно впливають на властивості InAs вже при низьких температурах. Елементи IV групи в InAs діють як донори. Рухливість носіїв заряду $u_n = 30000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, $\Delta E_{\text{терм.}} = 0,47 - 4 \cdot 10^{-4} T$ (еВ), $\Delta E_{\text{опт}} = 0,43 - 3,5 \cdot 10^{-4} T$ (еВ)

На основі InAs були отримані р-n переходи, які дають значні за величиною значення фото-е.р.с. Як датчик Холла InAs переважає InSb, що

обумовлено більшою шириною забороненої зони. InAs застосовується для виготовлення надвисокочастотних транзисторів, які можуть працювати при низьких температурах. Крім того, InAs є незамінним матеріалом для термоелектрогенераторів та ПЧ-детекторів.

Фосфіди. Усі фосфіди ($A^{III}P$) вивчені менше ніж арсеніди чи антимоніди. Це викликано труднощами їх синтезу та отриманням досконалих кристалів.

Алюмінію фосфід (AlP) плавиться вище 2273 К, тому безпосередній синтез із компонентів проходить важко. Перспективним є його отримання із розплаву з надлишком алюмінію, чи з розчину-розплаву якогось іншого індиферентного в твердому стані розчинника. AlP був отриманий реакцією витіснення:



вихід AlP становив 94 % від теоретичного.

AlP – пухка, жовто-сіра маса, окремі кристалики якої дуже тверді, параметри елементарної комірки $a = 5,42 \text{ \AA}$. Ширина забороненої зони $\Delta E = 3,0 \text{ eV}$ (при 4,6 К) і $2,42 \text{ eV}$ (при 298 К).

Хімічна стійкість AlP менша, ніж у AlAs. На повітрі AlP розкладається із виділенням гідроген фосфіду (PH_3) та алюмінію гідроксиду. AlP легко реагує із кислотами та лугами з виділенням PH_3 . На AlP виявлене випрямлення струму, електро- та фотолюмінесценція.

Великі кристали галій фосфіду (GaP) отримати важко. Вдалось виростити кристали розміром $12 \times 1,5 \times 1,0 \text{ мм}^2$ із розчину Ga. У зв'язку із труднощами отримання кристалів стехіометричного складу GaP із розплаву, так як температура плавлення близько 1773 К, тиск парів $p \sim 20 \text{ атм.}$, все більшого поширення отримують непрямі методи синтезу. Найбільше значення мають наступні методи:

насичення парами фосфору при 773 К галію гідроксиду в атмосфері водню;

взаємодія Ga_2O_3 та P в пароподібній фазі;
взаємодія киплячого PCl_3 з надлишком галію у вакуумованій та запаяній кварцовій ампулі (вихід GaP – 95 %);
конденсація з пари, яка містить GaCl чи Ga та фосфор;
реакція в парах між Ga_2O та фосфором;
реакція між галієм та Zn_3P_2 з наступною відгонкою металічного цинку.

GaP – помаранчеві, прозорі кристали, $d = 4,14 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} \sim 1770 \text{ К}$, $a = 5,45 \text{ \AA}$, $H = 940 \text{ кГ/мм}^2$. GaP володіє дірковою провідністю. Легування сіркою переводить GaP в n-тип провідності. $\Delta E_{\text{опт}} = 2,24 - 5,5 \cdot 10^{-4} \cdot T \text{ еВ}$, $u_n = 110 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, $u_p = 70 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при 293 К і підкоряється закону $T^{-3/2}$.

Монокристали GaP викликають електролюмінесценцію. При пропусканні струму через GaP випромінюється помаранчеве світло. Інтенсивність світла експоненціально зростає із напругою. Легований Zn, GaP має темно-червоне свічення. Галій фторид перспективний матеріал для високотемпературних випрямлячів.

Індію фосфід (InP) можна отримати із суміші компонентів стехіометричного складу за умови повільного проведення реакції та з використанням товстостінного кварцу. Ампулу з шихтою та залишковим тиском в ній 10^{-3} мм.рт.ст. протягом 5 годин нагрівають до 873 К, витримують 2-3 години, а потім піднімають температуру до 1473 К. При досягненні цієї температури включають вібраційне перемішування на 2 години, а потім повільно охолоджують протягом 6-8 годин. В результаті отримують полікристали InP. Полікристали отримують також трьохтемпературним синтезом, а монокристали – з розплаву з надлишком індію. Невеликі кристали InP можна отримати взаємодією парів InCl чи InI з парами фосфору або іншими методами, аналогічними до GaP.

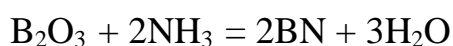
InP – темно-сіра речовина зі смолистим блиском, $d = 4,74 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 1343 \text{ К}$, $H_{50} = 435 \text{ кГ/мм}^2$, $a = 5,87 \text{ \AA}$.

На повітрі InP стійкий, з часом не руйнується і не змінює свій зовнішній вигляд. При нагріванні на повітрі вище 823 К кристали InP поступово втрачають блиск, темніють та розсипаються. У воді InP не розчиняється, на нього не діє і концентрована HNO₃. При взаємодії з іншими мінеральними кислотами та "царською горілкою" при нагріванні повільно виділяється PH₃. Найкращим розчинником для InP є хлоридна кислота. Розчини лугів на InP не діють. При сплавлянні InP з їдкими лугами виділяється металічний індій.

InP очищують зонною плавкою як сполуки, що розкладаються, $\Delta E_{\text{терм}} = 1,34$ еВ (при 4,6 К), $\Delta E_{\text{опт}} = 1,41 - 4,6 \cdot 10^{-4} \cdot T$ еВ (при 4,6 К) та при кімнатній температурі $\Delta E = 1,28$ еВ, $u_n = 3400$ см²/В·с, $u_p = 650$ см²/В·с при концентрації домішок 10^{17} см⁻³. Зі збільшенням чистоти рухливість зростає, так отримують зразки із $u_n = 5000$ см²/В·с.

Індій фосфід перспективний матеріал для квантових генераторів. Ефективність InP, як матеріалу для сонячних батарей, вища ефективності Si, AlSb, CdS. Він застосовується для виготовлення поверхнево-дифузійних транзисторів.

Інші сполуки A^{III}B^V. BN – бору нітрид, отримують нітруванням борного ангідриду нітрогеном з аміаку чи амоній хлориду:



Бору нітрид – білий порошок, важкорозчинний у воді, при кип'ятінні з водою повільно розкладається. Кристалізується у гексагональній сингонії та має структуру схожу на графіт. По цій причині його часто називають "білим графітом". Ширина забороненої зони біля 4 еВ. BN сильний люмінофор. Існує й інша модифікація BN, яка кристалізується у структурі цинкової обманки та називається боразоном. Отримується при нагріванні гексагонального BN при 1633 К та $p = 62000$ атм чи азотуванням фосфіду.

Боразон – одна з найбільш інертних у хімічному відношенні речовин. За твердістю майже не поступається алмазу.

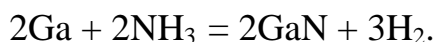
Бору фосфід (BP) отримують наступними методами: взаємодією у газовій фазі сполук бору з фосфором; взаємодією аморфного бору та червоного фосфору у вакуумованих кварцових ампулах при 1373 К; розкладом галоїдних сполук бору в присутності PH_3 та іншими непрямими методами. Кристали BP прозорі з червонуватим забарвленням. Вони володіють високою твердістю, ріжуть скло, $d = 2,9 \text{ г/см}^3$, період елементарної комірки 4,54 Å. Сполука стійка при нагріванні до 1273 К. Це високотемпературний напівпровідник, $\Delta E = 5,8 \text{ еВ}$. Володіє n- та p-типом провідності, залежно від методу отримання. При отриманні із газової фази володіє n-типом провідності, із розчину – p-типом провідності, $\mu_p = 70 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, $\alpha = 300 \text{ мкВ/град}$. BP перспективний напівпровідник, може використовуватися як матеріал для високотемпературних випрямлячів.

AlN – алюмінію нітрид, який отримують за реакцією:



Це речовина блакитно-білого кольору, $d = 3,26 \text{ г/см}^3$, зі структурою вюрциту, температура 2473 К, $\Delta E_{\text{терм}} = 3,8 \text{ еВ}$, $\Delta E_{\text{опт}} \approx 5 \text{ еВ}$. AlN нестійкий на повітрі, внаслідок гідролізу виділяється NH_3 .

GaN – галію нітрид отримують за реакцією:



Речовина світло-сірого чи жовтого кольору, зі структурою вюрциту, стійкий на повітрі, $\Delta E_{\text{опт}} = 3,26 \text{ еВ}$.

InN – індію нітрид, це чорний порошок, $\Delta E = 2,4 \text{ еВ}$, отримується розкладанням $(\text{NH}_4)_3\text{InF}_6$ при 873 К.

Зрозуміло, що сполуки $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ є дуже важливими та перспективними напівпровідниковими матеріалами. У них в широкому діапазоні змінюються важливі напівпровідникові характеристики, а якщо врахувати ще утворення неперервних чи широких областей твердих розчинів між ними, то діапазон

напівпровідникових властивостей можна розширити. Не дивлячись на те, що більшість характеристик даних сполук може змінюватися, залежно від чистоти, вже зараз можна зробити їх порівняльний аналіз, враховуючи положення складових елементів в Періодичній системі. Зі збільшенням атомної маси елементів, які входять до складу $A^{III}B^V$, ΔE зменшується (рис. 24), так як зв'язки стають більш "металічними". Це, звичайно, не означає, що електрони переходять у власність всієї комірки, а лише відбувається розмиття електронних хмарин ковалентних зв'язків. При переході від InSb до InBi наступає металізація зв'язку, як і в IV групі при переході від Sn до Pb.

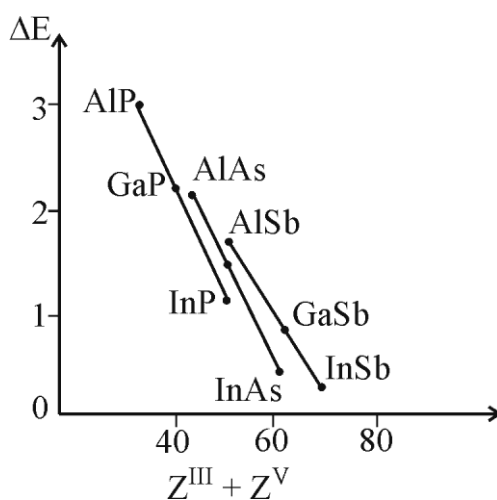


Рис. 24. Залежність ширини забороненої зони $A^{III}B^V$ від сумарного атомного номеру

Всередині кожної групи сполук-аналогів спостерігається чітка лінійна залежність температури плавлення від сумарного порядкового номеру (рис. 25). Зі зменшенням сумарного порядкового номеру, спостерігається лінійне зростання температури плавлення $A^{III}B^V$. Оскільки ширина забороненої зони та температура плавлення лінійно залежать від сумарного порядкового номеру, то між першими двома характеристиками повинна існувати також лінійна залежність. Чим більша ширина забороненої зони, тим вища температура плавлення сполук $A^{III}B^V$ (рис. 26).

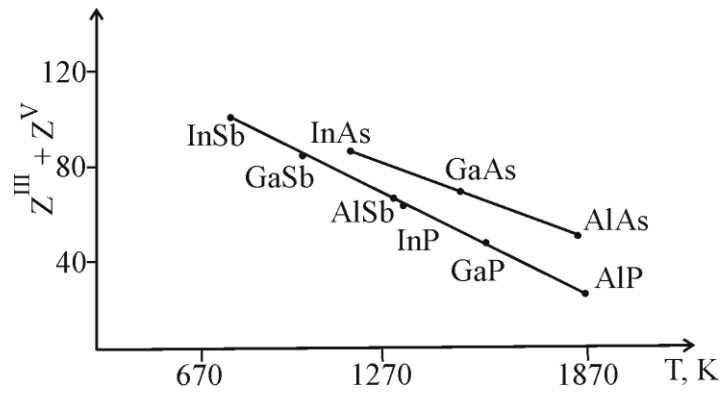


Рис. 25. Залежність температури плавлення $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ від сум порядкових номерів елементів

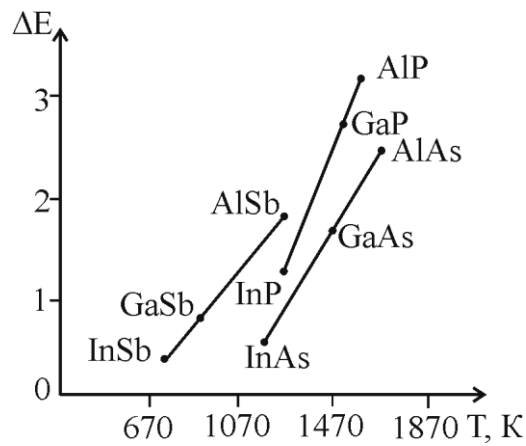


Рис. 26. Залежність ширини забороненої зони від температури плавлення у сполуках $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$

Надзвичайно важливим є питання про закономірність зміни рухливості носіїв струму. На прикладах Ge та Si було видно, що із ростом ΔE падає рухливість носіїв струму. У сполуках $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, за рідкісним виключенням (що може бути результатом наявності домішок), також спостерігається ця кореляція. Вона, очевидно, є загальною для усіх класів напівпровідникових речовин і пояснюється тим, що ширина забороненої зони безпосередньо залежить від характеру хімічного зв'язку. В напівпровідникових сполуках, як уже зазначалось раніше, поряд із переважно ковалентним характером зв'язку,

існує певна доля іонності. Зі зростанням частки іонного зв'язку, росте ступінь асиметрії електронної хмари, зміщення її в сторону аніоноутворювача, що приводить до збільшення різниці між максимумом та мінімумом періодичного потенціалу в полі кристалу. Оскільки величина ΔE прямо пропорційна цій різниці, то зі збільшенням долі іонного зв'язку ΔE також росте. У випадку речовин із ковалентним зв'язком, періодична зміна потенціалу поля сильно вирівнюється через наявність електронних містків. Поряд зі збільшенням іонності росте роль оптичної гілки коливання ґратки, яка розсіює носії струму значно сильніше, ніж акустичні коливання або фонони. Тому зі збільшенням ΔE в межах одного класу речовин спостерігається закономірне зменшення рухливості носіїв заряду. Отже значення цих параметрів для напівпровідників залежать перш за все від характеру хімічного зв'язку. Велика частка іонного зв'язку обумовлює меншу рухливість та збільшує ΔE . Якщо ΔE знаходиться в лінійній залежності від сумарного порядкового номеру елементів, то рухливість носіїв також буде залежати від цієї суми.

Відносне зниження температури плавлення в більшості сполук $A^{III}B^V$, в порівнянні з $A^{IV}B^{IV}$ (Ge, Si), проходить також завдяки наявності певної частки іонного зв'язку в цих сполуках. З іонністю хімічного зв'язку нерозривно зв'язано явище поляризації, яку виникає в результаті деформації електронної хмари даного зв'язку. Чистий ковалентний зв'язок не має поляризації. Поляризація завжди діє у напрямку зниження температури плавлення, так як ґратка речовини сама по собі виявляється більш "нагрітою". По Фольберту, величина поляризації в сполуках $A^{III}B^V$ кількісно оцінюється рівнянням $P = \frac{E_{\text{іон}}}{E_{\text{ков}}} (Z^{III} + Z^V)^{3/2}$. Як бачимо, крім співвідношення $E_{\text{іон}}:E_{\text{ков}}$, яке визначається ступенем іонності сполуки, величина поляризації залежить від сумарного порядкового номеру елементів. Зі збільшенням цієї суми поляризація зростає. Звідси стає зрозуміло, чому сполука InSb володіє колосальною рухливістю електронів і, в той же час, плавиться при низькій

температурі. В цій речовині внаслідок великої суми порядкових номерів існує значна поляризація, яка веде до зниження температури плавлення і росту ковалентного зв'язку, разом з яким збільшується рухливість носіїв заряду.

Як видно із проведеного аналізу, прагнення пов'язати кристалохімічні, фізико-хімічні та електричні властивості сполук $A^{III}B^V$ з природою їх хімічного зв'язку, приводить до цілком визначених результатів. Видно, що усі напівпровідникові властивості речовин залежать від природи хімічного зв'язку. Але в наш час, коли відсутня чітка кількісна характеристика цього зв'язку, її можна замінити сумарним порядковим номером.

Питання для самоперевірки:

1. Поясніть правило Х. Грімма, А. Зоммерфельда щодо утворення бінарних сполук АВ з тетраедричною координацією атомів у структурі.
2. Охарактеризуйте сполуки $A^{III}B^V$, їх значення у вченні про напівпровідники, способи отримання, очистки та легування.
3. Охарактеризуйте галію арсенід, його фізичні, хімічні та електрофізичні властивості та області практичного застосування.
4. Охарактеризуйте алюмінію арсенід, його фізичні, хімічні та електрофізичні властивості та області практичного застосування.
5. Охарактеризуйте індію арсенід, його фізичні, хімічні та електрофізичні властивості та області практичного застосування.
6. Охарактеризуйте галію антимонід, фізичні, хімічні та електрофізичні властивості, області практичного застосування.
7. Охарактеризуйте алюмінію антимонід, фізичні, хімічні та електрофізичні властивості, області практичного застосування.
8. Охарактеризуйте індію антимонід, фізичні, хімічні та електрофізичні властивості, області практичного застосування.
9. Охарактеризуйте галію фосфід, проблеми його синтезу та властивості.
10. Охарактеризуйте алюмінію фосфід, проблеми його синтезу, властивості.

11. Охарактеризуйте індію фосфід, його проблеми синтезу та властивості.
12. Проведіть порівняльну характеристику властивостей сполук $A^{III}B^V$ та вплив на них хімічного зв'язку.

Напівпровідникові оксиди та халькогеніди металів

Серед бінарних напівпровідникових сполук важливе місце займають сполуки металів із киснем, сульфуром, селеном, телуrom. Багато оксидів, навіть при незначних температурах, володіють електронною та дірковою провідністю і тому можуть розглядатися як напівпровідники. Багато оксидів металів знайшли своє різноманітне технічне застосування.

Хімічні сполуки металів з S, Se, Te називаються халькогенідами і представляють собою велику групу напівпровідникових сполук із цікавими фізичними властивостями. Так, при переході від одного халькогеніда до іншого, питома провідність може змінюватись приблизно на чотирнадцять порядків, наприклад від $10^{-10} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для CdS до $10^4 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в PbTe. Крім того, халькогеніди володіють, як правило, високою фоточутливістю в широкому діапазоні спектральних частот, залежно від їх природи. Серед халькогенідів є сполуки, що володіють високою рухливістю носіїв струму. Мала теплопровідність, наприклад, плумбум халькогенідів, в сукупності із високою рухливістю носіїв струму, дає можливість використовувати їх в якості матеріалів для термоелектричних приладів.

Слід відмітити і велике історичне значення оксидів та халькогенідів. Так, В.П. Жузе та Б.В. Курчатов вперше на купрум (I) оксиді показали існування домішкової та власної областей провідності. Оксиди CuO, ZnO, TiO₂ та плумбум халькогеніди допомогли виявити закономірні зміни типу провідності та інших електричних характеристик при порушенні стехіометричного складу.

Оксиди металів, їх застосування. Купрум (I) оксид знайшов своє застосування ще у 1926 році, при виробництві купрумзакисних випрямлячів. Цим було покладено початок широкого застосування купрум (I) оксиду, як важливого напівпровідникового матеріалу. Пізніше із Cu₂O почали виготовляти вентильні фотоелементи та фоторезистори.

Cu_2O зустрічається в природі у вигляді червоної мідної руди чи куприту, який є однією із найкращих купрумвмісних руд, та, нажаль, зустрічається вкрай рідко.

Існує декілька способів отримання сполуки. Мокрий спосіб полягає у дії розчинів лугів на розчини солей одновалентного купруму. При цьому CuOH , що утворюється, розкладається за реакцією:



Так як, солі одновалентного купруму погано розчинні у воді, тому Cu_2O отримують із розчинів солей Cu^{2+} шляхом відновлення до Cu^+ з допомогою глюкози, цукру, гідроксиламіну та інших відновлювачів. Осадження купрум (I) гідроксиду проводять додаванням розчину NaOH . Аморфний жовтий осад Cu_2O при нагріванні переходить в кармінно-червоний.

Сухий спосіб має декілька варіантів:

1) У закритому тиглі нагрівають 5 мас. частин CuCl з 3 мас. частинами Na_2CO_3 . В результаті чого протікає реакція:



2) Відновлення купрум (II) оксиду порошком металічної міді:



3) Нагрівання пластин із чистої міді певної геометричної форми, товщиною біля 1мм, протягом 5 хв при 1310 К – для мідно-закисних випрямлячів.

4) Для отримання Cu_2O стехіометричного складу, мідну пластинку спочатку нагрівають до 1073 К в атмосфері сухого та чистого азоту. Потім пропускають технічний азот, що містить до 1 % кисню та нагрівають протягом доби при 1273 К. Вихідна мідь перетворюється на пластинку чистого закису міді.

Cu_2O кристалізується в кубічній ґратці власного структурного типу. Атоми Оксигену знаходяться в центрі та у вершинах комірки, а атоми Купруму розміщені тетраедрично в центрах малих октантів. Атоми Оксигену оточені чотирма атомами Купруму, а атоми Купруму – двома атомами

Оксигену. Період елементарної комірки $a=4,26-4,28 \text{ \AA}$, густина $d=6,11 \text{ г/см}^3$, температура плавлення 1508 К , сполука помітно розкладається біля 2073 К .

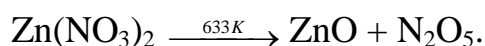
Закис міді практично нерозчинний у воді, але розчиняється в концентрованому аміаку, концентрованих галогеноводневих кислотах та лугах. При розчиненні закису міді у розведених оксигенвмісних кислотах виділяється металічна мідь:



Температурний хід питомої електропровідності вказує на те, що Cu_2O є домішковим напівпровідником. Ширина забороненої зони $\Delta E_{\text{терм}} = 1,5 \text{ еВ}$, $\Delta E_{\text{опт}} = 1,55 \text{ еВ}$. Це дірковий напівпровідник, рухливість носіїв заряду $u_p^{20} = 60-80 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, коефіцієнт термо-е.р.с. $\alpha = 700 \text{ мкВ/град}$ при кімнатній температурі. Діркова провідність Cu_2O обумовлена надлишковим вмістом Оксигену відносно стехіометричного складу. Хімічний зв'язок між атомами в сполуці переважно ковалентний. Про це свідчить і знак ефекту Нернста-Етінгсгаузена, який у Cu_2O позитивний, в той час як для іонних напівпровідників він повинен бути негативним.

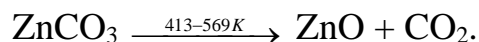
Цинк оксид (ZnO). Однією із найбільш розповсюджених є наступна схема отримання цинк оксиду: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO}$. Спочатку очищений Zn розчиняють у розведеній (1:1) HNO_3 . Очистку HNO_3 здійснюють перегонкою з видаленням першої та останньої фракцій. При додаванні NH_4OH до $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, випадає осад $\text{Zn}(\text{OH})_2$, який прожарюють при 773 К протягом 3-4 годин.

ZnO можна отримати при термічному розкладі цинк нітрату за рівнянням:



Часто ZnO отримують термічним розкладом цинк карбонату. Для цього, в якості вихідної речовини найкраще використовувати цинковий купорос (ZnSO_4), який легко очищується багаторазовою перекристалізацією. Після чого до нього додають соду. Щоб отримати кристалічний осад

основного карбонату, в киплячий розчин соди вливають тонким струменем, при неперервному помішуванні, розчин цинк сульфату. Нормальний карбонат отримують в результаті старіння осажденного основного карбонату при невисокій температурі. Отриманий карбонат прожарюють:



Монокристали ZnO можна вирощувати окисненням парів цинку киснем повітря, а також конденсацією оксиду цинку з парової фази (рис. 27). Метал розміщується в човнику (1) та нагрівається до 873 К. Тиск парів Zn при цій температурі складає 16 мм.рт.ст. В якості транспортуючого газу над нагрітим Zn пропускають чистий сухий азот, який містить біля 1 % водню. Азот переносить пари цинку в камеру (2) з повітрям, нагрітим до 1423 К. В результаті утворюються монокристали ZnO. Цим методом отримують, переважно, довгі та тонкі монокристали ZnO, які кристалізуються по краях воронкоподібної вхідної трубки.

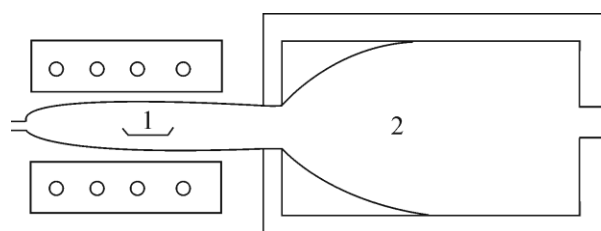


Рис. 27. Установка для вирощування монокристалів ZnO методом Фріча-Фреріха

Інший метод отримання монокристалів ZnO – метод Фріча, рекристалізацією із парової фази. Оригінальність методу полягає в тому, що не застосовуються спеціальні контейнери та підігрівачі, які в умовах високої температури забруднюють вирощені монокристали. Стовпчик з ZnO (А) (рис. 28) одночасно служить і нагрівним елементом, і джерелом парів ZnO. Він з обох сторін притискається конічними секціями із ZnO (Б), де і відбувається ріст кристалів. Через стовпчики А і Б пропускають змінний струм, який підводиться залізними електродами (В), що охолоджуються водою. При цьому стовпчик (А) нагрівається сильніше конічних секцій (Б) і при

температурі 1773 К ZnO випаровується зі стовпчика А та конденсується на більш холодних секціях Б. Таким чином за 10 годин можна виростити монокристали ZnO розміром 10×7×3 мм.

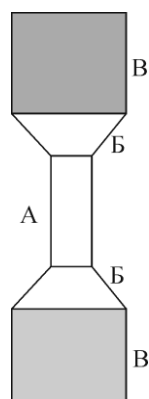


Рис.28. Схема установки для вирощування ZnO методом Фріча

Чистий ZnO – порошок білого кольору, з жовтуватим відтінком та густиною $d = 5,42 \text{ г/см}^3$. Кристали ZnO прозорі, при 2123-2173 К сильно сублимуються з частковим розпадом на елементи. При тиску 52 атм. температура плавлення становить 2248 К. ZnO кристалізується в гексагональній решітці вюрциту. В тонких шарах може кристалізуватися в структурі сфалериту. ZnO не відновлюється воднем до металу, погано розчиняється у воді (при 293 К лише 3 мг/л), добре в кислотах, лугах та розчині NH_4Cl .

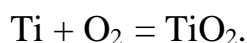
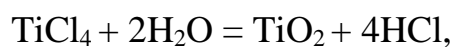
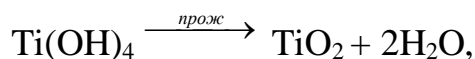
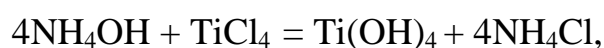
ZnO – напівпровідник n-типу, донорами слугують надлишкові атоми Zn відносно стехіометричної кількості. За температурною залежністю електропровідності, розрізняють три види кристалів ZnO: 1) з напівпровідниковим ходом провідності; 2) з практично незалежною від температури провідністю; 3) з металічним ходом провідності. В кристалах першої групи зростання електропровідності з підвищенням температури відбувається по механізму дисоціації, тобто наявні надлишкові атоми Zn іонізуються. При цьому збільшення концентрації електронів провідності перевищує падіння їх рухливості з підвищенням температури. В другому випадку, ріст концентрації носіїв струму компенсується одночасним

падінням їх рухливості. Тому зі збільшенням температури провідність практично не змінюється. В кристалах третьої групи уже надстехіометричні атоми цинку іонізовані. Металічний хід провідності пояснюється зменшенням рухливості електронів із підвищенням температури. Донорними домішками в ZnO можуть бути атоми H, Al, In. Літій при низьких температурах утворює розчини вкорінення і виконує роль донора. При високих температурах він створює дефекти заміщення, а тому функціонує як акцептор.

Ширина забороненої зони сполуки $\Delta E = 3,2$ eВ при кімнатній температурі. З підвищенням температури ΔE зменшується. В монокристалах рухливість носіїв заряду становить $u_n = 1000$ см²/В·с, в пресованих зразках – $u_n = 100$ см²/В·с. ZnO використовуються для виготовлення термоопорів.

Титан (IV) оксид (TiO₂). Природні кристали TiO₂ застосовувались в якості детекторів в радіотехніці. Крім того, двоокис титану є добрим каталізатором для ряду хімічних реакцій. Зараз TiO₂ перспективний як матеріал для виготовлення високотемпературних напівпровідникових діодів.

TiO₂ отримують декількома способами: прожарюванням свіжеосадженого гідроксиду титану, гідролізом TiCl₄, спалюванням металу в потоці чистого кисню. Цим методам відповідають наступні рівняння реакцій:



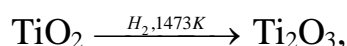
Вихідний титану тетрахлорид легко очищується дистиляцією, оскільки його температура кипіння рівна 409 К.

TiO₂ – білосніжний аморфний порошок з густиною $d = 4,2$ г/см³. Штучно отримані кристали у формі прозорого рутилу, володіють великим коефіцієнтом променезаломлення. З розплавленого кріоліту AlF₃·3NaF можна проводити перекристалізацію титан (IV) оксиду. Порошок TiO₂ розплавляють у графітовому тиглі в присутності кріоліту та витримують при 1373 К до

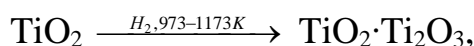
досягнення однорідності розплаву. В процесі повільного охолодження виділяються великі кристали TiO_2 .

TiO_2 здатний існувати в декількох поліморфних модифікаціях: брукиту, анатазу та рутилу. Найстійкішою модифікацією TiO_2 є рутил, який кристалізується в тетрагональній сингонії. Кожний атом Ті оточений шістьма атомами Оксигену, які утворюють майже правильний октаедр. Переходи брукит \rightarrow рутил та брукит \rightarrow анатаз монотропні, тобто вони не можуть бути повторені в зворотньому напрямку. В той же час рутил і анатаз енантіотропно перетворюються один в одного.

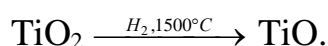
TiO_2 практично нерозчинний у воді, HCl , розведених H_2SO_4 . Нагрівання в концентрованій H_2SO_4 повільно переводить TiO_2 в $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$. TiO_2 добре розчиняється в дисульфаті, розплавах лугів та плавиковій кислоті. Температура плавлення для TiO_2 становить 2098 К. Залежно від умов TiO_2 відновлюється воднем до нижчих оксидів за декількома рівняннями:



утворюється продукт темнофіолетового кольору, напівпровідник р-типу, температура плавлення 1573 К;



утворюється продукт темносинього кольору;



Кращим способом отримання TiO є спікання TiO_2 та металічного Ті. TiO кристалізується в решітці NaCl та є типовою сполукою змінного складу ($\text{TiO}_{0.6-1.3}$). Електропровідність TiO рівна $3500 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ та повільно зростає із пониженням температури, тобто ця речовина веде себе як метал, що пояснюється сильним порушенням стехіометрії.

Провідність TiO_2 , також, сильно залежить від порушення стехіометричного складу. Порівняння рентгенографічної та пікнометричної густини вказує на існування вакансій в підрешітці Оксигену. Зразки близькі до складу TiO_2 володіють питомою електропровідністю $\sigma = 10^{-13} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при кімнатній температурі. Зі збільшенням температури σ швидко зростає та

при 570 К становить $\sigma = 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, при 1270 К вона збільшується ще на 5 порядків. При всіх температурах, зі зростанням парціального тиску кисню, σ падає, що вказує на електронний механізм провідності.

Для TiO_2 ширина забороненої зони $\Delta E_{\text{опт}} = 3,05$ еВ при кімнатній температурі, $\Delta E_{\text{терм}} = 3,67$ еВ при 1470 К. Велике значення ΔE дозволяє виготовляти діоди з цієї сполуки зі стійкими параметрами роботи при високих температурах. Рухливість електронів в TiO_2 мала $u_n = 1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ при кімнатній температурі. Незначна рухливість носіїв заряду в поєднанні з великою ΔE вказує на значну долю іонної складової зв'язку.

Оксигенвмісні сполуки інших елементів, їх застосування.

Нікель (II) оксид (NiO). Ширина забороненої зони $\Delta E = 1,7-1,9$ еВ, напівпровідник р-типу, $u_p \approx 0,1 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

Ферум (II) оксид (FeO), напівпровідник р-типу.

Ферум (III) оксид (Fe_2O_3), ширина забороненої зони $\Delta E = 1,5-1,6$ еВ, як напівпровідник, схожий на нікель оксид (NiO).

Барій оксид (BaO), ширина забороненої зони $\Delta E=7,3$ еВ.

Магній оксид (MgO), напівпровідник n-типу.

Кальцій оксид (CaO), ширина забороненої зони $\Delta E=5,7$ еВ.

Алюміній оксид (Al_2O_3), напівпровідник n-типу, ширина забороненої зони $\Delta E=2,5$ еВ, володіє випрямляючими властивостями при високих температурах.

Індій оксид (In_2O_3), ширина забороненої зони $\Delta E = 3,54$ еВ.

Бісмут (III) оксид (Bi_2O_3), ширина забороненої зони $\Delta E_{\text{терм}} = 2,0$ еВ, n-тип провідності.

Германій (IV) оксид (GeO_2), ширина забороненої зони $\Delta E = 5,5$ еВ.

Станум (IV) оксид (SnO_2), ширина забороненої зони $\Delta E = 2,4$ еВ.

Плюмбум (II) оксид (PbO), напівпровідник n-типу, на кристалах спостерігається транзисторний ефект.

Ванадій (V) оксид (V_2O_5), напівпровідник n-типу, $\Delta E = 0,38-0,40$ еВ.

Використовується для виготовлення стабільних терморезисторів.

Ніобій (V) оксид (Nb_2O_5), ширина забороненої зони $\Delta E = 1,65$ eV, n-тип провідності, і інші оксиди.

Халькогеніди типу $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ (на прикладі плюмбум халькогенідів). Плюмбум сульфід (PbS) у вигляді природного мінералу галеніту застосовували в якості кристалічного детектора. В 1941 році з PbS було виготовлено фоторезистор.

Ці сполуки кристалізуються в структурному типі NaCl . В основі елементарної комірки лежить кубічна гранецентрована решітка, в якій атоми халькогену розміщені за законами найщільнішої упаковки, а атоми Плюмбуму заповнюють усі октаедричні пустоти. Координаційне число для обох видів атомів рівне шести.

Основні методи отримання плюмбум халькогенідів наступні: із елементів у відкачаних та запаяних кварцевих ампулах (PbSe , PbTe); осадження із розчинів солей (PbS). Монокристали отримують методом Бріджмена із парової фази у вакуумі. Так, при взаємодії розчину натрію плюмбіту з тіосечовиною при нагріванні утворюється осад однорідних за величиною кристаликів PbS . Монокристали PbS – свинцево-сірого кольору, з металічним блиском. Усі халькогеніди Pb поблизу температури плавлення дисоціюють, тому кристали PbS часто вирощують із парової фази. Монокристали PbSe світло-сірого кольору з металевим блиском, отримують напрямленою кристалізацією із розплаву.

Усі плюмбум халькогеніди є амфотерними напівпровідниками, в яких надлишок плюмбуму при стехіометрії обумовлює електронну провідність, а надлишок халькогену – діркову провідність. Введенням домішкових атомів також можна змінювати тип провідності цих сполук. Bi , Sn , Ge , Ti , Co , Fe , Mg , Pt та інші в PbTe є донорними домішками, а Se , S , O та інші функціонують як акцептори.

Амфотерна напівпровідникова природа плюмбум халькогенідів детально досліджувалася на PbS . Так, у високому вакуумі або в присутності парів плюмбуму, PbS має n-тип провідності. При значному тиску парів

сірки переважає діркова провідність. Цей тип провідності у випадку надлишку сульфуру, пояснюється виникненням вакансій у підрешітці плюмбуму. У випадку надлишку атомів Pb, електронна провідність пояснюється тим, що в ролі донорів функціонують або вакансії в підрешітці сульфуру, або міжвузлові іони плюмбуму. У випадку дуже великих концентрацій надлишкових атомів Pb, формуються металічні містки, що обумовлює виникнення металічної провідності.

Природні кристали PbS в домішковій області мають металічний хід провідності. У цих зразках "електронний газ" вироджений, внаслідок великої концентрації носіїв заряду від домішок. Власна провідність розпочинається в інтервалі температури від кімнатної до 373 К.

Плюмбум (II) сульфід (PbS). $\Delta E_{\text{терм}} = 0,37$ eВ, $\Delta E_{\text{опт}} = 0,41$ eВ, $u_n = 640$ см²/В·с, $u_p = 620$ см²/В·с, $T_{\text{пл}} = 1387$ К.

Плюмбум (II) селенід (PbSe). $\Delta E_{\text{опт}} = 0,29$ eВ, $u_n = 1400$ см²/В·с, $u_p = 1000$ см²/В·с, $T_{\text{пл}} = 1338$ К.

Плюмбум (II) телурид (PbTe). $\Delta E_{\text{опт}} = 0,32$ eВ, $u_n = 2100$ см²/В·с, $u_p = 840$ см²/В·с, $T_{\text{пл}} = 1190$ К.

Неочікуваним є те, що ΔE селеніду менше, ніж у телуриду плюмбуму. Для усіх халькогенідів плюмбуму ΔE з підвищенням температури збільшується. Цим вони нагадують телур та чорний фосфор. Слід відмітити, що ширина забороненої зони зростає лінійно до 450 К, а при подальшому зростанні температури не змінюється.

Як і очікувалось, рухливість носіїв струму зростає від сульфїду до телуриду плюмбуму. В розсіянні носіїв струму переважають акустичні коливання, і, відповідно, домінуючим в цих сполуках є ковалентний тип зв'язку.

Тонкі шари халькогенідів плюмбуму фоточутливі в далекій ІЧ-області спектру. На це переважний вплив здійснює обробка зразків в атмосфері кисню. Фоточутливість при цьому зростає в сотні разів, а червона межа зміщується в сторону більших довжин хвиль. При обробці тонких шарів PbS

киснем, на поверхні утворюється плюмбум (II) окисульфат ($\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$). Про це свідчать характерні для нього дифракційні лінії на електронограмах, які відсутні на рентгенограмах. Застосовують тонкі шари для виготовлення термоелектрогенераторів, фотоопорів, фотодіодів, лазерів тощо.

Найважливіші характеристики халькогенідів плюмбуму змінюються закономірно, залежно від розміщення атомів халькогену в Періодичній системі, так як це пов'язано із характером зміни хімічного зв'язку від ковалентно-іонного до ковалентно-металічного при переході від S до Te. Виключення складає ΔE для PbSe. Халькогеніди та дихалькогеніди Si, Ge, Sn є напівпровідниками та інтенсивно досліджуються.

Халькогеніди металів підгрупи цинку. Халькогеніди Zn і Cd вже давно застосовують як кристалофосфори. Ці речовини володіють значно більшою ΔE , ніж халькогеніди плюмбуму, тому в них штучно можна створити глибоколежачі пастки, здатні захоплювати електрони. Перехід такого електрона в основний стан супроводжується випусканням кванта променевої енергії.

CdS застосовують в техніці більше, у порівнянні з іншими сульфідами металів. Його відносно легко отримати в тонкошаровому стані і виготовити з нього фоторезистори та фотоелементи. Крім того, в CdS досить легко можна створити електронно-діркові переходи.

Телуриди металів підгрупи цинку мають меншу ΔE в порівнянні із сульфідами та селенідами, а тому рухливості носіїв заряду в них сильно збільшується.

Меркурій (II) сульфід, перспективний в оптиці, в HgSe та HgTe спостерігаються високі параметри рухливості електронів.

Халькогеніди, що розглядаються, є типовими представниками напівпровідникових сполук типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$. Більшість із них диморфні, наприклад, ZnS кристалізується в кубічній ґратці типу сфалериту або в гексагональній ґратці типу вюрциту. Проте цікавими напівпровідниковими фазами є, як правило, кубічні модифікації цих речовин. В структурному типі

сфалериту координаційне число рівне чотирьом. Кожен атом оточений чотирма атомами іншого виду, які розміщені по тетраедричним напрямках. Тому, атоми A^{II} та B^{VI} проявляють однакову валентність, рівну чотирьом. Це досягається за рахунок виникнення двокоординатних зв'язків. Різниця між $A^{III}B^V$ та $A^{II}B^{VI}$ полягає в тому, що в першій сполуці є один координативний зв'язок, а в іншому – два. Схематично, зв'язки в $A^{II}B^{VI}$ зображені на рисунку 29, де координативні зв'язки позначені великими темними крапками.

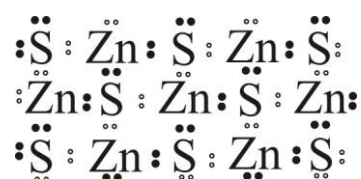


Рис. 29. Схема утворення зв'язків в сполуках типу $A^{II}B^{VI}$

Цинк халькогеніди. ZnS зустрічається в природі у вигляді цинкової обманки, яка є основною сировиною для отримання металевого цинку. Так як його температура плавлення становить 2123 К, тому монокристали ZnS частіше всього вирощують із парової фази.

Порошок ZnS отримують осадженням сірководнем із розчину $ZnSO_4$ при нагріві та безперервному помішуванні. В якості буферу застосовують амоній ацетат. Для попередження окислення, фільтрування, промивка та висушування проводять без доступу повітря. Білий порошок ZnS майже не розчинний у воді, але добре розчиняється у розбавлених мінеральних кислотах. Цинк сульфід існує у двох модифікаціях: сфалериту та вюрциту. Густина обох модифікацій цинк сульфиду рівна 4,08 г/см³. ZnS помітно сублимує при 1723 К. При температурі плавлення пружність парів становить 120-150 атм. При розтиранні нестійка вюрцитна модифікація переходить у сфалеритну. На сонячному світлі ZnS поступово темніє. Тривале перебування у вологому повітрі переводить ZnS в цинк сульфат.

Вирощують монокристали ZnS сублімацією в двохтемпературних печах з температурами гарячої та холодної зон 1423-1443 К, 1343 К. При вирощуванні монокристалів у вакуумі або в атмосфері водню отримується вюрцитна модифікація ZnS.

Монокристали ZnSe отримують аналогічно до ZnS, а ZnTe можна отримати із розплаву при температурі кристалізації 1512 К. Міжатомні відстані при переході від сульфїду до телуриду збільшуються, у відповідності із цим, міцність хімічних зв'язків в ряду ZnS – ZnSe – ZnTe зменшується. В цьому ж напрямку, падає і ΔE . Крім того, перехід до більш важких халькогенідів зменшує ступінь іонності зв'язків, що також веде до зменшення ΔE . Так, ширина забороненої зони для цинк сульфїду (ZnS) $\Delta E_{\text{опт}} = 3,64$ еВ, $\Delta E_{\text{терм}} = 3,77$ еВ, напівпровідник n-типу, для цинк селенїду (ZnSe) $\Delta E_{\text{опт}} = 2,7$ еВ, напівпровідник n-типу, для цинк телуриду (ZnTe) $\Delta E_{\text{опт}} = 2,15$ еВ, напівпровідник p-типу. Для усіх сполук спостерігається від'ємний температурний коефіцієнт $\frac{d\Delta E}{dT}$. Характер типу провідності халькогенідів

пояснюється різною леткістю Zn, з однієї сторони, та S, Se, Te – з іншої. За ступенем леткості Zn розміщується між Se та Te, тобто він менш леткий ніж сірка та селен, але більш леткий, ніж телур. При отриманні ZnS та ZnSe вони будуть мати надлишок Zn від стехіометричного складу, що приводить до n-типу провідності. Таким чином, природа електронної провідності в цинк сульфїді та селенїді така ж, як і в цинк оксиді. Діркову провідність у ZnTe можна пояснити, виходячи із того, що Zn більш леткий, ніж Te. Тому, в цинк телуридї будуть спостерігатись вакансії в підрешітці катіоноутворювача та порушення стехіометрії в сторону надлишку Te. Його надлишкові атоми створюють акцепторні рівні, що лежать вище краю валентної зони на відстані 0,2 еВ. Рухливість дірок u_p , змінюється з температурою приблизно пропорційно $T^{-3/2}$, що свідчить про більшу долю ковалентного зв'язку в ZnTe.

Кадмій халькогенїди. CdS отримується такими ж способами, що й ZnS. CdS у воді розчиняється мало, добре розчиняється в концентрованих чи в

тепліх розведених мінеральних кислотах. При нагріванні в парах сірки між 970-1070 К кубічна модифікація CdS переходить в гексагональну. Плавиться CdS при 2020 К, під тиском біля 100 атм. Кристали CdS, подібно до ZnS, темнішають під дією УФ-світла, через відновлення сульфідів з утворенням металічного шару та вільної сірки, що доведено рентгеноструктурним аналізом. Цей процес необоротний. Монокристали CdS отримуються тими ж методами, що й ZnS.

CdSe та CdTe можна отримати взаємодією парів кадмію з H₂Se та H₂Te, або сплавленням компонентів. Очистка та кристалізація із розплаву дозволяє отримувати кристали з відтворюваними електричними властивостями.

Питома провідність CdS під впливом різних факторів (домішки, зміна температури, опромінення і т. д.) змінюється в межах від 10⁻¹² до 10⁻³ ом⁻¹·см⁻¹. Тому на основі CdS створюють не лише найчутливіший фоторезистор у видимій області спектру, але і використовують його для реєстрації ядерних частинок, рентгенівських та γ-променів. Для кадмій сульфід (CdS) характерна

$\Delta E_{\text{опт}} = 2,4$ еВ; $u_n = 210$ см²/В·с при кімнатній температурі. Із пониженням температури рухливість збільшується та при 40 К сягає 3000 см²/В·с. Це напівпровідник n-типу внаслідок нестачі Сульфуру від стехіометричної кількості.

Для кадмій селенід (CdSe) $\Delta E_{\text{терм}} = 1,74$ еВ, $u_n = 100$ см²/В·с, напівпровідник n-типу.

Кадмій телурид (CdTe) характеризується $\Delta E_{\text{терм}} = 1,43-1,57$ еВ, $\Delta E_{\text{опт}} = 1,57$ еВ, $u_n = 600$ см²/В·с, $u_p = 50$ см²/В·с, $\alpha_{20^\circ\text{C}} = 820$ мкВ/град, $\alpha_{450^\circ\text{C}} = 350$ мкВ/град. На відміну від CdS та CdSe, CdTe може бути електронним та дірковим напівпровідником. Рівні донорів, обумовлені надлишковим кадмієм та домішковими атомами металів вищої валентності, лежать нижче дна зони провідності на відстані 0,02 еВ. Акцепторні ж рівні, які виникають через надстехіометричний телур, або одновалентні домішкові атоми металів, розміщені вище краю валентної зони на 0,6 еВ. Електричні та

оптичні властивості CdTe показують, що хімічний зв'язок в ньому близький до ковалентного. Це підтверджується більшим значенням n_i відносно CdS, CdSe та температурною залежністю рухливості носіїв зарядів, яка пропорційна величині $T^{-3/2}$. Крім того, в CdTe практично співпадають термічна та оптична ΔE , а для речовин зі значною долею іонності в зв'язку, вказані величини сильно відрізняються. CdTe володіє оптимальною ΔE , як матеріал для сонячних батарей (подібно до AlSb), для фотоелементів (ККД=4%). Він проявляє чутливість до УФ- та рентгенівських випромінювань.

Меркурій халькогеніди. HgS отримують із компонентів, розтиранням їх до тонкого порошку. Меркурій сульфід має температуру плавлення при тискові власних парів 1723 К. Ширина забороненої зони для HgS більша, а рухливість електронів значно менша, ніж у HgSe та HgTe. Температури плавлення меркурій селеніду та меркурій телуриду дуже близькі між собою (963 та 943 К, відповідно). HgSe та HgTe виготовляють з компонентів, у товстостінних вакуумованих кварцевих ампулах. Спочатку суміш ртуті та халькогену розтирають до тонкого порошку, потім ретельно перемішують в ампулі. Головна умова синтезу HgSe та HgTe полягає у відсутності градієнту температури по довжині ампули в процесі нагрівання та охолодження печі. Температуру в печі піднімають повільно зі швидкістю 100 К/год та доводять її до 1073 К у випадку селеніду і до 973 К для меркурій телуриду. Витримують 30 хвилин, після чого повільно охолоджують. Використання вібраційного перемішування зменшує тривалість синтезу та покращує якість отриманої речовини.

Нелеговані кристали HgSe та HgTe мають n-тип провідності. Для обох сполук надлишок халькогеніду відносно стехіометрії створює акцепторні рівні, а надлишок ртуті – донорні рівні. У HgTe домішки Ag та Cu замінюють атоми Меркурію та перетворюють телурид в дірковий напівпровідник. Домішки I, As, Si, Al, Zn та лужних металів майже не впливають на

електричні властивості HgTe, що пояснюється малою розчинністю вказаних речовин у ньому.

Хімічний зв'язок у HgSe повинен мати більшу долю іонності у порівнянні з HgTe, через меншу електронегативність Te. Так як ширина забороненої зони для HgTe рівна 0,025 eВ, то ΔE для HgSe, враховуючи вищесказане, повинна бути більшою. Але HgSe від температури рідкого азоту і до температури плавлення демонструє металічний хід провідності. Очевидно, в HgSe у більшій мірі присутня донорна домішка, яка утворює домішкову зону, що перекривається із зоною провідності.

Обидві сполуки володіють високим значенням рухливості електронів, яка сильно залежить від досконалості кристалів та наявності домішок. Найкращі монокристали HgSe володіють $u_n = 18500 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ при кімнатній температурі, а HgTe – $u_n = 25000 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Високі значення рухливості пояснюються тим, що у HgSe та HgTe переважає ковалентний хімічний зв'язок. В HgTe із ростом температури рухливість носіїв заряду u_n зростає закономірно до розсіювання на іонізованих домішках. HgSe та HgTe відрізняються від інших напівпровідникових сполук тим, що плівкові зразки зберігають високі значення рухливості електронів, що дозволяє їх використовувати при виготовленні датчиків Хола.

Халькогеніди $A^I_2B^{VI}$, $A^{III}_2B^{VI}_3$ та $A^V_2B^{VI}_3$ Знайшли застосування і деякі халькогеніди одновалентних металів: Tl_2S , Ag_2S – для виготовлення фотоелементів та фоторезисторів; Cu_2S – використовують для виготовлення випрямлячів із густиною струму 5-10 А/см². Його недолік – низьке значення ККД.

Властивості сполук типу $A^I_2B^{VI}$, $A^{III}_2B^{VI}_3$ та $A^V_2B^{VI}_3$ дуже відрізняються, хоча елемент V групи виступає як трьохвалентний. Так, халькогеніди металів III групи, як правило, кристалізуються в кубічній решітці сфалериту, утворюючи, так звані, дефектні структури. Тоді як халькогеніди елементів V групи кристалізуються в решітках із низькою симетрією і проявляють анізотропію властивостей. Крім того, халькогеніди металів III групи

малочутливі до домішок та володіють малими значеннями рухливості носіїв заряду. Властивості ж $A_2^V B_3^{VI}$ сильно залежать від домішок і вони володіють великими значеннями рухливості носіїв заряду.

Із халькогенідів елементів V групи ($A_2^V B^{VI}$) найбільше вивчалися сульфіди, селеніди та телуриди Bi, Sb та As. Слід відмітити, що сульфіди та селеніди As складають основу склоподібних напівпровідників.

Основним методом отримання халькогенідів типу $A_2^V B^{VI}$ є синтез із елементів у вакуумованих кварцових ампулах. Нагрів здійснюється дуже повільно, особливо вище 470 К. Монокристали отримують методом направленої кристалізації із розплаву або зонною плавкою.

Дослідження легування Bi_2Te_3 показали, що надлишок Bi відносно стехіометрії, створює акцепторні рівні, а надлишковий Te – донорні рівні. Подібна поведінка Bi_2Te_3 та інших сполук типу $A_2^V B_3^{VI}$, зближує їх із сполуками типу $A^{III} B^V$ і вказує на ковалентний характер хімічних зв'язків у них. Бісмут телурид (Bi_2Te_3) має $\Delta E = 0,3$ еВ (при 4,6 К), $\Delta E = 0,19$ еВ (при 293 К), $\alpha = 230$ мкВ/град (р-тип), $u_p = 440$ см²/В·с, $\alpha = -210$ мкВ/град (n-тип), $u_n = 1150$ см²/В·с.

Для халькогенідів Sb та Bi характерна закономірна зміна властивостей всередині кожної групи. При переході від сульфідів до телуридів, ΔE зменшується, одночасно із цим росте питома провідність та рухливість носіїв струму. Але, халькогеніди Sb ведуть себе аномально по відношенню зміни температур плавлення. Вони подібні до халькогенідів срібла, тяжчі сполуки плавляться при вищих температурах. На противагу їм, в халькогенідах бісмуту температура плавлення падає при переході від сульфїду до телуриду.

Сполуки $A_2^{III} B_3^{VI}$ представляють собою групу дефектних напівпровідників. Напівпровідники, які попередньо розглядалися, володіють біографічними дефектами. Це значить, що залежно від способу отримання і попередньої обробки, напівпровідник може мати різну концентрацію дефектів кристалічної ґратки: вакансій, атомів у міжвузловинах, мікронеоднорідностей і т.п. Сполуки ж $A_2^{III} B_3^{VI}$ володіють природними

дефектами, обумовленими особливостями їх кристалохімії. Більшість із них кристалізується у гратці сфалериту, в якій 1/3 позицій для атомів A^{III} вакантна. Катіони A^{III} розподіляються в структурі статистично, займаючи лише 2/3 призначених для них місць. В результаті кожен третій вузол в катіонній підрешітці залишається вакантним. Це видно із порівняння загальних формул $A^{III}_3 B^V_3$ ($A^{III}B^V$) та $A^{III}_2 B^{VI}_3$, у другому випадку не вистачає 1/3 атомів A^{III} в тій же структурі.

З фізико-хімічної точки зору, дефектні фази $A^{III}_2 B^{VI}_3$ можна розглядати як тверді розчини віднімання, які утворюються на основі хімічних сполук. Концентрація власних дефектів у них досягає величини порядку 10^{21}см^{-3} . В результаті порушується періодичність решітки та сильно спотворюється потенційне поле кристалу, що впливає, в першу чергу, на рухливість носіїв заряду. Крім того, введення сторонніх домішок в ці речовини не змінює їх електричних властивостей.

Загальним способом отримання халькогенідів металів III групи є синтез із елементів у вакуумованих кварцових ампулах при повільному нагріванні. Проте, більш зручним є двохтемпературний метод синтезу. Галій селенід (Ga_2Se_3) має $\Delta E = 1,85 \text{ eV}$, $u_n = 10 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, галій телурид (Ga_2Te_3) має $\Delta E = 1,25 \text{ eV}$, $u_n = 50 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, індій телурид (In_2Te_3) має $\Delta E = 1,12 \text{ eV}$, $u_n = 15-70 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Вони знаходять широке застосування у квантовій електроніці, лазерній техніці та обчислювальних пристроях.

При взаємодії металів III групи із халькогенами, утворюються не лише вище згадувані дефектні напівпровідники, але і сполуки із загальною формулою $A^{III}B^{VI}$, які також проявляють напівпровідникові властивості. Наприклад, GaTe плавиться при вищій температурі (1097 K), ніж Ga_2Te_3 (1063 K), аналогічна закономірність проявляється в InTe (969 K) та In_2Te_3 (940 K). Сполуки $A^{III}B^{VI}$ кристалізуються в низькосиметричних структурах (GaTe – моноклінна сингонія; InTe тетрагональна сингонія; InSe – ромбодрична сингонія). Ширина забороненої зони $\Delta E_{\text{GaTe}} = 1,65 \text{ eV}$, а для

$\Delta E = 1,25$ eВ. Попри це, сполуки A^{III}B^{VI} мають на декілька порядків вищу електропровідність, ніж дефектні. Це свідчить про те, що для сполук A^{III}B^{VI} характерна домішкова провідність і порушення стехіометрії. Крім того, рухливість електронів u_n у них більша, ніж у дефектних напівпровідниках.

Сполуки A^{III}B^{VI} відносяться до монохалькогенідів. Подібні сполуки утворюються при взаємодії металів III, IV груп, перехідних металів з халькогенами. Сюди відносяться халькогеніди Ge, Sn, Fe, Mn, Cr тощо. Окрім монохалькогенідів, відомі дихалькогенідні напівпровідникові сполуки, наприклад, FeS₂, FeSe₂ і дихалькогеніди перехідних металів Mn, Cr, Co тощо. Напівпровідниковими властивостями володіють і халькогеніди рідкоземельних металів, які інтенсивно вивчаються завдяки їхнім високим температурам плавлення.

Питання для самоперевірки:

1. Охарактеризуйте купрум (I) оксид, його отримання, структуру, властивості, застосування.
2. Охарактеризуйте цинк оксид, способи синтезу, фізико-хімічні та електрофізичні властивості цинк оксиду, його застосування.
3. Охарактеризуйте титан (IV) оксид, його поліморфізм, отримання, залежність електричних властивостей від стехіометрії, його застосування.
4. Охарактеризуйте сполуки A^{II}B^{VI}. Поясніть їх значення у вченні про напівпровідники, способи отримання, очистки та легування.
5. Охарактеризуйте цинк сульфід, його фізичні, хімічні та електрофізичні властивості, практичне застосування.
6. Охарактеризуйте цинк селенід, фізичні, хімічні та електрофізичні властивості, практичне застосування.
7. Охарактеризуйте цинк телурид, фізичні, хімічні та електрофізичні властивості, його практичне застосування.

8. Охарактеризуйте кадмій сульфід. Фізичні, хімічні та електрофізичні властивості, його практичне застосування..
9. Охарактеризуйте кадмій селенід. Фізичні, хімічні та електрофізичні властивості, його практичне застосування..
10. Охарактеризуйте кадмій телурид. Фізичні, хімічні та електрофізичні властивості, його практичне застосування..
11. Охарактеризуйте меркурій сульфід. Фізичні, хімічні та електрофізичні властивості, його практичне застосування..
12. Охарактеризуйте меркурій селенід. Фізичні, хімічні та електрофізичні властивості, його практичне застосування..
13. Охарактеризуйте меркурій телурид. Фізичні, хімічні та електрофізичні властивості, його практичне застосування..
14. Проведіть порівняльну характеристику властивостей сполук $A^{II}B^{VI}$.
15. Охарактеризуйте бінарні напівпровідникові сполуки з дефектною структурою типу $A_2^I B^{VI}$, $A_2^{III} B_3^{VI}$ та $A_2^V B_3^{VI}$.

Подвійні напівпровідникові сполуки систем

A^I-B^V , $A^{II}-B^{IV}$, $A^{II}-B^V$ та інші

Розглянемо ще деякі типи бінарних сполук, які володіють напівпровідниковими властивостями та багато з них мають значний практичний інтерес.

Сполуки, що утворюються в системах A^I-B^V . При взаємодії лужних металів з елементами п'ятої групи головної підгрупи Періодичної системи As, Sb, Bi, як правило, утворюються два типи сполук $A^I_3B^V$ та A^IB^V . Так, наприклад, якщо розглянути діаграму стану системи Na – Sb, то на ній видно утворення двох сполук – Na_3Sb , яка утворена за правилами валентності та плавиться при більш високій температурі, ніж сполука NaSb.

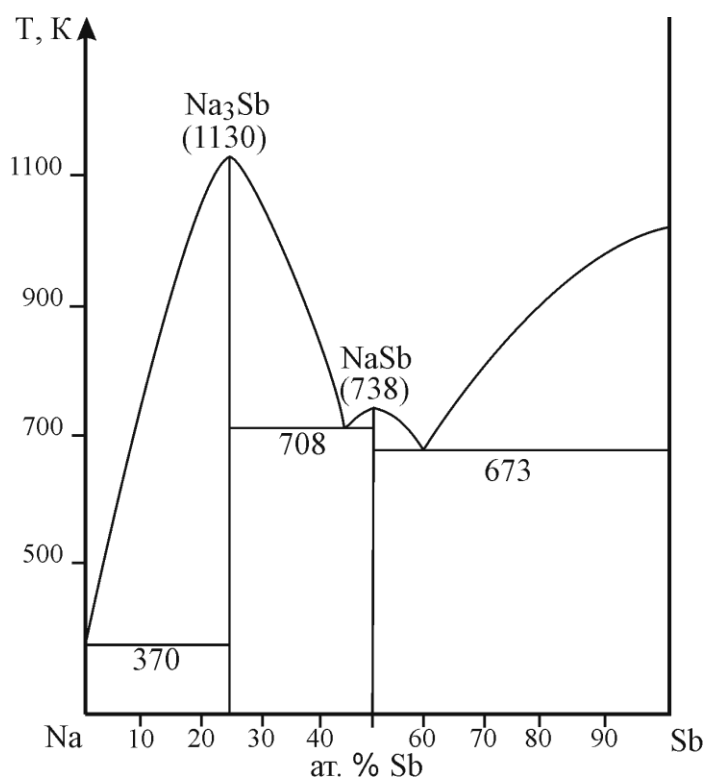


Рис. 36. Діаграма стану системи Na – Sb

Бісмут також утворює сполуки A^I_3Bi та A^IBi . Проте сполуки останнього типу утворюються за перитектичною реакцією. Системи за участю арсену вивчені не повністю, але згідно спостережень тут утворюються ті ж типи

сполук, що і у випадку стибію. Краще за інші досліджені напівпровідникові властивості сполук Цезію, зокрема цезію антимоїди (Cs_3Sb) застосовується як фотокатод.

Щоб отримати масивні, литі зразки сполук лужних металів з елементами V групи, лужні метали очищують від оксидів під шаром бензолу, потім видаляють його залишки у вакуумі. Для синтезу літєвих сполук застосовують тиглі з цирконій диоксиду, які покриті зсередини літій фторидом. Ці тиглі герметично вставляють в залізний тигель, який заповнюється аргоном та заварюється зверху залізною кришкою. Потім нагрівають завантажений вихідними речовинами тигель вище температури плавлення на 50-100 К синтезованої сполуки, витримують деякий час (1-3 години) та повільно охолоджують. Сполуки натрію та калію отримують в трубчастих залізних тиглях наповнених аргоном і заварених кришками. Після синтезу отримані сполуки виймають із атмосфери інертного газу спеціальним шпателем.

Тип провідності сполук $\text{A}_3\text{B}^{\text{V}}$ залежить від порушення стехіометрії. Надлишок лужного металу проти стехіометрії завжди створює донорні рівні, а надлишок елементів V групи – акцепторні. Розглядувані напівпровідники вказаних типів мало розчиняють домішки, тому в домішковій області провідності завжди мають позитивний температурний коефіцієнт електропровідності. Отже ці сполуки не володіють напівметалічними властивостями. Наприклад, максимальна розчинність сторонніх домішкових атомів в Cs_3Sb становить 10^{16} см^{-3} . Мала розчинність пояснюється яскраво вираженою іонністю сполуки Cs_3Sb , в якій погано розчиняються елементи з металічним типом зв'язку.

Рухливість носіїв струму в сполуках типу $\text{A}_3\text{B}^{\text{V}}$ невелика через велику долю іонної складової хімічного зв'язку. В сполуках, які утворені не за правилами валентності, рухливості більші. Основні напівпровідникові характеристики деяких сполук $\text{A}_3\text{B}^{\text{V}}$ наведені в таблиці 1.

Властивості сполук $A^I_3B^V$

Сполука	Сингонія	Температура плавлення, К	ΔE , еВ	Тип провідності
Li_3Sb	кубічна	1423-1573	1,25	p
Na_3Sb	гексагональна	1132	1,52	p
Li_3Bi	кубічна	1418	-	-
K_3Sb	гексагональна	1085	0,8	n
Cs_3Sb	кубічна	-	2,0	p
Cs_3Bi	кубічна	-	0,55	n

Як бачимо із таблиці, літій антимонід має температуру плавлення по різних даним від 1423 К до 1573 К і вона є найвища серед усіх антимонідів. Крім того, існує кореляція між величиною ширини забороненої зони та іонним зв'язком. Cs_3Sb має велику ΔE через більш виражений іонний характер зв'язку, пов'язаний із меншим значенням електронегативності цезію порівняно з літієм.

Сполуки, що утворюються в системах $A^{II}-B^{IV}$. До цієї групи відносяться напівпровідникові сполуки, які утворені Mg, Ca з елементами IV групи Періодичної системи Si, Ge, Sn, Pb. Усі вони підпорядковуються правилам валентності і на досліджуваних діаграмах представлені яскраво вираженим максимумом. Для прикладу приведемо діаграму стану системи Mg – Sn. На ній існує одна сполука Mg_2Sn , температура плавлення якої вище вихідних компонентів.

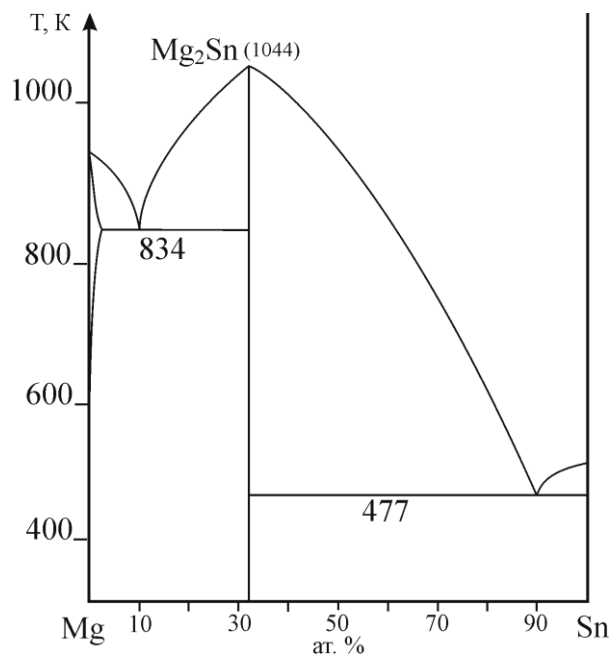


Рис. 37. Діаграма стану системи Mg – Sn

Загальний метод отримання сполук $A^I_2B^{IV}$ полягає у їх синтезі з елементів. При взаємодії Mg та Ca з елементами IV групи виділяється велика кількість тепла, а реакційна суміш нагрівається до високої температури. За цих умов Mg та Ca відновлюють кремнезем, тому проводити реакцію в кварцових ампулах, без застосування відповідних мір безпеки, не рекомендується. Краще синтезувати ці речовини в тиглях із оксиду Mg чи Ca, які поміщені у вакуумовані кварцові ампули.

Сполука Mg_2B^{IV} кристалізується у кубічній гратці структурного типу флюориту. Кремній, германій або олово утворюють щільну кубічну упаковку, в якій атоми Mg займають усі тетраедричні пустоти. Атом елемента IV групи оточений вісьмома атомами Mg, а останній – чотирма атомами B^{IV} . Сполука Ca_2B^{IV} кристалізується в тетрагональній сингонії.

Сполуки $A^{II}_2B^{IV}$ очищують методом зонної плавки, а монокристали отримують методом напрямленої кристалізації розплаву. Сполуки Mg_2B^{IV} взаємодіють з парами води які містяться в повітрі. Магнію силіцид та станід кородують лише на поверхні, в той час як Mg_2Ge і Mg_2Pb парами води

руйнуються повністю. Сполуки кальцію також хімічно нестабільні та поступово руйнуються на повітрі. Властивості сполук $A^{II}B^{IV}$ наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Властивості сполук $A^{II}B^{IV}$

Сполука	Сингонія	Температура плавлення, К	ΔE , еВ	Тип провідності	Рухливість носіїв заряду при 273 К, $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{c}$	
					u_n	u_p
Mg_2Si	кубічна	1375	0,77	n	400	70
Mg_2Ge	кубічна	1388	0,70	n	530	100
Mg_2Sn	кубічна	1053	0,36	n	320	260
Mg_2Pb	кубічна	823	0,10	n	-	-
Ca_2Si	тетрагональна	1193	1,9	-	-	-
Ca_2Sn	тетрагональна	1395	0,9	-	-	-
Ca_2Pb	тетрагональна	1395	0,9	-	-	-

Із наведених в таблиці даних видно, що однотипні сполуки кальцію, в порівнянні з магнієвими, більш іонні та мають більшу ширину забороненої зони. Відмінність особливо підкреслюється при порівнянні Mg_2Pb та Ca_2Pb . Mg_2Pb проявляє лише металічні властивості, і не є напівпровідником. Ca_2Pb – напівпровідник з $\Delta E = 0,46$ еВ, що пояснюється більшим електропозитивним характером кальцію, порівняно з магнієм. Тому, при одному і тому ж аніоноутворювачі, сполуки Ca більш іонні, ніж аналогічні сполуки Mg, що узгоджується із положенням даних елементів в Періодичній системі.

Сполуки $A^{II}B^V$, що утворюються в системах $A^{II} - B^V$. Сполуки на основі стибію – перші напівпровідникові сполуки, властивості яких були досліджені задовго до відкриття напівпровідників Si та Ge. В 1911 році Сміт

вперше встановив напівпровідникову природу ZnSb та CdSb. В наш час ці сполуки досить широко досліджені, особливо сполука ZnSb, яка застосовується в якості матеріалу для позитивної гілки термоелементів.

Після вивчення діаграми стану системи Zn – Sb (рис. 38) виявлено існування трьох сполук цинку та стибію: ZnSb, Zn₄Sb₃, Zn₃Sb₂. Ці сполуки можна отримати синтезом із простих речовин у відкачаних кварцових або пірексових ампулах. При цьому, сполука ZnSb краще отримується із розчину стибію, беручи склад лівіше перитектичної точки (рис. 38). Також монокристали ZnSb отримують методом зонної плавки із розчину-розплаву.

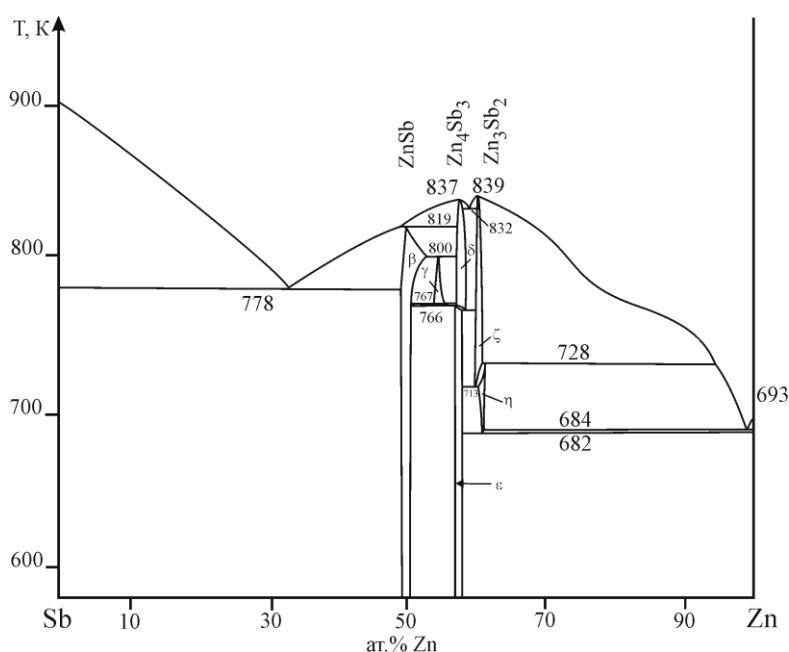


Рис. 38. Діаграма стану системи Zn–Sb

Вони володіють дірковою провідністю, так як концентрація дефектів, що створюють акцепторні рівні, переважає концентрацію електронів від донорних домішок. ZnSb кристалізується в ромбічній ґратці з 16 атомами в елементарній комірці. Його структура являє собою сильно деформовану структуру цинкової обманки. В решітці ZnSb кожен атом оточений чотирма іншими, один з яких аналогічний до центрального атома, ці атоми,

утворюючи першу координаційну сферу, розміщені у вершинах деформованого тетраедра.

Якщо розглядати схему валентних зв'язків в ZnSb (рис. 39), то кожен атом цинку утворює два зв'язки із двома найближчими атомами стибію, а кожен атом стибію сполучений із трьома найближчими атомами (Zn, Zn, Sb). При цьому у атома стибію залишається по одній парі неподілених електронів. Відповідно, зв'язки утворюються тільки між атомами, яким відповідають найменші міжатомні відстані (позначені рисками). Ці зв'язки утворюють неперервну сітку ковалентних зв'язків (з невеликою долею іонності), які охоплюють увесь кристал. По запропонованій схемі s- та p-орбіталі валентних оболонок стибію повністю заповнені. Наявність порожніх металічних орбіталей в Zn не змінює напівпровідникових характеристик, так як атоми цинку не зв'язані між собою.

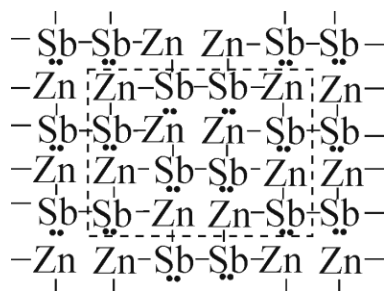


Рис. 39. Схема валентних зв'язків в ZnSb

Сполука Zn_4Sb_3 на відміну від ZnSb кристалізується в моноклінній сингонії. Ця сполука володіє дірковою провідністю, ширина забороненої зони дорівнює 1,20 eV, рухливість дірок $980 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Третя сполука складу Zn_3Sb_2 , утворена за правилам валентності, володіє дірковою провідністю, ширина забороненої зони рівна 0,20 eV.

Діаграма фазових рівноваг Cd – Sb представлена на рис. 40. Сполука CdSb, на відміну від ZnSb, утворюється не по перитектичній реакції, а плавиться конгруентно. Тому отримання монокристалів CdSb методом

Бриджмена та зонною плавкою простіше ніж у випадку ZnSb. Крім того, температура плавлення CdSb майже на 90 К нижча від температури плавлення ZnSb.

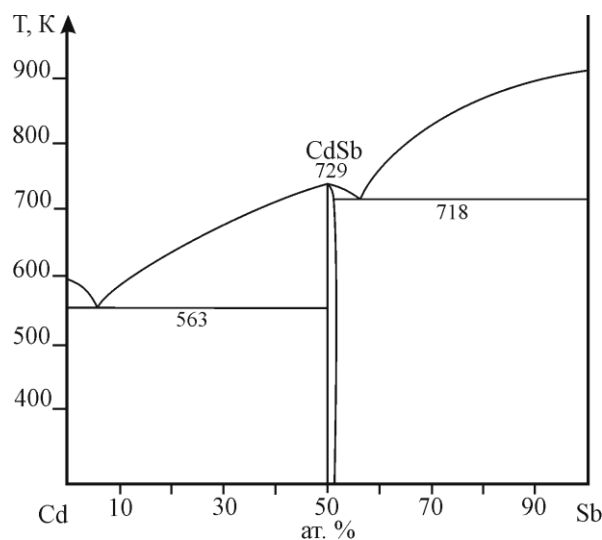


Рис. 40. Діаграма стану системи Cd-Sb

Кадмій антимонід, CdSb, кристалізується в ромбічній сингонії з 16 атомами в елементарній комірці. Схема валентних зв'язків в CdSb аналогічна ZnSb (рис. 41). Валентні кути між трьома зв'язками, які утворені одним атомом Sb з іншим атомом Sb та двома атомами Cd, рівні 100° , 100° та 112° і близькі до тетраедричних (109°). Ця обставина дозволяє припустити sp^3 -гібридизацію атомних орбіталей при утворенні зв'язків в сполуці CdSb.

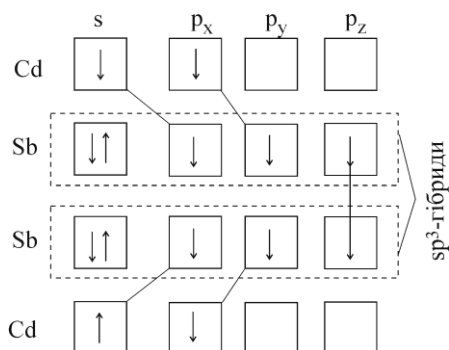


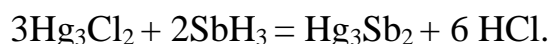
Рис. 41. Схема утворення валентних зв'язків в CdSb

Із рис. 41 видно, що атом стибію функціонує з sp^3 -гібридизованими валентними електронами і з урахуванням утворених зв'язків має закінчений октет із восьми електронів. Кадмій антимонід домішковий напівпровідник р-типу провідності. Надлишок компонентів не змінює знаку термо-е.р.с. і сталої Холла, які позитивні у всьому температурному інтервалі. Телур та станум переводять CdSb в напівпровідник n-типу провідності.

Серед інших антимонідів металів другої групи найкраще вивченим є Mg_3Sb_2 . Ця сполука володіє енантіотропним поліморфним перетворенням. Низькотемпературна модифікація, яка існує до 1203 К кристалізується в гексагональній сингонії. В інтервалі температур 1203-1500 К існує високотемпературна модифікація Mg_3Sb_2 . Гексагональний магній антимонід володіє шириною забороненої зони 1 еВ, рухливістю дірок більшою за рухливість електронів $u_p = 100 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, $u_n = 20 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Термоелектрорушійна сила при кімнатній температурі рівна 600 мкВ/град, сполука володіє р-типом провідності.

Кальцій антимонід, Ca_3Sb_2 , був отриманий тільки в тонких шарах методом напилення у вакуумі. Він стійкий на повітрі у вигляді тонких плівок, володіє $\Delta E_{\text{терм}} = 1,4 \text{ еВ}$, $\rho_{293\text{К}} = 10^4 \text{ ом}\cdot\text{см}$ і є фоточутливим напівпровідником.

Сполуку Hg_3Sb_2 прямим синтезом отримати не вдалось, тому її синтезують за реакцією



Hg_3Sb_2 утворюється у вигляді сірого осаду, що при нагріванні на повітрі при 673 К розкладається на ртуть та оксид стибію. Ширина забороненої зони $\Delta E_{\text{терм.}} = 3,8 \text{ еВ}$, $\rho_{293\text{К}} = 10^{12} \text{ ом}\cdot\text{см}$, володіє р-типом провідності.

Антимоніди перехідних металів. Зонна теорія твердого тіла виключає утворення напівпровідникових сполук в системах з перехідними металами, через наявність у них d-оболонки, що веде до перекриття валентної зони та зони провідності. Проте цей висновок підтверджується лише частково, оскільки деякі сполуки за участі перехідних металів володіють напівпровідниковими властивостями. Очевидно виродження, тобто

перекривання зон, може спостерігатися при певній критичній віддалі між атомами, тобто напівпровідникові властивості в цьому випадку визначається характером хімічного зв'язку.

В системі Cr – Sb існує дві сполуки: CrSb (хром моноантимонід), який володіє металічною провідністю та CrSb₂ (хром диантимонід), який володіє напівпровідниковими властивостями.

В системі Co – Sb (рис. 42) утворюються сполуки: кобальт моноантимонід, (CoSb), який володіє металічними властивостями, кобальт диантимонід (CoSb₂), що володіє напівпровідниковими властивостями та кобальт триантимонід (CoSb₃).

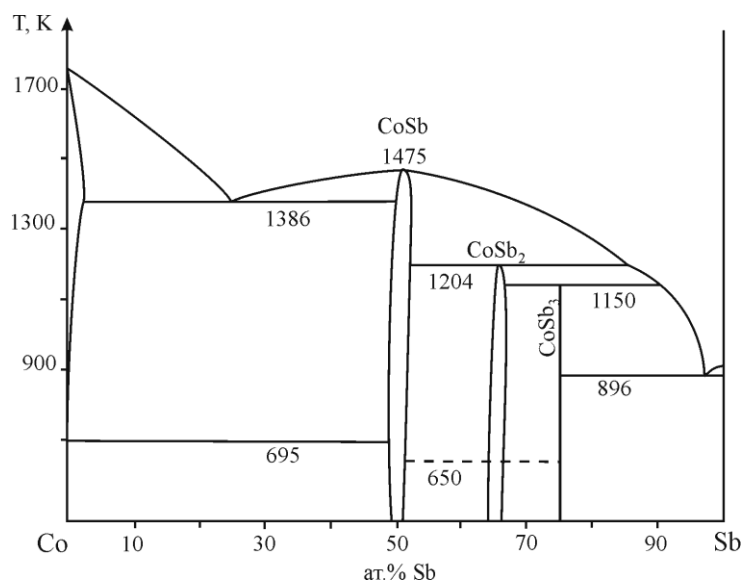


Рис. 42. Діаграма стану системи Co – Sb

На рис. 43 приведена схема валентних зв'язків в CoSb₃, яка відображає його кристалохімічні та електричні властивості.

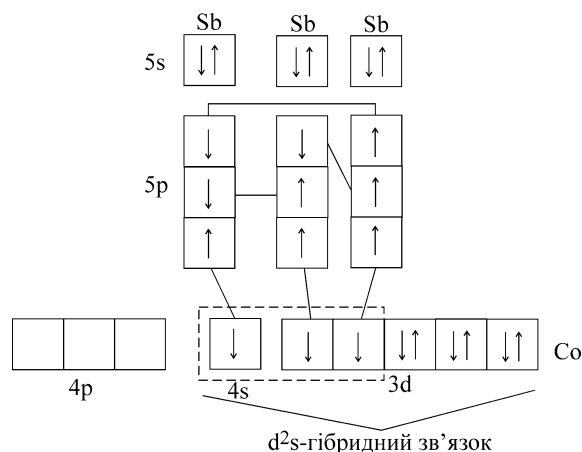


Рис. 43. Схема валентних зв'язків в CoSb_3

Два спарених $5s$ -електрони атомів Стибію залишаються неподіленими. Три неспарених $5p$ -електрони атомів Стибію утворюють хімічні зв'язки: один з атомом Кобальту, два інші - із найближчими атомами Стибію. Атом Кобальту у вільному стані має дев'ять електронів, здатних брати участь в утворенні хімічного зв'язку: два електрони на $4s$ -орбіталі та сім електронів на $3d$ -орбіталі. В стані збудження відбувається розпарювання $4s^2$ -електронів із наступною d^2s -гібридизацією. Ці гібридизовані електрони з неспареними $5p$ -електронами Стибію утворюють гібридні ковалентні зв'язки. Вільні $4p$ -квантові комірки атома Кобальту заповнюються шляхом перерозподілу трьох d^2s -гібридизованих зв'язків між шістьма положеннями (у відповідності зі структурою CoSb_3), що перевищує координаційне число Кобальту (шість) над валентністю (три). Одночасно координаційне число Стибію відносно Кобальту зростає до двох і утворюється неперервна трьохмірна сітка зв'язків. В ґратці CoSb_3 атоми Кобальту октаедрично оточені шістьма атомами Стибію. Кожний атом Стибію має чотири найближчих сусіда – два атома Кобальту на віддалі $2,58 \text{ \AA}$ та два атома Стибію на віддалі $2,70 \text{ \AA}$. Для CoSb_3 $\Delta E = 0,5 \text{ eV}$, $u_n = 300 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, сполука проявляє n -тип провідності.

Арсеніди. Сполуки Арсену типу $\text{A}^{\text{III}}\text{As}$ були розглянуті раніше. Серед арсенідів металів великий інтерес виявляють сполуки Zn і Cd , напівпровідникові властивості яких в останні роки інтенсивно вивчаються.

Zn та Cd утворюють із As по дві сполуки: Zn_3As_2 , $ZnAs_2$ і Cd_3As_2 та $CdAs_2$. Обидва арсеніди цинку отримують нагріванням еквівалентних кількостей цинку та миш'яку у відкачаних та запаяних кварцових ампулах. Zn_3As_2 можна отримати пропусканням парів миш'яку над розплавленим цинком. Очищення проводять зонною плавкою. Цинк арсенід, Zn_3As_2 , – речовина сірого кольору, плавиться при температурі 1288 К, $\Delta E_{\text{терм.}} = 1,1$ еВ, $\Delta E_{\text{опт.}} = 1,0$ еВ, володіє р-типом провідності, власна провідність настає при 770 К. Відхилення від стехіометрії не впливає на тип провідності. При взаємодії зі слабкими кислотами виділяється арсин. Zn_3As_2 існує у двох поліморфних модифікаціях, α - Zn_3As_2 кристалізується в тетрагональній сингонії та існує до 945 К. Атоми As утворюють деформовану найщільнішу кубічну упаковку, атоми Zn знаходяться в тетрадрічних пустотах. Кожний атом Zn знаходиться в центрі деформованого тетраедра з атомів As, а кожен атом As оточений шістьма атомами Zn. Структура β -модифікації кубічна.

$ZnAs_2$ отримується двохтемпературним методом синтезу, в якості вихідних речовин використовують Zn_3As_2 та As. Це речовина сіро-чорного кольору, $\Delta E_{\text{опт.}} = 0,92$ еВ, $T_{\text{пл}} = 1044$ К. Вона кристалізується в ромбічній сингонії, володіє р-типом провідності, виявляє сильно виражену анізотропію електричних властивостей. $ZnAs_2$ володіє випрямляючим ефектом в контакті з металічним вістрям.

Cd_3As_2 – напівпровідник, який характеризується високою рухливістю електронів, $u_n = 4000$ - 15000 см²/В·с, $\Delta E = 0,43$ еВ, $\alpha = 150$ мкВ/град, володіє енантіотропним поліморфним перетворенням. α - Cd_3As_2 кристалізується в тетрагональній сингонії, володіє тільки електронною провідністю і при 851 К переходить в β - Cd_3As_2 . β - Cd_3As_2 існує в інтервалі температур 851-994 К, володіє р-типом провідності.

$CdAs_2$ – речовина чорно-сірого кольору, $\Delta E = 1,14$ еВ, $T_{\text{пл}} = 894$ К, володіє n-типом провідності, проявляє, як і $ZnAs_2$ проявляє анізотропію електричних властивостей.

Фосфіди. Фосфіди цинку та кадмію можна отримати синтезом із елементів у вакуумованій та запаяній товстостінній кварцовій ампулі. Краще та безпечніше отримувати їх методом двохтемпературного синтезу. При прямому синтезі із елементів реакційну суміш необхідно нагрівати дуже повільно, так у випадку синтезу Zn_3P_2 нагрів до 673 К необхідно здійснювати не менше 9 годин та до 923 К протягом 12 годин.

Цинк фосфід, Zn_3P_2 , – речовина темно-сірого кольору. При обробці мінеральними кислотами виділяє фосфін. Кристалізується в тетрагональній сингонії, $\Delta E = 1,15$ еВ, володіє випрямляючим ефектом у точковому контакті з металом.

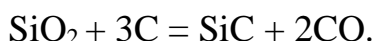
Кадмій фосфід, Cd_3P_2 , – речовина сірого кольору, $\Delta E = 0,5-0,6$ еВ, розчиняється в HCl з виділенням фосфіну, з концентрованою нітратною кислотою взаємодіє з вибухом. Кристалізується в тетрагональній сингонії.

Тугоплавкі напівпровідники. Серед бінарних сполук свідчення про напівпровідники містяться для ряду тугоплавких речовин. Серед них суттєве місце займають нітриди. Купрум (I) нітрид (Cu_3N), $\Delta E = 0,23$ еВ, $\rho = 6 \cdot 10^2$ ом·см; цинк (I) нітрид (Zn_3N_2), $\Delta E = 0,1$ еВ, $\rho = 4,5 \cdot 10^3$ ом·см; германій (II) нітрид (Ge_3N_2), $\Delta E = 3,2$ еВ, $\rho = 1,2 \cdot 10^8$ ом·см; силіцій нітрид (Si_3N_4), $\Delta E = 3,9$ еВ, $\rho = 10^{13}-10^{14}$ ом·см. Si_3N_4 є перспективним напівпровідником. Це порошок білого кольору, отримується азотуванням силіцію при 1773 К в потоці сухого аміаку або азоту. Належить до ромбічної сингонії, стійкий до хімічних реагентів (кислот та лугів). Опірність до окиснення на повітрі при 1473 К переважає стійкість багатьох інших тугоплавких сполук.

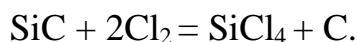
Серед силіцидів інтерес викликають Mg_2Si та Ca_2Si , які є типовими напівпровідниками. Крім них, деякі силіциди перехідних металів, особливо хром силіцид ($CrSi_2$), $\Delta E_{терм} = 1,3$ еВ. Отримують силіциди в основному спіканням.

Карбіди. Карбід кремнію, SiC (тривіальна назва карборунд), володіє $\Delta E_{опт} = 2,86$ еВ при 293 К, $\Delta E_{терм} = 3,1$ еВ при 4,6 К, σ змінюється від 10^{-13} до 5 ом⁻¹·см⁻¹ залежно від ступеня та порушення стехіометрії. Типовий

домішковий напівпровідник, зокрема хімічно чистий SiC – безбарвний, а з домішками має колір що змінюється від зеленого до синьо-чорного. Зелені кристали містять донорні домішки (Fe, Bi, Sb, As, P, N) та володіють провідністю n-типу. Зразки p-типу мають блакитне забарвлення, акцепторами виступають метали II та III груп Періодичної системи. SiC існує у вигляді двох модифікацій, β -SiC кристалізується в структурі сфалериту. Для α -SiC характерний політипізм. Кремній карбід отримують при високих температурах згідно реакції:

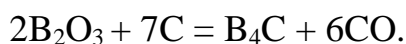


SiC – хімічно інертний матеріал, який окиснюється при 1073 К, нестійкий лише в атмосфері газоподібного хлору:



SiC використовується як абразивний матеріал, при виготовленні нелінійних резисторів-варисторів, які застосовуються у газових розрядниках. З SiC виготовляють діоди, транзистори, здатні працювати при високих температурах.

Карбід бору, B_4C , $\Delta E_{\text{терм.}} = 1,64$ еВ, $\rho_{293\text{К}} = 1$ ом·см, $\alpha = 300$ мкВ/град, володіє p-типом провідності. По твердості B_4C поступається лише алмазу та перевищує твердість SiC. Отримують спіканням порошкоподібних компонентів в атмосфері аргону чи вуглетермічним відновленням борного ангідриду:



B_4C застосовують у автоматичі та електроніці для виготовлення стабільних резисторів.

Питання для самоперевірки:

1. Охарактеризуйте сполуки, що утворюються в системах A^I-B^V .
2. Охарактеризуйте сполуки, що утворюються в системах $A^{II}-B^{IV}$.
3. Охарактеризуйте сполуки $A^{II}B^V$, що утворюються в системах $A^{II}-B^V$.
4. Охарактеризуйте антимоніди перехідних металів.
5. Охарактеризуйте тугоплавкі напівпровідники, їх області застосування.

Складні напівпровідникові фази

В порівнянні з елементарними напівпровідниками бінарні напівпровідникові сполуки являють собою складні речовини, так як у своєму складі містять більше одного елементу. Однак, умовно складними напівпровідниковими сполуками вважають речовини, які містять у своєму складі три і більше різних хімічних елементів. Перш ніж перейти до розгляду складних напівпровідникових сполук зробимо короткий аналіз елементарних і бінарних напівпровідників, з метою з'ясування основних шляхів пошуку складних напівпровідників. Так періодична зміна властивостей елементів зі збільшенням атомної маси, відкрита Д.І. Менделєєвим, була покладена ним в основу передбачення властивостей ще не досліджених елементів. Ці властивості визначались, як середні між властивостями відомих сусідніх елементів справа і зліва, а також, зверху та знизу в Періодичній системі. Ще більшу подібність можна спостерігати між елементом і його сусідами справа і зліва в Періодичній системі, якщо останні утворюють між собою хімічну сполуку. В.М. Гольдшмідт, Н.О. Горюнова, М. Хаггінс, А. Зоммерфельд першими звернули увагу на існування бінарних сполук, утворених елементами рівновіддаленими від IV групи Періодичної системи. Вони кристалізуються в структурі сфалериту або вюрциту, які близькі до структури алмазу, з тетраедричною координацією атомів. В. М. Гольдшмідт синтезував багато із цих сполук, визначивши для них сталі решітки і твердість. Він показав, що в горизонтальних рядах $\text{Ge} - \text{GaAs} - \text{ZnSe} - \text{CuBr}$, які пізніше були названі ізоелектронними, періоди ідентичності сполук і відповідних елементів IV групи дуже близькі, а твердість змінюється закономірно із зміною характеру хімічного зв'язку. В подальшому, великим числом експериментальних робіт, була встановлена якісна спільність фізичних і фізико-хімічних властивостей цих сполук, і тому Н.О. Горюнова

об'єднала їх в одну кристалохімічну групу алмазоподібних напівпровідників з тетраедричною координацією атомів.

Хоча все вище наведене відносилось до бінарних тетраедричних фаз, однак, як правило, ті ж елементи можуть утворювати більш складні напівпровідникові фази. Але, проблема утворення більш складних, ніж бінарні, тетраедричних фаз має і інший аспект. В ньому необхідно розглянути можливості утворення тетраедричних фаз елементами, які належать до різних груп Періодичної системи, в різних співвідношеннях. Потрібно підкреслити, що під складними багатоконпонентними тетраедричними фазами слід розуміти фази, компоненти яких належать до різних груп Періодичної системи, на відміну від багатоконпонентних фаз, утворених із більш простих, шляхом ізовалентного заміщення.

Свого часу Х. Грімм і А. Зоммерфельд, базуючись на експериментальних даних В.М. Гольдшмідта, сформулювали правило утворення бінарних сполук АВ з тетраедричною координацією атомів в структурі. Це правило базувалося на двох умовах їх утворення. Перша умова це приналежність елементів А, В до рівновіддалених груп від четвертої групи Періодичної системи. Друга умова - середня кількість валентних електронів на атом повинна бути рівна чотирьом. Незабаром, однак, були знайдені бінарні тетраедричні фази з іншим співвідношенням атомів, в яких не виконувались вищенаведені умови. До таких сполук відносяться бінарні

VI і потрійні тетраедричні фази $A_2^{VI}B$, $A_3^I B^V C_4^{VI}$ та ін. Всі ці сполуки, як виявилось, володіють властивостями напівпровідників. Фази з формулою $A_2^{III} B_3^{VI}$, за результатами рентгеноструктурних досліджень, віднесли до групи дефектних напівпровідників зі структурою дефектного сфалериту, оскільки частина вузлів в їх катіонній підрешітці залишається вакантною. Що ж стосується потрійних тетраедричних фаз, то їх будова і властивості, близькі до бінарних тетраедричних фаз, дали підставу для об'єднання їх в одну групу – аналогів елементів IV-ої групи Періодичної системи. Крім цього, виникло питання про розширення правила Грімма-

Зоммерфельда. Йдучи цим шляхом Дж. Гудмен використав ідею поперечного заміщення, наприклад, $2A^{IV} \leftrightarrow A^{III}B^V$. Хоча принцип гетеровалентного поперечного заміщення, з хімічної точки зору, не є новим. Відомі ідеї А.Є. Ферсмана і В.І. Вернадського про гетеровалентні заміщення в мінералах. Можна навести давно відомий цікавий приклад заміщення атомів Фосфору, рівною кількістю атомів Сульфуру та Силіцію в апатитах. Шляхом поперечного заміщення Дж. Гудмен теоретично отримав потріпні алмазоподібні фази, існування частини яких було підтверджено експериментально.

Якщо спробувати отримати із існуючого експериментального матеріалу деякі очевидні умови утворення тетраедричних фаз і послідовно застосувати їх до питання про число і вид багатокомпонентних тетраедричних фаз, то вирішення цього завдання виявляється більш строгим і вичерпним. Відомо, що подібність властивостей елементів однієї групи Періодичної таблиці Д.І. Менделєєва, пов'язана з однаковою кількістю валентних електронів на зовнішньому енергетичному рівні. Тому при розгляді питання про склад багатокомпонентних сполук, що складаються з елементів різних груп і володіють, при цьому, подібними властивостями до простих речовин, з'являється припущення, що середнє число валентних електронів на атом у складних сполуках повинно бути таким же, як і у простих. Тетраедричне розташування атомів у структурі алмазу і сфалериту потребує середнього числа валентних електронів на атом рівного чотирьом. Звідси, для утворення складних сполук цієї групи можна сформулювати слідуєче правило: *склад сполуки повинен бути таким, щоб середнє число валентних електронів на атом дорівнювало чотирьом*. Це правило відразу ж різко обмежує число можливих комбінацій елементів різних груп, серед яких слід шукати фази-аналоги четвертої групи. Наприклад, кількість сполук з двох елементів із семи різних груп буде дорівнювати:

$$C_m^n = \frac{m!}{n!(m-n)!} = \frac{7!}{2!(7-2)!} = 21, \text{ де } m - \text{ кількість груп, } n - \text{ кількість}$$

елементів у сполуці

Крім того, це правило може виконуватися, очевидно, для таких комбінацій, в яких один із елементів відноситься до групи лівіше четвертої, тобто має число валентних електронів менше чотирьох, а другий – більше. Тим самим 12 комбінацій можуть бути із подальшого розгляду виключені. Нижче (табл. 3), наведені бінарні сполуки із чотирма валентними електронами на атом (9 комбінацій).

Таблиця 3

Подвійні чотирьохелектронні сполуки

Система	Формула	Система	Формула
1 – 5	$A^I B_3^V$	2 – 7	$A_3^{II} B_2^{VII}$
1 – 6	$A_2^I B_3^{VI}$	3 – 5	$A^{III} B^V$
1 – 7	$A^I B^{VII}$	3 – 6	$A_2^{III} B^{VI}$
2 – 5	$A^{II} B_2^V$	3 – 7	$A_3^{III} B^{VII}$
2 – 6	$A^{II} B^{VI}$		

З наведених сполук тільки три $A^I B^{VII}$, $A^{II} B^{VI}$, $A^{III} B^V$ є аналогами елементів четвертої групи. Зіставляючи їх зі всіма іншими, не важко виявити друге правило, якому задовольняють бінарні фази – аналоги IV-ої групи. А саме, якщо елемент меншої за четверту групу умовно розглядати як "катіон", а більшої групи – як "аніон", то фаза-аналог утворюється лише при реалізації нормальної валентності, розуміючи так, що число електронів, які віддаються на утворення тетраедричних зв'язків "катіоном", повинне бути рівним числу електронів, яких не вистачає до октету в "аніону". Можна очікувати, що це правило, справедливе для бінарних сполук, буде дотримуватися і для більш складних систем.

Якщо у формулі бінарної сполуки $A_{(1-x)}B_x$ під великими буквами розуміти не тільки символ елемента, а і число його валентних електронів,

рахуючи $A < B$, то правило реалізації нормальної валентності математично запишеться таким чином: $A(1-x) = (8-B)x$, а сформульоване раніше правило рівності чотирьом числа валентних електронів на атом: $A(1-x) + Bx = 4$.

Аналогічно дані правила можуть записуватися і для більш складних систем. Використовуючи їх, перейдемо до пошуку потрібних фаз-аналогів четвертої групи. Загальна формула потрібної системи буде $A(1-x-y)B_xC_y$, причому будемо вважати $A < B < C$. Число можливих комбінацій по три елементи із семи різних груп рівне $C_m^n = \frac{7!}{3!(7-3)!} = 35$. Крім того, середній елемент системи може виступати або в ролі "катіону", і тоді система буде двохкатіонною, або як "аніон" в однокатіонній системі. Це примушує розглядати всі 35 можливих систем в двох варіантах, так як загальна кількість можливих систем буде рівна 70. Розглянемо, наприклад, "двохкатіонний" варіант потрібних систем. Для нього умова нормальної валентності запишеться таким чином: $A(1-x-y) + Bx = (8-C)y$ (1), а чотирьохелектронна умова: $A(1-x-y) + Bx + Cy = 4$ (2). З першого рівняння знайдемо значення x . Для цього розкриємо дужки і проведемо певні математичні дії:

$$A - Ax - Ay + Bx = 8y - Cy,$$

$$Bx - Ax = 8y - Cy + Ay - A,$$

$$x(B - A) = (8 - C + A)y - A,$$

$$x = \frac{(8 - C + A)y - A}{B - A}. \quad (3)$$

З другого рівняння визначимо значення y :

$$A - Ax - Ay + Bx + Cy = 4,$$

$$Cy - Ay = 4 - Bx + Ax - A,$$

$$y(C - A) = 4 - Bx + Ax - A,$$

$$y = \frac{4 - Bx + Ax - A}{C - A}. \quad (4)$$

Підставимо значення y (4) в перше рівняння і визначимо x (3):

$$Bx - Ax = (8 - C + A)y - A,$$

$$Bx - Ax = (8 - C + A)\left(\frac{4 - Bx + Ax - A}{C - A}\right) - A,$$

$$(Bx - Ax)(C - A) = (8 - C + A)(4 - Bx + Ax - A) - A(C - A).$$

Після розкриття дужок і скорочення подібних членів рівності отримаємо:

$$8Bx - 8Ax = 32 - 4A - 4C, \text{ звідки після спрощення:}$$

$$x = \frac{8 - A - C}{2(B - A)} \quad (5).$$

Підставимо значення x (5) в друге рівняння (4) і визначимо y :

$$y = \frac{4 - B\left[\frac{8 - A - C}{2(B - A)}\right] + A\left[\frac{8 - A - C}{2(B - A)}\right] - A}{C - A} = \frac{4 - \frac{8B + AB + BC}{2B - 2A} + \frac{8A - A^2 - AC}{2B \cdot 2A} - A}{C - A} =$$

$$\frac{8B - 8A - 8B + AB + BC + 8A - A^2 - AC - 2AB + 2A^2}{2B - 2A} = \frac{BC - AC - AB + A^2}{2B - 2A} =$$

$$\frac{(B - A)C - A(B - A)}{2(B - A)} = \frac{1}{2}.$$

Отже $y = \frac{1}{2}$; $x = \frac{8 - A - C}{2(B - A)}$, звідки робимо висновок, що "двохкатіонними"

потрійними фазами-аналогами IV-ої групи будуть лише такі, загальна формула яких матиме вигляд: $A_{(1/2-x)}B_xC_{1/2}$, причому $0 < x = \frac{8 - A - C}{2(B - A)} < \frac{1}{2}$, так

як кожен з коефіцієнтів повинен бути більше нуля. Тепер не важко переконатись, що із 35 можливих систем, отриманій нерівності задовольняють лише п'ять (табл. 4).

Таблиця 4

Потрійні двохкатіонні сполуки з $n=4$ ел/ат.

Система	Формула	Система	Формула
1 - 3 - 6	$A^1B^3C_2^6$	1 - 5 - 6	$A_3^1B^5C_4^6$
1 - 4 - 5	$A^1B_2^4C_3^5$	2 - 4 - 5	$A^2B^4C_2^5$
1 - 4 - 6	$A_2^1B^4C_3^6$		

Представники усіх цих систем виявлені і по своїх властивостях можуть вважатися аналогами елементів IV-ої групи.

Тепер розглянемо другий варіант – "однокатіонні" потрійні системи. В цьому випадку умова максимальної валентності запишеться інакше:

$A(I - x - y) = (8 - B)x + (8 - C)y$, а чотирьохелектронна умова залишається без змін: $A(I - x - y) + Bx + Cy = 4$. Розв'язуючи ці рівняння спільно, знаходимо: $x + y = \frac{1}{2}$; $y = \frac{8 - A - B}{2(C - B)}$. Звідси формули потрійних

"однокатіонних" сполук $A_{(1-x-y)}B_xC_y$, $A_{[1-(x+y)]}B_xC_y$, $A_{1/2}B_{(1/2-y)}C_y$, причому $0 < y = \frac{8 - A - B}{2(C - B)} < \frac{1}{2}$. Можна легко переконатися, що із 35 можливих систем дану

нерівність задовольняють наступні п'ять сполук (табл. 5).

Спроби отримання сполук таких типів показали, що майже всі вони являються нестійкими або кристалізуються в складних структурах. Звідси можна зробити висновок, що і серед більш складних систем слід, в першу чергу, цікавитися такими, де число елементів "катіонів" більше або рівне числу "аніонів". Поступаючи таким же чином можна вивести тетраїри і більш складні фази.

Таблиця 5

Прогнозовані однокатіонні сполуки з $n = 4$ ел/ат.

Система	Формула	Система	Формула
2 – 5 – 7	$A_2^2B^5C^7$	2 – 3 – 7	$A_4^2B^3C_3^7$
3 – 4 – 7	$A_3^3B_2^4C^7$	3 – 4 – 6	$A_2^3B^4C^6$
2 – 4 – 7	$A_3^2B^4C_2^7$		

Вищенаведені правила можна пояснити і графічно, за допомогою побудови концентраційних трикутників. При цьому, у відповідності з принципами фізико-хімічного аналізу, кожна точка всередині трикутника представляє комбінацію трьох елементів, взятих у відповідних

співвідношеннях. Якщо в даному концентраційному трикутнику є дві прямі, які задовольняють вищенаведеним умовам, такі як пряма нормальної валентності та пряма, що відповідає чотирьохелектронній концентрації на атом, і вони перетинаються, то точка перетину є потрійною сполукою-аналогом елементарного напівпровідника з IV-ої групи (рис.44).

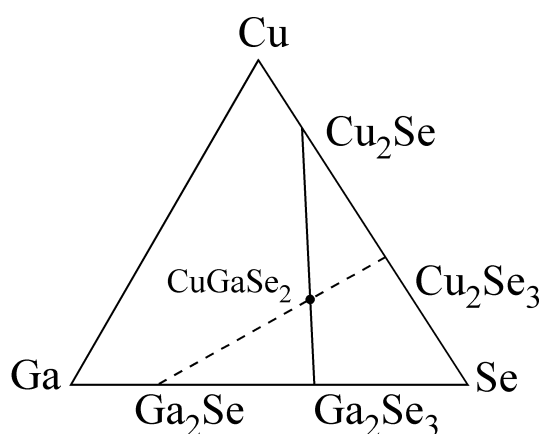


Рис. 44. Графічна схема утворення CuGaSe_2 на перетині прямих нормальної валентності (суцільна) та чотирьохелектронної лінії (пунктирна)

Якщо побудувати всі 35 концентраційних трикутників, то переконаємось в правильності результату, отриманого вище аналітичним шляхом: в п'яти трикутниках чотирьохелектронна пряма перетнеться з лінією максимальної валентності. Аналогічним шляхом можна вивести і більш складні напівпровідникові фази.

Вище ми зупинились на складних тетраедричних фазах, які містять, в середньому, чотири електрони на атом, $n = 4$ ел/ат. Але, як показує досвід, напівпровідниковими властивостями володіють речовини і з відмінним від чотирьох числом електронів, наприклад В, Р, As, Sb, S, Se, Те, І. Тому, в певному сенсі, вони можуть об'єднуватися з елементами четвертої групи. Серед бінарних сполук, також, є групи сполук з більшим ніж чотири числом електронів на атом, які називають дефектними (наприклад $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$) і з меншим числом електронів на атом, які називають надлишковими

(наприклад A_2C^{VI} , A_3B^V). Так як їх структури близькі до структури тетраедричних фаз, це дає можливість розглядати кристалохімічно споріднені до алмазоподібних напівпровідників дефектні та надлишкові тетраедричні фази, з відмінним від чотирьох середнім числом валентних електронів на атом. Звідси виникає два питання: 1) про межі зміни середнього числа електронів на атом, в яких ще можна чекати утворення дефектних або надлишкових тетраедричних фаз з напівпровідниковими властивостями; 2) про можливі типи дефектних або надлишкових складних сполук з тетраедричним (в основі) розташуванням атомів в структурі. В групах елементів, з числом електронів більше чотирьох, напівпровідникові властивості спостерігаються в окремих простих речовин, з кількістю електронів на атом рівною семи, наприклад J_2 . Відповідно, можна припустити, що і для їх бінарних аналогів, з такою ж максимальною кількістю електронів на атом, можливі напівпровідникові властивості. Простих речовин, які володіють напівпровідниковими властивостями і мають концентрацію електронів на атом менше ($n < 3$ ел/ат.) не існує. При цьому слід зауважити, що серед сполук типу A_3B^V виявлені напівпровідники, наприклад Li_3Bi , Na_3Sb ($n = 2$ ел/ат.). Враховуючи це, можна підсумувати, що напівпровідникові властивості можливі в бінарних речовинах зі значенням електронної концентрації $2 \leq n \leq 7$ ел/ат. Розглянемо ці два види сполук з точки зору кристалохімії. Дефектні сполуки з $n > 4$, наприклад $A_2^{III}B_3^{VI}$, є спорідненими до структури сфалериту, з тією лише різницею, що в їхніх решітках залишається вакантною відповідна частина вузлів в "катионній" підрешітці (табл. 6).

Питання про реальне існування таких бінарних сполук з дефектною структурою сфалериту буде залежати, головним чином, від стійкості решітки ZnS з тим або іншим числом власних дефектів. Таку межу стійкості можна приблизно знайти, розглядаючи структури реально існуючих сполук з числом електронів більшим чотирьох.

Зокрема, якщо тетрагональну структуру HgJ_2 ($n=5,33$ ел/ат.) ще можна вважати спорідненою до сфалериту, то в сполуках $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_4^{\text{VII}}$ (SnJ_4 , $n=6,4$ ел/ат.) число дефектних вузлів в катіонній підрешітці настільки велике, що координаційна решітка не може утворитися. Такого роду сполуки, зазвичай, кристалізуються в молекулярних структурах. Враховуючи це, в якості верхньої, умовної межі, приймемо проміжне між цими значеннями число електронів на атом, $n=6$ ел/ат.

Таблиця 6

Дефектні бінарні сполуки, зайнятість пустот в найщільнішій упаковці аніонів та відповідні значення концентрація електронів на атом

Сполука	Зайнятість тетраедричних та октаедричних пустот в найщільнішій упаковці аніонів	n , ел/ат.
$\text{A}_3^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}$ (Li_3Bi , Cu_3As)	всі тетраедричні (т.п.) і октаедричні пустоти (о.п.)	2
$\text{A}_2^{\text{I}}\text{B}^{\text{VI}}$ (Cu_2Se)	всі т.п. (100 % вузлів катіонної підрешітки)	2,67
$\text{A}_3^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{V}}$ (Zn_3As_2)	3/4 т.п. (75 % вузлів катіонної підрешітки)	3,2
$\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ (ZnSe)	1/2 т.п. (50 % вузлів катіонної підрешітки)	4
$\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ (Ga_2Se_3)	1/3 т.п. (33 % вузлів катіонної підрешітки)	4,8
$\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{VI}}$, $\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{VII}}$ (GeSe_2 , HgI_2)	1/4 т.п. (25 % вузлів катіонної підрешітки)	5,33
$\text{A}^{\text{V}}_2\text{B}_5^{\text{VI}}$ (As_2Se_5)	1/5 т.п. (20 % вузлів катіонної підрешітки)	5,71
$\text{A}^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VII}}$ (GaBr_3)	1/6 т.п. (16,7 % вузлів катіонної підрешітки)	6,00
$\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_4^{\text{VII}}$ (GeBr_4 , SnJ_4)	молекулярна структура	6,4
$\text{A}^{\text{V}}\text{B}_5^{\text{VII}}$ (AsBr_5)	молекулярна структура	6,67
$\text{A}^{\text{VI}}\text{B}_6^{\text{VII}}$ (SeBr_6)	молекулярна структура	6,86
A^{VII} (I_2)	молекулярна структура	7

Структури речовин з $n < 4$, можуть вважатися надлишковими, щодо заповнення тетраедричних пустот, в порівнянні зі структурою сфалериту, в якій заповнена половина тетраедричних пустот. Це пояснюється тим, що в тетраедричних пустотах, утворених щільною кубічною упаковкою неметалу, в структурі сполук $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$ ($n=3,2$ ел/ат.) заповнено $3/4$ тетраедричних пустот. В структурах сполук $A_2^{\text{I}}B^{\text{VI}}$ і $A_2^{\text{II}}B^{\text{IV}}$ ($n=2,67$ ел/ат.) заповнені вже всі тетраедричні пустоти. Строго кажучи, при $n < 2,67$ ел/ат. кристалохімічно близькі структури до структури сфалериту утворюватися не можуть. Однак, заповнення октаедричних пустот не виключає наявності напівпровідникових властивостей в сполуках, наприклад Li_3Bi і Na_3Sb , тому можна продовжити дану аналогію і на сполуки з $n = 2$ ел/ат. Таким чином, серед бінарних сполук з $2 \leq n \leq 6$ ел/ат. можна очікувати речовин, які кристалізуються в структурах, близьких до структури сфалериту і володіють напівпровідниковими властивостями. Можна, також, припустити, що кожна із таких бінарних сполук має ряд потрібних і більш складних аналогів, утворених за тими ж правилами. Взявши за основу правило нормальної валентності і рівність середнього числа електронів на атом відповідному значенню ($2 \leq n \leq 6$ ел/ат.), можна графічно та аналітично показати всі можливі типи аналогів для кожної із груп сполук, споріднених до сфалериту. Деякі з потрібних аналогів вже отримані, вони кристалізуються в передбачених структурах і є напівпровідниками, наприклад: $A_2^{\text{I}}B^{\text{II}}C^{\text{IV}}$ ($n=2$ ел/ат.), $A_3^{\text{I}}B^{\text{III}}C_2^{\text{V}}$ ($n=2,67$ ел/ат.), $Ag_3S \cdot Br$ ($n=3,2$ ел/ат.), Cu_2HgJ_4 , Zn_2GeS_4 ($n=4,57$ ел/ат.) та ін. По аналогії, можна вивести і більш складні аналоги, тетраерні і більш висококомпонентні.

Останнім часом різними авторами надаються додаткові критерії утворення складних напівпровідникових фаз. Одним з основних, особливо щодо практичного застосування, з метою передбачення отримання нових фаз безвідносно до кристалічної структури, є наступний критерій: *щоб отримати потрібну фазу (сполуку), потрібно знати характер взаємодії в її*

бінарних складових. Якщо в них є взаємодія з утворенням сполуки, то і вірогідність існування потрійної фази дуже велика. Цей критерій називається фізико-хімічним або катіон-аніонної взаємодії. Крім того існують інші, менш важливі критерії.

Розглянемо найбільш важливі характеристики різних типів потрійних напівпровідникових сполук.

Фази типу $A^I B^{III} C_2^{VI}$ (A^I - Cu, Ag; A^{II} – Zn, Cd, Hg; B^{III} - Al, Ga, In, Tl; C^{VI} – S, Se, Te). Це аналоги $A^{II} C^{VI}$, які можна отримати їх подвоєнням: $A^I B^{III} C_2^{VI} \equiv 2A^{II} C^{VI}$. Такі сполуки отримуються двома способами: 1) повільним нагріванням розрахованих кількостей вихідних елементів у відкачених кварцевих ампулах за реакцією, наприклад, $Cu + In + 2Se = CuInSe_2$, згідно обраного режиму синтезу; 2) сплавленням халькогенідів металів I і III груп в еквімолярних співвідношеннях, за реакцією, наприклад, $Cu_2Se + In_2Se_3 = 2CuInSe_2$. В обох випадках вібраційне перемішування покращує результати синтезу, завдяки кращому перемішуванню розплавлених компонентів, що дозволяє усунути явище ліквідації в сплаві, а тривалий відпал при підвищеній температурі покращує його гомогенізацію.

Всі ці сполуки кристалізуються по типу халькопіриту (рис. 45), структура якого розглядається як кубічна щільно упакована решітка атомів халькогену, в половині тетраедричних пустот якої впорядковано розміщені атоми металу (A^I та B^{III}). Таким чином, структура халькопіриту вельми близька до подвоєної структури сфалериту і відрізняється від неї деякою тетрагональністю, тобто стисненням решітки в напрямку параметру c . Це стиснення виникає за рахунок впорядкованого розташування атомів A^I і B^{III} . Схема утворення валентних зв'язків в сполуках $A^I B^{III} C_2^{VI}$ наступна (рис. 46). Два атоми халькогену віддають атомам елементів I-ої групи і III-ої груп чотири електрони. П'ятий, недостаючий електрон, для заповнення всіх пустих p -орбіталей, утворюється за рахунок розпарювання s^2 – електронів елементу III-ої групи. В результаті цього, і, також, наступної гібридизації,

створюються всі умови для виникнення тетраедричних гібридних ковалентних зв'язків.

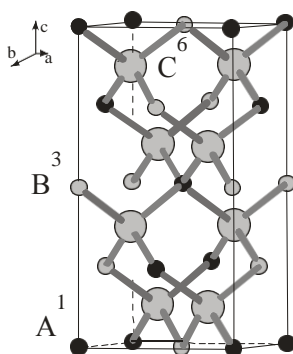


Рис. 45. Структура типу халькопіриту

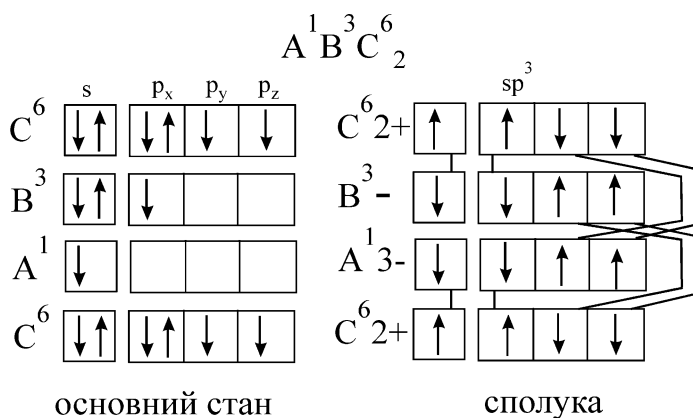


Рис. 46. Схема утворення зв'язків у сполуці $A^I B^{III} C^{VI}_2$

Всі сполуки даної групи характеризуються експоненціальною залежністю питомої електропровідності від температури і володіють великими значеннями термо-електрорушійної сили і фотопровідності. В цій групі тетраедричних фаз, як і в бінарних напівпровідниках $A^{II} B^{VI}$, властивості закономірно змінюються із зростанням атомних мас компонентів. Так, аргентумвмісні сполуки плавляться при більш низькій температурі, ніж однотипні купрумвмісні сполуки (табл.7). При переході від галійвмісних до талійвмісних сполук, також, відбувається зменшення температури плавлення та ширини забороненої зони вказаних сполук. Як було виявлено, сам

халькопірит, CuFeS_2 , який дав назву цілому структурному типу, є напівпровідником. Практичне застосування цих сполук, лежить в тій же області що і сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$.

Таблиця 7

Фізико-хімічні та кристалохімічні параметри сполук $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}\text{X}_2$

Сполука *	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$\Delta E_g, \text{eV}$	Параметри градки, нм		
			a	c	c/a
CuGaS_2	1523(K)	2,44	0,534741	1,047429	1,96
CuInS_2	1353(K)	1,50	0,552	1,130	2,05
CuGaSe_2	1361(I)	1,63	0,55963	1,10036	1,97
CuInSe_2	1263(K)	1,00	0,5782	1,1620	2,01
CuGaTe_2	1153(K)	1,18	0,5994	1,191	1,99
CuInTe_2	1062(K)	1,06	0,6167	1,234	2,00
AgGaS_2	1268(K)	2,75	0,575722	1,03036	1,79
AgInS_2	1138(I)	1,88	0,58792	1,1203	1,91
AgGaSe_2	1123(K)	1,80	0,59920	1,08862	1,82
AgInSe_2	1060(I)	1,24	0,60913	1,17222	1,92
AgGaTe_2	993(I)	1,10	0,6313	1,1981	1,90
AgInTe_2	925(I)	0,96	0,6419	1,258	1,96

* – усі сполуки кристалізуються в структурі типу халькопіриту (ПГ *I-42d*).

K – конгруентний тип плавлення, I – інконгруентний тип плавлення.

Фази типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ (A^{II} – Zn, Cd, Mg, Be; B^{IV} – Si, Ge, Sn; C^{V} – N, P, As, Sb). Синтез цих речовин, за виключенням нітридів, здійснюється звичайними методами сплавлення в запаяних кварцевих ампулах.

Більшість синтезованих і досліджених сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{C}_2^{\text{V}}$ кристалізуються в структурі халькопіриту і, деякі, – сфалериту. Кристалічна структура залежить не тільки від характеру валентних зв'язків, але і розмірів атомів, які входять в дану сполуку. В сполуках даного типу, не дивлячись на деякі відмінності в структурі (X, S), природа міжатомних зв'язків однакова: тетраедричні зв'язки здійснюються за рахунок sp^3 -гібридизованих електронних хмарин. В нормальному стані у атомів A^{II} вакантні всі р-орбіталі (рис. 47), а у B^{IV} – одна вільна р-орбіталь. Атоми C^{V} не мають ні однієї вільної орбіталі. У атомів B^{IV} sp^3 -гібридизації передуює розпаровування s^2 -електронів, один із яких переходить на вакантну р-орбіталь. В атома A^{II} один

p-електрон отримується за рахунок розщеплення s^2 - електронів, два ж недостаючих – від двох атомів C^V . В останніх, в результаті віддачі по одному електрону, створюються умови для наступної sp^3 - гібридизації. Кожний із взаємодіючих атомів утворює чотири ковалентні зв'язки, характерні для сполук із тетраедричною координацією атомів.

Останнім часом фізико-хімічні властивості цих речовин інтенсивно досліджується. Найбільш дослідженим є $CdSnAs_2$. Вимірювання на монокристалах показали, що $\Delta E = 0,26$ еВ менше ніж у $InAs$ (його електронного аналога), а рухливість електронів в $CdSnAs_2$, не дивлячись на участь трьох компонентів, лежить в тих же межах, що і в $InAs$ ($u_n = 22000$ см²/в·с). Дослідження показали, що рухливість в $CdSnAs_2$ обмежується наявністю сторонніх домішок і збільшується при очищенні матеріалу. Крім того, така висока рухливість вперше виявлена в сполуці зі структурою халькопіриту і це, також, дуже суттєво. Все вищенаведене дозволяє думати, що як сполука $CdSnAs_2$, так і багато інших сполук цього типу, будуть мати перспективу для практичного застосування в радіоелектроніці.

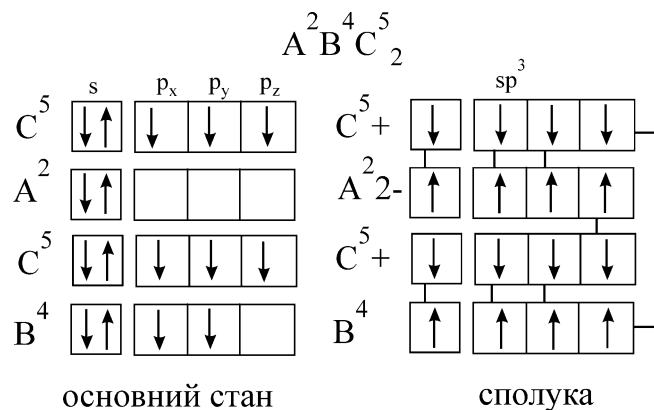


Рис. 47. Схема утворення зв'язків у сполуці $A^2B^4C_2^5$

Фази типу $A^I B_2^{IV} C_3^V$ (A^I – Cu, Ag; B^{IV} – Si, Ge, Sn; C^V – P, As, Se).

Цей тип тетраедричних фаз має декілька представників, геометрична схема

утворення наведена на рис. 48. $A^I B_2^{IV} C_3^V$ є потроєним аналогом $A^{III} C^V$ ($A^I B_2^{IV} C_3^V \equiv 3A^{III} C^V$).

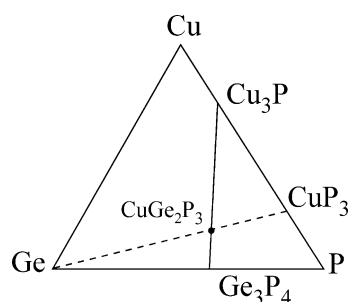


Рис. 48. Графічна схема утворення $CuGe_2P_3$ на перетині прямих нормальної валентності та чотирьохелектронної лінії

Зразки $CuGe_2P_3$ синтезують сплавленням компонентів у відкаченій і запаяній кварцовій ампулі із вібраційним перемішуванням. Зразки мають сіре забарвленням із металічним блиском, кристалізуються в структурі сфалериту з параметрами комірки $a = 0,532$ нм; мікротвердість $H = 850$ кГ/мм²; $T_{пл} = 1113$ К. Слід звернути увагу на значне розходження параметрів решітки сплавів складу $CuGe_2P_3$ отриманих різними авторами. Можливо, це обумовлено тим, що $CuGe_2P_3$ являється фазою змінного складу. Отримано, також, сполуку $CuSi_2P_3$ зі структурою сфалериту, $a = 0,525$ нм. Сполука $AgGe_2P_3$ має кубічну об'ємноцентровану решітку, мікротвердість $H = 730$ кГ/мм². За даними диференційно-термічного аналізу виявлений єдиний ефект при 1015 К.

Електрофізичні, термоелектричні, фотоелектричні та теплові властивості сполук типу $A^I B_2^{IV} C_3^V$ детально не вивчені, що виключає можливість оцінки практичного використання цих сполук.

Фази типу $A_2^I B^{IV} C_3^{VI}$ ($A^I - Cu, Ag; B^{IV} - Si, Ge, Sn; C^{VI} - S, Se, Te$).

Аналіз квазібінарних систем $A^I_2 X - D^{IV} X_2$ показує утворення тетрарних сполук $A^I_2 D^{IV} X_3$ у всіх купрумвмісних системах, у той час як в аргентумвмісних вони утворюються лише з участю сульфуру. Сполуки цього типу, найчастіше, синтезують сплавленням елементарних компонентів у вакуумованих ампулах. Структуру купрумвмісних сполук можна представити

як монокліно- чи ромбічно деформовану структуру сфалериту, для якої також характерне тетраедричне оточення атомів в елементарній комірці. Тетраедри $[D^{IV}X_4]$ в них є ізольовані, на відміну від, наприклад, тетраедрів $[GeS_4]$ у структурі сполуки Ag_2GeS_3 , де вони з'єднані попарно. Цікавою є вивчена нами методом монокристалу структура Ag_2SnS_3 , в якій для атомів Стануму характерне октаедричне оточення.

Кристалохімічні та фізико-хімічні характеристики сполук $A_2D^{IV}X_3$ наведені в табл. 8. Електричні властивості цих сполук вивчені недостатньо, проте наявні відомості свідчать про те, що сполуки даного типу викликають практичний інтерес.

Фази типу $A_3B^VC^{VI}_4$ ($A^I - Cu, Ag; B^V - P, As, Sb; C^{VI} - S, Se, Te$).

Потрійні сполуки даного типу представляють специфічний інтерес, оскільки в якості катіонів містять компоненти п'ятої групи. В природі зустрічаються мінерали типу $A_3B^VC^{VI}_4$: енаргіт Cu_3AsS_4 , фаматиніт Cu_3SbS_4 і купрум тіофосфат Cu_3PS_4 , які мають орторомбічну (пр.гр. $Pmn2_1$), тетрагональну (пр.гр. $I-42m$) та орторомбічну (пр.гр. $Pmn2_1$) решітки, відповідно. Аналогічні речовини отримані, також, з допомогою прямого синтезу з компонентів. ΔE для Cu_3AsS_4 і $Cu_3SbS_4 \approx 0,8-1$ еВ. Зразки даного типу, зазвичай, володіють дірковою провідністю.

Таблиця 8

Кристалохімічні та фізико-хімічні характеристики сполук $A_2D^{IV}X_3$

Сполука	$T_{пл}, K$	Сингонія	Пр. група	Параметри ґрадки, нм			
				a	b	c	$\beta, ^\circ$
Cu_2SiS_3	1198 (К)	монокл.	Cc	0,6332	1,1230	0,6273	107,490
Cu_2GeS_3	1248 (К)	монокл.	Cc	0,6449	1,1319	0,6428	108,370
Cu_2SnS_3	1133 (К)	монокл.	Cc	0,6653	1,1537	0,6665	109,390
Cu_2SiSe_3	1185 (I)	монокл.	Cc	0,6669	1,1797	0,6633	107,670
Cu_2GeSe_3	1053 (К)	ромб.	$Imm2$	1,1860	0,396	0,5485	–
Cu_2SnSe_3	968 (К)	кубічна	$F-43m$	0,65936	1,21593	0,66084	108,560
Cu_2SiTe_3	851 (I)	кубічна	$F-43m$	0,5902	–	–	–
Cu_2GeTe_3	773 (I)	ромб.	$Imm2$	1,2641	0,42115	0,59261	–
Cu_2SnTe_3	1123 (I)	кубічна	$F-43m$	0,60496	–	–	–
Ag_2SiS_3	985 (К)	монокл.	–	0,9614	0,5555	0,6722	94,680

Ag ₂ GeS ₃	921 (К)	ромб.	<i>Cmc2₁</i>	1,179	0,7064	0,6338	–
Ag ₂ SnS ₃	936 (К)	монокл.	<i>C2/c</i>	0,6632	1,4463	1,3238	98,008

К – конгруентний тип плавлення, І – інконгруентний тип плавлення

П'ять інших типів потрійних фаз відносяться до "однокатіонних" сполук, щодо яких існують лише деякі відомості. Ці сполуки, в більшості, нестабільні і мають складну структуру.

Існують групи сполук і з іншим числом ел/ат., відмінним від 4. Наприклад, сполуки типу A^IB^VC^{VI}₂ (n = 4,5 ел/ат.), проте якщо врахувати можливість існування елементів B^V в трьохвалентному стані, то існування сполук цієї групи можливе (аналогія з A^IB^{III}C^{VI}₂). Проте механізм виникнення валентних зв'язків і структура сполук A^IB^VC^{VI}₂ будуть іншими, порівняно з A^IB^{III}C^{VI}₂.

Синтез сполук A^IB^VC^{VI}₂ можна здійснити з елементів і сплаваючи халькогеніди A^IC^{VI}₂ і B^VC^{VI}₃. Всі досліджені сполуки A^IB^VC^{VI}₂ являють собою напівпровідники.

Схема виникнення ковалентних зв'язків здійснюється не sp³-гібридними електронними хмарами, а електронами, які описані атомними р-функціями (рис. 6).

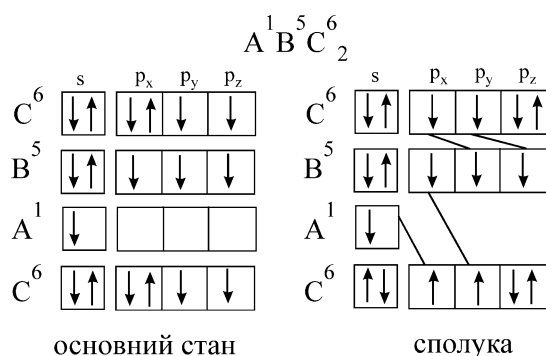


Рис. 49. Схема утворення зв'язків у сполуках типу A^IB^VC^{VI}₂

Як відомо, для зв'язків, утворених (чистими) р-електронами, характерна октаедрична координація атомів, оскільки їхні електронні хмари орієнтовані взаємно перпендикулярно. Кристалохімія сполук A^IB^VC^{VI}₂ підтверджує це, так як більшість сполук A^IB^VC^{VI}₂ кристалізуються в кубічній структурі типу

NaCl, лише в деяких сполуках з As, таких як CuAsS_2 та CuAsSe_2 , структура споріднена до сфалериту. Проте, відоме і інше трактування хімічних зв'язків в сполуках $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}^{\text{VI}}_2$, де враховуються іонні стани (рис. 50). За цією схемою, атоми A і B віддають по одному електрону двом атомам C. Ковалентні зв'язки виникають лише між атомами B і C. Ці зв'язки є "жорстким каркасом" кристалічної решітки, а іони A розміщуються всередині каркасу, для нейтралізації негативних зарядів. Якщо атоми A і B дуже відрізняються розмірами, решітка стає нестійкою. Саме впливом розмірного фактора можна пояснити нестабільність сполук CuBiSe_2 і CuBiTe_2 , так як різниця іонних радіусів Cu^+ і Bi^+ становить більше 60%.

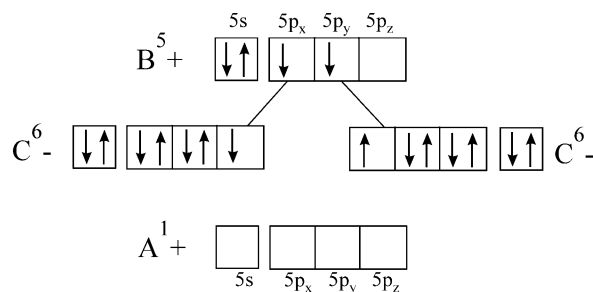


Рис. 50. Схема утворення зв'язків у сполуках із урахуванням іонних станів

Сполуки типу $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_4$ (A^{II} – Mg, Zn, Cd, Hg; B^{III} – Al, Ga, In; C^{VI} – O, S, Se, Te). Всі сполуки за участю Оксигену і деякі фази з Сульфуром кристалізуються в кубічній структурі типу шпінелі MgAl_2O_4 . Інші сполуки утворюють решітки з тетраедричною координацією типу халькопіриту. Але халькопіритна структура для цих сполук є дефектною, в підрешітці катіоноутворювача є дві вакансії.

Синтез $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_4$ за виключенням сполук з Оксигеном, зручніше проводити у відкачаних кварцових ампулах, із розрахованих кількостей вихідних компонентів. Іноді застосовується спікання пресованих зразків. Термічна стійкість сполук $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{III}}_2\text{C}^{\text{VI}}_4$ зростає при переході від телуридів до сульфідів. Для деяких сполук спостерігається інертність відносно кислот і інших хімічних реактивів, порівняно з бінарними їх складовими. Сполуки

можуть мати n- або p-тип провідності, залежно від домішок, порушення стехіометрії мало впливає на знак носіїв заряду.

Існують і більш складні тетрарні сполуки, наприклад, станіт $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ та інші, які активно досліджуються в останні роки.

Четвертні системи. Знову запишемо перераховані вище правила у вигляді рівняння, т.б. розв'яжемо задачу прогнозування фаз-аналогів математично. Їх формула матиме вигляд



де A і т.д. – символ елемента і число його валентних електронів. Число можливих комбінацій по чотири елемента із семи різних груп рівне:

$$C_7^4 = \frac{7!}{4!(7-4)!} = 35.$$

Якщо розглядати одно-, дво- і трьохкатіонні фази, то їх кількість стане рівною $35 \times 3 = 105$. На відмінну від потрійних фаз, де для визначення двох невідомих в нашому розпорядженні було дві умови, тут при однакових двох умовах маємо три невідомих. Звідси виходить, що тетрарні фази-аналоги будуть мати змінний склад, тобто будуть твердими розчинами. Пояснимо це на прикладі трьохкатіонного варіанту:

$$A(1-x-y-z) + Bx + Cy = (8-D)z$$

$$A(1-x-y-z) + Bx + Cy + Dz = 4$$

Розв'язуючи разом знаходимо:

$$x = \frac{8-A-D}{2(B-A)} - \frac{C-A}{B-A} y; y = \frac{8-A-D}{2(C-D)} - \frac{B-A}{C-A} x; z = \frac{1}{2}.$$

Звідси формула сполуки:

$$A_{1/2-x-y}B_xC_yD_{1/2}, \text{ або } A_{1/2-\frac{8-A-D}{2(B-A)}+\frac{C-A}{B-A}y-y}B_{\frac{8-A-D}{2(B-A)}-\frac{C-A}{B-A}y}C_yD_{1/2}.$$

Візьмемо, наприклад, систему 1–2–5–6, тоді $A = 1$, $B = 2$, $C = 5$, $D = 6$, і формула сполуки запишеться $A_{1/2-3y}^I B_{1/2-4y}^{II} C_y^V D_{1/2}^{VI}$. Так як кожний із коефіцієнтів повинен бути більше нуля, то дана фаза-аналог можлива при $0 < y < 1/8$. Вона перетворюється в подвійну $B^{II}D^{VI}$ (при $y=0$) і в потрійну

$A^I_3C^V D^{VI}_4$ (при $y = \frac{1}{8}$), тому четвертну фазу-аналог може представити як таку, що утворюється в системі:

$$m B^{II} D^{VI} - (1-m) A^I_3 C^V D^{VI}_4.$$

Виведення тетрарних фаз-аналогів можна пояснити і графічно, за допомогою побудови концентраційних тетраедрів. При розгляді тетрарних халькогенідних систем лінії чотириелектронної концентрації та лінії нормальної валентності трансформуються в площини з чотириелектронною концентрацією валентних електронів та площини нормальної валентності. Розглянемо це на прикладі системи 1–2–3–6, тоді $A = 1$, $B = 2$, $C = 3$, $D = 6$. Більшість площин нормальної валентності утворені реально існуючими бінарними халькогенідами, які уже мають широке практичне застосування (рис. 51). Як видно з рисунку, площина нормальної валентності утворена бінарною нормальною алмазоподібною фазою, тобто фазою, в якій кількість катіонів дорівнює кількості аніонів, та катіононадлишковою і катіонодефектною, по відношенню до нормальної, фазами. Концентрація валентних електронів на атом є меншою, рівною і більшою 4, відповідно. Її перетин із чотириелектронною площиною (рис. 51) проходить по лінії $B^{II} D^{VI} - A^I C^{III} D^{VI}_2$, через що утворення нових тетрарних фаз слід очікувати в першу чергу на ній. Тому ці перерізи і є найбільш перспективні для вивчення. Більш детально тетрарні системи будуть розглянуті у наступній лекції.

П'ятерні системи. П'ятерні фази-аналоги будуть мати змінний склад з двома ступенями волі. Принцип їх виведення той самий, що застосовувався для потрійних та тетрарних фаз.

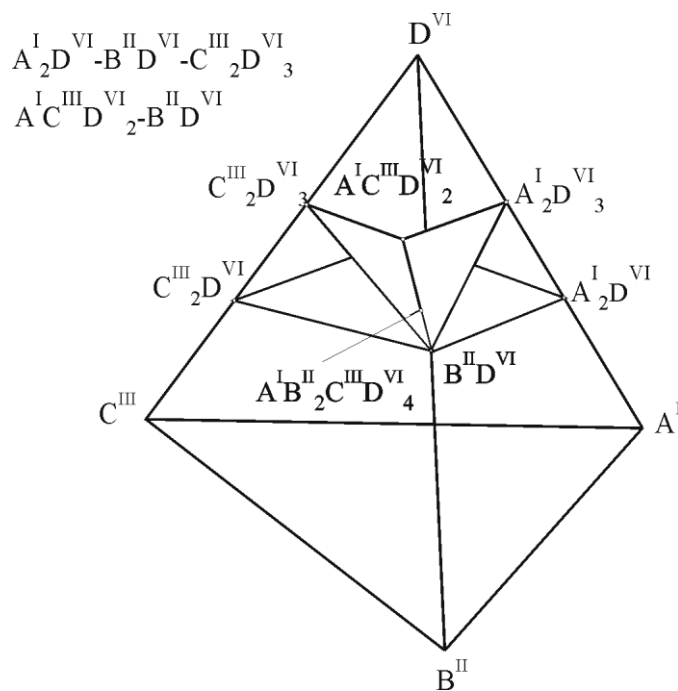


Рис. 51. Тетрарна халькогенідна система $A^I-B^{II}-C^{III}-D^{VI}$ та положення в ній чотирьох електронної площини ($A_2^I D^{VI} - B^{II} D^{VI} - C_2^III D^{VI}$) та площини нормальної валентності ($A^I D^{VI} - B^{II} D^{VI} - C^{III} D^{VI}$)

Критерії катіон-аніонної взаємодії (фізико-хімічний критерій).

Вище описаним способом визначається число можливих типів складних нормальновалентних чотирьохелектронних фаз. Цим способом враховується лише спільність фаз, яка полягає в однаковій середній кількості електронів на атом. Якщо ж від загальної формули перейти до конкретних елементів, то необхідно взяти до уваги, також, їх положення в різних періодах системи Менделєєва. Це впливає на кількість заповнених внутрішніх електронних оболонок атомів, що вносить вагомі корективи в можливість отримання тієї чи іншої конкретної фази. Зокрема, відомо, що в четвертій групі тільки чотири елементи із п'яти або 80% кристалізуються в структурі алмазу. Із 25 сполук $A^{III}B^V$ лише 15 або 60 %, із сполук $A^{II}B^{VI}$ – 60 % кристалізуються в цій структурі. Тому, цікавими є, навіть, самі прості думки, які дозволяють вибрати обмежене число сполук з великого кола можливих потрійних фаз, передбачених правилами електронної концентрації і максимальної валентності.

Для розробки фізико-хімічного критерію утворення потрійних нормальновалентних чотирьохелектронних сполук був проведений аналіз відповідних потрійних систем, який базувався на уявленні необхідності катіон-аніонної взаємодії в подвійних системах, які їх утворюють. Так як переважна кількість цих систем вже досліджена, такого роду аналіз нескладно провести. Суть його зводиться до того, що якщо в одній з основних подвійних систем взаємодія "катіон-аніон" відсутня, то робиться припущення про відсутність і відповідної потрійної сполуки. Наприклад, в припущенні існування сполуки CdGeP_2 в системі $\text{Cd} - \text{Ge} - \text{P}$, необхідно пересвідчитись у наявності взаємодії в основних системах $\text{Cd} - \text{P}$ і $\text{Ge} - \text{P}$, і повинна бути відсутня взаємодія в системі $\text{Cd} - \text{Ge}$, яка є неосновною.

Неповновалентні фази. Реалізація неповної (іншої від максимальної) валентності атома в сполуках, зазвичай пов'язана зі стійкістю s^2 -оболонки елементів. Знайдено багато подібних сполук (PbS , InSe , KBiS_2 , CuSbS_2), вони володіють цінними напівпровідниковими властивостями, які застосовуються на практиці.

Необхідно відмінити, що внаслідок особливого характеру валентних катіон-катіонних або аніон-аніонних зв'язків, в цих сполуках існує помітна специфіка властивостей і особливість їх зміни, залежно від збільшення атомної маси елемента, порівняно з повновалентними сполуками.

Тверді розчини. Пошук нових фаз на основі твердих розчинів має вже майже 100-річну історію, загалом в області металургії. Стосовно даної проблеми встановлено ряд емпіричних критеріїв по оцінці взаємодії компонентів в системі, основними з яких є: кристалохімічний або структурний, розмірний, електрохімічний і будова внутрішніх електронних оболонок атомів взаємодіючих компонентів. Ці ж критерії з успіхом використовуються і при пошуку напівпровідникових твердих розчинів.

Структурний критерій базується на відомому правилі "Подібне розчиняється в подібному", яке стосується не тільки до рідкого але і твердого стану.

Зв'язок розмірного критерію з розчинністю компонентів в твердому стані відомий, як правило 15 % - ої різниці атомних діаметрів. Він розраховується для конкретної координації атомів в решітці. Згідно цього правила, – компоненти, які відрізняються по діаметру атомів менше 15 %, створюють необмежені тверді розчини (1-, 2-, 3-тип діаграм по Розебому). Збільшення різниці діаметрів атомів більше 15% призводить до утворення обмежених твердих розчинів (4-, 5-тип по Розебому). Роль розмірного фактору виявилася досить суттєвою, в розвитку уявлень по оцінці взаємодії між компонентами. А розмірні характеристики атомів увійшли до багатьох емпіричних співвідношень.

Електрохімічний критерій є прогнозуючим, не тільки для передбачення розчинності, але і виявляє тенденції до утворення сполук. Слід відзначити, що точного визначити значення електронегативності досить складно. Так як це може зменшити значення самої концепції, тому використовується приблизне значення електронегативності, знайдене на основі аналізу фізичних властивостей і термохімічних розрахунків.

Сумарний загальний вплив різниці електронегативностей та відносних розмірів атомів для оцінки розчинності компонентів розглядали Даркен Л.С., Гуррі Р.В. Їх графічний метод був експериментально перевірений на багатьох системах і показав, що середня похибка прогнозу становить 25 %.

Важливим фактором, встановленим Юм-Розері із співробітниками, який визначає величину розчинності в твердому стані і стійкість проміжних фаз, є електронна концентрація (число валентних електронів на елементарну комірку або середнє число електронів на атом, n , який ми попередньо розглядали).

Як видно напівпровідникове матеріалознавство розвивається в бік ускладнення компонентного набору різних матеріалів за рахунок утворення твердих розчинів або дослідження багатокомпонентних систем.

Питання для самоперевірки:

1. Що називають складними багатоконпонентними тетраедричними фазами?
2. Поясніть теоретичні передумови для наукового пошуку нових складних напівпровідникових фаз.
3. Поясніть правило Х. Грімма, А. Зоммерфельда утворення бінарних сполук АВ з тетраедричною координацією атомів у структурі.
4. Поясніть поправки до правила Грімма-Зоммерфельда.
5. Поясніть існування складних алмазоподібних напівпровідників типу $A^I B^{III} C_2^{VI}$, їх отримання та властивості, області застосування.
6. Охарактеризуйте фази типу $A^{II} B^{IV} C_2^V$ (A^{II} – Zn, Cd, Mg, Be; B^{IV} – Si, Ge, Sn; C^V – N, P, As, Sb).
7. Охарактеризуйте фази типу $A^I B_2^{IV} C_3^V$ (A^I – Cu, Ag; B^{IV} – Si, Ge, Sn; C^V – P, As, Se).
8. Охарактеризуйте фази типу $A_2^I B^{IV} C_3^{VI}$ (A^I – Cu, Ag; B^{IV} – Si, Ge, Sn; C^{VI} – S, Se, Te).
9. Охарактеризуйте фази типу $A^I_3 B^V C^{VI}_4$ (A^I – Cu, Ag; B^V – P, As, Sb; C^{VI} – S, Se, Te).
10. Охарактеризуйте сполуки типу $A^{II} B^{III}_2 C^{VI}_4$ (A^{II} – Mg, Zn, Cd, Hg; B^{III} – Al, Ga, In; C^{VI} – O, S, Se, Te).
11. Охарактеризуйте тверді розчини між тернарними напівпровідниками (критерії та можливість утворення, зміна фізичних параметрів в межах твердих розчинів), гомовалентне та гетеровалентне заміщення, використання твердих розчинів.

Квазіпотрійні халькогенідні системи

Напівпровідникові матеріали складають основу елементної бази сучасної електронної техніки, без котрої сьогодні неможливо уявити науково-технічний прогрес, і які визначають рівень розвитку світової цивілізації. З розвитком твердотільної електроніки (і перш за все мікроелектроніки) пов'язане успішне вирішення великомасштабної комп'ютеризації й інформатизації, створення сучасних систем зв'язку і телебачення, ефективної передачі та перетворення електроенергії, різноманітної побутової, медичної та спеціальної апаратури. Велику роль відіграють ці матеріали у вирішенні завдань екологічно чистої енергетики і холодильної техніки, створення сучасних систем моніторингу забруднень навколишнього середовища, високочутливої сенсорної техніки широкого функціонального призначення.

Розвитку цього напрямку в усіх передових країнах світу приділяється неослабна увага. Досить сказати, що у 2000 році на виробництво напівпровідникових приладів всього витрачено більше 300 мільярдів доларів.

Характерною особливістю сучасного етапу розвитку електронної техніки є використання все більш широкої номенклатури напівпровідникових матеріалів: Si, Ge, $A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$ та інших багатокомпонентних фаз. Все це свідчить про те, що твердотільній електроніці потрібні монокристали (малих, середніх і великих розмірів), епітаксійні структури, кванторозмірні композиції, тонкоплівкові структури, матеріали на основі всіх форм існування неорганічних сполук.

Враховуючи багатофазність більшості композицій, які використовуються для приладобудування, на перший план виходить визначення фазових рівноваг у багатокомпонентних системах. Цьому питанню і присвячена ця лекція. Вона стосується квазіпотрійних халькогенідних систем, які є частиною тетраарних систем. Загальна кількість тетраарних систем, виходячи із числа хімічних елементів періодичної системи Д. І. Менделєєва є дуже великою ($C_{109}^4 = 109!/(4! \cdot 105!) = 5563251$). Систем, в

яких можливе утворення сполук із напівпровідниковими властивостями, а це переважно системи із участю елементів V-а, VI-а, VII-а підгруп та Оксигену, є на порядок менше (436800). Виходячи із певних загальноприйнятих уявлень про тип хімічних зв'язків у напівпровідниках та кристалографічні особливості їх структури, найбільш доцільно систематику тетраарних систем передавати таким чином, як це показано на рис. 52.

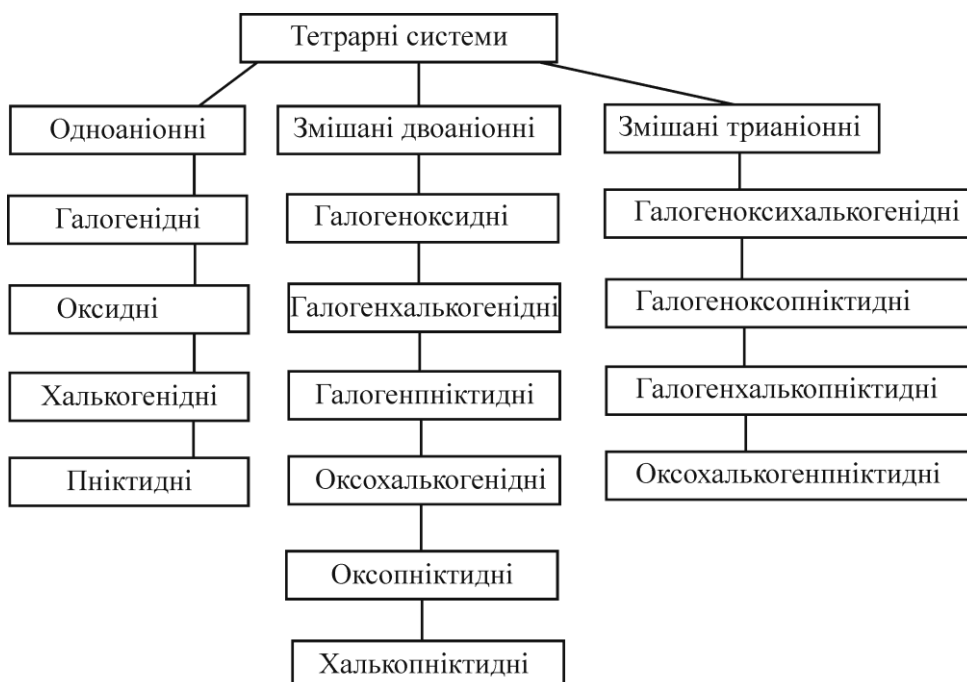


Рис. 52. Систематика тетраарних систем за кількістю та типом аніонів

Відповідно, дослідження такої кількості тетраарних систем потребує величезних зусиль. Тому для пошуку нових речовин, зокрема речовин із напівпровідниковими властивостями, Н.О. Горюною були розроблені методи, які дозволяють окреслити і виділити з усієї маси об'єктів саме ті, які є найбільш перспективними в плані утворення нових фаз.

Як відомо, серед усіх напівпровідникових речовин одне із ключових місць належить алмазоподібним напівпровідникам, елементарними представниками яких є вже класичні Si і Ge. До бінарних представників цього класу належать сполуки $C^{III}Pn^V$ і $B^{II}X^{VI}$. Елементи в цих сполуках

проявляють валентність, яка є характерна для даної групи. Ці сполуки утворені елементами, рівновіддаленими від IV групи, тобто сумарна кількість електронів на атом також дорівнює 4. Особливістю їх є тетраедрична координація атомів в елементарній комірці, передумовою виникнення якої є sp^3 -гібридизація валентних електронів. Було помічено також, що напівпровідниками є бінарні повновалентні сполуки із числом валентних електронів відмінних від 4. Горюною було встановлено, що межа існування сполук, які мають напівпровідникові властивості, коливається в межах від 2 до 6 ел./ат. (табл. 9.). Виходячи з цього, нею було запропоновано два критерії.

Таблиця 9

Бінарні повновалентні напівпровідникові сполуки

Загальна формула	Представник	Число валентних електронів на атом	Загальна формула	Представник	Число валентних електронів на атом
A^I_3Pn	Cu_3As	2,00	$C^{IV}_3Pn_4$	Ge_3As_4	4,57
A^I_2X	Cu_2Se	2,67	$C^{III}_2X_3$	Ga_2Se_3	4,80
$B^{II}_3Pn_2$	Zn_3As_2	3,20	$D^{IV}X_2$	$GeSe_2$	5,33
$C^{III}Pn$	$GaAs$	4,00	Pn_2X_3	As_2S_3	5,60
$B^{II}X$	ZnS	4,00			

Перший з них, математичний, включає два правила:

- правило нормальної валентності;
- правило чотириелектронної концентрації на атом.

Згідно з цими правилами, при розгляді потрійних систем (рис. 53), утворення алмазоподібних фаз слід чекати, в першу чергу, на перетині лінії, всі склади якої відповідають концентрації валентних електронів на атом рівною 4, та лінії, утвореної між складами з нормальною валентністю. Точка перетину дає склад, де реалізуються необхідні умови для утворення нормальновалентних тетраедричних сполук. Другий критерій – фізико-

хімічний – дає можливість на основі аналізу взаємодії у бінарних системах прогнозувати імовірність реалізації тієї чи іншої сполуки.

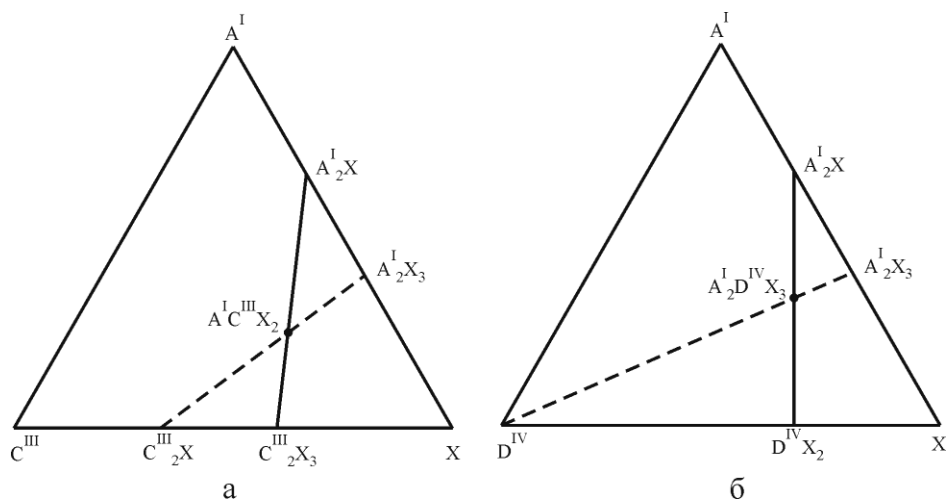


Рис. 53. Розміщення ліній нормальної валентності (суцільна) та чотириелектронної лінії (пунктирна) у випадку потрійних систем A^I-C^III-X (а) і A^I-D^IV-X (б)

У ролі модельних тетраарних систем вибраний одноаніонний халькогенідний тип (табл. 10). У всіх системах можна виділити комбінації складів, концентрація валентних електронів на атом в яких дорівнює 4, та комбінації, що відповідають реалізації нормальної валентності. Як видно, має місце по три набори для нормальних та чотириелектронних складів. Якщо розглянути наведені в таблиці 10 тетраарні халькогенідні системи графічно (рис. 54), то лінії чотириелектронної концентрації та лінії нормальної валентності трансформуються у відповідні площини. Більшість площин нормальної валентності утворені реально існуючими бінарними халькогенідами, які уже мають широке практичне застосування.

Щодо першого типу систем, то, як видно, площина нормальної валентності утворена бінарною нормальною алмазоподібною сполукою $B^{II}X$, в якій кількість катіонів дорівнює кількості аніонів, та катіононадлишковою (A^{II}_2X) і катіонодефектною ($C^{III}_2X_3$) по відношенню до нормальної. Концентрація валентних електронів на атом є рівною, меншою і більшою 4,

відповідно. Її перетин із чотириелектронною площиною ($A^I_2X_3-B^{II}X-C^{III}_2X$) проходить по лінії $A^I C^{III} X_2-B^{II} X$, через що утворення нових тетрарних фаз слід очікувати в першу чергу на ній. Тому ці перерізи і є найбільш перспективні для вивчення.

Таблиця 10

Тетрарні одноаніонні халькогенідні типи систем

Системи	Нормальновалентні бінарні сполуки	Склади з концентрацією валентних електронів на атом рівною 4
$A^I-B^{II}-C^{III}-X$	A_2X, BX, C_2X_3	A_2X_3, BX, C_2X
$A^I-B^{II}-D^{IV}-X$	A_2X, BX, DX_2	A_2X_3, BX, D
$B^{II}-C^{III}-D^{IV}-X$	BX, C_2X_3, DX_2	BX, C_2X, D
$A^I-C^{III}-D^{IV}-X$	A_2X, C_2X_3, DX_2	A_2X_3, C_2X, D

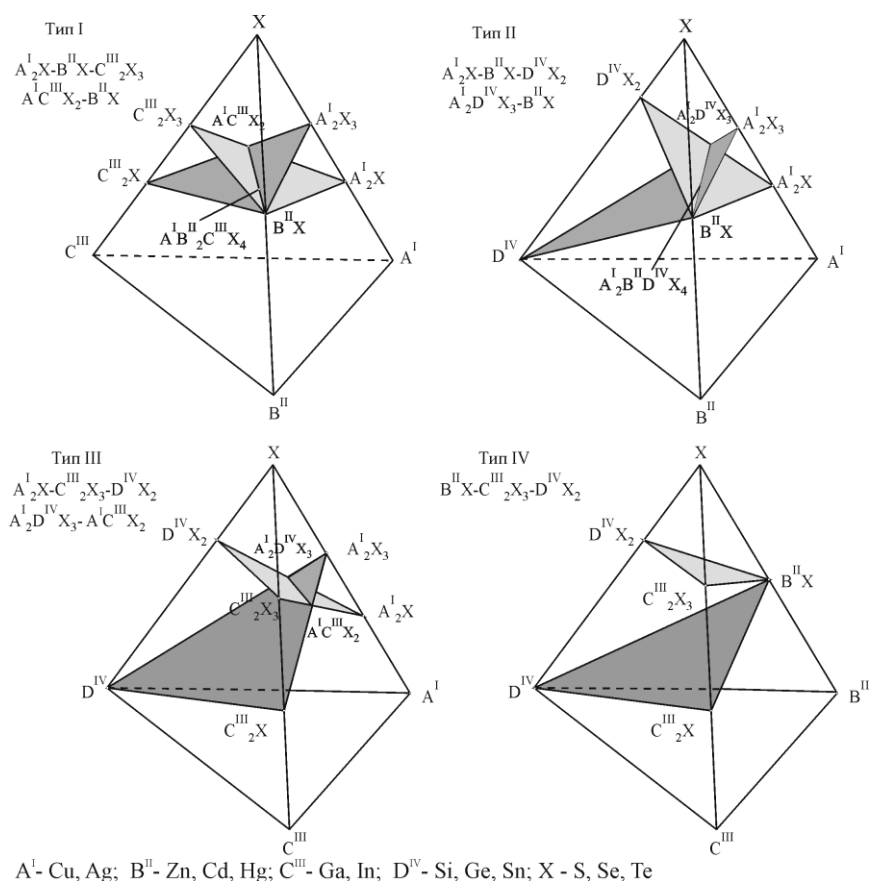


Рис. 54. Тетрарні халькогенідні системи та положення в них чотириелектронної площини та площини нормальної валентності.

Перш ніж приступити до аналізу взаємодії на цих перерізах, необхідно декілька слів сказати про самі сполуки, які їх утворюють. Усі сполуки $B^{II}X$ (табл. 11) кристалізуються у двох типах структур – сфалериту (кубічна, $F-43m$) та вюрциту (гексагональна, $P6_3mc$). Усі вони є напівпровідниками, зі значеннями заборонених зон, що перекривають значний інтервал електромагнітного спектру – від фактично діелектриків до напівметалів. Потрійні сполуки $A^I C^{III} X_2$, наведені в таблиці 7 мають структуру халькопіриту, яка є надструктурою до сфалериту і виводиться з неї шляхом подвоєння кубічної комірки по осі c . В області високих температур деякі з потрійних сполук переходять у структуру сфалериту. В цілому, якщо у кристалічній ґратці сфалериту (ZnS) катіони займають половину тетраедричних пустот, то у сполуках $A^I C^{III} X_2$ ці ж позиції атомів цинку впорядковано зайняті атомами A^I і C^{III} . Через таку спорідненість на перерізах $A^I C^{III} X_2 - B^{II} X$ прогнозується утворення твердих розчинів.

Таблица 11

Фізико-хімічні та кристалохімічні параметри сполук $B^{II}X$

Сполука	Температура плавлення та інтервал існування поліморфних модифікацій, К	Структура	Просторова група	Параметри ґратки, нм		ΔE_g , eВ
				a	c	
ZnS	до 1293	куб.	$F-43m$	0,54109	–	3,6-3,7
	1293-2103	гекс.	$P6_3mc$	0,3820	0,60260	–
ZnSe	1793	куб.	$F-43m$	0,566686	–	2,7
ZnTe	1563	куб.	$F-43m$	0,6089	–	2,1-2,2
CdS	1713	гекс.	$P6_3mc$	0,41348	0,67490	2,4
CdSe	1512	гекс.	$P6_3mc$	0,4309	0,7021	1,8-1,9
CdTe	1365	куб.	$F-43m$	0,6481	–	1,5
HgS	до 618	триг.	$P3_121$	0,4146	0,9497	1,8-2,0
	618-1098	куб.	$F-43m$	0,5852	–	–
HgSe	1072	куб.	$F-43m$	0,6074	–	0,07
HgTe	943	куб.	$F-43m$	0,6460	–	0,02

На даний час з можливих 36 комбінацій перерізів повні фазові діаграми побудовано, включаючи літературні дані, для 29. За характером

фазових діаграм усі вивчені перерізи можна розділити на три групи (табл. 12). Перша група включає перерізи першого типу за класифікацією Розебома. Серед досліджених перерізів ця група нараховує десять представників, серед яких найбільше знаходиться в цинквмісних, а найменше в меркурійвмісних системах, що вказує на послаблення здатності до заміщення у ряду $Zn \rightarrow Cd \rightarrow Hg$.

Таблиця 12

Класифікація діаграм стану $A^I C^{III} X_2 - B^{II} X$ за характером фазових рівноваг

Перерізи	Квазібінарні системи з необмеженою розчинністю в рідкому та твердому станах	Квазібінарні системи з необмеженою розчинністю в рідкому стані і обмеженою розчинністю в твердому стані	Частково неквазібінарні з обмеженою розчинністю в твердому стані
$A^I C^{III} X_2 - ZnX$	CuInS ₂ -ZnS CuInSe ₂ -ZnSe CuGaTe ₂ -ZnTe CuInTe ₂ -ZnTe AgInSe ₂ -ZnSe AgInTe ₂ -ZnTe	AgGaSe ₂ -ZnSe AgGaS ₂ -ZnS	CuGaSe ₂ -ZnSe AgInS ₂ -ZnS AgGaTe ₂ -ZnTe
$A^I C^{III} X_2 - CdX$	CuInS ₂ -CdS CuInTe ₂ -CdTe AgInTe ₂ -CdTe	CuGaS ₂ -CdS CuGaSe ₂ -CdSe AgInSe ₂ -CdSe CuInSe ₂ -CdSe AgGaS ₂ -CdS AgGaSe ₂ -CdSe	AgInS ₂ -CdS
$A^I C^{III} X_2 - HgX$	CuInSe ₂ -HgSe	CuGaSe ₂ -HgSe CuGaTe ₂ -HgTe CuInTe ₂ -HgTe AgGaSe ₂ -HgSe AgInSe ₂ -HgSe AgGaTe ₂ -HgTe	AgInTe ₂ -HgTe

До другої групи, яка є найпоширенішою і включає 14 представників, належать перерізи IV і V типу за Розебомом. Їх, в свою чергу, можна розділити на три підгрупи. Перша підгрупа – це системи IV типу за класифікацією Розебома. До другої підгрупи належать перерізи евтектичного

типу і відповідають V типу за Розебомом. До третьої підгрупи належать перерізи евтектичного типу з утворенням тетравної фази, що плавиться інконгруентно. Відомі ще два випадки існування тетравних фаз при цьому складі, але їх утворення проходить як результат впорядкування твердого розчину на основі $V^{II}X$. Якщо взяти до уваги координати нонваріантних процесів, то при переході від цинку до ртуті спостерігається зміщення

цих координат у сторону бінарних сполук, що узгоджується із зменшенням температур плавлення бінарних халькогенідів. До третьої групи входять частково неквазібінарні перерізи з обмеженою розчинністю в твердому стані.

Найбільш цікавою для практичного використання є вперше виявлена фаза $AgCd_2GaS_4$, що утворюється на перерізі $AgGaS_2$ – CdS (рис. 55). Рентгенівським методом порошку встановлено, що вона кристалізується в нецентросиметричній просторовій групі $Pmn2_1$ з параметрами елементарної комірки $a=0,81459$, $b=0,68989$, $c=0,65932$ нм. Пізніше її структура була підтверджена і монокристалним методом. Структуру тетравної фази можна розглядати як надструктуру до вюрциту при $a \approx 2a_w$, $b \approx \sqrt{3}b_w$, $c \approx c_w$. Формально її можна описати, виходячи із позицій найщільнішої упаковки, в якій атоми Сульфуру формують найщільнішу упаковку (аніонна підгратка), де атоми катіонів займають половину тетрадричних пустот. Тобто, координаційним поліедром для кожного із атомів є тетрадри. Тетрадри сполучені між собою вершинами (по три тетрадри з кожною вершиною). Сполука $AgCd_2GaS_4$ є єдиною у квазіпотрійній системі Ag_2S – CdS – Ga_2S_3 . Ця система вивчалась у повному концентраційному інтервалі та у температурних межах 870–1420 К. Для неї побудовано проекцію поверхні ліквідуса, ізотермічний переріз при 870 К та просторову діаграму стану. Одержанно їх монокристали, наприклад $AgCd_2GaS_4$ діаметром до 9 мм та довжиною 40 мм. $AgCd_2GaS_4$ є напівпровідником n -типу провідності із шириною забороненої зони 2,15 еВ при 300 К та є новим люмінесцентним і фоточутливим матеріалом для ближньої ІЧ області електромагнітного спектру.

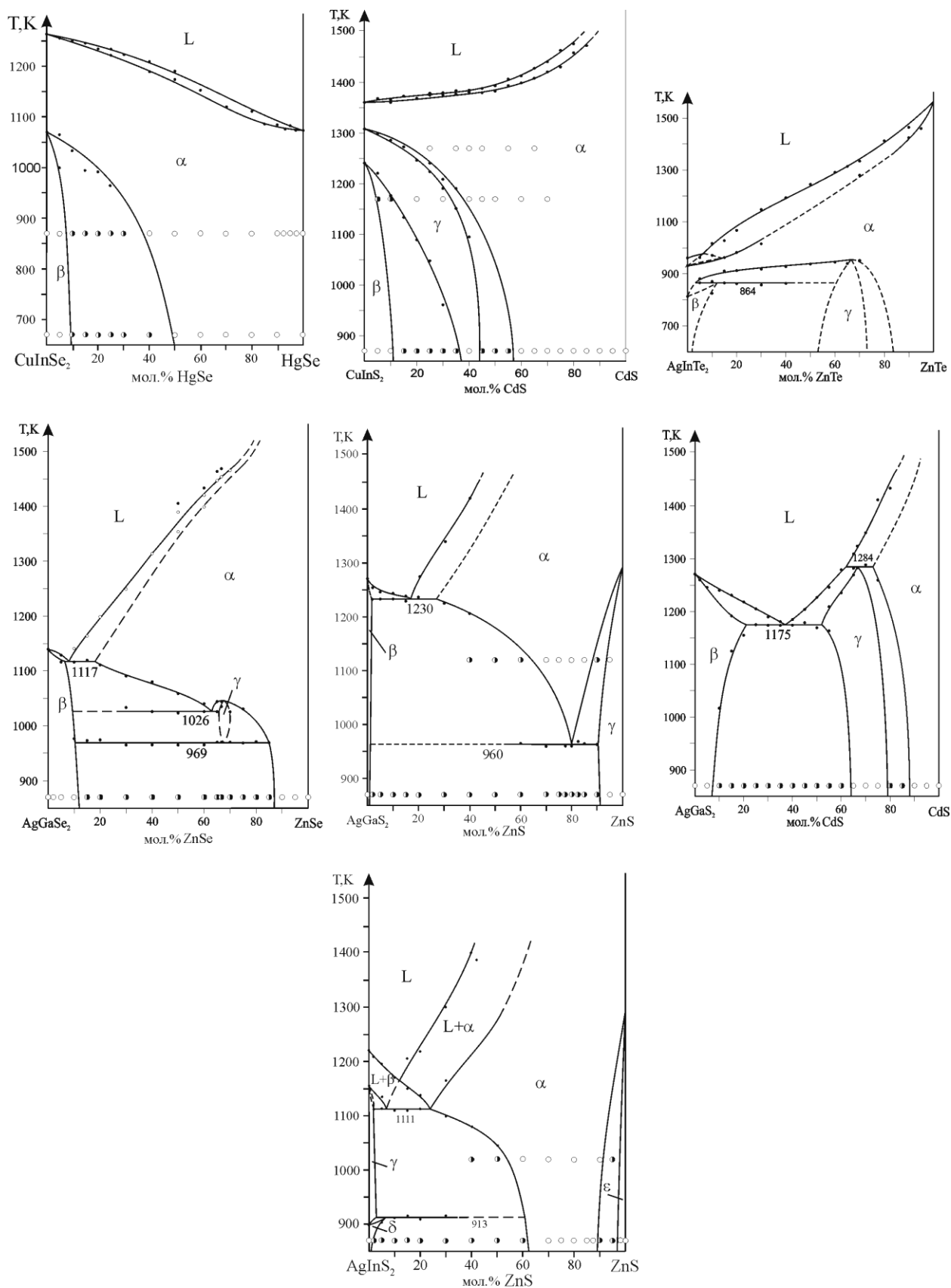


Рис. 55. Типові представники перерізів $A^I C^{III} X_2 - B^{II} X_2$

Область прозорості сполуки становить 0,63–13 μ , що разом із ацентричністю кристалічної структури (клас Лауе $mm2$) вказує на перспективу використання її кристалів у нелінійній оптиці, зокрема для параметричних генераторів світла.

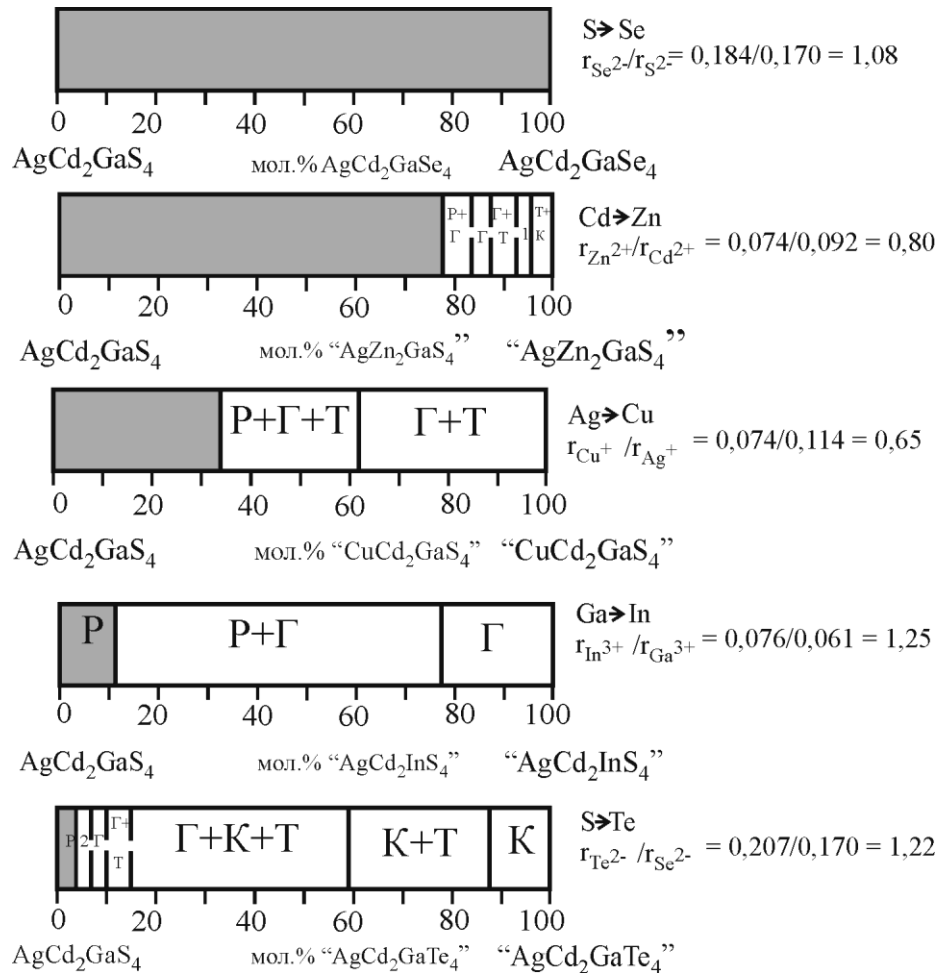


Рис. 56. Фазовий склад ізотермічних перерізів (при 870 К) при планомірній заміні одного з елементів сполуки $AgCd_2GaS_4$ (P – ромбічна сингонія, Г – гексагональна сингонія (вюрцит), Т – тетрагональна сингонія (халькопірит), К – кубічна сингонія (сфалерит), 1 – Г+Т+К, 2 – P+Г

З метою збільшення діапазону застосування $AgCd_2GaS_4$ доцільним є вивчення ізотермічних перерізів при 870 К з метою встановлення границь твердих розчинів. У всіх п'яти вивчених перерізах, що представлені на рис. 56, і які демонструють заміну одного із елементів, виявлено області твердих розчинів. При заміні $S \rightarrow Se$ знайдено сполуку $AgCd_2GaSe_4$ (ПГ $Pmn2_1$;

$a=0,84049$, $b=0,71934$, $c=0,68434$ нм). Ізоструктурність обох сполук та допустиме відхилення у розмірах взаємозамінних аніонів ($r(\text{Se}^{2-})/r(\text{S}^{2-})=1,08$) є причиною утворення неперервного ряду твердих розчинів $\text{AgCd}_2\text{GaS}_{4-x}\text{Se}_x$. Заміна в катіонній підгратці приводить до обмеженої розчинності. Так, у випадку заміни двох атомів Cd на менші за розміром два атоми Zn ($r(\text{Zn}^{2+})/r(\text{Cd}^{2+})=0,80$) тверді розчини є досить протяжними і досягають 75 мол.% " $\text{AgZn}_2\text{GaS}_4$ ". Значні межі твердої розчинності в обох перерізах дозволяють керувати положенням максимуму фотопровідності в широкій області електромагнітного спектру ($\sim 500\div 800$ нм). Найбільш перспективними виявилися сплави цинквмісної системи, особливо в області 20-30 мол.% " $\text{AgZn}_2\text{GaS}_4$ ", де має місце перебудова спектрів фотопровідності і в якій фотопровідність на порядок вища, ніж у зразків селенвмісного перерізу. При освітленні 10^3 лк білим світлом фотопровідність досягає кратності $k=300\div 500$ при 298 К. При заміні одного атома Ag на один атом Cu ($r_{\text{Cu}^+}/r_{\text{Ag}^+}=0,65$) твердий розчин є більш ніж у двічі менший, ніж у попередньому випадку. Коли заміняючий елемент є більшим за розміром від елемента, який заміщується, і перевищує 15 %-ну границю, то розчинність є незначною. Цей випадок ілюструють перерізи, де проходить заміщення $\text{Ga}\rightarrow\text{In}$ і $\text{S}\rightarrow\text{Te}$, в яких співвідношення іонних радіусів є 1,25 та 1,22. Проведено уточнення структури сплавів із області твердих розчинів в усіх системах і встановлено, що заміщення є ізовалентним.

У індієвмісних квазіпотрійних системах цього типу, наприклад $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{HgSe}-\text{In}_2\text{Se}_3$, має місце утворення тетраїрних сполук в області збагаченій $\text{In}_2\text{Se}_3-\text{CuHgIn}_6\text{Se}_{12}$. Сплави галійвмісних систем при цьому складі є однофазними і кристалізуються у структурі типу сфалериту, тобто входять до складу твердого розчину на основі Ga_2Se_3 .

Цікавими для практичного використання є також системи на основі CuInSe_2 (зокрема $\text{CuInSe}_2-\text{CdSe}$ і $\text{CuInSe}_2-\text{ZnSe}$). Як і більшість інших систем, вони характеризуються утворенням протяжних твердих розчинів, які можуть бути використані в ролі матеріалів для поглинаючого шару тонкоплівкових

сонячних елементів. Як відомо, у промисловому виробництві сонячних елементів використовується гетероперехід $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$. Оскільки іони Cu^+ мають високий коефіцієнт дифузії, то важливою є інформація про можливі твердофазні процеси, що протікають на їх границі. Такі відомості може дати діаграма фазових рівноваг системи між ними. Систему $\text{CuInSe}_2\text{--CdS}$ (рис. 57a) слід розглядати як невід’ємну частину обмінної системи $\text{CuInSe}_2+2\text{CdS}\leftrightarrow\text{CuInS}_2+2\text{CdSe}$ (рис. 57, 58).

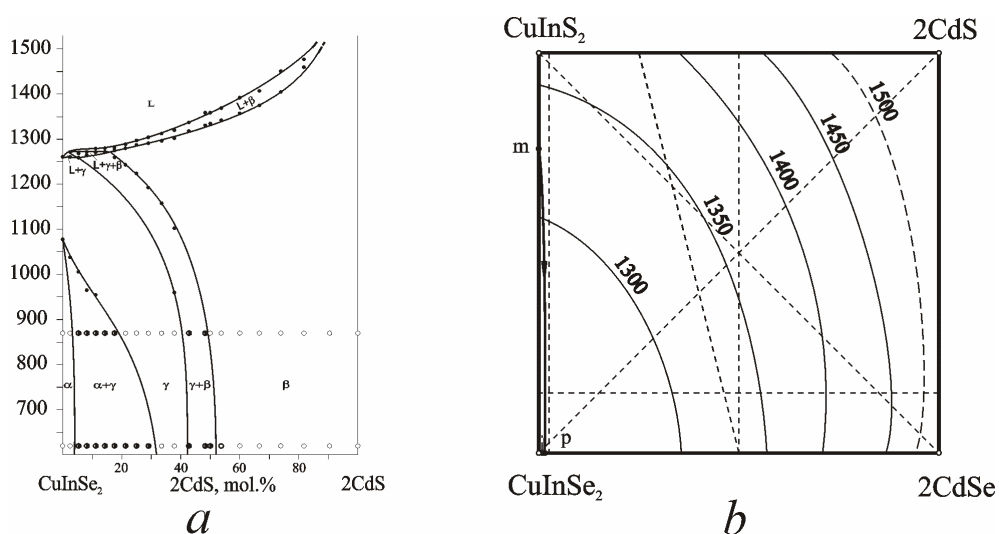


Рис. 57. Фазова діаграма системи $\text{CuInSe}_2\text{--}2\text{CdS}$ (a) та проекція поверхні ліквідуса системи $\text{CuInSe}_2+2\text{CdS}\leftrightarrow\text{CuInS}_2+2\text{CdSe}$ (b)

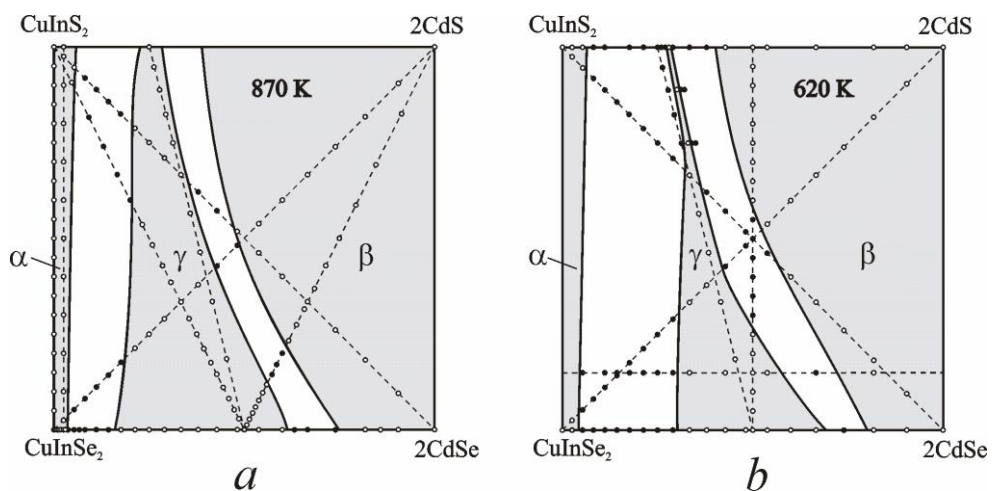


Рис. 58. Ізотермічні перерізи системи $\text{CuInSe}_2+2\text{CdS}\leftrightarrow\text{CuInS}_2+2\text{CdSe}$ при 870 К (a) та 620 К (b)

Із представлених результатів видно, що між компонентами гетеропереходу $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ утворюється проміжна фаза, яка є стабілізованим до кімнатної температури твердим розчином на основі високотемпературних модифікацій CuInSe_2 і CuInS_2 , що кристалізуються у структурі сфалериту. Існування цього твердого розчину із кубічною структурою між CuInSe_2 і CdS може бути причиною зміни параметрів сонячних елементів на основі цих сполук внаслідок твердофазного процесу його утворення. Разом з тим, γ -фаза прогнозується як матеріал-замінник CuInSe_2 . Фізичні властивості проміжних сплавів взаємної системи ще не вивчались. Проте, беручи до уваги відомості про деякі параметри сплавів із області γ -фази на обмежуючих сторонах (сплави перерізу $\text{CuInSe}_2\text{--CdS}$ є р-типу провідності, а сплави в межах γ -фази мають ширину забороненої зони 1,1-1,3 eV, є фоточутливими і можуть бути одержані як n- так і р-типу провідності), є всі передумови для використання γ -фази як матеріалу-замінника CuInSe_2 . До переваг цієї фази можна віднести:

- заміну приблизно на половину за масою індію на більш дешевий кадмій;
- більш близькі значення параметрів елементарної комірки (краще зчеплення між плівками);
- дещо більші значення ширини забороненої зони.

З цього огляду можна зробити висновок про значний практичний інтерес щодо цього типу систем. Який вказує на доцільність вивчення їх фізичних властивостей і ще чекає своїх дослідників.

Квазіпотрійні системи другого типу утворені сполуками $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}$, $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$ і $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$, які, як і у попередньому випадку складають ряд "катіононадлишкова-нормальна-катіонодефектна" фази (рис. 54). Перетин цих площин із чотириелектронними площинами проходить по лінії $\text{A}^{\text{I}}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3\text{--B}^{\text{II}}\text{X}$, які і є найбільш цікаві для першочергового дослідження. Аналіз квазібінарних систем $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X--D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ показує утворення тетраарних сполук $\text{A}^{\text{I}}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3$ у всіх Купрумвмісних системах, у той час як в Аргентумвмісних вони утворюються лише з участю сульфуру. Кристалохімічні та фізико-хімічні характеристики

сполук $A^I_2D^{IV}X_3$ наведені в табл. 13. Структуру купрумвісних сполук можна представити як монокліно- чи ромбічно деформований сфалерит. Тетраедри $[D^{IV}X_4]$ в них є ізольовані, на відміну від тетраедрів $[GeS_4]$ у структурі сполуки Ag_2GeS_3 , де вони з'єднані попарно. Цікавою є вивчена методом монокристалу структура Ag_2SnS_3 , в якій для атомів Стануму характерне октаедричне оточення.

На перерізах $A^I_2D^{IV}X_3-B^{II}X$ найбільш характерним є утворення сполук типу $A^I_2B^{II}D^{IV}X_4$. Вони кристалізуються переважно у двох структурах: тетрагональній типу станіну (пр.гр. $I-42m$) та ромбічній (пр.гр. $Pmn2_1$). Із 54 можливих комбінацій перерізів діаграми фазових рівноваг побудовані для 53. За утворенням сполук та типом діаграми їх можна поділити на три групи (табл. 15).

Таблица 13

Кристалохімічні та фізико-хімічні характеристики сполук $A^I_2D^{IV}X_3$

Сполука	$T_{пл}, K$	Сингонія	Просторова група	Параметри ґрадки, нм			
				a	b	c	$\beta, ^\circ$
Cu_2SiS_3	1198 (К)	монокл.	Cc	0,6332	1,1230	0,6273	107,490
Cu_2GeS_3	1248 (К)	монокл.	Cc	0,6449	1,1319	0,6428	108,370
Cu_2SnS_3	1133 (К)	монокл.	Cc	0,6653	1,1537	0,6665	109,390
Cu_2SiSe_3	1185 (І)	монокл.	Cc	0,6669	1,1797	0,6633	107,670
Cu_2GeSe_3	1053 (К)	ромб.	$Imm2$	1,1860	0,396	0,5485	–
Cu_2SnSe_3	968 (К)	кубічна	$F-43m$	0,65936	1,21593	0,66084	108,560
Cu_2SiTe_3	851 (І)	кубічна	$F-43m$	0,5902	–	–	–
Cu_2GeTe_3	773 (І)	ромб.	$Imm2$	1,2641	0,42115	0,59261	–
Cu_2SnTe_3	1123 (І)	кубічна	$F-43m$	0,60496	–	–	–
Ag_2SiS_3	985 (К)	монокл.	–	0,9614	0,5555	0,6722	94,680
Ag_2GeS_3	921 (К)	ромб.	$Cmc2_1$	1,179	0,7064	0,6338	–
Ag_2SnS_3	936 (К)	монокл.	$C2/c$	0,6632	1,4463	1,3238	98,008

К – конгруентний тип плавлення; І – інконгруентний тип плавлення

До першої групи належать квізібінарні системи з утворенням сполук. Ця група є найбільш чисельна і включає 27 представників. Які є характерні для Купрумвісних систем, оскільки потрійні сполуки зі сріблом відомі тільки із участю сірки. Окремі системи першої групи показані на рис. 59. Тетрарні

сполуки утворюються при чотирьох різних співвідношеннях компонентів, причому у всіх випадках присутні сполуки при еквімолярному співвідношенні. Проміжні фази утворюються при пропорціях 2:1 (сполука $A^I_4B^{II}D^{IV}_2X_7$), 2:3 ($A^I_4B^{II}_3D^{IV}_2X_9$) та 1:3 ($A^I_2B^{II}_3D^{IV}X_6$). Сполуки $Ag_4Hg(Cd)Ge_2S_7$ відомі у двох срібловмісних системах і кристалізуються в моноклінній сингонії (пр.гр. *Cc*), а сполука $Ag_4Hg_3Sn_2Se_9$ (пр.гр. *Imm2*) знайдена лише в одній срібловмісній системі. Нарешті при співвідношенні 1:3 відомо вісім проміжних фаз по чотири в Купрум- та Аргентумвмісних системах, проте стійкі вони лише в останніх. Кількість сполук у розглянутих системах може бути різною: одна сполука спостерігається у 21 системі, дві у п'яти та три сполуки – в одній (переріз Ag_2GeS_3 – HgS). Утворення однієї сполуки найбільш типове для цинк та Кадмійвмісних систем. Вони утворюються при співвідношенні компонентів 1:1, мають вузьку область гомогенності, що включає стехіометричний склад, перитектичний тип утворення та формують евтектику із потрійною сполукою. Перехід до Меркурійвмісних сполук зумовлює зміну у характері плавлення – в цих системах для тетраарних фаз характерний конгруентний тип плавлення. Виняток складають сполуки Ag_2HgSiS_4 і Ag_2HgGeS_4 , які плавляться інконгруентно.

До другої групи (табл. 14) віднесені 15 перерізів, у яких відбувається утворення тетраарних фаз, але які є неквазібінарними через інконгруентний тип плавлення чи відсутність тернарної сполуки. До них належать три системи Cu_2SiSe_3 – $Zn(Cd,Hg)S$ більшість телуридних перерізів із купрумом та селенід них із аргентумом. В усіх Купрумвмісних системах спостерігається утворення тетраарних сполук еквімолярного складу і вони є неквазібінарними лише у частині вище солідуса.

В аргентумвмісних системах внаслідок відсутності тернарних сполук неквазібінарними перерізи є і нижче солідуса (рис. 59, система " Ag_2SnSe_3 "– $CdSe$). В Аргентумвмісних системах тетраарні сполуки можуть утворюватися при співвідношенні 1:1 та 1:2.

Таблиця 14

Класифікація перерізів $A^I_2D^{IV}X_3-B^{II}X$

Квазібінарні системи з утворенням сполук	Частково неквазібінарні перерізи з утворенням сполук	Неквазібінарні перерізи без утворення сполук
$A^I_2D^{IV}X_3-ZnX$		
Cu_2SiS_3-ZnS	Cu_2SiSe_3-ZnSe	" Ag_2SiSe_3 "- $ZnSe$
Cu_2GeS_3-ZnS	Cu_2SiTe_3-ZnTe	" Ag_2SiTe_3 "- $ZnTe$
Cu_2GeSe_3-ZnSe	Cu_2GeTe_3-ZnTe	" Ag_2GeTe_3 "- $ZnTe$
Cu_2SnS_3-ZnS	Cu_2SnTe_3-ZnTe	" Ag_2SnTe_3 "- $ZnTe$
Cu_2SnSe_3-ZnSe	" Ag_2GeSe_3 "- $ZnSe$	
Ag_2GeS_3-ZnS	" Ag_2SnSe_3 "- $ZnSe$	
Ag_2SnS_3-ZnS		
$A^I_2D^{IV}X_3-CdX$		
Cu_2SiS_3-CdS	Cu_2SiSe_3-CdSe	" Ag_2SiSe_3 "- $CdSe$
Cu_2GeS_3-CdS	" Ag_2GeSe_3 "- $CdSe$	" Ag_2SiTe_3 "- $CdTe$
Cu_2SnS_3-CdS	" Ag_2SnSe_3 "- $CdSe$	" Ag_2GeTe_3 "- $CdTe$
Cu_2GeSe_3-CdSe		" Ag_2SnTe_3 "- $CdTe$
Cu_2SnSe_3-CdSe		
Cu_2SiTe_3-CdTe		
Cu_2GeTe_3-CdTe		
Cu_2SnTe_3-CdTe		
Ag_2SiS_3-CdS		
Ag_2GeS_3-CdS		
$A^I_2D^{IV}X_3-HgX$		
Cu_2SiS_3-HgS	Cu_2SiSe_3-HgSe	" Ag_2SiTe_3 "- $HgTe$
Cu_2GeS_3-HgS	Cu_2SiTe_3-HgTe	" Ag_2GeTe_3 "- $HgTe$
Cu_2SnS_3-HgS	Cu_2SnTe_3-HgTe	" Ag_2SnTe_3 "- $HgTe$
Cu_2GeSe_3-HgSe	" Ag_2SiSe_3 "- $HgSe$	
Cu_2SnSe_3-HgSe	" Ag_2GeSe_3 "- $HgSe$	
Cu_2GeTe_3-HgTe	" Ag_2SnSe_3 "- $HgSe$	
Ag_2SiS_3-HgS		
Ag_2GeS_3-HgS		
Ag_2SnS_3-HgS		

Третю групу (табл. 14) складають неквазібінарні перерізи (11), в яких тетраїрні сполуки не утворюються. До них відносяться виключно срібловмісні перерізи, в яких не існують і потрійні сполуки (рис. 59, система " Ag_2SnTe_3 "- $HgTe$).

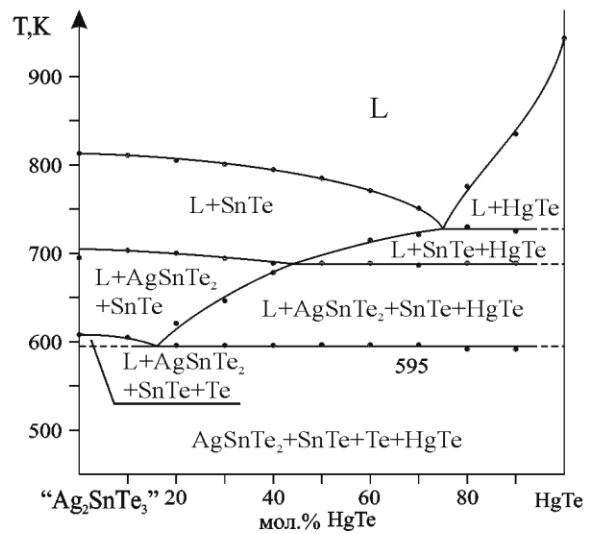
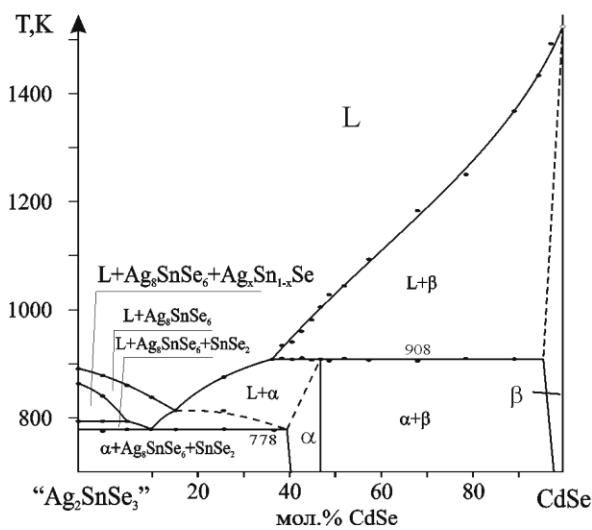
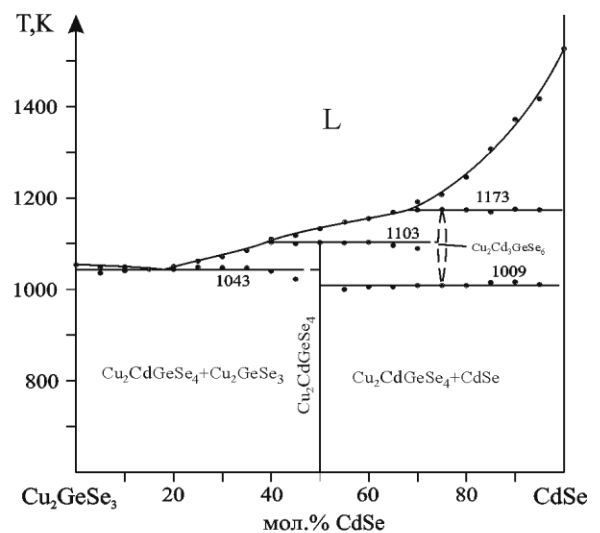
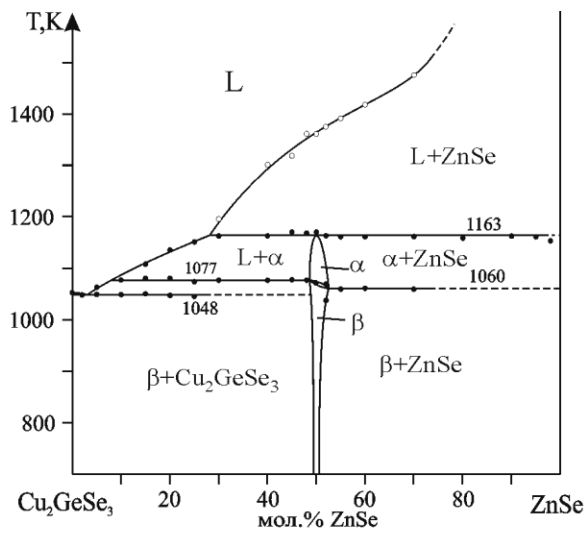


Рис. 59. Типові представники перерізів $A^I_2D^{VI}X_3 - B^{II}X$

Сполуки, що утворюються на перерізах $A^I_2D^{IV}X_3 - B^{II}X$, відповідають правилам сформульованим Горюновою, тобто є нормальновалентними із рівною кількістю катіонів та аніонів. Для пошуку катіонодефектних та катіонадлишкових сполук досліджені ізотермічні перерізи квазіпотрійних Аргентумвмісних систем за участю Сульфуру та Селену (18 систем), купрумвмісні системи досліджені тільки за участю Германію та Стануму. В цих системах також виявлено ряд тетрарних сполук при складах 6-1-1-6, 2-1-2-6 та 2-3-1-8. Сполуки 6-1-1-6 утворюються переважно у Меркурійвмісних системах. Сульфурвмісні сполуки $(Cu(Ag)_6HgSi(Ge)S_6)$ кристалізуються в кубічній сингонії, пр.гр. $P2_13$, а селенвмісні – $Ag_6HgSi(Ge)Se_6$ – в ромбічній

сингонії пр.гр. $Pmn2_1$. Два представники сполук 2-1-2-6 із невідомою структурою утворюються в системах $Ag_2Se-HgSe-GeSe_2$ і $Ag_2Se-CdSe-GeSe_2$. У системах $Cu_2S-Zn(Cd)S-SnS_2$ та $Ag_2S-CdS-SnS_2$ виявлено також три представники сполук типу 2-1-3-8, які кристалізуються у структурі родостаніну.

Аналіз ізотермічних перерізів Купрумвмісних квазіпотрійних систем показує, що у більшості випадків при 670 К має місце утворення лише сполуки еквімолярного складу. Ця сполука знаходиться в рівновазі з усіма компонентами та тернарними фазами, що існують на обмежуючих системах. Винятком є системи $Cu_2S-Cd(Hg)S-GeS_2$, де утворюються сполуки Cu_8CdGeS_7 і Cu_6HgGeS_6 відповідно. Більш цікавими в плані утворення сполук є аргентумвмісні системи (рис. 60-62), для яких ізотермічні перерізи побудовані при 298 К. У них має місце збільшення кількості тетраарних сполук при переході від Цинквмісних до Меркурійвмісних.

У Цинквмісних системах сполуки або взагалі не утворюються, або утворюються тільки еквімолярного складу. В Кадмійвмісних системах відоме утворення сполук ще при двох інших складах. Меркурійвмісні системи характеризуються найбільшою кількістю проміжних фаз. Максимальна кількість їх (5) встановлена в системі $Ag_2Se-HgSe-GeSe_2$. Слід відмітити, що деякі фази, які при кімнатній температурі є проміжними, насправді є частиною НРТР на основі сполук $Ag_8D^{IV}X_6-Hg_4D^{IV}X_6$. Решта фаз, що існують у цих системах, утворюються як результат впорядкування твердих розчинів.

Для п'яти випадків проведено повне вивчення квазіпотрійних систем $Cu_2X-Zn(Cd,Hg)X-Ge(Sn)X_2$, $X=S, Se$ (рис. 63). Для дослідження системи вибирались із таким розрахунком, щоб охопити усі типи Купрумвмісних систем, де утворюються сполуки. Так у системах $Cu_2Se-ZnSe-GeSe_2$ і $Cu_2Se-CdSe-SnSe_2$ утворюються сполуки еквімолярного складу, що плавляться інконгурентно. Система $Cu_2Se-CdSe-GeSe_2$ містить дві сполуки $Cu_2CdGeSe_4$ і $Cu_2CdGe_3Se_6$, які утворюються за перитектичними процесами.

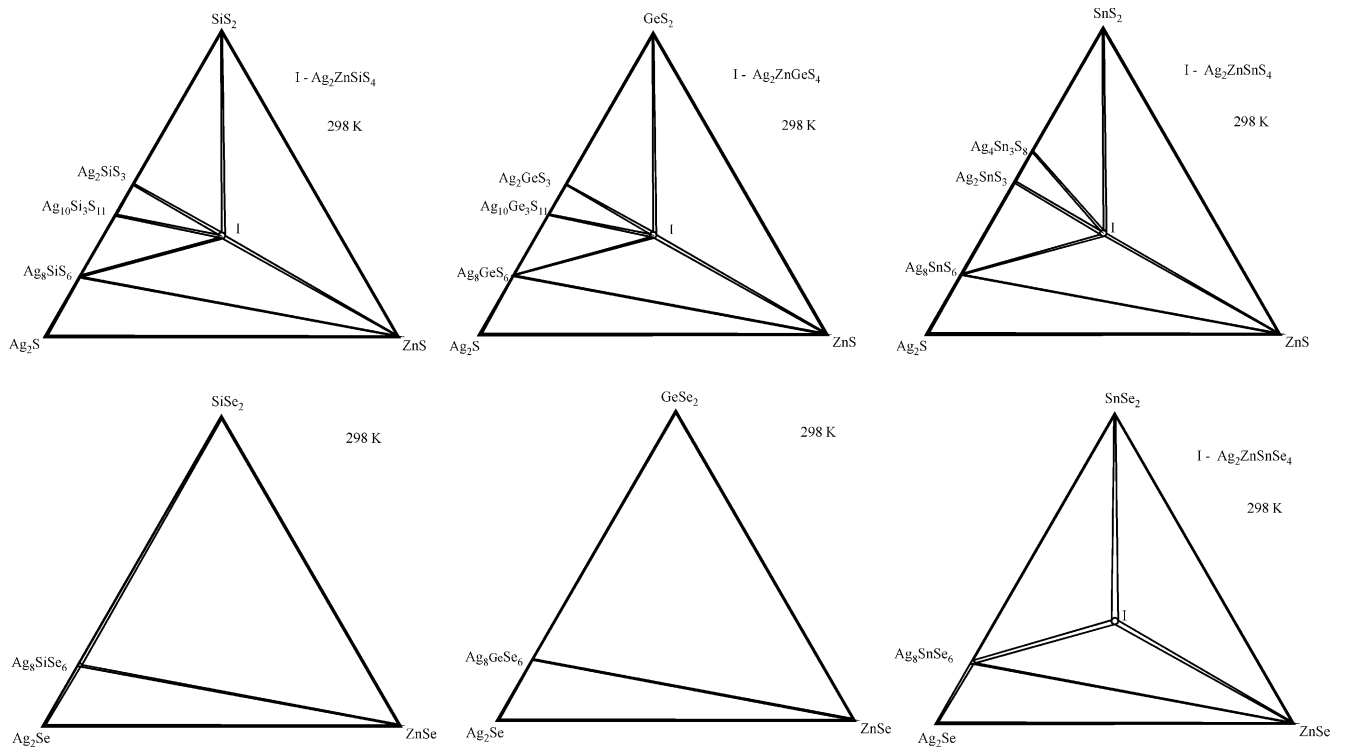


Рис. 60. Ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $A_2^I X - ZnX - D^{IV} X_2$

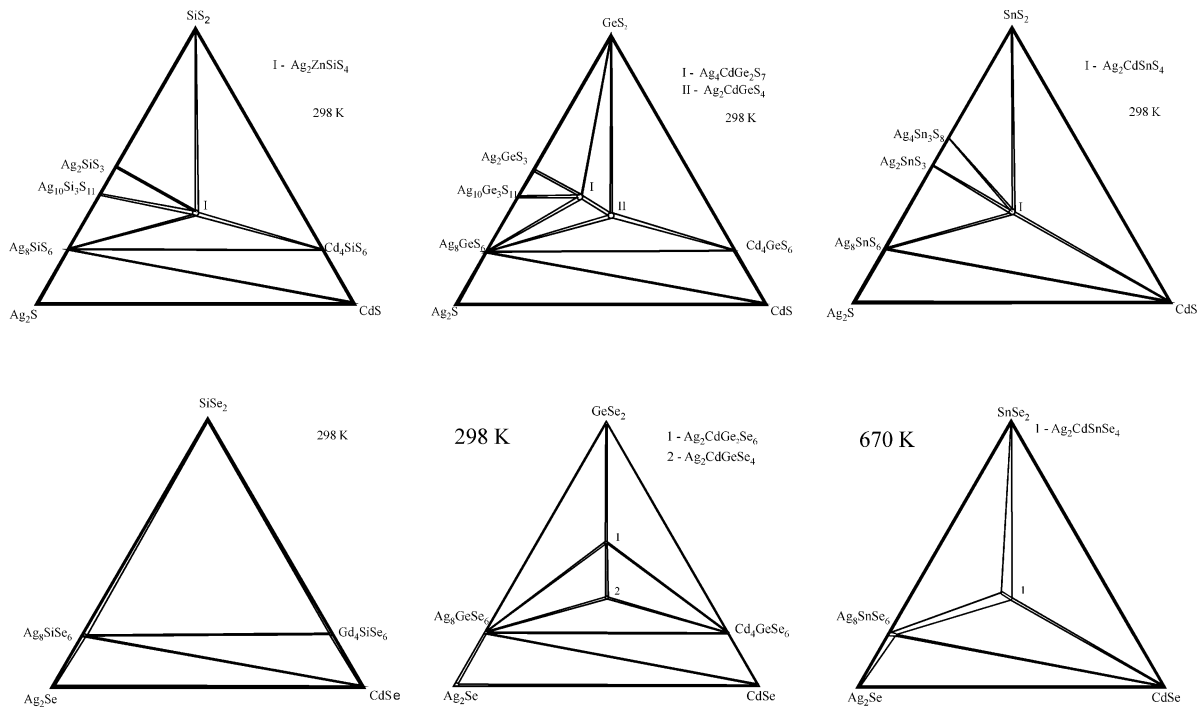


Рис. 61. Ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем $A_2^I X - CdX - D^{IV} X_2$

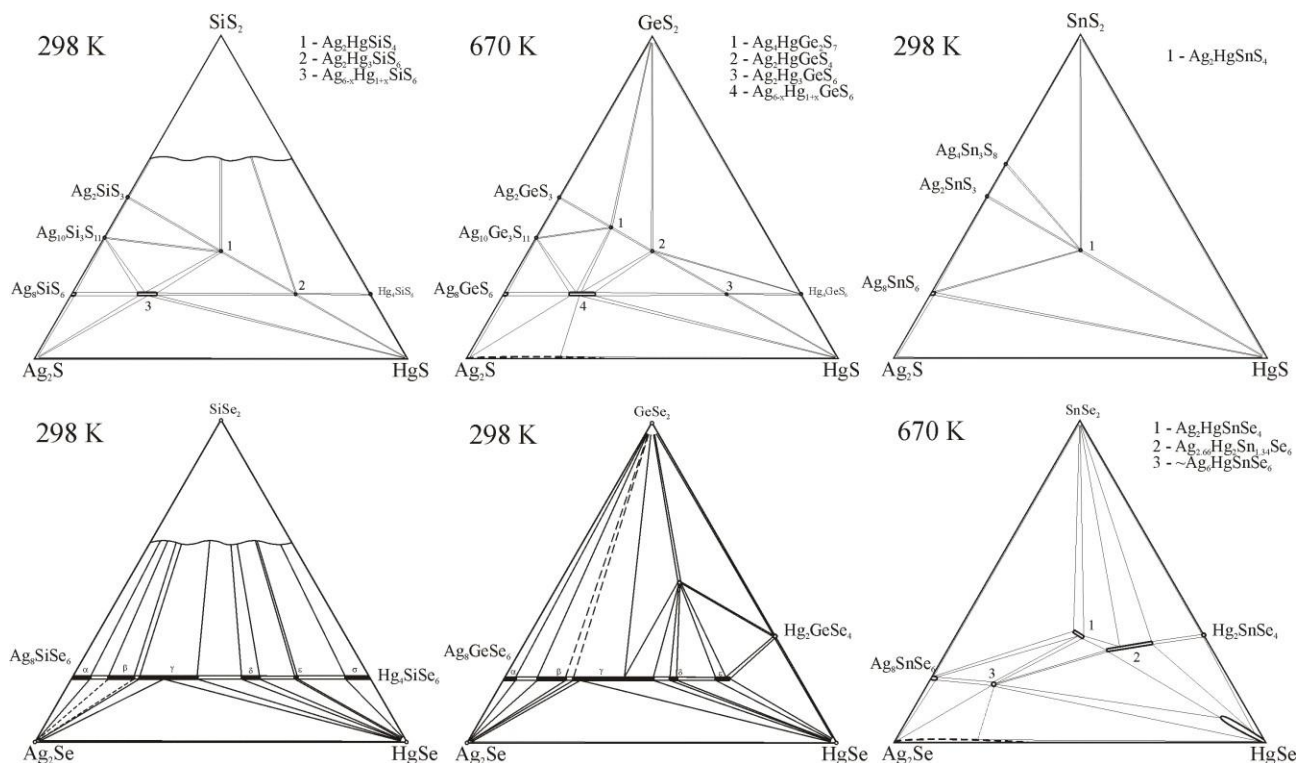


Рис. 62. Ізотермічні перерізи квазіпотрійних систем



У системі $Cu_2S-CdS-SnS_2$ також виявлено дві інконгурентні сполуки, проте одна із них має інший склад Cu_2CdSnS_4 $Cu_2CdSn_3S_8$. І, нарешті, система $Cu_2Se-HgSe-SnSe_2$ містить сполуку $Cu_2HgSnSe_4$, яка плавиться конгруентно.

Таким чином, цей тип систем характеризується наявністю значної кількості сполук різного складу. Якщо зобразити в концентраційному трикутнику (рис. 64) всі лінії електронної концентрації на атом, при яких у подвійних чи потрійних системах має місце утворення бінарних чи тернарних аналогів, то видно, що практично усі встановлені тетрарні сполуки мають свої простіші ізоелектронні аналоги (табл. 15). Як видно з табл. 15, найбільша кількість типів сполук, 52, утворюється на перетині із площиною, що відповідає концентрації валентних електронів на атом, яка дорівнює 4. По обидва боки від неї загальна кількість сполук зменшується. Щодо кількісного складу сполук, то найчастіше вони утворюються при еквімолярному співвідношенні трьох компонентів. Інші сполуки утворюються в концентраційному інтервалі 20-60 мол. % кожного компонента.

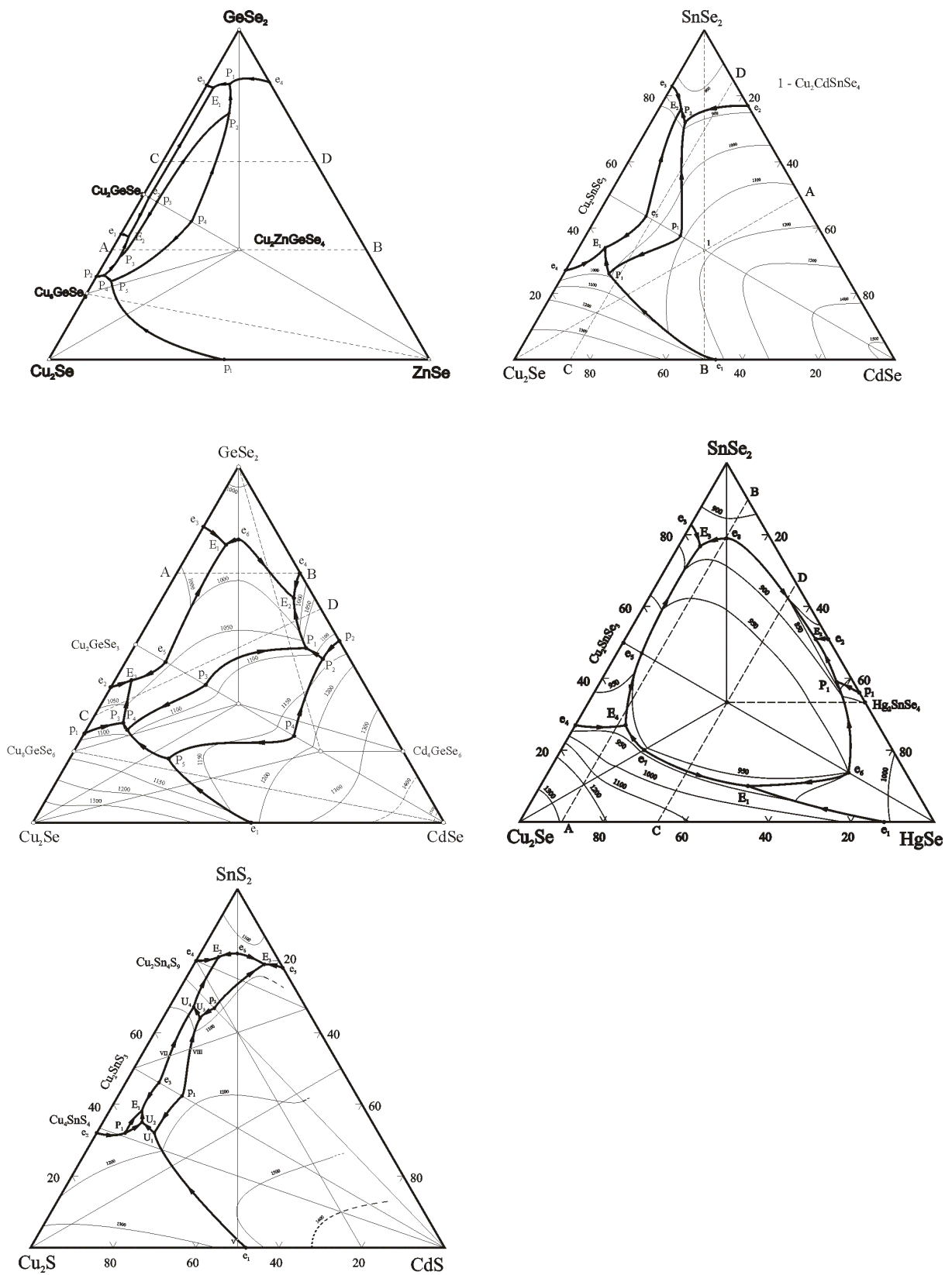


Рис. 63. Проекції поверхонь ліквідуса досліджуваних квазіпотрійних систем $\text{Cu}_2\text{X} - \text{Zn}(\text{Cd}, \text{Hg})\text{X} - \text{Ge}(\text{Sn})\text{X}_2$, де $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$

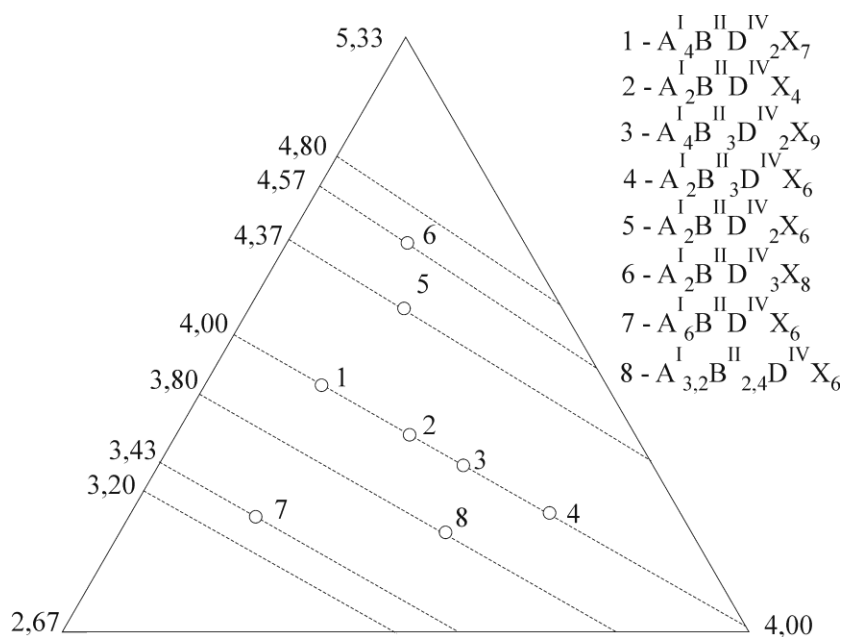


Рис. 64. Склади тетрарних халькогенідів в системах $A^I_2X-B^II X-D^IV X_2$ (лініями показані електронні концентрації на атом при яких відомі бінарні або тернарні аналоги)

Сполуки 6-1-1-6 виявлені в Меркурійвмісних системах. Відсутність ізоструктурних до них сполук у Кадмій- чи Цинквмісних системах можна пояснити, виходячи зі значення координаційного числа для атомів Меркурію у структурі цих сполук, яке дорівнює 2, тобто для них має місце sp -гібридизація. Як відомо, для цинку найбільш характерне координаційне число 4, для кадмію 6 і 4, а для ртуті – 2, 4 і 6. З цим, очевидно, пов'язана і відсутність тетрарних фаз із електронною концентрацією більше 4 у Цинквмісних системах. У кристалічній структурі сполуки $Cu_2CdSn_3S_8$ атоми Кадмію у статистичній суміші із атомами Стануму знаходяться в октаедричному оточенні, тобто мають КЧ рівне 6 і, відповідно, sp^3d^2 гібридизацію. Кристалічна структура сполук 2-1-2-6 є поки не досліджена, але імовірно, що і у ній атоми Кадмію оточені шістьма атомами халькогену. Таким чином у досліджених системах найбільше сполук виявлено на

концентраційній лінії 4 ел/ат (рис. 65). Вони встановлені у всіх без винятку Купрумвмісних системах де $D^{IV}=Si, Ge, Sn$.

Таблиця 15

Концентрація валентних електронів на атом і склад тетрарних сполук та їх бінарні та тернарні аналоги

Концентрація валентних електронів на атом	Бінарні сполуки	Тернарні сполуки	Тетрарні сполуки			
3,20	$B^II_3F^V_2$ (Zn_3As_2)	$A^I_8D^{IV}X_6$ (Ag_8SiS_6)	-			
3,43	$C^{III}D^{IV}_3$ (Ga_4Ge_3)	$A^I_3C^{III}X_3$ (Cu_3InSe_3)	(6-1-1-6)-7			
3,80	-	-	(3,2-2,4-1-6)-2			
4,00	$B^{II}X$ (ZnS)	$A^I C^{III}X_2$ ($CuGaS_2$)	(2-1-1-4)-41	(2-3-1-6)-8	(4-1-2-7)- 2	(4-3-2-9)-1
4,37	-	$B^{II}_4D^{IV}X_6$ (Cd_4GeS_6)	(2-1-2-6)-2			
4,57	$D^{IV}_3F^V_4$ (Ge_3As_4)	$B^{II}_2D^{IV}X_4$ (Hg_2GeSe_4)	(2-1-3-8)-2			
4,80	$C^{III}_2X_3$ (Ga_2S_3)	$A^I_2B^{IV}X_9$ ($Cu_2Sn_4S_9$)	-			

		Zn			Cd			Hg		
		S	Se	Te	S	Se	Te	S	Se	Te
Cu	Si	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	Ge	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	Sn	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	Si	■	-	-	■	-	-	■	-	-
	Ge	■	-	-	■	■	-	■	-	-
	Sn	■	■	-	■	■	-	■	■	-
	Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-

■ - ромбічна сингонія ■ - тетрагональна ↔ ромбічна
 ■ - тетрагональна сингонія □ - сполука відсутня

Рис. 65. Склад та структура сполук 2-1-1-4

Коли елементом IV-а підгрупи виступає Pb, сполуки цього складу не утворюються, як у Купрум-, так і у Аргентумвмісних системах (рис. 65). Якщо врахувати, що при переході до елементів із більшою атомною масою, стійкість sp^3 -конфігурації зменшується, то, відповідно, має зменшуватися і стійкість самих сполук із тетраедричною структурою. Це викликано збільшенням іонного радіуса елементів (внаслідок чого збільшуються міжатомні відстані), екрануванням валентних електронів від ядра, великою кількістю рівнів, внаслідок чого електрони стають більш делокалізовані. Оскільки зв'язок у цих сполуках іонно-ковалентно-металічний, то говорять про так звану "металізацію" хімічного зв'язку.

При переході до Аргентумвмісних систем кількість тетрарних сполук суттєво зменшується. В цих системах вони існують тільки у сульфідних і частково в селенідних системах. Слід відмітити, що сполука $Ag_2ZnGeSe_4$ є ендотермічною і має примітивну тетрагональну ґратку (пр.гр. $P-4m2$), на відміну від інших сполук із тетрагональною об'ємноцентрованою структурою (пр.гр. $I-42m$).

Як відомо, у нормальновалентних алмазоподібних структурах координаційне оточення катіона чи аніона є тетраедричне. Оскільки в тетрарних сполуках катіонні тетраедри утворені різними атомами, то, відповідно, цей тетраедр, залежно від розмірів іонів, буде більшою чи меншою мірою спотворений. Якщо взяти для прикладу структуру $Cu_2ZnGeSe_4$, то кожен атом Se буде оточений двома атомами Cu, одним Zn та одним Ge. Оскільки іонні радіуси Cu та Zn є близькі, а Ge є трохи менший, то відповідно тетраедр буде деформований, що підтверджується меншою віддаллю Ge-Se і значеннями валентних кутів. Ця деформація більша при переході до Si і дещо менша у випадку Sn. Заміна Zn на Cd чи Hg також приводить до деформації тетраедрів, але ще й з другої вершини. Очевидно, існує певна межа цієї деформації, вище якої тетраедрична структура реалізуватися не буде. У випадку Купрумвмісних сполук ця границя не переступається, оскільки всі тетрарні сполуки існують.

Якщо уявити тетрадричне оточення атомів Se у сполуці $\text{Ag}_2\text{ZnGeSe}_4$ (рис. 65), то внаслідок заміни двох іонів Купруму двома іонами Аргентуму, розміри кожного з яких є більші на $1/3$, то тетрадр буде настільки деформований, що при кімнатній температурі ця сполука не існує, тобто вона є ендотермічною. Логічно припустити, що заміна Цинку на елемент із більшим іонним радіусом, мала би приводити до вирівнювання валентних кутів і, відповідно, реалізації тетрадричної структури. Таке має місце у випадку заміни Цинку на Кадмій, а також Германію на Станум. На деформацію катіонного тетраедра повинен впливати і розмір аніона. Дійсно, перехід до телуру, виключає утворення сполуки, а заміна Селену на Сірку приводить до реалізації сполуки.

Як видно із рис. 65, усі сполуки кристалізуються у двох структурах. Це ромбічна (структурний тип вюрцит-станіту, пр.гр. $Pmn2_1$ і $Cmc2_1$) та тетрагональна (типу станіту, пр.гр. $I-42m$ і $I-4$) структури, які є надструктурами до вюрциту та сфалериту. Структуру сполук можна вважати похідною від найщільнішої упаковки з аніонів халькогену, половина тетрадричних пустот в якій заповнена катіонами. Сполучення тетрадрів відбувається через вершини (по три тетрадри з кожною вершиною, рис. 66).

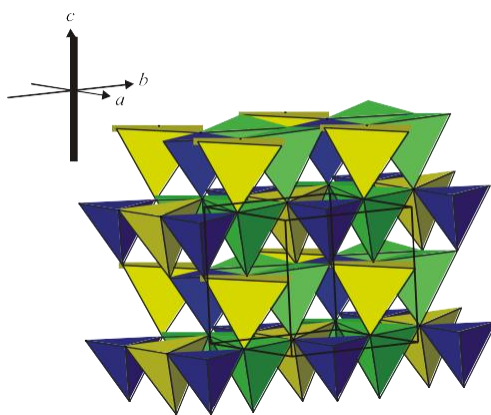


Рис. 66. Укладка катіонцентрованих тетрадрів у структурі сполуки $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$

Побудовані діаграми фазових рівноваг окремих перерізів та проекцій поверхонь ліквідуса є основою для вибору методів та умов вирощування

монокристалів відповідних сполук. Оскільки більшість сполук плавляться інконгруентно, то поряд з вирощуванням кристалів із парової фази (ХТР і сублімація), був реалізований метод росту із нестехіометричних розчинів-розплавів, використовуючи вихідні склади з області первинної кристалізації сполук у беззатравочному варіанті та з використанням орієнтованої затравки. Як модельну схему для підбору умов і методів росту кристалів Купрумвмісних сполук із перитектичним утворенням, було використано сполуку $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$. У таблиці 16 представлено одержані результати. При використанні методів росту із парової фази одержані кристали у вигляді пластинок чи поліедрів. При найбільш оптимальних умовах кристали методом ХТР утворюються у вигляді пластинок довжиною до 20 мм при практично 100 %-му переносі шихти. Метод сублімації у вертикальній печі при переміщенні контейнера у холодну зону дозволив одержати поліедри з лінійними розмірами до 2 мм. Горизонтальним варіантом методу Бріджмена одержані монокристалічні блоки розмірами $10 \times 4 \times 2$ мм.

Таблиця 16

Результати вирощування монокристалів $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$

Метод	Температурний інтервал, К	Час., год	Колір	Результат	Розміри, мм	Примітка
Бріджмена (горизонтальний варіант)	1370-1220	65	темночервоний	призматичні блоки	$20 \times 4 \times 2$	із стехіометричного складу
Бріджмена-Стокбаргера	1280-870	240	сірий	монокристал	$l=30$, $\text{Ø}3-11$	із затравкою, нестехіометричного складу
ХТР	1070-1020	120	темночервоний	пластини	$20 \times 2 \times 1$	йодний транспорт
Сублімація	1280-1080	250	темночервоний	поліедри	$2 \times 2 \times 2$	вертикальний варіант

Найбільшого розміру, довжиною 30 мм та діаметром до 11 мм одержані монокристали із розплаву нестехіометричного складу на орієнтовану затравку. Склад шихти вибирався із поля первинної кристалізації $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$, тобто розчинником виступав надлишок Cu_2GeS_3 . Орієнтована затравка розміщувалася в капілярній донній частині ампули, поверх якої засипалася подрібнена шихта. В печі проводили підплавляння частини затравки і поступове нарощування кристалу. Одержана буля складалася із трьох частин – нерозплавленої затравки, власне кристалу та евтектики $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4 + \text{Cu}_2\text{GeS}_3$.

Метод ХТР використовувався і для отримання монокристалів інших сполук. Одержані результати показані у табл. 17. Склад кристалів, одержаних цим методом, контролювався рентгеноструктурним чи EDAX аналізами. Фотографія поверхні монокристалу $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, зроблена на скануючому електронному мікроскопі при проведенні EDAX аналізу, представлена на рис. 67. Видно, що процес росту монокристалу іде за сходинковим механізмом. Нестехіометричний склад шихти використовувався для одержання монокристалів $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ і $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$. При найбільш оптимальних умовах одержані монокристали діаметром 6-11 мм та довжиною 20 мм. Методом Бріджмена-Стокбаргера вирощували монокристали сполук $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$, $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$, які плавляться конгруентно. Одержані монокристали мали діаметр 10-12 мм, довжину до 40 мм.

Ацентрична структура тетраарних сполук $\text{A}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_4$ дозволяє прогнозувати перспективність їх використання у нелінійній оптиці. Крім того, Купрумвмісні сполуки цікаві як матеріали для поглинаючого шару тонкоплівкових сонячних елементів. Усі вони є напівпровідниками p -типу провідності, зі значеннями ширини забороненої зони, що перекриває значний інтервал електромагнітного спектру (0,78-3,25 eV).

Таблиця 17

Результати вирощування монокристалів $A_2B^II C^{IV} X_4$

Сполука	Метод	Колір	Розміри, мм	Просторова група	Періоди ґратки, нм			$\Delta E_g, \text{eV}$
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$\text{Cu}_2\text{ZnSiS}_4$	ХТР*	зелений	5×3×2	$Pmn2_1$	0,74356(2)	0,63963(2)	0,61353(2)	3,25
$\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$	ХТР	червоний	10×2×0,5	$Pmn2_1$	0,75098(2)	0,64795(2)	0,61922(2)	2,23
$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	ХТР	чорний	8×0,2×0,2	$I-42m$	0,5418(3)	-	1,0892(5)	1,42
$\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$	ХТР	оранж.	10×3×0,1	$Pmn2_1$	0,78232(1)	0,67208(3)	0,64401(2)	2,33
$\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$	ХТР	чорний	7×5×0,5	$I-42m$	0,561043(8)	-	1,10457(3)	1,31
	р-р**	чорний	$l=20; \text{Ø}0-11$					
$\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$	ХТР	жовтий	3×3×0,2	$Pmn2_1$	0,75972(3)	0,64855(3)	0,62311(4)	2,65
$\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$	ХТР	червоний	20×2×0,5	$Pmn2_1$	0,77024(3)	0,65486(2)	0,62928(3)	2,05
$\text{Cu}_2\text{CdSnS}_4$	р-р	чорний	5×2×0,2	$I-42m$	0,55812(1)	-	1,08268(1)	1,40
$\text{Cu}_2\text{CdSiSe}_4$	ХТР	червоний	3×2×0,2	$Pmn2_1$	0,79798(4)	0,68418(3)	0,65393(5)	2,15
$\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$	р-р	чорний	7×4×3 /блок/	$Pmn2_1$	0,809968(2)	0,66264(6)	0,64105(4)	1,20
$\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$	р-р	чорний	$l=18; \text{Ø}0-11$	$I-42m$	0,58195(6)	-	1,133833(2)	0,96
$\text{Cu}_2\text{HgGeS}_4$	ХТР	чорний	2×0,80-1	$Pmn2_1$	0,76811(4)	0,65546(2)	0,63144(4)	-
$\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$	СК***	чорний	$l=40; \text{Ø}0-12$	$Pmn2_1$	0,82141(2)	0,70386(3)	0,67233(2)	1,26
$\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$	СК	чорний	$l=40; \text{Ø}0-12$	$Pmn2_1$	0,84612(1)	0,73403(1)	0,699015(6)	0,78

ХТР* - хімічні транспортні реакції, трансп. агент- I_2 (5мг/мл), температура зони випаровування/зони конденсації =1070/1020 К;

р-р** - розчин-розплавний метод (з нестехіометричного складу);

СК*** - спрямована кристалізація розплаву (стехіометричний склад).

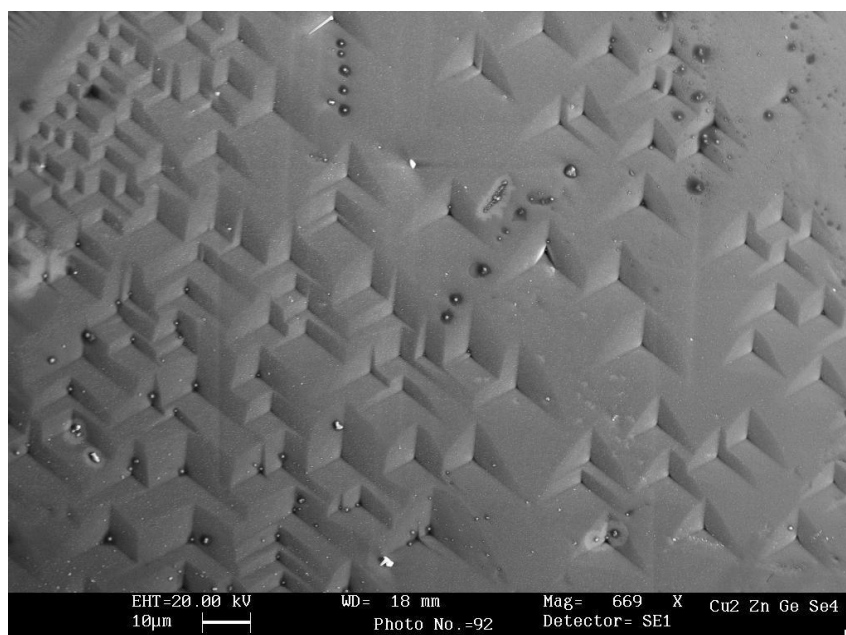


Рис. 67. Поверхня монокристалу $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$. (електронний мікроскоп, вкраплення на поверхні – конденсат йоду)

В Аргентумвмісних сполуках одночасно присутні високі іонна та електронна складові електропровідності і тому вони перспективні, як матеріали електродів електрохімічних комірок.

Третій тип халькогенідних систем $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}\text{D}^{\text{IV}}\text{X}$ зображений на рис. 54. Як видно, маємо дві площини, одна з яких утворена реально існуючими бінарними халькогенідами – $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}$, $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3$, $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ і утворює досліджувані квазіпотрійні системи. Компонентами цих систем виступають катіонадлишкові ($\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}$, $n=2,67$ ел./ат.) та катіонодефектні ($\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3$, $n=4,80$ ел./ат., $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$, $n=5,33$ ел./ат.) сполуки по відношенню до нормальних алмазоподібних, в яких кількість катіонів дорівнює кількості аніонів. Розглядаючи чотириелектронну площину $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}_3\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}\text{D}$, бачимо її перетин з площиною квазіпотрійної системи. Перетин обох площин відбувається по лінії $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}\text{X}_2\text{A}^{\text{I}}_2\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_3$. Тернарні сполуки для багатьох систем експериментально підтверджені. Вони відносяться до сполук з числом валентних електронів на атом, яке дорівнює чотирьом, що дозволяє допустити тетраедричну координацію атомів в їх структурі. Це відповідає дійсності, про що свідчать раніше розглянуті їх кристалохімічні

характеристики (табл. 7, 13). Характер взаємодії компонентів на перерізах $A^I C^{III} X_2 - A^I D^{IV} X_3$ квазіпотрійних систем $A^I X - C^{III} X_3 - D^{IV} X_2$ має певні закономірності. У Купрумвмісних системах перерізи $Cu C^{III} X_2 - Cu_2 D^{IV} X_3$ є квазібінарними, за винятком систем, в яких тернарні сполуки утворюються за перитектичним процесом. Як правило, на цих перерізах існують широкі області твердих розчинів. Їх протяжність на основі сполук $Cu C^{III} X_2$ змінюється до 5-15 мол. % $Cu_2 D^{IV} X_3$, а на основі $Cu_2 D^{IV} X_3$ – до 40-60 мол. % $Cu C^{III} X_2$. В Аргентумвмісних системах такі перерізи не є триангулюючими, навіть у системах з участю Сульфуру, коли існують тернарні сполуки $Ag_2 D^{IV} X_3$. Ці перерізи пересікають декілька вторинних підсистем. Розчинність на основі сполук $Ag_2 D^{IV} X_3$ є незначна (менше 1 мол. % $A^I C^{III} X_2$). Крім вищеписаних, у системах утворюється ще ряд тернарних сполук $A^I_9 C^{III} X_6$ і $A^I_8 D^{IV} X_6$ між якими утворюються неперервні ряди твердих розчинів (наприклад системи $Ag_9 Ga Se_6 - Ag_8 Ge Se_6$, $Ag_9 Ga S_6 - Ag_8 Ge S_6$). Більшість тетраарних сполук утворюється на перерізах $A^I C^{III} X_2 - D^{IV} X_2$, причому в деяких випадках вони мають змінний склад і тетраедричну координацію атомів. Процес взаємодії між $A^I C^{III} X_2$ і $D^{IV} X_2$ можна розглядати як заміну атомів A^I і C^{III} на D^{IV} , причому в областях твердих розчинів на основі $A^I C^{III} X_2$ D^{IV} займає позиції C^{III} , а позиції A^I частково стають дефектними. Тетрарні сполуки $A^I C^{III} D^{IV} X_4$, $A^I_2 C^{III}_2 Ge X_6$ і $A^I C^{III} D^{IV}_3 X_8$ кристалізуються в тетрагональній, кубічній, ромбічній та моноклінній сингоніях. Всі вони можуть бути виведені зі структури халькопїриту шляхом перерозподілу катіонів по тетраедричних пустотах. Стійкість цих сполук визначається співвідношенням граничних розмірів міжатомних пустот та самих катіонів і залежить від ступеня заповненості тетраедричних пустот. Діаграми стану деяких систем представлені на рис. 68. З метою пошуку нових фаз та для встановлення фізико-хімічних основ синтезу та одержання монокристалів відомих фаз проведено повне дослідження ряду квазіпотрійних систем цього типу (рис. 69). Встановлено, що тетраарні сполуки утворюються майже виключно на перерізах $A^I C^{III} X_2 - D^{IV} X_2$.

Винятком є система $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{In}_2\text{Se}_3-\text{SnSe}_2$, де, в області, збагаченій In_2Se_3 , має місце утворення сполуки $\text{Ag}_2\text{In}_{23}\text{SnSe}_{37}$.

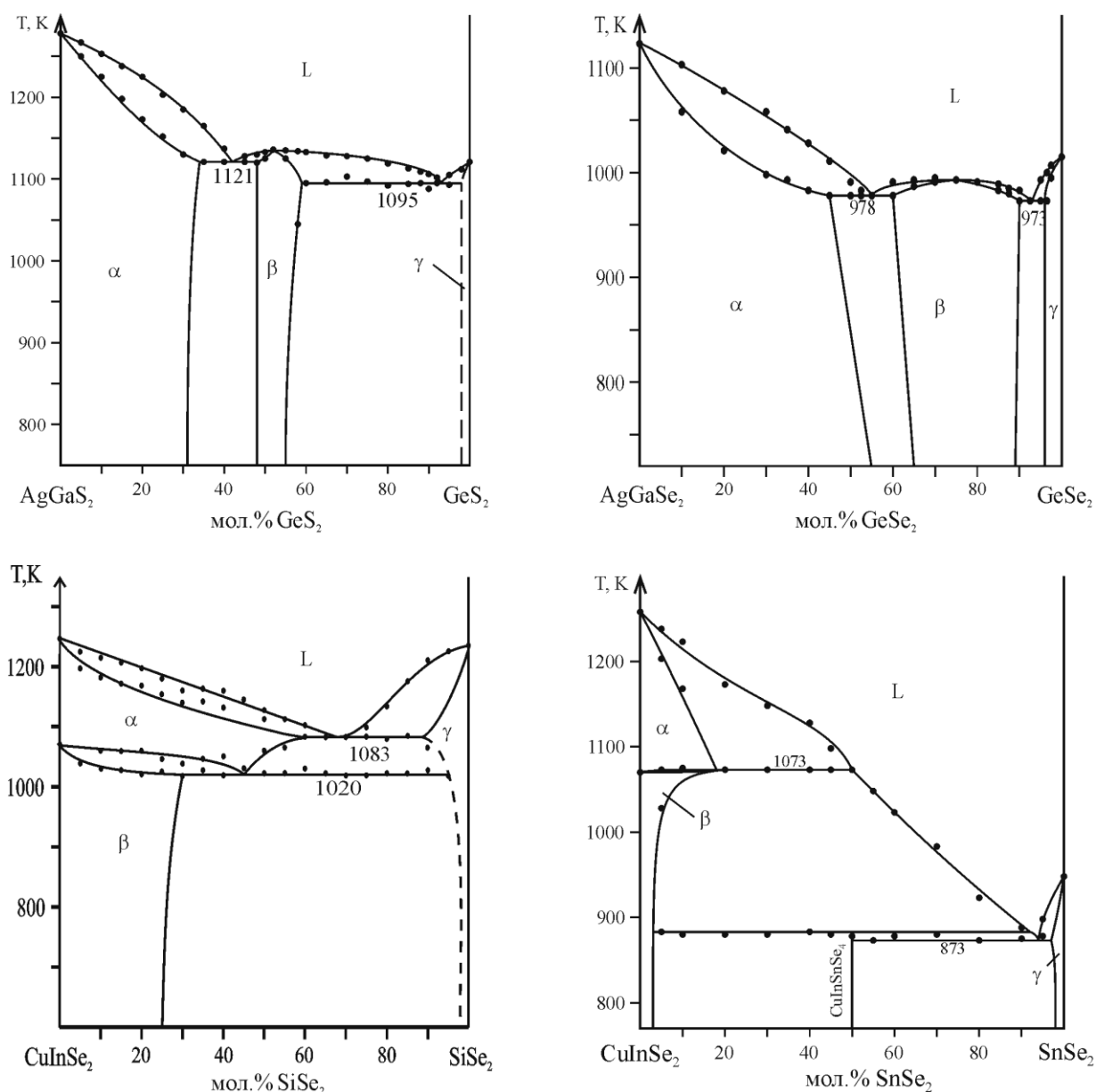


Рис. 68. Типові представники перерізів $\text{A}^{\text{I}}\text{C}^{\text{III}}\text{X}_2-\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$

Найбільш перспективними для практичного використання виступають сполуки AgGaGeS_4 і $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, які можуть бути використані як матеріали для параметричних генераторів світла для ближнього та середнього ІЧ-діапазону електромагнітного спектру. Сполуки AgGaGeS_4 і $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ є аналогами тернарних сполук AgGaS_2 і AgGaSe_2 і мають покращені, в порівнянні із ними, властивості (табл. 18). Найбільшим прогресом є те, що вдвічі зростає стійкість до дії лазерного випромінювання, та збільшується

величина двопронезаломлення. Також зростає область прозорості, зменшується температура плавлення, що позитивно впливає на технологію вирощування монокристалів.

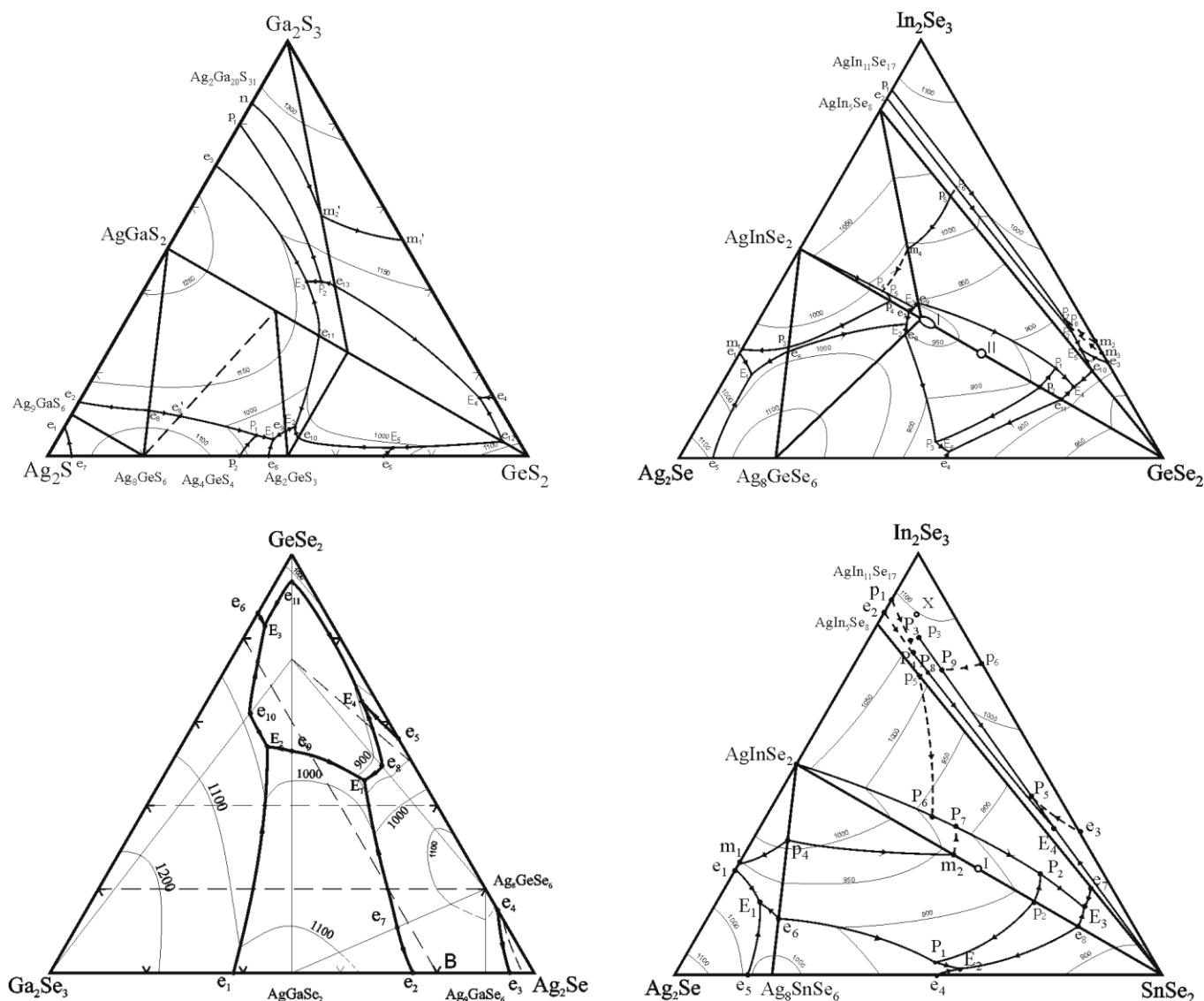


Рис. 69. Проекції поверхонь ліквідуса квазіпотрійних систем $A^I_2X - C^{III}_2X_3 - D^{IV}X_2$

Розроблено технологію отримання монокристалів цих сполук. Одержано монокристали високої оптичної якості та розмірами, достатніми для виготовлення на їх основі оптичних елементів приладів. При розгляді систем четвертого типу $B^{II} - C^{III} - D^{IV} - X$ (рис. 54) видно, що чотирьохелектронна площина та площина максимальної валентності перетинаються в одній точці ($B^{II}X$).

Порівняння властивостей тернарних та тетрарних сполук

	AgGaSe ₂	AgGaGe ₃ Se ₈	AgGaS ₂	AgGaGeS ₄
Структура	тетрагональна	ромбічна	тетрагональна	ромбічна
Просторова група	<i>I-42d</i>	<i>Fdd2</i>	<i>I-42d</i>	<i>Fdd2</i>
Температура плавлення, К	1133	995	1269	1136
ΔE_g , eВ	1,83	2,26	2,70	2,78
Область прозорості, мкм	0,78-13	0,63-16	0,5-12	0,5-13
Стійкість до дії лазерного випромінювання, МВт/см ²	20-25	50	20-25	50

Тому існування повновалентних проміжних фаз у цих системах, згідно із теоретичними передумовами, мусить бути виключено. Проведено дослідження фазових рівноваг восьми квазіпотрійних систем цього типу (рис. 70, 71). Тетрарні проміжні фази в них не знайдені. Поверхні ліквідуса в усіх системах складаються із полів первинних кристалізацій компонентів систем та проміжних тернарних сполук, що утворюються на обмежуючих сторонах систем. Системи $A^{II}Se-Ga_2X_3$ відіграють найбільшу роль у характері фазоутворення в цих квазіпотрійних системах. Вони відрізняються характером утворення тернарних сполук. Системи $Ga_2X_3-D^{IV}X_2$ є евтектичного типу без утворення проміжних фаз, а в системах $B^{II}X-D^{IV}X_2$ можуть утворюватися інконгурентні сполуки складів $B^{II}_4D^{IV}X_6$ чи $B^{II}_2D^{IV}X_4$. Проміжні сполуки еквімолярного складу $B^{II}Ga_2X_4$ утворюються в усіх системах $B^{II}X-Ga_2X_3$ і тип плавлення їх є в прямій залежності від температур плавлення сполук $B^{II}X$. В ряду $ZnX \rightarrow CdX \rightarrow HgX$ суттєво зменшується ця величина, що приводить до того, що $ZnGa_2Se_4$ плавиться перитектично за реакцією $L+ZnSe \leftrightarrow ZnGa_2Se_4$, $CdGa_2Se_4$ плавиться конгруентно і $HgGa_2Se_4$ утворюється перитектично, але за реакцією $L+Ga_2X_3 \leftrightarrow HgGa_2X_4$.

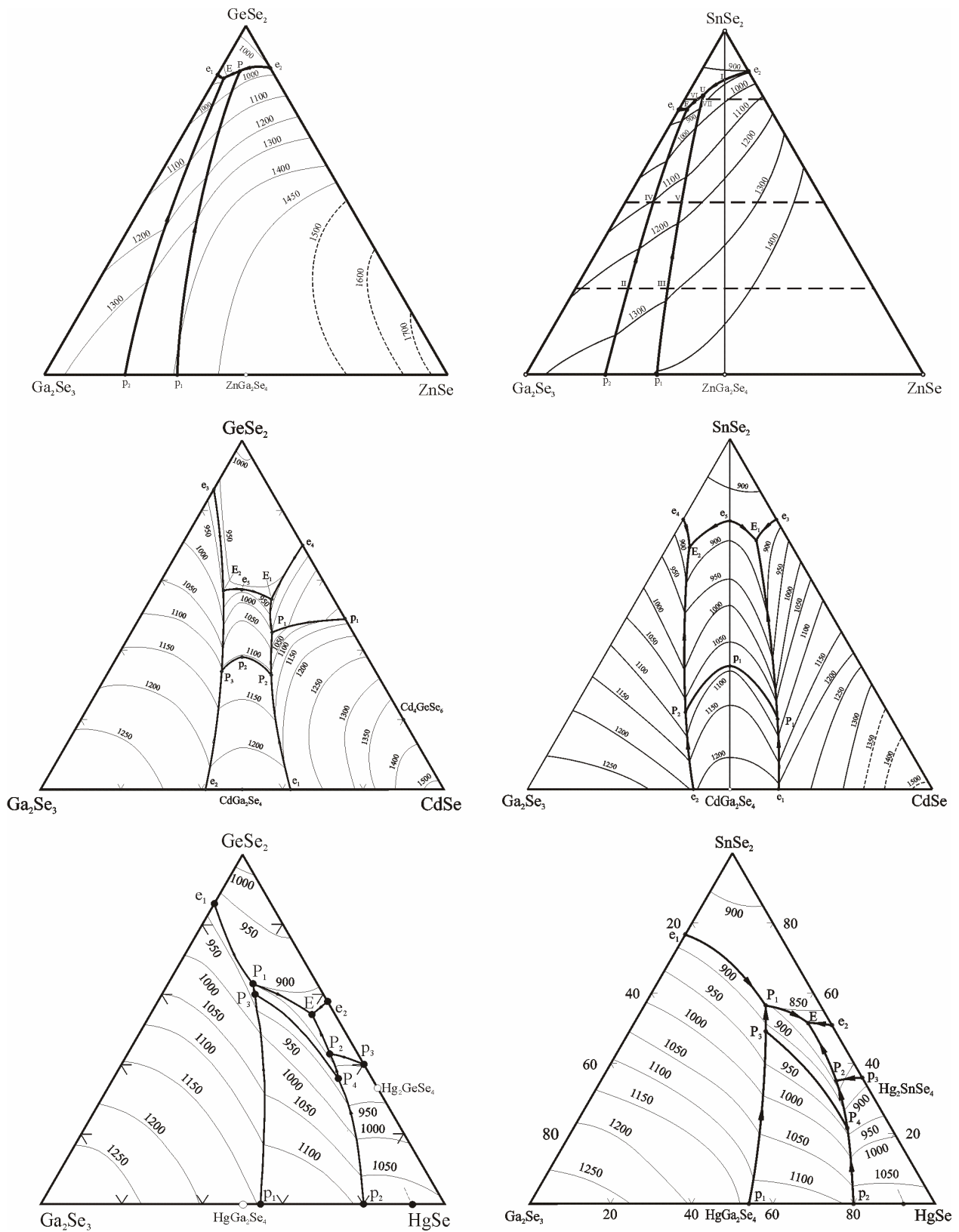


Рис. 70. Проекції поверхонь ліквідуса квазіпотрійних систем $\text{V}^{\text{II}}\text{Se} - \text{Ga}_2\text{Se}_3 - \text{Ge}(\text{Sn})\text{Se}_3$

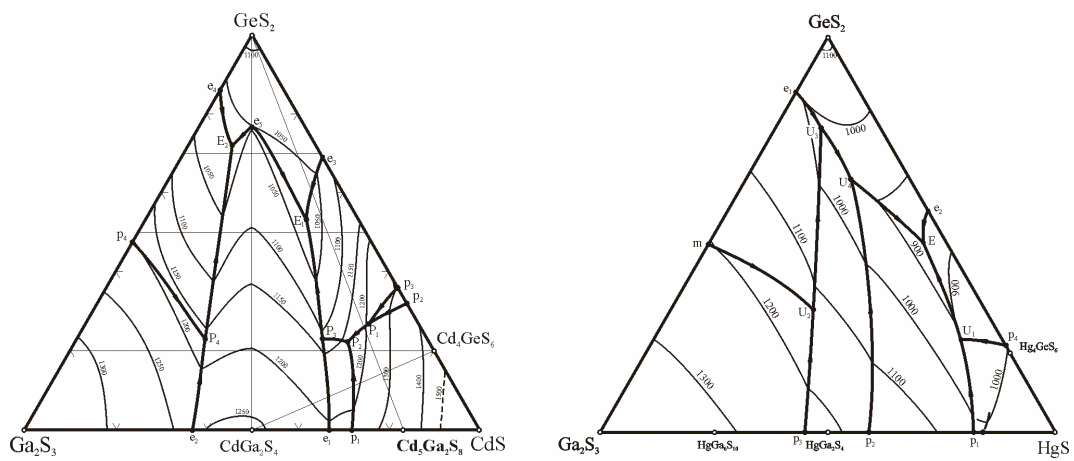


Рис. 71. Проекції поверхонь ліквідуса квазіпотрійних систем Cd(Hg)Se – Ga₂Se₃ – GeSe₃

Перерізи $V^{II}Ga_2X_4-D^{IV}X_2$ завжди є триангулюючими, принаймні в підсолідусній частині. Характер плавлення сполук $V^{II}Ga_2X_4$ суттєво впливає на характер фазоутворення в квазіпотрійних системах. Тому в Цинквмісних системах всі нонваріантні точки знаходяться в частині $Ga_2Se_3-ZnGa_2Se_4-GeSe_2$, в Кадмійвмісних знаходяться по обидва боки від $V^{II}Ga_2X_4-D^{IV}X_2$, а в Меркурійвмісних – координати потрійних нонваріантних точок зсунуті в частину $HgX-HgGa_2X_4-GeX_2$. Інтерес до систем такого типу викликаний рядом причин. По-перше, вони можуть бути використані для вибору вихідних складів для вирощування монокристалів бінарних і тернарних сполук, що є складовими вказаних систем. Більшість цих сполук відомі своїм практичним використанням. Зокрема, потрійні сполуки типу $V^{II}Ga_2X_4$, що кристалізуються в структурі дефектного халькопіриту, мають цікаві напівпровідникові властивості і є перспективними матеріалами для оптоелектроніки. Ще однією особливістю тернарних сполук є мала чутливість до домішок та стійкість до дії іонізуючого випромінювання. Представником таких сполук є $HgGa_2S_4$, що сьогодні є одним із найкращих нелінійно-оптичних матеріалів для ближньої ІЧ-області. Побудовані діаграми можуть служити основою для одержання монокристалів цих сполук із нестехіометричних розплавів при значно нижчих температурах.

Друга причина, що зумовлює інтерес до цих систем, є можливість одержання деяких їх сплавів у склоподібному вигляді. Як відомо стекла систем $Ga_2X_3-GeX_2$, та більш складніші на їх основі, мають люмінесцентні властивості, високі показники заломлення та значну область прозорості в ІЧ-діапазоні, що роблять їх перспективними лазерними матеріалами.

Підсумовуючи викладений матеріал, можна зробити ряд висновків, які будуть корисні при дослідженні пніктидних і халькопніктидних систем, а також іще недосліджених халькогенідних. Перших три типи квазіпотрійних систем утворені катіонадлишковими, катіонодефектними і нормальними фазами, а четвертий – нормальною та двома катіонодефектними. Одним із основних факторів, що суттєво впливають на утворення тетрарних сполук, є наявність фізико-хімічної взаємодії, тобто утворення сполук в обмежуючій системі "катіонадлишкова-катіонодефектна фази". Взагалі, по мірі значимості, обмежуючі сторони можна розташувати в такому порядку: "катіонадлишкова-катіонодефектна" – "нормальна-катіонодефектна" – "катіонадлишкова-нормальна". Тетрарні сполуки утворюються при вмісті компонентів систем від 20 до 60 мол.%. При їх утворенні, тетрарні сполуки намагаються залікувати усі генетичні дефекти структури.

Питання для самоперевірки:

1. Наведіть систематику тетрарних систем за кількістю та типом аніонів.
2. Які особливості перерізів типу $A^I C^{III} X_2 - B^{II} X_2$?
3. Як класифікують перерізи типу $A^I_2 D^{IV} X_3 - B^{II} X$?
4. Охарактеризуйте характер фазових рівноваг на ізотермічних перерізах квазіпотрійних систем $A^I_2 X - ZnX - D^{IV} X_2$ при 298 К.
5. Охарактеризуйте характер фазових рівноваг на ізотермічних перерізах квазіпотрійних систем $A^I_2 X - CdX - D^{IV} X_2$ при 298 та 670 К.
6. Охарактеризуйте характер фазових рівноваг на ізотермічних перерізах квазіпотрійних систем $A^I_2 X - HgX - D^{IV} X_2$ при 298 та 670 К.
7. Методи вирощування монокристалів сполук типу $A^I_2 B^{II} C^{IV} X_4$.
8. Охарактеризуйте фізичні властивості монокристалів сполук типу $A^I_2 B^{II} C^{IV} X_4$.

Будова реальних кристалів

Кристалічна структура твердих тіл, яка розглядається в курсі "Кристалохімія", як регулярна, строго періодична будова кристалу, є лише ідеалізованою схемою. Насправді, навіть в умовах ідеальної термодинамічної рівноваги, в кристалах повинні існувати різного роду відхилення від цієї схеми, що називаються **дефектами кристалічної ґратки**. В підтвердження вищесказаного розглянемо зміну питомого опору металічних кристалів одного і того ж складу, які отримані при різних швидкостях вирощування (рис. 72).

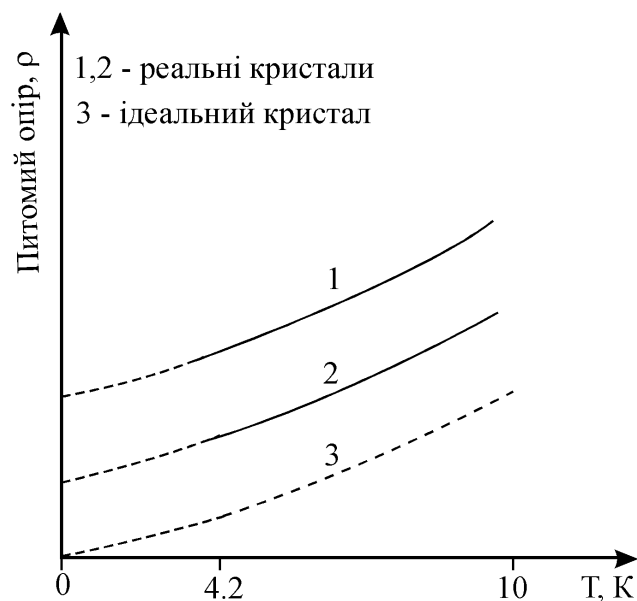


Рис. 72. Залежність питомого опору від температури для реальних (1,2) та ідеального (3) кристалів

Згідно теорії квантової статистики і зонної теорії твердого тіла в металічних кристалах при 0 К опір повинен бути рівним нулю. На рис. 72 показана крива 3 для ідеального кристалу, яка була отримана теоретично за зміною ходу кривих для реальних кристалів в міру зменшення дефектності. В дійсності, як видно з кривих 1, 2, в реальних кристалах, навіть при 0 К, опір не падає до нуля, а криві зміщені вгору на величину, яка відбиває міру участі дефектів в розсіянні електронів.

Чутливість опору до різних дефектів змінюється в широких межах, що відображено на рис.73.

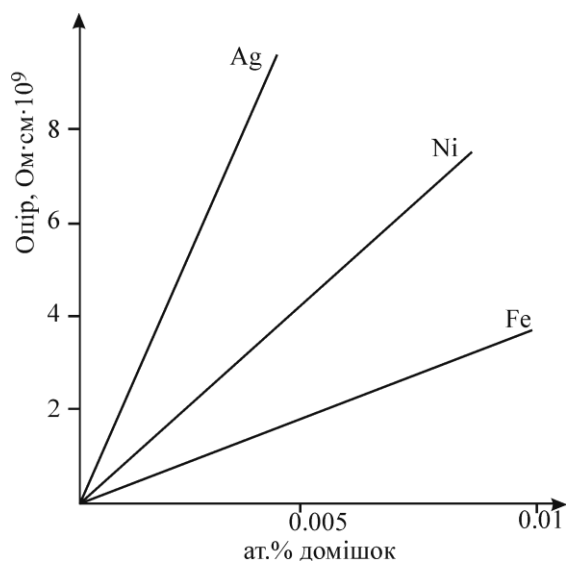


Рис. 73. Залежність опору кристалів міді від введених домішок Fe, Ni та Ag

Як видно, введення однієї частинки Fe на 1000000 частинок Cu призводить до збільшення опору при 4,2 К більше ніж на порядок, в той же час введення Ni і Ag збільшує опір в меншій мірі.

Механічна міцність реальних кристалів в 10^4 раз менше за теоретично розраховану. Властивості напівпровідників ще більш чутливі до кількості та якості дефектів кристалічної ґратки, що відомо з зонної теорії твердого тіла. Вже з цих прикладів зрозуміло, що будова реальних кристалів відрізняється від ідеалізованої схеми з регулярною, строго періодичною будовою. Яка ж будова реальних кристалів? Це питання тісно пов'язане з одним із завдань хімії твердого тіла, а саме, керуванням складом і властивостями твердого тіла, а отже з питанням отримання речовин із наперед заданими властивостями. Для відповіді на це питання, розглянемо, що ж собою представляє склад твердого тіла. Якщо маємо тверду фазу АВ, то її склад слід розділити на дві складові частини: а – матриця A_aB_b , яка розглядається як "розчинник", тобто є кристалічною решіткою даного твердого тіла; б –

другий компонент твердої фази, різноманітні дефекти, розчинені в матриці. Отже, маючи одну матрицю і керуючи якістю та кількістю дефектів в ній, можливо керувати властивостями кристалів і навіть отримувати їх з наперед заданими властивостями.

Зрозуміло, що багато властивостей залежать від складу матриці. До них належать: тип кристалічної структури, характер хімічного зв'язку, зонний спектр (ширина забороненої зони, структура прямих та непрямих переходів), теплоємність (тобто частота коливань атомів) та інші. Універсальної класифікації матриць не існує, через складність цього питання, тому на даний час використовують наступні класифікації:

- за кількістю компонентів (елементарні, бінарні, потрійні речовини);
- за положенням компонентів в Періодичній системі Д.І. Менделєєва ($A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}_2B^{VI}_3$ та інші);
- за структурним типом (алмазоподібні та інші);
- за типом хімічного зв'язку:
 - прості речовини та сполуки з ковалентним типом зв'язку (Si, Ge, C, $A^{III}B^V$);
 - іонні сполуки ($A^I B^{VII}$);
 - сполуки з проміжним іонно-ковалентним зв'язком ($A^{II}B^{VI}$, $A^{III}_2B^{VI}_3$ та інші);
 - d - зонні напівпровідники. Це група речовин за участю перехідних елементів, що володіють рядом специфічних особливостей. d - Орбіталі утворюють дуже вузькі зони, носії заряду дуже важкі, тобто володіють великими ефективними масами, для них характерний так званий скачковий механізм провідності, коли іони d - металу розміщені "ланцюжком" $\dots - Me^{II} \rightarrow Me^{III} \rightarrow Me^{II} - \dots$ і електрон переходить від одного іону до іншого "стрибком";
- органічні напівпровідники – з властивостями яких пов'язані біологічні процеси;

- склоподібні напівпровідники;
- рідкі напівпровідники.

Як видно, класифікація матриць досить умовна, тим не менше, вона корисна, так як дозволяє розподілити напівпровідники зі специфічними властивостями та особливостями. Задамося питанням, які закономірності можна прослідкувати в матрицях з точки зору вищенаведеної класифікації. Якщо взяти матриці одного типу, тоді можна знайти закономірності зміни властивостей, які важливі при прогнозуванні характеру поведінки нових речовин. Наприклад, як видно з табл. 19, зі збільшенням радіусу атомів зв'язок слабшає і ширина забороненої зони зменшується.

Таблиця 19

Ширина забороненої зони деяких напівпровідників складів $A^{III}B^V$ та $A^{II}B^{VI}$

склад	AlP	GaP	InP
ΔE , eV	3,0	2,25	1,27
склад	CdS	CdSe	CdTe
ΔE , eV	2,5	1,7	1,4

В рядах ізоелектронних сполук спостерігається збільшення ΔE , наприклад:

склад	Si	AlP	MgS	NaCl
ΔE , eV	1,2	3,0	4,7	9

В цілому, роль матриць у формуванні фізико-хімічних властивостей речовин загальновідома, тому перейдемо до розгляду дефектів кристалічної ґратки. Для визначення поняття "дефект" в якості рівня відліку (або стандартного стану) умовно приймається стан ідеального кристалу при 0 К і будь-яке відхилення від такого стандартного стану називається дефектом.

В реальних кристалах розрізняють *рівноважні та нерівноважні дефекти*. Перший вид, тобто рівноважні дефекти, охоплює недосконалість, які існують в тепловій рівновазі з решіткою кристалу. До них відносяться, поперше, легкорухливі дефекти: фонони (теплові коливання решітки),

екситони (збудження електрону на більш високий, але на непровідний рівень), електрони, дірки і, по-друге, менш рухливі дефекти, обумовлені окремими атомами: атоми в міжвузловинах, порушення порядку в розміщенні атомів, вакантні вузли решітки, домішкові атоми в різних положеннях. До рівноважних дефектів можна віднести і сукупність вказаних вище дефектів, які достатньо стійкі, щоб володіти власними властивостями. Прикладом можуть слугувати стійкі зв'язки домішкових атомів з вакансіями і вакансій з вакансіями, в результаті чого утворюються пари та скупчення дефектів. Таким чином, рівноважні дефекти є рівноправними елементарними збудженнями основного стану кристалу. Так, фонони і електрони є елементарними збудженнями в фононній та електронній підсистемах кристалу, а дефекти, обумовлені атомами, є елементарними збудженнями атомної підсистеми кристалу.

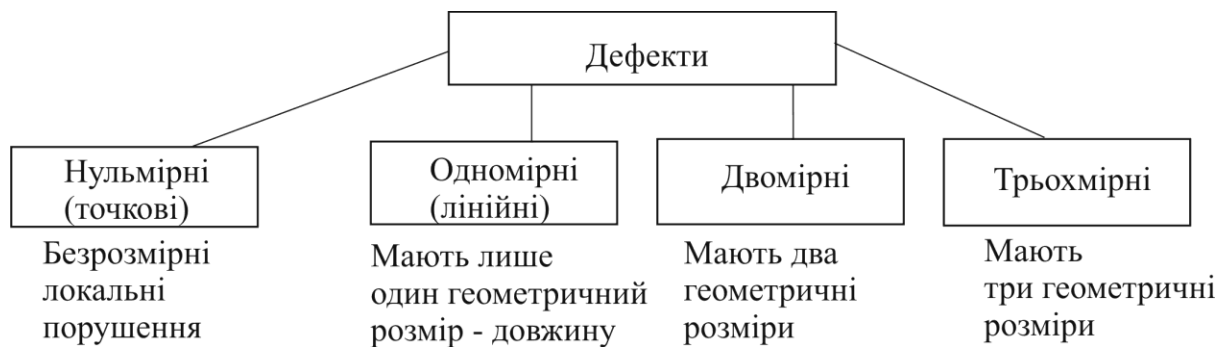
Другий вид, тобто нерівноважні дефекти, охоплюють недосконалості обумовлені неідеальними умовами походження і "життя" кристалу. До них відносяться дефекти з більшими областями нерегулярності, які характеризуються високою енергією утворення і тому у рівновазі з решіткою кристалу перебувати не можуть. Вони, в той же час, здатні до взаємодії з рівноважними дефектами, як поглинаючи так і утворюючи їх. Густину нерівноважних дефектів решітки вдається суттєво знизити шляхом вдосконалення методів отримання і обробки кристалів.

З цієї загальної характеристики дефектів кристалічної ґратки видно, що структура кристалів значно складніша, ніж здається на перший погляд, до того ж, всі ці недосконалості здійснюють певний вплив на властивості кристалів. Усі, так звані, "структурно-чутливі" властивості кристалічних матеріалів визначаються наявністю в них рівноважних та нерівноважних дефектів решітки. Кристал відкликається на зовнішній вплив зміною своєї реальної структури – зародженням, перебудовою, рухом та анігіляцією дефектів решітки. Пластична деформація кристалів, наприклад, повністю зводиться до руху різних дефектів решітки; теплове розширення

викликається не тільки ангармонійністю коливань атомів, але і збільшенням густини дефектів; найважливіші властивості напівпровідників визначаються вмістом електрично активних дефектів решітки.

Завдяки порівняно тривалому часу життя, до дефектів решітки можна застосувати наочний геометричний опис. Тому класифікацію дефектів решітки зручно проводити за чисто геометричною ознакою – за кількістю вимірюваних розмірів дефекту. З цієї точки зору дефекти можна розділити на чотири групи (рис. 74).

Рис. 74. Схема класифікації дефектів за геометричною ознакою



В свою чергу нульмірні дефекти можна розділити на три групи (рис.75).



Рис. 75. Класифікація нульмірних дефектів

Електронний дефект утворюється за наступним механізмом: при 0 К електрон знаходиться у валентній зоні, при $kT > 0$ електрон покидає своє

положення і стає дефектом, одночасно утворюючи дірку. Електрони та дірки спотворюють (поляризують) навколо себе кристалічну ґратку, утворюючи дефекти – полярони.

Фонони утворюються за рахунок зміни енергії фононного спектру решітки через коливання атомів в кристалічній ґратці з певною частотою ν , що обумовлює наявність для кожного атома енергії $E = h\nu$. Екситон – це збудження електронного стану, яке може передаватися від іону до іону. Найбільше значення серед нульмірних дефектів мають атомні дефекти, класифікація яких подана на рис. 76.



Рис. 76. Класифікація атомних дефектів

Одномірні (лінійні), двомірні та трьохмірні (об’ємні) дефекти поділяються згідно схем на рис. 77-79.

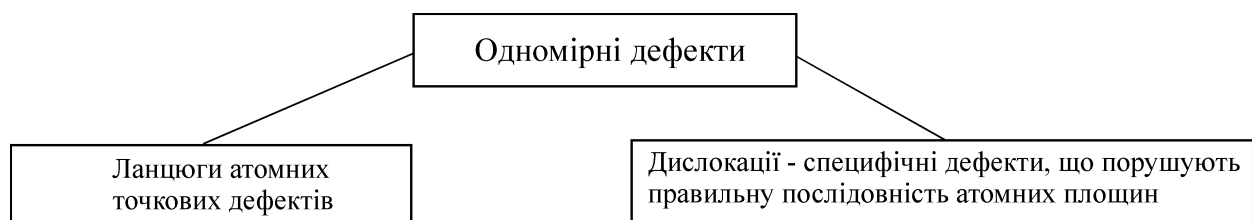


Рис. 77. Класифікація одномірних дефектів

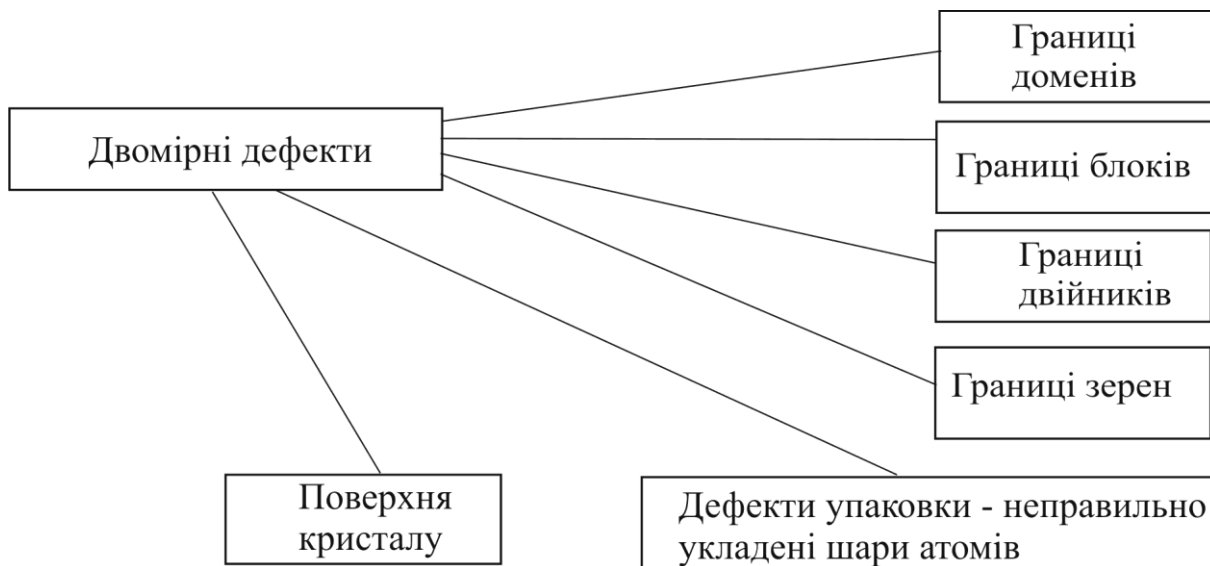


Рис. 78. Класифікація двомірних дефектів

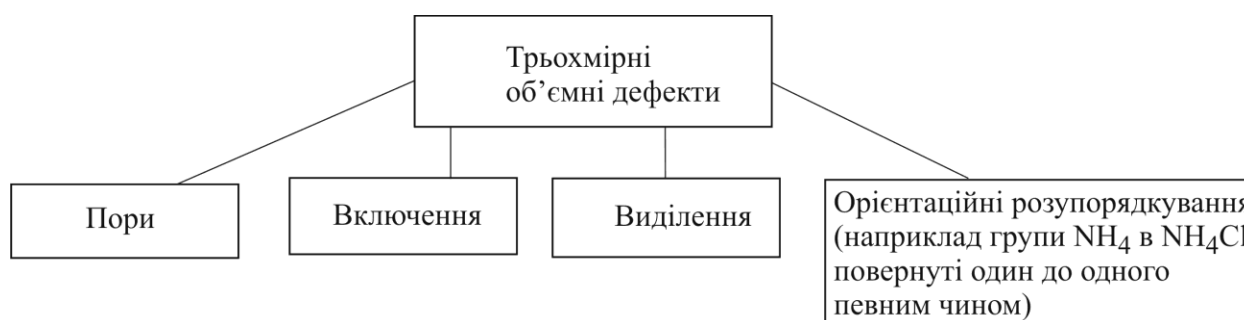


Рис. 79. Класифікація трьохмірних дефектів

Нарешті, теорія передбачає існування *флуктуонів* – локальних флуктуацій густини, електричної поляризації – *поляронів*, або намагніченості, стабілізованої електронами.

Перш ніж перейти до характеристики кожної групи дефектів, звернемо увагу на те, що в основі утворення більшості дефектів всіх груп лежать атомні нульмірні дефекти. Використовуючи таку спільність, розглянемо термодинамічну можливість існування дефектів на прикладі вакансій та міжвузлових атомів. Енергія утворення вакансії визначається роботою переносу атома із вузла решітки на поверхню кристалу і становить, зазвичай,

порядка електронвольта. Енергія утворення міжвузлового атома визначається роботою переносу атома з поверхні кристалу в міжвузловий простір і досягає кількох електронвольт, через великий вміст енергії локальних спотворень, що виникають при включенні атома в міжвузловиння. Як же пояснити можливість існування дефектів з такою високою енергією утворення в умовах термодинамічної рівноваги. Нехай кристал складається з N однакових атомів i , відповідно, містить стільки ж вузлів решітки. З нього можна видалити n атомів, з утворенням такої ж кількості вакансій, різними методами. Кількість методів визначається числом комбінацій: $C_N^n = \frac{N!}{(N-n)!n!}$.

Далі, згідно формули Больцмана, приріст конфігураційної ентропії рівний:

$$\Delta S = k \cdot \ln \frac{N!}{(N-n)!n!},$$

де k – стала Больцмана. Якщо енергія утворення одного

дефекту рівна E , то утворення n дефектів при температурі T змінює ентальпію на величину: $\Delta H = nE$. Відповідно, вільна енергія кристала буде рівна: $\Delta F = nE - T\Delta S$. Використовуючи для оцінки факторіалів великих чисел наближення Стірлінга: $\ln m! \cong m \ln m$, робимо висновок, що оскільки $N > n$, ΔH збільшується менше ніж ΔS і відбувається мінімізація вільної енергії кристалу. Таким чином, можливість існування дефектів в кристалах пояснюється тим, що їх утворення значно підвищує ентропію кристалу. Слід відмітити, що ми розглянули лише конфігураційну ентропію, а ще існує і зміна коливальної ентропії кристалу при утворенні дефектів, яка пояснюється тим, що поблизу точкових дефектів атоми коливаються із зміненими частотами, а це підвищує ентропію кристалу на деяку величину $n\Delta S$, яка пропорційна кількості дефектів.

Всі кристали з атомними точковими дефектами можуть бути стехіометричного і нестехіометричного складу. Стехіометричні кристали, в основному, володіють дефектами структури. Дослідження цих дефектів проведені російським вченим Я.І. Френкелем і німецькими вченими В. Шотткі і К.В. Вагнером (1926 – 1930 р.р.). Згідно з цими дослідженнями, при

утворенні точкових дефектів у кристалах сполук, має зберігатися умова електронейтральності сполуки вцілому. Тому дефекти утворюються парами: вакансія і відповідний міжвузловий іон – це *дефекти за Френкелем* (рис. 80а) для яких справедливі співвідношення $A_A + v_i \leftrightarrow A_i + v_A$, $A_A + B_B + 2v_i \leftrightarrow A_i + B_i + v_A + v_B$, де A_A, B_B – атоми в регулярному вузлі, A_i – атом в міжвузловому просторі, v_i – вільний міжвузловий простір, v_A – вакансія відповідного атому). Дві вакансії протилежного знаку – це *дефекти за Шотткі* (рис. 80б) для яких справедливі співвідношення $A_A + v_i \leftrightarrow A_{(на поверхні)} + v_A$, $A_A + B_B + 2v_i \leftrightarrow A_{(на поверхні)} + B_{(на поверхні)} + v_A + v_B$, якщо існують два міжвузлових іона протилежного знаку – це антипод дефекта Шотткі. Оскільки енергія міжвузлового іона набагато перевищує енергію вакансії, про що ми вже говорили, концентрація рівноважних точкових дефектів у іонних кристалах, зазвичай, визначається концентрацією дефектів за Шотткі.

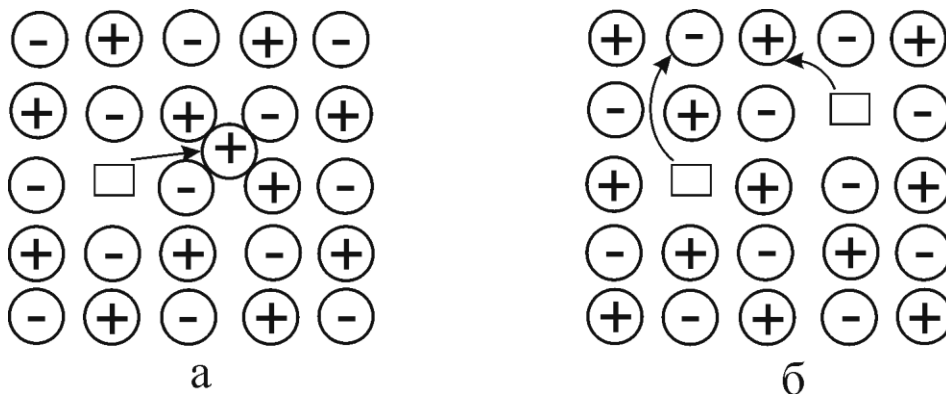


Рис. 80. Дефекти за Френкелем (а) та Шотткі (б)

При утворенні точкових дефектів, відбуваються помітні зміщення атомів, які оточують дефект. Так, атоми навколо вакансії зсуваються, в основному, в напрямку до вакантного вузла (рис. 81а). Міжвузловий атом, навпаки, розштовхує навколишні атоми (рис. 81б). В результаті, перенесення атома на поверхню кристалу, з утворенням вакансії, об'єм кристалу зменшується менше ніж на один атомний об'єм, а переміщення атома з

поверхні в середину кристалу, з утворенням міжвузлового атома, зазвичай збільшує об'єм кристалу.

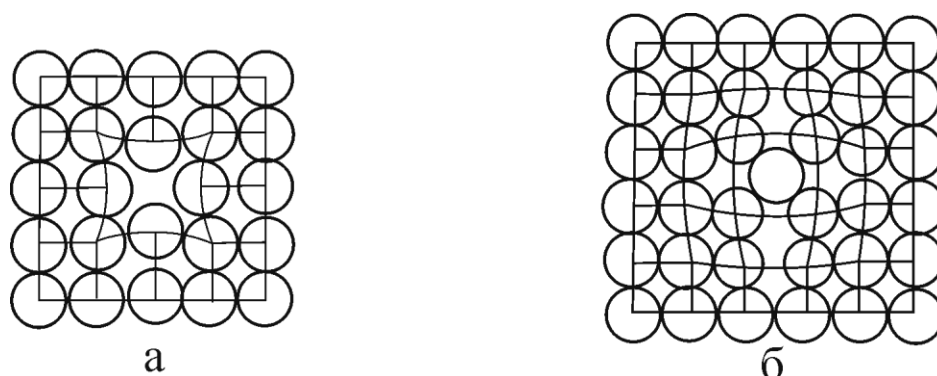


Рис. 81. Зсув атомів навколо вакантного вузла (а) та міжвузлового атома (б)

Взаємодія точкових дефектів між собою приводить до виникнення різного роду комплексів. Найпростіший випадок виникнення бівакансій $V+V \leftrightarrow V_2$. Подальше об'єднання вакансій може дати як трьохмірне утворення (каверна, пора), так і плоске утворення атомної товщини, яке називають "млинець" або "диск" (рис. 82а). Останній при досягненні деякого критичного розміру стає нестійким і захоплюється, в результаті чого утворюється дефект зовсім іншого типу – *призматична дислокаційна петля* (рис. 82б). Значки подібні на букву Т позначають обрив атомної площини.

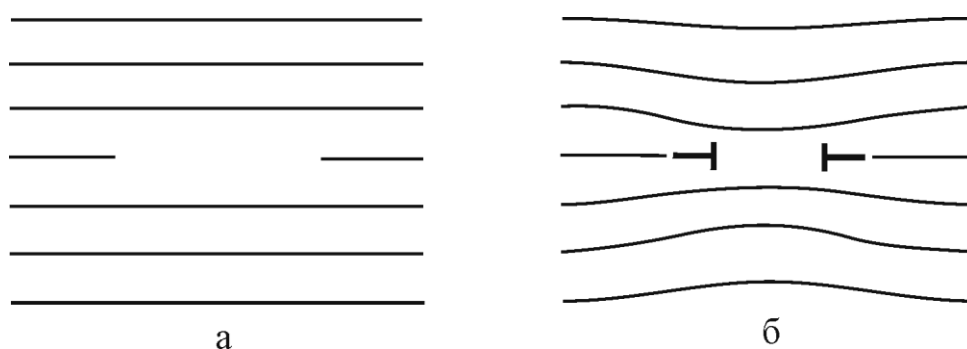


Рис. 82. Об'єднання вакансій у формі "диску" (а) та призматична дислокаційна петля (б)

Переходячи до дефектів з назвою "міжвузлові атоми", слід сказати, що ця назва не зовсім вдала. Річ у тім, що ці атоми далеко не завжди розташовуються в характерних для решітки даного кристалу міжвузловинах. Наприклад, в ОЦК кристалах, дуже часто, вони не входять ні в тетраедричні, ні в октаедричні пустоти, а витісняють із вузла який-небудь атом і утворюють з ним *пару-гантель* (рис. 83а₁, а₂, а₃).

В таких же кристалах міжвузловий атом може утворити *краудіон* (згусток), тобто на довжині в декілька міжатомних віддалей, в напрямку найщільнішої їх упаковки, розташовується один зайвий атом (рис. 83б). Статичні і динамічні властивості краудіонів суттєво відрізняються від властивостей локалізованих міжвузлових атомів та вакансій, тому вони розглядаються в фізиці кристалів як самостійний вид власних дефектів кристалічної ґратки. Плоскі скупчення міжвузлових атомів утворюють *дислокаційні петлі* (рис. 83в).

В кристалах, які складаються із атомів декількох сортів, точковими дефектами можуть служити атоми, які займають вузли чужої підрешітки. Підвищення концентрації таких дефектів відповідає початковій стадії розупорядкування.

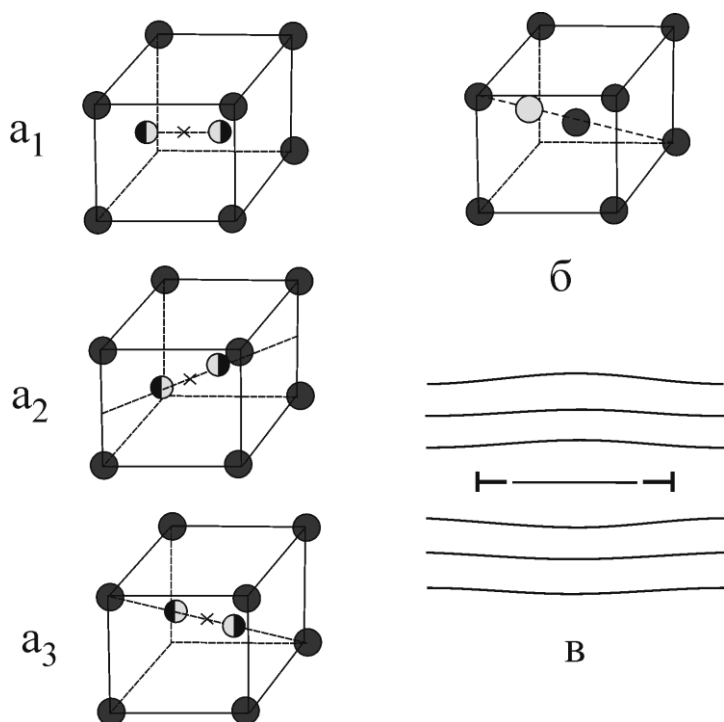


Рис. 83. Атомні точкові дефекти "міжвузлові атоми": (100) – розщеплення (гантель) в ОЦК решітці (а₁), (110) – розщеплення в ОЦК решітці (а₂), (111) – розщеплення в ОЦК решітці (а₃); краудіон в ОЦК решітці (б); плоскі скупчення міжвузлових атомів (в)

Нестехіометричні кристали можуть володіти, як дефектами структури, так і складу. Дефекти структури, такі ж як вищезгадані дефекти складу пов'язані з порушенням стехіометрії і наявністю домішок в кристалах. Наприклад, в чистих кристалах NaCl концентрація вакансій, із умови електронейтральності, рівна $[V_{Na^+}] = [V_{Cl^-}]$. В кристалі NaCl з домішкою CaCl₂ іони Ca²⁺ заміщують іони Na⁺ і повинні бути додатково нейтралізовані катіонними вакансіями V_{Na+}. Модель дефектів в такому кристалі схематично виглядає наступним чином:

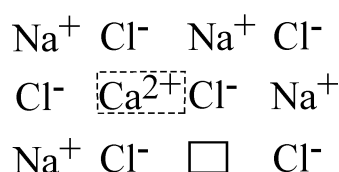


Рис. 84. Схема утворення дефектів у NaCl з домішками CaCl₂

В нестехіометричних бездомішкових кристалах нейтралізація заряджених точкових дефектів можлива і з допомогою відповідних спотворень електронної структури кристалу – частіше за все електронів у зоні провідності або дірок у валентній зоні. Так, в решітці сполуки з нестачею металічного компоненту, нейтралізацію точкових дефектів можна представити наступним чином: для збереження електронейтральності, при існуванні вакансії катіону, виникає дірка, здатна мігрувати через кристал (рис. 85а). Або, для збереження електронейтральності, аніон втрачає електрон і стає нейтральним атомом або діркою (рис. 85б).

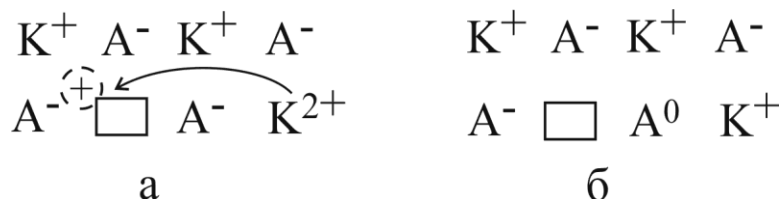


Рис. 85. Схеми нейтралізації заряджених точкових дефектів в бездомішкових кристалах

В напівпровідниках за рахунок введення домішок різної валентності можна регулювати величину і тип провідності.

В іонних кристалах комплекси із точкових дефектів, електронів і дірок утворюють різноманітні центри забарвлення. Наприклад, F (Farben) - центр – це аніонна вакансія, скомпенсована електроном, розмазаним по всіх оточуючих катіонах.

Як правило, точкові дефекти можуть займати в елементарній комірці декілька рівноцінних позицій. При зовнішньому впливі дефекти переходять в положення, що стають енергетично вигідними. Наприклад, гантелі міжвузлових атомів повертаються уздовж осі розтягування і виникає наведена анізотропія, яка не зникає відразу ж після припинення зовнішнього впливу. Кристал ніби запам'ятовує на той чи інший період часу напрямок зовнішнього впливу. Цей ефект називається ефектом орієнтаційного або напрямленого упорядкування. Зовнішній вплив може призвести не лише до перерозподілу точкових дефектів, але і утворення нових, причому в концентраціях, які набагато перевищують термодинамічно рівноважне значення. Нерівноважна концентрація точкових дефектів може бути досягнута при загартуванні кристалу від високої температури, або при опроміненні його швидкими частинками, рентгенівськими та γ -променями.

Нерівноважні дефекти. При дослідженні міцності кристалів з'ясувалося, що експериментальна міцність в 10^4 разів менша розрахованої за енергією зв'язку атомів. Для пояснення цього факту Е. Тейлор увів уявлення про крайову дислокацію. *Дислокації* – це лінійні дефекти, які порушують правильне чередування атомних площин і є одним із найбільш розповсюджених нерівноважних дефектів. На відміну від точкових дефектів, які порушують ближній порядок, дислокації порушують дальній порядок в кристалі, спотворюючи всю його структуру.

Кристал з правильною решіткою можна зобразити у вигляді сімейства паралельних атомних площин (рис. 86а). Якщо одна із площин обривається всередині кристалу, то її край утворює лінійний дефект, який називається *крайовою дислокацією* (рис. 86б). Приклади крайових дислокацій, які виникають при захопленні "млинця" або "диску" вакансій чи вводиті шару

міжвузлових атомів, були вже нами приведені раніше. На рис. 86в показана *гвинтова дислокація*. За наявності гвинтової дислокації жодна із атомних площин не закінчується всередині кристалу, самі площини тільки приблизно паралельні і змикаються одна з одною таким чином, що фактично, кристал складається із єдиної гвинтоподібної вигнутої атомної площини. При кожному обході навколо осі дислокації ця «площина» піднімається (чи опускається) на один крок гвинта, який рівний міжплощинній відстані. Вісь гвинта утворює лінію дислокації. Основною геометричною і силовою характеристикою дислокації служить так званий *вектор Бюргерса*. У випадку крайової дислокації вектор Бюргерса перпендикулярний лінії дислокації, а його довжина рівна лишній міжплощинній відстані, яка відповідає обірваній площині. Відповідно виникає півплощина, яка дає крайову дислокацію і виникає некомпенсованість силового поля (рис. 86б). У випадку гвинтової дислокації вектор Бюргерса паралельний лінії дислокації і рівний за величиною кроку гвинта (рис. 86в). При інших значеннях кута між дислокацією і вектором Бюргерса отримуються дислокації змішаної орієнтації.

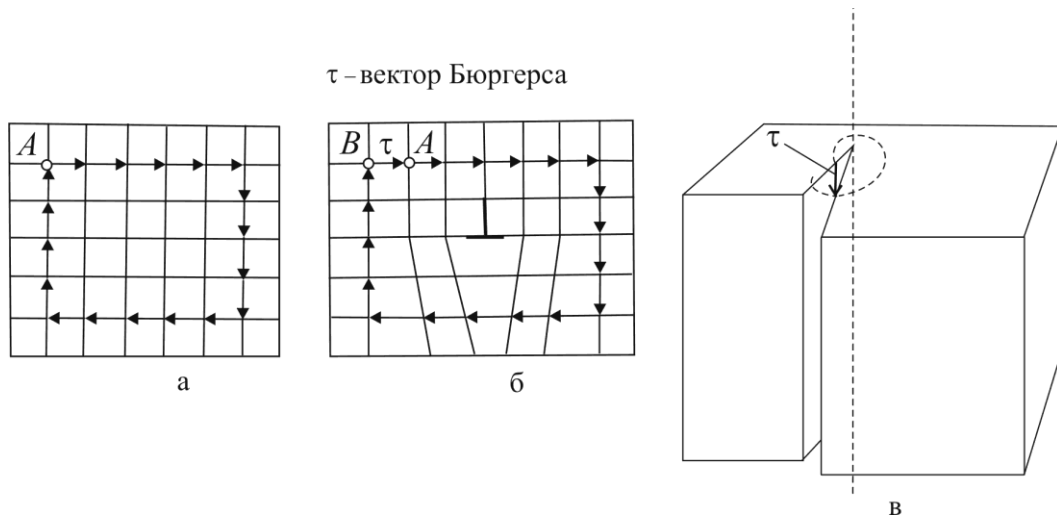


Рис. 86. Правильна решітка кристалу (а), крайова (б) та гвинтова дислокації (в)

В загальному випадку дислокація є довільною просторовою кривою, вздовж якої вектор Бюргерса залишається постійним, хоча орієнтація

дислокації може змінюватися. Умова збереження вектора Бюргерса вздовж дислокації означає, що дислокація не може закінчуватися чи починатися всередині кристалу, в тому числі і на включеннях, і повинна або замикатися сама на себе, утворюючи петлю, або виходити на вільну поверхню чи розгалужуватися на інші дислокації.

Наприклад, на рис. 87 показана дислокаційна петля з ділянками різної орієнтації: AB – відрізок крайової дислокації (вектор Бюргерса перпендикулярний до лінії дислокації і з'єднує кінці контура Бюргерса навколо лінії дислокації); BC – відрізок правої дислокації (вектор Бюргерса паралельний лінії дислокації); CD – змішана 45-градусна дислокація; DE – лівої дислокація; EA – зігнута по гвинту змішана дислокація. Контури Бюргерса наочно показують, що атоми кристалу з дислокацією не можна поставити в однозначну відповідність з атомами ідеального кристалу. В ідеальному кристалі перший і останній атоми контура знаходяться в одному вузлі, в реальному кристалі з дислокацією це не один вузол.

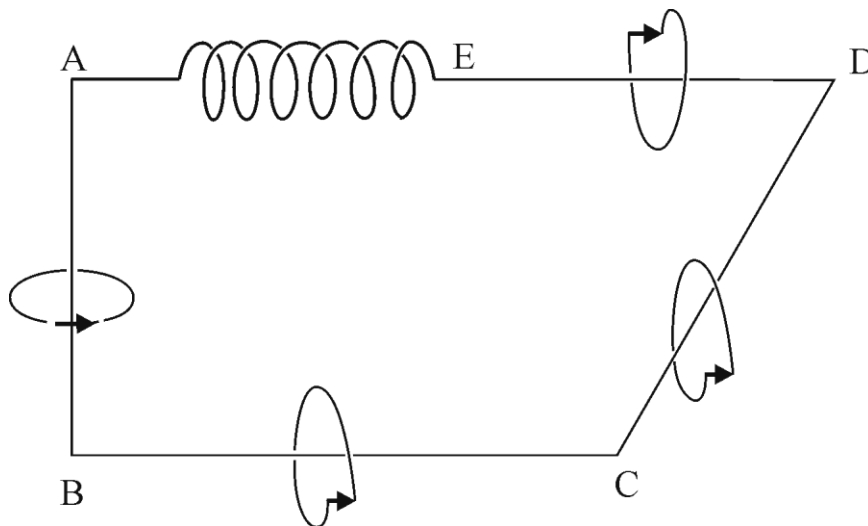


Рис. 87. Дислокаційна петля з ділянками різної орієнтації: AB – крайова; BC – правої дислокація; CD – змішана ("45-градусна"); DE – лівої дислокація; EA – змішана ("гелікоїдальна") дислокація. Для прямолінійних ділянок схематично показана побудова контура Бюргерса

Значення рівноважної концентрації дислокацій, як при кімнатній температурі так і при нагріві майже до температури плавлення, повинне бути дуже малим, так як енергія утворення дислокацій складає величину від 10 до 100 еВ. В той же час, практично у всіх кристалах, вони присутні в значній кількості, в середньому $10^3 - 10^4$ на см^2 . В зв'язку з цим існує ряд гіпотез, які пояснюють виникнення дислокацій:

1. І.М. Франк вважає, що енергія утворення дислокацій у зародках кристалів (5-7 атомів) мала, але обумовлений тепловим збудженням вигин або закручування зародка призводить до виникнення початкових дислокацій, які далі, разом з ростом кристалу, розростаються;
2. Ф. Зейтц вважає, що джерелом дислокацій є вакансії при їх концентрації 0,1 % і більше. Вони накопичуються і є початком дислокації;
3. Шляхом приєднання не тільки окремих атомів, але і цілих їх комплексів при рості кристалів. Такі комплекси можуть приєднуватися до поверхні навіть тоді, коли між ними і поверхнею кристалу немає точної відповідності, що призводить до виникнення дислокацій;
4. Як результат нерегулярної зміни умов росту. Поверхня росту не завжди буває плоскою. Внаслідок місцевого переохолодження і нерівномірної швидкості росту, на поверхні кристалу можуть утворитися виступи, які при злитті захоплюють дефекти, з яких і виникають дислокації;
5. При злитті двох кристалічних зародків також утворюються дислокації;
6. Наявність різного роду деформацій в процесі росту кристалу (вібрація, теплове розширення і стиснення, взаємодія зі стінками контейнера), призводить до розвитку напруг, які знімаються дислокаціями;

7. Як наслідок обростання домішкових включень решіткою кристалу. З іншого боку, включення домішок в решітку, призводить до виникнення напруг, які можуть бути зняті завдяки утворенню дислокацій.

Безумовно є плоскі і просторові дефекти, але їх роль в напівпровідниках значно менша і нами не розглядаються.

Рухливість атомів (іонів). Багато хімічних процесів супроводжуються переносом атомів і іонів твердого тіла на великі відстані. Особливості цього переносу суттєво залежать від дефектності структури твердого тіла і практично здійснюються за рахунок процесів дифузії. В твердому тілі можливі ряд механізмів *об'ємної дифузії*:

1. Дифузія по міжвузловинам. Домішковий або власний атом, який знаходиться в міжвузловому просторі, може перейти в сусіднє міжвузловиння і т.д. Такий механізм характерний для твердих тіл з малими розмірами дифундуючих атомів і пустотами решітки достатнього розміру (рис. 88);

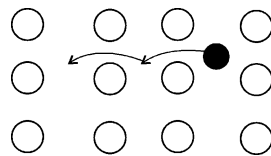


Рис. 88. Міжвузловий механізм дифузії

2. Диссоціативна дифузія, при якій атом (іон) домішки мігрує із вузла решітки через міжвузловиння (рис. 89).

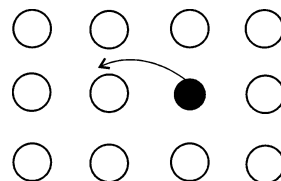


Рис. 89. Диссоціативний механізм дифузії

3. Вакансійна дифузія, при якій вакансія і вузол міняються місцями (рис. 90). Це означає, що вакансії переміщуються в одну сторону, а атоми в іншу. Імовірність переходу домішкових і власних атомів (іонів) відрізняється, через різницю в силі хімічного зв'язку, тому коефіцієнти дифузії домішкових і власних атомів також відрізняються. Швидкість дифузії визначається як розмірами атома, так і параметрами решітки.

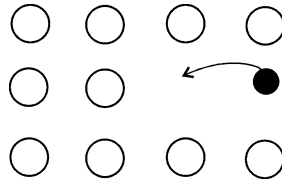


Рис. 90. Вакансійний механізм дифузії

4. Кільцевий механізм дифузії (рис. 91), що зводиться до одночасного

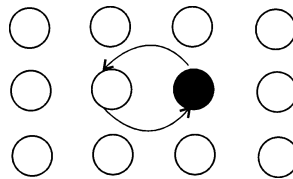


Рис. 91. Кільцевий механізм дифузії

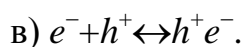
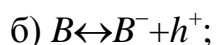
взаємного обміну місцями двох або більшого числа атомів. В іонному кристалі такий простий рух неможливий, тому що катіон і аніон, практично, не можуть помінятися місцями, тобто, в цьому випадку, можливий лише кооперативний перехід одразу декількох іонів.

Крім об'ємної дифузії в кристалах спостерігається *поверхнева дифузія, дифузія по границях зерен і блоків, порах, дислокаціях, розломах* і інших дефектах.

Взаємодія дефектів. Бувають два типи взаємодії дефектів: безпосередня взаємодія двох або декількох сусідніх чи близько розташованих

дефектів решітки і взаємодія всіх дефектів кристалу в цілому, яка протікає у відповідності із законом діючих мас.

Розглянемо розчинність домішки, в залежності від електронно-діркової рівноваги, на прикладі *непрямої взаємодії*. Нехай Кремній, який містить акцепторну домішку Бору, знаходиться в рівновазі з Літієм, який перебуває в газовій фазі, при температурі, коли Літій повністю іонізований в твердому Кремнії при легуванні. Маємо в цій системі наступні рівноваги:



Акцептори Бору, приймаючи на себе електрони, підвищують концентрацію дірок (б), а так як атоми Літію дають електрони, що можуть переходити на атоми Бору, то рівновага (а) зміщується вправо, і, при цьому, збільшується розчинність Літію. Якщо ж в Кремнії будуть донори, наприклад, атоми Арсену замість Бору, то розчинність Літію буде зменшуватися, так як рівновага (а) зміщується вліво, тому що відбуватиметься процес: $\text{As} \leftrightarrow \text{As}^+ + e^-$. Тобто вищерозглянутий процес аналогічний впливу однойменних іонів у водних розчинах, коли розчинність слабкої основи у воді підвищується при додаванні кислоти і зменшується при додаванні іншої основи.

Найпростішим прикладом *прямої взаємодії* дефектів є утворення іонної пари або пари домішка – вакансія.

Рівновага дефектів Співвідношення концентрацій різних дефектів в твердому тілі можна достатньо точно описати, якщо виходити із уявлень теорії хімічної рівноваги і закону діючих мас. Згідно з законами термодинаміки, хімічний потенціал нейтрального i -го компонента визначається за формулою:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N^i} \right)_{T, P, N_\gamma, \gamma \neq i} \quad (1)$$

Якщо частинки заряджені, визначають електрохімічний потенціал $\bar{\mu}_i$. Він відповідає хімічному потенціалу, але, крім того, містить член, який враховує заряд і електростатичний потенціал. Електрохімічний потенціал електрону визначається термодинамічним виразом $\bar{\mu}_{e^-} \equiv E_F$,

$$\bar{\mu}_{e^-} = \bar{\mu}_{e^-}^0 + kT \ln(\gamma n/N) \quad (2)$$

де n – число електронів в N можливих енергетичних станах, γ – коефіцієнт активності, k – стала Больцмана, індекс «нуль» вказує на стандартний стан. Якщо ступінь заповнення електронних станів невеликий, то для його опису можна застосовувати статистику Больцмана, але при значному ступені заповнення слід користуватися статистикою Фермі-Дірака. При цьому число електронів в зоні провідності рівне:

$$[e^-] \equiv n = \sum_i f(E_i) N(E_i), \quad (3)$$

або

$$[e^-] = n \cong N_c \exp\left(\frac{E_F - E_C}{kT}\right) \quad (4)$$

$$[h^+] \equiv p \cong N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right), \quad (5)$$

де E_F – рівень Фермі, E_C – нижній рівень зони провідності, E_v – верхній край валентної зони, N_C і N_v – константи для електронів і дірок. Із рівняння (4) логарифмуючи його отримуємо:

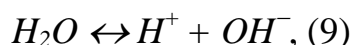
$$E_F = E_C + kT \ln(n/N_c); \quad (6)$$

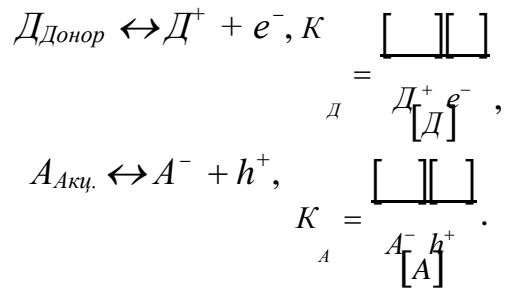
а $E_F \equiv \bar{\mu}_{e^-}$, а це значить, що рівняння (4), (5) і (6) еквівалентні рівнянню (2).

З (4) і (5) виходить, що

$$[h^+][e^-] = pn = N_c N_v \exp\left(\frac{E_v - E_C}{kT}\right) \quad (7).$$

Цей вираз (7) відповідає закону діючих мас: $h^+ e^- \leftrightarrow h^+ + e^-$ при $pn = const$ (8).





Якщо помістити PbS в газове середовище з сірки, то спостерігається наступна залежність концентрації дірок (h^+) і електронів (e^-) (рис. 92). Ця залежність показує, що при високому тиску сірки PbS є напівпровідником p -типу, оскільки в ньому створюються катіонні вакансії Pb, які є акцепторами $[V_K^-]$. При низькому тиску сірки, як правило, утворюються аніонні вакансії, які є донорами $[V_A^+]$ і PbS стає напівпровідником n -типу. Тобто, концентрації різних дефектів в PbS описуються, виходячи з уявлень теорії хімічної рівноваги і закону діючих мас: $h^+ e^- \leftrightarrow h^+ + e^-$ при $pn = const$.

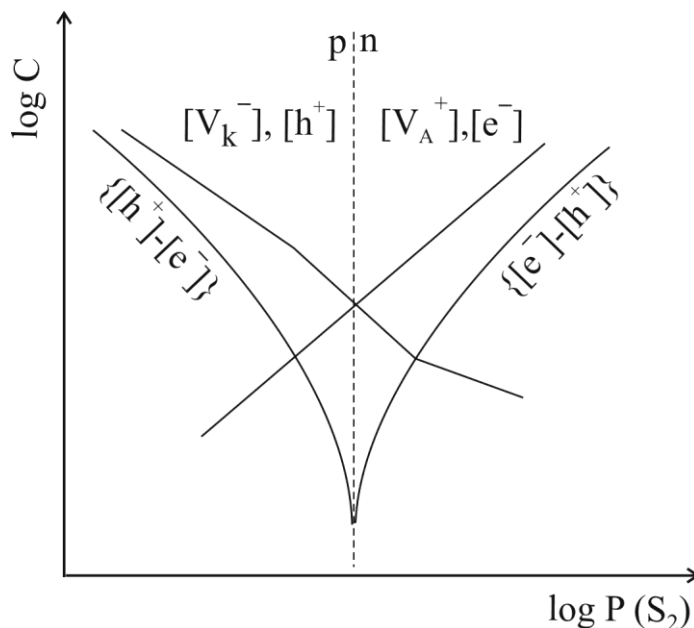


Рис. 92. Залежність зміни концентрацій e^- та h^+ в кристалі PbS від тиску парів сірки

Спостереження дефектів кристалічної решітки. Одним з найбільших досягнень сучасної кристалографії є розробка різних методів дослідження дислокацій, дефектів упаковки і навіть точкових дефектів решітки.

Найбільш високу роздільну здатність вдалося отримати на іонному проекторі, який дає зображення власного аноду на флуоресцюючому екрані (в якості аноду використовують досліджуваний кристал). Проектор заповнюється воднем або гелієм при пониженому тискові. Іонізуючись поблизу аноду, де електростатичне поле сягає 10^7 В/см, атоми (іони) газу рухаються в радіальному напрямку, створюючи на екрані зображення неоднорідностей електричного поля, які існують біля поверхні аноду. Якщо анод охолоджувати до температури рідкого азоту або гелію, досягається роздільна здатність атомної структури аноду. На подібних фотографіях спостерігаються границі блоків, окремих дислокацій та точкові дефекти (вакансії, міжвузлові атоми, домішкові атоми).

Безпосереднє розділення дефектів решітки досягається використанням просвічуючих (трансмисійних) електронних мікроскопах (ТЕМ). При цьому вдається спостерігати атомні ряди, розміщені вздовж напрямку просвічування і виділяти ділянки, на яких взаємне розміщення атомних площин вказує на присутність дислокацій: атомні площини обриваються (крайові дислокації) або викривляються, перемішуючись на наступний ряд атомів (гвинтові дислокації). В якості прикладу на рис. 93 наведена електронно-мікроскопічна фотографія монокристалу кремнію з одиничною дислокацією. Відстань між атомними площинами становить $3,138 \text{ \AA}$.

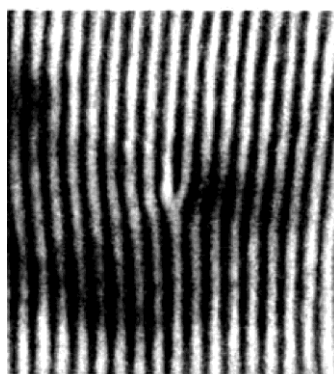


Рис. 93. Пряме електронно-мікроскопічне зображення одиничної дислокації в кремнії ("Современная кристаллография" Т.2. – М.: Наука, 1976, с. 333)

Дослідження реальної структури кристалів рентгенівськими методами використовує дифракційний контраст. Залежно від геометрії дефектів решітки і умов зйомки на формування рентгенівського дифракційного зображення впливають різноманітні ефекти: дифракційне розмиття пучків локальними спотвореннями і дифракційне фокусування пучків дефектами упаковки та дислокаціями, геометричне відбиття рентгенівських променів двомірними дефектами і повне внутрішнє відбиття з каналуванням поля вздовж дефекту та інші.

Поля напруг навколо ізольованих дислокацій, які паралельні напрямку просвічування, достатньо чітко виявляються за методом фотопружності, який базується на ефекті впливу напруг на швидкість світлових хвиль.

При розчиненні кристалу в областях з підвищеною енергією легше утворюються зародки розчинення. Через високі внутрішні напруги навколо дислокацій виникає локальне підвищення енергії кристалу, і дією на кристал різних травників вдається виявити кінці дислокаційних ліній на поверхні кристалу.

Точки виходу дислокацій на грань кристалу можуть бути зафіксовані при дослідженні атомної структури цієї грані. Спостерігаючи сходинки на кристалічних гранях із допомогою оптичного, електронного чи іонного мікроскопів безпосередньо, або після декорування чужорідними частинками, можна судити про густину і розміщення дислокацій у кристалі. Вплив дислокацій на процес росту і розчинення кристалів детально досліджується дислокаційною теорією росту кристалів.

Питання для самоперевірки:

1. Які дефекти розрізняють в реальних кристалах?
2. Поясніть класифікацію дефектів за геометричною ознакою.
3. Як класифікують нульмірні дефекти?
4. Як класифікують одновірні дефекти?
5. Поясніть класифікацію двовірних дефектів.
6. Як класифікують трьохвірні дефекти?

7. Поясніть природу дефектів за Френкелем та Шотткі.
8. Поясніть природу нерівноважних дефектів.
9. Охарактеризуйте взаємодію дефектів.
10. Опишіть способи дослідження дефектів.

Основні поняття про реакції між твердими тілами

В цьому розділі будуть розглянуті деякі теоретичні уявлення, корисні при тлумаченні реакцій між твердими тілами. Про хімічні реакції в них опубліковано відносно мало робіт, на противагу реакціям в газах і рідинах. Багато уявлень про реакції в газах і рідинах можна застосовувати і на тверді тіла. В більшості випадків реакційна здатність твердих тіл нижча за реакційну здатність рідин і газів, але вона змінюється в широких межах і часто вища ніж очікують. Так, наприклад, при взаємодії твердих міді і срібла з сіркою і селеном, реакційна здатність є величиною того ж порядку, що і для рідких реагентів. Але є і реакції, які, навіть, при температурах 1250-1750 К протікають настільки повільно, що змушує проводити експеримент досить тривалий час, для отримання позитивних результатів. Все це слід брати до уваги при синтезі і дослідженні властивостей напівпровідникових матеріалів, оскільки вони часто отримуються шляхом реакцій між твердими компонентами.

Деякі види взаємодій в напівпровідниках, що мають фундаментальне значення, були вже розглянуті, наприклад, реакції між електроном і діркою. Було показано, як електрони і дірки взаємодіють з домішковими атомами (донорами і акцепторами), присутніми в кристалі. Можливі і інші види реакцій, так, атоми можуть реагувати з вакансіями; фонони і фотони можуть реагувати з атомами і з електронами.

Останнім часом проведено ряд досліджень по впливу легуючих домішок на швидкість окиснення різних сплавів. Було встановлено, що одні домішки пришвидшують, інші – уповільнюють процес окиснення.

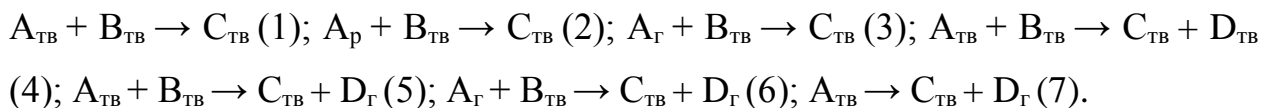
Вимірювання електричних властивостей, зокрема електропровідності та чисел переносу показали, що в одних кристалах електричний струм обумовлений головним чином іонами, в інших спостерігається електронна провідність. Наприклад, в твердих речовинах AgI, AgBr, AgCl, α -CuI, α -CuBr рухаються, переважно катіони, і їх називають катіонними провідниками. В твердих речовинах BaF₂, BaCl₂, PbCl₂, PbBr₂ рухаються аніони і їх називають

аніонами провідниками. В PbBr_2 спостерігається змішана катіонно-аніонна провідність. Оксиди металів, сульфід металів є електронними провідниками. Всі вищезазначені сполуки можна віднести до класу напівпровідників і вивчення їх електричних властивостей дозволяє говорити про реакції в твердих тілах.

Слід, також, відмітити, що при взаємодії твердих тіл за схемою $A_{\text{ТВ}} + B_{\text{ТВ}} \rightarrow C_{\text{ТВ}}$, продукт реакції може просторово розділити вихідні речовини і подальше протікання реакції ускладниться. На даний час встановлено, що проходження реакції переважно визначається дифузійними процесами в твердих тілах. Тому, досить часто застосовують багаторазовий синтез з проміжним перемішуванням вихідних і продуктів синтезу. Першою теорією, що пояснює реакції в твердих тілах, була теорія К. Вагнера (1930-1935 р.р.), яка застосувала методи термодинаміки і закон діючих мас до дослідження рівноважних властивостей твердих напівпровідників і діелектриків. Ця теорія базується на експериментальному дослідженні рухливості іонів в кристалах і називається "теорією розупорядкування" кристалів. Слід відмітити, що лише зробивши припущення про наявність неупорядкованості, можна зрозуміти процес дифузії, який проходить в кристалах оксидів і солей, шляхом обміну місцями окремих іонів. При цьому, процес переміщення іонів можна уявити, як перехід окремих іонів з вузлів решітки в міжвузловий простір, з утворенням вакансій, або ж, як перехід іонів з одного міжвузловиння до іншого.

Дещо пізніше, для пояснення процесів обміну місцями іонів в приповерхневих областях твердих тіл, поряд із теорією неупорядкованості була застосована теорія, відома в фізиці напівпровідників, як теорія граничного шару кристалічних випрямлячів, розроблена В. Шотткі. На основі цієї теорії вдалось експериментально показати, що природа і ступінь електронної неупорядкованості визначають активність каталізатора.

Основні типи реакцій за участю твердих тіл є наступні:



Реакції 1-5 контролюються дифузією, тобто процесами обміну місцями іонів в компактному продукті реакції. Реакції 6-7 визначаються, в основному процесами на межі фаз і меншою мірою контролюються дифузією.

Невпорядкованість в кристалах з іонною провідністю і кристалічних напівпровідниках. В області низьких температур кристали стехіометричного складу прямують до ідеального упорядкованого стану. При підвищених температурах збільшуються порушення і спостерігається процес руйнування упорядкованої структури. Тобто певний відсоток елементів решітки (іонів або атомів) залишають свої регулярні місця в вузлах решітки і опиняються в міжвузловому просторі, утворюючи, при цьому, вакансії. Виникнення такої розупорядкованості при підвищених температурах, зрозуміло і з енергетичної точки зору, так як неупорядковані кристали володіють більш високою ентропією ніж упорядковані. Це можна порівняти з наближенням твердого тіла до свого майбутнього розплавленого стану. К. Вагнер і В. Шотткі терміном "розупорядкованість" називають порушення решітки, а утворення таких порушень в решітці – процесом розупорядкування. Таким чином, можливість протікання хімічних реакцій в твердих тілах пов'язана з наявністю розупорядкованості.

Я. Френкель і В. Шотткі вважають, що в іонному кристалі загальної формули K^+A^- , враховуючи його електронейтральність, можливі чотири граничних типи дефектів, які знаходяться в термодинамічній рівновазі з кристалом вцілому:

I-ий тип – катіони в міжвузловинах і вакансії в катіонній підрешітці (Френкель), ці дефекти позначають KO^\bullet , $K\Box'$, де \bullet – додатній заряд атомів або вакансій по відношенню до "нормальних" складових решітки, $'$ – від'ємний заряд по відношенню до "нормальних" складових решітки;

II-ий тип – аніони в міжвузловинах і вакансії в аніонній підрешітці (Анти-Френкель), ці дефекти позначають AO' , $A\Box^\bullet$;

III-ий тип – катіони і аніони в міжвузловинах (Анти-Шотткі), ці дефекти позначають KO^\bullet , AO' ;

IV-ий тип – вакансії в катіонній і аніонній підрешітках (Шотткі), їх позначають $K\Box'$, $A\Box^\bullet$.

Ці чотири граничних типи охоплюють всі випадки утворення нульмірних дефектів, включаючи і випадки іонних кристалів з нестехіометричним складом.

Модель неупорядкованості за Френкелем (тип I) на прикладі $AgBr$ буде мати наступний вигляд (рис. 94). Тобто в даному випадку можуть переміщуватися тільки іони Ag^+ по міжвузловинах, або по вакансіям цих же іонів [$X_{AgO^\bullet} = X_{Ag}'$]. Вцілому кристал залишається електронейтральним.

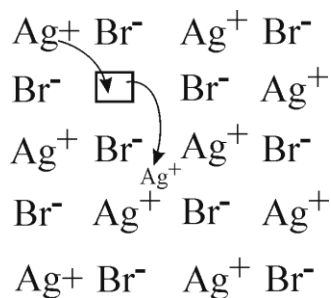


Рис. 94. Схема розупорядкованості за Френкелем (I-ий тип)

Модель розупорядкованості по Шотткі (IV-ий тип) на прикладі $NaCl$ має наступний вигляд [$X_{Na}' = X_{Cl}\Box^\bullet$], тобто число вакансій катіону еквівалентне кількості вакансій аніону. Катіони і аніони переміщуються лише через вакансії, кристал вцілому залишається електронейтральним (рис. 95).

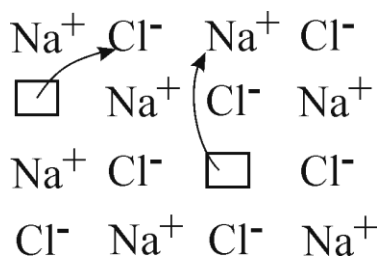


Рис. 95. Схема розупорядкування за Шотткі (IV-ий тип)

Слід відмітити декілька важливих моментів: у той час, як у катіонній підрешітці може спостерігатися, як утворення вакансій, так і вкорінення катіонів в міжвузловини, то в аніонній підрешітці зустрічається, в основному, розупорядкування пов'язане з утворенням вакансій. Це тому, що аніони значно більші за розмірами ніж катіони, у зв'язку з чим попадання їх в міжвузловий простір пов'язано з просторовими труднощами.

В оксидах або солях, де є відомий надлишок катіонів (+електрони) або аніонів (+дірки) зазвичай розупорядкована решітка іонів одного виду, а розупорядкованістю решітки другого виду можна знехтувати. Але можливе і складне розупорядкування, тобто, обох видів іонів одночасно.

Розупорядкованість кристалів нестехіометричного складу.

Необхідно розрізнити іонні кристали, які мають стехіометричний склад із розупорядкованістю Френкеля (рис. 94) або Шотткі (рис. 95), від кристалів, яким у нормальному стані властивий надлишок або недостача того чи іншого компонента. Це може бути в оксидах Cu_2O , CoO , ZnO , CdO , FeO , TiO_2 , сульфідах FeS , Ag_2S , PbS та інших кристалах. В нестехіометрично побудованих іонних кристалах, враховуючи еквівалентну кількість іонних і електронних дефектів, а, також, більшу рухливість останніх, слід очікувати електронної провідності. В той час, як у кристалів стехіометричного складу, досить часто (але не завжди) слід очікувати іонної провідності. Так, типовим прикладом іонного кристалу нестехіометричного складу з чисто електронною провідністю є CuO . Тип іонної розупорядкованості в CuO не з'ясований, а електронну розупорядкованість можна пояснити, виходячи з хімічної теорії. А саме, електрон з електронної оболонки двохзарядного іона Cu^{2+} , який знаходиться в вузлі решітки, покидає своє місце і продовжує рухатись в кристалі, як квазівільний електрон. При цьому в місці "відриву" електрона залишається дірка, яку в першому наближенні можна розглядати, як трьохвалентний іон Cu^{3+} : $2\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{Cu}^{3+}$, або в загальному випадку: нульовий заряд $\leftrightarrow \oplus (p) + \ominus (n)$. Розупорядкованість в іонній решітці з

нестачею атомів металу можна уявити наступним чином (рис. 96 а, б). На рис. 96а в катіонній підрешітці є вакансії катіону (металу), але, для збереження електронейтральності кристалу, виникають дірки, за рахунок втрати одного додаткового електрону катіонами, які знаходяться біля вакансій. Двозарядний катіон K^{2+} тотожний нестачі електрону, тобто – позитивно зарядженій дірці. На рис. 96б в катіонній підрешітці, також, є вакансії, але в цьому випадку для збереження електронейтральності кристалу, дірки доставляються аніонами, які в результаті втрати одного електрону мають менший негативний заряд. В даному випадку одновалентні аніони переходять в електронейтральні атоми A^0 . Підрахунки показали, що в енергетичному співвідношенні, більш імовірним є а-варіант.

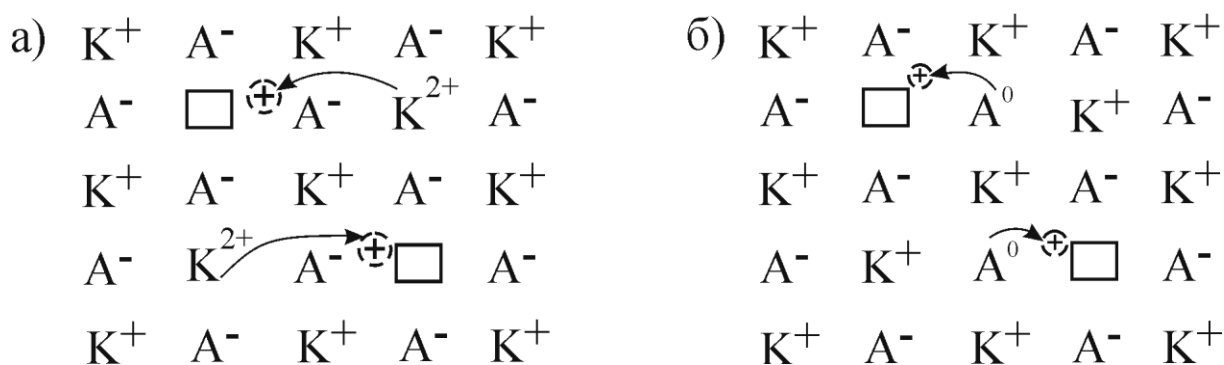


Рис. 96. Схема виникнення розупорядкованості в іонній решітці кристалу з нестачею металічного компонента

Переміщення дірок може відбуватись наступним чином: (а) найближчий до дірки катіон віддає один електрон, внаслідок чого раніше існуюча дірка зникає, а катіон, який віддав електрон, перетворюється на K^{2+} , тобто на дірку. В другому випадку (б) все проходить аналогічно.

При надлишку металічного компонента в іонному кристалі умови не такі рівнозначні. Модель такого кристалу можна уявити слідуочим чином (рис. 97), як бачимо з цієї моделі, в міжвузловинах вкорінені еквівалентні кількості катіонів і квазівільних електронів, а також і вільні атоми металу.

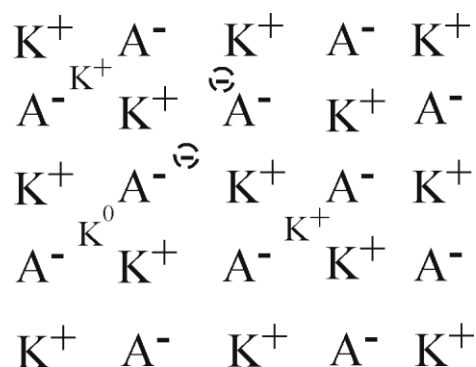


Рис. 97. Модель іонного кристалу з надлишком металічного компонента

Таким чином, загальна теорія розупорядкування приводить нас до висновку, що значна частина неорганічних сполук володіють певною здатністю поглинати надлишок того чи іншого компонента. А це означає, що закон кратних відношень, в багатьох випадках, можна вважати лише крайнім випадком і він більш менш строго виконується лише при температурах близьких до 0 К.

Тому, враховуючи необхідність електронейтральності речовин, розрізняють наступні можливі типи розупорядкування (по К. Вагнеру):

1. Надлишок металу по відношенню до стехіометричного складу, тобто надлишок катіонів і квазівільних електронів. В цьому можливі два підтипи:

1.1. Надлишок катіонів створюється внаслідок того, що окремі вузли аніонів в аніонній підрешітці вакантні;

1.2. Надлишкові катіони можуть знаходитись в міжвузловинах.

2. Надлишок аніонів по відношенню до стехіометричного складу, тобто надлишок аніонів і дірок. В цьому типі також можливі два підтипи:

2.1. Надлишкові аніони можуть знаходитись в міжвузловинах, хоча це трапляється рідко;

2.2. Надлишок аніонів утворюється внаслідок того, що окремі вузли катіонної підрешітки залишаються вакантними, тобто є катіонні вакансії і дірки.

3. В інтерметалічних сполуках може бути, що окремі місця підрешітки компонента В зайняті надлишковими атомами компонента А. Цей тип

розупорядкованості називається "типом заміщення". Атоми, які заміщують, займають неправильні місця, наприклад, найщільніша упаковка може мати вигляд *ABABAAB*.

К. Вагнер і В. Шотткі створили і кількісну теорію розупорядкованості. Вони вивели концентраційну залежність активності хімічного або термодинамічного потенціалу Гіббса для решітки з загальним типом розупорядкованості: $G = U - TS + pV$, де U – внутрішня енергія, T – температура, S – ентропія. Добутком pV можна знехтувати, так як кількість дефектів досить мала порівняно з об'ємом кристалу. Тоді $G \approx U - TS = F$, що означає, при допустимому наближенні термодинамічний потенціал можна вважати рівним вільній енергії F .

Розупорядкованість і електричні властивості іонних і валентних кристалів. Зв'язок між цими двома факторами. Як вже зазначалося, при температурах, починаючи від кімнатної і вище, значне число іонів може покидати свої звичні місця в вузлах решітки, в результаті чого виникають різноманітні вищезгадані дефекти, які значною мірою впливають на електричні властивості досліджуваних матеріалів. Розглянемо послідовно вплив цих дефектів на електричні властивості, а потім навпаки, використання електричних вимірювань, для встановлення типу дефектів.

За умови електронейтральності кристалу, надлишок катіонів завжди пов'язаний з наявністю еквівалентного числа квазівільних електронів або електронів провідності. Рухливість цих електронів в 10^3 - 10^5 разів більша рухливості катіонів, які знаходяться в міжвузловинах, а також рухливості аніонних вакансій. У зв'язку з цим, електропровідність таких іонних кристалів практично повністю здійснюється електронами провідності. При нестачі катіонів виникають електронні пробіли, тобто дірки. Обмінюючись місцями з електронами сусідніх катіонів в решітці ці дірки переносять електричний струм, переміщуючись в електричному полі в напрямку прямо протилежному напрямку руху електронів.

З розглянутого виходить, що всі іонні кристали нестехіометричного складу завжди є електронними провідниками, а стехіометричного складу можуть бути як іонними, так і електронними провідниками. Наявність іонної провідності в кристалі, як правило, свідчить про стехіометричний склад кристалу.

Теорія розупорядкованості і теорія напівпровідників сумісно показують, що розупорядковані іони і електрони повинні володіти більшою рухливістю, ніж іони та електрони, що знаходяться в вузлах решітки. Тому чисельна величина електропровідності пов'язана з типом і числом іонних та електронних дефектів в решітці кристалу. В той же час наявність таких дефектів є необхідною передумовою для руху іонів, а також квазіобміну зарядами з допомогою електронів.

Визначення концентрації електронних дефектів (дірок і квазівільних електронів) можна здійснити комбінуючи вимірювання питомої електропровідності – σ , термо-е.р.с. з вимірюванням ефекту Холла. Концентрацію іонних дефектів визначають шляхом додавання домішок іншої валентності, наприклад AgBr до CdBr₂, а рухливість цих дефектів шляхом вимірювання дифузії і електропровідності. Визначення чисел переносу дозволяє встановити, які кількості катіонів, аніонів і електронів приймають участь в переносі струму, а також їх рухливість.

Для встановлення характеру розупорядкованості використовують вимірювання залежності електропровідності від парціального тиску одного з компонентів бінарних речовин. Розрізняють дві температурні області впливу на розупорядкованість і електропровідність. При високих температурах, як правило, спостерігається висока рухливість іонних дефектів. В області середніх і низьких температур рухливість іонних дефектів, в більшості випадків, настільки незначна, порівняно з рухливістю електронів, що нею можна знехтувати.

В загальному, можна стверджувати, що багато оксидів, сульфідів та інших напівпровідникових сполук при температурі близькій до 0 К можуть

бути ізоляторами, при стехіометричному співвідношенні компонентів. Відхилення від стехіометрії радикально змінюють їх електричні властивості: n- чи p-тип провідності, домішкова чи власна електропровідність і т.п. Існують оксиди і сульфідні, які після окиснювання набувають діркової провідності, а після відновлення – електронної провідності. Такі сполуки називаються "амфотерними" напівпровідниками, тобто, бачимо, що величина і тип провідності пов'язані з явищами розупорядкування. Амфотерним розупорядкуванням володіють сполуки металів з оксисеном, халькогеном і іншими елементами V-VII груп Періодичної системи. Вони здатні за певних умов поглинати надлишок, як металу, так і металоїду. Розглянемо приклад з PbS. Вимірювання електропровідності, термо-е.р.с. і Холл-ефекту показали, що при великих тисках парів Сульфуру в PbS існує діркова провідність, що можна пояснити наявністю надлишку Сульфуру або нестачею Свинцю в PbS. З іншої сторони, у вакуумі або в присутності парів Свинцю в PbS, спостерігається електронна провідність.

Причому питома електропровідність з підвищенням тиску Сульфуру спочатку зменшується, досягає мінімуму (це проба стехіометричного складу) а потім збільшується. PbS з надлишком Свинцю є електронним напівпровідником, мінімум електропровідності або постійної Холла, володіє змішаною провідністю. Подальше сильне збільшення електропровідності, при підвищенні тиску Сульфуру проходить з одночасною зміною знаку термо-е.р.с. і постійної Холла від негативного до позитивного, що показує в даному випадку переважання діркової провідності. Ці види розупорядкованості можна зобразити наступним чином (рис. 98):

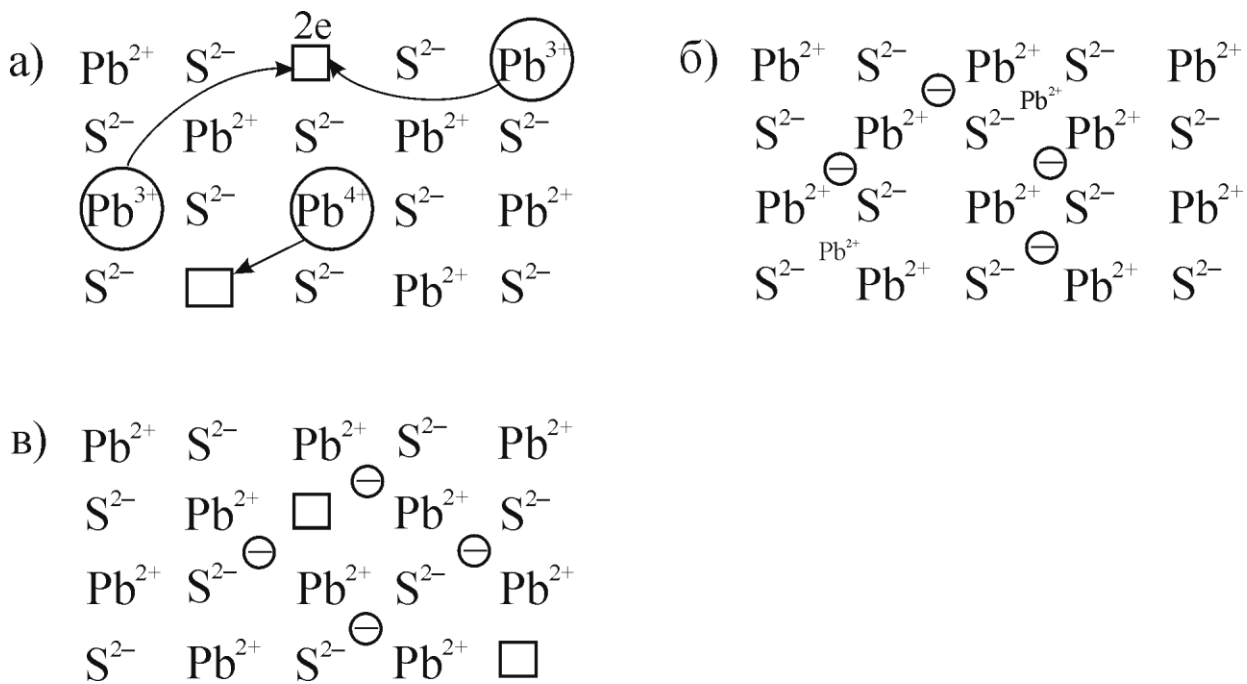


Рис. 98. Різні види розупорядкованості в кристалі PbS: а) розупорядкованість з нестачею Свинцю або надлишком Сульфуру, провідність діркова, дірками є 3-х і 4-х валентні іони Свинцю; б) розупорядкованість з надлишком Свинцю, електронна провідність, наявні іони Pb^{2+} у міжвузловинах і квазівільні електрони провідності; в) розупорядкованість з нестачею Сульфуру, є вакансії іонів Сульфуру і квазівільні електрони провідності

Термо-е.р.с. в напівпровідникових кристалах нестехіометричного складу. Для кристалів з електронною провідністю, якщо прийняти, що теплоти переносу не залежать від концентрації електронів провідності, отримаємо для термо-е.р.с. простого диференційного термоелементу (рис. 99) слідуєчий вираз:

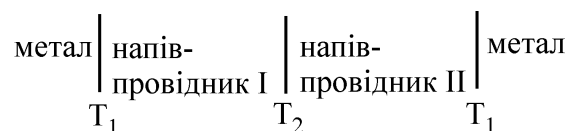


Рис. 99. Простий диференційний елемент.

$$\frac{dE}{dT} = \frac{1}{F} (S'' - S'), \text{ де } F - \text{ вільна енергія, } S - \text{ ентропія. За класичною}$$

статистикою для електронного напівпровідника залежність ентропії (S_{\ominus}) від концентрації електронів провідності (X_{\ominus}) виражається рівнянням $S_{\ominus} = \text{const} - R \ln X_{\ominus}$. Рахуючи, що електропровідність (σ) прямопропорційна концентрації електронів провідності (X_{\ominus}), що допустимо при невеликих концентраціях X_{\ominus} та X_{\oplus} , і, підставляючи значення S_{\ominus} в рівняння для термо-е.р.с. отримаємо наступне рівняння:

$$\frac{dE}{dT} (n - m) = - \frac{R}{F} \ln \frac{X_{\oplus}''}{X_{\oplus}' } = - \frac{R}{F} \ln \frac{\sigma''}{\sigma' }.$$

В цьому виразі I, II відносяться до концентрації електронів в обох гілках термоланцюга. У випадку діркового напівпровідника, для парціальної ентропії дірок S_{\oplus} за Вагнером справедливим є вираз, який складається з частин ентропії, яка визначається безпорядком:

$$S_{\oplus} = \text{const} \cdot R \ln \frac{N_{\oplus}}{N_g} - R \ln \frac{N_g - N_{\oplus}}{N_g},$$

де N_{\oplus} – кількість дірок, N_g – кількість електронів в атомах, що знаходяться у вузлах решітки. Так як концентрація дірок N_{\oplus} незначна порівняно з концентрацією електронів N_g , тобто $N_g - N_{\oplus} \approx N_g$, отже останнім членом вищерозглядуваного рівняння можна знехтувати. Тоді, підставляючи замість $\frac{N_{\oplus}}{N_g}$ концентрацію дірок в кристалі, отримаємо:

$$\frac{dE}{dT} p - m) = \frac{R}{F} \ln \frac{X_{\oplus}''}{X_{\oplus}' } = \frac{R}{F} \ln \frac{\sigma''}{\sigma' }.$$

Як бачимо знак термо-е.р.с. може слугувати критерієм для встановлення типу провідності, отже і для визначення типу розупорядкованості і характеру реакції. Відносно температурної залежності електропровідності кристалічних напівпровідників, які володіють іонною провідністю, можна відмітити, що вона не залежить від парціального тиску. У випадку ж нестехіометричних фаз, що володіють електронною

провідністю, така залежність наявна і в рівняння вводиться додаткова величина (const): $\sigma = const \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$.

Таким чином, реакції в твердих тілах та їх дослідження мають велике наукове і практичне значення при вивченні напівпровідникових матеріалів і їх властивостей, а також для отримання напівпровідників з заданими властивостями.

Питання для самоперевірки:

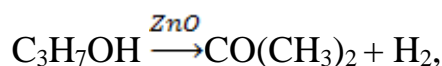
1. Охарактеризуйте неупорядкованість в кристалах з іонною провідністю і кристалічних напівпровідниках.
2. Поясніть виникнення розупорядкованості в кристалах нестехіометричного складу.
3. Поясніть зв'язок між розупорядкованістю і електричними властивостями іонних і валентних кристалів.
4. Охарактеризуйте виникнення термо-е.р.с. в напівпровідникових кристалах нестехіометричного складу.

Поверхневі властивості напівпровідників

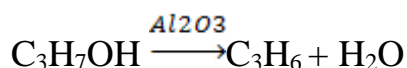
Великий інтерес, який спостерігається до процесів, що відбуваються на поверхні напівпровідника, виник через необхідність вирішення багатьох задач. Зокрема таких, що зустрічаються при дослідженні тих властивостей напівпровідника, які залежать від способу обробки його поверхні і від оточуючого середовища. Найбільша група таких задач пов'язана з областю каталізу, із захистом поверхні напівпровідникових пристроїв від шкідливих факторів навколишнього середовища, які впливають на стабільність їх параметрів. До недавнього часу в цих областях існували лише емпіричні уявлення про процеси, які відбуваються на поверхні напівпровідника. Але повністю зрозуміти вплив поверхні на властивості напівпровідника неможливо без вивчення процесу адсорбції та її впливу на різні електричні властивості, такі як поверхневий потенціал, швидкість рекомбінації дірок і електронів, концентрація носіїв на поверхні. Зіставлення результатів багатьох вимірювань різних напівпровідників з каталітичною активністю показує, що їх поведінка, значною мірою, визначається концентрацією носіїв заряду на межі "тверде тіло – газ". Тому, загальна проблема поверхневих властивостей напівпровідників знаходить вирішення як дослідженням каталітичних так і електричних властивостей їх поверхні. Каталізаторами можуть бути і деякі метали. Однак каталіз на напівпровідниках є досить поширеним явищем. Справа в тім, що багато металів покриті напівпровідниковою оксидною плівкою. Таким чином, метали в більшості випадків виявляються "одягненими" в напівпровідниковий чохол, так що хімічні процеси, які протікають на поверхні металу, як ми вважаємо, насправді проходять на поверхні напівпровідника. Тому, коли говорять про каталітичну дію металу, то насправді мають справу з каталітичною дією напівпровідникового чохла. Метал, що знаходиться під ним, практично не бере участі в процесі.

Зараз очевидно, що каталітичні властивості напівпровідників тісно пов'язані з електронними процесами всередині і на поверхні напівпровідника і обумовлені ними. Розглянемо в якості прикладу вплив домішок, які

вводяться в середину напівпровідника, на його каталітичні властивості, які добре вивчені експериментально, а також виявлену кореляцію між електропровідністю напівпровідника і його каталітичною дією і т.д. Основними поняттями з якими доводиться мати справу в каталізі є "активність" і "селективність". Відносне збільшення швидкості реакції характеризує активність каталізатора. Наприклад, $2\text{CO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}_2$, ця реакція при температурі 870-1270 К проходить повільно, якщо ж каталізаторами є MnO_2 , Ag_2O , Co_2O_3 , то реакція йде з великою швидкістю при кімнатній температурі. Здатність каталізатора змінювати продукти реакції називається селективністю. Наприклад,



проходить реакція дегідрування, а в реакції



проходить реакція дегідратації. Активність і селективність напівпровідників може регулюватися введенням в них певних кількостей сторонніх домішок, аналогічно до зміни електричних властивостей. Каталітичні властивості напівпровідників визначаються не тільки його хімічною природою, але і біографією даного зразка, тобто залежать від способу їх приготування. В загальному слід відмітити, що каталітичні властивості напівпровідників, як і багато інших їх властивостей, належать до категорії структурно-чутливих, тобто визначаються електронними властивостями. Тому основною теорією каталізу є електронна теорія, яка базується на фундаменті сучасної теорії хімічних зв'язків і теорії твердого тіла.

Будь-який хімічний процес, що каталізується твердим тілом, включає в себе в якості обов'язкових стадій адсорбцію і десорбцію. Необхідно розрізняти два типи адсорбції: фізичну та хімічну. Відмінність між ними зводиться до різниці в походженні тих сил, які утримують адсорбовану молекулу на поверхні твердого тіла. Фізичну адсорбцію обумовлюють сили електростатичного походження: сили Ван-Дер-Ваальса, сили

електростатичної поляризації. Якщо ж сили, що відповідають за адсорбцію, хімічної природи, тобто обмінного типу, то має місце хемосорбція. При цьому має місце хімічне сполучення молекули з твердим тілом ковалентними силами до яких, в тій чи іншій мірі, може бути додана й іонна взаємодія.

Графічне зображення адсорбційної кривої $W = f(r)$, що є залежністю енергії системи (W) від відстані (r) між поверхнею адсорбенту і адсорбційною частинкою, матиме вигляд зображений на рис. 100. При фізичній адсорбції адсорбована молекула і решітка адсорбенту розглядаються ніби дві незалежні системи, про що свідчить енергія зв'язку $q = 0,01 - 0,1$ еВ і велика відстань r_0 між ними. Тобто дія адсорбента на адсорбтив може трактуватися, як слабка збурення і ця задача може вирішитись методами теорії збурень.

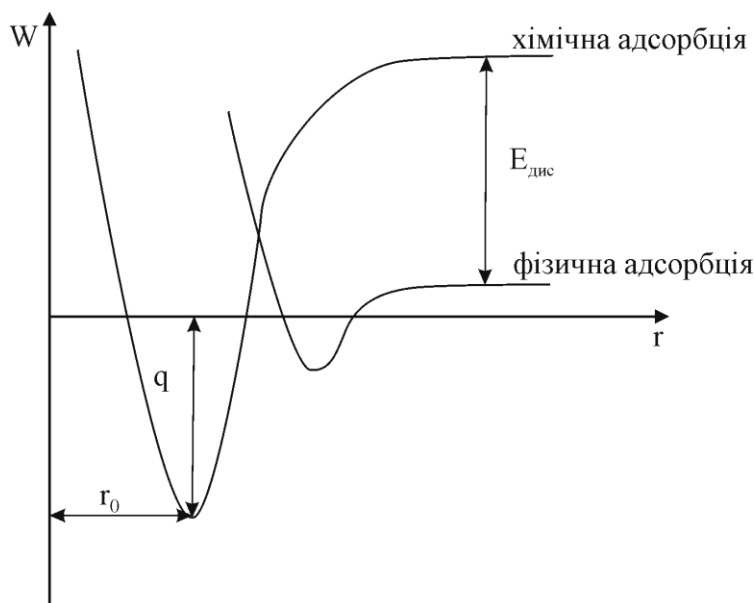


Рис. 100. Адсорбційна крива $W = f(r)$

У випадку хімічної адсорбції адсорбована молекула і решітка адсорбенту утворюють єдину квантово-механічну систему і повинні розглядатися як одне ціле. При цьому енергія зв'язку значно більша $q = 1$ еВ, а значення r_0 значно менше, ніж у випадку фізичної адсорбції.

У випадку активаційної адсорбції спершу здійснюється збудження (активація) системи. Вона відрізняється від звичайної адсорбції характером кінетики. Звичайна адсорбція проходить дуже швидко, так що рівновага між адсорбатом і газовою фазою встановлюється практично миттєво. У випадку активаційної адсорбції рівновага встановлюється повільно, адсорбція протікає з вимірюваною швидкістю, причому нагрівання прискорює адсорбцію, на противагу звичайній адсорбції. Для початку процесу адсорбції, при незначному заповненні поверхні, можна знехтувати десорбцією в порівнянні з адсорбцією, і для визначення швидкості адсорбції можна записати наступний вираз: $\frac{dN}{d\tau} = N^* S \alpha \chi P$, де N – число адсорбованих молекул

даного виду, τ – час, N^* – загальна кількість адсорбційних центрів на одиниці поверхні, P – тиск газу, S – ефективна площа адсорбованої молекули.

$\alpha = \frac{1}{\sqrt{2\pi M k T}}$, де α – постійний коефіцієнт для даного типу молекул і даної температури, M – маса адсорбованої молекули, T – температура, k – стала Больцмана, χ – ймовірність того, що молекула газу, потрапляючи на адсорбційний центр поверхні, закріпиться на ньому.

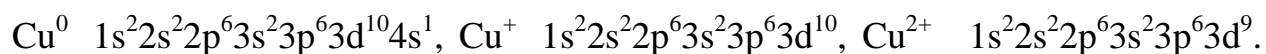
Відмінність між активаційною і звичайною адсорбцією зводиться саме до вигляду множника χ . У випадку звичайної адсорбції коефіцієнт χ вважають сталим, не залежним від температури, і якщо приймають, що $\chi = 1$. В цьому випадку залежність швидкості адсорбції від температури визначається залежністю від температури коефіцієнта α , який повільно зменшується при її збільшенні. При активаційній адсорбції припускають, що $\chi \sim e^{-\frac{E}{kT}}$, де E – енергія активації. Наявність експоненційного множника характерне для активаційної адсорбції, забезпечуючи збільшення швидкості адсорбції з підвищенням температури.

Хімічна адсорбція, як найбільш цікава, обумовлюється електронами і дірками. Вільні електрони і дірки кристалічної решітки відіграють важливу роль у явищах хемосорбції, а отже і каталізу. Вони виступають у ролі

еквівалентних партнерів в хімічних процесах за участю хемосорбованих частинок. Їх роль обумовлена тим, що вони виконують в цих процесах функції вільних валентностей, здатних розривати валентні зв'язки всередині хемосорбованих частинок і насичуватись за рахунок цих зв'язків. В якості прикладу розглянемо гомеополлярний кристал германію. В його кристалічній решітці всі чотири валентні електрони кожного атома використовуються для утворення зв'язків і не можуть брати участі в провідності. Наявність вільного електрона або вільної дірки в такому кристалі означає наявність серед атомів Германію іонів Ge^- або Ge^+ . Такі іонні стани здатні подорожувати по решітці, передаючись з одного атома Германію на сусідній. Іон Ge^- п'ятивалентний, але його оточення чотирма атомами Германію, обумовлює його ненасичену п'яту валентність. Так як іон Ge^+ трьохвалентний, то валентність одного з його чотирьох сусідів ненасичена. Таким чином в решітці Германію вільний електрон і вільна дірка можуть розглядатися як вільні (ненасичені) валентності, що блукають по кристалу.

В якості іонного кристал розглянемо NaCl . Іони Na^+ і Cl^- володіють заповненими електронними оболонками, і в цьому випадку є аналогами благородних газів. Наявність в кристалі NaCl вільного електрона означає наявність "зайвого" електрона, який знаходиться в іоні Na^+ над замкненою оболонкою. Такий електрон може трактуватися ніби вільна додатня валентність. Наявність дірки означає те, що в одного з іонів Cl^- один електрон видалено із замкненої оболонки. Така дірка може трактуватися як вільна негативна валентність.

В якості ще одного прикладу розглянемо кристал Cu_2O , в якому і вільному електрону і вільній дірці будуть відповідати різні стани іону Купруму. Розміщення електронів для Cu^0 , Cu^+ і Cu^{2+} можна зобразити наступним чином:



Іон Cu^+ володіє замкненою електронною оболонкою з валентністю 0. Атом Купруму характеризується наявністю одного електрона над замкненою

оболонкою з валентністю +1. Іон Cu^{2+} характеризується відсутністю одного електрона в замкненій оболонці з валентністю -1. Таким чином і в цьому випадку вільний електрон еквівалентний ненасиченій позитивній валентності, а вільна дірка еквівалентна ненасиченій негативній валентності.

Окрім вільних електронів і дірок в ролі вільних валентностей в кристалі можуть виступати так звані екситони Френкеля, тобто збуджені атоми чи іони решітки, здатні передавати своє збудження сусіднім одноіменним атомам чи іонам. Наприклад, в Cu_2O іон Cu^+ може бути екситоном, Cu^+ (екситон) $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9 4s^1$. При такому збудженні іон Cu^+ зберігає свій заряд незмінним, але набуває вільної валентності. У відповідності з вищесказаним вільним валентностям твердого тіла можна приписати наступні властивості: кожна вільна валентність може зникати і створюватись, тобто вона має деяку середню тривалість життя, кристал безперервно породжує і поглинає валентності; вільні валентності не локалізовані в решітці, а здатні блукати по кристалу; рівноважна концентрація вільних валентностей в кристалі і на його поверхні залежить не тільки від природи кристалу, але і від зовнішніх умов, температури, освітлення, введення домішок і ін. в яких він знаходиться; між об'ємом і поверхнею кристалу здійснюється безперервний обмін валентностями. Об'єм кристалу грає роль резервуару, що поглинає вільні валентності поверхні і подає їх на поверхню; вільні валентності в кристалі можуть утворювати пари, кожна з яких може переміщуватися в кристалі, як деяке ціле доти, доки вона не буде дисоційована: електрон + дірка = екситон Мотта, електрон + електрон і дірка + дірка = дублон.

Слабка і міцна форми адсорбції. Реакційна здатність адсорбованих частинок. Вільні електрони і дірки кристалу виконують функції вільних, позитивних і негативних валентностей, відповідно. Тобто "слабка" форма адсорбції це така форма, яка здійснюється без участі вільних валентностей на поверхні. "Міцна" адсорбція означає втягування в зв'язок вільної валентність поверхні, яка при цьому локалізується і зв'язується з валентністю

адсорбованої частинки. В свою чергу наявні акцепторні і донорні форми «міцної» хемосорбції, залежно від того, яка вільна валентність поверхні використовується при цьому (позитивна або негативна). Залучення вільної валентності поверхні до участі в адсорбційному зв'язку призводить до того, що валентно-насичена частинка перетворюється в іонний радикал, а радикал навпаки – у валентно-насичене утворення. Таким чином серед різноманітних існуючих форм адсорбції варто розрізняти такі форми, при яких адсорбована частинка "сидить" на поверхні у вигляді радикалу або іон-радикалу, і такі форми, при яких та ж частинка утворює з поверхнею валентно-насичені утворення.

Звісно, при радикальних формах адсорбції хемосорбована частинка володіє підвищеною реакційною здатністю, тобто підвищеною здатністю вступати в хімічні реакції з іншою хемосорбованою частинкою або з частинкою, що надходить з газової фази. Звідси стає зрозумілим, що різні форми адсорбції розрізняються не тільки характером і міцністю зв'язку, але і реакційною здатністю адсорбованої частинки.

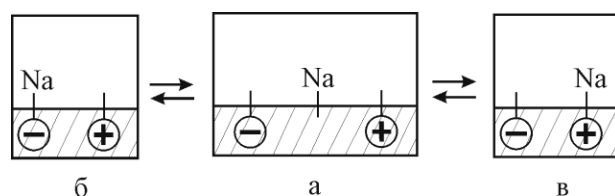


Рис. 101. Слабка (а) і міцна (б,в) форми адсорбції атома Na

У випадку слабого зв'язку (рис. 101а) валентний електрон атома Na залишається неспареним і в цьому розумінні вільну валентність атома Na можна вважати ненасиченою. Ця форма зв'язку являє собою радикальну форму адсорбції. При переході до міцного n- або р-зв'язку (рис. 101б,в) в зв'язок залучається або вільний електрон решітки, який локалізується і утворює зв'язуючу пару з валентним електроном атома Na (рис. 101б), і в цьому випадку утворюється гомеполарний зв'язок, або вільна дірка (рис.

101в), що рекомбінує з валентним електроном атома Na, з утворенням іонного зв'язку. В обох випадках можна вважати, що вільна валентність атома Na насичується позитивною або негативною валентністю поверхні. Таким чином міцні n- і p-зв'язки являють собою валентно-насичені форми хемосорбції.

Тепер розглянемо інший вид адсорбції з участю молекули CO₂ (рис. 102).

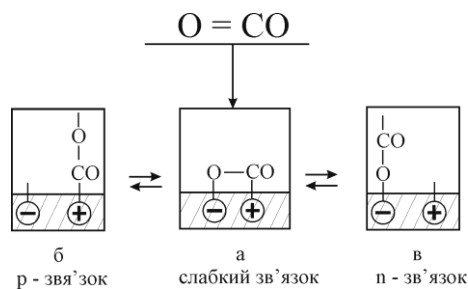


Рис. 102. Слабка і міцні форми адсорбції молекули CO₂

При слабкій формі хемосорбції молекула CO₂ (рис. 102а) пов'язана з поверхнею двома валентними зв'язками віртуальним моттовським екситоном, тобто не на попередньо заготовленому екситоні Мотта, який представляє пару різноіменних вільних валентностей (тобто пару електрон + дірка), які блукають по кристалу як одне ціле, а на екситоні, що народжується під час процесу адсорбції. Слабка форма хемосорбції у випадку молекули CO₂ є валентно-насиченою і електронейтральною (рис. 102а). В результаті делокалізації електрону ця форма переходить в "міцну" донорну форму (рис. 102б), а в результаті делокалізації дірки – в "міцну" акцепторну форму (рис. 102в). Обидві форми є іонно-радикальними, доволі різними і, вступаючи в реакцію, можуть повести її в різних напрямках.

Електронні переходи при хемосорбції. Різноманітні форми хемосорбції можуть переходити один в одного. Тобто хемосорбована частинка може переходити із стану з одним типом зв'язку в стан з іншим типом. Ці переходи означають локалізацію або делокалізацію вільного

електрону або вільної дірки на адсорбованій частинці або біля неї. Розглянемо ці переходи на енергетичній моделі (рис. 103):

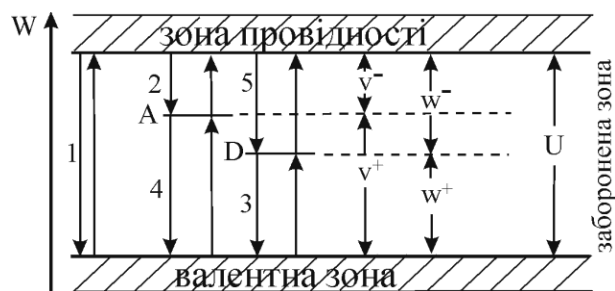


Рис. 103. Енергетична модель електронних переходів при хемосорбції

Якщо хемосорбована частинка С володіє спорідненістю до вільного електрону, а електронні рівні знаходяться поблизу зони провідності, то вона зображається акцепторним локальним рівнем А. Частинка, яка володіє спорідненістю до дірки зображається донорним локальним рівнем Д. Коли зв'язок з поверхнею слабкий, частинка володіє одночасно спорідненістю як до вільного електрону, так і до вільної дірки і зображується вона двома рівнями: акцепторним і донорним. Положення рівнів А і Д в забороненій зоні залежить від природи решітки і від природи адсорбованої частинки С. Між валентною зоною і зоною провідності, а також між енергетичними зонами і локальними рівнями, які зображені на рис. 103, можливі електронні переходи. В результаті таких переходів електрон може бути закинутий в зону провідності, посаджений на акцепторний рівень А або знятий з донорного рівня Д. Поява електрону на локальному рівні А свідчить про перехід хемосорбованої частинки С із стану "слабкого" в стан "міцного" акцепторного зв'язку з поверхнею. Це може бути здійснено двома шляхами (рис. 103): за рахунок випадання на рівень А вільного електрона із зони провідності або за рахунок закидання на рівень А електрона із валентної зони. Видалення електрону з рівня Д свідчить про перехід хемосорбованої частинки С із стану "слабкого" в стан "міцного" донорного зв'язку. Це знову ж таки може бути здійснене двома шляхами: в результаті рекомбінації

електрону, який належить рівню Д, з вільною діркою, що перебуває у валентній зоні, або в результаті викиду електрону з рівня Д в зону провідності. В загальному всі електронні переходи можуть бути записані рядом рівнянь, якщо прийняти наступні позначення: L – решітка, pL – символ вільної дірки в решітці, eL – вільний електрон в решітці, CeL – акцепторний зв'язок або "міцний" n-зв'язок, при якому в зв'язку, бере участь вільний електрон, захоплений адсорбованою частинкою C, CpL – донорний зв'язок або "міцний" p-зв'язок, при якому в зв'язку бере участь захоплена адсорбованою частинкою дірка, CL – слабкий зв'язок хемосорбції. Запишемо рівняння переходів і їх енергій:

- 1) $eL + pL \leftrightarrow L$ u ,
- 2) $CL + eL \leftrightarrow CeL$ v^- ,
- 3) $CL + pL \leftrightarrow CpL$ w^+ ,
- 4) $CeL + pL \leftrightarrow CL$ v^+ ,
- 5) $CpL + eL \leftrightarrow CL$ w^- .

Електричні властивості поверхні напівпровідників. Для вивчення впливу адсорбції на електричні властивості напівпровідників, досліджуваний кристал поміщають у вакуумну систему, в котрій можлива зміна газового оточення зразка. Для вивчення дії парів до системи приєднують посудини з досліджуваними рідинами, відділеними від зразка спеціальними порційними кранами. Використання їх дозволяє досліджувати залежність вимірюваної величини від тиску парів. Для дослідження дії осушених газів, наприклад, на провідність до вакуумної системи приєднується спеціальна осушувальна колонка з силікагелем або кальцій хлоридом. В установках передбачається можливість напускання газу в систему після попереднього пропускання його через дистильовану воду. Це дозволяє створювати атмосферу вологого кисню, вологого азоту і т.д. Для дослідження дії озону на провідність в системі створюється розрядник. При електричному розряді в атмосфері кисню утворюється озон. Часто дослідження адсорбції проводять в потоці газу, який протягом тривалого часу з деякою постійною швидкістю

пропускається через резервуар зі зразком. При цьому провідність зразка вимірюється наступними методами:

Метод сталого струму. Зручніше застосовувати неврівноважений міст, проградуйований заздалегідь, так як така методика дозволяє вивчати кінетику процесу, тобто вимірювання в часі опору зразка при адсорбції;

Компенсаційний метод. Зазвичай застосовується двохзондовий метод вимірювання провідності;

Визначення зміни прохідного струму через еталон в результаті адсорбції при постійній напрузі на зразку. Це найбільш простий метод, але застосовується він лише при оціночних вимірюваннях;

Вібраційний метод вимірювання контактної різниці потенціалів, який полягає в закріпленні нерухомо досліджуваного зразка відносно золотої пластинки на відстані 0,5 – 1 мм. Між напівпровідником і золотом існує контактна різниця потенціалів (V_k). Якщо змінювати відстань між золотою пластинкою і кристалом, то буде змінюватись ємність системи "напівпровідник – золотий електрод" (C), і відповідно, буде змінюватись заряд на пластинках цього конденсатора рівний $Q = C V_k$.

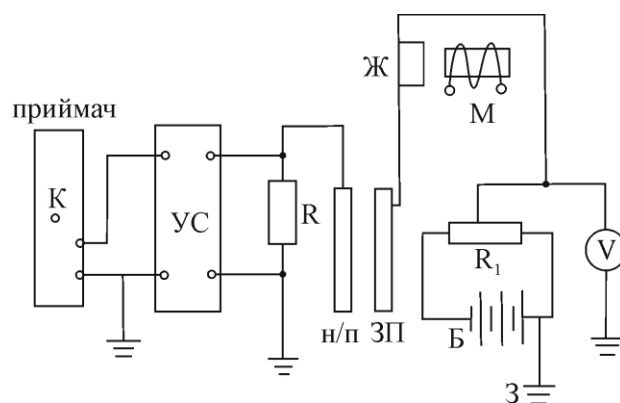


Рис. 104. Вібраційний метод дослідження контактної різниці потенціалів

Через опір R (рис. 104), підключений послідовно до напівпровідника, буде йти змінний струм, якщо періодично змінювати відстань між золотою пластинкою і напівпровідниковим зразком. За допомогою електромагніту золотий електрод (пластинку) змушують коливатись з деякою частотою. Частоту підбирають так, щоб вона співпала з частотою власних коливань

пластинки. При цьому чутливість схеми максимальна. Сигнал з опору R посилюється і реєструється осцилографом. Якщо компенсувати контактну різницю потенціалів за допомогою зовнішньої напруги (батарея Б), то сигнал на осцилограф поступати не буде. При цьому вольтметр покаже значення контактної різниці потенціалів V_k . Чутливість такої схеми можна зробити порядку 1 мВ. Цей метод дає відомості не про абсолютну величину роботи виходу, а про величину контактної різниці потенціалів, або роботу виходу відносно золота. При дослідженні зміни роботи виходу в процесі адсорбції варто впевнитись, що при вимірюванні не змінюється робота виходу з золота. Варто спеціально перевіряти сталість роботи виходу із золота при використаних оточеннях. Такі дослідження проведені в ряді робіт, де показано, що при використанні звичайних оточень робота виходу із золота практично не змінюється.

Визначення знаку зміни роботи виходу і провідності при адсорбції даної речовини дозволяє визначити напрям згину зон на поверхні в результаті адсорбції, і відповідно знак заряджання поверхні при адсорбції. Таким чином, з цих вимірювань можна визначити донорний чи акцепторний характер зв'язку адсорбованої частинки з кристалом. Кількісне вимірювання роботи виходу дозволяє судити про величину поверхневого потенціалу при адсорбції даного газу, про тип рівнів, що утворюються при адсорбції, їх концентрацію та зміну вигину зон.

Останнім часом вимірювання поверхневого потенціалу проводять за допомогою методу, названого "ефект поля". Зміна провідності кристалу під дією електричного поля, прикладеного до його поверхні, називається ефектом поля. Цей метод суттєво спрощує методику, оскільки не вимагає присутності адсорбованих частинок.

Каталітичні властивості напівпровідників. Ми бачили раніше, що залучення до участі в хемосорбованих зв'язках вільних електронів і дірок напівпровідника призводить до того, що хемосорбована частинка на протязі свого життя в адсорбованому стані деякий час проводить в радикальному

стані. Звідси зрозуміло, що сам факт переводу молекул із газової фази в хемосорбований стан приводить до підвищення їх реакційної здатності.

Із загального числа частинок даного сорту, хемосорбованих на поверхні напівпровідника, в даній реакції беруть участь не всі частинки, а лише та їх кількість, яка знаходиться в реакційноздатному стані. Тобто, серед різноманітних співіснуючих і тих, що знаходяться в рівновазі між собою, форм хемосорбції варто розрізняти активні і неактивні частинки. Швидкість реакції при заданому заповненні буде визначатись відносним вмістом на поверхні таких активних форм. Таким чином, у вираз для швидкості реакції ввійдуть величини n^0 , n^- , n^+ , які виражають відносний рівноважний вміст різних форм хемосорбції, або ймовірність, що хемосорбована частинка буде знаходитись в атомі чи іншому іоні. Разом з ними буде визначатися і рівнем Фермі, який буде знаходитись всередині забороненої зони, залежно від наявності домішкових рівнів. В загальному, залежно від положення рівня Фермі в енергетичному спектрі кристалу, буде залежати швидкість реакції.

За характером залежності швидкості реакції від положення рівня Фермі всі гетерогенні реакції можуть бути поділені на два класи. До одного з них відносяться всі ті реакції, котрі протікають тим швидше, чим вище (при інших рівних умовах) розміщений рівень Фермі. Це фактично реакції, що прискорюються електронами. Їх називають акцепторними реакціями або реакціями n-класу. До іншого класу належать реакції швидкість яких, навпаки, тим більша, чим нижче розміщений рівень Фермі. Це реакції, які прискорюються дірками, називають її донорними або p-класу.

Зв'язок між поверхневими та об'ємними властивостями напівпровідника. З вищенаведеного аналізу слідує, що рівень Фермі виступає як регулятор хемосорбційних і каталітичних властивостей поверхні і є ключем до управління активністю і селективністю каталізатора.

Положення рівня Фермі однозначно фіксується концентрацією електронного і діркового газу на поверхні кристалу. Тим самим розкривається фізичний зміст тієї ролі, яку грає рівень Фермі в явищах

хемосорбції і каталізу. Разом з тим встановлюється характерна кореляція між адсорбційною здатністю і каталітичною активністю поверхні, з однієї сторони, і концентрацією на ній вільних електронів і дірок, з іншої сторони.

Чим же визначається положення рівня Фермі на поверхні кристалу? Якими діями на кристал можна змінити його положення?

Щоб відповісти на ці питання, розглянемо, насамперед, один наслідок, який витікає з самого факту існування "міцної" форми хемосорбції. Тобто такої форми, при якій хемосорбована частинка утримує на собі, або біля себе, вільний електрон або вільну дірку кристалічної решітки. Наслідком цього є заряджена поверхня напівпровідника при хемосорбції. При цьому приймається, що поверхневий заряд рівномірно "розмазаний" по поверхні так, що його щільність однакова у всіх точках поверхні. Наслідком зарядження поверхні є поява в приповерхневому шарі напівпровідника об'ємного заряду за знаком протилежного до заряду поверхні і його компенсуючого. Це призводить до викривлення енергетичних зон поблизу поверхні напівпровідника. Такі викривлені зони точно відповідають викривленню зон, яке відбувається на межі "метал-напівпровідник" (рис. 105). Причому, якщо поверхня заряджена негативно – викривлення за рис. 105а, заряджена позитивно – викривлення за рис. 105б, електрично нейтральна поверхня – викривлення відсутнє за рис. 105в.

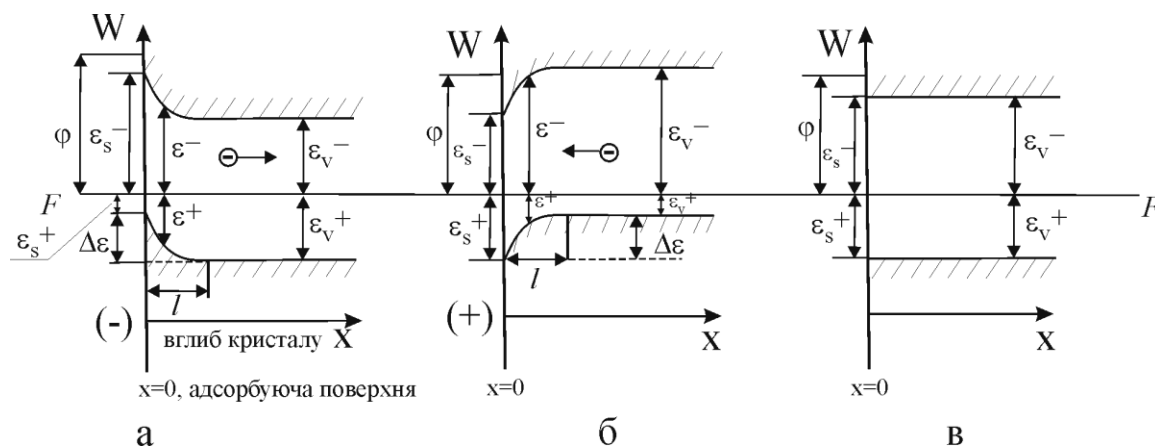


Рис. 105 Викривлення зон на межі "метал-напівпровідник"

Поверхня і об'єм напівпровідника при встановленій електричній рівновазі мають спільний рівень Фермі (FF), тобто однаковий електрохімічний потенціал. Але внаслідок викривлення зон його положення в енергетичному спектрі кристалу (відносно до енергетичних зон) буде різним при різному ступені віддалення від поверхні. Положення рівня Фермі будемо характеризувати відстанню від стелі валентної зони (ε^+) або відстанню від дна зони провідності (ε^-) залежно від типу носіїв зарядів. Очевидно $\varepsilon^+ = \varepsilon^+(x)$ і $\varepsilon^- = \varepsilon^-(x)$, причому $\varepsilon^+(x) + \varepsilon^-(x) = U$, де U – ширина забороненої зони. Положення рівня Фермі на поверхні виявляється зсунутим на величину $\Delta\varepsilon$ відносно об'єму: $\Delta\varepsilon = \varepsilon_v^+ - \varepsilon_s^+ = \varepsilon_s^- - \varepsilon_v^-$ (1). Причому $\varepsilon_s^+ = \varepsilon^+(0)$; $\varepsilon_s^- = \varepsilon^-(0)$; $\varepsilon_u^+ = \varepsilon^+(\infty)$; $\varepsilon_v^- = \varepsilon^-(\infty)$. Загалом $\Delta\varepsilon$ – характеризує потенціал поверхні відносно об'єму. Величина ε_s^+ (або ε_s^-), що визначає хемосорбційні та каталітичні властивості поверхні, залежить від величини ε_v^+ (або ε_v^-), яка фіксується природою кристалу і визначає багато його об'ємних властивостей. Залежності ε_s^+ від ε_v^+ (або ε_s^- від ε_v^-) може бути зображено слідуючою залежністю: $\varepsilon_s^+ = f(P, T, \varepsilon_v^+)$. Оскільки поверхневі і каталітичні властивості визначаються величиною ε_s^+ , а об'ємні властивості (в тому числі і електропровідність) величиною ε_v^+ , то цим рівнянням встановлюється кореляція між двома групами властивостей. Тобто при зміщенні рівня Фермі ε_v^+ всередині кристалу вверх або вниз (рис. б), що може бути здійснене введенням в кристал домішок того чи іншого типу, рівень ферми ε_s^+ на поверхні також зміщується, і при тому в ту ж сторону. Якщо ж положення рівня Фермі на поверхні кристала ε_s^+ виявляється слабо залежним від його положення всередині кристалу ε_v^+ , а це означає, що при зміщенні рівня Фермі всередині кристалу, його положення на поверхні лишається незмінним (або змінюється на малу величину порівняно з kT), тоді таку поверхню будемо називати квазіізолюваною поверхнею. Це є випадок, коли зникає вплив об'єму на поверхню і, тим самим, знищується зв'язок між об'ємними і поверхневими властивостями. У випадку квазіізолюваної поверхні при зміні ε_v^+ змінюється на таку ж величину і згин зон $\Delta\varepsilon$, але в об'ємі кристалу. В той же час ε_s^+ на

поверхні кристалу залишається незмінним. Це добре видно з наступної зонної моделі (рис. 106).

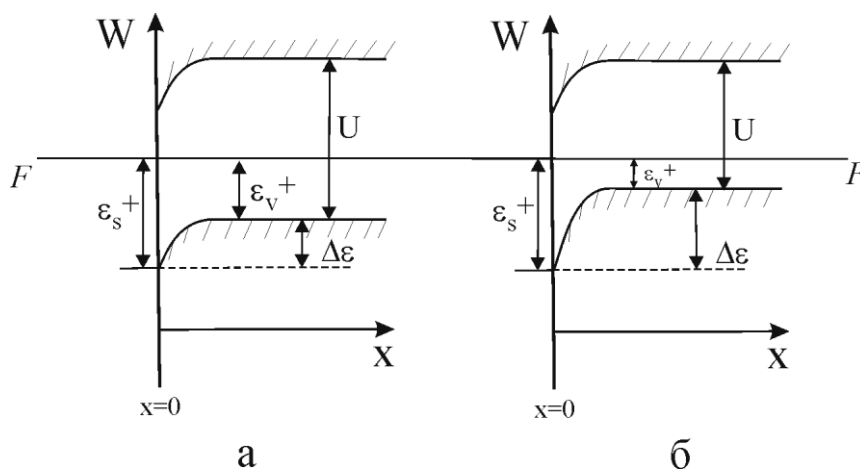


Рис. 106 Зміна положення рівня Фермі всередині кристалу.

Було показано, що поверхня є квазіізолюваною, якщо різниця між позитивними і негативними зарядами, зосередженими на поверхні, за своєю абсолютною величиною достатньо мала в порівнянні з їх сумою, і тоді математично цю умову можна записати наступним чином: $\gamma = \frac{n_s - p_s}{n_s + p_s} \ll 1$.

Проведені дослідження показують, що поверхня буде "квазіізолюваною" при $n_s + p_s > 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Існування "квазіізолюваної" поверхні було знайдено теоретично Бардіним і підтверджено для ряду напівпровідників експериментально, про незалежність роботи виходу напівпровідника від положення рівня Фермі в його об'ємі. Але ці випадки зустрічаються дуже рідко. В загальному існує зв'язок між поверхневими та об'ємними властивостями. Питання про зв'язок між каталітичною активністю і електропровідністю напівпровідника в загальному вже розглядалося. Проведемо більш детальну кореляцію між цими властивостями. Електропровідність напівпровідника однозначно визначається положенням рівня Фермі всередині кристалу (ϵ_v^+) і ступеня вигину зон, але остання обставина має значення лише у випадку кристалу дуже малих розмірів. Причому, чим ближче рівень Фермі до зони провідності і чим далі,

одночасно, від валентної зони, тим більша електронна і менша діркова складова провідності. В той же час каталітична активність напівпровідника визначається положенням рівня Фермі на поверхні кристалу ε_s , причому тут слід розрізняти реакції двох класів, які пришвидшуються і пригальмовуються по мірі підвищення рівня Фермі. В той же час, в основному, положення рівня Фермі на поверхні кристалу ε_s^+ визначається при інших рівних умовах його положенням всередині кристалу ε_v^+ ($\varepsilon_s^+ = f(P, t, \varepsilon_v^+)$). Таким чином, фактори, які зсувають рівень Фермі всередині кристалу, тобто такі, що змінюють його електропровідність, будуть тим самим зміщувати рівень Фермі і на поверхні кристалу в той самий бік, тобто змінювати каталітичну активність. З наведеного витікає, що між змінами електропровідності і змінами каталітичної активності повинен існувати певний паралелізм. Фізичне походження цього паралелізму стає зрозумілим з наступних міркувань. Електропровідність визначається концентрацією в напівпровіднику вільних електронів і дірок, які, разом з тим, беруть участь, як ми бачили раніше, в ході реакції на правах компонентів і визначають тим самим її швидкість. З тих же причин існує зв'язок і між адсорбційною здатністю напівпровідника і електропровідністю. В обох випадках залежності бувають симбатні (σ збільшується і каталітична активність збільшується), і антисимбатні (σ збільшується, каталітична активність зменшується), це залежить від типу напівпровідника і класу реакції. Слід зауважити, що зв'язок між σ і активністю в деяких випадках може бути порушена. Це можливе у випадку напівпровідника, який володіє "квазіізоляційною" поверхнею, коли ε_s^+ не залежить від ε_v^+ , якщо розміри кристалу не дуже малі. На адсорбційні властивості і каталітичну активність напівпровідника впливають різні зовнішні фактори, так само як і на його електричні характеристики. Наприклад, вплив освітлення. Поглинання кристалом фотоелектрично активних частот, які викликають внутрішній фотоефект, призводить до змін концентрації електронного і діркового "газу" на поверхні кристалу і тим самим до зміни вмісту на поверхні різних форм хемосорбції. Величини η^0 , η^-

та η^+ для освітленого кристалу будуть мати інші значення, ніж для кристалу в темноті. Освітлення може призводити як до збільшення адсорбційної здатності так і до її зменшення. Освітлення впливає на каталітичну активність так, що збільшує в більшості випадків, число реакційно-здатних частинок, які адсорбуються на одиниці площі поверхні. Аналогічний вплив мають і інші зовнішні фактори, найбільш вивченими з яких є зовнішнє електричне поле і дисперсність напівпровідника. Реальна поверхня має різного роду дефекти, які порушують чітку періодичну структуру поверхні і по відношенню до адсорбційних і каталітичних властивостей володіє рядом особливостей. Серед дефектів, присутніх на всякій реальній поверхні, слід розрізняти: макроскопічні і мікроскопічні дефекти. Макроскопічні – це порушення періодичної структури, які охоплюють область, що за своїми розмірами значно перевищує періоди ґратки (тріщини, пори, включення). Мікроскопічні дефекти – це порушення, розміри яких того ж порядку, що і окрема кристалічна комірка (вакантні вузли, чужорідні атоми та ін.). Мікрodefekти, незалежно від їх природи, мають ряд спільних властивостей: вони володіють деякою рухливістю, яка зростає з температурою, між ними характерна взаємодія, зустрічаючись, дефекти здатні взаємодіяти один з одним, утворюючи "ансамблі", які варто трактувати, як нові дефекти з новими властивостями, дефекти, які беруть участь в "реакціях" з іншими дефектами, можуть тим самим народжуватися і зникати. В умовах рівноваги їм може бути приписана деяка середня тривалість життя, дефекти служать центрами прилипання вільних електронів і дірок, тобто володіють здатністю зосереджувати поруч із собою вільні валентності поверхні. Вплив дефектів на адсорбційні і каталітичні властивості поверхні може здійснюватися двома шляхами: через рівень Фермі, положення якого залежить від природи і концентрації дефектів і від положення якого залежить адсорбційна здатність і каталітична активність поверхні, через участь дефектів в самому адсорбційному і каталітичному акті, оскільки дефекти можуть виступати в ролі адсорбційних центрів при хемосорбції. Загальна кількість дефектів на

поверхні характеризує собою те, що можна назвати "безладом" на поверхні кристалу. В ньому слід розрізняти дві складові: біографічну і теплову долі, причому число адсорбційних центрів з підвищенням температури зростає. Всі вищенаведені теоретичні та експериментальні дані необхідні для врегулювання впливу оточуючого середовища на властивості напівпровідника. Наприклад, одним із найбільш важливих вимог, що пред'являються до поверхні напівпровідникових приборів, є її стабільність. Нестабільність поверхні приладу є основною причиною дрейфу багатьох його параметрів. Існує ряд способів її стабілізації. Один із методів стабілізації поверхні германію і кремнію – це метод спеціального окиснення для створення товстої і міцної захисної плівки оксиду. Поверхню приладів часто покривають різноманітними лаками або іншими ізолюючими покриттями. Можливе також утворення силіконових полімерів, використання інертних покриттів, наприклад, силіконової замазки. Невиконання всіх описаних вище заходів захисту викликає зміну в часі параметрів пристрою, що призводить до виходу його з ладу чи порушення роботи схеми.

Питання для самоперевірки:

1. Який вплив здійснюють адсорбовані атоми та молекули на поверхневі властивості напівпровідників?
2. Поясніть слабку і міцну форми адсорбції.
3. Чим обумовлена реакційна здатність адсорбованих частинок?
4. Поясніть електронні переходи при хемосорбції.
5. Поясніть електричні властивості поверхні напівпровідників.
6. Поясніть каталітичні властивості напівпровідників.
7. Який зв'язок існує між поверхневими та об'ємними властивостями напівпровідника?
8. Як відбувається викривлення зон на межі "метал-напівпровідник"?
9. Як проходить зміна положення рівня Фермі всередині кристалу при введенні домішок?

Обробка поверхні напівпровідника

В попередніх лекція було розглянуто отримання напівпровідникових матеріалів на етапі їх придатності у виробництві різноманітних приладів і наукових досліджень. Якщо тонкі плівки, практично не потребують подальшої обробки, за виключенням того, що необхідно дотримуватися певних умов зберігання, внаслідок розвиненої їх поверхні; то монокристали, як правило, необхідно ще різати на різного виду пластинки, нитки, стовбці і т.д. Ці невеликі кристалики отримують шляхом механічного різання великих монокристалів.

Найбільш розповсюдженні два види вихідних монокристалів – це однорідні за типом провідності і ті, що мають електронно - діркові переходи. В останньому випадку перед тим як монокристал буде порізано, необхідно виявити положення р-п переходу. Для однорідних монокристалів, перед тим як він буде розрізаний, проводиться їх орієнтація у визначеній площині. Для різання напівпровідникових монокристалів застосовуються багато методів: механічне різання алмазними чи карборундовими дисками, що обертаються, особливо якщо різання проводиться на велику глибину; механічне різання стальними полотнами з абразивною суспензією; механічне різання дротом з абразивною суспензією; ультразвукове різання з абразивною суспензією; обдув струменем сухого чи вологого абразиву (останні два методи застосовуються коли товщина оброблюваного матеріалу не перевищує 1 мм, вони надзвичайно зручні для отримання заготовок складної конфігурації, і при їх використанні значно зменшується вірогідність утворення тріщин і сколів); електроіскровий метод; електролітичне травлення, в цьому випадку використовують катод із тоненького дротика, а місце розрізу заповнюють електролітом.

Різання монокристалів. Різання монокристалів проводиться з метою отримання зразка з необхідною орієнтацією, надання йому потрібних розмірів і форми, а також отримання елемента з р-п переходом. Різання монокристалів проводиться дисками, стальними полотнами, дротом з

абразивною суспензією. Ці методи набули широкого розповсюдження внаслідок високої продуктивності. Проте вони володіють і недоліком, так як в процесі такого різання з'являються тріщини, сколи, отримується досить багато браку. Проте більшість кристалів шляхом наступного шліфування і травлення отримують придатними для використання.

При різанні монокристал чи заготовка напівпровідника мають бути надійно закріплені. Засоби кріплення мають бути достатньо жорсткими, простими і зручними, з рівною робочою поверхнею і з матеріалів, які не пошкоджують абразивний диск при доторканні. Найпростішим і перевіреним на практиці способом закріплення монокристалу є його наклеювання за допомогою міцно скріплюючих речовин при затвердінні, на масивну скляну чи керамічну пластину. Найбільш часто для цього застосовують сургуч і піцеїн, які мають низьку точку плавлення і добре розчиняються в звичайних безпечних органічних розчинниках. Монокристали, які підлягають різанню, різної форми і розмірів занурюють в шар розплавленого сургучу чи піцеїну на достатню глибину. При різанні плоских заготовок на квадратні чи прямокутні пластинки, монокристали слід покрити відносно товстим шаром сургуча чи піцеїну для запобігання сколів матеріалу по краях.

У випадку різання монокристалів з р-п переходом необхідно щоб клеюча речовина була прозорою. В цих випадках зручно застосовувати спеціальні смоли, прозорі і розчинні цемента. При встановленні і закріпленні монокристалу потрібно правильно орієнтувати його, вісь монокристалу повинна бути перпендикулярна пилці. Інколи викривлення р-п переходу настільки значне, що встановити заготовку з врахуванням допустимих відхилень практично неможливо. В такому випадку заготовку до різання попередньо розпилюють на окремі частини. Скляні чи керамічні пластини з наклеєними на них заготовками прикріплюють сургучем чи затискачами до металевої плити, яку потім встановлюють в станок для різання.

Конструкція станків, що застосовуються для різання монокристалів надзвичайно різноманітна; більшість станків розроблені на основі фрезерних

і шліфувальних. Фрезерний станок може з успіхом використовуватись для різання злитків монокристалів на плоскі пластинки. В цьому випадку кристал нерухомий і відносно нього у вертикальному напрямку переміщується пила – в даному випадку диск, який крутиться. Вісь диску являє собою важіль, що коливається відносно точки опори, внаслідок чого ріжуча поверхня диску може підніматися і опускатися по великій дузі. Крім того важіль забезпечений противагою для втілення оптимального тиску на злиток і з'єднаний з гідравлічним механізмом для регулювання швидкості подачі. Можна пристосувати і горизонтальну автоматичну подачу злитка відносно дискової пили. Досвід показав, що повільна і рівномірна подача забезпечує найкращу якість різання. Тому повздовжня подача відбувається автоматично мотором з малою кількістю оборотів.

Для різання монокристалів використовують різні типи дискових пил. Найбільш розповсюджені металічні диски імпрегновані (покріті) алмазною кришкою і карборундові диски. Ріжучі диски повинні бути абсолютно плоскими. Для забезпечення максимальної жорсткості диски закріплюються в патроні максимально допустимого діаметру, який не заважає розпиленню. Це необхідно, так як незначне биття диску призводить до розколювання напівпровідникового матеріалу і в деяких випадках може бути причиною відриву заготовки від цементуючої речовини. Розпилення заготовок на пластинки проводиться дуже тонкими дисками, так як вони можуть бути затиснутими в патрон вже на відстані 3 мм від ріжучої поверхні. При розпиленні злитка на заготовки, навпаки, доводиться користуватися пасивними дисками, так як глибина пропилювання велика і необхідна велика вільна поверхня пили.

Одним із важливих факторів, які визначають якість різання і зношеність ріжучих інструментів, являється ефективність охолодження. Зазвичай охолодження проводять водою, яка безперервним потоком подається в трубки до обох сторін дискової пили. Іноді, для кращого охолодження, різання проводять під водою.

Використовують й інші методи, зокрема різання сталевими полотнами, які тонкі, і їх товщина залежить від вихідного кристалу. Сталеві полотна натягуються ніби струни, подача "вперед - назад" здійснюється за рахунок ексцентрики, подається абразивна суспензія в місце де проходить різання кристалу. Існує і метод різання дротиною за допомогою абразивної суспензії. Дротина безперервно перемотується з одного ролика на інший. Такі методи, хоч і менш продуктивні, однак дають кристали кращої якості. Крім того, їх продуктивність можна збільшити, використовуючи багато полотен чи дротинок.

Ультразвукове різання. У випадку підготовки кристалів складної конфігурації, використовується ультразвукове різання. Методом ультразвукового різання за допомогою пуансона відповідної форми, що закріплений на спеціальному магніострикторі, і абразивної суспензії можна отримувати кристали довільної форми. Процес різання відбувається за рахунок вібрації з великою частотою і малою амплітудою магніостриктора з пуансоном, що змочується абразивною суспензією, частинки якої при коливаннях проявляють дію на матеріал. Магніостриктор складається із багатошарового циліндричного нікелевого сердечника, який оточений соленоїдом з водяним охолодженням. Сердечник жорстко прикріплений з одного кінця, а другий його кінець з прикріпленням до нього пуансоном може переміщуватися в вертикальному напрямку під дією змінного магнітного поля. В результаті пуансон коливається з частотою напруги прикладеної до соленоїду. Установа живиться від генератора ультразвукових коливань, налаштованого на частоту механічного резонансу системи. Частота коливань пуансона рівна приблизно 6000 Гц. Тепло, що виділяється соленоїдом, відводиться проточною водою. Заготовка закріплюється на столику з противагою (з гідравлічним амортизатором). В процесі різання столик подається вгору зі швидкістю біля 0,025 мм/хв. Використовуючи стрілковий індикатор, зв'язаний з механізмом подачі, і знаючи товщину вихідної заготовки, можна легко контролювати момент закінчення різання. Заготовку

приклеюють до столика кварцовим цементом і повністю покривають її абразивною суспензією. Пуансони виготовляють різної форми з інструментальної сталі. Можна отримати кристалики з мінімальним розміром 0,25 мм.

Різання абразивним обдувом. Цей процес ґрунтується на тому, що на плоску заготовку напівпровідника накладають шаблон потрібної конфігурації і обдувають її струменем абразиву, котрий руйнує незахищений матеріал. Цей спосіб можна використовувати, якщо товщина заготовки 1 мм і менше.

Установка для різання абразивним обдувом складається з водонепроникної камери і сопла для подачі суспензії. В цю камеру безпосередньо проти сопла встановлюється заготовка з накладеним на неї шаблоном. Дно камери має відстійник, що вловлює рідину і абразив. Сопло складається з двох концентричних трубок. При подачі через внутрішню трубку повітря під високим тиском, суспензія абразиву під дією ежекторного ефекту всмоктується в зовнішню трубку і на виході із сопла змішується з повітрям. Струмінь води, повітря і абразиву з великою швидкістю вдаряється в заготовку, що розрізається, видаляючи при цьому найменші частинки матеріалу. Для приготування шаблону використовується гума, нейлон, метал. Можна отримати кристалик розмірами до 0,5 мм.

Різання електролітичним травленням. Різання електролітичним травленням точніше назвати місцевим електролітичним травленням. Для цього процесу виготовляють катод із тоненької дротини, місце розрізу заповнюється електролітом і анодом слугує кристал, що розрізається. Після підключення цієї установки до джерела постійного струму кристал починає розчинятися, при цьому, інша поверхня кристалу потребує захисту.

Електроіскровий метод різання. Для різання твердих сплавів, карбідів кремнію, вольфраму, боридів з успіхом використовують електроіскровий метод. Схему збирають так, щоб створювати імпульсні розряди – іскру між електродом і деталлю в потрібному місці розрізу. Проте цей метод не придатний для різання тих матеріалів, котрі використовуються при

виготовленні діодів, триодів, фотоелементів та інших пристроїв, так як термічні ефекти змінюють їх властивості на глибину 50 - 100 мкм. Якщо ж матеріал дозволяє травлення на глибину до 0,1 мм, тоді цей метод придатний для них.

Оцінка якості різання по зворотньому опору р-п переходів показала, що найкращі результати по якості кристалів дає метод абразивного обдуву. При розпиленні диском і ультразвуком якість кристалів погіршується, в результаті не контрольованих факторів.

Шліфування. В процесі різання кристалу на поверхнях розрізів виникають ушкодження: залишаються сліди від пилки, утворюються виямки, тріщини, порушується приповерхнева структура, заготовки володіють неоднаковою товщиною. Для видалення пошкодженого приповерхневого шару заготовки піддають абразивному доведенню. В якості абразиву застосовують карборунд, алунд, шліфувальний папір, алмазний пил з зернами різних розмірів. Доведення проводять абразивними порошками у визначеній послідовності, розпочинаючи з порошку з такими розмірами, котрі дозволяють перш за все вирівняти поверхню, що безумовно пов'язане з методом різання. Зазвичай починають з порошку М-28 (28-20 мкм) і надалі М-20 (20-14 мкм), М-14 (14-10 мкм), М-10 (10-7 мкм), М-7 (7-5 мкм), М-5 (5-3,5 мкм). Між змінами порошку кристали ретельно промивають водою, щоб на поверхні не було залишків попереднього порошку. Таке доведення покращує якість поверхні, крім цього це застосовується для зменшення товщини пластинок до заданого розміру. Раніше доведення проводили вручну на скляній плиті. Паста для шліфування складається з добре перемішаного абразиву і води, взятих в рівних за масою кількостях. На даний час у виробничих умовах користуються спеціальними шліфувальними станками. Станок має диск, що крутиться, на якому встановлюються масивні диски з наклеєними на них пластинами, що підлягають шліфовці. Особливістю цього станка є те, що він забезпечується спеціальними кільцями, що крутяться на поверхні диска і стабілізують умови шліфування.

Суспензія безперервно переміщується в спеціальному бачку і подається до спеціального кільця, від якого рівномірно розподіляється на поверхні довідного диску. Таким чином, шліфування проводять для зняття пошкодженого приповерхневого шару, доведення зразка до необхідних розмірів, отримання плоско-паралельних кристалів.

Полірування. За процесом шліфування кристалів йде процес полірування. Полірування можна проводити механічним, хімічним і електролітичним методами. Інколи застосовують електроіскровий метод, за тією ж схемою, що і різання, однак він мало придатний в результаті деформації кристалічної ґратки.

Механічне полірування здійснюється або вручну з допомогою різних паст ДОІ (оксид хрому, оксид алюмінію чи алмазні пасти), або за допомогою тих же паст на полірувальному кругу, що крутиться від електромотору. Таким шляхом можна отримати хорошу поверхню, проте, і в цьому випадку деякий поверхневий шар кристалу порушується. Тому досить часто застосовується хімічна і електрохімічна поліровки. Однак, в тих випадках коли хімічне травлення створює велику поверхневу провідність і таким чином змінює властивості кристалу, механічна поліровка дає кращі результати. Крім того, при наукових дослідженнях матеріалів, часто не так просто підібрати поліруючий травник. Варто сказати, що до теперішнього часу теорії підбору травників не існує, тому в більшості дослідницьких робіт користуються механічною поліровкою.

Травлення. Травлення напівпровідникових кристалів проводять з допомогою хімічних травників і електролітичним методом. В усіх випадках його проводять для полірування – тобто отримання чистої і рівної поверхні, на котру можна наносити електроди; для видалення пошкоджених, а також непотрібних поверхневих шарів після шліфування, різання, термічної обробки, дифузії і т.д.; для отримання фігур травлення, за допомогою яких визначають тип площини і таким чином проводять орієнтацію кристалу; для

встановлення типу і концентрації дислокацій; для виявлення мікроструктури і границі р-n переходів.

Травлення для отримання певних фігур і встановлення кристалографічної орієнтації площин – називається селективним травленням. Для кубічних решіток характерні наступні фігури травлення (рис. 107).

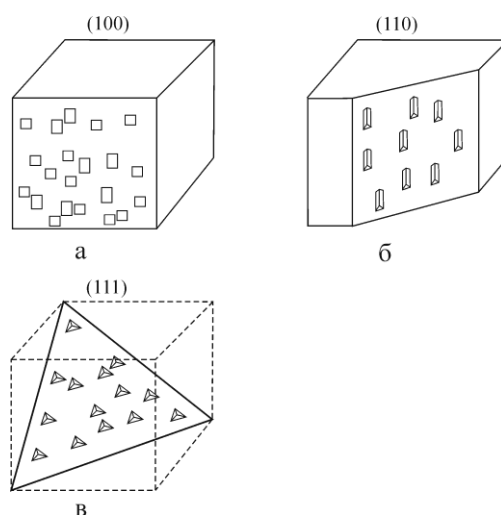


Рис. 107. Фігури травлення для кристалів кубічної сингонії: а – площина куба (100), фігури травлення квадрати або прямокутники, б – площина куба (110), фігури травлення ромбічні додекаедри, в – площина куба (111), фігури травлення тетраедри

Для монокристалів германію селективним травником для площин (100) і (111) є травник складу 10 мл H_2O_2 (30%) + 10 мл HF (48%) + 40 мл H_2O . Слід відзначити, що час його дії обмежений, через розклад H_2O_2 . Умови травлення підбираються експериментально. Для цих же площин підходить травник H_2O_2 (3-30%).

Для кремнію селективним травником є нагрітий водний розчин NaOH (10-30%) чи KOH . Для полірування германію використовують травник СР-4 складу 5% HNO_3 + 3% HF + 3% CH_3COOH + 0,5% Br_2 . Для цих же цілей використовують травник складу H_2O_2 + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ і інші. Для полірування кремнію застосовують травник СР-8 складу 2% HNO_3 + 1% HF . Для

видалення непотрібних шарів з поверхні кристалу германію використовують 30% H_2O_2 (з добавкою 1-2 краплин NaOH) і травник СР-4. Для видалення пошкоджених шарів кристалу кремнію застосовують концентровані водні розчини NaOH , KOH , а також травник СР-8. Для виявлення ступінчатих, гвинтових, лінійних дислокацій в германії на площині (111) використовують травник складу 5% HNO_3 + 3% HF . Для виявлення дислокацій в кремнії використовують травник СР-4.

Електролітичне травлення і полірування. Електролітичні методи застосовуються в основному для видалення поверхневих порушених шарів, а також для утворення поверхневих бар'єрів у випадку виготовлення приладів діючих на принципі поверхнево-бар'єрних переходів, проте цей метод застосовують рідко. Як бачимо, замінити у всіх випадках хімічне травлення неможливо. Однак електролітичне полірування має ряд переваг перед хімічним. Зокрема вагові втрати матеріалу приблизно в 10 разів менші ніж при хімічному, так як обробляється необхідна поверхня. Також легше контролювати процес обробки поверхні, змінюючи величину струму, легко видаляти продукти окиснення з поверхні. Електролітичне полірування дає можливість зконцентрувати струм на невеликих площах кристалу, інколи тільки цей метод дозволяє очистити поверхню, а при відсутності хімічних поліруючих травників, дає кращі діодні характеристики.

Для здійснення електролітичного травлення виконують ті ж маніпуляції, що і при різанні цим методом, тільки поверхню не ізолюють, а зразок поміщають в електролітичну ванну. Анодом виступає напівпровідниковий матеріал, катодом – Pt , Si , C . Для електролітичного полірування германію застосовують германієвий анод, кремнієвий катод чи графіт, електроліт – KF + 10-20 мл HNO_3 + H_2O . При цьому проходить хімічна реакція:



блискуча поверхня кристалу зберігається дуже довго. Для електролітичного полірування кремнію анодом виступає сам напівпровідник, катодом – Pt, W, C, електролітом виступає водний 5% розчин KF + 2% KCl.

Після операцій шліфування, полірування, знежирення і травлення проводиться промивання. Для цього використовують гарячу і холодну воду, спочатку одноразової дистиляції, а потім бідистилят чи глибоко деіонізовану воду. Використовують, також, різноманітні органічні розчинники, такі як метиловий спирт, етиловий спирт і інші, високої чистоти.

Сушать кристали у вакуумних термостатах при 390 К, в потоках чистого повітря чи інертного газу. Зберігають кристали в ексикаторах, вакуумних ексикаторах, для того щоб не відбувалося забруднення. Якщо на кристали в подальшому будуть наносити електролітично різні покриття, їх деякий час можна тримати під шаром бідистиляту.

Слід звернути увагу, що хімічне травлення застосовується і для встановлення мікроструктури, тобто можна встановити, з чим працює дослідник: монокристалом чи полікристалом, гомогенна чи гетерогенна фази, а також, виявляти границі p-n переходів.

Очистка поверхні проводиться з допомогою процесів електронного і іонного бомбардування, дегазації при нагріванні у високому вакуумі, наступним бомбардуванням йонами аргону, відпалюванням при 770 К у вакуумі для відгонки аргону і заліковування дефектів решітки, що виникли під час бомбардування. Ці процеси повторяють кілька разів і отримують чисту поверхню.

Питання для самоперевірки:

1. Які Вам відомі способи обробки поверхні напівпровідників?
2. З якою метою та як проводиться різання монокристалів?
3. Як здійснюється ультразвукове різання, які ще методи різання Вам відомі?
4. Як проводиться шліфування та травлення монокристалів?

Електрохімія напівпровідників

Перш ніж перейти до розгляду електрохімії напівпровідників, розглянемо понятійний апарат та закони електролізу, про які вже маємо уявлення. Електроліти – речовини, які при розчиненні або плавленні надають розчину чи розчину-розплаву здатність проводити електричний струм. Вони є провідниками другого роду.

Початок відновлення речовини на катоді і окиснення на аноді супроводжується різкими стрибками струму при незначній зміні напруги. Електродні процеси – це процеси пов'язані з переносом зарядів через границю між електродом і розчином. Катодні процеси пов'язані з відновленням молекул або іонів реагуючої речовини. Анодні процеси пов'язані з окисненням реагуючої речовини та розчиненням металу електрода. При відсутності зовнішнього струму швидкість прямого і оборотного електродних процесів рівні між собою та густині струму обміну, що характеризує власну швидкість електродного процесу. При пропусканні зовнішнього струму швидкості електродного процесу в прямому і оборотному напрямках розрізняються на величину густини струму i . В цих умовах потенціал електрода відрізняється від свого рівноважного значення. Зсув потенціалу електрода від його рівноважного значення при електродному процесі отримав назву поляризації, її абсолютна величина називається перенапругою η .

Електродний потенціал – це стрибок потенціалу між металом і розчином електроліту. При зануренні металу в розчин електроліту катіони можуть переходити з кристалічної решітки металу в розчин, при цьому його поверхня заряджається негативно, або з розчину в метал, поверхня заряджається позитивно. Абсолютну величину електродного потенціалу виміряти неможливо, тому вимірюють різницю електродних потенціалів двох електродів, тобто відносний електродний потенціал. Використовують в якості електрода порівняння водневий електрод, величину електродного потенціалу якого умовно приймають за нуль. Водневий електрод – це

пластинка пористої платини, занурена в розчин кислоти, яка насичена воднем при активності іонів H^+ в розчині $a_{H^+} = 1$ моль/л і $p_{H_2} = 1$ атм. Відновний електродний потенціал металічного електроду обраховується за рівнянням Нернста $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}}$, де R – газова постійна, T – абсолютна температура, F – число Фарадея, n – заряд іону металу, $a_{M^{n+}}$ – активність іонів металу в розчині, E_0 – величина відносно електродного потенціалу при $a_{M^{n+}} = 1$. Для експериментального визначення потенціалу досліджуваного металічного електроду вимірюють е.р.с. ланцюга, який складається із електроду, потенціал якого треба виміряти, та електрод порівняння. Найчастіше в якості електроду порівняння використовують каломельний електрод. Вимірявши е.р.с. такого ланцюга, можна розрахувати потенціал електроду по різниці $E_{д.с.} = \text{е.р.с.} - E_{е.п.}$, де $E_{д.с.}$ – досліджуваний електрод, $E_{е.п.}$ – електрод порівняння.

Електроліз – це процеси, які протікають на електродах при пропусканні електричного струму через розчини або розплави електролітів. На аноді (+) іони віддають електрони, тобто протікає реакція електрохімічного окиснення. На катоді відбувається процес приєднання електронів, тобто реакція електрохімічного відновлення. Між часом пропускання, через розчин або розплав електроліта, електричного струму і кількістю виділеної речовини, існують строгі кількості відношення, які визначають законами Фарадея: перший закон – при електролізі кількість прореагованої речовини пропорційна кількості електрики, яка пройшла через розчин: $\Delta m = K_e \cdot Q$, де Δm – маса речовини, Q – кількість електрики, K_e – коефіцієнт пропорційності, який показує кількість речовини, що прореагувала при проходженні одиниці кількості струму. Щодо другого закону, то при певній кількості пройденої через електроліт електрики відношення мас прореагованих речовин рівне відношенню їх хімічних еквівалентів $\frac{\Delta m_1}{A_1} = \frac{\Delta m_2}{A_2} = \dots = const$.

Далі зупинимося на деяких специфічних особливостях процесів, які протікають на межі "напівпровідник-електроліт". В попередніх розділах, були розглянуті поверхневі властивості напівпровідників на межі поділу "напівпровідник-газ". Межа "напівпровідник-електроліт" відрізняється від "сухих" поверхонь тим, що розмежовує дві провідні фази. Вивчення її будови має як практичний так і теоретичний інтерес. По-перше, електрохімічні методи широко застосовуються в технологічному виробництві і стабілізації поверхонь напівпровідникових пристроїв. По-друге, оригінальні методи дослідження процесів переносу зарядів та поверхневого потенціалу з допомогою контакту з електролітом проливають світло на фундаментальні властивості напівпровідників. Крім того, змінюючи склад і властивості напівпровідникового електроду, можна отримати цінну інформацію електрохімічного характеру.

Відмінність, щодо електрохімічної поведінки між напівпровідниками та металічними електродами обумовлена наступними чотирма особливостями напівпровідників: це низька концентрація електронів, що легко змінюється; можливість глибокого проникнення електричного поля в напівпровідник, яка витікає з першої особливості; наявність забороненої зони між валентною зоною та зоною провідності; розрізняють два типи носіїв зарядів – електрони та дірки, як наслідок третьої особливості та низької швидкості міжзонних переходів. Яким же чином проявляється вплив цих факторів на структуру та рівноважні властивості поверхні поділу "напівпровідник-електроліт", а також на процеси переносу зарядів, та який вплив здійснює електроліт на властивості самого напівпровідника.

Для початку дуже коротко розглянемо межу поділу "метал-електроліт", так як вона достатньо вивчена і багато відомостей можуть бути перенесені на межу поділу "напівпровідник-електроліт". На ній завжди виникає подвійний електричний шар (ПЕШ), який утворений зарядами на поверхні металу та іонами протилежного знаку в розчині біля електроду (рис. 108). Згідно сучасних уявлень, зовнішня обгортка ПЕШ складається з двох частин. Перша

– утворена іонами, які впритул притягнуті до поверхні металу – це "щільний" або "шар Гельмгольца". Він був названий за прізвищем Г. Гельмгольца, який запропонував найпростішу модель будови ПЕШ (1853 рік), розглядаючи електростатичні сили притягання між зарядами протилежного знаку. Згідно цих уявлень, на межі "метал-електроліт", заряджена поверхня металу притягує з розчину еквівалентну кількість, за числом зарядів, іонів протилежного знаку, які знаходяться на відстань d від поверхні, і ця відстань визначається радіусом іонів. Друга частина зовнішньої обгортки ПЕШ утворюється іонами, які знаходяться на більшій ніж радіус іону відстані від поверхні. Кількість цих іонів зменшується з віддаленням від межі поділу. Ця частина ПЕШ називається дифузним шаром або шаром Гуї-Чепмена, за прізвищами Л. Г. Гуї (1910 рік) та Д. Чепмена (1913 рік), які пояснили його будову. На рисунку 108 показаний розподіл потенціалу в щільній та дифузній частинах ПЕШ. Сума зарядів щільної та дифузійної частини зовнішньої обгортки рівна заряду внутрішньої обгортки подвійного електричного шару, тобто поверхні металу.

Будова електричного шару на межі "напівпровідник-електроліт" ускладнюється наявністю біля поверхні напівпровідника просторового заряду. Тому, на відміну від металічних електродів, міжфазна границя поділу "напівпровідник-електроліт" складається з трьох шарів: гельмгольцівського, дифузного і шару просторового заряду, причини виникнення якого такі ж, як і у випадках адсорбції і контакту "метал-напівпровідник". Товщина шару просторового заряду може досягати 10^{-6} - 10^{-4} см. В зв'язку з цим, розподіл потенціалу для напівпровідникового електроду буде мати наступний вигляд (рис. 109). В загальний стрибок потенціалу ϕ , окрім падіння потенціалу в гельмгольцівському шарі ($\phi_2 = \phi - \phi_0 - \psi_1$) і дифузійному шарі ψ_1 , буде входити величина ϕ_0 – падіння потенціалу в області просторового заряду напівпровідника.

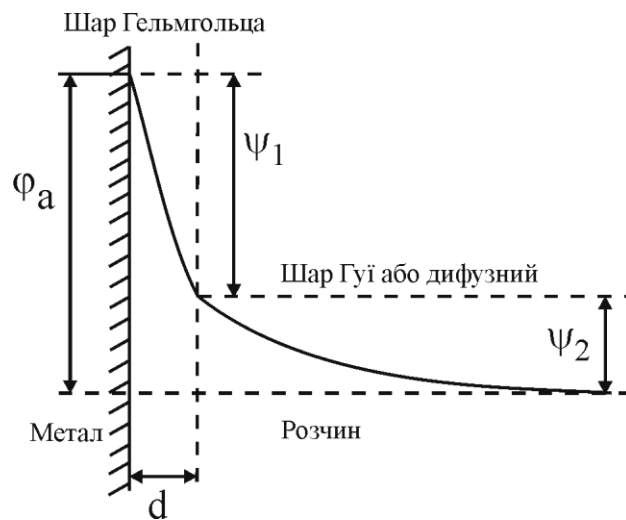


Рис 108. Розподіл потенціалу на границі "метал-електроліт", де φ_a – різниця потенціалів між металом та розчином, ψ_1 – середнє значення потенціалу щільного шару на відстані одного іонного радіусу від поверхні металу, ψ_2 – середнє значення потенціалу шару Гуї; $\varphi_a = \psi_1 + \psi_2$

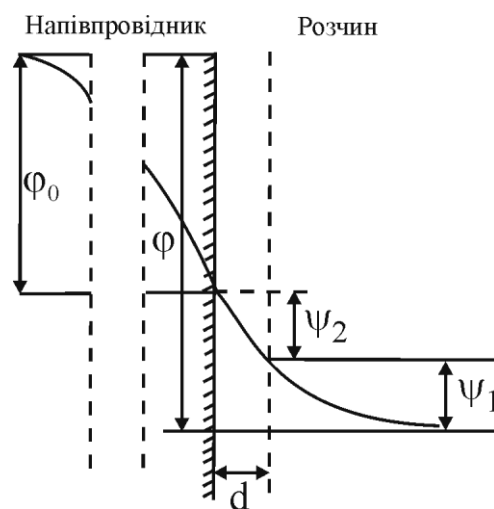


Рис. 109. Розподіл потенціалу на границі "напівпровідник-електроліт"

Одним із методів вивчення властивостей границі "напівпровідник-електроліт" є вимірювання ємності електроду. Ємність напівпровідникового електроду слід розглядати як суму двох величин: ємності ПЕШ в електроліті та ємності в області просторового заряду в напівпровіднику. Найбільш вивченими із всіх напівпровідників в області електрохімії є германій та

кремній. Через дуже малу розчинність сполук германію і кремнію у воді і через необоротні хімічні реакції, які протікають на поверхні германію і кремнію, експериментально вдалося визначити лише стаціонарні потенціали, тобто при накладанні зовнішнього поля. Тому питання про місце германію в ряду напруг послужило предметом широкої дискусії. Одні дослідники вважали, що Ge витісняє Ag з AgNO_3 , але не витісняє Sn та Bi. Холл виміряв стандартний потенціал Ge в 1н. ZnSO_4 та 1н. H_2SO_4 , який виявився рівний 0,286 В. Ейпекл вважав, що Ge знаходиться в ряду напруг між Zn та Sn та повинен витіснити Sn із розчинів його солей. Ленд помістив його в ряді напруг між Ag та Cu. Усі дослідники відмічали погану відтворюваність експериментальних результатів. Причини цього значною мірою пов'язані з тим, що величина потенціалу германієвого електроду суттєво залежить від кількості розчиненого у воді кисню. Видалення кисню з розчину електроліту змінює стаціонарний потенціал від $-0,05$ В до $-0,15$ В за нормальним водневим електродом. Експериментальні дослідження, виконані в ретельно очищених від слідів домішок розчинах показали, що стаціонарний потенціал германію практично не залежить від типу провідності кристалу, його кристалографічної орієнтації, а також від вмісту розчиненого водню в електроліті. В той же час відмічається, що стаціонарний потенціал германієвого електроду надзвичайно чутливий до рН розчину та до слідів кисню. При збільшенні рН розчину стаціонарний потенціал германієвого електроду набуває більш негативного значення (рис. 110). Усі вищенаведені експериментальні результати, а також експериментальне визначення струму саморозчинення і струмів обміну окремих спряжених реакцій, дозволили думати, що стаціонарний потенціал германію визначається двома процесами: анодною реакцією



або



і катодною реакцією виділення водню. При цьому в кислому розчині з рН = 0-4, анодна реакція протікає з утворенням коричневого GeO, а в розчині з рН = 6-12 з утворенням GeO жовтого кольору. При дуже високих значеннях рН > 12,5 можливе протікання анодної реакції з утворенням сполук чотирьохвалентного Германію.

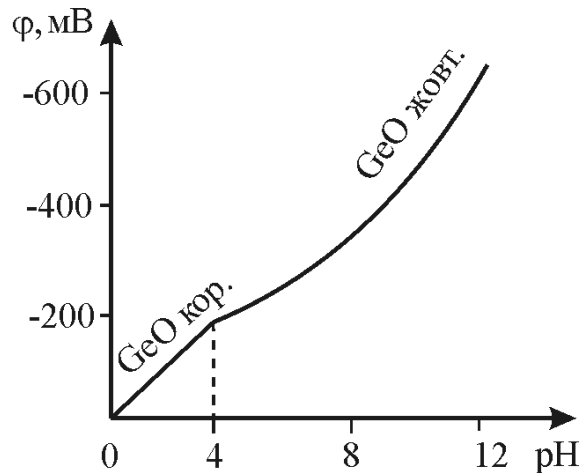
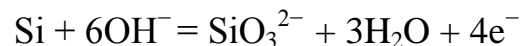


Рис. 110. Зміна стандартного потенціалу германієвого електроду від рН розчину.

На відміну від германію поведінка кремнієвого електроду в розчинах за відсутності струму вивчена недостатньо. За розрахунками для реакції



в кислих розчинах потенціал має значення $\varphi = -0,84$ В. В лужних розчинах для реакції



потенціал має значення $\varphi = -1,73$ В. Експериментальне визначення стаціонарного потенціалу кремнію завжди дає більш позитивні значення, що пов'язане з наявністю на поверхні електроду достатньо товстої оксидної плівки і дряпання електроду під шаром електроліту приводить до отримання потенціалу з більш негативним значенням, ближче до розрахованих величин.

Зейпт і Е.Г. Фішер пропонують розраховувати стаціонарний потенціал кремнію в розчинах NaOH за експериментально знайденим рівнянням $\varphi_{\text{ст.}} = -1,42 - 0,17 \lg C$, де C – концентрація розчину NaOH.

Анодні реакції на германієвому і кремнієвому електродах. Перші систематичні дослідження по анодному розчиненню германію в розведених кислотах і лугах були отримані в минулому столітті. В інтервалі густини струму 10^{-3} – 10^{-2} А/см² германій анодно розчиняється як в кислих так і в лужних розчинах. Потенціал розчинення мало залежав від складу електроліту і при густині струму $1,09 \cdot 10^{-3}$ А/см² складав 0,15 В. При пропусканні після електролізу через електроліт сірководню випадав білий осад GeS₂, а не жовтий GeS. Це дозволило зробити висновок про те, що в процесі анодного розчинення германій переходить в розчин у вигляді чотирьохвалентних іонів.

Одне із найбільш цікавих питань електрохімії напівпровідників пов'язане з виявленням тих особливостей електрохімічної поведінки германію та кремнію, які безпосередньо пов'язані з напівпровідниковою природою електроду. В напівпровідниках існує два види носіїв струму, концентрації яких відносно невеликі. Кожен із цих носіїв струму може брати участь в електродному процесі. Браттайн у 1955 році досліджував вплив інтенсивності світла на поведінку германієвого електроду з електронною і дірковою провідностями у водних розчинах HCl, KCl і KOH. Він прийшов до висновку, що в первинній катодній реакції беруть участь електрони, а в анодній – дірки. Гіпотеза Браттайна про участь дірок в реакції анодного розчинення германію отримала експериментальне підтвердження в пізніших роботах. На даний час немає сумнівів в її достовірності.

На рис. 111 показані поляризаційні криві анодного розчинення германію р- і n- типу. Як видно, при низьких густинах струму процес розчинення германію не залежить від типу провідності. При подальшому збільшенні густини струму для германію n-типу спостерігається різкий стрибок потенціалу при $i=3 \cdot 10^{-3}$ А/см². Для германію р-типу лінійна залежність потенціалу від логарифму густини струму дотримується до досить високих значень сили струму. Використані в якості електродів монокристали германію n- і р-типу відрізняються один від одного наявністю тільки донорних (Sb) і акцепторних (Ga) домішок. Причому кількість домішок була

малою $\sim 10^{-5}$ %, тому для таких електродів можна не враховувати відмінність за хімічним складом. Хід кривих на рис. 111 можна пояснити впливом типу провідності на кінетику електродної реакції. Таким чином, процес анодного розчинення германію можна уявити як втрату валентних електронів або придбання дірок атомами Германію, який знаходиться на границі з розчином. Різниця в поляризаційних кривих на рис. 111 пояснюється тим, що дірки, які беруть участь в анодному розчиненні, доставляються до поверхні за рахунок дифузії. В германії n-типу дірки не є основними носіями струму і їх число відносно невелике. Тому при високих швидкостях електрохімічної реакції буде відбуватися збіднення поверхневого шару дірками і при досягненні деякої густини струму настане такий момент, коли число дірок, споживане анодним процесом, буде дорівнювати числу дірок, які подаються на поверхню. Тобто на германії n-типу при деякій густині струму повинен спостерігатися граничний струм насичення дірок і пов'язане з ним різке зростання потенціалу електроду, що і має місце на рис. 111. Стрибкоподібне зростання потенціалу германієвого аноду n-типу через нестачу дірок, можна розглядати, як виникнення потенціального бар'єру на межі "германій - електроліт", що нагадує бар'єр, який існує в p-n переході. В германії p-типу дірки є основними носіями струму, їх число досить велике, і анодна реакція не гальмується через їх нестачу. Тому поляризаційна крива для германію p-типу не має діркового струму насичення, а отже і стрибка потенціалу.

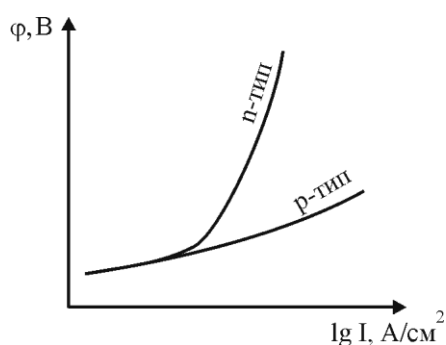


Рис. 111. Поляризаційні криві анодного розчинення германію p- і n-типу

Ще одним прикладом доказу участі дірок в анодних процесах є вплив питомого опору на потенціал анодного розчинення. Будемо змінювати питомий опір германієвих електродів і знімати поляризаційні характеристики. Виявляється, що збільшення питомого опору р- і n-германію приводить до зменшення відмінності в характері процесів анодного розчинення. Для германію n-типу підвищення питомого опору призводить до збільшення концентрації дірок, що викликає збільшення струму насичення, а отже полегшує процес анодного розчинення. Для германію р-типу навпаки, концентрація дірок зі збільшенням питомого опору зменшується і процес анодного розчинення дещо зменшується. В загальному спостерігається ніби зближення поляризаційних кривих анодного розчинення р- і n- германію. Узагальнюючі експериментальні дані, можна висловити деякі припущення про найбільш ймовірні шляхи протікання електродної реакції анодного розчинення германію. Продуктом анодного розчинення германію в кислих розчинах є метагерманієва кислота:



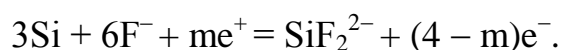
в лужних розчинах продуктом є її солі:



де m - число дірок (e^+), використаних в електродному процесі. Електронна реакція протікає із одночасною участю дірок та електронів: кінетика анодного розчинення Ge залежить від поверхневої концентрації дірок. Всі фактори, які сприяють збільшенню концентрації дірок (освітлення, підвищення температури та інше) прискорюють процес розчинення. Дірки, які беруть участь в електрохімічній реакції, в основному утворюються в об'ємі напівпровідника в результаті теплової і світлової генерації і дифундують до поверхні поділу "германій – електроліт". Швидкість процесу анодного розчинення германію n-типу при потенціалах більш позитивних ніж 0,5 В, лімітується швидкістю дифузії дірок з глибини напівпровідника до його поверхні. В процесі анодної поляризації поверхня германієвого

електроду окиснюється, тому процес анодного розчинення германію проходить через стадію утворення і розчинення поверхневих оксигеновмісних сполук.

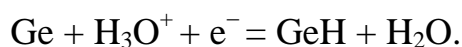
Порівняно з германієм, електрохімічні властивості кремнію вивчені значно менше. Однак є ряд робіт, на основі яких можна зробити висновки про деякі основні закономірності кінетики електрохімічних реакцій на кремнієвому електроді. Процес анодного розчинення кремнію ускладнюється наявністю на його поверхні товстої окисної плівки. Тому вивчення цього процесу краще за все проводити у водних розчинах плавикової кислоти, в яких дана плівка добре розчинна. Саме в цих розчинах зручніше за все виявити ті закономірності, які обумовлені напівпровідниковою природою електроду. Було встановлено, що розчинність кремнію, так як і германію, відбувається за участю дірок. При цьому для кремнію n-типу існує граничний струм насичення дірок, які споживаються при електрохімічній реакції. Поляризаційні криві анодного розчинення для кремнію n- і p-типу в 2,5 н. розчині HF подібні до кривих для германію, тільки крива, яка характеризує анодну поведінку кремнію n-типу, має ясно виражений граничний струм насичення, який проявляється при більш низьких потенціалах, ніж в германію. Це обумовлено більшою шириною забороненої зони в кремнії. Для кремнію p-типу, так само як і для германію p-типу, дірки є основними носіями струму, їх концентрація велика і струм насичення відсутній. Пропонується наступний хімізм анодного розчинення кремнію:



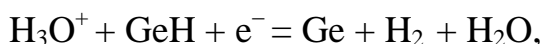
Катодні реакції на германієвому та кремнієвому електродах. По аналогії з анодним розчиненням германію і кремнію слід було очікувати, що катодні реакції на них же повинні залежати від поверхневої концентрації електронів. Однією з найкраще вивчених катодних реакцій є виділення водню. Перші дослідження, виконані по вивченню катодної реакції виділення водню, дали суперечливі результати. Одні дослідники стверджували, що на германії p-типу кінетика виділення водню лімітується

дифузією електронів з глибини напівпровідника до поверхні. Інші, отримали експериментальні результати, які свідчать про незалежність процесу виділення водню від типу провідності германієвого катода.

Подальші дослідження в цій області показали, що такі протиріччя обумовлені різною методикою вимірювання потенціалу, а саме залежністю величини перенапруги водню (перенапряга – це зсув потенціалу електроду від його рівноважного значення при електродному процесі) від часу поляризації. Було встановлено, що у разі тривалої попередньої катодної поляризації кінетика виділення водню не залежить від типу провідності. При цьому катодна реакція може іти як з електронами зони провідності (n-тип) так і з електронами валентної зони (p-тип). Нині вважають, що виділення водню на германії відбувається за механізмом уповільненого розряду, а тип провідності та питомий опір германію майже впливають на кінетику реакції виділення водню, яка в кислих розчинах відбувається за двома стадіями. Першою стадією є швидка реакція:



Другою стадією є повільна реакція:



яка є стадією електрохімічної десорбції.

Електрохімічні реакції на кремнієвому катоді дослідженні переважно для процесу виділення водню. Встановлено, що в електрохімічній реакції виділення водню на кремнії p-типу беруть участь електрони, як зони провідності, так і валентної зони. На кремнії n-типу електродна реакція іде з поглинанням електронів з зони провідності. Поляризаційні криві показують відсутність граничного струму дифузії, тобто механізм катодного виділення водню на кремнії, так самий як і на германії.

Саморозчинення германію і кремнію. Існує дві теорії саморозчинення германію і кремнію: хімічна і електрохімічна. Згідно першої теорії процес проходить в дві стадії – окиснення германію або кремнію і розчинення утвореного оксиду. Слід відмітити, що майже всі травники

містять в якості компонента сильний окиснювач – H_2O_2 , HNO_3 , а також комплексоутворюючі агенти – HF , щавелеву, лимонну, винну кислоти, що відносно підтверджує хімічну теорію.

Згідно другої теорії процес саморозчинення проходить за електрохімічним механізмом. Поверхня електроду енергетично неоднорідна, тому на її мікроділянках можливе одночасне протікання протилежно направлених спряжених електрохімічних реакцій: анодної, тобто переходу атомів напівпровідника в розчин у вигляді іонів, і катодної, тобто будь-якого відновного процесу, наприклад, відновлення HNO_3 або H_2O_2 . Сумарна швидкість всього процесу в цьому випадку визначається швидкістю найповільнішої реакції. На даний час більшість дослідників дотримується електрохімічної теорії розчинення германію і кремнію, так як ця теорія дозволяє витлумачити більшу кількість закономірностей процесу розчинення, на яких ми зупинялись вище, ніж хімічна теорія.

Електроліз розчинів, які містять сполуки германію. Електроліз розчинів, які містять сполуки германію вельми специфічний і різко відрізняється від електролізу солей металів. В усіх випадках, коли електролітом служить водний розчин сполук германію (GeO_2 , Na_2GeO_3 , GeI_4 , GeCl_4), на катоді отримувався спочатку тонкий шар германію, а потім виділення германію припинялось і починалось виділення водню. Пояснювали це тим, що спочатку на металічному катоді (Pt , Cu) потенціал виділення водню вище, ніж потенціал осадження германію, а на германії (коли утворилась його тонка плівка на металічному катоді) процес виділення водню протікає легше. Однак це положення є невірним. Встановлено, що перенапруга водню на германії велика і близька за своїм значенням до перенапруги на цинковому і кадмієвому електроді. Тому питання про механізм електроосадження германію залишається відкритим. Закони Фарадея також при цьому не виконуються.

Були проведені і інші дослідження. Оскільки з водних розчинів германій осаджується тільки у вигляді дуже тонких плівок, увагу дослідників

привернули неводні електроліти. З розчинів GeI_4 , GeCl_4 в етиленгліколі, диетиленгліколі, гліцерині вдалось отримати товсті, добре скріплені з катодом шари осажденного германію. Однак було відмічено, що малий вміст води в розчині різко знижує вихід за струмом і якість осадів германію. Тому потрібно пред'являти дуже суворі вимоги до електролітів на вміст води. Найбільш оптимальним є наступний склад: 3 об.% GeCl_4 в етиленгліколі. Електроліт застосовується при 323 К і густині струму $0,2 \text{ А/см}^2$.

Застосування електрохімічних процесів в напівпровідниковій техніці. В даний час електрохімічні процеси знаходять застосування в якості самостійних технологічних операцій: травлення кристалів, виявлення р-п переходів, створення випрямляючих і оммічних контактів на напівпровідниках методом гальванічного осаження металів, надання базовій області приладів необхідної геометричної форми (витравлення заглиблень, канавок, стравлювання шарів та ін.). Тому значення процесів, які проходять на границі "напівпровідник – електроліт" є важливим моментом в розробці вищезгаданих технологічних процесів.

Питання для самоперевірки:

1. Опишіть розподіл потенціалу на границі "метал-електроліт".
2. Опишіть розподіл потенціалу на границі "напівпровідник-електроліт".
3. Охарактеризуйте анодні реакції на германієвому і кремнієвому електродах.
4. Охарактеризуйте катодні реакції на германієвому та кремнієвому електродах.
5. Опишіть процеси саморозчинення германію і кремнію.
6. Опишіть процес електролізу розчинів, які містять сполуки германію.

Склоподібні напівпровідники

Загальновідомо, що в природі існує три агрегатних стани речовини. Газоподібний стан існує в двох формах – звичайний газ та іонізований газ (плазма). Дві форми відомі і для рідкого стану – звичайні рідини та рідкі кристали. В двох, принципово різних, формах – кристалічній і аморфній – існують і тверді речовини.

Тверді аморфні речовини зустрічаються у вигляді порошків, плівок, гелів, смол, стекол. Основним різновидом аморфної форми є склоподібний стан (для неорганічних) та смолоподібний стан (для органічних речовин). Склоподібний стан займає ніби проміжний стан між кристалічним і рідким. Стійкість форми робить скло подібним до твердих кристалічних речовин, але за відсутністю симетрії в структурі, воно ідентичне рідинам. Запас енергії твердого тіла в склоподібному стані більший ніж в кристалічному, тому склоподібні тіла виявляють тенденцію до кристалізації. Кристалізація скла при температурах нижче ліквідуса є самочинний процес, який протікає без витрати роботи ззовні.

Розглянемо загальний хід зміни ентальпії та об'єму тіла від температури (рис. 112). Об'єм рідини зменшується майже лінійно зі зменшенням температури (AB). При кристалізації хімічно однорідної рідини відбувається, як правило, раптове зменшення об'єму та виділення прихованої теплоти кристалізації (BC). Потім об'єм та ентальпія кристалічного тіла змінюються в напрямку (CLD). На відміну від хімічних сполук і простих речовин, кристалізація розчинів розтягнута в інтервалі температур (KL). Для скла об'єм і ентальпія змінюються по кривій (ABEFG). Початкове переохолодження рідини (BE) не супроводжується ніякими термодинамічними ефектами, розплав "не помічає" переходів через точку плавлення. Деякі аномалії спостерігаються в області (EF) – області затвердіння.

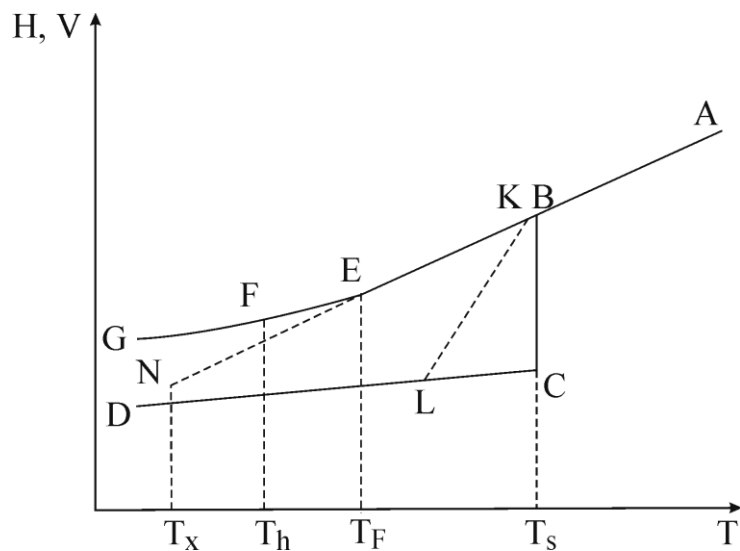


Рис. 112. Загальний хід зміни ентальпії та об'єму тіла від температури (ABCLD – кристалічна хімічна сполука або проста речовина; AKLD – твердий розчин (кристалічний) і ABEFG – скло)

Згідно до класичної теорії Таммана, скло не має особливого поля на діаграмі стану. Оскільки скло, як переохолоджена рідина, є термодинамічно нестійким, займає поле кристалічного стану, тобто може існувати при температурах і тисках, які характеризують це поле (рис. 113).

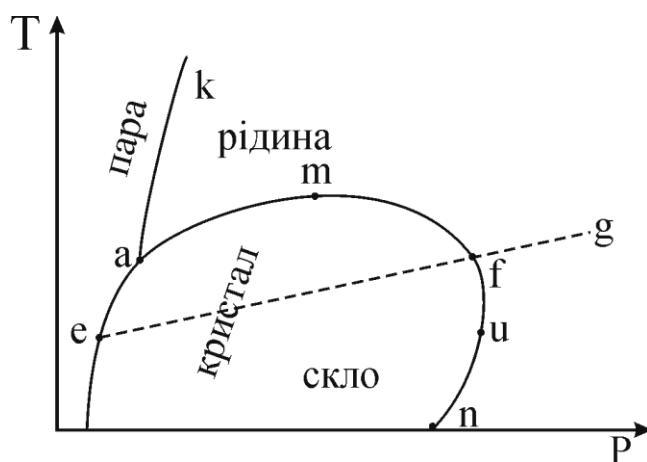


Рис. 113. Зображення області склоподібного та кристалічного станів на діаграмі однокомпонентної системи

Теоретичний аналіз проведений Тамманом зводиться до наступного: в міру збільшення тиску, крива плавлення досягає максимуму в деякій точці "m", а в подальшому йде в напрямку "mup". Таким чином, поле кристалічного стану замикається кривою "amup". Температура, при якій скло розм'якшується, змінюється зі збільшенням тиску по кривій "efg". В полі "oefun" переохолоджена рідина знаходиться в склоподібному стані і тут скло завжди нестійке. Проте, якщо точка зору Таммана на рахунок ходу кривої плавлення вірна, то в правій частині від відрізка "fun" і нижче "fg" лежить область стійкого склоподібного стану, яка не обмежена кривою рівноваги з полем рідкого стану. При всіх умовах має місце неперервний перехід з рідкого в склоподібний стан. Чи існує в дійсності така область – експериментом не перевірено, так як необхідні для цього тиски є надто високими.

Слід відмітити, що Тамманівська інтерпретація склоподібного стану, як метастабільного при практично досяжних тисках, є загально визнаною. Проте Паркс, Хафман і Бергер вважають, що склоподібний стан – це самостійний агрегатний стан речовини, і що він не завжди характеризується більшим запасом енергії, ніж кристалічний. Таке припущення вони пояснюють наступним чином: якщо при кожній заданій температурі скло "стабілізувати", тобто приводити до рівноважного стану (але із збереженням склоподібного стану), то крива зміни ентальпії (H) піде в напрямку від E до N (рис. 112). Тоді при деякій температурі T_y ентальпія тіла в склоподібному стані виявиться такою ж, як і в кристалічному. На користь останнього Бергер наводить як приклад бурштин, вік якого становить 10 000 000 років, а він не закристалізувався і залишається аморфною речовиною.

Тамман визначає скло як переохолоджену рідину, але це визначення є неточним. Зокрема, переохолоджена вода не стає склом. Затвердівають у вигляді стекол при пониженні температури лише ті переохолоджені рідини, в'язкість яких швидко зростає на багато порядків (від декількох пуаз до 10^{14} Пуаз). В'язкість розплавів є головним фактором, що характеризує їх здатність переходити в склоподібний стан.

Комісія по термінології дає наступне означення скла: "Склом називаються всі аморфні тіла, отримані шляхом переохолодження розплаву, незалежно від їхнього хімічного складу і температурної області застигання, які володіють в результаті поступового збільшення в'язкості, властивостями механічно твердих тіл, причому процес переходу із рідкого стану в склоподібний повинен бути оборотним".

Для того, щоб вибрати фази, здатні до стійкого склоподібного стану, доцільно використовувати криві ходу зміни швидкості утворення центрів кристалізації (ШУЦ) і швидкість росту кристалів (ШРК) (рис. 114).

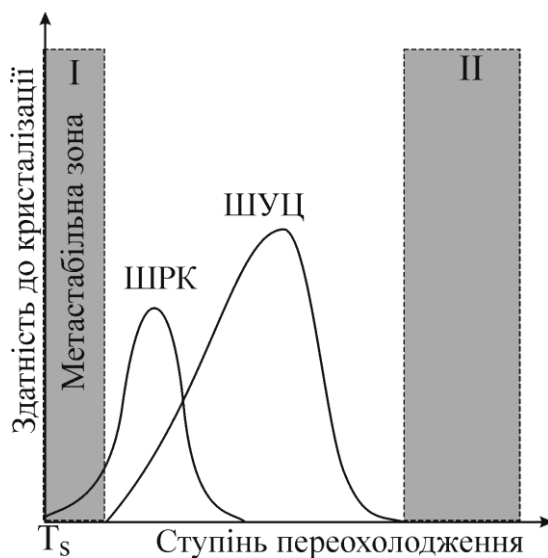


Рис. 114. Криві зміни швидкості утворення центрів кристалізації (ШУЦ) і швидкості росту кристалів (ШРК)

Використовуючи їх можна зробити висновок, що склоподібний стан більш стійкий для тих фаз, у яких максимумами кривих ШРК і ШУЦ широко розсунуті і малі по величині. Безпосередньо нижче температури плавлення T_s або температури ліквідуса існує метастабільна зона (I), в якій центри кристалізації практично не утворюються, але ріст кристалів можливий (якщо внесені затравки). Лише після того, як система доведена до певного ступеня переохолодження, стає можливим самовільне утворення центрів. При

подальшому охолодженні і ШРК і ШУЦ збільшуються, досягають максимумів і далі знову знижуються, прямуючи практично до зникнення (зона II).

Усі вищенаведені висновки зроблені на основі досліджень оксидних стекел. Звичайне скло отримують сплавлянням суміші соди (Na_2CO_3) або (Na_2SO_4), вапняку (CaCO_3) і кварцевого піску (SiO_2). Склад його описується формулою $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ і складається з великих полімерних аніонів. Воно нерозчинне і хімічно неактивне. Для зміни фізико-хімічних властивостей (прозорості, хімічної, термічної і механічної стійкості) звичайного скла, до його складу вводять різноманітні домішки. Так, у склі, який містить замість натрію калій (калієве скло), температура його розм'якшення більше, ніж у звичайного натрієвого скла. Тому воно використовується для виготовлення лабораторних приладів. Заміна кальцію на свинець, а натрію на калій підвищує його показник заломлення і густину. З свинцевого скла (кришталь) виготовляють вази, фужери та інше. Додавання до скла сполук кобальту надає йому синього забарвлення, оксиду хрому (III) – смарагдово-зеленого забарвлення, сполук марганцю – фіолетового забарвлення. Енергія активації в цих стеклах коливається в межах 1,1-1,2 еВ. Окрім вищенаведених, існують оксидні стекла на основі суміші P_2O_5 , V_2O_5 , MeO . Вони непрозорі у видимій частині спектру, але добре пропускають інфрачервоне випромінювання з максимумом пропускання при довжинах хвиль біля 4 мкм. Питома провідність при кімнатній температурі знаходиться в інтервалі від 10^{-4} до 10^{-12} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. На кривих температурної залежності електропровідності не проявляється домішкова провідність. Енергія їх активації становить 0,65–1,2 еВ.

Таким чином, в оксидних напівпровідникових стеклах не проявляється домішкова провідність і, відповідно, їх електричні властивості не залежать від домішок. В цьому і полягає різниця склоподібних напівпровідників від кристалічних, де в якості домішок функціонують чужі елементи, відхилення від стехіометрії, різного роду дефекти решітки. Ці домішки створюють

додаткові рівні з більш низькою енергією активації в забороненій зоні, в результаті чого різко збільшується електропровідність і змінюються інші властивості. До склоподібних напівпровідників неприйнятний механізм дії домішок, що базується на зонній теорії. Стекла по своїй природі не мають дальнього порядку, який лежить в основі зонної моделі кристалічного стану. І якщо ми говоримо про стекла як напівпровідники, то визначальну роль в їх електричних, оптичних і інших властивостях відіграє природа хімічного зв'язку.

Халькогенідні стекла. У 1955 році з'явилися роботи, що описували появу нового класу стекол, отриманих уже не на основі сплавів оксидів, а сульфідів, селенідів та телуридів металів. Було встановлено, що в таких стеклах електропровідність має чисто електронний характер і лежить в межах $10^{-13} - 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При дослідженні системи $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ було відмічено утворення потрібної сполуки TlSbSe_2 . При поступовій заміні атомів Стибію на атоми Арсену в цій сполуці, спостерігається перехід речовини в склоподібний стан, і склад TlAsSe_2 є типовим склом. Характерними ознаками склоподібного стану є відсутність рефлексів на дебаєграмах при рентгеноструктурному аналізі, відсутність зупинки на кривих охолодження при термічному аналізі, характерні для скла раковиноподібний злам, крихкість і в'язкість, завдяки якій можливо витягувати матеріал в нитки та отримувати тонкі плівки.

Заміна Se на Te в системі $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ також призводить до утворення склоподібних напівпровідників, але електропровідність збільшується від $10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{As}_2\text{Se}_3$ до $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для $\text{Tl}_2\text{Te} - \text{As}_2\text{Te}_3$. Зазвичай синтез склоподібних напівпровідників проводиться з простих речовин, завантажених, у відповідних співвідношеннях, в евакуйовані кварцові ампули. Режим синтезу полягає у витримуванні кварцових ампул із сумішшю компонентів в електричній печі протягом 1-2 годин при температурі плавлення найбільш тугоплавкого компонента, потім витримкою при 1120-1170 К, але обов'язково температура має бути вище ліквідуса, тому

необхідне знання діаграми стану. Після витримки, при останній температурі, на протязі години ампули зі сплавом або охолоджувались протягом 12-14 годин в режимі виключеної печі, або опускались в охолоджену суміш кімнатної температури, що відповідало режиму загартування. Прикладом систем, в яких утворюються склоподібні напівпровідники є $As_2S_3 - As_2Se_3$, $As_2Se_3 - As_2Te_3$, $As_2S_3 - As_2Te_3$, $As_2S_3 - Tl_2S$, $As_2S_3 - Sb_2S_3$, $As_2Se_3 - Sb_2Se_3$. Були також синтезовані сплави на основі сульфїду і селенїду Арсену з сульфїдами і селенїдами елементів I, II, III, IVб підгруп періодичної системи. Сплави синтезували з інтервалом по складу 5 мол. %. Межею інтервалу склоутворення вважався склад того сплаву, який при швидкості охолодження $200^\circ C/c$ утворював скло, а при швидкості 1 К/хв кристалїзувався.

Окрім халькогенїдів Талїю, досить вираженою здатністю до склоутворення володїють халькогенїди Германїю і Аргентуму. Значно меншою здатністю до скло утворення володїють халькогенїди елементів підгрупи Цинку. Розглянемо побудову областей склоутворення для потрійних систем на прикладї $As - Se - Zn$ (Cd, Hg) (рис. 115). Однїєю зі сторїн областей склоутворення служить частина бїнарної системи $As - X$ (S, Se), другою межею склоутворення виступає точка в квазїбїнарній системї $As_2Se_3 - A^{II}Se$. З'єднавши лїніями межї утворення склоподїбних сплавів, виокремили область у виглядї трикутникїв.

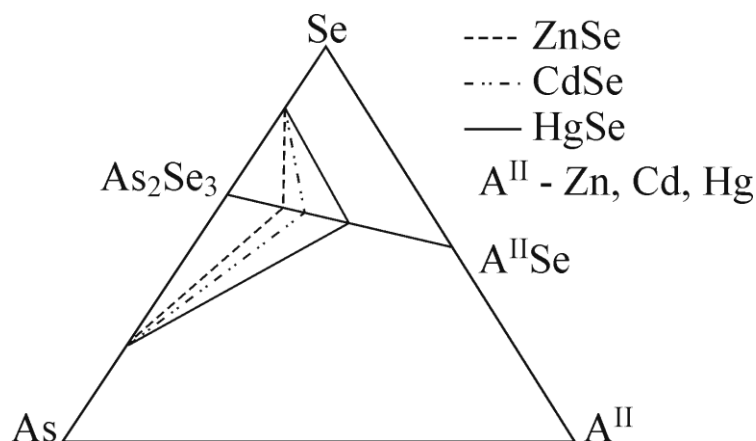


Рис. 115. Области склоутворення в потрійних системах $As - Se - Zn(Cd, Hg)$

Таким шляхом було отримане уявлення про області склоутворення в потрійних системах і, обчислюючи площі трикутників, отриманих вищеописаним прийомом, можна порівняти ці області між собою. Ці дослідження виявили нові групи халькогенідних стекол і встановили зв'язок між теплотою утворення сполук, що входять до складу скла, і тенденцією до скло утворення (рис. 116). Так, чим менша теплота утворення халькогеніду елемента, тим більша здатність до склоутворення при його сплавленні зі склоутворювачами (As_2S_3 , As_2Se_3).

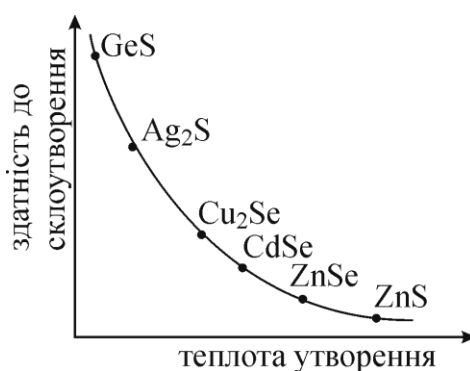


Рис. 116. Залежність між теплотою утворення та здатністю до склоутворення ряду бінарних сполук при їх сплавленні зі склоутворювачами

В даний час, вважається, що необхідною умовою склоутворення є гомеополярний характер хімічного зв'язку між атомами, що утворюють халькогенідні стекла. В ході досліджень, здійснених, переважно, на халькогенідах P, As, Sb, Bi, було встановлено, що здатність до склоутворення зі збільшенням атомної маси, тобто з металізацією зв'язку, послаблюється. Склоутворення пов'язане з хімічною природою атомів, характером електронної взаємодії між ними та виникаючими у зв'язку з цим особливостями, а саме з відсутністю дальнього порядку.

Для склоподібних напівпровідників характерні значні відхилення від стехіометричного складу. Наприклад, в стеклах $Tl_2Se \cdot As_2Se_3$ склоподібний стан залишається незмінним при зміні складу за рахунок As на ± 30 ат.%, Se

– на +43 ат.%, – 14 ат. % та Тl на +30 ат.%; – 10 ат. %. Інтервал розм'якшення, залежно від складу і природи халькогенідних стекол, змінюється від 360 до 720 К. Мікротвердість змінюється в межах 90–360 кг/мм². Стекла, склад яких лежить далеко від межі склоутворення, в звичайних умовах не кристалізуються і зберігають свій склоподібний стан протягом багатьох років. Халькогенідні стекла дуже стійкі до дії кислот і лугів. Температурна залежність електропровідності халькогенідних стекол підпорядковується відомому для напівпровідників експоненційному закону. Для всіх стекол характерна відсутність області домішкової провідності. Провідність і фотопровідність стекол зазнають помітних змін лише при дуже великій зміні концентрації, в порівнянні із кристалічними напівпровідниками. Сторонні домішки починають впливати при їх значних концентраціях. Це відрізняє склоподібні напівпровідники від кристалічних напівпровідникових речовин, що є економічно цінними властивостями, так як не вимагає їх очистки.

За сукупністю властивостей, халькогенідні стекла з високою провідністю є типовими електронними напівпровідниками, в яких одночасно поєднуються характерні особливості напівпровідників і стекол. Від звичайних стекол, на основі кремнезему, вони відрізняються прозорістю в ІЧ-області, низькою температурою розм'якшення і природою провідності.

Цікавою є поведінка речовин, які лежать на межі області склоутворення. Вони легко отримуються в кристалічному та склоподібному стані зміною режиму синтезу чи термообробки. На відміну від звичайних стекол, склоподібні халькогенідні напівпровідники добре кристалізуються при нагріванні поблизу їх температури розм'якшення. При переході речовини із склоподібного стану в кристалічний, різко змінюються електричні та інші властивості. На рис. 117, 118 представлена залежність електропровідності та термо-е.р.с. від складу системи $As_2Se_3 - As_2Te_3$ для кристалічних та склоподібних зразків. На прикладі всебічного дослідження цієї системи було показано, що її склоподібна частина є неперервним рядом

твердих розчинів заміщення і не відрізняється від твердих розчинів заміщення кристалічних речовин. Суттєва зміна електропровідності і термо-е.р.с. при переході в кристалічний стан (рис. 117, 118), навряд чи обумовлено зміною ближнього порядку в структурі халькогенідного скла. Так, при переході через інтервал розм'якшення, кутовий коефіцієнт кривих і температурний хід провідності халькогенідних стекол не змінюється (рис. 119).

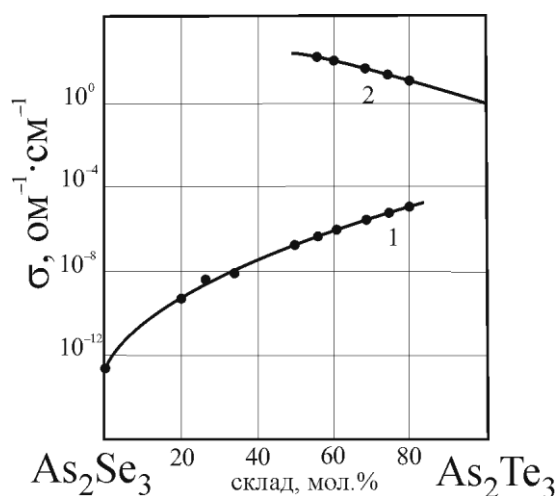


Рис. 117. Залежність провідності від складу для системи As_2Se_3 – As_2Te_3 : 1 - скло; 2 - кристал

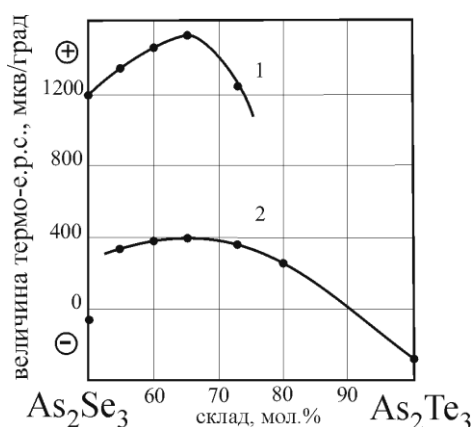


Рис. 118. Залежність термо-е.р.с. від складу в системі As_2Se_3 – As_2Te_3 : 1 - скло; 2 - кристал

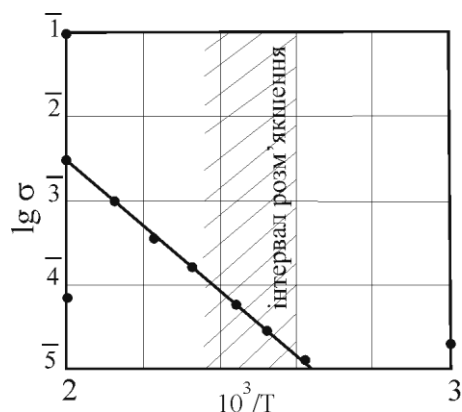


Рис. 119. Залежність провідності стекл $3\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot \text{As}_2\text{Te}_3$ від температури

Оскільки при переході з склоподібного стану в кристалічний не відбувається зміни структури ближнього порядку, то стрибкоподібну зміну електричних властивостей можна пояснити різними ролями домішок в стеклах і кристалах. Для підтвердження цього проводилися експерименти по виготовленню сплавів з селеніду і телуриду Арсену, які добре кристалізуються. Їх піддавали зонній очистці і досліджували електричні властивості. Після чого їх нагрівали, гартували, перетворюючи в склоподібний стан, та вимірювали електричні властивості. В таблиці 20 наведені результати визначення питомої провідності і знаку носіїв заряду для сплаву складу $\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{Te}_3$ в кристалічному та склоподібному станах.

Таблиця 20

Питома провідність і знак носіїв заряду для сплаву складу $\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{Te}_3$ в кристалічному та склоподібному станах

Речовина	Питома провідність, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)		Знак носіїв струму	
	скло	кристал	скло	кристал
$\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{Te}_3$ (до очистки)	$3 \cdot 10^{-6}$	50	+	+
$\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{Te}_3$ (після очистки)	$4 \cdot 10^{-6}$	0,2	+	-

З таблиці 20 видно, що при зонній очистці матеріалу провідність скла практично не змінюється і тип провідності залишається дірковим. В той же час в кристалічному стані, ця очистка зменшує питому провідність в 250 разів і змінює тип провідності з діркового на електронний. Це доводить те, що малі концентрації домішок, які радикально змінюють властивості більшості кристалічних напівпровідників, практично не впливають на електричні властивості напівпровідникових стекол. Склоподібні напівпровідники знаходять все більш широке використання в найрізноманітніших областях техніки. До склоподібних напівпровідників не можна застосовувати уявлення про механізм дії домішок, так як стекла позбавлені дальнього порядку, що лежить в основі зонної теорії. Стекла підтверджують важливість впливу хімічного зв'язку на електричні властивості напівпровідників.

Питання для самоперевірки:

1. Охарактеризуйте склоподібний стан речовини.
2. Охарактеризуйте відомі Вам халькогенідні стекла.
3. Що є необхідною умовою склоутворення?
4. Які бінарні склоутворювачі Вам відомі?

Органічні напівпровідники

Знайдена велика кількість органічних сполук, які володіють електропровідністю в твердому стані. В цьому плані слід згадати школу А.М. Тереніна. Напівпровідникові властивості органічних сполук представляють значний інтерес, по-перше, тому, що ці сполуки є молекулярними кристалами. В цьому суттєва відмінність органічних напівпровідників від звичайних неорганічних. По-друге, більшість із них є синтетичними сполуками і можна очікувати великої різноманітності електронних властивостей відповідно до можливих молекулярних структур. По-третє, напівпровідникові властивості органічних сполук, таких як амінокислот, органічних барвників повинні мати велике значення для явищ передачі енергії в деяких хімічних реакціях, особливо в біохімічних процесах. Розглянемо основні класи органічних напівпровідників.

Низькомолекулярні органічні напівпровідники. До низькомолекулярних органічних напівпровідників відносяться сполуки, які мають спряжені подвійні зв'язки. Молекули органічних напівпровідникових сполук характеризуються тим, що в них містяться системи спряжених подвійних зв'язків і носіями струму в них є π -електрони, які належать цим спряженим системам. Як відомо, ефект спряження здійснюється при чергуванні в молекулі органічної сполуки одинарних і подвійних зв'язків. При такому чередуванні хмарини π -електронів всіх атомів, які входять в спряжену систему, встановлюються в одній площині і взаємно перекриваються. В такій молекулі π -електрони вже не локалізовані на подвійних зв'язках, а належать всій взаємодіючій (спряженій) системі зв'язків в цілому і характеризуються в ній достатньо високою рухливістю, це доводиться міжатомними віддалями, які вирівнюються між усіма Вуглецевими атомами.

Електронна провідність типово напівпровідникового характеру з'являється в результаті двох факторів: високої рухливості π -електронів в молекулі в межах ланцюга спряження і порівняно невеликої енергії

збудження електронів для сполук з розвиненою системою спряжених зв'язків. Зниження енергії збудження електронів в спряжених системах є прямим наслідком їх делокалізації, що безпосередньо може бути показано за допомогою моделі потенціального ящика. Насправді, якщо σ -електрони і π -електрони ізольованих подвійних зв'язків локалізовані між двома ядрами атомів, то в спряжених системах колективізовані і рухливі π -електрони належать всій спряженій частині молекули вцілому. Ланцюг спряження є для них єдиною потенціальною ямою. Оскільки ширина цієї ями набагато перевищує ту відстань, в межах якої можуть переміщуватись локалізовані електрони, то положення і розподілення енергетичних рівнів для σ -електронів (або π -електронів ізольованих подвійних зв'язків) і π -електронів спряжених зв'язків зовсім різні. Перші (σ) мають значно більшу енергію, відстань між дозволеними енергетичними рівнями для них також велика. Так, перехід на збуджений рівень для σ -електрона, який належить зв'язку C–C, потребує витрати енергії ~ 8 eV, що відповідає довжині хвилі 1550 Å (ультрафіолетова частина спектра). В той же час для спряжених систем енергетичні рівні π -електронів значно зближені і смуга поглинання зміщена в сторону довгих хвиль. Електропровідність органічних сполук може значно змінюватись при введенні різного роду домішок, але їх механізм дії суттєво відрізняється від дії домішок в неорганічних напівпровідниках. Наприклад, введення домішок O₂ до фталоціаніну магнію значно змінює його електропровідність, що пов'язано із взаємодією магнію з киснем. Більшість низькомолекулярних органічних сполук виявляють фотоелектричну чутливість. Величина фотопровідності залежить від довжини хвилі падаючого світла, інтенсивності освітлення, температури, напруги поля. Більшість з органічних сполук володіють p-типом провідності (нафталін, антрацен, тетрацен).

Напівпровідникові полімери. Зі збільшенням довжини ланцюга спряження можна очікувати зменшення енергії активації електропровідності і пов'язаної з нею енергії активації носіїв заряду. Попередньо розглянутий

матеріал, отриманий для низькомолекулярних органічних напівпровідників, показує, що енергія активації електропровідності зменшується зі збільшенням числа спряжених зв'язків в молекулі. Це залишається справедливим, певною мірою, і для спряжених полімерів.

Для отримання довгих ланцюгів поліспряження використовуються або методи безпосереднього синтезу поліспряжених систем, або перетворення в уже готових ланцюгах полімерів. До перших із них належать реакції поліконденсації (з відщепленням продукту, наприклад, H_2O) і полімеризації. За другим методом системи спряжених зв'язків в макромолекулах вже відомих полімерів створюються зазвичай термообробкою (наприклад, поліакрилонітрилу). Всі полімерні матеріали (отримані внаслідок термічного перетворення) володіють, переважно, дірковою провідністю. Як бачимо, високополімерні напівпровідникові матеріали переважно мають р-провідність, так як можливі порушення регулярності макромолекул будуть створювати акцепторні рівні. Полімерні напівпровідникові матеріали, отримані термообробкою поліакрилонітрилу, володіють високими значеннями термо-е.р.с. Для полімерних напівпровідників було встановлено, що ΔE знаходиться в інтервалі від 0,1 еВ до 0,7 еВ, експоненційне зростання електропровідності супроводжується доволі слабкою температурною залежністю термо-е.р.с., що характерно для матеріалів з постійною концентрацією носіїв.

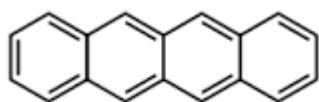
Комплекси з перенесенням заряду (КПЗ). Це також один із класів високопровідних органічних сполук. Для утворення комплексу з перенесенням заряду необхідно, щоб одна із молекул, що утворюють комплекс володіла донорними, а інша – акцепторними властивостями. При утворенні комплексу донорна молекула поляризується настільки, що її валентні електрони захоплюють при своєму рухові і акцепторну молекулу і, таким чином, утворюється зв'язок, який займає проміжне місце між ковалентним зв'язком та іонним. При цьому ароматичні вуглеводні, які, як правило, є одним з компонентів комплексу з перенесення заряду (КПЗ),

можуть відігравати різноманітну роль. Наприклад, в комплексах з лужними металами вони є акцепторами, в комплексах з галогенами – донорами.

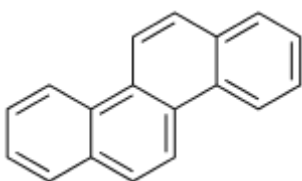
За своєю структурою КПЗ є ланцюговими утвореннями з молекулами акцептора і донора, які чергуються. Електропровідність КПЗ коливається в дуже широких межах від 10^{-15} до $10^2 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Температурна залежність електропровідності зазвичай носить експоненційний характер, причому енергія активації змінюється в інтервалі від 1,5 еВ практично до нуля, коли електропровідність майже не залежить від температури.

При нагріванні вище 370 К КПЗ розкладаються. Відповідно з ланцюговою структурою більшість КПЗ мають яскраво виражену анізотропію електропровідності. Рухливість носіїв заряду в них дуже мала, тому важко виміряти ефект Холла.

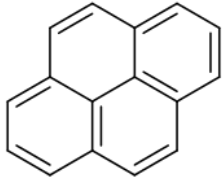
Таким чином до складних напівпровідникових сполук належать і органічні речовини, напівпровідникові властивості яких обумовлені π -елекtrонами спряжених ковалентних зв'язків, які в них володіють значною рухливістю і уподібнюються електронам провідності в металах. Лімітуючою стадією в процесі провідності органічних кристалів є перехід електронів від молекули до молекули. Молекули в кристалі пов'язані між собою слабкими міжмолекулярними силами Ван-дер-Ваальса. Тому на шляху руху електронів існують міжмолекулярні потенціальні бар'єри, які слід подолати для забезпечення електропровідності. Тому в органічних напівпровідниках дозволені енергетичні зони, якщо вони утворюються є дуже вузькими, а заборонені зони великими. Наприклад:



Тетрацен – 3,6 еВ,



Хризен – 3,2 еВ,



Пірен – 3,2 еВ.

Рідкі напівпровідники. Сам по собі факт існування рідких електронних напівпровідників виключає можливість зведення дискретної структури енергетичного спектру до чіткої періодичності кристалічної решітки і існування дальнього порядку. Цей факт був встановлений А.Р. Регелем, В.М. Глазовим на прикладі Tl_2S , який до температури плавлення виявляє напівпровідникові властивості і зберігає їх і після плавлення без великих кількісних змін. Перехід з твердого в рідкий стан супроводжується стрибком електропровідності. В залежності від того, збільшується чи зменшується при плавленні питомий об'єм, цей стрибок має негативний або позитивний знак. Температурний хід електропровідності також в одних випадках зростає, в інших спадає. Деякі напівпровідники, як, наприклад, германій, при плавленні втрачає напівпровідникові властивості і стає металом, інші, наприклад, селен, наближаються до ізоляторів.

Аналіз всього експериментального матеріалу призводить до висновку, що вирішальним для визначення електричних властивостей виявляється не далекий порядок кристала, а ближній порядок, тобто переважне розміщення ближніх сусідів по відношенню до даного атома або молекули. Так, атом Германію, який в твердій кристалічній фазі має координаційне число 4, в розплавленому вигляді переходить в більш щільну упаковку з восьмома сусідами, тобто до будови властивої металам. Відповідно до такої перебудови ближнього порядку при плавленні густина зростає, а електропровідність стає металічною, зростаючи більше, ніж на порядок.

В тих же випадках, коли ближній порядок, число і розміщення "сусідів" даного атома при плавленні не змінюються, як, наприклад, у випадку Te , сполука зберігає свої напівпровідникові властивості.

При переході гексагонального сірого селену в рідкий стан, який супроводжується збільшенням питомого об'єму майже на 13%, зберігається заборонена зона, хоча її ширина збільшується, внаслідок чого електропровідність зменшується на декілька порядків.

Таким чином, можна вважати чітко встановленим, що напівпровідникові властивості характерні не тільки кристалічному, але і рідкому стану.

Іонні кристали. Типовим представником іонних кристалів є кам'яна сіль, NaCl, кубічні кристали якої утворені по чергово розміщеними вздовж ребер куба позитивними іонами Na^+ і негативними іонами Cl^- , які послідовно чередуються вздовж ребер кубічної комірки. Електростатичні сили притягування між іонами Na^+ і Cl^- зв'язують решітку в одне ціле. Така ж будова і інших лужно-галоїдних кристалів. Електропровідність таких кристалів переважно іонна. Проте під впливом іонізуючого випромінювання (рентгенівського, потоку електронів) і нагрівання їх в атмосфері парів натрію, в таких кристалах з'являються окремі центри поглинання світла, які при освітленні видимим світлом утворюють електронну фотопровідність. Такі фоточутливі центри були названі F-центрами. Це вузли решітки, в яких негативний іон хлору замінений електроном. Утворення з двома електронами у вузлі решітки отримало назву F' -центру.

Таким чином, всі напівпровідники можна розмістити в неперервний ряд, який характеризується поступовим переходом від сполук з чисто іонним зв'язком до сполук з чисто валентним зв'язком. Окрім свідомо введених в кристал домішкових атомів, які можуть виступати донорами або акцепторами електронів, ними ж можуть бути надлишок або нестача іонів одного з компонентів сполуки. І в першому, і в другому випадках місце, де відбулося спотворення решітки, може під впливом теплового руху дифундувати, а в електричному полі переміщатися в напрямку обумовленим полем, здійснюючи електричний іонний струм.

Електронна провідність спостерігається в чисто іонних кристалах, в яких ΔE дуже велика порівняно з енергією активації іонів в решітці. Тому поява центрів з енергетичними рівнями електронів, що лежать в середині забороненої зони, дозволяє здійснювати перехід електронів з цих центрів у вільну зону або на ті центри в заповненій зоні, що потребують меншої витрати енергії і здійснюються частіше. В таких кристалах поряд з іонною, з'являється електронна провідність, що інколи значно перевищує іонну.

Питання для самоперевірки:

1. Поясніть існування органічних напівпровідників.
2. Охарактеризуйте низькомолекулярні органічні напівпровідники.
3. Охарактеризуйте будову органічних речовин з напівпровідниковими властивостями.
4. Охарактеризуйте напівпровідникові полімери.
5. Охарактеризуйте комплекси з перенесенням заряду (КПЗ).
6. Опишіть рідкі напівпровідники.
7. Охарактеризуйте іонні кристали та механізм їх електропровідності.

Ферити, сегнетоелектрики, люмінофори

В електротехніці і радіотехніці надзвичайно важливе значення мають ферити, сегнетоелектрики і люмінофори.

Ферити. В багатьох пристроях, для створення магнітних полів, всередину струмових шпульок, обов'язково поміщають феромагнітні серцевини, які різко підсилюють напругу магнітних полів. Так, в електромагнітах, які створюють постійні магнітні поля, серцевину роблять суцільною. Проте, при роботі на високих і надвисоких частотах вже неможливо застосовувати суцільні феромагнітні серцевини, оскільки виникаючі індукційні вихрові струми нагрівають їх, причому тим більше, чим вища частота струму. При цьому знижується коефіцієнт корисної дії високочастотного пристрою, а при дуже сильному нагріванні обмотка може вийти з ладу.

Зі шкідливими впливами вихрових струмів борються різними способами. Один з найбільш поширених способів полягає в тому, що серцевини трансформаторів або котушок виготовляють не з суцільного куска магнітного матеріалу, а з порівняно тонких і ізольованих один від одного листів або прутиків. В іншому випадку використовуються серцевини з магнітодіелектрика, який представляє собою суміш порошку деякого феромагнітного металу або сплаву, з високими магнітними властивостями, з ізолюючим лаком або пластмасою. З отриманої суміші деталі необхідних розмірів і конфігурацій пресують під великим тиском. Оскільки дрібні частинки феромагнетиків відокремлені один від одного шаром ізолятора, то в магнітодіелектрику значно зменшуються втрати на вихрові струми. Проте, при подрібненні феромагнітного матеріалу, його магнітні властивості значно погіршуються. Крім того, при високих і надвисоких частотах в металічних частинках магнітодіелектрика виникає так званий скін-ефект. Це явище проявляється в тому, що високочастотний струм розподіляється нерівномірно по перерізу матеріалу і протікає лише в тонкому поверхневому шарі провідника, в результаті чого магнітна енергія зменшується.

Отже в техніці надвисоких частот з'явилась проблема, яку, здавалось, не можна вирішити, тобто був відсутній матеріал, який не втрачав би своїх магнітних властивостей при надвисокій частоті і в ньому не виявлявся б скін-ефект. Вихід було знайдено, лише, після виявлення високих магнітних властивостей ряду напівпровідників, названих феритами. При їх дослідженні виявилось, що вони здатні працювати при надвисоких частотах, причому при збільшені частоти струму їх магнітні властивості залишаються незмінними і в будь-якому діапазоні хвиль у них не спостерігається скін-ефект.

До напівпровідникових феритів відносяться сполуки іонна формула яких $A^{2+}Fe^{3+}_2O^{2-}_4$, де A^{2+} – Mg, Zn, Cd, Fe, Co, Ni, Cu, Pb, Mn. Ферити кристалізуються в кубічній гратці шпінелі $MgAl_2O_4$. Залежно від розміщення металічних атомів розрізняють нормальні і обернені шпінелі. Так, в елементарній комірці нормальної шпінелі (рис. 120) 8 тетраедричних пустот заняті атомами двовалентного металу Mg, а 16 октаедричних – атомами трьохвалентного Алюмінію. В елементарній комірці шпінельної структури, яку застосовують до феритів $A^{2+}Fe^{3+}_2O^{2-}_4$, містяться вісім формульних одиниць, тобто 32 атоми Оксигену, 8 атомів металу А (II) і 16 атомів Феруму (III). В магнетиті Fe_3O_4 , який можна представити як ферит Феруму(II) $FeFe_2O_4$, на 32 атоми Оксигену приходить 8 атомів Феруму (II) і 16 атомів Феруму (III), оксиген утворює щільну кубічну упаковку. Металічні атоми, частково, можуть розташовуватись в тетраедричних пустотах між чотирма атомами Оксигену і, частково, в октаедричних пустотах між шістьма атомами Оксигену. В обернених шпінелях, наприклад $MgFe_2O_4$, половина з 16 атомів трьохвалентного Феруму займають тетраедричні пустоти, а 16 октаедричних пустот статистично зайняті 8 залишковими атомами Fe (III) і 8 атомами двохвалентного металу Mg. Щоб розрізнити нормальну та обернену шпінель формули цих речовин записують наступним чином: $[A]_{тетр}[B_2]_{окт}O_4$ – нормальна шпінель, $[B]_{тетр}[A,B]_{окт}O_4$ – обернена шпінель. До нормальних шпінелей відносяться ферити Zn і Cd. Структурою оберненої шпінелі володіють ферити Fe (II), Ni (II), Co (II), Mn (II) та інші метали. Структура

Mg (II) і Cu (II) феритів є проміжною між нормальними і оберненими шпінелями.

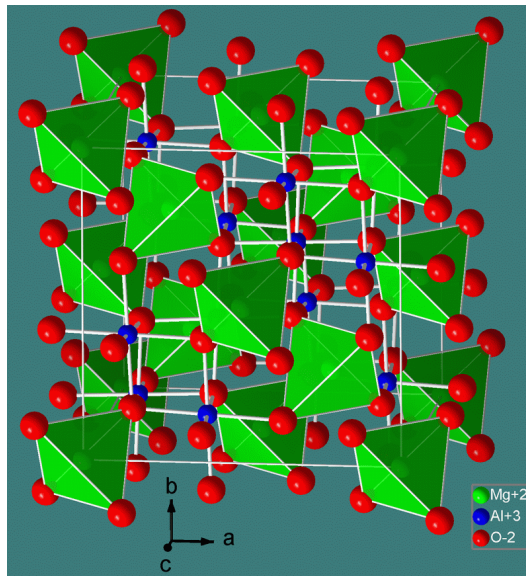


Рис. 120. Кристалічна структура звичайної шпінелі (https://en.wikipedia.org/wiki/Spinel_group)

Феромагнітними напівпровідниками вважаються ферити з ґратками обернених шпінелей. Вони утворюють домени з однаковим розміщенням спінів (феромагнетики) або попарно протилежно напрямленими спінами (антиферомагнетики). В той час як магнітні моменти насичення для нормальних феритів, Zn і Cd, рівні нулю.

Методи отримання феритів базуються на спіканні пресованих зразків суміші оксиду двовалентного металу і Fe_2O_3 . Подрібнені оксиди металів перед пресуванням змішуються з пластифікатором, наприклад парафіном. Відпал проводиться при температурі 1273-1673 К в атмосфері повітря або інертного газу. Ферити можна отримати, також, із солей відповідних металів сумісним осадженням у вигляді карбонатів, з наступним їх термічним розкладом. При цьому свіжоотримані оксиди металу і Fe_2O_3 у зв'язку з їх високою хімічною активністю, легко вступають в реакцію з утворенням фериту. Розроблений, також, метод отримання феритів випарюванням водного розчину, в якому в необхідному співвідношенні містяться нітрати двовалентного металу і трьохвалентного Феруму. Після завершення процесу

випарювання твердий залишок ретельно перетирають, пресують і відпалюють. В результаті утворюються ферит.

Питома електропровідність більшості феритів при кімнатній температурі коливається в межах 10^{-6} - 10^{-2} ом⁻¹ см⁻¹, і залежить від умов синтезу і наявності домішок. Провідність феритів збільшується із підвищенням температури, по характерному для напівпровідників експоненціальному закону. Електропровідність обернених феритів зумовлена переходами електронів між атомами різної валентності, які знаходяться в однакових кристалохімічних позиціях. Так, наприклад, в нікелевому фериті NiFe₂O₄ в однакових октаедричних пустотах поряд розміщені вісім атомів Ni (II) і вісім атомів Fe (III). Під впливом теплового руху електрони переходять від Ni²⁺ до Fe³⁺ по схемі: Ni²⁺ – 1e ↔ Ni³⁺ і Fe³⁺ + 1e ↔ Fe²⁺. Таким чином між Ni і Fe проходить обмін електронами. У зовнішньому електричному полі цей статичний обмін отримує напрямлений характер: число переходів по напрямку поля менше, ніж в зворотному напрямку, в результаті чого виникає струм. Викладений механізм електропровідності має естафетний окисно-відновний характер. У феритах зі структурою нормальних шпінелей подібний окисно-відновний механізм провідності неможливий, оскільки двовалентні атоми металу і тривалентні атоми Феруму знаходяться в різних кристалографічних позиціях і обмін електронами між ними виключений.

Ферити і тверді розчини на їх основі широко застосовуються в техніці. Вони володіють більшим питомим опором і не дають втрат на струми Фуко навіть на високих частотах у порівнянні із феромагнетиками сімейства заліза. З них виготовляють серцевини трансформаторів, котушок індуктивності, елементи високочастотної апаратури, магнітні варіометри і підсилювачі, магнітострикційні перетворювачі, елементи "пам'яті", електронно-обчислювальних машин, використовують в радіолокації, багатоканальній телефонії, електроакустиці і т.д.

Сегнетоелектрики. Сегнетоелектрик – це напівпровідник, в якому нижче температури Кюрі існує спонтанна поляризація. В цьому ж

температурному інтервалі сегнетоелектрики є і п'єзоелектриками. Сегнетоелектрики складаються з мікроскопічних областей, доменів, які мають певний електричний момент. Електричні моменти доменів, які виникають самовільно і при відсутності зовнішнього електричного поля, орієнтовані в різні сторони і складають результуючий електричний момент всього сегнетоелектрика і тому рівний нулю. Коли сегнетоелектрик попадає в зовнішнє електричне поле, всі електричні моменти доменів починають встановлюватись вздовж напрямку зовнішнього поля. Коли поле, створене доменами сегнетоелектрика, складається із зовнішнім полем, утворюється таке результуюче поле, напруга якого може в десятки тисяч разів перевищувати напругу зовнішнього електричного поля. Явище електричної поляризації, яке виникає не під впливом будь-яких зовнішніх дій, а в результаті взаємодії частинок сегнетоелектрика одна з одною, отримало назву самовільної або спонтанної, поляризації.

Розглядаючи властивості сегнетоелектриків, слід відмітити деяку спорідненість між ними і феромагнетиками. Різниця між ними полягає лише в тому, що у феромагнетиків домени володіють не електричним моментом, а магнітними. Так само, як і феромагнетики, сегнетоелектрики мають свою температуру Кюрі, вище якої тепловий рух руйнує спонтанну поляризацію.

Свою назву сегнетоелектрики отримали від сегнетової солі $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, в якій, вперше, І.В. Курчатов та П.П. Кобеко спостерігали описані вище явища. Проте вона, як і багато інших сегнетоелектриків, не знайшла застосування, у зв'язку з низькою температурою Кюрі, нижче 373 К. В 1944 році Б.М. Вул і В. Гольдман відкрили сегнетоелектрики з точкою Кюрі вище, ніж у сегнетової солі. Барію титанат (BaTiO_3) з температурою Кюрі 398 К, свинцю титанат (PbTiO_3 – температура Кюрі 773 К), свинцю ніобіт (PbNb_2O_6 – температура Кюрі 843 К) отримують так само, як і ферити, в основному, металокерамічним способом. Як вихідні речовини для отримання BaTiO_3 , застосовують титану (IV) оксид і барію карбонат. Чим чистіші вихідні сполуки, тим вища температура кінцевого відпалу

пресованих зразків. Температура відпалу сумішей із хімічно чистих матеріалів досягає 1673 К, а з технічної сировини 1623 К. В останні роки отримані монокристали барій титанату, які застосовуються в обчислювальних пристроях, електронних машинах.

Кристалізується барій титанат в кубічній сингонії типу перовскіту (CaTiO_3). BaTiO_3 володіє високою механічною стійкістю, стійкий до вологи і може довгий час не змінюватись під її впливом. Питомий опір BaTiO_3 сильно залежить від температури і напруги електричного поля. З підвищенням температури електропровідність зростає по експоненціальному закону. Збільшення напруги поля також збільшує його провідність. В слабких полях при кімнатній температурі питома провідність полікристалів барій титанату рівна $10^{-12} - 10^{-13} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Застосування сегнетоелектриків з діелектричною проникністю порядку кількох тисяч, дозволяє різко зменшити габарити конденсаторів або різко збільшити їх ємність, що важливо для роботи багатьох малогабаритних радіотехнічних пристроїв. Таким чином конденсатори з сегнетоелектриком запасують в невеликому об'ємі значну кількість електрики $C = \frac{\epsilon S}{4\pi d}$. На основі сегнетоелектриків створені перетворювачі теплової енергії в електричну. В них використовується властивість сегнетоелектриків змінювати величину діелектричної проникності зі зміною температури та інші прилади.

Люмінофори. На відміну від теплового світіння, випромінювання світла, яке не потребує, щоб випромінююче тіло було нагріто до відповідної температури, називається люмінесценцією. Люмінофори можна чітко розділити на два класи. До першого класу відносяться речовини з кристалічною структурою (кристалофосфори), здатність світитись яких проявляється лише при введенні в решітку атомів домішок сторонньої речовини. До другого класу слід віднести головним чином органічні сполуки, люмінесцентні властивості яких не залежать від структури, а визначаються

властивостями молекул, які їх утворюють. Для техніки особливо важливі люмінофори першого класу, тобто напівпровідники.

В напівпровідникових люмінофорах переважає фосфоресценція (тривале світіння), а у люмінофорів, які відносяться до другого класу – флуоресценція (тобто короткотривале світіння). Введені в решітку люмінофора сторонні атоми, які отримали назву активатори, обумовлюють як виникнення люмінесценції, так і спектральний склад випромінювання. Вводячи в решітку люмінофора відповідні домішки, можна змінювати спектральний склад люмінесценції. Крім того, активатори визначають і тривалість самого світіння. Так, наприклад, вводячи в ZnS домішки Cu, Mn, Sn, Ge отримують люмінофор з тривалим світінням, тобто фосфоресцируючий люмінофор. Вводячи в той же ZnS, як домішки, Ag, Ni, Co, Cd, отримують флуоресцируючий люмінофор. Люмінофори, в яких люмінесценція продовжується протягом певного часу, а потім припиняється, називаються люмінофорами тимчасової дії. На відміну від них існують ще світлосклади сталої дії, які люмінесціюють протягом тривалого часу, іноді до десятків років. Таке тривале світіння досягається тим, що в світлосклад вводять невелику кількість радіоактивних препаратів, які є джерелами збудження атомів люмінофора.

Серед великого різноманіття напівпровідників лише невелику кількість використовують для виготовлення люмінофорів. Найбільшого поширення набули люмінофори наступних складів: сульфіди (ZnS, CdS, CaS, SrS, MgS, BaS), оксиди (CaO, SrO, MgO, BaO), вольфраматиди (CaWO₄, CdWO₄, MgWO₄) і сполуки Zn₂SiO₄, CdSiO₃, MgSiO₃, CdB₂O₄, ZnB₂O₄. В кожному, із вище перерахованих речовин, як активатор, вводиться який-небудь метал. Люмінофор виготовляють традиційними методами синтезу і вирощування кристалів, додатково вводячи активатор. Вихідні компоненти повинні бути високого ступеня чистоти, оскільки домішки можуть гасити люмінесценцію. В наш час виготовляють люмінофори, які під дією світла запасують енергію, але не висвічуються. Такий люмінофор починає випромінювати лише після

його попереднього "опромінення" інфрачервоним випромінюванням. Вони представляють великий практичний інтерес, оскільки дозволяють звільнити накопичену ними енергію тоді, коли це необхідно. Існують люмінофори і зворотної дії, тобто такі, що "гасяться" тими ж інфрачервоними променями, тобто нагріванням.

Температура люмінофора має помітний вплив, як на інтенсивність його світіння, так і на швидкість висвітлення. З підвищенням температури люмінофор починає світитись яскравіше, але разом з тим, швидше висвічується.

Існує декілька способів нанесення люмінофорів на поверхню предметів. Зазвичай люмінофорний склад не дуже сильно подрібнюють, і отриманий порошок, який складається з відносно крупних зерен, змішують з яким-небудь зв'язуючим середовищем: лаком, желатином, масляною фарбою, клеєм та іншими речовинами. Приготована кашоподібна маса наноситься на поверхню предмета. Іноді поверхня світлоскладу покривається прозорим лаком для оберігання його від шкідливого атмосферного впливу. Часто світлосклад вводять в пластмасу, тоді вироби з такої пластмаси, після світлового зарядження, починають люмінесціювати. Іноді світлоскладом просочують тканини, вводять його в рідини, стекла і готують фосфоросцируючі фарби. Застосовують люмінофори для виготовлення люмінесцентних ламп або ламп денного світла, сцинтиляційних лічильників, флуоресцентних екранів, приладів нічного. Крім того їх використовують в люмінесцентному аналізі.

Питання для самоперевірки:

1. Охарактеризуйте методи отримання феритів, їх будову, властивості та області застосування.
2. Охарактеризуйте сегнетоелектрики, методи їх отримання, будову, властивості та області застосування.
3. Охарактеризуйте люмінофори, їх властивості та області застосування.

Короткі відомості про напівпровідникові прилади

Нагрівні елементи. В лабораторній та заводській практиці широке розповсюдження отримали силітові печі, які дозволяють отримувати температуру до 1770 К. Нагрівні елементи виготовляють у вигляді стержнів (силітів) із тугоплавкої напівпровідникової сполуки карбїду силіцію, SiC. Вони стійкі на повітрі, їх термін роботи дуже великий, декілька тисяч годин. Переваги силітів над Mo і W полягають в тому, що на повітрі вони миттєво окиснюються і перегорають. Тому працювати з ними необхідно в парах спирту, водню чи у вакуумі, що ускладнює конструкцію печей.

Тензодатчики. Робота їх базується на зміні опору напівпровідника при його деформації. Це явище – зміна питомого опору матеріалу, що виникає при його механічній деформації, отримало назву тензорезистивного ефекту. Коефіцієнт тензочутливості являє собою відношення двох величин $\Delta R/R$ до $\Delta L/L$, тобто відношення відносної зміни опору до відносної деформації. Такі напівпровідники як Ge, Si, GaSb, InSb, PbTe, Bi_2Te_3 володіють великим тензорезистивним ефектом і придатні для виготовлення чутливих тензодатчиків, тобто приладів призначених для вимірювання величин деформацій. Це можуть бути мікрофони, вимірювачі тисків, акселерометри і інші прилади, в яких головним елементом служить напівпровідниковий тензодатчик.

Термоопори. Температурний коефіцієнт опору чистих металів не перевищує 0,004 на один градус. Для більшості напівпровідників цей коефіцієнт досить великий, в середньому в 20 разів перевищує метали. Ця властивість напівпровідників використовується в приладах, що називаються термооперами, або термісторами чи терморезисторами. Основні вимоги до речовини – це висока хімічна стабільність, висока температура плавлення і якомога більший температурний коефіцієнт опору. Матеріалами для виготовлення термоопорі виступають суміш оксидів $\text{TiO}_2 + \text{MgO}$, $\text{NiO} + \text{Li}_2\text{O}$, $\text{MnO} + \text{NiO} + \text{CoO}$. Їх підготовка проводиться слїдуючим чином: речовина

подрібнюється, додається органічна зв'язка і розчинник, пресується, обпалюється, впікаються електроди.

Принцип дії термісторів полягає в тому, що він включається в електричне коло того чи іншого пристрою. Величина омичного опору термістора значно більша величини опору інших елементів кола і, що найважливіше, різко залежить від температури. Тому, коли в колі протікає електричний струм, його величина визначається, в основному, величиною омичного опору термістора, чи, в кінцевому результаті, його температурою. З підвищенням температури термістора струм в схемі зростає, а зі зниженням температури струм зменшується. Таким чином зміна температури термістора веде до зміни струму в колі. Ця особливість дає можливість використовувати термістор в десятках різних схем і дозволяє створювати автоматичні прилади. Наприклад, при послідовному сполученні (рис. 121), якщо лампа L_1 , L_2 або L_3 перегорить, то вся схема виходить із ладу. Якщо підключений термістор (Tr_1 , Tr_2 , Tr_3), то при роботі ламп, через нього струм практично не йде через високий опір, коли якась з ламп перегоряє, весь струм іде через термістор, при цьому він розігрівається, його опір зменшується, що призводить до відновлення роботи решти кола.

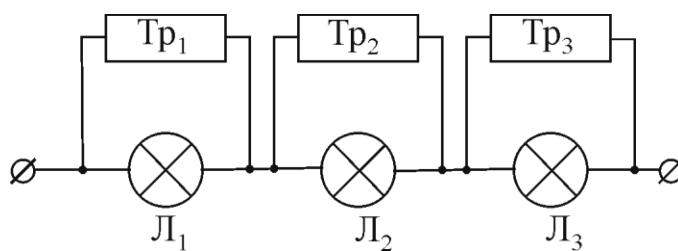


Рис. 121. Схема шунтуючих термоопорів, де Tr_1 , Tr_2 , Tr_3 – термоопори, L_1 , L_2 , L_3 – лампи

Термістори використовують, також, у вакууметрах – від кількості газу залежить теплообмін, а значить і опір термістора; у приладах, що вимірюють швидкість потоку газу і працюють аналогічно вакууметру; у приладах для

вимірювання та регулювання температури; у роботі стабілізаторів; в якості запобіжників і мікротермісторів та в медицині.

Напівпровідникові болометри. За допомогою болометра можна з великою точністю вимірювати енергію випромінювання, так як в них променева енергія перетворюється в теплову. Напівпровідникові болометри володіють чутливістю до 10^{-10} Вт. Звичайна болометрична схема являє собою міст Уітстона, в одне плече якого включається напівпровідникова речовина, чутлива до енергії випромінювання. Падаюче на нього випромінювання змінює його опір, внаслідок чого порушується опір моста. Таким чином за допомогою чутливого гальванометра можна визначити потужність випромінювання. Зазвичай застосовуються речовини у вигляді плівок. Плівка поміщається у вакуумований балон з віконцем і на відстані 100 м болометр фіксує теплові випромінювання обличчя людини, виявляє літаки, кораблі і всі нагріті об'єкти на відстані декількох кілометрів. Болометри використовують для визначення спектрів випромінювання. З допомогою цих приладів зафіксували інфрачервоні промені відбиті від Місяця.

Нелінійні опори (варистори). Прилади, величина опору яких залежить від величини прикладеної до них напруги електричного поля називаються варисторами. Виготовляються вони з кремній карбїду, SiC. Різновидом нелінійних опорів є грозові розрядники – важливі прилади, що охороняють високовольтні лінії від перенапруги, яка виникає під час грозових розрядів. Такі перенапруги можуть викликати аварії на трансформаторних підстанціях. При цьому один із виводів розрядника з'єднується з лінією електропередач, інший заземлюється. Так як при звичайних умовах опір розрядника дуже великий, то струм, що відводиться ним в землю надзвичайно малий. Під час грози напруга в лінії може різко підвищитися, і варистор попаде під високу напругу, що призведе до різкого зменшення його опору, і розрядний струм піде в землю – що допоможе уникнути аварії на лінії. Після зняття перенапруги варистором, його високий опір знову відновлюється, і прилад готовий до повторної дії. Варистори

широко використовуються в радіотехнічних, електротехнічних і електронних пристроях.

Фотоопори. Існує велика залежність електричного опору ряду напівпровідників від їх освітлення. Ця залежність використовується у фотоопорах – чутливих світлових індикаторах, що реагують на зміну хвильового потоку. Поглинене випромінювання зменшує опір напівпровідника, змінюючи характеристики схеми в цей момент. Виготовляються фотоопори з таких матеріалів як CdS, CdSe, CdTe, PbS, Bi_2S_3 , Se, PbSe, Si, Ge, Tl_2S . На ізолюючу обкладинку наноситься напиленням тонкий шар напівпровідника. Потім по краях цього шару, також напиленням наносяться металічні електроди і фотоопори включаються в коло послідовно з джерелом напруги. Поверхня тонкої плівки покривається лаком. Готуються фотоопори також і спіканням тонких таблеток, іноді із монокристалу фото активної речовини. Використовують їх в різноманітних схемах і як фотореле. Величина фототоку визначається слідуєчим чином: $I_{\text{фототоку}} = I_{\text{темнове+фототок}} - I_{\text{темнове}}$.

Електрографія. Крім фотоопорів, внутрішній фотоефект знайшов ще одне цікаве застосування. Це електрографія – фотографування з допомогою напівпровідників. На папір наноситься тонкий шар ZnO і утворюється фотонапівпровідниковий папір. Потім листок такої бумаги поміщається у спеціальні фотоапарати. Близько від листа створюється газовий розряд, бумага рівномірно заряджається негативним електричним зарядом. Далі здійснюється зйомка об'єкту. Під дією світла опір різних ділянок напівпровідника зменшується залежно від освітленості, що впливає на різний перехід електронів на колектор з різних ділянок. Тому вони виявляються заряджені різною мірою після завершення зйомки, утворюючи ніби приховане зображення. Далі поверхня покривається спеціальною наелектризованою порошкоподібною фарбою. Після здування фарби на листі утворюється зображення сфотографованого об'єкта. Лист нагрівають і крупинки фарби плавлячись, сильно зв'язуються з поверхнею бумаги. Після

охолодження отримують фотографію. Цим методом проводять зйомку географічних карт, друкованих текстів та інше.

Кристалічні лічильники. Бомбардування напівпровідника α -частинками, іонами, протонами, електронами викликає в ньому появу носіїв заряду. Це явище використовується для рахунку частинок в ядерній фізиці. На вільну поверхню напівпровідникової пластинки, яка за допомогою металічних електродів з'єднана з підсилювальною радіотехнічною схемою, напрямляється потік частинок, що проникають в товщину напівпровідника. Частинки викликають появу в напівпровіднику вільних носіїв струму, що миттєво позначається на підсиленні електричного струму, що протікає через напівпровідник і відповідні реєструючі прилади. А так як число виникаючих в напівпровіднику носіїв зарядів пропорційне числу падаючих на його поверхню частинок, то їх можна легко порахувати.

Створені лічильники частинок, що базуються на використанні р-п переходу. Частинки проникаючи в такий лічильник викликають появу в ньому електронно-діркових пар, які мігрують в напрямку до р-п переходу і попадають в область його об'ємного заряду. Тут вони розділяються і переміщуються до електродів лічильника, в результаті чого виникає імпульс, який підсилюється і реєструється. Такі лічильники знайшли уже широке застосування в ядерних дослідженнях, в тому числі в космосі, в медицині, дозиметрії і інших областях техніки.

Датчики Холл-ефекту. Цей прилад являє собою невелику напівпровідникову пластинку прямокутної форми з припаяними до неї чотирма електродами, з яких два струмових, два Холловських. Для датчиків використовують напівпровідники, що володіють великою рухливістю носіїв струму: HgSe, HgTe, InSb, InAs. Такий датчик отримав назву кристалічного, хоча існують і плівкові датчики. Вони використовуються в конструкціях різноманітних приладів. Наприклад, магнітометр – прилад, що вимірює напруженість магнітного поля. Так як холловська різниця потенціалів ε

пропорційна напруженості магнітного поля H : $\varepsilon = R \cdot I \cdot H \cdot \frac{1}{d}$, то вимірюючи ε ми вимірюємо і H .

Інші прилади – це перетворювачі постійного струму в змінний. Датчики Холл-ефекту встановлюють в щілину електромагніту, обмотка якого підключена до змінного струму. Струмові електроди датчика включаються в коло постійного струму, який необхідно перетворити в змінний. В зазорі електромагніту виникає змінне магнітне поле з частотою рівною частоті змінного струму. На холлівських електродах також виникає змінна електрорушійна сила. Ця напруга знімається з холлівських електродів і використовується у відповідних колах. Крім того, ці датчики використовують для сильнострумових амперметрів, ватметрів, захисних реле (від короткого замикання), Холлівських мікрофонів і інше.

Питання для самоперевірки:

1. Які напівпровідникові прилади Вам відомі?
2. Опишіть принцип роботи нагрівних елементів, тензодатчиків, термоопорі.
3. Охарактеризуйте напівпровідникові болометри.
4. Який принцип роботи нелінійних опорів (варисторів)?
5. Що таке фотоопір?

ЛІТЕРАТУРА

1. Переш Є. Ю. Хімія твердого тіла [навч. посіб. для студ. хім. та фіз. спец. вузів: у 2 ч.] / Є. Ю. Переш, В. М. Різак, О. О. Семрад. – Ужгород: Закарпаття, 2000. Ч. 1 – 210 с.
2. Переш Є. Ю. Хімія твердого тіла [навч. посіб. для студ. вузів: у 2 ч.] / Є. Ю. Переш, В. М. Різак, О. О. Семрад. – Ужгород: Закарпаття, 2002. Ч. 2 – 243 с.
3. Переш Є. Ю. Хімія твердого тіла [навч. посіб. для студ. хім. та фіз. спец. вищ. навч. закл.] / Є. Ю. Переш, В. М. Різак, О. О. Семрад. – [2-ге вид.]. – Ужгород: Патент, 2011. – 447 с.
4. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов / Креггер Ф. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
5. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Ормонт Б.Ф. – М.: Высшая школа, 1982. – 531 с.
6. Хенней Н. Химия твердого тела / Хенней Н.; пер. с англ. Ю. И. Михайлова и Э. Ф. Хайретдинов; под ред. В. В. Болдырева. – М.: Мир, 1971. – 223 с.
7. Угай Я.А. Введение в химию полупроводников / Угай Я.А. – [2-е изд.]. – М.: Высш. шк., 1975. – 302 с.
8. Полупроводники / под ред. Н. Б. Хеннея. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. – 667 с.
9. Горюнова Н. А. Сложные алмазоподобные полупроводники / Горюнова Н. А. – М.: Советское радио, 1968. – 151 с.
10. Шмарцев Ю.В. Тугоплавкие алмазоподобные полупроводники / Шмарцев Ю.В., Валов Ю.А., Боршевский А.С. – М.: Metallurgy, 1964. – 121 с.
11. Сюше Ж.П. Физическая химия полупроводников / Сюше Ж.П. – М.: Metallurgy, 1969. – 224 с.
12. Олексеюк І.Д. Бінарні і тернарні напівпровідникові фази в системах Me-V^V-C^{VI}(D^{VII}) / Олексеюк І.Д. – Луцьк: Вежа, 1995. – 348 с.

13. Медведева З.С. Халькогениды элементов ШБ подгруппы Периодической системы / Медведева З.С. – М.: Наука, 1968. – 216 с.
14. Шеффер Г. Химические транспортные реакции / Шеффер Г. – М.: Мир 1964. – 189 с.
15. Алексеюк І.Д. Квазіпотрійні халькогенідні системи / [Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Піскач Л.В. та ін.]. – Луцьк: Вежа, 1999. – 167 с.
16. Алексеюк І.Д. Одержання і дослідження неорганічних напівпровідників / Олексеюк І.Д., Парасюк О.В. – Луцьк: Вежа, 2002. – 280 с.
17. Алексеюк І.Д. Халькогенідні системи / [Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Піскач Л.В. та ін.]. – Луцьк: Волинський національний університет ім. Л.Українки, 2011. – 217 с.
18. Органические полупроводники / под ред. Топчиева А.В. – М.: Изд. АН СССР, 1963. – 318 с.
19. Эварестов Р.А. Квантовохимические методы в теории твёрдого тела / Эварестов Р.А. – Л.: Изд. Ленинградский университет, 1982. – 279 с.
20. Домбовский С.А. Стеклообразование / Домбовский С.А., Чечёткина Е.А. – М.: Наука, 1990. – 278 с.
21. Волькенштейн Ф.Ф. Электронная теория катализа на полупроводниках / Волькенштейн Ф.Ф. – М.: ГИФМЛ, 1960. – 187 с.
22. Мямлин В.А. Электрохимия полупроводников / Мямлин В.А., Плесков Ю.В. – М.: Наука, 1965. – 338 с.
23. Ефимов Е.А. Электрохимия германия и кремния / Ефимов Е.А., Ерусамличик И.Г. – М.: Госхимиздат, 1963. – 180 с.
24. Смит Р. Полупроводники / Смит Р. – М.: Мир, 1982. – 558 с.
25. Карханіна Н.Я. Технологія напівпровідникових матеріалів / Карханіна Н.Я. – К.: Держтехвидав, 1961. – 327 с.
26. Берг Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – [2-е доп. изд.]. – М.: Наука, 1969. – 396 с.

27. Сивертсен Д.М. Структура и свойства твердых растворов / Сивертсен Д.М., Никольсон М.Е. – Москва: Металлургия, 1964, – 92 с.
28. Соминский М.С. Полупроводники / Соминский М.С. – Л.: Наука, 1967. – 440 с.
29. Алексеюк И.Д. Методические указания для проведения лабораторных работ по химии и технологии полупроводников / Алексеюк И.Д. – Ужгород: Изд. УжГУ. Ч. 1, 1980. – 95 с., Ужгород, Изд. УжГУ. Ч. 2, 1984. – 69 с.
30. Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа / Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.А. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
31. Даркен Л.С. Физическая химия металлов / Даркен Л.С., Гурри Р.В.; пер. с англ. под ред. Сироты Н.Н. – М.: Металлургиздат, 1960. – 582 с.
32. Юм-Розери В. Структура металлов и сплавов / Юм-Розери В., Рейнер Г.В. – М.: Металлургиздат, 1959. – 391 с.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

А

Алмаз 14, 33
властивості 69-70
структура 33-34
Алюміній
антимонід 81-83
отримання 81
властивості 82, 83
Антимонід
перехідних металів 126-128
Арсенід
отримання 85
властивості 85
нітрид 91, 92
отримання 92
властивості 92
оксид 105
фосфід 89
отримання 89
властивості 89
Арсен 70
Арсеніди
перехідних металів 128-129

Б

Барій
оксид 105
Бісмут
оксид 105
халькогеніди 114
телурид 114
Бор 75
сполуки
нітрид 149 — 150
фосфід 60, 150—151
хлорид 123, 125
Боразон 91
Бріджмена метод 106, 125, 183

В

Вакансії 107, 110, 151, 201-229

Г

Галій
антимонід
отримання 83
властивості 83
Германій 53
легування 53
мінерали 53
очистка 53
отримання 53-54
властивості 55-60

травлення 6, 17, 251-260
Германієва кислота 270
Графіт 69-70

Д

Дефекти 196-217
Діаграми стану 281
Дислокації 59
Дірки 200

З

Закон дії мас 220
Зв'язок
Ван-дер-Ваальса 19, 233
іонний 19
іонний ковалентний (полярний) 20
ковалентний 20
металічний 19
Зонна очистка 81
Зонна теорія 25

І

Індій
антимонід 78
отримання 78
арсенід 79
отримання 79
властивості 79
нітрид 92
оксид 105
фосфід 91

К

Кадмій
антимоніди 24, 25
арсенід 29
фосфід 30
халькогеніди 109-111
Квантова теорія металів 31-47
Кварцове скло 64
Коефіцієнт
дифузії 169
розподілення домішок 15
Кремній 60-61
отримання 61-63
застосування 63
розповсюдженість 61
диоксид 64
карбід 131
силани 63
хімічний зв'язок 18-20
Кристалічний стан 33, 34
Кремнієвий електрод 268

- Л**
- Легування 67
Літій 103
Люмінесценція 300
- М**
- Магній 41
Механізм виникнення електропровідності в твердих тілах 25
Меркурій
халькогеніди 112
селенід 112
сульфід 108
телурид 112
Метод
напрявленої кристалізації з розплаву 121
хімічних транспортних реакцій 56
Бриджмена 106
Чохральського 86
безтигельної зонної плавки 86
зонної плавки 88
монокристалний 165
Монокристал
ріст 64
ріст з парової фази 101, 110
різання 251
- Н**
- Напівпровідники
класифікація 196
склоподібні 275
органічні 287
рідкі 291
n-типу 50
p-типу 126
хімічний зв'язок 18-20
елементарні 53
Неперервні тверді розчини 73
елементарних напівпровідників 65
Носії
рухливість 78
концентрація 83
механізм розсіювання 95
Оксиди 98-106
Олово 121
Олово сіре 11, 67
- П**
- Плюмбум
оксид 105
халькогеніди 98, 106
селенід 107
сульфід 106
телурид 107
Прилади
напівпровідникові 302
- Р**
- Розчини тверді 155
Розчинність
домішкових атомів 119, 213
- С**
- Селен 7
отримання 73
домішки 15
властивості 73
Складні напівпровідникові фази 135
Срібло
сполуки 171
Системи
 A^I-B^V 118
 $A^{II}-B^{IV}$ 118
 $A^{II}-B^V$ 118
тетрарні одноаніонні
 $A^I-B^{II}-C^{III}-X$ 162
 $A^I-B^{II}-D^{IV}-X$ 162
 $B^{II}-C^{III}-D^{IV}-X$ 162
 $A^I-C^{III}-D^{IV}-X$ 162
квазібінарні халькогенідні 160
 $A^I D^{IV} X_3 - ZnX$ 173
 $A^I D^{IV} X_3 - CdX$ 173
 $A^I_2 D^{IV} X_3 - HgX$ 173
 $A^I C^{III} X_2 - ZnX$ 164
 $A^I C^{III} X_2 - CdX$ 164
 $A^I C^{III} X_2 - HgX$ 164
Статистика електронів в напівпровідниках 48
Сполуки
 $A^I B^{III} C_2^{VI}$ 144
 $A^I B^{IV} C_2^V$ 146
 $A^I B_2^{IV} C_3^V$ 147
 $A_2^I B^{IV} C_3^{VI}$ 148
 $A^I B_3^V C_4^{VI}$ 148
 $A^{II} B^{III} C_2^{VI}$ 151
 $A^I B^{II} D^{IV} X_4$ 184
Стекля 275
халькогенідні 280

Т

Телур 73
отримання 73
властивості 73
сполуки
Теплопровідність 84
Термо-е.р.с. 229
Травлення 251

Ф

Фаза
аналог 136
напівпровідникова 11
тетраедрична 134
Фермі
рівень 214
Фонони 219
Фотопровідність 283
Френкеля дефекти 237

Х

Халькогеніди
металів підгрупи цинку 108
галію 113
індію 113
кадмію 111-112
купруму 115
Холла
стала 126
ефект 227

Ц

Цинк
оксид 100-103
Халькогеніди 108

Ч

Чохральського метод 86

Ш

Ширина забороненої зони 246
напівпровідників 10, 11
Шоттки дефекти 205

Для нотаток

Для нотаток

Для нотаток

Навчальне видання

**Олексеюк Іван Дмитрович,
Парасюк Олег Васильович,
Іващенко Інна Алімівна**

ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА

Навчальний посібник до вивчення курсу для студентів хімічного факультету
(спеціальності 8.04010101 «Хімія», спеціальності 7.04010101 «Хімія»)

Друкується в авторській редакції
Технічний редактор *І. А. Іващенко*

Формат 60x84 ¹/₁₆. Обсяг 18,37 ум. друк. арк., 18,11 обл.-вид. арк.
Наклад 300 пр. Зам. 53. Видавець і виготовлювач – Вежа-Друк
(м. Луцьк, вул. Бойка, 1, тел. (0332) 29-90-65).
Свідоцтво Держ. комітету телебачення та радіомовлення України
ДК № 4607 від 30.08.2013 р.