

Лекція 5

СУЧАСНІ НАПІВПРОВІДНИКОВІ МАТЕРІАЛИ

3.1. Основні властивості напівпровідникових матеріалів.

3.2. Основні групи напівпровідникових матеріалів:

а) кристалічні;

- елементарні (гомополярні) напівпровідники;
- гетерополярні напівпровідники (бінарні, трикомпонентні).

б) некристалічні:

- аморфні напівпровідники;
- рідкі напівпровідники;
- склоподібні напівпровідники.

3.1. ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ

Серед твердих тіл, як відомо, можна виділити певну групу речовин, які відрізняються природою сил, які діють між атомами в твердому тілі і особливостями їхньої зонної структури, - метали, напівпровідники, діелектрики.

В металах переважаючим типом хімічного зв'язку між атомами являється металічний тип зв'язку, а в напівпровідниках і діелектриках – ковалентний чи ковалентно-іонний та іонно-ковалентний типи зв'язку відповідно.

З точки зору зонної структури найбільш особливою властивістю металів являється те, що в них верхня енергетична зона, яка містить електрони (зона провідності), має незайняті рівні. В діелектриках та напівпровідниках при низьких температурах (близько до 0 К) верхня, повністю заповнена електронами енергетична зона (валентна зона) відділена від наступної – пустої – зони провідності забороненою ділянкою кінцевої величини E_g (забороненої зони), в якій енергетичні рівні електронів відсутні. Додатки і дефекти в діелектриках та напівпровідниках можуть призвести до появи рівнів в забороненій зоні, але таких випадків порівняно мало, так що поняття забороненої зони зберігає смисл.

Напівпровідники зазвичай виділяють в самостійну групу речовин. Але якщо між металами та діелектриками є якісна різниця в зонній структурі, то між діелектриками та напівпровідниками різниця тільки якісна – у величині E_g . Практично багато напівпровідників при низьких

температурах поведуть себе як діелектрики, а багато діелектриків за високих температур проявляють себе як напівпровідники. Умовно прийнято вважати напівпровідники речовинами, у яких при кімнатній температурі $E_g < 2-3$ еВ. Проте слід зауважити, що існують і нелужні напівпровідники, у яких $E_g=0$ (наприклад HgTe та HgSe).

Зазвичай метали кристалізуються у компактні структури зі щільною упаковкою атомів, вони володіють одночасно високою механічною стійкістю та високою пластичністю. Напівпровідники мають, як правило, не щільно упаковану структуру, вони крихкі аж до досить високих температур.

Метали часто легко утворюють стопи з матеріалами з іншою природою хімічного зв'язку, напівпровідники – погано.

Метали не прозорі для електромагнітних хвиль від самих низьких частот аж до середини ультрафіолетової області спектру; для великої частоти метали стають прозорими. Крім цього, вони в цій широкій області спектру добре відображають випромінення. Діелектрики та напівпровідники на протилежність металам прозорі для електромагнітних хвиль від низьких частот і до певної граничної частоти, характерної для матеріалу, яка називається основною частотою поглинання чи краєм власного поглинання. Як правило, діелектрики та напівпровідники прозорі у видимій області спектру. Часто у діелектриків та напівпровідників перед краєм власного поглинання спостерігаються піки добавочного та екситонного поглинання.

Групи матеріалів, які розглядаються, відрізняються величиною удільного опору ρ . Відмінність у величині ρ і дало повід до введення терміну напівпровідники. Розділення матеріалів за значеннями удільного опору умовно. Прийнято відносити до діелектриків матеріали з $\rho=10^{10}\div 10^{20}$ Ом \cdot см ($\sigma=10^{-20}\div 10^{-10}$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$); до напівпровідникових матеріалів з $\rho=10^{-4}\div 10^{10}$ Ом см ($\sigma=10^{-10}\div 10^4$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$); а до металів матеріали з $\rho=10^{-6}\div 10^{-4}$ Ом см ($\sigma=10^4\div 10^6$ Ом $^{-1}$ см $^{-1}$).

В металах основними носіями заряду, як правило, являються електрони провідності з енергією, близькою до енергії Фермі E_f ; в напівпровідниках – електрони в зоні провідності і дірки у валентній зоні; в діелектриках – іони.

В металах легко виникає електричний струм за рахунок переходу електронів під впливом прикладеного зовні слабкого електричного поля на вільні верхні рівні в одній енергетичній зоні. Більшість властивостей металів зумовлено саме цією низькою збудження електронів. В напівпровідниках слабе електричне поле струму викликати не може (при низьких температурах). Тут для виникнення струму необхідно перекинути частину електронів у незаповнену зону, подолавши при цьому

енергетичний бар'єр E_g .

Присутність енергетичного бар'єру призводить до різної залежності удільного опору від температури (рис.3.1.). У металів густина, як правило, росте з підвищенням температури T в першому наближенні по степенному закону

$$\rho_m = \rho_0 (1 + \alpha T^p),$$

де ρ_0 – опір при 0 К, α – температурний коефіцієнт опору, T – абсолютна температура, $p \sim 1$.



Рис. 3.1. Характерні температурні залежності питомого опору в металах і напівпровідниках

У напівпровідників, навпаки, ρ_s падає з підвищенням температури за експоненціальним законом

$$\rho_s = A \exp(-E_a/kT),$$

Де E_a – енергія активації, k – стала Больцмана.

Різна температура залежності удільного опору в металах і напівпровідниках пов'язана з різною температурною залежністю концентрації носіїв заряду в них. У випадку одного типу носіїв

$$1/\rho = \sigma = ne\mu,$$

Де n – концентрація електронів, e – заряд електрона, μ – рухливість електрона. У металах n практично не залежить від температури, і температурна залежність σ_m пов'язана з температурною залежністю рухливості електронів, яка визначається розсіянням електронів на любых порушеннях періодичності кристалічної ґратки. Крім цього, носії можуть розсіюватись один на одному. З підвищенням температури рухливість носіїв у металах завжди падає за рахунок їхнього більш інтенсивного розсіяння тепловими рухами атомів. В напівпровідниках температурна залежність рухливості електронів визначається механізмом розсіяння носіїв заряду. Найбільш важливим механізмом, який визначає рухливість носіїв в напівпровідниках, - розсіювання на фононах і

заряджених сумішах. Температурна залежність, характерна для цих механізмів розсіювання, носить степеневий характер і, за звичай, рухливість падає з підвищенням температури, як і в металах. Проте n в напівпровідниках експотенціально збільшується з підвищенням температури і це зумовлює експоненціальну залежність ρ від T .

Удільний опір металів і напівпровідників можна змінити з допомогою зовнішнього впливу (механічного, опромінення). В металах цей вплив, як правило, зменшує рухливість μ і удільний супротив збільшується, причому абсолютна величина цієї зміни складає від декількох сотих відсотка до 10%. В напівпровідниках μ також змінюється, але, крім цього, вказаний вплив змінює концентрацію носіїв заряду, причому ці зміни можуть досягати декількох порядків. Особливо слід виділити високу чутливість напівпровідників до освітлення, що являється основою створення напівпровідників фотоприймачів.

Для напівпровідників характерна висока чутливість фізико-хімічних властивостей до вмісту хімічних сумішей та структурних дефектів, для металів – значно менша. Дійсно, суміші та структурні дефекти можуть сильно впливати на фізичні властивості напівпровідників, наприклад на електричні. Одні типи сумішей і структурних дефектів не дають жодного ефекту чи він незначний, інші можуть призвести до збільшення провідності на декілька порядків. Дія таких сумішей та структурних дефектів складається в основному з того, що вони змінюють число носіїв заряду. Можливість змінювати електричні властивості напівпровідників шляхом точного дозування добавлених сумішей чи шляхом отримання контролюючого числа структурних дефектів має велике технологічне значення і дає основу для масового виробництва напівпровідникових приборів. Більше того, сама необхідність високого ступеня чистоти і структурної досконалості являлось однією із основних причин того, що широке застосування напівпровідників і розвиток напівпровідникової техніки стали можливими тільки з кінця 40-х років цього століття, хоча перші згадки про напівпровідники відносяться ще до 1833 року.

Таким чином, відмінність в типах хімічного зв'язку приводить до значної відмінності енергетичних та кристалічних структур матеріалів та їхніх фізичних властивостей.

3.2. ОСНОВНІ ГРУПИ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ.

На даний час відомо 104 хімічних елементів, з них 79 металів і 25 неметалів. Серед останніх 13 елементів проявляють напівпровідникові, а останні 12 – діелектричні властивості.

Але крім елементарних напівпровідників нараховують сотні та тисячі

сполук, твердих розчинів, які володіють напівпровідниковими властивостями. Тому необхідно класифікувати напівпровідникові матеріали.

Всі напівпровідники можуть бути поділені на кристалічні та некристалічні.

В даному курсі не будуть розглядатися особливості матеріалів та технологій некристалічних напівпровідників, які зазвичай виділяють в окремий розділ фізики напівпровідників і про які можна прочитати в спеціальній літературі. Проте для повноти класифікації дамо про них загальні відомості.

До числа **некристалічних напівпровідників** відносять: аморфні напівпровідники (α -Si, α -Ge, Se, Sb, Te); рідкі напівпровідники (розтоплений Se, Te, розплави оксидів, сульфідів селенідів і телуридів деяких металів); склоподібні напівпровідники. Найбільш поширені серед склоподібних напівпровідників отримали халькогени (стопи P, As, Sb, Bi, з S, Se, Te, наприклад, As_2Se_3 , As_2S_3 , As_2Te_3) та оксидні (V_2O_5 - P_2O_5 - MeO_x).

Загальною рисою некристалічних напівпровідників являється відсутність дальнього порядку у розташуванні атомів, результатом якого являються суттєві зміни в енергетичному спектрі та низька рухливість носіїв заряду.

Дослідження дифракції рентгенівських променів, електронів та дослідження дальньої тонкої структури рентгенівських спектрів поглинання показують, що ближнє оточення та міжатомна відстань в некристалічних напівпровідниках практично не відрізняється від їх кристалічних аналогів. Таким чином, можна зробити висновок, що напівпровідникові властивості матеріалів зумовлені ближнім порядком (типом зв'язку), а не дальнім (кристалічною структурою матеріалів).

Серед кристалічних напівпровідників часто виділяють групи з подібними тими чи іншими властивостями. Так по кількості входячого в склад речовини компонент можна виділити:

- **елементарні (гомеополарні) напівпровідники**: C, Si, Ge, α -Sn, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, I, B. Важливими представниками цієї групи є Ge та Si – основні матеріали напівпровідникової електроніки. Германій та кремній мають кубічну структуру типу алмазу, де кожен атом оточений 4 ближніми сусідами.
- **гетерополарні напівпровідники** (бінарні, трьохкомпонентні)

В цьому курсі будуть розглядатись в основному тільки елементарні та бінарні напівпровідники, що дозволить на простих прикладах виявити загальні закономірності, характерні для напівпровідників та більш детально розібратись у фізико-хімічних проблемах, які виникають при отриманні цих матеріалів. Крім цього, слід відмітити, що в електронній промисловості

через складність отримання чистих багатокомпонентних матеріалів, як правило, застосовуються елементарні напівпровідники.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			
H 1 0.78 2.1									He 2 1.28	
Li 3 1.52 1.0	Be 4 1.13 1.5	B 5 1.31 2.0	C 6 0.77* 2.5	N 7 0.71 3.0	O 8 0.66* 3.5	F 9 0.58* 4.0				Ne 10
Na 11 1.54 0.9	Mg 12 1.60 1.2	Al 13 1.43 1.5	Si 14 1.17 1.8	P 15 1.15 2.1	S 16 1.04* 2.5	Cl 17 0.99* 3.0				Ar 18 1.74
K 19 2.27 0.8	Ca 20 1.97 1.0	Sc 21 1.61 1.3	Ti 22 1.45 1.5	V 23 1.32 1.6	Cr 24 1.25 1.6	Mn 25 1.24 1.5	Fe 26 1.24 1.8	Co 27 1.25 1.8	Ni 28 1.25 1.8	
Cu 29 1.28 1.9	Zn 30 1.33 1.6	Ga 31 1.22 1.6	Ge 32 1.22 1.8	As 33 1.25 2.0	Se 34 1.17* 2.4	Br 35 1.14* 2.8				Kr 36 1.89*
Rb 37 2.47 0.8	Sr 38 2.15 1.0	Y 39 1.81 1.2	Zr 40 1.60 1.4	Nb 41 1.43 1.6	Mo 42 1.36 1.8	Tc 43 1.36 1.9	Ru 44 1.34 2.2	Rh 45 1.34 2.2	Pd 46 1.38 2.2	
Ag 47 1.44 1.9	Cd 48 1.49 1.7	In 49 1.63 1.7	Sn 50 1.40 1.8	Sb 51 1.82 1.9	Te 52 1.43 2.1	I 53 1.33* 2.5				Xe 54 2.18 2.6
Cs 55 2.65 0.7	Ba 56 2.17 0.9	La 57 1.88 1.1	Hf 72 1.56 1.3	Ta 73 1.43 1.5	W 74 1.37 1.7	Re 75 1.37 1.9	Os 76 1.35 2.2	Ir 77 1.36 2.2	Pt 78 1.38 2.2	
Au 79 1.44 2.4	Hg 80 1.60 1.9	Tl 81 1.70 1.8	Pb 82 1.75 1.8	Bi 83 1.55 1.9	Po 84 1.67 2.0	At 85 2.2				Rn 86
Fr 87 2.7 0.7	Ra 88 2.23 0.9	Ac 89 1.88 1.1	Ku 104							

Рис.3.2. Фрагмент Періодичної системи хімічних елементів (для кожного елемента в нижньому рядку вказані його атомний радіус (зліва) та величина електронегативності за Полінгом (справа))

Серед **бінарних напівпровідників** виділимо найбільш вивчені та широко використовувані групи напівпровідникових сполук. В одну групу зазвичай включають сполуки з однаковою стехіометричною формулою, тобто утворення із елементів, розташованих в одних і тих же групах періодичної системи елементів.

а) алмазоподібні напівпровідники.

Стехіометрична формула цих напівпровідників – $A^N B^{8-N}$, де А і В – компоненти сполуки, N – номер групи компонента А в періодичній таблиці Менделєєва.

Сполуки мають гранецентровану кубічну решітку і кристалізуються у структурах типу алмазу чи сфалериту (цинкова обманка), або ж гексагональну решітку та кристалізуються в структуру типу вюрциту.

Фізичні властивості елементів 6 групи у значній мірі визначаються концентрацією власних точкових дефектів структури, які проявляють електричну активність.

Напівпровідники $A^N B^{8-N}$ знаходять широке застосування в багатьох областях техніки і, перш за все, в оптоелектронних пристроях.

До них відносять:

$A^{III}B^V$ - GaAs, InSb, InP, GaSb, GaP, AlSb (структура сфалериту).

$A^{II}B^{VI}$ – CdSe, CdTe, HgTe, ZnS, ZnSe, (структура сфалериту); CdS, CdSe, ZnS, ZnSe (структура вюрциту).

$A^I B^{VII}$ (кристалізуються у кубічній структурі типу сфалериту) – CuBr, AgI.

$A^{IV}B^{IV}$ - β -SiC (структура сфалериту).

б) Халькогеніди елементів 4 групи.

Стехіометрична формула цих напівпровідників - $A^{IV}B^{VI}$. Типовими представниками є: PbS, PbTe, SnTe.

Ці матеріали мають гранецентровану кубічну решітку типу NaCl чи слабо змінені структури на її основі. Вони мають вузьку заборонену зону і використовуються як джерела та прийомники ІЧ- випромінювання. Власні точкові дефекти структури у $A^{IV}B^{VI}$ мають низьку енергію іонізації та проявляють електричну активність.

в) Халькогеніди елементів 5 групи.

Стехіометрична формула цих матеріалів - $A^V_2B_3^{VI}$. До цієї групи відносяться халькогеніди миш'яку (As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3), які кристалізуються в структури з моноклінною решіткою; халькогеніди сурми (Sb_2Se_3 , Sb_2S_3) – сполуки з ромбічною решіткою; халькогеніди бісмута (Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3) – сполуки з ромбоєдричною решіткою.

Халькогеніди сурми та бісмута використовуються для створення напівпровідникових термоелектричних генераторів.

Серед **гетерополярних напівпровідників** прийнято також виокремлювати наступні групи напівпровідників:

а) Магнітні напівпровідники.

У всіх цих матеріалах присутні атоми з частково заповненими d- та f- рівнями. Характерною особливістю багатьох із них являється виникнення магнітного впорядкування при низьких температурах.

Ця група включає такі сполуки, як наприклад, EuS, EuSe, MnTe, прості (NiO , CoO , FeO , ZnO , EuO , Cu_2O) та складні оксиди перехідних металів, наприклад, ферити типу $MeO \cdot Fe_2O_3$ чи $MeFe_2O_4$ ($ZnFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$), які кристалізуються у структуру шпінелі.

Ці матеріали знаходять застосування в радіотехнічних пристроях, оптичних установках, які керуються магнітним полем. Оксидні напівпровідники (NiO , ZnO , EuO , Cu_2O) використовуються як різноманітні датчики – температури, хімічного складу газу.

б) Напівпровідники-сегнетоелектрики.

Відмінною особливістю цієї групи кристалів являється присутність електричних імпульсів у кристалі і виникнення раптової поляризації під час зниження температури.

Типовим прикладом цих матеріалів є напівпровідники зі структурою

перовскіта і стехіометричною формулою ABO_3 . Їхнім прикладом можуть бути $BaTiO_3$ та $PbTiO_3$. До цієї ж групи напівпровідників-сегнетоелектриків відносяться і деякі сполуки $A^{IV}B^{VI}$ - $GeTe$ та $SnTe$.

Використовуються ці матеріали при створенні запам'ятовуючих та нелінійно-оптичних приладів, в якості п'єзодатчиків.

в) *Органічні напівпровідники*: антрацен, нафтален, фталоціаніни, полівінілкарбазол.

В останні роки проявився суттєвий прогрес у використанні цих матеріалів в різних галузях техніки, наприклад, для створення транзисторів та отоелектронних пристроїв.

Такий поділ напівпровідників можна було б продовжити, проте залишимося на цих найбільш виділених групах.

Лекція 4

ЕЛЕМЕНТАРНІ НАПІВПРОВІДНИКИ IIIA ГРУПИ

4.1. Хімічна класифікація напівпровідників.

4.2. Бор – елементарний напівпровідник IIIA групи.

4.1. ХІМІЧНА КЛАСИФІКАЦІЯ НАПІВПРОВІДНИКІВ

Хімічна класифікація напівпровідників ґрунтована на Періодичній системі елементів. Передусім розрізняють елементарні напівпровідники, т. е. напівпровідникові прості речовини. В перших двох групах Періодичної системи відсутні елементарні напівпровідники. З елементів третьої групи напівпровідником є бор. Це зрозуміло, якщо врахувати аналогію між хімією бору і кремнію - типового елементарного напівпровідника.

З елементів IV групи, окрім кремнію, до типових напівпровідників відноситься германій. Вуглець, його алотропічні видозміни - алмаз і графіт - також проявляють напівпровідникові властивості, хоча перший стоїть ближче до ізоляторів, а другий - до металів. Електрофізичні властивості третьої поліморфної модифікації вуглецю - карбіну ще не вивчені із-за дуже малих розмірів кристалів. З двох модифікацій олова біле олово - метал, а сіре олово - напівпровідник. Свинець - тільки метал. Серед елементів V - VII груп напівпровідникові властивості проявляють деякі модифікації фосфору, миш'яку і сурми, а також сірка, селен, телур.

Серед складних напівпровідникових фаз перше місце займають подвійні напівпровідникові сполуки. Вони класифікуються на $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, $A_2^{\text{III}}B_3^{\text{VI}}$ і т. д. У цих формулах верхні індекси означають номер групи періодичної системи, а нижні - відповідне число атомів в з'єднанні. Головна увага приділена опису подвійних напівпровідникових з'єднань. Це в основному з'єднання $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$, $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$, інтерметалеві напівпровідники та ін.

Складні напівпровідникові фази включають потрійні і складніші з'єднання, що містять у своєму складі три і більше число компонентів. До них, наприклад, відносяться напівпровідники групи $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C_2^{\text{IV}}$ і $A_2^{\text{I}}B^{\text{VIII}}C_4^{\text{IV}}$ та ін. До складних напівпровідників також відносять тверді розчини з елементарних напівпровідників і напівпровідникових з'єднань, що мають напівпровідникові властивості.

Умовно всі хімічні елементи можна поділити на метали та неметали. Умовно, тому що не існує конкретної межі між ними. В головних підгрупах знаходяться і метали, і неметали; в побічних підгрупах всі метали.

В періодичній таблиці неметали розташовуються так (табл.4.1).

Таблиця 4.1

Розташування неметалів у періодичній системі

ІІІА	ІVА	VА	VІА	VІІА
В	С	N	O	F
	Si	P	S	Cl
		As	Se	Br
			Te	J
				At

Природно, що напівпровідники повинні знаходитись між металами і неметалами, тобто область їх існування буде наближатись з обох боків до границі метали – неметали.

Запишемо таблицю елементних напівпровідників, які на сьогодні визначені (табл.4.2).

Таблиця 4.2

Елементні напівпровідники

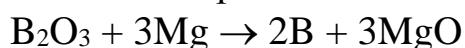
ІІІА	ІVА	VА	VІА	VІІА
В				
	Si	P	S	
	Ge	As	Se	
	Sn	Sb	Te	I

4.2. БОР – ЕЛЕМЕНТАРНИЙ НАПІВПРОВІДНИК ІІІА ГРУПИ.

Знаходження в природі. Бор мало розповсюджений в природі. Його вміст в земній корі складає 10^{-3} % по масі. В природі бор знаходиться у вигляді борних кислот та їх солей. Найбільш розповсюдженою є натрієва сіль тетраборної кислоти – бура. Крім бури є й інші мінерали, які містять бор – метаборати. В значній мірі бор в природі міститься у вигляді ортоборної кислоти.

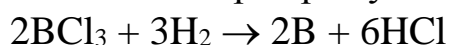
Одержання. Існує декілька способів одержання бору.

1. Магнійтермічний спосіб.



Отриманий даним способом бор не має достатньої чистоти, тому що бор взаємодіє з магнієм: $2\text{B} + 3\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}_3\text{B}_2$.

2. Чистий бор отримують з хлориду бору.



За цією реакцією отримують крупні кристали напівпровідникового

бору. Аналогічно можна отримувати бор і з інших галогенідів бору.

Бор також отримують з боранів – сполуки бору з воднем. Борани є аналогами алканів. Ця аналогія пояснюється за допомогою хімічного зв'язку. На атомі бору концентрується негативна електрика, атоми водню мають надлишок позитивного заряду, тоді здійснюється так званий водневий зв'язок. За рахунок різної кількості водневих зв'язків існують борани різного складу.

Властивості. Бор має питому провідність $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ширина забороненої зони складає 1,58 еВ. Має переважно діркову провідність (акцепторні рівні знаходяться вище стелі валентної зони на 0,25- 0,30 еВ). Рухомість дірок знаходиться в межах $0,2\text{-}50 \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$, рухомість електронів – $1 \text{ см}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$.

Питомий опір напівпровідникового бору складає $10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, має високу температуру плавлення 2200°C , гексагональну кристалічну решітку.

Характерною особливістю кристалічних структур бору та деяких його сполук є утворення груп із 12 атомів бору, які мають форму майже правильних ікосаедрів (рис. 4.1)

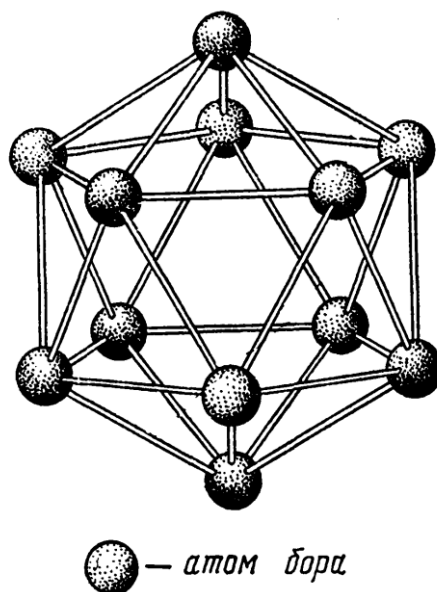


Рис.4.1. Ікосаедр – фрагмент структури кристалічного бору

Бор як напівпровідник на сьогодні не знайшов широкого застосування. Його отримання, особливо у вигляді монокристалів, є дуже складним. Бор недостатньо вивчений як напівпровідник.

Лекція 5

ЕЛЕМЕНТАРНІ НАПІВПРОВІДНИКИ IVA ГРУПИ

- 5.1. Загальна характеристика елементів IVA групи.
- 5.2. Карбон – елементарний напівпровідник IVA групи.
- 5.3. Силіцій – елементарний напівпровідник IVA групи.
- 5.4. Германий – елементарний напівпровідник IVA групи.
- 5.5. Станум – елементарний напівпровідник IVA групи.

5.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ IVA ГРУПИ.

Кремній, германій, станум – напівпровідникові елементарні речовини. Свинець – метал, має металічну провідність і до напівпровідників його не відносять, але його широко використовують для одержання складних напівпровідників. Наприклад, халькогеніди свинцю.

Кремній і германій – одні з перших напівпровідників, їх можна вважати класичними. Електронна формула записується як nS^2nP^2 , де n – номер періоду. Виходячи з цього ступінь окиснення цих елементів є +2, +4 (SP^3 -гібридизація). Але кремній і вуглець мають стійкий ступінь окиснення +4.

CO ₂	CO
SiO ₂	SiO
GeO ₂	GeO
SnO ₂	SnO
PbO ₂	PbO

Ті елементи, які обведені, найчастіше зустрічаються в ступені окиснення +4, германій і станум +4, +2, свинець +2.

Всі ці елементи утворюють сполуки з воднем – вуглеводні (карбани, силани, германи, станани, плюмбани).

Карбани – дуже стійкі, силани і германи – менш стійкі, плюмбани – миттєво розкладаються. Водневі сполуки кремнію і германію мають важливе значення в технології напівпровідників.

Якщо вуглець і кремній є неметали (умовно), то германій – напівметал, класичний напівпровідник, станум існує і в напівпровідниковій, і в металічній модифікаціях. В періодичній системі зверху вниз посилюються металічні властивості. Від цього залежать і хімічні властивості елементів, якщо оксиди вуглецю і кремнію кислотні, то

оксиди інших елементів є амфотерними, при цьому основність буде зростати при переході до свинцю.

Кремній – дуже розповсюджений, його вміст в земній корі складає 27,6%, друге місце після кисню. Найчастіше він зустрічається в літосфері (пісок, кварц, алюмосилікати, глина, граніти).

Германій – вміст в земній корі порівняно невеликий – $10^{-3}\%$, знаходиться в таких мінералах: аргіродит – $4\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$, германіт – Cu_3GeS_4 . Можна вважати, що германій знаходиться в сульфідних рудах.

Станум не належить до широко розповсюджених металів, його вміст в земній корі становить 0,04%. головний мінерал стануму – олов'яний камінь SnO_2 - каситерит.

5.2. КАРБОН – ЕЛЕМЕНТАРНИЙ НАПІВПРОВІДНИК ІВА ГРУПИ.

Алотропні видозміни Карбону — алмаз і графіт — в якійсь мірі відносяться до класу напівпровідникових речовин. Алмаз—самий твердий з відомих речовин, а графіт — один з найм'якших. Алмаз погано проводить тепло і електрику, а графіт — дуже добре. Тому алмаз стоїть ближче до ізолюваних кристалів, а графіт наближається до металів. Графіт непрозорий і володіє металевим блиском; алмаз, навпаки, прозорий, пропускає світлові промені, сильно заломлює і розсіює (алмазний блиск).

Відмінність властивостей алмазу і графіту пояснюється відмінністю в їх структурі. Кубічна решітка алмазу (рис. 5.1, а) відрізняється від гранецентрованого куба тим, що карбонові атоми розташовуються не лише на гранях куба, але і в центрах малих кубів, що чергуються з порожніми малими кубами. Кожен атом Карбону має чотири ближніх сусіда, відстань між якими 1,542 А. По відношенню до будь-якого атома Карбону чотири найближчі сусідні атоми розташовані у кутах правильного тетраедра. Тому структуру алмазу можна представити у вигляді комбінації тетраедрів (рис. 5.1, б), в яких в центрі знаходиться п'ятий атом. Кожна вершина тетраедра є спільною для чотирьох суміжних тетраедрів.

Безперервна тривимірна сітка ковалентних зв'язків, яка в алмазі характеризується найбільшою міцністю, визначає найважливіші його властивості: високу твердість при сильній крихкості, погану тепло- і електропровідність і т.п.

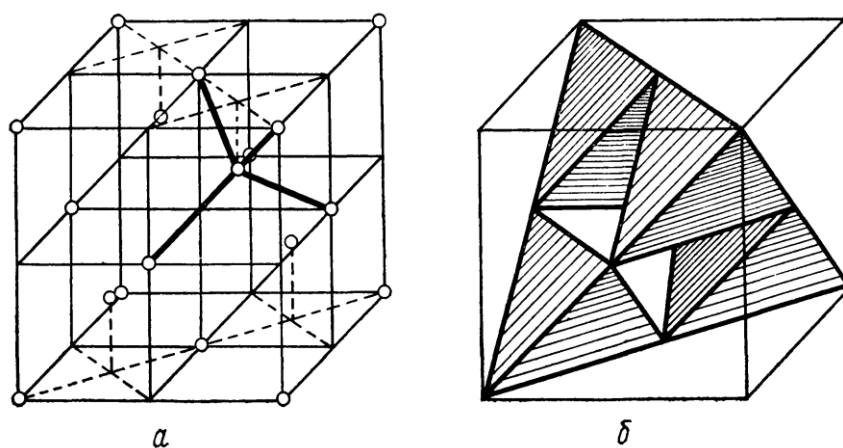


Рис. 5.1. Структура алмаза: а — центри атомів; б— тетраедри, у вершинах і центрах яких знаходяться атоми Карбону.

Структура графіту істотно відрізняється від структури алмазу. Атоми Карбону в графіті розташовані окремими шарами, образованими з плоских шестикутників. Кожен атом Карбону на площині оточений трьома сусідами, розташованими довкола нього у вигляді правильного трикутника на відстані 1,421 А. Відстань між найближчими атомами двох сусідніх шарів рівне 3,40А і більш ніж в два рази перевищує найкоротшу відстань між атомами Карбону в плоскому шарі. Тому графіт має меншу щільність в порівнянні з алмазом, легко розщеплюється на тонкі лусочки, характеризується різко вираженою анізотропією багатьох властивостей.

Хімічний зв'язок між атомами Карбону усередині шару носить ковалентний характер з ясно вираженою схильністю до металізації. Карбонові атоми різних шарів зв'язані силами Ван-дер-Вальса. Переважно ковалентний зв'язок між атомами усередині шару зближує графіт з алмазом. Цим і пояснюється схожість між ними: і той і інший незвичайно тугоплавкий і володіє малою пружністю пари при нагріві.

У хімічному відношенні алмаз і графіт за звичайних умов інертні. Згорають вони лише в чистому кисні при температурі біля 800°C і з утворенням CO_2 . Обидві модифікації Карбону стійкі до дії кислот і лугів. Проте при тривалому зіткненні графіта з сумішшю концентрованих сірчаної і азотної кислот в присутності сильних окислювачів утворюється графітова кислота.

Питомий опір алмазу порядку 10^8 ом \cdot см. Оптична ширина забороненої зони близько 5,6 еВ. Тому провідність алмазу зумовлена домішками, що містяться в природних зразках. За найбільш надійним даними рухливість електронів 1800 і дірок $1200\text{см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$. Як напівпровідники алмази застосовуються в якості кристалічних лічильників γ -квантів і іонізуючих часток.

Монокристали графіту донині не отримані, хоча він представляє

собою термодинамічно стабільну форму Карбону при звичайних умовах. Графіт можна отримати з сажі нагріванням до 2000-2500° С. Питома провідність графіту при кімнатній температурі порядку $10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вона сильно залежить від походження матеріалу і термообробки. Ширина забороненої зони графіту менше 0,1 еВ. Його електричні властивості сильно анізотропні. Графіт застосовується в напівпровідниковій технології як допоміжний матеріал (тиглі, касети, човники і т. п.).

Були розглянуті властивості напівпровідників IV групи Періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва. Із збільшенням порядкового номеру елемента зверху вниз закономірно міняються їх фізико-хімічні і напівпровідникові властивості. Якщо перший елемент групи примикає до ізоляторів, то останній - свинець - представляє собою метал. В ряду алмаз - сіре олово спостерігається спад температури плавлення і ширина забороненої зони, збільшення питомої провідності і довжини хімічного зв'язку. Остання обставина грає істотну роль, оскільки збільшення довжини ковалентного зв'язку зменшує міцність і енергію цього зв'язку. Закономірне зростання стисливості і провідності, а також зменшення ширини забороненої зони, температури плавлення, мікротвердості і характеристичної температури в даному ряду є наслідком зміни енергії хімічних зв'язків.

5.2. СИЛІЦІЙ – ЕЛЕМЕНТАРНИЙ НАПІВПРОВІДНИК IVA ГРУПИ.

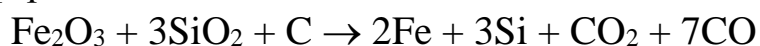
Одержання. Кремній як напівпровідник відкритий і використаний раніше германію. Зй часу створення германієвого транзистора (1948 р.) застосування кремнію призупинилося, так як германій отримати в найчистішому вигляді набагато простіше, ніж кремній. Проте з кінця 50-х років кремній стає провідним напівпровідниковим матеріалом завдяки відкриттю бестігельного зонного очищення кремнію (1958 р.). В даний час кремній-найголовніший напівпровідниковий матеріал як для створення дискретних приладів, так і в області мікроелектроніки.

Перевага кремнію перед германієм полягає в більшій ширині забороненої зони. Тому кремнієві прилади можуть працювати при більш високих температурах. Якщо робоча температура германієвих приладів не перевищує 60-80 ° С, то кремнієві діоди можуть працювати аж до 200 ° С. Крім того, кремній і GaAs - найбільш підходящі матеріали для виготовлення фотоелементів, призначених для безпосереднього перетворення сонячної енергії в електричну. Ккд. напівпровідникових фотоелементів досягає 15-20%. На противагу германію кремній - один з найпоширеніших елементів. За поширеністю кремній займає друге місце після кисню. Земна кора більш ніж наполовину складається з кремнезему

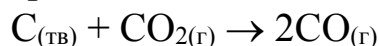
SiO_2 , який і служить основною сировиною для отримання технічного кремнію. Останній отримують відновленням кремнезему вуглецем (кокс) у шахтних електропечах при 1500 - 1750 ° С. Крім того, в металургії найчастіше кремній отримують у вигляді сплаву з залізом (феросиліцію). Для цього в шихту, крім кремнезему та вугілля, додають залізну руду, в результаті чого відновлене залізо і кремній утворюють сплав. Склад феросиліцію визначається співвідношенням кремнезему і залізної руди у вихідній шихті.

Очистити технічний кремній до напівпровідникової чистоти практично неможливо, так як вміст у ньому 93-99%. Набагато простіше піддати глибокому очищенню сполуки кремнію: галогеніди, силани, галогеносилани і т. д. Тому технічний кремній хімічним шляхом переводять в яке-небудь його похідне, наприклад в $SiCl_4$, $SiHCl_3$ або SiH_4 , які і піддають глибокому очищенню.

Технічний кремній одержують відновленням кремнійвмісних мінералів вуглецем, манганом, алюмінієм. Якщо взяти оксид кремнію, то він відновлюється гірше, ніж його суміші з оксидами заліза, тому для напівпровідникової технології в якості проміжного продукту використовують феросиліцій.

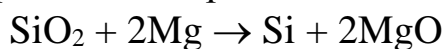


Суміш вуглекислого і чадного газів змінюється за рахунок реакції газифікації, тобто перетворює речовини в газ:

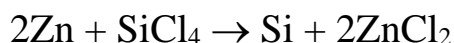


Якщо ця реакція відбувається швидко, то в газовій фазі вуглекислого газу може і не бути, тоді газова суміш буде складатися з чистого СО. Продуктом відновлення заліза і кремнію є феросиліцій, який використовують для легування сталі.

Звичайні методи одержання кремнію не дають бажаного результату для напівпровідникового кремнію. Наприклад:

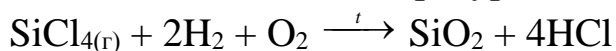


Металорганічні методи одержання кремнію є кращими для напівпровідника, але вони також містять домішки оксиду магнію, крім того елементарний кремній взаємодіє з магнієм з утворенням сіліциту магнію. Ці домішки не дають можливості використовувати кремній як напівпровідник. Напівпровідниковий кремній можна одержати за допомогою реакції:



Тетрахлорид кремнію одержують хлоруванням феросиліцію. Хлорид заліза знаходиться в твердому залишку, а тетрахлорид кремнію – в газовій фазі, а потім переходить в рідку. За рахунок ректифікації тетрахлорид кремнію одержують високої чистоти.

Тетрахлорид кремнію використовують для одержання аеросилу. Аеросил одержують технологією високотемпературного гідролізу:



Після очистки тетрахлориду кремнію залишаються так звані кубові залишки, які використовуються для одержання напівпровідникового кремнію.

Спочатку промисловість напівпровідникових матеріалів у основному базувалася на реакції відновлення тетрахлориду кремнію цинком (цинктермічний спосіб). У меншій мірі використовувалася реакція термічного розкладання тетраїодіда кремнію. З часом порівняно легко очищається водень витіснив інші відновники, а в якості вихідної речовини для термічної дисоціації більше стали застосовувати силан. Крім того, в реакції відновлення воднем крім тетрахлорида став широко застосовуватися трихлорсилану.

В даний час кремній-сирець отримують трьома способами: 1) відновленням тетрахлориду кремнію воднем, 2) відновленням трихлорсилану воднем, 3) термічним розкладанням силану.

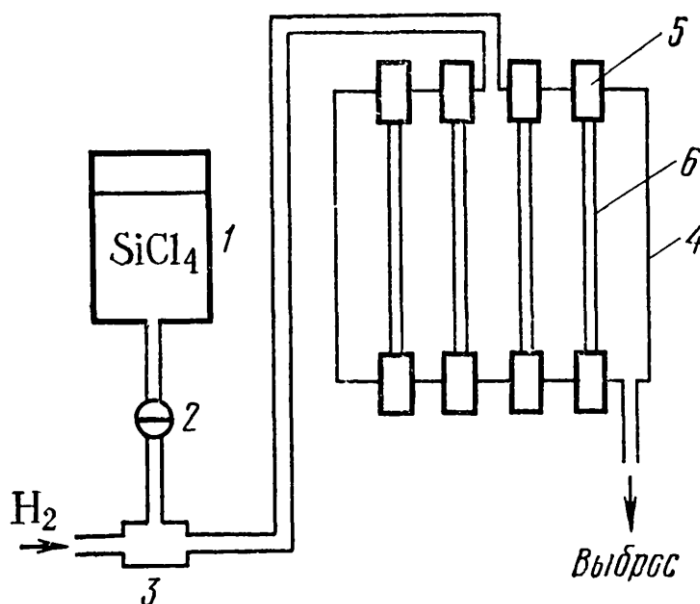
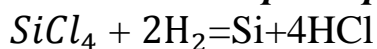


Рис.5.2. Схема установки для відновлення кремнію із тетрахлорида воднем: 1 - бак з очищеним тетрахлоридом кремнію; 2 - дозатор; 3 - випаровувач-змішувач ($\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$) 4-камера відновлення; 5 - струмовводи; 6 - кремнієві стержні

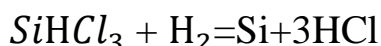
1. Відновлення тетрахлориду воднем протікає по сумарному рівнянню



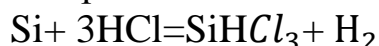
при $1050-1100^\circ \text{C}$. Для повноти використання тетрахлорида і збільшення виходу кремнію реакцію проводять при 50-60-кратному надлишку водню проти стехіометрії. Відновлений кремній осідає на

нагрітих до 1050-1100 ° С стрижнях з кремнію (рис. 1). При відновленні тетрахлориду воднем виходить компактний кремній більш високого ступеня чистоти, ніж при цинктермічному способі. Тетрахлорид кремнію отримують хлоруванням технічного кремнію або високопроцентного феросиліцію (до 90-96% Si) в сталевий апаратурі при 800-900 ° С. Технічний тетрахлорид очищають ректифікацією. Водень очищають пропусканням через платиновий азбест, силікагель і активоване вугілля, що охолоджується рідким азотом.

2. Відновлення трихлорсилану воднем може бути представлено рівнянням реакції

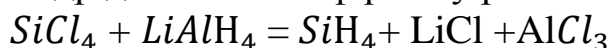


яка протікає при 1000-1100 С. Апаратурне оформлення реакції таке ж, як і при відновленні тетрахлориду (див. рис. 5.2). Як видно з рівнянь реакцій відновлення, трихлорсилановий метод вимагає меншої витрати водню і досягається при цьому більший коефіцієнт використання газової суміші. Практично відновлення проводять при 40-45-кратному надлишку водню проти стехіометрії. Крім того, швидкість осадження відновленого кремнію на стрижнях набагато вище, ніж при відновленні тетрахлориду. Перевага методу відновлення трихлорсилану полягає в тому, що досягається більш висока чистота кремнію, ніж у методі з відновленням тетрахлориду. Пояснюється це більш високою чистотою вихідного трихлорсилану, який отримують дією сухого хлористого водню на технічний розмелений кремній при відносно низькій температурі 350-400 ° С за рівнянням реакції

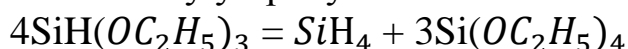


Тому технічний трихлорсилан вже містить менше домішок порівняно з тетрахлорид, так як останній отримують при значно вищій температурі. Очищають технічний трихлорсилан також ректифікацією. Істотний недолік трихлорсилану - його вибухонебезпечність.

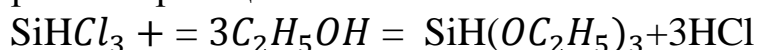
3. Реакція термічного розкладання моносилану з достатньою швидкістю протікає на нагрітих до 600-700 ° С кремнієвих стрижнях. Вихідний силан отримують взаємодією тетрахлорида кремнію з алюмогідридом літію в ефірному розчині за рівнянням реакції



Іншим поширеним способом отримання силану є розкладання триетоксисилану у присутності металевого натрію:



Триетоксисилан у свою чергу отримують взаємодією трихлорсилану зі спиртом по реакції



Очищають силан спочатку методом глибокого охолодження, а потім

низькотемпературної ректифікацією. Головний недостаток способу термічного розкладання силану - його горючість і вибухонебезпечність.

Чистота кремнію - сирцю, отриманого тим або іншим способом, недостатня для вирощування легованих монокристалів, що використовуються в напівпровідниковому приладобудуванні. Тому для подальшого очищення кремнію застосовують вертикальну бестигельну зонну плавку, яку іноді називають методом плаваючої зони (рис. 5.3). Кремнієвий стрижень 1 поміщають всередину кварцової труби 5, в якій створюється вакуум або атмосфера інертного газу. Зразок кремнію закріплюється між двома штоками 2 і 4 які обертаються для контролю плавлення зони. Рух плаваючою зоною 6 забезпечується переміщенням індуктора 5 зовні кварцової труби. Вирощування легованих монокристалів кремнію з тим або іншим типом провідності, як правило, проводиться методом витягування по Чохраль-ському. Для нарощування епітаксійних плівок кремнію можуть бути використані всі розглянуті процеси отримання кремнію - сирцю, а також оборотна реакція утворення і розкладання тетраїодіда.

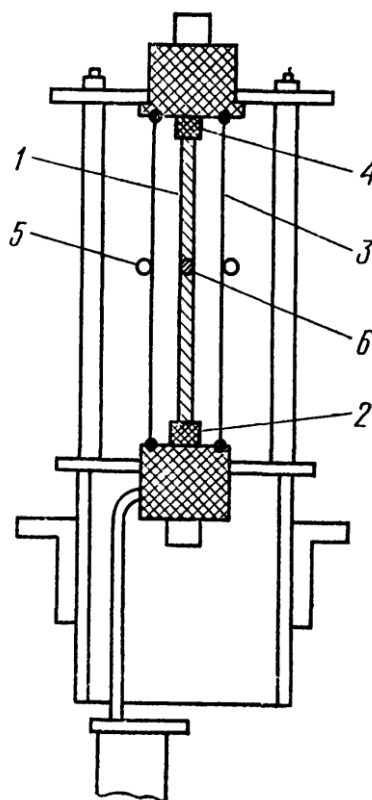


Рис.5.3. Схема установки для безтигельної зонної плавки кремнію

Фізичні властивості.

Чистий кремній темніше германію, хоча поліровані зразки мають блиск сталі. Подібно германію кремній володіє значною крихкістю. Будучи

одним з двох типових елементів IV групи Періодичної системи, кремній переважно виявляє ступінь окислення +4. У той же час двовалентне стан для нього не виключається, що пояснюється електронною структурою кремнію. У нормальному стані у нього два неодружених електрона. При порушенні атома кремнію відбувається розпарювання $3s^2$ -електронів з подальшою $3s^2$ -гібридизацією. Однак енергія збудження чотирьохвалентного стану кремнію більше, ніж германію.

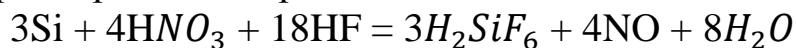
Кремній аналогічно германію кристалізується в кубічній решітці (структурний тип алмазу) з вісьмома атомами в елементарній комірці. Постійна решітки та мінімальна відстань між сусідніми атомами в кремнію менше, ніж у Німеччині. Тому при утворенні тетраедричних ковалентних зв'язків кремнію перекриття електронних хмар відбувається сильніше. Ковалентний зв'язок в кремнії більш міцна порівняно з германієм, чим і обумовлена більш висока температура плавлення і велика ширина забороненої зони кремнію.

Кремній – має кубічну решітку типу алмазу. В елементарній комірці міститься 8 атомів, густина складає $2,328 \text{ г/см}^3$, температура плавлення – 1415°C , питома електропровідність від $2 \cdot 10^{-5}$ до десятків $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Електропровідність змінюється в залежності від домішок. Для кремнію характерна власна, тобто електроно-діркова провідність. Ширина забороненої зони буде 1,5 еВ. Акцепторні рівні знаходяться внизу забороненої зони. Рухомість носіїв струму для кремнію складає: $U_n = 1200 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (електронна рухомість), $U_p = 500 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (діркова рухомість).

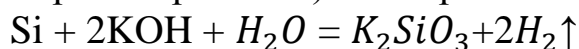
Хімічні властивості.

Кремній – неметал, за звичайних умов досить інертний, але при нагріванні утворює різні сполуки з киснем, з галогенами, з металами (силіциди), з воднем (силани).

Кристалічний кремній являє собою інертна речовина. Велику реакційну здатність проявляє аморфний кремній. Для кремнію характерно прояв великої спорідненості до фтору і кисню, що значною мірою визначає хімію кремнію. У кислотах кремній не розчинний, навіть у плавиковій кислоті. Добре розчиняється кремній у суміші $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ за сумарним рівнянням реакції:



Менш інтенсивно він розчиняється в азотній кислоті з добавками перекис водню і бром. На противагу кислотам лугу (розбавлені і концентровані розчини) легко розчиняють кремній



Присутність перекис водню прискорює процес розчинення кремнію в лугах.

Існує дуже багато силікатних кислот, які відрізняються

співвідношенням кількості моль води. В загальному вигляді вони записуються так: $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

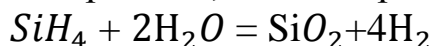
В природі зустрічаються солі силікатних кислот, які входять до складу багатьох мінералів. Силікати лужних металів входять в хімічний склад скла, розчинні, у воді гідролізують. Прискорення гідролізу можливе за допомогою соляної кислоти.

$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{NaCl}$ - це сумарний процес гідролізу.
(4.10)

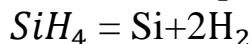
Для травлення кремнію можна застосовувати лужні і кислі травителі. Макродефекти на монокристалах легко виявляються травленням в киплячому водному розчині КОН або NaOH. Однак лужні травителі діють сильніше, але важче змиваються. У зв'язку з цим для хімічного полірування поверхні кремнію, виявлення дислокаційних ямок травлення і т. п. застосовують кислі травителі на основі суміші азотної і плавикової кислот.

Водень хімічно не взаємодіє з кремнієм. Водневі сполуки кремнію - кремневодню, або силани, - можна отримувати дією соляної кислоти на силицид магнію. Процес розкладання Mg_2Si кислотою протікає складно: поряд з моносиланом SiH_4 виділяються водень і полісилани аж до Si_6H_{14} . За своєю будовою та фізичними властивостями силани схожі на вуглеводи гомологічного ряду метану. Однак за хімічними властивостями силани різко відрізняються від вуглеводнів жирного ряду. На противагу останнім силани малостійкі, отже реакційно способні. Вони легко окислюються на повітрі і тим краще, чим більше їх молекулярна вага. Всі силани мають специфічний запах і відрізняються сильною отруйністю.

Моносилан SiH_4 представляє собою безбарвний газ, цілком стійкий у відсутності повітря. З повітрям утворює вибухову суміш. Твердне при -185°C і кипить при $-111,9^\circ\text{C}$. Гідролізується водою за рівнянням реакції



У порівнянні з іншими кремнієм водню моносилан володіє найбільшою термічною стійкістю, але при нагріванні вище 400°C починає розкладатися на кремній і водень:

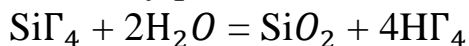


Ця реакція лежить в основі силанового методу отримання чистого кремнію.

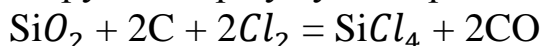
Аналогічно вуглеводням силани взаємодіють з галогенами, послідовно заміщаючи атоми водню. В ряду заміщених силанів інтерес представляє трихлорсилану або сілікохлороформ SiHCl_3 , відновленням якого отримують чистий кремній. Трихлорсилан являє собою прозору, легкокорухливу і горючу рідиною з питомою вагою $1,35 \text{ г/см}^3$. Вона дуже

летуча (температура кипіння 32 ° С), сильно димить на повітрі в результаті гідролізу.

Виробники кремнію відповідають загальній формулі SiH_4 і можуть бути отримані прямим синтезом з елементів. При цьому фтор реагує вже на холоду, а інші галогени - при нагріванні. Всі вони гідролізуються водою по узагальненому рівнянню



Тетрахлорид кремнію утворюється безпосередньо з елементів або дією хлору на нагріту суміш кремнезему та вугілля:



Він являє собою прозору, безбарвну рідину, сильно димить на повітрі. $SiCl_4$ плавиться при -69 і кипить при 57,2 ° С, змішується з ефіром, хлороформом, бензолом та бензином. Він є головним проміжним продуктом при отриманні чистого кремнію.

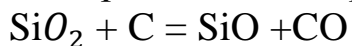
Бромід кремнію $SiBr_4$ виходить аналогічно тетрахлориді. $SiBr_4$ - безбарвна рідина, що димить на повітрі, з температурою кипіння 154 ° С.

Тетраїодід кремнію SiI_4 - проміжний продукт отримання найчистішого кремнію іодидним способом - може бути синтезований з елементів. Добре протікає реакція утворення SiI_4 , якщо в якості транспортуючого газу (для перенесення парів йоду) застосовувати чистий і сухий CO_2 . Безбарвні кристали тетраїодіда плавиться при 120,5 ° С. Температура кипіння 290 ° С. Він добре розчиняється в сірковуглецю. При нагріванні пари тетраїодіда легко спалахують, згораючи на повітрі червоним полум'ям.

Аналогічно вуглецю і германію кремній з киснем утворює два кисневих з'єднання: SiO і SiO_2 . Окис кремнію SiO в природі не зустрічається, може бути отримана відновленням двоокису при 1350° С



Моноокисел також утворюється при відновленні кремнезему вуглецем при 1500 ° С за рівнянням реакції



SiO - порошок темно-жовтого кольору з питомою вагою 2,16 г/см³. При нагріванні до 1700 ° С монооксид кремнію кількісно переганяється, а при більш високих температурах пропорціює на кремній і діоксид. Навіть при світло-червоному не проводить електричного струму. Під технічною назвою «монокс» застосовується як ізоляційний матеріал. SiO взаємодіє з розчинами лугів, при цьому виділяється водень і утворюється силікат.

Одним з найважливіших хімічних сполук кремнію є його двоокис. Освіта SiO_2 супроводжується виділенням великої кількості тепла:



а тому діоксид кремнію вельми стійкий. Більшою спорідненістю кремнію до кисню пояснюється і той факт, що за нормальних умов поверхню кремнію завжди покрита тонкою плівкою двоокису (~30Å).

Двоокис кремнію - найбільш поширена хімічна сполука: земна кора більш ніж наполовину складається з SiO_2 . Діоксид кремнію існує в трьох кристалічних модифікаціях, термодинамічно стійких у певних температурних інтервалах: кварц, трідіміт і кристобалит. Останнім часом описана волокниста форма двоокису кремнію і дуже щільний кремнезем з питомою вагою 3,01 г/см³.

Діоксид кремнію (різні кристалічні форми і безводний аморфний кремнезем) являє собою просторовий гетеро-ланцюговий полімер Si_nO_{2n} , побудований на основі силосанового зв'язку- O - Si - O - . Кожен атом кремнію знаходиться в центрі правильного тетраедра, у вершинах якого координовані атоми кисню. Кремнекислородні тетраедри SiO_4 з'єднані між собою вершинами, тобто кожен атом кисню пов'язаний з двома атомами кремнію. Середня довжина хімічного зв'язку SiO_2 , коливається для різних модифікацій SiO_2 , дорівнює 1,62 Å, а середня довжина зв'язку O-O, що є ребром тетраедра, -2,65 Å.

Рівноважна температура плавлення SiO_2 1723 ° С. Однак швидким нагріванням можна розплавити кварц при 1610, а трідіміт при 1680 ° С. Рідина двоокису кремнію закипає при 2590 ° С, але у високому вакуумі помітно випаровується вже вище 1300 ° С. У парах діоксиду кремнію спостерігається сильна термічна дисоціація за схемою



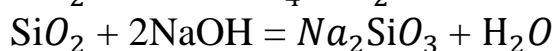
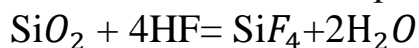
При охолодженні розплавленого кремнезему виходить прозоре (і для ультрафіолетових променів) кварцове скло. Якщо в кристалах SiO_2 кремнекислородні тетраедри утворюють правильну ґратку, то в кварцовому склі ці тетраедри розташовані невпорядковано, із збереженням ближнього порядку в мікрооб'ємах поперечником 10-100 Å. Плівки, що виходять при окисленні кремнію, також представляють собою кварцове скло. Ці плівки SiO_2 служать головним маскуючим і ізолюючим засобом при створенні твердих інтегральних схем. Винятково перспективних МОП - структурах плівки SiO_2 виконують роль активних елементів твердої схеми.

Кварцове скло - незамінний допоміжний матеріал в напівпровідниковій технології при отриманні та очищення речовини, а також у приладобудуванні. Кварцовий посуд та деталі апаратури відрізняються винятковою вогнетривкістю і кислотоупорністю.

Перевагою кварцового скла перед звичайним є мізерно малий термічний коефіцієнт розширення. Він в 25 разів менше, ніж у звичайному склі, і майже не змінюється з температурою. Завдяки малому термічному коефіцієнту розширення кварц можна нагріти до червоного і внести в

холодну воду, при цьому розтріскування не відбувається. Якщо кварц деякий час витримати при 1200 ° С, то поступово починається раскристаллізації, в результаті чого він покривається густою сіткою тріщин. Такий кварц стає механічно неміцним. Крім того, кварцове скло при температурі вище 200 ° С помітно пропускає водень, а при 1000 °С починає пропускати і інші гази.

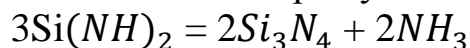
При низьких температурах кварцове скло - речовина надзвичайно інвертна в хімічному відношенні. Вода, солі і кислоти практично не діють на нього. Розчиняється кварц в плавикової кислоті і лугах:



Сліди лугу, крім того, сприяють рекристалізації кварцового скла. До недоліку кварцового скла відноситься його велика крихкість порівняно із звичайним склом.

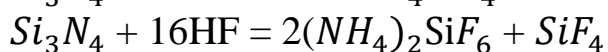
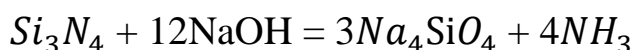
При нагріванні суміші SiO_2 з вугіллям в електропечі до 2000 °С утворюється карбід кремнію SiC . Оскільки ця речовина є цікавим напівпровідником, воно буде більш детально розглянуто при обговоренні подвійних напівпровідникових сполук.

Кремній з азотом утворює єдине стійку сполуку - нітрид кремнію Si_3N_4 . При безпосередній взаємодії компонентів виділяється велика кількість тепла (180 ккал/моль), хоча реакція протікає лише вище 1300 ° С. Нітрид кремнію може бути отриманий також при взаємодії SiCl_4 і NH_3 . При цьому процесі в якості проміжного продукту спочатку утворюється імід кремнію, термічним розкладанням якого отримують Si_3N_4 :



Нітрид кремнію у вільному стані (не у вигляді плівки) представляє собою порошок білого кольору з пікнометричним щільністю 3,20 г/см³. При температурі плавлення 1900 ° С сильно переганяється. Електроопір Si_3N_4 при кімнатній температурі порядку $10^{13} - 10^{14}$ ом·см, володіє напівпровідниковим ходом провідності. Ширина забороненої зони близько 3,9 еВ. Відомі дві кристалічні модифікації Si_3N_4 .

Нітрид кремнію характеризується винятковою хімічної інертністю. До 1000°С на нього не діють кисень, водень і водяні пари. Si_3N_4 не розчиняється в кислотах і розчинах лугів. Тільки розплави лугів і гаряча концентрована плавикова кислота повільно розкладають нітрид кремнію за схемами:



В даний час нітрид кремнію широко застосовується в мікроелектроніці як діелектрик поряд з двоокисом кремнію.

При безпосередній взаємодії компонентів вище 700 °С можуть бути

отримані голчасті кристали монофосфіду кремнію Він також виходить при взаємодії силану з фосфіном вище 600 °С. Крім того, відомі арсенід SiAs і діарсенід кремнію $SiAs_2$. Всі ці сполуки становлять інтерес як дифузанти для повідомлення кремнію n-типу провідності.

Деякі електрофізичні властивості кремнію.

Валентна зона кремнію має структуру, абсолютно аналогічну структурі германію. У кремнії існують два види дірок: $m_t = 0,49 m$ і $m_l = 0,16 m$. Експериментально дірки з середнім значенням маси не спостерігаються, оскільки відповідна їм смуга енергії опущена на 0,035 еВ в порівнянні з енергією легких і важких дірок. Максимальний енергетичний відстань між дном зони провідності і стелею валентної зони (ширина забороненої зони) відповідає відстаням, лежачим в різних точках зони Брілюєна.

Ширина забороненої зони у кремнію при абсолютному нулі дорівнює 1,21 еВ і з підвищенням температури зменшується:

$$\Delta E = 1,21 - 3,6 \cdot 10^{-4} T [\text{еВ}]$$

Зважаючи на високе значення ширини забороненої зони власний опір кремнію становить близько $10^5 \text{ ом}\cdot\text{см}$, і кремній такої чистоти не повинен містити домішок більше 10^8 см^{-3} . Емпірична залежність холлівської рухливості від температури виражається

$$U_n = 4,0 \cdot 10^9 \cdot T^{-2,6} [\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}].$$

$$U_p = 1,5 \cdot 10^5 \cdot T^{-2,3} [\text{см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}].$$

При 300 ° К $U_n = 1500$ і $U_p = 480 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$. Як видно з наведених формул, температурна залежність рухливості носіїв струму в кремнії не підкоряється закону $T^{-3/2}$. Це пов'язано зі складною структурою енергетичних зон в кремнії. Оскільки рухливість електронів більше рухливості дірок, знак ефекту Холла і термо-е.р.с. в кремнії відповідає провідності n-типу.

На рис. 5.4 наведена температурна залежність питомого опору кремнію, легованого бором. При високих концентраціях примісного бору настає виродження, а тому із зростанням температури опір або не змінюється, або збільшується. Залежність рухливості дірок від температури представлена на рис. 5.5.

Енергія іонізації одних і тих же домішок в кремнії більше, ніж у Німеччині. Елементи III групи (B, Al, Ga) створюють в кремнії акцепторні рівні на відстані близько 0,05 еВ від стелі Валентної зони. У той же час ці домішки в германію характеризуються енергією іонізації в 5 разів меншою. Велика енергія іонізації суміші в кремнії пояснюється меншою діелектричністю постійно порівняно з германієм. Внаслідок цього сили тяжіння між різнойменними зарядами в кремнії повинні бути більше в $15,9^2$: $11,9^2$ разів порівняно з германієм. Крім того, впливає і збільшення

ефективної маси, яка в кремнії ближче до маси вільного електрона.

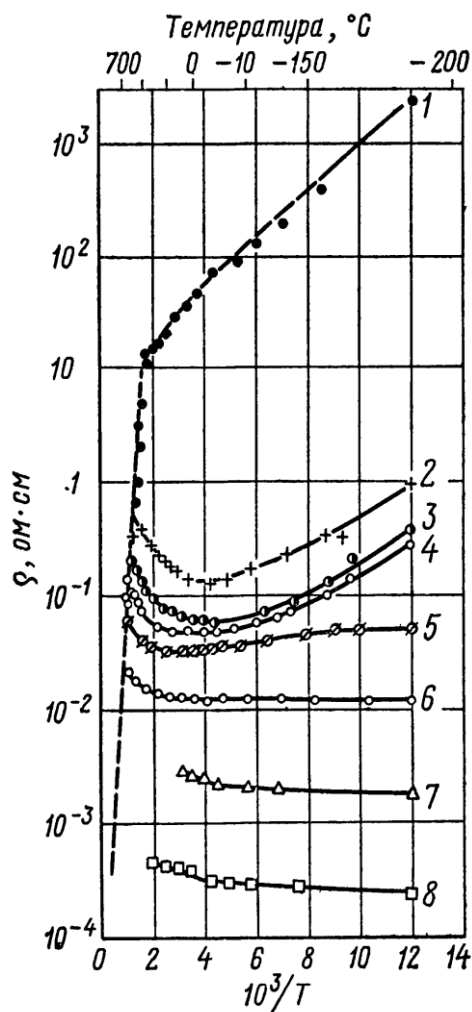


Рис. 5.4. Залежність опору кремнію з малими добавками бору від температури: 1 - чистий Si; 2 - 0,0005 мас. % В; 3 - 0,001 мас. % В; 4 - 0,002 мас. % В; 5 - 0,005 мас. % В; 6 - 0,01 мас. % В; 7 - 0,1 мас. % В; 8 - 1,0 мас. % В

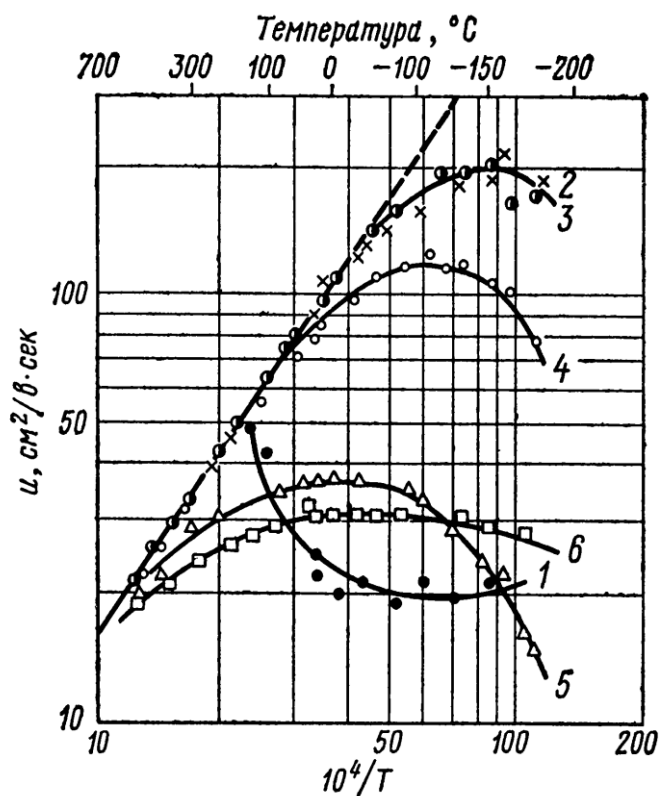


Рис. 5.5. Залежність рухливості дірок в кремнії від температури

Вже для германію характерне збільшення енергії іонізації акцепторів зверху вниз за періодичної системи від бору до індію. Це пояснюється тим, що в ряду В-Al-Ga-In-Tl нарастають металеві властивості, а здатність до захоплення електрона закономірно падає і, отже, зростає енергія активації. Для кремнію збільшення енергії іонізації зазначених акцепторів виражається більш різко. Якщо у бору вона дорівнює 0,046 еВ, то у Іп

досягає 0,16 еВ, а у талію ще більше. У той же час важко пояснити, чому енергія іонізації донорного вісмуту більше, ніж у сурми. За всіма даними вісмут повинен легше віддавати електрон в порівнянні з сурмою.

На відміну від германію в кремнії акцептори дифундують швидше, ніж донори. При одних і тих же температурах коефіцієнти дифузії домішок у кремнії на кілька порядків менше, ніж в германію, а енергія активації вище. У елементів III, IV і V груп Періодичної системи Спостерігаються найменші значення коефіцієнтів дифузії. Елементи зазначених груп в германію і кремнії дифундують по вузлах решітки. Як в германію, домішкові атоми міді, літію та деяких інших елементів I, II і VIII груп у кремнії дифундують дуже швидко. Можливо, що атоми зазначених елементів дифундують міжвузлами.

5.3. ГЕРМАНІЙ – ЕЛЕМЕНТАРНИЙ НАПІВПРОВІДНИК ІВА ГРУПИ

У 1871 р. Д. І. Менделєєв передбачив властивості ще не відкритого елементу IV групи Періодичної системи, названого їм екасіліцієм. У 1886 м. Вінклер, аналізуючи мінерал аргіродіт, встановив його склад(%) : срібло 74,72; сірка 17,13; оксид заліза(II) 0,66; оксид цинку 0,22; ртуть 0,31, разом 93,04%. Така велика різниця, майже в 7%, не могла бути пояснена помилками хімічного аналізу. Ретельніші дослідження привели до відкриття нового хімічного елементу, властивості якого співпали з властивостями екасіліція, передбаченого Менделєєвим.

Знову відкритий елемент на честь своєї батьківщини Вінклер назвав германієм. Відкриття германію стало тріумфом Періодичного закону і Періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва. Але Менделєєв не міг передбачати того величезного інтересу, який викликав цей елемент через три чверті століття після його пророцтва. У 1945 р. уперше був створений германієвий діод з високою зворотною напругою, а через три роки - транзистор з германію. Цьому передувала величезна робота по вивченню властивостей цього елементу, і нині германій являється одним з самих добре вивчених хімічних елементів. Особливо детально вивчені електрофізичні властивості германію залежно від способу отримання, термообробки, наявності домішок .

Вміст германію в земній корі складає близько $7 \cdot 10^{-4}$ %. Це означає, що земна кора містить германію стільки, скільки берилію і миш'яку, в два рази більше бору і молібдену, в чотири рази більше броду, в десятиро більше кадмію, селену, срібла, в 100 разів більше ртуті і телуру, в 1000 разів більше золота і платини і т. д. Таким чином, загальний вміст германію в земній корі не так мало. Але германій надзвичайно розсіяний елемент, що

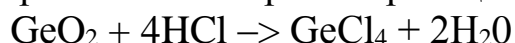
не утворює скільки-небудь помітного скупчення. Відомі декілька власних мінералів германію : аргироди $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2 (\text{Ag}_8\text{GeS}_6)$, германіт Cu_3GeS_4 і канфільдит $\text{Al}_8(\text{Ge}, \text{Sn})\text{S}_6$. Останній є твердими розчинами заміщення частини атомів германію в аргиродите на атоми олова. Крім того, в 1958 р. був відкритий мінерал штотит $\text{FeGe}(\text{OH})_6$, який, ймовірно, є продуктом гідролізу і окислення германіту, де частина атомів германію заміщена на атоми Fe. Нарешті, відомий плюмбогерманіт $(\text{PbGe})_2(\text{OH})_2\text{S}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, що кристалізується в гексагональній сингонії. З хімічної точки зору цей мінерал є основним сульфатом германію (II), в якому частина атомів Ge заміщається на атоми свинцю.

Вказані мінерали германію зустрічаються дуже рідко(наприклад, германіт тільки в південно-західній Африці), а тому не є промисловими джерелами отримання германію. Але германій виявлений у багатьох сульфідних рудах, переважно в сульфідах цинку і свинцю. Тому германій концентрується в залишках реторт дистиляційного виробництва цинку, в пилі цинкових і мідних заводів, а також в шламах сірчанокислотного виробництва.

У 30-х роках германій і галій були виявлені в кам'яному вугіллі. У золі деяких сортів вугілля вміст германію доходить до 1%, а зола колумбійського лігніту містить його від 2 до 9%. При отриманні генераторного газу в процесі газифікації кам'яного вугілля і спалюванні коксу при обмеженому доступі повітря германій і галій у вигляді оксидів осідають в пиловловлювачах і димарях разом з леткими компонентами золи. При цьому більше 60% германію відноситься разом з газами і осідає в пиловловлювачах і димарях.

Нині основними джерелами промислового отримання германію служать відходи цинкового виробництва і коксування кам'яного вугілля, уловлюваний пил газових заводів і генераторних установок, а також германієві концентрати, що отримуються з мідно-свинцевоцинкових сульфідних руд. У деяких країнах германій витягають з германіту. Крім того, значну частину германію отримують з так званої вторинної сировини - продуктів очищення германію і відходів виробництва германієвих приладів. Так, в 1970 р. в капіталістичних країнах було зроблено 120 тонн германію, а половина цієї кількості - з вторинної сировини.

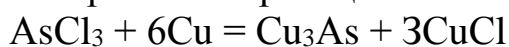
У промисловості германій виділяють з германій який містить сировину, переводячи його в GeCl_4 , який надалі піддають глибокому очищенню. Тетрахлорид германію найчастіше отримують дією на германієвий концентрат(GeO_2) бн. соляною кислотою у присутності газоподібного хлору, щоб уникнути утворення нижчих хлоридів германію. Процес утворення GeCl_4 протікає по оборотній реакції



Для відвертання гідролізу GeCl_4 застосовують концентровану соляну кислоту.

Найбільш поширений метод очищення тетрахлориду германію - фракційна перегонка в колонках ректифікації. Головною домішкою в GeCl_4 є AsCl_3 . Незважаючи на значну відмінність в температурах кипіння вказаних хлоридів (температура кипіння GeCl_4 $83,1^\circ\text{C}$ і температура кипіння AsCl_3 $130,4^\circ\text{C}$), повне їх розділення є важким завданням. Залежно від чистоти початкового GeCl_4 і ефективності вживаних колонок ректифікація проводиться певне число разів. Найбільш чиста фракція - середня.

Для глибшого очищення тетрахлориду германію від миш'яку перегонку можна проводити у присутності металевої міді (у вигляді стружок), якою наповнюють колонку ректифікації. При цьому трихлорид миш'яку взаємодіє з міддю по рівнянню реакції



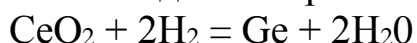
тоді як GeCl_4 не реагує з міддю. Ще ефективніший екстракційний метод розділення хлориду германію і миш'яку в присутності окисників для перекладу миш'яку в As^{5+} .

Чистий тетрахлорид германію є прозорою легко рухливою рідиною із специфічним запахом. На повітрі він гідролізується парами води.

Наступний етап отримання германію ґрунтований саме на гідролізі GeCl_4 водою:



Гідроліз проводять при інтенсивному перемішуванні реакційної суміші у присутності чистого аміаку для зв'язування HCl , що утворюється. Отриманий осад фільтрують, промивають водою, що підкисляє соляною кислотою, і сушать при $170\text{--}200^\circ\text{C}$. Виходить білий порошок двоокису германію. Далі GeO_2 відновлюють воднем по рівнянню реакції



Відновлення проводять в графітових контейнерах в трубчастих печах при пропусканні сильного струму очищеного водню. Температура реакційної зони 675°C забезпечує майже оптимальну швидкість реакції відновлення. Слід звертати увагу на температуру процесу, щоб вона не перевищувала 675°C , особливо на початку відновлення. При більш високій температурі проміжний продукт відновлення GeO легко сублімується, а потім конденсується на холодних місцях трубки і не відновлюється до елементарного германію.

В результаті відновлення виходить темно-сірий порошок германію. Для отримання зливка порошкоподібний германій переплавляють, заздалегідь витіснивши з системи водень чистим і сухим азотом. Потім поступово температуру печі піднімають до $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$, а після розплавлення температуру повільно знижують. Заміна водню перед

плавленням на азот або інертний газ потрібна тому, що розплавлений германій абсорбує водень, внаслідок чого виходить пористий матеріал.

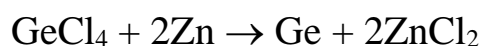
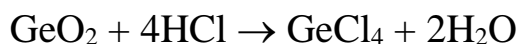
Чистий германій можна також отримати шляхом утворення субхлоридів з подальшим їх диспропорціонуванням. За цим способом при високій температурі утворюються нижчі хлориди, які при пониженні температури у відповідних частинах реакційного простору дисоціюють на елемент і вищі хлориди. Одночасно відбувається очищення речовини, що виділяється. Також чистий елементарний германій можна отримати відновленням тетрахлориду воднем, термічним розкладанням GeI_4 і GeH_4 .

Отриманий тим або іншим способом полікристалічний германій далі поступає на вирощування монокристала і остаточне очищення. При цьому частіше за інших застосовується зонна плавка.

Отримання. Германій одержують використовуючи його сульфідні мінерали.



Оксид германію є вихідною речовиною для одержання металічного германію. Для очистки германій розчиняють в концентрованій соляній кислоті.



Фізичні властивості германію. Германій має структуру типу алмаза, в елементарній комірці міститься 8 атомів, густина – $5,323 \text{ г/см}^3$, температура плавлення – 937°C . Власна провідність визначається концентрацією електронів і дірок. Питома електропровідність – $0,01 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, вона змінюється в широких межах за рахунок домішок. Ширина забороненої зони при 27°C – $0,665 \text{ eV}$, акцепторні рівні знаходяться вище валентної зони, в середньому на $0,1 \text{ eV}$, донорні на $0,05 \text{ eV}$. $U_n = 3900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (електронна рухомість), $U_p = 1900 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (діркова рухомість).

Чистий германій має металевий блиск, досить твердий. Відрізняється він великою крихкістю: при легкому ударі молотком розсипається на шматки.

Германій розташований в IV групі Періодичної системи і є першим представником елементів підгрупи германію. У нормальному стані атом германію має два неспарених $4p$ -електрона. В процесі збудження розпарюються $4s^2$ -електрони з переходом одного з них на вільну $4p$ -орбіталь. В результаті збуджений атом германію має чотири неспарені електрони. Тому германій у своїх з'єднаннях проявляє валентність 2 і 4. Крім того, відомі похідні германію, в яких він проявляє менш стійкі міри окислення $+3$ і $+1$.

Кристалізується германій в структурі алмазу, в елементарному осередку якого є вісім атомів (рис. 5.6). Атоми германію, що знаходяться у

вершинах куба, належать цьому елементарному осередку на $1/8$. Враховуючи, що таких вершин 8, маємо $8 \cdot 1/8 = 1$, т. е. власністю одного осередку є 1 атом германію. Крім того, в центрі кожної з 6 граней куба є по одному атому, який тільки наполовину належить цьому осередку: $6 \cdot 1/2 = 3$. Чотири атоми германію розташовані в центрах малих кубів (октантів) з восьми, що чергуються з порожніми. У результаті 8 атомів германію в елементарному осередку складається з 1 (у вершинах) + 3 (у центрах граней) + 4 (у малих октантах). Кожен атом оточений чотирма іншими атомами і утворює чотири sp^3 -гібридизовані ковалентні зв'язки. Таким чином, координаційне число рівне чотирьом.

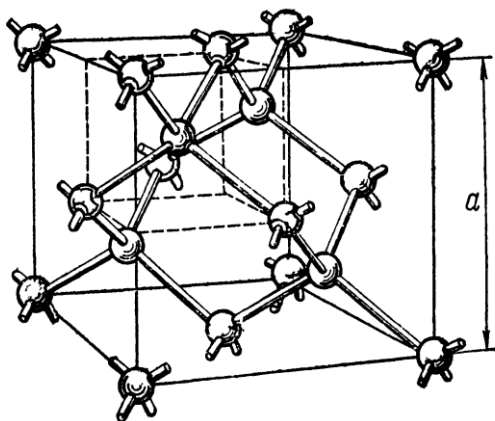


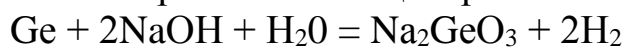
Рис. 5.6. Елементарна комірка германію

У атмосфері сухого повітря германій не змінюється зовні, хоча покривається тонким шаром оксидів. Товщина окисної плівки на монокристалах складає близько 20 А. У вологому повітрі германій поступово тьмяніє, особливо полікристалічний. Германій починає помітно окислюватися при 500°C .

У ряді напруги германій розташований після водню - між міддю і сріблом. Він не взаємодіє з водою і не розчиняється в розбавленій і концентрованій соляній кислоті. Гаряча концентрована сірчана кислота повільно розчиняє його з виділенням SO_2 і $\text{Ge}(\text{SO}_4)_2$. Подібно до олова в азотній кислоті він утворює осад двоокису германію невизначеного складу $x\text{GeO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.



Добре розчиняється германій в царській воді і суміші $\text{HF} + \text{HNO}_3$. Кращим розчинником для германію є лужний розчин перекису водню. Розчинення германію в концентрованих лугах протікає по рівнянню



Розплавлені їдкі луги також швидко розчиняють германій з утворенням германатів лужних металів, які гідролізуються водою.

Твердий германій не розчиняє водню і хімічно з ним не взаємодіє. Для

двовалентного германію водневї з'єднання не отримані, а гідриди чотиривалентного германію погано вивчені. При дії кислот на германіди металів(наприклад, Mg_2Ge) виділяються германоводень. Моногерман GeH_4 є безбарвним газом з температурою кипіння - $88,9^\circ\text{C}$, а дигерман і тригерман при кімнатній температурі рідини. У хімічному відношенні германоводні менш стійкі, ніж кремневодні.

В реакціях з лугами утворюються солі, коли германій йде в аніонну частину. Солі похідні від GeO_2 – германати, від GeO – германіти.



Сполуки GeO_2 є відновниками. Відповідно GeO_2 утворює германатну кислоту, тому існують солі метагерманати і ортогерманати.

GeO і GeO_2 є амфотерні. GeO_2 амфотерний як перехідний, а GeO буде амфотерним, оскільки контактує з кислотним GeO_2 .

Двоокис германію GeO_2 утворюється при сильному прожаренні германію на повітрі, а також при прожаренні сульфідів. Вона також може бути отримана розчиненням елементарного германію в 3% перекиси водню в платиновому тиглі з подальшим випарюванням розчину і прожаренням залишку. GeO_2 існує в двох поліморфних модифікаціях. Тетрагональна модифікація $\alpha\text{-GeO}_2$ при 1033°C перетворюється на гексагональну $\beta\text{-GeO}_2$. Подібно до елементарного германію двоокис його не токсичний.

Двоокис германію помітно розчиняється у воді, даючи германієву кислоту H_2GeO_3 , не виділену у вільному стані. Водні розчини GeO_2 добре проводять електричний струм. Двоокис важко розчиняється в кислотах, але дуже легко переводиться в розчин лугами з утворенням солей германієвої кислоти - германат. При дії перекису водню на концентровані розчини германатів виходять солі надгерманієвих кислот, кристалогідрати(наприклад, $\text{Na}_2\text{GeO}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Монооксид германію GeO утворюється при прожаренні германію з обмеженим доступом повітря або як проміжний продукт при відновленні двоокису. GeO - темний порошок, легко возгоняючийся вище 700°C . Він добре розчиняється в кислотах з утворенням солей двовалентного германію. Усі його похідні - сильні відновники.

При нагріванні германій безпосередньо взаємодіє(близько 250°C) з галогенами, утворюючи GeX_4 . З усіх галогенідів найбільше практичне значення має GeCl_4 , який є головним проміжним продуктом при отриманні напівпровідникового германію. Це з'єднання служить початковою речовиною для усіх способів отримання чистого германію. У зв'язку з отриманням чистого германію методом транспортних реакцій зростає роль GeI_4 . Тетрайодид германію це речовина жовтого кольору, плавка при 146°C (температура кипіння 375°C). Галогеніди германію(II) мало вивчені. Усі вони нестійкі по відношенню до води і при нагріванні піддаються реакціям

диспропорціонування.

Білий осад дисульфиду GeS_2 можна виділити з сильноокислих розчинів солей чотиривалентного германію пропусканням інтенсивного струму сірководня. Сухий спосіб синтезу ґрунтований на пропусканні сірководню при червоному калінні над GeO_2 . Дисульфід слабо розчиняється у воді і гідролітично розкладається нею. Кристалічний GeS_2 утворює білі лусочки з перламутровим блиском. Його температура плавлення 825°C . Розплав застигає у бурштиново-жовту прозору масу. Він виявляє напівпровідникові властивості.

Відомий моносульфід германію GeS є в аморфному і кристалічному станах. Кристалічний моносульфід має темно-сірий колір і плавиться при 615°C . Всі халькогеніди германію(сульфіди, селеніди і телуриди) проявляють напівпровідникові властивості.

Описані з'єднання германію з азотом. Нітрид германію(II) Ge_3N_2 темно-коричневі кристали, що легко піддаються гідролізу. Його термічний розпад на елементи починається при 500°C . Більш стійкіший Ge_3N_4 , який утворюється при дії аміаку на елементарний германій при 750°C . Вода, луги і розбавлені кислоти на нього не діють, а розпад на елементи починається вище 1000°C . Відомий також монофосфід германію GeP .

Не дивлячись на малу розповсюдженість германію, його використання досить широке. Це пов'язано з тим, що його кошторис є меншим, ніж у кремнію.

Металохімічні властивості. Відношення германію і кремнію до металів багато в чому аналогічні, а тому деякі їх металохімічні властивості розглянемо одночасно.

І германій і кремній не утворюють твердих розчинів впровадження, в яких вони були б елементами, що впроваджуються, в металах-розчинниках. Обидва елементи утворюють велике число з'єднань з металами - германідів і силіцидів. Велика частина германідів і силіцидів характеризується переважним металевим зв'язком. В той же час деякі силіциди металів проявляють напівпровідникові властивості.

При утворенні твердих розчинів заміщення з металами останні, як правило, значно краще розчиняють германій і кремній. Це пояснюється тим, що метали з їх ненапрямленими і ненасиченими зв'язками є хорошими розчинниками інших елементів. Германій і кремній, що характеризуються просторово спрямованими ковалентними зв'язками тетраedrів, - погані розчинники металів. Обидва елементи ні з одним металом не дають безперервних твердих розчинів. Тільки між собою германій і кремній утворюють безперервні тверді розчини.

Для напівпровідникової техніки представляють найбільший інтерес

тверді розчини заміщення на основі германію і кремнію. З цієї точки зору більшість легуючих компонентів в германії і кремнії мають так звану зворотну розчинність або ретроградний солідус (рис. 5.7). При ретроградному солідусі концентрація другого компонента в твердому розчині досягає максимуму при температурах нижче температури плавлення розчинника. Тому рівноважний твердий розчин складу x_B^S в температурному інтервалі між t_1 і t_2 стає нерівноважним (пересиченим) за межами вказаних температур. В результаті відбувається розпад твердого розчину з виділенням другої фази.

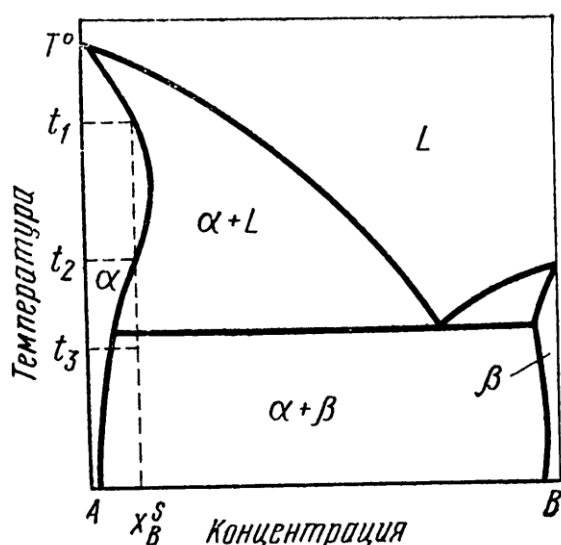


Рис. 5.7. Діаграма стану евтектичного типу з ретроградним солідусом

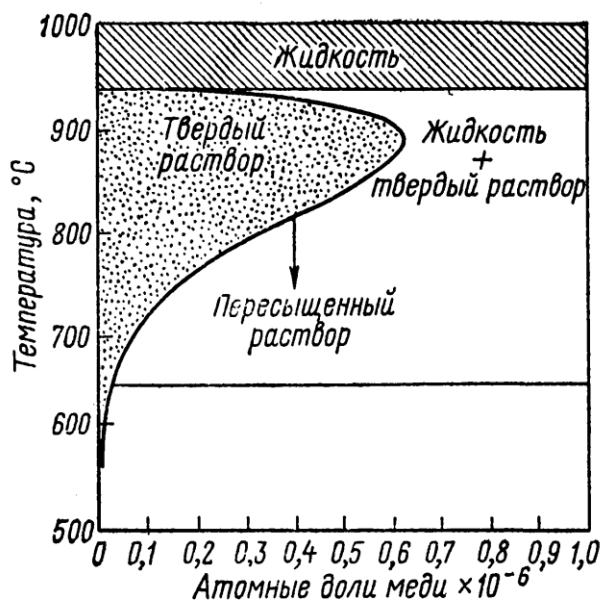


Рис. 5.8. Мікродіаграма стану системи германій-купрум

На рис. 5.8 приведена мікродіаграма стану системи Ge-Cu з боку германію. Аналіз подібних діаграм дозволяє порівнювати розчинність різних металів в германії і кремнії. В германії і кремнії (*sp*-елементах) краще за інших розчиняються *sp*-метали: Al, Ga, Sn, As, Sb та ін. Гірше за інших розчиняються типові перехідні метали типу заліза, кобальту і хрому. Мідь, цинк і золото, які є проміжними від перехідних до простих металам, по розчинності займають також проміжне положення. Така ж металохімічна закономірність спостерігається і щодо максимальної розчинності металів при різних температурах. Цей факт ще раз свідчить про вирішальну роль фізико-хімічних властивостей компонентів при утворенні твердих розчинів заміщення. А фізико-хімічні властивості залежать від положення елементів в Періодичній системі, яке в свою чергу визначається структурою орбіталей.

Деякі електрофізичні властивості германію.

У стані теплової рівноваги, відповідно до закону дії мас, $np = n_0^2$, де n_0 для даного напівпровідника залежить від температури

$$n_0 = \frac{2 (2\pi m^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{\Delta E_0}{2kT}}$$

Для чистого германію з власною провідністю

$$np = 3,10 \cdot 10^{22} \cdot T^3 e^{-\frac{0,785}{kT}} = n_0^2,$$

що дає при 300 ° К $n_0 = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Такий германій має питомий опір 47 Ом•см, тобто на багато порядків вище, ніж метали. Концентрація носіїв $2,5 \cdot 10^{13}$ відповідає чистоті германію 99,99999999% і такі зразки вже при кімнатній температурі володіють власною провідністю, тобто залишаються в них домішки не впливають на їх електрофізичні властивості.

Ширина забороненої зони у германію при абсолютному нулі 0,785 еВ. Вона зменшується із зростанням температури:

$$\Delta E = 0,785 - 3,5 \cdot 10^{-4} T$$

Температурна залежність рухливості носіїв у досконалих монокристалах германію виражається формулами:

$$U_n = 4,90 \cdot 10^7 T^{-1,66} [\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}]$$

$$U_p = 1,05 \cdot 10^9 T^{-2,33} [\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}].$$

У германій 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. Розміщення домішкових рівнів можна визначити за температурної залежності електропровідності, а також за вимірюваннями оптичного поглинання або спектрального розподілу фотопровідності.

Характер розташування домішкових рівнів в забороненій зоні залежить від положення цих атомів в Періодичній системі. Так, елементи III групи є поодинокими акцепторами, домішкові рівні яких лежать близько до валентної зони. Перехідні метали з дефектною d-орбіталлю, що мають на зовнішній оболонці два s- електрона в основному стані, проявляють себе як подвійні акцепторні центри. Атоми із заповненою d- оболонкою, що мають зовнішню електронну конфігурацію s^1 , діють як потрійні акцептори (наприклад, Cu і Au).

Локалізовані енергетичні рівні в забороненій зоні можуть

з'явитися не тільки від присутності домішок чужорідних атомів в германію, але і внаслідок порушення ідеальності решітки. До них відносяться вакантні вузли і атоми германію в міжвузлях, різного типу дислокації, поверхневі стану і т. п. Всі вони, як правило, створюють додаткові акцепторні рівні.

При вивченні природи домішкових центрів малася на увазі невелика концентрація домішок. Дійсно, для більшості домішок ширина домішкового рівня незмірно мала в порівнянні з шириною забороненої зони германію. Це означає, що при малих концентраціях домішок виключається взаємодія між ними і, отже, не відбувається розщеплення домішкових рівнів у зону. Однак при концентрації домішок більше 10^{16} см³ не можна нехтувати їх хімічним взаємодією і треба враховувати домішкові зони, що виникають в результаті розщеплення домішкових рівнів. Якщо вміст домішок велика і домішкова зона перекривається із зоною провідності германію, то останній перетворюється на метал. У такому германію за високої концентрації носіїв струму електронний газ виродилися, провідність в примесній області падає з ростом температури. Такий напівметал можна знову перетворити на напівпровідник шляхом очищення.

Аналіз експериментального матеріалу по дифузії домішок в германію показує, що їх можна розділити на швидко дифундуючі і повільно дифундуючі. Перші (мідь, срібло, літій тощо) дифундують по міжвузля, а другі (фосфор, цинк, галій та ін) - за вакантними вузлами решітки германію. Крім того, акцептори дифундують повільніше донорів, оскільки перші мають більший об'єм.

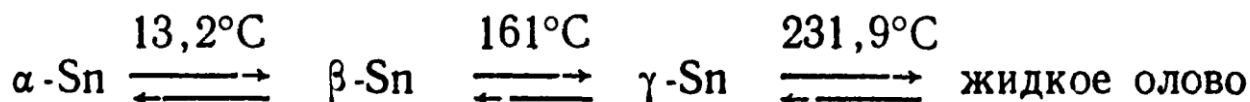
Цікаво поведінка германію при термообробці. Якщо n- германій нагріти до певної температури, витримати деякий час, а потім швидко охолодити (загартувати), то він перетворюється на германій р-типу. Температура гарту зростає із збільшенням концентрації домішок і лежить в межах 550-700 ° С. Це явище називається термічної конверсією типу провідності. При аналогічній термообробці р-зразка германію його питомий опір зменшується за рахунок появи додаткової кількості носіїв струму. У тому і іншому випадку утворюються термоакцептори. Концентрація термоакцепторів залежить від температури гарту експоненціально.

Відпал загартованого зразка при температурі, нижче конверсійної, відновлює не тільки тип провідності, а й величину електропровідності. У цілому термоконверсія обумовлена і зміною співвідношення розчинностей донорів і акцепторів з температурою.

5.3. СТАНУМ – ЕЛЕМЕНТАРНИЙ НАПІВПРОВІДНИК ІВА ГРУПИ

З інших елементів IV групи Періодичної системи напівпровідниковими властивостями володіє сіре олово.

Олово існує в трьох поліморфних модифікаціях. Сіре олово, яке кристалізується в решітці алмаза, стійке до 13,2°C. При цій температурі сіре олово або α -Sn перетворюється в звичайне металічне біле олово, або β -Sn. Біле олово кристалізується в тетрагональній решітці. При нагріванні вище 161°C воно переходить у ромбічну модифікацію γ -Sn щільністю 6,60, яка відрізняється високою крихкістю. Взаємне перетворення різних модифікацій олова можна змалювати схемою



Як видно з схеми, ромбічна модифікація олова безпосередньо не може бути перетворена на сіре олово. А перехід білого олова у сіре супроводжується різкою зміною щільності (від 7,298 до 5,846). Швидкість переходу β -Sn в сіру модифікацію зростає з переохолодженням і досягає максимуму при -34°C . Це перетворення легше протікає при зіткненні білого олова з сірим.

Швидкість перетворення білого олова в сіре також залежить від чистоти β -Sn і збільшується разом з нею. Проте малі добавки деяких металів, наприклад алюмінію, різко збільшують швидкість. В той же час домішка десятих долей відсотка вісмуту в металічному олові затримує процес перетворення. Перехід білого олова в сіре пришвидшується також в присутності $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$. Зазвичай для цього застосовують 10%-ний спиртний розчин цієї солі і охолоджують систему до -5°C .

Сіре олово може бути стабілізоване легуванням германієм. Установлено, що сіре олово, що містить 0,75% германія, переходить у біле з помітною швидкістю лише вище 60°C . Виміри електропровідності підтверджують відсутність фазового перетворення $\alpha\text{-Sn} \rightarrow \beta\text{-Sn}$ аж до 60°C . Добавки кремнію не здатні стабілізувати сіре олово.

Із-за різкої зміни об'єму при перетворенні білого олова в сіре зразки останнього важко отримати у компактному стані. Частіше всього сіре олово утворюється у вигляді дрібнокристалічного порошку. Краще кристали α -Sn получаются у формі тонких ниток з проволок білого олова, підвішених в скляних трубках. Монокристали сірого олова виділяють безперервною кристалізацією з амальгами, пересиченою білим оловом при -30°C . Кристалізація здійснюється протягом місяця при -55°C . При цьому виходять монокристали α -Sn розміром до 2 см в довжину з добре розвиненими кристалографічними гранями.

Термічна ширина забороненої зони у сірому олові лежить в межах від 0,064 до 0,094 еВ при абсолютному нулі. Найбільш вірогідною шириною

забороненої зони сірого олова являється 0,08 еВ. Із зростанням температури ширина забороненої зони падає зі швидкістю $\Delta E = 0,08 - 5 \cdot 10^{-5}$ ТеВ.

Домішкові атоми Al, Ga, In, Cd, Au, Zn діють на тип провідності сірого олова як акцептори; As, Sb, Bi— як донори; Cu, Si, Ge, Se, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni можуть функціонувати як акцептори і як донори залежно від умов. Алюміній до концентрації $1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ діє як донор, а зразки $\alpha\text{-Sn}$, що містять велику кількість алюмінію, володіють р-провідністю.

Були досліджені питома провідність і ефект Холла нитковидних зразків сірого олова, що містять $2,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ домішок, в інтервалі 70 - 270° К. При цьому отримана наступна залежність рухливості носіїв від температури:

$$U_n = 3,02 \cdot 10^7 \cdot T^{-1,65} \text{ і } U_p = 2,18 \cdot 10^8 \cdot T^{-2,0},$$

що при кімнатній температурі рухливість електронів складає 2500 $\text{см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. На рис. 5.9 показаний температурний хід провідності чистого сірчаного олова і $\alpha\text{-Sn}$, легованого алюмінієм. Зі збільшенням вмісту алюмінію зростає не лише провідність, але і температура початку власної провідності.

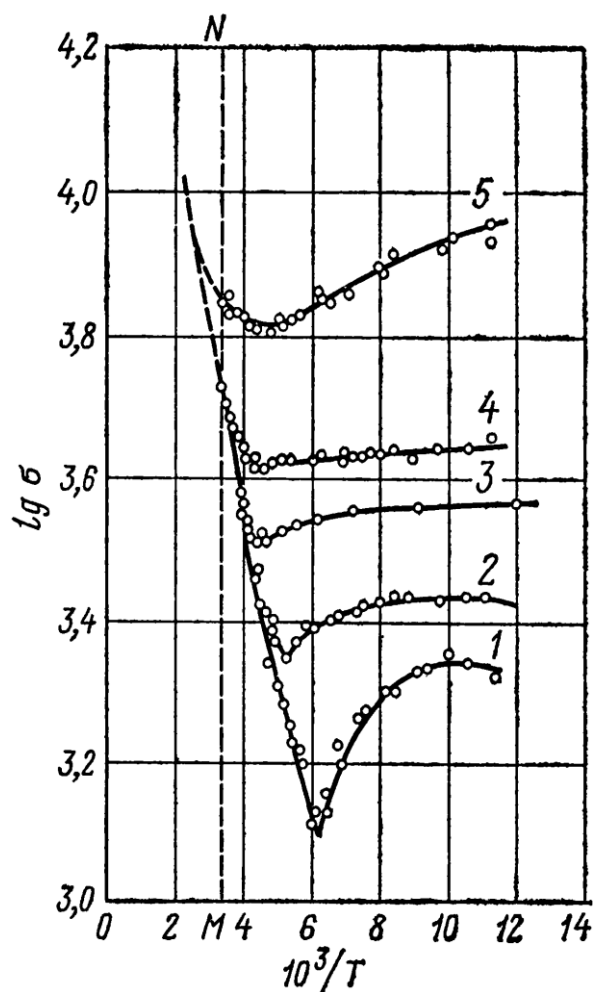


Рис. 5.9. Залежність питомої провідності сірого олова, легованого

алюмінієм, від температури: 1 — чисте олово; 2 — 0,009 ваг. % Al; 3 — 0,02 ваг. % Al; 4 — 0,09 ваг. % Al; 5 — 0,498 ваг. % Al; MN — температура перетворення.

При 0°C провідність чистого сірчаного олова оцінюється порядком $2,16 \cdot 10^3 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Мала ширина забороненої зони і високі рухливості носіїв струму обумовлюють високу провідність сірого олова. Напівпровідникове сіре олово застосовується в техніці інфрачервоних променів.

Одержання. Оскільки найбільш розповсюдженим мінералом стануму є каситерит, то його одержують шляхом відновлення.

$\text{SnO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}$, процес відбувається при 100-150 °C.

Одержують металічний станум, що не є напівпровідником. Напівпровідником є так зване сіре олово, яке одержують при пониженій температурі (менше 13,2 °C).

Властивості. Електропровідність стануму складає $2160 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ширина забороненої зони від 0,064 до 0,094 еВ. При підвищенні температури ширина забороненої зони зменшується, а це означає, що напівпровідник переходить в метал. Тип провідності як донорний, так і акцепторний, це залежить від домішок. $U_n = 2500 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (електронна рухомість), $U_p = 2000 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (діркова рухомість), питомий опір $2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$.

Станум за своїми властивостями нагадує германій, але в нього в більшій мірі проявляються металічні властивості. Про це свідчить той факт, що станум знаходиться в ряді напруг до водню. Але його електронний потенціал низький і станум як метал пасивний. Станум розчиняється у всіх кислотах, але в звичайних кислотах реакція йде повільно. Станум утворює також два оксиди — SnO_2 і SnO , які є амфотерними. Вони утворюють солі Sn^{+2} і Sn^{+4} , крім цього утворюються солі станати і станіти, як в звичайних, так і в комплексних формах. Сполуки Sn^{+2} використовують як відновники.

Лекція 6

ЕЛЕМЕНТАРНІ НАПІВПРОВІДНИКИ VA ГРУПИ

6.1. Фосфор – елементарний напівпровідник VA групи.

6.2. Арсен – елементарний напівпровідник VA групи.

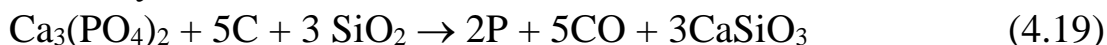
6.3. Стибій – елементарний напівпровідник VA групи.

6.1. ФОСФОР – ЕЛЕМЕНТАРНИЙ НАПІВПРОВІДНИК VA ГРУПИ.

Загальна електронна формула ns^2np^3 , ступінь окиснення +3, +5.

Фосфор – досить розповсюджений хімічний елемент, у природі зустрічається у вигляді фосфатів.

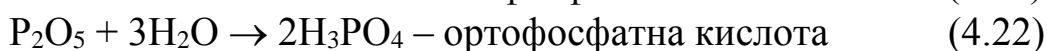
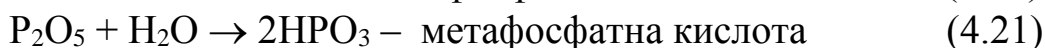
Одержання. Фосфор одержують відновленням фосфатів за допомогою вуглецю.



Реакція відбувається в присутності піску для того, щоб зв'язувати основний оксид кальцію. Процес проводиться в електропечах при високих температурах. Фосфор одержують в газоподібному стані, який конденсується в холодній частині апарату. Існують три модифікації фосфору: білий, червоний, чорний. Напівпровідником є тільки чорний, червоний і білий – ізолятори.

Ширина забороненої зони напівпровідникового чорного фосфору складає 0,33 еВ. На відміну від інших напівпровідників при зростанні температури ширина забороненої зони збільшується. $U_n = 220 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ (електронна рухомість), $U_p = 350 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ (діркова рухомість), питомий опір $1,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

Властивості. При звичайних умовах фосфор не активний. Найбільш активним є білий фосфор (може окиснюватися при кімнатній температурі). Фосфор утворює два оксиди: P_2O_3 і P_2O_5 . P_2O_5 – стійкий оксид, а P_2O_3 – нестійкий оксид і досить сильний відновник. Обидва оксиди з водою утворюють кислоти.

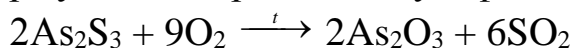


Найбільш стійкою є ортофосфатна кислота, потім метафосфатна, яка утворюється при нагрівання розчину ортофосфатної кислоти. Найбільш стійкими є солі фосфітної кислоти.

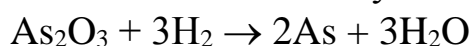
6.2. АРСЕН – ЕЛЕМЕНТАРНИЙ НАПІВПРОВІДНИК VA ГРУПИ.

Арсен і стибій менш розповсюджені і знаходяться в природі у вигляді сульфідів. Арсен у природі знаходиться переважно у вигляді сульфідів. Розповсюдженість арсену 10^{-4} %.

Арсен і стибій одержують, як правило, з сульфідів.

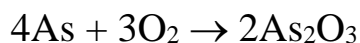


Наступна стадія – відновлення оксиду:

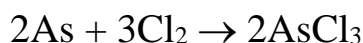


Арсен – сірий метал, при нагріванні перетворюється в газ, який потім конденсується в тверду фазу – жовтий арсен – це проміжна фаза, нестійка, яка поступово перетворюється в чорний арсен. Аналогічно чорному фосфору – він є напівпровідником, і зберігає напівпровідникові властивості до 290°C , а далі переходить у метал. Безпосередньо арсен, як напівпровідник не використовують, але на його основі виготовляють значну кількість сполук, які відносять до класичних напівпровідників. Для арсену і стибію напівпровідникових даних дуже мало. Ширина забороненої зони арсену 1,2 еВ. $U_n = 60 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ (електронна рухомість), питомий опір $10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$.

За звичайних умов арсен пасивний, але при нагріванні він окиснюється до оксиду.



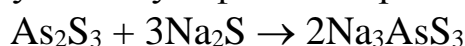
Арсен реагує з галогенами:



При взаємодії з металами утворюються арсеніди:



Сульфіди арсену реагують з сульфідом натрію:



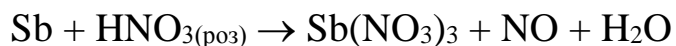
6.3. СТИБІЙ – ЕЛЕМЕНТАРНИЙ НАПІВПРОВІДНИК VA ГРУПИ.

Стибій знаходиться у природі у вигляді сульфідів та оксидів, розповсюдженість складає 10^{-6} %.

Аналогічно арсену одержують стибій.

Для стибію ширина забороненої зони складає 0,12 еВ, що свідчить про наближення його до металу.

Як арсен так і стибій не реагують зі звичайними кислотами, але розчиняються у кислотах-окисниках. Обидві речовини взаємодіють з лугами.



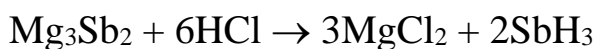
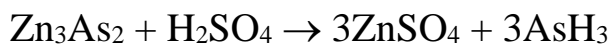
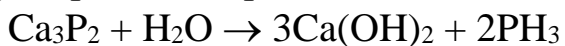
Поряд з цією реакцією відбувається й інша:



в залежності від умов проведення реакції утворюється не тільки ангідрид, але й кислоти. Є не тільки ангідриди кислот, а й основ. Sb (+3) є амфотерним.

Для одержання чистих фосфору, арсену і стибію використовують їх сублімацію у вакуумі відповідно до даних таблиці (табл.4.1).

Всі три речовини утворюють гідрини.



Стійкість цих сполук знижується при переході до стибіну, навіть PH_3 є нестійкою сполукою. По стійкості ці сполуки не можна порівнювати з аміаком, який дуже стійкий.

Таблиця 6.1

Температура сублімації для фосфору, арсену та стибію

Мм.рт.ст.	Температура сублімації, °C		
	P	As	Sb
1,0	77	360	886
100	197	518	1223
760	280	610	1440

Лекція 7

ЕЛЕМЕНТАРНІ НАПІВПРОВІДНИКИ VIA ГРУПИ

7.1. Сульфур – елементарний напівпровідник VIA групи.

7.2. Селен, Телур – елементарні напівпровідники VIA групи.

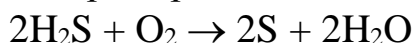
Халькогени – елементи шостої групи головної підгрупи. Оскільки кисень розглядається окремо, то під назвою "халькогени" мається на увазі сірка, селен і телур. Халькогени в перекладі означають речовини, які народжують ґрунт.

Загальна електронна формула nS^2nP^4 . Всі халькогени є неметалами. Неметалічні властивості послаблюються при переході від сірки до телуру. Халькогени мають такі ступені окиснення: -2, +2, +4, +6.

Знаходження в природі. Сірка досить розповсюджений елемент, в природі знаходиться як самородна, так і у вигляді сульфідів – піриту FeS_2 , галеніту PbS , цинкова обманка ZnS . Селен і телур розсіяні елементи, часто вони є домішками до мінералів сірки.

7.1. СУЛЬФУР – ЕЛЕМЕНТАРНИЙ НАПІВПРОВІДНИК VIA ГРУПИ

Одержання. Сірку одержують виплавленням гарячою парою. В природі зустрічається і H_2S – продукт гниття. Якщо спалити H_2S на каталізаторі і при низьких температурах, то виділиться сірка:

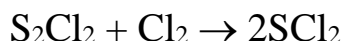
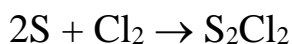


Якщо температура буде зростати, то процес не годиться, бо халькогени горять далі.

Властивості. Сірка має алотропні видозміни: ромбічна, моноклінна та пластична. Найбільш стійка ромбічна сірка – тверда речовина жовтого кольору, розчинна в органічних розчинниках, електризується, не проводить електричний струм, температура плавлення $113^\circ C$, температура кипіння – $444^\circ C$. Сірка практично є ізолятором, але розглядається в хімії напівпровідників тому, що вона входить в склад бінарних та потрійних напівпровідників. Вона має сильну фотопровідність, а сульфіди є найважливішими напівпровідниковими матеріалами. Електропровідність ромбічної сірки складає $10^{-18} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Ширина забороненої зони 2,4 еВ. Тип провідності залежить від домішок.

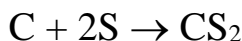
За звичайних умов сірка – інертна речовина, вона не реагує з азотом і

киснем, але при нагріванні її хімічна активність зростає. Вона реагує з галогенами.

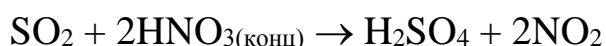


Аналогічно сірка взаємодіє з бромом, з йодом реакція не відбувається.

Сірка взаємодіє з вуглецем:



З металами сірка утворює сульфідні метали. При взаємодії з азотною кислотою утворюється сірчистий газ та сірчана кислота.

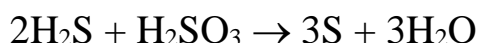


Сірчиста кислота та її солі використовують як відновники та як окисники.



У нейтральному середовищі продуктом реакції буде MnO_2 , а в лужному середовищі – манганат.

Окисні властивості сірчистої кислоти можна розглянути на прикладі реакції:



Концентрована сірчана кислота – це кислота-окисник. При взаємодії з металами, які в ряді напруг знаходяться до водню відбувається їх розчинення, як в концентрованій так і в розведеній кислоті. А ті метали, які стоять після водню розчиняються тільки в концентрованій сірчаній кислоті.

В розведеній сірчаній кислоті окисником є водень, бо тут великий ступінь дисоціації. У концентрованій сірчаній кислоті окисником виступає аніон SO_4^{2-} .



Для технології напівпровідників важливе значення має тіосульфатна кислота та її солі. Тіосульфати використовуються для травлення напівпровідникових матеріалів, тому що тіосульфати утворюють комплексні сполуки.

7.2. СЕЛЕН, ТЕЛУР – ЕЛЕМЕНТАРНІ НАПІВПРОВІДНИКИ VIA ГРУПИ

В наш час елементарний селен – один з найважливіших напівпровідникових матеріалів. Крім того селен служить одним із головних напівпровідникових елементів, на основі якого отримують селеніди металів.

Технічний телур і селен отримують із відходів кольорової

металургії. При електролітичному рафінуванні міді з мідного анода виділяється шлам, який поряд з золотом, сріблом і металами платинової групи містять селен, телур, арсен, вісмут і інші елементи. Цей анодний шлам являється основним джерелом для промислового отримання селена і телура. Крім того в сірчаному виробництві пилових камер, а також промивних башень містять селен і телур.

Отриманий з промислових джерел технічний селен містить 97,5-99% основної речовини, а технічний телур 95-99%. Для глибокої очистки технічних продуктів використовують фізичні і хімічні методи. Селен розрізняють аморфний, склоподібний, розчинний, червоний і сірий кристалічний. Аморфний селен отримуються швидким охолодженням його парів. Він представляє собою порошок цегляно-червоного кольору. В темноті поступово перетворюється в червону кристалічну форму селена. Майже чорного кольору склоподібний селен отримується при виливанні розплавленого селена на холодну поверхню. При розтиранні склоподібний селен перетворюється в червоний аморфний селен. Розчинний селен отримується відновленням розчинів селенистої кислоти. Склоподібний, аморфний і розчинний селен іноді називається рідким селеном, так як ці різновиди не мають визначеної температури плавлення.

Властивості.

Найбільш стійкою модифікацією селена є сірий гексагональний селен. Він отримується ізлюбих модифікацій селена при їх розплавленні і повільному охолодженні. Гексагональний селен має густину $4,8 \text{ г/см}^3$, плавиться при 220°C і кипить при 683°C . Телур має дві кристалічні поліморфні модифікації: α - і β -Те. Перша модифікація з густиною $6,25 \text{ г/см}^3$ називається гексагональним телуrom; його температура поліморфного перетворення 354°C . Температура плавлення телура 452°C , а кипіння 1390°C .

В гексагональних модифікаціях селена і телура атоми розміщені в вузлах спіральних ланцюгів, в яких кожен атом зв'язаний з двома ближніми атомами ковалентними зв'язками. Входящі в елементарну ячейку три атома складають один завиток безкінечної спіралі, що тягнеться вздовж осі С. При цьому кожний четвертий атом розміщений точно над першим в середині ланцюга, в результаті чого проекція площини, перпендикулярна осі С, представляє собою рівносторонній трикутник (рис.7.1). Спіральні ланцюги розміщені паралельно одна до одної по вершинам і в центрі правильного шестикутника (рис.7.2). Тому селен і телур відносяться до гексагональної решітки. Між однотипними атомами з'єднаних ланцюгів діють слабкі Ван-дер-Вальсівські сили, що пояснюється низькими температурами плавлення селена і телура.

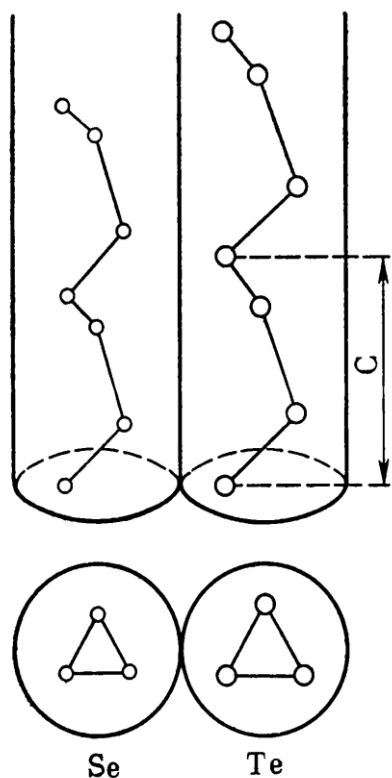


Рис. 7.1. Елементарна комірка селену та телуру

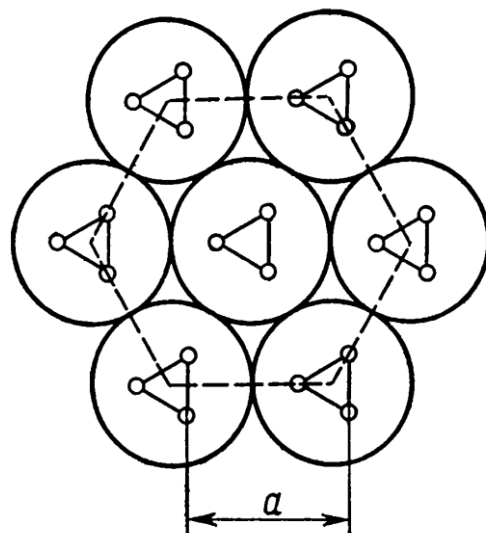


Рис. 7.2. Структура гексагонального селену та телуру

Атоми селена і телура в вільному стані мають зовнішню електронну оболонку, що складається з шести електронів s^2p^4 . Отже в двох р-ячейках знаходиться по одному неспареному електрону. При утворенні кристалів селена і телура, а також твердих розчинів одне одного спарених s-електронів і два р-електрони з антипаралельними спінами не беруть участі в виникненні валентних зв'язків. Валентними часто можуть бути тільки два холостих р-електрони. Однак при взаємодії цих речовин з більш електронегативними елементами вони можуть проявляти ступінь окиснення +4 і +6.

Температура плавлення селену 220°C , електропровідність $10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Високочисті зразки селену мають значно нижчу електропровідність. Ширина забороненої зони становить 1,2 – 1,3 еВ. Селен має діркову провідність, рухомість носіїв струму змінюється від 5 до $17 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Телур має температуру плавлення 451°C , електропровідність провідність $2-4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. На відміну від селену телур має високу електропровідність. Ширина забороненої зони – 0,32 – 0,38 еВ. Тип провідності – дірковий.

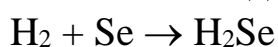
Хімічні властивості

Селен і телур також мають алотропні видозміни. Аморфний селен червоно-бурого кольору. Кристалічний селен – сірого кольору з металічним блиском, такий же вигляд має і кристалічний телур.

Селен і Телур- хімічно активні елементи. При взаємодії з металами селен проявляє значно більшу хімічну активність ніж телур. Яскраво виражена неметалічна природа селена показана при взаємодії з металами. Для телура поряд з нормальними телуридами відомі його сполуки з металами, не піддаються звичайній валентності. Більша частина селенідів і телуридів представляє собою напівпровідники ,багато з яких найшли практичне застосування.

Обидва елементи з воднем утворюють відповідні халькогеноводні. Розчини халькогеноводнів у воді – двохосновні слабкі кислоти.

Халькогеноводні одержують безпосередньо:



При дії води чи кислоти на халькогеніди виділяється відповідна кількість хельководню.

Халькогеноводні можна отримати також безпосередньою взаємодією елементів. При нормальних умовах H_2Se і H_2Te -гази з неприємним запахом. Запах селеноводню нагадує запах H_2S , але ще більш отруйний. Телуристий водень по запаху схожий на арсен оводень. Розчинність в воді росте від H_2S до H_2Te . Водний розчин телуроводня не стійкий; при з доступі повітря виділяється телур. Відновні властивості падають від H_2Te до H_2Se .

Селеноводнева кислота дає кислі і середні солі. Кислі солі телуроводневої кислоти не відомі. Середні солі лужних металів і амонію добре розчинні в воді. Кислі сульфідів і селенідів, як правило, добре розчинні в оді, а багато з них відомі тільки в розчині і не виділені в вільному стані. При нагріванні халькогеніди легко окислюються.

При нагріванні селену і телуру на повітрі або в атмосфері кисню утворюються відповідні оксиди: SeO_2 , SeO_3 , TeO_2 , TeO_3 . Дані оксиди – тверді речовини, це кислотні оксиди, яким відповідають такі кислоти: H_2SeO_3 , H_2SeO_4 , H_2TeO_3 , H_2TeO_4 .

Оксиди селена представляють собою білу гігроскопічну речовину густиною 3,95. SeO_2 легко загорається: при 317°C тиск парів досягає атмосферного. Під тиском власних парів при 340°C плавить без розкладання. Пари SeO_2 мають жовто-зелене забарвлення і отруйні. Легко розчиняється з утворення селенистої кислоти.

TeO_2 –біла негігроскопічна тверда речовина з густиною 5,75. На відміну від SeO_2 леткий. При нагріванні TeO_2 стає жовтим і плавиться при 733°C . Оксид телура малорозчинний в воді, а водний розчин слабо забарвлює лакмусовий папірець в червоний колір. TeO_2 проявляє

амфотерні властивості: розчиняється в концентрованих кислотах і лугах. В останньому випадку утворюються телурити- солі телуристої кислоти H_2TeO_3 .

Селенова кислота схожа на сірчану кислоту, навіть є сильнішою. Телурові кислоти є слабкими кислотами. Телуратна кислота H_2TeO_4 приєднує воду і утворюється H_6TeO_6 – це шестиосновна ортотелуратна кислота. Її наявність доводить існування ортотелурату срібла.

SeO_2 – сильний окисник і при взаємодії з сірчистим газом окиснює його до SO_3 .



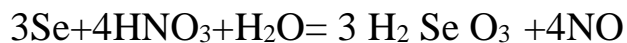
Для TeO_2 буде окиснюватись телур.

Селенова кислота аналогічно до сірчаної кислоти утворює нерозчинні солі – селенати.

Всі сполуки селену і телуру – шкідливі.

Галогенідні сполуки селена і телура утворюються при безпосередній взаємодії з галогенами при нагріванні. Всі галогеніди селена і телура не стійкі по відношенню до води і постійно гідролізуються.

В кислотах, які не являються окисниками, селен і телур не розчиняються. Навпаки, їдкі луги легко переводять їх в розчин з утворенням селенітів і телуритів. Соляна і слабка сірчана кислота не дію на селен і телур. Азотна кислота окисляє селен і телур до селенистої і телуристої кислоти:

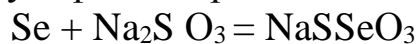


Суміш азотної і хромової кислот переводить селен і телур в селенову і телурову кислоти. При розчиненні порошкоподібного телура в перекисі водню отримується телурова кислота H_2TeO_4 .

Дрібно розтертий порошок селена і телура розчиняється в холодній концентрованій сірчаній кислоті:

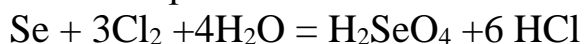


Розчин селена в сірчаній кислоті має зелене забарвлення, а телура- в червоний колір. Селен розчиняється в концентрованих розчинах сульфата натрія з утворенням селеносульфата натрія:



При підкисленні і пониженні температури розчину знову виділяється розчинений селен. На цьому заснований один з методів хімічної очистки селена.

При обробці селена свіжоприготовленою хлорною водою відбувається його розчинення за рівнянням:



В результаті в розчині утворюється суміш селенової і соляної кислот. Електропровідність селена, як більшості напівпровідникових

матеріалах сильно залежать від чистоти.

Температурний хід провідності селена знаходиться в прямій залежності від чистоти і термообробки. Для полікристалічного зразку, що багато разово переплавлений в вакуумі, спостерігається лінійна залежність. Термічна ширина забороненої зони міняється від зразка до зразка в залежності від чистоти і термообробки в межах 1,2-1,3 еВ. При температурі плавлення спостерігається невеликий скачок провідності, але кутовий коефіцієнт прямої залегається таким же, що і в твердому стані.

Кристалохімічні особливості селена і телура призводять до сильно вираженої анізотропії електричних властивостей елементів. Для мнркрystalів селена, вирощених зі сплавів, провідність в середньому в 5 раз більша вздовж осі С, ніж в перпендикулярному напрямку. Це вказує на те, що анізотропія електропровідності обумовлена анізотропією рухливості носіїв електрики.

Зміна постійної Холла показала, що концентрація носіїв електрики з ростом температури мало змінюється. Тому зростання провідності селена з підвищенням температури пояснюється збільшенням рухливості носіїв електрики. Це означає, що головною перешкодою на шляху проходження току являється не коливання решітки, орнізовані суміші. Рухливість дірок в селені при 20°C менше 1см²/В*с.

Електропровідність монокристалів селена росте при збільшенні тиску. Це пояснюється зменшенням ширини забороненої зони і пропорційному зменшенню енергії дисоціації суміші. В діапазоні тиску 5000-30000атм часткова провідність росте приблизно експотенціально тиску. Результати отримані на полікристалах мало відрізняються від даних для монокристалів. При великих тисках перехідні спротиви між зернами в полікристалах стають рівними з спротивом самого зерна.

Селен відноситься до диркових напівпровідників. Природа диркової провідності до кінця не вияснена. Можливо, р-провідність зумовлена дефектами решітки на кінцях спіральних ланцюгів. Як бачимо число дефектів значно перевищує концентрацію електронів донорних суміші в межах розчинності останніх в твердому селені.

Домішки галогенів збільшують провідність селена при кімнатній температурі до конкретного процентного вмісту, вище якого провідність знову починає падати. Зростання провідності в присутності невеликої кількості домішок зв'язано з ростом рухливості носіїв електрики. Концентрація дірок при цьому практично залишається постійною. З ростом концентрації домішок зменшується рухливість і концентрація дірок.

Оптична ширина забороненої зони селена лежить в інтервалі 1,7-1,9 еВ. Розташування краю полос поглинання селена приближається до енергії

ковалентних зв'язків. В відношенні фотопровідності селен відрізняється сильно вираженою інертністю. Після освітлення потребується деякий час, щоб досягти значення провідності, що відповідає стану рівноваги.

Електрофізичні властивості телура доказують його напівпровідникову природу. Ширина забороненої зони телура менша ніж у селена і росте з підвищенням температури. Вже при кімнатній температурі телур володіє власною провідністю. Його часткова провідність складає десятки одиниць.

В області домішкової провідності телур зазжди напівпровідник р-типу. Подібно до селену легування не приводить до провідності n-типу. При досягненні температури початку власної провідності ефект Холла міняється з позитивного на негативний. Це вказує на те, що телурова рухливість електронів перевищує рухливість дірок. Температурна залежність рухливості носіїв електрики може бути виражена:

$$U_n = 6,1 * 10^6 * T^{-3/2} \text{ і } U_p = 2,9 * 10^6 * T^{-3/2} .$$

Як і у селена, електричні і оптичні властивості телура анізотропні. Власна провідність телура при 20°C напрямлена вздовж осі С в два рази більше ніж перпендикулярно.

Тиск зменшує ширину забороненої зони телура і збільшує електропровідність. Тиск близько 30 000 атм перетворює телур в метал.

Після плавлення телур в деякому температурному інтервалі проловжує зберігати напівпровідникову провідність, потім вона практично стає постійною. Починаючи з 675°C, розплавлений телур має металічну провідність. Провідність розплаву телуру такого порядку, що і розплавлених металів.

Цікавою є залежність постійної Холла для телура від температури. чистий монокристалічний зразок телура р-типу при нагріванні міняє знак ефекта Холла. В області домішкової провідності при температурі набагато нижче кімнатної постійна Холла має позитивний знак. З настанням власної провідності знак ефекта Холла міняється на від'ємний внаслідок великої рухливості електронів порівняно з дирками. Однак вище 250°C постійна Холла ще раз міняє знак знов на позитивний. Якщо температура першої точки інверсії залежить від концентрації домішок, то друга не залежить від чистоти зразка.